

論 文

UDC 669.046.58 : 54-31 : 539.219.3 : 541.133.1

多元系スラグの元素イオンのトランスポート係数および
まさつ係数と中性酸化物成分の相互拡散係数の関係*

後藤和弘**・H. シュマルツリード***・永田和宏****

Relation between the Transport or Friction Coefficients of Elementary
Ions and the Interdiffusion Coefficients of Neutral Oxide Components
in Multicomponent Slags

Kazuhiro GOTO, Hermann SCHMALZRIED, and Kazuhiro NAGATA

Synopsis:

Molten slag oxides are considered to be dissociated into single ions and/or ionic polymers. In multi-component systems, linear relations between the fluxes of the ionic species and their electrochemical potential gradients have been introduced for isothermic and isobaric conditions. Relations among transport (and friction) coefficients of ions and the diffusion coefficient matrix of neutral component oxides have been obtained by using the conditions of the electroneutrality and local thermodynamic equilibrium in the slag. All transport (or friction) coefficients can in principle be experimentally determined regardless of the number of components in the slag. The practical aspects of the derived equations have been discussed with respect to 1) transport coefficients and their relation to tracer diffusion coefficients, 2) the interdiffusion coefficient and its relation to tracer diffusion coefficients in quasibinary slags, with some numerical examples, and 3) an approximate treatment given for the rate of diffusional relaxation processes in multicomponent systems for very short and for very long times. Also, rate equations have been derived for the oxidation of a metal by an oxidizing gas, when the metal is contained in a metal bath covered with a multicomponent slag layer. This equation can be compared with Wagner's equation for the oxidation of pure metals.

1. 結 言

イオン性の多元系液体スラグ中ではイオンの拡散はそのイオンの電気化学ポテンシャル勾配の作用によつて進行する。多元系スラグ中にイオンが1個ジャンプすると電気的中性条件を満足させるためほかのすべてのイオンは少しずつ移動して再配列をする。このように拡散の機構は非常に複雑であるため拡散実験の結果のみよりその機構を推定することは一般に困難である。

液体スラグ中の各イオンの拡散速度は適当な基準のわく (frame of reference) に対して測定しなければならない。

ゆえに拡散係数やほかのトランスポート係数の値は同じ実験でもこの基準のわくのとり方がちがえば異なる値

をとることになる。

結晶性の物質では拡散速度をきめるためのごく自然な基準のわくはその結晶格子である。ゆえにこのような場合は格子基準とよばれる。この格子基準はしばしば不活性の巨視的マーカーによつてしるしをつけられることが行なわれている。

多元系固溶体では、通常もつとも動きにくい成分の部分格子 (sublattice) を基準わくとして用いている。

しかしながら液体スラグ中ではそのような格子を基準わくとして用いることができないので下記のような注意深い解析が必要になつてくる。

一方向拡散のみを考えるとその基準わくに相対的な拡散フラックスは次のようになる。

$$J_i = C_i (V_i - V_0) \dots \dots \dots (1)$$

* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 16 日受付 (Received Dec. 16, 1974)

** 東京工業大学 工博 Ph., D. (Tokyo Institute of Technology 2-12 Okayama Meguro-ku 152)

*** クラースタル工科大学 理博 (Technical University Clausthal)

**** 東京工業大学大学院 (Tokyo Institute of Technology)

ここで C_i は i 種の濃度 (mol/cm^3) である。 V_i と V_0 はそれぞれ i 種の速度および基準わくの局所的な速度 (cm/sec) で、ともに系外に固定した座標に対して測定される。

一方拡散によつてはこぼれる電流 I_i は

$$I_i = Z_i \cdot F \cdot J_i = \frac{Z_i}{|Z_i|} \cdot F \cdot \tilde{J}_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで Z_i は i 種イオンの電価、 F はファラデー定数、 $\tilde{J}_i$ は拡散フラックスを当量あたりで示した当量フラックスを示す。

電気的中性条件より $\sum C_i Z_i = \sum \tilde{C}_i \cdot Z_i / |Z_i| = 0$ なので $I = \sum I_i$ となる。このことは全電流は基準わくの局所的な速度 V_0 には依存しないことを意味し、このことは (2) 式を (1) 式に代入し総和をとるとわかる。

V_0 には一般に個々のイオン種の速度の加重平均をとる。

$$V_0 \equiv \sum \beta_i V_i; \quad \sum \beta_i = 1 \quad \dots\dots\dots (3)$$

β_i は規格した加重因子である。いわゆるヒットルフの基準わくとは β_i を 1.0 にとり $\beta_{i \neq 0}$ をすべてゼロにとつたもので、すなわち $(H)V_0 = V_1$ なので

$$(H)J_i = C_i(V_i - V_1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。一方いわゆるフィックの基準わくでは $(F)V_0$ は平均体積速度をとる。すなわち $(F)V_0 = \sum C_i \bar{V}_i V_i$ なので

$$(F)J_i = C_i(V_i - (F)V_0) = C_i(V_i - \sum C_i \bar{V}_i V_i) \quad \dots\dots (5)$$

ここで $\bar{V}_i$ は i 種の部分モル体積である。上式第 2 項は体積流れを意味する。

最後に V_0 に平均粒子速度をとると、

$$(P)J_i = C_i(V_i - (P)V_0) = C_i(V_i - \sum N_i V_i) \quad \dots\dots (6)$$

ここで N_i は i 種のモル分率である。

このようにいろいろな基準のわくのとり方によつて拡散速度は異なり実験的に次の式にもとづいてきめることが出来る。

$$({}_\lambda)J_i = -({}_\lambda)D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} = C_i(V_i - \sum ({}_\lambda)\beta_i V_i) \quad \dots\dots (7)$$

この式より拡散係数 $({}__\lambda)D_i$ は基準のわくのえらび方によつて異なる値をとることがわかる。 $({}_1)D_i$ と $({}_2)D_i$ を比較すると次のようになる。

$$\frac{({}_1)D_i}{({}_2)D_i} = \frac{V_i - \sum ({}_1)\beta_i V_i}{V_i - \sum ({}_2)\beta_i V_i} \quad \dots\dots\dots (8)$$

たとえば 2 元系においてヒットルフ基準わくを用いた場合の拡散係数 $(H)D_2$ と、 V_0 を平均粒子速度にとつた場合の $(P)D_2$ の関係は (8) 式より次のごとくなる。

$$(H)D_2 = \frac{(P)D_2}{N_1} \quad \dots\dots\dots (9)$$

以下の多元系拡散の議論においては、 V_0 は実験上どのきめかたが便利であるかは実験条件によつて異なるので特に指定せず V_0 としてそのまま式の中に残してある。

しかし多元系酸化物スラグでは O^{2-} イオンは共通アニオンであるので $V_0 = V_{O^{2-}}$ として (ヒットルフ基準わく) 実際上のとりあつかいをしている場合が多い。

多元系イオン液体中のイオンの拡散フラックスは、はじめに ONSAGER¹⁾ によつてイオンの電気化学ポテンシャル勾配の線形関数として数式化された。いまスラグが 1, 2, 3 で示される 3 種のカチオンと共通の 0 で示される O^{2-} イオンで構成されるとき i イオン種の当量拡散フラックス $\tilde{J}_i$ は下記のごとく示される。

$$\tilde{J}_i = - \sum_{k=1,2,3,0} L_{ik} \cdot \frac{d\tilde{\eta}_k}{dx} + \tilde{C}_i V_0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで $\tilde{J}_i$ は系外の座標に固定された面を通過する当量あたりのフラックスであり、 $\tilde{J}_i = \tilde{J}_i + \tilde{C}_i V_0$ なる関係がある。 $\tilde{\eta}_i$ は i イオン種の当量あたりの電気化学ポテンシャル、 $\tilde{C}_i$ は当量濃度、 x は一方向拡散方向の距離である。

この式で示される L_{ik} はトランスポート係数とよばれ一般の拡散係数と同様に温度と組成によつてきまる常数で電気化学ポテンシャルには依存しない。(10) 式を例えば $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3 元スラグについて書き下すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \tilde{J}_{\text{Ca}^{2+}} &= -L_{11} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Ca}^{2+}}}{dx} - L_{12} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Si}^{4+}}}{dx} - L_{13} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Al}^{3+}}}{dx} \\ &\quad - L_{10} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{O}^{2-}}}{dx} + \tilde{C}_{\text{Ca}^{2+}} V_0 \\ \tilde{J}_{\text{Si}^{4+}} &= -L_{21} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Ca}^{2+}}}{dx} - L_{22} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Si}^{4+}}}{dx} - L_{23} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Al}^{3+}}}{dx} \\ &\quad - L_{20} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{O}^{2-}}}{dx} + \tilde{C}_{\text{Si}^{4+}} V_0 \\ \tilde{J}_{\text{Al}^{3+}} &= -L_{31} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Ca}^{2+}}}{dx} - L_{32} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Si}^{4+}}}{dx} - L_{33} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Al}^{3+}}}{dx} \\ &\quad - L_{30} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{O}^{2-}}}{dx} + \tilde{C}_{\text{Al}^{3+}} V_0 \\ \tilde{J}_{\text{O}^{2-}} &= -L_{01} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Ca}^{2+}}}{dx} - L_{02} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Si}^{4+}}}{dx} - L_{03} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{Al}^{3+}}}{dx} \\ &\quad - L_{00} \frac{d\tilde{\eta}_{\text{O}^{2-}}}{dx} + \tilde{C}_{\text{O}^{2-}} V_0 \end{aligned}$$

これらの式において Ca^{2+} , O^{2-} , AlO_2^- , SiO_4^{4-} , ... などのイオン種の拡散フラックスをとらずにすべて元素イオンの拡散フラックスを用いたのは前者は実験的に測定が困難なためである。

ここで $L_{ik} = L_{ki}$ が成立することは ONSAGER の定理¹⁾ として有名である。

以下の本論文では拡散フラックス, 濃度, 電気化学ポテンシャル, 化学ポテンシャルなどはすべて当量あたりについて考えているのではじめにその定義を示しておく,

$$\tilde{C}_i \equiv |Z_i| C_i \quad \tilde{\eta}_i \equiv \frac{1}{|Z_i|} \eta_i$$

ここで C_i は mol/cm³, η_i は Cal/mol である.

さて一方, 多元系の拡散を KLEMM²⁾ は別の方法で記述することを提案し, これは後に ONSAGER の定理とむじゅんしないことが LAITY³⁾ によつて示された.

この KLEMM の提案によると, i イオン種に作用している力 (1 当量あたり) $\tilde{X}_i$ はそれぞれのイオン種の拡散フラックスに比例し, その比例常数を R_{ik} で示しませつ係数と称した. すなわち,

$$\frac{d\tilde{\eta}_i}{dx} = \tilde{X}_i = \sum_k R_{ik} (\tilde{j}_k - C_i V_0) \quad (11)$$

R_{ik} は温度と組成の関数であるが拡散フラックスには依存しない. 上記トランスポート係数とませつ係数の両者共に ONSAGER の相反定理がなり立つ;

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (12)$$

$$R_{ik} = R_{ki} \quad (13)$$

一方, スラグ中の中性酸化物成分例えば CaO, SiO₂ や Al₂O₃ の拡散フラックス $\tilde{j}_{i0}$ はすべての酸化物 kO の濃度勾配が分析によつて測定されたとすると次のような式で示される.

$$\tilde{j}_{i0} = - \sum_k D_{ik} \frac{d\tilde{C}_{k0}}{dx} + \tilde{C}_{i0} V_0 \quad (14)$$

ここで D_{ik} は相互拡散係数マトリックスと呼ばれるもので, 温度と組成の関数であるが濃度勾配には依存しない. しかし後述するように一般には D_{ik} は D_{ki} と等しくならない. (14) 式を CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の CaO フラックスについて例示すると次のような式になる.

$$\begin{aligned} \tilde{j}_{\text{CaO}} = & -D_{11} \frac{d\tilde{C}_{\text{CaO}}}{dx} - D_{12} \frac{d\tilde{C}_{\text{SiO}_2}}{dx} - D_{13} \frac{d\tilde{C}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{dx} \\ & + \tilde{C}_{\text{CaO}} V_0 \quad (14') \end{aligned}$$

一方 3 元系 10-20-30 が常に局部平衡* にあるとすると, Gibbs-Duhem 式が成立するので,

$$\tilde{C}_{10} d\tilde{\mu}_{10} + \tilde{C}_{20} d\tilde{\mu}_{20} + \tilde{C}_{30} d\tilde{\mu}_{30} = 0 \quad (15)$$

が成立し, (14) 式中の $\tilde{C}_{30}$ を消去できるので (後述 (33) 式参照), また V_0 として $\tilde{j}_{30}/\tilde{C}_{30}$ を用いると (14)

式は次のように示すことができる.

$$\tilde{j}_{10} = -D'_{11} \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} - D'_{12} \frac{d\tilde{C}_{20}}{dx} + \tilde{C}_{10} V_0 \quad (16)$$

$$\tilde{j}_{20} = -D'_{21} \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} - D'_{22} \frac{d\tilde{C}_{20}}{dx} + \tilde{C}_{20} V_0 \quad (17)$$

下記のごとく, 組成の異なる 3 元スラグの相互拡散実験より D'_{11} , D'_{12} (or D'_{21}), D'_{22} は数値的に求めることができる. ここでも D'_{12} は一般には D'_{21} とは等しくならない.

過去 15 年間に於いて, 多元系合金中の拡散についてはいくつかの実験的研究^{4)~9)} や理論的研究^{10)~12)} が発表されてきた. それらの研究においては 3 元固体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 (16), (17) 式中の D'_{11} , D'_{12} , D'_{21} , D'_{22} を決定している.

しかるに一方多元系イオン溶液の拡散に関する研究はほとんど無く, 次のような 2, 3 の研究があるのみである. 1966 年に MILLER¹³⁾ は 25°C における HCl, LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, あるいは LaCl₃ のうちの 1 種の塩化物を含有する水溶液について L_{ik} と R_{ik} を濃度の関係として 3 規定の濃度までにおいて実測している. 河村和孝は 1966 年から 1973 年において液体 AgNO₃-NaNO₃, AgNO₃-KNO₃, AgNO₃-KNO₃-NaNO₃ 系中の R_{ik} を 300°C から 400°C で求めている^{26)~28)}. 又 RICHTER¹⁴⁾ は 1972 年に 290°C の NaNO₃-AgNO₃ 系液体と 260°C の LiNO₃-AgNO₃ 系液体について R_{ik} を求めている.

酸化物系スラグについては 1965 年に OISHI, COOPER, and KINGERY¹⁵⁾ は純粋な固体 Al₂O₃ や SiO₂ 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ている. 又, OISHI¹⁶⁾ は 1972 年に CaO-SiO₂-Al₂O₃ スラグの相互拡散における濃度分布曲線を測定している.

1972 年に VARSHNEYA and COOPER¹⁷⁾ は K₂O, SrO, SiO₂ 3 元系について 630°C~810°C において D'_{11} , D'_{22} , D'_{12} および D'_{21} を求めている (ただしここで, 1 と 2 は K と Sr をそれぞれ意味する).

このようなイオン溶液の多元拡散のとりあつかいについて, 上述の研究発表においては 2 つの異なつた方法が用いられている. 第 1 の方法は拡散フラックスを元素イオンのトランスポート係数やませつ係数と電気化学ポテンシャル勾配を用いて記述する方法 ((10) 式と (11) 式) であり, 第 2 の方法は拡散フラックスを中性酸化物成分の濃度勾配と相互拡散係数マトリックス (D_{ik} や D'_{ik}) を用いて記述する方法である.

本研究の主要な目的はこのトランスポート係数あるいはませつ係数と相互拡散係数マトリックス D_{ik} あるいは

* 局部平衡の概念は次のようなものである. 非可逆過程が起つていゝる系のどの微小部分でも熱力学的平衡が成り立つており, かつ平衡系と同等の熱力学量の関数関係が存在するという事である. たとえばスラグ中に溶解している酸化物 MO は常に $M^{2+} + O^{2-} = MO$ という熱力学的平衡にあり, またスラグメタル界面においてはメタル中の金属 M とスラグ中の酸化物 MO および界面の酸素が常に $M(\text{in metal}) + 1/2 O_2(\text{at interface}) = MO(\text{in slag})$ という熱力学的平衡にあるという事である.

は D'_{ik} の間の厳密な関係式をみちびくことにする。

第2の目的はこの L_{ik} のすべては、スラグの電導度、ヒットルフの輸率、トレーサーの拡散係数、相互拡散実験を行なえば数値的に求めることが可能であることを証明することにある。

またそのほかの目的として上記の L_{ik} , R_{ik} , D_{ik} , D'_{ik} の間のげんみつな関係式より 10-20 2 元系スラグ中の相互拡散係数を 1 と 2 のトレーサー拡散係数から近似的に算出する方法や、多元系拡散の近似的取扱ひ法を考察すること、あるいはトレーサー拡散係数と L_{ik} の関係式を算出すること、又、多元系スラグに覆われている金属の酸化速度式を導出することなどの種々の実際的な問題の解決を試みた。

2. L_{ik} , R_{ik} , D'_{ik} および D_{ik} の間の関係式の導出

上記 (10) 式で用いた 1 当量あたりの電気化学ポテンシャル $\tilde{\eta}_i$ は次の式で定義される。

$$\tilde{\eta}_i = \tilde{\mu}_i + \frac{Z_i}{|Z_i|} F\phi \quad (18)$$

ここで $\tilde{\mu}_i$ は i イオン種 1 当量あたりの化学ポテンシャル、 F はファラデー定数、 ϕ は電位を示す。

まず (10) 式の L_{ik} と (14) 式の D_{ik} の関係式を得るためには (10) 式の中から (14) 式に含まれていない電位 ϕ や、イオンの化学ポテンシャルを消去しなければならない。

以下においてはまず 10-20-30 3 元系スラグについて解を求めつづいて 3 元系以上の多元系についての解を求める。

まずスラグ中は電気的中性が成立しているので、

$$\tilde{j}_1 + \tilde{j}_2 + \tilde{j}_3 - \tilde{j}_0 = 0 \quad \left(\sum \frac{Z_i}{|Z_i|} \tilde{j}_i = 0 \right) \quad (19)$$

$$\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 + \tilde{C}_3 - \tilde{C}_0 = 0 \quad \left(\sum \frac{Z_i}{|Z_i|} \tilde{C}_i = 0 \right) \quad (20)$$

(18) 式の $\tilde{\eta}_i$ を (10) 式に代入して、更に各成分のフラックスを (19) 式に代入すると、拡散電圧 $d\phi$ は次のごとくなる。

$$d\phi = -\frac{1}{S \cdot F} \left\{ \begin{array}{l} d\tilde{\mu}_1 (L_{11} + L_{21} + L_{31} - L_{01}) \\ + d\tilde{\mu}_2 (L_{12} + L_{22} + L_{32} - L_{02}) \\ + d\tilde{\mu}_3 (L_{13} + L_{23} + L_{33} - L_{03}) \\ + d\tilde{\mu}_0 (L_{10} + L_{20} + L_{30} - L_{00}) \end{array} \right\} \quad (21)$$

ここで S は

$$S = \left\{ \begin{array}{l} L_{11} + L_{21} + L_{31} - L_{01} \\ + L_{12} + L_{22} + L_{32} - L_{02} \\ + L_{13} + L_{23} + L_{33} - L_{03} \\ - L_{10} - L_{20} - L_{30} + L_{00} \end{array} \right\} \quad (22)$$

(21) 式の $d\phi$ を (10) 式中に含まれる $d\phi$ に代入すると (10) 式中の $Fd\phi$ は消去されて次のごとくなる。

$$\tilde{j}_i - \tilde{C}_i V_0 = \frac{1}{S} \left[T_{i1} \frac{d\tilde{\mu}_1}{dx} + T_{i2} \frac{d\tilde{\mu}_2}{dx} + T_{i3} \frac{d\tilde{\mu}_3}{dx} + T_{i0} \frac{d\tilde{\mu}_0}{dx} \right] \quad (23)$$

ここで T_{ik} は

$$T_{ik} = -L_{ik} S + \left(\sum_{m=0}^3 L_{im} - 2L_{i0} \right) \left(\sum_{n=0}^3 L_{kn} - 2L_{k0} \right) \quad (24)$$

スラグ中は常に局部平衡になつていけるとすると、

$$\tilde{\mu}_{i0} = \tilde{\mu}_i + \tilde{\mu}_0 \quad (25)$$

ゆえに (23) 式右辺の各項に $\tilde{\mu}_0$ を加えて、同じ分だけ引いておいて、それから (25) 式の関係を用いると、(23) 式は次のように書きかえることができる。

$$\tilde{j}_i - \tilde{C}_i V_0 = \frac{1}{S} \left[T_{i1} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{i2} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} + T_{i3} \frac{d\tilde{\mu}_{30}}{dx} \right] + \frac{1}{S} [T_{i0} - T_{i1} - T_{i2} - T_{i3}] \frac{d\tilde{\mu}_0}{dx} \quad (26)$$

T_{ik} に (24) 式を代入して $L_{ik} = L_{ki}$ を代入すると

$$T_{i1} + T_{i2} + T_{i3} = T_{i0} \quad (27)$$

となるので、(26) 式の右辺第 2 項はゼロとなり次のよになる。

$$\tilde{j}_i - \tilde{C}_i V_0 = \frac{1}{S} \left[T_{i1} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{i2} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} + T_{i3} \frac{d\tilde{\mu}_{30}}{dx} \right] \quad (28)$$

すなわちこの式には電位 ϕ や、実測不可能なイオンの化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i$ は含まれていない。(14) 式と (28) 式を比較すると L_{ik} がきまればきまる S や T_{ik} と D_{ik} の関係式が次のように求まる。

$$D_{ik} = -\frac{T_{ik}}{S} \cdot \frac{d\tilde{\mu}_{k0}}{d\tilde{C}_{k0}} = -\frac{T_{ik}}{S} \cdot \frac{RT}{Z_k \tilde{C}_{k0}} \cdot \frac{\Gamma(\gamma_{k0})}{\Gamma(\bar{V}_{k0})} \quad (29)$$

ここで $\Gamma(\gamma_{k0})$ と $\Gamma(\bar{V}_{k0})$ はそれぞれ熱力学的因子と体積因子とよばれるもので $N_{k0} = C_{k0} V_m = \frac{\tilde{C}_{k0}}{|Z_k|} V_m$ (ここで N_{k0} は kO のモル分率、 V_m はスラグのモル体積である) を用いると次のごとく定義される。

$$\Gamma(\gamma_{k0}) \equiv 1 + \frac{d \ln \gamma_{k0}}{d \ln N_{k0}} \quad (30)$$

$$\Gamma(\bar{V}_{k0}) \equiv 1 - \frac{d \ln V_m}{d \ln N_{k0}} \quad (31)$$

ここで γ_{k0} はスラグ中における kO の活量係数である。

さて一方 L_{ik} と D'_{ik} との関係は D'_{ik} と D_{ik} の関係より求められ得る。すなわち (15) 式で示した GIBBS-

DUHEM の式に (30), (31) 式で定義した因子を代入して書きなおすと,

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\Gamma(\gamma_{i0})}{Z_i \Gamma(\bar{V}_{i0})} \cdot \frac{d\tilde{C}_{i0}}{dx} = 0 \quad (32)$$

この式を用いて (14) 式中の $d\tilde{C}_{30}/dx$ を消去すると $\tilde{j}_{10}$ は次のごとく示される.

$$\begin{aligned} \tilde{j}_{10} - \tilde{C}_{10}V_0 = & - \left[D_{11} - \frac{Z_3 \cdot \Gamma(\gamma_{10}) \cdot \Gamma(\bar{V}_{30}) \cdot D_{13}}{Z_1 \cdot \Gamma(\bar{V}_{10}) \cdot \Gamma(\gamma_{30})} \right] \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} \\ & - \left[D_{12} - \frac{Z_3 \cdot \Gamma(\gamma_{20}) \cdot \Gamma(\bar{V}_{30}) \cdot D_{13}}{Z_2 \cdot \Gamma(\bar{V}_{20}) \cdot \Gamma(\gamma_{30})} \right] \frac{d\tilde{C}_{20}}{dx} \end{aligned} \quad (33)$$

$\tilde{j}_{20}$ と $\tilde{j}_{30}$ についても同様の式が得られるが, もし基準わくの局部速度 V_0 を $\tilde{j}_{30}/\tilde{C}_{30}$ にとれば $\tilde{j}_{30} - \tilde{C}_{30}V_0$ はゼロになり $\tilde{j}_{10}$ と $\tilde{j}_{20}$ は $\tilde{j}_{30}$ のフラックスに対する相対速度として実測される.

このような場合に (16) 式および (17) 式を (33) 式と比較すると次のような式が D_{ik} と D_{ik} の間の関係式として得られる.

$$D_{ik} = \frac{Z_k D_{ik} \Gamma(\bar{V}_{k0}) \Gamma(\gamma_{30}) - Z_3 D_{i3} \Gamma(\gamma_{k0}) \Gamma(\bar{V}_{30})}{Z_k \Gamma(\bar{V}_k) \cdot \Gamma(\gamma_{30})} \quad (34)$$

さて, L_{ik} と D_{ik} をむすびつける (29) 式と D_{ik} と D_{ik} をむすびつける (34) 式は 10-20-30 3 元系についての式であるが, これにもう 1 成分 40 を加えて 4 元系にするとうなるかについて考えてみよう. そうすると (21) 式と (22) 式の右辺の項に, たてよこに L_{41} , L_{42} , L_{43} , L_{44} , L_{40} などを 1 行ずつ加えるだけでよいので, 上記と同様の導出を行なうと, (29) 式や (34) 式は成分の数にかかわらず成立する式であることが明らかになる.

最後に L_{ik} と R_{ik} の関係は行列式の手法を用いるとすぐに解ける. (10) より 4 つのフラックスの式を連立方程式と考え, 力 $\tilde{X}_i$ を未知数と考えて未知数を解くと,

$$\tilde{X}_1 = \frac{d\tilde{\eta}_1}{dx} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \tilde{j}_1 - \tilde{C}_1 V_0 & L_{12} L_{13} \\ \tilde{j}_2 - \tilde{C}_2 V_0 & L_{22} L_{23} \\ \tilde{j}_3 - \tilde{C}_3 V_0 & L_{32} L_{33} \end{vmatrix} \quad (35)$$

ここで, Δ は次の式で与えられる.

$$\Delta = \begin{vmatrix} L_{11} L_{12} L_{13} \\ L_{21} L_{22} L_{23} \\ L_{31} L_{32} L_{33} \end{vmatrix} \quad (36)$$

この (35) 式で示した $\tilde{X}_1$ と (11) 式で示される $\tilde{X}_1$ を比較すると,

$$R_{11} - R_{10} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} L_{22} L_{23} \\ L_{32} L_{33} \end{vmatrix}, \text{ etc } \quad (37)$$

ここで $\sum_{i=0}^3 C_i R_{ik} = 0$ なる関係があるので, Δ が得られ R_{ik} と L_{ik} の関係式が求められる. (D. D. Fitts, "Nonequilibrium Thermodynamics", p. 62, McGraw-Hill Book Comp. INC. 1962 参照)

以上を要約すると L_{ik} と D_{ik} のげんみつな関係式は (29) 式, D_{ik} と D'_{ik} の関係式は (34) 式, R_{ik} と L_{ik} の関係式は (37) 式で示されたので研究目的の第 1 はこれで達せられた. ゆえにこれらの式の導出には電気的中性条件と局部平衡の条件しかつかっていないので, 高温スラグ中ではまったく正しいと考えられる.

3. L_{ik} , D_{ik} , D'_{ik} , R_{ik} 間の関係式と実際の諸問題との関連に対する考察

3.1 L_{ik} と実測可能な電導度 σ やイオンの輸率との関係

スラグの電導度を測定する場合スラグ組成は均一であるので, $d\tilde{\mu}_i$ は常にゼロである. ゆえに (10) 式に $d\tilde{\mu}_i = 0$ を代入すると電導度 σ と L_{ik} の関係は次のごとく得られる.

$$\begin{aligned} \sigma & \equiv - \frac{I}{\left(\frac{d\phi}{dx} \right)} \\ & = F^2 \begin{bmatrix} L_{11} + L_{12} + L_{13} - L_{10} \\ + L_{21} + L_{22} + L_{23} - L_{20} \\ + L_{31} + L_{32} + L_{33} - L_{30} \\ - L_{01} - L_{02} - L_{03} + L_{00} \end{bmatrix} \quad (38) \end{aligned}$$

又, 各元素イオンのある内部座標を用いた輸率 t_i (Internal tranference number), は次のように定義されるので, 再び実測上の条件 $d\tilde{\mu}_i = 0$ を (10) 式に代入すると次のごとき関係式を得る.

$$\begin{aligned} t_i & \equiv \frac{F \frac{Z_i}{|Z_i|} \tilde{j}_i}{F(\tilde{j}_1 + \tilde{j}_2 + \tilde{j}_3 - \tilde{j}_0)} \\ & = \frac{(L_{i1} + L_{i2} + L_{i3} - L_{i0})}{\begin{bmatrix} L_{11} + L_{12} + L_{13} - L_{10} \\ + L_{21} + L_{22} + L_{23} - L_{20} \\ + L_{31} + L_{32} + L_{33} - L_{30} \\ - L_{01} - L_{02} - L_{03} + L_{00} \end{bmatrix}} \quad (39) \end{aligned}$$

上記 (38) (39) 式ではチャージキャリアーとしてイオン種のみを考えているので, 電子伝導性のスラグでは用いられない式である.

3.2 L_{ik} と実測可能なトレーサー拡散係数との関係

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実測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 D_i^r と L_{ik} の関係式を導いておくことは重要なことである。

いまある元素イオン種 1 とそのトレーサー 1* が 20 の組成均一の 10-1*0-20 3 元系中を自己拡散する場合を考えてみよう。(28) 式にしたがつて 1 と 1* のフラックスを書くとそれぞれ次のごとくなる。

$$\begin{aligned} \tilde{j}_1 - \tilde{C}_1 V_0 \\ = \frac{1}{S} \left[T_{11} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{11}^* \frac{d\tilde{\mu}_{1*0}}{dx} + T_{12} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} \right] \dots (40) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{j}_{1*} - \tilde{C}_{1*} V_0 \\ = \frac{1}{S} \left[T_{11} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{11}^* \frac{d\tilde{\mu}_{1*0}}{dx} + T_{12} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} \right] \dots (41) \end{aligned}$$

次節の (49) 式 (50) 式で示すように $d\phi=0$ の場合は、

$$\frac{T_{ik}}{S} = -L_{ik} \quad (d\phi=0 \text{ の場合})$$

なのでトレーサー拡散の実験条件を、すなわち $d\tilde{\mu}_{20}=0$ と $d\phi=0$ を上記の $\tilde{j}_1$, $\tilde{j}_{1*}$ の式に代入すると、

$$\begin{aligned} \tilde{j}_1 - \tilde{C}_1 V_0 \\ = -L_{11} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} - L_{11}^* \frac{d\tilde{\mu}_{1*0}}{dx} = -L_{11} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} \dots (42) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{j}_{1*} - \tilde{C}_{1*} V_0 \\ = -L_{11} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} - L_{11}^* \frac{d\tilde{\mu}_{1*0}}{dx} = -L_{11}^* \frac{d\tilde{\mu}_{1*0}}{dx} \dots (43) \end{aligned}$$

ここで $L_{11}^* = L_{11} = 0$ とおいたのは、1 と 1* は同位元素効果を見無視するとまったく同一の粒子であるので、そのクロス項はゼロになると考えたためである。

又、10-1*0-20 系は 10-1*0 に限れば理想溶液と考えられるので、熱力学因子と体積因子は 1.00 と考えられる。

さらに $V_0=0$ であるので $\tilde{j}_1$ と $\tilde{j}_{1*}$ は次のごとくなる。

$$\tilde{j}_1 = -\frac{RT}{\tilde{C}_1 Z_1} L_{11} \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} \dots (44)$$

$$\tilde{j}_{1*} = -\frac{RT}{\tilde{C}_{1*} Z_1} L_{11}^* \frac{d\tilde{C}_{1*0}}{dx} \dots (45)$$

一方トレーサー拡散係数 D_i^r は次のごとく定義されている。

$$\tilde{j}_{1*} = -D_{1*}^r \frac{d\tilde{C}_{1*0}}{dx} \dots (46)$$

また $\tilde{j}_1 + \tilde{j}_{1*} = 0$ および $\tilde{C}_{10} + \tilde{C}_{1*0}$ が一定という条件から

$$L_{11}^* = -\frac{\tilde{C}_{1*}}{\tilde{C}_1} L_{11}$$

なる関係が得られる。この関係を (45) 式に代入し、

(46) 式と比較すると、トレーサー拡散係数とトランスポート係数の関係が次のように求まる。

$$D_{1*}^r = \frac{RT}{\tilde{C}_1 Z_1} L_{11} \dots (47)$$

同様な導出方法によつて、トレーサー拡散係数からトランスポート係数マトリックスの対角線上にある係数を求める事ができる。すなわち

$$D_i^r = \frac{RT}{\tilde{C}_i Z_i} L_{ii} \dots (48)$$

である。

さて、緒言の項目の中の本研究の第 2 の目的について考察を加えてみる。10-20-30, 3 元系における L_{ik} の総数は 16 個である。このうち ONSAGER の定理すなわち $L_{ik} = L_{ki}$ を用い、さらに de Groot によつて導かれた関係 $\sum_{k=0}^3 L_{ik} = 0$ を用いると、未知数は 6 になる。

1, 2, 3, 0 の 4 種のイオンのトレーサー拡散係数を実測すると (48) 式にしたがつて L_{ik} と実測値の間に 4 個の関係式が得られる。又、4 種のイオン種の輸率を測定すると (39) 式にしたがつて 4 つの関係式が得られる。

しかし $\sum_{i=0}^3 t_i = 1.0$ より独立な関係式は 3 個になる。

電導度を測定すると、(38) 式のごとく 1 つの関係式が得られる。相互拡散をさせた後の 10, 20, 30 の濃度分布を測定すると 4 個の D_{11} , D_{12} , D_{21} , D_{22} を得られるが¹⁷⁾、このうち D_{12} と D_{21} は独立でないで、((29) 式 (34) 式参照) L_{ik} と D_{ik} の関係式は 3 個しか得られない。以上合計すると 11 の関係式が存在するようにみえるが相互の関係から独立な関係式の数は減つて 6 個となる。しかし 6 個の未知数に対して 6 個の関係式は実測によつて得られるので、原理的にはすべての係数 L_{ik} が定量的に求められることがわかる。

一般に n 個の元素イオン種よりなり立つているスラグの L_{ik} の総数は $\frac{n}{2}(n-1)$ 個であり、このスラグの電導度、ヒットルフ輸率、トレーサー拡散係数、相互拡散マトリックス D_{ik} が実測されるとすべての L_{ik} は定量的に求められる。

3.3 擬 2 元酸化物スラグ中における 2 元相互拡散係数 $\tilde{D}$ とトレーサー拡散係数の関係

擬 2 元系スラグ 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 $\tilde{D}_{10-20}$ と D_{1*}^r , D_{2*}^r の関係式は異なることを以下に示す。

まず $t_e = 1.0$ あるいは $t_{o^2-} = 1.0$ の場合は $d\phi=0$ と

なるので (10) 式に $d\phi=0$ を代入すると $\tilde{j}_1$ と $\tilde{j}_2$ についての2つの式を得る. この2式と (23) 式から得られる $\tilde{j}_1$ と $\tilde{j}_2$ の2式を比較すると

$$L_{11} + L_{12} - L_{10} = 0 \quad (49)$$

$$L_{21} + L_{22} - L_{20} = 0 \quad (50)$$

近似的にクロス項 L_{12} , L_{21} を無視し, カチオン濃度一定, すなわち $\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 = \text{constant}$ という仮定を用いると,

$$\tilde{j}_1 = - \frac{1}{\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2} \left[\tilde{C}_2 L_{11} \frac{RT}{Z_1 \tilde{C}_1} + \tilde{C}_1 L_{22} \frac{RT}{Z_2 \tilde{C}_2} \right] \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} \quad (51)$$

ここで L_{11} と L_{22} は (48) 式によると次のごとく示される.

$$L_{11} = \frac{D_1^{\text{tr}}}{RT} \tilde{C}_1 Z_1 \quad (52)$$

$$L_{22} = \frac{D_2^{\text{tr}}}{RT} \tilde{C}_2 Z_2 \quad (53)$$

一方疑2元相互拡散係数 $\tilde{D}_{10-20}$ を次の式で定義する.

$$\tilde{j}_1 = - \tilde{D}_{10-20} \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} \quad (54)$$

(51) 式に (52), (53) 式を代入して得られる式と (54) 式を比較すると $\tilde{D}_{10-20}$ と D_1^{tr} と D_2^{tr} の関係は近似的に次の式で示される.

$$\tilde{D}_{10-20} = \frac{Z_1 N_{10} D_1^{\text{tr}} + Z_2 N_{20} D_2^{\text{tr}}}{Z_1 N_{10} + Z_2 N_{20}} \quad (55)$$

ここで N_{10} と N_{20} は 10 と 20 のモル分率である.

ここで $Z_1 = Z_2$ の場合は (55) 式は2元合金中の拡散に関する DARKEN の式に一致する.

一方, 永田²⁰⁾は $C_{10} + C_{20} = \text{constant}$ とクロス項がゼロと仮定して次のような式を得ている.

$$\tilde{D}_{10-20} = N_{10} D_1^{\text{tr}} + N_{20} D_2^{\text{tr}} \quad (55')$$

この式は DARKEN の式と一致している. $N_{10} \rightarrow 0$ で $\tilde{D}_{10-20} = D_1^{\text{tr}}$ となる点は両式とも同じであるので近似式としてはどちらでもよいが導出の途中を比較すると (55') の式の方が理論的にはよいようである.

さて疑2元系スラグ 10-20 がカチオン電導体の場合を考えてみよう. この場合は $L_{00} = 0$ と考えられるので, 近似的にクロス項を無視すると (28) 式より

$$\tilde{j}_1 = - \frac{L_{11} L_{22}}{L_{11} + L_{22}} \left(\frac{1}{Z_1} \cdot \frac{RT}{\tilde{C}_{10}} + \frac{1}{Z_2} \cdot \frac{RT}{\tilde{C}_{20}} \right) \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} \quad (56)$$

ゆえに

$$\tilde{j}_1 = - \frac{L_{11} L_{22}}{L_{11} + L_{22}} \left[\frac{1}{Z_1} \cdot \frac{RT}{\tilde{C}_{10}} + \frac{1}{Z_2} \cdot \frac{RT}{\tilde{C}_{20}} \right] \frac{d\tilde{C}_{10}}{dx} \quad (57)$$

ここで (56) 式から (57) 式を導出するため $\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 = \text{constant}$ という近似的仮定と 10 と 20 に関するそれぞれの熱力学的因子と体積因子がすべて 1.00 であるという仮定を用いている. (57) 式に (52) (53) 式を代入し (54) 式と比較すると, 次のような近似式を得る.

$$\tilde{D}_{10-20} = \frac{D_1^{\text{tr}} D_2^{\text{tr}} (Z_1^2 N_{10} + Z_2^2 N_{20})}{Z_1^2 N_{10} D_1^{\text{tr}} + Z_2^2 N_{20} D_2^{\text{tr}}} \quad (58)$$

一方, 永田²⁰⁾は $\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2$ という仮定の代わりに $C_1 + C_2 = \text{constant}$ という仮定を用いて次のような近似式を得ている.

$$\tilde{D}_{10-20} = \frac{D_1^{\text{tr}} D_2^{\text{tr}} (Z_1 N_{10} + Z_2 N_{20})^2}{Z_1^2 N_{10} D_1^{\text{tr}} + Z_2^2 N_{20} D_2^{\text{tr}}} \quad (58')$$

(58) 式 (58') 式両者共 $N_{10} \rightarrow 0$ で $\tilde{D}_{10-20} = D_1^{\text{tr}}$ となるので近似的にはほとんど同一の式であるが, その相違については (55) 式と (55') 式の相違の場合と同じことがいえる.

さて $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3元系スラグは一般に Ca^{2+} の輸率が 1.0 と考えられているので, (58) 式が (58') 式が用いられる. すなわち Al_2O_3 濃度が一定で CaO-SiO_2 が相互に拡散している場合の CaO と SiO_2 の疑2元系相互拡散係数, $\tilde{D}_{\text{CaO-SiO}_2}$ が Ca^{2+} と Si^{4+} のトレーサー拡散係数から近似的に計算できる.

Fig. 1 は平均的組成が約 40 wt% CaO -40 wt% SiO_2 -20 wt% Al_2O_3 であるスラグ中で Al_2O_3 濃度をほぼ一

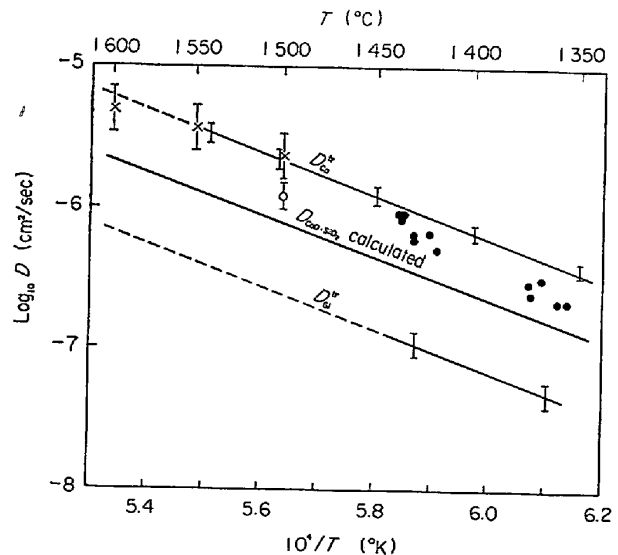


Fig. 1. Comparison between the measured and calculated quasibinary interdiffusivities of CaO and SiO_2 in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag (4 : 4 : 2 by weight).

Key to the plots; ● NAGATA and GOTO²¹⁾, ○ OISHI¹⁶⁾, and × MAJDIC and WAGNER²²⁾. Two thin lines are tracer diffusivities of Ca^{2+} and Si^{4+} (23)~(25).

定にし、CaO と SiO₂ のみが相互に拡散している場合の $\tilde{D}_{\text{CaO-SiO}_2}$ の実測値と (58) 式による計算値の比較を示している。計算値は太い実線で示し、実測値は3種類のちがつたしるしを用いたプロットで示されている。

$\tilde{D}_{\text{CaO-SiO}_2}$ の実測は Al₂O₃ 濃度ほぼ一定という実験条件で、永田、後藤²¹⁾、OISHI¹⁶⁾、および MAJDIČ and WAGNER²²⁾ らによつて測定されている。

計算には次の式が用いられた。

$$\tilde{D}_{\text{CaO-SiO}_2} = \frac{7.628D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{r}} + D_{\text{Si}^{4+}}^{\text{r}}}{1.612D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{r}} + 6.016D_{\text{Si}^{4+}}^{\text{r}}}$$

$D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{r}}$ は Fig. 1 に細い実線で、その誤差の大体の範囲とともに示してあるが、この実線は TOWERS et al²³⁾²⁴⁾ と NIWA²⁵⁾ の3つの研究結果の平均値をとつている。

また Si のトレーサー拡散係数は TOWERS and CHIPMAN²⁴⁾ の実測結果であり同様に Fig. 1 中では細い実線で示してある。

(58) 式による計算値と実測値の相違は、クロス項を無視したり、 $\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 = \text{constant}$ という仮定を用いるために依るのか、あるいは拡散実験の誤差によるのかは現時点では不明である。

3.4 擬2元相互拡散係数を用いての多元系拡散の近似的取扱いについて

上記のごとく多元系スラグの研究が将来数多くなされるようになり、 D_{ik}^{r} や t_i や D_i^{r} がすべて測定されるようになればすべての L_{ik} がきまるようになるであろう。

しかし、現在非常に限られた実測値しか存在しないので、文献に散見するイオンのトレーサー拡散係数のみを用いて、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ことは重要なことになってくる。

3元系スラグは普通1つのネットワークフォーマー酸化物 (SiO₂, P₂O₅, B₂O₃ など) と2つのネットワークモディファイヤー酸化物 (CaO, MgO, BaO, Na₂O, FeO など) を含有していることが多い。

ゆえに 30 を酸性酸化物とすると一般にその拡散速度は非常におそいと考えられるので、

$$D_1^{\text{r}} = D_2^{\text{r}} \gg D_3^{\text{r}} \quad (59)$$

の場合を想定してみよう。

このような場合は以下のような仮定を用いると、Fig. 2 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

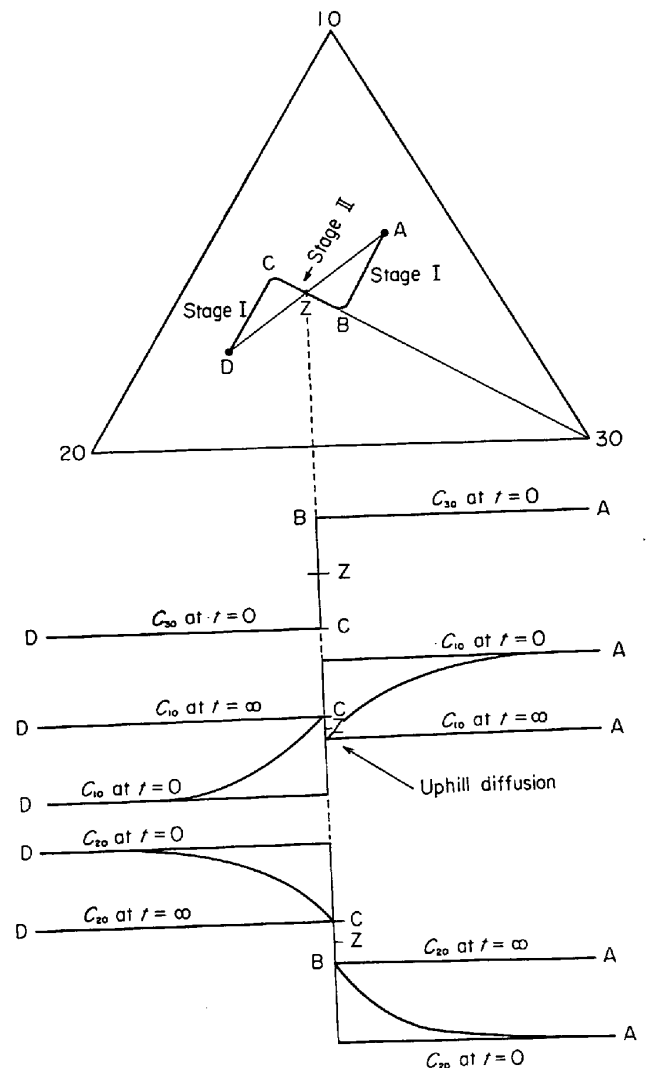


Fig. 2 Diffusion path plot in a quasiternary composition diagram. It is assumed that the mobility of component 3 is negligible compared with components 1 and 2. The diffusion process is simplified in two stages: (I) quasibinary interdiffusion 10-20 and (II) quasibinary interdiffusion 30-(10+20). The lower part of the figure shows the penetration curves during the initial relaxation process (constant molar volume).

拡散を行なう。

このような仮定は決して厳密な仮定でないが、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より計算される擬2元相互拡散係数によつて近似的に求めることができるので非常に便利である。

Fig. 2 の下の部分は 10, 20, 30 の 1cm³ 中のモル数が一定という条件で上記 (1) と (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 (54) 式で示され、その疑 2 元相互拡散係数はスラグの性質によつて (55), (55'), (58) あるいは (58') 式のいずれかの式によつて求められる。この場合 N_{10} と N_{20} は拡散対の左右の平均値を用いる。

第 II 段階における拡散かんわの速度は 10 と 20 に対する 30 の疑 2 元相互拡散係数の概念を用いて求めることができる。

$$\tilde{j}_{30} = -\tilde{D}_{30-(10+20)} \frac{d\tilde{C}_{30}}{dx} \quad (60)$$

ここで次のような記号の定義を行なうと、

$$N_{1-2} \equiv N_{10} + N_{20} \quad (61)$$

$$D_{1-2}^{\text{tr}} \equiv \frac{N_{10}D_{1-2}^{\text{tr}} + N_{20}D_{2-1}^{\text{tr}}}{N_{10} + N_{20}} \quad (62)$$

$$Z_{1-2} \equiv \frac{Z_1N_{10} + Z_2N_{20}}{N_{10} + N_{20}} \quad (63)$$

これらの記号を用いて、(58) 式が成立つ場合を例にして示すと、

$$\tilde{D}_{30-(10+20)} = \frac{D_{3-2}^{\text{tr}}D_{1-2}^{\text{tr}}(Z_{1-2}^2N_{1-2} + Z_3^2N_{30})}{Z_{1-2}^2N_{1-2}D_{1-2}^{\text{tr}} + Z_3^2N_{30}D_{3-2}^{\text{tr}}} \quad (64)$$

ここで (59) 式を考えると分母の第 2 項は近似的に無視できるので、

$$D_{30-(10+20)} \approx D_{3-2}^{\text{tr}} \left[1 + \alpha \frac{Z_3^2N_{30}}{Z_{1-2}^2N_{1-2}} \right] \quad (65)$$

ここで $t_{O^2-} = 1.0$ あるいは $t_e = 1.0$ のときは α はゼロ、逆に $t_{\text{Cations}} = 1.0$ のときは α は 1.0 になる。

(65) 式は例えば固体の 30 が 10-20-30 三元スラグ中に溶解する場合、その律速段階が厚さ δ のスラグ側の境界層中の 30 の 10 と 20 に対する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} , N_{30} を境界層中の平均値をとると (65) 式により拡散係数を近似的に求められるので、その溶解速度は次式によつて計算できる。

$$\tilde{j}_{30} = A\tilde{D}_{30-(10+20)} \frac{\tilde{C}_{30}^{\text{bulk}} - \tilde{C}_{30}^{\text{interface}}}{\delta} \quad (66)$$

ここで A は固体酸化物 30 の表面積である。

このような近似的取り扱いには 4 個以上の成分が含まれる場合も、少なくとも初期と終期の拡散かんわの速度については適用される。すなわち初期は 1 番速い 2 つの成分相互の疑 2 元拡散、終期は 1 番遅い成分の、のこりすべての成分に対する疑 2 元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ことができる。

しかし、(51) 式以下の式のとり扱いについてはすべての $\Gamma_i = 1.00$ という仮定と $L_{ik} (i \neq k) \ll L_{ii}$ という

仮定を用いているのですべてあくまでも近似式であることを忘れてはならない。

3-5 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について

金属浴が気相酸化する場合の速度が、金属浴を覆っている多元スラグ中の拡散によつて律速されている場合を考えてみよう。ある金属浴中に含まれているある不純物成分を 1 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度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ない。

ここで正孔 (電子をとつても同じなので) を 4 で示すと、 O^{2-} イオンを基準わくと考え、モル体積を一定と考えると、1, 2, 3, 4 の拡散フラックスは (28) 式によつて次のごとく示される。

$$\tilde{j}_1 = \frac{1}{S} \left[T_{11} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{12} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} + T_{13} \frac{d\tilde{\mu}_{30}}{dx} + T_{14} \frac{d\tilde{\mu}_{40}}{dx} \right] \quad (67)$$

$$\tilde{j}_2 = \frac{1}{S} \left[T_{21} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{22} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} + T_{23} \frac{d\tilde{\mu}_{30}}{dx} + T_{24} \frac{d\tilde{\mu}_{40}}{dx} \right] \quad (68)$$

$$\tilde{j}_3 = \frac{1}{S} \left[T_{31} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{32} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} + T_{33} \frac{d\tilde{\mu}_{30}}{dx} + T_{34} \frac{d\tilde{\mu}_{40}}{dx} \right] \quad (69)$$

$$\tilde{j}_4 = \frac{1}{S} \left[T_{41} \frac{d\tilde{\mu}_{10}}{dx} + T_{42} \frac{d\tilde{\mu}_{20}}{dx} + T_{43} \frac{d\tilde{\mu}_{30}}{dx} + T_{44} \frac{d\tilde{\mu}_{40}}{dx} \right] \quad (70)$$

ここで $\tilde{\mu}_{40}$ は次の反応の局部平衡が常に成立していると考え、中性な酸素の 1 当量あたりの化学ポテンシャルになる。

$$\frac{1}{2}O^{2-} + \text{positive hole} = \frac{1}{2}O(\text{neutral}) \quad (71)$$

もし不純物 1 の金属浴中の濃度が小なるために、酸化実験中、スラグ中の 10 や 20 や 30 の組成がほとんど変化をうけない場合は、 $d\tilde{\mu}_{10}$, $d\tilde{\mu}_{20}$, $d\tilde{\mu}_{30}$ はゼロとおくことができる。ゆえに上記 4 つの式の右辺の第 4 項のみが残る。

単位時間あたり、単位表面積あたりの不純物 1 の酸化速度は $\tilde{j}_1$ の絶対値と等しいので、

$$\text{rate} = -\frac{d\left(\frac{\tilde{n}_{10}}{q}\right)}{dt} = |\tilde{j}_1| = \frac{1}{S} T_{14} \frac{d\tilde{\mu}_0^{(\text{neutral})}}{dx} \dots (72)$$

ここで $\tilde{n}_{10}$ は酸化生成物 10 の当量数, q は全表面積, $\tilde{\mu}_0^{(\text{neutral})}$ は中性酸素 1 当量あたりの化学ポテンシャルを意味する.

定常拡散では $\tilde{j}_1$ はスラグ中の場所によらず一定なので (72) 式を積分すると次のようになる.

$$\frac{d\tilde{n}_{10}}{dt} = \frac{q}{\Delta x} \int_{\text{metal/slag interface}}^{\text{surface}} \frac{T_{14}}{S} d\tilde{\mu}_0^{(\text{neutral})} \dots (73)$$

ここで Δx はスラグ層の厚さである.

ここで (73) 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,

$$\frac{d\tilde{n}_{10}}{dt} = \frac{p}{\Delta x} \int_{\text{metal/slag interface}}^{\text{surface}} \frac{L_{11}L_{44}}{L_{11}+L_{22}+L_{33}+L_{44}+L_{00}} d\tilde{\mu}_0^{(\text{neutral})} \dots (74)$$

(73) 式はげんみつ解, (74) 式は近似解であるが, もしイオンの輸率の小さな電子伝導性スラグの場合は, $L_{44} \gg L_{ii}$ となるので (74) 式は更に簡単になり, (48) 式にしたがつて L_{11} を 1 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出来る.

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, 結晶粒子を基準わくにとると, その酸化速度は (28) 式より,

$$\frac{d\tilde{n}_{10}}{dt} = q(\tilde{j}_1 + \tilde{j}_0) = \frac{q}{\Delta x} \int_{\text{interface}}^{\text{surface}} \frac{L_{44}(L_{11}+L_{00})}{L_{11}+L_{00}+L_{44}} d\tilde{\mu}_0^{(\text{neutral})} \dots (75)$$

となり, (52) 式を用いると,

$$\frac{d\tilde{n}_{10}}{dx} = \frac{q}{RT\Delta x} \int_{\text{interface}}^{\text{surface}} t_p(\tilde{C}_1 D_1^{\text{tr}} + \tilde{C}_2 D_1^{\text{tr}}) d\tilde{\mu}_0^{(\text{neutral})} \dots (76)$$

となり, ここで t_p は正孔の輸率を示す.

この式は純金属が気相酸化をうける場合の有名な C. WAGNER の速度式¹⁸⁾とまったく一致するので, 本研究で得られた (28) 式は正しいことを示している.

4. 結 言

第 2 節までの式の導出においてはスラグ内の電気的中性条件と局部平衡という仮定しか用いていないので, 得られた式, すなわち L_{ik} , D_{ik} , R_{ik} , D_{ik}^* の間の関係式はすべて厳密な一般式である. この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実験や, 高温における電池の平衡起電力の測定実験などにおいて非常に数多くの研究発表が行なわれているが, いずれも局部平衡の仮定を満足することを報告している.

一方第 3 節で用いた種々の仮定による誤差の大小を正確に見積ることは困難であるが, 以下に多少の推定を記述しておく.

もし相関係数 f_i を無視して電導度より D_i^* を求めると, 後藤が報告¹⁹⁾しているように塩基性酸化物のカチオンの場合 f_i は 0.4~0.7 になる例があるので, 求めた $\tilde{D}_{10-20}$ にかんがりの誤差を生ずる事に注意を要する.

一方, 熱力学的因子 $\Gamma(\gamma_{ko})$ や体積因子 $\Gamma(\bar{V}_{ko})$ を無視しても, スラグの組成範囲がせまいかぎりあまり大きな誤差にはならないであろう.

クロス項 L_{ik} ($i \neq k$) を無視する場合の誤差を考えるとその大小を推定するのは非常に困難であるが, (55) 式や (66) 式は現時点においては唯一の実用性のある近似式であることを認めざるを得ない. すなわちすべての L_{ik} を計算するに必要な t_i , D_{ik} , δ , D_i^* がすべて実測されていないで D_i^* の実測値のみがある場合, 種々の実際的な問題を解くためには (55) 式や (64) 式を用いざるを得ない.

最後に示した多元スラグに覆われた金属浴の気相酸化の速度式は金属の乾式酸化製錬の実際的問題の解決に用いることが可能であろう.

又, (28) 式より C. WAGNER の式が導出できることを示したが, このことは逆に (28) 式の厳密性普遍性, の証左である.

ゆえに L_{ik} , D_{ik} , D_{ik}^* , R_{ik} の間のげんみつな関係式よりほかの色々な実際上役に立つ近似式が導き出されようと考えられる.

著者の 1 人 (K.S.G) は本研究のための日本鉄鋼協会と西ドイツ・アレキサンダー・フンボルト財団による経済的支援に深く感謝する.

文 献

- 1) L. ONSAGER: Trans. N. Y. Acad. Sci., 46 (1945), p. 241
- 2) A. KLEMM: Z. Naturforsch., 8a (1953), p. 397
- 3) R. W. LAITY: J. Phys. Chem., 63 (1959), p. 80
- 4) A. G. GUY and V. LEROY: Journées Internationales des Applications du Cobalt, Brussels, June (1964)
- 5) T. O. ZIEBOLD: Thesis, Mass. Inst. of Technology (1965)
- 6) J. S. KIRKALDY, G. R. MASON, and W. J. SLATER: Can. Inst. Mining Met., 64 (1961), p. 53

- 7) J. S. KIRKALDY, Zia-Ul-Hak, and L. C. BROWN: Trans. Amer. Soc. Metals, 56 (1963), p. 834
- 8) M. A. DAYANANDA and R. E. GRACE, Trans. AIME, 233 (1965), p. 1287
- 9) M. A. DAYANANDA, P. F. KIRSCH, and R. E. GRACE: Trans. AIME, 242 (1968), p. 885
- 10) A. G. GUY and J. PHILIBERT: Z. Metallk., 56 (1965), p. 841
- 11) J. R. MANNING: Met. Trans., 1 (1970), 499
- 12) R. T. DEHOFF, L. J. ANUSAVICE, and C. C. WAN: Met. Trans. 5 (1974), p. 1113
- 13) D. G. MILLER: J. Phys. Chem., (1966), p. 2639
- 14) J. RICHTER: Habilitation Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Science, Technical University Aachen (1972)
- 15) Y. OISHI, A. R. COOPER, Jr., and W. D. KINGERY: J. Americ. Cer. Soc. 48 (1965), p. 88
- 16) Y. OISHI: Japan-USA Joint Symp. on Ceramics 1972
- 17) A. K. VARSHNEYA and A. R. COOPER: J. Amer. Cer. Soc., 55 (1972), p. 312
- 18) C. WAGNER: Z. phys. Chem. B21 (1933), p. 25
- 19) K. S. GOTO: Nippon Kinzoku Gakkaiho, 12 (1973), p. 745-753
- 20) 永田和宏, 工学博士論文, 東京工業大学 (1975)
- 21) K. NAGATA and K. S. GOTO: Tetsu-to-Hagane, 60, (1974), S127 and ibid, 60 (1974), S417
- 22) A. MAJDIČ and H. WAGNER: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 529-32
- 23) H. TOWERS, M. PARIS and J. CHIPMAN: J. Metals, 15, (1953), p. 1455-58
- 24) H. TOWERS and J. CHIPMAN: J. Metals, 9 (1957), 769-73
- 25) K. NIWA: J. Japan Inst. Metals, 21 (1957), p. 304-8
- 26) 河村和孝: 金属材料技術研究所報告, (1966), p. 181-9
- 27) K. KAWAMURA: Electrochimica Acta, 12 (1967), p. 1233-44
- 28) K. KAWAMURA and T. ANDO: Trans. JIM, 14, (1973), p. 457-61