

- Steel Inst., 166(1950), p. 169
- 22) M. G. FROBERG: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 1
- 23) M. TEMKIN: Acta Physicochimica USSR, 20 (1945), p. 411
cf. Molten Salt Chemistry, by Milton BLANDER. p. 127 [Interscience Pub.]
- 24) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Met. Soc. AIME, 422 (1962), p. 879
- 25) F. D. RICHARDSON: The Physical Chemistry of Steelmaking, p. 55 [published by The Technology Press of MIT and John Wiley — Sons. Inc.]
- 26) 丹羽, 横川: 19委 8529, (昭42. 5. 10)
- 27) E. A. GUGGENHEIM: Mixture, (1952), [Oxford]
- 28) P. RÖNTGEN, H. WINTERHAGER and R. KAMMEL: Erz. Metall., 9 (1956), p. 207 cf. 金属学会報, 11 (1963), p. 615

溶融滓における粘性と電導性の関係について*

加 藤 誠**・菱 輪 晋***

Relation between the Viscosity and Conductivity of Molten Slags

Makoto KATO and Susumu MINOWA

Synopsis:

Relation between the viscosity and electrical conductivity was discussed with the molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]$ -addition system, from the arrangements of the data which were reported in previous works. The viscosity coefficient and conductivity were related with each other, in the equation $\log \eta = a + b \cdot \log \kappa$. The calculated viscosity coefficient is in good agreement with observed one. The estimation of the density, surface tension, viscosity coefficient or conductivity from the slag composition was tried on the molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.

(Received July 1, 1968)

1. 結 言

鉄鋼精錬においては精錬用滓の溶融状態における性状を知ることがきわめて重要であり、精錬反応を速度論的に考察するうえで、その溶融状態における諸物性定数が要求される。そこで筆者らは、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系鉍滓を基本系としてとりあげ、これに各種の酸化物、フッ化物あるいは塩化物を加えた溶融滓の諸物性定数の測定を試み、その結果を報告してきた。本報においては、これらの測定結果を整理することにより粘性と電導性との関係を考察し、さらに粘性係数と比電導度相互の換算を試みることとする。基本三元系についてはまた既存の文献値を整理し、滓組成から物性値を推定することをも試みる。

なお滓の物性を論ずるにあたっては、電導度として当量電導度あるいは分子電導度を採用すべきであろうが、

i) 溶融滓の密度を精度高く測定することはきわめて困難である、ii) 滓のごとく複雑な融体において分子量としていかなる値を採用すべきか、などの問題が存在して比電導度からの変換が困難である。そこで本報において

は、比較的精度高く測定された比電導度の値をそのまま用いて検討することにした。

2. 粘性係数および比電導度の測定結果と考察

測定供試鉍滓および測定方法については、すでに詳細を報告しているのここでは述べないこととし、測定結果に関してのみ以下に整理する。

2.1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系

三元系鉍滓の2成分比を一定として第3成分含量を変化させた場合の粘性係数および比電導度の温度依存性をFig. 1～3に示す。図のごとく粘性係数および比電導度の温度依存性は高温溶融域と低温域とで大きく異なっている。

まず高温溶融域においては、 Al_2O_3 および SiO_2 含量の高い滓ほど粘性は高く、 CaO 含量の高い滓ほど粘性は低い値が得られていて、ケイ素およびアルミニウム・

* Trans. ISIJ, 9 (1969) p. 47

昭和43年7月1日受付

** 名古屋工業技術試験所

*** 名古屋工業技術試験所 工博

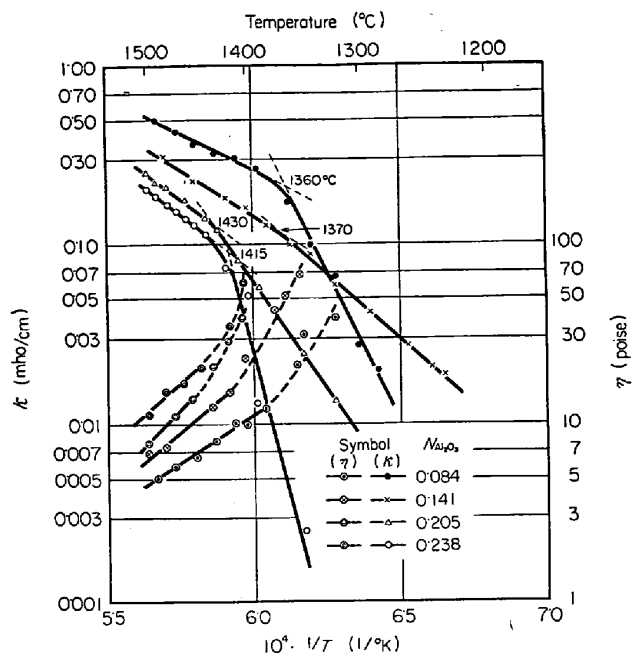


Fig. 1. Influence of Al_2O_3 on the viscosity and conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}=1.07$ const.) slag.

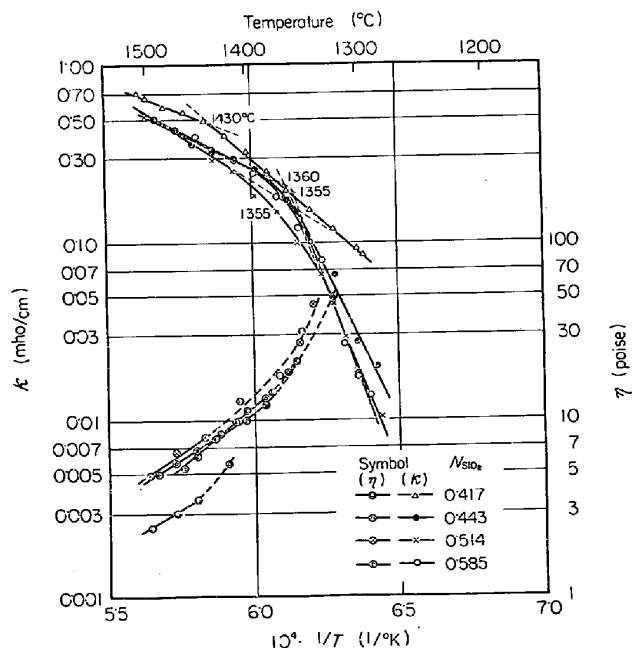


Fig. 2. Influence of SiO_2 on the viscosity and conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}=5.65$ const.) slag.

イオンは network former として、またカルシウム・イオンは network modifier として作用していることを示している。また比電導度の値はいずれの滓についても典型的なイオン性溶液の値²⁾と近似していて滓のイオン性を支持しているが、 Al_2O_3 および SiO_2 含量の高い滓ほど電導性が悪く、 CaO 含量の高い滓ほど電導性が良好となつてゐることからすれば、ケイ素およびアルミニウ

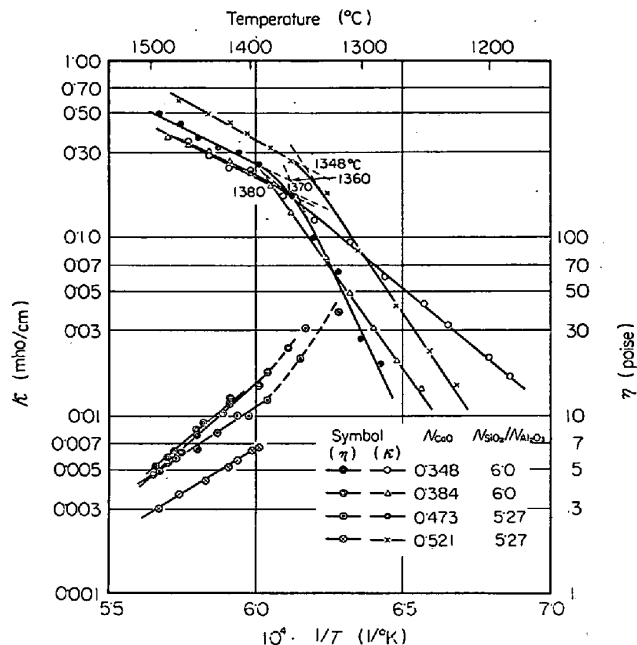


Fig. 3. Influence of CaO on the viscosity and conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}=5.27$ or 6.0 const.) slag.

ム・イオンは滓中を移動して電導にあずかるには大きすぎる形体の陰イオン集団を形成して滓の電導性を悪くし Ca^{2+} の移動が電導の主体をなすものと思われる。この Ca^{2+} が主電導荷搬体であることは、後の Table 1 に示すように、滓の比電導度が $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2}+N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ 値の大きいものほど大となる傾向を示すことから推察される。

一方、低温度域においては、粘性係数は図中に破線で示すように Arrhenius relation からはずれて急激に高くなり、比電導度については Arrhenius plot は成立するが、高温溶融域に比べてはるかに大きな温度依存性を示して急激に低下する。これは温度の降下とともに滓の凝固が進み、高粘性化にともなつて電導荷搬体である Ca^{2+} の移動が急激に抑制されるためと考えられる。したがつて図中に示す比電導度の高温域および低温域における Arrhenius relation を示す直線を延長した交点は、滓中における電導荷搬金属イオンの移動が起こるか否かを示す温度であつて、滓の凝固点に相当するものと考えられるが、これについては別項で述べることにする。

前述のごとく粘性係数および比電導度の温度依存性は高温溶融域と低温度域とで大きく異なるが、比電導度については両温度域で、粘性係数については高温域でそれぞれ Arrhenius plot が成立する。すなわちその温度依存性は、以下の式を満足する。

$$\eta = A_\eta \cdot \exp(E_\eta/RT) \quad \dots\dots\dots (1)$$

η : 粘性係数, A_η : 頻度因子

E_η : 粘性流動の活性化エネルギー

R : 気体定数, T : 絶対温度

$$\kappa = A_\kappa \cdot \exp(-E_\kappa/RT) \dots\dots\dots (2)$$

κ : 比電導度, A_κ : 頻度因子

E_κ : 電導の活性化エネルギー

したがって測定結果に(1)および(2)式を適用することにより、粘性流動あるいは電導の活性化エネルギーおよび頻度因子を決定することができる。求めた結果をFig. 4~6に示す。粘性流動に関しては図のごとく、熔融滓中の Al_2O_3 あるいは SiO_2 含量を変化させた場合における A_η および E_η は類似の傾向を示し CaO についてはこれとまったく逆の傾向を示している。すなわち E_η についてみれば、 Al_2O_3 あるいは SiO_2 量の増加とともに大となりこれら成分量が増すことによって滓の流動単位が大きくなり、粘性は高くなる。一方、 CaO 量を増した場合には E_η は減少し、滓の網目構造が切断されて流動単位が小さくなり、粘性が低下することを示唆している。

また高温熔融域における滓の電導に関しては図のごとく、いずれの成分を変化させた場合においても、変化成

分量の増加とともに E_κ -Liquid および A_κ -Liquid は増加するが、とくに Al_2O_3 含量に対する依存性が大である。また増加の様子は、成分変化に対して依存性が比較的小さい範囲と大きい範囲とに分かれ、電導機構の変化あるいは滓の構造単位の構成に変化が起こっているものと推

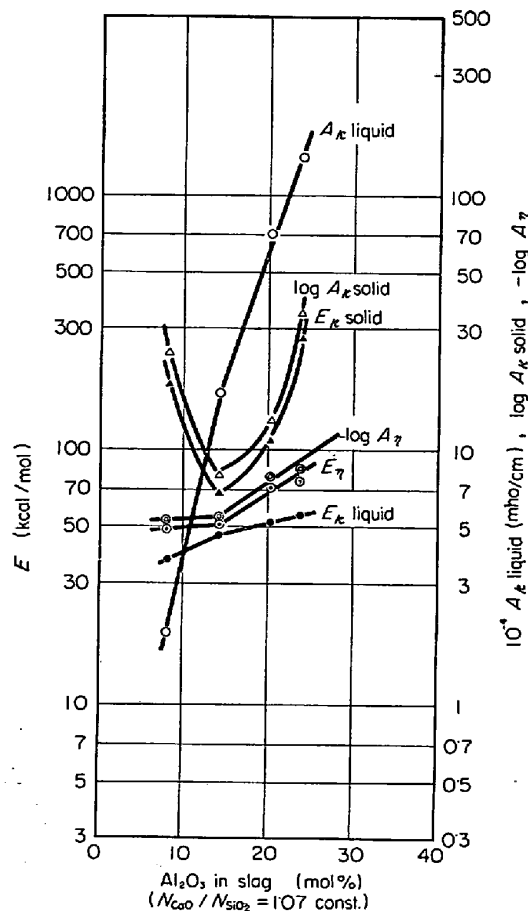


Fig. 4. Dependence of Al_2O_3 contents on E_η , E_κ , A_η and A_κ .

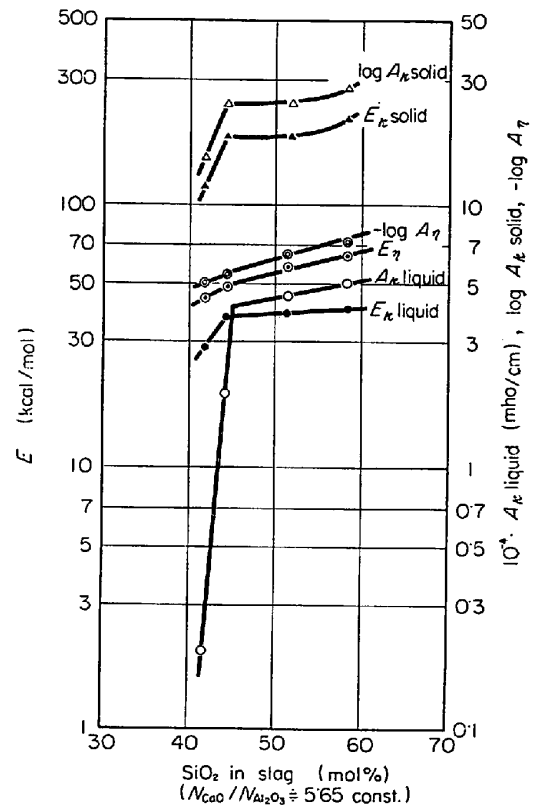


Fig. 5. Dependence of SiO_2 contents on E_η , E_κ , A_η and A_κ .

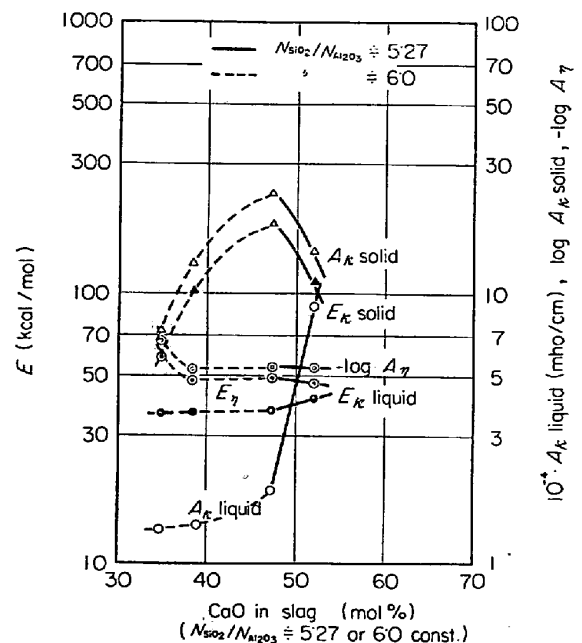


Fig. 6. Dependence of CaO contents on E_η , E_κ , A_η and A_κ .

察される。これは低温固体域における $E_{\kappa, \text{Solid}}$ および $A_{\kappa, \text{Solid}}$ についてみればより明白で、 Al_2O_3 あるいは CaO 量を変化させた場合の変化成分依存性には、傾向の逆転する組成が存在する。これに対して SiO_2 量を変化させた場合には傾向の逆転は起こらないが、変化量に対する依存の程度が異なる。このことから三元系鋅滓の構造単位の構成状況が、ある組成を境として変化することが考えられる。さらに、Fig. 1~3 からわかるように滓の比電導度は、高温熔融域においても低温固体域においても、 Al_2O_3 あるいは CaO 量を変化させた場合には大きく変化し、 SiO_2 量を変化させた場合にはほとんど変化していない。このことから滓の構造単位の構成状況の変化が、滓中の CaO 量と Al_2O_3 量の比となんらかの関係性を有するものと推察される。そこで $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と 1500°C における比電導度の関係を求めたのが Table 1 であり、 E_{κ} との関係を図示したのが Fig. 7 である。これらには参考として $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ との関係も示した。

Table 1. Relation between κ at 1500°C and $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ or $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$.

κ at 1500°C (mho/cm)	$N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$	Changed component
0.203	1.65	0.648	Al_2O_3
0.242	2.01	0.697	"
0.341	3.15	0.797	"
0.415	4.54	0.623	CaO
0.423	3.78	0.533	"
0.517	5.61	0.897	Mother slag
0.527	5.62	0.544	SiO_2
0.547	5.64	0.702	"
0.648	5.73	0.985	"
0.706	6.81	1.09	CaO

上表のごとく κ at 1500°C は $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ との相関が強く、また Fig. 7 においても E_{κ} は $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ との関係において整理され、 $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4$ 付近で最小値をとる。これと類似の現象については DAY ら³⁾、WILLIAMS ら⁴⁾が固体域の Soda-aluminosilicate あるいは Soda-lime-aluminosilicate glass の密度測定、赤外吸収スペクトル、拡散係数の測定などの実験において認めており、彼らはガラス中の Al と Na、あるいは Al と (Na+2Ca) の比のある一定値を境としてアルミニウムの酸素配位数が異なることによりガラス構造が変化し、諸物性に差異が現われるものと解釈している。したがって本三元系熔融滓の電導に関しても、移動して電導にあずかるのは Ca^{2+} であるが、その移動に際して受ける抵抗は熔融滓中のマトリックス部分の構造が Al と Ca の比によって変化することにより左右され、電導度の値が

$N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と密接な関係を有してくるものと思われる。

2.2 [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-oxide(FeO, MnO, MgO) 系

Mother slag[CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]にFeO, MnO あるいは MgO を添加した場合の粘性係数および比電導度の温度依存性を Fig. 8~10 に示す。

まず粘性についてみれば、FeO, MnO あるいは MgO のいずれの酸化物を添加した場合においても熔融滓の粘性は低下しており、各酸化物は粘性低下の効果を有する。この効果を明白にすべく、各酸化物の添加量 (mol %) と 1400°C における粘性係数との関係を示したのが Fig. 11 である。図によれば、粘性係数は酸化物添加量に対してほぼ指数関数的な依存性を示し、粘性低下の効果は等 mol 添加において $\text{MgO} < \text{MnO} < \text{FeO}$ の順に

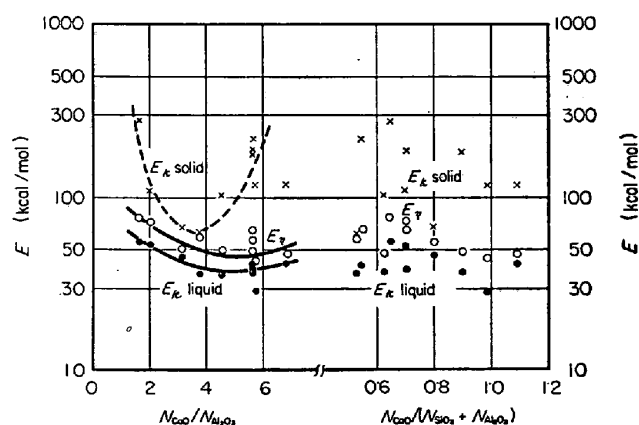


Fig. 7. Dependence of $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ or $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ on E_{γ} and E_{κ} .

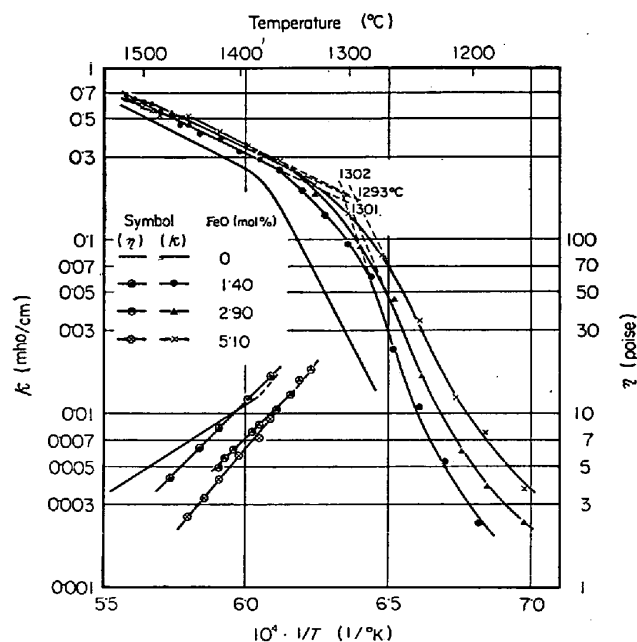


Fig. 8. Influence of FeO addition on the viscosity and conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

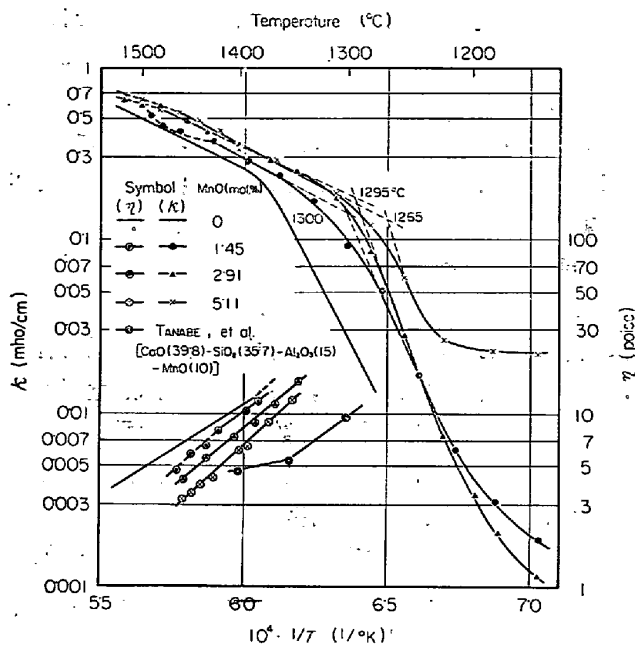


Fig. 9. Influence of MnO addition on the viscosity and conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

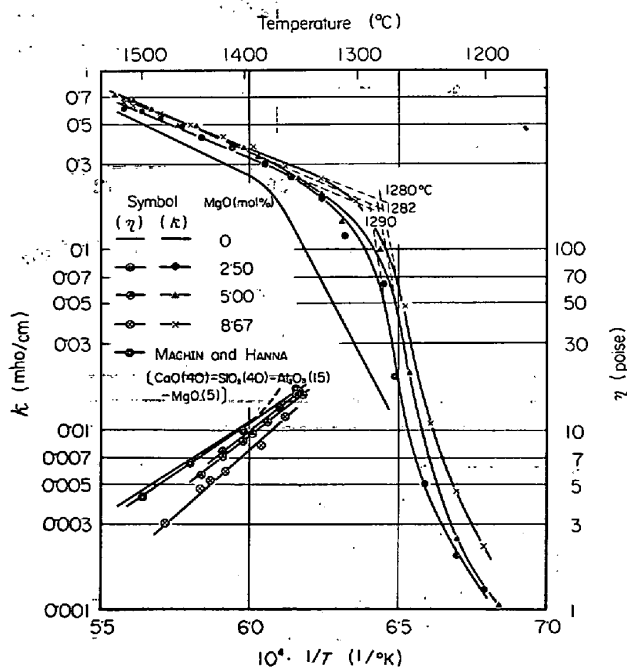


Fig. 10. Influence of MgO addition on the viscosity and conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

大となっている。また Fig. 8~10 にみるごとく、各酸化物を添加した溶融滓の粘性係数の温度依存性は、よく(1)式に適合している。したがって A_η および E_η を求め、酸化物添加量との関係を Fig. 12 中に示した。図のごとく、いずれの酸化物を添加した場合においても E_η は添加量とともに増加しているが、FeO および MnO

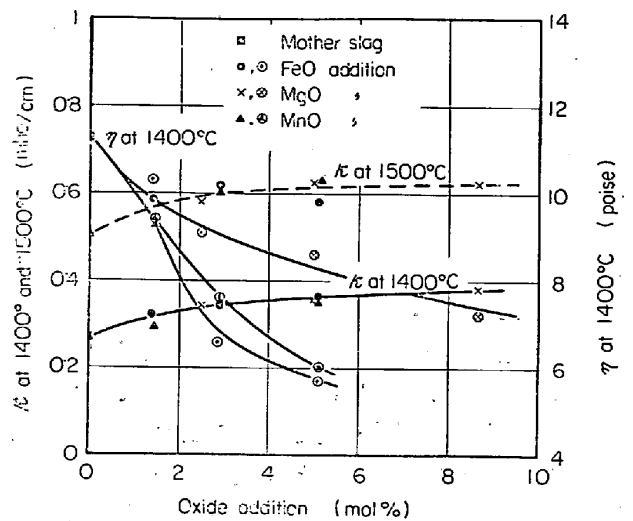


Fig. 11. Dependence of mono-oxide addition on the viscosity coefficient at 1400°C and the conductivity at 1400° or 1500°C.

添加の場合には添加量約 1.5 mol% 以上では E_η の増加割合は小さくなっている。これに対して MgO の場合には添加量に対して $\log E_\eta$ はほぼ直線的に増加している。各酸化物を等 mol 添加した場合の E_η は FeO の場合がもつとも大きく、ついで MnO, MgO の場合がもつとも小さい。また A_η は各酸化物の添加量の増加とともに減少しており、等 mol 添加においては FeO の場合がもつとも小さく、ついで MnO, MgO の順である。

次に電導性についてみれば Fig. 8~10 のごとく、これら酸化物を添加した滓の電導度の温度依存性は複雑で高温熔融域においては、MgO 添加の場合には Arrhenius plot が成立するが、FeO あるいは MnO を添加した場合には Arrhenius plot の成立する範囲が狭く、高温側ではこの関係からはずれている。これは後述するように Fe^{2+} と Fe^{3+} 、あるいは Mn^{2+} と Mn^{3+} の挙動に起因するものと思われる。また低温固体域においては、滓の高粘性化にともなつて比電導度が急激に低下することは前三元系の場合と同様で、電導荷搬金属イオンの移動が抑制されるものとして解釈される。しかし低温側では Arrhenius plot が成立せず、なおかなりの高電導性を示し、この傾向は FeO あるいは MnO を添加した場合に著しい。とくに $\text{MnO}=5.11$ mol% 添加の滓では高い電導性が得られている。この固体域における高電導性は、FeO および MnO が電導性ガラスの構成成分として研究⁵⁶⁾されていることを考えあわせると、半導体的な電子電導によるものと思われる。

また図からわかるように、各酸化物は滓の電導性を良好にするが、その効果は Fig. 11 からわかるように等 mol 添加では各酸化物間にほとんど差がない。これは各

酸化物の添加により電導に関与すると考えられるイオン種が, Fe^{2+} ($r_i=0.87\text{\AA}$), Fe^{3+} (0.69); Mn^{2+} (0.91), Mn^{3+} (0.70); Mg^{2+} (0.78) などであつてそのイオン半径は互いに類似しており, また mother slag 中の $N_{\text{CaO}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は一定であるために熔融滓中のマトリックス部分の構造もほぼ同様と考えられ, これら電導荷搬金属イオンの受ける移動抵抗が同程度となるためと考えられる. なお前述のごとく mother slag 中における電導の主体は Ca^{2+} であるから, 当然本四元系においても Ca^{2+} が主電導荷搬体であるものと思われる.

熔融滓の比電導度の温度依存性には Arrhenius plot のよく成立する範囲がある. そこでこの範囲内において (2) 式を適用して E_κ および A_κ を求め, 添加酸化物量との関係を示したのが Fig. 12 である. FeO あるいは MnO を添加した場合には E_κ の添加量依存性は小さく, MgO 添加の場合には添加量の増加とともに E_κ は減少する傾向を示している. このように FeO , MnO あるいは MgO を添加した場合には, 比電導度を良好にする効果においては大差は認められないが, E_κ の添加量依存性においては相違が認められる. これは MgO 添加による電導荷搬イオンが Mg^{2+} 単一と考えられるのに対して, FeO あるいは MnO 添加では Fe^{2+} と Fe^{3+} , あるいは Mn^{2+} と Mn^{3+} のごとく複数のイオン種が共存するためと考えられる. なお FeO あるいは MnO 添加の場合には, 前川ら⁷⁾の実験結果を参考にすれば, 比較的温度の低いところでは Fe^{3+} あるいは Mn^{3+} の存在が主と考えられ, 温度が高くなるにつれて Fe^{2+} あるいは Mn^{2+}

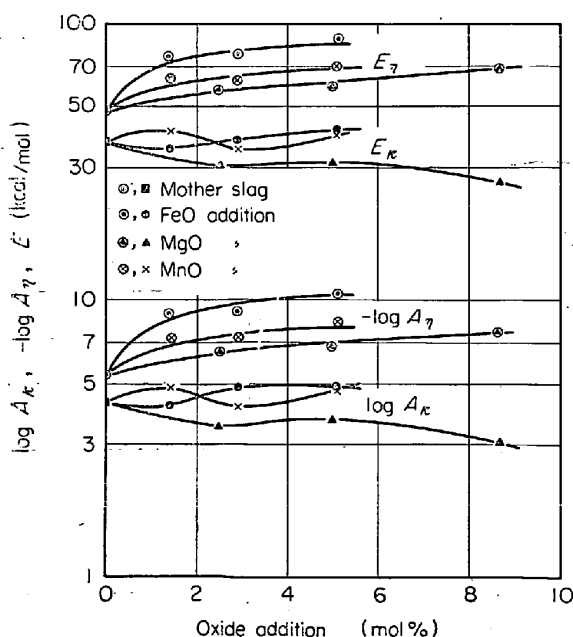


Fig. 12. Dependence of mono-oxide addition on E_η , E_κ , A_η and A_κ .

の割合が多くなり, 電導に関与するものと思われる.

2.3 $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]\text{-oxide}(\text{V}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2)$ 系

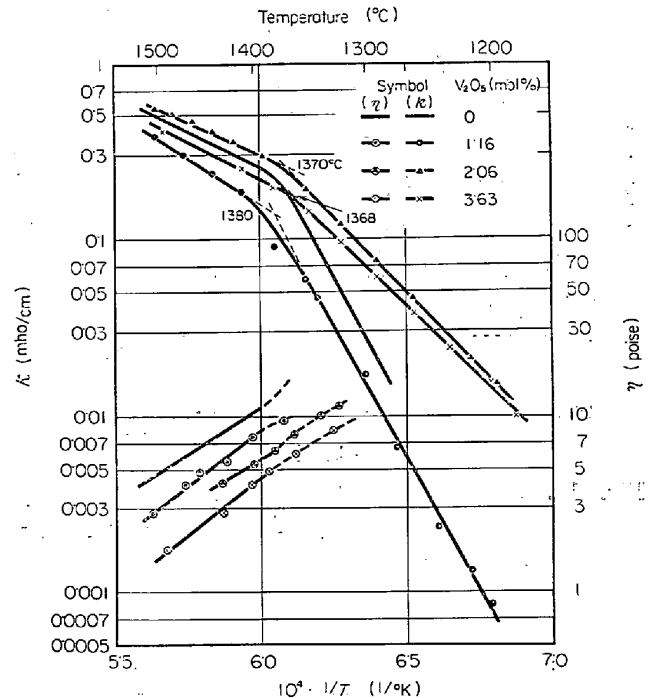


Fig. 13. Influence of V_2O_5 addition on the viscosity and conductivity of $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ slag.

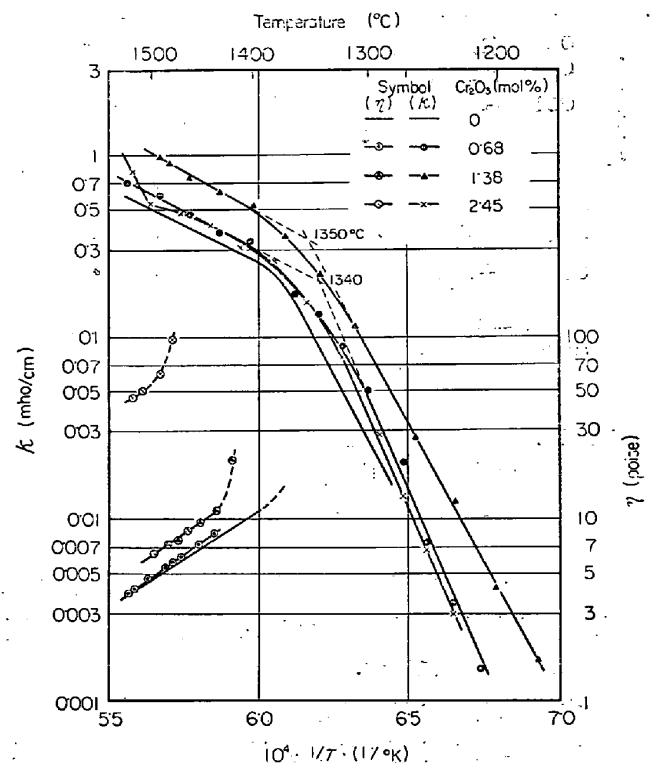


Fig. 14. Influence of Cr_2O_3 addition on the viscosity and conductivity of $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ slag.

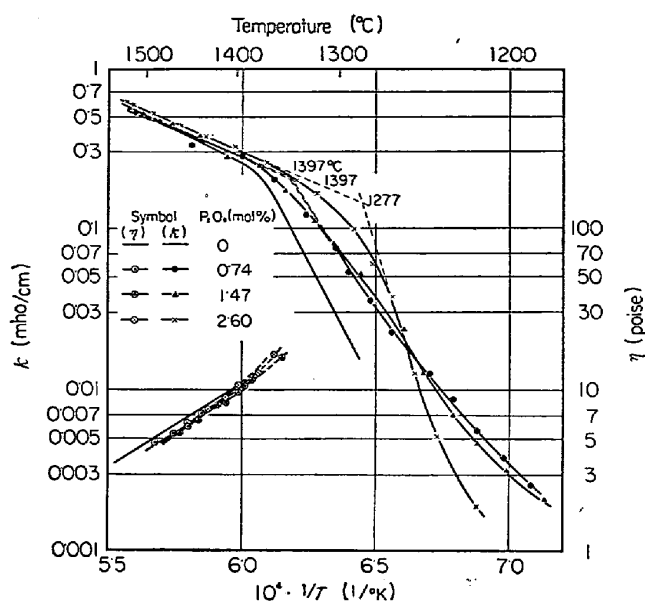


Fig. 15. Influence of P_2O_5 addition on the viscosity and conductivity of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag.

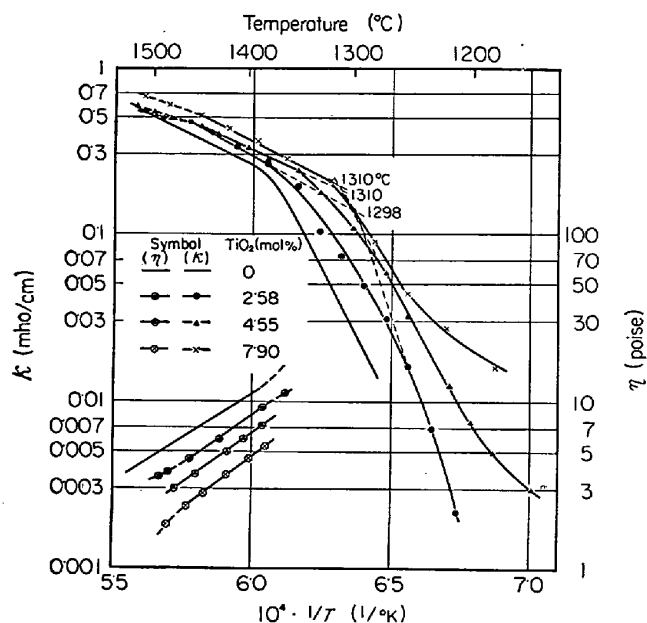


Fig. 16. Influence of TiO_2 addition on the viscosity and conductivity of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag.

Mother slag に V_2O_5 , Cr_2O_3 , P_2O_5 あるいは TiO_2 を添加した場合の粘性係数および比電導度の温度依存性を Fig. 13~16 に示す。

まず粘性に関してみれば、各測定結果は高温溶融域においては(1)式に適合するが、低温域においては(1)式からはずれ、とくに Cr_2O_3 添加の場合に顕著である。これは齊藤ら⁸⁾も報告しているように、低温域では一部滓の結晶化が起こり始め、 Cr_2O_3 の微粒子が晶出する

こと、およびそれと同時に起こる滓の初期組成からのずれが影響するためであろう。また図からわかるように、 V_2O_5 あるいは TiO_2 の添加により粘性は顕著に低下するが、 P_2O_5 の添加ではほとんど変化していない。一方、 Cr_2O_3 の添加によつては粘性は著しく高められる。こうした添加物の効果を明白にすべく、各酸化物の添加量と $1500^\circ C$ における粘性係数との関係を示したのが Fig. 17

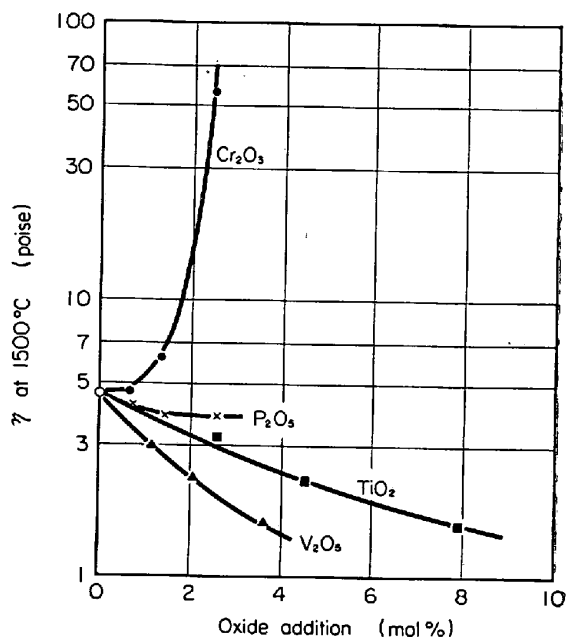


Fig. 17. Influence of oxide addition on the viscosity coefficient of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag at $1500^\circ C$.

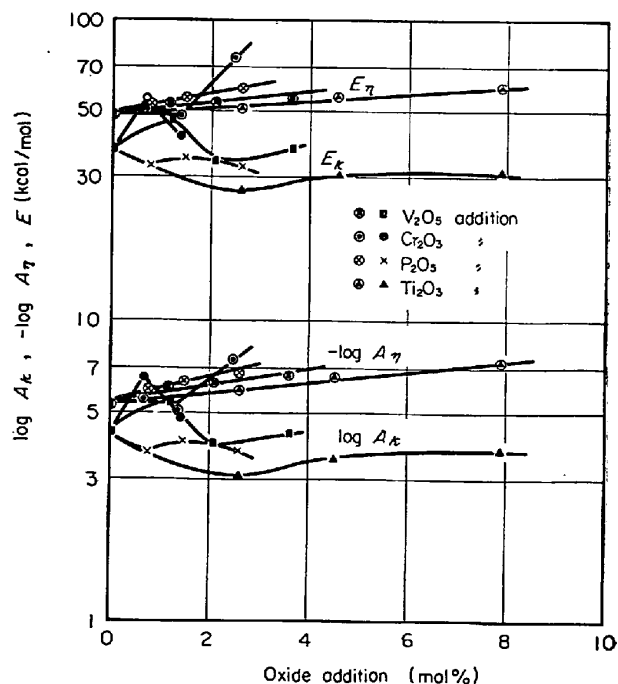


Fig. 18. Dependence of oxide addition on E_η , E_κ , A_η and A_κ .

である。等 mol 添加では V_2O_5 がもつとも粘性を低下させており、ついで TiO_2 , P_2O_5 の順であり、 Cr_2O_3 は逆に粘性を高くする。

また高温溶融域における粘性係数の測定結果から求めた E_η および A_η と各酸化物添加量との関係を Fig. 18 に示す。 E_η は各酸化物添加量の増加とともに大となり、 A_η は減少している。 V_2O_5 , TiO_2 あるいは P_2O_5 添加の場合には、添加量に対して E_η および A_η は一様の傾向をもつて変化しているが、 Cr_2O_3 添加の場合には $Cr_2O_3 = 1.5 \text{ mol\%}$ 付近で異常な変化を示し Cr_2O_3 含有溶融滓の構造の複雑さを予想させる。

一方、電導性については図のごとく、比電導度の温度依存性は高温域と低温域で大きく異なっている。すなわち、高温溶融域においては、 V_2O_5 , Cr_2O_3 あるいは P_2O_5 を添加した滓の比電導度はよく Arrhenius relation を満足しているが、 TiO_2 を添加した滓ではわずかに Arrhenius plot に折点があり、(2) 式に適合する範囲がさらに高温側と低温側に分かれている。これについては FeO や MnO 添加と同様に、 TiO_2 の添加によって電導に関与すると考えられるイオン種が、 Ti^{2+} , Ti^{3+} などであつて、これらイオンの存在比が温度によつて変化し、また半導体的な電子電導の関与もあつて複雑な電導性を示すのであろう。なお $Cr_2O_3 = 2.45 \text{ mol\%}$ の滓では Arrhenius plot が成立していないが、これは前述のごとく、 Cr_2O_3 添加量が多いために滓の溶融温度が高くなり、測定温度範囲ではルツボ底部に未溶物 (Cr_2O_3 と考えられる⁹⁾) が存在して完全に均質な溶融体とはなつておらず測定された融体が初期の配合組成とは異なつてゐるためと考えられる。

また図のごとく Cr_2O_3 , P_2O_5 あるいは TiO_2 は、溶融滓の電導性を良好にする効果を有するが、 V_2O_5 についてはその効果ははっきりしない。1400°C および 1500°C における比電導度と酸化物添加量との関係を Fig. 19 に示す。図のごとく溶融滓の電導性に寄与する効果は Cr_2O_3 が大きく、ついで P_2O_5 および TiO_2 であるがこれらの効果は小さい。 V_2O_5 については効果がさだかでないが、これについては実験中、 V_2O_5 を含む溶融滓の電気誘導がほかの酸化物に比べて異常に大きいことが観測され、 V_2O_5 を含む滓が電氣的に特異な性状の融体となつてゐることが考えられる。低温度域においては、温度の低下によつて滓の比電導度は急激に減少し、滓の凝固によつて電導荷搬金属イオンの移動が急激に抑止されることが推察される。しかしこれら酸化物を加えた場合の電導度は mother slag ほど急激な減少状態を示さずに、なだらかな曲線を描いて減少する。 P_2O_5 あるいは

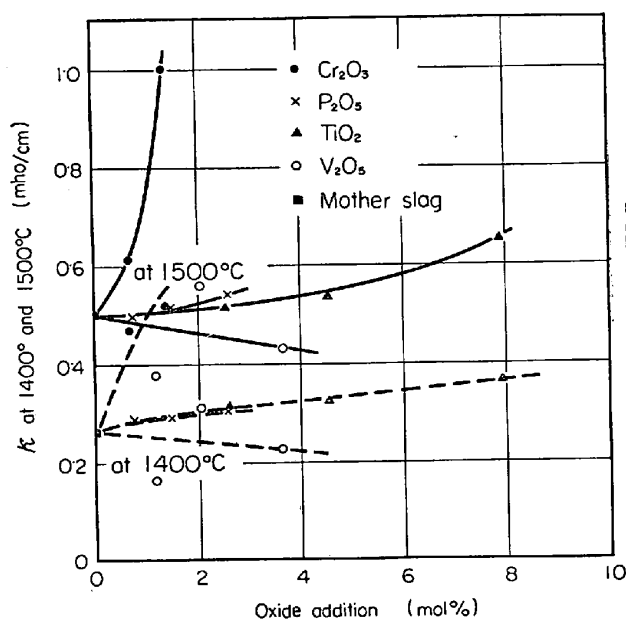


Fig. 19. Dependence of oxide addition on the conductivity at 1400° and 1500°C.

TiO_2 を添加した滓についてはまた低温固体域においても Arrhenius plot は成立せず、かなり高い電導性を示している。これについては半導体的な電子電導の関与が考えられる。⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾

各酸化物添加において、Arrhenius plot の成立する高温溶融域における E_κ および A_κ を求め、酸化物添加量との関係を Fig. 18 に示した。 P_2O_5 および TiO_2 添加の場合には E_κ は低下する傾向を示すが、その添加量依存性は大きくない。一方、 Cr_2O_3 および V_2O_5 添加の場合にはむしろ E_κ が増大するようであるが、値がばらついてはつきりした傾向を示してはいない。 A_κ の各酸化物添加量との関係も E_κ の場合と類似の依存性が得られている。以上のごとく、本実験で用いた添加酸化物のなかでは、 Cr_2O_3 および V_2O_5 の粘性あるいは電導性におよぼす影響が特異であつた。

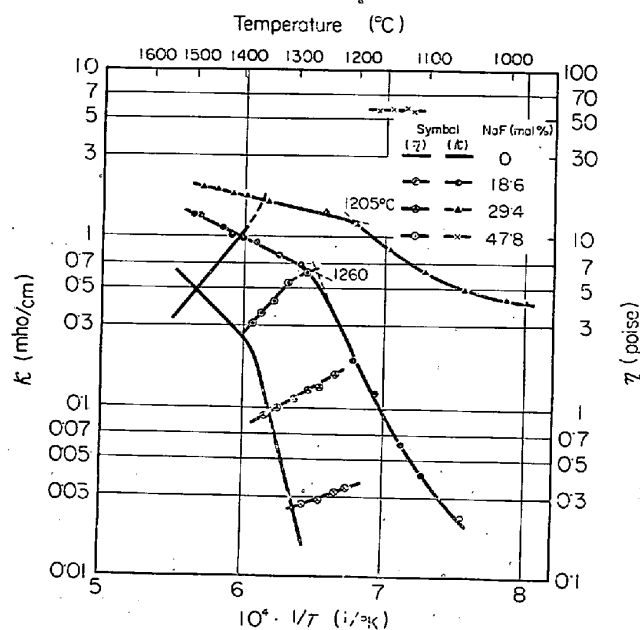
2.4 [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-Fluoride(NaF, CaF₂, MgF₂, AlF₃) 系

本実験系のごとく、フッ化物を含有する滓においてはフッ素の損失が問題となる。そこで実験終了後の滓中のフッ素量を、イオン交換後 NaOH で滴定する方法¹¹⁾により定量したところ、Table 2 のごとき結果が得られた。なおこの結果は、定量したフッ素を計算により各フッ化物量として表示したものである。

Table 2 のごとく、NaF, CaF₂ あるいは MgF₂ 添加の溶融滓におけるフッ素の損失量は、フッ化物の純度および分析の精度を考慮すれば、あまり大きな値ではない。しかし AlF₃ 添加の場合における損失量はかなり大

Table 2. Fluorine contents in slags.

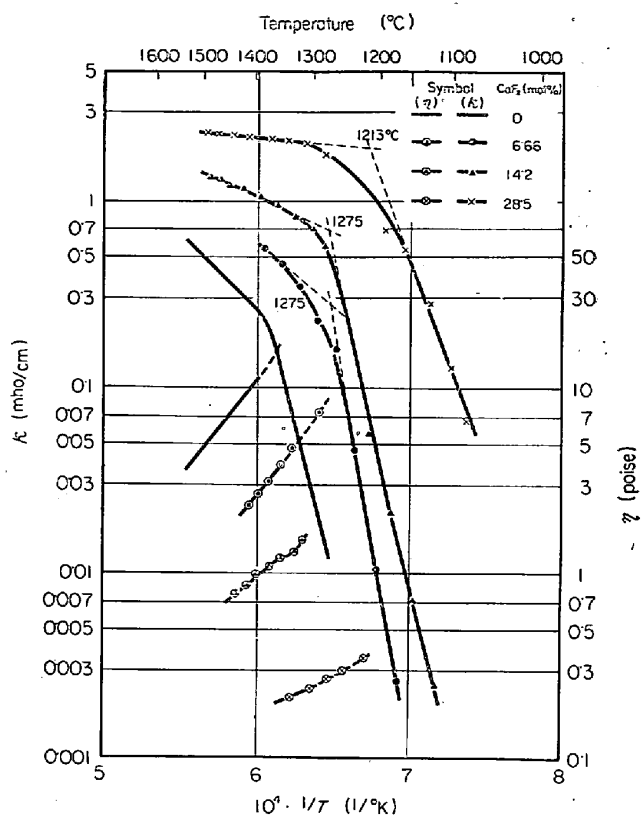
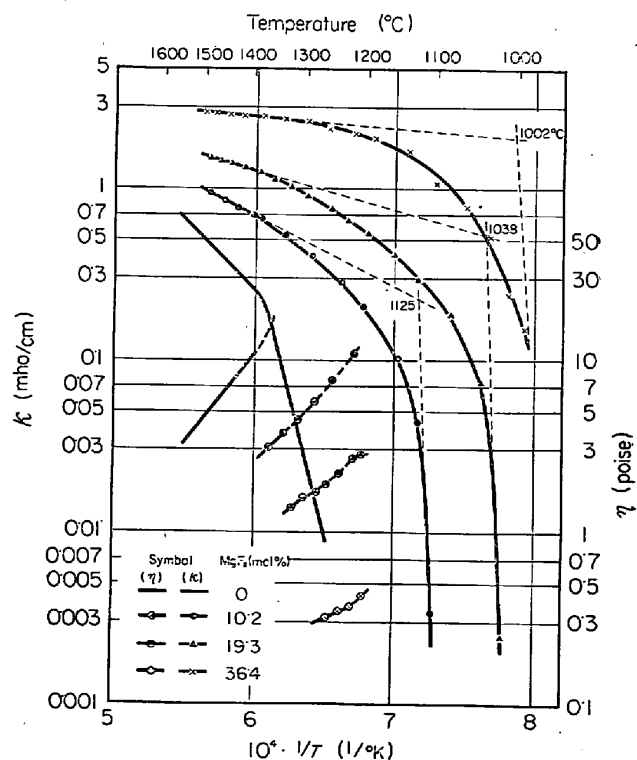
Slag	At arrangement	After measurement
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaF ₂	10.0% as CaF ₂	8.28% as CaF ₂
〃	20.0 〃	17.3 〃
〃	40.0 〃	33.6 〃
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -NaF	10.0% as NaF	13.4% as NaF
〃	40.0 〃	38.4 〃
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgF ₂	10.0% as MgF ₂	10.3% as MgF ₂
〃	40.0 〃	36.6 〃
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -AlF ₃	10.0% as AlF ₃	5.13% as AlF ₃
〃	40.0 〃	18.5 〃

Fig. 20. Influence of NaF addition on the viscosity and conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

きく、考慮しなければならない。

Mother slag に各フッ化物を添加した場合の粘性係数および比電導度の温度依存性を Fig. 20~23 に示す。

図のごとくフッ化物を添加することにより熔融滓の粘性は顕著に低下する。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 における粘性係数とフッ化物含量（分析値）との関係を示したのが Fig. 24 である。図によれば等 mol 添加において、粘性低下の効果は CaF₂ がもつとも大で、ついで MgF₂, AlF₃, NaF の順に小さくなる。フッ化物のこのような粘性低下作用については一般にフッ素イオンにより熔融ケイ酸塩の構造が切断され、流動単位が減少するためと考えられており、この構造に関する文献も多い¹²⁾¹³⁾。これら既存の文献の考察からすれば、フッ素含量の多い AlF₃ がもつと

Fig. 21. Influence of CaF₂ addition on the viscosity and conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.Fig. 22. Influence of MgF₂ addition on the viscosity and conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

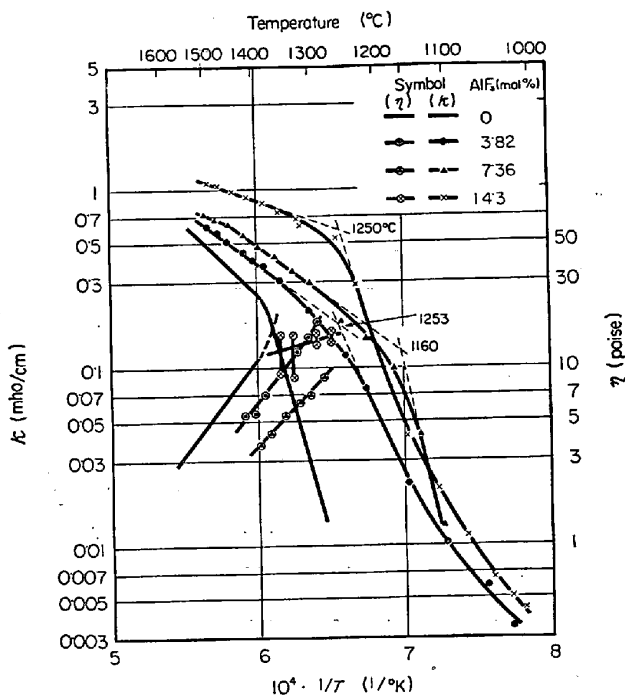


Fig. 23. Influence of AlF_3 addition on the viscosity and conductivity of $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ slag.

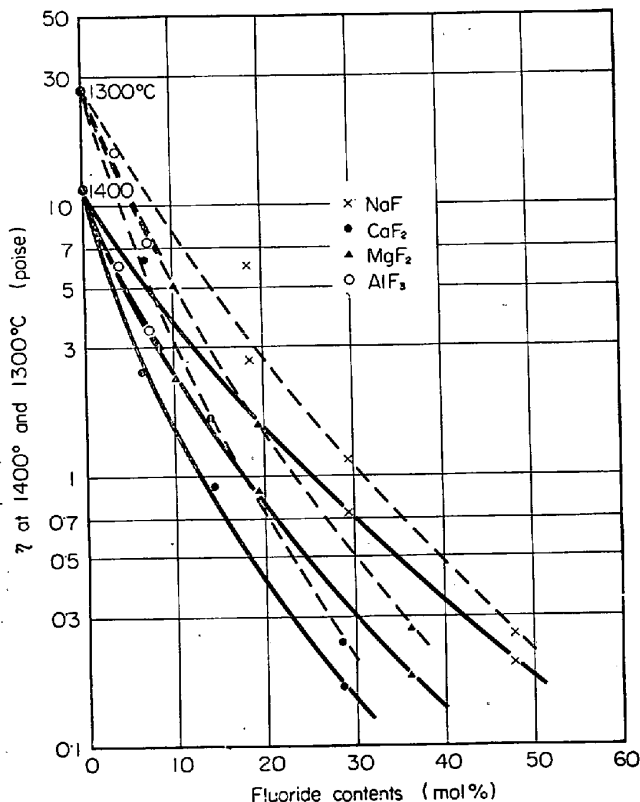


Fig. 24. Dependence of fluoride contents on the viscosity of $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ slag at 1300°C and 1400°C .

も粘性低下の効果が大きくなるはずであるが、本実験結果では、 CaF_2 や MgF_2 よりもその効果が小さかった。こ

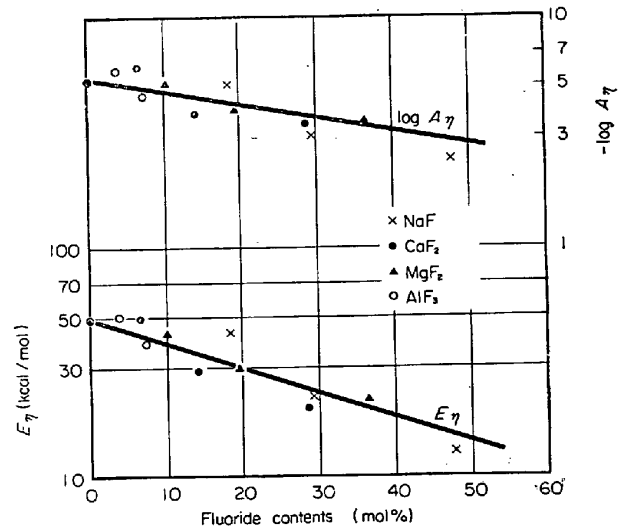


Fig. 25. Dependence of fluoride contents on E_η and A_η .

の原因は Table 2 にみるごとく、 AlF_3 添加の場合にはフッ素の損失が大きく、フッ素源として添加した AlF_3 中のアルミニウム・イオンが熔融滓中で network former として作用し、 Al_2O_3 添加と同様の効果をあげるためと考えられる。

また図からわかるように、測定結果は(1)式によく適合しているから、最小2乗法により E_η および A_η を求め、フッ化物含量との関係を示したのが、Fig. 25 である。 E_η はフッ化物量の増加とともに低下しており、この傾向は各フッ化物に共通である。さらに $\log E_\eta$ は、フッ化物の種類にほとんど無関係にフッ化物含量に対してほぼ直線的に減少している。 A_η はフッ化物含量の増加とともに増大している。

一方、高温熔融域における比電導度は、 AlF_3 添加の一部を除けば(2)式によく適合している。低温域では前述の各酸化物添加と同様に、温度とともに電導度は急激に低下しているが、Arrhenius plot は成立しておらず、高温域から低温域への移行部分が大きくわん曲しているものが多い。なお $\text{NaF}=47.8\text{ mol}\%$ の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った。これは電子電導およびフッ化物浴の酸化反応が関与しているためであろう。

また図にみるごとく、滓の電導性はフッ化物の添加により著しく良好となつている。この効果を明白にすべく 1400° および 1500°C における比電導度とフッ化物含量との関係を示したのが Fig. 26 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等 mol 添加において $\text{NaF} < \text{MgF}_2 <$

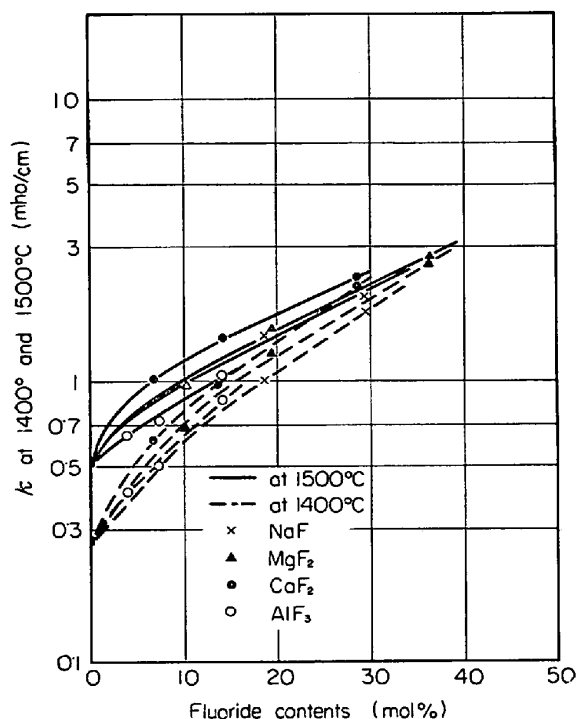


Fig. 26. Dependence of fluoride contents on the conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag at 1400° and 1500°C.

CaF₂ の順で 1 分子中に含有されるフッ素量の多いものほど大となつてゐる。これはフッ化物を添加することにより、電導イオンも増加するが、フッ素の作用により滓の構造が切断されて構造単位が小さくなり、粘性低下によつて電導イオンの移動抵抗も減少するという一種の希釈効果のためであろう。しかし AlF₃ についてはフッ素含量が多いにもかかわらずその効果は NaF とほぼ同程度であつて、この関係を満足していない。これについてはすでに述べたように、実験中におけるフッ素の損失が大きく、添加された AlF₃ が酸化されてアルミニウム・イオンが網目構造を構成し、粘度を高めるために電導イオンの移動が抑制されるためであろう。さらに NaF あるいは AlF₃ を多量に添加した滓については、比電導度の温度依存性からみてイオン電導だけでなく電子電導も関与しているものと考えられる。

前述のごとく比電導度の測定値は、高温溶融域においては Arrhenius plot が成立する。そこで (2) 式を適用することにより E_κ および A_κ を求め、フッ化物含量との関係を示したのが Fig. 27 である。 E_κ はフッ化物量の増加とともに著しく低下しており、この傾向は E_η のフッ化物依存性に類似している。 A_κ のフッ化物量依存性も E_κ と同様の傾向を示している。

2.5 [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-chloride(NaCl, CaCl₂, MgCl₂) 系

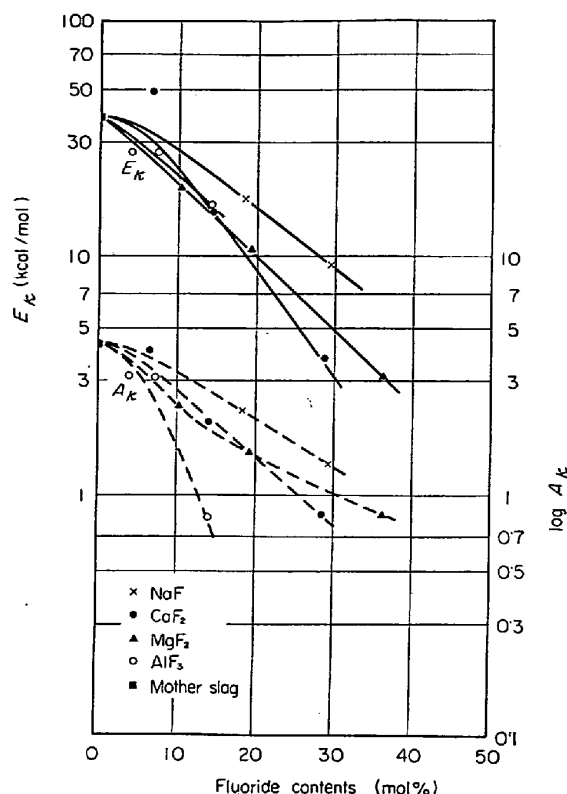


Fig. 27. Dependence of fluoride contents on E_κ and A_κ .

Table 3. Chlorine contents in slags.

Slag	At arrangement (%)	After measurement (%)
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaCl ₂	10.0 as CaCl ₂	4.34 as CaCl ₂
"	20.0 "	6.45 "
"	40.0 "	24.8 "
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -NaCl	10.0 as NaCl	1.36 as NaCl

本実験の場合もフッ化物添加の場合と同様に、測定時における塩素の損失が考えられる。今、測定終了後の滓について VOLHARD 氏法¹⁴⁾により定量した塩素の値を示せば Table 3 のようである。

上表のごとく実験中における塩素の損失は大きく CaCl₂ において約半分、NaCl においては約 7 割が損失した。したがつて本系においては、あまり厳密な考察は加えられない。

Mother slag に各塩化物を添加した場合の粘性係数および比電導度の温度依存性を Fig. 28 に示す。

まず粘性に対する効果をみるために 1400°C における粘性係数と塩化物含量の関係を Fig. 29 に示す。図のごとく NaCl が粘性低下の効果大であり、CaCl₂ および MgCl₂ は互に同程度の効果を有する。また (1) 式を適用して求めた E_η および A_η と塩化物含量との関係を

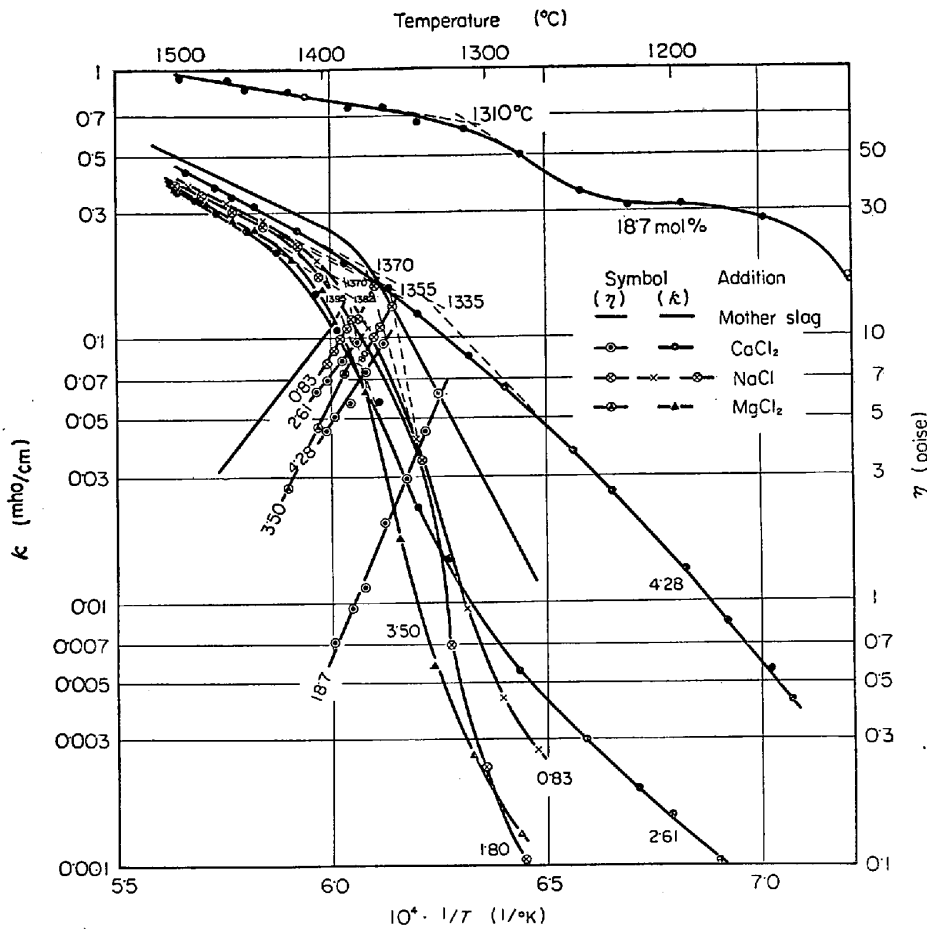


Fig. 28. Influence of chloride addition on the viscosity and conductivity of $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ slag.

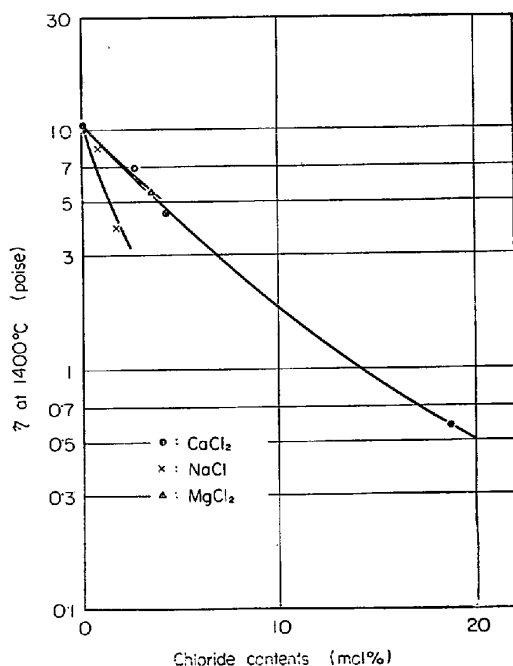


Fig. 29. Relation between chloride contents and viscosity coefficient at 1400°C .

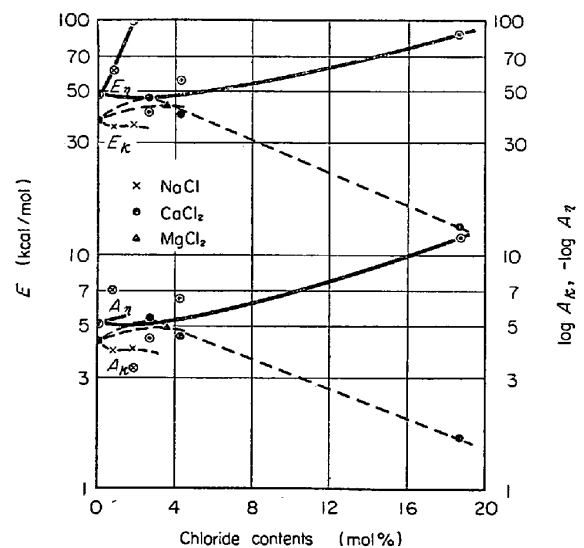


Fig. 30. Dependence of chloride contents on E_κ and A_κ .

Fig. 30 に示す。 E_η は塩化物含量とともに増大しており、塩化物添加により溶融滓の粘性は著しく低下するが、その機構はフッ化物添加の場合とは異なるようである。なおこのように粘性を顕著に低下させるがその活性化エネルギーは添加量とともに増大するという傾向を示すものとして、炭素を含有する溶融滓があげられる¹⁵⁾が塩化物含有滓の液体構造との関連性については検討されていない。

電導性についてみれば、いずれの塩化物を添加した場合においても、比電導度の温度依存性はフッ化物添加の場合とよく類似している。すなわち高温溶融域において Arrhenius plot が成立するがその範囲は狭く、温度の降下とともになだらかな曲線を描いて電導性は低下する。低温固体域にはいと滓の高粘性化にともなつて電導性は急激に低下するが、 $\text{CaCl}_2 = 18.7 \text{ mol\%}$ の滓では固体域でもなおかなりの高電導性を示している。これは電子電導によるものと考えられ、比電導度の温度依存性からすれば、これら塩化物を多量に添加した場合には電子電導を考慮せねばならないであろう。また滓の電導性におよぼす塩化物添加の効果についてみれば

図のごとく、多量を添加すれば電導性は著しく良好となるが、少量添加ではかえってわずかではあるが電導性を不良にするような傾向を示している。これについては前述のごとく、実験中における塩素の損失の大きいことが関係しているものと思われるが、滓の構造の構成に変化があるためかもしれない。

高温溶融域における測定値に(2)式を適用して求めた E_a および A_a と塩化物含量との関係を Fig. 30 中に示した。前述の比電導度におよぼす影響と関連して E_a の塩化物依存性は、塩化物が少量のときは E_a はわずかに増加し、多量の場合には著しく減少して液体構造の構成に変化のあることを推察させるが、実験中における塩素の蒸損を考慮すればあまり詳細な検討はなされない。 A_a についても E_a と類似の塩化物量依存性が得られている。

2.6 CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 溶融滓の粘性ある

いは電導性におよぼす各種添加物の効果のまとめ

Mother slag の粘性におよぼす各種添加物の効果を見るために、添加物含量と 1400°C における粘性係数との関係を Fig. 31 に、 E_a との関係を Fig. 32 に示した。図のごとく、粘性低下作用の大きなものとしては NaCl, CaF₂, V₂O₅, MgF₂ などがあげられ、P₂O₅ はほとんど

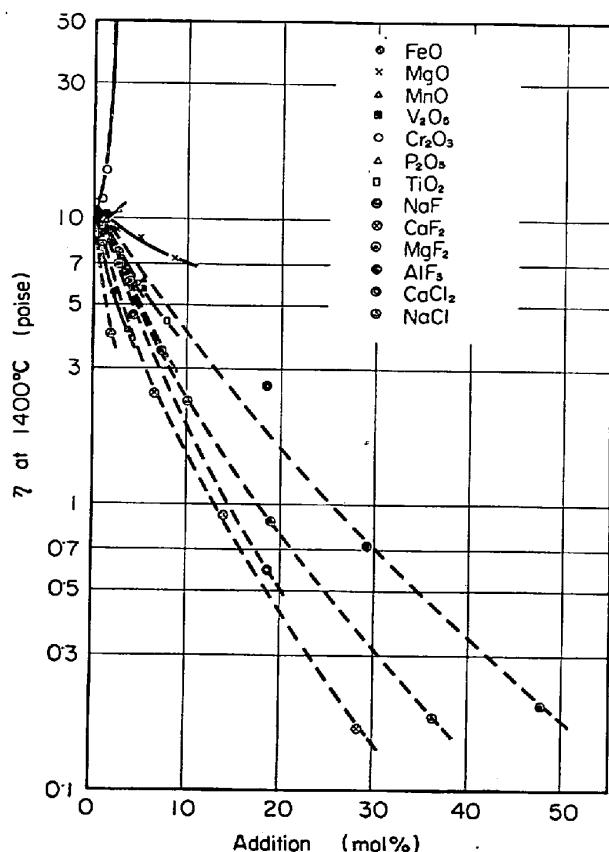


Fig. 31. Effect of additions on the viscosity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

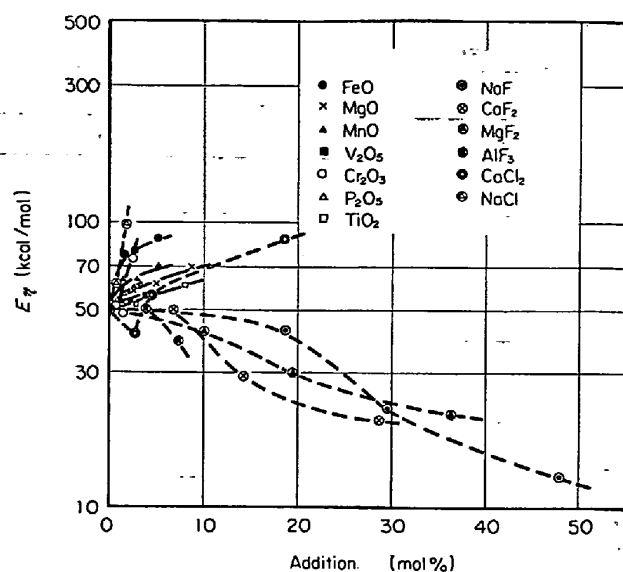


Fig. 32. Dependence of additions on the activation energies for viscous flow.

効果なく、Cr₂O₃ は逆に粘性を高めている。またフッ化物の添加では E_a は添加量の増加とともに減少するが、酸化物および塩化物では、添加量とともに増加している。この E_a を増加させる添加物の内には、塩化物や 2, 3 の酸化物のごとく、粘性を顕著に低下せしめるものがあり、溶融滓の粘性低下機構を考察するうえで留意すべきである。

また電導性におよぼす効果を見るために、添加量と 1400°C における比電導度の関係を Fig. 33 に、 E_a と

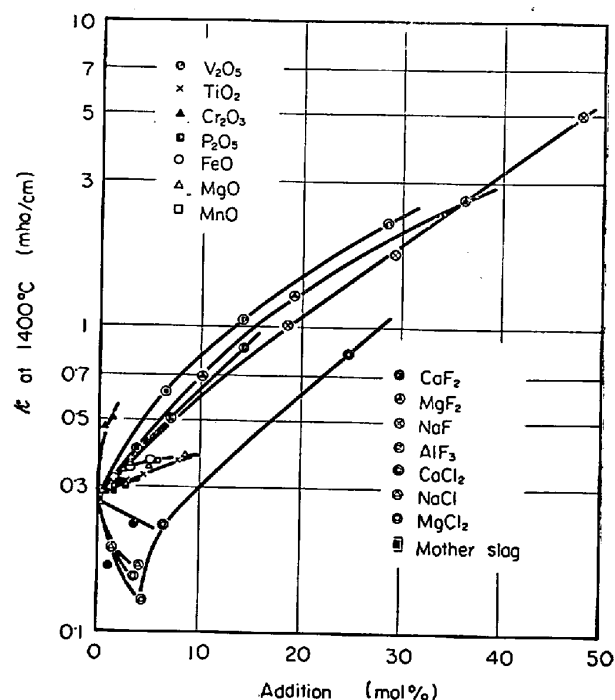
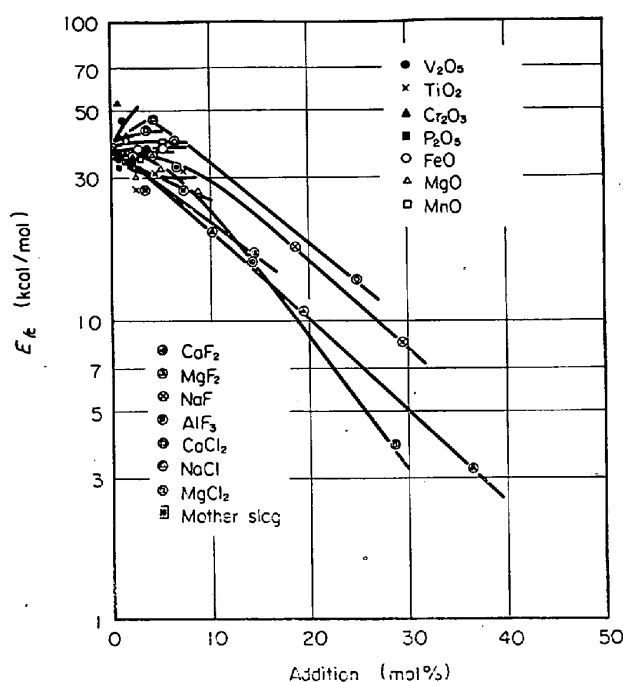


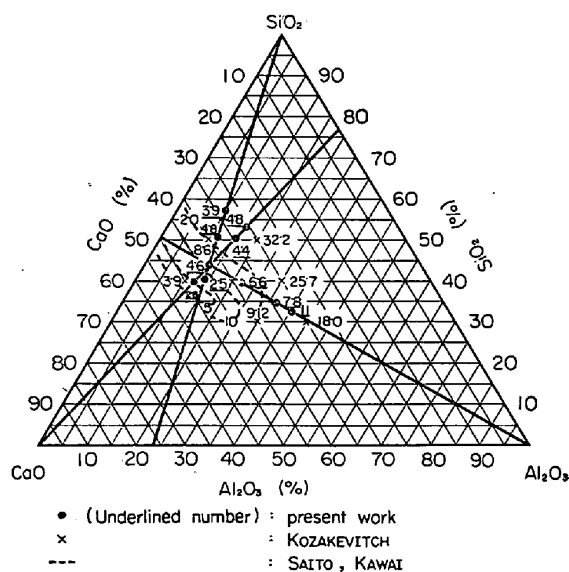
Fig. 33. Effect of additions on the conductivity of CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag at 1400°C.

Fig. 34. Dependence of additions on E_k .

の関係を Fig. 34 に示す。電導性を顕著に良好とするものとしては、 Cr_2O_3 、 CaF_2 、 NaF 、 MgF_2 、 AlF_3 があり、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 TiO_2 、 P_2O_5 などともわずかに電導性を高めているが、 V_2O_5 は効果がはつきりせず、塩化物は少量添加では電導性を悪くするようであるが多量に添加すれば電導性を著しく良好にする。こうした効果は E_k についても説明されるのであるが、添加物のうちでは Cr_2O_3 および V_2O_5 の効果が特異である。すなわち Cr_2O_3 は電導性を良好にするが E_k も増大し、粘性も高くするから単なるイオン電導機構では説明が困難な影響をおよぼす。また V_2O_5 については電導性におよぼす効果がはつきりせず、電気誘導の大きな特異な融体であるが、粘性は顕著に低下する。このような添加物の効果については、さらに広範な組成で測定して検討する必要がある。

2.7 測定結果の文献値との比較

はじめに粘性係数の測定結果について文献値との比較を行なう。まず $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系についてであるが、Fig. 1~3 より 1500°C における滓の粘性係数を求め、状態図上に示したのが Fig. 35 である。この系については数多くの測定結果が報告^{16)~21)} されているのであるが、ここでは齊藤ら²¹⁾ および KOZAKEVITCH²⁰⁾ のものを併記した。図のごとく SiO_2/CaO 比が約1より小さい組成域における測定値は比較的良好に文献値と近似するのであるが、この比が1より大きい組成域の測定結果はかなり異なっている。この点に関しては一般に、

Fig. 35. Viscosity coefficient of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag at 1500°C .

network modifier の効果は滓が酸性であるほど顕著であるといわれていることから考えて、試料滓中に存在する不純物含量の差異に起因するものであろう。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に FeO を添加した四元系については、anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) および gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) を一成分として鉄ルツボ中で測定した RÖNTGEN らの報告²²⁾ があるが、組成範囲が異なっており、数値をあげて比較することはできない。しかし FeO 量の増加にともなう粘性が低下するという傾向は本実験結果と同様である。 MnO を添加した四元系については田辺らの報告²³⁾ がある。彼らの測定結果から比較的本実験組成に近い溶融滓の粘性係数を引用し Fig. 9 中に示したが、本測定結果とはかなりの相違が認められる。この原因としては、彼らは測定系に黒鉛材料を使用しており、粘性検出部構成材料の差異が考えられる¹⁵⁾。また MgO を添加した四元系については多くの報告^{24)~28)} がある。Fig. 10 中には代表的なものとして MACHIN らの測定結果²⁸⁾ を引用したが、粘性低下の効果は同程度であり、活性化エネルギーもほぼ等しい値を与えている。

V_2O_5 、 P_2O_5 あるいは Cr_2O_3 を加えた四元系について粘性を測定した報告はみあたらないようである。ただ Cr_2O_3 についてはほかの系でその効果が検討され、溶融滓の粘性を高めることが報告⁹⁾ されている。 TiO_2 を含む四元系については、高 TiO_2 側での測定例²⁹⁾ はあるが本実験組成とは異なっており直接比較することは困難である。しかし TiO_2 を添加することにより滓の粘性が低下するという傾向は文献例と同様であつた。

基本三元系に NaF あるいは AlF_3 を加えた四元系に

ついて粘性測定を行なつた報告はみあたらないが、 CaF_2 あるいは MgF_2 を加えた系については $\text{BILLS}^{13)}$ および $\text{KOZAKEVITCH}^{30)}$ の報告がある。KOZAKEVITCH は CaF_2 よりも MgF_2 の方が粘性低下作用が大きいと報告しており、本測定結果とは逆の順位を与えている。BILLS の測定は本実験組成と類似の滓について行なわれているが、滓の不純物含量の相違によるものか、本結果よりも高い粘性係数を与えている。しかし粘性低下の効果については本実験結果とほぼ同程度である。

CaCl_2 あるいは MgCl_2 を加えた四元系について粘性測定を行なつた文献はみあたらないが、 NaCl を加えた系については中谷らの報告³¹⁾がある。彼らは、 NaCl を添加することにより滓の粘性が低下することを報告しているが、測定が黒鉛検出体を用いて行なわれており、本実験結果と比較することは困難である。

次に電導度についてであるが、二元系^{9)32)~38)} あるいは三元系^{39)~44)} 溶融滓について測定した報告は多いが、四元系についてはあまり測定されておらず³⁹⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾本測定と類似の組成の滓について測定された報告は 2, 3 にすぎない。さらにこれら文献では測定に用いられた電極のほとんどが黒鉛あるいは純鉄製であり、測定時に滓中に浸漬された電極の深さも 5 mm 前後で浅く、測定精度上問題もある⁵⁰⁾が、一応これら文献との比較を試みる。

まず $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系については古く MARTIN ら⁴²⁾によつて測定がなされ、 1400°C において $0.1\sim0.4$ mho/cm の値が得られており、本測定結果とよく近似している。また足立ら³⁹⁾は、 $\text{CaO}(33.5)\text{-SiO}_2(57.3)\text{-Al}_2\text{O}_3(9.2)$ 系で測定し、 1400°C で約 0.3 mho/cm を得ており、本測定における $\text{CaO}(32.2)\text{-SiO}_2(57.4)\text{-Al}_2\text{O}_3(10.4)$ 系の 1400°C における値 0.27 mho/cm とよく一致した結果を報告している。しかし比電導度の温度依存性については、本実験結果ほど高温域と低温域で異なつてはいない。

基本三元系に MnO を加えた四元系については田辺らの報告⁴⁵⁾がある。彼らは $\text{CaO}(45)\text{-SiO}_2(40)\text{-Al}_2\text{O}_3(10)\text{-MnO}(5)$ 系について、 1400°C で 0.187 mho/cm を与えており、本測定結果 (約 $0.3\sim0.4$ mho/cm) よりは低い。また電導の活性化エネルギーについても彼らは約 10 kcal を得ており、本実験の約 30 kcal に比べてはるかに低い値である。 MgO を加えた四元系については足立ら³⁹⁾の測定結果がある。組成範囲は少し異なるが、 1400°C 付近で約 0.1 mho/cm 程度の値であり、本測定結果よりは低い値である。これは彼らの測定周波数が 400c/s と低く、周波数依存性がのぞかれていないためであろう⁵⁰⁾。しかし電導度の温度依存性は本結果と類似しており、 MgO が電導性を良好にする効果を有することについても同様の結論である。

2.8 滓中における電導イオンの移動停止温度について

前述のごとく、滓の比電導度は高温溶融域と低温固相域とでその温度依存性が異なる。そこで Arrhenius plot した図において、各温度域における温度依存性を延長した直線の交点を求めれば (図中、破線で延長し、その交点の温度が記してある)、溶融滓の電導機構がイオン電導であるかぎり、この交点は滓中における電導イオンの移動が抑止される温度を示すものと考えられ、物質移動を考察する場合には滓の凝固温度に相当するものである。今、この温度の添加物依存の程度をまとめてみれば Table 4 のようである。

下表のごとく、各添加物の凝固温度への影響は、前項において述べた粘性あるいは電導性への影響とよく対応している。したがつて各添加物が滓の物性におよぼす影響を考察する際には、この溶融温度変化の効果も考慮する必要がある。

2.9 測定結果の総括

まず粘性測定実験により得られた結果をまとめれば、以下のようである。

Table 4. Dependence of additions on the diversion point of conductivity in Arrhenius plot.

Addition (mol%)	Diversion point ($^\circ\text{C}$)	Addition (mol%)	Diversion point ($^\circ\text{C}$)	Addition (mol%)	Diversion point ($^\circ\text{C}$)	Addition (mol%)	Diversion point ($^\circ\text{C}$)
Mother slag	1360	$\text{V}_2\text{O}_5(1.16)$	1380	$\text{TiO}_2(4.55)$	1310	$\text{MgF}_2(36.4)$	1002
$\text{FeO}(1.40)$	1301	" (2.06)	1370	" (7.90)	1310	$\text{AlF}_3(3.82)$	1253
" (2.90)	1302	" (3.63)	1368	$\text{NaF}(18.6)$	1260	" (7.36)	1160
" (5.10)	1293	$\text{Cr}_2\text{O}_3(0.68)$	1340	" (29.4)	1205	" (14.3)	1250
$\text{MnO}(1.45)$	1300	" (1.38)	1350	" (47.8)	<1050	$\text{NaCl}(0.83)$	1382
" (2.91)	1295	" (2.45)	>1500	$\text{CaF}_2(6.66)$	1275	" (1.80)	1355
" (5.11)	1265	$\text{P}_2\text{O}_5(0.74)$	1397	" (14.2)	1275	$\text{CaCl}_2(2.61)$	1395
$\text{MgO}(2.50)$	1290	" (1.47)	1397	" (28.5)	1213	" (4.28)	1335
" (5.00)	1282	" (2.60)	1277	$\text{MgF}_2(10.2)$	1125	" (18.7)	1310
" (8.67)	1280	$\text{TiO}_2(2.58)$	1298	" (19.3)	1038	$\text{MgCl}_2(3.50)$	1385

1) 製錬滓の基本系である $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系熔融滓の粘性におよぼす各成分酸化物の影響についてみれば Al_2O_3 あるいは SiO_2 量を増すことにより滓の粘性は高くなり、 E_η も増大するが、 CaO 量を増した場合には粘性は低下し、 E_η も減少する。すなわち熔融滓中 Al^{3+} および Si^{4+} は network former として作用し、 Ca^{2+} は network modifier として作用する。しかし粘性係数はまた、滓の熔融温度との関連においても考察する必要がある、この結果もあまり熔融温度を移動させない範囲における成分変化に対して成立するものである。

2) $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ 熔融滓の粘性におよぼす各種添加物の効果は以下のようなものである。

FeO 、 MnO あるいは MgO は粘性を低下させるが、 E_η は増加する。また V_2O_5 、 TiO_2 あるいは P_2O_5 も粘性低下の効果を有するが、 E_η は増大する。 Cr_2O_3 は粘性を著しく高め、 E_η も 1.5 mol% 付近から傾向が逆転する。したがって Cr_2O_3 含有滓の構造はより複雑なものと思われる。

NaF 、 CaF_2 、 MgF_2 あるいは AlF_3 を加えることにより粘性は顕著に低下し、粘性低下の効果は等 mol 添加において $\text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{AlF}_3 > \text{NaF}$ の順であつた。この AlF_3 の順位については、他のフッ化物に比べて測定中におけるフッ素の蒸損が著しく大きく、フッ素源として加えた AlF_3 中の Al^{3+} が network former として作用するためと思われる。 E_η はフッ化物添加量の増加とともに減少し、同一モル数に対する E_η の減少割合はほとんどフッ化物の種類に関係しないようである。

NaCl 、 CaCl_2 あるいは MgCl_2 の添加によつても粘性は顕著に低下し、その効果は NaCl が大きく、 CaCl_2 と MgCl_2 とは同程度であつた。測定中における塩素の損失は NaCl の場合がもつとも大きく、約 7 割が損失した。 E_η はいずれの塩化物を添加した場合においても添加量とともに増大する。

このように、添加により粘性は低下するが E_η は増大するという傾向は酸化物の場合にも得られており、熔融滓の液体構造を考察するうえで留意すべきであろう。

3) いずれの滓においても、熔融域における粘性係数の温度依存性は Arrhenius relation を満足し、Andrade の式によく適合する。

次に比電導度測定により得られた結果をまとめれば、以下のようなものである。

1) 滓の比電導度の温度依存性は高温熔融域と低温固体域とで大きく異なる。熔融域における電導度は、ほとんどの滓において $\kappa = A \cdot \exp(-E_\kappa/RT)$ なる式を満足するが、固体域ではこの式を満足しないものも多い。

2) 熔融滓の比電導度は $0.1 \sim 3 \text{ mho/cm}$ 程度であり電導の活性化エネルギーも $3 \sim 50 \text{ kcal}$ であつて熔融滓のイオン性を支持している。しかし固体域に入ると電導度は急激に低下し、滓の高粘性化にともなつて電導イオンの移動が急激に抑止されるものと推察される。

3) すなわち熔融滓の電導はイオン電導が主体であつて、主電導荷搬体は Ca^{2+} と考えられるが、ほかに Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ……など添加物の解離による金属イオンも一部電導に関与しているものと思われる。

4) こうしたイオン電導が起こりがたいと考えられる低温固体域においてもかなりの高電導性を示す滓があり、半導体的な電子電導を行なうものと推察される。

5) 電導イオンの移動停止温度は比電導度の温度依存性を示す図から推測されるが、滓の物性におよぼす添加物の効果をみるうえで、このイオンの移動停止温度におよぼす添加物の効果を考慮する必要がある。

6) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系では、 Al_2O_3 および SiO_2 は電導性を悪くし、 CaO は良好にする。すなわち Ca^{2+} が主電導イオンであつて、アルミニウムおよびケイ素イオンは移動して電導にあずかるには大きすぎる形体の陰イオン種を形成しているものと思われる。電導度および電導の活性化エネルギーは $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ との関係においてよく整理され、この比が滓の構造の構成と密接な関係を有するものと考えられる。

7) $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ 熔融滓の電導性におよぼす各種添加物の効果については、以下のごとくまとめることができる。

CaF_2 、 MgF_2 、 NaF 、 AlF_3 ；これらフッ化物を添加することにより滓の電導性は著しく良好となり、添加量の増加とともに E_κ は低下する。すなわちフッ化物の添加により、電導イオンは増加し、さらに電導イオンの移動抵抗を減少させるような液体構造の構成に変化が起こるものと思われる。

MgO 、 TiO_2 、 P_2O_5 ；添加量の増加とともに電導性は良好となり E_κ も減少するが、フッ化物ほど効果は大きくなく、多量に添加するほどその効果を減ずるようである。電導イオンの増加も考えられるが、電導イオンの移動抵抗を減少させる効果が大きいものと推察される。

FeO 、 MnO ；添加により電導性は良好となるが、 E_κ はほとんど変化しない。したがって電導イオンは増加するが、イオンの移動抵抗を左右するほどの滓の構造変化は起こっていないものと思われる。

Cr_2O_3 、 V_2O_5 ； Cr_2O_3 の添加により電導性は著しく良好となるが、 E_κ も増大してイオン電導機構だけでこの効果を説明することは困難である。 V_2O_5 の効果ははつ

きりせず, V_2O_5 を含有する溶融滓は電気誘導が異常に大きな融体であることを観測したにすぎない。

$CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$; 少量の添加ではわずかに電導性が悪くなり, E_s も増大する. しかし多量を添加すれば著しく電導性は良好となり, E_s も減少してフッ化物と同様の効果を有する。

8) NaF , MnO あるいは $CaCl_2$ を多量に添加した滓では一部電子電導が関与し, TiO_2 , FeO , P_2O_5 , AlF_3 , $NaCl$ あるいは $MgCl_2$ を多量に添加した場合にもその可能性がある。

3. 溶融滓における粘性と電導性の関係について

3.1 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系

同一組成の溶融滓について, 各温度における粘性係数と比電導度との関係を求めると, Fig. 36 に一例を示すような関係が得られる. 図のごとく同一組成の溶融滓においては, 粘性係数が大きくなるほど比電導度は小さくなり, ほぼ $\eta \cdot \kappa = \text{const.}$ なる Walden の法則⁴⁷⁾を満足していて, 粘性流動の機構と電導機構の間に相互に密接な関連を有することが予想される. すなわち常温における水溶液の電導理論から類推すれば, 温度の降下とともに滓の粘性係数は大となるのであるから, 滓中における粘性流動の単位構造も当然温度の低下とともに大きくなっているものと推察され (silicate, aluminate あるいは aluminosilicate anion group の重合度が温度降下にもなつて増すものと考えられる), このような温度の低下に

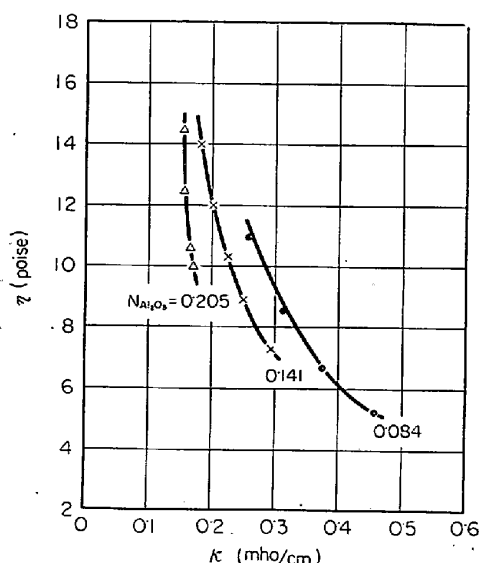


Fig. 36. Examples of the relation between the viscosity coefficient and conductivity of the same composition slag in $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ system.

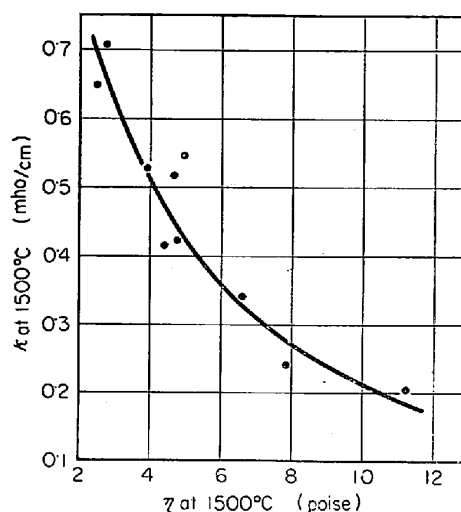


Fig. 37. Relation between the viscosity coefficient and conductivity of molten $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slag at 1500°C.

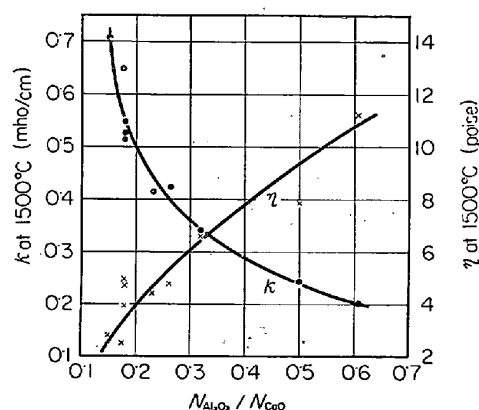


Fig. 38. $N_{Al_2O_3}/N_{CaO}$ dependence of the viscosity coefficient or the conductivity of molten $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ at 1500°C.

ともなう溶融滓の網目構造の発達, 主電導荷搬体と考えられる Ca^{2+} の移動抵抗を増大するために Ca^{2+} の易動度は減じ, 電導度が低下するものと解釈される。

また各組成の溶融滓について, 温度 1500°C における粘性係数と比電導度との関係を求めたのが Fig. 37 である. 図のごとく η_{1500} と κ_{1500} とは互にほぼ反比例し, その傾向はよく整理されていることからすれば, 本組成範囲における粘性流動および電導の機構は本質的には変化していないものと推察される。

滓組成との関連をみるために, 1500°C における粘性係数あるいは比電導度と $N_{Al_2O_3}/N_{CaO}$ との関係を示したのが Fig. 38 である. ほかに同様にして N_{CaO}/N_{SiO_2} あるいは $N_{CaO}/(N_{SiO_2} + N_{Al_2O_3})$ との関係も求めてみたのであるが, これらの比とはうまく関連づけられなかつた. この Fig. 38 からすれば, 本実験組成範囲内にお

いては、粘性係数および比電導度は熔融滓中の Al_2O_3 の挙動と密接な関係を有することが推察される。このように上記の諸物性値におよぼす滓中の Al_2O_3 の影響が相当に大きいという点についてはすでに、KOZAKEVITCH が三元系の粘性測定実験²⁰⁾において認めている。すなわち熔融滓中における Al_2O_3 は両性的性質を示すのであるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比の低いときには Al_2O_3 の粘性への影響は SiO_2 と同様であつて、 SiO_2 と同様の網目構造を構成し、網目中における Al 原子は Si 原子と同様の位置を占めると考えている。

しかしながら、厳密な意味で Al_2O_3 が SiO_2 と同様の働きを示すものであるならば、 η および κ は $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ となんらかの関連性をもつはずであるが、これについては前述のごとく、関連性をみいだすにはいたらなかった。したがつて Al_2O_3 の挙動についてはさらに考察する必要がある。そこでここでは、測定結果と矛盾しない程度にこの点を推察する。まず $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における網目構造の主体は SiO_2 であつて、これに Al_2O_3 が付随する。これらの網目構造を切断するものは CaO であつて、この CaO がケイ素およびアルミニウム・イオンと酸素アニオンとの配位状態を支配する。すなわち CaO は熔融滓中の silicate, aluminate および aluminosilicate anion group の大きさを支配することになる。ところが CaO とそれぞれの anion group 形成体との作用に程度の差があるものとすれば、 CaO 量とほかの成分との量的平衡関係によつてそれぞれの anion group の形成状況が異なることになり、物性値の差異を説明することが可能となる。このことを $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ の場合について、Table 5 の熱力学的データを参考に推察してみよう。

まず $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系に少量の CaO が添加された場合を考えてみれば、 CaO は優先的に SiO_2 に作用して

silica network を切断する。したがつてこの滓における流動単位は比較的大きな silicate および aluminosilicate anion group と考えられるが、これらの量的関係は CaO 量に依存する。ついで多量の CaO が存在する場合であるが、ある SiO_2 当量以上に存在する CaO は aluminosilicate 結合をも切断するために流動単位は比較的小さくなり、silicate および aluminate anion group が主流動単位を構成するが、この量的関係も CaO 量に依存する。上記の熱力学的データは結晶について得られたものであるから、滓に直接適用するについては問題もあるが、 CaO と SiO_2 の量的バランスによつて滓の構造単位の形体の犬略が決定され、さらに CaO と Al_2O_3 との量的関係によつて滓の構成単位の量的関係が変化するものと考えれば、本実験のごとく、 CaO , $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ なる滓中では silicate anion group が主流動単位を構成するが、 CaO 量によつて aluminosilicate と aluminate anion group の量的関係が異なり、これが副流動単位とも称すべき anion group を形成して諸物性に影響を与えるものと推測される。このような推測については、次項で述べる粘性係数と比電導度の換算式における係数 a および b が、 $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ および $(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})$ と関連した値として試算した場合にもつとも適合性がよいことも矛盾していないと考えられる。

さらに粘性流動の活性化エネルギーと電導の活性化エネルギーとの関係を示したのが Fig. 39 である。図中に示したように $E_\eta/E_\kappa = 1.37$ であつて、 E_η のほうが E_κ より大である。これは粘性流動の単位が silicate あるいは aluminosilicate anion group であつて、電導荷搬体と考えられる Ca^{2+} よりはるかに大きなイオン形体をなしているためであろう。また E_η と E_κ はほぼ比例関係にあり、粘性および電導の機構が本組成範囲内で変化していないことを示すものと考えられる。

Table 5. ΔF_f° and ΔH_f° for the formation of binary compounds in CaO , SiO_2 and Al_2O_3 system, at $1800^\circ\text{K}^{48)}$.

Reaction	ΔH_f° (cal/ mol)	ΔF_f° (cal/ mol)
$3\text{CaO}(\text{c}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$	-3900	-15290
$\text{CaO}(\text{c}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$	-4550	-11910
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + \text{SiO}_2(\text{c}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(\text{c})$ (silimanite)	-47870	-44900
(andalusite)	-41270	-39750
(kyanite)	-39470	-34920
$\text{CaO}(\text{c}) + \text{SiO}_2(\text{c}) \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{c})$ (wollastonite or pseudo-wollastonite)	-21150	-19640
$2\text{CaO}(\text{c}) + \text{SiO}_2(\text{c}) \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\beta)$	-23190	-33860
$3\text{CaO}(\text{c}) + \text{SiO}_2(\text{c}) \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{c})$	-22230	-32470

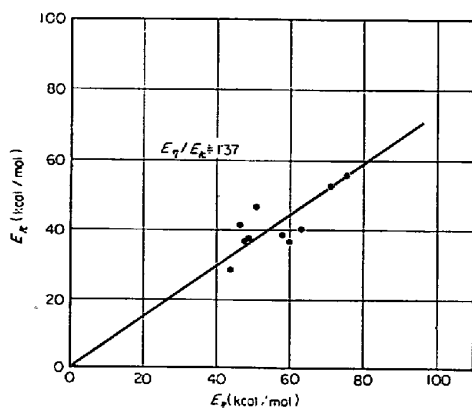


Fig. 39. Relation between the activation energy for viscous flow and for the electrical conduction of molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag.

3.2 $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]\text{-oxide (FeO, MnO, MgO, V}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2)$ 系

各酸化物を添加した熔融滓について、同一組成の滓においては三元系同様にほぼ Walden の法則が成立する。しかし、 1500°C における粘性係数と電導度の関係については Fig. 40 に示すように、添加物によつて異なつた傾向を示すものが存在する。すなわち V_2O_5 および Cr_2O_3 がそれであつて、他の酸化物添加の熔融滓とは大きく異なつた傾向を示し、熔融滓の液体構造への寄与が他の酸化物とは相違することを推察させる。このことは他の酸化物を添加した滓の κ_{1500} が、ほぼ等しい値を示している本質的には mother slag の構造を維持しているものと思われるのに対して、 V_2O_5 を添加した滓では κ_{1500} は小さく、 Cr_2O_3 を添加した滓では異常に大きな値が得られていることから推察される。

また η_{1500} と κ_{1500} との関係は先の三元系の場合と少し異なつていて、 κ_{1500} に対して η_{1500} はほぼ比例して減

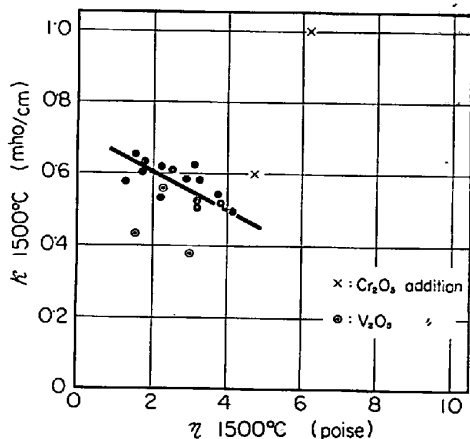


Fig. 40. Relation between the viscosity coefficient and conductivity of molten $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]\text{-oxide}$ addition slag.

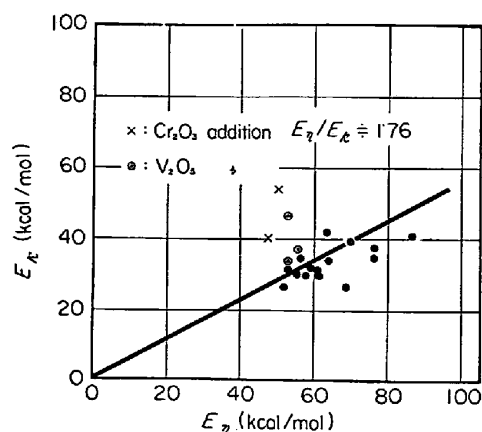


Fig. 41. Relation between the activation energy for viscous flow and for electrical conduction of molten $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]\text{-oxide}$ addition slag.

少する。このことは、 V_2O_5 および Cr_2O_3 を除けば、各添加物の存在によつても滓の構造は本質的に mother slag の構造と相違するものではなくて、むしろ電導荷搬体が増加することの効果が顕著に現われるためであろう。

Fig. 41 に E_η と E_σ の関係を示す。 $E_\eta/E_\sigma = 1.76$ であつて、先の三元系に比べればわずかに大きな値となつている。これは粘性の流動単位が大きくなつたというよりはむしろ、各酸化物の添加によつて電導に関与すると考えられる金属イオンの半径⁴⁸⁾が、 Ca^{2+} のそれよりはいずれも小さいために電導の活性化エネルギーが減少

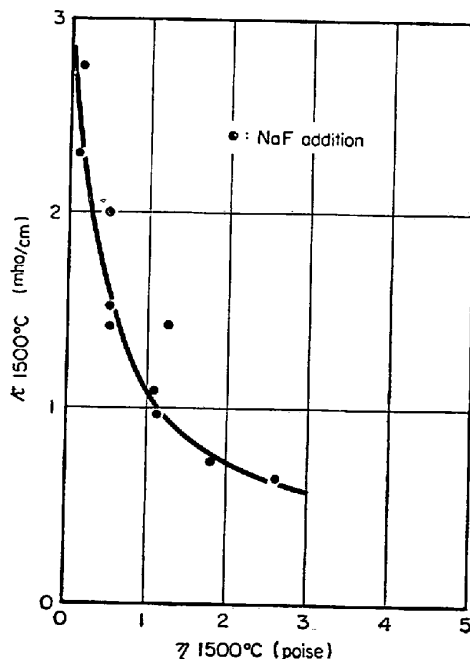


Fig. 42. Relation between the viscosity coefficient and conductivity of molten $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]\text{-fluoride}$ addition slag.

するからであろう。またこの図においても、 V_2O_5 および Cr_2O_3 を添加した熔融滓については異常性がみられる。

3.3 [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-fluoride(NaF, CaF₂, MgF₂, AlF₃) 系

各フッ化物を添加した場合においても、同一組成の滓についてはほぼ Walden の法則が成立する。また温度 1500°C における粘性係数（外挿値）と比電導度の関係も Fig. 42 に示すように前三元系の場合と類似の傾向を示している。なお NaF を添加した熔融滓は、この傾向からわずかにはずれて高電導性を示しているが、これは 2.4 で述べたように、イオン電導だけでなく電子電導も関与しているためであろう。

Fig. 43 に E_η と E_κ の関係を示す。この関係は前述の酸化物系融体の場合とは異なり、 $E_\eta = E_\kappa$ で、かつ E_η と E_κ の関係を示す直線は原点を通っていない。これは前述のごとく、フッ化物を多量に含有する滓ほど電子

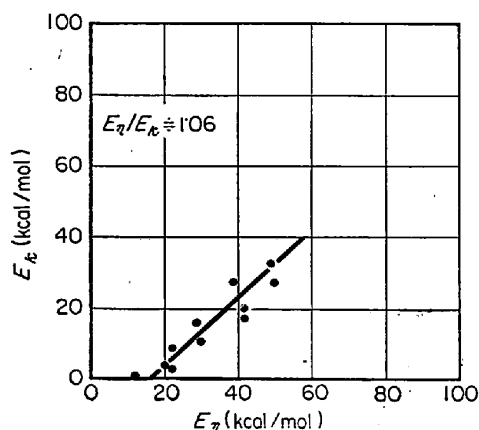


Fig. 43. Relation between the activation energy for viscous flow and for electrical conduction of molten [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-fluoride addition slag.

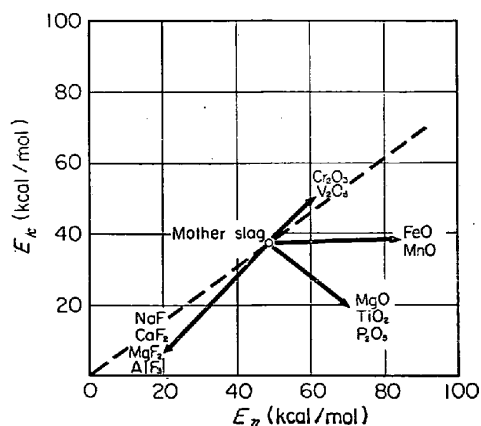


Fig. 44. The shift of E_η - E_κ relation of mother slag by the addition.

電導の寄与が大となるために、電導の活性化エネルギーがイオン電導機構のみと考えた場合よりも小さな値として得られるためであろう。さらに添加したフッ化物は強力な network modifier³⁰⁾であるために、粘性流動を支配する anion group がほとんど切断されて流動単位が小さくなり（粘性係数は低い値が得られている）、電導荷搬体の大きさと類似してきたための効果も考えられよう。

3.4 CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)系熔融滓の E_η - E_κ 関係におよぼす各種添加物の影響

Mother slag の E_η - E_κ 関係を基準点にとり、各添加物含量を増加した場合に E_η - E_κ 関係がどの方向に移行するかの概略を示したのが Fig. 44 である。この傾向の各 group は前項で電導度におよぼす影響についてまとめたそれぞれの group とよく対応している。とくに異常なものとしては V_2O_5 と Cr_2O_3 があり、FeO や MnO も複雑な挙動を示すものである。熔融滓の構造変化におよぼす各種添加物の効果を考察するうえでの一資料となろう。

4. 熔融滓の粘性係数と比電導との換算

4.1 補間式の導入

熔融滓の粘性係数および比電導度については、前項で述べたように(1)、(2)式が成立する。そこで今、(1)および(2)式を関連づけるべく(3)式のごとき補間式⁴⁹⁾を導入する。

$$\begin{aligned}
 \log \eta &= a + b \cdot \log \kappa \quad \dots\dots\dots (3) \\
 \left\{ \begin{aligned} a &= \log A_\eta + (E_\eta/E_\kappa) \cdot \log A_\kappa \\ b &= -(E_\eta/E_\kappa) \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

この補間式の適否を確認するために、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系についての実測値を代入して求めた結果を Table 6 に示す。

Table 5のごとく、この補間式の適合性はきわめて良好であるから、(3)式右辺の係数 a および b を、粘性あるいは電導性に関する実測値以外のものによって決定することができるならば、(3)式を用いて粘性係数および比電導度を相互に変換することが可能である。さらに係数 a および b は滓組成に関する値として決定されることが望ましく、また実際に測定を行なううえにおいては、電導度を測定の方が粘性測定よりも比較的容易で、かつ精度も得られるものと思われるから、電導度測定を行なつて粘性係数が算出できれば大変便利である。そこで前述の実測値を用いて比電導度から粘性係数を算出を試み、計算結果と実測の粘性係数を比較して係数 a および b を滓組成に関する値として決定することとした。

Table 6. Relation between the observed viscosity coefficient and the calculated one from the measured conductivity with equation (3), at 1500°C.

No	$\eta_{\text{obs.}}$ (poise)	$\log \eta_{\text{obs}}$	κ_{obs} (v/cm)	$\log \kappa_{\text{obs}}$	$\log A_{\eta}$	$\log A_{\kappa}$	$-b$	a	$b \cdot \log \kappa_{\text{obs}}$	$\frac{a+b}{\log \kappa_{\text{obs}}}$	$\eta_{\text{cal.}}$ (poise)
9	6.60	0.820	0.341	-0.467	-5.37	5.22	1.10	0.347	0.512	0.859	7.2
10	7.84	0.894	0.242	-0.616	-7.85	5.85	1.36	0.080	0.835	0.915	8.2
11	11.2	1.05	0.203	-0.693	-8.25	6.15	1.36	0.107	0.941	1.048	11
12	4.92	0.692	0.547	-0.262	-6.43	4.45	1.50	0.234	0.529	0.763	5.8
13	2.47	0.393	0.648	-0.188	-5.02	3.31	1.55	0.105	0.291	0.396	2.5
14	4.65	0.668	0.517	-0.287	-5.29	4.28	1.30	0.278	0.373	0.651	4.5
15	3.90	0.591	0.527	-0.278	-7.20	4.70	1.57	0.162	0.436	0.598	4.0
16	2.78	0.444	0.706	-0.151	-5.29	4.95	1.13	0.297	0.171	0.468	2.9
17	4.40	0.644	0.415	-0.382	-5.23	4.14	1.31	0.184	0.500	0.684	4.8
18	4.77	0.679	0.423	-0.374	-6.70	4.14	1.64	0.072	0.612	0.684	4.8

4.2 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系

本系においては前述のごとく、滓中の Al₂O₃ 量および SiO₂ と CaO のバランスによつて物性が大きく影響されるものと思われる。このような推測から種々の試算を行なつた結果、以下の値を採用した場合がもつとも実測値との適合性がよいと思われたので a および b を次のように決定した。

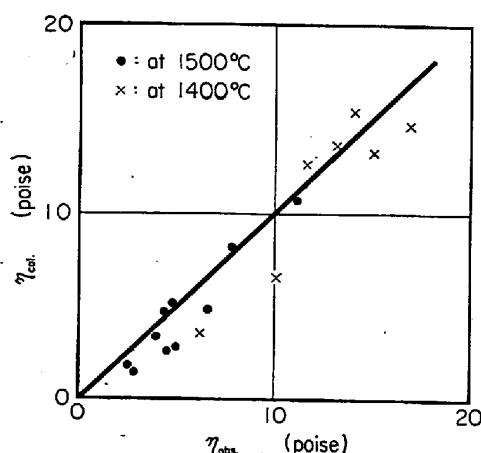
$$a = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$b = -[1.37 + 2(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})]$$

ここで 1.37 という値は Fig. 39 の E_{η}/E_{κ} の値を採用した。したがつて三元系溶融滓における粘性係数と比電導度は、次式で関連づけられることになる。

$$\log \eta = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - [1.37 + 2(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})] \cdot \log \kappa \quad (4)$$

上式に実測の比電導度の値を代入して粘性係数を算出し、実測の粘性係数との比較を行なつたのが Fig. 45 である。図にみるように計算値と実測値との近似はかなり良好であつて、粘性係数の概略値としては十分使用に耐える値が得られている。

Fig. 45. Calculated viscosity coefficient compared with observed one, in molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag.4.3 [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-oxide(FeO, MnO, MgO, Cr₂O₃, V₂O₅, P₂O₅, TiO₂) 系

この系についても補間式(3)を適用するのであるが、計算の結果では、 a および b を以下のごとく定めた場合がもつとも実測値との近似が良好であつた。

$$a = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \pm N$$

$$b = -[1.76 + 2(\sum N_{\text{former}} - \sum N_{\text{modifier}})]$$

ここで $\pm N$ は添加酸化物のモル分率であつて、network former と考えられる酸化物 (Cr₂O₃, P₂O₅) については正符号を、network modifier と考えられる酸化物 (FeO, MnO, MgO, V₂O₅, TiO₂) については負符号をとるものとする。ただしこの分類は前項の粘性測定結果を参考にして決定したものである。また $\sum N_{\text{former}}$ は ($N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{added former}}$) を、 $\sum N_{\text{modifier}}$ は ($N_{\text{CaO}} + N_{\text{added modifier}}$) を表わすものとし、1.76 は Fig. 41 における E_{η}/E_{κ} の値である。

したがつて実測の比電導度から粘性係数を算出するには、次式を適用することになる。

$$\log \eta = [(1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \pm N] - [1.76 + 2(\sum N_{\text{former}} - \sum N_{\text{modifier}})] \cdot \log \kappa \quad (5)$$

上式を適用して算出した粘性係数値と実測値との比較を Fig. 46 に示す。図のごとく実測値との近似はかなり良好であつて、概略値としての使用に耐えるものと思われるが、V₂O₅ および Cr₂O₃ 添加の滓については近似がよくない。V₂O₅ および Cr₂O₃ は溶融滓の構造、あるいは電導機構に対して他の添加酸化物とは異なつた影響をおよぼすために、(5)式には適合しないのであろう。

4.4 [CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)]-fluoride(NaF, CaF₂, MgF₂, AlF₃) 系

本系においては前述のごとく、フッ素の蒸損、高温では数 poise 以下の低粘度を示す、電子電導の関与などの諸問題があつて、ほとんどの滓に共通するような a および b を求めることはできなかつた。すなわちフッ化物添

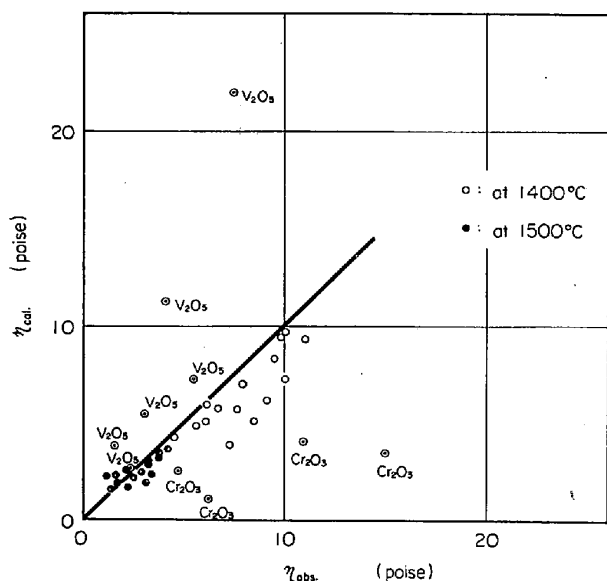


Fig. 46. Calculated viscosity coefficient compared with observed one, in molten $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]$ -oxide addition slag.

加量の多少によつて、電子電導の寄与率あるいは流動単位の構成に差異があらわれるために、一つの式に統一することが困難なのであろう。

したがつてここでは、前項と類似の形式に、 a および b を以下のごとく決定した場合の計算結果をあげておくことにする。

$$a = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{fluoride}}$$

$$b = -[1.06 + 2(N_{\text{SiO}_2} - \Sigma N_{\text{modifier}})]$$

ここで $\Sigma N_{\text{modifier}}$ は $(N_{\text{CaO}} + N_{\text{fluoride}})$ を表わすものとし、1.06 は Fig. 43 における E_η/E_κ の値である。

すなわち

$$\log \eta = [(1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{fluoride}}] - [1.06 + 2(N_{\text{SiO}_2} - \Sigma N_{\text{modifier}})] \cdot \log \kappa \quad \cdots (6)$$

上式による計算結果と実測値との比較を行なつたのが、Fig. 47 である。図のごとく低粘度側ではかなり良好な近似が得られているのであるが、高粘度側での近似はよくない。

4.5 溶融滓の粘性と電導性の関係についての総括

前項で整理した粘性係数および比電導度を用いて、溶融滓における粘性と電導性の関係を考察した。さらに粘性係数と比電導度の相互補間式を導入することにより、これら物性値相互の変換を試み、本実験組成範囲内で一応満足すべき結果を得た。得られた結果は以下のようである。

1) 同一組成の溶融滓については、 $\eta \cdot \kappa = \text{const.}$ なる関係が成立する。

2) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系においては、 Al_2O_3 量と SiO_2 -

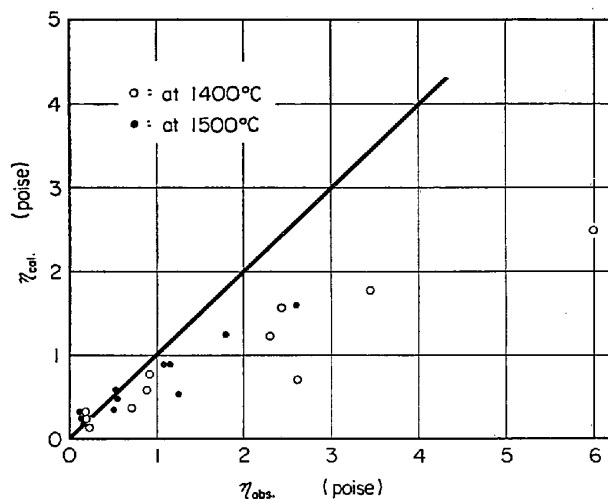


Fig. 47. Calculated viscosity coefficient compared with observed one, in molten $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]$ -fluoride addition slag.

CaO のバランスが物性に大きく影響する。また $E_\eta/E_\kappa = 1.37$ である。

3) $\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)$ 滓に酸化物 (FeO , MnO , MgO , P_2O_5 , TiO_2) を添加した系では $E_\eta/E_\kappa = 1.76$ であるが、 V_2O_5 あるいは Cr_2O_3 を添加した滓ではこの関係からはずれ、これら酸化物が滓の液体構造変化におよぼす影響の特異性が推察される。

4) さらにフッ化物 (NaF , CaF_2 , MgF_2 , AlF_3) を添加した四元系においては、 $E_\eta/E_\kappa = 1.06$ であり、電子電導の関与が考えられる。

5) $\log \eta = a + b \cdot \log \kappa$ なる補間式を導入することにより、溶融滓の粘性係数と比電導度の相互変換が、ある組成範囲内において可能である。

6) なお、本実験組成範囲において、概略値として一応使用に耐える粘性係数と比電導度の相互変換を行なうには、上記補間式の係数 a および b を以下のごとく定めればよい。

三元系 $a = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$,
 $b = -[1.37 + 2(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})]$

四元系 (酸化物添加)
 $a = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \pm N$,
 $b = -[1.76 + 2(\Sigma N_{\text{former}} - \Sigma N_{\text{modifier}})]$

四元系 (フッ化物添加)
 $a = (1/2)N_{\text{Al}_2\text{O}_3} - N_{\text{fluoride}}$,
 $b = -[1.06 + 2(N_{\text{SiO}_2} - \Sigma N_{\text{modifier}})]$

5. $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の諸物性値の整理

鉄鋼の精錬反応を速度論的に考察する際に、溶融滓の

諸物性値が必要とされる。しかしながら高温における滓の物性測定には実験技術上の制約があり、実測されている組成範囲は狭い場合が多い。したがって必要とする滓組成での物性値を推定することになり、溶融滓の粘性係数についてはすでに概略値を滓組成から推定する方法も提案^{51)~53)}されている。しかし電導度、密度あるいは表面張力については、まだ推定法は発表されていないようである。そこで筆者らが行なってきた溶融滓の物性測定結果および既存の文献値を整理することにより、CaO-SiO₂-Al₂O₃系溶融滓について、これら諸物性値の概略値を滓組成から推定することを試みた。その手法は理論的に裏づけられてはいないが、ある組成範囲内で密度および表面張力については一応概略値を知るうえで満足すべき結果が得られたので以下に発表し、求めた物性値相互の関係についてもふれることにする。

一般に滓の性質と組成との関係を考察する際に、滓組成の表示として塩基度が常用され、その代表的なものを本三元系に適用すれば以下のごとき表示が得られる。

$$\text{Usual basicity} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{BELL's ratio} = \text{CaO} / (0.94\text{SiO}_2 + 0.18\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{Russian ratio} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + 0.6\text{CaO} / \text{SiO}_2 - 1.19) \dots\dots\dots (9)$$

したがってまず、上の各式による塩基度を求め、各物性値との関連性をみることにする。Fig. 48 および 49 に各塩基度と、密度⁵⁴⁾、表面張力⁵⁴⁾、粘性係数¹⁷⁾²⁰⁾および比電導度⁴²⁾との関係を示す。表面張力、密度および粘性

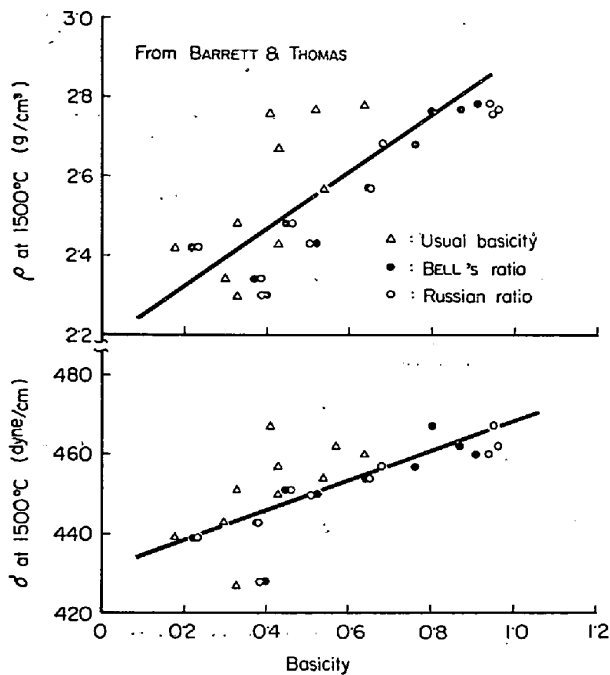


Fig. 48. Relation between the basicity and density or surface tension at 1500°C.

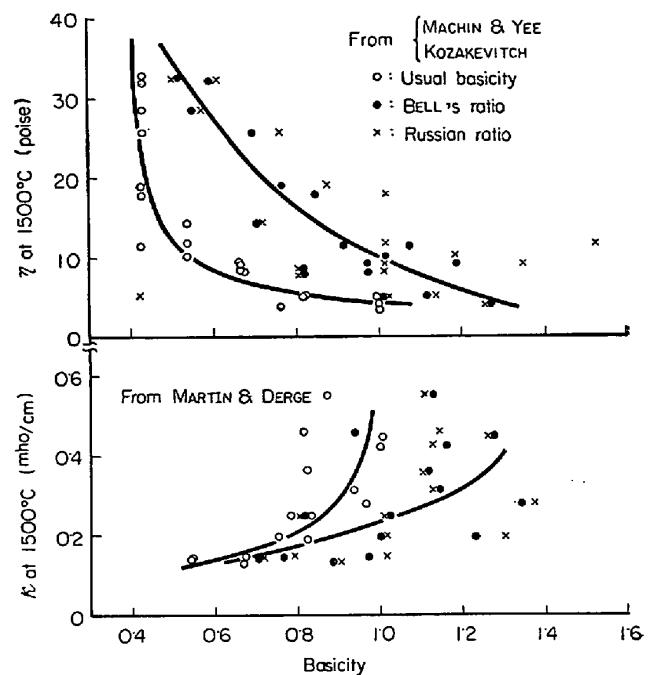


Fig. 49. Relation between the basicity and viscosity coefficient or conductivity at 1500°C.

係数についてはある程度の相関がみうけられるが、物性値の推定に利用できるだけの関連性は得られていない。

そこで次に考えられるのが分子容積による整理である。すなわち滓の物性が滓の構造単位の形体的な大きさに支配されるであろうことは推測にかたくないので、次式による分子容積を算出し、各物性値との関連性をみることにした。

$$V_M = (N_{\text{Al}_2\text{O}_3} W_{\text{Al}_2\text{O}_3} + N_{\text{CaO}} W_{\text{CaO}} + N_{\text{SiO}_2} W_{\text{SiO}_2}) / \rho \quad [\text{cm}^3 / \text{mol}] \dots\dots\dots (10)$$

V_M : 分子容積, N : モル分率

W : 分子量, ρ : 密度

なお、この算出にあたっては、滓の密度が必要であるがこれには後述の N_S を用いて推定した値を採用した。 V_M と諸物性値との関係を Fig. 50 および 51 に示すが、物性値の推定に利用できるだけの関連性は得られていない。

そこで推定法として利用できるさらに精度の高い滓組成の表示法をと考えて、次の N_S なる表示を採用することにした。なお、この N_S は、前項で述べた“滓の物性がSiO₂とCaOのバランスに左右され、さらにAl₂O₃量に対する依存性も大きい”という観点から種々の試算を行なつた結果導入したものである。

$$N_S = N_{\text{CaO}} / (N_{\text{SiO}_2} + \Delta N_{\text{SiO}_2}) + N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta N_{\text{SiO}_2} = 2(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}}); N_{\text{SiO}_2} \geq N_{\text{CaO}}$$

$$= (N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}}); N_{\text{CaO}} > N_{\text{SiO}_2}$$

この N_S と物性値との関係を Fig. 52~55 に示す。密

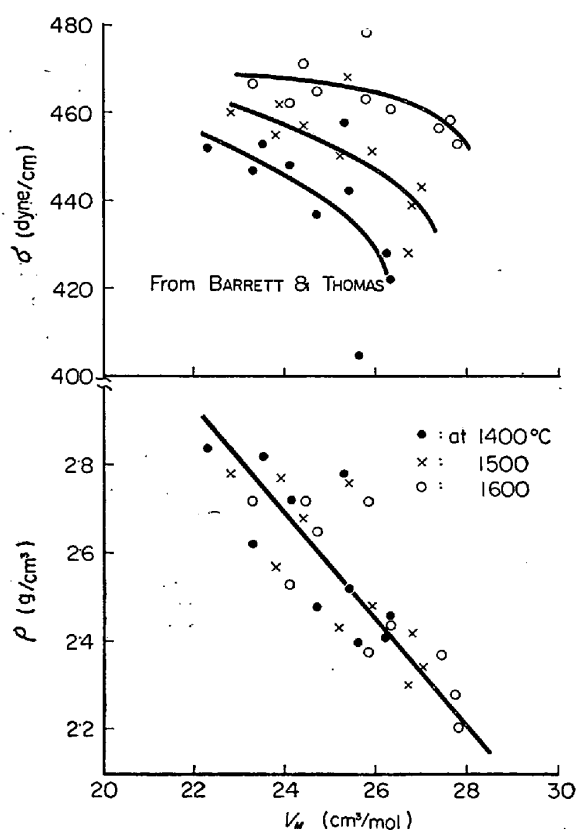


Fig. 50. Relation between molar volume and density or surface tension.

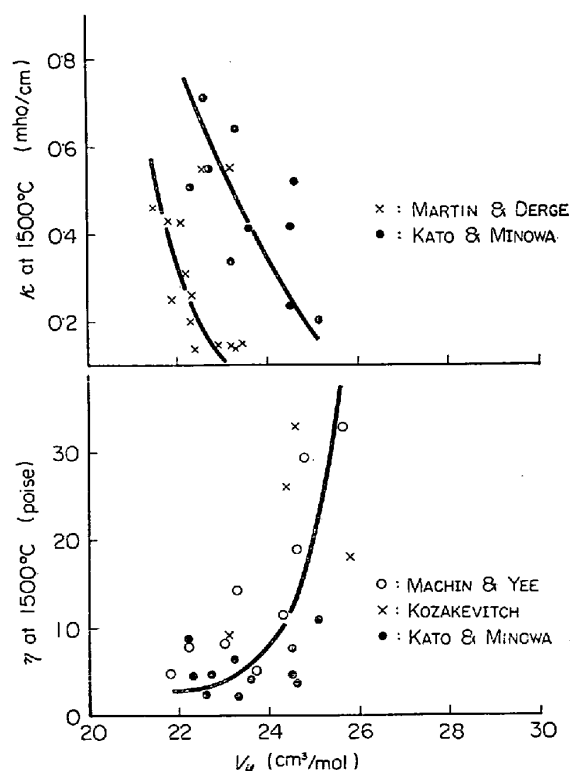
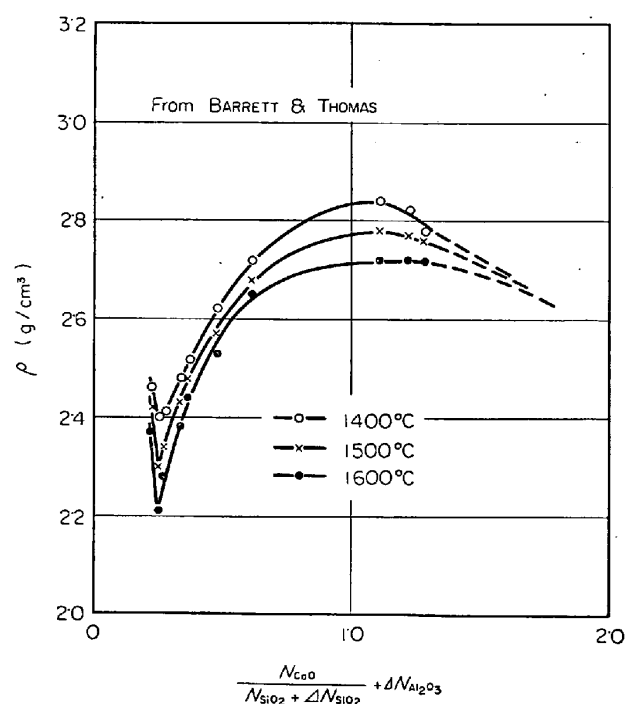
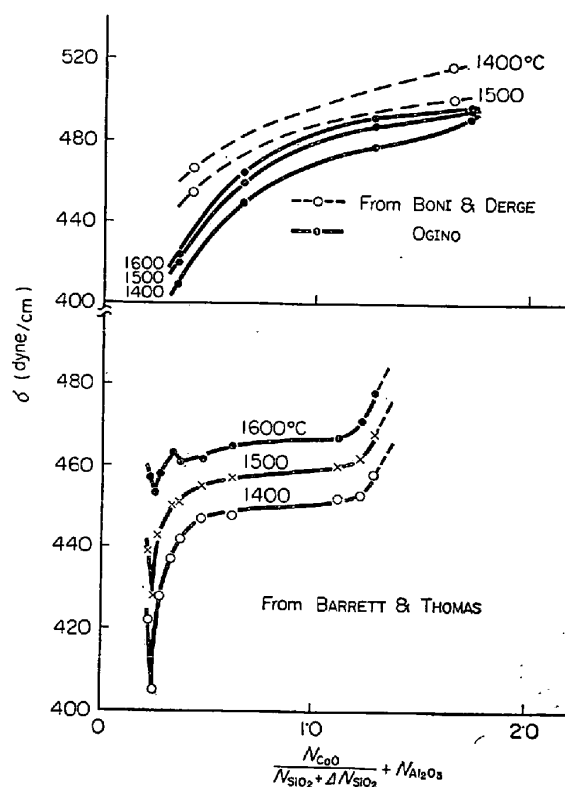
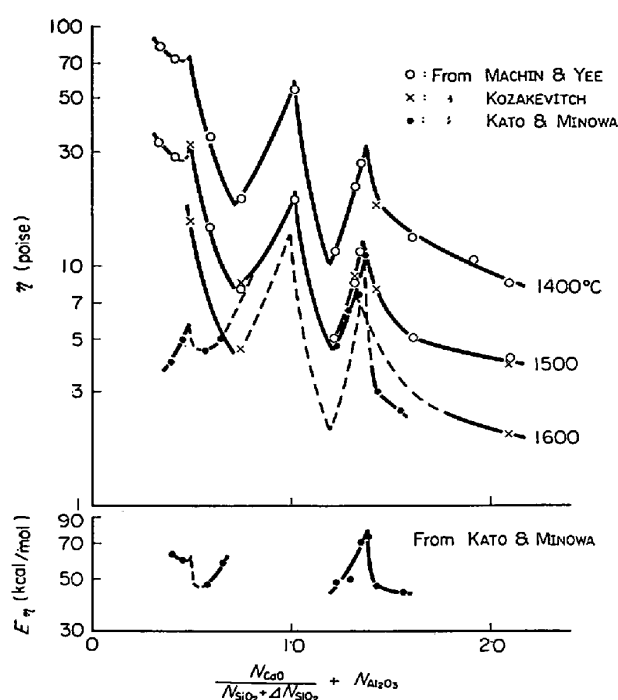
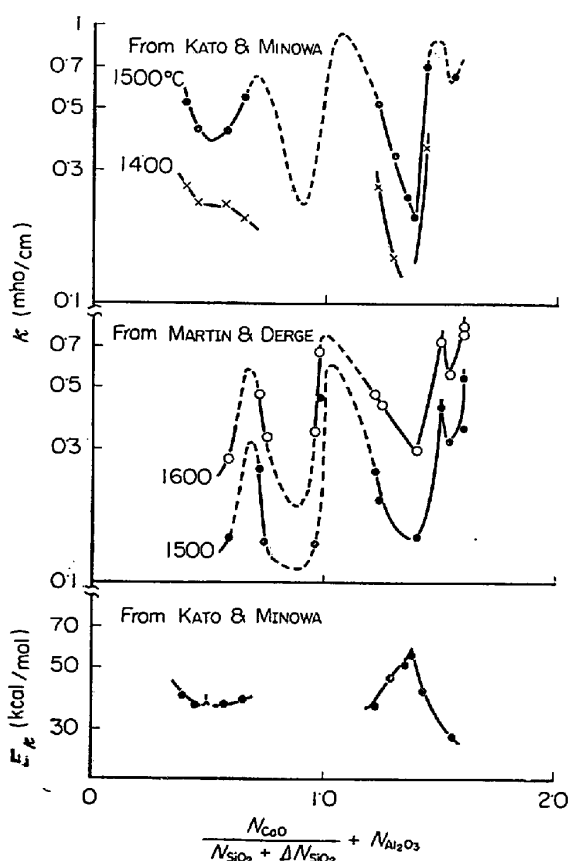


Fig. 51. Relation between molar volume and viscosity coefficient or conductivity at 1500°C.


 Fig. 52. Relation between N_S and density.

 Fig. 53. Relation between N_S and surface tension.

Fig. 54. Relation between N_S and viscosity.Fig. 55. Relation between N_S and conductivity.

度⁵⁴⁾および表面張力⁴⁸⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾についてはよく整理され、概略値の推定は十分行ないうるものであるが、粘性係数および比電導度についてはかなり複雑な関係が得られている。しかし粘性係数や比電導度についても、各測定者ど

とにみた場合の傾向は互によく類似して整理されていることから、ある程度の推定は可能と思われる。したがって本三元系溶融滓の物性値は、ある組成範囲内において N_S を指標とした各物性値との関係図から概略値を推定することが可能である。

以下に、このようにして各物性値相互の関係を推定してみよう。Fig. 56~58 に N_S を指標として求めた各物性値相互の関係を示す。顕著な関係を示すものとしてはまず $\sigma - \rho$ 関係があげられ、これは実測の関係ともよく一致している。この関係は $\sigma = 460 \text{ dyne/cm}$, $\rho = 2.75 \text{ g/cm}^3$ ($N_S = 1$) を境として傾向が逆転しているが、この $\rho = 2.75 \text{ g/cm}^3$ に対応する κ および η も傾向が大きく変化していることから、この $N_S = 1$ なる滓組成を境として滓の構造の構成に変化が起こることが推測される。これについてはまた、 $\eta - \sigma$ 関係についても同様で $N_S = 1$ 付近で傾向の逆転がみうけられる。一般に溶融ケイ酸塩にあつては、silicate の重合度が小さいほど、表面張力は大きく、したがって構造単位は小さくて粘性は

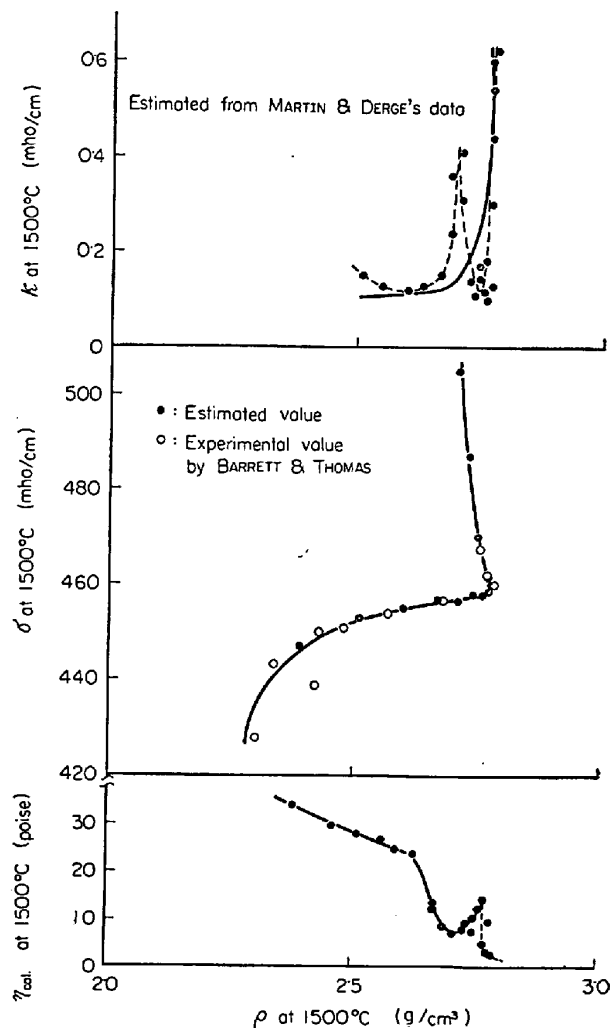


Fig. 56. Relation between the density and other properties.

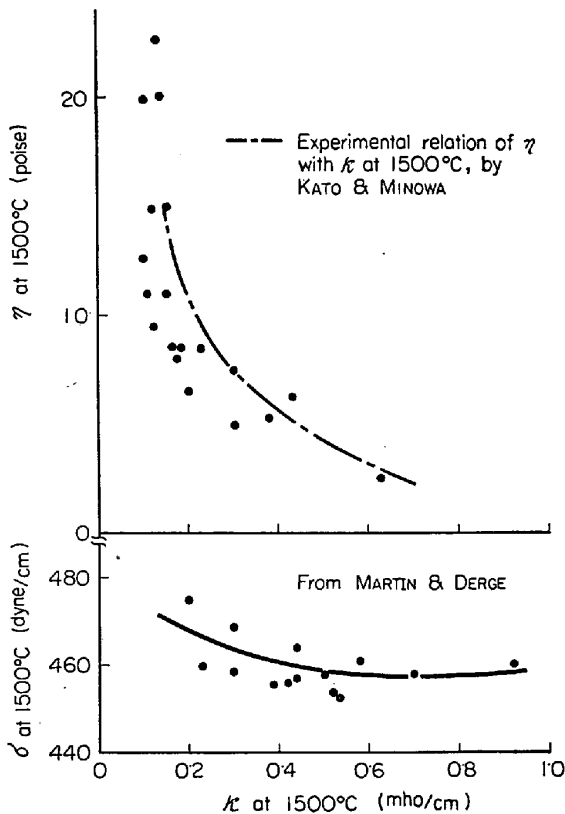


Fig. 57. Relation between the conductivity and other properties, at 1500°C.

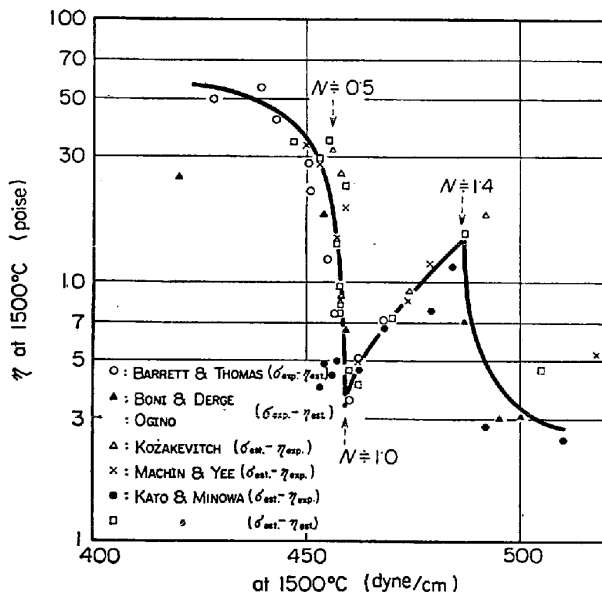


Fig. 58. Relation between the surface tension and viscosity coefficient at 1500°C.

低く密度は大きいとされている²⁾が、この関係を満足しているのは $N_s \leq 1$ の領域であつて、 $N_s > 1$ ではまったく逆の関係を示している。このように各物性値相互の関係はある組成を境として大きく変化しており、この滓組成はほぼ $N_s = 1$ で表示される。 $\eta - \kappa$ 関係については、われわれの実測値から得た関係とほぼ同様で、 $\eta \cdot \kappa =$

const. が成立している。

以上のごとく滓組成の表示として N_s を導入することにより、密度および表面張力についてはある組成範囲内でその値を推定することが可能である。粘性係数および比電導度についても概略値の推定は可能であるが、 N_s との関係が複雑であつて、より単純で精度の高い推定法が望まれる。

以上のごとく、これまで発表してきた $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系および $[\text{CaO}(43)\text{-SiO}_2(43)\text{-Al}_2\text{O}_3(14)]$ -添加物系の粘性係数および比電導度の測定結果を整理することにより、熔融滓における粘性と電導性の関係を考察しさらに基本三元系については滓組成から諸物性値を推定することを試みた。しかしながら測定組成範囲は狭く比較すべき文献値も少ないことから、あまり考察はすめられなかつた。熔融滓の構造についてはまだ解明されていない点が多く、多くの系についてより広範囲の滓組成で、より精度の高い物性値の測定がなされることを期待する。

文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51(1965)10, p. 1844; p. 1846, p.1849; 52(1966)4, p. 580, p. 582, p. 584, p. 586; 52(1966)9, p. 1436, p. 1438, p. 1441
- 2) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 44 (1958) 7, p. 779
- 3) D. E. DAY and G. E. RINDONE: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 489, p. 496
- 4) E. L. WILLIAMS and R. W. HECKMANN: Phys. Chem. Glass., 5 (1964) 6, p. 166
- 5) K. W. HANSEN: J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 10, p. 994
- 6) H. J. L. TRAP and J. M. STEVELS: Phys. Chem. Glass., 4 (1963) 5, p. 193
- 7) 前川, 中川, 岩田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 827
- 8) 佐伯, 斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1851
- 9) 森: 鉄と鋼, 42 (1956) 11, p. 1024
- 10) J. L. WYATT: J. Metals, 188 (1950), p. 989
- 11) A. MITCHELL: J. Iron Steel Inst., (1965), p. 378
- 12) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), p. 1734
- 13) P. M. BILLS: J. Iron Steel Inst., 200 (1963), p. 138
- 14) 加藤: 標準定量分析法, (1944), p. 154[丸善]
- 15) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 864
- 16) E. M. OLIVER: J. Amer. Ceram. Soc., 31 (1948) 5, p. 128
- 17) J. S. MACKIN and T. B. YEE: J. Amer. Ceram. Soc., 31 (1948) 7, p. 200
- 18) R. S. McCaffery et al.: Trans. AIME, 100 (1932), p. 5
- 19) K. E. ENDELL and G. BRINKMANN: Der. Dtsch.

- Keram. Ges., 20 (1939), p. 493
- 20) P. KOZAKEVITCH: Phys. Chem. Process Metallurgy, I. International Symposium Pittsburg, (1959), p. 97, [Interscience Publishes, New York]
 - 21) 斎藤, 川合: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 81
 - 22) P. RONTGEN, H. WINTERHAGER and R. KAMMEL: Erzmetall, 13 (1960), p. 363
 - 23) 田辺, 奥, 本多: 電気化学, 28 (1960), p. 681
 - 24) J. S. MACHIN and D. L. HANNA: J. Amer. Ceram. Soc., 28 (1945) 11, p. 310
 - 25) 川合: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 630
 - 26) R. S. McCaffery: Trans. AIME, 100 (1932), p. 64
 - 27) G. BEHRENDT and T. KOOTZ: Stahl u. Eisen, 69 (1949) 12, p. 399
 - 28) J. S. MACHIN, T. B. YEE and D. L. HANNA: ibid., 35 (1952) 12, p. 322
 - 29) 大野, U. H. ROSS: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 654
 - 30) P. KOZAKEVITCH: Rev. Metall., (1954) 8, p. 569
 - 31) 中谷, 羽田野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 698
 - 32) J. O'M. BOCKRIS et al.: Disc. Farad. Soc., (1948) 4, p. 265
 - 33) H. INOUE et al.: Trans. Faraday Soc., 49 (1953), p. 796
 - 34) 松下, 森: 鉄と鋼, 38 (1952) 8, p. 283
 - 35) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) 8, p. 531
 - 36) FISHER and von ENDE: Arch. Eisenhüttenw., 21 (1950), p. 217; 22 (1951), p. 417
 - 37) 有森, 井原, 山本: 溶融塩, 5(1962)3, p. 785
 - 38) 伊藤, 柳ヶ瀬, 杉之原: 溶融塩, 8(1965)2, p. 297
 - 39) 足立, 荻野, 原: 溶融塩, 7 (1964) 2, p. 370
 - 40) 佐藤, 坂上: 電気化学, 26 (1958), p. 569
 - 41) 松下, 森: 東大生研報告, 13 (1953), p. 4
 - 42) A. E. MARTIN and G. DERGE: Trans. AIME, 154 (1943), p. 104
 - 43) 足立, 荻野: 電気化学, 32 (1964), p. 145
 - 44) 足立, 荻野: 金属学会誌, 22 (1958) 12, p. 660
 - 45) 田辺, 奥, 渡辺, 豊田: 金属学会誌, 22(1958) 3, p. 114
 - 46) R. A. LUTIKOV and L. M. TSULEV: ibid., (1963) 2, p. 59
 - 47) 電気化学協会編: 電気化学便覧, (1953), p. 1219 [丸善]
 - 48) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. II, (1963) [Addison-Wedey Pub. Comp. Ltd., London]
 - 49) 化学工学協会編: 物性定数表, 3 集(1965), p. 367 [丸善]
 - 50) 裴輪, 加藤: 溶滓溶鋼部会第 3 回シンポジウム資料, (1968), p. 35
 - 51) J. D. MACKENZIE: Trans. Faraday Soc. A, 229 (1957), p. 1488
 - 52) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: Amer. Ceram. Soc. Bull., 39 (1960), p. 682
 - 53) 小坂, 裴輪: 鉄と鋼, 52 (1966) 7, p. 1039
 - 54) L. R. BARRETT and A. G. THOMAS: J. Soc. Glass Tech., (1956), p. 179T
 - 55) 荻野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1427

討 論

[質問] 東工大 後藤 和 弘

Liquid oxide 中のイオン伝導と粘性との関係は一定の組成あるいは一定の温度で一定の二元系等では成立するが、一般の場合粘性がわかれば電気伝導度を計算できるような単純な式は本質的にはできないと思うがこの点どのように考えるべきだろうか。

[解答]

ご指摘のとおり、このような単純な式による変換は本質的にはできないと思う。しかし、滓の物性値を必要としながらも実測値のない場合があり、こうした場合に概略値でも推定できればと思つてこのような変換を試みたわけであるが、本組成範囲内では概略値の推定に利用できるような結果が得られたので発表したわけである。

一般に溶融滓のごとき融体は、電導性溶液のように水という完全な溶媒中でイオン解離している溶質というように、溶媒—溶質といった関係で表わせない複雑な液体と考えるべきで、同じ系の滓でも組成が異なれば本質的には異なつた溶液として扱うべきであろう。当然、物性値も単純な式にまとめることは困難であろう。理論的に滓の諸物性値を推定するには、滓の構造が完全に解明されなければならないであろうから、まず諸物性値が精度高く測定されることが先決だと思う。