

# 固体鉄中の珪素の活量

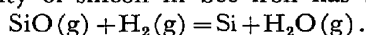
藤澤敏治\*・石野義弘\*<sup>2</sup>・久保昭夫\*<sup>3</sup>・坂尾 弘\*

## Activity of Silicon in Solid Iron

Toshiharu FUJISAWA, Yoshihiro ISHINO, Akio KUBO, and Hiroshi SAKAO

### Synopsis:

The activity of silicon in bcc-iron has been measured by means of the reaction



The measurements have been made at the temperature between 1400 and 1495°C for the composition of the stable bcc-phase.

The activity coefficient of silicon at infinite dilution is

$$\log \gamma_{\text{Si}}^{\infty}(l) = -5.87 \times 10^3/T + 0.42 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C})$$

where pure liquid silicon is taken as the standard state, and

$$\log \gamma_{\text{Si}}^{\infty}(s) = -3.23 \times 10^3/T - 1.15 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C})$$

where pure solid silicon is taken as the standard state.

The interaction parameters of silicon are

$$\varepsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 5.39 \times 10^4/T - 19.97 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C})$$

$$e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 465/T - 0.177 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C}).$$

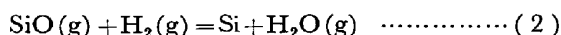
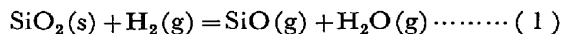
### 1. 結 言

珪素は製鋼過程において重要な役割を果たしている元素のひとつであり、溶融鉄中の珪素の熱力学的関数については、古くから多くの研究者により種々の方法で研究されてきた。しかしながら固体鉄中の珪素の熱力学的挙動については、鋼の凝固における珪素の分配、鋼の加熱時において珪素が関与する固相反応、あるいは珪素と雰囲気ガスとの反応など、重要な問題があるにもかかわらず、ほとんど研究が行われていない。

著者等の一部は、先に H<sub>2</sub>-SiO-H<sub>2</sub>O 混合ガスと溶鉄との化学平衡を利用して、溶鉄中の珪素の活量を測定した<sup>1)</sup>。本研究は、この方法を固体鉄に応用し、固体鉄 (bcc) 中の珪素の熱力学的関数を求めようとするものである。

### 2. 測定原理

原理は BOWLES et al.<sup>2)</sup>が考案したものであり、つぎの 2 反応を利用する。



まず反応(1)により SiO<sub>2</sub> 上に H<sub>2</sub> を通して等量の SiO および H<sub>2</sub>O を発生させ、これら 3 種類のガスを鉄試料上に導き、反応(2)により珪素を鉄試料中に吸収させ、平衡に到達させる。反応(1)における P<sub>SiO</sub> = P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の条件により、反応(2)の平衡定数はつぎのようになる。

$$K_2 = a_{\text{Si}}/P_{\text{H}_2} \uparrow \dots\dots\dots (3)$$

したがって、平衡定数 K<sub>2</sub> の値が既知であれば、鉄試料と平衡する気相中の P<sub>H<sub>2</sub></sub> のみを測定することにより、珪素の活量 a<sub>Si</sub> を決定できる。

この測定に際して特に注意すべき点としては、

(a) 反応(1)以外の副反応の影響が無視できると、

(b) 反応(1)により生成した 3 種のガスが、固体鉄試料にいたる間に熱拡散をおこさないこと、がある。

† 反応式におけるガス種 i 成分の分圧 P<sub>i</sub> としては、i 成分の絶対圧力 (Pa 単位) ではなく、これを標準状態における絶対圧力 101 325 Pa で割った値を用いる。

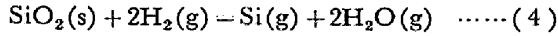
昭和 47 年 4 月 International Conf. on the Science and Technology of Iron and Steel にて一部発表  
昭和 55 年 8 月 8 日受付 (Received Aug. 8, 1980)

\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学大学院 (現: 日本金属工業(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Nippon Metal Industry Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 名古屋大学工学部 (現: 自営業) (Faculty of Engineering Nagoya University, Now Self management)

(a) については、考えられる反応は



であり、問題は生成する  $\text{H}_2\text{O}$  が反応(1)における  $P_{\text{SiO}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$  の条件をみだすことである。これについては、本実験条件下においては、上記の副反応(4)により生ずる  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  は反応(1)による  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  にくらべ十分に小さく、無視することができる。

(b) については、反応(1)および(2)のおこる場所を接近させ、両者の温度をほぼ等しくすることにより解決できる。

### 3. 実 験

#### 3.1 実験装置

装置は  $\text{H}_2\text{-Ar}$  混合ガス精製装置、縦型モリブデン抵抗炉、および混合ガスの分析装置よりなる。Fig. 1 に装置の概略を、Fig. 2 にモリブデン抵抗炉を示す。

ボンベに充填した  $\text{H}_2\text{-Ar}$  混合ガスは、特に酸素あるいは酸素を含む化合物の除去に十分注意して精製した後、反応炉下部より炉内に導入する。ガス組成は、炉に入る前と、炉から出たガスについて、ガスクロマトグラフにより分析して決定する。

縦型モリブデン抵抗炉は、1 mm  $\phi$  のモリブデン線を巻いたアルミナ反応管 (20 mm I.D.  $\times$  800 mm) と石英管 (42 mm I.D.  $\times$  680 mm) との2重管になっており、平衡実験に使用した排ガスを両管の間に通してモリブデン線の酸化を防いだ。

炉内には不透明石英片を下部から反応部までつめてあり、この石英充填層の直上に位置するように、試料をモリブデン線で作った。モリブデン線他端は炉の上方に設置した熱天秤に連結し、浸珪による試料の重量変化を測定するようにしてある。

温度調節は、炉の下部より石英層にアルミナ管 (6  $\phi$   $\times$  4  $\phi$   $\times$  600 mm) を通して、これに挿入した Pt-Rh5%-

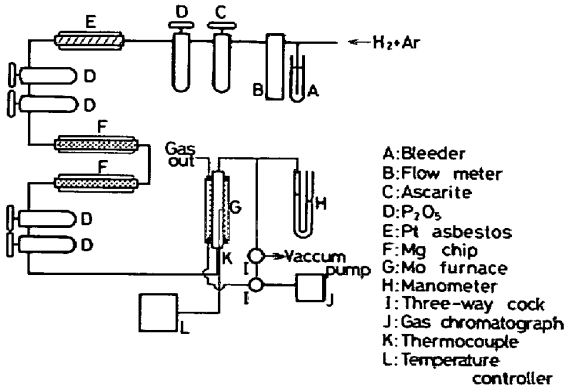


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

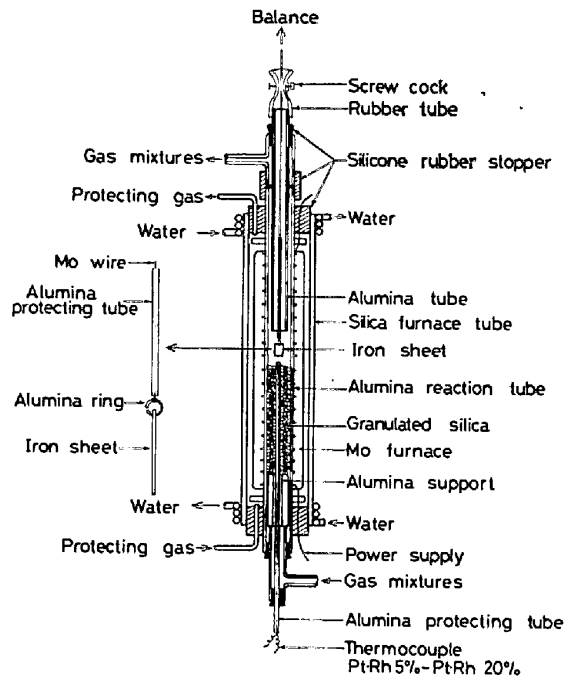


Fig. 2. Molybdenum-wound resistance furnace.

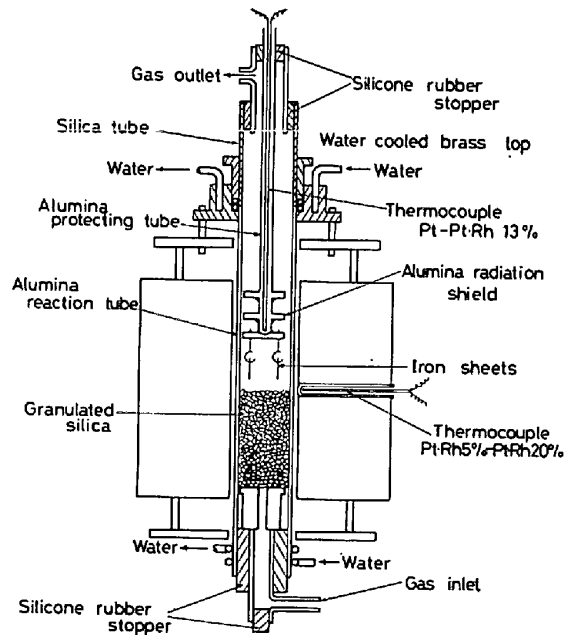


Fig. 3. SiC resistance furnace.

Pt-Rh20% 熱電対を検出端として、 $\pm 3^\circ\text{C}$  以内で自動制御した。炉内の温度分布は、垂直方向に 25 mm の範囲で  $\pm 2^\circ\text{C}$  の均熱帯が得られた。

実験は、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1435^\circ\text{C}$ 、 $1470^\circ\text{C}$  および  $1495^\circ\text{C}$  の4種の温度で行ったが、 $1400^\circ\text{C}$  と  $1435^\circ\text{C}$  における実験の一部については、縦型 SiC 抵抗炉 (Fig. 3) を使用した。この炉の場合も、原理的にはモリブデン抵抗炉と同じであるが、反応管は 35 mm I.D.  $\times$  800 mm のアルミナ管であり、その上部に透明石英管 (35 mm I.D.

×300 mm) を、実験終了後の試料引き上げの際の冷却をかねた真鍮製フランジで接続した。

温度調節は、炉体側部から挿入した熱電対 (Pt-Rh 5%-Pt-Rh 20%) により行い、±1°C 以内に自動制御した。これにより、35 mm の範囲で ±1°C の均熱帯を得ることができた。

3.2 使用材料

反応管や熱電対用保護管としては、いずれも高アルミナ質 (99.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のものを使用した。

純鉄試料としては、分光分析用 Johnson Matthey (99.99%Fe) のものを使用し、これを冷間圧延により 25×10×0.3 mm の薄片にし、実験に供した。

充填した石英は、不透明石英を 25~30 メッシュに粉碎したものであり、濃塩酸および蒸留水で洗浄後、120°C で 24 h 乾燥させて使用した。

H<sub>2</sub>-Ar 混合ガスは、H<sub>2</sub> および Ar とともに市販のボンベづめのものを用いて、あらかじめ所定の水素分圧になるようにボンベに充填したものである。

3.3 実験方法

混合ガスによる置換を完全にするため、まず炉内を真空ポンプにより 10Pa (8×10<sup>-2</sup> mmHg) 程度に排気し、ガスもれのないことをたしかめた後、H<sub>2</sub>-Ar 混合ガスを炉内に導入する。炉内圧力を大気より約 600Pa (4.5 mm Hg) 高く保ち、炉を昇温する。所定温度に達したら、炉の上部より Pt-Pt-Rh 13% 熱電対を挿入し、正確に反応温度に設定し、自動温度調節装置を作動させる。ついで、温度設定に用いた熱電対を炉から引き出し、試料をアルミナリングとモリブデン線で作るして炉内均熱帯にセットする。

反応の平衡達成は、実験中は熱天秤による試料の重量変化の測定により、また反応後の試料については、E P MA による試料断面の珪素濃度分布の測定、ならびに珪素濃度の時間変化により確かめた。平衡達成に要する時間は、1400°C で 48 h、1435°C で 40 h、1470°C で 25~30 h、1495°C で 15~20 h であつた。実際には念のため、これ以上の時間をかけて実験を行った。

混合ガス中の水素分圧は、実験中しばしばガスクロマトグラフにより分析した。試料中の珪素濃度は、JIS 標準化学分析法 (JIS-G 1212) の重量分析法により定量した。その際に、同一試料をふたつに分断してそれぞれを分析し、珪素の偏析がないことを確かめた。

反応(2)の平衡定数 K<sub>2</sub> を決定するため、1560°C の溶鉄についても測定を行った。この場合の測定装置、方法は前報<sup>1)</sup>に詳しいが、水平炉を使用した点以外は、固体鉄に関する平衡測定とほぼ同様である。

4. 結果および考察

4.1 平衡定数の決定

本実験方法により決定される珪素の活量の信頼性を左右するものは、測定精度とならんで反応(2)の平衡定数 K<sub>2</sub> の値である。たとえば、反応(2)の ΔG° の値に 3000 J の差があれば、1400°C において log γ<sub>Si</sub> に約 0.1 の差を生ずることになる。この平衡定数の値は多くの研究者により直接あるいは間接的に決定されているが、後に述べるように必ずしも十分な一致を示しているとは言えない。そこで本研究では、つぎのようにして K<sub>2</sub> を決定した。式(3)の対数をとると次式が得られる。

$$\log K_2 = \log K'_2 + \log \gamma_{Si} \dots \dots \dots (5)$$

$$K'_2 = X_{Si} / P_{H_2}$$

ただし、X<sub>Si</sub> は珪素の原子分率であり、γ<sub>Si</sub> は純粋な珪素を標準状態にとつた場合の珪素の活量係数である。珪素の無限希薄溶体においては、γ<sub>Si</sub> = γ<sub>Si</sub><sup>0</sup> となり、式(5)は

$$\log K_2 = \log K'_2(X_{Si}=0) + \log \gamma_{Si}^0 \dots \dots \dots (6)$$

となる。

Table 1. Experimental results in liquid iron-silicon alloy at 1560°C.

$\frac{P_{H_2} \text{ (Pa)}}{101325}$	X <sub>Si</sub>	$\frac{P_{H_2} \text{ (Pa)}}{101325}$	X <sub>Si</sub>
0.035	0.0249*	0.175	0.0699*
0.040	0.0271*	0.288	0.103
0.050	0.0317*	0.294	0.0982
0.062	0.0400*	0.369	0.114
0.070	0.0445*	0.545	0.134
0.073	0.0464*	0.561	0.139
0.097	0.0510*	0.612	0.147
0.107	0.0542*	0.940	0.175
0.117	0.0635	1.00	0.173
0.159	0.0691		

\* Previous work<sup>1)</sup>

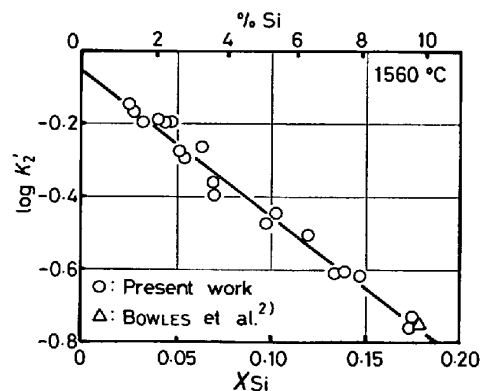


Fig. 4. Relationship between K'<sub>2</sub> and atomic fraction of silicon in the reaction, SiO(g) + H<sub>2</sub>(g) = Si + H<sub>2</sub>O(g) K'<sub>2</sub> = X<sub>Si</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>

Table 1 および Fig. 4 に 1560°C の溶鉄に関する測定結果を示す. 図のように  $\log K_2$  と  $X_{Si}$  との間には良好な直線関係が成立し, これより,

$$\log K_2 (X_{Si}=0) = -0.06 (\pm 0.03)$$

$$\epsilon_{Si}^{Si} = 9.1 (\pm 2.8); X_{Si} < 0.18 \dots\dots\dots (7)$$

が得られ, また, 本実験結果と BOWLES et al.<sup>2)</sup> の測定結果とは, きわめてよく一致している.

相互作用母係数  $\epsilon_{Si}^{Si}$  については, 従来から多くの報告<sup>3)</sup>があり, 一般に受け入れられている  $\epsilon_{Si}^{Si} = 13$  よりやや小さい. しかし, SCHWERDTFEGER and ENGELL<sup>4)</sup> および FRUEHAN<sup>5)</sup> は 1600°C においてそれぞれ 9.3, 9.8 と報告しており, また HULTGREN et al.<sup>6)</sup> は 1600°C で  $\epsilon_{Si}^{Si}$  として 8 程度の値を推奨している. 本実験結果はこれらの値とよく一致する.

$\log \gamma_{Si}$  についても多くの研究者により報告されているが<sup>3)</sup>, ここでは WOOLLEY and ELLIOTT<sup>7)</sup> により詳細に検討された値を用いた. 彼らによれば, 珪素の溶鉄中への溶解の自由エネルギー変化は

$$Si(l) = \underline{Si}(\%)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln(0.5585 \gamma_{Si} / 28.086)$$

$$= -131\,500 - 17.2T \text{ (J/g-atom)} \dots\dots\dots (8)$$

であり, 1560°C では  $\log \gamma_{Si}$  として -2.95 を得る. この値と式(7)の  $\log K_2 (X_{Si}=0) = -0.06$  より, 反応(2)の平衡定数ならびに自由エネルギーは

$$\log K_2 = -3.01 \quad (1560^\circ\text{C})$$

$$\Delta G_2^\circ = 105\,600 \text{ J/mol (1560}^\circ\text{C)} \dots\dots\dots (9)$$

となる.

つぎに温度の影響を知るため, エントロピー変化を次の手順で決定した. KUBASCHEWSKI et al.<sup>8)</sup> は, SiO ガスの標準エントロピー  $S_{298} = 211.5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  を用いて, 次の反応の自由エネルギーを求めている.

$$Si(s) + SiO_2(s) = 2SiO(g)$$

$$\Delta G^\circ = 709\,600 + 54.0T \log T - 520.1 \text{ (J/mol)}$$

$$\dots\dots\dots (10)$$

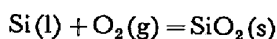
(25~1427°C)

これを 1200~1600°C の範囲で線形で近似すると,  $\pm 200 \text{ J}$  の誤差で次式のようなになる. 珪素の融点 1413°C 以上についてはもちろん外挿値を与える.

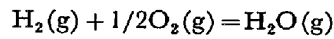
$$\Delta G^\circ = 670\,530 - 322.7T \text{ (J/mol)}$$

$$(1200 \sim 1600^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (11)$$

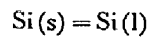
これと, SiO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の生成自由エネルギー, ならびに珪素の溶融自由エネルギー変化に関する数値とを組み合わせれば, 反応(2)のエントロピー変化が決定できる.



$$\Delta G^\circ = -947\,700 + 198.74T \text{ (J/mol)}^9) \dots\dots\dots (12)$$



$$\Delta G^\circ = -251\,900 + 58.32T \text{ (J/mol)}^9) \dots\dots\dots (13)$$



$$\Delta G^\circ = 50\,670 - 30.04T \text{ (J/mol)}^9) \dots\dots\dots (14)$$

これらの値から, 純粋液体珪素を標準状態にとるとき, 反応(2)のエントロピー変化は 105.3 J/K·mol となる. この値と, 式(9)の 1560°C における  $\Delta G_2^\circ$  より, 反応(2)の  $\Delta G_2^\circ$  は

$$SiO(g) + H_2(g) = Si(l) + H_2O(g)$$

$$\Delta G_2^\circ(\text{liq. Si}) = -87\,400 + 105.3T \text{ (J/mol)}$$

$$\dots\dots\dots (15)$$

となる. また, 純粋固体珪素を標準状態にとつた場合の  $\Delta G_2^\circ$  は,

$$SiO(g) + H_2(g) = Si(s) + H_2O(g)$$

$$\Delta G_2^\circ(\text{sol. Si}) = -138\,070 + 135.3T$$

$$\text{(J/mol)} \dots\dots\dots (16)$$

となる.

これらの値を, 他の研究者の報告と比較すると, Fig. 5 となる. 本研究の結果は, BOWLES et al.<sup>2)</sup>, KUBASCHEWSKI et al.<sup>8)</sup>, および JANAF<sup>10)</sup> の値とよい一致を示している.

### 4.2 固体鉄中の珪素の活量係数

固体鉄に関する測定結果を Fig. 6 に示す. 図中の黒丸および黒四角は, SiC 抵抗炉による結果を示すが, モリブデン抵抗炉による結果と非常によく一致していることがわかる. この結果から求まる見かけの平衡定数  $K_2' =$

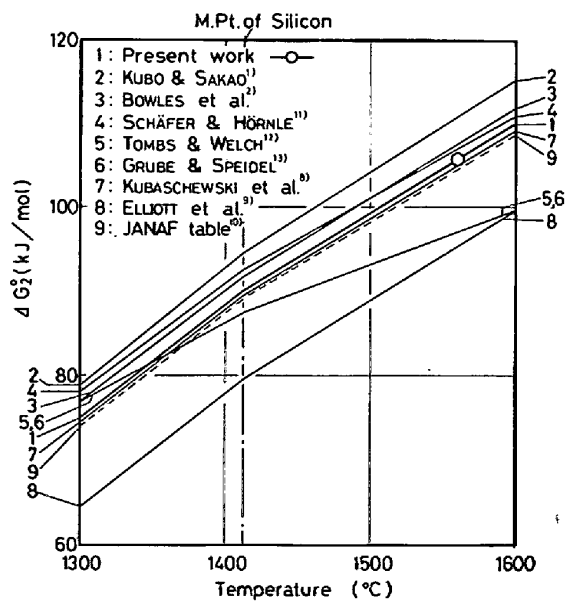


Fig. 5. Standard free energy change of the reaction, SiO(g) + H<sub>2</sub>(g) = Si(l, s) + H<sub>2</sub>O(g).

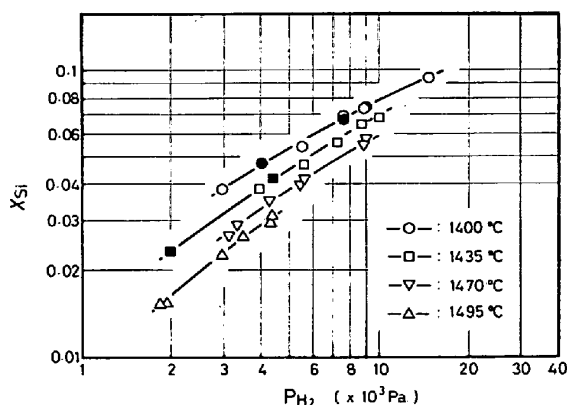


Fig. 6. Experimental results in solid iron-silicon alloy.  
White open symbol; Mo furnace  
Black filled symbol; SiC furnace

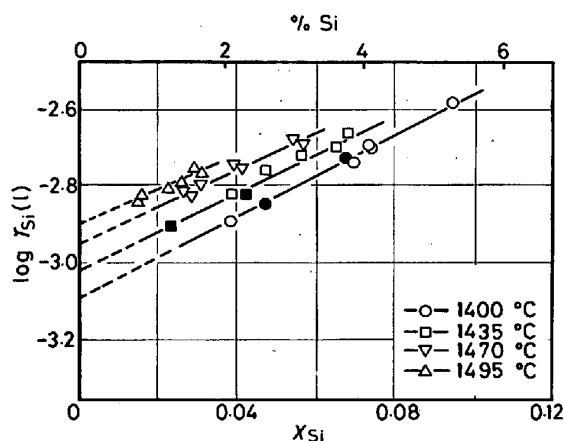


Fig. 7. Activity coefficients of silicon in solid iron.  
Standard state : pure liquid silicon  
White open symbol; Mo furnace  
Black filled symbol; SiC furnace

$X_{Si}/P_{H_2}$  と、前節で決定した反応(2)の平衡定数  $K_2$  とから、式(5)の関係により、固体鉄中の珪素の活量係数  $\gamma_{Si}$  が計算される。Fig. 7は、純粋液体珪素を標準状態にとつた場合の珪素の活量係数  $\gamma_{Si}(l)$  の対数を  $X_{Si}$  に対してプロットしたものである。図より明らかなように、 $\log \gamma_{Si}(l)$  は  $X_{Si}$  に対して良好な直線関係を示す。これより

$$\log \gamma_{Si}(l) = (-5.87 \times 10^3/T + 0.42) + (2.34 \times 10^4/T - 8.67) X_{Si} \quad \dots\dots (17)$$

(1400~1495°C)

が得られる。また、純粋固体珪素を標準状態にとつた場合の活量係数  $\gamma_{Si}(s)$  は、次式で表わされる。

$$\log \gamma_{Si}(s) = (-3.23 \times 10^3/T - 1.15) + (2.34 \times 10^4/T - 8.67) X_{Si} \quad \dots\dots (18)$$

(1400~1495°C)

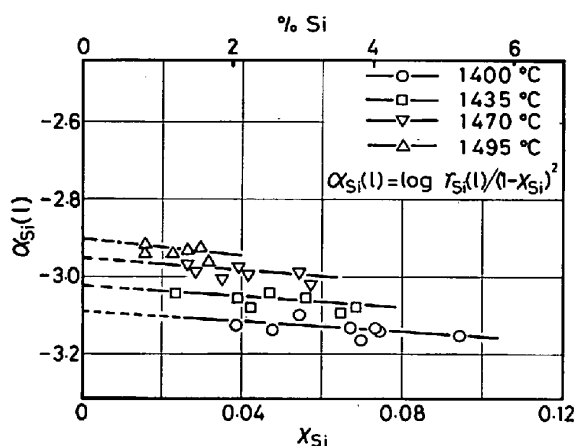


Fig. 8.  $\alpha$ -functions of silicon in solid iron.  
Standard state : pure liquid silicon

これら2式が各実験温度において適用できる珪素濃度範囲は次のとおりである。

$$1400^\circ\text{C}; X_{Si} < 0.11, \quad 1435^\circ\text{C}; X_{Si} < 0.09, \\ 1470^\circ\text{C}; X_{Si} < 0.07, \quad 1495^\circ\text{C}; X_{Si} < 0.05$$

さらに、 $\gamma_{Si}(l)$  について、 $\alpha_{Si}(l) = \log \gamma_{Si}(l)/(1-X_{Si})^2$  と  $X_{Si}$  との関係調べてみると Fig. 8 のようになる。図のように、 $\alpha$  関数をとつても  $X_{Si}$  との間には良好な直線関係が成立する。これより

$$\alpha_{Si}(l) = \log \gamma_{Si}(l)/(1-X_{Si})^2 \\ = (-5.87 \times 10^3/T + 0.42) + (2.04 \times 10^4/T - 12.79) X_{Si} \quad \dots\dots (19)$$

が得られる。また、 $\gamma_{Si}(s)$  に関する  $\alpha$  関数についても同様に、

$$\alpha_{Si}(s) = \log \gamma_{Si}(s)/(1-X_{Si})^2 \\ = (-3.23 \times 10^3/T - 1.15) + (2.73 \times 10^4/T - 16.87) X_{Si} \quad \dots\dots (20)$$

なる実験式が得られる。

これら式(17)~(20)の実験式と実測値との標準偏差をとり比較してみたが、 $\log \gamma_{Si}$  ならびに  $\alpha$  関数のいずれをとつた場合も、ほぼ同程度の大きさであった。

$\ln \gamma_{Si}$  を WAGNER<sup>14)</sup>の理論にしたがつて展開すると、 $\ln \gamma_{Si} = \ln \gamma_{Si}^0 + \epsilon_{Si}^I \cdot X_{Si} + \frac{1}{2} \epsilon_{Si}^{II} \cdot X_{Si}^2 + \dots$  となる。 $\gamma_{Si}^0$  や  $\epsilon_{Si}^I$  などは、上記の式(17), (18)あるいは式(19), (20)よりそれぞれ求まるが、両グループの標準偏差にほとんど差がないこと、式(17), (18)の方が計算を行う際に、より簡単で実用的であることを考慮して、ここでは式(17), (18)より求めた。

したがって、無限希薄における珪素の活量係数は、

$$\log \gamma_{Si}^0(l) = -5.87 \times 10^3/T + 0.42 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (21)$$

$$\log \gamma_{Si}^0(s) = -3.23 \times 10^3/T - 1.15$$

$$(1400 \sim 1495^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (22)$$

となる。また、式(21)、(22)より、珪素の固体鉄 (bcc) 中への溶解の自由エネルギー変化は、それぞれ

$$\begin{aligned} \text{Si}(l) &= \text{Si}(\%, \text{ in bcc iron}) \\ \Delta G^\circ(\%, l) &= RT \ln (0.5585 \gamma_{\text{Si}}^\circ(l) / 28.086) \\ &= -112500 - 24.56T \quad (\text{J/g-atom}) \quad \dots\dots (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Si}(s) &= \text{Si}(\%, \text{ in bcc iron}) \\ \Delta G^\circ(\%, s) &= RT \ln (0.5585 \gamma_{\text{Si}}^\circ(s) / 28.086) \\ &= -61900 - 54.60T \quad (\text{J/g-atom}) \quad \dots\dots (24) \end{aligned}$$

となる。

珪素の相互作用母係数  $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  は次式で表され、

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 5.39 \times 10^4 / T - 19.97 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C}) \quad \dots\dots (25)$$

そのエンタルピーおよびエントロピー項<sup>15)</sup>は、それぞれ

$$\eta_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 448100 \quad \text{J/g-atm} \quad \dots\dots (26)$$

$$\sigma_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 166.0 \quad \text{J/K} \cdot \text{g-atom} \quad \dots\dots (27)$$

となる。なお、式(25)の有効珪素濃度範囲は、式(17)、(18)と同じである。相互作用助係数は、SCHENCK, FROHBERG and STEINMETZ<sup>16)</sup>による関係式より

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 465/T - 0.177 \quad (1400 \sim 1495^\circ\text{C})$$

となる。

式(25)によれば、 $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0$  となる温度は 2700K である。これは、LUPIS and ELLIOTT<sup>17)</sup>が定義した特性温度に相当するが、彼らは一般の金属溶液において、特性温度が  $3000 \pm 1000\text{K}$  の範囲にあると論じており、本研究結果はこれとよく一致する。

4.3 他の研究結果との比較

溶鉄中の珪素の活量に関しては、従来多くの研究結果が報告されているが、固体鉄中の珪素の活量についての報告はきわめて少ない。

SAKAO and ELLIOTT<sup>18)</sup>は、1100~1370°C においてつぎのような電池を用いた起電力測定法により、bcc 鉄中の珪素の活量を測定し、つぎの結果を得た。

$$\begin{aligned} \text{Mo, Si}(s) | \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} | \text{Si-Fe}(s), \text{Mo} \\ \log \gamma_{\text{Si}}(s) &= 1.19 - 7070/T + (-6.30 + 18300/T) X_{\text{Si}} \\ &(1100 \sim 1370^\circ\text{C}, 0.028 < X_{\text{Si}} < 0.084) \end{aligned}$$

また藤澤、今岡、坂尾<sup>9)</sup>は、Fe-Mn-Si 系鉄基合金の固液分配平衡を測定し、固液平衡温度(約 1527°C)における δ-鉄 (bcc) 中の珪素の活量係数および相互作用母係数として

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Si}}^\circ(s) &= -6.83 \\ \epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} &= 10.4 \quad (X_{\text{Si}} < 0.03) \end{aligned}$$

を得た。

本研究結果と、これら従来の研究結果とを比較すると、Fig. 9 および Fig. 10 のようになる。γ<sub>Si</sub><sup>0</sup>(s) に関して

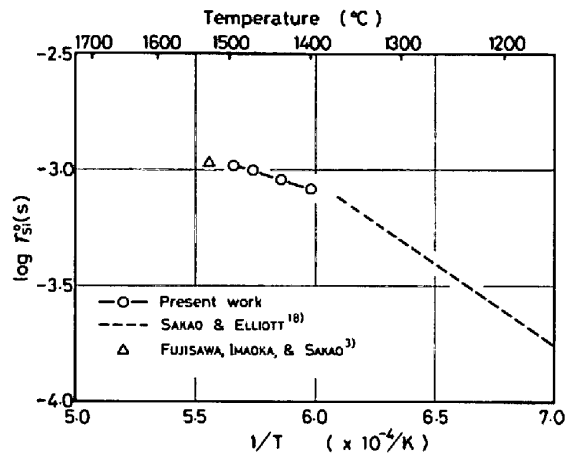


Fig. 9. Relation between log γ<sub>Si</sub><sup>0</sup>(s) and reciprocal temperature.

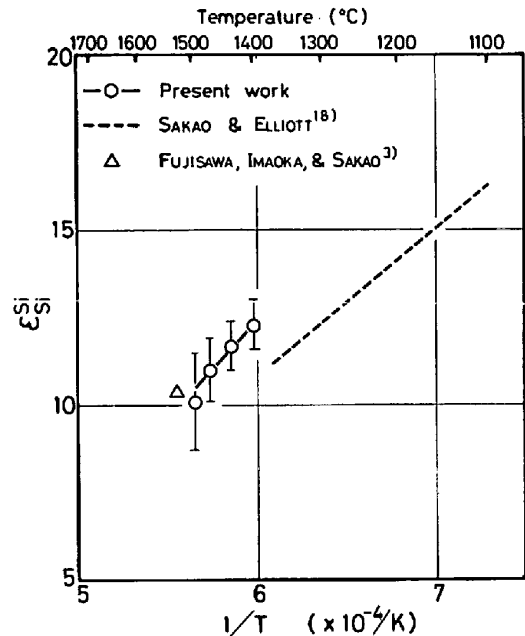


Fig. 10. Relation between ε<sub>Si</sub><sup>Si</sup> and reciprocal temperature.

は、その温度依存性については、本研究結果と SAKAO and ELLIOTT の結果との間に若干の違いがあるものの、その絶対値としてはよく一致しているものといえよう。溶鉄中の珪素の相互作用母係数  $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  に関しては、測定者間のばらつきが非常に大きい ( $\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 8 \sim 37$ ) ことが知られている<sup>9)</sup>。これと比較すると、Fig. 10 に示した3つの研究結果は、測定方法が異なるにもかかわらず、相互に非常によく一致している。

5. 結 言

H<sub>2</sub>-SiO-H<sub>2</sub>O 混合ガスと固体鉄 (bcc) との化学平衡を、1400°C ( $X_{\text{Si}} < 0.11$ ), 1435°C ( $X_{\text{Si}} < 0.09$ ), 1470°C

C( $X_{Si} < 0.07$ ), および  $1495^{\circ}\text{C}$  ( $X_{Si} < 0.05$ ) において測定し, 固体鉄中の珪素の活量係数を決定した.

珪素の無限希薄溶体における活量係数  $\gamma_{Si}^{\circ}$  は, 純粋液体珪素を活量の標準状態にとつた場合には

$$\log \gamma_{Si}^{\circ} (l) = -5.87 \times 10^3/T + 0.42$$

(1400~1495°C)

純粋固体珪素をとつた場合には

$$\log \gamma_{Si}^{\circ} (s) = -3.23 \times 10^3/T - 1.15$$

(1400~1495°C)

となつた.

また, 珪素の相互作用母係数および助係数は

$$\epsilon_{Si}^{\circ} = 5.39 \times 10^4/T - 19.97 \quad (1400 \sim 1495^{\circ}\text{C})$$

$$\epsilon_{Si}^{\circ} = 465/T - 0.177 \quad (1400 \sim 1495^{\circ}\text{C})$$

となつた.

### 文 献

- 1) 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 54(1968), p. 314
- 2) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD, and F. D. RICHARDSON: JISI, 202 (1964), p. 113
- 3) 藤澤敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 196
- 4) K. SCHWERDTFEGER and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 533
- 5) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1(1970), p. 865
- 6) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, (1973), ASM

- 7) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1872
- 8) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., (1967), [Pergamon Press]
- 9) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1(1960). [Addison-Wesley] J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963) [Addison-Wesley]
- 10) JANAF Thermochemical Tables: Aug. 1965, The Thermal Research Laboratory, Dow Chemical Company, Midland, Michigan
- 11) H. SCHÄFER and R. HÖRNLE: Z. anorg. allg. Chem., 263(1950), p. 261
- 12) N. C. TOMBS and A. J. E. WELCH: JISI, 172 (1952), p. 69
- 13) G. GRUBE and H. SPEIDEL: Z. Elektrochem., 53 (1949), p. 339
- 14) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952), [Addison-Wesley]
- 15) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Acta Met., 14(1966), p. 529
- 16) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 671
- 17) C. H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 130
- 18) H. SAKAO and J. F. ELLIOTT: Met. Trans., 6A (1975), p. 1849