

## (7) 蒸気圧測定による Mn-Si 二元溶液における Mn の活量の決定

室蘭工業大学

田中章彦

## I 緒言

フェロマンガン溶製反応等の物理化学的研究の基礎データとして Mn を主成分とする合金溶液における各成分元素の活量を知ることが望ましいが、今日までこの種のデータはほとんど明らかにされていない。吾々は多元系の実用合金溶液の活量測定にさきだち、その基礎となる Mn-Si 合金溶液について、1350°C、1400°C における Mn の蒸気圧を測定し、これより Mn の活量を算出した。Mn は酸化しやすく、耐火物に対する侵食性が大きく、実験に多くの困難をともしない、かならずしも十分に精度のある結果を得たと言ひ難いが、以下その概要を記す。

## II 実験方法

Mn の蒸気圧測定には流動法を採用した。装置の構造は従来普遍的に用いられている 2 重管式と原理的には同一であるが、耐熱、耐食を必要とする本研究ではその設計、材料の選擇に特に配慮した。すなわち高温部のすべての部品に高純のアルミナ質のものを用い、十分余裕のある設計としたが十数回の測定で大部分を交換せざるを得なかつた。輸送ガスのアルゴンは最密に精製した。この装置を用いて純マンガンの蒸気圧を測定したところ従来報告された値とほぼ一致した。

## III 結果と検討

各原子分率に純金属より調合・溶製した Mn-Si 系の各二元合金溶液について 1350°C、1400°C で Mn の蒸気圧を測定し、これより純 Mn 溶液を基準とした Mn の活量を計算した。その結果図-1 に示すようにこの溶液系では  $a_{Mn}$  は大きく負に偏倚することがわかつた。次にこの系の溶液の正則性を判断するために  $-\ln \gamma_{Mn}$  値を  $N_{Si}^2$  に対してプロットすると図-2 が得られる。1350°C では  $N_{Si} \approx 0.38$  ( $N_{Si}^2 = 0.14$ ) に達するまでは各点が一直線上に位置するが、この点を越えると点は散乱している。これに対して 1400°C では各点が  $N_{Si} \approx 0.38$  に折点をもつ 2 つの直線上に各点が位置することがわかる。この  $N_{Si} \approx 0.38$  の点は二元合金状態図によると  $Mn_5Si_3$  の化合物が生成する組成に相当し、その融点は 1285°C であり測定温度に近い。なおつづいて  $N_{Si} \approx 0.50$  に  $MnSi$  化合物が存在し、この融点は 1285°C である。このことより 1350°C では  $N_{Si} = 0.38$  以上で正則性を失い、1400°C は正則性はあるがこの位置折点が生ずることが理解できる。なおこの系は 1350°C、1400°C ではそれぞれ  $N_{Si}$  が 0.90、0.96 付近で Si の初晶線にあたる。したがつてこの正則性を利用し高温の  $a_{Si}$  を計算するにあつては  $a_{Si}$  の基準を固体から液体に轉換する必要がある。吾々はこの点に留意し、Gibbs-Duhem の図式計算より  $a_{Si}$  を求め、さらにこれより高温における  $a_{Mn}$ 、 $a_{Si}$  値の計算を行なつた。

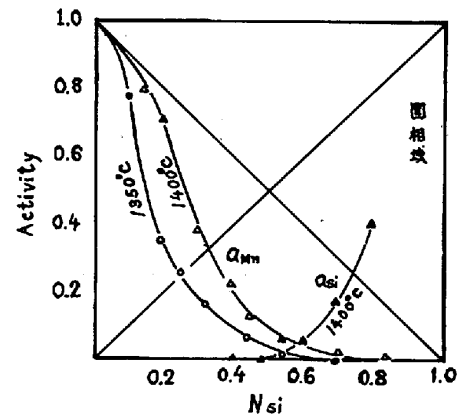


図 - 1

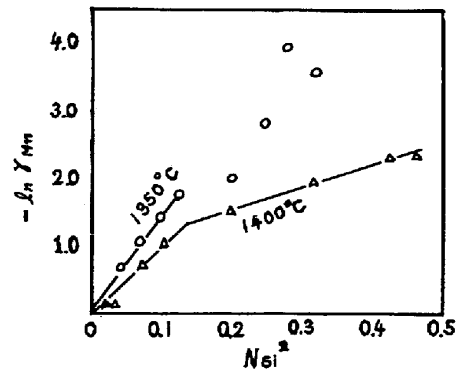


図 - 2