Fe-Ni, Fe-Co 及び Ni-Co 系熔融合金中の酸素の活量係数*

坂 尾 弘** 佐 野 幸 吉**

Hiroshi Sakao and Kokichi Sano: Activity of Oxygen in Liquid Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co Alloys. An experimental study was carried out on the equilibrium of the reaction between oxygen dissolved in liquid Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co alloys and H_2-H_2O gas mixture. The experimental results at 1600°C were as follows:

$$K'_{MX} = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O]_{MX}$$

$$\log K'_{FeNi} = 0.535 + 0.306 \cdot N_{Ni} + 1.241 \cdot N_{Ni}^2$$

$$\log K'_{FeCo} = 0.535 + 0.823 \cdot N_{Co} + 0.468 \cdot N_{Co}^2$$

$$\log K'_{NiCo} = 1.826 - 0.109 \cdot N_{Ni} + 0.360 \cdot N_{Ni}^2$$

From these data, the interaction parameters were determined as follows:

System M-X	Fe-Ni	Ni-Fe	Fe-Co	Co-Fe	Ni-Co	Co-Ni
$e_{O(M)}^x$	0.005	-0.026	0.009	-0.017	-0.005	0.000
	<25%	<25%	<40%	<35%	<45%	<40%

(Received September 11, 1961)

I. 緒 言

本研究は Fe-Ni, Fe-Co および Ni-Co 系合金の脱酸に関する基礎的知識を得ると共に、これら合金中の酸素の活量係数を溶液論の立場より究明するための資料を得んとして行つたものである。一般に熔融合金中の酸素の活量係数はその合金と H_2-H_2O あるいは $CO-CO_2$ 混合ガスとの反応の平衡関係を測定することによつて求められるが、本系に関する従来の研究^{(1)~(4)}はいづれも H_2-H_2O 混合ガスとの平

衡反応を利用している。著者ら⁽⁵⁾はさきに熔鉄と H_2-H_2O 混合ガスとの反応の平衡測定に対する実験条件の影響について種々検討し、その結果にもとづいて最良の測定条件を確立し信頼し得る平衡恒数の値を決定した。本研究の逐行に当つてもこの実験における知識ならびに経験を充分参照した。

II. 実 験 方 法

熔融合金中の酸素と H_2-H_2O 混合ガスとの反応に対する見掛けの平衡恒数を低酸素濃度において測定し、この値を活量の標準に選んだ金属溶液に対する平衡恒数と比較することにより酸素の活量係数を決定した。実験装置および操作は $Fe-H_2-H_2O$ 系平衡⁽⁵⁾の場合と殆んど同様であるが、さらに若干補足すればつぎのようである。

(1) 試料および坩堝

原料金属として電解鉄 (99.9% Fe), 電解ニッケル (99.98% Ni+Co) および金属コバルト (99.4% Co) を使用

(5) 坂尾, 佐野: 本誌, **23**(1959), 667, 671; Trans. JIM, **1**(1960), 38.

** 名古屋大学工学部 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表; 熔融合金中の酸素の活量 (第 1 報)

(1) H.A. Wriedt & J. Chipman: Trans. AIME, **206** (1956), 1195.

(2) A.M. Samarin & V.P. Fedotov: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekn. Nauk, (1956), 119, No. 6.

(3) T.P. Floridis & J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 549.

(4) 的場, 桑名: 学振, 19 委-6213, (1961).

し、金属コバルトはさらに酸化精錬を行った。これらの原料金属を研磨、酸洗、洗滌後、純金属に対する平衡の場合にはそのまま、合金の場合はそれぞれを所定組成に配合して総重量を 50 g とした。坩堝はアルミナ製（東芝炉材フランヂット）のものを使用した。

(2) 温度測定

光高温計測温に対する金属の emissivity として著者らによる 1600°C の値⁽⁶⁾、 $E_{Fe}=0.39$, $E_{Ni}=0.40$, $E_{Co}=0.37$ を採用し、また合金については $E_{\text{alloy}}=N_M \cdot E_M + N_X \cdot E_X$ (N は原子率)なる関係による計算値を使用した。Fe-Ni 合金に対してはこの関係の妥当であることが Smith & Chipman⁽⁷⁾ により認められている。なお反応炉の光学系に対する transmissivity は 0.80 であった。

(3) 反応時間

予備実験によれば平衡達成に要する時間は 3 時間で充分であるが、実際の平衡に対しては 3.5~5 時間反応を行った。

(4) 合金組成の決定

平衡達成後石英管吸上げあるいはアルゴンガス急冷により採取した分析試料に対して、Fe-Ni 合金については全組成範囲にわたってニッケルをデメチルグリオキシム法により定量し、さらに念のため 50% Ni 以上のものについては鉄を容量法により定量した。Fe-Co 合金については全組成範囲にわたってコバルトを α -ニトロソ β -ナフトル法により、さらに 50% Co 以上のものについては鉄を容量法により定量した。これらの分析値は原料金属の組成および配合割合より計算によつて求めた合金組成と $\pm 0.10\%$ Ni および $\pm 0.15\%$ Co の誤差範囲内でよく一致する。Ni-Co 合金については全試料に対して配合割合よりの計算値を合金組成とした。

III. 実験結果

M-X 系合金溶液と H_2 - H_2O 混合ガスとの反応の見掛けの平衡恒数は次式で表わされる。

1. Fe-Ni- H_2 - H_2O 系反応の見掛けの

平衡恒数 K'_{FN}

Fig. 1 は 1600°C において測定した K'_{FN} の対数と合金組成の関係を示す。この場合熔融合金の酸素含量は 0.0417~0.0028% の範囲にあつた。図から明らかなようにニッケル含量が高いときは試料採取法によつて $\log K'_{FN}$ に差異がある。アルゴンガス急冷による高ニッケル含量の試料には低ニッケル含量のものには見られない小気孔が多数存在し、熔融合金の冷却凝固に際して $\underline{Q} + 2H \rightarrow H_2O(g)$ 反応にもとづく平衡酸素の逸出があつたものと考えられる。図には比較のため Wriedt & Chipman⁽¹⁾ ならびに桑名⁽⁴⁾ の

結果を示したが 30% Ni までは桑名の結果は本研究とよく一致している。Samarin & Fedotov⁽²⁾ による測定

Fig. 1 The variation of $\log K'_{FN}$ with nickel content at 1600°C.

結果は同一ニッケル含量に対しても $\log K'_{FN}$ が低酸素濃度において著しく変化するため比較図示することは困難である。

2. Fe-Co- H_2 - H_2O 系反応の見掛けの平衡恒数 K'_{FC}

Fig. 2 は 1600°C における $\log K'_{FC}$ と合金組成の関係を

Fig. 2 The variation of $\log K'_{FC}$ with cobalt content at 1600°C.

示す。この系の合金の酸素量は 0.0363~0.0047% の範囲にあつた。この場合も高コバルト含量では試料採取法により $\log K'_{FC}$ に差異が認められる。図には Floridis & Chipman⁽³⁾ ならびに桑名⁽⁴⁾ の結果を比較したが 30% Co まで

(6) 佐野, 坂尾: 学振, 19 委-5834, (1960).

(7) D.B. Smith & J. Chipman: Trans. AIME, 194 (1952), 643.

はいずれも本研究とよく一致する。

3. Ni-Co-H₂-H₂O系反応の見掛けの平衡恒数 K'_{NC}

Fig.3 は 1600°C における測定結果を示す。この場合の

Fig.3 The variation of $\log K'_{NC}$ with nickel content of 1600°C.

酸素量は 0.0129~0.0028% であった。図より明らかなようにこの系においては合金組成全範囲にわたってアルゴンガス急冷試料による K'_{NC} が石英管吸上げのものより高い値を示す。これは前述のようにアルゴンガス急冷試料には平衡酸素の逸出減少があつたためと考えられる。

IV. 考 察

1. 酸素の活量係数に対する実験式の決定

M-X 合金溶液中の酸素活量の標準状態を熔融金属 M における酸素の無限稀薄溶液にとり、この溶液では活量が重量パーセントに等しくなるものとすれば、合金中の酸素濃度が充分低い場合には次の関係より酸素の活量係数を求めることができる。

$$f_{O(M)}^X = f_{O(MX)} = K'_{MX}/K_M \quad (2)$$

ここに $f_{O(M)}^X$ は熔融金属 M 中の酸素におよぼす添加元素 X の相互作用係数を表わし、 K_M は M-H₂-H₂O 系反応に対する平衡恒数を示す。本研究における合金の平衡酸素量はすべて 0.04% 程度以下と低濃度である故、実験結果より (2) 式によつて酸素の活量係数を決定しても差支えない。

(1) Fe-Ni-O 系

Fig.1 から明らかなように $\log K'_{FN}$ 、したがって $\log f_{O(Fe)}^{Ni}$ はニッケル含量と共に増大しその傾向は直線的ではない。いま $\log f_{O(Fe)}^{Ni}$ は N_{Ni} の 2 次函数として次の形の実験式で表わされるものと考え、

$$\log f_{O(Fe)}^{Ni} = a \cdot N_{Ni} + b \cdot N_{Ni}^2 \quad (3)$$

(2) 式における K'_{MX} として K'_{FN} の測定値を、また K_M として既報⁽⁵⁾ の Fe-H₂-H₂O 系の $K_{Fe} - \log K_{Fe} = 7040/T - 3.224$ における 1600°C の値を用いて $\log f_{O(Fe)}^{Ni}$ を求め、 $(\log f_{O(Fe)}^{Ni}/N_{Ni})$ と N_{Ni} との関係調べると Fig.4 のようになる。図から明らかなように両者の間には良好な直線関係が存在し (3) 式の形の実験式が充分成立することがわかる。図においてニッケル含量が高いときアルゴンガス急冷試料は直線関係より上方に偏移し $\log K'_{FN}$ の値が大きすぎるように考えられる。またニッケル含量が低いときアルゴンガス急冷試料がやや高値を与えるように見えるが、これは測定値に疑問があるのではなく $(\log f_{O(Fe)}^{Ni}/N_{Ni})$ の数値

における偏差がニッケル含量の低下と共に拡大されることによるものである。

高ニッケル含量におけるアルゴンガス急冷試料の 3 個の data を除いて測定結果を (3) 式により統計的に処理すれば

Fig.4 The relationship between $(\log f_{O(Fe)}^{Ni}/N_{Ni})$ and nickel content.

次の関係が得られる。

$$\log f_{O(Fe)}^{Ni} = 0.306 \cdot N_{Ni} + 1.241 \cdot N_{Ni}^2, 1600^\circ\text{C} \quad (4)$$

$$\log K'_{FN} = 0.535 + 0.306 \cdot N_{Ni} + 1.241 \cdot N_{Ni}^2, 1600^\circ\text{C} \quad (5)$$

前述の Fig.1 における実曲線は (5) 式によるもので、この式に対する測定値の最大偏差は $\log K'_{FN}$ で ± 0.017 , K'_{FN} における相対偏差は $\pm 4\%$ となり充分実験誤差範囲内に入る。

(4) 式は酸素活量の標準を 熔鉄における無限稀薄溶液にとつた場合の実験式であるが、熔融ニッケルにおける酸素を標準にとれば (5) および (2) 式より直ちに次の関係が得られる。

$$\log f_{O(Ni)}^{Fe} = -2.788 \cdot N_{Fe} + 1.241 \cdot N_{Fe}^2, 1600^\circ\text{C} \quad (6)$$

次に相互作用母係数を $e_{O(M)}^X = (\partial \ln f_{O(MX)} / \partial N_X)_{NX \rightarrow 0}$ と定義すれば (4) および (6) 式よりそれぞれ次の値が求められる。

$$\left. \begin{aligned} e_{O(Fe)}^{Ni} &= 0.70 \\ e_{O(Ni)}^{Fe} &= -6.4 \end{aligned} \right\} 1600^\circ\text{C}$$

また相互作用助係数を、 $\log f_{O(M)}^X$ が近似的に $[\% X]$ と直線関係を示す範囲について $e_{O(M)}^X = \log f_{O(M)}^X / [\% X]$ なる関係より求めると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} e_{O(Fe)}^{Ni} &= 0.005, < 25\% \text{ Ni} \\ e_{O(Ni)}^{Fe} &= -0.026, < 25\% \text{ Fe} \end{aligned} \right\} 1600^\circ\text{C} \quad \text{誤差} < \pm 5\%$$

これらの数値は $\log f_{O(M)}^X = e_{O(M)}^X \cdot [\% X]$ より計算した値が 25% X までは実験結果に対して $\pm 5\%$ の偏差内に入るように決定したもので $(\partial \log f_{O(MX)} / \partial [\% X])_{[\% X] \rightarrow 0}$ とは値が異なる。したがってここに求めた $e_{O(M)}^X$ と前述の $e_{O(M)}^X$ との間には通常の $e_i^j = e_j^i \cdot \text{溶媒原子量} / 230 \cdot j \text{ 原子量}$ なる変換関係は存在しないことに注意すべきである。

文献によれば $e_{O(Fe)}^{Ni}$ に対して Wriedt & Chipman⁽¹⁾ は

0.006 (<25% Ni), 的場, 桑名⁽⁴⁾ は 0.0053 (<40% Ni) なる値を報告しているがいずれも著者らの結果と非常によく一致する。

(2) Fe-Co-O 系

Fe-Ni-O 系の場合と全く同様にして次の関係式を得た。いずれも 1600°C に対する値である。

$$\log f_{O(Fe)}^{\text{Co}} = 0.823 \cdot N_{Co} + 0.468 \cdot N_{Co}^2 \quad (7)$$

$$\log f_{O(Co)}^{\text{Fe}} = -1.759 \cdot N_{Fe} + 0.468 \cdot N_{Fe}^2 \quad (8)$$

$$\log K'_{FC} = 0.535 + 0.823 \cdot N_{Co} + 0.468 \cdot N_{Co}^2 \quad (9)$$

$$\epsilon_{O(Fe)}^{\text{Co}} = 1.9, \quad \epsilon_{O(Co)}^{\text{Fe}} = 4.1$$

$$\epsilon_{O(Fe)}^{\text{Co}} = 0.009 (<40\% \text{ Co}), \quad \epsilon_{O(Co)}^{\text{Fe}} = -0.017 (<35\% \text{ Fe})$$

Fig. 2 の曲線は (9) 式によるもので測定値の最大偏差は $\pm 5\%$ である。 $\epsilon_{O(Fe)}^{\text{Co}}$ に対して Floridis & Chipman⁽³⁾ は 0.007 (<20% Co), 的場, 桑名⁽⁴⁾ は 0.0080 (<40% Co) なる値を与えているが本研究とかなりよく一致している。

(3) Ni-Co-O 系

1600°C において次の結果を得た。

$$\log f_{O(Ni)}^{\text{Co}} = -0.611 \cdot N_{Co} + 0.360 \cdot N_{Co}^2 \quad (10)$$

$$\log f_{O(Co)}^{\text{Ni}} = -0.109 \cdot N_{Ni} + 0.360 \cdot N_{Ni}^2 \quad (11)$$

$$\log K'_{NC} = 1.826 - 0.109 \cdot N_{Ni} + 0.360 \cdot N_{Ni}^2 \quad (12)$$

$$\epsilon_{O(Ni)}^{\text{Co}} = -1.4, \quad \epsilon_{O(Co)}^{\text{Ni}} = -0.25$$

$$\epsilon_{O(Ni)}^{\text{Co}} = -0.005 (<45\% \text{ Co}), \quad \epsilon_{O(Co)}^{\text{Ni}} = 0.000 (<40\% \text{ Ni})$$

Fig. 3 の実曲線は (12) 式によるもので測定値の最大偏差は $\pm 5\%$ である。

(4) K_{Ni} および K_{Co} の値の比較

前述の K'_{FN} , K'_{FC} および K'_{NC} に対する実験式 (5), (9) および (12) 式よりニッケルあるいはコバルトと H_2-H_2O 混合ガスとの反応の平衡恒数を求めることができる。得られる数値は厳密には見掛けの値であるが酸素濃度が低いので真の値と見なす。Table 1 はこれらの計算値を実測

Table 1 The values of $\log K_{Ni}$ and $\log K_{Co}$ at 1600°C.

	$\log K_{Ni}$	$\log K_{Co}$
This work, Eq. (5)	2.082	—
〃 Eq. (9)	—	1.826
〃 Eq. (12)	2.077	1.826
〃 Obs.	2.080	1.826
Wriedt & Chipman ⁽¹⁾	2.25	—
Averin et al ⁽⁸⁾	2.09	1.81
Floridis & Chipman ⁽³⁾	—	1.84

値と比較した結果を示すが、いずれもよい一致を示す。これを他の研究者による値と比較すれば表に示すように本研究は K_{Ni} については Averin et al⁽⁸⁾ の結果と、また K_{Co} については Averin et al⁽⁸⁾ および Floridis & Chipman⁽³⁾ の結果とよい一致を示すことがわかる。

2. M-X 合金溶液の過剰混合自由エネルギーおよび Interchange energy

Darken⁽⁹⁾ は Gibbs-Duhem 式を 3 成分系溶液に拡張し

(8) V.V. Averin, A.Y. Polyakov & A.M. Samarin: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekn. Nauk, (1957), 120, No. 8.

(9) L.S. Darken: J. Amer. Chem. Soc., **72** (1950), 2909.

て熱力学的考察を行っているが、その結果を本研究における M-X- H_2 - H_2O 系反応の平衡関係に適用すれば、M および X の原子量がほぼ等しいときは近似的に次の関係が成立する。

$$\log K'_{MX} = N_M \cdot \log K_M + N_X \cdot \log K_X - F_{MX}^{xs} / 4.575T \quad (13)$$

ここに K'_{MX} , K_M , K_X は本研究において測定したそれぞれの金属と H_2 - H_2O 混合ガスとの反応の平衡恒数を示し F_{MX}^{xs} は M-X 合金の過剰混合自由エネルギーを表わす。測定結果に対して (13) 式を適用し Fe-Ni 合金の 1600°C における F_{MX}^{xs} を求めると Fig. 5 の曲線 1 のようになる。図にお

Fig. 5 Excess free energy of mixing for the iron-nickel alloy.

る曲線 4 は Alcock & Cheng⁽¹⁰⁾ の 1540°C における Fe-Ni- H_2 - H_2S 系平衡の測定値に対して同様の計算を行った結果を示す。また曲線 2 は Busch & Dodd⁽¹¹⁾ による Fe-Ni 合金の水素溶解度、曲線 5 は Schenck et al⁽¹²⁾ による窒素溶解度、曲線 6 は不破⁽¹³⁾ の 1450°C における炭素溶解度の測定値よりそれぞれ求めた結果を示す。曲線 3 は Zellars et al⁽¹⁴⁾ による Fe-Ni 合金の成分元素の活量係数の測定値より求めた直接的な値である。

図より明かなように Fe-Ni- H_2 - H_2O 以外の系から求めた過剰混合自由エネルギー曲線は定性的にその傾向が一致しているのに対して、Fe-Ni- H_2 - H_2O 系からの結果のみがひとり離れて全く逆の傾向を示すことがわかる。

Fe-Co 系および Ni-Co 系についてもその結果は省略するが全く同様の傾向が見られる。

過剰混合自由エネルギーと密接な関係を有する量として

(10) C.B. Alcock & L.L. Cheng: J. Iron Steel Inst., **195** (1960), 169.

(11) T. Busch & R.A. Dodd: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 483.

(12) H. Schenck, M.G. Froberg & H. Graf: Arch. Eisenhütt., **30** (1959), 533.

(13) 不破, 藤倉, 的場: 鉄と鋼, **46** (1960), 235 (講).

(14) G.R. Zellars, S.L. Payne, J.P. Morris & R.L. Kipp: Trans., Met. Soc. AIME, **215** (1959), 182.

interchange energy があるが本研究の測定結果よりこれを求めることができる。丹羽, 下地⁽¹⁵⁾は多成分系正則溶液中の任意成分の活量係数を求めうる理論式を化学熱力学的に誘導したが, その結果を M-X-O 合金溶液における酸素の活量係数に適用すれば酸素濃度が充分低く, M および X の原子量がほぼ等しいときは次の関係が成立する。

$$4.575 T \log f_{O(M)}^X = (W_{XO} - W_{MO} - W_{MX}) \cdot N_X + W_{MX} \cdot N_X^2 \quad (14)$$

ここに W_{XO} , W_{MO} および W_{MX} はそれぞれ X-O, M-O および M-X 各 2 成分系における interchange energy を表わす。(14) 式を本研究において得られた活量係数に関する実験式, 例えば (4) 式と比較すれば両者の函数形は全く一致することがわかる。したがって両者より M-X 合金溶液の 1600°C における interchange energy を決定すれば $W_{FeNi} = 10600 \text{ cal}$, $W_{FeCo} = 4010 \text{ cal}$, $W_{NiCo} = 3080 \text{ cal}$ が得られる。この結果によればどの合金も理想溶液ではなく Raoult の法則に対して正に偏移することになる。一方 Zellars et al⁽¹⁴⁾ あるいは Speiser et al⁽¹⁶⁾ による Fe-Ni 合金の活量

測定によれば, この合金は Raoult の法則に対して負に偏移し $W_{FeNi} \approx -5 \text{ kcal}$ ($N_{Ni} < 0.2$) となる。すなわち (14) 式より求めた値とは傾向が全く異なることがわかる。

このように過剰混合自由エネルギーあるいは interchange energy の検討から明らかなように M-X-O(-H) 溶液は M-X-S(-H) など他の系の溶液とは異なつた挙動を示すことが判る。この点については溶液論の立場よりさらに究明されなければならないが, 最近の Alcock & Richardson⁽¹⁷⁾ による研究はその一つの方向を示したものとといえよう。

V. 総 括

Fe-Ni, Fe-Co および Ni-Co 熔融合金に溶解する酸素と H_2 - H_2O 混合ガスとの反応の見掛けの平衡恒数を測定し, その結果よりこれら合金中の酸素の活量係数を決定した。

本研究の測定結果を用いて求めた M-X 合金溶液の過剰混合自由エネルギーあるいは interchange energy は, 活量測定による直接的な値あるいは他の系の反応の平衡関係より求めた値と矛盾し, M-X-O(-H) 溶液は特異の挙動を示すことを明らかにした。

(15) 丹羽, 下地: 学振, 19 委-2734, (1952).

(16) R. Speiser, A. J. Jacobs & J. W. Spretnak: Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 185.

(17) C. B. Alcock & F. D. Richardson: Acta Met., **8** (1960), 882.