

$(1-N_{Si})^2$ を横軸にとれば直線關係が得られ、その傾斜から W_{Fe-Si}/kT 値が求まる筈である。第2圖に $W_{Fe-Si}/kT = -2, -5$ として理論的に求めた結果を併記したが、筆者等のデータからは略直線關係が得られ $W_{Fe-Si}/kT = -3.4$ 位となつた。然し珪素濃度の低い側は少し異つた直線になる様に思われるが、明かでない。又第2圖點線は Chipman 教授⁶⁾の求めた線である。同圖の筆者等の結果で珪素の高濃度側は實測困難のため點線として置いた。

以上簡単に實驗結果を報告したが、*Fe-Si* 二元溶液は珪素の低濃度側はヘンリーの法則に従う事は確かであるが、高濃度になるにつれ、急の上昇を示し、複雑な様相を示す。然し大體に於て正則溶液と見做しても大過はないと考えられる。尙 *Fe-Si* 原子は W_{Fe-Si} が負であるから吸引し合つてゐる結果となる。

文 献

- (1) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼 38 (1952), 10.
- (2) 柴田善一, 田尻惟一: 金屬學會誌 2 (1942), 44.
- (3) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼 36 (1950), 5 37 (1951), 9.
- (4) C. A. Zafree & C. E. Sims: A. I. M. E. 154 (1943), 192.
- (5) N. A. Gokcen & J. Chipman: Jou. of Metals, (1952).
- (6) A. I. M. E.: Basic Open Hearth Steel-making (1951).
- (7) 佐野 幸吉: 鐵と鋼 38 (1952), 2, 9.
- (8) 佐野 幸吉: " 38 (1952), 2, 5.

(68) 熔融二元系スラッグの電氣化學的研究

CaO-SiO₂ 系及び BaO-SiO₂ 系の a_{SiO_2} の測定

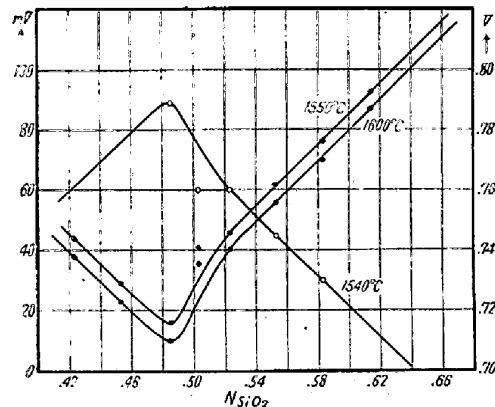
東京大學大学院特別研究生 ○ 坂 上 六 郎
東京大學助教授 松 下 幸 雄

前回の報告に於て、C-SiC 電極對による起電力測定と分解電壓の測定とを併用する事によつて、SiO₂ の活量 a_{SiO_2} が測定可能である事を確めた。その後兩者の測定を繼續して CaO-SiO₂ 系と BaO-SiO₂ 系の a_{SiO_2} を求める事が出来たので、ここに報告する次第である。

實驗の方法は前回と同様で、分解電壓の測定は電極として兩極グラフアイトを用い、*V-I* 曲線の屈折點から浴抵抗による電壓を差引いて求めた。浴抵抗は *V-I* 曲線

を求めた直後に、傳導度測定装置によつて測定した。分解電壓の測定値は、起電力の場合のように精度が高くないので、特に實驗の回数を重ねてデータの信頼度を高めた。

次に CaO-SiO₂ 系に就いて、これ等の結果を述べよう、第1圖に示したものは、この系の起電力と分解電壓の測定結果である、圖に明かなように、SiO₂ 48 モル%



第 1 圖

の所に起電力の場合には最低値、分解電壓の場合には最高値が認められるが、ここでは、この點を境として SiO₂ の高い側では SiO₂ のみが起電反應に與り、或は SiO₂ のみが分解されると考え、又これより CaO の高い側では CaO のみが起電反應に與り、或は分解されると考える。この事は前回既に確めた事であるが、後述するように今回は更に CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の起電力測定によつて確認する事が出来た。

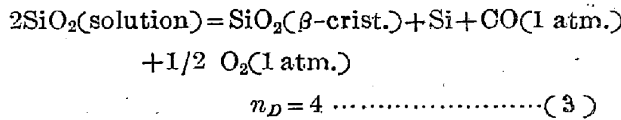
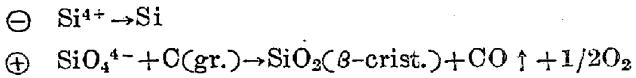
今この組成よりも SiO₂ の高い側の結果に就いて考えて見る。この組成範圍では、上述のように SiO₂ のみが起電反應乃至は分解反應に關與すると考えて良いから、これ等の測定値を決定するものは a_{SiO_2} と云う事になる。それ故、起電力の場合はその測定値と a_{SiO_2} の間に(1)式が、又分解電壓の場合には兩者の間に(2)式が成立する事になる。

$$E_p - E_{p0} = m_p RT / n_p F \ln a_{SiO_2} \dots\dots(1)$$

$$E_{D0} - E_D = m_D RT / n_D F \ln a_{SiO_2} \dots\dots(2)$$

{ E_p, E_D ; 任意のスラッグ組成の時の起電力及び分解電壓
{ E_{p0}, E_{D0} ; 標準状態の時の起電力及び分解電壓
(1)式はここで考へられる起電反應の一般式 $A + m_p SiO_2$ (solution) + B + ... = C + D + ... (A, B, C...は固體乃至ガス電子數 n_p) より、又(2)式は分解反應の一般式、 $m_D SiO_2 \rightarrow Si + O_2 \uparrow$ (生成系の係數省略、電子定數 n_D) より求まる。(1)式と(2)式を比較した時、一般に起電反應の内容は極めて複雑である爲に、先づより簡単な分解

反應の内容に就いて考えて、 m_D と n_D とを決定した。それには E_{D0} の外挿値と計算値の一致の良い事、又實驗後の電極の状態等からして、分解反應式として次式を採るのが最も妥當と考えられる。



即ち (2) 式は、

$$E_{D0} - E_D = 2RT/4F \ln a_{SiO_2} = RT/2F \ln a_{SiO_2} \dots\dots(4)$$

である。

所が分解電壓と起電力の測定値を比較すると、第 1 圖にも示したように、各組成に就いて、 $E_{D0} - E_D = E_p - E_{p0}$ なる事が確められた。それ故、ある組成のスラッグを考えると、(1) 及び (2) 式の a_{SiO_2} は同一のものであり、又左邊の電壓差も等しいのであるから、當然 $m_D/n_D = m_p/n_p$ でなければならない。即ち $m_p/n_p = 1/2$ でなければならない。斯様にして (1) 式は、次の (5) で表される事になる。

$$E_p - E_{p0} = RT/2F \ln a_{SiO_2} \dots\dots(5)$$

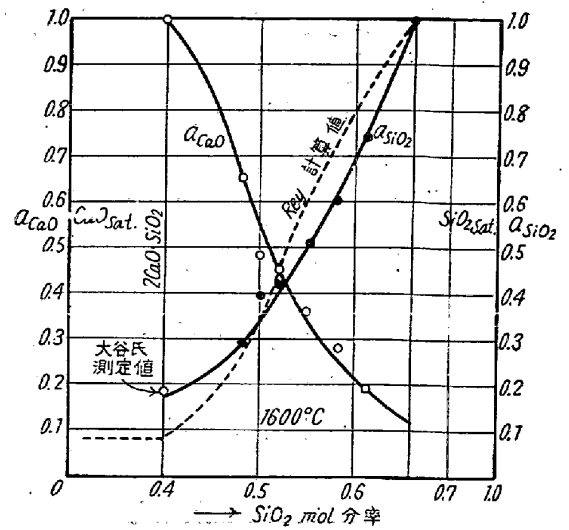
この式が、CaO-SiO₂ 系の場合に、起電力測定値から a_{SiO_2} を求める式である。尙、標準状態は SiO₂ sat. に採り、 E_{p0} はこの點まで測定結果を外挿して求めた a_{SiO_2} が求まれば、Gibbs-Duhem の式を利用して CaO の活量 a_{CaO} も計算が可能である。CaO の場合は標準状態として、總べて 2CaO·SiO₂ sat. に採つた。これ等の結果の一例を、従來の計算値及び實測値と共に第 2 圖に圖示した。

更に \bar{S} , \bar{F} , L などの熱力學的諸量も計算によつて求めた。尙、上述の所で問題になるのは、(3) 式で珪酸イオンとして SiO₄⁴⁻ を考へた事であるが、これに就いては BaO-SiO₂, K₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂ の諸系で得られた結果を綜合し、熔融スラッグの構造と結び付けて所信を述べて見たい。

以上は CaO-SiO₂ 系に就いての結果であるが、BaO-SiO₂ 系に対しても同様に考察を進めて a_{SiO_2} , a_{BaO} を求める事が出来た。この系で起電力の測定値から a_{SiO_2} を求める式としては、次式を採つた。

$$E_p - E_{p0} = RT/4F \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots(6)$$

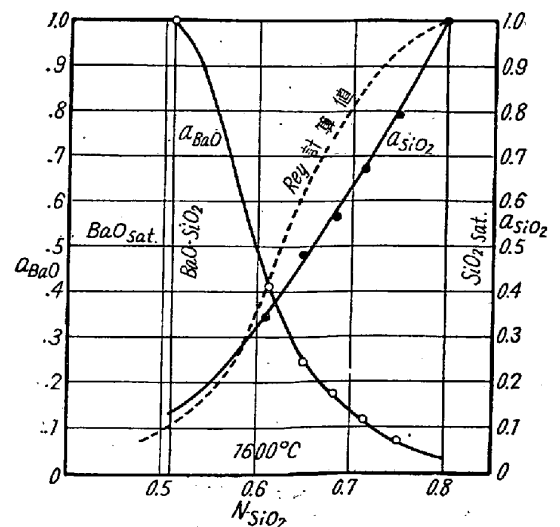
第 3 圖にこれ等の結果を圖示した。



第 2 圖

溫度 °C	SiO ₂ モル分率			
	a	r	a	r
1600	0.742	1.208	0.601	1.031
	0.505	0.913	0.417	0.797

溫度 °C	SiO ₂ モル分率			
	a	r	a	r
1600	0.392	0.779	0.285	0.590
	0.16~0.17			



第 3 圖

K₂O-SiO₂ 系, Na₂O-SiO₂ 系は分解電壓の測定が不可能の爲に a_{SiO_2} は求める事が出来なかつた。