熔融鋁滓中におけるカルシウムの拡散*

齋 藤 恒 三** 丸 谷 和 夫**

Tunezô Saitô and Kazuo Maruya: Diffusion of Calcium in Molten Slags.

The self-diffusion coefficients of calcium in molten slags (CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂-Al₂O₃, and CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO systems) have been measured by the method of semi-infinite medium at the temperature range from 1350° to 1600°. The diffusion coefficients were in the order of 10⁻⁶~10⁻⁷ cm² sec⁻¹, and the activation energies were 40~70 kcal/g·mol for all slags investigated. The results of ternary basic slags were expressed as follows:

$$D \text{ (cm}^2\text{sec}^{-1}\text{)} = 7.9 \times e^{-\frac{2.87 \times 10^4}{T}}, \quad \text{activation energy } Q = 57 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol.}$$

The diffusion coefficient has a good correspondence with both the specific electric conductivity and the viscosity coefficient. Some behaviors of Al₂O₃ and MgO in basic slags have been also discussed.

(Received September 10, 1957)

I. 緒 言

熔融珪酸塩の構造を理解し、精練反応を解明するためには熔融鋁滓中における各種イオンの拡散現象を究明することが必要である。著者らの研究室においては、さきに鉄鋼精練諸反応の速度論的解析の一環として、熔鉄⁽¹⁾⁽²⁾および熔融鋁滓⁽³⁾中における若干の主要元素の拡散について実験をおこなったが、引きつゞき熔融鋁滓中におけるCa⁴⁵イオンの自己拡散係数を測定した。

熔融鋁滓中におけるCa⁴⁵イオンの拡散については、Towers, Paris, Chipman⁽⁴⁾, および丹羽⁽⁵⁾ さらに最近Towers, Chipman⁽⁶⁾ の報告がある。彼等はCaO-SiO₂-

Al₂O₃ 系鋁滓の二三について1,300~1,500°の温度範囲において実験をおこなった。両者共オートラジオグラフィにより、Ca⁴⁵イオンの濃度分布曲線を求めたが、拡散の活性化エネルギーは両者の間にかなりの相違がある。

著者らはtracerとしてCa⁴⁵Oを用い、まずCaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ 両二元系、ついでCaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系、さらにCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 四元系鋁滓について系統的に各融点直上より約100°の温度範囲において拡散実験をおこない、已述⁽²⁾の方法により冷却試片の各部をG. M. 計数管で計数し、Ca⁴⁵イオンの濃度分布を求め、鋁滓組成の変化に伴う拡散係数および活性化エネルギーの変化を調査した。なお、これらの測定結果にもとづき、熔融鋁滓の電気伝導および粘性と拡散との関連について二三の考察をおこなった。

II. 試 料 調 整

1. 放射 性 カ ル シ ウ ム Ca⁴⁵

使用したCa⁴⁵は米国製Oak Ridge製のもので、Ca⁴⁵Cl₂の塩酸水溶液として始め5mC、次に3mC入手した。

(6) H. Towers, J. Chipman: J. Metals, 9 (1957), 769.

** 東北大学選鉱製錬研究所

* 1956年10月本会広島大会に発表

(1) 斎藤, 丸谷: 選研彙報, 9 (1953), 271; 10 (1954), 167; 12 (1956), 27; 1956年4月本会東京大会に発表

(2) 川合: 本誌, 20 (1956), 514; 20 (1956), 517.

(3) 斎藤, 川合: 本誌, 17 (1953), 434.

(4) H. Towers, M. Paris, J. Chipman: J. Metals, 5 (1953), 1455.

(5) 丹羽: 本誌, 21 (1957), 304.

塩化カルシウム $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ は蒸気圧が大きく、高温になると一部が気化して人体に有害であるから、第 1 回目入手の 5 mC については $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ を $\text{Ca}^{45}(\text{NO}_3)_2$ とし、第 2 回目の 3 mC については $\text{Ca}^{45}\text{C}_2\text{O}_4$ とし、carrier は加えなかった。これらはいずれも高温で焼くと Ca^{45}O になる。

Ca^{45} は β 線 (最大エネルギー 0.254 MeV) のみを放射して崩壊し、 Sc^{45} になる。その半減期は 152 日とされているが、実験に使用した Ca^{45} についての測定結果は第 1 回目入手のもの 154 日、第 2 回目入手のもの 156 日であった。

2. 鉍滓試料

鉍滓の原料には石灰 (CaO 99%), 石英 (SiO_2 99.5%), アルミナ (Al_2O_3 98.5%) およびマグネシア (MgO 99%) の粉末を使用した。これを所要の割合に混合し、黒鉛坩堝 (灰分 < 0.3%) 内で $1,600^\circ$ に 2 hr 攪拌しながら溶解した。この鉍滓を冷却後 50 mesh に粉碎し、再び $1,600^\circ$ で 1 hr 溶解して組成を十分均一にした。その半分を 100 mesh の粉末とし、他の半分を小塊とした。

まず Ca^{45}O を含めぬ試片は Fig. 1 (a) の如き内径 8 mm の黒鉛製割型坩堝の上部に上記鉍滓の小塊 3.5 g を載せ、熔入して丸棒とした。含 Ca^{45}O 試片を作るには鉍滓粉末 3.5 g に $\text{Ca}^{45}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 1 mL (1/40 ~ 1/60 mC を含む)、またはそれと等量の Ca^{45}O ($\text{Ca}^{45}\text{C}_2\text{O}_4$ を煅焼) 粉末を加え、ピーカー内で十分混和した後黒鉛坩堝内で溶解した。次いでこの小塊を前述の割型坩堝に熔入して ϕ 8 mm の丸棒とし、これを取出して拡散容器下部に挿入し、溶解して器壁と試片間のガスを浮昇させ徐冷後試片の頭部を切捨て

Fig. 1 Graphite vessel and specimen for diffusion run (mm).

(a) Graphite vessel.

(b) Specimen for diffusion run

A: Ca^{45}O -free specimen

B: Ca^{45}O -contained specimen.

て平滑に研磨し、これと Ca^{45}O を含めぬ試片とを研磨面において接着して 2 ケー対の拡散試片とした (Fig. 1 (b)). 試片の直径が細くなると良好な試片を作り難く、器壁の表面状態の影響も大となるから、対流の生じない範囲で健全な試片を作ることに重点をおいた。

III. 実験操作

加熱炉として 20 kVA タンマン炉⁽¹⁾を用いた。测温はあらかじめ Pt-Pt-Rh 熱電対で補正した光高温計でおこなった。拡散実験の操作は前報⁽¹⁾⁽⁸⁾と同様である。拡散実験後の冷却試片は、黒鉛容器に入れたまま glove box の中で縦に中央線までカーボランダム微粉で研磨し、これをコムバレーター上に G. M. プローブの移動方向と平行

に取付け、研磨面の各部の放射能強度を G. M. 計数管で測定した。この G. M. プローブの先端には縦 2 mm、巾 1 mm の孔のある真鍮製円筒を取付け、プローブの先端をできるだけ試片研磨面に接近させこの孔を通じて一定の幾何学的条件の下で Ca^{45} イオンの濃度分布を 0.5 mm ごとに測定した。計数の相対誤差は 3% 以内に留めた。かくして試片中央縦断面の Ca^{45} イオンの濃度分布曲線が得られ、Fick の第 2 式の解より拡散係数を算出した。

IV. 実験結果

1. CaO-SiO_2 系鉍滓

この鉍滓 (Fig. 2, A 点) は凝固後急冷すると「ふけ」を

Fig. 2 Composition-temperature equilibrium diagram.

⊙: Slags used in this study.

Fig. 3 Relative concentration of Ca^{45} ion after diffusion. Slag A (CaO 55.2%, SiO_2 44.8%)

生じる。この現象を避けるため、凝固後 1170° の $\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \beta\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 変態点附近を徐冷した。実験結果を Fig. 3 に示す。1500°, 5 min の実験は試片の熔融および凝固の際の接触面の攪乱の程度を見るためにおこなった空実験である。この曲線と 1510°, 150 min の拡散曲線とをくみ合せて前報已述の方法⁽¹⁾により、いわゆる拡散における空値を求め、各曲線に対してはこの空値にもとづいて補正をおこなった。拡散係数を Table 1 (Slag A) に示す。活性化エネルギーは 60 ± 20 kcal である。

Table 1 Diffusion coefficients D ($\times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) of Ca^{45} ion in molten slags.

Slag	Composition (%)				CaO SiO ₂	Melting point (°C)	Diffusion coefficient									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			1350°	1395°	1420°	1440°	1485°	1510°	1530°	1540°	1565°	1575°
A	55.2	44.8	—	—	1.25	1460	—	—	—	—	7.1	8.7	11*	—	—	—
B	48.7	—	51.3	—	—	1415	—	—	—	5.0	7.8	—	—	—	—	—
D	39.8	41.2	19.0	—	0.97	1300	3.9	6.9	3.3	10*	—	—	—	—	—	—
E	43.0	37.2	20.2	—	1.15	1400	—	—	—	8.0	—	19**	—	—	—	—
F	48.9	39.4	11.7	—	1.24	1390	—	—	—	11.5	—	17*	—	—	—	—
G	45.2	36.3	18.6	—	1.24	1430	—	—	—	—	—	8.5	9.9	—	—	—
H	45.6	34.1	20.3	—	1.33	1440	—	—	—	3.8	7.1	8.4	10.3	—	—	13.0
I	48.4	31.3	20.3	—	1.55	1530	—	—	—	—	—	—	—	5.5	8.1	—
J	43.4	31.8	19.5	5.4	1.36	1480	—	—	—	—	8.4	9.8	11.7*	—	—	—

* : The mean value of several experiments.

** : The accuracy is not good.

2. CaO-Al₂O₃ 系 鈹 滓

この鈹滓 (Fig. 2 B 点) にはかなり著しい凝固膨張があるが、試片を下部より徐冷し、この影響を可及的に避けた。拡散係数を Table 1 (Slag B) に示す。活性化エネルギーは約 70 kcal であるが上述の理由により精度はやや低下した。

3. CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系 鈹 滓

本系は製鉄鈹滓の基本系として重要であるから、Al₂O₃ 10~20% をふくむ数種の鈹滓 (Fig. 2, C, D, E, F, G, H および I 点) について実験をおこなった。

(1) 弱酸性鈹滓

始め強酸性 (CaO/SiO₂=0.73, Al₂O₃ 10%) 鈹滓 (Fig. 2, C 点) について実験をおこなったが気泡発生が著しく、良好な結果が得られなかった。弱酸性鈹滓 (Fig. 2, D 点) の拡散係数を Table 1 (Slag D) に示す。活性化エネルギーは $60 \pm 20 \text{ kcal}$ である。

(2) 塩基性鈹滓

この系の拡散係数を Table 1, Slag E, F, G, H に示す。またこの系の代表例として CaO/SiO₂=1.33, Al₂O₃ 20.3% 鈹滓 (Fig. 2, H 点) の拡散曲線を Fig. 4 に示す。拡散係数 D と絶対温度 T の関係は Fig. 5 に図示の通りで、次式により表わすことができた。

$$\log D (\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}) = 0.9 + \frac{-1.25 \times 10^4}{T}$$

$$\text{または } D (\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}) = 7.9e^{-\frac{2.87 \times 10^4}{T}}$$

活性化エネルギー $Q = 57 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$

Fig. 4 Relative concentration of Ca^{45} ion after diffusion. Slag H (CaO 45.6%, SiO₂ 34.1%, Al₂O₃ 20.3%)

Fig. 5 Variation of diffusion coefficient of Ca^{45} ion with temperature.

× : Slag G (CaO 45.2%, SiO₂ 36.2%, Al₂O₃ 18.6%)

○ : Slag H (CaO 45.6%, SiO₂ 34.1%, Al₂O₃ 20.3%)

高塩基性鈹滓 (Fig. 2 Slag I, CaO/SiO₂=1.55, Al₂O₃ 20.3%) の拡散係数を Table 1 Slag I に示す。実験した上記数種の塩基性鈹滓の活性化エネルギーは平均 $50 \pm 20 \text{ kcal/g} \cdot \text{mol}$ であつた。

4. CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系 鈹 滓

製鉄鈹滓には恒に MgO が 3~10% 含まれており、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 鈹滓の融点および粘性係数を低下させるため操作上重要である。MgO はまた鈹滓内では一般に弱塩基性成分とみなされる⁽⁷⁾が、Mg²⁺ イオンのイオン半径およびイオン酸素間引力はいわゆる network-former と network modifier との間⁽⁸⁾にあるから、CaO 濃度が著しく増大すれば酸-塩基の中間的性質を示すことが予測され、Ca⁴⁵ イオンの拡散に対する MgO 添加の影響を調査することは理論的にも興味がある。本系の実験結果を Fig. 6 に、拡散係数を Table 1 (最下段) に示す。活性化エネルギーは $50 \pm 20 \text{ kcal}$ で塩基性三元鈹滓と大差はない。

V. 考 察

1. CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ 両鈹滓についてカルシウムの拡散係数 D 、比電導度 κ ⁽⁹⁾、および粘性係数 η ⁽¹⁰⁾ の測定値を比較すると、Table 2 に表示する通りで、両係は略々ひとしい D の値を有する。 κ および η についても互に大差は無く、CaO : Al₂O₃ = 1 : 1 近傍の組成範囲では、Al₂O₃ は CaO-SiO₂ 系の SiO₄⁴⁻ 四面体と同様に大

(7) 柳沢, 渡辺, 関: 本誌, B-15(1951), 478.

(8) A. Dietzel: Z. Elektrochem., 48(1942), 9.

(9) 森, 松下: 鉄と鋼, 38(1952), 283; 531.

(10) 斎藤, 川合: 鉄と鋼, 38(1952), 81.

部分アルミン酸イオン AlO_4^{5-} の四面体と構造として存在するものと考えられる。

また、Table 2 によると、 D と κ およびそれらの活性化エネルギーは珪酸塩融液よりアルミン酸塩融液の方がやや大であり、 η についてはほとんど同程度かやや小であつて D と κ 、 D と $1/\eta$ および κ と $1/\eta$ 間の関係は互によく対応している。

2. 熔滓における Al_2O_3 の挙動を察知する一資料とし

Table 2 Diffusion coefficient D , specific electric conductivity κ , viscosity coefficient η , and their activation energies of both CaO-SiO_2 and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slags.

() Diffusion coefficient of Ca (Authors)

Composition	Diffusion coefficient $D (\times 10^7 \text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$	Activation energy $Q (\text{kcal})$
CaO-SiO_2 (55.2, 44.8)	7.1 (1,485°)	50 ± 20
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (48.7, 51.3)	7.8 (1,485°)	60 ± 20

(ii) Electrical conductivity (Mori & Matsushita (1952))⁽⁹⁾

Composition	Specific electric conductivity $\kappa (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Activation energy $Q (\text{kcal})$
CaO-SiO_2 (56.6, 43.4)	0.290 (1,550°), 0.374 (1,600°)	34.7
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (47.5, 52.5)	0.339 (1,500°), 0.497 (1,550°)	47.5

(iii) Viscosity coefficient (Saitô & Kawai (1952))⁽¹⁰⁾

Composition	Viscosity coefficient $\eta (\text{gcm}^{-1} \text{sec}^{-1})$	Activation energy $Q (\text{kcal})$
CaO-SiO_2 (55.64, 44.36)	8.1 (1,500°), 1.1 (1,600°)	32.6
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (45.93, 54.07)	7.8 (1,500°), 1.2 (1,600°)	31.7

Table 3 Diffusion coefficient D , specific conductivity κ , and viscosity coefficient η of CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1.24$) and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO/SiO}_2=1.33$, $\text{Al}_2\text{O}_3 20.3\%$) slags.

Specimen	Diffusion coefficient $D (\times 10^7 \text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$	Specific electric conductivity ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Viscosity coefficient $\eta (\text{poise})$ ⁽¹⁰⁾
CaO-SiO_2	7.1 (1,485°)	0.28 (1,550°) ⁽⁹⁾	7.5 (1,500°)
$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.1 (1,485°)	0.29 (1,550°) ⁽¹²⁾	6.0 (1,500°)

Table 4 Diffusion coefficient D and specific electric conductivity κ in molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40-40-20) slags.

Workers	Diffusion coefficient $D_{\text{Ca}^{2+}} (\times 10^7 \text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$			Energy of activation $Q (\text{kcal})$	Specific electrical conductivity $\kappa (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$ at 1,450°	
	1,350°	1,400°	1,450°		Calculated	Measured by Martin & Derge ⁽¹²⁾ (1943)
Towers, Paris & Chipman (1953)	3.3	6.8	13	70 ± 20	0.069	
Niwa (1957)	5.2	6.4	9.5	30 ± 15	0.050	0.098
Authors	3.9	7.0	10.5	50 ± 20	0.055

Fig. 6 Relative concentration of Ca^{45} ion after diffusion. Slag J ($\text{CaO} 43.4\%$, $\text{SiO}_2 31.8\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 19.5\%$, $\text{MgO} 5.4\%$)

て Table 3 に CaO-SiO_2 ($\text{CaO/SiO}_2=1.24$) 熔滓および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO/SiO}_2=1.33$, $\text{Al}_2\text{O}_3 20.3\%$) 熔滓の D , κ ⁽⁹⁾, η ⁽¹⁰⁾ を比較表示した。同表から明らかに CaO-SiO_2 熔滓に Al_2O_3 が 20% ぐらい添加されても D , κ , η にはほとんど変化はない。すなわちこれら 3 性質間の傾向は前述 1 (Table 2) 同様よく対応している。

従来、 Al_2O_3 は酸塩基の中間的性質を示すものと考えられ、 Al_2O_3 が低濃度の酸性熔滓中では Al^{3+} イオンとなり塩基性を示す (network-modifier) が、高塩基性熔滓中においては Al_2O_3 濃度の高低に拘りなく、 AlO_4^{5-} , AlO_4^{5-} などの陰イオンとなり酸性の傾向を示す (network-former) と考えられている。しかし Table 3 から判る如く Al_2O_3 が 20% 添加されても、 D , κ の減少、 η の増加が表われていないから、アルミン酸イオンの net-work 形成の傾向、程度は SiO_4^{4-} ほど著しくはないものとみられる。

3. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔滓へ MgO を添加した場合の影響を Slag H と Slag J の D (Table 1) について比較すると、後者 ($\text{MgO} 5\%$ 添加) の方が 10~15% 大である。すなわちこの場合 MgO の解離による Mg^{2+} イオンは net-work modifier として作用し、 SiO_2 の相対濃度の減少と相俟つて Ca^{2+} イオンの活量あるいは易動度を増大させるものとみられる。

また、川合⁽¹¹⁾ の粘性の測定結果によると $\text{CaO/SiO}_2=1.2$ の組成において $\text{MgO} 5\%$ 添加により η は約 15% 減少しているから、この場合 $D\eta=\text{const.}$ なる関係もおおよそ成立する。

(11) 川合：鉄と鋼，38(1952)，630。

4. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40:40:20) 系鉍滓について本測定結果と従来のものとは Table 4 に比較表示した。なお本鉍滓の比電導度 κ を、 D より次式を用いて算出し、実測値⁽¹²⁾と共に Table 4 に併記した。

$$\kappa = \frac{93,500}{300} \cdot \frac{Z^2 e}{kT} Dc$$

ここに、 Z はイオンの価数、 e は電子の電荷 (4.80×10^{-10} e.s.u.), k は Boltzmann 恒数 (1.380×10^{-16} erg/degree·mol), C は Ca^{2+} イオンの濃度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) である。

Table 4 において実測値と計算値とを比較すると数値は多少異なるが order は一致している。すなわち Ca^{2+} イオンの輸率は 0.6~0.7 程度となり、Bockrisら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ が二元系珪酸塩について得た結果とおよそ一致するが、電導度および拡散係数の測定精度を考慮すると、この場合 Ca^{2+} による陽イオン伝導が支配的であるといえることができる。

5. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系鉍滓中における Ca^{2+} イオンの D に対する O/Si 比の影響は複雑である。酸性範囲では気泡発生が著しく、精度の高い拡散実験は困難であるが、 O/Si 比の増大と共に D は増大する傾向が見られる。しかし O/Si 比が 3/1 (meta 珪酸塩) の範囲をこえると一定

の傾向は見られなくなり、4/1 (ortho 珪酸塩) の組成に近ずくと O/Si 比の増大と共に逆に D は減少する。

すなわち $\text{CaO/SiO}_2=1.33$ の鉍滓 (Fig. 2, H 点, Table 1 Slag H) と $\text{CaO/SiO}_2=1.55$ の鉍滓 (Fig. 2 I 点, Table 1 Slag I) 中における D を $1,550^\circ$ 附近で比較すると、後者の方が明らかに小さい。後者の組成附近では Martin & Derge⁽¹²⁾ の電導度の測定結果によれば極大をこえて減少する傾向が見られ、McCaffery⁽¹⁵⁾ や斎藤、川合の粘性係数の測定結果では極小をこえて再び増加し始める範囲にあり、 D と κ および η との対応関係は明瞭である。

VI 結 言

(1) 実験したすべての鉍滓について、 $D=10^{-6} \sim 10^{-7}$ の order であった。塩基性 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 鉍滓における D は次式であらわされる。

$$D(\text{cm}^2\text{sec}^{-1}) = 7.9e^{-\frac{2.87 \times 10^4}{T}}$$

活性化エネルギー $Q=57 \text{ kcal}$

(2) D の変化は κ および η のそれと良好な対応性を示す。

(3) CaO-SiO_2 鉍滓に Al_2O_3 20% 程度まで加えても D は殆んど変らなかつた。また $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 鉍滓に MgO を加えると D は幾分増大する。

本実験において鉍滓分析は佐藤 弘氏を煩わした。ここに衷心より謝意を表する。

- (12) A. E. Martin, G. Derge: AIME, **154** (1943), 104.
 (13) J. O'M Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson: Trans. Faraday Soc., **48** (1952), 75.
 (14) J. O'M Bockris, J. A. Kitchener, A. E. Davies: Trans. Faraday Soc., **48** (1952), 536.

- (15) McCaffery et al: Trans. AIME, T. P. No. 3 83 (1931).