

(148) 多元スラグ融体中のイオンのクロス項と相互拡散による濃度分布の理論的計算法
および計算結果の実例

東京工業大学

○永田和宏, 後藤和弘

1) 緒言: 著者らは前報告^{*}で多元系スラグの元素イオンのトランスポート係数 L_{ik} と、中性酸化物成分の相互拡散係数 D_{ik} の間の関係を明らかにした。本研究ではこの L_{ik} の値をトレーサ-拡散係数 D_i^* 、電気伝導度およびイオンの外部輸率 u_i^* の実測値から1500°Cにおける $\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグと $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグについて計算した。さらに計算した L_{ik} の値を用いて、相互拡散実験を実際に行わないで相互拡散係数マトリックス $\hat{D}_{ik}^{AB}$ を推算できる事、ペネトレーションカーブを推定できる事を示した。

イオンの内部座標に対するフラックスはOnsagerの現象方程式と局部平衡および電気的中性条件を用いて実測可能な塩の化学ポテンシャルで表わされ、また外部座標に対するフラックスは体積変化がないという仮定を用いて塩の化学ポテンシャルで表わされる。この基本的な関係を用いて D_i^* , u_i^* , ヒットル h の輸率 u_i^* および $\hat{D}_{ik}^{AB}$ と L_{ik} の間の関係を導いた。

2) 計算方法: D_i^* , u_i^* , h および $\hat{D}_{ik}^{AB}$ と L_{ik} の間の関係:

$$D_i^* = RT L_{ii} / C_i \quad (1)$$

$$h = F S, \quad S = \sum_i z_i Z_i L_{ii} \quad (2)$$

$$u_i^* = \sum_j z_j Z_j \{ L_{ij} - (C_i / C_j) L_{ji} \} / S = u_i^{ex} - (z_i C_i / \sum_r z_r C_r) u^{ex} \quad (3)$$

10-20酸化物系における相互拡散係数と L_{ik} の間の関係

$$\hat{D}_{11}^{20} = RT \{ (C_2 / C_1) T_{11} - 2 T_{21} + (C_1 / C_2) T_{22} \} \times \{ 1 + (\partial \ln Y_{10} / \partial \ln N_{10}) \} / C \quad (4)$$

ここで、 $T_{ik} = L_{ik} - \sum_j z_j Z_j L_{ij} Z_i L_{ik} / S$, $C = C_1 + C_2$, z_i はイオン種 i の電荷である。三元系酸化物における4つの相互拡散係数マトリックスと L_{ik} の間の関係を導出した。

$\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の L_{ik} の計算は次のように行った。この系に存在する L_{ik} の数は9である。一方Onsagerの相反定理 $L_{ik} = L_{ki}$ の関係が3つ成立し、またイオンの濃度 C_i を mole/cm^3 にとり内部座標の速度を平均イオン粒子速度にとると $\sum_i z_i L_{ii} = 0$ なる関係が3つ成立するので、結局独立な L_{ik} の数は3である。ゆえに1500°Cにおける実測値 D_i^* , u_i^* および h の実測値から推定した u_i^* の値を用いて9つの L_{ik} の値を計算した。

3) 計算結果の実例: $L_{11} = 1.4 \times 10^{-11}$, $L_{22} = 7.3 \times 10^{-13}$, $L_{00} = 8.8 \times 10^{-12}$, $L_{12} = L_{21} = -3.0 \times 10^{-12}$, $L_{10} = L_{01} = -1.1 \times 10^{-11}$, $L_{20} = L_{02} = 2.3 \times 10^{-12}$ (1, 2, 0はそれぞれ Ca , Al , O を表す。単位は $\text{mole}^2 / \text{cal cm sec}$ である)。これらの値は非平衡の熱力学から得られる $L_{ii} L_{jj} \geq L_{ij}^2$, $L_{ii} \geq 0$ なる関係を満足する。 $40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグでは実測値 D_i^* , D_{ij}^* , h および u_i^* から推定した u_i^* を用いて6つの L_{ik} を計算した。 $\text{CaO}-50\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の1500°Cにおける $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互拡散係数 $\hat{D}_{\text{CaAl}}^{AO}$ は(4)式から計算し $6.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ を得た。実測値は $5.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ である。

$40\text{CaO}-40\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ スラグについて4つの相互拡散係数を計算し、ペネトレーションカーブを計算した。図1に実測との比較を示した。

4) 誤差: 計算に用いた実測値の誤差から L_{ik} の誤差は10から100%である。図1のペネトレーションカーブは実測と定性的によくあっている。特に Al_2O_3 の濃度変化にup-hill Diffusionが現われている点が特徴的である。

*後藤, Schmalzried, 永田; 鉄と鋼, Vol. 61 (1975) S75

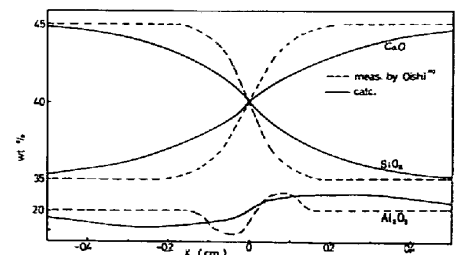


図1 45~35CaO-35~45SiO₂-20Al₂O₃拡散材の濃度分布曲線の計算例