

© 1982 ISIJ

論 文

高温における溶融鉄合金・溶融スラグ 中のカップリング現象

右京良雄・*後藤和弘^{*2}

Coupling Phenomena in Molten Iron Alloys and Slags at High Temperature

Yoshio UKYO and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

The magnitude of various coupling effects have been determined in molten iron and slag at high temperature by measuring Soret coefficient, thermoelectric power and interdiffusivity matrix. Soret coefficients of P, Si, Ni, and Cr in molten iron are positive except Fe-10 wt%P alloy, and their absolute values are $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Absolute values of Soret coefficients of several solute oxides in molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ and Fe₂O₃-CaO-SiO₂ slag are $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. The thermoelectric power of molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag, measured with platinum electrodes, is 0.31 mv/K and the hot side is positive. Absolute values of interdiffusivity matrix of molten Fe₂O₃-CaO-SiO₂ slag equilibrated with air are $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and their cross terms are negative. From these results, the transport coefficients, L_{ik} have been determined for molten iron alloys and slags.

1. 序 論

鉄鋼製錬工程においては、多成分系よりなる溶融鉄合金、あるいは溶融スラグ中の物質移動、いわゆる拡散が重要な役割を演ずる。この拡散は等温下で起こる場合もあれば非等温下で起こることもある。このような場合、2種類のカップリング現象の生ずることが予測される。その第1番目は、ある特定の成分の流れが、他の成分の流れを引き起こす、個々の成分の流れの間に発生するカップリング現象である。この現象は、等温における場合は、up-hill diffusion として測定される¹⁾。

一方、非等温下における場合には、熱の流れも生ずる。第2番目のカップリング現象は、この熱の流れと、成分の流れとの間に発生するものである。この第2のカップリング現象は古くから Soret 効果として知られている²⁾。また、第3番目のカップリング現象として、Seebeck 効果として知られている熱電現象もある。これは熱の流れと電荷を有するある成分の流れのカップリング現象の結果生ずるものである。

鉄鋼製錬における諸工程は、等温下よりもむしろ非等温下において進められる場合が多い。このような時、熱の流れが物質の流れにどの程度の影響を及ぼすかを知ることが必要になつてくる。そのためには、前述したよう

に Soret 効果あるいは Seebeck 効果の測定が必要になつてくる。しかしながら、鉄鋼製錬において重要な溶融鉄合金や溶融スラグの場合には、高温での実験が要求されるなど、多くの実験上の困難さが伴うためにほとんど行われていないのが現状である。わずかに、WANIBE と SAKAO³⁾ の溶融 Fe-P, Fe-Si 合金についての Soret 係数の測定、EMI と SHIMOJI²²⁾ による溶融 FeO, FeO-CaO, FeO-SiO₂ スラグの熱起電力の測定例が報告されているのみである。

本研究の目的は、鉄鋼製錬において重要な、溶融鉄合金、及び液体スラグを対象に、各成分の流れの間の相互作用並びに成分の流れと熱の流れの相互作用など、いわゆるカップリング現象の大きさがどの程度であるかを明らかにすることである。そのために液体鉄合金および液体スラグを用いて、熱拡散係数の測定、熱起電力の測定及び相互拡散係数マトリックスの測定を行う。

2. 実験方法

2.1 溶融鉄合金の Soret 係数の測定

温度勾配下における Fick の第一法則は、経験的に次のようにかかれる。

$$J = -D \frac{dC}{dx} - D' C \frac{dT}{dx} \dots \dots \dots (1)$$

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 11 月 27 日受付 (Received Nov. 27, 1981)

* 東京工業大学大学院 (現: ニューサウスウェールズ大学) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now The University of New South Wales)

*2 東京工業大学工学部 Ph. D. 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

ここで、 D : ある温度における拡散係数 (cm^2/s), D' : 熱拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{deg}$) C : 濃度 (wt% あるいは mol 分率等), T : 温度 (K) である。

ある均質な組成を有する物質を温度勾配下におくと、時間とともに濃度勾配が形成され、ある時間が経過すると、もはやそれ以上の濃度の変化が生じないような、いわゆる定常状態に達する。そのような時は、 $J=0$ である。そうすると(1)式より

$$d \ln C / dT = -D' / D = S \dots \dots \dots (2)$$

が得られる。この(2)式で示される S が、熱拡散の大きさを示す Soret 係数である。定常状態に達した試料の各部分の濃度の対数を縦軸に、その部分の温度を横軸にプロットすればその傾きから(2)式を用いて Soret 係数が求められる。

Fig. 1 は、本研究に使用した電気炉の概略図である。発熱体は $0.5 \text{ mm} \phi$ の Mo 線を使用し、これを外径 10 mm, 内径 6 mm の高純度アルミナ管に無誘導巻にして、アルミナセメントによつて固定した。必要とする温度勾配は、モリブデン線のピッチを試行錯誤により調節することによつて得た。

電気炉はモリブデンの酸化を防止するために、二重構造になっている。黄銅製の水冷キャップを用いて、モリブデン線の巻かれたアルミナ管を 外径 60 mm のアルミナ管に固定し、これによつて発熱体の部分を気密にし、十分に脱水、脱酸をした水素ガスを毎分 50 cc の割合で流した。また発熱体の周囲には断熱、保温のために

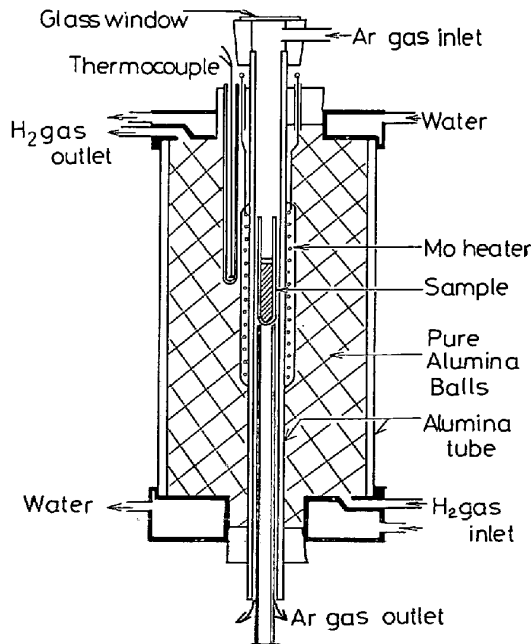


Fig. 1. Experimental apparatus for the thermal diffusion of molten iron alloys and slags.

アルミナのボールが詰めこまれている。また試料の装入される炉芯管内部には、試料の酸化を防止するために十分に脱水脱酸したアルゴンガスを流した。炉の温度調節はモリブデン発熱体の最高温度になる部分に温度調節用 Pt-6%Rh-Pt-30%Rh 熱電対を装入し、実験中は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内になるように調節した。実験温度範囲は約 $1550^\circ\text{C} \sim 1750^\circ\text{C}$ である。

実験に供した鉄合金は Fe-P, Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Cr である。これらの鉄合金は、電解鉄 (99.9% Fe) とそれぞれの母合金 (25.1% P, 76.2% Si, 60.4% Cr) あるいは純金属 (99.9% Ni) を所定の組成になるように配合し、高純度アルミナのつぼ中、アルゴン雰囲気下で溶解する。溶解温度は 1580°C である。そして十分に攪拌した後、内径 1.5 mm のシリカチューブに吸い上げて水中急冷した。このようにして得た棒状の鉄合金の長さが約 3 cm となるように切断し、内径 2 mm, 外径 4 mm, 長さ 50 mm の高純度アルミナ管に入れ、減圧した電気炉の中で再び溶解して拡散試料とした。このようにして得られた試料の長さは約 2.5 cm~3.5 cm であり、試料の上端には、アルミナの粉末をスタンプして鉄合金の酸化あるいは蒸発を防ぐようにした。

熱拡散に用いた電気炉の温度分布は、拡散管と同じ材質でしかも同じ太さのアルミナ管の中に入れた Pt-6%Rh-Pt-30%Rh 熱電対を用いて測定した。このようにして測定した温度分布は実際の試料の温度分布と等しいものとして取り扱った。Fig. 2 は、拡散試料の様子と温度分布の一例を示したものである。

拡散時間は次のようにして決定した。すなわち本実験の場合は成分の濃度が時間とともに変化しなくなるいわゆる定常状態に達するまで保持しなければならない。この定常状態に達するまでの時間は、de GROOT⁵⁾ により理論的に求められており、次のようにして与えられる緩

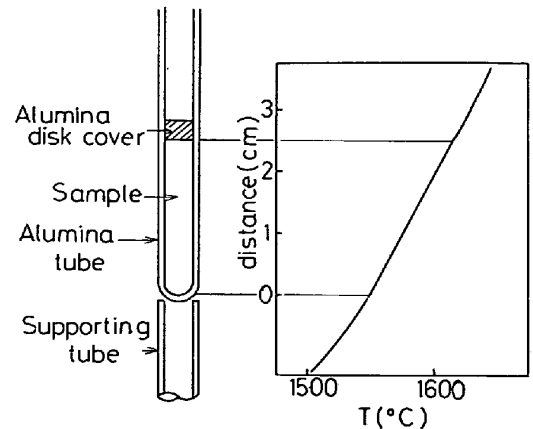


Fig. 2. Thermal diffusion cell with temperature gradient.

和時間 θ の約3倍であることが示されている。

$$\theta = l^2 / \pi D \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 l : 試料の長さ (cm), D : 拡散係数 (cm^2/s), π : 円周率である。溶鉄中における、P, Si, Cr, Ni の 1600°C 付近における拡散係数はおよそ $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であるので、本実験の場合のように試料の長さが約3 cm の場合では、ほぼ16 h で定常状態に達することがわかる。そこで、本研究においては約18~40 h の拡散を行った。

拡散処理を終えた試料は炉の下部よりすみやかに取り出し、Ar ガスを吹きつけて急冷した。拡散時間は炉に入れた時間を開始時間とし、炉から取り出した時間を終了時間とした。

熱拡散を行わせた試料は、標準試料とともに樹脂に埋め込み、ダイヤモンドカッターを用いて中心を通るように縦方向に切断した。そして、エメリー紙およびバフを用いて研磨し、鏡面仕上げをした。その後、炭素を蒸着し、X線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて分析した。標準試料は、組成の異なる合金をいくつか作り化学分析によつてその濃度を決定したものをを用いた。EPMA による試料の濃度分布の分析の時は、試料の中心部では特に試料の上部において凝固収縮による乱れの発生が認められた。そこで急冷効果が大きく、液体時の状態に近いと思われるアルミナ管の壁から $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ 付近を分析した。試料の各部分の温度は、あらかじめ測定した温度-距離の関係より決定した。この時、熔融状態から固体状態への変化に伴つて、試料の寸法がわずかに変化する。

しかし壁面の近くを分析したために、固体状態においても、液体の状態時に近いと思われる。そのために、寸法の補正は行わなかつた。

2.2 熔融スラグの Soret 係数の測定

用いたスラグは、製鉄スラグの基本系として $40\text{wt}\% \text{ CaO} - 40\text{wt}\% \text{ SiO}_2 - 20\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, 製鋼スラグの基本系として $30\text{wt}\% \text{ CaO} - 45\text{wt}\% \text{ SiO}_2 - 25\text{wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ の配合組成のスラグに、それぞれ $3 \sim 6 \text{ wt}\%$ の種々の酸化物 (P_2O_5 , TiO_2 , MgO , MnO 等) を加えたものである。このスラグは次のようにして調製した。CaO は特級 CaCO_3 を 1100°C で熱分解することにより、その他は市販されている試薬特級を十分に乾燥したものをを用いた。そしてまず $40\text{wt}\% \text{ CaO} - 40\text{wt}\% \text{ SiO}_2 - 20\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $30\text{wt}\% \text{ CaO} - 45\text{wt}\% \text{ SiO}_2 - 25\text{wt}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ になるようによく混合する。そして、これらのスラグに対して P_2O_5 等 Soret 係数を測定しようとする成分を $3 \sim 6 \text{ wt}\%$ の割合で添加し、再び良く混合する。これらの粉末を Fe_2O_3 を含まな

いものは高純度アルミナるつぼ、 Fe_2O_3 を含むスラグは白金るつぼを用いて 1450°C 大気中で1 h 以上溶解した。溶解したスラグは、黒鉛鑄型に鑄込んで棒状にし、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグは、内径 4 mm , 外径 6 mm 長さ 100 mm の高純度アルミナ管に、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグは内径 4 mm , 外径 6 mm , 長さ 50 mm の高純度マグネシア管中に長さが $3 \sim 4 \text{ cm}$ になるように挿入し、 1400°C で再び溶解し、拡散試料とした。

熱拡散は、鉄合金の場合とほとんど同じようにして行つたのであるが、雰囲気は、大気であり温度範囲は $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ である。また試料を所定の温度勾配の部分に設置した時を拡散の開始時間とし、取り出した時間を終了時間とした。いずれの試料においても拡散時間は3 h とした。これは2.1 で示した緩和時間よりかなり短い。a) スラグと容器の反応性が大きい、b) 熱拡散はその初期において非常に大きく、緩和時間の $1/5$ 程度の時間でも約 80% 定常状態に達することが経験的に知られている、という2つの理由による。分析も鉄合金の場合と同じく EPMA を用いて行つたが容器の壁面付近は、容器とスラグの反応が生じているため、その影響の少ない中心部付近を分析した。また分析は、主として Soret 係数を求めようとする成分のみについて行つた。試料の各部分の温度は、あらかじめ測定した、温度-距離曲線より求めた。そして、熔融時の場合は、固体の場合に比して、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ スラグで、それぞれ約 6% , 約 7% 距離が増加するものとして補正した。これは、室温と、平均温度である 1400°C での密度差より求めた。

2.3 熔融スラグの熱起電力の測定

Fig. 3 は、熔融スラグの熱起電力の測定に用いた装置である。用いたスラグは、製鉄スラグの基本系である $40\text{wt}\% \text{ CaO} - 40\text{wt}\% \text{ SiO}_2 - 20\text{wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ である。作成方法は2.2と同様である。

測定に使用した容器は、幅 20 mm , 高さ 13 mm , 長さ 80 mm の高純度アルミナ製のポートで、その両端に

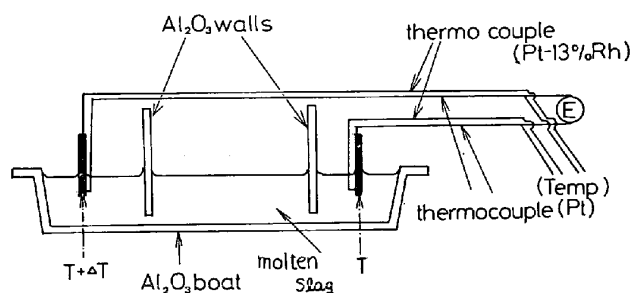


Fig. 3. Experimental apparatus for measuring thermoelectric power of molten slag.

は図に示すように、温度勾配下において試料内の熱拡散を防ぐために、アルミナの壁を設けた。(これは後に述べるように試料が各部分で均一であることを保持したためである。) 測定用電極は直径 1 mm の白金棒を用い、これに直径 0.5 mm の Pt-13%Rh 線を溶接して熱電対を作り測温用とした。測定は試料の入ったポートを電気炉に入れ、スラグを溶解し温度が安定した後 2 本の電極を挿入する。2 本の電極間に発生する起電力は内部抵抗 1 M Ω のレコーダーに記録し一定になるまで測定を続けた。また 2 本の電極間の温度差は炉の温度勾配を利用して与え、約 100°C 以内になるように保った。また電極間距離は約 5 cm であり、測定はすべて空気中で行った。

2.4 溶融スラグの 3 元相互拡散係数マトリックスの測定

この詳細は既に前報⁷⁾に報告した。対象としたスラグは、製鋼スラグの基本系である Fe₂O₃-CaO-SiO₂ である。またこのスラグは空気と平衡する条件のもとで実験に供した。測定は拡散対法を用いて行い、測定温度は 1420°C, 1470°C, 1500°C である。拡散対の組成はその中心が 20wt%Fe₂O₃-35wt%CaO-45wt% になるように 6 種類の試料を用いた。

3. 実験結果

3.1 溶融鉄合金の Soret 係数

熱拡散の大きさを示す Soret 係数は、前述したように熱拡散終了後の試料の各部分の濃度の対数と温度との関係をプロットした時の傾きから得ることができる。用いた鉄合金は Fe-1wt%P, 3wt%P, -10wt%P, -5wt%Si, -5.8%Ni, -4%Cr である。Fig. 4~6 は Fe-10wt%P, 1wt%P, 5wt%Si 合金についての熱拡散の結果を示したものである。濃度はモル分率を用いた。また Fig. 7 は本研究において得られた結果と WANIBE と SAKAO³⁾ によつて得られた結果を示したものである。実験は同一条件において少なくとも 3 回以上行つた。Table 1 には、おのおのの合金系について得られた結果の平均値を示した。個々の実験から得られる値は平均値の約 $\pm 40\%$ の範囲でばらついている。この Soret 係数が正の時は、その成分は低温側へ、負の時は高温側へ向かつて移動することを示している。Fig. 4, Fig. 5 あるいは Table 1 を見てもわかるように Fe-P 合金においては P が 1, 3 wt% の時は P は高温側に向かつて移動するのに対し、逆に Fe-10wt%P 合金においては P は低温側に向かつて移動する。このような反転現象は Na-K 合金においても見出されている⁹⁾ が、その理由について

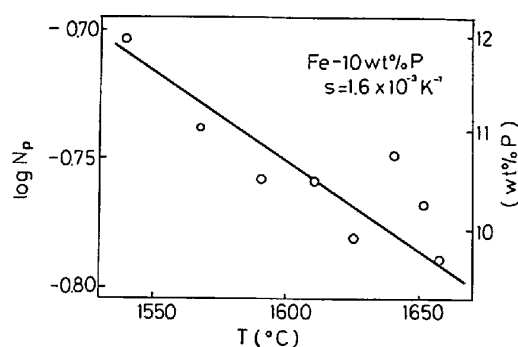


Fig. 4. Relation between $\log N_P$ and temperature for Fe-10 wt%P alloy.

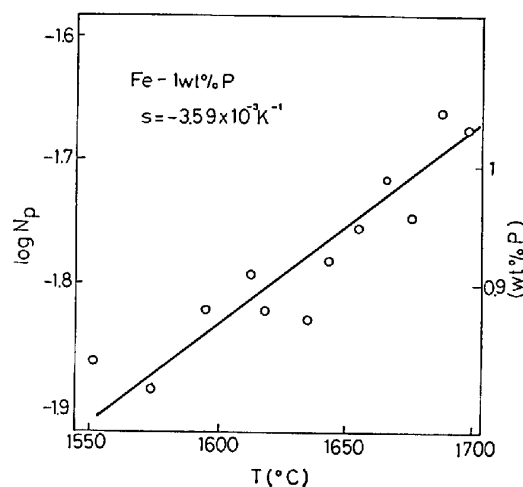


Fig. 5. Relation between $\log N_P$ and temperature for Fe-1 wt%P alloy.

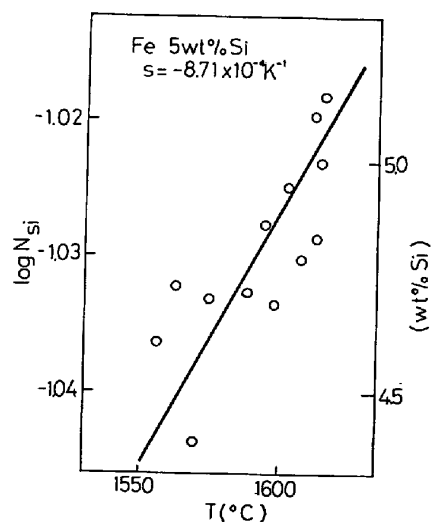


Fig. 6. Relation between $\log N_{Si}$ and temperature for Fe-5.0 wt%Si alloy.

は現在明らかにはされていない。この液体鉄合金における Soret 係数の絶対値は $10^{-3} \sim 10^{-4} K^{-1}$ の範囲であり、他の液体金属の値とほぼ同程度である¹⁰⁾。Fe-10wt%P 合金において、P の蒸発による影響も考えられるが、その平均温度が 1300°C, 1597°C での結果、及び

Table 1. The results of calculation for Q^* , D' , L_{11} , $L_{1q}=L_{q1}$, L_{qq} and the data used.

Solute	Temp.	s	Q^*	D^{**}	D'	L_{11}	$L_{1q}=L_{q1}$	L_{qq}
10.0%P	1300	7.8×10^{-4}	3.8	1.0×10^{-5}	7.9×10^{-9}	7.3×10^{-11}	2.9×10^{-7}	1.4×10^2
10.0%P	1597	1.6×10^{-3}	11	2.5×10^{-5}	4.0×10^{-8}	1.5×10^{-10}	1.7×10^{-6}	1.7×10^2
3.0%P	1577	-1.4×10^{-3}	-9.6	2.5×10^{-5}	-3.6×10^{-8}	4.6×10^{-11}	-4.4×10^{-7}	1.7×10^2
1.0%P	1610	-3.7×10^{-3}	-26	2.0×10^{-5}	-7.8×10^{-8}	1.2×10^{-11}	-3.2×10^{-7}	1.7×10^2
5.0%Si	1590	-7.3×10^{-4}	-5.0	4.1×10^{-5}	-3.1×10^{-8}	1.3×10^{-10}	-6.6×10^{-7}	1.7×10^2
5.8%Ni	1585	-5.7×10^{-4}	-3.9	5.1×10^{-5}	-2.9×10^{-8}	1.0×10^{-10}	-6.0×10^{-7}	1.7×10^2
4.0%Cr	1567	-4.0×10^{-3}	-27	3.2×10^{-5}	-1.3×10^{-7}	4.8×10^{-11}	-1.3×10^{-7}	1.7×10^2
	°C	K ⁻¹	kcal/mol	cm ² /s	cm ² /deg·s	mol ² cal·cm·s	mol cm·s	cal cm·s

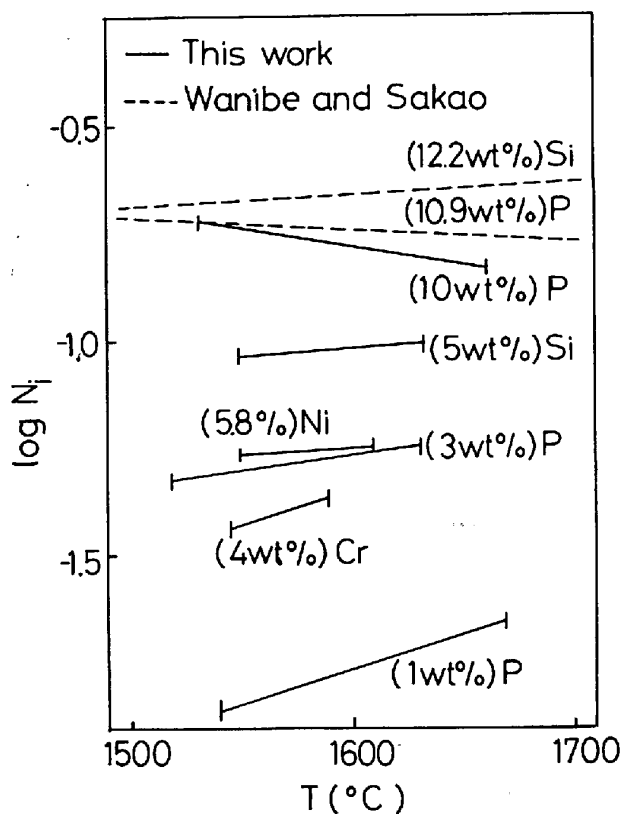


Fig. 7. Distribution of solute elements after thermal diffusion experiment (broken lines are given WANIBE and SAKAO³⁾).

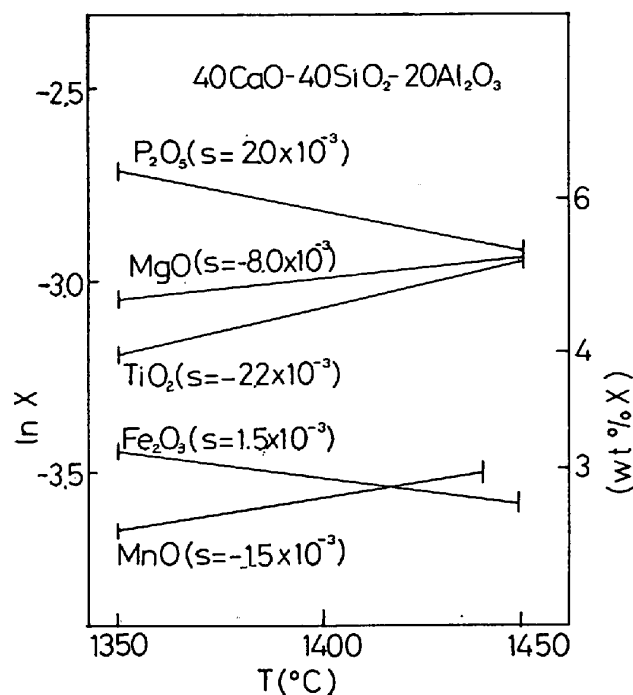


Fig. 9. Distribution of solute oxides in 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ slag after thermal diffusion.

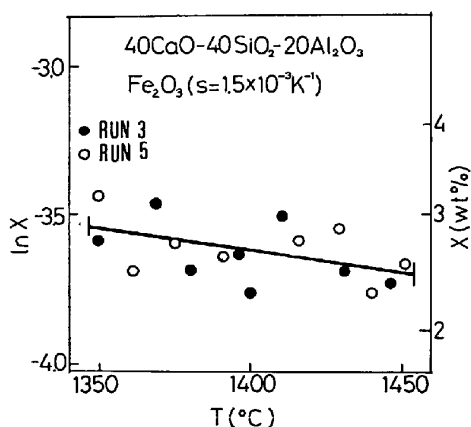


Fig. 8. Relation between $\ln X$ and temperature for 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ slag.

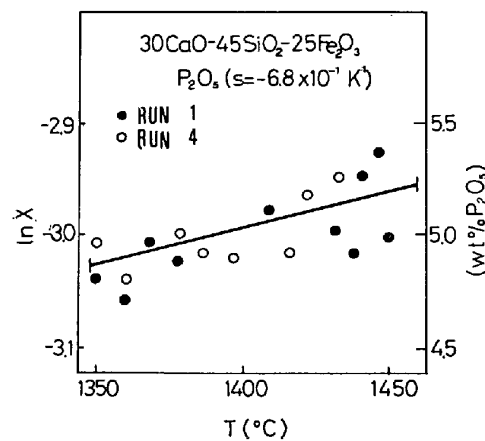


Fig. 10. Relation between $\ln X$ and temperature for 30CaO-45SiO₂-25Fe₂O₃ slag.

熱拡散の時間が 20~40 h についての結果が、比較的良く一致していることから考えて、P の蒸発の影響は無視できるものと考えられる。

3.2 熔融スラグの Soret 係数

Fig. 8 は、CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ中の Fe₂O₃ の熱拡散の結果を示したものである。この図から明らかのように、Fe₂O₃ は見かけ上低温側に向かって移動しており、その Soret 係数は、 $1.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ である。また Fig. 9 は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中の P₂O₅, MgO, TiO₂, Fe₂O₃, MnO の熱拡散の結果をまとめて示したものである。この図に示されているように、CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ中では、見かけ上 P₂O₅, Fe₂O₃ は低温側へ、MgO, TiO₂, MnO は高温側に向かって移動している。

Table 2. Soret Coefficients of some solute in 40 wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ and 25wt%Fe₂O₃-30wt%CaO-45wt%SiO₂ slag.

40 wt%CaO-40 wt%SiO ₂ -20 wt%Al ₂ O ₃		25 wt%Fe ₂ O ₃ -30 wt%CaO -45 wt%SiO ₂	
Solute	s(k ⁻¹)	Solute	s(k ⁻¹)
P ₂ O ₅	2.0×10^{-3}	P ₂ O ₅	-6.8×10^{-4}
Fe ₂ O ₃	1.5×10^{-3}	TiO ₂	-1.7×10^{-3}
TiO ₂	-2.2×10^{-3}	MnO	-6.6×10^{-4}
MgO	-8.0×10^{-4}	MgO	-6.1×10^{-4}
MnO	-1.5×10^{-3}	NiO	-9.0×10^{-4}

Table 3. Thermal diffusion coefficients of some solute oxides in 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ and 25wt%Fe₂O₃-35wt%CaO-40wt%SiO₂.

CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ slag		Fe ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ slag	
Solute	D'(cm ² /s·deg)	Solute	D'(cm ² /s·deg)
P ₂ O ₅	-1.7×10^{-9}	P ₂ O ₅	5.4×10^{-10}
Fe ₂ O ₃	-3.0×10^{-9}	TiO ₂	1.2×10^{-9}
TiO ₂	1.3×10^{-9}	MnO	5.3×10^{-9}
MgO	2.2×10^{-7}	MgO	1.7×10^{-8}
MnO	1.1×10^{-8}	NiO	5.9×10^{-9}

Fig. 10 は、CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系スラグ中の P₂O₅ の熱拡散の結果を示したものである。P₂O₅ は見かけ上高温側に向かって移動しており、その Soret 係数は $-6.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ の大きさである。Table 2 には、CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系スラグ中の熱拡散の結果得られた Soret 係数の平均値をまとめて示したものである。なおこの Table 3 には、(2)式より拡散係数 D 及び Soret 係数より求められる、熱拡散係数 D' を示した。CaO-SiO₂-Fe₂O₃ スラグ中では、P₂O₅, TiO₂, MgO, NiO はすべて、見かけ上高温側に向かって移動する。また、おのおの熱拡散実験から得られる Soret 係数の値は、Table 1 に見られる鉄合金の場合と同程度のばらつきがあった。

これらのスラグ中における Soret 係数の絶対値はいずれも $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{K}^{-1}$ の範囲内にあり、熔融鉄合金の場合と非常に良く似た値である。また、Soret 係数を求めた成分以外のスラグを構成する CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ についても分析を行ったが、その濃度はほぼ一様であつたので無視した。

3.3 熔融スラグの熱起電力

熱起電力の測定に用いたスラグは、製鉄スラグの基本系である 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ である。また熱起電力の測定は白金電極を用いたが、スラグと白金電極の間の反応は酸素ガスの酸化、還元反応であることが明らかにされているからである。後述するように、熱起電力の測定の際には、界面反応の寄与が大きく、それが明らかにされていないと詳しい評価ができない。スラグが溶解後白金電極を挿入すると、測定される起電力は時間とともに減少していき、約 40 min 経過するとほぼ一定値になる。この時、ポテンシオメーターを用い

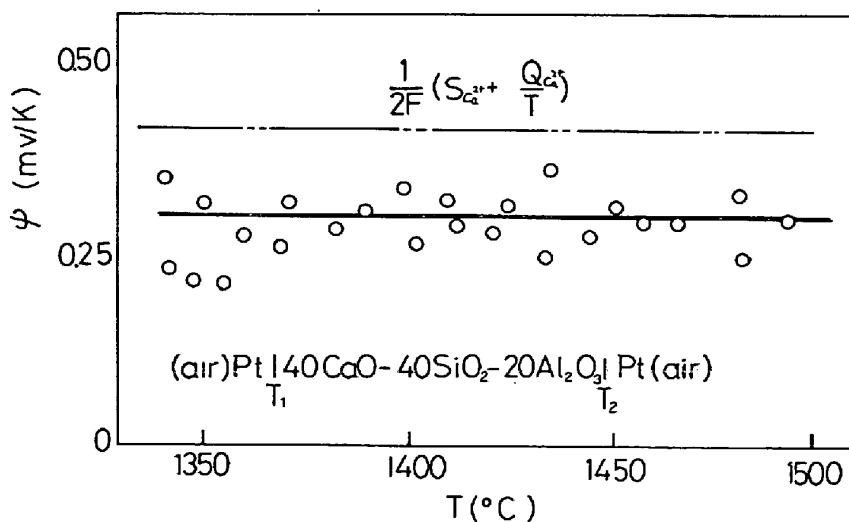


Fig. 11. Relation between thermoelectric power of 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ slag.

て、起電力を測定し、その温度差における熱起電力の値とした。また起電力の大きさは、電極深さには依存しないことを予備実験で確かめた。Fig. 11 はこのようにして得られた起電力をその温度差で割った値、いわゆる熱電能を縦軸に、平均温度を横軸にプロットしたものである。また熱起電力は高温側が正である。この図に見られるように、測定される熱電能は 1350~1500°C の温度範囲では、ほぼ一定の値を有し、その値は約 0.30 mV/K である。測定される起電力は、電極が挿入されてしばらくは安定せず、上述したように約 40 min で一定値を示すようになる。この間にスラグの組成が変化することも考えられるが、隔壁を設けた電極部分ではほぼ一定で

あると思われるので、組成は変化しないものと考えた。

3.4 熔融 Fe₂O₃-CaO-SiO₂ スラグの 3 元相互拡散

Fig. 12~14 にそれぞれ Fe₂O₃, CaO, SiO₂ の濃度を一定に保ち、他の成分の濃度差を 10 wt% にして相互拡散を行わせた時の結果である。拡散温度は 1470°C, 拡散時間は、40 min である。これらの図に見られるように、その濃度を一定に保つた成分にも濃度変化が生じ、いわゆる up-hill diffusion の生じたことが認められる。拡散の駆動力は実際には濃度差ではなく活量の差である。従つて拡散対の両方で濃度が同じであつても、活量に差があれば拡散が生じる。もし Fig. 12~14 においてみられる up-hill diffusion が活量差に起因して

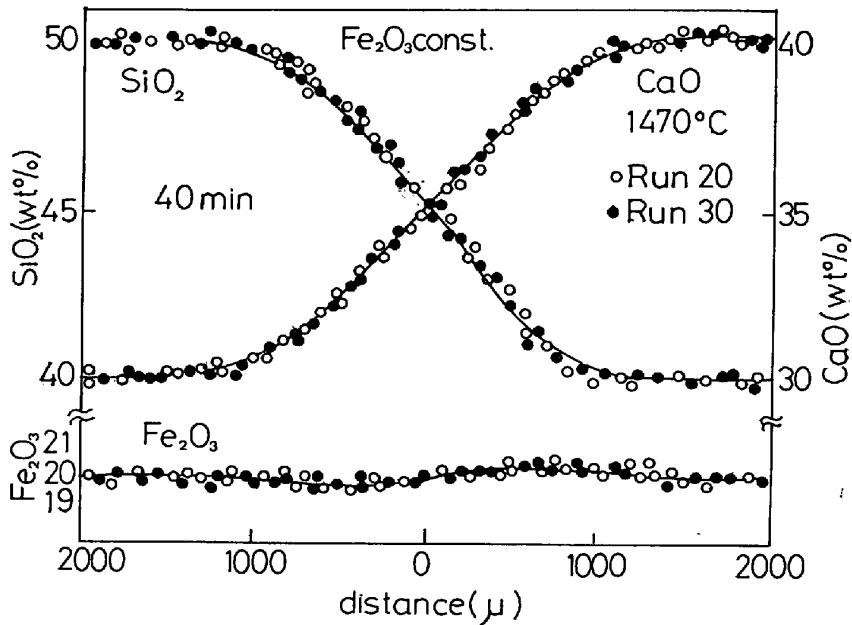


Fig. 12. Concentration penetration curves from two independent diffusion runs for 40 min at 1 743 K with constant Fe₂O₃ content.⁷⁾

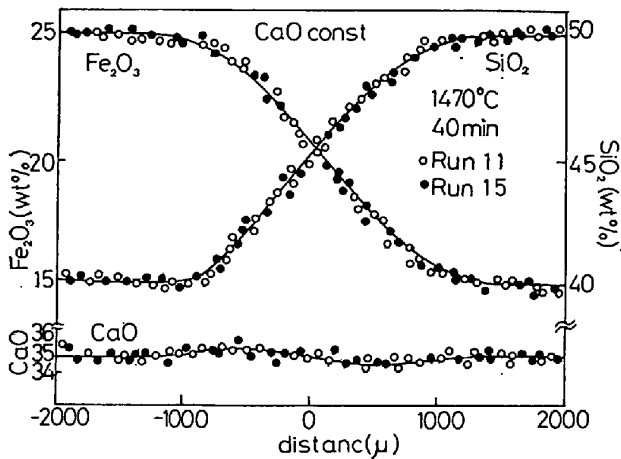


Fig. 13. Concentration penetration curves from two independent diffusion runs for 40 min at 1 743 K with constant CaO content.⁷⁾

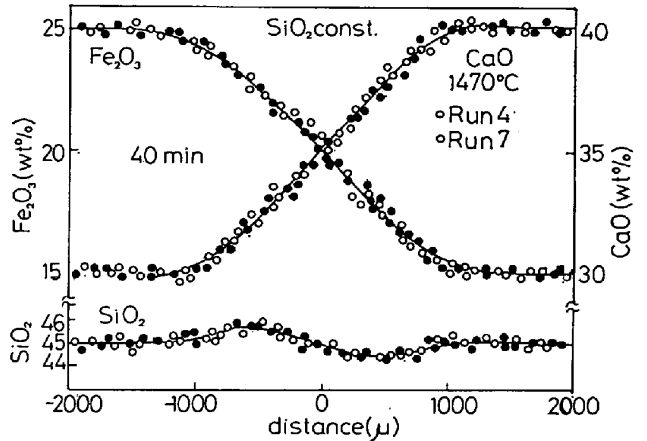


Fig. 14. Concentration penetration curves from two independent diffusion runs for 40 min at 1 743 K with constant SiO₂ content.⁷⁾

いるならば、これはカップリング現象によるものではない。しかし、空気と平衡する $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの正確な活量の報告値は見当たらない。測定された up-hill diffusion が、活量差に起因している可能性もある。一方、後藤ら²¹⁾は、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系において、非平衡の熱力学における線型方程式を用いて、個々のイオン間の相互作用の強さを示すトランスポート係数を求めている。その結果、本実験の場合のような3元拡散において up-hill diffusion が起こることを予測し、実際にそれを確認した¹⁾。従つて、本実験で測定された $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系における up-hill diffusion も個々のイオン間の流れの相互作用、いわゆるカップリング効果によるものであると推定される。

4. 考 察

4.1 線型方程式による取り扱い

熱拡散や多元拡散は、非平衡の熱力学における線型方程式を用いて取り扱うことができる^{9)~11)}。今、成分の流れ j_i と熱の流れ j_q が生じている場合、線型方程式は次のように書かれる。

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k + L_{iq} X_q \dots\dots\dots (4)$$

$$j_q = \sum_{k=1}^n L_{qk} X_k + L_{qq} X_q \dots\dots\dots (5)$$

j_i, j_q は、ある任意の内部座標に相対的な流束であり、 X_k, X_q はそれぞれ成分 k 、熱の流れを引き起こす駆動力である。また L_{ik} は、現象論係数と呼ばれ、それらの間には Onsager の相反定理が成立する。すなわち

$$L_{ik} = L_{ki} \dots\dots\dots (6)$$

また、駆動力 X_i, X_q は次のように表される¹¹⁾。

$$X_k = F_k - (V\mu_k)_T \dots\dots\dots (7)$$

$$X_q = -V \ln T \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 F_k は k に作用する外力、 $(V\mu_k)_T$ はある温度 T における k のケミカルポテンシャル μ_k の勾配である。また次のようにして定義される、輸送熱と呼ばれる量を導入する。

$$(j_q/j_k)_{dT=0, j_i=0(i \neq k)} = Q_k \dots\dots\dots (9)$$

すなわち輸送熱は「等温において k の単位量の流れが生じた時に、それに伴つて運ばれる熱」を意味している。この輸送熱は現象論係数を用いて書き表すと、

$$L_{qi} = L_{iq} = \sum_{k=1}^n L_{ki} Q_k \dots\dots\dots (10)$$

のようになる。この式の L_{iq} は、成分の流れと熱の流れのカップリング効果の大きさを示す係数である。(9)式からも明らかなように輸送熱の値は i の流束の基準の

取り方によつても異なり、外部座標に固定した i の流束 J_i の時(9)式に従つて定義される輸送熱 Q_k^{abs} は絶対輸送熱とも呼ばれ L_{ik} を用いて書くと次のようになる。

$$L_{qi} = L_{iq} = \sum_{k=1}^n L_{ki} Q_k^{abs} \dots\dots\dots (11)$$

Q_k と Q_k^{abs} の間には $Q_k^{abs} - Q_k^{bs} = Q_k$ という関係が存在する。 L_{iq} と同様にこの輸送熱も成分の流れと熱の流れの相互作用の大きさを示すパラメータである。

4.2 溶融鉄2元合金の熱拡散

2.1 節で行つた溶融鉄2元合金の濃度の低い P, Si, Ni, Cr などの溶質成分の流束を j_i 、熱の流束を j_q とすると(4)、(5)式の線型方程式は次のようになる。

$$j_i = -L_{i1} (V\mu_1)_T - L_{iq} V \ln T \dots\dots\dots (12)$$

$$j_q = -L_{iq} (V\mu_1)_T - L_{qq} V \ln T \dots\dots\dots (13)$$

(12)(13)式の中の L_{iq} が溶質の流れと熱の流れの相互作用、いわゆるカップリング効果の大きさを表す。またこの式の中の現象論係数は、先に実験的に求めた Soret 係数およびトレーサー拡散係数 D_i^* 、熱伝導度 λ の値から計算によつて求めることができる。以下にそれを示す。定常状態においては $j_i=0$ であり、また $(V\mu_1)_T$ を濃度を用いて書き表すと次式が得られる²⁰⁾。

$$S = -d \ln N_1 / dT = -L_{iq} / RT^2 \cdot L_{11} = -Q_1 / RT^2 \dots\dots\dots (14)$$

ただし、この式を求める際には、 $N_1 \ll N_2$ (N_2 は Fe のモル分率) かつヘンリーの法則が成立すると仮定した。この(14)式より実験的に求められた Soret 係数 S から Q_1 あるいは L_{iq}/L_{11} の値が求められる。また成分1のトレーサー拡散係数 D_1^* と L_{11} 、熱伝導度 λ と L_{qq} の間には次の関係が成立する¹⁹⁾。

$$L_{11} = N_1 \cdot D_1^* / RT \dots\dots\dots (15)$$

$$L_{qq} = \lambda T \dots\dots\dots (16)$$

従つて、これらの式を用いて $L_{11}, L_{iq}(=L_{q1}), L_{qq}$ の値が求められる。Table 1 にはこのようにして得られた値をもあわせて示してある。しかし、現在のところ、本研究で用いた液体鉄合金における各成分のトレーサー拡散係数、熱伝導度の値は報告されておらず、前者は相互拡散係数の値から DARKEN の式を用いて推算し、後者は TOULOUKIAN, POWELL と KLEMENS¹⁹⁾ によつて推定された液体鉄の熱伝導度の値を用いた。このようにして求められた $L_{iq}(=L_{q1})$ の値は、本実験で用いた液体鉄合金では、Fe-10wt%P 合金を除いて、いずれも負の値をとりその絶対値は、 $1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-7} \text{mol/cm}\cdot\text{s}$ の範囲にある。また川上⁴⁾ によつて指摘されているように、Soret 係数は溶質濃度が低くなるほど大きくなる傾向があり、従つて(14)式からも明らかなように L_{iq} の

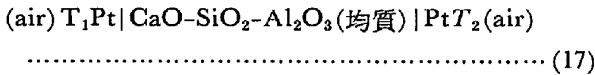
値も大きくなる。Fe-P 合金においては、その組成によつて $L_{iq}(=L_{q1})$ の符号が逆転しているが、その理由は現在のところ不明である。

4.3 溶融スラグの Soret 係数

本実験において Soret 係数を求めたスラグは4元素にもなる非常に複雑な系であり、実験的に求められた Soret 係数が他の物性値とどのような関係にあるのかを明らかにすることはできない。しかし、Soret 係数の絶対値は、 $10^{-3} \sim 10^{-4} K^{-1}$ の範囲内にあり、溶融鉄2元合金とほぼ同じ値であり、また Soret 係数の絶対値の大きさは、等温での拡散のための見かけの活性化エネルギーが大きいほど大きいことも注目値する。

4.4 溶融スラグの熱起電力

2.3 節においては、次のような熱電池を組み立て、その起電力を測定した。



この時、測定される全熱電能 Ψ_t は次のように示される。

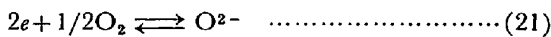
$$\Psi_t = \Psi_{Pt} + \Psi_{slag} + \Psi_{reac} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 Ψ_{Pt} , Ψ_{slag} はそれぞれ白金線、スラグ内で発生する熱電能であり、 Ψ_{reac} は、白金とスラグの界面反応によるものである。本実験の場合、白金電極、スラグは均一であると考えられるので、 Ψ_{Pt} , Ψ_{slag} はそれぞれ次のようになる¹⁴⁾。

$$\Psi_{Pt} = \frac{Q_{Ca^{2+}}^{abs}}{FT} \dots\dots\dots (19)$$

$$\Psi_{slag} = -Q_{Ca^{2+}}^{abs}/2FT \dots\dots\dots (20)$$

ただし、スラグ中では Ca^{2+} イオンの輸率は1であるとした。また $Q_{Ca^{2+}}^{abs}$, $Q_{Ca^{2+}}^{abs}$ はそれぞれ白金中の電子の、スラグ中の Ca^{2+} イオンの絶対輸送熱、 F は Faraday 定数である。界面反応は



であるので、 Ψ_{reac} は次のようになる¹⁵⁾。

$$\Psi_{reac} = -\frac{1}{4F} \cdot S_{O_2} + \frac{1}{2F} S_{CaO} - \frac{1}{2F} S_{Ca^{2+}} - \frac{1}{F} S_e \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 S_{O_2} , S_{CaO} , $S_{Ca^{2+}}$, S_e はそれぞれの気相中の O_2 , スラグ中の CaO , Ca^{2+} イオン及び白金中の電子の部分モルエントロピである。(19)(20)(22)式を用いると Ψ_t は、

$$\Psi_t = -\frac{1}{4F} \cdot S_{O_2} + \frac{1}{2F} S_{CaO} \rightarrow$$

$$\rightarrow -\frac{1}{2F} \left(S_{Ca^{2+}} + \frac{Q_{Ca^{2+}}^{abs}}{T} \right) - \frac{1}{F} \left(S_e + \frac{Q_e^{bs}}{T} \right) \dots (23)$$

この式の右辺第1, 2, 4項は熱力学のデータ、CUSACK と KENDALL¹⁵⁾ のデータより求めることができる。ただし、 S_{CaO} を求めるためには CaO の活量が必要であるが、本実験温度範囲内での CaO の正確な活量は測定されておらず、高温の値から推定によつて求めた。Fig. 12 に二点鎖線で右辺第3項、 $1/2F(S_{Ca^{2+}} + Q_{Ca^{2+}}^{abs}/T)$ の値を示したが、実験温度範囲内では、ほぼ一定で 0.41 mV/K である。この値は同様にして測定した $PbO-SiO_2$ の $(S_{Pb^{2+}} + Q_{Pb^{2+}}/T)$ の 0.06~0.13 mV/K よりもかなり大きな値である¹⁶⁾。またこの値から溶融スラグの Ca^{2+} イオンの $Q_{Ca^{2+}}^{abs}$ は、その部分モルエントロピが測定不可能であるために求められない。また本実験で用いたスラグのようにイオン電導性の大きい物質では、測定される全起電力の一部分は界面反応によつて占められており、イオン電導性物質そのものの熱電能は小さい。従つてイオン電導性を示す物質の熱電能の測定の時には、その電極との界面反応が明確にされていることが必要である。

4.5 $Fe_2O_3-CaO-SiO_2$ スラグの3元相互拡散

等温では(4), (5)式の線型方程式において、 j_i , X_i は0である。 j_i はスラグを構成する Fe^{3+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} イオンについて書かれる。例えば Fe^{3+} イオンについては、

$$j_{Fe^{3+}} = -L_{11} \nabla \eta_{Fe^{3+}} - L_{12} \nabla \eta_{Ca^{2+}} - L_{13} \nabla \eta_{Si^{4+}} - L_{10} \nabla \eta_{O^{2-}} \dots\dots\dots (24)$$

となる。ここで、 $\nabla \eta_i$ は i イオンの電気化学ポテンシャルの勾配であり、1, 2, 3, 0 はそれぞれ Fe^{3+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} イオンを示している。(24)式を Fe_2O_3 , CaO のような中性酸化物について書くと次のようになる。

$$J_{10} = -\tilde{D}_{10-10}^{30} \cdot dC_{10}/dx - \tilde{D}_{10-20}^{30} dC_{20}/dx \dots\dots (25)$$

$$J_{20} = -\tilde{D}_{20-10}^{30} \cdot dC_{10}/dx - \tilde{D}_{20-20}^{30} dC_{20}/dx \dots\dots (26)$$

$$J_{30} = -J_{10} - J_{20} \dots\dots\dots (27)$$

ここで、 \tilde{D}_{ik} は相互拡散係数マトリックス、 C_{10} は酸化物の濃度である。この \tilde{D}_{ik} は Fig. 12~14 のペネトレーションカーブから、Matano 界面を用いて求めることができる。例えば 1470°C においては、それらの値は次のようになる。

$$\tilde{D}_{10-10}^{30} = 17.6 \times 10^{-7} (cm^2/s)$$

$$\tilde{D}_{10-20}^{30} = -15.1 \times 10^{-7} (cm^2/s)$$

$$\tilde{D}_{20-10}^{30} = -7.10 \times 10^{-7} (cm^2/s)$$

$$\tilde{D}_{20-20}^{30} = 9.90 \times 10^{-7} (cm^2/s)$$

これらの相互拡散係数マトリックスは(24)式の L_{ik} を

用いても書き表すことができる。

また, Fig. 12~14 から明らかなように, 拡散対の両方の組成が等しい成分も移動するいわゆる up-hill diffusion が生じている。これは, 前述したように活量の差によつて生じたものでなく, 成分の流れの相互作用, いわゆるカップリング効果によるものであろう。従つて(24)式における線型方程式の現象論係数のうち $L_{12}L_{13}$...などのクロス項が少なくとも0でないことを示している。熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スラグは, 耐火物との反応性が大きいなどの理由から, 他の物性値の測定が少なく, $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のように直ちに現象論係数を求めることはできないが, そのクロス項は, $L_{11}L_{22}$ のようなダイアゴナル項に比べても無視できない大きさを有しているものと思われる。

5. 結 言

本研究では, 個々の流束の相互作用, いわゆるカップリング効果の大きさを, 特に鉄鋼製錬上重要な熔融鉄合金, 熔融スラグを対象にして測定を行つた。そして, 非等温下において熱の流れと成分の流れのカップリング効果の大きさを示す Soret 係数を液体鉄 2 元合金及び熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ中の鉄鋼製錬上重要な成分について求めた。Soret 係数の絶対値は, 液体鉄合金, 液体スラグのいずれにおいても $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{K}^{-1}$ の範囲であつた。また熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグの熱起電力を白金電極を用いて測定し, カップリング効果に関する知見を得た。さらに, 等温におけるカップリング効果の大きさを調べるために, 熔融 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ スラグの 3 元相互拡散実験を行い, 相互拡散係数マトリックスを求めた。その結果カップリング効果によると思われる up-hill diffusion の生ずることを認めた。

最近になつて, このような現象が, 実際の高温での現象, 例えば金属の高温酸化¹⁷⁾や, 凝固現象にどのような影響を与えるかについての研究も報告されるようになってきており, 今後このような高温におけるカップリング現象に関する研究の発展が期待される。

なお, 本研究の費用の一部は石原・浅田研究助成金によるものであり, ここに深く感謝の意を表します。また,

Fig. 12, 13, 14 の再掲載を許可下さいました American Society for Metals and The Metallurgical Society of AIME に感謝いたします。

文 献

- 1) H. SUGAWARA, K. NAGATA, and K. S. GOTO: Met. Trans., 8B (1977), p. 605
- 2) L. SORET: Arch. de Geneve, 2 (1879), p. 48
- 3) Y. WANIBE and H. SAKAO: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 579
- 4) 川上 進: 日本金属学会誌, 15B (1951), p. 528, 17 (1953), p. 59, 17 (1953), p. 309, 17 (1953), p. 620
- 5) S. R. de GROOT: Physica, 15 (1942), p. 699
- 6) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編) (1971), p. 59 [日本鉄鋼協会]
- 7) Y. UKYO and K. S. GOTO: Met. Trans, 12B (1981), p. 449
- 8) S. P. MURAKA, T. Y. KIM, M. Y. HSIEH, and R. A. SWALIV: Acta. Met., 22 (1974), p. 185
- 9) I. PRIGOGINE: Introduction to thermodynamics of Irreversible Process (1967) [John Wiley & Sons.]
- 10) S. R. de GROOT: Thermo dynamics of Irreversible Process (1951) [North-Holland Publishing Company]
- 11) S. R. de GROOT and P. MAZUR: Non Equilibrium Thermodynamics (1967) [North-Holland Publishing Company]
- 12) L. ONSAGAR: Phys. Rev., 37 (1931), p. 401, 38 (1931), p. 2265
- 13) K. S. GOTO, K. NAGATA, and Y. UKYO: Can. Met. Quart., 20 (1981), p. 117
- 14) H. HOLTAN, P. MAZUR, and S. R. de GROOT: Physica, 19 (1953), p. 1109
- 15) N. CUSAK and P. KENDALL: Proc. Phys. Soc. (London), 72 (1958), p. 898
- 16) 右京良雄: 工学博士論文 東京工業大学 (1981)
- 17) D. M. GLOVER: Corros. Sci., 20 (1980), p. 1185
- 18) R. E. JESSE: J. Cryst. GROWTH, 5 (1969), p. 1185
- 19) Thermophysical Properties of Matter, The T. P. R. C. Data Series, Vol. 1 ed. by. Y. S. TOULOUKIAN, R. W. POWELL, and P. G. KLEMENTS: (1967) [Macmillan Corp.]
- 20) H. J. V. TYREL: Trans. Faraday. Soc., 56 (1960), p. 770
- 21) K. NAGATA and K. S. GOTO: J. Electrochem. Soc., 123 (1976), p. 1814
- 22) T. EMI and M. SHIMOJI: Acta. Met., 16 (1968), p. 1093