

© 1985 ISIJ

溶融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグにおける 水蒸気溶解度および溶解速度

論文

萬谷 志郎*・井口 泰孝*・永田 俊介*²

Solubility and Dissolution Rate of Water Vapor in Liquid CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags

Shiro BAN-YA, Yasutaka IGUCHI and Shunsuke NAGATA

Synopsis :

The solubility of water vapor and the rate of water vapor dissolution in liquid CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags have been measured at 1400°C by a sampling method.

From the results obtained, solubilities of water in slags were shown with water-vapor capacity, defined by $K' = (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}}$.

The apparent rate of water vapor dissolution was independent of the flow rate of Ar-H₂O gas mixture over the range of 200~910 ml/min. The dissolved water content was a linear function of the square root of time during the initial period of dissolution with a slope proportional to the square root of P_{H_2O} in the gas.

Consequently, the reaction would be controlled by the non-steady-state diffusion of H₂O in the bulk slag. The obtained apparent diffusion coefficient of water vapor, D_{H_2O} , in 44 mol% CaO-44 mol% SiO₂-12 mol% Al₂O₃ slag at 1400°C was 1.9×10^{-5} cm²/s. The effects of slag composition, such as alumina content or basicity and temperature on D_{H_2O} were discussed.

1. 緒 言

鋼材中の水素は微量の存在で白点, 毛割れ, 遅れ破壊などの原因となる有害元素である。実際の精錬過程では水素は炉内雰囲気中の水蒸気や, 造滓剤の付着水分等の形で, 溶融スラグ相を介して溶鋼中に侵入する。したがって, 溶融スラグへの水蒸気溶解度および溶解速度に関する研究は重要である。従来溶融スラグの水蒸気溶解度に関しては著者らを含め多くの研究^{1)~28)}が行われてきたが, 溶解速度に関する報告は少ない。これまで D. J. ZULIANI ら²⁹⁾は熱天秤を用い, CaO-SiO₂-MgO 系スラグについて, また, R. STERMSEK, K. W. LANGE³⁰⁾は改良 Sieverts 法を用い, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグについて水蒸気溶解速度を測定している。

本研究では比較的取り扱いの容易な高炉スラグタイプである CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグへの水蒸気溶解速度を測定した。実験方法には試料採取法を用いた。すなわち, 溶融スラグにアルゴン-水蒸気混合ガスより水蒸気を溶解後, 試料をるつぽごと急冷し, 試料全量につき著者ら²⁰⁾²¹⁾が確立した方法によりスラグ中の水蒸気を定量する。種々の実験条件の下で水蒸気濃度の時間変化および水蒸気溶解度を求め, 溶解機構, 律速段階を検討し,

その結果として溶融スラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数を求めた。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

装置の構成はアルゴン精製系列, アルゴン-水蒸気混合ガス調整系列, 真空排気系および加熱炉からなる。混合ガス中の水蒸気分圧 (P_{H_2O}) の調整は精製アルゴンを予備飽和器および恒温水槽中に保持した水蒸気飽和器を通すことによつて行い, 一定 P_{H_2O} を得る。予備実験の結果本実験で用いた混合ガス流量 200~910 ml/min の範囲内では測定誤差範囲内で各温度における純水の飽和水蒸気圧³¹⁾が得られていることを確認した。加熱炉はランタンクロマイト (LaCrO₃) 発熱体を用いる電気抵抗炉 (容量 10 kVA, 最高使用温度 1800°C) である。反応管部の概略図を Fig. 1 に示す。反応管はムライト質で内径 60 mm, 長さ 1000 mm, ガス導入管はアルミナ質で外径 8 mm, 内径 5 mm である。炉の温度制御は発熱体最高温度域近傍に設置した 30%Rh-Pt/6%Rh-Pt 熱電対を通じ PID プログラム調節器により行い, 精度は $1450 \pm 1^\circ\text{C}$ である。実験温度の測定は反応管内部に設置した 13%Rh-Pt/Pt 熱電対により行つた。

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 4 月 2 日受付 (Received Apr. 2, 1984)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

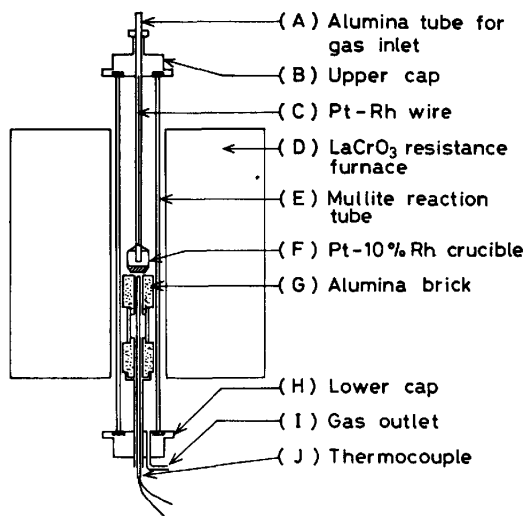


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction tube.

溶解用るつぼは白金-10%ロジウム合金製で、形状は内容積 15 cm³、上部径 26 mm、底部径 16 mm、高さ 30 mm である。形状としては完全な円筒形の方が結果の解析にとって望ましいが、円筒形の場合、表面張力の影響のためか、るつぼ底部でスラグが偏在し少量のスラグを一定深さに保持することが困難であった。また急冷スラグをるつぼより素早く取り出すためにも底部側壁に丸味のある形状の方が便利であったため上述の形状のるつぼを使用した。

2.2 スラグ試料

合成スラグの原料として SiO₂ は不透明石英を粉碎、洗浄したもの、CaO、Al₂O₃ としては試薬特級 CaCO₃、Al₂O₃ を用いた。初めに大型白金るつぼ（内容積 40 cm³）で各目的組成ごとに配合した原料粉末試料約 60 g を 1450°C で熔融し十分真空脱ガスした後、急冷し、これを母スラグ（Mother slag）とした。本実験では塩基度一定あるいは Al₂O₃ 濃度一定とした Fig. 2 に示す組成のスラグについて測定を行った。

本実験では抵抗炉で粘性の高いスラグを熔融しており、浴の攪拌はないと考えられる。したがって、採取した試料中の偏析を考慮する必要があるとともに後述のように浴の平均水蒸気濃度を求める必要があるため急冷試料全量を定量しなければならない。また1回ごとの溶解スラグ量としては後述のスラグ中水蒸気の定量の精度を保証するに必要な量を確保しなければならない。一方スラグ浴の対流などの影響をできるだけ除くためには浴深さを小さくする必要がある。以上の点を考慮し、スラグ浴深さ 3.5 mm 一定となるようにスラグ量を決定した。組成ごとにスラグ重量は密度変化に伴い異なるが約 2 g

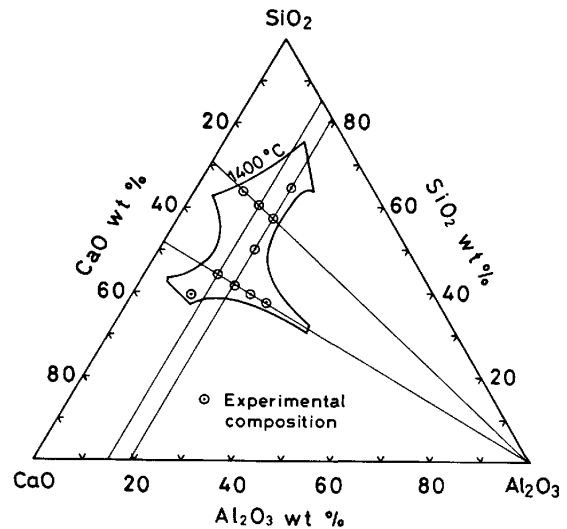


Fig. 2. Slag compositions in this study.

である。

2.3 実験方法

秤量した母スラグをるつぼに入れ、反応管内均熱部に Pt-Rh 合金線で吊し、乾燥 Ar 中、1400°C で熔融した。完全に熔融後、反応管内を 10⁻¹ mmHg 程度に真空排気し、1 h 試料の脱ガスを行い初期条件を一定にした。この時点で急冷した試料中の水蒸気濃度を溶解反応開始時の濃度とした。その後、アルゴン-水蒸気混合ガスをガス導入管を通し試料表面に吹き付け、スラグへの水蒸気の溶解を開始した。スラグ表面とノズル先端との距離は 10 mm で一定とした。設定時間経過後、るつぼごと反応管外部に素早く取り出しスラグ表面にアルゴンを吹き付けるとともにるつぼ底部を氷水に浸し、試料を急冷採取した。予備実験で急冷方法の諸条件を検討したところ、本実験のスラグ組成範囲内では本急冷法によるスラグ中の水蒸気濃度への影響は認められなかった。溶解時間は 5~30 min 間であり、水蒸気溶解度の測定には最大 300 min 保持した。

急冷スラグ試料中の水蒸気の定量は著者ら²⁰⁾²¹⁾の確立した真空熔融アルミニウム還元法により行った。すなわち、真空中でモリブデン線抵抗炉により約 1550°C に加熱したアルミナるつぼ中に Al 箔で包んだスラグ試料を落下溶解させ、熔融スラグより放出された水蒸気を Al 蒸気により還元し、水素ガスとして捕集し、マイクロザットで定量した。本実験では定量した水蒸気を (ppm H₂O)、(%H₂O) あるいは \bar{C} と表示し、スラグ中の平均水蒸気濃度とした。分析精度は水蒸気濃度 200 ppm に対し ±10 ppm 以内であった。

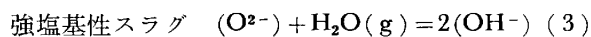
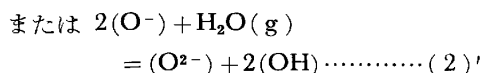
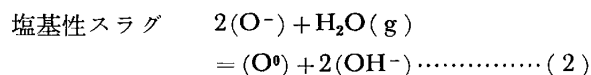
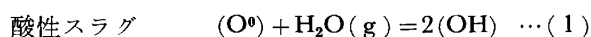
スラグ組成の決定は母スラグ中の SiO₂ を JIS 重量法で定量した結果、配合組成と分析誤差範囲内で一致した

ため、すべての組成を配合組成より決定した。

3. 実験結果

3.1 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの水蒸気溶解度

本研究の主目的は水蒸気溶解速度を求めることであるが、溶解速度に及ぼす駆動力を正確に評価するためには飽和水蒸気濃度（水蒸気溶解度，平衡値）の値が必要である。これまで CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの水蒸気溶解度については著者らを含め 2, 3 の報告²¹⁾²²⁾²⁴⁾²⁷⁾があるが測定温度は 1500°C あるいは 1550°C であり，その温度勾配はスラグ組成によりかなり複雑な変化をする。したがって，本研究では測定温度 1400°C にて，一定水蒸気分圧下で 240 min 以上溶解した結果を水蒸気溶解度とした。溶融スラグの水蒸気溶解度は，温度，スラグ組成一定ではガス相中の水蒸気分圧 (P_{H_2O}) の平方根に比例する。また溶解した水蒸気はスラグ組成により (OH) 基または (OH⁻) イオンの形で存在すると考えられ，溶解平衡式はスラグ組成によつて次のように示される。



ここで (O⁰) は架橋酸素，(O⁻) は非架橋酸素，(OH) は水酸基 (: Si-OH) である。スラグ中の酸素 (O⁰, O⁻, O²⁻) の値は不明であるが，スラグ組成にかかわらず，いずれの場合にも見掛けの平衡定数 K' は次式のよう

$$K' = (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}}$$

(%H₂O)_s: 水蒸気溶解度 (4)

K' は温度およびスラグ組成のみの関数で，スラグの水蒸気溶解能または水蒸気キャパシティーとも言える。しかし脱硫反応では硫黄は O²⁻ のみと交換反応を行うことを考えると，Sulphide capacity とはその内容が異なるものである³²⁾。Fig. 3 に N_{CaO}/N_{SiO_2} をパラメータとして，log K' と Al₂O₃ 濃度との関係を図示した。従来水蒸気溶解度は異なる水蒸気分圧の下で得られた値で表示されてきたが本報告では他の研究との比較が容易なように log K' の値を用いることとする。Al₂O₃ < 13 mol % では Al₂O₃ の影響は小さいが，これ以上では Al₂O₃ の増加により log K' は小さくなる。また同一 Al₂O₃ 濃度では log K' は $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 1$ 付近で最小値を取りこれより塩基性側でも酸性側でも log K' は大きくな

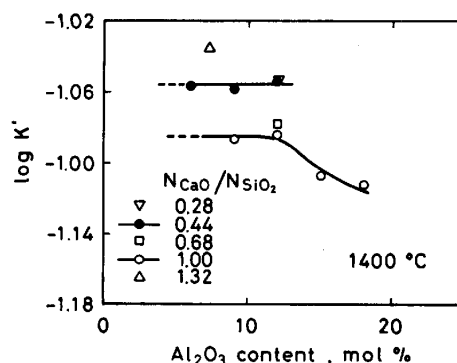


Fig. 3. Effects of slag compositions on water-vapor capacity, log K' . $K' = (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}}$

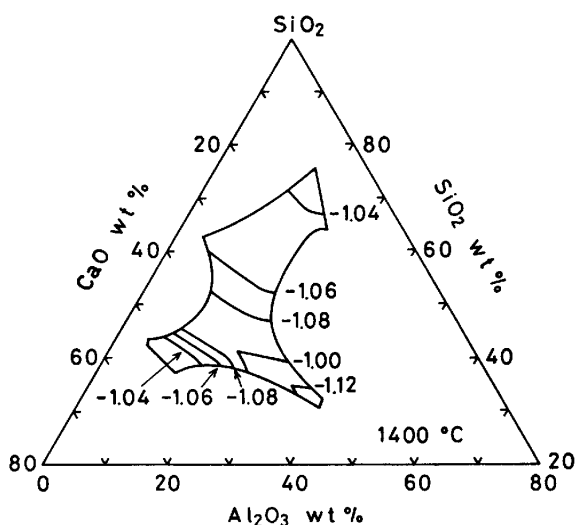


Fig. 4. Iso-contours of water-vapor capacity, log K' .

り，著者ら²¹⁾の CaO-SiO₂ 2 元系の結果と同一傾向を示す。これらの実測値を参考に等 log K' 線を描くと Fig. 4 が得られた。水蒸気溶解度に及ぼす温度の影響を 44 mol % CaO-44 mol % SiO₂-12 mol % Al₂O₃ スラグについて 1400~1500°C の温度範囲で測定した。温度上昇とともに K' は増加したが，影響は小さく，溶解熱，5.6 kcal/mol が得られた。

3.2 水蒸気溶解速度に及ぼすガス流量の影響

Fig. 5 に Ar-H₂O 混合ガス流量を変化させた場合の水蒸気濃度の時間変化を示す。図中の曲線は後述の計算値である。図より流量 200~910 ml/min の範囲では結果に差違はなく，水蒸気溶解速度に及ぼすガス流量の影響は認められない。したがって，以後の実験では P_{H_2O} を変化させた場合でも十分このガス流量範囲内に入るため，Ar 流量を 400 ml/min 一定として実験を行った。

3.3 水蒸気溶解速度に及ぼすスラグ浴深さの影響

スラグ浴深さを 3.5 mm から 5.0 mm に変化させた場合，Fig. 6 に示すように見掛けの水蒸気溶解速度は

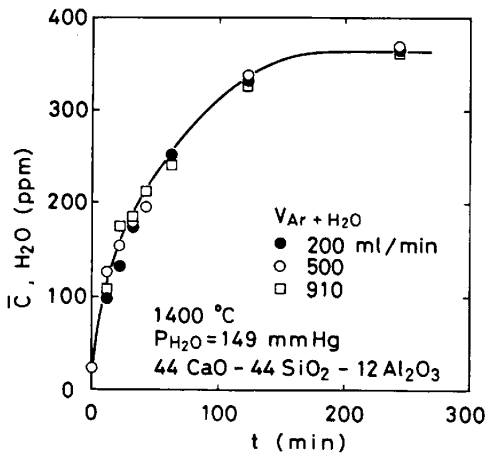


Fig. 5. Effect of the flow rate of the Ar-H₂O mixture on the rate of water-vapor dissolution.

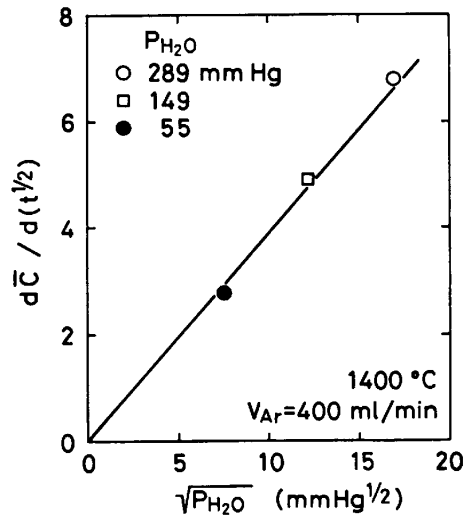


Fig. 8. Relationship between $(P_{H_2O})^{1/2}$ and $dC/d(t^{1/2})$.

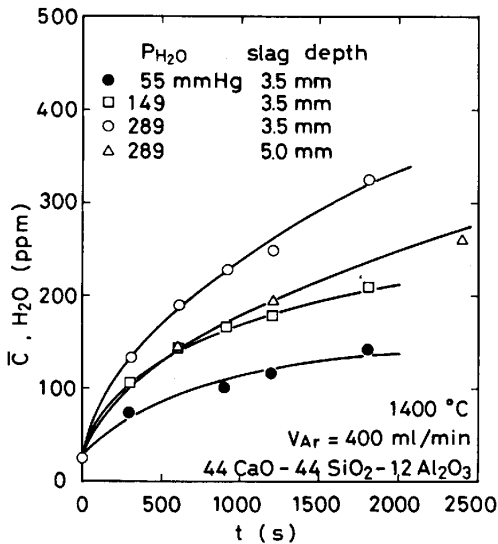


Fig. 6. Effects of the slag thickness and the partial pressure of water-vapor on the rate of water-vapor dissolution.

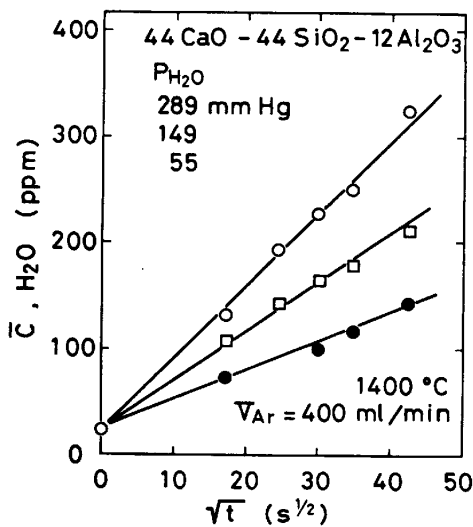


Fig. 7. Relationship between the water-vapor content and the square root of time.

減少した。

3.4 水蒸気溶解速度に及ぼす水蒸気分圧(PH₂O)の影響

水蒸気分圧を 55, 149, 289 mmHg と変化させ、水蒸気溶解速度を求めた結果を Fig. 6 に示す。図より PH₂O が増加するにつれ、見掛けの水蒸気溶解速度が増加するのが認められる。水蒸気濃度の変化を時間 t の平方根で示すと Fig. 7 のように直線関係が認められる。この直線の勾配と水蒸気分圧との関係は Fig. 8 に示すように PH₂O の平方根に比例する。すなわち(5)式で示す関係が成立する。

$$dC/dt^{1/2} = k' \sqrt{P_{H_2O}} \dots \dots \dots (5)$$

k': スラグ組成, 浴深さ, 温度により決まる定数。

(5)式は $dC/dt = k' \sqrt{P_{H_2O}} / 2\sqrt{t}$ のように書くこともでき、見掛けの水蒸気溶解速度は $\sqrt{P_{H_2O}}$ に比例し、 \sqrt{t} に反比例する。

3.5 水蒸気溶解速度に及ぼす温度の影響

塩基度 $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 1$, 12 mol% Al₂O₃ を含むスラグについて、水蒸気分圧を 289 mmHg とし、実験温度を 1400°, 1450°, 1500°C と変化させて水蒸気溶解速度を求めた。その結果、温度上昇とともに見掛けの水蒸気溶解速度は増加した。

3.6 水蒸気溶解速度に及ぼす塩基度, Al₂O₃ 濃度の影響

1400°C, PH₂O = 289 mmHg, 12 mol% Al₂O₃ の時塩基度 N_{CaO}/N_{SiO_2} を 0.28, 0.44, 0.68 および 1.0 と変化させたところ、塩基度の増加に伴い見掛けの水蒸気溶解速度は増加した。次に塩基度一定で、Al₂O₃ 濃度を変化させたところ、 $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 1$ の場合、Al₂O₃ 濃度の増加とともに見掛けの水蒸気溶解速度は低下した。一方、 $N_{CaO}/N_{SiO_2} = 0.44$ のスラグでは Al₂O₃ 濃度の影

響はほとんど認められなかつた。

4. 考 察

4.1 律速段階の検討

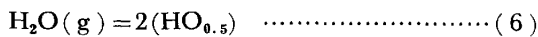
本系のような気-液不均一反応ではその過程を次の素過程に分けて考えることができる。

- a) ガス-スラグ界面ガス側境界層の物質移動
- b) ガス-スラグ界面の化学反応 (吸着, 化学反応, 脱着)
- c) ガス-スラグ界面スラグ側境界層の物質移動
- d) スラグ浴中の拡散

これらの素過程の中で最も抵抗の大きな過程が律速段階になる。本実験では水蒸気溶解速度はガス流量に影響されないことより, a) の素過程は無視できる。また本実験ではスラグ浴は浅く, スラグ自身の粘性も高いことから, スラグ浴内の流動がないと仮定すれば c) の素過程は無視できるが, 試みにスラグ側物質移動律速モデルを用いたところ実験結果を十分に説明できなかつた。したがつて, b) および d) の素過程について検討する。

4.1.1 界面反応律速モデル

ガス相中の水蒸気は溶融スラグ中の酸素と反応して, 前述(2)~(3)式のように水酸基 (OH) または水酸イオン (OH⁻) の形態で溶解すると考えられている。すなわち, 水蒸気分子の溶解は水素原子 1 個を含む原子団がその基本単位であることより, 素反応として次に示す(6)式が考えられる。



b) の界面化学反応過程は更に ガスの吸着, 脱着過程, スラグ中の酸素を考慮した素過程などにも分けられるが, ここでは解析可能な最も単純である(6)式で示す素過程が水蒸気の溶解反応の律速過程であると仮定する。

溶融スラグの水蒸気溶解度は 3.1 で述べたようにガス相中の P_{H₂O} の平方根に比例し, 著者らを含め多くの研究者が報告している(4)式の関係がある¹⁾¹⁶⁾²⁰⁾²⁷⁾。すなわち, Henry's law が成立することよりスラグ中の水蒸気の活量は a_{HO_{0.5}} = (%HO_{0.5}) = 9.01(%H) = (%H₂O) と表示して良い。本研究ではスラグ中の水蒸気濃度として (%H₂O) あるいは (ppm H₂O) を採用する。したがつて, (6)式に基づく水蒸気溶解速度は(7)式で示される。

$$\frac{d(\% \text{H}_2\text{O})}{dt} = \frac{A}{V} \{ \overset{\leftarrow}{k}_6 P_{\text{H}_2\text{O}} - \overset{\leftarrow}{k}_6 (\% \text{H}_2\text{O}) \} \dots\dots\dots (7)$$

平衡状態では $\overset{\leftarrow}{k}_6 P_{\text{H}_2\text{O}} - \overset{\leftarrow}{k}_6 (\% \text{H}_2\text{O}) = 0$ であり, この関係を(7)式に代入し, t=0 の時 (%H₂O) = (%H₂O)₀ とし積分すると(8)式を得る。

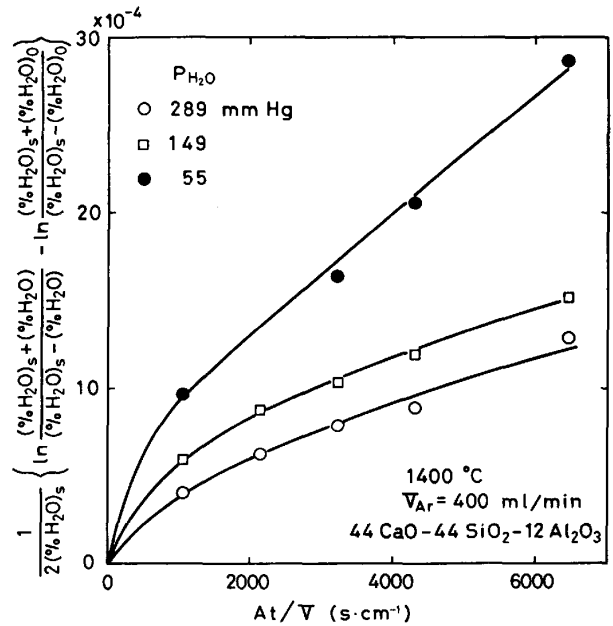


Fig. 9. Expression of experimental results by the chemical reaction model, Eq. (8).

$$\frac{1}{2(\% \text{H}_2\text{O})_s} \left\{ \ln \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_s + (\% \text{H}_2\text{O})_0}{(\% \text{H}_2\text{O})_s - (\% \text{H}_2\text{O})_0} - \ln \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_s + (\% \text{H}_2\text{O})_0}{(\% \text{H}_2\text{O})_s - (\% \text{H}_2\text{O})_0} \right\} = \frac{A}{V} \cdot k \cdot t \dots\dots\dots (8)$$

ここで, (%H₂O): 時間 t (s) でのスラグ中水蒸気平均濃度, 後出 \bar{C}

$\overset{\leftarrow}{k}_6$: (6)式の反応の正反応速度定数

(%cm/atm·s)

$\overset{\leftarrow}{k}_6$: (6)式の反応の逆反応速度定数 (cm/%·s)

A: ガス-スラグ界面積 (cm²)

V: 溶融スラグの体積 (cm³)

k: 見掛けの速度定数 (cm/%·s)

実験結果について(8)式の左辺の項と At/V との関係を図 9 に示す。図より直線関係は認められず, また P_{H₂O} にも明瞭に依存している。したがつて, 本実験結果は(6)式で示す素反応による界面反応律速モデルでは説明できない。

4.1.2 溶融スラグ中の水蒸気 の非定常拡散モデル

水蒸気の見掛けの溶解速度は Fig. 6 に示したようにスラグ浴深さに依存し, 更に Fig. 7 に示したように水蒸気濃度の変化と時間 t の平方根との間には 30 min 以内では良い直線関係が認められた。したがつて, d) の過程であるスラグ浴中の拡散について検討する。本実験ではスラグ浴が浅いため速度式としては無限体および有限体拡散の二つの場合に分けて考える。拡散がどのような形態のイオン分子で行われるかは現在のところ明確でない。したがつて, ここでは中性の水蒸気 (H₂O) を仮

定し拡散の駆動力としてスラグ中の水蒸気の濃度勾配を
考える。

無限体拡散すなわち拡散物質が容器の端部、本実験では
はるつぼ底部まで到達していない場合、FICK の第 2 法
則において水蒸気の見掛けの拡散係数 D_{H_2O} (cm²/s) が
水蒸気濃度に依存しないとすると、(9)式で示す解が得
られる。

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = \frac{2}{l} \sqrt{\frac{D_{H_2O}}{\pi}} \cdot \sqrt{t}$$

l : スラグ浴深さ (cm) (9)

したがって、実験値について(9)式の左辺と \sqrt{t} との間
に直線関係が得られる場合、スラグへの水蒸気の溶解速
度はスラグ浴中の拡散によって律速されると見なすこと
ができ、直線の勾配 $\frac{2}{l} \sqrt{\frac{D_{H_2O}}{\pi}}$ から拡散係数 D_{H_2O} が求
められる。

一方有限体拡散、すなわち拡散物質が容器底部まで到達
している場合、(10)式で示す近似解が得られる。

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp(-\theta) + \frac{1}{9} \exp(-9\theta) \right\}$$

..... (10)

$$\theta = \pi^2 D_{H_2O} \cdot t / 4l^2$$

..... (11)

ここで(9)式と(10)式の適用条件を次のように検討し
た。すなわち(9)式および(10)式に $l=0.35$ cm と任意
の D_{H_2O} の値を代入した場合の左辺の $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$ と \sqrt{t} との間の関係を求め図示すると Fig. 10 が
得られる。図より本実験の溶解時間 30 min 以内で $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$ の値が 0.6 以下の場合、直線関係を有し、すなわち無限体の条件を満たし、それ以上では直線から偏倚し始める。したがって、 $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0) < 0.6$ のスラグについては(9)式を適用し、 $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0) > 0.6$ の場合(10)式を適用し D_{H_2O} の値を求めることができる。

$N_{CaO}/N_{SiO_2}=1$, Al_2O_3 濃度 12 mol% の熔融スラグ
について得られた結果につき、 $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$ を
 \sqrt{t} に対してプロットすると Fig. 11 となる。図より
水蒸気分圧に無関係に 1 本の直線関係が得られる。すな
わち、実験結果は非常に良く(9)式を満足している。し
たがって、無限体の(9)式を適用し Fig. 11 の直線の
勾配より見掛けの水蒸気の拡散係数を求めることができ
る。得られた値は 1.9×10^{-5} cm²/s である。

このようにして得られた値 $D_{H_2O}=1.9 \times 10^{-5}$ cm²/s を
有限体の(10)式に代入し、長時間にわたる平均水蒸気濃
度 \bar{C} の値を計算すると先の Fig. 5 に示した曲線が得
られる。この曲線は短時間および長時間において得られ

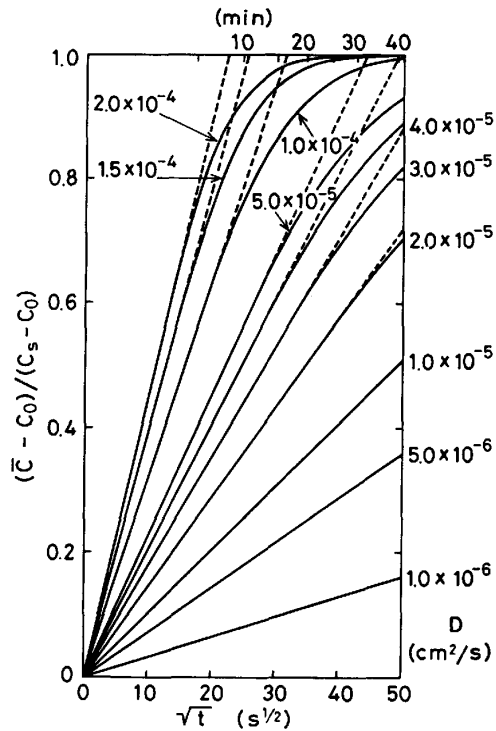


Fig. 10. Comparison of the analysis based on infinite diffusion and finite diffusion.

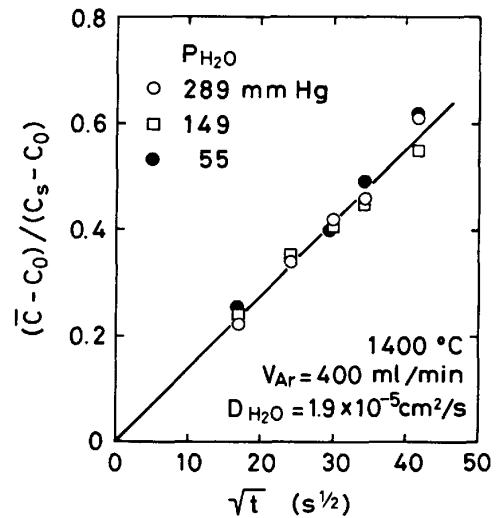


Fig. 11. Relationship between $(t)^{1/2}$ and $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$.

た実測値とも非常に良く一致している。本研究では水蒸
気溶解度として 240 min 以上水蒸気を溶解したスラグ
中の水蒸気濃度を採用している。(10)式に D_{H_2O} および
 $t=240 \times 60$ s を代入して得られた \bar{C} の値は飽和値 C_s の
99% 以上となる。したがって、240 min 以上保持する
ことにより実験誤差範囲内で飽和値が得られていると考
えられる。

以上の検討結果より、本実験条件の下では熔融スラグ
への水蒸気の溶解速度はスラグ浴中の水蒸気の拡散によ

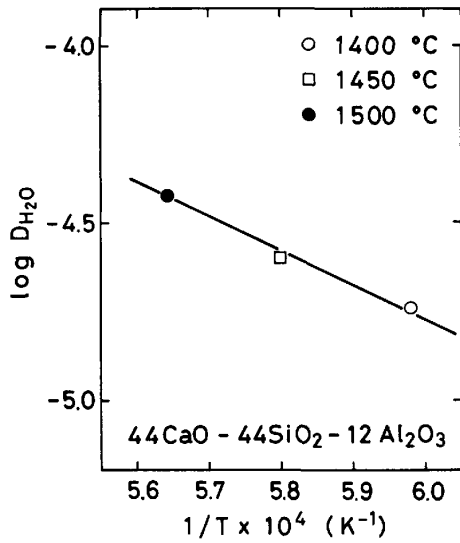


Fig. 12. Temperature dependence of diffusion coefficients.

り律速されると見なすことができる。

4.2 水蒸気の見掛けの拡散係数の温度依存性

44 mol%CaO-44 mol%SiO₂-12 mol%Al₂O₃ スラグについて得られた拡散係数の対数と絶対温度の逆数との関係を Fig. 12 に示す。三つの温度のみの結果であるが直線関係が成り立つものとする、活性化エネルギーとして 32 kcal/mol が得られた。本実験で対象としているようなイオン性融体である熔融スラグ中の物質の拡散の活性化エネルギーの物理的意味は明確ではない。さらに拡散種そのものも決まっていない現状では考察は困難であるが、熔融スラグ中の多くの他の元素の拡散と比較し、本実験で得られた拡散係数は大きく、活性化エネルギーは小さい。この理由の解明には種々のスラグ系、組成についての測定および拡散種についての検討が今後必要であると考えられる。

4.3 水蒸気の見掛けの拡散係数に及ぼすスラグ組成

—Al₂O₃ 濃度、塩基度—の影響

Fig. 13 に水蒸気の見掛けの拡散係数 D_{H₂O} に及ぼすスラグ組成の影響を示す。図より N_{CaO}/N_{SiO₂}=1 の組成のスラグでは Al₂O₃ 濃度の増加とともに D_{H₂O} は直線的に減少する。一方塩基度が 0.44 の酸性スラグでは Al₂O₃ 濃度の影響は認められない。Al₂O₃ 含有量 12 mol% 一定で塩基度を増加させた場合塩基度が 1 に近づくと急激に D_{H₂O} が増加する。このように熔融スラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数、すなわち、移動の難易は明確な組成依存性を示している。

4.4 D_{H₂O} に関する既往の測定値との比較

従来報告されているスラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数を Table 1 に示す。I. A. NOVOKHATSKII ら¹⁴⁾ の

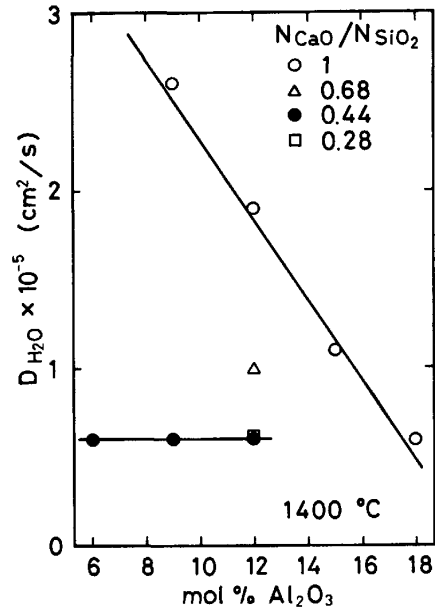


Fig. 13. Effects of alumina content and slag basicity on the diffusion coefficient.

Table 1. Comparison of diffusion coefficients of water or hydrogen in liquid slags.

Investigator	Slag composition				Temp. °C	D _{H₂O} or D _H cm ² /s
	CaO mol%	SiO ₂ mol%	Al ₂ O ₃ mol%	N _{CaO} /N _{SiO₂}		
This study	44	44	12	1	1400	1.9 × 10 ⁻⁵
					1450	2.5
					1500	3.3
	36	53	11	0.68	1400	0.9
	27	61	12	0.44	1400	0.6
	19	69	12	0.28	1400	0.6
	45.5	45.5	9	1	1400	2.6
	42.5	42.5	15	1	1400	1.1
	41	41	18	1	1400	0.6
	29	65	6	0.44	1400	0.6
28	63	9	0.44	1400	0.6	
53	40	7	1.32	1400	3.1	
NOVOKHATSKII et al.	30.7	59.2	10.1	0.52	1410	1.0 × 10 ⁻⁵
					1500	1.1
	40.3	42.3	17.4	0.95	1600	1.7
	57.5	24.3	18.2	2.37	1600	2.5
STERMSEK and LANGE	42.2	36.0	21.8	1.17	1550	5.7~13 × 10 ⁻⁵
ZULIANI et al.	33.6	39.9	MgO 26.5	0.84	1475	1.4 × 10 ⁻⁴
					1550	2.1

値はスラグからの水蒸気の放出速度より計算した値である。本実験結果と彼らの値については、組成、温度が異なるため、単純な比較はできないが、絶対値が比較的近いにもかかわらず、彼らの結果の特徴は温度依存性、塩基度依存性が非常に小さいことである。R. STERMSEK, K. W. LANGE³⁰⁾ は改良 Sieverts 法を用い、スラグへの水蒸気の溶解速度はスラグ中の水蒸気の移動により律速されるとし、物質移動係数を求め、K. W. LANGE, H. SCHENCK³¹⁾ の導出した関係式より、拡散係数を見積もっている。彼らの結果は温度、塩基度を考慮し本実験結果と比較すると、若干大きい。D. J. ZULIANI ら²⁹⁾ は

MgO を含む CaO-SiO₂ 系について熱天秤により測定しており, CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の本実験結果と比較し 1桁大きな拡散係数を報告している. 彼らの結果より MgO がスラグ中での水蒸気の拡散を非常に容易にするということが予測される.

5. 結 言

試料採取法を用い溶融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグへの水蒸気溶解度および溶解速度を測定し次の結果を得た.

- (1) 水蒸気溶解度を求め, 水蒸気溶解能 K' で表示した.
- (2) 溶融スラグへの水蒸気溶解速度はアルゴン-水蒸気混合ガス流量 200~910 ml/min の範囲では流量に影響されない.
- (3) 見掛けの水蒸気溶解速度 $d\bar{C}/dt$ は雰囲気の水蒸気分圧の平方根に比例し, 時間の平方根に反比例する.
- (4) 温度上昇に伴い水蒸気溶解速度は増加する.
- (5) 以上の結果を検討し, スラグへの水蒸気の溶解速度はスラグ浴中の水蒸気の拡散によつて律速されると見なすことができ, 水蒸気の見掛けの拡散係数 D_{H_2O} を無限体の非定常拡散式に基づき求めた.
- (6) D_{H_2O} の組成依存性, 温度依存性について検討した.

終わりに当たり, 本研究遂行に御協力下さいました石塚晴彦工学修士 (現: 川崎製鉄(株)), 桜田 徹工学士 (現: 三菱自動車工業(株)) に感謝致します. また有益な御助言をいただきました東北大学名誉教授不破 祐博士, 東北大学工学部石井不二夫博士, 日野光兀博士に感謝致します.

文 献

- 1) J. H. WALSH, J. CHIPMAN, T. B. KING and N. J. GRANT: *J. Met.*, 8 (1956), p. 1568
- 2) J. W. TOMLINSON: *J. Soc. Glass Tech.*, 40 (1956), p. 25 T
- 3) L. E. RUSSELL: *J. Soc. Glass Tech.*, 41 (1957), p. 304 T
- 4) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: *J. Soc. Glass Tech.*, 42 (1958), p. 130 T
- 5) L. A. BARMIN, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: *Izv. VUZ Chern. Metall.* (1958)6, p. 65
- 6) H. SCHOLZE: *Glastechn. Ber.*, 32 (1959),

- p. 81, p. 142, p. 278, p. 314
- 7) H. SCHOLZE, H. FRANZ and I. MERKER: *Glastechn. Ber.*, 32 (1959), p. 421
- 8) H. FRANZ and H. SCHOLZE: *Glastechn. Ber.*, 36 (1963), p. 347
- 9) A. J. MOULSON and J. P. ROBERTS: *Nature*, 182 (1958), p. 200
- 10) A. J. MOULSON and J. P. ROBERTS: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 59 (1960), p. 388
- 11) A. J. MOULSON and J. P. ROBERTS: *Trans. Far. Soc.*, 57 (1961), p. 1208
- 12) R. V. ADAMS and R. W. DOUGLAS: *J. Soc. Glass Tech.*, 43 (1959), p. 147 T
- 13) R. V. ADAMS: *Phys. Chem. Glasses*, 2 (1961), p. 39, p. 50
- 14) I. A. NOVOKHITSKII, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: *Izv. VUZ Chern. Metall.* (1961), No. 4-p. 5, No. 10-p. 10, No. 11-p. 22
- 15) 阿部吉彦: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 693, p. 902
- 16) 今井光雄, 大井 浩, 江見俊彦: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 111
- 17) G. HETHERINGTON and K. H. JACK: *Phys. Chem. Glasses*, 3 (1962), p. 129, p. 141
- 18) J. M. UYS and T. B. KING: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227 (1963), p. 492, p. 1457
- 19) V. A. KOZLOV: *Izv. VUZ Chern. Metall.* (1965) 10, p. 5
- 20) T. FUKUSHIMA, Y. IGUCHI, S. BAN-YA and T. FUWA: *Trans. ISIJ*, 6 (1966), p. 225
- 21) 不破 祐, 萬谷志郎, 福島 勤, 井口泰孝: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 91
- 22) Y. IGUCHI, S. BAN-YA and T. FUWA: *Trans. ISIJ*, 9 (1969), p. 189
- 23) Y. IGUCHI and T. FUWA: *Trans. ISIJ*, 10 (1970), p. 29
- 24) M. W. DAVIES and A. SPASSOV: *JISI*, 205 (1967), p. 1031
- 25) G. S. ERSHOV and I. A. NOVOKHITSKII: *Russ. Met. (USSR)*, 2 (1968), p. 20
- 26) M. WAHLSTER and H.-H. REICHEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 40 (1969), p. 19
- 27) P. L. SACHDEV, A. MAJDIĆ and H. SCHENCK: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 1537
- 28) K. SCHWERDTFEGER and H. G. SCHUBERT: *Metall. Trans.* 9B (1978), p. 143
- 29) D. J. ZULIANI, M. IWASE, A. MCLEAN and T. R. MEADOWCROFT: *Can. Met. Quart.*, 20 (1981), p. 181
- 30) R. STERMSEK and K. W. LANGE: *Can. Met. Quart.*, 20 (1981), p. 189
- 31) 化学便覧 (日本化学会編), (1966) [丸善]
- 32) C. WAGNER: *Metall. Trans.*, 6B (1975), p. 405
- 33) K. W. LANGE and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 37 (1966), p. 809