

© 1982 ISIJ

熔融スラグ中の各種酸化物の擬二元相互拡散係数の測定 論文

右京良雄*・後藤和弘*2

Measurement of Quasi-binary Interdiffusivities of Various Oxides in Liquid Slags

Yoshio UKYO and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

Quasi-binary interdiffusivities of several solute oxides in liquid CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag of 4 : 4 : 2 of charge weight ratio and liquid Fe₂O₃-CaO-SiO₂ slag of 2.5 : 3 : 4.5 of charge weight ratio equilibrated with air were measured by using the diffusion couple method between 1 350 to 1 450°C. After diffusion runs for 20 or 40 min, the sample was quenched to glassy state and analyzed by a X-ray micro-analyzer. The quasi-binary interdiffusivities obtained from the penetration curves of totally 68 successful diffusion runs can be expressed by the following equations.

(a) 40wt%CaO-40wt%SiO₂

$$\tilde{D}_{P_2O_5} = 2.16 \exp\left(-\frac{55.0}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{Fe_2O_3} = 5.45 \exp\left(-\frac{66.8}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{TiO_2} = 2.30 \exp\left(-\frac{58.5}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{MgO} = 3.27 \exp\left(-\frac{23.2}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{MnO} = 5.04 \exp\left(-\frac{57.0}{RT}\right)$$

(b) 25wt%Fe₂O₃-30wt%CaO-45wt%SiO₂

$$\tilde{D}_{P_2O_5} = 3.42 \exp\left(-\frac{57.5}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{TiO_2} = 9.65 \exp\left(-\frac{79.6}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{MnO} = 1.38 \exp\left(-\frac{34.1}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{MgO} = 4.75 \exp\left(-\frac{22.5}{RT}\right)$$

$$\tilde{D}_{NiO} = 3.36 \exp\left(-\frac{50.9}{RT}\right)$$

where quasi-binary interdiffusivities and activation energies are given in the unit of cm² per sec and kcal per mol, respectively.

Of a total 138 diffusion runs, only 68 samples gave normal penetration curves. Other unsuccessful samples contained many small gas bubbles.

1. 緒 言

液体スラグ中の種々の成分の拡散挙動を調べることは鉄鋼製錬上極めて重要な脱硫や脱磷反応の解析にとって重要である。その理由は、脱硫や脱磷反応は、溶鉄-スラグ間に発生する不均一反応であり、多くの場合溶鉄あるいはスラグ中の磷や硫黄の拡散が律速段階であると考えられているからである。液体スラグ中の各成分の拡散係数の測定は、TOWERS, PARIS, and CHIPMAN¹⁾あるいは、斉藤, 川合²⁾らによつて放射性同位元素を用いる方法が確立されて以来、いくつかの測定例が報告されている³⁾。しかしながら拡散係数が得られている場合でもスラグ組成は限られており、かつ測定者間のばらつきも大きい。また酸化鉄を含む製鋼組成スラグ中の拡散係数の

測定は極めて少ないのが現状である。

そこで本研究では著者らが以前、製鉄スラグ⁴⁾、製鋼スラグ⁵⁾系の相互拡散係数の測定に用いた拡散対法を用いて、製鉄スラグの基本系であるCaO-SiO₂-Al₂O₃、および製鋼スラグの基本系であるFe₂O₃-CaO-SiO₂スラグ中のP₂O₅、TiO₂、Fe₂O₃、MgO、MnOなどの鉄鋼製錬上とくに重要と思われる成分の擬二元相互拡散係数の測定を行つた。拡散対法を用いた拡散係数の測定においてはスラグ中に気泡が含まれると拡散対内が攪拌され正しい測定結果が得られない場合が多い。本研究においても138回の拡散実験のうち良好な結果は68回であつた。なお本論文でTiO₂、MgO、Fe₂O₃、P₂O₅などの拡散と表現しているのはこのような酸化物分子で拡散ジャンプしていることを意味せずあくまでも便宜的にそう表

昭和 56 年 12 月 7 日 受付 (Received Dec. 7, 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)

現しているにすぎない。

2. 実験方法

本研究では拡散係数の測定のために拡散対法を用いた。この方法は、一様な太さの一端閉管の中で成分の濃度がわずかに異なる試料を接触させて拡散対を構成し、所定の温度まで加熱して拡散を行わせた後、冷却し、試料の濃度分布を測定して拡散係数を求める。

拡散実験は炭化ケイ素を発熱体とした縦型の電気炉を用いて行つた。拡散温度は 1350, 1400, および 1450 °C である。炉芯管には、内径 42 mm, 外径 50 mm, 長さ 1000 mm のアルミナ管を用い、電気炉の温度は Pt-Pt-13%Rh 熱電対を用いて測温し、実験中は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に保つた。

拡散に使用したスラグ組成は、(a) 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ と、この組成のスラグにそれぞれ 6wt%P₂O₅, 5 wt%TiO₂, 5 wt%MgO, 3 wt%Fe₂O₃, 3 wt%MnO を加えたスラグ、(b) 25 wt%Fe₂O₃-30 wt%CaO-45 wt%SiO₂ と、この組成のスラグにそれぞれ 5 wt% の割合で P₂O₅, TiO₂, MnO, MgO, NiO を加えたスラグである。P₂O₅ は Ca₃(PO₄)₂ で加え、P₂O₅ として 5 wt%, 6 wt% になるようにした。これらのスラグは次のようにして調整した。CaO は試薬特級炭酸カルシウムを 1100°C で熱分解することにより、その他は市販の試薬特級を十分に乾燥して用いた。そしてまず 40 wt%CaO-40 wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃, 25 wt%Fe₂O₃-30 wt%CaO-45 wt%SiO₂ の組成になるように配合し、よく混合した。さらにこの混合したものを 2 つに分け、一方に拡散係数を測定しようとする成分を添加し再びよく混合する。

これらの粉末を、酸化鉄を含まないスラグは高純度アルミナのつぼ、酸化鉄を含むスラグは白金のつぼを用いて 1450°C, 大気中で溶解した。酸化鉄を含むスラグは気相と平衡させるために 1 h 以上の時間をかけて溶解した。酸化鉄である Fe₂O₃ の一部は FeO に変化するが、LARSON CHIPMAN⁶⁾ の結果を参考にすればその割合は気相が空気の場合約 18% である。

溶解したスラグは、内径が約 4.1 mm の黒鉛鑄型に鑄込んで固形の棒状のスラグを得た。このようにして得た固形の棒状スラグの表面をグラインダーで削り、直径が約 3.9 mm になるようにした。次にこのスラグを長さが約 15 mm になるように切断し、その断面をエメリー紙で研磨し拡散用試料とした。拡散容器には大部分内径 4 mm, 外径 6 mm, 長さ 50 mm の高純度アルミナ管を用いたが、酸化鉄を含むスラグの場合には、同じ大きさ

の高純度のマグネシアの容器をも用いた。

拡散実験は、密度の小さいスラグを上にし、密度差による対流の影響が生じないようにした。拡散管はあらかじめ所定温度に保持された電気炉に上部からゆつくり挿入し、スラグの融点直上の温度で約 5 min 保持し、予熱した後、炉の均熱部分に挿入し拡散を行わせた。温度が一定になつた時間を拡散の開始時間とし、所定の時間拡散させた後すみやかに炉から取り出し急冷する。急冷後のスラグはすべて完全なガラス状態になることが絶対条件であり、これが結晶状になると次の X-線マイクロアナライザーによる分析が困難になる。拡散時間は主として 20 min としたが、得られる拡散係数の時間依存性を調べるために、いくつかの試料については拡散時間を 40 min とした。測温は拡散界面のすぐ横に設置した Pt-Pt-13%Rh 熱電対を用いて行つた。

拡散を終えた試料は、容器ごと樹脂に埋め込み、ダイヤモンドカッターを用いて試料の中心を通るように切断した。続いて、エメリー紙、バフを用いて研磨を行い X 線マイクロアナライザー (EPMA) で分析するために黒鉛を真空蒸着した。分析はすべて EPMA を用いて行い、分析条件は、加速電圧 25 kV, 試料電流 0.5×10^{-7} A 100~200 μ 間隔である。また分析は、拡散係数を求めようとする成分については行つたのみではなく、いくつかの試料ではその他の成分の分析も行つた。拡散係数を求めようとする成分の濃度と X 線強度はほぼ比例することを分析に先だつて確かめた。

3. 実験結果

Fig. 1 は、CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ中の Fe₂O₃ の拡散実験の結果である。拡散温度は 1400°C, 拡散時間は 20 min である。この図から明らかなように、容器の壁面に近い部分では凝固収縮によると思われる濃度分布の乱れが認められる。またこのような壁面付近は、前報⁵⁾にも述べたように拡散容器であるアルミナあるいはマグネシアの溶解が起こる。このような部分からは、正常な濃度分布曲線を得ることはできない。従つて Fig. 1 の中心部に見られるように、平行な濃度分布を示す部分のみから濃度分布曲線を得た。その例を Fig. 2 に示す。この図において縦軸は濃度比、横軸は拡散距離である。なお、拡散距離は液体状態と固体状態との差を密度の測定値⁷⁾より補正した。したがつて CaO-SiO₂-Al₂O₃ の場合は約 6%, Fe₂O₃-CaO-SiO₂ の場合は約 7%, 固体の場合より長い距離となつている。本研究においては、拡散係数を求めようとする成分と他の成分の擬二元相互拡散として取り扱い拡散係数を Matano-Boltzman

の方法を用いて求めた。ある濃度 C' における拡散係数 \tilde{D} は、次のよにして求められる。

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C'} \int_0^{C'} x dC \dots\dots\dots (1)$$

ここで t は拡散時間(s), $(dx/dC)_{C'}$ は濃度 C' における拡散曲線の傾きである。 $(dx/dC)_0$ 及び $\int_0^{C'} x dC$ はそれぞれ Fig. 2 に示す拡散曲線から求めることができる。本研究では、Matano 界面の濃度における拡散係数を算出した。 Table 1 および 2 に、本実験の条件と得られた

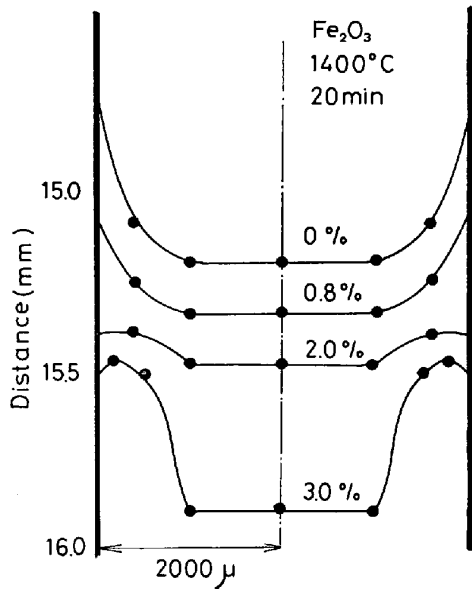


Fig. 1. Fe_2O_3 isoconcentration curves of diffusion couple near the initial interface after diffusion run for 20 min at 1400°C.

拡散係数の値をまとめて示した。 Fig. 3, Fig. 4は、得られた拡散係数の平均値を温度の逆数に対してプロットしたものである。また、 Table 3 および 4 にはそれぞれの成分の各温度において得られた擬二元相互拡散係数の平均値を示した。これらの拡散係数の温度依存性をアレニウス型の式で整理すると次のようになる。

- (a) 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃
- $\tilde{D}_{P_2O_5} = 2.16 \exp(-55.0/RT)$ (P_2O_5 : 3wt%)
 - $\tilde{D}_{Fe_2O_3} = 5.45 \exp(-66.8/RT)$ (Fe_2O_3 : 1.5wt%)
 - $\tilde{D}_{TiO_2} = 2.30 \exp(-58.5/RT)$ (TiO_2 : 2.5wt%)
 - $\tilde{D}_{MgO} = 3.27 \exp(-23.2/RT)$ (MgO : 2.5wt%)
 - $\tilde{D}_{MnO} = 5.04 \exp(-57.0/RT)$ (MnO : 1.5wt%)
- (b) 25Fe₂O₃-30CaO-45SiO₂
- $\tilde{D}_{P_2O_5} = 3.42 \exp(-57.5/RT)$ (P_2O_5 : 2.5wt%)
 - $\tilde{D}_{TiO_2} = 9.65 \exp(-79.6/RT)$ (TiO_2 : 2.5wt%)
 - $\tilde{D}_{MnO} = 1.38 \exp(-341/RT)$ (MnO : 2.5wt%)
 - $\tilde{D}_{MgO} = 4.75 \exp(-22.5/RT)$ (MgO : 2.5wt%)
 - $\tilde{D}_{NiO} = 3.36 \exp(-50.9/RT)$ (NiO : 2.5wt%)

単位は、 D は cm^2/s , 活性化エネルギーは $kcal/mol$ である。最後の項の各成分の濃度は、 \tilde{D} を計算した位置の濃度 (Matano 界面の位置の濃度) を示している。また、拡散時間は 20 min と 40 min の両方で行ったが、得られた拡散係数は実験誤差の範囲内で一致したので、拡散係数に及ぼす時間の影響はないものと判断した。

両方のスラグにおいて、各成分の拡散係数の値に大き

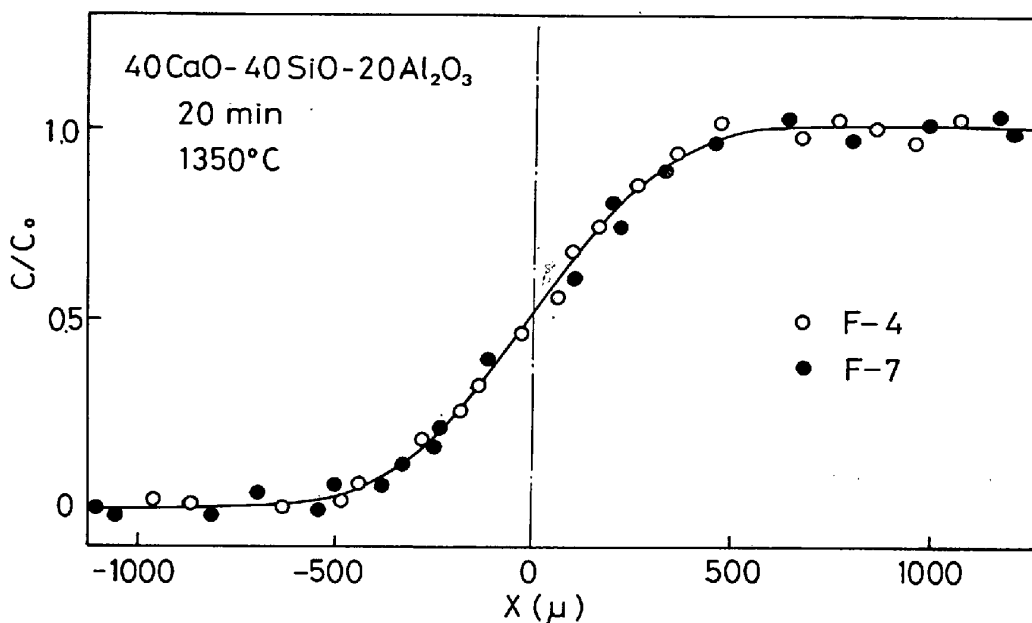


Fig. 2. Concentration penetration curves of Fe_2O_3 in 40 wt% CaO-40 wt% SiO₂-20 wt% Al₂O₃ slag for 20 min at 1350°C.

Table 1. Conditions of diffusion experiment and all results obtained for 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ melts.

Element	Run No.	Time (min)	Temp. (°C)	D (cm ² /s)
P ₂ O ₅	P-1	20	1350	3.5×10 ⁻⁷
	P-3	20	1350	4.8×10 ⁻⁷
	P-4	40	1350	2.0×10 ⁻⁷
	P-6	20	1400	7.0×10 ⁻⁷
	P-9	40	1400	9.8×10 ⁻⁷
	P-12	20	1450	1.8×10 ⁻⁶
	P-13	20	1450	9.0×10 ⁻⁷
	P-14	20	1450	1.2×10 ⁻⁶
	P-15	20	1400	5.0×10 ⁻⁷
	Fe ₂ O ₃	F-2	20	1350
F-3		20	1350	3.0×10 ⁻⁶
F-4		40	1400	3.1×10 ⁻⁵
F-7		20	1400	9.9×10 ⁻⁶
F-8		20	1450	9.5×10 ⁻⁶
F-12		40	1350	4.7×10 ⁻⁶
F-14		20	1450	1.5×10 ⁻⁶
F-15		20	1450	3.0×10 ⁻⁵
TiO ₂	T-4	20	1350	5.0×10 ⁻⁷
	T-5	20	1350	1.0×10 ⁻⁷
	T-6	20	1400	9.1×10 ⁻⁷
	T-9	20	1400	2.9×10 ⁻⁷
	T-12	20	1450	6.7×10 ⁻⁷
	T-14	20	1450	4.5×10 ⁻⁷
	T-16	20	1450	9.8×10 ⁻⁷
MgO	M-1	20	1350	4.0×10 ⁻⁵
	M-2	20	1350	1.0×10 ⁻⁵
	M-4	20	1400	3.1×10 ⁻⁵
	M-6	20	1400	2.3×10 ⁻⁵
	M-7	20	1450	3.0×10 ⁻⁵
	M-9	20	1450	5.5×10 ⁻⁵
MnO	Mn-1	20	1350	5.0×10 ⁻⁶
	Mn-2	20	1350	1.4×10 ⁻⁶
	Mn-3	20	1400	8.0×10 ⁻⁶
	Mn-6	20	1400	6.0×10 ⁻⁶
	Mn-9	20	1450	1.3×10 ⁻⁵
	Mn-10	20	1450	6.0×10 ⁻⁶

な差は認められずほぼ同じ大きさである。P₂O₅ や TiO₂ のようなネットワークフォーマーの性質を有する成分の拡散係数は最も小さく、1350~1450°Cにおいて5.0×10⁻⁷~1.0×10⁻⁶ cm²/s, NiO や MnO のような遷移金属の酸化物は、5.0×10⁻⁶~1.0×10⁻⁵ cm²/s, アルカリ金属の酸化物である MgO は、1.0×10⁻⁵~4.0×10⁻⁵ cm²/s である。

本研究においては、138回の拡散実験を行ったが、そのうち正常な濃度分布曲線が得られたのは68回である。失敗した試料の大部分は、切断後試料中に気泡が含まれていたことがわかり、この気泡によつてスラグが攪拌されてしまったためであると考えられる。

4. 考 察

4.1 実験誤差

拡散係数 \bar{D} の相対誤差は次のようにして与えられる。

$$|\Delta D/D| = 1/2 \{ |\Delta t/t| + \Delta A/A | + |\Delta B/B| \} \dots (2)$$

ここで、 A, B は(1)式における $(dx/dC)_{C'}$, $\int_0^{C'} x dC$

を表している。前述したように、拡散時間は拡散係数にほとんど影響を与えないために $\Delta t/t=0$ である。また $\Delta A/$

Table 2. Conditions of diffusion experiment and all results obtained for 25wt%Fe₂O₃-30wt%CaO-45wt%SiO₂ melts.

Element	Run No.	Time (min)	Temp. (°C)	D (cm ² /s)
P ₂ O ₅	P-3	20	1350	4.1×10 ⁻⁷
	P-4	20	1350	7.9×10 ⁻⁷
	P-9	40	1350	3.5×10 ⁻⁷
	P-11	20	1400	9.5×10 ⁻⁷
	P-12	20	1400	6.5×10 ⁻⁷
	P-15	20	1450	2.4×10 ⁻⁶
	P-18	20	1450	8.0×10 ⁻⁷
	TiO ₂	T-2	20	1350
T-4		20	1350	1.5×10 ⁻⁷
T-6		20	1400	9.1×10 ⁻⁷
T-7		20	1400	4.9×10 ⁻⁷
T-8		20	1450	1.5×10 ⁻⁶
T-10		20	1450	8.0×10 ⁻⁷
T-11		20	1450	1.3×10 ⁻⁶
MnO	Mn-1	20	1350	4.2×10 ⁻⁶
	Mn-2	20	1350	9.8×10 ⁻⁶
	Mn-5	40	1400	5.8×10 ⁻⁶
	Mn-6	20	1400	1.0×10 ⁻⁵
	Mn-9	20	1450	1.5×10 ⁻⁵
MgO	Mn-11	20	1450	1.0×10 ⁻⁵
	M-4	20	1350	1.1×10 ⁻⁵
	M-5	40	1350	2.8×10 ⁻⁵
	M-7	20	1400	2.0×10 ⁻⁵
	M-9	20	1400	3.6×10 ⁻⁵
NiO	M-10	20	1450	2.3×10 ⁻⁵
	M-11	20	1450	2.9×10 ⁻⁵
	N-1	20	1350	2.9×10 ⁻⁶
	N-3	20	1350	5.1×10 ⁻⁶
	N-6	20	1400	9.2×10 ⁻⁶
	N-7	20	1400	3.8×10 ⁻⁶
	N-9	20	1450	1.2×10 ⁻⁶
	N-10	20	1450	6.0×10 ⁻⁶

Table 3. Diffusion coefficients of some solute oxides in 40wt%CaO-40wt%SiO₂-20wt%Al₂O₃ melt.

	Temp. (°C)		
	1350	1400	1450
P ₂ O ₅	3.4×10 ⁻⁷	8.9×10 ⁻⁷	1.3×10 ⁻⁶
Fe ₂ O ₃	5.5×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁵	2.65×10 ⁻⁵
TiO ₂	3.0×10 ⁻⁷	6.0×10 ⁻⁷	7.0×10 ⁻⁷
MgO	2.5×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻³
MnO	3.2×10 ⁻⁶	7.0×10 ⁻⁶	9.5×10 ⁻⁶

Table 4. Diffusion coefficients of some solute oxides in 25wt%Fe₂O₃-30wt%CaO-45wt%SiO₂.

	Temp. (°C)		
	1350	1400	1450
P ₂ O ₅	5.5×10 ⁻⁷	8.0×10 ⁻⁷	1.6×10 ⁻⁶
TiO ₂	3.0×10 ⁻⁷	7.0×10 ⁻⁷	1.2×10 ⁻⁶
MnO	7.0×10 ⁻⁶	8.0×10 ⁻⁶	1.03×10 ⁻⁵
MgO	1.8×10 ⁻⁵	2.8×10 ⁻⁵	2.6×10 ⁻⁵
NiO	4.0×10 ⁻⁶	6.5×10 ⁻⁶	9.0×10 ⁻⁶

$A, \Delta B/B$ は正確に評価することは困難であるが、いずれも10%程度であると見積られる。したがって本研究において得られた拡散係数の相対誤差は $\Delta D/D \approx \pm 10\%$ と考えられる。

4.2 他の測定値との比較

4.2.1 CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ

CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグ中における各成分の拡散係

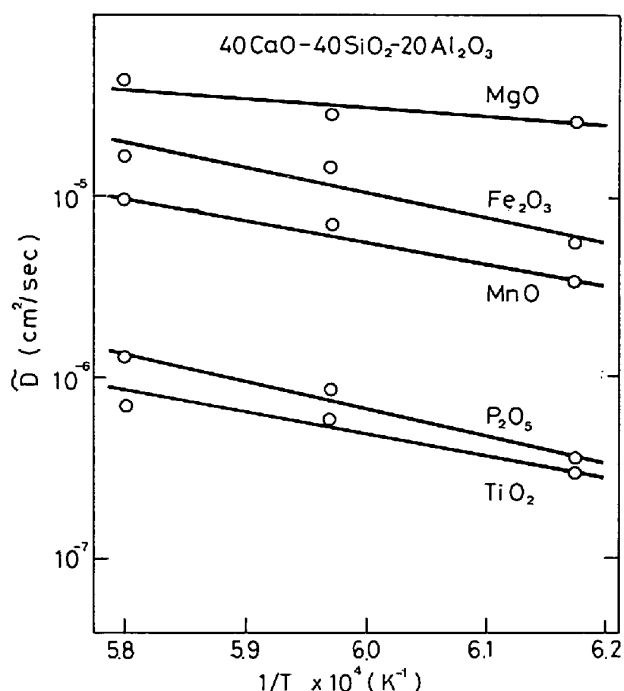


Fig. 3. Relation between reciprocal temperature and logarithm of quasi-binary diffusivities in 40 wt%CaO-40 wt%SiO₂-20 wt%Al₂O₃ slag. (This figure are obtained by totally 36 successful diffusion runs.)

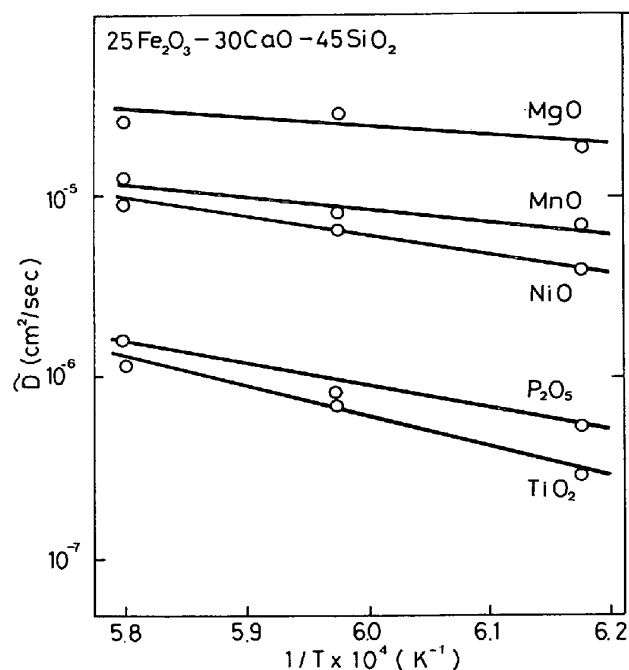


Fig. 4. Relation between reciprocal temperature and logarithm of quasi-binary interdiffusivities in 25 wt%Fe₂O₃-30 wt%CaO-45 wt%SiO₂ equilibrated with air. (This figure are obtained by totally 32 successful diffusion runs.)

数は比較的良好に測定されている³⁾。JOHNSON STARK, and TAYLOR⁹⁾らはほぼ同組成のスラグ中の酸化鉄 (FeO) の擬二元相互拡散係数を測定し 1400°C について、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ の値を報告しており本研究結果と良く一致する。しかし、見かけの活性化エネルギーの値は 21.2 kcal/mol であり本研究結果の約 1/3 である。本研究の場合、スラグは空気と平衡しており鉄イオンの大部分は Fe³⁺ (Fe₂O₃) に、JOHNSON らの場合は、不活性ガス雰囲気と平衡しており大部分 Fe²⁺ (FeO) になっているものと考えられる。Fe²⁺ に比べて Fe³⁺ の方が陽イオン-酸素間引力が強く¹⁰⁾、これが拡散のための見かけの活性化エネルギーの差となつて現れるものと推定される。P₂O₅、TiO₂ の拡散係数の正確な測定値は見当たらないので、詳しい比較はできないが、同じネットワークフォーマの性質を有する Si の自己拡散係数より 1桁大きく、SiO₂ と CaO の擬二元相互拡散係数とほぼ同じ値である⁴⁾¹¹⁾。また、MnO は Fe₂O₃ とほぼ同じ拡散係数である。MgO の拡散係数は、これらの成分の中で最も大きく、Ca の自己拡散係数のほぼ 5 倍の大きさである。

4.2.2 Fe₂O₃-CaO-SiO₂ スラグ

酸化鉄を含むスラグ中の拡散係数の測定は、主として Fe¹²⁾-¹⁴⁾や Ca¹³⁾のトレーサー拡散係数、Fe と O の相互

拡散係数¹⁵⁾の測定などに限られており、最近になつて著者らにより 3 元相互拡散係数⁵⁾の測定が行われたにすぎない。またそれらの測定は、文献 (5) (13) を除いて固体鉄と平衡する条件下で測定が行われている。森と鈴木¹⁵⁾によると、純粋な FeO において Fe と O の相互拡散係数は、酸素分圧が増加すると小さくなり、GOTO, KURAHASHI, SASABE¹³⁾によると、CaO-Fe_{1-x}O-SiO₂ スラグでは、Fe, Ca のトレーサー拡散係数は酸素分圧が増加すると大きくなるなどの差違が認められる。従つて空気と平衡する条件下で得られた本研究結果を直接他の測定値と比較することは困難である。

CaO-SiO₂-Al₂O₃スラグの場合と同様に、ネットワークモディファイアの性質の強い MgO, MnO, NiO の拡散係数はネットワークフォーマの性質の強い TiO₂, P₂O₅ のそれよりも約 1桁大きい。そして、MgO, MnO, NiO の拡散係数は固体鉄と平衡する CaO-SiO₂-Fe_xO スラグ中の Fe あるいは Ca のトレーサー拡散係数とほぼ同じ大きさである。また CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグならびに空気と平衡する Fe₂O₃-CaO-SiO₂ スラグ中の各成分の拡散係数は Fig. 3, Fig. 4 から明らかなように大きな差は認められない。

5. 結 言

拡散対法を用いて、液体 40 wt%CaO-40 wt%SiO₂-20 wt%Al₂O₃, ならびに空気と平衡する液体 25 wt%Fe₂O₃-30 wt%CaO-45 wt%SiO₂ スラグ中における種々の微量の酸化物の擬二元相互拡散係数を 1350~1450°C の温度範囲で求めた。その結果、この2種類のスラグにおいて求められた拡散係数はほぼ同じ大きさであり、P₂O₅ や TiO₂ のようなネットワークフォーマーの性質の強い成分は、 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ cm²/s, NiO, MnO, Fe₂O₃ のような遷移金属の酸化物は $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ cm²/s, アルカリ金属の酸化物である MgO は、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-5}$ cm²/s である。本研究においては、138 回の実験のうち正常な濃度分布曲線が得られたのは 68 回である。残りは、スラグ内に残存する気泡のためにスラグが攪判され正常な濃度分布曲線を得ることができなかつた。

酸化鉄を含むスラグの場合、トレーサー拡散係数、相互拡散係数はともに気相中の酸素分圧に依存することが報告されており、今後実操業などで必要とされる溶融鉄と平衡する条件下での拡散係数の測定が望まれる。

本研究の費用の一部は石原・浅田研究助成金によることを記し深甚の感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. TOWERS, M. PARIS, and J. CHIPMAN: *J. Metals*, 5 (1953), p. 1455
- 2) 斎藤恒三, 川合保治: 日本金属学会誌, 17 (1953), p. 434
- 3) 特別報告書 No. 12, 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会溶鋼・溶滓部会編) (1971)
- 4) H. SUGAWARA, K. NAGATA, and K. S. GOTO: *Met. Trans.*, 8B (1977), p. 605
- 5) Y. UKYO and K. S. GOTO: *Met. Trans.*, 12B (1981), p. 449
- 6) H. LARSON and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc. AIME.*, 197 (1853), p. 1089
- 7) A. G. THOMAS and L. R. BARRET: *J. Soc. Glass Tech.*, 18 (1965), p. 9
- 8) 川合保治, 森 克巳, 白石博章, 山田 昇: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 53
- 9) R. F. JOHNSON, R. A. STARK, and J. TAYLOR: *Ironmaking and Steelmaking 1* (1974), p. 220
- 10) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971) [日刊工業新聞社]
- 11) 川上正博, 永田和宏, 雀部 実, 後藤和弘: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1159
- 12) D. P. AGARWAL and D. R. GASKELL: *Met. Trans.*, 6B (1975), p. 263
- 13) K. S. GOTO, T. KURAHASHI, and M. SASABE, *Met. Trans.*, 8B (1977), p. 523
- 14) L. YANG, C-Y. CHIEN, and G. DERGE: *J. Chem. Phys.*, 30 (1959), p. 1627
- 15) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1199