

くり返して測定しても（所要時間約 3hr）同一温度における電導度は測定誤差内でよく一致して、このことを支持している。

しかし、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 平衡値の温度依存性について前川らりの実験結果を引用してみると、 $CaO/SiO_2=1.0$ （本実験の mother slag も $CaO/SiO_2=1$ ）の $CaO-SiO_2-FeO$ を空气中で熔融した場合に、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は $1250^\circ C$ で 0.75, $1350^\circ C$ で 0.78, $1500^\circ C$ で 0.71 である。すなわち、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 平衡値の温度依存性は温度に対して直線的ではなく、高温側で Fe^{2+} が増すことを示している。また講演発表で述べたように、 E_T と E_e の関係からも、高温側では Fe^{2+} や Mn^{2+} が増加していることを裏付けするような傾向が得られている。したがって Fe^{2+}/Fe^{3+} あるいは Mn^{2+}/Mn^{3+} 比が温度に対して直線的でない変化をし、ある温度から急激に Fe^{2+} あるいは Mn^{2+} が増加して電導に関与するために、このような Arrhenius plot の成立しない温度依存性が得られたものと解釈したわけである。なお講演論文中では高温側でも Arrhenius plot が成立するよう述べているが、図のように熔融域の高温側では厳密には Arrhenius plot は成立していない。

文 献

1) 前川, 中川, 岩田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.827

【質問】 北大理 横川 敏雄

特に組成を大きく変えているフッ化物添加の場合には比電導度では当量電導度を用いて議論すべきだと思いますかどうかでしょうか。

【回答】

本実験で用いたスラグの高温における密度は、一応測定したのですがその測定精度が低いので、比較的精度高く測定できた比電導度を用いて結果を整理しました。しかし理論的な考察を加える場合には御説のように、体積変化をも加味した当量電導度または分子電導度を用いるべきだと思います。水溶液のごとく溶媒と溶質が明かな系と異なり、多元系熔融滓ではデータ不足で、理論的な扱いはなかなか困難だと思われる。

講演 97: 52 (1966) 9, 1441~1443

$CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ 熔融滓の電導性におよぼす NaF, CaF_2 および AlF_3 の影響 (熔融滓精錬に関する研究-X)

名工試 加藤 誠

【質問】 名大工 森 一美

mother slag に AlF_3 を添加した場合、比電導度は $10 \Omega^{-1} cm^{-1}$ 程度になるが、このような高い電導度の値をイオン電導の機構のみによつて説明するのは無理があるように思うがどうか。

【回答】

比電導度 $10 mho/cm$ 程度の高電導性を示したのは NaF を添加した場合なので、 NaF 添加の場合について解答する。

NaF を添加したスラグの比電導度の温度依存性を、講演論文では発表しなかつた低温固体域まで示したのが Fig. 1 である。mother slag については先に報告¹⁾したように、電導機構はイオン電導であつてその主電導荷搬体は Ca^{2+} と考えられる。その mother slag の比電導

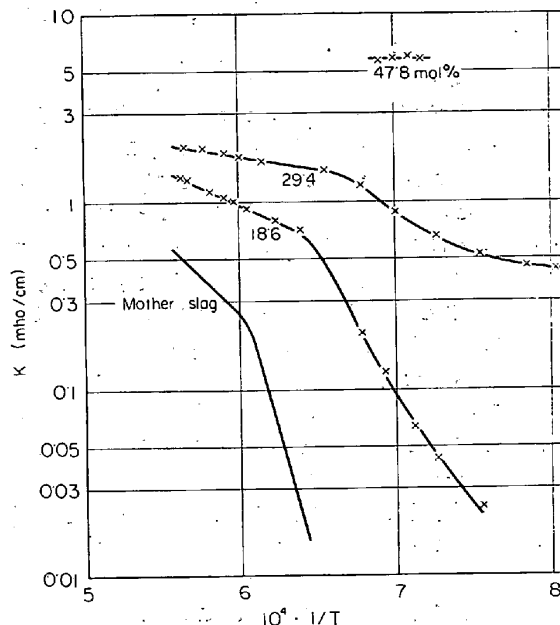


Fig. 1. Influence of NaF addition on the specific conductivity of $CaO(43)-SiO_2-(43)-Al_2O_3(14)$ slag.

度の温度依存性と NaF 添加スラグのものとを比較してみると、 NaF 添加量の少ない所ではともによく類似していて同種の電導機構と考えられる。しかし、添加量が多くなるにしたがつて低温固体域でも高電導性を示すようになり、47.8 mol% 添加では低温側の方が電導度が大きいというような傾向もみられて、ご指摘のごとくイオン電導機構では説明できない。

このような固体域における高電導性については、滓が高粘性であるためにイオンの移動は考えられず、電子電導機構によるものと考えられる。したがつて熔融域の電導についても、 NaF 添加量の少ない場合はイオン電導が主電導機構と考えられるが、添加量が多くなるにしたがつて電子電導が無視できなくなり、47.8 mol% 添加のスラグではイオン電導と電子電導の両電導機構によつてこのような高電導性が得られたものと思われる。

文 献

1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 580

講演 103: 52 (1966) 9, p. 1451~1453

スラグ-溶鉄間の元素の置換反応について 鋼管技研 宮下 芳雄

【質問】 東北大金研 坂上 六郎

著者が前にやられた Si 脱酸のさいの溶解酸素の挙動で、これが比較的短時間に平衡状態に到達するという事実は、 Si 脱酸のさいの逆反応、すなわち $SiO_2 \rightarrow Si + 2O$ 反応がかなり高速で進行していることを示していると解釈します。そうすると同じく異相反応であつても場合によつては高速度で Si の置換反応の起こりうることを考慮する必要はないか。

【回答】

Si による脱酸反応、 $Si + 2O = SiO_2$ において、正、逆反応の進行速度が成分濃度に関する 1 次反応であらわさ