

溶融ケイ酸塩中へのケイ酸ガラスの溶解

小坂岑雄* 白石 裕** 斎藤恒三**

Kinetics of the Dissolution of Silica Cylinder into Sodium Silicate Melt. By Mineo KOSAKA, Yutaka SHIRAISHI, and Tunesō SAITŌ

It is very important for a practical purpose to elucidate the kinetics of the heterogeneous reactions which accompany the changes in physical properties of melt, such as viscosity, with the change in composition of melt, e.g., lime slaging and FeO reduction in silicate melt. To contribute to an analysis of such processes, the dissolution of silica cylinder into the sodium silicate melts has been measured at temperatures between 1,100° and 1,300°C under a static or a rotating condition of the cylinder. It has been observed that the decrease of radius of the cylinder is proportional to the square root of the immersion time under a static condition, and under a rotating condition it is proportional to the immersion time. On the assumption of Stokes-Einstein relationship, non-dimensional treatment of the experimental results reveals that the dissolution process is governed by the diffusion process through the melt. From this treatment interdiffusion coefficients are estimated as follows:

$$D=7.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}, Q_D=11.8 \text{ kcal/mol} \\ \text{at } 1,350^\circ\text{C in Na}_2\text{O}-60 \text{ wt\%SiO}_2, \\ D=2.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}, Q_D=14.8 \text{ kcal/mol} \\ \text{at } 1,350^\circ\text{C in Na}_2\text{O}-70 \text{ wt\%SiO}_2.$$

(Received Sept. 5, 1968)

1. 緒 言

周知のように溶融スラグ中の物質移動速度にはスラグの物性とくに粘度の影響が大きい。溶融ケイ酸塩の粘度は化学組成と共に変化するが、反応を伴う物質移動の場合、特に異相界面近傍での粘度変化に留意せねばならない。たとえば FeO-SiO₂ 系融体から Fe を還元除去する場合には界面付近で SiO₂ 濃度が増大するため粘度が上昇し、これとは逆に石灰石が滓化する場合などではスラグとの接触界面で粘度が低下すると考えられる。一般に液体の粘度とその成分の拡散係数は密接な関係にあるから、単純に融体内部 (bulk) について知られている物性値、拡散係数などを用いてスラグを含を異相間の物質移動速度を推定することは、上述の場合、大きな誤差を招くおそれがある。

本報は上述の問題を解明する基礎的研究の一環として固体ケイ酸ガラスが Na₂O-SiO₂ 融体に溶解する場合について検討したものである。第1図に示すようにこの系の粘度¹⁾は融体の化学組成により大きく変化するが、密度²⁾の変化は小さく、自然対流の発生を無視できるので本研究の目的には都合がよい。

2. 実験方法

固体石英ガラスの滓化速度を求めるためには種々な方法が考えられるが、本報においては粘度測定における回転円筒法に類似し、溶融スラグ中に溶解試料を浸漬し、回転、または静止の状態で溶解速度を求めた。

選鉱製錬研究所報告 第494号

* 工業技術院名古屋工業試験所

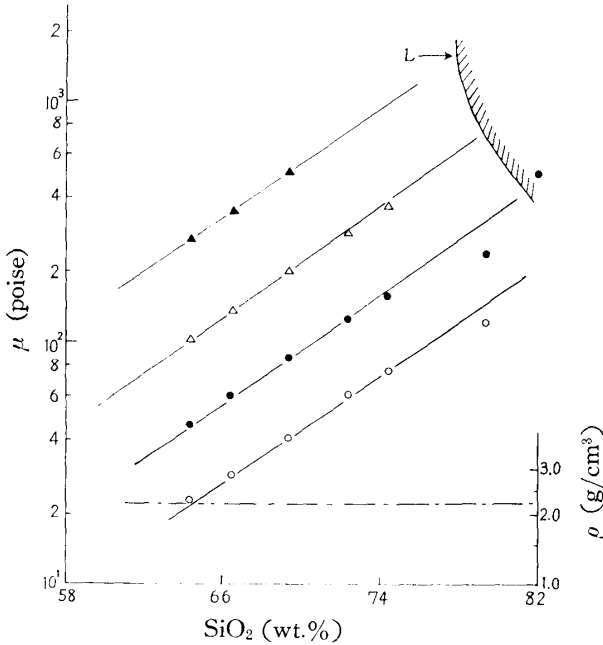
** 東北大学選鉱製錬研究所

1) J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie, & J. A. Kitchener : Trans. Faraday Soc., **51** (1955), 1736.

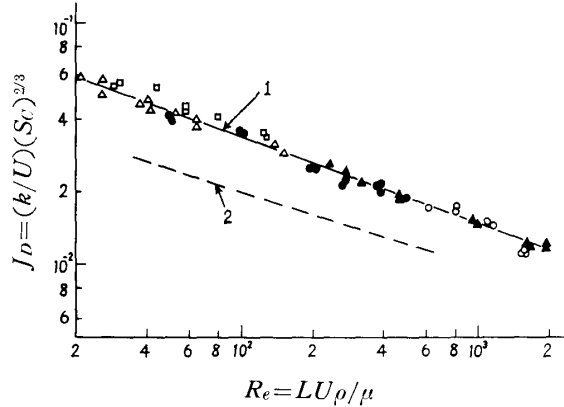
2) J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson, & J. L. White : Trans. Faraday Soc., **25**(1956), 279.

2.1 予備実験

本報で融体の容器とした白金るつぼ (Pt/10% Rh) は 後に示すように 内容量約 60cc の比較



第1図 Na₂O-SiO₂ 融体の粘度 μ¹⁾ と密度 ρ²⁾
 ○ 1400°C, ● 1300°C, △ 1200°C,
 ▲ 1100°C, ——— ρ, 1400°C,
 L : 液相線



第2図 予備実験結果, 安息香酸回転体の種々な溶媒への溶解 (20°C)
 1 : $J_D = 0.151 Re^{-0.331}$,
 2 : $J_D = 0.0791 Re^{-0.3}$ (Eisenberg et al⁴⁾)

溶媒	ρ(g/cm³)	μ(poise)	D(cm²/sec)	Sc
○ 水	1.00	0.0084	1.15×10 ⁻⁵	7.76×10 ²
▲ 40%蔗糖水溶液	1.18	0.0512	2.00×10 ⁻⁶	2.18×10 ⁴
● エチレングリコール	1.11	0.165	3.5×10 ⁻⁷	4.2 ×10 ⁵
□ なたね油	0.909	0.635	3.23×10 ⁻⁷	2.15×10 ⁶
△ 綿油	0.916	0.537	3.93×10 ⁻⁷	1.49×10 ⁶

的の小型のもので, その形状から試料との間に厳密には回転円筒を形成しない。それゆえ, とくに回転試料については溶解速度におよぼするつぼ壁の影響を調べる必要がある。そこで安息香酸の回転円柱を蒸留水, 40%蔗糖水溶液, エチレングリコール, ナタネ油およびワタ油など比較的高粘度の溶媒に溶解させ, 常温における予備実験³⁾を行なった。結果の一例を第2図に示す。

M. Eisenberg ら⁴⁾ は半無限液体と見なせる比較的大型の容器を用い, 水-グリセリン系溶媒によって同様の実験を行ない, 次のごとく無次元相関を得ている。

$$J_D = (k/U) (Sc)^{0.644} = 0.0791 (Re)^{-0.3} \dots\dots\dots (1)$$

予備実験の結果は(1)式よりもあきらかに高く, 無次元的に整理すると(2)式のようなのである。

$$J_D = (k/U) (Sc)^{2/3} = 0.151 (Re)^{-0.331} \dots\dots\dots (2)$$

ここに, J_D : 物質移動の J 因子

- k : 物質移動係数 (cm/sec) U : 相対(円周)速度 (cm/sec)
- μ : 粘度 (poise) D : 拡散係数 (cm²/sec)
- ρ : 密度 (g/cm³) L : 代表長さ (=直径), (cm)
- Sc : シュミット数 (= $\mu/\rho D$) Re : レイノルズ数 (= $LU\rho/\mu$)

第2図の結果から, このように小型の容器を用いた場合 回転円柱の溶解速度にるつぼ壁が影響を及ぼすことが明らかであり, またかなり高粘度の溶媒を用いても物質移動の無次元相関が保たれていることがわかる。Na₂O-SiO₂ 系融体の粘度はここで用いた溶媒の粘度に比較してなお高いが, 後に本報の回転円柱について考察する場合には(2)式を採用して議論を進めることにする。

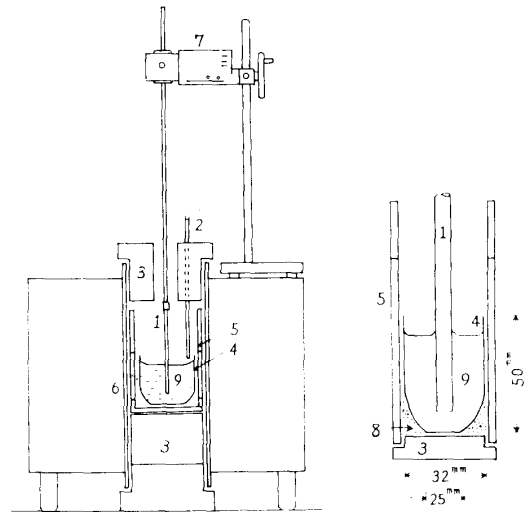
3) 詳細は名工試報告に掲載予定

4) M. Eisenberg, C. Tobias, & C. Wilke : CEP. Symp. Ser. 51 (1955), 1.

なお、既報⁵⁾⁶⁾において鋼および黒鉛の回転円柱を Fe-C 溶鉄に溶解させた場合も (1)式より高い無次元相対が得られており、わずかながらもつぼ壁の影響があったものと考えられる。

2.2 実験装置および操作

溶解試料として市販の透明石英丸棒(直径1.0 cm)を使用し、融体原料としてケイ石粉 (SiO_2 98.6% Al_2O_3 0.7%) と無水炭酸ソーダ特級試薬を用いた。融体の組成は SiO_2 50, 60, 70wt% に配合し、毎回約120gの融体を使用した。用いた実験装置の概略を第3図に示す。加熱炉は SiC 管状炉で均熱部 ($\pm 5^\circ\text{C}$) にるつぼを配置した。溶解試料の回転には東京理化(株)製 G14 型拌攪装置を用い测温は Pt/Pt-13% Rh 熱電対によった。実験は $1,100\sim 1,400^\circ\text{C}$ の範囲で行い、実験中の温度変動は $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内であった。実験の操作は次のようである、まずるつぼ中にスラグ原料を融解させ、約 $1,480^\circ\text{C}$ に 90~120min 放置して完全に均一融体とした後、所定温度に調節した。透明石英棒を融体の直上まで降下させ、約15 min 予熱してから所定の条件(静止または所定速度の回転)で融体中に浸漬し溶解させた。所定時間後試料を融体直上まで引き上げ附着した融体を滴下させ、次に炉外まで引き出して急冷した。溶解試料の先端より 5~6 cm を切断した後、熱水または氷水で処理し、浸漬部分表面に残ったスラグを除去してから試料の直径変化をマイクロメータで測定し、直径の減少量 $-2JR$ を求めた。実験の前後で融体の一部を針金に附着させて採取し重量法により SiO_2 を定量分析した。なお、 Na_2O 濃度が大きかつ高温の実験では、試料の表面附近が一部結晶化(クリストバライト)することが観察される。



第3図 実験装置(模型図)

- 1 石英棒(試料), 2 熱電対(Pt/Pt-13% Rh)
- 3 耐火物, 4 ルツボ(Pt-10%Rh),
- 5 アルミナ管, 6 SiC 発熱体,
- 7 可変速度モーター, 8 アルミナ粉末
- 9 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 融体

次に炉外まで引き出して急冷した。溶解試料の先端より 5~6 cm を切断した後、熱水または氷水で処理し、浸漬部分表面に残ったスラグを除去してから試料の直径変化をマイクロメータで測定し、直径の減少量 $-2JR$ を求めた。実験の前後で融体の一部を針金に附着させて採取し重量法により SiO_2 を定量分析した。なお、 Na_2O 濃度が大きかつ高温の実験では、試料の表面附近が一部結晶化(クリストバライト)することが観察される。

3. 実験結果

3.1 静止試料

実験結果の一例を第4図に示す。試料断面の真円度や融体除去操作の如何がバラツキの原因となるが、静止試料の場合、直径減少量 $-2JR$ と浸漬時間の平方根 $t^{1/2}$ はほぼ直線関係をなすものとみなされる。第4図から溶解速度として $-dR/d(t^{1/2})$ ($-dR$ は半径減少) を求めて実験温度との関係を示すと第5図のようである。

K. Schwerdtfeger⁷⁾ は固体 SiO_2 ガラスと $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 融体をいわゆる "拡散対" のように接合させて SiO_2 ガラス円柱の長さ方向への溶解速度を測定しているが、第5図に示すよに彼の結果は本実験結果と比較してわずかに小さい。

さて、上述のように $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体では化学組成による密度の変動が小さく、溶解時の自然対流を無視できるので、静止試料の溶解は融体中の非定常拡散により進行すると考えてよいであろう。P. V. Dankwerts⁸⁾ は異相界面の移動速度を含めた拡散方程式を解いているので、その結

5) 小坂岑雄, 蓑輪晋: 鉄と鋼, **53** (1967), 983.

6) 小坂岑雄, 蓑輪晋: 鉄と鋼, **53** (1967), 146.

7) K. Schwerdtfeger: J. Phys. Chem. **70** (1966), 2131.

8) P. V. Dankwerts: Trans. Faraday Soc., **46** (1950), 701.

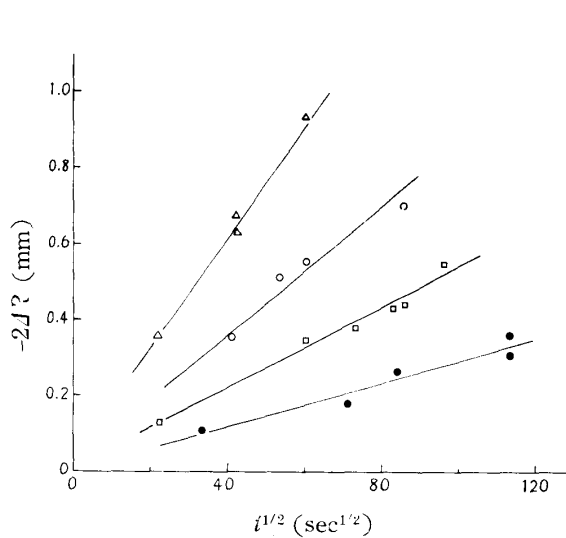
果を本実験に適用すると,

$$\begin{aligned} [(C_i - C_\infty)/(C_i - C_s)] &\approx Z \exp Z^2 \pi^{1/2} (1 - \operatorname{erf} Z) \dots\dots\dots (3) \\ Z &= -\Delta R / 2(D_A t)^{1/2} \end{aligned}$$

ここに, C_i : 固液界面の平衡濃度 (SiO_2 重量分率)

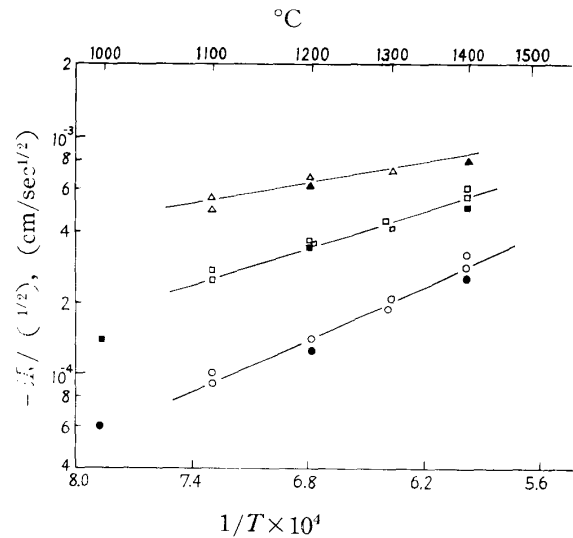
D_∞, C_s : 融体, 固体中の濃度

D_A : 見かけの拡散係数 (cm^2/sec)



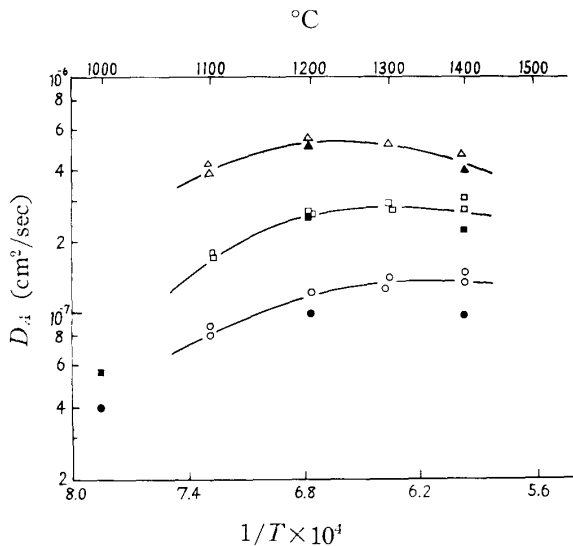
第4図 試料直径の減少量, $-2\Delta R$ と浸漬時間, t の関係 (静止試料)

△ 50% SiO_2 , 1300°C, ○ 60% SiO_2 , 1300°C,
□ 60% SiO_2 , 1100°C, ● 70% SiO_2 , 1200°C



第5図 溶解速度, $-dR/d(t^{1/2})$ と $1/T$ の関係 (静止試料)

△ 50% SiO_2 , □ 60% SiO_2 , ○ 70% SiO_2
▲ ■ ● 対応する Schwerdtfeger の値⁷⁾



第6図 見かけの拡散係数, D_A と $1/T$ の関係 (静止試料)

△ 50% SiO_2 , □ 60% SiO_2 , ○ 70% SiO_2
▲ ■ ● 対応する Schwerdtfeger の値⁷⁾

(3)式によれば, 非定常拡散による溶解過程では $-\Delta R$ と $t^{1/2}$ が直線を与えることが示される. 実験結果から(3)式を用いて見かけの拡散係数 D_A を求めると第6図に示す数値をうる. ここで C_i には F.C.Kracek⁹⁾の状態図と一部署者らにおいて追試した数値を用い, C_∞ には各実験における化学分析の結果を用いて計算した.

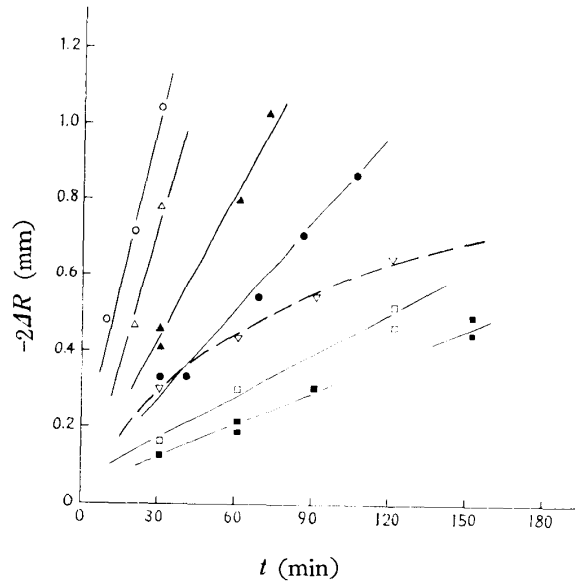
さて, 第1図から知られるように濃度 C_i と C_∞ の間で融体の粘度は非常に大きく変化しているが, Stokes-Einstein 則 $D\mu = \text{const.}$ から推察されるように, 各々の濃度において拡散係数も大きく変化するものと予想されるから, 第6図に求められた数値はこれらの変化を含む平均的な見かけ値であると考えられる. 図にみるように $\log D_A$ は $1/T$ に対して直線を示さないが, これは温度上昇とともに C_i (すなわち

界面近傍の SiO_2 濃度)が増し, 同時に融体の粘度が大幅に増大するため, D_A の数値は比較的に増大し得ないことによると考えられる. このような融体の粘度と拡散係数の関係については後に考察することにする.

9) F.C.Kracek : J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939), 2863.

3.2 回転試料

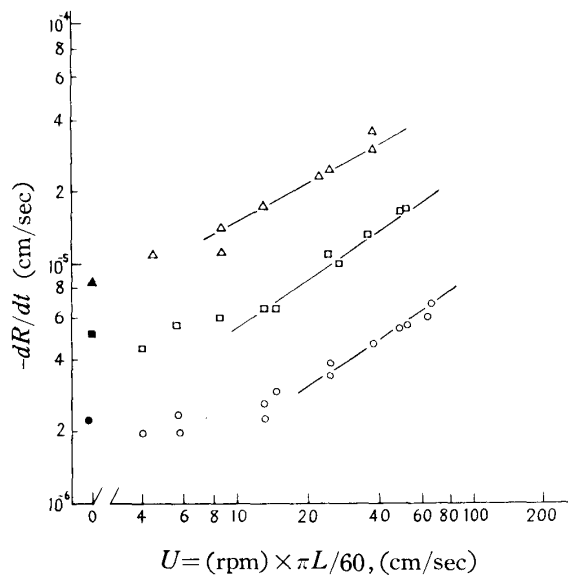
試料を回転させた場合の測定結果の一例を第7図に示す。この場合試料回転時のわずかな“振れ”が誤差を大きくするが、 $-2\Delta R$ と t とが



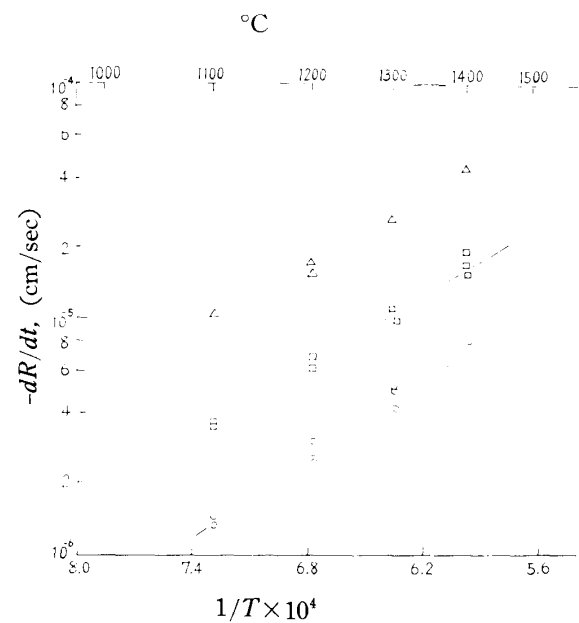
第7図 試料直径の減少量, $-2\Delta R$ と浸漬時間, t の関係 (回転試料)

- 50% SiO_2 , 1300°C, 501 rpm ($U=24.9$ cm/sec)
- 50 " 1100°C, 266 " ($U=12.8$ ")
- △ 60 " 1400°C, 986 " ($U=49.0$ ")
- ▲ 60 " 1300°C, 501 " ($U=24.8$ ")
- ▽ 60 " 1200°C, 58 " ($U=2.9$ ")
- 70 " 1300°C, 501 " ($U=25.0$ ")
- 70 " 1200°C, 739 " ($U=36.6$ ")
- — 静止試料(60%, SiO_2 1200°C)

れ”が誤差を大きくするが、 $-2\Delta R$ と t とがほぼ直線関係を満たすことが知られ、これらの直線から溶解速度 $-dR/dt$ (cm/sec) を計算することができる。なお、 $t=0$ で正しく $-dR=0$ とならぬ実験例が多いが、溶解の初期で前述のごとき非定常拡散が進行することによるものと思われる。温度を一定とし試料の回転速度 (周速度 $U=(\pi L/60)$ (rpm) で代表させる) を種々変化させて測定を行なうと第8図の関係が得られた。参考のため、静止試料の2時間浸漬時における $-dR$ を第5図から求め、7,200 sec で除して $U=0$ に示した。図からわかるように試料回転の効果はある程度高速度においてはじめて有意となり、比較的到低速度においては、第7図にも一例を示すように静止試料と類似した溶解速度を示す。第9図は回転効果を伴う溶解速度の温度変化を示したもので $1/T$ に対してはほぼ直線的に変化する。高粘度の融体では拡散が定常化するのに長時間を要するので低速度の実験では実験時間中に回転の効果が見られないものと考えられる。なお、第8図における $\log(-dR/dt)$ と $\log U$ の相関から



第8図 溶解速度, $-dR/dt$ と回転速度, U の関係



第9図 溶解速度, $-dR/dt$ と $1/T$ の関係 (回転試料)

$-dR/dt \simeq U^{0.63 \sim 0.69}$ の関係が得られるが、これは予備実験における $-dR/dt \simeq U^{0.669}$ とよく近似している。

4. 考 察

以上述べた実験結果によれば、 SiO_2 ガラス試料の溶解速度は融体中の拡散過程に支配されると考えてよいが、このような実験においては溶解の進行と同時に界面の近傍で融体の粘度および拡散係数の変化が起るので、溶解過程の解析は複雑である。いま、回転円柱の溶解速度について、予備実験による(2)式と J. M. Lommel および B. Chalmers¹¹⁾ による固液二成分系の溶解速度式を組み合わせると(4)式が得られる。

$$-dR/dt = (0.151) (L)^{-0.331} (U)^{0.669} (\mu/\rho)^{-0.335} (D)^{0.666} \ln [1 + (C_i - C_\infty)/(C_s - C_i)] \quad (4)$$

いま、融体の組成と μ および D の正確な関係が知られておれば、界面の近傍(拡散層内部)に適当な濃度分布を仮定することにより、物質移動の無次元相関を成立させるような D および μ の有効値 (effective value, D_E, μ_E で示す) を決定するための二、三の提案¹⁰⁾¹²⁾ がなされている。しかしながら $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系については相互拡散の実測例が非常に少なく、拡散係数と組成の関係についてもほとんど未知であるため、これらの提案を直接採用することができない。そこで本報では平板上の層流境界層中における物質移動について、液中の拡散係数 D と粘度 μ が Stokes-Einstein 則, $D\mu = \text{const.}$ に従って変化すると仮定した場合およびこれとは逆に $D = \text{const.}, \mu = \text{const.}$ と全く変化しないとした場合についてそれぞれ解析した A. R. Cooper Jr.¹³⁾ の結果を利用することにする。ただし、境界層中の濃度分布については Karman の近似を用いている。 $D\mu = \text{const.}$ の場合の物質移動速度を J' , $D = \text{const.}, \mu = \text{const.}$ におけるそれを J'' とすると J'/J'' が次のように表わされる。

$$J'/J'' = \lambda = 2.14 [K(C)]^{2/3} [L(C)]^{1/3} \\ = 2.14 \left[\int_{C_\infty}^{C_i} D/D_\infty \cdot dc \right]^{2/3} \left[\int_0^{\delta^*} \left\{ (C - C_\infty)/(C_i - C_\infty) \cdot \int_0^y \mu_\infty/\mu \cdot dy \right\} dy \right]^{1/3} \quad (5)$$

ここに y : 固液界面からの距離

δ^* : 有効境界層厚さ

(5)式の計算のため、次のような基準化を行なう。

$$y^* = y/\delta, \quad \bar{C} = (C_i - C)/(C_i - C_\infty), \quad \bar{D} = D/D_\infty$$

ただし、Stokes-Einstein 則により $\bar{D} = \bar{\mu}^{-1} = \mu_\infty/\mu$ と考える。

ゆえに(5)式の各項を書き直せば次のようになる。

$$K(C) = \int_0^1 \bar{D} d\bar{C} \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

$$L(C) = \int_0^1 \left[(1 - \bar{C}) \int_0^{y^*} dy^*/\bar{\mu} \right] dy^* \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

さて、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体の組成と粘度の関係は第1図に示した通りであるが、上述の議論にしたがって \bar{D} と \bar{C} の関係に書き直した一例を示すと第10図のようである。これらの関係を用い、

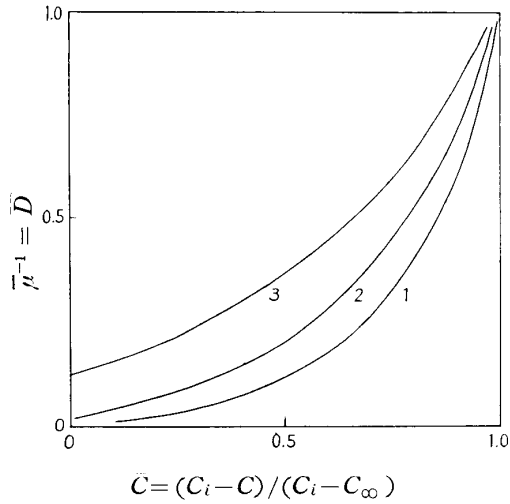
10) J. R. Phillip : Trans. Faraday Soc., 51 (1955), 885.

11) J. M. Lommel, & B. Chalmers : Trans. AIME., 215 (1959), 499.

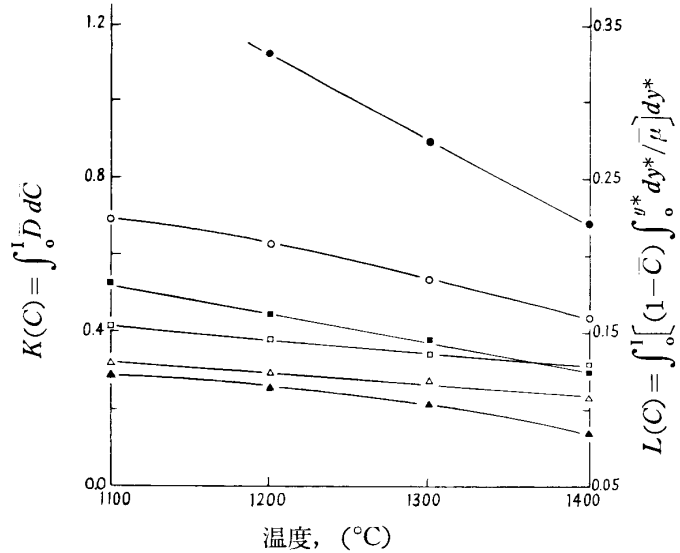
12) A. R. Cooper, Jr., & W. D. Kingery : J. Phys. Chem., 66 (1962), 655.

13) A. R. Cooper, Jr. : Glastechn. Ber., 37 (1964), 137.

図上積分を行なって計算すると第 11 図に示す数値が得られる。ただし、SiO₂ 65wt.% 以下につ



第10図 Na₂O-SiO₂系における換算流動度, $\bar{\mu}^{-1}$ と換算濃度, \bar{C} の関係(1400°C)
 1 : 50%SiO₂, 2 : 60%SiO₂,
 3 : 70%SiO₂



第11図 K(c), L(c) の計算値 (第10図および6式による)
 △ 50% SiO₂, K(C), ▲ 50% SiO₂, L(C)
 □ 60% SiO₂, K(C), ■ 60% SiO₂, L(C)
 ○ 70% SiO₂, K(C), ● 70% SiO₂, L(C)

いては信頼すべき粘度測定値がないので第 1 図を外挿して計算を行なってある。このため SiO₂ 50wt.% についての解析結果は単に参考値としてのみ扱おうことにする。第 11 図によりさらに $\lambda = 2.14[K(C)]^{2/3}[L(C)]^{1/3}$ を計算すると第 1 表に示す数値が得られる。

第 1 表 $\lambda = 2.14[K(C)]^{2/3}[L(C)]^{1/3}$ の値

融体組成 (SiO ₂ , 重量%)	温 度 (°C)			
	1100	1200	1300	1400
50	(0.23)	(0.22)	(0.20)	(0.16)
60	0.31 ₃	0.28 ₉	0.26 ₁	0.22 ₄
70	0.57 ₂	0.51 ₆	0.43 ₀	0.35 ₀

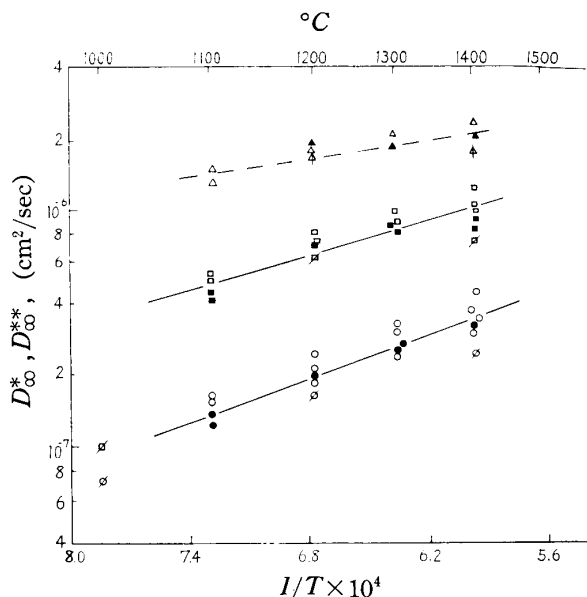
ここに得られた λ は (4) 式において本来用いなければならない D_E, μ_E の代りに融体 bulk (添字 ∞ で示す) に相当する物性値を代入したときの補正項と考えてよいであろう。第 1 表に見るようにこの補正は無視できない大きさである。この数値は平板上の層流境界層について導かれたもので、厳密には本報の回転円柱に対応しないが、Na₂O-SiO₂ 系融体の粘度が高いことにより本報の流動条件はほとんど層流域にあると考えてよく、近似的に第 1 表の数値を用いても大きな誤差を生じないものと思われる。

上述の如き補正項 λ を (4) 式に導入すると次の (7) 式が得られる。

$$-dR/dt = (0.151)(\lambda)(L)^{-0.331}(U)^{0.669}(\mu_\infty/\rho_\infty)^{-0.335}(D_\infty^{**})^{0.666} \ln [1 + (C_i - C_\infty)/(C_s - C_i)] \dots \dots \dots (7)$$

ここに (7) 式は融体 bulk に相当する物性値が用いられており、 μ_∞, ρ_∞ は第 1 図から容易に知ることができる。その他の項も D_∞^{**} を除いては実験条件から既知の項のみであるから、これらを代入すれば実験結果から融体 bulk に相当する相互拡散係数 D_∞^{**} (**は回転円柱によることを示

す) を計算することができる. 以上の如くして求めた D_{∞}^{**} の数値を第12図に示す.



第12図 相互拡散係数, D_{∞}^* , D_{∞}^{**} の推定値

- ▲ 50% SiO₂ 静止(D_{∞}^*), △ 50% SiO₂ 回転(D_{∞}^{**})
- 60% SiO₂ 静止, □ 50% SiO₂ 回転
- 70% SiO₂ 静止, ○ 70% SiO₂ 回転
- ∅ ∂ ∇ Schwerdtfeger⁷⁾ の値

さて, 静止円柱についてはすでに見かけの拡散係数 D_A を計算して第6図に示してあるが, 上述の考え方をういれば容易に融体 bulk に相当する数値に換算しうる. すなわち非定常拡散層中の平均粘度を近似的に $\mu_{\infty}/K(C)$ と考えるならば, Stokes-Einstin 則から

$$D_A/K(C) \doteq D_{\infty}^* \dots\dots\dots (8)$$

が導かれる. (8) 式により計算した D_{∞}^* の値 (*は静止円柱によることを示す) を第12図にあわせて示す. 図にみるように D_{∞}^* は $1/T$ に対してほぼ直線関係となり, 第6図で D_A が直線とならなかった点は修正されている.

第12図において, D_{∞}^* と D_{∞}^{**} がほぼ近似した数値を与えることから, SiO₂ ガラスの溶解ではいずれの実験条件においても, 融体中の拡散が律速段階になるものと考えられる.

現在のところ, Na₂O-SiO₂ 系について相互拡散係数の実測例がなく直接の比較はできないが,

RI による陽イオンの自己拡散係数の測定結果と比較すると第2表に示すようである.

第2表 拡散係数の比較

融体組成 (重量%)	拡散種	$D_{1,350^\circ\text{C}}$ cm ² /sec	Q_D (kcal/mol)	μ (poise)	O/Si	文献
Na ₂ O-66 SiO ₂	Na ²⁴	4.5×10^{-5}	11.9	38	2.5	15
Na ₂ O-66 SiO ₂	Na ²⁴	4.9×10^{-5}	12.4	38	2.5	16
Na ₂ O-76 SiO ₂	Na ²²	3.2×10^{-5}	16.1	120	2.3	16
Na ₂ O-50 SiO ₂	D_{∞}^* , D_{∞}^{**}	(1.5×10^{-6})	(10.1)	6	3.0	本実験
Na ₂ O-60 SiO ₂	"	7.5×10^{-7}	11.6	18	2.7	"
Na ₂ O-70 SiO ₂	"	2.0×10^{-7}	14.8	58	2.4	"

すなわち, 本報の結果は活性化エネルギー値において Na⁺ の自己拡散におけるそれとほぼ等しいが, D_{∞}^* , D_{∞}^{**} の数値は自己拡散係数値よりもかなり小さいことがわかる. 数例ではあるが CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系について実験したところ, 70 kcal/mol 程度の活性化エネルギーを持つ D_{∞}^{**} が得られたが, その数値は Ca⁴⁵ の自己拡散係数値¹⁴⁾よりも小であった. 以上よりすれば, 溶解過程において実際に拡散するのは陽イオンであるが, その速度は文献値よりかなり小さくなるものと解することができる. SiO₂ が高酸性溶融スラグに溶解する場合, 完全に滓化するに要する時間が必要であろう. 上記拡散係数の不一致の原因は非定常組成変化をなしている系に対し, 通常の粘度値を適用したことによるものである恐れがあり, この場合にはもっと大きな補正が必要となるが現在のところ明瞭ではない. また溶融ケイ酸塩において Stokes-Einstin 則を実験的に検

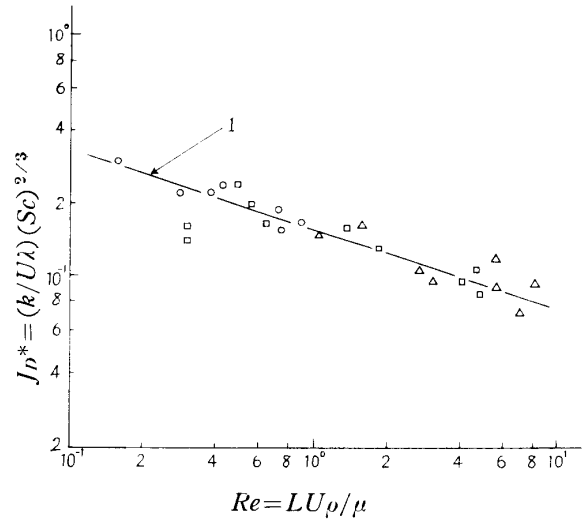
14) H. Towars, & J. Chipman : Trans. AIME, 209(1957) 769.
 15) V. I. Markin, & B. M. Mogutonov : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 141 (1961), 1127.
 16) Y. P. Gupta, & T. B. King : Trans. AIME., 239 (1967), 1701.

証した報告¹⁷⁾はすくないが、 $D\mu = \text{const.}$ の関係は基本的には成立するものと考えてよく、この関係を用いたことによる誤差は比較的にかさいと思われる。この他、融体中の成分の活量変化、O/Si比の変化との関連など融体中の物質移動には今後解明すべき問題が非常に多い。なお回転円柱による実験結果を無次元相関によって示すと第13図のようである。ここに D_{∞}^{**} は第2図の平均値を使用した。図にみるように補正係数 λ を用いることで予備実験結果によく近似した相関がえられる。

5. 総括

静止または回転した固体ケイ酸ガラス円柱の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体への溶解速度を $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ で測定した。静止円柱における半径減少量 $-dR$ は浸漬時間 t の平方根に比例し、回転円柱では t に比例する。熔融ケイ酸塩ではその粘度が化学組成とともに変化するので、Stokes-Einstein則、 $D\mu = \text{const.}$ を仮定し、物質移動におよぼす粘度変化の影響について検討した。

本実験範囲でケイ酸ガラスの溶解速度は融体中の拡散に支配されると考えてよく、実験結果から推定される相互拡散係数は本実験温度範囲において $\text{Na}_2\text{O}-60\% \text{SiO}_2$ 融体では $5\sim 10 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $Q_D = 11.6 \text{kcal/mol}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-70\% \text{SiO}_2$ 融体においては $1.5\sim 3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $Q_D = 14.8 \text{kcal/mol}$ であった。



第13図 回転試料における物質移動の無次元相関
 $(-dR/dt = k \ln[1 + (C_i - C_\infty)/(C_s - C_i)])$ より計算
 (ただし k は物質移動係数)

Δ 50% SiO_2 ($1100\sim 1300^\circ\text{C}$)

\square 60% SiO_2 ($1100\sim 1400^\circ\text{C}$)

\circ 70% SiO_2 ($1100\sim 1400^\circ\text{C}$)

1 : $J_D = 0.151(Re)^{-0.331}$