

石巻大学工学部 ○ 冨田幸治 長濱節
井上道雄

1. 緒言 真空中における溶銅及び溶鉄の蒸発速度に及ぼす溶存酸素の影響について検討し、結果を報告する。

2. 実験方法 Mo線抵抗炉を使い、内径6mm高さ8mmのMgOルツボで酸素濃度を調整し、銅及び鉄の試料約1gを真空または所定のArガス分圧中で溶解し、電気天秤を使い連続的に重量減少を測定した。

3. 実験結果及び考察 各温度における銅-酸素系及び鉄-酸素系の蒸発速度と酸素濃度との関係は、それぞれ図1、図2の如く得られた。この図によると蒸発速度は酸素濃度の増加に伴って単調に減少するのではなく、極大値をもつ。又溶銅及び溶鉄中の酸素は時間と共に減少するので、蒸発物質は酸素を含むものであることが明らかである。それ故酸素は表面に吸着し、銅及び鉄と結合状態にあると考えられる。今表面において酸素と結合しな、銅及び鉄を成分1とし、酸素と結合し銅及び鉄を成分2とすると、成分2は吸着状態にあり、成分1は溶液と形成すると考えられる。それ故成分1の蒸気圧は(1)式、成分2の蒸気圧は(2)式で表わされる。

$$(P_1/P_1^0) = (1-x_2) \exp\left(\frac{w_2 Q}{RT}\right) x_2^2 \quad (1) \quad (P_2/P_2^0) = x_2 \exp\left(\frac{(w_1 - Q)}{RT}\right) (1-x_2)^2 \quad (2)$$

x_1 成分2のモル分率、 w_1 : 成分1と成分2の混合熱に関するもの、 P_1, P_2 : 純粋な成分1, 2の蒸気圧、 Q : 吸着によるエンタルピーの減少を考慮した項である。添字Sは表面を示す。又成分2とそれぞれCu₂O, Fe₂Oと仮定する。一般に真空中における蒸発速度は次式によって示される。 $v = \alpha \sqrt{M/2\pi RT} \dots (3) \quad \alpha \approx 1, M$: 分子量 一方1cm²中に占める成分1と成分2の蒸発に有効な面積はそれぞれ(1-x₂), x₂cm²と考えられる。よって式(3)と式(1)及び式(2)を組み合わせて次式を導出した。

$$v_1 = P_1^0 \sqrt{M_1/2\pi RT} (1-x_2)^2 \exp\left(\frac{w_2 Q}{RT}\right) x_2^2 \quad (4)$$

$$v_2 = P_2^0 \sqrt{M_2/2\pi RT} x_2 \exp\left(\frac{(w_1 - Q)}{RT}\right) (1-x_2)^2 \quad (5)$$

よって全蒸発速度は $v = (v_1 + v_2) \dots (6)$ となる。又表面濃度はbulkと表面の平衡関係より次式を導出した。 $\frac{x_2 \exp\left(\frac{(w_1 - Q)}{RT}\right) (1-x_2)^2}{x_1 \exp\left(\frac{w_2 Q}{RT}\right) (1-x_2)^2} = \exp\left(\frac{(M_2^{1/2} - M_1^{1/2}) \alpha}{RT}\right) \dots (7)$

この計算結果を図2、図3に示す。又減圧下における鉄の蒸発速度を1550℃で測定したところ、図4のような結果が得られた。すなわち600~2×10²mmHgの範囲では、蒸発速度と圧力との関係は三段階に分けられる。その律速段階は (1) P ≤ 10⁻¹ mmHgでは表面からの蒸発 (2) 10⁻¹ < P ≤ 10 mmHgでは表面からの蒸発と気相中の拡散 (3) 10 < P ≤ 600 mmHgでは気相中の拡散 とみなすことができる。この結果はFischerらの結果とよく一致している。

文献 (1) W.A. Fischer et al: Arch. Eisenhütt. 45(1974) P 757
(2) 門間、宛彦 : 日本金属学会誌 25(1961) P 65

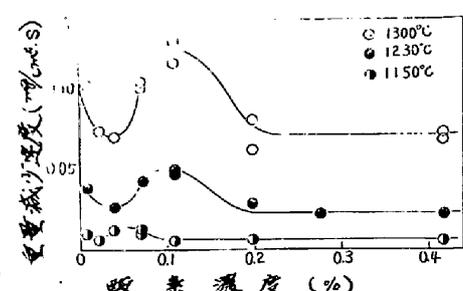


図1. 銅-酸素系の蒸発速度と酸素濃度との関係

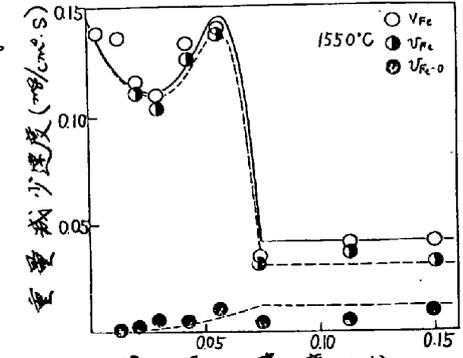


図2. 鉄-酸素系の蒸発速度と酸素濃度との関係

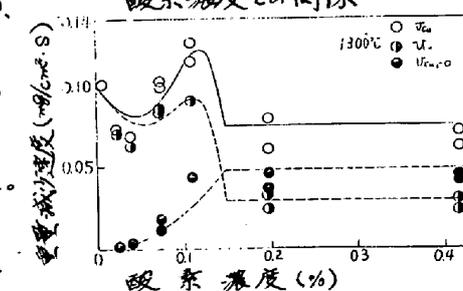


図3. 銅-酸素系の蒸発速度と酸素濃度との関係

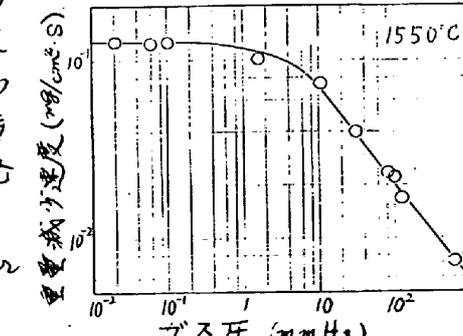


図4. 鉄の蒸発速度とガス圧との関係