

特 別 講 演

Al₂O₃(s) = 2Al + 3O 反応の平衡に関する
学振推奨値の決定について*

沢 村 宏**

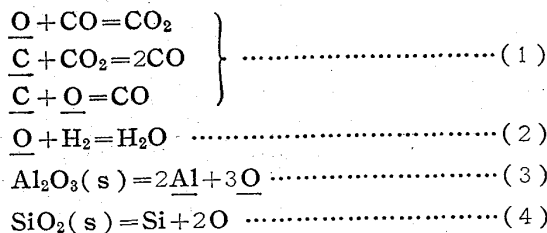
On the Equilibrium Values of the Reaction Al₂O₃(s) = 2Al + 3O
Recommended by the Nineteenth Committee (Steelmaking) of
the Japan Society for the Promotion of Science.

Hiroshi SAWAMURA

I. 緒 言

日本学術振興会、製鋼第19委員会の第3分科会、製鋼反応協議会は昭和32年の場幸雄博士を主査として発足した委員会であつて、その研究目的は第19委員会内に設けられた鋼の溶解法と造塊法などについて研究を行なつてゐる第3分科会とそれに所属している鋼中非金属介在物協議会の研究を遂行するために役立たせることにあるのであつて、最初に取上げた研究課題は鋼中非金属介在物の生成に関係あるあらゆる製鋼反応の平衡に関する従来の研究を調査、検討して現在のところ推奨し得る数値を決定することである。この協議会の主査は昭和37年4月佐野幸吉博士に変わり今なお研究を続け現在に至つてゐる次第である。

この研究は開始以来7年経過しているのであるが、その間研究結果が公表されたのは(1)式反応と(2)式



反応の2反応の平衡に関する推奨値であつて、前者は1960年4月、後者は1961年4月決定されている。これらはいずれも英文でも発表されている。なお(3)式反応と(4)式反応の2反応の平衡に関する推奨値も1963年12月すでに決定しており、いずれも近々のうちに公表されるはこびになつてゐる。

以上諸反応のうち(3)式反応は鋼浴中におけるAlの脱酸反応であつて、製鋼上特に重要な反応の一つであ

るのでこの機会にこの反応の平衡に関する推奨値を上記の委員会で決定するに至つた経過とその推奨値について説明しておきたい。

II. (3)式反応の平衡に関する推奨値が決定するに至つた経過

まず沢村¹⁾²⁾が(3)式反応の平衡に関する従来の研究について調査、検討した結果を1956年12月、1958年12月開催の製鋼反応協議会(以下学振という)に報告して論議を行ない、ついで盛³⁾はその後発表された研究結果を加えて従来の研究結果を改めて検討し、その結果を1963年7月開催の学振に報告した。さらに同氏⁴⁾は学振における論議の結果に基きこの反応の平衡に関する推奨値の原案を作成して1963年12月開催の学振に提出して意見を徴した。この案は学振において多少の修正が加えられた後、最終的に学振決定文とすることに意見が一致した。

現在知られている(3)式反応の平衡に関する従来の研究は数多いのであるが、研究方法によつて大別すると第1表~第3表に示すようになる。

すなわち1)直接測定によつて決定せんとしたもの、第1表に示す研究者の研究がこれである。2)Al₂O₃(s)の鋼浴中におけるCによる還元反応、あるいは鋼浴中のAlのCOによる酸化反応の平衡を測定して、その結果を既知の熱力学的関数と組合せて計算によつて間接的に

* 昭和39年4月4日本会第49回通常総会における渡辺義介賞受賞記念特別講演

昭和39年5月2日受付

** 関西鉄鋼短期大学学長、工博
日本学術振興会、製鋼第19委員会委員長

決定せんとしたもので、第2表に示す研究者の研究がそれである。3) 実測を全々行わないで既知の熱力学的関数のみを用いて単に計算のみによつて決定せんとしたもので、第3表に示す研究者の研究がそれである。

ただしこれらの表において K は反応に与る成分の活量をとつて表わした真の平衡定数、すなわち $K = a_{Al}^2 a_{O}^3$ 、 K' は成分の重量%をとつて表わした見掛平衡定数、すなわち $K' = [\%Al]^2 [\%O]^3$ である。

なお第3表最後の平衡定数の式はCHIPMAN-ELLIOTTが計算した結果ではなく、盛³⁾が単行本“Electric Furnace Steelmaking”に両氏が記載せる新しい熱力学的関数を組合せて導いた式であるが、両氏の新しい熱力学的関数を組合せて計算すればかような式が得られるということを表はしてある。

ところが元来この反応の平衡定数はきわめて小であるがため、いずれの方法によるもその真の平衡定数を求め

ることは甚だ困難である。

第1図は従来の研究結果を用いて $10^4/T$ と $\log K$ または $\log K'$ との関係を示したものである。図は従来の研究結果がいかに著しく異なるかということを表はしており、上記のことを如実に示している。

学振としては以上の研究にいろいろの方面から検討を加えた結果、結局現在のところ実験的研究としてはCHIPMAN-LANGENBERG(第2表, 3)およびd' ENTREMONT-GUERNSEY-CHIPMAN(第1表, 6)の結果が妥当であると考え、推奨式としてはCHIPMAN-ELLIOTTが推奨する最近の熱力学的関数を組合せて導いた第3表最後の平衡式を採用すべきであるという結論に達したわけである。

第1図にはこの推奨式から求めた $10^4/T$ と $\log K$ との関係を肉厚実直線で示してある。また肉厚点直線は先に沢村ら⁶⁾が推奨した平衡式(第3表, 6)から求めた関

第1表 従 来 の 研 究 (I)

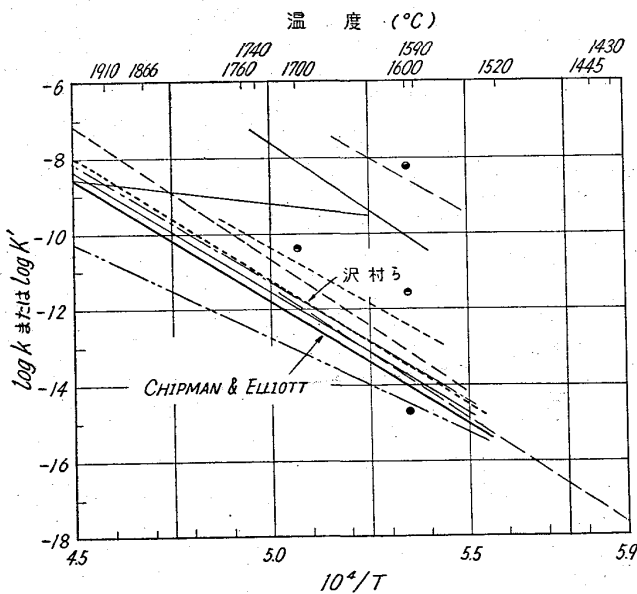
番号	研 究 者	平 衡 定 数 (K または K')	文 献
1	C. H. HERTY — G. R. FITTERER — J. M. BYRNS	$K' = 6.3 \times 10^{-9}$ (約 1,600°C)	U. S. Bureau of Mines Coop. Bull. No. 46 (1930)
2	D. C. HILTY — W. CRAFTS	$\log K'$ $= -58,600/T + 22.75$	J. Metals 2 (1950) 414
3	N. A. GOKCEN — J. CHIPMAN	$\log K$ $= -64,000/T + 20.48$	J. Metals 5 (1953) 173
4	H. WENTRUP — G. HIEBER	$\log K'$ $= -71,200/T + 27.98$	Arch. Eisenhüttenwes. 13 (1959) 15
5	B. M. KUZNETSOV — A. M. SAMARIN	$K = 2.91 \times 10^{-12}$ (1,600°C)	ソ連文献 (1961)
6	J. C. d' ENTREMONT — D. L. GUERNSEY — J. CHIPMAN	$\log K$ $= -9.8(1,910^\circ\text{C})$ $-11.2(1,740^\circ\text{C})$	Trans. Metallurgical Soc. A.I.M.E. 227 (1963) 14

第2表 従 来 の 研 究 (II)

番号	研 究 者	平 衡 定 数 (K または K')	文 献
1	W. GELLER — K. DICKE	$\log K'$ $= -58,600/T + 18.90$	Arch. Eisenhüttenwes. 16 (1943) 431
2	柴 田 善 一 — 柳 橋 哲 夫	$\log K'$ $= -12,675/T - 2.85$	鉄 と 鋼 39 (1953) 393
3	J. CHIPMAN — F. C. LANGENBERG	$\log K$ $= -63,500/T + 20.48$	The Physical Chemistry of Steelmaking (1958) 46
4	丹 羽 貴 知 蔵 一 — 新 明 正 弘 一 — 工 藤 武 司 一 — 官 村 紘	$\log K$ $= -68,610/T + 22.85$	日本金属学会誌 26 (1962) 769

第3表 従来の研究 (II)

番号	研究者	平衡定数 (K または K')	文献
1	C. H. HERTY — C. R. FITTERER — J. M. BYRNS	$K' = 0.19 \times 10^{-9}$ (1,6000°C)	前出 (1930)
2	H. SCHENCK	$K = 2 \times 10^{-15}$	Physical Chemistry of Steelmaking, BISRA (1945)
3	O. KUBASCHIEWSKI	$\log K$ $= -49,900/T + 12.24$	J. Iron Steel Inst. 165 (1950) 89
4	F. D. RICHARDSON	$\log K$ $= -69,880/T + 24.26$	J. Iron Steel Inst. 166 (1950) 137
5	J. CHIPMAN	$\log K$ $= -64,000/T + 20.48$	Basic Open Hearth Steelmaking (1951) 672
6	沢村 宏 — 盛村 利貞 — 荒木 泰治 —	$\log K$ $= -65,200/T + 21.33$	京大工学部紀要 19 (1957) 207
7	丹羽 貴知 — 新明 正弘 — 工藤 武司 — 宮村 紘	$\log K$ $= -63,460/T + 20.44$	前出 (1962)
8	J. CHIPMAN — J. F. ELLIOTT	$\log K$ $= -64,900/T + 20.63$	Electric Furnace Steelmaking Vol. I, 133 (1963)



第1図 従来の研究結果(log K または log K' と 10⁴/T との関係

係を示している。

III. (3)式反応の平衡に関する推奨式

上記の経過を辿つて (3) 式反応の平衡に関する推奨式に盛が CHIPMAN-ELLIOTT の最新の熱力学的関数を組合せて導いた第3表, 最後の式を採用することを決定したのであるが, これを改めて詳細記すると(5)~(7)式のとおりである。

$$\log K (= \log a_{Al}^2 a_O^3) = -64,900/T + 20.63 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{Al} &= f_{Al} [\%Al] \\ a_O &= f_O [\%O] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \log f_{Al} &= \log (f_{Al}^{(Al)} f_{Al}^{(O)}) \\ &= e_{Al}^{(Al)} [\%Al] + e_{Al}^{(O)} [\%O] \\ \log f_O &= \log (f_O^{(O)} f_O^{(Al)}) \\ &= e_O^{(O)} [\%O] + e_O^{(Al)} [\%Al] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

(註)

- 1) a_{Al} , a_O はそれぞれ Al, O を重量%で表わした活量で, Fe-Al 系, Fe-O 系無限稀薄溶鉄を基準状態にとつてある。
- 2) f_{Al} , f_O はそれぞれ Fe-Al-O 系溶鉄中の Al, O の活量係数。
- 3) $f_{Al}^{(Al)}$, $f_O^{(O)}$ はそれぞれ Fe-Al 系, Fe-O 系溶鉄中の Al, O の活量係数。
- 4) $f_{Al}^{(O)}$, $f_O^{(Al)}$ は Fe-Al-O 系溶鉄中の相互作用係数。
- 5) $e_{Al}^{(Al)}$, $e_O^{(O)}$ はそれぞれ Fe-Al 系, Fe-O 系溶鉄中の相互作用助係数。
- 6) $e_{Al}^{(O)}$, $e_O^{(Al)}$ は Fe-Al-O 系溶鉄中の相互作用助係数。

この式から (3) 式反応の標準自由エネルギー変化を求めると (8) 式が得られる。

$$\Delta G^\circ = 296,900 - 94.40T \quad \dots\dots\dots (8)$$

第 4 表 Fe-Al 系, Fe-O 系および Fe-Al-O 系 鉄浴中における相互作用助係数の数値

温度 (°C)	1,550	1,600	1,650
$e_{Al}^{(Al)}$	0.049	0.048	0.047
$e_O^{(O)}$	-0.20	-0.17	-0.15
$e_{Al}^{(O)}$	-1.74	-1.69	-1.64
$e_O^{(Al)}$	-1.03	-1.00	-0.97

なお (7) 式を含む相互作用助係数の数値を 1,550, 1,600, 1,650°C について計算によつて求めると第 4 表の如くなる。ただし $e_{Al}^{(Al)}$, $e_O^{(Al)}$, $e_{Al}^{(O)}$ の数値は学振においてその測定が妥当であると認めた d'ENTREMONT-GUERNSEY-CHIPMAN の実験結果, $e_O^{(O)}$ の数値は (2) 式反応の平衡に関する学振推奨値⁷⁾ から知られる。

第 4 表から知られるように, これらの数値は製鋼温度において一定であると考えて大きな誤がない。

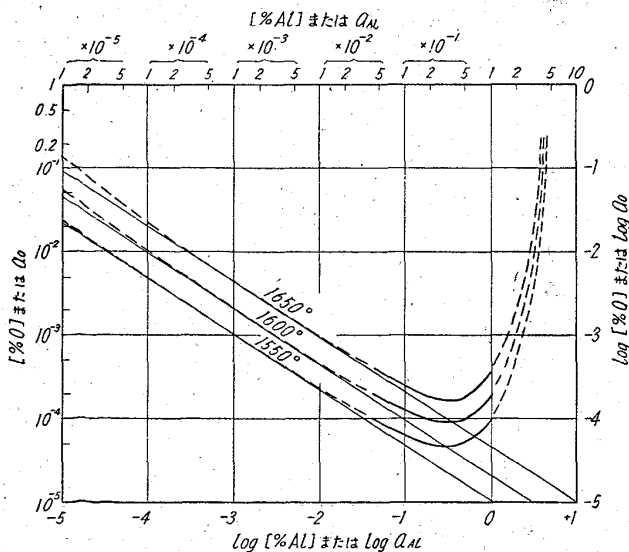
さて推奨式 (5) 式から 1,550, 1,600, 1650°C における平衡定数を求めると第 5 表に示すとおりである。

以上の資料を用いて a_{Al} 平衡値と a_O 平衡値との関係を求めると第 2 図実直線で示される。また [%Al] 平衡値と [%O] 平衡値との関係は第 2 図破曲線のようになる。

この図からつぎのことが知られる。

- 1) 製鋼温度における Fe-Al-O 平衡系において [%Al]₂O₃(s)=2Al+3O 反応の平衡に関する学振推奨値から求めた平衡定数の数値

温度 (°C)	1,550	1,600	1,650
log K	-14.97	-14.02	-13.12
K	1.07×10^{-15}	9.55×10^{-15}	7.59×10^{-14}



第 2 図 学振推奨値 (a_{Al} と a_O あるいは [%Al] と [%O]) との関係

Al] が増加するにしたがい [%O] は殆んど直線的に減少して最低値に達して後再び増加する。ただし第 2 図において [%Al] 約 1% 以上の領域における上昇曲線は定量的には不確実で, 定性的傾向を示すものである。

2) Fe-Al-O 系鋼浴において Al による脱酸限度は 1,600°C において [%O] 0.0001% 程度で, これに対応する [%Al] 平衡値は 0.4% 程度である。

今迄述べたのは (5) 式の計算によつて得た結果である。すなわち平衡系の Al と O の濃度の代りにそれらの活量をとつて表わした真の平衡定数の式について計算を行なつた結果であるが, [%Al] が約 0.2% 以下であれば結果的には近似的に $f_{Al}=1$, $f_O=1$ として差支がない。

したがつて今の場合 (5) 式, (6) 式から求められる (9) 式から [%Al] 平衡値と [%O] 平衡値との関係を求めても実用上差支がない。

$$\begin{aligned} \log K (= \log a_{Al}^2 a_O^3) \\ \cong \log K' (= \log [\%Al]^2 [\%O]^3) \\ = -64,900/T + 20.63 \dots \dots \dots (9) \end{aligned}$$

最後に前記の推奨式は製鋼温度の Fe-Al-O 系において固相 Al₂O₃ と鋼浴とが平衡状態にある場合に限り成立するものであることは明らかである。

ところが問題の系において鋼浴と平衡する固相が [%Al] が 0.1±0.06% 以上である場合は α-Al₂O₃ であるが, Al 濃度がこれより低いときはハースナイト (FeO·Al₂O₃), あるいはこれより FeO が多い固相であるという文献がある。もし実際に脱酸生成物が Al₂O₃ と異なつた固相であるとすれば, この固相と鋼浴中の Al と O との反応の平衡に関する数値は当然前記の推奨値と異なるものでなければならない。

IV. 結 言

日本学術振興会, 製鋼第 19 委員会, 第 3 分科会, 製鋼反応協議会において最近決定せる反応 Al₂O₃(s)=2Al+3O の平衡に関する推奨値を決定するに至つた経過とその推奨値について説明した。

文 献

- 1) 沢村 宏: 学振 19 委 4362 (1956, 12 月 12 日 提出)
- 2) 沢村 宏: 学振 19 委 5528 (1958, 12 月 10 日 提出)
- 3) 盛 利 貞: 学振 19 委 7259 (1963, 7 月 16 日 提出)
- 4) 盛 利 貞: 学振 19 委 7292 (1963, 12 月 5 日 提出)
- 5) 盛 利 貞: 学振 19 委 7401 (1963, 12 月 5 日 提出)
- 6) 沢村 宏, 盛 利 貞, 荒木 泰治: 京大工学部紀要 19 (1957) 207
- 7) 日本学術振興会, 製鋼第 19 委員会, 第 3 分科会, 製鋼反応協議会: “O+H₂=H₂O 反応の平衡に関する推奨値” (1961 年 4 月 7 日 決定)