

(124) CaO-SiO₂-Al₂O₃系溶融滓の電気伝導度の測定

(溶融滓精錬に関する研究—Ⅳ)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Electrical Conductivity Measurement of Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ System.

(Research on the molten slag refyning—Ⅳ)

Makoto KATŌ Dr Susumu MINOWA.

1. 結 言

溶融滓の粘性および電導度を知ることは、溶融滓の構造を考察するという学問的な意義のみならず、工業的にも電気炉精錬における現場操業の指針として、また電気炉設計の諸元の決定に、あるいはまた electro-slag remelting process の基礎データとしても重要である。

そこで筆者らは、溶融滓の物性測定の一連の実験を計画し、先に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融滓の粘性について報告¹⁾した。本論文においては、この系の電気伝導度の測定結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試料鉍滓

前報¹⁾において、粘性係数の測定終了後水中急冷した各鉍滓を粉碎し、加熱乾燥したものを電導度の測定に供した。

2.2 溶融滓の電気伝導度の測定

電導度の測定は前報²⁾において詳述した装置を用いて行なつた。すなわち、白金ルツボとアランジット・スパーサーで固定された白金線電極で構成されている電導度の測定槽を用い、万能ブリッジにより抵抗測定を行なつた。ブリッジ電源波数は 1kC/sec である。

測定の手続きおよび条件は前報²⁾とまったく同一で、温度の測定は裸の Pt-Pt-Rh (13%) 熱電対を直接溶融滓中に浸漬して行なつた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に $N_{SiO_2}/N_{Al_2O_3}=5.27$ 一定として、CaO 含量を変化させた場合の電導度の温度依存性を示す。CaO 含量の高いものほど電導度は大となつており、CaO は電導性を良好にする効果を有する。Fig. 2 には $N_{CaO}/N_{Al_2O_3}=5.63$ 一定とし、SiO₂ 含量を変えた場合の電導度の温度依存性を示す。電導度は SiO₂ 含量の高いものほど小さくなる傾向を示しており、溶融滓中のケイ酸イオンは移動して電導にあずかるには大きすぎる形体にあると考えられる。SiO₂ 50.2 wt% と 57.4 wt% の間ではこの傾向が逆転しているが、これは CaO との関連において考察せねばならないであろう。また Fig. 3 には $N_{CaO}/N_{SiO_2}=1.07$ 一定として Al₂O₃ 含量を変化した場合の電導度の温度依存性を示す。電導度は Al₂O₃ 含量の増加とともに顕著な減少を示しており、アルミニウム・イオンは溶融滓中で移動するには大きすぎる形体のイオン種を形成して、ケイ酸イオンと同様に溶融滓の電導性を悪くする。すなわち、アルミニウムイオンは溶融滓中で network former として作用しているものと考えられる。以上いずれの測定結果においても、電導度の値は典型的なイオン性溶液のそれに近く、溶融滓のイオン

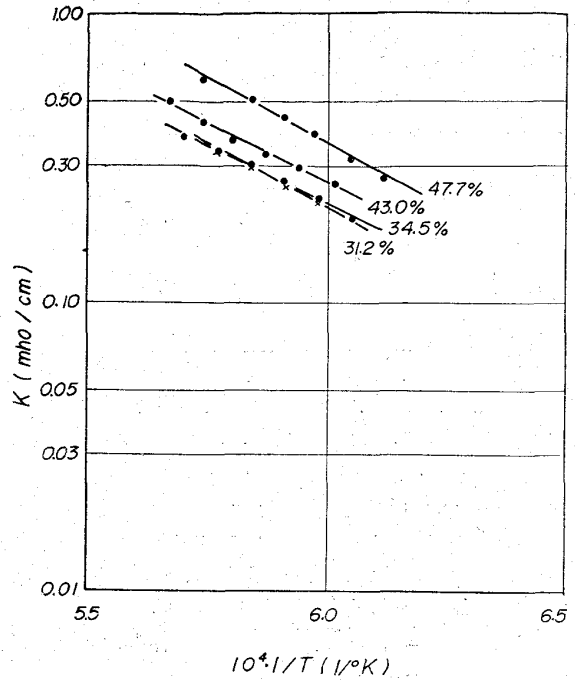


Fig. 1. Influence of CaO on the electrical conductivity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag. ($N_{SiO_2}/N_{Al_2O_3}=5.27$ const.)

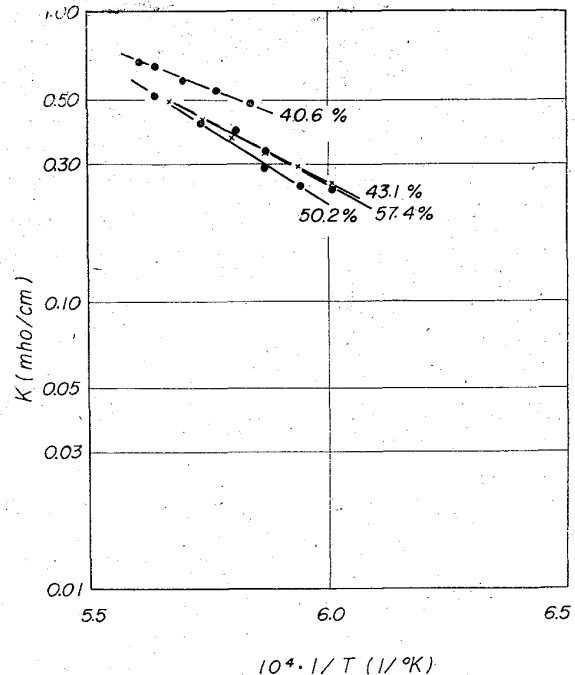


Fig. 2. Influence of SiO₂ on the electrical conductivity of CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag. ($N_{CaO}/N_{Al_2O_3}=5.63$ const.)

性を示すものと考えられる。

以上に述べたように、溶融滓中に添加した SiO₂ や Al₂O₃ は滓の電導性を不良にし、CaO は良好にする。この実験結果から CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系溶融滓中では電導の主体は Ca⁺⁺ であり、他のアルミニウム・イオンおよびケイ酸イオンは、溶融滓中で移動して電導にあず

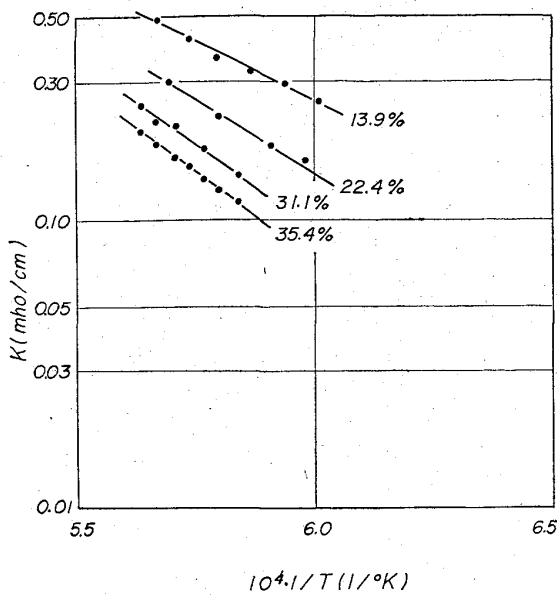


Fig. 3. Influence of Al_2O_3 on the electrical conductivity of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag. ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}=1.07$ const.)

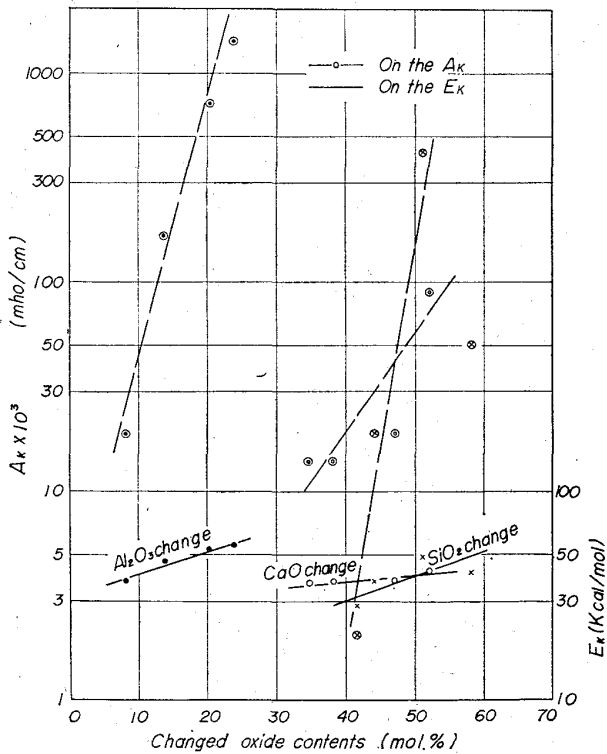


Fig. 4. Dependence of changed oxide content on E_k and A_k .

かるには大きすぎる形体のイオン種を形成しているものと考えられる。

また以上の Fig. 1~3 からわかるように、溶融滓の電導度の温度依存性は Arrhenius 型の式 $\kappa = A_k \cdot \exp(-E_k/RT)$ によく適合しており、活性化エネルギー E_k および頻度係数 A_k を決定することができる。測定結果を最小 2 乗法で処理して E_k および A_k を求め、他の 2 成分比を一定として第 3 成分含量を変化させた場合の変

Table 1. Relation between $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ and κ at 1500°C .

κ at 1500°C (mho/cm)	$N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$	Changed oxide
0.203	0.648	Al_2O_3
0.242	0.697	//
0.341	0.797	//
0.415	0.623	CaO
0.423	0.533	//
0.517	0.897	mother slag
0.527	0.544	SiO_2
0.547	0.707	//
0.648	0.985	//
0.706	1.087	CaO

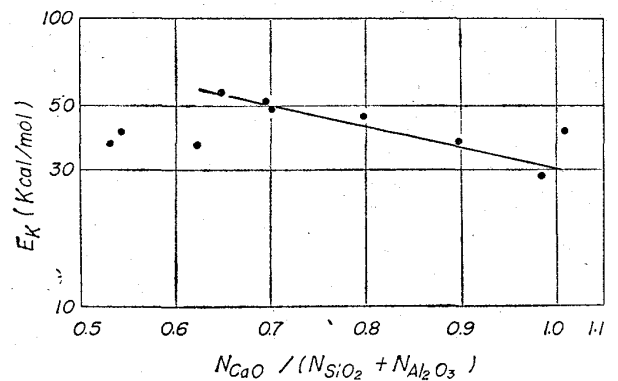


Fig. 5. Relation between $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ and E_k .

化成分含量 (mol%) との関係を示したのが Fig. 4 である。 Al_2O_3 含量を変化させた場合には、 E_k および A_k は Al_2O_3 含量の増加とともに増す。 SiO_2 含量変化の場合と同様の傾向を示しているが、 CaO 含量を変化させた場合には A_k は増加しているが、 E_k の増加割合は他の酸化物変化の場合に比べてはるかに小さい。 SiO_2 含量の高い所および CaO 含量の低い所ではこの傾向がくずれており、溶融滓の性状変化が想像される。

前述したように溶融滓中での電導の主体をなすのが Ca^{++} と考えられるので、今、 $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ に対する 1500°C における κ の値を求めれば Table 1 が得られる。

上表のごとく $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ に対する κ は、途中逆転している所もあるが、大体において $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ の大きいほど κ も大きくなっており、この傾向は変化させた酸化物ごとにみればより明白であり、 Ca^{++} が電導の主体をなすことの一証と考えられる。

同様に $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ に対する E_k の関係を図示すれば Fig. 5 が得られ、大体において $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ が大きいほど E_k は減少する傾向を示しているが、 $N_{\text{CaO}}/(N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ が 0.65 より小さいか、あるいは 1.0 より大きい場合にはこの関係からはずれ、溶融滓の性状が異なることが考えられる。

4. 結 言

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融滓の電気伝導度を白金ルツボ白金線電極より構成された電導度槽を用いて測定し以下

の結果を得た。

1) 電導度の測定値は熔融滓のイオン性を支持し、その温度依存性は Arrhenius 型の式によく適合する。

2) 他の2成分比を一定として第3成分含量を変化させた場合においては、 Al_2O_3 含量を増加すれば電導性は悪くなり、 SiO_2 を変化しても同様の傾向を示すが、 CaO 含量を増加すれば熔融滓の電導性は高くなる。

3) 他の2成分比を一定にした場合に、第3成分含量の増加とともに E_a および A_0 は増加するが、その傾向は Al_2O_3 および SiO_2 含量を変化した場合に大きく、 CaO 含量を変化させた場合の E_a の変化はわずかである。

4) 熔融滓の電導度は $N_{CaO}/(N_{SiO_2}+N_{Al_2O_3})$ が大きいほど高く、 E_a は $0.65 < N_{CaO}/(N_{SiO_2}+N_{Al_2O_3}) < 1.0$ 内で N_{CaO} が増加するに従って減少する。

5) 以上のことから、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系熔融滓中ではアルミニウムイオンおよびケイ酸イオンは、移動を起すには大きすぎる形体のイオン種を形成しており、電導の主体をなすのは Ca^{++} と考えられる。

文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 169
- 2) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 3) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 166

(125) $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ 熔融滓の粘性におよぼす FeO , MgO および MnO の影響

(熔融滓精錬に関する研究—V)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Effect of FeO , MgO or MnO on the Viscosity of Molten $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ Slag.

(Research on the molten slag refining—V)

Makoto KATŌ and Dr Susumu MINOWA.

1. 緒 言

鉄鋼の精錬反応において、スラグの果す役割はきわめて大きいにもかかわらず、これら精錬滓が金属の氧化物やフッ化物の複雑な系で構成されているために、その熔融状態における性状の知られていないものが多い。そこで筆者らは、熔融滓の物性を知るべく一速の実験を計画し、すでに一部の結果を発表した^{1)~3)}。

本論文においては、精錬滓中もつとも普通に存在する FeO , MgO および MnO を対象とし、 $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ 熔融滓の粘性におよぼすこれら氧化物添加の効果をも、天秤式の白金球引上げ法により測定したのでその結果を発表する。

2. 実 験

2.1 原試料鉍滓および添加用氧化物の調整

原試料鉍滓は前報³⁾と同じもので、それぞれ試薬一級の無水ケイ酸、炭酸石灰およびアルミナ粉末を混合し、アルミナ系塗剤を内側に塗布した黒鉛ルツボに入れてエレマ炉で大気中溶解し、 $1430^\circ C$ で 1hr 保持した後水中

Table 1. Chemical composition of mother slag. (by JIS method)

Com-position	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O
%	42.22	42.07	13.61	0.42	0.30	0.38	0.56

急冷し、破碎、加熱乾燥したもので、その組成は Table 1 に示すようである。

添加用氧化物は次のごとく調整した。

FeO : 電解鉄粉と試薬特級の Fe_2O_3 粉とを等モルに配合して $1200^\circ C$, 1hr, Ar 気流中で焼成して得たもので、X線分析結果ではごくわずかに Fe が残存したほかはほぼ完全な FeO と思われた。

MgO : 試薬一級のを $800^\circ C$, 2hr 加熱乾燥したものをを用いた。

MnO : 試薬一級の MnO_2 を乾燥して用いた。

2.2 熔融滓の粘性係数および密度の測定

所要量の添加用氧化物を原試料鉍滓に配合し、白金ルツボに入れて白金球引上げ法による天秤式の粘度測定装置にセットして鉍滓を熔融する。熔融点より約 $100^\circ C$ 高い温度にして 1.5 hr 保持して熔融滓の均質化および気泡の逸脱をはかり、ついで白金球を熔融滓中に浸漬して粘性係数の測定を行なうのであるが、以下の操作および条件は前報²⁾³⁾とまったく同一である。

密度の測定はアルキメデスの原理に基づき、熔融滓中の白金球の受ける浮力を天秤で測定することにより行なつた。すなわち、 $\rho = W/V$ (ρ : 密度 g/cm^3 , W : 球の受ける浮力 g , V : 球の体積) として求めた。なお、白金球の体積は白金の体膨張係数 ($3.059 \times 10^{-5} cm^3/^\circ C$) を用いて各温度で補正したものをを用いた。

3. 結果と考察

測定結果を Fig. 1~3 に示す。図からわかるように、 FeO , MgO および MnO のいずれの氧化物を添加した

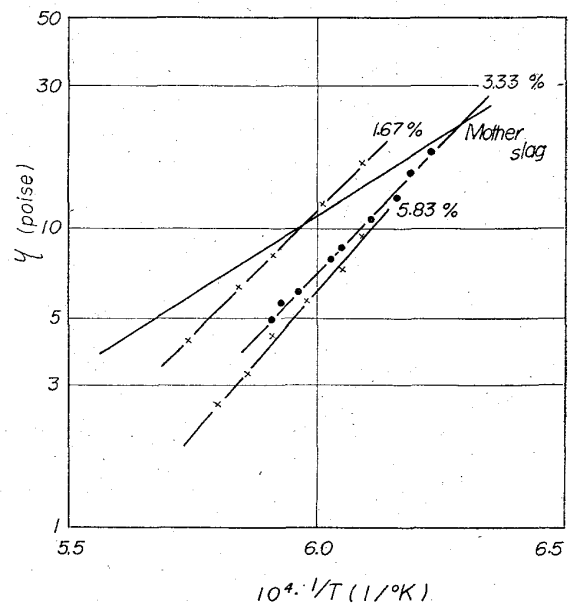


Fig. 1. Influence of FeO addition on the viscosity of $CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ slag.