

論 文

UDC 669.15-404 : 536.423.1 : 532.614

溶融鉄合金の真空蒸発速度におよぼす界面運動の影響*

山 本 正 道**・加 藤 栄 一***

The Effect of Surface Movement on the Evaporation Rates of Alloying Elements from Liquid Iron under Vacuum

Masamichi YAMAMOTO and Eiichi KATO

Synopsis:

The rates of evaporation of alloying elements from Fe-Cu, Fe-Sn and Fe-Cr melts under vacuum have been investigated by using an experimental apparatus which was made up of a LANGMUIR's evaporation cell and of target plates for collecting evaporated material. These melts were so heated as to change stirring conditions by resistance heater or high frequency induction.

The evaporation rates are of first order with respect to all the alloying elements. The evaporation from Fe-Sn systems is mainly controlled by the evaporation step on the surface. However, in the cases of Fe-Cu and Fe-Cr systems, both the evaporation step and the diffusion step through the liquid boundary layer are rate controlling, i.e. in these systems, the total evaporation process is of mixed controll.

The surface concentration of these alloying elements was obtained by analyzing the condensed material on the target plates. The observed values are in good agreement with the theoretical values based on the model proposed by R. G. WARD. This agreement implies that the vaporization coefficients of these alloying elements are unity.

When tin which is surface active element is evaporated from the specimen, surface movement due to surface pressure (Marangoni effect) is observed, and the mass transfer coefficient is increased.

1. 緒 言

近年流体-流体系の異相間物質移動速度に大きな影響を与えるものとして、界面活性元素による効果が注目されてきた。これらはいわゆる界面現象として知られているが、それらのうちで界面攪乱などの界面運動による物質移動速度への影響については未解明な点が多く、たとえば気体-液体系で平滑界面においては、佐野、森¹⁾によるアルゴン気流中での溶融銀の脱酸過程における界面運動の減衰、抑制。大塚、田辺、幸塚²⁾による CO/CO₂ 気流中での溶融銅の脱酸過程における界面運動の促進など数例の研究報告があるにすぎない。

他方溶融鉄合金の真空蒸発速度の測定には、WARD³⁾、大野⁴⁾⁵⁾をはじめとして従来数多くの研究が報告されてきており、Fe-S 系など界面活性元素を含む系の蒸発についても、FRUEHAN, TURKDOGAN⁶⁾、大野⁴⁾ 他多数の測定例があるが、動的界面現象についての報告は皆無に

近い。

本研究は、できるだけ単純な条件下での気体-液体系における動的界面現象の解析を目的とし、界面活性元素を含む系として Fe-Sn 系、それへの参照系として Fe-Cu 系、Fe-Cr 系を選び、これら溶融鉄合金の真空蒸発速度の測定を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置

実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。本装置は Langmuir タイプの蒸発セルと、蒸着物を捕集するターゲットより構成され、この方法により、従来の真空蒸発測定で問題とされたサンプリング時における蒸発部に与える外乱もなくなり精度のよい測定が可能になった。また試料表面濃度の直接測定も可能となった。

加熱法は、攪拌強度を変化させるため高周波加熱（高周波発振器 500 kHz, 5 kVA）、あるいは抵抗加熱を採用

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 9 月 7 日受付 (Received Sept. 7, 1979)

** 早稲田大学鋳物研究所 (Casting Research Laboratory, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku 160)

*** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

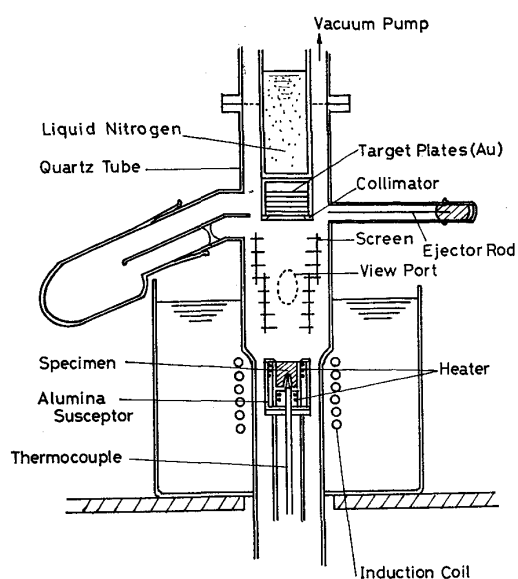


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

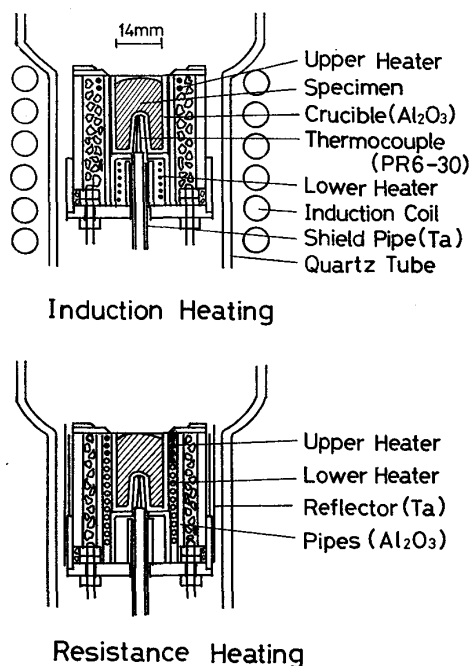


Fig. 2. Schematic diagram of evaporation cell.

した。加熱部の詳細を Fig. 2 に示す。この Langmuir タイプの装置で最大の問題点は上部が開放されているため、表面よりの放熱が大きく表面温度の低下が生じ、特に抵抗加熱では試料内の温度の不均一が生じる。このため Fig. 2 に示すように、高周波加熱では上部ヒーターをつけ、るつぼ壁よりの放熱を防ぎ、抵抗加熱では上下ヒーターを独立電源とした。

蒸発物は、るつぼ上部 12 cm の位置にある液体窒素により冷却された純金製ターゲットプレートに捕集され

る。同プレートは最大 8 枚収容可能なマガジンに収容され、蒸着後ダルマ落としの要領で順次突き落とされる。なお蒸着面積はコリメータ (24 mm ϕ) により規定され、さらに試料-ターゲットの間には、蒸発物の反応管壁よりの反射、再蒸発の影響を除くためのスクリーンを設けた。

排気系は、ターゲットプレート上部よりの油拡散ポンプ (320 l/s) および蒸発部脇よりのソーブションポンプより構成され、実験中での真空度は 1×10^{-6} Torr であった。

2.2 試料

用いた試料の化学組成を Table 1 に示した。これらの試料はあらかじめ真空溶解により作製したものである。

また参考のため、Fig. 3 にこれらの系の表面張力 (σ)

Table 1. Chemical composition of specimen (wt%).

	C	S	Al	Cr	Cu	Sn	O	O*
Fe-Cr	0.220	0.003	0.003	0.94	—	—	ppm 51	ppm 21-29
Fe-Cu	0.070	0.003	0.004	—	0.75	—	24	21-26
Fe-Sn	0.009	0.005	0.001	—	—	1.03	35	24-28

* After experiment

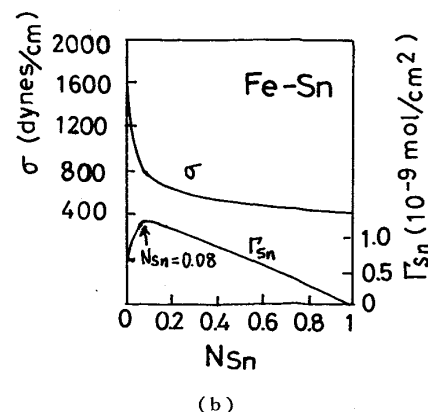
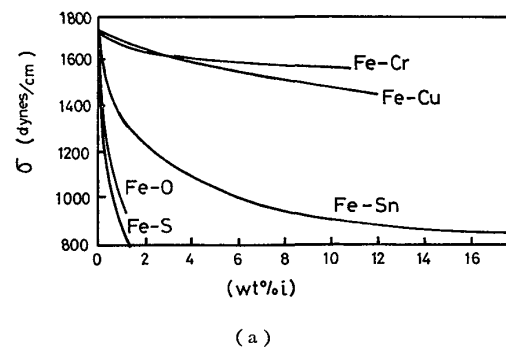


Fig. 3. Surface tensions for solutions of Cu, Sn, Cr, O and S in liquid iron⁷⁾⁸⁾⁹⁾ and excess quantity of Sn. (σ =surface tension, Γ =excess quantity of solute element per unit area of interface).

の値⁷⁾⁸⁾、および Fe-Sn 系の表面過剰濃度 (Γ) の値⁹⁾を示した。

2.3 実験方法

2.3.1 蒸発速度測定

真空溶解して作製した試料を、溶落時ほぼ一杯になるようなつぼ形状 (日本化学陶業製、高純度アルミナつぼ SSA-S, 内径 14 mm ϕ , 深さ約 22 mm, 試料重量 20~22 g) にあわせて切り出した。あらかじめ洗浄, 秤量した試料およびターゲットプレートをセットした後排気し, ベーキングを 10 h 程度行う。その後引き続き試料の昇温を行い, 1200°C 程度でターゲットプレートの液体窒素冷却を開始し, さらに昇温をし試料を溶解する。所要温度に到達し温度一定となつた時点にて実験開始とし, 順次ターゲットプレートに蒸着させていく。なお蒸着は昇温時 (1200°C 以上) および降温時を行うという全量蒸着を採用している。実験終了後, 試料およびターゲットプレートを秤量し, それぞれの合金元素濃度を JIS による吸光光度法により定量した (Fe-Cu 系: JIS G 1291, BCOD (キュプラゾン) 吸光光度法, Fe-Sn 系: JIS G 1226, よう化すず抽出フェニルフルオロン吸光光度法, Fe-Cr 系: JIS G 1217, ジフェニルカルバジド吸光光度法)。実験中の試料蒸発量は約 2 g, ターゲットプレート蒸着量は 1 枚あたり 2~3 mg 程度である。なお溶解後の試料は上・下 2 ヶ所よりサンプリングを行い偏析を調べたが, 高周波加熱法, 抵抗加熱法とも上, 下の位置による合金元素の濃度差は $\pm 0.003\%$ であり, 偏析については問題はなかつた。

溶解中の試料の組成は, 溶解中で得るつぼ内試料の全蒸発量, およびターゲットプレートの全蒸着量より, ターゲットプレートの捕集率を算出し, その値を用いて各ターゲットプレート蒸着量より, その時間内のつぼ内試料の蒸発量を逆算するという方法により求めた。

なお実験温度は 1560~1595°C である。

2.3.2 表面流動観察

溶融試料の表面流動については, 試料表面に BeO 微粒子を添加し, 蒸発速度測定と同様な方法にて溶解し, BeO 微粒子の運動をのぞき窓より目視観察した。

3. 実験結果

3.1 予備実験

3.1.1 ターゲットプレート表面温度

実験中のターゲットプレートの表面温度を Fig. 4 に示した。測温はターゲットプレートに取り付けたアルメル・クロメル熱電対を用いて行つた。これより試料溶解時のターゲットプレートの表面温度は 90~100°C 程度

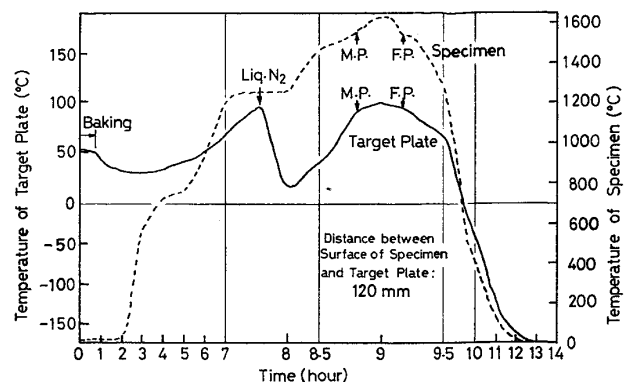


Fig. 4. Transitional behavior of surface temperature of target plate and temperature of specimen during experiment. (M.P.=melting point, F.P.=freezing point).

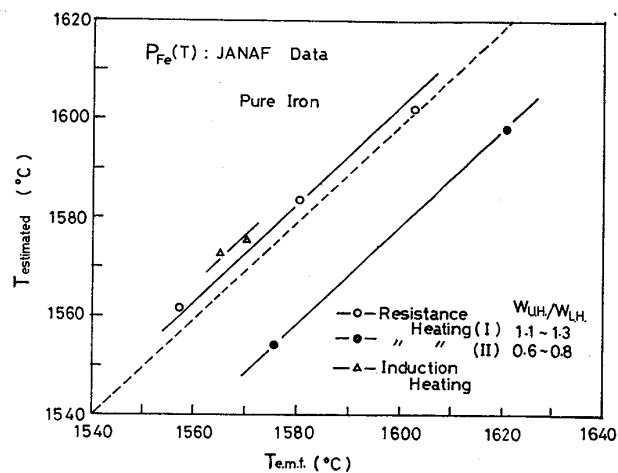


Fig. 5. Relation between the estimated surface temperature of specimen and the measured temperature.

であることがわかつた。他方本測定系において最も蒸気圧の高い Fe-Sn 系でも, このターゲットプレートの温度で示す純粋固体の Sn の蒸気圧は 10^{-37} atm 程度であり, 溶鉄中での Sn の蒸気圧 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ atm にくらべ, 測定に全く問題のないことが明らかになつた。

3.1.2 試料表面温度

本実験に用いた蒸発セルは Langmuir タイプの小型つぼであるため, 前に述べたように表面およびつぼ壁よりの放熱が大きく, 表面温度の低下が予想された。

Fig. 5 は試料表面温度と熱電対による測定温度との関係を調べたものである。表面温度は純鉄を蒸発させ, その蒸発量より逆算して求めた。鉄の蒸気圧は JANAF Table¹⁰⁾の値を用いた。

いずれも, 温度変化そのものには問題なさそうであるが, 抵抗加熱の場合, 上, 下ヒーターの加熱法により大きな差を生じていることがわかる。本測定では Fig. 5 の抵抗加熱 (I) の方法により加熱を行い, さらに蒸着した

鉄の量より表面温度のチェックを行つた。なお測定中、熱電対により測定された試料の温度変動は $\pm 2^\circ\text{C}$ 程度である。

また光高温計による表面温度測定も試みたが、精度が悪いため本実験には採用しなかつた。

3.1.3 蒸着捕集率

本装置でのるつぼおよびターゲットプレートは同心軸上に配列されており、いわゆる Cosine 分布に基づき、次式により理論的に捕集率を算出することが可能である。

$$\text{捕集率} = \frac{1}{2R^2} [(a^2 + r^2 + R^2) - \sqrt{(a^2 + r^2 + R^2)^2 - 4r^2R^2}] \dots\dots\dots (1)$$

ここで R : 試料の半径, r : ターゲットプレートの半径, a : 試料とターゲットプレート間の距離である。

当初理論捕集率より 15~24% 程度高い値が得られたが、その後排気能力を向上させ、スクリーンを設置するなど装置を改良した結果、本実験では純鉄の場合、理論捕集率より 4~6% 程度高い値が得られている。しかし捕集率はほぼ安定しており、さらに同一温度での溶解中の捕集率のばらつきは $\pm 3\%$ 程度であり、測定時間内 (25~35 min) における経時変化も特に見られないので、この条件で行うことにした。本測定での捕集率の計算は前に述べた通りである。

3.1.4 硫黄、酸素の影響

KELLOG¹¹⁾ によると Sn-O 系では、かなり酸素ポテンシャルが低くても SnO(g) , $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{(g)}$ が形成し、 Sn(g) より蒸気圧が高いことが指摘されている。同様なことは Sn-S 系にも生じている。これらを調べるため、Fe-Sn 試料を質量分析計を用いて 1400~1600°C での SnO ,

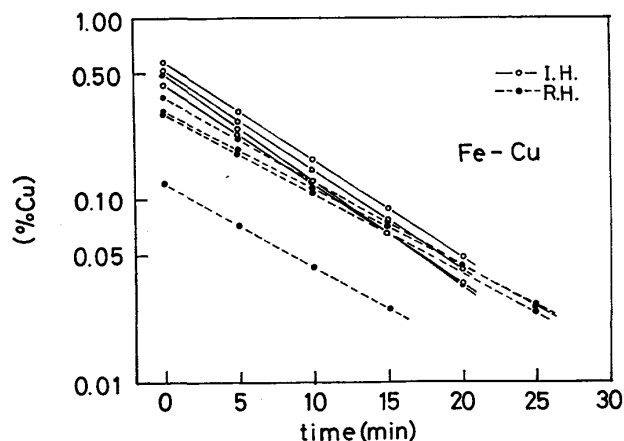


Fig. 6. Transitional concentration of copper in liquid iron with time. (I.H.=induction heating, R.H.=resistance heating).

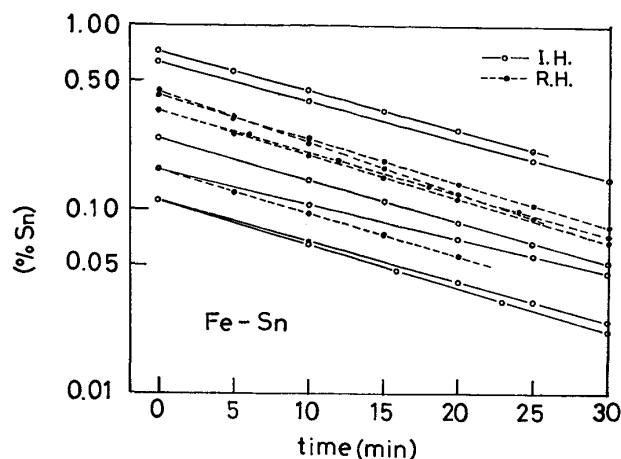


Fig. 7. Transitional concentration of tin in liquid iron with time.

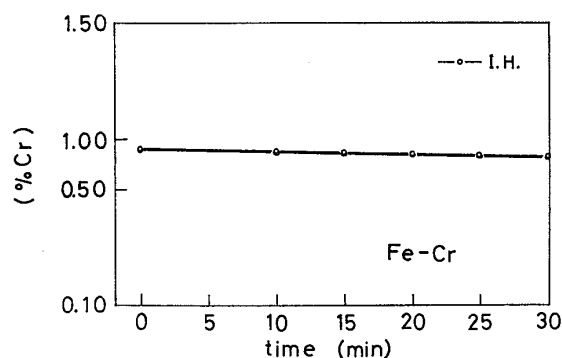


Fig. 8. Transitional concentration of chromium in liquid iron with time.

SnS の蒸発分子種の存在を調べたが、全く見出せなかつた。これは本試料の $[\%O]$, $[\%S]$ が十分低いため平衡する SnO , SnS の蒸気圧が非常に小さくなり、質量分析計では検出できなかったためと思われる。また後で述べる表面流動の観察結果からも、ほぼ同一の $[\%O]$, $[\%S]$, を有する純鉄および Fe-Cu 合金の間で、何らの相異も見出せなかつた。

以上より、本実験で用いた試料の場合、硫黄、酸素の影響は無視しうるものとみなした。

3.2 溶融鉄合金の真空蒸発速度測定結果

試料の成分元素の変化を Fig. 6~8 および Table 2 ~4 に示した。図中実線は高周波加熱 (I. H.), 破線は抵抗加熱 (R. H.) の場合の濃度変化を示す。

4. 考 察

4.1 自由表面よりの蒸発速度

WARD³⁾ をはじめとして、従来よく用いられてきた自由表面 ($U_s = U_\infty$: U_s は試料表面流動速度, U_∞ は試料バルク流動速度) での真空蒸発速度式は次のとおりで

Table 2. Experimental results on Fe-Cu systems.

Heat No.	Heating	Temp. (°C)	(%Cu) ₀	k (cm/s)	k_V (cm/s)	k_D (cm/s)	(%Cu) ^S /(%Cu) ^B		ΔE_k (kcal/mol)
							cal.	meas.	
R.H.-1	Resistance	1560	0.298	3.35×10^{-3}	7.28×10^{-3}	6.22×10^{-3}	0.46	0.45	31
-2	"	1576	0.375	3.71 "	8.65 "	6.49 "	0.43	0.42	
-3	"	1562	0.313	3.27 "	7.42 "	5.85 "	0.44	0.44	
-4	"	1589	0.122	3.73 "	9.92 "	5.98 "	0.38	0.37	
I.H.-1	Induction	1570	0.494	4.44 "	8.10 "	8.99 "	0.55	—	—
-2	"	1576	0.435	4.24 "	8.63 "	8.31 "	0.49	—	
-3	"	1572	0.582	4.52 "	8.29 "	9.96 "	0.55	—	
-4	"	1574	0.521	4.54 "	8.46 "	9.78 "	0.54	—	

Table 3. Experimental results on Fe-Sn systems.

Heat No.	Heating	Temp. (°C)	(%Sn) ₀	k (cm/s)	k_V (cm/s)	k_D (cm/s)	(%Sn) ^S /(%Sn) ^B		ΔE_k (kcal/mol)
							cal.	meas.	
R.H.-1	Resistance	1593	0.438	2.10×10^{-3}	2.54×10^{-3}	12.0×10^{-3}	0.83	0.84	50
-2	"	1579	0.422	1.91 "	2.21 "	14.0 "	0.86	0.87	
-3	"	1581	0.165	1.82 "	2.26 "	9.3 "	0.80	0.80	
-4	"	1592	0.350	1.97 "	2.52 "	8.9 "	0.78	0.77	
-5	"	1592	0.344	2.04 "	2.52 "	11.5 "	0.82	0.81	
I.H.-1	Induction	1561	0.735	1.66 "	1.85 "	16.2 "	0.90	—	52
-2	"	1564	0.637	1.63 "	1.90 "	11.2 "	0.86	—	
-3	"	1563	0.163	1.57 "	1.88 "	9.5 "	0.84	—	
-4	"	1574	0.243	1.82 "	2.11 "	13.3 "	0.86	—	
-5	"	1574	0.112	1.84 "	2.11 "	14.8 "	0.88	—	
-6	"	1593	0.113	2.04 "	2.55 "	10.2 "	0.80	—	

Table 4. Experimental results on Fe-Cr systems.

Heat No.	Heating	Temp. (°C)	(%Cr) ₀	k (cm/s)	k_V (cm/s)	k_D (cm/s)	(%Cr) ^S /(%Cr) ^B		ΔE_k (kcal/mol)
							cal.	meas.	
I.H.-1	Induction	1572	0.895	0.113×10^{-3}	0.207×10^{-3}	0.247×10^{-3}	0.54	—	—
-2	"	1576	0.902	0.119 "	0.219 "	0.261 "	0.54	—	

ある。ここで律速段階となりうるものとして、液側境膜内移動過程および表面での蒸発過程が考えられる。

-液側境膜内移動過程-

$$\phi_1 = -\frac{d[\%i]^B}{dt} = k_D \frac{A}{V} ([\%i]^B - [\%i]^S) = K_D ([\%i]^B - [\%i]^S) \quad (2)$$

ここで $k_D = 2\sqrt{\frac{D_{Fe-i}}{\pi t_e}} \quad (3)$

-表面蒸発過程-

$$\phi_2 = -\frac{d[\%i]^B}{dt} = k_V \frac{A}{V} [\%i]^S = K_V [\%i]^S \quad (4)$$

ここで $k_V = 0.05833 \gamma_i P_i \circ \frac{M_{Fe}}{\rho} \sqrt{\frac{1}{M_i T}} \quad (5)$

(Hertz-Knudsen 式)

-総括移動速度-

$$\phi = -\frac{d[\%i]^B}{dt} = k \frac{A}{V} [\%i]^B = K [\%i]^B \quad (6)$$

これらは逐次反応であるので

$$\phi = \phi_1 = \phi_2 \quad (7)$$

したがって最終的に次式が得られ、これらを以後の解析に用いる。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_V} \quad (8)$$

$$\frac{k}{k_V} = \frac{[\%i]^S}{[\%i]^B} \quad (9)$$

ここで ϕ_j : 移動速度, k_j : 物質移動係数, t_e : 気液接触時間, A : 試料蒸発面積, V : 試料体積, D_{Fe-i} : 相

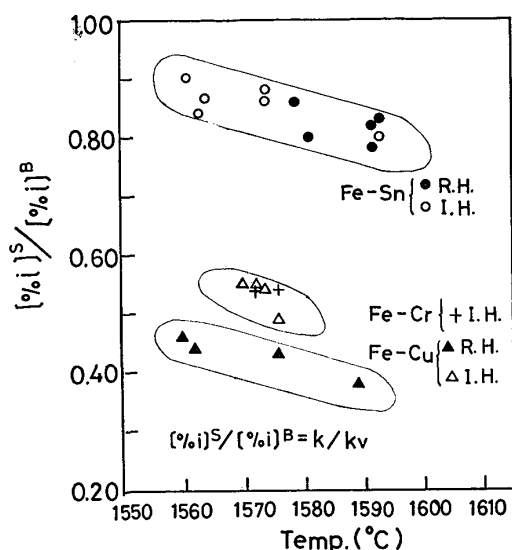


Fig. 9. Effect of temperature on surface concentrations of elements in liquid iron.

互拡散係数, γ_i : 活量係数, P_i° : 純物質の蒸気圧, M_i : 分子量, ρ : 試料密度, T : 絶対温度, U_j : 液流動速度, また添字 S, B (または ∞) はそれぞれ界面, バルクを, 添字 V, D はそれぞれ蒸発過程, 液側境膜内移動過程を示す.

また以降の計算に必要な熱力学的数値は JANAF Table¹⁰⁾ および HULTGREN ら^{12) 13)} の値を用いた.

4.1.1 表面濃度

(9) 式より得られる表面濃度を Table 2~4 の $[\%i]^S / [\%i]^B$ -cal.-および Fig. 9 に示す. $[\%i]^S / [\%i]^B$ が 1 に近づけば蒸発律速, 0 に近づけば拡散律速となる. これらより次のことがわかる.

1) Fe-Sn 系は蒸発律速に近く, Fe-Cu, Fe-Cr 系は混合律速である.

2) Fe-Sn 系は攪拌による差はほとんどないが, Fe-Cu 系では明確な差を生じている.

なおこれらのうち高周波加熱での値はおのおの大野⁶⁾の測定結果とほぼよい一致を示した.

他方本測定では蒸発物捕集法を採用しているので, 従来法では不可能であつた表面濃度を直接求めることが可能である. その求め方は次のとおりである.

$$-\frac{1}{A} \frac{dW_i}{dt} = 0.05833 \gamma_i \cdot N_i^S \cdot P_i^\circ \sqrt{\frac{M_i}{T}} \quad (\text{Hertz-Knudsen 式})$$

より

$$\frac{dW_i}{dW_{Fe}} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^\circ \cdot N_i^S \sqrt{M_i}}{\gamma_{Fe} \cdot P_{Fe}^\circ \cdot N_{Fe}^S \sqrt{M_{Fe}}} \quad (10)$$

が得られ, さらに本実験においては $N_{Fe}^S = 1$, $\gamma_{Fe} = 1$

と近似できるので

$$\frac{\Delta W_i}{\Delta W_{Fe}} = \frac{\gamma_i \cdot P_i^\circ \cdot \bar{N}_i^S}{P_{Fe}^\circ} \sqrt{\frac{M_i}{M_{Fe}}} \quad (11)$$

ここで ΔW_i , ΔW_{Fe} : 各ターゲットプレート蒸着時間内の試料よりの合金 i, および鉄の蒸発量, $\bar{N}_i^S$: 同時間内での平均表面濃度 (モル分率) を示す.

このようにして, 実測値 ΔW_i , ΔW_{Fe} より $\bar{N}_i^S$ すなわち $[\%i]^S$ が求まり, 先に求められている $[\%i]^B$ (これも時間内平均値を使用) より $[\%i]^S / [\%i]^B$ が求まることになる. このようにして求めた値を Table 2~3 に $[\%i]^S / [\%i]^B$ -meas.-として示した.

この値と (9) 式により求められている $[\%i]^S / [\%i]^B$ -Cal.-とは, きわめてよく一致しており, 少なくとも蒸発過程に対する WARD のモデルの正当性を裏づけており, これよりこれらの合金元素の蒸発係数は 1 とみなせるものと思われる.

4.1.2 総括移動速度の温度依存性

Fig. 10~11 に総括移動係数と温度の関係を図示した. 図中破線で示したのが蒸発律速となつた場合のものである. またその勾配より Arrhenius の式

$$\ln k = -\frac{\Delta E}{RT} + B \quad (12)$$

を用いて, 見かけの活性化エネルギー ΔE を求めた.

本解析に用いた WARD のモデルでは, 試料表面において, 試料表面濃度に対して平衡蒸発していることを仮

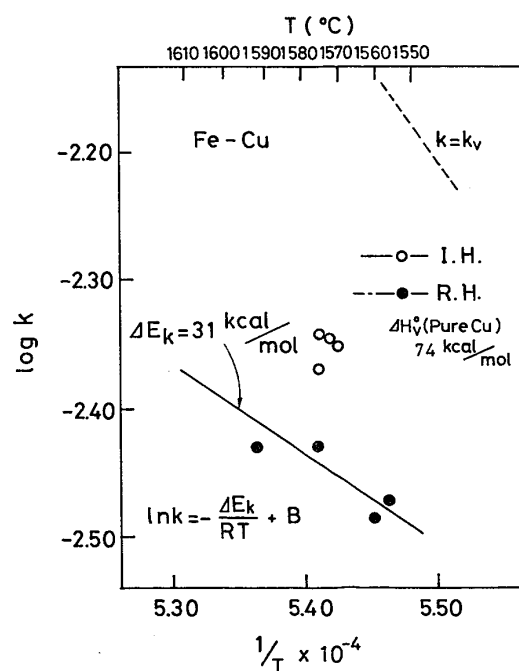


Fig. 10. Effect of temperature on overall mass transfer coefficient of copper in liquid iron.

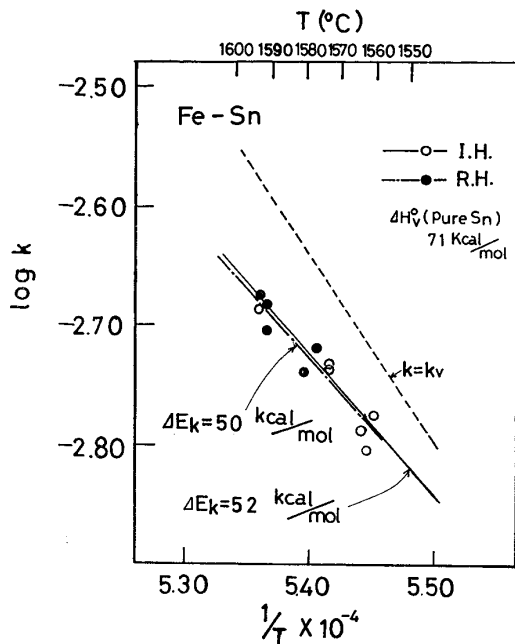


Fig. 11. Effect of temperature on overall mass transfer coefficient of tin in liquid iron.

定している。従つて、逐次反応における速度定数間の関係式(8)式より、得られる見かけの活性化エネルギーの値として、蒸発律速では、合金元素の蒸発のモルエンタルピに近い値が、拡散律速では拡散の活性化エネルギーに近い値が得られることが予想される。

これらの図より次のことが明らかとなつた。

1) Fe-Sn 系は蒸発律速に近く、Fe-Cu 系は混合律速である。このことは、これらの系の見かけの活性化エネルギーの値と、図中参考に示した実験温度範囲における純粋な Sn および Cu の蒸発エンタルピ (ΔH_v^0) の比較からも裏づけられる。

2) Fe-Sn 系は攪拌による差はほとんどないが、Fe-Cu 系では明確な差を生じている。

このようにして、見かけの活性化エネルギーからも、表面濃度から得られたのと同じ結論が得られた。

4.1.3 液側境膜物質移動係数の検討

自由表面では(3)式より、Fe-Sn 系、Fe-Cu 系の液側境膜物質移動係数 (k_D) と相互拡散係数 (D) の間には次のような関係があるはずである。

$$\frac{k_D^{Sn}}{k_D^{Cu}} = \sqrt{\frac{D_{Fe-Sn}}{D_{Fe-Cu}}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

Fig. 12 は(13)式による関係を図示したものである。図中の矢印は k_D のおおよその誤差範囲を示している。Fe-Sn 系で誤差範囲が大きいのは、Fe-Sn 系が蒸発律速に近いため、実測される総括移動係数のわずかな誤差

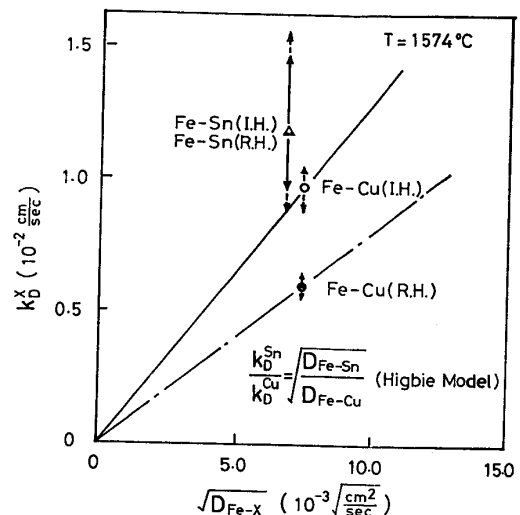


Fig. 12. Relation between the mass transfer coefficient of elements through liquid boundary layer, k_D , and their diffusion coefficients, D_{Fe-x} (Higbie model).

が、 k_D の誤差に大きく寄与するためやむをえないものである。同図より Fe-Sn 系では Fe-Cu 系を参照基準として考えた場合に(13)式より予想される直線上の値より大きく、平均値と比較した場合、高周波加熱で予想値の 1.3 倍、抵抗加熱で 2.2 倍程度の大きさとなつてゐることがわかる。このことは Fe-Sn 系では何らかの原因で液側境膜内物質移動が促進されていることを示しているように思われる。

なおこの計算に用いた相互拡散係数 D_{Fe-x} は、Fe-Cu 系では坂尾ら¹⁴⁾の $D_{Fe-Cu} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1550°C) を、Fe-Sn 系では鈴木、森¹⁵⁾が指摘し、小野¹⁶⁾がデータを補充した標準溶解自由エネルギーと自己拡散係数との間の経験的相間より求め、 $D_{Fe-Sn} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1550°C) とし、いずれも活性化エネルギーを 18 kcal/mol と仮定し、1574°C での値を求めたものである。

4.2 界面運動の物質移動速度におよぼす影響

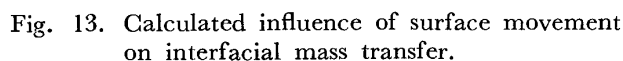
城塚ら¹⁷⁾は界面流動が存在する場合、物質移動係数に与える影響を層流境膜層モデルを用いて次のように与えている(定常状態)。

$0 \leq u_s/u_\infty \leq 1$ — 界面流動が抑制されている安定界面—

$$k_D = \left(\frac{D}{x}\right) 0.332 \left(1 + 1.90 \frac{u_s}{u_\infty}\right)^{1/2} Re^{1/2} Sc^{1/3} + 1/6 u_s/u_\infty \quad \dots\dots\dots (14)$$

$1 \leq u_s/u_\infty \leq 6$ — 界面流動が促進されている界面—

$$k_D = \left(\frac{D}{x}\right) 0.346 \left(1 - \frac{u_s}{u_\infty} + 2.664 \frac{u_s}{u_\infty} Sc\right)^{1/2} Re^{1/2} \quad \dots\dots\dots (15)$$


$$k_D = 0.565 \sqrt{\frac{u_\infty}{x}} D = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \text{ (Higbie 式)} \dots\dots (16)$$

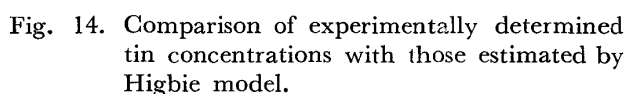
佐野, 森¹⁾ はアルゴン気流中での溶融銀の脱酸反応を解析するのに (14) 式を用いて酸素の拡散律速とした場合, 界面流動が抑制されるという式を導出している. 他方, 同じ脱酸反応でも CO/CO_2 気流中での溶融銅の場合には, 激しい界面流動が存在することが大塚, 田辺, 幸塚²⁾ により指摘されている. これらはいずれも界面での界面活性元素の不均一分布にもとづく, いわゆる Marangoni 効果によるものであるが, これらの例が示すように, わずかな条件の差によつて界面運動が促進されたり, 抑制されたりすることがあるといわれている.

(i) 抵抗加熱では、自然対流による寄与のためバルクの流動は、高周波加熱のそれの約 1/10.

(ii) 高周波加熱における界面流動はバルク流動の 1.5 倍

(iii) Marangoni効果によるバルクと界面流動の速度差は、抵抗加熱と高周波加熱で等しい.

この図において、この与えられた条件下では、界面流動が存在する場合、抵抗加熱でその寄与が大きく高周波



加熱の場合とあまり差がなくなることが示されている。さらに抵抗加熱で顕著であるが、成分の時間推移を示す線が曲がるのは、界面流動の減衰にともなうものである。

Fig. 14 は、今迄求められた結果を比較しやすいように温度、試料表面積などを同一条件に計算しなおして得られた図である。Fe-Sn 系では高周波加熱、抵抗加熱の差がほとんどないことがわかる。また図中破線で示した線は Fe-Cu 系を参照基準として(13)式の Higbie モデルにより求められたものである。

Fig. 13, Fig. 14 を比較すると、界面流動がある場合で時間の経過につれて界面運動が減衰し線が曲がるという現象は、実際の Fe-Sn 系では見出せなかつたが、定性的な傾向は両者共ほぼ同一であり、Fe-Sn 系で Marangoni 効果による界面流動が存在する可能性が強いことを裏づけていると考えられる。

以上述べたように、Fe-Sn 系では Marangoni 効果による界面流動が存在する可能性が強いが、これを直接検証するため試料表面に BeO 微粒子をまき界面運動を目視観察した。BeO は酸化物のなかで例外的に熱伝導率が大きく、試料表面温度などに及ぼす影響が小さいと思われるため選んだものである。

Fig. 15 に観察結果を示す。図中るつぽ上面より見た図が観察結果である。予想どおり Fe-Sn 系と、純鉄、Fe-Cu 系で顕著な差が生じた。高周波加熱では Fe-Sn 系は他の系より BeO 粒子がるつぽ壁に強く引きつけられ、試料表面が大きく露出している。また抵抗加熱の場合には純鉄、Fe-Cu 系では一塊となつて、ほとんどるつぽ壁に着いて動かないのに対し、Fe-Sn 系では中央に集まり活発に動く。

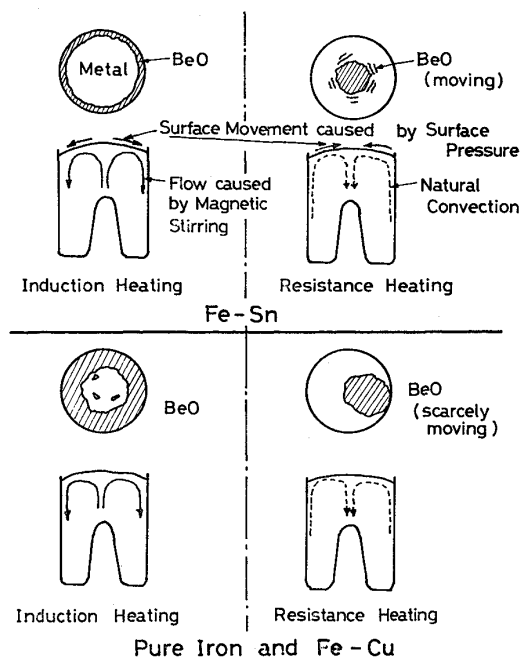


Fig. 15. Schematic view of observed surface movement.

これらの相違を模式的に説明したのが、各縦断面図である。高周波加熱の場合には電磁攪拌の効果により、バルクでは中央より周辺へと放射状の流れが生ずる。この場合 Fe-Sn 系では中央が湧出口、周辺が吸入口となり、Sn が試料表面を移動している間に Sn の蒸発が進行し、周辺部に近づく程表面の Sn 濃度が低下する。結果として表面での Sn の不均一分布による表面張力差にもとづき、表面では周辺に引張られる力が働く。これは電磁攪拌による流動を促進させるような作用をし、界面の更新が促がされ、また表面に撒かれた BeO も周辺に強く引きつけられるのであろう（中心近くでは、佐野、森¹⁾の指摘するように吸着が完了しておらず、むしろ Sn 濃度が低下している可能性もあるが、全体的には上に述べているようになっていと思われる）。他方抵抗加熱では、るつぼ壁の温度が高いため図に示すような自然対流が生ずる。この結果高周波加熱の場合と逆に周辺部が湧出口、中央部が吸入口になり、Fe-Sn 系では自然対流による流動を促進させる方向に界面流動が生ずる。この場合周辺部の広い湧出口、中央部の狭い吸入口となるため、中央に流れ込む流体の素片は互いに押し合う。これが中央に集まった BeO が盛んに動きまわる理由と思われる。

他方純鉄、Fe-Cu 系では Fe-Sn 系におけるような界面流動が存在しないため、BeO の動きもバルクの運動を反映しており通常考えられているとおりの結果となっている。

以上述べたような考えによつて表面観察結果が矛盾なく説明できる。従つて真空蒸発速度の測定結果および表面流動結果より、界面活性元素を含む Fe-Sn 系では、真空蒸発において Marangoni 効果により界面の更新を促進させる方向に界面流動が生じ、液側境膜内物質移動速度を増加させていると結論できるであろう。なお本実験の条件下では、その効果が高周波加熱より抵抗加熱に顕著にあらわれ、ほぼ同程度の物質移動速度が得られたといえる。

5. 結 言

各種溶融鉄合金 Fe-Cu, Fe-Sn, Fe-Cr について、Langmuir 蒸発セル、ターゲットプレート捕集法を組み合わせた装置を用いて、高周波加熱および抵抗加熱により温度、攪拌強度を変化させた条件下で真空蒸発速度の測定を行つた。また試料表面に撒かれた BeO 微粒子の運動により、表面流動の直接目視観察も行つた。その結果次のことが明らかになった。

(i) Fe-Sn 系は蒸発律速に近く、Fe-Cu, Fe-Cr 系は混合律速である。

(ii) これら合金の表面濃度の実測値は、WARD のモデルにより得られる値と、きわめてよい一致を示しており、これよりこれらの合金元素の蒸発係数は 1 とみなせると思われる。

(iii) 強力な界面活性元素 Sn が蒸発する場合には、Marangoni 効果にもとづく界面流動が存在し、物質移動速度を増加させる。

おわりに本研究に協力された工学士高篠昭夫、山田聡、植村正、岡野紀男氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 60(1974), p.1432
- 2) 大塚伸也, 田辺治良, 幸塚善作: 日本金属学会誌 41(1977), p. 117
- 3) R. G. WARD: JISI, (1963), Jan. p. 11
- 4) R. OHNO: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 732
- 5) 大野稔一, 石田恒雄: 日本金属学会誌, 31(1967) p. 1164
- 6) R. J. FRUEHAN, and E. T. TURKDOGAN: Met. Trans., 2 (1971), p. 895
- 7) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会: 溶鉄溶滓における拡散および界面現象, 昭和 42 年シンポジウム資料
- 8) B. F. DYSON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1098
- 9) М. С. Пемрушевский П. В. Гельб. Ю. О. Есцин: Изв. VUZov, Cher. Met., 2 (1977), p. 8
- 10) D. R. STULL, and H. PROPHET: JANAF Thermochemical Tables 2nd ed., (1971)

- 11) *H. H. KELLOG*: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 602
- 12) *R. HULTGREN P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, and D. D. WAGMAN*: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, ASM, Ohio, (1973)
- 13) *R. HULTGREN P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY*: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Alloys, ASM, Ohio, (1973)
- 14) 坂尾 弘, 鰐部吉基, 高木隆行: 学振140委資料, (1973. 6. 23)
- 15) 鈴木 鼎, 森 一美: 鉄と鋼, 57(1971), p.2219
- 16) 小野陽一: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1350
- 17) 城塚 正, 平田 彰, 酒井清孝: 化学工学, 33 (1969), p. 168