鍍の相変化に伴う起電現象について*

(第 1 報)

正 会 員 吾 妻 潔**
正 会 員 亀 谷 博***

On the Electrification Occurring During the Phase Change of the Slag (1st Report)

Kiyoshi AZUMA and Hiroshi KAMETANI

We found the electrification occurring during the melting or the freezing of copper blast furnace slag.

Two iron wires as electrodes and a thermocouple were dipped into the molten slag in an iron crucible. The e.m.f. and the temperature were recorded simultaneously on a photographic paper using two galvanometers.

The e.m.f. occurred when the slag began to melt or freeze, reached to its maximum value, 0.16~0.20V, then it disappeared when the melting or the freezing was complete. The solid had generally a positive charge with respect to the melt.

1. 緒 言

著者等は数年前に銅熔鉱炉鍍の電気伝導度を測定していた時、鍍の温度の上昇あるいは降下に伴って起電力が発生する事を認めた。そしてこの起電力は固体-熔体間の相の変化に伴って現われ、相変化が終了するとほとんど消滅する事が判明した。また単に鍍に限らず、同様の現象を KCl その他のハロゲン化アルカリ、硫酸アルカリおよび AgCl 等の塩、ガラスについても認める事が出来た。

このような現象についての文献はまだ見当たらないが、類似の現象に関しては 2, 3 の研究がある。Workman および Reynolds¹⁾ は 10^{-3} ~ 10^{-6} N 程度の微量の塩を含む****水溶液が凍る時に、水と氷の界面にて数 V から最大 220 V に及ぶ電位差が生ずるのを認め、この現象と雷の発生との関係を考察している。これに続いて Gill²⁾ がさらに研究している。これ等によるとこの様な電位差は水が凍る時に撰択的に氷の中に入り込み易いイオンが溶液中にあると、これが氷の中に入って電位差を生ずるとしている。溶液の濃度が高過ぎても低過ぎても電位差は現われない。氷結が停止した時、溶解し始めた時は消滅する。古賀、加賀美³⁾ はベンゼン、パラフィンが結晶

する時の表面電位の変化を測定し、2 V 前後の値を得ている。この場合も微量の不純物によるものとしている。

鍍等の相変化に伴う起電現象は一見これ等の現象と同じものの如くに見えるが、詳細に検討すると本質的な相違が見出される。この現象は物理化学の立場から見て、色々な問題が含まれているが、鍍の様な物質の物理化学的性質を知るための一つの研究方法を与えるのではないかと考えられる。第 1 報では鍍について行つた初期の研究についてまず報告する。

2. 予 備 実 験

初め銅熔鉱炉鍍の電気伝導度を知る目的でホイートストン・ブリッジを用いて研究していた。この時使用した装置は簡単なもので交流電源には 50 Cycle を使い、レシーバーの代りに亜酸化銅整流器で整流し μ A メーターに接続して零点を検べた。この様にして電気伝導度を求め、鍍の温度に対してグラフを描いたところ、しばしば曲線が不連続的に屈曲する事が認められた。この原因として例えば電気炉よりの漏洩電流によるものであれば炉の電流を切れば直ちにメーターのふれに変化を生ずる筈であるが実際には変化は認められない。ところがブリッジの交流電源を切るとメーターのふれの変化はあるが零に戻らない。この様な事から鍍自身に起電力が現れているのではないかと考えて、第 1 図のような装置を試験的に組立てて実験した。電気炉中にアルミナを敷き、この

* 昭和31年4月17日受理

** 工博 東京大学教授、冶金学教室

*** 東京大学工学部冶金学教室

**** すべて電解質であるが、電解質であれば必ず起ることは限らない

第 1 図

第 2 図

上に錐を入れた黒鉛ルツボを置く。錐が溶解してから鉄線(直径 2 mm)の電極 2 本および熱電対を錐の中に入れる。鉄線は図示の様に折り曲げて導線との接続点となるべく炉から離す。電極および熱電対は適当な支えて固定して動かない様にする。炉の温度を変化し一定時間おきに温度と電流を記録する。四阪島銅熔鉄炉錐を用いて実験した例を第 2 図に示す。温度を上げると起電力* は矢印の方向に添って現れ錐の軟化が始まる。1,015°C で最大値を示してから減少し始め、ほぼ消滅した温度では錐

第 1 表

試料	実験番号	電流が最大を示す温度 °C		最大電流 μA	
		熔 解	凝 固	熔 解	凝 固
四阪島銅熔鉄炉錐	第 1 回	1,015	870	+75	-58
	第 2 回	1,020	865	-74	-78
小坂銅熔鉄炉錐	第 1 回	—	970	—	+60
	第 2 回	—	920	—	+75
足尾鉄炉錐	—	1,005	715	+120*	+160*

* 推定値

第 3 図

第 4 図

は熔体となっている。凝固の時は 870°C で最大値を示し、この前後で熔体から固体になる。この様に起電力が最大値を示す温度の付近で固体、熔体間の相変化が生ずる事が判明した。第 1 表はこの様にして求めた電流の最大値とその時の錐の温度である。

この様に起電力が発生して電流が流れる原因は、両電極の間に温度分布の不整があり、したがって錐の状態に相違があるためと考えられるが、この相違がどの様に生じるかと云う事は不明で、またいずれの電極が正になるか予測出来なかつた。この点については後述する。

この様な現象は黒鉛ルツボを用いた

還元性雰囲気ではよく再現出来たが、磁製ルツボを用いた酸化性雰囲気中では鉄電極の酸化のため長時間の実験は出来ず、起電力そのものは不規則に現れたがはつきりした山型の曲線を示す事はなかつた。また加熱あるいは冷却の速度が遅過ぎても早過ぎても起電力は現れ難い。

3. 実験装置

実験装置は第 1 図の装置に改良を加えたもので、電極および熱電対の支えは上下に移動出来る枠に取付け、また装置が振動しない様に全体を強固に固定した。ルツボは鉄製のものを用い、第 3 図のように電極間の距離を 2cm とし、これ等電極間の中央に熱電対を位置せしめた。しかし、加熱や冷却に伴う鉄線の伸縮、彎曲のために電極をルツボ内の一定の位置に保持する事は出来なかつたが、ルツボの中心に近い電極とルツボの壁に近い電極とを区別する事が出来、この中心に近い電極を記録装置の正のターミナルに接続した。ルツボの周囲には木炭をつめて酸化を防ぐ。鉄電極の電気炉の蓋に近い部分は酸化が甚しいので長時間の実験は出来なかつた。

記録装置は第 4 図に示す様にガルバノ・メーターを用い、光源からの光を振らせ印画紙に感光せしめて記録する。ガルバノ・メーターは起電力記録用と温度記録用と 2 個使用する。印画紙を直径 7cm のドラムに巻付け、このドラムをスリットおよびシャッターのついた暗函に収めて約 20 分間に 1 回転せしめる。回転中は 1 分毎に印画紙にスポットを入れ時間を記録する。またこの装置には

* 予備実験では起電力でなく電流を測つたが、便宜上起電力としておく

直視用の目盛や電圧測定範囲切換用および正負切換用のスイッチ等が付属している。

使用した鋳は四阪島銅熔鋳炉である。これを鉄ルツボに入れて電気炉中で加熱する。熔解後熱電対保護管を適当に予熱してから鉄電極および熱電対を鋳の中に2cmの深さに入れる。すると直ちに不規則な起電力が現れるが暫く放置するとほとんど零になる。炉の電流を切つて冷却し始めるが、炉の中で冷却したのでは冷却速度が遅過ぎるので、電極および熱電対と一緒にルツボを電気炉の口の辺まで持ち上げこの位置で固定し放置して冷却させ、同時に記録を始める。もし電気炉の熱容量が小さく急熱、急冷が出来る時はこの様な手間をかける必要はない。冷却中に鉄線が収縮するから支えをそれだけ下げねばならない。起電力がほとんど零に戻つて記録が終つたら、再びルツボを炉の中に下げ炉の電流を入れて加熱し始め記録する。この時にも鉄線の伸びに応じて支えを上げる必要がある。この間鋳の表面に少量の木炭末を投入して酸化を防ぐ。鉄線の酸化がかなり激しいのでこれは実験毎に新しいものを使用する。

4. 実験結果

起電力および温度の記録を第5図および第6図に示す。この両図は別々に実験したものであつて反復したものではない。

第5図A(凝固)の時には1,250°C付近から起電力が現れ、850°Cで最大値(-0.20V)になり500°C付近で消滅する。同図B(熔解の場合には鋳の温度を上げると910°C付近から起電力が現れ、990°Cで最も急に増大してから最大値0.19Vに達する。この時の温度は1,080°Cである。1,290°Cになると起電力はほとんど消滅する。第6図の場合も同様であるが、熔解の時は少し低い温度で起電力が現れ、凝固の時はやや高い温度で現れた。これ等の図より明らかな様に一般に起電力は凝固の時にはなだらかな曲線となるが、熔解の時には変動が激しくて曲線凹凸を生じ比較的実験が困難である。この様にして得られた結果をまとめると第2表のようである。

ここで述べた方法では、熔解あるいは凝固の速度を任

第2表

相変化	起電力の 最大値 V	起電力が 急増する 温度°C	起電力が 最大になる 温度°C	起電力が 急減する 温度°C	温度変化 の平均速 度 °C/min	付 記
凝固	-0.20	1,060	850	790	-54	第5図A} 1回の 第5図B} 実験
熔解	0.19	990	1,080	1,160	39	
凝固	-0.18	—	860	—	—	
熔解	0.16	850	1,020	1,120	70	第6図A} 〃 第6図B} 〃
凝固	-0.17	1,060	910	790	-68	
凝固	-0.16	800	730	670	-58

第5図 A(上) B(下)

第6図 A(上) B(下)

意に調節する事は不可能であり、またルツボ内の鍍の温度分布は極めて複雑となる。起電力の大きさは絶対値で0.16~0.20 Vで比較的一定していて、溶解の場合でも凝固の場合でもほぼ同じ大きさの起電力を生ずるものと考えられる。起電力が最大値を示す温度はかなりばらついていて、同一の鍍であるにも拘らず再現性がないが、これは鍍の熱伝導が余りよくなく電極と熱電対が離れている事を考慮すれば、この程度のばらつきはむしろ当然であると云えよう。しかし1つの実験で測定を反復した場合には、電極や熱電対の位置が変わらない限り第2表中第4行の850°Cおよび860°Cの様にほぼ10°C以内で一致する。(第1表、四阪島銅溶鋳炉鍍参照)

予備実験では電極間の電流の方向は実験して見なければ判らなかつた。そこでこの実験では電極の配置を第3図の如くにして、2つの電極間の温度勾配の方向が一定となる様にしたのである。すなわち溶解の時は周りから加熱されるからルツボ壁に近い電極の方が中心に近い電極より常に温度が高い。凝固の時には逆に中心に近い電極の方が温度が高い。この様にしたところ第2表より明らかなように溶解の時には正、凝固の時には負の起電力がルツボの中心に近い電極に現れる。換言すれば溶解、凝固を通じて、常に温度の低い電極の方が正となる事が判明した。

電極および熱電対を第3図の様に配置したのでは電極の温度や温度勾配については全く不明であり、またこの実験方法では温度勾配や加熱または冷却速度を任意に調節する事は出来ない。したがってここでは相変化に伴って起電力がどの様に現れるかを記述するに止めて具体的な考察は省略し、起電力発生機構に関しては上記の諸問題を解決出来る様な方法で行った研究で順次に報告する事にする。

5. その他の物質について

5.1 ガラス

極めて簡単であるが、ガラスを用いて鍍と同様に起電力が生ずるか否かを調べた。ガラスは軟質ガラス(窓ガラス)および硬質ガラス(化学器具用)を用いた。第7図の様に、ガラスを熔融させてPt-Pt-Rh熱電対とPt線の先に直径5~6mm位の球をつける。これを電気炉中に入れまたは出して加熱、冷却を行つた。この方法では溶解後のガラスは、付着力と表面張力によって原形を保っているのであるから余り高温に加熱出来ない。またガラス球が小さいので温度の変化が激しい。熱電対のPt線はPt-Rh線と組んで温度測定に用いると同時に、他のPt電極に相対する電極として記録装置に接続した。この様にして起電力および温度を記録すると第8図のようになり、最大起電力およびその時の温度をまとめると

第7図

第8図

第3表

1. 硬質ガラス				2. 軟質ガラス			
加熱		冷却		加熱		冷却	
起電力 V	温度 °C	起電力 V	温度 °C	起電力 V	温度 °C	起電力 V	温度 °C
0.20	860	0.19	770	—	—	0.16	540
0.26	830	0.14	740	0.17	460	0.16	540
0.30	680	0.15	780	0.16	420	0.16	650

第3表のようである。

第3表は両ガラスとも一つの試料を繰返して測定したのであるが、起電力が最大となる温度には若干のばらつきがある。これは実験が簡単なためであろう。一般に硬質ガラスの軟化温度は700~800°C、軟質ガラスのそれは450~600°C付近と云われているが、第3表中の温度はこれ等の温度にほぼ一致している。“軟化温度”の定義はかなり曖昧なもので専ら加工し易さを目安にしているが、著者等はこの起電力発生機構を調べてこの方面から軟化温度を定義したいと考えている。

起電力の大きさは1, 2の例外を除けば0.15~0.20 Vの範囲にあり、電極の材質、面積、距離、加熱または冷却速度等のかんりの相違にも拘らず鍍についてのそれと同じである。また第8図より明らかな様に、起電力一時間の曲線の形は軟質ガラスと硬質ガラスとではかなりの相違があり、前者はなだらかな曲線を描くのに対して、後者は尖った山となり細かい変動も多い。したがってこの曲線の形から両者を判別する事が可能ではないかと思われる。

5.2 金 属

融点の低い錫を磁製ボートに溶解し銅線の電極を用いボートの一端より他端へ溶解または凝固を生ぜしめて起電力の有無を調べたが、この場合には通常の熱分析の曲線と同じ形の曲線が得られたのみで起電力は現れなかつた。これについてはさらに詳細な研究を行う予定である。

5.3 KCl, NaCl 等の塩

これ等の物質は最も単純なイオン結晶である。したがって理論的にも取扱い易いので、起電力が発生する機構を調べるために主に KCl を用いて基礎的な研究を行った。この場合にはおよそ $0.33 \pm 0.03V$ の起電力が現れる。この研究の詳細は第2報以下にて発表する。

6. 結 論

鋳およびガラスについて固相、液相間の相変化に伴う

起電現象について研究した。鋳の温度が上昇あるいは低下して、それぞれ溶解あるいは凝固が始まると起電力が現れ、およそ $0.15 \sim 0.20V$ に達してから減少し溶解あるいは凝固が終了すると消滅した。鋳では固相が常に正になる事が判明した。

この研究は費用の1部を文部省科学研究費によつた事を付記する。

文 献

- 1) E. J. Workman and S. E. Reynolds; Phys. Rev., 78, 1950, p. 254~9.
- 2) E. W. B. Gill; British J. of Applied Phys., Sup. No. 2, 1952, S16~9.
- 3) 古賀正三, 加賀美幾三; 応用物理学会講演会発表, 昭和28年4月

特 許 出 願 公 告 (鋳業関係)

公告 番号	分 類	願書番号	発 明 の 名 称	出 願 人	
				都府県 国 籍	氏 名 (名称)
5851	9 C 11 (72 C 311)	28-13778	シックナーにおけるフロス処理装置	愛 媛	住友機械工業(株)
5852	10 A 551 (22 A 1) (10 A 13) (83 A 3)	30- 8318	回転炉、胴又は類似装置に材料を導入するためのシャベル	丁 抹	エフ、エル、スミズ、エ ンド、コンパニー、エイ、 エス
5853	10 A 603	29-26252	粉末焼結法	東 京	河 上 益 夫
6301	6 B 4 (86 C 2)	28- 8688	板張り、足場等の為の動かし得る支柱	独 国	アレキザンデル、ハー ン
6302	9 C 225	29-10772	ドラム型重液選別装置	米 国	ウエスターン、マシナ リー、カンパニー
6303	10 R 122	29- 5993	湿式硫黄製煉法	東 京	中 西 伸 次 外2名
6401	9 C 221	28-21589	洗炭機	福 岡	薙 野 嘉 市
6402	10 A 531	30- 8450	反射炉の改良	英 国	スクレナア、ファーネ セス、リミテッド
6409	10 R 123	27-12389	硫黄製煉法	同	三 菱 金 属 鋳 業 (株)
6501	9 B 11	29-19311	移動鑿岩装置	東 京	(株)アンドリウス商会
6502	9 B 12 (83 D 32)	29- 9457	石炭の自動採掘又は自動装荷もしくはその双方を行うホーベル式装置	独 国	ゲウエル、クレックネル、フ ムボルト、ドイツ、アクチエン ゼル、シャフト
6508	10 R 122.3	27-17995	硫黄製煉法	東 京	三 菱 金 属 鋳 業 (株)
6601	9 C 11 (72 C 311)	29-16044	シックナーにおけるレーキ操縦装置	同	同
6701	10 A 21 (10 M 211)	30-22192	金属蒸気の凝縮法	英 国	ゼ、ナショナル、スメル ディング、コンパニー、 リミテッド
6705	10 E 121 (10 E 221)	29-22990	金属チタニウム又はジルコニウムの製造法		工 業 技 術 院 長
6706	10 E 121 (10 E 221)	30-10811	同		同
6707	10 G 123	29-23546	熔融塩電解によるモリブデン又はタングステンの製造法	東 京	昭 和 電 工 (株)
6708	10 L 122 (10 J 11) (10 J 222-5)	29-14793	硫酸滓より銅及びコバルトを浸出させる方法	同	小 川 芳 樹 外1名
6709	10 L 123 (15 E 2)	29-12793	同時電解方式による銅の析出及び塩化第2鉄の生成法	同	昭 和 電 工 (株)