

UDC 669.14-404-984 : 669.3-404-984 : 536.423.1

論文

溶鉄および溶銅の蒸発速度に及ぼす溶存酸素の影響*

早川 静則**・長 隆郎***・井上 道雄***

Effect of Dissolved Oxygen on the Rates of Evaporation of Liquid Iron and Copper

Shizunori HAYAKAWA, Takao CHOH, and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of evaporation of liquid iron and copper under reduced pressure of 0.001~600 mmHg Ar were measured at several temperature levels by using a recording micro-balance.

In the pressure range of residual gas below 0.1 mmHg Ar, the rates of evaporation are independent of pressure, although the rates at above 0.1 mmHg Ar decrease with increasing the pressure of argon, probably because of the collision between the evaporated metal atom and argon as described already by previous investigators.

It is also found that the rates for both metals decrease with increasing oxygen concentration in liquid metal. Considering that oxygen dissolved in liquid metal behaves as a surface active element, it seems reasonable to regard that the rates are controlled by the evaporation reaction at metal surface where oxygen adsorbs. Namely the present results suggest that most of metal atoms vaporize through the oxygen free site.

Moreover, it is confirmed that the values of surface tensions of liquid metals estimated from the present work agree approximately with those in the literatures.

1. 緒 言

冶金における真空の利用は真空蒸留、真空溶解、真空脱ガスなどのように極めて広い範囲に応用されており、高純度の金属材料の製造および有害な不純物の除去に役立っている。その基礎反応の1つとして重要な合金元素の蒸発についてはこれまでいくつかの報告がみられるが、それらのなかで、蒸発速度については必ずしも一致した結論が得られていない。これは溶解条件の違いもさることながら、酸素あるいは硫黄などの表面活性成分の影響について十分な検討がなされていないことが大きな原因の一つと考えられる。

他方溶融金属の表面張力に関しては酸素あるいは硫黄などが共存した場合、それら元素の界面への強い吸着現象により表面張力を著しく低下させることは周知のところである。しかしながら真空下における溶融金属の蒸発速度がそのような表面活性成分の共存により、いかなる影響を受けるかについて明らかにした報告はほとんどみられず、V.A. GRIGORIAN¹⁾²⁾の1590°Cにおける

溶鉄の蒸発速度に及ぼす硫黄の影響を示した報告を見るにすぎず、十分に明らかにされているとはいいがたい。そこで著者らは溶鉄および溶銅の真空下での蒸発速度に及ぼす酸素の影響を明らかにしようと試みた。

2. 装置および実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。実験装置は大別して排気装置、ガス洗条装置、溶解炉、および電気天秤(B)により構成されている。系内の排気は油回転ポンプと油拡散ポンプによつて行い、真空度はピラニ真空計およびフィリップス真空計を用いて測定した。雰囲気を用いるアルゴンは1000°Cに加熱したスポンジタニウム内を通過させることにより酸素濃度を0.1 ppm以下に洗条した。溶解炉は円筒型(55 mmφ×500 mmL)のモリブデン発熱体(I)を備えた抵抗炉を用い、アルゴンと約5%水素の混合ガスを流し発熱体を保護した。炉内温度はPtRh(6%)-PtRh(30%)熱電対(G)により測定し、試料位置での同時測定によつてこれを補正した。

試料はあらかじめ高周波真空溶解炉を用いてアルゴン

* 昭和52年10月本会講演大会にて発表 昭和54年6月28日受付 (Received June 28, 1979)

** 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

*** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Fro-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

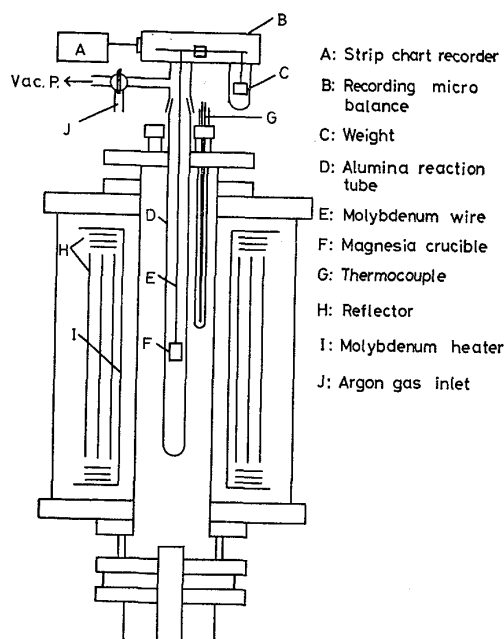


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

雰囲気中において電解鉄あるいは無酸素銅を溶解し、微量炭素による脱酸処理を行った後、電解鉄にはヘマタイトペレット、無酸素銅には $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ 混合物を添加して所定の酸素濃度にしたものを用いた。なお試料中の残留炭素はいずれも $0.0017\sim 0.0025\%$ C の範囲にある。

実験方法は約 1 g の試料を内径 6 mm 高さ 8 mm の電融マグネシアるつぼ (F) に入れモリブデン線 (E) により電気天秤につり下げた。さらにこの電気天秤にアルミナ保護管 (D) を接続し、系内を完全に大気から遮断できるようにした。このようにセットした試料をアルゴン雰囲気中で昇温し、溶解直前に系内を真空にし、目的とする温度に到達後、その温度に保持するとともに電気天秤に備えられた自動記録計 (A) により重量減少の経時変化を連続的に記録させ、蒸発速度を測定した。なお測定温度は溶鉄については $1550, 1580$ および 1610°C 、溶銅については $1100, 1230$ および 1300°C とした。

3. 実験結果

まず測定結果の一例として酸素濃度 87 ppmO₂、初期真空度 3×10^{-3} mmHg、温度 1550°C における溶鉄の蒸発実験の結果を Fig. 2 に示す。それによれば曲線の勾配、すなわち蒸発速度は試料が溶解して温度が上昇するにつれてしだいに上昇し、所定温度の 1550°C に保持後はほぼ一定値となることが明らかである。

次に 52 ppmO₂ の試料を用い、溶鉄の蒸発速度に及ぼす雰囲気圧力 (Ar) の影響を 1550°C において測定した。各実験とも時間に対する重量減少量は Fig. 2 と同

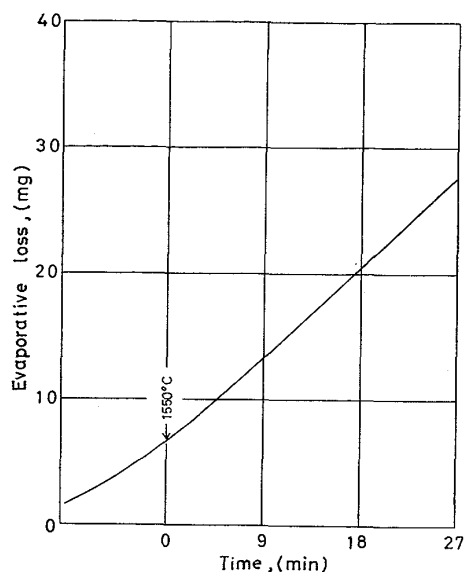


Fig. 2. Evaporation of liquid iron at 1550°C . (0.0087% O, $1.9\sim 3.0 \times 10^{-3}$ mmHg)

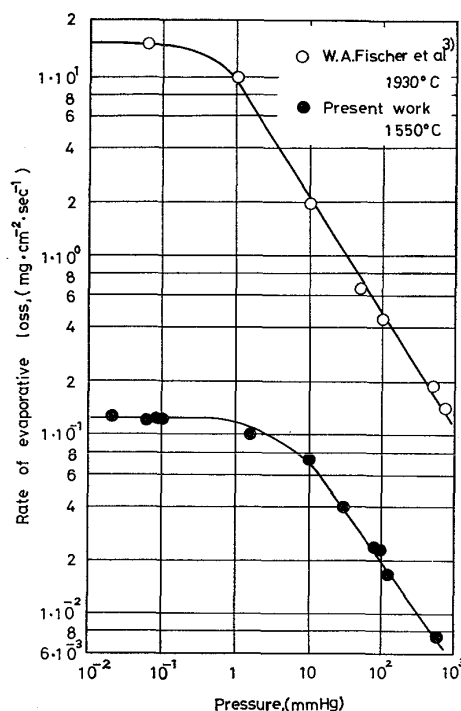


Fig. 3. Influence of residual pressure of argon on the rate of evaporation of pure liquid iron at 1550°C .

様にほぼ一定であり、これから得られる蒸発速度をアルゴン分圧に対してプロットすると、Fig. 3 に示すように蒸発速度は約 0.1 mmHgAr 以下の高真空度の範囲においては圧力にほとんど依存しない一定値となるが、これ以上の低真空度では圧力の上昇とともにしだいに低下することが認められる。また Fig. 3 には W.A. FISCHER ら³⁾ による溶融鉄合金に関する 1930°C における測定

Table 1. Effect of oxygen on the rate of evaporation of liquid iron

Temp. (°C)	Initial oxygen concent. [O] _i , (wt %)	Final oxygen concent. [O] _f , (wt %)	Holding time (min)	Evapo . rate (g/(s · cm ²)), × 10 ⁴
1 550	0.0087	0.0086	12	1.48
	0.021		54	1.32
	0.030	0.026	50	1.17
	0.043	0.023	47	1.13
	0.074	0.040	44	1.13
	0.092	0.047	45	1.16
	0.150	0.049	48	1.14
	0.160	0.049	51	1.12
1 580	0.014		12	2.35
	0.027	0.023	11	1.99
	0.046		11	1.70
	0.082		15	1.59
	0.113	0.095	13	1.71
	0.153	0.146	11	1.70
1 610	0.021	0.032	15	3.43
	0.027	0.034	13	3.13
	0.043	0.034	18	2.76
	0.056		15	2.64
	0.074	0.070	18	2.56
	0.102	0.070	20	2.42
	0.153	0.168	17	2.38
	0.160	0.108	17	2.23

Table 2. Effect of oxygen on the rate of evaporation of liquid copper.

Temp. (°C)	Initial oxygen concent. [O] _i , (wt %)	Final oxygen concent. [O] _f , (wt %)	Holding time (min)	Evapo . rate (g/(s · cm ²)), × 10 ⁴
1 100	0.011	0.003	60	0.04
	0.025		35	0.034
	0.055	0.038	34	0.034
	0.126	0.093	34	0.033
1 230	0.003	0.006	29	0.67
	0.011	0.004	64	0.50
	0.025		44	0.43
	0.037	0.029	9	0.36
	0.055	0.042	10	0.40
	0.080	0.054	46	0.36
	0.126	0.063	44	0.35
1 300	0.003	0.005	24	2.12
	0.011	0.005	27	1.69
	0.025	0.021	8	1.36
	0.037	0.027	10	1.06
	0.055	0.039	12	1.00
	0.080		10	1.03
	0.252	0.137	42	1.04

結果もそのほかの一例として図示した。彼らが測定した蒸発速度は高温であるために本研究結果よりもかなり大きい、0.1 mmHg 以上の低真空度においては本研究と

同様に蒸発速度の圧力依存がみられる。

一方減圧下における溶鉄あるいは溶銅の蒸発速度に及ぼす溶存酸素の影響についてもそれぞれ3水準の温度で測定した。測定結果は測定初期および末期の試料中酸素濃度 $[O]_i$ および $[O]_f$ 、さらには所定温度での保持時間とともに総括して Table 1 および 2 に示した。本研究の本来の目的からすれば溶存酸素濃度は測定期間中一定濃度に保持しなければならないが、蒸発測定の前後において一部の 경우에는 上昇するが、大部分は低下している。このような酸素濃度の低下は試料中炭素濃度が低く、したがって実験前後の炭素濃度の変動も小さいので CO 反応による脱酸効果とは考えられない。また当然のことながら酸素濃度の変動は測定保持時間に依存し、長時間測定の場合には著しく変動するが、10 min 前後の保持時間ならば、いずれの場合も比較的小さく、特に蒸発速度への著しい影響が推測される低酸素濃度範囲、すなわち約 0.04% 以下での変動は初期酸素濃度で近似できる程度に過ぎない。いずれにしても Table 1 および 2 では蒸発速度の値として長時間測定の場合を含め、初期酸素濃度がほぼ維持され誤差が比較的小さい初期の約 10 min 間に求めた値を示した。さてこのようにして求めた蒸発速度を初期酸素濃度をもつて近似的に表す酸素濃度に対してプロットすると、Fig. 4 および Fig. 5 に示すように蒸発速度は酸素濃度の増加とともに低下し、

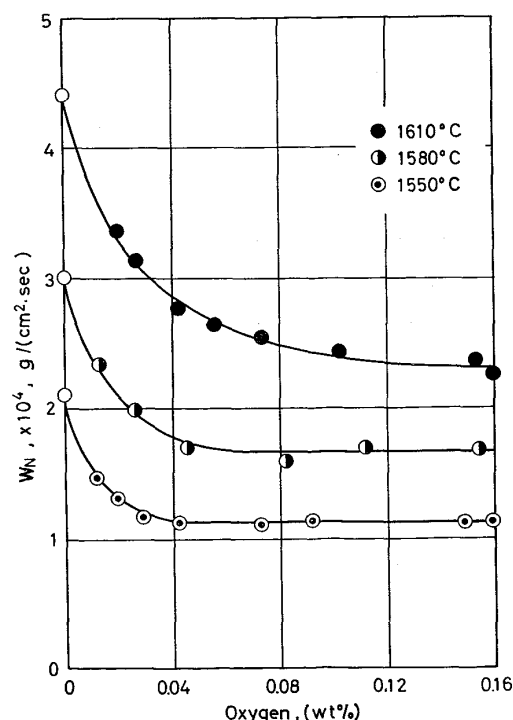


Fig. 4. Dependence of rate constant of evaporation on oxygen concentration for Fe-O system.

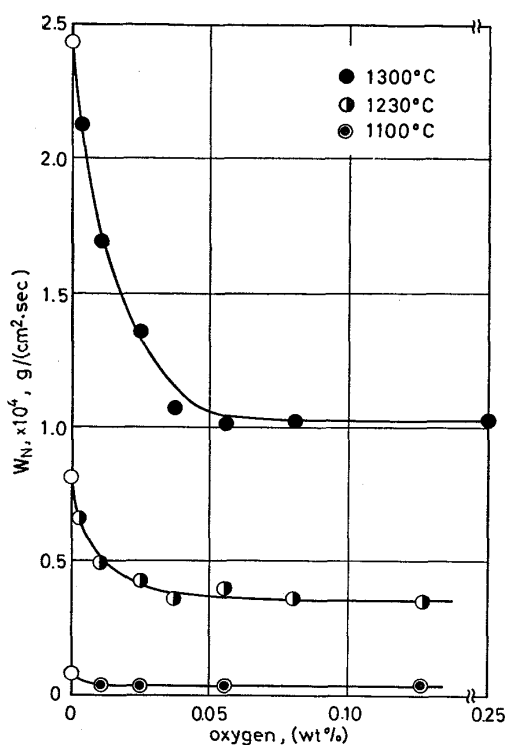


Fig. 5. Dependence of rate constant of evaporation on oxygen concentration for Cu-O system.

約 0.04% O に達するとほとんど一定になることが明らかである。なお図中の縦軸上の○印の値については後述する。

4. 考 察

4.1 蒸発速度に及ぼす圧力の影響および熔融純金属の蒸発速度

一般に雰囲気圧力が大きい場合の純金属の蒸発過程はおもに気相中の拡散により律速され、熔融金属と蒸気の間での分子交換も行われる。しかしながら、高真空度になるにつれて蒸発は表面における自由蒸発に律速されるようになり、液体表面から分離する蒸気分子はほかの分子とも衝突せず直線的に飛行する距離が長くなる。本研究条件下においてはそのような臨界圧力 P_{L} は Fig.3 の結果からほぼ 0.1 mmHg となる。この P_{L} の値についてはすでに多くの研究報告^{1)~5)}で実験的にも理論的にも取り扱われ、本研究結果とはほぼ同様の値が報告されている。いずれにしても、この測定結果から 0.1~0.002 mmHg で測定した本研究における Fe-O 系および Cu-O 系の蒸発速度には気相内抵抗の影響は含まれていないとみなすことができる。

ここでさらに Fig.4 および Fig.5 の測定結果を理論的に得られる純金属の蒸発速度と比較してみよう。いま

液体がその飽和蒸気と平衡状態にあつたとすると液体表面から分離する分子数と気相側から液体表面をたたく分子数は等しいが、飽和蒸気を取り去って完全真空にした時も分離する分子数に変化がないと仮定すれば蒸発速度はいわゆる Herz-Langmuir-Knudsen の式によつて表される。

$$W = \alpha P_1 \sqrt{M / (2\pi RT)} \dots \dots \dots (1)$$

ここで (1) 式に純鉄および純銅の蒸気圧⁶⁾を代入し、 $\alpha = 1$ として蒸発速度を求めると Fig.4 および Fig.5 の○印の値となり本実験で得られた低酸素濃度側の蒸発速度に近く、この立場からも圧力の影響は特に問題にならないと判断することができる。

4.2 蒸発速度と酸素濃度との関係

Fig.4 および Fig.5 によれば溶鉄あるいは溶銅の蒸発速度は酸素濃度の増加によつて低下し、ある値以上になれば一定となることが明らかであるが、この結果は V.A. GRIGORIAN ら⁷⁾による Fe-S 系に関する測定結果と一致している。彼らは 1590°C における蒸発速度が硫黄濃度の増大によつて低下する原因として溶鉄表面への硫黄の吸着によつて蒸発のための有効界面積が低下することを挙げ、蒸発速度定数 k^0 を次式によつて表した。

$$k^0 = 8.6 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-4} \times 15.8 [\%S] / (1 + 15.8 [\%S]) \dots \dots \dots (2)$$

また硫黄の吸着に伴う溶鉄の表面張力の低下を考慮し、表面張力変化と蒸発速度定数との間に次の関係を導いている。

$$k^0 = (k_1 - k_2) \exp [-\Delta\sigma \cdot S / (RT)] + k_2 \dots \dots \dots (3)$$

ここで k_1 および k_2 は自由表面の場合と硫黄の吸着した場合の定数で S は吸着面積に相当する。

著者らは硫黄と類似の性質を有する酸素もまた熔融金属に対し表面活性的な挙動を示すことが考えられるので、本研究における蒸発速度の低下も表面への酸素の吸着が原因であると推測し、次のような仮定に基づき酸素の吸着と蒸発速度との関係を明らかにすることを試みた。

- i) 吸着平衡はすべて Langmuir の吸着等温式で表される。
- ii) 蒸発は酸素の吸着点と非吸着点の両方で生じている。

以上の仮定により蒸発速度は次のように表される。

$$W_N = W_1(1 - \theta_O) + W_2\theta_O \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式の右辺第 1 項は酸素非吸着点、第 2 項は酸素吸着点における蒸発速度を表す。i) の仮定に基づき吸着率 θ_O は (5) 式で示される。

$$\theta_0 = \frac{k_{ad} a_O}{1 + k_{ad} a_O} \approx \frac{k_{ad} [\%O]}{1 + k_{ad} [\%O]} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5)式を(4)式に代入して整理すると、

$$W_N = W_1 - (W_1 - W_2) k_{ad} [\%O] / (1 + k_{ad} [\%O]) \quad \dots\dots\dots (6)$$

が得られ、さらに展開すると(7)式となる。

$$\frac{1}{W_1 - W_N} = \frac{1}{(W_1 - W_2) k_{ad} [\%O]} + \frac{1}{W_1 - W_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

さて(7)式に測定結果を適用してみる。すなわち Fig 4 および Fig. 5 において W_1 の値として○印の値、 W_N にはそのほかの実験値を代入して $1/(W_1 - W_N)$ と $1/[\%O]$ の関係を求めると Fig.6 および Fig.7 に示すように 1 次の関係が成立することが明らかである。いま最小二乗法によつて得られる直線の切片と勾配の値から $(W_1 - W_2)$ および k_{ad} の値を算出し、(6)式によつてすべての実験結果について蒸発速度を求めると、(8)およ

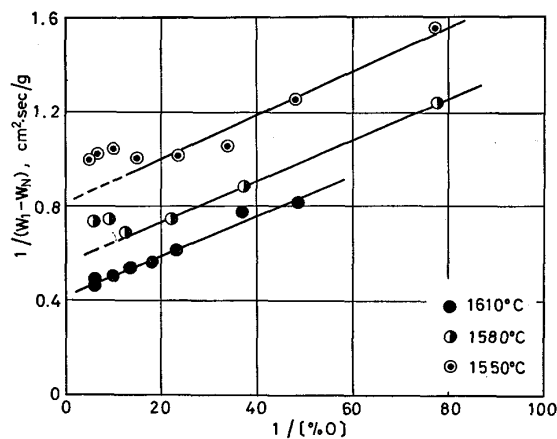


Fig. 6. Relation between $1/(W_1 - W_N)$ and $1/[\%O]$ in Fe-O system.

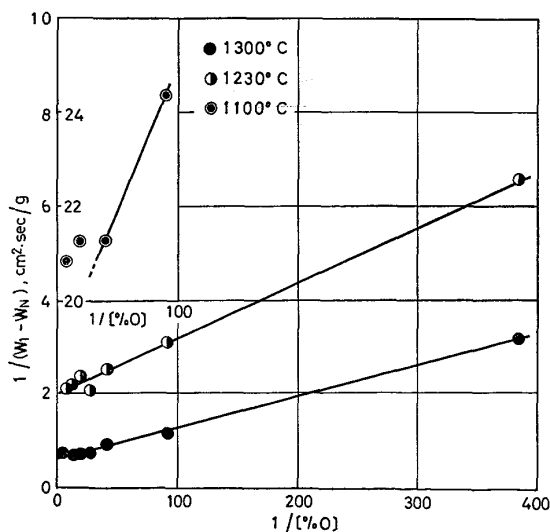


Fig. 7. Relation between $1/(W_1 - W_N)$ and $1/[\%O]$ in Cu-O system.

Table 3. Values of ratio $(W_1 - W_2)/W_1$

Fe-O			
Temperature (°C)	$(W_1 - W_2)/W_1$ (-)	Temperature (°C)	$(W_1 - W_2)/W_1$ (-)
1610	0.54	1300	0.66
1580	0.58	1230	0.62
1550	0.58	1100	0.63
average	0.57	average	0.64

び(9)式で表される。

$$\left. \begin{aligned} \text{Fe-O } 1610^\circ\text{C} : W_N &= 4.4 - 2.4 \left(\frac{48[\%O]}{1 + 48[\%O]} \right) \\ 1580^\circ\text{C} : W_N &= 3.1 - 1.8 \left(\frac{63[\%O]}{1 + 63[\%O]} \right) \\ 1550^\circ\text{C} : W_N &= 2.1 - 1.2 \left(\frac{89[\%O]}{1 + 89[\%O]} \right) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Cu-O } 1300^\circ\text{C} : W_N &= 2.4 - 1.6 \left(\frac{92[\%O]}{1 + 92[\%O]} \right) \\ 1230^\circ\text{C} : W_N &= 0.82 - 0.51 \left(\frac{160[\%O]}{1 + 160[\%O]} \right) \\ 1100^\circ\text{C} : W_N &= 0.08 - 0.05 \left(\frac{310[\%O]}{1 + 310[\%O]} \right) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

次に $(W_1 - W_2)$ と W_1 との比の値を Table 3 に示した。それによれば比の値は温度に関係なくほぼ一定値となっている。したがって酸素吸着点あるいは非吸着点からの蒸発速度が温度の上昇によつてともに同じ割合で上昇することを意味し、以後両者の比を一定とみなし考察をすすめることができる。

一方吸着平衡定数 k_{ad} は温度の上昇とともに低下し、同一酸素濃度においては酸素被覆率が低下していることが推測される。ここで $\log k_{ad}$ と $1/T$ の関係をプロッ

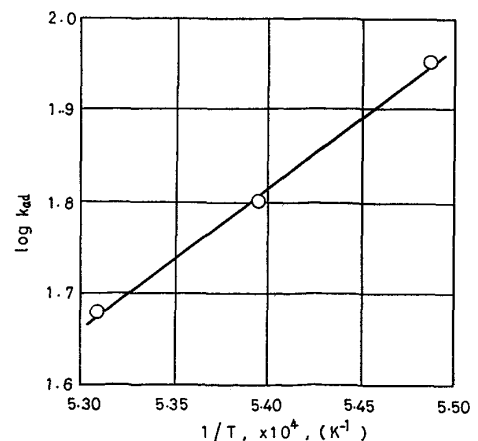


Fig. 8. Relation between $\log k_{ad}$ and $1/T$ in Fe-O system.

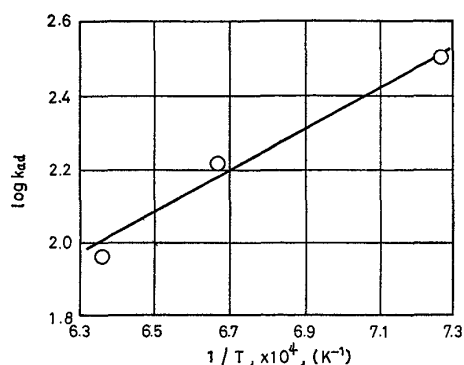


Fig. 9. Relation between $\log k_{ad}$ and $1/T$ in Cu-O system.

とすると Fig. 8 に示すように直線関係が成立し、次式が得られる。

$$\text{Fe-O} : \log k_{ad} = 15\,000/T - 6.4 \quad \dots\dots\dots (10)$$

同様に Cu-O 系についても Fig. 9 に示すように直線関係が成立し、(11)式の関係を用いる。

$$\text{Cu-O} : \log k_{ad} = 5\,500/T - 1.5 \quad \dots\dots\dots (11)$$

以上の関係式を用いると蒸発速度式は結局(12)および(13)式で表される。

$$\begin{aligned} \text{Fe-O} : W_N &= P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} (1 - 0.57\theta_o) \\ &= P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \left[1 - 0.57 \left(\frac{k_{ad}[\%O]}{1 + k_{ad}[\%O]} \right) \right] \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} \text{ただし, } \log k_{ad} &= 15\,000/T - 6.4 \\ \dots\dots\dots (12) \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} \text{Cu-O} : W_N &= P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \left[1 - 0.64 \left(\frac{k_{ad}[\%O]}{1 + k_{ad}[\%O]} \right) \right] \\ \text{ただし, } \log k_{ad} &= 5\,500/T - 1.5 \\ \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

さて(12)および(13)式から任意の温度における蒸発速度を求めると、Fig. 10 および Fig. 11 に示すように蒸発速度は温度上昇に伴って大きくなり、また酸素濃度の上昇とともに低下することが明らかである。この結果はさきに著者らが求めた溶鉄の窒素吸収速度に及ぼす酸素の影響が温度の上昇によつて低下するという結果⁷⁾と矛盾するように見受けられる。しかしながら実際には Fig. 8 および Fig. 9 に示すように、 θ_o の値は顕著ではないが温度上昇によつて低下し、また W_1 の値は本来(1)式に対応する値であるために θ_o の値に比較して温度依存度が大きく、温度上昇によつて著しく増大し、結果的には全体が増幅されて現われているに過ぎない。

4.3 溶鉄および溶銅の表面張力に及ぼす酸素の影響の推定

一般に吸着量 Γ と吸着率 θ_o の間には次の関係が成立している。

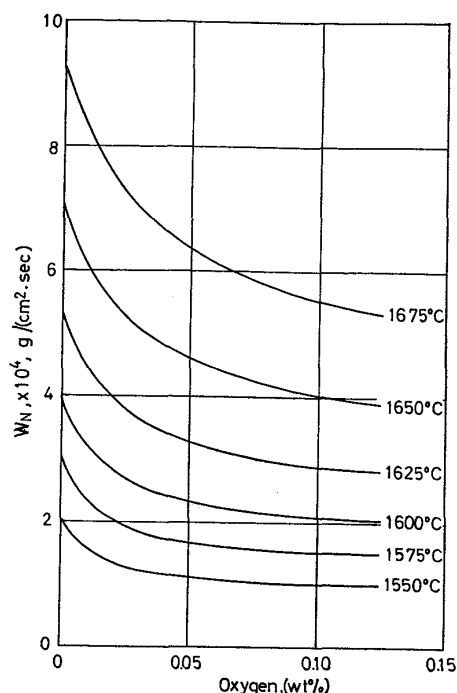


Fig. 10. Calculated rate constants of evaporation against oxygen concentration at various temperatures in Fe-O system.

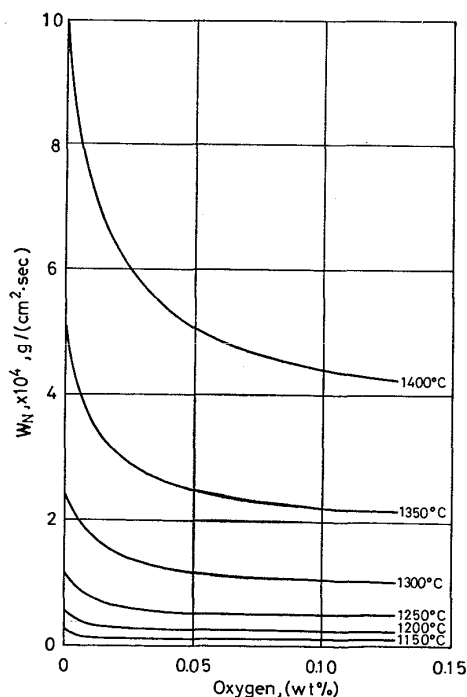


Fig. 11. Calculated rate constants of evaporation against oxygen concentration at various temperatures in Cu-O system.

$$\theta_o = \Gamma/\Gamma_o \quad \dots\dots\dots (14)$$

ゆえに(14)式に(5)式を代入すると

$$\Gamma = \Gamma_o \{ k_{ad}[\%O] / (1 + k_{ad}[\%O]) \} \quad \dots\dots\dots (15)$$

となる。一方 Γ の値は GIBBS の吸着式

$$\Gamma = \{ -a_o / (RT) \} (d\sigma/da_o) \quad \dots\dots\dots (16)$$

で表され、ここで $a_O = [\%O]$ と近似して(15)式に代入すると、

$$\frac{d\sigma}{d[\%O]} = -RT\Gamma_e \left(\frac{k_{ad}}{1+k_{ad}[\%O]} \right) \dots\dots (17)$$

をうる。(17)式を $[\%O]$ について積分すると、

$$\sigma = -RT\Gamma_e \ln ([\%O] + 1/k_{ad}) + I \dots\dots (18)$$

となるが、酸素を含まないときの表面張力 σ_0 によつて積分定数 I を決定すると、結局表面張力は

$$\sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_e \ln (1 + k_{ad}[\%O]) \dots\dots (19)$$

で表される。

(19)式はすでに G. R. BELTON⁸⁾が GIBBS の吸着式と LANGMUIR の等温式を組み合わせて誘導した式と同様であるが、彼は従来得られている表面活性成分を含む熔融金属の表面張力を(19)式で表すことを目的とし、最適の k_{ad} の値を求めた。本研究では逆に蒸発速度の展開によつてすでに得られている k_{ad} の値を(19)式に代入して表面張力に関する従来の測定結果に適合しうるものか判断することによつて本研究の考察あるいは展開方法の適性を評価するものである。

ところで(19)式には厳密には温度の関数である σ_0 および Γ_e が含まれている。しかしながら、G. BERNARD⁹⁾の報告から明らかなように、表面張力の測定における誤差のために Γ_e の値を温度の関数として表すことができない。

そこで本研究としては対象とする温度範囲を狭くし、 Γ_e および σ_0 は温度によらず一定と仮定して取り扱うことにした。すなわち従来の表面張力の測定結果から適当と思われる次のような数値を(21)式に代入して溶鉄および溶銅について表面張力を算出すると、Fig. 12 および Fig. 13 に示すような結果が得られる。

i) Fe-O 系

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= 1750 \text{ dyn/cm} \\ \Gamma_e &= 20 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \end{aligned} \right\}$$

ただし、F. A. HALDEN¹⁰⁾ および P. KOZAKEVITCH¹¹⁾ の測定結果の平均値

ii) Cu-O 系

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= 1270 \text{ dyn/cm} \\ \Gamma_e &= 10 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \end{aligned} \right\}$$

ただし、門間¹²⁾の測定結果

それによれば Fe-O 系に関する限り表面張力の実測値は測定者によつてかなり相違し、測定精度に検討の余地が残されているが、(19)式による計算結果は F. A. HALDEN¹⁰⁾、P. KOZAKEVITCH¹¹⁾あるいは門間¹²⁾の実測値にかなり近い値を示し、本研究の解析方法はほぼ妥当なものと思われる。

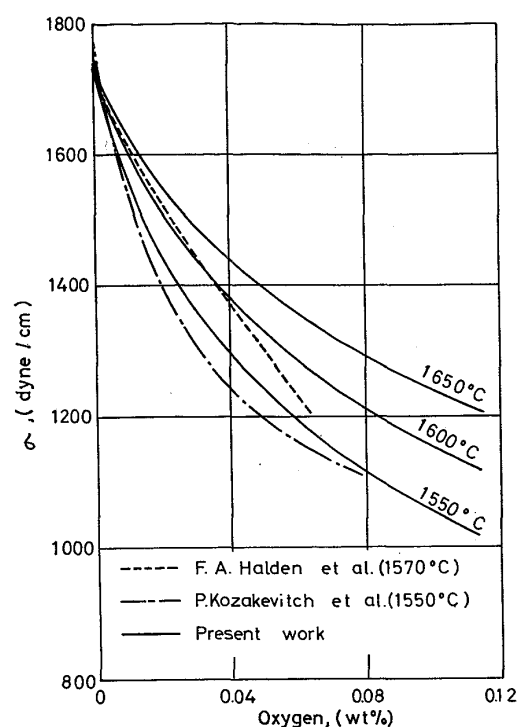


Fig. 12. Estimation of surface tension of liquid iron from the rate of evaporation.

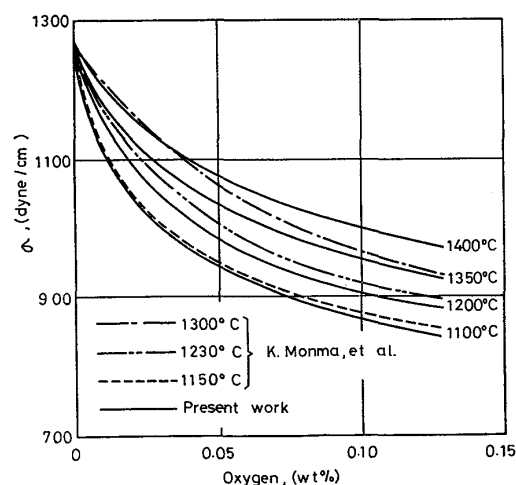


Fig. 13. Estimation of surface tension of liquid copper from the rate of evaporation.

4.4 吸着単分子膜を通した蒸発速度

界面活性物質が気液界面に存在する場合の水溶液の界面現象または気液間の物質移動に関する研究は従来からなされ、吸着単分子膜を通した物質移動は単分子膜による表面圧 Π により抵抗を受け、 Π の増加によつて物質移動が著しく減少することが明らかにされている¹³⁾。

そこで同様の考え方から純銅および純鉄の蒸発も表面圧 Π に抗して仕事をしなければならぬものと仮定し、以下考察を加えてみた。

まず単分子膜を通した純物質の蒸発過程においては界

面でかならず個々に独立した非吸着面積 ΔS を獲得して進行するものとする。したがって酸素が存在しない場合は問題にならないが、界面が酸素の吸着層で覆われている場合には蒸発原子は界面で $\Pi \cdot \Delta S$ の仕事をし、非吸着面積 ΔS を自ら獲得しなければならない。したがって純銅あるいは純鉄が蒸発する際に必要とする仕事は蒸発するために本来必要とする仕事 E とこの値を加えた $E + \Pi \Delta S$ になる。いま純物質の見かけの蒸発速度を W_0 とすると、この場合の蒸発速度は以下のように示される。

$$W_0 = W_1(1 - \theta_0) = W_1 / (1 + k_{ad}[\%O]) \quad \dots\dots (20)$$

$$W_0 = C_1 \exp [-(E + \Pi \cdot \Delta S) / (kT)] \quad \dots\dots (21)$$

となり、(21)式を変形すると、

$$\ln W_0 = \ln C_1 - E / (kT) - \Pi \cdot \Delta S / (kT) \quad \dots\dots (22)$$

をうる。ここで本研究結果に(22)式を適用してみる。

いま Fe-O 系については F.A. HALDEN ら¹⁰⁾および P.KOZAKEVITCH ら¹¹⁾、さらに Cu-O 系については門間¹²⁾の実測値を用いて Π の値を求め、(22)式の $\ln W_0$ と Π との関係プロットすると、Fig. 14 および Fig. 15 に示すように、いずれの場合も両者はよい直線関係で表される。すなわちこの結果は非吸着面からの蒸発過程では表面圧に抗した仕事、つまり界面抵抗を考慮に入れた解析が適切であることを明示している。また直線の勾配からは ΔS の値が得られるが、これを表面張力の測定結果から算出される吸着酸素 1 原子の占める界面積の値と Table 4 で比較した。それによれば、本研究あるいは従来の表面張力測定での測定誤差を考慮しても、P.KOZAKEVITCH ら¹¹⁾の Fe-O 系を除いて両者はかなりよい一致を示しているとみてよい。この結果から単純に考えると、酸素による被覆率の高い界面を通した純物質の蒸発過程では純物質がまず 1 個の吸着酸素を界面からいずれ

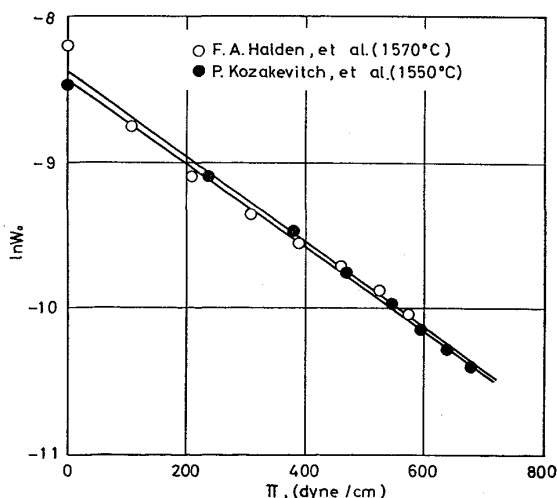


Fig. 14. Relation between $\ln W_0$ and surface pressure Π in Fe-O system.

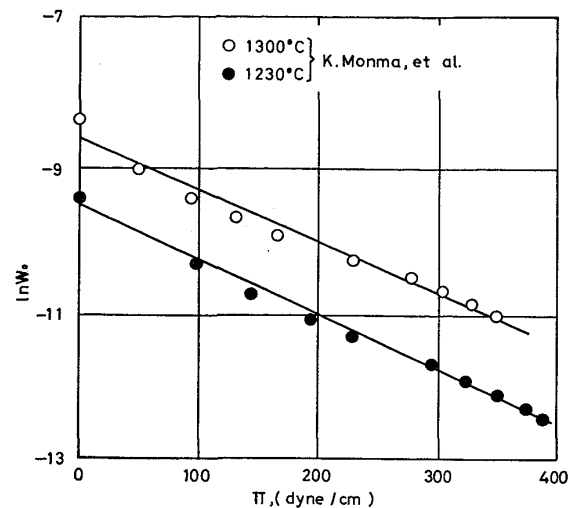


Fig. 15. Relation between $\ln W_0$ and surface pressure Π in Cu-O system.

Table 4. Values of ΔS for Fe-O and Cu-O systems.

	Temperature (°C)	ΔS (Å ²)	Area per adsorbed atom at saturation, (Å ²)
Fe-O	1570	7.6	7.62 (F. A. HALDEN, et. al)
	1550	7.3	9.2 (P. KOZAKEVITCH et. al)
Cu-O	1300	15.3	14.44 (K. MONMA et. al.)
	1230	15.6	15.96 (K. MONMA et. al.)

かに移動せしめた後蒸発すると考えられる。しかしながら、このほか数個の吸着酸素原子を同時にわずかに移動せしめた後、 ΔS の面積を獲得して蒸発することも可能であろう。一方低酸素被覆率の場合にはそのような吸着酸素の移動を伴う純物質の蒸発は少ないと思われるが、たとえ低酸素とはいえ酸素が溶存し、界面に吸着酸素が存在する限り、吸着酸素の移動距離の大きさとは無関係に $\Pi \Delta S$ という余分の仕事が蒸発に際してなされなければならないことは変わりがない。

5. 総 括

溶鉄および溶銅の蒸発速度に及ぼす酸素の影響を測定し、次の結果をえた。

1) 溶鉄および溶銅の蒸発速度は従来の研究結果と同様に約 0.1 mmHgAr 以下の真空度の高い領域では雰囲気圧力の影響を受けないが、0.1 mmHgAr 以下ではアルゴン圧力の上昇とともに低下した。これは雰囲気圧力の上昇に伴う蒸発金属の平均自由行程の低下に基づくものと思われる。

2) 溶鉄および溶銅の蒸発速度は酸素の共存によつて

著しく低下する。これは酸素の気液界面への吸着に起因し、蒸発は酸素の吸着点および非吸着点で生ずるが、非吸着点の蒸発速度が大きいとみなして解析した結果、測定結果を説明することができた。

3) 蒸発速度は以下の式で表される。

$$\text{Fe-O 系: } W_N = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \left[1 - 0.57 \left(\frac{k_{ad}[\%O]}{1 + k_{ad}[\%O]} \right) \right]$$

$$\text{Cu-C 系: } W_N = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \left[1 - 0.64 \left(\frac{k_{ad}[\%O]}{1 + k_{ad}[\%O]} \right) \right]$$

4) 吸着平衡定数は以下の式で表される。

$$\text{Fe-O 系: } \log k_{ad} = 15\,000/T - 6.4$$

$$\text{Cu-O 系: } \log k_{ad} = 5\,500/T - 1.5$$

なお本研究の一部を担当された名古屋大学大学院（現在、住友金属工業(株)和歌山製鉄所）家田幸治氏に深謝の意を表します。

記 号

- a_0 : 酸素の活量 (—)
 C_1 : 定数 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 E : 非吸着点での蒸発の活性化エネルギー ($\text{erg} \cdot \text{atm}^{-1}$)
 k : Boltzmann 定数 ($\text{erg} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)
 k_{ad} : 吸着係数 ($\%$)⁻¹
 k^0 : 蒸発速度定数 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 k_1, k_2 : 定数 ($\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 M : 蒸発金属の原子量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 P : 蒸気圧 ($\text{g} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 $P_{\lambda r}^*$: 臨界圧力 (mmHg)
 R : 気体定数 ($\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$)
 S : 吸着面積 (cm^2)
 ΔS : 1 原子の蒸発に必要な面積 (cm^2)
 T : 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)
 W : 蒸発速度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 W_0 : 純物質の見かけの蒸発速度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 W_1 : 酸素非吸着点での蒸発速度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

W_2 : 酸素吸着点での蒸発速度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

W_N : 総括蒸発速度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

α : 凝縮係数 (—)

Γ : 吸着量 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Γ_e : 飽和吸着量 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)

θ_0 : 吸着率 (—)

Π : 表面圧 ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)

σ : 表面張力 ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)

σ_0 : 基準の表面張力 ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$\Delta\sigma$: 表面張力の差 ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)

文 献

- 1) V. A. GRIGORYAN, R. A. ALEEV, A. I. KOCHETOV, and M. I. PRYANISHNIKOV: Steel in USSR, 3(1973), p. 199
- 2) V. I. YAVOISKY, B. V. LINCHESKY, and V. A. GRIGORIAN: Proceedings 4th ICVM, p. 79
- 3) W. A. FISCHER, D. JANKE, and K. STAHLSCHEIDT: Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), p. 361, p. 509, p. 757
- 4) R. G. WARD: JISI, 201(1963), p. 11
- 5) B. ILSCHNER and J. HUMBERT: Z. Metallk., 5 (1960), p. 626
- 6) 溶鉄・溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会, (1972)
- 7) T. CHOH and M. INOUE: Arch. Eisenhüttenw., 45(1974), p. 657
- 8) G. R. BELTON: Met. Trans., 7B(1976), p. 35
- 9) G. BERNARD and C. H. P. LUPIS: Met. Trans., 2(1971), p. 2991
- 10) F. A. HOLDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59(1955), p. 557
- 11) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58(1961), p. 517
- 12) 門間改三, 須藤 一: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 377
- 13) J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL: Interfacial Phenomena, (1963), p. 303, [Academic Press]