Fe-Co-Cr 系および Ni-Co-Cr 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 : Activities of Oxygen in Liquid Fe-Co-Cr and Ni-Co-Cr Alloys. The equilibria of the reactions of oxygen dissolved in liquid Fe-Co-Cr and Ni-Co-Cr alloys with H_2 - H_2O gas mixtures have been measured at 1600°C. Combining the experimental data with the previous results on the similar equilibria in the systems of Fe-Co, Fe-Cr, Co-Cr, Ni-Co and Ni-Cr alloys, the relationships between the apparent equilibrium constant and the ternary alloying composition were determined, respectively. From these results, the iso-activity coefficient curves for oxygen were drawn in the ternary alloy field. The possibilities to predict the activity coefficient of oxygen in the ternary alloy from the interaction coefficients were examined.

(Received August 11, 1962)

I. 緒 言

熔融合金の脱酸の問題を理論的に取扱うためには、溶解酸素の活量に関する知識が必要であるが、従来多元熔融合金中の酸素の活量係数について信頼しうる測定結果が公表された例はきわめて少い。したがって、活量の理論的意義を究明して誘導された諸家の理論式の有効性も、こと酸素に関するかぎりは検討資料の不足のため殆んど行なわれていない。

著者らはまず Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co, Fe-Cr, Ni-Cr, Co-Cr などの各種 2 元熔融合金について酸素の活量係数を測定し、既報^{(1)~(3)}にその結果を明らかにした。さらにこれらの 2 元系より構成される Fe-Ni-Co⁽⁴⁾、ならびに Fe-Ni-Cr 系 3 元合金⁽⁵⁾について酸素の活量を測定し、Wagner 式などの有効性を検討した。

本研究はこれにひき続いて Fe-Co-Cr 系ならびに Ni-Co-Cr 系熔融合金について同様の研究を行なったものである。

II. 実 験 方 法

実験の要旨はつぎのようである。アルミナ坩堝中で高周波誘導加熱により熔融した合金試料の上に所定組成の H_2 -

H_2O 混合ガスを通し、一定温度において長時間反応を行なわせ平衡に達せしめた後、石英管吸上げ法により分析試料を採取する。後に試料中の酸素含量、および合金組成をそれぞれ真空熔融法および化学分析によって決定する。

実験装置、操作については前報の Fe-Cr 系⁽²⁾ および Fe-Ni-Cr 系⁽⁵⁾の研究の場合と全く同様である。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. 測 定 結 果

Fe-Co-Cr 系では $N_{Fe}/N_{Co} \approx 1$ においてクロム濃度を変えた系列、ならびに $N_{Cr} \approx 0.16$ においてニッケル濃度を変えた系列について、熔融合金と H_2 - H_2O 混合ガスとの反応の見掛けの平衡恒数 $K'_{FeCr} = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\% O]$ を測定した。実験条件は反応温度 1600°C, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.0180 \sim 0.0235$, $[\% O] = 0.0109 \sim 0.0214$ である。Fig. 1 にその測定結果を示す。

Ni-Co-Cr 系では $N_{Ni}/N_{Co} \approx 1$, $N_{Cr} \approx 0.16$ の合金について見掛けの平衡恒数 $K'_{NiCr} = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\% O]$ を 1600°C, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.0236$, $[\% O] = 0.0096 \sim 0.0100$ において測定した。その結果を Fig. 2 に示す。

どの図の場合も、測定値に対してひかれた曲線は後述の実験式によるものである。なお比較のため、すでに報告した 2 元合金に対する見掛けの平衡恒数を図に併示した。

2. 見 掛 け の 平 衡 恒 数 と 合 金 組 成 と の 間 の 関 係 式

前報の Fe-Ni-Cr 系⁽⁵⁾の場合と全く同様の手法により、測定結果を既知の 2 元系の数値^{(1)~(3)}と組合わせて、見掛けの平衡恒数と合金組成との間の関係式を決定した。

Table 1 ならびに Table 2 はそれぞれ Fe-Co-Cr 系な

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

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表; 熔融合金中の酸素の活量(第 6 報)

(1) 坂尾, 佐野: 本誌, 26(1962), 30.
(2) 坂尾, 佐野: 本誌, 26(1962), 236.
(3) 坂尾, 佐野: 本誌, 26(1962), 240.
(4) 坂尾, 佐野: 本誌, 26(1962), 34.
(5) 坂尾, 佐野: 本誌, 26(1962), 596.

らびに Ni-Co-Cr 系に対する関係式を表示したものである。

Fig.1 Effect of chromium on the apparent equilibrium constant of the reaction between dissolved oxygen in liquid Fe-Co-Cr alloys and H_2-H_2O gas mixtures at $1600^\circ C$.

Fig.2 Effect of chromium on the apparent equilibrium constant of the reaction between dissolved oxygen in liquid Ni-Co-Cr alloys and H_2-H_2O gas mixtures at $1600^\circ C$.

これらの関係式より、それぞれの系について N_{Fe}/N_{Co} 比、あるいは N_{Ni}/N_{Co} 比を一定に保って N_{Cr} を変化した場合の見掛けの平衡恒数と合金組成の関係式を計算すれば、Table 3 および Table 4 のようになる。

3. 酸素の等活量係数曲線

合金中の酸素活量の標準状態として、純金属における酸素の無限稀薄溶液 (wt % 尺度) をとり、3 元合金に溶解する酸素の活量係数を求め、3 元図上に等活量係数曲線を作図すれば Fig.3 および Fig.4 のようになる。

Fig.3 は Fe-Co-Cr 系合金における結果を示し、鉄における酸素の無限稀薄溶液を活量の標準にとり、 $f_{O(Fe-Co-Cr)} = K'_{FeCr}/K_{Fe}$ なる関係より $\log K_{Fe} = 0.54 (1600^\circ C)^{(6)}$ を

(6) 坂尾, 佐野: 本誌, 23(1955), 671.

用いて計算した。また Fig. 4 は Ni-Co-Cr 系合金の結果を示し、ニッケルにおける酸素の無限稀薄溶液を標準にと

Table 1 The relation between the apparent equilibrium constant and the alloying composition at $1600^\circ C$ in the reaction system Fe-Co-Cr- H_2-H_2O .

$$(\log K'_{FeCr})_{Cr} = (\log K'_{FeCr})_{Cr} + a \cdot N'_{Co} + b \cdot N'^2_{Co}, \\ N'_{Co} = N_{Co} / (1 - N_{Cr}).$$

N_{Cr}	$(\log K'_{FeCr})_{Cr}$	a	b
0.00	0.54	0.823	0.468
0.01	0.48	0.58	0.52
0.02	0.43	0.46	0.56
0.03	0.39	0.41	0.54
0.05	0.30	0.37	0.50
0.075	0.20	0.33	0.46
0.10	0.11	0.27	0.46
0.15	-0.07	0.27	0.38
0.20	-0.22	0.27	0.30
0.25	-0.36	0.29	0.22
0.30	-0.49	0.31	0.14
0.35*	-0.61	0.32	0.08
0.40*	-0.73	0.32	0.04

* extrapolated

Table 2 The relation between the apparent equilibrium constant and the alloying composition at $1600^\circ C$ in the reaction system Ni-Co-Cr- H_2-H_2O .

$$(\log K'_{NiCr})_{Cr} = (\log K'_{NiCr})_{Cr} + a \cdot N'_{Co} + b \cdot N'^2_{Co}, \\ N'_{Co} = N_{Co} / (1 - N_{Cr}).$$

N_{Cr}	$(\log K'_{NiCr})_{Cr}$	a	b
0.00	2.08	-0.611	0.360
0.01	1.80	-0.58	0.36
0.02	1.63	-0.54	0.36
0.03	1.49	-0.49	0.34
0.05	1.25	-0.36	0.28
0.075	1.00	-0.27	0.26
0.10	0.78	-0.14	0.20
0.15	0.43	-0.03	0.18
0.20	0.13	0.10	0.12
0.25	-0.12	0.17	0.10
0.30	-0.34	0.26	0.04
0.35*	-0.53	0.32	0.00
0.40*	-0.69	0.32	0.00

* extrapolated

り、 $f_{O(Ni-Co-Cr)} = K'_{NiCr}/K_{Ni}$ なる関係より $\log K_{Ni} = 2.08 (1600^\circ C)^{(1)}$ を用いて計算したものである。

4. Wagner 式の有効性の検討

3 元合金中の酸素の活量係数に対して Wagner 式⁽⁷⁾, および著者らによる相互作用係数の数値^{(1)~(3)} を用いて求めた計算値と本研究における実験値との相対偏差を調べた。

Fig.5 は Fe-Co-Cr 系における結果を示し、左側の実曲線は鉄を溶媒として計算した酸素の活量係数 $f_{O(calc)}$ の実験値 $f_{O(expt)}$ に対する相対偏差 (%) を 3 元図上に等偏差曲線として表わしたものである。右側破線はコバルトを溶媒として計算した場合の結果を示す。Fig.6 は Ni-Co-Cr 系について同様の結果を示したものである。

(7) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, (1952), 51, Addison-Wesley, Cambridge.

これらの結果より、合金元素の濃度が増加するにつれて Wagner 式の偏差が大きくなることは明らかである。この系では Wagner 式計算値の実験値に対する偏差傾向が、相互作用係数の数値と密接な関係を有することがわかる。

Table 3 The effect of the alloying composition on the apparent equilibrium constant of the reaction between dissolved oxygen in liquid Fe-Co-Cr alloys and H_2 - H_2O gas mixtures at 1600°C.

N_{Fe}/N_{Co} N_{Cr} N'_{Co}		$\log K'_{FCCR}$										
		∞	9	4	7/3	3/2	1	2/3	3/7	1/4	1/9	0
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.00		0.54	0.62	0.72	0.82	0.94	1.06	1.20	1.34	1.49	1.66	1.83
0.01		0.48	0.54	0.62	0.70	0.80	0.90	1.02	1.14	1.28	1.42	1.58
0.02		0.43	0.48	0.54	0.62	0.70	0.80	0.91	1.03	1.16	1.30	1.45
0.03		0.39	0.44	0.49	0.56	0.64	0.73	0.83	0.94	1.06	1.20	1.34
0.05		0.30	0.34	0.39	0.46	0.53	0.61	0.70	0.80	0.92	1.04	1.17
0.075		0.20	0.24	0.28	0.34	0.41	0.48	0.56	0.66	0.76	0.87	0.99
0.10		0.11	0.14	0.18	0.23	0.29	0.36	0.44	0.52	0.62	0.73	0.84
0.15		-0.07	-0.04	0.00	0.04	0.10	0.16	0.23	0.31	0.39	0.48	0.58
0.20		-0.22	-0.19	-0.15	-0.11	-0.06	-0.01	0.05	0.12	0.19	0.27	0.35
0.25		-0.36	-0.33	-0.29	-0.25	-0.21	-0.16	-0.11	-0.05	0.01	0.08	0.15
0.30		-0.49	-0.46	-0.42	-0.38	-0.34	-0.30	-0.25	-0.20	-0.15	-0.10	-0.04
0.35*		-0.61	-0.58	-0.54	-0.51	-0.47	-0.43	-0.39	-0.35	-0.30	-0.26	-0.21
0.40*		-0.73	-0.70	-0.66	-0.63	-0.60	-0.56	-0.52	-0.49	-0.45	-0.41	-0.37

* extrapolated

Table 4 The effect of the alloying composition on the apparent equilibrium constant of the reaction between dissolved oxygen in liquid Ni-Co-Cr alloys and H_2 - H_2O gas mixtures at 1600°C.

N_{Ni}/N_{Co} N_{Cr} N'_{Co}		$\log K'_{NCCR}$										
		∞	9	4	7/3	3/2	1	2/3	3/7	1/4	1/9	0
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.00		2.08	2.02	1.97	1.93	1.89	1.86	1.84	1.83	1.82	1.82	1.83
0.01		1.80	1.75	1.70	1.66	1.63	1.60	1.58	1.57	1.57	1.57	1.58
0.02		1.63	1.58	1.54	1.50	1.47	1.45	1.44	1.43	1.43	1.44	1.45
0.03		1.49	1.44	1.41	1.37	1.35	1.33	1.32	1.31	1.32	1.32	1.34
0.05		1.25	1.22	1.19	1.17	1.15	1.14	1.13	1.13	1.14	1.15	1.17
0.075		1.00	0.98	0.96	0.94	0.93	0.93	0.93	0.94	0.95	0.97	0.99
0.10		0.78	0.77	0.76	0.76	0.76	0.76	0.77	0.78	0.80	0.82	0.84
0.15		0.43	0.43	0.43	0.44	0.45	0.46	0.48	0.50	0.52	0.55	0.58
0.20		0.13	0.14	0.16	0.17	0.19	0.21	0.23	0.26	0.29	0.32	0.35
0.25		-0.12	-0.10	-0.08	-0.06	-0.04	-0.01	0.02	0.05	0.08	0.11	0.15
0.30		-0.34	-0.31	-0.29	-0.26	-0.23	-0.20	-0.17	-0.14	-0.11	-0.07	-0.04
0.35*		-0.53	-0.50	-0.47	-0.43	-0.40	-0.37	-0.34	-0.31	-0.27	-0.24	-0.21
0.40*		-0.69	-0.66	-0.63	-0.59	-0.56	-0.53	-0.50	-0.47	-0.43	-0.40	-0.37

* extrapolated

に計算値の偏差を $\pm 10\%$ まで許容しうるものとすれば、Wagner 式によつて一応信頼しうる値が得られる合金組成範囲はおおむねつぎのようになる。

Fe-Co-Cr 系

Fe 溶媒: $Co+Cr < 12\%$

Co 溶媒: $Fe+Cr < 20\%$

Ni-Co-Cr 系

Ni 溶媒: $Co+Cr < 20\%$

Co 溶媒: $Ni+Cr < 30\%$

この濃度制限は最も厳しい場合を示し、合金組成が 2 元系に近づくにしたがつて、しだいに緩和されるのは図に見られるとおりである。

本研究の結果を前に検討した Fe-Ni-Co 系⁽⁴⁾、および Fe-Ni-Cr 系⁽⁵⁾における結果とあわせ考察すれば、これら

すなわち鉄を溶媒とする Fe-Co-Cr 系のように、計算に使用した $\log f_{O_2}^{Cr}$ および $\log f_{O_2}^{Co}$ の符号が互に相反するときは計算値は実験値より高くなり、逆にコバルトを溶媒とする Co-Fe-Cr 系のように $\log f_{O_2}^{Cr}$ および $\log f_{O_2}^{Fe}$ の符号が相等しいときは計算値は実験値より低くなる傾向がある。前者に属する系としては Co-Ni-Fe 系 (最初に記した元素を溶媒とする、以下同様)、Fe-Ni-Cr 系、Fe-Co-Cr 系、Co-Ni-Cr 系があり、後者に属する系としては Fe-Ni-Co 系、Ni-Fe-Co 系、Ni-Fe-Cr 系、Co-Fe-Cr 系、Ni-Co-Cr 系がある。

ここに注意すべきは本研究において取扱つた各種 2 元系はいずれも $\log f_{O_2}^X$ と X の濃度の関係を表わす曲線が上方に凹であり、これらの数値の組合わせの場合に前述の傾向が認められることである。もし上方に凸となるような数値

を含む系についてはこの限りではない。例えば、Fe-Ni-W系では $\log f_{\text{O}}^{\text{Ni}}$ および $\log f_{\text{O}}^{\text{W}}$ はいずれも正值を有するが、

Fig. 3 Isoactivity coefficient curves for oxygen dissolved in liquid Fe-Co-Cr alloy.

Fig. 4 Isoactivity coefficient curves for oxygen dissolved in liquid Ni-Co-Cr alloy.

Fig. 5 Deviation of Wagner's relation from the experimental results on the activity coefficient of oxygen in liquid Fe-Co-Cr alloy. The reference states for left and right curves are the infinitely dilute solutions of oxygen in liquid iron and cobalt, respectively.

Fig. 6 Deviation of Wagner's relation from the experimental results on the activity coefficient of oxygen in liquid Ni-Co-Cr alloy. The reference states for left and right curves are the infinitely dilute solutions of oxygen in liquid nickel and cobalt, respectively.

5. 図的評価法の有効性の検討

Sherman and Chipman⁽⁹⁾は種々の合金元素を含む熔鉄中の硫黄の活量係数をそれぞれの相互作用係数から求める場合、相互作用係数の対数と濃度との関係が直線関係を示さないときは Wagner 式よりも図的評価法が有効であると述べている。著者らは前にニッケルおよびコバルトを含む熔鉄中の酸素の活量係数に対してこの方法を適用し好結果を得た⁽⁴⁾。しかしこの図的方法も相互作用係数の対数の符号が正負相反する数値を組み合わせる場合には Wagner 式と全く同一結果になる。例えば、コバルトおよびクロムを含む熔鉄中の酸素の活量係数を求める場合には、 $\log f_{\text{O}}^{\text{Co}}$ および $\log f_{\text{O}}^{\text{Cr}}$ はそれぞれ Fig. 7 に示すように符号が異なるた

Fig. 7 Graph for computing $\log f_{\text{O}}$ in Fe-Co-Cr alloy.

め図的方法は効果がない。しかしこの方法を多少拡張してつぎのように適用することができる。いま $N_{\text{Co}}=0.16$, $N_{\text{Cr}}=0.20$ なる組成の Fe-Co-Cr 合金を例にとり酸素の活量係数を求めると、Fig. 7 によれば $N_{\text{Co}}=0.16$ においては $\log f_{\text{O}}^{\text{Co}}=0.15$ となる。この値を $\log f_{\text{O}}^{\text{Cr}}$ の曲線 upper ととり、それに相当するクロム濃度を求めると $N_{\text{Cr}}=0.03$ となる。したがって $N_{\text{Cr}}=0.20-0.03=0.17$ における $\log f_{\text{O}}^{\text{Cr}}=-0.67$ が合金中の酸素の活量係数になる。他方 Wagner 式によれば、 $\log f_{\text{O}}^{\text{Co}}=0.15$, $\log f_{\text{O}}^{\text{Cr}}=-0.76$, したがって $\log f_{\text{O}}=-0.61$ となる。これに対して本研究における実験値は Table 3 によれば $N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}}=4$, $N_{\text{Cr}}=0.20$ に相当する $\log K'_{\text{FeCr}}=-0.15$, したがって $\log f_{\text{O}}=\log K'_{\text{FeCr}}-\log K_{\text{Fe}}=-0.69$ となり、改良図的方法是 Wagner 式よりも有効であることがわかる。このようにして鉄を溶媒とする Fe-Co-Cr 系合金中の

$\log f_{\text{O}}^{\text{W}}$ と [% W] の関係が上方に凸であるため前述の傾向とは逆に Wagner 式計算値が実験値⁽⁸⁾よりも高くなる。

(8) 的場, 桑名: 学振 19 委-6213, (1961).

(9) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. AIME, 194(1952), 597.

酸素の活量係数を種々の組成において求め、実験値に対する相対偏差が 10% の等偏差曲線を 3 元図上に作図すれば Fig. 8 のようになる。図には比較のため前述の Wagner 式による結果を示したが、低クロム濃度の組成範囲を除いては、図的方法はかなり有効範囲を拡大することがわかる。

Fig. 8 Comparison of the graphical method with the Wagner's relation on the estimation of the activity coefficient of oxygen in liquid Fe-Co-Cr alloy. Both curves represent the deviations of +10% from the experimental values.

前報の鉄を溶媒とする Fe-Ni-Cr 合金に対しても同様に図的方法が有効であるが、ニッケルあるいはコバルトを溶媒とする Ni-Fe-Cr, Ni-Co-Cr, Co-Fe-Cr 合金などに対しては低クロム濃度範囲において、かえって結果が悪くなることがわかった。これは Ni-Cr 系あるいは Co-Cr 系における $\log f_{O^2}$ の濃度に対する曲線のわん曲度が前報に示したように⁽³⁾、低クロム濃度において高クロム濃度よりも著しいことによるものと考えられる。

これより類推すれば図的方法は相互作用係数の対数と濃度との関係が低濃度よりも高濃度においてわん曲度が著しい場合、例えば鉄を溶媒とする Fe-Ni-Co 合金中の酸素活量係数を求める場合に有効であり、この逆の場合には必ずしもそうとはいえない。

IV. 総 括

多元熔融合金に溶解する酸素の活量を究明する目的で、比較的広範囲の合金組成にわたって高精度の測定が可能である Fe-Co-Cr ならびに Ni-Co-Cr 系 3 元合金を選び、これらの熔融合金に溶解する酸素の活量係数を決定せんとした。すなわち熔融 Fe-Co-Cr 合金、あるいは Ni-Co-Cr 合金と H_2-H_2O 混合ガスとの反応の平衡関係を測定し、見掛けの平衡恒数を種々の合金組成において決定した。

この測定値を既知の Fe-Co, Fe-Cr, Co-Cr, Ni-Co, および Ni-Cr の各 2 元系の値と組み合わせることにより、3 元系における見掛けの平衡恒数と合金組成の関係を求めうる関係式を決定した。その結果はそれぞれ Table 1 および Table 2 に示してある。

これらの結果より、純金属における酸素の無限稀薄溶液を活量の標準として、3 元合金に溶解する酸素の活量係数を求め、等活量係数曲線を 3 元図上に示した。

またこの結果を用いて、多元系溶液の成分の活量係数評価に関する Wagner 式の有効性を検討し、Wagner 式計算値の偏差の一般的傾向を示した。

最後に Sherman and Chipman による図的活量係数評価法の有効性について検討し、この方法が常に Wagner 式より有効であるとは限らず、適用してかえって逆効果を招く場合もあることを明らかにした。

終りに、本研究遂行に対して協力された富士製鉄 K K 高見敏彦工学修士および神戸製鋼 K K 酒井芳也工学士に謝意を表する。