

論 文

UDC 541.136.8 : 669.787 : 669.046.582 : 532.73 : 539.217

Fe₂O₃ あるいは CaF₂ を含有する溶融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系中の酸素の透過度*

雀 部 実**・木 下 豊***

Permeabilities of Oxygen through Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ System with Fe₂O₃ or CaF₂

Minoru SASABE and Yutaka KINOSHITA

Synopsis:

The permeabilities of oxygen through the molten Fe₂O₃-CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaF₂-CaO-SiO₂-Al₂O₃ systems were measured by means of an experimental procedure which was developed by the authors. Those through the Fe₂O₃-CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaF₂-CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts were found to be in the range of 1×10^{-8} to 1×10^{-6} and 5×10^{-12} to 5×10^{-8} moles O₂/cm²·s, respectively. The permeability was raised by a factor of 10 to the 10th power when 0.2 wt% of Fe₂O₃ was added to 40 wt% CaO-40 wt% SiO₂-20 wt% Al₂O₃ melt. The permeabilities through the molten slags with Fe₂O₃ are proportional to the 1/4th power of oxygen partial pressure in the atmosphere. The permeabilities through the molten slags without Fe₂O₃ are directly proportional to the oxygen partial pressure in the atmosphere. They increase when CaF₂ is added to the Fe₂O₃-CaO-SiO₂-Al₂O₃ melt.

1. 緒 言

さきに筆者らは、溶融スラグ中の酸素の透過度を測定する方法を考案し、高炉スラグの基本系である CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融スラグ中の酸素の透過度を測定し報告した¹⁾。製鋼スラグ中の酸素の透過度を知ることはより重要なことであるが、製鋼スラグは CaO-SiO₂-酸化鉄系を主体としながらも、その他の酸化物あるいはふつ化物を含有しその種類は多岐にわたっている。本報はスラグ中の酸化鉄あるいはふつ化カルシウムの精錬効果を考察するための基礎知識を得ることを目的とし、スラグ中の酸化鉄あるいはふつ化カルシウムの量と酸素の透過度の関係をしらべたものである。このため、さきに測定した CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグに Fe₂O₃、あるいは CaF₂ を添加し酸素の透過度を測定した。また、酸素の透過機構を考察するために、雰囲気酸素分圧が透過度に及ぼす影響もしらべた。

2. 実験方法

測定方法は前報¹⁾に詳細にのべたので本報では概略の

みにとどめる。

いま、Fig. 1 のような2つの空間AとBを考え、その空間は溶融スラグで仕切られているとする。空間Aには1気圧の純酸素が存在し、空間Bには酸素を含有しない1気圧のガスが存在するとき、境界となつている溶融スラグの膜を通してAからBに酸素が透過する。この透過が酸素の拡散によるものであり、その拡散が定常拡散であるとき、単位面積、単位厚さ、単位時間当たりに透過してくる酸素量を酸素の透過度と定義し、**P** であらわす。

すなわち、

$$P = J \cdot L / S \dots\dots\dots (1)$$

ここで、*J* はスラグを透過してくる酸素の流量 (mol·s⁻¹)、*L* はスラグの厚さ (cm)、*S* はスラグの面積 (cm²) である。

本研究では、AからBに透過する酸素の流量を Fig. 2 のような装置で測定した。反応容器はムライト製で、スラグ膜が粘性で薄く付着している再結晶アルミナ製のシールド管によつて、Fig. 1 のA室とB室に対応するアルゴン室と酸素室に区分されている。シールド管は、酸化鉄を含む系では内径 9 mm、外径 13 mm、ふつ化カルシ

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 1 月 26 日受付 (Received Jan. 26, 1979)

** 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*** 千葉工業大学大学院 (現: 日本光学(株)) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now Nippon Kogaku K.K.)

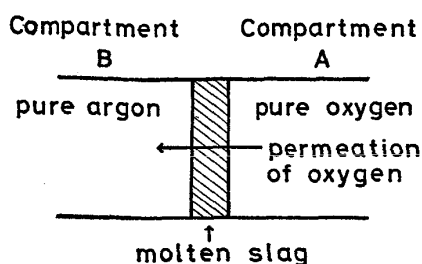


Fig. 1. Schematic illustration of the permeability of oxygen through molten slag.

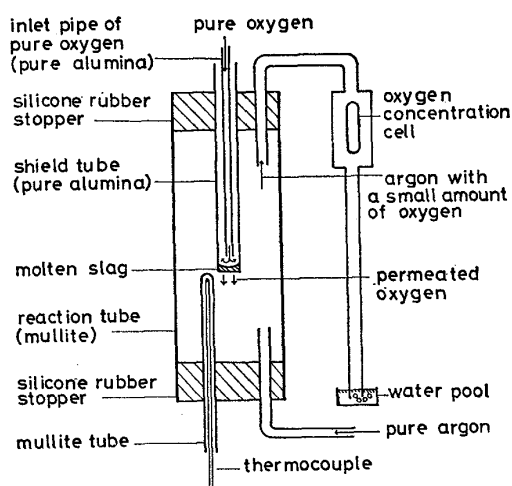


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus used for the measurement of oxygen permeability through molten slag.

ウムを含む系では内径 6 mm, 外径 10 mm のものを用いた。シールド管の外側には 700 cc/min の流量のアルゴンを、シールド管の内側には再結晶アルミナ製の酸素導入管で 100 cc/min の流量の酸素を流した。これらの流量は、スラグ膜が変形しないような流量として選定された。熔融スラグの膜を透過してきた酸素はシールド管外側を流れるアルゴンに混合して反応容器を出て、酸素濃淡電池を経由して大気に排出される。反応容器内をや

や正圧に保つために、ガス出口のところで約 5 mm の水圧をかけた。

酸素濃淡電池の固体電解質は安定化ジルコニアで、標準極の酸素分圧は Ni と NiO の平衡酸素分圧とした。測定に先立ち装置に漏れてくる酸素およびアルゴン中の不純物酸素を毎回必ず測定しバックグラウンドを知った。なお、酸素濃淡電池をシールドパイプ下端から 30 mm 上方、さらにそれより 250 mm 上方および Fig. 2 に示した所定の位置の 3 ヶ所に同時に設置し透過度の測定を行い、3 者とも同一の酸素分圧を示すことを知って、スラグ膜を透過した酸素がアルゴンに確実に運搬されていることを確認した。

測定温度は 1350, 1400 および 1450°C の 3 点とした。

試料は、40wt%CaO-40 wt%SiO₂-20 wt%Al₂O₃ をマスタースラグとし、これに Fe₂O₃ あるいは CaF₂ を単味あるいは両者を同時に添加した。Fe₂O₃ 添加量は 0.2wt% から 10wt% までの 5 組成、CaF₂ は 3.5wt% から 20 wt% までの 4 組成とした。CaF₂ を含有する試料はスラグ中の Ca²⁺ イオンのモル数がどの試料もマスタースラグ中の Ca²⁺ イオンのモル数と同じとなるように組成を決めた。

これらの試料は次のようにして調査した。CaO は CaCO₃ をアルミナるつぼに入れ 1000°C にて減量しなくなるまで加熱し、冷却後必要量をすぐに秤量した。SiO₂ はクロマトグラフ用、Al₂O₃, Fe₂O₃ および CaF₂ は試薬特級を用いた。CaF₂ 以外の試薬は秤量前に 200°C にて加熱し十分脱水を行つたものを冷却後必要量を直ちに秤量した。CaF₂ は購入後密閉容器に入れて 120°C にて保存しておいたものを使用した。秤量後の試料は直ちに乳鉢で混合し、粉末状態で 120°C の恒温槽中で保存し、測定の都度取りわけて再結晶アルミナるつぼ

Table 1. Chemical compositions of the specimens after experiments

Specimens	Nominal composition (wt%)				Composition analysed (wt%)				
	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
A	0.2	39.9	39.9	20.0	0.16	0.036	36.99	40.30	22.54
B	1.0	39.6	39.6	19.8	0.72	0.04	38.09	37.97	23.40
C	3.0	38.8	38.8	19.4	3.12	1.44	38.06	39.14	21.30
D	5.0	38.0	38.0	19.0	4.12	1.62	38.02	37.63	20.63
E	10.0	36.0	36.0	18.0	9.12	3.95	34.35	36.46	19.96
	CaF ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
F	3.5	37.1	39.6	19.8	2.06	26.16	37.65	32.72	
G	6.9	34.3	39.2	19.6	4.08	26.45	36.44	31.36	
H	13.4	28.9	38.5	19.2	9.38	23.30	37.10	26.19	
I	19.7	23.6	37.8	18.9	12.56	23.67	37.25	25.70	

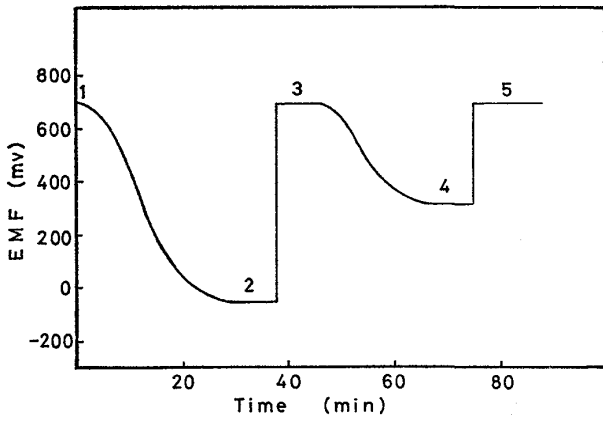


Fig. 3. An example of the decay of EMF during the measurement of background and oxygen permeation with a solid electrolyte kept at about 800°C. The specimen is 35wt%CaF₂-37wt%CaO-39.5wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ at 1450°C.

中で溶解し、溶解後直ちにシールドパイプに付着させて使用した。配合後の試料は1週間以内に使用するが、溶融状態での電気伝導度が1週間経過しても変化しないので、保存によつて測定時の試料組成が変化していないことを知った。

試料の配合値と測定終了後の分析値を Table 1 に示したが、1回の測定による試料では分析するための量として不十分で、数回分の試料を混合して分析したがなお量が不足であつたため、分析精度は十分でない。このため以後は配合値をもつて試料組成を表示する。

3. 実験結果

Fig. 2 の装置で測定された酸素濃度電池の起電力の経時変化の一例を Fig. 3 に示す。図中の1から2はバックグラウンドの測定に対応するものであり、3から4が溶融スラグを透過してくる酸素の流量に対応するものである。Fig. 3 より(1)式を用いて酸素の透過度を求める方法は前報¹⁾にて詳細にのべたのでここでは概略をのべる。

溶融スラグを透過してくる酸素の流れが定常状態に達すると Fig. 3 の4の位置で示すように酸素濃度電池の起電力は一定となる。スラグ中の酸素の流れが定常状態となつているときのアルゴン中の酸素分圧 $p_{O_2}(II)$ とアルゴン中に不純物として含まれる酸素と装置内に洩れしてくる酸素によつて決まるバックグラウンドとしての酸素分圧 $p_{O_2}(I)$ は、Fig. 3 の4および2の位置から読み取つた起電力 E_4 と E_2 を用いて(2)および(3)式から求めることができる。

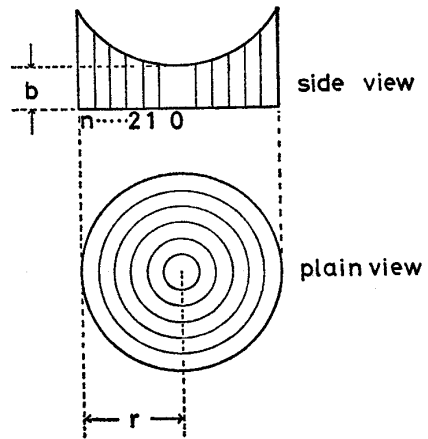


Fig. 4. Schematic view of the shape of molten slag used to measure the oxygen permeability. The profile of the slag surface is parabolic.

$$E_2 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(I)}{p_{O_2}(R)} \dots \dots \dots (2)$$

$$E_4 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(II)}{p_{O_2}(R)} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 R はガス定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 $p_{O_2}(R)$ は Ni と NiO の平衡酸素分圧である。 $p_{O_2}(R)$ を Coughlin の NiO の生成反応の標準生成自由エネルギー変化²⁾ から求めると、

$$\log p_{O_2}(R) \text{ (atm)} = -25\,080/T - 9.657 \dots \dots (4)$$

である。また、定常状態にあるときのスラグ中を流れる酸素の流量 J は

$$J = \frac{V}{22.4 \times 10^3 \times 60} \{ p_{O_2}(II) - p_{O_2}(I) \} \text{ (moles } O_2 \cdot s^{-1}) \dots \dots \dots (5)$$

となる。ここで V はアルゴンの流量 (STP ml·min⁻¹) であり、 p_{O_2} は atm を用いる。

溶融スラグの厚さ L とその断面積 S の測定は、スラグを透過してくる酸素の流量を測定した後、すばやくシールド管を反応容器から大気中に引出して急冷し、スラグを凝固させたのち、精密ダイヤモンドカッターで切断して測定した。スラグの形状の略図を Fig. 4 に示す。スラグの底面は平らであつたが上面は曲面となつている。この曲面を2次曲面で近似すると放物面に一番よく合う。すなわち、スラグを上から見たときの円の中心から r_i の位置にあるスラグの厚さ L_i は

$$L_i = ar_i^2 + b \dots \dots \dots (6)$$

である。ここで、 a は定数、 b は中心におけるスラグの厚さである。このままでは L と S を決められないので、透過度を次のようにして求めた。まず、Fig. 4 のようにスラグを仮想的に 1 本の円柱と n 本の円筒に等分する。

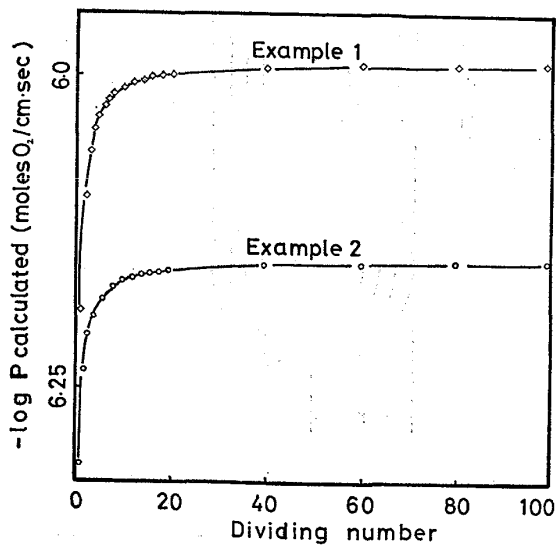


Fig. 5. Relationship between permeability calculated and dividing number, n .
When the specimen is divided into n equal parts (see Fig. 4)

さらに、全酸素流量 J は管軸に平行な同心管状中の流量 J_i の和として表せると仮定し、それぞれの同心管内の流量は層厚に応じた抵抗をうけるものとする、(1)式より

$$P = J_i \cdot \frac{L_i}{A_i} = J_i \frac{a(ir/n)^2 + b}{\pi[(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2} \dots\dots\dots (7)$$

となる。ここで r はシールド管の内径である。また、

$$J = \sum_{i=0}^n J_i$$

であるから

$$P = J \left[\sum_{i=0}^n \frac{\pi[(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2}{a(ir/n)^2 + b} \right]^{-1} = \frac{V}{22.4 \times 10^3 \times 60} (p_{O_2(II)} - p_{O_2(I)}) \cdot \left[\sum_{i=0}^n \frac{\pi[(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2}{a(ir/n)^2 + b} \right]^{-1} \dots\dots (8)$$

となる。Fig. 5 に(8)式の n の値と P の関係を2つの実験例について示したが、 n を大にすると $\sum (L_i/A_i)$ は収束し、したがって P は一定値に収束するので、本研究では $n=100$ として計算を行った。このようにして求めた P は、シールド管の管径およびスラグの厚さを変えても一定となつたので、前記の仮定は正しかつた、といえる。

3.1 透過度と温度の関係

得られた透過度と温度の関係を Figs. 6, 7 に示した。各組成における酸素の透過度の平均値も図中に示した。

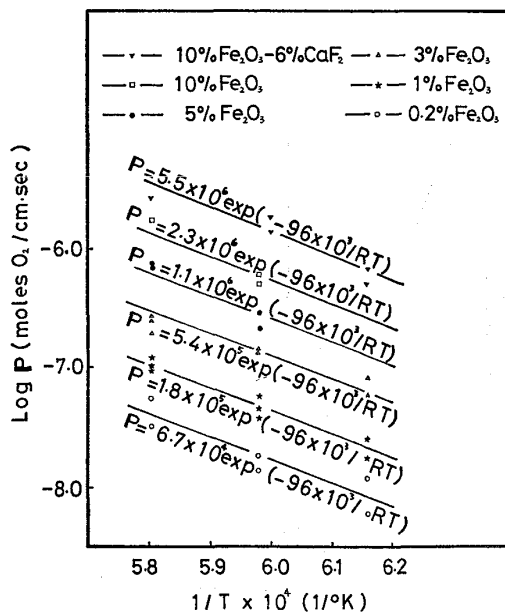


Fig. 6. Relationship between the logarithm of permeability, $\log P$, of oxygen through the molten $Fe_2O_3-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ system and reciprocal temperature, $1/T$.

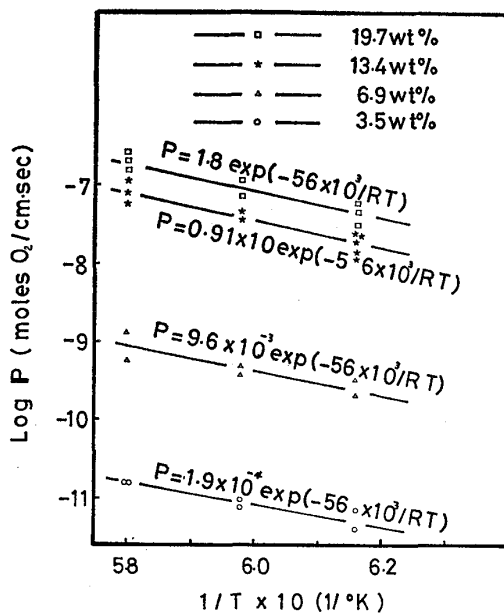


Fig. 7. Relationship between the logarithm of permeability, $\log P$, of oxygen through the molten $CaF_2-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ system and reciprocal temperature, $1/T$.

ここで P の単位は $moles O_2 \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ である。平均値を出すにあたり、実験値を単純に平均すると活性化エネルギーが組成ごとに $5 kcal \cdot mol^{-1}$ の範囲で不規則にばらついたが、活性化エネルギーは各系ごとに同一の値とした。

3.2 透過度を与える添加物の種類と添加量の効果

マスタースラグに Fe_2O_3 をわずか $0.2 wt\%$ 添加し

ただけで、透過度は 10 の 10 乗倍大きくなった。さらに Fe₂O₃ の添加量を増加させると、透過度は Fig. 8 に示すように添加量に比例して増加する。

10wt%Fe₂O₃-36wt%CaO-36wt%SiO₂-18wt%Al₂O₃ の CaO の一部を CaF₂ に置き換え、10wt%Fe₂O₃-6wt%CaO-35wt%SiO₂-18wt%Al₂O₃ としたものの酸素の透過度は、活性化エネルギーは CaF₂ を含まない系と同じであるが、透過度の値は約 2 倍大きくなった。

マスタースラグへの CaF₂ の添加の効果は Fe₂O₃ ほど大きくないが、それでも 3.5wt% の添加で透過度は 10 の 6 乗倍大きくなる。さらに CaF₂ を添加すると Fig. 9 に示すように透過度は大きくなるが、透過度と CaF₂ 添加量の関係は Fe₂O₃ 添加量のような単純な関

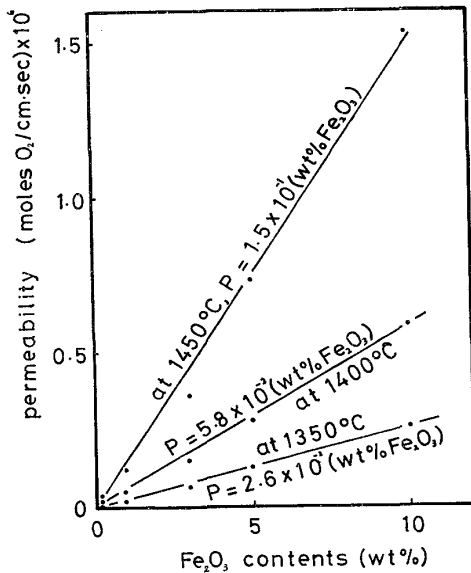


Fig. 8. Relationship between the permeability, P , of oxygen and Fe₂O₃ contents of the Fe₂O₃-CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

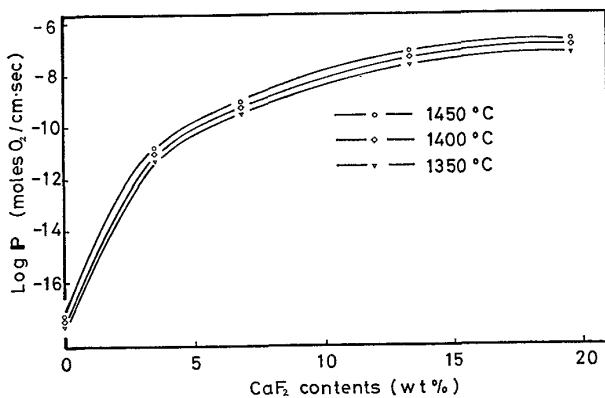


Fig. 9. Relationship between the logarithm of permeability, $\log P$, of oxygen and CaF₂ contents of the CaF₂-CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

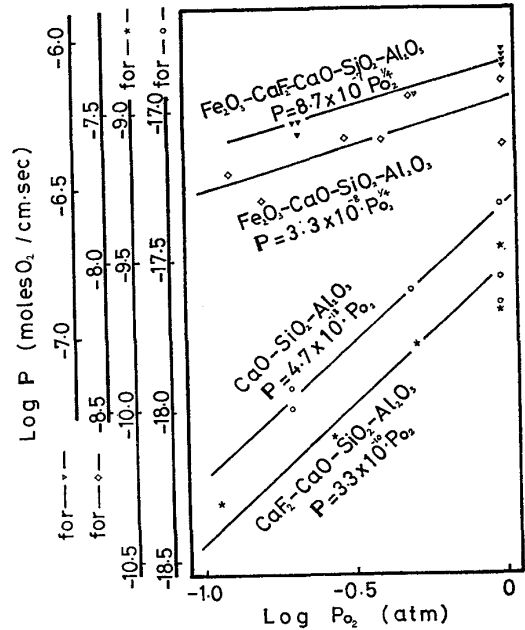


Fig. 10. Relationship between the logarithm of permeabilities through the molten slags with and without Fe₂O₃ and the logarithm of oxygen partial pressure in the inside of the shield pipe.

係にはなかつた。

3.3 酸素供給側の酸素分圧と透過度の関係

シールド管内側の酸素分圧を変化させたときの酸素の透過度の変化を Fig. 10 に示した。シールド管内側の酸素分圧は空気あるいはアルゴン-酸素混合気体にて変化させた。Fig. 10 には前報の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 試料の結果も同時に示した。

この結果、Fe₂O₃ を含む系では、透過度は酸素供給側の酸素分圧の 1/4 乗に比例し、Fe₂O₃ を含まない系では 1 乗に比例することがわかつた。

4. 考 察

4.1 実験誤差

(8) 式より導いた (9) 式により相対誤差を求める。

$$\frac{dP}{P} = \frac{dV}{V} + \frac{d p_{O_2}}{p_{O_2}} + \frac{2dr}{r} + \frac{da}{a} + \frac{db}{b} \dots \dots \dots (9)$$

また、 $\frac{dE}{E} = \frac{dT}{T} + \frac{d p_{O_2}}{(p_{O_2} \cdot \ln p_{O_2})}$ であるので、

$$\frac{dP}{P} = \frac{dV}{V} + (\frac{dE}{E} - \frac{dT}{T}) \ln p_{O_2} + \frac{2dr}{r} + \frac{da}{a} + \frac{db}{b} \dots \dots \dots (10)$$

(10) 式の各項の誤差は、 $\frac{dV}{V} = \pm 5\%$ 、 $\frac{dE}{E} = \pm 0\%$ 、 $\frac{dT}{T} = \pm 1\%$ 、 $\frac{dr}{r} = \pm 1\%$ である。 $\frac{da}{a}$ と $\frac{db}{b}$ はスラグを切断する際の精度や放物面の方程式を決めるときの読取誤差、および溶解時と凝固後のスラグの形状の差などによつて決まるものである。

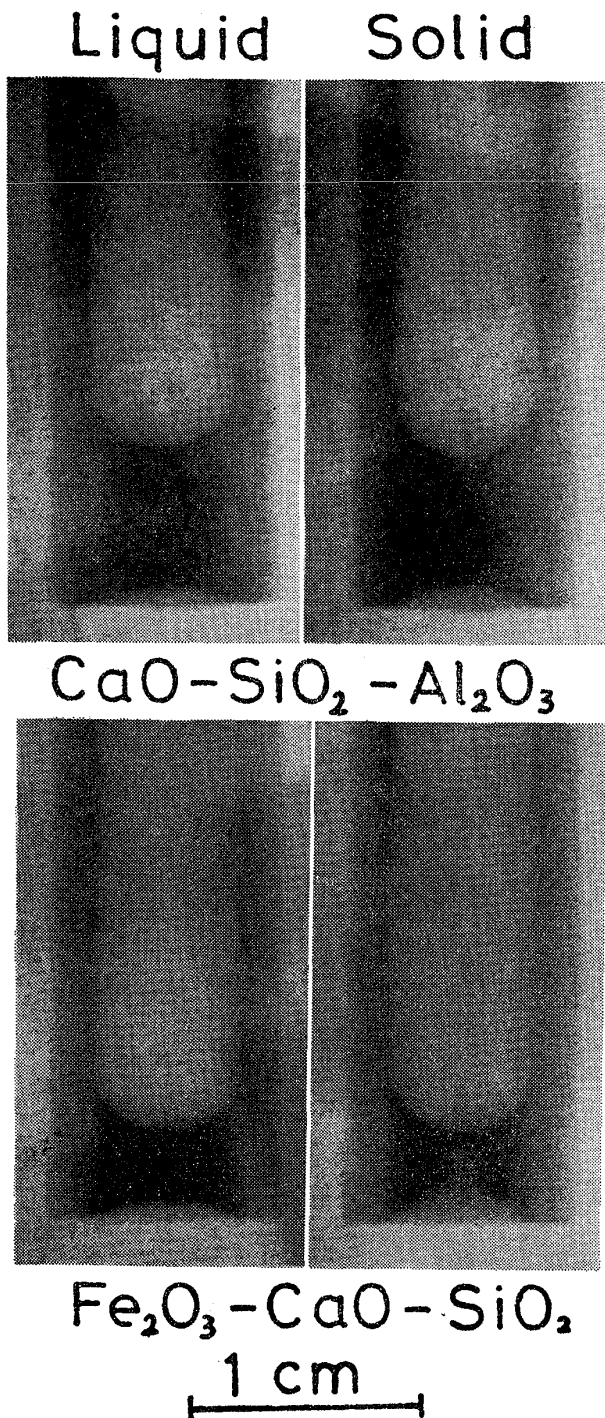


Photo. 1. X-ray transmission photographs of the specimens in liquid and solid states.

溶解中と凝固後のスラグの形状の差を X 線透過写真で観察したものを Photo. 1 に示した。ここに示した写真は 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ および 54wt%Fe₂O₃-27wt%CaO-19wt%SiO₂ を撮影したもので本報で用いている試料の組成とやや異なるが、筆者らの測定経験で最も変形の少ない試料と最も変形の多い試料としてこの 2 つの組成を選んだ。また、ここに示した写真は、いくつか撮影した写真の中で、それぞれの試料

について最も変形の大きかった試料を選んで示した。X 線透過写真からわかったことは、高温の反応容器からシールドパイプに付着させたまま熔融状態のスラグを取出したとき、最初に凝固した面は熔融状態の形状をほぼ保っているが、あとから凝固した面は収縮が生ずる、ということである。Photo. 1 では、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 試料は底面が最初に凝固したので上面が収縮している。Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 試料では、上面が先に凝固し、底面に大きな収縮孔ができています。透過度の測定を行った試料は凝固後はいずれも底面が平面であつたので、凝固時の変形はすべて上面に集中している、と考えてさしつかえない。

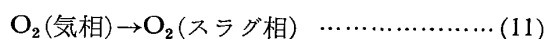
本報で用いた試料の変形はあまり大きくなく、どちらかといえば Fe₂O₃ を含まない系に近かつたので、凝固時の変形および切断の誤差を含めて、*da/a* および *db/b* はいずれも ±5% と見れば十分である。酸化鉄を含む系では log *p*O₂ が -5 ないし -8、ふつ化カルシウムを含む系では log *p*O₂ が -7 ないし -11 であるので、以上より相対誤差は酸化鉄を含む系では *dP/P* = ±35%、ふつ化カルシウムを含む系では *dP/P* = ±42% となる。

本研究のように熔融体中の物質移動を測定するときには、対流の効果および容器と融体界面間での表面拡散に注意を払わねばならない。融体中に対流がないことを確認するため、1450°C の測定条件で 13.4wt% CaF₂-28.9wt% CaO-38.5wt% SiO₂-19.2wt% Al₂O₃ の試料の表面に白金の微粉末を点々と撒いてスラグに巻込まれるかどうかをしらべた。通常は 10~15 min で測定が終了するので、30 min 間測定時と同一の条件に置いておき、シールド管と酸素導入管のすき間から白金粉末の動きを観察したが白金粉末は動かなくつた。また、冷却後の白金粉末の存在位置が熔融中と大きく変わったことは認められなくつた。また、表面拡散の大きさを知るため、酸化鉄を含む系とふつ化物を含む系のいずれもシールド管の径を変えて透過度を測定したが、管径は透過度に影響を与えなくつた。以上の結果から、本研究では対流と表面拡散の効果は無視できる、と判断した。

4.2 酸素の透過機構

WAGNER³⁾ によれば、スラグ中へ気相から酸素が溶解して透過する機構は 2 つある。1 つは O₂ ガスのままスラグ中へ物理溶解し透過する場合であり、もう 1 つは O²⁻ イオンとして化学溶解し透過する場合である。

物理溶解した酸素がスラグ中を透過するときには、まず、スラグ-気相界面で



の反応で酸素はスラグ中に溶解したのち拡散でスラグ中を移動する。酸素の拡散が定常状態のときには、透過度は、

$$P = D_{O_2} (CO_2(A) - CO_2(B)) \dots\dots\dots (12)$$

となる。ここで、CO₂(A) は空間Aに接しているスラグ中の酸素濃度、CO₂(B) は空間Bに接しているスラグ中の酸素濃度、D_{O₂} はスラグ中の酸素ガスの拡散係数である。

また、(11)式の反応の平衡定数を K₁ とすると

$$CO_2/p_{O_2} = K_1 \dots\dots\dots (13)$$

であるので

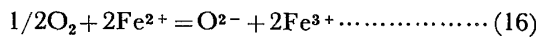
$$P = D_{O_2} K_1 (p_{O_2}(A) - p_{O_2}(B)) \dots\dots\dots (14)$$

本研究条件では p_{O₂}(A) ≫ p_{O₂}(B) なので

$$P = D_{O_2} K_1 p_{O_2}(A) \dots\dots\dots (15)$$

となる。したがって、D_{O₂} が定数のときには透過度 P は p_{O₂}(A) に、すなわちシールド管内側の酸素分圧に比例するはずである。

一方、スラグ中に酸化鉄が含まれるときには、酸素はスラグ中に次の反応で化学溶解できる。



(16)式の反応の平衡定数 K₂ は

$$K_2 = \frac{a_{O^{2-}} \cdot a_{Fe^{3+}}^2}{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot p_{O_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (17)$$

ここで a は活量を意味する。Fe³⁺ と Fe²⁺ の活量係数は一定、また、スラグ組成が一定のときには a_{O²⁻} は一定、と仮定すると、

$$K_2' = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot p_{O_2}^{1/4}} \dots\dots\dots (17)'$$

となる。ここで C はモル濃度を意味し、K₂' は定数である。LARSON と CHIPMAN⁴⁾ は種々の組成を持つ CaO-SiO₂-酸化鉄系スラグ中の C_{Fe³⁺} / (C_{Fe³⁺} + C_{Fe²⁺}) と雰囲気中の酸素分圧 p_{O₂} との関係をしらべ、C_{Fe³⁺} / C_{Fe²⁺} は p_{O₂}^{1/4.5} に比例することを報告し、また、IWAMOTO⁵⁾ もメスバウア測定にて C_{Fe³⁺} / C_{Fe²⁺} は p_{O₂}^{1/4} に比例することを報告しているの以上記の仮定は正しいものと考えられる。

こうして溶解した酸素が Wagner の式に従って移動するときには酸素の透過量を (18) 式で示すことができる。

$$J_{O_2} = \frac{RT}{Z^2 F F' l} \int_{p_{O_2}(B)}^{p_{O_2}(A)} \sigma_s (t_+ + t_-) t_e d \ln p_{O_2} \dots\dots\dots (18)$$

ここで J_{O₂} は酸素の透過量 (mol·cm⁻¹·s⁻¹)、l はスラグの厚さ (cm)、Z は O₂ 1 mol の酸化還元反応に要する

ファラデー数、F と F' はそれぞれ単位を cal·volt⁻¹ と coulomb とするファラデー定数、σ は比電導度 (Ω⁻¹·cm⁻¹)、t は輸率、下つき記号の s, +, -, e はそれぞれスラグ全体、陽イオン、陰イオン、電子 (または positive hole) を意味する。また、σ₊ = t₊σ_s, σ₋ = t₋σ_s, σ_e = t_eσ_s, 粒子の運動による電導度と移動度 u (cm²·s⁻¹·volt⁻¹)、との関係 σ = neu, と Einstein の関係 u = eD / kT, を用いると (18) 式は

$$J_{O_2} = \frac{RT}{Z^2 F F' l} \int_{p_{O_2}(B)}^{p_{O_2}(A)} \frac{n_e e e' D_e (n_+ e e' D_+ + n_- e e' D_-)}{(n_+ e e' D_+ + n_- e e' D_- + n_e e e' D_e) k T} d \ln p_{O_2} \dots\dots\dots (19)$$

ここで、n は単位体積中の粒子数、e と e' はそれぞれ cal·volt⁻¹ と coulomb を単位とする粒子の電荷、k はボルツマン定数である。アボガドロ数を N₀ とすると eN₀ = F, e'N₀ = F' であるので l = 1 cm のとき (19) 式は

$$J_{O_2} = P = \frac{1}{Z^2} \int_{p_{O_2}(B)}^{p_{O_2}(A)} \frac{C_e D_e (C_+ D_+ + C_- D_-)}{C_+ D_+ + C_- D_- + C_e D_e} d \ln p_{O_2} \dots\dots\dots (20)$$

スラグがイオン電導体すなわち C₊D₊ + C₋D₋ ≫ C_eD_e のときには (20) 式は

$$P = \frac{1}{Z^2} \int_{p_{O_2}(B)}^{p_{O_2}(A)} C_e D_e d \ln p_{O_2} \dots\dots\dots (21)$$

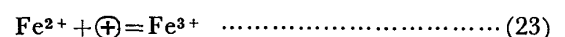
となり、電子伝導体すなわち C₊D₊ + C₋D₋ ≪ C_eD_e のときは

$$P = \frac{1}{Z^2} \int_{p_{O_2}(B)}^{p_{O_2}(A)} (C_+ D_+ + C_- D_-) d \ln p_{O_2} \dots\dots\dots (22)$$

となる。

SIMNAD¹⁷⁾ および DICKSON¹⁸⁾ は熔融酸化鉄-SiO₂ あるいは熔融酸化鉄-CaO-SiO₂ 中のイオンの輸率を測定し、50 wt% 酸化鉄程度まではイオンの輸率が 0.95 以上であることを示している。本研究に用いたスラグは酸化鉄が 10wt% 以下であるのでイオン伝導体であると考えられ、以下の考察は (21) 式のみを対象とする。

スラグ中の電子伝導が positive hole によつて生じ、この生成消滅の反応を



とすると、(23)式の反応の平衡定数 K₃ は

$$K_3 = a_{Fe^{2+}} a_{\oplus} / a_{Fe^{3+}} \dots\dots\dots (24)$$

であり、活量係数が一定のときには、(17), (17)' および (24) 式より

$$C_{\oplus} = K_3' p_{O_2}^{1/4} \dots\dots\dots (24)'$$

Table 2. Estimated diffusion coefficients of positive hole and data used for the calculation.

Fe ₂ O ₃ (wt%)	ρ (g/cm ³)	j (-)	$C_{Fe^{3+}}$ (mol/cm ³)	P (O ₂ mol/cm·s)	D_{\oplus} (cm ² /s)
1	2.6	0.79	2.6×10^{-4}	4.8×10^{-7}	7.5×10^{-3}
3	2.63	0.80	7.9×10^{-4}	1.4×10^{-6}	7.5×10^{-3}
5	2.69	0.81	1.4×10^{-3}	2.9×10^{-6}	8.2×10^{-3}
10	2.73	0.82	2.8×10^{-3}	6.1×10^{-6}	8.8×10^{-3}

となる。ここで、 \oplus は positive hole を意味し、 K_3' は定数である。

$p_{O_2}(A) \gg p_{O_2}(B)$ のとき、(24)' と (21) 式より

$$P = K_3' D_{\oplus} p_{O_2}^{1/4}(A) / 4 = D_{\oplus} C_{\oplus} / 4 \dots \dots \dots (25)$$

となり、酸化鉄を含有するスラグ中の酸素の透過度 P は D_{\oplus} が一定のときには $p_{O_2}^{1/4}$ に、すなわちシールド管内側の酸素分圧の 1/4 乗に比例するはずである。

本研究結果では、Fig. 10 に示すように、マスタースラグおよび CaF₂ を含有するスラグでは透過度は酸素供給側の酸素分圧に比例し、酸化鉄を含有するスラグでは 1/4 乗に比例した。したがって、マスタースラグ中と CaF₂ を含有するスラグ中では酸素は O₂ ガスとして透過し、酸化鉄を含有するスラグ中では酸素はスラグに化学溶解し、このとき生成した positive hole と O²⁻ がスラグ中を移動する、ということが推定される。

4.3 測定値の妥当性の検証

本報の測定値と比較できる他の研究者の測定例は見当たらないので、(25) 式を用いて酸化鉄を含む熔融酸化物中の 1550°C における positive hole の拡散係数を推定し従来報告されている酸素の拡散係数と比較を行う。(25) 式中の C_{\oplus} を Fe³⁺ イオンの濃度 $C_{Fe^{3+}}$ と等しいとして D_{\oplus} を求める。

$$C_{\oplus} = (2/160) \rho j (\%Fe_2O_3 \times 10^{-2}) \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}) \dots \dots \dots (26)$$

ここで ρ はスラグの密度、 $j = C_{Fe^{3+}} / (C_{Fe^{3+}} + C_{Fe^{2+}})$ 、($\%Fe_2O_3$) はスラグ中の酸化鉄の重量%である。 ρ および j は本研究に用いた試料と同一のものがないので、 ρ は酸化鉄⁶⁾ と CaO-SiO₂-Al₂O₃⁷⁾ の密度を比例配分し、 j については CaO/SiO₂=1.2 における値⁴⁾ を用いた。計算に用いたそれぞれの値と計算結果を Table 2 に示した。

森ら⁸⁾ は熔融 FeO-Fe₂O₃ 中の、STRACHAN⁹⁾ は熔融 FeO-Fe₂O₃-CaO 中の、雀部ら¹⁰⁾ は熔融 FeO-PbO-SiO₂ 中の酸素と鉄の相互拡散係数を測定している。これらの研究は雰囲気中の酸素分圧を急激に変化させたときのスラグ中の Fe イオンの濃度変化あるいは酸素分圧の変化から拡散係数を求めており、ここで求められている拡散係数は酸化鉄の比較的少ない領域では (25) 式の D_{\oplus}

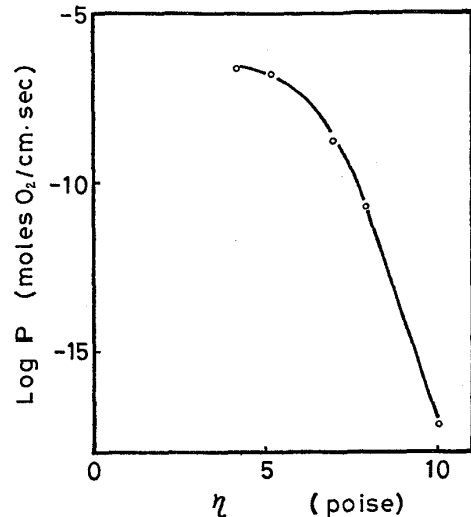


Fig. 11. Relationship between the logarithm of the permeability of oxygen through the molten CaF₂-CaO-SiO₂-Al₂O₃ system and its viscosity at 1500°C.

と同一の意味を有している。上記 3 者の拡散係数は 10^{-5} cm²·s⁻¹ から 10^{-2} cm²·s⁻¹ の間にあるが、雀部ら¹⁰⁾ あるいは STRACHAN⁹⁾ による酸化鉄の少ない領域での拡散係数は 10^{-3} cm²·s⁻¹ のオーダーであり、Table 2 に示した拡散係数はこの値に近似しているので、本研究で求めた酸化鉄を含む熔融スラグ中の酸素の透過度は妥当なものである、と判断した。

CaF₂ を含む系の透過度の測定値が妥当かどうかを検討する手段は見出せないが、筆者らは先に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系熔融スラグ中への酸素の溶解度は、温度が等しい場合には粘性の小さいスラグのほうが溶解度が大きくなることを見出し、このスラグ中で酸素ガスの溶解している場所はシリケートのネットワークの切断点ではないか、と推定した¹⁾。本研究の CaF₂ を含む系のスラグ中の酸素ガスの拡散係数を測定していないので溶解度を推定できないが、同一系の熔融スラグ中の酸素ガスの拡散係数は組成が変化してもオーダーが変わるような変化をしない、という従来の経験からすると、酸素の透過度は溶解度により大きく依存している。したがって、同一系のスラグの場合には溶解度の大きさの順序は透過度の順序と同じと考えてよい。Fig. 11 は CaF₂ を含むスラグ

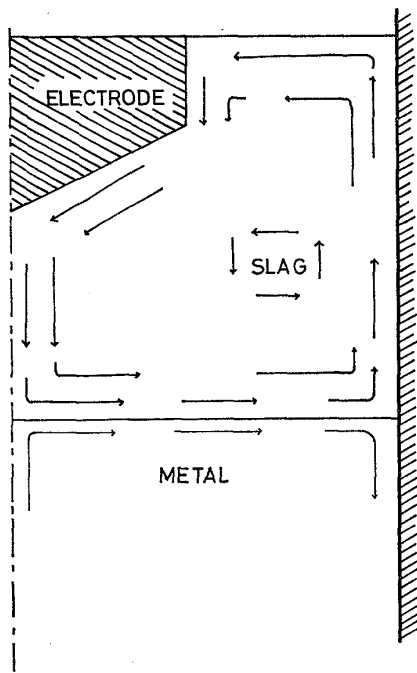


Fig. 12. Presumed flow pattern of molten slag and metal in an ESR apparatus. (after INOUE and IWASAKI¹³⁾)

中の 1500°C での酸素の透過度と粘性の関係を示したものである。粘性は松村の測定値と推定式¹¹⁾を用いた。Fig. 11 は、透過度の大きいスラグは粘性が小さいことを示しており、酸素ガスはやはりシリケートのネットワークの切断点を経由して透過するものと推定され、測定された透過度の大小関係に矛盾はない。

4.4 ESR 操業時の空気酸化速度の推定

ESR 操業時の空気酸化速度は、スラグ浴を通しての酸化である¹²⁾、といわれているが、その機構は明確ではない。ここでは本研究結果を用いて、空気酸化速度を推定する。井上と岩崎¹³⁾は ESR 操業中のスラグとメタルの運動を推定し、スラグの動きのパターンはおおよそ Fig. 12 のようになることを報告し、また、それぞれの位置における流速も計算している。今、スラグ中の positive hole の拡散が酸化の律速段階であるとし、次のような酸化のモデルを考える。すなわち、空気に接触しているスラグが対流に乗ってスラグの下側に廻り込みメタルと接触を開始し、メタルと接触したスラグはメタ

ルに positive hole を与えながら流れつづけ、やがてメタルから離れてスラグの上方に再び上り、空気中の酸素と反応して positive hole を補充した後再びメタル側に降下する、というものである。

今、空気に接触しているスラグの単位面積に注目し、このスラグが対流に乗って流れて行つてメタルと接触を開始した時間を $t=0$ 、メタル上を流れて行つてメタルから離れた瞬間の時間を $t=\tau$ とする。スラグ中の positive hole は拡散によつて移動するとし、時間 τ の間にメタルに移行した positive hole の量 $M_{\oplus\tau}$ は、半無限長の物質中の拡散として扱ふと

$$M_{\oplus\tau} = 2C_{\oplus}^{\circ} \sqrt{D_{\oplus}\tau/\pi} \dots\dots\dots (27)$$

となる。ここで C_{\oplus}° は空気と平衡しているスラグ中の positive hole の濃度、 D_{\oplus} は positive hole の拡散係数である。また、スラグの平均流速を \bar{v} 、メタルプールの半径を R とすると、 $\tau = \bar{v}/R$ であるから、単位時間あたりの positive hole のメタル中への移行量 \bar{M}_{\oplus} は

$$\bar{M}_{\oplus} = M_{\oplus\tau}/\tau = 2C_{\oplus}^{\circ} \sqrt{D_{\oplus}\bar{v}/\pi R} \dots\dots\dots (28)$$

となる。ESR スラグ中の酸化鉄量は約 1wt% であり、¹²⁾¹⁵⁾ その密度は 1550°C 付近では $\rho = 2.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ である¹⁶⁾。ESR スラグの j 値 ($=C_{\text{Fe}^{3+}}/(C_{\text{Fe}^{3+}}+C_{\text{Fe}^{2+}})$) の測定値はないが、CaO-SiO₂-酸化鉄系の CaO 飽和に近いところの値を用いると空気中では $j=0.95$ である。ここで positive hole の mol 濃度は Fe³⁺ イオンの mol 濃度に等しいとすると、 $C_{\oplus}^{\circ} = (2/160)\rho j(\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 10^{-2}) = 3.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、である。ESR スラグそのものについての D_{\oplus} は測定していないが、本研究で測定された D_{\oplus} とあまり違わないと考え、4.3 にて推定した 1wt%Fe₂O₃ の拡散係数 $D_{\oplus} = 7.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ を用い、井上らの報告¹³⁾ から $\bar{v} = 5 \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ を読み取ると、

$$\bar{M}_{\oplus} = 6.6 \times 10^{-5} / \sqrt{R} \text{ (mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) \dots\dots (29)$$

となる。positive hole の 1 mol は 8 g の酸素に相当するので、メタル中の諸元素を酸化させる酸素量 \bar{M}_0 に換算すると、

$$\bar{M}_0 = 8\bar{M}_{\oplus} = 5.3 \times 10^{-4} / \sqrt{R} \text{ (g 酸素}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) \dots\dots\dots (30)$$

となる。

Table 3. Measured and calculated oxidation rates of metal pool during ESR operations.

Observer	Radius of mold (cm)	Oxidation rate observed (kg/h/cm ²)	Oxidation rate calculated (kg/h/cm ²)	References
Masui et, al.	9	5.4×10^{-4}	6.3×10^{-4}	(13)
Suzuki et, al.	40	1.3×10^{-4}	3.0×10^{-4}	(16)

梶井ら¹²⁾ のモールド半径 9 cm, 鈴木ら¹⁵⁾ のモールド半径 40 cm の ESR の空気酸化速度の実測値と, (30)式から計算した空気酸化速度の比較を Table 3に示した. Table 3 を作るにあたり, 鈴木らは酸化速度の計算をしていないので筆者が報告書¹⁵⁾中のデータから計算した. Table 3 では実測値と推定値はかなりよい一致を示している.

ここでは, スラグ-メタル界面付近でのスラグ中の positive hole の拡散が律速段階と考えたが, 空気中の酸素から供給された positive hole が気相-スラグ界面付近を拡散する速度が律速であつても, 全く同じ取り扱いをすることができる.

5. 結 言

熔融スラグ中の酸素の透過度を測定する方法を考案し, 酸化鉄あるいはふつ化カルシウムを含有するスラグの酸素の透過度を測定した. スラグは 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ をマスタースラグとし, Fe₂O₃ を 0.2wt% から 10wt% まで, あるいは CaF₂ を 3.5wt% から 20wt% までを添加した. その結果次のことがわかった.

Fe₂O₃ をわずか 0.2wt% 添加しただけで, 酸素の透過度は約 10¹⁰ 倍大きくなり, さらに添加量を増加すると透過度は添加量に比例して大きくなる.

CaF₂ を添加する際にスラグ中の Ca²⁺ イオンのモル数を変えないように CaF₂ を添加したが, CaF₂ の添加量が増加すると酸素の透過度は増加する.

雰囲気中の酸素分圧を変えて酸素の透過度の酸素分圧の依存性をしらべ, その結果から, Fe₂O₃ を含有するスラグでは酸素はスラグに化学溶解して透過し, CaF₂ を含有するスラグでは物理溶解して透過する, ということを推定した.

本報のX線透過写真は大阪大学工学部冶金工学科の荻野和巳教授と同研究室のスタッフの方々に撮影していただいた. ご好意にお礼を申し上げます. また, 東京工業大学の永田和宏博士から貴重な助言をいただいたことにお

礼を申し上げます. また, 実験の一部を担当してくれた千葉工業大学学生岡田聡一郎君に謝意を表します.

本研究の一部は, 昭和 52 年度石原・浅田研究助成金および鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会の研究費によつて行われたことを付記する.

文 献

- 1) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 64(1978), p.1313
- 2) J.P. COUGHLIN: U.S.Bur. Mines Bull., (1954), 542
- 3) C. WAGNER: 後藤和弘博士への私信. (1970・5)
- 4) H. LARSON and J. CHIPMAN: J. Metals, Sep. (1953), p. 1089
- 5) N. IWAMOTO, Y. TSUNAWAKI, H. NAKAGAWA T. YOSHIMURA, and N. WAKABAYASHI: Trans. JWRI. 5(1976), p. 101
- 6) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54(1968), p.1123
- 7) D. R. GASKELL, and R. G. WARD: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 249, 溶鉄溶滓の物性値便覧 p. 26
- 8) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54(1968), p.1199
- 9) P. GRIEVESON: Physical Chemistry in Metallurgy (Proceedings of The Darken Conference, Aug. 23—25, 1976) ed. by R. M. FISHER, R. A. ORIANI, and E. T. TURKDOGAN [U. S. Steel Research Laboratory] p. 69
- 10) 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 59(1973), p. 715
- 11) 松村嘉高: 学振第 19 委員会第 3 分科会製鋼反応協議会物性グループ, 物G-9 (1971年 5月29日)
- 12) 梶井 明, 笹島保敏, 坂田直起, 山村 稔: 鉄と鋼, 63(1977), p. 2181
- 13) 井上道雄, 岩崎哲夫: 特殊精錬部会提出資料 1-9-4 (1978年 6月21日)
- 14) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., (1975), p. 32 [Clarendon Press]
- 15) 鈴木是明, 谷口晃造, 広田 謙: 特殊精錬部会提出資料 1-7-3 (1977年 6月2日)
- 16) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 63(1977), p.2141
- 17) M. T. SIMNAD, G. DERGE, and I. GEORGE: J. Metals (1954), p. 1386
- 18) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962) p. 505