

るに足ると考えられるから、これと著者の實驗結果とを結合して平衡關係を第 10 圖中の實線の如く決定したのである。

第 10 圖には Schichtel u. Piwowarsky の實驗結果も示してあるが、著者の結果はこれ等の結果と相當異つている。その原因については將來究明する必要がある。

III. 總 括

(1) CO 分壓 1 氣壓の下で SiO₂-CaO-Al₂O₃ (但し Al₂O₃=10%) 系鑛滓の鹽基度と Fe-C-Si 系熔銑の成分との間の平衡關係を 1400°C, 1500°C 及び 1600°C において測定した。

(2) 上記の鑛滓と熔銑とが 1400°C においては約 2hr 30min, 1500°C 及び 1600°C においては 2hr にして平衡狀態に達することを知つた。

(3) 上記の平衡狀態において溫度一定のとき鑛滓の鹽基度が大なる程熔銑の C 含有量はとなり Si 含有量

は小となる。溫度が上昇するに従い、鑛滓の鹽基度が一定なるとき Si 含有量はとなり C 含有量は殆ど變化しない。

(4) 熔銑の C 含有量と Si 含有量との平衡關係を決定した。(昭和 26 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) Schichtel-Piowarsky: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929) 139
- 2) 的場—三本木: 東北六選鑛製鍊研究所彙報, 6 (1950) 113
- 3) 澤村—澤村: 八幡製鐵所技術研究所自發研究, 20 號 (1948)
- 4) 澤村—澤村; 同上
- 5) Ruer-Biren: Z. anorg. u. allg. Chem., 113 (1920) 98
- 6) Schichtel-Piowarsky: 前出 (1)

FeO-SiO₂ 系, FeO-MnO-SiO₂ 系溶融スラグの電氣傳導度

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

森 一 美* 松 下 幸 雄**

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN FeO-SiO₂ AND FeO-MnO-SiO₂ SLAGS

Kazumi Mori and Yukio Matsushita

Synopsis

The specific electrical conductivity (κ) of the systems FeO-SiO₂ and FeO-MnO-SiO₂ was measured over the temperature range 100°~1420°C. In the conductivity-temperature curves generally appeared two kinds of anomalous points, of which the one was faint and the other more appreciable. The former corresponded to the temperature of the precipitating primary phases and the latter to that of solidifying.

The conduction was ionic over the measured range of concentrations in molten state, but in the solidified state electrons also took part in the conduction.

The conductivity decreased with increasing SiO₂ mol%. In the system FeO-SiO₂ log κ changed linearly with SiO₂ mol% in molten state. The same relation was obeyed by some of the other binary systems.

The curve log $\kappa - 1/T$ (T: absolute temperature) consisted of the two straight lines, and the energy of activation at higher temperatures was 1.5~2 times as large as that of at lower temperatures.

* 茨城大學講師, 工學部金屬工學教室 ** 東京大學助教授, 生産技術研究所第 4 部

This is due to the fact that at lower temperatures the conduction was mainly cationic, but with increase of temperatures anionic conduction also occurred increasingly.

For the binary systems the specific electrical conductivity increased in the order of CaO-SiO₂, MnO-SiO₂, FeO-SiO₂ and the viscosity in the reverse. This order corresponded to that of cation radii (by Goldschmidt) —Ca⁺⁺(1.06Å) > Mn⁺⁺(0.91Å) > Fe⁺⁺(0.83Å). When the ionic radius was small, the ion produced a strong field in its vicinity and will affect the structure of the SiO₄-tetrahedron. Accordingly it decreased the stability of the bonds Si-O, and so reduced the viscosity, which made it possible for the cations to pass through the interstices of the melt more easily, resulting in the increase of the conductivity. The ionic radii of cations controlled largely the structure of molten slags.

In the system FeO-MnO-SiO₂ generally the conductivity decreased with increase of SiO₂ mol%. When MnO was substituted for FeO, the conductivity decreased slightly, except for high SiO₂ contents, where that decrease was somewhat larger.

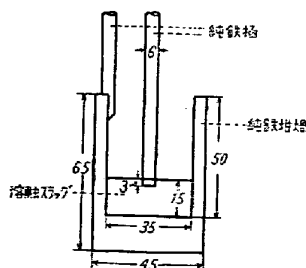
I. 緒 言

先により溶融スラッグの本質的研究には基礎二元系の電導度の測定が重要であることを述べ、Na₂O-SiO₂, CaO-SiO₂ 及び MnO-SiO₂ 系の溶融状態の電導度を測定した。その結果溶融スラッグはイオン解離していることが確かめられた。この報告に引き続き鐵冶金學的に非常に大切な FeO-SiO₂ 系の電導度を測定した。更にこの二元系に MnO を加えた FeO-MnO-SiO₂ 系の電導度も測定した。これらの結果につき前の二元系と比較して、考察を加えた。

尙最近ドイツ²⁾で我々の場合と殆んど同じ装置に依つて FeO を含む二元、三元系の電導度の研究が発表されたので我々の場合と比較してみた。

II. 實 験 方 法

FeO の高いスラッグを溶かす容器はこのスラッグの反応性が強いために適當なものがないので、實驗温度が限られているが、二元系、三元系とも純鐵の坩堝を使用し、タンマン爐で加熱した。坩堝は第1圖に示すように高さ 65mm, 外徑 45mm, 内徑 35mm, 深さ 50mm である。スラッグの深さは 15mm である。鐵坩堝を—



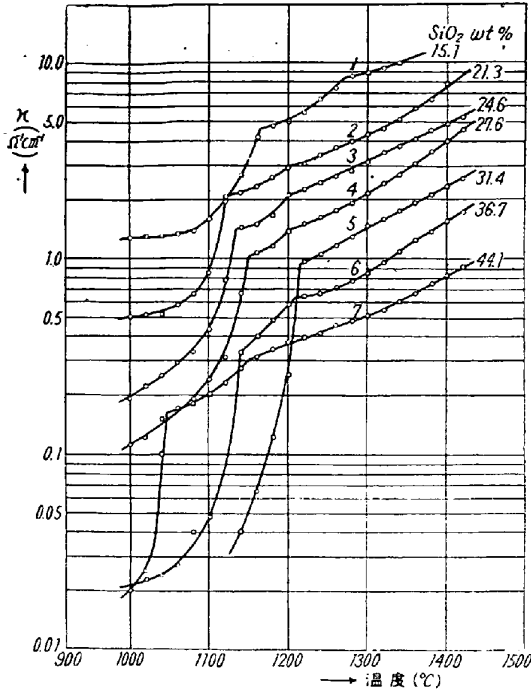
第1圖 試料溶解坩堝

方の極とし、坩堝の中心に浸した純鐵棒を他方の極としその間の抵抗を前報と同一の交流ブリッジ法で測定した。測温は高温計に依つた。この補正は Pt-Pt·Rh 熱電對で行つた。FeO の多いスラッグの電導度はかなり大きく、従つて補正に依る誤差を出来る限り少なくするために、極と導線には抵抗がなるべく小さくなるよう太いものを使用した。この抵抗は實際と同一の坩堝に Ag を溶かした場合の抵抗を温度と共に測定した。その大きさは大體 0.05Ω であつた。容器恒数の測定は 0.1 NKCl の溶液について實際測定に使用するものと同一の鐵坩堝、鐵極を用いて行つた。唯この場合坩堝から溶液中に Fe が溶け込むので、これを防ぐために鐵坩堝の内面を銅鍍金した。常温に於いて 0.1NKCl 溶液を用いた豫備實驗で中心極の偏心は餘り大でない限り殆んど影響はなかつた。極を液中へ浸す深さは 3mm であつた。

試料は FeO としては Fe₂O₃ 又は Fe(COO)₂, MnO は MnCO₃ から作つた。SiO₂ には粉末試料を用いた。粉末試料を完全に混合し、鐵坩堝に入れ、徐々に温度を上げ最高 1420°C迄持つて行つて、約 15 分間保持する。その間鐵棒で液を時々攪拌し、Fe₂O₃ が FeO に變化する反應を促進させる。實驗終了後急冷した試料の分析結果に依ると、Fe₂O₃ が 1~8% 含まれていた。この Fe₂O₃ の含有量は SiO₂ の増加と共に急に少なくなり、FeO-SiO₂ 系の状態圖を決定している N. L. Bowen 及び J. F. Schairer³⁾ の論文に示されている Fe₂O₃ の SiO₂% に依る變化と略一致した値である。次項の結果では Bowen 及び Schairer と同様に ΣFe を FeO に換算したものを示した。

III. 実験結果

第2圖は FeO-SiO₂ 系の比電導度—温度曲線であり、縦軸の比電導度は対数目盛で示してある。各成分とも温

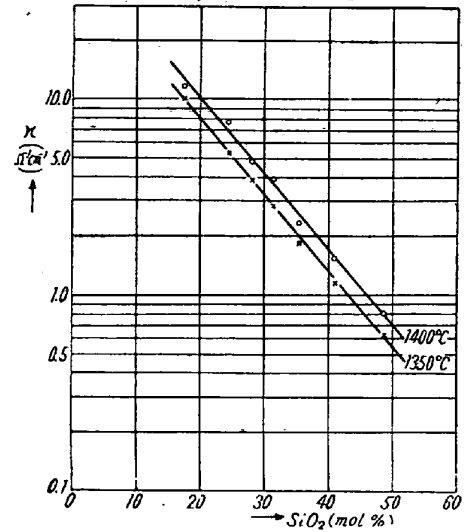


第2圖 比電導度と温度の關係 (FeO-SiO₂ 系)

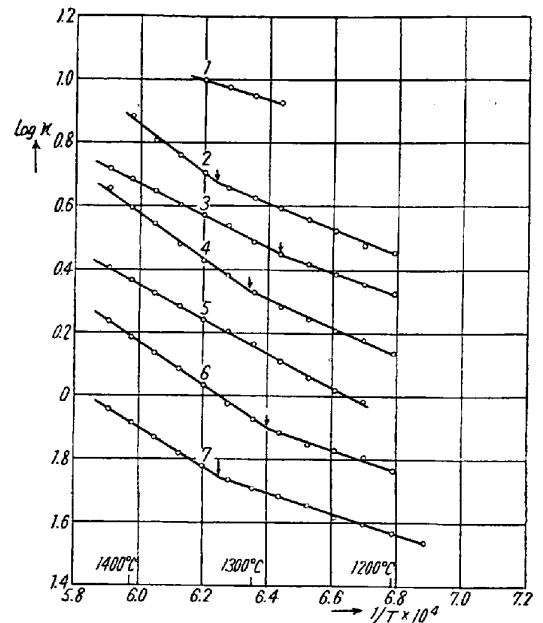
度の下ると共に比電導度は小さくなっている。そして或る温度で電導度の變化が急激である。大體このような異常點が二つある。一つは小さい變化を示すものであるがもう一つは非常に急激な變化を示すものである。前者は冷却中に初相の析出する温度であり、後者は完全に凝固する温度であると思われる。このように凝固する場合電導度が非常に小さくなるのは結晶状態に凝固するスラッグに特有なものであり、前報¹⁾でも述べた如く MnO-SiO₂系についても見られた。FeO-SiO₂ 系の粘性²⁾の結果でやはり凝固點附近で粘性は急に大きくなっているのも同様の事實に依るものである。SiO₂ 31.4 wt.% のものは小さい方の異常點は現われていない。これは状態圖³⁾で見ると Fayalite 化合物附近のものであることに依る。この成分の異常點は 1215°C であり、一方状態圖の Fayalite の凝固點は 1205°C であり、大體一致している。

第3圖は 1350°C, 1400°C に於ける比電導度と SiO₂ 含有量の關係である。SiO₂ の増すと共に電導度は急激に減少し、而もこの実験の成分範囲内では比電導度 (対数目盛) と SiO₂ mol% は直線關係にあることが注目される。

第4圖には log κ と 1/T (T: 絶対温度) の關係を



第3圖 比電導度と成分の關係 (FeO-SiO₂ 系)

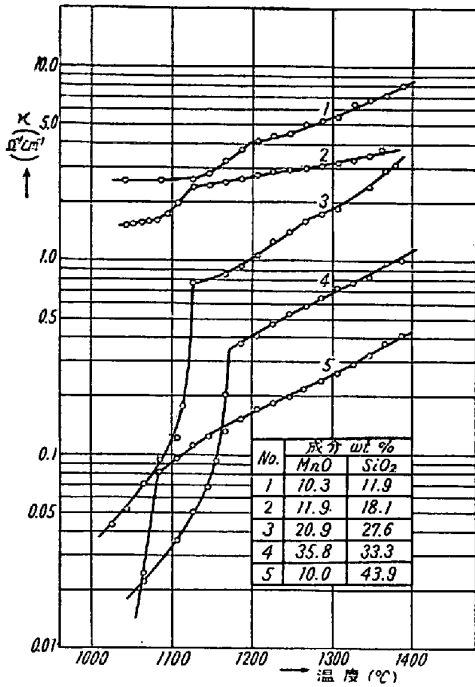


第4圖 log κ—1/T 關係 (FeO-SiO₂ 系)

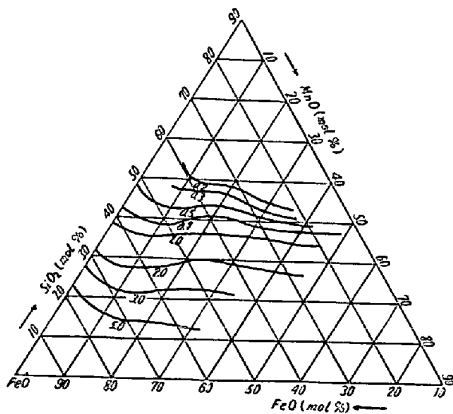
各成分の液體状態の温度範囲内のものを示した。こゝで興味あることは log κ と 1/T とは No. 1 及び 5 を除いて二つの直線で表わされることである。これは第2圖ではつきり示されなかつた。この點については後の考察の項で述べる。

次に FeO-MnO-SiO₂ 系については約 30 成分について測定を行つた。第5圖に比電導度—温度曲線の一例を示す。この場合も FeO-SiO₂ 系と同様に凝固點附近に於ける異常變化が見られる。これをまとめて 1300°C と 1350°C について等電導度線を作り、三元ダイアグラムに示したものが第6圖 (a) 及び (b) である。

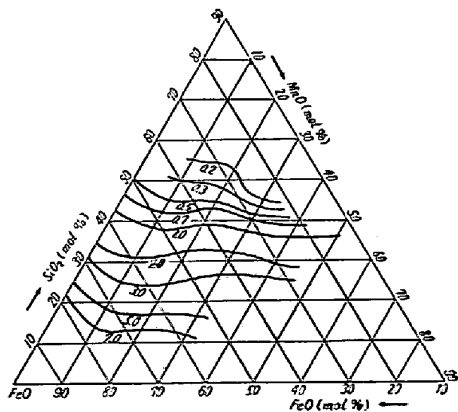
IV. 考 察



第5図 比電導度と温度の関係 (FeO-MnO-SiO₂ 系)



第6図(a) 1300°C に於ける等電導度線 (FeO-MnO-SiO₂ 系)



第6図(b) 1350°C に於ける等電導度線 (FeO-MnO-SiO₂ 系)

電導度は FeO と共に急激に大きくなっている。これは前報で述べたように Na₂O-SiO₂, CaO-SiO₂ 及び MnO-SiO₂ と共通のことであり、一般に溶融スラッグの電導度は鹼基性酸化物の増加と共に大きくなってゆくのである。更にこの場合は次の関係がある：

$$\log \kappa = X(\text{SiO}_2 \text{ mol}\%) + Y \dots\dots\dots(1)$$

前報でみると Na₂O-SiO₂ 系及び 50mol% CaO までの CaO-SiO₂ 系は大體比電導度の對數と SiO₂ mol% とは直線関係にある。(MnO-SiO₂ 系についてははつきりしない)。又 PbO-SiO₂ 系⁶⁾ では PbO·SiO₂ 化合物成分附近で極小はあるが、それ以外ではやはり電導度は(1)式で表わされる。一方ガラスについては⁷⁾ K₂O-SiO₂ Na₂O-SiO₂ 系について log κ は次の式で表わされることが確かめられている：

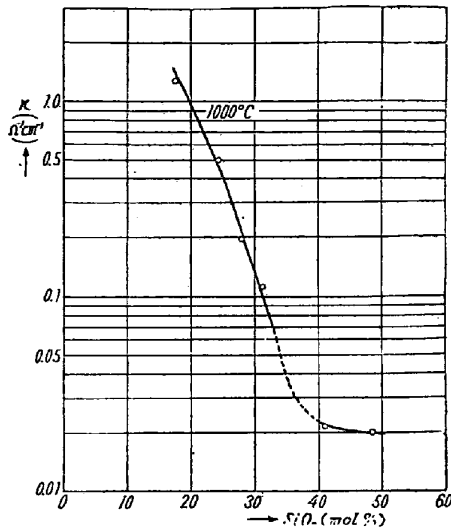
$$\log \kappa = x \log \kappa_{R_2O \cdot 4SiO_2} + (1+x) \log \kappa_{SiO_2}$$

但し x は R₂O·4SiO₂ のモル分率であり、κ_{R₂O·4SiO₂}, κ_{SiO₂} はそれぞれ R₂O·4SiO₂, SiO₂ の比電導度を示すものである。

珪酸鹽に於いてこのように log κ と mol% が直線関係にあることは電導の機構、及びその構造を考察する場合に注目してよいことと思われる。

次に電導の機構であるが、比電導度が温度と共に大きくなることから先ずイオン電導が考えられる。然しながら FeO は固體状態で半導體⁶⁾ であり、雰囲気中の酸素分壓と共に比電導度は非常に變化し、1000°C で比電導度は 107~205 Ω⁻¹cm⁻¹ の大きな値を持つている。そのためこの FeO をかなり含んでいるスラッグはイオン電導の外に電子電導をするのではないかということが考えられる。W. A. Tischer 及び H. von Ende²⁾ は FeO-SiO₂ 系の電導度を測定し、結論として SiO₂ 9mol% 迄は電子電導をし、9~18mol% は SiO₂ の増加と共に電子電導より次第にイオン電導をするようになり、18mol% 以上はイオン電導をすると述べている。然し Tischer 等の實驗結果は比電導度の値までは求めて居らず、相対的な抵抗値の温度係数が正になるか負になるかという點に基いて上述のような結論をしている。そして Tischer 等の求めている抵抗値には導線の抵抗をも加えられたまゝであるように思われ、この點で上述の結論には疑問が持たれる。本實驗で見出されたはつきりした正の温度係数の他に、凝固點附近に於ける異狀變化、後述の電解實驗及び活性化エネルギーの大きさから考えても、測定した成分範囲ではイオン電導が主役を演じているものと言えよう。

唯固體状態については別である。例えば 1000°C の比



第7圖 固體状態における電導度と成分の関係 (FeO-SiO₂ 系)

電導度と SiO₂% との関係を示した第7圖から判るように比電導度は SiO₂ の減少と共に大きくなって居り、特に Fayalite 附近からは急激に大きくなっている。状態圖に依ると Fayalite 以上の FeO の高いところでは Wüstite 相が存在し、この相は半導體であるから、固體に於ける大きな電導度は電子電導がかなりの役割を持つていであろう。尙第2圖で凝固後の比電導度の温度に依る變化は SiO₂ の増すと共に次第に大きくなっている。半導體では雰囲気の影響があるから詳細なことは論じられない。

log κ-1/T が No. 1 及び5以外は二本の直線で表わされることは電導に與かるイオン種が一種でないことを示すものである。FeO-SiO₂ 系で電導に與かると考えられるイオンには Fe⁺⁺, O⁻ 及び珪酸イオンがある。こゝでこの系の電解實驗の結果を引用してみる⁹⁾。鐵坩堝中で溶かしたスラッグに二本の鐵棒を電極として浸した。電解は 4A で 40 分間行い、後電流を通じたまま、爐冷して試料を採つた。その結果を第1表に示す。

第1表 電解實驗結果

試料 No.	分析結果 (SiO ₂ wt.%)		
	陽 極	中間部	陰 極
1	43.1	41.6	32.3
2	37.0	30.1	24.7

表から判るように陽極、陰極、中間部では濃度差がはつきり現われて居り、何れも陰極では SiO₂ が最も少なくなっている。尙陰極附近の試料の顯微鏡寫眞には金屬鐵相が見られる。以上の事實は Fe⁺⁺ が陰極へ移動したことを示すものである。

log κ-1/T 直線から活性化エネルギー Q を計算したのが第2表である。No.1 及び5以外の log κ-1/T が二直線から成つて居るものでは低温部は Q は大體 15~20kcal であり、高温部は 25~35kcal である。即ち高

第2表 活性化エネルギー

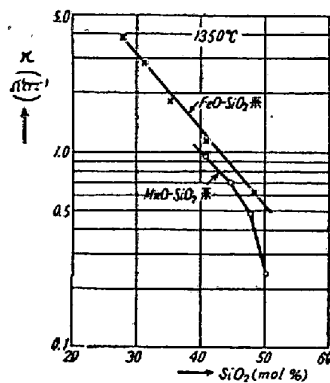
試料 No.	組成 (mol%)		Q(kcal/g-mol)	備 考
	FeO	SiO ₂		
1	82.5	17.5	13.4	二つの活性化エネルギーの中、上方は高温部、下方は低温部のものを示す
2	75.6	24.4	34.9	
3	72.0	28.0	23.6	
			16.6	
4	68.7	31.3	33.0	
5	64.7	35.3	20.3	
			24.7	
6	59.1	40.1	31.4	
7	51.5	48.5	15.9	
			28.2	
			15.4	

温部の方が Q は大きく、大體低温部の 1.5~2 倍になつて居る。これは低温では移動し易い Fe⁺⁺ が電導に與かり、温度が高くなると共に次第に陰イオンも電導に與かるようになってくることを示すものである。

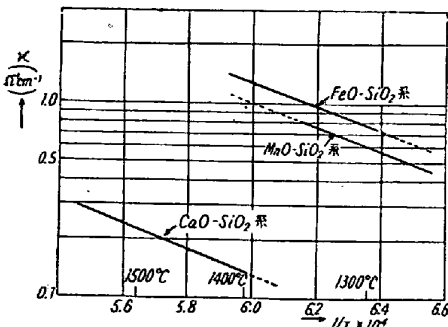
FeO-SiO₂ 系の粘性は P. Kozakevitch⁹⁾ に依り測定されている。その結果に依ると Fayalite 附近の成分で極大が見られ、又 SiO₂ が少ない間は粘性の増加割合は小さいが、SiO₂ 35 mol% 以上では少々大きくなつて居る。これについて Kozakevitch は SiO₂ 35 mol% は Fayalite 附近のところであり、SiO₄-四面體構造説に依ると、これ以下に SiO₂ が少ないと完全に遊離の SiO₄⁴⁻ のみとなり、粘性決定に主要な珪酸イオンの形がきまつてしまうため、SiO₂ に依る粘性の變化は小さく、これ以上では珪酸イオンの形が次第に大きくなつて行くために粘性の増加が急激であると説明している。即ち一般に 2RO · SiO₂ (RO は鹽基性成分) は RO-SiO₂ 系に於いてスラッグの性質が急に變化する組成であるのは Martin 及び Derge¹⁰⁾ も述べて居る如くである。

Fayalite 附近の成分の log κ-1/T が一本の直線で表わされることは粘性に於ける異常變化と共に、化合物の成分では溶融状態でもやはり特徴ある構造を持つて居ることを示すものである。(No.1 は測定温度範囲が小なるために log κ-1/T 直線に屈曲點が現われていないのである)。

FeO-SiO₂ 系の電導度の値を他の系と比較してみる。1350°C の値を前報の MnO-SiO₂ 系と比較したもの

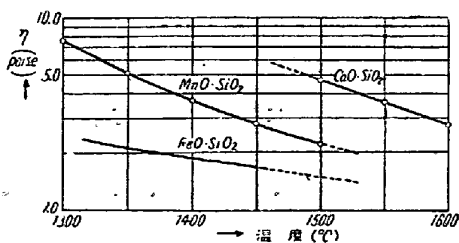


第8圖 FeO-SiO₂系とMnO-SiO₂系の比電導度の比較



第9圖 4RO·3SiO₂の比電導度

が第8圖である。又鹽基性酸化物 (RO) 57.1mol% (4 RO·3 SiO₂) を比較したものは第9圖である。これらに依ると電導度は MnO-SiO₂ 系よりも少しく小さく、又 CaO-SiO₂ 系は最も小さい。即ち FeO>MnO>CaO の順である。一方粘性についてこの三つの系を比較してみる。FeO-SiO₂ 系⁵⁾、CaO-SiO₂ 系¹²⁾ では粘性と成分の関係が求められているが、MnO-SiO₂¹¹⁾ 系では MnO·SiO₂ のみが測定されているので monosilicate のところで比較した。それを第10圖に示す。この成分は FeO-SiO₂ 系では実際に均一な液體としては存在しないが假



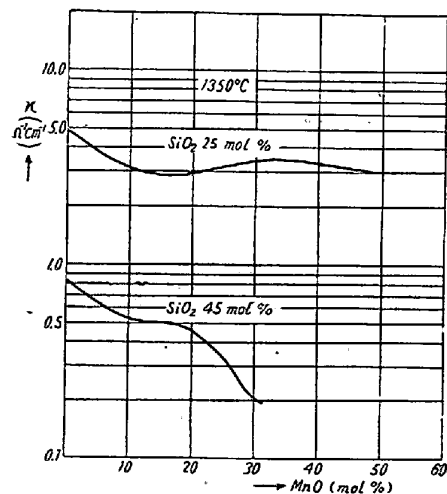
第10圖 RO·SiO₂の粘度

に外挿してみたものである。粘性は CaO>MnO>FeO の順に小さくなる。この大小の順序が電導度の場合と對應している。陽イオンのイオン半径 (Goldschmidt に依る) は Ca⁺⁺(1.06Å)>Mn⁺⁺(0.91Å)>Fe⁺⁺(0.83 Å) であり、陽イオンの大きさが小なる程これに依る電

場の強さが大となり、これが SiO₄-四面體の構造にも強く影響して Si-O 結合の安定性を減じ、粘性は減少する。従つて陽イオンの大きさが小さい程動き易いということの他に、この Si-O 結合の安定性の減少にも基因して電導度は大きくなる。陽イオンの大きさは溶融スラッグの構造に非常な影響を持つものであり、従つて構成成分の活量、化合物の解離度、更に鹽基の強さのような互視的な量にも深い關係を持っている。

V. FeO-MnO-SiO 系について

第6圖 (a), (b) から判るように全般的に言つて電導度は SiO₂ mol% の増加と共に急激に小さくなり、等電導度曲線は SiO₂ mol% 一定の線に略平行になつている。FeO を MnO で置き換えたときの電導度の變化をみるために第11圖に SiO₂ 25 及び 45mol% のものを示す。SiO₂ 25mol% では FeO を MnO で置き換えると電導度は幾分減少するのみであるが、45mol% では稍々大きく減少する。FeO を MnO で置換すると Mn⁺⁺ が Fe⁺⁺ よりもイオン半径が大きく、従つて前項の最後に述べたことより易動度も小さくなり、電導度は減少する。然し SiO₂ 45mol% の場合には Mn⁺⁺ の易動度の減少が大きい。これは SiO₂% の大なるところでは Mn⁺⁺ と珪酸イオンとの間に比較的強い結合が生ずるためである。



第11圖 一定 SiO₂% に於ける比電導度と MnO% の關係 (FeO-MnO-SiO₂ 系)

VI. 結 言

FeO-SiO₂, FeO-MnO-SiO₂ 系の電気傳導度を1420°C ~1000°C の溫度範圍に亘つて測定した。その結果並びに考察を要約すると次の通りである。

1. 電導は測定成分範圍 (SiO₂ 15~44 wt.%) では

液體状態においてイオン電導をするものである。固體状態では半導體として電子電導も考えなければならない。

2. 一般に比電導度—温度曲線には二つの異常點が現われる。これは初相析出の温度と凝固温度であり、後者ではそれが顯著に現われる。

3. $\log \kappa$ と SiO₂ mol% は直線關係にある。

4. $\log \kappa - 1/T$ の關係は二本の直線で表わされる。これは電導に關與するものに Fe⁺⁺ の他に陰イオンもあることを示す。但し Fayalite 化合物のところは例外であり、こゝでは液體状態でも特異な構造を持つてゐるものである。

5. FeO-SiO₂, MnO-SiO₂, CaO-SiO₂ 系の電導度及び粘性の大小を比較し、これがイオン半径の大小の順序に對應し、このイオン半径がスラッグの構造に大きな影響を持つものである。

6. FeO-MnO-SiO₂ 系の電導度は六體 SiO₂ mol% の増加と共に大きくなつてゐる。唯 SiO₂ が高いところでは SiO₂ mol% 一定でも FeO を MnO で置換した場合電導度はかなり減少する。

本研究は舊東京大學第二工學部冶金學教室及び現東京大學生産技術研究所第4部において行われたものである。實驗遂行に際して當時の學生川井昂君、上野利夫君の助力に依るところが大きい。記して謝意を表す。

(昭和 26 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 森, 松下: 昭和 24 年 10 月本會講演大會にて講演,
- 2) W. A. Fischer, H. von Ende: Arch. Eisenh. 21 (1950) 217
- 3) N. L. Bowen, J. E. Schairer: Amer. J. Sci., 24 (1932) 177
- 4) 松川: 鐵と鋼, 19 (1934) 990
- 5) P. Kozakevitch: Rev. Mét. 46 (1949) 505, 572
- 6) A. K. Schellinger, R. P. Olsen: J. Metals, 1 (1949) 984
- 7) A. Ya. Kuznetsov, I. G. Melnikova: C. A. 45 (1951) June 25; Zhur. Fiz. Khim. 24 (1950) 1204
- 8) C. Wagner, E. Koch: Z. Phy. Chem. (B), 32 (1936) 439
- 9) 昭和 26 年 3 月東京大學第二工學部冶金學科學生卒業論文實驗
- 10) A. E. Martin, G. Derge: AIME, 154 (1943) 105
- 11) K. Endell, H. Hellhrügge: Angew. Chem., 53 (1940) 271
- 12) McCaffery etc.; AIME, 100 (1932) 86

酸性平爐操業と非金屬介在物との關係に就て (II)

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

石 塚 寛*

EFFECT ON THE NON-METALLIC INCLUSION OF THE SMELTING PROCESS IN THE ACID OPEN-HEARTH FURNACE (II)

Hiroshi Ishizuka

The synopsis of this study was already given in that of preceding report in the Journal of May 1952

(5月號より續く)

C. 差物開始より鑄込迄の介在物の變化

既に第1圖に示した様に差物としての脱酸劑を添加し始めてより鑄込迄の間に介在物は減少するが、脱酸劑の添加方法に依て介在物量の變化を著しくする。第13圖は此の一例を示したものである。同圖(A)はピツキン

グの際豫備脱酸劑として Fe-Si のみを添加したものであつて、この場合には SiO₂ 含量の多い換言すれば浮き上り難い介在物が生成し、脱酸に依て介在物はむしろ増加するが同圖(B)の様に Fe-Si と Fe-Mn を同時に

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部