

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_v および頻度因子 A_v の値を引用し、電導の活性化エネルギー E_s および頻度因子 A_s 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_v と E_s 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_s に比べて E_v 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⁸⁾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)-SiO₂(43)-Al₂O₃(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)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)溶融滓の電導性におよぼす V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ 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 V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ or TiO₂ on the Electrical Conductivity of Molten CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(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^{1)~8)}を計画し、その一環としてCaO(43)

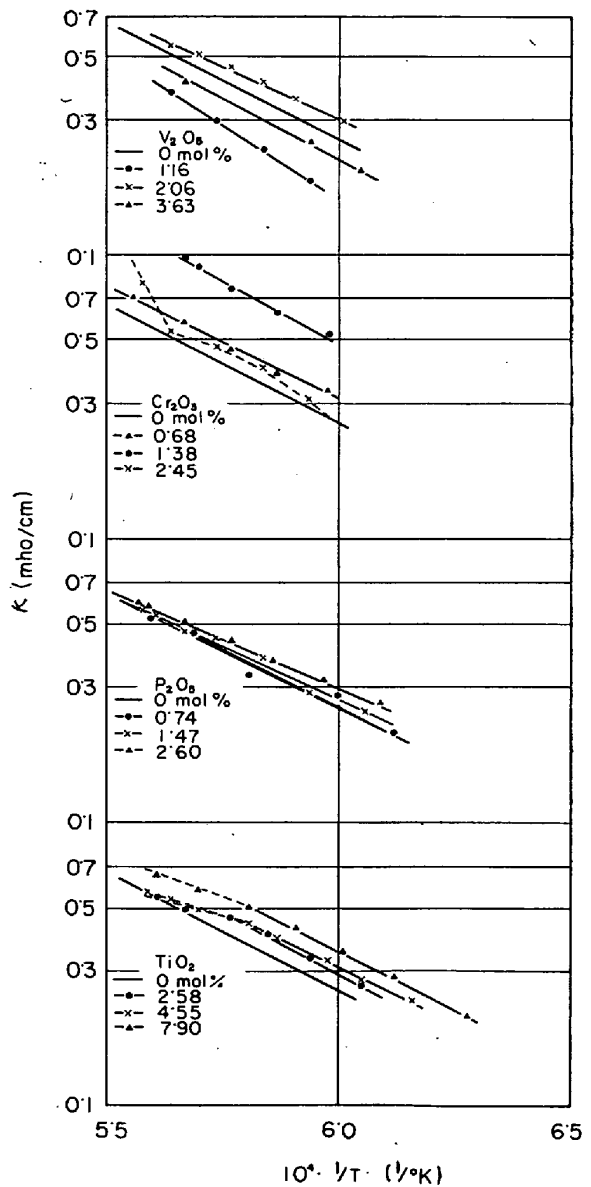


Fig. 1. Influence of V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ and TiO₂ on the electrical conductivity of molten CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) slag.

-SiO₂(43)-Al₂O₃(14) 鉍滓に多価酸化配位数をとりうる金属の酸化物である V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ を添加した熔融滓の電導度測定を行なった。その結果を報告する。

2. 実 験

測定に供した鉍滓は、先に報告⁶⁾した粘性係数の測定実験において使用したもので、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中に保存しておいたものである。

測定装置ならびに測定方法は前報¹⁾²⁾⁴⁾⁸⁾と同様である。

3. 結果と考察

CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)鉍滓に V₂O₅, Cr₂O₃, P₂O₅ および TiO₂ を添加した熔融滓の電導度の温度依存性を Fig. 1 に示す。図のごとく V₂O₅, Cr₂O₃ および P₂O₅ 添加の場合には、電導度の温度依存性は測定温度域においてよく Arrhenius 型の式(1)に適合するが、

$$\kappa = A_{\kappa} \exp(-E_{\kappa}/RT) \dots\dots\dots (1)$$

TiO₂ 添加の場合には Arrhenius plot の成立する範囲が高温域と低温域とに分かれ、電導の活性化機構の変化が推測される。これは TiO₂ 添加の場合の電導に關与するイオン種としてチタンイオンが考えられるのであるが、イオンの形体として Ti²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺ が考えられ、これらの存在比が温度によって異なるためと思われる。なお Cr₂O₃=2.45 mol% の添加では Arrhenius plot が成立

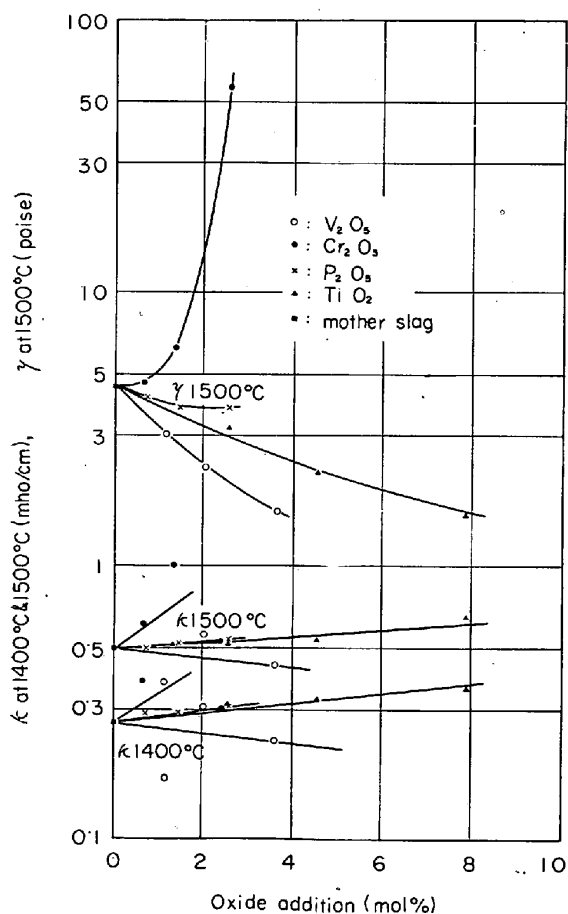


Fig. 2. Dependence of oxide addition on the κ at 1400°C and 1500°C, or η at 1500°C.

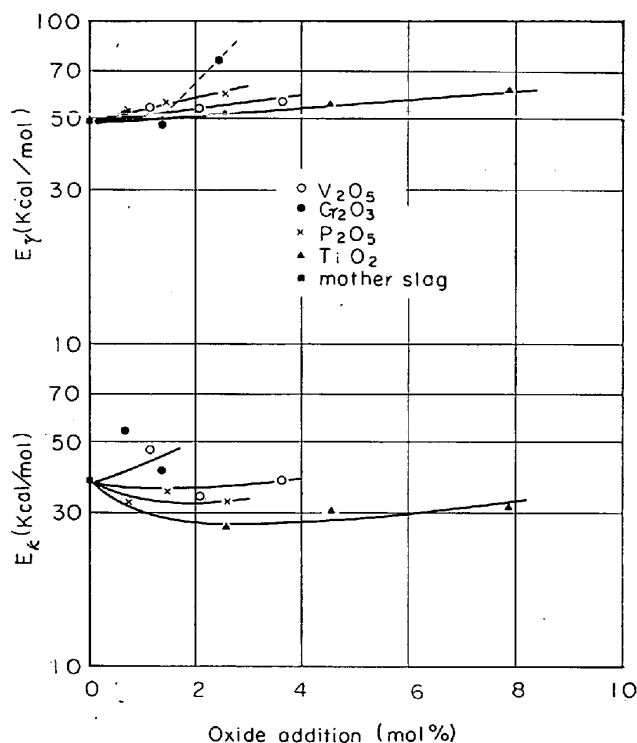


Fig. 3. Relation between oxide addition and E_{κ} or E_{η} .

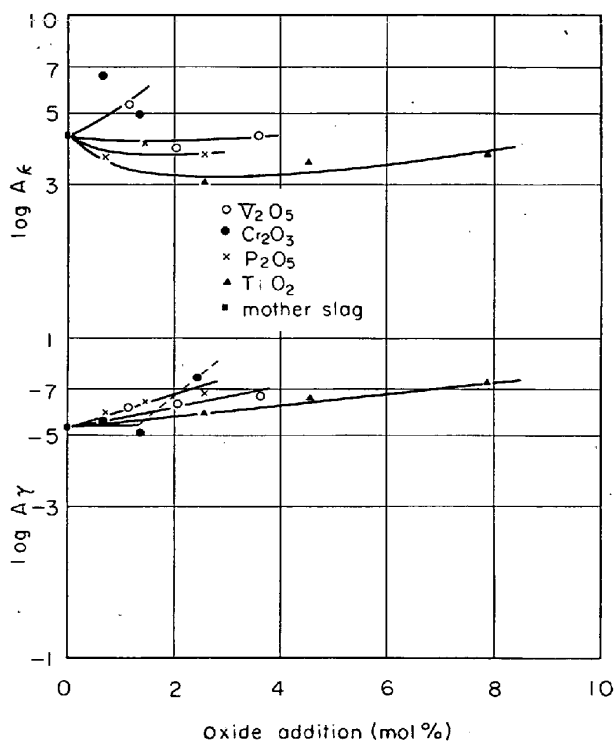


Fig. 4. Relation between oxide addition A_{κ} or A_{η} .

していないが、これは先にも報告⁶⁾したように、Cr₂O₃ 量が多いために鉍滓の溶融点が高くなり測定温度範囲においては完全に均一な熔融体となっておらず、底部に未溶解物 (Cr₂O₃ の多い) が存在するためであると考えられる。

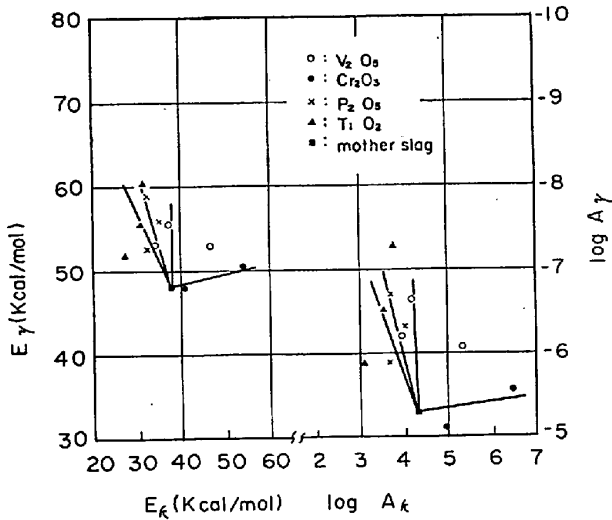


Fig. 5. Relation between E_{κ} and E_{γ} , or A_{κ} and A_{γ} .

また図のごとく Cr_2O_3 , P_2O_5 および TiO_2 は溶融滓の電導性を良好にする効果を有するが, V_2O_5 の場合にはその効果が明白でない. こうした溶融滓の電導性におよぼす各酸化物添加の効果を明白にするために, $1400^{\circ}C$ および $1600^{\circ}C$ における溶融滓の電導度と酸化物添加量との関係を図示したものが Fig. 2 である. 図のごとく各酸化物の電導性に寄与する効果はあまり大きくはないが, Cr_2O_3 が比較的效果は大きく, ついで P_2O_5 および TiO_2 で, V_2O_5 の場合はやはり効果が明白でない. これを図に併記した溶融滓の $1500^{\circ}C$ における粘性係数⁶⁾との関連からみれば, Cr_2O_3 添加により粘性および電導性は高くなる傾向を有するが $Cr_2O_3=2.45 \text{ mol\%}$ では電導度は低下している. これは Cr_2O_3 添加のために滓の溶融点の上昇とともに粘性が著しく高くなり, クロムイオンの移動を抑止するためと思われる. P_2O_5 および TiO_2 添加の場合には粘性低下とともに電導性は良好となっており, 電導イオンの移動が粘性低下のために容易になるものと考えられるが, V_2O_5 の場合には粘性低下の効果が顕著であるにもかかわらず, 電導性への寄与は明白でない.

Fig. 1 に実線で示した部分では Arrhenius plot が成立しており, 測定結果を最小 2 乗法で処理することにより活性化エネルギー E_{κ} および頻度因子 A_{κ} が求められる. 求めた E_{κ} と酸化物の添加量との関係を示したのが Fig. 3 である. P_2O_5 および TiO_2 添加の場合には E_{κ} は低下するが, 添加量が変わっても E_{κ} の値はあまり変化していない. 一方, Cr_2O_3 および V_2O_5 添加の場合にはむしろ E_{κ} が増加するようであるが, 値がバラツいており明白でない. A_{κ} と酸化物添加量との関係を Fig. 4 に示す. 各酸化物添加量との関係は E_{κ} の場合とよく類似している.

各酸化物を添加した場合の電導の活性化機構と粘性の活性化機構との関連をみるために, E_{κ} と E_{γ} および A_{κ} と A_{γ} との関係を図示したのが Fig. 5 である. TiO_2 および P_2O_5 を添加した場合の E_{κ} -と E_{γ} および A_{κ} と A_{γ} との関係は, 前報⁶⁾で報告した MgO 添加の傾向と類似しており, V_2O_5 添加の場合は前報⁶⁾の FeO およ

び MnO 添加の傾向と類似していて, 各酸化物の溶融滓の構造変化への寄与の類似性を想像させる. いずれにしても V_2O_5 , FeO あるいは MnO などの添加の場合には, 溶融滓中に $V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}; Fe^{2+}, Fe^{3+}; Mn^{2+}, Mn^{3+}$ など多くのイオンが共存するものと考えられ, それらの寄与は単純なものではなさそうである.

4. 結 言

$CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ 鉱滓に V_2O_5 , Cr_2O_3 , P_2O_5 および TiO_2 を添加した溶融滓の電導度を, 白金ルツボ, 白金電極より構成される電導度の測定槽を用いて測定し, 各酸化物添加の効果を求め以下の結果を得た.

1) V_2O_5 , Cr_2O_3 および P_2O_5 の添加では, 溶融滓の電導度の温度依存性は Arrhenius 型の式 $\kappa=A_{\kappa} \exp(-E_{\kappa}/RT)$ によく適合するが, TiO_2 添加においては Arrhenius plot に折点があり, 高温域および低温域のそれぞれにおいて Arrhenius 型の式に適合する.

2) Cr_2O_3 , P_2O_5 および TiO_2 の添加により溶融滓の電導性は良好となるが, その効果は比較的小さい. V_2O_5 添加の場合は効果が明白でない.

3) 電導の活性化エネルギーおよび頻度因子は, P_2O_5 および TiO_2 添加の場合には減少するが, 添加量への依存性は少なく, V_2O_5 および Cr_2O_3 添加の場合にははつきりした傾向がえられていない.

4) 電導の活性化エネルギーと粘性の活性化エネルギーとの関連においては, TiO_2 および P_2O_5 添加の場合は MgO 添加の場合とよく類似しており, V_2O_5 の場合は FeO および MnO の場合に類似している. なお $Cr_2O_3=2.45 \text{ mol\%}$ 以上では, 鉱滓が均一溶融体になる温度が極度に高くなり, 白金を用いた本装置を用いての測定は困難であった.

文 献

- 1) 加藤, 養輪: 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) " " " 52 (1966) 9, p. 1436