

## 溶鉄中の Si の活量\*

久 保 昭 夫\*\*・坂 尾 弘\*\*\*

## Activity of Silicon in Liquid Iron

Akio KUBO and Hiroshi SAKAO

## Synopsis:

The activity of silicon in liquid iron has been studied at 1560°C by mean of the equilibrium,  
 $\text{SiO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} = [\text{Si}] + \text{H}_2\text{O(g)}$ .

At concentrations up to  $N_{\text{Si}}=0.07$  in Fe-Si System, the slope  $d \ln \gamma_{\text{Si}}/dN_{\text{Si}}$  has a constant value of  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{I})}=12$ .

By use of free energy of formation of silica determined by Bowles et al. at high temperature, the activity coefficient  $\gamma_{\text{Si}}^\circ$  at infinite dilution of silicon has been derived, and  $\gamma_{\text{Si}}^\circ$  is  $8.7 \times 10^{-4}$ .

At concentrations up to  $N_{\text{V}}=0.05$  in Fe-Si-V System, interaction parameter  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})}$  has a value of 5.3.

(Received 15 Dec. 1967)

## 1. 緒 言

溶融 Fe 合金の Si による脱酸反応の平衡関係を系統的に表現するためには、まず合金中の Si の活量を明らかにする必要がある。従来の文献によれば、溶鉄中の Si に対する X 成分の相互作用パラメーター  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{X})}$  あるいは  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{X})}$  の値は、X が C, O などの半金属、非金属元素の場合には、ある程度正確な値に定まつてきた。しかし Si の影響については文献の数は多いが、必ずしもよい一致を示しているとはいえない。また金属元素については、測定結果は少なくないが、値の正確さの点からは疑問なものが多い。

著者らの研究目的は最終的には Si による脱酸平衡の体系づけにあるが、本研究はこの研究の一部として、現在未知あるいは不正確な  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{X})}$  の値を明らかにしようとするものである。

## 2. 測定法の検討

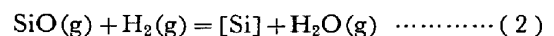
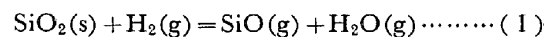
溶鉄中の Si の活量は、これまで多くの研究者により種々の方法で測定されており、これらを大別するとつぎのようになる。

- (a) 溶融 Fe-Ag 両相間の Si の分配平衡の測定
- (b) 溶融 Fe-SiO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスとの反応の平衡測定
- (c) Fe-Si 合金を構成要素とする電池の起電力の測定
- (d) 溶融 Fe-Si 合金の蒸気圧測定
- (e) 溶鉄と SiO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスとの反応の平衡測定

これらの方法はそれぞれ特色があり対象に応じて選択する必要がある。本研究の目的に対しては方法(a)~(d)は適当ではないと考えられる。その理由は(a)および(c)は低 Si 濃度における測定精度が十分でないこと、(b)は Si 濃度の増加とともに副次的に生成する SiO の影響による誤差をさけられないこと、(d)は合金元素の影響を測定する場合には不利であることによる。

最後の方法(e)は BOWLES, RAMSTAD and RICHARDSON<sup>1)</sup>により開発されたもので、Si および合金元素の比較的広い濃度範囲にわたる測定が容易に実施できるといふ特徴を有する。したがって本研究では測定法としてこれを採用することにした。

この方法では、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 SiO および H<sub>2</sub>O を発生させ、これら 3 種類のガスを溶鉄上に導き反応(2)により溶鉄に Si を吸収させ平衡に到達させる。反応(1)における  $p_{\text{SiO}}=p_{\text{H}_2\text{O}}$  の条件により反応(2)の平衡定数はつぎのようになる。

$$K = a_{\text{Si}}/p_{\text{H}_2} \cdots \cdots (3)$$

したがって溶鉄と平衡する気相中の  $p_{\text{H}_2}$  のみを測定することにより  $a_{\text{Si}}$  を決定できる。

この測定で特に注意すべきはつぎの点である。

\* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

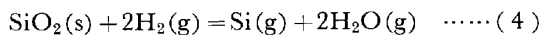
昭和42年12月日受付

\*\* 名古屋大学工学部

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

- (a) 反応(1)以外の副反応の影響を無視しうること  
 (b) 反応(1)により生成した3種のガスが溶鉄上にいたる間に熱拡散をおこさないこと

(a)については考えられる反応は



であり、問題は生成する  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  が反応(1)における  $\text{P}_{\text{SiO}} = \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  の条件をみだすことである。これについては、たとえば、 $1560^\circ\text{C}$ ,  $\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  の条件で試算すると反応(4)により生成する  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  は  $10^{-5} \text{ mmHg}$  の程度で反応(1)による  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \text{ mmHg}$  に対して十分無視できる。

(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等しくすることにより解決できる。

なお反応(1)が平衡に達しているかどうかは  $\varepsilon_{\text{Si}}^{(\text{X})}$  のみを求める場合には必要条件とはならない。

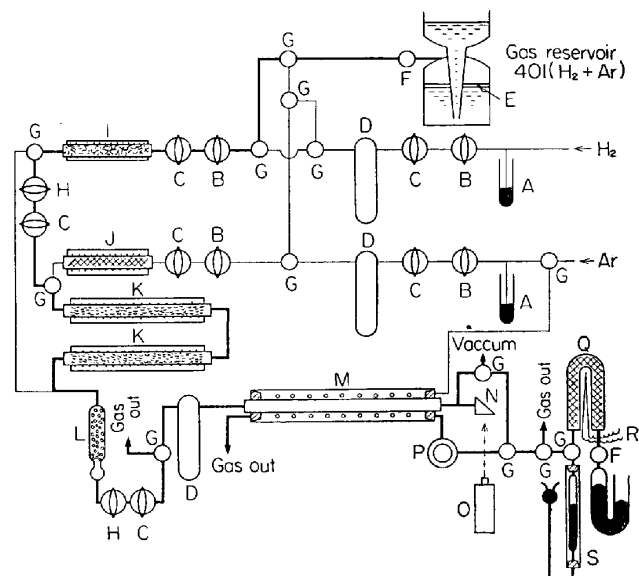
### 3. 実験

#### 3.1 実験装置

装置は、 $\text{H}_2$ -Ar 混合ガス溜 (40 l), ガス精製装置, Mo 反応炉および混合ガスの分析装置よりなる。その概略を Fig. 1 に、また反応炉を Fig. 2 に示す。

Mo 炉は  $0.6 \text{ mm}$  径、約  $10 \text{ m}$  の Mo 線を巻いた内径  $23 \text{ mm}$ 、長さ  $650 \text{ mm}$  のアルミナ炉芯管(G)と内径  $42 \text{ mm}$ 、長さ  $600 \text{ mm}$  の石英管(D)の2重管になっており、両者の間隙はシリコン・ゴム栓(B)により気密にたもたれる。シリコン・ゴム栓には電源端子および Mo 線保護ガスの出入口が設けてあり、平衡実験に使用した排ガスを両管の間に通すようにしてある。

炉内は内径  $15 \text{ mm}$ 、長さ  $300 \text{ mm}$  のアルミナ保護管(M)、アルミナボート(J)を入れる内径  $8 \text{ mm}$ 、長さ  $100 \text{ mm}$  のアルミナ反応管(K)およびこの反応管に接続



- |                           |                                    |                                      |
|---------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| A. Hg-trap                | H. Silica gel                      | O. Two color optical pyrometer       |
| B. Soda asbestos          | I. Pt asbestos $300^\circ\text{C}$ | P. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{C})$ |
| C. $\text{P}_2\text{O}_5$ | J. Cu net $450^\circ\text{C}$      | Q. $\text{CuO } 390^\circ\text{C}$   |
| D. Flow meter             | K. Mg chip $600^\circ\text{C}$     | R. Thermocouple                      |
| E. Liquid paraffin        | L. Gas mixer                       | S. Gas burette                       |
| F. Two-way cock           | M. Mo furnace                      |                                      |
| G. Three-way cock         | N. Prism                           |                                      |

Fig. 1. Experimental apparatus.

して緊密に一端をはめこんだ内径  $5 \text{ mm}$ 、長さ  $300 \text{ mm}$  のアルミナ管(L)からなっている。アルミナ反応管(K)は中心より2室にわかれ、ガス入口側が  $\text{SiO}_2$  室、出口側が試料室になっている。試料は長さ  $40 \text{ mm}$  の半円筒状のボート(J)に3箇所までならべて入れることができる。

反応温度は  $\text{Pt-Rh}(5\%)$ - $\text{Pt-Rh}(20\%)$  熱電対により補正した2色温度計または光高温計で試料表面を測定する。温度調節は自動制御により  $\pm 1^\circ\text{C}$  まで可能であり実験中の温度の変動は2色温度計では検出できない程度である。水平方向の温度分布は  $40 \text{ mm}$  の範囲で  $3^\circ\text{C}$  以

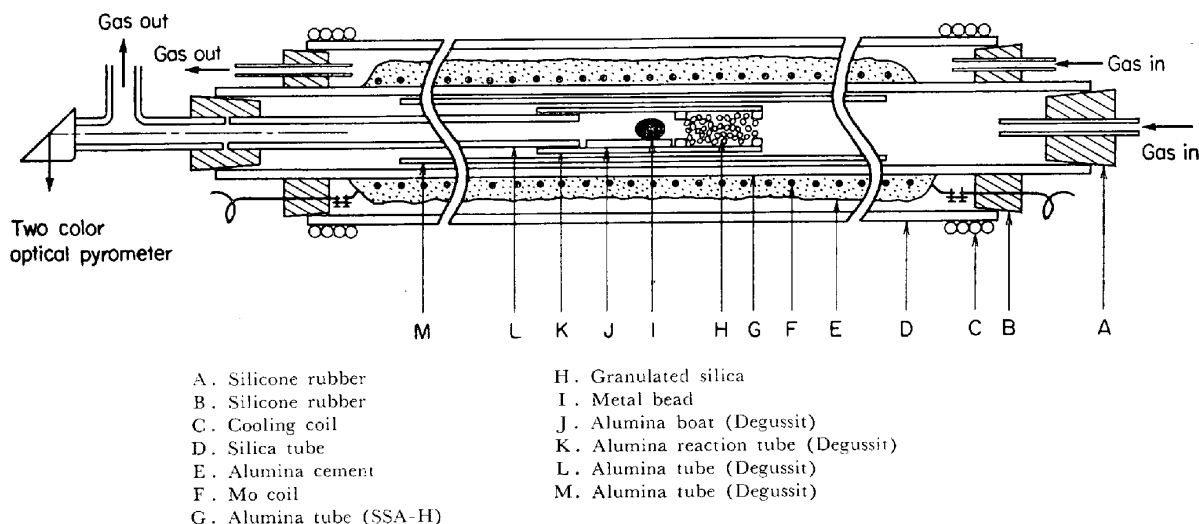


Fig. 2. Reaction furnace.

内である。

H<sub>2</sub>-Ar 混合ガスの分析は、反応後のガス約 20 ml をガス・ビューレットに採取し、一定温度 (390±1°C) に加熱した酸化銅管内をくりかえし通し、H<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>O に酸化する方法により行なう。P<sub>H<sub>2</sub></sub> の最大測定偏差は±3%である。

### 3.2 使用材料

アルミナ炉芯管(G)には SSA-H(95%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用い、アルミナポート(J)、アルミナ保護管(M)、反応管(K)およびアルミナ管(L)にはいずれも Degssit (99.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いた。

金属試料としては、Fe は Johnson Matthey (99.99%Fe), Si は 99% 以上, V は 99.5% 以上の市販試薬級のものをを用いた。

SiO<sub>2</sub> は石英を 25~35 メッシュに粉碎し、濃塩酸および蒸留水で洗滌後 120°C で 24hr 乾燥したものを用いた。

### 3.3 実験方法

0.3~0.8 g の純鉄あるいは Fe-V 合金の表面に疵をつけ、その中に平衡組成に近い量の Si を入れ、ポートにのせ SiO<sub>2</sub> とともに反応管に入れて炉内にセットする。炉内の混合ガスによる置換を完全にするため、真空ポンプにより 10<sup>-1</sup> mmHg 程度に排気しガスもれのないことをたしかめた後、ガス溜中の混合ガス組成に近い H<sub>2</sub> および Ar ガスをボンベより炉内に導入する。炉内圧を大気圧より約 5 mmHg 高くたもち炉を昇温する。約 1000°C に達したとき、あらかじめ調整しておいた H<sub>2</sub>-Ar 混合ガスにきりかえ、Fig. 1 の太線の経路を通し流量を 100 ml/min に調節する。約 30 min 後に実験温 (1560°C) に達し、それから 3~4hr 一定温度にたもち平衡に到達させる。この間に数回反応ガスの分析を行なう。反応終了後混合ガスを約 500 ml/min の Ar ガスにきりかえ試料を冷却する。凝固に要する時間は約 5 min である。室温に冷却後試料を取出し、表面を軽くやすりで磨き Si および V の分析を行なう。Si の定量は JIS による吸光光度法、V は JIS による硫酸第 1 鉄滴定法により行ない、分析誤差はいずれも±2%以内であった。なお試料の偏析は分析誤差の範囲にある。

## 4. 溶鉄中の Si の活量

### 4.1 実験結果

平衡達成に要する時間ならびに平衡 Si 濃度におよぼすガス流量の影響を調べるため、1560°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1atm の条件で 2 hr 反応させ、Si 濃度を両側から平衡に近づける実験を行なった。Fig. 3 にその結果を示す。図か

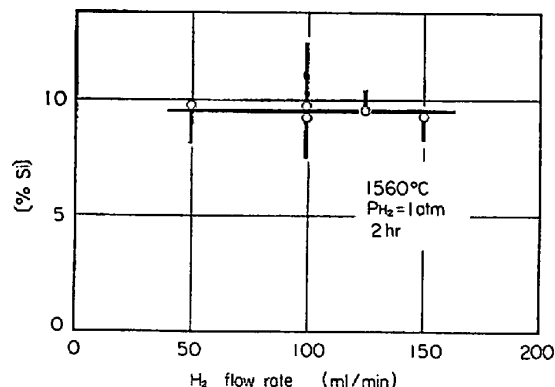


Fig. 3. Relation between [%Si] and H<sub>2</sub> flow rate; the tails to the points indicate the changes of the silicon concentrations during each experiment.

Table 1. Experimental results in Fe-Si system.

| Heat No. | P <sub>H<sub>2</sub></sub> | N <sub>Si</sub> | $K' = \frac{N_{Si}}{P_{H_2}}$ | ln K'   |
|----------|----------------------------|-----------------|-------------------------------|---------|
| H-32     | 0.175                      | 0.0699          | 0.399                         | -0.9189 |
| H-33     | 0.107                      | 0.0542          | 0.507                         | -0.6794 |
| H-34     | 0.097                      | 0.0510          | 0.526                         | -0.6425 |
| H-35     | 0.073                      | 0.0464          | 0.636                         | -0.4525 |
| H-36     | 0.040                      | 0.0271          | 0.678                         | -0.3887 |
| H-37     | 0.070                      | 0.0445          | 0.636                         | -0.4525 |
| H-38     | 0.035                      | 0.0249          | 0.711                         | -0.3411 |
| H-39     | 0.062                      | 0.0400          | 0.645                         | -0.4385 |
| H-57     | 0.050                      | 0.0317          | 0.634                         | -0.4558 |

ら明らかなように流量が 50~150 ml/min の範囲では、Si 濃度は流量に無関係に一定値 9.5% を示す。この値は同じ条件における BOWLES, et al.<sup>1)</sup>の結果とほとんど一致する。これにより以後の実験では 100 ml/min の流量で測定を行なった。

また平衡達成に要する時間については、0.5 g の純鉄から出発した試料では Si 濃度は 4.5% であったが、あらかじめ適当に Si を配合した試料では 2 hr で十分平衡に達することがわかった。以後の実験では Si を適当に配合し、反応を 3~4hr 行なわせた。

Table 1 に 1560°C における測定結果を示す。

### 4.2 計算

溶鉄中の Si の活量の基準を液体純 Si にとり、活量係数を  $\gamma_{Si}$ , モル分率を  $N_{Si}$  とすると、(3)式より

$$\ln N_{Si}/P_{H_2} = -\ln \gamma_{Si} + \ln K \quad (5)$$

(5)式において見かけの平衡定数を  $K' = N_{Si}/P_{H_2}$  とし、 $\ln \gamma_{Si}$  を WAGNER<sup>2)</sup>の理論にしたがつて展開すると

$$\begin{aligned} \ln K' &= -\ln \gamma_{Si} + \ln K \\ &= -(\epsilon_{Si}^{(Si)} \cdot N_{Si} + \frac{1}{2} \epsilon_{Si}^{(Si-Si)} \cdot N_{Si}^2 + \dots) \\ &\quad + \ln K - \ln \gamma_{Si}^0 \quad (6) \end{aligned}$$

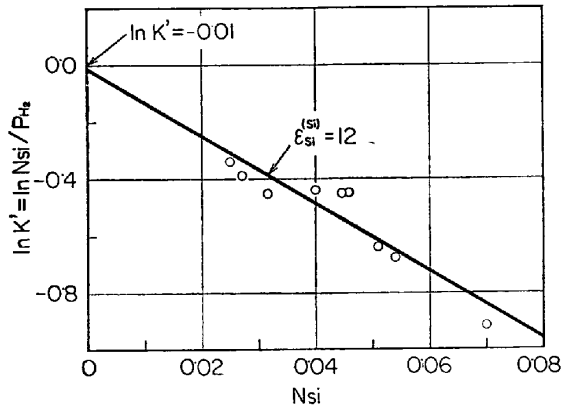


Fig. 4. Relation between  $\ln K'$  and  $N_{Si}$  at  $1560^\circ\text{C}$ .

ここで,

$\gamma_{Si}$ : Si の無限希薄濃度における Raoult 基準の活量係数

$\epsilon_{Si}^{(Si)} = (\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_{Si})_{N_{Si} \rightarrow 0}$ : 自己相互作用母係数

$\epsilon_{Si}^{(Si \cdot Si)} = (\partial \ln \gamma_{Si} / \partial N_{Si}^2)_{N_{Si} \rightarrow 0}$ : 自己相互作用 2 次母係数

なお(6)式において厳密には  $\gamma_{Si} = \gamma_{Si}^{(Si)} \cdot \gamma_{Si}^{(O)}$  とすべきであるが本実験の条件では, [%O] が最も高いときでも 0.003% の程度であるため  $\gamma_{Si}^{(O)}$  を無視した。

Table 1 に示した実験結果を  $\ln K'$  対  $N_{Si}$  でプロットすると Fig. 4 のようになり, 両者の間には直線関係が成立することがわかる。これより(6)式における 2 次以上の項を無視して直線の勾配から  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  を求めると

$$\epsilon_{Si}^{(Si)} = 12, \quad (1560^\circ\text{C}, N_{Si} < 0.07)$$

となる。相互作用助係数は SCHENCK, FROHBERG and STEINMETZ<sup>3)</sup> によるつぎの関係式 ( $M_{Fe}$ ,  $M_{Si}$  はそれぞれの原子量) より

$$\epsilon_{Si}^{(Si)} = 230 \cdot \epsilon_{Si}^{(Si)} \cdot M_{Si} / M_{Fe} + (M_{Fe} - M_{Si}) / M_{Fe}$$

$$\epsilon_{Si}^{(Si)} = 0.099, \quad (1560^\circ\text{C}, [\%Si] < 3.6)$$

が求まる。この結果を文献の値<sup>4)~9)</sup>と比較すると Table 2 のようになる。本研究の値は小さい部類に属し, 特に的場, 郡司および桑名<sup>4)</sup>の値よりはかなり小さい。的場らの研究は  $\text{SiO}_2$ -溶鉄と  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  混合ガスとの平衡測定によるもので, 測定技術上  $\text{SiO}$  を無視しているので  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$  を大きく測定する傾向がある。ほかの値との一致はかなりよいが, なお存在する若干の差異の解明については将来の研究を必要とする。

つぎに  $\gamma_{Si}$  を求めるためには, 反応(1)が反応(2)と同一温度で平衡に達していることが必要であり, かつ(5)式における  $\ln K$  の値を必要とする。前者の条件は前述の予備実験の結果 Fig. 3 から考えて成立している

Table 2. Comparison of  $\epsilon_{Si}^{(Si)}$

| Investigators                               | $\epsilon_{Si}^{(Si)}$ | Temp. ( $^\circ\text{C}$ ) | Experimental method                                            |
|---------------------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------|
| This study                                  | 12                     | 1560                       | $\text{SiO} + \text{H}_2 = [\text{Si}] + \text{H}_2\text{O}$   |
| MATOBA, GUNJI KUWANA <sup>4)</sup>          | 37                     | 1600                       | $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| SYU, POLYAKOV SAMARIN <sup>5)</sup>         | 18                     | 1600                       | Vapor pressure                                                 |
| NIWA, SHINMEI <sup>6)</sup>                 | 10                     | 1600                       | Calculation                                                    |
| CHIPMAN, BASCHWITZ <sup>7)</sup>            | 13                     | 1600                       | Distribution of Si between Fe and Ag                           |
| TURKDOGAN, GRIEVESON, BEISLER <sup>8)</sup> | 14                     | 1600                       | Solubility of $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Distribution of Si     |
| MURAKAMI, BANYA, FUWA <sup>9)</sup>         | 17                     | 1600                       | Distribution of Si between Fe and Ag                           |

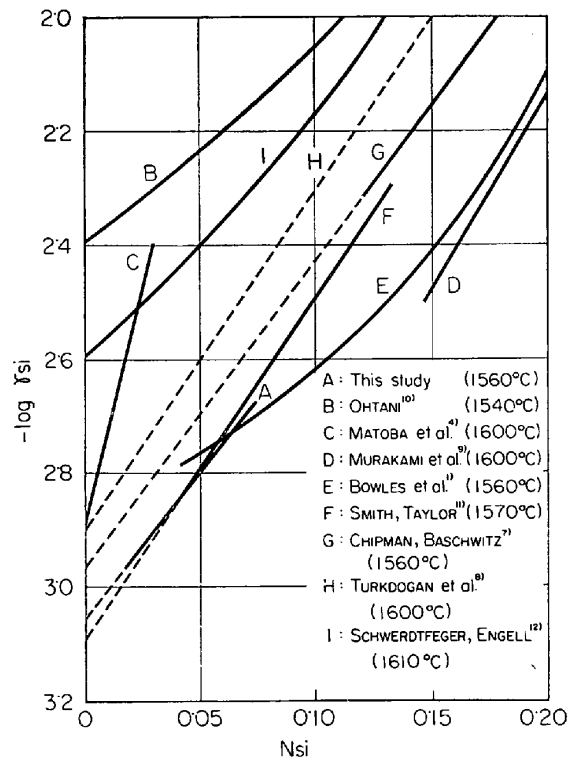


Fig. 5. Activity coefficient of silicon in liquid Fe-Si alloy.

とみてよい。そこで  $\ln K$  の値として BOWLES, et al.<sup>1)</sup> による値  $\ln K = -7.05$  ( $1560^\circ\text{C}$ ) を用い, Fig. 4 における  $N_{Si} = 0$  への外挿値  $\ln K' = -0.01$  を(6)式に入れると

$$\gamma_{Si} = 8.7 \times 10^{-4} \quad (1560^\circ\text{C})$$

この値より  $\ln \gamma_{\text{Si}}$  と  $N_{\text{Si}}$  との関係を求め、他の研究者の結果<sup>14)7)~12)</sup> との比較をしたのが Fig. 5 である。本研究の結果は測定法の相異にもかかわらず SMITH and TAYLOR<sup>11)</sup> および CHIPMAN and BASCHWITZ<sup>7)</sup> の結果とよい一致を示す。

## 5. 溶融 Fe-V 合金中の Si の活量

### 5.1 実験結果

浮揚溶解装置を用い、 $\text{H}_2$ -Ar 気流中で種々の組成の Fe-V 合金を溶製し、これに適当量 Si を配合して試料とした。試料は 0.3~0.8 g のものをアルミナボート上に 1 cm 間隔で 3 個ならべた。平衡 Si 濃度に対する試料の位置の影響は純鉄試料によって調べ、試料間に濃度差がないことを確認した。また Fe-V 合金とならべた純鉄試料の反応中における V の吸収も認められなかった。反応後の試料は  $\text{P}_{\text{H}_2}$  および V 濃度の条件により、酸化物の析出による黒色を示す場合があつた。この試料は採用しなかったが、念のため金属光沢を示した試料について表面を研磨した場合としない場合について V 分析を行なつたところ両者は分析誤差の範囲内で一致した。

Table 3 に 1560°C における実験結果を示す。

### 5.2 計算

本実験条件では、一定の Si ポテンシャルを持つ気相と V 濃度の異なる 3 個の試料が同一温度で同時に平衡しており、3 個の試料中の Si の活量は等しい。そこで FUWA and CHIPMAN<sup>13)</sup> ならびに SCHROEDER and CHIPMAN<sup>14)</sup> により導かれた次式をそのまま用いることができる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})} &= (\partial \ln \gamma_{\text{Si}} / \partial N_{\text{V}})_{N_{\text{Si}}} = \\ &= [1 + N_{\text{Si}}^0 \cdot \epsilon_{\text{Si}}^{(\text{Si})}] \cdot (\partial \ln N_{\text{Si}} / \partial N_{\text{V}})_{a_{\text{Si}}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで

$(\partial \ln N_{\text{Si}} / \partial N_{\text{V}})_{a_{\text{Si}}}$ : Fe-Si-V 系の等 Si 活量線の勾配

$N_{\text{Si}}^0$ :  $N_{\text{V}} = 0$  のときの  $N_{\text{Si}}$

1560°C における  $\log N_{\text{Si}}$  対  $N_{\text{V}}$  の関係を Fig. 6 に示す。図の各等 Si 活量線はほぼ直線関係を示すので、その勾配から  $(\partial \ln N_{\text{Si}} / \partial N_{\text{V}})_{a_{\text{Si}}}$  を求めると Table 3 の第 6 行のようになる。この値および第 3 行に示す  $N_{\text{Si}}^0$  ならびに先に求めた  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{Si})}$  の値を用いて、(7)式より  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})}$  を計算すると Table 3 の最終行のようになる。これらの値の平均値より

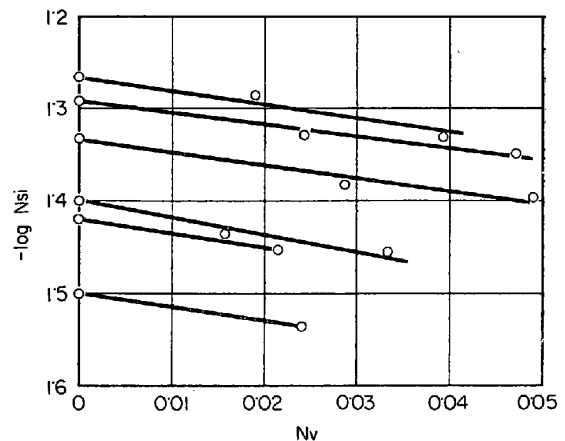


Fig. 6. Relation between  $N_{\text{V}}$  and  $\log N_{\text{Si}}$  with equal silicon activity.

Table 3. Composition of equal silicon activity at 1560°C.

| Heat No. |         | Atom Fraction |                  |                  | $\left(\frac{\partial \ln N_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{V}}}\right)_{a_{\text{Si}}}$ | $\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{Si}}}{\partial N_{\text{V}}}\right)_{N_{\text{Si}}}$ |
|----------|---------|---------------|------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|          |         | 1             | 2                | 3                |                                                                                         |                                                                                              |
| H-33     | V<br>Si | 0<br>0.0542   | 0.0191<br>0.0518 | 0.0393<br>0.0464 | -3.55                                                                                   | 5.86                                                                                         |
| H-34     | V<br>Si | 0<br>0.0510   | 0.0244<br>0.0467 | 0.0472<br>0.0447 | -3.06                                                                                   | 4.93                                                                                         |
| H-35     | V<br>Si | 0<br>0.0464   | 0.0287<br>0.0414 | 0.0490<br>0.0402 | -3.22                                                                                   | 5.01                                                                                         |
| H-49     | V<br>Si | 0<br>0.0380   | 0.0215<br>0.0353 | —<br>—           | -3.43                                                                                   | 4.99                                                                                         |
| H-57     | V<br>Si | 0<br>0.0317   | 0.0241<br>0.0291 | —<br>—           | -3.55                                                                                   | 4.90                                                                                         |
| H-60     | V<br>Si | 0<br>0.0397   | 0.0158<br>0.0366 | 0.0333<br>0.0351 | -4.15                                                                                   | 5.84                                                                                         |

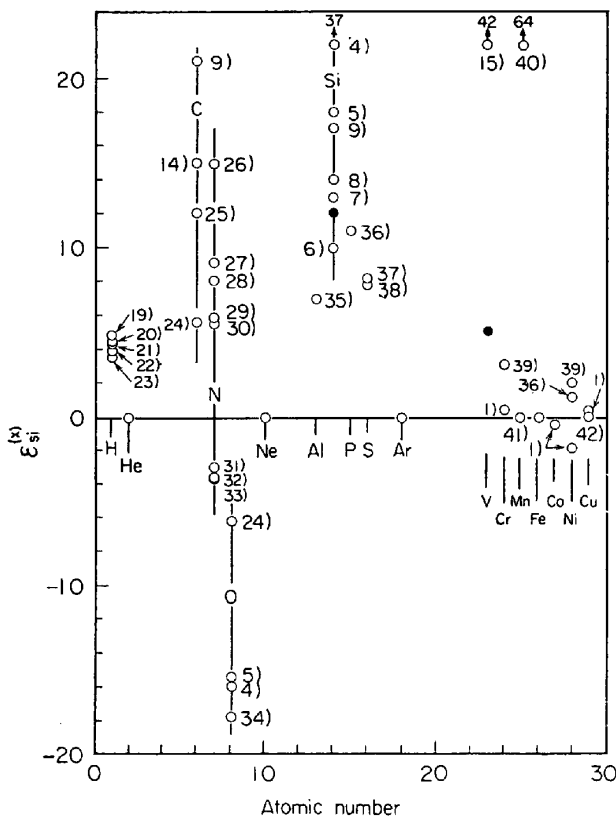


Fig. 7. Relation between interaction parameter  $\epsilon_{\text{Si}}^{(X)}$  and atomic number.

$$\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})} = 5.3, (1560^\circ\text{C}, N_{\text{V}} < 0.06)$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{V})} = 0.025, (1560^\circ\text{C}, [\% \text{V}] < 4.5)$$

が得られる。瀬川ら<sup>15)</sup>は溶鉄の Si 脱酸におよぼす V 影響を測定し、間接的に  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})} = 42$  ( $1550^\circ\text{C}$ ,  $N_{\text{V}} < 0.01$ ) を求めた、がこの値とは大きな差異がある。

## 6. 考 察

溶鉄における  $\epsilon_i^{(j)}$  の値を実験によらないで、ほかの物理化学的数値から推定しようとする試みは、これまでもしばしば行なわれてきたが、溶液モデルの不完全なこと、あるいは数値が不十分であることなどの理由により必ずしも全面的に成功を収めているとはいえない。

これに対して  $\epsilon_i^{(j)}$  と原子番号との間の規則性は、三本木、大谷<sup>16)</sup>ならびに TURKDOGAN et al.<sup>17)</sup> により発見されて以来、NEUMANN and SCHENCK<sup>18)</sup> ら多くの人々により広く利用されてきた。この関係によれば  $\epsilon_i^{(j)}$  の測定結果の妥当性ある程度評価しうるので、本研究の場合もこれについて検討を行なった。

Fig. 7 は  $\epsilon_{\text{Si}}^{(X)}$  に関する従来の研究結果をまとめたものであるがやはりある程度の規則性があることを示す。しかし NEUMANN and SCHENCK が Fe-C-X 系について示したほどの規則性は認められないので、 $\epsilon_{\text{Si}}^{(X)}$  の数値

の妥当性までを評価することは困難である。

著者らの値はこの図から見るかぎりでは、ほぼ平均的な位置をしめているようである。

この図において著者らの研究に関連して特に興味があるのは、右上方に位置する  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})}$  および  $\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{Mn})}$  の値である。どちらの値も溶鉄の Si 脱酸平衡におよぼす合金元素の影響を測定し、WAGNER の理論式の 2 次以上の項を無視して間接的に求められたものである。これらの値がほかの直接測定によるものとくらべて、かなりの高値を示すのは 2 次以上の項を無視したことによるかどうかは不明であるが、脱酸反応の平衡関係を計算する場合には注意すべき点であろう。

## 7. 結 言

溶鉄と  $\text{SiO}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  混合ガスとの反応の平衡を  $1560^\circ\text{C}$  で測定し、Si の活量係数ならびにこれに対する V の影響をつぎのように決定した。

$$\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{Si})} = 12, N_{\text{Si}} < 0.07$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} = 0.099, [\% \text{Si}] < 3.6$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{(\text{V})} = 5.3, N_{\text{V}} < 0.05$$

$$e_{\text{Si}}^{(\text{V})} = 0.025, [\% \text{V}] < 4.5$$

また測定結果を BOWLES, et al.<sup>1)</sup> による SiO に関する熱力学的数値と組合わせることにより  $r_{\text{Si}}^\circ$  を決定した。

$$r_{\text{Si}}^\circ = 8.7 \times 10^{-4}, 1560^\circ\text{C}$$

これらの値は文献における値とかなりの一致を示す。

## 文 献

- 1) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 113
- 2) C. WAGNER: "Thermodynamics of Alloys", p. 51, Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass., (1952)
- 3) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 671
- 4) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 5) C. C. SYU, A. Y. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Vuz. Chem. Met., (1961) 1, p. 12
- 6) 丹羽, 新明: 学振19委-7267, (1963, July)
- 7) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 473
- 8) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1258
- 9) 村上, 万谷, 不破: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 779
- 10) M. OHTANI: Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ., A7 (1955), p. 487
- 11) G. SMITH and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst.,

- 202 (1964), p. 577
- 12) K. SCHWERTFEGER and H. Jr. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 533
- 13) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 708
- 14) D. SCHROEDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1492
- 15) 瀬川, 常富, 中村, 千野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1866
- 16) 三本木, 大谷: 選研彙報, 11 (1955), p. 217
- 17) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ and J. DENTAN: J. Iron Steel Inst., 183 (1956), p. 69
- 18) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 19) 前川, 中川: 金属学会誌, 25 (1961), p. 577
- 20) 加藤, 福田, 西: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1830
- 21) 野崎, 万谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1823
- 22) H. LIANG, M. B. BEVER and C. F. FLOE: Trans. AIME, 167 (1946), p. 395
- 23) T. BAGSHAW, D. ENGLENDOW and A. MITCHELL: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 160
- 24) J. CHIPMAN: "Steelmaking", The Chipman Conference, p. 3, M.I.T. Press, (1965)
- 25) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN and G. R. CASKEY: Acta Met., 2 (1954), p. 439
- 26) V. P. FEDOTOV and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 122 (1958), p. 597
- 27) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and H. HEINEMANN: Arch. Eisenhüttenw. 33 (1962), p. 593
- 28) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 673
- 29) 前川, 中川: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 748
- 30) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1088
- 31) 佐野, 裴輪: 金属学会誌, 21 (1957), p. 569
- 32) F. C. LANGENBERG: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1099
- 33) J. C. VAUGHAN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 140 (1940), p. 224
- 34) J. CHIPMAN and T.C.M. PILLAY: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1277
- 35) T. C. WILDER and J. F. Elliot J. F. ELECTRO-CHEM. Soc., 107 (1960), p. 628
- 36) F. KÖRBER: Stahl u. Eisen, 57 (1937), p. 1349
- 37) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 194 (1952), p. 597
- 38) J. CHIPMAN: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), p. 97
- 39) 和田, 斎藤: 金属学会誌, 25 (1961), p. 159
- 40) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 41) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst., Eisenforsch., 109 (1936), p. 18
- 42) P. J. KOROS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1102