

(243) 結晶エネルギーとサルファイドキャパシティー

京都大学・工学部

〇一瀬英爾 諸岡 明

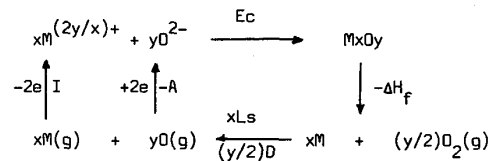
1. 緒言 酸化物融体、スラグの O^{2-} イオンの活量係数は主としてスラグを構成するカチオンと O^{2-} イオンとの間の相互作用エネルギーに依存し、さらにアニオン-カチオン間の相互作用エネルギーがスラグを構成する各酸化物の結晶エネルギーによって決定され则认为、スラグ中のアニオンの活量係数のスラグ組成依存性を導くことを試みた。この試みに当たって下記のような仮定をおいた。一般にイオン結晶においては、イオン間に主としてクーロン力が作用するため、結晶エネルギーが最低となるように各イオンは符号の異なるイオンと隣接するような構造を取っている。したがって結晶エネルギーは主としてカチオン-アニオン間の相互作用によるものと考え、酸化物中の O^{2-} イオンに対するカチオンの結合力の強弱は結晶エネルギーの大小によって表される。また熔融スラグ中では各酸化物はすべて構成元素イオンに解離し、各イオンは主として異符号のイオンに取り囲まれている。カチオンは無秩序に混合しており、 O^{2-} イオンはこのようなカチオン混合体から平均的な相互作用を受けている。

2. 結晶エネルギーの計算 固体 $MxOy$ の結晶エネルギー E_c は下に示す Born-Haber サイクルに従って計算することができる。

$$E_c = -\Delta H_f + x(Ls + I) + y(D/2 - A) \quad (1)$$

各段階で吸収されるエネルギーは次のとおりである。

E_c : 結晶エネルギー, ΔH_f : 標準生成エンタルピー¹⁾, Ls : 昇華エネルギー¹⁾, D : O_2 の解離エネルギー²⁾, I : カチオンのイオン化エネルギー³⁾, A : アニオンの電子親和力³⁾



3. スラグの結晶エネルギー スラグ中の酸化物 $M_i x_i O_{y_i}$ の結晶エネルギーを E_{c_i} , モル分率を X_i とすると、スラグ 1 モル当りの結晶エネルギー E_c は $E_c = \sum E_{c_i} X_i$ で与えられる。このスラグの O^{2-} イオンに対する相互作用、すなわち O^{2-} 1 モル当りの結晶エネルギー $\bar{E}_c^O$ は次式で与えられる。

$$\bar{E}_c^O = \sum E_{c_i} X_i / \sum y_i X_i \quad (2)$$

一般に活量係数の対数は結合エネルギーを RT で割ったものであり、一定温度での $\log \gamma_{O^{2-}}$ は $\bar{E}_c^O$ と一次の関係になることが期待される。酸化物についても上と同様に考えて $\bar{E}_c^S$ を求めれば、スラグ中の $\log f_{S^{2-}}$ と $\bar{E}_c^S$ との間にも一次の関係が期待できる。

4. 結晶エネルギーとサルファイドキャパシティー^{4), 5)}

$$Cs (= \%S)(P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2} = K \gamma_{O^{2-}} X_{O^{2-}} / f_{S^{2-}} \quad (3)$$

であるから、 $\%S$ が小さければ $X_{O^{2-}} \approx 1$ と考えて

$$\log Cs = \log \gamma_{O^{2-}} - \log f_{S^{2-}} + \text{定数} \quad (4)$$

従って、 $\log Cs$ と $\bar{E}_c^O - \bar{E}_c^S$ との間には一次の関係が期待できる。この関係を Fig.1 に示した。

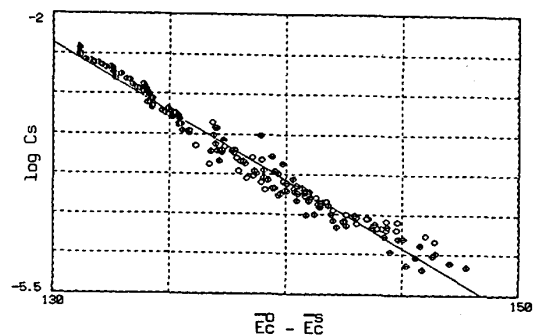


Fig.1 Correlation between the sulphide capacity and the difference in lattice energies of oxides and sulphides

1) O.Kubaschewski et al; "Metallurgical Thermochemistry" 5th ed.(1979), 2) I.Barin et al; "Thermochemical properties of inorganic substances"(1977), 3) 日本化学会編 "化学便覧 基礎編 II"(昭和41年), 4) M.R.Kalyanram et al; JISI, 195 (1960), 58, 5) M.R.Kalyanram et al; Trans. Brit. Ceram. Soc., 60(1961), 135