

三報告されて居り、 SiO_2 の活量に及ぼす CaO , Al_2O_3 の影響も論じられているが、筆者等は之等結果と比較し種々の考察を加えた。

—脚 註—

- 1) 熔鐵中の珪素を示す。
- 2) 正確には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物飽和である。
- 3) 三元系の飽和條件は、鑛滓組成により變化するのであるが、便宜上一括して CaO 飽和系とした。
- (4) 同様飽和條件は變化する。

(67) 熔鐵中の共存元素の活量について (II)

(熔鐵中の珪素の活量)

東北大學選鑛製鍊研究所 工博

三本木 貢 治

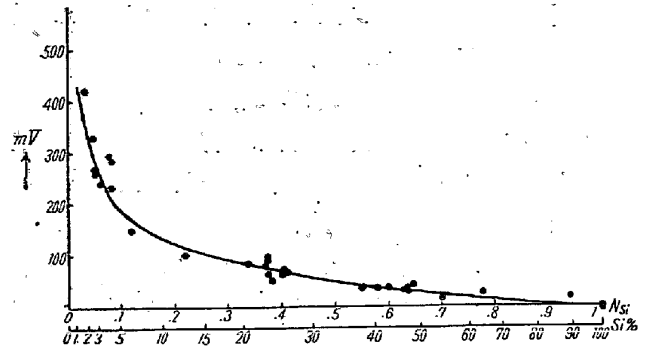
〃 大谷 正 康

先に熔鐵中に熔解する炭素の活量につき報告したりが、それと類似の方法で珪素の活量を測定した結果を報告する。熔鐵中の珪素の舉動に關しては慣用の化學平衡實驗²⁻⁵⁾或は計算⁶⁻⁷⁾等種々論ぜられているが、珪素濃度の程度の差はあるが、珪素の低濃度側は大體に於てヘンリーの法則に従っている點では一致している。然し全領域に亘つて Fe-Si 二元溶液が如何なる舉動を示すかは推定の域を出ず、實測がない。著者等は先に平衡實驗より珪素の舉動を究明したがその検討も兼ね電氣化學的に珪素の活量を測定した。測定装置、方法は先の報告と大體同一で省略するが、構成電池は次の如し。

Fe-Si 二元溶液 | SiO_2 - CaO - Al_2O_3 三元鑛滓 | Si

即ち標準極として純珪素、他極として種々の Fe-Si 合金を用い、導線としては ϕ /mm Mo 線を使用した。標準側の純珪素は酸處理後二度石英坩堝で熔解したもので分光分析結果からしても純度は良いものである。豫備實驗として熱起電力、再現性等の検討も行つたが、詳細は省略する。本實驗の操作上留意すべきは Fe-Si 溶液中に於ける珪素の擴散速度は定性的ではあるが、遅いという事で測定時にも、充分の時間を經過して測るべきである。この擴散速度に關しても佐野教授⁶⁾が言及されているが、全く一致する所である。

實驗溫度は 1,530~1,540°C の範圍を中心に行つたが、溫度の影響をみるために、多少變つた溫度で行つてみたが、溫度の影響は左程著しくない様である。第 1 圖に $N_{\text{Si}}(\text{Si}\%)$ - mV の關係を示した。珪素濃度の相當高い側は測定誤差が大きくなるので餘り測定は行わな



第 1 圖 mV - $N_{\text{Si}}(\text{Si}\%)$ の關係

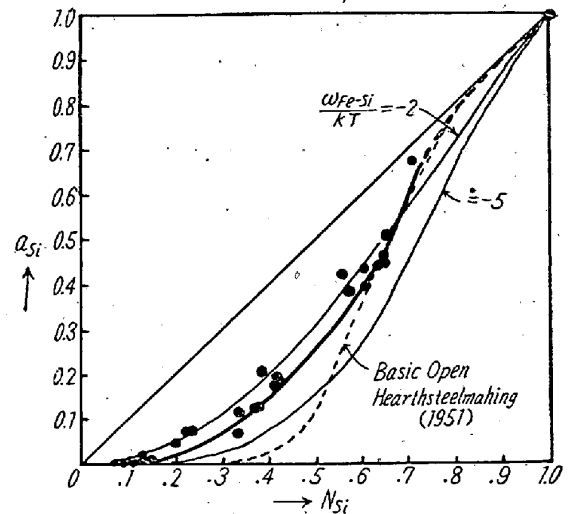
つたが、兩極とも純珪素の時はそのポテンシャルは 0 である。

E と a_{Si} の關係は (1) 式で導かれる。即ち

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{S}{a_{\text{Si}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{S}{a'_{\text{Si}}} \dots \dots (1)$$

E : 起電力(V), a_{Si} : Fe-Si 二元溶液の珪素の活量, a'_{Si} : 純珪素の活量

上式より筆者等の實驗結果より $n \approx 4$ として N_{Si} - a_{Si} の關係を求めると第 2 圖の如くなる。



第 2 圖 a_{Si} - N_{Si} の關係

更に Fe-Si 二元溶液は正則溶液ではないかとの論議つもあり、本實驗結果より参考迄に統計熱力學的計算を行つてみた。即ち正則溶液として近似的に珪素の活量は次式で導かれる。

$$a_{\text{Si}} = \frac{x_{\text{Si}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{Si}}} \exp \left\{ \frac{W_{\text{Fe-Si}}}{kT} \left(\frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{Si}}} \right)^2 \right\}$$

$$= N_{\text{Si}} \exp \left\{ \frac{W_{\text{Fe-Si}}}{kT} (1 - N_{\text{Si}})^2 \right\} \dots \dots (2)$$

こゝに N_{Si} : 珪素のモル分率 $W_{\text{Fe-Si}}$: Fe-Si の相互作用エネルギー

この假定が正しければ (2) 式より $\ln \frac{a_{\text{Si}}}{N_{\text{Si}}}$ を縦軸に、

$(1-N_{Si})^2$ 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. Zafsee & 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

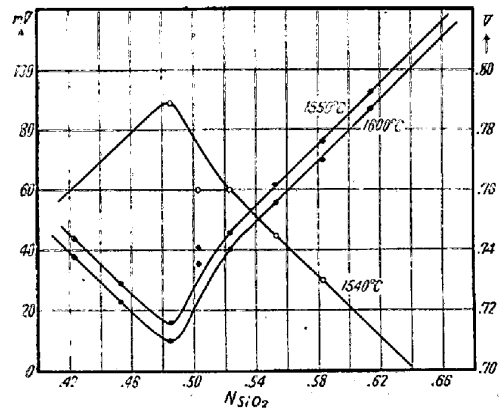
東京大學大学院特別研究生 ○ 坂 上 六 郎
東京大學助教授 松 下 幸 雄

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