

© 1987 ISIJ

溶鉄および溶融スラグ中の成分のトランスポート係数とカップリング現象



後 藤 和 弘*

Transport Coefficients of Components in Molten Iron and Slag and Coupling Phenomena

Kazuhiro Sylvester GOTO

1. 不可逆過程の熱力学とトランスポート係数の定義

熱力学とは宇宙の物質界の森羅万象の自然現象のおこる可能性を示すひとつの学問体系である。したがって熱力学はひとつの宇宙観であるので哲学的性質が強い。エネルギーとかエントロピーというような目に見えない抽象的な概念を用いた三つの法則のみで自然現象すべてをとりあつかう。抽象的学問に弱いといわれている我々日本人にとってはこの学問を深く理解するには相当の努力を必要とする。

熱力学は第1法則、第2法則、第3法則の三つの法則から成り立つて、いろいろな自然現象が最終平衡状態に到達するとどのような状態になるかという予測をすることができる。このように平衡状態をもつばら取り扱う学問体系であるが、その第2法則、すなわちエントロピー増大の法則から派生して、もつばら不可逆過程の現象をとりあつかう分野があり、これを不可逆過程の熱力学と称する。

「鉄と鋼」本誌の昭和32年、第7号、第8号および第10号の3回にわたって当時東京大学助教授であつた松下幸雄先生が「講義」“非可逆現象の取扱い方”と題して、我が国の鉄鋼学界にはじめてこの学問を紹介している^{1)~3)}。

この3回の講義は不可逆過程の熱力学の創立期の第一人者であつたベルギーの I. PRIGOGINE 教授の許可を得て同氏の⁴⁾を松下幸雄先生が具体的な例を用いながら平易に解説しているのでこの3回の講義につけ加えるものは何も無い。

筆者は昭和37年から41年にわたって松下研究室でこの学問分野を学び、後にこの不可逆過程の熱力学に関

係する実験をいくつか行つてきたので以下に紹介する。

不可逆過程の熱力学で興味深いことは、古典熱力学の第2法則を個々の単独の現象にあてはめると生じしないような現象でも同時におこすとカップリング効果で全体のエントロピー生成が正であるかぎりそれらの現象は進行するというのである。

不可逆過程の熱力学でいう単位時間、単位体積あたりのエントロピー生成速度を計算するにはまず線形方程式の紹介からはじめなければならない。本当は松下幸雄先生の講義^{1)~3)}のように化学反応のおきている場合、拡散のおきている場合、熱伝導のおきている場合のそれぞれのエントロピー生成速度はこうなるという説明をつみ重ねてゆき、これらを統一的に考えなおすとエントロピー生成速度はどのようになるかという議論の展開にしなければならないが、本稿では紙面の都合で線形方程式の紹介からはじめる。

今仮りに鉄鋼製錬スラグに関連の深い CaO-SiO_2 2元系融体が温度勾配の存在している条件下で拡散している場合を考えてみよう。

成分は簡便のため Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} と示し、それらを1, 2, 3の数字で表現する。また伝熱現象は4という数字で表現する。ある内部座標に対する Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} の拡散の流束を j_1 , j_2 , j_3 で示し熱伝導速度を j_4 で示すと次のように示される。

$$j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + L_{14}X_4 \quad \cdots \cdots (1)$$

$$j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + L_{24}X_4 \quad \cdots \cdots (2)$$

$$j_3 = L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 + L_{34}X_4 \quad \cdots \cdots (3)$$

$$j_4 = L_{41}X_1 + L_{42}X_2 + L_{43}X_3 + L_{44}X_4 \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで L_{ik} はトランスポート係数とよばれ、 X_i は Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} に作用している拡散の駆動力であり、 X_4 は熱伝導の駆動力であり次のように示される。

昭和61年7月25日受付 (Received July 25, 1986) (依頼解説)

* 東京工業大学工学部教授 工博 Ph. D. (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

Key words: molten iron; molten slag; component; transport coefficient; coupling; thermodynamics; irreversible; kinetics.

$$X_1 = -\frac{d}{dx}(\mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2F\psi) \dots\dots\dots (5)$$

$$X_2 = -\frac{d}{dx}(\mu_{\text{Si}^{4+}} + 4F\psi) \dots\dots\dots (6)$$

$$X_3 = -\frac{d}{dx}(\mu_{\text{O}^{2-}} - 2F\psi) \dots\dots\dots (7)$$

$$X_4 = -\frac{d \ln T}{dx} \dots\dots\dots (8)$$

ここで x は距離, μ_i は化学ポテンシャル, F はファラデー定数, ψ は電位, T は絶対温度である.

(1)~(4) 式は線形の式とよばれトランスポート係数の定義の式である. この線形の式は熱力学の第1, 第2, 第3法則がすべて実験結果にもとづいた経験的法則と同じように実験結果にもとづいた経験則である.

(1)~(4) 式の L_{11} , L_{22} , L_{33} , L_{44} は Diagonal terms とよばれ常に正の値をとる. またそれ以外の L_{ik} ($i \neq k$) は Cross terms とよばれ正や負の値をとりカップリング現象の程度を定量的に示している.

したがって (1)~(4) 式で定義されるトランスポート係数を定量的に知ることはいろいろな種類のカップリング現象のおきる程度を知る上でたいへん重要になってくる. また L_{ik} を求める目的はカップリング現象のおきる速度を知ることに役立つばかりでなく, 拡散係数, 電気伝導度, イオンの輸率, 熱起電力, 熱拡散のソレー係数などいろいろの物理的性質の相互関係を定量的に明らかにする上でもたいへん便利である.

2. カップリング現象とエントロピー生成速度

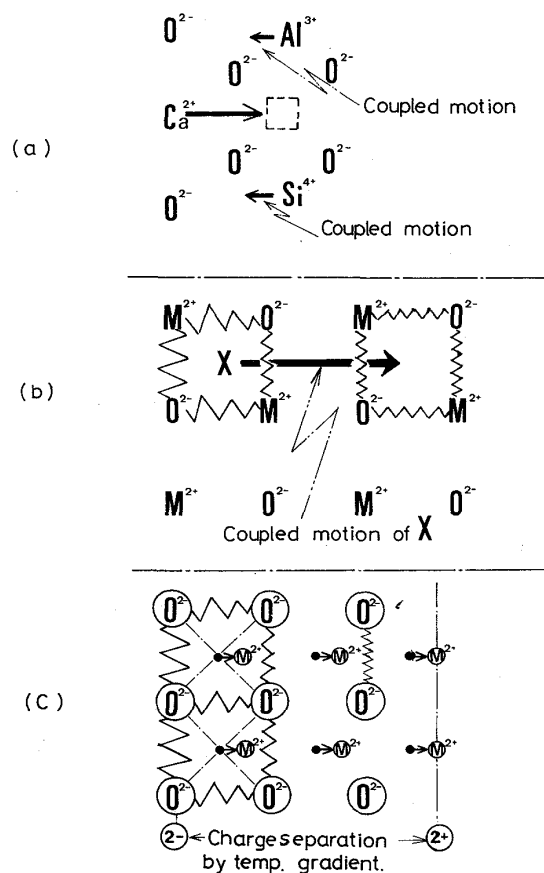
二つの現象がカップリングするためには二つのマイクロ機構が直接的関係を有していなければならない.

Fig. 1 は上から (a) カチオン同志の拡散のカップリング, (b) 伝熱と酸化物 MO 中不純物 X の拡散のカップリング, (c) 伝熱と金属酸化物 MO のチャージ分離 (熱起電力) とのカップリングの微細機構を概念的に示した図である.

(a) においては $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 液体中で CaO と SiO_2 のみに濃度勾配がある場合, Al_2O_3 は均一濃度で拡散の駆動力は Al^{3+} に作用していないにもかかわらず, Ca^{2+} のジャンプにより電気的中性条件よりすこし「 Al^{3+} も」左に移動する可能性があることを示している.

(b) の M^{2+} イオンと O^{2-} イオンの間のギザギザは熱振動の振幅を示している. すなわち振幅の大きい左方から右方へ伝熱がおきていて, 振幅勾配のため MO 中にある不純物 X が左右どちらかに拡散ジャンプする可能性を示している.

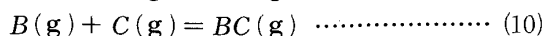
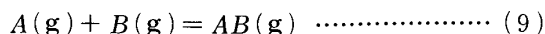
(c) はイオン性結合をしている金属酸化物 MO の熱起電力の生ずる原因を概念的に説明した図であり, M^{2+} と O^{2-} の平均存在位置が温度勾配のため一定温度下での存在位置から少し移動したためと説明している.



(a) Coupling among ternary diffusion jumps (b) Coupling between heat conduction and diffusion of X dissolved in MO (c) Coupling between heat conduction and charge separation in an ionic crystal MO

Fig. 1. Three conceptual pictures to show three kinds of coupling phenomena.

Fig. 1 は拡散, 伝熱, 熱起電力などのカップリングを説明したが, 化学反応速度そのものが律速になっている二つの化学反応がカップリングする場合を考えてみよう.

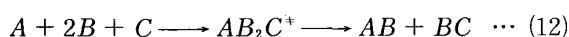


(9) と (10) がカップリングしているというためには (9) の反応のエントロピー生成速度 (dS_1/dt) はプラス, (10) のそれ (dS_2/dt) はマイナス, しかしその和がプラスであるときはじめて二つの化学反応はカップリングしていると言う. すなわち

$$\frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} > 0, \text{ ただし } \frac{dS_2}{dt} < 0 \dots\dots\dots (11)$$

こんなことが生起するためには中間活性体が例えば AB_2C のように ABC の3成分を含有している必要がある.

すなわち



このようにカップリング現象が生じる場合には必ずそ

の微細機構において何らかの直接的原因がなければならぬ。さて、エントロピー生成速度 ($\text{cal/s}\cdot\text{cm}^3$) は、次のように示される⁴⁾。

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i X_i j_i \quad \dots\dots\dots (13)$$

例えば二つの流束のみがある場合には

$$j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \quad \dots\dots\dots (15)$$

この2式を (13) 式に代入すると

$$\frac{dS}{dt} = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \quad \dots\dots\dots (16)$$

このエントロピー生成速度が X_1 と X_2 のどんな値に対しても正であるためには初歩的な代数学より、

$$L_{11} > 0, L_{22} > 0 \text{ かつ } (L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22} \quad \dots\dots\dots (17)$$

この関係は dS/dt が正でなければならないという熱力学第2法則から得られたことになる。またオンセーガーの相反定理から

$$L_{12} = L_{21} \quad \dots\dots\dots (18)$$

この有名な定理の証明は文献4)にある。

さてこのように L_{ik} の値を定量的に知ることができると (16) 式にしたがつていろいろなカップリング現象がおきているその場所の 1 s , 1 cm^3 あたりのエントロピー生成速度が何カロリー/度であるかが定量的に求められる。 L_{ik} を定量的に知ることができればこのような学問の問題に定量的な解答を与えることができる。

松下幸雄先生が約30年前に「鉄と鋼」で3回にわたって講義された不可逆過程の熱力学を鉄鋼製錬工程に応用するには、高炉か転炉内で生起しているであろう諸現象を整理して実験室的に再現して、その L_{ik} を定量的に測定しなければならない。

3. トランスポート係数 L_{ik} と実測可能な諸物性値との関係

さて L_{ik} を溶鉄や高炉スラグ、転炉スラグについて実測にもとづいて求めようとする場合に (1)~(4) 式をもう少し整理して L_{ik} と実測可能な諸物性値との関係式を求めておかなければならない。例えば (1) 式に (5)~(8) 式を代入して非等温の条件で CaO-SiO_2 融体中を Ca^{2+} が拡散している場合の拡散フラックスを書いてみよう。

$$\begin{aligned} j_{\text{Ca}^{2+}} = & -L_{11} \frac{d}{dx} (\mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2F\psi) - L_{12} \frac{d}{dx} \\ & (\mu_{\text{Si}^{4+}} + 4F\psi) - L_{13} \frac{d}{dx} (\mu_{\text{O}^{2-}} - 2F\psi) \\ & - L_{14} \frac{d}{dx} (\ln T) \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

この (19) 式の不便な点は原理的に実測不可能な Ca^{2+} , Si^{4+} や O^{2-} のようなイオンの化学ポテンシャルを含んでいることである。また電位 ψ は実測可能であるがこのような項が入っていると (19) は不便である。

したがって (19) 中のイオンの化学ポテンシャルを CaO や SiO_2 のような化合物の活量におきかえ、また電位も成分の活量におきかえておくと他の実測可能な諸物性値から L_{ik} が比較的簡単に計算で求められる。

この L_{ik} と諸物性値の関係を示す理論的関係式の導出方法は文献5)と6)に詳述してあるので以下に得られた関係式のみを示す。

今仮りに一定温度で $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3元系液体スラグ中に濃度勾配があり相互に拡散している場合の CaO と SiO_2 の拡散の外部座標に対するフラックスはそれぞれ次のごとく示される。

$$J_{10} = -\tilde{D}_{10-10}^{30} \frac{dC_{10}}{dx} - \tilde{D}_{10-20}^{30} \frac{dC_{20}}{dx} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$J_{20} = -\tilde{D}_{20-10}^{30} \frac{dC_{10}}{dx} - \tilde{D}_{20-20}^{30} \frac{dC_{20}}{dx} \quad \dots\dots\dots (21)$$

ここで $\tilde{D}_{ik}$ は相互拡散係数マトリックスとよばれるもので (20) 式と (21) 式は3元拡散のFickの第1法則であり、したがって実験式である。また $\tilde{D}_{ik}^{30}$ と上ツキの位置に30がついているのは $J_{30} = -(J_{10} + J_{20})$ という近似を用いていることを意味している。もし拡散によつて体積変化の生じない場合はこの近似は正しくなり、かつ (20) 式、(21) 式は厳密に外部座標に対する拡散フラックスとなる。

(20) 式と (21) 式で定義される $\tilde{D}_{ik}$ は拡散対の一定時間拡散実験の後の濃度分布より求めることができる^{7,8)}。

この実測可能な $\tilde{D}_{ik}$ と L_{ik} の関係は少し長い式になるが $\tilde{D}_{10-10}^{30}$ を例にとつて示すと以下ようになる。

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{10-10}^{30} = & \frac{RT}{C} \left[\frac{C_{20} + C_{30}}{C_{10}} T_{11} - T_{21} - T_{31} \right. \\ & \left. - \frac{C_{10}}{C_{30}} \left(\frac{C_{20} + C_{30}}{C_{10}} T_{13} - T_{23} - T_{33} \right) \right] \Gamma_{10} \quad \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

ここで C は $C_{10} + C_{20} + C_{30}$ であり Γ_{10} は成分10の活量によつてきまる熱力学的ファクターである。(22) 式の中の T_{ik} は L_{ik} を単純にかけたりたしたりしたもので L_{ik} がわかれば簡単にわかる項である^{5,6)}。

(22) 式と同じような関係式が $\tilde{D}_{10-20}^{30}$, $\tilde{D}_{20-10}^{30}$, $\tilde{D}_{20-20}^{30}$ についても得られるので (20) 式、(21) 式で定義された $\tilde{D}_{ik}$ と L_{ik} の厳密な関係式が四つ得られる。

次にイオン電導を示す多元系スラグの電導度 σ と L_{ik} の関係は次のように示すことができる⁶⁾。

$$\sigma = F^2 \sum_i \sum_k z_i z_k L_{ik} \quad \dots\dots\dots (23)$$

ここで F は前も出てきたがファラデー常数である。

イオンのトレーサー拡散係数 D_i^{tr} と L_{ik} の関係は LAITY⁹⁾ が次のように書いている。

$$D_i^{tr} = \frac{L_{ii}RT}{C_{i0}} \quad \dots\dots\dots (24)$$

r 成分を基準にした i 成分のヒットルフの輸率は次のようになる。

$$n t_i^r = \frac{Z_i}{S} \sum_k z_k \left(L_{ik} - L_{rk} \frac{C_i}{C_r} \right) \dots \dots \dots (25)$$

ここで S は L_{ik} の関数である⁶⁾.

はじめの方に出てきた (4) 式の L_{44} と熱伝導度 λ の関係は次のごとくなる.

$$L_{44} = T\lambda \dots \dots \dots (26)$$

ここで T は絶対温度である.

次に熱拡散のソレー係数 s と L_{ik} の関係を示す. 今仮りに CaO-SiO_2 の均一な液体にある一定の温度勾配をつけ非常に長時間そのまの温度勾配に保持する. すると CaO と SiO_2 は熱拡散をおこし最終的には一定の濃度分布になる. ソレー係数 s はこの最終濃度分布より次のごとく定義される.

$$s \equiv \left(\frac{d \ln N_{\text{CaO}}}{dx} \right) / \left(\frac{dT}{dx} \right) = \frac{d \ln N_{\text{CaO}}}{dT} \dots (27)$$

ここで N_{CaO} は CaO のモル分率である.

CaO の希薄溶液ではこの s と L_{ik} は次の関係にある.

$$s = \left(\frac{1}{RT^2} \right) \times \left(\frac{T_{13}}{T_{11}} \right) \dots \dots \dots (28)$$

ここで T_{ik} は (22) 式の中の T_{ik} と同じ性質のものである.

次に以下のような電池の熱起電力を考えてみよう.

$T_1, P_{\text{O}_2}^{\text{I}}, \text{Pt} | \text{CaO-SiO}_2 (\text{均一濃度液体}) | \text{Pt}, P_{\text{O}_2}^{\text{II}}, T_2$

この電池の電解質は Ca^{2+} イオン電導体の液体 CaO-SiO_2 であり左右の電極の温度と酸素分圧が異なっている. この場合の実測される起電力は次のようになる⁶⁾.

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{4F} [\mu_{\text{O}_2}(T_2, P_{\text{O}_2}^{\text{II}}) - \mu_{\text{O}_2}(T_1, P_{\text{O}_2}^{\text{I}})] \\ & - \frac{1}{2F} [\mu_{\text{CaO}}(T_2) - \mu_{\text{CaO}}(T_1)] \\ & + \frac{1}{2F} \int_{T_1}^{T_2} \left(S_{\text{Ca}^{2+}} + \frac{Q_{\text{Ca}^{2+}}}{T} \right) dT \\ & - \frac{1}{F} \int_{T_1}^{T_2} \left(S_e^{\text{Pt}} + \frac{Q_e^{\text{Pt}}}{T} \right) dT \dots \dots \dots (29) \end{aligned}$$

この式の右辺第 1 項と第 2 項は正味の電池反応に対する ΔG によって生じる反応の起電力であり, 第 3 項の積分項は液体 CaO-SiO_2 の絶対熱電能であり, 最後の積分項は固体白金の絶対熱電能である. 式の中の $S_{\text{Ca}^{2+}}$ は CaO-SiO_2 液体中の Ca^{2+} イオンの部分モルエントロピーであり, $Q_{\text{Ca}^{2+}}$ は Ca^{2+} イオンの CaO-SiO_2 中のトランスファー熱である. また S_e^{Pt} は固体白金中の電子の部分モルエントロピーであり, Q_e^{Pt} は白金中のエレクトロンのトランスファー熱である.

(29) 式で示す起電力と L_{ik} との直接的な関係式は得られないが, L_{ik} は Q_i と比較的簡単な関係式が得られる⁶⁾ ので, E と L_{ik} は間接的には関係づけることができる.

なお電池に用いた CaO-SiO_2 液体電解質ははじめは均一組成になつていますが, T_1 と T_2 は異なるのでい

れは熱拡散を生じ濃度勾配を生じるので (29) 式の起電力も時間と共に右辺第 2 項が変化するが, CaO と SiO_2 の熱拡散はかなりおそいと考えられるので初期の起電力を測定すればよい.

以上のように (1) ~ (4) 式で定義されたトランスポート係数 L_{ik} と実測可能ないろいろな物性値との関係式が得られたので L_{ik} を種々の多元系について定量的に求めることが可能になった. 以下において二, 三の実例を示すが, その前に「トランスポート係数を知るとどんな便利なことがあるか?」をもう一度考えてみよう. 上記の (22) 式より (29) 式にわたつて L_{ik} と諸物性値との関係が示してあるので L_{ik} がわかつてしまえば測定されていない物性値を推定できることになる. また間接的にではあるが, L_{ik} をととして物理的意味の異なる二つの物性値の間の相互の関係が得られるので L_{ik} さえわかつておれば, 一方を他方から推定できる.

例えば文献 10) に示してあるように, Ca^{2+} が電気をはこぶ液体 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ中の NERNST-EINSTEIN 式は次のようになる.

$$\sigma = F^2 \left(\frac{4C_1}{RT} D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{tr}} + 8L_{12} + 6L_{13} - 4L_{10} \right) \dots (30)$$

ここで σ はスラグの電導度, C_1 は Ca^{2+} の濃度, $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{tr}}$ は Ca^{2+} イオンのトレーサー拡散係数, L_{ik} はトランスポート係数で 1, 2, 3, 0 はそれぞれ Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} を意味する.

4. 溶鉄, 溶融スラグ中の成分のトランスポート係数の推定

低融点合金の熱拡散を測定した研究はいくつかあるが¹¹⁾, 溶鉄中の熱拡散を研究したのは鰐部吉基先生と坂尾弘先生の 1973 年の研究¹²⁾, 筆者らによる 1982 年の研究しかない¹³⁾.

溶鉄にもうひとつの成分 X が入っている場合の X の拡散のフラックスと伝熱のフラックスはそれぞれ次のようにかける.

$$j_1 = -L_{11} \frac{d\mu_X}{dx} - L_{12} \frac{d \ln T}{dx} \dots \dots \dots (31)$$

$$j_2 = -L_{21} \frac{d\mu_X}{dx} - L_{22} \frac{d \ln T}{dx} \dots \dots \dots (32)$$

ここで μ_X は X 成分の化学ポテンシャルである.

この式の L_{11} は (24) 式により各成分のトレーサー拡散係数の文献値より計算できる. また, L_{22} も (26) 式にしたがつて熱伝導度の文献値より計算される. L_{12} ($=L_{21}$) は (28) 式より次のように計算される.

$$s = \frac{1}{RT^2} \times \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{d \ln N_i}{dT} \dots \dots \dots (33)$$

なおこのソレー係数は本によつては上の (33) 式にマイナスを付した定義もある¹⁴⁾ ので注意を要する.

(31) 式と (32) 式で定義される 4 個の L_{ik} を求める

には溶鉄中のトレーサー拡散係数や熱伝導度はいろいろ測定値が文献にあるので熱拡散のソレー係数のみ実測すればよい。

Fig. 2 は細いアルミナ管の中に溶鉄を入れ上部を高温、下部を低温にして長時間保持する実験法の説明図である。

長時間保持後、急冷し棒状の鉄サンプルを縦に切り断面をよくみがきX線マイクロアナライザーで成分の濃度

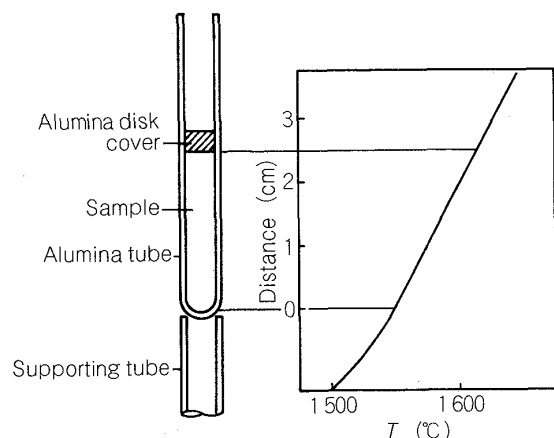


Fig. 2. Schematic picture of a long Alumina crucible with a fixed temperature gradient.

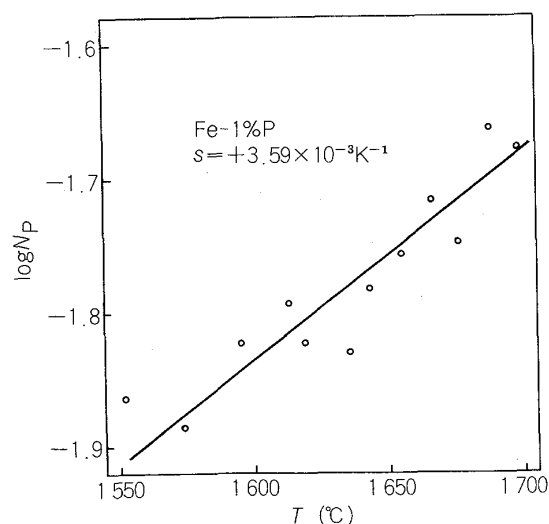


Fig. 3. A steady state distribution of phosphorus in liquid iron after thermomdiffusion. The solet coefficient is $3.59 \times 10^{-3}/K$.

分布を分析する。実験方法の詳細は文献 13) にある。

Fig. 3 は一例として Fe-1 wt% P 合金の上方を $1700^{\circ}C$ にし下方を $1550^{\circ}C$ に長時間 (18~40 h) 保持した後の P の分析結果であり、サンプルの長さは約 30 mm である。

この図より、P は 1 wt% 含有の場合は高温側に拡散することがわかり、ソレー係数は $+3.59 \times 10^{-3}/K$ となった。

同様の実験結果を 12 wt% Si, 11% P, 10% P, 5% Si, 6% Ni, 3% P, 4% Cr, 1% P (いずれも配合重量%を示す) の測定結果を Fig. 4 に示す。図中点線の Si と P についての測定結果は鰐部吉基、坂尾弘両先生の先駆的研究結果である。

Table 1 は Fig. 4 の右京、後藤の測定結果より計算した L_{ik} の値を示している。この表の温度は平均温度であり、 D^{tr} は各成分のトレーサー拡散係数の文献値である。

Table 1 の L_{12} ($=L_{21}$) の値は決して無視できないくらい大きな値であり、溶鉄中の伝熱と成分の拡散には比較的大きなカップリング効果があることが判明した。

次に高炉スラグの基本系である 40 wt% CaO-20% Al_2O_3 -40% SiO_2 の $1500^{\circ}C$ における等温多元拡散の場

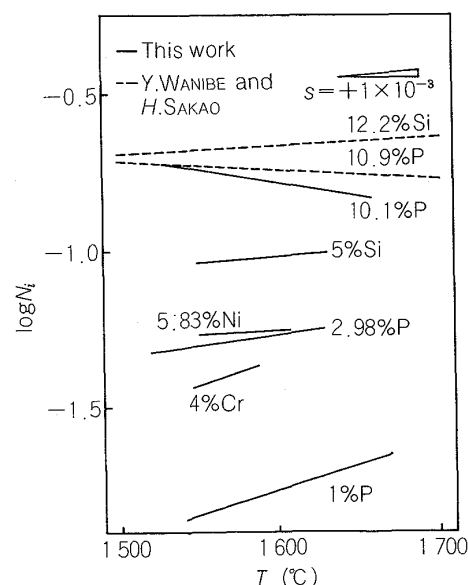


Fig. 4. Steady state distribution of solutes in liquid iron after thermomdiffusion.

Table 1. The results of calculation for s , L_{11} , $L_{12}=L_{21}$, L_{22} and the data of tracer diffusivity used for calculation.

Solute	Temp. (°C)	s (K^{-1})	D^{tr} (cm^2/s)	L_{11} ($mol^2/cal \cdot cm \cdot s$)	$L_{12}=L_{21}$ ($mol/cm \cdot s$)	L_{22} ($cal/cm \cdot s$)
10.1% P	1300	-7.88×10^{-4}	1.0×10^{-5}	7.3×10^{-11}	2.9×10^{-7}	1.4×10^2
10.1% P	1597	-1.61×10^{-3}	2.5×10^{-5}	1.5×10^{-10}	1.7×10^{-6}	1.77×10^2
2.98% P	1577	$+1.43 \times 10^{-3}$	2.5×10^{-5}	4.6×10^{-11}	-4.4×10^{-7}	1.77×10^2
0.99% P	1610	$+3.78 \times 10^{-3}$	2.07×10^{-5}	1.28×10^{-11}	-3.2×10^{-7}	1.77×10^2
5.0% P	1590	$+7.39 \times 10^{-4}$	4.19×10^{-5}	1.37×10^{-10}	-6.6×10^{-7}	1.77×10^2
5.83% Ni	1585	$+5.72 \times 10^{-4}$	5.10×10^{-5}	1.06×10^{-10}	-6.0×10^{-7}	1.77×10^2
4.0% Cr	1567	$+4.06 \times 10^{-3}$	3.25×10^{-5}	4.85×10^{-11}	-1.3×10^{-7}	1.77×10^2

合の L_{ik} を推定してみよう. 成分を示す方法はいろいろあるが簡便のため元素イオンをとり拡散のフラックスの式を書くと次のようになる.

$$j_{Ca^{2+}} = -L_{11} \nabla \eta_{Ca^{2+}} - L_{12} \nabla \eta_{Al^{3+}} - L_{13} \nabla \eta_{Si^{4+}} - L_{10} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (34)$$

$$j_{Si^{4+}} = -L_{21} \nabla \eta_{Ca^{2+}} - L_{22} \nabla \eta_{Al^{3+}} - L_{23} \nabla \eta_{Si^{4+}} - L_{20} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (35)$$

$$j_{Al^{3+}} = -L_{31} \nabla \eta_{Ca^{2+}} - L_{32} \nabla \eta_{Al^{3+}} - L_{33} \nabla \eta_{Si^{4+}} - L_{30} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (36)$$

$$j_{O^{2-}} = -L_{01} \nabla \eta_{Ca^{2+}} - L_{02} \nabla \eta_{Al^{3+}} - L_{03} \nabla \eta_{Si^{4+}} - L_{00} \nabla \eta_{O^{2-}} \quad (37)$$

ここで $\nabla \eta_i$ は i イオン種の電気化学ポテンシャル勾配であり, L_{ik} の ik の 1, 2, 3, 0 はそれぞれ Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} に対応する.

(34) ~ (37) 式で定義される L_{ik} は 16 個あるがオンセーガーの相反定理により未知数の L_{ik} の数は 10 個に減る. 更に次のような DEGROOT and MAZUR の式¹⁴⁾により未知数は 4 個減り, 6 個のみになる.

$$L_{11} + L_{12} + L_{13} + L_{10} = 0 \quad (38)$$

$$L_{21} + L_{22} + L_{23} + L_{20} = 0 \quad (39)$$

$$L_{31} + L_{32} + L_{33} + L_{30} = 0 \quad (40)$$

$$L_{01} + L_{02} + L_{03} + L_{00} = 0 \quad (41)$$

未知数である L_{ik} は 6 個なので, 6 種類の物性値の信頼できる文献値を用いれば 16 個すべての L_{ik} は求められることになる. 用いた 1500°C のこの組成のスラグの物性値は以下のごとくである.

$$D_{Ca^{2+}}^T = 2.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_{Al^{3+}}^T = 6.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_{Si^{4+}}^T = 2.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\sigma = 0.127 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}, \quad t_{Ca^{2+}} = 0.95, \quad t_{Al^{3+}} = 0.05$$

次の Table 2 はこれらの物性値を用いて求めた 16 個の L_{ik} を ($\text{mol}^2/\text{cal} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$) の単位で示してある.

この Table 2 に示した L_{ik} は (17) 式で示した条件を完全に満足している. 計算の詳細は文献 15) にある.

さて Table 2 のごとく L_{ik} がもとまったので (20) 式, (21) 式で定義される相互拡散係数 $\tilde{D}_{ik}$ も求められる. L_{ik} がわかると便利なのがいろいろあるが, $\tilde{D}_{ik}$ を実験せずとも得られるのも便利であろう.

$$\tilde{D}_{10-10}^{\text{30}} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\tilde{D}_{10-20}^{\text{30}} = -1.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\tilde{D}_{20-10}^{\text{30}} = -1.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\tilde{D}_{20-20}^{\text{30}} = 2.04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$\tilde{D}_{ik}$ が求められたので, 今仮りに 1500°C で 40 min

Table 2. Estimated L_{ik} at 1500°C for molten 40% CaO -20% Al_2O_3 -40% SiO_2 system¹⁵⁾.

$L_{11} = 1.1 \times 10^{-11}$	$L_{13} = -2.0 \times 10^{-12}$
$L_{22} = 1.8 \times 10^{-12}$	$L_{23} = -5.5 \times 10^{-13}$
$L_{33} = 1.1 \times 10^{-12}$	$L_{10} = -7.1 \times 10^{-12}$
$L_{00} = 5.1 \times 10^{-12}$	$L_{20} = 6.1 \times 10^{-13}$
$L_{12} = 1.9 \times 10^{-12}$	$L_{30} = 1.5 \times 10^{-12}$

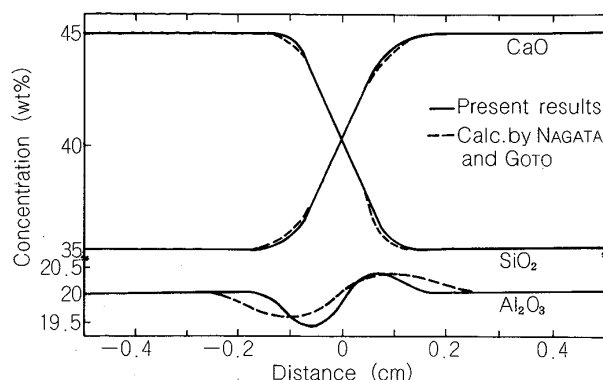


Fig. 5. Concentration distribution of CaO , SiO_2 and Al_2O_3 after diffusion of 40 min at 1500°C . The broken lines are estimated from the transport coefficients and the solid lines are experimental results.

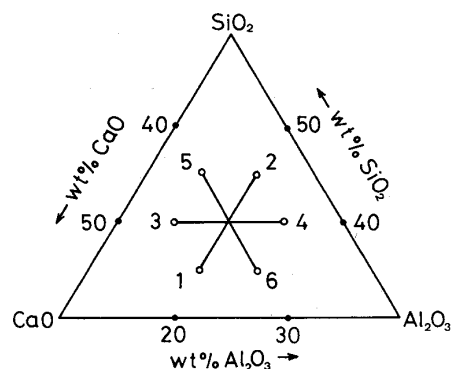


Fig. 6. A diagram to show compositions of six kinds of the slag samples of lime-silica-alumina ternary system used for the diffusion couple experiment.

だけ拡散対で相互拡散実験を行った後の CaO , SiO_2 , Al_2O_3 の濃度分布を推定してみよう. Fig. 5 の点線が推定結果である. この図は CaO と SiO_2 の相互拡散にカップリングして濃度が均一な Al_2O_3 が Up-Hill 拡散していることを意味している. この点線の推定結果を実験で実際に証明した結果が実線のカーブである. 比較的良く一致しているので Table 2 に示した L_{ik} の値は妥当な値であることがわかった.

相互拡散対による実験の詳細は文献 16) にあるが, その概略を記すると Fig. 6 に示すように図中の 1, 2, 3, 4, 5, 6 の 6 種の組成の液体を高温から急冷し棒状のガラス状のサンプルをつくる. 次に 1 と 2, 3 と 4, 5 と 6 のごとき三つの種類の拡散対を作り, 比重の重い方を下方に細いアルミナ管にピッタリはめ込んで所定の拡散温度に加熱保持する.

Fig. 7 は 1500°C で 20 min, 40 min, 80 min 保持した後の各成分の wt% と $x/\sqrt{t}$ の関係図である. 拡散時間は 3 種類なのに $x/\sqrt{t}$ に対してプロットすると理論どおり同一の曲線の上になるので実験は成功していると考えられる.

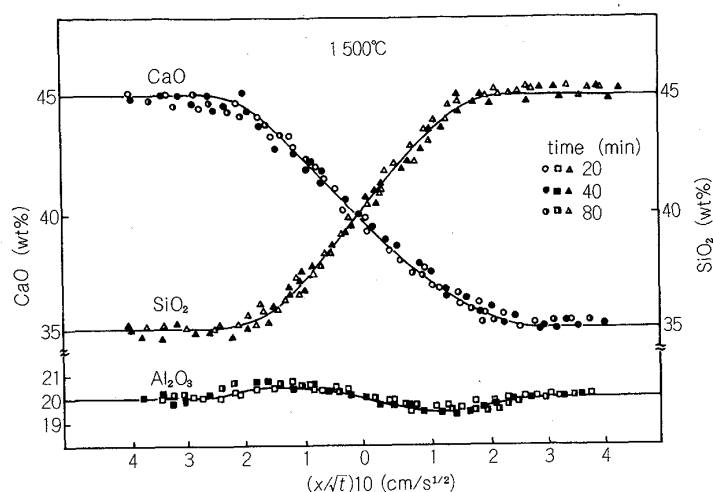


Fig. 7. Relation between weight percentages of the components and distance divided by square root time after diffusion for 20, 40 and 80 min at 1500°C.

52本の拡散対で1450, 1500, 1550°Cの三つの温度で拡散実験を行い次のように $\bar{D}_{ik}$ を温度の関数として得ている¹⁶⁾.

$$\bar{D}_{10-10}^{30} = 8.9 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{254000}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (42)$$

$$\bar{D}_{10-20}^{30} = -2.5 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{194000}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (43)$$

$$\bar{D}_{20-10}^{30} = -4.0 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{178000}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (44)$$

$$\bar{D}_{20-20}^{30} = 6.12 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{318000}{RT}\right) (\text{m}^2/\text{s}) \quad (45)$$

上記の四つの式中の活性化エネルギーはJ/molで与えてある。

現在、溶鉄・熔融スラグ中の成分のトランスポート係数の計算は以上のように2元系熔融鉄合金と40 wt% CaO-20% Al₂O₃-40% SiO₂の二つの場合についてのみ可能である。しかし、次節で示すような諸物性値の測定が蓄積されれば将来は3元系鉄合金、多成分系製鉄スラグあるいは製鋼スラグ、多元系耐火物中ならびにその粒界拡散などについてもいろいろな場合についてのトランスポート係数が求められるようになるであろう。

5. トランスポート係数を計算するための諸物性値の測定

種々の組成範囲の溶鉄、熔融スラグのトランスポート係数を広い温度範囲で計算するには諸物性値の測定がまだまだ不足している。これを補うために筆者らはいくつかの物性値の測定を行ってきた。以下にその測定法と測定結果を簡略に紹介する。Fig. 8は文献13)に詳細が

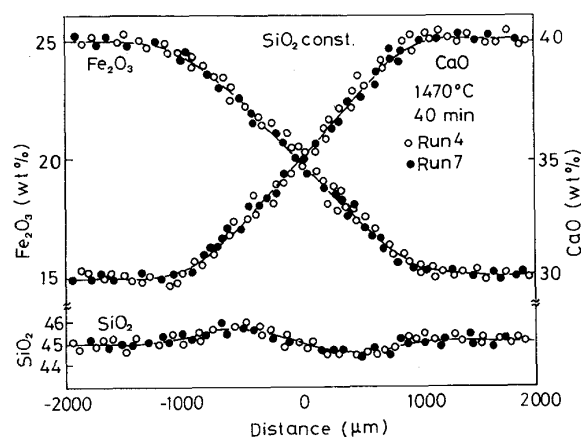


Fig. 8. Distribution of Fe₂O₃, SiO₂ and CaO after diffusion of 40 min at 1470°C.

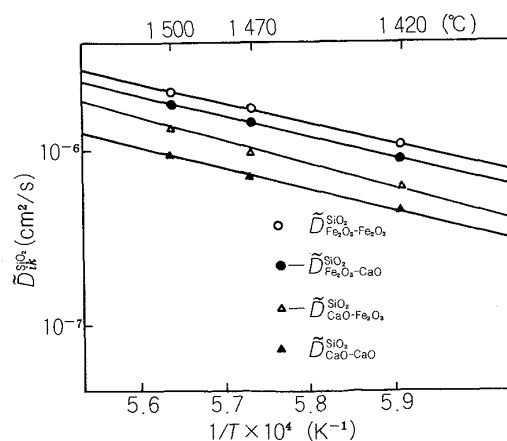


Fig. 9. Relation between logarithm interdiffusivities and reciprocal absolute temperature for ternary system of Fe₂O₃, CaO and SiO₂.

あるが、液体CaO-Fe₂O₃-SiO₂3元系スラグの1470°C, 40 minの拡散実験後の濃度分布でありSiO₂にUp-Hill diffusionがみとめられる。

Fig. 9はこの3元系液体の相互拡散係数マトリックスのアーレニュースプロットであり、クロス項は2個共にマイナスの値をとっている。 $\bar{D}_{ik}$ の絶対値は約 10^{-6} cm²/s くらいである。文献 13) の Fig. 12, 13, 14 に示してあるように Fe₂O₃, SiO₂, CaO にいずれも Up-Hill diffusion がみとめられたので、Fe³⁺, Ca²⁺, Si⁴⁺ の拡散ジャンプには無視できない程度のカップリング現象があることが判明した。

Fig. 10 はスラグ中の熱拡散の一例である。溶媒として用いたスラグは 40 wt% CaO-40% SiO₂-20% Al₂O₃ でこれに第 4 の金属酸化物として Fe₂O₃ を 2.9% くらい添加した。

実験には Fig. 2 に示したようなたて型の細長いアルミナ管を用いた。

Fig. 11 は同じく 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃ に P₂O₅, MgO, TiO₂, Fe₂O₃, あるいは MnO を添加した場合の

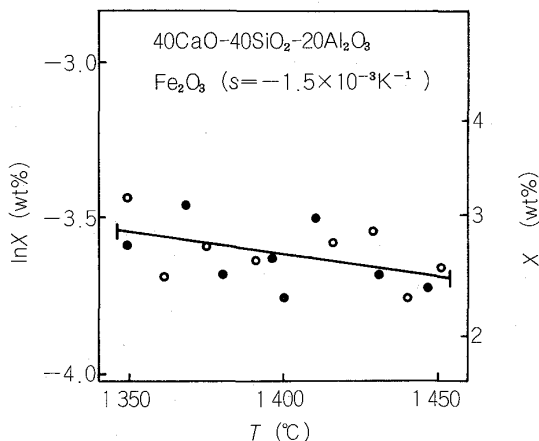


Fig. 10. Distribution of Fe₂O₃ in 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ after thermodiffusion.

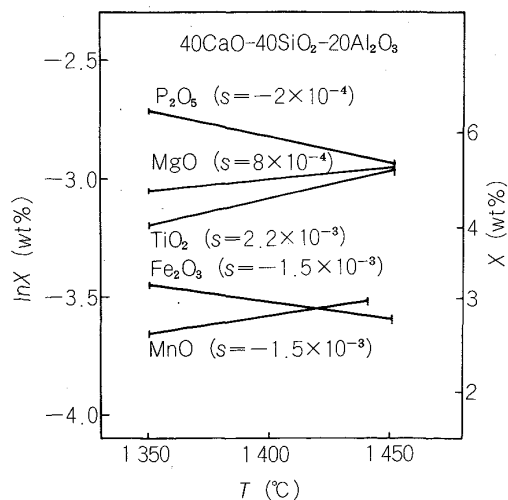


Fig. 11. Distribution of various solute oxides dissolved in a solvent of 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ after the thermodiffusion.

熱拡散実験の結果を示している。溶媒として用いた CaO-SiO₂-Al₂O₃ の各成分も熱拡散現象を多少おこしているにちがいないが、X線マイクロアナライザーの分析精度では均一に観察された。図中に書き込んであるソレー係数は溶媒と溶質の擬2元系として計算した結果である。

Fig. 12 は 25 wt% Fe₂O₃-30 wt% CaO-45 wt% SiO₂ を溶媒とした場合の TiO₂, NiO, P₂O₅, MnO, MgO の熱拡散実験後の定常濃度分析を示している。文献 13) の Table 2 にソレー係数が報告してあるが、本稿の s の定義を用いるとその符号が逆になっている。

さて次に液体スラグの熱起電力の測定について記する。熱起電力は (29) 式の所で記したように直接 L_{ik} とは関係しないがトランスファー熱 Q_i を通して関係づけることができる⁶⁾。したがって将来 L_{ik} をいろいろな組成や温度で求める場合に熱起電力の測定値があると良い。

Fig. 13 は液体スラグを細長いボートに入れ、左右の温度に差をつける方法を示している。液体スラグは温度差によって対流するのでこれを防止するために中間に二つのせきをつくる。左右に Pt-13%Rh-Pt 熱電対のホッ

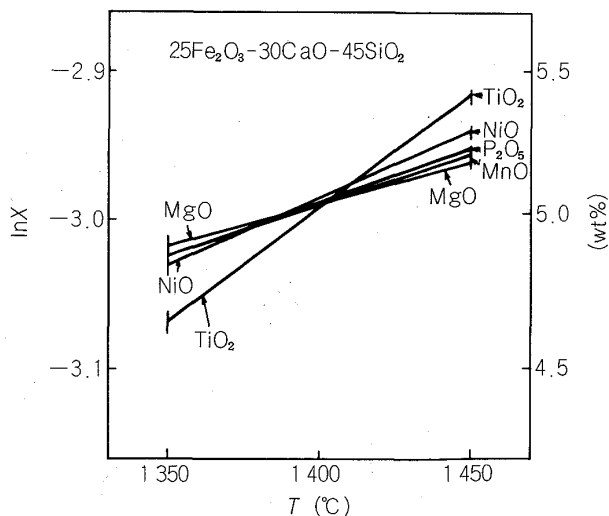


Fig. 12. Distribution of various solute oxides in the solvent of 25%Fe₂O₃-30%CaO-45%SiO₂ after thermodiffusion.

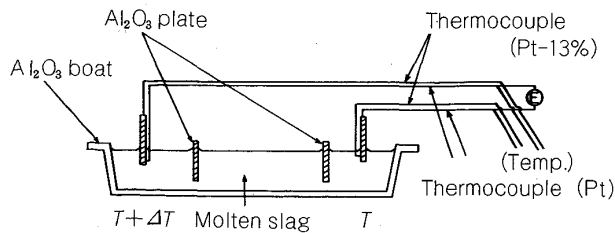


Fig. 13. A schematic diagram of a horizontally long crucible containing liquid oxide with temperature gradient to measure thermo-electromotive force.

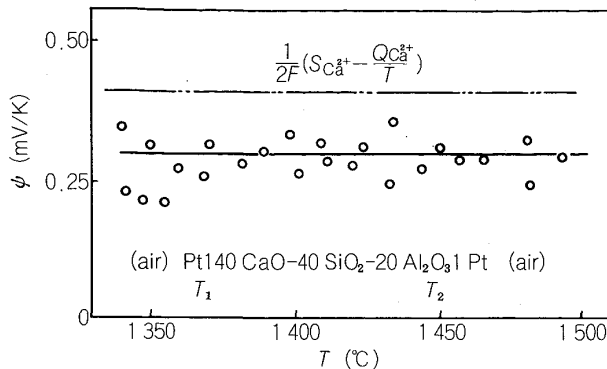


Fig. 14. Relation between thermo-electromotive force per degree and mean temperature for liquid CaO-SiO₂-Al₂O₃. The open plots are measured data the chain line is the absolute thermo-electromotive force of the fused oxide per degree.

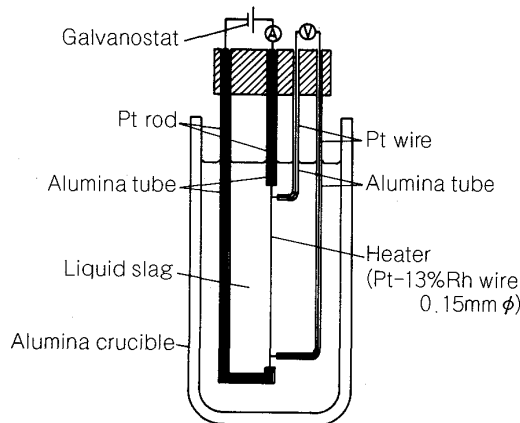


Fig. 15. A schematic diagram of the hot wire method to measure the heat conductivity of liquid oxides. The temperature change of the platinum hot wire is estimated from the potential drop between two electrodes attached to the hot wire.

トジャンクションを浸漬して、両方の温度と同時に Pt 極間の起電力を測定する。

Fig. 14 は縦軸が温度差 1 度あたりの起電力を mV で示し横軸は平均温度を示している。液体スラグ組成は 40 wt% CaO-20 wt% Al₂O₃-40 wt% SiO₂ で図中に示したように両電極には空気を供給し、酸素分圧は一定にしてある。

図中白プロットは実測値であり、温度の高い方の極がプラス極であつた。この実測値より (29) 式の右辺第 3 項すなわち CaO-Al₂O₃-SiO₂ 液体スラグの絶対熱電能を計算し、図中 2 点鎖線で示した。(29) 式の右辺第 1 項と第 2 項は熱力学的データより計算し、第 4 項は文献値 0.025 μV/K を用いた。計算の詳細は文献 17) にある。なお文献 17) には固体酸化物 ZrO₂-11CaO, ZrO₂-9MgO, ZrO₂-8Y₂O₃ および液体 PbO, PbO-10wt% SiO₂, PbO-25wt% SiO₂ などについての絶対起

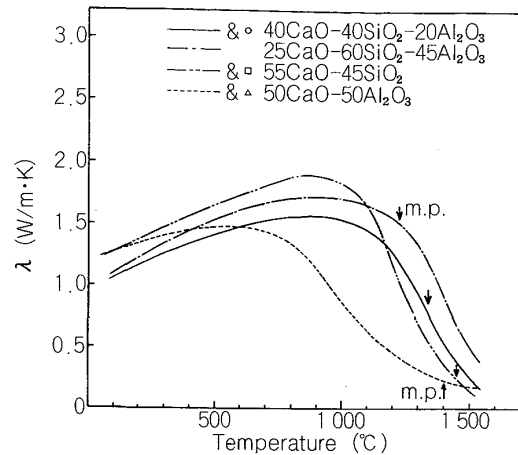


Fig. 16. Relation between heat conductivity and temperature for CaO-based slags with different compositions.

電能を報告してある。

さて (1)~(4) 式にもどつてみると、 L_{44} を求めるには (26) 式に示すように $T\lambda$ のごとく熱伝導度 λ を測定しておけば簡単に L_{44} は求められる。液体鉄の熱伝導度は文献値もあるが液体スラグについては信頼できるような測定値が無い。そこで筆者らは Fig. 15 に示すような熱線法で液体スラグの熱伝導度を測定した。測定原理は以下のとおりである。縦長の深いるつぼの中に液体スラグを溶解し一定温度に保持する。次にぴんと張つた細い白金線を垂直に静かに浸漬する。この垂直な白金細線に一定電流密度で外部より電流を供給する。するとこの白金線はジュール熱によつて温度が上昇する。どのくらい温度が上昇したかは白金線の上下に溶接した 2 極間の電圧降下より白金線の抵抗変化を知り、既知の白金の比抵抗の温度の関数式より温度上昇の程度を求める。白金線のまわりの液体スラグの熱伝導度が小さければ、白金線の温度上昇は速く、逆にスラグの熱伝導度が小さければ、温度上昇は遅い。

白金線の温度上昇速度を電流密度とスラグの熱伝導度の関数として示すにはフーリエの伝熱の第 2 法則を解くと得られる。Fig. 16 は測定結果の一例として CaO 基のスラグの熱伝導度 λ (W/m·K) と温度の関係を示している。

図中スラグ成分の前に付した数字は wt% を意味している。これらのスラグは融点以下でもアモルファス状態になつていたので、融点において階段的に熱伝導度は変化していない。詳細は文献 18) にあるが、この文献にはいろいろなスラグ組成のものについての広汎なデータがある。また文献 19) には高炉現場スラグや連続 casting フラックスの熱伝導度のデータもある。また文献 20) には製鉄、製鋼用各種耐火物の熱伝導度もある。

以上が (1)~(4) 式で定義した L_{ik} を求めるに必要な諸物性値の測定方法と測定結果のいくつかの例であ

る。

6. 溶鉄, 溶滓成分のトランスポート係数の意義と将来の課題

溶鉄, 溶滓の成分のトランスポート係数を知る目的には学術的目的と工業的目的がある。学術的目的は緒言に記したひとつの宇宙観としての熱力学の一分野である不可逆過程の熱力学を深く理解するためである。熱力学を深く理解すればその哲学的な一面も理解でき, 結果として今後投稿するであろう研究論文のひとつひとつに哲学的見地を加味することができよう。また学問上の具体的目的は高温の無機化合物の関与する自然現象の中にどんなカップリング現象がどの程度生起しているかを明らかにすることにある。本稿に示すようにこの学問的目的はほんの少ししか達成されていない。トランスポート係数 L_{ik} が種々の場合について求められれば, (16) 式にしたがつてエントロピー生成速度が定量的に求められる。すなわち熱力学の第2法則のエントロピー増大の法則の定性的理解がより具体的, より定量的理解に変えることができる。このような知的好奇心を満足させることも目的のひとつである。

工業的目的は「高炉, いろいろな吹込精錬, 上底吹転炉, RH, DH, そして連続鑄造の諸工程でカップリング現象はどの程度おきていて, 工程管理上これを無視して良いのであろうか?」という問いに答えることである。本稿に示した測定例は非常に限られているが, その多元拡散における Up-Hill diffusion や熱拡散の程度をみるとこれらのカップリング現象は工程管理上無視して良いくらい小さいようにみえる。したがってトランスポート係数を求めることは工業的に一見無意味に見えるが, むしろその工業的価値は溶鉄, 溶滓の種々の組成域における必要な物性値の推定にある。相互拡散係数は製錬反応速度の推定に必要でもほとんど実測値が無い。 L_{ik} が他の物性値よりわかっているれば簡単に説明される。また, L_{ik} を求めるためにいろいろな測定を試みる。その結果, 例えば連続鑄造フラックスの熱伝導度のように工業的に重要な物性値も測定可能になる。すなわちトランスポート係数を求めようとすることは必然的に工程管理上必要な諸物性値のデータを明らかにしてゆく。これがトランスポート係数を求めることの工業への貢献である。こうしてみると将来の課題は明らかで, 学術的課題としては(1)~(4)式で定義されるトランスポート係数をもついろいろな種類の液体酸化物や液体合金系で広い範囲について求めてゆくことである。

そうすると L_{ik} の組成依存性と温度依存性についてある種の経験則を発見できるかもしれない。また L_{ik} とフラックスの式よりエントロピー生成速度を求めると興味ある事実をみつけることができるかもしれない。

工業的課題は一見無視できるかに見えるカップリング

現象が, 高炉内, 溶融還元炉内, 転炉内, 鋼の凝固などにおいて本当に無視して良いか否かを明らかにする研究を行うことである。

また, 上記のようにトランスポート係数は工業的に必要な諸物性値の測定に密接に関係しているので, 将来工業的に必要な諸物性値をよく分類して測定することも重要な課題である。この場合トランスポート係数の形でデータを整理しておく他物性値への変換に便利である。

本稿においては溶鉄, 溶滓について述べたが, 将来の課題としては大きな温度勾配下にある炉内耐火物の中の粒界拡散や, 高炉溶融帯などにおける固液共存域における拡散など, 固体の関係した高温現象におけるカップリング現象の研究も重要な課題のように考えられる。

また鉄鋼製錬の基礎研究を行つている若い人々は熱力学の勉強を当然していると思うが, 緒言に紹介した松下幸雄先生の3回の講義や文献4)や14)を通して不可逆過程の熱力学をも勉強するとより豊かな鉄冶金学を築くことができるにちがいない。

なお本稿では議論を簡明にするために, 筆者らのこの方面の研究のみ引用したが, 1879年のSORETの熱拡散の研究以来の低融点合金の熱拡散の研究はすべて文献11)に引用紹介してある。また溶融硝酸塩のトランスポート係数の河村和孝などによる研究は文献5)に引用してある。またいろいろな物質の熱起電力, 例えば溶融FeOの熱起電力に関する江見, 下地の研究は文献11)に紹介してある。あわせて御参照いただければ幸いである。

本稿で引用した文献5)6)10)11)13)15)~20)の研究を行つてくれた下記の方々に深い感謝を表します。豊橋技術科学大学川上正博助教授, 千葉工業大学雀部実教授, 東京工業大学永田和宏助教授, およびトヨタ中央研究所右京良雄博士。また本稿作成に御協力いただいた東京工業大学須佐匡裕助手に感謝する。

文 献

- 1) 松下幸雄: 鉄と鋼, **43** (1957), p. 749
- 2) 松下幸雄: 鉄と鋼, **43** (1957), p. 849
- 3) 松下幸雄: 鉄と鋼, **43** (1957), p. 1153
- 4) I. PRIGOGINE: Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, New York (1955) [Interscience Publishers of John Wiley & Sons]
- 5) 後藤和弘, H. SCHMALZRIED, 永田和宏: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2794
- 6) K. S. GOTO, K. NAGATA and Y. UKYO: Canadian Metallurgical Quarterly, **20** (1981), p. 117
- 7) H. FUJITA and L. J. GOSTING: J. Am. Chem. Soc., **78** (1956), p. 1099
- 8) J. S. KIRKALDY: J. Phys., **35** (1957), p. 435
- 9) R. W. LAITY: The Structure and Properties of Ionic Melts (1962) [The Aberdeen Univ. Press, Limited]
- 10) K. S. GOTO, M. SASABE and M. KAWAKAMI: Trans. ISIJ, **17** (1977), p. 212
- 11) 後藤和弘, 右京良雄: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 205

- 12) Y. WANIBE and H. SAKAO: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 573
 - 13) 右京良雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1971
 - 14) S. R. DEGROOT and P. MAZUR: Non-equilibrium Thermodynamics (1969), p. 278 [North-Holland Pub. Co.]
 - 15) K. NAGATA and K. S. GOTO: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), p. 1814
 - 16) H. SUGAWARA, K. NAGATA and K. S. GOTO: Metall. Trans., **8B** (1977), p. 605
 - 17) 右京良雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 67
 - 18) 永田和宏, 須佐匡裕, 後藤和弘: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1417
 - 19) K. S. GOTO, H. W. GUDENAU, K. NAGATA and K. H. LINDNER: Stahl Eisen, **105** (1985), p. 1387
 - 20) 永田和宏, 長谷川泰士, 後藤和弘: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 374
-