

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)

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

三本木 貢 治**・大谷 正 康***

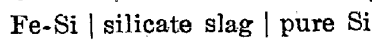
ON THE ACTIVITIES OF CO-EXISTENT ELEMENTS IN MOLTEN IRON (II)

(The activity of silicon in molten iron)

Koji Sanbongi, Dr. Eng. and Masayasu Ohtani

Synopsis:

Constructing the following electrode concentration cell, authors measured electromotive force corresponding to the change of silicon content in iron by a potentiometer.



The temperature range of the experiment was 1,520~1,530°C and for measurement of the temperature a Pt-Pt-Rh thermocouple was used. As preliminary experiments, the reversibility and thermoelectromotive force were investigated.

The theoretical relation between electromotive force E and the activity of silicon a_{Si} was as follows:

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

where

a'_{Si} : the activity of pure silicon

a'_{Si} : the activity of silicon ion in the molten slag.

Because pure silicon was selected as a standard state, then the following equation was obtained from eqn. (1)

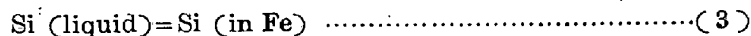
$$E = 0.0002T/n \log a_{Si} \dots\dots\dots(2)$$

n was approximately determined as $n \doteq 4$ by calculation from the authors' data.

The activity of silicon was obtained by substituting the values E, n and T to eqn. (2).

Being judged from this result, Fe-Si binary solution was recognized to be a semi-regular solution and obeyed to Henry's law up to about $N_{Si} = 0.10$

Furthermore, the free energy change $\Delta G^0_{1,793}$ of the following reaction at 1,520°C was calculated from the author's data.



$\Delta G^0_{1,793}$ represented the free energy of solution of silicon at unit activity on a scale in which the activity was equal to percentage at infinite dilution. To convert this to activity on a mole fraction scale in which the activity of pure liquid silicon was unity, the following eqn. (4) was required

$$\Delta G^0_{1,793} = \mu^0_{Si}(\text{dil.soln.}) - \mu^0_{Si}(\text{pure}) = RT \ln a_{Si}(\text{dil.soln.})/a_{Si}(\text{pure}) \dots\dots\dots(4)$$

From the relation between $\log(a_{Si}/N_{Si} = \gamma_{Si})$ and square of the mole fraction of iron N^2_{Fe} , activity coefficient γ^0_{Si} which represented γ_{Si} at $N_{Fe} = 0$ was obtained as 0.013; and the mole fraction of silicon in dilute solutions was 0.0199 times its weight percentage. From these two values, the ratio of the activities of silicon on the two scales was obtained as 0.00026.

Substituting this value to eqn. (4), authors obtained the following value:

$$\Delta G^0_{1,793} = -29,500 \text{ cal.}$$

I. 緒 言

熔鐵中の Si の挙動に就いて慣用の化学平衡実験^{1)~4)} 或いは計算⁵⁾ により種々論議され Si 濃度の程度の差はあるが、低濃度側は大體ヘンリーの法則に従うものと見做されている。然し全濃度範囲に亘つて Fe-Si 溶液が

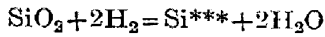
如何なる挙動を示すかは未だ実測がなく推察の域を出ない。著者等は先に化学平衡実験²⁾ を行い、Fe-Si 溶液で

* 東北大學選鑛製錬研究所報告第 159 號,

** 東北大學教授, 工博, 選鑛製錬研究所

*** 東北大學助教授, 選鑛製錬研究所

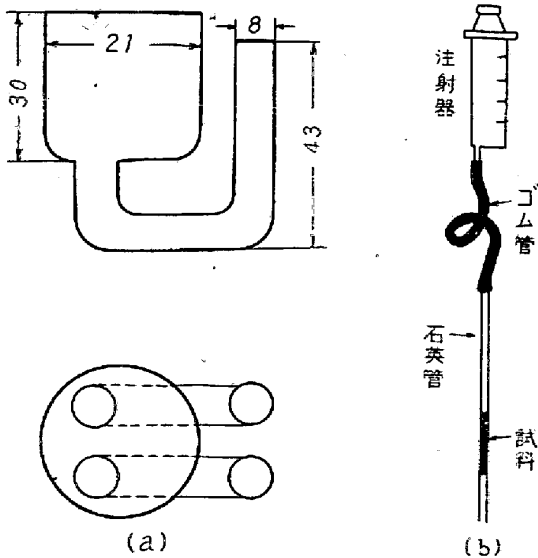
は Si 約 8% まではヘンリーの法則に従うという結果を出したが、この範囲の Si の挙動につき検討を加え、更に高濃度に於ける状態を明かにせんと次のような実験を行った。著者等が熔鉄中の C の挙動を知らんと先に行つた Fe-C 系の実験と同じく濃淡電池を構成し両極間の起電力を測定しそれより活量を求めた。従来の方法は例えば



ここに Si は熔鉄に溶けこんだ Si を表わすが、この反応より Si の挙動を求めようとするものゝ、これも勿論可能ではあるが、Si が高濃度になるに従い $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2}$ の比が著しく増大し実験上種々の困難を伴う。然るに熔融鉍滓のイオン解離に関する実験的事実が確認されるに至り、この事実を利用すれば電気化学的に測定が可能となる、かゝる観点から慣用の方法とは別個に実験を行った。

II. 実験装置並びに操作

装置は第 I 報に示したものと同様で省略するが、熔解坩堝は第 1 圖 (a) に示すが如き形状のものを使用した。この型の方が鉍滓添加並びに連結が確實且容易である。極としては純 Si、他極は種々の Fe-Si 合金を使用し導線として $\phi 1\text{mm}$ Mo 線を用いた。測温は Pt-Pt-Rh 熱電対によつた。



第 1 圖 (a): 熔解坩堝の形状
(b): 試料採取装置

(a) 試料採取法

測定が終れば直ちに第 1 圖 (b) に示す方法で分析試料を採取した。20cc の注射器の針筒に従つて適量の試料を簡単に吸い上げる事が出来る。管は内径約 4mm の

不透明石英管で試料を吸い上げ終ると破砕して新しい管と取換える。

(b) 使用鉍滓

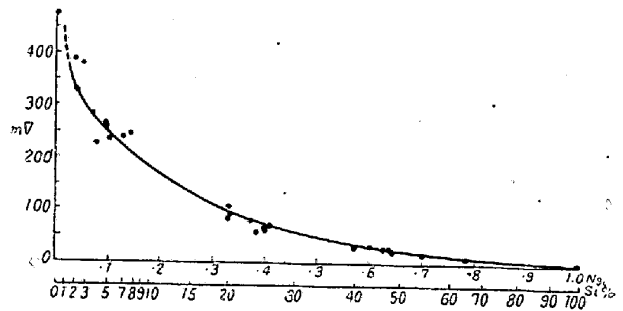
電解質として $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元鉍滓を使用した。優良黒鉛坩堝で $\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ を充分の時間をかけて溶解せしめ、鋳型に注ぎ測定前に細粉した。熔解後の鉍滓分析結果の一例は下表の如し。

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO
%	48.35	5.61	50.94

(c) 標準極としての Si の純度判定は分光分析*並びに顕微鏡によつたが、高純度のもつと認められた。又両極とも Mo の混入は認められなかつた。

III. 実験結果

測定結果を第 2 圖に示す。同圖は起電力 (mV) と Si% 或はモル分率 N_{Si} との関係であるが、再現性も認められ可逆電池と考えられる。測定温度範囲は 1520~1530°C であるが、温度の影響を調べる目的で 2, 3 温度を変えて測定した結果著しい変化は認められなかつた。



第 2 圖 mV-Si% (N_{Si}) の関係

IV. Si の活量 a_{Si}

Si 濃度の高い側が負である事から起電力 $E(V)$ と a_{Si} の間には次式が成立する。

$$E = RT/nF \ln a'_{\text{Si}}/a_{\text{Si}} - RT/nF \ln a'_{\text{Si}}/a'_{\text{Si}} \dots (4.1)$$

$$= RT/nF \ln a'_{\text{Si}}/a_{\text{Si}} \dots (4.2)$$

ここに a'_{Si} : 純 Si の活量

a_{Si} : Fe-Si 合金中の Si の活量

a'_{Si} : 熔融鉍滓中の Si イオンの活量

標準状態として純 Si を振ぶと $a'_{\text{Si}}=1$ 従つて (4.2)

式より

$$E = -RT/nF \ln a_{\text{Si}}$$

$$\approx -0.000198/n \times T \log a_{\text{Si}} \dots (4.3)$$

* 東北大學理學部天野, 田村兩理學士の好意によつた。

(4.3) 式が誘導される。(4.3) 式に於てイオン価 n の決定が問題であるが、第 I 報と同様の手段で次のようにして求めた。

$$E_1 = E_2 \doteq -0.0002T/n \log N_1/N_2 \dots\dots\dots(4.4)$$

第 2 図より Si 濃度の低い方の $E(V) - N_{Si}$ の関係より $N_1 = 0.05$, $E_1 = 0.290$, $N_2 = 0.10$, $E_2 = 0.265$, $T \doteq 1,800^\circ\text{K}$ を (4.4) 式に代入すれば $n \doteq -0.0002 \times 1800 / 0.025 \times \log 0.05/0.10 \doteq 4.32$ を得る。従つて近似的に $n \doteq 4$ として以後の計算を行った。即ち実験で得た E , T , 並びに $n=4$ を (4.3) 式に代入して a_{Si} を求めた。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

熔 解 番 号	Si%	N_{Si}	a_{Si}	$^\circ\text{C}$
12	23.01	0.37	0.124	1500
13	23.48	0.38	0.21	"
14	25.18	0.40	0.20	1515
15	25.18	0.40	0.19	1500
16	25.18	0.40	0.19	1520
17	2.5	0.049	0.0013	"
18	2.5	0.049	0.0012	"
22	20.27	0.33	0.11	"
23	20.27	0.33	0.06	"
28	5.68	0.107	0.0018	1540
29	7.56	0.145	0.0019	"
30	6.65	0.134	0.0022	"
31	2.32	0.045	0.0003	"
32	0.04	0.0008	0.000006	"
34	3.89	0.075	0.00067	1530
35	4.06	0.078	0.0017	"
36	23.10	0.37	0.10	1520
37	64.96	0.785	0.72	"
39	37.15	0.551	0.43	"
6	54.20	0.70	0.67	1460
7	47.14	0.64	0.46	1470
8	39.86	0.57	0.39	1450
9	43.21	0.60	0.39	1460
10	47.09	0.63	0.45	1470
11	47.91	0.645	0.51	1480
38	pure	1	1	1460 ~1540

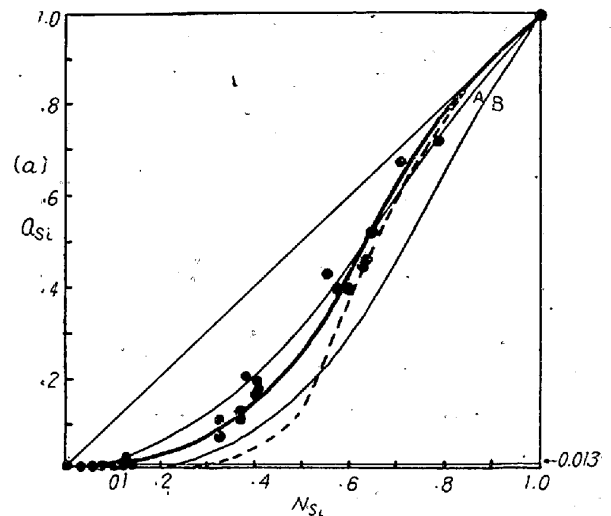
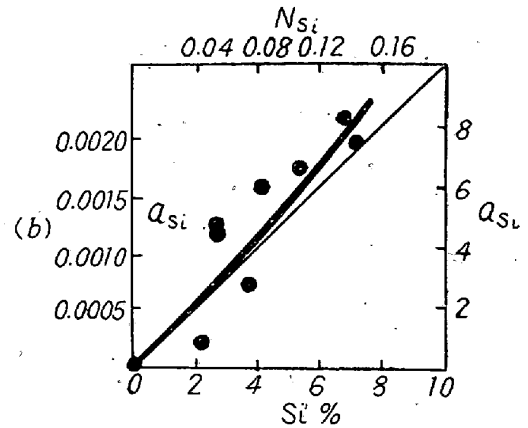
N_{Si} と a_{Si} の関係を求めると第 3 図 (a) の如き曲線となる。図中点線は Chipman⁵⁾ の求めた計算値である。

V. 考 察

(1) Fe-Si 二元合金が熔融状態で如何なる挙動を示すか判然としないが regular solution として統計熱力学的に解かれている式を用いて一応目安としてみた。Fowler & Guggenheim⁶⁾ は regular solution に対して (5.1) 式の如き近似式を導いている。

$$P_A = P_A^0 (N_A / (N_A + N_B)) \exp \left\{ \frac{\omega_{AB}}{kT} \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots(5.1)$$

P_A : 二元合金中 A 成分の蒸気圧



第 3 図 $a_{Si} - N_{Si}$ の関係 (b): Si 低濃度側の拡大図

P_A^0 : 純成分 A の蒸気圧

N_A, N_B : 成分 A, B のモル数

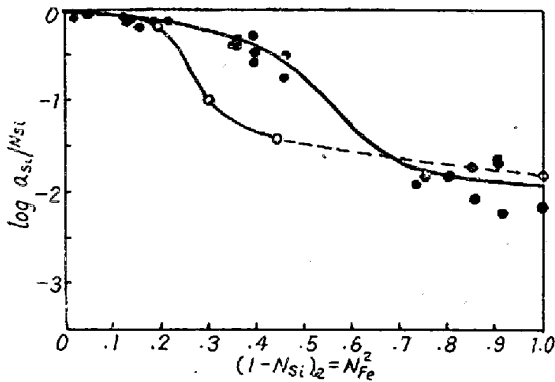
ω_{AB} : A-B 原子間の相互作用エネルギー

Fe-Si 二元溶液が regular solution と仮定し (5.1) 式に於て熔鉄中の Si の活量を a_{Si} , モル分率を N_{Si} とすれば (5.2) 式が得られる。

$$a_{Si} = N_{Si} \exp \left\{ \frac{\omega_{Fe-Si}}{kT} (1 - N_{Si})^2 \right\} \dots\dots\dots(5.2)$$

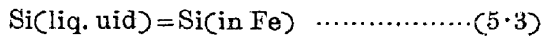
(5.2) 式に $\omega_{Fe-Si}/kT = -2, -5$ と置き N_{Si} に適当な数値を入れ a_{Si} との関係をもとめると第 3 図 A, B 線となる。(5.2) 式を変形し $\log a_{Si}/N_{Si}$ と $(1 - N_{Si})^2 = N_{Fe}^2$ との関係をもとめると第 4 図に示す諸点を得る。若し仮定が正しければこの関係は直線となる筈であるが複雑な曲線を呈している。換言すればこの仮定が妥当でなく Fe-Si 二元溶液は semi regular solution と考えるべきである。

扱て第 3 図 (b) にも示した如く Si の活量を表わすに 2 つの尺度が考えられる。即ち Si 濃度を % で表わした場合の活量とモル分率で表わした場合の活量であるが、この両尺度の活量換算式と若干の熱力学的数値を求めて



第4図 $\log a_{Si}/N_{Si}$ と $(1-N_{Si})^2$ との関係
○印は Chipman による計算値

みる。Si 低濃度に於て 1% Si は $0.0199 N_{Si}$ に相当する。又次の反応式を考えてみる。即ち



この反応式の 1520°C に於ける遊離エネルギー変化を ΔG^0_{1793} とすれば

$$\begin{aligned} \mu^0_{Si}(\text{dil. soln.}) - \mu^0_{Si}(\text{pure}) &= \Delta G^0_{1793} \\ &= RT \ln a_{Si}(\text{dil. soln.})/a_{Si}(\text{pure}) \\ &= 4.575 \times 1793 \log a^0_{Si}(\text{dil. soln.}) \dots\dots\dots(5.4) \end{aligned}$$

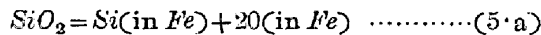
$a^0_{Si} = N_{Si} \cdot r_{Si}$ なる関係があり (5.4) 式は (5.5) 式となる。

$$\Delta G^0_{1793} = 4.575 \times 1793 (\log N_{Si} + \log r_{Si}) \dots\dots(5.5)$$

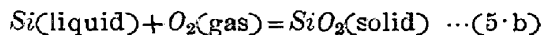
先に述べた如く 1% Si は $0.0199 N_{Si}$ に等しく又 $\log r_{Si}$ は第4図で $N^2_{Fe} = 1$ なる軸を曲線が切る点で求められる。これを近似的に

$$\log r_{Si} = -1.9 \dots\dots\dots(5.6)$$

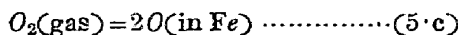
とすれば (5.5) 式より $\Delta G^0_{1793} = 4.575 \times 1793 \times (-3.6015) = -29,500 \text{ cal}$ となる。即ち (5.3) 式の遊離エネルギー変化は 1520°C で $-29,500 \text{ cal}$ である。Chipman⁵⁾ は次の3式を組合せ ΔG^0_{1573} を次の如く求め、且その温度関係式を提出している。



$$\Delta G^0_{1573} = 38,100 \text{ cal}$$



$$\Delta G^0_{1573} = -126,300 \text{ cal}$$



$$\Delta G^0_{1573} = -58,500 \text{ cal}$$

$$(5.a, b, c) \text{ より } Si(\text{liquid}) = Si(\text{in Fe})$$

$$\Delta G^0_{1573} = -29,700 \text{ cal}$$

温度函数式として (5.d) 式を与えている。

$$\Delta G^0 = -29,000 - 0.30T \dots\dots\dots(5.d)$$

(5.d) 式より $T = 1793$ として ΔG^0_{1793} を求めると

$$\Delta G^0_{1793} = -29,540 \text{ cal}$$

となり著者等の結果と極めてよく一致している。

両尺度の換算としては $\log r_{Si} = -1.9$ より $r_{Si} = 0.013$ を得る。これが Henry's law に従う場合の値であつて第3図 (b) にはこのH値により換算を行つた。例えば $0.10 N_{Si}$ は約 5% Si に相当するが、この a_{Si} は Henry's law に従うものとすれば $a_{Si} = 0.0013$ となるわけである。第3図 (b) は Si 低濃度範囲に於ける挙動を示したもので右軸に%で表わした活量をそれに対応して左軸に上記の方法で求めた活量値をとつてある。多少ばらついているが近似的に 4~5% Si まではヘンリーの法則に従うものと見做して大過ないと考えられる。

(2) Fe-Si 合金を新たに添加して測定を行う場合、Fe-C 系の測定の時と同程度の時間の経過を待つて測定すると測定値はばらつく、Fe-C 系の場合よりも Fe-Si 系の場合は Fe-Si 添加後測定までの時間を長く置かなければならなかつた。換言すれば Fe-Si 系に於ける Si の拡散速度は C のそれより遅いという事が実験の操作面から知れたが、参考迄に熔鉄中この諸元素の拡散速度⁶⁾ を調べると下表の如く Si の拡散速度は C のそれの 1/10 である。

元素名	cm ² /sec
C	0.004
S	0.001
Si	0.0004 at 1600°C
Mn	0.0005
P	0.0006

佐野博士⁹⁾ は Si-Mn 型パネ鋼熔製の実例をあげ (下表)、還元期で Fe-Si 合金を添加してから 15min 後出

出鋼時における Si 及び C の偏析 (實例)

No	Si%		C%	
	出鋼前	鋼	出鋼前	鋼
1	2.92	1.69	0.54	0.58
2	2.64	1.55	5.58	0.62
3	2.19	1.60	0.56	0.57
4	2.33	1.34	0.60	0.60

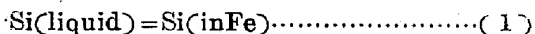
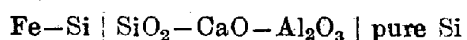
鋼直前に採取した試料と造塊中の取鋼試料とについて Si 及び C% を調べ、取鋼試料の Si% が常に炉中試料よりも著しく低い事は Si の拡散が遅いために 15min 位では炉床まで充分均一にならない事を示すと述べている。時間に関しては坩堝の大きさ、容量その他の影響により同一視する事は出来ないが、相対的にはかゝる例とよく一致していると考えられる。

(3) 熔鑄鉄滓の構造

本実験より⊖極で $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{+4}$ なる反応が考えられ、実験組成範囲で Si^{+4} イオンの存在が認められる。松下、坂上両氏¹⁰⁾も $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 鋳滓の電気化学的研究により Si^{+4} イオンの存在を確認している。然し熔融鋳滓の構造に関しては更に電導度、粘性、その他の実験と相俟ち全般的な考察をしなければならず、これに関してはいづれ稿を改め考察する積りである。

VI. 結 語

次の如き電極濃淡電池を構成し兩極間の起電力を測定し、それより熔鉄中の Si の活量を求め、更に実験結果より (1) 式反応の遊離エネルギー変化を算出した。



熔鉄中の Si の活量は低濃度側約 4% 位まではヘンリーの法則に従うが、途中複雑な様相を呈し高濃度ではラウールの法則に従う。regular solution ではなく semi regular solution と考えるべきである。(1) 式反応の 1520°C に於ける遊離エネルギー変化は $\Delta G_{1703}^0 = -29,500 \text{ cal}$ である。

温度による活量変化は顕著ではない。

擧筆するに当り絶えざる御指導を賜った東北大学教授的場幸雄先生に、実験遂行に協力下さった西田工学士

に深甚の謝意を捧げ、又本研究の一部は文部省科学研究費によつた事を附記して謝意を表す。

(昭和 28 年 4 月寄稿)

- 1) 柴田善一, 田尻惟一: 金属誌 2 (1942), 44
- 2) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, 36 (1950), No. 5. 1 37 (1951), No. 9
- 3) C. A. Zapffe and C. E. Sims: A.I.M.E. 154 (1943), 192
- 4) N. A. Gokcen and J. Chipman: Journal of Metals, Vol 4 (1952), 171
- 5) J. Chipman: Discussion of Faraday Society, No. 4 (1948), 45
A. I. M. E.: Basic Open Hearth Steelmaking, (1951)
- 6) 三本木貢治, 大谷正康: 鐵と鋼, 38 (1952), No. 10, 52
- 7) R. Fowler and E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics (1941), 356
- 8) W. F. Holbrook, C. C. Furnas & T. L. Joseph: Ind. Eng. Chem. 24 (1932), 993
- 9) 佐野幸吉: 鐵と鋼, 38 (1952), No. 2, 1
- 10) 松下幸雄, 坂上六郎: 鐵と鋼, 39 (1953), 295