

p. 769

- 6) W. GELLER and K. DICKE: Archiv. Eisenhüttenwes., 16 (1943), p. 431
- 7) C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, Vol. II, John Wiley & Sons, New York, (1963)
- 8) 鈴木: 東北大学工学研究科修士論文, (1966)
- 9) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, (1952)
- 10) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1292

(93) 溶融スラグの分解電圧測定

(溶融滓精錬に関する研究—Ⅱ)

国立名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Decomposition Voltage Measurements of Molten Slags

(Research on the molten slag refining—Ⅱ)

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA

1. 緒 言

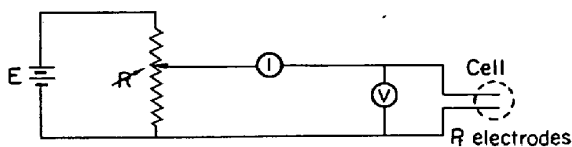
鉄鋼の精錬反応を電気化学的手法を応用して促進させようとする場合には、溶融スラグの電気化学的性質を知る必要がある。電気伝導度の測定については先に報告したが、今回は電解精錬を試みるうえで確実に捕捉しておかねばならない分解電圧の測定について報告する。

分解電圧の測定には可逆電池起電力を測定する方法と、2極法による電流-電圧曲線の屈曲点から直接決定する方法とがあるが、対象スラグが複雑な系であり測定温度も高いので、測定としては白金電極を用いた2極法を採用した。

2. 実 験

2.1 測定装置および方法

測定回路の構成を Fig. 1 に示す。図で①および②は精密級直流電流計および電圧計であり、溶融スラグ中に浸漬された2本の白金電極間に摺動抵抗 (R 矢印) を調整して加えられた電圧 (V) とそのときの電流値 (I) を読みとり V-I curve を描くことにより分解電圧を決定する。電極の固定および昇降は先に報告した電導度測定装置²⁾のものをそのまま使用し、電極深さは初め 15 mm を採用したのであるが電極の消耗を考慮して測定の大部分を 3 mm で行なった。なお溶解槽は白金ルツボであり、温度はスラグ中に直接 Pt-Pt-Rh (13%) 熱電対



E: Battery ①: Ammeter
R: Slide rheostats ②: Voltmeter

Fig. 1. Measuring circuit of decomposition voltage.

を浸漬して測定した。

2.2 測定対象スラグ

測定を行なったスラグは先に報告した粘性係数あるいは電導度測定に供したものと同一である。すなわち、CaO (43)-SiO₂ (43)-Al₂O₃ (14) 系を基本とし、これに各種の酸化物あるいはフッ化物を加えた4元系溶融スラグの分解電圧を測定し、各添加物の効果を検討することとした。

3. 結果と考察

まず分解電圧の温度依存性をみるために mother slag について求めた V-I curve を Fig. 2 に示す。1200°C における V-I 関係は直線的であり、分解電圧に相当する屈曲点を有しない。これはスラグが溶融状態にないため、分解は起らず単なる直流電位降下法によるスラグの抵抗測定にすぎない。1300°C では curve に屈曲はあるが、一応分解電圧に相当する屈曲点が認められ、1410°C ではより明確な屈曲点が存在する。しかし分解電圧の値としては、1320°C と 1410°C で明白な差は認め難く、溶融状態においては約 0.9V 付近からスラグの分解が開始されるものと思われる。

一般に分解電圧は温度が高くなるにしたがってほぼ直線的に低下するのであるが、上述のごとくスラグの場合は温度依存性がかなり小さく、明白な差として測定し難いので、以下の4元系スラグについては 1500~1520°C

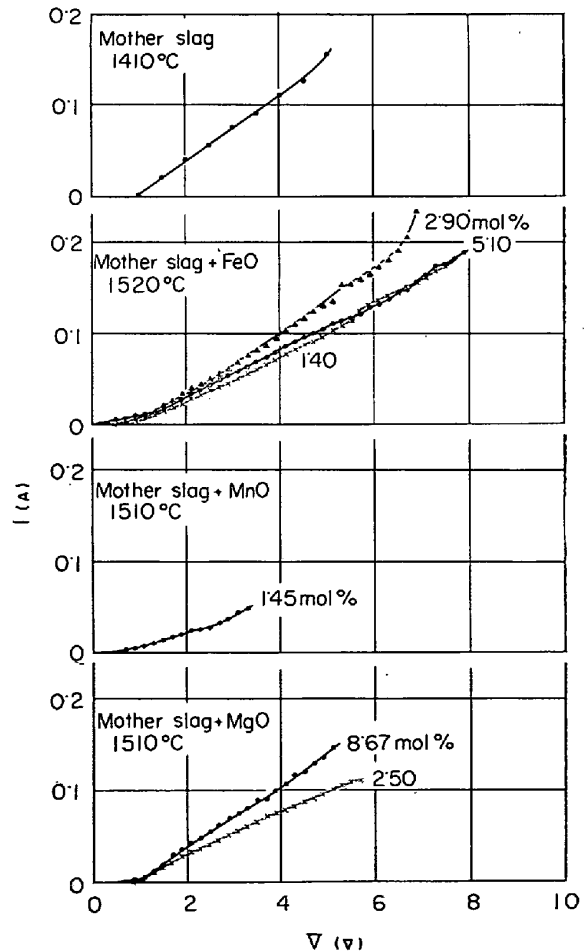


Fig. 2. V-I curve of mother slag under varying temperatures.

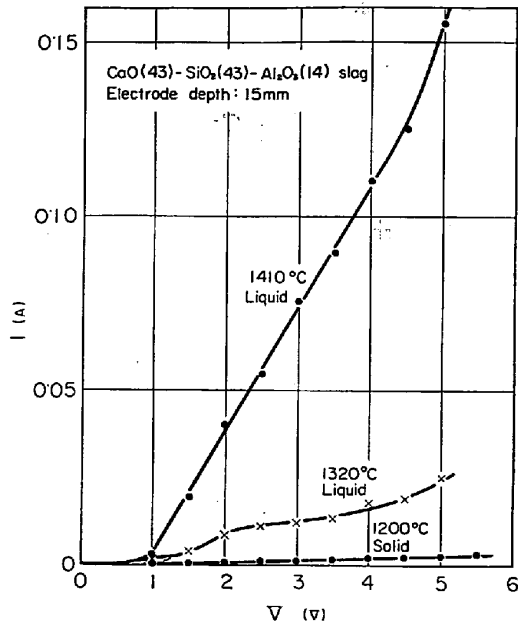


Fig. 3. V-I curves of molten slags containing FeO, MnO or MgO.

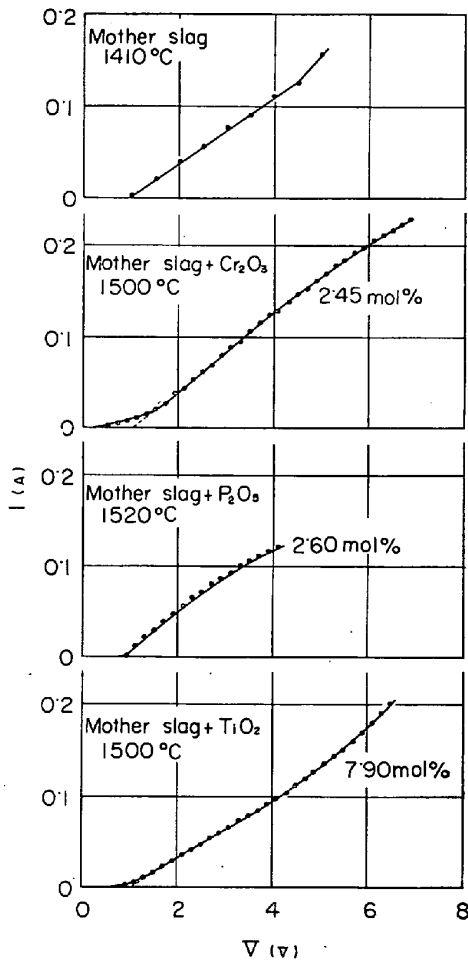


Fig. 4. V-I curves of molten slags containing Cr₂O₃, P₂O₅ or TiO₂.

内の一定温度についてのみ測定を行なうこととした。

Fig. 3 に FeO, MgO あるいは MnO を加えた 4 元

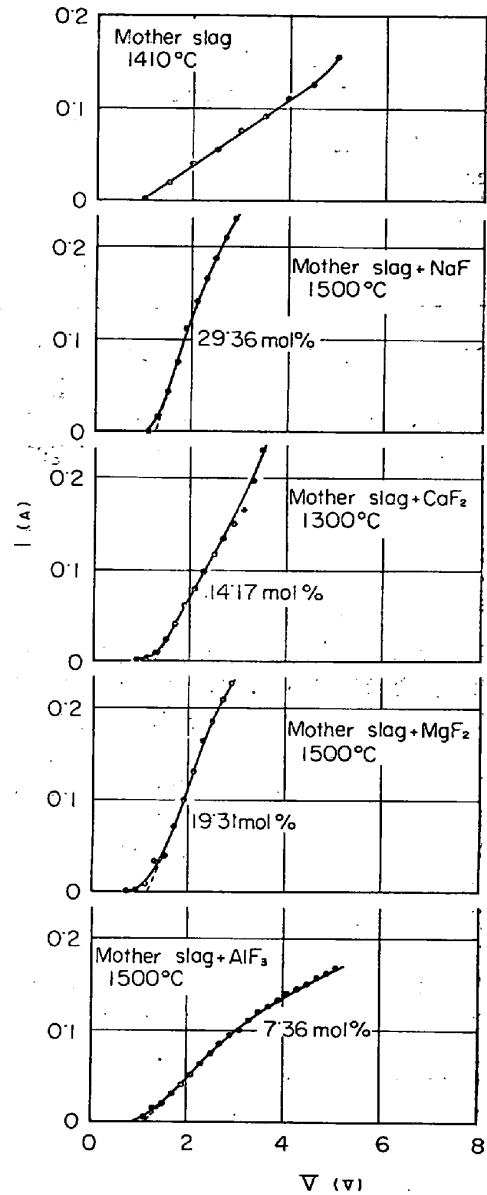


Fig. 5. V-I curves of molten slags containing NaF, CaF₂, MgF₂ or AlF₃.

系スラグの V-I curve を示す。図の FeO あるいは MgO を加えた場合にみるように、添加物の量を変化させても分解電圧はほとんど変化していない。MgO を加えた場合の分解電圧はほとんど mother slag と等しいが、FeO あるいは MnO を加えた場合には屈曲点以下がなだらかに尾を引いており、分解電圧を明白に決定することは難しいが、わずかに mother slag よりは低いようである。

Fig. 4 には Cr₂O₃, P₂O₅ あるいは TiO₂ を添加した場合のスラグについて測定した V-I curve を示した。P₂O₅ あるいは TiO₂ を加えた場合にはほとんど mother slag と同様な分解電圧を示すが、Cr₂O₃ 添加の場合には屈曲点が明白でなくかなり低い電圧で分解が開始されているが、分解電圧はわずかに高くなっているようである。

Fig. 5 には NaF, CaF₂, MgF₂ あるいは AlF₃ を加えたスラグについて測定した V-I curve を示した。

Table 1. Results of spectrographic analysis.

Slag	Pt electrode	Element										
		Fe	B	Si	Mg	Mn	P	Al	Ca	Cu	Na	Sr
Mother slag	Anode	+	+	+	+			+	+	+	+	+
"	Cathode	+	+	+	+			+	+	+	+	+
" + P ₂ O ₅	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" + NaF	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
" + AlF ₃	"	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

いずれのフッ化物を加えた場合についても分解電圧は mother slag よりも高くなつており、フッ化物は分解電圧を高くする。なお CaF₂ がもつとも分解電圧を高めているようにみうけられるが、これは測定温度が低いため、分解電圧を高める効果はフッ化物の種類にはほとんど依存していないようである。

このように酸化物を添加した場合には、MgO, P₂O₅, および TiO₂ を含むスラグは同様の V-I curve を描き明白な屈曲点を有するが、FeO, MnO および Cr₂O₃ を含むスラグでは屈曲点は明瞭でなくなだらかな尾を引いて同様な傾向を示している。しかし、いずれの添加においても分解電圧はあまり変化せず、ほとんど mother slag と同じ値である。一方、フッ化物を添加したスラグでは明白な屈曲点を有し、分解電圧は高くなる。したがって、電界により精錬反応を促進させる場合に、不純物の移入を抑制するという意味からすれば、フッ化物基のスラグを用いて分解電圧の高い flux で精錬を行なうことが得策であろう。

以上のごとく分解電圧の測定実験を行なつたのであるが、電解による析出物が何であるかを知るために、V-I curve を測定した後の白金電極について分光分析を行なつた。その結果を Table 1 に示す。

上表のごとく分解電圧測定実験終了後の陰極には、スラグ構成主成分のうち network modifier と考えられる Ca だけでなく、former と考えられる Si や Al の析出も認められる。このようにスラグ中に考えられる陽イオンのほとんどが陰極に析出しているのは、V-I 関係の測定が一般のスラグの構成成分の分解電圧よりはるかに高いと思われる 4~8V までも行なわれているためである。参考として 1000°C 付近におけるこれらスラグ成分の分解電圧の実測値あるいは熱力学的な計算値を調べてみれば、酸化物ではほとんどが 2V 近辺に集中して大差がなく^{3)~6)}、フッ化物では 3V を越す値が報告⁶⁾されている。しかし、これらは白金電極を使用した場合であつて、黒鉛電極を使用した場合には酸化物で 1.2V 近辺^{3~5)}、フッ化物では 0.2V 近辺⁷⁾ と極端に異なつた値が報告されている。したがって、本測定結果からスラグの分解がどの成分の分解により開始されるかを断定することはできないが、白金電極を使用した場合は酸化物、黒鉛電極を使用した場合はフッ化物がスラグの分解を支配することが予想される。

4. 結 言

白金電極を用いた 2 極直接法により 1500°C 付近において溶融スラグの分解電圧を測定し以下の結果を得た。

1) Mother slag [CaO (43)-SiO₂ (43)-Al₂O₃ (14)]

について分解電圧の温度依存性を調べたところ、溶融状態における分解電圧の温度依存性は小さかつた。

2) Mother slag に MgO, FeO, MnO, P₂O₅, TiO₂ あるいは CrO₃ を加えてもほとんど分解電圧は変化しないが、FeO, MnO および Cr₂O₃ を含むスラグでは分解電圧に相当する V-I curve の屈曲点が明確でなくなる。

3) フッ化物を加えることによりスラグの分解電圧は高くなるが、その効果はフッ化物の種類には関係しないようである。

4) 分解電圧の測定実験終了後の陰極には、スラグ中に存在すると思われる陽イオンのほとんどが析出した。

文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1846; 52 (1966) 4, p. 580; 52 (1966) 10, p. 1436, p. 1438, p. 1441
- 2) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1844
- 3) M. D. THOMPSON and A. L. KAYE: Trans. Electrochem. Soc., 67 (1935), p. 169
- 4) P. DROSBACH: Z. Elektrochem., 36 (1930), p. 179
- 5) M. D. THOMPSON and R. G. SEYL: Trans. Electrochem. Soc., 64 (1933), p. 321
- 6) 野崎: 電気化学, 13 (1948), p. 60
- 7) B. NEUMANN and H. RICHTER: Z. Electrochem., 31 (1925), p. 481

(94) 溶融スラグの粘性測定における黒鉛材料使用の可否について

国立名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Propriety of Viscosity Measurements of Molten Slags with Graphite Apparatus

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA

1. 緒 言

溶融スラグの粘性測定実験における検出部材料として黒鉛が使用されることがある。これは黒鉛が比較的高温度での測定に耐え、材料としても安価に入手されかつ加工も容易だからである。しかし粘性測定における黒鉛使用については多くの問題があり、TURKDOGAN¹⁾ らおよび BOCKRIS ら²⁾ は黒鉛材料を使用して測定された粘性