

拙筆するに當り本研究の發表を許可され且御指導を賜はつた日本製鋼所常務取締役小林佐三郎博士に深厚の謝意を表すると共に種々有益なる御教示を頂いた熱管理課長越谷粕藏氏並びに本研究の育成に御盡力下された研究部長代理下田秀夫博士に對し深く感謝の意を表する次第である。又試験に御協力下された熔鋼工場の各位に厚く御禮申上げる。(昭和 26 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 36 年, 第 11 號, 15 頁
- 2) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 37 年, 第 3 號, 19 頁
- 3) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 38 年, 第 3 號, 33 頁
- 4) 石塚寛: 鐵と鋼, 第 38 年, 第 4 號, 8 頁
- 5) 澤村宏: 理論鐵冶金學基礎理論篇. 下卷. 151 頁
- 6) 佐野幸吉: 電氣製鋼, 第 20 卷, 第 1 號, 21 頁
- 7) 小林, 金森, 越谷: 鐵と鋼, 第 25 年, 第 12 號, 1074 頁
- 8) M. Hauck: Stahl und Eisen, 91 (1941), 201
- 9) G. Rockrohr: Stahl und Eisen, 61 (1941), 203
- 10) H. Malcor: Rev. ind. miner., 1937, Nr 389, 121. Vgl. Stahl und Eisen, 1937, Nr 2, 950
- 11) W. B. Lawrie: Blast Furnace & Steel Plant, 1939, October. 1043
- 12) 松浦二郎: 鐵と鋼, 第 29 年, 第 6 號, 508 頁
- 13) 齋藤泰一: 鐵と鋼, 第 35 年, 第 4 號, 5 頁. 第 6 號, 16 頁

CaO-Al₂O₃ 系溶融スラッグの電氣傳導度

(昭和 27 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 CaO-Al₂O₃ SLAG

Kazumi Mori and Yukio Matsushita

Synopsis:

The authors have already made clear the structure of simple molten slags containing SiO₂ through the electrical conductivity of several RmOn-SiO₂ (RmOn: basic oxides) systems. Such investigations being extended in order to study the behaviours of Al₂O₃ in molten slags, the electrical conductivity of the system CaO-Al₂O₃ was measured over the temperature range 1,600~1,400°C and the composition range 41~58 wt.% Al₂O₃. Samples were melted in a graphite crucible, a Tammann-furnace being used. Two graphite rods were used for the electrodes. The measurements were done making use of the conventional apparatus of bridge-method by alternating-current.

The specific electrical conductivities (κ) increased with the rise of temperature ($T: ^\circ K$) and with the increase of CaO content. In the conductivity-temperature curves one anomalous point appeared. Generally at the higher CaO range this point corresponded to the temperature of solidifying, but at the lower CaO the rate of decrease of conductivity with temperature becomes smaller.

The interpretation of the latter phenomenon was difficult. The relation between $\log \kappa$ and $1/T$ obeyed to the formula of $\ln \kappa = -Q/RT + B$ (Q : Activation energy, R : gas constant and B : constant) in molten state.

From the fact that the specific electrical conductivities are in the order of $0.1 \sim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and that the values of the energy of activation for ionic migration are 25~47 Kcal/g-mol, it was concluded that the conductance was ionic.

In the CaO-Al₂O₃ system CaO existed as Ca⁺⁺ and Al₂O₃ as aluminate ion or Al⁺⁺⁺, and per-

* 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

haps the mechanism of conductivity would be controlled mainly by Ca⁺⁺. In the conductivity-composition curve maximum value appeared at the composition 5CaO·3Al₂O₃. Both the energy of activation Q and the constant B were divided into two groups by the composition corresponding to 5CaO·3Al₂O₃. At the lower Al₂O₃ range they were small, and besides at the higher Al₂O₃ they were large. These facts indicated that the tendency of the formation of 5CaO·3Al₂O₃ remained even in molten state.

The amphoteric behaviour of Al₂O₃ in molten slags was also discussed. Much to our regret the data were lacking in viscosity for the purpose of assuming the forms of aluminate ions in molten slags.

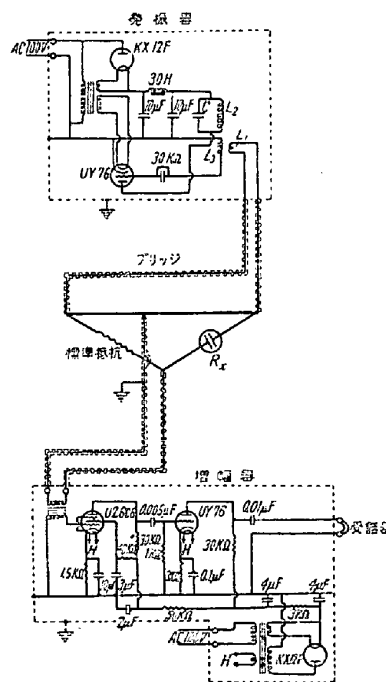
I. 緒 言

さきに¹⁾²⁾ スラッグを構成する基礎系の中でSiO₂を一成分とする種々の二元系, 三元系熔融スラッグの電気伝導度を測定し, 酸性成分としてのSiO₂, 及び鹽基性成分の挙動を考察し, 更にこのようなSiO₂を含むスラッグの構成についても或る程度明らかにすることが出来た. 酸性成分たるSiO₂は鹽基性成分からO⁻を受け取つて巨大な陰イオンを形作るものであるが, これは陽イオンSi⁴⁺のイオン半径が小さく, 又荷電数も大きく従つてO⁻との結合力が強いに起因する. Al₂O₃はその陽イオンAl³⁺のイオン半径及び荷電数からみて一般にはSiO₂と同様に鹽基性酸化物からO⁻を受け取つて陰イオンを形作るもので, 酸性成分と考えられるが, 或る場合にはAl³⁺となつて鹽基性を示すこともある. 即ちAl₂O₃は兩性成分とされている. 實際操業上に於いて, 例えば溶鋳爐スラッグでは鹽基度としてCaO/SiO₂を考え, Al₂O₃は除外されて居り, 更に製鋼爐でもAl₂O₃については餘り考慮されていない. いかなる場合にAl₂O₃が酸性を示し, 又他の場合に鹽基性を示すものであろうか. 鹽基度を表わす場合にAl₂O₃をどのように取扱うべきか. これらの點については全く未解決である. SiO₂の挙動が電導度の測定に依つてかなり明らかにされたことにかんがみ, 本論文ではこのようなAl₂O₃の性質解明への手掛りを得る目的で, Al₂O₃を一成分とし, 代表的鹽基性成分たるCaOを他の一成分とするCaO-Al₂O₃系熔融スラッグの電導度の測定結果を述べてみたい.

II. 実験方法

試料には沈澱炭酸石灰及び日本輕金屬製のアルミナの混合粉末を用いた. 試料を黒鉛坩堝に入れ, タンマン爐で約4時間かけて溶解し, 後約1600°C迄温度を上げ, 氣泡の出ないのを確かめて, 二本の黒鉛電極棒を液

に浸して, 電気抵抗を測定し, さきに報告したような要領で比電導度を算出した. 従来は1000サイクルの交流の發振器及び増幅器には電源として蓄電池を使用し, 更にブリッジにはP.O.箱を用いていたのであるが, 種々不便な點があり第1圖に示すような測定回路に改めた. 尚液の深さは20mm, 極間距離8mm, 極の液中へ



第1圖 電導度測定回路

浸す深さは5mmである. 測温は光高温計に依つた. Pt-Pt-Rh 熱電對を用いて温度の補正を行なつた. 測定に當つては抵抗が一定値を示す迄各温度に保ち, その一定な値をデーターとして採つた.

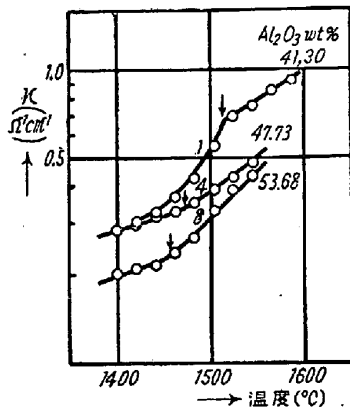
實驗後のスラッグを分析した結果の一例を第1表に示す. これに依ると不純物は主にSiO₂であり, FeOはTr.であつた. 後に記載したスラッグ組成はすべて分析結果に依るもので, CaO+Al₂O₃を100%として計算したものである.

第 1 表

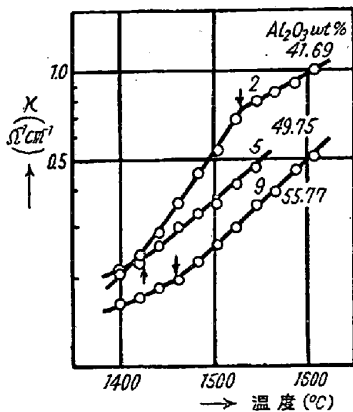
試料 No.	秤量成分 (wt.%)		分析成分 (wt.%)			i
	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	58.50	41.50	58.54	41.20	0.16	T.
4	53.00	47.00	51.98	47.48	0.54	Tr.
5	50.00	50.00	50.34	49.85	0.14	Tr.

III. 実験結果

第 2 圖～第 5 圖に各成分についての温度と比電導度の関係を示す。或る温度で彎曲点が現われている。(圖中 ↓印を以つて示す) CaO の高い組成については大體この温度以下では温度に依る電導度の減少の度合が大きくなり、FeO-(MnO-)SiO₂ 系と同様にこの温度が凝固開始温度であると思われる。然し Al₂O₃ の高い組成ではこの温度以下では電導度の減少の度合が小さくなっている。これについては凝固に伴う現象なのか、或いは電導に與かるイオンが二種類以上あるのか明らかではない。

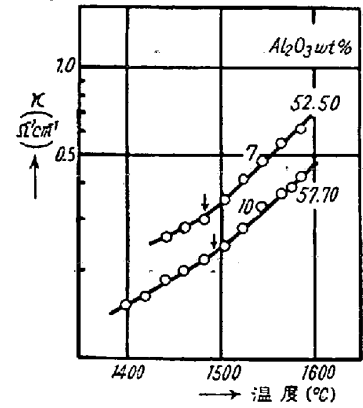


第 2 圖 比電導度と成分の関係 (I)

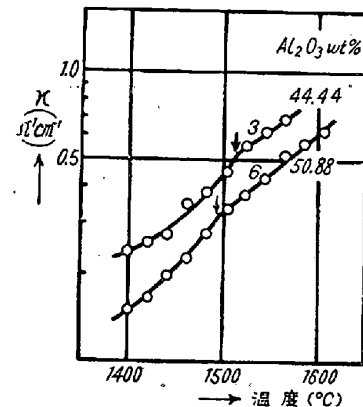


第 3 圖 比電導度と成分の関係 (II)

第 6 圖、第 7 圖は比電導度の對數と絶対温度の逆數の関係を前述の彎曲點以上の温度領域について示したもの



第 4 圖 比電導度と成分の関係 (III)

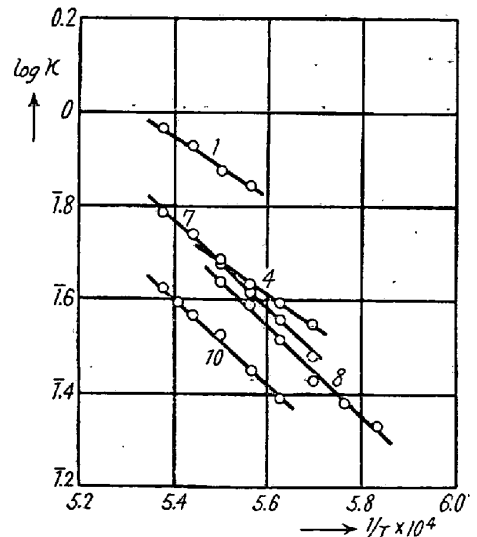


第 5 圖 比電導度と成分の関係 (IV)

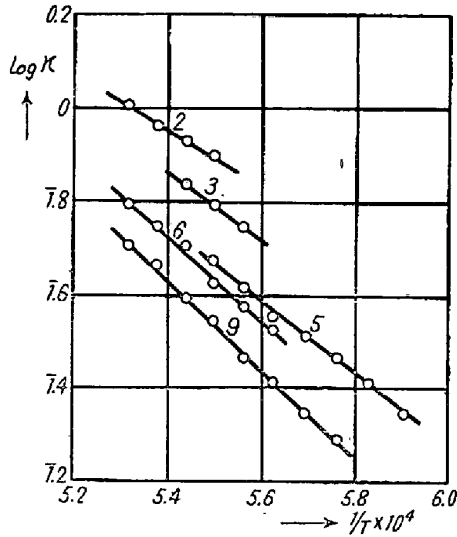
である。即ち次の (1) 式が成立し、これについては今迄報告した基礎系と同様であり、この式の導入については既に述べたところである。

$$\ln \kappa = -Q/RT + B \tag{1}$$

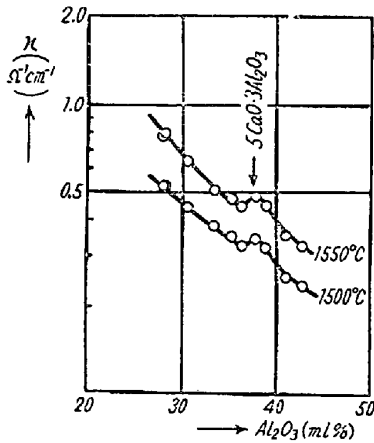
Q: 活性化エネルギー
R: 氣體恒數
B: 常數



第 6 圖 log κ と 1/T の関係 (I)



第7図 log κ と 1/T の関係 (II)



第8図 比電導度と組成の関係

第2表は 1,500°C, 1,550°C に於ける比電導度, 活性化エネルギー Q 及び常数 B の値である。第8図は比電導度と組成 (Al₂O₃ mol%) の関係を 1,500°C について示したものである。Al₂O₃ が増すと共に電導度は小さくなっている。唯 Al₂O₃ 37.81 mol% の組成では僅かではあるが明瞭な極大値が現われている。CaO-Al₂O₃ 系の

状態図に依つても分るよ様にこの組成は 5CaO·3Al₂O₃ (Al₂O₃ 37.5 mol%) なる化合物附近のところであり、これについては熔融状態に於ける構造が特異であることを示すものであつて、次項で考察することにする。

IV. 考 察

比電導度の大きさは大體 0.1~1 Ω⁻¹cm⁻¹ であり、又活性化エネルギーは 25~47Kcal/g-mol である。これらの大きさは前に報告した¹⁾ 二元系と同じ程度のものであり、CaO-Al₂O₃ 系も SiO₂ を一成分とする二元系と同様にイオン電導をすることは明らかである。問題となるのは電導に與かるのはいかなるイオンであるかということ、更にこれがスラッグの構成との関連を明らかにすることである。

緒言で述べたよ様に、酸性成分たる SiO₂ は SiO₄ を基礎とする珪酸イオンを形作るものである。即ち Si と O との間は四面體的結合をしている。陽イオンと陰イオンの結合関係はポーリングの研究結果⁴⁾ に依ると、兩イオン半径比に依つて決められるものであり、Si と O の半径比は四面體構造を形作る大きさであるが、Al と O の半径比は四面體構造と八面體構造の丁度中間値を有している。即ち配位数は 4 又は 6 を取り得るのである。前者の場合には Al₂O₃ はアルミン酸の陰イオンとなり、又後者の場合は Al は陽イオンとして存在する。例へば珪酸鹽について⁷⁾、灰長石 Ca Al₂ Si₂ O₈ に於ては Al は珪酸イオンの network 中に這入つて Al が Si に置き代り、Al は四面體構造をとるものであるが、石榴石 Ca₃ Al₂(SiO₄)₃ はオルソ珪酸鹽で、この場合は Al は陽イオンとして存在し、Al は 6 ケの O で囲まれている。

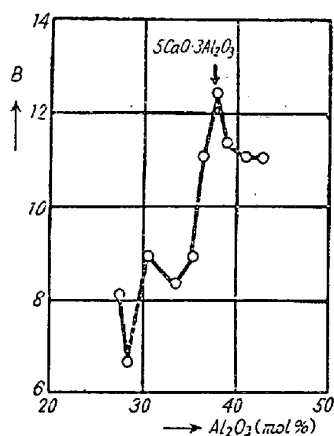
CaO-Al₂O₃ 系では CaO は Ca⁺⁺ として存在し、Al はアルミン酸イオン又は Al⁺⁺⁺ として存在している。CaO と共に電導度が大きくなつてゐるのは Ca⁺⁺ が電導に主要な役割を持つてゐるためである。この系で

第 2 表

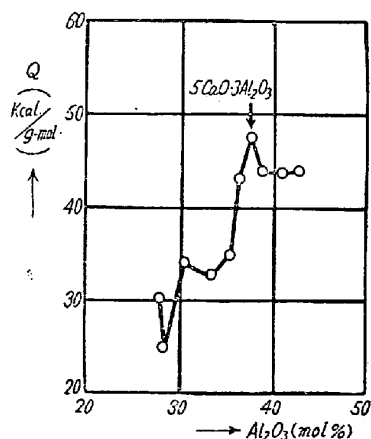
試料 No.	組成 (mol%)		比電導度 (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)		Q (Kcal/g-mol)	B
	CaO	Al ₂ O ₃	1500°C	1550°C		
1	72.10	27.90	0.520	0.783	30.3	8.11
2	71.78	28.22	0.520	0.800	24.9	6.67
3	69.45	30.55	0.440	0.637	34.1	8.96
4	66.57	33.43	0.382	0.493	32.8	8.34
5	64.74	35.26	0.360	0.473	34.9	8.91
6	63.70	36.30	0.318	0.445	43.1	11.08
7	62.19	37.81	0.339	0.491	47.5	12.41
8	61.09	38.91	0.317	0.447	43.9	11.33
9	59.06	40.94	0.252	0.353	43.7	11.03
10	57.13	42.87	0.236	0.333	43.9	11.02

Al₂O₃ が四面體構造をとるか、八面體構造をとるかは明らかでないが、電導と組成の関係からみて、又後に述べるように Al₂O₃ が酸性として働いているだらうと思われるから Al は主として四面體構造をとつて居り、Al₂O₃ は大きな陰イオンとなるために電導には餘り與らないものと考えられる。これは前の SiO₂ を一成分とする二元系と類似のことである。當量電導度について Al₂O₃-CaO 系と SiO₂ を含む二元系と比較すれば構造についても少しはつきりしたことが言えるかも知れないが、密度の値が求められていないのでこの比較が出来ない。

電導度と組成の関係で 5CaO·3Al₂O₃ 組成附近に極大値が現われている。(1) 式から判るように比電導度は Q なる活性化エネルギー及び B なる常數に依て左右される。第 9 圖及び第 10 圖に夫々 Q 及び B の値と組成の關



第 9 圖 活性化エネルギーと組成の関係



第10圖 常數Bと組成の関係

係を示した。これで判るように活性化エネルギーの大きさに應じて B の大きさも變化して居り、兩者とも 5CaO·3Al₂O₃ より Al₂O₃ が少ない組成領域では小さな値であり、これよりも Al₂O₃ が多い領域では大きな値になっている。特に後者の場合については、これらの値は大體一定になっている。これらの點からみて 5CaO·3Al₂O₃ 附

近では溶融状態に於いても他の成分と異なつた構造を持つてゐるものであると思われる。化合物の組成よりも Al₂O₃ が僅かに少ない Al₂O₃ 36·30mol% では Q, B の値がより Al₂O₃ の少ないものに比べてかなり大きくなつてゐるのはこのような構造の影響が既に現われ始めている爲であらう。これは化合物の存在を示すものか、又はイオン間の強い引力に依りイオン會合があることを示すものである。一般にこのような組成では第 9 圖、第 10 圖で示されたように Q も B も大きな値を示すものであり、もしも B の値のこの増大の割合が Q に對するより大きいものであれば比電導度—組成の關係に極大が現われる筈である。A. Fischer 及び H. von Ende⁶⁾ は FeO-CaO-Al₂O₃ 系のスラッグの電気抵抗を CaO/Al₂O₃ ~ 1, FeO 11·0~29·8 wt.% の範圍の成分について測定し、FeO の増加と共に抵抗は減少するが、16·5mol% FeO に不連続點を見出している。Cu の鑄型に急冷した試料を X 線粉末寫眞でとつてみると、16·5mol% FeO 以下では 5CaO·3Al₂O₃ 化合物がはつきりと示されたが、16·5mol% FeO 以上では恐らく三元であらうと思われる新しい化合物の線が現われ、結局このような化合物は液體状態でも存在しているものであると述べている。尙 A.K. Schellinger 及び R.P. Olsen⁶⁾ の PbO-SiO₂ 系の電導度の測定結果に依ると、活性化エネルギーは PbO·SiO₂ を境としてはつきり分かれて居り、兩側では Q は一定で、これより SiO₂ の少い場合は 22·88 Kcal/g-mol であり、高い場合は 51·25 Kcal/g-mol である。このような事實を色々思い合わせ、CaO-Al₂O₃ 系に於いては 5CaO·3Al₂O₃ 化合物形成の傾向が液體状態でも存在しているものと言えよう。最近齋藤及び川合氏に依つて CaO-Al₂O₃ 系の粘性が測定されたが⁷⁾、やはり 5CaO·3Al₂O₃ 組成附近に粘性の極小値が示され、化合物形成の傾向を暗示するような結果が認められている。とにかくこのような化合物の影響が構造的意味の明らかな Q 及び B の値にはつきりと示されたのは興味あることと思われる。

最近の酸、鹽基の考え方に依ると、Al₂O₃ が四面體構造をとり、陰イオンとなる場合には酸性を示し、八面體構造をとり、Al⁺⁺⁺ として存在する場合には顯基性を示していることになる。實際操業のスラッグで Al₂O₃ が兩性を示すのは實に Al と O のイオン半徑比が丁度四面體構造と八面體構造の境界値を有するのに起因する。CaO-Al₂O₃ 系で Al₂O₃ が強顯基性成分と種々の化合物 3CaO·Al₂O₃, 5CaO·3Al₂O₃, CaO·Al₂O₃, 3CaO·5Al₂O₃ を作るのは Al₂O₃ の酸としての優勢な性質を示すものである。

Al₂O₃ が酸性を示したり、塩基性を示したりするのはいかなる場合であり、又それがいかなる理由に依るものであろうか。例へば L. C. Chang 及び G. Derge¹⁰⁾ は C-SiC 電極対を用いて CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系溶融スラッグの起電力を測定した結果より、Al₂O₃ は低い濃度の場合には四面體構造をとり酸性を示し、Al₂O₃ の濃度が高くなると八面體構造をとり塩基性を示すと述べている。然しながら Al がアルミン酸イオンになるか、Al⁺⁺⁺ となるかは結局 Al と O との結合の強さに依るものであり、これは他のイオンの存在に依つても影響されるのであるから、Al₂O₃ の挙動についてはその濃度の他に CaO/SiO₂ 乃至は塩基度も考慮しなければならないだろう。

現在のところ Al₂O₃ がいかなる形をとっているかについては意見が區々である。J. O'M. Bockris 等¹¹⁾ は Al₂O₃-SiO₂ 系の電導度は最初 Al₂O₃ を加へてゆくと大きくなるが、或る組成から減少する事実について、Al₂O₃ は少量のときは Al⁺⁺⁺ となるが、次第に陰イオンを作る性質が増してくると述べている。これは丁度 L. C. Chang 等の考と反対である。宍戸氏¹²⁾ は Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系の粘性を理論的に取扱ひ、活性化エネルギーの値からみて、Al₂O₃ の Al は Al⁺⁺⁺ として Na⁺ と同じ性質を持ち、network を作る SiO₂ の役目を代行しないと述べている。Al₂O₃ の作る陰イオンの形については AlO₄⁵⁻、AlO₃³⁻ 等が考えられている。

SiO₂ を含むスラッグについては陰イオンの形を推定するのに粘性—組成曲線から多くの示唆が與えられたが Al₂O₃ についてはこの種のデータが全く不足している。僅かに前記 CaO-Al₂O₃ 系の粘性が齋藤、川合氏に依り測定されているが、電導度と比較綜合して陰イオンの形を推定するためにはもつと測定が繰返されることが必要である。

V. 總 括

1. CaO-Al₂O₃ 系溶融スラッグの電導度を Al₂O₃ 41~58 wt.% の組成範囲及び 1,600~1,400°C の温度範囲について測定した。
2. 比電導度—温度曲線に彎曲點が現われる。CaOの

高い組成に於いてはこの彎曲點は凝固開始温度であると思われるが、Al₂O₃ の高い組成についてははつきりしない。

3. 電導度は Al₂O₃ の増加と共に小さくなり、電導には主に Ca⁺⁺ が關與する。

4. 比電導度—組成曲線に於いて 5CaO·3Al₂O₃ 附近に極大が存在している。活性化エネルギーはこの組成よりも Al₂O₃ の少ない領域では小さく、Al₂O₃ の多い領域では大きくなつていく。これらのことから 5CaO·3Al₂O₃ 化合物形成の傾向のあることが示された。

5. Al₂O₃ が兩性成分であるという點について構造論的に色々考察を加へた。

本研究は東京大學生産技術研究所第4部に於いて行つたものである。實驗に際しては大學院特別研究生坂上六郎工學士の援助に依るところ多く、記して謝意を表す。

(昭和 27 年 4 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, 本誌に投稿中
- 2) 森, 松下: 昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演 本誌に投稿中
- 3) 森, 松下: 昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演 本誌に投稿中
- 4) 桐山, 關: 結晶の化學, 構造篇, 81
- 5) ポーリング著, 小泉譯: 化學結合論, 413
- 6) A. Fischer, H. von Ende: Arch. Eisenh., 21 (1950) 217
- 7) A. Fischer, H. von Ende: Arch. Eisenh., 22 (1951) 417
- 8) A. K. Schellinger, R. P. Olsen: J. Metals, 1 (1949) 984
- 9) 齋藤, 川合: 鐵と鋼, 38 (1952) No. 2, 12
- 10) L.C. Chang, G. Derge: AIME, 172 (1947) 90
- 11) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatovitz and Tomlinson, Disc. Farad. Soc., (1948) 4, 265
- 12) 宍戸: 電氣化學, 18 (1950) 34