

(73)

 $\text{SiO} + \text{H}_2 = [\text{Si}] + \text{H}_2\text{O}$ 反応の平衡について

名古屋大学工学部

久保昭夫

坂尾 弘

1. 緒言

シリカルツボを用いて溶鉄-H₂-H₂O系の平衡を測定する場合、副次的に生成するSiOの影響をいけることは出来ない。特に高Si濃度においてその影響が大きくなる。したがって本研究では、 $\text{SiO} + \text{H}_2 = [\text{Si}] + \text{H}_2\text{O}$ (1) 反応の平衡に関する実験を1320°C ~ 1420°C, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ の条件で行い、その結果について報告する。なおSiOの生成源としては(1)反応と同温度の $\text{H}_2 + \text{SiO}_2 = \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$ (2) を用いた。

2. 実験

(1) 反応の平衡定数は $K_1 = a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{SiO}}$ で表わされる。一方(2)反応の $P_{\text{SiO}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ なる関係より $K_1 = a_{\text{Si}} / P_{\text{H}_2}$ となる。本実験条件では(2)反応より生成される $P_{\text{SiO}}, P_{\text{H}_2\text{O}}$ は P_{H_2} に比して非常に小さく、反応前後の P_{H_2} は事実上変化しない。したがって $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ で測定すれば $K_1 = a_{\text{Si}}$ となる。 a_{Si} を求めるために次の2種類の実験を行った。(A) (1) 反応を平衡させることにより溶鉄中の平衡Si濃度を求める測定、(B) (2) 反応の平衡Si濃度に相当する活量係数 $\gamma_{\text{Si}}^{(\text{Fe})}$ を求めるためにAg, Fe両相へのSiの分配平衡測定、以上(A), (B) の測定結果を組合せれば各温度における K_1 が求められる。(A) 測定にはバテ型のモリブデン炉を用い反応管内の上部に粒状シリカ下部に平衡組成に近いFe-Si合金(約0.5gr)をセットし、H₂ガスを上方から下方へ流す。(B) 測定でも(A)測定と同じ炉を用いルツボ内に約1grのAgおよび0.4grのFe-Si合金を入れてAr雰囲気中で分配平衡実験を行う。反応時間は(A), (B) いずれの場合も2hrで行った。

3. 結果

(A) 測定の平衡Si濃度に関する結果を図1に示す。黒丸は以前に行った1560°Cの結果である。また図中の尾は2hrの間に变化したSiの濃度および方向を示わしている。(B) 測定の分配比の結果を図2に示す。本測定の結果は村上の値に近い。図2のy軸を $\log \gamma_{\text{Si}}^{(\text{Fe})}$ に換算するためにはAg中のSiの活量係数 $\gamma_{\text{Si}}^{(\text{Ag})}$ が必要であり、これにはChipman & Baschwitzの値を用いた。その結果(1)反応の標準自由エネルギーの温度関数として

$$\Delta F_{1320 \sim 1420}^\circ = -21700 + 26.20 T$$

を得た。この際活量の基準はSi(l)である。一方Bowlesらは $\Delta F_{1412 \sim 1625}^\circ = -20400 + 25.10 T$ を得ている。測定方法の差にもかかわらずかなりよい一致を示している。

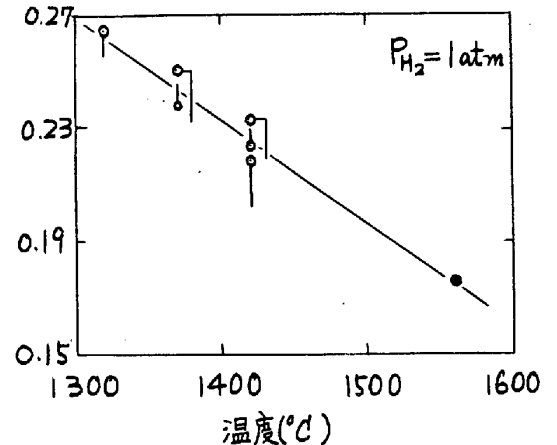


図1. 各温度における平衡Si濃度

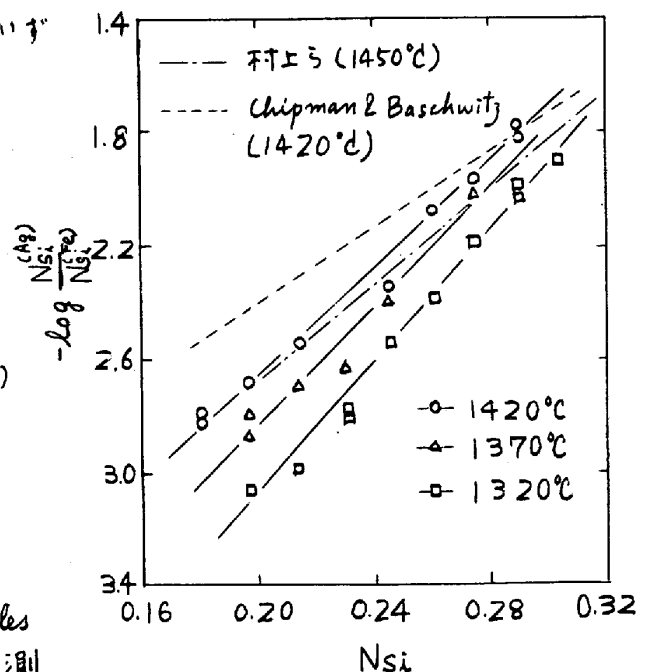


図2. 各温度におけるSiの分配比