

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.1 (1969) No.2

---

Diffusion and Viscous Flow in Slags

(Toshihiko Emi)

---

:

---

Synopsis :

The mechanisms of self-diffusion and viscous flow in ionic melts and glass-forming liquids are reviewed and discussed in terms of modelistic theories with special regard to the silicate melts which are in a family of the steelmaking slags.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

# スラグ中の拡散と粘性流動

## Diffusion and Viscous Flow in Slags

江見 俊彦\*

Toshihiko Emi

### Synopsis :

The mechanisms of self-diffusion and viscous flow in ionic melts and glass-forming liquids are

are in a family of the steelmaking slags.

かしいが、スラグの粘性は、許された温度範囲で

要が痛感される。

スラグの構造についてはほとんど調べられてい

MO-SiO<sub>2</sub>系のMO側の構造はイオン融体  
(MX: Xはハロゲン)のそれに類似であろう。

$$\tau = \frac{1}{3} r \left( \frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \dots\dots(3)$$

R : ガス定数

m : イオンの質量

ここで  $p$  は系の外圧,  $P_0$  は空孔の内圧,  $m_1$  と  $m_2$  はそれぞれ古典水力学で  $\frac{2}{3}\pi r^3 \rho$ ,  $4\pi r^2 \rho$  ( $\rho$  : 融体密度) と計算される空孔の並進運動, 膨張運動の自由エネルギー,  $\dots$  は融体の表面張力

A : イオン1モルを空孔壁から空孔中に  
移すに要するエネルギー

r : 空孔半径

融体中で空孔が近似的に等径であるか,  $r$ , A の表現がどうなるかを以下に示す。空孔が  $r$  と  $r+dr$  の間の半径を持つ確率を  $W(r)$  とすれば,

$$W(r)dr = Cdr \int \dots \int e^{-E/kT} \cdot dx dy dz dp_x dp_y dp_z dp_r \dots\dots(4)$$

C : 規格化定数

x, y, z : 空孔中心の座標

$p_x, p_y, p_z$  : x, y, z 方向の運動量

$p_r$  : 空孔半径の運動量

ある。

空孔の平均半径, 平均表面積は (4), (5) 式より (付録C)

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r W(r) dr = 0.51(kT/\sigma)^{1/2} \dots\dots(6)$$

$$4\pi \langle r^2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^2 W(r) dr = 3.5kT/\sigma \dots\dots(7)$$

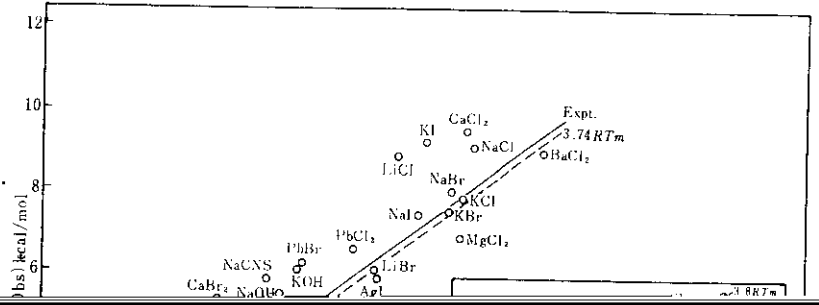
となり, (6)式を2乗して比をとれば(8)式のように  $4\pi$  に10%以内で一致する。

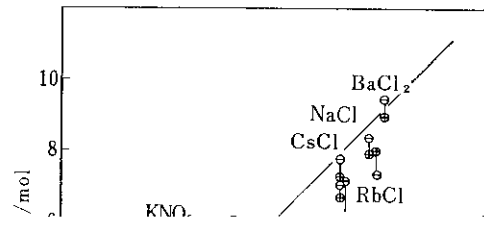
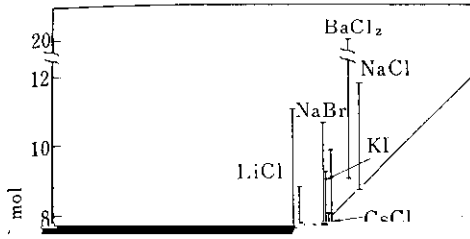
$$4\pi \langle r^2 \rangle / \langle r \rangle^2 \cong 13.5 \cong 4\pi (=12.6) \dots\dots(8)$$

$$A(T)/N_0 = 4\pi$$

$$\cdot \langle r_2^2 \rangle \sigma_T / n \dots \dots (9)$$

さて  $n_0$  は空孔1個あたりのイオン数の  $T$  における値  $n_T$  と  $T_m$  における値  $n_m$  の比と考えられるゆえ、結晶と融体の体積変化  $\Delta V$  を空孔のみによると考えた





ればならない。全く密につまった球に、全体としてある量の自由体積を注入した系が液体であると考えれば、この自由体積を個々の球に統計的に割

定容活性化エネルギー  $E_0^*$  を獲得する確率  $P$  は、

$$P \approx \exp(-E_0^*/RT) \dots\dots\dots (29)$$

り付け 分配のとり生じた過剰エントロピーを計

しなげよう

算] 今自由体積 球数が一定であるという市鋪

$$n = A_1' / P \approx P = A_1' \exp(n_0 / n + E_0^*/RT)$$

条件を置いて過剰エントロピーを最大にする計算から、球1個あたりの自由体積が求められる。自由体積が求まれば、 $P(n)$ は、球1個あたりの

$$\dots\dots\dots (30) \\ = A_1' \exp[1/\alpha'(T-T_0) + E_0^*/RT] \dots (31) \\ \dots\dots\dots V/V_0 \approx E_0^*/RT, \text{ なる場合には Cohen}$$

「Litovitz 式に対する重直を批判する」 配置が可能な sub-system 種の分配関数  $A'$  が求

Borosilicate crown glass にみられるように、 $V_0$  が温度と圧力の関数である可能性があり、そのような場合には見かけの非アレニウス挙動は free volume 効果にはよらず  $E_0^*$  の温度依存性が原因であることになり、混合式の意味がうすれる場合も生じてきて、Macedo-Litovitz 式にも検討の余地がある。ただし、見かけの活性化エネルギーが組成や温度で屈曲を示したとして、それは必ずしも移動するイオン種の変化を反映するとは

ンシャル  $\mu$  によって

$$G = z\mu = -kT \ln d, \quad G' = z\mu' = -kT \ln d' \quad \dots\dots(36)$$

したがって

$$n/N = d'/d = \exp[-(G' - G)/kT] \quad \dots\dots(37)$$

遷移確率を  $W(T)$  と書き、 $G' - G = z\Delta\mu$  で定義される  $\Delta\mu$  を使えば

$$n/N \propto W(T) = A_2 \exp(-z\Delta\mu/kT) \quad \dots\dots(38)$$

$A_1$  の  $T, z$  への依存性は指数項に比べてずっと小



$$\therefore s_c = k \ln(W_c^{1/N}) = k \ln(W_c^{z/N_0}) \dots \dots \dots (44)$$

$z^*$  に対応する  $s_c^*$  は

$$s_c^* = k \ln(W_c^{z^*/N_0}) \quad \therefore z^* = N_0 s_c^* / S_c \dots \dots (45)$$

39), (45)式より

$$\begin{aligned} \bar{W}(T) &= A_2'' \exp\left(-\frac{\Delta\mu s_c^*}{kVS_c}\right) \\ &= A_2'' \exp(-C/TS_c) \dots \dots \dots (46) \end{aligned}$$

このように、協同運動の起こる sub-system と system の相互作用が弱いと仮定することにより。ガラス状態の液体の遷移確率が、system の配置のエントロピーの関数として表わされた。

ある系が平衡からずれたとき、再び平衡に戻るための緩和時間  $\tau$  は遷移確率の逆数に比例するから、

粘性係数は(2), (46)式より

$$\eta = A_2''' \exp(C/TS_c) \dots \dots \dots (47)$$

ここで  $T_1$  をそれぞれの物質について適当に選ぶと、 $a_1$  と  $a_2$  は物質によらない定数になることが実験的に知られている。そのように選ばれた  $T_1$  は  $T_g$  と一定の関係にあることも知られている<sup>22)</sup>。

Adam と Gibbs<sup>20)</sup> は種々の有機液体について実験的に知られている  $a_1, a_2$  の値から  $\Delta\mu s_c^*/k$  および  $T_g/T_2$  を求めた。sub-system は最低2つの配置(遷移前と遷移後)を取りうるから、 $s^* = k \ln 2$  と置けば  $\Delta\mu$  が計算できる。結果はそれぞれの物質内で働いているポテンシャル障壁(高分子の場合は内部回転を妨げるポテンシャル障壁、高級アルコール、グルコースでは水素結合)とほぼ一致した。また物理的には  $T_g$  は緩和時間が通常のスケールで測った時間に比べ非常に長くなる温度であり、必ずしも厳密な量ではないとは

場合とガラス状態にある場合の比熱の差を  $\Delta C_p$  とすれば

い1.3であった。この値は熱力学的に説明のつく大きさである。つまり、 $T_2$  における仮想的なガ

ロットが直線になるような  $T_R'$  を求めた。勾配から  $s^* = k \ln 2$  と仮定して算出した  $\Delta\mu$  は 116 kcal/mole となり、結合切断のさいのエントロピー変化が小さいとすれば、この値は結合エネルギーに相当するはずである。実際  $B_2O_3$  ガラスの B-O 結合エネルギーは 119 kcal/mol と測定されている。 $T_R'$  も 410°K と妥当な値であった。

さらに Goldstein<sup>24)</sup> は硼珪酸ガラスと  $ZnCl_2$  について(4)式が半定量的説明を与えることを報告

$T_0/T_2$ ,  $\Delta\mu$  項を慎重に考慮して、 $\eta$  実測値の温度、組成依存性と比較することにより自己無撞着性を調べてみれば、拡散、粘性流動機構の理解を深めるうえで有益であろう。

#### 4. 結 言

液体構造と密接に関連した輸送現象の一つである拡散と粘性流動の機構を、ここに報告する。

である。したがって拡散や粘性を扱うさいに相関関数の計算が簡略化でき、さらに短範囲に働くポテンシャルのみを考慮すればよいことになる。イオン融体がクーロン相互作用が陽には効いてこない異種イオンに互いに取り囲まれた構造で近似で

ゆえに平均寿命  $\tau = \lambda / \langle v \rangle$  を導入すれば

$$\eta = 2 N_A k T \tau \quad \dots\dots\dots (6)$$

B:

液体の単位体積中の粒子数を  $n'$  とすれば、単位体積中を単位時間  $\Delta t$  中に通過する粒子

数  $n' \Delta x$  は (1) から (5) を  $m \Delta x$  とおいて (6) の

## 参 考 文 献

- 1) L. Yang and G. Derge: Physical Chemistry of Process Metallurgy-Part I (1961), 509 [ed., G. St. Pierre, Interscience Publishers, New York]
- 2) J. Henderson, L. Yang and G. Derge: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961)56;  
P. J. Koros and T.B. King: *ibid.*, 224(1962), 299, also see ref. 1
- 3) T. Emi and M. Shimoji: Acta Met., 16(1968), 1093
- 4) J. O' M. Bockris, J.A. Kitchener, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 55