

論 文

溶鉄中の合金元素の蒸発速度について*

(ガス・溶鉄間反応の速度論的研究—IV)

伊藤 公允**・佐野 幸吉***

On the Rates of Evaporation of Alloying Elements in Molten Iron.

(Studies on the kinetics of gas-molten iron reactions—IV)

Koin ITO and Kokichi SANO

Synopsis:

In an experiment related with the measurements of oxidation velocity of molten iron alloys by atmosphere, we studied the change in the rate of concentration of alloying elements by evaporation. The rate equations of evaporation of alloying elements were proposed by many investigators in various forms. Here, we measured the change of Mn concentration by evaporation in molten Fe-Mn alloys, and derived rate equations on the basis of 2-film theory. Results obtained here are as follows:

1) Under external pressures below 0.1 mmHg, the rate of concentration change is expressed by Eq. (10)

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = f \sqrt{\frac{M_{Mn}}{2\pi RT} \frac{k'FP_{Mn}}{V\rho}} t$$

which is derived from the rate of evaporation in vacuum. As the external pressure increases, Eq.(10) becomes meaningless because $f k'$ approaches to 0.

2) Under external pressures above 0.1 or 1 mmHg, Eq. (12a) derived from 2-film theory,

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = K_G \frac{FM_{Mn}P_{Mn}}{V\rho} t$$

seems to be more suitable as the rate equation. At atmospheric pressure, assuming $K_G = D_m / \delta_G$ approximately, δ_G , thickness of gas-side diffusion layer, was found to be 0.2 to 0.3 cm. Eq. (12 a) may be true independently of the external pressure and evaporative materials, and it can be transformed to a rate equation in vacuum by suitable approximations.

3) The rate is also expressed by Eq. (12 b)

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = K_L \frac{F}{V} t$$

which has the same form as the rate equation of degassing from molten iron.

As the external pressure decreases, K_L approaches to D_L/δ_L . (Received 7 Jan. 1964)

I. 緒 言

著者らはこれまでガス・溶鉄間の反応速度について、アルゴン中に含ませた水蒸気による溶鉄の酸化速度および脱炭速度を例として研究してきた。溶鉄に Cr, Si, Mnなどを加えると電解鉄の場合に較べて遙かに多量の煙が溶鉄表面から発生し、溶融合金では純鉄の場合より

蒸発が激しいことを示している。これら合金元素はFig. 1に示すように Feに較べて非常に大きい蒸気圧をもっていることが知られている。したがって気相による溶融

* 昭和38年5月本会東海支部講演大会にて発表
昭和39年1月7日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部, 理博

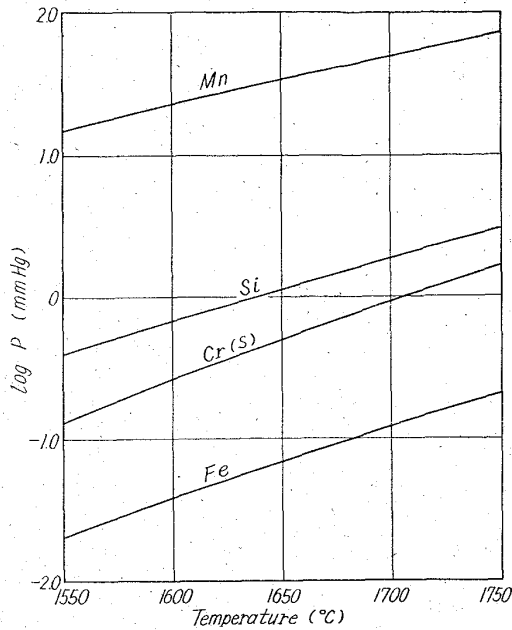


Fig. 1. Vapor pressures of some alloying elements.

合金の酸化速度を測定するためにはまず蒸発による合金元素の濃度変化の速度を求めなければならない。溶解元素の蒸発は真空冶金においても研究されているが、物理化学的にはその活動度を求めるために真空中における蒸発速度、したがって蒸気圧が測定されてきている¹⁾。溶融合金からの溶解元素の蒸発速度に関して最近 FISCHER²⁾, SCHENCK ら³⁾, WARD⁴⁾, その他⁵⁾ が実験式あるいは理論式を求めているがそれらは相互に異っている。

そこで著者らは合金元素の蒸発速度についてもつと確かな知見を得るために低圧および大気圧のアルゴン気流中において Fe-Mn 溶融合金の蒸発速度を測定した。溶質として Mn を選んだ理由はその蒸気圧が他に較べて非常に大きく、その分析が比較的容易で正確であり、さらに Fe-Mn 溶融合金が Raoult の法則によくしたがうことが報告されている⁶⁾ から測定結果を考察するのに好都合であると思われたからである。

II. 実験方法

大気圧のアルゴン気流中における蒸発速度の測定には前報⁷⁾の反応装置をそのまま使用した。電解鉄 300g を溶解し約 1600°C において H₂-Ar 気流により十分還元してから電解 Mn 15g を投入し更に還元してから送入ガスを精製アルゴンに切換え、実験温度に保ち約 30min 毎に溶鉄の一部を石英管吸上法により採取し、その Mn 濃度を吸光光度法 (JIS G 1213) により分析して蒸発による Mn 濃度の低下速度を求めた。

低圧アルゴン中における蒸発速度の測定には別に Fig.

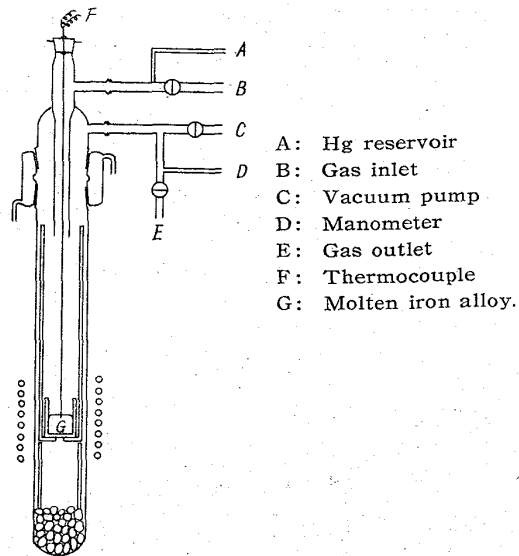


Fig. 2. Apparatus for evaporation in vacuum.

2 に示す装置を用いた。内径 40mm、高さ 500mm の一端封じ石英管、高アルミナ製内筒、ZrO₂ 坩堝 (内径 22mm、深さ 20mm)、水冷キャップから成り、水冷キャップのガス導入管および排気管にはそれぞれガス溢流装置および水銀マンオメーターが付けてある。排気管はコックを経て真空ポンプに達している。電解鉄 50g を ZrO₂ 坩堝に装入して溶解し約 1600°C において H₂-Ar 気流により十分還元してから電解 Mn 1g を投入しさらに還元してから送入ガスを精製アルゴンに切換え実験温度に保ち、石英管吸上法により溶鉄約 5g を採取し Mn 分析試料とした。その後速かにガス導入管および排気管のコックを閉じて真空ポンプで石英管内を急速に排気し低圧 (約 0.1mmHg) に保つ。適当時間後に再び精製アルゴンを送入してから石英管吸上法で分析試料を採取してその時間における Mn 濃度の減少を測定した。

大気圧アルゴン気流中の場合には溶融合金の温度測定は予熱管を通して溶鉄面を光高温計で測温することによって Mn 蒸発による多量の煙による誤差をさけることができたので、時々 Pt-Pt Rh 熱電対による測定と比較補正して光高温計を用いた。低圧アルゴン中の場合には高周波による低圧アルゴンの放電によって光高温計は全く使用できなかったのと測定が短時間であつたので熱電対だけを使用して温度を測定した。

III. 実験結果

1700cc/min の大気圧アルゴン気流中において 1600°C, 1660°C および 1740°C で測定された Mn 蒸発曲線が Fig. 3 に実線で示される。温度が高くなるにしたが

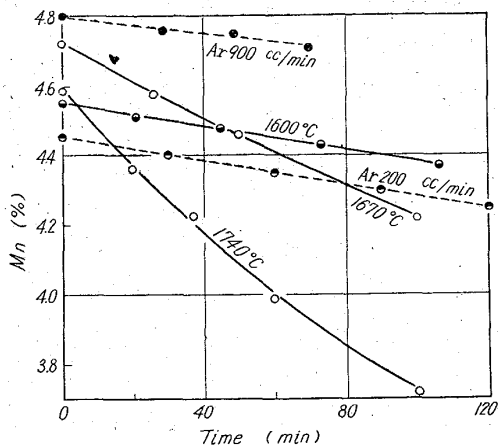


Fig. 3. Decrease of Mn content in Ar flow.

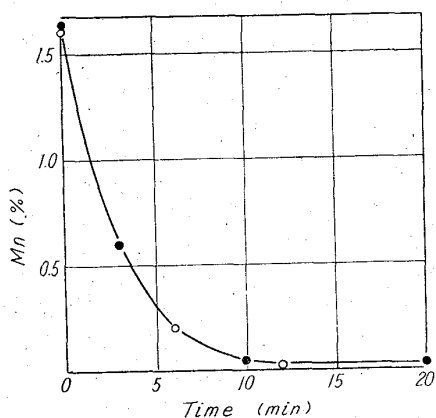


Fig. 4. Decrease of Mn content in vacuum, at 1600°C.

つて、すなわち Mn 蒸気圧が増すにしたがつて Mn 濃度の減少が速くなっていることが図から明らかである。Fig. 3 にはまた 200 および 900cc/min の大気圧アルゴン気流中における 1600°C での Mn 蒸発曲線が破線で示される。この結果から考えるとガス流速がこの程度変化しても Mn 濃度の減少速度は殆んど変化しないようであるが、これはガス流速が小さすぎたためであると思われる。

約 0.1 mmHg のアルゴン中における 1600°C での Mn 濃度低下を測定した結果を Fig. 4 に示す。この測定の始めに管内の真空度が 0.1 mmHg に達するまでの時間、および終りにアルゴンを送入して大気圧に戻す時間はそれぞれ 10sec 以下であったから蒸発測定時間に対して無視できると思われる。また、雰囲気が大気圧に戻してから試料採取するまでの間にも蒸発は続いているがその量は Fig. 3, 4 を比較すれば判る ように低圧の時に較べて非常に小さいから無視することができると考えた。

次に蒸気の組成を調べた。高周波誘導炉を用いたから

Table 1. Composition of deposits:

Temp. °C	%Mn	%Fe
1600	90.1	2.7
1600	98.2	1.2
1670	99.1	—
1740	99.0	—

溶融合金以外の部分の温度は溶融合金より相当に低く、そこに蒸気が触れれば凝縮する。大気圧アルゴン気流中の蒸発測定後には反応管内および排気管に相当多量の蒸発物が微粉状で付着していた。この付着物の分析結果は Table 1 に示すようにその大部分が Mn であることを示している。

これに対して外圧 0.1 mmHg の場合には蒸発物の大部分は真空ポンプにより反応管外に排気されるらしく管内には殆んど付着していなかつたから分析できなかつた。

IV. 考 察

真空において $T^{\circ}K$ の物質が蒸発する速度はその分子量を M 、蒸気圧を p とすると気体分子運動論から

$$-\frac{dm}{dt} = \gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \dots\dots\dots (1)$$

により与えられ実験的にもよく成立することが知られている。ここで R は気体常数である。物質が A, B 2 成分の溶液である場合には各成分の蒸気圧をそれぞれ p_A , p_B とすると (凝縮係数 $\gamma = 1$ として)

$$-\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M_A}{2\pi RT}} p_A + \sqrt{\frac{M_B}{2\pi RT}} p_B \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。溶液がラウールの法則にしたがうならばそれぞれの純成分の蒸気圧を P_A , P_B とし溶液中のモル分率を N_A , N_B とすると

$$p_A = P_A N_A, p_B = P_B N_B \dots\dots\dots (3)$$

が成立する。

Fe-Mn 溶融合金は殆んど完全にラウールの法則にしたがうことが報告されている⁹⁾ から (3) 式が適用できるはずであるが、Fig. 1 から判る ように純 Mn の蒸気圧 P_{Mn} は純 Fe の蒸気圧 P_{Fe} に較べて非常に高いから溶融合金表面における Mn 濃度 N'_{Mn} は蒸発によつて合金内部における濃度 N_{Mn} より小さくなり溶融合金表面の Mn 蒸気圧 p_{Mn} は次式により与えられる。

$$p_{Mn} = P_{Mn} N'_{Mn} \dots\dots\dots (4)$$

溶融合金表面に厚さ δ_L cm の拡散層があり Mn が溶液内部から表面へ拡散のみにより移動するとすれば

$$\frac{N'_{Mn}}{N_{Mn}} = \frac{D_L/\delta_L}{D_L/\delta_L - \sqrt{M_{Mn}/(2\pi RT)} P_{Mn}/\rho} \dots\dots\dots (5)$$

が得られる。ここで M_{Mn} および D_L はそれぞれ Mn の原子量および拡散係数である。(5)式の右辺は一定温度では一定であるからこれを k とすると溶融合金から Mn が蒸発する速度は

$$-\frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M_{Mn}}{2\pi RT}} k P_{Mn} N_{Mn} \dots\dots\dots (6)$$

によつて与えられる。先に Table 1 に示した蒸発物の分析値から明らかなように数% Mn の溶融合金では Fe の蒸発量は Mn のそれに較べて非常に少ないから、近似的に溶融合金から Mn だけが蒸発し Fe は蒸発しないと考えることにする。坩堝内の溶融合金の容積を $V \text{ cm}^3$ 、密度を $\rho \text{ g/cm}^3$ 、蒸発表面積を $F \text{ cm}^2$ とすると単位蒸発表面積当りの合金中に溶存している Mn の g 数、 m と Mn のモル分率 N_{Mn} との間には

$$m = \frac{V}{F} \rho N_{Mn} \dots\dots\dots (7)$$

の関係がある。(7)式から Mn の蒸発速度と濃度変化の速度との関係式

$$\frac{dm}{dt} = \frac{V \rho}{F} \frac{dN_{Mn}}{dt} \dots\dots\dots (8)$$

が得られるからこれを(6)式に代入して積分すると

$$\ln \frac{N'_{Mn}}{N_{Mn}} = \sqrt{\frac{M_{Mn}}{2\pi RT}} \frac{k F P_{Mn}}{V \rho} t \dots\dots\dots (9)$$

となり、濃度 N_{Mn} と時間 t との関係が得られる。ここで N'_{Mn} は $t = 0$ における N_{Mn} である。

(9)式は真空中において蒸発した原子がふたたび溶融合金表面に戻らないと仮定して求められた。これに対し

てアルゴン気流中で Fe-Mn 溶融合金を蒸発させる場合には一度蒸発した Mn 原子が Ar 原子あるいは他の Mn 原子と衝突、反発してふたたび溶融合金表面に戻る場合がある。したがつて蒸発した Mn 原子が気相の bulk へ移動し蒸発し去る割合、速度を考慮しなければならない。それと同時に Fig. 3 と 4 とを比較すれば明らかなように外圧が増大するにしたがつて蒸発速度が小さくなるから溶鉄表面と内部との Mn 濃度の差は小さくなるはずである。蒸発表面から飛出した Mn 原子のうち蒸発表面へ戻らないで気相の bulk へ移動してしまう割合を蒸発係数 f として表わせば蒸発による濃度変化は

$$\ln \frac{N'_{Mn}}{N_{Mn}} = f \sqrt{\frac{M_{Mn}}{2\pi RT}} \frac{k' F P_{Mn}}{V \rho} t \dots\dots\dots (10)$$

により与えられる。ここで k' は N'_{Mn}/N_{Mn} である。 f と k' とについて考えてみると外圧が十分に小さければ $k'=k$, $f=1$ であり、外圧が大きくなると k' は 1 に、 f は 0 に近づくから $f k'$ は k から 0 へ近づく。(10)式を今回の実験結果とともに SCHENCK ら³⁾ および WARD⁴⁾ の測定値に適用してみた結果を Table 2 に示す。これから $f k'$ と外圧 p との関係を図示すると Fig. 5 が得られる。外圧が大きくなると $f k'$ は前述の考え方にしたがえば 0 に近づくはずであるが WARD の測定値ではある一定値に近づくように見える。そこで次に f の物理的な意味を考えてみた。

著者らは先に第 2 報²⁾ において $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2-\text{Ar}$ ガスから溶鉄への酸素溶解速度の解析に二重境膜理論を応用した。二重境膜理論はガスの溶解度がその分圧に比例する場合に実験結果によく一致することが知られている。Fe-Mn 溶融合金はラウールの法則にしたがうから当然二重境膜理論が成立するはずである。Fe の蒸発速度は

Table 2. Application of Eq. (10) to experimental data.

Temp. °C	P external mmHg	$\ln \frac{N'_{Mn}}{N_{Mn}} / t$ $\times 10^3$	$\sqrt{\frac{M_{Mn}}{2\pi RT}} \frac{F P_{Mn}}{V \rho}$ (calcd.) $\times 10^3$	fk'
1600	0.1	7.1	19.7	0.36
	0.1 ³⁾	0.89	2.77	0.32
	760	0.006	8.9	0.001
1530 ³⁾	0.01	0.89	1.75	0.51
	0.1	0.67	1.75	0.38
	1.0	0.12	1.75	0.06
	40	0.008	1.75	0.005
1580 ⁴⁾	0.002	0.81	3.76	0.21
	0.011	0.77	3.76	0.20
	0.07	0.76	3.76	0.20
	0.2	0.55	3.76	0.15
	0.7	0.22	3.76	0.06

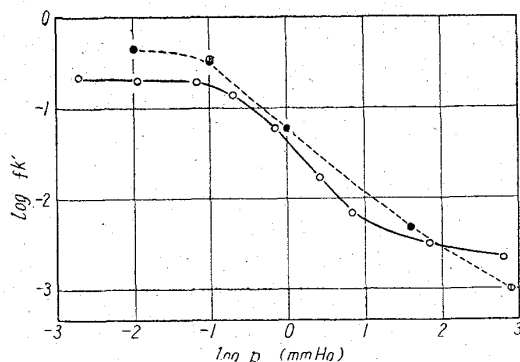


Fig. 5. Relation between $\log fk'$ and external pressure p , from data of present work: (1) SCHENCK et al.³⁾; (2) WARD⁴⁾; (3) O.

Mn のそれに較べてきわめて小さいからこれを無視する。ガス・溶融合金界面において Mn 濃度と Mn 蒸気との間に常に (4) 式の平衡が成立しているとすれば Mn の蒸発速度 dn/dt (mole/cm² sec) は次式により与えられる。

$$dn/dt = K_G (p_{Mn} - p_{Mn}^*) \quad \dots\dots\dots (11 a)$$

$$= K_L (N_{Mn}^* - N_{Mn}) \quad \dots\dots\dots (11 b)$$

ここで K_G, K_L は総括物質移動係数, $p_{Mn}^* = P_{Mn} N_{Mn}^*$, $p_{Mn} = P_{Mn} N_{Mn}$ である。ガス内部の Mn 蒸気圧 p_{Mn} は p_{Mn}^* に較べて十分に小さく $p_{Mn} - p_{Mn}^* \cong -p_{Mn}^*$ で表わせるとすれば $n M_{Mn} = m$ を代入して上式から

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = K_G \frac{F M_{Mn} P_{Mn}}{V \rho} t \quad \dots\dots\dots (12 a)$$

$$= K_L \frac{F}{V} t \quad \dots\dots\dots (12 b)$$

が得られる。Mn 蒸気の本拡散係数を D_m , 気相側の拡散層の厚さを δ_G とすると, K_G は D_L/δ_L と D_m/δ_G とから成立しているが Fig. 5 に示した結果から外圧 1 mmHg 以上においてはその大きさおよび現象から考えて, その主体は D_m/δ_G であると思われる。そこで近似的に

$$K_G = D_m/\delta_G \quad \dots\dots\dots (13)$$

Table 3. Application of Eq. (12 a) to experimental data in argon flow.

Temp. °C	$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} / t$ $\times 10^5$	$\frac{F M_{Mn} P_{Mn}}{V \rho}$ (calcd.)	K_G $\times 10^4$	$D_{m, Mn, Ar}$ $\times 10^5$	δ_G cm
1600	0.61	0.0632	0.97	2.8	0.3
1670	1.87	0.1127	1.66	2.9	0.2
1740	3.49	0.197	1.77	3.0	0.2
1530 ³⁾ (40 mmHg)	0.77	0.01065	7.22	40.4	0.6

であるとする。Mn 蒸気の本拡散係数 D_G はガス分子運動論からその蒸気圧が外圧すなわち Ar の分圧に較べて十分に小さい場合には

$$D_G = \bar{C} l / 2$$

により表わされる。ここで \bar{C} , l はそれぞれ Mn 原子の平均速度と平均自由行程である。

$$\bar{C} = \left(\frac{8 RT}{\pi M_{Mn}} \right)^{1/2}$$

$$D_m = D_G / RT$$

であるから

$$D_m = \left(\frac{2}{\pi M_{Mn} RT} \right)^{1/2} l \quad \dots\dots\dots (14)$$

が得られる。(13)式および(14)式を(12 a)式に代入すれば

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = \frac{2 l}{\delta_G} \sqrt{\frac{M_{Mn}}{2 \pi RT}} \frac{F P_{Mn}}{V \rho} t \quad \dots\dots\dots (15)$$

が得られる。(15)式と(10)式とは同一であるから

$$f k' = 2 l / \delta_G \quad \dots\dots\dots (16)$$

ガス分子の平均自由行程は全圧に反比例するから $f k'$ は外圧が増すにしたがつて 0 に近づくなければならない。

Fig. 4 に示した Ar 気流中の蒸発曲線から $\ln(N_{Mn}/N_{Mn}^0)$ と t との関係の求めると Fig. 6 に示すように直線が得られる。これらと SCHENCK らの外圧 40 mmHg

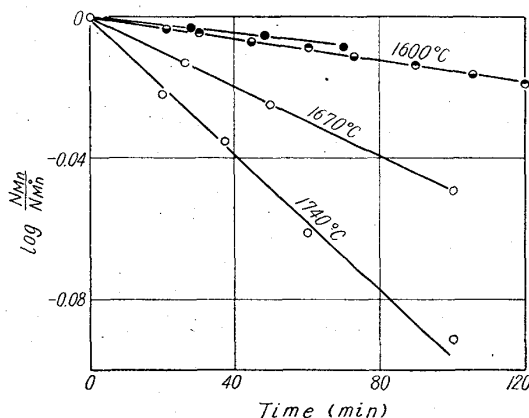


Fig. 6. Relations between $\log (N_{Mn}/N_{Mn}^0)$ and time from Fig. 4.

における測定結果とに(12a)式を適用した結果をTable 3に示す。 K_G として 10^{-4} mole/cm² atm sec の order の値が得られた。各温度における Ar 中の Mn 蒸気の D_m を(14)式から計算しそれぞれの K_G に入れ δ_G を求め同表に示すように数 mm の値が得られた。 δ_G の値は H₂O-Ar ガスによる溶鉄の酸化速度および脱炭速度測定の際に得られた値より小さいが、前報ではガスを溶鉄表面に吹付けているために有効界面積が小さかったのに対して今回の蒸発ではガス・溶鉄界面全部が有効界面であることによると考えられる。外圧 40mmHg の場合には δ_G が大きくなっているがこれは低圧になるにしたがって D_m が大きくなるため K_G 中の D_L/δ_L の比重が増して(13)式の近似が成立たなくなるためと思われる。

このように、近似的に $K_G = D_m/\delta_G$ であるとして求めた(15)式は外圧が小さくなるにしたがって測定値にあわなくなる。上述の近似を用いないで(12b)式を変形すると次のようになる。すなわち総括物質移動係数 K_L は

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H}{D_m/\delta_G} + \frac{1}{D_L/\delta_L}$$

により与えられるから

$$K_L = \frac{D_L/\delta_L \cdot D_m/\delta_G}{H D_L/\delta_L + D_m/\delta_G} \dots\dots\dots (17)$$

ここで H はヘンリー定数で、濃度 c とその蒸気圧 p から

$$c = H p$$

により与えられるが、この報告の記号に直すと

$$c = N_{Mn} \rho / M_{Mn}$$

であるから

$$H = \rho / (M_{Mn} P_{Mn}) \dots\dots\dots (18)$$

により与えられる。これを(12b)式に代入すると

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = \frac{D_L/\delta_L \cdot D_m/\delta_G \cdot M_{Mn} P_{Mn} / \rho}{D_L/\delta_L + D_m/\delta_G \cdot M_{Mn} P_{Mn} / \rho} \cdot \frac{F}{V} t$$

ここで D_m に(14)式を代入すれば

$$\ln \frac{N_{Mn}^0}{N_{Mn}} = \frac{D_L/\delta_L}{D_L/\delta_L + 2l/\delta_G \cdot \sqrt{M_{Mn}/(2\pi RT)} \cdot P_{Mn}/\rho} \cdot \frac{2l}{\delta_G} \sqrt{\frac{M_{Mn}}{2\pi RT}} \cdot \frac{F P_{Mn}}{V \rho} t \dots\dots\dots (19)$$

が得られる。この(19)式を(9)式と比較すると

$$2l/\delta_G = 1 \dots\dots\dots (20)$$

であれば両式が一致することは明らかである。すなわち真空においては蒸気分子の平均自由行程が気相側拡散層の厚さの 1/2 になり二重境界説から求めた速度式が真空蒸発から求めた式に一致すると考えられる。これまでの測定において得られた δ_G の値は大気圧の下で数 mm で

ある。 δ_G が外圧によつて変化しないと仮定すると $2l$ が数 mm になるのは 1600°C において $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mm Hg である。したがって Fig. 5 において $f k'$ が 10^{-1} mmHg 以下ではほとんど一定になることが説明できよう。さらに、真空における $f k'$ の極限值 k は(19)式の右辺第一係数あるいは(5)式により与えられるが、本実験および SCHENCK ら⁹⁾ の場合には $\delta_L \cong 10^{-3}$ cm として理論的に求められる約 0.5 であり、WARD⁴⁾ の場合には $\delta_L \cong 10^{-2}$ cm として求められる約 0.2 でありこの相異は誘導炉の周波数の相異によつて説明されると考えられる。蒸発による濃度変化は(19)式によつてすべて与えられるが、 D_L/δ_L に較べて $2l/\delta_G \sqrt{M/2\pi RT} P/\rho$ が十分小さければ(15)式が得られその場合の律速段階は蒸発になる。また D_L/δ_L の方が十分小さければ(19)式は

$$\ln \frac{N^0}{N} = \frac{D_L}{\delta_L} \frac{F}{V} t \dots\dots\dots (21)$$

になりこの時には律速段階は液相中の拡散である。蒸発する物質により $\sqrt{M/2\pi RT} P/\rho$ の値は大きく変化するから二つの近似式(15)式および(21)式が成立する外圧の範囲は個々の蒸発成分について求めなければならない。

これまで検討してきた結果をまとめてみると蒸発による濃度変化の速度は外圧に関係なく(12a)式により与えられるが、外圧が大気圧以上の場合には(12a)から近似的に導かれた(15)式により、また外圧が 0.1 mm Hg 以下の場合には(10)式により表わされる。

SCHENCK ら⁹⁾ は同じ合金について溶解元素の蒸発速度がその蒸気圧に比例すると仮定して速度式を求めた。速度恒数の内容には殆んどふれていないが、その内容は装置によりきまる常数も含めて(10)あるいは(15)式の係数によつて示される。

濃度変化の速度はまた(12b)式によつても表わされるがこれは BOGDANDY ら⁹⁾、その他多くの研究者¹⁰⁾ により溶鉄の窒素吸収速度および脱窒速度に対し与えられている式と同形であり、ことに外圧が小さくなるにしたがって D_m が大きくなるため K_L は D_L/δ_L に近づくから(12b)式は脱ガス速度式に近似的に等しくなる。

V. 結 言

ガスによる溶融合金の酸化速度を測定するための関係実験として蒸発による合金元素の濃度変化速度について研究した。測定は蒸発の影響が著しいと期待される Fe-Mn 合金を用いて行なつた。同様な現象は Fe-Cr 合金においても起るが予備的に行なつた実験では Cr 濃度の低下がきわめておそいから測定しなかつた。本研究によ

り得られた結果を要約すれば次の通りである。

1) 外圧 0.1 mmHg 以下では真空における蒸発速度から導いた濃度変化の速度式 (10) が成立する。この式は溶質が溶媒に較べて相当に大きい蒸気圧を有する場合に限られる。溶媒の蒸気圧が無視できない場合には (5) 式のような近似は成立しない。

2) 外圧 1 mmHg 以上では (10) 式の $f k'$ は非常に小さくなり、それ自体の物理的意味も不明確になる。蒸発表面からガス bulk への蒸気の拡散を考え二重境界膜説を適用して (12a) 式が得られた。ここで大気圧のガス中における蒸発に対しては (13) 式が近似的に成立つとして δ_G に 0.2~0.3 cm が得られた。この値は前報までに得られた値と較べて妥当なものと思われる。

3) (16) 式から $f k'$ は蒸気の平均自由行程に比例するから外圧に反比例することがわかる。したがって外圧が増せば $f k'$ は 0 に近づくはずである。

4) (12ab) 式から (19) 式が得られ、ここで $2l/\delta_G = 1$ とすれば (19) 式は真空蒸発から求めた (9) 式に一致するから $f k'$ が 0.1 mmHg 以下では k に近づくことが説明できる。

5) 蒸発速度はまた (12b) 式によつても表わすことができるが、この式は溶鉄からの溶解窒素の脱ガス速度

に対して BOGDANDY らのその他多くの研究者が与えているのと全く同形である。外圧が低い場合には K_L は D_L/δ_L に近似的に等しくなるから溶鉄からの合金元素の蒸発は溶解ガスの脱ガスと本質的に同じ現象として扱うことができると思われる。

文 献

- 1) S. DUSHMAN: Scientific Foundation of Vacuum Technique (1949)
- 2) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 1~9
- 3) H. SCHENCK et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), p. 753~760
- 4) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 201 (1963), p. 11~15
- 5) M. OLETTE: Vacuum Distillation of Minor Elements, IRSID, 1959
- 6) H. SCHENCK et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 263~267
- 7) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1652~1658
- 8) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) 1, p. 17~21
- 9) L. v. BOGDANDY et al.: Z. Elektrochem., 63 (1959), p. 758~765
- 10) H. KNÜPPEL et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 729~736

鉄酸化物ほか各種金属酸化物の標準生成自由エネルギー*

(高温における酸素濃淡電池の研究—III)

後藤 和 弘**・松下 幸 雄***

Standard Free Energies for Formation of Iron Oxides and Other Metal Oxides.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—III)

Kazuhiro GOTO and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The standard free energies for formation of several metal oxides were determined by electromotive force measurements of reversible oxygen concentration cells. Zircorria, stabilized with calcium oxide, was used as the electrolyte, which performed as a pure anion conductor due to the movement of oxygen lattice defects at high temperature above 500°C.

The measurement has been carried out extensively on many different structures of the cells, including the cells with four electrodes.

The obtained results are as follows:

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表 昭和38年11月7日受付

** 東京大学工学部冶金学科, Ph., Dr. 工博 *** 東京大学工学部冶金学科, 工博