

(38) 溶融SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系スラグの電気伝導度の測定

大阪大学工学部

工博 足立 彰・荻野和巳・○原 茂太

Measurement of the Electrical Conductivity of Molten SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags.

Dr. Akira ADACHI, Kazumi OGINO and Shigeta HARA.

I. 緒言 1333~1334

溶融スラグはイオン融体であつてその電気化学的特性を知るためにしばしばその電気伝導度の測定が行なわれる。またフェロアロイの製造に使用される電気炉の操作および設計の基礎データとしてスラグの電気伝導度の値は非常に重要である。これらの観点からフェロマンガ、フェロシリコン、高炉系のスラグの電気伝導度に関する多くの研究がある。しかるに高炭素フェロクロム製造時のスラグについては電気伝導度の測定はほとんど行なわれていない。そこで高炭素フェロクロム製造時のスラグの基本系として SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系溶融スラグの電気伝導度の測定を行なつた。

ここにその結果を報告する。

II. 実験装置および方法

測定装置の概略は Fig. 1 に示す。炉は黒鉛坩堝 (内径 45mm φ, 高さ 130mm) を発熱体として高周波加熱

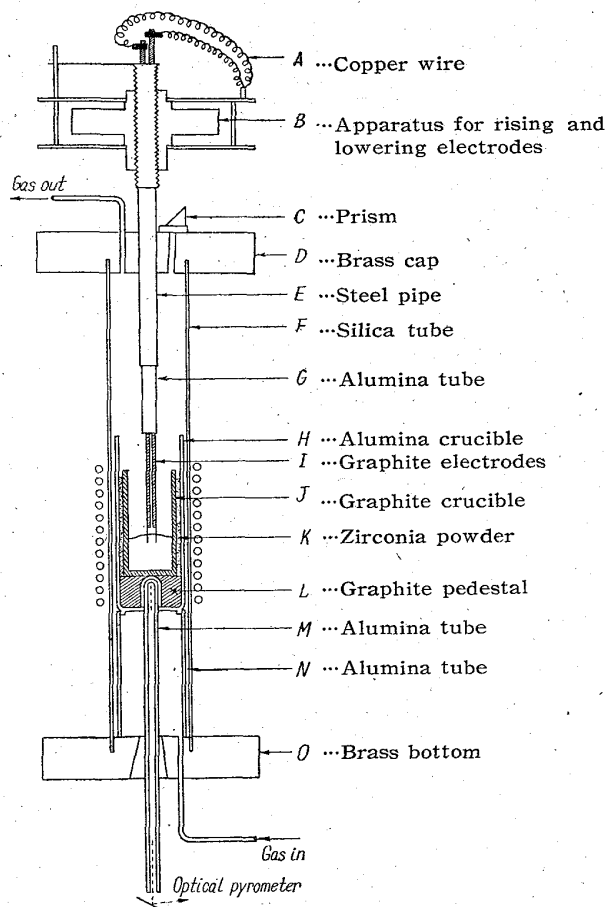


Fig. 1. Furnace arrangement.

が行なわれ炉内は真空にした後 Ar で置換し坩堝および黒鉛電極の酸化を防いだ。

黒鉛電極は 12mm φ × 500mm の黒鉛棒を 2 分し先端 15mm は直径 3mm φ になるように仕上げ電極間隔が約 10mm になるようにアルミナ管内に配置しアルミナセメントで固定した。このようにして作成した電極を溶解ごとに取り変えた。電極はすべて測定前に測定用黒鉛坩堝に 0.1N KCl 水溶液を 30mm 深さに入れ 6/18 インチ浸漬して電極間の抵抗を測り (1) により槽恒数を決定した後に使用した。

$$C = K/R - R_C \dots \dots \dots (1)$$

C: 槽恒数 (cm<sup>-1</sup>)

K: 測定した温度における 0.1N KCl 水溶液の電気伝導度 (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

R: 測定した回路全体の抵抗 (Ω)

R<sub>C</sub>: 測定回路固有の抵抗 (Ω)

電極間の抵抗の測定には 400 c/s の発振周波数を有する交流ブリッジを用いその検出にはマジックアイの開閉をもつて行なつた溶融スラグの電気伝導度は電極間の抵抗の測定値より (2) によつて計算した。

$$\kappa = C/R - R_C \dots \dots \dots (2)$$

κ: 溶融スラグの電気伝導度 (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

C: 槽恒数

R - R<sub>C</sub>: 電極間の抵抗 (Ω)

測温は炉の底部より純鉄の凝固点で補正された光高温計を使用して行なつた。

測定したスラグ試料は水晶粉末、高純度アルミナ粉末およびマグネシア粉末を良く混合して黒鉛坩堝に入れ高周波炉で溶融後水中に落下して破碎し粉状として各溶解に約 120g (浴の深さ 30mm) を用いた。

炉内に測定試料を配置するとまず Ar で置換し 1600°C に昇温後約 30mn 間その温度で保持し次いで電極を 6/18 インチ浸漬し同温度で更に約 1h 保持した。この操作は融体の均一化と電極とスラグ間の濡れを良くするために行なつた。次いで約 20°C 間隔で降温し測定は 1400°C まで続けた。測定温度範囲が 1600~1400°C に限定されたのはこの温度以上では SiO<sub>2</sub> の還元が顕著で本測定の 1600°C 以下の温度でも SiO<sub>2</sub> 含有量の高いスラグでは SiO<sub>2</sub> の還元による多少の CO ガスの気泡の発生が融体中に認められた。また 1400°C 以下の温度範囲では電極間の抵抗が相当に大きくてあまり正確な測定が期待できなかったからである。

III. 測定結果および考察

測定した組成範囲は SiO<sub>2</sub> 50~60, MgO 15~45, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10~30 各 wt% である。この組成範囲では電気伝導度は温度の上昇と共に増大し 1600°C ~ 1400°C の温度範囲で (3) が成立する。

$$\ln \kappa = -Q/RT + C \dots \dots \dots (3)$$

κ: 電気伝導度 (Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

Q: 活性化エネルギー (cal/mole.)

C: 定数

Fig. 2 は測定結果の一部を示している。同図の直線の勾配は電導イオンの活性化エネルギーを示し測定した組成範囲では 35~60 kcal/mole の活性化エネルギーを有している。

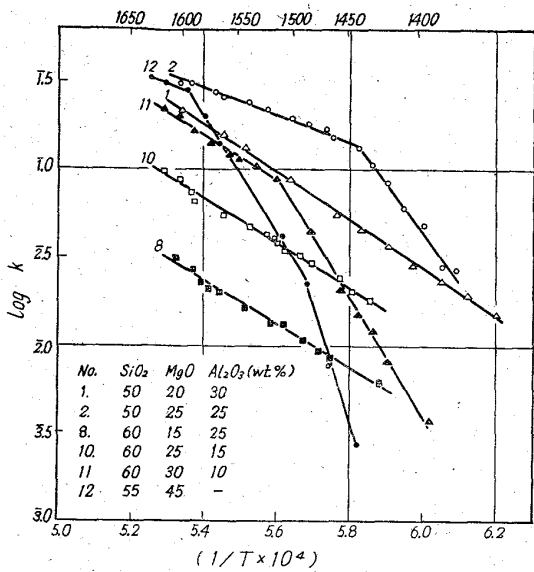


Fig. 2. Dependence of conductivity of SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags on temperature for various compositions.

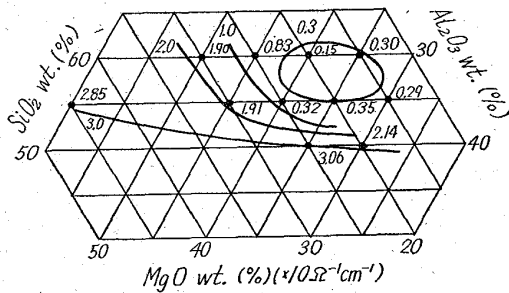


Fig. 3. Isoelectrical conductivity lines of melts in SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1600°C.

この図で凝固点において折線となるものすなはち活性化エネルギーの増大するものは結晶状に凝固し、折線とならぬ組成のものはガラス状に凝固するのが認められた。

SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの 1600°C に於ける等電気伝導度線は Fig. 3 の如くで SiO<sub>2</sub> 60, MgO 25, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15 各 wt% 附近に最低の電気伝導度を示す組成範囲がある。

(i) 電気伝導度におよぼす SiO<sub>2</sub> 含有量の影響  
スラグ中の SiO<sub>2</sub> 含有量の増加は電気伝導度を悪化させる。測定した組成範囲のように SiO<sub>2</sub> 含有量の高いスラグでは SiO<sub>2</sub> は (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> の如き陰イオンよりも複雑な Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> のような巨大な陰イオン群を形成していると考えられこのような巨大な陰イオンは電導イオンとほとんどなり得ないことがイオン輸率などの研究から明らかにされている。すなはち SiO<sub>2</sub> 含有量の増加は相対的に電導イオンの量を減少しその結果電気伝導度は低下すると考えられる。

(ii) 電気伝導度におよぼす MgO 含有量の影響  
MgO 含有量の増加は電気伝導度を良好にする。  
MgO は塩基性酸化物で溶融状態では Mg<sup>2+</sup> と O<sup>2-</sup>

に解離していると考えられる。この解離がどのような割合で起っているかは明確ではないがこの解離により生じた Mg<sup>2+</sup> イオンが電導イオンとなっていることはほぼ間違いなく MgO 含有量増加に伴う電気伝導度の増加は電導イオンの増加によつて説明できる。

(iii) 電気伝導度におよぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の影響

SiO<sub>2</sub> 含有量 60% について考えると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が約 20% 以下の領域では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加は電気伝導度を悪化させるが 20% 以上の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の増加は電気伝導度を改善する。これは約 20% 以下の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量のもとでは SiO<sub>2</sub> と同様に AlO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>3-</sup> などの陰イオンとして存在していた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のイオンが 20% 付近を境として SiO<sub>2</sub> に酸素イオン O<sup>2-</sup> を吸引されて一部が Al<sup>3+</sup> にまで解離するのではないかと考えられる。かように考えると SiO<sub>2</sub> 含有量の少ない範囲において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量が増加しても電気伝導度がほとんど改善されぬことも理解できる。このように両性酸化物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はスラグの組成によつて陰イオンまた時には電導陽イオンとして電気伝導度に影響をおよぼす。このことは CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの電気伝導度の測定結果からも予想される。

IV. 結 言

SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系溶融スラグの電気伝導度の測定から以下に述べる結果を得た。

(i) 電気伝導度は温度の上昇と共に増大し測定温度範囲内では log κ - 1/T の間に直線関係を満足する。

(ii) 電導イオンの活性化エネルギーは 35~60kcal/mol である。

(iii) SiO<sub>2</sub> 含有量の増加は電気伝導度を悪化し、MgO 含有量の増加は電気伝導度を良好にする。

(iv) 電気伝導の機構はイオン電導であると考えられ電導イオンは大部分が Mg<sup>2+</sup> である。

(v) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は両性酸化物としてスラグ組成によつて特異な挙動を示し SiO<sub>2</sub> 含有量の高い範囲では一部が Al<sup>3+</sup> イオンとなり電導に関係すると考えられる。

669,046.58:541.123,3:546,  
22:669,046.546,22

(39) CaO-SiO<sub>2</sub> 鈹滓の硫黄溶解度

九州工業大学

63229  
工博○沢村 企好・今泉 三之

Solubility of Sulphur in CaO-SiO<sub>2</sub> Binary Slags. 1334~1336

Dr. Kiyoshi SAWAMURA and Mitsuyuki IMAIZUMI.

I. 結 言

鈹滓による溶鉄の脱流は、溶鈹炉作業の重要な基本的反応の一つであつて、鈹滓の脱硫能力 (S)/[S] は古くより注目され、その研究は多い。併し他方鈹滓そのものの硫黄溶解度、あるいは CaS 溶解度については、まだよく分つていない。公表されたデータは少なく、断片的であつて、皆大きな巾がある。

著者はこのことに着目し、溶鈹炉系鈹滓の硫黄の溶解度について、その測定方法、溶解度と他の性質との関連性、ひいては溶鈹炉系鈹滓の構造の考察についての一助