



Experimental Measurements and Numerical Analysis of Al Deoxidation Equilibrium of Molten Fe–Cr–Ni Alloy

Hiroshi FUKAYA^{1)*}, Seika NAKAJIMA²⁾, Jonah GAMUTAN³⁾, Shigeru SUZUKI¹⁾, Koji KAJIKAWA¹⁾, Ken SAITO⁴⁾ and Takahiro MIKI³⁾

1) Muroran Research Laboratory, Japan Steel Works M&E, Inc.

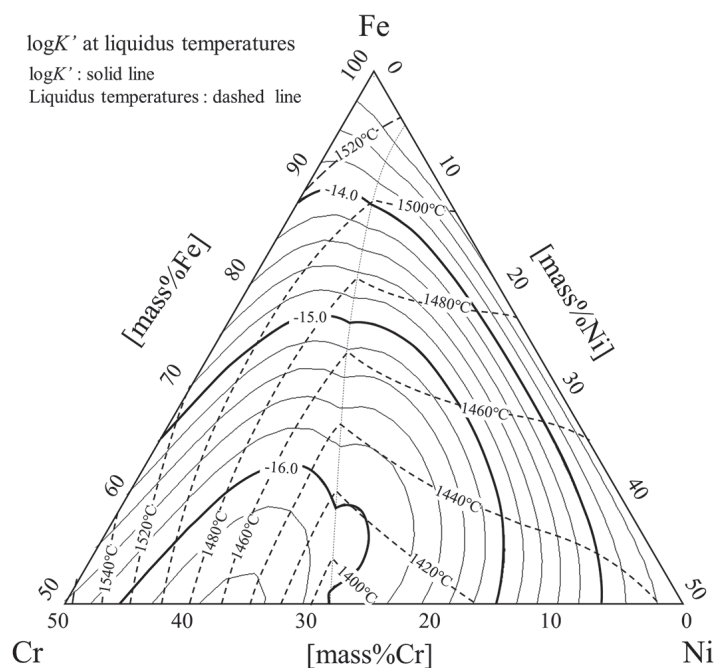
2) Formerly Graduate Student, Tohoku University

3) Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University

4) JSW Joint Research Division, Graduate School of Engineering, Tohoku University

Abstract: The aluminum deoxidation equilibrium in molten Fe-10 to 40 mass%Cr-8 mass%Ni and Fe-18 mass%Cr-8 to 30 mass%Ni alloys was experimentally determined at 1 873 K and 1 773 K to obtain the thermodynamic parameters at both temperatures, corresponding to the refining and casting processes, respectively. Thermodynamic analysis on Al deoxidation was carried out based on the sub-regular solution model using a Redlich–Kister type polynomial. Fe–Al, Ni–Al, Cr–Al and Fe–Cr–Ni interaction parameters were obtained from experimental results and a thermodynamic assessment. Using these parameters, the Al deoxidation equilibrium over the complete composition range of the Fe–Ni alloy and in more than 50 mass%Fe of the Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys can be calculated for the temperature ranges of both of the refining and casting processes.

Keywords: quadratic formalism; thermodynamics; activity; excess free Gibbs energy; Redlich–Kister polynomial; aluminum deoxidation equilibrium; Fe–Cr–Ni alloy; sub-regular solution model: inclusion.



Received on Nov. 30, 2021; Accepted on Jan. 18, 2022; originally published in ISIJ Int., Vol.61, 2021, No.9, pp.2331-2339

* Corresponding author. E-mail: hiroshi_fukaya@jsw.co.jp, Address: Japan Steel Works M&E, Inc., 4 Chatsumachi Muroran Hokkaido 051-8505



© 2022 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/).

熔融 Fe-Cr-Ni 合金における Al 脱酸平衡の実験的測定と数値解析

深谷 宏^{1)*}・中嶋 成佳²⁾・Jonah Gamutan³⁾・鈴木 茂¹⁾・梶川 耕司¹⁾・斉藤 研⁴⁾・三木 貴博³⁾

Experimental Measurements and Numerical Analysis of Al Deoxidation Equilibrium of Molten Fe-Cr-Ni Alloy

Hiroshi FUKAYA, Seika NAKAJIMA, Jonah GAMUTAN, Shigeru SUZUKI, Koji KAJIKAWA, Ken SAITO and Takahiro MIKI

1. 緒言

Fe-Cr-Ni 合金は最も広く利用されている合金の一つであり、その優れた特性を生かしてステンレス鋼、低温鋼、工具鋼、耐熱鋼など幅広い用途に使用されている。

高品質の鋼を製造する上で脱酸による酸素濃度の制御は非常に重要であり、Alはその高い酸素親和力から脱酸材として広く用いられている。そのため、Fe-Ni合金およびFe-Cr合金のAl脱酸平衡については多くの報告がある。

Fe-Cr合金のAl脱酸平衡については以下の研究が報告されている。Kishiら¹⁾はFe-20 mass%Cr (1873 K)、Ohta and Suito²⁾はFe-8, 20, 40 mass%Cr (1873 K)、Leeら³⁾は浮遊炉を用いてFe-16 mass%Ni (1923 K)、Ogasawara and Miki⁴⁾はAl₂O₃坩堝を用いてFe-10, 20, 30, 40 mass%Cr (1873, 1823 および 1973 K) でのAl脱酸平衡を測定した。

Fe-Ni合金のAl脱酸平衡については以下の研究が報告されている。Katsuki and Yamauchi⁵⁾はFe-36 mass%Ni (1873 K)、Cho and Suito⁶⁾はFe-30, 50, 70 mass%Ni (1873 K)、Liら⁷⁾はムライト坩堝を用いてFe-36 mass%Ni (1873 K)、Ishiiら⁸⁾はFe-50, 60, 70, 80, 90 mass%Ni (1873, 1923 および 1973 K) と純Niで (1823 から 1973 K)、Fujiwaraら⁹⁾はFe-36 mass%Ni (1973 K)、Leeら¹⁰⁾は浮遊炉を用いてFe-36 mass%Ni (1773 K)、Ohta and Suito²⁾はFe-10, 20, 40, 60 mass%Ni (1873 K)、Hayashiら¹¹⁾はFe-20, 40 mass%Ni (1873, 1923 および 1973 K)、そしてFukayaら¹²⁾はFe-36, 46 mass%Ni (1773 および 1873 K) でのAl脱酸平衡を測定した。

しかしながら、Fe-Cr-Ni合金のAl脱酸平衡については、Fe-Cr-Ni合金の重要性にも関わらず、Ohta and Suito²⁾によ

る報告しかない。彼らは、CaO-Al₂O₃スラグと平衡させて1873 KにおけるFe-18 mass%Cr-8 mass%Ni合金でのAl脱酸平衡を調査した。確かにFe-18 mass%Cr-8 mass%Niは最も代表的なFe-Cr-Ni合金であるものの、Fe-Cr-Ni合金の幅広い実用合金組成に有効な熱力学パラメータを得るには十分とは言えない。さらに、従来の脱酸平衡研究の多くは製鋼精錬プロセスでの脱酸反応の計算あるいは予測を意図しているため、1873 Kかそれ以上の温度で実施されている。しかしながら、鑄造プロセスの凝固過程で冷却と共に生成するような二次介在物を制御するには、液相線温度付近での熱力学的情報が必要不可欠であり、このことはベアリング鋼や高機能性箔材料などの超高纯净鋼への要求の高度化に伴ってより重要な課題になってきている。

本研究では、Fe-Cr-Ni合金について精錬温度と鑄造温度におけるAl脱酸平衡を予測または制御するためのAl脱酸平衡の定式化を目的として、Fe-10~40 mass%Cr-8 mass%Ni およびFe-18 mass%Cr-8~30 mass%Ni合金について1773 Kと1873 KでのAl脱酸平衡実験を行った。本研究実験結果と既存の報告値を用いて熱力学的解析を行って定式化に必要な相互作用パラメータを導出した。これによって、Fe-Ni合金については全組成域で、Fe-CrおよびFe-Cr-Ni合金ではFe \geq 50 mass%の組成域で有効であり、精錬と鑄造の両方のプロセス温度でのAl脱酸平衡の計算が可能となった。

2. 実験

本研究では、Fe-10, 18, 30, 40 mass%Cr-8 mass%Ni合金 およびFe-18 mass%Cr-8, 20, 30 mass%Ni合金について、高

原著論文: ISIJ Int., Vol.61 (2021), No.9, pp.2331-2339

2021年11月30日受付 2022年1月18日受理 (Received on Nov. 30, 2021; Accepted on Jan. 18, 2022; originally published in ISIJ Int., Vol.61, 2021, No.9, pp.2331-2339)

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

2) 元東北大学工学研究科大学院生 (Formerly Graduate Student, Tohoku University)

3) 東北大学工学研究科金属フロンティア工学専攻 (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

4) 東北大学工学研究科日本製鋼所共同研究部門 (JSW Joint Research Division, Graduate School of Engineering, Tohoku University)

* Corresponding author. E-mail: hiroshi_fukaya@jsw.co.jp, Address: Japan Steel Works M&E, Inc., 4 Chatsumachi Murooran Hokkaido 051-8505



© 2022 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).

周波誘導加熱炉を用いて1773 Kおよび1873 KでAl脱酸平衡実験を行った。実験方法を以下に示す。試薬等級の電解Fe (純度>99.9%), 電解Ni (純度>99.9%), 電解Cr (純度>99%) を約25 gとなるように配合して実験試料とし、脱酸材には高純度Al (純度>99.99%) または事前に溶製したNi-5 mass%Al合金を用いた。

実験結果の信頼性を向上させるため、本研究ではAl₂O₃ 坩堝を用いて高周波誘導加熱炉による溶解を2回実施した。試薬原料にはAl脱酸平衡での到達平衡酸素濃度を大きく上回る数百ppmの酸素が含まれているため、AlまたはNi-Al合金で脱酸する前にAl₂O₃ 坩堝と金属試料との界面にAl₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体が容易に形成されてしまう。一度Al₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体が形成されると、固溶体中のCr₂O₃ を完全に還元するのは困難である。そのため、本実験では試薬原料の予備還元を目的とした初回溶解を実施し、初回溶解試料の上面および坩堝との界面近傍を削り落として脱酸生成物を除去した後に再溶解することで平衡試料を得た。溶解作業は1回目と2回目で同一である。Fig.1に示すように、合金試料をAl₂O₃ 坩堝 (外径: 21 mm, 内径: 17 mm, 高さ: 100 mm) に装入し、Ar雰囲気中 (1.0 L/min) で高周波誘導加熱炉 (MU-1700D, 積水化学社製) を用いて加熱溶解させた。試料温度の測定には、Fe-Cr-Ni合金の液相線温度を用いて放射率を補正した放射温度計 (FTK-9, Japan Sensor Co., Ltd.) を用いた。合金試料が完全に溶解してから1873 Kで30分保持し、脱酸材 (AlまたはNi-Al合金) を追送パイプから添加し、実験温度 (1773 Kまたは1873 K) で予備実験において平衡到達が確認された20分保持した後に、高周波誘導加熱炉の電源を落として急冷し、平衡試料を得た。

平衡試料の化学成分分析は以下の方法で実施した。平衡試料から引け巣を避けて酸素分析用試料 (0.3~1.0 g) を採取し、不活性ガス溶融赤外線吸光度分析法 (LECO-OHNH836 Element Analyzer) で酸素濃度を測定した。2回溶

解による予備脱酸と高周波誘導加熱によるピンチ効果によって脱酸生成物は除去されていると考えられるため、酸素分析値は溶存酸素として扱った。Cr, NiおよびAl濃度は0.3~1.0 gの分析試料を混酸 (体積比塩酸3:硝酸1) で溶解させ、ICP分析 (ICPS-8100, Shimadzu Corp.) で測定した。Fe濃度はCr, Ni, AlおよびO濃度の残部とした。

3. 実験結果

1873 Kおよび1773 Kでの実験結果として、化学成分分析結果をそれぞれTables 1, 2に示す。前述の通り、酸素分析値は溶存酸素として扱った。また、各実験についてメタル/坩堝界面をSEM-EDSで分析し、その酸化物組成がAl₂O₃ (>98 mass%) であることを確認した。そのため、本研究ではAl₂O₃ の活量を1として扱った。1873 Kおよび1773 KにおけるFe-10~40 mass%Cr-8 mass%Ni合金とFe-18 mass%Cr-8~30 mass%Ni合金のAl-O濃度の関係をFigs.2, 3に示す。ここではOhta and Suito²⁾ (Fe-18 mass%Cr-8 mass%Ni) の報告値を共に示している。なお、Ohta and SuitoはCaO-Al₂O₃ スラッグ $a_{Al_2O_3} = 0.33$) との平衡によってAl₂O₃ 脱酸平衡を測定しているため、Al₂O₃ 活量が1での平衡関

Table 1. Composition of Fe-Cr-Ni alloys at 1873 K.

mass%Cr	mass%Ni	mass%Al	mass%O
9.67	7.76	0.0044	0.0239
9.55	8.04	0.0015	0.0324
9.72	7.87	0.0045	0.0058
9.63	7.94	0.0340	0.0020
9.58	8.23	0.129	0.0012
17.64	7.98	0.0015	0.0184
17.50	7.84	0.0021	0.0268
17.53	7.93	0.0383	0.0023
17.54	8.02	0.102	0.00087
17.55	7.99	0.226	0.0010
16.73	6.27	0.279	0.0014
17.74	20.43	0.0013	0.0372
17.84	20.45	0.0096	0.0084
17.69	20.33	0.047	0.0045
17.85	20.09	0.127	0.0037
17.85	30.41	0.0285	0.0129
17.62	29.99	0.0394	0.0070
18.20	29.03	0.0441	0.0093
18.02	30.35	0.0978	0.0033
29.92	8.15	0.0032	0.0154
29.65	7.93	0.0335	0.0103
29.72	8.11	0.139	0.0054
29.60	7.93	0.171	0.0044
29.69	8.08	0.179	0.0025
39.71	7.88	0.0023	0.0235
40.26	6.82	0.0032	0.0208
40.37	7.08	0.0048	0.0152
40.28	6.59	0.169	0.0018
39.88	6.56	0.249	0.0023

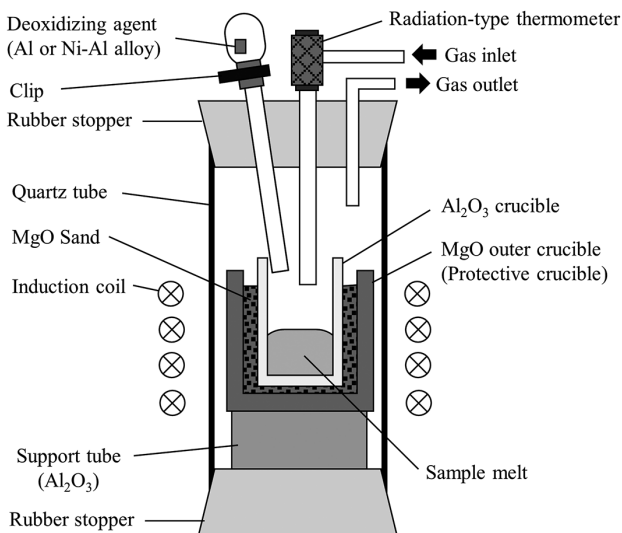


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

係になるように酸素濃度を換算して示している。図中の実線と破線は、それぞれ1873 Kと1773 KにおけるAl脱酸平衡の計算値を示しており、詳細は4章にて述べる。Fe-Cr-8 mass%Ni合金およびFe-18 mass%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、それぞれFigs.4, 5に示す。なお、ここでは Ohta and Suito²⁾によるFe-10 mass%Niでの報告値と、Kishi¹⁾, Ohta and Suito²⁾およびOgasawara and Miki⁴⁾によるFe-20 mass%Crでの報告値を共に示す。Fig.4に示す通り、Fe-Cr-8 mass%Ni合金の $\log K'$ はCr濃度が30 mass%まではCr濃度と共に増加するが、Cr濃度が30 mass%を超えるとCr濃度共に減少した。同様に、Fig.5に示すようにFe-18 mass%Cr-Ni合金における $\log K'$ はNi濃度が20 mass%までは増加し、20 mass%以上では減少した。これらのことは、Fe-Cr-Ni合金のAl脱酸平衡には複雑な濃度依存性があり、単純な線形関係では表現できないことを示している。

Table 2. Composition of Fe-Cr-Ni alloys at 1773 K.

mass%Cr	mass%Ni	mass%Al	mass%O
9.72	7.83	0.0046	0.0032
9.53	7.75	0.0140	0.0024
9.67	7.83	0.0431	0.0010
9.88	8.09	0.0468	0.0010
9.54	7.76	0.0915	0.00084
9.16	7.08	0.1232	0.0011
17.55	7.10	0.00137	0.0122
17.67	7.89	0.0426	0.00066
17.48	8.20	0.0714	0.0011
17.51	7.49	0.131	0.00053
17.56	8.05	0.326	0.00061
17.67	20.24	0.00078	0.0324
17.94	20.21	0.0069	0.0030
17.83	20.29	0.0089	0.0054
17.86	20.26	0.0642	0.0021
17.59	20.10	0.234	0.0020
17.95	30.36	0.0102	0.0072
18.11	30.34	0.0244	0.0046
17.89	30.38	0.0291	0.0056
17.93	30.17	0.0460	0.0046
17.80	30.21	0.0567	0.0022
29.69	7.82	0.00033	0.0233
29.55	8.16	0.134	0.0020
29.53	8.04	0.189	0.0016
29.59	8.18	0.203	0.0014
29.46	7.87	0.248	0.0016
29.45	7.82	0.269	0.0025
29.83	8.19	0.283	0.0022
39.90	7.73	0.0017	0.0165
39.49	7.42	0.0339	0.0023
39.66	8.22	0.179	0.0018
39.72	8.10	0.192	0.00073
39.62	7.88	0.219	0.0013
39.45	7.96	0.291	0.0011

4. 解析

4.1 Al脱酸平衡の熱力学モデル

本研究では、Fe-Cr-Ni合金のAl脱酸平衡を定式化するために、Redlich-Kister型の多項式による準正則溶体モデル^{13,14)}を用いた。この解析方法はMiki and Hino^{15,16)}によってSi脱酸平衡に適用されている。

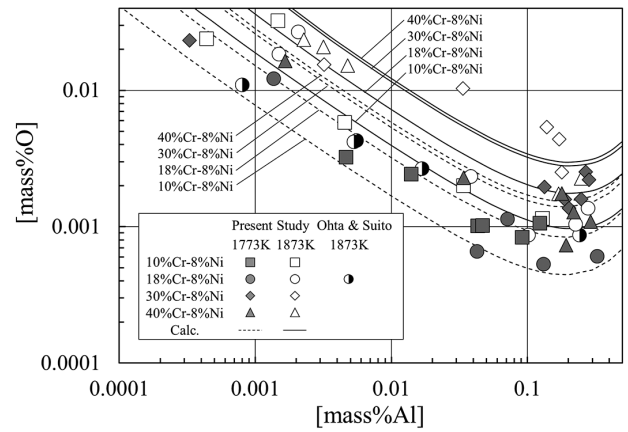


Fig. 2. Experimental results of Fe-10 to 40 mass%Cr-8 mass%Ni alloys.

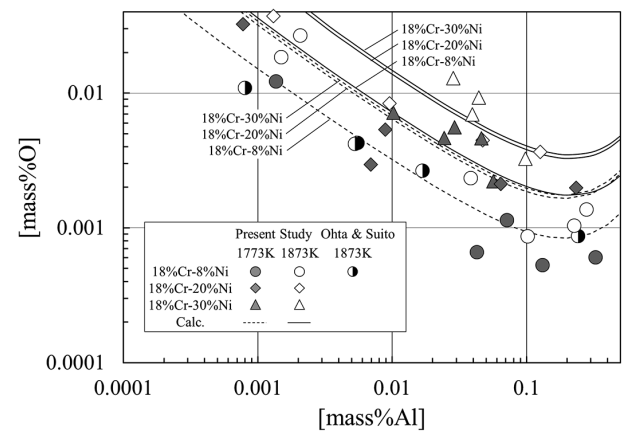


Fig. 3. Experimental results of Fe-18 mass%Cr-8 to 30 mass%Ni alloys.

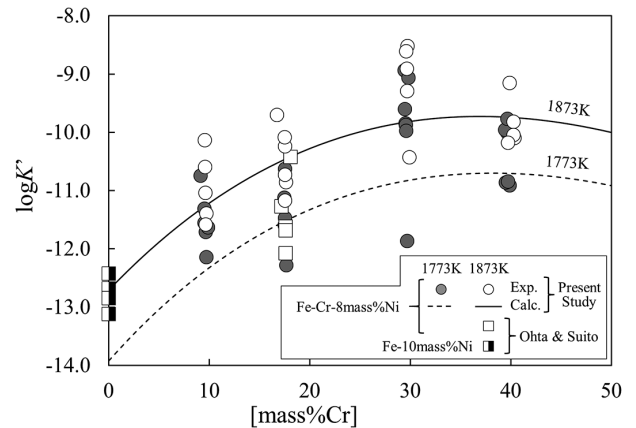


Fig. 4. $\log K'$ of Fe-Cr-8 mass%Ni alloys at 1773 K and 1873 K.

実際の製造現場では、相互作用助/母係数とWagnerの関係式(WIPF)¹⁷⁾が良く利用されているが、WIPFは本質的には無限希薄溶液でしか成立しない。Kangら¹⁸⁾は二次の相互作用助係数を用いて、高Al濃度域まで溶Fe中のAl脱酸平衡を計算したが、広い溶媒組成範囲を持つ高合金鋼への適用は難しい。

酸素と脱酸元素との強い相互作用を表現する熱力学モデルとして、近年では修正擬化学モデル(MQM)を用いてPaekら^{19,20)}によってFe-Al合金の全組成域におけるAl脱酸平衡を表現することが可能になった。しかしながら、三元系以上の多成分系の高合金への適用は未だ十分な検証がなされていない。

一方、準正則溶体モデルは平衡状態図計算に広く用いられている。当研究グループでは、Ti脱酸平衡(Fe系^{21,22)}、Fe-Ni系²³⁾、Fe-CrおよびFe-Cr-Ni系²⁴⁾、Mg脱酸平衡(Fe-Ni系²⁵⁾、Fe-Cr-Ni系²⁶⁾、Al脱酸平衡(Fe-Ni系^{11,12)}について準正則溶体モデルによる解析を実施し、多成分系の高合金に本モデルが適用可能であることを実証している。

準正則溶体モデルによるAl脱酸平衡の定式化を以下に示す。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)のように表される。

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

ここで X_i は成分*i*のモル分率、 Ω_{i-j}^n は成分*i-j*間の*n*次の相互作用パラメータ、 Ω_{ijk}^i は成分*i-j-k*間の三元相互作用パラメータであり、 Y_i は式(2)-(4)によって*i-j-k*三元系で規格化した成分*i*のモル分率である。

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

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

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

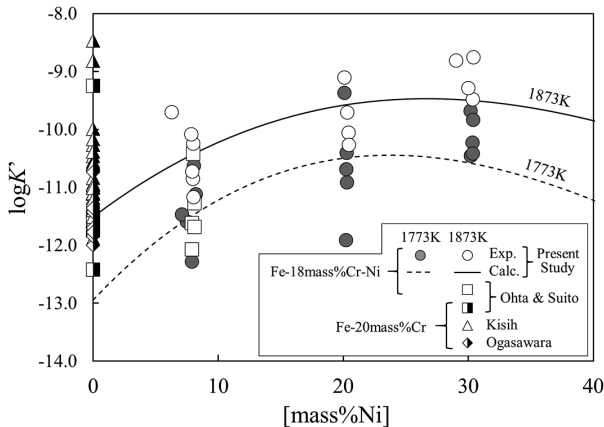


Fig. 5. $\log K'$ of Fe-18mass%Cr-Ni alloys at 1773 K and 1873 K.

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それぞれ式(5)、(6)で表される。

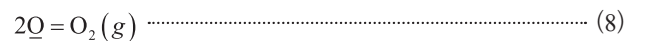
$$RT \ln \gamma_{Al} = \Delta G^{ex} - X_{Cr} \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Cr}} - X_{Ni} \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Ni}} - X_O \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_O} + (1 - X_{Al}) \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Al}} \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_O = \Delta G^{ex} - X_{Cr} \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Cr}} - X_{Ni} \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Ni}} - X_{Al} \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Al}} + (1 - X_O) \frac{\partial \Delta G^{ex}}{\partial X_{Al}} \quad (6)$$

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

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

Miki and Hino^{15,16)}は本モデルを脱酸平衡計算に適用するために、酸素の標準状態として1 atmの酸素ガスと平衡する溶存酸素を定義した。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はゼロとなる(式(9))。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{O_2}}{a_O^2} = 0 \quad (\because P_{O_2} = a_O^2) \quad (9)$$

Al脱酸反応とその自由エネルギー変化は式 (10) で表される。式 (9) より、式 (10) の自由エネルギー変化は Al_2O_3 の標準生成自由エネルギー変化 ($\Delta G_{f,\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$ ¹¹⁾、式 (11) と等しくなり、式 (12) が得られる。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 ($R\ln\gamma_{\text{Al}}$, $R\ln\gamma_{\text{O}}$ 、式 (5), (6)) を式 (12) 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から計算できる。本研究では、この式を元に熱力学解析を実施した。

$$2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 : \Delta G^\circ = RT\ln \frac{a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad \text{..... (10)}$$

$$2\text{Al}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Al}_2\text{O}_3(s) : \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ \quad \text{..... (11)}$$

$$= -1,682,300 + 324.15T^{27}$$

$$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ = RT\ln \frac{a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad \text{..... (12)}$$

$$= RT\ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 + 2RT\ln\gamma_{\text{Al}} + 3RT\ln\gamma_{\text{O}} - RT\ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

4・2 Fe-Ni-Al-O系の再評価

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脱酸平衡が計算可能となったが、このNi-Al間の相互作用パラメータには高Al領域での矛盾がある。Fig.6に、Ni-Al間の相互作用パラメータを用いて計算されるNi-Al二元系における過剰混合自由エネルギー (ΔG^{ex}) を示す。前報のパラメータを使用して計算される ΔG^{ex} は、高Al領域で負から正へと値が変化する。また、状態図分野で広く用いられるAnsaraら²⁸⁾のパラメータからも大きく乖離している。この理由は、前報において、3元相互作用項を考慮せずにFe-Ni合金における $\log K'$ の大きな組成依存性からNi-Al相互作用パラメータを導出したためである。ゆえに、前報のパラメータはFe-Ni系でのAl脱酸平衡計算では問題がなくても、他の成分系に適用する場合には重大なエラーを引き起こす可能性があり、本研究ではFe-Ni合金のAl脱酸平衡について再評価した。

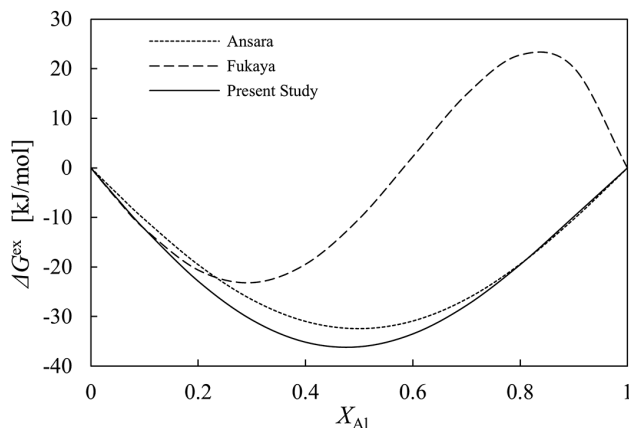


Fig. 6. Excess free energy of the Ni-Al system at 1873 K.

前報¹²⁾では、溶媒間の相互作用 (Fe-Ni²⁹⁾) には状態図分野で一般的に用いられている値を使用した。一方で、溶媒と溶質間の相互作用 (Ni-Al¹²⁾, Fe-Al¹²⁾, Fe-O¹⁶⁾, Ni-O¹⁶⁾) には、脱酸平衡、溶存反応の自由エネルギー変化、およびWagnerの相互作用助係数から導出した値を用いた。すなわち、後者は希薄溶液でのデータのみから得られたものである。それゆえ、Fig.7に示すように、前報のFe-Al相互作用パラメータ¹²⁾から計算されるFe-Al系の過剰混合自由エネルギー変化 (ΔG^{ex}) 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Saundersの相互作用パラメータ³⁰⁾から計算される値から大きく乖離している。そこで、本研究では、希薄Al領域では前報のパラメータ¹²⁾、高Al領域ではSaundersのパラメータ³⁰⁾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求めた (式 (13) - (17))

$$\Omega_{\text{Fe-Al}}^0 = -60,072 + 10.43 T \text{ [J/mol]} \quad \text{..... (13)}$$

$$\Omega_{\text{Fe-Al}}^1 = -42,886 - 23.03 T \text{ [J/mol]} \quad \text{..... (14)}$$

$$\Omega_{\text{Fe-Al}}^2 = -336,944 + 172.0 T \text{ [J/mol]} \quad \text{..... (15)}$$

$$\Omega_{\text{Fe-Al}}^3 = -246,795 + 126.8 T \text{ [J/mol]} \quad \text{..... (16)}$$

$$\Omega_{\text{Fe-Al}}^4 = 368,534 - 187.4 T \text{ [J/mol]} \quad \text{..... (17)}$$

Al-O相互作用パラメータに高次項を導入することで、本モデルでもFe-Al系の全組成域におけるAl脱酸平衡を計算可能になる。しかしながら、Fe-Cr-Ni合金の高Al領域でのAl脱酸平衡が可能になったとしても、Fe-Al-O系以外では高Al領域でのAl脱酸平衡が報告されていないため、その信頼性を評価することはできない。そのため、適用Al濃度範囲が0.5 mass%以下に限定されるが、本研究では前報の1次の項のみからなるAl-O相互作用パラメータ¹²⁾をそのまま用いた。なお、Fe-Cr-Ni系の実用合金組成を考慮すると、

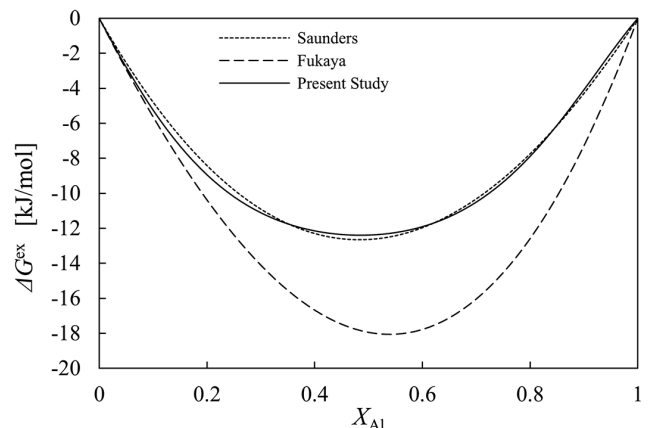


Fig. 7. Excess free energy of the Fe-Al system at 1873 K.

特殊な高Al合金を除いて本組成範囲でも十分に実操業に適用可能である。

新たに求めたFe-Al相互作用パラメータと、ZhangのFe-Ni-Al三元相互作用パラメータ³¹⁾を用いて、溶融Fe-Ni合金のAl脱酸平衡の再評価し、Fe-Ni合金におけるAl脱酸平衡の $\log K'$ の組成依存性から、Ni-Al相互作用パラメータ(式(18)-(20))を導出した。導出方法の詳細は前報¹²⁾に記載されている。Fe-Ni合金のAl脱酸平衡における計算された $\log K'$ と報告値^{2,5-12)}をFig.8に示す。 $\log K'$ の計算値はいずれも実験値とよく一致している。また、新たに決定されたNi-Al相互作用パラメータを用いて算出されたNi-Al二元系における過剰混合自由エネルギー変化をFig.6に示す。本報で決定したNi-Al相互作用パラメータを用いたほうが、Ansaraら²⁸⁾の値を用いて計算した値とよく一致している。このことは、本報で再評価したパラメータを用いたほうが、前報よりも信頼性が高いことを示している。

$$\Omega_{\text{Ni-Al}}^0 = -364,875 + 117.7 T \text{ [J/mol]} \quad (18)$$

$$\Omega_{\text{Ni-Al}}^1 = -90,760 + 39.16 T \text{ [J/mol]} \quad (19)$$

$$\Omega_{\text{Ni-Al}}^2 = 87,230 - 28.91 T \text{ [J/mol]} \quad (20)$$

4・3 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 の活量を1とみなせるとき、Fe-Cr合金のAl脱酸平衡は単純に式(21)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ &= RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 + 2RT \ln \gamma_{\text{Al}} + 3RT \ln \gamma_{\text{O}} \\ &= RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 - 5 \sum (n+1) X_{\text{Fe}} X_{\text{Cr}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cr}})^n \Omega_{\text{Fe-Cr}}^n \\ &\quad + 2 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-Al}}^n + 2 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-Al}}^n \\ &\quad + 3 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-O}}^n + 3 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-O}}^n \end{aligned} \quad (21)$$

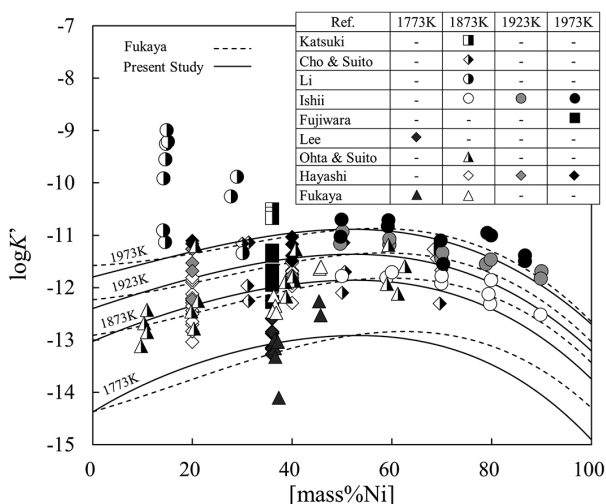


Fig. 8. Calculated and reported $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Ni system.

ここで、Fe-AlとFe-Oには4・2項と同じパラメータを、Fe-Cr²⁹⁾とCr-O²⁴⁾には報告値を用いることで、Cr-Al間の相互作用以外のパラメータが既知となる。式(21)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(22)が得られる。

$$\begin{aligned} F_{\text{Cr-Al}} &= \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 \\ &\quad + 5 \sum (n+1) X_{\text{Fe}} X_{\text{Cr}} (X_{\text{Fe}} - X_{\text{Cr}})^n \Omega_{\text{Fe-Cr}}^n \\ &\quad - 2 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-Al}}^n - 3 \sum X_{\text{Fe}}^{n+1} \Omega_{\text{Fe-O}}^n - 3 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-O}}^n \\ &= 2 \sum X_{\text{Cr}}^{n+1} \Omega_{\text{Cr-Al}}^n \end{aligned} \quad (22)$$

ここで $F_{\text{Cr-Al}}$ は単純に X_{Cr} の n 次関数として表される。 $F_{\text{Cr-Al}}$ はFig.9に示すAl脱酸平衡の報告値から求められる。図中の実線は二次のCr-Al相互作用(式(23),(24))でフィッティングされた $F_{\text{Cr-Al}}$ である。

$$\Omega_{\text{Cr-Al}}^0 = 2548,740 - 179.0 T \text{ [J/mol]} \quad (23)$$

$$\Omega_{\text{Cr-Al}}^1 = -87,250 + 133.2 T \text{ [J/mol]} \quad (24)$$

Fe-Cr合金のAl脱酸平衡はCr濃度が40 mass%以下までの報告しかないため、Fe-Cr系全組成域での $F_{\text{Cr-Al}}$ の傾向は明らかではない。仮に、さらにCr濃度が高い領域で $F_{\text{Cr-Al}}$ が大きく変化するのであれば、より高次項を考慮しなければならない。Fe-Cr合金のAl脱酸平衡の報告値と計算値の $\log K'$ をFig.10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40 mass%以下の組成範囲ではCr-Al相互作用は二次項までで評価できることを示している。

4・4 Fe-Cr-Ni-Al-O系の解析

前項までにFe-Ni系およびFe-Cr系におけるAl脱酸平衡を解析しているため、Fe-Cr-Ni系についてはCr-Ni相互作用パラメータ²⁹⁾およびFe-Cr-Ni三元相互作用パラメータ³²⁾を用いて計算できる。1873 KにおけるFe-Cr-Ni合金のAl

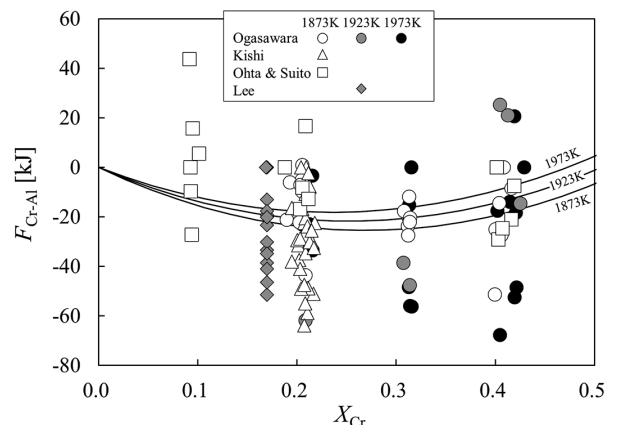


Fig. 9. Relation between $F_{\text{Cr-Al}}$ and X_{Cr} .

脱酸平衡の計算値と実験値の $\log K'$ と、等Feモル分率 (約 $X_{Fe} = 0.6$) における相対Crモル分率 ($X_{Cr}/(X_{Cr} + X_{Ni})$) の関係を Fig.11 に示す。図中の両端は既に決定したFe-CrおよびFe-Ni二元系における脱酸平衡の値である。本研究で求めた Fe-30 massCr-8 mass%Ni と Fe-18 mass%Cr-20 massNi, および Fe-40 mass%Cr⁴⁾ と Fe-40 mass%Ni^{2,11)} の報告値を併せて Fig.11 に示す。図より、Fe-Cr-Ni合金の $\log K'$ は上向きに凸となる曲線となり、両端のFe-CrおよびFe-Ni二元系よりも大きな値となり、既報のFe-Cr-Ni三元相互作用³²⁾ 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。Cr-Ni-AlおよびCr-Ni-O等の三元相互作用を用いてフィッティングすることも可能だが、CrおよびNiの高濃度領域で相互作用が非常に大きくなり現実的ではない。そのため、本研究ではFe-Cr-Ni三元相互作用パラメータの修正を試みた。本報の実験結果とOhta and Suito²⁾の実験値に合うようにフィッティングすることで、Fe-Cr-Ni三元パラメータを導出した (式 (25)-(27))。Fig.12は実験値と計算値の $\log K'$ 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る計算精度が向上した。

$$\Omega_{FeCrNi}^{Fe} = 2,623,669 - 1,171 T \text{ [J/mol]} \dots\dots\dots (25)$$

$$\Omega_{FeCrNi}^{Cr} = 2,748,122 - 1,391 T \text{ [J/mol]} \dots\dots\dots (26)$$

$$\Omega_{FeCrNi}^{Ni} = -4,365,536 + 2,277 T \text{ [J/mol]} \dots\dots\dots (27)$$

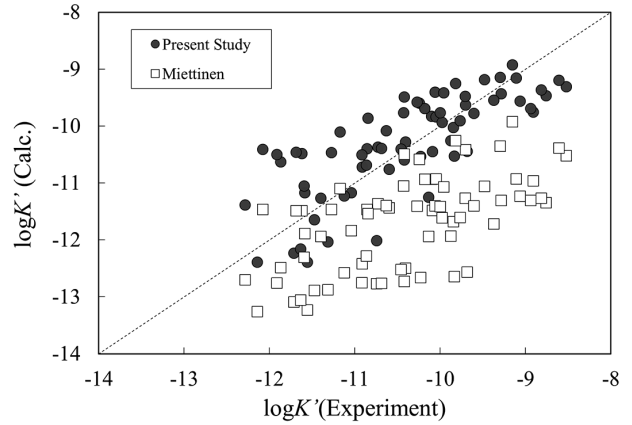


Fig. 12. Comparison between the calculated $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Cr-Ni system with different Fe-Cr-Ni ternary interaction parameter.

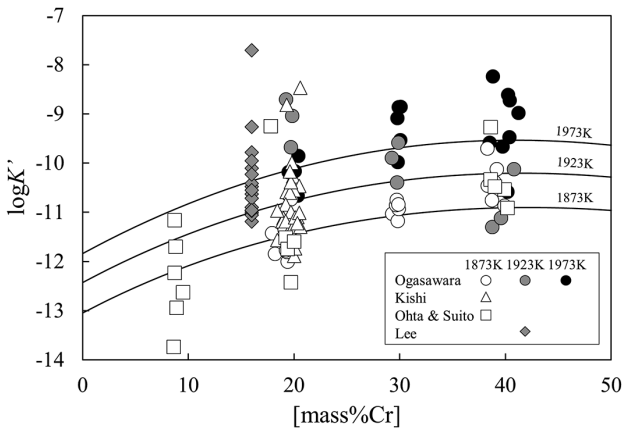


Fig. 10. Calculated and reported $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Cr system.

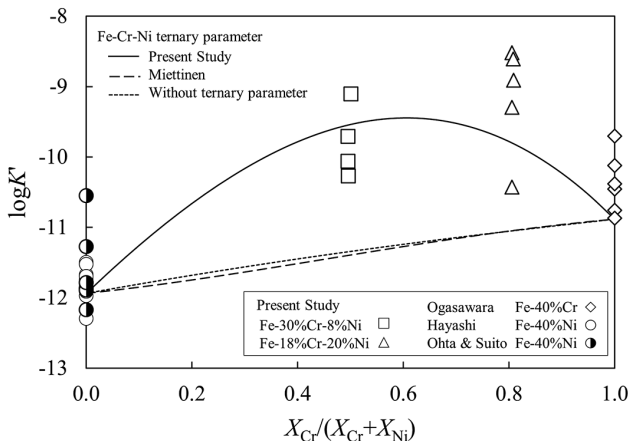


Fig. 11. Calculated and reported $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Cr-Ni system ($X_{Fe}=0.60$) at 1873 K.

Table 3. List of interaction parameters used in this study.

	Value [J/mol]		Ref.
Ω_{Fe-Cr}^0	-17,737	+7.997 T	(29)
Ω_{Fe-Cr}^1	1,331		
Ω_{Fe-Ni}^0	-16,911	+5.162 T	(29)
Ω_{Fe-Ni}^1	10,180	-4.147 T	
Ω_{Cr-Ni}^0	318	-7.33 T	(29)
Ω_{Cr-Ni}^1	16,941	-6.37 T	
Ω_{Fe-Al}^0	-69,072	+10.43 T	
Ω_{Fe-Al}^1	42,886	-24.03 T	
Ω_{Fe-Al}^2	-336,944	+172.0 T	Present Study
Ω_{Fe-Al}^3	-246,795	+126.8 T	
Ω_{Fe-Al}^4	368,534	-187.4 T	
Ω_{Cr-Al}^0	258,740	-179.0 T	Present Study
Ω_{Cr-Al}^1	-87,250	+133.2 T	
Ω_{Ni-Al}^0	-364,875	+117.7 T	
Ω_{Ni-Al}^1	-90,760	+39.16 T	Present Study
Ω_{Ni-Al}^2	87,230	-28.91 T	
Ω_{Fe-O}^0	-415,400	+142.4 T	(16)
Ω_{Fe-O}^1	298,300	-117.8 T	
Ω_{Cr-O}^0	-52,870	-24 T	(24)
Ω_{Cr-O}^1	-498,200	+235 T	
Ω_{Ni-O}^0	-106,500	+44.80 T	(16)
Ω_{Ni-O}^1	35,500	-15.920 T	
Ω_{Al-O}^0	-5,626,500	+1,635 T	(12)
Ω_{FeCrNi}^{Fe}	2,623,669	-1,171 T	
Ω_{FeCrNi}^{Cr}	2,748,122	-1,391 T	Present Study
Ω_{FeCrNi}^{Ni}	-4,365,536	+2,277 T	
Ω_{FeNiAl}^{Fe}	57,195		
Ω_{FeNiAl}^{Ni}	-8,441		(31)
Ω_{FeNiAl}^{Al}	-62,066	+11.763 T	
$\Delta G_{Al_2O_3}^0$	-1,682,300	+324.15 T	(27)

なお、このことは既存の Miettinen³²⁾ の Fe-Cr-Ni 三元パラメータの信頼性について評価しているわけではないことを強調する。本研究で得た三元パラメータの値と温度依存性は非常に大きく、これは、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ためであると推測される。それゆえ、本パラメータは Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡計算のみに適用されるものであり、それ以外の成分系や計算へ適用する場合は、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。本研究で考慮したパラメータを用いて表される脱酸平衡式を式 (28) に示し、使用したパラメータ Table 3 に示す。

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{f,Al_2O_3}^\circ &= RT \ln X_{Al}^2 X_O^3 - RT \ln a_{Al_2O_3} \\
 &- 5X_{Fe} X_{Fe} \Omega_{Fe-Cr}^0 - 10X_{Fe} X_{Cr} (X_{Fe} - X_{Cr}) \Omega_{Fe-Cr}^1 \\
 &- 5X_{Fe} X_{Fe} \Omega_{Fe-Ni}^0 - 10X_{Fe} X_{Ni} (X_{Fe} - X_{Ni}) \Omega_{Fe-Ni}^1 \\
 &- 5X_{Cr} X_{Cr} \Omega_{Cr-Ni}^0 - 10X_{Cr} X_{Ni} (X_{Cr} - X_{Ni}) \Omega_{Cr-Ni}^1 \\
 &+ X_{Fe} (3 - 5X_O) \Omega_{Fe-O}^0 \\
 &+ X_{Fe} (3X_{Fe} - 6X_O - 10X_{Fe} X_O + 10X_O^2) \Omega_{Fe-O}^1 \\
 &+ X_{Cr} (3 - 5X_O) \Omega_{Cr-O}^0 \\
 &+ X_{Cr} (3X_{Cr} - 6X_O - 10X_{Cr} X_O + 10X_O^2) \Omega_{Cr-O}^1 \\
 &+ X_{Ni} (3 - 5X_O) \Omega_{Ni-O}^0 \\
 &+ X_{Ni} (3X_{Ni} - 6X_O - 10X_{Ni} X_O + 10X_O^2) \Omega_{Ni-O}^1 \\
 &+ X_{Fe} (2 - 5X_{Al}) \Omega_{Fe-Al}^0 \\
 &+ X_{Fe} (2X_{Fe} - 4X_{Al} - 10X_{Fe} X_{Al} + 10X_{Al}^2) \Omega_{Fe-Al}^1 \\
 &+ X_{Fe} (X_{Fe} - X_{Al}) (2X_{Fe} - 6X_{Al} - 15X_{Fe} X_{Al} + 15X_{Al}^2) \Omega_{Fe-Al}^2 \\
 &+ X_{Fe} (X_{Fe} - X_{Al})^2 (2X_{Fe} - 8X_{Al} - 20X_{Fe} X_{Al} + 20X_{Al}^2) \Omega_{Fe-Al}^3 \\
 &+ X_{Fe} (X_{Fe} - X_{Al})^3 (2X_{Fe} - 10X_{Al} - 25X_{Fe} X_{Al} + 25X_{Al}^2) \Omega_{Fe-Al}^4 \\
 &+ X_{Cr} (2 - 5X_{Al}) \Omega_{Cr-Al}^0 \\
 &+ X_{Cr} (2X_{Cr} - 4X_{Al} - 10X_{Cr} X_{Al} + 10X_{Al}^2) \Omega_{Cr-Al}^1 \\
 &+ X_{Ni} (2 - 5X_{Al}) \Omega_{Ni-Al}^0 \\
 &+ X_{Ni} (2X_{Ni} - 4X_{Al} - 10X_{Ni} X_{Al} + 10X_{Al}^2) \Omega_{Ni-Al}^1 \\
 &+ X_{Ni} (X_{Ni} - X_{Al}) (2X_{Ni} - 6X_{Al} - 15X_{Ni} X_{Al} + 15X_{Al}^2) \Omega_{Ni-Al}^2 \\
 &+ (3X_{Al} + 2X_O - 5X_{Al} X_O) \Omega_{Al-O}^1 \\
 &+ X_{Fe} X_{Ni} (2 - 2Y_{Al} - 10X_{Al}) (Y_{Al} \Omega_{FeNiAl}^{Al} + Y_{Fe} \Omega_{FeNiAl}^{Fe} + Y_{Ni} \Omega_{FeNiAl}^{Ni}) \\
 &+ 2Y_{Al} X_{Fe} X_{Ni} \Omega_{FeNiAl}^{Al} \\
 &- 10X_{Fe} X_{Cr} X_{Ni} (Y_{Fe} \Omega_{FeCrNi}^{Fe} + Y_{Cr} \Omega_{FeCrNi}^{Cr} + Y_{Ni} \Omega_{FeCrNi}^{Ni}) \\
 &\dots\dots\dots (28)
 \end{aligned}$$

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 (1773~1973 K) での脱酸平衡を元に最適化されたものであるため、液相線温度まで外挿可能であると推測され、本脱酸平衡式と導出したパラメータを用いることで、Fe-Ni 合金と Fe 濃度 50 mass% 以上の Fe-

Cr-Ni 合金について精錬温度から casting 温度において Al 脱酸平衡が可能になった。

例えば、Fig.13 は Al 濃度 0.01 mass% においてける計算された $\log K'$ を Fe-Ni 系状態図上に示したものであり、Figs.14, 15 は Fe-Cr-Ni 合金のそれぞれ 1873 K および液相線温度における計算 $\log K'$ の計算値を示したものである。ここで状態図および液相温度は FactSage³³⁾ を用いて計算した。これらの情報は実操業における二次介在物の予測および制御のために非常に有用である。

5. 結言

熔融 Fe-Cr-Ni 合金の Al 脱酸平衡を 1773 および 1873 K 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-

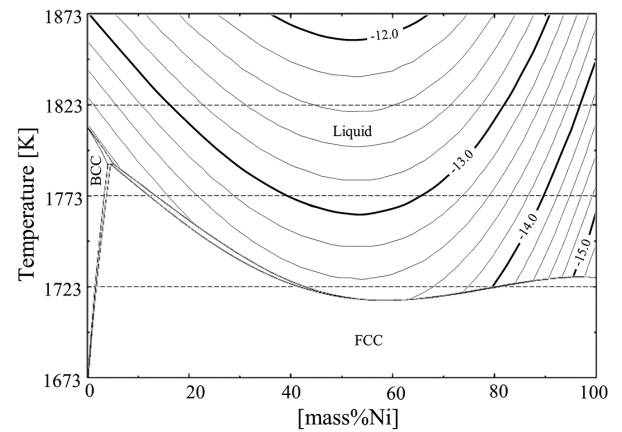


Fig. 13. Calculated $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Ni system on the phase diagram.

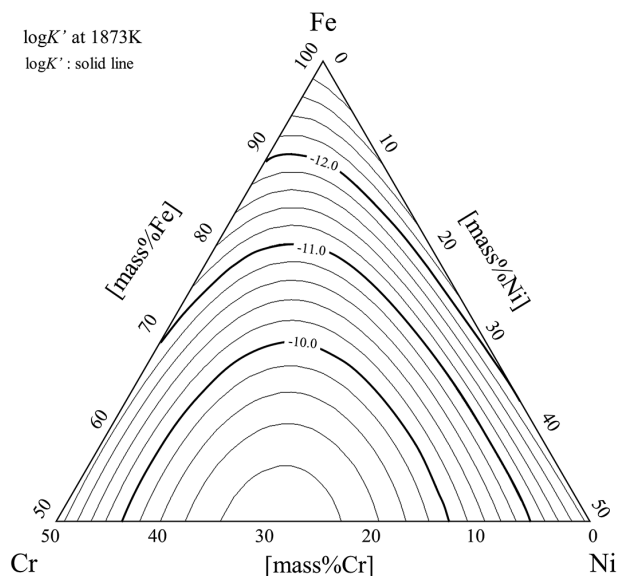


Fig. 14. Calculated $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Cr-Ni system at 1873 K.

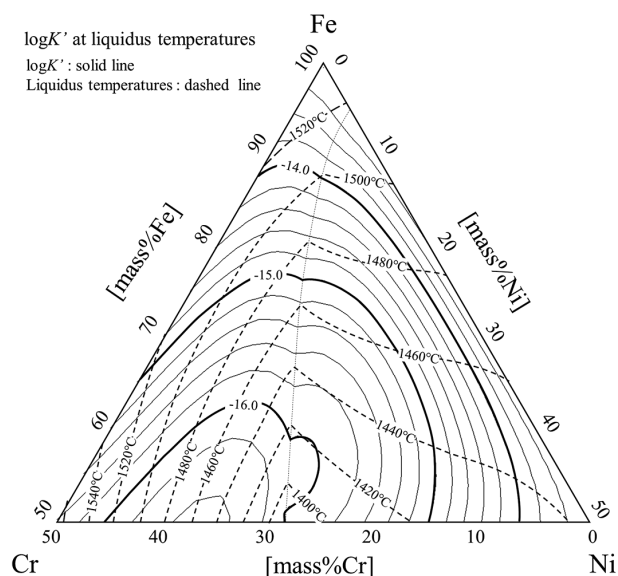


Fig. 15. Calculated $\log K'$ of the Al deoxidation equilibrium of the Fe-Cr-Ni system at liquidus temperatures.

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50 mass%以上)における液相線温度から1973 Kの温度範囲でAl濃度0.5 mass%以下の領域におけるAl脱酸平衡の計算が可能となった。

文 献

- 1) M.Kishi, R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **34**(1994), 859. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.859>
- 2) H.Ohta and H.Suito: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1301. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1301>
- 3) S.-B.Lee, J.-H.Choi, H.-G.Lee, P.C.-H.Rhee and S.-M.Jung: *Metall. Mater. Trans. B*, **36**(2005), 414. <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0071-7>
- 4) Y.Ogasawara and T.Miki: *CAMP-ISIJ*, **23**(2010), 925, CD-ROM (in Japanese).
- 5) J.Katsuki and T.Yamauchi: *CAMP-ISIJ*, **7**(1994), 1076 (in Japanese).
- 6) S.-W.Cho and H.Suito: *Steel Res.*, **66**(1995), 237. <https://doi.org/10.1002/srin.199501118>
- 7) G.Li, R.Inoue and H.Suito: *Steel Res.*, **67**(1996), 528. <https://doi.org/10.1002/srin.199605532>
- 8) F.Ishii, S.Ban-ya and M.Hino: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 25. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.25>
- 9) H.Fujiwara, A.Hattori and E.Ichise: *Tetsu-to-Hagané*, **85**(1999), 201 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.85.3_201
- 10) 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>

- 11) A.Hayashi, T.Uenishi, H.Kandori, T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1533. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.1533>
- 12) 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>
- 13) M.Hillert and L.-I.Staffansson: *Acta Chem. Scand.*, **24**(1970), 3618. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.24-3618>
- 14) N.Saunders and A.P.Miodownik: *Calphad, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide*, Pergamon, Oxford, UK, (1988), 91.
- 15) T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 1800. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1800>
- 16) T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **45**(2005), 1848. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.1848>
- 17) C.Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Press, Cambridge, MA, (1952), 47.
- 18) Y.Kang, M.Thunman, D.Sichen, T.Morohoshi, K.Mizukami and K.Morita: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1483. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1483>
- 19) M.-K.Paek, J.-M.Jang, Y.-B.Kang and J.-J.Pak: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 1826. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0368-0>
- 20) M.-K.Paek, J.-J.Pak and Y.-B.Kang: *Metall. Mater. Trans. B*, **46**(2015), 2224. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0369-z>
- 21) 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>
- 22) W.-Y.Cha, T.Miki, Y.Sasaki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 729. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.729>
- 23) S.-H.Seok, T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 804. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.804>
- 24) S.-H.Seok, T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1850. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1850>
- 25) M.Yonemoto, T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 755. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.755>
- 26) R.Yamamoto, H.Fukaya, N.Satoh, T.Miki and M.Hino: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 895. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.895>
- 27) NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., ed. by M.W.Chase, Jr., American Institute of Physics, Melville, NY, (1998), 154.
- 28) I.Ansara, N.Dupin, H.L.Lukas and B.Sundman: *J. Alloy. Compd.*, **247**(1997), 20. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02652-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02652-7)
- 29) B.-J.Lee: *Calphad*, **17**(1993), 251. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90004-U](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90004-U)
- 30) N.Saunders: *COST 507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys*, ed. by I. Ansara *et al.*, European Communities, Luxemburg, (1998), 34.
- 31) L.Zhang, J.Wang, Y.Du, R.Hu, P.Nash, X.-G.Lu and C.Jiang: *Acta Mater.*, **57**(2009), 5324. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.031>
- 32) J.Miettinen: *Calphad*, **23**(1999), 249. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00028-0](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00028-0)
- 33) C.W.Bale, E.Bélisle, P.Chartrand, S.A.Decterov, G.Eriksson, K.Hack, I.-H.Jung, Y.-B.Kang, J.Melançon, A.D.Pelton, C.Robelin and S.Petersen: *Calphad*, **33**(2009), 295. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>