

溶鉄中の珪素の活量およびそれによぼす

70555

炭素の影響について*

村上昌三**・萬谷志郎***・不破 祐***

Activity of Silicon in Liquid Iron and the Effect of Carbon
on the Activity of Silicon

Shozo MURAKAMI, Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

Synopsis:

The thermodynamic properties of silicon in liquid iron and iron-carbon solution have been studied by distribution experiments at 1450° and 1540°C. The data in iron-silicon system are in good agreement with those of the previous studies above 0.2 atom fraction of silicon in liquid iron, while they showed somewhat lower values under 0.2 atom fraction of silicon. Data on heat of mixing by KÖRBER and OELSEN are applied to extend the present results to 1600°C. The interaction parameters defined as $\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_{Si}$ were the values of 19.2 at 1450°C, 17.5 at 1540°C and 17.0 at 1600°C in the concentration range from 0.2 to 0.35 atom fraction.

Liquid iron-silicon-carbon alloys are equilibrated with iron-silicon alloy through the liquid bridge of silicon-silver alloy. The results obtained are consistent with the data by SCHROEDER and CHIPMAN.

Interaction parameter ϵ_{Si}^C was 21.0 at 1450°C when the value of $\epsilon_{Si}^I = 19.2$ was applied.

(Received Aug. 5, 1969)

1. 結 言

鉄鋼製錬において珪素はアルミニウム、マンガんとともに、脱酸剤および合金元素として重要な元素である。溶鉄中珪素の活量係数、ならびにそれによぼす炭素の影響については、従来多くの研究がおこなわれてきた。しかしこれらの結果は測定法、および測定者により異なっており、必ずしも満足できるほど一致しておらず、さらに検討すべき問題を含んでいる。

本研究は溶融鉄-銀間の珪素の分配平衡実験を1450°Cおよび1540°Cで行ない、各温度における溶鉄中珪素の活量係数を求め、これにつき若干の熱力学的考察を行なった。さらに鉄-珪素合金、鉄-珪素-炭素合金と、銀-珪素合金3液相間の珪素の分配平衡を1450°Cで測定し溶鉄中珪素の活量係数におよぼす炭素の影響を求めたものである。

2. 溶鉄中珪素の活量係数

2.1 実験装置

実験装置は、アルゴン精製系および反応系よりなる。アルゴンは市販のポンプを使用し、加熱した銅およびマグネシウムのチップを通して酸素を除き、さらに脱水して使用した。

・反応管の概略を Fig. 1 に示す。加熱炉には白金-ロジウム (30%) 抵抗炉を用い、温度制御は入力電圧の調節により各実験温度で $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に保持した。

温度測定は金、パラジウムで補正した白金-白金ロジウム熱電対を使用し、その先端は溶解用坩堝に接し、かつ溶融金属の中央の高さに位置するように保持した。

溶解用坩堝はあらかじめ炉の温度分布を測定して均一帯に設置し、溶融金属の温度勾配が最小となるようにした。

2.2 実験試料および坩堝

実験に供した試料は電解鉄 (C=0.005%, Si=0.003%, Al=0.003%, Mn=0.006%, N=0.003%), 珪素 (99.9%以上) および銀 (99.99%以上) である。溶解試料はあらかじめ溶製した Fe-Si 母合金、珪素および銀を鉄相 20 g, 銀相 30 g となるように配合した。

溶解用坩堝には、内径 18 mm, 高さ 100 mm の市販のアルミナ坩堝を使用した。

2.3 実験方法

2.3.1 実験操作

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表

昭和44年8月5日受付

** 八幡製鉄(株)

*** 東北大学工学部 工博

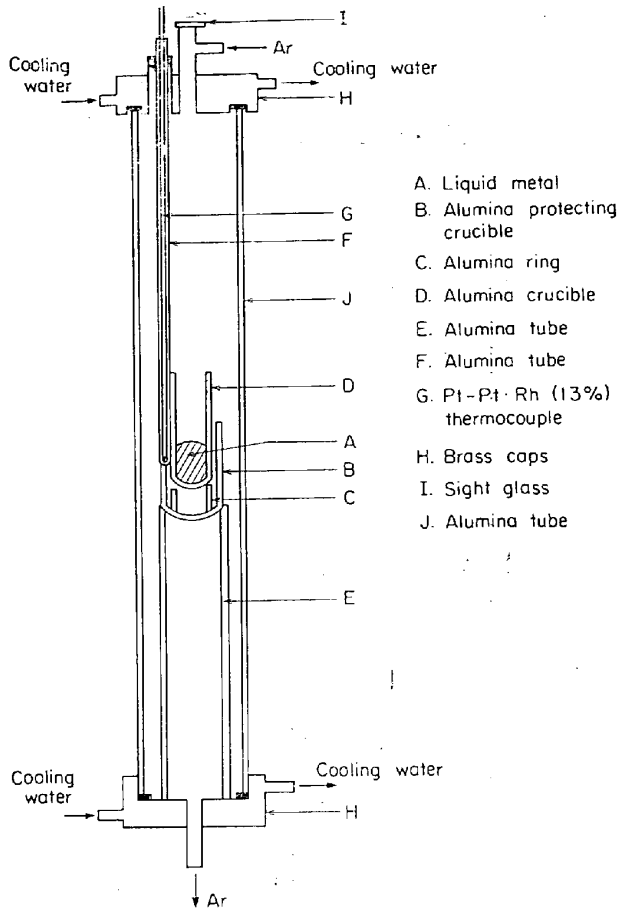


Fig. 1. Reaction tube.

Table 1. Rate of transfer of silicon from iron layer to silver layer at 1450°C.

| Heat No | Melting time. (hr) | Si wt% | |
|---------|--------------------|---------|-----------|
| | | In iron | In silver |
| Y-5 | 0.5 | 14.65 | 0.048 |
| Y-4 | 1.0 | 14.73 | 0.043 |
| Y-2 | 2.0 | 14.57 | 0.036 |
| Y-1 | 3.0 | 14.59 | 0.032 |
| Y-3 | 5.0 | 14.83 | 0.037 |

溶解用坩堝に銀，珪素，Fe-Si 母合金の順に底部から装入し，反応管に装備する．精製したアルゴンを導入（約 100 cc/min）置換後昇温する．実験温度に到達後上部のぞき孔より石英管を挿入し，熔融金属を攪拌した．後のぞき孔を閉じ，所定の時間実験温度に保持する．溶解終了後，上部水冷キャップをはずし，試料を坩堝ごと反応管より取り出し，水中に急冷し，分析試料とした．

2.3.2 平衡到達時間

Table 1 に示すように一定温度に溶解保持する時間は 2 hr で十分である．しかし鉄相中珪素含有量が高くなると，さらに時間を要するものと考えられる．本実験では鉄相中珪素含量が 30% 以下のときは 3 hr，30% 以

上のときは 5 hr 一定温度に保持した．

2.3.3 分析法

水中に急冷した試料の表面を除去後，銀相は旋盤で削り，鉄相は粉碎して分析試料とした．ただし他相の混入の影響を避けるため，境界付近は分析試料より除いた．銀相中への鉄の混入を除去するため，旋盤で試料を採取した後，試料を硝酸に溶解した後に，磁石により鉄分を分離した．

鉄相と銀相の珪素分析は JIS に従って重量法により行なつた．

2.4 実験結果および考察

2.4.1 熔融鉄-銀間の珪素の分配比

1450° および 1540°C で行なつた分配平衡実験結果を Table 2 に示す．鉄相中の珪素のモル分率 $N_{Si}^{(Fe)}$ と銀相中の珪素のモル分率 $N_{Si}^{(Ag)}$ の比の対数， $\log N_{Si}^{(Ag)}/N_{Si}^{(Fe)}$ を $N_{Si}^{(Fe)}$ に対してプロットしたものが Fig. 2 である．同図には比較のため，従来の測定結果もあわせ示した．本実験において，は $N_{Si}^{(Fe)} < 0.2$ では銀相中精確な珪素の定量が困難となり， $N_{Si}^{(Fe)} < 0.136$ での実験は行なえなかつた．

本実験中 1450°C における測定結果は BASCHWITZ と CHIPMAN²⁾ が 1420°C で行なつた結果と， $N_{Si}^{(Fe)} > 0.3$ で実験誤差内で一致しているが，本実験結果は珪素濃度の低い範囲で従来の測定結果に比し銀相中平衡珪素量が低

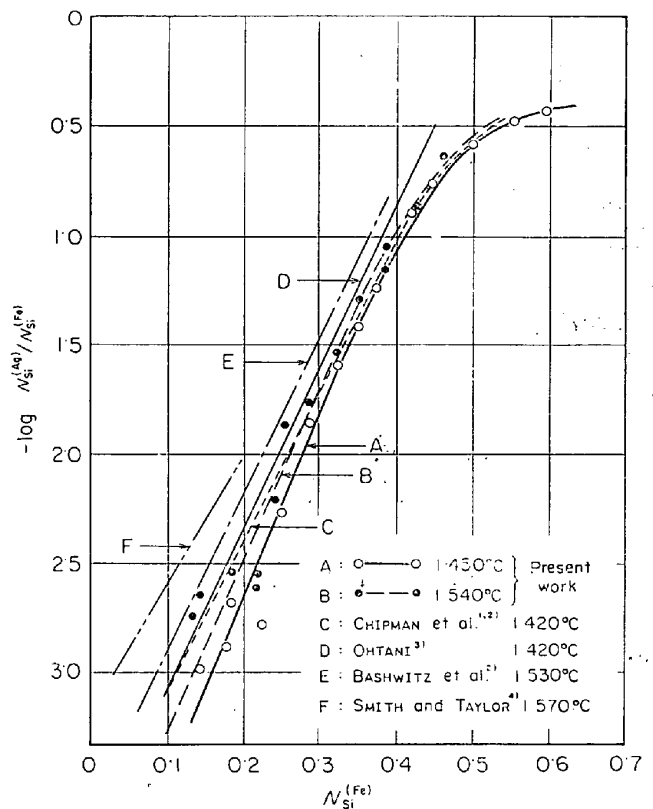


Fig. 2. Distribution coefficient of silicon between iron and silver.

Table 2. Experimental results on the distribution of silicon between Fe-Si and Ag-Si alloys at 1450°C and 1540°C.

| Heat No | N_{Si} | | $-\log \frac{N_{Si}^{Ag}}{N_{Si}^{Fe}}$ | $-\log \gamma_{Si}$ | $-\bar{L}_{Si}(\text{Kcal})$ | $\log \gamma_{Si}$ (1600°C) |
|------------|----------|-----------|---|---------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | In iron | In silver | | | | |
| For 1450°C | | | | | | |
| Y | 0.255 | 0.00136 | 2.27 | 2.03 | 21.3 | 1.81 |
| X-1 | 0.327 | 0.00825 | 1.59 | 1.35 | 17.4 | 1.17 |
| X-2 | 0.186 | 0.00038 | 2.69 | 2.45 | 24.8 | 2.20 |
| X-3 | 0.382 | 0.0220 | 1.24 | 1.00 | 14.4 | 0.85 |
| X-4 | 0.147 | 0.00015 | 2.99 | 2.75 | 26.4 | 2.48 |
| X-5 | 0.355 | 0.0138 | 1.41 | 1.17 | 15.9 | 1.01 |
| X-6 | 0.294 | 0.00410 | 1.86 | 1.62 | 19.2 | 1.42 |
| X-7 | 0.428 | 0.0549 | 0.89 | 0.65 | 11.9 | 0.53 |
| X-9 | 0.507 | 0.133 | 0.58 | 0.34 | 7.9 | 0.26 |
| X-10 | 0.560 | 0.192 | 0.47 | 0.23 | 5.8 | 0.17 |
| X-11 | 0.602 | 0.217 | 0.44 | 0.20 | 4.4 | 0.16 |
| X-13 | 0.454 | 0.0785 | 0.76 | 0.52 | 10.4 | 0.41 |
| X-14 | 0.181 | 0.00024 | 2.88 | 2.64 | 25.0 | 2.39 |
| X-15 | 0.226 | 0.00038 | 2.78 | 2.54 | 22.9 | 2.31 |
| For 1540°C | | | | | | |
| W-1 | 0.394 | 0.0337 | 1.07 | 0.84 | 13.9 | 0.79 |
| W-2 | 0.329 | 0.00938 | 1.55 | 1.32 | 17.4 | 1.25 |
| W-3 | 0.248 | 0.00146 | 2.23 | 2.00 | 21.9 | 1.92 |
| W-4 | 0.436 | 0.0588 | 0.87 | 0.64 | 11.6 | 0.60 |
| W-5 | 0.147 | 0.00032 | 2.66 | 2.43 | 26.4 | 2.33 |
| W-6 | 0.220 | 0.00053 | 2.62 | 2.39 | 23.3 | 2.30 |
| W-7 | 0.292 | 0.00482 | 1.78 | 1.55 | 19.2 | 1.48 |
| W-8 | 0.357 | 0.0180 | 1.30 | 1.07 | 16.0 | 1.01 |
| W-9 | 0.188 | 0.00053 | 2.55 | 2.32 | 25.0 | 2.22 |
| W-10 | 0.383 | 0.0257 | 1.17 | 0.94 | 14.0 | 0.89 |
| W-11 | 0.467 | 0.105 | 0.65 | 0.42 | 9.9 | 0.38 |
| W-12 | 0.136 | 0.00023 | 2.77 | 2.54 | 26.7 | 2.44 |
| W-13 | 0.183 | 0.00039 | 2.68 | 2.44 | 25.0 | 2.34 |
| W-14 | 0.222 | 0.00060 | 2.57 | 2.34 | 23.3 | 2.25 |
| W-15 | 0.254 | 0.00333 | 1.88 | 1.65 | 21.4 | 1.57 |

値を示している。

本系のように相互に溶解度を持たない鉄銀2液相中に珪素が分配して平衡している場合、両液相中の珪素の化学ポテンシャルは等しく、したがって活量の基準を純熔融珪素にとれば、両相中珪素の活量は等しくなる。鉄および銀相中珪素のモル分率を $N_{Si}^{(Fe)}$, $N_{Si}^{(Ag)}$ とし, Raoult 基準の活量係数を $\gamma_{Si}^{(Fe)}$, $\gamma_{Si}^{(Ag)}$ とすれば次式が成立する。

$$N_{Si}^{(Fe)} \cdot \gamma_{Si}^{(Fe)} = N_{Si}^{(Ag)} \cdot \gamma_{Si}^{(Ag)}$$

両辺の対数をとって変化すると(1)式を得る。

$$\log \gamma_{Si}^{(Fe)} = \log \gamma_{Si}^{(Ag)} + \log N_{Si}^{(Ag)} / N_{Si}^{(Fe)} \tag{1}$$

(1)式の右辺第2項は本実験によつて得られており、第1項の溶銀中珪素の活量係数が正確に得られていれば、溶鉄中珪素の活量係数を求めることができる。

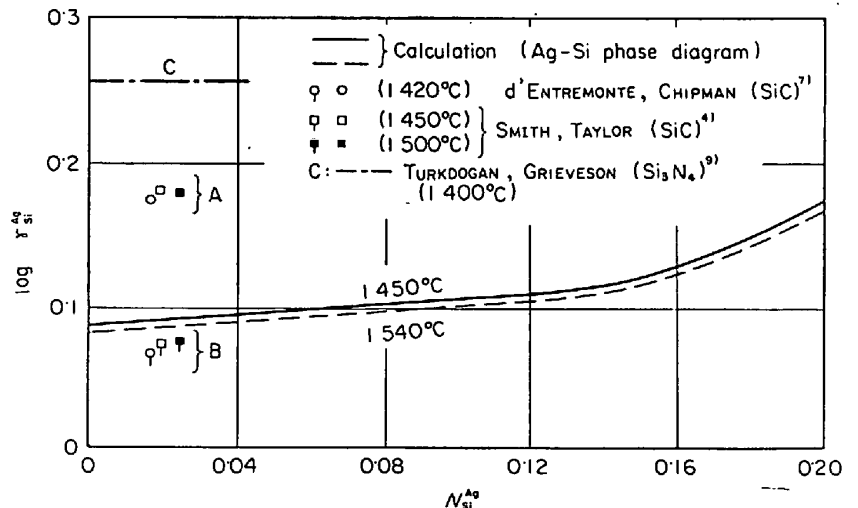


Fig. 3. Activity coefficient of silicon in liquid silver.

2.4.2 溶銀中珪素の活量係数

従来溶銀中珪素の活量については、繰り返し測定や計算が行なわれてきたが、Fig. 3に示すように、その結果は十分一致しておらず、これらにつき2, 3の検討を試

みた。

(a) 蒸気圧測定

SCHADEL, DERGE, BIRCHENALL⁹⁾は、銀-珪素合金の蒸気圧を測定し、1500~1600°C、珪素のモル分率0.05以下では、銀に対して Raoult の法則が成立することを推定している。ゆえにこの組成範囲では珪素は Henry の法則に従うものと思われる。

(b) SiC の溶銀への溶解度測定

黒鉛共存の状態では溶銀への SiC の溶解度を測定すれば次式より各測定温度における銀中珪素の活量係数を求めることができる。

$$\log \gamma_{Si}^{(A^B)} = \Delta G_{SiC}^{\circ} / 4.575T - \log N_{Si}^{(A^B)} \dots (2)$$

溶銀への珪素の溶解度については、d'ENTREMONTTE と CHIPMAN²⁾および SMITH と TAYLOR⁴⁾の測定があり、両者はほぼ一致した値を得ている。しかし計算の基準になる炭化珪素の生成自由エネルギー ΔG_{SiC}° については、これまで繰り返し測定されたにもかかわらず、かなりの相違が見られる。したがってここでは SiC の生成自由エネルギーについて REIN と CHIPMAN⁶⁾が提出した値を用いて計算したものを Fig. 3 の A に、また KAY と TAYLOR²²⁾が提出した値を用いた場合を同図中 B に示した。両者を比較すれば B 群の結果は後述する平衡状態図より求めた計算結果とほぼ一致している。

(c) Si₃N₄ の溶銀への溶解度測定

TURKDOGAN と GRIEVESON⁹⁾は Si₃N₄(α)製の坩堝を使用、窒素分圧 $P_{N_2} = 0.05 \sim 1.0$ atm, 1400°C にて溶銀への珪素溶解度を測定した。活量係数は次式により得られる。

$$\log \gamma_{Si}^{(A^B)} = \Delta G_{Si_3N_4}^{\circ} / 3 \times 4.575T - 2/3 \log P_{N_2} - \log N_{Si}^{(A^B)} \dots (3)$$

Si₃N₄ の生成自由エネルギーとして PEHLKE と ELLIOTT⁹⁾の値を用いて計算すれば Fig. 3 中 C のようになり、この組成範囲で Henry の法則が成立しているが、その値は最も大きく、Si₃N₄ の生成自由エネルギーなどについてもさらに検討が必要である。なお本研究でも Si₃N₄ の溶銀への溶解度測定を試みたが、窒素中の微量の酸素除去がむずかしく、Si₃N₄ 中に SiO₂ が生成し満足できるような結果は得られなかつた。

(d) 銀-珪素系平衡状態図による計算

銀-珪素二元合金は単純な共晶型状態図を形成するから液相線上の温度 $T(^{\circ}K)$ における珪素の活量係数は次式により得られる。

$$RT \ln \gamma_{Si}^{(A^B)} = -RT \ln N_{Si} + (\Delta H_f^{\circ} - \Delta C_p \cdot T_f) (T/T_f - 1) - T \Delta C_p \ln T_f/T \dots (4)$$

上式において ΔH_f° は珪素の溶解熱、 ΔC_p は珪素の融

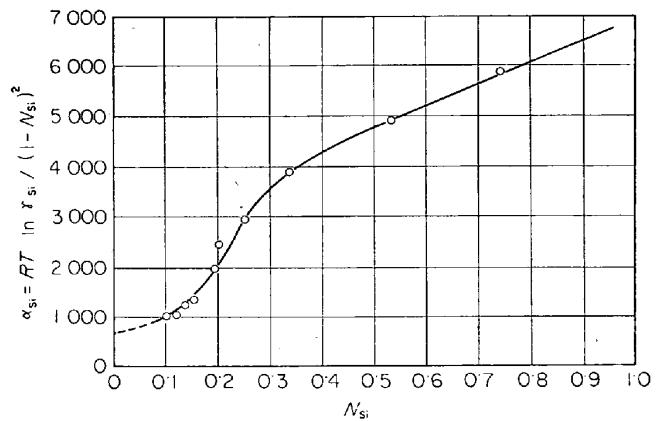


Fig. 4. Relation between α_{Si} and N_{Si} .

体と固体の定圧比熱の差、 T_f は珪素の溶融点であり、最近の熱力学的数値集¹¹⁾より $\Delta H_f = 12110$ cal/g·atom, $\Delta C_p = -0.4$ cal/°K·g·atom, $T_f = 1686^{\circ}K$ をとり、最近 HAGER¹⁰⁾により再測定された液相線の値を用いて、液相線上の各組成における珪素の活量係数を算出した。このようにして求めた活量係数について、(5)式で定義される α 関数を計算して図示すれば Fig. 4 のようになる。共晶点 $N_{Si} = 0.106$ より銀側は外挿法により α を推定した。

$$\alpha_{Si} = RT \ln \gamma_{Si}^{(A^B)} / (1 - N_{Si})^2 \dots (5)$$

Fig. 4 中の α_{Si} 値は組成により変化するが、温度により一定と仮定すれば、(5)式より任意の温度における溶銀中珪素の活量係数を求めうる。実験温度 1450°, 1540°C にて算出し結果を Fig. 3 に実線および点線で示した。状態図より計算した値は前述の B とほぼ一致した値が得られた。

2.4.3 溶鉄中珪素の活量係数

既述のように分配平衡より溶鉄中珪素の活量を求める場合、基準になる溶銀中の珪素の活量の値にかなりの相違があり、さらに今後検討すべき多くの問題点が残されているが、ここでは Fig. 3 の平衡状態図より計算した銀中珪素の活量係数の値を採用して(1)式より鉄中珪素の活量係数を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 で $N_{Si} = 0.2 \sim 0.35$ の範囲では $\log \gamma_{Si}$ は N_{Si} とほぼ直線関係にあり、これにより相互作用母係数を求め、次の値を得た。

$$e_{Si}^{(1)} = \partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_{Si} = 19 \text{ at } 1450^{\circ}C, N_{Si} = 0.2 \sim 0.35 \\ = 17.5 \text{ at } 1540^{\circ}C, N_{Si} = 0.2 \sim 0.35$$

また Fig. 5 中珪素の活量係数の温度変化と次式から溶鉄への珪素の微分溶解熱 \bar{L}_{Si} を求めうる。

$$d \ln \gamma_{Si} / dT = -\bar{L}_{Si} / RT^2 \dots (2)$$

Fig. 6 に KÖRBER と OELSEN¹²⁾の熱量計による直接測定の数値と本研究の結果を比較して示した。本研究の結

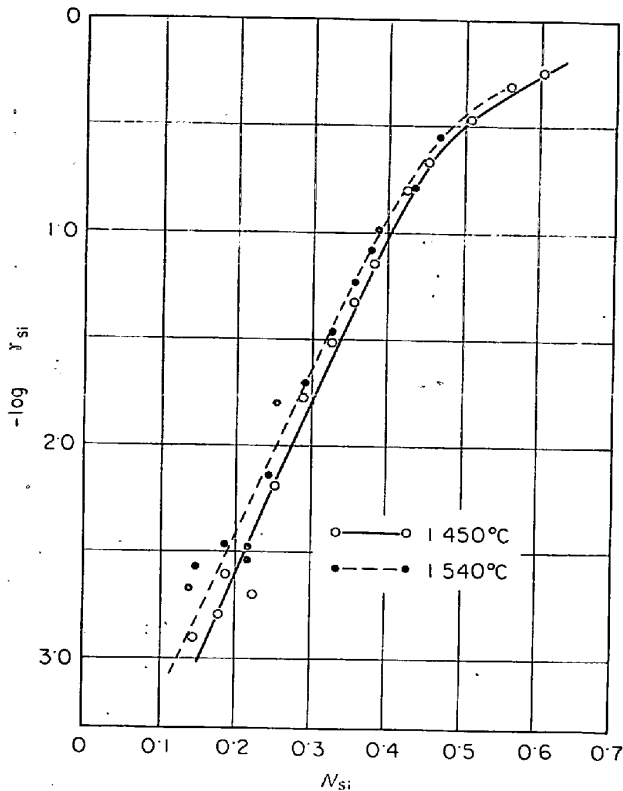


Fig. 5. Activity coefficients of silicon in liquid iron at 1450° and 1540°C.

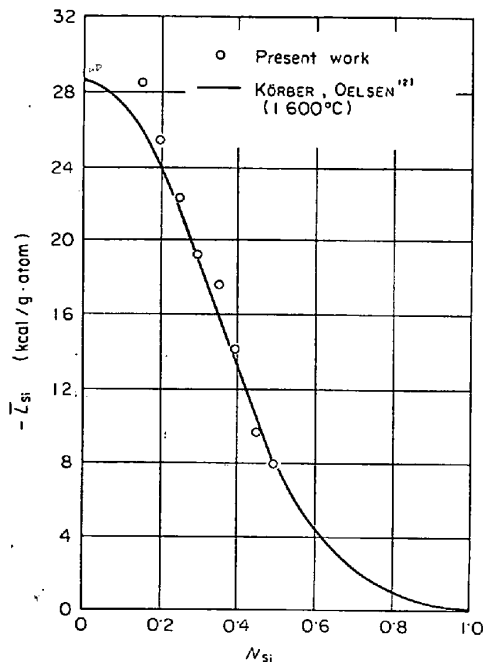


Fig. 6. Relative partial molar heats of solution of liquid silicon in Fe-Si alloys.

果は $N_{Si} > 0.2$ では KÖRBER と OELSEN の値ときわめてよく一致しているが、 $N_{Si} < 0.2$ ではいくぶん大きい値となっており、珪素の低濃度範囲における測定誤差の大なるためと考えられる。本研究の結果が KÖRBER と

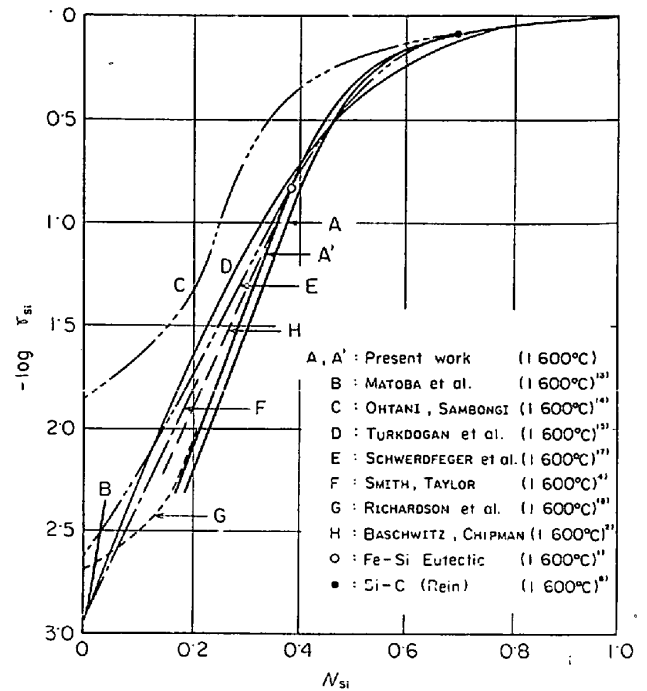


Fig. 7. Activity coefficient of silicon in liquid iron at 1600°C.

OELSEN の値によく一致していることから、彼らの値を用いて(6)式より 1600°C における鉄中珪素の活量係数を計算した。この値が Fig. 7 中 A の実線である。同様の方法により TURKDOGAN と GRIEVESON⁹⁾の Si_3N_4 の溶解度より求めた値を基礎として計算してみたものが Fig. 7 中 A' の実線である。また同図中には従来の測定結果を比較のため図示した。Fig. 7 において B は的場、郡司、桑名¹³⁾の SiO_2 飽和における溶鉄中珪素と H_2-H_2O 混合ガスとの平衡測定、C は三本木、大谷¹⁴⁾の電気化学的測定、D は TURKDOGAN, GRIEVESON と BEISLER¹⁵⁾による Si_3N_4 の溶解度、溶鉄-銀間の珪素の分配実験および TSENTSI, POLYAKOV と SAMARIN¹⁶⁾の蒸気圧測定などにより求めたもの、E は SCHWERDTFEGER と ENGELL¹⁷⁾による電気化学的測定、G は BOWLES, RAMSTAD と RICHARDSON¹⁸⁾による溶鉄中珪素と H_2-H_2O-SiO 混合ガスとの平衡測定によるものであり、さらに鉄-珪素状態図¹⁰⁾ならびに溶鉄への $SiC(\beta)$ の溶解度測定より得たものである。著者らの結果は、 $N_{Si} > 0.4$ では従来の結果のほぼ中間に位しているが、 $N_{Si} < 0.4$ では最も低い結果となつている。

また Fig. 7 中直線部分より相互作用母係数 $\epsilon_{Si}^{(Si)}$ を求めると、著者らの値は 1600°C にて $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 17(N_{Si} = 0.2 \sim 0.35)$, TURKDOGAN, GRIEVESON と BEISLER¹⁵⁾は 1600°C で $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 14(N_{Si} = 0 \sim 0.2)$, CHIPMAN と BASCHWITZ²⁾は 1420°C で $\epsilon_{Si}^{(Si)} = 13(N_{Si} = 0.2 \sim 0.3)$,

Table 3. Mutual solubility of iron and silver at 1450°C.

| Solubility of iron in silver | | | Solubility of silver in iron | | |
|------------------------------|----------------|------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Heat No | Si wt% in iron | Fe wt% in silver | Heat No | Si wt% in iron | Ag wt% in iron |
| X-6 | 17.3 | 0.58 | X-14 | 10.0 | 0.37 |
| X-9 | 34.1 | 3.4 | X-13 | 29.5 | 4.0 |
| | | | X-10 | 39.0 | 4.3 |

的場, 郡司, 桑名¹³⁾は 1600°C で $\epsilon_{Si}^{(1)} = 36 (N_{Si} = 0 \sim 0.03)$ を得ている. さらに無限稀薄溶液における活量係数 γ_{Si} は本研究では求められなかつたが, 従来の値は Fig. 7 に見るように非常に大きい差がある.

2.4.4 分配平衡実験の問題点

溶融鉄-銀系は相互に不溶性であるが, CHIPMAN¹⁹⁾も指摘するように, 3 元系においては, たとえば, 珪素を含むと, 互に他相を溶解する. 本実験の 1450°C での分析結果を Table 3 に示す. 珪素濃度が高くなると, 相互に 3~4% 溶解し, おおの Fe-Si-Ag 3 元系を形成し, これにより, 各相の珪素の活量係数は相互不溶解と仮定した場合と事実が変わっている.

また, Table 2 に見るごとく, 珪素濃度が低下すると銀相中珪素含量は極端に低下し, 重量分析法による定量が困難となる.

これらにより, 分配実験可能な組成は, 鉄相中珪素が 10~40%Si 程度と考えられる. なお, さらに低濃度の実験を可能にするため, 銀中珪素の微量分析法自体の確立がまたれる.

さらに分析試料採取法上の問題として, 鉄中珪素の含量がモル分率 0.3 以下では銀相中珪素含量は, 鉄相中のそれに比し, ほぼ 1/1000 くらいであり, 銀相に混入した鉄は分析結果に著しい誤差となる. 著者らはこれを避けるため, 磁力分離を行なつて混入した鉄の分離を行なつた. しかしこの際, 銀相に化学的に溶解していた鉄が凝固の際珪素を含んで析出することも考えられ, これと混入した鉄相の識別, 分離の必要がある. したがつて今後この問題につき検討する必要がある.

さらに, 分配平衡実験より溶鉄中の珪素の活量係数を算出する際, 溶銀中珪素の活量係数が必要となる. しかしながら, 前述したごとく, これについての従来の諸測定値および計算値は満足できるほど一致していない. したがつて溶銀中珪素の活量係数の確立が必要である.

3. 溶鉄中珪素の活量係数におよぼす炭素の影響

3.1 序論

次に珪素の活量係数に及ぼす炭素の影響を同様の分配実験により求めた.

CHIPMAN¹⁹⁾, BASCHWITZ と CHIPMAN²⁰⁾ および SMITH と TAYLOR⁴⁾は, 炭素飽和溶融鉄-珪素合金と溶融銀-珪素合金間の珪素の分配平衡実験を行ない, 珪素の活量係数に及ぼす炭素の影響を求めた. しかし本法では鉄相の炭素濃度が高くなるにつれ, 銀相中珪素濃度は低くなり, 一般に 0.01~0.001% Si 程度である. この定量はきわめて困難であり, かなりの誤差は避け難い. したがつて本法による珪素に及ぼす炭素の影響の定量化にはかなりの誤差を伴うと考えられる.

本研究においては, SCHROEDER と CHIPMAN²⁰⁾が考案した方法により, 珪素の活量係数に及ぼす炭素の影響を求めた.

組成の異なる鉄-珪素-炭素 2 相と銀相間に珪素を分配平衡させると, 活量の基準を同じにとるならば, 3 相中の珪素の活量係数は等しくなる. したがつて, SCHROEDER と CHIPMAN²⁰⁾は, 相互作用母係数 $\epsilon_{Si}^{(C)}$ に対して次式を導いている.

$$\epsilon_{Si}^{(C)} = (\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_C)_{N_{Si}} = - [1 + N_{Si}^0 (\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_{Si})_{N_C=0} (\partial \ln N_{Si} / \partial N_C)_{a_{Si}} \dots \dots \dots (7)$$

ここで, $(\partial \ln N_{Si} / \partial N_C)_{a_{Si}}$ は鉄-珪素-炭素 2 相の組成を珪素はモル分率の対数 $\ln N_{Si}$, 炭素はモル分率 N_C で表わした 2 点を結んで得られる等活量線の勾配であり, N_{Si}^0 はこの等活量線を $N_C = 0$ に外挿したときの珪素のモル分率である.

$(\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_{Si})_{N_C=0}$ は鉄-珪素系における相互作用母係数 $\epsilon_{Si}^{(S)}$ であり実験 2 に求められている.

本法では銀相中珪素分析を行なわず珪素の活量係数に及ぼす炭素の影響を求めることができる.

本実験は鉄-珪素, 鉄-珪素-炭素 2 相と銀相間の分配平衡実験を 1450°C 行ない, (7)式により相互作用母係数を求めたものである.

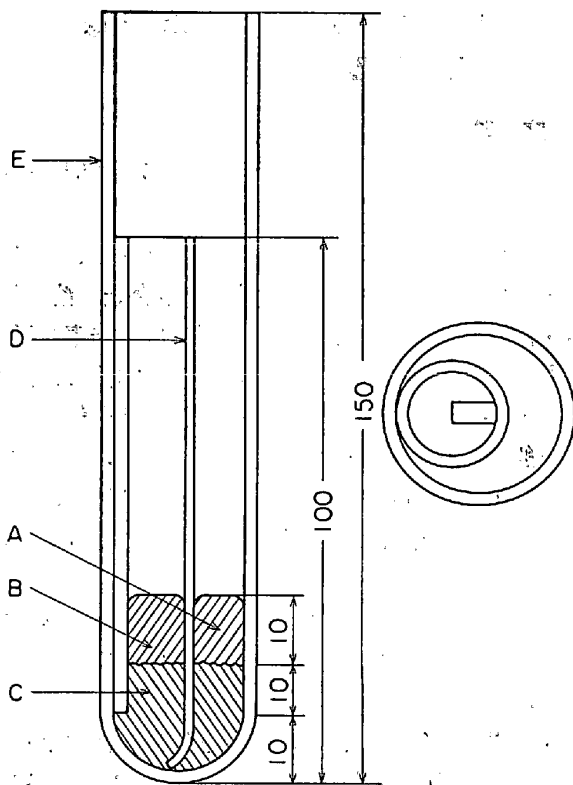
3.2 実験装置および方法

3.2.1 実験装置

実験装置は実験 2 で使用したものと同一である.

3.2.3 坩堝および試料

溶解用坩堝はアルミナ坩堝を用いた. その概略図を Fig. 8 に示した. 内側のルツボの底を図のごとく切断して, 珪素活量の異なる 2 つの溶鉄相間に溶銀相をはさみ溶鉄相同志の直接接触を防ぎ, 銀相を通して珪素が移動



A : Iron-silicon-carbon alloy
 B : Iron-silicon alloy
 C : Silver
 D : Alumina crucible (I)
 E : Alumina crucible (II)

Fig. 8. Schematic diagram of furnace assembly.

し、最終的には3相中の珪素が平衡に達するようにした。

実験に供した試料は実験2で使用した試料と同じであるが、鉄-珪素-炭素合金はあらかじめ溶製した Fe-Si-C 母合金に Fe-Si 母合金を配合した。

溶解試料は銀を50g、坩堝(II)に鉄-珪素-炭素合金を7g、坩堝(I)坩堝(II)の間に鉄-珪素合金を14gとした。溶解終了後の各相の状態は Fig. 8 に示したとおりであり、鉄相間の短絡は防ぎえたと考えられる。

3.2.3 実験操作

坩堝に銀を装入し反応管に装備しアルゴンを導入(約100cc/min)、炉内雰囲気置換後昇温する。1450°Cに到達後、上部のぞき孔より試料装入用石英管を挿入し、鉄2相の試料を投下装入する。このとき、鉄2相の重量を調和させて両相の短絡を防ぐこと、および石英管内壁への試料の付着を極力少なくすることに留意した。

試料装入後、温度を1450°Cに保持した。保持時間は20hrを一応の目安とした。この間珪素の銀相を通じての移動を容易にするため、2~3hrごとに Fig. 8 の坩堝(II)の上端を石英管により振動させた。

溶解終了後、試料を坩堝ごと反応管より取り出し、水中に急冷し分析試料とした。

3.2.4 分析法

水中に急冷した試料より鉄-珪素相および鉄-珪素-炭素相をそれぞれ分離し表面層を除去粉碎して分析試料とした。ただし両相と銀相との境界付近は混入の影響を避けるため分析試料より除外した。

珪素分析はJIS重量法により、炭素分析はJIS燃焼法により行なつた。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 実験結果

1450°Cにおける実験結果を Table 4 に示す。鉄-

Table 4. Experimental results in Fe-Si-C system at 1450°C.

| Heat No | Melting time (hr) | in Fe-Si | | in Fe-Si-C | | N_{Si} | $\left(\frac{\partial \log N_{Si}}{\partial N_C}\right)_{a_{Si}}$ | $\left(\frac{\partial \ln N_{Si}}{\partial N_C}\right)_{a_{Si}}$ | $\left(\frac{\partial \ln \gamma_{Si}}{\partial N_C}\right)_{N_{Si}}$ |
|---------|-------------------|----------|--------|------------|--------|----------|---|--|---|
| | | N_{Si} | N_C | N_{Si} | N_C | | | | |
| A-1 | 5 | 0.244 | 0.0020 | 0.196 | 0.0601 | 0.246 | -1.66 | 3.82 | 21.8 |
| A-2 | 10 | 0.246 | 0.0014 | 0.198 | 0.0589 | 0.247 | -1.63 | 3.75 | 21.5 |
| A-4 | 10 | 0.219 | 0.0035 | 0.188 | 0.0508 | 0.222 | -1.41 | 3.25 | 17.1 |
| A-5 | 15 | 0.193 | 0.0049 | 0.131 | 0.0948 | 0.197 | -1.89 | 4.35 | 20.8 |
| A-6 | 20 | 0.197 | 0.0026 | 0.113 | 0.119 | 0.200 | -2.09 | 4.81 | 23.2 |
| A-7 | 20 | 0.216 | 0.0024 | 0.168 | 0.0728 | 0.218 | -1.57 | 3.62 | 18.8 |
| A-8 | 20 | 0.221 | 0.0028 | 0.173 | 0.0673 | 0.223 | -1.64 | 3.78 | 19.9 |
| A-9 | 9 | 0.268 | 0.0022 | 0.245 | 0.0300 | 0.270 | -1.44 | 3.32 | 20.5 |
| A-10 | 20 | 0.182 | 0.0029 | 0.104 | 0.114 | 0.185 | -2.19 | 5.04 | 22.9 |
| A-11 | 20 | 0.157 | 0.0034 | 0.104 | 0.0818 | 0.160 | -2.27 | 5.23 | 21.2 |
| A-12 | 20 | 0.268 | 0.0045 | 0.243 | 0.0335 | 0.272 | -1.46 | 3.36 | 20.9 |
| A-13 | 20 | 0.194 | 0.0028 | 0.118 | 0.110 | 0.196 | -2.02 | 4.65 | 22.2 |
| A-14 | 20 | 0.169 | 0.0041 | 0.110 | 0.0846 | 0.173 | -2.34 | 5.39 | 23.3 |
| A-15 | 20 | 0.261 | 0.0031 | 0.250 | 0.0164 | 0.263 | -1.31 | 3.02 | 18.3 |
| A-16 | 20 | 0.164 | 0.0069 | 0.114 | 0.0818 | 0.169 | -2.08 | 4.79 | 20.3 |
| A-17 | 20 | 0.116 | 0.0048 | 0.053 | 0.134 | 0.120 | -2.63 | 6.06 | 20.0 |
| Average | | | | | | | | | 21.0 |

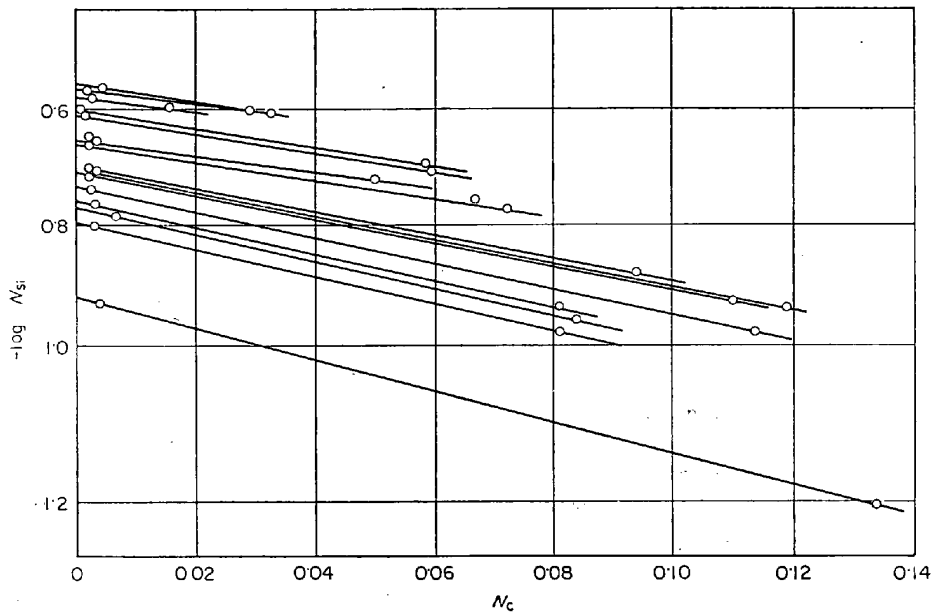


Fig. 9. Isoactivity lines of silicon in Fe-Si and Fe-Si-C alloys at 1450°C.

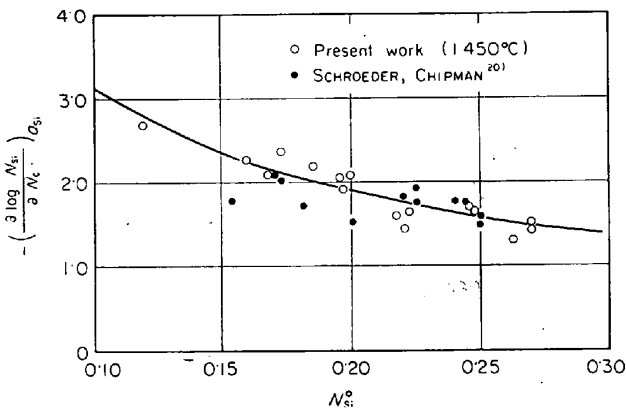


Fig. 10. Relation between $\left(\frac{\partial \log N_{Si}}{\partial N_C}\right)_{a_{Si}}$ and N_{Si}^0 at 1450°C.

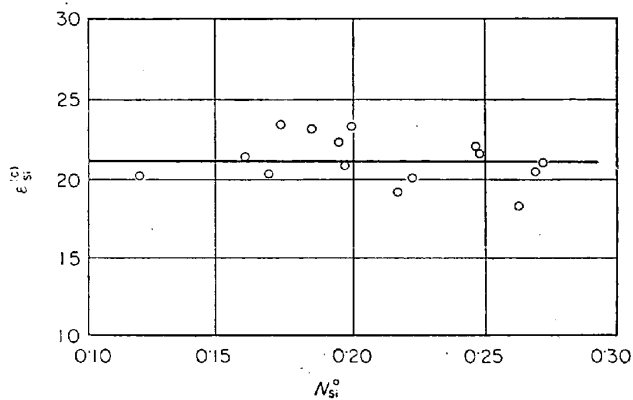


Fig. 11. Relation between $\epsilon_{Si}^{(C)}$ and N_{Si}^0 at 1450°C.

珪素相の炭素含量は 0.1% C 前後であるが、これは溶解試料の Fe-Si 母合金に含まれていたものである。また、鉄-珪素および鉄-珪素-炭素相の組成をグラフにプロッ

トしたのが Fig. 9 である。この 2 点を結んだ直線は等活量線であり、その勾配 $(\partial \log N_{Si} / \partial N_C)_{a_{Si}}$ (対数は常用対数) および $N_C = 0$ に外挿したときの珪素のモル分率 N_{Si}^0 を Table 4 および Fig. 10 に示した。Fig. 10 の実線は $\epsilon_{Si}^{(C)} = 21$ と仮定したときのものである。

Table 4 の N_{Si}^0 および等活量線の勾配を自然対数に換算した $(\partial \ln N_{Si} / \partial N_C)_{a_{Si}}$ を、実験 2 の 1450°C での $\epsilon_{Si}^{(C)} = 19.2$ とともに (7) 式に代入して求めた相互作用母係数 $\epsilon_{Si}^{(C)} = (\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_C) N_{Si}$ を Table 4 の最終欄に示した。また $\epsilon_{Si}^{(C)}$ を N_{Si}^0 に対してプロットしたものが Fig. 11 である。同図において、 $\epsilon_{Si}^{(C)}$ の N_{Si}^0 による変化は明りようには認められず、組成によらず一定と考えて大きな誤まりはない。Table 4 の各 $\epsilon_{Si}^{(C)}$ の値を平均すると $\epsilon_{Si}^{(C)} = 21.0$ となる。

3.3.2 平衡到達の検討

本実験の組成範囲では銀相中珪素含量は一般に 0.01 ~ 0.001% Si ときわめて低く、銀相を通じての珪素の移動には長時間を要する。したがって本実験では 20hr 溶解を行なつた。先に述べた Fig. 10 の実線は $\epsilon_{Si}^{(C)} = 21$ として (7) 式より求めた曲線であるが、実験結果は大体実線に示すようになる。ところが溶解試料の初期組成は $(\partial \log N_{Si} / \partial N_C)_{a_{Si}}$ (対数は常用対数) で実線より 0.35 程度上下にずらしてある。またこの溶解試料を石英管を用いて投下装入する際その内壁に試料の一部が付着して組成が変わる。この変化の方向は実線に近づくのと、実線よりずれるのとは同じ確率を持つと考えられる。それにもかかわらず、Fig. 10 の各点が実線のことより、大体平衡に達していたものと考えられる。

3.3.3 従来の測定結果との比較

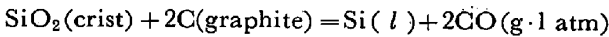
珪素の活量係数に及ぼす炭素の影響についての従来の測定結果と比較したのが Fig. 12 である。図中の $\log \gamma_{Si}^C$ は次式により定義される。

$$\log \gamma_{Si}^C = \log \gamma_{Si} \text{ (in Fe-Si-C melt)} \\ - \log \gamma_{Si} \text{ (in Fe-Si melt)}$$

また、 $\log \gamma_{Si}^C$ と ϵ_{Si}^C の関係は次式で与えられる。

$$\epsilon_{Si}^C = (\partial \ln \gamma_{Si}^C / \partial N_C) N_{Si}$$

Fig. 12 で A は本実験結果、B は本実験結果を BASCHWITZ と CHIPMAN²⁾ の $\epsilon_{Si}^C = 13$ を用いて計算した $\epsilon_{Si}^C = 15.5$ である。C は本実験と同様の方法により求めた SCHROEDER と CHIPMAN²⁰⁾ の結果を $\epsilon_{Si}^C = 13$ として計算したもの、D は大谷²¹⁾ の電気化学的測定、E, F は SMITH と TAYLOR⁴⁾ および BASCHWITZ と CHIPMAN²⁾ による炭素飽和溶鉄と溶融銀間の珪素の分配平衡測定、G は TURKDOGAN, GRIEVESON と BEISLER¹⁵⁾ による次式反応の平衡測定結果である。



本実験結果を 2 で得た $\epsilon_{Si}^C = 19.2$ を用いて計算した A は $N_C < 0.07$ では TURKDOGAN らの結果に近いが、 $N_C > 0.07$ では濃度が高くなるにつれて大となってくる。また BASCHWITZ と CHIPMAN²⁾ の求めた $\epsilon_{Si}^C = 13$ を用いて計算した本実験結果 B は、SCHROEDER と CHIPMAN²⁰⁾ の結果ときわめてよく一致している。

このように本実験法では採用する ϵ_{Si}^C の値いかんにより結果が異なり ϵ_{Si}^C の確立が必要である。

さらに、本実験においては炭素および珪素の低濃度側の測定を行なっていないが、これについても今後の研究が必要と考えられる。

4. 結 言

1450°C および 1540°C で、溶融鉄-銀間の珪素の分配平衡実験を行なった。従来の測定と比較して低濃度では銀相中珪素が低い結果を得た。さらに熱力学的考察を行ない、1450°C、1540°C および 1600°C の溶鉄中珪素の活量係数を求めた。さらに、 $N_{Si} = 0.2 \sim 0.35$ での相互作用母係数 ϵ_{Si}^C として、1450°C で 19.2、1540°C で 17.5、1600°C で 17.0 なる値を得た。

また、1450°C で溶融鉄-珪素、鉄-珪素-炭素合金と溶融銀-珪素合金間の珪素の分配平衡実験を行ない、相互作用母係数 ϵ_{Si}^C として $\epsilon_{Si}^C = 19.2$ としたときは $\epsilon_{Si}^C = 21.0$ 、 $\epsilon_{Si}^C = 17.5$ としたときは $\epsilon_{Si}^C = 15.5$ なる値を得た。

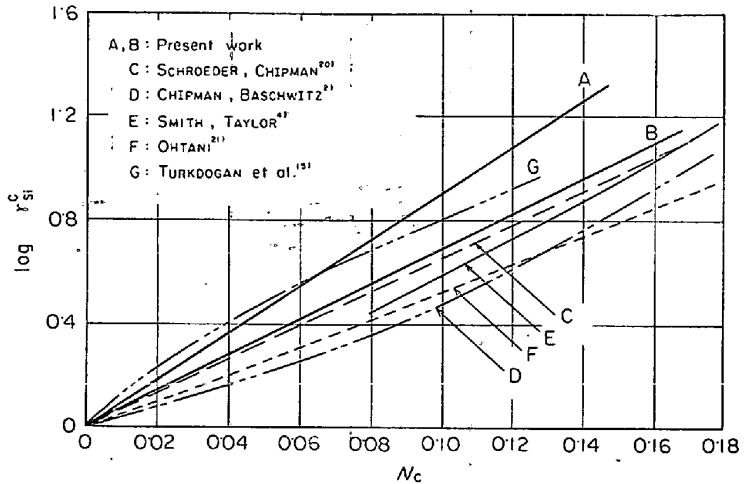


Fig. 12. Effect of carbon on the activity coefficient of silicon in liquid iron.

終わりに臨み、本実験遂行に熱心に協力された富士製鉄(株)桑原達郎工学士および川崎製鉄(株)篠原忠広工学士に感謝する。

文 献

- 1) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN and G. R. CASKEY: Acta Met, 2 (1954), p. 439
- 2) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1964), p. 473
- 3) OHTANI and GOKCEN: Private Communication
- 4) G. SMITH and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 577
- 5) H. M. SCHADEL, Jr, G. DERGE and C. E. BIRCHENALL: Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950) p. 1282
- 6) R. H. REIN and J. CHIPMAN: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 839
- 7) J. C. d'ENTREMONTTE and J. CHIPMAN: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 499
- 8) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 1088
- 9) E. T. TURKDOGAN and P. GRIEVESON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1143
- 10) J. P. HAGER: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1000
- 11) J. E. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 1, 1960
- 12) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch., 18 (1936), p. 109
- 13) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45-(1959), p. 10
- 14) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 36(1950), p. 185
- 15) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1258
- 16) Syu TSENTSI, A. U. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: IzV. Vysshikh. Uchenben Zavedenii, Chernaya Met. 1 (1961), p. 12

-
- 17) K. SCHWERDTFEGER and H. ENGELL, Jr: Arch. Eisenhüttenw. 35(1964), p. 533
- 18) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD, and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 113
- 19) M. HANSEN: Der Aufbau der Zweistofflegierungen., (1963)
- 20) D. SCHROEDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 1492
- 21) OHTANI: Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ., A7 (1955), p. 487
- 20) D.A.R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Farad. Soc., 56(1960), p. 1372
-