

論文

溶融アルミニネート中への水蒸気の溶解

渡邊 雅俊^{*}・井口 泰孝^{*2}・萬谷 志郎^{*2}

Dissolution of Water Vapor in Liquid Aluminates

Masatoshi WATANABE, Yasutaka IGUCHI and Shiro BAN-YA

Synopsis:

The solubilities of water vapor and the rates of water vapor dissolution in liquid $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ slags have been measured by using a thermo-balance at the temperature ranging from 1773 K to 1973 K.

The solubilities of water vapor in liquid aluminate slags were shown with water vapor capacities, defined by $K' = (\% \text{H}_2\text{O})_s / P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$.

The rate controlling step of the water vapor dissolution into aluminate slags are considered to be diffusion of water in bulk slag. The apparent diffusion coefficients of water vapor, $D_{\text{H}_2\text{O}}$, were evaluated, and the effects of slag composition and temperature on $D_{\text{H}_2\text{O}}$ were discussed.

Water vapor capacity increases and the apparent diffusion coefficient of water vapor decreases with increasing alkaline earth oxide content in the aluminates. The effect of alkaline earth oxide on increase in water vapor capacity follows the order of cation radius ($\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$), and that on decrease in the diffusion coefficient follows the same order.

Key words: water vapor; hydrogen; diffusion; solubility; slag; alkaline earth aluminate.

1. 緒 言

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系をはじめとしたアルカリ土類アルミニネートは、脱硫、脱酸等の観点から二次精錬用フランクスとして注目されている。しかしながらこれらのフランクスは水蒸気キャパシティーが高いことが予測され、溶鋼の水素吸収及び放出挙動に影響すると考えられる。鋼中の水素は微量でも白点、毛割れ、遅れ破壊などの脆化現象を引き起こす有害元素である。したがって溶融アルミニネートスラグの水蒸気溶解度及び溶解速度に関する研究は重要である。溶融スラグの水蒸気溶解度に関しては、従来著者らを含め数多くの研究¹⁾⁻⁴¹⁾⁴⁴⁾⁴⁶⁾が行われており、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系についても K. SCHWERDTFEGER ら⁴¹⁾が熱重量法により 1873 K で測定を行っている。しかしながら溶解速度に関する報告⁴²⁾⁻⁴³⁾⁴⁵⁾⁴⁷⁾は少ない。これまで珪酸塩スラグに関しては D. J. ZULIANI ら⁴²⁾が熱天秤を用い $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系について、また、R. STERMSEK と K. W. LANGE⁴³⁾は改良 Sieverts 法を用い $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系について、また、著者ら⁴⁵⁾⁴⁷⁾は試料採取法により $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$,

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系について水蒸気溶解速度を測定している。これらの研究ではいずれも水蒸気溶解過程の律速段階をスラグバルク中の拡散と考え、水蒸気の見かけの拡散係数を求めている。

本研究では、アルミニネートスラグの基本系である $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系、及び $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ に MgO , SrO , BaO を添加した三元系について、熱重量法を用いて 1823~1973 K の温度範囲で水蒸気溶解度、及び溶解、放出速度を測定した。実験結果から、水蒸気溶解、放出過程の律速段階を検討し、水蒸気の見かけの拡散係数を求め、さらに、溶融アルミニネート中の水蒸気の存在形態について考察した。

2. 実験装置及び方法

2.1 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。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、加熱炉及び電子天秤からなる。混合ガス中の水蒸気分圧は、精製したアルゴンを予備飽和器及び恒温槽中に保持した水蒸気凝縮器を通すことによって調整した。予備実

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 2 月 19 日受付 (Received Feb. 19, 1990)

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

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

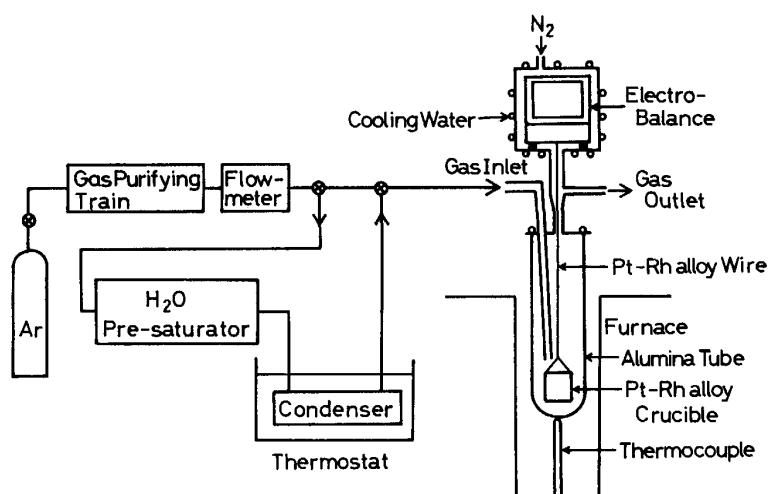


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

験の結果本実験で用いた混合ガス流量 100~400 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 (LaCrO_3) 発熱体を用いた電気抵抗炉で、均熱帶は $\pm 1\text{ K}$ の範囲で 3 cm である。反応管はアルミナ質の一端閉管で内径 42 mm、外径 50 mm、長さ 500 mm、ガス導入管はアルミナ質で外径 8 mm 内径 5 mm である。溶解用るつぼは白金-20% ロジウム合金製で、形状は高さ 25 mm、内径 24 mm の円筒状である。るつぼは、底部の変形を防止するためアルミナ製の円盤上にのせて、白金-ロジウム合金線及びステンレス鋼線によって上部の熱天秤から吊り下げた。ガス導入管のノズル先端部と試料溶解用るつぼ上端の距離は 20 mm とした。炉の温度制御は、発熱体最高温度近傍に設置した 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、 $\pm 1\text{ K}$ の精度で制御した。実験温度はるつぼ近傍に挿入した 30% Rh-Pt/6% Rh-Pt 熱電対によって測定した。電子天秤は、メトラー社製 AE240 を使用した。天秤の最小感度は秤量重量 41 g において 0.01 mg である。電子天秤は黄銅製の恒温箱に收め天秤室内の温度変動が $\pm 0.1\text{ K}$ 以内となるよう冷却水温度を制御した。また、恒温箱内には一定流量一定温度の窒素ガスを流した。電子天秤から試料重量の数値の出力を専用インターフェースを介してパーソナルコンピューターに取り込みデータの解析を行った。

2・2 スラグ試料

アルミネートの原料として試薬特級 Al_2O_3 , MgO , CaCO_3 , SrCO_3 及び BaCO_3 を用いた。目的組成に配合した試料を白金ロジウム合金るつぼ中、アルゴン雰囲気で約 10 h, 1123 K に保持して炭酸塩から CO_2 を除去し、さらに 1573 K で約 20 h 焼結後、粉碎し測定に供

した。いくつかの試料に関して測定後の組成を化学分析した結果、初期の配合比と分析誤差範囲内で一致したため、すべての組成を配合比から決定した。溶解速度測定のための 1 回ごとの溶解スラグ量はスラグ中水蒸気の定量精度を保証し得る量を確保しなければならず、またスラグ浴の熱対流を防止するためには浴深さが小さいほど望ましい。以上の点及び天秤の秤量限界を考慮し、スラグ重量は 13 g を標準とした。スラグ浴深さは試料の密度にもよるが約 10 mm である。

2・3 実験方法

秤量した試料をるつぼに挿入し、反応管内均熱部に吊り下げ、乾燥アルゴン中、1973 K で溶融させる。溶融後、試料が十分脱ガスされ一定重量となるまで保持した後、所定の実験温度に設定する。炉内温度及び重量測定値が再び安定した後、一定水蒸気分圧に調整したアルゴン-水蒸気混合ガスを導入管を通じて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。試料が雰囲気と平衡し、水蒸気の溶解による重量変化がなくなり一定となった後、再び乾燥アルゴンを試料に吹き付けて水蒸気を放出させ、連続して重量変化を測定した。実験温度範囲は 1823 K~1973 K、アルゴン-水蒸気混合ガスの流量は 400 ml/min で一定とした。おのおのの試料について種々の条件で測定を繰り返した後試料をるつぼごと急冷して実験後の試料重量を確認した。

3. 実験結果

3・1 水蒸気の溶解、放出時の重量変化

実験で得られた重量変化の代表的な例を Fig. 2 に示す。従来著者らの行ったサンプリング法⁴⁵⁾⁴⁷⁾と比較して、連続的な重量の経時変化が正確に求められた。この曲線を解析することで水蒸気の溶解度及び溶解、放出速

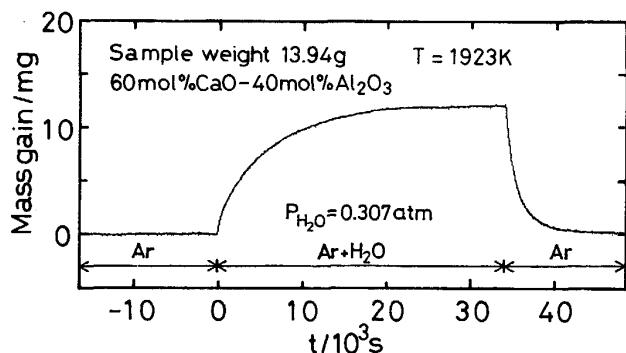


Fig. 2. Mass change during water vapor dissolution and desorption.

度が求められる。図から、水蒸気の溶解時と放出時の重量変化曲線は非対称で、放出に要する時間は溶解時に比べて短いことが分かる。

BaO, SrO 及び MgO を含んだ試料では、アルゴン-水蒸気混合ガス中において試料の蒸発による重量減少が認められたため、蒸発速度を一定と仮定し補正を行ってデータを解析した。また、本研究では乾燥アルゴンとアルゴン-水蒸気混合ガスの密度差による浮力変化等の影響を避けるため、水蒸気溶解度は 4・3 で述べる方法で、アルゴン-水蒸気混合ガス中における重量変化曲線のみを用いて計算により求めた。

3・2 溶融アルミニネートの水蒸気キャパシティー

速度論的検討の前に、水蒸気の溶解及び放出の駆動力を正確に評価するため、水蒸気の溶解度を決定する必要がある。従来多くの研究者によって溶融珪酸塩の水蒸気溶解度は水蒸気分圧の平方根に比例することが知られ、次のように水蒸気キャパシティー (K') が定義されている⁴⁸⁾

$$K' = (\% \text{H}_2\text{O})_s / P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで $(\% \text{ H}_2\text{O})_s$ は水蒸気溶解度 [mass%], $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は水蒸気分圧 [atm] である.

K' は水蒸気分圧に依存せず温度とスラグ組成のみの関数である。

アルミニートスラグに関しては SCHWERDTFEGER ら⁴¹⁾が熱重量法によって $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの 1873 K での水蒸気溶解度を 0.2~0.8 atm の水蒸気分圧範囲で測定し、(1)式の関係の成立を報告しており、本研究でも 0.1~0.5 atm の水蒸気分圧範囲で同様の関係を確認した。そこで以下では、水蒸気の溶解度を水蒸気キャパシティーによって表示する。

得られた CaO-Al₂O₃ 系の水蒸気キャパシティーと組成の関係を Fig. 3 に示す。本研究では、1823 K から 1973 K の温度範囲で測定を行っているが、水蒸気キャ

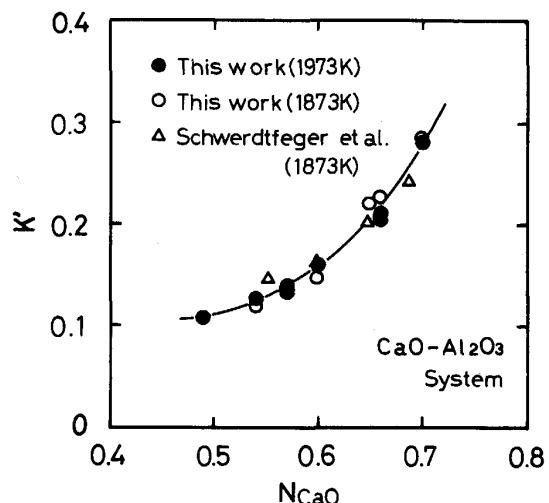


Fig. 3. Water vapor capacity K' of CaO-Al₂O₃ system, $K' = (\%H_2O)_s / P_{H_2O}^{1/2}$ [mass%·atm^{-1/2}].

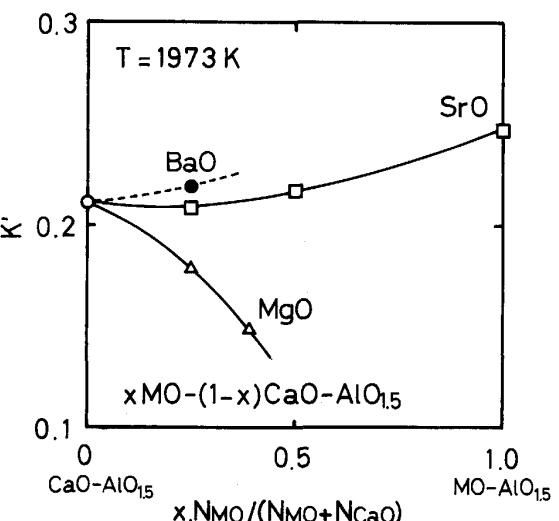


Fig. 4. Water vapor capacity K' of ternary MO-CaO-Al₂O₃ systems, $K' = (\%H_2O)_s / P_{H_2O}^{1/2}$ [mass%·atm^{-1/2}].

パシティーの温度依存性は無視できる程度で、溶解熱は ± 40 kJ/mol 以内である。また、水蒸気キャパシティーは CaO 濃度の増加と共に増大した。本研究の結果は SCHWERDTFEGER ら⁴¹⁾の 1873 K におけるデータとよく一致している。

次に、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の CaO を一部 MgO あるいは SrO に置き換えた時の水蒸気キャパシティーへの影響を Fig. 4 に示す。 CaO を MgO に置き換えると水蒸気キャパシティーは減少し、 SrO に置き換えると水蒸気キャパシティーは増大した。従って、陽イオン半径の大きなアルカリ土類酸化物ほど ($\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$) アルミニネートの水蒸気キャパシティーを増大さ

せる効果が高いと言える。

本研究で得られたアルカリ土類アルミネートスラグの水蒸気キャパシティは、著者らがこれまでに報告した珪酸塩スラグ系³¹⁾³²⁾³⁶⁾³⁹⁾⁴⁵⁾⁴⁷⁾に比べ、高い値を示している。また、本研究の CaO-Al₂O₃ 二元系の値は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系の値を $N_{\text{SiO}_2} \rightarrow 0$ へ外挿した値と良く一致している。

3・3 水蒸気溶解速度

予備実験でガス流量を 200~400 ml/min の範囲で変化させて水蒸気を溶解させた結果、溶解速度に差異は認められなかった。従って以後は混合ガス流量 400 ml/min 一定として実験を行った。

シリケートスラグに関する、著者らのこれまでの研究⁴⁵⁾⁴⁷⁾では、反応初期においてスラグ中の水蒸気濃度が、溶解開始からの時間の平方根に比例することが認められている。本研究における種々の水蒸気分圧下での水蒸気濃度と時間の平方根の関係を Fig. 5 に示す。図から、CaO-Al₂O₃ 系スラグにおいても、反応初期の水蒸気濃度と時間の平方根が比例関係にあることがわかる。また水蒸気分圧が高いほど水蒸気溶解速度は大きい。

3・4 水蒸気放出速度

3・1 で述べたように、水蒸気の溶解と放出は非対称で、放出速度は溶解速度よりも速い。また放出時には、

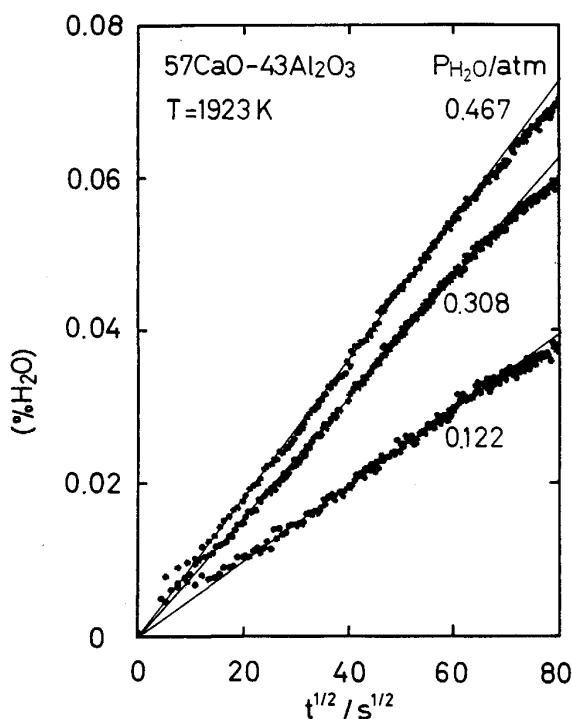


Fig. 5. Relationship between the water vapor content and the square root of time during water vapor dissolution.

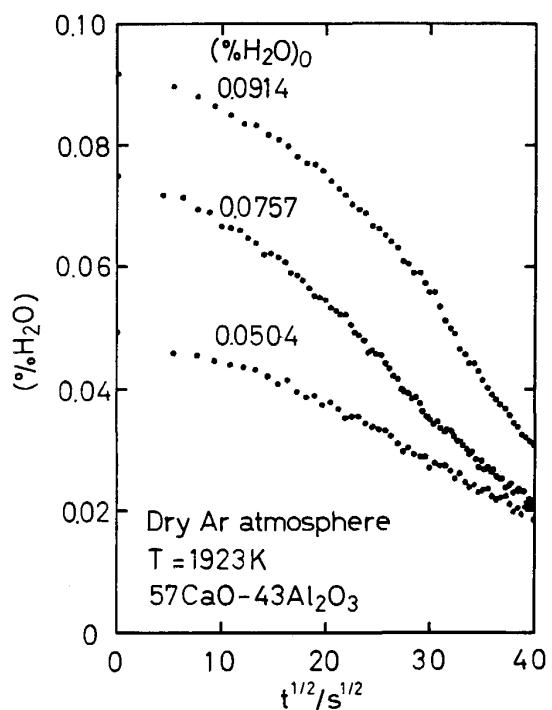


Fig. 6. Relationship between the water vapor content and the square root of time during water vapor desorption.

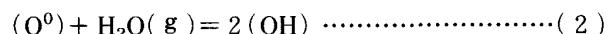
Fig. 6 に示すように水蒸気濃度と時間の平方根の間に直線関係は成立しない。

4. 考 察

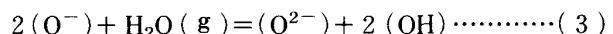
4・1 水蒸気のスラグ中の存在形態

従来の研究^{1)~3)31)36)44)46)}により、水蒸気はスラグ中において両性酸化物的な挙動をすることが知られている。溶融珪酸塩中への水蒸気の溶解反応は次のように考えられている。

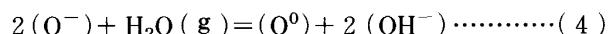
酸性スラグ



塩基性スラグ



または



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、また (OH) は水酸基、 (OH^-) は水酸イオンである。本研究における溶融アルミニネート中においても、水蒸気溶解度が水蒸気分圧に比例することや、溶融アルミニネートの構造から、同様の反応が考えられる。

多くの研究者によってアルカリ珪酸塩の水蒸気キャパ

シティーがある塩基度で極小値を示すことが報告されているが、これは(2)式から(5)式で示す反応の寄与の大小で説明される。アルカリ土類アルミニネートはシリカのような強酸性成分を含まず、またFig.3に示したようにアルカリ土類酸化物を加えるに従い水蒸気キャパシティーが単調に増加することから、主として水酸イオン(OH^-)の形態で溶解すると考えられる。式(5)の機構を仮定すると、アルカリ土類酸化物が多くなるほど酸素イオン(O^{2-})の活量が増大するために水蒸気キャパシティーが高くなると考えられる。また、陽イオン半径の大きなアルカリ土類酸化物ほど酸素イオンとの親和力が弱く、この効果が大きいと考えられる。

4・2 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。これらのうち最も大きな抵抗を有する過程が律速段階となる。

- a) ガス-スラグ界面ガス側境界相の物質移動
 - b) ガス-スラグ界面における化学反応
 - c) ガス-スラグ界面スラグ側境界相の物質移動
 - d) スラグ浴中の拡散

本研究においては、先に3・3で述べたように水蒸気溶解速度はガス流量に影響されないことから、a)の素過程は無視できる。珪酸塩スラグに関する従来の研究⁴²⁾⁴³⁾⁴⁵⁾⁴⁷⁾では、著者らによるものを含め、すべて水蒸気の溶解反応の律速段階はd)のスラグ浴中の拡散と考えられている。そこで本研究でもスラグ浴中の水蒸気の非定常拡散モデルについて検討する。3・1で述べたように、水蒸気の溶解と放出は非対称なので、まず溶解の過程について検討を行う。

4・3 溶融スラグ中の水蒸気の非定常拡散律速モデル

溶融スラグ中における水蒸気の拡散種は明確ではないが、ここでは、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、見かけ上の中性の水蒸気 (H_2O) の拡散として扱う。

本研究においては、スラグ浴全体がほぼ平衡に達するまで実験を行っており、速度式としては、有限体中の拡散を考えなければならない。しかし、反応の初期においては、近似的に半無限体中の拡散と考えることができる。

るつぼ底部での拡散種の跳ね返りを無視して、(6)式の半無限体中の拡散の条件で FICK の第 2 法則を解くと、(7)式が得られる。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{初期条件} & x > 0, \quad C = (\% \text{H}_2\text{O})_0 \\ \text{境界条件} & x = 0, \quad C = (\% \text{H}_2\text{O})_s \\ & x = \infty, \quad C = (\% \text{H}_2\text{O})_\infty \end{array} \right\} \dots\dots (6)$$

$$\frac{(\% \text{H}_2\text{O}) - (\% \text{H}_2\text{O})_0}{(\% \text{H}_2\text{O})_s - (\% \text{H}_2\text{O})_0} = \frac{2}{l} (D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t / \pi)^{1/2} \dots\dots\dots(7)$$

ここで、($\% \text{H}_2\text{O}$)は時間 t における水蒸気の平均濃度 [mass%], ($\% \text{H}_2\text{O}$)₀ は初期の水蒸気濃度 [mass%], $D_{\text{H}_2\text{O}}$ は見かけの水蒸気の拡散係数 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], l はスラグ浴深さ [cm], C はスラグ浴中の位置 x [cm] における水蒸気濃度 [mass%] である。また、見かけの水蒸気の拡散係数は濃度に依存しないと仮定した。

一方、るつぼ底部からの跳ね返りを考えて、FICK の第2法則を有限体中の拡散の境界条件(8)式を用いて解くと(9),(10)式を得る。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{初期条件} & x > 0, \quad C = (\% \text{H}_2\text{O})_0 \\ \text{境界条件} & x = 0, \quad C = (\% \text{H}_2\text{O})_s \\ & x = l, \quad \partial C / \partial x = 0 \end{array} \right\} \dots\dots (8)$$

$$\frac{(\% \text{H}_2\text{O}) - (\% \text{H}_2\text{O})_0}{(\% \text{H}_2\text{O})_s - (\% \text{H}_2\text{O})_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2}$$

$$\exp\{- (2n-1)^2 \cdot \theta\} \dots \dots \dots (9)$$

ここで、

Fig. 5 に示すように、反応初期において水蒸気濃度と反応時間の平方根の間には比例関係が認められることから、水蒸気の溶解はスラグバルク中の水蒸気の拡散に律速されると考えられる。そこで、式(9)を実験結果の解析に適用した。Fig. 7 に示すように、実験結果は式(9)からの計算値ときわめて良く一致する。ここで式(9), (10)中の水蒸気溶解度と見かけの拡散係数は反復アルゴリズムの最小自乗法によって決定した。また、計算においては、(9)式の右辺の級数の第5項目までを用い、水蒸気の初期濃度 ($\% \text{H}_2\text{O}$)₀ = 0 とみなした。

以上の計算により実験結果から見かけの水蒸気の拡散係数が求められるが、るつぼ-スラグ界面が見かけの拡散係数に影響する可能性が考えられる。シリケートスラグに関する著者らの従来の研究⁴⁷⁾では、スラグ-白金界

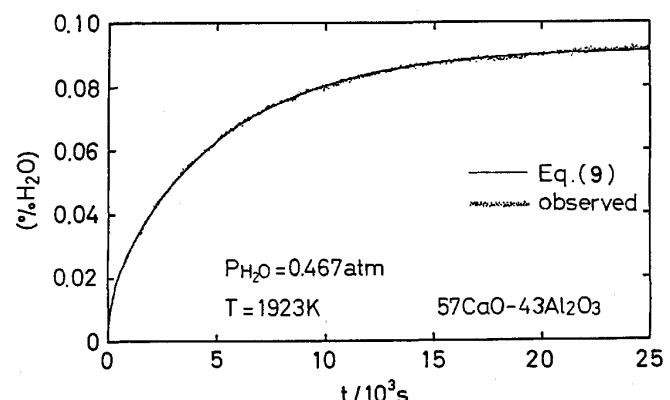


Fig. 7. Comparison of the observed dissolution rate and the evaluated curve by non-steady diffusion model, Eq. (9).

面積 $A_{\text{Pt-slag}}$ がガス-スラグ界面積 $A_{\text{gas-slag}}$ の 7 倍以上となると、見かけの水蒸気の拡散係数に影響が現れる。CaO-Al₂O₃ 系スラグ中の水蒸気の見かけの拡散係数に及ぼす浴深さの影響を Fig. 8 に示す。図から、浴深さ l が 0.5 cm から 1 cm の範囲 ($A_{\text{Pt-slag}}/A_{\text{gas-slag}} = 1.8 \sim 2.6$) では見かけの拡散係数が一定となっていることがわかる。従って本研究の実験条件ではるつば-スラグ界面の影響は無視できる。

以上の検討から、本研究の実験条件において、溶融アルミニネート中への水蒸気の溶解は、スラグバルク中の水蒸気の拡散が律速すると考えられる。

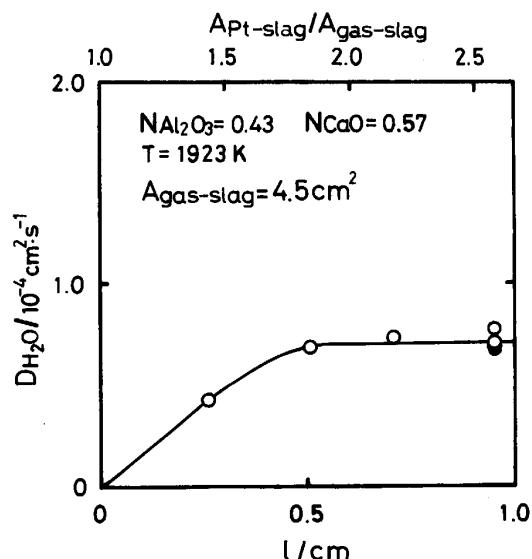


Fig. 8. Effect of bath thickness on the apparent diffusion coefficients of water in CaO-Al₂O₃ slag.

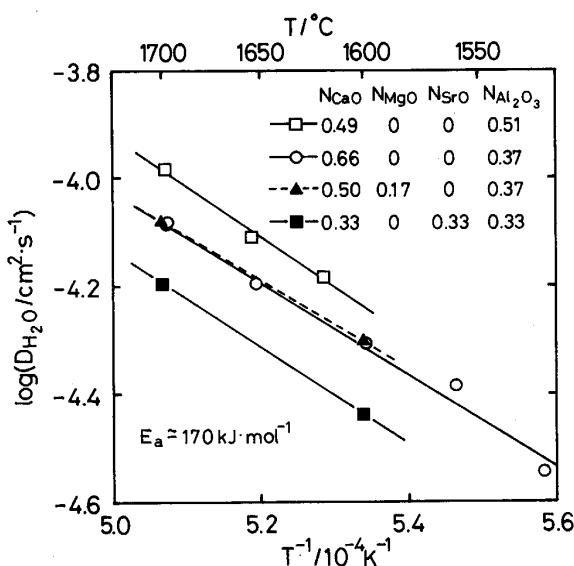


Fig. 9. Temperature dependency of the apparent diffusion coefficients of water in aluminate slags.

4・4 水蒸気の見掛けの拡散係数の温度依存性

アルミニネートスラグ中の水蒸気の見かけの拡散係数と温度の関係を Fig. 9 に示す。本研究で扱ったアルカリ土類アルミニネートでは、温度依存性はスラグ組成によらずほぼ一定で、図の直線の傾きから求められる活性エネルギーは約 170 kJ/mol である。

4・5 水蒸気の見掛けの拡散係数に及ぼすスラグ組成の影響

CaO-Al₂O₃ 二元系スラグ中の水蒸気の見かけの拡散係数とスラグ組成の関係を Fig. 10 に示す。図より CaO の増加と共に拡散係数が減少することが分かる。

CaO-Al₂O₃ 二元系スラグ中の CaO を、他のアルカリ土類酸化物に置き換えた場合に、拡散係数に及ぼす影響

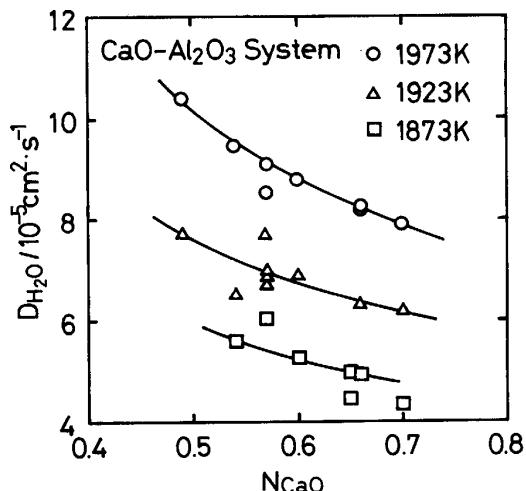


Fig. 10. Apparent diffusion coefficients of water in CaO-Al₂O₃ system.

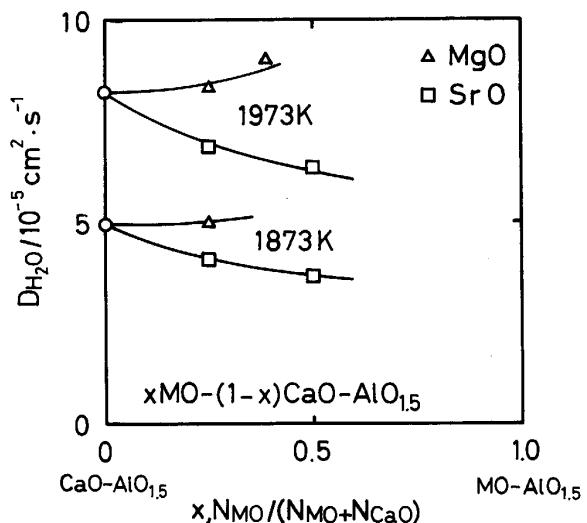


Fig. 11. Apparent diffusion coefficients of water in ternary MO-CaO-Al₂O₃ systems.

を Fig. 11 に示す。図から CaO を MgO に置き換えると拡散係数はわずかに増加し、 SrO に置き換えると拡散係数が減少することが分かる。アルカリ土類酸化物は溶融アルミニネート中の水蒸気の見掛けの拡散係数を減少させ、その効果は陽イオン半径の大きな酸化物 ($\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$) ほど大きいと考えられる。

本研究及び著者らの以前の研究⁴⁵⁾⁴⁷⁾で得られたスラグ中の水蒸気の見かけの拡散係数を、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. 12 に示す^{49)~58)}。水蒸気の見かけの拡散係数は他の元素に比べて大きく O^{18} に比較して約 1 オーダーほど高い。また活性化エネルギーは比較的小さい。

このように水蒸気の見かけの拡散係数が大きいことから、水蒸気は、スラグの酸、塩基の度合いにより、水酸イオン (OH^-) あるいは水酸基 (-OH) の形態で存在するにもかかわらず、水溶液中の水素イオン及び水酸イオンの拡散と同様に、プロトンがジャンプしながら移動する機構を考える方が妥当と思われる⁴⁷⁾。

4・6 溶融アルミニネート中の水蒸気の存在形態

従来の研究により⁴⁷⁾、溶融シリケートスラグにおいて、見かけの水蒸気の拡散係数及び活性化エネルギーが塩基度 1 付近で急激に変化することが知られている。このことから、水蒸気の拡散機構及び存在形態が酸性スラグ中と塩基性スラグ中では異なると考えられる。

本研究で扱ったアルカリ土類アルミニネートでは、スラグの組成を変化させても、見かけの水蒸気の拡散係数及び活性化エネルギーには急激な変化はみとめられない。

従って本研究の組成範囲内では、アルカリ土類アルミニネート中の水蒸気は、式(4)または式(5)の機構によって水酸イオン (OH^-) の形態で存在すると考えられる。以上の速度論的な検討からの結論は 4・1 で行った水蒸気キャパシティーについての検討と一致する。

4・7 水蒸気放出速度に関する検討

水蒸気放出の実験結果について解析し、4・2 で述べた b)~d) の各過程の律速の可能性について検討した結果、水蒸気放出速度は溶解時とは異なり、ガス-スラグ界面スラグ側境膜内の物質移動律速モデルに最も良く従った。しかし、このモデルではスラグバルク中の水蒸気濃度を一定と仮定しており、水蒸気の溶解に関して仮定した条件とは一致しない。水蒸気放出の機構に関しては、今後さらに研究が必要と考えられる。

5. 結 言

熱重量法により、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグへの水蒸気の溶解度及び溶解、放出速度を測定し以下の結論を得た。

(1) 各系の水蒸気溶解度 (% H_2O)_s を求め、水蒸気キャパシティー ($K' = (\% \text{H}_2\text{O})_s / P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$) で表示した。

(2) アルカリ土類アルミニネートスラグの水蒸気キャパシティーは、スラグ中のアルカリ土類成分が増すほど増大した。

(3) 水蒸気溶解速度は、スラグバルク中の水蒸気の非定常拡散律速モデルであらわされ、水蒸気の見かけの拡

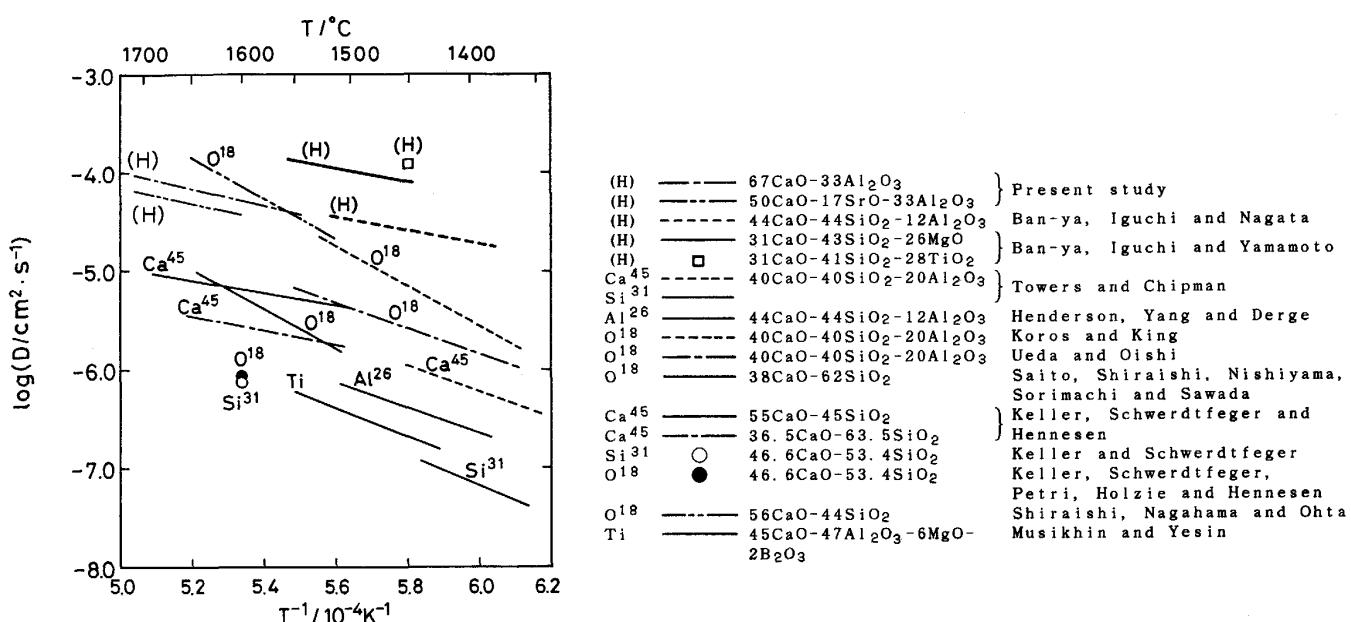


Fig. 12. Comparison of diffusion coefficients of (H), O^{18} , Ca^{45} , Si^{31} , Al^{26} and Ti in liquid slags.

散係数 D_{H_2O} が求められた。

(4) アルカリ土類アルミニートスラグ中の見かけの水蒸気の拡散係数は、スラグ中のアルカリ土類成分が増すほど減少した。

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. 25T
- 3) L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech., **41** (1957), p. 304T
- 4) C. R. KURKJIAN and L. E. RUSSELL: J. Soc. Glass Tech., **42** (1958), p. 130T
- 5) L. A. BARMIN, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: Izv. VUZ, Chern. Metall. (1958) 6, p. 65
- 6) A. J. MOULSON and J. P. ROBERTS: Nature, **182** (1958), p. 200
- 7) H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., **32** (1959), p. 81
- 8) H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., **32** (1959), p. 142
- 9) H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., **32** (1959), p. 278
- 10) H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., **32** (1959), p. 314
- 11) H. SCHOLZE, H. FRANZ and I. MERKER: Glastechn. Ber., **32** (1959), p. 421
- 12) R. V. ADAMS and R. W. DOUGLAS: J. Soc. Glass Tech., **43** (1959), p. 147T
- 13) A. J. MOULSON and J. P. ROBERTS: Trans. Brit. Ceram. Soc., **59** (1960), p. 388
- 14) A. J. MOULSON and J. P. ROBERTS: Trans. Far. Soc., **57** (1961), p. 1208
- 15) R. V. ADAMS: Phis. Chem. Glasses, **2** (1961), p. 39
- 16) R. V. AADMS: Phis. Chem. Glasses, **2** (1961), p. 50
- 17) I. A. NOVOKHATSKII, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: Izv. VUZ, Chern. Metall. (1961) 4, p. 5
- 18) I. A. NOVOKHATSKII, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: Izv. VUZ, Chern. Metall. (1961) 10, p. 10
- 19) I. A. NOVOKHATSKII, O. A. ESIN and S. K. CHUCHUMAREV: Izv. VUZ, Chern. Metall. (1961) 11, p. 22
- 20) 阿部吉彦: 鉄と鋼, **47** (1961), p. 693
- 21) 阿部吉彦: 鉄と鋼, **47** (1961), p. 902
- 22) 今井光雄, 大井 浩, 江見俊彦: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 111
- 23) G. HETHERINGTON and K. H. JACK: Phis. Chem. Glasses, **3** (1962), p. 129
- 24) G. HETHERINGTON and K. H. JACK: Phis. Chem. Glasses, **3** (1962), p. 141
- 25) H. FRANZ and H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., **36** (1963), p. 347
- 26) J. M. UYS and T. B. KING: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 492
- 27) J. M. UYS and T. B. KING: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 1457
- 28) 今井光雄, 大井 浩, 江見俊彦: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 465
- 29) 今井光雄, 大井 浩, 江見俊彦: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 878
- 30) V. A. KOZLOV: Izv. VUZ, Chern. Metall. (1965) 10, p. 5
- 31) T. FUKUSIMA, Y. IGUCHI, S. BAN-YA and T. FUWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **6** (1966), p. 225
- 32) 不破 祐, 萬谷志郎, 福島 勤, 井口泰孝: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 91
- 33) M. W. DAVIES and A. SPASSOV: J. Iron Steel Inst., **205** (1967), p. 1031
- 34) G. S. ERSHOV and I. A. NOVOKHATSKII: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally (1968) 2, p. 40
- 35) G. S. ERSHOV and I. A. NOVOKHATSKII: Russ. Metall. (USSR) (1968) 2, p. 30
- 36) Y. IGUCHI, S. BAN-YA and T. FUWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **9** (1969), p. 189
- 37) M. WAHLSTER and H.-H. REICHEL: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 19
- 38) H. ENDE, K. HAGEN and H. TRENKLER: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 27
- 39) Y. IGUCHI and T. FUWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **10** (1970), p. 29
- 40) P. L. SACHDEV, A. MAJDIC and H. SCHENCK: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1537
- 41) K. SCHWERDTFEGER and H. G. SCHUBERT: Metall. Trans., **9B** (1978), p. 143
- 42) D. J. ZULIANI, M. IWASE, A. MCLEAN and T. R. MEADOWCROFT: Can. Metall. Quarterly., **20** (1981), p. 181
- 43) R. STERMSEK and K. W. LANGE: Can. Metall. Quarterly., **20** (1981), p. 189
- 44) D. J. ZULIANI, M. IWASE and A. MCLEAN: Trans. Iron Steel Soc., **1** (1982), p. 61
- 45) 萬谷志郎, 井口泰孝, 永田俊介: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 55
- 46) D. J. SOSINSKY, M. MAEDA and A. MCLEAN: Metall. Trans., **16B** (1985), p. 61
- 47) 萬谷志郎, 井口泰孝, 山本誠司: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2210
- 48) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 49) H. TOWERS and J. CHIPMAN: J. Met., **9** (1957), p. 769
- 50) J. HENDERSON, L. YANG and G. DERGE: Trans. Metall. Soc. AIME, **221** (1961), p. 56
- 51) P. J. KOROS and T. B. KING: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 299
- 52) 上田 弘, 大石行理: 岐硝子工業技術奨励会研究報告, **16** (1970), p. 201
- 53) T. SAITO, Y. SHIRAISHI, N. NISHIYAMA, K. SORIMACHI and Y. SAWADA: 4 th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes (日本鉄鋼協会編) (1973), p. 53
- 54) H. KELLER, K. SCHWERDTFEGER and K. HENNESEN: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 67
- 55) H. KELLER and K. SCHWERDTFEGER: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 551
- 56) H. KELLER, K. SCHWERDTFEGER, H. PETORI, R. HOLZIE and K. HENNESEN: Metall. Trans. B, **13** (1982), p. 237
- 57) Y. SHIRAISHI, H. NAGAHAMA and H. OHTA: Can. Metall. Quarterly, **22** (1983), p. 37
- 58) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: Doklad. Akad. Nauk. SSSR (1961) 2, p. 388