

溶融NiおよびNi-Fe合金中のアルミニウムと酸素の平衡

石井 不二夫*・萬谷 志郎*²

Equilibrium between Aluminum and Oxygen in Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloy

Fujio ISHII and Shiro BAN-YA

Synopsis : The deoxidation equilibrium of aluminum in liquid nickel saturated with solid alumina has been measured at the temperature ranging from 1823 K to 1973 K using the sampling technique with a view to understanding the equilibrium between aluminum and oxygen in liquid nickel.

The temperature dependence of the equilibrium constant for the deoxidation reaction was presented to be :

$$\log K_{\text{Al(Ni)}} (= \log a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 / a_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = -28770/T + 1.67 \quad 1823 \sim 1973 \text{ K}$$

while the deoxidation product, $\log K'_{\text{Al(Ni)}} (= \log [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3)$, was expressed as follows :

$$\log K'_{\text{Al(Ni)}} = \log K_{\text{Al(Ni)}} + 1.47(3[\% \text{Al}] + 3.4[\% \text{O}]) \quad \text{Al} < 1.1 \text{ mass } \%, 1823 \sim 1973 \text{ K}$$

The deoxidation of liquid nickel-iron binary alloys with aluminum was measured up to 50 mass pct iron. The activity coefficients of aluminum and oxygen in nickel-iron alloys based on pure liquid nickel were estimated by the following equation :

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{Fe} + 2/3 \log f_{\text{Al(Ni)}}^{Fe} = -0.028[\% \text{Fe}]$$

up to around 10 mass pct iron at 1923 K.

Key words : deoxidation equilibrium ; Al ; Ni ; Ni-Fe ; interaction parameter ; superalloy.

1. 緒言

Ni基耐熱合金では高温強度を高めるためにCo, Cr, Mo, WあるいはNb, Taなど原子半径の大きい置換型固溶元素を添加することによる固溶強化と炭化物相や γ' 相 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ による析出強化, および酸化物などによる分散強化が図られており, また, B, Zr, Hf, Yなどによる粒界強化も利用されている。これらの強化対策のなかで, γ' 相による析出強化が重要な役割を果たしており, 合金の種類によっては Ni_3Al 相の量が60~70%におよぶ材料もあり, そのためAlの添加量は1 mass%から6 mass%にも達している。したがって, Ni基超合金の溶製では, AlをはじめB, Zr, Hf, Y等の酸素と親和力の強い元素の添加時期の把握および添加歩留の向上, さらに非金属介在物発生量の低減が重要な課題である。しかしながら, Ni系合金の製造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のが現状である。

著者らは先に溶融Ni合金の溶製に関する研究として, SiO_2 飽和におけるNi¹⁾およびNi合金²⁾³⁾中の珪素-酸素間の平衡, HfO_2 および Y_2O_3 飽和におけるNi中のHf-酸素⁴⁾およびY-酸素⁵⁾間の平衡をそれぞれ測定した。これらの報告は各元素を歩留よく添加するための基礎的な研究の一つである。

本研究は高級なNi基超合金の重要な添加元素であるAlを取り上げ, Al_2O_3 飽和におけるNi中のAl酸素間の平衡関係を明らかにすることを目的として, 1823 K, 1873 K, 1923 Kおよび1973 Kの各温度で脱酸平衡を測定したものである。さらにNiに鉄を添加した合金系についても測定して検討した。

2. 実験方法

実験装置は前報¹⁾とほぼ同様であるので, 実験方法の概略を述べる。

Arと H_2 は市販のボンベガスであり, 精製装置を通して含有する微量酸素を除去して乾燥し, それぞれ100~120ml/min使用した。反応管は外径67mm, 内径56mm, 長さ500mmの不透明石英管で, 溶解るつぼは外径30mm, 内径25mm, 高さ50mmの Al_2O_3 (SSA-S) るつぼであり, Al_2O_3 製の保護るつぼに入れ, るつぼ間には Al_2O_3 粒を充填して用いた。この際, Alによる脱酸測定では, 脱酸生成物の Al_2O_3 が溶融試料表面を覆うことが予想されるので, 反応管下部より熱電対を挿入して溶解るつぼ直下に設置し, 溶融試料の温度をモニターできるようにした。しかしながら, 溶解るつぼの外側に設置した熱電対の応答速度が遅いためこの方法は有

平成6年6月14日受付 平成6年10月14日受理 (Received on June 14, 1994; Accepted on Oct. 14, 1994)

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学 (現: 秋田工業高等専門学校) (Tohoku University, now Akita National College of Technology)

効ではなく、脱酸生成物のAl₂O₃が試料表面を覆った場合には石英管を溶融試料中に挿入して攪拌し、または溶融試料を少量採取して試料表面を露出させて测温できるようにした。

溶融試料としてNiには電解ニッケル、鉄には電解鉄を用い、脱酸元素としては99.99mass%のAlを使用した。試料溶解には10kVA真空管式高周波誘導炉を使用し、温度測定にはNiと鉄の融点で補正した光高温計を用いた。

実験操作は次のようである。電解ニッケル約120gを入れたAl₂O₃のつぼを反応管内に設置し、Ar-H₂混合ガスを導入して試料を溶解する。電解ニッケル中には通常20数ppmの酸素しか含有されていないが溶解過程に酸素が溶解する。Alによる脱酸では平衡酸素濃度は極めて低いことが予想されるので、試料溶解後、H₂またはH₂-Ar気流中で2~3hr保持して溶解酸素を極力減じ、Al脱酸によるAl₂O₃生成量を低く抑えるようにした。その後、Ar気流中で所定の温度に調整してから、脱酸剤添加前における酸素定量分析試料を採取した。その後、温度を確認してからAlを添加し、所定の時間ごとに内径約3mmの不透明石英管で溶解試料約10gを吸引採取して水中急冷した。

溶融NiのAl脱酸における酸素濃度の経時変化の数例をFig. 1に示す。溶融NiにAlを添加すると酸素濃度は急激に減少し、15min以降はほぼ一定値を示している。しかも、0.8 mass% Alの酸素濃度は0.03mass% Alの値より高い値を示している。これらの結果より、平衡時間は15minで十分であるが、安全のために30, 60, 90min保持した後に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, 90min後に試料を採取した。この際、各温度における平衡酸素濃度の差を考慮して、低温側から高温へ、または高温側から低温への両方向から温度を変えて測定することにより、平衡を確認する方法をとった。Ni-Fe合金系ではNiと鉄を組合せて鉄濃度が50mass%まで、また、Al濃度は酸素濃度を考慮して0.1mass%を目標に測定した。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

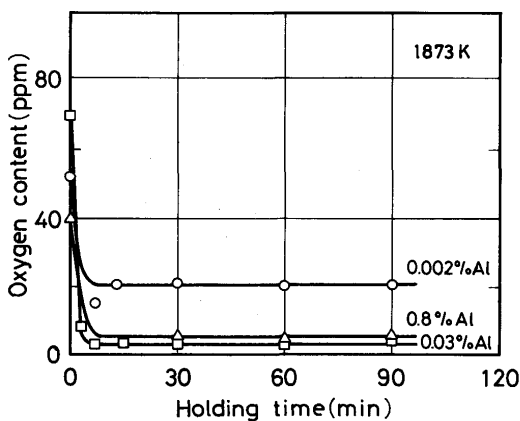


Fig. 1. Deoxidation curves of liquid nickel with aluminum.

た。酸素の定量値は合金系を含めて50mass ppm以下であり、定量値の相対誤差は酸素量として±1.3mass ppmであった。Alの定量にはICP発光分光分析装置 (ICAP-500) を用い、定量限界は5 mass ppmであった。また、Ni-Fe合金では、ジメチルグリオキシム重量法によりNiを定量して鉄濃度を算出した。

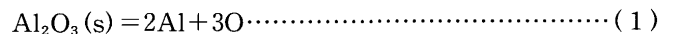
以上の方法により、溶融Niでは平衡酸素濃度を考慮して1823 Kから1973 Kの温度範囲でそれぞれ測定し、Ni-Fe合金では1873~1973 Kで検討した。なお、脱酸生成物はX線回折法により同定し、Al₂O₃であることを確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 ニッケル-アルミニウム-酸素系

3.1.1 溶融NiのAl脱酸平衡

溶融NiのAlによる脱酸反応式は(1)式、その平衡定数は(2)式でそれぞれ示される。



$$K_{\text{Al(Ni)}} = a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 / a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \dots\dots\dots (2)$$

ここで活量 a_{Al} 、 a_{O} はAlと酸素の濃度をmass%で表し、無限希薄溶液に活量の基準をとり、活量 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は固体Al₂O₃に基準をとった。 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \doteq 1$ とみなせるので、Alと酸素の無限希薄溶液基準の活量係数 f_{Al} 、 f_{O} および濃度を用いて書き直すと(2)式は(3)式となり、またAlによる脱酸の濃度積は(4)式で表される。

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

$$K'_{\text{Al(Ni)}} = [\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3 \dots\dots\dots (4)$$

上式を対数に取って組合せ、 $f_{\text{Al}} = f_{\text{Al}}^{\text{Al}} \cdot f_{\text{Al}}^{\text{O}}$ 、 $f_{\text{O}} = f_{\text{O}}^{\text{O}} \cdot f_{\text{O}}^{\text{Al}}$ およびi成分におよぼすj成分の相互作用係数 $e_{ij}^i = \partial \log f_i^i / \partial [\% j]$ を用いて整理すると $\log K'_{\text{Al(Ni)}}$ は(5)式で示される。

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{Al(Ni)}} &= \log K_{\text{Al(Ni)}} - 2 \log f_{\text{Al}} - 3 \log f_{\text{O}} \\ &= \log K_{\text{Al(Ni)}} - 2 (\log f_{\text{Al}}^{\text{Al}} + \log f_{\text{Al}}^{\text{O}}) \\ &\quad - 3 (\log f_{\text{O}}^{\text{O}} + \log f_{\text{O}}^{\text{Al}}) \\ &= \log K_{\text{Al(Ni)}} - (2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 3e_{\text{Al}}^{\text{O}}) [\% \text{Al}] \\ &\quad - (2e_{\text{O}}^{\text{O}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Al}}) [\% \text{O}] \\ &\doteq \log K_{\text{Al(Ni)}} - e_{\text{O}}^{\text{Al}} (3 [\% \text{Al}] + 3.4 [\% \text{O}]) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

(5)式中、溶融Ni中の酸素の自己相互作用係数 e_{O}^{O} については前報¹⁾の検討結果より $e_{\text{O}}^{\text{O}} = 0^{(6-8)}$ を採用する。また、Alの自己相互作用係数 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ についてはVachetら⁹⁾の実測値 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 8.99$ ($e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.076$)およびSigworthら¹⁰⁾の予測値 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.085$ が報告されている。Vachetら⁹⁾の $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ 値を用いると、本研究で測定したAl濃度範囲では $f_{\text{Al}}^{\text{Al}} \doteq 1$ とすることができるので、Alにおよぼす酸素の相互作用係数 $e_{\text{Al}}^{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}} / M_{\text{O}} = 1.7 e_{\text{O}}^{\text{Al}}$ を代入すると、 $\log K'_{\text{Al(Ni)}}$ は(5)式のように近似的に e_{O}^{Al} の関数として示される。ちなみに、本研究の酸素濃度は50mass

ppm以下であるので、(5)式中 [%O] の項は十分小さい値になる。

Al₂O₃飽和における溶融Ni中のAlと酸素の測定結果をFig. 2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る。これらの測定結果より(5)式に従って脱酸の濃度積log K'_{Al(Ni)}を求め、(3[%Al]+3.4[%O])との関係をFig. 3に示す。

log K'_{Al(Ni)}は各温度において測定範囲まで急激に増大している。平衡酸素濃度は十分小さく、分析の難しさに基づく測定値のばらつきがあるが、各温度における標準偏差はσ=±0.073以下であった。したがって、各直線の勾配に僅かな差

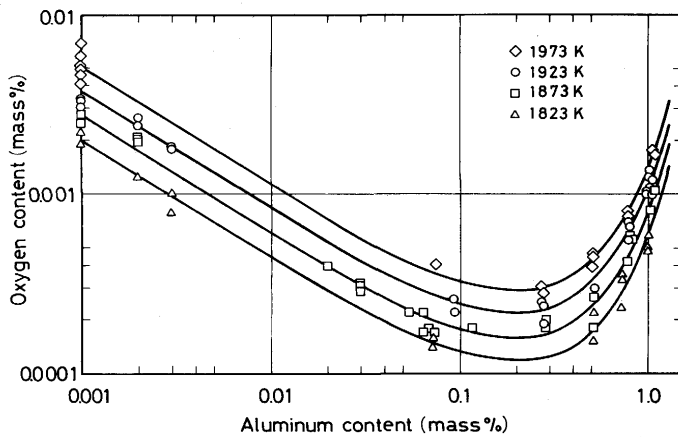


Fig. 2. Equilibrium between aluminum and oxygen contents in liquid nickel.

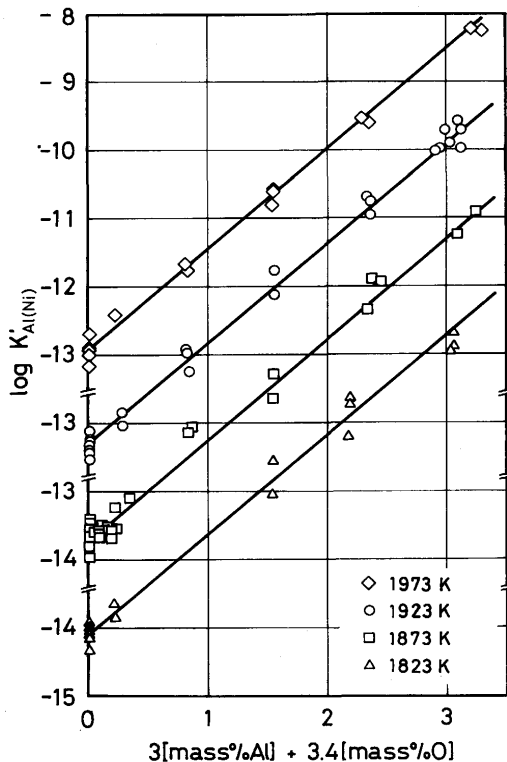


Fig. 3. Plot of log K'_{Al(Ni)} vs. (3[%Al]+3.4[%O]) in liquid nickel.

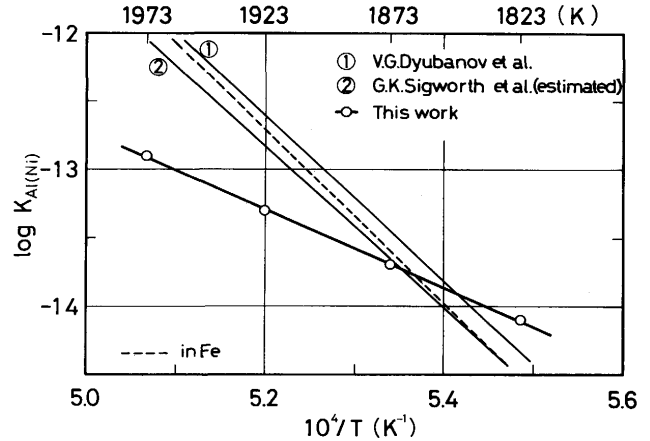


Fig. 4. Temperature dependence of log K_{Al(Ni)}.

Table 1. log K_{Al(Ni)} of the reaction, Al₂O₃(s)=2Al+3O, in liquid nickel at 1878K.

Author	log K_{Al(Ni)}	Remarks
V.G.Dyubanov et al. ¹¹⁾	-13.45	log K = -60135/T + 18.66*
G.K.Sigworth et al. ¹⁰⁾	-13.65	log K = -60795/T + 18.807**
This work	-13.69	log K = -28770/T + 1.67

* : calculated with γ_{Al} by the present authors.
** : estimated.

違が認められたが、標準偏差内であるので温度依存性が無いものとするれば、各直線は(6)式で表される。

$$\log K'_{Al(Ni)} = \log K_{Al(Ni)} + 1.47(3[\%Al] + 3.4[\%O]) \quad Al < 1.1 \text{ mass\%}, 1823 \text{ K} \sim 1973 \text{ K} \dots (6)$$

また、各温度におけるlog K_{Al(Ni)}の値よりlog K_{Al(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. 4に示す。

$$\log K_{Al(Ni)} = -28770/T + 1.67 \dots (7)$$

Dyubanovら¹¹⁾はAl(l) = Al(%)に関するΔG°(%)を提出しているため、図中の直線はこのΔG°(%)と文献値⁸⁾¹²⁾より著者らが算出した結果である。また、Sigworthら¹⁰⁾の値はVachetら⁹⁾、Dyubanovら¹¹⁾その他の文献値をもとに予測されたものと思われ、溶鉄の値に極めて近い。近年、Samuelssonら¹³⁾は論文にNiのAl脱酸のlog Kを引用している。引用文献として彼の学位論文を掲げているが数値はSigworthら¹⁰⁾の計算値と一致しており実測値とは考えにくい。Fig. 4で明らかのように、1873 KにおけるAlによるNiのlog K_{Al(Ni)}はlog K_{Al(Fe)}を含めてよく一致しているが、本研究結果の温度依存性はDyubanovら¹¹⁾の値から求めた計算値の約1/2である。この差違の原因は計算に用いたAl(l) = Al(%)のΔG°の温度依存性が鉄の値に近いと思われる。

これらlog K_{Al(Ni)}の値をまとめてTable 1に示す。

3・1・2 相互作用係数

Ni-Al-O系においては、(5)式で示されるようにFig. 3の直線の勾配は酸素におよぼすAlの相互作用係数e_{O(Ni)}^{Al}を表し

ており、(6)式より $e_{O(Ni)}^{Al} = -1.47$ が得られる。測定結果にばらつきが認められるので、全測定値を比較するため、前節で得られた $\log K_{Al(Ni)}$ の値を用いて(5)式より各測定点の $\log f_{O(Ni)}^{Al}$ を算出し、Al濃度との関係を示すとFig. 5になる。同図からわかるように各温度の測定結果は同一の勾配で表示することができる。ちなみに、Fig. 5にはJankeら¹⁴⁾のEMF法による実測値 (Table 2 参照) を併せて示したが、Alの低濃度域、0.2mass%Alまでの3点は本研究結果と一致している。

次に、得られた $\log K_{Al(Ni)}$ を用いて、(6)式よりNi中のAlと酸素の平衡濃度をニュートン法により算出して対数関係で示すと前掲Fig. 2の曲線群となる。同図には実測値を示してあるが、1823 Kにおける0.3mass%Alでは曲線は酸素濃度約1.2mass ppmを示している。しかしながらこの値は酸素定量の限界であるため曲線に一致する実測値は得られなかった。また、0.01mass%Al付近では測定値は得られていない。この原因は、著者がすでに報告しているHf⁴⁾やY⁵⁾による測定の場合と同様に、試料採取にともないAl濃度が減少したためである。すなわち、試料採取ごとに脱酸素濃度が低下する現象はHfまたはYを添加した系に特有なものではなく、酸素との親和力が強い元素を添加した系においては、その元素濃度が低い場合に混入する酸素によって生起するものと考えられる。同図より0.1mass%AlまではAlと酸素の関係は大略 $-2/3$ 勾配の直線で示され、さらにAl濃度が高くなると、この直線より正に偏倚しAl濃度が0.2~0.3 mass%に極小値を持つ曲線群となっている。これは溶鉄のAl脱酸¹⁷⁾の場合とほぼ同じ傾向であり、ことに1873 Kの結果はよく一致している。

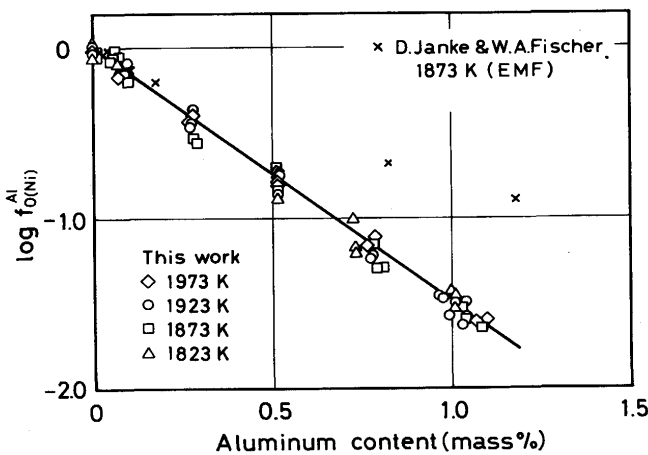


Fig. 5. Relation of $\log f_{O(Ni)}^{Al}$ and aluminum content in liquid nickel.

Table 2. Interaction parameter $e_{O(Ni)}^{Al}$ in liquid nickel at 1873 K.

Author	$e_{O(Ni)}^{Al}$	Remarks
D. Janke et al. ¹⁴⁾	-1.47	$\log f_{O(Ni)}^{Al} = -1.058[\%Al] + 0.266[\%Al]^2$ Al < 1.1%, 1823K~1973K
This work	-1.47	

Table 3. Comparison of γ_{Al}^0 in liquid nickel at 1873 K.

Author	γ_{Al}^0	Remarks
F. Vachet et al. ⁹⁾	0.00096	$\ln \gamma^0 = -6.95$
V. G. Dyubanov et al. ¹¹⁾	0.00016	$\log \gamma^0 = -7705/T + 0.329$
G. K. Sigworth et al. ¹⁰⁾	0.0002	estimated
This work	0.00022	$\log \gamma^0 = -23700/T + 9.0$

3.1.3 純Ni中の γ_{Al}^0 の予測

無限希薄溶液におけるAlの γ_{Al}^0 は正則溶液を仮定すれば次式より求められる。

$$Al(l) = \underline{Al}(\%, \text{ in liquid Ni})$$

$$\Delta G_8^0 = RT \ln(\gamma_{Al}^0 \cdot 0.5870/26.98) \dots\dots\dots (8)$$

上式は(1), (9), (10)の各式を組合せて導出される。

$$1/2O_2(g) = \underline{O}$$

$$\Delta G_9^0 = -79700 + 7.15T^{(8)}(J) \dots\dots\dots (9)$$

$$2Al(l) + 3/2O_2(g) = Al_2O_3(s)$$

$$\Delta G_{10}^0 = -1684700 + 327T^{(12)}(J) \dots\dots\dots (10)$$

(1)式の ΔG^0 には本研究結果である(7)式を用いる。(9)式の反応については前報¹⁾の検討結果よりBowers⁹⁾の値を採用する。また、(10)式についてはKubaschewskiら¹²⁾の値から変換した ΔG_{10}^0 を使用した。

上述のように各反応の ΔG^0 の組合せから導出される γ_{Al}^0 の値は、直接測定した値に較べて十分な精度が期待できないが、計算結果は(12)式となる。1873Kの γ_{Al}^0 値は他の研究者の値と比較してTable 3に示すようにDyubanovら⁹⁾の値よりやや大きく、Sigworthら¹⁰⁾の予測値に近い。

$$\Delta G_8^0 = -453400 + 140T(J) \dots\dots\dots (11)$$

$$\log \gamma_{Al}^0 = -23700/T + 9.0 \dots\dots\dots (12)$$

3.2 ニッケル-鉄-アルニウム-酸素系

Ni-Fe合金系のAlによる脱酸平衡をAl濃度0.01から0.1 mass%において1873 Kから1973 Kの温度範囲で測定した。

Ni-Fe合金系については珪素¹⁾およびHf⁴⁾による脱酸平衡を測定し報告しているが、NiのAl脱酸の測定結果を検証する意味を含めて、鉄濃度50mass%まで測定した。

本系の平衡定数 $\log K_{Al(Ni)}$ は、脱酸の濃度積 $\log K'_{Al(Ni-Fe)}$ 、活量係数および濃度を用いて表示すると(13)式となる。

$$\log K_{Al(Ni)} = \log K'_{Al(Ni-Fe)}$$

$$+ 2(\log f_{Al}^{Al} + \log f_{Al}^O + \log f_{Al}^{Fe})$$

$$+ 3(\log f_{O}^O + \log f_{O}^{Al} + \log f_{O}^{Fe})$$

$$= \log K'_{Al(Ni-Fe)} + (2e_{Al}^{Al} + 3e_{Al}^O)[\%Al]$$

$$+ (2e_{Al}^O + 3e_{Al}^O)[\%O] + (2e_{Al}^{Fe} + 3e_{Al}^O)[\%Fe] \dots\dots\dots (13)$$

上式中、測定したAl濃度範囲では $f_{Al}^{Al} = 1$ とすることができ、 e_{Al}^O の値に先に求めた -1.47 を採用すると、右辺第2項は $(2e_{Al}^O + 3e_{Al}^O) = -4.41$ となる。また、第3項では同様に $(2e_{Al}^O + 3e_{Al}^O) = -5.0$ が得られるが、Ni-Fe合金系における鉄濃度と

温度の測定範囲では酸素濃度が50mass ppm以下であったので、第3項の影響は小さい。したがって、(13)式を整理すると(14)式のように表示される。

$$\log f_{\text{O}}^{\text{Fe}} + 2/3 \log f_{\text{Al}}^{\text{Fe}} = 1/3 (\log K_{\text{Al(Ni)}} - \log K'_{\text{Al(Ni-Fe)}} + 4.41 [\% \text{Al}] + 5.0 [\% \text{O}]) \dots\dots (14)$$

Ni-Fe合金系の測定ではNiの結果をもとにしてAlを0.1 mass%を目標に添加したが、前述のように試料採取時に混入する微量の酸素により合金中のAlが消費され減少する傾向が認められた。多くの測定結果ではAl濃度が0.08から0.11 mass%であったが、試料採取による溶融試料の減少にとともに、測定温度が高くなるにもなってAl濃度が減少し、0.01mass%Alの測定値も数例認められた。また、純Niの酸素定量結果を考慮するとAl濃度が0.1mass%の場合には平衡する酸素濃度が低くなり、この低酸素濃度の値が得られなかった可能性も考えられる。

したがって、Al濃度が一定ではないが、合金系の $\log K'_{\text{Al(Ni-Fe)}}$ と鉄濃度との関係を示すとFig. 6となる。図中、純Niおよび純鉄¹⁷⁾の値は0.1mass%Alの値を求めて図示したものである。Ni-Fe合金系の結果は十分とは云えないが、Ni-Fe合金の珪素およびHfによる測定結果¹⁴⁾と比較検討して、本研究の $\log K_{\text{Al(Ni)}}$ が正しいものと仮定すれば、 $\log K_{\text{Al(Fe)}}$ の値は学振の推奨値¹⁷⁾より大きいことが予測される。伊東ら¹⁸⁾は溶鉄中のSpinel生成条件の研究にあたり溶鉄のAlおよびMgによる脱酸平衡を測定した。その際、学振のAl脱酸の推奨値であるRohdeら¹⁹⁾の実測値を再検討した結果、1873 Kの $\log K_{\text{Al(Fe)}}$ の値は従来の-13.6より大きく、-12.51になることを認めた。

これらの測定結果を(14)式で整理して得られた $(\log f_{\text{O}}^{\text{Fe}} + 2/3 \log f_{\text{Al}}^{\text{Fe}})$ と鉄濃度との関係をFig. 7に示す。測定値のばらつきが認められるが、0.08~0.1mass%Al, 40mass%Fe以下では酸素濃度は約10mass ppm以下であり、同一温度の測定値は約1 mass ppmOの差によるばらつきである。前報¹⁴⁾の結果を考慮すると、鉄濃度が増加するに従い $\log K_{\text{Al(Ni)}}$ と

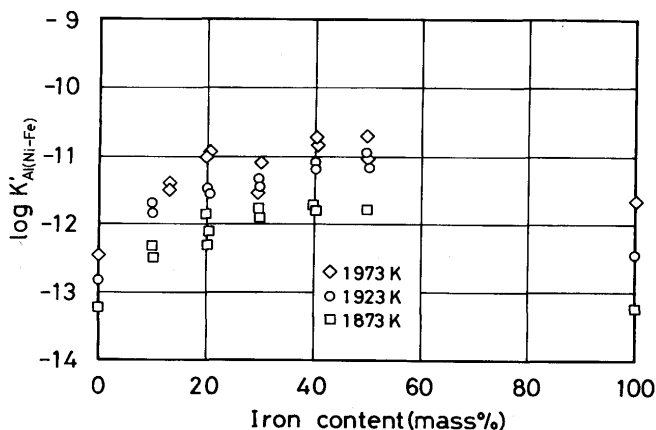


Fig. 6. Plot of $\log K'_{\text{Al(Ni-Fe)}}$ vs. iron content in liquid Ni-Fe alloys.

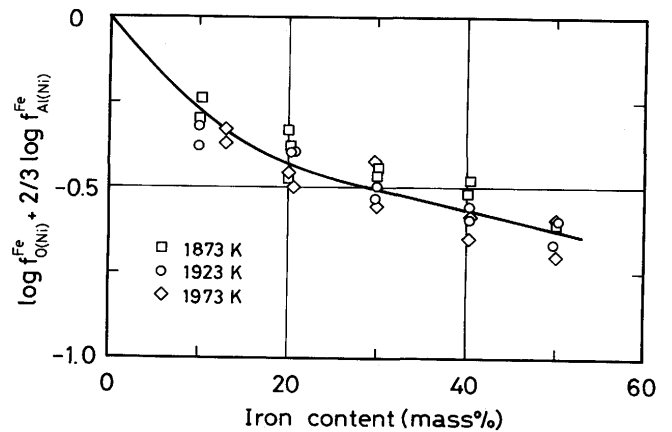


Fig. 7. Relation of activity coefficients against iron content in liquid Ni-Fe alloys.

$\log K_{\text{Al(Fe)}}$ の温度依存性に大きな差違があれば、各温度ごとに3つの曲線となることが期待される。同図では、僅かにその傾向が認められるが明確ではないので、1923 Kの結果を中心になめらかな一本の曲線で示した。10mass%Feまでは原点からの接線の勾配が大略-0.028を示し、前報¹⁾のNi-Fe合金の珪素による脱酸平衡の結果に近い。

$$\log f_{\text{O}}^{\text{Fe}} + 2/3 \log f_{\text{Al}}^{\text{Fe}} = -0.028 [\% \text{Fe}] \quad \text{Fe} < 10 \text{mass}\%, 1923 \text{K} \dots\dots (15)$$

Ni中の $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}}$ に関しては、坂尾ら¹⁵⁾の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 法による測定値 $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} = -0.026$ (1873 K, Fe < 25mass%) および Fischerら¹⁶⁾のEMF法による $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} = -0.025$ (1873 K, Fe < 25mass%) が報告されている。本研究では $e_{\text{Al(Ni)}}^{\text{Fe}}$ の値を明らかにすることはできないが、珪素およびAlによるNi-Fe合金の脱酸平衡測定の結果に大きな差違が認められなかったことを考慮すると、本系の $e_{\text{Al(Ni)}}^{\text{Fe}}$ および $e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Fe}}$ の値は測定値のばらつきの中に入るほど小さな値であると予測され、さらにNiのAl脱酸結果の妥当性を示唆するものと思われる。また、20 mass%Fe以上の測定結果は-0.0055~-0.006の傾斜を示している。この直線を純鉄まで外挿すると前報のHf⁴⁾の傾向に近い。

しかしながら、本研究のNi-Fe合金の測定結果は平衡する酸素濃度が小さいため十分ではなく、また、Fe-Ni合金系では $e_{\text{Al(Fe)}}^{\text{Ni}}$ の値が明らかではないので、鉄側からの検討も十分にはできない。したがって、上記の $\log K_{\text{Al(Ni)}}$ と $\log K_{\text{Al(Fe)}}$ との整合性については、 $e_{\text{Al(Fe)}}^{\text{Ni}}$ の値を含めて今後の検討が必要である。

4. 結言

Al_2O_3 飽和における溶融NiのAlによる脱酸平衡を測定して次の結果を得た。

溶融NiのAlによる脱酸の平衡定数および脱酸の濃度積は1823 K~1973 Kの範囲では次の式で示される。

$$\log K_{Al(Ni)} = -28770/T + 1.67$$

$$\log K'_{Al(Ni)} = \log K_{Al(Ni)} + 1.47(3[\%Al] + 3.4[\%O])$$

$$Al < 1.1 \text{mass}\%$$

また、溶融Ni中の酸素の活量係数におよぼすAlの影響は次のように得られた。

$$\log f_{O(Ni)}^{Al} = -1.47 [\%Al]$$

$$Al < 1.1 \text{mass}\%, 1823K \sim 1973K$$

さらに、Ni-Fe合金系について測定し、種々検討を加えた。

終わりにあたり、当時学部学生として本研究に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（元：日本冶金工業（株））に深く感謝いたします。また、酸素定量および本論文作成に御協力いただいた本学・文部技官・本津正氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 石井不二夫, 萬谷志郎：鉄と鋼, **75** (1989), p.2188; F.Ishii and S.Ban-ya : ISIJ Int., **32** (1992), p.1091
- 2) 石井不二夫, 萬谷志郎：鉄と鋼, **77** (1991), p.384; F.Ishii and S.Ban-ya : ISIJ Int., **33** (1993), p.245
- 3) 石井不二夫, 萬谷志郎：鉄と鋼, **77** (1991), p.1274; F.Ishii and

- S.Ban-ya : ISIJ Int., **32** (1992), p.1097 ; The P.E.Queneau Intern. Symp., Proce., Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol. I, Fundamental Aspects, (1993), p.59
- 4) 萬谷志郎, 石井不二夫, 大瀧大悟郎：鉄と鋼, **78** (1992), p.1449; F.Ishii and S.Ban-ya : ISIJ Int., **34** (1994), p.484
- 5) 石井不二夫, 萬谷志郎：鉄と鋼, **80** (1994), p.359
- 6) H.A.Wriedt and J.Chipman : J.Metall. Trans., **8** (1956), p.1195
- 7) E.S.Tankins, N.A.Gokcen and G.R.Belton : Trans.Metall. Soc.AIME, **230** (1964), p.820
- 8) J.E.Bowers : J.Inst.Met., **90** (1961/62), p.321
- 9) F.Vachet, P.Desre and E.Bonnier : Comptes Reudus Acad. Soc.Paris, Paris, t. **260**, p.1943 (1965)
- 10) G.K.Sigworth, J.F.Elliott, G.Vaughn and G.H.Geiger : Met. Soc.CIM, Annual Volume (1977), p.104
- 11) V.G.Dyubanov, A.Ya.Stomakhin and A.F.Fillppov : Izv. Vyssh.Ucheb.Zaved.Chern.Met., (1972)3, p.69
- 12) O.Kubaschewski and E.LL.Evans : Metallurgical Thermochemistry, (1958), [Pergamon Press]
- 13) E.Samuelsson and A.Mitchell : Metall.Trans.B, **23B** (1992), p.805
- 14) D.Janke and W.A.Fischer : Arch.Eisenhüttenwes., **46** (1975), p.297
- 15) 坂尾 弘, 佐野幸吉：日本金属学会誌, **26** (1962), p.30
- 16) W.A.Fischer and W.Ackermann : Arch.Eisenhüttenwes., **37** (1966), p.779
- 17) 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補版 (日本学術振興会, 製鋼第19委員会編), (1984), p.38
- 18) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎：材料とプロセス, **7** (1994), p.38
- 19) L.E.Rohde, A.Choudhury and M.Wahlster : Arch.Eisenhüttenwes., **42** (1971), p.165