

## 論文

UDC 669.046.582 : 532.72 : 541.136.24 : 669.787 : 669.046.584

電気化学的方法による溶鉄・溶滓成分の相互拡散  
係数の測定\*

川上正博\*\*・永田和宏\*\*・雀部 実\*\*\*・後藤和弘\*\*\*\*

Measurement of Interdiffusivities of Components in Molten Iron  
and Slags by Electrochemical Method

Masahiro KAWAKAMI, Kazuhiro NAGATA, Minoru SASABE, and Kazuhiro Sylvester GOTO

## Synopsis:

Galvanic cells to determine the interdiffusivity of two components in molten iron and slag were developed, using stabilized zirconia as an electrolyte, because it had been proved that local equilibrium held throughout the cell at high temperature. After getting a thermodynamic equilibrium in the cell, the oxygen potential and/or chemical potential of slag components at the electrode was changed rapidly by changing the gas phase or supplying a constant current to the cell. Accompanied EMF change was measured as a function of time. The interdiffusivity was determined from the time dependency of the EMF. The results are as follows;

$D_{O_2}$ in 70 mol % PbO-SiO <sub>2</sub>	$D_{O_2}=8.3 \exp(-26 \times 10^3/RT)$ cm <sup>2</sup> /sec	1 000~1 250°C
$D_{O_2}$ in 40 wt % CaO-40 wt % SiO <sub>2</sub> -20 wt % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$D_{O_2}=4.5 \exp(-3.3 \times 10^3/RT)$ cm <sup>2</sup> /sec	1 300~1 430°C
$D_{SiO_2-CaO}$ in 38~42 wt % CaO-42~38 wt % SiO <sub>2</sub> -20 wt % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$D_{SiO_2-CaO}=4.5 \times 10^3 (-78.4 \times 10^3/RT)$ cm <sup>2</sup> /sec	1 340~1 460°C
$D_{Al_2O_3-CaO}$ in 45~55 wt % CaO-55~45 wt % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$D_{Al_2O_3-CaO}=1.25 \times 10^9 (-125.5 \times 10^3/RT)$ cm <sup>2</sup> /sec	1 450~1 500°C
$D_O$ in Fe	$D_O=(1.9 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ cm <sup>2</sup> /sec	at 1 550°C

## 1. 緒 言

溶鉄・溶滓成分の拡散係数としては、相互拡散係数とトレーサー拡散係数の二つが報告されているが、溶鉄・溶滓間の反応速度に適用するという観点に立つと、重要なのは相互拡散係数であると考えられる。相互拡散係数の測定法としては、1930年代より、(1) PASCHKE と HAUTTMANN<sup>1)</sup> によつて炭素飽和鉄中の各元素の拡散係数測定に、また1950年代には DERGE<sup>2)</sup> らにより、また、日本では齊藤・川合<sup>3)</sup> によつて溶滓中のSの拡散係

数測定に用いられた拡散対法、(2) HOLBROOK<sup>4)</sup> によつて炭素飽和鉄中の各元素の拡散係数測定に、また日本では鈴木・森<sup>5)</sup> により溶鉄中のOの拡散係数測定に用いられたキャピラリーリザーバー法の二つが主に用いられている。また、溶鋼中のHの拡散係数測定には、前川・谷口<sup>6)</sup> によつて用いられた(3)定常拡散法もある。その他、ソ連において発表された中には、MUSIKHIN と YESIN<sup>7)</sup> によるクロノポテンシヨメトリー法や SHURYGIN と SHANTARIN<sup>8)</sup> による回転円板法がある。

さて、主に用いられている拡散対法とキャピラリーリ

\* 昭和47年10月、49年11月、50年4月、10月本会講演大会にて発表 昭和50年12月22日受付 (Received Dec. 22, 1975)

\*\* 東京工業大学工学部 工博 (Dept. of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 12-1, 2-chome Ō-okayama Meguro Tokyo 152)

\*\*\* 東京工業大学 工博 (現在; 千葉工業大学) (Tokyo Institute of Technology)

\*\*\*\* 東京工業大学 Ph. D. 工博 (Tokyo Institute of Technology)

ザーバ法には、対流の影響、拡散時間の算定法、凝固に伴う収縮やガス放出などの誤差要因がある。更に、成分の濃度変化を見るのに分析を必要とするため、分析精度上、拡散成分の濃度差をある程度以上大きくしなければならない。したがって、溶滓中のガス成分の拡散のように溶解度自体が微小のものについては測定できないという根本的欠点がある。

以上の欠点をさけるため、本測定では、 $ZrO_2 \cdot CaO^{9)}$  や溶滓<sup>10)</sup>が酸素濃淡電池の電解質として働き、高温では電極反応が拡散により律速されている事実<sup>11)12)</sup>を利用して、電気化学的方法で、各種成分の相互拡散係数を測定した。本法の特色は、成分濃度の変化は平衡電位の変化として、拡散量は電流として検知されるので、試料が高温熔融状態のままで拡散係数を求めることができる点である。そのため、拡散時間に電氣的に制御するもので正確に決められ、更に、数  $10 \mu sec$  のような極短時間の拡散を行なわせれば、対流の影響をほぼ完全に取除くことができる。測定系には以下のものを選び、上記電気化学的方法により相互拡散係数を正確に求められることを示し、求めた相互拡散係数間の大小関係を知ることを目的とする。

- (1) 種々の溶滓中の  $1000 \sim 1450^\circ C$  における  $O_2$  ガスの拡散係数と透過能。
- (2)  $1550^\circ C$  における溶鉄中の  $O$  の拡散係数。
- (3)  $1340 \sim 1500^\circ C$  における溶滓中の  $SiO_2 \cdot CaO$  擬二元相互拡散係数、および、 $Al_2O_3 \cdot CaO$  相互拡散係数。
- (4) 極短時間分極法による、 $1336, 1366^\circ C$  における  $SiO_2 \cdot CaO$  擬二元相互拡散係数。

## 2. 測定原理

### 2.1 起電力の基本式

C. WAGNER<sup>13)</sup> は高温の  $ZrO_2 \cdot CaO$  や溶滓中に 2 本の金属棒に接触させたとき測定される電圧を次式のような簡単な式で与えている。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} - \sum_{\alpha} \int \frac{t_{\alpha}}{F} d\tilde{\mu}_{\alpha 0} \dots\dots\dots (1)$$

ここに  $\alpha$  はカチオンを表わし、 $t_{\alpha}$  は  $\alpha$  の輸率、また、 $\tilde{\mu}_{\alpha 0}$  は酸化物  $\alpha O$  の当量あたりの化学ポテンシャルを示す。このように酸化物溶体中に測定される電圧は酸素濃淡電池として起電力と酸化物の組成の差による拡散電位差の和として与えられる。したがって、全体が平衡状態にある系内の特定の場所の平衡酸素分圧、または組成をある時点で何らかの方法で変化させ、そこから一定距離にある場所との間の電圧の経時変化を精密に測定

すれば、平衡酸素分圧を決定する物質、あるいは、ある酸化物成分の拡散係数を精密に測定することができる。

### 2.2 溶滓中の $O_2^*$ の拡散係数の計算法

平底ルツボに入れ、空気と平衡されている溶滓上の雰囲気のある時点で Ar に変換すると、ルツボ底部の  $O_2$  濃度は拡散により変化する。この場合には、溶滓組成が一定と見なせるので、測定される電圧は (1) 式の第一項のみとなる。ルツボの底の位置を  $x=0$  にとり深さを  $l$  とすれば、

$$t=0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad C=C_0$$

$$t>0, \quad x=l, \quad C=C_1 \quad x=0, \quad \frac{\partial C}{\partial x}=0$$

なる初期、および、境界条件のもとに拡散方程式を解けば<sup>14)</sup>,

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = 1 - \frac{\pi}{4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D_{O_2}(2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} t\right) \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \dots\dots\dots (2)$$

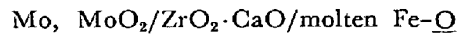
測定条件より、 $C_1=0, x=0$  とし、更に CRANK の the Mathematics of Diffusion の p. 46, Fig. 4-1 を用いて (2) 式を簡素化し、 $O_2$  濃度が平衡酸素分圧に比例すると仮定すれば、次式を得る<sup>15)</sup>。

$$\Delta E_t = -5148 \times 10^{-6} T + 5115 \times 10^{-5} \frac{D_{O_2} T}{l^2} t \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 $\Delta E_t$  は volt、 $T$  は  $^\circ K$ 、 $D_{O_2}$  は  $cm^2/sec$ 、 $l$  は  $cm$ 、 $t$  は  $sec$  の単位で表わすものとする。(3) 式より、 $\Delta E_t$  を  $t$  に対してプロットすれば、その直線の傾きから  $D_{O_2}$  を求めることができる。

### 2.3 溶鉄中の $O$ の拡散係数の計算法

$ZrO_2 \cdot CaO$  を固体電解質として、次のようなセルを構成した。



このセルに直流一定電流を通すと、溶鉄極では  $O$  の拡散がひき起こされ、溶鉄極界面  $O$  の濃度  $C$  の経時変化は、次のような初期、境界条件下に半無限遠媒体中の一次元拡散に対する方程式を解くことにより求まる。

$$t=0, \quad x \geq 0, \quad C=C_0 \quad \text{初期条件}$$

$$t>0, \quad x=0, \quad -D_O \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{i}{2F} \quad \text{境界条件}$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \frac{i}{\sqrt{\pi F \cdot C_0} \sqrt{D_O}} \sqrt{t} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 $i$  は電流密度、 $F$  はファラデー定数、 $C$  は  $O$  の濃度、 $D_O$  は  $O$  の拡散係数である。

\* 溶滓中の溶解酸素の形態については、後述の考察を参照されたい。

一方、通電により生ずる界面  $\Omega$  濃度の変化に伴う上記セルの電圧変化、すなわち  $\Omega$  の拡散過電圧  $\eta$  は

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^i}{P_{O_2}^b} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C}{C_0} \quad \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる。しかしながら、通電中に測定される電圧  $E_M$  は初期平衡起電力  $E_0$ 、拡散過電圧  $\eta$ 、および、測定回路の全抵抗により生ずる、いわゆる  $Ir$  drop の総和である。そこで、 $\eta$  を  $E_M$ 、 $E_0$ 、 $Ir$  を用いて表わし、(4) 式を (5) 式に代入して整理すると次式を得る。

$$\exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E_M - E_0) \right\} = \exp \left( \frac{2F}{RT} Ir \right) + \exp \left( \frac{2F}{RT} Ir \right) \frac{i}{\sqrt{\pi} F C_0 \sqrt{D_0}} \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (6)$$

この式より、 $\exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E_M - E_0) \right\}$  を  $\sqrt{t}$  に対してプロットすれば、その直線の傾きと  $t=0$  の切片より  $D_0$  を求めることができる。なお  $C_0$  の値は  $E_0$  と  $MoO_2$  の標準生成自由エネルギー<sup>16)</sup>、酸素の溶解の自由エネルギー<sup>17)</sup>、および、溶鉄の密度<sup>18)</sup> のデータを次式に代入して求められる。

$$E_0 = \frac{1}{2F} \left\{ \frac{1}{2} \Delta F^\circ_{MoO_2} - \Delta F^\circ - RT \ln \frac{1600}{\rho} C_0 \right\} \quad \dots\dots\dots (7)$$

#### 2.4 溶滓中の $SiO_2$ - $CaO$ 、 $Al_2O_3$ - $CaO$ の相互拡散係数の計算法

溶滓自体を電解質として次のようなセルを構成した。  
 molten Fe-Si/ $CaO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  /  $\frac{\text{reference electrode}}{\text{counter electrode}}$   
 molten Ni-Cu-Al/ $CaO$ - $Al_2O_3$  /  $\frac{\text{reference electrode}}{\text{counter electrode}}$

これらのセルの合金極と counter 極の間に直流一定電流を流すと、合金極界面で  $Si \rightleftharpoons Si^{4+}$ 、あるいは、 $Al \rightleftharpoons Al^{3+}$  の反応が起こる。その速度は溶滓中の  $SiO_2$ - $CaO$  擬二元相互拡散または  $Al_2O_3$ - $CaO$  の相互拡散によつて支配されている。拡散の初期、境界条件は上記  $\Omega$  の拡散の場合とまったく等しいので、界面における  $SiO_2$  または  $Al_2O_3$  濃度の経時変化は次式で与えられる。

$$C_X^i = C_X^b + \frac{2i}{nF\sqrt{\pi}D_{X-CaO}} \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 $C_X^i$ 、 $C_X^b$  は  $SiO_2$  または  $Al_2O_3$  の界面およびバルク濃度である。 $n$  は電荷数、 $D_{X-CaO}$  は  $X$ - $CaO$  の相互拡散係数である。

一方、合金極と reference 極の間の電圧は、溶滓内に組成差を生ずるために、拡散電位差を無視できない。本測定に用いた溶滓では、 $Ca^{2+}$  の輸率を 1 と仮定できる

ので、通電中の拡散過電圧  $n$  は、(1) 式を用いて次のようになる。

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^i}{P_{O_2}^b} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{CaO}^i}{a_{CaO}^b} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここに、添字  $i$ 、 $b$  は界面、および、バルクを示す。電極界面では、 $Si + O_2 = SiO_2$  (in slag)、または、 $2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$  (in slag) の平衡が成立っており、更に、 $Si$ 、 $Al$  濃度は一定と考えられるので、 $P_{O_2}$  の比のかわりに  $a_{SiO_2}$ 、または、 $a_{Al_2O_3}$  の比を用いて (9) 式を書きかえることができる。

$$\eta = \frac{RT}{\gamma F} \ln \left( \frac{a_X^i}{a_X^b} \right) \left( \frac{a_{CaO}^b}{a_{CaO}^i} \right)^{\gamma/2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 $\gamma$  は  $SiO_2$  の場合には 4、 $Al_2O_3$  の場合には 6 となる定数である。 $CaO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  中の  $SiO_2$  の活量および、 $CaO$ - $Al_2O_3$  中の  $Al_2O_3$  の活量データ<sup>19)</sup> を見ると、 $\log(a_{SiO_2}/a_{CaO}^2)$  と (wt% $SiO_2$ ) の間、および  $\log(a_{Al_2O_3}/a_{CaO}^3)$  と (wt% $Al_2O_3$ ) の間には、本測定の温度範囲内では、直線関係が見い出された。それを用いると (10) 式は次のように書きなおせる。

$$\eta = \frac{4.575T}{4 \times 4.7F} [(wt\%SiO_2)^i - (wt\%SiO_2)^b] \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\eta = \frac{4.575T}{6 \times 5.95F} [(wt\%Al_2O_3)^i - (wt\%Al_2O_3)^b] \quad \dots\dots\dots (12)$$

(8) 式中の  $C_X$  を (wt%X) に換算して (11)、(12) 式に代入すると、

$$\eta = 8.04 \times 10^{-8} (iT/\sqrt{D_{SiO_2-CaO}}) \times \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\eta = 6.76 \times 10^{-8} (iT/\sqrt{D_{Al_2O_3-CaO}}) \times \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (14)$$

となる。 $\eta$  は通電中の電圧  $E_M$  から通電前の電位  $E_0$  と  $Ir$  drop を差引いたものであるから、 $E_M - E_0$  を  $\sqrt{t}$  に対してプロットすれば、その直線の傾きより、 $D_{SiO_2-CaO}$ 、 $D_{Al_2O_3-CaO}$  を求めることができる。

#### 2.5 極短時間分極法による $SiO_2$ - $CaO$ の擬二元相互拡散係数の測定法

ここでは、上記電池の molten Fe-Si の代りに、測定上より便利な固体 Si を一方の電極として用いた。

測定原理は上記とまったく同じであるので  $SiO_2$ - $CaO$  擬二元相互拡散係数は (13) 式を用いて求められる。

### 3. 測定方法

#### 3.1 溶滓中の $O_2$ の拡散係数の測定

電解質として、 $PbO$ - $SiO_2$ 、 $FeO$ - $PbO$ - $SiO_2$  系では  $ZrO_2 \cdot CaO$  を、また  $CaO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$  系では溶滓自体を用いた。測定用セルの詳細は文献 15) に示した。

まず、セル全体を一定温度に保ち、溶滓表面上に空気を流し、空気と平衡する濃度に  $O_2$  ガスを溶滓に吸収させる。溶滓中の  $O_2$  濃度が均一で空気との平衡値になっていることは、セルの二極間の電圧を測定することにより確かめた。その後、空気を Ar ガスに切りかえて、流量 1500 cc/min で流しながら、電圧の経時変化を測定した。

### 3.2 溶鉄中の $O$ の拡散係数の測定

Fig. 1 に測定に用いたセルの概略を示した。電解質は 11 mol%CaO の入った安定化ジルコニアで、その寸法はほぼ 15 mm $\phi$ OD $\times$ 12 mm $\phi$ ID $\times$ 15 mmH である。標準極として、Mo と  $MoO_3$  の混合粉末を Mo 線とともにスタンプしたものをを用いたが、測定終了後、粉末を X線解析したところ、完全に Mo と  $MoO_2$  より成っていることが確かめられた。電解質ルツボは、その内径がルツボの外径にほぼ等しい、再結晶  $Al_2O_3$  質の円筒の中にはめ込まれている。この円筒は溶鉄-ZrO<sub>2</sub>CaO の界面近傍の対流を防ぎ、 $O$  の拡散が一次元で起こるように取り付けられた。溶鉄には、 $V_2O_5^{21)}$  のチップを浸漬し、それに Pt 線を巻きつけて導線とした。なお、Mo-Pt 間の熱起電力は予め測定し、 $E_0$  の値を補正した。

約 150 g の電解鉄を高純度  $Al_2O_3$  ルツボに入れ、Ar-10% $H_2$  混合ガス中で 1300°C まで加熱し、以後、脱酸 Ar ガス (1 l/min) 中で加熱溶解した。溶解後、所定時間反応管内に空気を導入し、溶鉄を攪拌しながら、初期  $O$  濃度の調節を行なった。その後再び、雰囲気 Ar ガスにもどし、温度を 1550°C に安定させた。次に

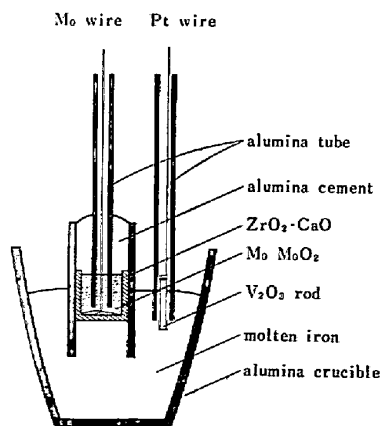


Fig. 1. Schematic diagram of cell assembly used in the measurement of  $D_O$  in Fe.

セルをゆつくりと溶鉄中に浸漬した。浸漬後約 10 min で、セル電圧は一定となつたが、更に約 10 min 放置後通電を開始した。直流の一定電流を標準極と溶鉄極の間に約 200 sec 通じ、その間の両極間の電圧変化を入力抵抗 2M $\Omega$  の電位差記録計で測定した。

### 3.3 溶滓中の $SiO_2$ -CaO, $Al_2O_3$ -CaO の相互拡散係数の測定

Fig. 2 に、測定に用いたセルの構造と電気回路の概略を示した。溶滓は再結晶  $Al_2O_3$  ルツボの中で保持されその中に気密質の高純度  $Al_2O_3$  製のタンマン管、Mo ネットおよび Mo 線が挿入されている。タンマン管内に合金を溶かし、合金極として用いた。タンマン管底部の Fig. 2 に示した位置には、直径 2~3 mm $\phi$  の穴があけてありその穴を通して合金は溶滓と接触している。LaCrO<sub>3</sub> の焼結体を先端につけた Mo 線を合金に浸漬し、合金極のリード線とした。このリード線を動かすと、合金は底の穴を通して少量もれ出るが、このことは、穴の中にある気泡を除去し、合金-溶滓界面を、更新するのに利用された。Mo ネットはタンマン管の穴の正面の位置に浸漬され、通電するための対極として用いられた。Mo 線はご

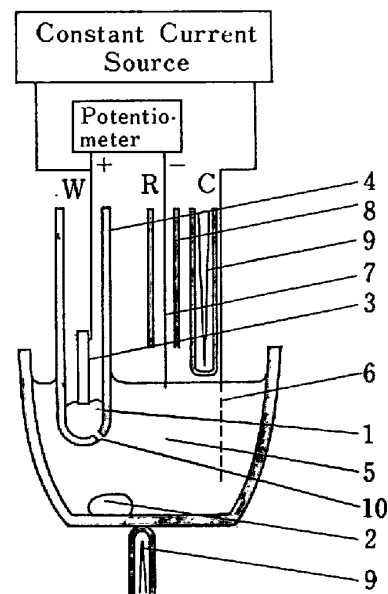


Fig. 2. Schematic diagram of electrolysis cell assembly and electric circuit used in the measurement of  $D_{X-CaO}$ .

W; working electrode, C; counter electrode, R; reference electrode, 1; molten alloy, 2; molten alloy leaked out, 3; lanthanum chromate, 4; alumina crucible, 5; molten slag, 6; molybdenum net, 7; molybdenum wire, 8; gas inlet, 9; thermocouple, 10; small hole to get slag-metal contact.

く浅くちようど溶滓表面に接触する程度に浸漬され、標準極として用いられた。この接触点上にはAr-10% $H_2$ 混合ガスを500 cc/minの流量で吹きつけ、標準極の $P_{O_2}$ を低く、かつ、一定に保った。加熱はSiC抵抗炉を用いて行ない、セルは、溶滓内の熱対流を防ぐために、溶滓表面温度が底部に較べて数°C高くなるような位置に設置された。

SiO<sub>2</sub>-CaO擬二元相互拡散係数の測定に用いた合金および溶滓の組成は、8 wt%Si-Fe、または、15 wt%Si-Feおよび、40 wt%CaO-40 wt%SiO<sub>2</sub>-20 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO相互拡散係数の測定では、20 wt%Cu-1 wt%Al-Ni、および、50 wt%CaO-50 wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。

すべての電極をルツボの直上に引き上げた状態で、約100 gの試料滓をとかず。同時に、タンマン管内の15 g合金も溶解する。その後、全電極をゆつくりと溶滓中に挿入し、合金極と標準極の間の電圧の記録を始めた。その電圧が一定値に落ち着くまで数時間、系を一定温度に保持した。その後、合金極と対極の間に一定電流を約200秒流し、合金極と標準極の間の電圧の経時変化を測定した。通電停止後、しばらく系を放置し、電圧が通電前の値にもどつたのを確かめた後、電流密度を変えて通電を繰返した。電極界面積は $3\sim 7\times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>、電流密度は5~50 mA/cm<sup>2</sup>の間で変化させた。

### 3.4 極短時間分極法によるSiO<sub>2</sub>-CaO擬二元相互拡散係数の測定

セルの構造はほぼFig. 2に示したものと同一であるが、合金極のかわりに、ゾーン製精により得られたSi単結晶を先端が1.20 mmφになるよう加工し、それを極く浅く溶滓に接触させた固体極を用いた。通電用電極は、立ち上りの鋭い定電流を得るため、定電位パルス発生装置と定電流発生装置を組合せたものを用いた。Si極と標準極の間の電圧は高感度のオシロスコープで記録した。なお、外界からのノイズは最大で50 μV程度になるよう細心の注意を払った。

測定操作はすべて上記3.3に同じである。ただし、電流は1, 4, 9 mA、また、通電時間は100 μsec, 1, 10, 100 msec および、1, 10 sec とした。

## 4. 測定結果

### 4.1 溶滓中のO<sub>2</sub>の拡散係数

Fig. 3に、950, 1000, 1100°Cにおける80 mol% PbO-20 mol%SiO<sub>2</sub>についての拡散係数測定時の電圧の経時変化 $\Delta E$ をプロットした。 $\Delta E$ は時間 $t$ に対し、直線的に増加しており、(3)式を満足することを示してい

る。 $t$ が小さなところでは $\Delta E=0$ であるが、 $t=0$ への直線の外挿は $-(RT/4F)\ln 4/\pi$ を通っており、測定結果は拡散方程式を満足していた。これら直線の傾きより(3)式を用いて拡散係数 $D_{O_2}$ を得た。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系について得られた結果をFig. 4に、 $\log D$ 対 $1/T$ の形で示した。Fig. 4中、Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系中のHeの拡散係数<sup>22)</sup>を比較のために点線で示した。その他の系については、 $D=D_0 \exp(-E/RT)$ の形に整理し、 $D_0$ と $E$ の値をTable 1にまとめて示した。FeO-PbO-SiO<sub>2</sub>系では、1250°Cを境に $D_0$ 、 $E$ ともに二つの値をとっているが、これは、低温ではpositive holeの移動も $P_{O_2}$ の経時変化に寄与することを示している<sup>15)</sup>。

### 4.2 溶鉄中のOの拡散係数

通電前のセルの電圧 $E_0$ は、初期O濃度1100~500 ppmに対応して、-100~-200 mVであった。得られた $E_M$ 対 $t$ の曲線より、 $\exp\left\{\frac{2F}{RT}(E_M-E_0)\right\}$ を計算し、

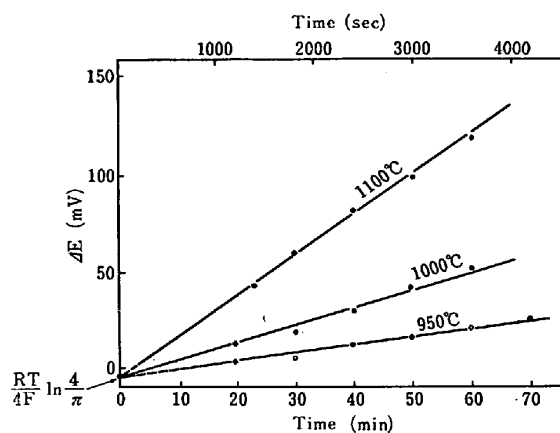


Fig. 3. EMF change in the measurement of  $D_{O_2}$  in molten PbO-SiO<sub>2</sub>.

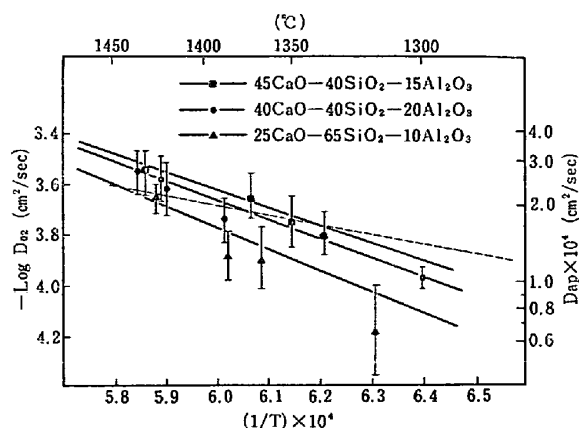


Fig. 4. Diffusivity of  $O_2$  in molten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Compositions are shown in wt%. The broken line shows the diffusivity of He in 16 mol%Na<sub>2</sub>O-10 mol%CaO-74 mol%SiO<sub>2</sub> for comparison.

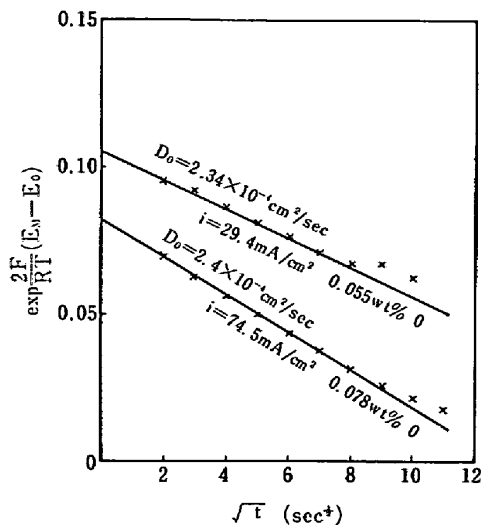


Fig. 5. Two examples of the plot according to equation (6) in the measurement of  $D_O$  in Fe.

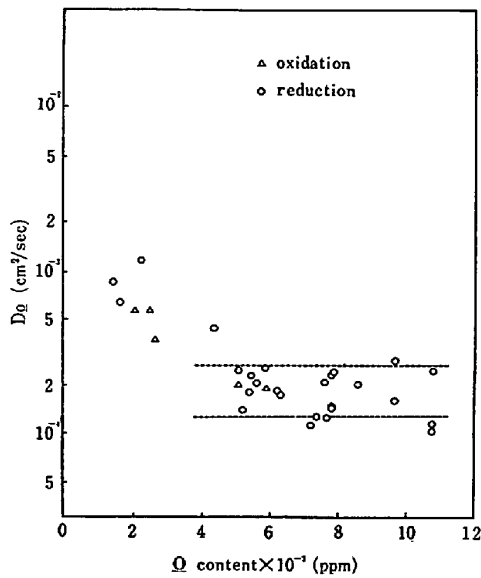


Fig. 6. Relation between the diffusivity of  $O$  estimated from equation (6) and the initial oxygen content.

$\sqrt{t}$  に対しプロットすると Fig. 5 のようになる。これらは界面  $O$  濃度を低くする方向に電流を流した例であるが、いずれもよい直線性を示し、(6) 式の満足されていることがわかる。これら直線の傾き、および  $t=0$  の切片より、拡散係数  $D_O$  を求め、直線上に附記した。Fig. 6 に、 $D_O$  と初期  $O$  濃度の関係を示した。もし初期  $O$  濃度が低過ぎると、電解質に電子伝導性が現われて、酸素の輸送に用いられる電流の効率が低くなり、更に、電圧変化も小さめに測定されるため、 $D_O$  は大きめに算出される。また、初期  $O$  濃度が高過ぎると、

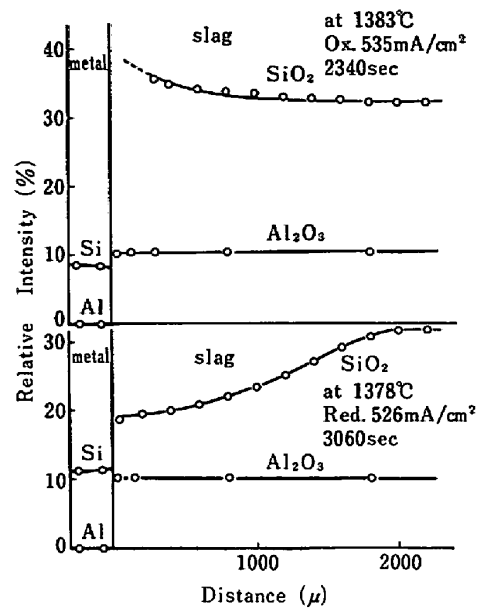


Fig. 7. Concentration profile of Si and Al near the electrode interface between 40CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-15%Si alloy after supplying constant current.

かなり多量の FeO が吸収され、それが酸素の移動に対し buffer として働くので、 $D_O$  は大きめに見積られる。図より、初期  $O$  濃度が 500~1000 ppm の間であれば上記の影響は無視でき、 $D_O$  を真の  $O$  の拡散係数と見なせることがわかる。この他、電流密度を 7.8~74.5 mA/cm<sup>2</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管に囲まれた溶鉄柱の断面積を 0.79~2.01 cm<sup>2</sup> と変えて、副次反応や対流の影響を調べたが、Fig. 6 に点線で示される範囲内で、上記の影響は無視できることがわかった。また、標準極の分極も別に調べたが、上記範囲内でその影響はないことが確かめられた。以上、31 回の測定を行ない、そのうちの 20 回の測定より  $D_O$  は 1550°C において  $(1.9 \pm 0.7) \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec と求まった。

### 4.3 溶滓中の SiO<sub>2</sub>-CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 相互拡散係数

拡散係数の測定に先立ち、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系溶滓に固体の純鉄電極を挿入し、空気極に対し、(10) 式より SiO<sub>2</sub> の還元が予想される電圧、-1.2~-1.5V をかけて通電を行なったところ、鉄電極に Si の析出が見られその濃度は溶滓中の SiO<sub>2</sub> の活量、かけた電圧と(10)式によって、ほぼ結びつけられることがわかった。更に拡散係数の測定に用いたと同じセル構造を用い、同じ操作で通電した後のセルを急冷凝固し、電極近傍の断面を EPMA で分析した。Fig. 7 にその結果を示した。横軸は合金-溶滓界面を零にとつて表わした距離であり、縦軸は、標準試料(純 Si, 純 Al) に対する X-線の相対強度であ

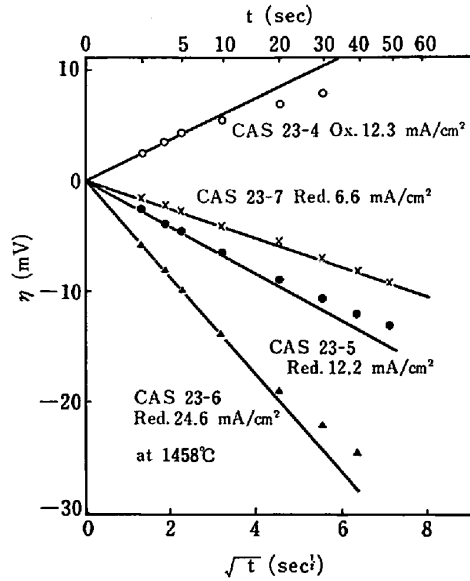


Fig. 8. Relation between overpotential and square root of time in the measurement of  $D_{\text{SiO}_2-\text{CaO}}$  in molten  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

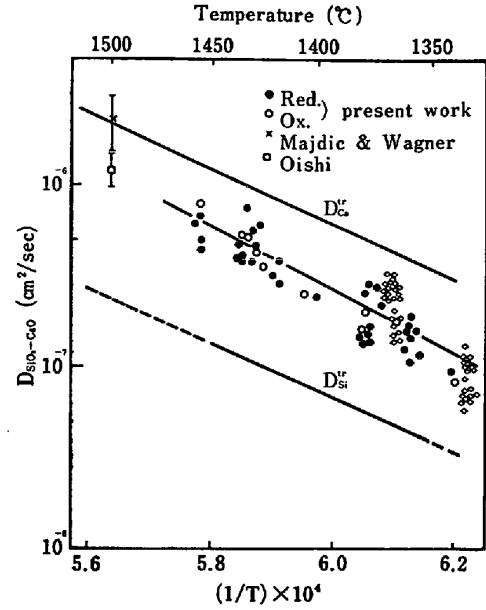


Fig. 9. Temperature dependency of the quasi binary interdiffusivity of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  in molten  $40\text{CaO-}40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ .

る。図より、合金中の成分濃度はほぼ一定であり、溶滓中では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は一定であるが、 $\text{SiO}_2$  濃度は界面近傍で大きく変化していることがわかる。 $\text{CaO}$  については分析できなかつたが、 $\text{SiO}_2$  濃度と逆の変化があることは明らかである。以上二つの予備実験より、合金電極界面では通電により、 $\text{Si-SiO}_2$  の酸化還元反応が起こり、溶滓内には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を一定として、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  の擬二元相互拡散が誘起されることが定性的に確認された。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系についてはこの種の予備実験は行なわなかつたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  の相互拡散が誘起されていることは明らかと考えられる。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系について得られた  $E_M$  対  $t$  の曲線より、 $I_r$ ,  $E_0$  を差引いて、 $\eta$  を  $\sqrt{t}$  に対してプロットすると Fig. 8 のようになる。図中、ox. は酸化方向、red. は還元方向に通電されたことを示している。図より、10~20sec, までは、プロットはよく直線上に乗っており、(13) 式が満足されていることがわかる。この直線の傾きより  $D_{\text{SiO}_2-\text{CaO}}$  を求め、 $\log D_{\text{SiO}_2-\text{CaO}}$  対  $1/T$  の形でプロットしたのが、Fig. 9 中、○, ● 印である。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  系についても、 $\eta$  対  $\sqrt{t}$  のプロットは約 20sec までよく直線上に乗っていた。その傾きより  $D_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}}$  を求め、 $\log D_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}}$  対  $1/T$  の形でプロットしたのが Fig. 10 である。これらのプロットより、 $D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$  の形で整理したときの、 $D_0$ ,  $E$  の値を Table 1 に示した。

#### 4.4 極短時間分極法による $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 相互拡散係数

オシロスコープに記録された電圧の経時変化の曲線よ

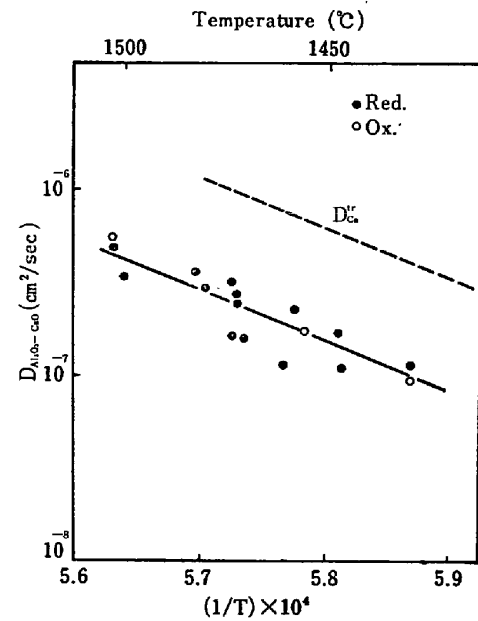


Fig. 10. Temperature dependency of the interdiffusivity of lime and alumina in molten  $50\text{CaO-}50\text{Al}_2\text{O}_3$ .

り  $E_0$ ,  $I_r$  を差引いて  $\eta$  を求め、 $\sqrt{t}$  に対してプロットしたのが Fig. 11 である。通電時間は 1m sec で、電流を酸化還元両方向に 4 種類とつた結果を示した。このほか、通電時間を 100  $\mu$  sec から 10sec の間で変えて測定を行なつたが、いずれのプロットも非常によく直線上に乗っており、(13) 式の関係を非常によく満足していることがわかる。これら直線の傾きを、電流値をパラメー

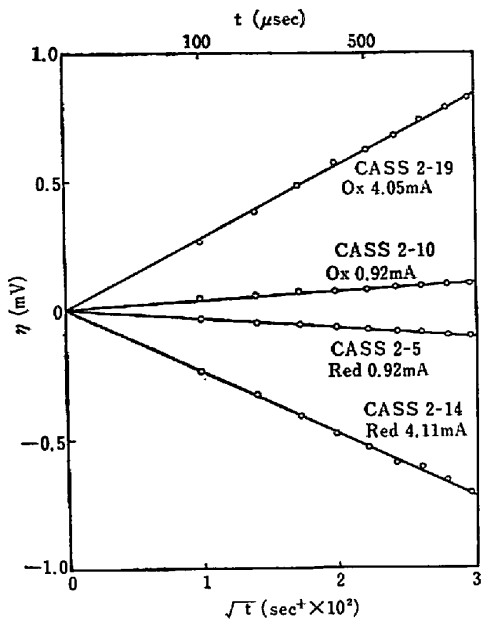


Fig. 11. Relation between overpotential and square root of time in the measurement of  $D_{SiO_2-CaO}$  for short ranges of time at 1337°C.

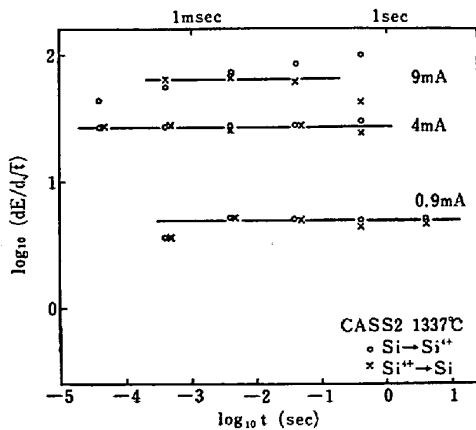


Fig. 12. Relation between time range and slope of the lines such as shown in figures 13 and 14 in the short time polarization measurement at 1337°C.

ターとして、通電時間に対してプロットしたのが、Fig. 12 である。図より、電流値が一定であれば、その方向によらず、直線の傾きは通電時間に対して一定であることがわかる。このことは、極短時間分極では問題となる可能性のある、電気的二重層の充電や副次反応の影響がほとんどなく、電流はすべて Si-SiO<sub>2</sub> の反応に使われたことを示している。したがって、これら直線の傾きより、(13) 式を用いて  $D_{SiO_2-CaO}$  が求まり、それを  $\log D_{SiO_2-CaO}$  対  $1/T$  の形でプロットしたのが Fig. 10 中の◇印である。本測定結果は、4.3 で得られた結果とよ

く一致している。したがって、 $D_0$  と  $E$  の値は、4.3 の結果と合わせて広い温度範囲より求めた。

### 5. 考 察

#### 5.1 測定誤差について

拡散係数  $D$  が種々の実測パラメーター  $X_i$  の関数として表わされる時、すなわち、 $D=f(x_1, x_2, \dots)$  である時、実測の精度に帰因する測定値  $D$  の平均誤差は次式で定義される。

$$\left(\frac{dD}{D}\right)^2 = \sum_i \left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 \dots \dots \dots (15)$$

この定義によれば、パラメータのうち最大の誤差がほぼ  $D$  の誤差と等しくなる。溶滓中の  $O_2$  の拡散係数の測定の場合、溶滓深さ  $l$  の見積りに、最大の誤差を含み、 $dD/D = -5 \sim +10\%$  であつた。同様に、透過能  $P$  の測定では、槽恒数  $K$  の見積りに最大の誤差を含み、 $dP/P = \pm 20\%$  であつた。溶鉄中の  $O_2$  拡散係数の測定では、電流密度と初期  $O_2$  濃度の見積りにそれぞれ  $\pm 10\%$  の誤差があるので、 $dD/D = \pm 14\%$  となる。溶滓中の  $SiO_2-CaO$ 、 $Al_2O_3-CaO$  相互拡散係数の測定では、活量データからの回帰式の見積りと電極界面積の見積りにそれぞれ  $\pm 10\%$  の誤差があるので、 $dD/D = \pm 14\%$  であつた。

#### 5.2 溶滓中へのガスの $O_2$ 溶解形態と溶解度

1959 年、GREENE ら<sup>23)24)</sup> は熔融アルカリ金属酸化物- $Al_2O_3-SiO_2$  系ガラス中に純粋な  $O_2$  ガスの気泡を封じ込み、 $O_2$  ガスが溶解して気泡の直径が減少する速度を測定した。この研究は、遷移金属酸化物を含まない熔融酸化物中にも  $O_2$  ガスが、化学反応を伴わずに溶解することを実証している。また、FRISCHAT と OEL<sup>25)</sup>、MULFINGER と SCHOLZE<sup>22)</sup> は熔融酸化物中への He, Ne の溶解度と拡散係数を測定した。MULFINGER と MEYER<sup>26)</sup>、MULFINGER<sup>27)</sup> は  $N_2$  ガスの物理溶解度と化学溶解度を区別して測定した。さらに RICHARDSON ら<sup>28)29)</sup> は熔融珪酸塩中への Au, Ag, Cu, Pb の物理溶解度を測定している。これらの研究結果を総合すると、遷移金属を含まない熔融酸化物中への酸素の溶解は電気的に中性な 2 原子分子の形で行なわれると推定される。

著者らは文献 15) において、熔融  $PbO-SiO_2$  系の  $O_2$  の透過度も測定し、拡散係数と合わせて  $O_2$  の物理溶解度を求めた。それによると、溶解度は  $1000^\circ C$  で  $2 \times 10^{-4}$ 、 $1300^\circ C$  で  $2 \times 10^{-5}$   $O_2$  mol/cm<sup>3</sup> と、高温度程小さくなることがわかつた。

#### 5.3 他の測定値との比較

溶滓中の  $O_2$  の拡散係数については他の測定値は見あたらず、他のガスについても Fig. 3 に示したとおり、



Table 1. Summary of the interdiffusivity of components in molten iron and slags obtained in the present work. The followings are giving the coefficients of  $D_0$  and  $E$  in  $D=D_0 \exp(-E/RT)$ .

Diffusing component	$D_0$	$E$ kcal/mol°C	Temperature range °C	Composition range of diffusion medium
O <sub>2</sub>	8.3	23	1 000~1 250	100%PbO 90 mol%PbO-SiO <sub>2</sub> 80 mol%PbO-SiO <sub>2</sub> 70 mol%PbO-SiO <sub>2</sub>
	8.3	24		
	8.3	25		
	8.3	26		
	4.5	30.5	1 300~1 430	45 wt%CaO-40 wt%SiO <sub>2</sub> -15 wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40 wt%CaO-40 wt%SiO <sub>2</sub> -20 wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4.5	33.0		
	4.5	34.0	1 000~1 150	25 wt%CaO-65 wt%SiO <sub>2</sub> -10 wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 mol%FeO-85 mol%PbO-10 mol%SiO <sub>2</sub>
	0.21	12.0		
SiO <sub>2</sub> -CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	4.5 × 10 <sup>3</sup> 1.25 × 10 <sup>9</sup>	78.4 125.5	1 340~1 460 1 450~1 500	38~42 wt%CaO-42~38 wt%SiO <sub>2</sub> -20 wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 45~55 wt%CaO-55~45 wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<u>O</u>	(1.9±0.7) × 10 <sup>-4</sup>		1 550	500~1 000 ppm <u>O</u> in Fe

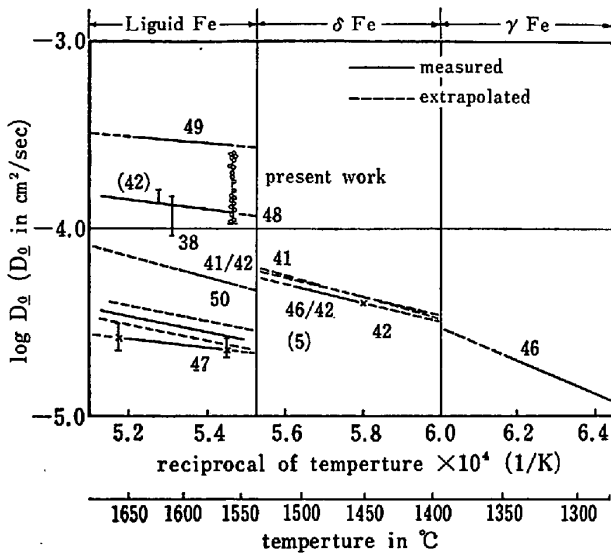


Fig. 13. The diffusivity of O in liquid and solid iron to compare the present result with others.

20 mol%Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系中の He 拡散係数<sup>22)</sup> しか見あたらなかった。溶鉄中の O の拡散係数については、BESTER と LANGE<sup>30)</sup> が Fig. 13 のように、固体鉄中の O 拡散係数をも含めた集録を報告している。同図中に本測定結果も加えた。固体鉄中の拡散係数は、Al や Si の内部酸化の速度から得られた O の透過能と、別の測定から得られた溶解度から算出された値である。溶解度の測定は絶対値が小さく、かなりの誤差を含むと考えられるが、もし、ここに示される固体鉄中の拡散係数をほぼ正しい値と考え、本測定結果 Novochatskij と ERSOV (図中 48), SCHWERDTFEGER (図中 38), ÖBERG ら (図中 42)) の溶鉄中の O の拡散係数

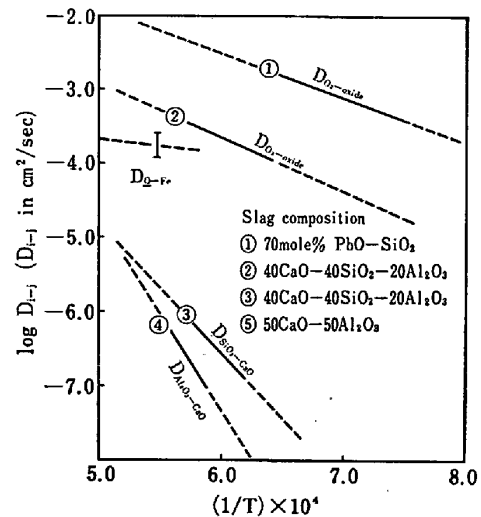


Fig. 14. Interdiffusivity of components in molten iron and slag obtained in the present work.

の値は固体鉄のそのの外挿より大きな値であり、妥当であると考えられる。なお、鈴木・森<sup>5)</sup> (図中(5)) は正確かつ再現性のよい値を得るため細心の注意を払っているが、本測定値との差は不明である。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系中の SiO<sub>2</sub>-CaO 擬二系相互拡散係数については、Fig. 9 に示すように、拡散対法による MAJDIC と WAGNER<sup>31)</sup> の値と、OISHI<sup>32)</sup> のペネトレーションカーブより著者らが概算した値があるが、それらは本測定値の外挿上にあつて、本測定値の妥当性を示している。Fig. 9 にはまた、トレーサ拡散係数の測定値  $D_{Ca}^{(tr33) \sim 35)}$ ,  $D_{Si}^{(tr34)}$  を参考のために示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 相互拡散係数については、他に測定値がないので、 $D_{Ca}^{(tr36)}$  のみを参考のために示した。

## 6. 結 言

高温の酸化物融体あるいは、 $ZrO_2 \cdot CaO$  を酸素濃淡電池の電解質として用いて、電気化学的方法により、試料を凝固させて分析することなく、高温状態のまま、溶鉄・溶滓中の酸素および溶滓成分の相互拡散係数を正確に測定した。全測定結果を Table 1 に、 $D = D_0 \exp(-E/RT)$  の形に整理して示した。また、それらの間の大小関係を明確にするため、代表的なものを  $\log D_{i-j}$  対  $1/T$  の形で Fig. 14 に示した。この図によれば、溶滓中の溶解  $O_2$  の拡散係数は溶鉄中の  $O$  の拡散係数より大きい。しかし、溶解度が小さいため、溶滓を通しての酸素の拡散量は非常に小さい。また、溶滓成分同志の相互拡散係数は、溶鉄中の  $O$  拡散係数に比べ 2 桁以上も小さい。本測定に用いた電気化学的方法は、Fig. 14 に示すように広範な温度、広範な拡散係数の領域にわたって正確な値を与え、極めて有効な拡散係数の測定手段であることがわかった。

本研究の一部は日本鉄鋼協会昭和 49 年度石原浅田研究助成金により遂行されました。ここに深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) M. PASCHKE and A. HAUTTMANN: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935), p. 305
- 2) G. DERGE, W. O. PHILROOK, and K. M. GOLDMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950), p. 1111
- 3) 齊藤, 川合: 日本金属学会誌, 17(1953), p. 434
- 4) W. F. HOLBROOK, C. C. FURNAS, and T. L. JOSEPH: Indust. Eng. Chem., 24(1932), p. 993
- 5) 鈴木, 森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 6) 前川, 谷口: 鉄と鋼, 56 (1970), S 76, S 446
- 7) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: Doklad. Akad. Nauk SSSR, (1961), No. 2, p. 388
- 8) P. M. SHURYGIN and V. D. SHANTARIN: Fiz. Metal. Metalloved, 17 (1964), p. 471
- 9) K. KUIKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 379
- 10) J. H. E. JEFFES and R. SRIDHAR: EMF Measurements in High Temperature Systems, ed. by C. B. Alcock, (1968), p. 199 [The Institution of Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London W. I.]
- 11) 川上, 後藤: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 196
- 12) H. RICKERT and A. A. ELMILLIGY: Z. Metallk., 59 (1968), p. 635
- 13) C. WAGNER: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, ed. by P. Delahay and C. W. Tobias, vol. 4 (1966), p. 1 [Interscience Publishers]
- 14) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, (1964), p. 46 [Oxford Press]
- 15) M. SASABE and K. S. GOTO: Met. Trans., 5 (1974), p. 2225
- 16) W. A. FISCHER and G. PATIESKEY: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1971), p. 661
- 17) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 2 (1963), p. 515 [Addison-Wesley]
- 18) 溶鉄溶滓の物性値便覧, (1972), p. 9 日本鉄鋼協会編
- 19) 17) に同じ本, p. 589
- 20) 三本木, 大森: 日本金属学会誌, 21(1957), p. 296
- 21) M. KAWAKAMI and K. S. GOTO: Met. Trans., 2 (1971), p. 2965
- 22) H.-O. MULFINGER and H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., 35 (1962), p. 466, p. 495
- 23) C. H. GREENE and R. F. GAFFNEY: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 271
- 24) C. H. GREENE and I. KITANO: Glastechn. Ber., 32K(1959), p. V/44
- 25) G. H. FRISCHAT and H. J. OEL: Physics and Chem. of Glasses, 8 (1967), p. 92
- 26) H.-O. MULFINGER and H. MEYER: Glastechn. Ber., 36 (1963), p. 481
- 27) H.-O. MULFINGER: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 462
- 28) F. D. RICHARDSON and J. C. BILLINGTON: Trans. Inst. Min. Met. 65 (1955~1956), p. 273
- 29) H. W. MEYER and F. D. RICHARDSON: 同上誌 71 (1961~1962), p. 201
- 30) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 207
- 31) A. MAJDIČ and H. WAGNER: 同上誌, 41(1970) p. 529
- 32) Y. OISHI: Japan-USA Joint Symp. on Ceramics, 1972
- 33) H. TOWERS, M. PARIS and J. CHIPMAN: J. Metals, 5 (1953), p. 1455
- 34) H. TOWERS and J. CHIPMAN: 同上誌, 9(1957), p. 769
- 35) 丹羽: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 303
- 36) 齊藤, 丸谷: 同上誌, 21 (1957), p. 728