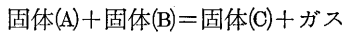
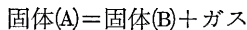


氏名	丸 洋 一 まる よう いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第663号
学位授与の日付	昭和49年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Studies on the Kinetics of Solid Reactions in Vacuum which are accompanied by Gas Evolution (ガス発生を伴う真空固体反応の速度論的研究)

(主査)
論文調査委員 教授 近藤良夫 教授 森山徐一郎 教授 盛利貞

論 文 内 容 の 要 旨

金属の製錬を真空中で行なうことによって、従来は実現が不可能とされていた製錬反応を行ない、また従来の製錬法を画期的に単純化することが可能となりつつある。ガスの発生を伴う真空固体反応のうちで、金属製錬に用いられる重要な反応として



の二つがあげられる。

本論文は、これらの真空中で行なわれる固体反応として MoS_2 の熱分解反応および Cr_{23}C_6 と Cr_2O_3 との間の反応を取り上げ、これらの反応に関する速度論的研究をまとめたもので、4章から成っている。

第1章は緒言で、金属製錬における気固相反応の重要性とその分類ならびにこれらの反応の速度を理解する上で重要な界面反応、熱および物質移動過程について述べた後、上に述べた2種類の反応の金属製錬における重要性とその速度論的解析上の問題点を述べ、本研究を開始した由来とその目的を明らかにしている。

第2章では、 MoS_2 ペレットの真空熱分解の機構とその速度論について検討を加えている。 MoS_2 は 10^{-5} torr. 程度の真空中では 1100°C 付近から熱分解を開始し、その中間生成物として Mo_2S_3 が生成することが知られている。

まず合成された Mo_2S_3 粒子の円板状ペレットの熱分解速度を熱重量分析法によって測定し、その速度が放物線則に従うこと、および熱分解途上のペレット断面の肉眼観察から、この反応がペレット両底面から中心に向かって進行することを示し、さらにこの反応の過程であるペレット内反応界面への熱移動、界面反応および S_2 ガスの Mo 層内の拡散の3過程のうち、 S_2 ガスの拡散過程が律速段階であることをそれぞれの過程を律速段階とする速度式の検討から明らかにしている。

上に述べたように、 MoS_2 の熱分解はその中間生成物として、 Mo_2S_3 の段階を経るので、これを反映し

て MoS_2 粒子の円板状ペレットの熱分解速度はその後期において放物線則からのずれを生ずる。このことを考慮して、ペレット中心部に MoS_2 が残存する反応初期においてはペレット断面が $\text{MoS}_2\text{—Mo}_2\text{S}_3\text{—Mo}$ から成る 3 相モデルを、また MoS_2 が消失した反応後期においては $\text{Mo}_2\text{S}_3\text{—Mo}$ から成る 2 相モデルを仮定し、かつ熱分解の律速段階が Mo_2S_3 および Mo 層内の S_2 ガスの拡散過程にあるとして、それぞれの段階に対応する放物線型の速度式を導き、これらが実験結果をきわめてよく説明することを示している。またこれらの結果にもとづいて Mo_2S_3 および Mo 層内の S_2 ガスの拡散は Knudsen 拡散であり、その有効拡散係数が約 $1\text{ cm}^2/\text{sec}$ 内外の値をとること、またその値はペレットの空隙率とともに上昇することを明らかにしている。

さらに、著者が改善を加えた圧力勾配法により、熱分解によって得られた多孔質モリブデンペレットの有効拡散係数を室温において測定し、約 1 torr. 以下の圧力では Knudsen 拡散が支配的となること、ペレットの平均細孔径はほぼ 1 ないし $3 \times 10^{-4}\text{ cm}$ であることなどを明らかにした。さらにこの方法によって測定された有効 Knudsen 拡散係数を MoS_2 ペレットの熱分解条件における S_2 ガスの有効拡散係数に換算すると、上記の熱重量分析から得られた値ときわめてよく一致することを示している。

さきに述べた Mo_2S_3 および MoS_2 ペレットの熱分解に関する速度式は、それぞれ Mo および Mo と Mo_2S_3 層内の S_2 ガスの拡散過程を律速段階と考慮して導かれたものであったが、著者はさらに熱分解の諸過程の抵抗をすべて考慮した総括速度式を提案し、これに実測値を代入して試算することにより、上述の S_2 ガスの拡散過程を律速段階と考えることが妥当であることを確めている。

第 3 章では、低炭素フェロクロムの製造法の一つである Simplex 法の基礎反応として重要な Cr_{23}C_6 および Cr_2O_3 粒子間の固体反応について検討している。この反応の機構は、未だその反応機構がじゅうぶんには解明されていない金属酸化物の炭素還元反応と類似していると考えられる。

まずこの反応の機構を

(a) Cr_2O_3 粒子の CO ガスによる還元反応

(b) Cr_{23}C_6 粒子の CO_2 ガスによる脱炭反応

の 2 反応から成る逐次反応と考え、平衡論的考察にもとづいて、この逐次反応が進行し得る全圧の限界値および $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ の比の値を求め、この全圧が 1100°C 付近でほぼ 0.1 torr. であることから、通常の真空中でこの逐次反応が進行し得ることを示している。

ついで Cr_{23}C_6 と Cr_2O_3 粒子との円板状混合ペレットの反応温度における熱重量分析の結果から、この反応の総括速度はペレットの大きさ、成型圧、反応管内のガス圧などの反応条件によって殆んど影響されないことを示し、この反応がペレットの表面から内部に向かって進行するのではなく、その主体はペレットを構成する個々の Cr_{23}C_6 粒子とその周囲の Cr_2O_3 粒子との間の反応によるものであろうと推察している。さらに種々の反応条件のもとで得られたこの混合ペレットの熱重量分析曲線はその反応初期において界面反応律速型の速度式によって説明されること、金属クロムと黒鉛との固体反応によって作製された多孔質の Cr_{23}C_6 粒子と Cr_2O_3 粒子との間の反応速度は速度式から要求される Cr_{23}C_6 粒子の粒子径依存性を満足しないが、アーク溶解によって作製されたよりち密な Cr_{23}C_6 粒子についてはその有効粒子径がこの粒子径依存性をよく満足することを示し、反応初期の律速段階は個々の Cr_{23}C_6 粒子の界面反応にある

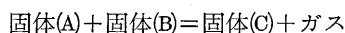
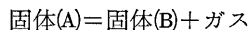
ことを明らかにしている。

さらにこれらの実験結果にもとづいて、この反応の機構について次のような検討を加えている。反応機構として考えられるもののなかで、 Cr_{23}C_6 と Cr_2O_3 粒子との直接反応と、上述の CO および CO_2 ガスを媒介とする(a)および(b)の逐次反応とをとりあげ、多孔質の Cr_{23}C_6 粒子の反応速度がより密な Cr_{23}C_6 粒子の反応速度よりも大きいことなどから後者の反応機構が支配的であり、またその反応初期における律速段階は Cr_{23}C_6 粒子の反応界面における CO_2 ガスによる(b)の脱炭反応であることを確認している。この Cr_{23}C_6 と CO_2 との反応は炭素のガス化反応と類似の反応であるので、これについてさらに次のような検討を加えている。すなわち炭素と CO_2 ガスとの反応は、炭素と気相との間の酸素交換反応と、これによって炭素表面に生成した表面酸化物の脱離から成り、後者の速度が総括速度を律速することが知られている。 Cr_{23}C_6 と CO_2 との反応についてこれと同様の反応機構を仮定して速度定数の理論式を求めると、 $(r_e k'/T)$ の対数と $(1/T)$ との間に直線関係が成立し、この直線の勾配から反応の活性化エネルギーを求めることができる。ただし r_e は Cr_{23}C_6 粒子の有効粒子径、 k' は界面反応律速の速度式における速度定数、 T は絶対温度である。この速度定数の理論式は実験結果ときわめてよい一致を示し、活性化エネルギーとして 60.2 Kcal/mole を得ている。この値は炭素のガス化反応の活性化エネルギーとよい一致を示した。

第4章は本論文の結論で、第1章ないし第3章で得られた主要な結果をまとめ、今後の問題点を指摘している。

論文審査の結果の要旨

真空技術の発達によって、従来不可能と考えられていた金属の製錬反応が実現できるようになった。例えばガスの発生を伴う真空固体反応のうち、金属製錬にとって重要な反応として



の二つがあげられる。本論文はこれらの反応のなかから MoS_2 の熱分解反応と Cr_{23}C_6 および Cr_2O_3 粒子間の反応とを取り上げ、その反応機構と速度論について解明を加えたもので、得られた主な成果は次のように要約される。

(1) MoS_2 は約 10^{-5} torr. の真空中では 1100°C 付近から熱分解を開始して金属モリブデンを生ずるが、その中間生成物として Mo_2S_3 が生成するので、まず Mo_2S_3 粒子の円板状ペレットの熱分解反応について検討し、その律速段階が反応生成物である S_2 ガスの Mo 層内の拡散過程にあることを明らかにした。

(2) MoS_2 の熱分解を、ペレット中心部に MoS_2 が残存する反応初期と、 MoS_2 が消失したあとの反応後期にわけ、前者については $\text{MoS}_2\text{-Mo}_2\text{S}_3\text{-Mo}$ から成る3相モデルを、また後者については $\text{Mo}_2\text{S}_3\text{-Mo}$ から成る2相モデルを仮定し、いずれも S_2 ガスの拡散過程が律速段階になるとしてそれぞれの速度式を導き、これらが実験結果とよく一致することを示した。

(3) 著者が改善を加えた圧力勾配法を用い、熱分解によって得られた多孔質モリブデンペレット内のガスの有効拡散係数を測定し、低圧下では Knudsen 拡散が支配的となること、その有効拡散係数の値は熱分解速度から求められた実験値とよく一致することを示した。

(4) Cr_{23}C_6 および Cr_2O_3 粒子間の固体反応は低炭素フェロクロム製造のための Simplex 法および金属酸化物の炭素還元反応を解明するための基礎反応として重要である。この反応の機構として、 Cr_2O_3 の CO ガスによる還元反応と Cr_{23}C_6 の CO_2 ガスによる脱炭反応から成る逐次反応を考え、この反応が実験条件下で進行し得ることを熱力学的検討によって示した。

(5) この反応の総括速度が Cr_{23}C_6 および Cr_2O_3 粒子から成る混合ペレットの大きさ、成型圧および反応管内の圧力などの条件によっては殆んど影響されないことから、この反応の主体はペレットを構成する個々の Cr_{23}C_6 粒子とその周囲の Cr_2O_3 粒子との反応にあることを示し、また反応初期における速度が界面反応律速の速度式を満足すること、その速度定数は Cr_{23}C_6 粒子の空隙率の増加とともに上昇することから、この反応が(4)に述べた逐次反応に従い、その律速段階が Cr_{23}C_6 の CO_2 ガスによる脱炭反応にあることを明らかにした。

(6) Cr_{23}C_6 と CO_2 ガスとの反応が炭素のガス化反応に類似していることに注目して、これと同様の反応機構を仮定して速度定数の理論式を求め、これが実験結果と一致することを示した。またこの反応の活性化エネルギーとして炭素のガス化反応の活性化エネルギーに近い 60.2 Kcal/mole を得た。

以上を要するに、この論文は金属製錬において重要な真空固体反応の二、三について速度論的研究を行ない、従来明らかにされていなかったこれらの反応の機構と速度論を解明したばかりでなく、その機構が未だ明らかでない金属酸化物の炭素還元反応についても重要な示唆を与えたものであって、学術上はもとより実際上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。