

## 論 文

UDC 621.365.3 : 669.187.26 : 669.046.587.4

フッ化カルシウムを主成分とする ESR 用フラックスの  
密度, 表面張力, 電気伝導度\*

荻野和巳\*\*・原 茂太\*\*\*

Density, Surface Tension and Electrical Conductivity of Calcium  
Fluoride Based Fluxes for Electroslag Remelting

Kazumi OGINO and Shigeta HARA

## Synopsis:

The density, surface tension and electrical conductivity of calcium fluoride bearing fluxes and interfacial tension between iron alloys and those fluxes were measured at molten state.

From the results, especially from the change of molar volume, the behaviour of alumina and lime added to molten calcium fluoride is discussed and the dissociation mechanism of aluminate by fluorine is proposed as follows; fluorine added to  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  melt, firstly, changes the  $(\text{O}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}\text{Ca}^{2+}\text{O}^-)$  bond to the  $(\text{O}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}\text{Ca}^{2+}\text{F}^-)$  bond and when the process is completed, the fluorine begins to attack the aluminate complex and changes gradually aluminate complex to the smallest aluminium-oxyfluoride such as  $\text{AlO}_2\text{F}^{2-}$  or  $\text{AlOF}^{2-}$ .

## 1. 結 言

エレクトロスラグ精錬 (ESR) 法はスラグの有する種々の物理的, 化学性質を高度に利用した造塊法である。そこで, ESR プロセスにおいてはフラックスの占める役割は大きく, その選択は重要な意味を有している。

ESR 用フラックスの物性および化学的性質に関する研究は多数あるが<sup>1)</sup>, 高温で使用されまたフッ素を多量に含有するこれらフラックスは蒸気圧が高く化学的にも活性であることから, 研究を遂行するさい多くの困難がある。そこで ESR 用フラックスの性質に関する研究結果は必ずしも良好な一致を示しているとは言い難く, 今後とも信頼し得るデータの蓋積が望まれている。

本報では鋼溶解用実用フラックスとしてとくに重要であるフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) を主成分とし, 石灰 ( $\text{CaO}$ ) とアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を含む系を主として取り上げ, この系の融体の密度, 表面張力, 界面張力および電気伝導度の測定を行ない, その結果を示すとともに, このようなフッ化物-酸化物系混合融体の特性について言及する。

## 2. 実 験

## 2.1 ESR 用フラックス

鋼の溶解用に使用されている実用フラックスの代表的

なものを Table 1 に示す。実用フラックスとしては  $\text{CaF}_2$  を主成分とし, これに他のフッ化物または酸化物を添加した多成分系の合成スラグを用いる例が多い。これは  $\text{CaF}_2$  の有する化学的, 物理的特性の優秀さに関係している。しかし  $\text{CaF}_2$  単体の使用はその電気伝導度が鋼の溶解用としては高すぎ, また溶鋼の脱硫能力に劣ることから添加物によつてその性質を改善することが行なわれている。そこで  $\text{CaF}_2$ -フッ化物系,  $\text{CaF}_2$ -酸化物系などの混合系フラックスが広く使用される。その中で最も主要な系は  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系である。Fig. 1 には

Table 1. Composition of commercial ESR fluxes.

| Type   | Composition  |
|--------|--|
| ANF-1P | $\text{CaF}_2$   |
| ANF-5  | $\text{CaF}_2$ -NaF  |
| ANF-6  | $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$                       |
| ANF-7  | $\text{CaF}_2$ -CaO  |
| ANF-8  | $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO                  |
| ANF-9  | $\text{CaF}_2$ -MgO  |
| ANF-19 | $\text{CaF}_2$ -ZrO <sub>2</sub>                               |
| ANF-20 | $\text{CaF}_2$ -BaO  |
| ANF-21 | $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-TiO <sub>2</sub> |
| AN-29  | CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$                                   |

\* 昭和47年3月および昭和48年9月本会講演大会にて発表 昭和52年3月10日受付 (Received Mar. 10, 1977)

\*\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*\*\* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

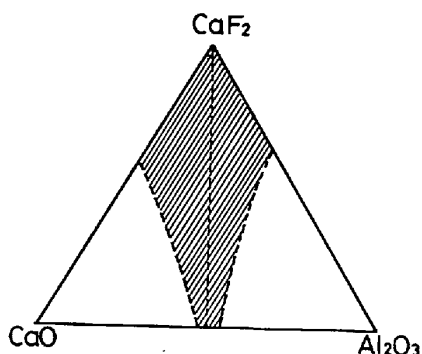


Fig. 1. Composition of  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  fluxes for electroslag remelting.

この系のフラックスで実用に供された組成範囲を斜線で示している。実用フラックスは大部分が  $1450^\circ\text{C}$  以下に液相を有している。

本報では種々の測定を主として  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  (重量比  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3=1.0$ ) の線に沿って行なつた。フラックス試料はすべて試薬を乾燥後適当な組成になるように混合して作製した。実験終了後フラックスの化学分析を行なつたところ、 $\text{CaF}_2$  濃度の高いフラックスにおいても  $\text{CaF}_2$  の減少量は 3% 以下で、 $\text{CaF}_2$  濃度の低いものではその減少はほとんど見られなかつた。この減少は測定値にほとんど影響しないと考えられ、そこでフラックス組成として配合組成を採用することとした。

## 2.2 密度測定

密度測定には融体に浸漬した白金球の浮力測定に基づくアルキメデス法を採用した。この場合、白金線に働く表面張力の影響を除くために大小 2 つの白金球について浮力の測定を行なつた。

いま、融体中に浸漬した球に働く力  $W$  は次式となる。

$$W = V\rho_s - 2\pi r\sigma_s \cos \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $V$ : TK における白金球の体積 (cc)

$\rho_s$ : TK における融体の密度 (g/cc)

$\sigma_s$ : TK における融体の表面張力 (dyn/cm)

$r$ : 吊線の半径 (cm)

$\theta$ : 吊線と融体との接触角 (deg.)

そこで同一直径の白金線で吊られた体積  $V_1$  および  $V_2$  を有する大小 2 球に働く浮力  $W_1$  と  $W_2$  を別個に測定すれば融体の密度  $\rho_s$  は次のように表面張力の項を消去して得られる。

$$\rho_s = \frac{W_1 - W_2}{V_1 - V_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

白金球の体積は測定ごとに体積既知の石英球 (10.00 cc) を用いて密度を決めた常温の水を用いて決定し、文

献に示された白金の体膨脹率の値<sup>2)</sup>を用いて、高温における体積を定めた。

## 2.3 表面張力の測定

表面張力の測定には最大泡圧法を用いた。吹き込み管としては約 1 mm  $\phi$  の白金毛細管を、吹き込みガスとしては超高純度アルゴン (純度 99.999% 以上) を用いた。気泡圧は水柱マンメータの液柱差をカセットメータで読み取つて決定した。気泡の生成速度は予備実験において最も安定した最大圧を与えることを確認して毎 min 1 ~ 2 個を発生させるようにした。気泡の生成最大圧と毛細管の浸漬深さとの間にはよい直線関係が成立した。そこでその直線の勾配と浸漬深さ零のときの最大圧力から次式によつて融体の密度  $\rho_s$  と表面張力  $\sigma_s$  を決定した。

$$\rho_s = \rho_m \times (h_1 - h_2) / (H_1 - H_2) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\sigma_s = \frac{r\rho_m h_m g}{2} \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{r\rho_s}{\rho_m h_m} \right) - \frac{1}{6} \left( \frac{r\rho_s}{\rho_m h_m} \right)^2 \right] \quad \dots (4)$$

ここで  $\rho_s$ ,  $\rho_m$ : 測定される融体およびマンメータ液の密度 (g/cc)

$h_1$ ,  $h_2$ : 溶液面より浸漬深さが  $H_1$  および  $H_2$  (cm) のときの水柱マンメータの最大液柱差 (cm)

$h_m$ : 溶液表面で気泡が生成するときの水柱マンメータの最大最大液柱差 (cm)

$r$ : 毛細管の半径 (cm)

$g$ : 重力加速度 ( $979.8 \text{ cm/s}^2$ )

毛細管の半径としては本実験で用いた融体は白金とよく濡れると考えられるので内径を採用した。室温で本装置を用いて得られた溶液の密度と表面張力の例 1 を示すと次のようである。

| 物質        | 温度 ( $^\circ\text{C}$ ) | 表面張力 (dyn/cm) | 密度 (g/cc) |
|-----------|-------------------------|---------------|-----------|
| 脱イオン水     | 18.5                    | 72.20         | 1.032     |
| デブチルフタレート | 18.5                    | 33.14         | 0.9653    |

## 2.4 フラックス溶融鉄合金間の界面張力測定

フラックス-溶融鉄合金間の界面張力、 $\sigma_{M-S}$  は溶融金属の自由表面上にフラックスの小滴を滴下し、その形状からフラックスと金属表面間の接触角、 $\theta$  を測定し、次式によつて計算した。

$$\sigma_{M-S} = \sqrt{\sigma_M^2 + \sigma_S^2 - 2\sigma_M\sigma_S \cos \theta} \quad \dots\dots\dots (5)$$

この場合メタルの表面張力、 $\sigma_M$  はアルミナ台上に置いた溶滴の形状から BASHFORTH & ADAMS の表<sup>3)</sup>を用いて計算した。フラックスの表面張力、 $\sigma_s$  は最大泡圧法による実測値を採用した。鋼試料は電解鉄を真空溶解し、炭素を含む鉄で脱酸して得たが、約 100 ppm の酸素を含む。鉄合金は電解鉄と金属シリコン、電解クロム、

電解マンガンを配合して溶製した。この母合金を鋼試料でうすめて適当な組成とした。測定温度は 1600°C である。装置および方法に関してはすでに詳述した<sup>4)</sup>。

## 2.5 電気伝導度の測定

電気伝導度の測定には 1 kHz の交流を用いる 4 端子法を採用した。電極は 1 mmφ の W 棒, ルツボは Mo である。セル定数は 0.1N および 1N KCl 水溶液と溶解 KCl で決定した。融体への電極の浸漬深さは 15, 20, 25 mm の 3 点で, 各点で得られる電導度の平均値を採用した。融体の深さは約 40 mm とした。

## 2.6 炉および温度測定

密度と表面張力の測定には 1600°C まで昇温が可能な炭化ケイ素発熱体を持つ炉を使用し, 測温にはルツボ底部に置いた PtRh6-PtRh30% 熱電対を用いた。界面張力の測定には発熱体中央部に観察用穴を持つ炭素質発熱体を有する炉を使用し, 測温には光高温計を用いた。電導度測定には 1800°C までの昇温が可能な炭素質発熱体を有する抵抗炉を使用し, 測温には WRe5-WRe25% 熱電対を用いた。

実験は十分に脱水, 脱酸したアルゴン気流中で行なつた。

## 2.7 実験精度

アルキメデス法による密度測定の際に生ずる測定誤差は主として次の諸点にある。(1) 白金球の体積の評価, (2) 吊線に対する蒸発成分の付着, (3) 炉内の上昇気流, (4) 融体組成の測定中の変化などである。この内 (2) に関しては 2 球法を用いることによつて非常に小さくすることができた。また (4) については実際上測定値に大きな影響を有するほどの変化を示さない。以上の点を考慮して測定を繰返し, 密度測定の相対誤差は ±0.2% 以下, 体膨脹率についてのそれは ±15% 以下だと推察した。

表面張力についても同様に測定誤差の原因を検討し, その相対誤差は ±1% 以下であると推察した。

界面張力に関してはその測定精度にメタルの表面張力, フラックスの表面張力, フラックス-メタル間の接触角の測定精度が関係する。静滴法によるメタルの表面張力の測定結果は ±2% の誤差を有し, また接触角の測定誤差は 50° 付近で ±1° を越えないことから, 界面張力の測定結果は ±2% を越えない相対誤差を含んでいると考えられる。

電気伝導度の測定誤差の原因については別報で詳細に述べたが, 本実験で得られた測定値は相対誤差 ±1% 以下絶対誤差 ±5% 以下を有していると考えられる。

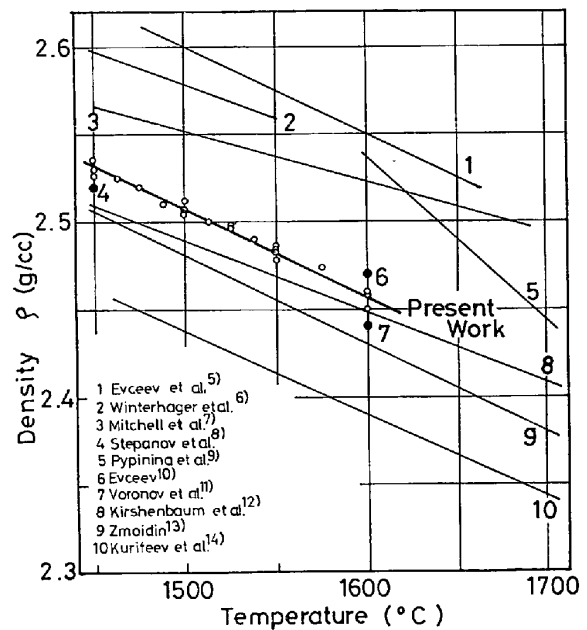


Fig. 2. Density of calcium fluoride.

## 3. 結果および考察

### 3.1 フッ化カルシウムの密度

本実験で得た  $\text{CaF}_2$  の密度を Fig. 2 に示す。測定点は同一装置を用い, 試料を変えまた白金球の体積を変えて測定した 4 回の実験点を含んでいる。この結果  $\text{CaF}_2$  の密度は相対誤差 ±0.2% (密度値で ±0.005 g/cc) 以下で次式で表現できる。

$$\rho_{\text{CaF}_2} = 3.267 - 5.06 \times 10^{-4} t \quad (t: 1450-1600^\circ\text{C})$$

体膨脹率  $\alpha$  は (6) で与えられる。

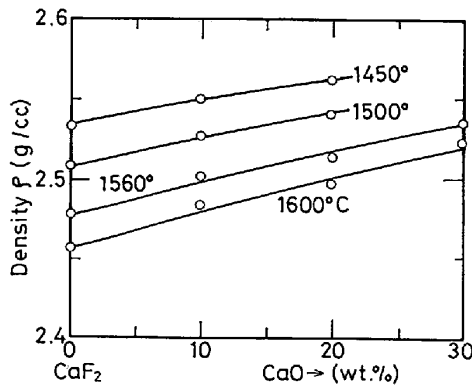
$$\alpha_t = - \frac{1}{\rho t} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_t \quad (1/^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (6)$$

(6) 式によつて得られた 1600°C における  $\text{CaF}_2$  の体膨脹率  $\alpha$  は  $2.06 \times 10^{-4} (1/^\circ\text{C})$  である。また  $\alpha$  についての相対誤差は ±15% 以下であると評価された。

本実験による  $\text{CaF}_2$  の密度値は Fig. 2 に示すように KIRSHENBAUM ら<sup>12)</sup>, ZMOIDIN<sup>13)</sup> の値に近く, EVCEEV ら<sup>5)</sup>, MITCHELL ら<sup>7)</sup>, WINTERHAGER ら<sup>6)</sup> の値より低値を与えた。フッ化物系融体の密度測定には本実験に使用したアルキメデス法のほかにも最大泡圧法使用されている。著者らの検討結果では注意深く組立てられた最大泡圧法はアルキメデス法にほぼ匹敵し, 諸家による測定値の差異は測定法の違いよりも, 試料の純度, シンカーの体膨脹率の評価, 表面張力項の消去法などに原因するものと思われる。1600°C における  $\text{CaF}_2$  の分子容 (31.78 cc/mol  $\rho = 2.457$  g/cc) と固体のその値 (24.55 cc/mol  $\rho = 3.180$  g/cc) との比較すると 1600°C における融体は約 29% の体積増加が見られる。

Table 2. Densities of  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  and  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fluxes.

|  |  |
|--|--|
| $\text{CaF}_2$                                 | $\rho = 3.405 - 0.506 \times 10^{-3} T (T: 1723-1873^\circ\text{K})$ |
| $\text{CaF}_2$ -10wt.% $\text{CaO}$            | $\rho = 3.300 - 0.436 \times 10^{-3} T (T: 1723-1853^\circ\text{K})$ |
| $\text{CaF}_2$ -20wt.% $\text{CaO}$            | $\rho = 3.329 - 0.445 \times 10^{-3} T (T: 1723-1858^\circ\text{K})$ |
| $\text{CaF}_2$ -30wt.% $\text{CaO}$            | $\rho = 3.085 - 0.300 \times 10^{-3} T (T: 1723-1833^\circ\text{K})$ |
| $\text{CaF}_2$ -5wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3$  | $\rho = 3.544 - 0.590 \times 10^{-3} T (T: 1773-1833^\circ\text{K})$ |
| $\text{CaF}_2$ -10wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\rho = 3.268 - 0.437 \times 10^{-3} T (T: 1723-1853^\circ\text{K})$ |
| $\text{CaF}_2$ -20wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\rho = 3.284 - 0.433 \times 10^{-3} T (T: 1773-1853^\circ\text{K})$ |

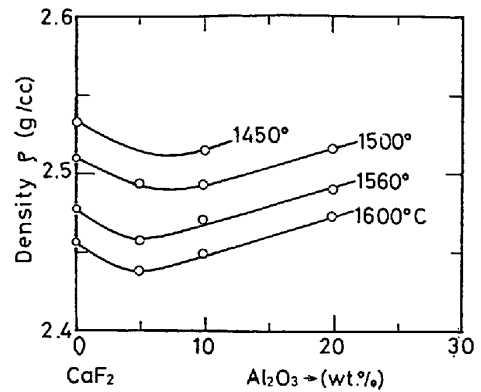
Fig. 3. Densities of  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  fluxes.

### 3.2 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ 系および $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体の密度

$\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系および  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系融体の密度は Table 2 に示す温度式で与えられ、これらの系の密度は温度上昇とともに低下する。Fig. 3 には  $\text{CaF}_2$  の密度の  $\text{CaO}$  添加による変化を示す。本実験結果から、この系融体の分子容は約 40 mol% $\text{CaO}$  (30%wt%) まで、 $\text{CaO}$  添加量に比例して直線的に低下し、この結果を外挿し 1450~1600°C における  $\text{CaO}$  の分子容の計算を行なうと 20.95~21.03cc/mol ( $\rho_{\text{CaO}}=2.667\sim 2.673$ ) となった。この値は  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  系融体に関する 1700°C における BOCKRIS ら<sup>15)</sup>の推定値 21.0cc/mol とよい一致を示し、 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系融体については、分子容の加成性が成立するものと思われる。 $\text{CaF}_2$  を含む系ではこのような分子容の加成性が成り立つ場合が非常に多く、 $\text{CaF}_2$ -アルカリ金属フッ化物系<sup>16)</sup>、 $\text{CaF}_2$ -氷晶石系<sup>17)</sup>などがその例である。

これに対し、 $\text{CaF}_2$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した場合、密度は Fig. 4 に示すように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5wt% で極小値を取り、それ以上では増加の傾向に転ずる。また 30wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む系については  $\text{CaF}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との反応による蒸発 ( $3\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{CaO}$  の反応による  $\text{AlF}_3$  蒸気の蒸発と思われる) が激しく、測定は不可能であった。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  については溶融状態で密度測定が行なわれていて KIRSHENBAUM らによれば<sup>18)</sup>、

Fig. 4. Densities of  $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fluxes.

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.632 - 1.127 \times 10^{-3} T$$

(融点で  $\rho = 3.02$  g/cc)

MITIN らによれば<sup>19)</sup>

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.69 - 1.15 \times 10^{-3} T$$

(融点で  $\rho = 3.04$  g/cc)

で与えられる。ここで  $T$  は絶対温度を示す。この結果を 1600°C まで外挿し、その温度における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度を 3.52 g/cc とした場合、混合による体積変化がなければ密度は単調に増加すると考えられる。結果はこれと反して低下の傾向を示し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加によつて融体の体積膨脹が生ずることが推察される。同様な現象は氷晶石- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系<sup>20)</sup>、 $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系<sup>21)</sup>においても見られ、後述するようにこの融体中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の挙動と関係していると思われる。

### 3.3 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体の密度

$\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  3元系融体の密度の温度式を一括して Table 3 に示す。測定結果を 1600°C における ( $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )- $\text{CaF}_2$  擬二元系 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ :重量比) の密度の変化で表わすと Fig. 5 のようである。いま、 $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  融体 ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.0$ ) の密度を 2.760 g/cc、 $\text{CaF}_2$  の密度を 2.457 g/cc とし、この間に分子容の加成性が成立すると仮定すれば、その密度は Fig. 5 の線 I に沿つて変化する。また、 $\text{CaO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度をそれぞれ 2.673、3.521 g/cc とし、更に  $\text{CaF}_2$  を加えた 3元系について分子容の加成性を仮定すると Fig. 5 の線 II を得る。このように ( $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )- $\text{CaF}_2$  擬二元系融体の密度変化から  $\text{CaF}_2$  40wt% から 80wt% の間で融体で構造に変化があることが明らかである。この変化について次に分子容の変化から考察した。

### 3.4 分子容の変化から見た $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 融体の構造

$\text{CaF}_2$  に  $\text{CaO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を単独もしくは同時に加えた場合の分子容の変化の様子を Fig. 6 は示している。

Table 3. Densities of  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  fluxes.

| composition, wt. % |              |                         | composition, mol. % |              |                         | density, g/cc                  | temperature, °K |
|--------------------|--------------|-------------------------|---------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------|
| $\text{CaF}_2$     | $\text{CaO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaF}_2$      | $\text{CaO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                                |                 |
| 99.8               | -            | -                       | 100                 | -            | -                       | $3.405-0.506 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 91.5               | 5.0          | 3.5                     | 90.5                | 6.8          | 2.7                     | $3.467-0.513 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 78.7               | 11.2         | 9.9                     | 77.3                | 15.3         | 7.4                     | $2.965-0.211 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 56.0               | 19.9         | 23.3                    | 55.1                | 27.3         | 15.6                    | $2.960-0.267 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 39.0               | 29.9         | 30.5                    | 37.5                | 40.1         | 22.4                    | $3.146-0.267 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 23.8               | 32.7         | 42.9                    | 23.3                | 44.6         | 32.1                    | $2.908-0.130 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 16.6               | 42.0         | 42.4                    | 15.4                | 54.4         | 30.2                    | $3.030-0.170 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 10                 | 45           | 45                      | 9.3                 | 58.5         | 32.2                    | $3.086-0.190 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 0                  | 50           | 50                      | 0                   | 64.5         | 35.5                    | $3.135-0.200 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |
| 20                 | 50           | 30                      | 47.8                | 61.8         | 20.4                    | $3.098-0.200 \times 10^{-3} T$ | 1723-1873       |

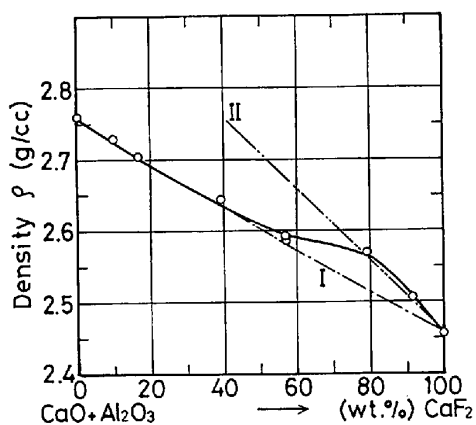


Fig. 5. Densities of  $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3)\text{-CaF}_2$  fluxes (weight ratio  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3=1.0$ ) at  $1600^\circ\text{C}$ .

line I: calculated by additive rule of molar volume for  $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3)\text{-CaF}_2$  pseudo binary mixture

line II: calculated by additive rule of molar volume for  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  ternary mixture

図中の数字はモル比  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  の値を示す.  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  が 1.82 (重量比 1.00) の融体の分子容についていえば  $(\text{CaO+Al}_2\text{O}_3)$  が 28 mol% までは各 3 成分の単体の分子容の加成的性則によつてその融体の分子容は決まる. 28~62 mol% の間では融体の分子容は加成的性則から正方向にずれる. さらに 62 mol% を越えると  $\text{CaF}_2\text{-(CaO-Al}_2\text{O}_3)$  擬 2 元系について加成的性を満すようになる. このことは他の測定点についても成立し, その融体の分子容は  $\text{CaF}_2$  濃度と  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  比によつて整理できる. そこで,  $(\text{CaO+Al}_2\text{O}_3)$  濃度の高い範囲では  $\text{CaF}_2$  と  $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3)$  との間で分子容の加成的性が成立すると

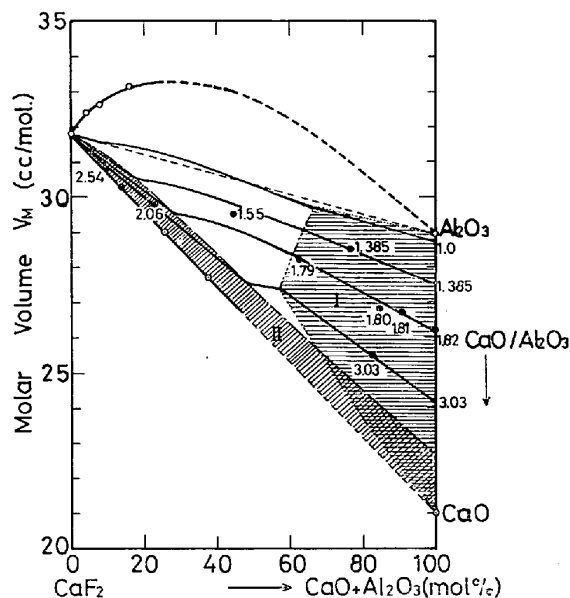


Fig. 6. Molar volume of  $\text{CaF}_2\text{-(CaO-Al}_2\text{O}_3)$  pseudo binary mixture at  $1600^\circ\text{C}$ .

Region I: additive rule of molar volume holds for  $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3)\text{-CaF}_2$  pseudo binary mixture

Region II: that rule holds for  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  ternary mixtures

仮定し,  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  比の異なる測定点から  $(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3)$  2 元系融体の分子容を推定した. その結果は Fig. 7 に示すように, 以前著者の 1 人が行なつた,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  系の密度測定結果から算出される分子容と非常に一致を示し, この仮定は妥当だと考えられる. そこで Fig. 6 に示す結果を次のように解析した.

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  融体では  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$  比によつて生成されるアルミネート錯イオンの形態は Table 4 に示すよ

Table 4. Molar ratio CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aluminate complex anion.

| Ratio CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO, -mol. % | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mol. % | complex anion                                      | solid compound   |
|--|--------------|---|--|--|
| 1.000                                    | 50.00        | 50.00                                   | (Al <sub>x</sub> O <sub>2x</sub> ) <sup>x+2-</sup> | CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 1.333                                    | 57.14        | 42.86                                   | (Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) <sup>8-</sup>   |  |
| 1.400                                    | 58.33        | 41.67                                   | (Al <sub>5</sub> O <sub>11</sub> ) <sup>7-</sup>   |  |
| 1.500                                    | 60.00        | 40.00                                   | (Al <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ) <sup>6-</sup>    |  |
| 1.667                                    | 62.50        | 37.50                                   | (Al <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>5-</sup>    | 5CaO 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(12CaO 7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
| 2.000                                    | 66.67        | 33.33                                   | (Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>4-</sup>    |  |
| 3.000                                    | 75.00        | 25.00                                   | (AlO <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>                  | 3CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |

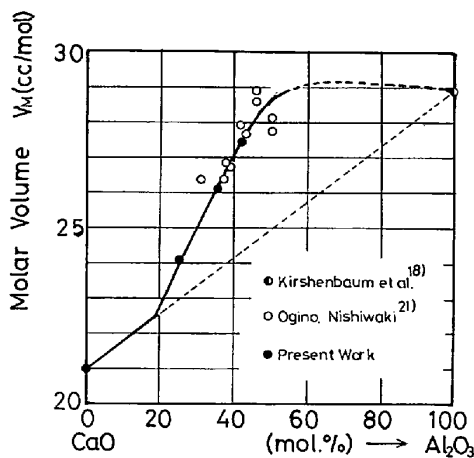
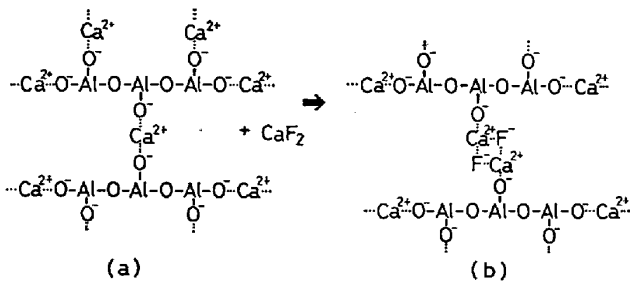
Fig. 7. Change of molar volume for CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture at 1600°C.

Fig. 8. Change of aluminate complex anion with addition of calcium fluoride.

うに変化するものだと考えられる。そしてこの錯イオン間を Ca<sup>2+</sup> イオンがイオン結合をしている。(Fig. 8 a) この融体に CaF<sub>2</sub> が加えられると (-O-...Ca<sup>2+</sup>...O-) 結合が 1 個ずつ Fig. 8 b に示すように、(-O-...Ca<sup>2+</sup>...F-) 結合へと変わる。この場合 (-O-...Ca<sup>2+</sup>...F-) と (-O-...Ca<sup>2+</sup>...F-) との結合は図に示すようにイオン性結合であると考えられ、後述の表面張力の測定結果が示すように、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融体の表面張力 (590 dyn/cm, 1550°C) が CaF<sub>2</sub> 60wt% で約半分の 300dyn/

cm まで低下するのは Ca<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> と Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup> との間に働く静電的引力が約半分であることと対応している (O<sup>2-</sup> と F<sup>-</sup> のイオン半径は 1.40Å と 1.36Å でほとんど差異はない)。そして、すべての結合が (-O-...Ca<sup>2+</sup>...F-) 結合に置き換えられるまでは、(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と CaF<sub>2</sub> 間で分子容の加性則は成立する。この組成は融体中の CaO と CaF<sub>2</sub> との濃度が等モル数のときに相当する。CaF<sub>2</sub> 量を更に変えると、F<sup>-</sup> イオンは (-Al-O-Al-) の位置にある酸素と置換してアルミネート錯イオンを細分化し、その結果として分子容は (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaF<sub>2</sub> 擬二元系の加性則から負方向にずれ始める。さて Fig. 7 において示した CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体の分子容の変化について見ると、CaO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との間で分子容の加性が成立し始める濃度 (約 20 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はアルミン酸イオンとして存在し得る最小単位 (AlO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, Table 4 参照) となる濃度 (25 mol% 以下) と対応している。

(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 融体に CaF<sub>2</sub> を加えるとアルミン酸イオンは徐々に細分化されアルミニウムオキシフルオライド (Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub><sup>n-</sup>)<sup>33)</sup> を形成し、終局的にはその最小単位である AlOF<sub>2</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>2-</sup> にまで変化し、これ以上の CaF<sub>2</sub> の添加によってもその形態を変化させなくなる。この濃度を境として CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 元系について分子容の加性が成立する領域に入る。以上のような観点に基づいて CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 元系融体の分子容の変化を描くと Fig. 6 の実線が得られ、測定点を非常によく説明し得る。

Fig. 9 には CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体の 1600°C における分子容の変化を示している。CaO を含む系についても、その濃度に応じて CaO と CaF<sub>2</sub> の分子容の差 10.80cc/mol による補正を行なって同じ図に記載した。CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では加えられた弗素は (-Al-O-Al-) の位置にある酸素の位置を占め、体積はただちに増加するのに対

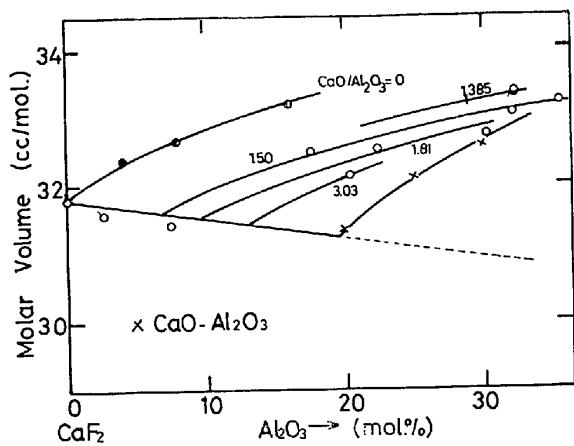


Fig. 9. Change of molar volume with alumina addition. The values in this figure indicate molar ratio  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

し,  $\text{CaO}$  を含む系ではまず  $(-\text{O}-\dots\text{Ca}^{2+}\dots\text{O}-)$  結合が  $(-\text{O}-\dots\text{Ca}^{2+}\dots\text{F}-)$  結合に変わり, それが完成して (この間では分子容の加成性則が成立する), ついで  $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の場合と同様にその体積を増加し始める. したがって  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が大きくなるほど分子容の加成性がずれ始める.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は高くなる. またアルミン酸イオンの最小単位である  $\text{AlO}_3^{3-}$  とアルミニウムオキシフルオライドの最小単位である  $\text{AlOF}_2^-$  (または  $\text{AlO}_2\text{F}^{2-}$ ) とでは電荷数は異なるが, 酸素イオンとフッ素イオンではそのイオンの大きさに差異が少ない ( $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40\text{\AA}$ ,  $r_{\text{F}^-} = 1.36\text{\AA}$ <sup>22)</sup>) ことから, 錯イオンについてもその寸法は大きく異なるものと考えられ, このことが  $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系と  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系で見られる混合した場合の容積変化の大きさを同程度にしているものと思われる.

Fig. 6 に示した  $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)-\text{CaF}_2$  擬二元系の分子容に対し加成性が成立する領域 I と  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$  三元系の分子容について加成性が成立する領域 II とは上記の考え方に基づいて描いたものである.

### 3.5 $\text{CaF}_2$ を主成分とする融体の表面張力

本実験で得た  $\text{CaF}_2$  の表面張力の値を諸家による結果<sup>23)~25)</sup>と比較して Fig. 10 に示す. 本測定点は 4 種類の直径の異なる毛細管 ( $d = 1.058 \sim 1.648 \text{ mm}\phi$ ) による 5 つの試料に関する結果である. 本結果は次式で表現できる.

$$\sigma_{\text{CaF}_2} = 419.4 - 0.0869 t \quad (t : 1430 \sim 1600^\circ\text{C})$$

$\text{CaF}_2$  に対し,  $\text{CaO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を単独でもしくは同時に加えた場合の  $1550^\circ\text{C}$  における表面張力の変化を Fig. 11 に示した. この場合  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系については  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  重量比は 1.0 とした. そしてこれらの系の表面張力の温度係数は  $0.08 \sim 0.10 \text{ dyn/cm}^\circ\text{C}$  で

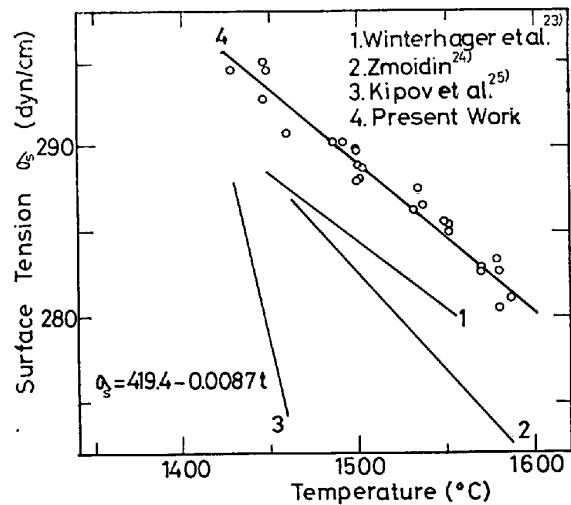


Fig. 10. Surface tension of calcium fluoride.

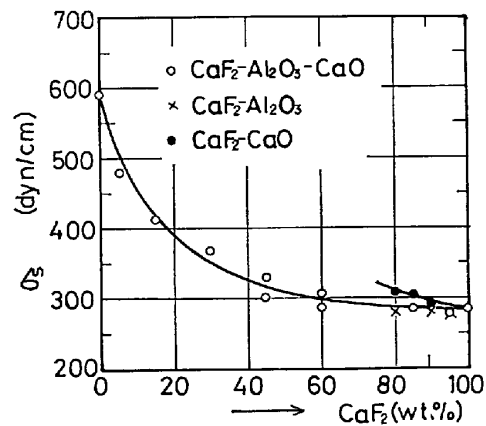


Fig. 11. Surface tensions of calcium fluoride based fluxes at  $1550^\circ\text{C}$ .

すべて負の値を取った.

$\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系および  $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  二元系については理想溶液を仮定した GUGGENHEIM の式<sup>27)</sup>を適用して表面張力を計算した. (この場合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  の表面張力として  $630 \text{ dyn/cm}$  および  $580 \text{ dyn/cm}$  を採用した). GUGGENHEIM の式による計算値は実測値より高値を与え ( $20 \text{ mol}\%$   $\text{CaO}$  で約  $10 \text{ dyn/cm}$ ,  $20 \text{ mol}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  で  $35 \text{ dyn/cm}$ )  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系のように分子容の加成性則を満たす系であつても理想溶液として取り扱えないことを示した.

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系 (重量比 1.0) に  $\text{CaF}_2$  を加えた場合, その表面張力の低下は約  $40 \text{ wt}\%$   $\text{CaF}_2$  までは激しく,  $40 \sim 80 \text{ wt}\%$  の間ではゆるやかとなり, それ以上ではほとんど表面張力を変えない. このことはこの系の分子容と構造に関する考察の項で示したように,  $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)$  融体に  $\text{CaF}_2$  を加えることによつて生ずる  $(-\text{O}-\dots\text{Ca}^{2+}\dots\text{O}-)$  結合の  $(-\text{O}-\dots\text{Ca}^{2+}\dots\text{F}-)$  結合への移行過程と対応している.

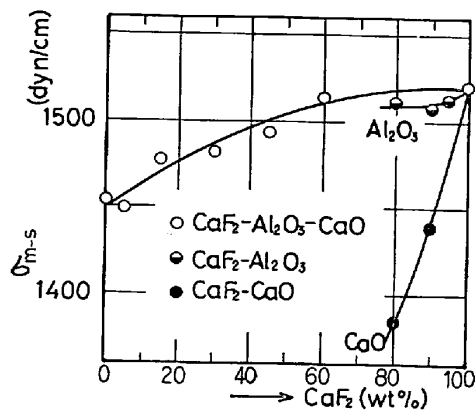


Fig. 12. Interfacial tensions between low-carbon steel and calcium fluoride based flux at 1600°C.

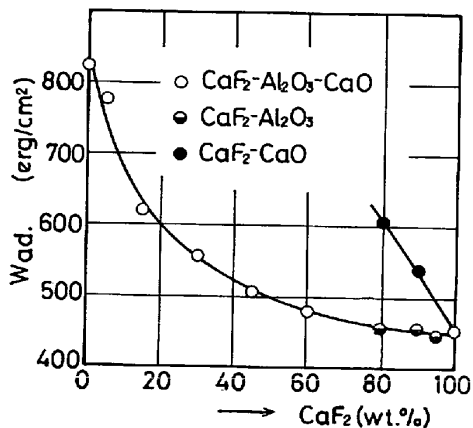


Fig. 13. Work of adhesion between low-carbon steel and calcium fluoride based flux at 1600°C.

### 3.6 溶鋼-フッ化物系フラックス間の界面張力

溶鋼と  $\text{CaF}_2$  を主成分とするフラックス間の界面張力を 1600°C において示すと Fig. 12 のようである。溶鋼-フラックス間の界面張力は  $\text{CaF}_2$  に酸化物を加えることによつて低下する。これはフッ素が溶鋼に対して溶解度を持たず溶鋼とフラックス間の相互作用を弱める働きをするのに対し、添加された酸化物は溶鋼との相互作用を強化する働きを示すためだと思われる。この傾向は  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系フラックスでは顕著で、20wt%  $\text{CaO}$  を含むフラックスは溶鋼上ではほぼ完全に広がり、接触角  $\theta$  はほぼ零度となる。これは  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系においては酸化鉄の活量  $a_{\text{FeO}}$  が非常に高い<sup>26)</sup> ことと関連すると考えられる。

Fig. 13 には溶鋼に対するフラックスの付着の仕事を示す。付着の仕事とは 2 相が接触して新しい界面を作り出すに要した仕事であつて、付着の仕事  $W_{ad}$  (erg/cm<sup>2</sup>) は次式で示される。

$$W_{ad} = \sigma_M \sigma_S - \sigma_{M-S}$$

ここで、 $\sigma_M$ : 溶鋼の表面張力 (dyn/cm)

$\sigma_S$ : フラックスの表面張力 (dyn/cm)

$\sigma_{M-S}$ : 溶鋼-フラックス間の界面張力

(dym/cm)

付着の仕事  $W_{ad}$  は酸化物を添加するとともに増加し、 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系フラックスに比して、 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系フラックスの  $W_{ad}$  は大きな値を取る。

### 3.7 溶融鉄合金-フラックス間の界面張力

前節において示したように  $\text{CaF}_2$ -( $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 擬二元系融体においては  $\text{CaF}_2$  含有量が約 40 wt% を越えると、フッ化物融体として特性が明確に現われる。そこで、ここではフラックスとして  $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (50wt%-50wt%) ((O) で図中に示す) と  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60wt%-20wt%-20wt%) ((F) で図中に示す) の 2 種類を選び、このフラックスと溶融鉄合金間の界面張力を 1600°C で調べた。これらフラックスと Fe-Cr, Fe-Si, Fe-Mn 合金間の界面張力、付着の仕事をそれぞれ Fig. 14, Fig. 15 および Fig. 16 に示す。いずれの合金系においても、 $\text{CaF}_2$  を含むフラックスを用いた場合界面張力は大きく、付着の仕事は小さくなる。このことは ESR プロセスにおいてフッ化物系フラックスを採用することは溶融鉄合金へのフラックスの巻込み防止や介在物の溶鋼よりの分離という観点から好ましい状況を作り出していることを示している。Fe-Si 合金においてはこの有利さはとくに顕著である。

### 3.8 $\text{CaF}_2$ の電気伝導度

$\text{CaF}_2$  の電気伝導度についてはすでに多数の研究<sup>28) - 32)</sup> があるが、それらの結果はこの系の融体の電導度が非常に高いことと関連して、良好な一致を示していない。

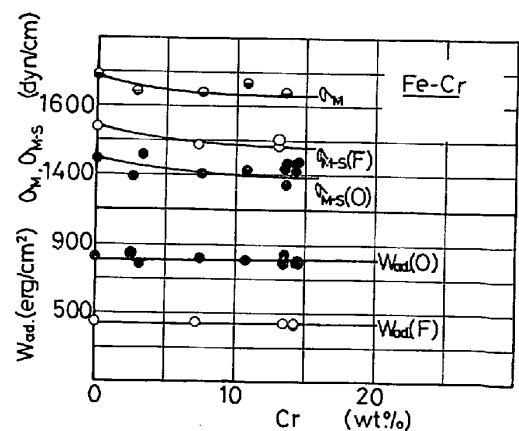


Fig. 14. Surface tension of iron-chromium alloy,  $\sigma_M$  and interfacial tension,  $\sigma_{M-S}$  and work of adhesion,  $W_{ad}$  between iron-chromium alloy and lime-alumina(O) and lime-alumina-calcium fluoride(F) flux at 1600°C.



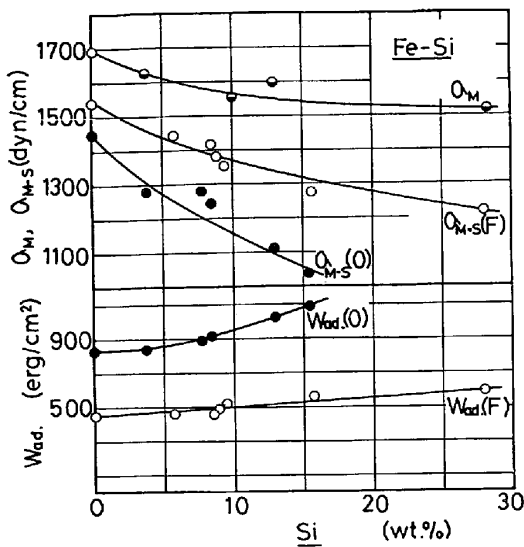


Fig. 15. Surface tension of iron-silicon alloy,  $\sigma_M$  and interfacial tension,  $\sigma_{M-S}$  and work of adhesion,  $W_{ad}$ . between iron-silicon alloy and lime-alumina(O) and lime-alumina-calcium fluoride(F) flux at 1600°C.

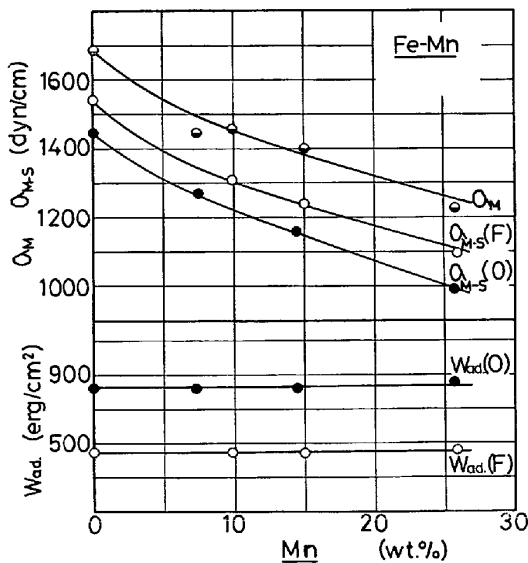


Fig. 16. Surface tension of iron-manganese alloy,  $\sigma_M$  and interfacial tension,  $\sigma_{M-S}$  and work of adhesion,  $W_{ad}$ . between iron-manganese alloy and lime-alumina(O) and lime-alumina-calcium fluoride(F) flux at 1600°C.

本実験による結果を諸家の値とともに Fig. 17 に示す。本結果は EVCEEV<sup>28)</sup> や MITCHELL<sup>31)</sup> の値とよい一致を示し、1600°C における電導度は、6.40mho/cm と決定した。

この融体における電導機構を考える場合、熔融状態での CaF<sub>2</sub> の解離状態に関する知識が必要である。BOCKRIS<sup>34)</sup> は II<sub>a</sub> 族ハロゲン化物 (MX<sub>2</sub>) 融体中に存在す

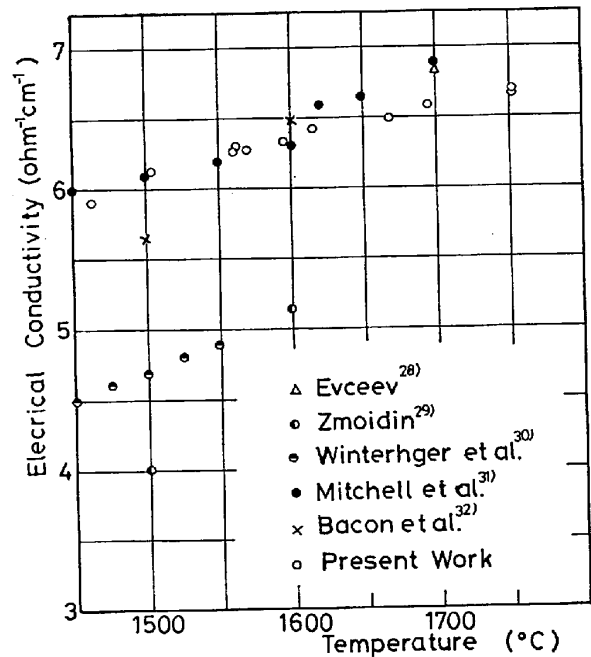


Fig. 17. Electrical conductivity of calcium fluoride.

るイオン種として  $MX^+$  と  $X^-$  とを考えているが、CaF<sub>2</sub> 融体について見ればカルシウムとフッ素との電気陰性度の差は 3.0 と大きく<sup>22)</sup>、また KOJIMA<sup>35)</sup> の CaF<sub>2</sub> 融体の融点降下の測定から推定されるように Ca<sup>2+</sup> と F<sup>-</sup> とに完全解離を仮定してもよいように思われる。そこでいまこの仮定のもとで Stokes の式によつて Ca<sup>2+</sup> と F<sup>-</sup> の輸率  $t_{Ca^{2+}}$ ,  $t_{F^-}$  を考えると (7) 式となる。

$$t_{Ca^{2+}} = (1 - t_{F^-}) = Z_{Ca^{2+}} r_{F^-} / (Z_{Ca^{2+}} r_{F^-} + Z_{F^-} r_{Ca^{2+}}) \dots \dots \dots (7)$$

ここで、

$$Z_{Ca^{2+}}, Z_{F^-} : Ca^{2+} \text{ と } F^- \text{ イオンの電荷数 (2 と 1)}$$

$$r_{Ca^{2+}}, r_{F^-} : Ca^{2+} \text{ と } F^- \text{ イオンのイオン半径 (0.99, 1.36 \text{ \AA})}$$

(7) 式によつて  $t_{Ca^{2+}} = 0.66$ ,  $t_{F^-} = 0.34$  が得られた。この輸率と 1600°C における CaF<sub>2</sub> の分子電導度 (比電導度 X 分子容)  $\Lambda = 204 \text{ mho/cm}^2 \text{ mol}$  を用いて Stokes-Einstein の式によつて拡散係数を計算すると Ca<sup>2+</sup> および F<sup>-</sup> について  $5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  および  $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の値を得た。これらの値は熔融塩中におけるイオンの拡散係数の値として妥当な値<sup>36)</sup>であると考えられる。

### 3.9 CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスの電導度

(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaF<sub>2</sub> 擬 2 元系融体の電導度は Fig. 18 に示すように CaF<sub>2</sub> 含有量の増加とともに増す。この結果を諸家<sup>28)29)31)</sup>の値と比較して Fig. 19 は示している。本結果はその傾向として ZMOIDIN の報告と類似している

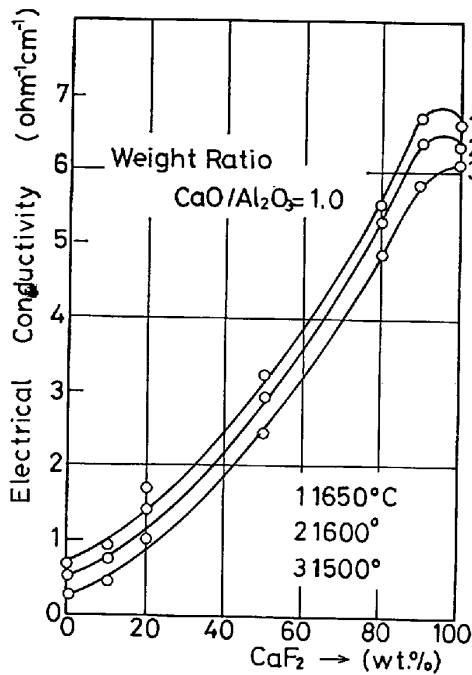


Fig. 18. Electrical conductivity for (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaF<sub>2</sub> pseudo binary melts.

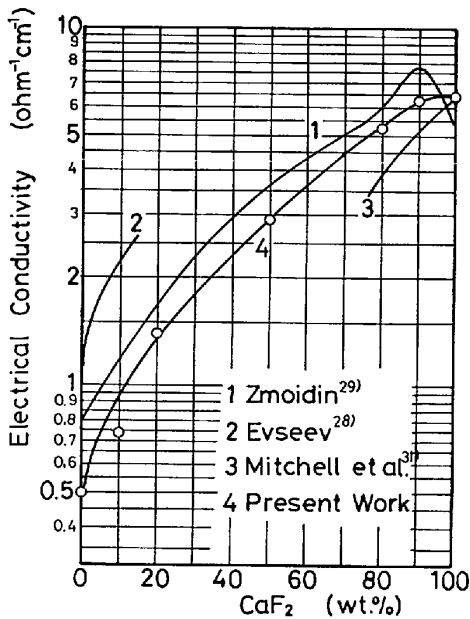


Fig. 19. Comparison of electrical conductivities for (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaF<sub>2</sub> pseudo binary melts at 1600°C.

が、絶対値としては ZMOIDIN の値は本結果より 1.2~1.5 倍だけ高い。また ZMOIDIN によつて見出された 90 wt% CaF<sub>2</sub> 付近の電導度の極大値は本実験ではそれほど顕著ではなかつた。

この結果からこの系における電導機構を考えて見る。Fig. 20 にはこの系の分子電導度  $A$  およびその活性化エネルギー  $E_A$  を 1600°C において示す。いま CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融体と CaF<sub>2</sub> 融体の分子電導度が 3 元系融体中でもその

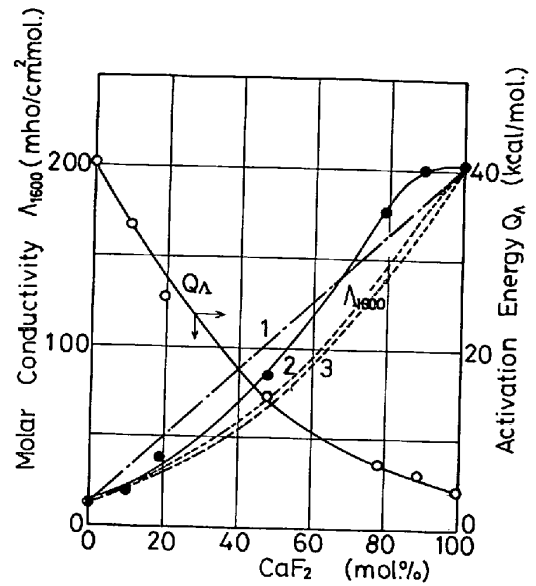


Fig. 20. Molar conductivity and activation energy of conduction for (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaF<sub>2</sub> pseudo binary melts.

Line 1: the case that the additive rule for molar conductivity is satisfied  
Line 2 (and 3): the cases under consideration that the number of conductive fluorine ions decrease because of the existence of the following reactions:  $Al_2O_3 + 4F^-$  (and  $6F^-$ ) =  $AlO_xF_y^{n-}$ .

まま保持されているとすれば、CaF<sub>2</sub>-(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 融体の分子電導度は CaF<sub>2</sub> 濃度に応じて線 1 のように変化する。これに対して実測値は 70 mol% CaF<sub>2</sub> まではこの線から負にまたそれ以上では正方向にずれる。いつぼう水晶石-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系や CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体の分子容の変化から予想されるように融体中に存在するフッ素イオンが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応して錯イオンを形成し、フッ素イオンが消費されるとし、さらに  $t_{Ca^{2+}} = t_{F^-} \approx 0.5$  を仮定して電導度の変化を調べて見た。いま Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mol に対して 4 当量の F<sup>-</sup> イオンまたは 6 当量の F<sup>-</sup> イオンが消費されて<sup>33)</sup>、電導イオンの数が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量と関連して変化すると仮定すれば Fig. 20 の曲線 2 および 3 を得た。CaF<sub>2</sub> の低濃度域ではこの仮定による曲線と実測値はよい一致を示し、この濃度域では電導は Ca<sup>2+</sup> イオンの移動と関係することを示している。これに対し、CaF<sub>2</sub> の高濃度域における正方向へのずれについては明確ではないが、固体のフッ化カルシウムにおいて見られるように、CaF<sub>2</sub> は熔融状態においても液体格子を構成しているとすれば、F<sup>-</sup> イオンの位置に 2 価の O<sup>2-</sup> イオンが置き換わることによつて生ずる F<sup>-</sup> イオンのアニオン Vacancy が電導に関与してくるかもしれない。この点に

関してはさらに検討をしたい。この系の電導機構を論ずるうえで、構成イオンの輪率, 拡散係数の測定が待たれる。

#### 4. 結 言

フッ化物を主成分とするフラックスの密度, 表面張力, 界面張力および電気伝導度の測定からこの融体の特性を明らかにし, さらにこの系の融体の構造に関する知見を述べたが, ESR 用フラックスの性質として重要である粘性に関しては現在著者らはその測定を準備しているがこの融体の構造に関する著者らの考え方を適用して論ずることはできなかつた。粘性についてはあらためて報告したいと考えている。

本研究の研究費の一部は鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会の援助によつたことを記すとともに, 本研究の実施にさいし, 種々のご援助をいただいた日新製鋼(株)周南工場, (株)神戸製鋼所中央研究所および製鉄化学(株)の各位, さらに実験に協力いただいた大阪大学工学部野城清氏, 卒業研究として従事された荻野研究室卒業生諸氏に深く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) I. D. SOMMERVILLE: Metallurgical. J. No. 21
- 2) T.P.R.C. (1968), p. 778
- 3) F. BASHFORTH and J. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theory of Capillary Action, [Cambridge University Press] (1883)
- 4) 荻野和巳: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2118
- 5) P. P. EVCEEV and A. F. FILIPPOV: Izv. VUZov. Cher. Met., (1965) 3, p. 70
- 6) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, (1970) Nr., p. 2115
- 7) A. MITCHELL and S. JOSHI: Met. Trans., 3 (1972) 8, p. 2306
- 8) V. V. STEPANOV and B. E. LOPAEV: Avtomat. Svarka, 167(1967) 2, p. 39
- 9) S. M. PYPININA and S. E. VOLKOV: Sb. Teopiya Metall. Proshessov, [Metallygizdat], (1971), p. 156
- 10) P. P. EVCEEV: Avtomat. Svarka, 176(1967) 11, p. 42
- 11) V. A. VORONOV and B. M. NIKITIN: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1971) 4, p. 109
- 12) D. KIRSHENBAUM, J. A. CAHILL and C. S. STOKES: J. Inorg. Nucl. Chem., (1960) 15, p. 304
- 13) G. I. ZMOIDIN: Zhur. Fiz. Khim., 49(1975) 6, p. 1486
- 14) V. K. KURIFEEV, V. I. PANCHISHNYI, and G. P. STENOLEVICH: Izv. VUZov. Tsvet. Met., (1968) 2, p. 116
- 15) J. W. TOMLINSON, M. S. R. HEYNES, and J. O'M. BOCKRIS: Trans. Faraday Soc., 54(1958), p. 1822
- 16) 谷内研太郎, 金井俊治: 第 10 回溶融塩化学討論会講演要旨集, 昭和 51 年 11 月, p. 89
- 17) 伊藤勝久: 私信および Jans の Molten Salts Handbook, [Akademic Press] (1967) の記載データより計算
- 18) D. KIRSHENBAUM and J. A. CHAHILL: Inorg. Nucl. Chem., (1960) 14, p. 238
- 19) B. C. MITIN and Yu. A. NAGIDIN: Zhur. Fiz. Khim., 44 (1970) 5, p. 1325
- 20) 伊藤勝久: 私信および J. D. EDWARDS, C. S. TAYLOR, L. S. GOSGROVE, and A. S. RUSSELL: J. Electrochem. Soc., 100 (1953), p. 508
- 21) 荻野和巳, 西脇 醇: 学振 140 委員会資料, 昭和 49 年 12 月
- 22) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond, [Cornell Univ. Press] (1948)
- 23) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, (1970), Nr. 2115
- 24) G. I. ZMOIDIN: Zhur. Fiz. Khim., 49 (1975) 6, p. 1486
- 25) I. G. KIPOV and S. N. ZABYTKIN: Zhur. Fiz. Khim., 46 (1972) 7, p. 1852
- 26) D. A. R. KAY, A. MITCHELL, and M. RAM: JISI, 208 (1970), p. 141
- 27) E. A. GUGGENHEIM: Mixtures, [Oxford], [The Clarendon Press] (1952)
- 28) P. P. EVCEEV: Avtmat. Svarka, (1967) 11, p. 42
- 29) G. I. ZMOIDIN: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1970) 3, p. 71
- 30) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, (1970), Nr. 2115
- 31) A. MITCHELL and J. CAMERON: Met. Trans., 2 (1971), p. 3361
- 32) G. BACON, A. MITCHELL, and R. M. NISHIZAKI: Met. Trans., 3 (1971), p. 631
- 33) 伊藤勝久, 中村英次: 住友軽金属技報, 17 (1976) 2, p. 1
- 34) J. O'M. BOCKRIS and A. K. N. REDDY: Modern Electrochemistry, Vol. 1 [Plenum Press], (1970)
- 35) H. KOJIMA and C. R. MASSON: Canadian J. Chem., 47 (1969), p. 4221
- 36) G. J. JANZ: Molten Salts Handbook, (1967), [Akademic Press]