

Regular Article

Aluminum Deoxidation Equilibrium in Molten Fe-Co Alloys

Jonah GAMUTAN^{1)*}, Kosei AKAISHI¹⁾, Takahiro SATO²⁾ and Takahiro MIKI¹⁾

1) Department of Metallurgy, Materials Science and Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University

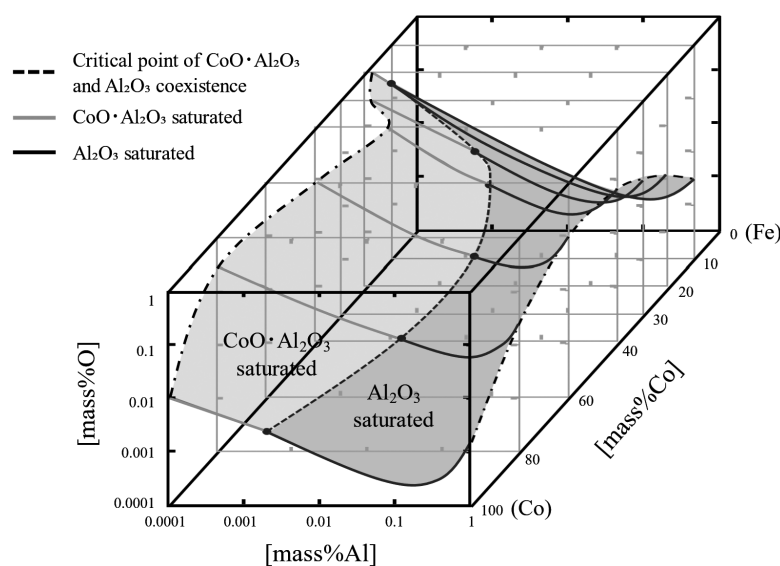
2) Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Abstract: Aluminum deoxidation equilibrium of molten Fe-Co alloy was experimentally measured using a chemical equilibrium method and numerically assessed using a sub-regular solution model based on Darken's quadratic formalism and a Redlich-Kister type polynomial at 1873 K. It was found that the degree of oxygen content reduction by Al-deoxidation decreased with increasing cobalt concentration in the alloy, peaking at around 40 to 60 mass% Co, and then improved with further increase in cobalt concentration. The following binary interaction parameters between cobalt and aluminum were derived in this study:

$${}^0\Omega_{\text{Co-Al}} = -387360 \text{ [J/mol]}, \quad {}^1\Omega_{\text{Co-Al}} = 309420 \text{ [J/mol]}$$

It was also found that the above binary interaction parameters can accurately determine Al-deoxidation equilibrium of pure liquid cobalt. Finally, the critical point at which Al_2O_3 and $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ coexist throughout the whole composition range of the alloy was also estimated from the experimental results in this study.

Keywords: Al-deoxidation equilibrium; Fe-Co alloys; quadratic formalism; Redlich-Kister polynomial.



Received on Jul. 19, 2022; Accepted on Sep. 20, 2022; originally published in ISIJ Int., Vol.62, 2022, No.1, pp.12-19

* Corresponding author. E-mail: jonah.gamutan@gmail.com, Address: Tohoku University, 6-6-02 Aobayama Sendai Miyagi 980-8579



© 2023 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

溶融 Fe-Co 合金のアルミニウム脱酸平衡

Gamutan Jonah^{1)*}・赤石 康生¹⁾・佐藤 丘郭²⁾・三木 貴博¹⁾

Aluminum Deoxidation Equilibrium in Molten Fe-Co Alloys

Jonah GAMUTAN, Kosei AKAISHI, Takahiro SATO and Takahiro MIKI

1. 緒言

近年需要が増加している Fe-Co 系合金は、その優れた磁気特性と良好な機械的強度から現代産業に広く使用されている。特に、Fe-Co 合金は強磁性体の中でも非常に高い飽和磁化を示し、組成の単純な変化によって軟磁性体としても硬磁性体としても機能するという特性を有している。したがって、Fe-Co 合金は磁性材料として航空宇宙および電力用途向けのモーターおよび発電機の開発に広く使用されている¹⁾。しかしながら、酸素存在下では、透磁率の低下と保持力の増加によって、Fe-Co 合金の特性が低下してしまうことが知られている²⁾。

加えて、一般的にマルエージング鋼と呼ばれる Ni と合金化した Fe-Co 鋼は、延性を損なうことなく優れた強度と靱性を示すため、着陸装置や燃料ロケットのチャンパーのような航空宇宙用途に適した構造材料である。このような高い安全性が求められる産業では、欠陥の生成を防ぐために鋼の組成を制御することが重要となるため、製鋼過程における二次精錬の段階で脱酸が行われる。脱酸によって凝固前の合金中の酸素を可能な限り取り除き、空隙や酸化物系介在物の生成を防ぐことができる。

以上のことから、脱酸による Fe-Co あるいは Fe-Ni-Co 合金中の溶存酸素量の制御は高品質の磁性材料および構造材料の製造に不可欠であるといえる。脱酸プロセスでは鉄よりも酸素に対して高い親和性を持つ元素を添加し、溶融合金から除去される酸化物を生成することによって行われる。製鋼過程において最も一般的に使用される脱酸剤は、酸素との高い親和性をもつ Al である。したがって、Fe-Co あるいは Fe-Ni-Co 合金の磁気的および構造的な特性を改善するために、溶融 Fe-Co あるいは Fe-Ni-Co 合金中の Al と酸素間の熱力学的関係を理解することが必要になる。この関係が分かれば、Al 脱酸による酸素含有量の減少割合を推察

することができる。溶融 Fe-Ni 合金系の Al 脱酸平衡はすでに広く調査されているが³⁻¹¹⁾、溶融 Fe-Co 合金の Al 脱酸平衡は Aleksandrov and Dashevskii によってのみ報告されている²⁾。彼らは、熱力学的評価を通じて、溶融 Co 含有量の増加に伴って Al 脱酸効率を向上し、Al 含有量が低いほど最小酸素溶解度も小さくなることを示した。しかしながら、実験データや参考データが不足しているため、彼らの結果は多くの仮定に基づいており、さらなる実験調査が必要である。

さらに、溶融 Co 中の Al 脱酸平衡は Ishihara らによってのみ報告されている。彼らは Al₂O₃ のつぼを使用して、溶融 Co 中の Al 脱酸平衡を 1873 K から 1973 K までの範囲で測定し、この温度範囲における Al₂O₃ 生成の温度依存性を決定した¹²⁾。しかしながら、Al₂O₃ は通常 Al 脱酸時に脱酸生成物として生成されるが、高酸素下で Al 添加量が少ない場合にはコバルトアルミネート (CoO·Al₂O₃) が生成されることもある。

したがって、高品質な Fe-Co 基合金を製造する重要性を考慮して、本研究では、1873 K における Al₂O₃ あるいは CoO·Al₂O₃ 共存下での溶融 Fe-Co 合金における Al 脱酸平衡を調査した。Al 脱酸実験は溶融 Fe-10, 20, 30, 40, 60, と 80 mass% Co 合金試料で行った。続いて、本研究結果と参照値を使用して、Darken の 2 次式¹³⁾ と Redlich-Kister 型多項式^{14,15)} に基づく準正則溶体モデルを用いて熱力学的評価を実施した。本研究で用いた分析の詳細は、すでにいくつかの論文¹⁶⁻²⁰⁾ で述べられており、特に高合金系における脱酸平衡の計算において適切であることがわかっている。

2. 実験方法

2・1 Al 脱酸実験

本研究では、Fig.1 に示す高周波誘導加熱炉 (積水化学工

原著論文: ISIJ Int., Vol.62 (2022), No.1, pp.12-19

2022年7月19日受付 2022年9月20日受理 (Received on Jul. 19, 2022; Accepted on Sep. 20, 2022; originally published in ISIJ Int., Vol.62, 2022, No.1, pp.12-19)

1) 東北大学大学院工学研究科・金属フロンティア工学専攻 (Department of Metallurgy, Materials Science and Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

2) 東北大学工学研究科・金属フロンティア工学専攻・多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

* Corresponding author. E-mail: jonah.gamutan@gmail.com, Address: Tohoku University, 6-6-02 Aobayama Sendai Miyagi 980-8579



© 2023 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

業 (株) MU-1700D) を用いて 1873 K において Al 脱酸実験を行った。反応管 (60 × 50 × 500 mm) には透明石英管を用いており、炉内温度は放射温度計 (日本センサー株式会社 FTK9S) を用いて測定した。放射温度計の放射率は、Fe-Co 合金の状態図²¹⁾ から読み取った合金の液相線温度と、1873 K から冷却した際に最初に固相が現れる温度を比較することによって校正した。

試薬等級の電解 Fe (純度 99.9%) と電解 Co (純度 99.9%) を用いて、様々な組成 (10, 20, 30, 40, 60, 80 mass% Co) の約 25 g の Fe-Co 合金を調製した。粒状の Fe₃O₄ (純度 99.5%) を酸素源として使用し、純 Al (純度 99.99%) を脱酸剤として使用した。加熱実験では、熱的スポーリングを防ぐために、試料を装入した Al₂O₃ の内坩堝 (21 × 17 × 100 mm) を、MgO サンドを充填した MgO の保護坩堝 (40 × 30 × 100 mm) に入れて用いた。

まず、電解 Fe、電解 Co および粒状 Fe₃O₄ を目的組成となるように秤量し、炉に装入した後、反応管内を 2.0 L min⁻¹ の高流量の Ar ガスで完全に Ar 置換した。20 分後、Ar ガスの流量を 1.0 L min⁻¹ まで下げて試料を溶かすため徐々に加熱した。製鋼温度である 1873 K で温度が安定し、試料の完全熔融を確認したうえで、投入管より Al を添加した。予備脱酸実験において Al 添加後 40 分で平衡に達することが確認されたため、本実験では 1873 K で 50 分間保持した。最後に、炉の電源を切り、Ar ガス急冷によって室温まで冷却した。

2・2 試料の分析

空隙を取り除き、冷却した試料の化学組成を以下の方法で測定した。まず、濃 HCl と濃 HNO₃ を 3 : 1 の割合で混合

して調製した王水を用いて約 0.5 ~ 1.5 g の試料を溶解し、誘導結合プラズマ発光分析装置 (島津製作所 ICPS-8100) を用いて Co と Al の濃度を測定した。Co 濃度が高い試料の場合、濃 HNO₃ で十分に溶解した。

続いて、不活性ガス・赤外線吸収法 (LECO-ONH836 元素分析装置) によって酸素濃度を測定した。ファインカッターを用いて約 0.5 ~ 1.0 g の合金を切り出し、#600 までの SiC 研磨紙を用いて研磨した。各研磨後にエタノール溶液中で超音波洗浄を行った。最後に、試料表面の酸素吸着を防ぐため、研磨した試料は分析まで無水エタノール溶液中で保管した。誘導加熱によるピンチ効果により、この方法で測定された酸素含有量は、メタル相の溶存酸素濃度に対応すると予想される。試料中の Fe 濃度は、Co、Al および O の測定値を引いた残りとして求めた。

カーボンファイラー樹脂で熱間埋込をした Al₂O₃ りつぼを SEM-EDS (JEOL JSM-6510; Oxford INCA Energy 250XT) を用いることで、合金とるつぼの界面を観察した。金属とるつぼ界面の元素マッピングとポイント分析は、加速電圧 (AV) 15 kV、作動距離 (WD) 15 mm、スポットサイズ (SS) 60 nm で行った。

3. 結果と考察

3・1 熔融 Fe-Co 合金における Al 脱酸

Table 1 に 1873 K での Fe-10, 20, 30, 40, 60 および 80 mass% Co 試料における金属相組成と平衡相となる酸化物を示す。熔融状態における平衡相となる酸化物は、ほとんどすべての試料で無視できる程度の FeO を含有した Al₂O₃ であることがわかった。酸化物相の FeO 含有量は非常に低いことが確認されたため、Al₂O₃ の活量を数値評価において 1 と仮定することができる。このことについては、次の章で詳しく説明する。ただし、試料 26 では代わりに青色の物質がメタル/るつぼ間に生成しており、異なる酸化物相が生成していることがわかる。SEM-EDS マッピングとポイント分析によって、コバルトアルミネート (CoO · Al₂O₃) の生成が示唆された。この分析の詳細については、3・3 節で後述する。

3・2 Al 脱酸の数値評価

前述の通り、Redlich-Kister 型多項式を用いた準正則溶体モデルを使用して、熔融 Fe-Co 合金の Al 脱酸平衡を数値的に評価した。Wagner の式は最もよく使われる式の一つだが、本来、希薄溶液にのみ利用可能な式であるため、高合金へ適用するには多くの難点が存在する。今回のモデルでは、凝縮相については純物質を標準状態 (Raoultian 標準状態) とし、酸素については 101325 Pa (1 atm) の気体酸素と平衡状態にある溶融物内の溶存酸素を標準状態とした。この場合、酸素溶解反応は式 (1) で表し、ギブスエネルギー変化はゼロのため式 (3) が成り立つ。

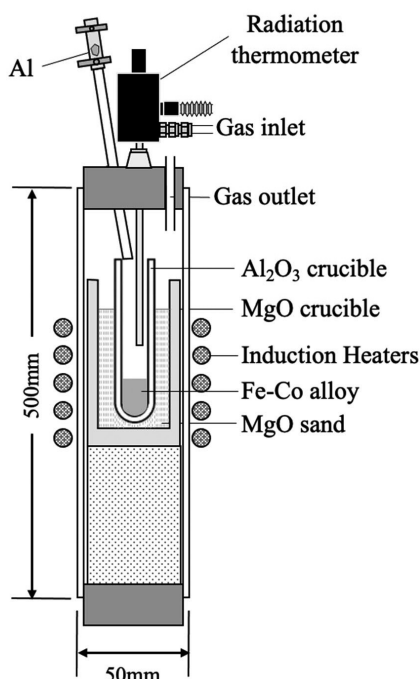


Fig. 1. Al-deoxidation experiment set-up.

$$2O = O_2(g) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$a_O = (P_{O_2} / P^0)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、Rは気体定数 (8.314 J/mol·K)、Tは絶対温度、Kは

Table 1. Metal phase composition and the oxide phase in equilibrium with molten Fe-Co alloys at 1873 K.

Sample No.	Composition, (mass %)			Equilibrium Oxide
	[Co]	[Al]	[O]	
Fe-10 mass% Co				
1	10.581	0.001	0.065	Al ₂ O ₃
2	10.156	0.001	0.038	Al ₂ O ₃
Fe-20 mass% Co				
3	20.154	0.515	0.030	Al ₂ O ₃
4	20.269	0.384	0.011	Al ₂ O ₃
5	19.968	0.180	0.025	Al ₂ O ₃
6	20.055	0.001	0.029	Al ₂ O ₃
7	20.106	0.385	0.025	Al ₂ O ₃
8	20.209	0.000	0.035	Al ₂ O ₃
9	20.423	0.062	0.028	Al ₂ O ₃
10	20.351	0.106	0.020	Al ₂ O ₃
Fe-30 mass% Co				
11	32.308	0.265	0.013	Al ₂ O ₃
12	31.681	0.086	0.023	Al ₂ O ₃
13	32.948	0.091	0.006	Al ₂ O ₃
14	32.556	0.015	0.008	Al ₂ O ₃
15	31.675	0.004	0.061	Al ₂ O ₃
16	32.163	0.004	0.069	Al ₂ O ₃
Fe-40 mass% Co				
17	41.744	0.088	0.006	Al ₂ O ₃
18	39.910	0.087	0.098	Al ₂ O ₃
19	39.928	0.380	0.012	Al ₂ O ₃
20	39.912	0.624	0.021	Al ₂ O ₃
Fe-60 mass% Co				
21	59.926	0.055	0.113	Al ₂ O ₃
22	60.278	0.062	0.034	Al ₂ O ₃
23	59.407	0.128	0.018	Al ₂ O ₃
24	58.963	0.252	0.041	Al ₂ O ₃
25	59.668	0.378	0.023	Al ₂ O ₃
Fe-80 mass% Co				
26	80.005	0.029	0.086	CoO·Al ₂ O ₃
27	80.130	0.031	0.017	Al ₂ O ₃
28	80.009	0.074	0.062	Al ₂ O ₃
29	80.404	0.205	0.014	Al ₂ O ₃
30	79.710	0.304	0.015	Al ₂ O ₃

平衡定数、 a_O は酸素の活量、 P_{O_2} は酸素分圧 (Pa)、 P^0 は標準圧力 (Pa) である。このことから、平衡状態の酸素の活量および分圧は、金属溶媒の種類に依存しない。

一方、Al脱酸反応は次のように表される。

$$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3(s) \dots\dots\dots (4)$$

さらに上記の式は次の二つの式に分けることができる。

$$2[Al] + \frac{3}{2}O_2(g) = Al_2O_3(s) \dots\dots\dots (5)$$

$$3[O] = \frac{3}{2}O_2(g) \dots\dots\dots (6)$$

式 (5) のギブスエネルギー変化は、Al₂O₃生成のギブスエネルギー ($\Delta G_{f, Al_2O_3}^\circ$) に等しくなり、式 (6) のギブスエネルギー変化はゼロであるため、平衡定数 $K_{Al_2O_3}$ は次のように表せる。

$$\begin{aligned} \ln K_{Al_2O_3} &= -\frac{\Delta G_{f, Al_2O_3}^\circ}{RT} \\ &= \ln a_{Al_2O_3} - 2 \ln \gamma_{Al} - 3 \ln \gamma_O - 2 \ln X_{Al} - 3 \ln X_O \\ &= -2 \ln \gamma_{Al} - 3 \ln \gamma_O - 2 \ln X_{Al} - 3 \ln X_O \\ (\because a_{Al_2O_3} &= 1) \end{aligned} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 a_i , γ_i および 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。前述のように、脱酸生成物は試料 26 を除いて純粋な固体 Al₂O₃ であるため、Al₂O₃ の活量は 1 とみなせる。

続いて、Fe-Co-Al-O の 4 成分系における混合の過剰ギブスエネルギー変化 (ΔG_M^{ex}) は、Redlich-Kister 型多項式を用いて式 (8) のように表せる。

$$\begin{aligned} \Delta G_M^{ex} &= X_{Fe} X_{Co} {}^0\Omega_{Fe-Co} + X_{Fe} X_{Co} {}^1\Omega_{Fe-Co} (X_{Fe} - X_{Co}) \\ &\quad + X_{Fe} X_{Co} {}^2\Omega_{Fe-Co} (X_{Fe} - X_{Co})^2 \\ &\quad + X_{Fe} X_{Al} {}^0\Omega_{Fe-Al} + X_{Fe} X_{Al} {}^1\Omega_{Fe-Al} (X_{Fe} - X_{Al}) \\ &\quad + X_{Fe} X_O {}^0\Omega_{Fe-O} + X_{Fe} X_O {}^1\Omega_{Fe-O} (X_{Fe} - X_O) \\ &\quad + X_{Co} X_{Al} {}^0\Omega_{Co-Al} + X_{Co} X_{Al} {}^1\Omega_{Co-Al} (X_{Co} - X_{Al}) \\ &\quad + X_{Co} X_O {}^0\Omega_{Co-O} + X_{Co} X_O {}^1\Omega_{Co-O} (X_{Co} - X_O) \\ &\quad + X_{Al} X_O {}^0\Omega_{Al-O} \end{aligned} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 X_i は成分 i のモル分率であり、 ${}^n\Omega_{ij}$ は成分 i-j 間の n 次の二元系相互作用パラメーターである。このことから、Co, Al および O の部分モル過剰ギブスエネルギーは次のように表せる。

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}_{\text{Co}}^{\text{ex}} &= RT \ln \gamma_{\text{Co}} \\
 &= \Delta G^{\text{ex}} + (1 - X_{\text{Co}}) \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{Co}}} - X_{\text{Al}} \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{Al}}} - X_{\text{O}} \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{O}}} \\
 &= X_{\text{Fe}} (1 - X_{\text{Co}})^0 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} + 2X_{\text{Co}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Co}}) (-X_{\text{Fe}} - X_{\text{Co}} - 5X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} + 5X_{\text{Co}}^2)^2 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad - X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}}^0 \Omega_{\text{Fe-Al}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Al}})^1 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &\quad - X_{\text{Fe}}X_{\text{O}}^0 \Omega_{\text{Fe-O}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{O}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{O}})^1 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Al}} (1 - X_{\text{Co}})^0 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad - X_{\text{Al}} (X_{\text{Al}} - 2X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Co}}X_{\text{Al}} + 2X_{\text{Co}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{O}} (1 - X_{\text{Co}})^0 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad - X_{\text{O}} (X_{\text{O}} - 2X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Co}}X_{\text{O}} + 2X_{\text{Co}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad - X_{\text{Al}}X_{\text{O}}^0 \Omega_{\text{Al-O}} \\
 &\quad \dots \dots \dots (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}_{\text{Al}}^{\text{ex}} &= RT \ln \gamma_{\text{Al}} \\
 &= \Delta G^{\text{ex}} - X_{\text{Co}} \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{Co}}} + (1 - X_{\text{Al}}) \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{Al}}} - X_{\text{O}} \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{O}}} \\
 &= -X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}^0 \Omega_{\text{Fe-Co}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Co}})^1 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad - 3X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} (X_{\text{Fe}}^2 - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} + X_{\text{Co}}^2)^2 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (1 - X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{Al}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 2X_{\text{Al}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &\quad - X_{\text{Fe}}X_{\text{O}}^0 \Omega_{\text{Fe-O}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{O}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{O}})^1 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (1 - X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Al}} - 2X_{\text{Co}}X_{\text{Al}} + 2X_{\text{Al}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad - X_{\text{Co}}X_{\text{O}}^0 \Omega_{\text{Co-O}} - 2X_{\text{Co}}X_{\text{O}} (X_{\text{Co}} - X_{\text{O}})^1 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad + X_{\text{O}} (1 - X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Al-O}} \\
 &\quad \dots \dots \dots (10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}_{\text{O}}^{\text{ex}} &= RT \ln \gamma_{\text{O}} \\
 &= \Delta G^{\text{ex}} - X_{\text{Co}} \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{Co}}} - X_{\text{Al}} \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{Al}}} + (1 - X_{\text{O}}) \frac{\partial \Delta G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{O}}} \\
 &= -X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}^0 \Omega_{\text{Fe-Co}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Co}})^1 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad - 3X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} (X_{\text{Fe}}^2 - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} + X_{\text{Co}}^2)^2 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad - X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}}^0 \Omega_{\text{Fe-Al}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Al}})^1 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (1 - X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{O}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{O}} + 2X_{\text{O}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &\quad - X_{\text{Co}}X_{\text{Al}}^0 \Omega_{\text{Co-Al}} - 2X_{\text{Co}}X_{\text{Al}} (X_{\text{Co}} - X_{\text{Al}})^1 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (1 - X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (X_{\text{Co}} - 2X_{\text{O}} - 2X_{\text{Co}}X_{\text{O}} + 2X_{\text{O}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Al}} (1 - X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Al-O}} \\
 &\quad \dots \dots \dots (11)
 \end{aligned}$$

最後に、式 (10) と式 (11) を式 (7) に代入することで、次式のような Al_2O_3 と平衡状態にある溶融 Fe-Co 合金の Al 脱酸の数値解析の基本式を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 &-5X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}^0 \Omega_{\text{Fe-Co}} - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Co}})^1 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &-15X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} (X_{\text{Fe}}^2 - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} + X_{\text{Co}}^2)^2 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (2 - 5X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &\quad + 2X_{\text{Fe}} (X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{Al}} - 5X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 5X_{\text{Al}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (3 - 5X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Fe}} (3X_{\text{Fe}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (2 - 5X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad + 2X_{\text{Co}} (X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Al}} - 5X_{\text{Co}}X_{\text{Al}} + 5X_{\text{Al}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (3 - 5X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad + X_{\text{Co}} (3X_{\text{Co}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Co}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 &\quad + (3X_{\text{Al}} + 2X_{\text{O}} - 5X_{\text{Al}}X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Al-O}} \\
 &\quad + 2RT \ln X_{\text{Al}} + 3RT \ln X_{\text{O}} - \Delta G_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ = 0 \\
 &\quad \dots \dots \dots (12)
 \end{aligned}$$

Table 2 に利用可能な二元系相互作用パラメーターの文献値をまとめた。一方、 Al_2O_3 生成のギブスエネルギーは NIST-JANAF Thermochemical Tables の値を用いた。ここで、上記の式をさらに式変形することで、既知の二元系相互作用パラメーターが式の左辺に、未知の二元系相互作用パラメーターが式の右辺となるような次の関係を得ることができる。

Table 2. List of binary interaction parameters used in this study.

	Value [J/mol]	Reference	
Fe-Co	$\Omega_{\text{Fe-Co}}^0$	9939 - 3.29 T	
	$\Omega_{\text{Fe-Co}}^1$	1713 - 0.91 T	22)
	$\Omega_{\text{Fe-Co}}^2$	-1271	
Fe-O	$\Omega_{\text{Fe-O}}^0$	-41500 + 142.4 T	10)
	$\Omega_{\text{Fe-O}}^1$	298300 - 117.8 T	
Fe-Al	$\Omega_{\text{Fe-Al}}^0$	-275700 + 106.9 T	10)
	$\Omega_{\text{Fe-Al}}^1$	79940 - 35.85 T	
Co-O	$\Omega_{\text{Co-O}}^0$	-92260 + 10.35 T	18)
	$\Omega_{\text{Co-O}}^1$	30750 - 3.45 T	
Co-Al	$\Omega_{\text{Co-Al}}^0$	-387360	Present Study
	$\Omega_{\text{Co-Al}}^1$	309420	
Al-O	$\Omega_{\text{Al-O}}^0$	856300 - 1497 T	10)
	$\Delta G_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$	-1682300 + 324.15 T	23)

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{Co(Al)}} &= [5X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}{}^0\Omega_{\text{Fe-Co}} + 10X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{Co}}){}^1\Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &+ 15X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}(X_{\text{Fe}}^2 - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}} + X_{\text{Co}}^2) {}^2\Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 &- X_{\text{Fe}}(2 - 5X_{\text{Al}}) {}^0\Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &- 2X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{Al}} - 5X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 5X_{\text{Al}}^2) {}^1\Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 &- X_{\text{Fe}}(3 - 5X_{\text{O}}) {}^0\Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &- X_{\text{Fe}}(3X_{\text{Fe}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Fe}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2) {}^1\Omega_{\text{Fe-O}} \\
 &- X_{\text{Co}}(3 - 5X_{\text{O}}) {}^0\Omega_{\text{Co-O}} \\
 &- X_{\text{Co}}(3X_{\text{Co}} - 6X_{\text{O}} - 10X_{\text{Co}}X_{\text{O}} + 10X_{\text{O}}^2) {}^1\Omega_{\text{Co-O}} \\
 &- (3X_{\text{Al}} + 2X_{\text{O}} - 5X_{\text{Al}}X_{\text{O}}) {}^0\Omega_{\text{Al-O}} \\
 &- 2RT \ln X_{\text{Al}} - 3RT \ln X_{\text{O}} + \Delta G_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ / X_{\text{Co}}(2 - 5X_{\text{Al}}) \\
 &= {}^0\Omega_{\text{Co-Al}} + \frac{2(X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Al}} - 5X_{\text{Co}}X_{\text{Al}} + 5X_{\text{Al}}^2)}{2 - 5X_{\text{Al}}} {}^1\Omega_{\text{Co-Al}}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

$Y_{\text{Co(Al)}}$ を縦軸, $2(X_{\text{Co}} - 2X_{\text{Al}} - 5X_{\text{Co}}X_{\text{Al}} + 5X_{\text{Al}}^2)/(2 - 5X_{\text{Al}})$ を横軸にとし, 本実験データを代入することで, 未知の二元系相互作用パラメータ ${}^0\Omega_{\text{Co-Al}}$ と ${}^1\Omega_{\text{Co-Al}}$ は, それぞれ回帰直線の切片と傾きから求めることができる。1873 Kにおける回帰直線をFig.2に示し, 次の値が得られた。

$${}^0\Omega_{\text{Co-Al}} = -387360 \text{ [J/mol]} \tag{14}$$

$${}^1\Omega_{\text{Co-Al}} = 309420 \text{ [J/mol]} \tag{15}$$

これらの値を用いることで, Al_2O_3 と平衡状態にある溶融Fe-Co合金および純CoのAl脱酸平衡を表すことができる。予測される1873 Kにおける溶融Fe-Co合金中のAl-O平衡関係を, 本実験データと共にFig.3に示す。また, 本研究で得られた溶融Fe-Co合金におけるAlのみかけの脱酸平衡

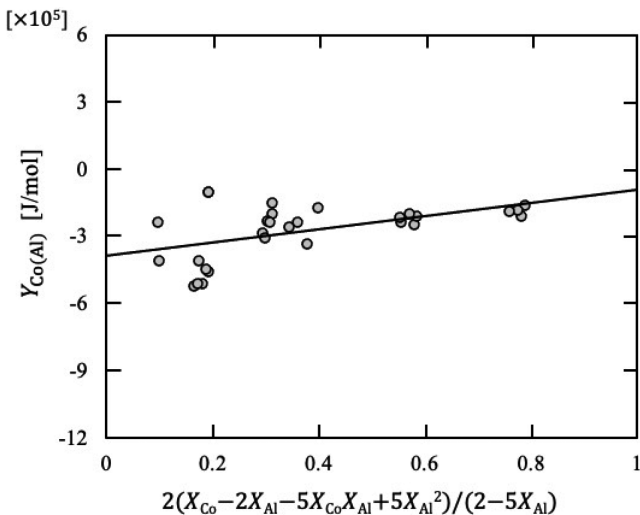


Fig. 2. Determination of ${}^0\Omega_{\text{Co-Al}}$ and ${}^1\Omega_{\text{Co-Al}}$ from the experimental values at 1873 K.

積を, 本実験データと共にFig.4に示す。Fig.3より, 合金中のCo濃度の増加に伴ってAl脱酸力は減少するが, 40~60 mass%Co周辺でピークに達した後は, Co濃度の増加に伴いAl脱酸力も増加することがわかった。さらに, Alの脱酸効率, 約0.5 mass%Alの高Al濃度で低効率となり, 約0.1 mass%AlのAl濃度で大幅に増加することがわかった。しかしながら, Al濃度をさらに約0.02 mass%Alまで低減させることは, 脱酸にほとんど影響を及ぼさないことがわかった。これらの結果から, Fe-30 mass%CoからFe-80 mass%Coの場合, 単純なAl脱酸では酸素濃度を十分に下げることができず, 複合脱酸が必要になることが示唆された。

加えて, 導出された二元系相互作用パラメータ ${}^0\Omega_{\text{Co-Al}}$ と ${}^1\Omega_{\text{Co-Al}}$ を用い, 式(12)に $X_{\text{Fe}}=0$ を代入して, 純粋な溶融CoにおけるAl-O平衡関係を計算し, Ishiharaらによって報告された1873 Kにおける値と比較したものをFig.5に示す¹²⁾。この結果より本研究の数値評価で得られた二元系相互作用パラメータを使用して, 純粋な溶融CoのAl脱酸平衡も正確に求められることがわかった。したがって, 本研究結果によって, 溶融Fe-Co合金と純CoのAl脱酸平衡を高精度で定量的に表すことができるとわかった。このことは, 高品質のFe-Co合金ベースの磁性および構造材料の製品において非常に重要である。

3・3 CoO・Al₂O₃との平衡時のAl脱酸

前章で述べたように, 溶融Fe-Co合金と平衡状態にある酸化物相はほとんど全ての試料において Al_2O_3 であることがわかった。しかしながら, 80 mass%Coの試料26の場合, 平衡相として $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が生成されることがわかった。金属とるつぼの界面のSEM-EDSマッピングをFig.6に示す。ポイント分析により, AlとCoのモル比はおおよそ2:1になることがわかり, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の生成が確認された。この場合, Al_2O_3 の代わりに $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が生成されるため, 平衡脱酸反応は次の式に変化する。



また, 上記の式の平衡定数 $K_{\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ は次のように表すことができる。ここで, $\Delta G_{f, \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$ は $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成のギブスエネルギー変化である。生成された酸化物へのFeOの溶解は, SEM-EDSポイント分析から無視できることがわかったため, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の活量は1とみなすことができる。

$$\begin{aligned}
 \ln K_{\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} &= -\frac{\Delta G_{f, \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ}{RT} \\
 &= \ln a_{\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} - \ln \gamma_{\text{Co}} - 2 \ln \gamma_{\text{Al}} - 4 \ln \gamma_{\text{O}} - \ln X_{\text{Co}} - 2 \ln X_{\text{Al}} \\
 &\quad - 4 \ln X_{\text{O}} \\
 &= -\ln \gamma_{\text{Co}} - 2 \ln \gamma_{\text{Al}} - 4 \ln \gamma_{\text{O}} - \ln X_{\text{Co}} - 2 \ln X_{\text{Al}} - 4 \ln X_{\text{O}} \\
 &\quad (\because a_{\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = 1)
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

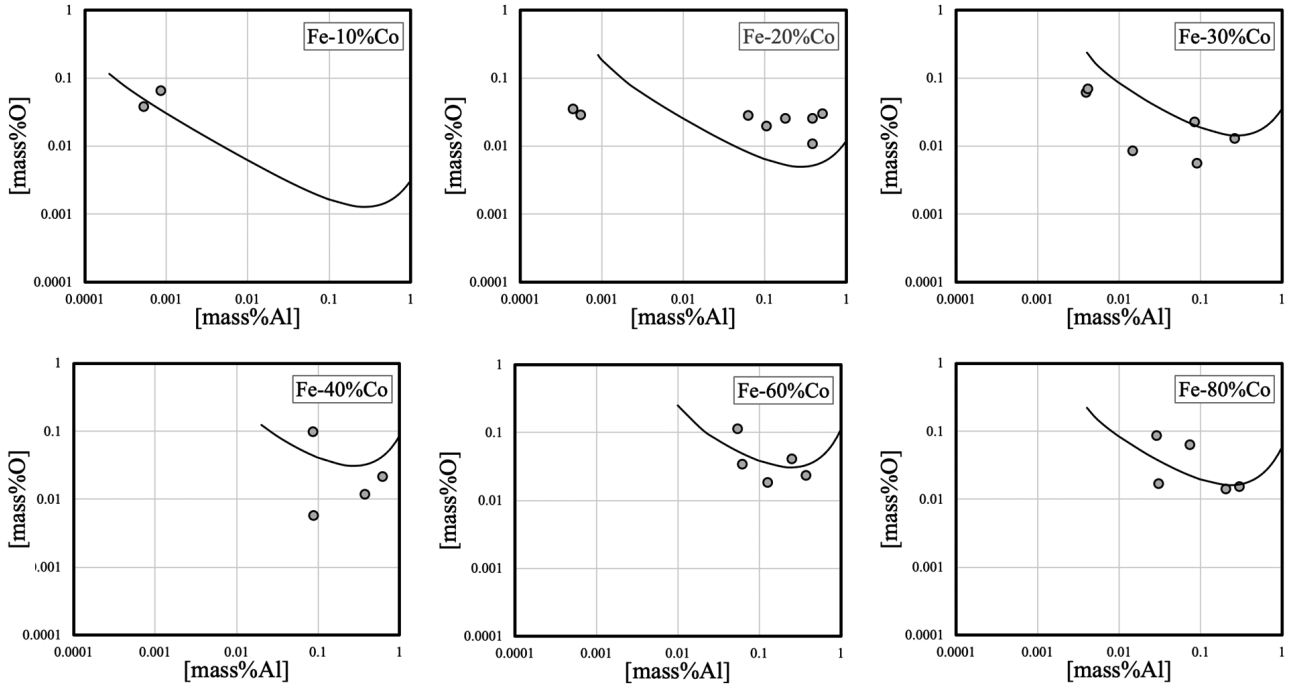


Fig. 3. Al-O equilibrium relationship in Al-deoxidized molten Fe-Co alloy at 1873 K.

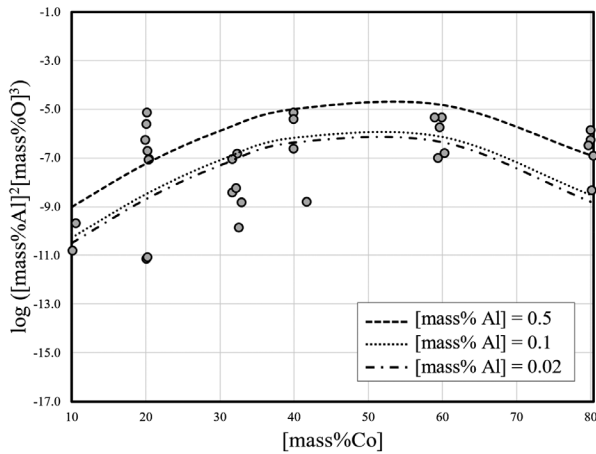


Fig. 4. Relationship between Co concentration and Al-O solubility product at 1873 K.

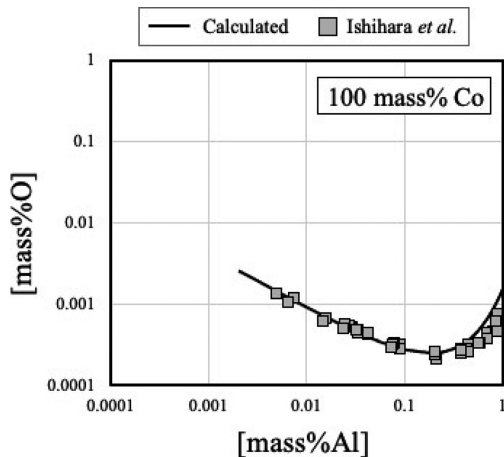


Fig. 5. Al-O equilibrium relationship in pure liquid cobalt metal at 1873 K.

前述した同じ評価方法で、式 (9)、(10) および (11) を上記の式に代入すると次の関係が得られる。

$$\begin{aligned}
 & X_{\text{Fe}}(1-7X_{\text{Fe}})^0 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 & + X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}}-2X_{\text{Co}}-14X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}+14X_{\text{Co}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 & + X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}}^2+3X_{\text{Co}}^2-4X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}-21X_{\text{Fe}}^2X_{\text{Co}} \\
 & \quad + 42X_{\text{Fe}}X_{\text{Co}}^2-21X_{\text{Co}}^3)^2 \Omega_{\text{Fe-Co}} \\
 & + X_{\text{Fe}}(2-7X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 & + 2X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}}-2X_{\text{Al}}-7X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}}+7X_{\text{Al}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-Al}} \\
 & + X_{\text{Fe}}(4-7X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 & + 2X_{\text{Fe}}(2X_{\text{Fe}}-4X_{\text{O}}-7X_{\text{Fe}}X_{\text{O}}+7X_{\text{O}}^2)^1 \Omega_{\text{Fe-O}} \\
 & + (2X_{\text{Co}}+X_{\text{Al}}-7X_{\text{Co}}X_{\text{Al}})^0 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 & + (2X_{\text{Co}}^2-X_{\text{Al}}^2-2X_{\text{Co}}X_{\text{Al}}-14X_{\text{Co}}^2X_{\text{Al}}+14X_{\text{Co}}X_{\text{Al}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-Al}} \\
 & + (4X_{\text{Co}}+X_{\text{O}}-7X_{\text{Co}}X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 & + (4X_{\text{Co}}^2-X_{\text{O}}^2-6X_{\text{Co}}X_{\text{O}}-14X_{\text{Co}}^2X_{\text{O}}+14X_{\text{Co}}X_{\text{O}}^2)^1 \Omega_{\text{Co-O}} \\
 & + (4X_{\text{Al}}+2X_{\text{O}}-7X_{\text{Al}}X_{\text{O}})^0 \Omega_{\text{Al-O}} \\
 & + RT \ln X_{\text{Co}} + 2RT \ln X_{\text{Al}} + 4RT \ln X_{\text{O}} - \Delta G_{f, \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^\circ = 0
 \end{aligned} \tag{18}$$

上記の式は、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と平衡状態にある溶融Fe-Co合金のAl脱酸の数値解析の基本式である。さらに、Fe-80 mass%Co合金におけるAl脱酸実験の実験結果を用いることで、1873 Kで Al_2O_3 と $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が共存する臨界点を推定することができる。Table 1に示すように、試料27の平衡相は Al_2O_3 であるが、試料26の平衡相は $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であるため、臨界点は $0.029 < [\text{mass\% Al}] < 0.031$ かつ 0.017

$< [\text{mass}\% \text{O}] < 0.086$ の範囲にある必要がある。したがって、式 (18) を用いると、この範囲を満たす $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成のギブスエネルギー変化は $-1268 \sim -1269 \text{ kJ/mol}$ になる。Aleksandrov and Dashevskii と Hino らが報告した値を組み合わせることによって、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成のギブスエネルギーは -1203 kJ/mol と見積もることができるが、これは実験によって得られた値とほぼ一致する^{2,10)}。

溶融 Fe-Co 合金の Al 脱酸の基本方程式、式 (12) および (18) から、1873 K で Al_2O_3 および $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と平衡状態にある Al-O 関係を Fig.7 に示すように推定できる。 Al_2O_3 と $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が共存する臨界点は、合金中の Co 濃度が 40~60 mas% 程度になるまで増加するにつれて、より高い Al 含有量にシフトすることがわかった。さらに、Fig.5 に示す Al_2O_3 飽和条件下での Ishihara らの実験結果は、純粋な溶

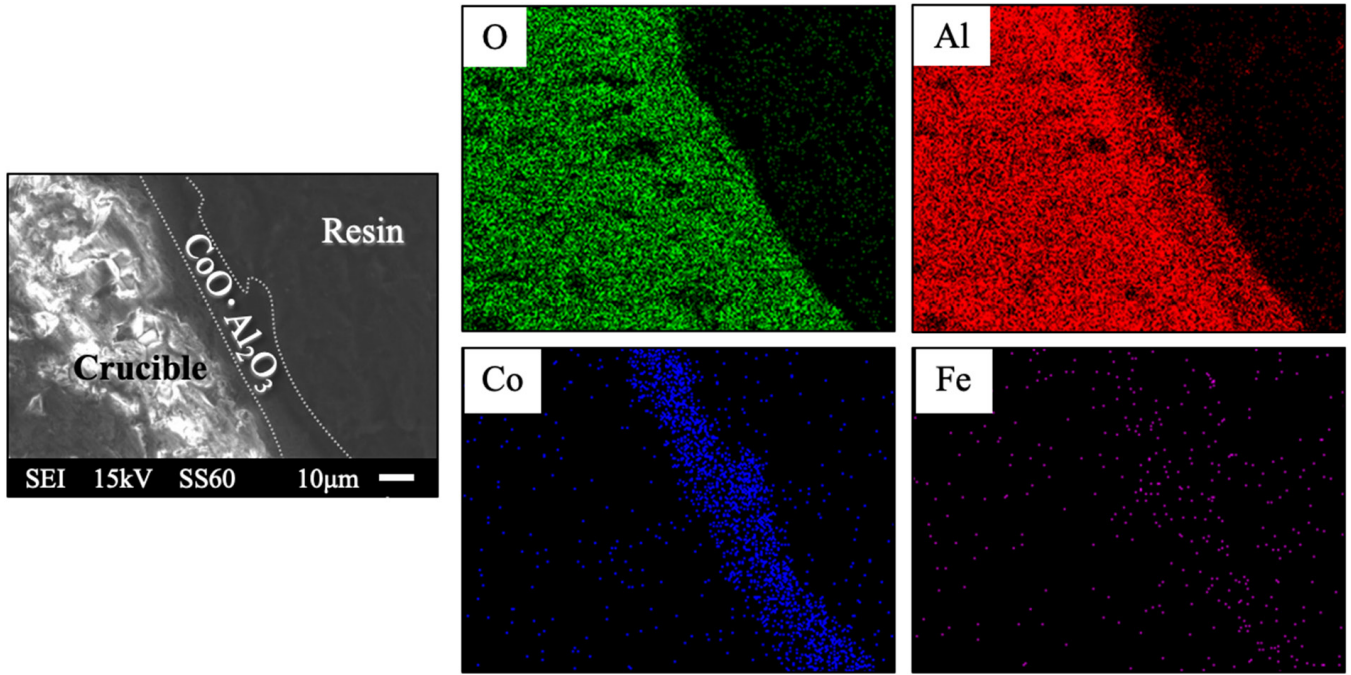


Fig. 6. Elemental mapping of the metal and crucible interface indicating the formation of cobalt aluminate ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). (Online version in color.)

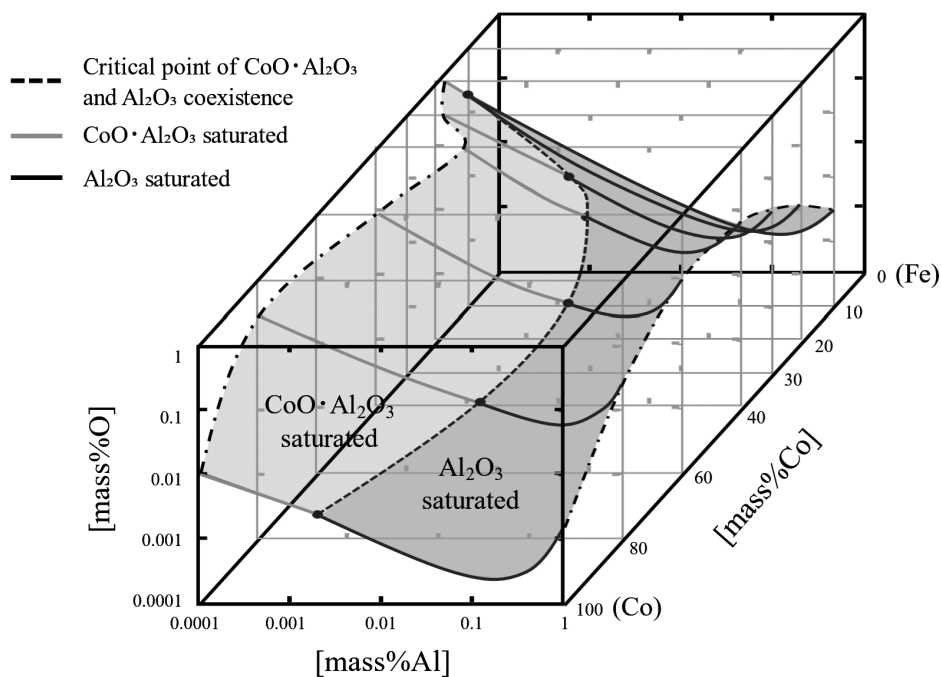


Fig. 7. Al-O relationship in molten Fe-Co alloy saturated with Al_2O_3 or $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ at 1873 K.

融Coの計算された臨界点の位置とよく一致し、今回の評価精度が有効であることが確認されている¹²⁾。また、約10 mass%Coの組成をもつマルエージング鋼の場合、酸素濃度を約13 ppmまで十分に低下できることがわかった。これは、欠陥のない構造材料を製造する上で非常に重要である。

4. 結論

本研究では、1873 Kにおける熔融Fe-Co合金と純CoのAl脱酸平衡を調査した。本研究結果およびDarkenの2次式とRedlich-Kister型多項式に基づいて導出された二元系相互作用パラメーターを使用して、Al-O平衡関係を定量的に表した。また、Fe-80 mass%Co試料の実験データを用いて、 Al_2O_3 と $CoO \cdot Al_2O_3$ が共存する臨界点を求め、 $CoO \cdot Al_2O_3$ のギブスエネルギーを推定した。典型的なマルエージング鋼の組成であるFe-10 mass%Co合金では、酸素含有量は十分に低減できることがわかった。しかしながら、Co濃度が高い合金 (Co濃度が40~60 mass%) の場合、単純なAl脱酸では酸素濃度を十分に低減することができないため、複雑な脱酸が必要となる場合がある。最後に、 Al_2O_3 と $CoO \cdot Al_2O_3$ が共存する臨界Al濃度および臨界O濃度は、約60 mass%Coで最大となることがわかった。

文 献

- 1) A.A.Couto and P.I.Ferreira: *J. Mater. Eng.*, **11**(1989), 31. <https://doi.org/10.1007/BF02833751>
- 2) A.A.Aleksandrov and V.Ya.Dashevskii: *Russ. Metall.*, **2014**(2014), 185. <https://doi.org/10.1134/S0036029514030045>
- 3) J.Katsuki and T.Yamauchi: *CAMP-ISIJ*, **7**(1994), 1076.
- 4) S.-W.Cho and H.Suito: *Steel Res.*, **66**(1995), 237. <https://doi.org/10.1002/srin.199501118>
- 5) G.Li, R.Inoue and H.Suito: *Steel Res.*, **67**(1996), 528. <https://doi.org/10.1002/srin.199605532>
- 6) F.Ishii, S.Ban-ya and M.Hino: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 25. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.25>
- 7) H.Fujiwara, A.Hattori and E.Ichise: *Tetsu-to-Hagané*, **85**(1999), 201. (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.85.3_201
- 8) S.-B.Lee, S.-M.Jung, H.-G.Lee and C.-H.Rhee: *ISIJ Int.*, **42**(2002), 679. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.679>
- 9) H.Ohta and H.Suito: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1301. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1301>
- 10) A.Hayashi, T.Uenishi, H.Kandori, T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1533. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.1533>
- 11) H.Fukaya, K.Kajikawa, A.Malfliet, B.Blanpain and M.Guo: *Metall. Mater. Trans. B.*, **49**(2018), 2389. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1336-2>
- 12) I.Ishihara, K.Takahashi, M.Kawaguchi, F.Ishii and M.Hino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61**(1997), 1064. https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.61.10_1064
- 13) L.S.Darken: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**(1967), 80.
- 14) M.Hillert and L.-I.Staffanson: *Acta Chem. Scand.*, **24**(1970), 3618. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.24-3618>
- 15) N.Saunders and A.P.Miodownik: *Calphad, A Comprehensive Guide*, ed. by R.W.Cahn, Pergamon, Oxford, UK, (1998), 91.
- 16) T.Miki, F.Ishii and M.Hino: *Mater. Trans.*, **44**(2003), 1817. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1817>
- 17) T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 1800. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1800>
- 18) T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 1848. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.1848>
- 19) W.-Y.Cha, T.Nagasaka, T.Miki, Y.Sasaki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 996. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.46.996>
- 20) T.Miki, K.Tsujita, S.Ban-ya and M.Hino: *Calphad*, **30**(2006), 449. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.07.001>
- 21) H.Okamoto: *J. Phase Equilib. Diffus.*, **29**(2008), 383. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9345-5>
- 22) J.Wang, X.-G.Lu, N.Zhu and W.Zheng: *Calphad*, **58**(2017), 82. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.06.001>
- 23) NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., ed. by M.W.Chase, American Institute of Physics, Woodbury, NY, (1998), 154.