

© 1989 ISIJ

論文

熔融 Ni および Ni-Fe 合金の珪素 による脱酸平衡

石井 不二夫*・萬谷 志郎*

Deoxidation of Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloy with Silicon

Fujio ISHII and Shiro BAN-YA

Synopsis :

The deoxidation of liquid nickel with silicon was studied at the temperature ranging from 1500°C to 1650°C using silica crucible in order to investigate the deoxidation of nickel based alloys.

The effect of temperature on the equilibrium constant of the deoxidation reaction was found to be :

$$\log K_{\text{Si(Ni)}} = -15680/T + 1.83 \quad 1500 \sim 1650^\circ\text{C}$$

while the deoxidation product of nickel, $\log K'_{\text{Si(Ni)}} (= [\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2)$, was expressed as follows :

$$\log K'_{\text{Si(Ni)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} - 0.06 [\% \text{Si}] \quad \text{Si} < 2\%, 1500 \sim 1650^\circ\text{C}$$

The deoxidation of nickel-iron binary with silicon was measured over the all range of the binary system including pure iron at temperatures of 1600°C and 1650°C. On the nickel basis, the deoxidation product of nickel-iron alloy, $\log K'_{\text{Si(Ni-Fe)}}$, which increased by the addition of iron, was empirically represented to be :

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Fe)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} - (288/T - 0.197) [\% \text{Fe}] \quad \text{Fe} < 20\%, 0.5\% \text{Si}, 1600 \sim 1650^\circ\text{C}$$

The temperature dependence of the equilibrium constant for the deoxidation of iron, $\log K_{\text{Si(Fe)}}$, was given by the expression :

$$\log K_{\text{Si(Fe)}} = -30960/T + 11.86 \quad 1550 \sim 1650^\circ\text{C}$$

On the iron basis, the value of $\log K'_{\text{Si(Fe-Ni)}}$, which decreased with increasing nickel content, was calculated as :

$$\log K'_{\text{Si(Fe-Ni)}} = \log K_{\text{Si(Fe)}} - 0.01 [\% \text{Ni}] \quad \text{Ni} < 60\%, 0.5\% \text{Si}, 1600 \sim 1650^\circ\text{C}$$

Key words : deoxidation ; Si ; Ni ; Ni-Fe alloy ; equilibrium constant ; deoxidation product.

1. 緒 言

Ni 基合金はパーマロイのように、電子・磁性材料として従来より使用されているが、近年、電子産業が高い成長を続けるなかで、電子部品の主要材料としてその需要が急増している。他方、同合金は耐熱・耐食材料として優れた特性を示し、核反応器および熱交換器の材料やガスタービンのディスクやブレード等の材料に用いられている。Ni 基合金はこのように、その用途が多岐にわたり、それぞれの特性を生かして使用されており、現在でも新たな用途のために合金の開発が進められている。したがって、合金に関する研究は主に耐熱性および高温耐酸化性に関連したものが多く、しかしながら、Ni 合金の製造では、ことに Ni 基合金のスクラップの再利用を考慮すると、C, O, N, S など微量不純物元素の除去ならびに制御が重要であるが、Ni 系合金に関する基礎的な研究は少なく、熱力学的資料は不足している。

著者らは先に Ni 合金の窒素溶解度について報告¹⁾し

たが、本研究は熔融 Ni 合金の脱酸に関する研究としてまず珪素をとりあげ、SiO₂ 飽和における Ni 中の珪素-酸素の平衡関係を明らかにすることを目的として、1500°C, 1550°C, 1600°C および 1650°C の各温度で脱酸平衡を測定した。さらに、その結果を基に Ni-Fe 2 元系全域にわたり珪素による脱酸平衡を測定した。

2. 実験方法

実験装置は前報²⁾³⁾に使用したものと同一であり、その概略を述べる。

2.1 実験装置

装置は Ar と H₂ のガス精製装置、流量計および反応管よりなっている。反応管は外径 67 mm, 内径 56 mm, 長さ 500 mm の不透明石英管で、溶解試料を入れた SiO₂ りつばをさらに SiO₂ 製保護るつばに入れて反応管内に設置する。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、水素気流中で溶解した溶鉄と熔融 Ni の融点で補正した光高温計を用いた。

昭和 62 年 10 月・63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 5 月 2 日受付 (Received May 2, 1989)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 989)

2.2 溶解試料および使用材料

溶解試料として Ni および鉄には電解ニッケルと電解鉄を用い、脱酸素素としては 99.99% の珪素を使用した。

実験に用いたるつばは不透明石英管より作製した SiO₂ るつば (内径 25 mm, 外径 32 mm, 高さ 50 mm) および SiO₂ 保護るつばであり、るつば間には SiO₂ 粒を充填した。また、Ar と H₂ は市販のボンベガスで、それぞれ精製装置を通して精製し、100~120 ml/min 使用した。

2.3 試料の化学分析

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。酸素の定量値は数 ppm から 100 ppm の範囲であったが、酸素濃度が 10 ppm 以下では定量値の再現性はほぼ ±1 ppm、酸素濃度 100 ppm 程度では ±5 ppm 以内であった。珪素の定量には ICP 発光分光分析装置 (ICAP-500, SPC-1200) を用いたが、珪素の定量限界は 0.001 mass% であった。また、Ni-Fe 合金では、Ni をジメチルグリオキシム重量法により定量して鉄濃度を算出した。

2.4 実験操作

電解ニッケル (約 22 ppm O) 約 120 g と少量の NiO を入れたるつばを反応管内に設置し、Ar を導入して溶解する。珪素濃度が 0.7 mass% 以上の測定では電解ニッケルのみを使用し、必要に応じて Ar-H₂ 混合ガス気流中で溶解した。また Ni-Fe 合金系では、Ni と鉄を配合して 1 回に約 100 g を用いたが、電解鉄中の酸素濃度が高いため、Ar-H₂ 混合ガス気流中に保持して溶解酸素を減じた。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における酸素分析試料を採取する。その後、直ちに珪素を添加し、所定の時間ごとに溶融試料約 10 g を吸引採取して、水中で急冷した。Fig. 1 に溶融 Ni の珪素脱酸における酸素濃度の経時変化の数例を示す。珪素を添加する

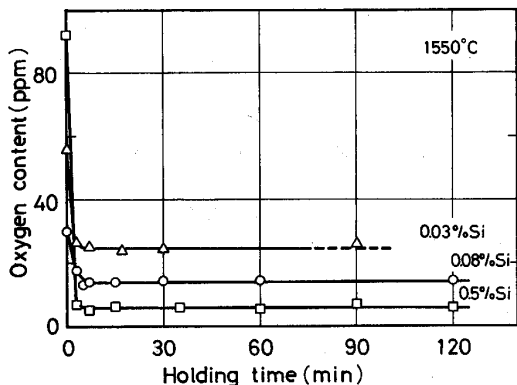


Fig. 1. Deoxidation curves of liquid nickel with silicon.

と、酸素濃度は急激に減少し、15 min 以後はほぼ一定値を示している。Ni-Fe 合金系では珪素約 0.5 mass% を添加したが、平衡に達する時間は Ni の場合と同様であった。これらの結果より、平衡時間は 15 min で十分であるが、安全のために、30, 60, 90 min 保持した後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。

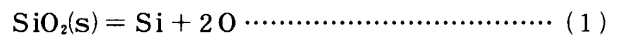
本研究では SiO₂ るつばを使用している関係上、溶融 Ni では 1500°C ~ 1650°C の範囲で、Ni-Fe 系では 1600°C および 1650°C でそれぞれ測定した。なお、脱酸生成物は SiO₂ であることを X 線ディフラクトメーターにより確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 ニッケル-珪素-酸素系

3.1.1 溶融 Ni の珪素脱酸平衡

珪素による溶融 Ni の脱酸反応式は (1) 式で示され、その平衡定数は (2) 式で表される。



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

ここで活量 a_{Si} , a_{O} は珪素と酸素の濃度を mass% でそれぞれ表し、活量の基準を無限希薄溶液にとり、活量 a_{SiO_2} は固体 SiO₂ に基準をとる。 $a_{\text{SiO}_2} \doteq 1$ とすれば、(2) 式は (3) 式となり、珪素による脱酸の濃度積は (4) 式で表される。

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

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

(3) および (4) 式を対数にとり、組み合わせて整理すると、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ は (5) 式で示される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Si(Ni)}} &= \log K_{\text{Si(Ni)}} - \log f_{\text{Si}} - 2 \log f_{\text{O}} \\ &= \log K_{\text{Si(Ni)}} - (\log f_{\text{Si}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{O}}^{\text{O}}) \\ &\quad - 2(\log f_{\text{O}}^{\text{O}} + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}}) \\ &= \log K_{\text{Si(Ni)}} - (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{Si}] \\ &\quad - (e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] \\ &\doteq \log K_{\text{Si(Ni)}} - (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{Si}] \dots (5) \end{aligned}$$

上式中、溶融 Ni 中の e_{O}^{O} について、WRIEDT ら⁴⁾, TANKINS ら⁵⁾ および BOWERS⁶⁾ らは $e_{\text{O}}^{\text{O}} \doteq 0$ を、また EMF 法を用いた JACOB⁷⁾ は $\log f_{\text{O}}^{\text{O}} = -0.0374$ [at %O] を報告している。また本研究における測定範囲では酸素含有量は最大 [%O] < 0.01 であったので、測定誤差の範囲内で $(e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{O}] \doteq 0$ とすることができ、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ は (5) 式のように近似的に [%Si] の関数として示される。

珪素濃度 0.001 から 2 mass%, 1500°C から 1650°C

における測定結果より脱酸の濃度積 $\log K'_{Si(Ni)}$ を求め、珪素濃度との関係を Fig. 2 に示す. $\log K'_{Si(Ni)}$ は各温度において 2 mass% までわずかに減少する傾向がある. 酸素濃度が十分低く、分析の難しさにもとづく測定値のばらつきがあるので、各直線の勾配に温度依存性が認められないものとするれば、各直線は(6)式で表され、各温度における標準偏差は $\sigma = \pm 0.084$ 以下であった.

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

$$Si < 2 \text{ mass \%} \dots\dots\dots (6)$$

また、各温度における $\log K_{Si(Ni)}$ として Table 1 に示す値を得た. これらの値より $\log K_{Si(Ni)}$ の温度式は(7)式となり、従来報告された値と比較して Fig. 3 に示す.

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

OELSEN と KREMER⁸⁾ の値は実測値より著者らが算出したものであり、TARAKANOV ら⁹⁾¹⁰⁾ の値は図面より読み取った値である. 他方、SCHWERTFEGER と ENGELL¹¹⁾ は、彼ら自身の実測値である $\gamma_{Si}^0 = 0.0001$ および純 Si(l) と $O_2(g)$ から $SiO_2(s)$ を生成する反応の ΔG° と、溶解 Ni への酸素溶解反応に関する BOWERS による(9)式の $\Delta G^{(6)}$ を組み合わせて得た値 $\log K_{Si(Ni)} = -6.24$ を提出している. また、藤原と杉浦¹²⁾ は同様に、 $\gamma_{Si}^0 = 0.01$ と文献値を組み合わせた検討値を報告している.

図中、SIGWORTH ら¹³⁾ の直線は TARAKANOV らの値をもとにして予測されたものと思われる. Fig. 3 で明らかのように、1600°C における珪素による Ni の脱酸は鉄の場合より約 100 倍大きい. これら $\log K_{Si(Ni)}$ の値をまとめて Table 2 に示す.

3.1.2 相互作用係数の検討

Ni-Si-O 系において Henry 則が成り立つならば(3)式の活量係数は $f_{Si} = 1$, $f_o = 1$ となり、 $\log K_{Si(Ni)} = \log K'_{Si(Ni)}$ となる. しかし、Fig. 2 および(6)式で表されるように $\log K'_{Si(Ni)}$ は珪素濃度とともにわずかに減少している. 得られた $\log K_{Si(Ni)}$ を用いて、(6)式より Ni 中の珪素と酸素の濃度を算出して対数関係で示すと

Table 1. Observed values of $\log K_{Si(Ni)}$.

T(°C)	1650	1600	1550	1500
$\log K_{Si(Ni)}$	-6.32	-6.54	-6.77	-7.01

Table 2. Log K of the reaction, $SiO_2(s) = Si + 2O$, in liquid nickel at 1600°C.

Author	Year	$\log K_{Si(Ni)}$	Remarks
OELSEN & KREMER	1936	-5.54	Calculated by the present authors
TARAKANOV et al.	1965	-5.78	
SCHWERTFEGER et al.	1965	-6.24	Calculated from their $\gamma_{Si}^0 = 0.0001$ and ΔG° of $Si(l) + 1/2O_2(g) = SiO_2(s)$
FUJIWARA & SUGIURA	1977	-7.09	Calculated from $\gamma_{Si}^0 = 0.01$
SIGWORTH et al.	1977	-5.79	Estimated, $\log K_{Si(Ni)} = -32940/T + 11.796$
This work	1987	-6.54	$\log K_{Si(Ni)} = -15680/T + 1.83$

Fig. 4 の直線群となる. 0.5 mass% までは珪素と酸素の関係は $-1/2$ の勾配の直線で示されるが、さらに珪素濃度が高くなると、この直線より幾分負に偏倚している. 図中の OELSEN と KREMER⁸⁾ および TARAKANOV ら⁹⁾¹⁰⁾ の結果は本研究結果とほぼ同じ傾向を示している.

実測値から得られた(6)式と(5)式の関係より $e_{Si}^{Si} + 2e_o^{Si} = 0.06$ が得られ、したがって、一方の相互作用係数が定まれば他方を知ることができる. しかしながら、従来の e_{Si}^{Si} および e_o^{Si} に関する研究は十分ではなく、TARAKANOV ら⁹⁾¹⁰⁾ の $e_{Si}^{Si} = 0.19$ および予想値として SIGWORTH ら¹³⁾ の $e_{Si}^{Si} = 0.11$ があるのみである. 実測値か

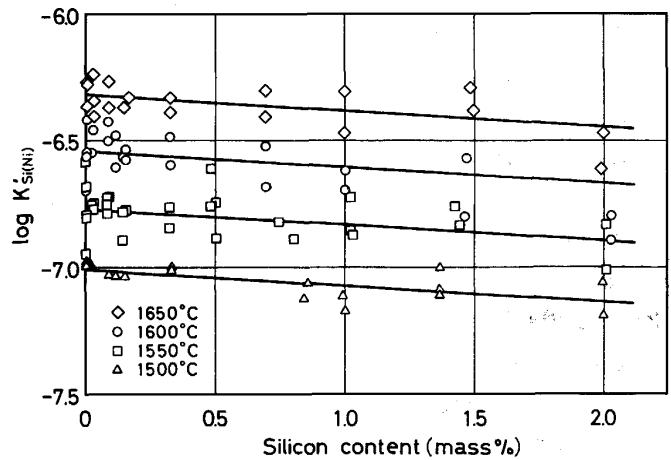


Fig. 2. Plot of $\log K'_{Si(Ni)}$ vs. silicon content.

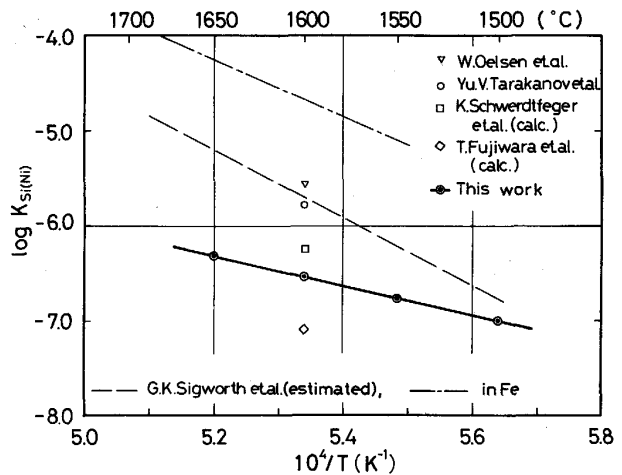


Fig. 3. Temperature dependence of $\log K_{Si(Ni)}$.

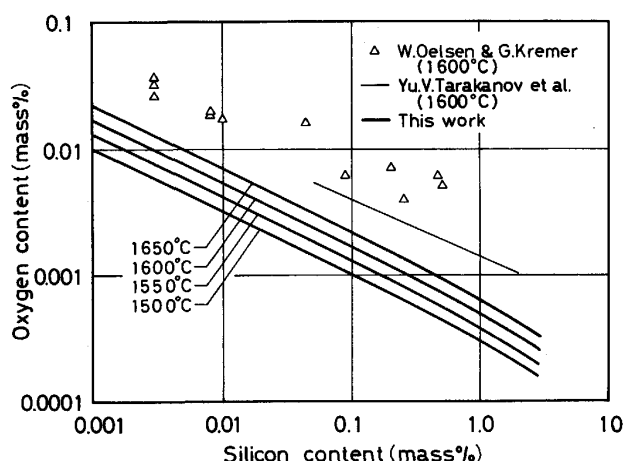


Fig. 4. Relation between Si and O in liquid nickel.

Table 3. Interaction parameter, e_O^{Si} in nickel at 1600°C.

Author	e_O^{Si}	Remarks
TARAKANOV <i>et al.</i>	-0.137	
JANKE & FISCHER		$\log f_O^{Si} = -5.384[\%Si] + 9.318[\%Si]^2$
This work	-0.065	$e_{Si}^{Si} = 0.19 \quad [\%Si] < 2.0$

Table 4. Comparison of γ_{Si}^o in nickel at 1600°C.

Author	γ_{Si}^o	Remarks
TARAKANOV <i>et al.</i>	0.00014	
SCHWERTFEGER <i>et al.</i>	0.0001	
FUJIWARA & SUGIURA	0.01	$\Delta G^o(X)^* = -50\,000 + 17.6T$
This work	0.0001	Calculated from $\log K_{Si(Ni)}$

* (X) : Mole fraction

ら得られた TARAKANOV ら⁹⁾¹⁰⁾の値を本研究結果に適用すると、 e_O^{Si} の予測値は -0.065 となり、これらを Table 3 に示す。

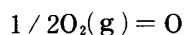
3.1.3 純 Ni 中の γ_{Si}^o の予測

無限希薄溶液における珪素の γ_{Si}^o は次式より求められる。

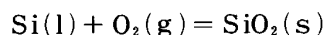
$$Si(l) = Si(\%)$$

$$\Delta G^o = RT \ln \gamma_{Si}^o \cdot 0.5871 / 28.09 \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8)式は(1), (9), (10)の各式を組み合わせ導出される。



$$\Delta G^o = -19\,055 + 1.71T^{(6)} \text{ (cal.)} \quad \dots\dots\dots (9)$$



$$\Delta G^o = -227\,700 + 48.6T^{(10)} \text{ (cal.)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(1)式の ΔG^o には本研究結果である(7)式を用いる。

(9)式の反応に関する研究には H_2/H_2O , CO/CO_2 および EMF 法による多数の報告^{4)~7)15)~21)}があるので、これらの実測値を作図して検討した結果、 CO/CO_2 で測定した BOWERS⁶⁾の値を採用した。また(10)式につい

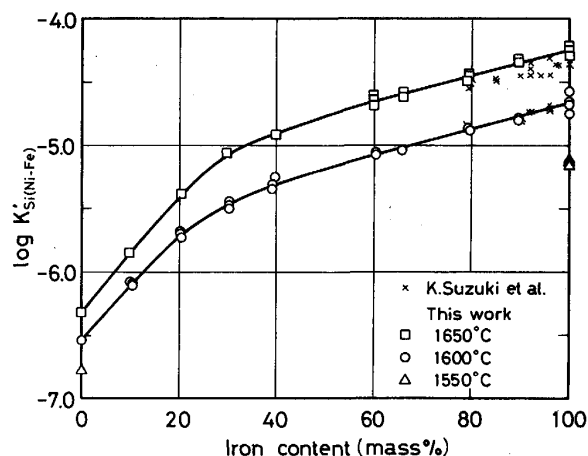


Fig. 5. Plot of $\log K'_{Si(Ni-Fe)}$ vs. iron content in Ni-Fe alloys.

ては KUBASCHEWSKI ら¹⁴⁾の値を使用した。

γ_{Si}^o の値は上述のように各式の ΔG^o である大きな数値の組合せから導出されるため、得られた値の精度は十分でないと考えられるが、計算結果は次式となり、1600°Cの γ_{Si}^o を Table 4 に示す。

$$\log \gamma_{Si}^o = -25\,750 / T + 9.7 \quad \dots\dots\dots (11)$$

3.2 ニッケル-鉄-珪素-酸素系

3.2.1 ニッケル基合金としての脱酸平衡

本系の平衡定数 $\log K_{Si(Ni)}$ は、脱酸の濃度積 $\log K'_{Si(Ni-Fe)}$ 、活量係数および濃度を用いて整理すると(12)式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{Si(Ni)} &= \log K'_{Si(Ni-Fe)} + \log f_{Si}^{Si} + \log f_{Si}^O \\ &+ \log f_{Si}^{Fe} + 2(\log f_O^O + \log f_O^{Si} + \log f_O^{Fe}) \\ &= \log K'_{Si(Ni-Fe)} + (e_{Si}^{Si} + 2e_{Si}^O)[\%Si] \\ &+ (e_{Si}^O + 2e_{Si}^{Fe})[\%O] + (e_{Si}^{Fe} + 2e_{Si}^O)[\%Fe] \\ &\dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

右辺、第2項は前節で得られた値、 $(e_{Si}^{Si} + 2e_{Si}^O) = 0.06$ を利用することができ、珪素の添加量は約 0.5 mass% である。 e_{Si}^O の値に先に求めた -0.065 を採用すると、 $e_{Si}^O \doteq e_{Si}^{Si} \cdot M_{Si} / M_O = -0.11$ となり、 $e_{Si}^O \doteq 0$ から $(e_{Si}^O + 2e_{Si}^{Fe}) = -0.11$ が得られるが、Ni-Fe 合金系では測定温度範囲において酸素濃度は 100 ppm 以下であるため、第3項の影響は小さい。本研究のように2元系全域にわたる測定では f_{Si}^{Fe} の影響を無視できないと考えられるが、利用できる数値が報告されていないので、次式のように表示する。

$$\begin{aligned} \log f_{Si}^{Fe} + 1/2 \log f_{Si}^O &= 1/2(\log K_{Si(Ni)} - \log K'_{Si(Ni-Fe)} - 0.06[\%Si] \\ &+ 0.11[\%O]) \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

Ni-Fe 系の珪素による脱酸の濃度積 $\log K'_{Si(Ni-Fe)}$ と鉄濃度との関係を Fig. 5 に示す。 $\log K'_{Si(Ni-Fe)}$ は 20

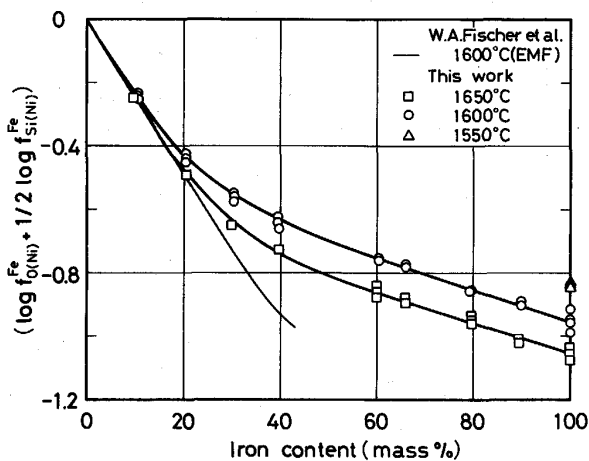


Fig. 6. Relation between $(\log f_{O(Ni)}^{Fe} + 1/2 \log f_{Si(Ni)}^{Fe})$ and iron content in Ni-Fe alloys.

Table 5. Interaction parameter.

Author	$e_{(Ni)}^{Fe} + 1/2 e_{O(Ni)}^{Fe}$ or $e_{O(Ni)}^{Fe}$	Remarks
SAKAO & SANO	-0.026	1600°C Fe < 25% H ₂ -H ₂ O
FISCHER et al.	-0.025	1600°C Fe < 25% EMF
This work	-0.025	1600°C-1650°C Fe < 10%

mass% まで急激に上昇し、その後ゆるやかになり、40 mass% Fe から純鉄まで直線的に推移している。Ni 側における $\log K'_{Si(Ni-Fe)}$ の実験式は次の(14)式で表される。

$$\log K'_{Si(Ni-Fe)} = \log K_{Si(Ni)} - (288/T - 0.197)[\%Fe]$$

Fe < 20 mass %, 0.5 mass % Si,
1600°C ~ 1650°C (14)

Fig. 6 は(12)式より得られた $(\log f_{O}^{Fe} + 1/2 \log f_{Si}^{Fe})$ と鉄濃度との関係である。図中、FISCHER ら²²⁾ の値は本研究の 1650°C の結果と 20 mass% Fe まで一致しており、これらの値¹⁶⁾²²⁾ を Table 5 に示す。

3.2.2 鉄基合金としての脱酸平衡

溶鉄の珪素脱酸は鉄鋼製錬の基礎的な反応系であり、従来多数の報告があるが、本研究の結果を検証する意味を含めて、Fig. 5 に示したように純鉄についても測定し、併せて Fe-Ni 系の実測の一例として、鈴木ら²³⁾ の結果を図示した。

純鉄の珪素による脱酸の濃度積 $\log K'_{Si(Fe)}$ は、Fig. 7 に示すように的場ら²⁴⁾ および鈴木ら²³⁾ の $\log K_{Si(Fe)}$ および $\log K'_{Si(Fe)}$ の値とよく一致している。すなわち、鈴木ら²³⁾ の約 0.9 mass% Si までの測定結果によれば、 $\log K'_{Si(Fe)}$ の珪素濃度依存性は認められておらず、 $\log K'_{Si(Fe)}$ は $\log K_{Si(Fe)}$ に等しい。図中の本研究結果を示す直線は(15)式で示され、1600°C では $\log K_{Si(Fe)} = -4.670$ である。

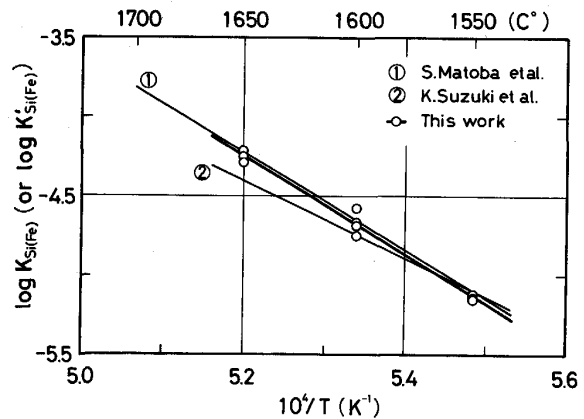


Fig. 7. Temperature dependence of $\log K_{Si(Fe)}$.

$$\log K_{Si(Fe)} = -30960/T + 11.86 \dots\dots\dots (15)$$

次に、得られた(15)式の $\log K_{Si(Fe)}$ を用いて、Fig. 5 の鉄側における $\log K'_{Si(Fe-Ni)}$ と Ni 濃度との関係を実験式として求めると(16)式で表される。

$$\log K'_{Si(Fe-Ni)} = \log K_{Si(Fe)} - 0.01[\%Ni]$$

Ni < 60 mass %, 0.5 mass % Si,
1600°C ~ 1650°C (16)

鉄合金系の平衡定数は(12)式と同様に脱酸の濃度積、活量係数および濃度を用いて整理すると(17)式で示される。

$$\begin{aligned} \log K_{Si(Fe)} &= \log K'_{Si(Fe-Ni)} + \log f_{Si} + 2 \log f_{O} \\ &= \log K'_{Si(Fe-Ni)} + \log f_{Si}^{Si} + \log f_{O}^{Si} \\ &\quad + \log f_{Si}^{Ni} + 2(\log f_{O}^{Fe} + \log f_{O}^{Si} + \log f_{O}^{Ni}) \\ &= \log K'_{Si(Fe-Ni)} + (e_{Si}^{Si} + 2e_{O}^{Si})[\%Si] \\ &\quad + (e_{Si}^{O} + 2e_{O}^{O})[\%O] + (e_{Si}^{Ni} + 2e_{O}^{Ni})[\%Ni] \end{aligned} \dots\dots\dots (17)$$

(17)式において、相互作用係数 e_{Si}^{Si} , e_{O}^{Si} , e_{Si}^{O} および e_{O}^{O} の値には純鉄の珪素脱酸に関する学振の推奨平衡値²⁵⁾ が利用できる。また、 e_{O}^{Ni} については多数の研究報告があるが、ここでは H₂/H₂O で平衡測定した坂尾ら²⁶⁾ の値、 $e_{O}^{Ni} = 0.005$ を採用する。これらの相互作用係数を用いて本研究の結果を(17)式で整理すると、 e_{Si}^{Ni} の値が予測される。

Fig. 8 は得られた $\log f_{Si}^{Ni}$ と Ni 濃度との関係を示したものであり、図中の直線の勾配より $e_{Si}^{Ni} = 0.001$ が得られる。 e_{Si}^{Ni} の値に関して、CHIPMAN²⁶⁾ は KÖRBER ら²⁷⁾²⁸⁾ の平衡測定結果より e_{Si}^{Ni} を検討し、低 Ni-Fe 合金、1600°C において $\log f_{Si}^{Ni} = 0.005[\%Ni]$ を報告している。

4. 結 言

溶融 Ni および Ni-Fe 合金 2 元系全域にわたり、珪

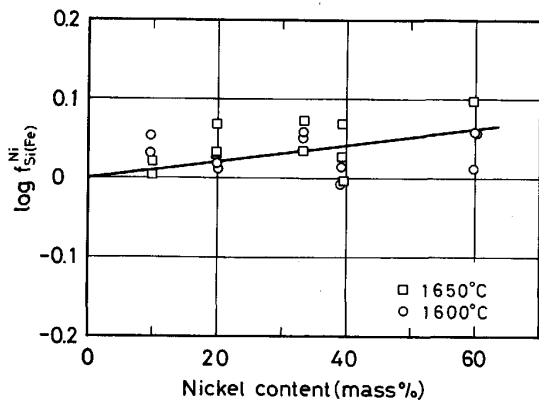


Fig. 8. Plot of $\log f_{Si(Fe)}^{Ni}$ vs. nickel content in Fe-Ni alloys.

文 献

- 1) C. K. KIM, A. McLEAN, F. ISHII and S. BAN-YA: ISS Trans., **8** (1987), p. 29
- 2) 石井不二夫, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 913
- 3) F. ISHII, Y. IGUCHI and S. BAN-YA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 128
- 4) H. A. WRIEDT and J. CHIPMAN: J. Metal. Trans., **8** (1956), p. 1195
- 5) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 820
- 6) J. E. BOWERS: J. Inst. Met., **90** (1961/62), p. 321
- 7) K. T. JACOB: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 763
- 8) W. OELSEN and G. KREMER: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, **18** (1936), p. 90
- 9) Yu. V. TARAKANOV, P. A. CHERKASOV, V. V. AVERIN and A. M. SAMARIN: Dokl. Akad. Nauk, SSSR, **163** (1965), p. 166
- 10) G. SCHARF, V. V. AVERIN, A. Y. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chernaya Met. (1958) **11**, p. 29
- 11) K. SCHWERTFEGGER and H. J. ENGELL: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 1327
- 12) 藤原達雄, 杉浦三郎: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2236
- 13) G. K. SIGWORTH, J. F. ELLIOTT, G. VAUGHN and G. H. GEIGER: Met. Soc. CIM, Annual volume (1977), p. 104
- 14) O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1958) [Pergamon Press]
- 15) V. V. AVERIN, A. Yu. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekh., **8** (1957), p. 120
- 16) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **26** (1962), p. 30
- 17) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 779
- 18) B. F. BELOV, I. A. NOVCHIATSKIY and Ju. A. LOBANOV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally. (1967) **3**, p. 53
- 19) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975), p. 297
- 20) 家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 751
- 21) M. IWASE, S. MIKI and T. MORI: J. Chem. Thermodynamics, **11** (1979), p. 307
- 22) W. A. FISCHER, D. JANKE and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 361
- 23) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 20
- 24) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, **45** (1959), p. 1328
- 25) 製鋼反応の推奨平衡値改訂版 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (昭和 59 年 11 月)
- 26) J. CHIPMAN: JISI, **180** (1955), p. 97
- 27) F. KÖRBER: Stahl Eisen, **57** (1937), p. 1349
- 28) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch., **18** (1936), p. 109

素による脱酸平衡を測定して次の結果を得た。

1) 溶融 Ni の珪素による脱酸の平衡定数および濃度積は 1500°C~1650°C の範囲で次の式で示される。

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

$$\log K'_{Si(Ni)} = \log K_{Si(Ni)} - 0.06 [\%Si] \quad Si < 2\text{mass}\%$$

2) Ni-Fe 合金系の Ni 側における脱酸の濃度積の実験式は 1600°C~1650°C の範囲において次式で表され, $(\log f_O^{Fe} + 1/2 \log f_{Si}^{Fe}) = -0.025 [\%Fe]$ を得た。

$$\log K'_{Si(Ni-Fe)} = \log K_{Si(Ni)} - (288 / T - 0.197) [\%Fe]$$

$$Fe < 20\text{mass}\%, \quad 0.5\text{mass}\%Si$$

3) 溶鉄の脱酸平衡定数は 1550°C~1650°C の範囲で次式が得られた。

$$\log K_{Si(Fe)} = -30960 / T + 11.86$$

4) Ni-Fe 合金系の鉄側における脱酸の濃度積の実験式は 1600°C~1650°C において次の式で示される。

$$\log K'_{Si(Fe-Ni)} = \log K_{Si(Fe)} - 0.01 [\%Ni]$$

$$Ni < 60\text{mass}\%, \quad 0.5\text{mass}\%Si$$

また, 溶鉄中の珪素の活量係数におよぼす Ni の影響について検討した。

終わりにあたり, 本研究遂行に学部学生として御協力いただいた芦澤芳夫修士 (現: 日本クレイ(株)) および花田光生学士 (現: 日本冶金工業(株)) に深く感謝いたします。また, 珪素分析のために ICP 発光分光分析装置を利用させていただいた宮城県工業技術センター, 吉田 徹課長に感謝いたします。