

論 文

UDC 669.18.046.582 : 532.72

多元系製鉄および製鋼スラグ中の擬二元相互拡散係数の近似的推定*

永田 和宏**・後藤 和弘***

Estimation of Quasibinary Interdiffusivities in Multicomponent Slags for Ironmaking and Steelmaking

Kazuhiro NAGATA and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis:

The quasibinary interdiffusivities of CaO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ liquid slag and those of CaO-SiO_2 , FeO-SiO_2 and CaO-FeO in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ liquid slag which is in equilibrium with iron at 1500°C have been calculated by means of the following equation for cationic conductor; $D_{10-20} = D_1^+ D_2^+ (Z_1 N_{10} + Z_2 N_{20})^2 / (Z_1^2 N_{10} D_1^+ + Z_2^2 N_{20} D_2^+)$. The cationic tracer diffusivities, \tilde{D}_i^+ , in the all range of liquid composition of the both slag systems have been estimated from the relation between the viscosity and the tracer diffusivity.

The order of the quasibinary interdiffusivities in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ slags are 10^{-7} and $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ at 1500°C , respectively. The quasibinary interdiffusivities at 1600°C are 2.5 and 1.5 times as much as those at 1500°C for the blast furnace type slag and the steelmaking type slag, respectively. The accuracies are about ± 0.5 and ± 1.0 in common logarithms, respectively.

The ways to use the quasibinary interdiffusivities for the practical problems have been discussed.

1. 序

溶融スラグ中の拡散係数の測定は今まで大部分はトレーサー拡散係数だけであつた。ところが実際必要なのは相互拡散係数である。しかし溶融スラグ中の相互拡散係数の測定は非常に少ないので、現時点ではトレーサー拡散係数から相互拡散係数を推定しなければならない。本報告では二つの推定方法、推定値および、その応用について述べる。鉄鋼製錬過程におけるスラグ-メタル間反応速度の律速段階はスラグ中の物質移動が律速と考えられる場合が多い。たとえば脱硫現象のように硫黄がメタルからスラグへ移行する場合、その移動速度はスラグ中の硫黄の拡散に律速されるといわれている¹⁾²⁾。石灰の滓化および炉の耐火物のスラグによる浸食などのスラグ-固体酸化物間の反応³⁾、また溶鋼から製鋼スラグへのシリコンの移行反応はスラグ中の相互拡散が律速になっていると考えられる⁴⁾。これらの場合、スラグは多元系で

あるので拡散速度を厳密に計算するためには相互拡散係数マトリックスを用いて FICK の第一法則を多元系に拡張した式⁵⁾より求めなければならない。ところが相互拡散係数マトリックスの実測値は製鉄、製鋼スラグについてはなく、酸化物系ではわずかに $\text{K}_2\text{O-SrO-SiO}_2$ 固溶体についてのみ報告がある⁶⁾。

著者らは前報⁷⁾で多元系スラグ中の相互拡散係数マトリックスを電気伝導度、イオンの輸率およびトレーサー拡散係数から厳密に計算する方法を提案した。しかし現在のところこの計算に必要な全ての実測値がある溶融酸化物系は少なく、その計算方法も複雑である。そこで著者らは前報⁸⁾で二元系酸化物中の相互拡散係数をカチオンのトレーサー拡散係数のみから近似的に計算する方法を提案し、さらに多元系酸化物中の拡散現象を擬二元相互拡散係数を用いて近似的に取り扱う方法を提案した。

本研究の目的は $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系製鉄スラグ、および鉄と平衡している $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 系製鋼スラグに

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和51年1月30日受付 (Received Jan. 30, 1976)

** 東京工業大学金属工学科 工博 (Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology)

*** 東京工業大学金属工学科 工博 Ph. D. (Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro 152)

ついて 1500°C および 1600°C での全溶融組成範囲中の擬二元相互拡散係数を計算し、その応用方法について述べる事である。この計算のためには全溶融組成範囲中のカチオンのトレーサー拡散係数が必要であるが、現在のところこれらすべてのトレーサー拡散係数の値を知り得るほど十分な測定例はない。

トレーサー拡散係数と粘性係数の間の理論的關係式にはストークス・アインシュタインの式と、EYRING が導いた式⁹⁾がある。前者は連続なニュートン流体中を大きな粒子が移動する場合に対して導かれた式であり、後者は絶対反応速度論を用いて同程度の大きさの粒子からなる液体について導かれた式である。本研究で取り及ぶシリケートスラグの電気伝導度や粘性係数の測定は多くなされているが、粘性係数の方が体系的により広い温度範囲、濃度範囲で測定されているので、ここでは粘性係数から全溶融組成範囲中のトレーサー拡散係数を推定する。また、上述のようにトレーサー拡散係数と粘性係数の間の理論的關係式は二つ提案されているが、本研究ではアイリングの式を実験的に検証し、トレーサー拡散係数を推定した。

2. 全組成範囲におけるトレーサー拡散係数の推定

2.1 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 溶融スラグ中の Ca, Si および Al のトレーサー拡散係数

この系では粘性係数が増すとカルシウムやアルミニウムのトレーサー拡散係数が小さくなるという定性的な関係は、丹羽¹⁰⁾、斎藤と丸谷¹¹⁾、TOWERS と CHIPMAN¹²⁾ および HENDERSON, YANG と DERGE¹³⁾ によつて見出されている。一方 EYRING は粘性係数 η とトレーサー拡散係数 D_i^* の間の関係を絶対反応速度論を用いて理論的に導いた。彼は同程度の大きさの粒子から構成されている液体について次式を導いた。

$$\eta D_i^* = (\lambda_1/\lambda_2\lambda_3)kT \dots\dots\dots (1)$$

ここで λ_1, λ_2 および λ_3 は、それぞれ、ずれ応力が生じている原子層間の距離、同じ層内のずれ方向の隣接原子間距離、および同じ層内のずれ方向に直角方向の隣接原子間距離である。また、 k はボルツマン定数 (1.38×10^{-16} erg/deg), T は絶対温度である。

この系の粘性係数は多くの測定例¹⁴⁾があるが、測定値は測定者によつて大きくばらついている。その中で三元系では KOZAKEVITCH¹⁵⁾の測定が、また、CaO-SiO₂ 系では BOCKRIS¹⁶⁾の測定が一番広い組成範囲、温度範囲で行なわれており、互いに矛盾しないのでこれらの測定値をもとに、1500°C における等粘度線を決定した。これ

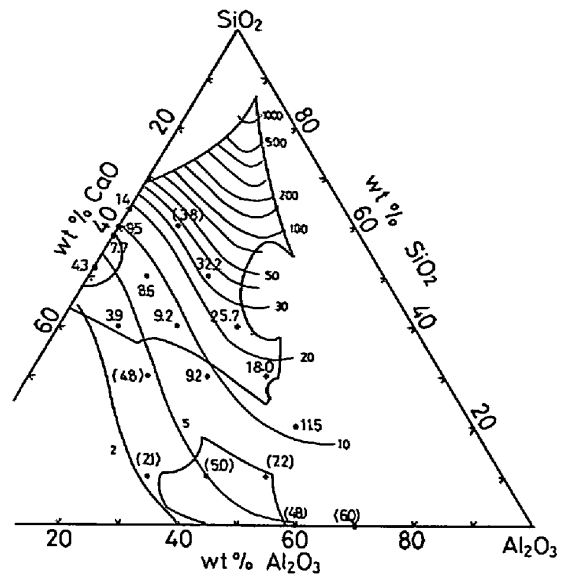


Fig. 1. Iso-viscosity line on CaO-SiO₂-Al₂O₃ liquid slag at 1500°C. Data of CaO-SiO₂ system were measured by BOCKRIS¹⁶⁾ and those of CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaO-Al₂O₃ systems were measured by KOZAKEVITCH¹⁵⁾. () means the extrapolated value. Unit is poise.

を Fig. 1 に示す。図中、カッコで示した値は高温での測定値を用いて 1500°C に外挿して得られた値である。

カルシウムのトレーサー拡散係数はアルミニウムやシリコンに比べて多くの測定値^{10)~12)17)~22)}があるが、その多くは CaO 成分の高い範囲に集中している。11CaO-71SiO₂-18Al₂O₃ での値は丹羽¹⁰⁾が 1400°C で測定した値を活性化エネルギーを 70 kcal/mol として 1500°C に外挿した値で 1×10^{-6} cm²/sec である。40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ 近傍での値は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ cm²/sec である。

アルミニウムのトレーサー拡散係数は CaO/SiO₂ = 1 で、10 wt% Al₂O₃ と 20 wt% Al₂O₃ の組成での測定値がある¹³⁾。10 wt% Al₂O₃ 組成の方が、20 wt% Al₂O₃ 組成の場合より大きい値を示している。シリコンのトレーサー拡散係数は 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ で測定された値があるのみである。

EYRING の関係をまず PbO-SiO₂, CaO-SiO₂ および Na₂O-SiO₂ の二元系シリケートスラグで検証した。Table 1 には、それらの粘性係数とそれぞれのカチオンおよびシリコンのトレーサー拡散係数の実測値を示し、それを用いて計算した、 $\lambda_1\lambda_3/\lambda_2$ の値を示した。また、この値のシリカの濃度依存性を示したのが Fig. 2 である。これによると、2PbO·SiO₂ 組成よりもシリカ濃度の小さい範囲では、カルシウムイオンに対して計算した $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値が一定になるがそれ以上では急速に小さく

Table 1. Tracer diffusivities, viscosity and $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ in binary silicate melts.

Composition		Temp. (°C)	Tracer diff.		Viscosity (poise) ²⁵	$\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ (cm)	
PbO	SiO ₂		$D_{Pb}^{i \uparrow 23}$	$D_{Si}^{i \uparrow 23}$		Pb	Si
0.9	0.1	850	9.1×10^{-6}	7.8×10^{-6}	(0.7)	2.5×10^{-8}	3.0×10^{-8}
0.8	0.2	850	6.0×10^{-6}	4.8×10^{-6}	(1.0)	2.7×10^{-8}	3.4×10^{-8}
0.7	0.3	850	3.8×10^{-6}	2.0×10^{-6}	1.5	2.7×10^{-8}	5.1×10^{-8}
0.6	0.4	850	1.6×10^{-6}	5.0×10^{-7}	4.4	2.3×10^{-8}	7.1×10^{-8}
0.5	0.5	850	2.5×10^{-7}	3.2×10^{-8}	91	6.8×10^{-9}	5.4×10^{-8}
0.4	0.6	850	4.1×10^{-8}	3.2×10^{-9}	8710	4.4×10^{-10}	5.6×10^{-9}
CaO	SiO ₂		$D_{Ca}^{i \uparrow 23}$	$D_{Si}^{i \uparrow 23}$	(16)	Ca	Si
0.535	0.465	1600	6.5×10^{-6}	—	1.7	2.3×10^{-8}	—
0.509	0.491	1600	5.5×10^{-6}	1.1×10^{-6}	2.2	2.1×10^{-8}	1.1×10^{-7}
0.467	0.533	1600	4.6×10^{-6}	(9×10^{-7})	3.2	1.8×10^{-8}	9.0×10^{-8}
0.412	0.588	1600	3.5×10^{-6}	5.4×10^{-7}	5.3	1.4×10^{-8}	9.0×10^{-8}
0.364	0.636	1600	2.9×10^{-6}	3.1×10^{-7}	(12)	7.8×10^{-9}	7.3×10^{-8}
0.467	0.533	1500	2.7×10^{-6}	—	5.6	1.6×10^{-9}	—
0.412	0.588	1500	2.2×10^{-6}	—	9.9	1.1×10^{-8}	—
Na ₂ O	SiO ₂		$D_{Na}^{i \uparrow 24}$	$D_{Si}^{i \uparrow}$	(26)	Na	Si
0.267	0.733	1500	4.9×10^{-5}	—	44	1.2×10^{-10}	—
0.374	0.626	1500	6.8×10^{-5}	—	9.8	3.7×10^{-10}	—

Where the values in the brackets are the extrapolated values.

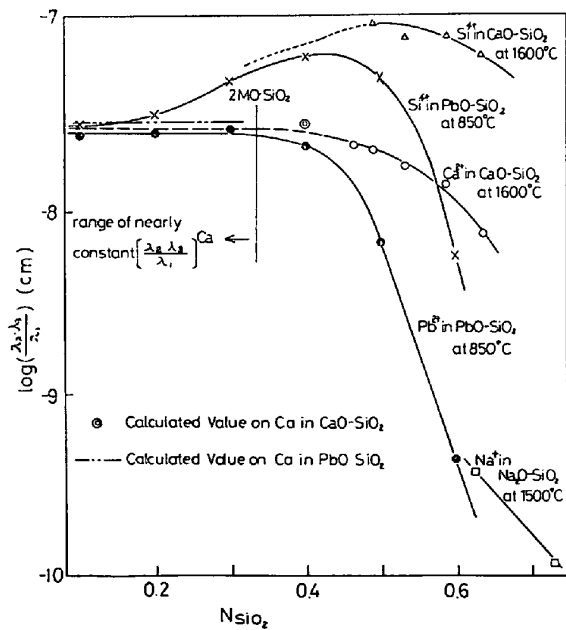


Fig. 2. Dependency of factor $(\lambda_2\lambda_3/\lambda_1 = kT/D_i^{\uparrow} \eta)$ for Pb^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ and Si^{4+} on mole fraction of silica in binary silicate melts.

なる。また、CaO-SiO₂系でも同様な傾向を示すものと考えられる。シリコンイオンについてはシリカのもル分率で0.4から0.5の範囲で $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値は極大となりそれより小さい濃度範囲では小さくなってカルシウムイオンの場合とほぼ同じ値となる。また、それ以上の濃度範囲では急速に小さくなっている。Na₂O-SiO₂系中のナトリウムイオンについても同様な傾向がみられる。こ

れらの傾向は温度に依らずに同じ傾向を示す。この事により、2PbO·SiO₂や2CaO·SiO₂組成よりも小さいシリカ濃度の範囲では、カルシウムイオンやシリコンイオンと同じ程度の大きさを持つ酸素イオンやシリケートイオンから液体が構成されていると考えればEYRINGの取り扱いに従う事ができる。そこでこの範囲でのカルシウムイオンに対する $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値を理論的に計算してみると、 3×10^{-8} cmである。この計算では $\lambda_2 \times \lambda_3$ の値は1個の電気的に中性な化合物の占める平均体積の3分の2乗に等しいとした。なぜならば、1個のカチオンが動くとき電気的中性条件を満足するために他のイオンが動かねばならないからである。 $\lambda_2 \times \lambda_3$ を計算するために用いた密度の値は、2.67g/cm³とした。また、 λ_1 の値は、ずれ応力を生じているイオン層間の距離なので、それをカルシウムイオンとSiO₄⁴⁻イオンのイオン間距離とし、PAULINGが求めたイオン半径を用いて計算すると、 3.6×10^{-8} cmである。また、鉛イオンに対する $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値は密度を7.42g/cm³として計算すると、 3.2×10^{-8} cmになる。Fig. 2に示すようにシリカ濃度の小さい範囲では実測値から計算した値と非常によく一致している事がわかる。一方、2MO·SiO₂より大きいシリカ濃度の範囲ではシリカの増加に対して粘性係数の増大の割合よりも、カルシウムや鉛のトレーサー拡散係数が減少する割合の方が非常に小さいために、 $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値が急速に小さくなる。これはシリカ濃度が増加するに従い、大きな分子状のシリケートイオンが増加すると考えられ

るので、粘性はこれらの大きなシリケートイオンの間でずれ応力を生じ、そのため小さなカルシウムイオンに対しては EYRING の式の仮定を満足しなくなるためであろう。しかし、カルシウムイオンが拡散する際にはシリケートイオンの間を、それらを押し分けながら移動しなければならないので、他のシリケートイオンとずれ応力を生ずると考える事ができる。ゆえに、トレーサー拡散係数と粘性係数の間には相関関係が存在し、またカルシウムイオンの拡散係数の減少の割合は小さいが、粘性係数の増加の割合は非常に大きい事が説明できる。シリコンイオンについて次のように考えると、Fig. 2 に示すような傾向を説明することができる。すなわち、シリカ濃度が大きくなると、シリケートイオンはしだいに動きにくくなるので粘性は増加するが、シリコンイオンはシリケートイオンとして動くよりもしだいにシリコンイオンとして動く方が動きやすくなるであろう。したがって粘性のずれ応力がシリコンイオンと酸素イオンの間で起こるようになると仮定すると、 λ_1 は小さくなり、 $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ が大きくなる事を説明できる。またさらにシリカ濃度が増加すると、粘性係数が急に大きくなるので、カルシウムイオンの場合と同様に、 $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値は急速に小さくなる。

次に三元系について検討してみる。Fig. 3 には、カルシウムイオンに対する $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値と粘性係数の間を CaO-SiO_2 二元系および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系について同時に示してある。これによると $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値は粘性係数に依存しているが、二元系における関係と三元系における関係は温度にほとんど依存せず非常によく一致しており、1本の曲線で表わす事ができる。したがって、粘性係数の値が得られれば、 $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ の値を Fig. 3 から求め、(1)式を用いてカルシウムのトレーサー拡散係数を計算する事ができる。

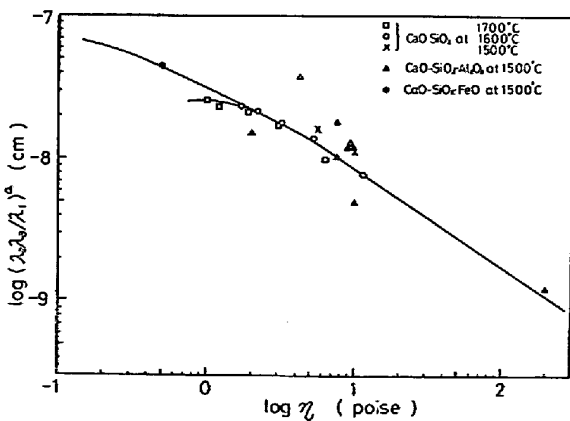


Fig. 3. Relation of factor $(\lambda_2\lambda_3/\lambda_1)$ for Ca^{2+} to viscosity in silicate melts.

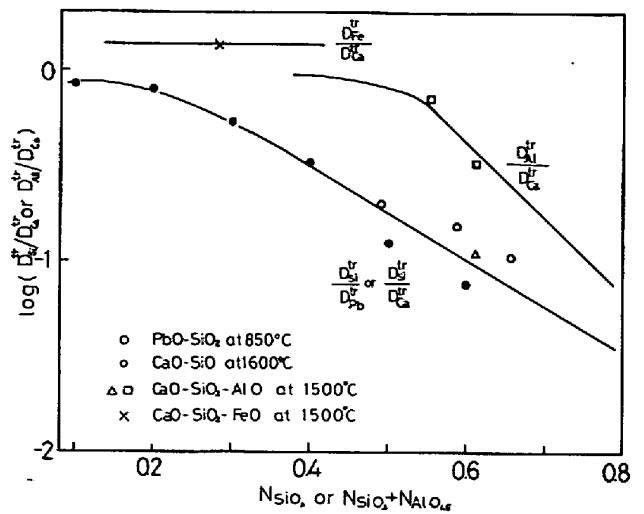


Fig. 4. Relation between the ratio of tracer diffusivities of Si and Al to those of Pb and Ca and the mole fraction of silica plus alumina in silicate melts.

シリコンとアルミニウムのトレーサー拡散係数を推定するためにカルシウムのトレーサー拡散係数に対するこれらのトレーサー拡散係数の比をシリカあるいはシリカとアルミナのもル分率に対してプロットしたのが Fig. 4 である。KELLER, LANGANKE, SCHMALZRIED および SCHWERTFEGER²³⁾ は 850°C における PbO-SiO_2 溶融スラグ中の $D_{\text{Si}^i}^{\text{Si}}/D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$ のシリカのもル分率に対する関係が 1600°C における CaO-SiO_2 溶融スラグ中の $D_{\text{Si}^i}^{\text{Si}}/D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$ と同じ傾向を示す事を見出した。そこで Fig. 4 には二元系の $D_{\text{Si}^i}^{\text{Si}}/D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$, $D_{\text{Al}^i}^{\text{Al}}/D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$ についてもプロットしてある。二元系と三元系は PbO-SiO_2 , CaO-SiO_2 および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のように系が違ってもまた温度が違っても非常によく一致する事がわかる。 $D_{\text{Al}^i}^{\text{Al}}/D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$ については二点しか実測値から計算する事ができないので Fig. 4 には $D_{\text{Si}^i}^{\text{Si}}/D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$ の濃度依存性と類似の変化をするようにこの二点の値にしたがつて曲線を引いた。

以上、Fig. 3 から $D_{\text{Ca}^i}^{\text{Ca}}$ を得て、Fig. 4 から $D_{\text{Si}^i}^{\text{Si}}$ と $D_{\text{Al}^i}^{\text{Al}}$ を得るという方法で全溶融組成範囲のトレーサー拡散係数を推定する事ができる。Fig. 5 には、このようにして計算した、トレーサー拡散係数のうちカルシウムについてその等拡散係数線を例として示した。図中には比較のために実測値を示したが、実測値には 50% 程度の誤差があると見積れるので計算値と実測値は、その誤差範囲内で一致していることがわかる。Table 2 の第 4 から第 6 欄には、カルシウム、シリコンおよびアルミニウムのトレーサー拡散係数の計算値を示した。

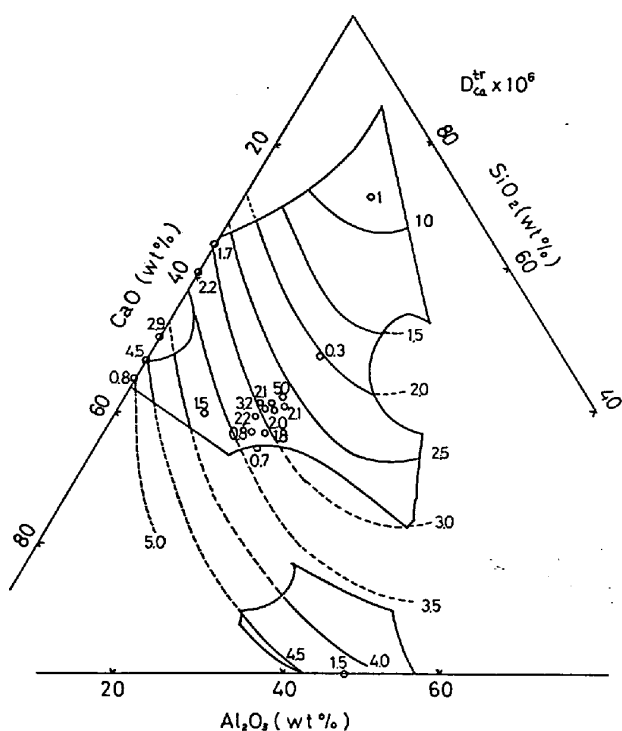


Fig. 5. Iso-tracer diffusivity line of calcium in CaO-SiO₂-Al₂O₃ liquid slag at 1500°C. The white circles are the measured values in literatures^{10)~12)17)~23)}. The unit is cm²/sec.

2.2 鉄と平衡する CaO-SiO₂-FeO 溶融スラグ中の Ca, Si および Fe のトレーサー拡散係数

この系の粘性係数は KOZAKEVITCH²⁷⁾²⁸⁾ によって測定されている。Fig. 6 に示した 1500°C における等粘度線は、これらの実測値に基づき、1400°C で KOZAKEVITCH²⁸⁾ によって報告されている三元系の等粘度線に従って決定したものである。図中、CaO-SiO₂ 系の値は BOCKRIS¹⁶⁾ によるものである。

カルシウムのトレーサー拡散係数は倉橋と後藤²⁹⁾ が 1360°C から 1460°C の温度範囲で酸素分圧を空気中から 10⁻⁷ atm までの範囲で変えて、33CaO-27SiO₂-40FeO の組成について測定している。これらの組成のスラグと純鉄が平衡する酸素分圧は 1500°C で 5×10⁻¹⁰ atm である。そこで平衡酸素分圧における拡散係数を外挿法により求めた。外挿は拡散係数と酸素分圧の両対数プロットにより行なつた。

倉橋、雀部、後藤²⁹⁾ は鉄のトレーサー拡散係数を温度と酸素分圧の関係で測定している。スラグ組成は 33CaO-27SiO₂-40FeO で、温度範囲は 1360°C から 1460°C、酸素分圧範囲は空気中から 10⁻⁷ atm である。シリコンのトレーサー拡散の実測値はない。

以上の 1500°C におけるトレーサー拡散係数と、Fig.

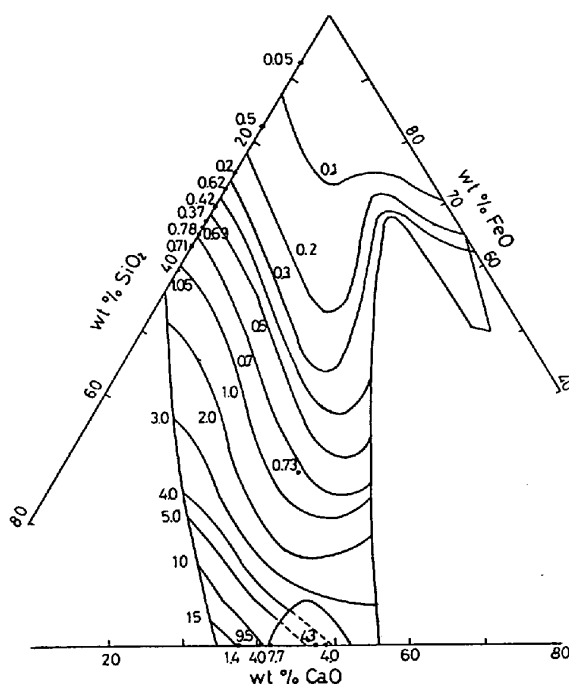


Fig. 6. Iso-viscosity line on CaO-SiO₂-FeO liquid slag at 1500°C. Data of FeO-SiO₂ system were measured by KOZAKEVITCH²⁷⁾, those of CaO-SiO₂ system were measured by BOCKRIS¹⁶⁾ and that of CaO-SiO₂-FeO system was measured by KOZAKEVITCH. Unit is poise.

6 から求めた粘性係数を用いて CaO-SiO₂-Al₂O₃ と同様な方法で全溶融組成範囲中のトレーサー拡散係数を推定した。Fig. 3 にはカルシウムに対する λ₂λ₃/λ₁ の値を粘性係数に対してプロットしてあるが、CaO-SiO₂ 系の値の延長上に非常によく載っている事がわかる。ゆえにこの系についても Fig. 3 の関係を利用して、粘性係数の値からカルシウムのトレーサー拡散係数を推定する事ができる。次にシリコンと鉄のトレーサー拡散係数を推定するために、D_{Si}^{Ca}/D_{Ca}^{Si} と D_{Fe}^{Ca}/D_{Ca}^{Fe} の値を知らねばならない。しかし、この系については D_{Si}^{Ca} の実測値がないので D_{Si}^{Ca}/D_{Ca}^{Si} は、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系と同じであると仮定する。D_{Fe}^{Ca}/D_{Ca}^{Fe} は 33CaO-40FeO-27SiO₂ 溶融スラグについてだけ実測値から計算することができる。ここで両者のトレーサー拡散係数の大きさがだいたい同じなので、組成が変わっても一定であると仮定する。ゆえに Fig. 4 から、シリコンと鉄のトレーサー拡散係数を推定する事ができる。Fig. 7 には、1500°C での全溶融組成範囲におけるカルシウムの等トレーサー拡散係数線を示した。また、Table 3 の第4から第6欄にはカルシウム、シリコンおよび鉄のトレーサー拡散係数の推定を示した。

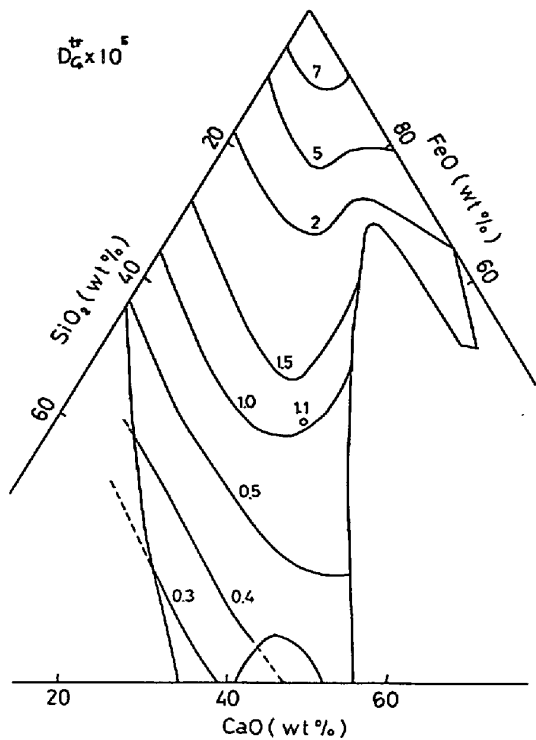


Fig. 7. Iso-tracer diffusivity line of calcium in CaO-SiO₂-FeO liquid slag at 1500°C. The white circle is the measured value²⁹⁾. Unit is cm²/sec.

3. 擬二元相互拡散係数の推定

3.1 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の擬二元相互拡散係数

前報⁶⁾で二元系酸化物中の相互拡散係数とカチオンのトレーサー拡散係数の間の関係を導いた(前報の(58'))式参照).そして純粋なカチオン伝導体の場合には次式を得た.

$$\tilde{D}_{10-20} = \frac{D_1^+ D_2^+ (Z_1 N_{10} + Z_2 N_{20})^2}{Z_1^2 N_{10} D_1^+ + Z_2^2 N_{20} D_2^+} \dots\dots\dots (2)$$

ここで1と2はカチオン, 0は酸素アニオンである.
 \tilde{D}_{10-20} は相互拡散係数, $D_i^+ Z_i$, N_{i0} はそれぞれカチオン*i*のトレーサー拡散係数, 電価および酸化物*i0*のモル分率である.多元系スラグでは二つの酸化物の相互拡散に注目し他の酸化物の濃度勾配を無視すると,擬二元相互拡散係数を(2)式で定義することができる*.前報では,1340°Cから1460°Cの間で40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃溶融スラグ中の擬二元相互拡散係数について計算値と実測値がよく一致する事を示した.

(2)式を用いて計算した1500°CにおけるCaO-SiO₂ SiO₂-Al₂O₃ および Al₂O₃-CaOの擬二元相互拡散係数をTable 2に示す.この表には計算に用いたそれぞれ

* この場合のモル分率は注目する二つの酸化物について $N_{10} + N_{20} = 1$ となるように定義する.

Table 2. Calculated quasi-binary interdiffusivities in CaO-SiO₂-Al₂O₃.

Concentration (wt%)			Tracer diffusivity (cm ² /sec)			Interdiffusivity (cm ² /sec)		
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	D_{Ca}^{tr}	D_{Si}^{tr}	D_{Al}^{tr}	$\tilde{D}_{CaO-SiO_2}$	$\tilde{D}_{SiO_2-Al_2O_3}$	$\tilde{D}_{Al_2O_3-CaO}$
35	65	0	3.2×10^{-6}	2.8×10^{-7}	9.0×10^{-7}	1.3×10^{-6}	—	—
50	45	5	4.1×10^{-6}	8.1×10^{-7}	3.4×10^{-6}	1.9×10^{-6}	2.8×10^{-6}	3.5×10^{-6}
35	60	5	2.4×10^{-6}	2.1×10^{-7}	7.2×10^{-7}	9.1×10^{-7}	6.4×10^{-7}	8.6×10^{-7}
45	45	10	3.6×10^{-6}	5.3×10^{-7}	2.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.7×10^{-6}	2.7×10^{-6}
35	55	10	2.5×10^{-6}	2.1×10^{-7}	7.0×10^{-7}	8.8×10^{-7}	5.5×10^{-7}	9.6×10^{-7}
25	65	10	1.4×10^{-6}	6.7×10^{-8}	1.6×10^{-7}	4.6×10^{-7}	1.4×10^{-7}	2.7×10^{-7}
45	40	15	3.4×10^{-6}	4.9×10^{-7}	2.3×10^{-6}	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-6}	2.6×10^{-6}
35	50	15	2.5×10^{-6}	2.1×10^{-7}	7.0×10^{-7}	8.3×10^{-7}	5.0×10^{-7}	1.1×10^{-6}
30	55	15	2.0×10^{-6}	1.2×10^{-7}	5.1×10^{-7}	6.1×10^{-7}	3.4×10^{-7}	8.3×10^{-7}
25	60	15	1.7×10^{-6}	8.2×10^{-8}	1.9×10^{-7}	5.3×10^{-7}	1.6×10^{-7}	3.9×10^{-7}
20	65	15	1.2×10^{-6}	4.3×10^{-8}	8.6×10^{-8}	3.7×10^{-7}	7.5×10^{-8}	2.1×10^{-7}
15	70	15	9.8×10^{-6}	2.7×10^{-8}	4.4×10^{-8}	3.2×10^{-7}	4.0×10^{-8}	1.3×10^{-7}
35	45	20	2.5×10^{-6}	2.0×10^{-7}	7.0×10^{-7}	7.6×10^{-7}	4.4×10^{-7}	1.2×10^{-6}
25	55	20	1.7×10^{-6}	8.0×10^{-8}	1.9×10^{-7}	4.9×10^{-7}	1.5×10^{-7}	4.5×10^{-7}
15	65	20	1.1×10^{-6}	3.0×10^{-8}	5.0×10^{-8}	3.4×10^{-7}	4.4×10^{-8}	1.8×10^{-7}
40	35	25	3.0×10^{-6}	3.2×10^{-7}	1.3×10^{-6}	9.1×10^{-7}	6.4×10^{-7}	1.9×10^{-6}
30	45	25	2.1×10^{-6}	1.3×10^{-7}	3.6×10^{-7}	5.8×10^{-7}	2.4×10^{-7}	7.8×10^{-7}
20	55	25	1.6×10^{-6}	5.6×10^{-8}	1.1×10^{-7}	4.3×10^{-7}	8.8×10^{-8}	3.6×10^{-7}
35	35	30	2.5×10^{-6}	2.0×10^{-7}	6.5×10^{-7}	6.5×10^{-7}	3.5×10^{-7}	1.3×10^{-6}
35	30	35	2.7×10^{-6}	2.1×10^{-7}	6.8×10^{-7}	6.3×10^{-7}	3.4×10^{-7}	1.4×10^{-6}
30	35	35	2.2×10^{-6}	1.3×10^{-7}	3.6×10^{-7}	5.0×10^{-7}	2.1×10^{-7}	9.2×10^{-7}
55	5	40	4.1×10^{-6}	9.0×10^{-7}	3.6×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.0×10^{-6}	3.7×10^{-6}
50	10	40	3.6×10^{-6}	6.1×10^{-7}	2.8×10^{-6}	8.6×10^{-7}	7.7×10^{-7}	3.2×10^{-6}
55	0	45	4.4×10^{-6}	9.4×10^{-7}	3.8×10^{-6}	—	—	4.0×10^{-6}
45	10	45	3.3×10^{-6}	4.2×10^{-7}	1.9×10^{-6}	6.3×10^{-7}	5.2×10^{-7}	2.6×10^{-6}
45	5	50	3.5×10^{-6}	4.3×10^{-7}	1.9×10^{-6}	5.4×10^{-7}	4.8×10^{-7}	2.8×10^{-6}
45	0	55	3.7×10^{-6}	4.6×10^{-7}	2.0×10^{-6}	—	—	2.9×10^{-6}

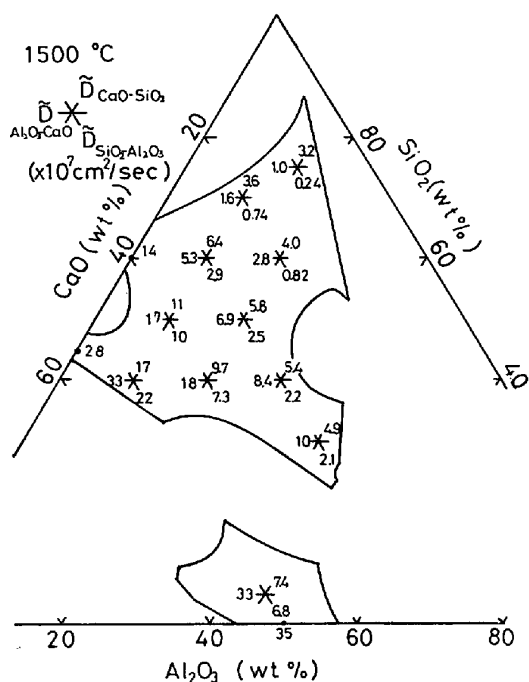


Fig. 8. The quasi-binary interdiffusivities of CaO-SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ and Al₂O₃-CaO in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag at 1500°C.

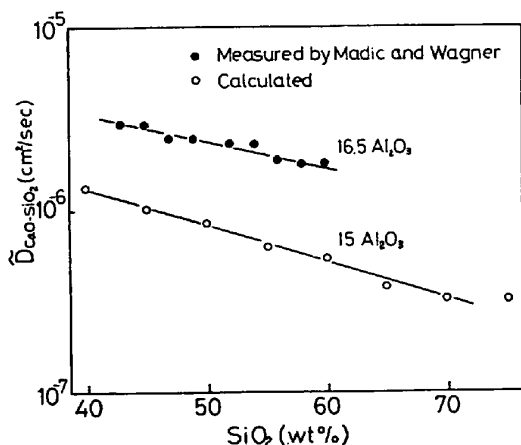


Fig. 9. Comparison of calculated quasi-binary interdiffusivity of CaO-SiO₂ with measured one³¹⁾.

のトレーサー拡散係数をともに示した。Fig. 8にはそれぞれの擬二元相互拡散係数の値を CaO-SiO₂-Al₂O₃ 組成図に示した。

永田, 川上, 後藤⁴⁾は熔融金属と熔融スラグ界面の定電流電解によつて得られる過電圧の時間依存性から 40 CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ 中の $\bar{D}_{CaO-SiO_2}$ の値を測定した。その 1500°C への外挿値は $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり, Table 2 の計算値は $9.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。また同様に彼らは 50CaO-50Al₂O₃ 中の $\bar{D}_{CaO-Al_2O_3}$ の値を測定しており, 1500°C で $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得ている。表中の計算値は $3.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。対数に

して誤差は約 50% である。Fig. 9 は MAJDIC と WAGNER³¹⁾が 1500°C で測定した $\bar{D}_{CaO-SiO_2}$ の値と本研究での計算値とを濃度の関数と比較した図である。彼らの実験方法は Al₂O₃ 濃度が等しい拡散対で相互拡散を行わせ, シリカの濃度分布から二元相互拡散として拡散係数を求めている。図より, 計算値は実測値より対数にして約 0.5 小さいが濃度依存性はよく一致していることがわかる。

1600°C における擬二元相互拡散係数を計算するには拡散の活性化エネルギーの値が必要であり, これは組成により異つた値を持つと考えられる。ここでは組成に依らないものと仮定しカルシウム, アルミニウムおよびシリコンのトレーサー拡散係数の活性化エネルギーを参考にして, 70 kcal/mol と見積つてみると, 1600°C における擬二元相互拡散係数は 1500°C での値の 2.5 倍になる。

3.2 鉄と平衡する CaO-SiO₂-FeO 系の擬二元相互拡散係数

鉄と平衡にある CaO-SiO₂-FeO スラグの全熔融組成範囲では鉄イオンとカルシウムイオン, シリコンイオンが電導に寄与するカチオン伝導体であると仮定する。ゆえに(2)式を用いて CaO-FeO, FeO-SiO₂ および CaO-SiO₂ 擬二元相互拡散係数を計算できる。Table 3 は

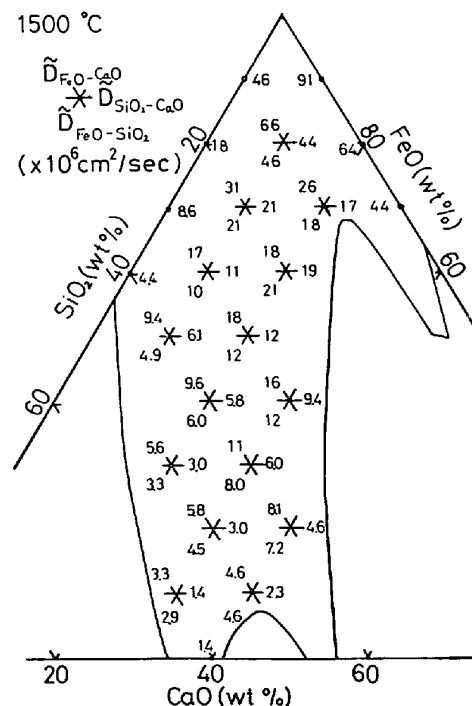


Fig. 10. The quasi-binary interdiffusivities of CaO-SiO₂, SiO₂-FeO and FeO-CaO in CaO-SiO₂-FeO slag equilibrated with iron at 1500°C.

Table 3. Calculated quasi-binary interdiffusivities in CaO-SiO₂-FeO slag at 1500°C.

Concentration (wt%)			Tracer diffusivity (cm ² /sec)			Interdiffusivity (cm ² /sec)		
CaO	SiO ₂	FeO	D_{Ca}^{Si}	D_{Si}^{Ca}	D_{Fe}^{Ca}	$\tilde{D}_{CaO-SiO_2}$	\tilde{D}_{SiO_2-FeO}	$\tilde{D}_{FeO-CaO}$
10	0	90	7.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}	9.5×10^{-5}	—	—	9.1×10^{-5}
20	0	80	5.1×10^{-5}	4.3×10^{-5}	6.9×10^{-5}	—	—	6.4×10^{-5}
30	0	70	3.7×10^{-5}	3.1×10^{-5}	5.0×10^{-5}	—	—	4.4×10^{-5}
0	10	90	5.1×10^{-5}	4.3×10^{-5}	6.9×10^{-5}	—	4.6×10^{-5}	—
10	10	80	5.1×10^{-5}	4.3×10^{-5}	6.9×10^{-5}	4.4×10^{-5}	4.6×10^{-6}	6.6×10^{-5}
20	10	70	2.0×10^{-5}	1.7×10^{-5}	2.7×10^{-5}	1.7×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.6×10^{-5}
0	20	80	2.2×10^{-5}	1.5×10^{-5}	3.0×10^{-5}	—	1.8×10^{-5}	—
10	20	70	2.4×10^{-5}	1.7×10^{-5}	3.3×10^{-5}	2.1×10^{-5}	2.1×10^{-5}	3.1×10^{-5}
20	20	60	2.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}	3.1×10^{-5}	1.9×10^{-5}	2.1×10^{-5}	2.8×10^{-5}
0	30	70	1.2×10^{-5}	5.3×10^{-6}	1.6×10^{-5}	—	8.6×10^{-6}	—
10	30	60	1.3×10^{-5}	6.0×10^{-6}	1.8×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1.7×10^{-5}
20	30	50	1.5×10^{-5}	7.1×10^{-6}	2.0×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.8×10^{-5}
30	30	40	1.4×10^{-5}	6.9×10^{-6}	1.9×10^{-5}	9.4×10^{-6}	1.2×10^{-5}	1.6×10^{-5}
0	40	60	7.5×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.0×10^{-5}	—	4.4×10^{-6}	—
10	40	50	7.5×10^{-6}	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	6.1×10^{-6}	4.9×10^{-6}	9.4×10^{-6}
20	40	40	8.1×10^{-6}	2.3×10^{-6}	1.1×10^{-5}	5.8×10^{-6}	6.0×10^{-6}	9.6×10^{-6}
30	40	30	9.2×10^{-6}	2.8×10^{-6}	1.3×10^{-5}	6.0×10^{-6}	8.0×10^{-6}	1.1×10^{-5}
40	40	20	7.5×10^{-6}	2.4×10^{-6}	1.0×10^{-5}	4.6×10^{-6}	7.2×10^{-6}	8.1×10^{-6}
20	50	30	4.8×10^{-6}	7.9×10^{-7}	6.5×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.3×10^{-6}	5.6×10^{-6}
30	50	20	5.3×10^{-6}	9.5×10^{-7}	7.2×10^{-6}	3.0×10^{-6}	4.5×10^{-6}	5.8×10^{-6}
40	50	10	4.4×10^{-6}	8.4×10^{-7}	6.0×10^{-6}	2.3×10^{-6}	4.6×10^{-6}	4.6×10^{-6}
30	60	10	3.1×10^{-6}	3.3×10^{-7}	4.2×10^{-6}	1.4×10^{-6}	2.9×10^{-6}	3.3×10^{-6}
40	60	0	3.3×10^{-6}	3.7×10^{-7}	4.5×10^{-6}	1.4×10^{-6}	—	—

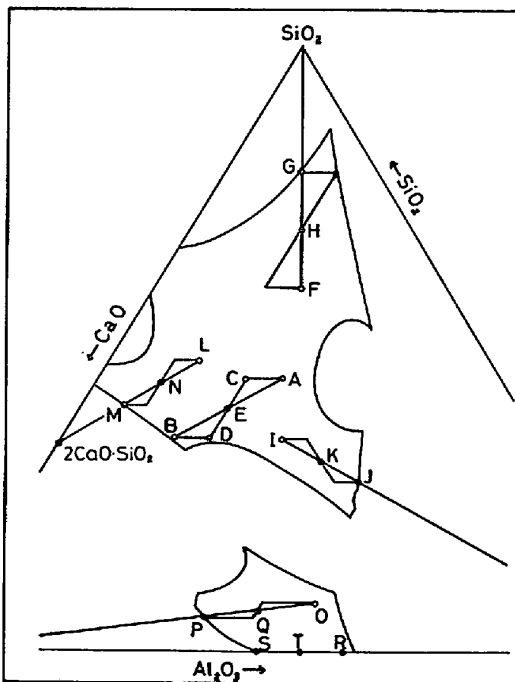


Fig. 11. The schematic diagram of diffusion composition paths of the diffusion couples of A and B, L and 2CaO·SiO₂, O and CaO, F and SiO₂ and I and Al₂O₃. For example, the diffusion composition path of AC and BD line is the earlier stage of the interdiffusion of A and AB line is the diffusion composition path in steady state.

1500°Cでの計算結果を示している。また表中には計算に用いたトレーサー拡散係数の値も示してある。Fig. 10はそれぞれの擬二元相互拡散係数をCaO-SiO₂-FeO組成図に示したものである。

1600°Cでの擬二元相互拡散係数を推定するために、FeOが非常に少ない範囲を除いて、またカルシウムと鉄のトレーサー拡散係数の活性化エネルギーを参考にして活性化エネルギーを30 kcal/molと仮定すると、1500°Cにおける値の約1.5倍と見積ることができる。

4. 擬二元相互拡散係数の応用方法

二成分だけに濃度差がある拡散対を用いて相互拡散を行なわせる場合について考える。簡単にするために拡散の接触界面に垂直な方向xへの一次元拡散を考える。拡散対の組成を35CaO-45SiO₂-20Al₂O₃と45CaO-35SiO₂-20Al₂O₃とする。それぞれFig. 11中のC点とD点で表わされている。ライムとシリカの相互拡散に伴ってアルミナも移動するがこのフラックスを無視してCaOとSiO₂の擬二元相互拡散として近似的に取り扱う。ライムとシリカのフラックスは次式で計算できる。

$$-J_{CaO} = J_{SiO_2} = -\tilde{D}_{CaO-SiO_2} \cdot dC_{SiO_2}/dx$$

ここで $\tilde{D}_{CaO-SiO_2}$ は拡散対の組成CとDの平均の組成40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃(E点)における値を用いる。

三成分すべてに濃度差がある拡散対を用いて相互拡散を行なわせる場合について考える。拡散対の組成をそれぞ

れ Fig. 11 中の A 点と B 点で表わす。A 点の組成は $30\text{CaO}-45\text{SiO}_2-25\text{Al}_2\text{O}_3$, B 点は $50\text{CaO}-35\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3$ である。拡散の初期にはライムとアルミナが相互に拡散する。なぜならば、カルシウムとアルミニウムのトレーサー拡散係数がシリコンのトレーサー拡散係数より大きいのでライムとアルミナの拡散速度が最も大きいと考えられるからである。この時期のライムとアルミナのフラックスは $\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3}$ を用いて表わせる。

$$-J_{\text{CaO}} = J_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot d \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3} / dx$$

ここで $\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3}$ の値は A 点と B 点の平均の組成 E 点すなわち $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ の値を用いる。拡散が定常状態になると拡散経路、すなわち Diffusion Path は、近似的に A 点と B 点を直線で結んだものになる。この時の相互拡散係数 \tilde{D}_{AB} の値は A B を挟む二つの擬二元相互拡散係数 $\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{SiO}_2}$ と $\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3}$ の平均で与えられる。ゆえに CaO, SiO₂ および Al₂O₃ のフラックスは、近似的に次式で与えられる。

$$J_{\text{CaO}} = -\tilde{D}_{\text{AB}} \cdot dC_{\text{CaO}} / dx$$

$$J_{\text{SiO}_2} = -\tilde{D}_{\text{AB}} \cdot dC_{\text{SiO}_2} / dx$$

$$J_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -\tilde{D}_{\text{AB}} \cdot dC_{\text{Al}_2\text{O}_3} / dx$$

このような取扱いの具体的な応用例としてスラグによる溶鉄からの脱硫速度、石灰の滓化速度およびスラグへのアルミナ製回転円板の溶解速度³²⁾などが考えられる。

5. 結 論

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグおよび鉄と平衡する CaO-SiO₂-FeO 系スラグの 1500°C における全溶融組成範囲での擬二元相互拡散係数、すなわち $\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{SiO}_2}$, $\tilde{D}_{\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{FeO}}$ および $\tilde{D}_{\text{FeO}-\text{SiO}_2}$ の値をカチオンのトレーサー拡散係数から近似計算した。このカチオンのトレーサー拡散係数の値を推定するために粘性係数とトレーサー拡散係数の実験的關係を利用した。CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中のライム-シリカ擬二元相互拡散係数と、ライムアルミナ擬二元相互拡散係数の計算値と比較すると計算値の方が対数で約 0.5 小さい程度である。一方、CaO-SiO₂-FeO 系スラグに関してはトレーサー拡散係数の実測値が数例しかなく、また擬二元相互拡散係数の実測値は一例もないが、計算で得た擬二元相互拡散係数の値は少なくとも桁数は信頼できる。

以上、本論文で得た製鉄スラグ、製鋼スラグ中の擬二元相互拡散係数を用いてスラグ中の拡散で律速になっている場合のメタル-スラグ間および固体酸化物スラグ間の反応速度を近似的に計算することができると考えられる。

文 献

- 1) 羽田野, 鉄と鋼: 55 (1969), S 704
- 2) 吉井: 鉄と鋼, 55 (1969), S 701
- 3) Y. OISHI, A. R. COOPER, J. R., and W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 88
- 4) K. NAGATA, M. KAWAKAMI, and K. S. GOTO: Am. Electrochem. Soc., Proceedings of "Metal-Slag-Gas Reactions and Processes Symposium" (1975), p. 183, Tront, Canada
- 5) L. ONSAGER: Phys. Rev. 37 (1931), p. 405; Phys. Rev., 38 (1931), p. 2265; Annals, New York Acad. Sci., 46 (1945-46), p. 241
- 6) A. K. VARSHNEYA and A. R. COOPER: J. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972), p. 312
- 7) K. NAGATA and K. S. GOTO: J. Electrochem. Soc., to be published; 永田: 多元スラグ中の拡散に関する理論的および実験的研究, 1975, 東京工業大学, 学位論文
- 8) 後藤, H. SCHMALZRIED, 永田: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 22; K. S. GOTO, H. SCHMALZRIED und K. NAGATA: Arch. Eisenhüttenwes., 47 (1976), p. 133
- 9) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLIN, and H. EYRING: The Theory of Rate Processes, p. 477, 1941, McGraw-Hill Book Co.
- 10) 丹羽: 日本金属誌, 21 (1957), p. 303
- 11) 齊藤, 丸谷: 日本金属誌, 21 (1957), p. 728
- 12) H. TOWERS and J. CHIPMAN: J. Metals, 9 (1957), p. 769
- 13) J. HENDERSON, L. YANG and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 56
- 14) 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼・溶滓部会: 溶鉄溶滓の物性値便覧, p. 32, 1972, 日本鉄鋼協会
- 15) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 57 (1960), p. 149
- 16) J. O'M BOCKRIS and D. C. LOWE: Proc. Roy. Soc., A226 (1954), p. 425
- 17) H. TOWERS, M. PARIS, and J. CHIPMAN: J. Metals, 5 (1953), p. 1455
- 18) E. S. VORONTOV and O. A. YESIN: Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1958) 2, p. 152
- 19) A. V. VANYUKOV and I. MONTILS: Izv. VUZov. Chern. Met., (1959) 5, p. 59
- 20) V. I. MALKIN, S. P. KHOKLOV and L. A. SHVARTSMAN: Radioisotopes in Physical Sciences and Industry, (1962), p. 169 International Atomic Energy Agency, Vienna
- 21) 松下, 盛, 不破, 館, 森, 瀬川: 冶金物理化学, (1970), p. 38, 丸善
- 22) R. F. JOHNSTON, R. A. STARK, and J. TAYLOR: Ironmaking and Steelmaking, (1974) 4, p. 220
- 23) H. KELLER, B. LANGANKE, H. SCHMALZRIED, K. SCHWERDTFEGGER: Prints of the Second Japan Germany Seminar, p. 71, Tokyo, Japan, 1976
- 24) Y. P. GUPTA and T. B. King: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1701

-
- 25) 江島, 亀田: 日本金属学会誌, 31 (1957), p.120
26) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE, and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), p. 1734
27) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 46 (1949), p. 505
28) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 46(1949), p. 572
29) 倉橋, 後藤: 鉄と鋼, 61 (1975), S 502
30) 倉橋, 雀部, 後藤: 鉄と鋼, 61 (1975), S 76
31) A. MAJDIC and H. WAYNER: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 529
32) 荒木, 小田, 石村, 吉原: 鉄と鋼, 61 (1975), S 95
-