

高温融体物性を特徴づける 輸送係数としての拡散係数

小林 能 直*

1. はじめに

高温融体物性とカテゴライズされる「物質の性質」は、様々な物理量で評価できる。評価対象は、ある場に置かれた物質の固有の挙動である。高温場に置かれた時の温度上昇挙動であったり、電磁場に置かれたときのその物質がその場に与える影響であったり、流れ場に置かれた時のその物質の流体としての動きであったり、濃度場の中での物質の動きであったりと、物理化学的に興味の尽きない現象が列挙される。ある様態に対応する物質系の反応の様子を、原因となる様態と、結果となる挙動の大きさ・強度の間の関係にある比例定数を用いて記述し、その比例定数を「物性値」と呼ぶことが多い。その上で、濃度と化学ポテンシャルの関係を記述することに基礎をおく溶液の「熱力学的性質」も、動的様態の記述ではないが、物性値の一つと捉えることもできる、とした考え方に以前、筆者は感銘を受けた。

上記の「比例定数」である物性値として、熱・物質・運動量の移動に関する輸送係数がある。熱伝導率、拡散係数、粘性係数の3つである。それぞれ、温度勾配に対する熱移動、濃度勾配に対する物質移動、速度勾配に対する運動量移動において、勾配に乗ずることで移動流束(大きさ)を求めることのできる比例定数である。他にも比熱、誘電率、透磁率、電気伝導率、膨張係数などがあり、これらも原因と結果をつなげる「物性値」として捉えることができる。本稿では、分かりやすい上記3つの物性値に焦点を当て、その中の拡散係数の特殊性に触れ、特徴、概念としての性質とこれまでの取り扱いについて述べる。さらに、実例として拡散係数の実験的評価方法および工学的有用性について述べる。

2. 物性値としての拡散係数の特徴

熱・物質・運動量移動を記述する基礎式として、例えば1次元においてはそれぞれの流束を示す以下の3つの速度式が知られている。流束とは、単位断面積を横切る単位時間当たりの各物理量であり、この3つの式はそれぞれ、Fourier(フーリエ)の法則、Fick(フィック)の法則、Newton(ニュートン)の粘性法則と呼ばれる。

$$Q = -k(\partial T / \partial x) \quad (1)$$

$$J = -D(\partial C / \partial x) \quad (2)$$

$$\tau_{xy} = -\mu(\partial v_y / \partial x) \quad (3)$$

ここで、 Q , k , T はそれぞれ熱フラックス、熱伝導率、温度、 J , D , C はそれぞれ物質フラックス、拡散係数、濃度、 τ_{xy} , μ , v_y はそれぞれ運動量フラックス、粘性係数、速度である。温度勾配があるので熱が移動し、濃度勾配があるので物質が移動し、速度勾配があるので運動量が移動する。類似の関係式同士であるが、フーリエの法則では、温度勾配に対して、移動する実体は温度ではなく、熱であるため、実質的には、熱エネルギー密度勾配に対して拡散現象が規定されることになる。また、ニュートンの粘性法則も、速度勾配に対して、移動する実体は速度ではなく、運動量であるため、運動量密度勾配に対して拡散現象が規定されることになる。このことより、ある現象が三次元空間に広がっていくという概念で規定されている拡散係数という次元でとらえると、熱拡散係数 α 、動粘度 ν が、熱移動、運動量移動に関してそれぞれ対応する物性値となる。

$$Q = -\alpha(\partial(\rho C_p T) / \partial x) \quad (4)$$

$$\tau_{xy} = -\nu(\partial(\rho v_y) / \partial x) \quad (5)$$

(ρ は密度、 C_p は質量熱容量)

* 東京工業大学科学技術創成研究院；教授(〒152-8550 目黒区大岡山2-12-1 N1-3)
Diffusivity as a Transport Coefficient Characterizing Thermophysical Properties of High Temperature Melts; Yoshinao Kobayashi
(Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: diffusivity, Fick's law, transport phenomena, transport coefficient, dissolution rate, steelmaking process
2019年9月19日受理[doi:10.2320/materia.58.653]

一方、フィックの法則は濃度勾配に対して移動する実体は物質であり、この式の形のままで、物質密度勾配に対して拡散現象が規定されていることになる。

また、熱移動と運動量移動は、これらの物理的実体が他の物理的媒体の中を拡散していくため、それぞれの媒体に対して熱拡散係数あるいは動粘度を規定することができるが、拡散現象は、一般に拡散する物理的実体である溶質と拡散する場である溶媒たる物理的実体が、双方とも物質であることから対称な関係である点が異なっている。そのため、自分が自分の中に拡散していく状況を想定した「自己拡散係数」と、ある物質が他の物質の中と相互に拡散し合う状況を想定した「相互拡散係数」があり、場合に応じた概念取り扱いが必要となる。したがって、これらのことを総合的に包含して「物質移動流束」を考える際には、厳密には、以下の Onsager の現象論的拡散方程式に基づき、各成分の物質流束を、組成変化方向を考慮に入れて、化学ポテンシャル勾配と輸送係数マトリックスを関連付けることにより評価すべきという考え方が必要となる。「拡散係数」は、構成物質同士の化学的な相互作用による影響を組み入れていない、物理的組成に依存する形で定義されているが、この方法であれば物質の化学ポテンシャル勾配を駆動力としている点で化学的作用の影響が組み入れられており、輸送係数に物理的意味を見出しやすい、と考えることができる。

$$J_i = -M_{i1}(d\mu_1/dx) - M_{i2}(d\mu_2/dx) \quad (6)$$

(J_i : 成分 i の物質流束, M_{ij} : 輸送係数, μ_i : 成分 i の化学ポテンシャル, x : 距離)

この基礎式に基づいた展開を行うことによる、より実際のケースにおける適用例を紹介する。例えば 2 元系合金などに関しては、① $\sum J_i = 0$ による恒等式の関係より $\sum M_{ij} = 0$, ② Onsager の相反定理により $M_{ij} = M_{ji}$, ③ 非対角項 (M_{ij}) はゼロとみなす, ④ 空孔機構で拡散が生じ空孔濃度は一定とする、といった原理の導入や、仮定を行うことで、式(7)のような展開に基づき、式(8)のような Boltzmann-Matano の解析が可能となる。

$$J_i = -M_{i1}(d\mu_1/dx) = -D(dC_1/dx) \quad (7)$$

$$D_1(C_1') = -(1/2t) (dx/dC_1)_{C_1=C_1'} \int x dC_1 \quad (8)$$

(D : 2 元系の相互拡散係数, C_1 : 成分 1 の濃度)

Boltzmann-Matano の解析は、二元系合金に一般的に適用される手法で、例えば、銅と亜鉛を組み合わせ、その界面から相互の元素が染み出し合う拡散させする拡散対を作製し、それぞれ固相が保たれる範囲の高温で一定時間保持し、その後、各成分の濃度プロファイルを取得して、上記に基づく濃度の積分値より、銅-亜鉛の相互拡散係数を評価することができる。

さらに、3 元系のスラグなどに関しては、現象論的拡散方程式の対角項をゼロとせず一般的に展開し、第 1, 第 2 成分に対して式(9), 式(10)を得る。

$$J_1 = -D_{1-1}^3(dC_1/dx) - D_{1-2}^3(dC_2/dx) \quad (9)$$

$$J_2 = -D_{2-1}^3(dC_1/dx) - D_{2-2}^3(dC_2/dx) \quad (10)$$

(各 D : 相互拡散マトリックス成分)

すなわち、1 つの成分濃度を一定とした拡散対実験から他の 2 成分の濃度分布を解析し、相互拡散係数マトリックスを導出することにより、物質流束を評価することができる。

3. 拡散係数の評価法の実際

物理的および化学的性質が一樣で明確な境界を持つ「相」(単数・複数それぞれの場合がある)からなる「系」を構成する物質の熱力学的性質や速度論的性質が、その系の物理化学的現象を支配し、その挙動の予測が工業的に非常に役立つ例として、鉄鋼精錬がある。本稿で述べてきた「拡散係数」は、速度論の観点で重要な知見を与えるものである。例えば、溶鋼からりんなどの不純物を除去する「吸い取り紙」の役割を担う酸化物融体である「スラグ」の中へ、流動性・反応性に乏しく精錬を阻害するような別の酸化物固相がどのくらい速く溶けるかは、精錬全体の時間的効率向上から非常に重要な情報である。本稿では、一般的な精錬スラグの基本系である「CaO-SiO₂-Fe₂O₃」系、すなわち 3 つの成分が溶け合った酸化物融体中への、精錬阻害要因である複合酸化物「2CaO · SiO₂」の溶解速度を評価するため、上記三元系スラグ中への各成分の拡散係数の評価を行った事例を紹介する。実験は以下のように行った。まず所定の組成の CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 融体を鉄坩堝(スラグを入れる容器)の中に入れ、反応容器内を不活性ガスであるアルゴンで置換して、酸化を防ぎながら、1573~1673 K で、電気抵抗炉内で溶解し、その熔融スラグに、上部から、2CaO · SiO₂ 固相を十分予熱してから浸漬し、所定の時間保持する(図 1)。このようにして、2CaO · SiO₂ を所定の組成(図 2 および表 1)の CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系スラグに拡散させ、時間ごとの各成分の濃度分布をとった(図 3)。ここで、スラグ相および 2CaO · SiO₂ は円柱形のため、本来は二重円管の隙間の形状を想定して、円柱座標系における拡散法に基いた解析を行うべきであるが、この解析解は非常に煩雑であり、精度の高い値が得られない可能性がある懸念から、この隙間のクリアランスが十分に小さく、これに対し、二重をなす二つの円管の曲率半径は十分に大きいとみなし、また、円周方向および垂直方向への流れは

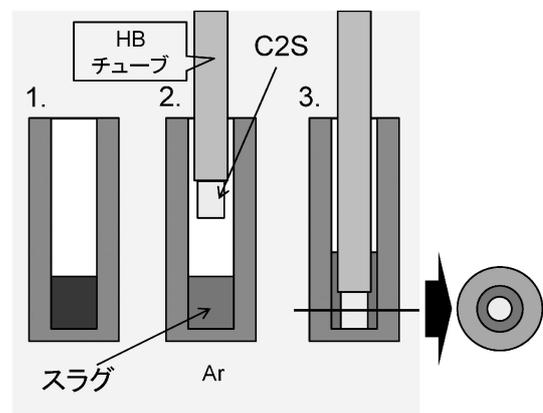


図 1 実験概略図。

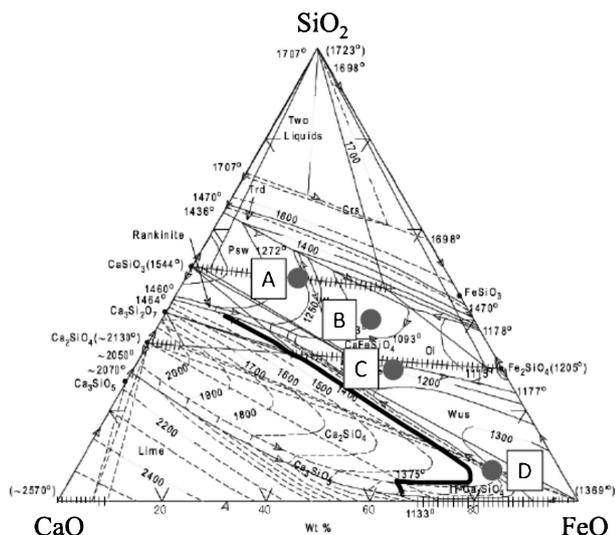


図2 CaO-FeO-SiO₂系状態図における実験スラグ組成⁽¹⁾.

表1 実験スラグ組成. (mass%).

	CaO	SiO ₂	FeO	CaO/SiO ₂
Slag A	30	50	20	0.6
Slag B	20	40	40	0.5
Slag C	21.6	28.4	50	0.76
Slag D	13.3	6.7	80	1.99

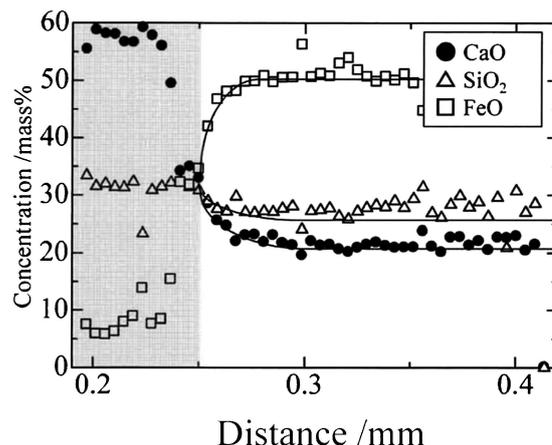


図3 1673 K, 20 s 浸漬実験後のスラグ C における各成分濃度分布.

表2 1673 K, スラグ A, C, D における CaO および SiO₂ の拡散係数.

	$D(\text{CaO})/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$D(\text{SiO}_2)/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Slag A (30%CaO-20%FeO-50%SiO ₂)	1.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Slag C (21.6%CaO-50%FeO-28.4%SiO ₂)	1.9×10^{-6}	4.9×10^{-7}
Slag D (13.2%CaO-80%FeO-6.8%SiO ₂)	3.3×10^{-5}	4.7×10^{-5}

ないと仮定して、直交座標系における拡散方程式を解くこととした。また、本測定系においては、固体 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 溶解スラグという組み合わせであるため、幅広い濃度域で変化する相互拡散対でなく、また3元系でありかつ1成分の濃度を一定に保つという条件も難しいため、前節で紹介した一般的な拡散係数マトリックスを用いた手法での導出が困難である。そこで、各成分のスラグ拡散相に対する擬似二元系相互拡散係数(みかけの拡散係数)を、CaO, SiO₂ について導出する、という研究手法を用いた。図3のように得られた濃度プロファイルより、式(11)の非定常拡散方程式に対する解析解である式(12)に基づき得られた拡散係数を表2に示す。

$$\partial C / \partial t = D(\partial^2 C / \partial x^2) \quad (11)$$

$$(C - C_0) / (C_s - C_0) = \text{erfc}(x / 2\sqrt{Dt}) \quad (12)$$

(C_0 : 沖合のスラグ成分濃度, C_s : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 表面のスラグ成分濃度)

これらは、熔融金属中の元素の一般的な拡散係数より1桁から3桁ほど小さい値であり、熔融スラグへ固体酸化物が溶解する速度はかなり小さいことがわかる。このように実験的に得られた熔融酸化物中の成分の拡散係数を用いて、流れのあるスラグ場における、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 球の溶解時間の見積もりを行った。この際、実際の反応は、CaO 表面での $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の生成と溶解が連続的に生じる形で進行する、ということ仮定した⁽²⁾。球の半径 r の減少速度は物質流束

J と式(13)のように関連付けられ、物質流束は、CaO 球表面の胸膜内物質移動律速を仮定して、式(14)のように飽和 CaO 濃度 C_s と沖合のスラグ組成における CaO 濃度 C_0 の差を駆動力として、拡散係数を境膜厚さで除した形の物質移動係数により規定される。

$$4\pi r^2 J = -4\pi r^2 \rho (dr/dt) \quad (13)$$

$$J = (D/\delta)(C_s - C_0) \quad (14)$$

球周りの物質移動を考える際には、Ranz-Marshallの実験式⁽³⁾が有用であり、界面での物質移動とバルク内物質移動の比である Sherwood 数が、式(15)のように流れの乱れの強さを表す指標である Reynolds 数および拡散による物質移動と流動による物質移動の比である Schmidt 数とを関連付けることができるので、これらの無次元数を構成する物理量である、粘性係数、密度、流れの速さ、球の直径、拡散係数を代入することにより、見積もることができる。

$$Sh = 2.0 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (15)$$

この中で、今回の実験で明らかにした拡散係数を適用することが可能な点が重要である。これらの物性値や物理量を、境膜厚みと直接関連付けると式(16)となる。

$$d/\delta = 2.0 + 0.6\mu^{-1/6}\rho^{1/6}D^{-1/3}v^{1/2} \quad (16)$$

この式に上述の物理量、物性値を代入して求めた境膜厚さから、式(14)の物質流束を見積もり、直径1cmの球が完全に消失するまでの時間を、流れの速さの関数として、温度ごとに示したものが図4である。高温側の1723および1773 Kに

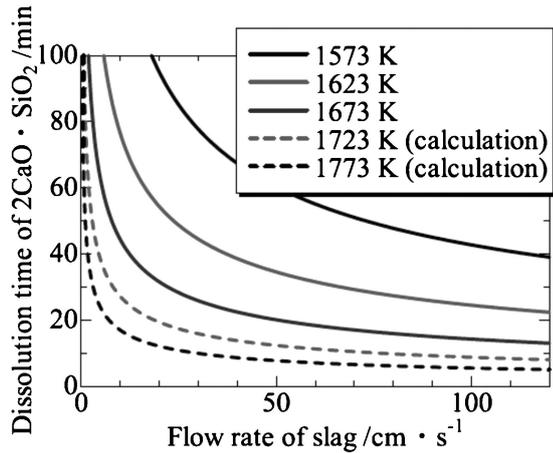


図4 スラグ B における 2CaO · SiO₂ 球消失時間とスラグ流速の関係.

については、拡散係数の対数と温度の逆数を関連付けた Arrhenius の関係を示すプロットより得られる直線関係を、高温側に外挿して得た拡散係数を用いて見積もった。転炉での鉄鋼の酸素吹錬時間を考えると、現実的な完全消失時間は10分程度以下であることが望ましく、それを実現できる溶融スラグと CaO 球の相対速度(スラグ流速)および温度条件は、それぞれ 50 cm/s および 1773 K と読み取ることができる。このような実操業条件を予測することは、製造プロセスを検討する上で大変重要であり、現在は、物性値を実プロセスに適用して、メインパラメーターとしての役割を持たせる

ための方法論が大きくクローズアップされている。

4. おわりに

本稿では、外界の動きに対する物質の挙動・反応を定量的に特徴づける物理量としての物性値について、特に移動現象を司るものに焦点をあて、中でもより高度で精緻な考え方が要求される拡散現象について考察し、よりダイナミックで実践的なプロセスである鉄鋼精錬にあてはめた場合の役割付けの一例を示した。今後、高温融体物性はプロセスの成否の鍵を握る重要なファクターとなることが期待されており、さらなる分野研究の発展が望まれている。

文 献

- (1) Slag Atlas, 2nd Ed., ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh): Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 126, 335, 370.
- (2) T. Deng, J. Gran and D. Sichen: Steel Res. Int., **81**(2010), 347.
- (3) W. E. Ranz and W. R. Marshall, Jr.: Chem. Eng. Prog., **48**(1952), 173.



小林能直

★★
 1998年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
 1998年4月 科学技術庁金属材料技術研究所 研究員
 2008年1月 東京工業大学大学院理工学研究科 准教授
 2015年4月 東京工業大学 原子炉工学研究所 教授
 2016年4月 現職
 専門分野: 鉄冶金学, 原子力安全金属工学
 ◎鉄鋼精錬の高効率化, リサイクル鉄活用技術, 元素戦略磁石材料開発, 過酷事故原子炉廃止措置工学の研究分野を中心に活動。
 ★★★