

溶融鉄およびニッケル中のハフニウムと酸素の平衡

萬谷 志郎*・石井不二夫*・大瀧大悟郎*²

Equilibrium between Hafnium and Oxygen in Liquid Iron and Nickel

Shiro BAN-YA, Fujio ISHII and Daigoro OHTAKI

Synopsis :

The deoxidation equilibrium of hafnium in liquid iron and nickel has been measured at the temperature range from 1600°C to 1750°C using hafnia crucibles with a view to understanding the equilibrium between hafnium and oxygen in iron and nickel.

The results obtained are summarized as follows :

Liquid iron, $\log K_{\text{Hf(Fe)}} (= a_{\text{Hf}} \cdot a_{\text{O}}^2) = -35840/T + 11.39$
 $\log K'_{\text{Hf(Fe)}} (= [\% \text{Hf}][\% \text{O}]^2) = \log K_{\text{Hf(Fe)}} + 5.85(2[\% \text{Hf}] + 11.1[\% \text{O}])$ (0.01~0.1 mass% Hf)

Liquid nickel, $\log K_{\text{Hf(Ni)}} (= a_{\text{Hf}} \cdot a_{\text{O}}^2) = -33800/T + 8.40$
 $\log K'_{\text{Hf(Ni)}} (= [\% \text{Hf}][\% \text{O}]^2) = \log K_{\text{Hf(Ni)}} + 9.75(2[\% \text{Hf}] + 11.1[\% \text{O}])$ (0.002~0.1 mass% Hf)

The activity coefficients of oxygen and hafnium in nickel-iron alloys based on pure liquid nickel are expressed by the following equation :

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} + 1/2 \log f_{\text{Hf(Ni)}}^{\text{Fe}} = -0.025[\% \text{Fe}]$$

up to 10 mass pct of iron at temperatures between 1600°C and 1650°C.

Key words : deoxidation equilibrium; Hf; Fe; Ni; Ni-Fe alloy; deoxidation product; interaction parameter; superalloy.

1. 緒 言

Ni 基超合金では Cr, Mo, W, Co などの主要構成元素だけでなく、微量成分として Ti, B, Zr, Hf, Y などが添加されている。これらの元素のうち、Ti は Al と共に γ' 相の析出または粒界析出、B, Zr は粒界析出強化などに利用されている。近年開発された改良一方向凝固用合金では、B, Zr に加えて Hf, Y が添加されており、Hf, Y については粒界析出および高温環境における酸化膜の固着性の改善など^{1)~3)}が知られている。しかも、これらの元素では最適の添加量が明らかになりつつあり⁴⁾、したがって、合金製造時の添加時期および添加歩留などを管理する必要が予想される。

著者らは先に溶融 Ni および Ni 合金の SiO₂ 飽和における珪素-酸素間の平衡関係を測定して報告^{5)~8)}した。

本報告は鉄⁹⁾および Ni¹⁰⁾中の Hf-酸素間の平衡関係を明らかにする目的で、HfO₂ 飽和における Hf による脱酸平衡を測定したものである。

2. 実験方法

2.1 実験装置と使用材料

実験に使用した装置は前報⁵⁾と同様であるので、その概略を述べる。

実験装置は Ar と H₂ のガス精製系、不透明石英反応管および高周波加熱装置よりなる。Ar と H₂ は市販のボンベガスであり、それぞれガス精製装置を通して脱酸、乾燥し、それぞれ 100~120 ml/min を使用した。

溶解るつばは内径 17 mm, 外径 21 mm, 深さ 35 mm および内径 15 mm, 外径 21 mm, 深さ 40 mm の HfO₂ るつばであり、MgO 製保護るつばに入れ、るつば間に

平成 3 年 11 月 29 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 29, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

*² 東北大学大学院 (現:住友金属工業(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

は MgO 粒を充填して用いた。

溶解金属には電解鉄および電解ニッケルを用い、1回の溶解には 50~60 g を用いた。脱酸素元素である Hf には、99 mass% の金属ハフニウムを使用した。試料溶解には 10 KVA 真空管式高周波誘導炉を使用し、温度測定には鉄と Ni の融点で補正した光高温計を用いた。

2.2 実験操作

溶解金属を入れたるつばを反応管内に設置し、Ar-H₂ 混合ガスを導入して金属を溶解する。Narita¹¹⁾ の計算によれば、鉄の Hf による脱酸素積は $\log K'_{\text{Hf(Fe)}} (= [\% \text{Hf}] \cdot [\% \text{O}]^2) = -10.20$ at 1600°C が得られており、Hf 脱酸素による平衡酸素濃度は十分に低いことが予想される。金属を溶解したのち、H₂ または Ar-H₂ 混合ガス気流中に 2~4 h 保持して金属中の溶解酸素を除去し、Ar 気流中で所定の温度に保持してから、初期酸素分析用試料を内径約 3 mm の不透明石英管で採取する。その後、Hf を添加してから所定の時間ごとに熔融試料約 10 g を吸引採取して、水中急冷した。

Fig. 1 に熔融鉄および Ni の Hf 脱酸素における酸素濃度の経時変化の数例を示す。熔融金属中の Hf は試料採取ごとに酸化物として消費され、減少する傾向を示したが、Fig. 1 には Hf 濃度の変化が小さい測定結果を示した。Hf 添加後、酸素濃度は 10~15 min 以降はほぼ一定値を示しているので 30~45 min ごとに試料を採取した。Hf は酸素との親和力が強いので、初期酸素濃度を低くおさえて測定したが、Hf を添加すると熔融試料表面は脱酸素生成物で覆われ測温が困難になることが多い。その際、石英管を試料中に挿入して少量の試料を採取するか、

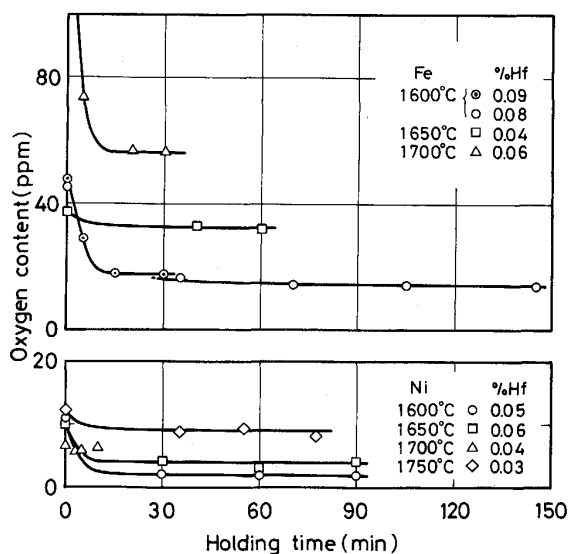


Fig. 1. Deoxidation curves of liquid iron and nickel with hafnium.

または攪拌して光高温計で温度が測定できる試料表面を露出させた。

本研究で用いた HfO₂ るつばは特別に作製されたもので、るつばの個数に制約があり試料を 3~4 回採取した後、あらかじめ MgO るつばを用い H₂ 気流中で熔融して作製した鉄または Ni の棒状試料を HfO₂ るつばに添加して再び脱酸素実験を繰り返した。Ni-Fe 合金系では、鉄と Ni の添加量を変えて測定した。

採取した鉄試料中の酸素定量には不活性ガス-インパルス融解-赤外線吸収法 (TC-436E) を用い、Ni 試料ではアルゴン送気電量測定装置を併用した。酸素定量値の相対誤差は酸素濃度 20 ppm 以下では酸素量として ±1.1 ppm, 50 ppm 以上では ±2.9 ppm 以内であった。また、Hf および Ni-Fe 合金中の鉄の定量には ICP 発光分光分析装置 (ICAP-500) を用いた。Hf の定量限界は約 10 ppm であった。

以上の方法により鉄では 1600°C から 1700°C, Ni では平衡酸素濃度が低いので 1600°C から 1750°C の範囲で測定し、Ni-Fe 合金系では鉄と Ni の測定結果を考慮して 1600°C および 1650°C にてそれぞれ測定した。

3. 実験結果

HfO₂ 飽和における熔融鉄および Ni 中の Hf と酸素の測定結果を Fig. 2 および Fig. 3 に両対数で示す。図中の実線は後述する検討結果に基づいて計算して求めた曲線であり、点線は実測値に合わせて描いた曲線である。

実験終了後に、るつば壁に付着した脱酸素生成物を X 線回折法により同定したところ純物質の HfO₂ であった。Hf-O 系状態図²²⁾によれば 1600°C から 1700°C の

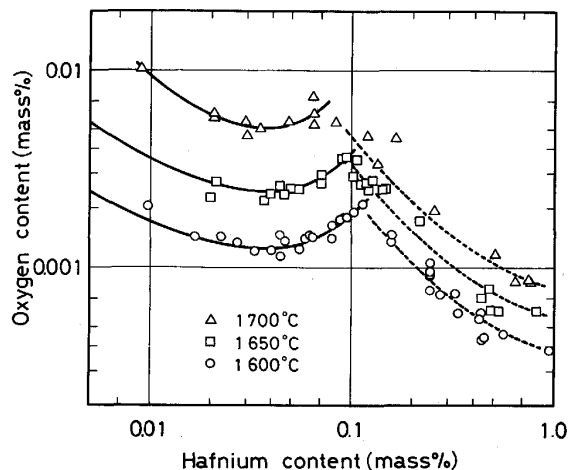


Fig. 2. Relation between Hf and O in liquid iron.

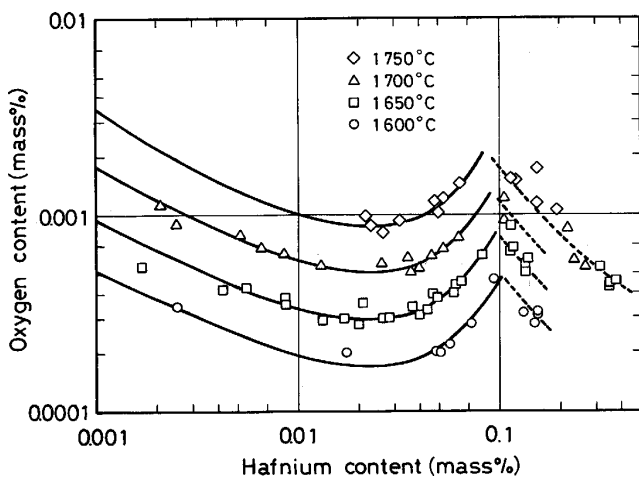


Fig. 3. Relation between Hf and O in liquid nickel.

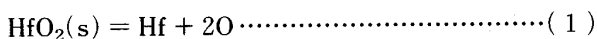
間に単斜晶から正方晶への HfO_2 の相変態が存在するようであるが脱酸生成物は HfO_2 と推定される。しかしながら、Fig. 2 の鉄の結果では、各温度とも Hf 濃度が増加すると酸素濃度は一旦微かに減少してから増加し、1600°C では 0.12 mass% Hf を境に再び減少する2つの領域に区分される。Fig. 3 の Ni の測定結果では、0.1 mass% Hf 以上の測定値は少ないが、鉄の結果と同様な傾向を示している。この2つの領域では溶融金属中の Hf と酸素が平衡する平衡相が異なると考えられ、実線部分は平衡相を HfO_2 として整理した結果である。他方、点線部分については、平衡相は明らかではないが、Hf が Ti 族の元素であることを考慮すると、溶融金属中の Hf 濃度が増すと金属に接する HfO_2 が変化して、Hf の低級酸化物または非化学量論組成の酸化物固溶体などが形成したとも考えられる。

採取した分析試料については、その約3割の試料断面を鏡下観察した。その結果、観察した試料の約2割に約1 μm の介在物が1~2個確認されたが、この介在物が一次または二次介在物のいずれであるか不明である。しかし、多数の酸素定量では同一試料を繰返し分析しており、その際、他の定量値より明らかに高い値を示すことがある。これらは引け巣を含む試料を分析している可能性もあるが、鏡下観察では確認できなかったクラスター状介在物によるものとも考えられる。

4. 考 察

4.1 ハフニウムによる脱酸平衡式

脱酸生成物が $\text{HfO}_2(\text{s})$ であるとすれば、溶融金属の Hf による脱酸反応式と平衡定数は(1)、(2)式で表示される。



$$K_{\text{Hf(M)}} = a_{\text{Hf}} \cdot a_{\text{O}}^2 / a_{\text{HfO}_2} = f_{\text{Hf}} [\% \text{Hf}] \cdot f_{\text{O}}^2 [\% \text{O}]^2 \dots\dots\dots(2)$$

ただし、活量 a_{Hf} 、 a_{O} は Hf と酸素の濃度を mass% で表し、無限希薄溶液に活量基準をとり、活量 a_{HfO_2} は固体 HfO_2 を基準とする。本研究では $a_{\text{HfO}_2} \doteq 1$ とみなせるので、活量係数を用いて $K_{\text{Hf(M)}}$ は(2)式となる。

また、脱酸の濃度積 $K'_{\text{Hf(M)}}$ は(3)式で表され、(2)、(3)式を組合せ、 $e_{\text{Hf}}^{\text{O}} \doteq M_{\text{Hf}}/M_{\text{O}} \cdot e_{\text{O}}^{\text{Hf}} = 11.1 e_{\text{O}}^{\text{Hf}}$ を代入して整理すると、 $\log K'_{\text{Hf(M)}}$ は(4)式で表示される。

$$K'_{\text{Hf(M)}} = [\% \text{Hf}] \cdot [\% \text{O}]^2 \dots\dots\dots(3)$$

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Hf(M)}} &= \log K_{\text{Hf(M)}} - \log f_{\text{Hf}} - 2 \log f_{\text{O}} \\ &= \log K_{\text{Hf(M)}} - (e_{\text{Hf}}^{\text{Hf}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Hf}}) [\% \text{Hf}] \\ &\quad - (e_{\text{Hf}}^{\text{O}} + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] \\ &= \log K_{\text{Hf(M)}} - e_{\text{O}}^{\text{Hf}} (2[\% \text{Hf}] \\ &\quad + 11.1 [\% \text{O}]) - e_{\text{Hf}}^{\text{O}} [\% \text{Hf}] \\ &\quad - 2e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}] \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

4.2 鉄-ハフニウム-酸素系

溶融鉄の Hf 脱酸における平衡関係は(4)式より(5)式で表される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Hf(Fe)}} &= \log K_{\text{Hf(Fe)}} - e_{\text{O}}^{\text{Hf}} (2[\% \text{Hf}] \\ &\quad + 11.1 [\% \text{O}]) - e_{\text{Hf}}^{\text{O}} [\% \text{Hf}] \\ &\quad - 2e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}] \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

上式中、 e_{Hf}^{O} については、Buzek ら¹²⁾により $e_{\text{Hf}}^{\text{O}} = 0.007$ at 1600°C が報告されている。この値を1700°Cまで拡張して用いると、Hf 濃度が約0.12 mass%以下の範囲では $f_{\text{Hf}}^{\text{Hf}} \doteq 1$ とすることができる。また、 e_{O}^{O} に関しては学振の推奨値である坂尾ら¹³⁾の値がある。

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -1750/T + 0.76 \dots\dots\dots(6)$$

しかしながら、本研究における測定温度範囲では酸素含有量は最大 $[\% \text{O}] < 0.01$ mass% であったので、測定誤差の範囲内で $e_{\text{Hf}}^{\text{O}} [\% \text{Hf}] + 2e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}] \doteq 0$ とすることができ、(5)式は次の(7)式で表される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Hf(Fe)}} &= \log K_{\text{Hf(Fe)}} - e_{\text{O}}^{\text{Hf}} (2[\% \text{Hf}] \\ &\quad + 11.1 [\% \text{O}]) \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

すなわち、 $\log K'_{\text{Hf(Fe)}}$ は $(2[\% \text{Hf}] + 11.1[\% \text{O}])$ と直線関係が成り立つことが期待され、その勾配より $e_{\text{O(Fe)}^{\text{Hf}}$ の値が求められる。

Hf 濃度約 0.1 mass% 以下、1600°C から 1700°C における測定結果より脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Hf(Fe)}}$ を求め Fig. 4 に示す。

各温度の直線の傾きは僅かに温度依存性が認められたが、測定値のばらつきの範囲内であるので同一の勾配とした。各直線は(8)式で表され、各温度における測定値の標準偏差は $\sigma = \pm 0.067$ 以下であった。

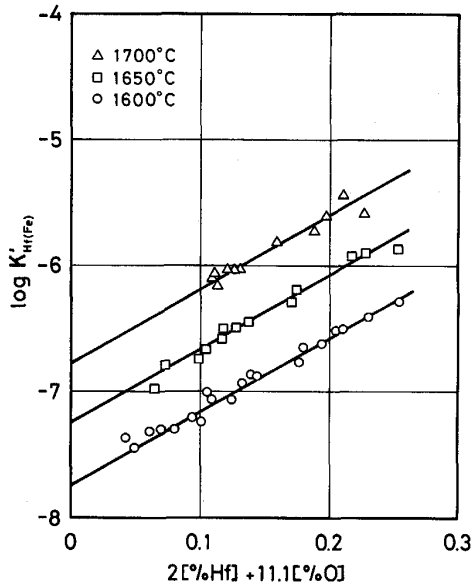


Fig. 4. Plot of $\log K'_{Hf(Fe)}$ vs. $(2 [\% \text{Hf}] + 11.1 [\% \text{O}])$ in liquid iron.

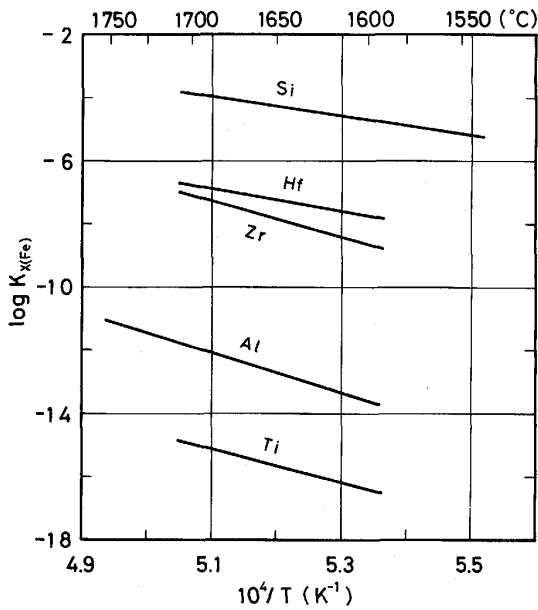


Fig. 5. Temperature dependence of $\log K_{X(Fe)}$.

$$\log K'_{Hf(Fe)} = \log K_{Hf(Fe)} + 5.85 (2 [\% \text{Hf}] + 11.1 [\% \text{O}]) \quad 0.01 \sim 0.1 \text{ mass\% Hf} \quad \dots \dots \dots (8)$$

また、各温度における $\log K_{Hf(Fe)}$ の値より $\log K_{Hf(Fe)}$ の温度式は(9)式となり Fig. 5 に示す。

$$\log K_{Hf(Fe)} = -35840/T + 11.39 \quad \dots \dots \dots (9)$$

図中、溶融鉄の主要な脱酸素元素 Al, Si, Ti, Zr による脱酸素平衡値、すなわち、学振推奨値¹⁴⁾を比較して示したが、Hf の同族元素は Ti, Zr, Hf の順に $\log K_{X(Fe)}$ が大きくなっている。

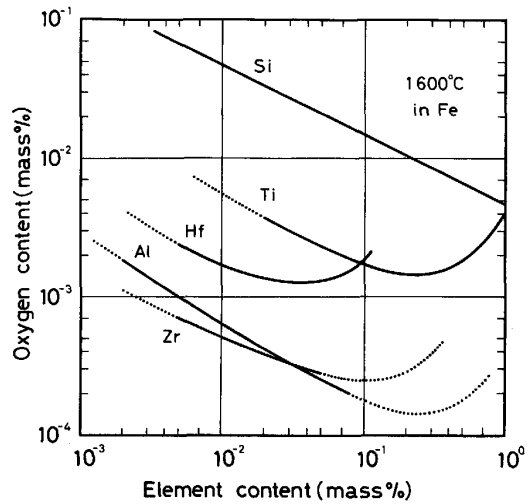


Fig. 6. Comparison of deoxidation equilibria with various elements in iron.

Table 1. Interaction parameter $e'_{O(Fe)}$ in iron at 1600°C.

$e'_{O(Fe)}$	Remarks	
$e_{O(Fe)}^{Al} = -1.17$	0.002-0.08% Al	Rohde et al. ¹⁴⁾
$e_{O(Fe)}^{Si} = -0.066$	Si < 3%, 1550-1700°C	Matoba et al. ¹⁴⁾
$e_{O(Fe)}^{Ti} = -1.12$	Ti < 1%,	Fruehan ¹⁴⁾
$e_{O(Fe)}^{Zr} = -2.1$	Zr < 0.05%, 1610-1710°C	Kitamura et al. ¹⁴⁾
$e_{O(Fe)}^{Hf} = -0.28$	0.07-1.2% Hf,	Buzek ¹¹⁾
$= -5.85$	0.01-0.1% Hf, 1600-1700°C	This work

Fig. 4 の直線の勾配は前述のように $e_{O(Fe)}^{Hf}$ を表し、(8)式より $e_{O(Fe)}^{Hf} = -5.85$ が得られる。(9)式の $\log K_{Hf(Fe)}$ を用いて、(8)式より溶融鉄中の Hf と酸素の濃度を算出して図示すると約 0.04 mass% Hf に極小値をもつ Fig. 2 の実線となる。

溶融鉄の $e_{O(Fe)}^{Hf}$ について、Buzek¹⁵⁾ は 0.07~1.3 mass% Hf の範囲で $e_{O(Fe)}^{Hf} = -0.28$ at 1600°C と報告している。本研究でも約 1 mass% Hf まで測定したが、Fig. 2 に示すように約 0.1 mass% Hf を境に平衡相が異なると思われる結果を得ており、平衡相が HfO_2 としては(8)式の Hf 濃度範囲として測定結果を整理した。

ちなみに、溶融鉄の主な脱酸素元素の濃度と平衡酸素濃度を比較すると Fig. 6 のようになり、Table 1 に相互作用係数の値を比較する。

4.3 ニッケル-ハフニウム-酸素系

Hf による溶融 Ni の脱酸素平衡は(4)式より(10)式で示される。

$$\log K'_{Hf(Ni)} = \log K_{Hf(Ni)} - e_{O(Ni)}^{Hf} (2 [\% \text{Hf}] + 11.1 [\% \text{O}]) - e_{Ni}^{Hf} [\% \text{Hf}] - 2e_{O(Ni)}^{O} [\% \text{O}] \quad \dots \dots \dots (10)$$

Ni 中の $e_{O(Ni)}^{O}$ については前報⁵⁾⁶⁾で述べたように $e_{O(Ni)}^{O} = 0$

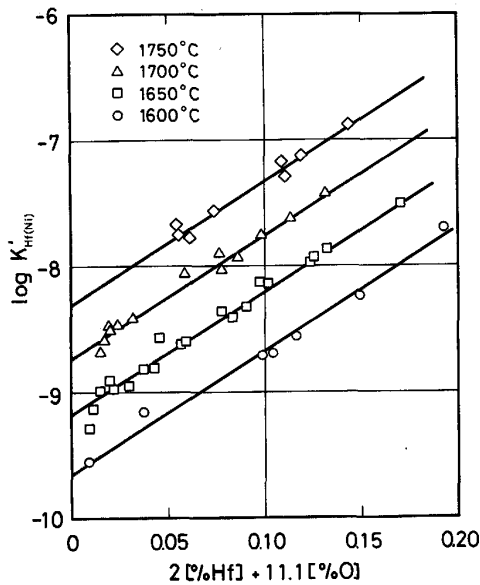


Fig. 7. Plot of $\log K'_{Hf(Ni)}$ vs. $(2 [\% \text{Hf}] + 11.1 [\% \text{O}])$ in liquid nickel.

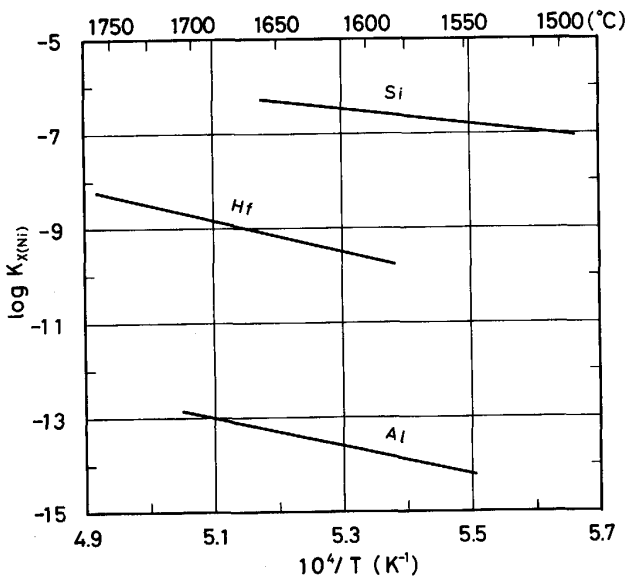


Fig. 8. Temperature dependence of $\log K_{X(Ni)}$.

とすることができる。また、本研究では Hf 濃度が低いので $f_{Hf}^{Hf} \approx 1$ と仮定すると、 $\log K_{Hf(Ni)}$ は (11) 式のように表示される。

$$\log K'_{Hf(Ni)} = \log K_{Hf(Ni)} - e_{O(Ni)}^{Hf} (2 [\% \text{Hf}] + 11.1 [\% \text{O}]) \dots\dots\dots (11)$$

Hf 濃度を 0.002 から 0.1 mass%, 1600°C から 1750°C の範囲における測定結果より $\log K'_{Hf(Ni)}$ を求めて Fig. 7 に示す。 $\log K'_{Hf(Ni)}$ の値は各温度において、Hf 濃度約 0.1 mass% まで急激に上昇する傾向を示す。酸素濃度が十分低く、分析の難しさに基づく測定値のばらつきがあるので、各温度の勾配に温度依存性が認めら

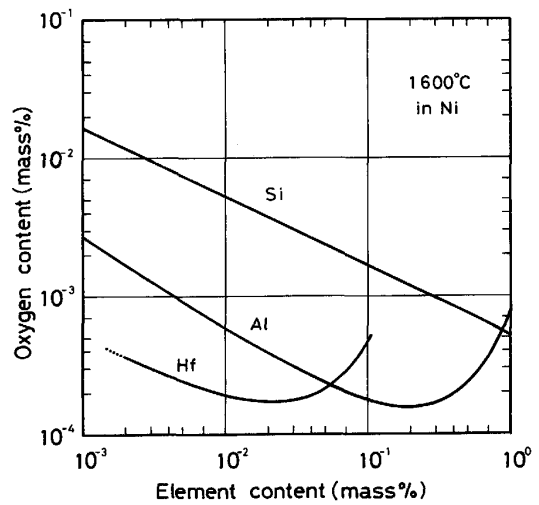


Fig. 9. Comparison of deoxidation equilibria with various elements in nickel.

Table 2. Interaction parameter $e_{O(Ni)}^j$ in nickel at 1600°C.

$e_{O(Ni)}^j$	Remarks
$e_{O(Ni)}^{Al} = -1.47$	0.001-1.2% Al, 1550-1700°C Ishii et al. ¹⁶⁾
$e_{O(Ni)}^{Si} = -0.06$	0.001-2% Si, 1500-1650°C Ishii et al. ⁶⁾
$e_{O(Ni)}^{Hf} = -9.75$	0.002-0.1% Hf, 1600-1750°C This work

れないものとすれば、各直線は (12) 式で表され、各温度における標準偏差は $\sigma = \pm 0.076$ 以下であった。

$$\log K'_{Hf(Ni)} = \log K_{Hf(Ni)} + 9.75 (2 [\% \text{Hf}] + 11.1 [\% \text{O}]) \quad 0.002 \sim 0.1 \text{ mass\% Hf} \dots\dots\dots (12)$$

また、各温度の切片から得られた $\log K_{Hf(Ni)}$ の値の温度式は (13) 式となり、著者らの Si⁶⁾ と Al¹⁶⁾ による測定結果と比較して Fig. 8 に示す。

$$\log K_{Hf(Ni)} = -33800/T + 8.40 \dots\dots\dots (13)$$

Ni-Hf-O 系では $e_{Hf(Ni)}^{Hf}$ の値が明らかではないが、Hf および酸素濃度が十分低い範囲であるから、鉄の場合を考慮して $f_{Hf(Ni)}^{Hf} \approx 1$ とした仮定は妥当と思われる。

したがって、Fig. 7 の直線の勾配、すなわち、(12) 式より $e_{O(Ni)}^{Hf} = -9.75$ が得られる。Fig. 3 の実線部分は、(13) 式の $\log K_{Hf(Ni)}$ を使い、(12) 式より計算で求めた Ni 中の Hf と酸素の平衡関係を示したもので、Hf 濃度が 0.02~0.03 mass% に極小値をもつ曲線である。

Fig. 9 は本研究結果と著者らが報告した Si⁶⁾ と Al¹⁶⁾ の濃度と平衡酸素濃度の関係を 1600°C で比較したものである。すなわち、Fig. 8 では $\log K_{Al(Ni)}$ が $\log K_{Hf(Ni)}$ に較べて小さい値を示しているが、Hf の平衡酸素濃度は Al の曲線より相対的に酸素濃度が低い側にある。 $e_{O(Ni)}^j$ の値を比較して Table 2 に示す。

4.4 Fe および Ni 中の γ_{Hf}° の予測

無限希薄溶液における $\gamma_{Hf(X)}^{\circ}$ は次式より求められる。

$$Hf(l) = \underline{Hf}(\% \text{ in metal } (l))$$

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln \gamma_{Hf(X)}^{\circ} \cdot M_X / M_{Hf} \cdot 10^{-2} \dots\dots\dots(14)$$

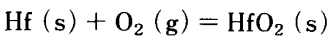
(14)式の ΔG° は(1), (15), (18), (19)の各式の ΔG° を組合せて導出され, (1)式の反応の ΔG° には本研究結果である(9)と(13)式をそれぞれ用いる。 M_X は鉄および Ni の原子量である。

$$1/2 O_2(g) = 0 \dots\dots\dots(15)$$

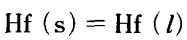
$$\Delta G^{\circ} = -116\,600 - 3.8 T^{13} \text{ in Fe (J)} \dots\dots\dots(16)$$

$$\Delta G^{\circ} = -79\,730 + 7.15 T^{17} \text{ in Ni (J)} \dots\dots\dots(17)$$

(15)式の反応に関して鉄の場合には学振推奨値 (H_2/H_2O 平衡法)より導出した(16)式¹³⁾, Ni については Bowers¹⁷⁾ の CO/CO_2 平衡法で測定された値より導出した ΔG° を採用した。



$$\Delta G^{\circ} = -1\,062\,700 + 174 T^{18} \text{ (J)} \dots\dots\dots(18)$$



$$\Delta G^{\circ} = 24\,260 - 9.6 T^{18} \text{ (J)} \dots\dots\dots(19)$$

(18)および(19)式の ΔG° には Turkdogan¹⁸⁾ の集録値を採用した。その結果, (14)式の ΔG° および $\log \gamma_{Hf}^{\circ}$ は次式で示され, 1600°C の γ_{Hf}° を Table 3 および Table 4 に示す。

$$\Delta G^{\circ} = -167\,000 - 27 T \text{ in Fe (J)} \dots\dots\dots(20)$$

$$\log \gamma_{Hf(Fe)}^{\circ} = -8\,753/T + 1.10 \text{ in Fe} \dots\dots\dots(21)$$

$$\Delta G^{\circ} = -280\,410 + 8.53 T \text{ in Ni (J)} \dots\dots\dots(22)$$

$$\log \gamma_{Hf(Ni)}^{\circ} = -14\,646/T + 2.92 \text{ in Ni} \dots\dots\dots(23)$$

得られた γ_{Hf}° の値は直接測定によるものではなく, 各式の組合せから導出された値であり, また採用する ΔG° の値によっても多少変化する。

Table 3 には比較のため, Al, Si, Ti, Zr について, 学振の推奨値である $\gamma_{j(Fe)}^{\circ}$ を示す。

また, Table 4 には著者らの報告値を示したが, Ni 中の $\gamma_{j(Ni)}^{\circ}$ はいずれも鉄中の $\gamma_{j(Fe)}^{\circ}$ に較べて小さい値

Table 3. $\gamma_{j(Fe)}^{\circ}$ in iron at 1600°C.

γ_{Al}°	0.049 ¹⁴⁾
γ_{Si}°	0.0013 ¹⁴⁾
γ_{Ti}°	0.004 ¹⁴⁾
γ_{Zr}°	0.037 ¹⁴⁾
γ_{Hf}°	0.00027

Table 4. $\gamma_{j(Ni)}^{\circ}$ in nickel at 1600°C.

γ_{Al}°	0.0002 ¹⁶⁾
γ_{Si}°	0.00009 ⁶⁾
γ_{Hf}°	0.00001

である。

4.5 ニッケル-鉄-ハフニウム-酸素系

Ni-Fe 合金系を Ni 基合金として整理すると, 平衡定数 $\log K_{Hf(Ni)}$ は合金系の脱酸の濃度積 $\log K'_{Hf(Ni-Fe)}$ ($= [\% Hf] \cdot [\% O]^2$), 活量係数および濃度を用いて, (24)式で表される。

$$\begin{aligned} \log K_{Hf(Ni)} &= \log K'_{Hf(Ni-Fe)} \\ &+ \log f_{Hf}^{Hf} + \log f_{Hf}^{O} + \log f_{Hf}^{Fe} \\ &+ 2(\log f_{O}^{O} + \log f_{O}^{Hf} + \log f_{O}^{Fe}) \\ &= \log K'_{Hf(Ni-Fe)} + (e_{Hf}^{Hf} + 2e_{O}^{Hf}) [\% Hf] \\ &+ (e_{Hf}^{O} + e_{O}^{O}) [\% O] \\ &+ (e_{Hf}^{Fe} + 2e_{O}^{Fe}) [\% Fe] \dots\dots\dots(24) \end{aligned}$$

(24)式に $f_{Hf}^{Hf} = 1$, $e_{O}^{O} = 0$, $e_{Hf}^{O} = 11.1 e_{O}^{Hf}$ および前節で得られた $e_{O}^{Fe} = -9.75$ を代入して, 右辺第4項を左辺にして書替えると(25)式で示される。

$$\begin{aligned} \log f_{O(Ni)}^{Fe} + 1/2 \log f_{Hf(Ni)}^{Fe} & \\ &= 1/2 (\log K_{Hf(Ni)} - \log K'_{Hf(Ni-Fe)} \\ &+ 19.5 [\% Hf] + 108.2 [\% O]) \dots\dots\dots(25) \end{aligned}$$

Fig. 10 は 1600°C および 1650°C の測定結果を(25)式で整理した ($\log f_{O(Ni)}^{Fe} + 1/2 \log f_{Hf(Ni)}^{Fe}$) と鉄濃度との関係である。

本研究では Hf 濃度を一定に制御できないため, 0.04 から 0.09 mass% Hf の測定値, すなわち, Fig. 3 の実線の範囲に入る値を採用しているが, 前報⁵⁾⁶⁾の Ni-Fe 合金の珪素脱酸の結果に較べてばらつきが大きく認められる。これは Table 2 に示したように, 酸素におよぼす Hf の影響が珪素の場合に較べて極めて大きく, しかも, Ni-Fe 合金中の平衡酸素濃度が小さいため酸素定量値の微かな差に基因している。

各温度の測定値は約 10 mass% Fe まで急激に減少し, その後, ゆるやかに推移する一本の曲線で表される。全体として珪素脱酸の結果と類似しているが, 純 Ni と

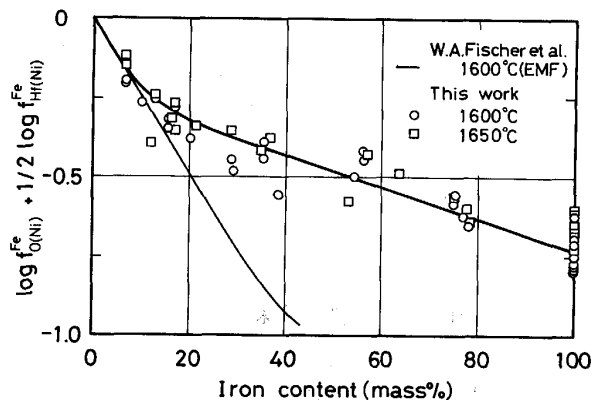


Fig. 10. Relation between ($\log f_{O(Ni)}^{Fe} + 1/2 \log f_{Hf(Ni)}^{Fe}$) and iron content in nickel-iron alloys.

純鉄の $\log K_{Hf}$ の値の差が小さく温度依存性もほぼ同じであり、20 mass% Fe 以上では直線で表される。約 10 mass% Fe までは、坂尾ら¹⁹⁾の $e_{O(Ni)}^{Fe} = -0.026$ 、Fischer ら²⁰⁾の $e_{O(Ni)}^{Fe} = -0.025$ および前報⁵⁾⁶⁾の結果、 $e_{O(Ni)}^{Fe} + 1/2 e_{Si(Ni)}^{Fe} = -0.025$ を再現している。したがって、10 mass% Fe 以下の範囲では、左辺第 2 項の $e_{Si(Ni)}^{Fe}$ および $e_{Hf(Ni)}^{Fe}$ の値は十分小さく、無視できるものと考えられる。

$$\log f_{O(Fe)}^{Fe} + 1/2 \log f_{Hf(Ni)}^{Fe} = -0.025 [\% Fe]$$

$$Fe < 10 \text{ mass\%, } 1600^\circ C \sim 1650^\circ C$$

.....(26)

ちなみに、鉄基合金として Ni-Fe 合金の測定値を整理すると直線の勾配は(27)式で示される。

$$\log f_{O(Fe)}^{Ni} + 1/2 \log f_{Hf(Fe)}^{Ni} = 0.005 [\% Ni]$$

$$Ni < 60 \text{ mass\%, } 1600^\circ C \sim 1650^\circ C$$

.....(27)

$e_{O(Fe)}^{Ni}$ に関する学振の推奨値は Fischer ら²¹⁾の 0.006 であるが、数多くの報告値は 0.004~0.006 の範囲にあり、前報⁵⁾⁶⁾で得られた値は $e_{O(Fe)}^{Ni} + 1/2 e_{Si(Fe)}^{Ni} = 0.0055$ である。

5. 結 言

溶融鉄および Ni 中の Hf と酸素の平衡関係を明らかにするため、HfO₂ るつばを用い、Hf による脱酸平衡を測定し次の結果を得た。

1) 溶融鉄では脱酸の平衡定数と濃度積は 1600°C~1700°C の範囲で次の式で示される。

$$\log K_{Hf(Fe)} = -35840/T + 11.39$$

$$\log K'_{Hf(Fe)} = \log K_{Hf(Fe)} + 5.85 (2 [\% Hf] + 11.1 [\% O])$$

$$0.01 < Hf < 0.1 \text{ mass\%}$$

2) 溶融 Ni の脱酸平衡定数と濃度積は 1600°C~1750°C の範囲で次のように得られた。

$$\log K_{Hf(Ni)} = -33800/T + 8.40$$

$$\log K'_{Hf(Ni)} = \log K_{Hf(Ni)} + 9.75 (2 [\% Hf] + 11.1 [\% O])$$

$$0.002 < Hf < 0.1 \text{ mass\%}$$

さらに、Ni-Fe 合金系の Hf による脱酸平衡について検討した。

終わりに当たり、HfO₂ るつばを提供下さいました三井造船(株)、出川通博士ならびに吉澤石灰工業(株)の関係各位に御礼申し上げます。脱酸生成物の同定に御援助いただいた東北大素材研・早稲田研究室の方々ならびに東北大材料加工学科マイクロアナライザー室の須田恭三氏に感謝いたします。また、本研究の遂行に御協力いただいた和田哲郎修士(古河電工 KK)および藤田浩起工学士に感謝いたします。酸素分析および本稿の作成に御協力いただいた東北大学工学部技官、本津正氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. M. N'G. Muamba, R. Streiff and D. H. Boone: Mater. Sci. Eng., **88** (1987), p. 111
- 2) A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein: Metall. Trans. A, **16** (1985), p. 1164
- 3) J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein: Metall. Trans. A, **17** (1986), p. 923
- 4) S. B. Maslenkov, N. N. Burova and V. V. Xangulov: Metalloved Term Obrab. Met., **4** (1980), p. 45
- 5) 萬谷志郎, 石井不二夫: 学振製鋼第 19 委員会鋼中非金属介在物小委員会, 介-2, (1990)
- 6) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2188
- 7) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 384
- 8) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1274
- 9) 萬谷志郎, 石井不二夫, 大瀧大悟郎: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 1232
- 10) 萬谷志郎, 石井不二夫, 大瀧大悟郎: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 942
- 11) K. Narita: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **15** (1975), p. 146
- 12) Z. Buzek and V. Schindlerova: Sbornik V. S. B. Ostrove, **11** (1965), p. 417
- 13) 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), p. 106
- 14) 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), p. 254
- 15) Z. Buzek: Proc. Intern. Symposium of Metall. Chem., ISI, London (1971), p. 173
- 16) 石井不二夫, 萬谷志郎: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 145
- 17) J. E. Bowers: J. Inst. Met., **90** (1961/62), p. 321
- 18) E. T. Turkdogan: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1982), p. 12 [Academic Press]
- 19) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **26** (1962), p. 30
- 20) W. A. Fischer, D. Janke and W. Ackermann: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 361
- 21) W. A. Fischer and M. Haussmann: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 959
- 22) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, 2nd. ed. (1990), p. 2096 [ASM International]