

論 文

UDC 699.046.587.4 : 546.418.16 : 621.365.3 : 669.187.26

エレクトロスラグ溶解用フラックスの電導機構に関する研究*

荻野 和巳**・原 茂太***・橋本 英弘****

Study of the Conduction Mechanism of Molten Fluxes for Electroslag Remelting

Kazumi OGINO, Shigeta HARA, and Hidehiro HASHIMOTO

Synopsis:

Electrical conductivities of CaF_2 -based fluxes for electroslag remelting were measured and the effects of the additions on the conductivity of CaF_2 melt were studied. From the results, conduction mechanism of CaF_2 -based melts were discussed in the term of molar conductivity. The additions of alkali earth metal fluorides and oxides, such as MgF_2 , BaF_2 , MgO , CaO and BaO , varied the molar conductivities of CaF_2 -based melts in accordance with the intensity of cation-anion attraction. It seems that those additions have a tendency to make an ionic pair in the melts. The additions such as Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 , may react with fluorine ions to make oxy-fluoride complex ions and then remarkable decrease of electrical conductivity by those additions can be explained.

1. 緒 言

エレクトロスラグ精錬 (ESR) 用フラックスとして通常フッ化カルシウム (CaF_2) を主成分とする合成スラグが用いられている。しかし、 CaF_2 を単独で使用することとは比較的少なく、種々な添加物を加えて用いられる。これは CaF_2 に対し適当な添加物を加えて精錬作用を強化することに共に、単体では鋼溶解用としては電導度が高すぎて十分な溶解効率を得難いという欠点を添加物の作用で適切な電導度の値 (6~3 mho/cm) にまで低下させ克服するためである。

ESR 用フラックスの電導度はこの溶解プロセスの発熱機構と直接関係する重要な性質であり、諸家によつて広く研究されてきた。しかしながら、スラグに要求される種々の物性値の中でも電導度の測定値は研究者による相違が著しいものの1つである。これは高温における CaF_2 を主成分とする融体は高温冶金スラグ中でもとくに電導性が良好で、また反応性にも富むことから十分な測定精度を確保することが困難なためである。しかし、すでに報告した交流4端子法¹⁾を用いることによつて、このような融体の電導度の正確な測定が可能となつた。

本報ではこの交流4端子法を用いて CaF_2 を主成分とする ESR 用フラックスの電導度を正確に決定すると共

にその電導機構について考察した。その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 測定装置および方法

交流4端子法による高温融体の電導度の測定装置およびその方法に関しては別報¹⁾においてすでに詳細に記述したので省略するが、本研究で用いた測定条件を一括して Table 1 に示す。測定は1組成について原則として2回以上の測定を繰返し、これら数回の測定によつて得られた測定点を用いてフラックスの電導度と温度との関係を決定した。

Table 1. Experimental conditions for measurements of electrical conductivities of calcium fluoride based fluxes for electroslag remelting.

method	four terminal method with alternative current
applied frequency	1 kHz
Crucible	molybdenum crucible with 39mm ϕ and 50mm height
electrode	1mm ϕ tungsten rod X 4
atmosphere	ultra pure argon (99.999%up)
sample	mixture of chemically pure reagents, dehydrated by vacuum heating

* 昭和 51 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 25 日受付 (Received May 25, 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)

**** 大阪大学大学院 (現 日本ルツボ(株)) (Graduate School, Now Nikkan Ltd.)

2.2 セル定数の決定

前報において¹⁾ CaF_2 の 1500°C および 1600°C における比電導度の値を $6.15 \text{ mho}\cdot\text{cm}$ および $6.40 \text{ mho}\cdot\text{cm}$ と定めた。そこで本報においては添加物の効果をより正確に把握するためにこの値を基準として高温 CaF_2 浴を用いてセル定数を定めた。セル定数は試料の測定前後について調べることを原則としたが、その値は測定前後で $\pm 0.5\%$ を越えて変化することはなかった。

2.3 フラックス

工業的に使用されている鋼溶解用実用フラックスは、 CaF_2 を主成分とし、これにフッ化物または酸化物を加えた合成スラグである。そこで本研究では CaF_2 を主成分としそれに添加物を加えた2成分系に限定して測定を行なった。試料は特級試薬を配合した合成スラグで、溶解前に真空加熱によつて十分脱水した。配合組成と実験終了後の組成との間には以前の研究²⁾ において若干の差異が存在することが認められたが、測定値に影響を与えないと考えられたので無視した。

3. 結 果

CaF_2 - CaO 系融体の電導度の温度による変化を Fig. 1 に示す。この系は実用フラックス ANF-IP (CaF_2 -5% CaO)、や ANF-7 (CaF_2 -20% CaO) などの基本となる系で、すでに BÅÅK³⁾、EVSEEV⁴⁾、ZMOIDIN⁵⁾、WINGERHAGER⁶⁾、MITCHELL⁷⁾ によつて研究されてきた。本結果は EVSEEV⁴⁾、や MITCHELL⁷⁾ の値と良い一致を示し、BÅÅK²⁾ や ZMOIDIN⁵⁾ の測定に見られる CaO を少量加えた場合の急激な電導度の上昇は観察されなかったが、少量の CaO を加えた場合若干電導度が増加する傾向は存在する。WINTERHAGER⁶⁾ の結果は他の測定者の値と比して少し低値を与えている。本系で特徴的なことは 37.3 mol% CaO を含むフラックス

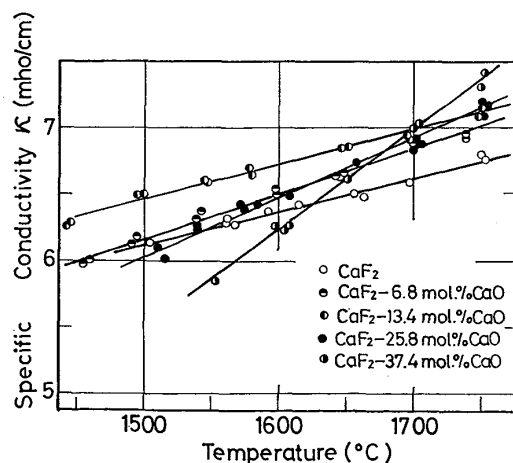


Fig. 1. Electrical conductivity of CaF_2 - CaO melts.

で見られるように CaO が高くなると比電導度の温度依存性に変化が生ずることにある。同様に添加物によつて比電導度の温度依存性の変化する系としては Fig. 2 に示す CaF_2 - MgO 系, CaF_2 - MgF_2 系, Fig. 3 に示す CaF_2 - BaO 系, CaF_2 - BaF_2 系がある。すなわち、この傾向はアルカリ土類金属のフッ化物または酸化物を添加した場合に共通する特徴であるように思われる。しかし、これらの添加物は $1600\sim 1700^\circ\text{C}$ における CaF_2 の比電導度の値は大きく変化させる効果はない。これに対し、 CaF_2 融体中では錯イオンを形成すると考えられる Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 などを含む系では少し異なる挙動を示す。Fig. 4 には CaF_2 - Al_2O_3 系融体の比電導度の温度による変化を示す。この系は実用 ESR 用フラックスとして最も広く用いられている ANF-6 (CaF_2 -30 wt% Al_2O_3) の基本系として重要であり、多くの研究者によつて研究されてきた^{4)~7)}。本実験において得られたこの系の比電導度の値は EVSEEV の値⁴⁾ と良い一致を示

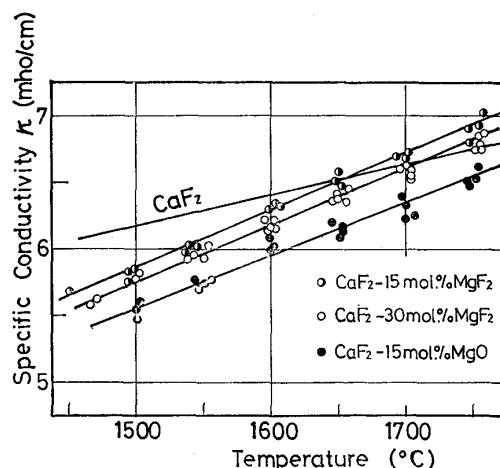


Fig. 2. Electrical conductivities of CaF_2 - MgF_2 and CaF_2 - MgO melts.

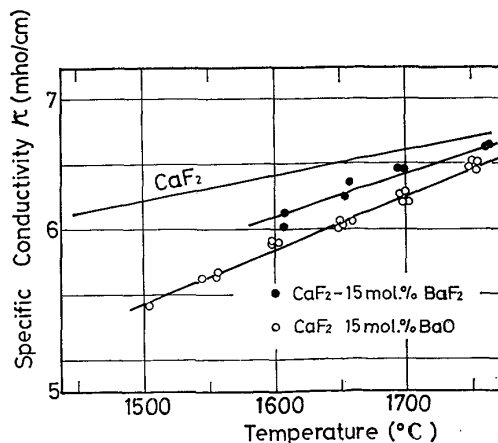


Fig. 3. Electrical conductivities of CaF_2 - BaF_2 and CaF_2 - BaO melts.

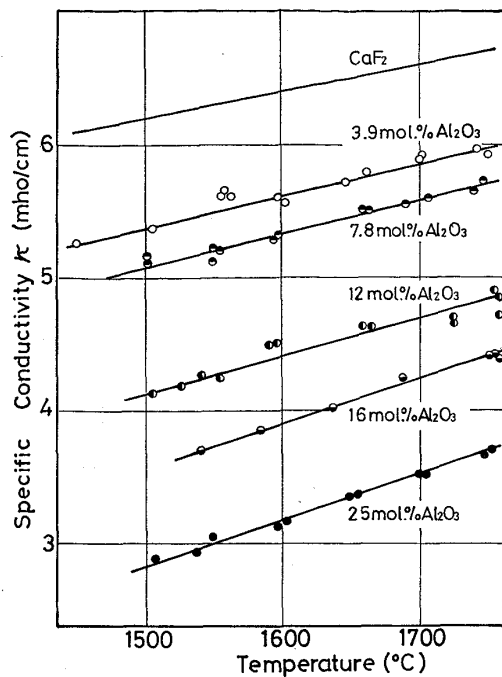
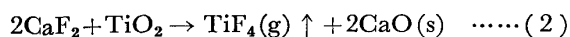
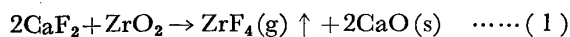


Fig. 4. Electrical conductivities of $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts.

し、MITCHELL and JOSHI の値⁷⁾ に比して少し高値を示した。 CaF_2 融体への Al_2O_3 添加の効果は比電導度の低下に対しては大きな寄与を示すが、その温度依存性をほとんど変えないことが特徴的である。同様な挙動は $\text{CaF}_2\text{-ZrO}_2$ 系および $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2$ 系についても期待される。これらの系について電導度の測定を試みた。しかしながら、 CaF_2 に対し ZrO_2 や TiO_2 を加えた 2 元系の場合、測定を比較的低温のみに限定すれば比電導度の測定は可能であるが、 1600°C 以上の高温では固相が電極の表面に析出付着し、測定を継続することが困難であった。また低温における比電導度の値も表面が浴内部に比して著しく低いという現象が見られた。そこで、高温で溶解した試料を凝固し、その表面部分を取って粉末 X 線回折によつて調べた。その結果、フラックス浴の表面に高融点化合物 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ (融点 2350°C) および $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ (1915°C) の存在が認められた。そこで、この系では次のような反応が進行して表面に CaO が析出し測定を妨げているものと推察された。



この反応によつて生成する CaO の量は高温になるほど大きく、生成速度がスラグ浴中への溶解速度に比して大きいため高温ではとくに顕著な固相の析出が見られると考えられる。そこで、この系の融体に前もつて CaO を加えることによつて (1), (2) の反応の進行を

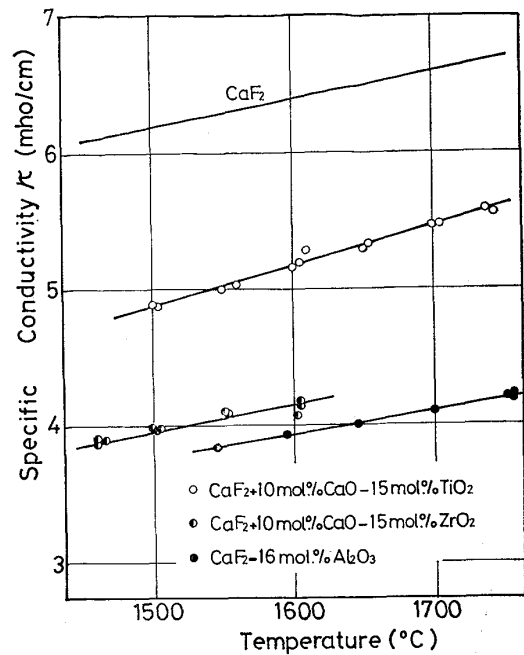


Fig. 5. Electrical conductivities of $\text{CaF}_2\text{-CaO-TiO}_2$ and $\text{CaF}_2\text{-CaO-ZrO}_2$ melts.

防ぎ、固相の析出をおさえることを試みた。この目的で融体に 10 mol% の CaO を加えた結果、固相の析出はなくなり、またスラグ浴の表面と内部との電導度の差異も消失した。Fig. 5 には 10 mol% CaO を含む $\text{CaF}_2\text{-ZrO}_2$ および $\text{CaF}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグの電導度の温度変化を示す。 ZrO_2 や TiO_2 の添加は Al_2O_3 の場合と同様、電導度の低下に大きく寄与するが、その温度依存性は CaF_2 の場合と変らない。

以上の結果に基づいて 1600°C における CaF_2 の比

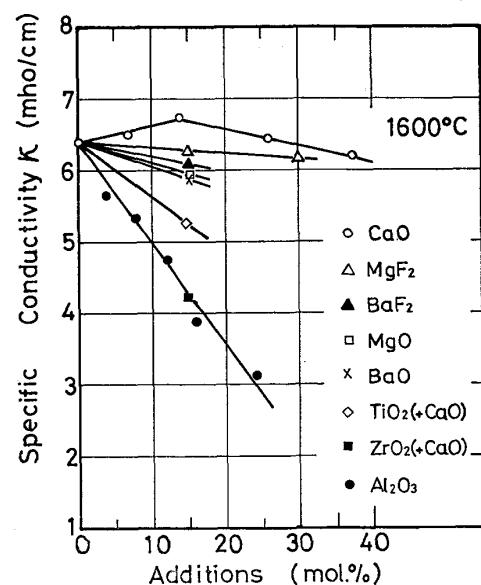


Fig. 6. Change of electrical conductivities of CaF_2 with additions at 1600°C .

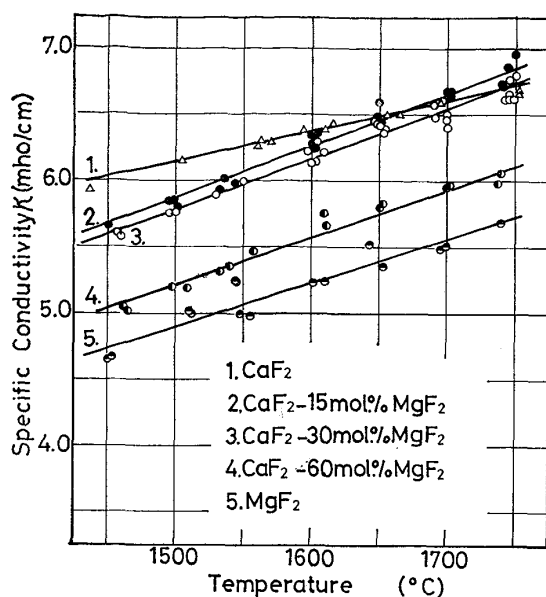


Fig. 7. Effect of temperature on electrical conductivities of CaF_2 - MgF_2 melts.

電導度に及ぼす添加物の影響を示すと Fig. 6 のようである。

つぎに CaF_2 - MgF_2 系について全組成範囲にわたって比電導度の温度変化を調べた。その結果は Fig. 7 に示す。この系は CaF_2 と共通アニオンを有し、カチオンのみをことする系であり、全組成範囲にわたって測定が可能である。 CaF_2 に MgF_2 を加えると Fig. 7 に示すように比電導度は低下し、また比電導度の温度依存性は大きくなる。この結果については後章で考察する。

4. 考 察

4.1 分子電導度による電導機構の考察

イオン性融体における電気伝導は電導イオンの移動過程であつて、その比電導度 κ は電導イオンの電荷 z_i 、易動度 u_i および 1 cc 中に含まれる電導イオンの数 n_i によつて (3) 式のように表現される。

$$\kappa = \sum n_i (z_i e) u_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで e : 単位電荷

そこでこの融体中に含まれるイオンの解離状態がわかれば比電導度 κ は易動度 u_i のみの関数となり、電導機構は当量電導度を用いて考察することが便利である。しかし、アルカリ土類金属のハロゲン化物 MX_2 についてはどのような解離状態を取るかは十分に知られていない。そこで本研究では分子電導度による整理を試みた。

Fig. 8 には比電導度 κ 、当量電導度 λ および分子電導度 Λ の関係を示している。比電導度 κ は融体中に 1cm^3 の立方体を考えた場合、平行する 2 面間の溶液抵抗の逆数

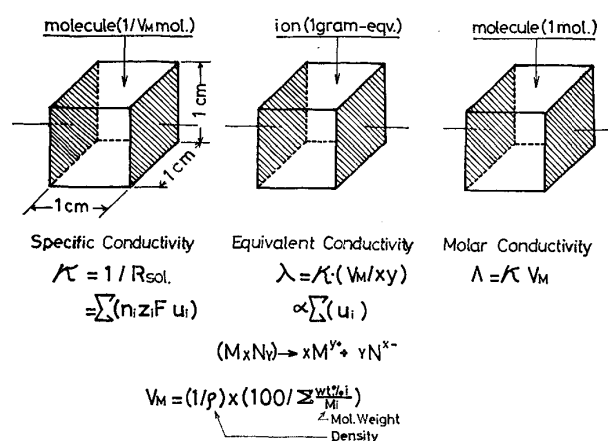
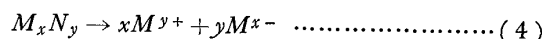


Fig. 8. Relation between specific conductivity and molar conductivity.

で与えられる。また、この立方体中に 1 g 当量のイオンが含まれる場合の電導度が当量電導度 λ である。そこで (4) 式で示される解離反応が完全に右方向に進行しているとすれば当量電導度 λ は比電導度 κ およびその融体の分子容 V_M (cc/mol) でもつて (5) 式のように与えられる。



$$\lambda = \kappa \left(\frac{V_M}{x_y} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

また分子電導度 Λ はこの立方体中に 1 mol の分子が含まれる場合の電導度で (6) 式で表現される。

$$\Lambda = \kappa V_M \quad \dots\dots\dots (6)$$

融体の分子容 V_M はその融体の密度 ρ から (7) 式によつて計算することができる。

$$V_M = \frac{1}{\rho} \times \frac{100}{\sum (i\% / M_i)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで ρ - 融体の密度 (g/cc)

$i\%$ - i 成分の重量パーセント

M_i - i 成分の分子量

そこで分子容の計算にあつてはその融体の密度を知ることが必要である。融体の 1700°C における密度は次のようにして決定した。 CaF_2 - CaO 系および CaF_2 - Al_2O_3 系融体の密度は著者らの $1450 \sim 1600^\circ\text{C}$ における密度の実測値²⁾ を 1700°C まで外挿して求めた。 CaF_2 - MgF_2 系、 CaF_2 - BaF_2 系については著者らの検討の結果、すなわちフッ化物-フッ化物系は分子容の加成性がかかなり広範囲に認められることから、著者らの測定したアルカリ土類金属フッ化物の密度値⁸⁾ を用い、分子容の加成性を仮定して算出した。 CaF_2 - MgO 系、 CaF_2 - BaO 系については同じアルカリ土類金属酸化物を含む CaF_2 - CaO 系において分子容の加成性が成立すること

から、分子容の加成性を仮定して算出した。この場合、 MgO と BaO の分子容としては BOCKRIS らの推定値⁹⁾ $V_{\text{MgO}}=15.82 \text{ cc/mol}$ ($\rho_{\text{MgO}}=2.55 \text{ g/cc}$) と $V_{\text{BaO}}=28.11 \text{ cc/mole}$ ($\rho_{\text{BaO}}=5.46 \text{ g/cc}$) を採用した。

$\text{CaF}_2\text{-CaO-TiO}_2$ 系および $\text{CaF}_2\text{-CaO-ZrO}_2$ 系の密度 ρ については EVSEEV ら¹⁰⁾の与えた式を少し変形した (8) 式によつた。

$$\frac{100}{\rho} = 0.416(\% \text{CaF}_2) + 0.375(\% \text{CaO}) + 0.370(\% \text{ZrO}_2) + 0.462(\% \text{TiO}_2) \quad \text{..... (8)}$$

(単位 wt%)

以上のようにして推定した 1700°C における 融体の密度および分子容の Table 2 に示す。

Fig. 9 には融体中において錯イオンを形成しないと考えられる添加物を加えた場合の 1700°C における分子

Table 2. Densities and molar volume for fluxes at 1700°C .

Flux	density(g/cc)	molar volume(cc/mol)
CaF_2	2.407	32.44
$\text{CaF}_2\text{-}3.9\text{mol.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	2.394	33.00
$\text{CaF}_2\text{-}7.8\text{mol.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	2.397	33.35
$\text{CaF}_2\text{-}11.9\text{mol.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	2.414	33.55
$\text{CaF}_2\text{-}16.1\text{mol.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	2.435	33.65
$\text{CaF}_2\text{-}24.2\text{mol.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	2.494	33.62
$\text{CaF}_2\text{-}6.8\text{mol.}\% \text{CaO}$	2.424	31.60
$\text{CaF}_2\text{-}13.7\text{mol.}\% \text{CaO}$	2.434	30.84
$\text{CaF}_2\text{-}25.7\text{mol.}\% \text{CaO}$	2.455	29.50
$\text{CaF}_2\text{-}37.3\text{mol.}\% \text{CaO}$	2.482	28.15
$\text{CaF}_2\text{-}15\text{mol.}\% \text{MgO}$	2.432	29.78
$\text{CaF}_2\text{-}15\text{mol.}\% \text{BaO}$	2.701	33.09
$\text{CaF}_2\text{-}15\text{mol.}\% \text{BaF}_2$	2.697	34.36
$\text{CaF}_2\text{-}15\text{mol.}\% \text{MgF}_2$	2.388	31.70
$\text{CaF}_2\text{-}30\text{mol.}\% \text{MgF}_2$	2.370	30.96
$\text{CaF}_2\text{-}60\text{mol.}\% \text{MgF}_2$	2.328	29.47
MgF_2	2.267	27.49
$\text{CaF}_2\text{-}10\text{mol.}\% \text{CaO-}15\text{mol.}\% \text{ZrO}_2$	2.476	33.40
$\text{CaF}_2\text{-}10\text{mol.}\% \text{CaO-}15\text{mol.}\% \text{TiO}_2$	2.387	32.15

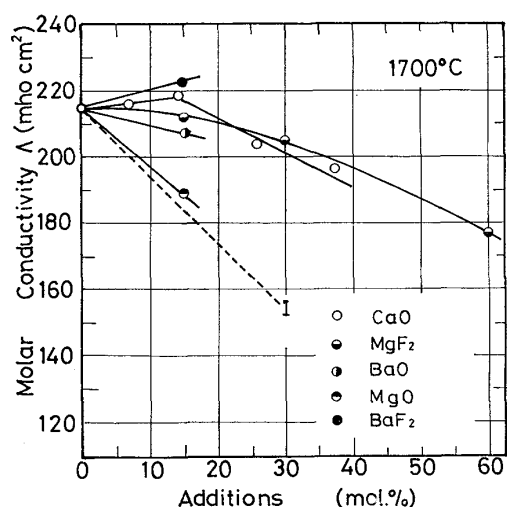


Fig. 9. Change of molar conductivities of CaF_2 with additions at 1700°C .

電導度の変化を示す。Fig. 9 における破線 I は融体中の添加物が電導に寄与せず、 CaF_2 融体を希釈する効果しか持たないとした場合の分子電導度の変化で、(9) 式で示される。

$$\Lambda = \Lambda_{\text{CaF}_2} \cdot N_{\text{CaF}_2} \quad \text{..... (9)}$$

ここで Λ_{CaF_2} — CaF_2 の分子電導度

N_{CaF_2} — CaF_2 のモル分率

この結果は加えられたアルカリ土類フッ化物および酸化物はすべて電導に関与していることを示している。そしてその寄与は MgO で最小、 BaF_2 で最大となる。ここでとくに注目すべきは CaO の場合である。 CaO は 15 mol% までの添加は分子電導度を増すが、それ以上では分子電導度を低下させる。KOJIMA and MASSON¹¹⁾ の CaF_2 系融体の融点降下に関する研究によれば $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ は固溶体を作るといわれ (固溶限は 20 mol% CaO と考えている)、これに対し、 MgO と BaO とはイオン対を作つて溶解すると考えている。したがつて CaO を加えることによる分子電導度の増加は固体 CaF_2 の電導¹²⁾ におけると同様に融体中における 2 個のフッ素イオンの占有位置が 1 個の酸素イオンによつて置換されることによつて生ずるフッ素のアニオン空孔が電導に関与するものだと考えられる。

今、融体中に働く力としてカチオン-アニオン間の静電的引力をパラメータとして 15 mol% の添加物を含む融体の分子電導度を表わすと Fig. 10 のようである。ここで CaO を含む系については前述のようにフッ素イオン空孔の電導への寄与が考えられるため 30 mol% 附近の値を採用した。添加物による分子電導度の変化はカチオン-アニオン間に働く静電的引力が大きくなると増加

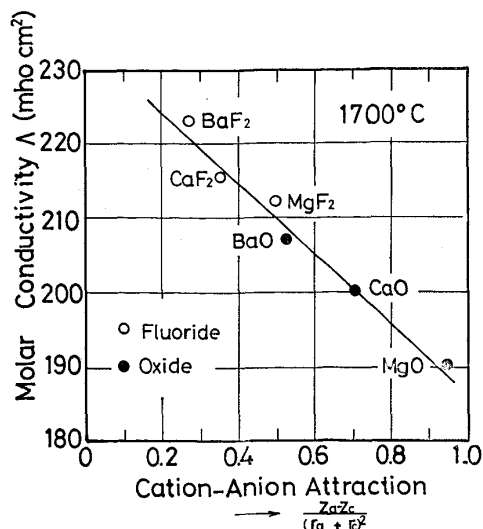


Fig. 10. Relation between molar conductivity and cation-anion attraction.

し、このことは静電的引力の大きな添加物ほど融体中でイオン対を作つて移動する傾向が強いことと関連していると思われる。同様な現象は KLEMM and BILTZ¹³⁾ によつて測定されたアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩化物の電導度についても見られ、アルカリ金属ではイオン半径の小さいもののほど ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ の順で) 電導度は増大するのにに対し、アルカリ土類金属ではイオン半径の大きなもののほど ($\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ の順で) 電導度は増加することが知られる。

融体中に加えられて錯イオンを形成すると考えられる添加物を含む系の電導度を Fig. 11 に示す。これらの系については分子容の加成性は成立しない²⁾。そこで、 Al_2O_3 の希釈作用を示す Fig. 11 の線 I は CaF_2 の部分分子容 $\bar{V}_M$ を用いて (10) 式で示される。

$$\Lambda = \kappa \bar{V}_M N_{\text{CaF}_2} \dots\dots\dots (10)$$

実測点はすべてこの希釈効果の線 (I) よりも低い値を取る。このことは融体中に加えられた添加物は電導イオンの動きを束縛する作用を有していることを示している。水晶石-アルミナ系融体に関する研究によれば¹⁴⁾ フッ化物融体に加えられた Al_2O_3 はフッ素と反応してアルミニウムオキシフルオライド ($\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^-$) を形成し、フッ素イオンの動きを束縛すると言われ、 Al_2O_3 1 mol に対して作用するフッ素イオンは最大 6 当量であると考えられている。今、融体中におけるフッ素およびカルシウムイオンの輪率をそれぞれ 0.5 とし、反応 (11) によつてフッ素イオンがアルミニウムと結合し、電導イオン数が減少するとした場合分子電導度の変化は Fig. 11 の線 (II) のようである。

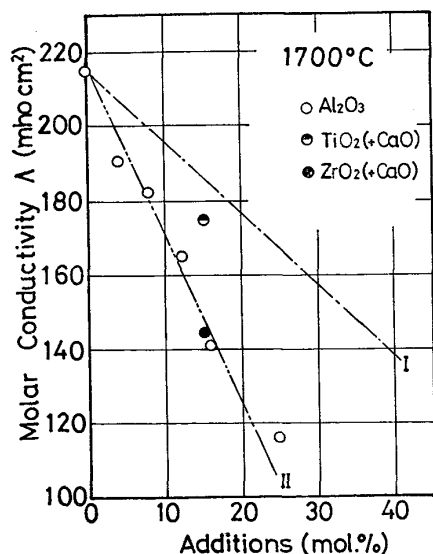
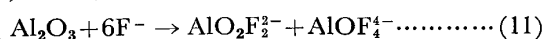


Fig. 11. Change of molar conductivities of CaF_2 with additions at 1700°C .

実測値はこのような仮定をよく満しているように思われる。 TiO_2 や ZrO_2 を含む系についてはフッ素との反応機構が明確ではないが、 Al_2O_3 の場合と類似した機構によつて分子電導度の低下が生ずるものと推察される。

4.2 CaF_2 - MgF_2 系融体の電導度

CaF_2 - MgF_2 系融体は共通アニオンを有し、カチオンのみ異なる融体として興味深い。この系の 1500° , 1600° , 1700°C における分子電導度と組成との関係を Fig. 12 a に示す。ここで破線は一定温度で分子電導度の加成性が成立するとした場合式 (12) によつて示される理想等温電導度線 (ideal conductance isotherm) を表わしている。

$$\Lambda_M = \Lambda_{\text{CaF}_2} N_{\text{CaF}_2} + \Lambda_{\text{MgF}_2} N_{\text{MgF}_2} \dots\dots\dots (12)$$

CaF_2 - MgF_2 系において MgF_2 の高濃度領域では実測値は (12) 式による値より負に偏位している。このような負の偏位は多くの混合溶融塩系においても見られ、同じ符号のイオン電荷が同じであり、個々の単塩の当量電導度の差が小さいもののほど、この偏位は小さくなると言われている。しかし、この負の最大偏位は約 2% 程度であり、理想溶液としての取り扱いも可能¹⁵⁾ だと思われる。これに対し、とくに注目すべきは CaF_2 高濃度側に見られる正の偏位が温度の上昇とともに顕著となることである。これに関して現在明確な説明をなし得る理論はない。しかし、融体を短範囲には固体類似構造を取り、

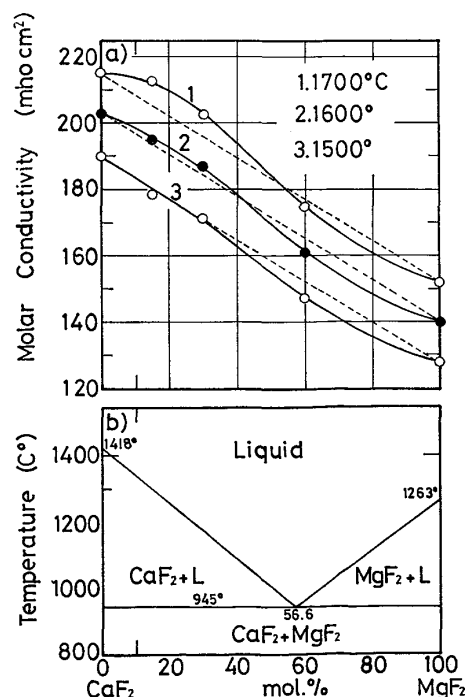


Fig. 12. Conductance isotherm (a) and phase diagram (b) for CaF_2 - MgF_2 system.

長範囲では規則性を持たない状態であるとしたとき、次のように考えられる。

CaF_2 - MgF_2 系状態図¹⁶⁾は Fig. 12b に示すように固体状態では CaF_2 と MgF_2 では固溶体を作らないことを示している。しかし、液体状態では高温になるとともに短範囲の規則性を有する固体 CaF_2 類似構造中の Ca^{2+} イオンの位置を Ca^{2+} イオンよりイオン半径の小さな Mg^{2+} イオンが占めることによつて加成性の線よりも正方向に偏位することが考えられる。そこで、分子電導度の加成性則からの偏位はこの系の共晶組成 (56.6 mol% MgF_2) 付近を境として正から負へと変化するものと思われる。

4.3 電導の活性化エネルギー

本研究で取り扱った CaF_2 を主成分とする融体の比電導度の温度による変化は高温冶金スラグ融体の場合と同様に Arrhenius の式で記述できる。

$$\kappa = A_{\kappa} \exp(-Q_{\kappa}/RT) \quad (13)$$

ここで A_{κ} : 定数

Q_{κ} : 電導のみかけの活性化エネルギー (kcal/mol)

R : 気体定数 T : 絶対温度 (K)

分子電導度 A についても同様な式が成立する。

$$A = A_A \exp(-Q_A/RT) \quad (14)$$

A_A : 定数

Q_A : 分子電導の活性化エネルギー (kcal/mol)

比電導度 κ と分子電導度 A の間には (6) 式が成立し、分子容の温度変化は (15) 式で与えられるから、比電導度のみかけの活性化エネルギー Q_{κ} と分子電導度のそれ Q_A との間には (16) 式の関係が成立する。

$$V = V_0(1 + \alpha T) \quad (15)$$

$$Q_A = Q_{\kappa} + \alpha RT^2 \quad (16)$$

ここで α : 融体の体膨脹率 (K^{-1})

R : 気体定数 (1.9865 cal/mol K)

T : 絶対温度 (K)

CaF_2 を主成分とする融体は体膨脹率 α の値が大きく、活性エネルギー Q_{κ} が比較的小さいので、(16) 式の右辺第 2 項の寄与は無視し得ない。(16) 式によつて求めた 1700°C における活性化エネルギーを Table 3 に示す。

今融体中における電気伝導はイオンの位置の交換を伴う速度プロセスである。そこで電導プロセスに対して Eyring の絶対反応速度理論¹⁷⁾を適用すると当量電導度 λ に対して (17) 式を得る。

$$\lambda = 5.18 \times 10^{18} z_i (D+2) l_i^2 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (17)$$

ここで z_i : 電導イオンの電荷

Table 3. Activation energies of electrical conductivities for CaF_2 -based fluxes at 1700°C.

Flux	$\log \kappa = a - b \times 10^4/(1/T)$		$Q_{\kappa}(\text{kcal/mol})$	αRT^2	$Q_A(\text{kcal/mol})$
	a	b			
CaF_2	1.098	0.5517	2.52	1.54	4.06
CaF_2 -6.8mol.%CaO	1.228	0.7768	3.55	1.51	5.06
CaF_2 -13.4mol.%CaO	1.139	0.5807	2.66	1.38	4.04
CaF_2 -25.8mol.%CaO	1.351	1.0069	4.61	1.41	6.02
CaF_2 -37.8mol.%CaO	1.783	1.8530	8.48	0.94	9.42
CaF_2 -15mol.% MgF_2	1.359	1.0531	4.82	1.58	6.40
CaF_2 -30mol.% MgF_2	1.276	0.9086	4.16	1.56	5.72
CaF_2 -60mol.% MgF_2	1.293	1.0219	4.68	1.48	6.16
MgF_2	1.294	0.9895	4.53	1.38	5.91
CaF_2 -15mol.%MgO	1.339	1.0570	4.83	(1.62)	(6.45)
CaF_2 -15mol.% BaF_2	1.319	1.0030	4.90	1.65	6.55
CaF_2 -15mol.%BaO	1.324	1.0410	4.76	(1.62)	(6.38)
CaF_2 -3.9mol.% Al_2O_3	1.084	0.6241	2.86	1.90	4.76
CaF_2 -7.8mol.% Al_2O_3	1.160	0.8133	3.72	1.41	5.13
CaF_2 -11.9mol.% Al_2O_3	1.129	0.9097	4.15	1.39	6.54
CaF_2 -16.1mol.% Al_2O_3	1.256	1.2441	5.69	1.37	7.06
CaF_2 -24.2mol.% Al_2O_3	1.423	1.7545	7.99	1.35	9.34
CaF_2 -10mol.%CaO-15mol.% TiO_2	1.153	0.8222	3.76	-	-
CaF_2 -10mol.%CaO-15mol.% ZrO_2	0.967	0.6559	3.00	-	-

Table 4. Values of activation enthalpies ΔH^* , activation entropies ΔS^* and activation energies ΔG^* for various fluorides at melting point.

fluoride	melting point (°K)	$\lambda = \lambda_{\text{exp}}(-E_{\lambda}/RT)$		dielectric constant	interatomic distance(Å)	ΔH^* (kcal/g-ion)	$-\Delta S^*$ (eu)	ΔG^* (kcal/g-ion)
		λ_0	E_{λ}					
LiF	1120	312.6	1783.8	3	1.95	1.78	6.85	9.45
NaF	1268	344.7	2964	3	2.30	2.96	7.32	12.24
KF	1131	402.7	2495	3	2.70	2.50	7.64	11.14
CsF	976	741.8	3262	3	3.30	3.26	6.89	9.98
MgF ₂	1536	348	5308	3	1.42	5.31	6.76	15.69
CaF ₂	1691	269	3650	3	2.04	3.65	5.84	13.52

D : 融体の誘電率 (~ 3 とする)

l_i : 電導イオンの平均ジャンプ距離の $1/2$

ΔH^* , ΔS^* : 電導の活性化エンタルピーとエントロピー

そこで本実験値を用いて MgF_2 および CaF_2 の融点近傍における電導の活性化エンタルピー (ΔS^*) および活性化エンタルピー (ΔH^*), 活性化エネルギー (ΔG^*) を求めた。分子容は著者らの測定値を用い、誘電率としては 3 をまた分子の完全解離を仮定した。アルカリ金属フッ化物については JANZ の集録の値¹⁸⁾を用いて計算を行なった。その結果を Table 4 に示す。 ΔH^* および ΔG^* の値はアルカリ土類金属フッ化物はアルカリ金属フッ化物に比して高い。これに対し、 ΔS^* の値は 6~7 eu 程度で、他のアルカリハロゲン化物の値¹⁹⁾やアルカリ土類金属珪酸塩についての値²⁰⁾と大差がない。これは活性化状態におけるエネルギーの再配列の仕方がイオン融体の電導においては差のないことを示している。そして融体としての特性は活性化エンタルピー項の差異に表われている。

5. 結 論

CaF_2 を主成分とする ESR 用フラックスの比電導度を 1450~1750°C の間で交流 4 端子法を用いて測定した。その結果、アルカリ土類金属フッ化物および酸化物を添加した場合、1700°C 附近の比電導度を変化させないことを示した。しかし、その温度依存性は変化した。これに対し融体中で錯イオンを形成する酸化物 Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 などの添加は比電導度を低下させる効果を持っている。分子電導度に基づいて電導機構を考察した結果、アルカリ土類金属フッ化物、酸化物添加の効果はカチオン-アニオン間に働く静電的引力の大なる添加物ほど分子電導度の低下に対する寄与は大きく、このことはこれら添加物が融体中でイオン対を作る傾向が強いことを示している。 Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 などの添加による分子電導度の低下は、添加物が融体中で、オキシフル

オライド錯イオンを形成する結果として電導に関与するフッ素イオンの移動を妨げることに関連していると推察される。

本研究を行なうに当り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を付記すると共に討論ならびに有益なコメントをたまわつた同部会第 4 分科会委員各位に感謝します。

文 献

- 1) 荻野和巳, 橋本英弘, 原 茂太: 鉄と鋼, 投稿中
- 2) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 投稿中
- 3) I. BAAK: Acta Chem. Scand. 9 (1955), No. 8, p. 1406
- 4) P. P. EVSEEV: Avtomat. Svarka (1967) No. 11, p. 42
- 5) H. ZMOIDIN: Izvest. Akad. Nauk SSSR (1970) No. 3, p. 71
- 6) H. WINTERHAHER, R. KAMMEL and A. GAD: Forschungsberichte des Landes Norderhein-Westfalen, (1970), Nr. 2115
- 7) A. MITCHELL and S. JOSHI: Met. Trans., 3 (1972) No. 8, p. 2306
- 8) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, 投稿中
- 9) J. W. TOMLINSON, A. F. HEYES and J. O. M. BOCKRIS: Trans. Faraday Soc. 54 (1958), p. 1822
- 10) P. P. EVSEEV and A. F. FILIPPOV: Izv. VUZov. Chern. Met. (1967) No. 5, p. 49
- 11) H. KOJIMA and C. R. MASSON: Canadian J. Chem. 47 (1969), p. 4221
- 12) R. W. URE Jr.: J. Chem. Phys., 26 (1957) No. 6, p. 1363
- 13) W. KLEMM and W. BILTZ: Z. Anorg. Allgem. Chem. 152 (1926), p. 255, 267
- 14) 伊藤勝久, 中村英次: 住友軽金属技報, 17 (1976) No. 1~2, p. 61
- 15) H. BLOOM: The Chemistry of Molten Salts, (1967), [Benjamin]
- 16) W. E. DUCKWORTH and G. HOYLE: Electroslag Refining, (1969), [Chapman and Hall]
- 17) I. S. YAFFE and E. R. VAN ARTSDALEN: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 1125
- 18) G. J. JANZ: Molten Salts Handbook, (1967), [Academic Press]
- 19) J. O. M. BOCKRIS, J. A. KITCHENER, S. IGNATOWICZ and J. W. TOMLINSON: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), p. 75