低温度 Ar+O₂ ガス気流中での溶融アルミニウムの蒸発速度と凝縮粒子の性状

横山 誠二 小久保貞男[†] 斎藤 己由^{††}
伊藤 公允^{†††} 川上 正博

豊橋技術科学大学生産システム工学系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 3 (1993), pp. 282-288

Evaporation Rate of Molten Aluminum in Low Temperature Ar+O₂ Gas Flow and Characteristics of Condensed Particles

Seiji Yokoyama, Sadao Kokubo, Katsuyoshi Saito,
Koin Ito and Masahiro Kawakami

Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi

Molten aluminum was evaporated in a cold gas stream of Ar+O₂ mixture in order to investigate both the evaporation rate of the liquid metal and the characteristics of condensed particle in the reactive gas stream. Experiments were carried out under various oxygen partial pressures (P_{O_2}), temperatures and total gas flow rates using a levitation melting apparatus. The relations between the evaporation rate and P_{O_2} could be classified into three regions; i. e. low, medium and high P_{O_2} regions. The rate in each P_{O_2} region was discussed using a counter flux model of aluminum vapor and oxygen in the boundary layer around the levitated specimen.

The results obtained in each P_{O_2} region were summarized as follows:

(1) Low P_{O_2} region: As most oxygen reacted with aluminum particles after condensation of the aluminum vapor, the evaporation rate was almost the same as the one in the Ar gas stream irrespective of P_{O_2} . The condensed particles were a mixture of aluminum and widely defined γ -Al₂O₃. The amount of the γ -Al₂O₃ increased with an increase of P_{O_2} .

(2) Medium P_{O_2} region: As oxygen diffused beyond the site where the aluminum vapor nucleated, it reacted with the aluminum vapor. The boundary layer thickness for the aluminum vapor decreased with an increase of P_{O_2} , so that the evaporation rate increased linearly. The condensed particles were almost widely defined γ -Al₂O₃. As a whole, it could be said that the mean particle diameter decreased with increasing P_{O_2} and total gas flow rate and with decreasing temperature.

(3) High P_{O_2} region: As oxygen diffused onto the levitated specimen surface, an oxide film covered on the specimen surface. Accordingly, the vaporization of aluminum ceased and no particle was obtained.

(Received October 16, 1992)

Keywords: aluminum, evaporation rate, levitation melting, argon+oxygen gas mixture, particle diameter distribution, γ -Al₂O₃, ultra fine particle

I. 緒 言

超微粒子合成法の一つに減圧下の不活性ガス中で金属を蒸発、凝縮させるガス中蒸発・凝縮法がある⁽¹⁾。この方法においては、不活性ガスに酸素などの反応性ガスを添加することにより酸化物などの化合物超微粒子まで合成されている。従来のガス中蒸発法に関する研究は減圧下においてなされたものが多く、大気圧下での研究は少ない。そこで前報⁽²⁾では、大気圧下での低温度不活性ガス気流中で溶融 Al を蒸発させる実験を行

い、蒸発速度と凝縮粒子の大きさについて浮揚試料周辺の温度分布と均質核生成理論を用いて検討した。その結果、蒸発速度、平均粒子径および粒子径分布の分散は予測できることなどを明らかにした。

本研究では、ガス中蒸発法の基礎研究の一環として、大気圧下の反応性ガス気流中での溶融金属の蒸発速度と凝縮粒子性状について調査、検討する。大気圧下での溶融金属の蒸発速度は、金属蒸気と反応するガスを添加することによって増大することが知られているが、凝縮粒子についてはほとんど検討されていない⁽³⁾⁽⁴⁾。そこで前報と同じく溶融金属に Al を選び、Ar+O₂ 気流中でそれを蒸発させる実験を行い、蒸発速度(凝縮粒子に着目すれば粒子の生成速度)と凝縮粒子の両者について調査、検討した。

[†] 豊橋技術科学大学大学院生, 現在: 昭和アルミニウム㈱

^{††} 豊橋技術科学大学大学院生

^{†††} 豊橋技術科学大学生産システム工学系, 現在名誉教授

II. 実 験

実験装置、供試材料と実験方法は前報に述べたものと大略同じなので、以下に略記する。

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示した。所定流量の Ar (99.9 mol%) を反応管内に流しながら、浮揚溶解用 Al 試料 (純度 99.8 mass%, 質量 $3.500 \pm 0.005 \times 10^{-3}$ kg) を石英台に載せて溶解コイルの位置まで上げ浮揚溶解した。試料は約 20 s で溶解した後、10 s 後の約 1773 K で蒸発が目視で認められ、約 1823 K で試料表面の酸化物粒子は除去された。蒸発が目視で認められる時刻を時間の基準とした。酸素 (99.5 mol%) を添加すると Al と酸素との反応熱により試料温度は上昇した。そこで、実験温度よりも低い温度で所定流量の酸素を Ar ガスに添加し、高周波発振機の出力を調整して、試料を実験温度に ± 10 K で保持した。所定時間経過後、酸素流入を止めてから 10 s 後に電源を切り、試料を水冷鋳型に落下させ急冷採取した。

蒸発質量は、酸素流入停止後の Ar 中での蒸発質量を考慮して、実験前後の浮揚試料の質量差より算出した。凝縮粒子を TEM, SEM, 粉末 X 線回折で観察、同定した。また、画像解析装置でその粒径(円相当径)を 1000~2000 個の範囲で測定した。

実験条件を Table 1 に示した。Table 1 に示したガス流量は 293 K で測定したものである。発振機性能の制約から Ar 気流中で試料を安定に保持できる温度範囲は 1873~2323 K であったが、酸素を添加すると浮揚 Al 試料は揺動し、Ar+O₂ 気流中では約 2023 K 以下の温度に試料を保持することは困難であった。そこで実験は Table 1 に示す温度範囲で行った。実験は各 Run no. において温度と全ガス流量を一定に保持して、酸素分圧 $P_{O_2} (P_{O_2} + P_{Ar} = 101.3 \text{ kPa})$ を変えて行った。ただし酸素

Table 1 Experimental conditions. Total gas flow rate (Ar+O₂) was measured at 293 K.

Run no.	Temperature/K	Total gas flow rate/ $10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Oxygen partial pressure, P_{O_2}/kPa
1	2073	8.3	0.0~3.5
2	2073	16.7	0.0~3.5
3	2073	25.0	0.0~3.5
4	2173	16.7	0.0~4.5
5	2273	8.3	0.0~4.5
6	2273	16.7	0.0~4.5
7	2273	25.0	0.0~4.5

を添加していない Ar 気流のみの実験における酸素分圧を $P_{O_2} = 0.0 \text{ kPa}$ とした。Run nos. 1~3 と Run nos. 5~7 では、温度を一定にして蒸発速度におよぼす全ガス流量の影響を調べ、Run no. 1 と no. 5, Run nos. 2, 4, 6 および Run no. 3 と no. 7 では、全ガス流量を一定にして蒸発速度におよぼす温度の影響を調査した。

III. 実 験 結 果

1. 蒸発速度

(1) 酸素分圧および温度の影響

Ar+O₂ 気流中での蒸発質量の経時変化におよぼす酸素分圧 P_{O_2} の影響を Fig. 2 に例示した。図の縦軸の値には、蒸発質量を初期の浮揚 Al 試料の外形状から算出した表面積で除した単位面積当たりの蒸発質量値を用いた。 $0 \leq P_{O_2} \leq 2.7 \text{ kPa}$ の範囲では蒸発質量は時間とともに直線的に増大した。これは前報⁽²⁾で述べたように蒸発量が小さいので表面積はあまり変化していないことによる。 $P_{O_2} = 3.2 \text{ kPa}$ では蒸発質量は初期において直線的に増大した後、しだいに蒸発速度は低下し、ある時間経過後蒸発はほとんど進行しなかった。蒸発質量が直線の増加から曲線の増加に変化する時間で、浮揚試料の上部にまず酸化物が認められた。その酸化物は時間経過とともに膜状に成長し、最終的には浮揚 Al 試料全表面を覆った。したがって浮揚試料の自由表面積が時間とともに減少しているので、蒸発質量

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Fig. 2 Change in mass of metal evaporated with time.

Fig. 3 Effect of P_{O_2} on the evaporation rate at each temperature.

が曲線的に増加したと思われる。 $P_{O_2} > 3.4$ kPa では酸素を添加すると同時に酸化膜が生成し、蒸発減量の測定は困難であった。

各温度における蒸発速度と酸素分圧の関係を Fig. 3 に示した。ここで蒸発速度は Fig. 2 に例示した直線の傾きである。各温度において、蒸発速度と酸素分圧の関係は3つの領域、すなわち蒸発速度が酸素分圧とともにほぼ一定値を示す領域、蒸発速度が酸素分圧の増大とともに直線的に大きくなる領域および蒸発がほとんど進行しない領域(以後順に低酸素分圧領域、中酸素分圧領域、高酸素分圧領域と呼ぶ)に大別される。このうち高酸素分圧領域では凝縮粒子はほとんど得られなかったため、以後の調査対象から除外した。また各酸素分圧における蒸発速度は、温度が高くなると大きくなった。

低酸素分圧領域と中酸素分圧領域の境界となる酸素分圧(以後境界酸素分圧と呼ぶ)は、温度が高くなるにつれて大きくなった。中酸素分圧領域と高酸素分圧領域の境界となる酸素分圧(以後限界酸素分圧と呼ぶ)は、温度が高くなるにつれて大きくなるが、2173 K と 2273 K でのその酸素分圧はほぼ等しかった。中酸素分圧領域での直線の傾きは温度が高くなると小さくなる傾向があった。

(2) 全ガス流量の影響

各全ガス流量における蒸発速度と酸素分圧の関係を Fig. 4 に示した。全ガス流量を変えても蒸発速度と酸素分圧との関係は、前述したように3領域に分けられる。各酸素分圧において、全ガス流量が大きくなるにつれて蒸発速度は大きくなった。2273 K の全ガス流量 $25 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の境界酸素分圧を除いて、境界酸素分圧と限界酸素分圧は各温度においてガス流量によらずそれぞれほぼ同じであり、また中酸素分圧領域での直線の傾きは、各温度においてガス流量が大きくなると大きくなった。

ここで、限界酸素分圧での蒸発速度は最大であるが、この速度は Ar 中での蒸発速度の約1.4~4.3倍大きく、また Langmuir の式から算出される真空中での蒸発速度⁽³⁾よりは1/7700~1/2200と小さかった。

Fig. 4 Effect of P_{O_2} on the evaporation rate at each total gas flow rate.

2. 凝縮粒子

(1) 粒子形状と粒子の同定

凝縮粒子の色は Ar ガスのみの場合には灰色であり、低酸素分圧領域では灰色と白色が混在し、酸素分圧が大きくなるにつれて白色粒子が多くなった。中酸素分圧領域で得られた凝縮粒子の色は酸素分圧によらず白色であった。

粉末 X 線回折の結果を Fig. 5 に示した。低酸素分圧領域では金属 Al とアルミナのピークが混在しているため、前述した粒子の色から判断しても、この酸素分圧領域では $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ の混合超微粒子が得られていることが分かった。中酸素分圧領域では大部分が Al_2O_3 で、金属 Al の弱いピークも認められた。検出されたアルミナは酸素分圧と温度によらず準安定相で

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of fine particles obtained at various P_{O_2} (run no. 2).

Fig. 6 Transmission electron microphotographs of γ - Al_2O_3 particles obtained at run no. 2; (a) $P_{\text{O}_2}=0.51$ kPa, (b) $P_{\text{O}_2}=2.33$ kPa.

ある広義の γ 型 (γ, δ, θ - Al_2O_3) であり、安定相である α 型は認められなかった。

Fig. 6 に凝縮粒子の形状を例示した。Ar 気流中で得られた粒子は前報で述べたように球形であった。低酸素分圧領域で得られた粒子は、数 nm の Al_2O_3 超微粒子 (Fig. 6(a)) と球形の Al 粒子の混合粒子であった。中酸素分圧領域で得られた Al_2O_3 粒子 (Fig. 6(b)) は球形であった。 Al_2O_3 の粒子形状が球形であることから、この粒子は一旦 Al_2O_3 の液相 (m. p. 2323 K) を経ていると考えられる。したがって、液滴粒子が凝固する際に準安定相の核が出現し、安定相である α - Al_2O_3 に変体することなく、準安定相が成長したものと考えられる。この粒子には双晶あるいは積層欠陥が観察された。

(2) 粒子径分布

Fig. 7 に凝縮粒子の粒子径分布を示した。ただし、低酸素分圧領域での粒子径分布については、Fig. 6(a) に示した数 nm の Al_2O_3 粒子の計数が困難であったので、分布の測定は行わなかった。図の縦軸は確率密度関数に対応するように頻度を分級間隔で除した値である。粒子径分布は必ずしも一つ山の分布を示さず、粒子径の比較的小さいところでは指数分布、粒径の比較的大きいところではひとつ山の分布を示す混合分布を示すものもあった。粒子径分布は酸素分圧が大きくなるにつれて粒子径が小さくかつ分布範囲の狭い方に移行する。減圧下において得られた凝縮粒子の粒径分布の多くは幾何標準偏差 1.36~

Fig. 7 Particle diameter distributions obtained at various P_{O_2} (run no. 2).

1.60 の対数正規分布に従うことが知られている⁽⁶⁾。しかし本実験で得られた凝縮粒子の分布は、あまり対数正規分布には従わず、どちらかと言えばワイブル分布に近かった。そこで平均粒子径と分布の広がりを示す分散を累積分布、頻度分布から算出した。

Fig. 8 に平均粒子径および分散におよぼす酸素分圧の影響を示した。前述したように低酸素分圧領域での粒子径分布は不明であるので、平均粒子径と分散は求められないが、酸素分圧が大きくなるにつれて平均粒子径と分散は小さくなり、限界酸素分圧近くではそれらはほぼ一定となった。

Fig. 9 に各温度における限界酸素分圧近傍での平均粒子径および分散と混合ガス流量の関係をそれぞれ示した。各温度においてガス流量が大きくなると平均粒子径と分散は小さくなるが、ガス流量が $16.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上ではそれらはガス流量によらずほぼ一定となった。各ガス流量において温度が高くなると平均粒子径および分散も大きくなるが、2073 K と 2173 K のそれらはほぼ等しかった。

IV. 考 察

1. 蒸発速度におよぼす酸素分圧の影響

Al-O 系の平衡蒸気圧⁽⁶⁾を本実験条件の酸素分圧とあわせて

Fig. 8 Effects of P_{O_2} on the mean particle diameter and variance of particle diameter distribution.

Fig. 9 Effects of total gas flow rate on the mean particle diameter and variance of particle diameter distribution at each temperature. Both mean particle diameter and variance are obtained at P_{O_2} beneath which the oxide film covers the surface of levitated aluminum.

Fig. 10 に例示した. 図に示したアルミナに関するデータは α - Al_2O_3 のものである. 平衡論的に考察すると, 本実験の酸素分圧では浮揚 Al 試料は酸素と

で反応し, 浮揚 Al 試料表面に Al_2O_3 酸化膜が生成することになる. そのため Al の蒸発はほとんど期待できない. しかし III.1 節で述べたように, 酸素分圧が限界酸素分圧以下のときは Al は蒸発し, Al_2O_3 酸化膜が生成するのはそれ以上の酸素分圧になったときである. したがって, 浮揚 Al 試料表面の酸素分圧は気相バルク中のそれよりも著しく小さいと考えられる.

大気圧下での蒸発速度はガス側の物質移動によって律速される. そこで, Fig. 11 に模式的に示したように Al と酸素の対向拡散を考え, 蒸発速度を輸送現象論的に検討する. Al と酸素の拡散流束は, 浮揚試料の形状を球とし, 等モル相互拡散, 理想気体, 定常状態を仮定すると, Al 蒸気と O_2 の浮揚試料表面積当たりの拡散流束 J は

Fig. 10 Relation between equilibrium vapor pressure and P_{O_2} .

Fig. 11 Schematic diagrams showing the variation in evaporation rate with P_{O_2} (upper part) and counter flux of Al vapor and O_2 (the lower part).

$$J_{Al} = \frac{D_{Al}}{r_s^2} \frac{C_{Al,s} - C_{Al}}{1/r_s - 1/(r_s + \delta)} \quad (2)$$

$$J_{O_2} = -\frac{D_{O_2}}{r_s^2} \frac{C_{O_2} - C_{O_2,b}}{1/(r_s + \delta) - 1/(r_s + \Delta)} \quad (3)$$

と表せる. ここで, J, D, C は添え字で示したものの流束 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], 相互拡散係数 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], 濃度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], r は浮揚試料中心からの距離 [m], δ は浮揚試料表面からの距離 [m], Δ は境界層厚さ [m] であり, 添え字 s と b は浮揚 Al 試料表面と気体バルク中での値を示す. また C は

$$C = P/RT \quad (4)$$

で表せる. ここで P は各成分の分圧 (蒸気圧) [Pa], R は気体定数 [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$], T は温度 [K] である.

以下に各酸素分圧領域における蒸発速度と酸素分圧との関係について述べる.

(1) 低酸素分圧領域

前報で述べたように, 低温の不活性ガス気流中では Al 蒸気はガス側境界層 Δ 内で均質核生成に基づいて凝縮する. この時の蒸発速度 $\dot{W}$ は式 (2) より,

$$\dot{W} = M_{Al} D_{Al} \left(1 + \frac{\delta_n}{r_s} \right) \frac{C_{Al,s} - C_{Al,n}}{\delta_n} \quad (5)$$

で表せる⁽²⁾. ここで, $\dot{W}$ 蒸発速度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], M_{Al} は Al の原子量 [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$], 下つきの添え字の n は凝縮位置での値を示す.

低酸素分圧領域においては, モデル的には Fig. 11 中の $P_{O_{2,l}}$ で示した状態にあると考えられる. すなわちバルク中の酸素分圧 P_{O_2} が小さいので酸素の流束 J_{O_2} も小さく, 境界層内を拡散するほとんどすべての酸素は Al 蒸気が凝縮した後の液滴粒子

と式(1)で反応する。よって酸素は Ar 気流中で Al 蒸気が凝縮する位置 δ_n よりも浮揚試料側に拡散しないので、 $C_{Al,n}$, δ_n および D_{Al} は酸素分圧によらず一定となり、蒸発速度も酸素分圧によらず一定となる。

(2) 中酸素分圧領域

中酸素分圧領域においては蒸発速度は酸素分圧の増大とともに大きくなるので、モデル的には Fig. 11 の $P_{O_2,m}$ の状態が考えられる。すなわち酸素分圧が大きくなるにつれて酸素の流束が大きくなり、酸素は Ar 気流中で Al 蒸気が凝縮する位置 δ_n よりも試料側に拡散する。Al 蒸気の拡散種に単原子を仮定すると、

の気相反応で Al_2O_3 は生成する。したがって浮揚試料表面から反応が生じる位置までの距離 δ が、Al 蒸気が拡散する境界層厚さとなる。中酸素分圧領域で得られる粒子はほとんど Al_2O_3 であるので、Al 蒸気の拡散流束と酸素の流束との関係は

$$J_{Al} = -4/3 \cdot J_{O_2} \quad (7)$$

となる。

Al_2O_3 の析出が過飽和を必要とする場合、総括の過飽和比 α は式(6)の平衡定数を $K_{(6)}$ とすると

$$\alpha = K_{(6)} (P_{Al,\delta} \cdot P_{O_2,\delta}^{3/4}) \quad (8)$$

で表される。ここで下付きの δ は反応位置を示す。また式(8)は反応位置での P_{Al} と P_{O_2} の関係をも示している。

本実験では反応が生じる位置、分圧(蒸気圧)および過飽和比を特定することはできない。そこで Turkdogan ら⁽³⁾と同様に、 $P_{O_2,\delta}$ は $P_{O_2,b}$ に比べて十分に小さいと仮定して、式(7)を用いて Al の蒸発速度を O_2 の流束から検討する。ここで、 r_s は約 7.4 mm であり、後述するようにして求めた境界層厚さ Δ は約 3.0~5.2 mm であった。また δ_n は 0.31~0.54 mm であり⁽²⁾、反応が生じる位置 δ は $\delta \leq \delta_n$ であるので、蒸発速度 $\dot{W}$ は式(3)と式(7)より近似的に

$$\dot{W} \approx X_{cal} P_{O_2,b} \quad (9)$$

と表される。ここで X_{cal} は

$$X_{cal} = \frac{4M_{Al}D_{O_2}}{3RT_b(\Delta - \delta)} \left(1 + \frac{\Delta + \delta}{r_s} \right) \quad (10)$$

である。

Fig. 11 に示したように、酸素分圧が増大する ($P_{O_2,m} \rightarrow P'_{O_2,m}$) と反応位置までの距離 δ は小さくなると考えられる。実験で得られた蒸発速度は酸素分圧とともに直線的に増大するので、 X_{cal} は酸素分圧によらず一定になるはずである。そこで、まず試料周辺の温度分布 (Fig. 12) を求め、相互拡散係数 D_{O_2} を δ から Δ の幾何平均温度 $(T \cdot 293)^{1/2}$ で算出し、式(10)より X_{cal} を求めた。温度分布と相互拡散係数の算出方法はおよそ前報⁽²⁾に記した通りである。ただし、温度分布の算出に必要なレイノルズ数とプラントル数などの値には、混合ガス中の酸素濃度は約 4.3 mol% 以下であるので、Ar の値を用いた。また反応熱は無視し、 Δ には温度境界層厚さを用いた。これについては後述する。

Fig. 12 に X_{cal} と δ の関係を示した。 X_{cal} は δ の増大に伴いゆるやかに増大するが、 $0 \leq \delta \leq \delta_n$ での X_{cal} の増加率は約 3% であるので、この区間では X_{cal} は一定値と見なしてよい。し

たがって、酸素分圧が増大すると δ は減少するので、式(2)より Al の拡散流束は大きくなり、Al の蒸発速度 ($\dot{W} = M_{Al}J_{Al}$) は増大する。また X_{cal} は δ によらず一定なので、式(9)より蒸発速度は酸素分圧とともに直線的に増大することになる。

Fig. 13 に Fig. 3 と Fig. 4 に示した中酸素分圧領域での直線の傾き X_{obs} と X_{cal} とを比較して示した。Run no. 7 を除いて、両者の値は比較的によく一致している。一定温度でガス流量が大きくなると (Run nos. 1~3 と nos. 5~7), Run no. 7 を除いて X_{cal} と X_{obs} はともに大きくなり、両者の傾向は一致している。一定ガス流量で温度が大きくなると (Run nos. 1, 5, nos. 2, 4, 6 および nos. 3, 7), X_{cal} は大きくなるが、 X_{obs} は小さくなり、両者の傾向は一致しない。ガス流量の X_{obs} におよぼす影響については、ガス流量が増大すると Δ が小さくなるので X_{obs} は大きくなると本モデルからは説明できる。しかし、温度の影響については、本モデルからは説明できない。これは P'_{O_2} は P_{O_2} に比べて十分に小さいと仮定していることに起因すると考えられる。また、ここでは X_{cal} を算出する際の Δ に温度境界層厚さを用いたが、本来は濃度境界層厚さを用いなければならない。II 節で述べたことから分かるように、浮揚試料

Fig. 12 Distributions of temperature and X_{cal} at surrounding of levitated aluminum.

Fig. 13 Comparison between X_{obs} and X_{cal} ; X_{obs} are the gradients of lines existing in the medium P_{O_2} range.

は誘導電流と反応熱によって加熱され、実験温度に保持されている。それゆえ、試料周辺の温度は Fig. 12 に示したような単調な減少を示さず、ある δ で最大を示すことが予想される。 X_{cal} は X_{obs} とほぼ一致していることから、実際の濃度境界層厚さは反応熱を無視して得られた温度境界層厚さに近いものと考えられる。今後、反応が生じる位置、その位置での分圧(蒸気圧)、過飽和比ならびに反応熱を考慮したより詳細なモデルによる検討が必要である。Run no. 7 の X_{obs} と X_{cal} が著しく異なる原因は不明であるが、Al の蒸発速度が最大であるので反応熱総量も大きくなり、生成した Al_2O_3 が再蒸発することも一因として挙げられる。

(3) 高酸素分圧領域

この領域では浮揚 Al 表面に酸化膜が生成するので、モデル的には Fig. 11 の $P_{\text{O}_2, \text{h}}$ の状態が考えられる。すなわち酸素分圧が大きいので酸素の拡散流束 J_{O_2} は、Al の蒸気と式(5)で反応するのに要する酸素流束以上に大きくなる。したがって酸素は浮揚 Al 表面に拡散し、その表面で式(1)により Al_2O_3 の酸化膜を生成する。ただし、本実験温度範囲では Fig. 10 に示したように Al_2O の蒸気圧が大きいので、浮揚試料表面に生成したあるいは気相反応で生成した後浮揚試料表面に付着した Al_2O_3 は、試料表面での酸素分圧が十分に小さければ、

の反応で除去される。したがって、 Al_2O_3 酸化膜が生成する条件は、酸素の拡散流束が Al_2O による酸素除去流束を越えたときになる。

ここで、限界酸素分圧での蒸気速度は真空中での蒸発速度に等しいことが報告されている⁽³⁾。しかし、III.1.(2)節で述べたように、本実験では限界酸素分圧の蒸発速度は真空中でのそれよりも著しく小さい。これは、実験温度よりも低い温度で所定流量の酸素を導入していることに起因する。

2. 凝縮粒子

(1) 低酸素分圧領域

低酸素分圧領域では酸素は Al 蒸気凝縮後の液滴粒子と反応する。酸素の流束が式(7)から得られる Al_2O_3 生成に必要な酸素の拡散流束よりも小さいので凝縮粒子は Al と Al_2O_3 が得られ、バルク中の酸素分圧(酸素の流束)が大きくなるにつれて、 Al_2O_3 の生成量も大きくなるものと考えられる。

(2) 中酸素分圧領域

この酸素分圧領域では、式(7)の関係が成立するので、 Al_2O_3 粒子のみが得られる。 Al_2O_3 の平均粒子径は、全般的な傾向として、酸素分圧と全ガス流量が大きくなると減少し、温度が高くなると増大する。 Al_2O_3 の粒子は液相を経ていると考えられるので、前報と同様に Al_2O_3 の融点以上の温度範囲が粒子成長に関与すると思われる。しかし、浮揚試料周辺の温度分布や濃度分布、また核生成に関与する過飽和比についても、さらに核生成が必要か否かについても不明であるので、粒子径におよぼす酸素分圧、温度および全ガス流量の影響を厳密には論じられない。

3. 他の蒸発凝縮法で得られた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子との比較

飯島⁽⁷⁾は低圧下での $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス気流中で Al 電極を用

いたアーク放電法を用いて 5~70 nm の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を合成している。一方平山⁽⁸⁾はバーナー法で 10~250 nm の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を大気圧下で合成した。本実験では実験条件により得られる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の粒径が異なるが、平均径が最小となる時の粒径分布範囲は 5~170 nm であった。各方法で得られる粒子の大きさを比較すると、大気圧下での製造方法であるバーナー法と本方法で得られる粒子の大きさは減圧下でのアーク放電法よりも大きい、同じ大気圧下での製造方法であるバーナー法よりも本実験方法の方が小さい粒子ができるようである。

V. 結 言

浮揚溶解した Al を $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合ガス中で蒸発させる実験を行った。蒸発速度の酸素分圧依存性は低酸素分圧領域、中酸素分圧領域そして高酸素分圧領域の 3 領域で異なっていた。各酸素分圧領域における、Al の蒸発速度を酸素の拡散流束から検討した。各酸素分圧領域での蒸発速度と凝縮粒子について以下にまとめて記した。

(1) 低酸素分圧領域：酸素は Al 蒸気凝縮後の液滴粒子と反応するので、蒸発速度は酸素分圧によらず Ar 中での速度に等しかった。凝縮粒子は球形の金属 Al 粒子と広義の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末の混合微粒子が得られた。

(2) 中酸素分圧領域：酸素は Al 蒸気と反応する。酸素分圧の増大に伴い Al 蒸気の拡散に関する境界層厚さが減少するので、蒸発速度は直線的に増大した。凝縮粒子は球形の広義の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子であった。全般的に見て、凝縮粒子の平均径は酸素分圧あるいは全ガス流量の増大に伴い減少し、温度が高くなると増大した。

(3) 高酸素分圧領域：酸素は浮揚 Al 試料と反応し、Al 表面に Al_2O_3 酸化皮膜が生成した。したがって蒸発はほとんど進行せず、凝縮粒子も得られなかった。

本実験を遂行するにあたり、TEM および SEM 観察に協力していただいた豊橋技術科学大学 村田純教工学博士ならびに白井宏始文部技官に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 例えば、(株)日本粉体工業技術協会編：超微粒子応用技術、日刊工業新聞社、(1986)、23。
- (2) 横山誠二、小久保貞男、斎藤已由、伊藤公允、川上正博：日本金属学会誌、**57**(1993)、54。
- (3) E. T. Turkdogan, P. Grieveson and L. S. Darken: *J. Phys. Chem.*, **67**(1963)、1647。
- (4) P. A. Distin and S. G. Whiteway: *Can. Metall. Quart.*, **9**(1970)、419。
- (5) 奥山喜久夫、吉沢昭宣：エアロゾル研究、**3**(1988)、6。
- (6) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud: *J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 14*, (1985), No. 1 *JANAF Thermochemical Tables Third Edition Part I*, Amer. Chem. Soc. and Amer. Inst. Phys., (1985), 65, 134, 137, 152, 154, 156。
- (7) 飯島澄男(林 主税、上田良二、田崎 明編)：超微粒子-創造科学技術、三田出版会、(1988)、53。
- (8) 平山 司：窯業協会誌、**95**(1987)、253。