

酸化鉄-CaO-SiO₂系溶融スラグ中の酸素の透過度 および見かけの拡散係数

論 文

雀 部 実*・地 曳 正 美*²

Permeability and Apparent Diffusivity of Oxygen in Molten Iron Oxide-CaO-SiO₂ System

Minoru SASABE and Masami JIBIKI

Synopsis :

Permeabilities of oxygen through molten iron oxide-CaO-SiO₂ have been measured by means of the penetration method through molten film developed by the authors.

The permeability of oxygen increased with increasing iron oxide content when the content was low. However it decreased with increasing iron oxide content above 30wt%.

This phenomenon was explained on the basis of the theory for high temperature oxidation of metals by C. Wagner. From the present results, it was found that the apparent oxygen diffusivity can be determined. This can be used for the calculation of oxygen transport rate through the molten slag under non-steady state.

1. 結 言

先に、筆者の1人は溶融スラグ中の酸素の透過度を測定するための新しい方法、すなわち溶融膜透過法を考案し、CaO-SiO₂-Al₂O₃系およびこの系に酸化鉄あるいはフッ化カルシウムを添加した系についての報告を行った^{1)~3)}。本報は製鋼スラグの基本系である酸化鉄-CaO-SiO₂系溶融スラグ中の酸素の透過度をなるべく広い組成範囲にて測定すること、また、その透過機構を考察し、非定常状態でのスラグ中の酸素の輸送量を求める際に使用ができるような見かけの酸素の拡散係数を見出すこと、を目的としている。

2. 実 験 方 法

酸素の透過度の測定方法は前報^{1)~3)}とほぼ同じであるので、前報とは異なる部分のみを記す。

試料の調合は次のようにして行つた。CaOは試薬特級Ca(OH)₂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、冷却後すぐに必要量を秤量した。酸化鉄は試薬特級Fe₂O₃を、SiO₂はクロマトグラフ用をそれぞれ200°Cにて十分脱水したものを、いずれも冷却後ただちに必要量秤量してとりわけた。これらの試料は秤量後ただちに乳鉢中で混合し、粉末状態で

120°Cの恒温槽中に保存した。こうして保存した試料は測定の都度取りわけ、再結晶アルミナるつぼ中で溶解し、すぐにシールドパイプに付着させて使用した。試料溶解に用いたアルミナるつぼは、まず、使用試料と同一組成のスラグを溶解し15min保持した後破棄することを2回繰り返す、内壁を使用するスラグの組成にて飽和させた。3回目以後の溶解から試料として使用した。こうすることによつて、るつぼから試料に混入するアルミナの量を1%以下とすることができた。

試料の組成は、モル比でCaO/SiO₂を0.5, 1.0および1.5とするCaO-SiO₂系基本スラグのそれぞれに、酸化鉄をFe₂O₃として5から40mol%の範囲で5ないし10mol%おきに添加するものとした。

測定温度は1400~1600°Cの50°おきとした。

考察の際に用いたスラグ中の鉄イオンの濃度は、次のようにして求めた。前述の方法で内壁を試料と同一組成のスラグで飽和させたるつぼを用い空気中で試料を溶解し、所定温度にて15min保持した後、試料を水中に投入して急冷した。この試料を塩基性鋼滓迅速分析法⁴⁾に従つて分析した。この方法で分析のできなかった塩基度の小さい試料は、鉍石分析法⁵⁾に従つて分析した。分析では、全鉄、FeO、Fe₂O₃、CaO、SiO₂、Al₂O₃について求めた。

昭和55年4月本会講演大会にて発表 昭和56年7月15日受付 (Received July 15, 1981)

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

*² 千葉工業大学大学院 (現: (株)日興製作所) (Graduate School, Chiba Institute of Technology, Now K. K. Nikko-Seisakusho)

分析技術および試料作成方法を確認するため、LARSONとCHIPMAN⁶⁾が報告しているものと同組成のいくつかの試料を用いて、比較検討を行った。その結果、筆者の分析による結果から求めた $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ の値がLARSONらの値より相対値で約1%低い値として得られたので、試料作成方法と分析方法とくに問題は無い、と判断した。

3. 実験結果

酸素の透過度と温度の関係の一例として、 $CaO/SiO_2 = 1.5$ における測定結果を Fig. 1 に示した。この例に限らず、いずれの系もアレニウスの関係を満足し、その見かけの活性化エネルギーを 56 kcal/mol に統一することができた。全系での酸素の透過度と温度の関係をアレニウスの関係として Table 1 に示した。

酸素の透過度は、温度および酸化鉄濃度を一定にすると CaO/SiO_2 が大きいもの程大きい。温度および CaO/SiO_2 を一定として酸化鉄を増やしてゆくと、Fig. 2 に示すように酸化鉄量の少ないうちは酸素の透過度は酸化鉄含有量に比例して大きくなるが、やがて最大値に達し、それ以後は酸化鉄の含有量の増大にもなつて減少する、という結果を得た。このような傾向は、本研究で用いたいずれの塩基度の試料にも見られた。

雰囲気中の酸素分圧が酸素の透過度に及ぼす影響を見るため、シールドパイプの内側(酸素供給側)の雰囲気を純酸素だけではなく、空気とした場合についても測定を

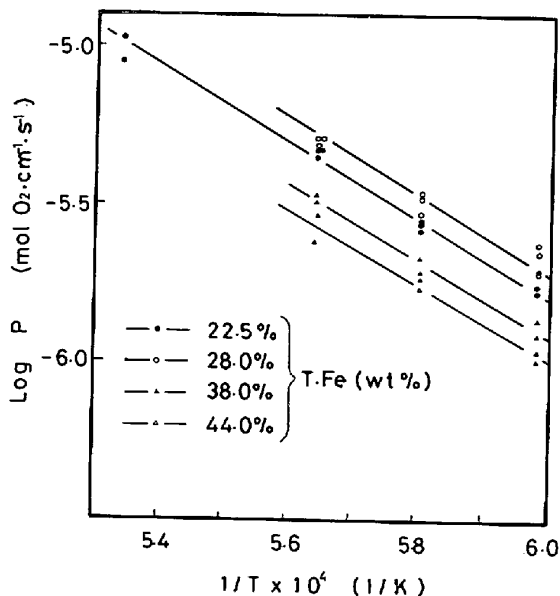


Fig. 1. Relationship between reciprocal temperature and logarithm of oxygen permeability through molten iron oxide-CaO-SiO₂ of which CaO/SiO₂ is 1.5. Iron oxide contents analyzed are shown in Table 1.

Table 1. Temperature dependence of oxygen permeability through molten iron oxide-CaO-SiO₂ system.

$$P = P^0 \exp(-56 \times 10^3 / RT) \text{ (mol O}_2\text{/cm}\cdot\text{s)}$$

CaO/SiO ₂ (-)	Nominal composition of Fe ₂ O ₃ (mol%)	T. Fe analyzed (wt%)	P ⁰ (mol O ₂ /cm·s)
0.5	10	16.0	11.4
	15	22.5	18.2
	20	30.0	22.7
	30	36.5	16.4
	40	48.5	14.6
1.0	5	9.0	9.0
	10	16.0	19.5
	15	22.5	30.6
	20	28.0	38.5
	30	38.0	26.0
1.5	40	44.0	21.6
	15	21.5	33.4
	20	28.0	43.3
	30	38.0	27.9
	40	44.0	22.5

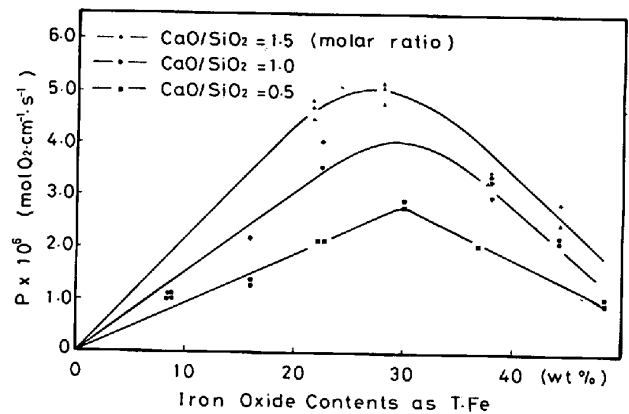


Fig. 2. Relationship between iron oxide content and oxygen permeability through molten iron oxide-CaO-SiO₂ system at 1500°C.

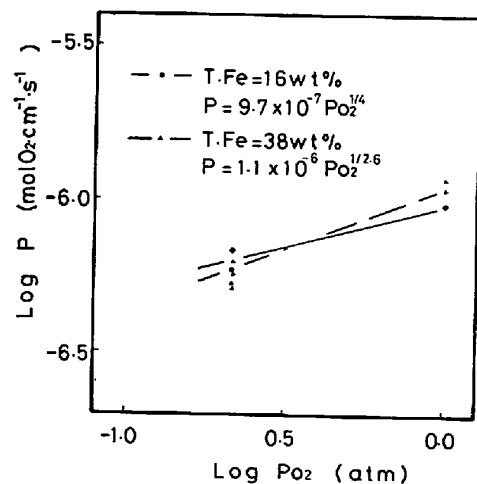


Fig. 3. Dependence of oxygen permeability on oxygen partial pressure inside shield tube. The ratio of CaO/SiO₂ of the specimen is unity. Temperature is at 1400°C.

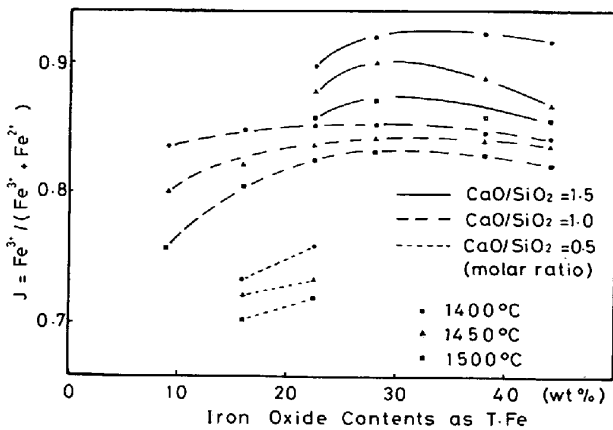


Fig. 4. Relationship between J value and iron oxide content.

行つた。その結果を Fig. 3 に示した。この結果、酸化鉄含有量の少い試料では、酸素の透過度は酸素供給側の雰囲気酸素分圧の $1/4$ 乗に比例し、酸化鉄の多い試料ではその $1/2.6$ 乗に比例することがわかつた。

試料中の酸化鉄イオンの濃度の分析結果を Fig. 4 に示した。酸化鉄イオンの濃度は LARSON らにならつて J 値 $= \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ として示した。 J 値は、 CaO/SiO_2 が大きい程、温度が低い程大きかつた。また、 CaO/SiO_2 および温度が一定であるとき、 J 値は酸化鉄含有量が増加すると一度増加し、その後減少することがわかつた。なお、 Fig. 4 に示したものは、透過度測定に用いた試料そのものの分析値ではなく、空気中で平衡させたスラグの場合である。透過度測定後の試料は量が非常に少なく、その中の全鉄を分析するに供する量しかなかつた。

4. 考 察

4.1 試料中へのアルミナの混入による影響

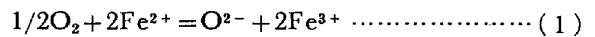
試料の溶解の際にアルミナをつぼを使用すること、およびシールドパイプがアルミナ製であること、などにより、試料中にアルミナが混入する。試料溶解の際のアルミナ混入量は、実験方法の項でのべたように約 1% である。シールドパイプからの混入は次のようにして調べた。透過度を測定した試料は、試料の寸法を測定するために凝固後に縦方向に半載する。いくつかの試料について、半載した一方の試料中の Al_2O_3 の化学分析を行い、もう一方で EPMA により壁からの Al の浸入深さの測定を行つた。化学分析によれば、 Al_2O_3 の最大含有量は 2.5% であつた。また、EPMA 分析にて、Al はシールド管の壁ぎわから 0.1 mm 以内の距離に濃縮されていた。この厚さ 0.1 mm の Al_2O_3 が濃縮している部分を酸素が全く透過していない、と仮定して酸素の透

透過度を計算しなおすと、約 5% 程度その値は大きくなる。本測定方法の相対誤差を前報と同様の手法で求めると $\pm 20\%$ となるが、この誤差にはツールドパイプからのアルミナの混入の影響が算入されていないので、これを算入すると、相対誤差を $\pm 25\%$ とすれば十分である。

4.2 酸素の透過機構

前報²⁾³⁾にて、酸化鉄を含有する溶融スラグ中を酸素が透過する機構を、C. WAGNER の高温酸化の理論⁷⁾、すなわち、酸化物中を酸素イオンが移動するとき電気的中性条件をみたすため電子 (または positive hole) あるいは陽イオンが共に移動する、という理論、を応用して説明したが、本報も同様の扱いを行う。

気相中の酸素が酸化鉄を含有するスラグ中に溶解するときには、(1)式に従う。



$$K_1 = (a_{\text{O}^{2-}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2) / (a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで K_1 は平衡定数、 a は活量を意味する。(1)式に従つてスラグ中に溶解した酸素が WAGNER の理論によつて透過するとき、単位時間、単位面積当たりに透過する酸素の透過量は、(3)式と書くことができる。

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{Z^2 F F' L} \int_{P_{\text{O}_2(B)}}^{P_{\text{O}_2(A)}} \sigma_s (t_+ + t_-) t_e d \ln P_{\text{O}_2} \dots\dots (3)$$

ここで J_{O_2} は酸素の透過量 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)、 L はスラグの厚さ (cm)、 $P_{\text{O}_2(A)}$ と $P_{\text{O}_2(B)}$ はスラグ両側でのそれぞれの酸素分圧、 Z は O_2 1mol の酸化還元反応に要するファラデー数、 F と F' はそれぞれの単位を $\text{cal} \cdot \text{V}^{-1}$ および coulomb で表したファラデー定数、 σ は導電率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 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、電子を意味する。また、positive hole を意味する場合は \oplus と書くことにする。(3)式に $\sigma_+ = t_+ \sigma_s$, $\sigma_- = t_- \sigma_s$, $\sigma_e = t_e \sigma_s$, 導電率と移動度 μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) との関係である $\sigma = ne\mu$, アインシュタインの関係 $\mu = eD/kT$ をそれぞれ代入すると、

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{Z^2 F F' L} \int_{P_{\text{O}_2(B)}}^{P_{\text{O}_2(A)}} \frac{n_e e e' D_e (n_+ e e' D_+ + n_- e e' D_-)}{(n_+ e e' D_+ + n_- e e' D_- + n_e e e' D_e) k T} d \ln P_{\text{O}_2} \dots\dots\dots (4)$$

となる。ここで、 n はスラグ中の酸素の移動に関与する粒子の単位体積中の数、 e と e' はそれぞれ単位を $\text{cal} \cdot \text{V}^{-1}$ および coulomb で表した粒子の電荷、 k はボルツマン定数、 D は自己拡散係数、 T は絶対温度、 R はガス定数である。アボガドロ数を N_0 とすると、 $eN_0 = F$,

$e'N_0 = F'$ であり, 単位体積中の粒子のモル数 C は $C = n/N_0$ であるから, $L = 1 \text{ cm}$ のときには, (4) 式は(5)式に変形できる.

$$J_{O_2} = P = \frac{1}{Z^2} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} \frac{C_e D_e (C_+ D_+ + C_- D_-)}{C_+ D_+ + C_- D_- + C_e D_e} d \ln P_{O_2} \dots \dots \dots (5)$$

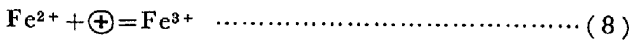
また, $(C_+ D_+ + C_- D_-) / (C_+ D_+ + C_- D_- + C_e D_e) = 1 - t_e$ であるから, (5)式は

$$P = \frac{1}{Z^2} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} C_e D_e (1 - t_e) d \ln P_{O_2} \dots \dots \dots (6)$$

となる. 本研究に用いた酸化鉄を含有する試料の電子導電性は positive hole によるもの, と考えられるので, (6)式を(7)式として表示しなおす.

$$P = \frac{1}{Z^2} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} C_{\oplus} D_{\oplus} (1 - t_e) d \ln P_{O_2} \dots \dots \dots (7)$$

次に, (7)式を積分するために, 各項を酸素分圧の関数として表示する. positive hole の生成と消滅の反応は(8)式で, その平衡定数は(9)式で表される.



$$K_2 = a_{Fe^{3+}} / (a_{Fe^{2+}} \cdot a_{\oplus}) = \gamma_{Fe^{3+}} \cdot \gamma_{Fe^{2+}} / (\gamma_{Fe^{2+}} \cdot \gamma_{\oplus} C_{\oplus}) \dots \dots \dots (9)$$

活量係数 γ は酸素分圧に依存しないと仮定すると, (2)および(9)式より(10)式が得られる.

$$K_2 = CO_2 \cdot C_{\oplus} / P_{O_2}^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

ここで K_2 は定数である. ここで, CO_2 は組成が決まれば塩基度が決まるので一定, と仮定すると, (10)式は

$$C_{\oplus} = K_4 P_{O_2}^{1/4} \dots \dots \dots (11)$$

となる. D_{\oplus} の酸素分圧依存性は小さいと考え, D_{\oplus} は定数として扱う. また $1 - t_e = (C_+ D_+ + C_- D_-) / (C_+ D_+ + C_- D_- + C_e D_e)$ であり, 右辺の分母は定数とみなしてよく, また C_- は(11)式を導くにあたって定数と仮定したので, $1 - t_e$ は定数とみなすことができる. 以上より(7)式は積分が可能となり,

$$P = \frac{K_4 (1 - t_e) D_{\oplus}}{16} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} P_{O_2}^{1/4} d \ln P_{O_2} = \frac{K_4 (1 - t_e) D_{\oplus}}{4} \left\{ P_{O_2(A)}^{1/4} - P_{O_2(B)}^{1/4} \right\} = \frac{(1 - t_e)}{4} D_{\oplus} \{ (C_{\oplus(A)} - C_{\oplus(B)}) \} = \frac{K_4 (1 - t_e) D_{\oplus}}{4} P_{O_2(A)}^{1/4} = \frac{(1 - t_e)}{4} D_{\oplus} C_{\oplus(A)} \dots \dots \dots (12)$$

となる. なおここで, $P_{O_2(A)} \gg P_{O_2(B)}$ であるので $P_{O_2(B)} = 0$ および $C_{\oplus(B)} = 0$ とした.

(12)式は, 酸素の透過度は酸素供給側の雰囲気酸素分圧の 1/4 乗に比例することを示している. 本研究の結果では, 酸化鉄含有量の比較的少ない試料では, 酸素の

透過度は酸素供給側の雰囲気酸素分圧の 1/4 乗に比例したが, 酸化鉄含有量の多い試料では, 1/2.6 乗に比例し(12)式に合わない.

酸化鉄含有量の多い試料で(12)式が成立しない理由に, (11)式を導くにあたって CO_2 および $1 - t_e$ を酸素分圧によらない定数とした仮定が不相当であつたことがあげられる. そこで酸化鉄含有量の多い試料について検討するため(5)式に戻る.

スラグ中を移動する物質が positive hole と O^{2-} イオンであると考え, (5)式は

$$J_{O_2} = P = \frac{1}{Z^2} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} \frac{CO_2 \cdot D_{O^{2-}} \cdot C_{\oplus} D_{\oplus}}{CO_2 \cdot D_{O^{2-}} + C_{\oplus} D_{\oplus}} d \ln P_{O_2} \dots \dots \dots (13)$$

となる. スラグの t_e が 1 に近いときには, $CO_2 \cdot D_{O^{2-}} \ll C_{\oplus} D_{\oplus}$ であるから, (13)式はさらに

$$J_{O_2} = P = \frac{1}{Z^2} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} CO_2 \cdot D_{O^{2-}} d \ln P_{O_2} \dots \dots \dots (14)$$

となる. さらに, $t_e = 1$ という条件下では(10)式において C_{\oplus} を P_{O_2} によらない定数と見なすと,

$$CO_2 = K_5 P_{O_2}^{1/2} \dots \dots \dots (15)$$

が得られ, $D_{O^{2-}}$ が P_{O_2} に依存しないと仮定すると, (14)および(15)式より

$$P = \frac{K_5 D_{O^{2-}}}{16} \int_{P_{O_2(B)}}^{P_{O_2(A)}} P_{O_2}^{1/2} d \ln P_{O_2} = \frac{K_5 D_{O^{2-}}}{8} \left(P_{O_2(A)}^{1/2} - P_{O_2(B)}^{1/2} \right) = \frac{D_{O^{2-}}}{8} (CO_2(A) - CO_2(B)) = \frac{K_5 D_{O^{2-}}}{8} P_{O_2(A)}^{1/2} = \frac{D_{O^{2-}} \cdot CO_2(A)}{8} = \frac{D_{O^{2-}} \cdot CO_2(A)}{8} \dots \dots \dots (16)$$

が得られる. ここで K_5 は定数である. また, (13)式から(14)式へ至る際に, $C_{\oplus} D_{\oplus} (1 - t_e) = CO_2 \cdot D_{O^{2-}}$ としたので, これを(16)式に戻すと,

$$P = (C_{\oplus} D_{\oplus} / 8) (1 - t_e) \dots \dots \dots (17)$$

となる. (16)式は, $t_e = 1$ では, 酸素の透過度は酸素供給側の酸素分圧の 1/2 乗に比例することを示している. したがって, スラグ中の酸化鉄濃度が大きくなつて行くことにともなう t_e の 0 から 1 への変化に従つて, 酸素の透過度は酸素供給側の雰囲気酸素分圧の 1/4 乗から 1/2 乗に比例するように変化して行くもの, と推定される. 本研究で測定された酸化鉄を多く含有する試料での酸素の透過度は, 酸素供給側の酸素分圧の 1/2.6 乗に比例したが, この試料の t_e は, 後に示す Fig. 5 から推定されるように 0 と 1 との間にあるため, このような結果を得たものと考えられる.

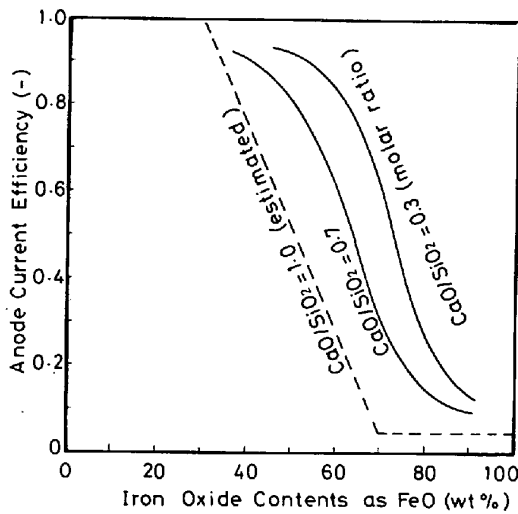


Fig. 5. Relationship between anode current efficiency (%) and contents of iron oxide as FeO measured by Dickson and Dismukes. The dotted line is the one estimated by the authors.

(12)式あるいは(17)式は $1-t_e$, D_{\oplus} および $C_{\oplus(A)}$ を独立に見出すことができれば、酸素の透過度を計算することができ、その値を本研究で測定した酸素の透過度と比較することにより、ここまで行ってきた取り扱いが妥当なものであるかどうかの検討を行うことのできることを示している。そこで、CaO/SiO₂=1, 1500°C の場合についての両者の比較を行った。比較を行うに当たっては(12)式と(17)式の間には2倍の違いはあるが、第1次近似を行うためすべての組成範囲で(12)式を用いた。

(12)式を用いて計算を行うにあたって、 $1-t_e$ の値は DICKSON らが酸化鉄-CaO-SiO₂ を電解した際のアノード電流効率の測定値⁹⁾ から推定した。すなわち、この測定値は 1300°C と 1400°C かつ CaO/SiO₂=0.3 および 0.7 (モル比) であり、本研究条件とはやや異なっている。そこで、1400°C におけるアノード電流効率は Fig. 5 の点線である、と推定し、Fig. 5 の実線は温度の影響をほとんど受けない、という報告より、点線で示した値をそのまま 1500°C の値である、とした。

positive hole の濃度 $C_{\oplus(A)}$ は Fe³⁺ の mol 濃度 $C_{Fe^{3+}}$ と等しい、とした。 $C_{Fe^{3+}}$ は分析によって求めた Fe³⁺ の濃度から次式を用いて求めた。

$$C_{Fe^{3+}} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}) = \frac{2}{160} \rho \frac{1}{100} [\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3] \dots \dots \dots (18)$$

ここで、 ρ はスラグの密度であるが、1400°C の測定値しか見当たaranakattatので、その値¹¹⁾をそのまま用いた。また、本研究で分析した wt%Fe₂O₃ は空气中で平衡しているスラグの値であるため、 $C_{Fe^{3+}}/C_{Fe^{2+}}$ が $P^{1/2}$ に比例する⁸⁾ものとして $P_{O_2} = 1 \text{atm}$ の値に換算した。 D_{\oplus} は $t_e=0$ である Fe₂O₃ 配合値 5 mol% の場合の P と $C_{Fe^{3+}}$ の2つの実測値を用いて(12)式から計算した値にごく近い $D_{\oplus} = 1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を用いた。この値は STRACHAN¹⁰⁾ が酸化鉄-CaO 系あるいは酸化鉄-SiO₂ 系中の Fe と O との相互拡散として報告している拡散係数に近い値でもある。計算に用いたデータは Table 2 に示した。計算値と実測値の比較を Fig. 6 に示したが、若干の仮定を入れたにもかかわらず、両者は良い一致をみせている。これにより、本研究で用いたような酸化鉄を含有するスラグ中の酸素の輸送機構は、G. WAGNER の提唱した高温酸化の理論によつて説明することができ

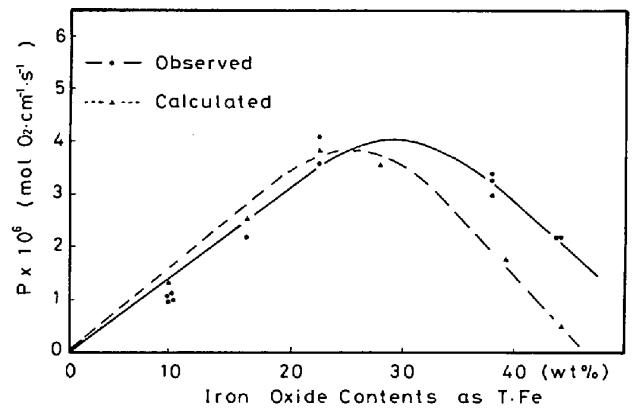


Fig. 6. Comparison of oxygen permeabilities observed and calculated.

Table 2. Oxygen permeability calculated on the basis of WAGNER's theory and data used for the calculation.

Iron oxide contents converted to Fe ₂ O ₃ (mol%)	Iron oxide contents converted to Fe ₂ O ₃ (wt%)	Density ^{*)} (g/cm ³)	Fe ³⁺ contents analyzed (wt%)	Fe ³⁺ contents under air (g/cm ³)	Fe ³⁺ contents under air (mol/cm ³)	Fe ³⁺ contents under pure oxygen (mol/cm ³)	Anode ^{**)} current efficiency (-)	Oxygen permeability calculated (mol O ₂ /cm ² ·s)
5.0	12.7	3.0	6.85	0.21	3.68 × 10 ⁻³	5.41 × 10 ⁻³	1.0	1.4 × 10 ⁻⁶
10.0	23.4	3.1	12.79	0.40	7.07 × 10 ⁻³	10.4 × 10 ⁻³	1.0	2.6 × 10 ⁻⁶
15.0	32.7	3.2	18.84	0.60	10.8 × 10 ⁻³	15.9 × 10 ⁻³	0.93	3.7 × 10 ⁻⁶
20.0	40.8	3.3	23.35	0.77	13.8 × 10 ⁻³	20.3 × 10 ⁻³	0.70	3.6 × 10 ⁻⁶
30.0	54.2	3.3	31.02	1.02	18.3 × 10 ⁻³	26.9 × 10 ⁻³	0.25	2.4 × 10 ⁻⁶
40.0	64.8	3.4	36.09	1.23	21.9 × 10 ⁻³	32.2 × 10 ⁻³	0.06	0.5 × 10 ⁻⁶

*) The values at 1400°C.

***) The values are estimated from measurements by Dickson et al.⁹⁾

る、と結論される。

酸化鉄含有量の増大と共に透過度は一度増加し、その後減少するという現象について、(12)および(16)式を根拠に定性的な説明を行えば、次のようになる。スラグ中を O^{2-} イオンが移動するとき、電気的中性条件を満足させるため必ず positive hole をともなつて移動する。酸化鉄濃度が小さいときには、動きうる O^{2-} イオンの数は positive hole の数にくらべて十分大きい。そのため、positive hole の数の増加につれて透過度は大きくなつてゆく。一方、酸化鉄濃度が大きくなると、positive hole の数は十分大きくなるが、CaO 濃度が小さくなるため O^{2-} イオンの数が小さくなつていく。酸化鉄濃度が増加すると CaO 濃度は減少するのでこれにともなつて透過度も減少する。

4.3 見かけの酸素の拡散係数

スラグ-メタル間反応などのような非定常状態での酸素の輸送現象を考察する場合、本報で示したような定常状態で定義された透過度をそのまま使用することはできない。ここでは非定常状態でのスラグ中の酸素の輸送量を計算するのに用いることができる見かけの酸素の拡散係数を定義する。

(7)式の被積分形は(12)式あるいは(17)式で示されるが、ここではより一般的な形として

$$P = (m/16)(1-t_e)D_{\oplus}(C_{\oplus(A)} - C_{\oplus(B)}) \dots\dots\dots (19)$$

と示す。ここで m は組成が決まれば決まる定数である。(5)式で示したように、 $L=1\text{ cm}$ のときには $P=J_{O_2}$ であるから(19)式を Fick の第1法則の形と対比させると、拡散物質の厚さが 1 cm の場合には(20)式が書ける。

$$P = J_{O_2} = D'_{(O_2)}(C_{\oplus(A)} - C_{\oplus(B)}) \dots\dots\dots (20)$$

ここで $D'_{(O_2)} = (m/16)(1-t_e)D_{\oplus}$ である。スラグの組成および雰囲気中の酸素分圧が決まると、 m 、 t_e 、 D_{\oplus} は、定数となるのでこの条件下では $D'_{(O_2)}$ は定数である。この $D'_{(O_2)}$ を見かけの酸素の拡散係数、と定義する。この見かけの酸素の拡散係数と $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ を単位とするスラグ中の Fe^{3+} の濃度を用いると、非定常状態でのスラグ中の酸素の輸送量を Fick の第2法則を用いて求めることができる。

そこで、本研究にて測定された透過度 P および Fe^{3+} の濃度を用いて $P_{O_2} = 1\text{ atm}$ における見かけの酸素の拡散係数 $D'_{(O_2)}$ を(20)式を用いて求めた。(20)式を用いるに当たつて、 $C_{\oplus(B)} = 0$ 、 $C_{\oplus(A)} = C_{Fe^{3+}(A)}$ とした。また、 $C_{Fe^{3+}}$ は(18)式より求めた。

1500°C 、 $P_{O_2} = 1\text{ atm}$ における酸化鉄-CaO-SiO₂系の等 $D'_{(O_2)}$ 線を Fig. 7 に、 $D'_{(O_2)}$ の温度依存性の一例

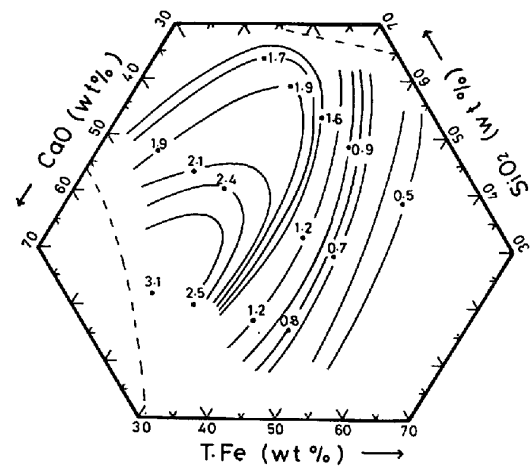


Fig. 7. Iso-apparent oxygen diffusivity lines at 1500°C , ($\times 10^4\text{ cm}^2/\text{s}$). Dotted lines are liquidus line.

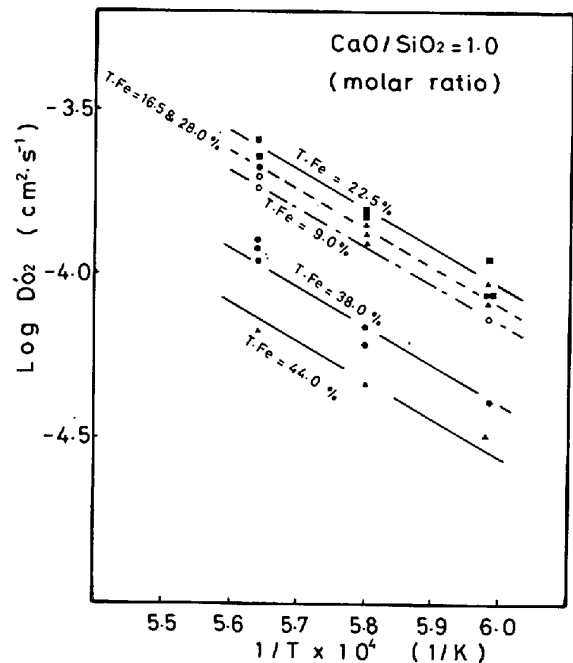


Fig. 8. Temperature dependence of apparent oxygen diffusivity in molten iron oxide-CaO-SiO₂ of which CaO/SiO₂ is unity.

として $CaO/SiO_2 = 1.0$ の場合を Fig. 8 に示した。Fig. 8 を作成するに当たり見かけの活性化エネルギーは $47 \pm 3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ となつたので $47\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ に統一した。各組成での見かけの酸素の拡散係数 $D'_{(O_2)}$ の温度依存性を Table 3 に示した。

5. 結 言

製鋼スラグの基本系である熔融酸化鉄-CaO-SiO₂系の酸素の透過度を $1400\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定した。その結果、 CaO/SiO_2 および温度を一定とした場合、酸化鉄含有量を増加させてゆくと、はじめは酸化鉄含有量の

Table 3. Temperature dependence of apparent oxygen diffusivity in molten iron oxide-CaO-SiO₂ system.

$$D'_{(O_2)} = D'_{(O_2)} \exp(-47 \times 10^3/RT) \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

CaO/SiO ₂ (-)	T. Fe (wt%)	$D'_{(O_2)}$ (cm ² /s)
0.5	16.0	100
	22.5	120
	30.0	100
	36.5	58
	48.5	32
1.0	9.0	118
	16.0	135
	22.5	155
	28.0	135
	38.0	66
1.5	44.0	47
	21.5	182
	28.5	155
	38.0	76
	44.0	56

増大にともなつて透過度は大きくなるが、さらに酸化鉄含有量が増加すると透過度は酸化鉄含有量の増加にともなつて減少する、という現象を見出した。この現象は C. WAGNER の高温酸化の理論を応用することによつて説明ができた。また、この透過度は酸化鉄含有量が同一であるならば、CaO/SiO₂ が大であるほど大きいことがわかつた。

非定常状態でのスラグ中の酸素の輸送量を計算することができるようにするため、見かけの酸素の拡散係数 $D'_{(O_2)}$ を定義し、1500°C における等 $D'_{(O_2)}$ 線図を作

成し、また、 $D'_{(O_2)}$ の温度の依存性を示した。

一部の試料分析は川崎製鉄技術研究所のご協力をいただきました。記してお礼申し上げます。また、実験に協力されました当時の千葉工業大学学生大津英彦工学修士(現・日本製鋼所) および館田康工学士(現・弟子屈町役場) に謝意を表します。

文 献

- 1) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 64(1978), p.1313
- 2) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 65(1979), p.1727
- 3) M. SASABE and Y. KINOSHITA: Trans. ISIJ, 20 (1980), p. 801
- 4) 鉄鋼迅速分析法続 (日本学術振興会編) (1966) [丸善]
- 5) 椿 勇: 鉱石分析法, (1975), p. 61 [内田老鶴圃新社]
- 6) H. LARSON and J. CHIPMAN: J. Metals(1953), p. 1089
- 7) C. WAGNER: Z. phys. Chem. (B), 21(1933), p. 25
- 8) N. IWAMOTO, Y. TSUNAWAKI, H. NAKAGAWA, T. YOSHIMURA, and N. WAKABAYASHI: Trans. JWRI, 5 (1976), p. 101
- 9) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 505
- 10) P. GRIEVSON: 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 p. 69 [U. S. Steel Research Laboratory]
- 11) 溶鉄溶滓の物性値便覧, (日本鉄鋼協会溶鋼溶滓部会編) (1971), p. 28