

Table 1. Density of molten slags at about 1500°C.
(mother slag: CaO 43, SiO₂ 43, Al₂O₃ 14)

Oxide	addition(mol %)	density(g/cm ³)
TiO ₂	2.58	2.96
//	4.55	3.01
//	7.90	3.03
P ₂ O ₅	0.74	2.78
//	1.47	2.80
//	2.60	2.85
Cr ₂ O ₃	0.68	2.66
//	1.38	2.68
//	2.45	2.74

は、粘性は顕著に増大する。この効果を明白にするために、各酸化物の添加量と 1500°C における粘性係数を図示したのが Fig. 3 である。同一モル数の添加では V₂O₅ がもつとも粘性を低下させており、ついで TiO₂, P₂O₅ の順であり、Cr₂O₃ は逆に粘性を高くする。

測定結果は前述のように Arrhenius 型の式によく適合しているため、測定結果を最小 2 乗法で処理することにより活性化エネルギー E_{η} および頻度係数 A_{η} を決定することができる。酸化物の添加量と E_{η} および A_{η} の関係を示せば Fig. 4 のようである。活性化エネルギーは各酸化物の添加量の増加とともに増加しており、頻度係数は逆に減少している。V₂O₅, TiO₂ および P₂O₅ 添加の各場合には添加量に対して E_{η} および A_{η} は一連の傾向をもつて変化しているが、Cr₂O₃ 添加の場合には Cr₂O₃=1.5 mol% 付近で異常な変化を示しており Cr₂O₃ 含有溶融滓の液体構造の複雑さを予想させる。

本実験において用いた粘度測定装置が天秤式であるために、粘度の測定と同時に溶融滓の密度の測定も可能である。すなわち、アルキメデスの原理に基づき、溶融滓中の白金球の受ける浮力を測定すれば球の体積既知であるから密度の算出が可能であり、それを試みた。しかし、球の容積が小さく (1500°C で約 0.286cm³)、また温度が低くて粘度が高くなつた場合には天秤の response が悪化するというような誤差因が多いために、温度変化を求めるとはいたらなかつたが、一応 1500°C 近辺で得られた溶融滓の密度を表示すれば Table 1 のようである。

4. 結 言

CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性におよぼす V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ の効果を白金球引上げ法により測定し以下の結果を得た。

1) 温度の高い所では測定結果は Arrhenius 型の式によく適合するが、温度の低い所では適合しなくなり、この傾向は Cr₂O₃ 添加の場合に顕著である。

2) V₂O₅, TiO₂ および P₂O₅ の添加によつて粘性は低下しその効果はこの順に小さくなる。

3) Cr₂O₃ の添加によつては粘性は増大し、その効果は顕著である。

4) 粘性の活性化エネルギーは各酸化物の添加量とともに増加し、その効果は TiO₂ < V₂O₅ < P₂O₅ の順に大となるが Cr₂O₃ は 1.5 mol% 付近で効果が急変する。頻度係

数については、頻度係数は各酸化物の添加によつて減少し、その効果は TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ の順に減少し、Cr₂O₃ は 1.5 mol% 付近で急変する。

5) アルキメデスの原理に基づいて測定した溶融滓の密度は 1500°C 付近では約 2.7~3.0 g/cm³ である。

文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 169
- 2) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 166
- 3) 斎藤, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 171

(127) CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性におよぼす NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ の影響 (溶融滓精錬に関する研究—Ⅶ)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Effect of NaF, CaF₂, MgF₂ or AlF₃ on the Viscosity of Molten CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) Slag.

(Research on the molten slag refining—Ⅶ)

Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 結 言

溶融滓の流動性を良好にする目的で鋳滓にフッ化物を添加することは実操業においてしばしば行なわれることであり、また electro-slag remelting process においては CaF₂ 基のスラグが用いられており、フッ化物を含有する溶融滓の性状を知ることは単に学問的な興味にとどまらず、工業的にも意義あることである。

そこで筆者らは、溶融滓の物性を知るべく行なつていく実験^{1)~3)}の一環として、CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性におよぼす各種フッ化物添加の効果を白金球引上げ法により測定したので、その結果を発表する。

2. 実 験

2.1 原試料鋳滓および添加用フッ化物の調整

原試料鋳滓としては前報³⁾と同じものを用いた。

添加用フッ化物は、各試薬一級の NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ を乾燥して原試料鋳滓に所要量配合して用いた。

2.2 溶融滓の粘性係数および密度の測定

添加用フッ化物を所定量原試料鋳滓に配合して測定に供した。粘性係数および密度の測定操作および条件は前報²⁾³⁾と同一である。

3. 結果と考察

各フッ化物を添加した場合の溶融滓の粘性係数の温度依存性を Fig. 1 に示す。測定結果はよく Arrhenius 型の式 $\eta = A_{\eta} \cdot \exp(E_{\eta}/RT)$ に適合しており活性化エネルギー E_{η} および頻度係数 A_{η} を求めることができる。

そこで実測値を最小 2 乗法で処理することにより E_{η} および A_{η} を決定し、これをフッ化物の添加量 (mol%) との関係において図示すれば Fig. 2 および Fig. 3 となる。 E_{η} はフッ化物添加量の増加とともに低下してお

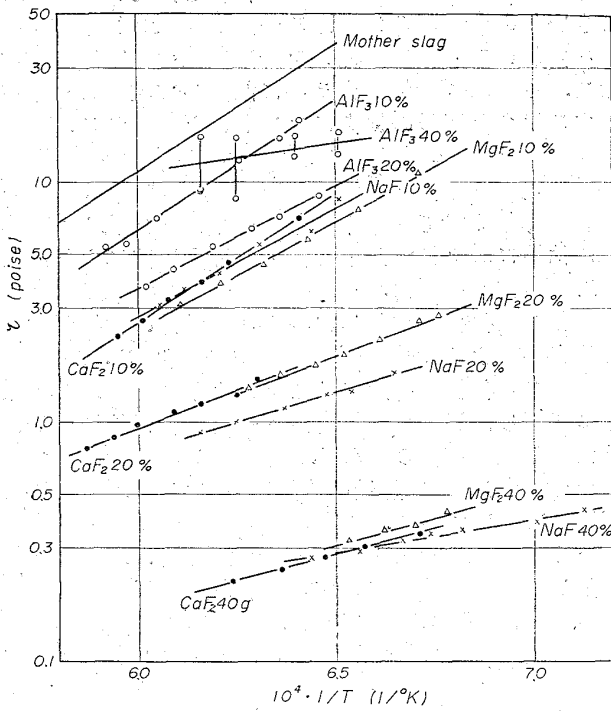


Fig. 1. Effect of fluorides addition on the viscosity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

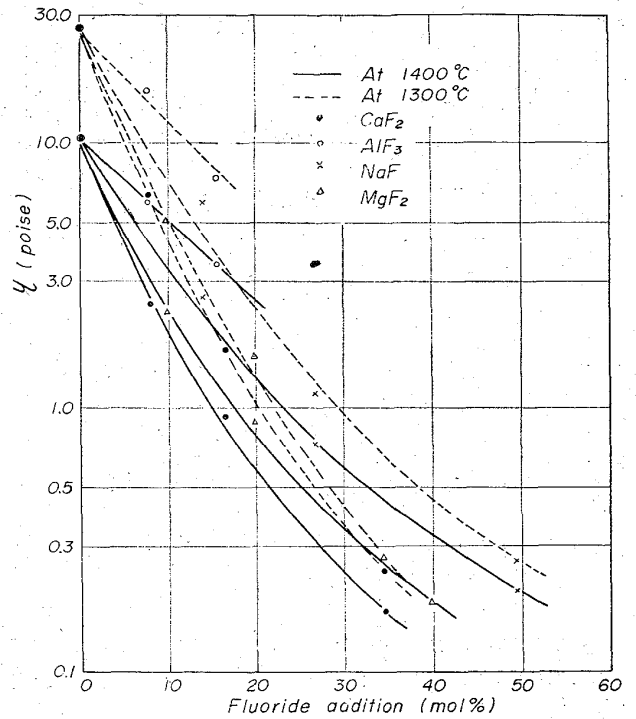


Fig. 4. Relation between fluorides addition and viscosity, at 1300 and 1400°C.

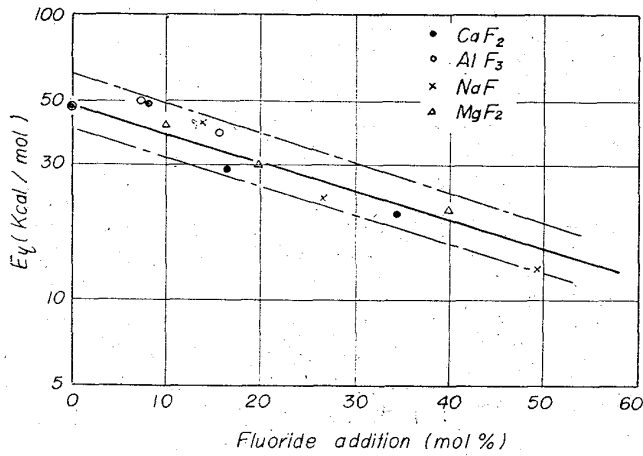


Fig. 2. Effect of fluorides addition on the activation energy for viscosity.

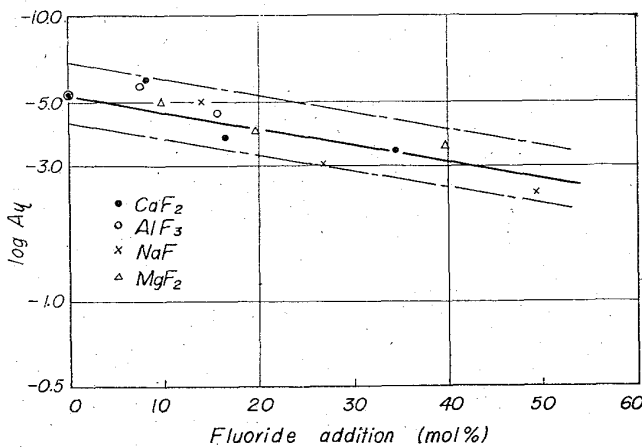


Fig. 3. Effect of fluorides addition on the A₇.

り、この傾向は各フッ化物に共通である。さらに $\log E_7$ はフッ化物の種類にほとんど無関係にフッ化物添加量に対して1本の直線で近似し得るような減少状態を示している。頻度係数の添加量との関係は Fig. 3 に示すように、添加量の増加とともに増加しており、しかもフッ化物の種類にはほとんど関係せずに $\log A_7$ は添加量に対して1本の直線に近似できるような減少を示している。

フッ化物添加の効果は Fig. 1 からわかるように、熔融滓の粘性を顕著に低下させる。この効果を各フッ化物間で比較するために、1300 および 1400°C における熔融滓の粘性係数のフッ化物の添加量との関係を図示したのが Fig. 4 である。図によれば、同一モル数のフッ化物を添加した場合における粘性低下の効果は CaF₂ がもつとも大であり、ついで MgF₂、NaF、AlF₃ の順に小さくなる。

フッ化物のこのような粘性低下の効果については一般にフッ素イオン (F⁻) の作用により熔融ケイ酸塩の flow unit が減少するためと考えられており、flow unit 減少の機構については多くの文献⁴⁶⁾がある。これら文献の考察からすれば、前述の粘性低下効果の順序において、AlF₃ の位置が疑問となってくる。すなわち、フッ素含量の多い AlF₃ は CaF₂ や MgF₂ より以上に粘性を低下させてよいのであるが、測定結果では AlF₃ が粘性低下の効果はもつとも小さい。この点に関しては、現在鉍滓中のフッ素の定量中で、結果が得られておらず配合比で考察しているため断定はできないが、測定時の観察結果を考えあわせると、AlF₃ 添加の場合には分解、蒸発に基づくフッ素の損失が大きいことに起因すると思われる。すなわち、フッ素は AlF₃ として計算した配合量ほど熔融滓中には存在せず、またフッ素が蒸散すれば残存する Al⁺³ は network former として作用し、酸化雰囲気

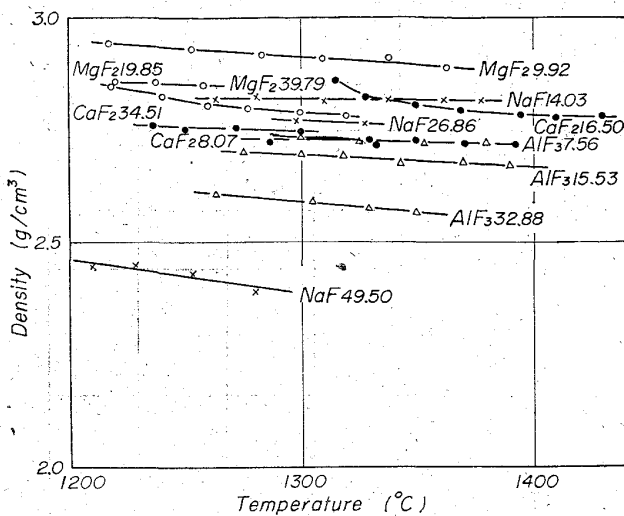


Fig. 5. Temperature dependence of density of molten slags.

気中での測定であるから Al_2O_3 を添加したと同じ効果をあげる。したがってこのような順位を結果したと思われる。

Fig. 5 に密度の測定結果を示す。密度の測定法自体が粘度の高い溶滓中では天秤の response が悪い。零点移動、あるいは表面張力の影響というような誤差因が多くまた用いた白金球の体積も小さいので、測定精度のうえで問題があり厳密な検討は行ないがたいが、NaF および AlF_3 添加の場合には、添加量が多いものほど密度は小さくなっている。また CaF_2 や MgF_2 添加の場合にははつきりした傾向を示していない。原試料鉍滓の密度の測定が行なわれていないので断定はできないが、HEN-
DERSON⁶⁾ や白石⁷⁾ の認めているように、 CaF_2 や MgF_2 の添加においては密度の増大が起こるものとするれば、NaF や AlF_3 の添加においても、添加量が少ない場合には密度が増大するものと思われる。このようにフッ化物の添加により密度が増大すれば、一般にいう流れやすさは動粘度 η/ρ と関係するから、溶融滓の流動性を良好とするであろう。

鉍滓の色の観察では、どのフッ化物を加えた場合においても白色の滓となるのであるが、30 mol% を越えるような多量のフッ化物添加の場合には乳白色不透明な滓となる。これは CaF_2 をガラスに添加して乳白ガラスを製造する場合と同様の機構によるものと思われる。

4. 結 言

$\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ 原試料鉍滓に、NaF, CaF_2 , MgF_2 および AlF_3 の各フッ化物を添加して、溶融滓の粘性におよぼす効果を白金球引上げ法により測定し、以下の結果を得た。

- 1) 各フッ化物を添加した場合の溶融滓の粘性係数の温度依存性はよく Arrhenius plot を成立する。
- 2) 各フッ化物を添加することにより溶融滓の粘性は顕著に低下し、同一モル数を添加した場合の粘性低下の効果は $\text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{NaF}$ の順である。また添加量 30 mol% 以下では、添加量の増加に対して $\log \eta$ はほぼ直線的に減少している。
- 3) 活性化エネルギーはフッ化物添加量の増加とともに低下し、同一モル数に対する E_a の減少割合はほとんどフッ化物の種類に関係しない。
- 4) 頻度係数はフッ化物添加量の増加とともに増大する。
- 5) 溶融滓の密度はほぼ $2.5 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあり、NaF および AlF_3 を添加した場合には添加量の増加とともに密度は減少する傾向にある。

文 献

- 1) 加藤, 養輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 2) 加藤, 養輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 166
- 3) 加藤, 養輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 169
- 4) P. M. BILLS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1963), p. 133
- 5) J. O'M BOCKRIS, J. D. MACKENZIE & J. A. KITCHENER: Trans. Farad. Soc., 51 (1955), p. 1734
- 6) J. HENDERSON, R. G. HUDRON, R. G. WARD & G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 807
- 7) 白石, 斎藤: 日本金属学会誌, 29 (1965) 6, p. 622