



Title	ESRスラゲの粘度・密度同時測定
Author(s)	石井, 邦宜; Ishii, Kuniyoshi; 松永, 崇 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 49-60
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41755">https://hdl.handle.net/2115/41755</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_49-60.pdf



## ESRスラグの粘度・密度同時測定

石井 邦 宜      松 永      崇\*

石村 孝太郎      近藤 真 一

(昭和57年6月15日受理)

### Simultaneous Measurement of Viscosity and Density of Slag for Electro-Slag Remelting

Kuniyoshi ISHII, Takashi MATSUNAGA,  
Koutaro ISHIMURA, and Shin-ichi KONDO

(Received June 15, 1982)

#### Abstract

The free falling droplet method for measurement of viscosity is applicable only at a low Reynolds number ( $Re < 0.1$ ) because Stokes' law is the fundamental principle. In order to apply this method to molten slag and metal droplet system, the principle was extended to a higher Reynolds number region ( $Re \approx 1000$ ) on the basis of well-known data between the drag coefficient and Reynolds number. Moreover, a new correlation function in which fall velocities of two foreign droplets were investigated in order to simultaneously measure viscosity and density of liquids. After the applicability was examined at room temperature, the method was applied to the measurement of viscosity and density of ESR slag ( $\text{NaF-MgF}_2$ ). The results obtained were summarized as follows:

$$\text{MgF}_2 : \mu = 4.07 \times 10^{-4} \exp(18500/RT), \rho = 3.24 - 5.25 \times 10^{-4}T \quad (1603 \sim 1773 \text{ K})$$

$$30\text{NaF} : \mu = 1.28 \times 10^{-3} \exp(10550/RT), \rho = 3.20 - 5.53 \times 10^{-4}T \quad (1423 \sim 1573 \text{ K})$$

$$50\text{NaF} : \mu = 2.11 \times 10^{-3} \exp(7980/RT), \rho = 3.13 - 5.54 \times 10^{-4}T \quad (1373 \sim 1523 \text{ K})$$

$$76\text{NaF} : \mu = 2.81 \times 10^{-3} \exp(6220/RT), \rho = 2.98 - 5.55 \times 10^{-4}T \quad (1173 \sim 1323 \text{ K})$$

$$\text{NaF} : \mu = 3.39 \times 10^{-3} \exp(5600/RT), \rho = 2.66 - 5.60 \times 10^{-4}T \quad (1293 \sim 1493 \text{ K})$$

#### 1. 緒 言

落球法による粘度測定は絶対粘度を測定できる利点があり、精度も高い。しかし基本原理である落体の運動に関するストークスの抵抗法則が低レイノルズ数域 ( $Re < 0.1$ ) のみ成立し低粘度の液体に対しては適用しにくいこと、粘度の計算に当っては被測定液の密度が既知であることなどの欠点がある。さらに測定上、被測定液中の落球の終端速度を知る必要があることから液は透

明であることが要求される。本研究ではまず第一に無限媒体中での球の落下に関する既往の実測値から抵抗係数と  $Re$  数の関係について精度のよい実験式を求め、管壁効果に対する  $Re$  数の影響を表わした Fayon と Happel の関係を導入して落球法の高  $Re$  数域への拡張を試みる。次いで従来法では不可欠である被測定液の密度値をキャンセルするため、密度の異なる二種の落体を用いて落下速度を測定し粘度と密度の同時測定が可能かどうか、可能ならばその適用限界はいかなるものかを検討する。さらに以上の手法を著者らが以前から行なっている X 線透過法を用いた熔融スラブ中金属滴の落下速度の測定法と組合せて近年 ESR スラグとして問題になっている弗化物系融体の粘度と密度を同時測定しようとするものである。

## 2. 測定原理

### 2.1 落体に働く力と $Re$ 数の関係

媒体中を自由落下する球形粒子の運動は粒子に働く抵抗力と浮力の釣合いから次式で記述される。

$$m \frac{dv}{dt} = (\rho_d - \rho_c) g V - F \quad (1)$$

$m$  は粒子重量,  $v$  は速度,  $t$  は時間,  $\rho_d$ ,  $\rho_c$  は粒子および媒体の密度,  $V$  は粒子体積,  $F$  は粒子に働く力である。粒が熔融スラグのように非圧縮性のニュートン流体中を運動する場合, 周辺の流れは Navier-Stokes 式 (N-S 式) によって表わされる。

$$\rho_c \frac{Dv}{Dt} = -\nabla p + \mu_c \nabla^2 v + \rho_c g \quad (2)$$

(2) 式は非線型の微分方程式であり解析的にはとけないが, Stokes は左辺中に含まれる慣性項 ( $\rho_c v \cdot \nabla v$ ) が粘性項 ( $\mu_c \nabla^2 v$ ) にくらべ十分無視できるいわゆる Stokes の近似が成立する固体球周辺の遅い定常流れについて (2) 式を解き球の受ける抵抗力  $F$  を次のように求めた<sup>(1)</sup>

$$F = 3\pi\mu_c v d \quad (3)$$

$d$  は球の直径である。一方抵抗力  $F$  は球体のまわりの流体の運動エネルギーと運動方向に垂直な面への落体の投影面積  $A_d$  に比例する。

$$F = C_D \frac{\rho_c v^2}{2} A_d \quad (4)$$

比例定数  $C_D$  は抵抗係数と呼ばれる。粒子が定常運動 ( $dv/dt=0$ ) しているときの速度は終端速度 (terminal velocity)  $v_t$  と呼ばれ, このとき  $C_D$  は (1), (4) 式から

$$C_D = \frac{4}{3} \cdot \frac{(\rho_d - \rho_c) g d}{\rho_c \cdot v_t^2} \quad (5)$$

$C_D$  はレイノルズ数 ( $Re$  数) によって変化し, (3) 式が成立つときは次の関係となる。

$$C_D \cdot Re = 24 \quad (6)$$

$Re$  数は

$$Re = \frac{dv_t \rho_c}{\mu_c} \quad (7)$$

また (3) 式が成立つ  $Re < 0.3$  では球の終端速度は

$$v_t = \frac{(\rho_d - \rho_c) g d^2}{18 \mu_c} \quad (8)$$

表1 抵抗係数の  $Re$  数による変化

$Re$	$C_D$	$Re$	$C_D$	$Re$	$C_D$	$Re$	$C_D$
0.1	240	1	26.5	10	4.1	100	1.07
0.2	120	3	14.6	20	2.55	300	0.65
0.3	80	3	10.4	30	2.00	500	0.55
0.5	49.5	5	6.9	50	1.50	1000	0.46

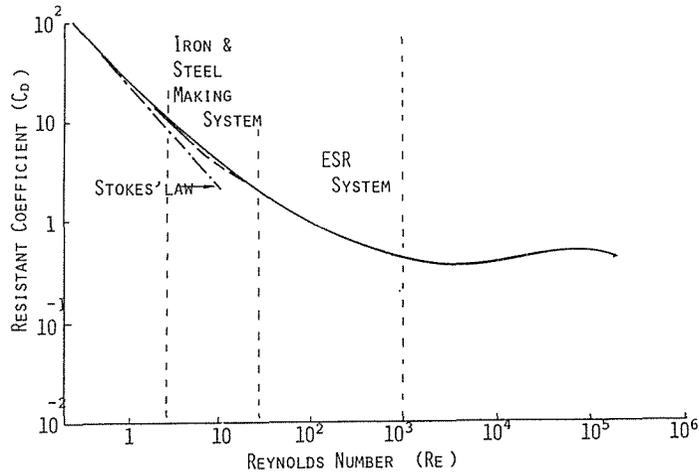


図1 抵抗係数と  $Re$  の関係 (固体球)

(2)式を数値的に解く試みは緩和法を用いて Jenson, Hamielec らによって行われているが実測値を十分説明するに至っていない。現時点では実測の  $Re$  数と抵抗係数の値をそのままか実験式で使用するのをもっとも信頼できる。現在使用されている数値を表1に挙げる<sup>(2)</sup> 広い範囲にわたる実験式は未だ提出されてなく、通常三つの  $Re$  数域において表現される。 $Re < 0.3$  の(6)式の外に、

$$0.3 < Re \leq 1000 \quad C_D \cdot Re^{0.6} = 18.5 \quad (9)$$

$$Re > 1000 \quad C_D = 0.44 \text{ (一定)} \quad (10)$$

表1を図式化すると図1のようになり、Pt球を用いて粘度測定する場合、 $Re$  数範囲は製鉄・製鋼スラグと ESR スラグでは異なり ESR スラグの方が大きい。このとき(9)式は誤差が大きく適用できない。そこで著者らは  $0.3 < Re < 1000$  の範囲で適用できる新しい実験式として次式を提案する<sup>(3)</sup>。

$$Re \leq 1000 \quad C_D \cdot Re = 24 (1 + 0.138 Re^{0.70}) \quad (11)$$

(11)式は  $Re \leq 1000$  の全域にわたって2%以内の誤差である。(11)式は広範囲にわたって  $C_D$  と  $Re$  の関係をうまく記述するが、この関係から媒体粘度や密度を決定するにはまだ誤差が大きい。そこで適用  $Re$  数範囲を細分してより精度のよい関係として次の多項式を用いる。

$$Re \leq 0.3 \quad C_D \cdot Re / 24 = 1 \quad (12)$$

$$0.3 < Re \leq 3 \quad C_D \cdot Re / 24 = 0.99104 - 0.11875 Re + 0.68007 Re^2 - 0.70020 Re^3 + 0.29499 Re^4 - 0.042979 Re^5 \quad (13)$$

$$3 \leq Re \leq 30 \quad C_D \cdot Re / 24 = 0.91852 + 0.18751 Re - 0.026478 Re^2 + 0.0024026 Re^3 - 9.81812 \times 10^{-5} Re^4 + 1.4174 \times 10^{-6} Re^5 \quad (14)$$

$$30 < Re \leq 100 \quad C_D \cdot Re / 24 = 1.2864 + 4.02 \times 10^{-2} Re + 3.5185 \times 10^{-4} Re^2 - 1.7534 \times 10^{-5} Re^3$$

$$+2.3335 \times 10^{-7} Re^4 - 1.0167 \times 10^{-9} Re^5 \quad (15)$$

$$100 < Re \leq 1000 \quad C_D \cdot Re / 24 = 1.79985 + 3.23425 \times 10^{-2} Re - 7.17609 \times 10^{-5} Re^2 \\ + 1.57602 \times 10^{-7} Re^3 - 1.63913 \times 10^{-10} Re^4 + 6.3096 \times 10^{-14} Re^5 \quad (16)$$

(12)~(16)式の誤差は  $10^{-5}$ 以下で粘度・密度の測定には充分使用しうるものと思われる。

一方実際の被測定液に対して落下速度を求めようとすれば限られた容器内で行うことになるから器壁の流れに対する影響 (Wall effect) を考慮しなければならない。JISの落球法による粘度測定ではこの補正係数として次式で与えられる Faxénの補正係数  $K_s$  を用いている。

$$1/K_s = 1 - 2.104 \left(\frac{d}{D}\right) + 2.09 \left(\frac{d}{D}\right)^3 - 0.95 \left(\frac{d}{D}\right)^5 \quad (17)$$

$D$ は円筒形容器の内径である。(17)式は Stokesの法則が成立する  $Re$  数域でしか用いられないから本実験には直接適用できない。Fayon<sup>(4)</sup>らは器壁と慣性の両効果の間に加成性が成立つとして Stokesの法則に補正を加え、球に働く抵抗として次式を提案している。

$$F = 3\pi\mu_c dv \left[ K_s + \left( \frac{C_{D\infty}}{C_{DSt}} - 1 \right) \right] \quad (18)$$

$C_{D\infty}$  および  $C_{DSt}$  は表1に表わされる実際の抵抗係数および(6)式で表わされる Stokesの法則による抵抗係数である。 $C_{D\infty}$  として(11)式を用いれば  $C_D$  と  $Re$  の関係は、

$$C_D \cdot Re = 24 (K_s + 0.138 Re^{0.70}) \quad (19)$$

また(13)~(16)の多項式を用いれば右辺を  $f(Re)$  とおいて

$$C_D \cdot Re = 24 (K_s + f(Re) - 1) \quad (20)$$

## 2.2 粘度および密度の計算法

### (イ) $Re$ 数が 0.3 以下の場合

製鉄・製鋼系のスラグの温度が低い場合は Stokesの法則が成立する可能性がある。このとき器壁の効果を考慮すると(6)式は次式となる。

$$C_D \cdot Re = 24 K_s \quad (21)$$

(5), (7)を用いると、動粘度を  $\nu (= \mu_c / \rho_c)$ 、密度  $\rho_c$  の逆数を  $X$  とし、また  $(18 K_s \nu / gd^3) = A$  とおくと(21)式は

$$A\nu - \rho_d X + 1 = 0 \quad (22)$$

直径と密度が既知の二種類の落体 1, 2 を用いて速度を測れば係数の異なる(22)式の連立から媒体の粘度と密度が求まる。

$$\mu_c = (\rho_{d1} - \rho_{d2}) / (A_1 - A_2), \\ \rho_c = (A_1 \rho_{d2} - A_2 \rho_{d1}) / (A_1 - A_2) \quad (23)$$

### (ロ) $Re$ 数が 0.3 以上の場合

まず大略の粘度と密度を求めるため(19)式の関係を用いる。(イ)と同様に  $\nu$  と  $X$  の関係は

$$A\nu + B\nu^{0.3} - \rho_d X + 1 = 0 \quad (24)$$

ここに  $B$  は  $B = 2.484 \nu^{1.7} / gd^{1.3}$  である。落体 1, 2 に関する  $\rho_d$ ,  $A$ ,  $B$  から  $\nu$  に関する次式を得る。

$$\nu + \frac{(B_1 \rho_{d2} - B_2 \rho_{d1})}{(A_1 \rho_{d2} - A_2 \rho_{d1})} \nu^{0.3} + \frac{(\rho_{d2} - \rho_{d1})}{(A_1 \rho_{d2} - A_2 \rho_{d1})} = 0 \quad (25)$$

(25)を解いて  $\nu$  が得られれば  $\rho_c$  と  $\mu_c$  は

$$\rho_c = \rho_{d1} / (A_1 \nu + B_1 \nu^{0.3} + 1), \quad \mu_c = \nu \times \rho_c \quad (26)$$

次に(26)式から得られた粘度と密度を使って  $Re$  数を求め、これによって(13)~(16)式のうち

適合する関係式を選定して (20) 式に適用し次の形式の多項式の連立から  $\mu_c$  と  $\rho_c$  を決定

$$Av^5 + (B - \rho_d)v^4 + Cv^3 + Dv^2 + Ev + F = 0 \quad (27)$$

する。実際の計算に当っては電算機を使用し、(26) から得られる値を出発値として根を求める。

### 3. 実 験

#### 3.1 予備実験

前述の諸関係が  $Re$  数の広い範囲にわたって成立するかどうかを検討するため、粘度と密度が既知の透明液体について常温で実験した。被測定液としてはグリセリンおよびグリセリン水溶液、

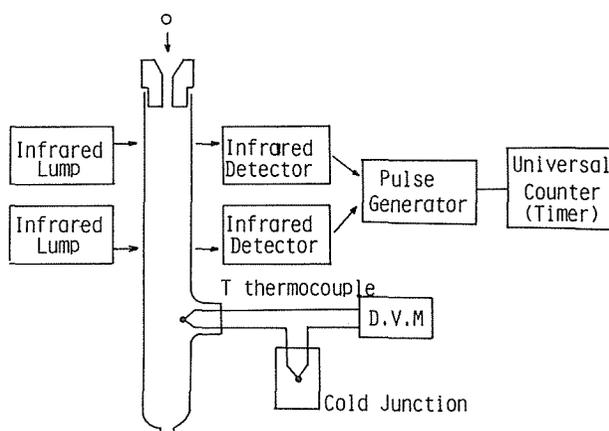


図 2 予備実験装置

また ESR スラッグに似た媒体として室温で液体の  $\text{SnCl}_4$  を用いた。実験装置図を図 2 に示す。測定はほぼ JIS に準じた。しかし粘度が小さく落下時間が短いことを考慮して、時間測定には赤外線ランプとホトトランジスタを標線通過の監視用に採用し計時はユニバーサルカウンタで行なった。この使用によって 20.0 cm の標線間を 1 秒程度で通過する場合も 1/1000 秒まで正確に計測することができた。測定は 20°C 前後の温度で行ない、測温は銅-コンスタンタン熱電対によった。グリセリン水溶液の濃度は純グリセリン (99.8%), 83.6%, 75.4%,  $\text{SnCl}_4$  の純度は 99.8% である。落体はグリセリン水溶液では 1~3.2 mm の鋼球, 3.8 mm のアルミナ球および手製の Pt 球(径 1 mm 前後)とし、種々の組合せについて粘度と密度を求めた。また  $\text{SnCl}_4$  では径 1 mm の鋼球と 3.8 mm のアルミナ球を用いた。

#### 3.2 高温実験

##### (イ) 実験方法の概略

実験装置は X 線通過孔 (40×50 mm) を有する電気炉、試料滴下装置および X 線透過撮影装置から成っている。装置の概略を図 3 に示す。この炉では X 線通過孔を中心に ±1°C の均熱帯が約 10 cm 存在し、スラッグ層全高 (135 mm) 内の温度差は 5°C 以下となっている。炉温は SCR 電力調整器を PID 制御して設定温度の ±1°C 内に保持した。ルツボはアルミナ反応管 (内径 42 mm, 長さ 1000 mm) 内に納められた黒鉛製のもので内径 27 mm, 深さ 200 mm である。スラッグ重量は約 200 g と一定にして熔融し、熔融後高さを 135 mm に保持した。

試料の落下装置は回転供給式の試料倉、黒鉛製ノズルおよびガス導入管から成っている。あら

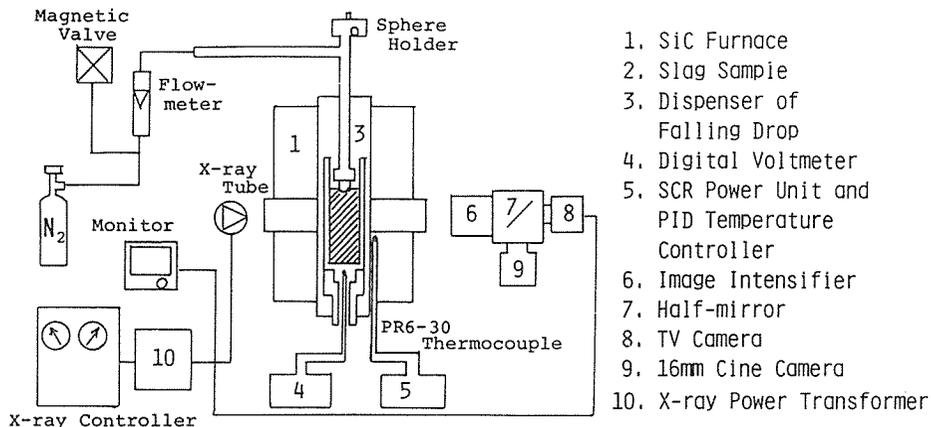


図 3 X線透過 16 mm 映画測定実験装置

かじめ秤量した試料金属を回転倉に装入し、遠隔操作によって1ヶ宛黒鉛ノズル先端に落下させる。ノズル先端は熔融スラグ層に5 mm程浸漬してあり、そこで試料を予熱する。その後外部からガス圧によって試料球をスラグ層内に押し込み落下させる方法とした。落下途中の球はスラグ層中央部(スラグ上面から45~85 mm)でX線曝写によりその像を捉えて移動距離と時間から落下速度を求めた。

#### (ロ) X線透過16 mm映画撮影法と従来法との比較

X線発生装置は医療用X線制御装置とX線管の組合せで単相全波整流式であり、50 Hzでは毎秒100ヶの部分正弦状波がX線管に印加されるため、発生X線はパルス間隔1/100 s、有効パルス幅1/300 sのX線パルスとなる。従来の測定法では落体移動速度の速い場合はこのX線パルスを必要個数発射し、X線シートフィルムに撮影し、また速度の遅い場合は一定時間間隔で3回、X線を曝写しうる計時リレー式のX線発射制御器を使用して1/3、1/2、3/4、1 sのいずれかの間隔で撮影した。この方法で撮影した落下球の状態を図4に示す。(a)は落下速度の遅い場合、(b)は速い場合を示している。フィルム上の移動距離 $\Delta S$ は一度フィルムの黒化度をマイクロフォトメータでチャート化してから測定する。落下速度 $v$ は

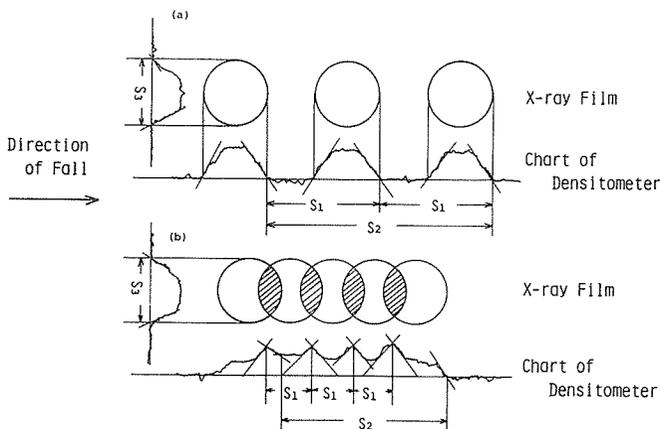


図 4 従来法におけるフィルムの模式図と移動距離

$$v = \Delta S / 1.17 t_i \quad (28)$$

速度の遅いときは  $\Delta S = S_2/2$ ,  $t_i$  は X 線曝射間隔とする。速度の速いときは  $t_i = 0.01$ ,  $\Delta S = \bar{S}_i$  ( $\bar{S}_i$ :  $S_i$  の平均値) とする。この方法の場合溶滓層中央部で落下球を捉えるタイミングが難しく、測定効率が著しく悪い欠点がある。X 線テレビを用いる方法はこの点優れているが得られる像の鮮鋭度が劣り実用的でない。

今回新たに採用された 16 mm 映画撮影法はこのような欠点を解決する唯一の方法である。即ち X 線蛍光像を輝度増倍管で増幅しこの光を半透プリズムを用いて一部を X 線 TV カメラに導いて監視用にすると同時に大部分の光を高速度シネカメラに導き記録する。高速度シネカメラは 16 mm フィルム用で 1/100 S 毎のタイムマークをフィルム片端に挿入できるようにした。撮影は落下試料を予熱後、加圧押入と同時にカメラを廻し測定する。フィルム送りコマ数は落下速度に応じて適宜変える。

#### (ハ) 落下速度の算出法

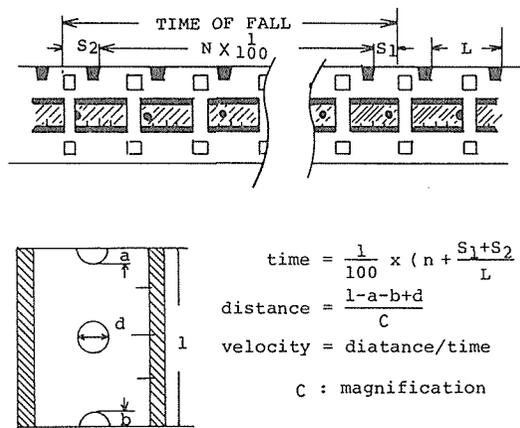


図 5 撮影後 16 mm フィルムの模式図

図 5 に現像後フィルムの模式図を示す。落下時間の測定は落下球が写っている部分でのタイムマーク  $n$  を数え、次いで半端部分の長さ  $S_1$ ,  $S_2$  の測定をして次式から計算する。ここで  $L$  はタイムマーク間平均距離である。

$$t = \{ n + (S_1 + S_2) / L \} / 100 \quad (29)$$

距離の測定にはまずあらかじめ長さのわかっている標準体を実際の落下試料位置にセットして撮影し、フィルム上の倍率  $C$  を求めておく。図 5(b) のようにスクリーン上に得られる像から移動距離  $\Delta S = (1 - a - b + d) / C$  によって求める。落下速度は  $v = \Delta S / t$  によって計算する。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 予備実験

図 6 にグリセリン水溶液中鋼球の落下速度を示した。球径によって速度は増加するがストークスの法則から予測されるような粒径の自乗には比例せず、管壁および慣性の影響が大きいことを示している。 $Re$  数は 99.8% で最大 0.02, 83.6% で 4.2, 75.4% で 22.4 である。図 7 は落体の種類を変えて測定したとき、温度による落下速度の変化を示したものである。温度が高いほど、ま

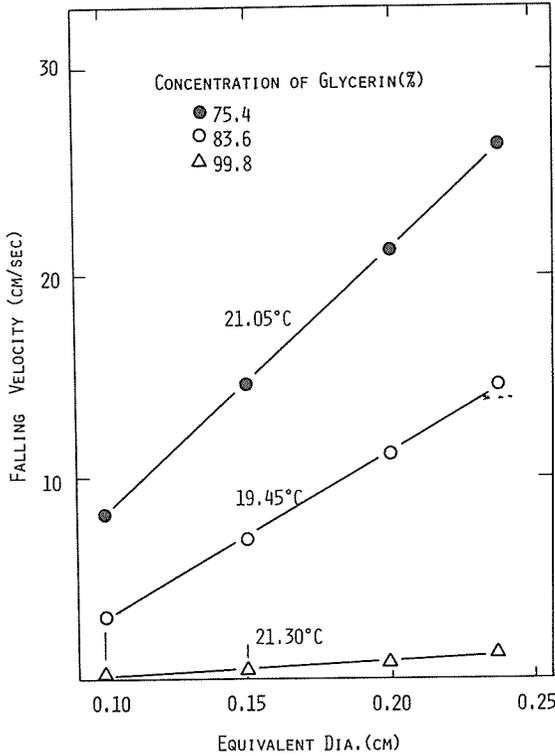


図 6 グリセリン水溶液中における鋼球の落下速度

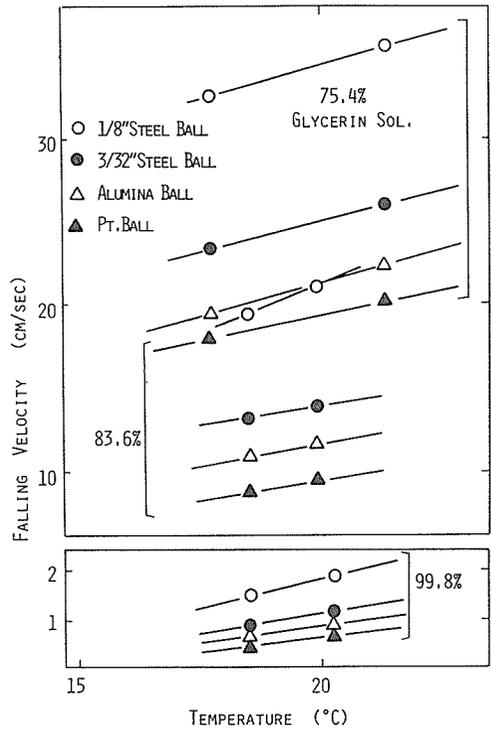


図 7 グリセリン水溶液の温度および種々の測定球の落下速度

た落体の密度が大きいかほど速度が大きい。図 6, 図 7 の測定値はいずれも 10 ケの実測値の平均であり, 測定誤差は最大 2% 程度であった。その原因は球と液との濡れ, 落球の真球度, 落下点の中心軸からの偏りなどによっている。球と液との濡れ性は鋼球が最低で, そのため落下に際してはあらかじめ被測定液の一部を別の器にとってこれに鋼球を浸してから使用した。球の真球度はアルミナ球と手製の Pt 球が劣る。Pt 球は 0.5 mm 径の純 Pt 線先端をカーボンアーク中に挿入して溶解後振動によって離滴, 水中投入によって急冷したものである。水中に突入する時の温度が高

表 2 99.8%グリセリンの粘度と密度

落 球 1	落 球 2	温 度	$\nu(\mu/\rho)$	$\rho(g/cm^3)$	$\mu(Poise)$
アルミナ球	Pt 球 3/32" 鋼球	20.30°C	11.226	1.260	14.145
			11.191	1.255	14.045
Pt 球	1/8" 鋼球 3/32" 鋼球		11.283	1.261	14.228
			11.248	1.257	14.139
文 献 値			11.286	1.260	14.220
Pt 球	1mm 鋼球 1.5mm 鋼球 2mm 鋼球 3/32" 鋼球	21.30°C	10.034	1.258	12.623
			10.033	1.260	12.641
			10.013	1.257	12.586
			10.032	1.261	12.650
文 献 値			10,151	1.259	12.780

表 3 83.6%グリセリンの粘度

落 球 1	落 球 2	温 度	$\nu (\mu/\rho)$	$\rho (g/cm^3)$	$\mu$ (Poise)	
アルミナ球	$\frac{3}{32}$ " 鋼球	19.65°C	0.820	1.222	1.002	
	$\frac{1}{8}$ " 鋼球		0.813	1.216	0.989	
Pt 球	Pt 球		0.818	1.217	0.996	
	$\frac{1}{8}$ " 鋼球		0.818	1.220	0.998	
文 献 値				0.819	1.219	0.998
Pt 球	1mm 鋼球		19.95°C	0.823	1.217	1.001
	2mm 鋼球	0.817		1.218	0.995	
	$\frac{3}{32}$ " 鋼球	0.811		1.220	0.990	
文 献 値				0.817	1.219	0.996

表 4 74.5%グリセリンの粘度と密度

落 球 1	落 球 2	温 度	$\nu (\mu/\rho)$	$\rho (g/cm^3)$	$\mu$ (Poise)
Pt 球	$\frac{3}{32}$ " 鋼球	21.30°C	0.298	1.199	0.357
	$\frac{1}{8}$ " 鋼球		0.298	1.197	0.357
	アルミナ球		0.300	1.196	0.359
アルミナ球	$\frac{3}{32}$ " 鋼球		0.301	1.193	0.359
	$\frac{1}{8}$ " 鋼球		0.290	1.198	0.348
文 献 値				0.297	1.195
Pt 球	1.5mm 鋼球	21.07°C	0.302	1.197	0.362
	2.0mm 鋼球		0.301	1.198	0.361
文 献 値				0.300	1.195

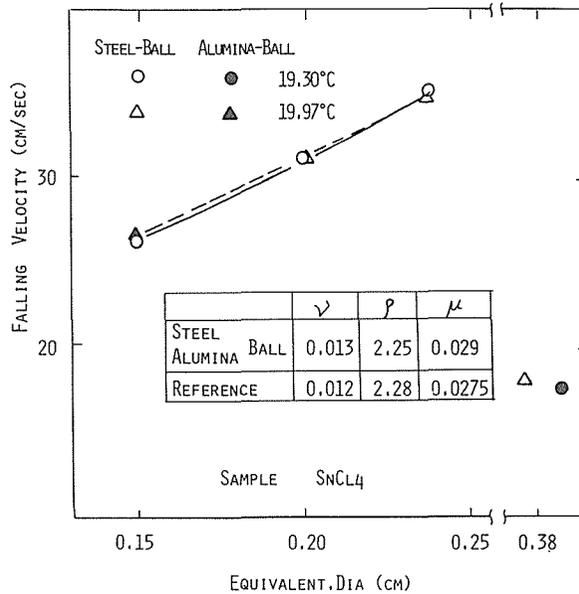


図 8 20°Cにおける SnCl<sub>4</sub> の中鋼球 およびアルミナ球の落下速度

いと内部に気泡が発生しやすく、また低いと球表面にデンドライトが発達して見掛密度が変化する。実験には個々の球を精細に調査したのち使用したが、一部不良品を使用した可能性があり、Pt 球の速度はバラツキが若干大きい。真球度の速度に及ぼす影響は真球度を  $\phi = \pi d_e^2 / A$  ( $d_e$ : 体積相当径,  $A$ : 表面積) としたとき、ストークスの沈降速度に対する補正係数  $K$  で表わすと

$$K = 0.843 \log \left( \frac{\phi}{0.065} \right) \quad (30)$$

$\phi = 0.85$  の八面体の場合でも  $K$  は 0.94 にすぎずそれほど大きくない。

種々の落体の組合せについて求めたグリセリン<sup>3</sup>水溶液の粘度と密度を表の 2, 3, 4 に示す。計算にあたっては 99.8% は (23) 式, 83.6% は (13) 式と (27) 式, 75.4% は (14) 式と (27) 式が使われた。いずれの組合せでもほぼ同じような値が得られ、文献値<sup>(5)</sup> とよい一致を示す。

図 8 に  $\text{SnCl}_4$  中における鋼球とアルミナ球の落下速度を示した。 $\text{SnCl}_4$  は融点が  $-30.2^\circ\text{C}$ 、室温で液体の物質である。空气中湿分と反応して塩酸の蒸気が発生して成分が変化するので取扱いに注意した。3/32" の鋼球を用いた場合、 $Re$  数は約 650 にも達し、表面が均一に濡れていない場合などは球が回転したり、鉛直軸からずれて落下する傾向がみられた。落下速度から計算した粘度と密度を図中の表に示した。計算には (16) 式と (27) 式の組合せを用いた。測定値は文献とほぼ一致し、関係式が有効に適用され得ることを示している。

#### 4. 2 $\text{MgF}_2$ - $\text{NaF}$ 系の粘度と密度

図 9 に  $\text{MgF}_2$ - $\text{NaF}$  系の状態図を示す<sup>(6)</sup>。試料は純  $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$  (いずれも特級試薬) およびそれらの混合物を一度黒鉛ルツボで高周波溶解したものを再粉碎して用いた。組成は純物質のほか状態図上の  $\text{NaF}$  側共晶組成 ( $\text{NaF}$  76 mole%),  $\text{NaMgF}_3$  化合物組成 ( $\text{NaF}$  50 mole%), および  $\text{NaF}$  30% とした。測定温度は融点直上  $50^\circ\text{C}$  からほぼ  $50^\circ\text{C}$  間隔で 4 点とした。また測定球には径 1 mm の鋼球および 1 mm 前後の Pt 球を用いた。

図 10 に 1 例として混合塩中での Pt 球の落下速度の温度変化を示した。測定は全て X 線透過 16 mm 映画撮影法によって行なわれた。撮影コマ数は 100 コマ/秒である。毎秒 100 コマの場合、1 回当たり撮影総コマ数 200~250 ケのうち、Pt 球で 10~13 コマ、鋼球で 18~20 コマに像が写っている。鋼球の測定値は 5~7 ケの平均であり、変動係数は約 5% 以内であった。そのうちフィルム計測上の誤差は 3% 程度で大部分は画面両端部の移動距離測定時に生ずる。フィルム送り

NaF-MgF<sub>2</sub>

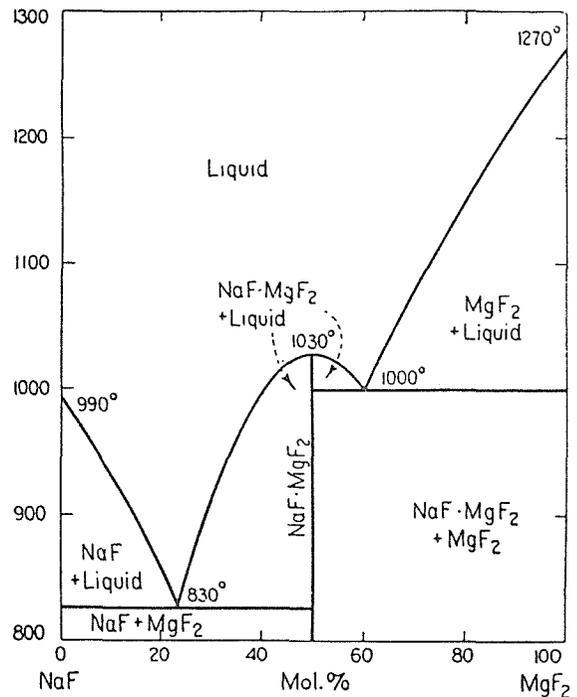


図 9 NaF-MgF<sub>2</sub> 系状態図

速度を増せばこの誤差は少なくなるが、画像が不鮮明となり有効ではない。Pt 球では測定球の直径が個々に異なるのと有効コマ数が少ないために速度の実測値のバラツキが大きい。鋼球の  $Re$  数は大略 100 から 200 の間にあり、Pt 球では 200 から 1000 間に拡がっている。 $Re$  数の増加につれ若干球の落下軸が鉛直軸から偏る例が多くなるが、気泡などの付着もみられず良好な落下状態を示した。またフィルムの検討からは球は等速運動していて終端速度に達していたものと思われる。

Pt と鋼球の落下速度から計算した粘度と密度を図 11 と図 12 に示した。粘度は  $MgF_2$  が最大で  $NaF$  の添加によって急激に低下して、 $NaF$  を 30 mole% 以上含むときは測定温度の範囲で全てが 2~5 cp の狭い領域にある。粘度の小さい  $NaF$  はイオン性融体であることが知られており、<sup>7)</sup> 分子的性質が強い  $MgF_2$  の液体構造の modifier として働き flow unit を分化させるものと思われる。このことは粘度の  $1/T$  に対する勾配すなわち粘性の活性化エネルギーが低下している事実とも一致する。測定値からは融点直上  $50^\circ C$  まで温度を低下させても液体構造が変化しているようにはみえない。 $MgF_2-NaF$  系ではこの範囲で固体から液体への急激な構造変化は生じないように見える。しかし  $NaF$  側共晶組成および  $NaF \cdot MgF_2$  化合物組成では低温の三点の温度依存がゆるやかで、特に化合物組成では顕著であるようにみえる。 $NaF \cdot MgF_2$  の融点は  $1030^\circ C$  であり、この場合融点上  $170^\circ C$  ( $1200^\circ C$ ) 近くはまだ固体結晶構造が存在してい

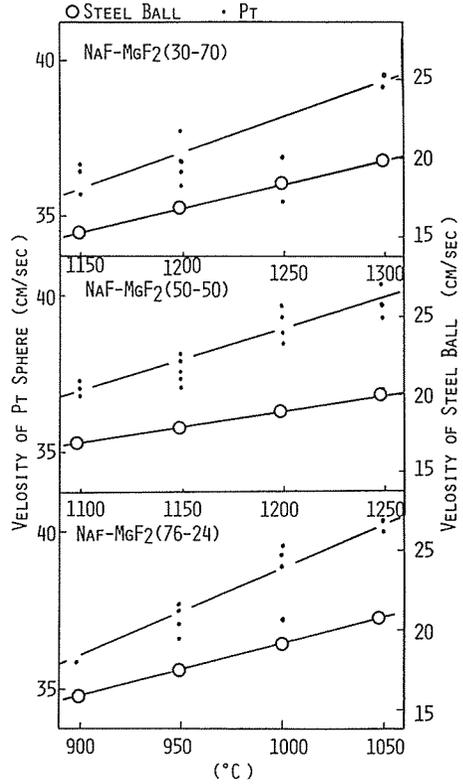


図 10 NaF-MgF<sub>2</sub> 混合塩中における Pt 球および鋼球の落下速度

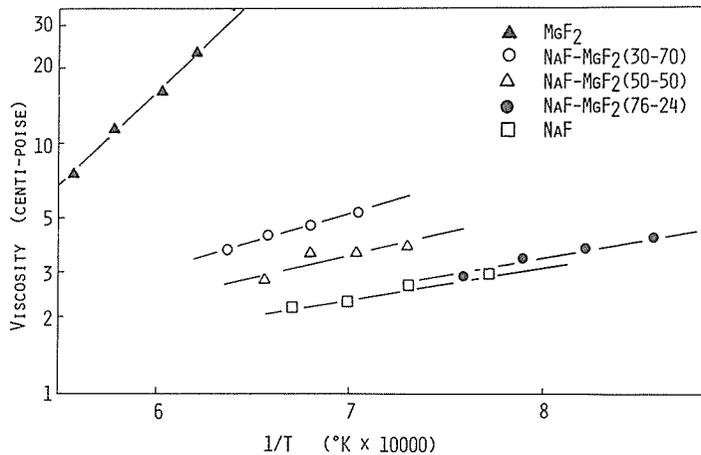


図 11 NaF-MgF<sub>2</sub> スラッグの粘度

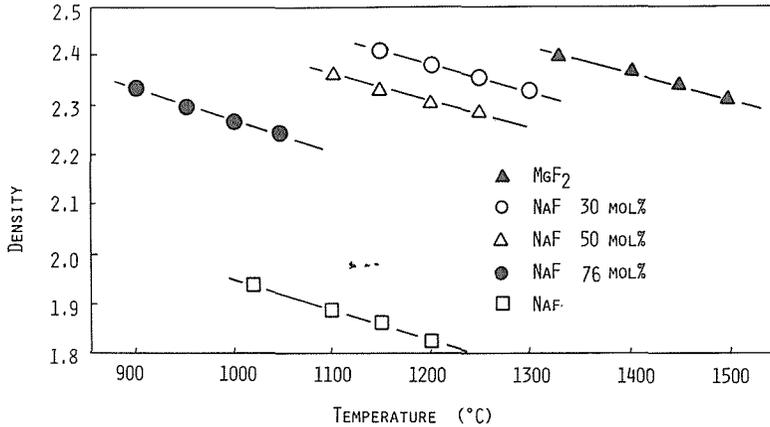


図 12 NaF-MgF<sub>2</sub> スラッグの密度

る可能性もある。一方密度は温度の増加によって直線的に、また NaF の増加によって単調に減少している。しかし外挿値を含めて 1100~1200°C 辺で比較すると必ずしも加成性は成立せず、全域にわたって正に偏奇し、化合物組成で最大である。図 11, 12 から粘度を温度関数として整理すると以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \text{MgF}_2 & \quad \mu = 4.07 \times 10^{-4} \exp(18500/RT), \quad \rho = 3.24 - 5.25 \times 10^{-4} T \quad (1330 \sim 1500^\circ\text{C}) \\ 30\text{NaF} & \quad \mu = 1.28 \times 10^{-3} \exp(10550/RT), \quad \rho = 3.20 - 5.53 \times 10^{-4} T \quad (1150 \sim 1300^\circ\text{C}) \\ 50\text{NaF} & \quad \mu = 2.11 \times 10^{-3} \exp(7980/RT), \quad \rho = 3.13 - 5.54 \times 10^{-4} T \quad (1100 \sim 1250^\circ\text{C}) \\ 76\text{NaF} & \quad \mu = 2.81 \times 10^{-3} \exp(6220/RT), \quad \rho = 2.98 - 5.55 \times 10^{-4} T \quad (900 \sim 1050^\circ\text{C}) \\ \text{NaF} & \quad \mu = 3.39 \times 10^{-3} \exp(5600/RT), \quad \rho = 2.66 - 5.60 \times 10^{-4} T \quad (1020 \sim 1220^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

## 5. 結 言

ストークスの法則を拡張した実験式を応用して落球粘度測定法を高  $Re$  数域に適用し、さらに密度の異なる二種の落体を用いて粘度と密度の同時測定を試みた。実験はまず常温系でグリセリン水溶液と  $\text{SnCl}_4$  で行ない関係式の検証を行なった。次に ESR スラッグの主体として近年注目されている弗化物系融体として  $\text{MgF}_2$ -NaF 系を取上げた。測球の落下速度測定には X 線透過 16 mm 映画撮影法を試作開発して用いた。その結果、5%程度の精度で Pt 球や鋼球の落下速度を測定することができ、粘度と密度を同時に求めることに成功した。 $\text{MgF}_2$  に対する NaF の効果は特に粘性の低下となって強く現われ、イオン性融体の特質が反映したものと考えられた。

## 参 考 文 献

- (1) J. Happel and H. Brenner; Low Reynolds Number Hydrodynamics (1965) [Prentice-Hall]
- (2) J. H. Perry; Chemical Engineer's Handbook, 4th ed. (1963) [McGraw-Hill]
- (3) 石井, 河合, 石村, 吉井; 学振 140 委 No. 0014 (1975)
- (4) A. M. Fayon and J. Happel; AIChE. J., 6, 55 (1960)
- (5) 化学便覧, 日本化学会編 (1980) [丸善]
- (6) 熔融塩物性表, 熔融塩委員会編 (1963) [東京化学同人]
- (7) B. S. Sundheim; Fused Salts (1964) [McGraw-Hill]