

© 1991 ISIJ

論 文

熔融 Ni-Cr, Ni-Mo および Ni-W 合金の 珪素による脱酸平衡

石 井 不二夫*・萬 谷 志 郎*

Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Ni-Cr, Ni-Mo and Ni-W Alloys

Fujio ISHII and Shiro BAN-YA

Synopsis:

In order to understand the effects of the various alloying elements on the equilibrium constant of deoxidation of liquid nickel, the deoxidation of nickel based alloys with silicon has been studied at temperature range between 1550°C and 1650°C by the use of silica crucible.

In nickel-chromium alloy, the deoxidation product, $\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}}$, which drastically increased by the addition of chromium up to 20 pct chromium, was empirically represented to be.

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}} = \log K'_{\text{Si(Ni)}} + 0.347[\% \text{Cr}] - 0.010[\% \text{Cr}]^2$$

$$\text{Cr} < 15\%, 0.65\% \text{Si}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

while the deoxidation product in nickel-molybdenum alloy, $\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}}$, which also lineally increased with increasing molybdenum content, was given by the expression:

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}} = \log K'_{\text{Si(Ni)}} + 0.047[\% \text{Mo}]$$

$$\text{Mo} < 16\%, 0.65\% \text{Si}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

In nickel-tungsten alloy, the value of $\log K'_{\text{Si(Ni-W)}}$ was found to be as follows:

$$\log K'_{\text{Si(Ni-W)}} = \log K'_{\text{Si(Ni)}} + 0.007[\% \text{W}]$$

$$\text{Mo} < 11\%, 0.4\% \text{Si}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$$

For the effect of the alloying elements on the activity coefficient of oxygen in nickel, the following parameters were obtained:

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}} = -0.171[\% \text{Cr}] \quad \text{Cr} < 5\%$$

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}} = -0.025[\% \text{Cr}] \quad \text{Mo} < 16\%$$

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{W}} = -0.004[\% \text{Cr}] \quad \text{W} < 11\%$$

Key words: deoxidation; Si; Ni-Cr alloy; Ni-Mo alloy; Ni-W alloy; deoxidation product; interaction parameter; superalloy; thermodynamic; equilibrium constant.

1. 緒 言

Ni 系合金はその用途により、合金元素の種類および添加量を異にして、それぞれの特性を利用できるように合金の開発が進められている。例えば、Ni 基超合金の単結晶用合金と一方向凝固用合金では、結晶粒界に析出させる微量添加元素だけでなく、Cr, Mo, W, Co など主要構成成分の添加量も変化させている。これら多種類の合金成分を含む Ni および Co 基合金は製造過程で真空溶解されているが、Al, Ti, Zr, B, Hf など酸素と親和力

の強い元素の添加時期および添加歩留り、さらに介在物発生量の低減などを考慮して、溶解過程における酸素含有量を把握する必要がある。また、近年、これら合金のスクラップが再利用される傾向にあり、このような観点から、著者らは熔融 Ni¹⁾ および Co²⁾ 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した。

本研究は、合金系として Cr, Mo および W をそれぞれ含む Ni 合金について、SiO₂ 飽和における珪素による脱酸平衡を測定し、Ni 合金の製造に関する基礎資料を得ようとするものである。

平成2年4月本会講演大会にて発表 平成2年12月13日受付 (Received Dec. 13, 1990)

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

2. 実験方法

実験装置および実験方法は前報¹⁾²⁾と同様であり、その概略を述べる。

Ar と H₂ は市販のボンベガスで、それぞれ精製装置を通して含有する微量酸素を除去し、100~120 ml/min 使用した。反応管は外径 67 mm、内径 56 mm、長さ 500 mm の不透明石英管である。試料溶解するつばは外径 32 mm、内径 25 mm、高さ 50 mm の SiO₂ のつばであり、SiO₂ 保護するつばに入れ、つば間には SiO₂ 粒を充填した。

溶解試料として Ni および Cr には電解ニッケルと電解クロムを用い、Mo と W には高純度の金属モリブデンと金属タンゲステン、脱酸元素としては 99.99% の珪素を使用した。試料の溶解には 10 kVA 真空管式高周波誘導炉を使用し、鉄と Ni の融点で補正した光高温計で温度を測定した。

実験操作としては、まず Ni と合金元素を配合して約 100 g 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溶解する。試料溶解後、H₂ または Ar-H₂ 混合ガス気流中に保持して溶解酸素を除去した。その後、Ar 気流中で所定の温度に保持してから、脱酸剤を添加する前の初期酸素分析試料を内径約 3 mm の不透明石英管で吸引採取する。その後、直ちに珪素約 0.5 mass% を添加し、30 min ごとに溶融試料を約 10 g 採取して水中急冷した。次に温度を変えて平衡させた後、再び試料を採取した。ちなみに、平衡到達時間は、いずれの合金系でも約 15 min で十分であることを確認した。測定温度を変えると、主に平衡酸素濃度が変化するので、実測では低い温度から高温側へ、また、高い温度から低温度側に温度を変えて測定した。

採取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た。酸素定量値は Ni-Cr 系では 27~360 ppm、Ni-Mo 系では 6~19 ppm、Ni-W 系では 7~12 ppm であり、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 ppm、100 ppm 以上では ±5 ppm 以内であった。珪素および Cr, Mo, W の定量には ICP 発光分光分析装置 (ICAP-500) を用いた。

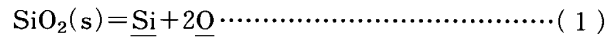
また、脱酸生成物は X 線ディフラクトメーターにより SiO₂ であることを確認した。

以上の方法により各系とも 1550°C、1600°C、1680°C の各温度で測定し、合金元素の濃度範囲については Ni 基超合金の組成を考慮した。

3. 実験結果および考察

3.1 ニッケルおよびニッケル合金の珪素脱酸平衡式

珪素による溶融 Ni の脱酸反応式と平衡定数 $K_{\text{Si(Ni)}}$ は (1), (2) 式で示される。



$$K_{\text{Si(Ni)}} = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 / a_{\text{SiO}_2} \cdots \cdots (2)$$

ただし、活量 a_{Si} , a_{O} は珪素と酸素の濃度を mass% で表し、活量の基準を無限希薄溶液にとり、活量 a_{SiO_2} は固体 SiO₂ に活量の基準をとる。 $a_{\text{SiO}_2} \doteq 1$ とすれば、(2) 式は (3) 式となり、珪素による脱酸の濃度積 $K'_{\text{Si(Ni)}}$ は (4) 式で表される。

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

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

(3), (4) 式を組み合わせると、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ は (5) 式で表示される。

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

(5) 式に関しては、前報¹⁾にて (6) 式、平衡定数として $\log K_{\text{Si(Ni)}}$ の温度式 (7) 式を得ている。

$$\log K'_{\text{Si(Ni)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} - 0.06 [\% \text{Si}] \cdots \cdots (6)$$

$$\log K_{\text{Si(Ni)}} = -15680/T + 1.83 \cdots \cdots (7)$$

他方、合金系では同様に脱酸の濃度積 $K'_{\text{Si(Ni-j)}}$ ($= [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2$)、活量係数および濃度を用いて整理すると、平衡定数は (8) 式で表される。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Si(Ni)}} &= \log K'_{\text{Si(Ni-j)}} + \log f_{\text{Si}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{Si}}^{\text{O}} \\ &\quad + \log f_{\text{Si}}^{\text{j}} + 2(\log f_{\text{O}}^{\text{O}} + \log f_{\text{O}}^{\text{Si}} + \log f_{\text{O}}^{\text{j}}) \\ &= \log K'_{\text{Si(Ni-j)}} + (e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) [\% \text{Si}] \\ &\quad + (e_{\text{Si}}^{\text{O}} + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] + (e_{\text{Si}}^{\text{j}} + 2e_{\text{O}}^{\text{j}}) [\% \text{j}] \\ &\cdots \cdots (8) \end{aligned}$$

(8) 式の相互作用係数に前報¹⁾の結果、 $(e_{\text{Si}}^{\text{Si}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}) = 0.06$ および $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0.065$ として $e_{\text{Si}}^{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Si}} \cdot M_{\text{Si}}/M_{\text{O}} = -0.11$ および WRIEDT ら³⁾, TANKINS ら⁴⁾, BOWERS⁵⁾ らの Ni 中の酸素の活量測定結果である $e_{\text{O}}^{\text{O}} = 0$ を代入し、未知項 $(e_{\text{Si}}^{\text{j}} + 2e_{\text{O}}^{\text{j}}) [\% \text{j}]$ を左辺にして書き換えると次の (9) 式になる。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O}}^{\text{j}} + 1/2 \log f_{\text{Si}}^{\text{j}} \\ = 1/2(\log K_{\text{Si(Ni)}} - \log K'_{\text{Si(Ni-j)}} - 0.06 [\% \text{Si}] \\ + 0.11 [\% \text{O}]) \cdots \cdots (9) \end{aligned}$$

本研究の Ni-Cr, Ni-Mo および Ni-W 各系の珪素濃度はそれぞれ、0.6~0.7 mass%, 0.6~0.7 mass% および 0.35~0.45 mass% であった。したがって、(9) 式の $[\% \text{Si}]$ の項はそれぞれ 0.036~0.042, 0.036~

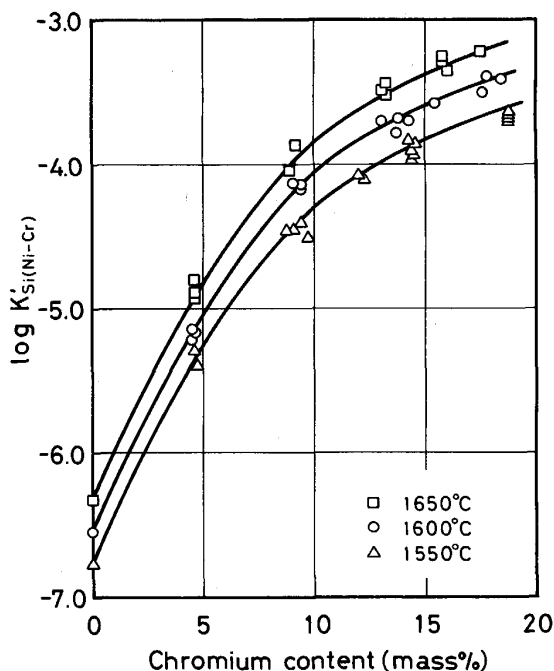


Fig. 1. Plot of $\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}}$ vs. chromium content in Ni-Cr alloys.

0.042 および 0.021 ~ 0.027 の範囲にある。また、Ni-Cr 系の平衡酸素濃度は最高 0.026 mass% であるから、[%O]の項は 0.0029 以下になる。Ni-Mo と Ni-W の両系では酸素濃度は 20 ppm 以下であるので、(9)式中、[%O]の項の影響は極めて小さいことになる。

3.2 ニッケル-クロム-珪素-酸素系

Ni-Cr 合金系の珪素による脱酸平衡を珪素濃度約 0.65 mass% において、1550°C ~ 1650°C の温度範囲で、19 mass% Cr まで測定した。測定結果より脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}}$ を求めて、Cr 濃度との関係を Fig. 1 に示す。

$\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}}$ は 19 mass% Cr まで急激に上昇している。本系の平衡酸素濃度は他の Ni 合金系の場合より高い値を示し、酸素定量値の再現性は良好であった。しかし、 $\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}}$ 値のばらつきが認められたので、繰り返し測定を試みたが、温度依存性は明確には認められなかった。Fig. 1 の曲線は $\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}}$ の実験式として次式で表される。

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.347[\% \text{Cr}] - 0.010[\% \text{Cr}]^2$$

$$\text{Cr} < 15 \text{ mass\%}, 0.65 \text{ mass\% Si},$$

$$1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots (10)$$

なお、 $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ と $\log K_{\text{Si(Ni)}}$ の関係は(6)式で示され、珪素濃度を考慮して $\log K'_{\text{Si(Ni)}} \doteq \log K_{\text{Si(Ni)}}$ と近似した。

Fig. 2 は(9)式より得られた値と Cr 濃度との関係で

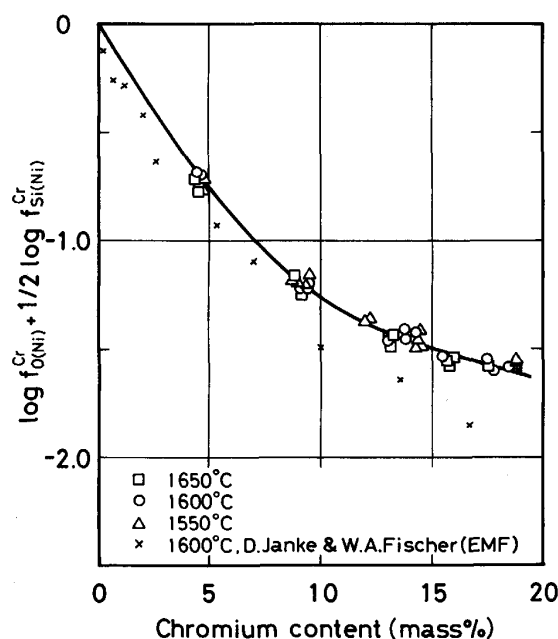


Fig. 2. Relation between $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}})$ and chromium content in Ni-Cr alloys ($\times$: $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}}$).

あり、測定結果は一本の曲線で表され、約 15 mass% Cr までの曲線は次式で示される。

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}}$$

$$= -0.18[\% \text{Cr}] + 0.0053[\% \text{Cr}]^2$$

$$\text{Cr} < 15 \text{ mass\%}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots (11)$$

同図に JANKE ら⁶⁾ の EMF 法による酸素の活量測定の結果、 $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}}$ を比較して示す。Fig. 2 から明らかなように、両者の測定結果は Cr 濃度が増加すると、その差が大きくなる傾向にある。この差異は(1)式の $\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}}$ の影響が無視できないためとも考えられるので、JANKE ら⁶⁾ の結果と本研究結果との差を求めて検討を試みた。ちなみに、JANKE ら⁶⁾ は 11 mass% Cr までの測定値を整理した $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}}$ の Cr 濃度式を提出しているが、11 mass% Cr 以上では利用できない。そのため、JANKE ら⁶⁾ の測定値を作曲して、20 mass% Cr 以下の範囲でなめらかな曲線を描いて、対応する Cr 濃度の $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}}$ 値を読み取り、本研究の各測定値との差を求めた。

Fig. 3 はその結果と Cr 濃度との関係である。すなわち、得られた $\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}}$ の値には幅があるが、ほぼ直線的な関係を示しており、図中の直線は次式で表される。

$$\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}} = 0.035[\% \text{Cr}]$$

$$\text{Cr} < 19 \text{ mass\%}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots (12)$$

SIGWORTH ら⁷⁾ によると、CHARKASOV ら⁸⁾⁹⁾ は 1600°C において、 $e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}} = 0.05$ を報告しており、本研究と JANKE ら⁶⁾ の測定値より得られた(12)式の値、0.035 に

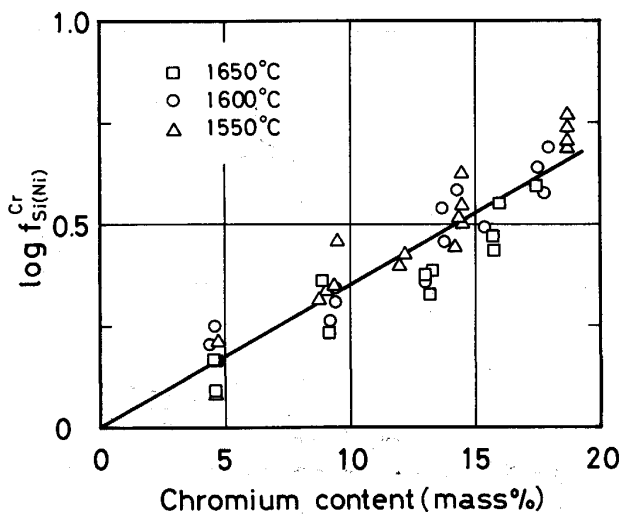


Fig. 3. Relation between $\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}}$ and chromium content in Ni-Cr alloys.

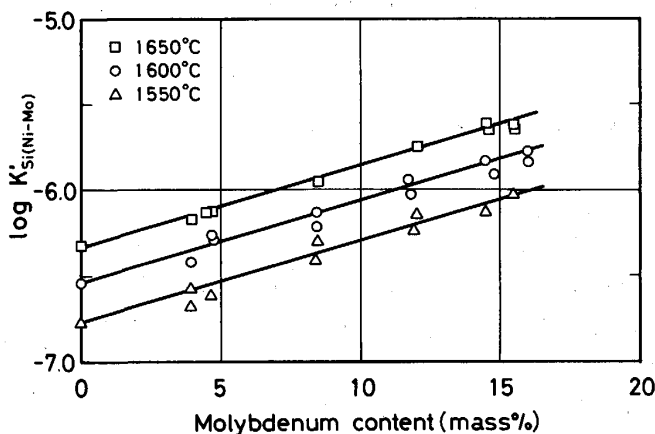


Fig. 4. Plot of $\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}}$ vs. molybdenum content in Ni-Mo alloys.

近い値である。他方、溶鉄では $e_{\text{Cr(Fe)}}^{\text{Si}}$ より換算された値、 $e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Cr}} = -0.0003^{10)}$ が報告されている。また、前報¹⁾で報告した $e_{\text{Si(Fe)}}^{\text{Ni}}$ は 0.001 であり、(12)式の $e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}} = 0.035$ は幾分、大きな値であると思われる。仮にこの値が正しいとすれば、Fig. 2 において 5 mass% Cr までの関係を直線近似すると、(13)式が得られる。

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}} = -0.171[\% \text{Cr}]$$

$$\text{Cr} < 5 \text{ mass\%}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \quad \cdots \cdots (13)$$

3.3 ニッケル-モリブデン-珪素-酸素系

Ni-Mo 合金系では珪素濃度約 0.65 mass% において、Mo 濃度 16 mass% 以下、1550°C~1650°C の範囲で脱酸平衡を測定した。珪素脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}}$ の値は Fig. 4 に示すように、測定した Mo 濃度範囲では、ほぼ直線的に上昇しており、しかも、温度依存性は認められない。1650°C, 15 mass% Mo における平衡酸素濃度は約 20 ppm であり、測定範囲における酸素濃度は 7~

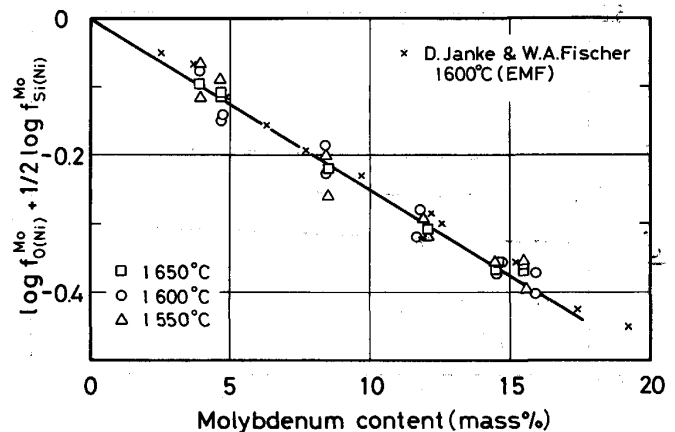


Fig. 5. Relation between $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Mo}})$ and molybdenum content in Ni-Mo alloys ($\times$: $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}}$).

20 ppm と Ni-Cr 合金系の場合より十分小さい値を示した。Mo 濃度 16 mass% までの測定値を直線とみなすと、 $\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}}$ の実験式は次式で表される。

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.047[\% \text{Mo}]$$

$$\text{Mo} < 16 \text{ mass\%}, 0.65 \text{ mass\% Si},$$

$$1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \quad \cdots \cdots (14)$$

なお、(14)式においても $\log K'_{\text{Si(Ni)}} \equiv \log K_{\text{Si(Ni)}}$ とした。

Fig. 5 は $\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}}$ の値を (9) 式で整理した $(\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Mo}})$ と Mo 濃度との関係である。1550°C~1650°C の範囲では温度依存性はなく、16 mass% Mo まで直線関係が認められる。図中の直線は次の(15)式で示される。

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

$$\text{Mo} < 16 \text{ mass\%}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \quad \cdots \cdots (15)$$

従来の研究として JANKE ら⁶⁾ の EMF 法による測定値、 $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}}$ を Fig. 5 に示したが、本研究結果とよく一致している。JANKE ら⁶⁾ は 1600°C, 20 mass% Mo まで測定して、 $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}} = -0.024[\% \text{Mo}]$ を報告している。仮に Ni-Cr 合金系の場合と同様に、JANKE ら⁶⁾ の $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}}$ を採用して(15)式から $\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Mo}}$ を求めると、 $\log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Mo}} = -0.002[\% \text{Mo}]$ となる。しかしながら、Fig. 5 に比較したように両者の測定値は実験誤差の範囲で一致しているとみるのが妥当であり、したがって、本研究の Mo 濃度範囲では、 $e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Mo}} \equiv 0$ が予測される。

3.4 ニッケル-タングステン-珪素-酸素系

本系では珪素濃度約 0.4 mass% で W 濃度 11 mass% まで脱酸平衡を測定した。測定結果より脱酸の濃度積 $\log K'_{\text{Si(Ni-W)}}$ を求めて W 濃度との関係を Fig. 6 に示す。Ni-W 合金系では同図から明らかなように、W 添加の影響は小さく、平衡酸素濃度は 13 ppm 以下であり、

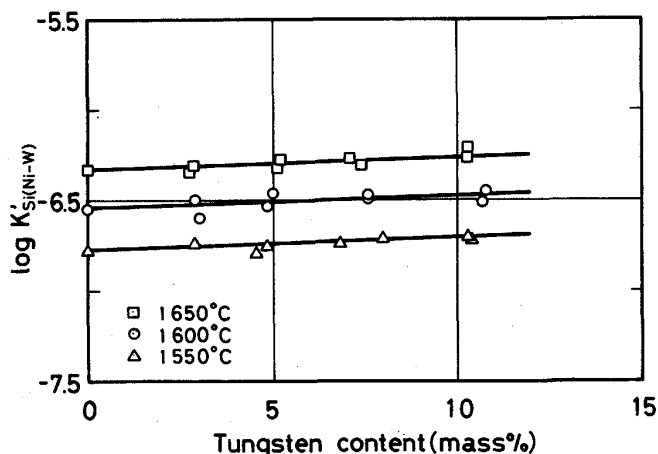


Fig. 6. Plot of $\log K'_{\text{Si(Ni-W)}}$ vs. tungsten content in Ni-W alloys.

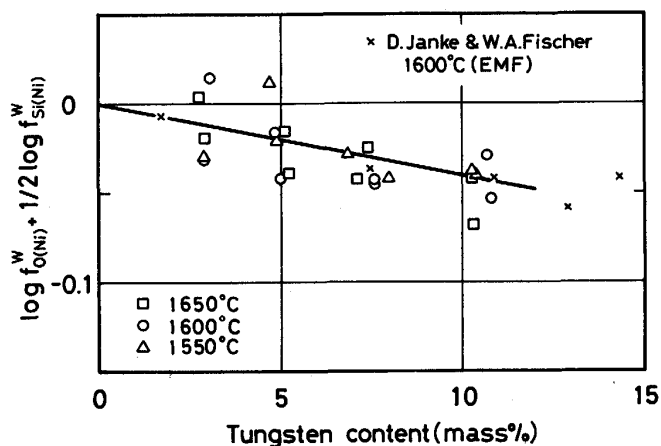


Fig. 7. Relation between $(\log f_{\text{O(Ni)}}^W + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^W)$ and tungsten content in Ni-W alloys ($\times$: $\log f_{\text{O(Ni)}}^W$).

$\log K'_{\text{Si(Ni)}} \doteq \log K_{\text{Si(Ni)}}$ とすれば, Fig. 6 の直線は(16)式の実験式で示される.

$$\log K'_{\text{Si(Ni-W)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.007[\%W]$$

$W < 11 \text{ mass\%}, 0.4 \text{ mass\% Si},$

$1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots(16)$

次に測定値を(9)式に代入して得られる値と W 濃度との関係を Fig. 7 に示す. 測定結果には幅があるが,

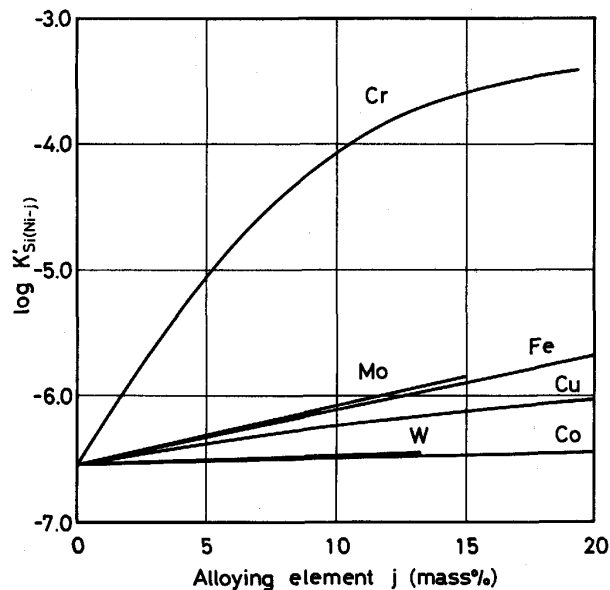


Fig. 8. Effect of alloying elements on $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ at 1600°C .

ほぼ直線関係が認められ, 図中の直線は(17)式で表される.

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^W + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^W = -0.004[\%W]$$

$W < 11 \text{ mass\%}, 1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C} \dots\dots\dots(17)$

Ni-W 合金系についても, JANKE ら⁶⁾ の測定値があり, Fig. 7 に比較して示す. JANKE ら⁶⁾ は, 1600°C において 20 mass% W まで測定し, 次の結果を報告している.

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^W = -0.004[\%W]$$

$W < 20 \text{ mass\%}, 1600^\circ\text{C} \dots\dots\dots(18)$

すなわち, 両者の測定値にはばらつきが認められるが, 実験誤差内で一致しているので, Ni-Mo 合金系の場合と同様に, $e_{\text{Si(Ni)}}^W \doteq 0$ が予測される.

以上は Ni-Cr, Ni-Mo および Ni-W の各合金系に關する珪素による脱酸平衡の測定結果であるが, 前報¹⁾²⁾ の Ni 合金系の結果と併せて, 1600°C における $\log K'_{\text{Si(Ni-j)}}$ と合金濃度との関係を Fig. 8 に示す. Ni に Cr を添加すると Ni の $\log K'_{\text{Si(Ni)}} (= \log K_{\text{Si(Ni)}}$) におよぼす Cr の影響は, 他の合金元素に比べて異常に大きく, Mo と Fe の添加ではほぼ同程度である. また, Ni

Table 1. Comparison of the interaction parameters, $e_{\text{O(Ni)}}^j$ and $e_{\text{O(Fe)}}^j$ at 1600°C .

Author	Cr	Mo	W	Fe	Co	Ni	Cu
This work				$e_{\text{O(Ni)}}^j$			
FISCHER <i>et al.</i> ⁶⁾¹¹⁾¹²⁾	-0.71	-0.025	-0.004	-0.025 ¹⁾	-0.005 ²⁾		-0.015 ^{**2)}
SIGWORTH <i>et al.</i> ⁷⁾	-0.71*	-0.024	-0.004	-0.025	-0.004		-0.008
	-0.20			-0.029	-0.006		-0.008
Recommended values ¹⁰⁾	-0.055	0.005	0.0085	$e_{\text{O(Fe)}}^j$	0.008	0.006	-0.013

* : Estimated by the present authors

** : $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cu}} + 1/2 e_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cu}}$

中の Co と W は $\log K'_{\text{Si(Ni)}}$ に与える影響は小さい。

Table 1 に本研究と前報^{1,2)} で得られた Ni 基合金に関する相互作用係数を示す。比較のため, FISCHER ら^{6,11,12)} の EMF 法により測定された値, および SIGWORTH ら⁷⁾ が従来の報告値から予測した値を示し, さらに鉄基合金に関する相互作用係数¹⁰⁾ を併記した。

4. 結 言

合金元素として Cr, Mo, W をそれぞれ含む熔融 Ni 合金の珪素による脱酸平衡を 1550°C から 1650°C で測定して次の結果を得た。

1) Ni-Cr 合金系の脱酸の濃度積の実験式および活量係数と Cr 濃度との関係は次の式で示される。

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Cr)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.347[\% \text{Cr}] - 0.010[\% \text{Cr}]^2$$

$$\text{Cr} < 15 \text{ mass}\%, 0.65 \text{ mass}\% \text{Si}$$

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Cr}} + 1/2 \log f_{\text{Si(Ni)}}^{\text{Cr}} = -0.18[\% \text{Cr}] + 0.0053[\% \text{Cr}]^2$$

$$\text{Cr} < 15 \text{ mass}\%$$

2) Ni-Mo 合金系では脱酸の濃度積の実験式および $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}}$ は次の式で表される。

$$\log K'_{\text{Si(Ni-Mo)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.047[\% \text{Mo}]$$

$$\text{Mo} < 16 \text{ mass}\%, 0.65 \text{ mass}\% \text{Si}$$

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{Mo}} = -0.025[\% \text{Mo}] \quad \text{Mo} < 16 \text{ mass}\%$$

3) Ni-W 合金系では次に示す実験式および $\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{W}}$ が得られた。

$$\log K'_{\text{Si(Ni-W)}} = \log K_{\text{Si(Ni)}} + 0.007[\% \text{W}]$$

$$\text{W} < 11 \text{ mass}\%, 0.4 \text{ mass}\% \text{Si}$$

$$\log f_{\text{O(Ni)}}^{\text{W}} = -0.004[\% \text{W}] \quad \text{W} < 11 \text{ mass}\%$$

また, 熔融 Ni 中の珪素の活量係数におよぼす Cr および Mo の影響について検討した。

終わりに, 本研究遂行に御協力下さいました大瀧大悟郎工学修士(現:住金鹿島)および和田哲郎工学士に深く感謝いたします。また酸素分析に御協力いただいた工学部本津正技官に感謝いたします。

文 献

- 1) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2188
- 2) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 384
- 3) H. A. WRIEDT and J. CHIPMAN: J. Metal. Trans., **8** (1956), p. 1195
- 4) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 820
- 5) J. E. BOWERS: J. Inst. Met., **90** (1961/62), p. 321
- 6) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975), p. 297
- 7) G. K. SIGWORTH, J. F. ELLIOTT, G. VAUGHN and G. H. GEIGER: Metall. Soc. CIM Annual Volume (1977), p. 104
- 8) P. A. CHARKASOV, V. V. AVERIN and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall (1976) 1, p. 49
- 9) P. A. CHARKASOV, V. V. AVERIN and A. M. SAMARIN: Zh. Fiz. Khim., **42** (1968), p. 767
- 10) 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. 259, p. 261
- 11) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 361
- 12) W. A. FISCHER and D. JANKE: Z. Metallkd., **62** (1971), p. 747