

論 文

UDC 541.127 : 546.57-14 : 546.12-13

ガス-メタル間反応速度に対する表面運動の影響*

佐野正道**・森 一美**

Effect of Surface Movement on the Rate of Gas-Metal Reactions

Masamichi SANO and Kazumi MORI

Synopsis:

The present paper is concerned with the effect of surface movement on the rate of gas-metal reactions. Experimental studies were made by blowing argon-oxygen mixtures onto the silver melt heated electrically both by resistance and by high frequency induction. During the process of oxygen desorption from the melt of high oxygen concentration into the atmosphere of pure argon or the argon-oxygen mixture of very low oxygen potentials, the retardation of surface movement occurred and the surface became immobile. When the oxygen concentration of the melt became low, the surface movement recovered. On the other hand, in the case of oxygen absorption, the retardation of surface movement did not occur. The mass transfer coefficient for the immobile surface was smaller by a factor of about 7 than that for the mobile surface.

An analysis was made to explain the observed phenomena relating to the surface movement. By considering the shear stress due to the uneven distribution of the concentration of oxygen adsorbed on the surface leading to the uneven distribution of surface tension, the momentum boundary layer equation was solved. The analytical result gave a reasonable explanation for the experimental findings.

(Received Jan. 9, 1974)

1. 緒 言

高温の冶金反応は、普通異相界面における化学反応あるいは境界層における物質移動によつて律速されるが、いずれの場合もその速度は界面の状態によつて強く影響される。実際に、冶金反応速度が表面活性元素、微量不純物の存在によつて変化することが多くの研究によつて明らかにされている。

たとえば、溶鉄への窒素吸収について、酸素、イオウなどの表面活性元素の溶鉄表面への吸着により、吸収速度が著しく低下することが明らかにされた^{1)~3)}。その機構を説明するために、つぎの2つのモデルが提案されている。

- (1) 表面抵抗モデル
- (2) 毒作用モデル

一方、常温においては表面活性成分による物質移動速度の減少機構として(1)の表面抵抗モデルのほかに表面運動の減衰、停止が原因であるとするつぎの(3)のモデルが提案されている。

- (3) 流体力学モデル

高温の冶金反応系においては、表面活性元素の存在に

よる表面運動の減衰、停止を観察した報告はこれまでに見当たらない。しかし、熔融金属中でO、Sなどが示す強い表面活性を考えると、それらが表面運動を抑制し、その結果物質移動係数が減少する可能性は十分あると考えられる。

本報では、表面活性成分による表面運動の減衰とその物質移動係数に対する影響について理論的に検討した。つぎに、実際に溶融銀-酸素間反応について実験を行ない、アルゴンあるいはアルゴン-酸素混合ガス吹付けによる溶融銀からの脱酸において表面運動の減衰、停止を観察した。得られた実験結果を理論解析の結果と比較し、考察を加えた。

2. 流体力学モデル

常温の物質移動操作においては、攪拌槽⁴⁾、誘導攪拌のように中心に湧き出しを持つ円板上の放射状の流れ⁵⁾、濡壁塔を流下する液膜^{6)~8)}、液柱ジェット⁹⁾、あるいは気泡、液滴^{10)~12)}などについて表面活性成分による表面

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和49年1月9日受付

** 名古屋大学工学部 工博

運動の抑制作用が報告されている。しかし、これまでの理論的解析は固体板上の液膜⁵⁾⁸⁾か気泡、液滴¹²⁾に限られており、本実験のように液本体が運動している場合における平界面の運動の抑制を解析した報告はない。

以下においては、表面運動が自由な場合と停止した場合の物質移動係数がどの程度異なるかを考え、さらに表面活性成分による表面運動の減衰に及ぼす種々のパラメータの影響を境界層方程式を解くことによつて明らかにする。

2.1 物質移動係数に対する表面運動の影響

液本体が速度 u_∞ で運動しているときに表面がそれと同じ速度で自由に運動している場合と表面運動が抑制され、表面が静止している場合について物質移動係数を比較してみる。

城塚、平田、酒井¹³⁾は任意の平界面速度 u_i を有する場合の局所物質移動係数 $k_{1,x}$ の近似表示式を数値解を基礎にしてつぎのように導いている。

$$k_{1,x} = \left(\frac{D}{x}\right) \cdot 0.332 \left(1 + 1.90 \frac{u_i}{u_\infty}\right)^{1/2} Re^{1/2} Sc^{1/3} + u_i/6u_\infty \dots (1)$$

上式において、表面が静止している場合 ($u_i=0$),

$$k_{1,x} = \left(\frac{D}{x}\right) \cdot 0.332 Re^{1/2} Sc^{1/3} \dots (2)$$

となり、固体平板上の局所物質移動係数に一致する。一方、表面が自由に運動している場合 ($u_i=u_\infty$),

$$k_{1,x} = \left(\frac{D}{x}\right) \cdot 0.565 Re^{1/2} Sc^{1/2} \dots (3)$$

となる。 $u_i=u_\infty$ と $u_i=0$ の両極端における物質移動係数の比をとつてみると、

$$\gamma = \frac{k_{1,x \text{ mobile}}}{k_{1,x \text{ immobile}}} = 1.70 Sc^{1/6} \dots (4)$$

を得る。

上述のような関係を気泡、液滴表面についても考えることができる。表面が自由に運動している場合の物質移動係数は HIGBIE の式に、静止している場合は RANZ-MARSHALL の式¹⁴⁾に従うものとすれば、両者の比は

$$\gamma = \frac{2(Du_\infty/2\pi R)^{1/2}}{(D/2R) \cdot (2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3})} \dots (5)$$

となる。ここで、 $0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \gg 2$ とすると

$$\gamma = 1.88 Sc^{1/6} \dots (6)$$

となり、(4)式と比較してみると表面形状が異なつても γ はあまり変わらないことがわかる。

以上の式を 溶融銀-酸素間反応の場合に適用すると、 $Sc=44$ であるから、表面運動が停止することによつて表面運動が自由なときより物質移動係数は $1/3 \cdot 0$ ((4)式), $1/3 \cdot 3$ ((6)式)に減少することがわかる。

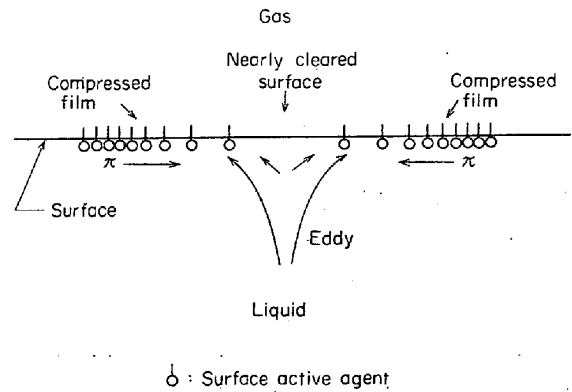


Fig. 1. Mechanism of retardation of surface movement caused by surface pressure π .

2.2 表面圧による表面運動の抑制

2.1 では表面運動の物質移動係数に対する影響を検討したが、つぎに表面運動を支配する要因について検討する。

表面運動の抑制機構を Fig. 1 に示した。液本体の攪拌によつて生じた渦が表面に到達すると、表面更新が行なわれる。その直後では表面活性成分の吸着はまだ起こっていないので、清浄な表面が生まれ、そこでの表面張力は純溶媒の値に等しく大きい ($\sigma = \sigma_0$)。一方、表面更新が行なわれた後時間が経過した年令の高い表面では表面活性成分が吸着されているので、表面張力は小さい ($\sigma = \sigma$)。これは表面に表面張力の不均一な分布が生じていることを意味し、表面張力の差すなわち表面圧 $\pi (= \sigma_0 - \sigma)$ が攪拌により生じる渦によつてひき起こされる表面運動を抑制するように働く*。

以下、表面張力の不均一な分布がどのように表面運動を減衰させるかを解析し、種々のパラメータの影響を検討する。

簡単のため、モデルは Fig. 2 に示すような平面状の非圧縮性定常流とする。この場合、連続方程式、運動方

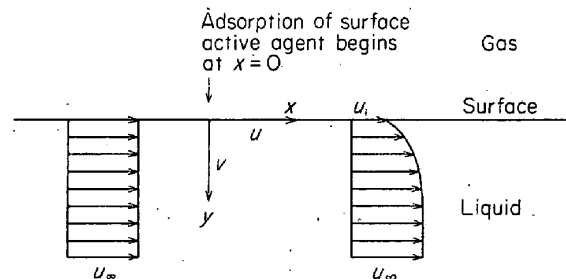


Fig. 2. Model for horizontal flow with bulk velocity u_∞ .

* この現象とは逆に、表面圧によつて静止表面が運動し始める現象として界面攪乱が知られているが、RICHARDSON¹⁵⁾ は溶鉄について界面攪乱の存在を確かめている。

程式はつぎのように書ける.

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \dots\dots\dots (7)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \dots\dots\dots (8)$$

境界条件は次式で与えられるものとする.

$$y \rightarrow \infty : u = u_\infty \dots\dots\dots (9)$$

$$y = 0 : -\mu \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{d\sigma}{dx} \dots\dots\dots (10)$$

$$x \leq 0 : u = u_\infty \dots\dots\dots (11)$$

すなわち、液本体は u_∞ の流速を持ち、 $x \leq 0$ では表面張力の分布はなく $u = u_\infty$ とし、 $x = 0$ より表面活性成分の吸着が始まり、表面張力の分布ができるものとする。(10)式は、表面張力の勾配 $d\sigma/dx$ が液体の運動を妨げる剪断応力として働くことを示している。

常法により、つぎのような変数変換を行なう.

$$\Psi = \sqrt{2u_\infty x \nu} f(\eta), \quad \eta = y\sqrt{u_\infty/2x\nu}, \quad u/u_\infty = f'(\eta) \dots\dots\dots (12)$$

(12)式を用いて(8)式を変形すると、

$$f''' + f f'' = 0 \dots\dots\dots (13)$$

を得る.

(10)式より

$$-\mu \frac{\partial u}{\partial y} = -\mu \frac{\partial u}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial y} = -\mu u_\infty \sqrt{\frac{u_\infty}{2x\nu}} f''(0) = \frac{d\sigma}{dx} = -\frac{\alpha}{\sqrt{x}} \dots\dots\dots (14)$$

$$\alpha \equiv -\frac{d\sigma}{d\Gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{dx} \sqrt{x}$$

したがって、

$$f''(0) = \frac{\alpha}{u_\infty} \sqrt{\frac{2}{u_\infty \rho \mu}} \dots\dots\dots (15)$$

を得る.

(13)式を導く際に、(12)式に示されるように、 u あるいは f は η のみの関数であるという条件を使用した。この条件は、(15)式において $f''(0)$ したがって α が x の関数で、定数でない場合には成立たなくなる。その場合、運動方程式は、(13)式のような常微分方程式には変形できない。 $f''(0)$ が定数であるための条件については後で考察する。

MIRELS¹⁶⁾は、(10)式の境界条件の代わりに $y=0$ で $u = u_1$ とし (13)式の数値計算を行い、 $f''(0)$ と u_1/u_∞ の関係をつぎのように表わしている。

$$\frac{f''(0)}{1 - u_1/u_\infty} = 0.470 \sqrt{1 + 1.887 \frac{u_1}{u_\infty}} \dots\dots\dots (16)$$

α がわかれば、(15)式より $f''(0)$ が求まり、したがって(16)式より表面速度 u_1 を計算することができ、こ

れから表面運動の減衰の程度を知ることができる。 α は表面における表面活性成分の吸着濃度 Γ の分布によつて決まるので、 α を求めるためには表面活性成分の吸着速度を求めなければならない。

表面活性成分の吸着は一般に、①表面近傍における吸着過程および②相本体から表面近傍への拡散過程の2つの過程よりなる。ここでは、気液両相より表面活性成分が吸着される場合を考えるが、気相からの吸着速度は十分速いものとし、かつ液相からの吸着速度は②の拡散過程によつて律速されるものとする。

以上の前提にたつて、まず吸着が始まる $x=0$ における吸着濃度 Γ と表面濃度 C_1 について考えてみる。最初に簡単のため気相からの吸着がない場合を考える。 $x=0$ では、まだ吸着が起こっていないので、厳密には $\Gamma=0$ 、 $C_1=C_\infty$ であり、 Γ_1 と C_1 はもちろん平衡していない。しかし、前述の①の過程の速度は十分速いので、 $x=0$ から微小距離 x_s だけ離れた場所では表面近傍にあつた表面活性成分はほとんど吸着され、表面濃度は低下して $C_1=C_s$ 、吸着濃度は $\Gamma=\Gamma_s$ となつており、 C_s と Γ_s は平衡していると考えられる。ここで、表面活性が非常に強い場合には液本体の濃度 C_∞ とそれに平衡する吸着濃度 Γ_∞ に比較して C_s 、 Γ_s は無視でき、近似的に $x=0$ で $C_1=0$ 、 $\Gamma=0$ とすることができる*。

以上のことから類推して本研究のように気相からの表面活性成分の吸着がある場合はつぎのように考えられる。気相からの吸着速度は十分速いので、 $x=0$ における吸着濃度 Γ は気相と平衡する濃度 $\Gamma_{g\infty}$ に等しくなる。したがって、 $x=0$ における表面濃度 C_1 は0ではなく、 $\Gamma_{g\infty}$ に平衡する濃度 $C_{g\infty}$ になる。

$C_{g\infty}$ が液本体の濃度 C_∞ より大きいガス吸収の場合、任意の x の位置で Γ は $\Gamma_{g\infty}$ 一定に保たれるため、表面張力の分布は生ぜず、表面運動の減衰は起こらない。一方、 $C_\infty > C_{g\infty}$ である脱ガスの場合、任意の x における表面濃度 C_1 は $C_{g\infty}$ と C_∞ の間にあり、表面活性成分は液本体と表面の濃度差 ($=C_\infty - C(x)$) により表面へ拡散し吸着される。そのため、表面エレメントが x 方向に進行するに従つて、 C_1 したがって Γ が増加する。このようにして x 方向に Γ の分布ができ、これに起因する表面張力の不均一な分布が表面運動を減衰させるように働く。

以上のことから $C_\infty > C_{g\infty}$ の場合について、表面における物質収支は

* 吸着による表面濃度 C_1 の変化については A.F.H. WARD と L. TORDAI (J. Chem. Phys., 14 (1946), p. 453) が詳しく考察している。

$$\frac{d(u_i \Gamma)}{dx} = k_{1,x}(C_\infty - C_i) \dots\dots\dots (17)$$

と書ける。なお、局所物質移動係数 $k_{1,x}$ は(1)式で与えられる。

$f''(0)$ が定数の場合、(16)式から u_i は定数であるから、(17)式は

$$u_i \frac{d\Gamma}{dx} = k_{1,x}(C_\infty - C_i) \dots\dots\dots (18)$$

となる。

表面活性成分の表面濃度 C_i を得るために(18)式を積分する場合、 Γ と C_i の関係が必要である。ここでは、 Γ と C_i は LANGMUIR の吸着式で関係づけられるものと仮定する。

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0 k_a C_i}{1 + k_a C_i} \dots\dots\dots (19)$$

上式は非線形であるので、次式で近似して線形化する。

$$\Gamma \approx \frac{\Gamma_0 k_a C_i}{1 + k_a C_\infty} \equiv \beta C_i \dots\dots\dots (20)$$

(20)式を(18)式に代入すると、次式が得られる。

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{k_{1,x}}{\beta u_i} (C_\infty - C_i) \dots\dots\dots (21)$$

前に仮定したように、 C_i は表面活性成分の吸着が始まる $x=0$ でも $C_{g\infty}$ にひとしいとし(1)式を考慮して(21)式を積分することにより次式が得られる。

$$\frac{C_\infty - C_i}{C_\infty - C_{g\infty}} = \exp\left\{-\frac{D}{\beta u_i} \cdot 0.664 \left(1 + 1.90 \frac{u_i}{u_\infty}\right)^{1/2} \cdot \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3 + u_i/6u_\infty}\right\} \dots\dots\dots (22)$$

したがって、(1)、(14)、(20)、(22)式より

$$\alpha = -\frac{d\sigma}{d\Gamma} \sqrt{x} \frac{k_{1,x}(C_\infty - C_{g\infty})}{u_i} \exp\left\{-\frac{D}{\beta u_i} \cdot 0.664 \left(1 + 1.90 \frac{u_i}{u_\infty}\right)^{1/2} \cdot \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3 + u_i/6u_\infty}\right\} \dots\dots\dots (23)$$

を得る。

先に指摘したように、(8)式を(13)式に変形できるのは、(23)式で与えられる α が x の関数でない場合である。(1)式に示されるように、 $k_{1,x}$ は \sqrt{x} に反比例するので、(23)式の指数関数の係数は定数である。しかし、指数関数中の Re に x があるので、 α が定数であるためには次式

$$\exp\left\{-\frac{D}{\beta u_i} \cdot 0.664 \left(1 + 1.90 \frac{u_i}{u_\infty}\right)^{1/2} \cdot \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3 + u_i/6u_\infty}\right\} \approx 1 \dots\dots\dots (24)$$

が満足されなければならない。(22)式と(24)式を比較することにより、この解析はごく初期の吸着過程 ($C_i \approx C_{g\infty}$) に適用されるものであることがわかる。

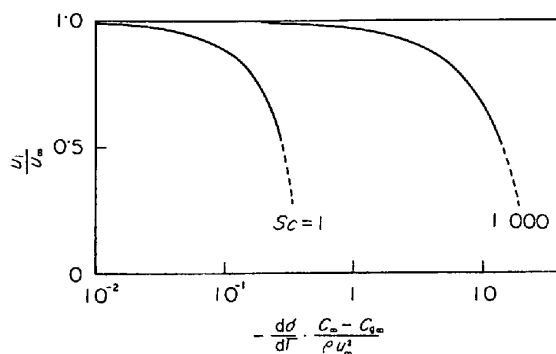


Fig. 3. Retardation of surface movement due to adsorption of surface active agent.

(15)、(16)、(23)、(24)式より

$$\frac{u_\infty}{u_i} \left(-\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right) \frac{C_\infty - C_{g\infty}}{\rho u_\infty^2} \text{Sc}^{-2/3 + u_i/6u_\infty} \frac{1}{1 - \frac{u_i}{u_\infty}} = 1 \dots\dots (25)$$

を得る。

Fig. 3 に $\text{Sc}=1, 1000$ における(25)式の計算結果をプロットした。図において u_i/u_∞ は表面運動の大きさを表わすものである。前述の仮定により表面運動の減衰は $C_\infty > C_{g\infty}$ の脱ガスの場合に起こり、その程度は液本体の流速 u_∞ に強く影響され、流速が小さいほど減衰が激しくなることがわかる。また、 $(-d\sigma/d\Gamma)$ が大きいほど、あるいは表面活性成分の液本体の濃度 C_∞ と気相の分圧に平衡する濃度 $C_{g\infty}$ の差 ($=C_\infty - C_{g\infty}$) が大きいほど表面運動は減衰しやすい。さらに、 $(-d\sigma/d\Gamma)(C_\infty - C_{g\infty})/\rho u_\infty^2$ が同じ値の場合、 Sc 数が小さいほど表面更新後の内部からの吸着速度が速くなり、表面における $d\Gamma/dx$ すなわち表面張力の勾配が大きくなるため、表面運動は減衰しやすい。

3. 実 験

反応系として 溶融銀-酸素間反応を取上げ、アルゴンあるいはアルゴン-酸素混合ガス吹付けによる溶融銀の脱酸および酸素吹付けによる溶融銀の酸素吸収について実験を行なった。

実験装置は著者らが前に溶融銀とアルゴン-酸素混合ガスの間の反応の実験¹⁷⁾に使用した装置と同一である。反応管は不透明石英管およびアルミナ管の二重構造とし、外筒の石英管の外側には高周波誘導コイルをおき、内筒のアルミナ管にはカンタル線を巻き、誘導加熱と抵抗加熱を同時に行なえるようにした。るつぼは内径 40 mm、高さ 100 mm の大きさで、大部分の実験ではアルミナるつぼを使用した。比較のため一部シタームライトるつぼも使用した。

Table 1. Chemical analysis of electrolytic silver.

Element	Content
Ag	99.9995%
Bi	0.0002
Fe	0.00005
As	trace
Zn	trace
Pb	0.0002
Si	0.00006

吹付けガスの導入管には内径 10 mm の不透明石英管を用い、先端の浴面からの距離は 10 mm とした。吹付けガスは約 700°C に予熱した。測温は Pt-Pt-Rh 熱電対により行なつた。浴内酸素濃度の測定は $ZrO_2 \cdot CaO$ 固体電解質による起電力法により行なつた。

溶解する銀重量は 210 g 一定とし、浴温度は 1000°C とした。吹付けガス (Ar-O₂ 混合ガス) の流量は 1 Nl/min, 酸素分圧 P_{O_2} は 0~1 atm とした。

本実験で使用した銀は電解銀で、その分析結果を Table 1 に示した。銀は、長時間使用すると、耐火物との反応によつて汚染され、とくに脱酸速度が遅くなるので、溶解は 1 回限りとし、それも 7 hr 程度で実験を打切つた。

実験では銀をアルゴン雰囲気中で溶解し、浴温度を 1000°C に安定させた後、酸素またはアルゴンを吹付けることにより初期酸素濃度を調整した。つぎに所定の P_{O_2} のガスに切換えて脱酸または酸素吸収の実験を行なつた。実際の酸素濃度の変化は、脱酸では 0.298~0.008%, 酸素吸収では 0.06~0.298% の範囲であつた。表面運動の減衰、停止は浴表面上のアルミナ粉の運動によつて観察した。

4. 実験結果

反応中表面運動の減衰、停止が起こるのは以下述べるように脱酸の場合であり、実験は主として脱酸について行なつたが、脱酸と酸素吸収の物質移動係数を比較するため、一部酸素吸収についても実験した。

4.1 脱酸と酸素吸収における表面運動の相違

浴内酸素濃度を飽和濃度 (=0.298%) にした後、純アルゴン吹付けによる脱酸を行なつた場合、吹付け初期には表面は自由に運動しているが、その後は高周波誘導により攪拌しているにもかかわらず表面運動は次第に減衰し、遂には停止した。Fig. 4 には以上の現象が観察された場合の酸素濃度と時間の関係を示した。アルゴン脱酸の ①-② の過程で表面運動が減衰、停止すると反応速度は非常に遅くなつた。しかし、運動が停止している表面に純酸素を吹付けた ②-③ の過程では、吹付けとほと

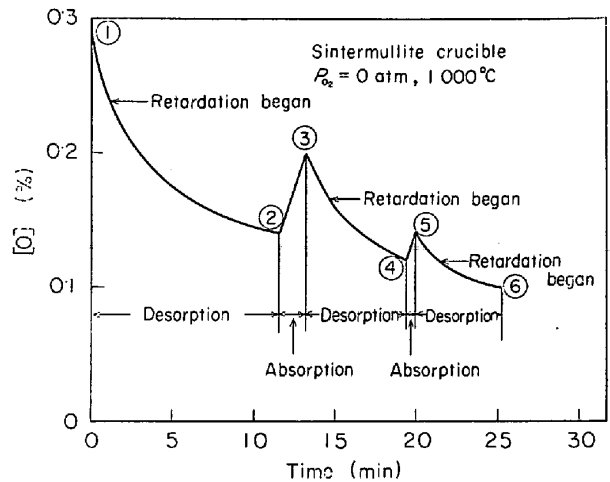


Fig. 4. Occurrence of retardation of surface movement during desorption of oxygen into pure argon.

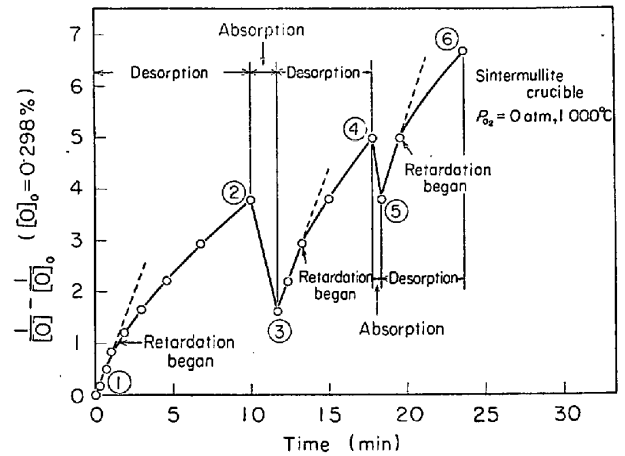


Fig. 5. Decrease of the apparent second-order rate constant k_2' due to retardation of surface movement.

んど同時に表面は自由に運動し始めた。このような脱酸と酸素吸収を交互に繰り返したが、いずれも脱酸の場合は表面運動は減衰、停止し、酸素吸収の場合は表面運動は自由であつた。

つぎに、Fig. 4 に示した結果を二次反応速度式

$$\frac{1}{[O]} - \frac{1}{[O]_0} = k_2' \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (26)$$

により整理して Fig. 5 に示した*。図は脱酸速度に対する表面運動の影響をよく表わしている。すなわち、脱酸過程において表面運動が減衰、停止すると曲線の勾配すなわちみかけの二次反応速度定数 k_2' が小さくなつている。また、純酸素を吹付けて表面運動を回復させた後で純アルゴンを吹付けた場合の脱酸速度は暫時の間速く

* 実際には、溶融銀-酸素間反応は物質移動と二次反応の混合律速であるが、純アルゴンによる脱酸の場合二次反応律速に近くなることがわかっているので¹⁷⁾、実験結果を二次反応速度式により整理した。

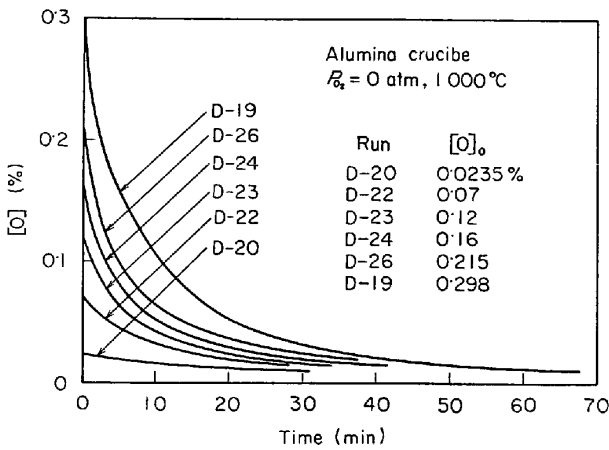


Fig. 6. Desorption of oxygen into pure argon with various initial concentrations.

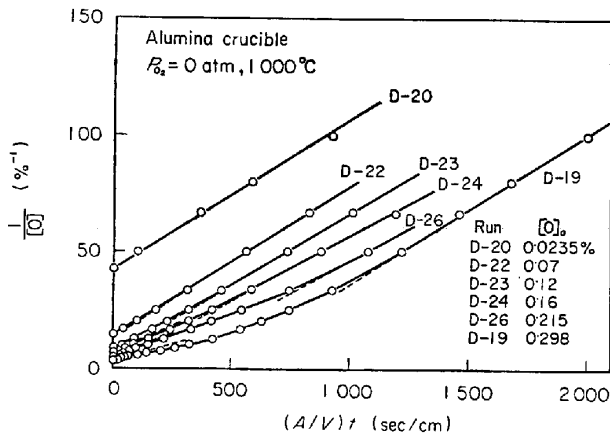


Fig. 7. Second-order plots for desorption of oxygen into pure argon with various initial concentrations.

なっていることも明らかである。

4.2 純アルゴンによる脱酸

表面運動の減衰、停止と諸因子との関係を明らかにするため、まず初期酸素濃度 $[O]_0$ を変化させた純アルゴン脱酸の実験をアルミナをつぼを用いて行ない、Fig. 6 に示した。 $[O]_0$ が 0.16% 以上の場合、はじめは表面は自由に運動しているが、ある時間経過すると表面運動の減衰、停止が起こるのがみられた。一方、 $[O]_0$ が 0.12% 以下では観察によつては表面運動の減衰は認められなかつた。また、前者の場合でいつたん表面運動が停止しても、そのまま脱酸をつづけ、 $[O]$ が 0.08~0.06% 以下まで脱酸すると、表面運動は自然に回復し、それ以後表面運動の減衰はみられなかつた。

Fig. 6 の結果を二次反応速度式により整理し、Fig. 7 に示した。まず $[O]_0$ が低く、表面運動の減衰が起こらなかつた場合をみる。 $[O]_0$ がもつとも低い $[O]_0 = 0.0235\%$ (D-20) の場合、 $1/[O]$ と $(A/V)t$ は直線関係にあり、二次反応律速で、二次反応速度定数として

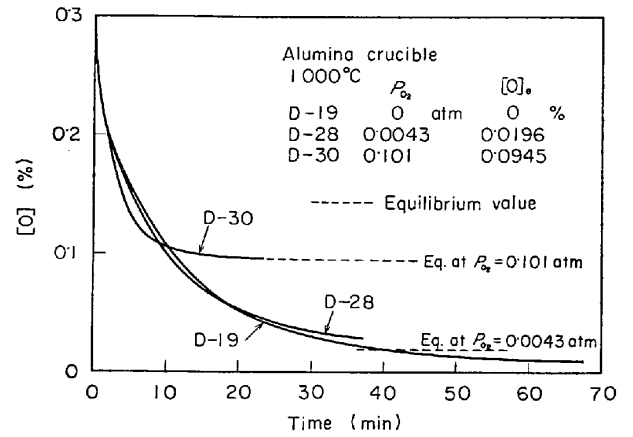


Fig. 8. Desorption of oxygen into argon-oxygen mixtures.

$k_2 = 0.064 \text{ cm}^2/\% \cdot \text{sec}$ が得られた。しかし、 $[O]_0$ が高くなるにつれて、 $1/[O]$ と $(A/V)t$ の関係は 1本の直線では表わされず、脱酸初期では勾配が小さくなっている。これは、 $[O]$ が低い場合には 2次反応律速であるが、高くなるにつれて物質移動によつても律速されるようになるためであり、この点については前報¹⁷⁾で混合律速モデルにより理論的に解明した。

つぎに表面運動の減衰、停止が起こる $[O]_0 > 0.16\%$ の場合では、Fig. 7 からわかるように、 $1/[O]$ と $(A/V)t$ の関係において曲線の勾配に最小値が存在するようになることが注目される。勾配のこのような変化はみかけの二次反応速度定数 k_2' に最小値が存在することを示している。 k_2' が最小になるところは、表面運動がもつとも強く減衰、停止し、それにより脱酸速度が遅くなる場所に相当している。

4.3 アルゴン-酸素混合ガスによる脱酸

Fig. 8 に $P_{O_2} = 0, 0.0043, 0.101 \text{ atm}$ のアルゴン-酸素混合ガスによる脱酸実験の結果を示した。なお、初期酸素濃度 $[O]_0$ は 0.298% 一定とした。 P_{O_2} が 0 および 0.0043 atm の場合は表面運動の減衰、停止が観察されたのに対し、 P_{O_2} が 0.101 atm の場合は表面運動の減衰、停止は認められなかつた。

Fig. 8 で注目されることは 3つの P_{O_2} における脱酸曲線が交叉していることである。このことは気相中の酸素分圧が低いときより高いときの方が脱酸速度が速い場合があることを示している。たとえば、酸素濃度を 0.298% から 0.12% に下げるのに要する時間は 0.101, 0.0043, 0 atm の順に長くなっている。この現象は P_{O_2} が低いほど表面運動の減衰、停止に基づく脱酸速度の減少が大きいことを表わしているが、詳細は次章で考察する。

Fig. 9 には、Fig. 8 の結果を二次反応速度式 ((26),

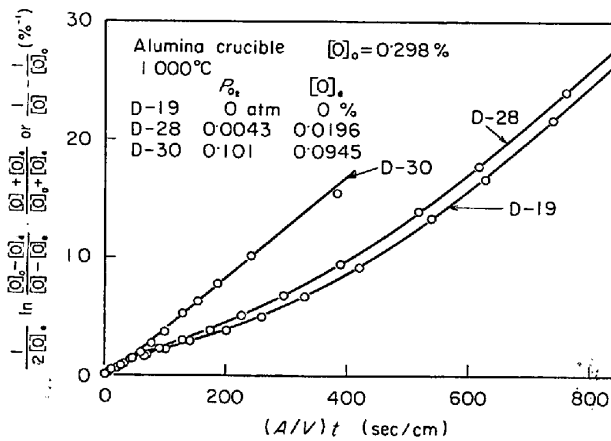


Fig. 9. Second-order plots for desorption of oxygen into argon-oxygen mixtures.

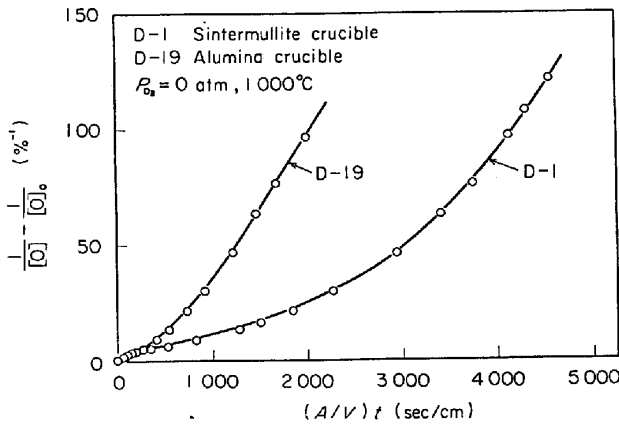


Fig. 10. Effect of trace contaminants on desorption of oxygen into argon.

(27)式) により整理して示した.

$$\frac{1}{2[O]_e} \ln \frac{[O]_0 - [O]_e}{[O] - [O]_e} \cdot \frac{[O] + [O]_e}{[O]_0 + [O]_e} = k_2' \frac{A}{V} t \quad ([O]_e \neq 0) \dots\dots\dots (27)$$

図からわかるように、表面運動の減衰が認められない $P_{O_2} = 0.101 \text{ atm}$ の場合は、曲線の勾配に最小値が存在しない。一方、表面運動が減衰、停止する $P_{O_2} = 0, 0.0043 \text{ atm}$ の場合には勾配に最小値が存在しており、表面運動の減衰、停止による脱酸速度の減少を明りように示している。

4.4 微量不純物の影響

Fig. 10 は純アルゴンによる脱酸についてアルミナるつぼとシンタームライトるつぼの場合を比較したもので、結果は二次反応速度式により整理してある。図からわかるように、アルミナるつぼの場合脱酸速度はシンタームライトるつぼの場合よりかなり速い。両者の場合とも脱酸途中で表面運動の減衰、停止がみられたが、この期間はアルミナるつぼの方がシンタームライトるつぼよ

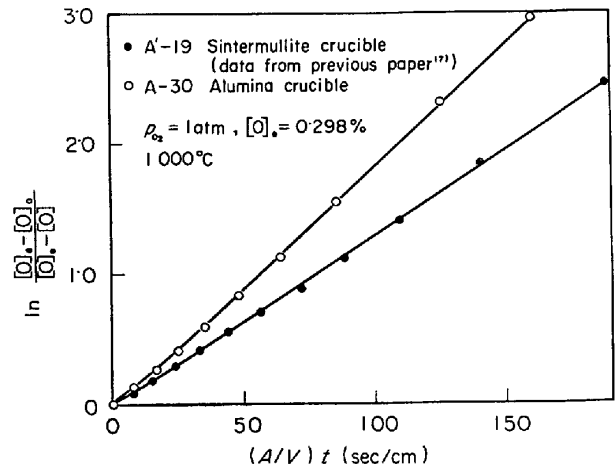


Fig. 11. First-order plots for absorption of oxygen by liquid silver.

り短かかった。これより溶融銀中に耐火物との反応などによつて混入してくる微量不純物が表面運動、反応速度に影響することは明らかである。

4.5 酸素吸収

本実験では、酸素吸収は純酸素吹付けによる吸収についてのみ行なつた。アルミナるつぼとシンタームライトるつぼの場合の実験結果の1例を一次反応速度式により整理して Fig. 11 に示した。

$$\ln \frac{[O]_e - [O]_0}{[O]_e - [O]} = k_1' \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (28)$$

Fig. 11 より、酸素吸収の場合もアルミナるつぼの方がシンタームライトるつぼより反応速度が速いことがわかる。

酸素吸収の場合には、脱酸の場合と異なり、表面運動が減衰、停止するという現象は全く観察されなかつた。これは4.1で述べた実験結果と一致している。

5. 考 察

EREMENKO と NAIDICH¹⁸⁾, BERNARD と LUPIS¹⁹⁾ は酸素が溶融銀の表面張力を著しく減少させることを見出している。これより酸素が溶融銀中で著しい表面活性を示すことがわかる。BERNARD らによると、溶融銀表面への酸素の吸着が飽和に達する酸素分圧 P_{O_2} は約 0.1 mm Hg と非常に低い。このとき表面張力は約 200 dyne/cm 減少している。

溶融銀中での酸素がこのように強い表面活性成分であることを考えると、本実験において実際に Fig. 1 に示したような機構で表面運動が抑制され減衰、停止することが十分考えられる。

以下に、本実験で観察された表面運動が減衰、停止する現象を2.2で行なつた解析結果に基づいて考察し、さ

らに微量不純物の表面運動に及ぼす影響、表面運動の減衰、停止による物質移動係数の減少について検討する。

5.1 酸素吸収における表面運動

純酸素吹付けによる酸素吸収では表面運動の減衰はまったく起こらない。また、前報¹⁷⁾で報告したアルゴン-酸素混合ガス ($P_{O_2} > 0.1 \text{ atm}$) 吹付けによる酸素吸収の場合も表面運動は減衰しなかった。

解析によれば、熔融銀表面上に表面圧が存在しない場合には、(10)式において $d\sigma/dx=0$ となり、 $\partial u/\partial y=0$ となるため、 u は一定で、表面運動の減衰は起こらないはずである。このことと実験結果をあわせれば、酸素吸収の場合には、表面更新が行なわれても、表面における吸着濃度の分布はなく、表面圧が存在しないと考えられる。2.2 の解析でガス吸収の場合表面張力の不均一な分布はないことを述べ、その前提として気相からの酸素の吸着が非常に速いものと仮定したが、この仮定は以上の理論と実験の比較から妥当であることが示された。

Fig. 4, 5 に示したように脱酸中に運動が停止した表面に純酸素を吹付けるとほとんど瞬間的に表面運動が回復した。このことも気相からの酸素の吸着速度が非常に速いことを示しており、酸素吹付けとほとんど同時に表面圧が0になり、表面運動が回復するものと考えられる。

5.2 純アルゴンによる脱酸における表面運動

Fig. 4~7 に示したように純アルゴンによる脱酸の場合、初期酸素濃度 $[O]_0$ によつては、表面運動が減衰、停止する現象が起こつたが、これは以下に述べるように表面活性元素である酸素の浴表面への吸着現象によつてよく説明できる。

純アルゴンによる脱酸では、表面への酸素の吸着は液相からの吸着によつて規定される。このような場合、2.2 における理論解析の結果より、 $(-d\sigma/d\Gamma) \cdot C_{\infty}/\rho u^2_{\infty}$ ($C_{g\infty}=0$) が大きいほど表面更新によつて浴表面上に吸着濃度の不均一な分布ができやすく、その結果表面圧を生じ、表面運動の減衰、停止が起こりやすくなることがわかつている。Fig. 6 に示した実験結果においても、 $[O]_0$ が高いほど表面運動の減衰、停止が起こりやすく、 $[O]_0$ が低くなるにつれて表面運動の減衰、停止が起こりにくくなつたが、これらの現象は、前者では C_{∞} すなわち $(-d\sigma/d\Gamma) \cdot C_{\infty}/\rho u^2_{\infty}$ が大きく、後者では小さいことで説明できる。また、 $[O]$ が低くなると表面運動が自然に回復するもの、 $(-d\sigma/d\Gamma) \cdot C_{\infty}/\rho u^2_{\infty}$ が小さくなるためである。

表面運動が完全に停止してしまう場合でも、アルゴンを吹付けると瞬間的に停止するのではなく、徐々に減衰

し、その後完全に停止するが、これはつぎのように説明される。すなわち、脱酸を開始する前には酸素を吹付け、酸素吸収をさせるため、表面は自由に運動しており、その慣性力によつて脱酸を開始しても表面運動はすぐには停止しないものと考えられる。

5.3 アルゴン-酸素混合ガスによる脱酸における表面運動

Fig. 8, 9 に示したように、アルゴン-酸素混合ガスによる脱酸の場合、気相中の酸素分圧によつて表面現象が異なることが見いだされたが、これはつぎのように説明される。

アルゴン-酸素混合ガスによる脱酸の場合、酸素の浴表面への吸着は液相からだけでなく、気相からも起こる。5.1 で述べたように気相からの吸着速度は十分速いので、気相中の酸素分圧が高くなるほど、表面の吸着濃度は高くなつていくと考えられる。すなわち、酸素分圧が高くなるに従つて $C_{g\infty}$ が大きくなるため、表面運動を支配する $(C_{\infty}-C_{g\infty})$ が小さくなり、2.2 における解析より表面運動の減衰、停止が起こりにくくなることがわかる。これが、 $P_{O_2}=0.101 \text{ atm}$ における脱酸では表面運動の減衰が起こらず、 $P_{O_2}=0.0043 \text{ atm}$ では表面運動の減衰、停止が起こつた理由である。

5.4 表面運動に対する微量不純物の影響

Fig. 10 にアルミナるつぼとシタームライトるつぼを用いた純アルゴンによる脱酸を比較し、シタームライトるつぼでは表面運動が減衰、停止している期間が長いことを示したが、これはるつぼ反応によりメタル中に混入してきた SiO_2 などの微量不純物の影響であると考えられる。しかしながら、酸素吸収の場合(4.5, 5.1)には、表面は自由に運動し、減衰、停止は全く認められなかった。このことより表面運動の減衰、停止が不純物の汚染のみによつて起こるのではないことがわかる。また、表面運動が停止していても、純酸素を吹付けると表面はほとんど瞬間的に運動し始めることも以上の推定を支持している。これは、純酸素を吹付けると同時に不純物が除かれるとは考えられないからである。

以上の考察から、表面運動の減衰、停止の主たる原因は表面圧にあり、るつぼ反応により混入する微量不純物はこの表面運動の減衰、停止を促進する作用があると言える。

5.5 表面運動の減衰、停止による物質移動係数の変化

2.1 で述べたように、一般に表面運動の減衰、停止は物質移動係数 k_1 をかなり減少させる。したがつて、本研究の場合も表面が自由に運動している酸素吸収と表面運動の減衰、停止が起こる場合の脱酸では k_1 は異なる

ことが予想される。以下に表面運動の減衰、停止によつて k_1 がどのように減少するかを検討してみる。

二次反応速度定数 k_2 が既知の場合、つぎの式で表わされる総括反応速度式を用い、物質移動係数 k_1 を求めることができる。

$$n = \frac{d[O]}{dt} = k_2 \frac{A}{V} ([O]_0^2 - [O]_1^2) = k_1 \frac{A}{V} ([O]_1 - [O]) \quad \dots\dots\dots (29)$$

ここで、 $[O]_1$ は表面濃度である。実験から得られた $d[O]/dt$ と k_2^* を上式に代入して、 $[O]_1$ を計算する。つぎに、 $d[O]/dt$ と $([O]_1 - [O])$ の関係より物質移動係数 k_1 が求まる。

代表例として、初期酸素濃度 $[O]_0$ を変化させた純アルゴンによる脱酸 (Fig. 6) と純酸素の吸収 (Fig. 11, A-30) の場合につき (29) 式より k_1 を計算し、これと $[O]$ の関係を Fig. 12 に示した。 $[O]_0$ が 0.298% のときの純アルゴンによる脱酸の場合、 k_1 は $[O]$ の減少とともに徐々に減少し、最小値を経て、また増加している。このような $[O]$ による k_1 の変化は表面運動の強さの変化に対応している。すなわち k_1 が徐々に減少してゆく脱酸初期では表面運動も徐々に減衰している。表面運動が完全に停止したところで k_1 は最小値となり、その値は表面運動が自由なときの約 1/7 になっている。 $[O]$ が低くなつて、 k_1 が逆に増加するところでは、表面運動も自然に回復している。これより物質移動係数の大きさは表面運動の強さに密接な関係があり、このことは少なくとも定性的には 2.1 で示した理論的な結果に一致していることがわかる。

Fig. 12 において $[O]$ が同じ値でも $[O]_0$ が低くなるに従つて k_1 は大きくなつている、これは、その $[O]$ に到達するまでの脱酸過程における表面運動の減衰の強さ、すなわち表面運動を維持しようとする慣性力の減少の度合が $[O]_0$ が低くなるほど小さくなるからである、

$[O]_0 < 0.12\%$ における脱酸では、表面運動の減衰は認められなかつたが、このような場合には k_1 は大きく、ほぼ一定値を示している。表面運動の減衰が全く認められない酸素吸収の場合も k_1 はほぼ一定であり、しかも $[O]_0 < 0.12\%$ における脱酸より得られた k_1 の値にほぼ等しい。これは本項における解析が妥当であることを示すものである。

5.6 物質移動係数に対する微量不純物の影響

* 酸素吸収と脱酸では、熔融銀表面における酸素の吸着状態が異なるため k_2 が変化することが考えられる。しかし、その変化は表面運動が物質移動係数に及ぼす影響より小さいと考え、 k_2 はつねに同じ値をとるものとする。ここでは、Fig. 7 より得られた $k_2 = 0.064 \text{ cm}^2 / \% \cdot \text{sec}$ を用いる。

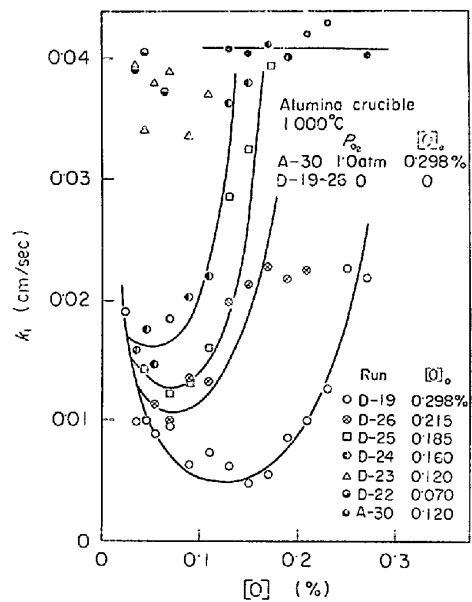


Fig. 12. Effect of surface movement on mass transfer coefficient—Desorption of oxygen into pure argon and absorption of oxygen by liquid silver.

Fig. 11 に示した酸素吸収の結果より物質移動係数 k_1 を計算したが、アルミナるつぼでは $k_1 = 0.041 \text{ cm/sec}$ 、シタームライトるつぼでは $k_1 = 0.022 \text{ cm/sec}$ で、るつぼによつてかなりの差異が認められた。しかし、いずれの場合でも表面運動の減衰は全く認められなかつたので、その差異は、5.4 で述べたような、表面圧による表面運動の抑制が微量不純物によつて促進される作用に基づくものではない。

したがつて、使用したるつぼによつて生ずる物質移動係数の大きな差を説明するためには、表面抵抗を考慮する必要があると考えられる。すなわち、シタームライトるつぼの場合、熔融銀とるつぼとの反応によつて SiO_2 などが混入し、それが表面抵抗として働いていた可能性が十分考えられる。

これと類似の現象が、RICHARDSON ら²⁰⁾ により窒素-酸素混合ガスから溶銅への酸素の吸収実験で見出されている。すなわち高純度銅中に 2 ppm という極微量の Si が含まれている場合でも、表面に SiO_2 の膜ができ、酸素吸収速度は著しく減少した。表面膜の存在が物質移動係数を大きく減少させることについては従来常温でよく観察されていたが、以上のことより冶金反応においても場合により微量不純物による汚染が反応速度に大きな影響を及ぼすことがわかつた。

6. ガス-溶鉄間反応における表面運動の影響

以上に述べた熔融銀について見出された現象と関連あ

るとみなされる現象が溶鉄について報告されているので、以下これについて述べる。

KING ら²¹⁾は、自然対流によつて攪拌されている溶鉄の CO 吸収とアルゴンおよびアルゴン-CO 混合ガスによる CO 放出について実験を行ない、つぎの結論を得ている。吸収速度はすべての炭素濃度範囲で溶鉄中の酸素の移動によつて律速される。一方、アルゴンを用いた場合の放出速度は、炭素濃度が高いときには吸収の場合とほぼ同じ速度であつたが、低くなると吸収の場合よりかなり遅くなつた。しかし、アルゴン中に CO を混合した場合の放出速度は、炭素濃度が低くても吸収の場合にほぼ等しかつた。

以上の現象は本実験結果に完全に対応しており、本報で提案した流体力学モデルによりつぎのように合理的に説明できる。

CO 吸収の場合、表面活性元素である酸素が気相側から迅速に吸着される。したがつて、表面における酸素の吸着濃度は均一に保たれ、表面運動の減衰は起こらない。

つぎにアルゴンによる CO 放出を考える。浴内の炭素濃度が低い場合には、酸素濃度が高い。この場合、2.2 の解析で示したように表面更新による表面張力の不均一な分布が顕著になり、その結果表面運動の減衰が起こり、放出速度は吸収速度より遅くなる。しかし、アルゴン中に CO を混合すると、浴内酸素濃度が高い場合でも液相と気相の酸素ポテンシャルの差が小さくなるため、本実験と同様に表面運動の減衰が起こりにくくなり、放出速度は吸収速度に近くなる。またアルゴンによる CO 放出でも炭素濃度が高いときには放出速度が吸収の場合に等しくなるのは、浴内酸素濃度が低くなり、表面運動の減衰が起こりにくくなるためである。

以上のような現象は溶鉄についての他の反応系でも十分起こる可能性があり、今後研究を要する重要な問題であると考えられる。

7. 結 論

熔融銀-酸素間反応において、気相の酸素ポテンシャルが液相のそれよりも低く、かつその差が大きいときに、浴内が高周波誘導攪拌されていても、表面における運動が減衰、停止することを示した。一方、気相の酸素ポテンシャルが液相のそれよりも高いとき、あるいは低くてもその差が小さいときには表面運動の減衰は起こらなかつた。表面運動が減衰、停止する原因は、誘導攪拌に伴う表面更新によつて酸素の表面活性の性質に起因する表面圧が生ずることにあると推定された。また、るつ

ぽ反応などによつて混入する微量不純物が表面運動の減衰、停止を促進することを示した。またガス-溶鉄間反応系における表面運動の減衰について言及した。

記 号

A : ガス-メタル界面積	(cm^2)
C : 濃度	(mol/cm^3) または ($\text{wt}\%$)
D : 拡散係数	(cm^2/sec)
$f(\eta)$: (12) 式によつて定義される関数	(-)
k_a : (19) 式における定数	(-)
k_1 : 物質移動係数	(cm/sec)
k_1' : みかけ一次反応速度定数	(cm/sec)
k_2 : 二次反応速度定数	($\text{cm}/\% \cdot \text{sec}$)
k_2' : みかけ二次反応速度定数	($\text{cm}/\% \cdot \text{sec}$)
n : 総括反応速度	($\%/ \text{sec}$)
$[O]$: 浴内酸素濃度	($\text{wt}\%$)
P_{O_2} : 酸素分圧	(atm)
R : 半径	(cm)
Re : レイノルズ数 ($=u_\infty x/\nu$ または $2u_\infty R/\nu$)	(-)
Sc : シュミット数 ($=\nu/D$)	(-)
t : 時間	(sec)
V : メタル体積	(cm^3)
u, v : 表面に対して平行、垂直方向の速度	(cm/sec)
x, y : 表面に対して平行、垂直方向の距離	(cm)
α : (14) 式により定義される定数	($\text{dyne}/\text{cm}^{3/2}$)
β : (20) 式における定数	(cm)
Γ : 吸着濃度	(mol/cm^2)
Γ_0 : (19) 式における定数	(mol/cm^2)
γ : 可動表面と不動表面の物質移動係数の比	(-)
η : (12) 式によつて定義される変数	(-)
μ : 粘性係数	($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$)
ν : 動粘性係数	(cm^2/sec)
π : 表面圧 ($=\sigma_0 - \sigma$)	(dyne/cm)
σ : 表面張力	(dyne/cm)
σ_0 : 純物質の表面張力	(dyne/cm)
ψ : (12) 式によつて定義される流関数	(cm^2/sec)

添字

e : 平衡
i : 表面
x : 局所 (x の位置における)
∞ : 流体本体
0 : 初期 ($t=0$ における)

文 献

- 1) W. A. FISCHER and A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 215
- 2) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans.

- AIME, 227(1963), p. 844
- 3) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 134
 - 4) J. T. DAVIES: Advances in Chemical Engineering, 4 (1963), p. 1 [Academic Press]
 - 5) R. L. MERSON and J. A. QUINN: A.I. Ch. E. Journal, 10 (1964), p. 804
 - 6) A. N. TERNOVSKAYA and A. P. BELOPOLSKII: Zhm. Fiz. Khim., 24 (1950), p. 43
 - 7) S. LYNN, J. R. STRAATEMEIR, and H. KRAMERS: Chem. Eng. Sci., 4 (1955), p. 63
 - 8) E. RUCKENSTEIN: Chem. Eng. Sci., 20 (1965), p. 853
 - 9) E. J. CULLEN and J. F. DAVIDSON: Trans. Faraday Soc., 53 (1957), p. 113
 - 10) D. HAMMERTON and F. H. GARNER: Trans. Inst. Chem. Eng., 32 (1954), S18
 - 11) F. H. GARNER and A. H. HALE: Chem. Eng. Sci., 2 (1963), p. 157
 - 12) V. G. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics, (1962), Chapter 8 [Prentice-Hall]
 - 13) 城塚正, 平田彰, 酒井清孝: 化学工学, 33 (1969), p. 168
 - 14) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141
 - 15) F. D. RICHARDSON: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1622
 - 16) H. MIRELS: NACA TN 3401(1955); TN 3712 (1956)
 - 17) 佐野正道, 森一美, 松島美継, 鈴木鼎, 鉄と鋼: 58(1972), p. 254
 - 18) V. N. EREMENKO and Yu. V. NAIDICH: The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, ed. by V. N. EREMENKO, (1963), p. 65 [Consultants Bureau (New York)]
 - 19) G. BERNARD and C.H.P. LUPIS: Met. Trans., 2(1971), p. 2991
 - 20) C. G. GLEN and F. D. RICHARDSON: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. BELTON and W. L. WORREL, (1970), p. 369 [Plenum Press]
 - 21) T. B. KING, R. A. KARASEV, and P. DASTUR: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. BELTON and W. L. WORREL, (1970), p. 409 [Plenum Press]
-