が析出物の優先核生成場所となるためである。

(2) 溶体化処理後冷間加工を加え、その後粒内析出の起こる温度で時効すると析出は加速され短時間の時効で多くの析出物が観察されるようになる。そして析出物の形状は正四面体ではなく菱面体または平行六面体に変化していた。しかし長時間時効すると析出物は大きく成長するが析出物の密度は低下するようになる。

(3) 本合金で加工熱処理を行なうと数多くの優先核生成場所が導入されるため析出物の密度が高くなり微細な析出物が均一に分散した組織が得られる。それにより単純に加工後時効したものより約 100 MPa 程強度が上昇し σ_{UTS} は最高 833 MPa となった。

最後に本研究遂行にあたり試料を提供して頂きました三井金属鉱業 K.K. および三谷伸銅 K.K. に深く謝意を表します。

文 献

- (1) D.H.Phillips and P.A.Ainsworth: Metall, 8 (1969), 804.
- (2) P.A.Ainsworth, C.J.Thwaites and R.Duckett: Metals Technology, 1 (1974), 385.
- (3) K.Osamura, S.Takamuku and Y.Murakami: Z.Metallk., 67 (1976), 467.
- (4) K.Osamura and Y.Murakami: Less-Common Metals, 60 (1978), 311.
- (5) 木村 宏: 転位論, 日本金属学会編, 丸善, (1971), 第 1 章.
- (6) J.S.Shepherd: Metal Science, 10 (1976), 174.

流動法による Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co 系合金の活量測定*

丸 山 信 俊** 萬 谷 志 郎**

Nobutoshi Maruyama and Shiro Ban-ya: Measurement of Activities in Liquid Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co Alloys by a Transportation Method. The activities in liquid Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co alloys were determined by a modified transportation method at 1873 K. The activity coefficients of each system can be calculated by a graphical integration of the following equation:

$$\log \gamma_A = \log \gamma_A (N_B=0) + \int_{N_B=0}^{N_B=N_B} N_B d \log [(N_B/N_A) (X_A/X_B)]$$

where N_i and X_i are the mole fractions of the component i in the metal and vapor phases, respectively.

In the Fe-Ni system, the activities of iron and nickel were found to be negative deviations from Raoult's law over the entire composition range and were in good agreement with previous works.

The liquid Fe-Co and Ni-Co solutions approximately show regular solution behavior, and the activity coefficients of the solutions are expressed by the following equations, respectively:

$$\begin{aligned} \log \gamma_{Fe} &= -0.257 N_{Co}^2, & \log \gamma_{Co} &= -0.257 N_{Fe}^2 \text{ (Fe-Co system),} \\ \log \gamma_{Ni} &= 0.067 N_{Co}^2, & \log \gamma_{Co} &= 0.067 N_{Ni}^2 \text{ (Ni-Co system).} \end{aligned}$$

(Received May 2, 1978)

I. 緒 言

活量測定の一手段として、現在広く利用されている流動法では、蒸気圧の絶対値を求めることが必要である。しかしながら、熔融鉄合金を対象とするような高温において蒸気圧の絶対値を精度良く求めるためには、実験上かなりの困難を伴うことが予想される。この意味で、各成分の蒸気圧の絶対値を測定せずに、蒸気圧の比率のみから活量を

求めることができれば、測定はかなり容易になると思われる。この原理は、Knudsen-質量分析計法において最近広く利用されているが、本実験は、この原理を流動法に応用したものである。すなわち、試料を入れた密閉容器中にキャリアガスを導入し、これによって運ばれる金属蒸気を凝縮管内に導いて凝縮させる。この凝縮相を分析することによって、各成分の蒸気圧の比率を求め、これを基にして活量の値を得ようとするものである。著者らは、既にこの方

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1976 年 10 月日本金属学会仙台大会および 1977 年 10 月日本金属学会広島大会に発表

法を Zn-Cd 系に適用して良好な結果を得ている⁽¹⁾ので、今回はさらに高温での測定を目的とし、1873 K で Fe-Ni 系, Fe-Co 系, および Ni-Co 系合金についての活量測定を行なった。

Fe, Ni, Co を主成分とする合金は、工具鋼や耐熱鋼として広く使用されており、その活量の値は、特殊鋼精錬における熱力学的な基礎データとして極めて重要である。

Fe-Ni 系の活量測定については、既にいくつかの報告例があり^{(2)~(4)}、且つ、これらの測定値は比較的良く一致している。したがって、Fe-Ni 系の測定においては、高温における本法の妥当性を確認することを主な目的とし、その上で Fe-Co 系, および Ni-Co 系の測定を試みることにした。一方、高温での Fe-Co 系の活量測定に関しては、その報告は少ない上に、測定者によって値が著しく異っている⁽³⁾⁽⁵⁾。また、Ni-Co 系の活量測定に関しては、わずかに Цемехман ら⁽⁵⁾の報告があるのみである。この意味からも、信頼し得る活量の値を求めることは有意義である。

II. 実験方法

1. 実験装置

本実験で用いた装置は、大きく分けて、ガス精製部と試料溶解用の反応管部とから成る。その大略は前報⁽¹⁾で用いたものとはほぼ同様であるが、今回はさらに高温での測定を対象としているために、若干の改良を加えた。反応管の内部構造を Fig.1 に示す。

試料の温度は、坩堝下部に挿入した熱電対と、反応管上部に設置した光高温計(千野製作所 MODEL-760)の両者に

より測定した。なお、光高温計の温度補正は、測定系により、純鉄、純ニッケル、純コバルトの融点により行なった。

反応管は内径 78 mm、長さ 500 mm の不透明石英管を使用し、その内部では、アルミナ製保護坩堝(外径 72 mm、内径 60 mm、長さ 100 mm)がアルミナ製耐火レンガ、およびアルミナ製支持管によって支えられている。

試料溶解用坩堝はアルミナ製で、外径 38 mm、高さ 45 mm、容量約 30 cm³ のものを使用した。その外側は、熱遮蔽のために円筒状のアルミナ管を設置し、さらにアルミナバブルを充填した。

ところで、流動法においては、試料の温度と、その上部空間の温度とが等しくなることが必要であるが、本実験では高周波炉を用いて溶解するために、温度勾配を改善する目的で、厚さ 0.5 mm の円筒状モリブデン板を上記アルミナ管の両側に 2 重に配置した。さらに、アルミナ製熱遮蔽蓋の上にもモリブデン板を設置した。これらのモリブデン板は、熱放射を防ぐと共に、それ自身が高周波加熱されることによって、試料付近の温度勾配を改善するのに大きな効果がある。

ガス導入管はアルミナ管を用いたが、その下端部には直径 1 mm の小孔が 2 つあいている。これはキャリアガスを試料表面に吹きつけることによって、試料蒸気による飽和を助けることを主な目的としている。

凝縮管は内径 3 mm、長さ 425 mm のアルミナ管を使用し、その下端部には、2 つ穴(長さ 10 mm、直径 1 mm)のアルミナ製絶縁管がアルミナペーストで固着してある。また、上端部には金属蒸気が系外に出ないようにグラスウールを充填し、さらに銅製キャップが凝縮管と接する部分を特に水冷パイプで冷却することによって、金属蒸気の完全捕集に努めた。

なお、キャリアガスは、弱還元性である Ar-5% H₂ 市販ボンベガスを精製して使用した。

2. 溶解用試料

試料は、市販の電解鉄(純度 99.9%)、粉末コバルト(純度 99.9%)、およびモンドニッケル(純度 99.95%)を使用し、測定系によって、それぞれを目的組成になるように配合し、一度予備溶解してから使用した。なお、試料の重量は、いずれの場合も約 100 g である。

3. 実験操作

目的組成に配合した試料を、ガス導入管と共に Fig.1 のように設置する。反応管内を真空中に引いてから、Ar-5% H₂ 混合ガスで十分に置換する。その後、凝縮管設置用の穴を通して、光高温計で試料温度を測定しながら昇温を開始する。試料が所定の温度(1873 K)に達したら、その時の下部熱電対の起電力を記録しておく。凝縮管を設置したら、ガス導入管よりキャリアガスを導入し、凝縮管を通して系外に出るようにする。なお、凝縮管設置後の温度制御

Fig.1 Furnace arrangement.

は、下部熱電対の起電力を見ながら行なう。その際の温度の制御誤差は約 $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度であると考えられる。

一定時間凝縮させてから凝縮管を取り出し、その後、母相の正確な組成を分析するため、試料の一部を不透明石英管で吸い上げ、水中急冷する。一方、凝縮した金属は、凝縮管内に混酸 (Fe-Ni 系の場合は $\text{HCl}:\text{HNO}_3=1:1$, Fe-Co 系の場合は $\text{HCl}:\text{HNO}_3=6:1$, Ni-Co 系の場合は $\text{HCl}:\text{HNO}_3=6:1$) を満たしてから、沸騰浴中で約 3 時間加熱溶解し、これより適当量分取して分析試料とした。分析には、Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co 系いずれの場合も、原子吸光法 (酸素-アセチレン炎使用) を採用した。

4. 活量係数の決定

本法における活量係数決定の原理は、著者らの前報⁽¹⁾に詳しく述べたが、その概略は次のようである。すなわち、A-B 2 元系において Gibbs-Duhem の式は次のように書ける。

$$N_A d \log \gamma_A + N_B d \log \gamma_B = 0 \quad (1)$$

ここで N_A , N_B は合金中の各成分のモル分率, γ_A , γ_B は活量係数である。

次に、活量の基準をラウールの法則にとれば、活量係数の比は次のように書ける。ただし、気相は成分蒸気と完全に飽和しており、且つ成分蒸気はすべて単原子分子であるとする。したがって、各成分の蒸気圧の比は、凝縮相の組成比に等しい。

$$\gamma_A/\gamma_B = (N_B/N_A) (X_A/X_B) (P_B^\circ/P_A^\circ) \quad (2)$$

ここで P_A° , P_B° は純粋な成分の蒸気圧, X_A , X_B は凝縮相での各成分のモル分率である。

式(1)と式(2)の組合わせより次式を得る。

$$d \log \gamma_A = N_B d \log [(N_B/N_A) (X_A/X_B)] \quad (3)$$

式(3)の右辺は $0 \leq N_B \leq 1$ の範囲で有限の値をとり、且つ測定によって求めることのできる値であるから、式(3)を積分することによって $\log \gamma_A$ を求めることができる。

$$\log \gamma_A = \int_{N_B=0}^{N_B=N_B} N_B d \log [(N_B/N_A) (X_A/X_B)] \quad (4)$$

III. 実験結果と考察

1. キャリヤガス流量の決定

流動法においては、キャリヤガスに金属蒸気が完全に飽和することが必要である。キャリヤガス流量が多過ぎる場合には、金属蒸気がキャリヤガスに完全に飽和しないために、見掛けの蒸気圧は真の蒸気圧より低くなり、逆に少な過ぎる場合には、拡散の影響が顕著となるために、見掛けの蒸気圧は高くなる。そして、この中間の流量域では、見掛けの蒸気圧が流量に依存せず、真の蒸気圧を示す。したがって、A-B 2 元系溶液において、成分 A, B が共に真の蒸気圧を示すような流量域では、凝縮相の組成比 X_A/X_B は一定になるはずである。

Fe-Ni 系, Fe-Co 系, および Ni-Co 系について、それぞれ任意の一定組成の試料を溶解した場合の、キャリヤガス流量 (値は 298 K, 1 atm での値である) と凝縮相組成比との関係を Fig. 2 に示す。図に示すように、Fe-Ni 系の場合は 200~350 cm^3/min の流量範囲で凝縮相組成比がほぼ一定となっており、一方、Fe-Co 系の場合は 200~400 cm^3/min の流量範囲で組成比がほぼ一定となっている。しかし、Ni-Co 系については、測定流量の範囲で凝縮相組成比はすべて一定となっている。このように、すべての流量範囲で比率が一定になるのは、ニッケルとコバルトの物性値が非常に似かよっているためと思われる。

Fig. 2 Effect of carrier gas flow rate on the concentration ratio in condensate at 1873 K.

ところで、蒸気圧比だけから議論を進めた場合、ある流量範囲で比率が一定だからといって、必ずしもその範囲全体にわたって、両成分が共に真の蒸気圧を示しているとは限らない。すなわち、拡散影響部あるいは不飽和影響部をも含めて、比率が一定になることも考えられる。しかしながら、このような場合においても、実験によって得られた比率一定の流量範囲のうちの中間の流量を選ぶならば、その流量においては、両成分が共に真の蒸気圧を示していると考えても差し支えないと思われる。この考え方の妥当性については、前報⁽¹⁾の Zn-Cd 系の測定の際に検討を加え既に確認してある。

以上のことを考慮して、Fe-Ni 系, Fe-Co 系, Ni-Co 系いずれの場合も、キャリヤガス流量を約 250 cm^3/min と決定した。

2. 鉄-ニッケル系

Fe-Ni 系の測定結果を Table 1 に示す。これを基にし、式(4)にしたがって、 N_{Fe} と $\log [(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}}) (X_{\text{Ni}}/X_{\text{Fe}})]$ との関係を図示すれば Fig. 3 のようになる。結果は図に

Table 1 Experimental results of Fe-Ni alloys at 1873 K.

Heat No.	N_{Ni}	X_{Ni}	M^*
FN-13	0.075	0.021	-0.577
FN-14	0.100	0.030	-0.555
FN-24	0.213	0.068	-0.569
FN-23	0.300	0.110	-0.540
FN-18	0.398	0.159	-0.544
FN-19	0.525	0.280	-0.454
FN- 3	0.635	0.408	-0.402
FN- 5	0.635	0.401	-0.415
FN- 7	0.635	0.412	-0.395
FN-10	0.635	0.429	-0.365
FN-20	0.750	0.609	-0.285
FN-21	0.871	0.804	-0.216

$$*M = \log[(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Ni}})(X_{\text{Ni}}/X_{\text{Fe}})]$$

Fig.3 Integration plots for the Fe-Ni system at 1873 K.

Table 2 Activities and activity coefficients of iron and nickel in the Fe-Ni system at 1873 K.

N_{Ni}	a_{Ni}	γ_{Ni}	a_{Fe}	γ_{Fe}
0.0	0.000	0.708	1.000	1.000
0.1	0.072	0.722	0.899	0.999
0.2	0.147	0.734	0.797	0.996
	(± 0.001)	(± 0.005)	(± 0.003)	(± 0.004)
0.3	0.223	0.744	0.694	0.991
0.4	0.301	0.753	0.591	0.985
	(± 0.004)	(± 0.010)	(± 0.009)	(± 0.015)
0.5	0.411	0.822	0.458	0.916
0.6	0.529	0.882	0.336	0.840
	(± 0.008)	(± 0.013)	(± 0.005)	(± 0.013)
0.7	0.652	0.932	0.227	0.758
0.8	0.775	0.969	0.135	0.675
	(± 0.003)	(± 0.004)	(± 0.002)	(± 0.010)
0.9	0.893	0.992	0.059	0.589
1.0	1.000	1.000	0.000	0.508

示すように, $N_{\text{Fe}}=0.6$ 付近に屈曲点を持つ曲線で表わすことができる. 式(4)から明らかなように, この曲線の下
の面積に負号をつけたものが $\log \gamma_{\text{Ni}}$ の値であり, 逆に,
上の面積に負号をつけたものが $\log \gamma_{\text{Fe}}$ の値である. 積分
により求めた活量係数および活量の値を **Table 2** に示す.

Fig.4 Activities of iron and nickel in the Fe-Ni system at 1873 K.

また, 活量の値を図示すると **Fig.4** のようになる. 本実験結果の他に, Zellars ら⁽²⁾, Belton ら⁽³⁾, Speiser ら⁽⁴⁾の結果も示してある. Zellars らのものは, 流動法による蒸気圧測定から求めたもの. Belton らのものは Knudsen-質量分析計法によるもの. Speiser らのものは, Knudsen 流出法を利用し, 凝縮相の組成のみを求めて活量を計算したものである. 本実験結果によれば, 鉄, ニッケル, いずれもラウールの法則から負に偏倚しており, 且つ他の結果とも比較的良く一致している. このことから, 高温においても, 本法が十分に適用可能であることがわかる.

3. 鉄-コバルト系

Fe-Co 系の測定結果を **Table 3** に示す. Fe-Ni 系の場合と同様に, 式(4)にしたがって, N_{Fe} と $\log[(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}})(X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}})]$ との関係を示すと **Fig.5** のようになる. 実験

Table 3 Experimental results of Fe-Co alloys at 1873 K.

Heat No.	N_{Co}	X_{Co}	M^*
FC-62	0.097	0.029	-0.556
FC-63	0.097	0.024	-0.640
FC-60	0.181	0.060	-0.539
FC-61	0.181	0.072	-0.445
FC-38	0.289	0.130	-0.435
FC-39	0.289	0.116	-0.491
FC-40	0.386	0.185	-0.442
FC-41	0.386	0.163	-0.509
FC-42	0.492	0.302	-0.350
FC-43	0.492	0.280	-0.396
FC-44	0.591	0.355	-0.419
FC-45	0.591	0.413	-0.313
FC-52	0.632	0.426	-0.364
FC-54	0.632	0.457	-0.310
FC-23	0.644	0.484	-0.285
FC-24	0.644	0.463	-0.322
FC-27	0.644	0.465	-0.318
FC-28	0.644	0.470	-0.310
FC-29	0.644	0.481	-0.290
FC-32	0.644	0.480	-0.292
FC-48	0.781	0.674	-0.237
FC-49	0.781	0.653	-0.278
FC-66	0.902	0.825	-0.291
FC-67	0.902	0.851	-0.207

$$*M = \log[(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}})(X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}})]$$

Fig. 5 Integration plots for the Fe-Co system at 1873 K.

Fig. 6 Activities of iron and cobalt in the Fe-Co system.

結果に多少のばらつきは見られるが、ここでは直線で整理した。近似的に直線が仮定できることは、すなわち近似的に正則溶液を仮定しても良いことを示している。Fig. 5 の直線を、式(4)にしたがって積分して活量係数を求める。このようにして求めた Fe-Co 系の活量曲線を Fig. 6 に示す。

高温での Fe-Co 系の活量測定に関する報告は少なく、ここでは Belton ら⁽³⁾ のものと Цемехман ら⁽⁵⁾ のものとを例にとって比較して見た。Belton らのものは、Fe-Ni 系の場合と同様に、Knudsen-質量分析法によるものであり、一方、Цемехман らのものは流出法を利用したものである。Цемехман らのものに関しては、活量の値が文献に記載されていないために、実験値を用いて著者が計算したものである。

Belton らの結果は、コバルトについては、全組成範囲にわたってラウールの法則から正に偏倚しているが、鉄については $N_{Co} < 0.4$ の範囲で負に偏倚し、 $0.4 < N_{Co}$ の

範囲で正に偏倚している。これに対して、Цемехман らの結果は、 $N_{Co} < 0.3$ の範囲で鉄がほぼ理想溶液の挙動を示しているものの、それ以外の範囲では、鉄、コバルトいずれも負に偏倚しており、Belton らの結果と大きく異なっている。本実験結果は両者の中間に位置しているが、傾向としては、むしろ Цемехман らのものと一致している。

本実験では、Fe-Co 系を正則溶液で近似したことは前に述べたが、この場合は、混合エントロピーが理想混合エントロピー変化に等しいので、混合熱の計算が可能である。本実験から計算した混合熱の値を Fig. 7 に示す。同図には、戸崎⁽⁶⁾、Predel ら⁽⁷⁾が、それぞれ高温熱量計を用いて測定した値も併記した。戸崎らのものは 1823~1863 K での値であり、Predel らのものは 1873 K での値である。いずれも発熱反応であり、且つ $N_{Co} \approx 0.55$ 付近で最大値を示し、その値は -2500 J/mol 程度である。一方、本実験の値も $N_{Co} = 0.5$ で最大値を示し、その値は -2300 J/mol である。三者は非常に良く一致している。

ところで、Fig. 6 で示したように、Belton らの結果は、 $0.4 < N_{Co}$ の範囲で、鉄、コバルトいずれも正に偏倚しているの、少なくともこの範囲での混合熱は正の値を示すはずである。しかしながら、戸崎ら、Predel らの混合熱の測定結果は全組成範囲にわたって負の値を示しており、両者は矛盾している。この意味で、戸崎ら、Predel らのデータは、むしろ本実験結果に近い傾向を示していると考えられる。

ところで、本系のように正則溶液の挙動を示すものは、 α 関数を導入して結果を整理すると便利である。

正則溶液では次の関係が成立する。

$$RT \ln \gamma_{Co} = \alpha N_{Fe}^2 \quad (5)$$

$$RT \ln \gamma_{Fe} = \alpha N_{Co}^2 \quad (6)$$

式(5)と式(6)の差をとると次式が成立する。

$$RT \ln (\gamma_{Co}/\gamma_{Fe}) = \alpha (2N_{Fe} - 1) \quad (7)$$

式(2)と式(7)を組み合わせると次式を得る。

Fig. 7 Heat of mixing for the Fe-Co system.

$$RT \ln [(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}}) (P_{\text{Fe}}^{\circ}/P_{\text{Co}}^{\circ})] \\ = \alpha (2 N_{\text{Fe}} - 1) \quad (8)$$

式(8)を変形すると次式を得る

$$\log [(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}})] = (2 \alpha / 2.303 RT) N_{\text{Fe}} \\ - [\alpha / 2.303 RT + \log (P_{\text{Fe}}^{\circ}/P_{\text{Co}}^{\circ})] \quad (9)$$

温度が一定ならば、式(9)より、 $\log [(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}})]$ と N_{Fe} との間には直線関係が成立するはずである。したがって、Fig.5 の直線の勾配、あるいは $N_{\text{Fe}}=0$ の時の $\log [(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}})]$ の値から α を求めることが可能である。しかし、後者の方法で α を求める場合は、 $P_{\text{Fe}}^{\circ}/P_{\text{Co}}^{\circ}$ の文献値により影響を受けるので、ここでは前者の方法を用いて α を決定した。

Fig.5 の実験結果を最小二乗法で整理すると、直線は次の実験式で示される。

$$\log [(N_{\text{Fe}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Fe}})] = -0.513 N_{\text{Fe}} - 0.133 \quad (10)$$

式(9)と式(10)を対比させ、 $T=1873 \text{ K}$ として勾配から α を求めると次のようになる。

$$\alpha = -9200 \pm 1690 \text{ J/mol} \quad (11)$$

これらの結果から、Fe-Co 系溶融合金の諸熱力学数値を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Fe}} &= (-0.257 \pm 0.047) N_{\text{Co}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{E}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^{\text{M}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^{\text{E}} &= 0 \\ \log \gamma_{\text{Co}} &= (-0.257 \pm 0.047) N_{\text{Fe}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Fe}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Co}}^{\text{M}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Fe}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= 0 \end{aligned}$$

4. ニッケル-コバルト系

Ni-Co 系の測定結果を Table 4 に示す。式(4)にしたがって、 N_{Ni} と $\log [(N_{\text{Ni}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Ni}})]$ との関係を示すと Fig.8 のようになる。Fe-Co 系の場合と同様の理由から、本系についても近似的に正則溶液を仮定し、結果を直線で整理した。式(4)にしたがって積分を行ない、活量を求めると Fig.9 のようになる。図に示すように、ニッケル、コバルトいずれも全組成範囲にわたってラウールの法則から正に偏倚しているが、そのずれは非常にわずかであり、理想溶液に非常に近い挙動を示していることがわかる。

同図には Цемехман ら⁽⁵⁾の結果も併記した。彼らのものは、Fe-Co 系の場合と同様に、流出法を利用したものである。この測定結果によれば、ニッケル、コバルトいずれも全組成範囲にわたってラウールの法則から大きく負に偏倚しており、本実験結果と大きく異なっている。

ところで、本系では近似的に正則溶液を仮定したことから、Fe-Co 系の場合と同様に、混合熱の計算が可能である。計算結果を Fig.10 に示す。図に示すように混合熱の値は最大でも 600 J/mol 程度である。同図には、井口

Table 4 Experimental results of Ni-Co alloys at 1873 K.

Heat No.	N_{Ni}	X_{Ni}	M^*
NC-27	0.108	0.108	0.000
NC-28	0.108	0.108	0.000
NC-12	0.203	0.186	0.047
NC-15	0.203	0.190	0.036
NC-26	0.293	0.286	0.015
NC-16	0.407	0.360	0.086
NC-17	0.407	0.365	0.077
NC-18	0.407	0.365	0.077
NC-1	0.507	0.494	0.023
NC-2	0.507	0.492	0.026
NC-3	0.507	0.491	0.028
NC-4	0.507	0.496	0.019
NC-5	0.057	0.493	0.024
NC-7	0.512	0.471	0.071
NC-8	0.512	0.487	0.043
NC-9	0.512	0.489	0.040
NC-20	0.606	0.556	0.089
NC-21	0.606	0.559	0.084
NC-22	0.707	0.674	0.067
NC-23	0.707	0.670	0.075
NC-24	0.707	0.678	0.059
NC-32	0.809	0.776	0.087
NC-29	0.902	0.866	0.154
NC-30	0.902	0.869	0.142

$$*M = \log [(N_{\text{Ni}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Ni}})]$$

Fig.8 Integration plots for the Ni-Co system at 1873 K.

ら⁽⁸⁾、Predel ら⁽⁹⁾が、それぞれ高温熱量計を用いて測定した値も併記した。本実験と測定温度は異なるが、井口らのものも、Predelらのものも、その値は非常に小さく、最大でも高々 500 J/mol 程度である。三者の結果は、いずれも吸熱反応である。一方、Lindscheid ら⁽¹⁰⁾は、1773~1873 K の範囲で、全組成範囲にわたって、Knudsen 法および回転流出法を用いて蒸気圧を測定し、本系が実験精度の範囲内で理想溶液の挙動を示すと結論している。以上のことを考慮すると、本実験結果は妥当なものであると考えられる。

ところで、本系についても、Fe-Co 系の場合と同様に、 α 関数を用いて結果を整理した。

Fig. 9 Activities of nickel and cobalt in the Ni-Co system at 1873 K.

Fig. 10 Heat of mixing for the Ni-Co system.

Fig. 8 の直線は、最小二乗法で整理することにより、次の実験式で示される。

$$\log [(N_{\text{Ni}}/N_{\text{Co}}) (X_{\text{Co}}/X_{\text{Ni}})] = 0.134 N_{\text{Ni}} - 0.010 \quad (12)$$

したがって、Fe-Co 系の場合と同様の手法を用いて、式 (12) の直線の勾配から α を決定すると次のようになる。

$$\alpha = 2400 \pm 970 \text{ J/mol} \quad (13)$$

この値を用いると、諸熱力学数値として次の結果を得る。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Ni}} &= (0.067 \pm 0.027) N_{\text{Co}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Ni}}^{\text{E}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Ni}}^{\text{M}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Ni}}^{\text{E}} &= 0 \\ \log \gamma_{\text{Co}} &= (0.067 \pm 0.027) N_{\text{Ni}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Ni}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Co}}^{\text{M}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Ni}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= 0 \end{aligned}$$

IV. 結 言

流動法を利用して蒸気圧比のみを測定することにより、

1873 K で Fe-Ni, Fe-Co, および Ni-Co 系の活量測定を行なった結果、高温域においても本法が十分に適用可能であることがわかった。そして次の結果を得た。

なお、活量係数の計算には次式を用いた。

$$\log \gamma_A = \int_{N_B=0}^{N_B=N_B} N_B d \log [(N_B/N_A) (X_A/X_B)]$$

(1) Fe-Ni 系の活量は、いずれも全組成範囲にわたってラウールの法則から負に偏倚しており、その値は既報の文献値と比較的良好一致した。この系の熱力学的諸数値として、Table 2 の結果を得た。

(2) Fe-Co 系は正則溶液で近似することができ、その活量は、いずれも全組成範囲にわたってラウールの法則から負に偏倚している。本実験結果から計算した混合熱の値は $N_{\text{Co}}=0.5$ で最大値を示し、その値は -2300 J/mol 程度である。この値は、高温熱量計を用いて得られた既報の文献値と良好一致している。

Fe-Co 系溶融合金の諸熱力学数値として次の結果が得られた。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Fe}} &= (-0.257 \pm 0.047) N_{\text{Co}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{E}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Fe}}^{\text{M}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Fe}}^{\text{E}} &= 0 \\ \log \gamma_{\text{Co}} &= (-0.257 \pm 0.047) N_{\text{Fe}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Fe}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Co}}^{\text{M}} &= (-9200 \pm 1690) N_{\text{Fe}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= 0 \end{aligned}$$

(3) Ni-Co 系は、1873 K 付近で正則溶液と見なすことができる。しかも、その活量はラウールの法則からわずかに正に偏倚しているだけであり、理想溶液に非常に近い挙動を示すことがわかった。また、混合熱の値は、最大でも高々 600 J/mol 程度であり、この値は既報の文献値と大略一致している。

Ni-Co 系溶融合金の諸熱力学数値として、次の結果が得られた。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Ni}} &= (0.067 \pm 0.027) N_{\text{Co}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Ni}}^{\text{E}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Ni}}^{\text{M}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Co}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Ni}}^{\text{E}} &= 0 \\ \log \gamma_{\text{Co}} &= (0.067 \pm 0.027) N_{\text{Ni}}^2 \\ \Delta \bar{G}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Ni}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{H}_{\text{Co}}^{\text{M}} &= (2400 \pm 970) N_{\text{Ni}}^2 \text{ J/mol} \\ \Delta \bar{S}_{\text{Co}}^{\text{E}} &= 0 \end{aligned}$$

最後に、本研究遂行にあたり、直接御協力を賜いました東北大学工学部金属工学科技官 手嶋周吉氏、小倉勝広氏、ならび当時東北大学工学部金属工学科学生、本多俊久氏、鈴木善雄氏、竹ノ内英夫氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) 萬谷志郎, 丸山信俊: 日本金属学会誌, **42**(1978), 80.
- (2) G.R.Zellars, S.L.Payne, J.P.Morris and R. L. Kipp: Trans. Met.Soc. AIME, **215**(1959), 181.
- (3) G.R.Belton and R.J.Fruehan: J.Phys.Chem., **71**(1967), 1403.
- (4) R.Speiser, A.J.Jacobs and J.W.Spretnak: Trans.Met.Soc.AIME, **215**(1959), 185.
- (5) Л. Ш. Цемехман, С. Е. Вайсбурд и З. Ф. Широкова: Zh.Fiz.Khim., **45**(1971), 2074.
- (6) Y.Tozaki, Y.Iguchi, S.Ban-ya and T.Fuwa: *Chemical Metallurgy of iron and steel*, The Iron and Steel Institute, (1973), 130.
- (7) B.Predel and R.Mohs: Arch.Eisenhüttenw., **41**(1970), 143.
- (8) 井口泰孝, 戸崎泰之, 柿崎光雄, 萬谷志郎, 不破祐: 鉄と鋼, **63**(1977), 953.
- (9) B.Predel and R.Mohs: Arch.Eisenhüttenw., **41**(1970), 61.
- (10) H.Lindscheid and K.Lange: Z. Metallk., **61**(1970), 193.

17Cr ステンレス鋼の再結晶集合組織に およぼす窒素の影響

宮 地 博 文* 渡 辺 敏**

Hirofumi Miyaji and Satoshi Watanabe: Effect of Nitrogen on the Recrystallization Texture of 17% Cr Stainless Steel Sheet.

To investigate the role of nitrogen on the formation process of $\{110\} \langle 001 \rangle$ primary recrystallization texture in 17 Cr stainless steel sheet, the effects of precipitation treatment, cold-rolling reduction and annealing treatment have been studied.

The growing process of $\{110\} \langle 001 \rangle$ oriented grains after the end of primary recrystallization is also discussed. The results obtained are as follows:

(1) $\{110\} \langle 001 \rangle$ primary recrystallization texture develops remarkably in the following conditions: the hot-rolled sheet, in which nitrogen dissolved supersaturatedly is precipitation-treated at 650°C for 2 h and is cold-rolled by 60% and is annealed with a rapid rate at higher temperature and for a longer time.

(2) Suitably dispersed nitrides suppress the growth of $\{111\} \langle 110 \rangle$ and $\{111\} \langle 112 \rangle$ oriented grains which have nucleated in the unsystematically deformed region near the grain boundary. As the result, $\{110\} \langle 001 \rangle$ oriented grains which have nucleated in the deformed band in the $\{111\} \langle 112 \rangle$ deformed matrix grow selectively.

(3) Chromium nitrides have an effect of inhibitor for the development of secondary recrystallization.

(Received May 20, 1978)

I. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼板は耐食性電磁鋼板としての用途が期待されている。そのためには磁束密度を高めるため、けい素鋼板と同様に、2次再結晶による $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位の優先成長をはかる必要がある。

一般に2次再結晶が起こる条件として、第1に1次再結晶後の正常結晶粒成長を抑制する必要がある。そのためには適当なインヒビターが含まれていなければならないが、本鋼種においては炭化物が有効であることがすでに報告されている⁽¹⁾。第2に2次再結晶の駆動力は粒界エネルギーで、

あるため、1次再結晶粒中に平均よりもはるかに大きい結晶粒が存在することが必要である。Dunnら⁽²⁾は、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 結晶粒は優先的核生成をするため、1次再結晶粒中で最も大きく、したがって周囲の細かな結晶粒を吸収し成長することが可能であると指摘している。

従来2次再結晶で優先成長する方位は、1次再結晶集合組織中の副方位であるとされてきた⁽³⁾。その理由として、一般に副方位は主方位となす方位差角が大きいので、粒界移動が比較的容易であることを根拠にしている。これによると、2次再結晶においては異方性の発達よりもランダム方位の結晶の成長が起こるか、または1次再結晶後の主方位

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

** 金属材料技術研究所, 現在: 法政大学工学部 (National Research Institute for Metals, Tokyo).
Present address: Faculty of Engineering, Hôsei University, Koganei)