

Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡

Aluminum Deoxidation Equilibrium of Fe-Cr-Ni Alloy



深谷 宏*
Hiroshi Fukaya



中嶋 成佳**
Seika Nakajima



Dr. Jonah Gamutan**



鈴木 茂*
Shigeru Suzuki



博士(工学) 梶川 耕司*
Dr. Koji Kajikawa



Sc. D. 斉藤 研**
Sc. D. Ken Saito



博士(工学) 三木 貴博**
Dr. Takahiro Miki

要 旨

ステンレス鋼に代表される Fe-Cr-Ni 合金は、その用途にあわせて幅広い合金組成範囲を持つ。また、Al 脱酸平衡は鋼中酸素濃度や介在物を制御するために重要であり、高品質な鉄鋼製品を製造する上で必要不可欠な技術的情報である。しかしながら、Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡は限られた組成と温度での報告しかなく、Fe-Cr-Ni 合金の広い組成範囲や、実操業における精錬から casting プロセスまでの広い温度範囲に適用するには不十分であった。

そこで、本研究では、Fe-Cr-Ni 合金の幅広い組成で Al 脱酸平衡実験を実施するとともに、実験値を元に準正則溶体モデルを用いた熱力学解析を実施し、Fe-Cr-Ni 合金の幅広い組成範囲、および精錬から casting プロセスの温度範囲で有効な Al 脱酸平衡の定式化を行った。

— Synopsis —

Fe-Cr-Ni alloy such as stainless steel has a wide alloy composition range according as its applications. The Al deoxidation equilibrium is important on the control of inclusions and/or oxygen content. This information is required to produce the high quality steel products. However, reported information of the Al deoxidation of Fe-Cr-Ni alloy was limited in the particular composition and temperature. It is not enough for the wide composition range of Fe-Cr-Ni alloys and the temperature range of the actual manufacturing process.

Therefore, in this study, the Al deoxidation equilibrium was experimentally determined in the wide composition range and the thermodynamics analysis with the sub regular solution model was carried out. Then, the Al deoxidation equilibrium can be described in the wide composition range of Fe-Cr-Ni alloys and the temperature range both of the refining and casting process.

*: 日本製鋼所 M&E (株) 室蘭研究所
Muroran Research Laboratory, Japan Steel Works M&E Inc.

** : 東北大学工学研究科
Graduate School of Engineering, Tohoku University

1. 緒 言

ステンレス鋼に代表される Fe-Cr-Ni 合金は、最も広く利用されている合金鋼であり、その用途に応じて耐熱性、耐食性、熱膨張率等の優れた特性を引き出すため、幅広い組成範囲で利用されている。

Al 脱酸平衡は、鋼中の酸素濃度や介在物を制御するために非常に重要であり、高品質の鉄鋼製品を製造する上で必要不可欠な情報である。そのため、1950 年代から溶鉄中の Al 脱酸平衡についての研究が数多く実施されてきた。また、Fe-Cr 系では $\text{Cr} \leq 40\text{mass}\%$ 以下の領域で Al 脱酸平衡研究^{(1)~(4)}が報告されており、Fe-Ni 系については全組成域で Al 脱酸平衡研究^{(2), (5)~(12)}が報告されている。しかしながら、Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡については、その重要性にも関わらず、Ohta & Suito⁽²⁾ による限られた組成 ($\text{Fe-18mass}\%\text{Cr-8mass}\%\text{Ni}$) と温度 (1600°C) での研究報告しかなかった。Fe-18mass%Cr-8mass%Ni 合金は最も一般的な Fe-Cr-Ni 合金の一種であるものの、Fe-Cr-Ni 合金が幅広い組成範囲で利用されていることを考慮すると、一組成の実験値から広い組成範囲の Al 脱酸平衡を予測するのは困難である。また、実操業では精錬から casting プロセスにかけて溶鋼温度が大きく変化するが、温度依存性が不明な単一温度での実験のみでは実操業へ適用するには不十分であった。

そこで、Fe-Cr-Ni 合金の幅広い組成範囲と実操業の温度範囲に適用可能な Al 脱酸平衡の定式化を目的として、Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡実験と準正則溶体モデルを用いた熱力学解析を実施した。

2. Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡実験

本研究では、高周波誘導加熱炉を用いた平衡急冷法によって Al 脱酸平衡実験を行った。実験温度は、放射温度計を用いて測定し、精錬および凝固プロセスに適用するため、 1500°C と 1600°C の 2 条件とした。また、幅広い合金組成範囲での Al 脱酸平衡を得るために、以下の組成で実験を実施した。

- ・ Series A: Fe-10, 18, 30, 40mass%Cr-8mass%Ni
- ・ Series B: Fe-18mass%Cr-8, 20, 30mass%Ni

本研究の実験組成を、これまでに報告されている Fe-Cr、Fe-Ni、Fe-Cr-Ni 系の Al 脱酸平衡研究^{(1)~(12)}の合金組成と共に図 1 に示す。Fe-Cr-Ni 合金の複数組成での Al 脱酸平衡が測定されることにより組成依存性を実験的に明らかにすることができる。また、融点の高い Fe-Cr 系では実験不可能であった 1500°C での実験を行う

ことにより、低温域までの温度依存性を求めたことも本研究の特徴である。

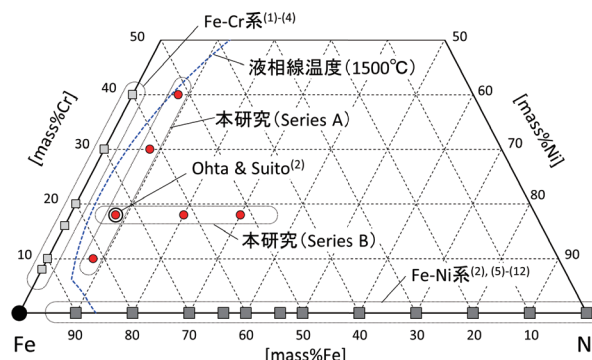


図1 既存研究と本研究の実験組成

実験方法の詳細を以下に示す。溶解原料として、電解 Fe、電解 Ni、電解 Cr を上述の実験組成となるように配合して Al_2O_3 坩堝内に装入し、Ar 雰囲気中で完全に熔融させ、脱酸材を添加して実験温度で 20 分保持した後に急冷させた。脱酸材には純 Al または事前に溶製した Ni-5mass%Al 合金を用いた。また、実験結果の信頼性を向上させるため、各試験において 2 回溶解(予備溶解—本溶解)を実施した。予備溶解では、溶解原料に Al 脱酸平衡での到達酸素濃度を大きく上回る酸素が含まれているため、脱酸材を添加する前に、 Al_2O_3 坩堝との界面に低級酸化物である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体が形成されてしまう。一度 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体が形成されると、固溶体中の Cr_2O_3 を完全に還元するのは困難である。そのため、予備溶解後に試料表面を削り、脱酸生成物を除去してから本溶解に供した。予備溶解では坩堝界面に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体が形成されたが、本溶解後には坩堝界面の Cr_2O_3 濃度は 1mass% 以下となり、脱酸平衡相として Al_2O_3 活量を 1 として問題ないことが確認された。

本溶解後の試料について成分分析を実施した。酸素濃度は赤外線吸光度分析を用いて測定し、Cr、Ni、および Al 濃度は混酸溶解して ICP 分析により測定し、Fe 濃度はそれらの残部とした。

3. 実験結果

本研究の実験結果として、Al-O 濃度の関係を、Ohta & Suito⁽²⁾ ($\text{Fe-18mass}\%\text{Cr-8mass}\%\text{Ni}$ at 1600°C) と共に図 2、3 に示す。なお、Ohta & Suito の実験は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグ ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.33$) との平衡実験であるため、 Al_2O_3 活量が 1 での平衡関係になるように酸素濃度を換算して示している。

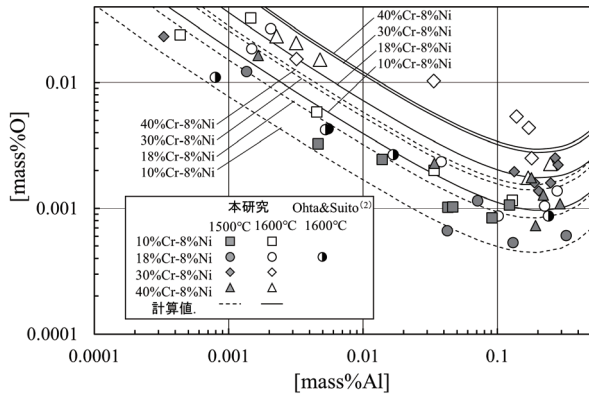


図2 Fe-Cr-8mass%Ni 合金の Al 脱酸平衡

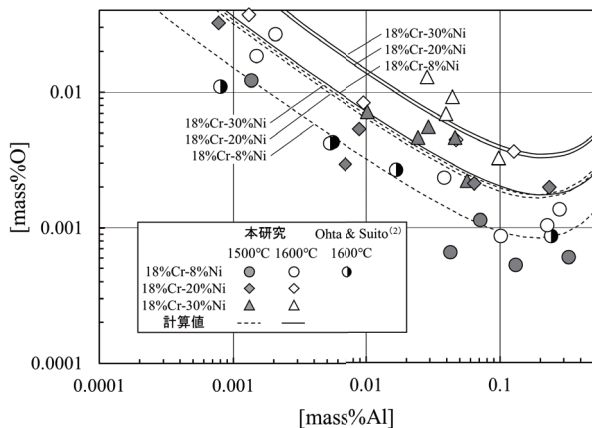


図3 Fe-18mass%Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡

図中の実線と破線は、それぞれ 1600℃ と 1500℃ における Al 脱酸平衡の計算値を示しており、詳細は次章にて述べる。Fe-Cr-8mass%Ni 合金および Fe-18mass%Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡の平衡定数 $\log K'$ ($=\log ([\text{mass}\% \text{Al}]^2 [\text{mass}\% \text{O}]^3 / a_{\text{Al}_2\text{O}_3})$) を図 4 に示す。いずれも、 $\log K'$ は Cr あるいは Ni 濃度に対して上に凸の傾向があり Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡が単純な線形関係では表現できないことを示している。

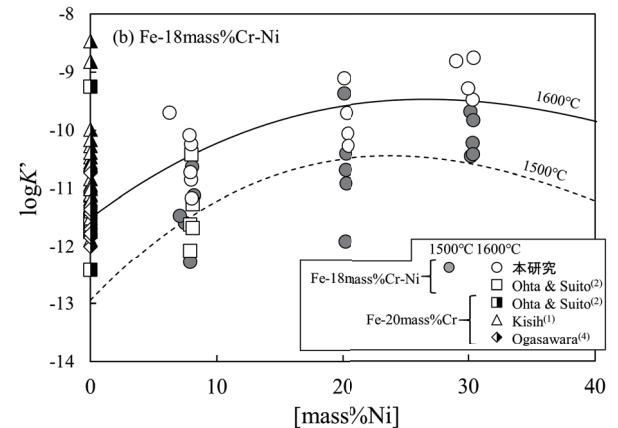
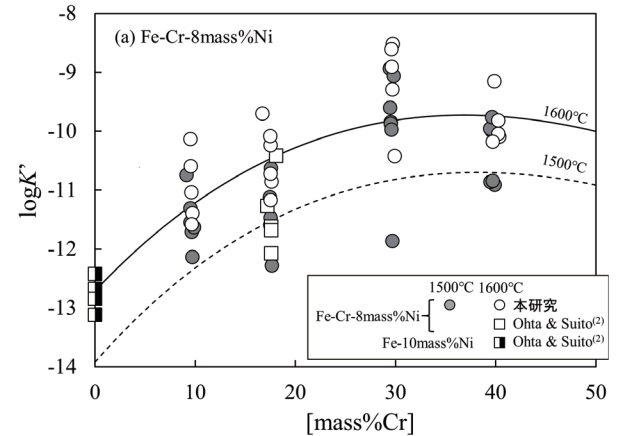
4. 解析

4.1 熱力学モデルの選択

溶融合金の脱酸平衡を表現する熱力学モデルとしては、(1) 相互作用助係数と Wagner の関係式⁽¹³⁾、(2) Redlich-Kister 型の多項式による準正則溶体モデル^{(14),(15)}、(3) 修正擬化学モデル^{(16),(17)} 等があり、以下に各モデルについての概要を示す。

(1) 相互作用助係数と Wagner の関係式

最も簡便であり多成分系への展開も容易なことから、実際の製造現場では最も広く利用されている。しかしながら、本モデルは本質的には無限希薄溶液でしか成立しない。Kang ら⁽¹⁸⁾ は 2 次相互作用を用いて高 Al 濃度域まで適用したが、溶媒組成範囲の広い Fe-Cr-Ni 合金の

図4 Fe-Cr-Ni 合金の $\log K'$
(a) Fe-Cr-8mass%Ni, (b) Fe-18mass%Cr-Ni

ような高合金鋼への適用は難しい。

(2) 準正則溶体モデル

状態図分野で広く利用されており、多成分系および高合金系への適用実績は十分である。Miki & Hino^{(19),(20)} によって Si 脱酸平衡に適用され、その後、Ti 脱酸平衡 (Fe 系^{(21),(22)}、Fe-Ni 系⁽²³⁾、Fe-Cr-Ni 系⁽²⁴⁾)、Mg 脱酸 (Fe-Ni 系⁽²⁵⁾、Fe-Cr-Ni 系⁽²⁶⁾)、Al 脱酸 (Fe-Ni 系^{(11),(12)}) について、多成分系および高合金鋼の脱酸平衡に本モデルが適用されている。

(3) 修正擬化学モデル

酸素と脱酸元素との強い親和力を表現する熱力学モデルとして近年発展しており、Paek ら^{(27),(28)} によって Fe-Al 合金の全組成域における Al 脱酸平衡が表現された。しかしながら、多成分系の脱酸平衡についての評価については報告が少ない。

Fe-Cr-Ni 合金の幅広い組成範囲での Al 脱酸平衡解析に適用するため、高合金多成分系で多数の実績がある準正則溶体モデルを用いて熱力学解析を行った。

4.2 準正則溶体モデルによる Al 脱酸平衡解析

準正則溶体モデルによる Al 脱酸平衡は次のように記述される。Redlich-Kister 型多項式による過剰混合自由エネルギー (ΔG^{ex}) は式(1)で表される。

$$\Delta G^{ex} = \sum X_i X_j (X_i - X_j)^n \Omega_{i-j}^n + \sum X_i X_j X_k (Y_i \Omega_{ijk}^i + Y_j \Omega_{ijk}^j + Y_k \Omega_{ijk}^k) \quad \dots (1)$$

ここで X_i 、 Ω_{i-j}^n 、 Ω_{ijk}^i 、 Y_i は、それぞれ成分 i のモル分率、成分 $i-j$ 間の n 次の相互作用パラメータ、成分 $i-j-k$ 間の三元相互作用パラメータ、 $i-j-k$ 三元系で規格化した成分 i のモル分率 (式 (2) ~ (4)) である。

$$Y_i = X_i / (X_i + X_j + X_k) \quad \dots (2)$$

$$Y_j = X_j / (X_i + X_j + X_k) \quad \dots (3)$$

$$Y_k = X_k / (X_i + X_j + X_k) \quad \dots (4)$$

また、Al と O の活量係数は、過剰混合自由エネルギーを用いて式 (5)、(6) を用いて表される。

$$RT \ln \gamma_{Al} = \Delta G^{ex} + \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Al}} - \sum_{i=Cr, Ni, Al, O} X_i \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_i} \quad \dots (5)$$

$$RT \ln \gamma_O = \Delta G^{ex} + \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_O} - \sum_{i=Cr, Ni, Al, O} X_i \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_i} \quad \dots (6)$$

例えば、Fe-Cr-Ni-Al-O 系における $RT \ln \gamma_{Al}$ は式 (7) で表される。ここで、三元項は組み合わせ数が多いため、Fe-Cr-Ni と Fe-Ni-Al のみを考慮し、それ以外は省略した。なお、 $RT \ln \gamma_O$ については式 (7) の Al を O に置き換えることで得ることができる。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{Al} = & -\sum (n+1) X_{Fe} X_{Cr} (X_{Fe} - X_{Cr})^n \Omega_{Fe-Cr}^n \\ & -\sum (n+1) X_{Fe} X_{Ni} (X_{Fe} - X_{Ni})^n \Omega_{Fe-Ni}^n \\ & -\sum (n+1) X_{Cr} X_{Ni} (X_{Cr} - X_{Ni})^n \Omega_{Cr-Ni}^n \\ & + \sum X_{Fe} (X_{Fe} - X_{Al})^{n-1} \{X_{Fe} - (n+1) X_{Al} - (n+1) X_{Fe} X_{Al} + (n+1) X_{Al}^2\} \Omega_{Fe-Al}^n \\ & + \sum X_{Cr} (X_{Cr} - X_{Al})^{n-1} \{X_{Cr} - (n+1) X_{Al} - (n+1) X_{Cr} X_{Al} + (n+1) X_{Al}^2\} \Omega_{Cr-Al}^n \\ & + \sum X_{Ni} (X_{Ni} - X_{Al})^{n-1} \{X_{Ni} - (n+1) X_{Al} - (n+1) X_{Ni} X_{Al} + (n+1) X_{Al}^2\} \Omega_{Ni-Al}^n \\ & - \sum (n+1) X_{Fe} X_O (X_{Fe} - X_O)^n \Omega_{Fe-O}^n \\ & - \sum (n+1) X_{Cr} X_O (X_{Cr} - X_O)^n \Omega_{Cr-O}^n \\ & - \sum (n+1) X_{Ni} X_O (X_{Ni} - X_O)^n \Omega_{Ni-O}^n \\ & - \sum X_O (X_{Al} - X_O)^{n-1} \{X_O - (n+1) X_{Al} - (n+1) X_{Al} X_O + (n+1) X_{Al}^2\} \Omega_{Al-O}^n \\ & - 2 X_{Fe} X_{Cr} X_{Ni} (Y_{Fe} \Omega_{FeCrNi}^{Fe} + Y_{Cr} \Omega_{FeCrNi}^{Cr} + Y_{Ni} \Omega_{FeCrNi}^{Ni}) \\ & + X_{Fe} X_{Ni} (1 - Y_{Al} - 2 X_{Al}) (Y_{Fe} \Omega_{FeNiAl}^{Fe} + Y_{Ni} \Omega_{FeNiAl}^{Ni} + Y_{Al} \Omega_{FeNiAl}^{Al}) \\ & + X_{Fe} X_{Ni} Y_{Al} \Omega_{AlFeNi}^{Al} \quad \dots (7) \end{aligned}$$

Miki & Hino^{(19),(20)} は本モデルを脱酸平衡計算に適用するために、101325 Pa (1 atm) の酸素ガスと平衡する溶存酸素を酸素の標準状態とした。この条件では、酸素の溶解反応 (式 (8)) の自由エネルギー変化 ΔG_8° はゼロとなる。

Al 脱酸反応とその自由エネルギー変化は式 (9) で表される。式 (8) より、式 (9) の自由エネルギー変化 ΔG_9° は Al_2O_3 の標準生成自由エネルギー変化 ($\Delta G_{Al_2O_3}^\circ$ ⁽²⁹⁾、式 (10)) と等しくなり、式 (11) が得られる。

$$2O = O_2(g) : \Delta G_8^\circ = -RT \ln \frac{P_{O_2}}{a_O^2} = 0 \quad \dots (8)$$

$$2Al + 3O = Al_2O_3 : \Delta G_9^\circ = RT \ln \frac{a_{Al}^2 a_O^3}{a_{Al_2O_3}} \quad \dots (9)$$

$$2Al(l) + \frac{3}{2} O_2(g) = Al_2O_3(s) : \Delta G_{Al_2O_3}^\circ \quad \dots (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{Al_2O_3}^\circ &= RT \ln \frac{a_{Al}^2 a_O^3}{a_{Al_2O_3}} \\ &= RT \ln X_{Al}^2 X_O^3 + 2RT \ln \gamma_{Al} + 3RT \ln \gamma_O \\ &\quad - RT \ln a_{Al_2O_3} \quad \dots (11) \end{aligned}$$

過剰混合自由エネルギー変化を用いて表される活量係数 ($RT \ln \gamma_{Al}$ 、 $RT \ln \gamma_O$ 、式 (5)、(6)) を式 (11) に代入することで、Al 脱酸平衡をモル分率と相互作用パラメータで表現することができる。本研究ではこの式を元に熱力学解析を実施した。

4.3 Fe-Ni-Al-O 系の再評価

著者らは前報⁽¹²⁾ にて Fe-Ni-Al-O 系の相互作用パラメータを決定し、Fe-Ni 合金の全組成域における Al 脱酸平衡を定式化した。しかしながら、前報の相互作用パラメータには以下の問題があった。

(1) Fe-Al 間の相互作用パラメータ

前報の Fe-Al 相互作用パラメータは既存脱酸平衡研究などの希薄溶液における熱力学データのみを元に決定しており、高濃度域での信頼性は確認されていない。

(2) Ni-Al 間の相互作用パラメータ

前報では二元相互作用パラメータしか考慮していなかったが、Zhang らの状態図研究⁽³⁰⁾ によると Fe-Ni-Al 三元相互作用パラメータの必要性が報告されている。そのため、前報の Ni-Al 相互作用パラメータには、考慮していなかった Fe-Ni-Al 三元相互作用パラメータを内包している可能性がある。

そこで、Fe-Al 相互作用パラメータについては、希薄溶液では前報のパラメータ⁽¹²⁾、高 Al 領域では Fe-Al 系の広い組成範囲のデータから導出され状態図分野で広く利用されている広い Saunders らのパラメータ⁽³¹⁾ に合うようにフィッティングし、新たに Fe-Al 相互作用パラメータを決定した。Ni-Al 相互作用パラメータについては、Zhang らの Fe-Ni-Al 三元相互作用パラメータ⁽³⁰⁾ を考慮

して Fe-Ni 合金の Al 脱酸平衡の再解析を行い、新たに Ni-Al 間相互作用パラメータを決定した。

新たに決定した Fe-Al、Ni-Al 間の相互作用パラメータを用いて計算される 1600℃ における Fe-Al、Ni-Al 二元系の過剰混合自由エネルギー (ΔG^{ex}) を図 5 に示す。なお、図中には前報のパラメータと、状態図分野で広く利用されているパラメータ (Fe-Al : Saunders ら⁽³¹⁾、Ni-Al : Ansara ら⁽³²⁾) による計算結果を併せて示している。いずれも新たに決定した相互作用パラメータを用いることによって、前報のパラメータを用いた場合よりも、状態図分野で広く利用されているパラメータから計算される ΔG^{ex} との整合性が向上した。このことから、本研究で再評価したパラメータを用いたほうが、前報よりも信頼性の高い計算結果が得られると考えられる。

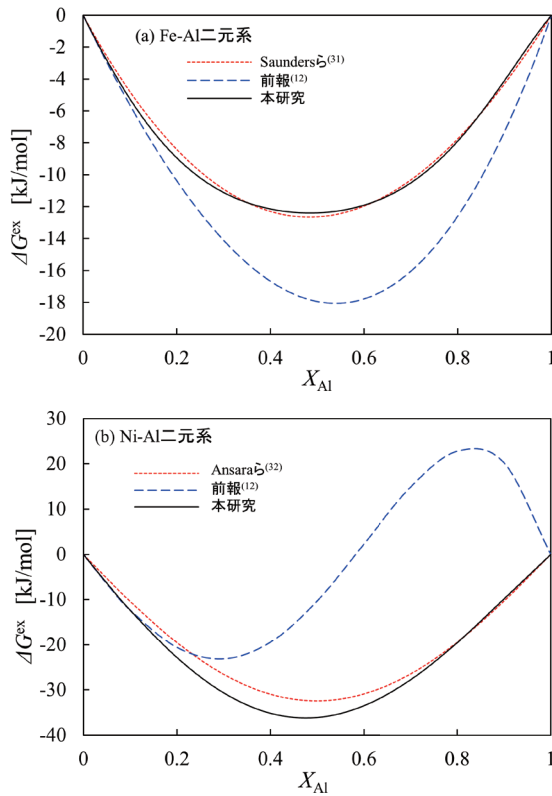


図 5 過剰混合自由エネルギーの比較
(a) Fe-Al 二元系、(b) Ni-Al 二元系

4.4 Fe-Cr-Al-O 系の解析

Fe-Cr 合金の Al 脱酸平衡の報告値^{(1)~(4)}を元に、Fe-Cr 系の熱力学解析を実施した。Al と O の濃度が十分に小さく、 Al_2O_3 活量を 1 とみなせるとき、Fe-Cr 合金の Al 脱酸平衡は単純に式 (12) のように表すことができる。

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ &= RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 + 2RT \ln \gamma_{\text{Al}} + 3RT \ln \gamma_{\text{O}} \\ &= RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 \\ &\quad - 5 \sum (n+1) X_{\text{Fe}} X_{\text{Cr}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cr}})^n \Omega_{\text{Fe-Cr}}^n \\ &\quad + 2 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-Al}}^n + 2 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-Al}}^n \\ &\quad + 3 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-O}}^n + 3 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-O}}^n \cdots (12)\end{aligned}$$

ここで、Fe-Al と Fe-O には前節と同じパラメータを、Fe-Cr⁽³³⁾ と Cr-O⁽²⁴⁾ には報告値を用いることで、Cr-Al 以外のパラメータが既知となる。式 (12) の Cr-Al 項以外を左辺に移項して $F_{\text{Cr-Al}}$ と置くことで、式 (13) が得られる。

$$\begin{aligned}F_{\text{Cr-Al}} &= \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 \\ &\quad + 5 \sum (n+1) X_{\text{Fe}} X_{\text{Cr}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cr}})^n \Omega_{\text{Fe-Cr}}^n \\ &\quad - 2 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-Al}}^n - 3 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-O}}^n \\ &\quad - 3 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-O}}^n \\ &= 2 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-Al}}^n \cdots (13)\end{aligned}$$

$F_{\text{Cr-Al}}$ は X_{Cr} の n 次関数として表され、図 6 に示すように、Al 脱酸平衡の報告値から 2 次の Cr-Al 相互作用パラメータを決定した。

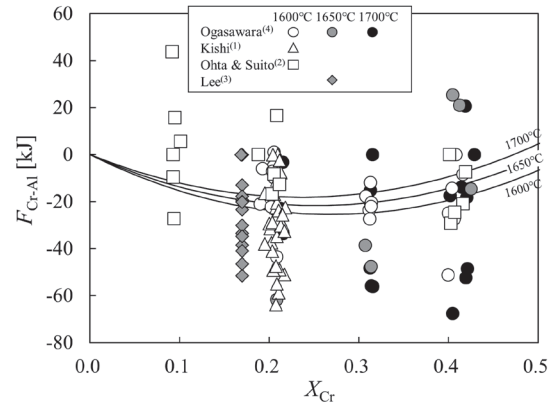


図 6 $F_{\text{Cr-Al}}$ と X_{Cr} の関係

Fe-Cr 合金の Al 脱酸平衡の報告値^{(1)~(4)}と計算 $\log K'$ を図 7 に示す。新たに導出した Cr-Al 相互作用を元に計算した $\log K'$ は報告値とよく一致している。このことから、Cr 濃度 40mass% 以下の組成範囲では Cr-Al 相互作用は 2 次項までで評価できることを示している。

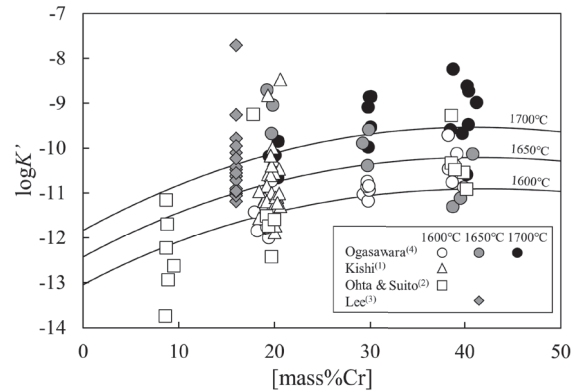


図 7 Fe-Cr 合金の $\log K'$

4.5 Fe-Ni-Cr-Al-O 系の解析

前節までに決定したパラメータを用いて Fe-Ni 系と Fe-Cr 系の Al 脱酸平衡が計算できるため、Fe-Cr-Ni 系については Cr-Ni 相互作用⁽³³⁾ および Fe-Cr-Ni 三元相互作用⁽³⁴⁾ を加えることで計算可能となる。1600℃における Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡の計算 $\log K'$ と、等 Fe モル分率 ($X_{\text{Fe}}=0.6$) における相対 Cr モル分率 ($X_{\text{Cr}}/(X_{\text{Cr}}+X_{\text{Ni}})$) の関係を図 8 に示す。図中の両端は Fe-Cr および Fe-Ni 二元系における脱酸平衡の値であり、本研究で求めた Fe-30mass%Cr-8mass%Ni と Fe-18mass%Cr-20mass%Ni、および Fe-40mass%Cr⁽⁴⁾ と Fe-40mass%Ni^{(2),(11)} の報告値を併せて示す。Fe-Cr-Ni 合金の $\log K'$ は大きく上向きに凸となる曲線となり、既存の Fe-Cr-Ni 三元相互作用⁽³⁴⁾ および三元項を無視した場合には、実験値を満足することができない。

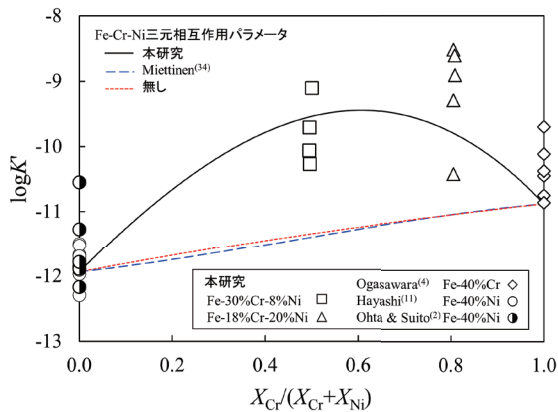


図 8 1600℃における Fe-Cr-Ni 合金 ($X_{\text{Fe}} = 0.6$) の Al 脱酸平衡の計算値と報告値

そこで、実験値に合うようにフィッティングすることで、新たに Fe-Cr-Ni 三元相互作用パラメータを導出した。図 9 は Fe-Cr-Ni 合金における Al 脱酸平衡の実験値と計算値の $\log K'$ を比較したものであり、新たに導出した三元パラメータを用いたほうが、実験値を精度良く再現していることが判る。

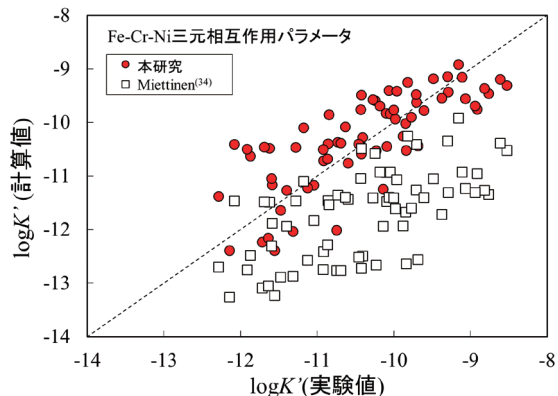


図 9 Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡における $\log K'$ の実験値と計算値の比較

但し、この三元パラメータには本研究で考慮していない他の三元項や高次の相互作用項を内包している可能性があり、Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡計算以外に適用する場合は、重大なエラーが発生する可能性がある。本パラメータの利用用途は限定されるものの、Fe-Cr-Ni 合金の高 Fe 濃度域における Al 脱酸平衡については高精度で計算可能である。

ここまで検討したパラメータを用いて表される脱酸平衡式を式(14)に示し、使用したパラメータ表 1 に示す。

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ &= RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 - RT \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\
 &- 5X_{\text{Fe}}X_{\text{Fe}}\Omega_{\text{Fe-Cr}}^0 - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{Cr}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cr}})\Omega_{\text{Fe-Cr}}^1 \\
 &- 5X_{\text{Fe}}X_{\text{Fe}}\Omega_{\text{Fe-Ni}}^0 - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{Ni}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Ni}})\Omega_{\text{Fe-Ni}}^1 \\
 &- 5X_{\text{Cr}}X_{\text{Cr}}\Omega_{\text{Cr-Ni}}^0 - 10X_{\text{Cr}}X_{\text{Ni}}(X_{\text{Cr}} - X_{\text{Ni}})\Omega_{\text{Cr-Ni}}^1 \\
 &+ X_{\text{Fe}}(3 - 5X_{\text{O}})\Omega_{\text{Fe-O}}^0 + X_{\text{Fe}}(3X_{\text{Fe}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2)\Omega_{\text{Fe-O}}^1 \\
 &+ X_{\text{Cr}}(3 - 5X_{\text{O}})\Omega_{\text{Cr-O}}^0 + X_{\text{Cr}}(3X_{\text{Cr}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Cr}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2)\Omega_{\text{Cr-O}}^1 \\
 &+ X_{\text{Ni}}(3 - 5X_{\text{O}})\Omega_{\text{Ni-O}}^0 + X_{\text{Ni}}(3X_{\text{Ni}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Ni}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2)\Omega_{\text{Ni-O}}^1 \\
 &+ X_{\text{Fe}}(2 - 5X_{\text{Al}})\Omega_{\text{Fe-Al}}^0 + X_{\text{Fe}}(2X_{\text{Fe}} - 4X_{\text{Al}} - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 10X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Fe-Al}}^1 \\
 &+ X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Al}})(2X_{\text{Fe}} - 6X_{\text{Al}} - 15X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 15X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Fe-Al}}^2 \\
 &+ X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Al}})^2(2X_{\text{Fe}} - 8X_{\text{Al}} - 20X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 20X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Fe-Al}}^3 \\
 &+ X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Al}})^3(2X_{\text{Fe}} - 10X_{\text{Al}} - 25X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 25X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Fe-Al}}^4 \\
 &+ X_{\text{Cr}}(2 - 5X_{\text{Al}})\Omega_{\text{Cr-Al}}^0 + X_{\text{Cr}}(2X_{\text{Cr}} - 4X_{\text{Al}} - 10X_{\text{Cr}}X_{\text{Al}} + 10X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Cr-Al}}^1 \\
 &+ X_{\text{Ni}}(2 - 5X_{\text{Al}})\Omega_{\text{Ni-Al}}^0 + X_{\text{Ni}}(2X_{\text{Ni}} - 4X_{\text{Al}} - 10X_{\text{Ni}}X_{\text{Al}} + 10X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Ni-Al}}^1 \\
 &+ X_{\text{Ni}}(X_{\text{Ni}} - X_{\text{Al}})(2X_{\text{Ni}} - 6X_{\text{Al}} - 15X_{\text{Ni}}X_{\text{Al}} + 15X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Ni-Al}}^2 \\
 &+ (3X_{\text{Al}} + 2X_{\text{O}} - 5X_{\text{Al}}X_{\text{O}})\Omega_{\text{Al-O}}^1 \\
 &+ X_{\text{Fe}}X_{\text{Ni}}(2 - 2Y_{\text{Al}} - 10X_{\text{Al}})(Y_{\text{Al}}\Omega_{\text{AlFeNi}}^{\text{Al}} + Y_{\text{Fe}}\Omega_{\text{AlFeNi}}^{\text{Fe}} + Y_{\text{Ni}}\Omega_{\text{AlFeNi}}^{\text{Ni}}) \\
 &+ 2Y_{\text{Al}}X_{\text{Fe}}X_{\text{Ni}}\Omega_{\text{AlFeNi}}^{\text{Al}} \\
 &- 10X_{\text{Fe}}X_{\text{Cr}}X_{\text{Ni}}(Y_{\text{Fe}}\Omega_{\text{FeCrNi}}^{\text{Fe}} + Y_{\text{Cr}}\Omega_{\text{FeCrNi}}^{\text{Cr}} + Y_{\text{Ni}}\Omega_{\text{FeCrNi}}^{\text{Ni}}) \\
 &\dots (14)
 \end{aligned}$$

ここで使用されるパラメータは、従来の脱酸平衡解析よりも低温側に広い温度域(1500 から 1700℃)での脱酸平衡実験を元に最適化されたものである。そのため、液相線温度まで温度依存性が同一であると仮定すると、本脱酸平衡式は実操作における精錬から casting プロセスまで

の温度範囲に適用できると考えられる。

例えば、図 10 は Al 濃度 0.01mass% における計算 $\log K'$ を Fe-Ni 系状態図上に示したものであり、図 11、12 は Fe-Cr-Ni 合金の 1600℃ および液相線温度における計算 $\log K'$ を示したものである。これらの図において、状態図および液相線温度は FactSageTM(35) を用いて計算したものである。これらの熱力学的情報は、実操業における介在物の予測および制御のために非常に有用であり、高度な介在物制御技術を必要とする超高純度鋼などの製造に利用することが期待される。

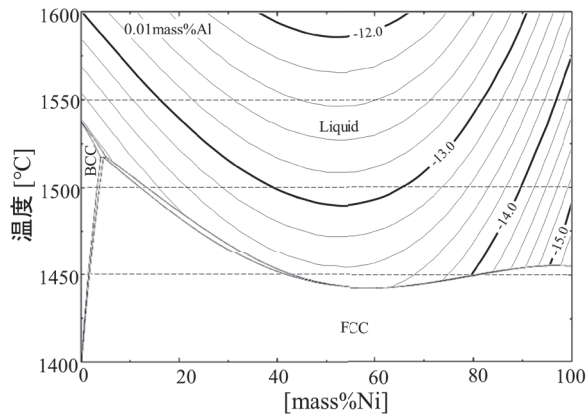


図 10 Fe-Ni 合金の計算 $\log K'$

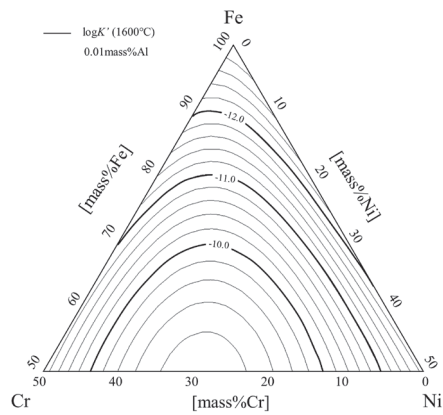


図 11 Fe-Cr-Ni 合金の計算 $\log K'$ (1600℃)

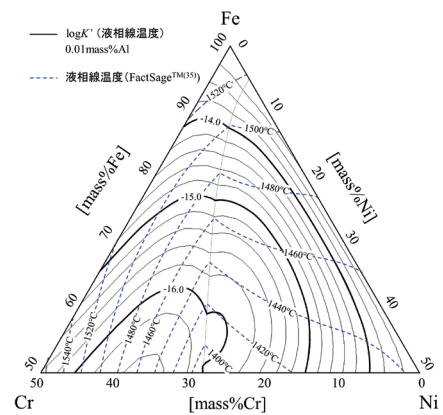


図 12 Fe-Cr-Ni 合金の計算 $\log K'$ (液相線温度)

表 1 本研究で使したパラメータ

	値 [J/mol]	出展
$\Omega_{\text{Fe-Cr}}^0$	-17,737 +7.997 T	(33)
$\Omega_{\text{Fe-Cr}}^1$	1,331	
$\Omega_{\text{Fe-Ni}}^0$	-16,911 +5.162 T	(33)
$\Omega_{\text{Fe-Ni}}^1$	10,180 -4.147 T	
$\Omega_{\text{Cr-Ni}}^0$	318 -7.33 T	(33)
$\Omega_{\text{Cr-Ni}}^1$	16,941 -6.37 T	
$\Omega_{\text{Fe-Al}}^0$	-69,072 +10.43 T	本研究
$\Omega_{\text{Fe-Al}}^1$	42,886 -24.03 T	
$\Omega_{\text{Fe-Al}}^2$	-336,944 +172.0 T	
$\Omega_{\text{Fe-Al}}^3$	-246,795 +126.8 T	
$\Omega_{\text{Fe-Al}}^4$	368,534 -187.4 T	本研究
$\Omega_{\text{Cr-Al}}^0$	258,740 -179.0 T	
$\Omega_{\text{Cr-Al}}^1$	-87,250 +133.2 T	
$\Omega_{\text{Ni-Al}}^0$	-364,875 +117.7 T	
$\Omega_{\text{Ni-Al}}^1$	-90,760 +39.16 T	本研究
$\Omega_{\text{Ni-Al}}^2$	87,230 -28.91 T	
$\Omega_{\text{Fe-O}}^0$	-415,400 +142.4 T	(20)
$\Omega_{\text{Fe-O}}^1$	298,300 -117.8 T	
$\Omega_{\text{Cr-O}}^0$	-52,870 -24 T	(24)
$\Omega_{\text{Cr-O}}^1$	-498,200 +235 T	
$\Omega_{\text{Ni-O}}^0$	-106,500 +44.80 T	(20)
$\Omega_{\text{Ni-O}}^1$	35,500 -15.920 T	
$\Omega_{\text{Al-O}}^0$	-5,626,500 +1,635 T	(12)
$\Omega_{\text{FeCrNi}}^{\text{Fe}}$	2,623,669 -1,171 T	本研究
$\Omega_{\text{FeCrNi}}^{\text{Cr}}$	2,748,122 -1,391 T	
$\Omega_{\text{FeCrNi}}^{\text{Ni}}$	-4,365,536 +2,277 T	
$\Omega_{\text{FeNiAl}}^{\text{Fe}}$	57,195	
$\Omega_{\text{FeNiAl}}^{\text{Ni}}$	-8,441	(30)
$\Omega_{\text{FeNiAl}}^{\text{Al}}$	-62,066 +11.763 T	
$\Delta G_{\text{Al2O3}}^0$	-1,682,300 +324.15 T	(29)

5. 結 言

溶融 Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡を 1500、1600℃ で実験的に測定し、Redlich-Kister 型多項式を用いた準正則溶体モデルによる熱力学解析を実施した。Fe-Ni-Al-O 系、Fe-Cr-Al-O 系、および Fe-Cr-Ni-Al-O 系での解析結果から、Fe-Al、Ni-Al、Cr-Al、および Fe-Cr-Ni 間の相互作用パラメータを新たに導出した。導出したパラメータを用いて、Fe-Ni 合金については全組成域、Fe-Cr-Ni 合金については高 Fe 領域 (Fe 濃度 50mass% 以上) おいて、Al 濃度 0.5mass% 以下の領域における Al 脱酸平衡計算が可能となった。また、これらのパラメータは実操業での精錬から casting プロセスでの溶鋼温度範囲に適用可能であると考えられる。

参考文献

- (1) M. Kishi, R. Inoue and H. Suito: "Thermodynamic of oxygen and nitrogen in liquid Fe-20mass%Cr alloy equilibrated with titania-based slag", *ISIJ Int.*, vol. 34 (1994) No. 11, p.859
- (2) H. Ohta and H. Suito: "Thermodynamics of aluminum and manganese deoxidation equilibria in Fe-Ni and Fe-Cr alloys", *ISIJ Int.*, vol. 43 (2003) No. 9, p.1301
- (3) SB. Lee, JH. Choi, HG. Lee, PCH. Rhee and SM. Jung: "Aluminum Deoxidation Equilibrium in Liquid Fe-16 Pct Cr Alloy", *Metall. Mater. Trans. B.* vol. 36B (2005) No. 3, p.414
- (4) Y. Ogasawara and T. Miki: "Equilibrium of Al deoxidation in liquid Fe-Cr alloy", *CAMP-ISIJ*, vol. 23 (2010) No. 2, p.925
- (5) J. Katsuki and T. Yamauchi: "Effect of Al content on Composition of Deoxidation Products and Morphology in Fe-36%Ni Alloy", *CAMP-ISIJ*, vol. 7 (1994) No. 4, p.1076
- (6) SW. Cho and H. Suito: "Aluminum Deoxidation Equilibrium in Liquid Ni-Fe Alloys Equilibrated with CaO-Al₂O₃ Slags", *Steel Res.*, Vol. 66 (1995) No. 6, p.237
- (7) G. Li, R. Inoue and H. Suito: "Measurement of Aluminum or Silicon Activity in Fe-Ni (<30%) Alloys Using Mullite and ZrO₂-based Solid Electrolyte Galvanic Cell", *Steel Res.*, Vol. 67 (1996) No. 12, p.528
- (8) F. Ishii, S. Ban-ya, and M. Hino: "Thermodynamics of the Deoxidation Equilibrium of Aluminum in Liquid Nickel and Nickel-Iron alloys", *ISIJ Int.*, Vol. 36 (1996) No. 1, p.25
- (9) H. Fujiwara, A. Hattori, and E. Ichise: "Equilibrium between aluminum and oxygen in Fe-36% Ni alloy and liquid iron at 1973K", *Tetsu-to-Hagane*, vol. 85 (1999) No. 3, p.201
- (10) SB. Lee, SM. Jung, HG. Lee, and CH. Rhee: "Aluminum Deoxidation Equilibrium in Liquid Fe-36% Ni Alloy", *ISIJ Int.*, vol. 42 (2002) No. 7, p.679
- (11) A. Hayashi, T. Uenishi, H. Kandori, T. Miki, and M. Hino: "Aluminum Deoxidation Equilibrium of Molten Fe-Ni Alloy Coexisting with Alumina or Hercynite", *ISIJ Int.*, vol. 48 (2008) No. 11, 1533
- (12) H. Fukaya, K. Kajikawa, A. Malfliet, B. Blanpain, and M. Guo: "Aluminum Deoxidation Equilibrium of Fe-Ni Alloy at 1773 K and 1873 K", *Metall. Mater. Trans. B.*, Vol. 49B (2018) No. 5, p.2389
- (13) C. Wagner: "Thermodynamics of Alloys", Addison-Wesley Press, Cambridge, MA, (1952) p. 47
- (14) M. Hillert and L. -I. Staffansson; "Thermodynamic Analysis of Carbonic Precipitate", *Acta Chem. Scand.*, Vol. 24 (1970) No. 10, p.3618
- (15) N. Saunders and AP. Miodownik: "Calphad (Calculation of Phase Diagrams), A Comprehensive Guide", Pergamon, Oxford, UK, (1988), p. 91
- (16) AD. Pelton, SA. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault: "The Modified Quasichemical Model I—Binary Solutions", *Metall. Mater. Trans. B.* Vol. 31B (2000) p.651
- (17) A.D. Pelton and P. Chartrand: "The Modified Quasichemical Model: Part II. Multicomponent Solutions", *Metall. Mater. Trans. A.* Vol. 32A (2001) No. 6, p.1355
- (18) YB. Kang, M. Thunman, D. Sichen, T. Morohoshi, K. Mizukami, and K. Morita: "Aluminum Deoxidation Equilibrium of Molten Iron-Aluminum Alloy with Wide Aluminum Composition Range at 1873 K", *ISIJ Int.*, vol. 49 (2009) No. 10, p.1483
- (19) T. Miki and M. Hino: "Numerical Analysis on Si Deoxidation of Molten Fe-Ni and Ni-Co Alloys by Quadratic Formalism", *ISIJ Int.*, Vol. 44 (2004) No. 12, p.1800
- (20) T. Miki and M. Hino: "Numerical Analysis on Si Deoxidation of Molten Fe, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Ni-Cu and Ni-Co Alloys by Quadratic Formalism", *ISIJ Int.*, Vol. 45 (2005) No. 12, p.1848
- (21) WY. Cha, T. Nagasaka, T. Miki, Y. Sasaki, and M. Hino: "Equilibrium between Titanium and Oxygen in Liquid Fe-Ti Alloy Coexisted with Titanium Oxides at 1873 K", *ISIJ Int.*, Vol. 46 (2006) No. 7, p.996
- (22) WY. Cha, T. Miki, Y. Sasaki, and M. Hino: "Temperature Dependence of Ti Deoxidation Equilibria of Liquid Iron in Coexistence with 'Ti₃O₅' and Ti₂O₃", *ISIJ Int.*, Vol. 48 (2008) No. 6, p.729
- (23) SH. Seok, T. Miki, and M. Hino: "Ti deoxidation Equilibrium in Molten Fe-Ni Alloys at Temperatures between 1823 to 1923 K", *ISIJ Int.*, Vol. 49 (2009) No. 6, p.804
- (24) SH. Seok, T. Miki, and M. Hino: "Ti Deoxidation Equilibrium in Molten Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys at Temperatures between 1823 K and 1923 K", *ISIJ Int.*, Vol. 49 (2009) No. 12, p.1850
- (25) M. Yonemoto, T. Miki, and M. Hino: "Magnesium Deoxidation Equilibrium of Molten Fe-Ni Alloy Expressed by Quadratic Formalism and Redlich-Kister

- Type Polynomial”, *ISIJ Int.*, Vol. 48 (2008) No. 10, p.755
- (26) R. Yamamoto, H. Fukaya, N. Satoh, T. Miki, and M. Hino: “Magnesium Deoxidation Equilibrium of Molten Fe-Cr-Ni Alloy Expressed by Quadratic Formalism and Redlich-Kister Type Polynomial”, *ISIJ Int.*, Vol. 51 (2011) No. 6, p.895
- (27) MK. Paek, JM. Jang, YB. Kang, and JJ. Pak: “Aluminum Deoxidation Equilibria in Liquid Iron: Part I. Experimental”, *Metall. Mater. Trans. B.*, Vol. 46B (2015) No. 4, p.1826
- (28) MK. Paek, JJ. Pak, and YB. Kang: “Aluminum Deoxidation Equilibria in Liquid Iron: Part II. Thermodynamic Modeling”, *Metall. Mater. Trans. B.*, Vol. 46B (2015) No. 5, p.2224
- (29) MW. Chase, Jr. ed.; “NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.”, J. Phys. Chem. Ref. Data, (1998), p. 154
- (30) L. Zhang, J. Wang, Y. Du, R. Hu, P. Nash, XG. Lu, and C. Jiang: “Thermodynamic properties of the Al-Fe-Ni system acquired via a hybrid approach combining calorimetry, first-principles and CALPHAD”, *Acta Materialia*, Vol. 57 (2009) No. 18, p.5324
- (31) N. Saunders; “COST-507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys”, European Communities, Luxemburg, (1998), p. 34.
- (32) I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, and B. Sundman: “Thermodynamic Assessment of the Al-Ni System”, *J. Alloys and Comp.*, Vol. 247 (1997) No. 1-2, p.20
- (33) B. -J. Lee: “Revision of Thermodynamic Descriptions of the Fe-Cr & Fe-Ni Liquid Phases”, *Calphad*, Vol. 17 (1993) No. 3, p.251
- (34) J. Miettinen: “Thermodynamic Reassessment of Fe-Cr-Ni System with Emphasis on the Iron-rich Corner”, *Calphad*, Vol. 23 (1999) No. 2, p.231
- (35) CW. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, SA. Decterov, G. Eriksson, AE. Gheribi, K. Hack, IH. Jung, YB. Kang, J. Melançon, AD. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M-A. Van Ende: “Reprint of: FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010–2016”, *Calphad*, Vol. 55 (2016) No. 1, p. 1