

.....
特別講演

UDC 669.046.5 : 541.127 : 532.613.4

冶金反応における界面現象*

F. D. リチャードソン**

Interfacial Phenomena in Metallurgical Reaction

F. D. RICHARDSON

1. 序 論

過去 20 年以上、とくにフランスの Paul KOZAKEVITCH の研究のおかげで、冶金家は冶金反応における界面現象の重要性を段々認識してきた。この界面現象は原則として平衡には影響しないけれども、界面を通して起こる反応速度には著しく影響する。界面における化学的段階 (chemical steps) は表面活性溶質により妨げられるが、界面を横ぎる物質移動は表面活性溶質が界面に不均一に分布すると加速されよう。これらの現象はプラント (装置) 単位当たりの生産高を増加するために、プロセスを迅速化しようとする現在の試みに対して、新しい重要な事柄を提供しよう。

2. 平衡への影響**2.1 金属**

熔融金属は表面張力が大きいことでよく知られている。新しい界面が熔融金属を 2 つの部分に分離することによつてつくられるとき、おのおの新しい表面の原子は半数の隣接原子をなくすことになる。よつて最も大きな凝集エネルギーをもつ金属、すなわち最も大きな蒸発熱と最も高い沸点をもつ金属は最大の表面張力をもつ金属である。たとえばカリウム、銅および鉄の融点近くの表面張力はそれぞれ 100, 1250, 1800 dyn/cm である。表面張力と蒸発熱の間に認められた関係によれば、新しい金属表面ができるとき、バルクから表面に押し出された原子は結合エネルギーの 1/2 までは失わないが、約 1/6 だけ失うということが示されている。これはおそらく表面にある原子と、これらのすぐ下の原子との間の結合力が、バルク内の液体の原子間の結合より遙かに強いからであろう。これら金属の表面張力は非金属溶質、とくに酸素、硫黄、セレン、およびテルルによつて大きく影響されるようである。たとえば図 1 は鉄の表面張力に及ぼす種々な溶質の影響を示す。炭素、燐、窒素は非常に小さな影響しかあたえないが、これに反して酸素、硫黄、セレンは表面を著しく活性化する。図 2 は熔融銅

についての同様なデータ (資料) を示したものであるが、酸素、硫黄、セレンおよびテルルはすべて非常に表面活性である。

これらの影響が生ずるのは表面活性元素が表面層に濃縮するからである。この領域内の過剰の溶質量は GIBBS の吸着の式を応用して算出できる。

$$\Gamma_s = -1/RT (\partial\gamma/\partial \ln a_s)_T \quad \dots (1)$$

ここに Γ_s は界面の単位面積当たりの溶質の過剰量であり、 γ は表面張力、 a_s は溶質の活量を示す。鉄中の酸素と硫黄の Γ_s の値は図 3 に示す。この図から明らかのように、いずれの場合も Γ_s はまず濃度とともに増大し、つぎにある一定値に到達する。吸着化学種 (adsorbed species) が表面層内にできるだけ密に充てんされるときに、この一定値に到達するものと推測するのは合理的である。したがつて各吸着原子により占められる最小面積が算出される。これらの値は酸素の場合は $7 \sim 9 \text{ \AA}^2$ 、硫黄については $13 \sim 16 \text{ \AA}^2$ と得られる。これらの値を稠密充てんした中性の酸素原子の最小占有面積 1.2 \AA^2 、稠密充てんした O^{2-} イオンの 6.0 \AA^2 、FeO の (111) 面に充てんされた酸素イオンの 8.2 \AA^2 と比較できる。かくて酸素は FeO 内と大略同じ位の稠密さで充てんされている O^{2-} イオンとして表面に存在していると結論される。硫黄の最小占有面積は中性原子が 3.7 \AA^2 、 S^{2-} イオンは 10.6 \AA^2 、FeS の (110) 面に充てんされる S^{2-} イオンは 11.8 \AA^2 で、同様の結論を得ることができる。

2 つの溶質が熔融金属に共存するとき、それらがあわさつた影響は個々の影響から十分には予測できない。溶鉄中で活性でない炭素は、鉄に硫黄が含まれている場合の表面張力を低下させるが、しかしこれは炭素が溶鉄中の硫黄の活量係数を大きくし、したがつて界面の硫黄の濃度が増大するためである。炭素が硫黄とともに界面に

* 昭和47年10月19日本会第84回講演大会において講演
 昭和48年5月10日受付

** F. R. S., Professor of Metallurgy, Imperial College, London University

翻訳 不破 祐・菊池 淳

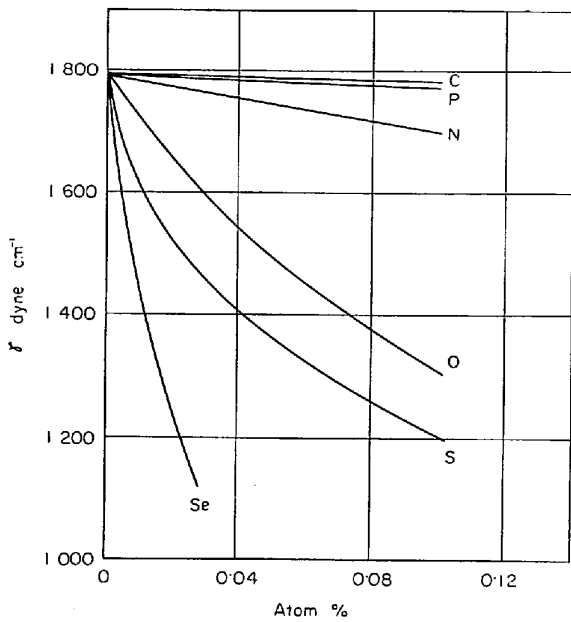


図1 1550°Cにおける溶鉄に C, P, N, O, S および Se を含む場合の表面張力 (KOZAKEVITCH¹⁾)

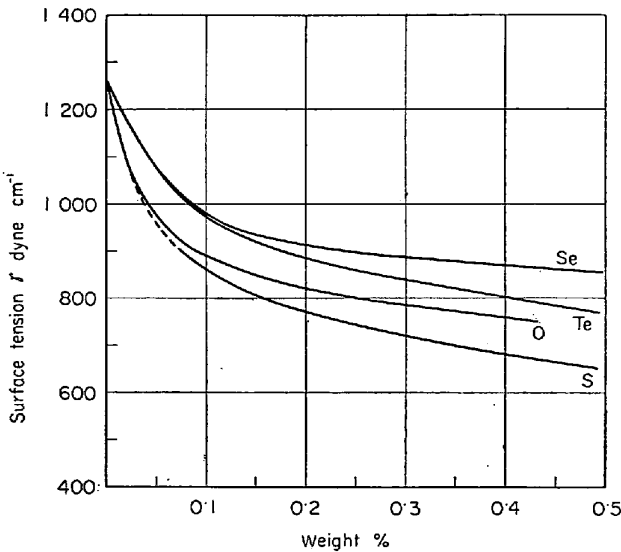


図2 1150°Cにおける熔融銅に O, S, Se および Ti を含む場合の表面張力 (門間および須藤²⁾)

存在するという証拠は何もない¹⁾。しかししばしば2つの不活性溶質が一緒になって表面活性な化合物を生ずる。たとえばクロムと炭素はともに本質的に溶鉄中で不活性であるが、しかし共存すると、クロムの炭化物で飽和される濃度以下でも、表面張力は著しく低下する。同様の影響が鉄中にタングステンと炭素が共存する場合にも認められる。しかしバナジウムと窒素、あるいはクロムと窒素ではその影響がまだ認められていない。

純粋な金属の表面張力は温度の上昇とともに少し下がるが、しかし表面活性溶質を含む金属の表面張力は増加

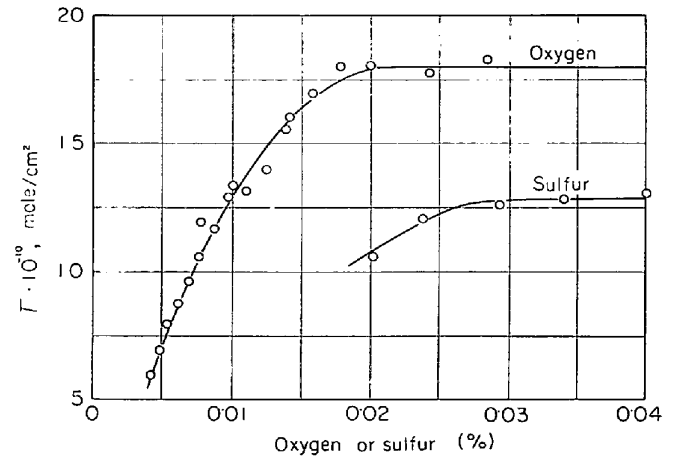


図3 1550°Cにおける Fe-O および Fe-S 溶液の単位界面積当たりの過剰酸素および過剰硫黄 (KOZAKEVITCH¹⁾)

する。これは吸着が発熱であるので、表面活性溶質が温度上昇とともに脱着するためである。

2.2 スラグ

スラグの表面張力はメタルのそれより低い。そしてその値は通常約 400~500 dyn/cm である。いくつかの2成分系珪酸塩の値を図4に示す。これから明らかなように、多くの場合 SiO₂ (シリカ) は表面張力を下げるので、したがって表面活性である。図5は FeO と SiO₂ の混合物の表面張力を SiO₂ の活量の対数に対して図示したものである。この図から (1) 式によつて表面過剰量 (Γ_s) は計算されるし、これが SiO₂ の活量の関数として図示されている。SiO₂ で表面が完全ににおおわれると、溶融 SiO₂ の密度から Γ_s の値は約 20×10^{-10} mol/cm² と算出される。スラグが SiO₂ で飽和されている場合でさえ、 Γ_s はこの値の約 1/3 にすぎない。したがって SiO₂ はむしろ弱く吸着される。3 価の鉄と KF はまたスラグ中で弱い活性を示す。Na₂O と P₂O₅ は全く強く吸着されるが、しかし硫黄 (CaS として添加される場合) は極端に表面活性である。しかしながらモル基準では、その影響は溶鉄中の硫黄の影響の約 1/4 にすぎない。関数 ($d\gamma/dx_s \times 100$) の値は、ここに x_s は

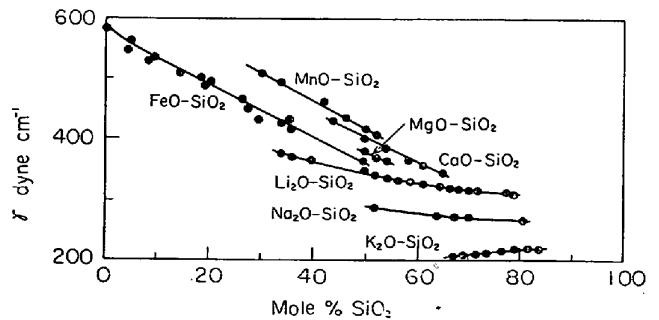


図4 2, 3 の2成分系珪酸塩の表面張力 (KING³⁾)

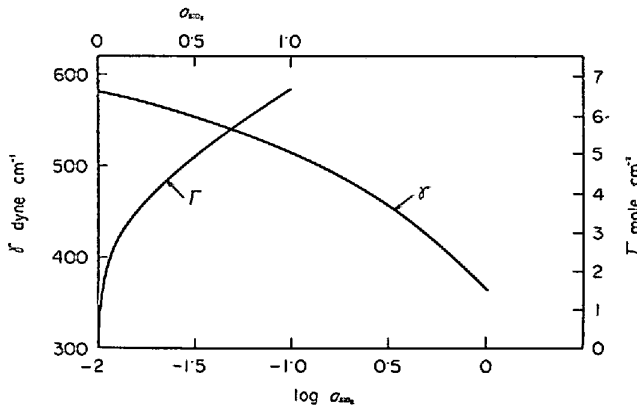


図5 1420°CにおけるFeO-SiO₂ 溶融塩の表面張力γおよび吸着(表面過剰量)Γ (いずれもSiO₂の活量a_{SiO₂}との関係で示される。すなわちγ対log a_{SiO₂}, Γ対a_{SiO₂}との関係で図示されている)

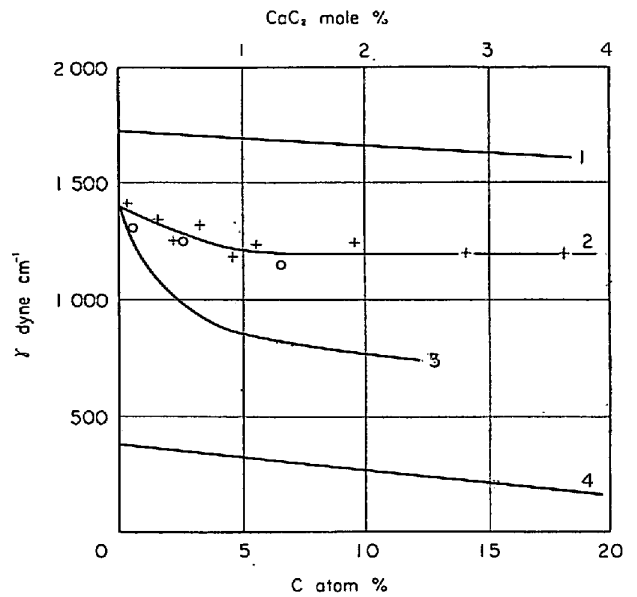


図6 1560°Cにおいて溶鉄と接触する2, 3のslagの表面張力(PoPELおよびDzHEMILEV⁴⁾)
 (1) Fe-C合金と中性ガス間
 (2) Fe-C合金とCaO-SiO₂-Al₂O₃ slag間またはFe-C合金とCaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag間
 (3) Fe-C合金とCaC₂を含むslag間(炭化物のスケールに注意)
 (4) CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slagとガス間

硫黄のモル分率または原子分率であるが、鉄の16000と比べてslagでは約4000である。

2.3 スlag-メタル界面

slagとメタル間の界面張力はメタル-ガス系の値とslag-ガス系の値の間にあるということ以外ほとんど知られていない。PoPELとDzHEMILEV⁴⁾により得られたいくつかの界面張力の値を図6に示す。この図からslag中のC₂⁻イオンが界面張力を低下させているのが認められる。またslagとメタル両相に共存する溶質が界面張力を低下させる傾向があることを示唆している。slag中に2価の鉄が存在すると、鉄に対し界面張力を低下させるが、2価の鉄を含まないslag中に硫化物が含まれていても界面張力を低下させない。

電圧がslagとメタル界面をはさんで加えられると、界面が荷電し、むしろ電氣的コンデンサーのような働きをするので、界面張力は変化する。これらの荷電は界面の方向にそつて互いに反撥する傾向があり、したがつて表面張力を低下させる。たとえば図7は1450~1480°CにおけるFe-C-Si合金と3種のslagとの間の界面張力の電圧をかけた場合の変化を示す。これらのいわゆる電気毛管曲線は水銀と電解質水溶液の間、また非鉄金属と溶融塩の間の界面につき、得られたものに非常に類似している。

3. 反応速度への影響

3.1 吸着速度

表面活性溶質は界面を通して起こる反応の速度に重要な影響を發揮する。吸着の速度自身は非常に速く、たとえばもし新しい界面が生まれると、下部の液体から運ばれる表面過剰量が平衡になるに要する時間はわずか約10⁻⁴secにすぎないことが計算される。この過程は事実上瞬間的に起こる。

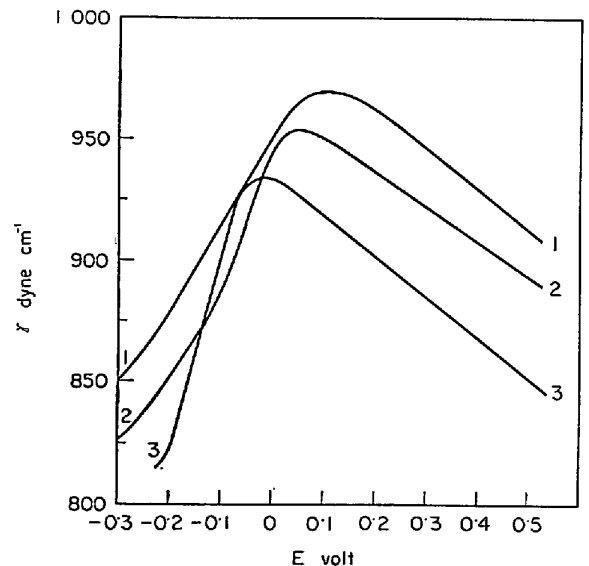


図7 1450~1480°Cにおける13 at% C, 3.5 at% Siを含む溶鉄と次のslag系との電気毛管曲線
 (1) CaO 41.6 mol%, SiO₂ 47.3 mol%, Al₂O₃ 11.1 mol%
 (2) CaO 43.8 mol%, SiO₂ 45.1 mol%, Al₂O₃ 11.1 mol%
 (3) CaO 50.3 mol%, SiO₂ 38.6 mol%, Al₂O₃ 11.1 mol%

3.2 反応速度を妨げる因子

対流下の2相間物質移動を考えよう。これらの条件下では渦流 (eddies) が液体素片 (elements of liquid) をバルク相から界面へ運ぶので、物質移動が起こる。つぎに界面を通してのこれら渦流からの移動は非定常拡散により起こる。

DANCKWERTS-HIGBIE モデルではこの非定常拡散は界面に浸透する (penetrate) どの渦流にも生じ、その拡散は渦流が界面に存在する間継続する。いわゆる表面更新速度 ("rate of surface renewal") はこの渦流の平均寿命 (life) と関係づけられる。もしも表面活性物質が界面に存在し、2相間の反応に加わらないとすれば、表面活性物質は界面の圧縮に抗するので、界面への渦流の浸透を妨げることができる。図8は表面領域に渦流が浸透する様子を示す。Bまで入ってくるためには渦がBのところで表面のフィルムを破り、A、Aのところでそのフィルムを圧縮するに違いない。かくて渦流の侵入が抵抗をうける。さらにAA領域が低い表面張力のために拡がろうとし、一方B領域が高い表面張力のために収縮しようとするので、渦流の拡がりにはまた抵抗を受ける。これは少なくともバルクからの溶質の拡散で、新しい表面が飽和するまで続く。

純粋な水溶液と有機物の2相の場合、各相が攪拌されているとき2相間の界面にタルク (滑石) 粒子を入れると、その突発的な (jerky) 動きを観察することができる。かくて攪拌器によつてバルク相中に生じた渦流は界面に浸透する。しかしながら表面活性物質が加えられ、表面に濃縮していると、突発的運動 (jerky movement) は非常に抑制される。同時に2相間の物質移動係数は1/4から1/5だけ低くなる。この低下の原因の1つとしては吸着物質で界面が単に閉塞されており、そのため反応原子、あるいは分子が界面に拡散するのが困難となり、したがつて1つの相から他相へ物質移動するのが困難となつていことがあげられる。しかし界面に渦がより効果的には浸透しなくなるので、そのため物質移動係数が低下するというのもまた原因の1つにあげられる。

高周波誘導攪拌する場合⁶⁾⁷⁾ やバブリング (bubbling) する場合⁸⁾ 溶鉄中の酸素や硫黄が溶鉄中の窒素と窒素ガスの交換速度を遅くすることはよく知られている。表

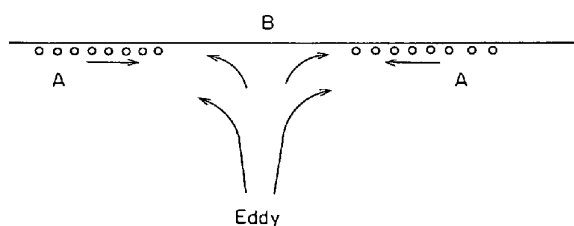


図8 渦浸透に対する液表面の抵抗
 A 吸着溶質を含む面で表面張力が低い領域
 B 吸着物質をほとんど含まない新しい面で表面張力が高い領域

面過剰量が飽和の60%から100%に変化するとき、吸着や脱着の速度は7~10倍おそくなり、また2つの機構がある影響をもっているということは全くありうることである。

3.3 物質移動を加速する影響

物質移動速度をおくらす代わりに、速くするある界面現象があり、これは通常“界面攪乱”と呼ばれている。この攪乱は1相から他相に移行する溶質が、それ自身表面活性であるとき起こる。水は7%までエーテルを溶解しうが、静止した水からエーテルの蒸発に関するLANGMUIRの実験はこの現象をうまく表わしている。タルク粒子を水の表面に散在させると、これらの粒子によつて急激な局所的運動を見ることができる。図9に示すように、これらの運動は水中の渦流が表面にエーテルを運び表面張力を局所的に下げるために起こる。他の表面の位置では空気からの渦流がエーテルを除き、そして表面張力を上昇さす。かくてどの瞬間にも界面は数多くの相対的に低い、また相対的に高い表面張力の領域からできている。前者は界面を引きのばす効果があり、後者は界面を収縮させる効果があるので、これがタルク粒子が表わすような局所的な運動を引き起こす。これらの運動によつて表面直下の液体の運動が起こる。かくて界面領域は攪拌され、液体本体 (バルク) と界面間の物質移動が増加する。この攪拌がこのような重要な領域で生ずるので、バルク相が非常にはげしく攪拌されている場合でさえ、物質移動を速める。*n*-heptane によるSO₂の吸収は界面攪乱によつて物質移動が速められるガスと液体間のプロセスのもう1つの例を提供する。溶融銅、ニッケル、または鉄 (その界面を飽和する濃度で) に溶けた酸素を、水素を速く流すことにより除去するとき、例外的に速い物質移動速度が得られる⁹⁾。これらはメタル-ガス界面からの表面活性酸素の除去速度がメタル全表面にわたつて均一でないために生ずる界面攪乱によつて、あたかも起こるかのようである。

ガス-メタル反応で生ずる表面張力の差から起こる表面の流れの興味ある場合につきBRIMACOMBEとWEINBERG¹⁰⁾は報告している。これを写真1に示す。酸素の小さなガスジェットが1100°Cで小さい坩堝中に保持

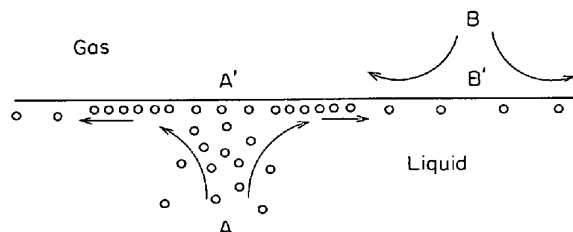


図9 渦Aは表面活性物質を含む溶液の少量を界面に運び、一方ガスBの渦は界面から表面活性物質を除く。かくてAにおける表面がB方向に拡がり、それとともに下部の液体を表面に運ぶ。

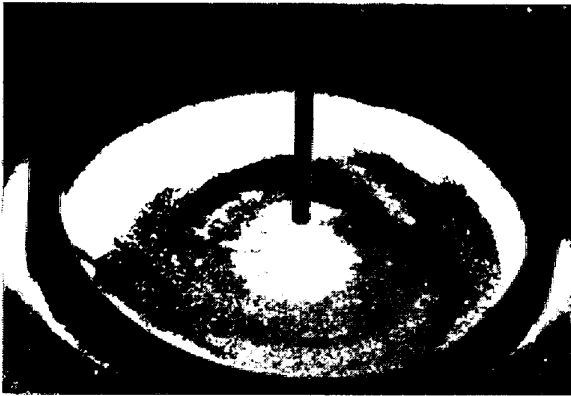


写真1 1100°Cの溶融錫の表面上における錫の酸化物の誘起された表面流 (BRIMACOMBE と WEINBERG¹⁰⁾)
輝やいて見える酸化物は錫表面の中心に酸素を噴射することにより生成され、それが溶解と同時に表面張力によって放射状に引張られる。

された攪拌のない溶融錫の上表面の中心に向けられている。ジェットの真下には錫酸化物ができており、酸化物

がメタルより放射率が高いために輝いて見える。酸化物がメタルをぬらし、またジェットからのある距離にある酸化されていない錫よりずつと小さな表面張力を持っているので、錫の酸化物が拡がろうとする傾向が非常に強い。かくて酸化物は不均一にすじとなつて坩堝側壁の方へ流れるが、それは移動しながら溶解する。これに加うるに酸化物の近くにある金属は酸素が高く、したがつてこのメタルの表面張力はおそらく坩堝壁近くのより低酸素の金属より遙かに低い。かくてメタルの半径方向(放射状)の流れが中心から外側へ生じる。その測定されたなまの値によると径4.5cmの坩堝中では酸化物とメタルの半径方向の運動が150cm/secまでの範囲にわたっている。同様の効果が銅上に酸素のジェットを吹きつけた場合に認められているし、またその運動はジェットから発生するガスの運動量によつては起こらないことが示されている。

界面攪乱はスラグとメタル間の反応に類似の水溶液相と水銀アマルガム間の反応に見られる¹¹⁾。いくつかの例を次式で示す。

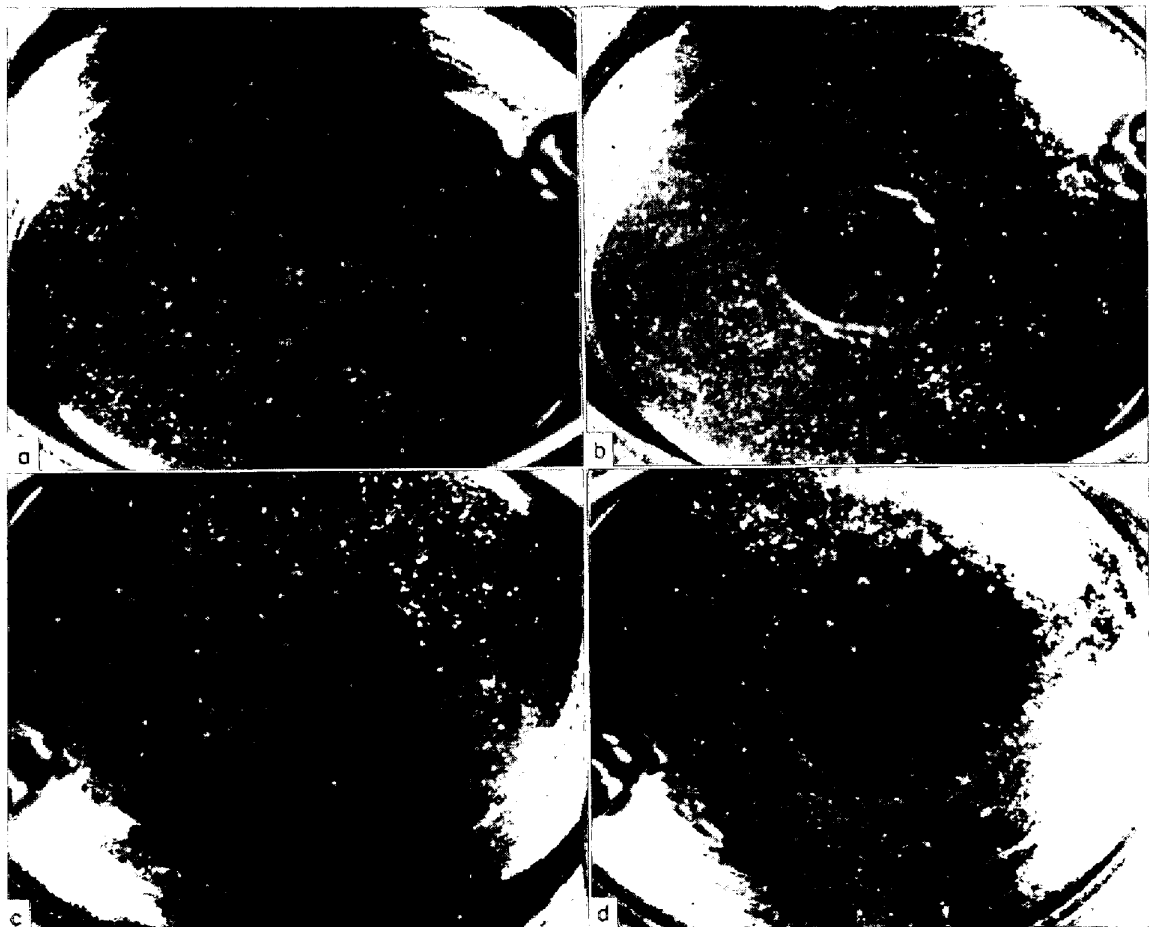


写真2 0.1% In を含む水銀アマルガムと硝酸第2鉄を含む水溶液相間の界面運動¹¹⁾
界面はガラス粒子であらわにされている。水溶液本体は Fe^{3+} を $49 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 含む、硝酸第2鉄濃厚溶液 ($492 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) の液滴が皮下注射針で界面に導入される。
(a) 0 sec. 第2鉄溶液が界面に到達する瞬間 (b) 0.06sec. 外側への速い動き
(c) 0.22sec. 外側への動きがなくなり、径約3cmの清浄面があらわれる
(d) 0.66sec. 内側への遅い動きが起こる

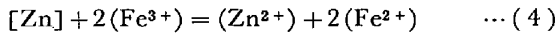
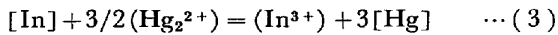
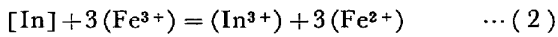


写真2は0.1 wt%のインジウムを含む水銀アマルガムと 49×10^{-3} モルの硝酸鉄を含む水溶液相間の静的界面で反応(2)が起こるため生ずる界面攪乱のシュリーレン写真(Schlieren photograph)を示す。硝酸鉄の濃い渦が界面に到達する状態は、皮下注射器によつて 492×10^{-3} モルの硝酸鉄の水溶液の少量を加えることでシミュレート(simulate)される。2相間の界面の状態はガラスの粉末であらわされる。3価の鉄を含む水溶液の流れが注入されると、それがまず小さい面積に静かに拡がる。そしてもし濃度が十分高いと、界面は放射状に急に拡がることによりひつくりかえる。写真2においてガラス粉末の軽い粒で最初の界面がわかり、また新しい界面(ガラスを含まぬ)が引っぱられることによつていかに生ずるかがわかる。外向きの運動の速度の極大は30~40 cm/secで、新しい面積は径2~4 cmである。突発的な外向きの運動に引続いて、内側向にゆつくりした運動が起こるが、これは界面がほぼ初めの状態にもどるまで続く。これらのことは写真3のシュリーレン写真に示されている。これらから界面運動の攪拌効果は界面から約2 mm位はなれたところまで拡がっていることがわかる。

(2), (3) および (4) の反応はアマルガム界面下の流れ中に、不活性ガスを放出する気泡による攪拌の条件で研究された。この攪拌がある場合でさえ、水溶液相中の物質移動係数は付加された攪乱により3倍も大きく増加する。この反応では水相中の物質移動が律速である場合(すなわち3価の鉄の濃度が約 100×10^{-3} mol/lより小さいとき)、水溶液相中の物質移動係数 k_w を測定することは可能であり、また3価の鉄の濃度がこの値より大きく、金属中の物質移動が律速段階となる場合に、金属相中の物質移動係数 k_M を測定することも可能である。図10はガス流量が一定でアマルガム中のインジウムの濃度が一定(0.01 wt%)である場合、気泡で攪拌される条件下のこれらの物質移動係数を示す。この図の下の方の部分は界面攪乱が生ずる3価の鉄の濃度範囲を示す。バブリングの速度が一定なら、 k_w は (Fe^{3+}) の濃度が約 75×10^{-3} mol/lになるまで、その濃度には無関係であり、その濃度以上では急に増加することが知られる。これは界面攪乱が認められる濃度であり、その勢いは (Fe^{3+}) が増加するにつれてはげしくなり、したがつて k_w は大きくなる。この特殊な反応に対し、界面攪乱がない場合の k_M を測定することは不可能である。しかし攪乱が生じないような同様の反応に関する実験と比較して、 k_M は k_w ほど強く影響されないように見えるし、またバブリングの速度にしたがつて20~40

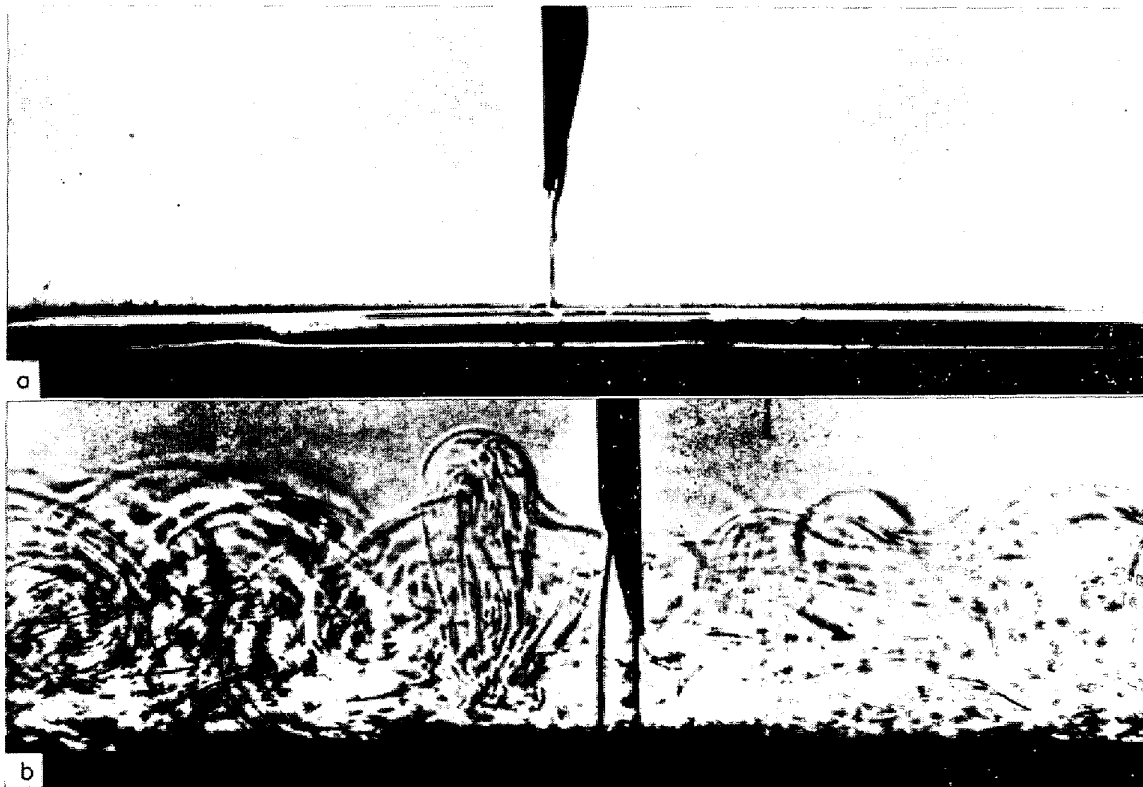


写真3 写真2に示された現象のシュリーレン写真¹¹⁾。(視野の幅は11 mm)
 (a) 注射針から第2鉄溶液が界面に落下した瞬間
 (b) 界面運動(この場合針からの液の流れは針穴から直接出る流れと針の先端から出る流れとに分けられた)

%位増加するようである。この2つの係数に及ぼす影響はバブリング速度が早くなるほど小さくなる。

不均等な局所的界面張力により生ずるに違いないこの攪乱はおそらく電気毛管効果のせいである。BRIMACOMBE¹²⁾ は最近写真3と図10に示した動きが起こるとき、界面を横ぎる電圧に急激な変動があり、それが800mVほどであることを認めた。

かような攪乱がスラグとメタルの反応中に起こるかどうかわからないが、しかし各相で強い表面活性を示す硫黄のような物質が、1相から他相へ移動するとき、似たような現象が起きるだろう。

しかしながら1つのむしろ興味ある観察が KOZAKEVITCH¹³⁾ によつて、Fe-C 合金の液滴から硫黄の溶融スラグへの移動に関して行なわれた。これは写真4に示されている。硫黄がCO気泡が発生する前にスラグからメタルへ移動するとき、界面は事実上平面で、界面張力は約5 dyn/cmより小さい。この段階で硫黄はたいてい(Fe²⁺)を伴つて(S²⁻)イオンとして移動する。移動が完了すると、界面は大きく凸面となり、界面張力は約800 dyn/cmとなる。物質移動が起きている間では、界面はスラグ-メタル界面で発生するCOによつてこわされる。もし硫黄の反応が渦流のために界面上で不均一にすすむなら、表面張力がおそらく局所的に変化しうるし、またそれは界面攪乱を生じさせるだろう。したがつてかような攪乱がある種のスラグ-メタル反応に介在し

ていると結論できよう。

4. 界面の薄膜

溶融金属中の不純物は界面で比較的厚い連続したフィルムをつくることにより、ガス-メタル反応をさまたげる。

この現象は2 ppm またはそれ以上の珪素を含む銅の浮揚液滴上で、次のような反応が起こる場合に生ずることが示された¹⁴⁾。



珪素は明らかにその反応が始まるとすぐ、SiO₂に酸化され、かくてメタル全表面に約70Åの厚さの凝集層(coherent layer)をつくる。(5)の反応のいくつかの結果を図11に示す。このように反応をさまたげるSiO₂は、1500°C以上の温度で蒸発させることにより除かれ、あるいは弱い酸化の条件下に液滴を溶融し、急冷し、HFで処理することにより除去される。このようなフィルムはメタル表面に少しのSiO₂粉末をふきつけることにより、十分に精製された液滴上につくられる。塊状の(massive)シリカの溶融点である1713°Cより遙かに低い温度に拘らず、1250°C以上でSiO₂は表面に容易に拡がって凝集膜をつくる。硼素酸化物は類似のフ

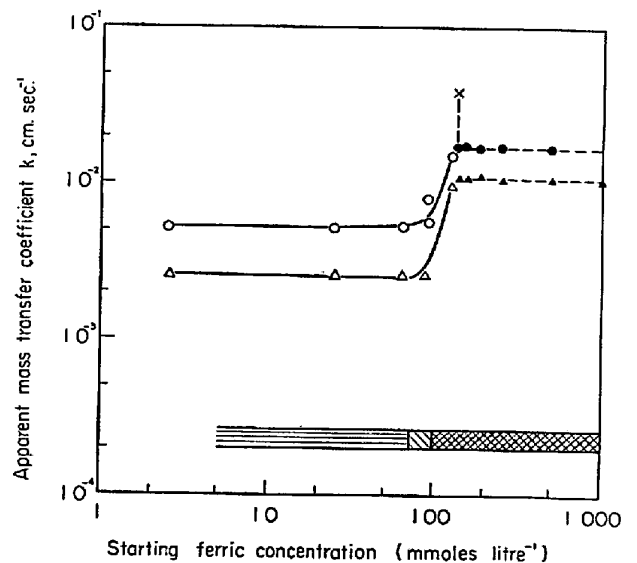


図10 セルの径が14cmで0.1wt% Inを含む場合の反応(2)のk_w(実線)およびk_M(破線)¹¹⁾ ◎はガス流量が400 cm³/min, △はガス流量が100 cm³/min

≡ は界面攪乱がない場合。

▨ は界面攪乱が小さい場合。

▩ は界面攪乱が非常に大きい場合。

攪乳が生じたときにk_wが急に増加することが明らかである。物質移動はXの右側ではメタル相で支配され、左側では水溶相で支配される。



写真4 CaO-SiO₂スラグ(CaO/SiO₂=1.35)と接触している炭素飽和の溶鉄液滴のX線写真(KOZAKEVITCH¹³⁾)
(a) メタルは1% Sを含む。SはCO発生前に移動する。
(b) 反応終了後を示す。Sはすべてスラグに入っている。

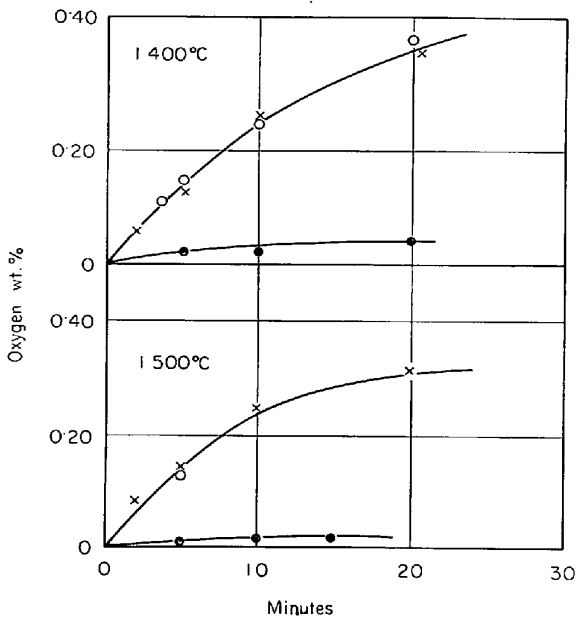


図11 0.25 gの銅液滴による酸素吸収¹⁴⁾
 温度は1400° および1500°C
 混合ガス(N₂-O₂)中の酸素分圧 P_{O₂} = 1.1 × 10⁻⁴ atm. 流量は室温で 2500 cm³/min. ガス導入管の径は9 mm. ○, ×は完全に Si が除去された場合. ●は Si 2ppm を含む場合.

ィルムを形成するが、溶融銅から急激に蒸発する。SiO₂のフィルムは CaO か MgO の粉末の添加により、そのフィルムの妨害効果が失われるほどに凝集する。ZrO₂ と Al₂O₃ はこれらのフィルムになんら影響しないが、表面のはつきりした妨害効果を引き起こさない。

数秒中に反応が起こる場合には、珪素は 1500°C 以上の温度でさえ反応を非常に妨害する。何となれば秒から分の範囲の時間は条件にもよるが、フィルムが SiO や SiO₂ として蒸発するのに要する時間であるからである。

5. 結 論

この短い研究展望で、私は反応速度に関連して界面現象の重要さを示しえたと希望する。これらの現象はもつとひろく研究するに値することであり、そしてわれわれが希望する反応に役立たせ、またわれわれが避けたい反応をおさえるためにこの界面の性質を利用することが可能であることを私は信じています。

文 献

- 1) P. KOZAKEVITCH: "Surface Phenomena of Metals", Society of Chemical Industry Monograph, 28 (1968), p. 223
- 2) K. MONMA and H. SUTO: Trans. Japan, I. M., 2 (1961), p. 148
- 3) T. B. KING: "The Physical Chemistry of Melts", Inst Min. Met. London, (1953), p. 53
- 4) S. I. POPEL and N. K. DZEMILEV: "Surface

- Phenomena in Metallurgical Processes", ed. A. I. BELYAEV, 1965, Translated Consultants Bureau, New York, p. 136
- 5) B. V. PATROV: "Surface Phenomena in Metallurgical Processes", ed. A. I. BELYAEV, Translated Consultants Bureau Inc., New York, (1965), p. 129
- 6) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 227 (1963), p. 844
- 7) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Rev. Met., 60 (1963), p. 143
- 8) S. BAN-YA, T. SHINOHARA, H. TOZAKI, and T. FUWA: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 538
- 9) J. W. MARSHALL: unpublished work, Muffield Research Group in Extraction Metallurgy, Imperial College, London.
- 10) J. K. BRIMACOMBE and F. WEINBERG: Met. Trans., 3 (1972), p. 2298
- 11) J. K. BRIMACOMBE and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Min. Met., London, 80 (1971), C 141
- 12) J. K. BRIMACOMBE: J. Metals, 23 (1971), 41A
- 13) P. KOZAKEVITCH: "The Physical Chemistry of Steelmaking", ed. J. F. ELLIOTT: Technology Press of the MIT, (1958), p. 134
- 14) C. G. GLEN and F. D. RICHARDSON, "Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures", ed. G. R. BELTON and W. L. WORRELL, Plenum Press, (1970), p. 369

質問 No 1 菊池淳 (東北大学)

No 1-(1) 教授のとくに界面攪乱に関連のあるご講演を興味深く拝聴いたしました。

きわめて遅い流れであるクリーピング流れ (creeping flow) の条件下でさえも、界面攪乱は必ず観察されるものではありません。

教授は界面現象を界面攪乱にもとづいて説明していますが、界面攪乱が誘導加熱によつてよく攪拌されている実験系で常におこるとお考えでしょうか。

No 1-(2) 教授は界面攪乱を表面活性剤によつてひきおこされる表面張力の変化に関連づけて解析しておられます。この意見に賛成ですが、しかしながら高温系では界面攪乱はまたメタル本体と界面間の密度差によつてもおこるということをお考えないでよいでしょうか。

回答 RICHARDSON

No 1-(1) 私は界面攪乱が冶金反応である場合には起きるが、しかしすべての反応にも起きるとは考えていません。界面攪乱は高周波誘導加熱により、あるいは他の形式の攪拌によつて、ひき起こされる対流に付加されて生じます。この攪拌がもつと激しくなるにつれて、界面攪乱は相対的に重要ではなくなりますが、しかしこの攪乱が最も重要な境界領域で起こるという理由から、常にある役割をしています。

No 1-(2) 私は温度差または組成の差にもとづく密度差によつて対流が起こることに同意しますが、しかしこれらの運動は表面活性剤を含む反応が相境界を通して

起こるときに生じる大きな表面張力差によつて起こる運動よりも普通は遙かにはげしくないものです。

質問 No 2 中西恭二 (川鉄, 技研)

No 2-(1) 表面活性元素の溶鉄中での拡散係数は, そうでない元素に比べて, かなり小さいので, たとえ界面での乱流があつたとしても, 表面活性元素の物質移動がそうでない元素のそれより大きくなることは期待できないのではないのでしょうか。

No 2-(2) 界面での乱流は温度と溶質のどちらの揺ぎからも発生すると考えられるが, どちらの効果の方が大きいのでしょうか。

No 2-(3) 酸素ガス・ジェットが鋼浴面に衝突するとガスは溶融体表面に沿つて放射状に流れる。したがつて, BRIMACOMBE の測定した表面の移動速度は, ガス流が溶融体表面に痕跡として残す oxide film の生成速度, すなわちガス流の線速度に対応しているのではないのでしょうか。

回答 RICHARDSON

No 2-(1) 溶融金属中では酸素や硫黄のような表面活性元素の拡散係数と, 炭素や窒素のような表面活性でない元素の拡散係数との間には大きな差違はありません。たとえば 1550°C で溶鉄中では酸素, 硫黄, 炭素, 窒素の拡散係数はすべて $8 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ の間です。水素だけが例外で, 高温で溶融金属中でおおかたの溶質は $5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ の間の速度で拡散します。

もちろん界面攪乱は相と相の境界を横ぎつて移動するすべての溶質の移動を助けますし, また物質移動係数は多分大ざつぱに拡散係数の平方根に比例するものです。

No 2-(2) この質問には No 1 の (2) の質問とあわせて答えとしました。

回答 RICHARDSON

No 2-(3) 過剰酸素が錫の表面上を放射状に外側へ動くに違いないということには私も賛成ですが, しかし

その酸素がいかにして縞状 (streaks) になつて外側へ動きうるかをみることは困難である。BRIMACOMBE がアルゴンを用いた実験で次のことを示した。すなわちガスの放射状の運動は金属表面あるいはその表面上におかれたアルミナ粒子になら重要な運動を引き起こしてはいない。彼はまた高速度写真によつて示したことであるが, フィルム中に見られる縞はランス直下の中心部で生成した点状の酸化物から引き出された酸化物が点状に迅速に動くことによつて作られるものである。

質問 No 3 佐野正道 (名古屋大学)

窒素における実験では微量の不純物が界面攪乱を停止させることが知られている。ほとんどの金属は微量の不純物を含んでいる。

そこで, 普通の冶金反応において界面運動が起こりうるかどうかおたずねしたい。

回答 RICHARDSON

一つの相からほかの相に移動していない表面拡散溶質が界面攪乱を止めるだろうということには私も賛成します。しかし一般に表面活性なものであれ, そうでないものであれ, わずかな不純物 (汚染物 contaminants) がそのような影響をあたえることには賛成できません。

詳細に各反応を考慮する必要があります。界面攪乱は非常に強い表面活性である酸素が, 速い流速の水素気流によつて, 銅, 鉄そしてニッケルの浮揚した金属滴から除去されるときに起きるとのことについては, Imperial College で行なつた私どもの研究から確かな証拠をもつています。このような攪乱は表面活性の硫黄が, メタルからスラグへ移動するときには起きる可能性はありますが, 反応速度の研究からはまだ何ら証明はされていません。界面攪乱が私どもがやつているような高温の冶金反応において普通に起きる現象か, あるいは稀にしか起きない現象のいずれであるか, 私どもはまだわかりません。