

固体MgOと平衡する Ni-Mg-OおよびNi-Nb-Mg-O融体の熱力学

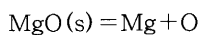
石井 不二夫*・日野 光兀*・伊東 裕恭*²

Thermodynamics of Ni-Mg-O and Ni-Nb-Mg-O Melts in Equilibrium with Solid MgO

Fujio ISHII, Mitsutaka HINO and Hiroyasu ITOH

Synopsis : The deoxidation equilibrium of magnesium in liquid nickel and nickel-niobium alloys has been measured at the temperature ranges from 1873 to 1973 K and 1873 K respectively, by the use of magnesia crucible with a view to understanding the equilibrium between magnesium and oxygen, and the effect of niobium on the activity coefficients of oxygen and magnesium in liquid nickel.

For the deoxidation reaction in pure liquid nickel, i.e. :



the effect of the temperature on the equilibrium constant, $K_{\text{Mg(Ni)}} (= a_{\text{Mg}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{MgO}})$, was found to be :

$$\log K_{\text{Mg(Ni)}} = -25500/T + 7.78$$

while the effect of magnesium on the activity coefficient of oxygen in liquid nickel was expressed to be :

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\%} = (-126300/T + 39.0)[\% \text{Mg}] \quad 0.003 < [\% \text{Mg}] < 0.07$$

The deoxidation equilibrium of magnesium in liquid nickel-niobium alloys with 0.005-0.042 mass% magnesium has been measured up to 8 mass% niobium. The activity coefficients of magnesium and oxygen in liquid nickel-niobium alloys were given by the expression :

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Nb}} + \log f_{\text{Mg(Ni)}}^{\text{Nb}} = -0.12[\% \text{Nb}] \quad [\% \text{Nb}] < 8$$

Key words : deoxidation equilibrium ; equilibrium constant ; Mg ; Ni ; Ni-Mg alloy ; Ni-Nb-Mg alloy ; deoxidation product ; interaction parameters.

1. 緒言

MgはNiおよびNi合金の高温破断, 疲労寿命など機械的性質の改善および熱間, 冷間における展性, 延性を高める作用があり, 約50mass ppm Mgを添加すると, その効果が表われると云われている。また, 近年, Niに0.005~0.1mass %Mgを添加したNi-Mg合金の磁気特性を利用した電子材料が開発されているように, NiまたはNi合金に対してMgは極めて興味ある元素の一つである。しかしながら, Mgは周知のように蒸気圧が高く酸素との親和力も強いことから, 合金溶製における熱力学的資料が不足しており, Mg歩留の制御が問題となっている。

著者らは従来, Ni基超合金溶製の基礎的な研究の一つとして溶融Ni中の添加元素-酸素間の平衡関係を測定してきた^{1)~5)}。しかし, Ni基超合金には溶製時に脱酸剤としてごく

少量のMgを添加する例はあるが, 合金設計上からはMgを添加した合金はない。したがって, 本研究の目的は純NiまたはNi合金に合金元素としてMgを添加する際に利用できる熱力学的資料を得ることにある。すなわち, 本研究は溶融Ni中のMg-O間の平衡関係を明らかにするため, 固体MgO飽和における溶融NiのMgによる脱酸平衡を測定したものであり, 得られた純Niの測定結果を基にして, さらにNi-Nb合金についても測定した。合金元素Nbは高級なNi基超合金に通常2ないし6 mass%添加されている重要な固溶強化元素の一つである。

2. 実験方法

本研究で用いた装置および方法は前報^{1)~5)}と同様であるので, その概要を述べる。

平成7年2月15日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Feb. 15, 1995; Accepted on May 26, 1995)

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

* 2 吉澤石灰工業(株) (Yoshizawa Lime Industry Co.)

装置はArとH₂のガス精製装置、ガス流量計、不透明石英反応管および高周波加熱装置からなる。使用した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、乾燥して、それぞれ100~120ml/minを使用した。試料溶解に用いたMgOるつぼ(KKニッカト製, MG-12)は内径25mm, 外径30mm, 高さ50mmである。このMgOるつぼをMgO製保護るつぼに入れ、るつぼ間にはMgO粒を充填して用いた。

溶解金属には電解Niを用い、1回の溶解に約200g使用した。脱酸元素のMgには99.99mass%の金属Mg, 合金元素のNbには99.9mass%の金属Nbを使用した。試料の溶解には10kVA真空管式高周波誘導炉を用い、温度測定にはFeとNi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。すなわち、溶解試料を入れたる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。Niを溶解したのち、H₂気流中に約3hr保持して溶解酸素を除去した。Ni-Nb系では溶融Fe中の相互作用係数 $e_{(Fe)}^{(Fe)} = -0.12^{\circ}$ を参考にすると、平衡酸素濃度は純Niより高いことが予想されるので、試料溶解後のH₂還元を行わず、Nb濃度が高い測定では逆にNiOを少量添加して酸素濃度を調整した。還元終了後、Ar気流中で所定の温度に保持してから、内径約3mmの不透明石英管でMg添加前の酸素定量用試料を採取し、温度を確認してからMgを添加して所定の時間ごとに溶融試料約10gを吸引採取、水中急冷した。

添加したMgは蒸発により著しく減少するため、溶解試料重量に対して0.07~0.25mass%Mg, 主として0.2mass%Mgを添加した。種々検討の結果、Mg添加後、最初の試料採取を10または15minとして、その後5~20min間隔で5~6回試料を採取し最長90minまで平衡を測定した。この時点で溶融試料中のMgはtrace程度まで減少しているため、引き続き再度Mgを添加して測定を継続し、通常2回繰返し測定した。

採取した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(LECO社製, TC-436)を用いた。測定した範囲ではNi中の酸素は3~20mass ppmを示し、その相対誤差は酸素量として±1.4mass ppmであった。また、MgおよびNbの定量にはICP発光分光分析装置(セイコー電子工業製, ICAP-500)を用い、Mg定量値の相対誤差はMg量として±2.2mass ppmであった。

以上の方法により純Niでは1923Kを主体に1873~1973Kの温度範囲、Ni-Nb系では1873Kで測定した。全体として測定温度が比較的高い理由は、温度が低くなるほど平衡酸素濃度が低くなること、ならびにMg蒸発による溶融Niの温度が急激に降下するため、温度の測定と制御が容易な範囲を選択した結果である。

3. 実験結果

Mgは蒸気圧が極めて高く、NiにMgを添加すると約3min後より反応管内にはグロー放電現象が生じ約40min間観察され、Ni中のMg濃度は時間の経過とともに蒸発減少した。Ni中のMg濃度の経時変化の数例をFig. 1に示す。前報のHf⁴⁾, Y⁵⁾およびAl⁷⁾による脱酸平衡の測定では、試料採取の操作に伴う巻き込み空気により脱酸元素が酸化物として消費されるため、脱酸元素濃度の減少が認められた。しかし、本研究では溶融試料表面上部にはMg蒸気が存在するので、巻き込み空気によるMg濃度の減少は前述のHf, YやAlの場合に較べて顕著ではなかったと予想される。

Ni-Mg合金溶製ではMg添加時期が問題となっている。Fig. 1によれば、Mg添加後、10~15minの歩留は約30%であり、添加量が多いほど歩留は低く、温度が高いほど蒸発減少が大きい傾向が認められる。

溶融NiにMgを添加するとMgが蒸発し、したがってNiの温度が降下する。ちなみに、純物質の蒸発熱より概算するとMg0.4gを1873KのNi200gに添加すると約50K温度が降下することになり、本測定においてもそれに近い温度降下を確認した。

趙ら⁸⁾は抵抗炉を用いて本研究より高Mg濃度域まで同様な測定を行った。しかし、Ni中にMgが存在し、蒸発している限り、仮に抵抗炉内の温度が一定でもNi-Mg合金の温度は降下し、またMg含有量が異なれば降下温度も相違することになる。

以上のように、本測定では添加したMgが蒸発減少すること、およびMg蒸発による温度降下という平衡測定にとって2つの困難な問題を抱えている。これらのことを考慮すると、本測定では真の平衡ではなく定常状態を測定している可能性も考えられる。なお、本測定では溶融試料表面には脱酸生成物であるMgOは観察されなかったが、測定終了後、

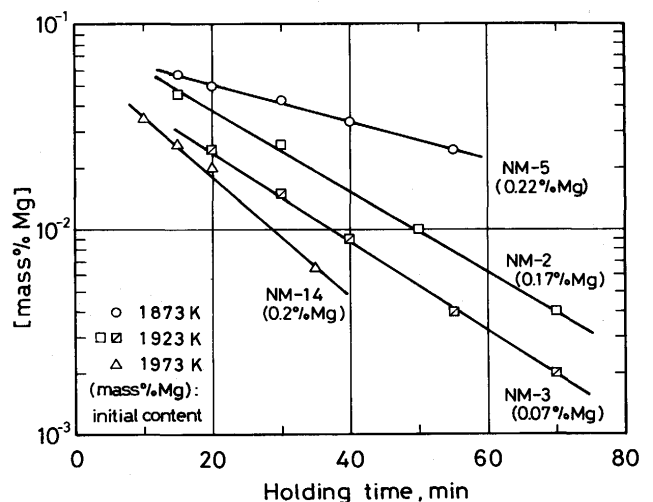


Fig. 1. Changes of magnesium content with time in liquid nickel.

るつば内壁面に固着している脱酸生成物MgOを確認した。

溶融Ni中のMg濃度0.003から0.064mass%，1873Kから1973Kの測定結果をTable 1 およびFig. 2 に示す。なお、図中の曲線群は後述の検討結果より求めたものである。Ni中

Table 1. Experimental results of Ni-Mg-O system.

(a) 1873K

Heat No.	Time(min.)	ppm Mg	ppm O	log K'	[%Mg]+1.52[%O]
NM 4-1	10	360	5.0	-4.7447	0.0368
NM 4-2	15	320	4.4	-4.8514	0.0327
NM 5-1	15	565	11.1	-4.2026	0.0582
NM 5-2	20	500	8.5	-4.3716	0.0513
NM 5-3	30	425	5.1	-4.6640	0.0433
NM 5-4	40	335	3.7	-4.9068	0.0341
NM 5-5	50	245	2.9	-5.1484	0.0249
NM10-1	15	390	4.6	-4.7462	0.0397
NM10-2	30	315	4.1	-4.8889	0.0321
NM10-7	85	30	6.0	-5.7447	0.0039
NM12-1	15	405	6.0	-4.6144	0.0414
NM12-6	90	30	5.5	-5.7825	0.0038
NM16-1	10	645	16.0	-3.9863	0.0669
NM16-2	15	525	9.5	-4.3021	0.0539
NM16-3	20	365	6.0	-4.6596	0.0374

(b) 1923K

Heat No.	Time(min.)	ppm Mg	ppm O	log K'	[%Mg]+1.52[%O]
NM1-2	10	305	7.3	-4.6524	0.0316
NM1-5	45	40	13.0	-5.2840	0.0060
NM2-1	15	460	12.2	-4.2509	0.0479
NM2-2	30	260	6.2	-4.7926	0.0269
NM2-3	50	102	5.1	-5.2838	0.0110
NM2-4	70	40	8.6	-5.4634	0.0053
NM3-1	20	245	5.8	-4.8474	0.0254
NM3-2	30	160	7.8	-4.9038	0.0172
NM3-3	40	105	5.2	-5.2628	0.0113
NM3-4	55	40	13.4	-5.2708	0.0060
NM6-1	15	475	14.3	-4.1680	0.0497
NM6-2	25	375	10.0	-4.4260	0.0390
NM6-3	35	242	8.2	-4.7024	0.0254
NM6-4	50	120	7.1	-5.0696	0.0131
NM6-5	65	70	8.3	-5.2358	0.0083
NM7-1	10	290	6.9	-4.6988	0.0300
NM7-2	15	245	6.8	-4.7783	0.0255
NM7-3	20	210	5.3	-4.9535	0.0218
NM7-4	30	145	6.2	-5.0462	0.0154
NM7-5	40	103	6.2	-5.1948	0.0112
NM9-1	10	140	6.0	-5.0757	0.0149
NM9-2	30	85	6.8	-5.2381	0.0095
NM9-3	45	45	9.5	-5.3691	0.0059

(c) 1973K

Heat No.	Time(min.)	ppm Mg	ppm O	log K'	[%Mg]+1.52[%O]
NM13-1	10	76	16.4	-4.9043	0.0101
NM14-1	10	340	20.3	-4.1610	0.0371
NM14-2	15	260	12.7	-4.4812	0.0279
NM14-3	20	207	13.2	-4.5635	0.0227
NM14-4	35	64	21.5	-4.8614	0.0097
NM15-2	20	325	13.0	-4.3742	0.0345
NM15-3	30	205	11.4	-4.6313	0.0222
NM15-4	40	110	12.5	-4.8617	0.0129
NM18-2	15	415	20.5	-4.0702	0.0446
NM18-3	20	325	14.1	-4.3389	0.0346
NM18-4	25	235	16.6	-4.4088	0.0260
NM18-5	30	160	12.5	-4.6990	0.0179
NM18-6	35	85	16.0	-4.8665	0.0109
NM19-2	15	355	19.3	-4.1642	0.0384
NM19-3	20	255	18.0	-4.3382	0.0282
NM19-4	25	134	14.0	-4.7268	0.0155
NM19-5	30	70	14.0	-5.0088	0.0091

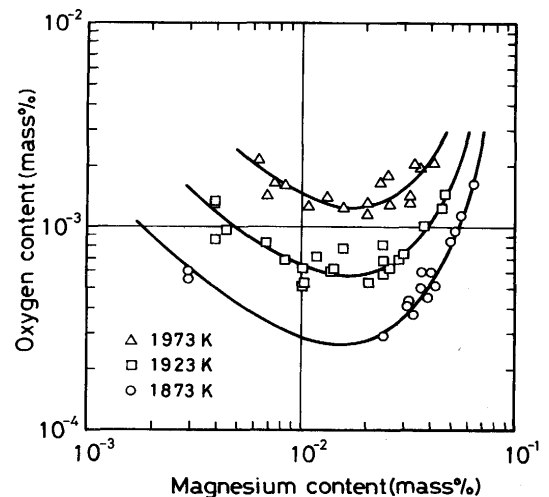


Fig. 2. Equilibrium between magnesium and oxygen contents in liquid nickel.

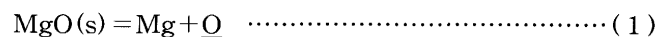
のMg濃度を増加すると酸素濃度は一旦減少し、極小値を経て再び増加する結果を得た。

Ni-Nb合金系の測定については純Niの測定結果を合金系に拡張して検証すること、およびNi基超合金の合金元素の一つであるNbの資料を得るという2つの目的で実施した。Ni基超合金では6 mass%までNbが添加されていることを考慮して、Ni-Nb系の測定では8 mass%Nbの合金組成まで1873Kで測定し、Table 2 にその結果を示す。

4. 考察

4.1 Ni-Mg-O系

溶融Ni中のMgと酸素の反応は(1)式で示され、その平衡定数 K_{Mg} は(2)式となる。



$$K_{Mg} = a_{Mg} \cdot a_O / a_{MgO} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで活量 a_{Mg} 、 a_O は無限希薄溶液に活量の基準をとりMgと酸素の濃度をmass%で表わし、活量 a_{MgO} は純固体MgOに基準をとる。本研究では $a_{MgO} \approx 1$ とみなして活量係数 f_{Mg} 、 f_O を用いると(2)式は(3)式で表示され、Mgによる脱酸の濃度積 K'_{Mg} は(4)式で表わされる。

$$K_{Mg} = a_{Mg} \cdot a_O = f_{Mg} [\%Mg] \cdot f_O [\%O] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K'_{Mg} = [\%Mg] [\%O] \quad \dots\dots\dots (4)$$

(3)式と(4)式を対数にとって組み合わせ、相互作用係数 e_{Mg}^{Mg} 、 e_O^{Mg} 、 e_O^O および $e_{Mg}^O \approx M_{Mg}/M_O \cdot e_O^{Mg} = 1.52 e_O^{Mg}$ を代入して整理すると、 $\log K'_{Mg}$ は(5)式で示される。

$$\begin{aligned} \log K'_{Mg} &= \log K_{Mg} - \log f_{Mg} - \log f_O \\ &= \log K_{Mg} - e_O^{Mg} ([\%Mg] + 1.52 [\%O]) \\ &\quad - e_{Mg}^{Mg} [\%Mg] - e_O^O [\%O] \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

Table 2. Experimental results of Ni-Nb-Mg-O system at 1873K.

Heat No.	Time(min.)	%Nb	%Mg	%O	log K''	$e_{O}^{Mg}([\%Mg]+1.52[\%O])$	$\log f_{O}^{Nb} + \log f_{Mg}^{Nb}$	$e_{O}^{Nb} + e_{Ni}^{Nb}$
NNM6-2	25	2.81	0.0425	0.00152	-4.1898	1.2726	-0.3774	-0.1343
NNM6-3	30	2.85	0.0370	0.00095	-4.4541	1.0918	-0.2939	-0.1031
NNM6-4	35	2.76	0.0260	0.00074	-4.7158	0.7703	-0.3537	-0.1281
NNM6-5	40	2.73	0.0200	0.00060	-4.9208	0.5939	-0.3251	-0.1191
NNM6-6	45	2.69	0.0075	0.00072	-5.2676	0.2441	-0.3281	-0.1220
NNM3-2	15	4.15	0.0285	0.00098	-4.5539	0.8517	-0.4342	-0.1046
NNM3-3	20	4.13	0.0210	0.00093	-4.7093	0.6365	-0.4940	-0.1196
NNM3-4	25	3.82	0.0110	0.00089	-5.0092	0.3508	-0.4798	-0.1256
NNM5-2	20	5.97	0.0040	0.00370	-4.8297	0.2733	-0.7367	-0.1234
NNM5-3	30	5.92	0.0075	0.00187	-4.8531	0.2937	-0.6930	-0.1171
NNM5-4	35	5.92	0.0050	0.00282	-4.8508	0.2637	-0.7253	-0.1225
NNM4-5	40	8.36	0.0055	0.00852	-4.3292	0.5240	-0.9866	-0.1180

なお、活量係数 f_{Mg} , f_O はそれぞれ $f_{Mg} = f_{Mg}^{Mg} \cdot f_{Mg}^O$, $f_O = f_O^O \cdot f_O^{Mg}$ である。

熔融Ni中では酸素の自己相互作用係数は $e_O^O = 0^{9)-11)}$ であるがMgの自己相互作用係数 e_{Mg}^{Mg} の値は不明である。Table 1およびFig. 2に示したように測定結果のMg濃度は0.064mass%以下であり十分希薄であるから $f_{Mg}^{Mg} \approx 1$ と近似すると、 $\log K'_{Mg}$ は $([\%Mg]+1.52[\%O])$ の関数として(6)式で表示される。

$$\log K'_{Mg} \approx \log K_{Mg} - e_{O}^{Mg}([\%Mg]+1.52[\%O]) \dots\dots (6)$$

Table 1およびFig. 2に示した1873Kから1973Kにおける測定結果より $\log K'_{Mg}$ を求めて(6)式の関係を図3に示す。 $\log K'_{Mg}$ の値は各温度において $([\%Mg]+1.52[\%O])$ の増加とともに急激に増大している。図中の直線は各温度ごとに最小自乗法により求めたが、一回の溶解で得られた測定点は、いずれもこれらの直線に沿って分布しており、Mg添加量を0.07mass%から0.25mass%に変化させて測定した結果は良好な再現性を示した。したがって、本研究では定常

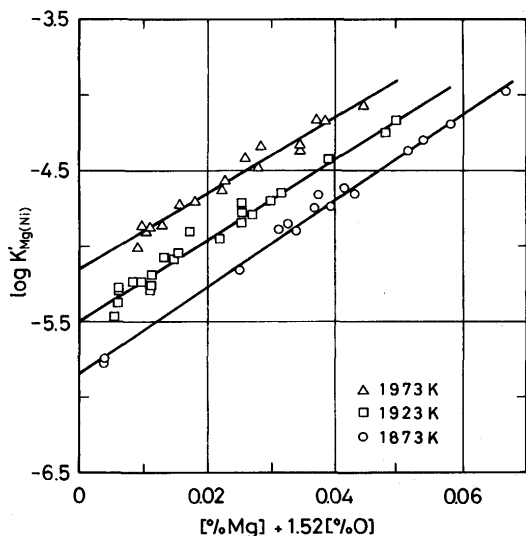


Fig. 3. Plot of $\log K'_{Mg}$ vs. $[\%Mg]+1.52[\%O]$ in liquid nickel.

状態を測定している可能性はあるが、平衡に極めて近い値を測定したと考える。個々の定量値を検討すると、ばらつきの多くは定量分析の誤差というよりも、むしろ測温と温度制御に依存していると思われる。

図中の各直線に対する測定値のばらつき、すなわち、標準偏差は $\sigma = \pm 0.057$ 以下であった。各温度で得られた $\log K_{Mg}$ の温度依存性は(7)式となり、著者らの報告値¹⁾⁻⁵⁾⁷⁾, $\log K_X$ (X=Si, Hf, Y, Al)と比較してFig. 4に示す。同図では反応生成物の形態がMO, MO₂, M₂O₃の順に $\log K_X$ の値が小さくなる傾向が認められる。これは、平衡酸素濃度が低いため、mass%で定義された濃度積K'の値が小さくなるためである。

$$\log K_{Mg} = -25500/T + 7.78 \dots\dots\dots (7)$$

従来、Ni-Mg系についてはSigworthら¹²⁾の計算値があり(8)式に示す。

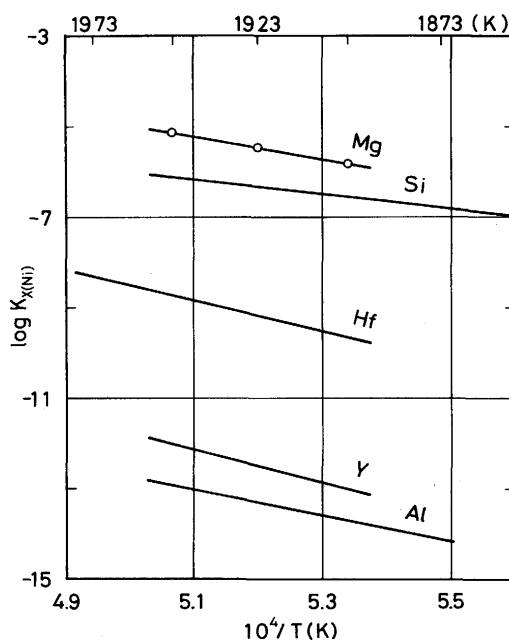


Fig. 4. Temperature dependence of $\log K_X$ in liquid nickel.

$$\log K_{Mg} = -26009/T + 7.38 \dots \dots \dots (8)$$

また、近年、Samuelssonら¹³⁾はNiのMg脱酸の $\log K_{Mg}$ をクヌーセンセル質量分析計による値としてSamuelsson自身の学位論文を引用しているが、数値はSigworthら¹²⁾の計算値、(8)式と一致している。

Fig. 3の各直線の傾きは相互作用係数 e_{Mg}^{Mg} を表わし、得られた勾配より e_{Mg}^{Mg} の温度依存性は次式で表わされ、1873Kでは $e_{Mg}^{Mg} = -28.4$ が得られた。

$$e_{Mg}^{Mg} = -126300/T + 39.0 \dots \dots \dots (9)$$

Samuelssonら¹³⁾はNi-Mg-Al-O系の1743Kにおける測定値およびSigworthら¹²⁾によるAl脱酸とMg脱酸の $\log K$ を用いて統計処理により e_{Mg}^{Mg} を算出して -27.7 ± 6.2 を報告した。しかしながら、同時に得られた e_{Al}^{Al} 値は -16.7 ± 1.3 を示しており、この値は著者らの実測値、 $e_{Al}^{Al} = -1.47$ と大きな差違がある。

前掲Fig. 2の曲線群は、得られた $\log K_{Mg}$ と e_{Mg}^{Mg} の値を(6)式に代入してニュートン法により算出したNi中のMgと酸素の平衡関係を示したものであり、Mg濃度が約0.015mass%に極小値を持つ曲線群である。また、Fig. 5は著者らが既に報告した測定結果¹⁴⁾¹⁵⁾⁷⁾と本研究結果を1873Kでまとめて示したものである。ちなみに、AlとMgの結果を比較すると、0.025mass%以下ではAlに較べてMgの平衡酸素濃度は小さい値を示しており、純Niの脱酸にMgは有効であると思われる、同時に脱硫も期待できる。

現在、純NiにHfまたはMgを添加したNi-HfまたはNi-Mg合金が電子材料として既に利用されているが、Fig. 5に示したように両者とも平衡酸素濃度は極めて低いため、合金溶製において脱酸生成物の発生量を低く抑え、添加歩留を制御するためには溶解酸素を低く抑える必要がある。

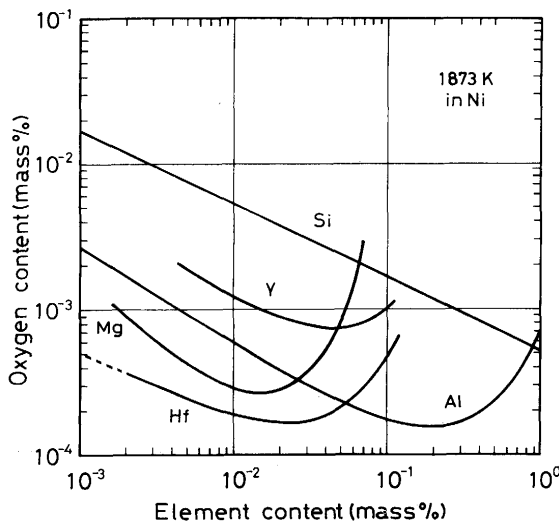


Fig. 5. Deoxidation equilibria in liquid nickel at 1873K.

4・2 Ni-Nb-Mg-O系

Ni基超合金では通常、Nbが2～6 mass%添加されているので本研究では測定温度1873K、8 mass%Nbまで測定した。

Ni-Nb合金系の平衡定数は合金脱酸の濃度積 K''_{Mg} (=[%Mg][%O])、活量係数、相互作用係数および成分濃度を用いて整理すると(10)式で示される。

$$\begin{aligned} \log K_{Mg} &= \log K''_{Mg} + \log f_{Mg}^{Mg} + \log f_{Mg}^O + \log f_{Mg}^{Nb} + \log f_{Mg}^{Mg} \\ &\quad + \log f_{O}^O + \log f_{O}^{Nb} \\ &= \log K''_{Mg} + (e_{Mg}^{Mg} + e_{Mg}^{Mg}) [\%Mg] \\ &\quad + (e_{Mg}^O + e_{O}^O) [\%O] + (e_{Mg}^{Nb} + e_{O}^{Nb}) [\%Nb] \dots \dots (10) \end{aligned}$$

(10)式の右辺、第2項と第3項の相互作用係数には前節で得られた値および $e_{O}^O = 0$ を用いる。前節Ni-Mg系の測定結果を用いるため、合金中のMg濃度はNi-Mg系の測定範囲に入る濃度域で測定したので $f_{Mg}^{Mg} = 1$ とする。さらに、 $e_{Mg}^O = M_{Mg}/M_O \cdot e_{Mg}^{Mg} = 1.52 e_{Mg}^{Mg}$ を代入し、未知項を左辺にして整理すると1873Kにおける(10)式は次のように示される。

$$\begin{aligned} \log f_{O}^{Nb} + \log f_{Mg}^{Nb} &= \log K_{Mg} - \log K''_{Mg} + 28.4 [\%Mg] \\ &\quad + 43.2 [\%O] \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

測定結果を(11)式に代入して得られた $(\log f_{O}^{Nb} + \log f_{Mg}^{Nb})$ とNb濃度との関係をFig. 6に示す。約3 mass%Nbに測定値のばらつきが認められるが、全体としてはTable 2の右端の欄に示したように次式の関係で表わされる。

$$\log f_{O}^{Nb} + \log f_{Mg}^{Nb} = -0.12 [\%Nb] \dots \dots \dots (12)$$

上式中、 e_{Mg}^{Nb} の値も明らかではないが、合金系の測定ではNb濃度は8 mass%以下でもあり、合金系の既報¹⁴⁾⁷⁾の結果を考慮すると f_{Mg}^{Nb} の影響は小さいと考えられる。Table 3に溶融Ni¹⁴⁾⁵⁾⁷⁾と溶融Fe⁶⁾中の酸素におよぼす主な元素の相互作用係数を示す。両者を比較すると、Siを除きNi中の値はFe中の値より一般に小さい。本系の測定でも溶融Fe中の値、 $e_{O}^{Nb(Fe)} = -0.12$ ⁶⁾より小さい値を予想して酸素濃度を調整した

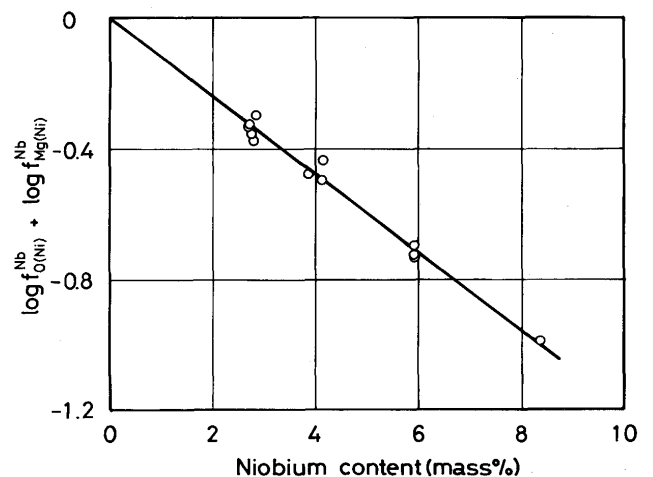


Fig. 6. Plot of $\log f_{O(Ni)}^{Nb} + \log f_{Mg(Ni)}^{Nb}$ against niobium content in Ni-Nb alloys at 1873K.

Table 3. Comparison of the interaction parameters, $e_{0(Ni)}^i$ and $e_{0(Fe)}^i$ at 1873K.

Element, j	Mg	Al	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Y	Nb	Mo	Hf	W
$e_{0(Ni)}^i$	-28.4	-1.47	-0.065	-0.171	-0.025	-0.005	-	-0.015*	-6.47	-0.12**	-0.025	-9.75	-0.0040
$e_{0(Fe)}^i$	-1.98	-1.17	-0.066	-0.055	-	0.008	0.006	-0.013	-6.12	-0.12	0.005	-5.85	0.0085

* $e_{0(Ni)}^{Cu} + 1/2 e_{Si(Ni)}^{Cu}$, ** $e_{0(Ni)}^{Nb} + e_{Mg(Ni)}^{Nb}$

ため、Nbの高濃度側ではMg濃度が予想より減少し、測定点の数が少なくなっている。

以上のように、Ni-Mg系の測定結果は合金系の測定に利用できることが確かめられた。

5. 結言

MgOるつばを用いて溶融NiおよびNi-Nb合金のMgによる脱酸平衡を測定して次の結果を得た。

1) 溶融NiのMgによる脱酸の平衡定数および脱酸の濃度積は1873K~1973Kの範囲では次の式で表わされる。

$$\log K_{Mg} = -25500/T + 7.78$$

$$\log K'_{Mg} = \log K_{Mg} - (-126300/T + 39.0) ([\%Mg] + 1.52[\%O])$$

$$0.003 < \text{mass}\%Mg < 0.07$$

2) 溶融Ni中の相互作用係数 e_{0Mg}^{Mg} は次式で示される。

$$e_{0Mg}^{Mg} = -126300/T + 39.0$$

3) また、溶融Ni-Nb合金中の酸素とMgの活量係数におよぼすNbの影響は1873Kにおいて次のように得られた。

$$\log f_{0b}^{Nb} + \log f_{Mg}^{Nb} = -0.12[\%Nb] \quad Nb < 8 \text{ mass}\%$$

終わりに当たり、本研究遂行に学部学生として御協力い

ただいた石垣孝英工学士(富士重工(株))に感謝いたします。また、脱酸生成物の同定に御援助いただいた東北大学材料加工学科・マイクロアナライザー室・技官須田恭三氏および、試料の化学分析と本稿の作成に御協力いただいた東北大学金属工学科・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; S.Ban-ya, F.Ishii and D.Ohtaki: ISIJ Int., **34**(1994), p.484
- 5) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **80**(1994), p.359
- 6) 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.255
- 7) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **81**(1995), p.22
- 8) 趙星翌, 水渡英昭: 材料とプロセス, **7**(1994), p.36; S.W. Cho and H. Suito: ISIJ Int., **34**(1994), p.746
- 9) H.A. Wriedt and J. Chipman: J. Metall. Trans., **8**(1956), p.1195
- 10) E.S. Tankins, N.A. Gokcen and G.R. Belton: Trans. Metall. Soc. AIME, **230**(1964), p.820
- 11) J.E. Bowers: J. Inst. Met., **90**(1961/62), p.321
- 12) G.K. Sigworth, J.F. Elliott, G. Vaughn and G.H. Geiger: Met. Soc. CIM, Annual Volume (1977), p.104
- 13) E.Samuelsson and A.Mitchell: Metall. Trans. B, **23B**(1992), p.805