論 文

電池による熔融珪素系合金の生成に關する 熱力學的研究 (第1報) Cu-Si 系

佐野 幸吉** 岡嶋 和久** 奥田 直樹**

Kokichi Sano, Kazuhisa Okajima and Naoki Okuda: Thermodynamic Studies on the Formation of Molten Silicon Alloys Using the Galvanic Cells (I). The System Copper-Silicon. The activities of silicon and copper in their molten alloys were calculated from the measured electromotive forces of concentration cells of the type $\ominus \text{Si} | \text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3 | \text{Cu-Si} \oplus$ at 1470° and 1510°, and it was made clear that the alloys show a negative deviation from Raoult's law.

(Received February 7, 1956)

I. 緒 言

熔融温度の高い合金系の熱力學的性質の研究として、鑛滓を電解液に用いた電氣化學的方法が最近二三見受けられる。Fe-Si 系については三本木、大谷兩氏⁽¹⁾の研究があり、鑛滓中の Si がイオン化して電解液として利用出来ることが明らかにされた。全く同一原理に基いて本研究では Cu-Si 系合金中の Si の活動度の測定を行った。

測定結果より Si の活動度を求め、さらに Gibbs-Duhem の式を用いて Cu の活動度を計算した。

Cu-Si 系の Henry の恒数を用いて Oelsen⁽²⁾による Fe または Cu 中の Mn ならびに Si と SiO_2 ならびに MnO 鑛滓の間の平衡測定値と比較検討した。

II. 實驗方法

實驗に供した金屬銅は高純度の銅線で、珪素は市販の金屬珪素である。鑛滓は $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系のもので、それぞれ市販品の SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 を用いた。これらの試料は豫めよく加熱して水分を除いた後、配合組成に秤量し CaCO_3 は別に 1000° でニクロム電氣爐で加熱することにより CaO となし、 SiO_2 61.5 wt %, CaO 23.5 wt %, Al_2O_3 15.0 wt % に配合した。タンマン爐で黒鉛坩堝を用いて約 1600° で熔解し、均一な鑛滓とする。得られた鑛滓は細粉とし試料に供した。

電池容器は不透明石英製の U 字管 (徑 13 mm) であつて、中に細管 (徑 8 mm) の石英管を入れる。電池の構成は Fig. 1 の如くであり、細管は先端に小さい孔を有し、金屬と鑛滓の接觸を可能ならしむ。電極棒は高純度の黒鉛棒であつて、上端に Cu 線を捲いてポテンシオメーターへの導線とする。電氣爐は常用 1500~1600° の縦型のシリコ

ニット電氣爐で、8 本のシリコニットを有し、中央の温度分布は極めて良好であつた。

M₁: Pure Si metal electrode

M₂: Cu-Si alloy electrode

E: Slag electrolyte

S₁: U-type silica tube (Dia. 13mm)

S₂: Silica tube (Dia. 8mm)

G: Graphite rod

C: Copper wire

Fig. 1 Cell for e. m. f. measurements on molten Cu-Si alloys.

まず鑛滓を約 5 g U 字型石英管の底部に入れ、バーナーで底部を約 10 min 間加熱して吸着水分を除き、約 1500° に保たれた電氣爐に挿入する。次いで温度を 1570° に上昇し約 1 hr 保つ。その後測定温度に温度を下げて温度を一定にする。兩方に電極棒様の黒鉛棒を入れた細管を軽く入れて鑛滓と接觸させる。約 10 min 後黒鉛棒のみ抜き取る。この黒鉛棒は細管中の酸素を酸化炭素にして金屬の酸化を防ぐ爲のものである。次に一方の細管には純 Si を適量 (約 0.8~1.5 g) 投入し、他方の細管にはある割合に精秤した Si と Cu を

投入して純 Si と略々等容量の合金を作る。その後黒鉛の電極棒を挿入してポテンシオメーターで兩極間の起電力を測定する。

本研究に使用した鑛滓は SiO_2 の含量が高く粘性が大きいから、挿入した電極棒を強く上下して金屬を押出すとか鑛滓中の氣泡の存在などの實驗方法の不備がない限り、細管の底部の孔を通つて鑛滓が中に侵入することは殆どなく、また金屬が孔を通つて逃げることもない。

實驗は 5~20 min 間に二三の測定値を求め、その平均値を取つた。大抵の場合、ある組成の値を得た後、さらに Cu または Si を添加して合金の組成を變えて測定を行った。従つて 1 回の實驗は 1 hr 以上にも亘る場合もあつた。實驗方

** 名古屋大學工學部

* 1956 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 三本木、大谷、鐵と鋼, 39 (1953), 683.

(2) F. Leitner, E. Plockinger, Die Edeltahlerzeugung, Springer-Verlag, Berlin, (1950), 43.

法の不備により起電力の方向が逆になったり、金属が逃げて失敗した場合もある。測定値は多少の変動があり、起電力の値が大きい場合には 10 mV 以上の変動のある場合もあるが、大抵は 10 mV 以下に安定する場合が多い。測定温度は 1470° と 1510° であり、前者の場合には $\pm 10^\circ$ の温度の讀みの差があり、後者の場合には $\pm 5^\circ$ の差のある測定温度を平均したものである。

III 実験結果

実験結果を Table 1 に示した。Fig 2 には Si の活動

Table 1 Experimental results.
(a) 1470°

N_{Si}	$E(mV)$	a_{Si}
0.0783	163.2	0.013
0.0917	155.3	0.016
0.1061	146.9	0.020
0.1118	135.3	0.027
0.1455	120.0	0.041
0.4418	57.2	0.218
0.4520	61.8	0.193
0.5274	36.3	0.380
0.5779	23.2	0.540

(b) 1510°

N_{Si}	$E(mV)$	a_{Si}
0.1073	160.9	0.015
0.2193	100.0	0.074
0.2226	87.2	0.103
0.2358	101.6	0.071
0.3048	85.5	0.108
0.3680	72.4	0.152
0.4439	54.2	0.244
0.4765	52.5	0.255
0.5263	36.1	0.391
0.5643	27.9	0.484
0.5779	28.0	0.482
0.7062	14.1	0.693
0.8190	4.2	0.897
0.8739	4.8	0.883

度^①の値が圖示してある。計算は多少の温度差はあるが 1470°, 1510° の一定値を用いて、また鑛滓中で Si は Si^{+4} にイオン化しているものとして行つてある。Fig. 2 より判る如く、40° 位の温度差では温度によって活動度の變化は認められない。多少差があつても測定誤差に打消されて明らかでない。

Si の活動度曲線を用いて Gibbs-Duhem の式により Cu の活動度を求め、Fig. 2 に示した。

IV. 実験結果の検討ならびに考察

Cu-Si 系状態圖^②の Si の溶解度曲線を用い溶液は regular solution であると假定して 1500° に外挿し、

Fig. 2 Activities of silicon and copper in the Cu-Si alloys.

状態圖の溶解度曲線、Si の熔融熱等の誤差、Si の比熱の

變化の無視にもよるが、それ以上に溶液の混合のエントロ

Table 2 Calculated activity values for the Cu-Si alloys (1470~1510°).

N_{Si}	a_{Si}	N_{Cu}	a_{Cu}
0.8	0.799	0.2	0.063
0.7	0.687	0.3	0.097
0.6	0.537	0.4	0.155
0.5	0.322	0.5	0.285
0.4	0.181	0.6	0.459
0.3	0.108	0.7	0.607
0.2	0.060	0.8	0.731
0.1	0.023	0.9	0.863
0.05	0.008	0.95	0.939

した。

こゝに M は Mn, Si 以外の金属 (Fe, Cu) である。この金属中に少量溶解している Mn (<3.0%) と Si (<1.50%) に關する測定を 1600° で行い、次の結果を得た。

$$[\text{Si}] = 0.56 [\text{Mn}]^2 \quad \text{M} = \text{Fe} \text{ の時} \quad (2)$$

$$[\text{Si}] = 0.009 [\text{Mn}]^2 \quad \text{M} = \text{Cu} \text{ の時} \quad (3)$$

$[\text{Si}]$, $[\text{Mn}]$ はそれぞれ Si, Mn の重量% である。

この關係をモル分率に換算すれば

$$N_{Si} = 107 N_{Mn}^2 \quad \text{M} = \text{Fe} \text{ の時} \quad (4)$$

$$N_{Si} = 1.51 N_{Mn}^2 \quad \text{M} = \text{Cu} \text{ の時} \quad (5)$$

Fe-Si 系の活動度測定には三本木、大谷兩氏の起電力測定、 N_{Si} が小さいところでは H_2 , H_2O の平衡測定^③があり、Chipman 等^④はこの系について分配平衡の測定を行っている。

Fe-Mn 系も三本木、大谷兩氏^⑦の研究があり、この系の活動度は全濃度範囲に亘り Raoult の法則に従うことが判つた。

それ故 Fe-Si 系、Cu-Si 系の實測値を用いて Henry の恒数が求まれば、Cu-Mn 系の活動度は Raoult の法則に従うと假定することによつて (1) 式の平衡値と比較検討することが出来る。Cu-Mn 系は状態圖で完全固溶部分を有することから、その溶液の活動度が Raoult の法則に従うと假定することは、さほど無理とは思われない。

Fe-Si 系、Cu-Si 系の Henry の恒数は、兩系とも $N_{Si} = 0.05$ までは Henry の法則に従うものとして求めることにする。いま、Henry の恒数 (H.C.) を活動係数の表現、すなわち $N_{Si} = 0.05$ の活動係数で表わすと 1500° では次の如くなる。

(1) Fe-Si 系

$$(a) \text{ 分配平衡} \quad H.C. = 0.05 \quad (6)$$

(5) 三本木、大谷、選研彙報, 7 (1951), 185.

(6) J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gockcen, G. R. Caskey, Acta Met., 2 (1954), 438.

(7) 三本木、大谷、鐵と鋼, 40 (1954), 1106.

(3) Metals Handbook, ASM, Cleveland, (1948).

(4) O. Kubaschewski and E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, Academic Press., New York (1951).

(b) 起電力測定 $H.C. = 0.014$ (7)

(c) H_2 , H_2O 平衡 (SiO_2 と H_2O の生成自由エネルギー⁽⁸⁾と組合せて計算) $H.C. = 0.0064$ (8)

(2) Cu-Si 系

本研究より $H.C. = 0.16$ (9)

N_{Mn} が兩系で等しい(4), (5) 兩式の比を取ると, これは Cu-Si 系と Fe-Si 系の $H.C.$ の比に等しい. (4) と (5) 式の比を H で表わすと $H=71$ (10)

(8) W. Lange, *Die Thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde*, Springer-Verlag, Berlin (1949).

本研究の Cu-Si 系の $H.C.$ と Fe-Si 系の 3 種の實驗測定による $H.C.$ を組合せて, その平均値を取ると

$$H=23 \quad (11)$$

(10) と (11) 式を比較するに決してよく一致しているとはいえないが近似していると見做してもよからう. この差の大きな原因は Cu-Mn 系の Raoult の法則に従うという假定であらう. この系の活動度が判明すれば, より一層兩者が近似して来るに相違ない.

應用的觀點に立つ時, Si は銅鑄物の脱酸に用いる場合があるという. こういふ面では Cu-Si 系の N_{Si} の小さい範圍の熱力學的數値が有用であると考える.