

(97) CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の電導性におよぼす NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ の影響 (溶融滓精錬に関する研究-X)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 菱輪 晋

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

(Research on the molten slag refining-X)

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

溶融滓の物性測定実験^{1)~9)}の一環として、CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 鉍滓に NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ を添加した溶融滓の電導度を測定した。その結果を報告する。

2. 実 験

測定に供した鉍滓は、前報⁷⁾で粘性係数の測定実験に供したもので、実験終了後水中に急冷し、加熱乾燥してデシケーター中に保存しておいたものである。

測定装置および方法は前報¹⁴⁾と全く同様であるが、フッ化物を添加した溶融滓では分極容量が大きく、これを打ち消すために挿入した外部可変容量はかなり大きな値を必要とした。

3. 結果と考察

CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 鉍滓に NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ を添加した溶融滓の電導度の温度依存性を Fig. 1 に示す。AlF₃ 添加の一部を除けば、各フッ化物を添加した溶融滓の電導度はよく Arrhenius 型の式 $\kappa = A_7 \times \exp(-E_7/RT)$ に適合している。NaF=47.82 mol% および CaF₂=6.66 mol% の溶融滓については一定温度下での測定において電極間液体抵抗が変動し、あまり安定な電導性を示さなかつた。これについて

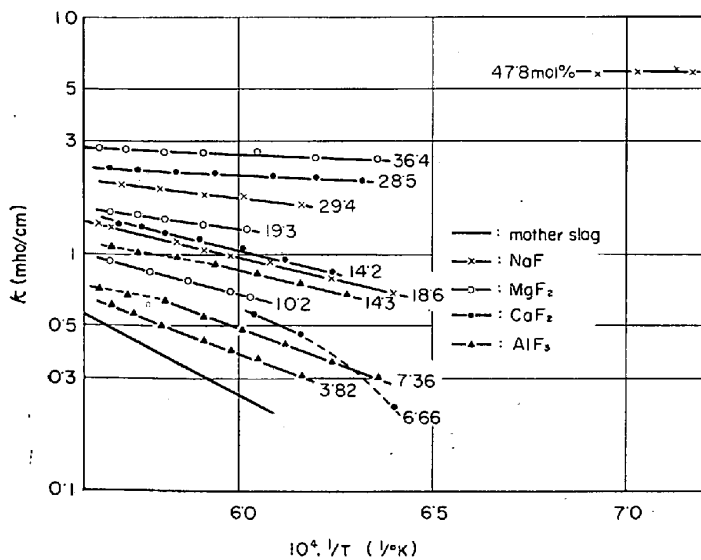


Fig. 1. Influence of fluoride addition on the electrical conductivity of molten CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

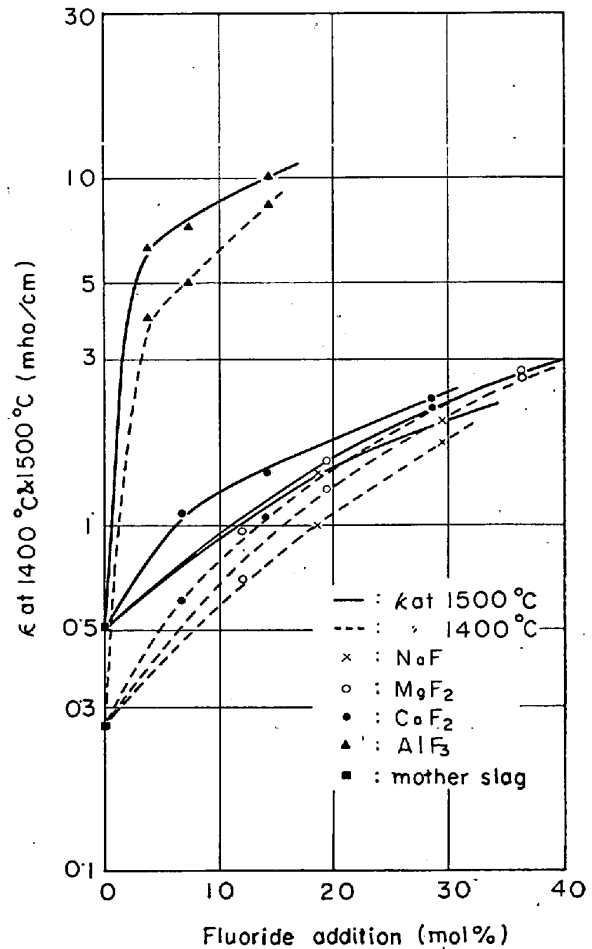


Fig. 2. Dependence of fluoride addition on the electrical conductivity of molten slag, at 1400°C and 1500°C.

はフッ化物浴の酸化反応が関与しているものと考えられる。

また図にみるごとく溶融滓の電導性はフッ化物の添加により顕著に良好となつている。この効果を明白にすべく、1400°C および 1500°C における電導度とフッ化物添加量との関係を示したのが Fig. 2 である。図のごとくフッ化物量の増加とともに電導度は大となつているが、電導性を高める効果は、同一モル数の添加において NaF < MgF₂ < CaF₂ < AlF₃ の順であり、分子中に含有される F の多いものほど効果は大となつている。なお AlF₃ 添加の場合には昇温時のフッ素の損失が大きく、AlF₃ として添加された Al が酸化されて粘性を高めることを先に報告したが、本実験の場合にもこの影響は考慮せねばならない。

Fig. 1 中実線で示した部分においては Arrhenius plot が成立しているので、測定結果を最小 2 乗法で処理すれば電導の活性化エネルギー E_7 および頻度因子 A_7 が求められる。求めた E_7 をフッ化物添加量との関係において示したのが Fig. 3 である。 E_7 は添加量の増加とともに著しく低下しており、この傾向は E_7 の添加量との関係⁷⁾に類似している。 A_7 については Table 1 に示す。なお表中には A_7 の

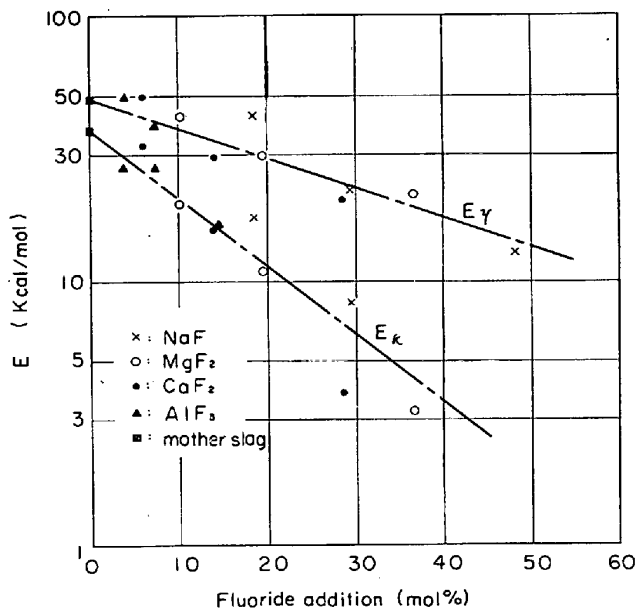


Fig. 3. Relation between fluoride addition and E_{κ} or E_{γ} .

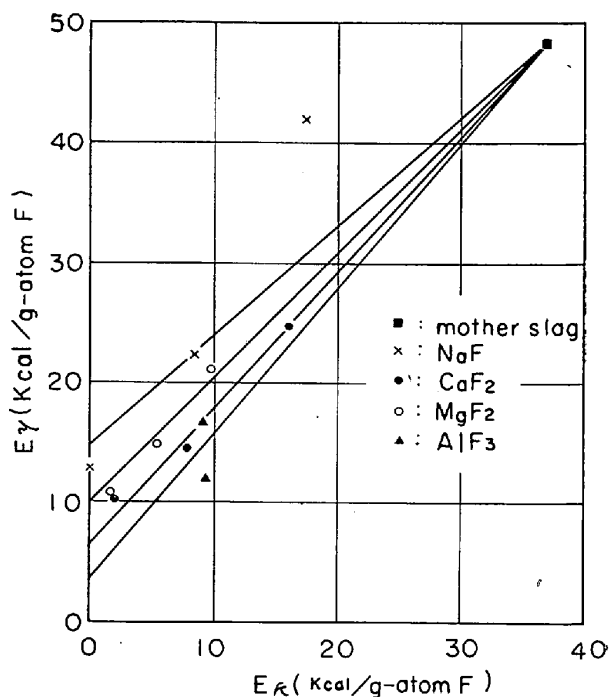


Fig. 5. Relation between E_{γ} and E_{κ} .

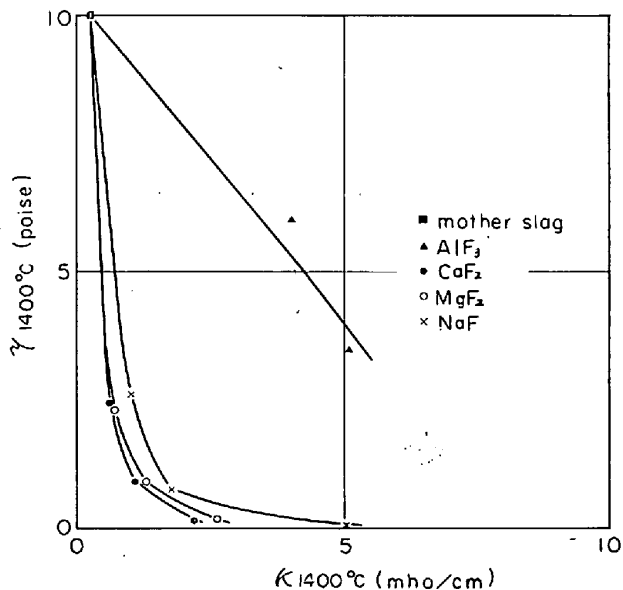


Fig. 4. Relation between η and κ , at 1400°C.

値も参考として記入した。

E_{κ} と E_{γ} のフッ化物添加量依存の傾向が類似していることから、1400°C における熔融滓の電導度と粘性係数の関係を図示してみたのが Fig. 4 である。粘性が低いほど電導性は高く、 κ と η は互に逆の関係にあることがわかる。

一方、Fig. 5 に示すように 1 g·atom の F 当たりの E_{κ} と E_{γ} との関係はほぼ比例関係にあり、電導の活性化機構と粘性の活性化機構の類似性が推測される。また E_{γ}/E_{κ} は $AlF_3 > CaF_2 > MgF_2 > NaF$ の順で小さく、フッ素含有量の多いフッ化物ほど E_{γ} に対する E_{κ} の変化は小さい。

このように熔融滓の粘性あるいは電導性におよぼすフ

Table 1. Relation between fluoride addition and A_{κ} .

Fluoride	Addition (mol%)	A_{κ} (mho/cm)	A_{γ} (poise)
NaF	18.6	1.92×10^2	8.95×10^{-6}
〃	29.4	2.26×10^2	9.00×10^{-4}
〃	47.8	—	4.33×10^{-3}
CaF ₂	6.66	9.92×10^3	9.71×10^{-7}
〃	14.2	1.07×10^2	1.59×10^{-4}
〃	28.5	6.80	3.88×10^{-4}
MgF ₂	10.2	2.49×10^2	8.08×10^{-6}
〃	19.3	3.32×10^2	1.10×10^{-4}
〃	36.4	7.09	2.96×10^{-4}
AlF ₃	3.82	1.41×10^3	1.85×10^{-6}
〃	7.36	1.34×10^3	2.99×10^{-5}
〃	14.3	6.44×10^2	—
mother slag	0	1.89×10^4	5.19×10^{-6}

ッ化物の影響は、フッ化物中の F に密接に関係しており熔融滓の network 構造が F⁻ により切断されて流動単位が小さくなり、粘性が低下することにより電導イオンの移動が容易となつて電導性を良好にすることが考えられる。

4. 結 言

CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 鉍滓に NaF, CaF₂, MgF₂ および AlF₃ を添加した熔融滓の電導度を測定し以下の結果を得た。

1) 各フッ化物を添加した熔融滓の電導度の温度依存性は Arrhenius 型の式 $\kappa = A_{\kappa} \exp(-E_{\kappa}/RT)$ によく適合する。

2) 各フッ化物を添加することにより、溶融滓の電導性は良好となるが、電導性を高める効果は同一モル数の添加において $\text{NaF} < \text{MgF}_2 < \text{CaF}_2 < \text{AlF}_3$ の順であり、分子中に含有される F の多いフッ化物ほど効果は大である。

3) 電導の活性化エネルギーはフッ化物添加により顕著に低下し、その添加量依存の傾向は粘性の活性化エネルギーの添加量依存の傾向とよく類似している。

4) また粘性の低い溶融滓ほど電導性は高く、粘性係数と電導度は互に逆比例の関係にある。

5) $\lg\text{-atom-F}$ 当たりの E_x と E_y はほぼ比例関係にあり、電導の活性化機構と粘性の活性化機構との密接な関連が推測される。

文 献

- 1) 加藤, 義輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 2) " " 51 (1965) 10, p. 166
- 3) " " 51 (1965) 10, p. 169
- 4) " " 52 (1966) 4, p. 580
- 5) " " 52 (1966) 4, p. 582
- 6) " " 52 (1966) 4, p. 584
- 7) " " 52 (1966) 4, p. 586
- 8) " " 52 (1966) 9, p. 1436
- 9) " " 52 (1966) 9, p. 1438

(98) 高炭素溶鋼中の炭素の活量におよぼす Ni, Mo, V, W および Co の影響

京都大学, 工学部

工博 盛 利貞・○藤村 侯夫

東海製鉄 野田 郁郎

Effects of Nickel, Molybdenum, Vanadium, Tungsten and Cobalt on the Activity of Carbon in High Carbon Liquid Steel.

Dr. Toshisada MORI, Kimio FUJIMURA and Ikuro NODA.

1. 結 言

溶鉄中炭素の活量におよぼす添加元素の影響については従来の研究は C の飽和濃度付近におけるものが大部分をしめており、一部が C の希薄濃度に関するものであった。

本研究は C の中間濃度での相互作用母係数を調べるため約 1% および約 0.7% C の炭素ポテンシャルを持つ CO-CO₂ 混合ガスを用いて、Fe-C-X 系溶融合金中の C の相互作用母係数: $\epsilon_C^{(X)}$ を 1550°C で求め、従来の C 飽和濃度および C 希薄濃度における $\epsilon_C^{(X)}$ 値と比較検討し、さらに統計熱力学的に誘導された相互作用母係数と実測値との比較考察を行なった。

2. 実験方法

試料溶解には高周波誘導加熱装置 (10 kW) を用いた。CO-CO₂ 混合ガス: 清浄化した CO, CO₂ をそれぞれ

一定の流速にして混合し、一定の混合比を持つて溶鉄上に流した。このように調整した混合ガスをマイクロオルザットガス分析装置で分析した結果、流速調整で決定したガス比と有意差はなかつた。なお CO の流速はほぼ 300 cc/min とし、ガス比は Fe-C-Ni 試料溶解の場合には $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \approx 1.2 \times 10^{-3}$, Fe-C-Mo, V, W および Co 系試料溶解の場合には $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \approx 2 \times 10^{-3}$ ($p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 1$) とした。

Fe-C-Ni 系試料溶解: 使用した溶解材料としては純鉄に塩基性電気炉製純鉄、さらにこれを用いて高周波誘導加熱式真空溶解鑄造装置により溶製した Fe-C (C ≈ 4.35%) および Fe-Ni (Ni ≈ 27%) 母合金を用いた。なお添加元素としての Ni には電解ニッケルを用いた。

所定のガス比を持つ CO-CO₂ 混合ガスと平衡する Fe-C 系合金中の C を測定するために純鉄と Fe-C 母合金を用いて学振の推奨値¹⁾による C 値に近い C 濃度を持つ試料を配合調整し、測温用孔 (3.5 mm φ × 15 mm) を内底部に持つ MgO るつぽを用いて混合ガス中で約 4 hr, 1550 ± 10°C に保持溶解後急冷して C 値を分析決定した。試料冷却に際しては清浄化したアルゴンを試料に吹きつけた。

測温には光高温計を用い、有効放射率既知の測温用孔の温度をプリズムを通して測定した。なおプリズムの透過率は当研究室で開発した透過率測定装置によつてあらかじめ決定した。Fe-C-Ni 系の試料調整の場合にも Ni 濃度に対して平衡値に近いと考えられる C 濃度を配合し溶解試料とした。試料量は Fe-C, Fe-C-Ni 系いずれも約 30 g とした。溶解、測温は 2 元系の場合と同様に行ない、保持時間は約 5hr で冷却後 C および Ni 値を分析決定した。なお混合ガスの反応炉内導入管として用いた石英管 (内径 6 mm φ) の先端と溶融試料面との距離は 5 mm 以内に設定し、混合ガスの熱分離効果を防ぎ所定のガス比を持つ混合ガスが試料と反応するようにした。

Fe-C-Mo, V, W および Co 系試料溶解: 溶解材料としての純鉄および Fe-C 母合金は同様のものを用い、添加元素としての Mo は純度 99.98% の Mo 板, V は純度 99.7% の V チップ, W は純度 99% の W 屑そして Co は純度 99.5% の Co 粒をそれぞれ用いた。

所定の炭素ポテンシャルを持つ混合ガスと平衡する Fe-C 系合金中の C を測定する方法は先の場合と同様に試料配合を行ない、自製の CaO るつぽを用いて混合ガス中で約 3hr, 1550 ± 10°C に保持溶解後急冷して C を分析決定した。

測温には光高温計を用いて溶融試料面の温度を測定した。なおこの時使用したプリズムの透過率は先に述べた透過率測定装置で決定し、Fe-C 溶融合金の有効放射率には 0.7% 程度の C は有効放射率に影響をおよぼさないものとして、測温用孔を持つ MgO るつぽと 2 台の光高温計を使つて溶融純鉄の有効放射率を測定してその値を用いた。

Fe-C-Mo, V, W および Co 系の試料調整の場合も各添加元素の濃度に対して平衡値に近いと考えられる C 濃度を配合し、上述の 2 元系の場合と同様に溶解し、冷却後 C および Mo, V, W ならびに Co を分析した。