

- (1959), p. 499
- 3) 平田: 化学工学, 26 (1962), p. 709
- 4) 小坂, 菱輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 539
- 5) 菱輪, 小坂: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1176
- 6) H. KNÜPPEL and F. OESTERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 7) 高橋: “高周波の工業への応用” 東京電気大, 東京 (1960), p. 13
- 8) R. W. POWELL: Phil. Mag., 44 (1953), p. 722

**(95) CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) 熔融  
滓の電導性におよぼす FeO,  
MgO および MnO の影響**

(熔融滓精錬に関する研究—VIII)  
名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 菱輪 晋  
Effect of FeO, MgO or MnO on the Electrical Conductivity of Molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) Slag.

(Research on the molten slag refyning—VIII)  
Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA.

**1. 緒 言**

鉄鋼精錬においては精錬用滓の熔融状態における性状を知ることがきわめて重要であり, 精錬反応を速度論的に考察するうえで, その熔融状態における諸物性定数が要求される. そこで筆者らは, CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系熔融滓を基本系としてとりあげ, これに各種の酸化物あるいはフッ化物を添加した熔融滓の物性定数の測定を試みてきた(1~7).

本論文においては, 精錬滓中もつとも普通に存在する FeO, MgO および MnO を対象とし, CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) 熔融滓の電導性におよぼすこれら各酸化物添加の効果, 白金ルツボ, 白金電極より成る電導度測定槽を用いて測定したので, その結果を報告する.

**2. 実 験**

**2.1 測定供試鉍滓**

測定に供した鉍滓は, 前報<sup>5)</sup>において粘性係数の測定実験に供したもので, 粘性測定の実験終了後, 水中に急冷し, 加熱乾燥後, デシケーター中に保存しておいたものである.

**2.2 熔融滓の電導度の測定**

電導度の測定は前報<sup>1)</sup>において詳述した装置を用いて行なった. すなわち, 白金ルツボおよびアランジット・スペーサーで固定された2本の白金線電極で構成されている電導度測定槽を用い, 万能ブリッジにより電極間液体抵抗を測定することにより熔融滓の電導度を求めた. ブリッジの電源周波数は 1kc/sec である.

測定操作も前報<sup>1)2)4)</sup>と同様で, 白金ルツボ上端から 2~3 mm F に熔融滓がくるまで鉍滓を追加, 熔融し, 1350~1400°C で約 1hr 保持した後, 白金電極を挿入して電極間液体抵抗を測定した. なお温度は裸の Pt-Pt·Rh(13%) 熱電対を直接熔融滓中に浸漬して測定し, 実

験は大気中で行なった.

**3. 結果と考察**

CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) 鉍滓に FeO, MgO および MnO の各酸化物を添加した熔融滓の電導度の温度依存性を Fig. 1~3 に示す. 図のごとく MgO を添加した場合の電導度の温度依存性は Arrhenius 型の式  $\kappa = A_e \exp(-E_e/RT)$  ..... (1)

(1)によく適合しているが, FeO および MnO 添加の場合には Arrhenius plot に折点があり, 高温域あるいは低温域のそれぞれで(1)式に適合している.

また図からわかるように, 各酸化物を添加することにより熔融滓の電導性は良好となり, 電導度はほぼ添加酸化物量の増加とともに大となっている. この様子を明白

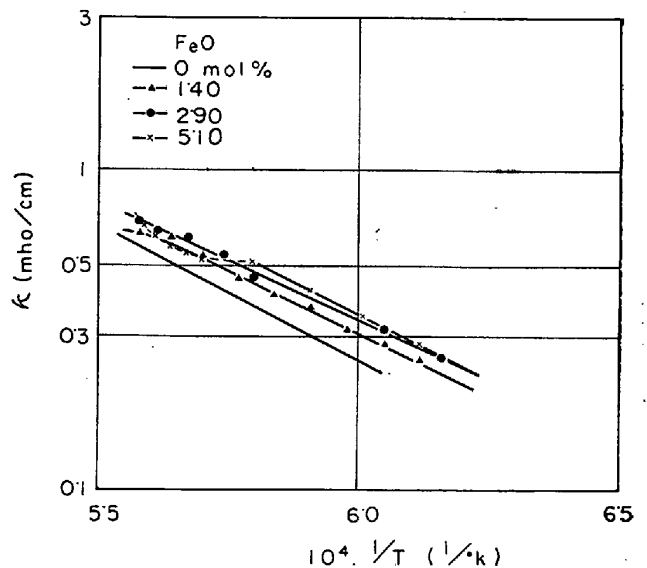


Fig. 1. Influence of FeO addition on the electrical conductivity of molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) slag.

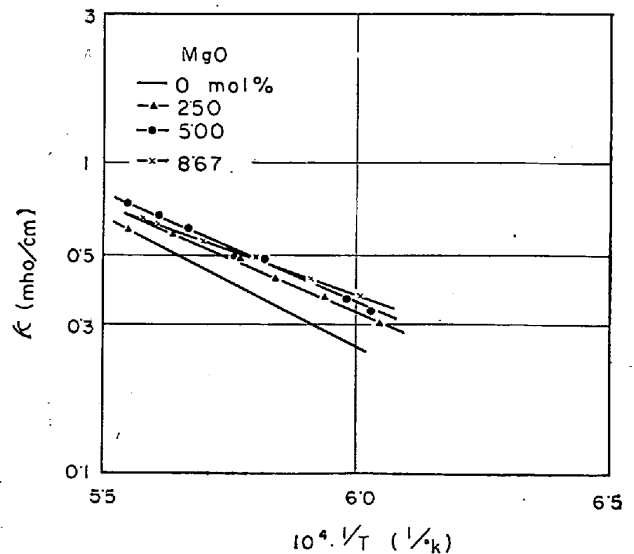


Fig. 2. Influence of MgO addition on the electrical conductivity of molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) slag.

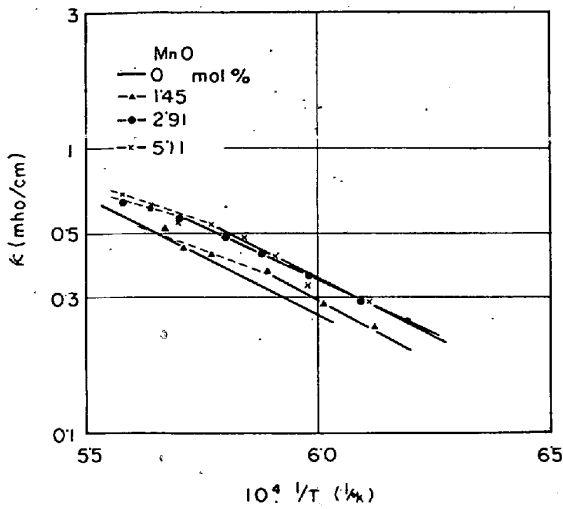


Fig. 3. Influence of MnO addition on the electrical conductivity of molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) slag.

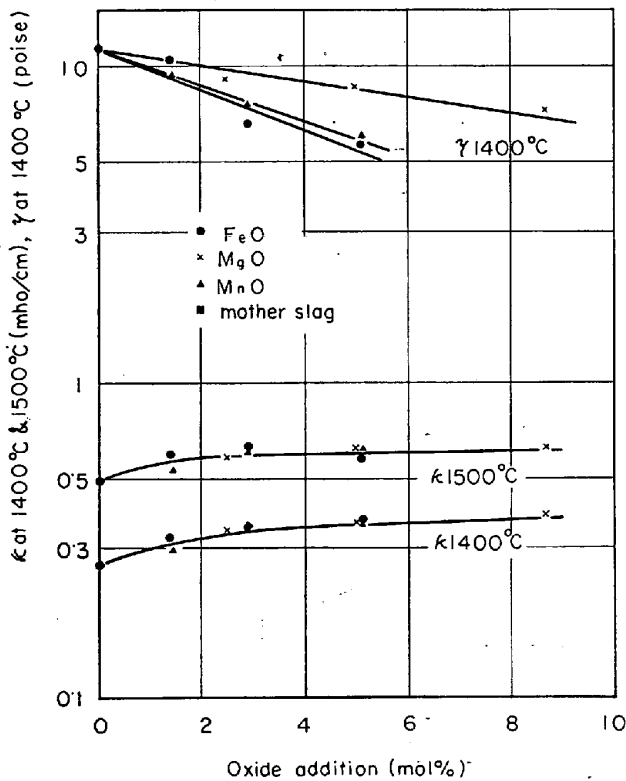


Fig. 4. Dependence oxide addition on  $\kappa$  at 1400°C and 1500°C or  $\gamma$  at 1400°C.

にすべく、各酸化物添加量と 1400° および 1500°C における電導度の関係を図示したのが Fig. 4 である。電導度の添加酸化物含量による差は小さく、また比較のために併記した粘性係数ほど各酸化物間の効果の差も顕著ではない。これは各酸化物添加により電導に関与すると考えられる金属イオン種が Mg<sup>2+</sup> ( $r_i=0.78\text{\AA}$ ); Fe<sup>2+</sup> ( $0.87\text{\AA}$ ); Fe<sup>3+</sup> ( $0.67\text{\AA}$ ); Mn<sup>2+</sup> ( $0.91\text{\AA}$ ); Mn<sup>3+</sup> ( $0.70\text{\AA}$ ) などであつてそのイオン半径は互に類似しており移動抵抗も同程度となるためと思われる。なお先に報告<sup>4)</sup>した

Table 1. Relation between oxide addition and  $E_\kappa$  or  $A_\kappa$ .

Oxide	Addition (mol)	$E_\kappa$ (kcal/mol)	$A_\kappa$ (mho/cm)
FeO	1.40	35.2	$1.28 \times 10^4$
//	2.90	37.7	$6.21 \times 10^4$
//	5.10	41.4	$7.36 \times 10^4$
MgO	2.50	30.3	$3.16 \times 10^3$
//	5.00	31.9	$5.39 \times 10^4$
//	8.67	26.9	$1.26 \times 10^3$
MnO	1.45	40.9	$6.74 \times 10^4$
//	2.91	34.7	$1.22 \times 10^4$
//	5.11	39.5	$5.04 \times 10^4$
mother slag	no addition	37.1	$1.89 \times 10^4$

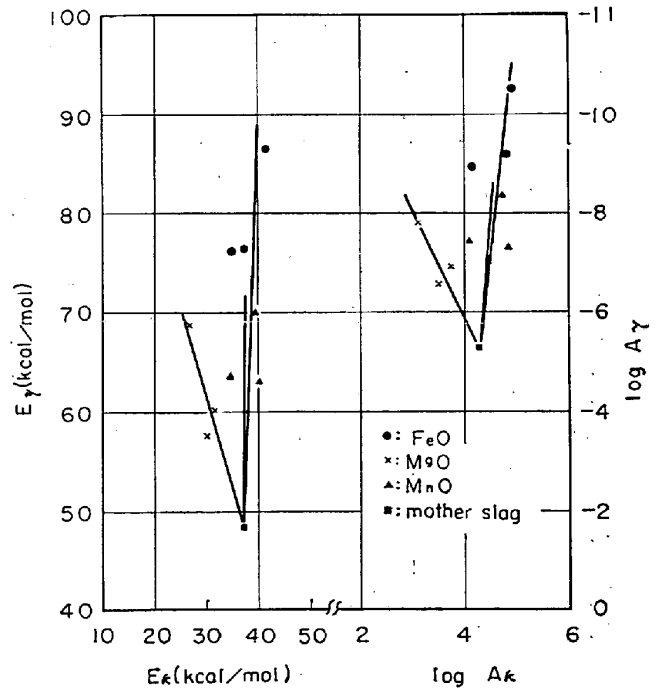


Fig. 5. Relation between  $E_\gamma$  and  $E_\kappa$ , or  $A_\kappa$  and  $A_\gamma$ .

ごとく、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系溶融滓の電導の主体はCa<sup>2+</sup>であるから、当然、本溶融滓系においてもCa<sup>2+</sup>が電導の主体をなすことが考えられる。

前述のごとく電導度の温度依存性は(1)式で表わすことができるので、測定結果を最小2乗法で処理することにより電導の活性化エネルギー  $E_\kappa$  および頻度因子  $A_\kappa$  を求めることができる。求めた結果を示せば Table 1 のようである。なお FeO および MnO については低温域の値を示した。

表のごとく FeO および MnO 添加の場合には、活性化エネルギーの変化は割合に小さく、MgO の場合には添加量の増加とともに活性化エネルギーが減少する傾向を示す。

以上のごとく FeO、MgO および MnO を添加した

場合の溶融滓の電導度の値は、各酸化物間で大差は認められないが、活性化エネルギーの添加量依存性において相異が認められる。そこで先に報告した粘性の活性化エネルギー  $E_\eta$  および頻度因子  $A_\eta$  の値を引用し、電導の活性化エネルギー  $E_\kappa$  および頻度因子  $A_\kappa$  との関連を考えてみたのが Fig. 5 である。図のごとく、MgO 添加の場合には  $E_\eta$  と  $E_\kappa$  との間に相関関係がみうけられるのであるが、FeO および MnO 添加の場合には  $E_\kappa$  に比べて  $E_\eta$  の変化が大きく電導および粘性の活性化機構の類似性が少ない。本実験で用いたごとき系の鋳滓の液体構造を考察する際に留意すべきことであろう。

なお FeO および MnO 添加の場合の電導イオン種は、前川ら<sup>8)</sup>の実験結果を参考にすれば  $Fe^{3+}$  および  $Mn^{3+}$  の形体が主と考えられるが、温度が高くなるにつれて  $Fe^{2+}$  および  $Mn^{2+}$  の割合が多くなり、前述のごとく Arrhenius plot に折点が現われるものと思われる。

4. 結 言

CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14)鋳滓に FeO, MgO および MnO の各酸化物を添加した溶融滓の電導度を測定し以下の結果を得た。

1) MgO 添加の場合の電導度の温度依存性は Arrhenius 型の式によく適合する。FeO および MnO 添加の場合には、高温域と低温域とでそれぞれ Arrhenius 型の式に適合し、実験温度範囲では Arrhenius plot に折点が現われる。

2) この原因に関しては、FeO および MnO 添加の場合の電導イオン種と考えられる  $Fe^{3+}$  および  $Mn^{3+}$  と共存する  $Fe^{2+}$  および  $Mn^{2+}$  の影響が考えられる。

3) 溶融滓の電導性は各酸化物の添加により良好となるが、その効果はあまり大きくなく、また添加酸化物間においても効果に大差はない。したがって電導の主体は  $Ca^{2+}$  であり、これに  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  などが寄与するものと考えられる。

4) FeO および MnO を添加した場合の電導の活性化エネルギーの添加量依存性は少ないが、MgO 添加の場合には、添加量の増加とともに活性化エネルギーが減少する。

文 献

- 1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 164
- 2) " " 51 (1965) 10, p. 166
- 3) " " 51 (1965) 10, p. 169
- 4) " " 52 (1966) 4, p. 580
- 5) " " 52 (1966) 4, p. 582
- 6) " " 52 (1966) 4, p. 584
- 7) " " 52 (1966) 4, p. 586
- 8) 前川, 中川, 岩田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 827

(96) CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14)溶融滓の電導性におよぼす V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および TiO<sub>2</sub> の影響

(溶融滓精錬に関する研究—Ⅰ)

名古屋工業技術試験所

○加藤 誠・工博 蓑輪 晋

Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or TiO<sub>2</sub> on the Electrical Conductivity of Molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) Slag.

(Research on the molten slag refining—Ⅰ)

Makoto KATO and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

精錬反応を速度論的に考察する際に、溶融滓の諸物性定数の必要性が生じる。そこで筆者らは、一連の溶融滓の物性測定実験<sup>1)~8)</sup>を計画し、その一環としてCaO(43)

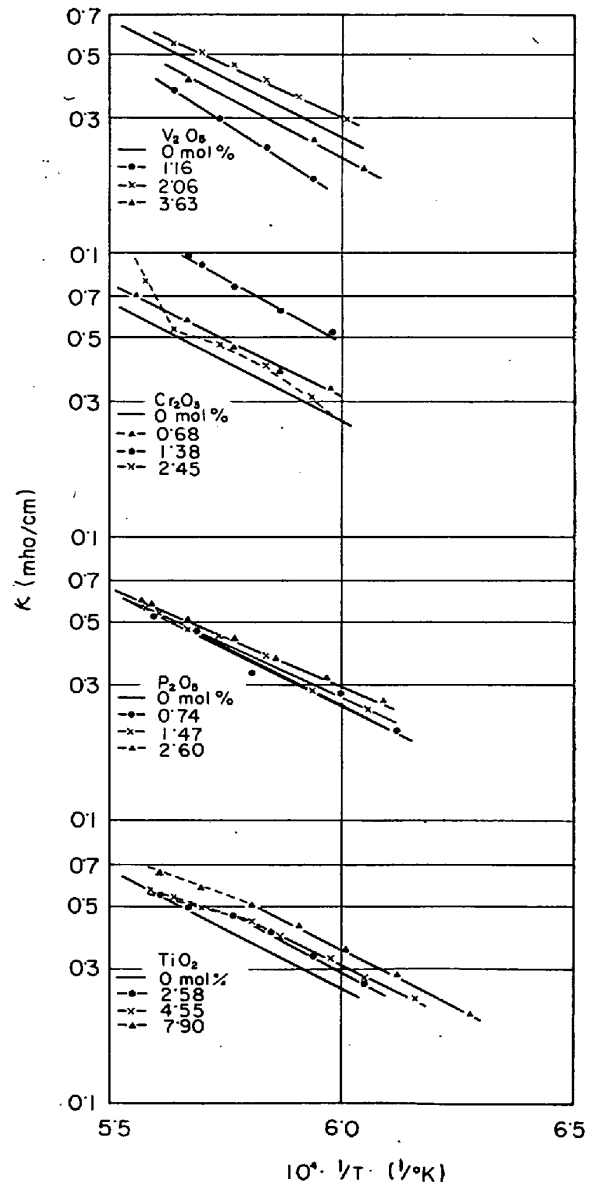


Fig. 1. Influence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> on the electrical conductivity of molten CaO(43)-SiO<sub>2</sub>(43)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14) slag.