

論 文

酸化鉄融液中の拡散*

森 一 美**・鈴木 鼎***

Diffusion in Iron Oxide Melts

Kazumi MORI and Kanae SUZUKI

Synopsis:

The interdiffusivity of iron and oxygen in iron oxide melts has been measured by the capillary method in a temperature range from 1430 to 1550°C and for a composition range from $r(=Fe^{3+}/\Sigma Fe)=0.12$ to 0.42. At 1550°C, the interdiffusivity is $4 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, which is very high as compared with the diffusivity of silicate slags. Activation energies for diffusion are 10.7 ± 0.6 and $16.6 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ at $r=0.12$ and 0.33, respectively. The diffusivity decreases with increase of r .

At higher Fe^{3+} content ($r > \sim 0.25$), this decrease of diffusivity becomes to a larger extent. The observed results are interpreted with relation to the constitution of the melts and other properties such as electrical conductivity and viscosity.

(Received May 4, 1968)

1. 結 言

熔融スラグの拡散に関する研究は、スラグの性質および構造を論ずるうえで興味あるばかりでなく、冶金反応がおもに異相間反応であり、相界面を通しての物質移動により律速される場合が多い点を考慮すれば、実際的にも重要である。しかしその研究は実験上の困難から遅れており、得られた結果についても、精度、組成および温度範囲などを考慮した場合きわめて不十分である。

鉄鋼製錬のスラグのうちで最も基本的な酸化鉄スラグについては、 $FeO-SiO_2$ 系における Fe の自己拡散係数¹⁾、易動度²⁾の測定および最近発表された GRIEVESON, TURKDOGAN³⁾による酸化鉄融液の拡散の研究があるが、拡散係数と温度、組成との関係については全く不明のままになっている。

本研究は溶鉄の酸化機構を解析する第一歩として、溶鉄表面に生成する酸化鉄融液における拡散係数* を測定したものである。

2. 実験装置および方法

2.1 拡散係数測定原理

高温融体の拡散係数を決定する方法としては種々の方

法が用いられているが、本研究では capillary 法を用いた。本法は均一内径を有する一端を封じた毛細管中に濃度 C_0 の融体をつめ、それを濃度 C_S である融体と接触させ、毛細管断面を通して拡散させ毛細管試料の濃度変化を測定し、拡散係数を決定するものである。この場合、拡散試料の濃度分布を測定する方法と、一定時間内に拡散した物質の総量から平均濃度を測定する方法とがあるが、本研究では後者を用いた。

ここでは、拡散係数 D が濃度に依存しないと仮定し、さらに試料液が浅く、拡散が液底部まで達する有限体の場合を考える。非定常拡散式(1)を(2)の初期および境界条件で解き第2項までで近似すれば(3)式を得る。

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

$$\left. \begin{array}{ll} \text{I.C.} & C = C_0 \quad \theta = 0 \quad x \geq 0 \\ \text{B.C.} & C = C_S \quad \theta > 0 \quad x = 0 \\ & (\partial C / \partial x)_{x=L} = 0 \quad \theta > 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

$$\begin{aligned} (\bar{C} - C_S) / (C_0 - C_S) &= (8/\pi^2) (e^{-\alpha} + \frac{1}{9} e^{-9\alpha}), \\ \alpha &= \pi^2 D \theta / 4L^2 \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

ただし、 $\bar{C}$: 拡散後の試料の平均酸素濃度
 C_S : 拡散中の試料の界面酸素濃度

* 本論文でいう拡散係数は実際は Fe; O の相互拡散係数を意味する。

* 昭和42年10月、43年4月本会講演大会にて発表
 昭和43年5月4日受付

** 名古屋大学工学部一王博

*** 名古屋大学工学部

C_0 : 拡散前の試料の酸素濃度 --

θ : 時間

L : 試料の深さ

D : 拡散係数

実験より C_0 , C_s , $\bar{C}$ をそれぞれ求め, (3) 式に代入すれば α すなわち $D\theta/L^2$ が求まり, θ/L^2 に対し $D\theta/L^2$ をプロットすれば, 直線関係が成立し, 原点を通る直線の勾配より拡散係数 D を求めることができる。

本研究においては白金るつばに酸化鉄試料を溶解し, 酸素ポテンシャル (P_{CO_2}/P_{CO}) の CO_2/CO 混合ガスと平衡させて融液に酸素濃度 C_0 を与え, つぎにこれより高い酸素ポテンシャル (P_{CO_2}/P_{CO})_s を有する CO_2/CO 混合ガスに切り換え, 融液の界面濃度をガスとの平衡濃度 C_s に保ち, 拡散を行なわせた。

2.2 実験装置

Fig. 1 に装置の概略を示した。溶解炉にはシリコニト抵抗炉を用い, 中心に内径 36 mm, 長さ 800 mm のアルミナ製反応管をセットし, 反応管上下は水冷フランジで閉じた。

試料溶解るつばは内径 8 mm, 高さ 5 mm の白金るつばで, これを 0.5 mm ϕ の白金線により, 反応管中心のアルミナ製ガス導入管を通して吊り上げた。

測温はあらかじめ補正した Pt-6%Rh-Pt-30%Ph 熱電対により行なった。

実験に使用したガスのうち, CO_2 , Ar ボンベより得, CO は熱濃硫酸にギ酸を滴下して発生させ, おのおの十

分に精製した後, 毛細管流量計を通して反応管に導いた。 CO_2/CO 混合ガスの混合比の検定はガスクロマトグラフにより行なった。

2.3 供試スラグ

実験に使用した酸化鉄は特級硝酸第 2 鉄水溶液をアンモニアで中和沈殿させた水酸化第 2 鉄を 500°C に加熱して Fe_2O_3 とし, つぎにこれを鉄るつばに入れ, タンマン炉で溶解, 冷却後 -40 mesh に粉碎したものである。その組成は 89.2% FeO , 8.9% Fe_2O_3 , 1.9% Met. Fe であった。

2.4 実験操作

白金るつばに酸化鉄試料約 0.8 g を入れ, これを反応管内で酸化鉄融液の表面の温度がるつばの底部よりわずかに高くなるような位置に吊す。ついで反応管内の空気を Ar で置換した後, 炉を昇温し, 試料を加熱溶解する。所定温度に達したならば一定酸素ポテンシャル (P_{CO_2}/P_{CO}) を有する CO_2/CO 混合ガスに切り換え, 200 ml/min の流量で約 2hr 流す。平衡到達後, CO_2/CO 混合ガスの酸素ポテンシャルを上げ (P_{CO_2}/P_{CO})_s 一定時間拡散実験を行なつた。拡散実験終了後は Ar に切り換え, 試料を反応管下部の水冷フランジ上におろし, 急冷させ, ΣFe , Fe^{2+} の分析に供した。 ΣFe , Fe^{2+} の分析は JIS 容量法により行なつた。また拡散実験中の温度変化は $\pm 2^\circ C$ 以内であった。

3. 実験結果

3.1 予備実験

本研究では CO_2-CO 混合ガスと酸化鉄融液との間の平衡値を知る必要があり, これについて DARKEN, GURRY⁽⁴⁾ の結果を計算に使用できるかどうかを検討するため拡散実験に先立ち, 平衡実験を行なつた。すなわち, 拡散実験と同様の操作によつて試料を溶解後一定酸素ポテンシャルを有する CO_2/CO 混合ガスを 200 ml/min で 2hr 流した後試料を急冷し分析を行なつた。その結果を Fig. 2 に示した。これより本実験結果は DARKEN, GURRY⁽⁴⁾ の結果とよく一致しており, 平衡到達時間は 2hr で十分であることを確かめた。

つぎに, 拡散実験中試料液の表面濃度が雰囲気ガスと平衡しているかどうかを確かめるため, 内径 8 mm, 深さ 22 mm の細長い試料につき 1500°C, (P_{CO_2}/P_{CO})₀ = 6, (P_{CO_2}/P_{CO})_s = 16 において 10 min 間拡散実験を行なつた。Fig. 3 に濃度分布を示したが, 曲線の外挿から得られた表面濃度は平衡濃度に一致しており, 界面平衡の条件が満足されていることがわかつた。

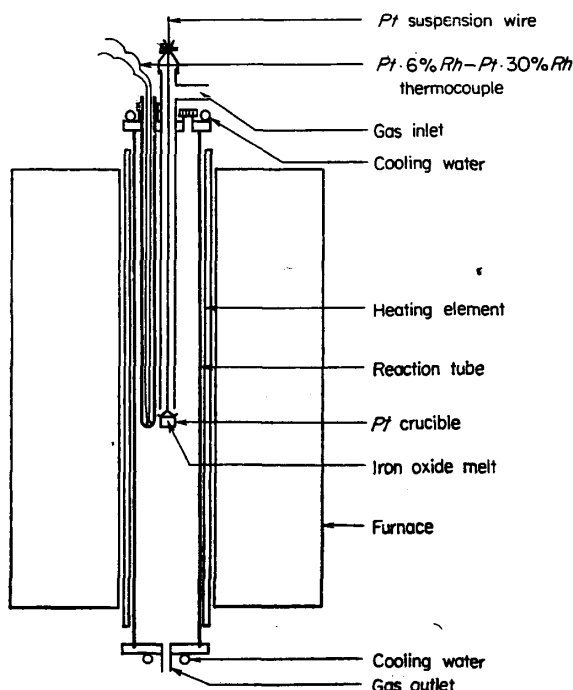


Fig. 1. Experimental apparatus.

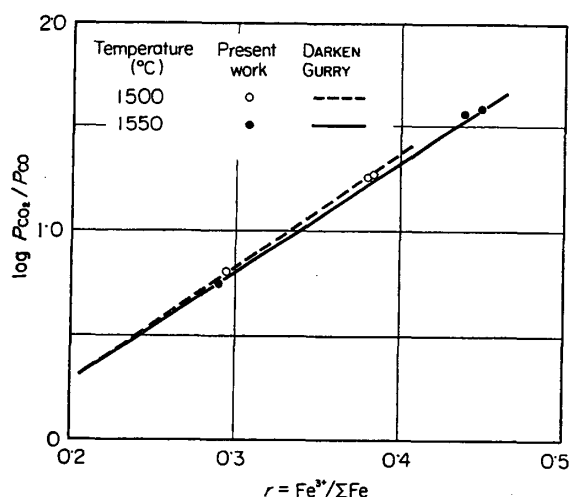


Fig. 2. Equilibrium relationship between $\log P_{CO_2}/P_{CO}$ and $r(=Fe^{3+}/\Sigma Fe)$.

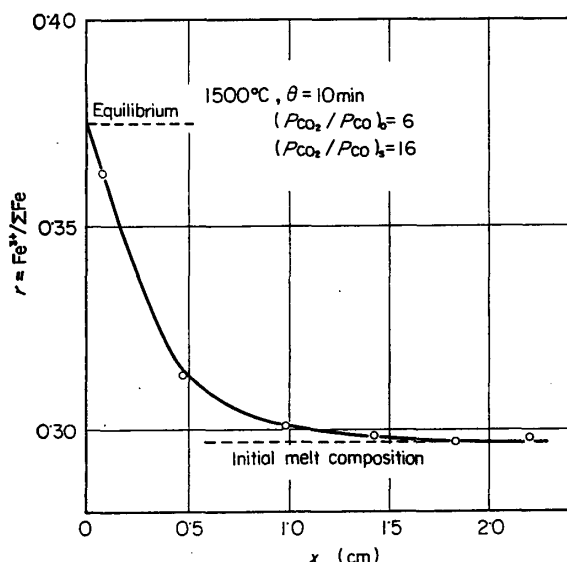


Fig. 3. Relation between $r(=Fe^{3+}/\Sigma Fe)$ and x at 1500°C.

3.2 拡散係数の濃度依存性

拡散実験を行なうにあたり、最初は $(P_{CO_2}/P_{CO})_0$ と $(P_{CO_2}/P_{CO})_s$ の間隔を広くとつて実験を行なつていたが、ばらつきが大きくその原因が明らかでなかった。GRIEVESON, TURKDOGAN³⁾の酸化鉄融液の拡散に関する研究では、 $(P_{CO_2}/P_{CO})_0 \sim (P_{CO_2}/P_{CO})_s$ を 10~75, 10~40 と非常に広くとつて実験を行ない、拡散係数の濃度依存性がないような結果が報告されている。しかし GRIEVESON らの研究では酸化鉄融液の密度をどのように取り扱ったか明らかでなく、上述のばらつきともあわせて検討した結果、拡散係数が酸素濃度により変化するのではないかと考え、 $(P_{CO_2}/P_{CO})_0$ と $(P_{CO_2}/P_{CO})_s$ の間隔を狭くして実験を行なつた。

Fig. 4 は 1550°C についての測定結果である。ここで

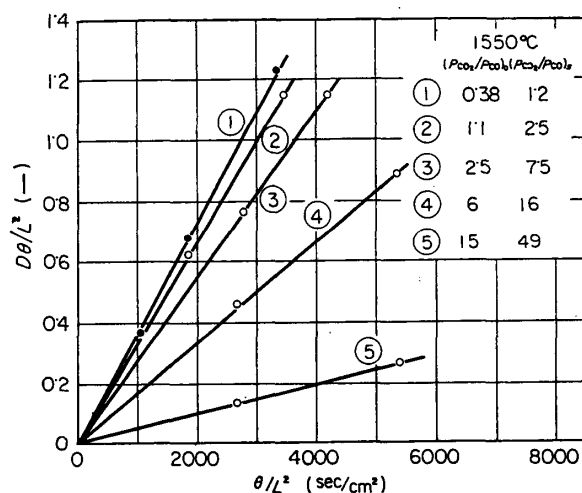


Fig. 4. Relation between $D\theta/L^2$ and θ/L^2 at 1550°C.

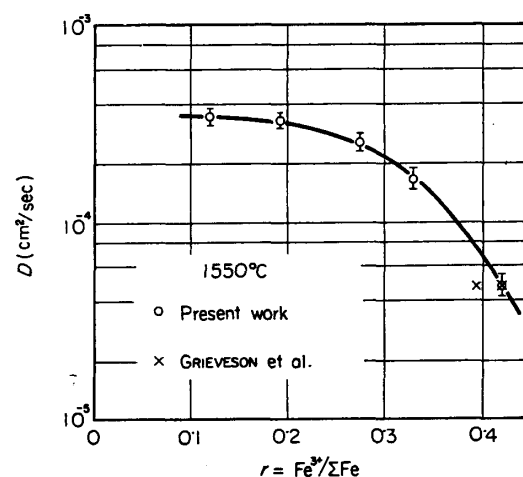


Fig. 5. Interdiffusivity-composition relationship of iron oxide melts.

酸化鉄融液の深さ L は装入酸化鉄量と著者ら³⁾の測定した酸化鉄融液の密度の関係より計算した値を用いた。Fig. 4 の直線の勾配が拡散係数 D である。各 $(P_{CO_2}/P_{CO})_0$ と $(P_{CO_2}/P_{CO})_s$ に対応する $r(=Fe^{3+}/\Sigma Fe)$ をそれぞれ r_0, r_s とし、それらの平均濃度に対して D をプロットしたのが Fig. 5 である。酸化鉄融液の拡散係数には明確な濃度依存性があり、酸素ポテンシャルが増加するほど拡散係数は小さくなるのがわかる。なお、Fig. 5 には比較のため GRIEVESON らの結果を平均の r に対して示したが、 $r=0.42$ の点は本実験の曲線上にのる。しかし彼らは $(P_{CO_2}/P_{CO})_0$ と $(P_{CO_2}/P_{CO})_s$ の範囲をかなり広くとつているため、このような比較は多少問題があろう。

3.3 拡散係数の温度依存性

つぎに $(P_{CO_2}/P_{CO})_0=6$, $(P_{CO_2}/P_{CO})_s=16$ および $(P_{CO_2}/P_{CO})_0=0.38$, $(P_{CO_2}/P_{CO})_s=1.2$ について、温度

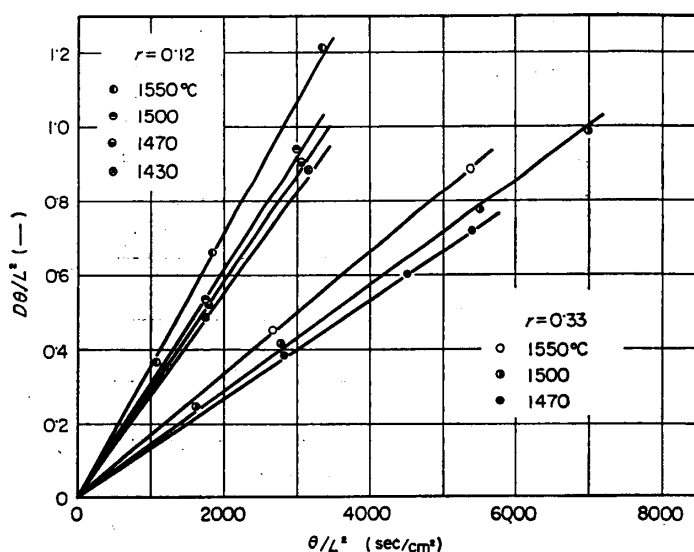


Fig. 6. Relation between $D\theta/L^2$ and θ/L^2 at various temperatures.

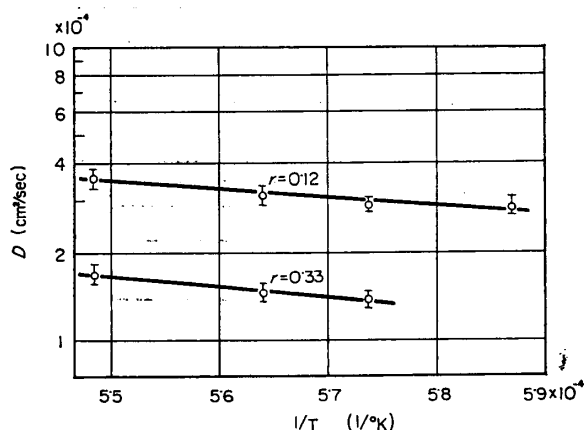


Fig. 7. Interdiffusivity-temperature relationship of iron oxide melts.

を変えて拡散係数を測定した。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示した。D と $1/T$ の間に直線関係が成立するものと仮定し次式を得た。

$$D = (6.60 \pm 0.15) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{10,700 \pm 600}{RT}\right) \quad r=0.12 \dots \dots \dots (4)$$

$$D = (1.61 \pm 0.11) \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{16,600 \pm 200}{RT}\right) \quad r=0.33 \dots \dots \dots (5)$$

活性化エネルギーは酸素ポテンシャルの高い $r=0.33$ の場合のほうが若干大きいことがわかった。

4. 考 察

Fig. 5 のように酸化鉄融液中の拡散係数は濃度により変化し、また密度も濃度によりかなりの変化を示す。このような場合に拡散係数 D を一定とした非定常拡散式

(1) から求めた解 (3) を適用することは厳密性に欠ける。しかし拡散式を厳密に解くことは数学的にきわめて困難であり、また濃度分布から濃度依存性を求めることも実験の精度からみて、ほとんど不可能と考えられた。したがって本研究では C_0 と C_s の濃度範囲を狭くとり、その間では拡散係数、密度を一定と仮定して問題を取り扱ったわけである。実際に $C_0 \sim C_s$ の濃度範囲において密度による融液の深さの変化は実験誤差内であり、また Fig. 4, Fig. 6 からわかるように $D\theta/L^2$ と θ/L^2 に直線関係が得られたことからみて本研究の手法は妥当なものと思われる。

Fig. 5 で 1550°C における酸化鉄融液中の拡散係数は $4 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で、普通の珪酸塩系のスラグにおける $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度の値に比してかなり大きい。ただ $\text{FeO-SiO}_{2\text{sat}}$ 系の Fe の自己拡散係数は $7.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (1250°C)¹⁾ で r の高い酸化鉄融液中の値に近い。このような拡散係数の大きさは液体構造、電導度、粘性などと結びつけて考察することができる。

酸化鉄融液の構造は、著者らの密度の研究論文で述べたように⁵⁾, Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} の単一イオンから成り立っているものと考えられる。そこに酸素が供給されると濃度勾配を生じ、 O^{2-} は表面から液内部に拡散し、逆に Fe イオンは内部より表面に拡散する。同時に Fe^{2+} が Fe^{3+} になって電気的中性が保たれる。

一方、拡散と密接な関係をもつ電導度については固体鉄と平衡する“FeO”融液の電導度^{6,7)}, イオン電流効率^{7,8)}が求められており、これらの結果から“FeO”融液のイオンによる電導度として $5 \sim 20 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の大きさが見積られる。これはスラグのイオン電導のうちでは最も大きな値に属する。

以上のように酸化鉄融液は Fe, O の単一イオンから成り立つため、イオンの易動がきわめて容易に行なわれ、イオン電導度は高く、粘性は低く⁹⁾, 拡散係数は大きい。また拡散の活性化エネルギーが(4), (5)式に示したように小さい値であることも同様に説明できる。

つぎに、Fig. 5 からわかるように、 r の増加とともに拡散係数は最初ゆるやかに減少するが、 r が約 0.25 以上では急激に小さくなる。一方密度はこの濃度付近から減少傾向がゆるやかになる⁵⁾。これは著者らの密度の研究論文で説明したように、 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 間の引力の差によるものである。すなわち O^{2-} は Fe^{2+} よりも Fe^{3+} に強く引きつけられるため、 r が増加するほど構造が全体として引きしめられ、イオンの易動度が小さ

くなり、拡散係数が急激に小さくなるものと思われる。

5. 総 括

有限体の capillary 法を用いて酸化鉄融液における Fe-O の相互拡散係数を $r(=\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})=0.12\sim0.42$ の濃度範囲で測定しつぎの結果を得た。

(1) 拡散係数は 1550°C で $4\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ の大きさをもつ。

(2) Fe^{3+} が増加するとともに拡散係数は最初はゆるやかに減少するが r が 0.25 以上ではこの減少が急激になる。

(3) 拡散の活性化エネルギーは $r=0.12, 0.33$ においてそれぞれ $10.7\pm 0.6, 16.6\pm 0.2\text{kcal/mol}$ である。

(4) 拡散係数の大きさ、および組成との関係を構造的に考察した。

文 献

- 1) L. YANG, C. Y. CHIU and G. DERGE: J. Chem. Phys., 30 (1959), p. 1627
- 2) M. T. SIMNAD, L. YANG and G. DERGE: Trans. AIME, 206 (1956), p. 690
- 3) P. GRIEVESON, E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1609
- 4) L. S. DARKEN, R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 5) 森一美, 鈴木鼎: 鉄と鋼, Vol. 54 (1968) P. 1123 ~1127
- 6) H. INOUE, J. W. TOMLINSON and J. CHIPMAN: Trans. Faraday Soc., 49 (1953), p. 796
- 7) E. A. DANNEY, G. DERGE: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1642
- 8) M. T. SIMNAD, G. DERGE and I. GEORGE: J. Metals, 6 (1954), p. 1386
- 9) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and W. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 521

ファイヤライト(Fe_2SiO_4)の生成と還元反応について*

菱輪 晋**・山田 守***・鳥居保良***

A Study on the Formation and Reduction of Fayalite (Fe_2SiO_4)

Susumu MINOWA, Mamoru YAMADA and Yasuyoshi TORII

Synopsis:

In this work, the rate of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) from mixture of ferrous oxide and α -quartz was measured. The influence of various oxide additions on the formation of fayalite was also studied. These synthesized samples were reduced with H_2 or in graphite crucible. The rate of reduction was measured, and reduction products were investigated with X-ray diffraction.

The results obtained are as follows:

- 1) The rate of formation satisfies with JANDER's equation.
- 2) The formation of fayalite was generally delayed by additions. The stoichiometric molar ratio of FeO/SiO_2 was altered as a result of the reaction of added compounds with FeO and SiO_2 .
- 3) Especially, the formation of fayalite was delayed when magnetite and tridymite co-existed with fayalite as a reaction product.
- 4) The rate of reduction agrees with MCKEWAN's equation, during the early period of reduction. When the reduction proceeds further with formation of amorphous SiO_2 , MCKEWAN's equation was not valid, since fayalite reduction is prevented by amorphous SiO_2 .
- 5) FeO was reduced first in the samples which contain FeO and additions. The rate of reduction of fayalite was influenced little by additions.
- 6) It is found that fayalite is decomposed into Fe and $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ at the primary stage of reduction. When $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ was reduced further, it changed to amorphous SiO_2 at low temperature, and α -cristobalite at high temperature.

(Received Mar. 1, 1968)

* 昭和41年4月, 10月学会講演大会にて発表 昭和43年3月1日受付

** 名古屋工業技術試験所 工博 *** 名古屋工業技術試験所