フェロマンガニ鉄の電気伝導度について*

田邊伊佐雄** 奥 孝一** 渡邊 甫** 豊田 敏夫**

Isao Tanabe, Kôichi Oku, Hajime Watanabe and Toshio Toyota : On the Electrical Conductivity of Ferro-Manganese Slags. The electrical conductivity of the MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at the composition range 5~25 % MnO and 0.78~1.43 CaO/SiO₂ was measured, and the following results were obtained. (1) The specific conductivity " κ " of the 6% Al₂O₃ samples is 0.1~0.36 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 1,400°C. It increases with a rise of temperature, and at the same basicity, increases with the ratio of the MnO content. When the content of MnO is constant, the conductivity increases with CaO/SiO₂, but when this ratio, i.e. the basicity, is above 1.12, it decreases with the increase of CaO/SiO₂. (2) From the results at 6% Al₂O₃ constant, the isoelectrical conductivity lines were plotted on the diagram of CaO-MnO-SiO₂ system. (3) Within the range of Al₂O₃: 1.5 ~15 %, " κ " tends to attain the largest value at 6~10 % Al₂O₃. (4) From the relation between $\log \kappa$ and $1/T$, it was confirmed that the conduction is ionic, and the activation energy was calculated.

(Received October 14, 1957)

I. 結 言

電気炉における金属の精錬において、鉄の電気伝導度を知ることは電気炉の設計並びに操作を検討するにあたりきわめて重要であり、また鉄の性質を吟味する有力な手段である。最近基本的な系の熔滓について比電導度の測定が行われているが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、フェロマンガニ鉄についてはこの種の研究は未だ行われていない。このため著者らはフェロマンガニ鉄を对象として、合成鉄滓を用い MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系鉄滓の電導度について実験を行い若干の結果を得たのでその概要を報告する。

II. 測定方法

測定方法は交流ブリッジにより、Fig. 1 に示す回路を用い、坩堝および電極は 1420° 以上の高温での使用が困難

Fig. 1 The circuit, used for the experiment.

な欠点⁽⁴⁾はあるが、熔滓との反応に乏しい材料を選ぶ見地から Fig. 2 にしめす純鉄製のものとし、加熱炉にはタンマン炉を用い測定は窒素気流中で行つた。実験範囲は 1250~1420° とし、温度は坩堝下部の小孔に Pt-Pt-Rh 熱電対を装入して測定した。

実験にはあらかじめ N/10 KCl 溶液を用いて容器恒数

** 東化工株式会社研究所

* 1957 年 4 月本会東京大会に発表；本報告は著者達のフェロマンガニ鉄に関する研究の第 4 報である。

(1) 松下、森：東大生産技研報，3(1953)，86。

(2) 森：鉄と鋼，42(1956)，633。

(3) Bockris et al: Trans. Farad. Soc., 48(1952)，75。

(4) 森，松下：鉄と鋼，36(1950)，6。

Fig. 2 The crucible and electrode, used for the experiment, unit=mm.

c を求めた坩堝に規定量の試料をとってタンマン炉に挿入し、まず 1100° にて 20 min 保持して焼結せしめ、漸次升温して 1420° とし充分気泡を放出せしめて測定を開始し、1~2°C/min の冷却速度にて降温せしめ、温度の降下にしながら全抵抗 R の測定を行い (1) 式にしたがって比抵抗 κ を算出した。導線を含む装置抵抗 R_c は Ag を熔融して測定したが 0.03 Ω 程度であつた。

$$\kappa = c / (R - R_c) \dots \dots (1)$$

試料熔融時の深さは 20 mm に一定とし、電極の深さは 5 mm とした。坩堝および電極の熔滓による浸蝕は全く認められなかった。

III. 実験結果並びに考察

1. 供試々料

フェロマンガニ鉄として組成上最も問題となる MnO 含有率および塩基度と κ との関係については、Al₂O₃ をフ

Table 1 Chemical composition of mother slags used for the experiment.

	No.	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO/SiO ₂
Group A	1	5.00	38.77	49.80	6.00	0.39	0.78
	2	5.00	43.47	46.49	6.00	0.47	0.94
	3	5.00	47.63	42.35	6.00	0.45	1.12
	4	5.00	49.41	39.30	6.00	0.44	1.26
	5	5.00	52.10	36.36	6.00	0.43	1.43
Group B	6	15.00	37.82	44.98	1.50	0.50	0.84
	7	15.00	43.85	39.09	1.50	0.42	1.12
	8	15.00	44.52	33.70	6.00	0.49	1.32
	9	5.00	41.51	51.43	1.50	0.44	0.81
	10	5.00	50.66	43.45	1.50	0.42	1.16
	11	5.00	50.26	38.40	6.00	0.52	1.31

フェロマンガニ鉄の標準含有率と考えられる 6 % に一定とし、MnO を 5 % に一定とした CaO/SiO₂ 0.78~1.43 範囲の Table 1-group-A の合成鉄滓を母鉄滓として、この試料にはほぼ純粋な MnO (99.91 %) および Al₂O₃ (99.90 %) の計算量を混合して Al₂O₃ を 6 % に一定とし、MnO を希望品位として吟味する方法により、MnO 5~25 % 範囲についてその含有率を 5 % 間隔に変化せしめて検討した。つぎに Al₂O₃ 含有率の影響については Table 1-group-B の試料を母鉄滓とし、上述と同一の方法により MnO 含有率を 5 % および 15 % に一定とし、Al₂O₃ を希望品位として検討する方法により、Al₂O₃ 1.5~15 % 範囲について測定を行った。FeO 含有率は試料について 0.5 % 以下とした。

供試々料の測定前の分析値または成分計算値と測定後の分析値の差異は予備的に検討した結果きわめて小であり、分析誤差範囲内と考えられたため組成はすべて測定前の分析値もしくは計算値に統一して示した。なお測定後の試料を 1250° より急冷して含有 Mn の形態を検討したが、いずれの場合も高次の酸化物はほとんど認められず、試料の熔落温度についても測定後の試料を一旦粉末とし、高さ 15mm のゼーゲル錐状に成型して窒素気流中にて測定したが、すべて 1250° 以下であつた。試料はすべて -35mesh 粉末として実験に供した。

2. MnO 並びに CaO/SiO₂ の影響

Table 1-group-A の試料を母鉄滓として 25 種類について測定を行った結果のうち、1400° および 1300° の κ の測定値を示せば Table 1 の如くで、1400° の値は 0.1~0.36 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の範囲にあり、Martin ら⁽⁵⁾ の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系熔滓についての 1450° の測定値⁺とはほぼ同程度の値を示すに止まるが、Mn⁺⁺ のイオン半径および $\epsilon M^{(6)}$ の値から予想される如く、同一塩基度においては MnO 含有率の大なるほど κ の値は増大することが認められる。温度と κ の関係については、No.1,4 および 5 の試料を母鉄滓とせるグループの実験結果を代表例として $\log \kappa$ と $1/T$ の関係図に整理して示せば Fig.3 の如くで、 $\log \kappa$ と $1/T$ の

a. The results, based on No.1 sample.

b. The results, based on No.4 sample.

c. The results, based on No.5 sample.

Fig.3 Relation between $\log \kappa$ and $1/T$.

関係はすべて直線もしくは相交る 2 直線で示され、電導が典型的なイオン電導によることが認められる。このことから全試料の実験結果をイオン電導の一般式 (2) 式のかたち

(5) Martin, Derge: Trans. AIME, 154(1943), 105.

+ 1450° 以下の測定値は示されていない。

(6) Iduggins et al: J. Phys. Chem., 50(1946), 4; 319.

に整理し、活性化エネルギー Q および常数項 B を求めた結果は Table 2 に示す如くで、 Q は比較的小値を示し松下的⁽⁷⁾の CaO-SiO₂ および MnO-SiO₂ 系の電導度測定結果より推定される如く、電導は主としてイオン半径の小

Table 2 The experimental results on effect of MnO content and basicity.

CaO/SiO ₂ (No.)	MnO (%)	$\kappa \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$		Q kcal		B		inversion point °C
		1300°	1400°	low temp.	high temp.	low temp.	high temp.	
0.78 (1)	5	0.054	0.108	10.293		4.324		—
	10	0.064	0.120	9.405		3.947		—
	15	0.079	0.148	8.645		3.629		—
	20	0.104	0.193	7.693		3.230		—
	25	0.113	0.191	7.939	6.992	3.393	2.887	1289
0.94 (2)	5	0.029	0.099	16.382		7.440		—
	10	0.031	0.118	16.713		7.686		—
	15	0.107	0.191	7.422	6.207	3.942	3.136	1279
	20	0.116	0.209	9.998	7.972	4.562	3.433	1275
	25	0.151	0.257	7.314	5.894	4.013	3.078	1298
1.12 (3)	5	0.140	0.233	14.683	9.242	6.935	3.945	1298
	10	0.143	0.262	9.858	7.956	4.559	3.518	1289
	15	0.167	0.291	9.678		4.435		—
	20	0.178	0.299	8.309	5.847	3.173	2.492	1339
	25	0.232	0.357	7.519	5.640	3.489	2.461	1279
1.26 (4)	5	0.090	0.194	12.611	9.800	5.868	4.358	1333
	10	0.097	0.201	13.228	9.898	6.244	4.423	1305
	15	0.106	0.226	11.777	9.771	5.158	4.391	1308
	20	0.156	0.284	10.041	7.122	4.705	3.125	1321
	25	0.186	0.337	9.451	4.451	4.451	3.527	1307
1.42 (5)	5	0.051	0.112	11.434	6.990	4.974	2.652	1385
	10	0.055	0.115	11.889	5.376	5.263	1.888	1390
	15	0.031	0.165	10.560	8.730	4.703	3.717	1325
	20	0.034	0.202	11.621	8.092	5.293	3.476	1396
	25	0.137	0.276	9.703	6.381	4.458	2.735	1396

さな陽イオン Ca⁺⁺ 並びに Mn⁺⁺ によつて行われ、イオン半径のきわめて大な珪酸イオンの電導への寄与はほとんどないものと考えられる。MnO の増加により Q の値を減少する傾向が認められるが、これは Ca⁺⁺ と Mn⁺⁺ のイオン半径の差より考慮して上述の MnO の増加による κ の増大と共に当然の現象と考えられる。

$$\ln \kappa = -Q/RT + B \dots \dots \dots (2)$$

また Table 2 および Fig.3 の多くの実験結果において $\log \kappa$ と $1/T$ の関係が 2 直線として示され、かつ高温部の Q の値はいずれも低温部に比して小値を示している。

これと同様の現象は Bockris ら⁽⁸⁾ の MnO-SiO₂ 系その他についての実験結果においても観察され、この原因が熔体組成の変化によるものか

または電導機構の変化によるものかはきわめて興味のある問題であるが、現段階では明確な考察を加えることは困難であるため、本報においては現象を指摘するに止める。

つぎに 1400° における $\log \kappa$ と CaO/SiO₂ および MnO 含有率の関係を示せば Fig.4 の如くであり、いず

れの場合も CaO/SiO_2 の上昇と共に κ の値は急激に増大し、 CaO/SiO_2 1.12 附近を境界としてこれ以上の高塩基度ではむしろ急激にその値を減少する傾向が認められる。

Fig. 4 Relation between $\log \kappa$ and CaO/SiO_2 at 1400° .

この結果の CaO/SiO_2 1.12 以下の部分については、 CaO 濃度の増加とその作用⁽⁷⁾および SiO_2 濃度の減少より充分説明が可能であり、 CaO/SiO_2 1.12 以上の部分については塩基度の上昇による Ca^{++} 並びに Mn^{++} に対する SiO_4^{4-} および O^{2-} の静電拘束の増大、並びに CaO/SiO_2 が 1.1 をこえるにしたがつて粘性の急激に増加が認められる⁽⁷⁾ことなどが主要な原因となつて、 κ の減少を来したものと推察される。

3. Al_2O_3 の影響および 6% Al_2O_3 含有鉍滓の等電導度図

Table 1 group-B の試料を母鉍滓とした Al_2O_3 含有率 1.5~15% 範囲についての実験結果を、前項と同様に整理して示せば Table 3 の如くであり、 1400° における κ の値

Table 3 The experimental results on effect of Al_2O_3 content.

CaO/SiO_2 (No.)	MnO (%)	Al_2O_3 (%)	κ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 1400°	Q kcal		B		inver- sion point $^\circ\text{C}$
				low temp.	high temp.	low temp.	high temp.	
0.84 (6)	15	1.50	0.200	15.277	4.503	7.484	1.622	1306
		6.00	0.240	9.226	7.190	4.168	3.080	1348
		10.00	0.250	8.553	5.709	3.818	2.339	1388
		15.00	0.171	8.786	7.028	3.807	2.853	1327
1.12 (7)	15	1.50	0.249	10.188	9.596	4.661	4.350	1358
		6.00	0.258	14.692	8.427	7.153	3.763	1322
		10.00	0.271	6.568	—	2.830	—	—
		15.00	0.281	6.639	4.644	2.921	1.843	1325
1.32 (8)	15	6.00	0.148	12.674	—	5.704	—	—
		10.00	0.211	11.688	7.086	5.394	2.974	1374
		15.00	0.069	9.772	8.641	3.925	3.302	1304
0.81 (9)	5	1.50	0.074	25.292	15.353	12.030	6.789	1364
		6.00	0.132	27.489	10.066	13.490	4.315	1358
		10.00	0.137	9.270	6.913	3.922	2.698	1316
		15.00	0.112	10.348	7.923	4.420	3.127	1353
1.16 (10)	5	1.50	0.159	46.611	31.671	23.420	15.528	1361
		6.00	0.191	31.841	8.311	16.726	3.547	1267
		10.00	0.187	9.733	8.579	4.307	3.696	1357
		15.00	0.147	7.014	4.862	4.716	1.677	1377
1.31 (11)	5	6.00	0.163	14.508	11.528	6.802	5.149	1283
		10.00	0.169	14.557	10.293	6.861	4.541	1306
		15.00	0.109	14.449	9.958	6.644	4.192	1308

(7) 田辺, 奥: 未発表 (本誌に発表の予定)。

を塩基度並びに Al_2O_3 の関係図として示せば Fig. 5 の如くである。

a. The results on 15% MnO slags.

b. The results on 5% MnO slags.

Fig. 5 Relation between κ and $\text{Al}_2\text{O}_3\%$.

Table 3 および Fig. 5 における Al_2O_3 の影響は複雑で MnO 15% 試料においては CaO/SiO_2 1.12 の場合を除いて κ は Al_2O_3 含有率 10% にて最大値を示し、 MnO 5% 鉍滓では 6~10% において最大値を与え、いずれもその前後において κ の値は減少する傾向が認められる。この結果は Al_2O_3 の両性的性質⁽⁸⁾より考慮される高塩基度試料と低塩基度試料に対する作用の相違、並びに前項における CaO/SiO_2 と κ の関係よりある程度説明は可能であるが、さらに粘性との関連のもとに検討を加える予定である。なお Fig. 5 において CaO/SiO_2 1.15 近辺の試料が最も大きな κ の値を示しているが、この点前項の実験結果ときわめてよく一致し、また Martin⁽⁹⁾の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系においてもほぼ同様の傾向が認められることは注目すべきことであろう。

Fig. 6 Isoelectrical conductivity lines of slag in $\text{CaO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ system (Al_2O_3 6% constant) at 1400° .

(8) Bockris et al: Discuss. Farad. Soc., 6 (1948), 265.

前項における 25 種の Al_2O_3 6% 試料についての測定値、並びに本項における Al_2O_3 6% 試料についての 6 個の測定値より、 Al_2O_3 および FeO 含有率がそれぞれ 6% 並びに 0.5% 以下であることから MnO 、 CaO および SiO_2 3 成分の和を 100% と仮定して、 1400° の等電導度図を作成した結果を示せば Fig. 6 の如くである。

III. 結 言

フェロマンガンの製煉の参考に資することを目的として、工業的に最も問題となる MnO 5~25%、 CaO/SiO_2 0.78~1.43 範囲の $\text{MnO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系鉛滓について比伝導度 κ を $1420\sim 1250^\circ$ 範囲について測定し、下記の結果を得た。

なお MgO の影響については粘性についての検討結果のうちに併せて報告する予定である。

(1) Al_2O_3 を 6% に一定とした上記組成範囲の κ の値は 1400° 並びに 1300° にて $0.1\sim 0.36\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ および $0.05\sim 0.25\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 範囲にあり、同一試料については温度の

高いほど高値を示し、同一塩基度においては MnO 含有率の大なるほどその値を増大し、 MnO を一定とした場合 CaO/SiO_2 が 1.12 附近までは塩基度の上昇と共に κ は増大するが、塩基度がこれ以上となれば塩基度の上昇と共にその値を減少することを見出した。

(2) Al_2O_3 を 6% に一定とした 31 種の試料についての測定値から 1400° における等電導度図を CaO-MnO-SiO_2 diagram として作成した。

(3) Al_2O_3 の影響について、 Al_2O_3 1.5~15% 範囲について検討し、塩基度並びに MnO 含有率によつてその影響は異なるが、 Al_2O_3 6~10% において κ の値がほぼ最大となる傾向を認めた。

(4) すべての実験結果において $\log \kappa$ と $1/T$ の関係が直線もしくは相交る 2 直線として示されることから、電導はイオン電導によることを認めると共に、活性化エネルギー Q および常数項 B を求め、電導および鉛滓の性質について若干の考察をおこなつた。

終りに本研究の推進に御支援をいただいた東化工株式会社富岡社長、加藤、吉高両常務に深謝の意を表します。