電池による熔融珪素系合金の生成に関する 熱力學的研究 (第2報) ニッケル-珪素系

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 Galvanic Cells (II). The System Nickel-Silicon.

The same apparatus was used as in the previous study. In the experimental operation, we took special care to avoid the experimental error in the e. m. f. data introduced by dissolution of graphite in nickel-rich alloy. From the results obtained by experiments at the temperatures 1470° and 1510°, it has been shown that the relationship between the e. m. f. and the mole fraction of silicon at 1470° is represented by a curve with curvatures which lies below the approximately smooth curve for 1510°. Moreover, it is found that the activity curves in molten Ni-Si alloys show large negative deviation from Raoult's law.

(Received May 31, 1956)

I. 緒 言

Ni-Si 系熔融合金の熱力學的性質の研究に關しては、Oelsen と Sampson-Himmelstjerna⁽¹⁾による混合熱の測定があるのみで、活動度についての測定値は見當らない。この系の状態圖には多くの金屬間化合物があつて、Ni 側は特に複雑で、この點 Cu-Si 系とよく類似している。このような状態圖を示す系では、一般にその活動度は Raoult の法則より負に偏移する傾向にあるが、電池を構成して測定した本研究結果も、その活動度が大きく負に偏移することを明らかにしている。

II. 實驗方法

試料の Ni は高純度の Ni 線より作製した。電池の構成は前報⁽²⁾の Cu-Si 系の場合と全く同一である。電解液として用いた鑛滓の組成も同じであつて、NiO と SiO₂ の生成自由エネルギーの差からみれば、本系も Cu-Si 系と同様に測定し得るはずである。

測定方法も Cu-Si 系の場合と略々同様ではあるが、次に述べるような多少の相違がある。Ni の濃度の高い範圍では C が溶解するので、C の溶解による誤差を避ける必要がある。純 Ni 中の C の溶解度は状態圖⁽³⁾によれば 1500° 前後では約 2.4% である。Fe 中の C の溶解度は Si が入るにつれて次第に減少することが文献⁽⁴⁾によつて明らかにされているが、Ni と Fe の類似性からみて、Ni 中の C の溶解度も Si 量に應じて次第に減少するであろうことは想像に難くない。従つて、Si 量の少い濃度における測定で

は、特に C の溶解による誤差を避けなければならない。本實驗では、導體の黒鉛棒を熔融合金の少し上に位置せしめて十分豫熱した後、熔融合金に短時間侵漬して測定を行うことによつて、C の溶解の誤差を防ぐように努めた。その上、そのような誤差の混入を恐れて $N_{Si}=0.17$ 以下の濃度の測定は行わなかつた。前報の場合には、石英の細管を挿入する前に鑛滓を入れた U 字型石英管を電氣爐に入れて 1570° まで温度を上げて 1 hr 保つたが、本研究では鑛滓の量を成るべく少くし、温度を上げることなく測定温度に約 30 min 保つた後、細管を挿入して前報同様測定を行つた。この方法によつた方が前報の方法によるより失敗する場合は遙かに少いようであつた。測定温度は $\pm 10^\circ$ 以内に保たれた。

III. 實驗結果

合金中の Si のモル分率 N_{Si} に相應する起電力 E の値は Table 1 に示したごとくであり、Fig. 1 にはこの關係

Fig. 1 e. m. f. - N_{Si} relations for Ni-Si alloys.

を圖示した。Fig. 1 をみるに 1470° では N_{Si} が 0.3~0.6 の範圍では滑らかな曲線から偏差した異常曲線を示している。1510° でも多少はこの傾向があるが、その關係は比較

* 名古屋大學工學部

- (1) *Thermodynamics in Physical Metallurgy*, A. S. M. Cleveland, (1952), 142.
- (2) 佐野, 岡嶋, 奥田, 本誌, 20(1956), 323.
- (3) 岩瀬, 岡本, 二元合金の標準状態圖, 東京(1953).
- (4) J. Chipman, R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. M. Wilson, C. N. Thomson, D. L. Guernsey and J. C. Fulton, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 44(1952), 1215.

Table 1 Experimental results.

(i) 1470°			(ii) 1510°		
N_{Si}	E (mV)	a_{Si}	N_{Si}	E (mV)	a_{Si}
0.227	224.0	0.003	0.173	263.0	0.001
0.269	202.5	0.005	0.184	260.0	0.001
0.307	152.0	0.017	0.204	237.2	0.002
0.323	121.9	0.039	0.207	255.5	0.001
0.378	76.6	0.130	0.240	236.2	0.002
0.379	112.1	0.051	0.282	222.0	0.003
0.384	78.3	0.124	0.285	202.0	0.005
0.390	90.4	0.090	0.346	154.5	0.018
0.445	53.3	0.242	0.366	108.5	0.059
0.460	63.8	0.183	0.393	141.0	0.026
0.480	61.0	0.197	0.395	175.3	0.010
0.483	62.3	0.190	0.410	138.0	0.028
0.553	63.2	0.186	0.434	139.3	0.027
0.567	50.0	0.264	0.457	108.0	0.060
0.614	45.0	0.302	0.470	75.0	0.142
0.661	41.4	0.332	0.485	78.1	0.131
0.838	4.8	0.880	0.511	102.6	0.069
			0.546	72.7	0.151
			0.554	55.7	0.235
			0.598	52.5	0.255
			0.599	68.9	0.166
			0.639	40.8	0.346
			0.643	48.0	0.287
			0.656	65.1	0.184
			0.682	41.8	0.337
			0.689	58.3	0.219
			0.710	21.6	0.569
			0.717	38.0	0.372
			0.721	17.2	0.639
			0.732	27.2	0.493
			0.742	22.0	0.564
			0.746	26.3	0.504
			0.754	15.4	0.670
			0.768	16.9	0.644
			0.788	23.0	0.549
			0.789	10.3	0.765
			0.818	7.5	0.823
			0.820	10.5	0.761
			0.841	3.9	0.904
			0.847	7.0	0.834

的滑らかである。この原因については、本実験結果のみで断定することは困難ではあるが、二つの溶液相が生成するところの2相共存、または不安定相の生成なども考えられないこともない。いずれにしろ、この現象は温度が上昇するにつれて減少するものと考えてよい。

いま、起電力値を用いてSiの活動度を計算してみる

に、Fig. 2の如く、明らかに1470°では異常なる曲線形を示している。1510°でも必ずしもその曲線形が正常であるとは考えられないが、本研究では1510°の各測定値を平均した滑らかな曲線を引いて、この系の活動度曲線とした。各組成に対するSiの活動度の値をTable 2の第2欄に示した。この活動度の値から活動係数を求め、Gibbs-Duhemの圖式積分によつてNiの活動度を計算して、Table 2の第4欄に示し、Fig. 2に圖示した。

Niの活動度を計算する圖式積分の場合に、 $N_{Si}=0.17$ 以

Fig. 2 Activities of silicon and of nickel in their alloys.

Table 2 Calculated activity values for Ni-Si alloys.

N_{Si}	a_{Si}	N_{Ni}	a_{Ni}
0.1	0.0005	0.9	0.900
0.2	0.0015	0.8	0.747
0.3	0.004	0.7	0.543
0.4	0.020	0.6	0.225
0.5	0.072	0.5	0.080
0.6	0.185	0.4	0.025
0.7	0.385	0.3	0.006
0.8	0.780	0.2	0.0007
0.9	0.920	0.1	0.0003

た。

Table 2に示した $N_{Si}=0.1$ における a_{Si} の値はその外挿による値である。従つて、この外挿によつて多少の任意性が入り、計算上誤差となるのはやむを得ない。

N_{Si} の高い濃度範囲

の測定結果は状態圖⁽⁵⁾のSiの溶解度曲線を用いて検討することが出来る。Cu-Si系の場合と同様に、Siの熔融熱としては11100 cal⁽⁶⁾の値を採り、熔融合金はregular solutionの挙動を示すと假定し、更にSiの狭い固溶體は無視することによつて計算を行つた。その結果はFig. 2の破線の如くであつて、實測値と比較的よく近似していることが判る。

(5) *Metals Handbook*, Cleveland, A. S. M. (1948)

(6) O. Kubaschewski and E. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, (1956).