

© 1991 ISIJ

論 文
脱酸平衡

熔融 Ni-Cu および Ni-Co 合金の珪素による 脱酸平衡

石 井 不二夫*・萬 谷 志 郎*

Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel-Copper and Nickel-Cobalt Alloys

Fujio ISHII and Shiro BAN-YA

Synopsis:

The deoxidation of liquid nickel-copper and nickel-cobalt binary alloys with silicon has been studied at the temperatures ranging from 1450°C to 1650°C using silica crucible.

On the nickel basis in nickel-copper binary, the deoxidation product, $\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Cu})}$, which increased with the addition of copper, was expressed to be:

$$\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Cu})} = \log K_{\text{Si}(\text{Ni})} + 0.0342[\% \text{Cu}] - 0.0004[\% \text{Cu}]^2 \quad \text{Cu} < 40\%, 0.5\% \text{Si}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

The effect of temperature on the equilibrium constants of the deoxidation reaction in copper, obtained by extrapolation, was estimated as follows:

$$\log K_{\text{Si}(\text{Cu})} = -15680/T + 2.16 \quad 1450^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$$

while the value of $\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Cu})}$ on the copper basis was given by the expression:

$$\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Cu})} = \log K_{\text{Si}(\text{Cu})} + 0.012[\% \text{Ni}] - 0.0001[\% \text{Ni}]^2 \quad \text{Ni} < 40\%, 0.5\% \text{Si}, 1450^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$$

On the nickel basis in nickel-cobalt binary, $\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Co})}$ was represented to be as follows:

$$\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Co})} = \log K_{\text{Si}(\text{Ni})} + 0.005[\% \text{Co}] \quad \text{Co} < 20\%, 0.55\% \text{Si}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

The temperature dependence of the equilibrium constants for the deoxidation of cobalt was expressed to be:

$$\log K'_{\text{Si}(\text{Co})} = -15270/T + 1.81 \quad 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

whereas $\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Co})}$ on the cobalt basis was found to be:

$$\log K'_{\text{Si}(\text{Ni-Co})} = \log K'_{\text{Si}(\text{Co})} - 0.001[\% \text{Ni}] \quad \text{Ni} < 60\%, 0.55\% \text{Si}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

Using the values of deoxidation product, the interaction parameters of various alloying elements were calculated.

Key words: deoxidation equilibrium; Si; Ni-Cu alloy; Ni-Co alloy; deoxidation product; interaction parameter.

1. 緒 言

Ni 基合金の製造に関する基礎的な研究の一つとして、著者らは先に石英るつぼを使用し、熔融 Ni および Ni-Fe 合金の SiO₂ 飽和における珪素-酸素間の平衡関係を測定して報告¹⁾した。

本研究は、上記の研究結果をもとに、Ni 合金系として Ni-Cu および Ni-Co 系をとりあげ、SiO₂ 飽和における珪素による脱酸平衡を測定したものである。Ni-Cu 系合金は一般に Cu 基合金として、40~60 mass% Cu を含むモネル系合金および 10~30 mass% Ni を含むキュプロニッケル系合金が現在までに開発されている。これら Ni-Cu 合金は主に耐食合金として化学工業の分野に利用されている。他方、Ni-Co 系合金は、Ni 基合金を

はじめ、Ni を Co に置き換えた Co 基および Ni-Co 基の耐熱合金が実用化されている。

2. 実験 方 法

実験に用いた装置および方法は前報¹⁾とほぼ同様であるので、その概要を述べる。

Ar と H₂ は市販のボンベガスであり、ガス精製装置を通して 100~120 ml/min を使用した。反応管は内径 56 mm、外径 67 mm、長さ 500 mm の不透明石英管である。溶解るつぼは内径 25 mm、外径 30 mm、高さ 50 mm の SiO₂ るつぼであり、SiO₂ 製の保護るつぼに入れ、るつぼ間には SiO₂ 粒を充填して用いた。

溶解試料には電解ニッケル、電解銅および電解コバルトを用い、それぞれを配合して 1 回の溶解に約 100 g 使

昭和 63 年 11 月・平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 5 月 28 日受付 (Received May 28, 1990)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

用した。試料溶解には 10 kVA 真空管式高周波誘導炉を使用し、温度測定には、鉄と Ni の融点で補正した光高温計を用いた。

実験操作は次のようである。すなわち、溶解用試料を入れたるつばを反応管内に設置し、Ar-H₂ 混合ガスを導入して試料を溶解する。試料溶解後、H₂ または Ar-H₂ 混合ガス気流中に保持して、溶解酸素を除去した。その後、Ar 気流中で所定の温度に保持してから、内径約 3 mm の不透明石英管で脱酸剤添加前の酸素分析用試料を採取し、直ちに珪素を約 0.5 mass% になるように添加した後、30 min ごとに熔融試料約 10 g を吸引採取して水中急冷した。平衡に達する時間は Ni 合金系でも純 Ni の場合と同様、15 min で十分であることを確認している。30, 60, 90 min 保持した後にそれぞれ試料採取を行い、さらに温度を変えて所定の温度に保持してから、再び 30, 60, 90 min 後に試料を採取した。

採取した試料中の酸素定量にはアルゴン送気電量測定装置を用いた。酸素定量値は Ni-Cu 合金系では 7 から 21 ppm, Ni-Co 合金系では 6 から 13 ppm の範囲であり、定量値の相対誤差はそれぞれ ± 1.2 および ± 0.99 ppm であった。珪素および Cu, Co の定量には ICP 発光分光分析装置 (ICAP-500) を用いた。

また、脱酸生成物は SiO₂ であることを X 線ディフракトメーターにより確認した。

以上の方法により両系とも 1550, 1600, 1650°C の各温度を主体にして測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ニッケルおよびニッケル合金の珪素脱酸平衡式

熔融 Ni の珪素による脱酸反応式は (1) 式で示され、その平衡定数 $K_{\text{Si(Ni)}}$ は (2) 式で表される。

$$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si} + 2\text{O} \cdots \cdots (1)$$

$$K_{\text{Si(Ni)}} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 / a_{\text{SiO}_2} \cdots \cdots (2)$$

ここで活量 a_{Si} , a_{O} は珪素と酸素の濃度を mass% で表し、無限希薄溶液に活量の基準をとり、活量 a_{SiO_2} は固体 SiO₂ に活量の基準をとる。 $a_{\text{SiO}_2} \approx 1$ とみなし、活量係数を用いれば、(2) 式は (3) 式で表示され、また、珪素脱酸の濃度積 $K'_{\text{Si(Ni)}}$ は (4) 式で表される。

$$K_{\text{Si(Ni)}} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 = f_{\text{Si}} [\% \text{Si}] \cdot f_{\text{O}}^2 [\% \text{O}]^2 \cdots \cdots (3)$$

$$K'_{\text{Si(Ni)}} = [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2 \cdots \cdots (4)$$

(3) 式と (4) 式を組み合わせると、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ は (5) 式で示される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Si(Ni)}} &= \log K_{\text{Si(Ni)}} - \log f_{\text{Si}} - 2 \log f_{\text{O}} \\ &= \log K_{\text{Si(Ni)}} - (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{Si}] \\ &\quad - (e_{\text{Si}}^{\text{O}} - 2e_{\text{O}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] \end{aligned}$$

$$\approx \log K_{\text{Si(Ni)}} - (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} - 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{Si}] \cdots \cdots (5)$$

前報¹⁾において、(5) 式に関しては (6) 式、平衡定数 $\log K_{\text{Si(Ni)}}$ の温度依存性として (7) 式を得ている。

$$\log K'_{\text{Si(Ni)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} - 0.06 [\% \text{Si}] \cdots \cdots (6)$$

$$\log K_{\text{Si(Ni)}} = -15680/T + 1.83 \cdots \cdots (7)$$

また、(5) 式と (6) 式の関係より $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} - 2e_{\text{O}}^{\text{Si}} = 0.06$ であり、 e_{O}^{Si} の予測値として -0.065 を報告した。

Ni 合金系の平衡定数 $\log K_{\text{Si(Ni)}}$ は同様に、脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Si(Ni-j)}} (= [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2)$ 、活量係数および濃度を用いて整理すると (8) 式で表される。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Si(Ni)}} &= \log K'_{\text{Si(Ni-j)}} + \log f_{\text{Si}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{Si}}^{\text{O}} + \log f_{\text{Si}}^j \\ &\quad + (2 \log f_{\text{O}}^{\text{O}} + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{O}}^j) \\ &= \log K'_{\text{Si(Ni-j)}} + (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{Si}] \\ &\quad + (e_{\text{Si}}^{\text{O}} + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] + (e_{\text{Si}}^j + 2e_{\text{O}}^j) [\% j] \cdots \cdots (8) \end{aligned}$$

(8) 式の右辺、第 2 項と第 3 項の相互作用係数に前報¹⁾で得られた値および $e_{\text{O}}^{\text{O}} = 0$ を代入して (8) 式を整理すると、(9) 式のように表示される。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O}}^j + 1/2 \log f_{\text{Si}}^j &= 1/2 (\log k_{\text{Si(Ni)}} - \log K_{\text{Si(Ni-j)}} \\ &\quad - 0.06 [\% \text{Si}] + 0.11 [\% \text{O}]) \\ &\cdots \cdots (9) \end{aligned}$$

本研究の Ni-Cu および Ni-Co 系の珪素濃度はそれぞれ 0.45~0.55 mass% および 0.50~0.60 mass% であり、珪素濃度の項は 0.027~0.036 の範囲にある。また、酸素濃度は 6~21 ppm であるので、酸素濃度の項の影響は極めて小さい。

3.2 ニッケル-銅-珪素-酸素系

3.2.1 ニッケル基合金としての脱酸平衡

Ni-Cu 合金は全率固溶であり、銅濃度が増大すると融点は低下し銅の蒸気圧は高くなるため、これらの影響を考慮して銅濃度が高くなるにしたがって温度を下げて測定した。

珪素濃度約 0.5 mass%, 銅濃度 90 mass% までの測定結果より脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ を求めて銅濃度との関係を Fig. 1 に示す。

$\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ は急激に上昇し、約 40 mass% Cu をさかいに、その後は幾分ゆるやかに減少する曲線を示している。1650°C, 40 mass% Cu の平衡酸素濃度は約 21 ppm で全般に低い酸素濃度であり、測定値のばらつきもあるので温度依存性はないものとして測定値を整理すると、Ni 側における $\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ の実験式は 40 mass% Cu までの範囲では次の (10) 式で表される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}} &= \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.0342 [\% \text{Cu}] - 0.0004 [\% \text{Cu}]^2 \\ \text{Cu} < 40 \text{ mass\%, } 0.5 \text{ mass\% Si, } 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \\ &\cdots \cdots (10) \end{aligned}$$

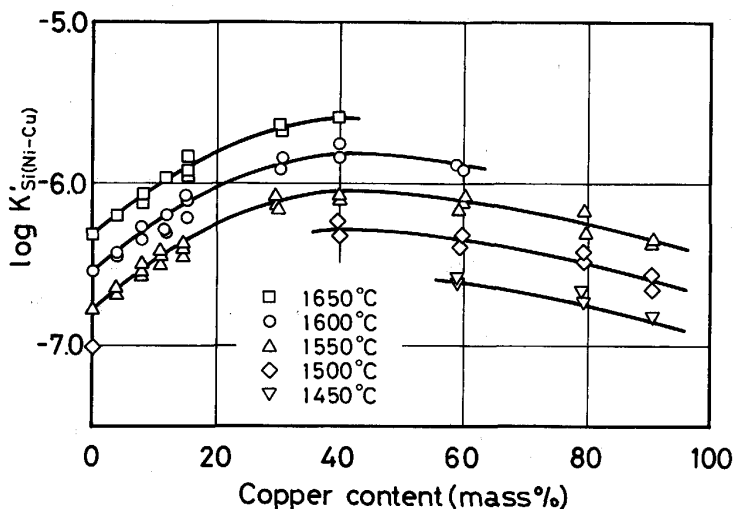


Fig. 1. Plot of $\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ vs. copper content in Ni-Cu alloys.

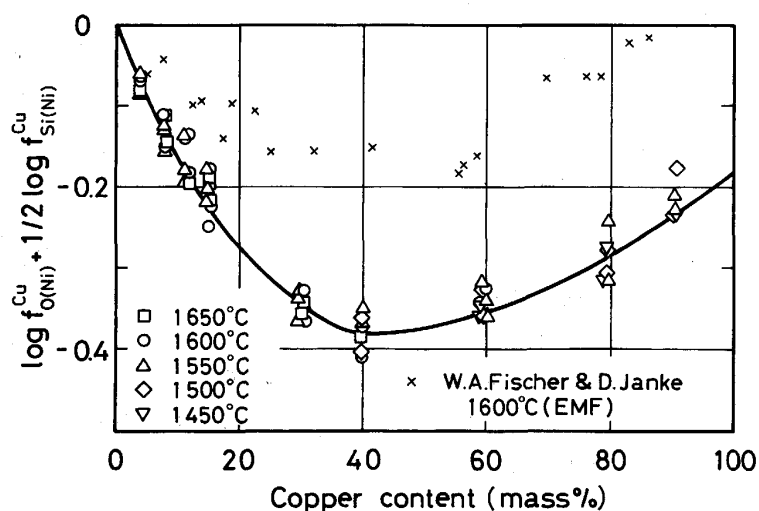


Fig. 2. Relation between $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}})$ and copper content in Ni-Cu alloys.

なお、(10)式においては(6)式と珪素濃度との関係から、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ と $\log K_{\text{Si(Ni)}}$ との差は約 -0.03 であり、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}} \approx \log K_{\text{Si(Ni)}}$ と近似した。

Fig. 2 は $\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ の値を(9)式で整理した $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}})$ と銅濃度との関係を示したものである。同図から明らかなように、各温度の測定値は約 40 mass% Cu まで急激に減少し、その後、ゆるやかに上昇する一本の曲線で表される。この曲線は、Fig. 1 の場合と同様に 40 mass% Cu までは次式で示される。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}} \\ = -0.0175[\% \text{Cu}] + 0.0002[\% \text{Cu}]^2 \\ \text{Cu} < 40 \text{ mass\%, } 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

また、約 12 mass% Cu までの結果は測定値に幅があるが、直線とみなすと(12)式で表される。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}} = -0.015[\% \text{Cu}] \\ \text{Cu} < 12 \text{ mass\%, } 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

同図には FISCHER ら²⁾ の EMF 法による Ni-Cu-O 系の測定結果を図示したが、FISCHER ら²⁾ は 3 mass% Cu

以下の範囲で $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} = -0.008$ at 1600°C を報告している。従来の報告^{2)~4)}を検討すると、 $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}}$ については温度の依存性の存在をうかがわせるが、明確ではない。例えば、CHIANG ら⁵⁾ は従来の研究結果を検討し、 $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲で次式を提示している。

$$e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} = -16000/T + 8.39 \pm 0.3^5) \dots\dots\dots (13)$$

しかしながら、上式の 1600°C における値は $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} = -0.0003$ となり、TANKINS ら³⁾ および FISCHER ら²⁾ の結果とは相違している。これらの値を Table 1 に示す。

3.2.2 銅基合金としての脱酸平衡

本研究では、銅の融点に較べて十分高い温度で測定しているので、純銅については脱酸を測定しなかった。しかし、Fig. 1 および Fig. 2 において、40 mass% Cu 以上の曲線を純銅まで外挿すると、純銅に関する珪素脱酸の平衡定数 $\log K_{\text{Si(Cu)}}$ が予測される。Fig. 1 において、 $1450^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$ で測定された 60 mass% Cu 以上の $\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ の値には幅があるので、Fig. 2 の結果を考慮し、これらの値を 2 次関数として整理した。その結

果、銅側における $\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}}$ の実験式は $\log K'_{\text{Si(Cu)}}$
 $\equiv \log K_{\text{Si(Cu)}}$ とすれば次式で示され、(14)式を用いて銅
 側の曲線を描いた。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}} &= \log K_{\text{Si(Cu)}} + 0.012 [\% \text{Ni}] - 0.0001 [\% \text{Ni}]^2 \\ \text{Ni} < 40 \text{ mass\%, } 0.5 \text{ mass\% Si, } 1450^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (14)$$

また、この外挿から得られた予測値 $\log K_{\text{Si(Cu)}}$ は、温
 度依存性に純 Ni の値を用いて整理すると、次の(15)式
 で表される。

$$\log K_{\text{Si(Cu)}} = -15680/T + 2.16 \quad (15)$$

次に、得られた(15)式の $\log K_{\text{Si(Cu)}}$ を用いて、Fig. 2
 の銅側を検討すると、約 20 mass% Ni までは(16)式、
 40 mass% Ni までは(17)式でそれぞれ示される。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Cu)}}^{\text{Ni}} &= -0.005 [\% \text{Ni}] \\ \text{Ni} < 20 \text{ mass\%, } 1450^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Cu)}}^{\text{Ni}} &= -0.006 [\% \text{Ni}] + 4 \times 10^{-5} [\% \text{Ni}]^2 \\ \text{Ni} < 40 \text{ mass\%, } 1450^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (17)$$

Cu-Ni-O 系に関する従来の研究は Table 2 に示すよ
 うに多数報告されており、その多くは EMF 法による測
 定である。1200°C における $e_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}}$ の値は 0.0375 ~

Table 1. Interaction parameter, $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}}$, in liquid nickel.

Author	$e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}}$	Remarks
TANKINS <i>et al.</i> ³⁾	-0.008	1550°C, Cu < 10%, H ₂ -H ₂ O
FISCHER & JANKE ²⁾	-0.008	1600°C, Cu < 3%, EMF
CHIANG & CHANG ⁵⁾	-0.0003	1600°C, Calc.
KEMORI <i>et al.</i> ⁴⁾	-0.003	1460°C, Cu < 20%, EMF
This work	-0.015*	1550°C ~ 1650°C, Cu < 12%

* $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}}$

-0.041 の範囲にあり、1550°C と 1600°C における実
 測値では、TANKINS⁸⁾ と FISCHER ら²⁾ の $e_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}}$ はそれぞ
 れ -0.029 (論文⁸⁾ では -0.0029 であるが、誤植と思
 われる) および -0.035 を示している。1300°C で測定
 された $e_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}}$ の温度式⁹⁾¹¹⁾¹²⁾¹⁶⁾ から 1550°C に外挿し
 て求めた $e_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}}$ 値は -0.016 ~ 0.014 の範囲にあり、難
 しい測定系であるため、1200°C ~ 1600°C にわたる温
 度依存性は明確になっていない。

3.3 ニッケル-コバルト-珪素-酸素系

3.3.1 ニッケル基合金としての脱酸平衡

Ni-Co 系合金の脱酸平衡を珪素濃度約 0.55 mass%
 において、1550°C ~ 1650°C の温度範囲で純 Co まで測
 定した。測定結果より脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}}$ を求
 めて Fig. 3 に示す。

$\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}}$ は 20 mass% Co までわずかに上昇し、
 その後はゆるやかになり、20 mass% Co より純 Co まで

Table 2. Interaction parameter, $e_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}}$, in liquid copper.

Author	$e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}}$		Remarks
	1200°C	1550°C	
REIMANN ⁶⁾	0.0		1300°C, EMF
ABRAHAM ⁷⁾	-0.033		EMF
TANKINS ⁸⁾		-0.029	Ni < 25%, H ₂ -H ₂ O
OISHI <i>et al.</i> ⁹⁾	-0.034	0.014*	Ni < 3%, EMF
FISCHER <i>et al.</i> ²⁾		-0.035	1600°C, Ni < 3%, EMF
EL-NAGGER <i>et al.</i> ¹⁰⁾	0.0375		Ni < 20%, EMF
KUXMANN <i>et al.</i> ¹¹⁾	-0.026	-0.007*	Ni < 2%, EMF
KULKARNI <i>et al.</i> ¹²⁾	-0.028	-0.014*	Ni < 25%, EMF
PICHUGIN <i>et al.</i> ¹³⁾		-0.038	1400°C, EMF
AZUMA <i>et al.</i> ¹⁴⁾	-0.016		1150°C, Ni < 10%, CO-CO ₂
CHIANG <i>et al.</i> ⁵⁾	-0.041	-0.036	Calc.
KAYAHARA <i>et al.</i> ¹⁵⁾	-0.034		1300°C, EMF
HYTONEN <i>et al.</i> ¹⁶⁾	-0.035	-0.016*	Ni < 2%, EMF
This work		-0.005*2	1450°C ~ 1550°C, Ni < 20%

* Extended values *2 $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 e_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}} + e_{\text{Si(Cu)}}^{\text{Cu}}$

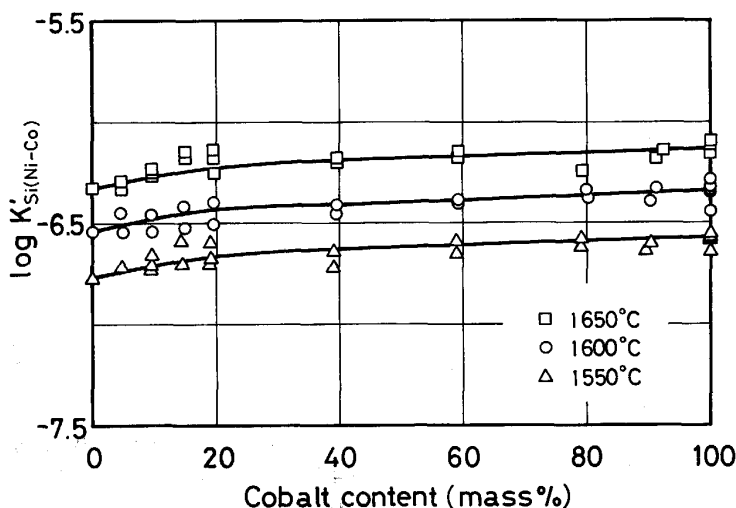


Fig. 3. Plot of $\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}}$ vs. cobalt content in Ni-Co alloys.

直線的に推移している。本系における平衡酸素濃度は2元系全域にわたり低い値を示し、1650°Cにおける純Coでは約13 ppmである。そのため、Co濃度の低い領域では $\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}}$ の値にばらつきが認められるので、温度依存性はないものとする。20 mass% Coまでを直線とみなせば、 $\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}}$ の実験式は $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ を $\log K_{\text{Si(Ni)}}$ と近似して次の式で表される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Si(Ni-Co)}} &= \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.005[\% \text{Co}] \\ \text{Co} < 20 \text{ mass\%, } 0.55 \text{ mass\% Si, } 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \end{aligned} \quad \cdots \cdots (18)$$

Fig. 4は(19)式より得られた $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Co}})$ とCo濃度との関係である。約10 mass% Coまでの直線の傾きは-0.005を示している。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Co}} &= -0.005[\% \text{Co}] \\ \text{Co} < 10 \text{ mass\%, } 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \end{aligned} \quad \cdots \cdots (19)$$

図中、FISCHERら¹⁷⁾およびTANKINS¹⁸⁾の測定値は本研究結果のばらつきの範囲にあり、FISCHERら¹⁷⁾の結果は本研究結果と一致している。したがって、10 mass% Co以下では、 $\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Co}} \cong 0$ が予測される。これらの値^{17)~19)}をTable 3に示す。

3.3.2 コバルト基合金としての脱酸平衡

熔融Coについては、TANKINSら²⁰⁾による $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の平衡測定およびFISCHERら¹⁷⁾のEMF法による酸素の活量測定の結果がある。

珪素による熔融Coの脱酸反応式、平衡定数および脱酸の濃度積は、Niの場合と同様に(1)式から(5)式のNiをCoに変えて表示される。(5)式においてCo中の $e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}}$ はTANKINSら²⁰⁾の0.18 mass% Oまでの測定結果によれば、その影響は小さく $e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}} \cong 0$ とみなせる。また、本研究の測定結果では酸素濃度は1650°Cでも $[\% \text{O}] < 0.0013$ であり、Niの場合と同様($e_{\text{Si}}^{\text{O}} + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}$)

Table 3. Interaction parameter, $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}}$, in liquid nickel.

Author	$e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}}$	Remarks
SAKAO & SANO ¹⁹⁾	-0.005	1600°C, Co < 45%, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$
FISCHER <i>et al.</i> ¹⁷⁾	-0.004	1600°C, Co < 55%, EMF
TANKINS ¹⁸⁾	-0.009*	1500°C, Co < 10%, $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$
This work	-0.005*2	1550°C ~ 1650°C, Co < 10%

* Estimated by the present authors *2 $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}} + 1/2 e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Co}}$

$[\% \text{O}] \cong 0$ とすることができ、 $\log K'_{\text{Si(Co)}}$ は近似的に次式で表される。

$$\log K'_{\text{Si(Co)}} = \log K_{\text{Si(Co)}} - (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}})[\% \text{Si}] \quad \cdots \cdots (20)$$

純Coの珪素約0.5 mass%による $\log K'_{\text{Si(Co)}}$ の値は、Fig. 3に示すように、1550°C ~ 1650°Cの範囲でNi-Co合金系の測定結果の延長線上にあるので、前報¹⁾の純鉄の場合と同じく、(20)式の $[\% \text{Si}]$ の項の影響は小さいものと推察され、したがって $\log K'_{\text{Si(Co)}} \cong \log K_{\text{Si(Co)}}$ が予測される。

仮にFig. 3の純Coの値を基準にとり、Co基合金として $\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}}$ とNi濃度との関係を実験式として求めると次式のようなになる。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Si(Ni-Co)}} &= \log K'_{\text{Si(Co)}} - 0.001[\% \text{Ni}] \\ \text{Ni} < 60 \text{ mass\%, } 0.5 \text{ mass\% Si, } 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \end{aligned} \quad \cdots \cdots (21)$$

Fig. 5は $\log K'_{\text{Si(Co)}}$ の値と $1/T$ との関係を示したものであり、よい直線関係を示している。この直線の温度式は(22)式で表される。

$$\log K'_{\text{Si(Co)}} = -15270/T + 1.81 \quad \cdots \cdots (22)$$

同図には前報¹⁾で報告したNiおよび鉄の脱酸平衡定数を比較して示し、また銅については前述した予測値を点線で示した。これら4種類の金属の $\log K_{\text{Si}}$ (ま

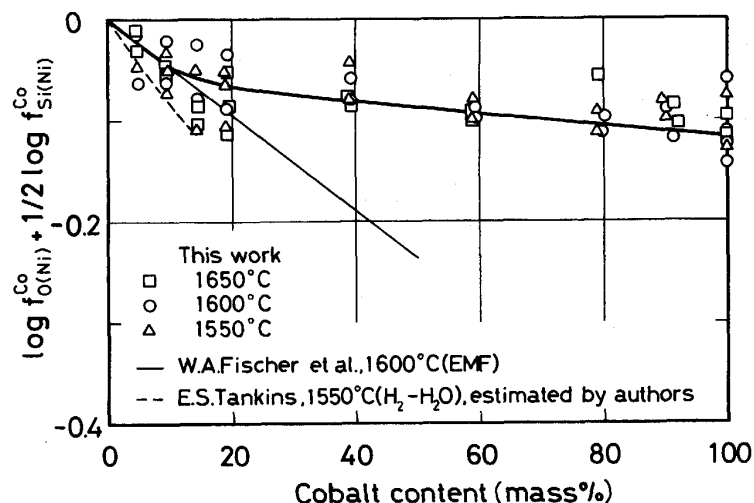
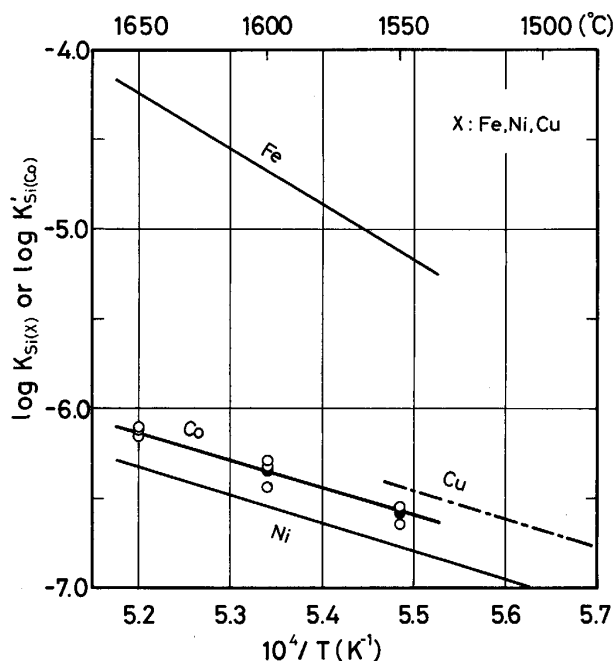


Fig. 4. Relation between $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Co}})$ and cobalt content in Ni-Co alloys.


 Fig. 5. Temperature dependence of $\log K_{Si(X)}$.

たは $\log K'_{Si}$ 値は, Co, Ni, 銅では測定した温度範囲で $-6.0 \sim -7.0$ を示し, その温度依存性はほぼ同じである。これに対し, 鉄では $\log K_{Si(Fe)}$ の値は $-4.0 \sim -5.5$ の範囲にあり, 珪素による鉄の脱酸は他の金属に較べて弱いことを示している。しかし, $\log K_{Si(Fe)}$ の温度依存性は Fig. 5 から明らかなように, 他の金属の約 2 倍である。

次に, Fig. 4 の純 Co を基準にして Co 側の直線部分の傾きを求めると, Ni 濃度 60 mass% 以下では次式のように表される。

$$\log f_{O(Co)}^{Ni} + 1/2 \log f_{Si(Co)}^{Ni} = 0.0007 [\% Ni]$$

$$Ni < 60 \text{ mass\%}, 1550^\circ C \sim 1650^\circ C \quad (23)$$

$e_{O(Co)}^{Ni}$ については坂尾ら¹⁹⁾ および FISCHER ら¹⁷⁾ の報告があり, また TANKINS¹⁸⁾ の Co-Ni 合金の酸素の活量測定の結果より著者らが算出した値がある。これらの値は Table 4 に比較したように大略一致しており, $\log f_{Si(Co)}^{Ni} \approx 0$ とみなすことができる。

3.4 $\gamma_{Si(Cu)}$ および $\gamma_{Si(Co)}$ の予測

前節において純 Cu および純 Co の脱酸平衡値が得られたので, $\gamma_{Si(Cu)}^\circ$ と $\gamma_{Si(Co)}^\circ$ について検討する。

無限希薄溶液における珪素の γ_{Si}° は次式より求められる。

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

$$\Delta G^\circ = RT \ln \gamma_{Si(i)}^\circ \cdot Mi / 2.809$$

$$Mi: \text{Atomic weight of } i \quad (24)$$

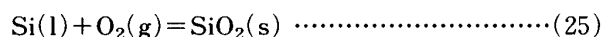
(24)式は(1), (25), (26)の各反応式を組み合わせで導

 Table 4. Interaction parameter, $e_{O(Co)}^{Ni}$, in liquid cobalt.

Author	$e_{O(Co)}^{Ni}$	Remarks
SAKAO & SANO ¹⁹⁾	0.0	1600°C, Ni < 40%, H ₂ -H ₂ O
FISCHER <i>et al.</i> ¹⁷⁾	0.002	1600°C, Ni < 30%, EMF
TANKINS ¹⁸⁾	0.0009*	1500°C, Ni < 55%, H ₂ -H ₂ O
This work	0.0007*2	1550°C, Ni ~ 1650°C, Ni < 60%

* Estimated by the present authors *2 $e_{O(Co)}^{Ni} + 1/2 e_{Si(Co)}^{Ni}$

出される。



(1)式の ΔG° には本研究結果である(15)式および(22)式を用いる。(25)式については, CHIPMAN ら²¹⁾ と SCHWERTFEGER ら²²⁾ の値および KUBASCHEWSKI ら²³⁾ の値があり, 本研究の温度範囲では三者の値は十分一致しているため, 利用する温度で中央の値を示す KUBASCHEWSKI ら²³⁾ の ΔG° を採用した。

$$\Delta G^\circ = -227700 + 48.6 T^{23} \quad (23')$$

$$3.4.1 \text{ 純銅中の } \gamma_{Si(Cu)}^\circ$$

純銅の(26)式に関する研究は多数報告されており, SIGWORTH ら²⁴⁾, CHIANG ら⁵⁾ および大石ら²⁵⁾ によりそれぞれ集録されている。しかし, 多くの研究は $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$ の範囲で測定されており, 作図して検討すると比較的一致しているが, 温度依存性には相違が認められる。 $1400^\circ C \sim 1600^\circ C$ で測定された TANKINS ら²⁹⁾ と FISCHER ら¹⁷⁾²³⁾ の結果は温度依存性がほぼ同じであるので, $1100^\circ C$ の実測値が他の研究結果と比較的近い FISCHER ら¹⁷⁾³³⁾ の ΔG° を採用した。

$$\Delta G_{(Cu)}^\circ = -17500 + 2.22 T^{17)33)} \quad (26')$$

これらの ΔG° を組み合わせて得られる $\gamma_{Si(Cu)}^\circ$ の値は, 十分な精度が期待できないが, 計算結果は次式となり, $1500^\circ C$ では 1.7×10^{-6} が得られた。

$$\log \gamma_{Si(Cu)}^\circ = -26440/T + 9.14 \quad (27)$$

$$3.4.2 \text{ 純 Co 中の } \gamma_{Si(Co)}^\circ$$

純 Co 中の酸素の活量測定に関しては, AVERIN ら²⁶⁾, TANKINS ら^{27)~29)} および FISCHER ら³⁰⁾³¹⁾ による結果が報告されている。 $1550^\circ C \sim 1650^\circ C$ における三者の値はよく一致しており, そのため三者の中央値である FISCHER ら³⁰⁾³¹⁾ の結果を採用した。

$$\Delta G_{(Co)}^\circ = -23480 + 2.5 T^{30)31)} \quad (26'')$$

その結果, $\gamma_{Si(Co)}^\circ$ の計算値として, $1600^\circ C$ では $\gamma_{Si(Co)}^\circ = 2.9 \times 10^{-4}$ が得られた。

Table 5 に, これらの値を前報¹⁾で得られた $\gamma_{Si(Ni)}^\circ$ と併せて示す。

Table 5. γ_{Si} in metals at 1 600°C.

$\gamma_{\text{Si(Ni)}}$	0.00009 ¹⁾
$\gamma_{\text{Si(Co)}}$	0.00029
$\gamma_{\text{Si(Cu)}}$	0.00001

4. 結 言

SiO₂ 飽和における溶融 Ni-Cu および Ni-Co 合金の珪素による脱酸平衡を測定して次の結果を得た。

1) Ni-Cu 合金系の Ni 側における脱酸の濃度積の実験式と活量係数は 1 550°C~1 650°C の範囲において次のように得られた。

$$\begin{aligned}\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}} &= \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.0342[\% \text{Cu}] - 0.0004[\% \text{Cu}]^2 \\ \text{Cu} < 40 \text{ mass\%, } 0.5 \text{ mass\% Si} \\ (\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}}) &= -0.0175[\% \text{Cu}] + 0.0002[\% \text{Cu}]^2\end{aligned}$$

2) 溶銅の脱酸平衡定数の温度式は 1 450°C~1 550°C の範囲で次の式が得られた。

$$\log K_{\text{Si(Cu)}} = -15\,680/T + 2.16$$

3) Ni-Cu 合金系の銅側では脱酸の濃度積の実験式と活量係数は 1 450°C~1 550°C において次のように示される。

$$\begin{aligned}\log K'_{\text{Si(Ni-Cu)}} &= \log K_{\text{Si(Cu)}} + 0.012[\% \text{Ni}] - 0.0001[\% \text{Ni}]^2 \\ \text{Ni} < 40 \text{ mass\%, } 0.5 \text{ mass\% Si} \\ (\log f_{\text{O(Cu)}}^{\text{Ni}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Cu)}}^{\text{Ni}}) &= -0.006[\% \text{Ni}] + 4 \times 10^{-5}[\% \text{Ni}]^2\end{aligned}$$

4) Ni-Co 合金系の Ni 側における脱酸の濃度積の実験式と活量係数は 1 550°C~1 650°C の範囲では次の式で示される。

$$\begin{aligned}\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}} &= \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.005[\% \text{Co}] \\ \text{Co} < 20 \text{ mass\%, } 0.55 \text{ mass\% Si} \\ \log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Co}} &= -0.005[\% \text{Co}]\end{aligned}$$

5) 溶融 Co の脱酸平衡定数は 1 550°C~1 650°C において次の式が得られた。

$$\log K'_{\text{Si(Co)}} = -15\,270/T + 1.81$$

6) Ni-Co 合金系の Co 側における脱酸の濃度積の実験式と活量係数は 1 550°C~1 650°C では次のように表される。

$$\begin{aligned}\log K'_{\text{Si(Ni-Co)}} &= \log K'_{\text{Si(Co)}} - 0.001[\% \text{Ni}] \\ \text{Ni} < 60 \text{ mass\%, } 0.55 \text{ mass\% Si} \\ \log f_{\text{O(Co)}}^{\text{Ni}} &= 0.0007[\% \text{Ni}]\end{aligned}$$

終わりにあたり、本研究遂行に御協力いただいた花田

光生工学士 (現: 日本冶金工業(株)) および大滝大五郎工学士に感謝いたします。また、酸素分析に御協力いただいた文部技官本津正氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2188
- 2) W. A. FISCHER and D. JANKE: Z. Metallkd., **62** (1971), p. 747
- 3) E. S. TANKINS, J. F. ERTHAL and M. K. THOMAS, Jr.: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), p. 446
- 4) 家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 197
- 5) T. CHIANG and Y. A. CHANG: Metall. Trans. B, **78** (1976), p. 453
- 6) G. REIMANN: Dissertation, T. U. Berlin (1967)
- 7) K. P. ABRAHAM: Trans. Indian Inst. Metall., March (1969), p. 5
- 8) E. S. TANKINS: Can. Metall. Quart., **9** (1970), p. 353
- 9) 大石敏雄, 永幡 勉, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **34** (1970), p. 1103
- 10) M. M. A. EL-NAGGAR and N. A. D. PARLEE: Metall. Trans., **2** (1971), p. 909
- 11) U. KUXMANN and J. RIECKE: Erzmetall., **35** (1972), p. 395
- 12) A. D. KULKARNI and R. E. JOHNSON: Metall. Trans., **4** (1973), p. 77
- 13) B. A. PICHUGIN, B. V. LINCHEVSKIY and V. M. CHURSIN: Izv. Akad. Nauk, SSSR Met., **4** (1974), p. 87
- 14) 吾妻 潔, 小川洋一: 日本鉱業会誌, **91** (1975), p. 77
- 15) 栢原芳郎, 小野勝敏, 大石敏雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **41** (1977), p. 686
- 16) P. HYTONEN and P. TASKINEN: Scand. J. Metall., **8** (1979), p. 123
- 17) W. A. FISCHER, D. JANKE and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 361
- 18) E. S. TANKINS: Metall. Trans., **1** (1970), p. 1465
- 19) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **26** (1962), p. 30
- 20) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), p. 820
- 21) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 473
- 22) K. SCHWERTFEGER and H. J. ENGELL: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 1327
- 23) O. KUBASCHEWSKI and E. L. L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1958) [Pergamon Press]
- 24) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Can. Metall. Quart., **13** (1974), p. 455
- 25) 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 291
- 26) V. V. AVERIN, A. Y. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. Tekh., **8** (1957), p. 120
- 27) E. S. TANKINS and W. BECK: Z. Metallkd., **58** (1967), p. 721
- 28) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), p. 820
- 29) E. S. TANKINS and N. A. GOKCEN: Metall. Trans., **2** (1971), p. 1605
- 30) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 43
- 31) W. A. FISCHER, D. JANKE and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 361