

論 文

UDC 669.046.58 : 541.133

CaO-SiO₂-Fe_tO 系スラグの電導度*

成田貴一**・尾上俊雄***・石井照朗***・植村健一郎***

The Electrical Conductivity of CaO-SiO₂-Fe_tO Slag

Kiichi NARITA, Toshio ONOYE, Teruo ISHII, and Ken'ichiro UEMURA

Synopsis:

The electrical conductivity of CaO-SiO₂-Fe_tO slag in contact with iron was measured at 1300°C using AC bridge (1000 Hz). A drastic increase of the electrical conductivity was observed with increase of Fe_tO content. The Arrhenius relation between the conductivity and the temperature were satisfied in both high and low Fe_tO slag (33.6 mol% and 67.5 mol% respectively).

Experiments were also carried out on the effect of additives on the electrical conductivity of the slag. From the results obtained for the fayalite composition, of which SiO₂ was substituted for additives, CaO and MgO were found to contribute to the conductivity by almost the same degree as equivalent Fe_tO. TiO₂ changed the conductivity only a little, which means that TiO₂ can be substituted for equivalent SiO₂. The conductivity of the slag, where SiO₂ was substituted for Al₂O₃, was equal to that of the slag, where Al₂O₃ was assumed to fix equivalent Fe_tO. CaF₂ showed a minor increase of the conductivity.

The electrical conductivities were also measured varying the basicity (CaO/SiO₂) of the slag with constant Fe_tO and additives such as MgO, CaF₂, B₂O₃, Al₂O₃ and TiO₂.

1. 緒 言

熔融スラグの物理的性質は、熔融状態でのスラグの構造を知るうえで重要であるが、なかでも電導度は陽イオンに関する情報を与えるものとして従来よりひじょうに多くの系について測定されている。しかしながら酸化鉄を含有するスラグの電導度に関しては、るつぽおよび電極材料が限定されるうえ、電気抵抗がきわめて小さいために測定誤差が大きくなりがちであり、しかも雰囲気調整上の問題など、種々の困難がともなうため測定結果は少ない^{1)~3)}。CaO-SiO₂-Fe_tO 系スラグにいたってはわずかに足立、荻野⁴⁾、WEJNARTH⁵⁾および FISCHER⁶⁾の報告があるに過ぎない。そこで本研究においては、純鉄製のるつぽおよび電極を用い、アルゴン雰囲気下で、リード線抵抗による誤差を避けるため2極(るつぽ対極)4端子法により上記3成分系スラグの電導度測定をおこない、またスラグの電導度に対する CaF₂, MgO, TiO₂, B₂O₃ および Al₂O₃ の影響についてもあわせて調査した。

2. 測定方法および予備実験

一般に酸化鉄濃度の高いスラグの電気抵抗はきわめて小さいため、セル定数を大きく取れない測定装置では、リード線抵抗は無視しえず、誤差の最大の原因となりがちである。そこで著者らは、2極(るつぽ対極)4端子法を採用し、リード線抵抗の消去を図った。

装置の概略は Fig. 1 および Fig. 2 に示したとおりであり、浸漬用電極は2本の純鉄棒(4 mm φ)を Fig. 2 に示すようにスポット溶接して作製し、これに対する電極として、純鉄のるつぽ(内径 44 mm φ, 深さ 145 mm)の上端に2本の純鉄棒を溶接した。これらの電極には、酸化防止および電氣的絶縁の目的で不透明石英管をかぶせて保護した。

このような測定セルにおいて、Fig. 2 に示したように、リード線および電極の抵抗をおのおの R_A , R_B , R_C および R_D , スラグの抵抗を R とすると、

$$\text{端子 A-D 間の抵抗; } R_1 = R_A + R_D \quad \cdots \cdots (1)$$

$$\text{〃 B-C 〃 ; } R_2 = R_B + R_C \quad \cdots \cdots (2)$$

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表 昭和50年1月17日受付 (Received Jan. 17, 1975)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博 工博 (Central Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd. 1-3-18 Wakihamacho, Fukiai-ku, Kobe 651)

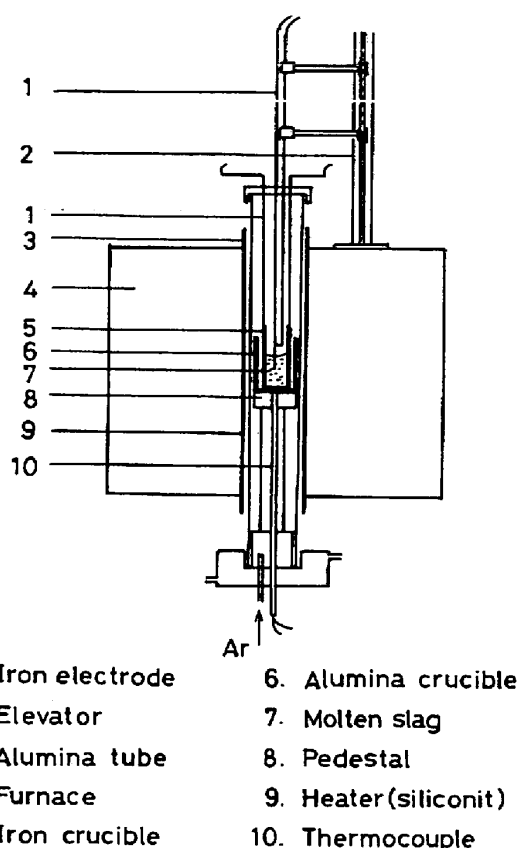


Fig. 1. Experimental apparatus.

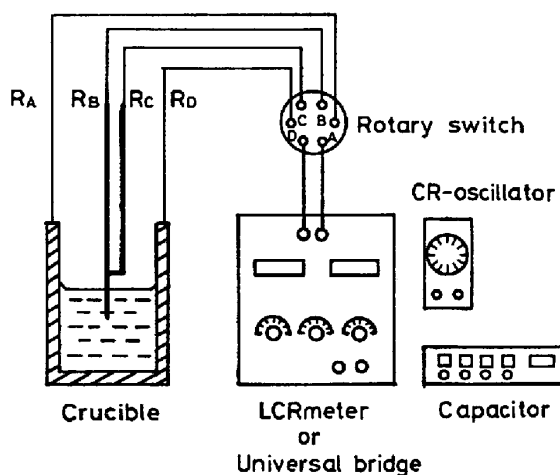


Fig. 2. System for measurement.

端子 A-B 間の抵抗; $R_3 = R_A + R + R_B \dots\dots (3)$

〃 C-D 〃 ; $R_4 = R_C + R + R_D \dots\dots (4)$

となる。(1)~(4)式から R_A , R_B , R_C および R_D を消去するとスラグの抵抗 R が(5)式により求められる。

$$R = (R_3 + R_4 - R_1 - R_2) / 2 \dots\dots (5)$$

しかしながら、この抵抗 R には浸漬用電極の溶接位置より下の部分の抵抗およびるつぼの抵抗が含まれている。そこでスラグの代わりに電気抵抗の無視しうる銅を

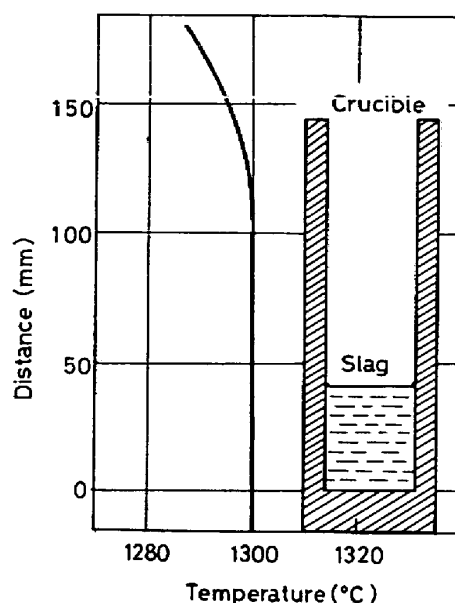


Fig. 3. Distribution of temperature.

溶融して、さきの方法により抵抗 R' を求め、上記の抵抗 R から R' を差し引いて真のスラグ抵抗とした。

試料には、試薬の CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 および鉄粉を所定の組成になるように配合したのちじゅうぶん混合し、溶融時に一定の高さになるように秤量したものを供した。

加熱炉としては棒状シリコニット抵抗炉を使用し、アルミナ製反応管内を排気後アルゴン置換し所定の温度 (1300°C) まで昇温させた。 1300°C における炉内の温度分布は Fig. 3 に示したとおりである。また測定中の温度は、るつぼ底に設置した熱電対を用いて ON-OFF (全電流の $1/2$ に減少) 型発振式自動温度調節計により制御したが、最大 $\pm 8^\circ\text{C}$ の範囲で変化した。

なお、電気抵抗の測定には、可変容量 (Yokogawa-Hewlett-Packard 社製: 4440 B) を外付した万能ブリッジ (横河電機製: 4255 A) および低周波発振器 (松下通信工業社製: VP-706) からなる測定系あるいはデジタル LCR メーター (横河電機製: 2581) を使用した。

セル定数の決定には標準液として 0.1 規定の塩化カリウム水溶液を用いた。この際鉄の溶出を防ぐために、あらかじめ硫酸銅水溶液を用いてるつぼおよび電極に銅メッキを施した。

つぎに測定条件を決定するために電極の浸漬深さ、スラグ浴の深さ、浸漬電極の偏心率などについて検討をおこなった結果、くり返し精度およびセル定数の大きさから電極の浸漬深さは 10 および 15 mm、スラグ浴の深さは約 40 mm が適当であることがわかった。また肉眼で確認できる範囲内で偏心率の影響はほとんど認められな

かつた。電極の先端あるいは浴表面などにおける電流の集中が考えられるが、Fig. 4 に示したように電極の浸漬深さを変えて抵抗を測定し電導度を計算した結果からはスラグの深さ方向で電流密度に大きな偏りは存在しないと考えてよい。一方これらの条件で電極をスラグ中に浸漬して 30 min 間保持した場合の抵抗の経時変化は Fig. 5 に示したとおりであり、抵抗に周期的変化が認められるが、これは自動温度調節計の ON-OFF にともなう温度変化に対応している。また 30 min 経過後電極を引上げ、冷却したのち再び浸漬して抵抗を測定する操作を 3 回おこなった結果は Fig. 5 の A₁, A₂, A₃ に示したとおりであり、全く同じ値が得られた。また同一スラグについて異なる電極を用いて抵抗を測定した場合のくり返し精度は $\pm 2\%$ 以内であつた。これらの結果から測定のくり返し精度および電極による再現性はじゅうぶん良好であり、また測定中のスラグへの電極の溶解は無視し

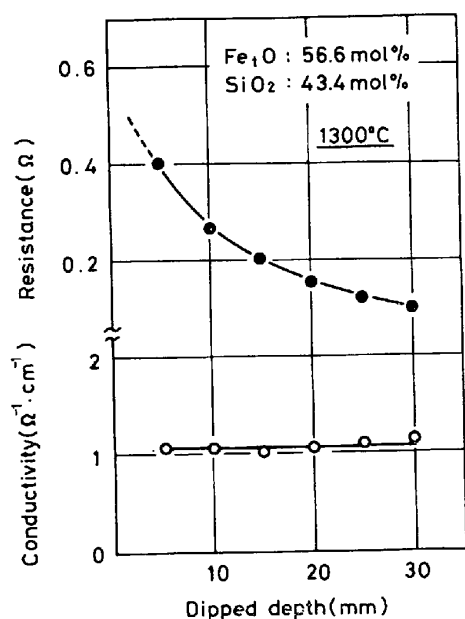


Fig. 4. Electrical resistance measured and electrical conductivity as a function of dipped depth of an electrode.

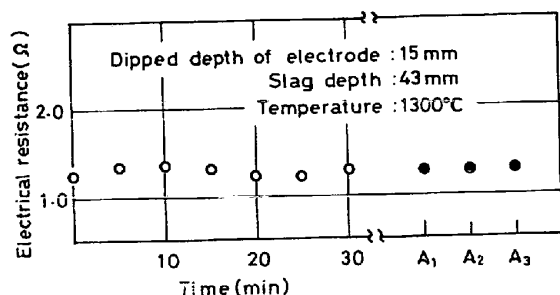


Fig. 5. Change of electrical resistance with time (left) and reproducibility (right).

てもさしつかえないと考えられる。なお測定点は測定後の熔融スラグの急冷試料の分析値で整理し、酸化鉄については全 Fe を Fe₂O で示し、必要に応じて Fe²⁺, Fe³⁺ の分析をおこなつた。

3. 実験結果

3.1 電気抵抗の周波数依存性

本実験における溶解スラグならびに塩化カリウム水溶液について、電気抵抗およびこの抵抗と並列に存在すると仮定して求めた電気容量の周波数依存性の 1 例を示すと Fig. 6 のとおりである。塩化カリウム水溶液の場合には抵抗は周波数の増大とともにしだいに低下し、ある値に収束する。同時に電気容量も急速に低下してゆき、2kHz でほとんど零に近づく。これに対して熔融スラグではスラグ組成や周波数にかかわらず容量はほとんど零* である。また抵抗はしだいに減少するが、周波数が 1kHz を越えるとブリッジによる平衡点の検出はきわめて困難となり、高周波数域での周波数依存性は確認できなかった。周波数を無限大に外挿して得た抵抗値を用いて電導度を計算する手法がしばしば採られるが、この方法は高周波数域までの測定が可能であり、しかも良好な直線性が得られる場合には妥当である。しかしながら一般には直線関係は得られず、外挿によりかえつて誤差を

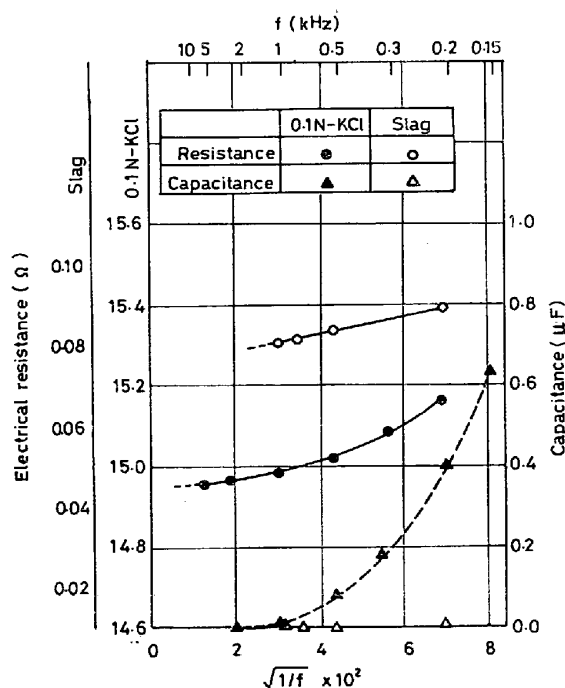


Fig. 6. Frequency dependence of electrical conductivity.

* 使用した可変容量の最小は 0.0004 μF であり、この点で平衡点を求めた。この場合、可変容量をはずすと平衡点の検出は著しく困難であつた。

まねくことになると考えられる。また他の研究者による測定は 400~1 000 Hz でおこなわれており、これらの値と比較する意味でも本実験では 1 000 Hz にて電気抵抗を測定し、電導度を計算した。

3.2 電導度の温度依存性

組成の異なるスラグの電導度と温度との関係の 1 例を示すと Fig. 7 のとおりである。酸化鉄濃度からみて、スラグ A はイオン伝導が支配的であり、スラグ B および C は電子伝導が支配的であると考えられるが、いずれにおいても ARRHENIUS の関係が成立した。活性化エネルギーは Fe_2O_3 濃度が高いスラグにおいて小さな値が得られた。

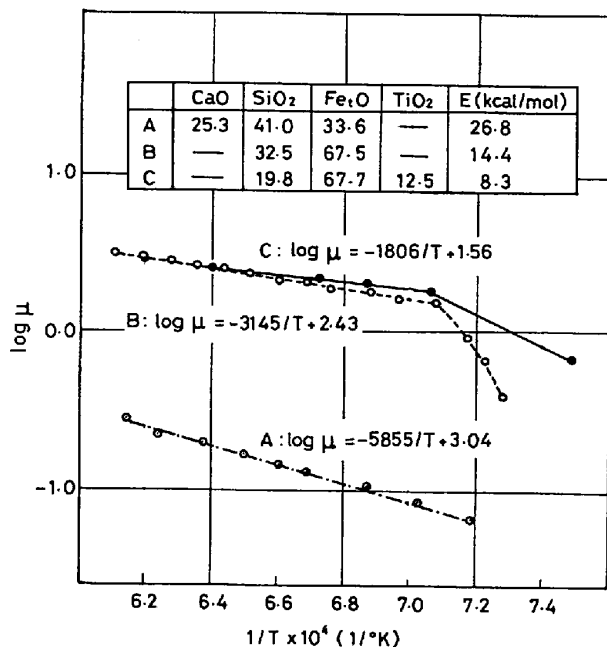


Fig. 7. Temperature dependence of electrical conductivity.

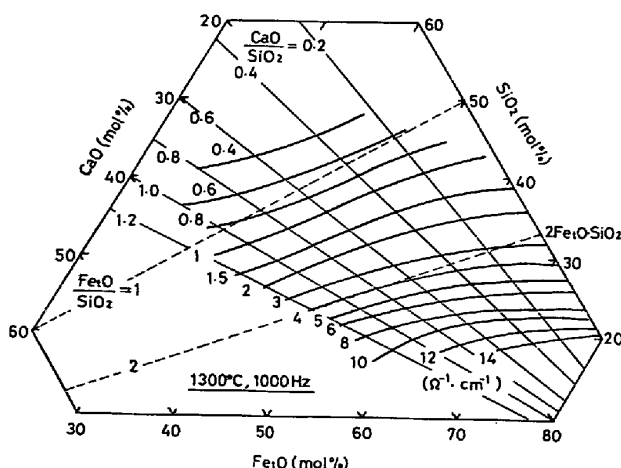


Fig. 8. Isoelectrical conductivity lines for $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slag.

3.3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの電導度

1 300°C, 1 000 Hz における $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの等電導度曲線は Fig. 8 に示したとおりである。等電導度曲線は $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 辺と CaO 頂点とを結ぶ方向あるいは $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 辺に平行な方向に伸びており、また Fe_2O_3 が増大するにつれて密になる。このようすは Fig. 9 においてさらに明りように示される。すなわち塩基度 (CaO/SiO_2) 一定の条件下では Fe_2O_3 の増大にともない電導度は指数関数的に増大する。 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2 成分系の電導度は Fig. 10 に示したとおりであり、測定温度を考

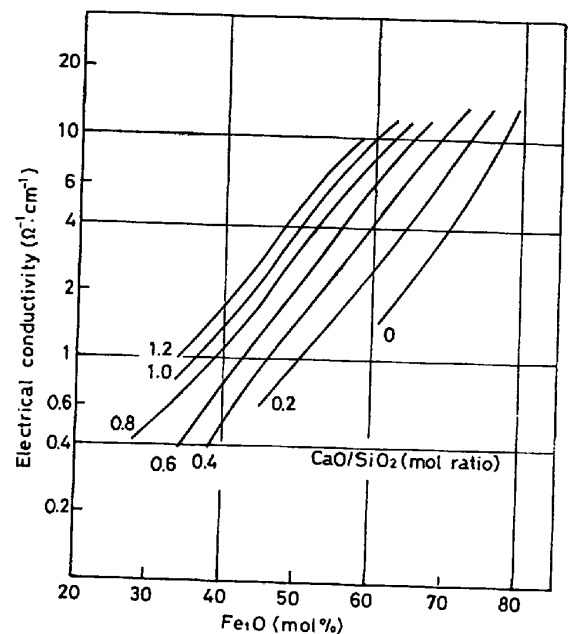


Fig. 9. Electrical conductivity as a function of Fe_2O_3 content for constant basicities. (CaO/SiO_2).

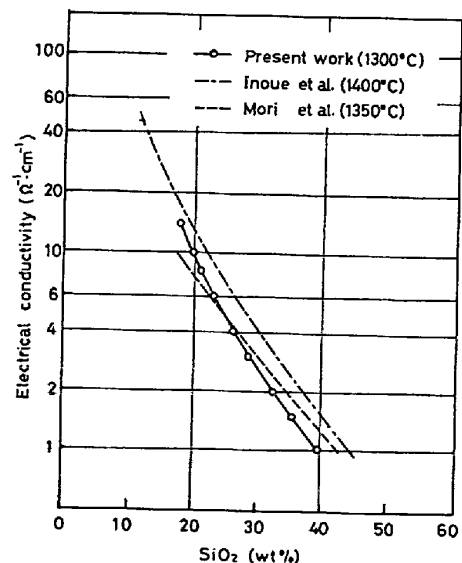


Fig. 10. Electrical conductivity of $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ binary slag.

慮すると他の研究者の測定結果²⁾³⁾と傾向的によく一致している。また粘度などに見られる fayalite (2FeO·SiO₂) における異常は認められなかった。

3.4 添加物の影響

SiO₂-Fe_tO 系スラグの電導度に対しては Fe_tO の寄与が大きく、SiO₂ はほとんど電導に関与しないものと考えられる。そこで Fayalite 組成スラグの SiO₂ の一部を他の成分 (CaO, MgO, TiO₂, Al₂O₃ および CaF₂) で置換した場合の電導度の変化を測定し、添加成分の影響を調査した。結果は Fig. 11 に示したとおりである。測定にあたっては Fayalite 組成スラグを融解し、電導度を測定したのち、試薬 Fe₂O₃、鉄粉および添加成分を Fe_tO と添加成分のモル比が 2:1 になるように配合し、その混合物の所定量を順次添加していった。したがって最初のスラグ組成が必ずしも Fayalite 組成にならなかったために電導度に若干のずれは認められるが、添加物の影響の特徴はうかがい知ることができる。

CaO およびある量までの MgO は電導度を著しく増大させ、CaF₂ も程度は小さいが同様の効果を示す。これに対して TiO₂ はほとんど電導度を変化させず、Al₂O₃ は逆に低下させる。

つぎに Fe_tO の低い側のスラグの電導度に対する添加成分の影響を調査した。Fe_tO および添加成分量を一定

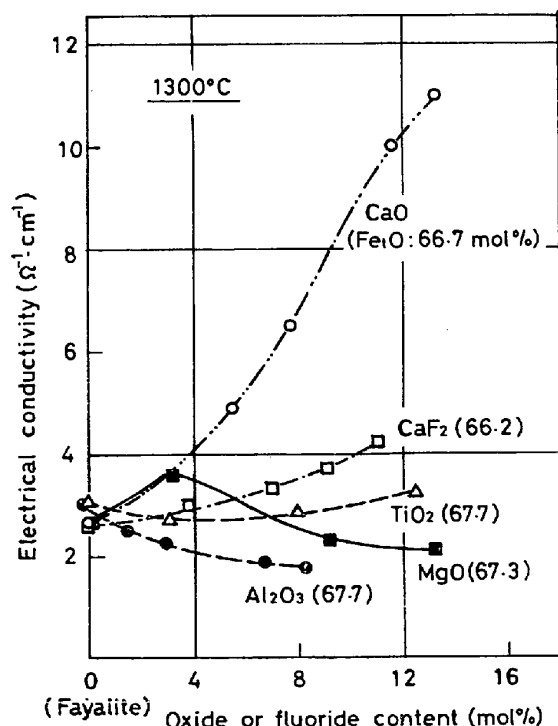


Fig. 11. Change of electrical conductivity of slags when other oxides or fluoride were substituted for a part of SiO₂ of fayalite composition.

に保ち、塩基度を変化させながら電導度を測定した結果は Fig. 12 に示したとおりである。無印の破線は CaO-SiO₂-Fe_tO 3 成分系において Fe_tO 一定 (29 mol%) とした場合の電導度の変化を示す。各添加成分により添加量および Fe_tO 量が異なるためいかに比較することはできないが、MgO, CaF₂ は電導度を高め、Al₂O₃ は著しく低下させる。TiO₂ および B₂O₃ は高塩基度側で電導度を低下させ、低塩基度側で上昇させる傾向が認められる。

4. 考 察

4.1 測定誤差の検討

スラグの電導度は (6) 式により計算される。

$$\mu_s = \frac{\mu_k \cdot R_k}{R_s} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで μ_s , R_s および μ_k , R_k はそれぞれスラグおよび塩化カリウム水溶液の電導度と電気抵抗である。したがってスラグ電導度の誤差率の最大限度は (7) 式で表される。

$$\frac{\Delta \mu_s}{\mu_s} = \frac{\Delta \mu_k}{\mu_k} + \frac{\Delta R_k}{R_k} + \frac{\Delta R_s}{R_s} \quad \dots\dots\dots (7)$$

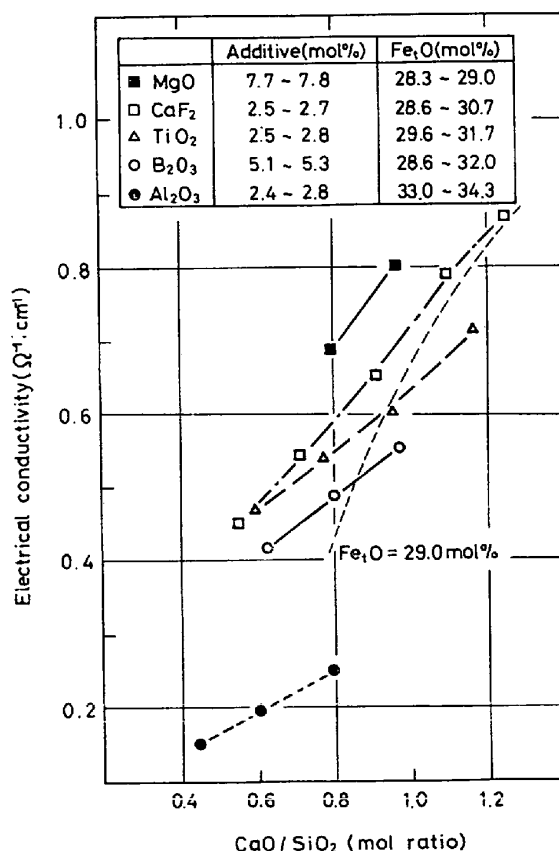


Fig. 12. Effect of additives on electrical conductivity of CaO-SiO₂-Fe_tO slag (Fe_tO constant).

このうち、右辺第 1 項に関しては温度の読み取り誤差による寄与がもつとも大きく $\Delta\mu_k/\mu_k=0.18\%$ となる。第 2 項、第 3 項に関しては、それぞれ計器からの抵抗値の読み取り誤差あるいは電極の浸漬深さ、温度の測定誤差に基づく誤差などが含まれるが、スラグについては組成によりその大きさが異なると考えられるので Fe_2O_3 濃度の高いスラグと低いスラグとに分けてこれらの値を評価しなければならない。塩化カリウム水溶液の場合 $\Delta R_k/R_k$ に対する読み取り誤差は 0.3%、電極浸漬深さにともなう誤差は 0.5%、温度にともなう誤差は 0.2% となる。これに対し溶融スラグの場合 Fe_2O_3 の高いスラグに対してはそれぞれ 14.5%、0.5% および 0.3%、 Fe_2O_3 の低いスラグに対しては 0.8%、0.5% および 0.2% となる。したがって (7) 式より計算される電導度の誤差率の最大限度 ($\Delta\mu_s/\mu_s$) は Fe_2O_3 の高いスラグおよび Fe_2O_3 の低いスラグに対してそれぞれ 15.4 および 1.7% であり、前者においてはスラグ抵抗の読み取り誤差が、後者においては電極の浸漬深さにともなう誤差およびスラグ抵抗の読み取り誤差が最大の誤差の原因となる。なおるつぼ中での電極の偏心度が問題となるが、目視により中心と認められる位置であれば抵抗値はほとんど変動はなかった。

4.2 電気抵抗の周波数依存性ならびに電導度の温度依存性

溶液の電導度測定にあたって電気抵抗が測定周波数により変化する現象は電極-溶液界面での電気二重層容量および電極反応にともなうファラデー・インピーダンスなどの界面インピーダンスに起因するといわれており、種々の検討がなされている⁷⁾⁸⁾。Fig. 6 において 0.1 規定塩化カリウム水溶液に対する電気容量が周波数増大にともないしだいに減少するのに対してスラグの場合には組成にかかわらずいずれの周波数においてもほとんど零に近い値を示す。これはスラグが多少とも電子伝導性を備えているためと考えられる。しかしながらなお抵抗に周波数依存性が認められるのは、等価回路の設定に問題があるものと考えられるが、電極-溶液界面での電気二重層あるいは反応などの界面現象がじゅうぶんに解明されていない現状においては正確な等価回路を組むことはきわめて困難である。

電導度の温度依存性に関しては Fig. 7 に示すように酸化鉄濃度の大小にかかわらず ARRHENIUS の関係が得られた。FISCHER ら⁹⁾ も同じ系において同様な傾向を認めており、組成によつて 3.4~41.0 kcal/mol の活性化エネルギーを得ている。これらの事実は SiO_2 -FeO 系スラグおよび SiO_2 -FeO-MnO 系スラグの電解による陽

極電流効率がほとんど温度に依存しない⁹⁾¹⁰⁾ ことから DUKELOW ら¹⁰⁾ が推論しているように、イオン伝導と電子伝導（この場合は正孔による伝導）の活性化エネルギーがほぼ等しいことを示唆している。なおスラグ B, C に認められるクニックは凝固開始温度に対応する。

4.3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの電導度

電導度に対する組成の影響は Fig. 8~10 から明らかのように Fe_2O_3 による寄与が著しい。すなわち Fe_2O_3 の増加にともないイオン伝導および電子伝導がともに増大することが知られており¹¹⁾、これに対しては溶融スラグの粘度の低下¹²⁾、陽イオンおよび正孔濃度の増大などが考えられる。このうち正孔濃度はスラグ中の Fe_2O_3 濃度と対応しており、 Fe_2O_3 濃度は Fe_2O および塩基度の上昇にともなつて増大する¹⁾⁹⁾¹³⁾¹⁴⁾。Fig. 13 は ALLEN ら¹³⁾ が $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系スラグの液相線温度における相平衡から求めた Fe_2O_3 濃度および密度¹⁵⁾ の変化を電導度と対比させたものである。

Fe_2O の増加にともない Fe_2O_3 は急速にその濃度を高め、密度も増大する。したがって単位体積あたりの Fe^{3+} 濃度は飛躍的に増大し電導度を著しく高めるものと考えられる。

さて $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ 系スラグに関しては従来より種々の物

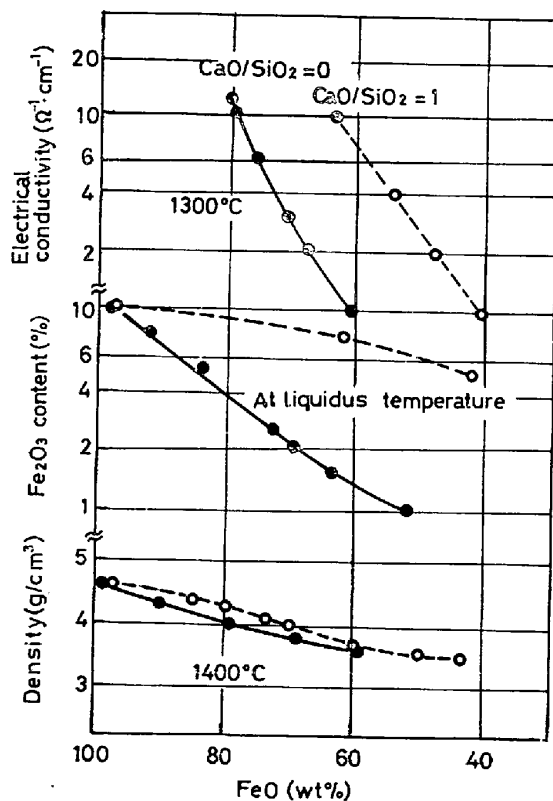


Fig. 13. Changes of electrical conductivity, Fe_2O_3 content and density as a function of FeO content.

理的性質が測定されているが、粘度については fayalite 組成において特異点の存在が観察されている¹⁶⁾。これに対して密度¹⁵⁾、表面張力¹⁷⁾あるいは本実験における電導度などにはなんらの特異点は認められない。スラグの物理的性質はイオンの大きさ、種類、配位の状態、相互作用力などのスラグの構造と密接に関係しており、物理的性質によつて支配する因子が異なるため、このような違いが生じたものと考えられる。あるいは測定法および測定精度上の問題も考えられるので、異なる測定法によつて得た値の比較検討ならびにさらに精確な測定が今後の課題である。

4.4 電導度におよぼす添加成分の影響

Fig. 12 から明らかなように、CaO および少量の MgO は電導度を著しく高めるが、上述のごとくこれらの成分はスラグ中の Fe³⁺ 濃度を高めるとともに、電荷担体となる陽イオンを供給するため電導度に対しては Fe_tO と同様な挙動を示すものと考えられる。そこで CaO あるいは MgO を等モルの Fe_tO で置き換えた場合の SiO₂-Fe_tO 系スラグの電導度を Fig. 12 に重ねてプロットすると Fig. 14 の曲線(A)となり、SiO₂ を CaO あるいは MgO で置換した曲線とよく一致する。すなわち電導度に関しては CaO あるいは MgO は Fe_tO とほぼ 1:1 で置換できると考えられる。ある量以上の MgO の添加により電導度は逆に低下し始めるが、これは SiO₂-FeO-MgO 系スラグにおいては、1300°C における MgO

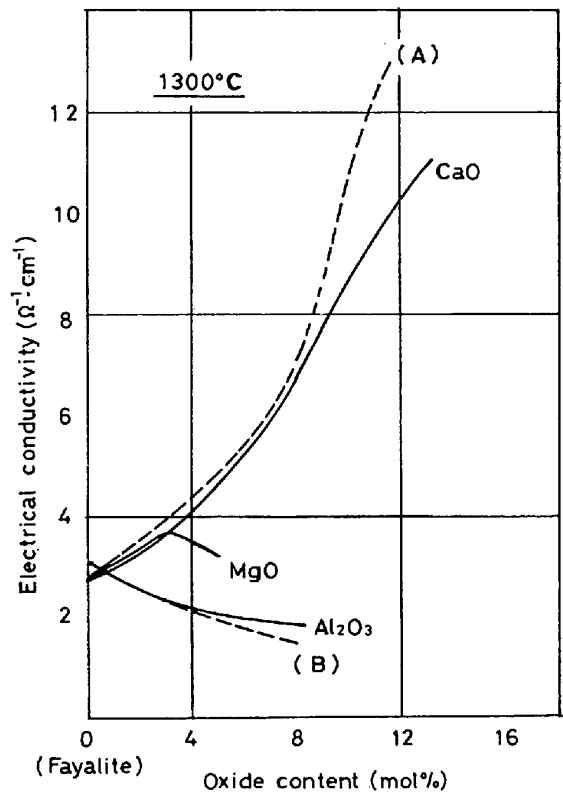


Fig. 14. Effect of CaO, MgO and Al₂O₃ (Broken lines show the electrical conductivity when CaO or MgO was assumed to act as equivalent Fe_tO (A) and Al₂O₃ to fix and diminish equivalent Fe_tO (B)).

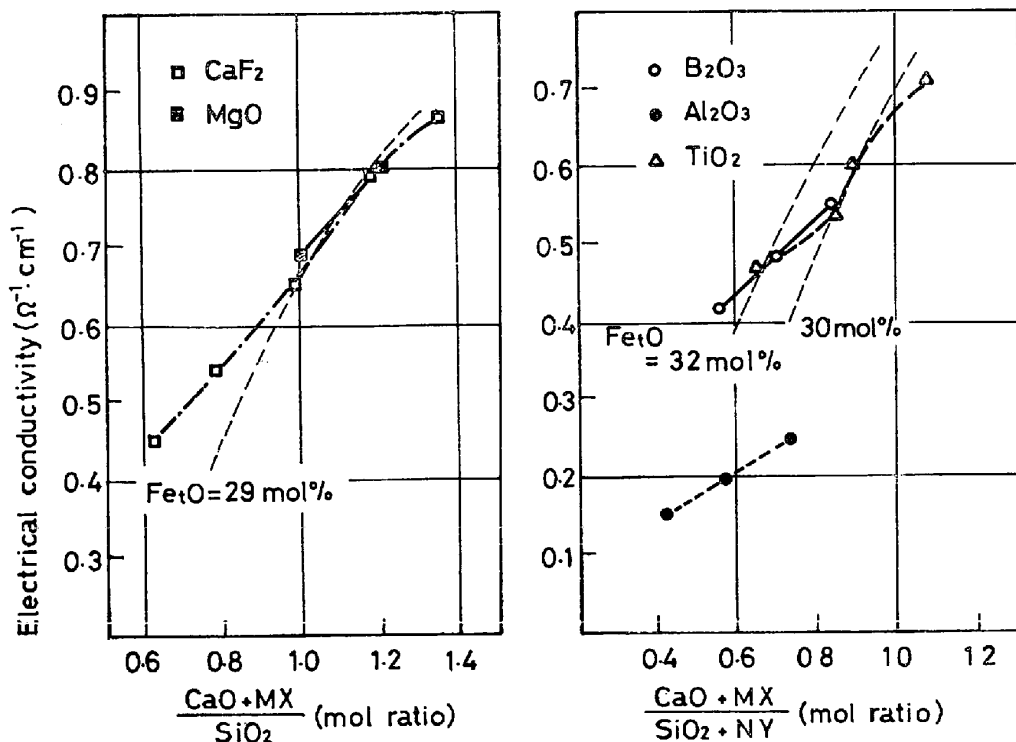


Fig. 15. Effect of additives on electrical conductivity.

の溶解度が約 6 mol% であり¹⁸⁾, これ以上では固相が析出することに起因するものと考えられる. つぎに Al_2O_3 は hercynite の形成にみられるように Fe_tO との親和力が強いので電導度に対する Fe_tO の寄与を低下させると考えられる. いま 1 モルの Al_2O_3 が等モルの Fe_tO を固定すると仮定すると, SiO_2 - Fe_tO 系において電導度は Fe_tO の減少する方向に変化し, Fig. 15 の曲線(B)で示され, SiO_2 を Al_2O_3 で置換した曲線ときわめてよく一致する. TiO_2 は電導度をほとんど変化させないが, これはこの組成範囲においては TiO_2 がほぼ等モルで SiO_2 と置き換えられることを意味する. すなわち TiO_2 は通常両性酸化物と考えられているが, 本組成範囲においては Ti イオンは酸素 4 配位の TiO_4^{4-} 四面体として存在し, 電導に関与しないものと推測される. CaF_2 は電導度を高めるがその程度は予想外に小さい. Ca^{2+} および F^- イオンによる電導の増大が考えられるが, この組成で支配的な電子伝導に対する寄与が小さく, また CaF_2 添加によりスラグの密度が低下する¹⁹⁾ことから, 単位体積あたりの鉄イオン濃度が減少することにも関係すると考えられる.

一方 Fig. 13 の組成範囲においてはイオン伝導が主体であり, 金属陽イオンが重要な役割を果たすものと考えられる. CaF_2 および MgO は network modifier であり, しかも Ca^{2+} , Mg^{2+} を電荷担体とし供給するため, 電導度に対して CaO と等価に作用することが期待される. これらの成分を塩基性成分として計算した塩基度と電導度との関係は Fig. 15(a)に示したとおりであり, 塩基度が 1 より大きい場合には CaO - SiO_2 - Fe_tO 3 成分系における電導度 (無印破線) とよく一致し, CaF_2 および MgO は CaO とほぼ等量で置換できることが明らかである. 塩基度が 1 より小さい場合は CaF_2 は CaO よりも電導度に対する寄与が大きいことがわかる. つぎに Al_2O_3 および B_2O_3 は SiO_2 と同様伝導には関与しないと考えられるので, これらを酸性成分とした塩基度と電導度の関係を示すと Fig. 15(b) のとおりである. B_2O_3 は塩基度が 1 より小さい場合には CaO - SiO_2 - Fe_tO 系に比較して高い値を示すが, これは B_2O_3 添加によりスラグの液相線温度が低下して流動性を増し, 電荷担体の易動度を高めるためと考えられる. 一方 Al_2O_3 の場合にはかなり下方に位置しており, 陽イオンとの相互作用がこの組成範囲においてもきわめて強いことを示唆している. TiO_2 に関しては, 酸素 6 配位の Ti^{4+} は SiO_2 network を緩めて Ca^{2+} , Fe^{2+} イオンの移動を容易にし²⁰⁾²¹⁾, あるいは Ti^{4+} 自体が電荷担体として電導度に寄与する²²⁾が, 酸素 4 配位の Ti^{4+} は電導度に寄与しな

いと考えられている. 柳ヶ瀬ら²²⁾は CaO - SiO_2 - TiO_2 系スラグの電導度の測定結果から, Ti^{4+} イオンは $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ を境として CaO 側では 4 配位が, SiO_2 側では 6 配位が多く存在すると述べている. そこで本系においても塩基度が 1 より小さい場合には TiO_2 を塩基性成分として, 1 より大きい場合には酸性成分として塩基度を計算しなおし, この塩基度と電導度との関係を同じ Fig. 16(b) に示した. 実験誤差を考慮すると CaO - SiO_2 - Fe_tO 系の電導度と比較的によく一致している.

以上 CaO - SiO_2 - Fe_tO 系スラグの電導度および添加成分の影響について考察したが, とくに FeO を含む熔融スラグの構造に関する研究はいまだ緒についたばかりであり, 種々の物理的性質をじゅうぶん説明できるまでにいたっていない. また逆にスラグの物理的性質からスラグの構造を究明しようとする試みもおこなわれているが, まだそのほとんどが推定の域を出ない. いずれにしてもこれらを結びつけるためには, いつそう精確な測定, 研究が切望される.

5. 結 言

2 極 (るつば対極) 4 端子法により 1300°C , 1000 Hz における CaO - SiO_2 - Fe_tO 系スラグの電導度を測定し, つぎの結果を得た.

(1) 電気抵抗の周波数依存性が認められたが, 抵抗と並列に存在すると仮定した電気容量はほとんど零に近い値を示した. これはおそらくスラグの電子伝導性に基づくものと考えられる.

(2) 酸化鉄の濃度にかかわらず電導度と温度とのあいだに Arrhenius の関係が得られた.

(3) CaO - SiO_2 - Fe_tO 3 成分系スラグの電導度に対して Fe_tO による寄与が大きい, これはスラグの電子伝導性と関係しており, P-型半導体的挙動をとるためであると考えられる.

(4) Fayalite 組成スラグの SiO_2 の一部を他の成分で置換して電導度を測定した結果, CaO , MgO は Fe_tO と, また TiO_2 は SiO_2 とほぼ等モルで置換できた. Al_2O_3 は等モルの Fe_tO を固定すると仮定した場合の電導度とよく一致した.

(5) 酸化鉄濃度の低い側 (Fe_tO ; 28~34 mol%) において, 添加成分および Fe_tO を一定に保ち, CaO/SiO_2 を変化させながら電導度を測定した結果, CaF_2 および MgO はほぼ等モルで CaO と置換できるが, 低塩基側では CaF_2 は CaO よりも電導度に対する寄与が大きい. Al_2O_3 および B_2O_3 を酸性成分と考えた場合には, Al_2O_3 が著しく電導度を低下させるのに対して B_2O_3 は

低塩基度側において電導度を高めた。TiO₂ 塩基度 1 以上で酸素 4 配位, 1 以下で 6 配位をとると仮定することにより, CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 3 成分系スラグの電導度と比較的によく一致した。

文 献

- 1) E. A. DANCY and G. J. DERGE: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1642
- 2) H. INOUE, J. TOMLINSON, and J. CHIPMAN: Trans. Farad. Soc., 49 (1953), p. 796
- 3) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 365
- 4) 足立, 荻野: 溶融塩, 1 (1961), p. 151
- 5) A. WEJNARTH: J. Electrochem. Soc., 65(1934), p. 177, 66 (1934), p. 329
- 6) W. A. FISCHER and H. von ENDE: Arch. Eisenhüttenw., 23 (1951), p. 417
- 7) 芦塚, 大谷: 東北大学選研彙報, 25 (1969), p. 53
- 8) 籠橋, 後藤: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 63
- 9) M. T. SIMNAD, G. DERGE, and I. GEORGE: Trans. AIME, 200 (1954), p. 1386
- 10) D. A. DUKELOW and G. DERGE: Trans. AIME, 218 (1960), p. 136
- 11) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. AIME, 224 (1962), p. 505
- 12) P. KOZAKEVITCH: Rev. Met., 46 (1949), p. 572
- 13) W. C. ALLEN and R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 38 (1955), p. 264
- 14) M. TIMCIN and A. E. MORRIS: Met. Trans., 1 (1970), p. 3193
- 15) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (鉄鋼協会・溶鋼溶滓部会報告) (1972), p. 28
- 16) 同上, p. 57
- 17) 同上, p. 134
- 18) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists: (1964), p.236
- 19) 未発表
- 20) 坂上, 佐藤: 電気化学, 26 (1958), p. 569
- 21) J. O'M. BOCKRIS and J. A. KITCHER, et al.: Trans. Farad. Soc., 48 (1952), p. 75
- 22) 森永, 杉之原, 柳ヶ瀬: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 658