

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	多元系スラグ中の拡散に関する理論的及び実験的研究
Title(English)	
著者(和文)	永田和宏
Author(English)	Kazuhiro Nagata
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第793号, 授与年月日:1975年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:後藤和弘
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第793号, Conferred date:1975/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

多元系スラグ中の拡散に関する
理論的および実験的研究

指導教官 後藤和弘助教授

1975年 5月

東京工業大学金属工学科博士課程

永田和宏

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、実に多くの方々の御援助を受け、励ましの御言葉をいただきましたので、ここに心から感謝いたします。

東京工業大学助教授、工学博士の後藤和弘先生は指導教官として、学部での卒業研究以来力強く御指導下さいました。そして常に私を暖かく見守り、励まして下さいました。

東京工業大学教授、工学博士の染野檀先生は、卒業研究以来有様な御助言を与えて下さいました。そして常に私を勇気づけて下さいました。

東京工業大学助手、工学博士の窪部実先生には本研究に限らず様々な面での御相談にのって下さり、また力強い励ましをして下さいました。

東京工業大学助手、工学博士の川上正博先生からは本論文第三章の実験を行うにあたりその糸口を与えて下さいました。

東京工業大学校官の小林睦弘先生にはX線マイクロアナライザーを使用するにあたり、いろいろと御便宜を計って下さいました。

その他、研究室の皆様からは数え切れないほどいろいろな御援助をいただきました。

ここに再度感謝の意を込め、お礼申し上げます。

永田和宏

1975年

目 次

謝 辞

第一章 緒論

- 1] 本研究の目的 ----- 1
- 2] 多元系スラッグ中の拡散現象について ---- 3
- 3] スラッグ-メタル間反応の律速段階の
決定に関する従来の研究 ----- 6
- 4] 溶融スラッグ中の拡散係数に関する従
来の研究 ----- 11
- 5] 本論文の内容 ----- 13
- 第一章参考文献 ----- 18

第二章 多元系イオン液体中の拡散理論と
その応用

- I] 緒言 ----- 23
- II] 理論
- II-1) 同じ内部座標を用いたトランスポート
係数と拡散係数マトリックスの関係の
完全な一般式 ----- 30

II - 2) ボルツマン - マタノの方法によって

濃度分布の実測より得られる相互拡散係数
と任意の内部座標を用いたトランスポート
係数の間の関係 ----- 36

II - 3) 試料中に埋め込んだ不活性なマーカーの速度
とマーカーで定義されるトランスポート
係数の間の関係 ----- 43

II - 4) イオンのトレーサ - 拡散係数と
任意の内部座標を用いたトランスポート
係数の間の関係 ----- 47

II - 5) 電導度およびイオンの内部輸率と
任意な内部座標を用いたトランスポート
係数の間の関係 ----- 50

III] 上記の関係を用了種々の応用例

III - 1) 電導度、イオンの輸率およびイオン
のトレーサ - 拡散係数の実測値に基づく
トランスポート係数の計算 ----- 52

i) $\text{CaO} - 50 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$ スラッグ中の平均粒子
速度を内部座標に用了の計算 ----- 54

ii) $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量%) 溶融スラッグ

中の平均粒子速度を内部座標に用いた

Liの計算

-----56

iii) イオンの平均粒子速度を内部座標に

用いたトランスポート係数からの相互

拡散係数および酸素、アルミニウムの

トレーサー 拡散係数の推算

-----59

IV-2) 二元系酸化物中における相互拡散係数

とイオンのトレーサー 拡散係数の間の

近似的関係

-----64

IV-3) 擬二元系相互拡散係数を利用した

多元系拡散の近似的取り扱い

-----69

IV-4) 拡散律速の場合の多元系スラッグに

覆われた金属浴の気相酸化の速度式

-----76

IV-5) 拡散律速による多元系スラッグによる

金属浴の脱硫速度式

-----79

IV] 結言

Appendix]

1) イオンのフラックスと基準わく

-----86

2) $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックス中の相互拡散係数 とトランスポート係数の間の関係-----	88
---	----

3) 内部座標に CaO の局部平均粒子速度を とった場合のトランスポート係数の間の 関係-----	91
---	----

4) 外部輸率と内部輸率-----	93
第二章参考文献-----	97

第三章 電気化学的手法によるスラッグ-メタル間 反応の律速段階の決定および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラッグ、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラッグ中の相互拡散係数 の測定	
--	--

I] 序-----	101
-----------	-----

II] 実験-----	102
-------------	-----

III] 実験結果および考察	
----------------	--

III-1) Si および Al の移動の律速段階-----	109
--	-----

III-2) 三元系スラッグ中の SiO_2 と CaO の 擬二元系相互拡散係数-----	116
---	-----

III-3) スラッグ相中の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 相互拡散係数-----	125
--	-----

Ⅲ - 4) 相互拡散係数の誤差および再現性 --- 127

Ⅳ] 結言 ----- 133

第三章参考文献 ----- 135

第四章 $10\mu\text{sec}$ および 10sec までの時間範囲に
おけるスラッグ-メタル間反応の律速段階
と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラッグ中の CaO-SiO_2
擬二元系相互拡散係数の測定

I] 緒言 ----- 137

II] 実験 ----- 140

III] 実験結果および考察

Ⅲ - 1) 短時間範囲における Si の移動の
律速段階と、 CaO-SiO_2 擬二元系相互拡散
係数の測定 ----- 146

Ⅲ - 2) 相互拡散係数の誤差と再現性 ----- 157

Ⅳ] 結言 ----- 163

Appendix] オシロスコプによる高温における
電解セルの起電力の測定と雑音の除去 --- 164
第四章参考文献 ----- 173

第五章 結論

1) 本研究のまとめ

174

2) 今後の研究

177

Figure Captions

第2章

- Figure 1 Calculated Value of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Interdiffusivity in $\text{CaO-50Al}_2\text{O}_3$ Slag
- Figure 2 Penetration Curve of CaO , SiO_2 and Al_2O_3 calculated in $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Al}_2\text{O}_3$ Slag at 1500°C for 40 minutes interdiffusion
- Figure 3 CaO-SiO_2 Quasibinary interdiffusivity estimated and measured in $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Al}_2\text{O}_3$ Slag
- Figure 4 Diffusion path plot in a quasiternary composition diagram
- Figure 5 Schematic diagram for External transference number measurement

第3章

- Figure 1 The Construction of the Electrolysis Cell Assembly and the Electric Circuit;
W) Working electrode, C) Counter electrode, R) Reference electrode, 1) Molten Alloy
2) Molten alloy leaked out, 3) Lanthan chromate, 4) Alumina crucible, 5) Molten Slag, 6) Molybdenum net, 7) Molybdenum wire, 8) Gas inlet, 9) Thermocouple.
- Figure 2 Photograph of the Arrangement
- Figure 3 Photograph of the Cell
- Figure 4 The Section of the Cell
- Figure 5 Potential Change in Silicon Transfer by Supplying Current
- Figure 6 Concentration Profile of Silicon and Aluminum near the Reaction Interface between $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Al}_2\text{O}_3$ Slag and $\text{Fe-15\%Si}$ Alloy after Supplying Constant Current
- Figure 7 Potential Change in Aluminium Transfer by Supplying Current
- Figure 8 The Relation between $\log(a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{CaO}}^2)$ and weight % of SiO_2
- Figure 9 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer
- Figure 10 Temperature Dependency of the Quasi Binary Interdiffusivity of Lime and Silica in $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Al}_2\text{O}_3$ Slag
- Figure 11 The Relation between $\log(a_{\text{CaO}}^3/a_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ and weight % of Al_2O_3
- Figure 12 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Aluminium Transfer
- Figure 13 Temperature Dependency of the Interdiffusivity of Lime and Alumina in $50\text{CaO-50Al}_2\text{O}_3$ Slag
- Figure 14 Relation between the Current density and the Quasi Binary Interdiffusivity of CaO-SiO_2

第4章

- Figure 1 The Construction of the Electrolysis Cell Assembly for Short time range current supply;
1) Slag, 2) Solid Si rod, 3) Counter, 4) Reference, 5) Earth, 6) Alumina crucible
7) Alumina tube, 8) Thermocouple, 9) Gas inlet, 10) Electric furnace, 11) Shelter plate.
- Figure 2 The Constant Current Generator

- Figure 3 Potential Change in Silicon Transfer by Supplying Current for Short range of Time
- Figure 4 Potential Change in Silicon Transfer by Supplying Current for Short range up to $100\mu\text{sec}$
- Figure 5 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer for Short range of Time at 1366°C ..
- Figure 6 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer for Short range of Time at 1337°C
- Figure 7 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer for Short range up to $100\mu\text{sec}$
- Figure 8 Time dependency of the Slope of Overpotential and Square Root of Time at 1366°C
- Figure 9 Time dependency of the Slope of Overpotential and Square Root of Time at 1337°C
- Figure 10 Temperature dependency of the Quasi Binary Interdiffusivity of CaO and SiO_2 in $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag for Short range of Diffusion Time
- Figure 11 The Section of the Cell
- Figure 12 Relation between the Current Density and the Quasi Binary Interdiffusivity of $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ for Short range of Diffusion Time
- Figure 13 Earth Circuit avoiding noises
- Figure 14 Efficiency of Earth and Instrument to eliminate noises

List of the Tables

第1章

- Table I Kinetic studies on silica reduction from slag to metal and comparison of rate-controlling steps proposed (in chronological order)
- Table II The List of Tracerdiffusivity, Selfdiffusivity and Interdiffusivity in Molten Slag

第3章

- Table I The Quasi Binary Interdiffusivity of Silica and Lime in the Molten $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag
- Table II The Interdiffusivity of Alumina and Lime in the $50\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag

第4章

- Table I Quasi Binary Interdiffusivity of Silica and Lime in the Molten $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag measured for the Time Range of 10^{-6} sec to 10sec

第一章 緒 論

1.1 本研究の目的

製鉄技術は鉄鉱石中の酸化鉄を還元し、材料の観点から有害である不純物を除去し、かつ有益な元素を添加して鋼を作る技術である。鉄鋼製錬過程で生成するシリカを主成分とする溶融スラッグの役割は溶鉄中の不純物の酸化とその吸収、ガス相から酸素が鋼に移行する速度のコントロールと炉内雰囲気中の H_2O 、 N_2 、 S からの溶鋼の保護、および鋼の加熱速度のコントロールである。溶鉄と溶融スラッグ間の反応は不均一反応であり、その反応過程は界面における化学反応の他に界面への反応物質の供給および界面からの生成物質の離脱という過程が伴う。高温では化学反応それ自身の速さは非常に大きいので、反応界面に対する反応物質の供給、離脱の移動速度が全体の反応速度を律速している場合が多い。さらに溶鉄中の物質の拡散係数はスラッグ中よりも一桁くらい大きい場合が多いので、このような場合には全体の反応速度はスラッグ中の拡散速度に律速される。実際には界面に移して

形成されるスラグ相の拡散層における相互拡散速度に帰着する。

溶鉄や溶融スラグ中の相互拡散現象を定量的に取り扱い、拡散係数を求めることは鉄鋼製錬の反応速度の律速段階を検討したり、その速度を予測する上で實際上非常に重要である。またトレーサー拡散係数や粘性係数、電導度、輸率とともに、溶鉄、溶融スラグ中の輸送現象の一つであり、これらから液体構造を解明するための有力な情報を得ることもできる。しかし現状では固相合金系に較べ溶融鉄合金や溶融スラグにおけるこれらの物性値の測定例は少なく、組成範囲も限られている。特に溶融スラグ中の相互拡散係数を測定した研究は少ない。

電導度とイオンのトレーサー拡散係数、輸率を相互に関連付けられ式として、Nernst-Einsteinの式がある。しかし相互拡散係数を含めてこれらの物性値を厳密に相互に関連付け、またこれらの物性値とトランスポート係数を関係づけた理論的研究はない。

本研究では次のことを目的とする。①多元系スラグ中の相互拡散係数の値を、トレーサー拡散係数、電導度お

よバイオンの内部輸率の実測値から、実際に相互拡散実験を行わないでも計算によって求める理論的方法を提案する。②多元系スラッグ中の拡散に関する具体的な諸問題を解決するために、実測の易しいトレーサー拡散係数を用いた近似式を提案する。③実験を行って、多元系スラッグ中の相互拡散係数を測定する。そして、この実測値と①で行った理論的計算によって求めた値とを比較する。この測定には従来の拡散計法やキャピラリー・リザーバー法とは原理的に異なり新しい方法、すなわち電気化学的な手法を確立する。

以上の目的に関して、本章では以下に少し説明を加えるとともに、従来の研究をまとめた。

2] 多元系スラッグ中の拡散現象について

拡散は現象論的には熱伝導や電気伝導と全く同様に取り扱うことができる。すなわち、熱流量が温度勾配に比例するのに対応して、拡散流量は濃度勾配に比例する。このことを最初に実験的に見出し、それは Fick¹⁾ である。(1855年) 彼の研究は Fick の第一法則と第二法則に定式化され、二元系における拡散に関して定量的な取り扱いを可能にした。その後約一世紀たって Onsager²⁾ はこれを

での非平衡の熱力学を基礎に多元系における拡散の理論的基礎を確立した。その中で彼は、ある成分の拡散フラックスが他の成分を含めた全てに作用している力を原因として起こると考え、

拡散フラックスと力の同次線形関数である現象方程式を書き下した。そしてその比例係数である現象係数 L_{ik} の間に $L_{ik} = L_{ki}$ なる相互関係が成り立つことを導いた。彼はまた、それに対応して多元系における拡散に対して Fick の第一法則の拡張が可能である事を示した。³⁾ それは、成分 i の拡散流は自分自身の濃度勾配ばかりでなく、他の全ての成分の濃度勾配によっても引き起こされるというものである。

Onsager の多元拡散に関する理論は Klemm⁴⁾ や Laitz⁵⁾ によって水溶液や熔融塩中の拡散現象の研究に応用されている。しかし、熔融状態の多元系スラッグについて Onsager の多元拡散に関する理論が応用された例はない。

スラッグの構造に関する提案は二つなされている。一つは Körber, Olsen および Schenck⁶⁾ を中心とする分子

論的解釈である。すなわち、スラグは電氣的に中性な酸化物とその化合物からなり、スラグと溶鉄の間に質量作用の法則が成立するというものである。他方、

Nerasymentko⁷⁾ は溶融スラグを強電解質水溶液に準じて完全にイオン化しているものとみなす理論を展開した。スラグの電解質としての特性は実験的にも証明されており、スラグの電気分解や電気伝導度の測定が行われている。本論文第二章では、スラグの構造を決める必要はないが、取り扱いを簡単にするために、スラグが完全にイオンに解離している場合について、局部平衡の概念を用いて理論を展開した。

局部平衡とは次のような概念である。不可逆過程が起こっている非平衡な系のどの微小部分にも熱力学的な状態関数が存在し、そしてそれは相当する平衡系に対する関数と同じ形を持つ。具体的に述べると、スラグ中ではカチオン M^{2+} 、酸素アニオン O^{2-} と塩 MO の間に常に $M^{2+} + O^{2-} = MO$ という平衡が成り立っている。またスラグ中の金属酸化物 MO と溶鉄中の金属 M およびスラグ-溶鉄界面の酸素との間に $M(in Fe) + \frac{1}{2}O_2(interface) = MO(in slag)$ という関係が常に成り立っていることである。

多元素スラッグ中の拡散は次のように考えることができる。イオン性の多元素液体スラッグ中ではイオンの拡散は電気化学ポテンシャルの勾配によって進行する。多元素スラッグ中でイオンが1個ジャンプすると電気的中性条件を満足するために、他の全てのイオンは少しづつ移動して再配列し、結局系のエントロピーが最大になるように移動する。

このように拡散の機構は非常に複雑であり、特に異種イオン粒子間の相互作用を無視できない。したがって多元素スラッグ中の輸送現象の機構を拡散実験の結果のみより推定することは一般に困難であり、粘性、電導度などの実験と合わせて考える必要がある。このことはまた、従来行われてきたトレーサーによる拡散実験に対して、相互拡散実験の重要性を示すものである。

3] スラッグ-メタル間反応の律速段階の決定に関する従来の研究

本論文で行った多元素スラッグ中の相互拡散係数の電気化学的測定法は、スラッグ-メタル間における物質移動の

律速段階を決定する目的も含んでいる。したがってここでは、これに関する従来の研究を述べ、さらに本研究における実験方法の利点を述べる。

スラッグと溶鉄との間の物質移動は不均一反応なので界面での化学反応過程と、界面への物質移動過程に分けて解析することが出来る。溶鉄-スラッグ間の反応速度に関する研究は、炭素飽和鉄による FeO , MnO , SiO_2 の還元速度脱りん、脱硫速度の測定と、その律速段階を決定する研究が行われてきた⁸⁾。しかしどれも律速段階を決定するまでに致っておらず、むしろ互いに矛盾する結論に達している。例として表一表には SiO_2 の還元速度について行われた研究の全てをその実験条件、実験結果および律速段階に関する結論をまとめた。これらの研究の大部分は黒鉛ルツボを使用し、炭素飽和溶鉄でスラッグを還元するという方法である。ゆえに CO ガスが発生するので反応はスラッグ相、溶鉄相および気相の三相が関与するものとなる。そして CO ガスの発生によってスラッグ相の攪拌が起こる。したがって反応過程は非常に複雑となりその律速段階の決定に困難を呈していると考えられる。

一方スラッグと溶鉄の間の反応速度と電荷移動反応速度と仮定して水溶液の元々の電極反応速度論を用いて考察した研究もみられる。¹⁾しかし、この方法はスラッグ-メタル間反応が界面反応で律速される場合が非常に少ないのであまり有効な考察とは言い難い。

C. Wagner は局部平衡の概念を用いて二つの電極間の起電力を電気的に中性な塩の活量で表わす式を提案している。¹⁰⁾ ¹¹⁾ 川上は $PbO-SiO_2$ 系および $40CaO-40SiO_2-20Al_2O_3$ 系スラッグに白金電極を浸し、200秒間定電位電解を行って非定常法による電極反応過程の解析を試みた。その結果、C. Wagner の式を用いるとスラッグ相中の拡散が反応の律速段階になっていることを定性的に説明できると述べている。本研究では C. Wagner の局部平衡の概念に従って解析を行った。この電気化学的に界面反応の律速段階を決定する方法の利点は次の点にある。反応物質の酸化還元反応を系外から電流を流して行わせるため、スラッグとメタルの単純な二相間のみが反応に関与する。ゆえに CO ガスの発生によるスラッグ相の攪拌がなく、解析が簡単になる。さらに定電流を流して界面過電圧の時間変化

Table 1 Kinetic studies on silica reduction from slag to metal
proposed (in chronological order)
and comparison of rate-controlling steps

Authors and date	Slag composition			Metal composition	Experimental methods	Results	Rate-controlling steps	Ref.
	CaO	SiO ₂	Other					
J.C.Fulton J.Chipman 1959	38	44	18 Al ₂ O ₃	Fe-15Si -sat.C	1)Slag-Metal contact in a C. crucible 2)Stirring of slag and metal phases	$-dn_{Si}/dt \propto (C_{SiO_2} - C_{SiO_2}^*)$ Rate is nearly independent of stirring E = 130 kcal/mole	Chemical reaction (Si-O bonds breaking)	12
E.T.Turkdogan P.Grieveson J.F.Beisler 1963	36- 54.5 15.2	45.5 -64 34.5	50.3 BaO	Fe-sat.C	1)Slag-Metal contact in a C. crucible, bubbling CO gas 2)no bubbling CO gas	$dn_{Si}/dt \propto K a_{SiO_2} / 1 + K a_{SiO_2}$ Rate is slowed	Chemical reaction (desorption of silicate) Diffusion of O in metal	13
M.Grimble R.G.Ward D.J.Williams 1965	28.9	64.5	6.6 MgO	Cu Fe-sat.C	1)Electrolysis 2)Insulating slag- graphite interface	Obeying Faraday's law The contributions of electrochemistry and chemistry	No comment	14
J.R.Rawling J.F.Elliott 1965	31- 51.3	30- 40	16- 23.8 Al ₂ O ₃	Fe-sat.C	1)Slag-Metal contact in a C. crucible 2)Fetrosilicon-iron concentration cell	$dn_{Si}/dt \propto (a_{SiO_2} / a_{Si})^b$ (b=2/3-1/5) Reduction and oxidation rates are same	T $\leq$ 1600°C Diffusion of O in metal T $\geq$ 1600°C Chemical reaction	15
S.K.Sharma R.G.Ward 1967		100 solid		Fe-sat.C	1)Visual observations of the metal 2)Measurement of the volume of gas evolved	Bubble formation at metal -silica interface $dn_{Si}/dt \propto n_{Si}^{-1/2}$	Diffusion of O in metal	16
A.Adachi K.Ogino S.Hara 1969	35- 45	40- 50	15 Al ₂ O ₃	Fe-sat.C Cu	1)Stirring of slag 2)Variation of γ 3)Constant current electrolysis 4)Potentiostatic electrolysis	$dn_{Si}/dt \propto \sqrt{N}$, $dn_{Si}/dt \propto C_{SiO_2}$ Effect on the reaction rate is small Satisfy the Tafel's equation There is a limiting current	Diffusion of Si in slag	17

Authors and date	Slag composition			Metal composition	Experimental methods	Results	Rate-controlling steps	Ref.
	CaO	SiO ₂	Other					
M.Ashizuka M.Tokuda M.Otani 1972	36-54	46-64		Fe-sat.C	1)Slag-Metal contact in a C. crucible 2)Variation of γ 3)Addition of Al into metal 4)Potentiostatic electrolysis	$\frac{dn_{Si}}{dt} \propto a_{SiO_2}$ $\gamma \leq 10$, $\frac{dn_{Si}}{dt} \propto \gamma$ $\gamma > 30$, Rate is independent of γ Rate is increased There is a limiting current	at small γ Chemical reaction $\gamma > 30$, Diffusion of silicate in slag	18

where n and C are concentrations, a is activity, N is number of rotating and γ is the ratio of slag-graphite/slag-metal interface area.

を測定するので、従来の方法のようにサンプリングによ
ってスラッグ-メタル界面を乱すことはない。

4] 溶融スラッグ中の拡散係数に関する従来の研究

鉄鋼製錬過程においてスラッグ中の拡散現象は全て
相互拡散であり、相互拡散係数を測定しておくことは、
スラッグ-メタル間の反応速度を推定する上で重要である。
しかしスラッグ中の相互拡散の実験は実験技術上の困難さ
と、分析上の困難があつてほとんど行われていない。む
しろトレーサーを用いたトレーサー拡散係数の測定が従
来多く行われてきた。近年X線マイクロアナライザーに
よるスラッグ中の元素イオンの定量が可能になり、相互拡
散実験によるパネトレーションカーブを測定した研究が
数例発表されている。また固体ケイ酸からス中の相互拡
散係数を測定した研究⁵⁹⁾も一つある。

中二表には1974年までに発表されたスラッグ中のトレー
サー拡散係数、7口ノポテンシオメトリー法による自己
拡散係数および相互拡散係数の値を集録した。表はスラ
ッグの組成、測定における代表温度(T)と、その拡散係

数 (D)、測定温度範囲 ($\sim T$)、拡散因子 (D_0)、拡散の活性化エネルギー (E_0)、測定方法、拡散種および測定条件から成っている。拡散種を明記したのはトリーサー拡散とその同位体の拡散を区別するためであり、特に酸素の拡散では重要なことである。また測定条件を明記したのは、特に酸化鉄を含むスラグ中の拡散では、酸素分圧が拡散係数に影響を及ぼすからである。この表を作製するにあたって日本鉄鋼協会編「溶鉄、溶滓の物性値便覧」と、松下、盛、不破、館、森および瀬川の各先生による「冶金物理化学」を参考にし、

この表から明らかなように、溶融スラグ中の相互拡散係数の測定は、トリーサー拡散係数の測定に較べ非常に少ないことがわかる。また測定されている相互拡散の多くは、二元系・三元系を問わず単に相互拡散係数としてあるだけなので、三元系の場合にはこれを擬二元系相互拡散係数として扱った。

従来の相互拡散係数の測定は拡散対法やセッピラリリガーバー法で行われてきたが、これに対し本研究の第三章、第四章で行う電気化学的な測定方法は次の点に

の特徴がある。従来の相互拡散の測定方法は溶融状態で拡散を行わせ、その後、冷却切断して、その濃度分布を得ていた。これに対し本研究では、拡散を行わせているそのまゝの状態で測定を行い、拡散係数を得る。したがって従来の方法より拡散時間を正確に測定できる上、拡散距離を測定する必要がないので凝固による問題は生じない。さらに従来の方法では、相互拡散係数を得るためには濃度分布曲線を明瞭に測定する必要があり、拡散槽の濃度勾配を大きく取る必要がある。しかし本研究の方法では短い時間範囲で測定すればそれだけ小さな濃度勾配を与えるに過ぎないので、相互拡散係数の濃度依存性を調べる上で有利である。

5) 本論文の内容

本論文では第二章で多元系イオン液体に関して Onsager の多元拡散の理論を適用し、相互拡散係数、トレーサー拡散係数、電導度、イオンの内部輸率などの実測可能な物性値と任意な内部座標に対する トランスポート係数(現象係数の一つ)との間の一般的な関係式を導く。そ

List of Tracerdiffusivity, Selfdiffusivity and Interdiffusivity in Molten Slag
ivity and Selfdiffusivity in molten slag

Al ₂ O ₃	others	Temp.D (cm ² /sec) (°C)	-T (°C)	D ₀ (cm ² /sec)	E (kcal/mole)	method	species	cond.	ref.
10		1440 5.9x10 ⁻⁷	1440-1520	4.3x10 ⁻⁴	85	キャピラリー-リザーバー	²⁶ Al	in Ar	19
20.1		1440 3.8x10 ⁻⁷	1440-1480	1.72x10	60	"	²⁶ Al	in Ar	19
100									20
-		1485 7.1x10 ⁻¹¹	1485-1530	2 x 10	50 ± 20	拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
9.8	FeO19.1 MgO10.2	1400 6.53x10 ⁻⁶	1300-1400	1.1	40	キャピラリー-リザーバー			27
11.7		1440 1.15x10 ⁻⁶	1440-1510	2.4x10 ⁻²	34	拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
18		1400 6.4x10 ⁻⁷	1350-1450	1.6x10 ⁻²	30 ± 15	キャピラリー-リザーバー	⁴⁵ Ca	in CO ₂	23
18		1400 3.2x10 ⁻⁷							22
18.6		1510 8.6x10 ⁻⁷	1510-1530	6.6x10 ⁻¹	48	拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
19.0		1440 1.0x10 ⁻⁶	1350-1440	3.0x10	60 ± 20	拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
19.15		1450 1.3x10 ⁻⁶	1350-1450	9.4x10 ²	70 ± 20	"	⁴⁵ Ca	in Ar	25
19.5	MgO5.4	1485 8.4x10 ⁻⁷	1485-1530	1.4	50 ± 20	"	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
20		1400 6.2x10 ⁻⁷	1350-1450	(8.7x10 ³)	(70 ± 20)	"	⁴⁵ Ca	in CO	23
20.0		1400 3.0x10 ⁻⁶	1300-1600	2.9x10 ⁻²	30.5	インジウム-アモルファス	⁴⁵ Ca	inert	29
20.2		1440 8.0x10	1440-1510			拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
20.3		1540 5.5x10	1540-1565			"	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
20.3		1440 3.8x10 ⁻⁷	1440-1575	1.4x10	60 ± 20	拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
20.9		1500 2.1x10 ⁻⁶	1350-1540	1.08x10 ³	70.5	キャピラリー-リザーバー	⁴⁵ Ca		26
21		1400 1.2x10 ⁻⁶	1300-1500	7.6x10	59				24
51.3		1440 5.0x10 ⁻⁷	1420-1485	4 x 10 ²	70	拡散管法	⁴⁵ Ca	in N ₂	21
-	Na ₂ O17.3	1350 2.6x10 ⁻⁵		1.32x10 ³	57.2				28
	Fe ₂ O ₃ 40	1460 5.5x10 ⁻⁵				インジウム-アモルファス	⁴⁵ Ca	in Air	30
	Fe ₂ O ₃ 74	1460 2.3x10 ⁻⁵					⁴⁵ Ca	in Air	30
20.9		1430 1.05x10 ⁻⁷	1365-1460	1.0x10 ⁻²	70	キャピラリー-リザーバー	³¹ Si		26
47	B ₂ O ₃ 2 MgO6	(1-5)x10 ⁻⁷	1380-1550		47-48	クロノメトリック			31
	K ₂ O20 SrO20	750 5.0x10 ⁻¹¹				拡散管法	³¹ Si	solid	32
	Na ₂ O28.3 GeO ₂ 61.7	1150 2.8x10 ⁻⁵	1000-1300	1.2x10 ⁻³	10.5+3.0	インジウム-アモルファス	²⁴ Na	in Ar	33
	Na ₂ O20.3 GeO ₂ 79.7	1150 1.6x10 ⁻⁵	1050-1300	2.1x10 ⁻³	14.2+5.0	"	²⁴ Na	in Ar	33
	Na ₂ O11.4	727 4.0x10 ⁻⁷				"	²⁴ Na		34
	Na ₂ O14.7	727 7.0x10 ⁻⁷				"	²⁴ Na		34
	Na ₂ O24	1350 3.2x10 ⁻⁵	850-1500	4.7x10 ⁻³	16.1	キャピラリー-リザーバー	²² Na	in He	35
	Na ₂ O34.1	1350 4.9x10 ⁻⁵	850-1500	2.3x10 ⁻³	12.4	"	²² Na	in He	35
	Na ₂ O34.1	1350 4.5x10 ⁻⁵		1.82x10 ⁻³	11.9				28
	Na ₂ O17.3	1350 2.5x10 ⁻⁵		1.2x10 ⁻²	19.9				28
	Na ₂ O16	727 2.0x10 ⁻⁷				インジウム-アモルファス	²⁴ Na		34
		667 4.0x10 ⁻⁷							
	Na ₂ O21	727 5.1x10 ⁻⁷				"	²⁴ Na		34
		667 1.2x10 ⁻⁷							
	Na ₂ O18.3 Li ₂ O9.0	1350 4.5x10 ⁻⁵		2.8x10 ⁻³	13.4				28
	Na ₂ O15.7 K ₂ O23.8	1350 4.3x10 ⁻⁵		6.3x10 ⁻³	16.1				28
	Na ₂ O15.7 K ₂ O23.8	1350 3.7x10 ⁻⁵		5.0x10 ⁻³	15.8				28
	SrO20 K ₂ O20	750 7.0x10 ⁻⁸	530- 830	3.65x10	40.8+2.2	拡散管法	⁸² K	solid	32
	SrO20 K ₂ O20	750 1.0x10 ⁻¹⁰	530- 830	1.7x10 ⁻¹	42.7+2.4	拡散管法	⁸⁶ Sr	solid	32
42	FeO1	1400 7.1x10 ⁻⁶	1300-1600	6.59x10 ⁻²	30.3	キャピラリー-リザーバー	⁵⁷ Fe	inert	29
	Fe ₂ O ₃ 40	1460 8.5x10 ⁻⁵	1310-1460	1.7x10 ⁻¹	26.0	インジウム-アモルファス	⁵⁷ Fe	Po ₂ =0.21	36
		1460 3.5x10 ⁻⁵						Po ₂ =10 ⁻⁴	
		1460 2.1x10 ⁻⁵						Po ₂ =10 ⁻⁶	
20		1460 4.2x10 ⁻⁶	1360-1500	2.2x10 ⁻¹	37-38	クロノメトリック			31
18	Fe ₂ O ₃ 10	1220 4.2x10 ⁻⁶					Fe ²⁺		37
18	Fe ₂ O ₃ 10	1220 1.6x10 ⁻⁵					Fe ³⁺		37
21		1400 1.5x10 ⁻⁶	1300-1500	2.0x10	54				24
15		1500 (2.4-3.1)x10 ⁻⁶							22
9.8	FeO19.1 MgO10.2	1400 7.26x10 ⁻⁶	1300-1400	4.44x10 ⁻¹	36.6	キャピラリー-リザーバー			27
13.5	FeO8.3 Fe ₂ O ₃ 5.1	1460 1.95x10 ⁻⁵	1420-1480	7.81x10 ⁴	76				22
13.6		1480 2.84x10 ⁻⁵	1420-1480	1.33x10 ⁶	85.6		⁵⁷ Fe		38
	FeO61	1304 1.2x10 ⁻⁴	1250-1304	4.23x10	40	キャピラリー-リザーバー	⁵⁷ Fe	in Ar	39
	FeO61	1250 (5.8+1.3)x10 ⁻⁵				Fe ²⁺ の拡散	Fe	in Ar	40
1.83	Na ₂ O31.8	1100 1.0x10 ⁻⁷	950-1240	1.15x10 ⁻³	25	全長10%の溶融	Fe	in Ar	41
0.71	Na ₂ O23.6	1100 3.0x10 ⁻⁸	950-1240	9.6x10 ⁻³	35		Fe	in Ar	41
9.8	FeO19.1 MgO10.2	1400 7.79x10 ⁻⁶	1250-1400	2.86x10 ¹	34.9	キャピラリー-リザーバー			27

Pb0100		1200	3.2×10^{-5}	1000-1270	8.3	23	酸溶法	O ₂	in Ar	44
Pb090m%		1200	2.3×10^{-5}	1000-1270	8.3	24	"	O ₂	in Ar	44
Pb080m%		1200	1.7×10^{-5}	1000-1270	8.3	25	"	O ₂	in Ar	44
Pb070m%		1200	1.2×10^{-5}	1000-1270	8.3	26	"	O ₂	in Ar	44
Pb089-85	Fe01-5	1200	3.5×10^{-5}	1000-1250	2.1×10^{-1}	12	"	O ₂	in Ar	44
		1300	3.8×10^{-5}	1250-1310	8.3	24	"	O ₂	in Ar	44
Na ₂ O16				460-525	2×10^3	66.5	キャピラリー-7サマ-180		in O ₂	43
21.1		1500	1.7×10^{-6}				スラブリのガス放出速度			45
12.3		1500	5.2×10^{-6}				"			45
18.6		1500	5×10^{-6}				"			22
19.6		1500	5×10^{-7}				スラブリのガス放出速度			45
5	Mg025	1600	4.0×10^{-6}				"			46
8	Mg014	1600	6.65×10^{-6}				"			46
28.4			2.5×10^{-5}	1410-1600			"			47
26.9		1600	1.7×10^{-5}				"			47
16.3		1600	1.1×10^{-4}				"			47
10.4		1445	8.9×10^{-7}	1445-1580	1.4	49	拡散法	³⁵ S	in N ₂	48
10.4		1450	5.5×10^{-7}	1450-1550	2.6	54	"	³⁵ S	in Ar	49
9.9	Ba069.0	1500	1.9×10^{-6}	1450-1550	7.5	53	"		in Ar	
9.8	Fe011.9	1400	6.03×10^{-6}	1300-1400	4.7	45	キャピラリー-7サマ-180			27
21		1500	2.5×10^{-6}	1300-1500	4.7×10	59				24
21		1500	4.4×10^{-6}	1300-1500	2.4	45				24
20		1500	2.9×10^{-5}	1300-1600	8.4×10^{-3}	20	拡散法	¹⁸ F	inert	29

Diffusivity in molten slag

Ion	Temp. D (cm/sec)	-T	D ₀	E	method	cond.	ref.		
Al ₂ O ₃	(°C)	(°C)	(cm ² /sec)	(Kcal/mole)					
50±5	1450	1.1x10 ⁻⁷	1430-1500	1.25x10 ⁹	125.5	キャピラリー-7サマ-180	in Ar-H 50		
±2 20	1450	5.5x10 ⁻⁷	1340-1460	4.5x10 ³	78.4	"	in Ar-H 50		
4-60 10	1450	9.6x10 ⁻⁶	1450-1500	4.5x10 ⁻²	29	拡散法	in N ₂ 51		
0-55 10	1450	7.6x10 ⁻⁶	1450-1456	3.9x10 ⁻³	21	"	in N ₂ 51		
5-50 10	1450	2.8x10 ⁻⁶	1380-1560	1.0x10 ⁻²	28	"	in N ₂ 51		
0±10 20	1500	2.3x10 ⁻⁶	1500-1600	5.4x10	60	"	in Ar 52		
	Na ₂ O100	FeO100	900-1100	6.93x10 ⁻²	29.9	"	53		
		FeO100	900-1100	2.02x10 ⁻²	32.6	"	53		
	Na ₂ O100	Fe ₃ O ₄ 100	900-1100	2.20x10 ⁻³	27.7	"	53		
		Fe ₃ O ₄ 100	900-1100	5.9x10 ⁻²	27.6	"	53		
	Na ₂ O100	Fe ₂ O ₃ 100	900-1100	5.86x10 ⁻⁴	27.6	"	53		
		Fe ₂ O ₃ 100	900-1100	1.29x10 ⁻³	30.5	"	53		
			1420-1550	6.6x10 ⁻³	10.7	キャピラリー-7サマ-180	54		
				1.6x10 ⁻²	16.6	"	54		
0.60m%	Na ₂ O20-40	FeO20-0	1200	1.1x10 ⁻⁶	1100-1250	1.5x10 ⁻²	22	キャピラリー-7サマ-180	in Air 58
0.100-60	Na ₂ O0-40		1350	7.5x10 ⁻⁷			11.6	S ₂ O ₂ のガス放出	in Air 55
0-70	Na ₂ O0-30		1350	2.0x10 ⁻⁷			14.8	"	in Air 55
0.4-25.4	Na ₂ O44.6	FeO0-29	1200	10 ⁻¹⁰				拡散法	in Air 56
0.73	Na ₂ O15		1308	8.0x10 ⁻⁸	880-1308	4.58x10 ⁻²	42	"	solid 57

して実用スラッグについて、電導度、トレーサー拡散係数、イオンの内部輸率から、イオンの平均粒子速度と内部座標にしてトラリスポート係数の値を求めた。このトラリスポート係数の値から、相互拡散係数を計算し、実際に相互拡散実験を行わずとも相互拡散によるペネトレーションカーブを推定できることを示した。そして実測値と比較することにより Onsager の理論が多元スラッグ系で成り立つことを示した。第二章ではさらにこの理論を多元系スラッグ溶体に適用し、拡散に関する実際的諸問題を解決するための近似的取り扱い方法をいくつか提案した。

第三章ではスラッグ-メタル界面における Si と Al の移動の律速段階を電気化学的手法によって決定するとともに、

CaO-SiO_2 系二元系相互拡散係数と $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散係数を測定した。

第四章では μsec や msec オーダーでの短時間範囲でスラッグ-メタル界面反応を起こさせるときの Si の移動の律速段階を電気化学的手法によって決定するとともに、

CaO-SiO_2 系二元系相互拡散係数をさらに精度良く求めた。

第五章では本論文のまとめを行い、今後の研究の方向について述べた。

第一章 参考文献

- 1) A. Fick ; Pogg. Ann., Vol. 94 (1855) pp 59
- 2) L. Onsager ; Phys. Rev., Vol. 37 (1931) pp 405-26,
; Phys. Rev., Vol. 38 (1931) pp 2265-79
- 3) L. Onsager ; Annals, New York Acad. Sci., Vol. 46
(1945-46) pp 241
- 4) A. Klemm ; Z. Naturforsch. Vol. 8a (1953) pp 397-403
- 5) R. W. Laity ; J. Chem. Phys. Vol. 30 (1959) pp 682-91
- 6) H. Schenck ; Physikalische Chemie der Eisenhütten-
prozesse, Bd. I (1932), Bd II (1934)
- 7) P. Herasymenko ; Trans. Faraday Soc., Vol. 34 (1938)
pp 1245
- 8) 川合, 森 ; 鉄と鋼, Vol. 58 (1972) pp 932-54 にまとめある
- 9) 芦塚, 徳田, 大谷 ; 鉄と鋼, Vol. 54 (1968) pp 1447
- 10) C. Wagner ; "Advances in Electrochemistry and
Electrochemical Engineering" ed. by P. Delahay, Vol.
4, pp. 1-46, Interscience Publishers, 1965
- 11) K. Kawakami and K. S. Goto ; Met. Trans. Vol. 4 (1973)
pp 1097-1101

第一表に引用した文献

- 12) J. C. Fulton and J. Chipman ; Trans. AIME, Vol. 215
(1957) pp 881-91

- 13) E. T. Turkdogan, P. Grievesson and J. F. Beisler ; Trans. AIME., Vol. 227 (1963) pp 1265-74
- 14) M. Grimble, R. G. Ward and D. J. Williams ; JISI., Vol. 203 (1965) pp 264-7
- 15) J. R. Rawling and J. F. Elliott ; Trans. AIME., Vol. 233 (1965) pp 1539-45
- 16) S. K. Sharma and R. G. Ward ; JISI., Vol. 205 (1967) pp 196-202
- 17) A. Adachi, K. Ogino and S. Hara ; Trans. ISIJ., Vol. 9 (1969) pp 153-61
- 18) 芦塚、徳田、大谷 ; 鉄と鋼, Vol. 54 (1968) pp 1437-46

第二表に引用した文献

- 19) J. Henderson, L. Yang and G. Derge ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 221, (1961) pp 56
- 20) ЕЛЮТИН. В. И., МИТИН В. С., СОЛДАТОВ Е. А., АНИСИМОВ Ю. С. ; Изв ВУЗ Цветн Мет, Vol. 17 (3) (1974) pp 60-2
- 21) 斎藤、丸谷 ; 日本金属誌, Vol. 21 (1957) pp 728-32
- 22) 松下、盛、不破、館、森、瀬川 ; "冶金物理化学" pp 38-9, 丸善, 1970
- 23) 丹羽 ; 日本金属誌, Vol. 21 (1957) pp 303
- 24) E. S. Vorontsov and O. A. Yesin ; Izvest. Akad. Nauk. SSSR, (1958) No 2. pp 152
- 25) H. Towers, M. Paris and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 5 (1953) pp 1455

- 26) H. Towers and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 9(1957)pp 769
- 27) A. V. Vanyukov and I. Montils ; Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chern. Met., (1959) No 5. pp 59.
- 28) V. I. Malkin, S. P. Khoklov and L. A. Shvartsman ; Radioisotopes in Physical Sciences and Industry pp 169, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962
- 29) R. F. Johnston, R. A. Stark and J. Taylor ; Ironmaking and Steelmaking, (Quarterly) (1974) No 4 pp 220-7
- 30) 倉橋；私信。1975年5月
- 31) V. I. Musikhin and O. A. Yesin ; Doklad. Akad. Nauk. SSSR. (1961) No. 2, pp 388
- 32) A. K. Varshneya and A. R. Cooper ; J. Am. Ceram. Soc. Vol. 55 (1972) pp 220-3
- 33) 省部；博士論文，東京工業大学，1973
- 34) J. R. Johnston, R. H. Bristow and H. H. Blau ; J. Am. Ceram. Soc. Vol. 34 (1951) pp 165
- 35) Y. P. Gupta and T. B. King ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239 (1967) pp 1701-7
- 36) 倉橋、省部、後藤；鉄と鋼，Vol. 61 (1975) S 76
- 37) A. A. Vostriyakov and B. M. Lepinskikh ; Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Metal, (1968) No 4, pp 33
- 38) V. A. Grigoryan, Chih-Yung Han and E. Mikhaliuk ; Izvest. Akad. Nauk SSSR, OTN, (1962) No 2, pp 36

- 39) L. Yang, Chien-Yeh Chien and G. Derge ; J. Chem. Phys., Vol. 30 (1959) pp 1627
- 40) M. T. Sinmad, L. Yang and G. Derge ; Trans. AIME, Vol. 206 (1956) pp 690-2
- 41) 小坂, 斎藤; 東北大学 遷移金属研究所彙報, Vol. 29 (1973) pp 17-23
- 42) P. J. Koros and T. B. King ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 224 (1962) pp 299-306
- 43) W. D. Kingery and J. A. Leeson ; Phys. Chem. Glass, Vol. 1. (1960) pp 87-9
- 44) M. Sasabe and K. S. Goto ; Met. Trans. Vol. 5 (1974) pp 2225-33
- 45) V. M. Kamyshev, O. A. Yesin and S. K. Chukharev ; Izvest. Akad. Nauk. SSSR (1965) No 2. pp 57
- 46) G. S. Ershov ; Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chern. Met., (1967) No 8, pp 11
- 47) I. A. Novokhatskii, O. A. Yesin and S. K. Chukharev ; Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chern. Met., (1961) No 4. pp 5
- 48) 斎藤, 川合 ; 日本金属誌 : Vol. 17 (1953) pp 434
- 49) 西脇, 萩野, 足立 ; Tech. Rep. Osaka Univ., Vol. 19 (1969) pp 427
- 50) 永田 ; 本論文第三章
- 51) N. McCallum and L. R. Barrett ; Trans. Brit. Ceram. Soc. Vol. 51 (1952) pp 523

- 52) A. Majdič and H. Wagner ; Arch. Eisenhüttenw. Vol. 41 (1970) pp 529-32
- 53) M. P. Borom and J. A. Pask ; J. Am. Ceram. Soc. Vol. 51 (1968) pp 490-8
- 54) K. Mori and K. Suzuki ; Trans. ISIJ, Vol. 9 (1969) pp 409-12
- 55) 小坂、白石、有藤 ; 東北大学選鉱製錬研究所彙報, Vol. 24, (1968) pp 13-21
- 56) M. L. Pearce and J. F. Beisler ; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 49, (1966) pp 547-51
- 57) E. W. Suov. and R. R. Gorman ; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48 (1965) pp 426-9
- 58) 大森、田辺、卷部、後藤 ; 鉄と鋼, Vol. 60 (1974) 5129
- 59) A. K. Varshneya and A. R. Cooper ; J. Am. Ceram. Soc. Vol. 55 (1972) pp 312-7

第二章 多元系イオン液体中の拡散理論とその応用

I 緒言

本章では相互拡散係数マトリックスを実測可能なトレーサー拡散係数、電導度およびヒットルフのイオン輸率から計算によって求める方法を示すと共に、多元系スラが溶液中の拡散に関する具体的な諸問題を解決するためにトレーサー拡散係数を用いた近似的方法を提案する。

多元拡散現象に *Fick* の第一法則の拡張が可能である事を示したのは *Onsager*^(1,2) である。さらに彼は濃度勾配などの力が物質の拡散などの流れを引き起こし、多くの場合一つの力が同時に多くの流れを引き起こすとしてこの関係を線形の現象方程式に定式化した。その後 *Darken*⁽³⁾ は拡散の駆動力が厳密には化学ポテンシャル勾配である事を実験的に示した。

多元イオン液体におけるイオンの拡散の駆動力はイオンの電気化学ポテンシャル勾配である。電気化学ポテンシャルは実測の困難なイオンの化学ポテンシャルと同様に実測の困難な拡散電位の関数で表わされるので、本所

究では電気的中性条件と、C. Wagnerによつて用いられる局部平衡の仮定を用いて、任意の内部座標に対するイオンの拡散フラックスを実測の容易な塩の化学ポテンシャル勾配の関数で表わした。比例定数である現象係数としてトランスポート係数を用いた。この関係を用いて、同じ内部座標で定義される拡散係数とフラックスとトランスポート係数との間の厳密な関係をまず最初に導いた。この拡散係数とフラックスは Smigelskas と Kirkendall が二元系固体合金で行つたように、内部座標を系内に埋め込んだ不活性なマーカーにとれば、二元系固体合金中の固有拡散係数と対応させることができる。

一方、外部座標をたとえば容器の壁に置いた座標に対して測定されるフラックスは、内部座標に対して測定されるフラックスより測定が容易である。そこで外部座標に対するフラックスを電気的に中性な塩の化学ポテンシャル勾配で表わした。この時、Darken が二元系固体合金中の拡散現象を理論的に取り扱うために用いた仮定にしたがって、拡散によつて体積変化が起こらないという仮定を用いる。この関係式を用いて、相互拡散実験によ

て実測される相互拡散係数とトリスポートと、任意な内部座標に対して定義されるトランスポート係数との間の関係式を導いた。さらに実測可能なトレーサー拡散係数、電導度、イオンの内部輸率と任意な内部座標に対して定義されるトランスポート係数との間の関係式を導いた。またマーカーとそれに対して定義されるトランスポート係数の間の一般的な関係を導いた。

以上の関係を用いて $\text{CaO} - 50\text{Al}_2\text{O}_3$, $40\text{CaO} - 40\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%) スラッグの 1500°C におけるトレーサー拡散係数、電導度、外部輸率の実測値から、イオンの平均粒子速度を内部座標に用いた全てのトランスポート係数を計算した。さらにこの係数の値を用いて相互拡散係数の値を推算し、また拡散対法によって得られるパネトレーションカーブを推定した。これらの計算によって得る値を本論文の第三章と第四章で測定する実測値と比較した。

これらの多元イオン系中の拡散に関する理論を実際の諸問題を解決するために、次のように応用した。まず、トランスポート係数の絶対値がわかると、次のような大きな利点がある。すなわち、実測値のばいり値

イオンのトレーサー拡散係数やイオンの内部輸率など求められるが、そればかりでなく実際に、相互拡散実験を行わなくとも、拡散計法による濃度分布を推定できるという事である。次に、多元スラグ中の拡散フラックスを近似的に取り扱う手法をいくつか提案した。その一つが、二元系スラグ中の相互拡散係数をカチオンのトレーサー拡散係数より推定する方法である。そしてこの関係を用いて多元系スラグ中の拡散現象も擬二元系相互拡散として扱う近似的取り扱い方法を提案した。さらに、多元系スラグに覆われた、金属浴の気相酸化の速度式および多元スラグによる脱硫速度式を拡散律速の場合について導いた。また、多元拡散に関する従来の研究の流れをまとめてみると、Klemm⁽⁴⁾は多元系の拡散を別の方法で記述することを提案し、これは後に Onsager の定理と矛盾しないことが、Laiter^(5,6)によって示された。この Klemm の提案によると、 i 種イオンに作用している力は、それぞれのイオン種の拡散フラックスに比例し、その比例係数をまざつ係数と称した。1966年に Miller⁽⁷⁾は 25°C にあける、 HCl , $LiCl$, $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ あるいは

は、Lallès⁽⁸⁾のうちの1種の塩化物を含有する水溶液に
 ついてトランスポート係数とまさつ係数を濃度の関数と
 して、⁽⁸⁾⁵²⁾ 3規定の濃度までにおいて、測定している。河村⁽⁹⁾は
 (1966年に350℃における、 NaNO_3 - KNO_3 - AgNO_3 系液体で、
 AgNO_3 の濃度が、非常に小さい場合についで、 NaNO_3 の
 濃度を変えて、まさつ係数を測定した。1972年には
 Richter⁽⁹⁾が、280℃の NaNO_3 - AgNO_3 系液体と260℃の LiNO_3 -
 AgNO_3 系液体についでまさつ係数を測定した。
 1973年には、河村と安藤⁽¹⁰⁾が、 AgNO_3 - NaNO_3 系液体で315℃
 と340℃におけるまさつ係数を測定した。一方多元系スラ
 グに關して、トランスポート係数やまさつ係数の値を測
 定した研究はない。多元系スラグでは、電導度の測定が、
 比較的多くなされており、また1950年頃から、イオンのトラ
 ー拡散係数の測定⁽¹¹⁾が行われて来たが、イオンの輸率あ
 よび相互拡散係数の測定は非常に少ない。相互拡散に關す
 る研究を挙げると、1965年に、Oishi, Cooper, および
 Kingery⁽¹²⁾は、純粋な固体 Al_2O_3 や SiO_2 がスラグ中に溶解
 している場合の濃度分布曲線を測定した。1970年には
 MajdicとWagner⁽¹³⁾は、 CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系スラグ中

の Al_2O_3 の濃度を一定にしてTの場合の拡散対のペネトレーションカーブから相互拡散係数を測定した。Oishi⁽¹⁴⁾ は、1972年に、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ スラッグの拡散対の相互拡散における濃度分布曲線を測定した。1972年 Varshneya⁽¹⁵⁾ と Cooper⁽¹⁶⁾ は、 $K_2O-SrO-SiO_2$ 固体三元系スラッグ1について $630 \sim 810^\circ C$ において、4つの相互拡散係数を求めている。さらに、本論文の第3章および第4章⁽¹⁶⁾ では、電気化学的な手法より、 $38 \sim 42 CaO - 42 \sim 38 SiO_2 - 20 Al_2O_3$ スラッグ系中の Al_2O_3 の濃度を一定にしてTの場合の $CaO-SiO_2$ の擬二元系相互拡散係数を $1340 \sim 1460^\circ C$ において、また、 $CaO - 45 \sim 45 Al_2O_3$ スラッグ系中の CaO と Al_2O_3 の相互拡散係数を $1430 \sim 1500^\circ C$ において測定している。なお、二元合金系の方面では、Darken⁽¹⁷⁾ の研究が拡散現象の本質を説明しているもので次にその事を説明する。

拡散流は基準わくの取り方によって、その大きさが異なるので、フックの第一法則で定義される拡散係数も異なると値も替つ。Darken は、二元系固体合金の中には、埋め込みジマーヤーに対して Intrinsic diffusivity を

* Appendix (1) 参照

定義し、Boltzman - Matano の方法で実験的に得られる
Chemical diffusivity との間の厳密な関係を導いた。

そればかりでなく、集測によって得られる、マーカ—の
速度を Intrinsic diffusivity の差と濃度勾配の積で、
明快に記述した。さらに、Smigelskas と Kirkendall ¹⁸⁾ によ
る実験と比較して、正しい事を詳細に検証した。三元系
固合金に対する同様な関係は、Gay と Smith ¹⁹⁾ によつて
提案されている。しかし Gay と Smith による方法は、
を擬二元系相互拡散の条件で求める近似的取り扱い方法で
ある。Darken や Smigelskas と Kirkendall の研究後のこ
の方面の研究は、過去15年間に於いて多元系合金中の拡
散について、いくつもの実験的研究 ^{20)~25)}、や理論的研究 ^{26)~28)} が、
発表されて来た。それらの研究においては、三元固合金
の拡散後の各成分のペネトレーションカーブ、あるいは
濃度分布のカーブより、4つの相互拡散係数を決定し
ている。なお最近、後藤、Schmalzried、永田 ⁵⁰⁾ は以下の研究
の予備的研究と云うべきトランスポート係数と拡散係
数 D と D^* の関係に関する論文を「鉄と鋼」に投稿
している。

II 理論

II-1) 同内部座標を用いたトランスポート係数と拡散係数トリップスの関係の完全な一般式。

多元系イオン液体中のイオンの内部座標に対する、拡散フラックスは、イオンの電気化学ポテンシャル勾配の線形同次関数で表れされる。一次元方向の拡散現象を考えると式が、得られる。

$$j_i = - \sum_k L_{ik} \nabla \eta_k \quad (1)$$

ここで、 j_i (mole/cm².sec) は、内部座標に対する、相対的な流量をとった。 L_{ik} は、現象論的係数であり、Klemm が用いた σ と係数と区別して、トランスポート係数と呼ぶ。 L_{ik} は温度と組成および圧力によって決まる物性値で電気化学ポテンシャル勾配には依存しない。しかし、この値は内部座標のとり方で異なってくる。

電気化学ポテンシャル勾配は、イオンの化学ポテンシャル勾配 $\nabla \mu_i$ と、静電ポテンシャル勾配 $z_i F \nabla \phi$ の和で表われる。系が局所的に電気的中性条件を満足しており、また、イオンの流れによる各々の電流の総和が、

帯であるという条件を用いると、系測困難な電位勾配、 $\nabla\phi$ が次のように得られる。

$$\nabla\phi = -\frac{1}{FS} \sum_i \sum_R z_i L_{iR} \nabla\mu_R \quad (2)$$

ここで

$$S = \sum_{i'} \sum_{R'} z_{i'} z_{R'} L_{i'R'} \quad (3)$$

また、 F はファデー一定数であり、 z_i はイオンの持つ電荷である。(2)式を用いると(1)式は、イオンの化学ポテンシャル勾配で表わされる。

$$j_i = -\sum_R T_{iR} \nabla\mu_R$$

ここで

$$T_{iR} = L_{iR} - \frac{1}{S} \sum_{R'} z_{R'} L_{iR'} \sum_{i'} z_{i'} L_{i'R} \quad (4)$$

L_{iR} には、Onsagerの相反関係が成立するので、 T_{iR} にも、相反関係が同様に成立する。また(4)式を用いると、

$$\sum_R z_R T_{iR} = 0 \quad (5)$$

なる関係が成立する。系内では、常に局部平衡に達しているとすると、イオンと塩の化学ポテンシャルの間に

$$\frac{\mu_{\alpha\beta}}{z_{\alpha}} = \frac{\mu_{\alpha}}{z_{\alpha}} + \frac{\mu_{\beta}}{|z_{\beta}|} \quad \text{なる関係が成立するので、イオンの}$$

拡散フラックスは実測の容易な電気的に中性な塩の化学ポテンシャルのみで表わす事ができる。

$$j_{\alpha} = -\sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha} \nabla \mu_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{z_A} T_{i\alpha} \nabla \mu_{AB} - \sum_{\beta} \frac{|z_{\beta}|}{z_A} T_{i\beta} \nabla \mu_{AB} \quad (6)$$

ここで、 α, β はそれぞれカチオンおよびアニオンを、また、 A, B はそれぞれマスターカチオンおよびマスターアニオンを表わす。 $\alpha\beta, AB, A\beta$ は塩である* 必要あれば(6)式の α, β にそれぞれ電子と正孔も含める事ができる
また、電気的に中性な成分が含まれる場合は、(6)式の右辺に $-\sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha} \nabla \mu_{\alpha}$ が加わる。今多元系スラグ溶液について(6)式を書き下す。電気的中性条件よりイオンのフラックスと塩のフラックスの間は、

$$j_{\alpha} = \sum_{\beta} j_{\alpha\beta} \quad , \quad j_{\beta} = \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{|z_{\beta}|} j_{\alpha\beta}$$

なる関係があるので、(6)式は

$$j_{i\alpha} = -\sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha} \nabla \mu_{\alpha} \quad (\text{これはカチオンだけを表わす})$$

となる。

* 塩はカチオンの化学量論数を1として書き表わす。
TとZとがアルミはAlO_{1.5}と書く。

一方、イオンの拡散フラックスは、濃度勾配の関数として、フィックの第一法則の一般化された形で表わされる。 n のイオンで構成される系では、電気的中性より電数が $-(n-1)$ になるので次式で表わされる。

$$j_i = - \sum_k^n D_{ik} \nabla C_k \quad (7)$$

ここで、 D_{ik} は、ある内部座標に対する、拡散係数マトリックスで、 L_{ik} と同様に温度と組成と圧力によって決まる物性値で、濃度勾配には依存しない。また、 C_α (mole/one) は、イオン種 α のモル濃度を示す。電気的中性条件よりイオンの濃度と塩の濃度との間には、 $C_\alpha = \sum_\beta C_{\alpha\beta}$,
 $C_\beta = \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{|z_\beta|} C_{\alpha\beta}$ なる関係がある。これと、局部平衡の条件(9)式 (by Wagner) を用いると上の式は、塩 $\alpha\beta$, AB , $A\beta$ の濃度勾配で表わされる。

$$\begin{aligned} j_i = & - \sum_\alpha \sum_\beta \left(D_{i\alpha} + \frac{z_\alpha}{|z_\beta|} D_{i\beta} \right) \frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial \mu_{\alpha\beta}} \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial C_{\alpha\beta}} \nabla C_{\alpha\beta} \\ & + \sum_\alpha \sum_\beta \left(D_{i\alpha} + \frac{z_\alpha}{|z_\beta|} D_{i\beta} \right) \frac{z_\alpha}{z_A} \frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial \mu_{\alpha\beta}} \frac{\partial \mu_{AB}}{\partial C_{AB}} \nabla C_{AB} \\ & - \sum_\alpha \sum_\beta \left(D_{i\alpha} + \frac{z_\alpha}{|z_\beta|} D_{i\beta} \right) \frac{z_\alpha}{z_A} \frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial \mu_{\alpha\beta}} \frac{\partial \mu_{A\beta}}{\partial C_{A\beta}} \nabla C_{A\beta} \quad (8) \end{aligned}$$

(6) 式の化学ポテンシャルを濃度勾配で表わし、(8) 式と比

較するとトランスポート係数 L_{ik} の関数である T_{ik} と、拡散係数マトリックス D_{ik} との関係が得られる。

$$T_{i\alpha} = \sum_{\beta} \left(D_{i\alpha} + \frac{z_{\alpha}}{|z_{\beta}|} D_{i\beta} \right) \frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial \mu_{\alpha\beta}} \quad (9)^*$$

$$T_{i\beta} = \sum_{\alpha} \left(D_{i\alpha} + \frac{z_{\alpha}}{|z_{\beta}|} D_{i\beta} \right) \frac{z_{\alpha}}{|z_{\beta}|} \frac{\partial C_{\alpha\beta}}{\partial \mu_{\alpha\beta}} \quad (10)$$

ここで、(9)式に現われる $D_{i\alpha}$ は、一つの i について、 $(n-1)$ である事に注意しなければならない。たとえば、金属酸化物からなる、多元系イオン溶液の場合、酸素イオンを電気的中性条件によって消去してとすると、(9)式より $T_{i\alpha} = D_{i\alpha} \frac{\partial C_{\alpha 0}}{\partial \mu_{\alpha 0}}$ となる。

(9), (10)式を用いて、拡散係数マトリックスとトランスポート係数の関係を計算するためには、 $\partial \mu_{\alpha\beta} / \partial C_{\alpha\beta}$ の値を実測によって知っておかねばならない。カチオンあるいはアニオンが一種類だけ存在する系では、それぞれ、塩の濃度と、その塩の活量を測定して求める事が出来る。

カチオンとアニオンが、それぞれ二種類以上存在する系

では、カチオンとアニオン一種づつで構成される塩の活量

* (9), (10)式は(5)式を満足するので、(5)式と(9)式あるいは(10)式を組み合わせても全ての関係を覆われる事ができる。

は、全く実測可能であるにもかかわらず、その塩の濃度
 は、決定できない。実測できるのは、イオンの濃度だけ
 である。そこで便宜的に次の方法で化合物の濃度を定義
 する。簡単のため、 CaF_2 と MgO を配合した系を取り上
 げる。解離してできるイオンは、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- および O^{2-}
 であるとする。塩は、 CaF_2 , MgO の他に CaO および MgF_2 が
 存在する。局部平衡を仮定するとこれら四つの塩の間には
 $\text{CaF}_2 + \text{MgO} = \text{CaO} + \text{MgF}_2$ なる平衡反応が存在する
 ので、 CaF_2 と MgO を配合した場合、 CaO と MgF_2 の濃度の
 比は一定となる。し T がって、配合した化合物の濃度で
 塩の濃度を定義すれば、 $\partial \mu_{\text{CaF}_2} / \partial C_{\text{CaF}_2}$ および $\partial \mu_{\text{MgO}} / \partial C_{\text{MgO}}$ は
 決定出来る。一方、 CaO と MgF_2 を配合すれば $\partial \mu_{\text{CaO}} / \partial C_{\text{CaO}}$
 および $\partial \mu_{\text{MgF}_2} / \partial C_{\text{MgF}_2}$ は実験的に決定できる。すなわち CaF_2
 $-\text{MgO}$ 疑似二元系は又 $\text{CaO}-\text{MgF}_2$ 疑似二元系と考える事
 が出来る。次に、 CaF_2-MgO 疑似二元系に CaO を加えた場
 合を考える。 CaO を加える事によって、上述の平衡反応は
 左方向へ進行し、 MgF_2 の濃度が減少する。そして CaO の
 濃度が多くなれば、なるほど、 CaF_2 と MgO の濃度の比は配
 合値に近づく事がわかる。そこで、この系を CaF_2-MgO

- CaO 類似三元系も考え全て配合値で、塩の濃度を定義する。一方 $\text{CaF}_2 - \text{MgO} - \text{MgF}_2$ 類似三元系についても同様に塩の濃度を定義する。

以上のように塩の濃度を定義する事は、熱力学的諸法則に矛盾しない、しかし塩が、電気的に中性な分子の状態で存在するという事を意味するものではないことは当然である。

II-2) ボルツマン-マテノの方法によつて濃度分布の実測より得られる相互拡散係数と任意の内部座標を用いたトランスポート係数の間の関係

二つの組成の異なる細長い棒状のスラッグを一つの面で接触させ、棒の長さ方向に一次元拡散を起こさせる場合を居える。スラッグは、この目的のために、適当な容器の中に保持されているものとする。また、スラッグの組成は、それぞれ均一になっている。非拡散領域たとえば、試料の端に原点を固定するように、座標軸 x を決める。そして、イオンの速度 u および内部座標の速度 u_0 をこの座標に対して定義する。 x 軸に固定された面を通過する、イオン i の単位面積当りの流量 J_i は 内部座標に対する

フラックス j_i と、内部座標の動きによるフラックス $C_i v_0$ との和で表わされる。すなわち

$$J_i = j_i + C_i v_0 \quad (11)$$

となる。単位体積中に流入・流出する際に蓄積されるイオンの蓄積速度は、

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (-j_i - C_i v_0)$$

である。融体中の全モル濃度は、全として考えられ得る塩の濃度の総和であるので、 $C = \sum \sum C_{\alpha\beta}$ であらわせられる。一方カチオンの濃度は $C_\alpha = \sum C_{\alpha\beta}$ で表わされるので、全モル濃度はカチオンの濃度の総和で与えられる。すなわち $C = \sum C_\alpha$ である。上式を全としてのカチオンについて和を取る。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum j_\alpha + v_0 \sum C_\alpha \right)$$

拡散実験を行っている間に、モル体積 V/C が時間と共に変化せず、一定であるという Darken の用いた⁽¹⁾ 二元拡散の場合と同じ仮定を用いると $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ と仮定するので、上式を積分して式を得る。

$$\sum j_\alpha + v_0 \sum C_\alpha = I$$

正は積分定数である。最初の接触面から遠く離れた点でのイオンの速度および内部座標の速度は零になるので、その積分定数も零になる。ゆえに、内部座標の速度は、次のように表ける。

$$m_i v_i = - \frac{\sum_a j_a}{\sum_a C_a} \quad (12)$$

(12)式を(11)式に代入すると軸に固定された面を通過するフラックス j_i を内部座標に対して測定されるフラックス J_i として表わすことができる。

$$J_i = j_i - \frac{C_i}{\sum_a C_a} \sum_a j_a \quad (13)$$

(13)式を用いると、 j_i をトランスポート係数 L_{i0} と塩の化学ポテンシャル勾配で表わす事ができるので J_i も任意の内部座標に対する L_{i0} と塩の化学ポテンシャル勾配で示されることかわかる。(13)式は、体積変化のない場合には容器の壁や電極などに固定した面を通過するフラックスとなるので種々の物性値の実測値と L_{i0} の関係をつけるとき役に立つ式である。内部座標を基準にして測定されるフラックス J_i は全てのイオンの濃度勾配の関数であるが、全ての濃度勾配が独立なものでなければ電気的中性条件と、

Gibbs Duham の関係が成立するので2つのイオンの濃度が従属変数となる。したがって、2つのイオンの濃度を消去することが出来る。ここでは、カチオンとアニオンをそれぞれ1つずつ消去する^{*}。したがって、カチオン n_{+} 、アニオン n_{-} からなる系では、フラックス j_i は、カチオンおよびアニオンの濃度勾配が、それぞれ $(n_{+}-1)$ 、 $(n_{-}-1)$ からなる関数で表わされる。すなわち、カチオン A、アニオン B を消去してとすると、

$$j_i = - \sum_{B \neq A, D} D_{iB}^{AB} \nabla C_{iB} \quad (14)$$

となる。今、内部座標を試料中に埋め込んだマーカールにとると D_{iB}^{AB} は Darken の二元系固溶合金の場合を拡張した式となり D_{iB}^{AB} は、固有相互拡散係数マトリックスと呼ぶことができる。

又軸に固定した面を通過するフラックス j_i は、(13)式から明らかのようにカチオンについての和をとると、零になってしまう。すなわち $\sum_i j_i = 0$ 。また相互拡散の場合には

^{*} この消去の方法はスラッグに適用する場合には酸素アニオンの濃度が消去されるので都合が良い。

試料を通過する電流は零なので $\sum z_i J_i = 0$ とする。この
 ような式から $n-2$ のイオンのフラックス J_i は、全て独立
 でなく、 $(n-2)$ 個だけが独立である。ゆえにフラックス
 J_i は、イオンの濃度勾配の関数として次式で与えられる

$$J_i = - \sum_{A \neq B} \tilde{D}_{iA}^{AB} \nabla C_A \quad (i = 1 \sim n-2) \quad (15)$$

ここで $\tilde{D}_{iA}^{AB}$ はイオン A と B を消去した場合の相互拡散係
 数マトリックスである。実験的には、この相互拡散係数
 は Boltzman-Matano の方法^{20), 30)} で求める事が出来る。

案外可能な相互拡散係数 $\tilde{D}_{iA}^{AB}$ と任意の内部座標を用いた
 トランスポート係数³⁰⁾ の間の関係は、(15)式をトランス
 ポート係数で表わし(15)式と比較する事によって得られる
 以下に例として二元系酸化物融体(10-20)、三元系酸化物
 融体についてこの関係を導く。また Appendix (2) にはアニ
 オンおよびカチオンが2つずつ含まれる系、たとえば、
 $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系フラックスについての関係を述べる。

17. 二元系酸化物融体

カチオンを 1, 2 とし、酸素アニオンを 0 とし、(13)

* 消去したイオン濃度 A, B に対応させて、従属なフラックス
 として消去するイオンを A, B にする。

式を書き下し、(b)式を用いて、 T_{12} と酸化物の化学ポテンシャルで表れる。さらに、Gibbs-Duhem の関係を用いて酸化物20の化学ポテンシャルを消去し、

$$\nabla \mu_{10} = \frac{RT}{C_{10}} \left(1 + \frac{2 \ln \gamma_{10}}{2 \ln N_{10}} \right) \nabla C_{10} \text{ の関係を用いると、次式を得る。}$$

得る。

$$J_{10} = -\frac{RT}{C} \left(\frac{C_{20}}{C_{10}} T_{11} - 2T_{21} + \frac{C_{10}}{C_{20}} T_{22} \right) \left(1 + \frac{2 \ln \gamma_{10}}{2 \ln N_{10}} \right) \nabla C_{10}$$

ここで、 γ_{10} は10の活量係数 N_{10} はモル分率である。

一方、(15)式より、10のフラックスは、

$$J_{10} = -\tilde{D}_{11}^{20} \nabla C_{10}$$

で表わされる。ここで、電気的中性条件より $J_1 = J_{10}$;

$C_1 = C_{10}$ を用いた。二つの式を比較して次式を得る。

$$\tilde{D}_{11}^{20} = \frac{RT}{C} \left(\frac{C_{20}}{C_{10}} T_{11} - 2T_{21} + \frac{C_{10}}{C_{20}} T_{22} \right) \left(1 + \frac{2 \ln \gamma_{10}}{2 \ln N_{10}} \right) \quad (16)$$

ii) 三元系酸化物融体

酸素イオンおよびカチオンを消去して、(15)式を書き下すと、次のようになる。

$$J_{10} = -\tilde{D}_{11}^{30} \nabla C_{10} - \tilde{D}_{12}^{30} \nabla C_{20}$$

$$J_{20} = -\tilde{D}_{21}^{30} \nabla C_{10} - \tilde{D}_{22}^{30} \nabla C_{20}$$

ここで、 $\tilde{D}_{ij}^{30}$ は、相互拡散実験より求められる相互拡散係数マトリックス(固有でない)である。(6)式を用いて、(13)式をトランスポート係数で表わし、上式と比較する。

このとき、Gibbs-Duhemの関係を用いて C_{30} を消去する。

その結果、4つの相互拡散係数は、トランスポート係数の関数で次式のように与えられる。

$$\tilde{D}_{11}^{30} = \frac{1}{C} \left[(C_{20} + C_{30}) T_{11} - C_{10} (T_{21} + T_{31}) - \frac{C_{10}}{C_{30}} \left\{ (C_{20} + C_{30}) T_{13} - C_{10} (T_{23} + T_{33}) \right\} \right] \left(\frac{\partial \mu_{10}}{\partial C_{10}} \right)_{\frac{C_{20}}{C_{30}}} \quad (17)$$

$$\tilde{D}_{12}^{30} = \frac{1}{C} \left[(C_{20} + C_{30}) T_{12} - C_{10} (T_{22} + T_{32}) - \frac{C_{20}}{C_{30}} \left\{ (C_{20} + C_{30}) T_{13} - C_{10} (T_{23} + T_{33}) \right\} \right] \left(\frac{\partial \mu_{20}}{\partial C_{20}} \right)_{\frac{C_{10}}{C_{30}}}$$

$$\tilde{D}_{21}^{30} = \frac{1}{C} \left[(C_{10} + C_{30}) T_{21} - C_{20} (T_{11} + T_{31}) - \frac{C_{10}}{C_{30}} \left\{ (C_{10} + C_{30}) T_{23} - C_{20} (T_{13} + T_{33}) \right\} \right] \left(\frac{\partial \mu_{10}}{\partial C_{10}} \right)_{\frac{C_{20}}{C_{30}}}$$

$$\tilde{D}_{22}^{30} = \frac{1}{C} \left[(C_{10} + C_{30}) T_{22} - C_{20} (T_{12} + T_{32}) - \frac{C_{20}}{C_{30}} \left\{ (C_{10} + C_{30}) T_{23} - C_{20} (T_{13} + T_{33}) \right\} \right] \left(\frac{\partial \mu_{20}}{\partial C_{20}} \right)_{\frac{C_{10}}{C_{30}}}$$

これら、4つの相互拡散係数は系の熱力学的安定性から

導かれる次の関係も満足しなければならない。

$$\tilde{D}_{11}^{30} + \tilde{D}_{22}^{30} \geq 0$$

$$\tilde{D}_{11}^{30} \tilde{D}_{22}^{30} \geq \tilde{D}_{12}^{30} \tilde{D}_{21}^{30}$$

$$\tilde{D}_{11}^{30} \tilde{D}_{22}^{30} \geq 4(\tilde{D}_{11}^{30} \tilde{D}_{22}^{30} - \tilde{D}_{12}^{30} \tilde{D}_{21}^{30})$$

(18)

以上の取り扱いほ、どのような内部座標を、とつても成り立つ事に注意しなければならない。

II-3) 試料中に埋め込んだ不活性なマーカーと、マーカーで定義されるトランスポート係数の間の関係

Darshan は、二元合金中に、不活性なマーカーを埋め込みこのマーカーに対して、*Intrinsic diffusivity* を定義するとマーカーの速度が、2つの *Intrinsic diffusivity* の差と濃度勾配の積で表わされる事を示した。そして Smigelskas と Kirkendall の実験からこの理論の正しさを検証している。多元系スラグ中に埋め込んだマーカーの速度を測定した例は多いが、同様に、ここではマーカーに対して定義されるトランスポート係数 $\tilde{L}_{12}^m$ とマーカーの速度との関係を導く。マーカーの速度は II(2) で用いた x 座標に対して定義されるものとする。また、やはり II(2) と同様に、体積変化がない場合について考える。(12)式よりマーカー

の速度 u_0 は、マーカ - に對して定義されたカチオンの拡散フラックスの関数で表わされる。すなわち

$$(m)u_0 = - \frac{\sum (m)j}{\sum C_j} \quad (12)'$$

である。(6)式によれば、拡散フラックス $(m)j$ は、マーカ - に對して定義されるトランスポート係数 L_{im}^m の関数である。ゆえにマーカ - の速度 u_0 は L_{im}^m の関数である。

この事は、 L_{im}^m の値が他の物性値、たとえば、電導度、イオンのトレーサ - 拡散係数、などの

実測値からわかれば、 u_0 が計算でき、したがって u_0 の実測値があれば、比較検討して、この理論の正しさを検証することができる。ここでは、例として二元系酸化物(10-20)および三元系酸化物中のマーカ - の速度とトランスポート係数 L_{im}^m との間の関係を導く。結果は次のようになる。

二元系酸化物(10-20)では

$$(m)u_0 = RT \left(\frac{T_{11}^m + T_{21}^m}{C_{10}} - \frac{T_{12}^m + T_{22}^m}{C_{20}} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{10}}{\partial \ln N_{10}} \right) \nabla N_{10} \quad (19)$$

三元系酸化物(10-20-30)では

$$\begin{aligned}
 (m)D_0 = RT & \left(\frac{T_{11}^m + T_{21}^m + T_{31}^m}{C_{10}} - \frac{T_{10}^m + T_{20}^m + T_{30}^m}{C_{30}} \right) \left(1 + \frac{2 \ln t_{10}}{2 \ln N_{10}} \right) \frac{C_{20}}{C_{30}} \nabla N_{10} \\
 & + RT \left(\frac{T_{12}^m + T_{22}^m + T_{32}^m}{C_{20}} - \frac{T_{13}^m + T_{23}^m + T_{33}^m}{C_{30}} \right) \left(1 + \frac{2 \ln t_{20}}{2 \ln N_{20}} \right) \frac{C_{10}}{C_{30}} \nabla N_{20} \quad (20)
 \end{aligned}$$

ここで、 T_{ij}^m は(4)式によって定義される数値で L_{ij}^m の関数である。くどいようであるが、ここで等しい関係は、マーカ-に對して定義されたトランスポート係数と、そのマーカ-の速度との間の関係式である事を強調しておく。さて L_{ij}^m を計算するためにマーカ-の速度の実測値を用いることができるが、逆に實際に相互拡散実験を行わねいで、マーカ-の速度をトレーサ-拡散係数や電導度、イオンの輸率の実測値から計算できるだろうか。答は厳密には否である。なぜなら後に(II-5)で述べるが、輸率の測定ではイオンのいかなる動きにもかかれずマーカ-の速度は常に零になってしまうので、イオンの輸率と L_{ij}^m を関係づける事ができないからである。しかし近似的には求められる。

すなわち、Perhan は二元合金系について、2つの合金元素のトレーサ-拡散係数からマーカ-の速度を計算できる事を示した。そこで二元スラグ系についてマーカ-の速

度がイオンのトレーサー拡散係数から近似的に計算できることを二つの場合について示す。まず純粋なアニオン電導体あるいは、電子伝導体の場合は、 $L_{00} \gg L_{11}, L_{22}$ なのでクロス項 L_{10} ($\lambda \neq 0$) を無視すると(1)式は次のようになる。

$$(m)U_0 = RT \left(\frac{L_{11}}{C_1} - \frac{L_{22}}{C_2} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_{10}}{\partial \ln N_{10}} \right) \nabla N_{10}$$

次節で導く トレーサー拡散係数とトランスポート係数の間の関係式(2)式を用いると

$$(m)U_0 = (D_1^{tr} - D_2^{tr}) \left(1 + \frac{\partial \ln f_{10}}{\partial \ln N_{10}} \right) \nabla N_{10}$$

となる。この式は、Darken が導いた式と完全に一致する。次に純粋なカチオン電導体の場合について考える。 $L_{00} \ll L_{11}, L_{22}$ なのでクロス項を無視し、(2)式を用いると次式を得る。

$$(m)U_0 = \frac{D_1^{tr} D_2^{tr} (z_2 - z_1) (z_1 N_{10} + z_2 N_{20})}{z_1^2 N_{10} D_1^{tr} + z_2^2 N_{20} D_2^{tr}} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{10}}{\partial \ln N_{10}} \right) \nabla N_{10}$$

II-4) イオンのトレーサー拡散係数と任意の内部座標を用いたトランスポート係数の間の関係。

多元系スラグにおいてトレーサー拡散係数は比較的容易に測定が可能であり文献にも発表されている例が多いのでこのトレーサー拡散係数 D^* と L の関係式を導いておく事は重要なことである。

今、ある元素イオン種 i と、そのトレーサー i^* が他の組成が均一な多元系スラグ中を相互に拡散する場合を考えてみる。 i と i^* は同位元素効果も無視すると全く同一の粒子であるので、 i と i^* の相互拡散が起こっても他の成分の流れは起きないと考えることが出来る。また、他の成分の濃度勾配は零なので、(6)式から i と i^* のフラックスを書くとそれぞれ次のようになる。

$$j_i = -T_{ii} \nabla \mu_{i0} - T_{i,i^*} \nabla \mu_{i^*0}$$

$$j_{i^*} = -T_{i^*i} \nabla \mu_{i0} - T_{i^*i^*} \nabla \mu_{i^*0}$$

このような実験条件では、拡散電位が定まらないので、(1)式中のイオンの電気化学ポテンシャルは化学ポテンシャルで表わされ、さらに、その緩導いた式 $j_i = -\sum T_{ik} \nabla \mu_k$ と比較する事によって、 $T_{ii} = L$ の関係を得る。さらに、

1と1*の同位元素効果も無視すると、クロス項は零と考えられるので $L_{11}^* = L_{1*1} = 0$ となる。また、内部座標は、鄭かたのいので $v_0 = 0$ となり、(12)式から $j_0 + j_{1*} = 0$ となるので、 L_{11} の間に次の関係が得られる。

$$L_{11} \nabla \mu_{10} + L_{1*1} \nabla \mu_{1*0} = 0$$

一方、Gibbs-Duhemの関係から $C_{10} \nabla \mu_{10} + C_{1*0} \nabla \mu_{1*0} = 0$ が得られ、したがって、次の関係をもつ。

$$\frac{L_{11}}{C_{10}} = \frac{L_{1*1}}{C_{1*0}}$$

以上の関係を用いて 1*のフラックスを書き直すと

$$j_{1*0} = - \frac{C_{1*0}}{C_{10}} L_{11} \nabla \mu_{1*0}$$

ここで、電気的中性条件より $j_{1*} = j_{1*0}$ といふ。このスラッグ系は、10-1*0に限れば理想溶液と与えられるので

$$\nabla \mu_{1*0} = \frac{RT}{C_{1*0}} \nabla C_{1*0} \text{ と書ける。ゆえに、}$$

$$j_{1*0} = - \frac{RT}{C_{10}} L_{11} \nabla C_{1*0}$$

となる。一方トレース-拡散係数 D_1^{tr} 次の如く定義される。

$$j_{1*0} = - D_1^{tr} \nabla C_{1*0}$$

この二つの式を比較すると次の関係が得られる。

$$D_i^{tr} = \frac{RT}{C_{i0}} L_{ii}$$

全く同様な関係は、(1)式から導く事ができる。すなわち上記と全く同じ仮定を用いると、 1^* のフラックスは次のように書ける。

$$j_{1^*} = -\frac{RT}{C_1} L_{11} \nabla C_{1^*}$$

ここでは、イオンに対し、Gibbs-Duhemの関係 $C_1 d\mu_1 + C_{1^*} d\mu_{1^*} = 0$ を用いた。この式は、スラッグ系について導いた 1^* のフラックスの式と同じである。ゆえに一般にイオンのトレーサー拡散係数 D_i^{tr} とトランスポート係数 L_{ii} の間には次の関係が成立する。

$$D_i^{tr} = \frac{RT}{C_i} L_{ii} \quad (21)$$

この関係式は、内部座標の速度が零となるようなトレーサー拡散実験に対し導かれたもののなので、どのような内部座標で定義したトランスポート係数に対しても成立する。

II-5) 電導度およびイオンの内部輸率と任意な内部座標を用いたトランスポート係数の間の関係

多元系イオン液体の電導度を測定する場合、系内の組成は均一であるのでイオンの化学のポテンシャル勾配は、常に零となる。ゆえに、(1)式より

$$j_i = -F \sum_{\alpha} z_{i\alpha} L_{i\alpha} \nabla \phi$$

となる。系内を流れる全電流 I は、 $I = \sum_i z_i j_i F$ なので、(3)式を用いると、

$$I = -F^2 S \nabla \phi$$

と書ける。定義より電導度 σ は、 $-I/\nabla \phi$ で表わされるので次式を得る。

$$\sigma = F^2 S \quad (22)$$

$$S = \sum_i \sum_{\alpha} z_{i\alpha} \cdot z_{i\alpha} L_{i\alpha}$$

ここで(22)式は、(2)のよりの内部座標に對して定義されたトランスポート係数を用いて成立する。なぜならば、電流 I は、電気的中性条件 $\sum_i z_i C_i = 0$ を用いると、 $I = F \sum_i z_i C_i v_i$ となり内部座標の速度に依存しないからである。また、各元素イオンのある内部座標によつて定義

される内部輸率 Internal Transport Number t_i^{in} は、 $z_i F j_i / I$ で定義されるので、次の如き関係式を得る。

$$t_i^{in} = \frac{z_i}{I} \sum_n z_n L_{in} \quad (23)$$

内部座標のある特定の成分 r にとる いわゆるヒットルフの輸率 $(H)t_i^r$ は次式で与えられる。

$$(H)t_i^r = \frac{z_i}{I} \sum_n z_n \left(L_{in} - \frac{C_i}{C_r} L_{rn} \right) \quad (24)$$

ここで、ある特定の成分 r に対するフラックス j_r と他の内部座標を用いたフラックス j_n との関係、 $j_r = j_n - \frac{C_i}{C_r} j_n$ を用いた。一方電極や容器の壁に基準電位を置いて測定される、外部輸率^{*} (External Transport number) t_i^{ex} と、ヒットルフの輸率との間には、次の関係がある。

$$(H)t_i^r = t_i^{ex} - \frac{z_i C_i}{z_r C_r} t_r^{ex} \quad (25)$$

酸素アニオンが、ネットワークに組み込まれてゐるようなスラット系では、酸素イオンはほとんど動かないと考えられるので、酸素イオンを基準材としてヒットルフの輸率と外部輸率は、その大きさに、それほど差はないと考えられる。

* Appendix (4) 参照

以上述べたように、イオンの輸率は、測定に用いた基準
 枠によつて、その値が異なるので、トランスポート係数
 との間関係式を用いる場合には、内部座標のとり方に
 注意を要する。

Ⅲ] 上記の関係を用いた種々の応用例、

Ⅲ-1] 電導度、イオンの輸率およびイオンのトレーサ
 ー拡散係数の実験値に基づくトランスポート
 係数の計算、

トランスポート係数は基準枠のとり方によつて、異な
 る値を持ち、基準枠は、実験結果の取り扱い上便利にな
 るように任意に選ぶ事ができる。例えば、以下の取り扱いに
 おいて濃度およびフラックスの単位もそれぞれ mole/cm^2
 $\text{mole/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と取る場合には、基準枠の速度を成分子
 オン粒子の加重平均速度にとると便利である。

なぜなら、トランスポート係数の間には $\sum_k L_{ik} = 0$ ³³⁾ という
 簡単な関係が成立するからである。

さて、 n のイオンからなる系では、 n のトランス
 ポート係数が存在する。一方、Onsagerの相反定理、あ

* Appendix (2) 参照

よび $\sum_k L_{kk} = 0$ なる関係が成立するの？、独立なトランスポート係数の数は、 $\frac{1}{2}n(n-1)$ である。これらのトランスポート係数の間には、エントロピー生成が正になるためには、 $L_{kk} L_{ll} \geq L_{kl}^2$ および、 $L_{kk} \geq 0$ なる関係が、満足されねばならない。

実験可能な物理定数の数は、一見独立なトランスポート係数の数より多いように見えるが、相互に関係がある。厳密には、丁度 $\frac{1}{2}n(n-1)$ である。ゆえにいくつかの物理定数のうち $\frac{1}{2}n(n-1)$ の値が、得られれば、多元相互拡散の実験をしなくてもトランスポート係数の値を全て計算できる。また、計算の結果、得られたトランスポート係数から、計算に用いなかった物理定数を推定する事ができる。このようにトランスポート係数を計算するためには、計算に用いる実験値の基準を、よくもトランスポート係数の基準れく一致させねばならない。たとえば、イオンのトレーサー拡散係数、電気伝導度、および Boltzman-Matano の方法による相互拡散係数マトリックスは、基準れくに、よろず一定の値を持つが、イオンの内部輸率は基準れくのとり方によって異なる。

値を持つ。ここでは、外部輸率の実測値から推定したヒットルフの輸率と電導度、および、トレーサー拡散係数の実測値を用いてトランスポート係数を計算する。

i) $\text{CaO}-50\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ スラッグ中の平均粒子速度を内部座標に用いた L_{Ca} の計算

存在するイオンを Ca^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} とし、それぞれ、1, 2, 3 で表示する。独立なトランスポート係数の数は3なので、実測結果のある物理定数のうち、誤差のより小さいものをもつて選ぶ。電導度は 1500°C で $0.275 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ³⁴⁾, Ca^{2+} のトレーサー拡散係数は $1.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ ³⁶⁾, および Ca^{2+} の外部輸率は 1450°C で 0.90 以上である。 ³⁵⁾ しかし Ca^{2+} の外部輸率は測定誤差が大きいので L_{Ca} の制限条件に矛盾しないように測定誤差範囲内で修正し、 1500°C における O^{2-} イオンに対するHittonの輸率を推定した。^{*} また同様に $D_{\text{Ca}}^{\text{tr}}$ も測定誤差範囲内で修正して、計算には

$$\sigma = 0.274 (\pm 0.001) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$Ht_{\text{Ca}^{2+}} = 0.94 (\pm 0.1)$$

$$D_{\text{Ca}}^{\text{tr}} = 2.3 \times 10^{-6} (\pm 60\%) \text{cm}^2/\text{sec}$$

の値を用いた。各イオンの濃度 (mole/cm^3) を計算するに

あた、³⁴⁾ 密度を $2.28 \text{g}/\text{cm}^3$ として計算した。

* この値は他の物性値の測定誤差を含んでいるので信頼性がある事を主張する訳ではない。

計算は、次のようにして行った。まず、 $\sum_i L_{ii} = 0$ の関係を用いて、 L_{10}, L_{20}, L_{12} を L_{11}, L_{22}, L_{00} で表わし、 wt ca^{2+} から L_{00} を消去し、 L_{22} を D_{ca}^{ca} とおよび wt ca^{2+} で表わす。実験値を代入して、 L_{22} を計算して値を求め、 $L_{22} \geq 0$ である事を確かめる。もし $L_{22} < 0$ となる場合には実験値の誤差範囲内で実験値を修正する。 L_{11}, L_{22} が求められた後、 wt ca^{2+} のうち、どちらかの式を用いて、 L_{00} を計算する。この時も $L_{00} \geq 0$ となる事を確かめ、もし $L_{00} < 0$ となる場合は、再度、物性値を修正する。 L_{11}, L_{22}, L_{00} が得られたら、これらを用いて、 L_{10}, L_{20}, L_{12} を求める。この時、それぞれ $L_{11} L_{00} \geq L_{10}^2$, $L_{22} L_{00} \geq L_{20}^2$, $L_{11} L_{22} \geq L_{12}^2$ も満足する事を確かめる。もしそうでない場合は実験値を検討し計算をやり直して、最後に、全ての条件を満足するように、トランスポート係数を決定する。計算結果を次に示す。

$$L_{11} = 1.67 \times 10^{-11}$$

$$\text{mole}^2 / \text{cal.cm. sec}$$

$$L_{22} = 1.22 \times 10^{-12}$$

$$\text{mole}^2 / \text{cal.cm. sec}$$

$$L_{00} = 9.20 \times 10^{-12}$$

$$\text{mole}^2 / \text{cal.cm. sec}$$

$$L_{12} = L_{21} = -4.38 \times 10^{-12} \quad \text{mole}^2/\text{cal} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}$$

$$L_{10} = L_{01} = -1.24 \times 10^{-11} \quad \text{mole}^2/\text{cal} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}$$

$$L_{20} = L_{02} = 3.16 \times 10^{-12} \quad \text{mole}^2/\text{cal} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}$$

これらの値は、もちろん、 $L_{ii} L_{kk} \geq L_{ik}^2$, $L_{ii} \geq 0$ を満足する。この結果から異種イオン間のトランスポート係数の値は、同種間の値と同じくらいであり、絶対値では大きい値もある事がわかる。この事は、同種イオン間の相互作用に、くらべて、異種イオン間の相互作用が無視できない事を示している。

ii) $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量%) 熔融スラグ中の平均粒子速度を内部座標に用いた、 L_{ik} の計算。

$40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔融スラグ中のトランスポート係数は、16個存在する。そのうち独立な係数は6個である。したがって、全2のトランスポート係数を決定するために必要な物理定数は6個である。信頼出来る実験値として、³⁷⁻³⁹⁾カルシウム、⁴⁰⁾アルミニウムおよび、³⁵⁾シリコンのトレーサ拡散係数、電導度、⁴¹⁾⁴²⁾カルシウム、およびアルミニウムのヒットルーフの輸率³⁵⁾の測定値を用いた。

各々、 1500°C における実測値を示す。計算にはこれらの値を用いる。

$$D_{Ca}^{tr} = 2.1 (\pm 50\%) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Al}^{tr} = 6.3 (\pm 50\%) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Si}^{tr} = 2.3 (\pm 50\%) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\rho = 0.127 (\pm 0.001) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$(H) t_{Ca^{2+}} = 0.95 \quad (\pm 0.05)^*$$

$$(H) t_{Al^{3+}} = 0.04 \quad (\pm 0.05)^*$$

各イオンのモル濃度を計算するにあたって、濃度の実測値⁽⁴²⁾から、 2.581 g/cm^3 を用いた。カルシウムを1、アルミニウムを2、シリコンを3、さらに酸素を0と番号付ける。トランスポート係数の計算は、次のように行なった。まず $\sum_k L_{ik} = 0$ の関係を用いて、 L_{10}, L_{20}, L_{30} および L_{00} を、 $L_{11}, L_{22}, L_{33}, L_{12}, L_{13}, L_{23}$ で表わし、 $\rho, (H) t_{Ca^{2+}}$ および $(H) t_{Al^{3+}}$ とこの6個のトランスポート係数で表わした。

まず、 D_{Ca}^{tr}, D_{Al}^{tr} および D_{Si}^{tr} から、 L_{11}, L_{22} および L_{33} の値が計算出来るので、 $\rho, (H) t_{Ca^{2+}}$ および $(H) t_{Al^{3+}}$ は L_{12}, L_{13}, L_{23} の関数で表わされる。この三元一次方程式を解いて、 L_{12}, L_{13}, L_{23} を各々求め、 $(H) t_{Ca^{2+}}, (H) t_{Al^{3+}}, D_{Ca}^{tr}$

$D_{12}^{\text{推}}$ および $D_{23}^{\text{推}}$ の関数で書き下す。各実験値を代入し、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{23} の値を計算する。この時、それぞれ $L_{11}L_{22} \geq L_{12}^2$ 、 $L_{11}L_{33} \geq L_{13}^2$ 、 $L_{22}L_{33} \geq L_{23}^2$ を満足する事を確かめ、もしそうでない時は、各実験値を誤差範囲内で修正し、計算をやりなおす。 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{23} の値が求められたら、これらの値を用いて、 L_{00} を計算するが、この時も $L_{00} \geq 0$ となる事を確かめる。以上の計算の結果得られるトランスポート係数は次のようになる。

$$L_{11} = 1.099 \quad \times 10^{-11} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{22} = 1.808 \quad \times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{33} = 1.124 \quad \times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{00} = 5.028 \quad \times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{12} = L_{21} = -2.013 \quad \times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{13} = L_{31} = -1.869 \quad \times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{23} = L_{32} = -5.65 \quad \times 10^{-13} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{10} = L_{01} = -7.100 \quad \times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

$$L_{20} = L_{02} = 7.70 \quad \times 10^{-13} \text{ mole}^2/\text{cal.cm.sec}$$

* カルシウムおよびアルミニウムの外部摩擦の測定値から推定した。
(前頁の注)

$$L_{30} = L_{03} = 1.310$$

$$\times 10^{-12} \text{ mole}^2/\text{cm} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}$$

iii) イオンの平均粒子速度を内部座標に用いたトランスポート係数からの相互拡散係数および酸素、アルミニウムのトレーサ-拡散係数の推算。

まず、 $\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の相互拡散係数および、 Al_2O_3 のトレーサ-拡散係数を推算する。 L_{22} からアルミニウムのトレーサ-拡散係数も、また、 L_{00} から酸素のトレーサ-拡散係数の値も計算すると、 1500°C における次の値を得る。

$$D_{\text{Al}}^{\text{tr}} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_0^{\text{tr}} = 4.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

また、(16)式から、 1500°C における、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の相互拡散係数も計算すると、次の値を得る。

$$\bar{D}_{\text{CaO-Al}_2\text{O}_3} = 6.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

この計算に必要な $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{CaO}}}{\partial \ln N_{\text{CaO}}}\right)$ の値は、Carter と

Macfarlane⁽⁴³⁾ によって測定され、Elliott, Gleiser および

Ramakrishna⁽³³⁾ によって、編さんされた。流量データを用い

計算し、 1500°C において、 10.7 であった。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の相互拡散係数は、本論文の第三章で測定されており、 1500°C では、 $5.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。計算値は、実測値と非常によく一致している事がわかる。第1図には、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の相互拡散係数の実測値と計算値、およびカルシウムのトレーサ-³⁶⁾拡散係数の実測値を示した。

次に、 1500°C における、相互拡散係数および酸素のトレーサ-拡散係数の推算をする。まず、相互拡散を表わすために必要な4つの相互拡散係数を(17)式から計算すると次のようになる。

$$\tilde{D}_{\text{CaCa}}^{s_{20}} = 1.887 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\tilde{D}_{\text{CaAl}}^{s_{20}} = -8.613 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{s_{20}} = -4.040 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\tilde{D}_{\text{Oere}}^{s_{20}} = 1.393 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

これらの4つの相互拡散係数は、系の熱力学的安定性から導かれる(18)式を満足する。ここで(11)式を計算するのために必要な、熱力学的ファクター $\left(1 + \frac{\partial \ln a_{\text{O}}}{\partial \ln N_{\text{O}}}\right)$ の値は、

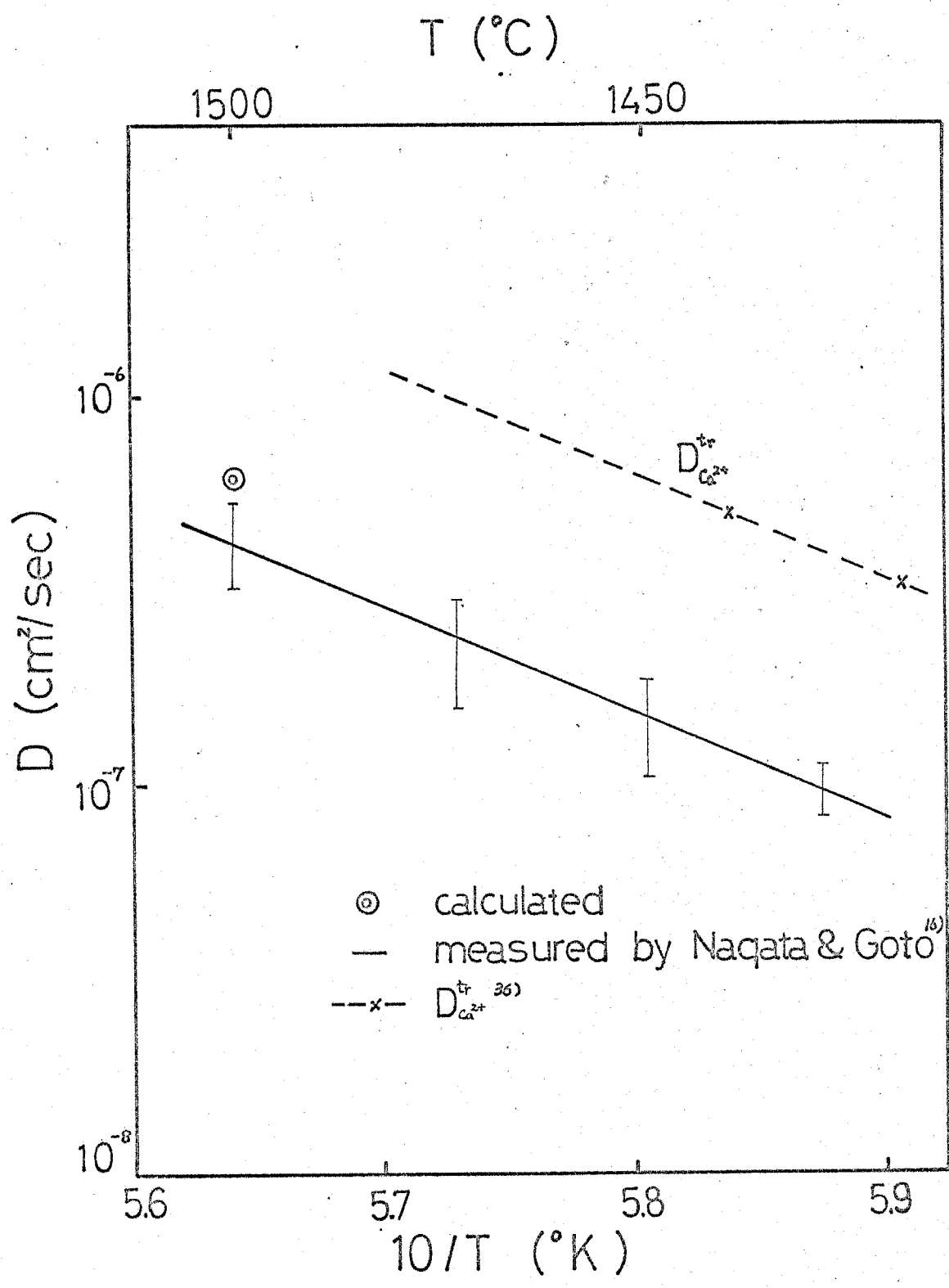


Figure 1 Calculated Value of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Interdiffusivity in $\text{CaO-50Al}_2\text{O}_3$ Slag

Langenberg および Chipman⁴⁵⁾ によって測定され、Elliott,
 Gleason および Ramakrishna⁴⁴⁾ によって測定され、 T = 重量の
 7-7 から計算した T 。その値は、 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{CaO}}{\partial \ln N_{CaO}}\right) \frac{C_{CaO}}{C_{SiO_2}} = 45.11$,
 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Al_2O_3}}{\partial \ln N_{Al_2O_3}}\right) \frac{C_{Al_2O_3}}{C_{SiO_2}} = 29.87$ である。これら4つの相互拡散
 係数から、拡散対法による相互拡散実験のペネトレー
 ションカーブも推定することができる。今、重量濃度で、
 35CaO-45SiO₂-20Al₂O₃ スラッグ(I相)と45CaO-35SiO₂-20Al₂O₃
 スラッグ(II相)を接触させ相互拡散を行わせる実験を考へ
 る。このような相互拡散実験条件に対応する、フィックの
 第二法則の解は Zischold と Ogilvie³²⁾ によって与えられて
 いる。彼らは、相互拡散係数が拡散対内の位置に依存し
 ば、場合について、解を導いている。この解に、上で計
 算した T = 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ スラッグにおける相互拡散
 係数の値を代入してペネトレーションカーブを計算した。
 図2図に示す実線が計算によって得られる曲線である。
 Al₂O₃ の曲線から Al₂O₃ は、Up-hill-diffusion を起こ
 す事が推定できる。図中には、Oishi が同じ系で拡散対法
 によって実験したペネトレーションカーブを破線で示す。
 計算値と実験の差は、計算過程で生ずる誤差によるもの

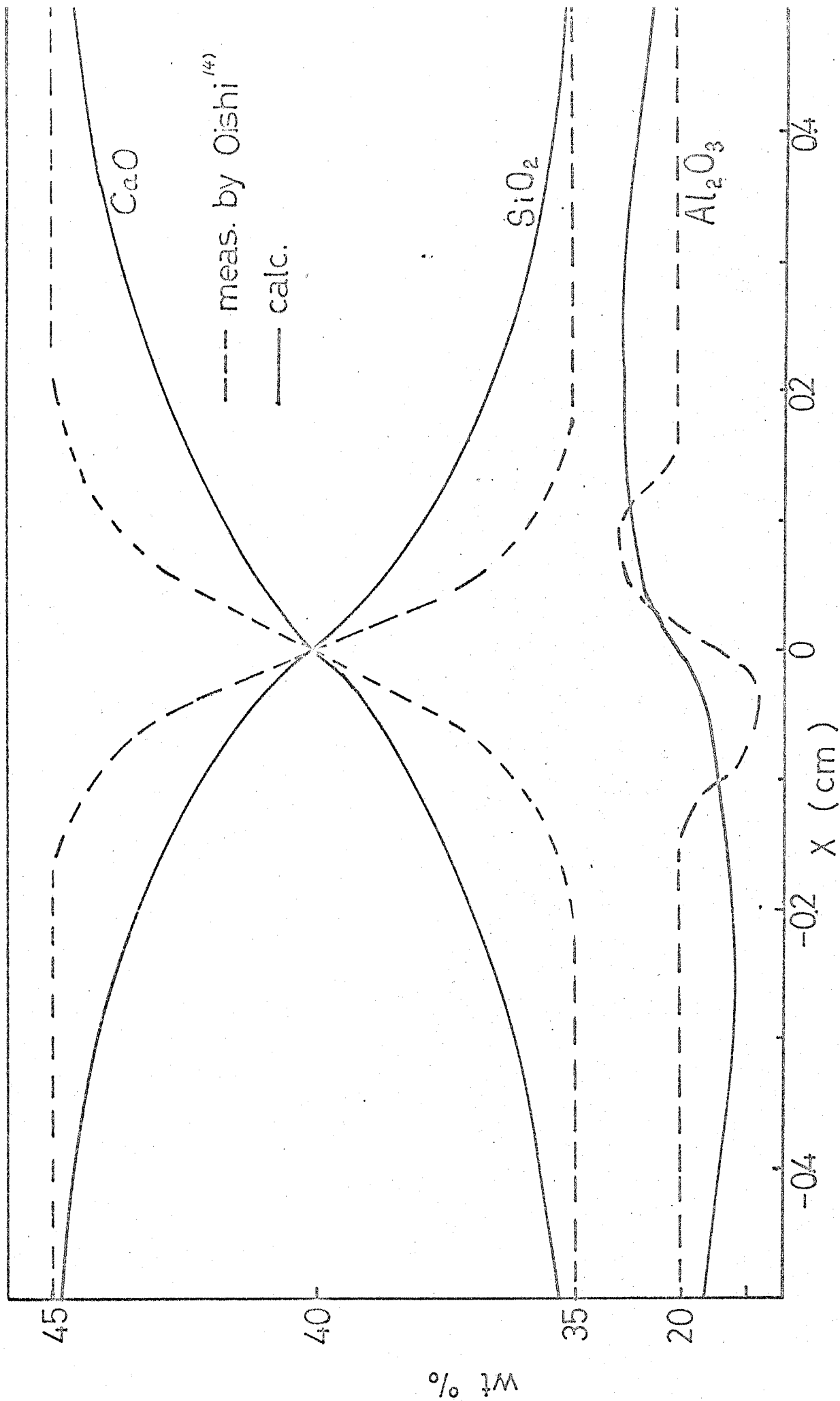


Figure 2 Penetration Curve of CaO , SiO_2 and Al_2O_3 calculated in $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag at 1500°C for 40 minutes interdiffusion

と考えられる。ゆえに実際には、相互拡散実験も行われなくとも、トレーサー拡散係数、輸率、電導度の値から計算により、ペネトレーションカーブも推定できることが、わかる。 $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラッグにおける、トランスポート係数 L_{00} から 1500°C における酸素のトレーサー拡散係数を計算すると、 $2.60 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。同じ系において、Koros と ⁴⁷⁾Iding により、キャピラリー、リザーバー法で測定された値は、 1475°C で $1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。計算値と実測値の値が、二桁違う。しかし、カルシウムイオンの輸率が、実測によると 1 に近くしたことが、酸素イオンの易動度は、カルシウムイオンに比較して、それほど大きくないと考えられるので、計算によって得られた値の方がより妥当であると考えられる。

Ⅲ-2] 二元系酸化物物中における相互拡散 係数と

イオンのトレーサー拡散係数の間の近似的関係

Ⅳの1)では、電導度、トレーサー拡散係数および、イオンのヒットルツの輸率の実測値からトランスポート係数を計算し、さらに、相互拡散係数を計算する事ができることを示した。しかし多元スラッグでは、水溶液や、熔融

塩に、比較して、これらの物性値の実測例は非常に少なく、また測定精度も十分とは、言い難い。したがって、本節では、比較的実測し易いトレーサ—拡散係数から、二元系スラッグ中の相互拡散係数を推定するための近似式を導出する。二元系スラッグ(10-20)が、純粋な、電子伝導体あるいは、純粋なアニオン電導体である場合と純粋なカチオン電導体の場合とでは、相互拡散係数 $\tilde{D}_{10-20}^*$ と D_1^{tr} , D_2^{tr} の関係式が異なることを以下に示す。

まず(16)式中の T_{11} , T_{12} および T_{22} を(4)式に用いて L_{22} で書き下し、クロス項を無視すると次式が得られる。

$$\tilde{D}_{10-20} = \frac{RT}{C_1 + C_2} \cdot \frac{L_{11}L_{22}(z_1C_1 + z_2C_2)^2 + z_0^2L_{00}(C_2^2L_{11} + C_1^2L_{22})}{C_1C_2(z_1^2L_{11} + z_2^2L_{22} + z_0^2L_{00})} \left(1 + \frac{2 \ln \gamma_{10}}{2 \ln N_{10}}\right) \quad (26)$$

純粋なアニオン電導体では、 L_{00} は L_{11} , L_{22} に比較して、非常に大きいので、分母の $z_1^2L_{11} + z_2^2L_{22} + z_0^2L_{00}$ の項および、分子の $L_{11}L_{22}(z_1C_1 + z_2C_2)^2$ の項は、無視できる。さらに、(21)式を用いて、トランスポート係数をトレーサ—拡散係数で表わすと次式を得る。

$$\tilde{D}_{10-20} = (N_{10}D_2^{tr} + N_{20}D_1^{tr}) \left(1 + \frac{2 \ln \gamma_{10}}{2 \ln N_{10}}\right) \quad (27)$$

* (16)式の $\tilde{D}_{10-20}^*$ と全く同じである。

この式は、二元固体合金系における、Darkenの式と一致している。 $N_{10} \rightarrow 0$ で、 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{10}}{\partial \ln N_{10}}\right) \rightarrow 1$ となり、LTZが成り、 $\tilde{D}_{10-20} = D_1^{tr}$ となるので、この式は理論的に正しいことがわかる。

次に2価陽イオン電導体の場合を考えてみよう。

この場合は、 L_{11} および L_{22} は、 L_{00} と比較して、非常に大きいので、(26)式中の分母の $z_1^2 L_{00}$ および分子の $z_1^2 L_{00} \times (C_1^2 L_{11} + C_2^2 L_{22})$ は、無視できる。ゆえに次式を得る。

$$\tilde{D}_{10-20} = \frac{D_1^{tr} D_2^{tr} (z_1 N_{10} + z_2 N_{20})^2}{z_1^2 N_{10} D_1^{tr} + z_2^2 N_{20} D_2^{tr}} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{10}}{\partial \ln N_{10}}\right) \quad (28)$$

この式でも、 $N_{10} \rightarrow 0$ で $\tilde{D}_{10-20} = D_1^{tr}$ となることがわかる。

すなわち $40\text{CaO} - 40\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt%) 三元系スラッグでは、カルシウムの輸率が、1に近いため、(28)式を用いることができる。すなわち、 Al_2O_3 濃度が一定で $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ が相互拡散している場合の CaO と SiO_2 の間二元系相互拡散係数 $\tilde{D}_{\text{CaO-SiO}_2}$ が Ca^{2+} と Si^{4+} のトレーサ-拡散係数から近似的に計算できる。(28)式は、次のように書ける。

$$\tilde{D}_{\text{SiO}_2-\text{CaO}} = \frac{5.736 D_{\text{Si}}^{tr} D_{\text{Ca}}^{tr}}{6.016 D_{\text{Si}}^{tr} + 1.612 D_{\text{Ca}}^{tr}} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{SiO}_2}}{\partial \ln N_{\text{SiO}_2}}\right)$$

二の式に従って、計算した、擬二元系 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 相互拡散係数を第3図に点線で示す。この計算に必要な、流量係数と濃度との関係は、流量の集測値^{20) 35)}から計算した。

1600°C および、1700°C で $(1 + \frac{\partial \ln f_{\text{SiO}_2}}{\partial \ln N_{\text{SiO}_2}}) = 48.9$ である。第3図には、この値を1とした場合の相互拡散係数を破線で示す。また、本論文の第3章で集測した、 CaO-SiO_2 擬二元系相互拡散係数 Majumic および Wagner が、測定した相互拡散係数の値および Oishi¹⁴⁾ が測定したペネトレーションカーブから着肩が計算した相互拡散係数の値を同時に示す。集測値は $(1 + \frac{\partial \ln f_{\text{SiO}_2}}{\partial \ln N_{\text{SiO}_2}}) = 1$ とした場合の計算値に近い。この理由は、(2)式がフロース項を無視して導かれているので、理想液体からのずれとフロース項が、相殺していると考えられる。このことは上記の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の L_{12} のフロース項が、 L_{11} に比較して大きいことから考えられる。カルシウムのトレーサー拡散係数、 $D_{\text{Ca}}^{\text{tr}}$ は第3図に、一点鎖線で、その誤差の大体の範囲と共に示してあるが、この線は、Towers et al^{26) 27)} と Nawa²⁸⁾ の三つの研究結果の平均値をとっている。また Si のトレーサー拡散係数²⁹⁾ は Towers と chipman の集測結果であり、

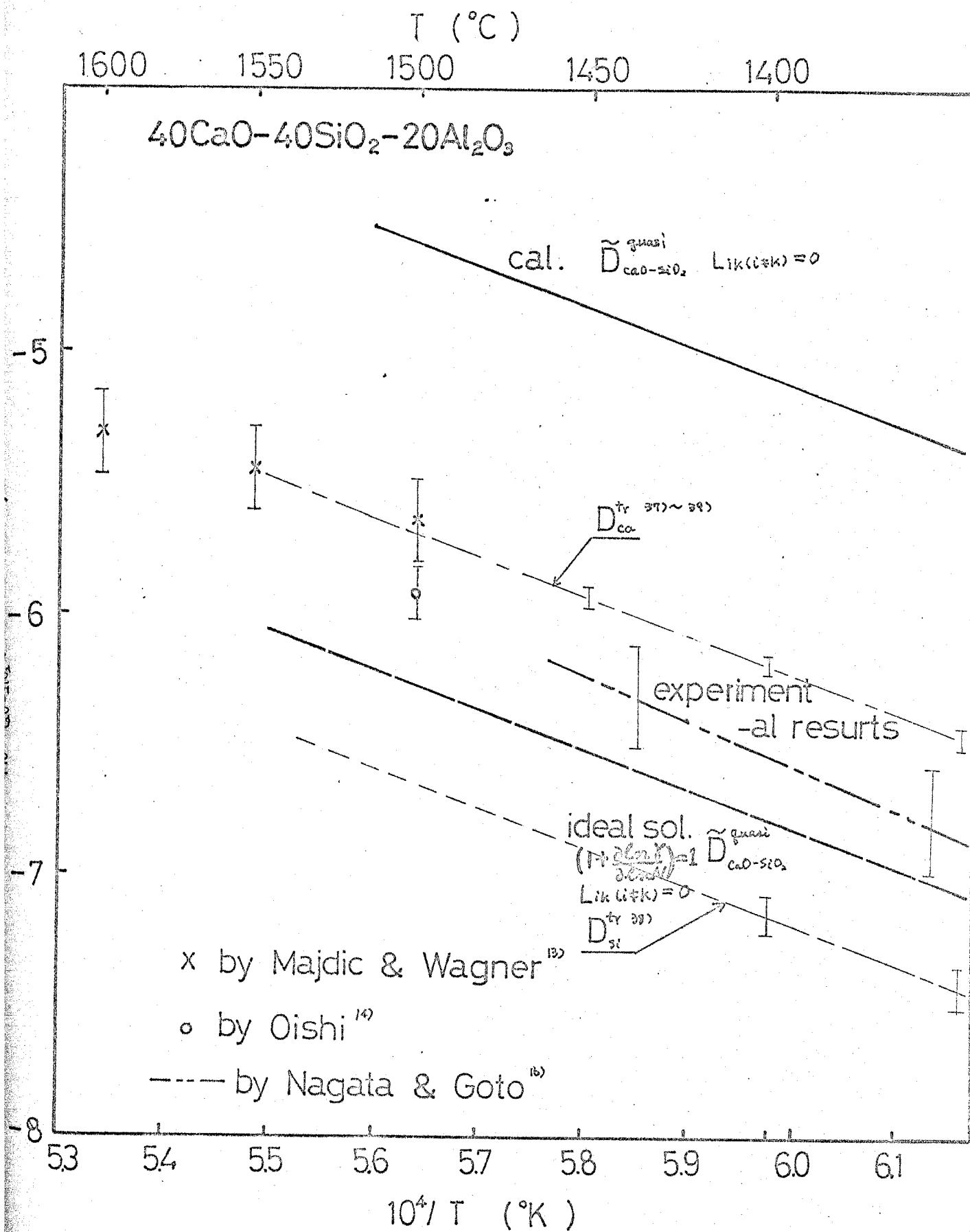


Figure 3 CaO-SiO_2 Quasibinary interdiffusivity estimated and measured in $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag

同様にオウ図では、一点鎖線で示してある。(2)式を用いる時には、これらの式を導いた条件の体積変化がない。ii) フロス項が無視できる。という事を、どれくらい満足しているかに注意しなければならない。 $4\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融スラグについて、²¹⁾ 密度から $\left(1 - \frac{\partial \ln V_m}{\partial \ln N_{\text{SiO}_2}}\right)$ を計算すると約0.9であるので、条件i)からのずれによる相互拡散係数の計算値の誤差への寄与は約、10%である。一方オウ図およびトランスポート係数の計算から、わかるようにイオン溶融中のフロスは無視できないくらい大きく、したがって拡散フラックスにおよぼす効果も大きい事がわかる。

Ⅳ-3) 擬二元系相互拡散係数を利用した多元系拡散の近似的取り扱い

上記に続き、イオンのトレーサー拡散係数のみを用いた多元系スラグの拡散速度を近似的に、取り扱う方法を、考察する。三元系スラグは、普通一つのネットワーク、フォーマー酸化物($\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ など)と2つのネットワークモディファイヤー酸化物($\text{CaO}, \text{MgO}, \text{BaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ など)を含有している事が多い。ゆえに、三元系スラグ、

(10-20-30) において 30 を酸性酸化物とすると一般にその
拡散速度は非常に遅いと考えられるので

$$D_1^{tr} \approx D_2^{tr} \gg D_3^{tr}$$

の場合が考えられる。今、Fig. 4 図中の A および B で示す
ような相異なる組成のスラッグを接触させ、拡散対法で拡
散させることも考える。二の様な場合、以下のような仮
定を用いると図に示すような拡散組成路

(diffusion-composition path) を描くことができる

(1) 拡散の初期段階 I の間は拡散の速い 10 と 20 の間の相互
拡散のみが進行し、左右の拡散対の中の 30 の濃度は、は
じめの濃度と同じに保たれる。

(2) 拡散の終期 II では、30 が 10 と 20 に対して相互拡散も行
う。このような仮定は、決して厳密な仮定ではないが、多
元拡散の過程をこのように 2 段階に分けると、その速度
はそれぞれ、トレーサー拡散係数から計算される擬二元
系相互拡散係数によって近似的に求めることが出来るの
で非常に便利である。Fig. 4 図の下の方は、部分モル体
積が、一定という条件で上記の (1)(2) の仮定を用いて初期
段階のみにおける 10 と 20 の濃度を、場所と時間の関数と

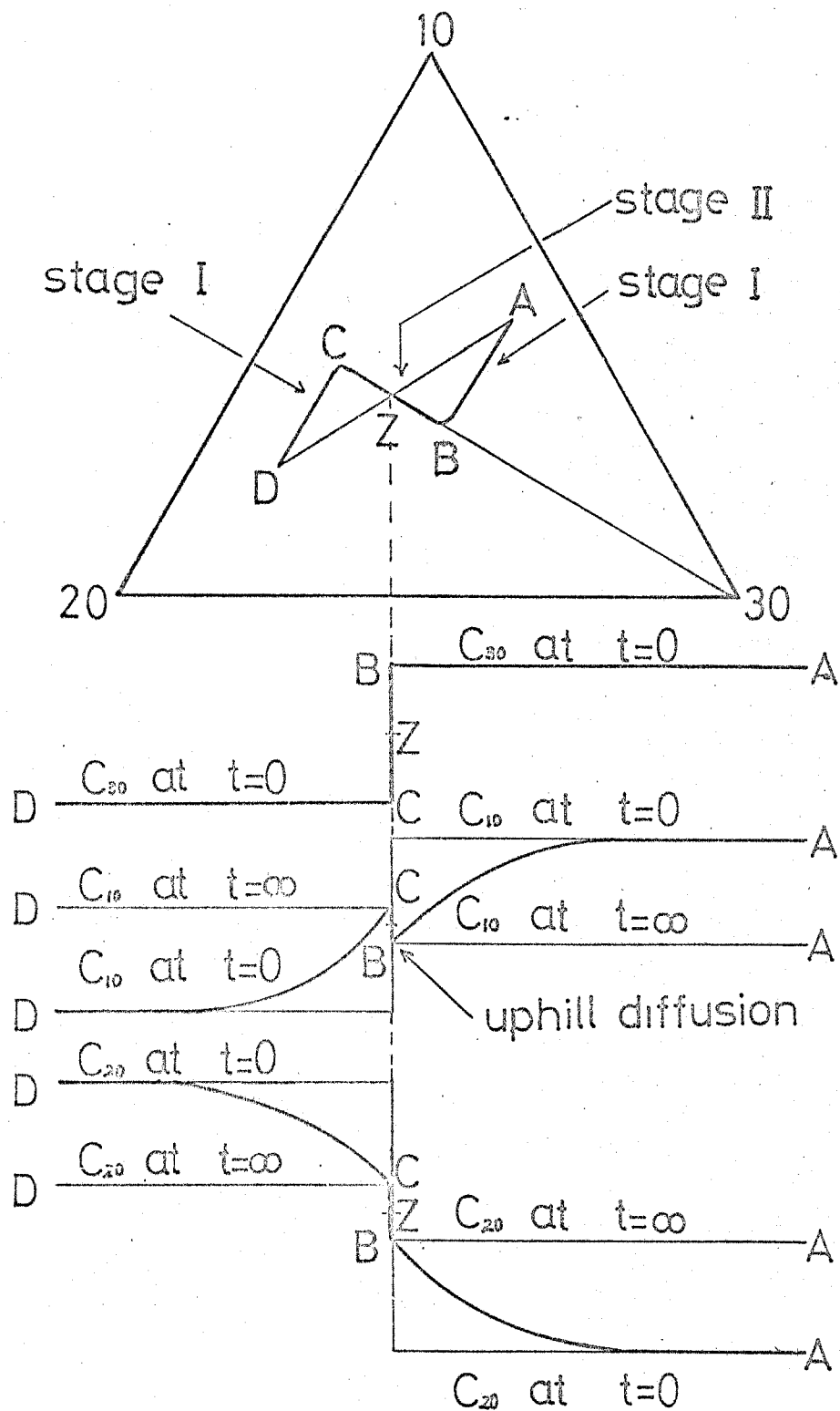


Figure 4 Diffusion path plot in a quasiternary composition diagram

して示したものである。そうすると初期における10(あるいは20)の拡散フラックスの式は、(5)式より

$$J_{10} = -\tilde{D}_{10,20} \nabla C_{10}$$

が示され、この擬二元系相互拡散係数はスラッグの性質によって(27)あるいは(28)式のいずれかの式によって求められる。この場合 N_{10} と N_{20} は拡散対の左右の平均値を用いる

が互段階における拡散の緩和の速度は10と20に対する30の擬二元系相互拡散係数の概念を用いて求めることが出来る。30のフラックスは、次のようになる。

$$J_{30} = -\hat{D}_{30-(10+20)} \nabla C_{30}$$

図に示すように10と20は、その濃度の比を常に一定になるようにして、30と相互に拡散するので10と20に対するモル分率 N_{1-2} 、トレーサー拡散係数 D_{1-2}^{tr} および、電荷、 z_{1-2} を便宜的に次のように定義する。

$$N_{1-2} \equiv N_{10} + N_{20}$$

$$D_{1-2}^{tr} \equiv \frac{N_{10}D_1^{tr} + N_{20}D_2^{tr}}{N_{10} + N_{20}}$$

$$z_{1-2} \equiv \frac{z_1 N_{10} + z_2 N_{20}}{N_{10} + N_{20}}$$

これらの記号を用いて、(28)式が成立する場合を、例に示

す

$$\bar{D}_{30-(10+20)} = \frac{D_3^{tr} D_{1-2}^{tr} (Z_{1-2} N_{1-2} + Z_3 N_{30})^2}{Z_{1-2}^2 N_{1-2} D_{1-2}^{tr} + Z_3^2 N_{30} D_3^{tr}}$$

ここで、 $D_3^{tr} \div D_{1-2}^{tr} \gg D_3^{tr}$ の関係を考えると分母の第二項は、近似的に無視できるので

$$\bar{D}_{30-(10+20)} \div D_3^{tr} \left(1 + \alpha \frac{Z_3^2 N_{30}}{Z_{1-2}^2 N_{1-2}} \right) \quad (29)$$

ここで、スラグが純粋な酸素アニオン電導体、あるいは電子伝導体の場合は、 α は零、逆に純粋なカチオン電導体の場合は、 α は1になる。(29)式は、たとえば固体の30が10-20-30三元系スラグ中に溶解する場合、その律速段階が、スラグ側の拡散層中の10と20に打する30の相互拡散である場合、非常に有効な式として適用される。この場合、 N_{10} 、 N_{20} および N_{30} を拡散層中の平均値をとると(29)式により拡散係数が近似的に求められるので、その溶解速度 $\frac{dn_{30}}{dt}$ は次式によって計算できる。

$$\frac{dn_{30}}{dt} = A \bar{D}_{30-(10+20)} \frac{C_{30}^{bulk} - C_{30}^{interface}}{\delta} \quad (30)$$

ここで A は固体酸化物とスラグの間の界面積であり、 δ は、拡散層の厚さである。このような近似的取り扱いには4元系以上の多元系スラグの場合も、やはりとも初期と

終期の拡散係数の速度について適用される。すなわち、初期は一番速い2つの成分相互の擬二元系拡散、終期は一番遅い成分の、残り全ての成分に対する擬二元系相互拡散として上記と同様の方法でその速度をトレーサー拡散係数のみより近似的に求める事ができる。しかし、これらの式の取り扱いにおいては、流量係数が濃度に依らず一定であるとか、トランスポート係数のクローズ項 L_{12} (または L_{21})の大きさが L_{11} に比較して無視しうるくらい小さいという仮定を用いるので全くあくまでも近似式であることを忘れてはならない。一節前節2)で示したように、流量係数とクローズ項に関する仮定は、それぞれの仮定によって生ずる誤差を互いに相殺し合っている可能性があるのも、これらの近似式を実際的な拡散現象に適用してもそれほど大きな誤差を生じないと考えられる。

次に上記の方法を応用して ESR用フラックス $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系溶体中の拡散の具体的な取り扱い例を示す。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグでは、 Al_2O_3 はネットワーク形成者として CaO はネットワークモディファイヤーとして作用していると考えられる。したがって、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ フラックス中

では、カルシウムイオンと、フッ素イオンは動き易く、アルミニウムイオンは動きにくいと考えられる。濃度の異なる二つのフラックスを接触させ拡散を行わせる。

初期の拡散現象は、フッ素イオンと酸素イオンが互いに相互拡散する擬二元系相互拡散と考える事ができる。

カルシウムイオンの易動度が大きいので、この相互拡散係数は近似的に Darken の二元合金に對する式と同様な形の式で書ける。

$$\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{CaF}_2} = N_{\text{CaF}_2} D_o^{\text{tr}} + N_{\text{CaO}} D_F^{\text{tr}}$$

終期では、 CaF_2-CaO に対する Al_2O_3 の擬二元系相互拡散が始まる。この場合も、カルシウムイオンの易動度が大きいので、その相互拡散係数は

$$\tilde{D}_{\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{CaF}_2+\text{CaO})} = N_{\text{Al}_2\text{O}_3} D_{\text{O-F}}^{\text{tr}} + N_{\text{O-F}} D_{\text{Al}}^{\text{tr}}$$

と書ける。ここで $N_{\text{O-F}}$, $D_{\text{O-F}}^{\text{tr}}$ はそれぞれ次のように定義する。

$$N_{\text{O-F}} \equiv N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2}$$

$$D_{\text{O-F}}^{\text{tr}} \equiv \frac{N_{\text{CaO}} D_o^{\text{tr}} + N_{\text{CaF}_2} D_F^{\text{tr}}}{N_{\text{CaO}} + N_{\text{CaF}_2}}$$

したがって、例えば、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ フラックス中へ CaO が

溶解する場合の溶解速度は次のようになる。

$$\frac{dN_{CaO}}{dt} = A J_{CaO} = A \bar{D}_{Al_2O_3-(CaF_2+CaO)} \frac{C_{CaO}^{bulk} - C_{CaO}^{interface}}{\delta}$$

ここで $\bar{D}_{Al_2O_3-(CaF_2+CaO)}$ を計算する際に必要はモル分率は、拡散層中の平均濃度を用いる。

Ⅲ-4) 拡散律速の場合の多元系スラグに覆われた金属浴の気相酸化の速度式

金属浴を気相酸化する場合の速度が金属浴を覆っている多元系スラグ中の拡散によって律速されている場合で考えよう。ある金属浴中に含まれているある不純物を i で示し、それが酸化をうけて $10-20-30$ というスラグに吸収されると考える。もしスラグ中の定常拡散が律速になるならば、その速度はスラグの厚さに逆比例する。もしガスのスラグ中への物理溶解が無視される場合は、スラグ中の移動粒子として、電子や正孔も考えに入れなければならぬ。そこで正孔(電子をとっても同じ扱い)を h で示し、モル体積を一定と考えると $1, 2, 3$ および 4 の拡散フラックスは(b)式によって次のように書ける。

$$j_i = -T_{i1} \nabla \mu_{10} - T_{i2} \nabla \mu_{20} - T_{i3} \nabla \mu_{30} - T_{i4} \nabla \mu_{40}$$

$$j_2 = -T_{21} \nabla \mu_{10} - T_{22} \nabla \mu_{20} - T_{23} \nabla \mu_{30} - T_{24} \nabla \mu_{40}$$

$$j_3 = -T_{31} \nabla \mu_{10} - T_{32} \nabla \mu_{20} - T_{33} \nabla \mu_{30} - T_{34} \nabla \mu_{40}$$

$$j_4 = -T_{41} \nabla \mu_{10} - T_{42} \nabla \mu_{20} - T_{43} \nabla \mu_{30} - T_{44} \nabla \mu_{40}$$

ここで μ_{40} は、次の反応の局所平衡が成立していると考え
えると中性な酸素の化学ポテンシャルになる。

$$\frac{1}{2} O_2 + \text{Positive hole} = \frac{1}{2} O (\text{neutral})$$

もし不純物 I の金属浴中の濃度が希薄であるために、酸化実験中に、スラゲ中の 10、20 および 30 の組成がほとんど変化を受けない場合は、各酸化物成分の化学ポテンシャル勾配を零とおくことが出来るばかりでなく、内部速度をも零とおくことが出来る。ゆえに、上記 4 つの式
の右辺のうち 4 項のみが残ると同時に、(11) 式から $j_i = j_o$ の
関係が得られる。

単位時間、単位表面積あたりの不純物 I の酸化速度
は j_i に等しいので

$$\frac{1}{A} \frac{dn_{10}}{dt} = j_i = -T_{14} \nabla \mu_o (\text{neutral}) \quad (31)$$

となる。ここで、 μ_o は生成する酸化物 10 のモル数、

A はスラグ-メタルの全界面積, μ_0 は中性酸素の化学ポテンシャルを意味する。

定常拡散では、 J_1 は、スラグ中の場所によらず一定なので(31)式を積分すると次のようになる。

$$\frac{dn_{10}}{dt} = -\frac{A}{\Delta x} \int_{\text{スラグ-メタル界面}}^{\text{スラグ表面}} T_{14} d\mu_0^{(\text{neutral})} \quad (32)$$

ここで Δx は、スラグ層の厚さである。ここで(32)式は、求める速度式であるが、近似的にクロス項を無視すると、

$$\frac{dn_{10}}{dt} = -\frac{A}{\Delta x} \int_{\text{スラグ-メタル界面}}^{\text{スラグ表面}} \frac{\sum_i \sum_j L_{1i} L_{4j}}{\sum_i^2 L_{1i} + \sum_j^2 L_{2j} + \sum_k^2 L_{3k} + \sum_l^2 L_{4l}} d\mu_0^{(\text{neutral})} \quad (33)$$

(32)式は、厳密解、(33)式は、近似解

であるが、もしイオンの輸率の小さい電子伝導性のスラグの場合は、 $L_{44} \gg L_{ii} \ (i=1 \sim 3)$ となるので(33)式は簡単になり、(31)式に従って L_{11} のトレーサー拡散係数におきかえると、成分1の酸化速度は近似的に1のトレーサー拡散係数で示すことができる。

一方もし、純金属1が酸化して純粋な固体酸化物10を生成する場合には、結晶格子を基準れにとると、その酸化速度は、(6)式と(31)式を用い、かつ $v_0 = 0$ とおくと、

$$\frac{dn_{10}}{dt} = A(J_1 + J_0) = \frac{A}{\Delta x} \int_{M_{10}}^{M_{0/gas}} \frac{z_+ L_{++} (z_0 L_{00} + z_1 L_{11})}{z_+^2 L_{11} + z_0^2 L_{00} + z_+^2 L_{++}} d\mu_0 \quad (\text{neutral})$$

となり(21)式と(23)式を用いると

$$\frac{dn_{10}}{dt} = \frac{A}{RT\Delta x} \int_{M_{10}}^{M_{0/gas}} t_p (z_1 C_1 D_1^{tr} + z_0 C_0 D_0^{tr}) d\mu_0 \quad (\text{neutral})$$

となる。ここで t_p は正孔の輸率を示す。

また M_{10} は、金属と金属酸化物の界面、 $M_{0/gas}$ は、金属酸化物と気相との界面を示す。

この式は、純金属が気相酸化をうける場合の有名な、

C. Wagner⁽⁴⁷⁾ の速度式と完全に一致する。この事は、(6)式の正しさを証明している。

Ⅳ-5) 拡散律速による多元系スラッグによる金属浴の脱硫速度式

多元系液体スラッグによる溶鉄からの脱硫速度を、スラッグ中の硫黄の拡散が律速になっている場合について考えてみる。この仮定は、界面のスラッグ側に非常に厚い硫黄の拡散層が存在する事を確かめた実験⁽⁴⁸⁾によって、ほぼ正しいと考えられる。界面における脱硫反応は、溶鉄中の

の硫酸が S^{2-} としてスラグに溶解し、これがスラグ中を、拡散すると考えられる。スラグの組成を $CaO-Al_2O_3$ 系とすると存在するイオンは、 Ca^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} であり、さらに S^{2-} が加わる。これらを順に、1, 2, 0 および δ と番号を付ける。また拡散の進行によって体積の変化が無視しうるものとする。

単位時間、単位面積あたり脱硫速度は(13)式を用いて

$$rate = \frac{d(\frac{m_s}{A})}{dt} = J_{S^{2-}} = j_{S^{2-}} - \frac{C_{S^{2-}}}{C} (j_{Ca^{2+}} + j_{Al^{3+}})$$

と書ける。ここで、 $j_{S^{2-}}$ は、スラグ-金属浴界面を通過する硫酸イオンのフラックスである。また、 m_s は脱硫量であり、 A は、全界面積である。(16)式を用いて、 $j_{S^{2-}}$, $j_{Ca^{2+}}$ および $j_{Al^{3+}}$ をトランスポート係数と、塩の化学ポテンシャルで表わす。局部平衡の条件と Gibbs-Duhem の関係を用いて、 $J_{S^{2-}}$ を $\nabla \mu_{Al_2O_3}$ と $\nabla \mu_{CaS}$ で表わすと次の式を得る。

$$J_{S^{2-}} = \left[\frac{C_s}{C} (T_{12} + T_{22}) - T_{S2} + \frac{C_s}{C_s - C_1} \left\{ \frac{3}{2} T_{S2} - T_{S0} - \frac{C_s}{C} \left(\frac{3}{2} T_{12} - T_{10} + \frac{3}{2} T_{22} - T_{20} \right) \right\} \right] \\ \times \left(\frac{\partial \mu_{Al_2O_3}}{\partial C_{Al_2O_3}} \right) \nabla C_{Al_2O_3} \\ + \left[\frac{C_s}{C} (T_{15} + T_{25}) - T_{S5} + \frac{C_s}{C_s - C_1} \left\{ \frac{3}{2} T_{S2} - T_{S0} - \frac{C_s}{C} \left(\frac{3}{2} T_{12} - T_{10} + \frac{3}{2} T_{22} - T_{20} \right) \right\} \right] \\ \times \left(\frac{\partial \mu_{CaS}}{\partial C_{CaS}} \right) \nabla C_{CaS} \quad (22)$$

これが、厳密な脱硫速度式である。前述のごとく7ロス項 $L_{is} (i \neq s)$ を無視できないので、このように複雑な式になるのは、仕方がない。しかしここで硫酸イオンの濃度がカルシウムイオンおよびアルミニウムイオンの濃度よりも非常に小さい場合のみを考えると、 $Al_{0.5}$ の濃度同配を無視できるので(22)式は、次のように簡単になる。

$$J_{s2-} \div -L_{ss} \frac{RT}{C_{cas}} \nabla C_{cas}$$

ここで、塩の濃度を測定する場合に $CaO-Al_2O_3-CaS$ 擬三元系として硫酸イオンを全てカルシウムイオンに割り振った。硫酸のトレーサ- 拡散係数で表わすと

$$J_{s2-} \div -D_{s2-}^{tr} \frac{RT}{C_{cas}} \nabla C_{cas}$$

となる。これを、 $CaO-Al_2O_3-Al_2S_3$ 擬三元系として、取り扱う場合は、 C_{cas} を $C_{AlS_{1.5}}$ で置き換えた式が得られるが、硫酸イオンの濃度を、 CaS として測定するか、 $AlS_{1.5}$ として測定するかだけの違いである。脱硫速度が定常状態の場合は、 J_{s2-} は、時間によらず一定なので、脱硫速度式として(23)式を得る。

$$\frac{dn_s}{dt} = AD_s^{tr} \frac{C_{cas}^s - C_{cas}^B}{\Delta x}$$

ここで、 C_{cas}^s , C_{cas}^B はそれぞれメタル-スラグ界面およびスラグのバルク中の濃度を表わす。また、 Δx は、拡散層の厚さである。

脱炭速度が、非定常の場合は、(27)式をフィックの第二法則を用いて解くと次式のようになる。

$$\frac{dn_s}{dt} = A \frac{C_{cas}^s - C_{cas}^B}{2} \sqrt{\frac{D_s^{tr}}{t}}$$

この式から、明らかになる様に、脱炭量は、時間の平方根に比例する事がわかる。

IV 結 言

多元スラグ系について、Onsagerの現象方程式で定義されるトランスポート係数 L_{ij} のうち、イオンの平均粒子速度に対する L_{ij} の値を電導度、トレーサー拡散係数、イオンの外部輸率の実測値から計算した。そして、その値を電導度トレーサー拡散実験を実際に行わなくても相互拡散係数マトリックス - および、ペネトレーションカーブを推算できる事を示した。

二の計算を、 1500°C における $\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグおよび $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグについて行い、実験値と比較した。

二の計算を行うために、実験可能な相互拡散係数マトリックス、電導度、トレーサー拡散係数および、イオンの内部輸率と任意な内部座標に対するトランスポート係数との間の関係を、多元系スラダに限らずカチオンおよびアニオンが、複数存在する系について、一般的に導いた。さらに試料中に埋め込んだ不活性なマーカーの速度をマーカーに対して定義されるトランスポート係数で表わした。これらの関係を導くために、任意な内部座標に対する拡散フラックス J_i を同じ内部座標に対する L_{ij} と実験可能な塩の化学ポテンシャル勾配 $\Delta\mu_{ij}$ で表わす式(6)式を導いた。さらに拡散実験などで直接測定する事のできる拡散フラックス、すなわち外部座標に対するフラックス J_i^e を L_{ij} と $\Delta\mu_{ij}$ で表わす式、(13)式を導いた。この二つの式、(6)式と(13)式は、塩の化学ポテンシャル勾配が、実験できるのでトランスポート係数の値がわかれば、多元イオン液体中の拡散フラックスを計算

できる。(6)式の導出には、電気的中性条件と局部平衡という仮定のみを用いているので厳密な一般式である。

(3)式は、これらの条件の他に体積変化がないという条件を使っている。したがって、体積変化の小さい系か、あるいは、小さい濃度勾配による拡散現象に對して成り立つ。局部平衡の仮定の正否については、高温における酸化反応の實驗や高温における電池の平衡起電力の測定などにおいて、非常に数多くの研究發表が行われているが、いづれも局部平衡の仮定を満足することを報告している。

さう、この理論を応用して、多元スラグ中の拡散に関する實際的諸問題を解決するために、次のような近似的取り扱い方法と提案した。

- ① 二元系スラグのトレーサー 拡散係数から二元系相互拡散係数を推定する方法。
- ② 擬二元系相互拡散係数を利用した多元系スラグおよびESRフラックス中の拡散に関する近似的取り扱い
- ③ 拡散律速の場合の多元系スラグに覆われた金属浴の気相酸化の速度式
- ④ 多元系スラグによる脱硫の速度式

③ じは、(6)式から C-Wagner の式が、導出できる事を示したが、このことは、逆に、(6)式の厳密性、普遍性の証左である。

Appendix

① イオンのフラックスと基準れく (内部座標)

一次元方向の拡散フラックスは次のように書ける。

$$j_i = C_i (v_i - v_0)$$

ここで、 C_i は、 i 種の濃度 (mole/cm^3)、 v_i および v_0 はそれぞれ i 種の局部平均速度と基準れくの局部平均速度である。この基準れくのとり方によってフラックスの値は異なる。一般に v_0 は次の式で表わされる。

$$v_0 = \sum \beta_i v_i \quad \sum \beta_i = 1$$

ここで β_i は規格化のための係数である。いわゆる Hittorf の基準れくでは成分 1 に基準れくを取ると $\beta_1 = 1$ で、 i が 1 以外では β_i は 0 である。ゆえに $v_0 = v_1$ となるのでフラックスは次のようにかける。

$$j_i = C_i (v_i - v_1)$$

フラックスの基準れくをとると、 v_0 は、局部平均体積速度であるので $v_0 = \sum C_i V_i v_i$ となる。 V_i は i 種の部分モル体積である。ゆえに

$$j_i = C_i (v_i - \sum C_i V_i v_i)$$

となる。基準れくを局部平均粒子速度にとると

$\rho v_0 = \sum N_i v_i$ となるのでフラックスは

$$J_i = C_i (v_i - \sum N_i v_i)$$

である。ここで N_i は i 種成分のモル分率である。試料中に埋め込んだマーカ－を基準れくにとる場合もある。

この基準れくの速度は、Kirkendall らによって始めて決定された。この場合のフラックスは、

$$J_i = C_i (v_i - v_0)$$

となる。拡散実験から、拡散係数を決定する事ができるが、この拡散係数は、やはり基準れくのとりによって異なる。すなわち、拡散係数は、二元系では、

$$D_i = -D_0 \frac{\partial C_i}{\partial x} = C_i (v_i - \sum C_j v_j)$$

で定義される。Darken は二元合金の試料中に埋め込んだ不溶性なマーカ－を基準れくにとり、そのマーカ－で定義される拡散係数を、*intrinsic diffusivity* と呼んでいる。

基準れくの取り方の違う拡散係数の間には次の関係がある

$$\begin{aligned} (1) D_i &= \frac{v_i - \sum \alpha_j \beta_j v_j}{v_i - \sum \alpha_j \beta_j v_j} \\ (2) D_i &= \frac{v_i - \sum \alpha_j \beta_j v_j}{v_i - \sum \alpha_j \beta_j v_j} \end{aligned}$$

たとえば、局部平均粒子速度に対して定義される拡散係数とヒットルフの基準わくで定義される拡散係数に変換すると次の式が得られる。

$$\omega_i D_i = \frac{(P) D_i}{N_i}$$

2) $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ フラックス中の相互拡散係数とトランスポート係数の間の関係

カチオン Ca を 1, Al を 2, またアニオン O を 3, F を 4 とそれぞれ符号付けをする。マスターカチオンを 1、

マスターアニオンを 4 とし、(13) 式を変えると、 J_i は、塩

13、14 および 24 の化学ポテンシャル勾配の関数で表わさ

れる。局部平衡の条件、 $\frac{1}{z_1} \mu_{13} + \frac{1}{z_2} \mu_{24} = \frac{1}{z_1} \mu_{14} + \frac{1}{z_2} \mu_{23}$

と塩についての Gibbs-Duhem の関係から、 μ_{14} を μ_{13} と

μ_{24} で表わして、 J_i の式に代入すると次式が得られる。

$$CJ_1 = - \left\{ C_1 (C_2 T_{13} - C_1 T_{23}) - C_3 (C_2 T_{11} - C_1 T_{21}) \right\} \frac{|Z_3|}{Z_1 C_1 - |Z_3| C_3} \nabla \mu_{13} \\ - \left\{ C_4 (C_2 T_{12} - C_1 T_{22}) - C_2 (C_2 T_{14} - C_1 T_{24}) \right\} \frac{|Z_4|}{|Z_4| C_4 - Z_2 C_2} \nabla \mu_{24} \quad (23)$$

また、 J_4 についても同様な式が得られる。

一方(13)式より

$$J_1 = -\tilde{D}_{11}^{2,3} \nabla C_1 - \tilde{D}_{14}^{2,3} \nabla C_4$$

$$J_4 = -\tilde{D}_{41}^{2,3} \nabla C_1 - \tilde{D}_{44}^{2,3} \nabla C_4$$

で表わされる。イオンの濃度を塩13、14、24の濃度で表わし、(23)式と同様にして、塩14の濃度を消去すると J_1 について次式が得られる。

$$J_1 = - \left\{ \tilde{D}_{11}^{2,3} - \frac{|Z_3| C_3}{Z_1 C_1 - |Z_3| C_3} \frac{\partial \mu_{13}}{\partial C_{13}} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \left(\tilde{D}_{11}^{2,3} + \frac{Z_1}{|Z_4|} \tilde{D}_{14}^{2,3} \right) \right\} \nabla C_{13} \\ - \left\{ \frac{Z_2}{|Z_4|} \tilde{D}_{14}^{2,3} - \frac{Z_2 C_2}{|Z_4| C_4 - Z_2 C_2} \frac{\partial \mu_{24}}{\partial C_{24}} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \left(\tilde{D}_{11}^{2,3} + \frac{Z_1}{|Z_4|} \tilde{D}_{14}^{2,3} \right) \right\} \nabla C_{24} \quad (24)$$

(23) 式の化学ポテンシャル勾配を濃度勾配で表わし、

(24) 式と比較すると、 $\tilde{D}_{11}^{23}$ 、 $\tilde{D}_{14}^{23}$ について連立方程式を得

る。これを解くと式が得られる。

$$\tilde{D}_{11}^{23} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} C_1(C_{2T3} - C_{1T23}) - C_3(C_{2T11} - C_{1T21}), & -\frac{Z_1 C_3}{|Z_4|} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \\ C_4(C_{2T12} - C_{1T22}) - C_2(C_{2T14} - C_{1T24}), & \left(\frac{Z_2}{|Z_4|} C_4 - \frac{Z_2^2}{|Z_4|^2} C_2 \right) \frac{\partial C_{24}}{\partial \mu_{24}} - \frac{Z_1 Z_2 C_2}{|Z_4|^2} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \end{vmatrix} \quad (25)$$

$$\tilde{D}_{14}^{23} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \left(\frac{Z_1}{|Z_4|} C_1 - C_3 \right) \frac{\partial C_{13}}{\partial \mu_{13}} - C_3 \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}}, & C_1(C_{2T3} - C_{1T23}) - C_3(C_{2T11} - C_{1T21}) \\ -\frac{Z_1 C_2}{|Z_4|} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}}, & C_4(C_{2T12} - C_{1T22}) - C_2(C_{2T14} - C_{1T24}) \end{vmatrix} \quad (26)$$

ここで

$$\Delta = \begin{vmatrix} \left(\frac{Z_1}{|Z_4|} C_1 - C_3 \right) \frac{\partial C_{13}}{\partial \mu_{13}} - C_3 \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}}, & -\frac{Z_1 C_3}{|Z_4|} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \\ -\frac{Z_1 C_2}{|Z_4|} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}}, & \left(\frac{Z_2}{|Z_4|} C_4 - \frac{Z_2^2}{|Z_4|^2} C_2 \right) \frac{\partial C_{24}}{\partial \mu_{24}} - \frac{Z_1 Z_2 C_2}{|Z_4|^2} \frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \end{vmatrix}$$

である。同様にして、 $\tilde{D}_{41}^{23}$ 、 $\tilde{D}_{44}^{23}$ とトランスポート係数の間の関係が得られる。

カチオン2種類、アニオン2種類からなる系について、特に(25)、(26)式で、Fイオン4の濃度を零にすると、二元系酸化物融体で導いた(16)式を得ることを次に示す。

(18)(9) 式中の微分係数は $\frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} = C_{14} / (1 + \frac{\partial \ln f_{14}}{\partial \ln N_{14}})$, $\frac{\partial C_{24}}{\partial \mu_{24}} =$

$C_{24} / (1 + \frac{\partial \ln f_{24}}{\partial \ln N_{24}})$ と書ける。カッコの中の値は有限であるの

で、 $C_{14} \rightarrow 0$ 、 $C_{24} \rightarrow 0$ とすると $\frac{\partial C_{14}}{\partial \mu_{14}} \rightarrow 0$ 、 $\frac{\partial C_{24}}{\partial \mu_{24}} \rightarrow 0$ となる。

また、 T_{14} 、 T_{24} は零とおける^{*}。これらの値を (25)、(26) 式に代

入すると、 $\tilde{D}_{11}^{20}$ は決まらないうので、この式も導いた方程式

に代入する。すなわち

$$C \left(\frac{z_1}{z_0} C_1 - C_0 \right) \frac{\partial C_{10}}{\partial \mu_{10}} \tilde{D}_{11}^{20} = C_1 (C_2 T_{10} - C_1 T_{20}) - C_0 (C_2 T_{11} - C_1 T_{21})$$

である。この式に (15) 式と、電気的中性条件を用いると、

(16) 式が得られる。この事は、(25)(26) 式が正しい事の一つの証明である。

3) 内部座標にイオンの局部平均粒子速度をとった場合
のトランスポート係数の間の関係³³⁾

ニュアイオンからなる系中のフラックス j_i は、

$$j_i = C_i (v_i - v_0)$$

で表わされる。ここで v_i は T_i とえば、試料保持する、

容器に設定した座標軸 (x 軸) に対して定義される。今、 i

の単位を $\text{mole}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、 C_i を mole/cm^3 、 v_i を cm/sec にする。この時、

内部座標の速度 v_0 をイオンの局部平均粒子速度、

* (4) 式から T_{14} 、 T_{24} を計算する際 $L_{14} = 0$ とおいた。

1にとると、 $v_0 = \frac{\sum c_i v_i}{\sum c_i}$ になるので、 $\sum j_i = 0$ となる。LT= かつ
 (1)式より

$$\sum_i j_i = - \sum_i \sum_k L_{ik} \nabla \eta_k = 0$$

である。同様なことは、 j_i の単位を質量流速にとる時、
 v_0 を局部質量中心速度に、また j_i を体積流速にとる時、
 v_0 を局部体積中心速度にとれば成立する。系が、力学的平
 衡にない場合は、 $\nabla \eta_k$ は、それぞれ独立に変える事ができ
 るので $\sum_i L_{ik} = 0$ となる。一方系が、力学的平衡にある
 場合は、Gibbs-Duhem の関係、 $\sum c_k \nabla \eta_k = 0$ * が成り立つの
 で、 $\nabla \eta_k$ は全てが独立ではなくなる。

エントロピー生成速度 α は、次のように与えられる。

$$\alpha = - \sum_{i=1}^{n-1} j_i \nabla \eta_i - j_n \nabla \eta_n$$

$$j_n = - \sum_{i=1}^{n-1} j_i \text{ になるので}$$

$$\alpha = - \sum_{i=1}^{n-1} j_i (\nabla \eta_i - \nabla \eta_n)$$

となる。そこで、力 $\nabla \eta_k$ と 流れ j_i の線形関係から

$$j_i = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} (\nabla \eta_k - \nabla \eta_n) \quad (i=1 \sim n-1)$$

* この中には、電気的中性条件が含まれている。

とかける。ここで導出した $T = L_{ik}$ は、(1)式で表わした $T = L_{ik}$ と同じである事が証明されている。⁴⁹⁾ この式も次のように書き直す。

$$j_i = -\sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \nabla \eta_k + \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \nabla \eta_n$$

ここで、 L_{in}, L_{nn} を $L_{in} = -\sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}$, $L_{nn} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik}$ で定義すると、(1)式と同じ形の式が得られる。ゆえに内部座標の速度をイオン局所平均粒子速度にとる事によって(1)式のトランスポート係数 L_{ik} の間に、 $\sum L_{ik} = 0$ なる関係が成立する。

4) External transport number と Internal transport number. (外部輸率と内部輸率)

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラッグ中の外部輸率 t_i^{ex} を測定する方法を述べる。第5図に示すような装置を考えてみる。電極にPtを用い、電極反応は $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ とする。

各イオンの外部輸率を、それぞれ $t_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{ex}}$, $t_{\text{Al}^{3+}}^{\text{ex}}$ および $t_{\text{O}^{2-}}^{\text{ex}}$ とする。

電流 I が図のように流れた時、各部屋、各成分の収支を表に示す。

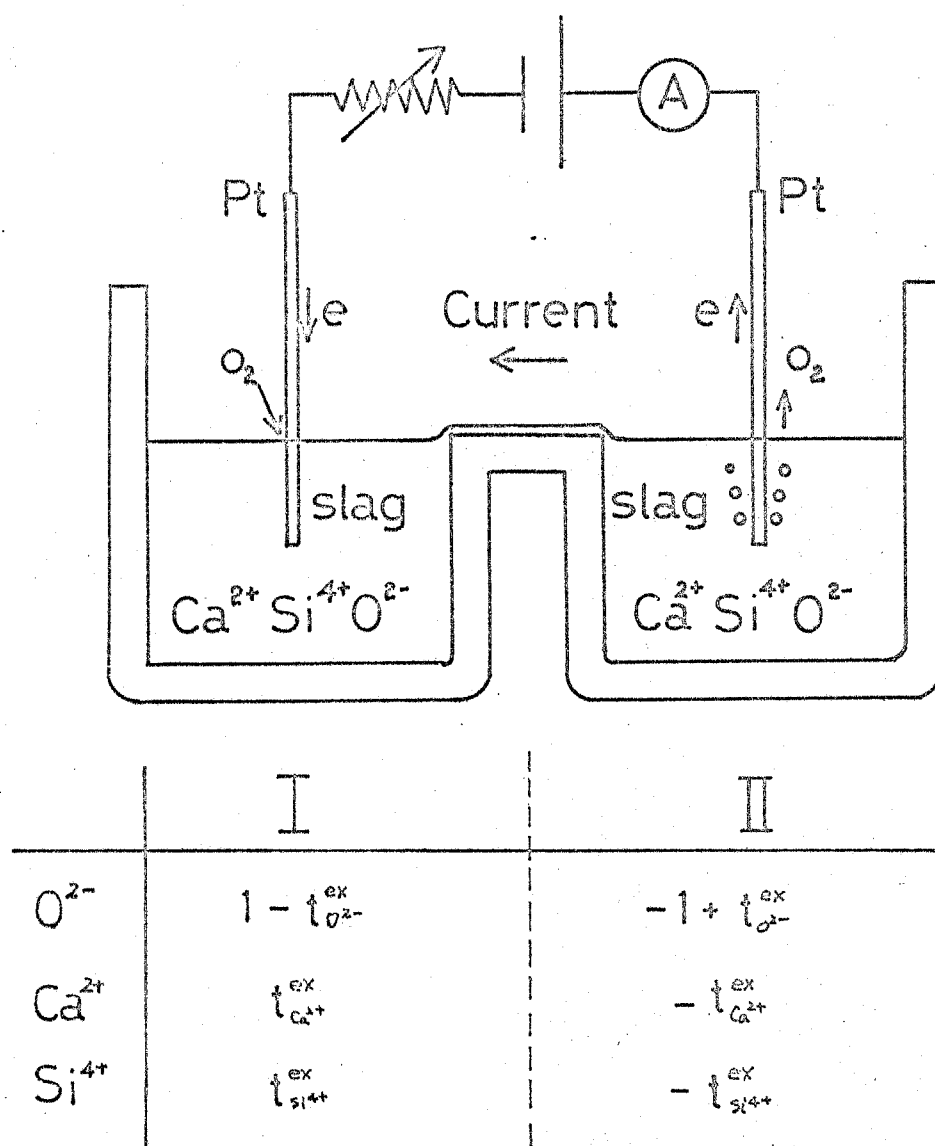


Figure 5 Schematic diagram for External transference number measurement

Iの部屋では、 CaO が $t_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{ex}}$ 当量と SiO_2 が、 $t_{\text{Si}^{4+}}^{\text{ex}}$ 当量減少しIIでは、同じだけ増加する。I について、電流を流す前の重量を W^i 、 CaO の濃度を $(\text{wt}\% \text{CaO})^i$ とし、電流をアンペアを t 秒間流した後の重量を W^f 、 CaO の濃度を $(\text{wt}\% \text{CaO})^f$ とする。次の関係が得られる。

$$W^i (\text{wt}\% \text{CaO})^i - W^f (\text{wt}\% \text{CaO})^f = \frac{it}{F} \frac{t_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{ex}}}{2} M_{\text{CaO}} \times 100$$

$$\begin{aligned} & W^i \{100 - (\text{wt}\% \text{CaO})^i\} - W^f \{100 - (\text{wt}\% \text{CaO})^f\} \\ &= \frac{it}{F} \frac{t_{\text{Si}^{4+}}^{\text{ex}}}{4} M_{\text{SiO}_2} \times 100 \end{aligned}$$

この二つの式 - および、 $t_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{ex}} + t_{\text{Si}^{4+}}^{\text{ex}} + t_{\text{O}^{2-}}^{\text{ex}} = 1$ の関係より、 $t_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{ex}}$ 、 $t_{\text{Si}^{4+}}^{\text{ex}}$ および $t_{\text{O}^{2-}}^{\text{ex}}$ の値が求められる。

次に外部輸率と、酸素ア = オンを基準とした場合の、ヒットルフの輸率との間の関係を求める。電極や容器の壁に、固定した面を通過するフラックス J_i は、イオン i の速度 v_i と濃度 C_i から次のようにかける。

$$J_i = C_i v_i$$

一方酸素ア = オンを基準としたフラックス j_i^o は、

$$j_i^o = C_i (v_i - v_o)$$

で書ける。ゆえに、 j_i^o を J_i と J_o で表わす事ができる。

$$j_i^o = J_i - \frac{C_i}{C_o} J_o$$

ヒツトルフの輸率、 $(H)t_i$ は、外部輸率 t_i^{ex} と t_o^{ex} とで次のように関係づけられる。

$$(H)t_i = \frac{Z_i F j_i^o}{I} = \frac{Z_i F J_i}{I} - \frac{Z_i C_i}{Z_o C_o} \frac{Z_o F J_o}{I} = t_i^{ex} - \frac{Z_i C_i}{Z_o C_o} t_o^{ex}$$

第二章 参考文献

- 1) L. Onsager ; *Phys. Rev.* Vol. 37 (1931) pp. 405-26
: *Phys. Rev.* Vol. 38 (1931) pp 2265-79
- 2) L. Onsager ; *Annals, New York Acad. Sci.*, Vol. 46 (1945 - 46) pp 241
- 3) L. S. Darken ; *Trans. AIME*, Vol. 180 (1949) pp 430
- 4) A. Klemm ; *Z. Naturforsch.* Vol. 8a (1953) pp 397-403
- 5) R. W. Laity ; *J. Chem. Phys.* Vol. 30 (1959) pp 682-91
- 6) R. W. Laity ; *J. Phys. Chem.* Vol. 63 (1959) pp 80-3
- 7) D. G. Miller ; *J. Phys. Chem.* Vol. 70 (1966) pp 2639
- 8) 河村 ; 金属材料研究所研究報告, Vol. 9 (1966) pp 181 - 9
- 9) J. Richter ; *Habilitation Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Science, Technical University Aachen 1992*
- 10) K. Kawamura and T. Ando ; *Trans. JIM*, Vol. 14 (1973) pp 457-61
- 11) 例えば、日本鉄鋼協会編「溶鉄、溶滓の物性値便覧」 pp 107-113 (1971) ; 本論文才一章表2参照
- 12) Y. Oishi, A. R. Cooper, Jr., and W. D. Kingery ; *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 48 (1965) pp 88
- 13) A. Majidič and H. Wagner ; *Arch für Eisenhüttenw.* Vol. 41, (1970) pp 527-32
- 14) Y. Oishi ; *Japan - USA Joint Symp. on Ceramics 1992*

- 15) A. K. Varshneya and A. R. Cooper ; J. Am. Cer. Soc., Vol. 55 (1972) pp 312-7
- 16) 永田, 後藤 ; 鉄と鋼, Vol. 60 (1974) S127 ; 鉄と鋼, Vol. 60 (1974) S417 ; K. Nagata, M. Kawakami and K. Goto ; Am. Electrochem. Soc., Proceedings of "Metal-Slag-Gas Reactions and Processes Symposium" pp 183-98, Tront Canada, 1975
- 17) L. S. Darken ; Trans. AIME, Vol. 174 (1948) pp 184-201
- 18) A. Smigelskas and E. Kirkendall ; Trans. AIME, Vol. 171 (1949) pp 130
- 19) A. G. Guy and C. B. Smith ; ASM. Trans. Vol. 55 (1962) pp 1
- 20) A. G. Guy and V. Leroy ; Journees Internationals des Applications du Cobalt, Brussels, June 1964
- 21) T. O. Ziebold ; Thesis, Mass. Inst. of Technology 1965
- 22) J. S. Kirkaldy, G. R. Mason and W. J. Slater ; Can. Inst. Mining Met. Vol 64 (1961) pp 53
- 23) J. S. Kirkaldy, Zia-Ul-Hak and L. C. Brown ; Trans. Am. Soc. Metals, Vol. 56 (1963) pp 834
- 24) M. A. Dayananda and R. E. Grace ; Trans. AIME Vol. 233 (1965) pp 1287
- 25) M. A. Dayananda, P. F. Kirsch and R. E. Grace ; Trans. AIME Vol. 242 (1968) pp 885
- 26) A. G. Guy and J. Philibert ; Z. Metallk. Vol. 56 (1965) pp 841

- 27) J. R. Manning ; Met. Trans. Vol. 1 (1970) pp 489
- 28) R. T. DeHoff, K. T. Anusavice and C. C. Wan ; Met. Trans. Vol. 5 (1974) pp 1113
- 29) C. Wagner ; " Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering " -ed. by P. Delahay, Vol. 4, pp 1-46, Interscience Publishers, 1965
- 30) L. Boltzmann ; Ann. Physik, Vol. 53 (1894) pp 960
- 31) C. Matano ; Japan Phys., Vol. 8 (1933) pp 109
- 32) T. O. Ziebold and R. E. Ogilvie ; Trans. AIME, Vol. 239 (1969) pp 942-53
- 33) S. R. De Groot ; " Thermodynamics of Irreversible Processes ", Interscience, New York, 1952
- 34) 萩野, 原 ; 日本學術振興會, 製鋼部19委員會製鋼反應協賛會資料 48年 11月 27日, No. 9683
- 35) O. A. Esin, A. K. Kirlianov ; Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R. Otdel. Tekh. Nauk. Vol. 12 (1955) pp 28
- 36) 斎藤, 九郎 ; 日本金屬誌, Vol. 21 (1957) pp 128-32
- 37) H. Toppers, M. Paris and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 15 (1953) pp 1455-8
- 38) H. Toppers and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 9 (1957) pp 461-73
- 39) 内田 ; 日本金屬誌, Vol. 21 (1957) pp 304-8
- 40) J. Henderson, L. Yang and G. Derge ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 221 (1961) pp 56

- 41) 加藤, 菱輪; 鉄と鋼, Vol. 52 (1966) pp 4, pp 580
- 42) R. Kammel and H. Winterlager; *Ergmetall*, Vol. 18 (1965) pp 9.
- 43) P. T. Carter and T. G. Macfarlane; *J. Iron and Steel Inst.*, Vol. 185 (1957) pp 54, pp 62
- 44) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna; "Thermochemistry for Steelmaking" Vol. 2, pp 589-93 Pergamon Press, London, 1963
- 45) F. C. Langenberg and J. Chipman; *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 215 (1959) pp 58-62
- 46) P. J. Koros and T. B. King; *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 224 (1962) pp 299
- 47) C. Wagner; *Z. Phys. Chem.*, Vol. B 21 (1933) pp 25
- 48) 羽田野; 鉄と鋼, Vol. 55 (1969) 5704
- 49) D. D. Fitts; "Non-Equilibrium Thermodynamics" McGraw-Hill, 1962.
- 50) 河村は他と硝酸塩中のまじり係数に関し次のような研究を行っている。
 実験的研究: K. Kawamura; *Electrochimica Acta*, Vol. 12 (1967) pp 1233-34; K. Kawamura; TID-20866, 15p (1963)
 理論的研究; 河村; 日本金属学会会報, Vol. 11 (1972) pp 395-52; R. Takagi, I. Okada and K. Kawamura; *Bulletin of Tokyo Institute of Technology*, No. 127 (1975) pp 45-55; R. Takagi and K. Kawamura; *ibid*, No. 127 (1975) pp 57-62
- 51) 後藤, Schmalzried, 永田; 「9元素スラッグの元素イオンのトランスポート係数およびまじり係数と中性酸化物成分の相互拡散係数の関係」1974年12月16日, 日本金属学会年会付録(口頭発表)鉄と鋼, Vol. 61 (1975) 575

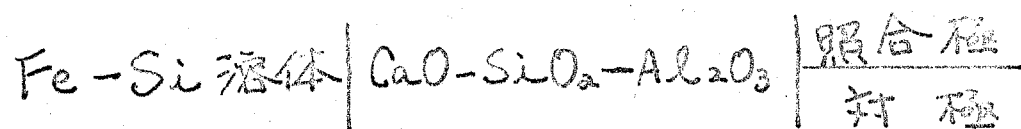
第 三 章 電気化学的手法によるスラグ-メタル 間反応の律速段階の決定および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の相互拡散係数の測定

II 序

一般にスラグ-メタル間反応は、電荷の移動を伴う電気化学的反応とみることが出来る。やえにスラグ-メタル界面を通して一定の電流を流せば、スラグ-メタル反応を引き起こすことが出来る。溶融スラグは、イオンに解離しているという概念が提案されており、スラグの電気分解および電気伝導度に関する研究が行なわれてきた¹⁾。しかし、スラグ-メタル界面で起る電気化学的反応の機構については、ほとんど研究されていない²⁾。

本研究では、定電流電解を行って溶融 Fe-Si 合金と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系スラグ間のシリコンの移動および溶融 Ni-Cu-Al 合金と $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ間のアルミニウムの移動を起し、その律速段階を決定した。

セルの構造は、



Ni-Cu-Al 溶体	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	照合極 対 極
----------------------	-----------------------------	------------

である。合金と対極の間に定電流を流すと、合金と照合極間の電位差が変化するので、これを時間の関数で測定した。一方、これより大きい電流を流した後、冷却したセルの断面をX線マイクロアナライザーで分析し、界面を通して、スラグ相およびメタル相のシリコン、アルミニウムの濃度分布を得た。それによって反応物質を同定した。その結果、反応の律速段階が、スラグ相中の相互拡散である事が判明したので、電位差が時間に依存する関係を解析して、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の CaO-SiO_2 擬二元系相互拡散係数および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 中の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散係数を得た。

II] 実験

Fig. 1 図に電解に用いたセルの構造と、電気回路の概略を示す。またFig. 2 図に装置全体の写真、およびFig. 3 図にセルの写真を示す。

再結晶アルミニウムボウの中に溶解スラグを保持し、その中に、モリブデン網、モリブデン線、および少くは

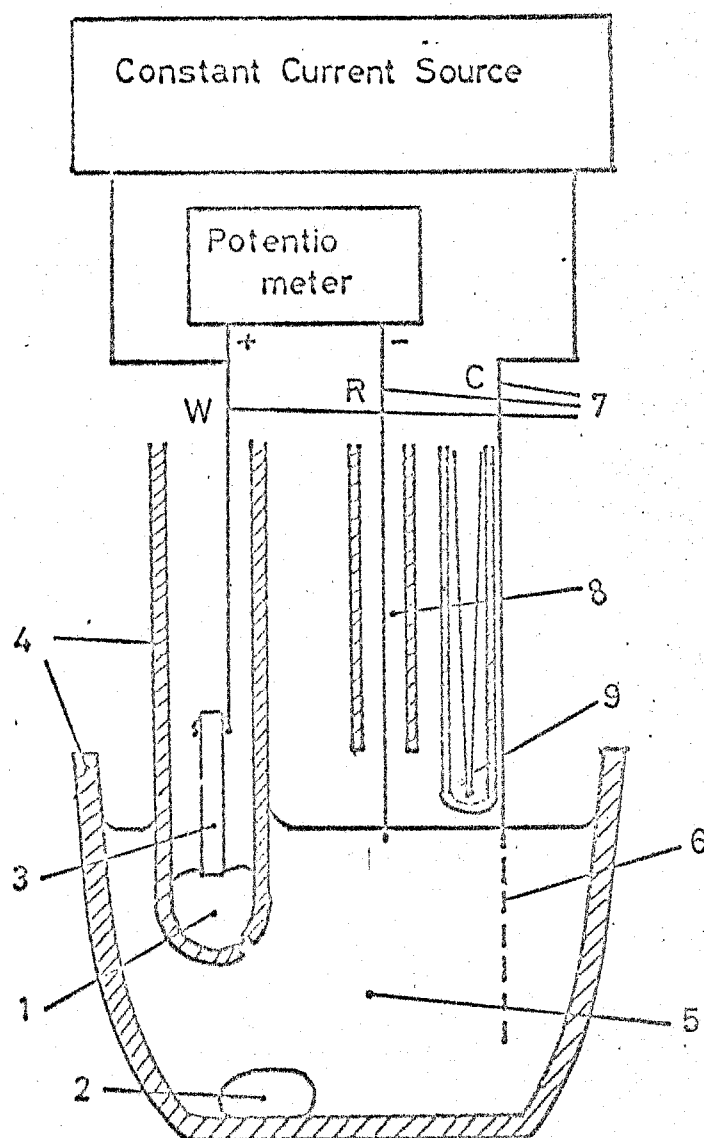


Figure 1 The Construction of the Electrolysis Cell Assembly and the Electric Circuit;
W)Working electrode, C)Counter electrode, R)Reference electrode, 1)Molten Alloy
2)Molten alloy leaked out, 3)Lanthan chromate, 4)Alumina crucible, 5)Molten
Slag, 6)Molybdenum net, 7)Molybdenum wire, 8)Gas inlet, 9)Thermocouple.

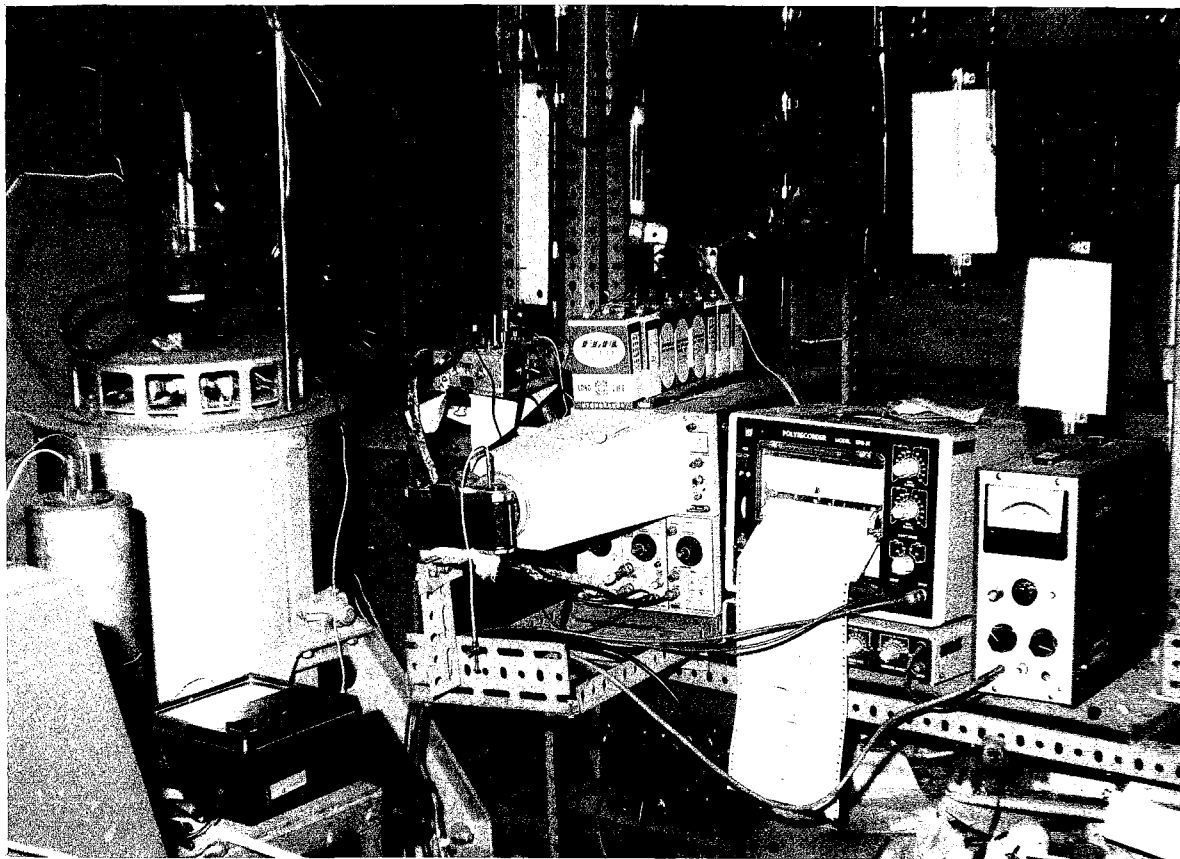


Figure 2 Photograph of the Arrangement

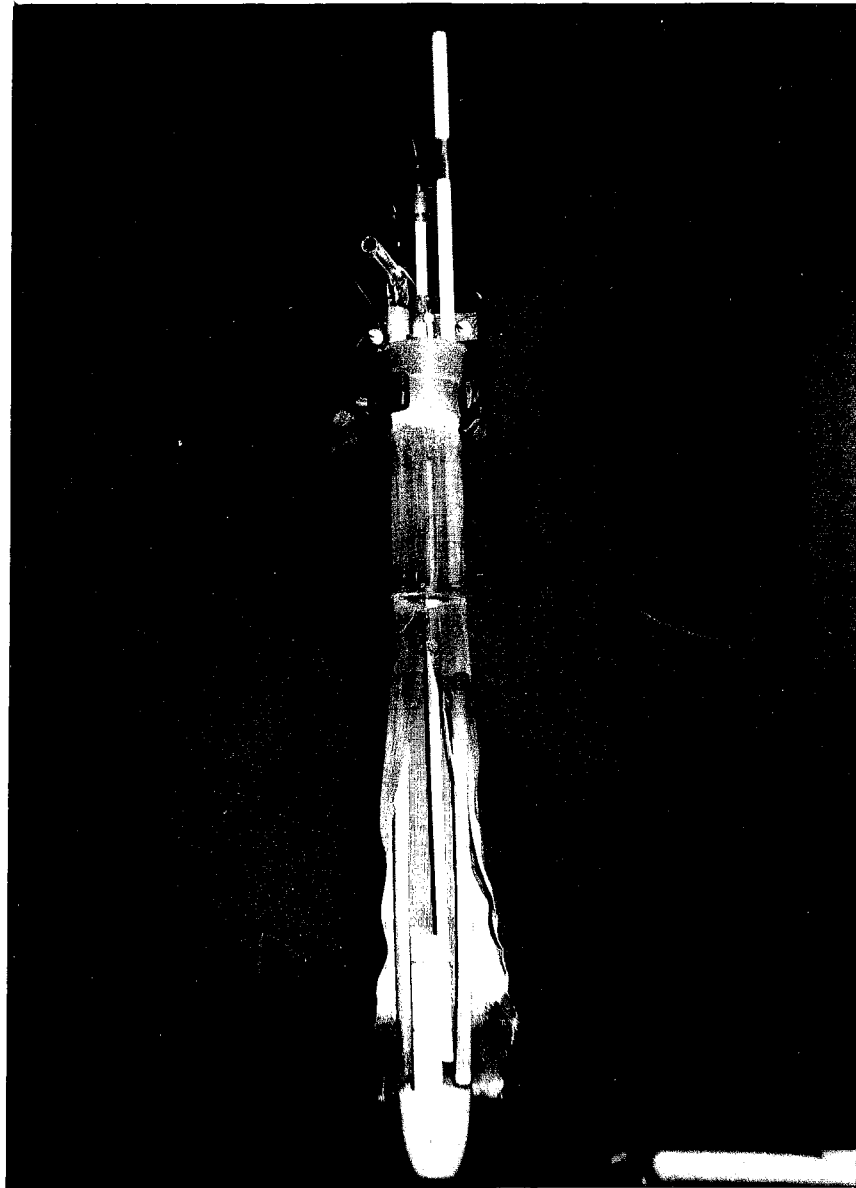


Figure 3 Photograph of the Cell

い再結晶アルミ カツボを入れた。モリブデン鋼とモリブデン線は、それぞれ対極および陽極として用いた。

モリブデン線は、ちやうど、スラグ表面に接触するようにした。そして、その接点に、Ar-10%H₂ 混合ガスを毎分500 cc/min で吹きつけ、一定の低酸素分圧になるようにした。Alの移行に関する実験では、気相中の酸素によるAlの酸化を防ぐため、Arを800°Cに加熱してT₂で脱酸した後、H₂と混合し、さらに400°Cに加熱してパラジウムアズベスト中を通し、脱酸した。その後、塩化カルシウムとシリカゲル中を通し、脱水した。

小さなアルミナツボの中には、溶融合金を入れ、作用極として用いた。このルツボの底には、2~3mm径、長さ約3mmの小さな穴がキャピラリー状に開けてあり、この穴でだけ、スラグとメタルが接触するようにした。

作用極に接続するリード線は、モリブデン線を用い、モリブデン線の先端には、ランタンクロマイト棒を接続し溶融合金の中に入れた。作用極に用いた溶融合金は、溶融する際に、その一部が蒸発するように調節したので、それによって、界面近傍にあった気泡が、追い出

され、精製化された。定電流回路は、市販のポテンシオスタットと抵抗器を組み合わせで構成した。

すなわち、抵抗器の端子電圧で、ポテンシオスタットで一定になるようにセッティングして、作用極に流れる電流を、任意の値にコントロールした。作用極と照合極間の電位差は、 $2M\Omega$ の内部インピーダンスを持つ記録計型のポテンシオメーターで測定した。温度は、保特ルツボの底、およびスラグ表面上で測定した。加熱は、 Si も発熱体とする電気炉で行い、スラグ相の対流を防ぐために、スラグの上部が下部よりも数度高くなるようにした。

合金とスラグの組成は、いずれも重量組成で、シリコンの移行の場合は、それぞれ、 $Fe-8$ (または 15) Si と、 $40CaO-40SiO_2-20Al_2O_3$ 、アルミニウムの移行の場合は、それぞれ、 $Ni-20Cu-1Al$ と、 $50CaO-50Al_2O_3$ である。

$Fe-Si$ 合金の製法は次のとおりである。

電解鉄とフェロシリコン ($76.7\% Si$) を所定の組成になるように混合し、アルミナツボの中に入れ、グラフアイトの蓋をして、高周波炉で溶解した。そして、シリカナチューブで吸い上げ、水中に急冷したものを試料に供した。

Ni-Cu-Al合金は次のようにして作った。99.99%のCuと99.99%のAlからCu-50%Alの母合金を作り、99.99%のNiおよびCuと共に所定の組成に混合して、還元雰囲気中で溶解した。そして急冷し試料に用いた。スラッグは次のようにして調製した。試薬として、市販されている炭酸カルシウムを、重量変化がなくなるまで、約1000°Cで焼き、CaOにした。また、シリカとアルミナは、やはり試薬として市販されている粉末を加熱し、乾燥して用いた。これらの粉末を、所定の組成で混合し、空気中で、アルミカルツボを用いて溶解した。溶解スラッグは、水冷銅板上で急冷し、粉碎して試料に供した。

セルを次のようにして作った。スラッグを約100gアルミナツボに取り、モリブデン線とモリブデン鋼をセットした。作用極は、前述のアルミカルツボの中に、約15gの合金を入れたものをスラッグの上方に保持しておいた。セルを炉の中に入れ、真空に引いた後、Ar-H₂混合ガスで置換し加熱を開始した。溶融したスラッグは、約10時間保持した後作用極をスラッグ中に浸し、作用極と照合極間の電位差の測定を開始した。通電実験は、この電位差が一定値を示した後、行った。定電流を作用極と対極の間に流し

Fe-Si/CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系と Ni-Cu-Al/CaO-Al₂O₃ 系について、200秒までの間の電位差の変化を記録した。

この系の電流は、金電流で、0.5, 1.0, および 2.0 mA を、三段階に変えて流した。実験温度は、シリコンの移動に肉する実験の場合、1340 から 1460°C の間で変え、アルミニウムの移動の場合には、1430 と 1500°C の間で変えた。X線マイクロアナライザーによって、スラグ-メタル界面近傍の成分の濃度分布を測定するためのセルは、1360 から 1400°C の間で 500 mA/cm² の定電流を、40 から 60 分流したものを用了。セルは停止した後、スラグ-メタル界面を通して、界面に垂直な面で切断した。そして、X線マイクロアナライザーを用い、界面に垂直な線に沿って、合金とスラグ相中のシリコンとアルミニウムの相対強度を測定した。標準には、それぞれ純粋なシリコンと純粋なアルミニウムを用いた。第4図には、セルの断面の写真を示す。

Ⅲ] 実験結果 および考察

Ⅲ-1] Si および Al の移動の律速段階

シリコンの移動に関する実験で得た照合値に対する作

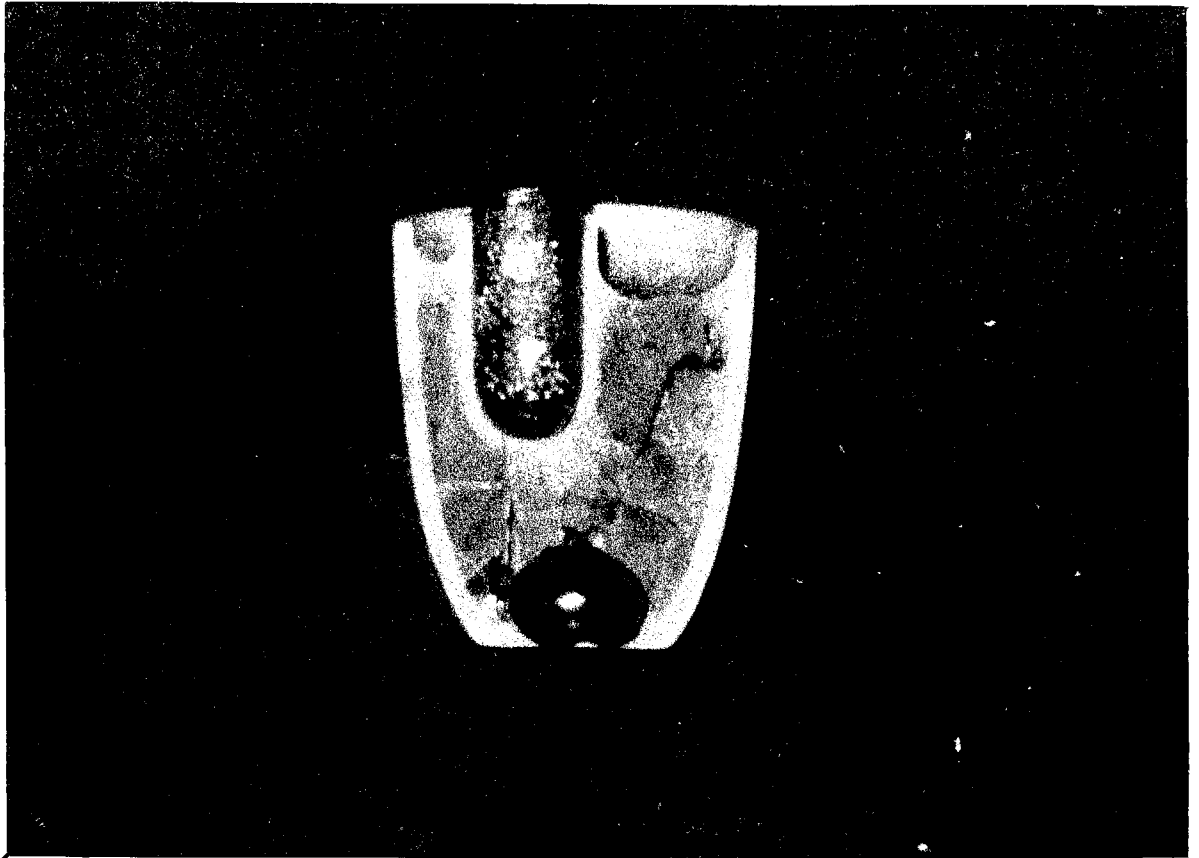


Figure 4 The Section of the Cell

用極の電位変化を第5図に示した。電流を流す前の作前極の電位は、 -180mV で、一定の値を示している。又、他のセルでも -100 と -200mV の間で、一定な値を示した。

このように、作用極の電位が負の値を示している事は、作用極の酸素分圧が、照合極よりも低いためであると考えられる。スラッグが還元される方向に電流を流すと電位が瞬間に下がり、その後徐々に減少した。電流を切ると電位は、最初の電位降下と同じ大きさだけ、瞬間に上昇し、その後徐々に増加して通電前の電位に戻った。

電流を逆に流すと、逆の現象が起こった。通電直後の電位変化の大きさは、後に示すように、 $E - E_0$ を $\sqrt{t}$ に対してプロットし、 $t=0$ に外挿して求めた。ここで E と E_0 は、それぞれ通電前と通電中の電位である。また、 t は、通電開始からの時間である。この電位変化は、電流値と交流ブリッジによって測定した抵抗との積に、かなりよく一致した。第5図に示したような、電位変化の型は、実験条件を考慮すれば、他の全てのセルについて得られた。したがって、もし、電流を流す事によって起こされる反応が、シリコンの移動であると仮定する

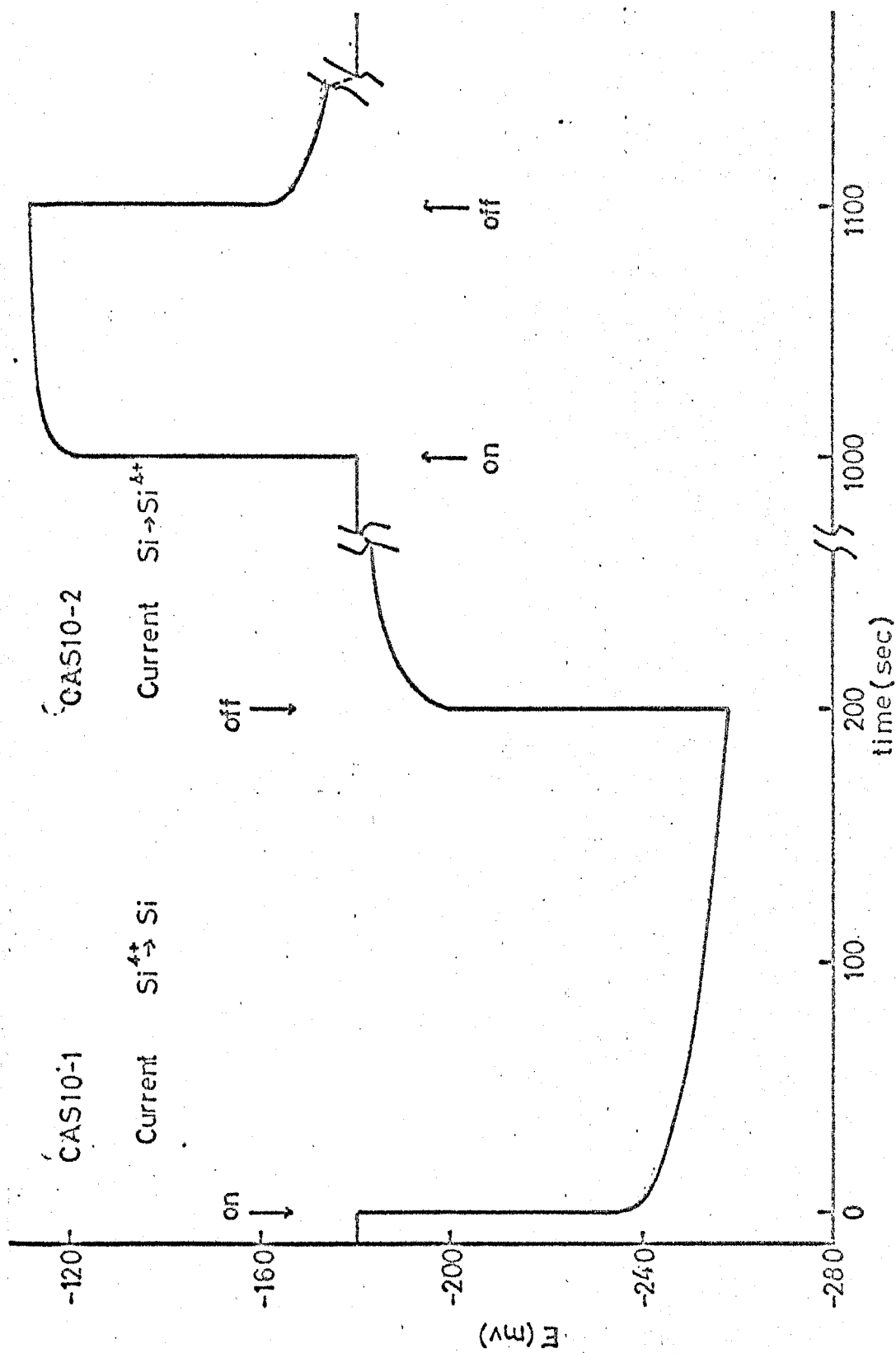


Figure 5 Potential Change in Silicon Transfer by Supplying Current

と、反応の律速段階は、合金中のシリコンがあるいは、スラグ中のシリカの拡散であると考えられる。この仮定の正しさは、X線マイクロアナライザーによる成分分析の結果から証明できる。第6図には、シリコンを移動させた場合の界面近傍のシリコンとアルミニウムの濃度分布を示す。この図から明らかのように、スラグ相中にはシリカの顕著な濃度勾配が見られ、合金相中には明瞭な濃度勾配は見られなかった。一方両相中には、アルミニウムの濃度勾配は見られなかった。さらにこの図から、 CaO の濃度勾配を計算する事ができる。ゆえに、シリコンの移動の律速段階は、スラグ相中の SiO_2 と CaO の擬二元系相互拡散であるとの結論に達した。擬二元系相互拡散であるのは、スラグ相中のアルミナが動かない事からわかる。

アルミニウムの移動に関する実験では、第5図に示したと同様な型の電位変化を得た。この結果を第7図に示す。この電位変化の時間に対する依存性は、後に述べるように、スラグ相中の拡散過電圧の電位変化に非常によく一致した。X線マイクロアナライザーによる成分の濃度分布の測定は行われなかったが、熱力学的な安定性の観

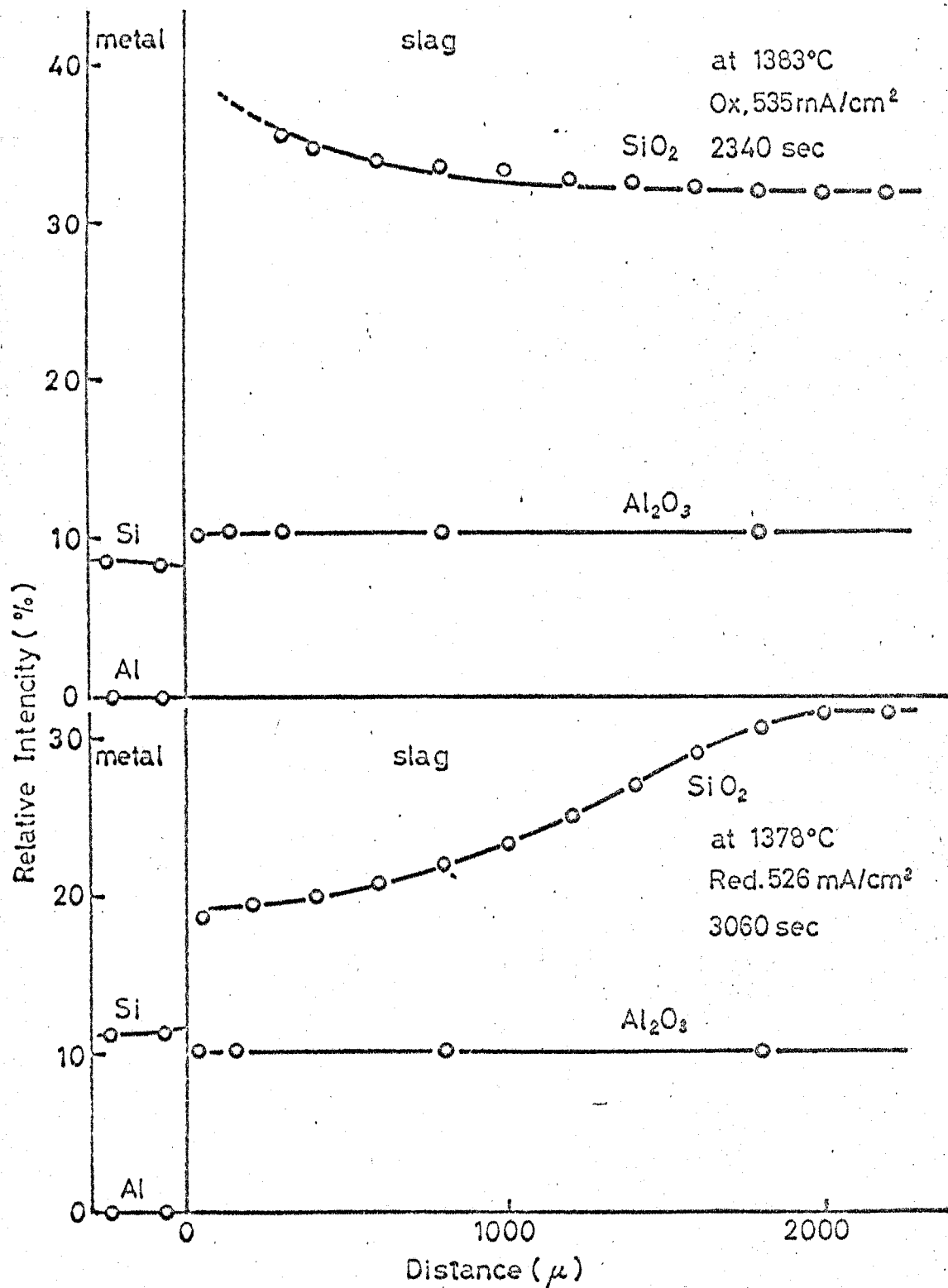


Figure 6 Concentration Profile of Silicon and Aluminum near the Reaction Interface between 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ Slag and Fe-15%Si Alloy after Supplying Constant Current

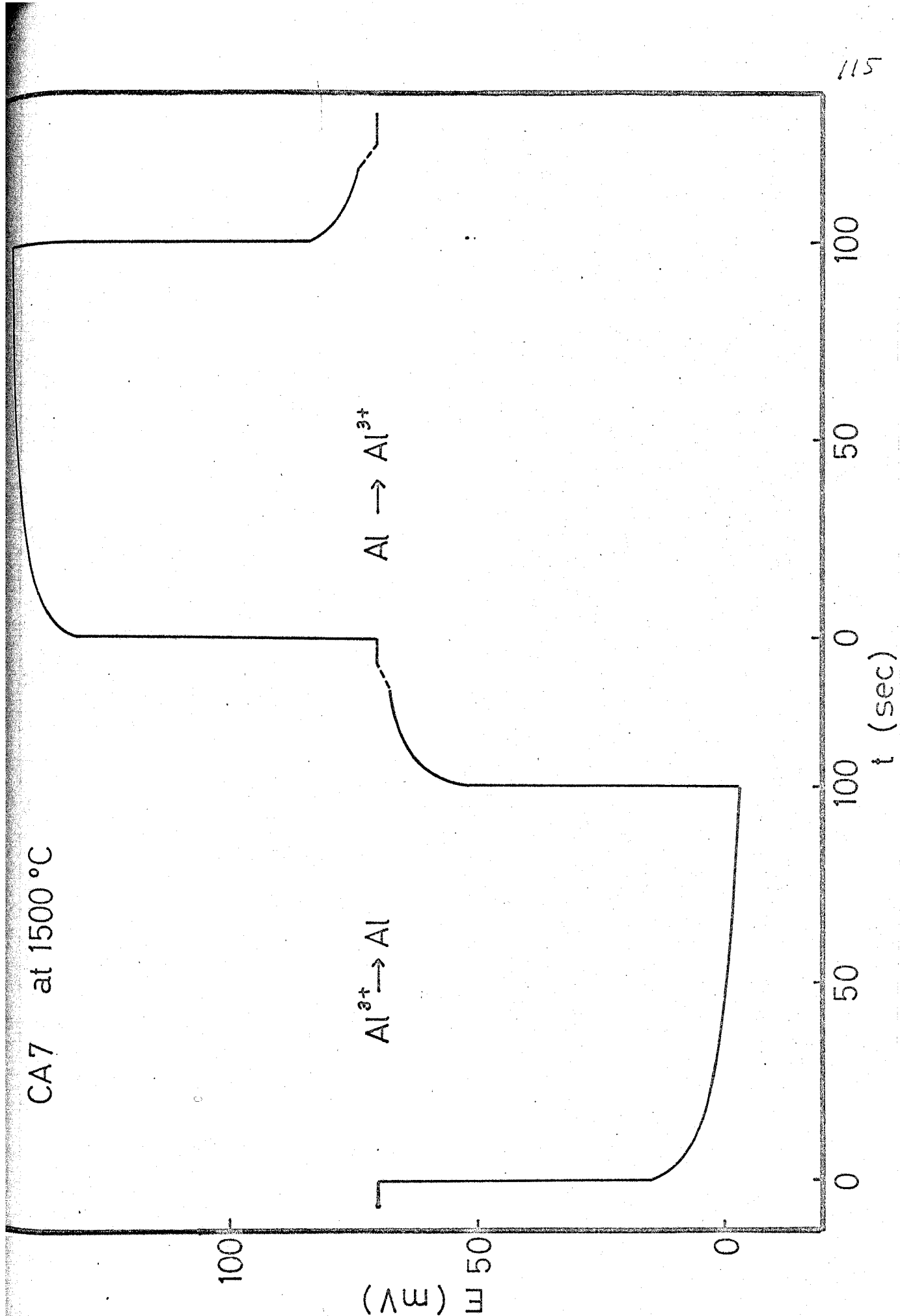


Figure 7 Potential Change in Aluminium Transfer by Supplying Current

点から、アルミナは、ライムより容易に還元されると考えられるので、アルミニウムの移動の律速段階は、スラグ相中の Al_2O_3 と CaO の相互拡散であることを結論した。

III-2] 三元系スラグ中の SiO_2 と CaO の擬二元系相互拡散係数、

上記では シリコンの移動の律速段階は、スラグ相中の $CaO-SiO_2$ の擬二元系相互拡散である事が証明された。したがって、電位の時間に対する依存性もこの相互拡散現象に基づいて解析すれば、この相互拡散係数を計算によって求める事ができる。通電中の電位 E は、通電前の電位 E_0 といれゆる IR drop および分極による過電圧 η の和で表わされる。今、カルシウムイオンの輸率を 1 と仮定すると、^{*} 過電圧は、次式で与えられる。⁽⁵⁾

$$\eta = \frac{RT}{4F'} \ln \frac{P_{O_2}^i}{P_{O_2}^b} - \frac{RT}{2F'} \ln \frac{a_{CaO}^i}{a_{CaO}^b} \quad (1)$$

この式は、電気化学ポテンシャルが、酸素ポテンシャルと、 CaO の拡散ポテンシャルの和で与えられる事から得られる。ここで R は、ガス定数 (1.987 cal/deg)、 F' は、ファラデー定数 (23060 cal/volt)、 P_{O_2} および a_{CaO} は、それぞれ

界面における酸素分圧とライムの活量である。添字 a および b は、それぞれ通電中と通電前を表わしている。

電荷移動反応の速度は、物質移動の速度に比較して、非常に速いので、界面では、次の平衡反応が成り立つ。



ゆえに、酸素分圧を、 a_{SiO_2} と a_{Si} の比で置き換える事ができる。さらに、電位変化を測定した実験条件下では、メタル相中の Si の濃度はほとんど変化しないので、 a_{Si} は一定とする事ができる。ゆえに(1)式は次のようになる。

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{\text{SiO}_2}^a}{a_{\text{SiO}_2}^b} \right) \left(\frac{a_{\text{CaO}}^b}{a_{\text{CaO}}^a} \right)^2 \quad (2)$$

Fulton、Grantおよび³⁾Chipman、FultonとChipman⁴⁾およびLangenbergとChipman⁵⁾によって測定され Elliott、Gleiserおよび⁶⁾Ramakrishnaによって編纂されている。

Al_2O_3 - CaO - SiO_2 系スラグ中の活量の値から、アルミナの濃度が20wt%で一定の時、 $\log \left(\frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO}}} \right)$ が SiO_2 の重量濃度に比例する事がわかった。この関係をFig. 12に示す。

そして、その比例定数は、 1600°C と 1700°C で同じであり、

* (前頁の注) $\gamma_{\text{Ca}}=1$ は第二章 IV-1 の取り扱いと矛盾しない。すなわちエントロピーが正であるという条件を満足する。

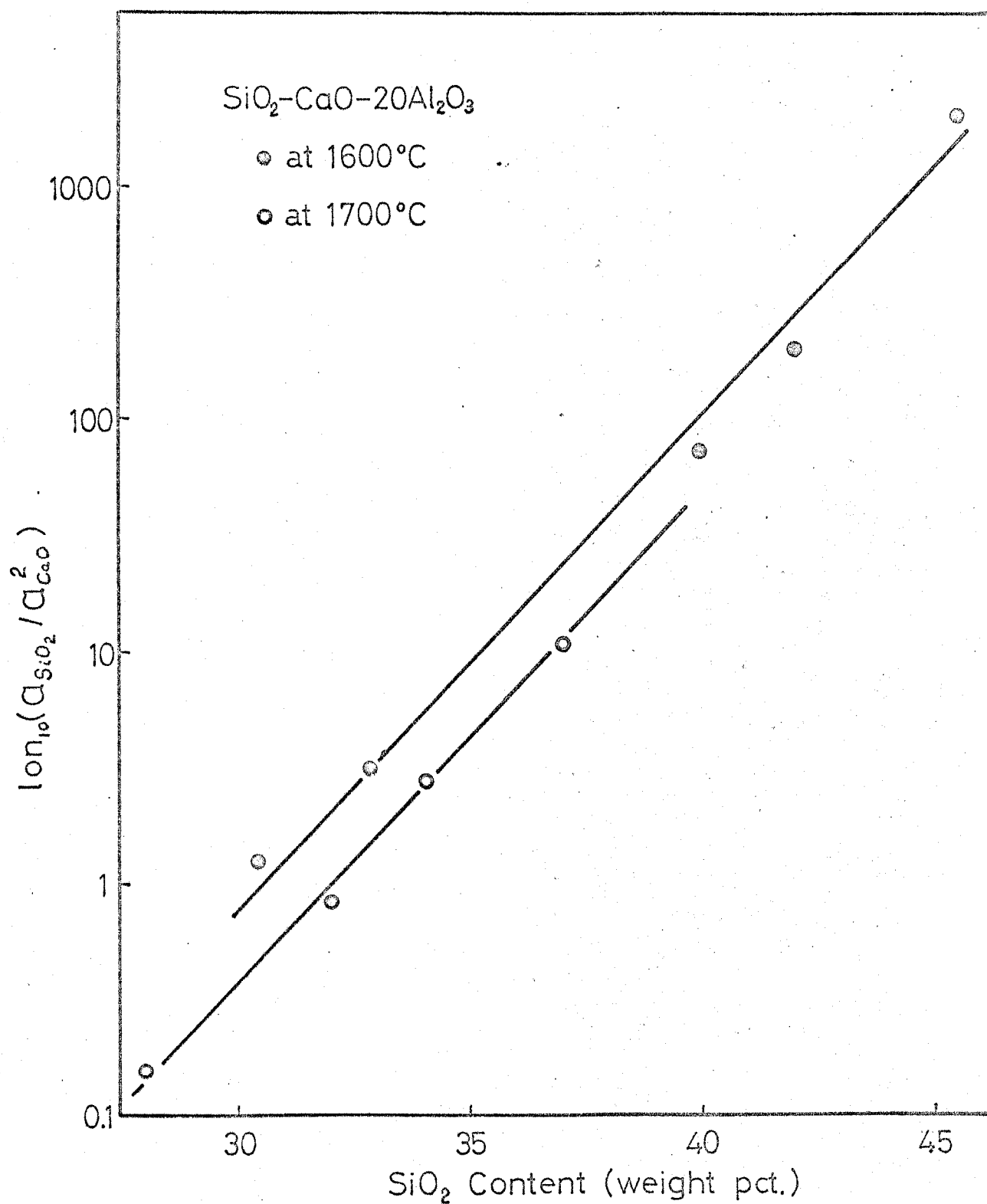


Figure 8 The Relation between $\log(a_{\text{SiO}_2}/a_{\text{CaO}}^2)$ and weight % of SiO_2

$$\left(\frac{\text{wt}}{\%}\text{SiO}_2\right)^a - \left(\frac{\text{wt}}{\%}\text{SiO}_2\right)^b = 4.7 \log \left(\frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO}}} \right)^i \left(\frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{SiO}_2}} \right)^b \quad (3)$$

である。この比例定数を、本実験温度に外挿して用いると、(2)式は次のように書ける。

$$\eta = \frac{4.575T}{4 \times 4.7F} \left[\left(\frac{\text{wt}}{\%}\text{SiO}_2 \right)^a - \left(\frac{\text{wt}}{\%}\text{SiO}_2 \right)^b \right] \quad (4)$$

一方、界面におけるシリカの濃度の時間変化は、拡散方程式を解く事によって得られる。キャピラリー状のスラグ相中での拡散は、一次元方向の拡散として取り扱えるので、次の初期条件と境界条件で解くと、(5)式を得る。

$$t=0, x>0$$

$$C_{\text{SiO}_2}^i = C_{\text{SiO}_2}^b$$

$$t>0, x=0$$

$$-\tilde{D}_{\text{SiO}_2-\text{CaO}} \frac{dC_{\text{SiO}_2}}{dx} = \frac{i}{4F}$$

$$C_{\text{SiO}_2}^i = C_{\text{SiO}_2}^b + \frac{i}{2F\sqrt{\pi\tilde{D}_{\text{SiO}_2-\text{CaO}}}} \sqrt{t} \quad (5)$$

ここで、 C_{SiO_2} はシリカの濃度で mole/cm^3 で表わす。 i は電流密度で一定であり、シリコンが酸化される方向を正にとる。 F は、ファラデー定数 ($96500 \text{ coulomb/equiv}$) であり、 $\tilde{D}_{\text{SiO}_2-\text{CaO}}$ は、相互拡散係数である。 t は通電開始からの時間であり、 x は、界面に垂直に界面から、スラグ相の方向に測った距離である。スラグの密度の値からシリカ

の濃度の単位と重量濃度に変換する式

$$C_{SiO_2} = 3.84 \times 10^{-4} (\text{wt\% } SiO_2) + 1.88 \times 10^{-3} \quad (6)$$

を用いると、(4)および(5)の式から過電圧と時間の関係が得られる。

$$\eta = 8.04 \times 10^{-8} \frac{\lambda T}{\sqrt{D_{SiO_2-CaO}}} \sqrt{\pi} \quad (7)$$

実験によって得られる電位と時間の関係は、次のようになる。

$$E - E_0 = IR + 8.04 \times 10^{-8} \frac{\lambda T}{\sqrt{D_{SiO_2-CaO}}} \sqrt{\pi} \quad (8)$$

ゆえに、 $E - E_0$ の値を $\sqrt{\pi}$ に対してプロットし、電位を $\sqrt{\pi} = 0$ に外挿するとその切片から、 IR の値が求められる。 $E - E_0$ の値から IR の値を差し引くと、過電圧 η を求める事が出来る。第9図には、 η と $\sqrt{\pi}$ のプロットの一つの例を示した。電流の大きさや、その方向をいくつか変えており、また測定温度は、 1458°C である。このプロットは、(7)式によく従っている事がわかる。この直線の傾きから、 SiO_2 と CaO の擬二元系相互拡散係数を計算した。表1には、得られた全ての相互拡散係数の値もそれぞれの実験条件を付記して載せた。又第10図には、絶対温度

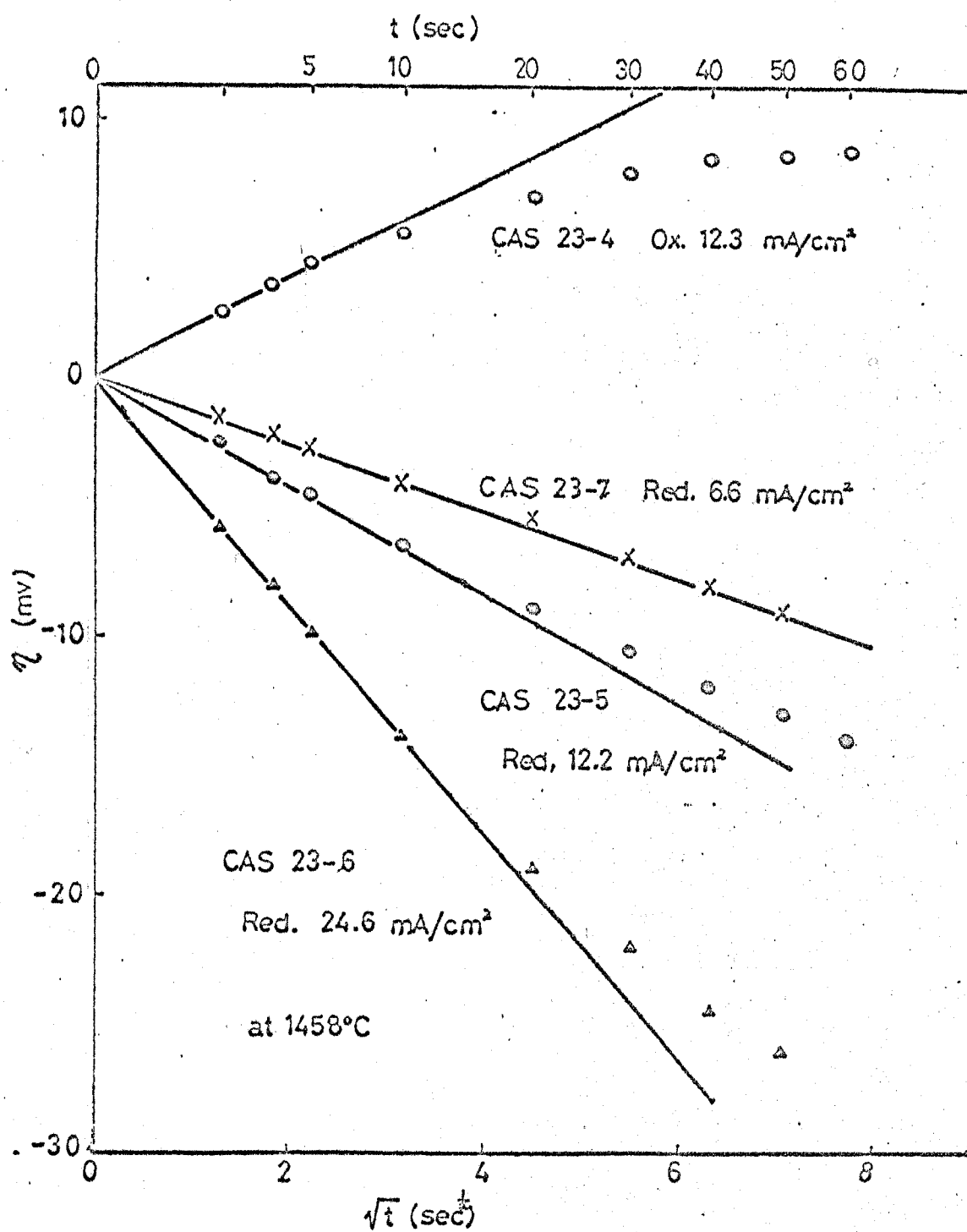


Figure 9 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer

Table I The Quasi Binary Interdiffusivity of Silica and Lime in the Molten $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag

Cell No.	T(°C)	i(mA/cm ²)	D(cm ² /sec)	Work el.	Cell No.	T(°C)	i(mA/cm ²)	D(cm ² /sec)	Work el.
CAS 1-1	1421	50.0	3.01×10^{-7}	Fe-8%Si	CAS19-4	1379	7.5	1.62×10^{-7}	Fe-15%Si
CAS 1-2	1435	12.3	3.93×10^{-7}		CAS19-5	1380	3.4	1.43×10^{-7}	
CAS 1-3	1430	-12.0	4.37×10^{-7}		CAS19-6	1380	9.4	1.30×10^{-7}	
CAS 4-1	1430	15.1	4.59×10^{-7}	Fe-8%Si	CAS19-7	1380	-9.5	1.56×10^{-7}	
CAS 4-2	1431	7.5	5.60×10^{-7}		CAS19-8	1342	9.4	9.26×10^{-8}	
CAS 5-1	1428	10.1	5.90×10^{-7}	Fe-8%Si	CAS19-9	1341	-9.5	8.20×10^{-7}	
CAS 5-2	1436	-20.7	5.23×10^{-7}		CAS20-1	1380	9.9	2.50×10^{-7}	Fe-15%Si
CAS 8-1	1431	9.1	3.77×10^{-7}	Fe-8%Si	CAS20-2	1381	10.5	1.20×10^{-7}	
CAS 8-2	1427	-9.2	2.50×10^{-7}		CAS21-1	1362	14.3	1.85×10^{-7}	
CAS10-1	1438	11.9	4.68×10^{-7}	Fe-8%Si	CAS21-2	1361	14.1	1.56×10^{-7}	Fe-15%Si
CAS10-2	1435	-12.4	5.17×10^{-7}		CAS21-3	1361	14.1	1.63×10^{-7}	
CAS10-3	1435	23.9	7.46×10^{-7}		CAS21-4	1362	32.4	1.21×10^{-7}	
CAS12-1	1419	12.2	3.75×10^{-7}	Fe-15%Si	CAS22-1	1381	12.8	1.44×10^{-7}	Fe-15%Si
CAS12-2	1419	24.9	2.80×10^{-7}		CAS22-2	1364	-10.6	1.79×10^{-7}	
CAS13-1	1358	13.6	1.54×10^{-7}	Fe-15%Si	CAS22-3	1401	12.3	2.39×10^{-7}	
CAS15-1	1360	19.6	1.43×10^{-7}		CAS22-4	1407	-10.4	2.48×10^{-7}	
CAS15-2	1356	19.6	1.14×10^{-7}	Fe-15%Si	CAS23-1	1360	10.7	1.05×10^{-7}	Fe-15%Si
CAS15-3	1368	40.3	2.22×10^{-7}		CAS23-2	1361	22.6	1.88×10^{-7}	
CAS17-1	1373	26.1	2.13×10^{-7}	Fe-15%Si	CAS23-3	1456	12.3	4.38×10^{-7}	
CAS17-2	1374	11.3	2.70×10^{-7}		CAS23-4	1458	-12.3	7.86×10^{-7}	
CAS17-3	1437	52.6	3.86×10^{-7}		CAS23-5	1458	12.2	6.78×10^{-7}	
CAS17-4	1438	12.1	3.95×10^{-7}		CAS23-6	1459	24.6	6.12×10^{-7}	
CAS19-1	1381	9.4	1.36×10^{-7}	Fe-15%Si	CAS23-7	1456	6.6	4.98×10^{-7}	
CAS19-2	1380	-9.8	1.98×10^{-7}		CAS24-1	1375	13.8	2.83×10^{-7}	Fe-15%Si
CAS19-3	1380	19.3	1.46×10^{-7}						

Plus current would reduce silica in slag to silicon.

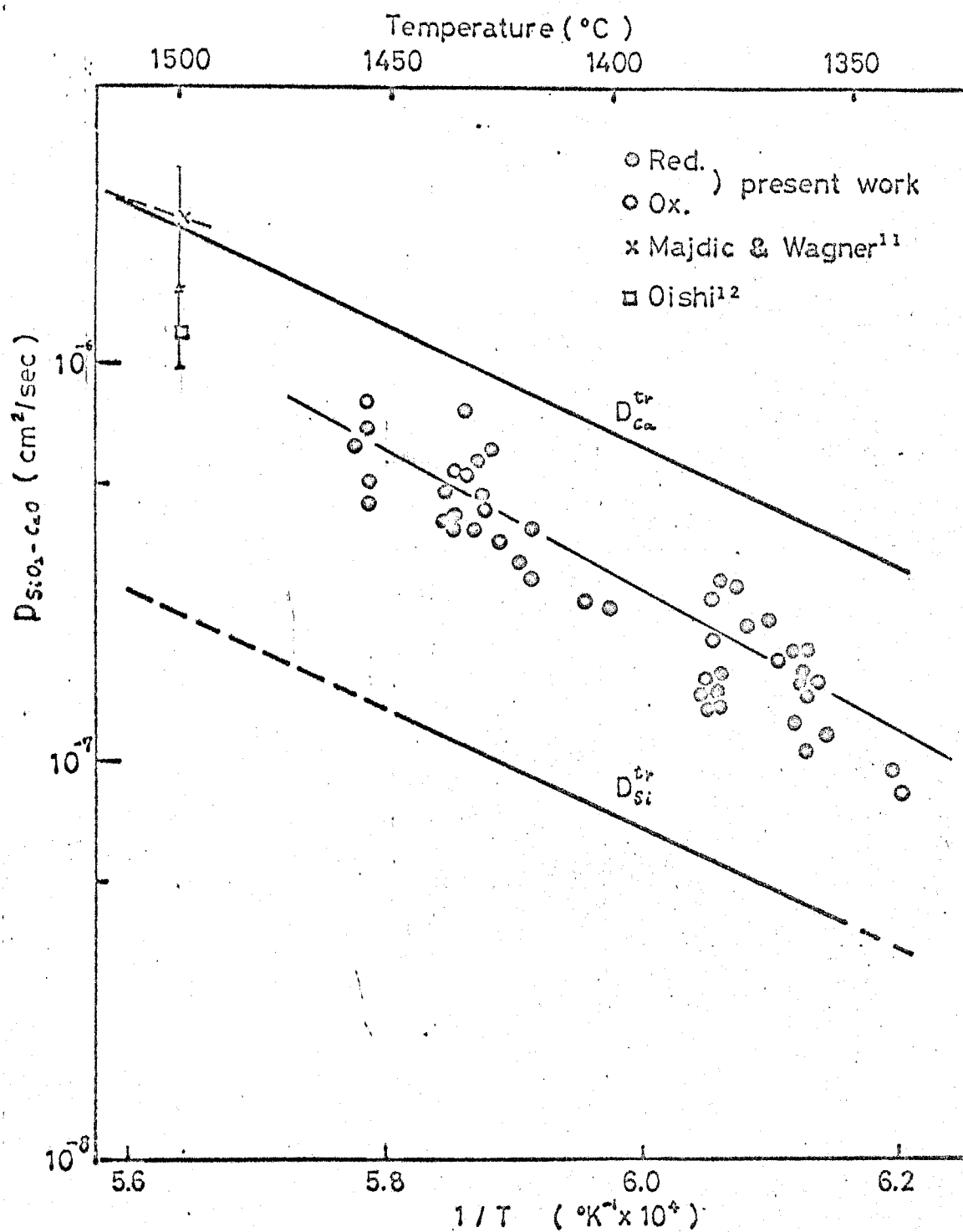


Figure 10 Temperature Dependency of the Quasi Binary Interdiffusivity of Lime and Silica in 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ Slag

の逆数との関係を示した。図から明らかなように、金⁷の点は、カルシウムとシリコンカチオンのトレーサー拡散係数の間にある。本実験で得た値も、1500°Cから1600°Cの温度¹⁾に外挿すると Majidi と Wagner¹⁾ および 大石¹²⁾ によって 35~45 CaO - 45~35 SiO₂ - 20 Al₂O₃ スラッグ¹⁾ について拡散対法で得られた値とよく一致している事がわかる。

大石による値は、大石が測定したペネトレーションカーブ¹⁾から著者が擬二元系相互拡散として計算した。

次の図より CaO-SiO₂ 擬二元系相互拡散係数は次式のように書ける。

$$D_{\text{CaO-SiO}_2} = 4.50 \times 10^3 \exp \left(- \frac{78.4 \times 10^3}{RT} \right)$$

拡散の見かけの活性化エネルギーは 78.4 kcal/mole である。相互拡散係数は X 線マイクロナライザーによる成分濃度の分析結果からも計算可能であるが、ペネトレーションカーブは、(5)式に一致しない。この理由は、大きい電流を長時間流したため、界面近傍に粒状の固相、たとえば還元条件では 2CaO·Al₂O₃·SiO₂、が析出し、界面におけるシリカの濃度が変化し¹⁾ためであると考えられる。

III-3) スラグ相中の Al_2O_3-CaO の相互拡散係数

アルミニウムを移動させる実験では、やはりカルシウムの輸率を 1 と仮定すると、(2)式は、アルミナの流量を用いて書くと次のようになる。

$$\eta = \frac{RT}{6F'} \ln \left(\frac{a_{Al_2O_3}^i}{a_{Al_2O_3}^b} \right) \left(\frac{a_{CaO}^b}{a_{CaO}^i} \right)^3 \quad (9)$$

この場合も右量の実験データから、 $\log \left(\frac{a_{CaO}^b}{a_{Al_2O_3}^b} \right)$ は、アルミナの重量濃度と直線関係にある事がわかった。しかし $1500^\circ C$ と $1600^\circ C$ では、直線の傾きが少し異なった。この関係を第11図に示す。本実験温度は、 $1500^\circ C$ 付近なので、 $1500^\circ C$ の値を用いると、(4)式に対応して次の式が得られる。

$$\eta = \frac{4575 \times 0.168}{6F'} T \left[(wt\% Al_2O_3)^i - (wt\% Al_2O_3)^b \right] \quad (10)$$

スラグの密度¹³⁾ から濃度の単位を変換し拡散方程式の解を用いると、 η と $\sqrt{x}$ の間の関係が得られる。

$$\eta = 6.76 \times 10^{-8} \frac{\bar{x} T}{\sqrt{D_{Al_2O_3-CaO}}} \sqrt{x} \quad (11)$$

第12図に実験値から得られた η を $\sqrt{x}$ に対してプロットした例を示した。図から明らかなように、プロットは、(11)

式をよく満足している。直線の傾きから、計算され

* 第二章 II-1 で $\bar{x} = 0.94$ とおいたが、そのときの絶対誤差がわからないので信頼性を

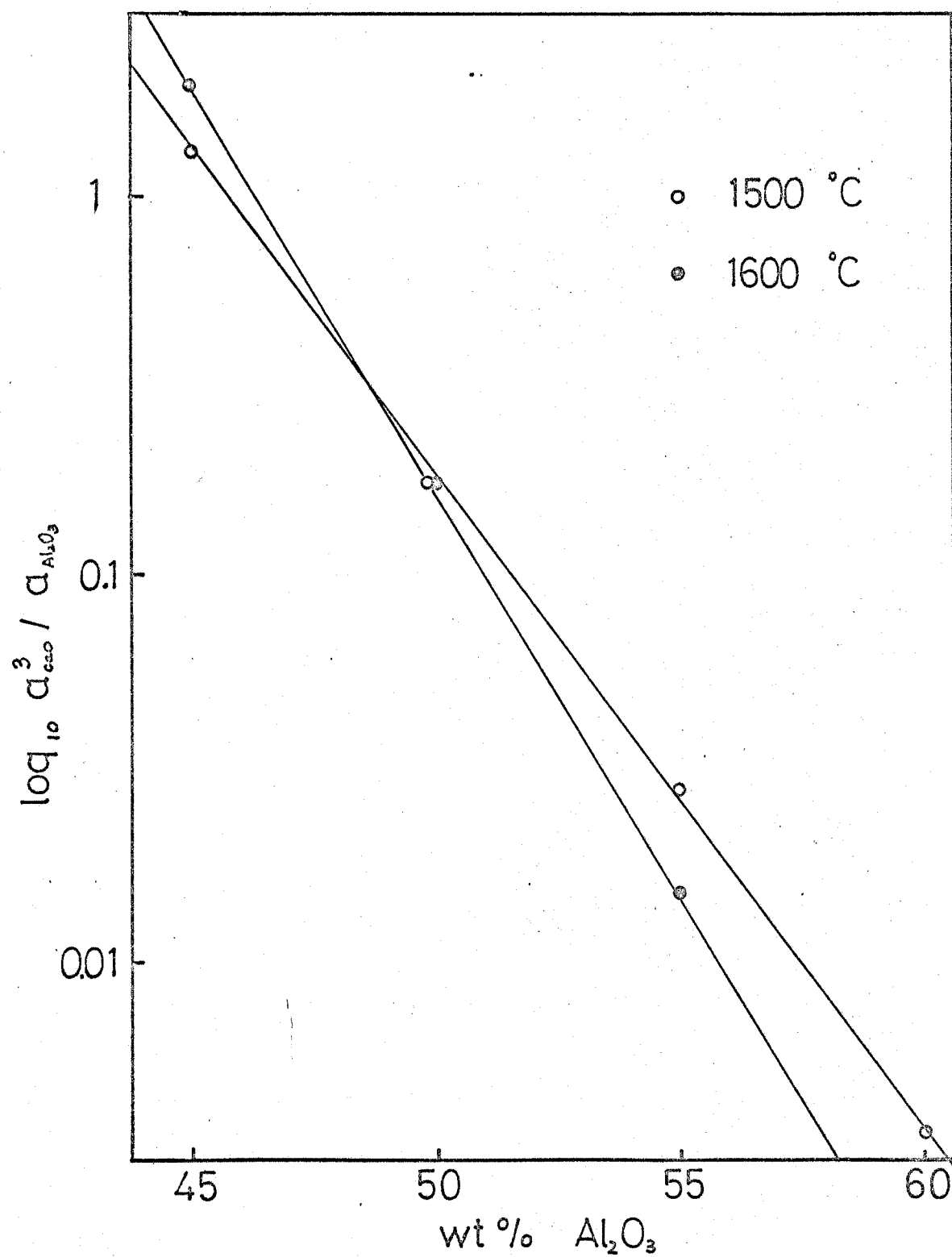


Figure // The Relation between $\log(a_{\text{CaO}}^3 / a_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ and weight % of Al_2O_3

る Al_2O_3 と CaO の相互拡散係数の値を、表 2 に挙げ、それ
をれ実験条件を付記した。さらに第 13 図には、相互拡散
係数を、絶対温度の逆数に対してプロットした。図には
第二章で理論的に計算した相互拡散係数を示した。

第 13 図 から $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散係数は次のように
書ける。

$$\tilde{D}_{\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.25 \times 10^9 \exp\left(-\frac{125.5 \times 10^3}{RT}\right)$$

拡散の見かけの活性化エネルギーは、 125.5 kcal/mole である。

III-4) 相互拡散係数の誤差、および再現性について、

相互拡散係数の平均の誤差を計算するための式は、(8)
式から導ける。

(12)

$$\left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2 = 4\left(\frac{\Delta(E/\sqrt{t})}{E/\sqrt{t}}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2$$

ここで、 $E/\sqrt{t}$ は電位 $\sqrt{t}$ に対する変化の傾きで、第 9 図
および第 12 図から得られる値である。I は全電流、A は
スラグ・マトリックス界面積、T は絶対温度、 ρ はスラグの密
度、 k は (3) 式の係数であり、第 8 図および第 11 図から得
られる。電流および温度の測定による平均誤差は、使用
した計器の精度に依存し $\pm 0.5\%$ である。密度 ρ は、文献

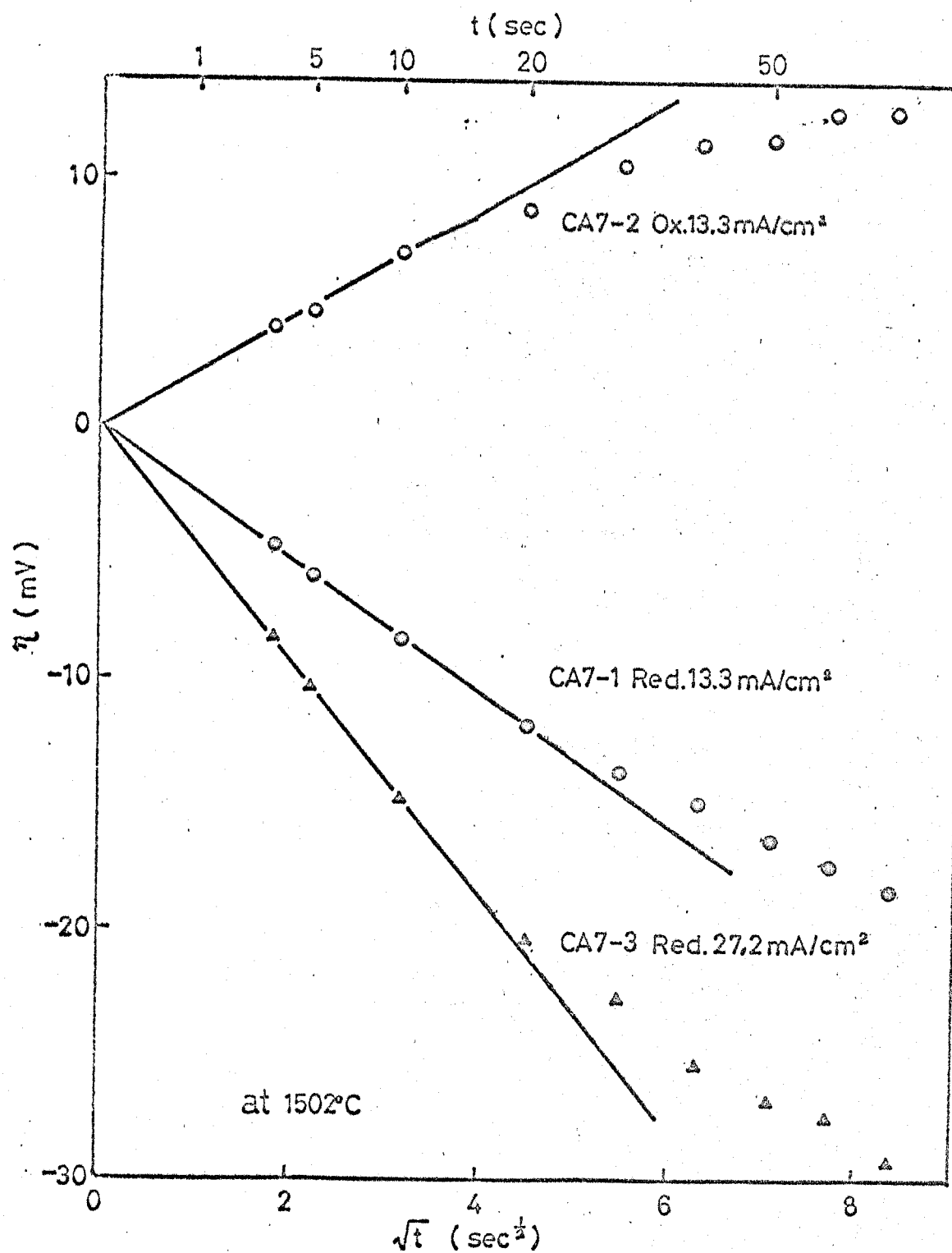


Figure /2 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Aluminium Transfer

Table II The Interdiffusivity of Alumina and Lime
in the Molten $50\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag

Cell No.	T(°C)	i(mA/cm ²)	D(cm ² /sec)	Work el.
CA1-1	1473	16.2	1.62×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA1-2	1472	33.0	2.44×10^{-7}	
CA1-3	1480	16.3	2.93×10^{-7}	
CA1-4	1482	8.0	3.59×10^{-7}	
CA1-5	1473	33.1	3.16×10^{-7}	
CA2-1	1470	17.4	1.58×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA3-1	1461	15.3	1.13×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA4-1	1472	14.0	2.72×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA5-1	1458	16.2	2.23×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA5-2	1456	-16.3	1.75×10^{-7}	
CA6-1	1431	6.0	1.15×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA6-2	1431	-6.0	9.49×10^{-8}	
CA7-1	1500	13.3	3.39×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA7-2	1502	-13.3	5.49×10^{-7}	
CA7-3	1502	27.2	4.81×10^{-7}	
CA8-1	1447	9.1	1.10×10^{-7}	Ni-20Cu-1%Al
CA8-2	1448	9.2	1.69×10^{-7}	

Plus current would reduce alumina in slag to
aluminium.

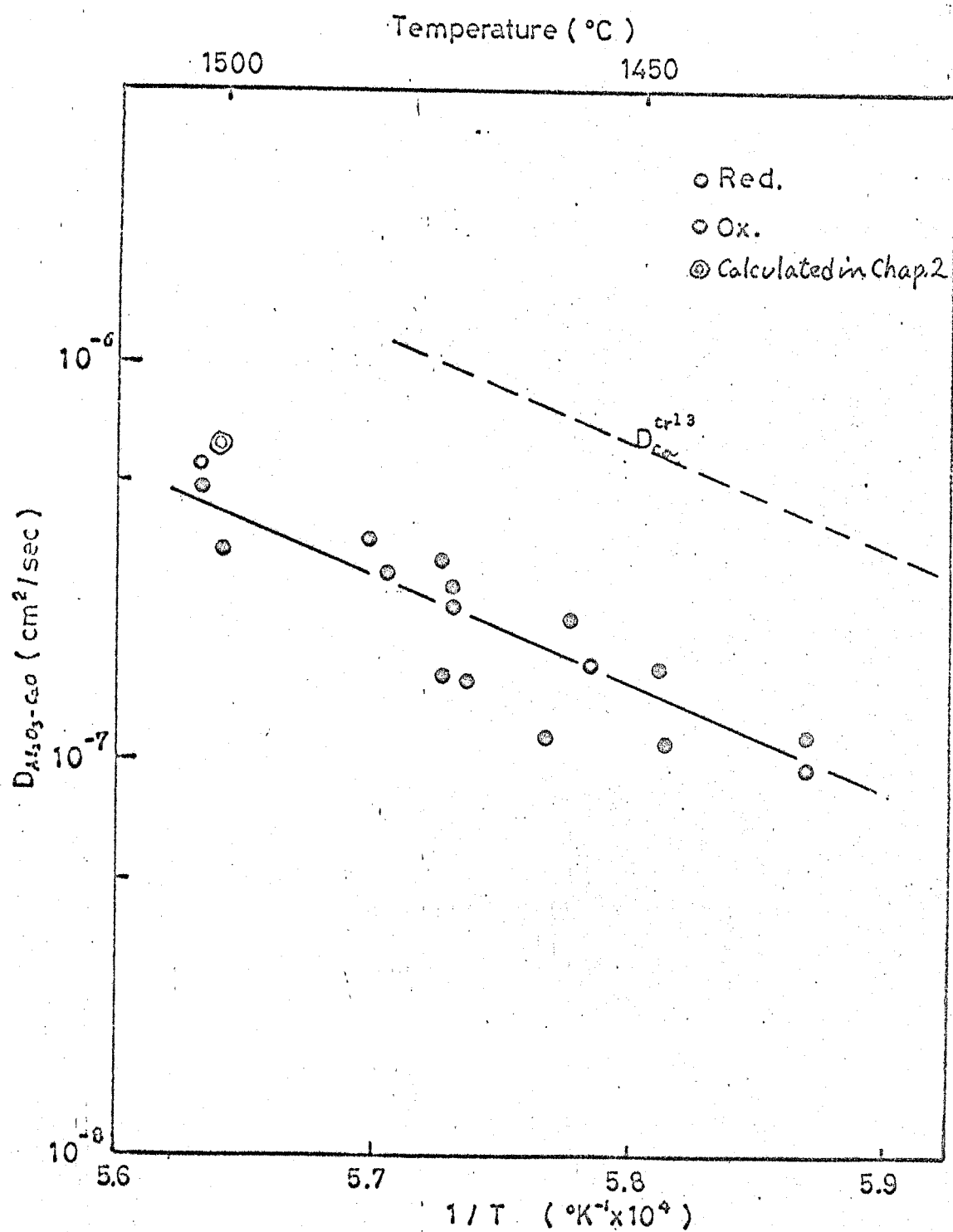


Figure 13 Temperature Dependency of the Interdiffusivity of Lime and Alumina in 50CaO-50Al₂O₃ Slag

から得た値であり $\pm 1\%$ である。(3) 次の比例係数は、
 図 8 と 図 11 から得られる値で、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ
 および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ、共に $\pm 1\%$ 程度である。スラグ
 -メタル界面の面積 A は、セルをセットする前に測定し
 さらに実験後断面を切断して測定したが、同じ値を示し
 た。図 4 に、実験後のセルの断面を示す。ゆえに界面
 積 A の平均の誤差は、 $\pm 1\%$ 程度である。右辺の第一項の
 図 9 および 図 12 から得られる傾きの平均誤差は実験
 される電位 E の $\sqrt{t}$ に対する直線性の精度依存する。なぜな
 ら過電圧 η を計算するために必要な IR drop の大小は
 電位 E のプロットを $\sqrt{t} \rightarrow 0$ に外挿して得るためである
 本実験では、記録計型ポテンシostat の応答速度が
 0.3 秒なので、1 秒以上の時間範囲の直線部分から傾きの
 大きさを求めた。この傾きの平均誤差は $\pm 5\%$ になる。
 以上の結果より、相互拡散係数の平均誤差は、 $\pm 11\%$ であ
 り、電位の時間の平方根に対する傾きの誤差が、相互拡
 散係数の誤差を決定することがわかる。

次に、 CaO-SiO_2 系二元系相互拡散係数の電流密度に
 対する再現性を図 14 に示す。電流密度を -10 mA/cm^2 から

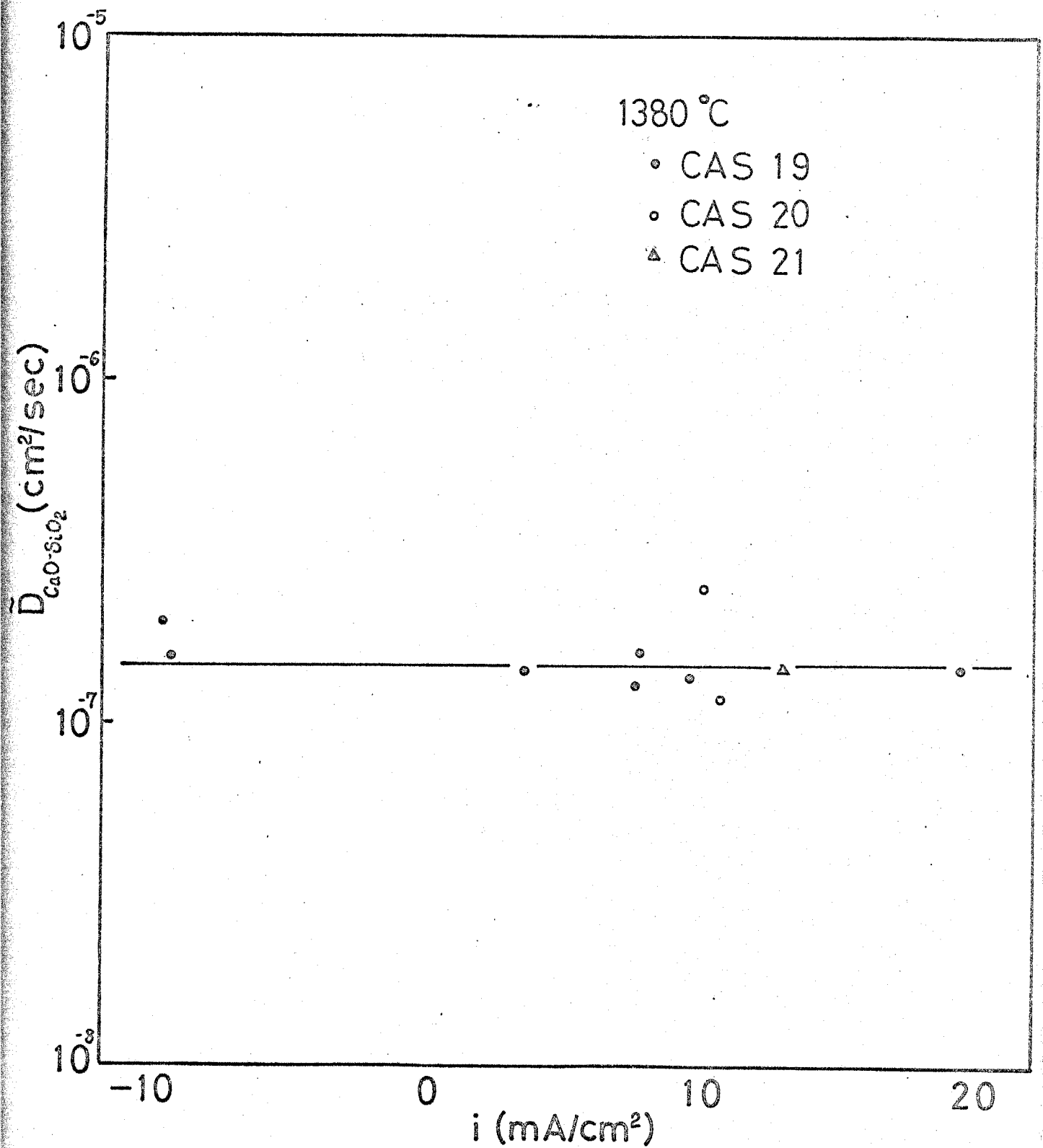


Figure 14 Relation between the Current density and the Quasi Binary Interdiffusivity of CaO-SiO_2

20 mA/cm^2 の間で変化させるも拡散係数の対数の平均値からの平均偏差は、10%程度である。また二の図中には、3個の電池について行った 1380°C の値をプロットしてあるが平均偏差は10%程度である。CaO-Al₂O₃ 相互拡散係数の対数についても平均偏差は、10%程度である。第5図および第7図からは温度に対する再現性を評価できる。すなわち相互拡散の対数の平均値からの平均偏差は20%である。

IV 結言

1350°C から 1430°C の間で溶解 40 wt% CaO - 40 wt% SiO₂ - 20 wt% Al₂O₃ スラグと溶解 Fe-Si (8 および 15 wt%) 合金間には定電流を流すと、シリコンの移動が起こる事がわかった。定電流を流している間の電位の時間に対する依存性と X線マイクロアナライザーで得た界面近傍の断面のシリコンとアルミニウムの濃度分布の測定から、この反応の律速段階は、三元系スラグ中の SiO₂ と CaO の擬二元系相互拡散である事を証明した。電位の時間依存性を解析して、その相互拡散係数を得た。

$$\bar{D}_{\text{SiO}_2-\text{CaO}} = 4.50 \times 10^3 \exp\left(-\frac{78.4 \times 10^3}{RT}\right) \quad (1340 \sim 1460^\circ\text{C})$$

CaO; 38~42 wt%, SiO₂; 42~38 wt% および

Al₂O₃; 20 wt%

ii) 溶解 50 wt% Al₂O₃ - 50 wt% CaO スラグと、溶解 Ni-20 wt% Cu - 1 wt% Al 合金間で同様な方法を用いて、アルミニウムを移動させた。温度は 1430 から 1500°C の間である。電位の時間依存性から反応の律速段階は、スラグ中の Al₂O₃ と CaO の相互拡散であると推定した。電位の時間依存性から得られた相互拡散係数は次のとおりである。

$$\bar{D}_{\text{CaO-Al}_2\text{O}_3} = 1.25 \times 10^9 \exp\left(-\frac{125.5 \times 10^3}{RT}\right) \quad (1430 \sim 1500^\circ\text{C})$$

CaO; 45~55 wt%, Al₂O₃; 55~45 wt%

iii) 以上得られた相互拡散係数の平均誤差は ±11% であり、偏差は ±20% である。

第三章 参考文献

1) 例えば、次の文献がある。

- A.E. Martin and G. Derge ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 154 (1943) pp. 104-15
 J.O'M. Bockris, J.A. Kitchenor and A.E. Davies ; Trans. Faraday Soc., Vol. 48 (1952) pp. 536-48
 W.R. Dickson and E.B. Dismukes ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 224 (1962) pp. 505-11
- 2) T.B. King and W.A. Ledebner ; Steelmaking The Chipman Conference, ed. by J. Elliott, MIT Press, pp. 114
 M. Kamakura and K. S. Goto ; Met. Trans., Vol. 4 (1973) pp. 1097-101
- 3) J.C. Fulton, N.J. Grant and J. Chipman ; Trans. AIME, Vol. 197 (1953) pp. 185-90
- 4) J.C. Fulton and J. Chipman ; Trans. AIME, Vol. 200 (1954) pp. 1136-46
- 5) F.C. Langenberg and J. Chipman ; Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 215 (1959) pp. 958-62
- 6) J.F. Elliott, M. Colesier and V. Ramakrishna ; "Thermochemistry for Steelmaking" Vol. 2, pp. 589-93, Pergamon Press, London, 1963
- 7) R. Kammel and H. Winterhager ; Erzmetall., Vol. 18 (1965) pp. 9
- 8) H. Tomera, M. Paris and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 15 (1953) pp. 1455-58
 H. Tomera and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 9 (1957) pp. 769-73

- K. Nishida ; J. Japan Inst. Metals, Vol. 27 (1957)
pp. 704-8
- 9) H. Towers and J. Chipman ; J. Metals, Vol. 9 (1957)
pp. 769-73
- 10) K. S. Goto, H. Schmalzried and K. Nagata ; Submitted
for publication in Tetsu-to-Hagane.
- 11) A. Majdič and H. Wagner ; Archiv für das Eisenhütten-
wesen, Vol. 41 (1970) pp. 529-32
- 12) Y. Ozeki ; Japan-USA Joint Symp. on Ceramics
1972
- 13) V. D. Smoliarovskii, A. M. Iakushev and F. P. Edneral
Izv VUZ Chern. Met. (1965) No. 1, pp. 55
P. P. Evensen and A. F. Filipov ; Izv. VUZ Chern.
Met. (1967) No. 3, pp. 55
萩野原 ; 日本学術振興会製鋼分科委員会製鋼反
応部協議会資料昭和48年11月27日 No. 9683
- 14) T. Saito and K. Maruya ; Nihon-Kinzoku-Shi,
Vol. 21 (1957) pp. 728-32
- 15) C. Wagner ; "Advances in Electrochemistry and Electro-
chemical Engineering" ed. by P. Delahay, Vol. 4, pp 1-
46, Interscience Publishers, 1965

第 四 章 100 μ sec および 10sec までの時間範囲にお
けるスラグ-メタル間反応の律速段階と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
スラグ中の CaO-SiO_2 擬二元系相互拡散係数の測定

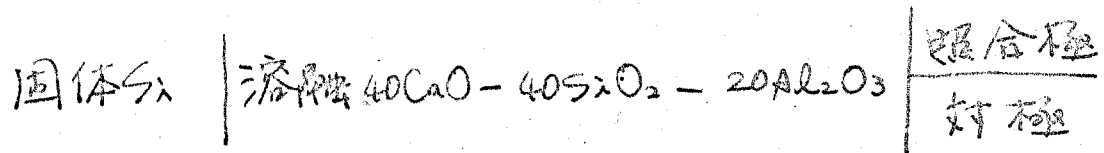
I) 緒 言

第三章では、低酸素分圧下で溶融 Fe-Si 合金と、溶融
 $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ界面に電流を流すと、シリコ
ンの移動が起り、その律速段階が、スラグ相中の CaO
と SiO_2 の擬二元系相互拡散である事を実験的に証明した
また、定電流を流すことによりスラグ-メタル界面に
生ずる過電圧の時間変化を 200 秒までの時間範囲にわた
って測定し、そして通電初期における過電圧の時間の平
方根に対する傾きから、 CaO と SiO_2 の擬二元系相互拡散
係数を測定した。この過電圧の時間の平方根に対する、
直線性は、多くの場合、約 20 秒までであり、それ以上
では、直線性からのずれが生じた。この事が、相互拡散
係数を測定する上で誤差をうむ最大の原因であった。

本章では、この誤差をより小さく測定するために、最
小で、100 μ sec 以下、最大で 10sec 以下の時間範囲で、

シングルパルス状の定電流を、固体シリコンと、~~溶融~~
 $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラッグの間に流し、その時の固体シリコンの電位変化を測定した。

用いたセルの構造は、



である。固体Siと対極の間に定電流パルスを通すと、固体Siと照合極の間の電位差が変化するのでこの電位差を時間の関数としてオシロスコープで測定した。

さて、スラッグ-メタル界面反応の反応速度のパラメーターを電極反応速度論にもとづいて測定した所実⁽¹²⁾は、いくつかあるが、その多くは反応物質が何れであることを証明しないで交換電流密度や、濃度と拡散係数の平方根の積を測定している上に、その精度も悪い。

スラッグ-メタル界面における、電極反応過程は、不均一反応であり、界面における電荷移動過程に前後して、界面における化学反応や界面への物質移動過程が伴う。また、界面では、電気二重層が形成される。したがって定電流電解や定電位電解を行って、界面過電圧や電流の

時間依存性を解析して反応速度のパラメーターを測定する方法では、界面における上記の各々の過程を解析しなければならない。しかし本章の実験のように高温における熔融スラッグメタル界面反応では、電荷移動過程が、界面への物質移動過程に比較して非常に速いので、電気二重層の充電が終れば、それ以後の時間範囲では、電極反応過程は、スラッグ相中の拡散によって律速されてしまうと考えられる。

そこで本章では、スラッグ相中の拡散律速を仮定して、第3章の解析に示したがい、シリコン-スラッグ界面の過電圧を、時間の平方根に対してプロットした。その結果、過電圧は、時間の平方根に対し、直線的に変化し、その傾きは、約50 μsec 以上の時間範囲で一定値を示した。このことからシリコンの移動の律速段階は、この時間範囲では、スラッグ相中の融二元系相互拡散であると結論し、その相互拡散係数を求めた。

II 実験

第1図に電気分解に用いたセルの構造と、装置全体の概略を示す。再結晶アルミナツボの中に溶融スラグを保持し、その中に、モリブデン網とモリブデン線を入れ、固体シリコンの棒をスラグ表面に接触させた。モリブデン網は、ルツボの底にスラグ表面と平行になるように置き、またリード線に用いたモリブデン線は再結晶アルミナ管で保護して、スラグとリード線が電氣的に短絡しないようにした。もう一方のモリブデン線は、照合極として用いた。モリブデン線は、ちょうどスラグ表面に接触するようにし、そして、その特点にAr-10% H_2 混合ガスを毎分500ccの割合で吹きつけた。そして、常に一定の、水素分圧になるようにした。固体シリコンの棒は、ゾーン溶解によって精製した高純度のシリコン単結晶から直径約2mm長さ約30mmの棒になるように切り出したものである。シリコン棒の先端約10mmは直径1.20mmになるように加工した。そして、この先端をスラグ表面に接触させた。固体シリコン棒の反対側の端には、モリブデン線を接続し、リード線とした。

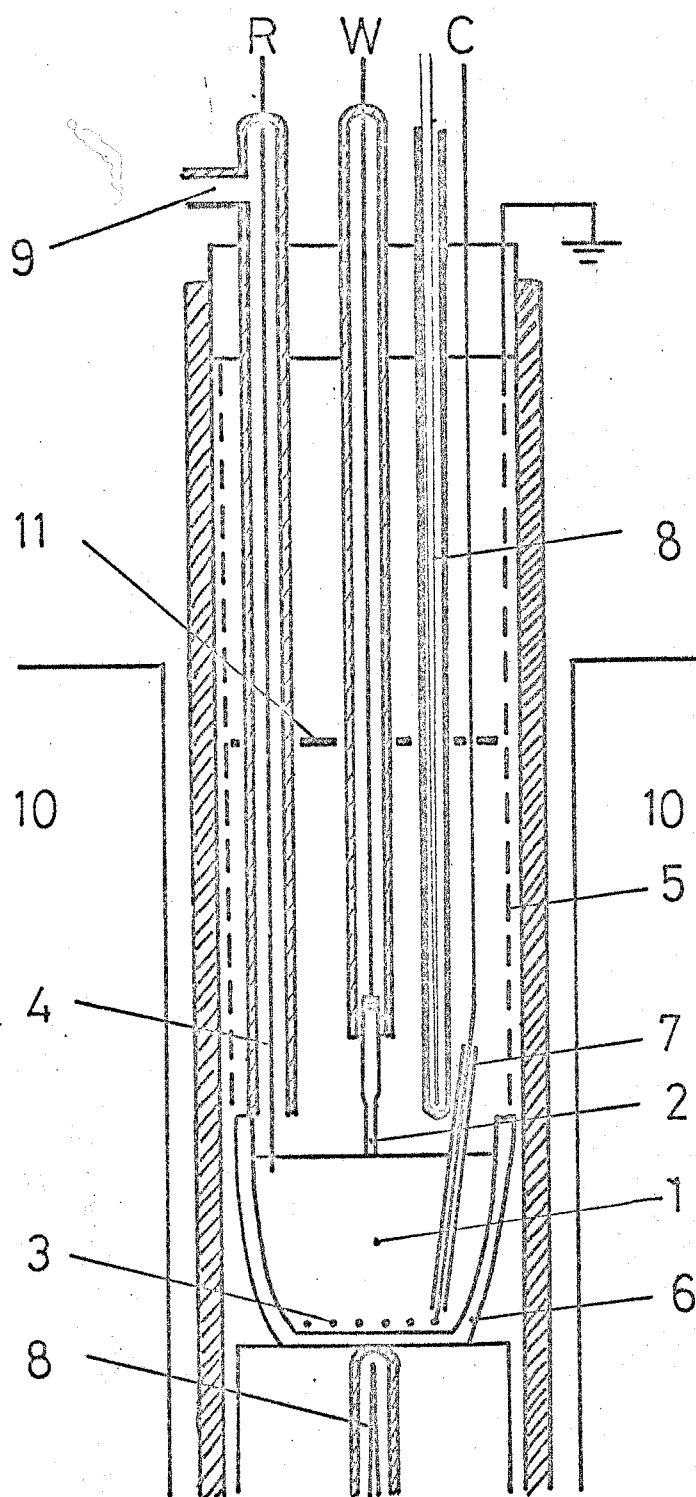


Figure / The Construction of the Electrolysis Cell Assembly for Short time range current supply;
 1) Slag, 2) Solid Si rod, 3) Counter, 4) Reference, 5) Earth, 6) Alumina crucible
 7) Alumina tube, 8) Thermocouple, 9) Gas inlet, 10) Electric furnace, 11) Shelter plate.

固体シリコン棒は、第1図で示すように再結晶アルミナ
管の先端に保持した。温度は保持ルツボの底とスラグ
表面で測定した。熱電対は白金と白金-13%ロジウム合金
からなるものを用いた。加熱はシリコンカーバイドを焼
熱体とする電気炉で行い、スラグ相の対流を防ぐため、
スラグの上方が下方より数度高くなるようにした。

第2図に定電流回路のブロックダイアグラムを示す。
回路は、定電位パルス発生装置と定電流発生装置の二つ
からなっている。定電流は、トランジスタの特性、す
なわちベースとエミッタ間の電圧を一定に保つとコレク
ターを流れる電流が一定になるという特性を利用した。
したがって電流の大きさはベースとエミッタ間に入れる
定電位パルスの大きさを変えて調節した。電流の方向を
変える時は、トランジスタのN型とP型、および電池の極
性を切り換えた。定電位単一パルスは市販のIC素子を使
用し、フリック・フロッグ回路を用いて発生させた。
スタートボタンでパルスの立ち上がりを起こさせる信号が出
る。この信号は、チャタリング防止回路およびワンショ
ットマルチ回路を経て、フリック・フロッグ回路に入力

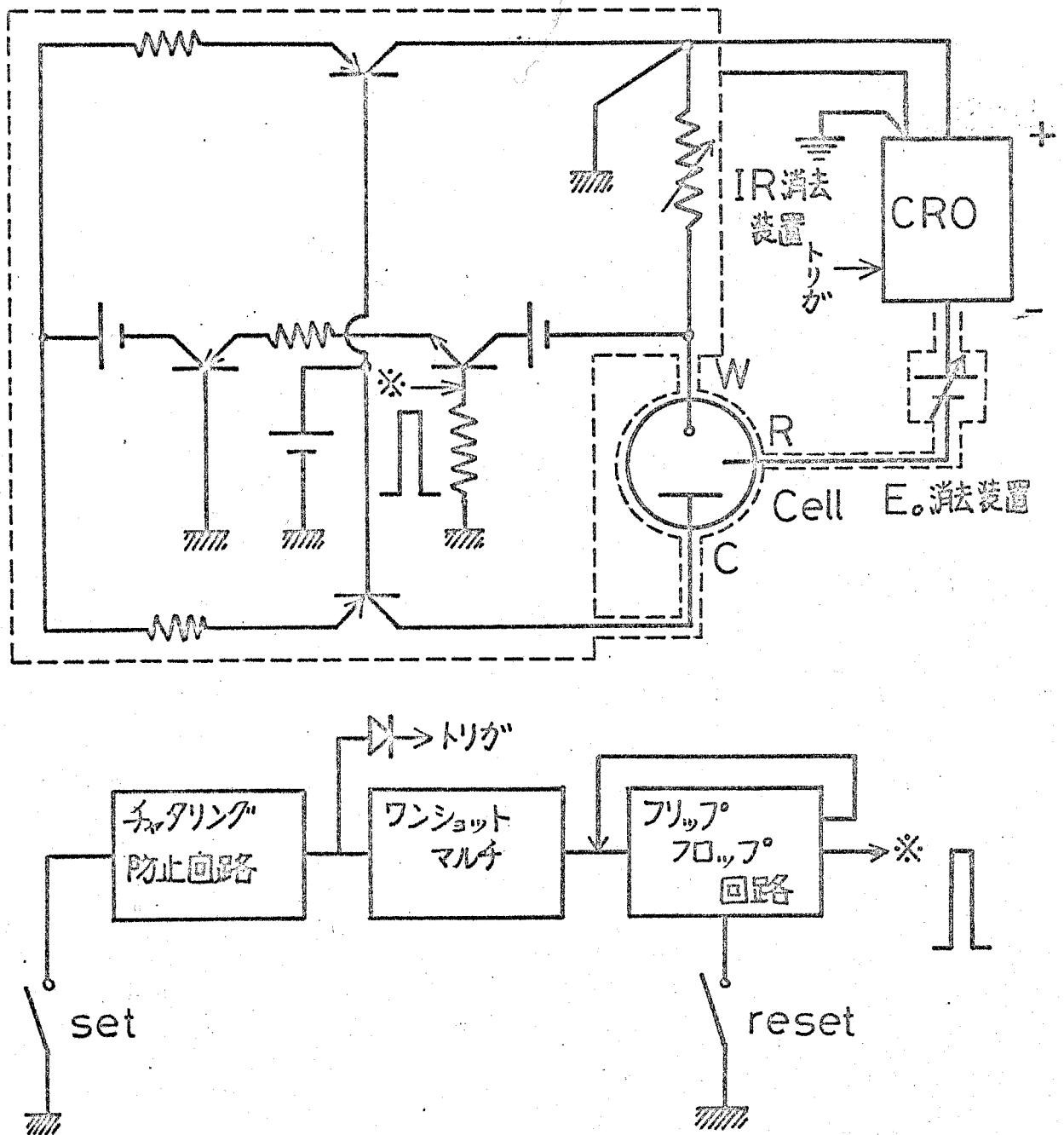


Figure 2 The Constant Current Generator

られ、パルスが発生する。Reset ボタンを押すと、パルスが消える。定電流パルスの立ち上がり速度は、 10mA まで立ち上がるのに必要な時間は、 $0.1\mu\text{sec}$ であった。

固体シリコンと照合板との間の電位差は、内部抵抗 $1\text{M}\Omega$ のメモリー付オシロスコープに記憶させた後、画面に時間の関数で映し出させ、それを写真にとった。そして、写真から測定値を読み取った。また、電位差の波形の立ち上がり部分がうまくオシロスコープに現れれるよう定電位発生装置部令からオシロスコープにトリガーをかけた。電位差の測定回路には、平衡電位差および IR drop を差し引く回路を入れたがこれにより定電流パルスの特性が変化するようにしてはなかつた。

電流測定は電流を電圧に変換してオシロスコープで行った。定電流パルスによるスラッグの電気分解実験では、オシロスコープの感度が高いため装置から雑音が入り、そのため正確な電位差の波形が得られなくなってしまう。雑音の主なものは、電気炉から発生する 50 サイクル波形である。本実験では第一図に示すように反応管内の電気分解セルとリード線のまわりには鉄の網をかぶせ、また、

反応管外のリード線には、リード線を用いてこれをアースに落した。さらにオシロスコープの入力部分のアンプリファヤーに差動増幅器を内蔵するものを用いたのが雑音は、100分の1程度にたり最大でも50μV程度に下がった。

スラグの組成は質量濃度で、ライム40%、シリカ40%、アルミナ30%を配合した。スラグの製法は第3章で述べたものと全く同じなのでここでは省略する。

セルは次のようにして作った。スラグ 60gを再結晶アルミナルツボにとり、反応管外で第1図に示すように対極および照合極のモリブデン網とモリブデン線をセットした。作用極の固体シリコン棒は、上部に引き上げておいた。陰電対とアース鉄網をセットした後、接着テープを用いてアルミナルツボを鉄の網に固定した。そして反応管内に挿入した。セットが完了したら、反応管内を真空にした後、Ar-H₂混合ガスで置換し、加熱を開始した。スラグが溶けたら、約1380°Cで、10時間保持し気相とスラグ相が平衡になるのを待った。固体シリコンがスラグ表面に接触した事は、交流ブリッジ検流器を用いて作用極と対極の間の抵抗を測定すると接触と同時に急

に小さくなるのが確認できた。記録計型ポテンシオメーターで作用極と照合極間の電位差を測定したところ、固体シリコンとスラグを接触させた後、数10分で電位差は一定値を示した。電位差が一定になった後、測定回路をシリコンスコープに切り換え、通電実験を開始した。

電流値は、全電流で1, 4 および 9mA の三段階で変え、電流のパルス幅は、 $0 \sim 100\mu\text{sec}$ 、 $0 \sim 1\text{msec}$ 、 $0 \sim 10\text{msec}$ 、

$0 \sim 100\text{msec}$ 、 $0 \sim 1\text{sec}$ および $0 \sim 10\text{sec}$ の範囲を用いた。また、実験は、温度 1366°C と 1336°C の二点に変え、行った。

Ⅳ] 実験結果および考察

Ⅱ-1) 短時間範囲におけるSiの移動の律速段階と、 CaO-SiO 擬二元系相互拡散係数の測定。

照合極に対する固体シリコン電極の電位変化の一例を図3図、図4図に写真で示した。写真1と2は、約1秒のパルス幅で定電流電解をした時の電位変化で、それをして、シリコンが還元する方向と還元する方向に電流を流した場合のものである。

写真3と4は、約1msecのパルス幅で定電流電解

写真1

5mV

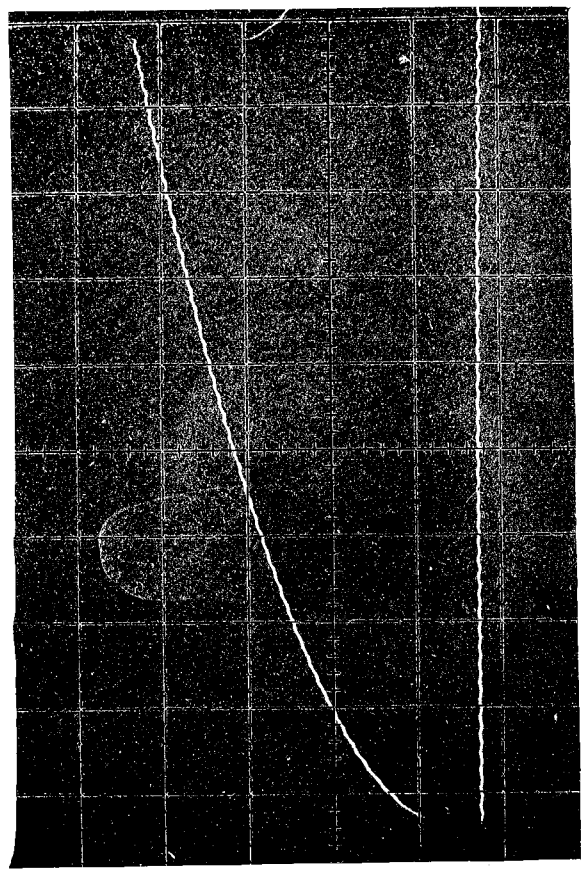
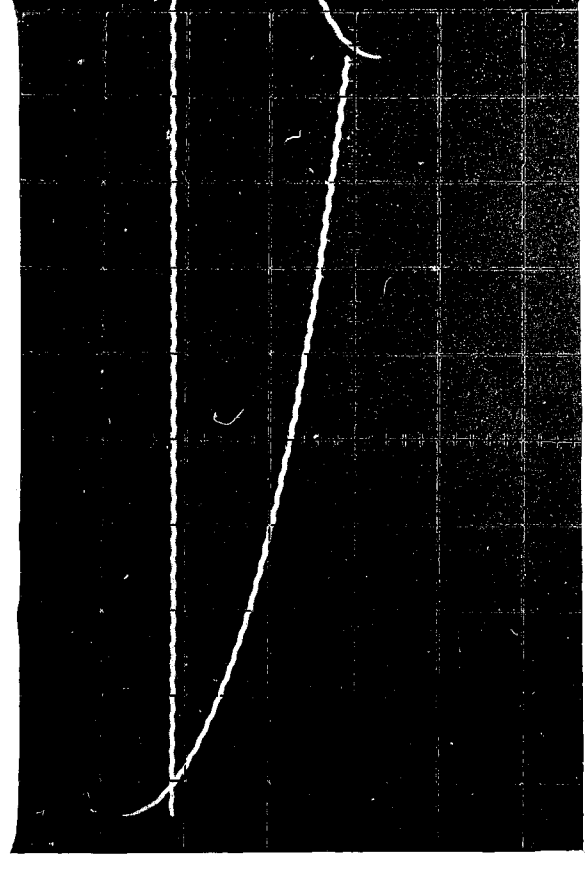


写真2

5mV



0.1sec

Figure 3 Potential Change in Silicon Transfer by Supplying Current for Short range of Time

写真3

0.2mV

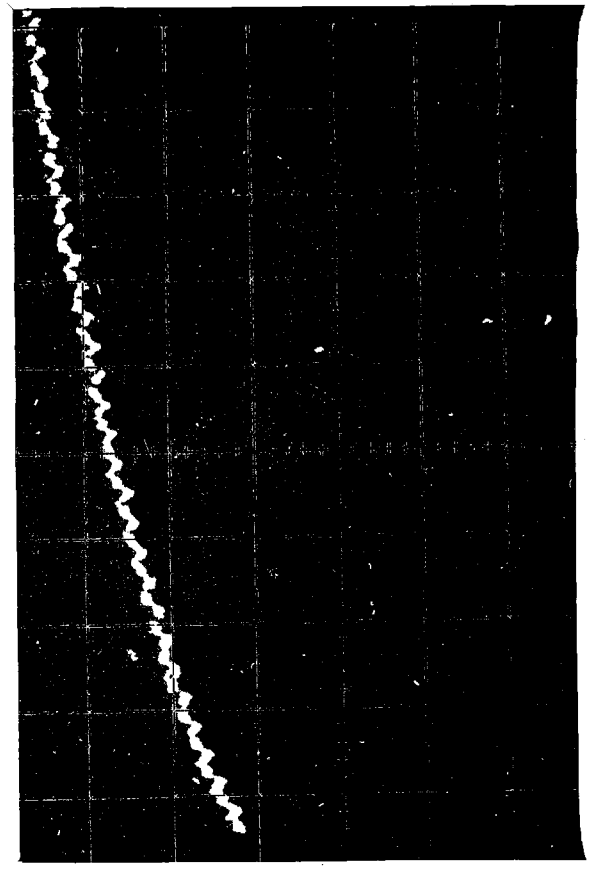
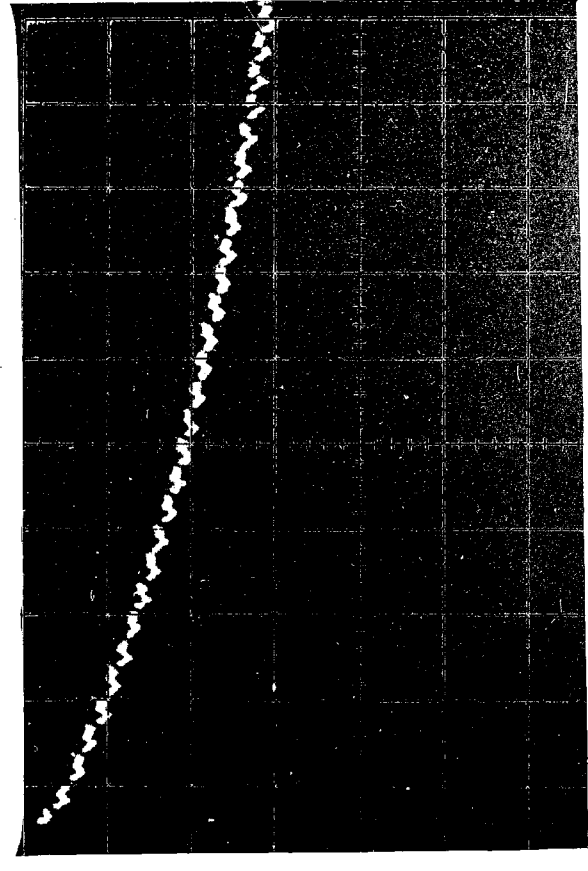


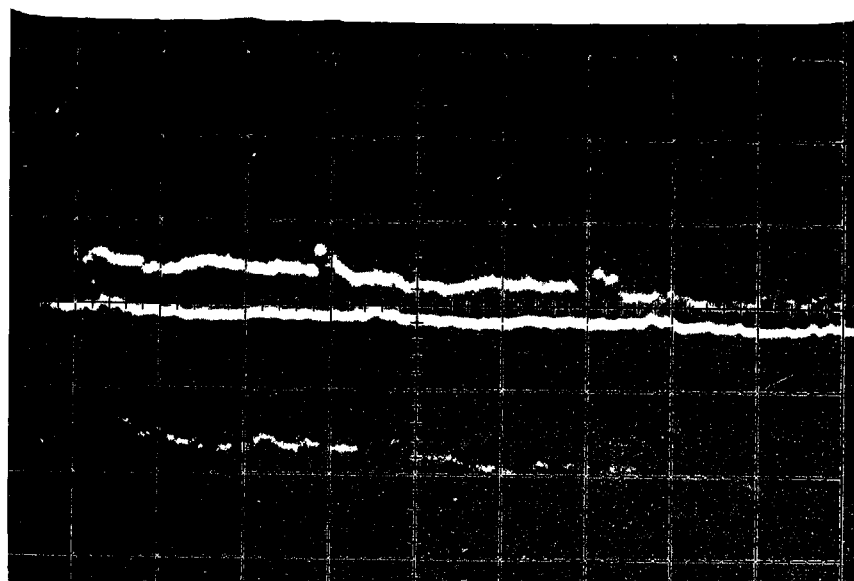
写真4

0.2mV



0.1msec

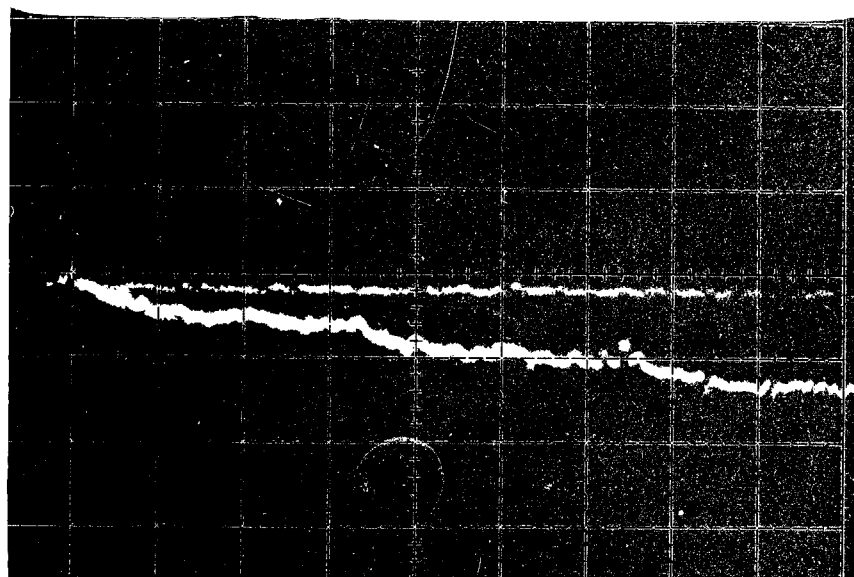
写真5



0.2mV

10μsec

写真6



0.2mV

Figure 4 Potential Change in Silicon Transfer by Supplying Current for Short range up to 100μsec

をした時の電位変化でそれぞれ酸化方向と還元方向に流した時の写真である。第4図の写真はおよび615mA、100 msecのパルス幅で還元方向に定電流電解した場合の電位変化である。写真1から5までは、全電流で約4mA、写真6は約8mA流した場合の測定結果である。

電流を流す前の照合極に対する作用極の電位は、1365で約-500mVの一定値を示した。

この後の電位は、作用極の酸素分圧が照合極より低いとみであると考えられる。電流を流すと、Fe-Sn/スラッグ系についてオニ章で述べたと同じ電位変化を示した。

すなわち、スラッグが還元される方向に電流を流すと電位が瞬間に下がりその後、徐々に減少した。そして電流が切れると電位は最初の電位降下と同じ大きさだけ瞬間に上昇して、その後徐々に増加し、通電前の電位に戻った。電流を逆に、流すと逆の現象が起きた。ただし写真では、IRdropを消去した電位を示している。

本実験では、IRdrop および平衡電位 E_0 を適当に差し引いた電位変化を写真にとったので IRdrop および E_0 の値は写真で求められた瞬間値に、この分だけ補正

して求めなければならぬ。

実験で明らかにように、固体シリコン電極の電位は、時間と共に徐々に変化する。この事は、電極界面反応速度が反応物質の界面近傍における拡散に律速されている事を示している。Fe-Si合金とスラグ界面に電流を流した後の濃度分布の分析をX線マイクロアナライザーで行った結果から考えると(第三章 参考文献) 電極が、Fe-Si合金である場合と固体シリコンである場合のちがいはないので、反応物質は、シリコンであると結論できる。

固体シリコンを電極に用いるので濃度分布は、スラグ相側だけに生ずる。いま、電流パルスの時間幅とは関係なくシリコンの移動の律速段階がスラグ相中のCaOとSiO₂の擬二元系相互拡散であるとする、電位E(mV)と通電時間t(sec)の間には、次の関係が得られる。

(第三章 (8)式参照)

$$E - E_0 = (IR) + 8.04 \times 10^{-8} \left(\frac{iT}{\sqrt{D_{\text{CaO-SiO}_2}}} \right) \sqrt{t} \quad (1)$$

ここで*i*は、電流密度(mA/cm²)、*T*は、絶対温度(K)

$D_{\text{CaO-SiO}_2}$ はCaOとSiO₂の擬二元系相互拡散係数である。

cm^2/sec)。 $E - (E_0 + IR)$ は過電圧 η を表わす。 $IR \text{ drop}$ の値は $E - E_0$ を $\sqrt{x}$ に対してプロットし、 $\sqrt{x} \rightarrow 0$ に外挿しただけだが、この値は、前述のように $t=0$ にあつた E の値から E_0 を差し引いて得られる値と非常によく一致した。
 第5図 - 第6図 および 第7図には、過電圧 η を $\sqrt{x}$ に対してプロットした一つの例を示す。電流の大きさ、方向、温度、および定電流パルスの幅を変えても過電圧 η は、時間の平方根に対して、直線的に変化している事がわかる。この直線の傾きを時間に対してプロットしたのが、第8図と第9図である。横軸には、定電流パルス幅の平均時間の対数をとっている。第8図は 1366°C 、第9図は 1337°C の値をプロットしてある。どちらの場合も全電流が、約 1mA と約 4mA の場合は、定電流パルスの幅にかかわらず、数 $10\text{ }\mu\text{sec}$ から 10 sec まで直線の傾きはほとんど一定である。しかし 9mA になると、ばらつきが大きくなる。この結果から次のことがわかる。全電流で約 4mA 以下、電流密度で約 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下では、直線の傾きが数 $10\text{ }\mu\text{sec}$ から 10 sec の間で時間によらず一定となる事。従って、この時間範囲では、シリコンの移動過程の律速段階が、

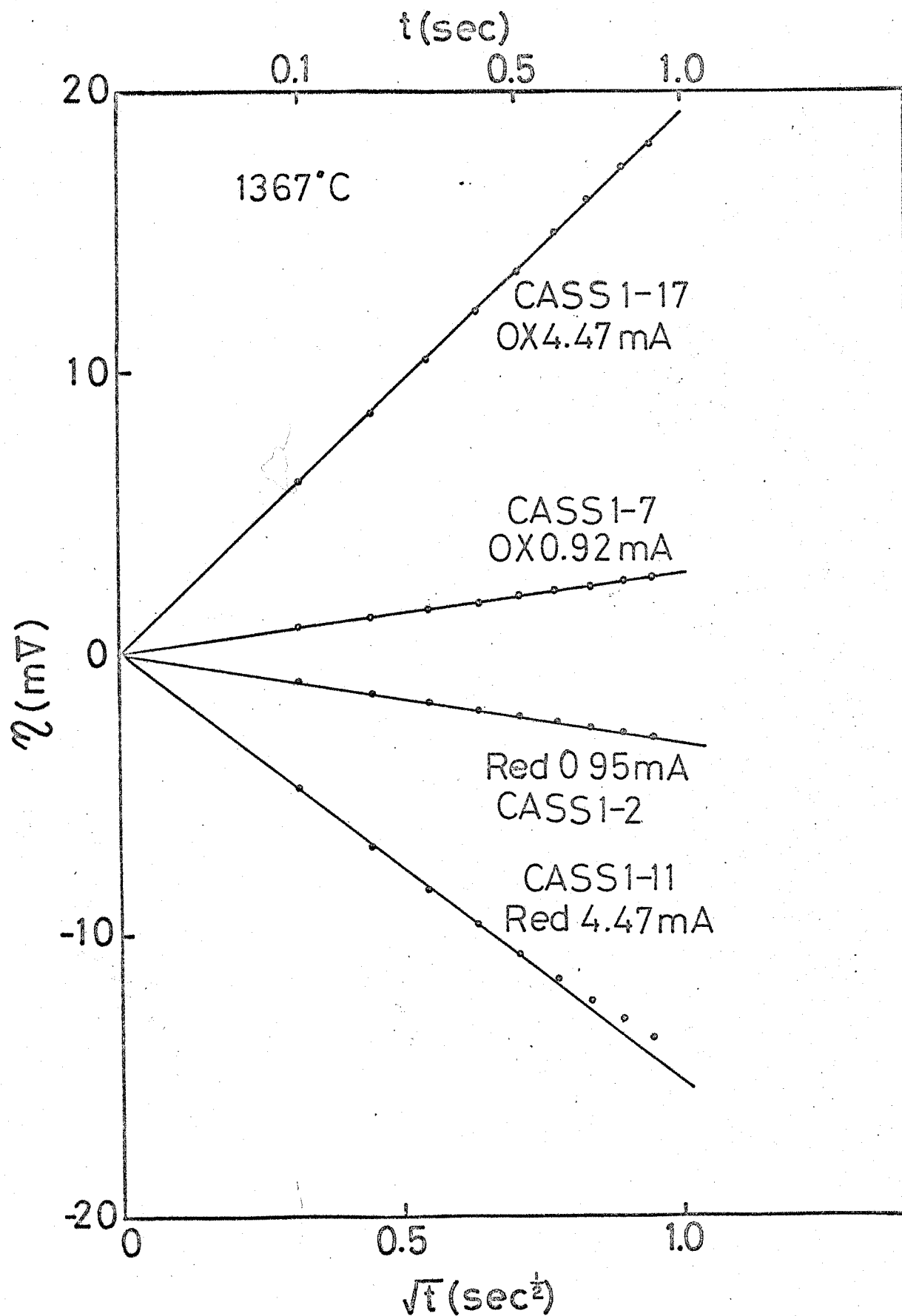


Figure 5 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer for Short range of Time at 1366°C ..

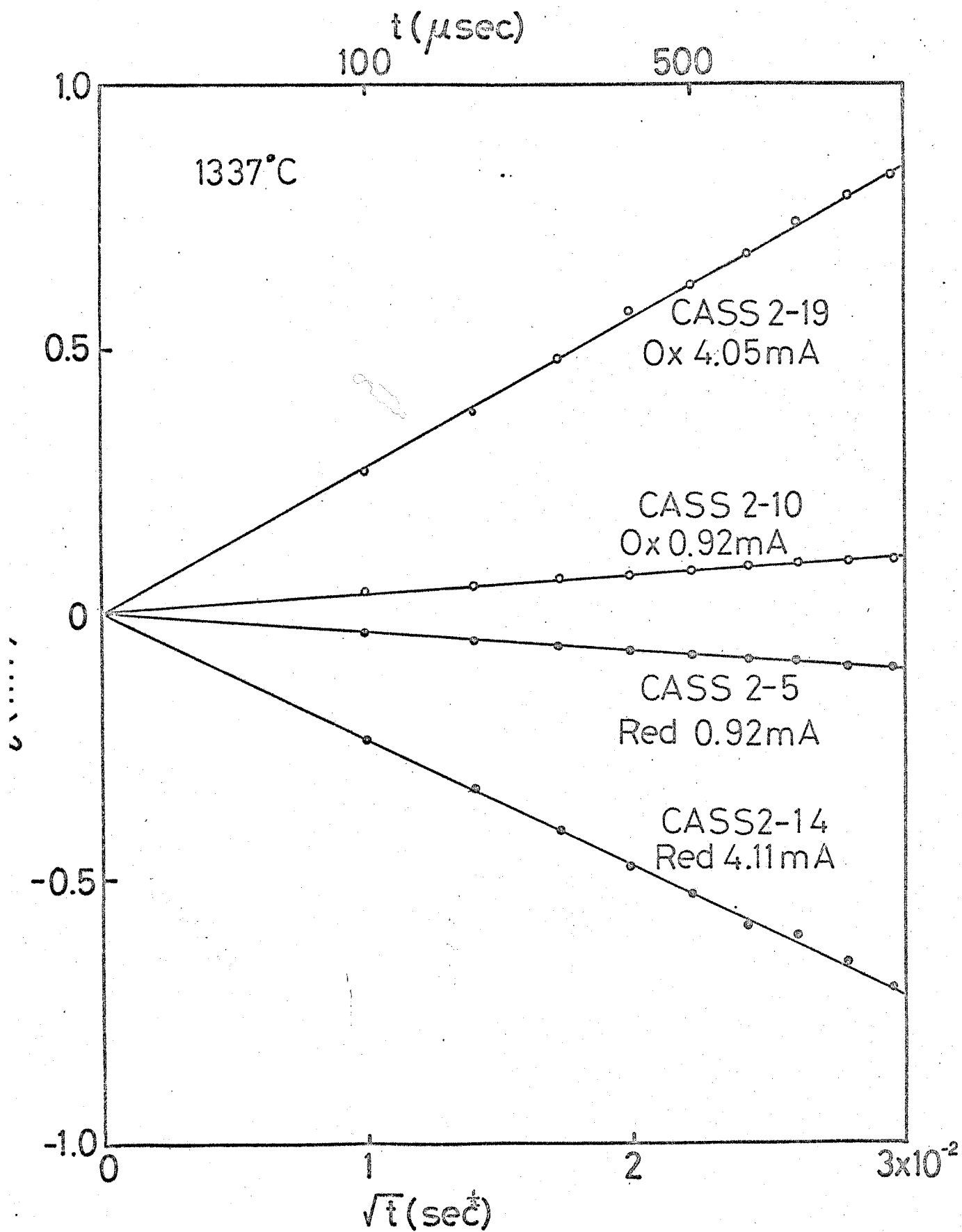


Figure 6 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer for Short range of Time at 1337°C

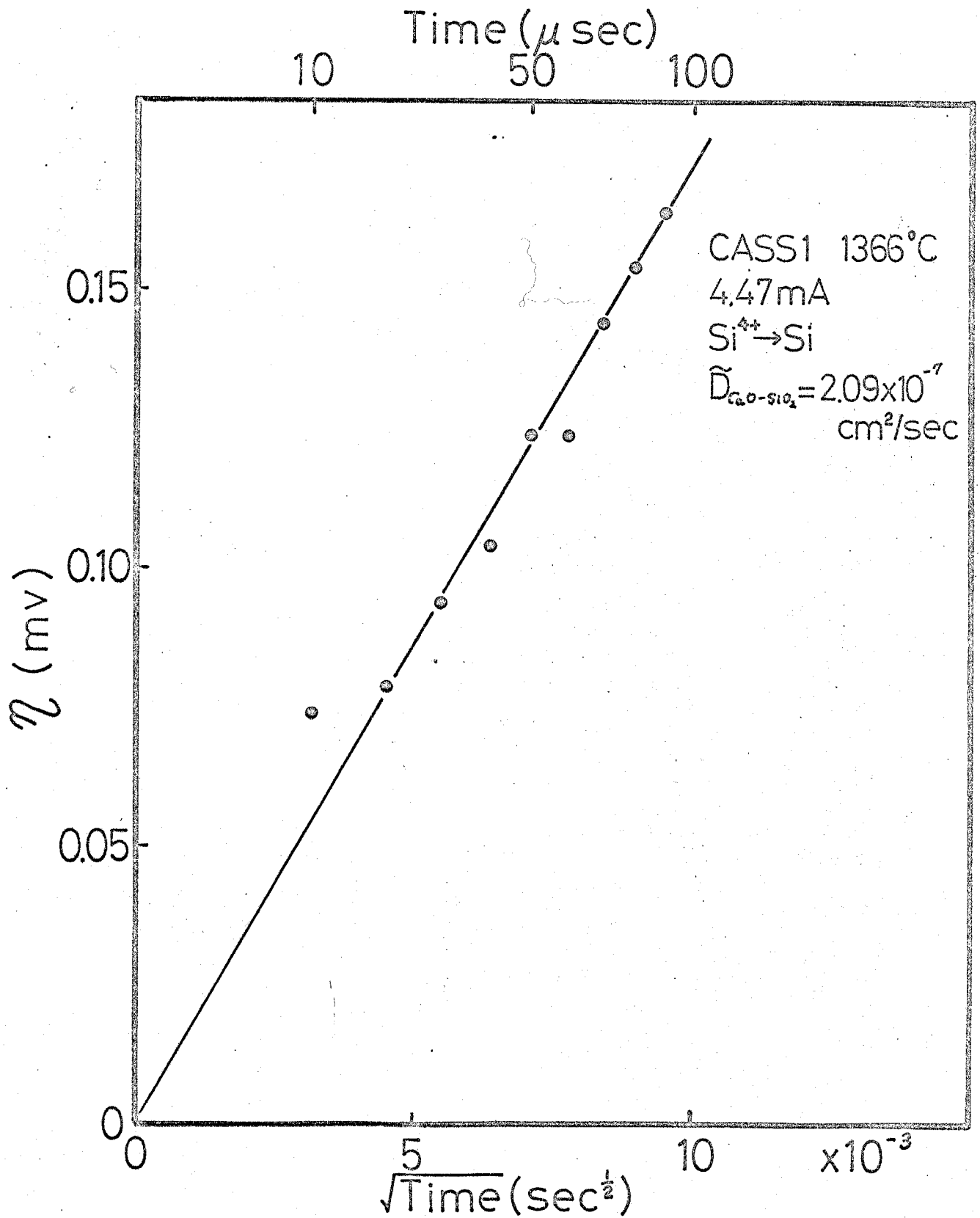
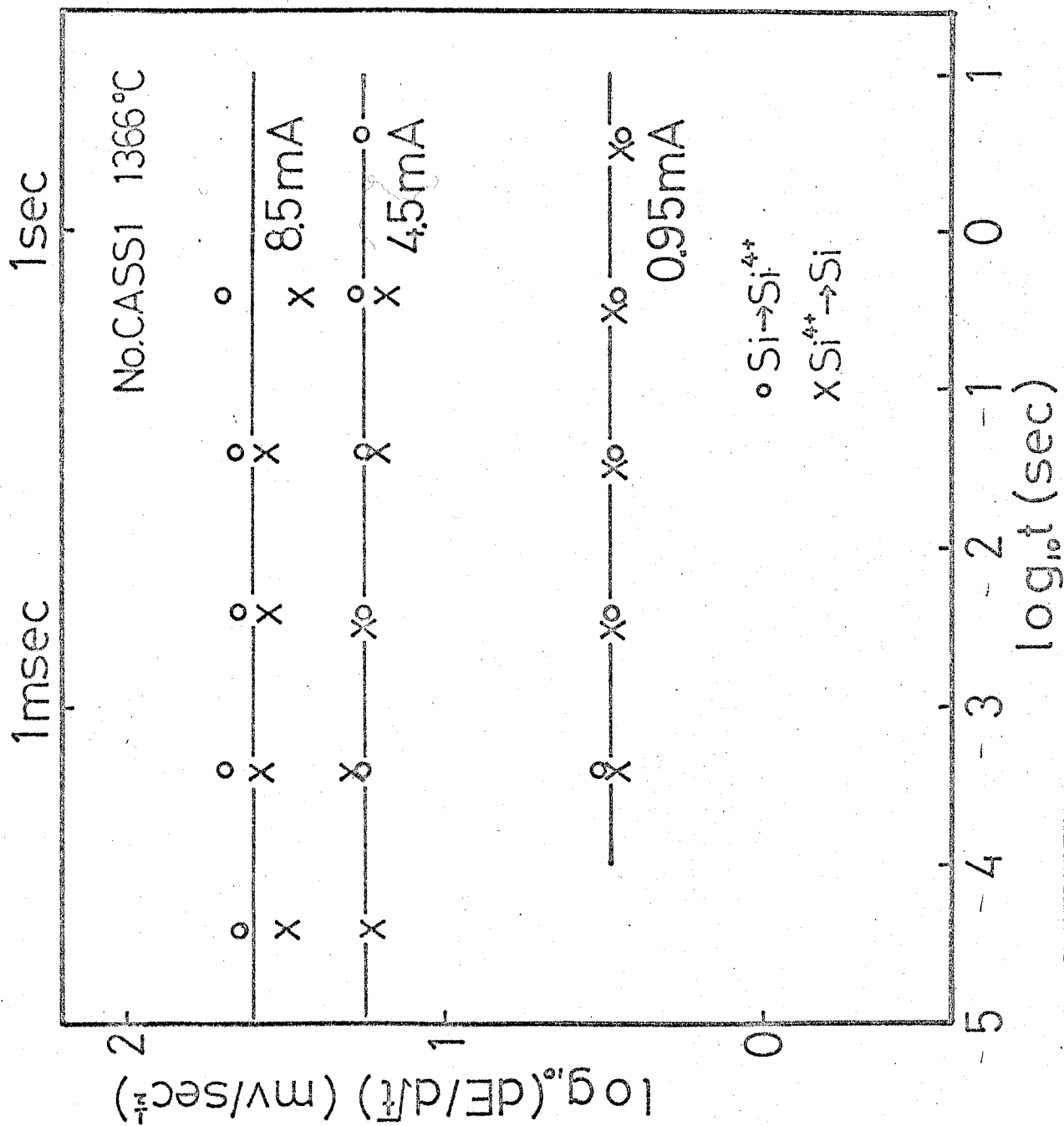


Figure 7 Relation between Overpotential and Square Root of Time in Silicon Transfer for Short range up to 100 μ sec



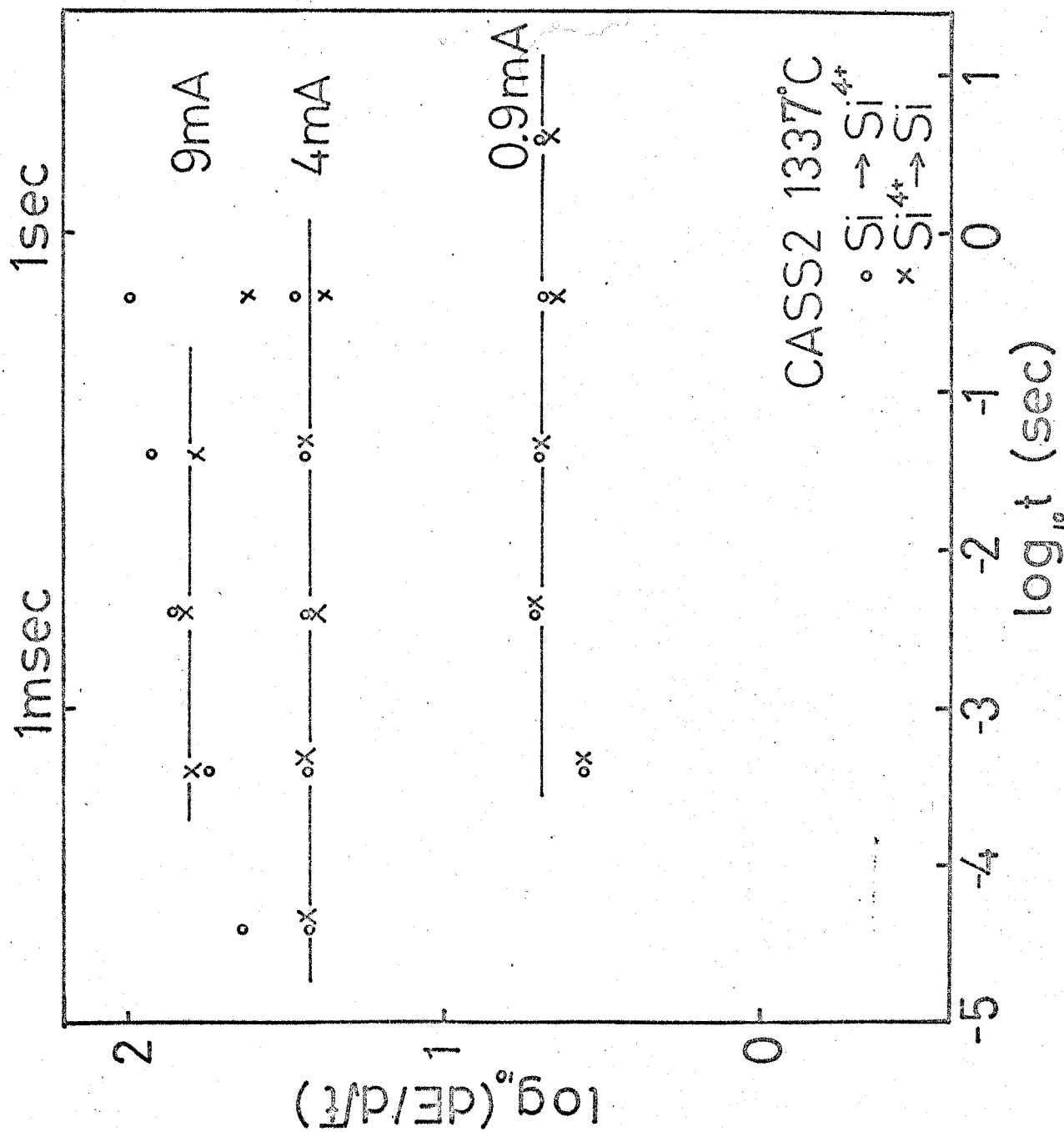


Figure 9 Time dependency of the Slope of Overpotential and Square Root of Time at 1337°C

CaO と SiO_2 の擬二元系相互拡散であると結論できる。

直線の傾きから(1)式を用いて、その相互拡散係数を計算した。その値を表1に示す。また、表10図1に絶対温度の逆数に対してプロットした図を示す。図中1-1は、第三章で求めた、 CaO と SiO_2 擬二元系相互拡散係数の値をこのばらつき幅を加えて示す。

本実験結果は、第三章で求めた値とよく一致していることがわかる。

Ⅳ-2] 相互拡散係数の誤差と再現性

相互拡散係数の平均誤差は、次式で表れる。

(第三章(2)式参照)

$$\left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2 = 4\left(\frac{\Delta\left(\frac{E}{E_0}\right)}{\frac{E}{E_0}}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta t}{t_0}\right)^2$$

である。金電流 I 、および温度 T の平均誤差は、±0.5% 密度 P は ±1%、 t は ±1% (第三章Ⅳ-4) 参照) である。

A は固体シリコンとスラグの接触界面積である。

表11図の、セルの断面の写真と表に示すように溶融スラグは固体シリコンの壁を食し、はい上っていた。

そこで、界面積の測定は、セルを冷却した後、固体シリ

Table I Quasi Binary Interdiffusivity of Silica and Lime in the Molten $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ Slag measured for the Time Range of 10^{-6} sec to 10 sec

Cell No.	T(°C)	i(mA/cm ²)	Time range	D(cm ² /sec)
CASS1-1	1366	12.6	10(sec)	3.35×10^{-7}
1-2			1	2.77×10^{-7}
1-3			100(msec)	2.99×10^{-7}
1-4			10	2.99×10^{-7}
1-5			1	2.45×10^{-7}
1-6	1366	-12.2	10(sec)	2.85×10^{-7}
1-7			1	2.87×10^{-7}
1-8			100(msec)	2.93×10^{-7}
1-9			10	3.15×10^{-7}
1-10			1	3.35×10^{-7}
1-11	1367	59.3	1(sec)	2.61×10^{-7}
1-12			100(msec)	2.36×10^{-7}
1-13			10	1.69×10^{-7}
1-14			1	1.50×10^{-7}
1-15			100(μ sec)	2.09×10^{-7}
1-16	1367	-59.3	10(sec)	1.80×10^{-7}
1-17			1	1.70×10^{-7}
1-18			100(msec)	1.85×10^{-7}
1-19			10	1.41×10^{-7}
1-20			1	1.88×10^{-7}
			0	
1-21	1366	107.7	1(sec)	2.50×10^{-7}
1-22			100(msec)	1.50×10^{-7}
1-23			10	1.53×10^{-7}
1-24			1	1.39×10^{-7}
1-25			100(μ sec)	2.70×10^{-7}
CASS2-1	1338	12.6	10(sec)	1.14×10^{-7}
2-2			1	1.33×10^{-7}
2-3			100(msec)	1.07×10^{-7}
2-4			10	0.978×10^{-7}
2-5			1	1.98×10^{-7}
2-6	1337	-12.6	10(sec)	0.998×10^{-7}
2-7			1	1.11×10^{-7}
2-8			100(msec)	0.959×10^{-7}
2-9			10	0.959×10^{-7}
2-10			1	1.96×10^{-7}
2-11	1337	54.5	1(sec)	8.49×10^{-8}
2-12			100(msec)	6.53×10^{-8}
2-13			10	7.30×10^{-8}
2-14			1	6.67×10^{-8}
2-15			100(μ sec)	7.36×10^{-8}
2-16	1337	-53.7	1(sec)	5.59×10^{-8}
2-17			100(msec)	6.78×10^{-8}
2-18			10	6.35×10^{-8}
2-19			1	6.26×10^{-8}
2-20			100(μ sec)	6.88×10^{-8}

Plus current would reduce silica in slag to silicon.

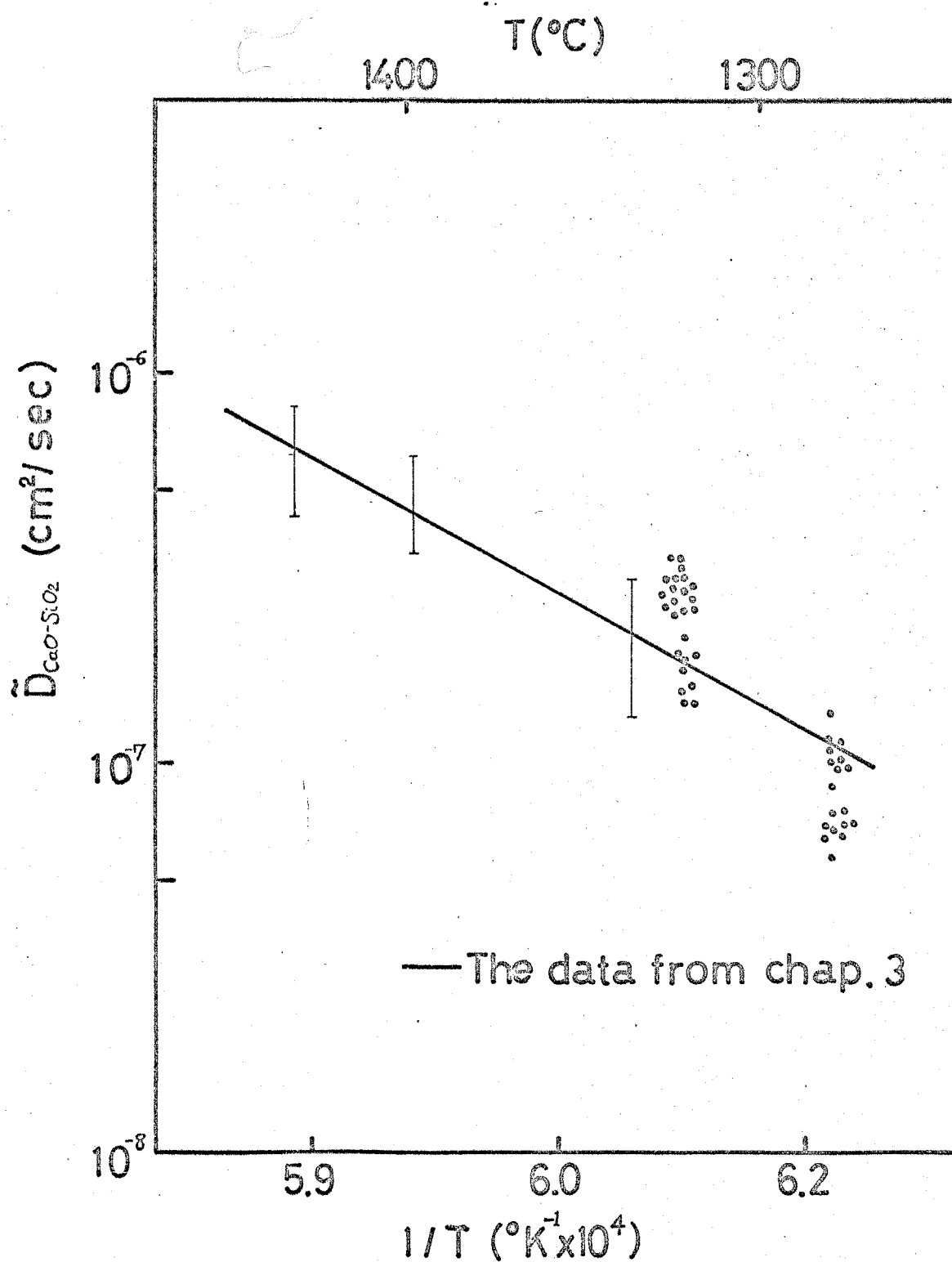


Figure 10 Temperature dependency of the Quasi Binary Interdiffusivity of CaO and SiO₂ in 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ Slag for Short range of Diffusion Time

エリオンを含む中心線に沿って切断し、その断面から、
 固体シリコンとスラブの界面積を測定した。その平均誤
 差は $\pm 2\%$ である。電圧 E の $\sqrt{\alpha}$ に対する直線の傾きの平
 均誤差は、 $\alpha 5$ 図、 $\alpha 6$ 図 および $\alpha 7$ 図 から明らかなよ
 うに $\pm 1\%$ 程度である。ゆえに相互拡散係数の平均誤差は
 $\pm 5.5\%$ である。

相互拡散係数の再現性は、 $\alpha 8$ 図と $\alpha 9$ 図から電流
 パルスの時間幅に対して、また、 $\alpha 10$ 図から温度に対し
 て、その偏差値として求めることが出来る。その値は、約
 $\pm 20\%$ である。さらに、 $\alpha 12$ 図には電流密度に対して、拡
 散係数をプロットした結果を示した。

-60 から 110 mA/cm^2 の範囲で拡散係数は、ほぼ一定の値
 を示す。また、その偏差は、約 $\pm 20\%$ である。

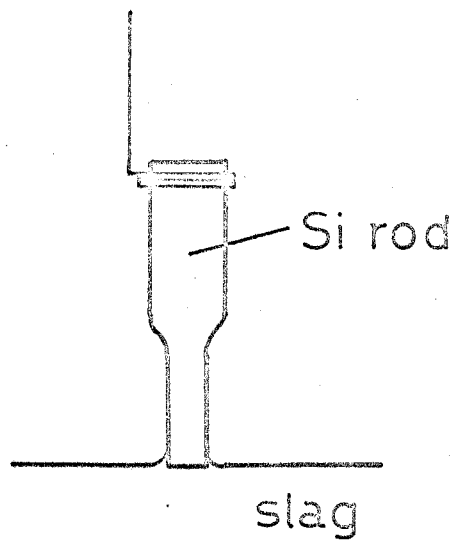
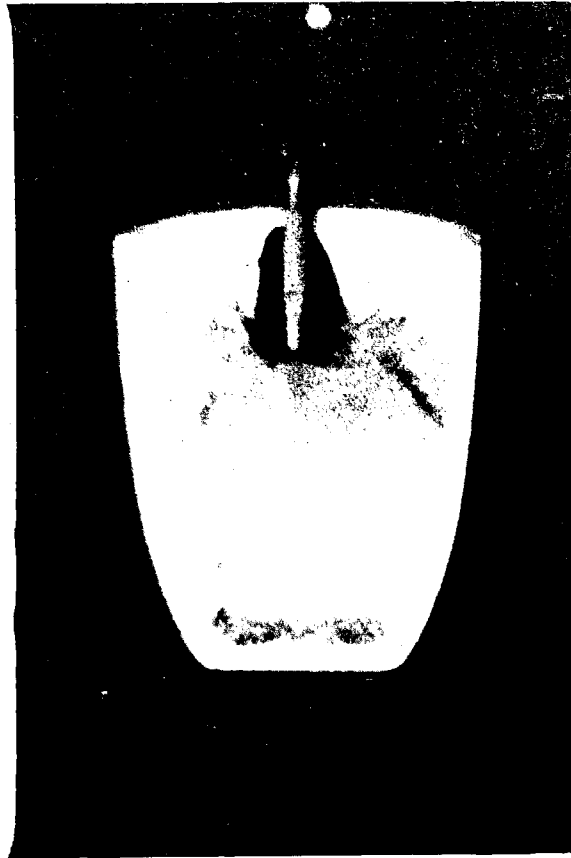


Figure // The Section of the Cell

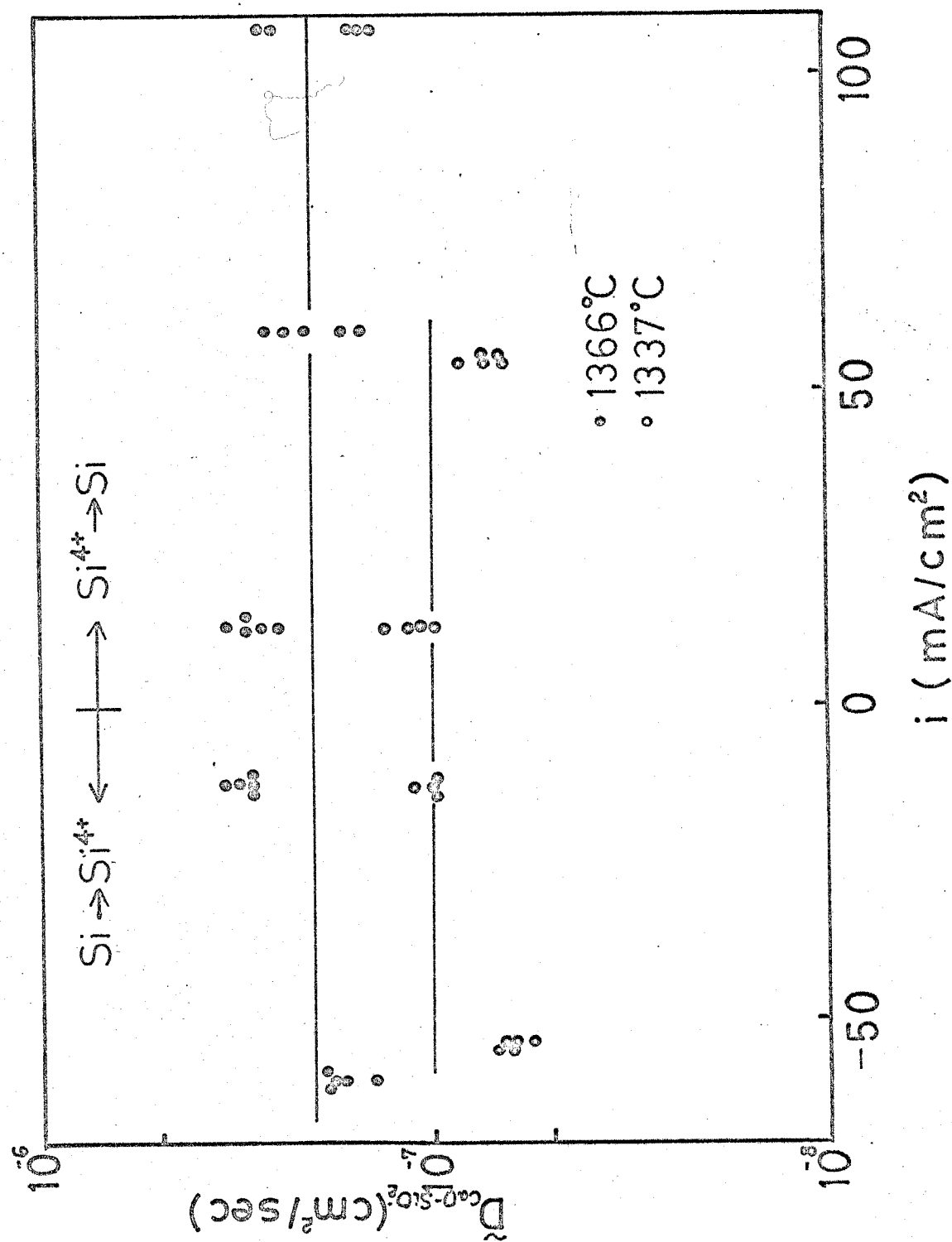


Figure 12 Relation between the Current Density and the Quasi Binary Interdiffusivity of CaO-SiO_2 for Short range of Diffusion Time

IV 結 言

固体シリカ/溶融 $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量%) 界面を短時間範囲の定電流パルスで電気分解してシリコンの移動を起させた。定電流パルスの時間幅は、 $0\sim 100\mu\text{sec}$ 、 $0\sim 1\text{msec}$ 、 $0\sim 10\text{msec}$ 、 $0\sim 100\text{msec}$ 、 $0\sim 1\text{sec}$ 、および $0\sim 1000\text{c}$ 、である。照合極に対する固体シリコンの電位は、通電開始から測定した時間の平方根に対して非常によい直線性を示した。この直線の傾きは、 60mA/cm^2 以下の電流密度で、上記の定電流パルスの全ての時間幅に対して同じ値を示した。この事と第三章における結論から、数 $10\mu\text{sec}$ 以上の時間範囲でシリコンの移行反応の律速段階は、 CaO と SiO_2 の擬二元系相互拡散であるという結論に至った。この傾きから得られる $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の擬二元系相互拡散の値は、 1366°C で $2.1 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ 、 1336°C で、 $9.0 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{sec}$ であり、平均誤差は 5.5% 偏差は $\pm 20\%$ であつた。ゆえに、 msec 程度の短時間範囲の定電流電解で得られる相互拡散係数は、200秒までの長時間範囲で得られる結果より精度よく測定できる事がわかった。

Appendix

「オシロスコープによる高温における電解セルの起電力の測定と雑音の除去」³⁾

高温における電解セルの起電力をオシロスコープで測定する場合、オシロスコープの感度が高いため、まわりの雑音を拾い、起電力の波形が歪んでしまつて正確な値を得る事は出来ない。

雑音にもいくつかの種類があり区別すると次の様になる。

① 電子の熱運動によつて起る雑音

② 交流電源から入ってくる雑音。

③ 誘導による雑音

①の電子の熱運動によつて起る雑音は、絶対温度に比例するので 1400°C の付近の実験温度では数 μV になると考えられる。しかし周波数が高いので本実験の数 $10\mu\text{sec}$ 以上のパルス幅をもつ波形を調べる場合には、オシロスコープの輝線の鮮明度が少し悪くなるくらいである。

②の交流電源から入ってくる雑音は、たとえば、実験室のまわりのどこかで、高周波炉など使つていたり、モーター

ターを回しにりしてゐるとそこで生じた雑音が交流電源を伝える電線を通じてオシロスコープや定電流回路に入ってくる。この雑音が入ってくると波形の輝線の一部がふしちんで広がったり、とんでしまったりする。

④の誘導による雑音が本実験のような高温を用いる実験では除去の困難なものである。

この雑音は、おもに電気炉で用いる電源から発生する50サイクルの電磁力線が炉内の電池およびリード線に誘導されて入ってくる。雑音は数十ミリボルトにもなる。これが目的の波形に入ると測定は全くできない。

そこで、次に雑音防止方法を述べる。

①の電子の熱運動によつて起こる雑音は、全く防止のしようがない。しかし測定には、それほど大きな影響を与えないので問題にしない。

②の交流電源から入ってくる雑音は、測定装置に交流電源を使用しなければ防止する事ができる。本実験では、トランジスターで構成した、定電流パルス発電回路には、全ての電源に3Vの積層乾電池をいくつか直列に接続して用いた。しかしオシロスコープは消費電力が大きいので

で、交流電源を使用したが、入力を短絡しても 50 サイクル波形は検出されなかった。

③誘導による雑音の防止方法は次のようにして行う。

①定電流回路から電解セル・オシロスコープ入力端子までのリード線の長さをできるだけ短くする。

②電気炉から電解セルおよびリード線・定電流回路を必ずシールドする。リード線には、同軸のシールド線を用いる。

③炉内・炉外さらに定電流回路のシールドを測定器であるオシロスコープのグランド端子にそれぞれ導き一点グランドとする。そして、④ここから地球にグランドを落とす。

⑤オシロスコープの入力に差動増幅回路を内蔵したアンプを用いる。このようにすれば、雑音が防止できる。

⑥のリード線の長さを短くするのは、リード線の抵抗を小さくしてリード線から雑音を拾わないようにするためである。⑦のシールドは、電気炉などから発生する電気カ線を全部シールドに落とし、電解セルおよびリード線、定電流装置に電気カ線が入らないようにするためである。

⑧の一点グランドは、誘導によるノイズの一つである。

コモン・モード・ノイズ (対地雑音とか不平衡雑音と呼ばれり)
を防止するためである。特に測定装置のアース端子に
集める事が重要である。なぜならアース同士でループを
作る と、アース内に電流が流れ、それがまた雑音と誘導
する原因になるからである。

図13図に一点アースの概略図を示す。①の測定装置のア
ース端子から地球にアースするのは、シールドの電位を
地球と同じ電位にして、シールド効果を十分に発揮させ
るためである。②の差動アンプは、③~④の対策によっ
ても除去しきれなかった雑音、特にコモン・モード・ノイズ
の除去に効果がある。その原理は、次のようなものである。
差動増幅器には、入力端子が二つ、出力端子が二つ
ありアース端子は別に持っている。二つの入力端子に、
入ってきた信号が正相反ら、二つの出力端子には、正相
の電圧が増幅されて出てくる。しかし入力端子に入って
くる信号が同相のときは、出力からは信号が互いに打ち
消れ合って出にくいというのが、その原理である。

正相の信号とは、目的とする信号であり、同相の信号と
は除去したい雑音である。

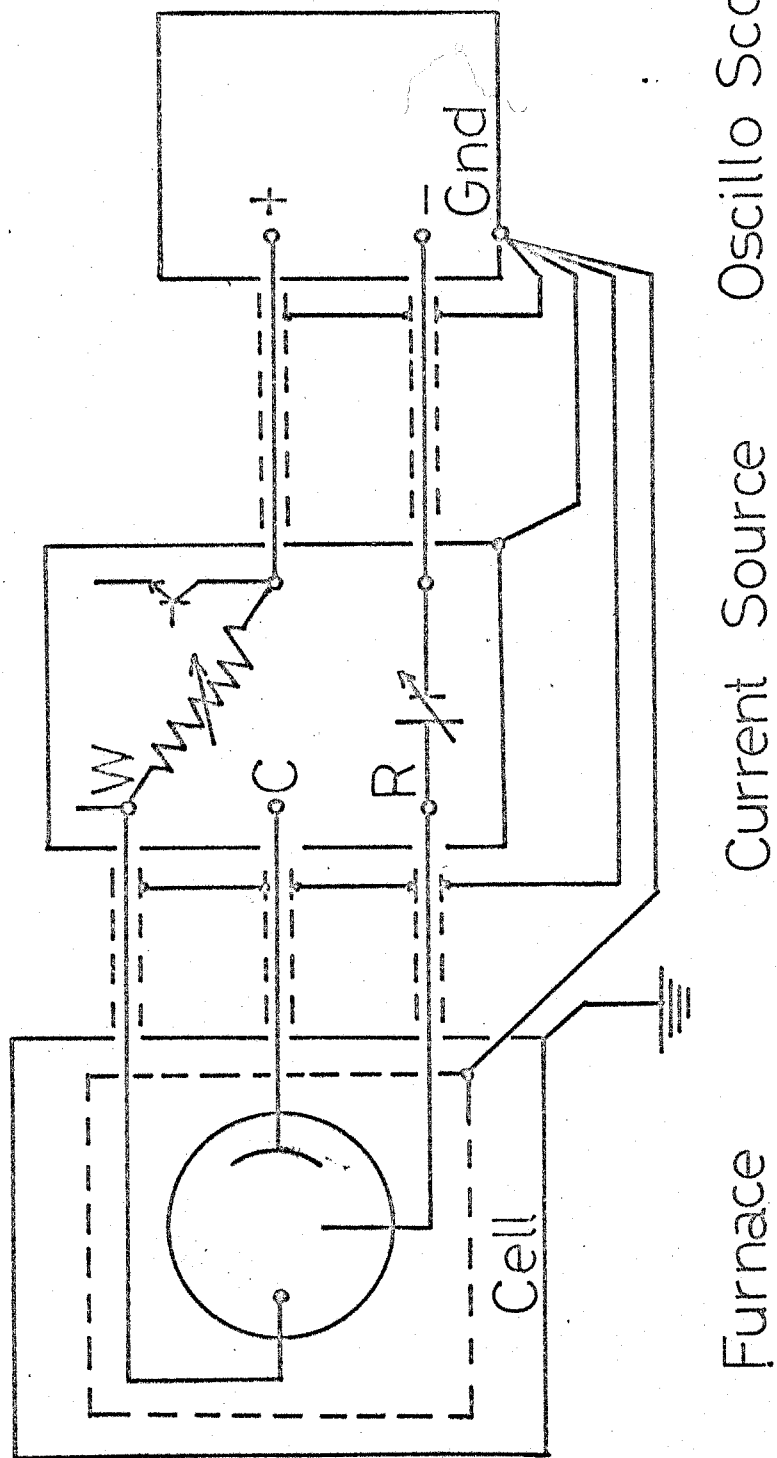


Figure 13 Earth Circuit avoiding noises

上記の④～⑩までの難者対策をやれば、誘導による雑音は防止できるが、次のような問題がある。

まず④のリード線の長さを短かくする事は限界がある。

特に電気炉の近くでは、温度変化が大きいので測定装置とあまり近づける事が出来ない。⑥の電解セルのシールドの手法の問題は次の点にある。常温の水溶液電解質を用いる実験では、セルの持ち手を銅網で囲む。本実験のような高温の場合は、反応管内が還元雰囲気であるならば、実験温度で溶けない、金属網を用いなければならない。

本実験では、鉄網を反応管の内腔に溶かして電解セルを囲んだ。しかし炉内が酸化雰囲気であると難しい。

1000℃付近では、耐熱線からなる網を用いなければならないが、さらに温度が高くなると白金網を使用しなければならない。さらにリード線と定電流装置の間の接続部分や、炉から引き出したリード線と、炉外のシールド線との間の接続部分はどうしても完全にシールドしなければならない。

最後に最も困難な問題が、地球のアースである。

理想的には、地球にアースをすれば、シールドの電位は地球と同じになり一定になるはずである。しかし実際には

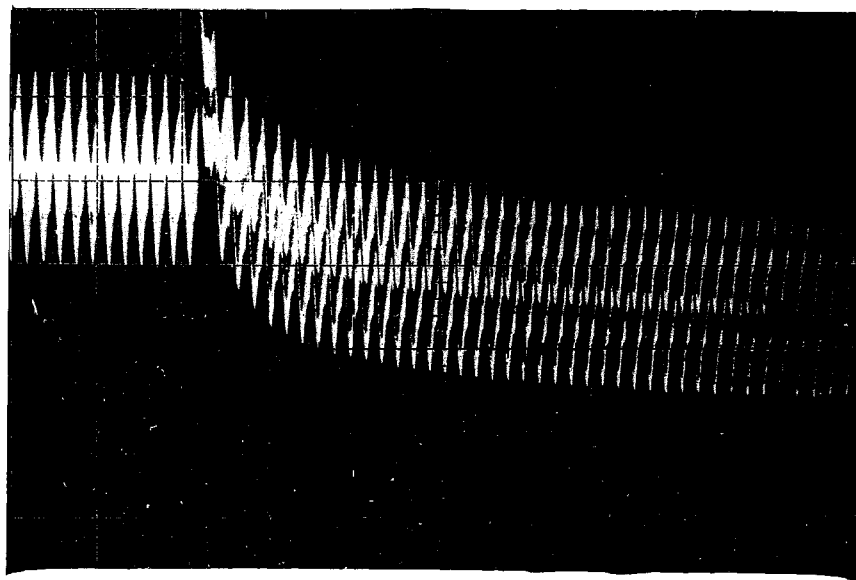
1) は、このアースが、雑音を拾うアンテナに陥ってしまう場合が多い。この原因は、アース点を作った地面に電流が流れていたり、アース点から、測定器のアース端子までのアース線の長さが長いためアンテナの役目をしてしまうことがある。本実験では、この様な困難があったため地球へのアースは行われなかった。以上の雑音防止対策を行った結果を、第14図に写真で示す。

i) はシールドとせず、差動アンプも用いないで、オシロスコープで、定電流電解の場合の照合極と作用極の電位差を測定したものである。

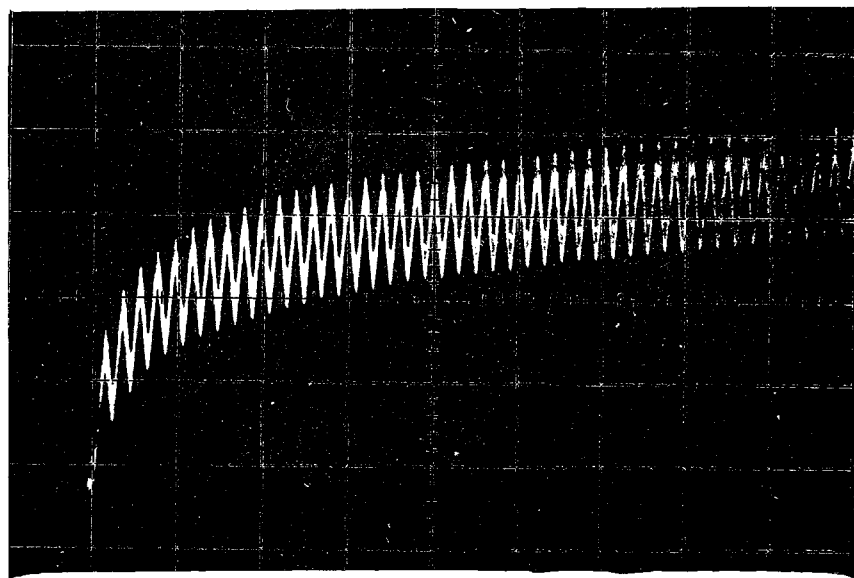
ii) はシールドをしたが、差動アンプも使用しないでオシロスコープで観測した波形である。

iii) は、地球へのアースを除く全2の雑音対策を行った結果である。i) から iii) を比較すると明らかに、50サイクルの誘導による雑音は減少し、結局最大でも $50\mu V$ 程度になっている事がわかる。

本実験では、測定される電圧変化は1秒間の通電では数mVであるので、電圧変化が、時間の平方根に比例するとすると、 $10msec$ で数mVはボルトの変化である。

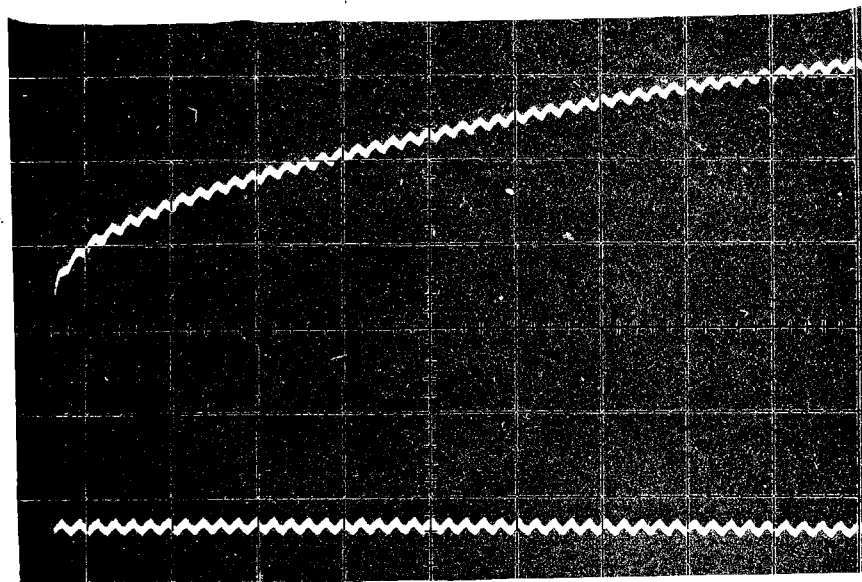


5mV



2mV

装置にシールド
をした場合



1mV

装置にシールド
をし、さらに
差動増幅器
を用いた場合

Figure 14 Efficiency of Earth and Instrument to eliminate noises

50サイクルの周期は、 20 msec なので、この値を、 50 msec とすることは、測定される波形に及ぼす影響を無視することはできない。事実 10 msec 隔の定電圧パルスで電解を行った場合の電圧変化の波形は歪みがあった。この場合は実験と教回線直し、その平均の波形を採る様にした。またこの時間帯よりながいところでは、50サイクルの波形が主軸とする波形に重畳するので測定値は、その波形の中心の値をとった。

(msec よりも小さい時間帯では 50サイクルの波形の影響は、同期が違ふので、その影響は無視できる。

参考文献

- 1) 櫻尾, 江見; 鉄と銅, Vol. 59 (1993) S111 ; 第4回
日ソシンポジウム (1993. 6)
- 2) 竹内, 徳田, 大谷; 金属学会シンポジウム講演予稿
(1992. 10) pp 77.
- 3) 参考書の一つを挙す。伊藤健一「P-スと雑音」日
刊工業新聞社, 1974.

第五章 結 論

1) 本研究のまとめ

本研究は鉄鋼製錬過程で重要な役割をする溶融スラッグの物性のうち、溶融スラッグ中の多元系拡散に関する理論的、実験的研究を行った。

従来、多元系イオン液体中の多元相互拡散に関する理論的研究で Onsager の多元拡散の理論を多元スラッグ系に適用した例はない。本研究では実際の溶融スラッグについて電導度、トレーサー拡散係数およびイオンの外部輸率の実測値を用いて実際に相互拡散実験を行わずとも相互拡散によるペネトレーションカーブを推算できることを理論的に示し、実際に計算を行った。またこの理論を多元系スラッグに適用し、拡散に関する実際の諸問題を解決するための近似的な取り扱い方法を提案した。

スラッグ-メタル間反応の律速段階の研究は従来一致した結論が得られていない。本研究では従来の研究が測定系の複雑さにあると考え、単純な系で律速段階の決定を行い、二つのスラッグ-メタル系についてスラッグ中の相互

拡散が律速段階になっていることを証明した。そしてこの結果を用い、電気化学的な手法により、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系二元系相互拡散係数と $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散係数を測定した。

本研究論文では、第一章において多元系スラッグ中の相互拡散に関する重要性を述べ、本研究の目的を述べた。そしてこの目的をさらに展開するため、多元系スラッグ中の拡散現象を非平衡の立場から簡単に説明し、またスラッグ-メタル間反応の律速段階の決定に関する従来の研究と、溶融スラッグ中の拡散に関する従来の研究を述べた。

第二章では Onsager の多元拡散の基礎的理論を基として多元系イオン液体中の拡散フラックスと電気的に中性な塩の化学ポテンシャル勾配の間の現象論的関係を導いた。この関係を用いて実測可能な物性値、相互拡散係数、イオンのトレーサー拡散係数、電導度およびイオンの内部輸送と、任意な内部座標によって定義されるトランスポート係数との間の関係を導いた。次に $\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融スラッグと $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融スラッグについて、電導度、トレーサー拡散係数およびイオンの外部輸送の実

測値からイオンの平均移動速度を内部産種の速度にとった場合のトランスポート係数の値を計算した。またこのトランスポート係数の値から相互拡散係数の値を計算し、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラッグでは実測値と比較的よく一致し、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラッグの場合は計算による濃度分布が実測と定性的に合う事を示した。この事によつて、実際に相互拡散実験を行わずとも、電導度、トレーサー拡散係数およびイオンの内部輸率の実測値から相互拡散係数の値を推算でき、ペネトレーションカーブを推定できる事を示した。この多元系イオン液体中の拡散現象に関する理論を多元系スラッグ熔体に適用し、拡散に関する実際の諸問題を解決するための近似的取り扱い方法をいくつか提案した。

第三章では電気化学的手法を用いて、溶融 Fe-Si 合金と $40\text{CaO-}40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融スラッグ間の Si の移動の律速段階を決定した。すなわち、定電流電解による界面過電圧の時間依存性と X 線マイクロアナライザーによる界面直傍の成分の濃度分布測定から、反応物質が Si であることを同定し、その律速段階がスラッグ中の CaO-SiO_2 凝二元系相互拡散であることを証明した。同様に溶融 Al

- Cu - Al 合金と $\text{CaO} - 50\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔融スラッグ間の Al の移動の律速段階がスラッグ中の $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散であるとの結論に達した。さらに過電圧の時間依存性を解析して $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 擬二元系相互拡散係数の値と、 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散係数の値を測定した。

第四章では、第三章で行った相互拡散係数を測定する方法の精度が、過電圧の、時間の平方根に対する直線性の精度によって決まることを指摘し、相互拡散係数を短時間における過電圧の時間変化から求める方法を確立した。また $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 擬二元系相互拡散係数の測定を行った。そしてこの方法により相互拡散係数の誤差が約半分になることを示した。この章ではさらに、短時間範囲においてもスラッグ-メタル間の Si の移動の律速が、スラッグ中の $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ 擬二元系相互拡散にあることを証明した。

2) 今後の研究

第一章で述べたように為元スラッグ中の相互拡散係数は鉄鋼製錬過程で重要であるにもかかわらず、ほとんどその測定は行われていない。ゆえに第二章で述べた相互拡

散係数の推算方法と、多元系溶液中の拡散に関する近似的取扱ひ方法は今後重要な手段となってくるであろう。

しかし一方では、相互拡散係数の測定を行ってゆかねばならない。そして第二章で展開した理論をさらに実験的に証明する必要がある。そのために第三章、第四章で述べた相互拡散係数の電気化学的測定方法は、第一章で述べたように、従来の方法に比較して大きな長所を擁っており重要な測定方法である。しかし、この方法は他の物性値の実測値を必要とする点、および二元系相互拡散係数しか測定できない点に問題がある。ゆえに従来の拡散対による測定方法によって相互拡散係数の値を測定する必要がある。

第二章で展開した多元系イオン液体中の拡散に関する理論はあくまで現象論であり、溶液中の拡散の微細機構に関しては何も言及していない。しかし今後トランスポート係数の温度と濃度に対する依存性を測定してゆくことによって、この機構の解明の端緒が開けるものと考えられる。