

論 文

UDC 669.187.26 : 621.365.3 : 669.046.52 : 537.311.3 : 546.418.16

交流 4 端子法によるフッ化物を含む ESR 用フラックス
の電導度の測定*

荻野和巳**・橋本英弘***・原 茂太****

Measurement of the Electrical Conductivity of ESR Fluxes Contain-
ing Fluoride by Four Electrodes Method with Alternating Current

Kazumi OGINO, Hidehiro HASHIMOTO, and Shigeta HARA

Synopsis:

In order to measure the electrical conductivities of fluoride melts at high temperature, four electrodes method with AC has been developed. Various conditions in measurement of solution resistance were determined by use of potassium chloride aqueous solution at room temperature. The electrical conductivities of pure calcium fluoride and those of commercial fluxes such as ANF-1P, ANF-6 and ANF-7 were measured in the temperature range from 1 450 to 1 750 °C. The results showed that the use of graphite crucible was unfavourable for those melts and the sufficient dehydration of samples and atomospheric argon gas were desirable. The specific conductivities of calcium fluoride melts obtained at the temperatures of 1 500, 1 600 and 1 700°C were 6.15, 6.40 and 6.60 mho/cm, respectively. Those results were compared with that of previous investigations.

1. 緒 言

エレクトロスラグ精錬 (ESR) では、フラックスの抵抗発熱によつて電極材の溶解が行なわれる。そのためフラックスの電気伝導度は、ESR 操業の溶解プロセスを決定する重要な物性である。この ESR 用フラックスとしてはフッ化カルシウム (CaF_2) を主成分とするスラグが一般に用いられているが、このスラグ融体は高温で反応性に富み、しかも高い電導度を有するために、スラグ融体の電導度の測定に用いられた従来の方法をそのまま適用して、精度のよい測定値が得られるとは必ずしもいい難い。今日までこの系のスラグの電導度に関して数多くの研究がなされてきたが、測定結果には良好な一致が見られていない。そこで本研究では、高い電導度をもつ融体の電導度測定法として交流 4 端子法を開発し測定上の種々の問題点を検討し、交流 4 端子法が高電導スラグの電導度の測定に最適であることを確認し、さらにこの方法を用いて CaF_2 および 2・3 の実用フラックスの電導度を測定し、従来の研究結果と比較した。その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 従来の測定法との対比

高温融体の電導度の測定は、すべて比較法によるものであり、その測定はセル定数の決定と融体の浴抵抗の測定から成る。まず室温において比電導度既知の水溶液、(KCl 水溶液) を用いてセル定数 G を決定し、次に同じ幾何学的条件で高温で測定した融体の浴抵抗値 R とから、比電導度 κ は (1) 式の関係により求めることができる。

$$\kappa = G/R \ (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \dots\dots\dots (1)$$

フッ化物に富む融体は高温で反応性に富み、電導度が高いことから容器、電極材料、セルの構成、抵抗測定回路などに相応なくふうが必要である。

高温スラグ融体の電導度測定に用いられたセルの構成には、Fig. 1 に示すような、ルツボ対極法 (d)¹⁾³⁾⁴⁾、2 極法 (a)、(b)²⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾、4 極法 (a) などがあり、抵抗測定には交流ブリッジ法、交流ボルト-アンペア法が用いられている。しかし、ESR 用フラックス浴では、測定される抵抗値が非常に小さいため (たとえば本実験のセ

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 25 日受付 (Received May 25, 1977)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*** 大阪大学大学院 (現 日本ルツボ(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nikkan Ltd.)

**** 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

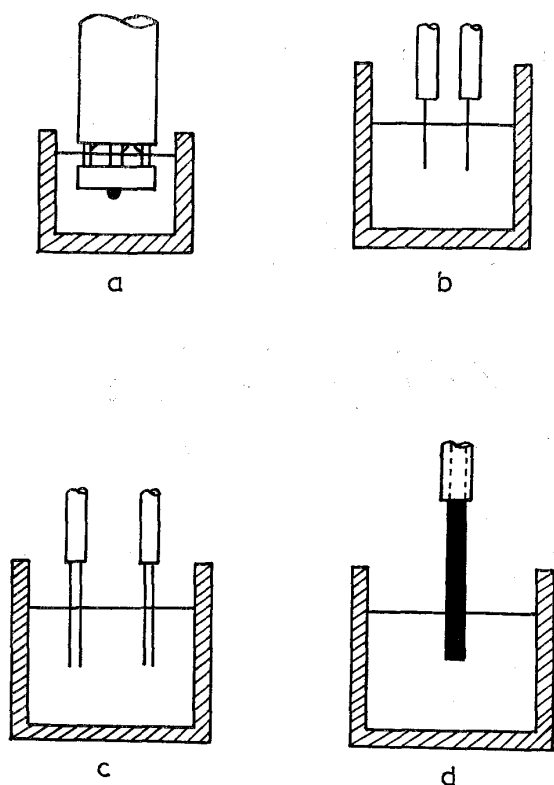


Fig. 1. Various cell assemblies for measurement of electrical conductivity of molten slag.

ルでは $0.001 \sim 0.005 \Omega$), 電極やリード線の抵抗値の影響を注意深く除去する必要がある. さらにこのフラックス浴では, 電極と浴との界面容量が相当大きく, ルツボ対極法や2極法のような電流端子と電圧測定端子とをとともにする場合には, 電極と浴間の界面抵抗の寄与が無視し得ない. したがって, この融体の電導度を精度よく測定するには, 電流, 電圧測定端子を異にする交流4端子法が最適であろうと考えられる.

2.2 交流4端子法の特徴

通常高温スラグ融体の電導度の測定において, 測定セルの構成にはルツボ対極法(1極法)や2極法が使用されているが, これらの方法では電圧測定端子に電流を流すために, 測定抵抗に電極-浴界面インピーダンスの寄与が生じる. したがって測定される見かけの溶液抵抗が周波数によつて変化することがしばしば報告されている⁸⁾. 特にフッ化物系融体では浴抵抗が小さく, 界面抵抗の寄与は, ほぼそれと同じくらいの値を取る場合が多い. そこで, この問題点を除去し, さらに電極およびリード線の抵抗が測定系へ混入することを防ぐために, 電流端子と電圧測定端子とを独立させるくふうを施したのが4端子法である. この方法では極めて低い周波数($\sim 100 \text{ Hz}$ 以下)でない限り界面抵抗による影響は無視できる. しかし, この方法では狭い容器内に4本の電極

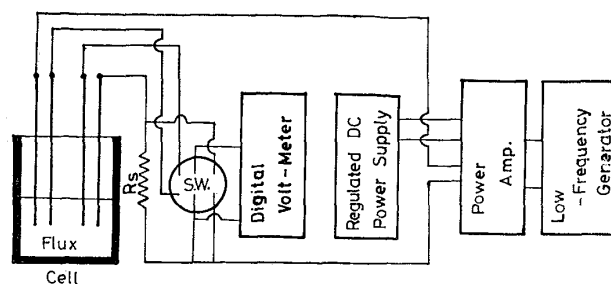


Fig. 2. Electric circuit for measurement of electrical conductivity for molten fluxes.

を挿入するためにセル定数が小さくなるという欠点はあるが, 電圧の測定精度を上げることによりその欠点を補うことが可能である.

2.3 実験装置および手順

測定回路は Fig. 2 に示す. 電流端子(外側の2本)に交流電流を通じた時, 回路中の標準抵抗 R_s による電圧降下 E_s を測定し, 同時に電圧端子(内側の2本)で測定した溶液抵抗 R_x による電位差 E_x とから, オームの法則により溶液抵抗 R_x を(2)式で得た.

$$R_x = \frac{R_s \times E_x}{E_s} (\Omega) \dots \dots \dots (2)$$

測定には 1800°C まで昇温可能な炭素抵抗炉を用い, その概略は Fig. 3 に示す. 炉体は水冷されており, 炉内に保温材としてクリプトルと発泡アルミナを使用した. 炉は減圧することが可能であり, 減圧後は高純度アルゴンガスで置換した. アルゴンガスはドライアイスで冷却, 脱水し, 活性化銅, マグネシウムチップ炉を通して脱酸して使用した. 温度はルツボ底部に設置した W·Re 5%—W·Re 26% 熱電対で測定した.

ルツボと電極の概略は Fig. 4 に示す. ルツボは高温で化学的に活性なフッ化物融体に対して安定で, しかも高温において十分な機械的強度を有する材料が要求されるので, モリブデン(Mo)製のルツボを使用した. Mo ルツボは A, B 二つのタイプがあり, Aタイプは厚さ 0.25 mm の Mo 板をかしめて底を溶接したもの, Bタイプは Mo を削り出して作成したものである. Bタイプでは測定温度の精度を上げるために, 底の中心に熱電対の先端が入るくぼみを設けた. 電極にも熔融スラグに対して不活性で, かつ電導性の良好な材質が要求される. 本実験では $1 \text{ mm} \phi$ のタンゲステン(W)棒を用いた. 電極の絶縁を確保するために W 棒をアルミナ管に通し, 銅パイプの水冷電極とした. 電極間隔は, 電流極と電圧測定極との間隔を 4 mm , 電圧極間を 8 mm とした. 新しく作成した電極は一度 1700°C 付近で焼鈍し, 高温における電極の変形を防いだ.

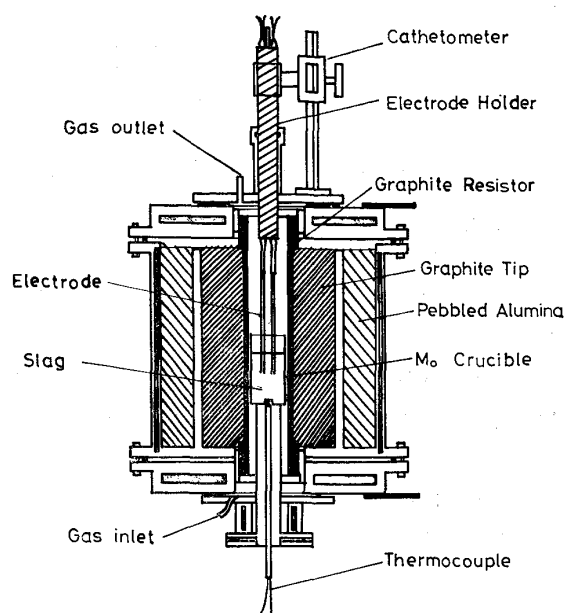


Fig. 3. Experimental furnace.

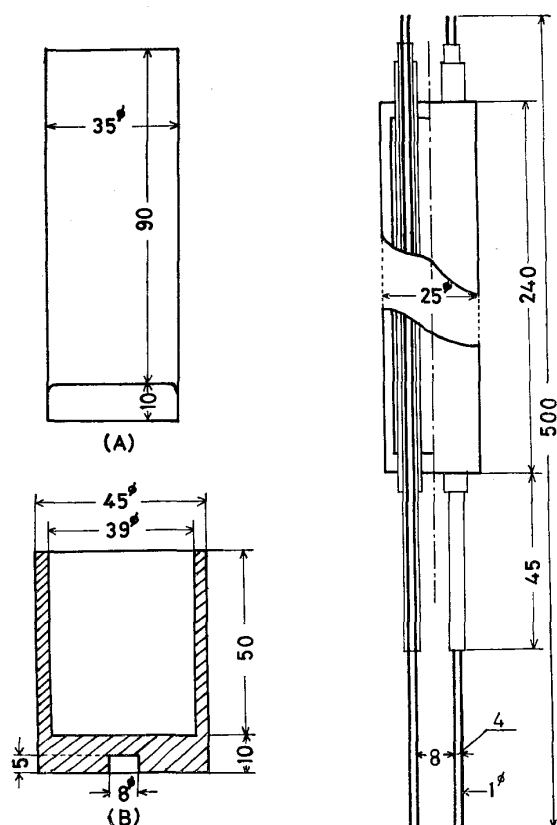


Fig. 4. Crucibles and electrode.

測定手順として、室温で電導度既知の液体、0.01N, 0.1N, 1.0N, KCl溶液⁹⁾を用いてセル定数を決定しておく。融体の抵抗測定はまず、試料の入ったルツボが炉内の均熱帯の位置にくるようにアルミナ支持台 (SAII) 上に設置する。炉内をしばらく減圧にしたのち、ガス浄

Table 1. Composition of various commercial fluxes used.

Type	Composition (wt.%)						
	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P	S
ANF-1P	95	5					
ANF-6	67.5	0.5	29.8	1.3	0.08	0.004	0.02
ANF-7	77.2	18.4	0.04	1.5	0.08	0.005	0.02

CaCO₃=0.59, MgO=0.1

化装置を通して高純度アルゴンガスで(>99.99%) 炉内を置換する。それから冷却水を流し電源を入れ、約 1500 °C に達してから電極を挿入する。測定しようとする温度でしばらく保持し、電極を降下させて液面を決定し、電極浸漬深さ 15, 20, 25 mm で浴抵抗を測定する。同じ温度で時間をおいて 2~3 度測定を行ない、測定値に大きな誤差がみられなければ、次の温度に移行する。1450~1750°C の範囲において、昇温時および降温時で測定を行なつた。

2.4 試料

測定に用いた試料の組成は Table 1 に示す。

3. 結果と考察

3.1 測定条件決定のための水溶液の抵抗測定

0.01N, 0.1N, 1.0N KCl 水溶液を用い、室温における抵抗測定の問題点を検討し、測定条件を決定した。

3.1.1 周波数の影響

本研究で採用した交流4端子法では、理論上周波数依存性はないと考えられるが、外極(電流端子)の内極(電圧端子)への影響などから周波数依存性が存在することも考えられるので、測定抵抗の周波数依存性を検討した。その結果を Fig. 5 に示す。液量を 40 mm 深さとし、電極浸漬深さ 15, 20, 25 mm において、周波数を 50Hz から 10kHz まで変化させて測定した結果、どの深さにおいても 200Hz 以下では周波数によつて抵抗が変化した。1 kHz~5 kHz の周波数範囲では周波数による抵抗変化は小さく、測定周波数としてはこの範囲が適当と考えられる。

3.1.2 電極浸漬深さの影響

電極浸漬深さによる測定抵抗の変化を調べるために、液量を一定 (40 mm 深さ) にして、電極浸漬深さを 5 mm から 35 mm まで 5 mm 間隔の抵抗測定を行なつた。その結果を Fig. 6 に示す。電極の浸漬が浅いと液の表面張力によつて、電極浸漬面積の変化による影響を大きく受けるため、表面に近いほど測定の再現性が悪く、深いほど安定であることがわかる。したがって電極をある程度深く浸漬しなければ測定精度が上らない。

しかし、深すぎるとセル定数が小さくなり、しかもルツボ底からの影響を受けやすくなり、電極間の抵抗が小さくなって測定上の誤差が大きくなる。以上のことから本実験では浸漬深さを 15, 20, 25 mm とし、電導度の値はこの 3 点の平均値を採用した。ただし 3 点の測定値のバラツキが大きい場合には、測定中の電極の変形やスラグ融体の組成の局部的な不均一などが考えられるので、その測定を採用しないことにした。なお、高温測定においては温度により液面の高さが変化するので、各温度ごとに液面の高さを特に注意深く測定した。

3.1.3 流量の影響

高温測定においては、スラグの熱膨張、収縮、蒸発損失およびルツボからのスラグの漏れなどによつて、液の

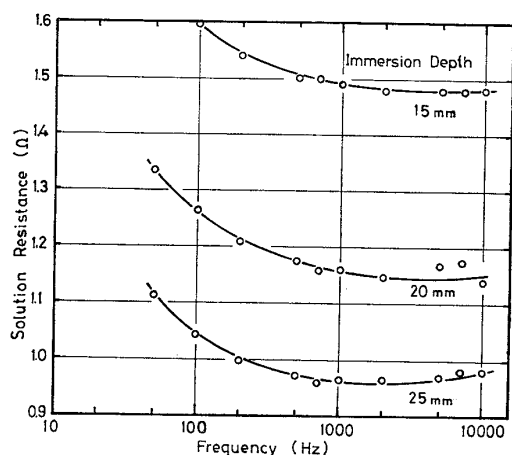


Fig. 5. Frequency dependence of solution resistance.

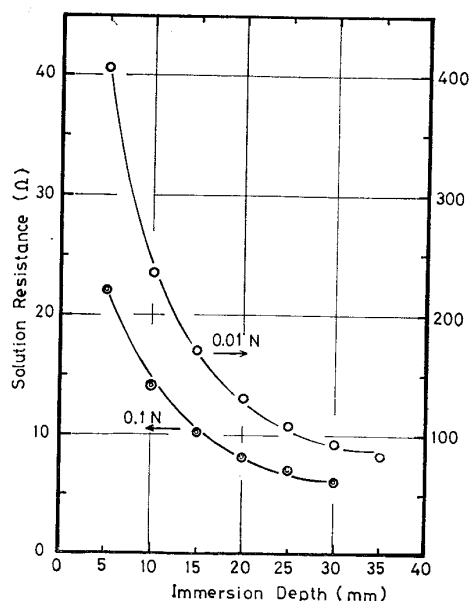


Fig. 6. Effect of immersion depth of electrode on solution resistance (frequency: 5 kHz, height of solution: 40 mm).

容積（液の深さ）が温度、時間とともに変化する。そこで測定値に及ぼす液量の影響について検討し、その結果を Fig. 7 に示す。この結果、液の深さが 35~45 mm の範囲では液量による測定抵抗の変化がほとんど見られないので、高温で液の深さが約 40 mm となるように試料を計り取つた。

3.1.4 電極の偏心の影響

炉内にルツボを設置し上から電極を挿入した場合、電極が必ずしもルツボの中央に位置するとは限らない。そこで、ルツボの中心からの電極のズレ（偏心）の影響を検討した。その結果を Fig. 8 に示す。電極の並列方向のズレを x 方向、並列と直角方向を y 方向として、中心から 1 mm づつずらして抵抗を測定したところ、中心から電極の位置がずれるほど抵抗値が小さくなること

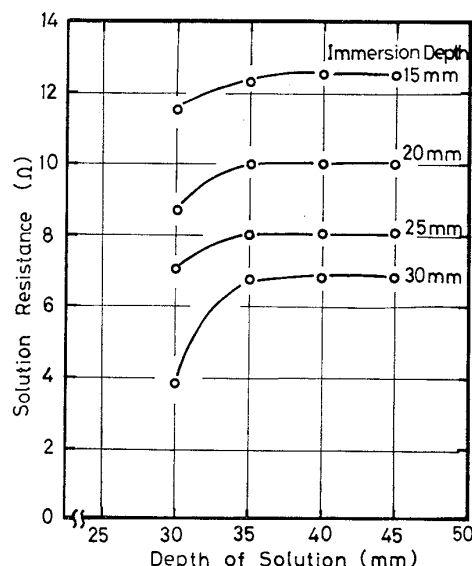


Fig. 7. Effect of the depth of solution on solution resistance (frequency: 5 kHz).

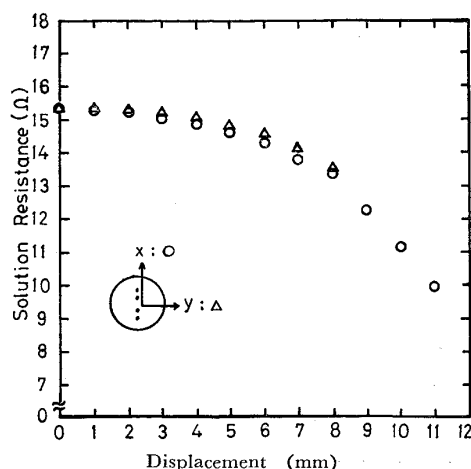


Fig. 8. Effect of the displacement in the radial direction on solution resistance (frequency: 5 kHz, height of solution: 40 mm).

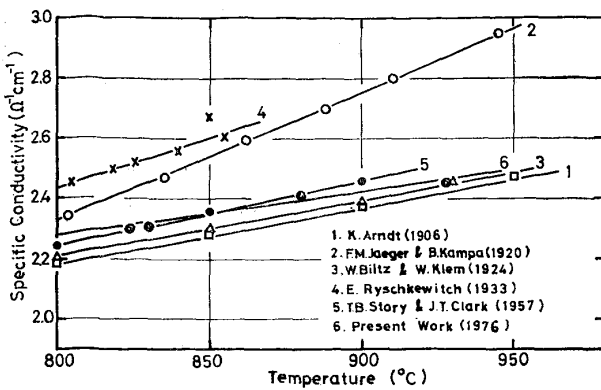


Fig. 9. Temperature dependency of fused potassium chloride.

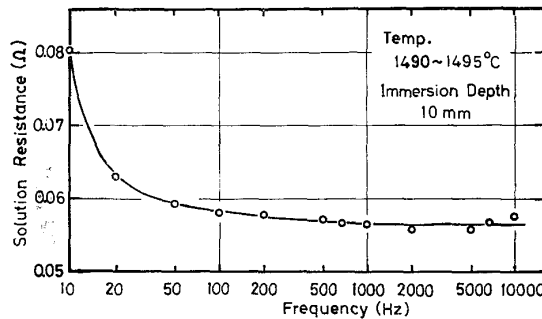


Fig. 10. Effect of applied frequency on solution resistance of calcium fluoride melt.

わかった。このことは、溶液を通じて外極と Mo ルツボとの間にも電気回路ができ、その影響が大きくなるためと考えられる。しかし目で見て中心と思われる位置に電極を設定した場合 ($<3\text{ mm}$) には、電極の偏心による影響は極めて少ないとみなしてよいことがわかった。

3.2 高温融体の電導度測定

3.2.1 熔融 KCl の電導度

室温で KCl 溶液を用いて決定したセル定数の高温測定における再現性を調べるために、熔融 KCl の比電導度を $800\sim 950^\circ\text{C}$ で測定し、その結果と従来の研究者の測定値とを比較した。Fig. 9 に示すように、本実験の測定値が従来の測定値と良好な一致を示すことから、室温で決定したセル定数が高温でも十分採用し得ることが確認された。

3.2.2 純 CaF_2 融体の電導度

上記のように交流4端子法による融体の抵抗測定の諸条件が決定したので熔融 CaF_2 に対する適応性を検討した。純 CaF_2 融体の抵抗測定における周波数依存性について Fig. 10 に示す。この場合、極めて低い周波数 ($<100\text{ Hz}$) でない限り周波数依存性が見られなかった。その結果、本研究では測定周波数として 1 kHz を採用

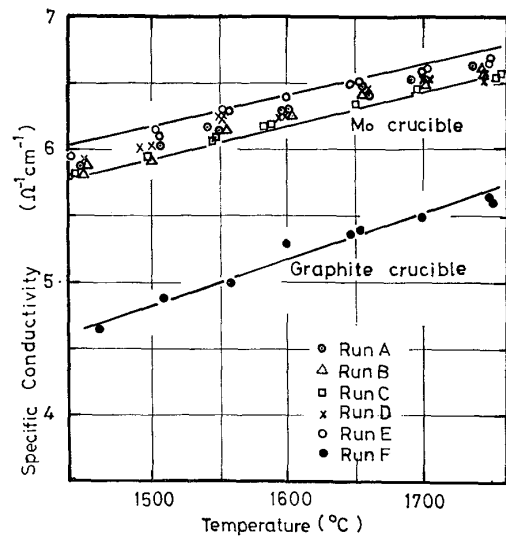


Fig. 11. Specific conductivities of calcium fluoride melts at various experimental conditions.

した。

純 CaF_2 融体の比電導度の測定結果を Fig. 11 に示す。Run A, B, C は A タイプのルツボを用い、その内 Run A, B は入手した試薬をそのまま使用した場合で、Run C は Run A で使用した試料を再度砕いて測定を繰り返した場合である。Run D, E は B タイプのルツボを用い、Run D は入手した試薬をそのまま使用し、Run E は試料を前もって 180°C 真空加熱により十分乾燥したものを使用した場合である。Run F は黒鉛ルツボを用い、入手した試薬をそのまま使用した場合である。以上のように実験条件の違いによつて測定値は若干変化を示す。Mo ルツボのタイプの違いによつて測定値はほとんど影響を受けないことは明らかであるが黒鉛ルツボを使用した場合には、非常に低い値を与える傾向があり、試料の分析がなされていないので詳細は不明だがスラグ融体と黒鉛ルツボとの反応による浴の汚染の可能性は否定できないと考えられる。また試料に含まれる水分、気相中の水分などの低減をはからなければ若干低い値を与える傾向がある。したがって、本研究では試料の予備脱水処理を施し、アルゴンガスをドライアイスによつて冷却脱水して炉に送り測定した場合の結果 Run E の値が、純 CaF_2 の妥当な比電導度であると考え、従来の研究との比較を Fig. 12 に示した。諸家の結果には比電導度の絶対値、温度依存性に相異がみられるが、比較的測定値の低い報告は、測定上何らかの問題を含んでいるものと考えられる。

3.3 実用フラックスの電導度測定

ANF-6 タイプ ($\text{CaF}_2\text{-}30\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$) の比電導度の測定結果を Fig. 13 に示す。図中の番号は測定の順序を

示すが、15~20 min 間隔で測定した測定 1・2・3 において等温にもかかわらず電導度の低下がみられる。この傾向は融体をいつたん高温にまで昇温すれば消失する。またこの現象はいつたん凝固させて再度同じ実験を繰り返した場合にも出現する。この原因については詳細は不明であるが、次のように考えることができる。EPMA 観察によれば、ANF-6 タイプフラックスの凝固組織は針状または板状の結晶質の部分 (アルミナ (Al_2O_3) に富む) とその間を満たす結晶質でない部分 (CaF_2 に富む) より成り立っている。状態図的には低温における固体状態では、 CaF_2 と Al_2O_3 とはほとんど相互溶解度を持たないことから、凝固冷却の際にこの融体は Al_2O_3 に富んだ結晶質の部分と CaF_2 に富む部分とに分離すると考えられる。この凝固試料を溶解すると、ただちに均一な融体とはならず、まず CaF_2 に富んだ融体が形成され、その融体に Al_2O_3 に富んだ結晶質の部分が徐々に溶解する過程を取り、この過程には相当長時間を要すると思われる。その結果電導度測定において最初 CaF_2 に富んだ融

体の比電導度を測定しているが、そこへ Al_2O_3 が溶解するため比電導度が低下するのであろう。したがってこの系の融体の電導度を測定するに際しては、融体の均一化のため高温で長時間保持しなければならない。

ANF-6 タイプフラックスの従来の研究結果との比較を Fig. 14 に示す。諸家の測定結果は相異が大きく、本研究結果は CaF_2 の場合と同様に、電導度の高いグループに属している。

純 CaF_2 と実用フラックス (ANF-1P, ANF-6, ANF-7 タイプフラックス) の比電導度の比較を Fig. 15 に示した。ANF-1P の比電導度は純 CaF_2 とほぼ同じであるが、ANF-6 タイプは ANF-1P や ANF-7 タイプと比較するとはるかに低い値を示した。

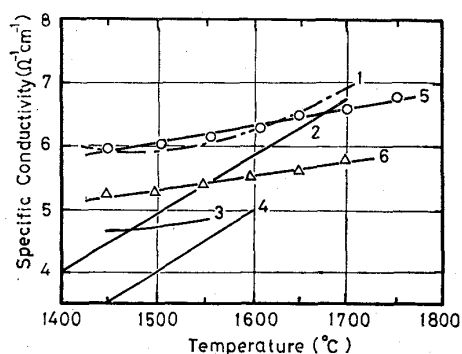


Fig. 12. Temperature dependency of specific conductivity of calcium fluoride melt.
1. MITCHELL, et al., 2. EVSEEV, 3. WINTERHAGER et al., 4. ZMOIDIN, 5. Present Work (Mo crucible), 6. Present Work (Graphite crucible)

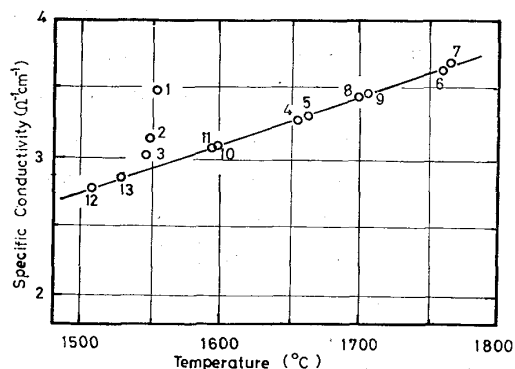


Fig. 13. Effect of temperature on specific conductivity of ANF-6 type flux (numbers indicate the order of measurements).

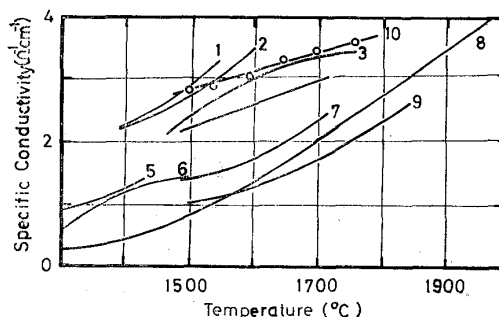


Fig. 14. Comparison of the value of specific conductivities for the ANF-6 type fluxes with those reported previously.
1. WINTERHAGER, et al. (20% Al_2O_3), 2. ZMOIDIN (30% Al_2O_3), 3. EVSEEV (25.5% Al_2O_3), 4. MITCHELL, et al. (20% Al_2O_3), 5. LAPAEV, et al. (70% CaF_2 -5% CaO -25% Al_2O_3), 6. MITCHELL, et al. (30% Al_2O_3), 8. KOLISNYK, et al. (ANF-6), 9. POVOLOTSUKH (ANF-6), 10. Present Work (ANF-6).

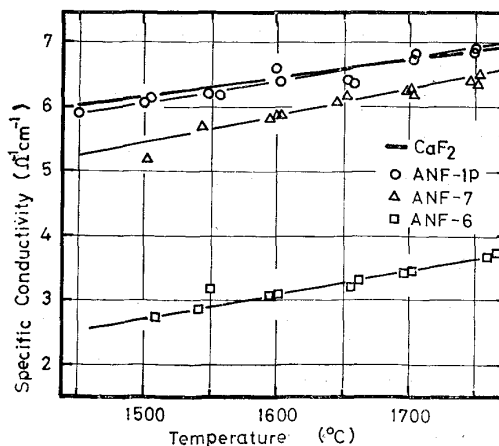


Fig. 15. Effect of temperature on specific conductivities for various commercial fluxes.

4. 結 言

CaF_2 を主成分とする ESR 用フラックスの電気伝導度を測定するために、交流4端子法の適応性を検討した。測定上の諸条件は室温における KCl 水溶液の抵抗測定により決定した。決定された諸条件は、液量が 40 mm の深さ、電極浸漬深さが 15, 20, 25 mm の3点、測定周波数が 1 kHz、標準抵抗が 3Ω 、4本の電極間隔は電流端子と電圧端子が 4 mm、電圧端子間が 8 mm であった。

この交流4端子法によつて、純 CaF_2 、ANF-6、ANF-1P、ANF-7 タイプの融体の電導度を 1450~1750°C の範囲で測定した。高温測定の結果、測定容器(ルツボ)として黒鉛は不適當であり、測定に際して試料中および雰囲気中の水分を十分除去しないと、低い電導度の値を与えることがわかつた。

また ANF-6 タイプフラックスのように、固体で2相分離する試料は均一状態が得られるまで熔融状態で長時間保持しなければ正確な測定値を得られないことがわかつた。

純 CaF_2 の比電導度は、1500°C, 1600°C, 1700°C でそれぞれ 6.15, 6.40, $6.60\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ であつた。

本研究を行うに当り研究費の一部は鉄鋼基礎共同研究会特殊精錬部会の援助によつたことを付記し謝意を表します。

文 献

- 1) P. P. EVSEEV and A. F. FILIPPOV : *Izv. Vuzov. Cher. Met.*, **74** (1965) 3
- 2) G. E. LOPAEV, et. al : *Avtom. Svalka.*, **154** (1966) 1, p. 27
- 3) G. I. ZHMOIDIN : *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met.*, **71** (1970) 3
- 4) D. Ya. POVOLODKIY, et al : *Izv. Vuzov. Cher. Met.*, **8** (1970) 12
- 5) H. WINTERHAGER, R. KAMMEL, and A. GAD : 学 19 振委製鋼反応協議会 (1973)
- 6) A. MITCHELL and J. CAMERON : *Met. Trans.*, **2** (1971), p. 3361
- 7) G. BACON, et al : *Met. Trans.*, **3** (1972), p. 632
- 8) C. D. ROBBINS and J. BAUNSTEIN : *Molten Salt*, (1969), p. 443~447, [MARCEL DEKKER]
- 9) C. PANKER and E. W. PARKER : *J. Amer. Chem. Soc.*, **46** (1924), p. 312