

Fe-Ni 合金の Al 脱酸平衡

Aluminum Deoxidation Equilibrium of Fe-Ni alloy

深谷 宏*
Hiroshi Fukaya鈴木 茂*
Shigeru Suzuki博士(工学) 梶川 耕司*
Dr. Koji Kajikawa

Prof. Bart Blanpain**



Dr. Muxing Guo**



Dr. Annelies Malfliet**

要 旨

超大型鋼塊製造時に必要となる凝固過程で有効な熱力学パラメータを決定するため、Fe-36mass%Ni および 46mass%Ni 合金を用いて 1773 および 1873K における Al 脱酸平衡実験を行った。SEM-EDS 自動介在物分析技術を用い非溶存酸素量を推算し、Darken の 2 乗形式および Redlich-Kister 型多項式をもとにした三木・日野の式を用いて脱酸平衡解析を行った。Fe-Ni 合金の Al 脱酸反応における見かけの反応定数の Ni 組成依存性から、Ni-Al 間の 3 次の相互作用パラメータの必要性を見出し、Fe-Al, Ni-Al および Al-O 間の相互作用パラメータを導出した。これによって、Fe-Ni 合金の全組成域で精錬から凝固まで有効な温度範囲 (1773 から 1973K) での Al 脱酸平衡の予測が可能となった。

— Synopsis —

Aluminum deoxidation equilibrium in molten Fe-36 mass%Ni and Fe-46 mass%Ni alloys at 1773 and 1873K was carried out to obtain the thermodynamic parameters available in the solidification process, which is required to predict and/or control the deoxidation reaction for ultra large size ingot making. Automatic SEM-EDS inclusion analysis was performed to estimate the undissolved oxygen content. Thermodynamics analysis on the Al deoxidation has been carried out by using Miki and Hino's formula based on Darken's quadratic formalism and Redlich-Kister Polynomial. From the composition dependence of the apparent equilibrium constant of the Al deoxidation in Fe-Ni alloy, necessity of third order interaction parameter of Ni-Al was found. Then, the interaction parameters of Fe-Al, Al-O and Ni-Al were evaluated. The Al deoxidation equilibrium can be described with high accuracy in complete composition range of Fe-Ni alloys with dilute Al and O at temperatures from refining to solidification (1773 to 1973 K).

*: 室蘭研究所
Muroran Research Laboratory

**: KU Leuven

1. 緒 言

高品質の鉄鋼製品を製造する上で、鋼中酸素濃度の制御は製鋼プロセスにおける最も重要な技術課題の一つである。Al は酸素との親和性の強さから脱酸元素として広く使用されており、溶鋼中の Al 脱酸平衡については 1950 年代から多くの研究者らによって報告されているが、それらの多くは精錬プロセスにおける脱酸反応の制御や予測を目的としていた。一体 LP ロータ向け 650ton 鋼塊⁽¹⁾に代表される超大型鋼塊製造プロセスでは、凝固時間の長期化に伴って精錬プロセスだけでなく凝固中の脱酸反応も重要となるが、1873K より低温での Al 脱酸平衡に関する研究は少ない。そこで本研究では、Fe-Ni 合金を用いて 1773K での Al 脱酸平衡実験を行い、1773K で有効な熱力学パラメータを求めた。

Al 脱酸平衡実験では、Al の強力な脱酸力によって平衡酸素濃度が低く、酸素分析の精度が実験上の大きな課題となっていた。一般的な鋼中酸素分析技術である赤外線吸光光度分析では、溶存酸素と酸化物などの介在物に含まれる非溶存酸素の分離が困難であり、分析試料中の酸化物系介在物が分析結果に影響を及ぼしている可能性が示唆されていた。本研究では近年急速に進歩した SEM-EDS 自動介在物分析技術を用いて試料中の介在物量を測定して非溶存酸素を導出し、平衡酸素濃度の決定に用いた。

また、溶鋼中の Al 脱酸平衡計算では相互作用助係数を用いた Wagner の式⁽²⁾が広く用いられているが、Wagner の式は無限希薄溶液における Taylor 展開から導出されたものであり、本質的に高合金鋼に適用することは難しい。そこで本研究では三木ら⁽³⁾が脱酸平衡計算に使用した Redlich-Kister 型多項式を用いて脱酸平衡の定式化を行った。これによって、1773K において Fe-Ni 合金の全組成域において Al 脱酸平衡を計算することが可能となった。

2. 実験方法

本実験では縦型電気抵抗炉を用い、シリカゲルと Mg 炉で精製された Ar 気流中で行なった。図 1 に実験装置の概略を示す。坩堝は多孔質 Al₂O₃ 保護坩堝と緻密質 Al₂O₃ 坩堝 (内径: 24mm、内径: 20mm、高さ: 60mm) を用いた。Ar ガスはシリカゲルと Mg 炉で精製された後、炉体上部フランジにゴム栓で固定された Al₂O₃ ガス導入管を通して供給した。なお、ガス導入管の上部には脱酸材 (Al) が保持でき、ストッパーを解放することで雰囲気を汚染することなく脱酸材を添加できる。また実験中は S 熱電対を用いて ± 2℃ 以内で温度制御を行った。

(10)

実験条件を揃えるため予め電解 Fe と電解 Ni を Al₂O₃ 坩堝内で熔融させた後に急冷凝固させた Fe-Ni 母合金を用いて脱酸実験を行った。約 60g の Fe-Ni 母合金を坩堝内に設置し、1873K まで加熱して熔融させた後、ガス導入管を通して脱酸材 (Al) を坩堝内に添加した。実験温度 (1773, 1873K) に調整して 8 時間保持し、炉体上部から坩堝ごと試料を取り出して水冷した。

急冷試料を下端から 5mm と 10mm 位置で切断し、5 ~ 10mm 位置で切断した試料を成分分析に用いた。Ni と Al 濃度については、試料を塩酸で溶解させた後に ICP-AES を用いて測定し、O 濃度については赤外線吸光光度分析で測定した。Fe は Ni, Al および O の残余とした。また、5mm 位置での横断面を鏡面研磨した後に、SEM-EDS 自動介在物分析技術を用いて介在物分析を行った。SEM-EDS 自動分析では反射電子像のコントラスト差から測定視野 19.66mm² 内の 0.1μm² 以上の介在物を自動的に検出し、サイズ、形状、位置を記録すると同時に EDS による組成分析を行った。

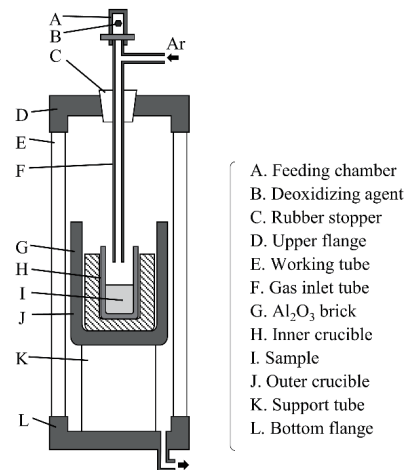


図 1 実験装置概略図

3. 実験結果

SEM-EDS 介在物自動分析結果を表 1 に示す。本研究では Al₂O₃ 坩堝を用いて Al 脱酸実験を行っているため介在物は脱酸生成物である Al₂O₃ が想定され、EDS 分析では平均組成で 97% 以上が Al₂O₃ であった。以降の解析では介在物は純 Al₂O₃ であり、Al₂O₃ 活量を 1 として扱った。

赤外線吸光光度分析による酸素分析値は全酸素量 (O_T) であり、溶存酸素量 (O_D) と非溶存酸素量 (O_U) は式 (1) の関係にあると考えられる。

$$O_T = O_D + O_U \quad \dots (1)$$

表1 SEM-EDS 自動介在物分析結果

No.	Ave. Comp. (%Al ₂ O ₃) [mass%]	Number density [-/mm ²]	Area fraction	
			$\sum S_{Inclusion} / S_{Total}$ [μm ² /mm ²]	
1	99.1	0.4	2.2	
2	99.4	1.0	1.6	
3	97.9	2.0	4.1	
4	99.2	6.9	22.7	
5	99.5	1.6	5.5	
6	99.4	3.7	4.8	
7	98.7	0.7	2.0	
8	100	3.9	2.8	
9	98.6	1.3	3.2	
10	97.0	0.2	0.7	
11	97.2	0.2	0.2	
12	99.9	10.3	10.4	
13	98.4	0.7	1.3	

表2 成分分析結果

No.	Temp. [K]	Ni [mass%]	Al [ppm]	O _{Tot} [ppm]	O _U [ppm]	O _D [ppm]
1	1773	37.3	2.4	51.7	0.5	51.2
2	1773	36.6	8.1	41.9	0.3	41.6
3	1773	37.1	224	6.6	0.9	5.7
4	1773	36.6	605	7.9	5.2	2.7
5	1773	36.6	996	3.45	1.3	2.2
6	1773	45.4	1108	4.0	1.1	2.9
7	1773	45.7	1833	3.0	0.5	2.5
8	1873	36.6	45.6	28.5	0.7	27.8
9	1873	36.8	101	15.6	0.7	14.8
10	1873	36.3	463	7.0	0.1	6.9
11	1873	36.1	649	4.4	0.0	4.4
12	1873	45.8	393	14.2	2.4	11.8
13	1873	45.5	791	7.5	0.3	7.2

非溶存酸素が酸化物系介在物（本研究では Al₂O₃）に含まれる酸素であり、介在物がランダム分布している場合は介在物体積率が面積率と等しくなる⁽⁴⁾ことから、非溶存酸素量 O_U[mass%] を次式で推算することができる。

$$O_U = \frac{\rho_{Al_2O_3} \sum S_{Inclusion}}{\rho_{Fe-Ni} (S_{Total} - \sum S_{Inclusion}) + \rho_{Al_2O_3} \sum S_{Inclusion}} \left(\frac{3M_O}{M_{Al_2O_3}} \right) \times 100 \quad \dots (2)$$

ここで、 ρ_i , $\sum S_{Inclusion}$, S_{Total} および M_i はそれぞれ成分 i の密度[g/cm³]、介在物面積[μm²]、解析面積[μm²] およびモル質量[g/mol]である。式(2)を用いて算出した非溶存酸素量、赤外線吸光度分析による全酸素量と式(1)式の関係から算出した溶存酸素量をNi, Alの分析結果と共に表2に示す。多くの試料では非溶存酸素量は全酸素量に対して小さく無視できる値であったが、全酸素量が数ppmと低い場合には相対的に非溶存酸素量の影響が大きくなることが判明した。

図2に1773Kおよび1873KにおけるFe-36%mass%NiおよびFe-46%mass%Ni合金のAl脱酸平衡関係を過去の実験結果と共に示す。1773K, Fe-36%mass%Niにおける本実験結果はAl < 0.05mass%以下の範囲ではC. H. Rheeら⁽⁸⁾の実験値とよく一致しているが、Al ≥ 0.05mass%以上の領域では本研究結果のほうが低値となった。C. H. Rheeら⁽⁸⁾と本研究結果が乖離する高Al領域では平衡酸素濃度が数ppmと非常に小さくなるため、試料中介在物による非溶存酸素の影響が無視できなくなることが要因として考えられる。本研究で導入したSEM-EDS自動介在物分析による非溶存酸素量の推算は、実験的なばらつ

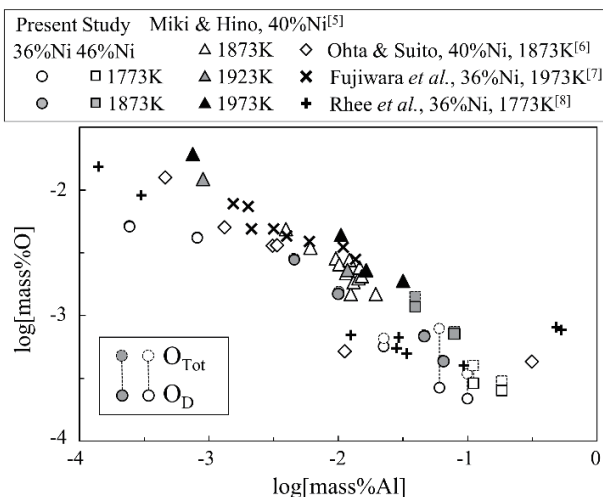
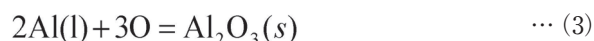


図2 実験結果と Fe-36 ~ 46mass%Ni における Al 脱酸平衡

きが大きかった低酸素領域での脱酸平衡研究の精度を向上させることができると考えられる。

4. 脱酸平衡解析

本研究では脱酸実験の溶媒として Fe-Ni 合金を用いていることから、高合金への適用が難しい Wagner の式⁽²⁾ではなく、三木ら^(3,5)が脱酸平衡解析に用いた Redlich-Kister 型多項式を採用した。以下に脱酸平衡解析の基本式の導出を示す。Al 脱酸平衡の化学反応は式(3)で表すことができる。



ここで、1気圧の酸素と平衡する溶存酸素を酸素の基準状態とすると式 (3) のGibbs自由エネルギー変化は Al_2O_3 生成自由エネルギー変化 ($\Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ$) に等しくなる。よって、式 (3) の平衡定数 K は式 (4) で表される。

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{\Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ}{RT} \\ &= \ln a_{Al_2O_3} - 2 \ln a_{Al} - 3 \ln a_O \\ &= \ln a_{Al_2O_3} - 2 \ln \gamma_{Al} X_{Al} - 3 \ln \gamma_O X_O \quad \dots (4) \end{aligned}$$

ここで a_i , γ_i , X_i はそれぞれ成分 i の活量、活量係数およびモル分率である。本実験系であるFe-Ni-Al-O系における過剰混合自由エネルギーは、Redlich-Kister型多項式を用いて2次項までの相互作用パラメータを考慮した場合 (Al-O間の相互作用については低濃度のため1次項のみを考慮)、式 (5) で表される。

$$\begin{aligned} \Delta G^{ex} &= X_{Fe} X_{Ni} \{ {}^0\Omega_{Fe-Ni} + (X_{Fe} - X_{Ni}) {}^1\Omega_{Fe-Ni} \} \\ &+ X_{Fe} X_{Al} \{ {}^0\Omega_{Fe-Al} + (X_{Fe} - X_{Al}) {}^1\Omega_{Fe-Al} \} \\ &+ X_{Fe} X_O \{ {}^0\Omega_{Fe-O} + (X_{Fe} - X_O) {}^1\Omega_{Fe-O} \} \\ &+ X_{Ni} X_{Al} \{ {}^0\Omega_{Ni-Al} + (X_{Ni} - X_{Al}) {}^1\Omega_{Ni-Al} \} \\ &+ X_{Ni} X_O \{ {}^0\Omega_{Ni-O} + (X_{Ni} - X_O) {}^1\Omega_{Ni-O} \} \\ &+ X_{Al} X_O {}^0\Omega_{Al-O} \quad \dots (5) \end{aligned}$$

ここで ${}^0\Omega_{i-j}$ および ${}^1\Omega_{i-j}$ はそれぞれ成分 i - j 間の1次および2次の相互作用パラメータである。またAlとOの部分モル過剰混合自由エネルギーは式 (6)、(7) で表され、AlとOの活量係数が導出される。

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{Al}^{ex} &= RT \ln \gamma_{Al} \\ &= \Delta \bar{G}^{ex} - X_{Ni} \frac{\partial \Delta \bar{G}^{ex}}{\partial X_{Ni}} + (1 - X_{Al}) \frac{\partial \Delta \bar{G}^{ex}}{\partial X_{Al}} - X_O \frac{\partial \Delta \bar{G}^{ex}}{\partial X_O} \quad \dots (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_O^{ex} &= RT \ln \gamma_O \\ &= \Delta \bar{G}^{ex} - X_{Ni} \frac{\partial \Delta \bar{G}^{ex}}{\partial X_{Ni}} + (1 - X_O) \frac{\partial \Delta \bar{G}^{ex}}{\partial X_O} - X_{Al} \frac{\partial \Delta \bar{G}^{ex}}{\partial X_{Al}} \quad \dots (7) \end{aligned}$$

(6)、(7) 式を (4) 式に代入することでFe-Ni-Al-O系における脱酸解析の基本式 (8) が得られる。

$$\begin{aligned} 0 &= 2RT \ln X_{Al} + 3RT \ln X_O - \Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ \\ &- 5X_{Fe} X_{Ni} {}^0\Omega_{Fe-Ni} - 10X_{Fe} X_{Ni} (X_{Fe} - X_{Ni}) {}^1\Omega_{Fe-Ni} \\ &+ X_{Fe} (2 - 5X_{Al}) {}^0\Omega_{Fe-Al} + X_{Fe} (2X_{Fe} - 4X_{Al} - 10X_{Fe} X_{Al} + 10X_{Al}^2) {}^1\Omega_{Fe-Al} \\ &+ X_{Fe} (3 - 5X_O) {}^0\Omega_{Fe-O} + X_{Fe} (3X_{Fe} - 6X_O - 10X_{Fe} X_O + 10X_O^2) {}^1\Omega_{Fe-O} \\ &+ X_{Ni} (2 - 5X_{Al}) {}^0\Omega_{Ni-Al} + X_{Ni} (2X_{Ni} - 4X_{Al} - 10X_{Ni} X_{Al} + 10X_{Al}^2) {}^1\Omega_{Ni-Al} \\ &+ X_{Ni} (3 - 5X_O) {}^0\Omega_{Ni-O} + X_{Ni} (3X_{Ni} - 6X_O - 10X_{Ni} X_O - 10X_O^2) {}^1\Omega_{Ni-O} \\ &+ (3X_{Al} + 2X_O - 5X_{Al} X_O) {}^0\Omega_{Al-O} \quad \dots (8) \end{aligned}$$

(12)

式 (8) 中の相互作用パラメータはすべて三木ら⁽⁵⁾ によって提案されている。しかしながら、図3および図4に溶融Feおよび溶融NiにおけるAl脱酸平衡関係を示すが、

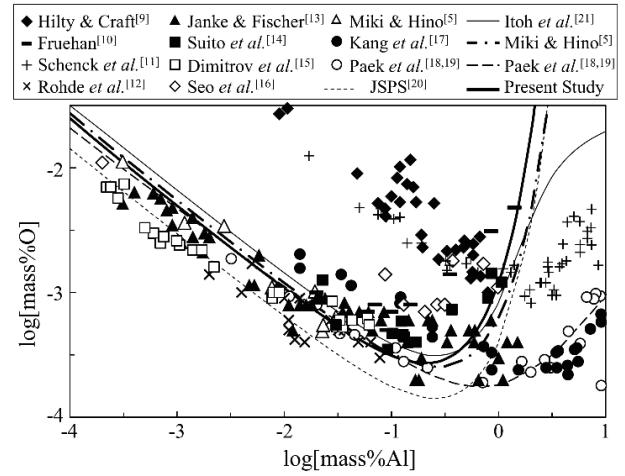


図3 1873Kにおける溶融 Fe の Al 脱酸平衡

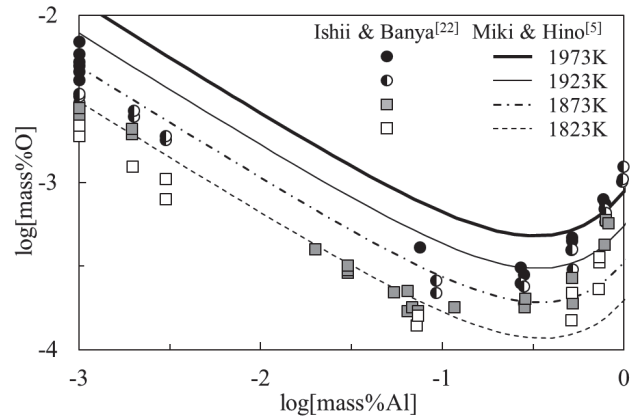


図4 溶融 Ni の Al 脱酸平衡

三木ら⁽⁵⁾のパラメータを用いた計算値は溶鉄 Fe (図3) では実験値と一致しているが、溶融 Ni (図4) では石井ら⁽²³⁾の実験値から乖離してしまっている。

本研究では Fe-Ni 全組成域で実験値を満足するように相互作用パラメータの修正を行った。図5に Fe-Ni 合金の $Al < 0.5\text{mass}\%$ における見かけの平衡定数 $\log K'$ を示す。なお溶融 Fe および溶融 Ni における見かけの平衡定数はそれぞれ式 (9)、(10) の値を採用した。

$$\log K'_{Fe} = 12.32 - 47400/T \quad (16) \quad \dots (9)$$

$$\log K'_{Ni} = 1.67 - 28770/T \quad (23) \quad \dots (10)$$

Fe-Ni 合金における見かけの平衡定数 $\log K'$ は Fe-60mass%Ni 近傍で極大値を取り、80%mass%Ni 以上では急激に減少する性質が読み取れる。Al脱酸平衡において

低Al領域ではAlとOに直線関係となることが知られており、この領域ではAl₂O₃は非常に小さいため、Al脱酸平衡の基本式(8)は式(11)のように簡略化することができる。

$$\begin{aligned}
 & RT \ln X_{Al}^2 \cdot X_O^3 - \Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ \\
 & -5(1-X_{Ni})X_{Ni} \left\{ {}^0\Omega_{Fe-Ni} + 2(1-2X_{Ni}) {}^1\Omega_{Fe-Ni} \right\} \\
 & = -2(1-X_{Ni}) {}^0\Omega_{Fe-Al} - 2(1-X_{Ni}) {}^2 {}^1\Omega_{Fe-Al} \\
 & -3(1-X_{Ni}) {}^0\Omega_{Fe-O} - 3(1-X_{Ni}) {}^2 {}^1\Omega_{Fe-O} \\
 & -2X_{Ni} {}^0\Omega_{Ni-Al} - 2X_{Ni} {}^2 {}^1\Omega_{Ni-Al} \\
 & -3X_{Ni} {}^0\Omega_{Ni-O} - 3X_{Ni} {}^2 {}^1\Omega_{Ni-O} \quad \dots (11)
 \end{aligned}$$

ここでモル分率による脱酸濃度積 ($\ln X_{Al}^2 X_O^3$) はAl₂O₃濃度が低いため、見かけの平衡定数 $\log K'$ を用いて式(12)で表すことができる。

$$\begin{aligned}
 \ln X_{Al}^2 X_O^3 & \approx \ln \frac{[\%Al]^2 [\%O]^3}{M_{Al}^2 M_O^3} - 5 \ln \left(\frac{100 - [\%Ni]}{M_{Fe}} + \frac{[\%Ni]}{M_{Ni}} \right) \\
 & = 2.303 \log K' - \ln M_{Al}^2 \cdot M_O^3 - 5 \ln \left(\frac{100 - [\%Ni]}{M_{Fe}} + \frac{[\%Ni]}{M_{Ni}} \right) \quad \dots (12)
 \end{aligned}$$

ここで、式(12)の左辺 F と定義し、図5から見積もった $\log K'$ を式(12)によって変換して代入することで得られる F と X_{Ni} の関係を図6に示す。 $\log K'$ から見積もられる曲線 F は $X_{Ni}=0.6$ 近傍で極大値となり $X_{Ni}=0.8$ 以降で急激に減少する非対称性を持っている。一方、式(11)の右辺は相互作用パラメータを係数とする X_{Ni} の2次式となり、三木らのパラメータ⁽⁵⁾ から計算される曲線のように線対称となり、非対称な曲線 F を満足することは数学的に不可能である。この問題を解決するためには高次項の相互作用パラメータを導入が必要不可欠である。三木らによって提案されたパラメータのうち、Fe-OおよびNi-O間の相互作用パラメータは既にFe, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Ni-Cu, Ni-Co系におけるSi脱酸平衡解

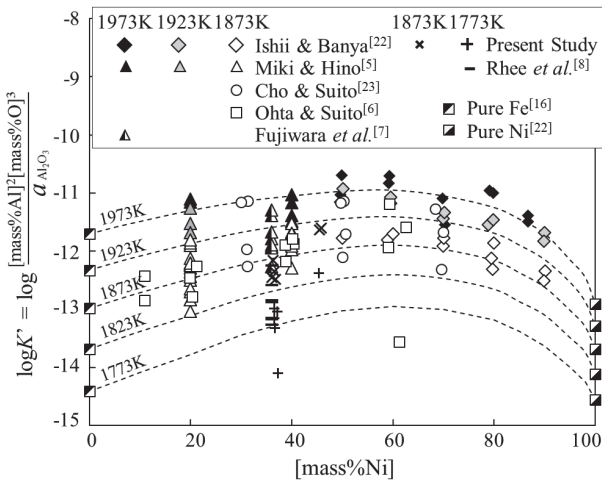


図5 Fe-Ni合金におけるAl脱酸反応の見かけの平衡定数

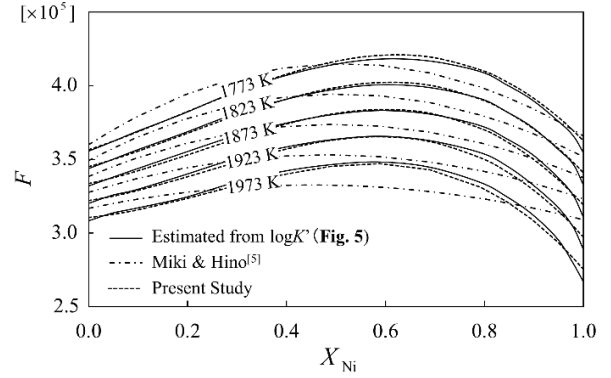


図6 1773から1973Kにおける F - X_{Ni} の関係図

析に使用され、計算結果の妥当性が確認されている^(3, 24)。そこで、Fe-AlおよびNi-Al間の相互作用パラメータを修正することとし、曲線 F が高Ni側での急激に変化していることから、Ni-Al間の相互作用パラメータについて3次項を導入することとした。

Ni-Al間の3次の相互作用パラメータを考慮すると、Fe-Ni合金におけるAl脱酸平衡の基本式(8)は式(13)に、式(11)は式(14)のように変形できる。

$$\begin{aligned}
 0 & = 2RT \ln X_{Al} + 3RT \ln X_O - \Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ \\
 & -5X_{Fe}X_{Ni} {}^0\Omega_{Fe-Ni} - 10X_{Fe}X_{Ni}(X_{Fe} - X_{Ni}) {}^1\Omega_{Fe-Ni} \\
 & + X_{Fe}(2-5X_{Al}) {}^0\Omega_{Fe-Al} + X_{Fe}(2X_{Fe} - 4X_{Al} - 10X_{Fe}X_{Al} + 10X_{Al}^2) {}^1\Omega_{Fe-Al} \\
 & + X_{Fe}(3-5X_O) {}^0\Omega_{Fe-O} + X_{Fe}(3X_{Fe} - 6X_O - 10X_{Fe}X_O + 10X_O^2) {}^1\Omega_{Fe-O} \\
 & + X_{Ni}(2-5X_{Al}) {}^0\Omega_{Ni-Al} + X_{Ni}(2X_{Ni} - 4X_{Al} - 10X_{Ni}X_{Al} + 10X_{Al}^2) {}^1\Omega_{Ni-Al} \\
 & + X_{Ni}(X_{Ni} - X_{Al})(2X_{Ni} - 6X_{Al} - 15X_{Ni}X_{Al} + 15X_{Al}^2) {}^2\Omega_{Ni-Al} \\
 & + X_{Ni}(3-5X_O) {}^0\Omega_{Ni-O} + X_{Ni}(3X_{Ni} - 6X_O - 10X_{Ni}X_O - 10X_O^2) {}^1\Omega_{Ni-O} \\
 & + (3X_{Al} + 2X_O - 5X_{Al}X_O) {}^0\Omega_{Al-O} \quad \dots (13)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F & = -2(1-X_{Ni}) {}^0\Omega_{Fe-Al} - 2(1-X_{Ni}) {}^2 {}^1\Omega_{Fe-Al} \\
 & -3(1-X_{Ni}) {}^0\Omega_{Fe-O} - 3(1-X_{Ni}) {}^2 {}^1\Omega_{Fe-O} \\
 & -2X_{Ni} {}^0\Omega_{Ni-Al} - 2X_{Ni} {}^2 {}^1\Omega_{Ni-Al} - 2X_{Ni} {}^3 {}^2\Omega_{Ni-Al} \\
 & -3X_{Ni} {}^0\Omega_{Ni-O} - 3X_{Ni} {}^2 {}^1\Omega_{Ni-O} \quad \dots (14)
 \end{aligned}$$

式(14)は X_{Ni} の3次式となり、図6の $\log K'$ から見積もった曲線 F に合うように相互作用パラメータを式(15)~(19)が求めた。

$${}^0\Omega_{Fe-Al} = -291670 + 117.4T \quad \dots (15)$$

$${}^1\Omega_{Fe-Al} = 85260 - 39.36T \quad \dots (16)$$

$${}^0\Omega_{Ni-Al} = -97200 + 30.0T \quad \dots (17)$$

$${}^1\Omega_{Ni-Al} = -301800 + 40.5T \quad \dots (18)$$

$${}^2\Omega_{Ni-Al} = -62900 + 104.5T \quad \dots (19)$$

$$(1773K \leq T \leq 1973K, 0 \leq X_{Al} \leq 0.02)$$

上記パラメータを用いて計算した曲線 F は非対称性を獲

得し、Fe-Ni 合金の全組成域で $\log K'$ から見積もられた F と良い一致を示している。

最後に、式 (13) を変形して Al-O 間の相互作用パラメータを式 (20) より決定した。

$$\begin{aligned}
 Y_{Al-O} &= 2RT \ln X_{Al} + 3RT \ln X_O - \Delta G_{fAl_2O_3}^\circ \\
 &- 5X_{Fe}X_{Ni}^0 \Omega_{Fe-Ni} - 10X_{Fe}X_{Ni}(X_{Fe} - X_{Ni})^1 \Omega_{Fe-Ni} \\
 &+ X_{Fe}(2-5X_{Al})^0 \Omega_{Fe-Al} + X_{Fe}(2X_{Fe} - 4X_{Al} - 10X_{Fe}X_{Al} + 10X_{Al}^2)^1 \Omega_{Fe-Al} \\
 &+ X_{Fe}(3-5X_O)^0 \Omega_{Fe-O} + X_{Fe}(3X_{Fe} - 6X_O - 10X_{Fe}X_O + 10X_O^2)^1 \Omega_{Fe-O} \\
 &+ X_{Ni}(2-5X_{Al})^0 \Omega_{Ni-Al} + X_{Ni}(2X_{Ni} - 4X_{Al} - 10X_{Ni}X_{Al} + 10X_{Al}^2)^1 \Omega_{Ni-Al} \\
 &+ X_{Ni}(X_{Ni} - X_{Al})(2X_{Ni} - 6X_{Al} - 15X_{Ni}X_{Al} + 15X_{Al}^2)^2 \Omega_{Ni-Al} \\
 &+ X_{Ni}(3-5X_O)^0 \Omega_{Ni-O} + X_{Ni}(3X_{Ni} - 6X_O - 10X_{Ni}X_O - 10X_O^2)^1 \Omega_{Ni-O} \\
 &= -(3X_{Al} + 2X_O - 5X_{Al}X_O)^0 \Omega_{Al-O} \quad \dots (20)
 \end{aligned}$$

式 (20) の Y_{Al-O} を Y 軸に、 $-(3X_{Al} + 2X_O - 5X_{Al}X_O)$ を X 軸にとることで、図 7 に示す実験値から得られる回帰直線の傾きとして ${}^0\Omega_{Al-O}$ を求めた (式 (21))。

$$\begin{aligned}
 {}^0\Omega_{Al-O} &= -5626500 + 1635T \quad \dots (21) \\
 (1773K \leq T \leq 1973K, 0 \leq X_{Al} \leq 0.02)
 \end{aligned}$$

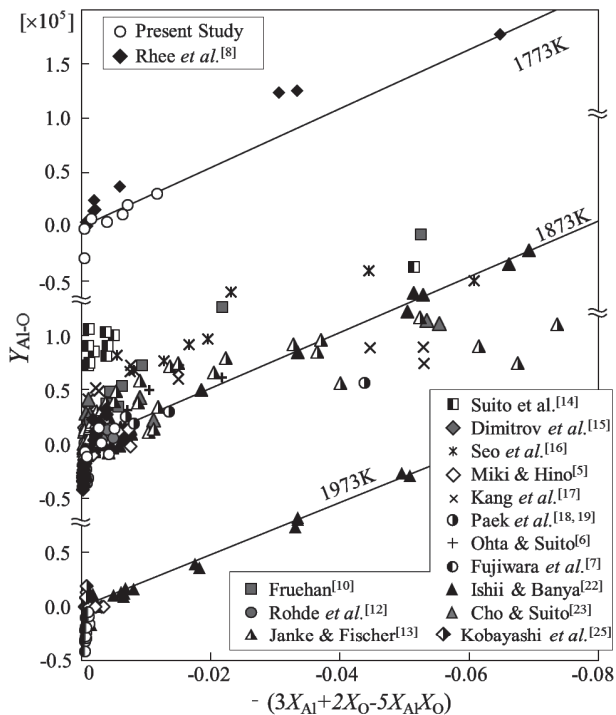


図 7 Al-O 相互作用パラメータの導出

5. 解析結果

表 3 に示す本研究で求めた Fe-Al, Ni-Al および Al-O 間の相互作用パラメータを含む熱力学パラメータを用いて計算した Al 脱酸平衡関係を図 3 (Fe)、図 8 (Fe-36 ~ 46mass%Ni)、図 9 (Ni) に示す。本研究の

計算値は各組成における実験値と良い一致を示しており、Fe-Ni 合金の全組成域で有効であることが確認された。これによって低 Al 領域 ($Al < 0.1\text{mass}\%$) において Fe-Ni 合金の全組成域で有効な Al 脱酸平衡を精錬から凝固まで有効な温度範囲 (1773 ~ 1873K) で定式化することができた。

表 3 Al 脱酸平衡解析のパラメータ

${}^0\Omega_{Fe-Ni}$	$-16911 + 5.1622T$	[27]
${}^1\Omega_{Fe-Ni}$	$10180 - 4.146656T$	[27]
${}^0\Omega_{Fe-Al}$	$-291670 + 117.4T$	Present Study
${}^1\Omega_{Fe-Al}$	$85260 - 39.36T$	Present Study
${}^0\Omega_{Fe-O}$	$-415400 + 142.4T$	[24]
${}^1\Omega_{Fe-O}$	$298300 - 117.8T$	[24]
${}^0\Omega_{Ni-Al}$	$-97200 + 30.0T$	Present Study
${}^1\Omega_{Ni-Al}$	$-301800 + 40.5T$	Present Study
${}^2\Omega_{Ni-Al}$	$-62900 + 104.5T$	Present Study
${}^0\Omega_{Ni-O}$	$-106500 + 44.80T$	[3]
${}^1\Omega_{Ni-O}$	$35500 - 15.92T$	[3]
${}^0\Omega_{Al-O}$	$-5626500 + 1635T$	Present Study
$\Delta G_{Al_2O_3}^\circ$	$-1682300 + 324.15T$	[26]

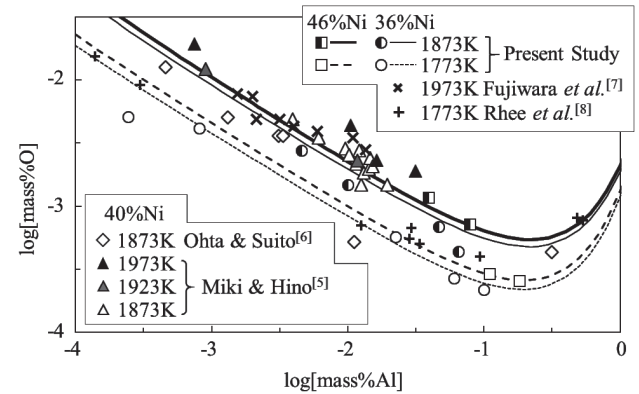


図 8 Fe-36 ~ 46mass%Ni における Al 脱酸平衡計算

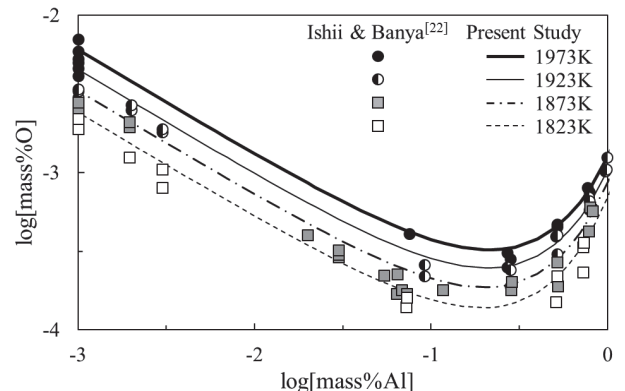


図 9 熔融 Ni における Al 脱酸平衡計算

6. 結 言

1773, 1873KにおいてFe-36mass%Ni, 46mass%Ni合金のAl脱酸平衡実験を行った。SEM-EDS自動介在物分析技術を用いて非溶存酸素量を推算し、赤外線吸光度分析による前酸素量から試料中の溶存酸素量を求めた。Redlich-Kister型多項式を用いた脱酸平衡解析を行い、Fe-Ni合金における1773～1973KにおけるAl脱酸平衡反応の見かけの平衡定数のNi組成依存性から3次の相互作用パラメータの必要性を見出した。Ni-Alについて3次の相互作用パラメータを導入し、Fe-Al, Ni-AlおよびAl-O間の相互作用パラメータを決定した。本研究で導出した相互作用パラメータを用いることで、Fe-Ni合金の全組成域で精錬から凝固まで使用できる温度範囲(1773～1973K)でAl脱酸平衡が予測可能となった。

参 考 文 献

- (1) 梶川, 鈴木, 山本, 高橋, 鈴木, 上田, 柴田, 吉田; 日本製鋼所技報, 63 (2012), 48.
- (2) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press, Cambridge, MA, 1952.
- (3) T. Miki and M. Hino: ISIJ Int., 44 (2004), 1800.
- (4) R.T. DeHoff and F. N. Rhines: Quantitative Microscopy, McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New York, (1968).
- (5) A. Hayashi, T. Uenishi, H. Kandori, T. Miki and M. Hino: ISIJ Int., 48 (2008), 1533.
- (6) H. Ohta and H. Suito: ISIJ Int., 43 (2003), 1301.
- (7) H. Fujiwara, A. Hattori and E. Ichise: Tetsu-to-Hagané, 85 (1999), 201.
- (8) S. B. Lee, S. M. Jung, H. G. Lee and C. H. Rhee: ISIJ Int., 42 (2002), 679.
- (9) D. C. Hilty and W. Crafts: J. Met., 2 (1950), 414.
- (10) R. J. Fruehan: Metall. Trans., 1 (1970), 34031
- (11) H. Schenck, E. Steinmetz and K. K. Mehta: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), 131.
- (12) L. E. Rohde, A. Choudhury and M. Wahlster: Arch. Eisenhüttenwes., 42 (1971), 165.
- (13) D. Janke and W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), 297.
- (14) H. Suito, H. Inoue and R. Inoue: ISIJ Int., 31 (1991), 1381
- (15) S. Dimirov, A. Weyl and D. Janke: Steel Res., 66 (1995), 3.
- (16) J. D. Seo, S. H. Kim and K. R. Lee: Steel Res., 69 (1998), 49.
- (17) Y. Kang, M. Thunman, D. Sichen, T. Morohoshi, K. Mizukami and K. Morita: ISIJ Int., 49 (2009).
- (18) M. K. Paek, J. M. Jang, Y. B. Kang and J. J. Pak: Metall. Mater. Trans. B., 46B (2015), 1826.
- (19) M. K. Paek, J. J. Pak and Y. B. Kang: Metall. Mater. Trans. B., 46B (2015), 2224.
- (20) The Japan Society for Promotion of Science The 19th Committee in Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988).
- (21) 伊東, 日野, 萬谷: 鉄と鋼, 83 (1997), 773.
- (22) F. Ishii, S. Ban-ya and M. Hino: ISIJ Int., 36 (1996), 25.
- (23) S. W. Cho and H. Suito: Steel Res., 66 (1995) 6, 237.
- (24) T. Miki and M. Hino: ISIJ Int., 45 (2005), 1848.
- (25) 小林, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 53 (1967), 141.
- (26) NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., ed. by M. W. Chase, Jr., J. Phys. Chem. Ref. Data, (1998).
- (27) B.-J. Lee: Calphad, 17 (1993), 251.