

論文

溶融 CaO-SiO₂-MgO, CaO-SiO₂-TiO₂ 系 スラグにおける水蒸気溶解度および溶解速度

© 1986 ISIJ

萬谷 志郎*・井口 泰孝*・山本 誠司*²

Solubility and Dissolution Rate of Water Vapor in Liquid CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-TiO₂ Slags

Shiro BAN-YA, Yasutaka IGUCHI and Seiji YAMAMOTO

Synopsis:

The solubility of water vapor and the rate of water vapor dissolution in liquid CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-TiO₂ slags have been measured by a sampling method.

The solubilities of water in slags at 1450°C were shown with water-vapor capacity, defined by $\log K' = \log \{ (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}} \}$.

The water vapor dissolution in these liquid slags would be controlled by diffusion of H₂O in the bulk slag the same as in the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system. The apparent diffusion coefficient of water vapor, D_{H_2O} , was evaluated and the effects of slag composition, such as basicity, MgO or TiO₂ content and temperature on D_{H_2O} were discussed.

1. 緒 言

溶鋼に溶解した水素はたとえ微量でも鋼塊の性状に悪影響を及ぼし、更に鋼の最終製品にも白点、毛割れ、遅れ破壊などの欠陥をもたらす。精錬過程において溶鋼に水素は種々の原因、経路により溶解するが、炉内雰囲気中の水蒸気および造滓剤など添加物中の水分の形で、溶融スラグ相を介して溶鋼中に侵入するものが主要であると言われている。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, M. IWASE, A. McLEAN, T. R. MEADOWCROFT²⁹⁾ は精密熱天秤を

用い、CaO-SiO₂-MgO 系スラグについて、また R. ST-ERMSEK, 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。著者らは最近試料採取法により溶融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの水蒸気溶解速度を測定し次のような結果を得た³¹⁾。溶解反応の初期にはスラグ中の水蒸気含有量と時間の平方根との間に直線関係が成立し、その勾配は水蒸気分圧の平方根に比例した。したがって、溶解反応はスラグ浴中の水蒸気の拡散によつて律速されるものと考えられ、得られた結果より溶融スラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数を見積もつた。

本研究では、溶融 CaO-SiO₂-MgO, CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグへの水蒸気溶解速度を前報³¹⁾と同じ実験方法により測定し、溶解速度に及ぼす MgO あるいは TiO₂

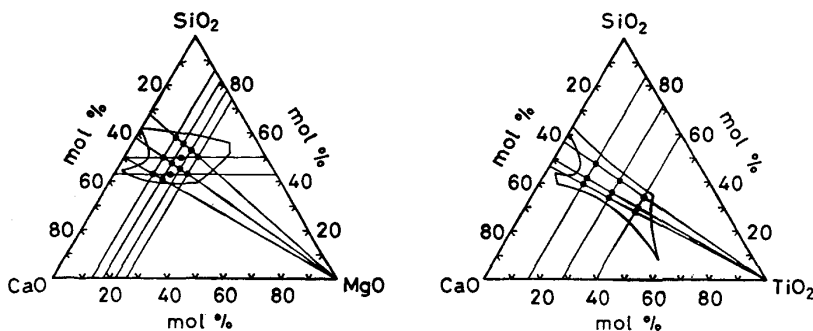


Fig. 1. Slag compositions in this study.

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 2 月 17 日受付 (Received Feb. 17, 1986)

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

*² 東北大学工学部 (現: 新日本製鉄(株)) (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nippon Steel Corp.)

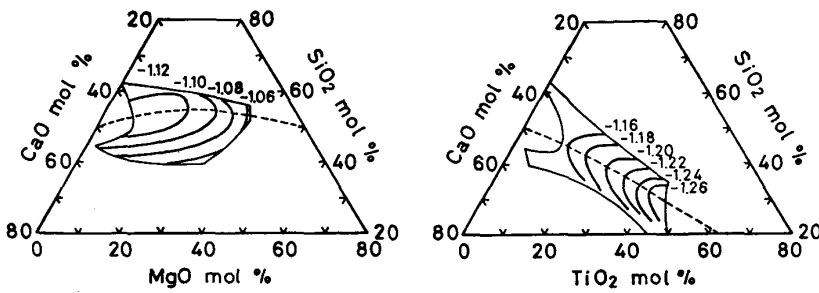


Fig. 2. Iso-water vapor capacities in CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-TiO₂ slags, $\log K' = \log \{ (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}} \}$ at 1450°C.

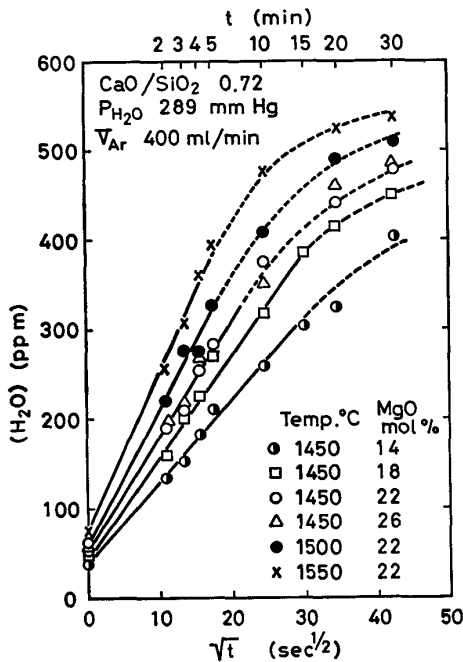


Fig. 3. Effects of MgO contents and temperatures on the apparent rate of water dissolution in CaO-SiO₂-MgO slags.

含有量, および塩基度, 温度の影響を調べた. 更に溶解速度に及ぼす容器形状, るつぼ-スラグ界面での拡散の影響を検討した.

2. 実験装置および方法

装置, 方法は著者らが先に³¹⁾ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグについて水蒸気溶解速度の測定を行つたものと同じである. 本研究で測定した試料組成を Fig. 1 に示す. 図中の目的組成に配合, 予備溶融した母スラグを深さ 3.5 mm になるように約 2 g 白金るつぼ (内容積 15 cm³, るつぼ上部径 26 mm, 高さ 30 mm) に装入し, 抵抗炉にて 1450°~1550°C で溶融する. 一定時間真空脱ガスし, 初期条件を一定にした後, 所定の水蒸気分圧の Ar-H₂O 混合ガスをスラグ表面に吹き付け水蒸気溶解を開始する. ただし, 反応管内径 60 mm, ガス導入管内径 5 mm で, スラグ表面とガス導入管先端との距離を 20 mm 一定とし, Ar ガス流量を 400 ml/min とした.

設定時間経過後, るつぼごと急冷し, 試料を採取した. スラグ中の水蒸気の定量には真空溶融 Al 還元法を用い, 採取試料全量について定量した. 更に本研究ではスラグ-るつぼ, ガス-スラグ界面の影響を径 (4, 7, 10 mm), 高さ (18, 35 mm) の異なる白金製の円筒形一端閉管を用い検討した.

3. 実験結果

3.1 CaO-SiO₂-MgO, CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグの水蒸気溶解度

スラグへの水蒸気溶解の速度論的測定に先立ち, 溶解速度に及ぼす正確な駆動力を評価するためにはスラグと水蒸気との平衡値である水蒸気溶解度を求める必要がある. これまで CaO-SiO₂-MgO, CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグの水蒸気溶解度については著者らを含め幾つかの報告があるが, 測定温度が異なっている^{22)~24)27)~29)}. 水蒸気溶解度に及ぼす温度の影響はスラグ組成により複雑に変化するため, 本実験条件の下における水蒸気溶解度を求めなければならない. したがって, 本研究では一定の測定温度, 水蒸気分圧 ($P_{H_2O} = 289$ mmHg) の下で 240 min 以上保持したスラグ中の水蒸気含有量を定量し水蒸気溶解度 ($\%H_2O)_s$ とした. ($\%H_2O)_s$ は多くの研究者によつて認められているように温度, スラグ組成一定ではガス相中の水蒸気分圧の平方根に比例する. したがって, 見掛けの平衡定数 K' は次式で表される.

$$K' = (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで, 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定義される³³⁾. したがって, この K' を用いれば, 異なる水蒸気分圧下の測定結果を同一条件で比較できる. 本研究で得られた水蒸気キャパシティーの対数 $\log K'$ を Fig. 2 に示す. 図よりこれら二つの 3 元系スラグにおいて, 水蒸気溶解度が塩基度=1 の組成で著しく変化するのが認められる.

水蒸気溶解度の温度依存性を CaO-SiO₂-MgO 系スラグについて 1450°~1550°C の温度範囲で求めたとこ

ろ、温度の影響は小さく、得られた溶解熱の絶対値は 10 kcal/mol 以下であった。

3.2 スラグへの水蒸気溶解速度

CaO-SiO₂ 系スラグの水蒸気溶解速度に及ぼす MgO あるいは TiO₂ 添加の影響を塩基度 (N_{CaO}/N_{SiO_2}) 一定、温度 1450°C、水蒸気分圧 289 mmHg の条件下で測定した。

先の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグについての速度論的研究において、溶解の初期では溶解水蒸気量は反応時間の平方根に比例して増加することが認められた。したがって、本研究でも同様にスラグ中の水蒸気含有量を反応時間の平方根に対してプロットした。実験結果の一例として、 $N_{CaO}/N_{SiO_2}=0.72$ のスラグに MgO を添加した場合の結果を Fig. 3 に示す。図より反応初期では直線関係が成り立ち、その後負に偏倚していくのが認められる。また MgO 添加により見掛けの水蒸気溶解速度は増加するが、MgO 添加量が大きくなるに従いこの傾向は不明瞭になる。同様な挙動は異なる塩基度を持つ CaO-SiO₂-MgO と CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグにおいても認められた。したがって、本研究のスラグ系においても反応初期では反応速度は前報で得た次式で示す実験式によつて表すことができる。

$$d\bar{C}/d\sqrt{t} = k'\sqrt{P_{H_2O}}$$

$$\text{あるいは } d\bar{C}/dt = k'\sqrt{P_{H_2O}}/2\sqrt{t} \dots\dots\dots (2)$$

ここで \bar{C} は時間 t におけるスラグ中の平均水蒸気含有量、 k' はスラグ組成、深さ、温度に依存する定数である。

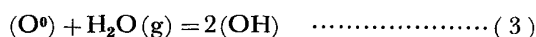
Fig. 3 には同時に MgO を 22 mol% 含むスラグにおける水蒸気溶解速度に及ぼす温度の影響を示す。見掛けの速度は 1450~1550°C の温度範囲では温度の上昇とともに増加した。

4. 考 察

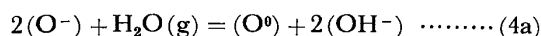
4.1 スラグへの水蒸気の溶解

水蒸気は熔融スラグ中で両性酸化物と似た挙動を示し、下記の反応式に基づいて溶解すると考えられている^{1)~3)20)22)}。

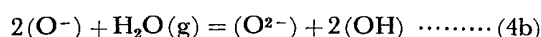
酸性スラグ



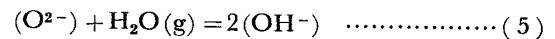
塩基性スラグ



あるいは



強塩基性スラグ



ここで (O^0) はスラグ中の架橋酸素、(O^-) は非架橋酸素、(O^{2-}) は自由酸素イオンである。すなわち、酸性側と塩基性側とで異なる反応により溶解する。本研究の基本系である熔融 CaO-SiO₂ 2元系では著者らにより塩基度 (N_{CaO}/N_{SiO_2}) = 1 の組成で水蒸気溶解度に最小値が見出されている^{20)~23)}。したがって、Fig. 2 に示すように MgO あるいは TiO₂ を含むスラグの水蒸気溶解度が塩基度=1 近傍の組成で大きく変化しているのは従来の結果と比較して妥当である。

4.2 律速段階の検討

前報の CaO-SiO₂-Al₂O₃³¹⁾ 系スラグにおいて、水蒸気のスラグへの溶解反応の律速段階はスラグ浴中の拡散であると考えられた。しかしながら、本研究における CaO-SiO₂-MgO あるいは CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグの見掛けの水蒸気溶解速度は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系のそれと比較し数倍大きい。考えられる抵抗の内、ガス側の抵抗は前報同様無視できることが確認できた。したがって、前報では無視できたガス-スラグ界面の化学反応過程の抵抗について前報と同じように界面反応律速モデルを仮定し、得られた関係式について検討したところ、実験結果を十分に説明できなかつた。

そこで熔融スラグ中の水蒸気の非定常拡散について検討する。Fig. 3 から明らかなように反応の初期では (H_2O) と \sqrt{t} との間には直線関係が認められるが、時間の経過とともに直線から負に偏倚している。すなわち、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系と比較し、実験時間内において拡散物質が容器底部まで到達しているものと考えられる。したがって、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し、半無限体および有限体拡散の場合の解を求めるとそれぞれ次式が得られる。

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = \frac{2}{l} \sqrt{\frac{D_{H_2O}}{\pi}} \sqrt{t} \dots\dots\dots (\text{半無限体}) \quad (6)$$

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp(-\theta) + \frac{1}{9} \exp(-9\theta) + \frac{1}{25} \exp(-25\theta) + \dots \right\} \dots\dots\dots (\text{有限体}) \quad (7)$$

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

\bar{C} : 時間 t (s) でのスラグ中水蒸気平均濃度

C_0 : 時間 $t=0$ でのスラグ中水蒸気平均濃度

C_s : 水蒸気溶解度

l : スラグ浴深さ (cm)

式 (6) と式 (7) の適用範囲についての前報の検討結

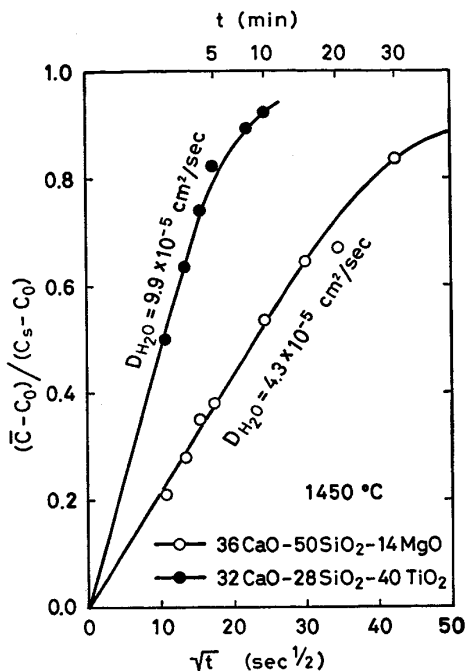


Fig. 4. Relation between $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$ and \sqrt{t} .

果によれば $D_{H_2O} < 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ では、 $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$ の値が 0.6 近傍までは式 (6), それ以上では式 (7) が適用できることが認められている。ここで式 (6), (7) の左辺の $(\bar{C}-C_0)/(C_s-C_0)$ の値を実験値より求め、時間の平方根 \sqrt{t} に対してプロットする。これらの実測値が、ある D_{H_2O} を仮定し式 (6), (7) を用いて求めた曲線上に一致するならば、水蒸気の溶解機構をスラグ浴中の拡散で説明できると同時に、仮定した D_{H_2O} をそのスラグにおける水蒸気の見掛けの拡散係数と見なすことができる。

Fig. 4 に MgO あるいは TiO₂ をそれぞれ含むスラグについての結果の一例を示す。図より、実測値が式 (6), (7) に図中に示す D_{H_2O} を代入して得た曲線上に実験誤差範囲内で非常に良く一致しているのが認められる。

以上述べた検討結果より、溶融スラグへの水蒸気溶解速度は本実験条件の下ではスラグ浴中の水蒸気の拡散によつて律速されるものと考えられる。

4.3 見掛けの拡散係数に及ぼすつぼ形状の影響

本研究では律速段階がスラグ浴中の水蒸気の拡散であることより実験結果をもとに見掛けの拡散係数が求められた。測定した浴の形状は溶融試料の急冷採取が容易で白金つぼが変形することなく反復使用できること、および試料全量を定量し平均水蒸気含有量を求める必要があることより、表面積が大きく、浅い形状である。したがつて、このようなスラグ浴を用いて得た本研究結果は

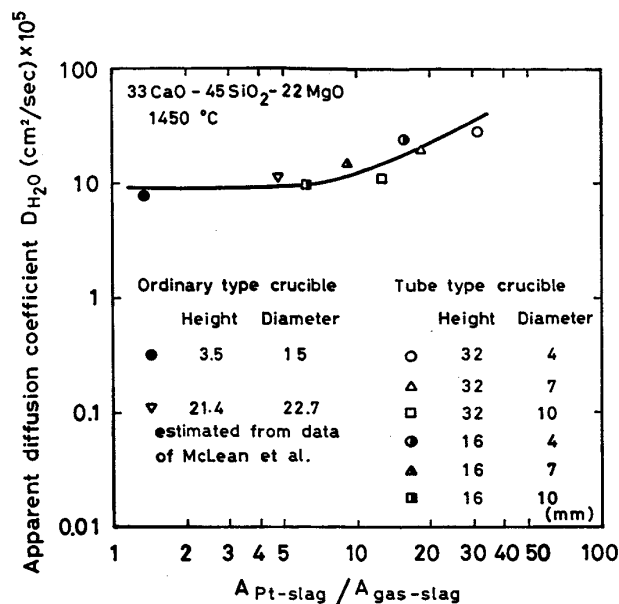


Fig. 5. Effect of the ratio of $A_{Pt-slag}/A_{gas-slag}$ on the apparent diffusion coefficients.

表面張力の影響などによる半径方向でのスラグ浴深さの変化および溶融スラグの流動の影響を受けている恐れがある。そこで本実験の精度を検討するために、溶体の拡散係数測定法として広く使用されているキャピラリーリザーバ型の容器による測定を試みた。容器としては直径 4, 7, 10 mm の薄肉白金管の一端を封じて使用した。測定した系は CaO-SiO₂-MgO 系であり、溶解実験は通常の形状のつぼの場合と全く同じであるが、白金容器内へスラグを充填する際には試料を数回に分け真空中で溶融し気泡や空隙のないスラグ浴を得るよう細心の注意を払つた。急冷スラグ試料中の水蒸気の定量は白金薄板を試料より剥ぎ取つた後全量分析を行つた。また得られた円筒状試料の外観に気泡や空隙が目視されたものは実験結果より除外した。得られた結果によれば、径の小さな容器を用いた場合、見掛けの拡散係数が大きくなることが認められた。これより溶融スラグと白金界面における水蒸気の拡散が測定に大きな影響を及ぼしていることが推測された。そこで Fig. 5 に CaO-SiO₂-MgO 系スラグについて得られた見掛けの拡散係数をスラグ-白金界面積とガス-スラグ界面積との比に対してプロットした。図中には本研究および ZULIANI ら²⁹⁾ による通常の形状のつぼを用いて得られた結果も比較のため同時に示した。見掛けの拡散係数はスラグ-白金とガス-スラグ界面積の比 $A_{Pt-slag}/A_{gas-slag}$ が減少するとともに減少し、比が 7 以下でほぼ一定となつた。実際の測定では拡散係数を過大評価する誤差の方がより多く考え得るので、通常の形状のつぼを用いた本実験結果が最も低く

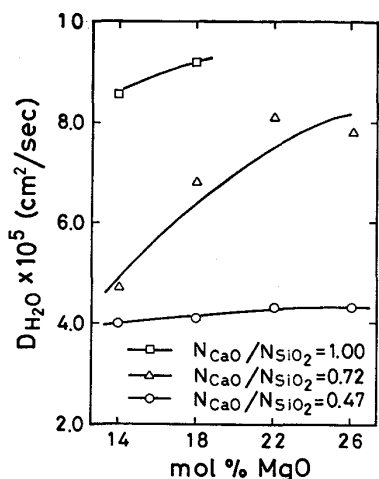


Fig. 6. Effects of magnesia content and slag basicity on the apparent diffusion coefficients.

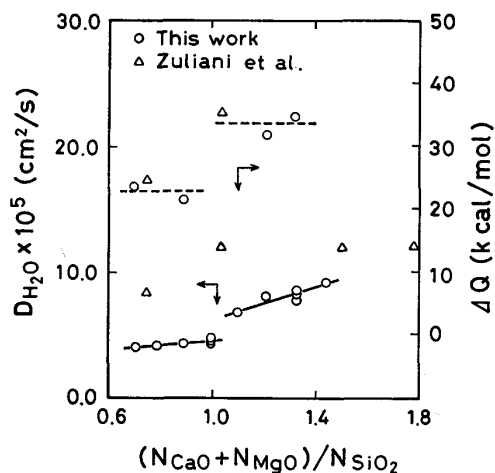


Fig. 7. Apparent diffusion coefficients and activation energies of diffusion of water in the CaO-SiO₂-MgO system.

しかもスラグ-白金のつぼ界面積に無関係で一定であることとを合わせ、本研究で得られた見掛けの拡散係数は妥当な値であると考えられる。また本実験結果は実験誤差範囲内で ZULIANI ら²⁹⁾の結果と一致している。なぜスラグ-白金界面積が大きい方が拡散係数が大きくなる

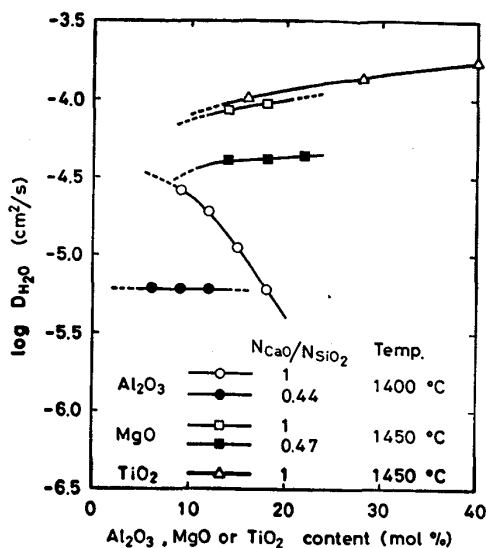


Fig. 9. Comparison of the diffusion coefficients of water in the CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-TiO₂ systems.

かは、後の 4.6 項で述べるスラグ中での水蒸気の拡散機構や表面拡散とも関連するものと考えられるが本実験結果のみでは定量的な評価はできない。

4.4 見掛けの拡散係数に及ぼすスラグ組成の影響

4.4.1 CaO-SiO₂-MgO 系

CaO と SiO₂ の比がそれぞれ異なる CaO-SiO₂-MgO 系スラグの 1450°C における D_{H₂O} の値に及ぼす MgO の影響を Fig. 6 に示す。D_{H₂O} は MgO 濃度の増加とともに増加する。同じデータを Fig. 7 に塩基度として (N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{SiO₂} の関数を取り表示する。図より塩基度が 1 の付近で D_{H₂O} の値は不連続に変化するのが認められる。比較のために A. McLEAN ら³⁴⁾の結果を彼らの得た活性化エネルギーを用いて本実験温度に換算して同時に Fig. 7 に示す。彼らの値は幾分本実験結果より高いが塩基度に対し同様な傾向が認められる。Fig. 8 に CaO-SiO₂-MgO 系スラグにおける D_{H₂O} をまとめて等拡散係数線として示す。

4.4.2 CaO-SiO₂-TiO₂ 系

Fig. 8 には更に CaO-SiO₂-TiO₂ 系スラグ中の水蒸

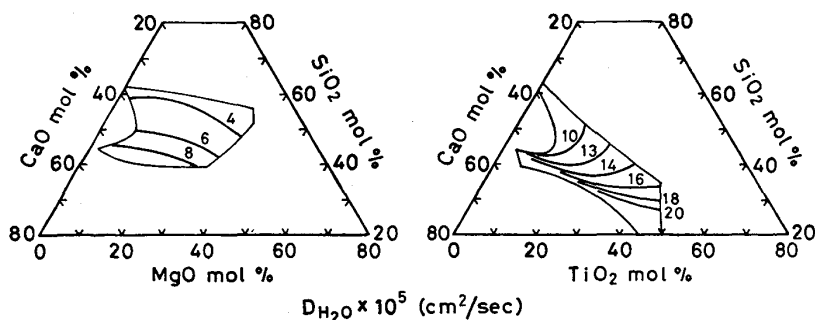
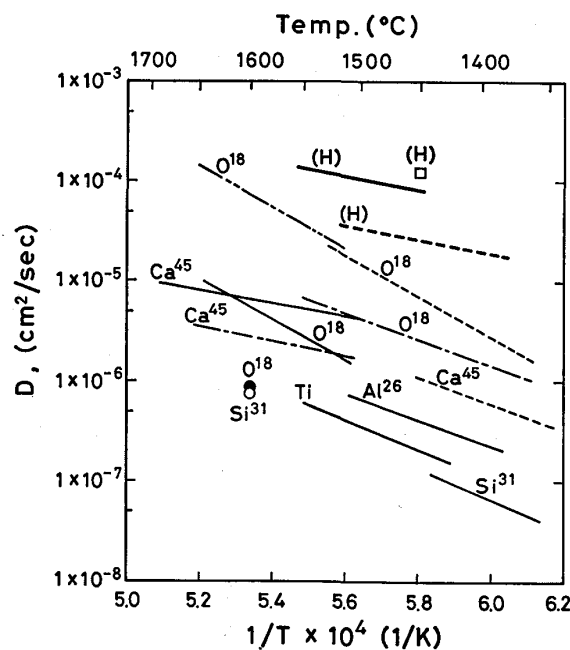


Fig. 8. Iso-diffusion coefficients in the CaO-SiO₂-MgO and CaO-SiO₂-TiO₂ systems at 1450°C.

Table 1. Comparison of the apparent diffusion coefficients of water in liquid slags.

Investigator	Slag composition			Temperature °C	D_{H_2O} cm ² /s	Slag composition			Temperature °C	D_{H_2O} cm ² /s	
	CaO mol%	SiO ₂ mol%	MgO mol%			CaO mol%	SiO ₂ mol%	TiO ₂ mol%			
This study	27.5	58.5	14	1 450	×10 ⁻⁵ 4.0	36	48	16	1 450	×10 ⁻⁵ 9.9	
				1 500	4.9						
				1 550	5.9	31	41	28	1 450	13.0	
	26	56	18	1 450	4.1	26	34	40	1 450	15.7	
	25	53	22	1 450	4.3						
				1 500	5.1						
				1 550	6.0						
	24	50	26	1 450	4.5	42	42	16	1 450	10.1	
	36	50	14	1 450	4.3	36	36	28	1 450	13.5	
	34	48	18	1 450	6.8	30	30	40	1 450	17.3	
	33	45	22	1 450	8.1						
				1 500	10.5						
				1 550	13.4	44	40	16	1 450	11.6	
	31	43	26	1 450	7.8	38	34	28	1 450	16.1	
				1 500	10.4	32	28	40	1 450	21.5	
				1 550	13.6						
	Zuliani et al.	33.6	39.9	26.5	1 474	14					
					1 550	21					



- (H)-----44CaO-44SiO₂-12Al₂O₃ } Present study
- (H)-----31CaO-43SiO₂-26MgO } Present study
- (H) □ 31CaO-41SiO₂-28TiO₂ } Present study
- Ca⁴⁵-----40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ } TOWERS & CHIPMAN
- Si³¹-----40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ } TOWERS & CHIPMAN
- Al²⁶-----44CaO-44SiO₂-12Al₂O₃ } HENDERSON, YANG & DERGE
- O¹⁸-----40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ } KOROS & KING
- O¹⁸-----40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ } UEDA & OISHI
- O¹⁸-----38CaO-62SiO₂ } SAITO, SHIRAIISHI, NISHIYAMA, SORIMACHI & SAWADA
- Ca⁴⁵-----55CaO-45SiO₂ } KELLER, SCHWERTFEGGER & HENNESEN
- Ca⁴⁵-----36.5CaO-63.5SiO₂ } KELLER & SCHWERTFEGGER
- Si³¹ ○ 46.6CaO-53.4SiO₂ } KELLER, SCHWERTFEGGER, PETRI, HOLZIE & HENNESEN
- O¹⁸ ● 46.6CaO-53.4SiO₂ } KELLER, SCHWERTFEGGER, PETRI, HOLZIE & HENNESEN
- O¹⁸-----56CaO-44SiO₂ } SHIRAIISHI, NAGAHAMA & OHTA
- Ti-----45CaO-47Al₂O₃-6MgO-2B₂O₃ } MUSIKHIN & YESIN

Fig. 10. Comparison of diffusion coefficients of (H), O¹⁸, Ca⁴⁵, Si³¹, Al²⁶ and Ti in liquid slags.

気の等拡散係数線を示す。図より TiO₂ の添加はいずれの塩基度においても D_{H_2O} の値を増加させ、その増加の割合は塩基性側においてより大きい。

以上の結果および前報の結果をまとめ CaO-SiO₂ 系への Al₂O₃, MgO, TiO₂ 添加の影響を図示すると Fig. 9 のようになる。これより Al₂O₃ のみが中性から塩基性にかけて異なる挙動を示すことが認められる。

4.5 水蒸気の見掛けの拡散係数に及ぼす温度の影響

CaO-SiO₂-MgO 系スラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数に及ぼす温度の影響を 1 450°, 1 500° および 1 550 °C の温度で測定することにより検討した。得られた活性化エネルギー ($4Q$) を塩基度 ($(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{SiO_2}$) に対してプロットし先の Fig. 7 に示す。図より活性化エネルギーも見掛けの拡散係数の挙動と同様に塩基度 = 1 の近傍で不連続に変化している。

4.6 溶融スラグ中での水蒸気存在形態および移動機構

Table 1 に本研究で得たスラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数を ZULIANI らの結果と共に記す。ZULIANI らの CaO-SiO₂-MgO 系スラグの値は幾分本実験結果と比べ大きいがこの種の測定の実験誤差を考慮すればかなり良く一致していると思なせる。

既に述べたように、スラグ中に溶解した水蒸気はスラグ組成の違いに伴い二つの異なる存在形態すなわち水酸基および水酸イオン (OH⁻) として存在すると考えられている。塩基性スラグへの水蒸気の溶解反応式としては前述の式 (4a) と (4b) が提案されている。しかしながら、水蒸気の見掛けの拡散係数および活性化エネルギーが塩基度 ($(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{SiO_2}$) = 1 の組成近傍で不連続に変化するという本実験結果から塩基性スラグにおいては式 (4a) で示される水酸イオン (OH⁻) の存在の方

がより妥当であると考えられる。

本研究および前報で得られた熔融スラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数をスラグを構成している他の元素の拡散係数と比較して Fig. 10 に示す^{35)~44)}。図より水蒸気の見掛けの拡散係数が最も大きく、 O^{18} に比較して約 1 オーダー高い値を示す。したがって、スラグ中に溶解した水蒸気はたとえ水酸イオン (OH^-) あるいは水酸基 ($-OH$) の存在が確認されているにもかかわらず、プロトンの形で移動すると思われる。このことは純水中の水素の拡散、高珪酸塩中の Si^{31} と O^{18} の拡散係数の相違などからも推測される。スラグ中のプロトンの移動度はプロトンを取り巻くポテンシャル場によつて強く影響を受け、その強さは存在する陽イオンの種類によつて異なる。Fig. 8 に示す実験結果によれば、強いイオン-酸素引力を持つシリコン原子の存在は水素の拡散を抑制する。一方カルシウムイオンは促進する。以上の結果および前報の結果よりスラグ中の水蒸気の拡散を増加させる陽イオンの強さの順序は $Ca^{2+} > Ti^{4+} > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$ である。

このように拡散係数が大きいことから不活性ガス⁴⁵⁾、酸素ガス^{46)~48)} について報告されているように中性ガスが溶解し移動しているのではとの考えがある。しかしながら著者ら²⁰⁾を含め多くの研究者¹⁾¹⁰⁾により、水蒸気は熔融スラグに式 (1) で示すようにガス相中の水蒸気分圧の平方根に比例し溶解すること、およびスラグ中に溶解した水蒸気の形態は赤外線吸収スペクトルにより前述のようにスラグ組成で異なり、 (OH) あるいは (OH^-) で存在していることが確認されている⁶⁾¹²⁾¹³⁾¹⁶⁾ また本研究では初期の反応速度は式 (2) で示すように水蒸気分圧の平方根に比例し、水蒸気の飽和濃度まで先の非定常拡散の式で説明できる。したがって、本研究では式 (3) ~ (5) で示す化学反応で溶解した水蒸気の拡散を測定しているものと考えられる。しかしながら、前述のようにスラグ中の水蒸気あるいは水素の移動の機構や、より定量的な検討は熔融スラグについての現状の物理化学的知識では困難である。

4.7 測定誤差

本研究で熔融スラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数を得るまでに考えられる誤差要因は以下のとおりである。

1) 実験温度の変動、測定誤差、2) スラグ浴深さの変動、および試料半径方向の変動、3) 測定時間、試料採取時間に基づく誤差、4) 急冷試料中の水蒸気定量誤差、5) 式 (6)、(7) により算出された最適 D_{H_2O} に対する実測値のばらつき。

これらの内で 1)、3) はほとんど無視できる。2) の

スラグ浴深さについては溶解ごとの同一組成のスラグ浴深さのばらつきは試料重量を精秤することにより $\pm 1\%$ 以下にできる。しかしながら、種々のスラグ組成についてスラグ浴深さを 0.35 cm 一定とするには密度値が正確でなければならず、文献値によれば $\pm 10\%$ 以内の精度である。更に試料半径方向の浴深さの変動であるが、前報²¹⁾でも述べたように本実験で用いたるつぼは底部側壁に丸味のある形状をしている。急冷試料の断面観察によれば表面張力の影響でスラグ表面のるつぼ壁近傍が上に引き上げられ結果としてスラグ浴全体の深さがほぼ均一に保持されている。しかしながら、スラグ組成によって表面張力が異なり、実験組成範囲内で均一とは言えない。したがって、半径方向の浴深さの変動は $\pm 20\%$ 程度あると予測される。4) については溶解時間の経過に従い水蒸気濃度が増加し、定量精度は向上するが、数 10 ppm である初期濃度については $\pm 15\text{ ppm}$ 程度の精度、すなわち $\pm 30\%$ 程度の精度である。5) に基づく誤差は予想以上に小さく、通常のるつぼを用いた実験では $\pm 10\%$ 以下であつた。以上の誤差はその原因と影響する因子が複雑なため単純に統計的に処理し D_{H_2O} の誤差を算出することは困難であるが、本研究では得られたスラグ中の水蒸気の見掛けの拡散係数 D_{H_2O} の誤差を $\pm 50\%$ 以下と見積もつた。

5. 結 言

1) $CaO-SiO_2-MgO$ および $CaO-SiO_2-TiO_2$ 系スラグの水蒸気溶解度を $1450^\circ C$ で測定し、水蒸気キャパシティー ($K' = (\%H_2O)_s / \sqrt{P_{H_2O}}$) で表示した。

2) スラグ中の水蒸気含有量は反応初期においては時間の平方根に比例して増加した。

3) $CaO-SiO_2-MgO$ 系スラグへの水蒸気溶解速度は MgO 含有量、塩基度、温度の増加とともに増大した。

4) 得られた結果より熔融スラグへの水蒸気の溶解反応の律速段階はスラグ浴中の水蒸気の拡散であると見なすことができた。

5) 得られた水蒸気の見掛けの拡散係数に及ぼすスラグ組成、温度の影響について検討した。

終わりにあたり、本研究遂行に御協力下さいました小池忠弘 (現:愛知製鋼(株)、梅田 光 (現:中央発条(株) 両工学士に感謝致します。また有益な御助言をいただきました東北大学工学部石井不二夫博士、日野光兀博士、長坂徹也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 Technol., 40 (1956), p. 25T
- 3) L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Technol., 41 (1957), p. 304T
- 4) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Technol., 42 (1958), p. 130T
- 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 Technol., 43 (1959), p. 147T
- 13) R. V. ADAMS: Phys. Chem. Glasses, 2 (1961), p. 39, p. 50
- 14) I. A. NOVOKHATSKII, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: Izv. VUZ, Chern. Metall. (1961) 4, p. 5, 10, p. 10, 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, 50 (1964), p. 465, p. 878
- 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, 井口恭孝: 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. NOVOKHATSKII: Russ. Metall. (USSR), 2 (1968), p. 20
- 26) M. WAHLSTER and H.-H. REICHEL: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 19
- 27) P. L. SACHDEV, A. MAJDIC 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. Metall. Quarterly, 20 (1981), p. 181
- 30) R. STERMSEK and K. W. LANGE: Can. Metall. Quarterly, 20 (1981), p. 189
- 31) 萬谷志郎, 井口恭孝, 永田俊介: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 55
- 32) Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed, Cleveland, Ohio, U. S. A. (1976) [CRC press]
- 33) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 34) D. J. Zuliani 氏の PhD 論文 (1982 年 11 月) (A. MCLEAN 教授よりの私信)
- 35) H. TOWERS and J. CHIPMAN: J. Met., 9 (1957), p. 769
- 36) J. HENDERSON, L. YANG and G. DERGE: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 56
- 37) P. J. KOROS and T. B. KING: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 299
- 38) 上田 弘, 大石行理: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 16 (1970), p. 201
- 39) T. SAITO, Y. SHIRAISHI, N. NISHIYAMA, K. SORIMACHI and Y. SAWADA: 4th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes (日本鉄鋼協会編) (1973), p. 53
- 40) H. KELLER, K. SCHWERDTFEGER and K. HENNESEN: Metall. Trans., 10B (1979), p. 67
- 41) H. KELLER and K. SCHWERDTFEGER: Metall. Trans. B, 10B (1979), p. 551
- 42) H. KELLER, K. SCHWERDTFEGER, H. PETRI, R. HOLZIE and K. HENNESEN: Metall. Trans., 13B (1982), p. 237
- 43) Y. SHIRAISHI, H. NAGAHAMA and H. OHTA: Can. Metall. Quarterly, 22 (1983), p. 37
- 44) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: Doklad. Akad. Nauk SSSR (1961), 2, p. 388
- 45) D. E. SWETS, R. W. LEE and R. C. FRANK: J. Chem. Phys., 34 (1961), p. 17
- 46) 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 715
- 47) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1314, 65 (1979), p. 1727
- 48) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 767