

論 文

UDC 669.046.582 : 669.787 : 532.7

溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素ガスの透過度,
拡散係数および溶解度*

雀 部 実**・木 下 豊***

Permeability, Diffusivity and Solubility of Oxygen Gas in Molten
 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System

Minoru SASABE and Yutaka KINOSHITA

Synopsis:

An experimental procedure to determine the permeability of dissolved oxygen gas in liquid slag has been developed using an oxygen concentration cell. A small amount of oxygen gas which permeated the liquid oxide from a pure oxygen compartment to a pure argon compartment was determined by the galvanic cell. The permeabilities of oxygen through $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts were found to be in the range of 3×10^{-19} to 6×10^{-18} moles/cm.sec. In separate experiments, the oxygen pressure change at the bottom of a column of slag was detected by another galvanic cell. By this method, it is not necessary to quench the specimen to determine the concentration profile of dissolved oxygen to obtain its diffusivity. The diffusion coefficients of oxygen in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts were found to be in the range of 7×10^{-5} to 3×10^{-4} cm²/sec. The observed permeabilities and diffusion coefficients increased with increasing temperature at a fixed slag composition and with increasing content of network-modifier oxide at a constant temperature. The solubilities of oxygen gas in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts were estimated from the permeabilities and diffusivities to be 2×10^{-15} to 2×10^{-14} moles/cm³.

1. 緒 言

溶融スラグ中の酸素の拡散現象に関する研究は比較的小さい。KOROS および KING¹⁾は CaO の酸素を O^{17} または O^{18} でラベルし, 溶融 40wt% CaO -40wt% SiO_2 -20wt% Al_2O_3 中の酸素の拡散係数を測定しており, OHISHI, UEDA および TERAI²⁾も同様のスラグで気相に O_2^{18} を富化させ, この O_2^{18} がスラグ中の酸素と交換反応をしたとして酸素の拡散係数を測定している。また, 斎藤, 白石ら³⁾は SiO_2 を O^{18} でラベルし, 溶融 CaO-SiO_2 中の酸素の拡散係数を測定している。雀部, 後藤 および 染野⁴⁾ は上記の方法とは異なり, 酸素濃淡電池の手法を用いて溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の拡散係数を測定している。しかし, 同一組成同一温度の測定結果であつても, これらの報告は必ずしも一致していない。これらの不一致は実験誤差を越えるものであり, その理由の一つとして次のようなことが考えられる。溶融

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に存在するイオン種は, SiO_2 あるいは Al_2O_3 から形成されたネットワーク構造をもつ陰イオン, Ca^{2+} イオンおよびネットワークに組込まれていない少量の O^{2-} イオンである, といわれている。したがって, CaO^{18} としてスラグに添加された酸素と SiO_2^{18} としてスラグに添加された酸素の拡散係数は一致するとは限らない。なぜなら CaO で添加された酸素は一部は O^{2-} の単独イオン一部はシリケートイオンとしてスラグ中に存在し, SiO_2 で添加された酸素は全てシリケートイオンとしてスラグ中に存在するという可能性もあるからである。一方, 溶融スラグ中にはイオンとして存在する酸素以外に, C. WAGNER²³⁾ が指摘しているように, 溶存している酸素ガスがある。したがって, OHISHI らはイオンとして拡散する酸素と O_2 ガスとして拡散する酸素を一緒に測定している可能性がある。溶融スラグ中に存在する酸素ガスは電気的に中性であるから, 周囲のイオンからうける電気的な力はイオンとして

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 8 月 29 日受付 (Received Aug. 29, 1977)

** 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tudenuma Narashino 275)

*** 千葉工業大学 (現 日本光学(株)) (Chiba Institute of Technology, Now Nippon Kogaku Corp.)

存在しているものより小さいので、イオンとして存在する酸素よりも動きやすい、と考えられる。したがって、酸素の拡散係数を測定するときには、気相から拡散させる場合、 CaO としてスラグに添加して拡散させる場合、 SiO_2 として添加して拡散させる場合、の順に小さな拡散係数が得られたとしてもおかしくはない。

本研究では、熔融スラグ中を移動している酸素の形に注意しながら熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の透過度と拡散係数を酸素濃淡電池の手法を用いて測定すること、およびこの二つの測定値から酸素ガスの溶解度を推定することを目的としている。

2. 実験方法

2.1 酸素の透過度の測定

いま、Fig. 1 のような 2 つの空間 A と B を考え、その 2 つの空間は熔融スラグで仕切られているとする。空間 A には 1 気圧の純酸素が存在し、空間 B には酸素を全く含有しない 1 気圧のガス（例えばアルゴン）が存在するとき、境界となつている熔融スラグの膜を通して A から B に酸素が透過してくる。この境界スラグを酸素が拡散で透過し、その拡散が定常拡散であるときに単位面積、単位厚さ、単位時間当りに透過してくる酸素量を酸素の透過度と定義し、 P で表すことにする。すなわち、

$$P = J \cdot L / S \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 J はスラグを透過してくる酸素の流量 (mol/s)、 L はスラグの厚さ (cm)、 S はスラグの面積 (cm^2) である。

本研究では、A から B に透過してくる酸素の流量を Fig. 2 に示すような装置で測定した。反応容器は内径 52 mmφ、外径 60 mmφ、長さ 1 m のムライト製である。この反応容器の上下はシリコンゴム製の栓で閉じてある。下部のシリコンゴム栓にはアルゴンを導入するためのガラス管と熱電対の保護管がとりつけられている。上

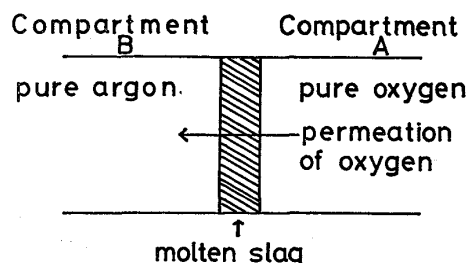


Fig. 1. An explanation of the permeability of oxygen gas through molten slag. The permeability, P , is defined as $P = J \cdot L / A$, where L is the thickness of slag, A is the cross section of slag and J is the flow rate of oxygen gas through slag.

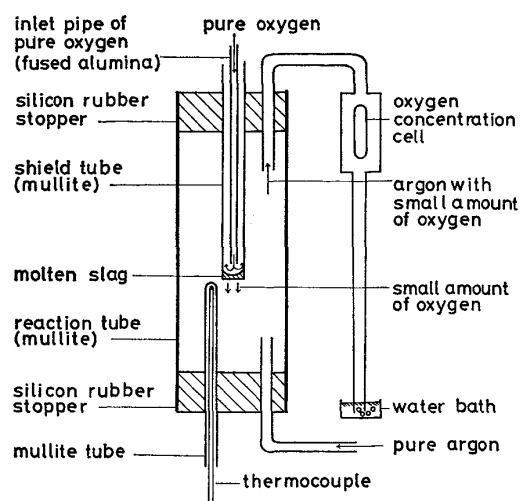


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus used for the measurement of oxygen permeability through molten slag.

部のシリコンゴム栓にはガスの導出用のガラス管とシールド管がとりつけてある。シールド管はスラグ膜とともに反応装置のアルゴン室と酸素室とを区分している。シールド管は内径 9 mmφ、外径 13 mmφ の再結晶アルミナ製である。なお、シールド管の内径が変わっても測定される透過度に変化がないことを確認するために、内径 12 mmφ、外径 17 mmφ のものを使用した場合がある。シールド管の下部には粘性を利用して熔融スラグが付着している。シールド管の内側には内径 2 mmφ、外径 4 mmφ の再結晶アルミナ製の酸素導入管を入れ、この管を通して一定流量の酸素をスラグ面上に軽く吹きつける。このときスラグ膜が変形しないような流量を選定した。ここで用いた装置では、シールド管の内側が Fig. 1 のコンパートメント A に、シールド管の外側がコンパートメント B に相当する。

アルゴンは反応容器に入る前にシリカゲルおよび活性アルミナで脱水し、マグネシウムまたは活性化銅で脱酸しておく。反応容器に導入されたアルゴンは、熔融スラグ膜を透過してきた酸素を混入して反応容器外へ出る。反応容器を出たアルゴンは酸素濃淡電池を経由して大気に排出される。反応容器内全体をやや正圧に保つために、ガス出口にて 5 mm の水圧をかけた。

温度測定はスラグ膜の横約 4 mm の位置に置いた Pt-Pt 13% Rh 熱電対で行なった。また酸素濃淡電池の測温は、固体電解質から 5 mm はなれた位置に置いたアルメルクロメル熱電対で行なった。いずれの熱電対もムライト質の保護管で保護されている。

酸素濃淡電池の固体電解質は安定化ジルコニアで、標準極の酸素分圧は Ni と NiO の平衡酸素分圧とした。

ガス側の電極は Pt, 標準極側の電極は Ni としたが, Ni-Pt の熱起電力は補正している. 酸素濃淡電池の起電力は内部抵抗 $1\text{M}\Omega$ の記録 mV メータで時間とともに測定し, 一定起電力に達したところでポテンショメータで精密に測定した.

測定に先立ち, スラグの付着していないシールド管を測定温度に保つてある反応容器にとりつけ, シールド管の上部をゴム栓でしっかりとふたをする. この状態でアルゴンを測定時と同じ流量で流し, 装置に漏れてくる酸素を測定しバックグラウンドを知った. バックグラウンドの酸素分圧は, 脱酸剤の種類と温度を選択することにより, 実験温度に関係なく常に約 10^{-16} atm に保たれている. バックグラウンドを測定した後, シールド管の上部のゴム栓をとりはずし, 反応容器上部のシリコンゴム栓とともにシールド管を反応容器からとり出し, 別の炉であらかじめ溶解してある熔融スラグにシールド管の下端を約 5 mm 浸漬した後, 再び反応容器に戻す. この操作でシールド管の下端に $1\sim 3\text{ mm}$ のスラグ膜が付着する. スラグを溶解するルツボには再結晶アルミナ製を使用した.

スラグが付着したシールド管を反応容器に戻した後, シールド管の内側に酸素導入管を入れて 100 cc/min (STP) の酸素を送り, シールド管の外側には 700 cc/min (STP) のアルゴンを送つて, スラグ膜を透過してくる酸素の流量を時間とともに測定する. 測定温度は 1350°C から 1500°C までの 50°C おきとした.

2.2 酸素の拡散係数の測定

本方法は文献 4) にてすでに報告済みであるが後に考察するスラグ中への酸素ガスの溶解度を推定するに際し

必要であるため再度かんたんに説明する.

熔融スラグ中の酸素の拡散係数は Fig. 3 のような装置を用いて測定した. 内径 $60\text{ mm}\phi$ の反応容器中に内径 $25\text{ mm}\phi$, 深さ 40 mm の MgO ルツボ ($93\%\text{ MgO}$) を入れ, このルツボ中に $5\sim 10\text{ mm}$ となるように試料を溶解し, その試料中に先端以外を MgO で絶縁した太さ $1\text{ mm}\phi$ の白金線を底まで入れ, もう一本の白金線を試料表面に接触させた. 本研究で用いた熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のイオンの輸率は 1 であることが知られているので²²⁾, 本方法では熔融スラグは試料として用いられると同時に酸素濃淡電池の電解質の役割を持つている.

試料はまず, 空気雰囲気中の反応容器中で溶解し, 空気中の酸素分圧と平衡させる. つぎに反応容器の底からアルゴンを 1500 cc/min (STP) の流量で流し, 炉内の雰囲気急激にアルゴンに置換した後, アルゴンを流しつづけながらスラグの底での酸素分圧の変化を時間とともに測定する. ここで測定される起電力はスラグの表面とスラグの底の酸素分圧によつて決まるものであるが, スラグ表面の酸素分圧も時間とともに少しずつ変化するので, スラグ表面付近にスラグ表面の酸素分圧を測定するための固体電解質を用いた酸素濃淡電池を置いた. スラグ表面の酸素分圧を測定するための酸素濃淡電池の構造は 2.1 でのべたものとほぼ同じであるが, 電極がすべて白金製である点が異なる.

起電力変化は内部抵抗 $1\text{M}\Omega$ の mV 記録メータを用いて測定し, 温度はルツボの外側に接触させた Pt-13% Rh Pt 熱電対で測定した. 測定温度は 1300°C から 1425°C である.

2.3 試料の作成

使用したスラグ組成は, $25\text{ wt}\%\text{ CaO-}65\text{ wt}\%\text{ SiO}_2\text{-}10\text{ wt}\%\text{ Al}_2\text{O}_3$, $40\text{ wt}\%\text{ CaO-}40\text{ wt}\%\text{ SiO}_2\text{-}20\text{ wt}\%\text{ Al}_2\text{O}_3$, および $45\text{ wt}\%\text{ CaO-}40\text{ wt}\%\text{ SiO}_2\text{-}15\text{ wt}\%\text{ Al}_2\text{O}_3$ の 3 種である. CaO は試薬特級 CaCO_3 をアルミナルツボに入れ, 1000°C にて減量しなくなるまで加熱し, その後 120°C の恒温槽に保持した. 恒温槽保存中に CaO が CaCO_3 に戻る量は無視できることを実験的に確認してある. SiO_2 はクロマトグラフ用を, Al_2O_3 は試薬特級粉末を使用した. いずれも 200°C にて減量しなくなるまで加熱し, 上記恒温槽に保存した. これらの試料は必要時にとりわけて秤量したのち, 乳鉢中でよく混合し, 透過度測定用は再結晶アルミナルツボで, 拡散係数測定用はマグネシアルツボ中で予備溶解した. 試料組成は配合値をそのまま使用したが, 予備溶解の際にルツボが侵食された形跡は認められなかった.

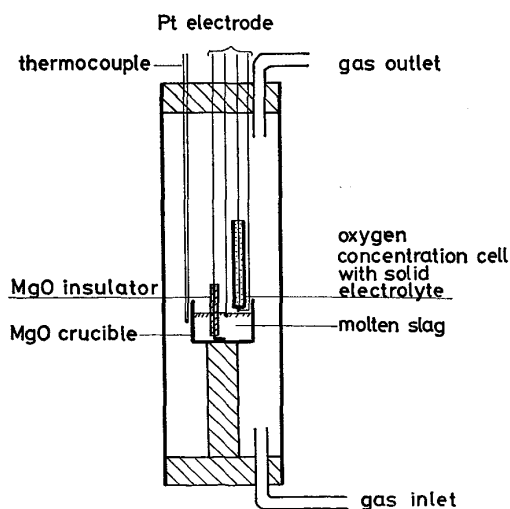


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus used for the measurement of oxygen diffusivity in molten slag.

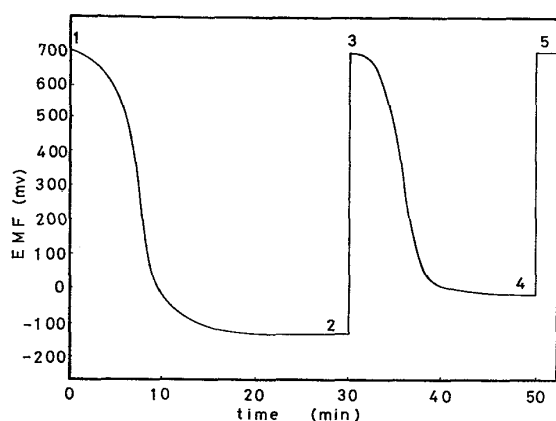


Fig. 4. An example of the decay of EMF during the measurement of background (curve 12) and oxygen permeation (curve 34), with a solid electrolyte kept at about 800°C.

3. 実験結果

3.1 酸素の透過度の測定

Fig. 2 の装置で測定された酸素濃淡電池の起電力の経時変化の一例を Fig. 4 に示した。図中の曲線の 1 から 2 はバックグラウンドの測定に対応するものであり、3 から 4 が溶融スラグを透過してくる酸素の流量に対応するものである。2 で起電力が一定になったのは、装置内に漏れてくる酸素量が一定であることを示しており、4 で起電力が一定になったのはスラグ膜を透過してくる酸素量が一定になったことを示している。また、1, 3, 5 の各点は装置内に空気が導入されたときの起電力に対応するもので、酸素濃淡電池が測定中に正常に作動していたかどうかをチェックするために空気を導入した。今、2 における起電力を E_1 、4 における起電力を E_2 とすると、酸素分圧との関係は次のように書ける。

$$E_1 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(I)}{P_{O_2}(R)} \quad (2)$$

$$E_2 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(II)}{P_{O_2}(R)} \quad (3)$$

ここで、 $P_{O_2}(I)$ は Fig. 4 の 2 に相当する酸素分圧、 $P_{O_2}(II)$ は 4 に相当する酸素分圧、 $P_{O_2}(R)$ は Ni と NiO の平衡酸素分圧、 T は絶対温度、 R はガス定数 (1.98 cal·deg⁻¹·mol⁻¹)、 F はファラディ定数 (23 070 cal/V) である。また、 $P_{O_2}(R)$ は COUGHLIN⁵⁾ の NiO の生成反応の標準生成自由エネルギー変化から求めた。すなわち、 $\Delta G_f^\circ = -57\,370 - 22.09T$ (cal/mol NiO, 298–2 000 K) であるので、

$$\log P_{O_2}(R) = -25\,080/T - 9.657 \quad (4)$$

となる。 ΔG_f° の値は数多く報告されているが、それらの間にあまり大きな差が見られないので、これらのデー

タのうち最も古いものを採用した。 E_1 、 E_2 を測定すれば、(2)、(3)、(4) 式より $P_{O_2}(I)$ と $P_{O_2}(II)$ を求めることができる。よって、溶融スラグを透過してくる酸素の流量 J は、

$$J = \frac{P_{O_2}(II)}{22.4 \times 10^3 \times 60} \cdot V - \frac{P_{O_2}(I)}{22.4 \times 10^3 \times 60} \cdot V$$

$$= \frac{V}{22.4 \times 10^3 \times 60} (P_{O_2}(II) - P_{O_2}(I)) \quad (5)$$

となる。ここで V はアルゴンの流量 (STP cc/min) である。

溶融スラグの厚さ L とその断面積 S の測定は、スラグを透過してくる酸素の流量を測定した後、すばやくシールド管を反応容器から大気中に引き出して急冷し、スラグを凝固させたのち、精密ダイヤモンドカッターで切断して測定した。スラグの形状の概略図を Fig. 5 に示す。スラグの底面はほぼ平らであつたが、上面は曲面となっている。この曲面を 2 次曲面で近似すると放物面に一番よく合った。すなわち、スラグを上から見たときの円の中心からの距離 r_i のところのスラグの厚さ L_i は

$$L_i = ar_i^2 + b \quad (6)$$

と書ける。ここで a は定数、 b は中心におけるスラグの厚さ、である。

酸素の透過度 P は次のようにして決めた。まず、スラグの断面にインクを塗ってその形状をグラフ用紙に写しとり、スラグの半径 r と (6) 式中の a と b を決める。次に写しとつた図面上で、Fig. 5 のようにスラグを n 等分に分割する。そして、中心の分割部分を円柱、他の分割部分を円筒に近似する。円柱の底面積を A_0 、高さを L_0 、中心から i 番目の円筒の肉厚部の底面積を A_i 、高さを L_i とすると、

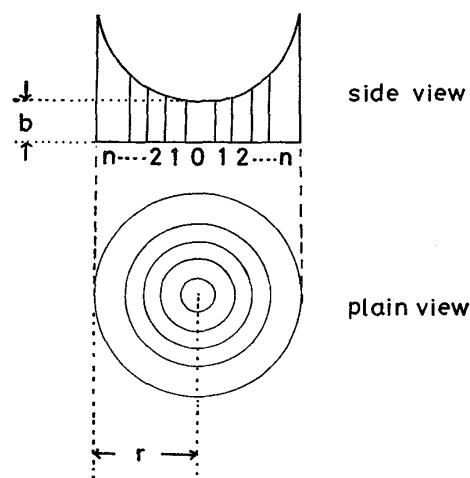


Fig. 5. Schematic view of the shape of molten slag used to measure the oxygen permeability. The profile of the slag is parabolic.

$$A_0 = \pi (r/n)^2$$

$$L_0 = b$$

$$A_i = \pi [(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2$$

$$L_i = a (ri/n)^2 + b$$

となる. ここで, i 番目の円筒のみに注目し, その円筒内を通過する酸素の流量を J_i とすると,

$$P = J_i \cdot \frac{L_i}{A_i} = J_i \cdot \frac{a (ri/n)^2 + b}{\pi [(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2} \dots \dots \dots (7)$$

また $J = \sum_{i=0}^n J_i$ であるから

$$J = P \sum_{i=0}^n \frac{\pi [(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2}{a (ri/n)^2 + b}$$

よつて

$$P = J \left[\sum_{i=0}^n \frac{\pi [(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2}{a (ri/n)^2 + b} \right]^{-1} = \frac{V}{22.4 \times 10^3 \times 60} \cdot \{P_{O_2}(II) - P_{O_2}(I)\} \times \left[\sum_{i=0}^n \frac{\pi [(i+1)r/n]^2 - (ir/n)^2}{a (ri/n)^2 + b} \right]^{-1} \dots \dots (8)$$

となる. 本研究では $n = 10 \sim 12$ として P を求めた.

得られた透過度を温度の関数として Fig. 6 に示す. 各組成における酸素の透過度の平均値は次のようになった.

25wt% CaO-65wt% SiO₂-10wt% Al₂O₃ :

$$P = 1.2 \times 10^{-6} \exp(-98 \times 10^3/RT)$$

40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ :

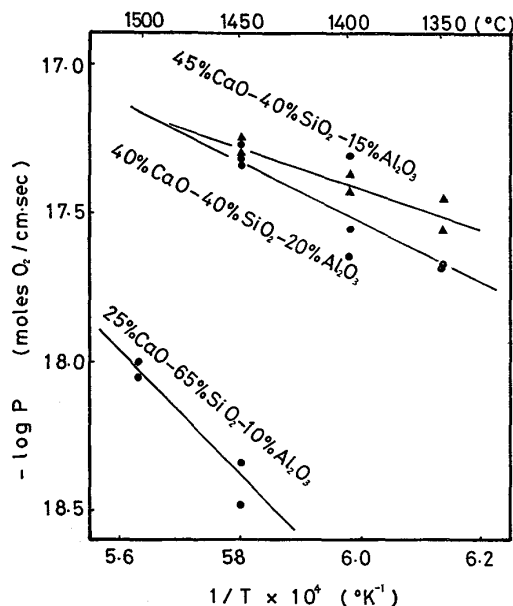


Fig. 6. Relationship between logarithmic permeability, $\log P$, of oxygen gas through molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ system and reciprocal temperature, $1/T$.

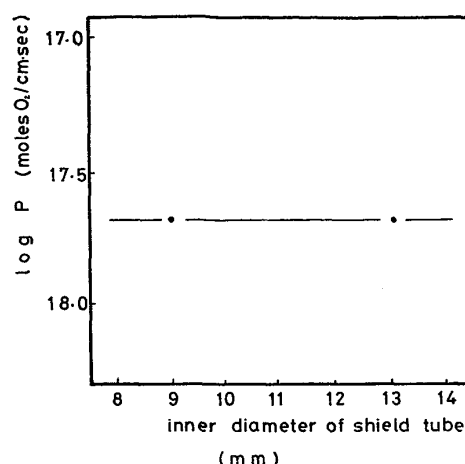


Fig. 7. Relationship between the permeability of oxygen gas and the inner diameter of shield tube. The permeability through 40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ melt is independent of the value of the inner diameter.

$$P = 3.7 \times 10^{-12} \exp(-47 \times 10^3/RT)$$

45wt% CaO-40wt% SiO₂-15wt% Al₂O₃ :

$$P = 3.9 \times 10^{-13} \exp(-40 \times 10^3/RT)$$

以上の結果から, 同一温度では CaO 含有量の大きいスラグの方が大きな透過度を示すことがわかった. また, 透過の活性化エネルギーは CaO 量が少ないほど大きな値になる.

測定中に粘性流動が生じていないことを確認するため, シールド管の内径を変えた測定と, 付着スラグの厚さを変えての測定を行なった. シールド管の内径を変えても酸素の透過度は一定であることを Fig. 7 に示した. また, Fig. 6 の 40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ の 1450°C における 3 点はスラグ厚さが約 3.5 および 6 mm での測定であるが, ほぼ一定の透過度を示している. また, スラグが流動するとスラグ表面に明るさの濃淡ができ, この濃淡がゆつくり移動するが, シールド管と酸素導入管のすきまからスラグ表面を観察した場合にはこのようなことは観察されなかった. 以上によりスラグ中には粘性流動はない, と判断した.

3.2 酸素の拡散係数の測定

本測定結果は文献 4) ですでに報告済みであるが, 酸素ガスの溶解度との関連において必要であるので, ここできれいに説明する.

溶融スラグ中の酸素の拡散係数は, Fig. 3 の装置でスラグの底の酸素分圧の経時変化から求めるが, スラグの底の酸素分圧 $P_{O_2}(B)$ は次のようにして求めた. 今, 試料自身を電解質とする酸素濃淡電池の起電力を $E_{(B)}$, 試料表面の酸素分圧 $P_{O_2}(S)$ を測定するための固体電解質を有する酸素濃淡電池の起電力を $E_{(S)}$ とする.

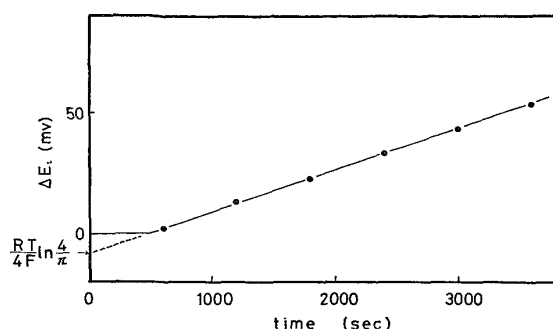


Fig. 8. An example of the change of EMF with time during measurement of diffusivity of oxygen gas in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.

$$E_{(B)} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(B)}{P_{\text{O}_2}(S)} \quad (9)$$

$$E_{(S)} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(S)}{P_{\text{O}_2}(R)} \quad (10)$$

ここで $P_{\text{O}_2}(R)$ は Ni と NiO の平衡酸素分圧である。(9) および (10) 式より

$$E_{(B)} + E_{(S)} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(B)}{P_{\text{O}_2}(R)} \quad (11)$$

が得られ、 $E_{(B)}$ と $E_{(S)}$ を独立に同時に測定することにより、 $P_{\text{O}_2}(B)$ を知ることができる。今後、とくに断わりのない限り $E_{(B)} + E_{(S)} = E$ とし、 E で処理を行なう。

今、空気と平衡しているスラグ中の $P_{\text{O}_2}(B)$ で決まる E を E_i 、雰囲気気を空気からアルゴンに切替えた後の時間 t における E を E_t とし、 $E_i - E_t = \Delta E_t$ とする。 t と ΔE_t の関係の一例を Fig. 8 に示す。スラグの組成およびスラグの厚さが変化しても、 t と ΔE_t の関係はいつも直線関係にある。時間 t が 0 に近いところでは ΔE_t は 0 である。直線を $t=0$ にまで外挿すると、 $\Delta E_t = -(RT/4F) \ln 4/\pi$ となる。

ここで測定された起電力の経時変化から、薄板中で物質が拡散する場合の拡散方程式の解⁶⁾を用いて酸素の拡散係数を計算する。酸素濃度電池のまわりのスラグ中の酸素濃度が濃度電池で測定された酸素分圧に比例するときには、Fick の第 2 法則から起電力変化 ΔE_t は (12) 式で書ける。

$$\begin{aligned} \Delta E_t &= \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(i)}{P_{\text{O}_2}(t)} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{O}_2]_i}{[\text{O}_2]_t} \\ &= -\frac{RT}{4F} \ln \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \times \\ &\quad \exp \left\{ -\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} t \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー一定数、 $P_{\text{O}_2}(i)$ と $P_{\text{O}_2}(t)$ は雰囲気気をアルゴンに変える前と、変えたあと時間 t におけるスラグの底の酸素分

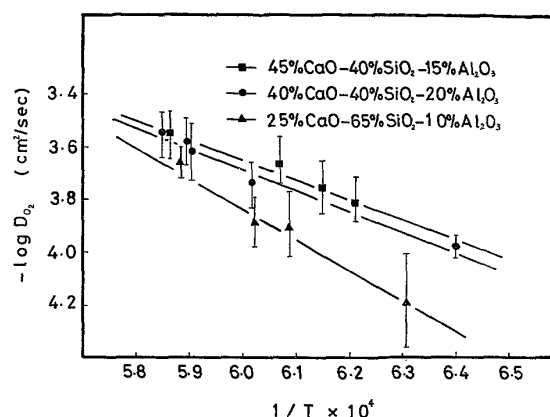


Fig. 9. Relationship between the oxygen diffusivity and reciprocal temperature in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. The vertical lines show experimental errors.

圧、 $[\text{O}_2]_i$ と $[\text{O}_2]_t$ は雰囲気気を空気からアルゴンに変える前と、変えたあと時間 t におけるスラグの底の酸素濃度、 L はスラグの深さ、 D はスラグ中の酸素の拡散係数、 n は 0 から無限大までの自然数、である。(12) 式は $\pi^2 Dt \gg 4L^2$ の場合に使用でき、たとえば $D=10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ では $t=500 \text{ s}$ 以上の場合には $n=1$ 以上の項を無視しても D の誤差は 1% 以下となる。 $n=0$ 以外の項を無視できるときには、(12) 式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta E_t &= -0.05212 \times 10^{-4} T + 0.5314 \\ &\quad \times 10^{-4} (Dt/L^2) t \quad (13) \end{aligned}$$

ここで、 ΔE_t は V、 T は K、 L は cm、 D は cm^2/s 、 t は s の単位を用いる。(13) 式と Fig. 8 をくらべると、Fig. 8 の勾配は $-0.5314 \times 10^{-4} (Dt/L^2)$ に相当するので、拡散係数が Fig. 8 の勾配から計算できる。計算された酸素の拡散係数と温度の関係を Fig. 9 に示した。Fig. 9 には各実験毎の実験誤差を入れてある。この誤差は主としてスラグの深さの測定から来るものであるが、各実験ごとにスラグの深さが異なるためにその相対誤差の大きさも変わってきている。また、るつぼの底を酸素ガスが透過することにより酸素分圧が変化すると仮定すると、Fig. 8 の勾配および立上がりまでの時間がスラグの厚さに関係なく一定となる。本研究ではスラグの厚さを変えると勾配および立上がりまでの時間が変化するので、るつぼの底を透過する酸素量を見捨てることのできる。

得られた酸素ガスの拡散係数の平均値は次の通りである。

25wt% CaO -65wt% SiO_2 -10wt% Al_2O_3 :

$$D_{\text{O}_2} = 11.7 \exp(-40 \times 10^3/RT)$$

40wt% CaO -40wt% SiO_2 -20wt% Al_2O_3 :

$$D_{\text{O}_2} = 13 \exp(-37 \times 10^3/RT)$$

45wt% CaO-40wt% SiO₂-15wt% Al₂O₃ :

$$D_{O_2} = 6.0 \exp(-34 \times 10^3 / RT)$$

4. 考 察

4.1 実験誤差

酸素の透過度測定の相対誤差は (8) 式から誘導される (14) 式で表わすことができる.

$$dP/P = dV/V + dP_{O_2}/P_{O_2} + 2dr/r + da/a + db/b \quad (14)$$

また, (2) および (3) 式から (15) 式が誘導される.

$$dE/E = dT/T + d \ln P_{O_2} / \ln P_{O_2} = dT/T + dP_{O_2} / (P_{O_2} \ln P_{O_2}) \quad (15)$$

(14) および (15) 式より

$$dP/P = dV/V + (dE/E - dT/T) \ln P_{O_2} + 2dr/r + da/a + db/b \quad (16)$$

(16) 式の各項の誤差は, $dV/V = \pm 5\%$, $dE/E = \pm 0\%$, $dT/T = \pm 1\%$, $dr/r = \pm 1\%$, $db/b = \pm 1\%$ である. da/a はスラグを切断するときの精度, 放物面の方程式を決めるときに図面の読取り誤差, 区分求積を行なうときに必然的に伴うスラグ表面付近の高さの誤差などにより決まるもので正確にはわからないが, n が大であるほど小さくなる. ここでは $da/a = \pm 5\%$ と見積つておけば十分と考えられる. また, $\log P_{O_2}$ が -14 ないし -15 であるので $\ln P_{O_2} = -30$ とすると,

$$dP/P = \pm 5\% - 30 \times (\pm 1\%) \pm 2 \times 1\% \pm 5\% \pm 1\% = \pm 43\% \text{ となる.}$$

拡散係数に対する誤差は (13) 式から誘導された (17) 式から求められる.

$$dD/D = dE/E + dt/t + dT/T + 2dL/L \quad (17)$$

ここで $dE/E = \pm 0\%$, $dt/t = \pm 0\%$, $dT/T = \pm 1\%$, $dL/L = \pm 5\%$ とおくと, $dD/D = \pm 11\%$ となる.

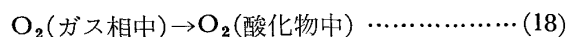
酸素濃淡電池の起電力はガス流量の影響をうける¹⁷⁾ という報告もあり, 上記の誤差以外に流量による起電力の誤差も考えなければならない. しかし, 本研究では基準極に Ni と NiO を用いており比較的流量の影響をうけにくいこと, 透過度の測定では必ずバックグラウンドからの差として測定していること, 拡散係数の測定では一定流量のガス流中での起電力の経時変化から求めるため流量からの誤差が引算のときに消去されてしまうこと, などからガス流量の影響はうけていない, と判断できる.

4.2 スラグへの酸素の溶解形態

気相からスラグ相へ酸素が溶解する形式は 2 つ考えられる. 1 つは, 2 原子分子すなわち O₂ ガスとしてスラグ中に物理溶解する場合であり, もう 1 つは O²⁻ イオ

ンとして化学溶解する場合である.

物理溶解の場合には,



という反応式で書くことができ, この反応の平衡定数を K_1 とすると,

$$K_1 = C_{O_2} / P_{O_2} \quad (19)$$

と書ける. ここで C_{O_2} はスラグ中の O₂ の濃度である. 一方, スラグ中に遷移金属の酸化物が微量でも存在するときには酸素はスラグ中に化学溶解できる. すなわち,



という反応式で書くことができる. ここで, $\oplus$ は positive hole である. この反応の平衡定数を K_2 とすると,

$$K_2 = C_{\oplus}^2 \cdot C_{O^{2-}} / P_{O_2}^{1/2} \quad (21)$$

となる. ここで $C_{\oplus}$ と $C_{O^{2-}}$ は positive hole および O²⁻ イオンの濃度である. 今, スラグの組成を一定とすると, $C_{O^{2-}}$ は一定と考えることができるので

$$K_2' = C_{\oplus} / P_{O_2}^{1/4} \quad (22)$$

となる. K は定数である. FeO 系スラグで (22) 式が成立することを IWAMOTO²⁴⁾ らが報告しているが, その他の研究者たち⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ は n は 6 以上の一定値と報告しているので,

$$K' = C_{\oplus} / P_{O_2}^{1/n} (n \geq 4) \quad (23)$$

とする.

本研究方法では, 酸素の透過度は定常拡散に達したときのスラグ中を通過する酸素の流量から計算しているので, 物理溶解した酸素が透過している場合には,

$$P = D_{O_2} (C_{O_2}(A) - C_{O_2}(B)) \quad (24)$$

となる. ここで $C_{O_2}(A)$ は空間 A に接しているスラグ中の酸素濃度, $C_{O_2}(B)$ は空間 B に接しているスラグ中の酸素の濃度である. (19) 式と (25) 式から

$$P = D_{O_2} K_1 (P_{O_2}(A) - P_{O_2}(B)) \quad (25)$$

となり, 実験条件より $P_{O_2}(A) \gg P_{O_2}(B)$ なので

$$P = D_{O_2} K_1 P_{O_2}(A) \quad (26)$$

となり, 酸素の透過度はシールド管内側の酸素分圧に比例するはずである.

一方, 酸素がスラグ中に化学溶解する場合には, P_{O_2} の高い側では (20) 式において反応が左から右に進行して酸素が溶解し, P_{O_2} の低い側では反応が右から左に進行しスラグ中から酸素が放出される. このときスラグを移動するものは positive hole である. この場合も (23) 式から (25) 式までと同様の手段で

$$P = D_{\oplus} K' P_{O_2}(A)^{1/n} (n \geq 4) \quad (27)$$

が得られる.

したがって, シールド管内側の酸素分圧を変えて透過度を測定し, n の値がどの程度になるかを知ることによ

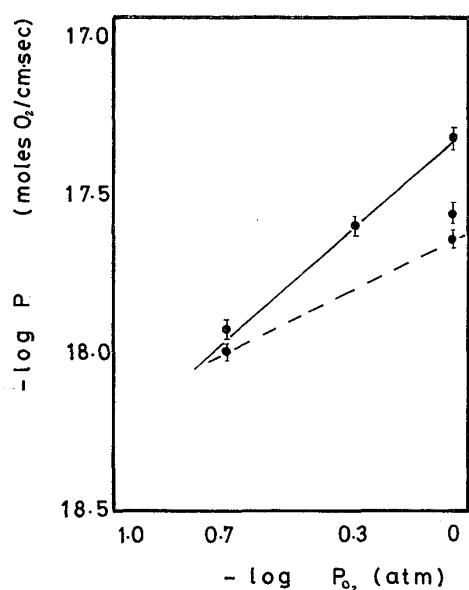


Fig. 10. Relationship between the partial pressure, P_{O_2} , of oxygen gas inside the shield tube and the permeability, P , of oxygen gas through 40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ melt at 1400°C. The solid line shows $P = 4.68 \times 10^{-18} P_{O_2}$. The dotted line shows $P = 2.24 \times 10^{-18} P_{O_2}^{1/2}$.

つて、スラグ中を透過する酸素の形態を推定できる。

シールド管内側の酸素分圧をアルゴン-酸素混合ガスで調節し、酸素の透過度を測定した結果が Fig. 10 である。この結果は、 $n=1$ であることを示しているが、実験値は多少バラツキ、 n 値の最大は 2 である。したがって、スラグ中を移動する酸素の形態は O_2 ガスである、と結論することができる。

4.3 酸素の溶解度

スラグ中を移動する酸素の形態が O_2 ガスであることがわかったので、測定された透過度と拡散係数を用いて (24) 式からスラグ中への O_2 ガスの溶解度を求めることができる。(24) 式で $C_{O_2}(A) \gg C_{O_2}(B)$ とすると

$$P = D_{O_2} \cdot C_{O_2}(A) \dots\dots\dots (28)$$

となり、(28) 式から、測定された P と D_{O_2} から 1 気圧下の酸素雰囲気でのスラグ中への酸素の溶解度が求まる。本研究での測定値の平均値を用いて計算した酸素の溶解度は次のようになった。

25wt% CaO-65wt% SiO₂-10wt% Al₂O₃ :

$$C = 6.7 \times 10^{-10} \exp (44 \times 10^3 / RT)$$

40wt% CaO-40wt% SiO₂-20wt% Al₂O₃ :

$$C = 2.9 \times 10^{-13} \exp (-10 \times 10^3 / RT)$$

45wt% CaO-40wt% SiO₂-15wt% Al₂O₃ :

$$C = 1.3 \times 10^{-13} \exp (6.0 \times 10^3 / RT)$$

なお、単位は mol O₂ / cm³ slag · latm O₂ である。この

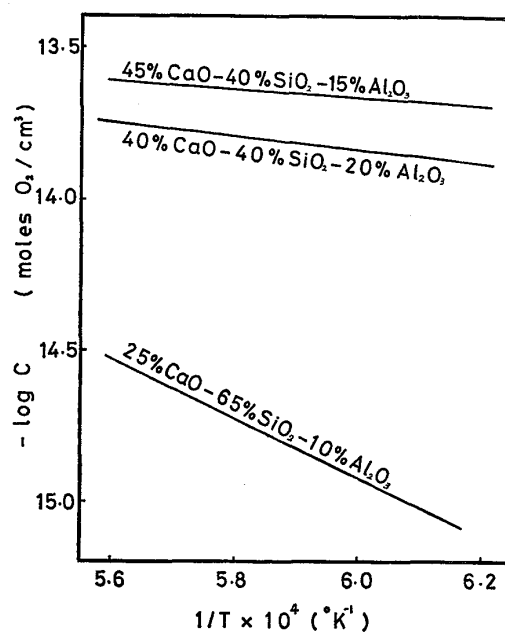


Fig. 11. Relationship between the solubility calculated from permeability and diffusivity and reciprocal temperature of oxygen gas in molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

結果は Fig. 11 にも示した。

これらの結果から、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融スラグに酸素が溶解する量は、ネットワーク・フォーマが多いと溶解量が少なくなること、温度が高くなるにつれて酸素の溶解量が大きくなることがわかった。

溶融ケイ酸塩中へのガスの溶解度の研究は、SASABE, GOTO, SOMENO¹¹⁾ が本方法と類似の方法にて溶融 PbO-SiO₂ 中の酸素の溶解度を、MULFINGER と SCHOLZE⁷⁾ および FRISCHAT と OEL¹²⁾ が CaO-SiO₂ にアルカリ酸化物を添加した系を中心として He および Ne の溶解度を、MULFINGER と MEYER¹³⁾ および MULFINGER が N₂ ガスの物理溶解度を調べている。また、ガスではないが、溶融ケイ酸塩中への金、銀、銅、鉛の物理溶解度を RICHARDSON と BILLINGTON¹⁵⁾ および MEYER と RICHARDSON¹⁶⁾ が測定している。これらの研究結果を総合すると、おおよそ次のようなことがいえる。

1) 酸化物の組成と温度が一定の場合、溶解度は溶解する物質の気相中の分圧に比例する。

2) 溶解度は温度の上昇にしたがって増加する。ただし PbO-SiO₂ 中への O_2 の溶解はこの例にあてはまらない。

3) 溶解度はスラグ中のネットワーク・フォーマが多くなると増大する。ただし、PbO-SiO₂ 中への O_2 の溶解はこの例にあてはまらない。

4) 同一組成の溶融スラグであるならば、溶解度は溶

解する物質の原子あるいは分子直径が大になるにしたがって減少する。

ただし, N_2 の研究では 3) に関しては直接の測定ではなく, MULFINGER が当然 N_2 についても 3) が成立する, と予測しているものである。

以上のことより, 物理溶解した原子や分子は溶融シリカあるいはアルミナの網目構造中の電氣的に中性なホールに入る, と推定されている。

本研究での溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ への O_2 ガスの溶解の場合には, 上記の 3) が成立しない。もしも, 物理溶解している原子や分子が, 溶融シリカあるいはアルミナの網目構造中の電氣的に中性なホールに入るとすると, 溶解度はモル容積が増大するにつれて大きくなるのが自然であり, 少なくともモル容積が増加することによって溶解度が減少する, ということは生じないであろう。Fig. 12 に溶融ケイ酸塩のモル容積とガスの溶解量の関係を従来の研究も含めて示した。ただし, Fig. 12 を作成するに当つてモル容積および溶解度とも 1600°C に外挿した値を用いている。Fig. 12 では本研究結果だけがモル容積の増加とともに溶解度が減少している。 O_2 の溶解度がモル容積の増加とともに減少すること, ならびにケイ酸塩の Si-O および O-O の結合の距離がそれぞれ $1.62 \text{ \AA}$ および $2.67 \text{ \AA}$ であるのに対し, O_2 の最大直径が $3.64 \text{ \AA}$ であること, などから, スラグ中へ

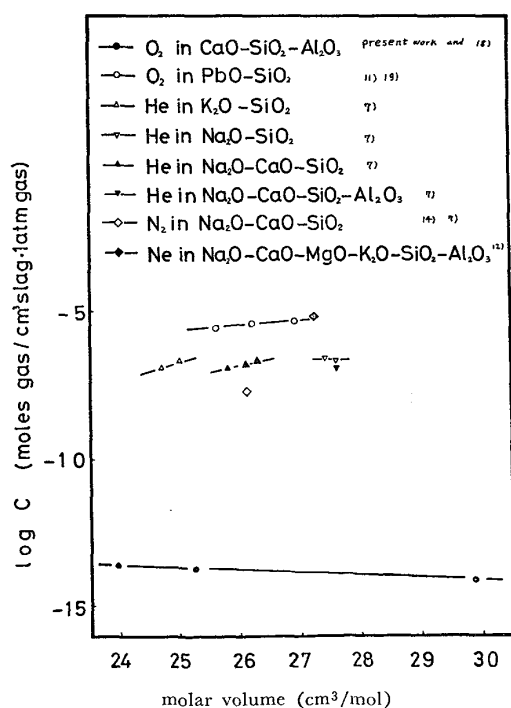


Fig. 12. Relationship between the solubilities of gases and the molar volume of the slags in liquid slags at 1600°C .

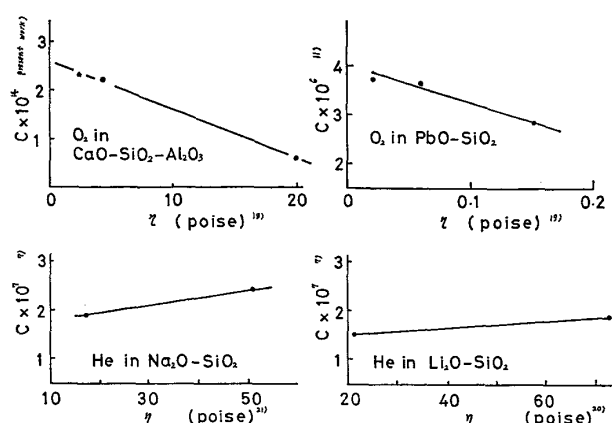


Fig. 13. Relationship between the solubility, C (ordinate, moles gas/ cm^3 slag atm gas), of He or O_2 gas and the viscosity of molten slag at 1600°C .

物理溶解した O_2 ガスが網目構造の電氣的に中性なホールに入る, ということは考えにくい。

溶融ケイ酸塩中に溶解する酸素ガスおよび He ガスの溶解度と粘性の関係を Fig. 13 に示した。ただし, Fig. 13 でも測定値を 1600°C にまで外挿して使用した。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中および PbO-SiO_2 中とも粘性が減少すると酸素の溶解度は大きくなる。これに対し $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ および $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 中への He の溶解度は粘性が大きくなると大きくなる。溶融スラグの粘性が小さくなるということに対応するのであれば, 原子半径の比較的小さい He や金属原子とちがつて, 分子半径の大きい O_2 ガスは網目構造の中には入れずに網目構造の切断点に存在するもの, と推定できる。したがって, スラグ中に溶解した O_2 ガスは溶融酸化物の網目構造の切断点を経由して移動するもの, と考えられる。一方, 粘性が大となると He の溶解度が大きくなることは SiO_2 が増加すると溶解度が大きくなることに対応しており, He の溶解は網目構造の切断点とは関係なく, 網目構造の中に存在することを示唆している。

5. 結 言

溶融スラグ中を透過する酸素の透過度を酸素濃淡電池を用いて測定する方法を考案し, 溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の透過度を測定した。純酸素雰囲気側から溶融スラグを透過してアルゴン中に放出される酸素量は非常に微量なので, 酸素濃淡電池の使用によりはじめて測定が可能となった。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の酸素の透過度は, $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ において $3\times 10^{-19}\sim 6\times 10^{-18} \text{ O}_2 \text{ mol/cm}\cdot\text{s}$ となった。この透過度はスラグ組成が一定

であるならば、温度が高くなると大きくなり、同一温度ではネットワーク・モディファイアの量が多いと大きい。

上記の方法とは別に、溶融スラグ中に溶解した酸素の拡散係数を酸素濃淡電池を用いることにより測定する方法を考案し、透過度を測定したものと同一組成のスラグ中の酸素の拡散係数を測定した。この方法を用いると、溶解酸素の濃度曲線を得るために試料を急冷し切断した後分析するという作業が不要である。そのかわりに、スラグの底の酸素分圧の変化を酸素濃淡電池により時間とともに測定する。測定された拡散係数は $1300^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ で $7 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ であつた。スラグの組成が一定であるならば、拡散係数は温度が高くなると大きくなる。温度が一定のときには、ネットワーク・モディファイアの含有量が大きいと拡散係数は大きくなる。

実験より求めた酸素の透過度および拡散係数から、溶融 CaO-SiO_2 中の酸素ガスの溶解度を計算し、 $7 \times 10^{-16} \sim 2 \times 10^{-14} \text{mol O}_2/\text{cm}^3 \cdot \text{slag} \cdot \text{atm O}_2$ を得た。この溶解度はネットワーク・モディファイアの量が大きくなると大きくなる。溶解度とスラグのモル容積および粘性とを比較し、スラグ中に溶解した O_2 ガスはシリケートのネットワークの切断点付近に存在しているもの、と推定した。

最後に、本研究を遂行するにあたって、御指導とはげましをいただきました千葉工業大学教授籾杏洲博士ならびに東京工業大学助教授 後藤和弘博士に感謝申し上げます。また、実験の一部を担当してくれました千葉工業大学学生篠塚武君 (現 明合金 K. K.) と東 克彦君 (現 中央工学院) にお礼申し上げます。

文 献

- 1) P. J. KOROS and T. B. KING: Trans. Met. Soc. AIME., 224 (1962), pp. 299-306
- 2) Y. OHISHI, H. UEDA, and R. TERAJ: 10th International Congress on Glass, (1974), Kyoto, Japan
- 3) 斎藤恒三, 白石 裕, 西山 昇, 反町健一, 沢田 義行: 金属学会秋期大会一般講演概要 (1972 年 10 月), 名古屋, p. 252
- 4) 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 59 (1973), pp. 715-724
- 5) J. P. COUGHLIN: U. S. Bureau of Mines Bull., No. 542 (1954)
- 6) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, (1964), p. 46 [Oxford press]
- 7) H. O. MULFINGER and H. SCHOLZE: Glastechn. Ber., 35 (1962), pp. 466-478
- 8) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1964), pp. 798-816
- 9) H. LARSON and J. CHIPMAN: J. Metal, September 1953, pp. 1089-1096
- 10) K. S. GOTO, T. KURAHASHI, and M. SASABE: Met. Trans., 8B (1977), pp. 523-528
- 11) M. SASABE and K. S. GOTO: Met. Trans., 5 (1974), pp. 2225-2233
- 12) G. H. FRISCHAT and H. J. OEL: Physics and Chem. Glasses, 8 (1967), pp. 92-95
- 13) H. O. MULFINGER and H. W. MEYER: Glastechn. Ber., 36 (1963), pp. 481-483
- 14) H. O. MULFINGER: J. Amer. Cer. Soc., 49 (1966), pp. 462-466
- 15) F. D. RICHARDSON and J. C. BILLINGTON: Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 65 (1955-56), pp. 273-297
- 16) H. W. MEYER and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 71 (1961-62), pp. 201-204
- 17) 岩瀬正則, 藤村侯夫, 盛 利貞: 日本金属学会誌, 39 (1975), pp. 952-959
- 18) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編: 溶鉄溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会 (1971), p. 59
- 19) H. ITO and T. YANAGASE: Trans. JIM, 1 (1960), pp. 115-120
- 20) J. O. M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE, and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), pp. 1734-1748
- 21) L. SHARTSIS, S. SPINNER, and W. CAPPS: J. Amer. Ceram. Soc., 35 (1952), pp. 155-160
- 22) 三本木貢治, 大森康男: 日本金属学会誌, 21 (1957), pp. 296-300
- 23) C. WAGNER: 後藤和弘博士への私信 (1970 年 5 月)
- 24) N. IWAMOTO, Y. TSUNAWAKI, H. NAGASAWA, T. YOSHIMURA, and N. WAKABAYASHI: Trans. JWRI, 5 (1976), pp. 101-105