日本金属学会誌 第 47 卷 第 1 号 (1983) 17-20

CaO-SiO₂-CaF₂ 系スラグの導電率の周波数依存性

上田 康* 土居 定雄* 近藤 明*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 1 (1983), pp. 17-20

The Frequency Dependence of the Electrical Conductivity of the CaO-SiO₂-CaF₂ Slag

Ko Ueda*, Sadao Doi* and Akira Kondo*

The electrical conductivity of a slag consisting of a mixture with CaO-SiO₂-CaF₂ was measured by the four electrodes method, using several Pt crucibles of different volumes. In the case of a small crucible, the conductivity was observed to be frequency dependent; it increased with increasing frequency. In the case of a large crucible, the conductivity was almost independent of frequency in the range from 0.2 kHz to 10 kHz. The shift of phase angles existed between the current and the potential in the slag. It was shown that the slag acted not only as a resistance but also as a reactance. In the case of a small crucible, it seemed that the impedance of the slag was affected by the crucible wall and, hence, that the frequency dependence of the conductivity resulted.

(Received July 23, 1982)

Keywords : electrical conductivity, four electrode method, frequency dependence, shift of phase angle, impedance, reactance, resistance, calcium oxide-silicon dioxide -calcium fluoride slag

I. 緒 言

熔融スラグの導電率の測定にはルツボ対極法⁽¹⁾, 2 極法⁽²⁾, 交流 4 端子法⁽³⁾⁽⁴⁾などが一般に使用されている。ルツボ対極法や 2 極法では電流端子と電圧測定端子を共用するため, 電極とスラグ間の界面抵抗の影響を受け易く導電率の周波数依存性が現われる可能性も大きい。一方交流 4 端子法では電流端子と電圧測定端子を別にするため, 電極とスラグ間の界面抵抗の影響を受け難く導電率の周波数依存性はないと考えられている⁽³⁾。しかし本研究で用いた CaO-SiO₂-CaF₂ 系スラグで導電率の周波数依存性が現われたので, 導電率とスラグを流れる電流と電圧の位相のずれを測定用容器の容積を変えて測定し, 交流 4 端子法における導電率の周波数依存性について検討した。

II. 実験方法

測定に用いた CaO-SiO₂-CaF₂ 系スラグは市販の試薬 CaO, SiO₂, CaF₂ を用いて作製した。CaO と SiO₂ の割合が 4 : 6, 5 : 5 の試料は CaO と SiO₂ を大気中で白金ルツボを用いて熔融後急冷, 粉碎し, これに CaF₂ を所定の割合に調合して用いた。また CaO と SiO₂ の割合が 6 : 4 の試料は熔融が困難なので, 試薬の CaO, SiO₂, CaF₂ を所定の割合に調合したものを用いた。

導電率とスラグを流れる電流と電圧の位相のずれの測定回路を Fig. 1 に示す。測定用の交流電源には RC 発振器の出力 (0.1~50 kHz) を電力増幅器で増幅して用いた。スラグの抵抗は電圧測定端子と標準抵抗の電圧をデジタルボルトメーターで測定し求めた。スラグを流れる電流の位相は標準抵抗を流れる電流と電圧の位相に等しいので, スラグを流れる電流と電圧の位相のずれは, 標準抵抗に生じる電圧とスラグに生じる電圧 (電圧測定端子の電圧) の位相のずれに等しい。そこで標準抵抗と電圧測定端子の電圧をそれぞれ差動増幅器により増幅し, オシロスコープの x 軸, y 軸に入力してブラウン管上にリサージュ波形を描かせて Fig. 2 に示す方法⁽⁵⁾より位相のずれを求めた。

x 軸, y 軸の入力電圧をそれぞれ E_x , E_y (V) とすると

Fig. 1 Electric circuit for measurement.

* 愛媛大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama)

Fig. 2 Principle of measurement.

Fig. 3 Experimental apparatus.

$$E_x = A_x \cdot \sin(\omega T + \theta) \quad \omega: \text{角速度 (rad/s)}$$

$$E_y = A_y \sin(\omega T) \quad T: \text{時間 (s)}, \theta: \text{位相のずれ (rad)}$$

リサージュ波形が x 軸を横切る時, $\omega T = n\pi$ (n : 整数)

$$E_x = A_x \sin \theta = b/2$$

E_x が最大値をとる時, $\omega T + \theta = \pi/2 + n\pi$

$$E_x = A_x = a/2$$

よって, $\sin \theta = b/a \quad \therefore \theta = \sin^{-1}(b/a)$

測定に用いた炉体部の概略を Fig. 3 に示す. 導電率測定用容器には 30, 50, 100 cm³ の白金ルツボを使用し, 試料の装入量はそれぞれ 70, 100, 200 g とした. 導電率を決定するための容器定数は導電率既知の 0.1 kmol/m³ KCl 水溶液を用いて求めた. 4 端子電極は直径 1 mm の Pt-13% Rh 線をアルミナ管で絶縁して水冷銅管にエポキシ樹脂で固定したものを使用した. 電極の浸漬深さは 10 mm とし, 測定は大気中で行なった.

III. 実験結果および考察

スラグの導電率の測定は高温で行なうので電圧測定端子間の絶縁性が低下する恐れがあり, そのため電圧測定端子間に電流が流れ界面抵抗の影響を受けて測定誤差が生じた

Fig. 4 Input impedance of electrode.

Fig. 5 Effect of inductance on resistivity.

り, 導電率の周波数依存性を生じる可能性があると思われる. Fig. 4 は 1723 K での電圧測定端子間の絶縁抵抗 (インピーダンス) を測定した結果で, このような曲線を描く等価回路としては抵抗, $R(\Omega)$ とコンデンサー, $C(F)$ の並列接続回路が考えられそのインピーダンス, Z は次式で与えられる.

$$Z = |\dot{Z}| = 1/\sqrt{(1/R)^2 + \omega^2 C^2} \quad \omega = 2\pi f$$

$$\dot{Z} = 1/(1/R + j\omega C) \quad f: \text{周波数 (Hz)}$$

図中の曲線は $R = 180 \text{ k}\Omega$, $C = 300 \text{ pF}$ の時の計算値で, これより電圧測定端子間の絶縁抵抗は $180 \text{ k}\Omega$, 浮遊容量は 300 pF となり, そのインピーダンスは測定周波数範囲内では $10 \text{ k}\Omega$ 以上となる. 一方スラグの抵抗は 1Ω 以下であるので電圧測定端子間の絶縁性に問題はないと思われる.

本研究で使用した 4 端子電極の電流端子と電圧測定端子の Pt-Rh 線は自己インダクタンスを持ち互いに接近しているため電磁結合をし, そのため電流端子に交流を流すと電磁誘導により電圧測定端子に電圧を生じると考えられる. そして, この誘導された電圧のため測定値は測定する抵抗にインダクタンス分が直列に接続された値をとると考えられる. Fig. 5 は室温で 0.07Ω の抵抗を 4 端子電極を用いて測定した結果で, このような曲線を描く等価回路としては抵抗, $R(\Omega)$ とインダクタンス, $L(H)$ の直列接続回路が考えられ, そのインピーダンス, $Z(\Omega)$ は次式で与えられる.

$$Z = |\dot{Z}| = \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2} \quad \omega = 2\pi f$$

$$\hat{Z}=R+j\omega L$$

図中の曲線は $0.07\ \Omega$ の抵抗と $0.254\ \mu\text{H}$ のインダクタンスを直列接続した時のインピーダンスの計算値である。この結果より、測定値はスラグの抵抗(インピーダンス)にインダクタンスが直列に接続された値となるので、このインダクタンス分の補正を次のように行なった。

スラグの抵抗(インピーダンス)の測定値を $Z(\Omega)$ 、位相のずれを $\theta(\text{rad})$ とすると Z の抵抗分 $X(\Omega)$ とリアクタンス分 $Y(\Omega)$ は

$$X=Z\cdot\cos\theta$$

$$Y=Z\cdot\sin\theta$$

となる。ここで前述のインダクタンス分を $L(\text{H})$ とするとスラグの真のインピーダンス $Z'(\Omega)$ は

$$Z'=\sqrt{X^2+(Y-\omega L)^2}\quad\omega=2\pi f$$

となり、その時の位相のずれ $\theta'(\text{rad})$ は

$$\theta'=\tan\{(Y-\omega L)/X\}$$

となる。

交流 4 端子法により測定した CaO-SiO₂-CaF₂ 系スラグの導電率と周波数の関係を Fig. 6 に、位相のずれと周波数の関係を Fig. 7 に示す。試料は CaO, SiO₂, CaF₂ の mass% が 20-30-50, 25-25-50, 30-20-50 で 50 cm^3 の白金ルツボを使用し、 1723 K で測定した。Fig. 6 によれば、導電率の周波数依存性が認められ周波数の増加にしたがって導電率は上昇している。また Fig. 7 では、スラグを流れる電流と電圧に位相のずれがあり、周波数の増加とともに

減少し 5 kHz 付近で最小となりそれ以上では増加している。このように位相のずれがあることから、リアクタンス分の存在が考えられる。交流 4 端子法では、電流端子とスラグ間の界面インピーダンスが測定に影響を及ぼすことはなく⁽⁶⁾、また及ぼしたとしても極めて低い周波数($\sim 0.1\text{ kHz}$ 以下)である⁽³⁾と考えられる。また電圧測定端子間のインピーダンスは Fig. 4 に示すように十分に高く、電圧測定端子に流れる電流は極めて小さいので、電圧測定端子とスラグ間の界面インピーダンスの影響もないと考えられる。このことよりスラグは単純な抵抗ではなくリアクタンス分を含むインピーダンスと考えられる。

次にルツボ容積を変えて、CaO-SiO₂-CaF₂ の mass% が 25-25-50 の試料の導電率を測定した結果を Fig. 8 に示す。導電率の周波数依存性の大きさを見るために、縦軸に 1 kHz での導電率と各周波数での導電率の比を、横軸に周波数をとっている。また Fig. 9 に使用した白金ルツボの形状、寸法、電極とつば壁および底との距離を示す。図中のスラグ面の高さは試料の密度を Evseev の式⁽⁷⁾により算出し推定したものである。 30 cm^3 と 50 cm^3 のルツボでは周波数の増加とともに導電率も上昇しているが、 100 cm^3 のルツボでは $0.2\sim 10\text{ kHz}$ の範囲で導電率はほぼ一定となっている。Fig. 10 はこの時の位相のずれを示したもので、位相のずれは 10 kHz 以下ではルツボ容積が小さいものほど大きく、 10 kHz 以上では逆になっている。Fig. 9 に示すように $30, 50\text{ cm}^3$ のルツボは 100 cm^3 のルツボに比較し

Fig. 6 Effect of frequency on conductivity.

Fig. 7 Relation between shift of phase angle and frequency.

Fig. 8 Effect of frequency on conductivity.

Fig. 9 Shape of Pt crucible,

Fig.10 Relation between shift of phase angle and frequency.

Fig.11 Relation between conductivity and its frequency dependence.

て電極とルツボ壁および底との距離が短いため、その影響を受けてスラグのリアクタンス分が相対的に大きくなり導電率の周波数依存性が生じたものと思われる。

Fig.11 は $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系スラグの導電率とその周波数依存性の関係を示したもので、縦軸に 1 kHz と 5 kHz の導電率の比を、横軸に 1 kHz の導電率をとり、ルツボ容

積は 30 cm^3 で温度は 1723 K である。導電率が高い試料ほど導電率の比、つまり周波数依存性が大きくなっている。これはスラグの導電率が高くなると、すなわちスラグの抗抗(インピーダンス)が低くなると、小さなルツボではその壁や底の影響を受け易くなり、導電率の周波数依存性が大きくなるものと思われる。

IV. 結 言

$\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系スラグの導電率とスラグを流れる電流と電圧の位相のずれを、導電率測定用容器の容積を変えて測定し、次の結果を得た。

- (1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系スラグは単純な抵抗ではなく、リアクタンス分を含むインピーダンスである。
- (2) 30, 50 cm^3 のルツボでは、導電率の周波数依存性が現われた。これはルツボの壁や底の影響を受けるためであると思われる。
- (3) 100 cm^3 のルツボでは、0.2~10 kHz の範囲で導電率はほぼ一定となった。

文 献

- (1) 谷内研太郎：日本鉱業会誌, **84**(1968), 1533.
- (2) 足立 彰, 萩野和巳：日本金属学会誌, **22**(1958), 660.
- (3) 萩野和巳, 橋本英弘, 原 茂太：鉄と鋼, **64**(1978), 225.
- (4) 太田能生, 宮永 光, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌, **45**(1981), 1036.
- (5) ソニー・テクトロニクス編：波形観測, ラジオ技術社, (1979), 88.
- (6) 日本化学会編：新実験化学講座 5, 丸善, (1976), 365.
- (7) P.P.Evseev and A.F.Fillippov : Izv. VUZov. Cher Met., **10**(1967), 49.