真空溶解せる Fe-Ni 系合金の含有ガスおよび 非金属介在物量におよぼす Ge 添加の影響*

一ノ瀬 幸 雄**

Yukio Ichinose: The Effect of Ge Addition on the Gas Content and the Distribution of Non-Metallic Inclusions in Vacuum Melted Fe-Ni Alloys (A Metallurgical Study on the Production of Fe-Ni Alloys, II). By the previous thermodynamical study, it has been shown that Ge might be ideal as the refining reagent for the vacuum melting of Fe, Ni and their alloys, and that Ge might effectively decrease the dissolving gases in the melt without leaving non-metallic inclusions within the ingot. In the present study the effect of Ge additions on the dissolving gases and the distribution of non-metallic inclusions were investigated experimentally, in the wide range of the Fe-Ni binary system vacuum melted in the scale of laboratory and semi-industry, by means of the vacuum fusion gas analysis and the electron microscope. The results obtained are summarized as follows:—

(1) The addition of Ge astonishingly decreases the dissolving gases, such as oxygen and nitrogen. The oxygen content is rapidly decreased from a few hundreds ppm to 10~20 ppm by the addition of only a few per cent Ge. The refining ability of Ge is more effective in the melting on the industrial scale in a poorer vacuum condition. For example, in the large ingot of 20 kg, the oxygen content of the ingot with Ge is about 10 ppm, that without Ge being 200 ppm.

(2) It is found to have close correlation between the dissolving oxygen content and the amount of non-metallic inclusions, i. e., as the former becomes lower, the latter also decreases. The diameter of the most of the non-metallic inclusions is found to be about 1 μ .

(Received September 14, 1964)

I. 緒 言

Fe-Ni 系磁性合金の磁性は前述⁽¹⁾したごとく、非金属介在物の存在により著しく影響されるが、それらは主に安定な酸化物からなり⁽²⁾、多くは溶解中に混入され则认为られる。したがって、磁性合金の質的向上には熔融金属の酸化および溶解酸素の低減をはかることが必要となり、高真空溶解や適当な精製金属の添加が行なわれる。

以上のごとき観点から、Fe-Ni 系磁性合金の母相(matrix)中に固溶しうる範囲において、理論的に明らかにされた Ge の精製効果⁽¹⁾を利用するならば、含有ガスの低下ならびに非金属介在物の除去を通して磁性の向上をもたらすことが期待される。本研究では、この推論を確かめる実験として小型真空溶解炉ならびに工業的規模の大型真空溶解炉により各組成の Fe-Ni 系合金鋳塊を溶製し、その含有ガスおよび非金属介在物量におよぼす Ge 添加の影響について製造冶金学的立場から検討を加えた。

II. 実 験 方 法

1. 溶解原料、組成および溶解るつほ

溶解原料は再電解鉄および高純度電解ニッケルを水素中 1200°C, 4 hr 間加熱焼鈍により脱ガスおよび酸化スケール

** 株式会社日立製作所 中央研究所 (Hitachi Central Laboratory, Hitachi, Ltd., Tokyo)

* Fe-Ni 系磁性合金の製造冶金学的研究 (第 2 報)

(1) 一ノ瀬: 本誌, 29(1965), 287.

(2) E. Plöckinger: J. Iron Steel Inst., 201(1963), 576.

の還元除去を行なつたものを用いた。それら原料中の微量不純物元素についての半定量分析結果(分光分析の定量法

Table 1 Spectrographic analysis of electrolytic Iron and Nickel used as raw materials.

Element	Electrolytic Iron	Electrolytic Nickel
Ag	<0.00005	0.0005~0.0001
Al	0.001~0.0001	0.001~0.0001
Ca	0.0001~0.00005	0.0001~0.00005
Co	0.01~0.001	>0.05
Cr	0.001~0.0005	<0.0005
Cu	<0.00005	0.005~0.001
Fe	strong	0.05~0.01
Mg	0.005~0.001	0.001~0.0005
Mn	0.005~0.001	<0.001
Ni	0.001~0.0001	strong
Pb	<0.0005	0.005~0.001
Si	0.001~0.0001	0.01~0.005
Zn	0.01~0.005	0.01~0.005

による)は Table 1 に示すごとくである。また、添加金属としては電解マンガ、塊状ゲルマニウム(トランジスタ一級)、その他場合に依じて板状モリブデンを用いた。これらの原料により、後述する小型真空溶解炉(最大溶解量 3 kg)ならびに工業的規模での試作実験のために大型真空溶解炉(最大溶解量 30 kg)を用いて数種の組成の合金鋳塊を溶製した。作製した鋳塊の合金成分は Fig. 1 に示すごとくであり、実用磁性合金として重要視される組成をほぼ網羅している。すなわち、65 Ni-Fe(系列 I, II), 50 Ni-Fe(系列 III), 4-79 Mo パーマロイ(系列 IV) および 42 Ni-Fe(系列 V) などの Fe-Ni 系合金である。ただし、大型真空溶解炉によるものは 50 Ni-Fe(系列 VI) 合金のみにとどめた。

なお、上記の Ge 添加系列のほかにも他の目的から大型真空溶解炉により溶製された 50 Ni-Fe, 4-79 Mo パーマロイ、

お、電顕観察はカーボンレプリカ法により、各試料につき 8~10 箇所程度観察した。

Fig.1 Alloy compositions of Fe-Ni-Ge ternary system vacuum melted. (Alloy series IV are 4-79 Mo Permalloy and a chained line indicates the solubility limit of Ge dissolving into γ -phase of Fe-Ni alloy at 600°C.)

スーパーマロイおよび市販品 2 Mo-65 Ni-Fe (Dynamax⁽³⁾ 相当品) などについても比較を行なった。

溶解するつぼは真空溶解において比較的安定度の大なることと入手容易なることから高純度アルミナ質のつぼを主に用い、高純度マグネシア質のつぼは系列 V の合金についてのみ比較のために用いた。

2. ガス分析試料および方法

ガス分析試料は系列 VI 以外の合金系列については、冷間加工度 50% の圧延板 (厚さ: 0.4~1.0 mm) から縦 10 mm, 横 10 mm 程度の寸法に採取したものを、また系列 VI については鋳塊上部から径 5 mm, 長さ 10 mm 程度の寸法に採取したものをを用いた。

ガス分析方法は十分空焼きした高純度黒鉛のつぼによる普通の熔融法で、ガス抽出温度は 1800°C を標準とし、とくにマグネシア質のつぼにより溶製された系列 V については、抽出温度を 1600°C および 2000°C にかえた場合についても比較検討した。

3. 組織観察ならびに非金属介在物の測定

ガス含有量と密接な関係にある再結晶組織および非金属介在物の状態を調べるために、系列 III の圧延板から採取した適当な寸法の試料を水素中 810°C, 1 hr 間焼鈍を行ない電解研磨後電解腐食したものにつき光顕ならびに電顕組織を観察し、非金属介在物の大きさと分布量を測定した。な

(3) G.H.Howe: E.E., 75 (1956), 702.

III. 小型真空溶解炉による実験ならびに結果

1. 溶解炉の概略と溶解準備

用いた小型真空溶解炉は内熱型で公称最大溶解量 3 kg, 到達真空度 10^{-6} mmHg であり、排気速度 2000 L/sec の 10 吋油拡散ポンプと 1800 L/min の回転ポンプを備えている。また、高周波電源は最大出力 15 KW, 周波数 10 KC のものである。装置の概略を Fig. 2 にまたその主外観を Photo. 1 に示す。

Fig.2 The schematic diagram of the small vacuum melting furnace.
A. vacuum tank B. heating coil
C. crucible D. window for measuring temperature
E. bucket for adding element F. copper-mould
G. water tank H. handle for casting
I. Geisler tube J. ionic vacuum gage
K. leak valve L. trap
M. M₁, M₂, M₃. valve N. oil diffusion pump
O. rotary pump P. high frequency power source

Photo.1 The side-view of the small vacuum melting furnace.

溶解の準備としては、まずつぼをマグネシア粉末によりコイル内にスタンプし (loose pack 方式と呼ぶ)、 10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg の真空中で約 1000°C, 2 hr 間空焼きしたのち、原料および添加金属をそれぞれつぼおよび添加用バケット内に装填した。その後、排気系を動作させ、タンク内の真空度を約 10^{-4} mmHg まで上げ、溶解操作を開始した。なお、タンク内の真空度は排気系運転開始時より約 2 hr で

10^{-4} mmHg 程度に到達できる。

2. 溶解実験

合金系列Ⅲ，铸塊 No.11 の溶解において測定した真空度ならびに温度の変化を Fig.3 に，またそのとき観察した溶落ち後の湯面上の変化を Fig.4 に示す。これらの図におい

Fig.3 A typical example of vacuum melting data.
(Sample : Alloy series III, Ingot No.11)

Fig.4 Change of the distribution of "slag" over the melt surface during smelting.
(Sample : Alloy series III, Ingot No.11)

て最も特徴的な現象は，Mn 添加後急激に真空度がよくなることと Ge 添加により湯面上の溶滓が完全に消失されることである。はじめの Mn 添加により真空度がよくなることは Mn のゲッター作用⁽⁴⁾によるものと考えられる。また，Ge 添加により溶滓が除去されることは溶滓を構成する酸化物 (FeO, NiO, MnO など) が Ge により還元されて気相 $\text{GeO}(\text{g})$ として拡散排気されたことによるものと考えられる。

3. 铸塊の横断面マクロ組織

(4) 青柳：金属，27(1957)，14.

系列Ⅲの各铸塊の横断面マクロ組織を Photo.2 に示す。組織はいずれの铸塊においても放射状の柱状晶からなるが，Ge 添加量の増加にしたがい柱状晶は大きくなる傾向にある。これは溶解ガスおよび非金属介在物が少なくなつたことを示すものと考えられ⁽⁵⁾，後述するごとく圧延板の再結晶以上の加熱において結晶粒が著しく大きくなることも関連する。

4. 铸塊の配合値と化学分析値

溶製した铸塊の主な合金元素の化学分析値を配合値とともに Table 2 に示す。すなわち，Ge の分析値は配合値に対してかなりの減量がみられ，ある铸塊においては 20 数 % の減量がみとめられるものもある。その原因は溶湯中の酸素，溶滓，そのほかのつばなどの還元反応により，Ge が気相 $\text{GeO}(\text{g})$ として拡散排気されたことによると考えられる。

5. ガス分析結果

合金系列Ⅰ～Ⅳ，G および K の各合金圧延板について得られたガス分析結果を Fig.5 に示す。この結果から Ge を添加した合金では，酸素および窒素などのガス含有量は減少する傾向がみられ，とくに酸素含有量は著しく低減していることがわかる。たとえば，系列Ⅰ，Ⅱにおいては Ge 0 % の酸素含有量は約 500 ppm と大きい，Ge 1 % の添加においてすでに酸素含有量は 30～40 ppm と約 1 桁小さくなる。水素含有量はいずれの合金においてもほぼ数 ppm と一定であり，Ge の添加量にはほとんどよらない。なお，系列 G および K の各合金における酸素含有量はいずれも数 100 ppm と大きい値にある。次章に述べるごとく，Ge を

添加すれば系列 G および K のような大型铸塊においてもガス含有量を顕著に低減しうるものである。

つぎに，合金系列Ⅴについて得られたガス分析結果を Fig.6 に示す。そのガス含有量の変化は Ge 添加量に対して酸素および窒素含有量は増大し，上記の結果と相反する傾向にある。この結果の相違は単に用いたつば材が高純度アルミナ質およびマグネシア質と異なつたために生じた現象であつて，この原因に対する正確な理解をうるためには，さらに多くの検討が必要とされる。なお，系列Ⅴにつ

(5) 村松：本誌，26(1962)，323.

いてはガス抽出温度を 1800°C のほか, 1600°, 2000°C にかえて実験したところ, 抽出温度の上昇に伴ないガス含有量

た. また, これより生地に対する非金属介在物の体積比を求めると **Table 3** に示すごとくなる. すなわち, 非金属

(1) Ge : 0% (2) Ge : 1% (3) Ge : 2% (4) Ge : 4%
Photo. 2 Macro-structures of cross section of 2 kg ingots. (Sample : Alloy series III)

Table 2 Alloy compositions and results of chemical analysis of ingots.

Alloy series	Ingot No.	Code of materials	Alloy compositions (wt%)				Results of chemical analysis (wt%)				Conditions of vacuum melting			
			Ge	Mo	Mn	Ni	Ge	Mo	Mn	Ni	Vac. furnace	Deg of vac.	Crucible	Ingot weight
I	1	65 Ni-Fe	—	—	0.5	65	—	—	0.19	64.8	small	mmHg 10 ⁻⁴	high purity Alumina	about 2 kg
	2	1 Ge-65 Ni-Fe	1	—	"	"	1.07	—	0.42	65.3				
	3	2 Ge-65 Ni-Fe	2	—	"	"	1.48	—	0.18	64.64				
	4	4 Ge-65 Ni-Fe	4	—	"	"	3.73	—	0.24	64.73				
II	5	4 Ge-65 Ni-Fe	4	—	0.6	61.9	3.4	—	0.32	59.36	"	"	"	"
	6	6 Ge-65 Ni-Fe	6	—	"	60.7	5.3	—	0.47	53.05				
	7	8 Ge-65 Ni-Fe	8	—	"	59.4	6.1	—	0.48	55.37				
III	8	50 Ni-Fe	—	—	0.5	49.75	—	—	0.23	48.7	"	"	"	"
	9	1 Ge-50 Ni-Fe	1	—	"	49.27	1.0	—	0.15	48.4				
	10	2 Ge-50 Ni-Fe	2	—	"	48.75	2.2	—	0.14	47.9				
	11	4 Ge-50 Ni-Fe	4	—	"	47.75	4.0	—	0.12	47.3				
IV	12	4-79 Mo Permalloy	—	4	0.5	78.7	—	3.6	0.3	78.2	"	"	"	"
	13	1 Ge-4-79 Mo Permalloy	1	"	"	78.0	0.9	4.0	0.2	77.3				
	14	2 Ge-4-79 Mo Permalloy	2	"	"	77.0	1.5	4.2	0.3	76.3				
	15	4 Ge-4-79 Mo Permalloy	4	"	"	75.5	3.7	4.1	0.3	74.9				
V	16	42 Ni-Fe	—	—	0.5	41.8	—	—	0.5	41.4	"	"	high purity Magne- sia	"
	17	1 Ge-42 Ni-Fe	1	—	"	41.4	1.1	—	0.1	41.2				
	18	2 Ge-42 Ni-Fe	2	—	"	40.9	2.0	—	0.2	40.6				
	19	4 Ge-42 Ni-Fe	4	—	"	40.1	3.1	—	0.3	40.5				
G	1	50 Ni-Fe					—	—	0.2	4.98	large	10 ⁻³	Alumina	about 30 kg
	2	4-79 Mo Permalloy					—	4.2	0.28	78.82				
	3	Supermalloy					—	4.9	0.25	79.15				
K		2 Mo-65 Ni-Fe					—	2.0	0.38	64.6	Commercial class			

(cf. Iron: balance, melting temp.: 1600°C)

は次第に増大する傾向がみられ, 酸化物の存在を示している.

6. 再結晶組織と非金属介在物の分布状態

合金系Ⅲの圧延板について光顕により観察した再結晶組織を **Photo. 3** に示す. この結果によると, Ge 添加量の増大とともに結晶粒は大きくなる傾向がみられる. これは Ge の精製作用が大いに効いて, 非金属介在物を減少させたためと考えられる. これを確かめるために, 電顕により非金属介在物の分布状態を観察し **Fig. 7** に示す結果を得

介在物の大きさは直径約 1 μ 程度のものが最も多く, Ge 添加量の増大に伴ない分布量は漸次減少する.

IV. 大型真空溶解炉による工業的試作実験

1. 20 kg 鋳塊の溶製

合金系Ⅵの 20 kg 鋳塊溶製における操業結果を **Fig. 8** に示す. 図において, 特徴的な現象として Ge 添加した場合の真空度が添加直後急激によくなることがみとめられる. すなわち, 鋳塊 HNi 192, 193 (Mn のみ添加) において

は真空度は温度の上昇とともに単調に悪くなるが、鋳塊 HNi 194, 195 (Mn, Ge 同時併用) においては Mn および Ge

溶製した鋳塊について測定したガス分析結果を Fig. 9 に示す。図より、酸素含有量は Ge 添加により著しく減少す

Fig. 5 Dependence of oxygen, nitrogen and hydrogen contents on Ge content. (Crucible : Alumina)

Fig. 6 Dependence of oxygen, nitrogen and hydrogen contents on Ge content. (Crucible : Magnesia)

の分析値は配合値に対して、鋳塊 HNi 194 では約 10%, また HNi 195 では約 15% の減量がみられる。また, Mn は Ge の同時添加において減量が大きくなる傾向がある。これらの現象はさきの小型真空溶解における実験結果と同様であり, Ge の精製作用が大いに効いていることを示すものである。

3. ガス分析結果

の添加後から真空度は急激によくなる。このような真空度の改善は、窒素あるいは水素などの親力が小さいガスに対して Sieverts の法則により溶湯中の溶解ガスを減少させる効果がある。

なお、用いた大型真空溶解炉は内熱型で最大溶解量 30 kg 到達真空度 10⁻⁴mmHg また高周波電源は出力 75 KW, 周波数 1 KC のもので、内部構造は小型真空溶解炉とはほぼ類似している。

2. 鋳塊の配合値と化学分析値

溶製した鋳塊の化学分析値を配合値とともに Table 4 に示す。この結果によると、鋳塊中の Ge

Photo. 3 Micro-structures of Fe-Ni alloy sheets recrystallized at 810°C for 2 hrs. (Sample: Alloy series III)

る。すなわち, Ge 無添加においては酸素含有量は約 200 ppm であるが, Ge 添加においては約 10~20 ppm と 1 桁程

度小さい。窒素含有量は Ge 添加により約半減する。水素含有量は Ge 添加には依存せず一定値を示す。

状態で除去されたことを意味する⁽¹⁾。さて、このような精製反応に関与するものは溶湯中の Ge および酸素であつ

Fig.7 The distribution of non-metallic inclusions (Sample : Alloy series III)

Table 3 Relation between Ge content and volume fractions of non-metallic inclusions. (Sample: Alloy series III)

Wt% of Ge added	Vol. fraction (%)
0	1.82×10^{-2}
1	9.55×10^{-3}
2	8.65×10^{-3}
4	3.7×10^{-3}

V. 考 察

以上の実験から Ge は Fe-Ni 系合金に対して精製作用を

て、親和力の小さな窒素および水素は重要でないから、以下の考察からは除外する。

1. 平衡酸素濃度の理論と実験結果の対比

実験した各種の合金中の酸素含有量を Ge の分析値に対して画くと Fig. 10 に示すごとくなる。図中実線は①純鉄 ②50%Ni-Fe, ③80%Ni-Fe について 1600°C における気相 GeO の分圧を $P_{\text{GeO}} \approx 10^{-1} \text{ mmHg}$ として理論的に求めた平衡酸素濃度⁽⁶⁾を示したものである。すなわち、実験結果はある真空溶解条件を仮定して得られる曲線とよく一致する

Fig.8 Changes of pressure and temperature in 20 kg ingot making by the large vacuum melting furnace.

Table 4 Alloy compositions and results of chemical analysis of 20 kg ingots vacuum melted in the large vacuum melting furnace. (Sample: Alloy series VI)

Alloy series	Ingot No.	Alloy compositions (wt%)			Results, chem. analysis (wt%)			wt of Ingot (kg)
		Ge	Mn	Ni	Ge	Mn	Ni	
VI	HNi-192	—	0.5	50	—	0.4	49.6	23.6
	HNi-193	—	0.5	50	—	0.4	49.5	23.1
	HNi-194	2	0.5	49	1.8	0.2	49.0	21.6
	HNi-195	4	0.5	48	3.4	0.2	48.1	21.5

有すること、またその精製反応は非金属介在物を残渣とし、ないことが明らかにされた。このことは反応生成物が気相

Fig.9 Dependence of oxygen, nitrogen and hydrogen contents of 20 kg ingots on Ge content. (Sample: Alloy series VI)

ことがわかる。しかし、実際の真空溶解の真空度の読みは約 10^{-3} mmHg であり、 $P_{\text{GeO}} \approx 10^{-3} \text{ mmHg}$ として計算すると実験結果は理論値に比し約 2 桁酸素濃度が大きいことになる。その相違は第 1 に酸化物系するつばを用いていることが原因として挙げられる。図において、酸素含有量は Ge 添加 1% 付近までは急激に減少するが、それ以上では約

(6) 各組成の Ge との反応における平衡恒数は文献 (1) から、1600°C において $K_{\text{Fe}} = 4.6 \times 10^{-3}$, $K_{50 \text{ Ni-Fe}} = 2.5 \times 10^{-2}$, $K_{80 \text{ Ni-Fe}} = 1.5 \times 10^{-1}$ と求まり、これより計算した。

10~20 ppm 一定となる。この酸素含有量にみられる限界は恐らくつばと溶湯の反応における平衡恒数からきまる

Fig. 10 Relation between oxygen content and Ge content in vacuum melted Fe-Ni alloys. (Heavy curves indicate oxygen content theoretically calculated on ① pure Fe, ② 50% Ni-Fe, ③ 80% Ni-Fe)

下限値を示すものと考えられる⁽⁷⁾。つぎに、第2の原因として真空度の読みが溶湯面直上の真の圧力を示しているかどうかである。これらに対する正確な理解をうるためにはさらに検討を加える必要があろう。

2. 酸素含有量と非金属介在物量との関係

一般に、Fe および Ni 合金中の非金属介在物はそれら構成金属元素の酸化物およびるつばなどから入る安定な酸化物からなる⁽²⁾。これらは黒鉛るつばを用いるガス分析法においては、炭素により還元されて酸素含有量として抽出される。したがって、ガス分析による酸素含有量と組織検査から測定される非金属介在物量との間には密接な関係がみられるはずである⁽²⁾。いま、系列IIIについて得られた酸素含有量と非金属介在物量を Ge 含有量に対して画くと Fig. 11 に示すごとくなる。図において、酸素含有量ならびに非金属介在物量の Ge 含有量に対する変化はともに同様な傾向にあり、Ge 含有量の増大に伴ない減少する。この結果からも両者にはかなり密接な関係にあるのがわかる。

3. るつばの安定性

金属の溶解において、溶湯の汚染を考えると用いるるつばの安定性は重要である⁽⁷⁾⁽⁹⁾。小型真空溶解炉の実験から知れるように、るつば材質がガス含有量におよぼす影響は極めて顕著である。すなわち、アルミナ質るつばでは Ge 含有量の増大に伴ないガス含有量は減少するが、マグネシア質るつばではこれと逆な傾向を示す。この原因はるつばの真空溶解条件における安定性の相違によると考えられ

る。いま、1600°Cでの解離圧を比較すると、 Al_2O_3 は約 $10^{-7}\text{mmHg}^{(10)}$ 、 MgO は約 $10^{-4}\text{mmHg}^{(11)}$ であり、マグネシ

Fig. 11 Correlation between oxygen content and non-metallic inclusions. (Sample: Alloy series III)

アの解離圧は大きく、溶湯への酸素供給源になる可能性がある⁽⁷⁾。なお、活性金属である Ge が溶湯中に存在している場合、マグネシアるつばは Ge により還元され、るつばの解離はさらに促進される。すなわち、

この反応に与かる自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{1600^\circ\text{C}} \approx 74000 \text{ cal}$ (ただし、melt は純鉄として) から Ge 1% 溶解している場合の解離圧を $P_{\text{Mg}} = P_{\text{GeO}}$ として計算すると $P_{\text{Mg}} \approx 3.5 \times 10^{-2} \text{mmHg}$ と求まる。この値は単に熱解離する場合より 2 桁程度大きく、溶湯を汚染する程度が大きくなることを示している。しかし、上記の反応が化学量論的に進むとしても Ge 含有量の増大に伴ない酸素含有量が増加することではなく、実験結果はこの考えと矛盾する。この原因については、さらに検討を加える必要があろう。

VI. 結 言

Fe-Ni 系合金の広範な組成にわたり Ge 添加の精製作用につきガス分析という直接的方法により実験した。得られた結果を要約すると

(1) Fe-Ni 系合金に対して Ge は酸素および窒素などのガス含有量を減少させる。酸素含有量の Ge 添加量に対する変化ははじめの 1% において急減し、それ以上の添加では 10~20 ppm 一定となる。この Ge の精製効果は比較的条件の悪い工業的規模における大型鋳塊の溶製において顕著であり、Ge 添加において酸素含有量は約 1 桁小さい。

(2) 酸素含有量と非金属介在物量との間には密接な相関がみられ、それらは Ge 添加量の増大に伴ないともに減少する。また非金属介在物は直径約 1μ 前後のものが最も多

(7) 斎藤, 川合: 本誌, **24**(1960), A-10.

(8) J.H. Moore: Met. Progress, **64**(1953), 103.

(9) 藤田: 真空冶金概論 (誠文堂昭 33), 253.

(10) C.J. Smithells: Metals reference book II (1955) に示される ΔG° の値から計算した。

(11) 文献(10)および(1)に与えられる熱力学的数値から計算した。

い。

(3) るつぼは本実験のごとき真空溶解条件においては、マグネシア質よりもアルミナ質の方がよく、マグネシア質ではその解離圧が大きく溶湯の汚染の原因になる可能性が多い。

本実験を進めるに当たり、終始懇切な御指導を賜わった東京工大森永卓一教授、長崎久弥教授、染野檀助教授、高橋恒夫助教授に深く感謝いたします。また、身近において終始適切な御討論、御助言を賜わった日立製作所中央研究所伊地山昇博士ならびに谷口哲博士に厚く御礼申し上げる。