

固体鉄と平衡する FeO-CaO-SiO₂ 系スラグ 融体中の Ca⁴⁵の拡散係数の測定

論文

原 茂太*・赤尾 一孝*²・荻野 和巳*

Diffusivity of Ca⁴⁵ in Molten FeO-CaO-SiO₂ Slag Equilibrated with
Solid Iron

Shigeta HARA, Kazutaka AKAO and Kazumi OGINO

Synopsis :

The self- and mutual-diffusivity of Ca⁴⁵ in FeO-SiO₂-CaO and FeO-SiO₂ melts equilibrated with solid iron have been measured in the temperature range 1 270 to 1 450°C using the capillary reservoir method with Ca⁴⁵ as the radioactive tracer. The results obtained are represented by $D_s = (2.54 \pm 0.50) \exp(-39\,700 \pm 10\,000/RT)$ (cm²/s) for the self-diffusivity of Ca⁴⁵ in FeO 60 mass%-SiO₂ 33 mass%-CaO 7 mass% melt and, $D_m = (190 \pm 10) \exp(-52\,500 \pm 10\,000/RT)$ (cm²/s) for the mutual-diffusivity of Ca⁴⁵ in FeO 68 mass%-SiO₂ 32 mass% melt.

Key words : diffusivity ; Ca⁴⁵ ; molten slag ; iron oxide ; silica ; lime ; capillary reservoir method.

1. 結 言

熔融スラグの構造や物性に関する知見は高温におけるスラグとメタル間の反応解析に、また実操業上にも非常に重要な情報を与える。したがって、熔融スラグの密度、表面張力、粘性、拡散係数、電気伝導率などの物性に関する多くの研究がある。特に、スラグ融体中での拡散係数の測定は、高温でのスラグ-メタル反応の速度がスラグ中での反応物質の拡散過程によって支配されることが多いことから重要である。しかし高温融体中での拡散実験には多くの困難が伴い、その研究は量的にも質的にも不十分であると思われる。これらの困難は高温系では系内の温度の均一性の保持が難しく対流を生じやすいこと、スラグ融体は反応性に富み拡散容器の選択に制約があること、熔融状態の濃度分布を凝固過程を通してそのまま低温まで持ちこすことなどに起因している。

酸化鉄を多量に含む融体は製鋼時に見られるスラグとして重要であり、既に YANG ら¹⁾ 森と鈴木²⁾ GAYE ら³⁾ AGARWEL ら⁴⁾ GOTO ら^{5,6)} により研究されてきた。

本研究では、石灰の滓化速度と関連して重要である固体鉄と平衡する FeO-SiO₂, FeO-CaO-SiO₂ 系スラグ融体中の Ca⁴⁵ の拡散係数の測定を行った。実験には系

内の対流の防止が比較的容易で実験装置の構成も単純でありまた実験手法も確立しているキャピラリー・リザーバー法を採用した。さらに、実験精度を高めるために若干の改良を行った。その結果、FeO-SiO₂ 系融体中の Ca²⁺ の相互拡散係数および FeO-CaO-SiO₂ 系融体中の Ca²⁺ の自己拡散係数について満足すべき精度を得ることができたので報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

拡散実験に使用した装置の概要を Fig. 1 に示す。発熱体は炭化珪素質のもので、拡散セルは再結晶アルミナ製の一端閉管の中に置いた。反応管の内部は濃硫酸、塩化カルシウム、モレキュラーシーブ、過塩素酸マグネシウムで脱水し、さらに 170°C に加熱された活性化銅、および 300°C に加熱されたマグネシウム・チップ炉をとおして脱酸したアルゴンガスを満たした。反応管の上部には拡散後の試料のヘリウムガス吹付け法による急冷室を設けている。スラグ融体を保持するつぼは内径 27 mm、高さ 100 mm で、極軟鋼材を機械加工により作製した。拡散用の毛細管は電解鉄 (C% < 0.001, Si% < 0.003, S% < 0.001, O% = 0.0135) を真空溶解し、

昭和 63 年 11 月 21 受付 (Received Nov. 21, 1988)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*2 大阪大学大学院 (現 : NKK) (Graduate School, Osaka University, Now NKK Corporation)

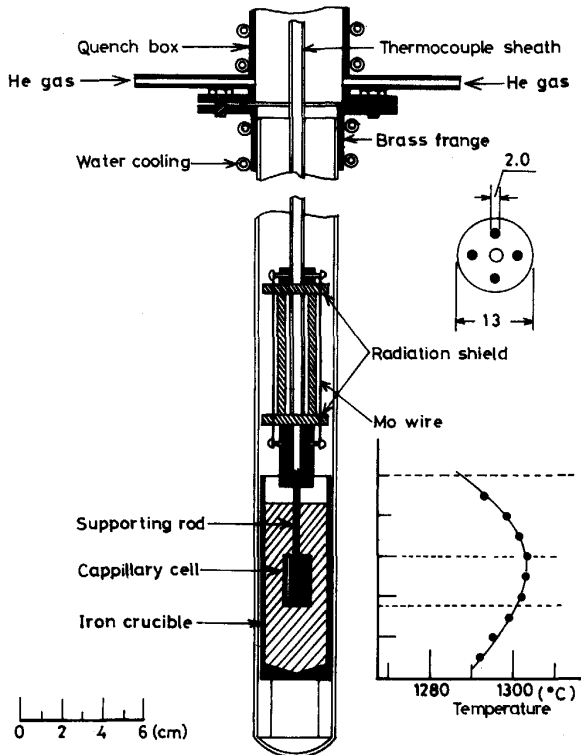


Fig. 1. Schematic illustration of diffusion cell.

長さ 30 mm, 外径 13 mm の円柱を切り出し, そのブロック内に内径 2 mm の孔を穿ったものである。拡散用の孔の内径に関しては 1.5 mm から 4.0 mm まで 4 種のを準備したがスラグの充填性, 凝固収縮, 測定される放射能強度を考慮するとき 2.0 mm のものが最適であった。また毛細管の取付け法として開放面が上面の場合と下面の場合を試みたが, 上面の場合に再現性の良い結晶が得られたので, 後の実験では開放面は上面となるように取り付けた。また拡散孔の深さは炉の均熱帯の長さおよび拡散時間を考慮して 25 mm 前後とした。Fig. 1 にはまたスラグ融体内部の温度分布の例を示すが, 拡散用毛細管の保持位置は拡散面がその底部に対してわずかに高くなる位置とした。これは, この系の融体は温度の上昇による密度の低下が予測されるので, 毛細管内における融体の密度差による対流を防ぐためのものである。

2.2 スラグ試料の作製

拡散実験では毛細管内には非放射性のスラグを充填し, この毛細管を Ca^{45} でラベルした放射性のスラグ融体内に一定時間保持して後冷却し, 毛細管内における放射能強度の分布を測定する方法を採用した。そこで放射性のスラグ試料と非放射性のものを準備した。

非放射性スラグ試料はしゅう酸第一鉄を空気中にて仮焼して得たヘマタイトと無水珪酸および炭酸カルシウムを混合して鉄るつぼを用いて溶解し, 更に脱泡のために長時間真空下で保持して得た。他方, Ca^{45} を含む放射性の試料は次のようにして作製した。 Ca^{45} は $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ の塩酸溶液 (International Chemical & Nuclear Co. 製) として入手した。入手した放射性の試料の放射化学的純度は半減期と最大エネルギーの測定により確認した。半減期は 80 日間にわたる放射能強度の測定から 170 ± 10 日であり, また最大エネルギーの値は Feather analysis により 0.23 MeV と得られた。これら値は Ca^{45} の半減期 165 日および β 線の最大エネルギー 0.25 MeV に大略一致した。入手した溶液にしゅう酸アンモニウムを加えて沈殿を作製し, 遠心分離器によって分離し, 赤外線加熱により乾燥してしゅう酸カルシウムとし, 1 g 当たり $5 \mu\text{Ci}$ となるように非放射性のスラグ試料に配合し溶解した。なお, いずれの試料も実験の後粉碎し, 鉄鋼化学分析の標準スラグ分析法に従って化学分析をした。その分析結果は Table 1 に示す。

2.3 毛細管への試料の充填および実験手順

拡散用の毛細管を充填用の非放射性スラグを入れたるつぼ直上に保持し, アルゴン気流中で加熱しスラグ試料が溶解して所定の温度に到達すると, 反応管内部を真空ポンプを用いて排気する。次いで, 毛細管をスラグ浴中に沈める。その状態で再度アルゴンガスを流入して加圧する。この操作を繰り返した後, 毛細管を引き上げ急冷管の中でヘリウムガスを吹きつけて急冷した。このようにして得たスラグを充填した毛細管は上面の一部を切断すると共に研磨することにより平滑にした。次いで, このようにして得られたスラグを充填した毛細管 (長さ 15~20 mm) を Ca^{45} を含む放射性のスラグ試料の入っ

Table 1. Composition of slags for diffusion runs.

Run		Chemical analysis (mass%)			Composition (mol%)		
		FeO	SiO ₂	CaO	FeO	SiO ₂	CaO
Mutual-diffusion	Crucible	59.8	32.8	6.7	55.6	36.4	8.0*
	Capillary	67.7	31.8	—	64.0	36.0	—
Self-diffusion	Crucible	59.8	32.8	6.7	55.6	36.4	8.0*
	Capillary	60.2	32.0	7.2	55.9	35.5	8.6

* Containing Ca^{45}

たるつばの直上に保持し、反応管内をアルゴンガスで充たした後加熱し、実験温度に達すると毛細管をスラグ浴内に浸漬した。拡散実験中は手動で炉内温度を±3°C以内に制御した。所定の拡散時間が経過すると、毛細管を素早くスラグ浴から引き上げて、ヘリウムガスにより急冷した。急冷した毛細管はグローブボックス内で開端部よりグラインダーを用いて研削し、その長さをマイクロメーターを用いて 1/100 mm の精度で測定した後、拡散面からおのおの位置における放射能強度を G. M. 計数管を用いて測定した。各実験においては拡散用毛細管 4 本を用いているので、以下の手順で各毛細管内の放射能強度を分離して測定した。端部に雲母の測定窓を持つ G. M 計数管の測定窓から 65 mm 離れた位置に試料を置き、常に同じ幾何学的な条件のもとで一本ごとの毛細管について、放射能の測定を行った。この場合、測定される一つの毛細管のみの放射能強度を得るために、測定される毛細管以外のものは 2 mm の厚みの Pb の板により遮蔽された。Ca⁴⁵ の場合 β 線の最大エネルギーは 0.25 MeV と比較的低いので、試料中の吸収を考慮すると試料内において表面より 0.16 mm 内部の放射能強度は 1/1 000 に減少することとなり、この幾何学的条件では各毛細管内に充填された試料の表面近傍の放射能強度のみを得ることができる。この方法により実験の再現性をも検討した。

2.4 拡散係数の決定

拡散係数が濃度に依存しない場合濃度 C 、拡散時間 t 、拡散距離 x および拡散係数 D の間には次の Fick の第二法則が成立する。

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \dots\dots\dots (1)$$

今、最初拡散物質が拡散用の毛細管の外部においては均一に分布しており、それが拡散界面を通して半無限の媒体中を拡散する場合には、次の初期条件および境界条件のもとでは解くことができ、距離 x 、時間 t における濃度を求めることができる⁷⁾。

$$\text{境界条件: } C = C_0, \quad x = 0, \quad t > 0$$

$$\text{初期条件: } C = 0, \quad x > 0, \quad t = 0$$

$$C / C_0 = 1 - \text{erf}(Z) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C は拡散物質の濃度であり、 Z は $x / (2Dt)^{1/2}$ で与えられる。拡散時間 t は実験条件により決まるので、拡散係数の値 D を仮定して Z の値を距離 x の関数として決定し、式(2)による距離 x における濃度比 C / C_0 と実験によって得られる値とを比較して、誤差が最小になるまで数値計算法によって計算し、その結果から拡散係数 D を決定した。

2.5 測定誤差

実験の誤差に影響する因子としては(1)拡散用毛細管内における対流(2)拡散用毛細管内における毛細管材料とスラグ融体との反応(3)試料を急冷した場合凝固に要する時間(4)凝固時における試料の収縮(5)放射能測定の計測誤差(6)毛細管内に試料を充填する際の気泡の存在などが考えられる。

毛細管内の対流については内径を 2.0 mm と小さくし、拡散試料の上端と下端の温度差を約 1°C 以内に保持し、また上端の温度を幾分高くすることにより減少することが可能であった。また毛細管とスラグ融体との反応はスラグ融体を作製する場合容器となる鉄とスラグの平衡を十分に達成するとともに、拡散実験中に融体の温度変動をできるだけ通減することにより達成される。

融体を凝固させるに必要な時間はヘリウムガスによる急冷法を採用すると 5 s 以内であり、拡散時間 1 200 ~ 2 700 s に比して無視できると考えられる。他方、試料凝固による拡散プロファイルの乱れは毛細管開端部に近いほど大きくなる。毛細管およびその内部の融体も冷却時に収縮する。鉄の線膨張率は 1 400°C で約 1.7% で、スラグ試料は高々 5% であり、この収縮の補正は測定の精度にほとんど影響を与えなかった。ただ、凝固収縮に伴い毛細管上面に付着した放射性のスラグが毛細管に引き込まれる現象がみられた。この現象は開端部より離れるとともに小さくなり、開端部より 1.5 mm を超えるとそれほど拡散プロファイルに影響しないことが分かった。そこで拡散距離が 1.5 mm 以上の位置で拡散係数を計算することによりその誤差を減らすことが可能であると考えられた。放射能計測に伴う誤差は同一測定を繰り返した結果 3 min 以上計測すると計測に伴う誤差は 1% を超えず拡散係数の決定に際して大きな誤差を生じないことが分かった。以上の結果として、測定のばらつきの最大因子は毛細管に拡散用スラグを充填する場合の毛細管内の気泡の存在であることが分かった。そこで、毛細管内における濃度プロファイルをすべての場合に求めて、開端部より 1.5 mm を超える測定点において計算される拡散係数の変動が±50% を超えない場合にのみ測定値として採用した。

3. 実験結果および考察

Ca⁴⁵ の相互拡散実験では Table 1 に示すように SiO₂ 濃度を 32 ~ 33 mass% で一定とし、毛細管内には CaO を含まない FeO-SiO₂ 系スラグを装入し、るつばの中には(FeO)のうち 7 mass% だけを CaO で置き換えたスラグを入れることにより濃度勾配を与えて行ってい

る。12回の溶解実験を行い合計48本の毛細管について濃度プロファイルを測定した。この中で式(1), (2)で算出される拡散係数が±50%以内の変動幅に入るものは

9本の毛細管の結果であり, 他のは毛細管中に存在する気泡等により測定条件を満足していなかったため結果より除外した。これら実験で得られた濃度プロファイル

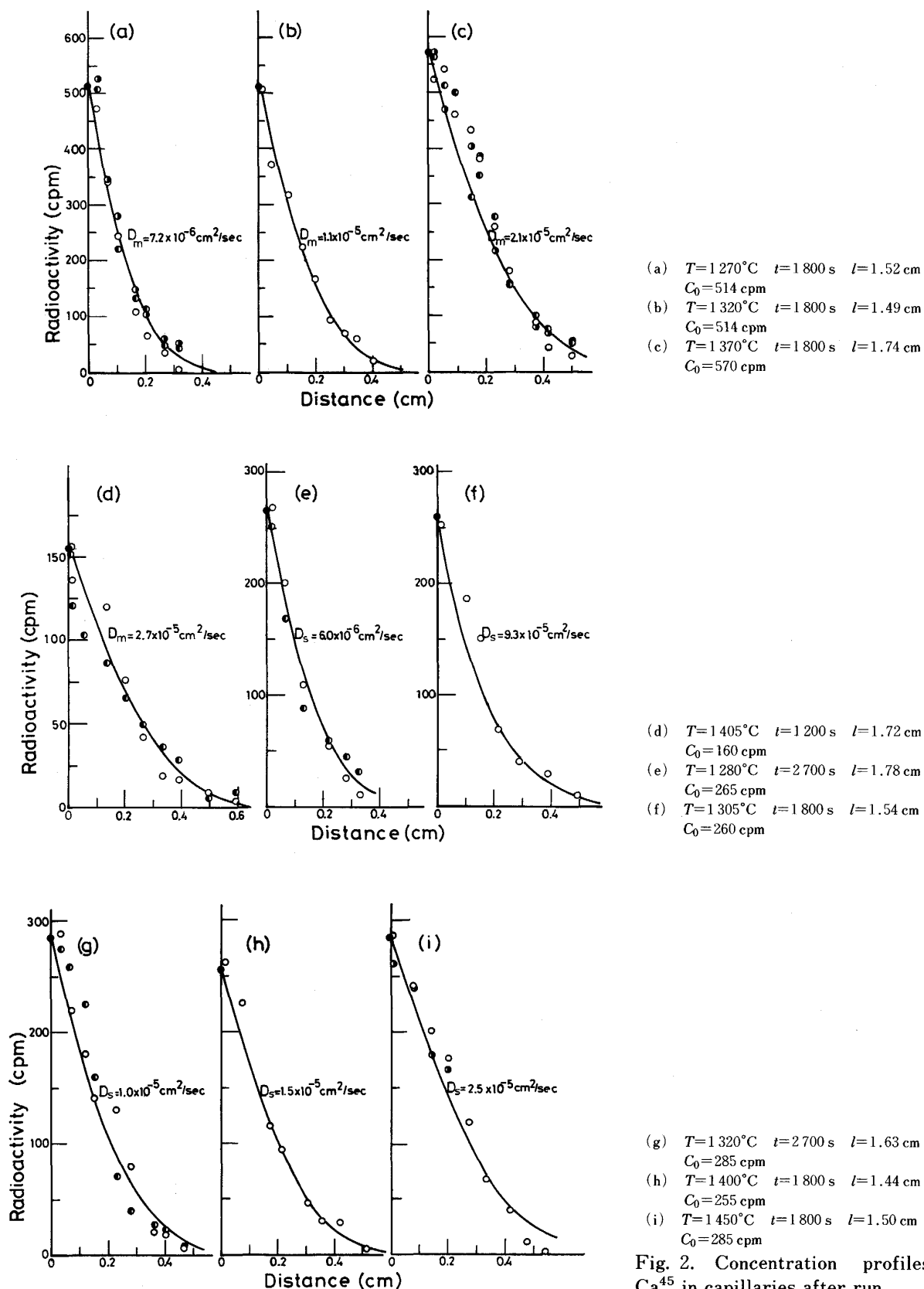


Fig. 2. Concentration profiles of Ca^{45} in capillaries after run.

を Fig. 2(a), (b), (c), (d) に示す. 各図において測定点の符号の相違は同一溶解実験で異なる毛細管より得られた測定点を示している. これらの結果から, 得られた拡散係数は温度の上昇とともに増加することを示し, アルレニウスの式によってその温度依存性を Fig. 3 に示す. すなわち, この系のスラグ融体中での相互拡散係数 D_m は次式によって記述できた.

$$D_m = (190 \pm 10) \exp(-52500 \pm 10000/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

Ca⁴⁵ の自己拡散実験はるつば内のスラグ組成は自己拡散の場合と同一であり, 毛細管内の組成もそれにできるだけ近い CaO を含むスラグを充填して行っている. 11 回の溶解実験を行い合計 44 本の毛細管について濃度プロファイルを測定した. その中で式(1), (2)で算出される拡散係数が±50% 以内の変動幅に入るものは 8 本の毛細管の結果であった. その濃度プロファイルを Fig. 2(e), (f), (g), (h), (i) に示す. このようにして得られた FeO 60 mass%-SiO₂ 33 mass%-CaO 7 mass% の組成を持つ融体中の Ca⁴⁵ の自己拡散の温度による変化は同じく Fig. 3 に示す. また, 自己拡散係数は次式により記述できた.

$$D_s = (2.54 \pm 0.50) \exp(-39700 \pm 10000/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 3 に示すように, FeO 60 mass%-SiO₂ 33 mass%-CaO 7 mass% の組成を持つ融体から FeO 68 mass%-SiO₂ 32 mass% 融体への Ca⁴⁵ の相互拡散係数は FeO 60 mass%-SiO₂ 33 mass%-CaO 7 mass% 融体中における Ca⁴⁵ の自己拡散係数に比して幾分高い. 著者らの測定によれば, 同様な手法によって測定された, FeO 65 mass%-SiO₂ 35 mass% 融体中における Fe⁵⁹ の自己拡散係数は 1293°C において $1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であ

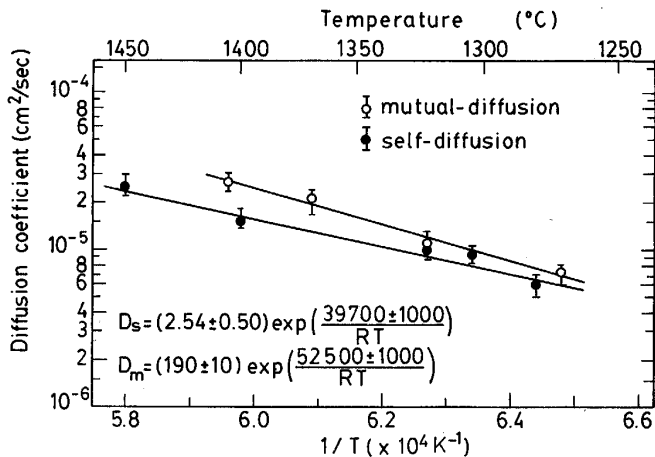


Fig. 3. Diffusivity of Ca⁴⁵ in melts as a function of temperature.

る⁸⁾. この値は本測定から得られる 1300°C における FeO 60 mass%-SiO₂ 33 mass%-CaO 7 mass% 融体中での Ca⁴⁵ の自己拡散係数の値 $7.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ に比して高い値である. OKONGWU ら⁹⁾ は珪酸塩ガラス中での拡散現象を取り扱い, カチオン種と濃度が異なり, SiO₂ の濃度が一定の場合の相互拡散係数と自己拡散係数との関係を導出している. 他方, 後藤ら¹⁰⁾ はイオン性の多元系スラグ融体中の相互拡散係数とトレーサー拡散係数との関係式を導いている. この関係は OKONGWU ら⁹⁾ により得られた関係式とは幾分異なるが, 本実験のように融体が純粋なカチオン伝導体で, SiO₂ の濃度が一定であり, 電導に関与するカチオンの電荷が等しく, その濃度のみが異なる擬二元系融体の場合には, いずれの式によっても相互拡散係数と自己拡散係数の間には次式に示す関係が導かれる.

$$D_m = D_1^s D_2^s / (D_1^s N_1 + D_2^s N_2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで, D_m は相互拡散係数, D_i^s , N_i は成分 i の自己拡散係数および組成を示す. 式(5)によれば, 測定された Ca⁴⁵ の相互拡散係数の値が自己拡散係数に比して大きな値を取る理由はこの系での Fe²⁺ の自己拡散係数が Ca²⁺ の自己拡散係数に比して速いこととかかわっているものと思われる.

酸化鉄を含む融体中における成分元素の拡散係数に関する研究は幾つか報告されているが, この系の融体中の Ca の拡散係数についての報告は必ずしも多くない.

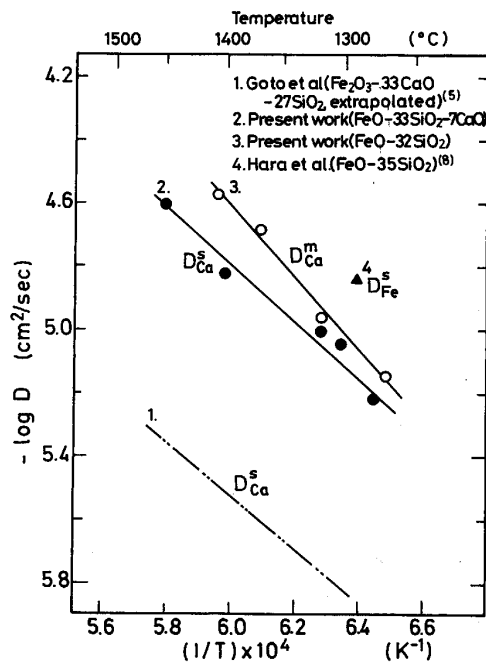


Fig. 4. Diffusivity of Ca⁴⁵ in iron oxide based melts.

Goto らは⁵⁾ CaO 33 mass%-SiO₂ 27 mass%-Fe₂O₃ 40 mass% 融体中の Fe および Ca の自己拡散係数の測定を気相の酸素分圧を制御して測定し、気相の酸素分圧が増加すると拡散係数が増加することを見出し、拡散係数の気相酸素分圧および温度による変化の式を導いた。Fig. 4 にはかれらの結果および提出された式を用いて計算される、鉄飽和に近い $P_{CO}/P_{CO_2}=9.3$ の気相と平衡する融体についての Ca の拡散係数の値を本研究結果と対比して示している。Goto らの結果から計算される鉄飽和近傍にある融体中の Ca の拡散の活性化エネルギーの値は 39 kcal/mol であり、本研究結果 39.7 kcal/mol と良い一致を示すが、本測定より拡散係数の値は幾分高い。

4. 結 論

キャピラリー・リザーバー法を用いて FeO 60 mass%-SiO₂ 33 mass%-CaO 7 mass% を含む融体中の Ca⁴⁵ の自己拡散係数および FeO 68 mass%-SiO₂ 32 mass% を含む融体中の Ca⁴⁵ の相互拡散係数を 1 270-1 450°C の温度範囲で測定した。得られた結果は次式で与えられる。

$$D_s = (2.54 \pm 0.50) \exp(-39\,700 \pm 10\,000/RT) (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$D_m = (190 \pm 10) \exp(-52\,500 \pm 10\,000/RT) (\text{cm}^2/\text{s})$$

また、Ca の相互拡散係数 D_m の値は自己拡散係数 D_s の値に比して幾分大きい結果がえられた。これはこの系における Fe の自己拡散係数の値が Ca のそれに比して大きいことに起因するものであると考えられる。

文 献

- 1) L. YANG, C. CHIEN and G. DERGE: J. Chem. Phys., **30** (1959), p. 1672
- 2) K. MORI and K. SUZUKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **9** (1969), p. 409
- 3) H. GAYE and P. RIBOUD: C. R. Acad. Sc. Paris, **280** (1975) Serie C, p. 1165
- 4) D. P. AGARWEL and D. r. GASKWELL: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 263
- 5) K. S. GOTO, T. KURAHASHI and M. SASABE: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 523
- 6) Y. UKYO and K. S. GOTO: Metall. Trans. B, **12** (1981), p. 449
- 7) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion (1975) [Oxford Press]
- 8) 原 茂太, 大谷 真, 荻野和巳: 未発表 (1973)
- 9) D. A. OKONGWU, W. K. LU, A. E. HAIMIELEC and J. S. KIRKALDY: J. Chem. Phys., **58** (1973), p. 777
- 10) 後藤和弘, H. シュマルツリード, 永田和宏: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 279