

© 1985 ISIJ

CaO-Al₂O₃-CaS 系溶融スラグ中への CaS 溶解度ならびに同系スラグと溶鋼中の成分元素間の平衡

論文

藤澤 敏治*・井上 茂*²・高木 茂義*³
 鱒部 吉基*・坂尾 弘*

Solubility of CaS in the Molten CaO-Al₂O₃-CaS Slags and the Equilibrium between the Slags and Molten Steel

Toshiharu FUJISAWA, Shigeru INOUE, Shigeyoshi TAKAGI,
 Yoshimoto WANIBE and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

Experiments were carried out using thermally equilibrating and quenching method on the solubility of CaS in the molten CaO-Al₂O₃-CaS slags for the fundamental reference to the shape control of inclusions in steel. On the basis of the results, the activity diagram for this ternary system was determined by thermodynamic considerations. The equilibrium relationships were also estimated among the solute elements in molten steel in accordance with the slag compositions.

1. 緒 言

ラインパイプ用鋼の水素誘起割れの防止に有効とされる Ca による硫化物系介在物の形態制御技術は、近年かなりの発展をみて、今や実操業として定着しつつあるが、その基礎的な諸問題については不明な点がすくなくない。

Ca は硫黄に対すると同様、酸素とも親和力が強く、脱硫以前に脱酸反応により消費されてしまうことを防ぐため、あらかじめ Al などで溶鋼を脱酸する必要がある。したがって生成する介在物は、CaO-Al₂O₃-CaS 3 成分系となるものと考えられる。この生成物相と溶鋼との間の平衡関係を実験的に直接決定することは、現在の測定技術では極めて困難であり、むしろ熱力学的推算を基礎として、不足するデータを測定によつて補足する方法を採用する方が信頼性が高いと思われる。また、形態制御の条件を整えるうえで、その生成物の相と組成の関係をj知ることにはきわめて重要である。CaO-Al₂O₃ 系溶融スラグ中への CaS の溶解度を測定した報告はいくつかあるが^{1)~4)}、測定値間にはかなりの差異が認められ

る。

以上のような観点から本研究においては、Ca 添加による反応生成物相およびその組成を明らかにするため、CaO-Al₂O₃-CaS 3 成分系における液相面の温度ならびに CaS の溶解度を急冷法[†]を用いて決定し、あわせて製鋼温度における Fe-Al-Ca-S-O 系の平衡関係について熱力学的な検討を行つた。

2. CaO-Al₂O₃ 系溶融スラグ中への CaS の溶解度

2.1 実験

高純度 γ -Al₂O₃ (水分以外の不純物は 0.01% 以下) を加熱して α 型にしたものと、特級試薬の CaCO₃ を所定組成に配合し、1570 K、48 h の Ar 雰囲気における焼成を行い作製したカルシウム・アルミネートを粉碎し、これに特級試薬の CaSO₄·2H₂O を脱水、水素還元して得た CaS を所定量添加し、乳鉢にて十分攪拌混合して試料を調製した。空気による CaS の酸化、水分の

[†] 急冷法は、けい酸塩および類似の酸化物系の平衡状態の研究で、最も信頼できる方法として知られている。(日本化学会:実験化学講座続 1 (1966), p. 479 [丸善])

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 7 月 9 日受付 (Received July 9, 1984)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学大学院 (現:日本鋼管(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Nippon Kokan K. K.)

*³ 名古屋大学大学院 (現:住軽伸銅工業(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Sumikei Copper Industries, Ltd.)

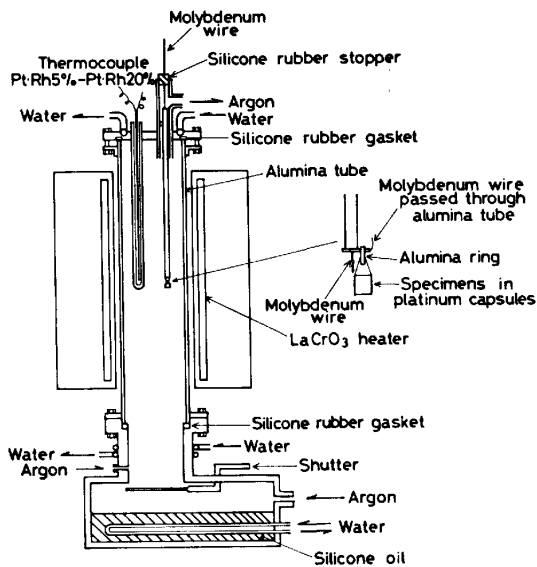


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

吸収を避けるため、試料の保存、混合および粉碎はすべて乾燥 Ar 雰囲気で行った。調製した試料については、X線回折による結晶相の同定を行った。

一部の試料についてはガラス状態のものも作製した。まず前述の結晶質の試料を用いて得られた液相温度よりさらに 20 K 程度高い温度に、同一組成の試料を 1 h 保持した後急冷し、ガラス状態にした。これを粉碎したものを、再度急冷法の実験を行った。

急冷法の実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。炉は棒状ランタンクロマイトを発熱体とする抵抗炉であり、温度は、発熱体の最高温度直近にまで挿入した熱電対を検出端として PID 方式により自動制御した。

前述のようにして作製した粉末状試料を、0.03~0.05 mm 厚の白金箔封筒 (10×10 mm) に包み、精製 Ar 雰囲気の電気炉内で所定の実験温度に保持し、所定時間後に水冷シリコン・オイル中に落下急冷した。

急冷後の試料については、X線回折による結晶相の有無の判定ならびに相の同定を行うとともに、偏光顕微鏡による観察を行った。また実験中における CaS の酸化による試料組成の変化を確認するため、硫黄の化学分析を行った。硫黄の分析法は、ポルトランドセメント (ないしは高炉スラグ) の分析法である JIS R 5202 に基づいて行い、ASTM C 114 における硫化物硫黄の定量法も参考にした。

測定は 1678~1899 K の温度範囲で行い、同一組成の試料については、液相温度をはさむ約 100 K の範囲で、ほぼ 10 K 間隔で行った。

2.2 実験結果

同一組成の試料につき、保持時間を最長 4 h まで変え

て一連の実験を行った。その結果、1 h 以上保持したものについては結果に差はみられなかったことから、保持時間は 1 h とした。

炉内温度の縦方向、横方向における分布およびその経時変化を測定して検討した結果、温度の最大誤差は ±5 K 程度であった。

前述のとおり本研究においては出発物質として結晶質の試料を主に使用したが、一部の組成についてはガラス質の試料を用いた実験も行った。その結果、いずれの場合にも、ガラス質の試料の方が結晶質の場合よりも約 10 K 低い液相温度を示した。この差は、明らかに測定温度の最大誤差よりも大きい。これは、結晶の析出のための核生成などの要因に基づく過冷現象によるものと考えられ、本研究においては、結晶質の試料を用いて得られた結果を採用した。

実験後の試料組成を Fig. 2 に示す。組成を示す丸印を 4 分割して黒くぬりつぶした各部分は、検出された結晶相のうち、最も高温まで残留したものを示す。

測定結果の 1 例として、CaO/Al₂O₃ のモル比がほぼ 58/42 における、温度と X線回折結果の関係を Fig. 3 に示す。この場合、液相温度は CaS の濃度が増加するといつたん低下し、その後再び上昇する。

CaO-Al₂O₃ 2 成分系については数多くの報告がある。これらと本研究結果を比較してみる。Fig. 3 の $N_{CaS} = 0$ の組成では 1858 K の液相温度が得られたが、文献によれば MUAN and OSBORN⁵⁾ の 1773 K から、1783

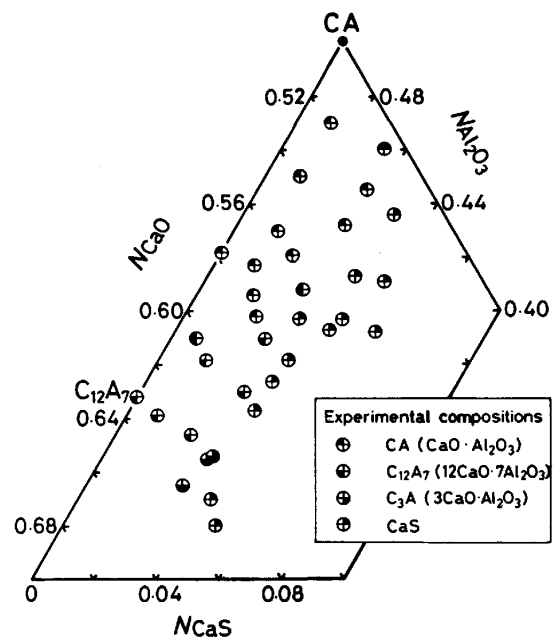


Fig. 2. Compositions of the specimens tested; Each quarter part of circles indicates the crystal phase identified at the highest temperature by X-ray diffraction analysis.

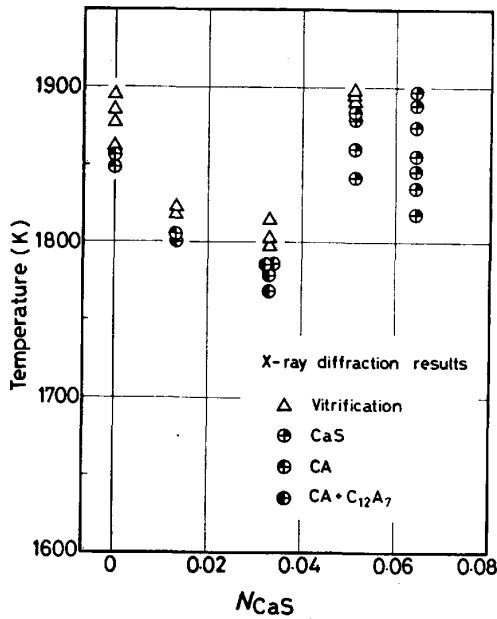


Fig. 3. Effect of CaS content on the liquidus temperature at $N_{CaO}/N_{Al_2O_3} = 58/42$. CA = CaO·Al₂O₃, C₁₂A₇ = 12CaO·7Al₂O₃

K⁶⁾, 1833 K⁷⁾, CHATTERJEE and ZHMOIDIN⁸⁾ の 1843 K までの各値が報告されている。また, C₁₂A₇ (12CaO·7Al₂O₃) の分解温度は, 本研究では 1738 K となつた。これに対して, TAYLOR and WELCH⁹⁾ や NURSE ら¹⁰⁾ による 1665 K から, 1688 K⁹⁾, 1693 K⁶⁾, MUAN and OSBORN⁵⁾ の 1728 K まで種々の値が報告されており, 本研究結果は, これらより若干高目の温度となつている。

これは, 従来の研究でよく用いられた高温顕微鏡法では, 溶融酸化物の冷却過程からその液相温度を測定しているのに対し, 本研究では結晶質試料の融解過程から液相温度を決定していることに起因するものと思われる。

C₁₂A₇ は, 通常融点付近においても OH 基を含み, CaO-Al₂O₃-H₂O 系の安定相と考えられること⁷⁾¹⁰⁾, また H₂O の触媒的作用により C₁₂A₇ の生成が容易になることが指摘されている¹¹⁾。したがって CaO-Al₂O₃ 系においては準安定相とも言える C₁₂A₇ の安定度は, 測定条件の影響を大いにうけ, これがこれら文献値の不一致の原因とも考えられる。

このようにして決定した, 初晶領域と CaS の溶解度の結果を Fig. 4 に示す。同図には, 文献に報告されている CaS の溶解度の測定結果^{1)~4)} も併記した。CAMERON ら²⁾ の溶解度線は特異な形状をしており, 本研究結果は, 形状的には RICHARDSON ら¹⁾³⁾ の結果に近く, CaS の溶解度は CaO/Al₂O₃ 比にはあまり依存せず, ほぼ一定であることを示す。

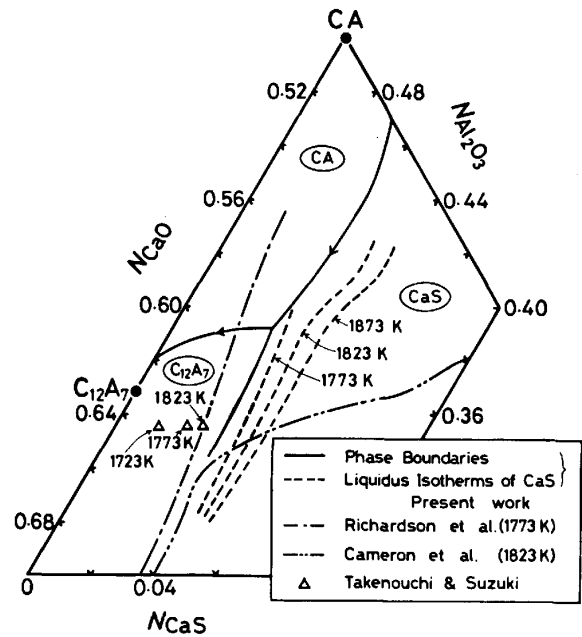
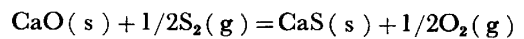


Fig. 4. Primary crystal regions and the liquidus isotherms of CaS.

3. CaO-Al₂O₃-CaS 系の活量

3.1 CaO-Al₂O₃ 系溶融酸化物の活量

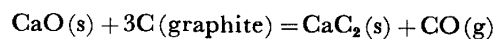
CaO-Al₂O₃ 系の活量を測定した報告は三つに大別される。そのひとつは, Sulfide capacity の測定により CaO の活量を決定したもの^{1)~3)12)13)}であり, その測定原理は次の反応で示される。



$$K = \frac{a_{CaS(s)}}{a_{CaO(s)} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2}} \dots\dots\dots (1)$$

$a_{CaS(s)}$ および $a_{CaO(s)}$ は, それぞれ固体純物質を標準状態とした CaS および CaO の活量である。CaS 飽和においては $a_{CaS(s)} = 1$ であり, その時の (P_{O_2}/P_{S_2}) の値より $a_{CaO(s)}$ が求まる。RICHARDSON ら¹⁾³⁾ や CAMERON ら²⁾ は, この CaS 飽和において求めた $a_{CaO(s)}$ が, CaO と Al₂O₃ のモル比のみに依存するものとして, CaO-Al₂O₃ 2成分系に外挿し, 2成分系の活量線図を求めた。

一方, EDMUNDS and TAYLOR¹⁴⁾ は, これら Sulfide capacity の測定とは異なり,



$$\dots\dots\dots (2)$$

なる反応により規定される CO 分圧を測定することにより, 1773 K における CaO の活量を決定した。

また, ALLIBERT ら¹⁵⁾ は, クヌーセン・セル質量分析法により, 2060 K における本 2成分系の CaO および

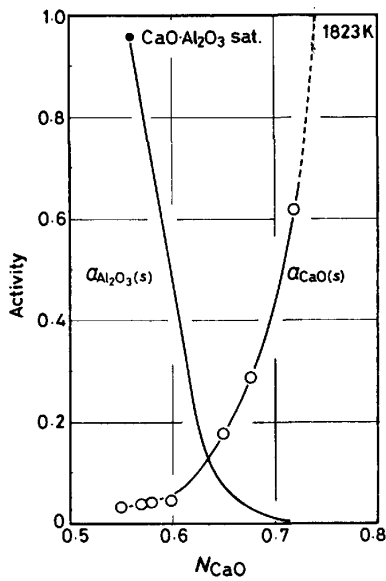


Fig. 5. Activity diagram for CaO-Al₂O₃ system at 1823 K. ○: Extrapolated from the data of CaO-Al₂O₃-CaS_{sat.} system by CAMERON et al.

Al₂O₃ の活量を同時測定した。

これらの測定結果を比較すると、測定者により値がかなり異なっており、いずれが正しいか今のところでは断定が難しい。しかし測定方法が異なるにもかかわらず、測定温度に 50 K の差があることを考慮すると、CAMERON らの値と EDMUNDS らの値は比較的良い一致を示している¹⁶⁾。ここでは、製鋼温度に近いこと、測定が比較的信頼できること、さらには上記の比較検討結果を考慮して、CAMERON ら²⁾の 1823 K における測定値を用いることにした。

Al₂O₃ の活量は、CAMERON らによる CaO の活量と組成の関係から、GIBBS-DUHEM の積分により計算した。なお 1823 K においては CA (CaO·Al₂O₃) が存在するため、固体の Al₂O₃ と熔融酸化物とは平衡せず、積分の際の基準点としては、CA 飽和溶液を用いた。すなわち、CA 飽和組成の $N_{CaO}/N_{Al_2O_3} = 1.263$ ⁶⁾ における $a_{CaO(s)} = 0.036$ から、式(3)を用いて計算される $a_{Al_2O_3(s)} = 0.955$ を基準点とした。結果を Fig. 5 に示す。

$$CaO(s) + Al_2O_3(s) = CaO \cdot Al_2O_3(s) : \\ \Delta G^\circ = -19246 - 17.573 T^{17)} \dots\dots\dots (3)$$

3.2 CaS の活量

本研究により決定された CaS の溶解度から、CaO-Al₂O₃-CaS 系熔融スラグにおける CaS の活量を推算した。CaO-Al₂O₃-CaS 系熔融スラグに対して Regular solution を仮定すると、

$$\ln \gamma_{CaS(s)} = \frac{\Delta S_f^\circ (T_0 - T)}{RT} - \frac{T_0}{T} \ln N_{CaS} \dots (4)$$

が得られる。この関係より、CaS の融解のエントロピ

ΔS_f° の値がわかれば、CaS の液相面の組成 N_{CaS} とその時の温度 T_0 から、任意の温度 T における固体基準の CaS の活量係数 $\gamma_{CaS(s)}$ が計算可能である。しかし CaS の融解エントロピに関しては今までのところ報告がない。

RICHARDS の法則によれば、性質や構造の類似した物質の融解エントロピの値はおおよそ等しい。そこで結晶構造が CaS と同じ NaCl, Ca と同族の II A 族の酸化物、および同周期の FeS, MnS の融解エントロピ¹⁸⁾ を参考にして、これらのおよその平均値である 20.9 J/mol·K (5 cal/mol·K) を CaS の融解エントロピ値として用い、1873 K における $\gamma_{CaS(s)}$ を計算した。結果は Fig. 6 から明らかなように、 N_{CaS} に関係なく $\gamma_{CaS(s)}$ は相対誤差 $\pm 17\%$ (2 σ) で、ほぼ一定値となる。

KOR and RICHARDSON³⁾ は sulfide capacity の測定により CaO の活量を決定しているが、その測定方法は前節で述べたとおりである。したがって、CaS 未飽和における (P_{O_2}/P_{S_2}) と平衡スラグ組成との関係がわかれば $a_{CaO(s)}$ の値から $a_{CaS(s)}$ が計算できる。KOR and RICHARDSON の測定値から計算した 1773 K における CaS の活量 $a_{CaS(s)}$ と N_{CaS} の関係を Fig. 7 に示す。

Fig. 6 および Fig. 7 から明らかなように、 $a_{CaS(s)}$ は N_{CaS} にほぼ直線的に比例して変化するものとみることができる。

3.3 CaO-Al₂O₃-CaS 系の活量線図

以上の検討結果に基づき、CaO-Al₂O₃-CaS 3成分系の 1823 K における等活量線図を推算した。

CaS の活量は、前節の検討結果をふまえて、 N_{CaS} に比例するものとした。この CaS の等活量線をもとにして、3成分系における GIBBS-DUHEM の積分を SCHUHMANN の関係式¹⁹⁾を用いて実行した。積分の下限としては、Fig. 5 に示した CAMERON らの測定結果に基づく CaO-Al₂O₃ 2成分系における各成分の活量値を

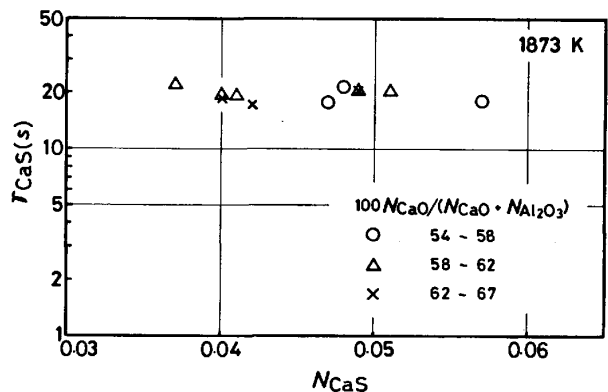


Fig. 6. Activity coefficient of CaS relative to solid in CaO-Al₂O₃-CaS system at 1873K.

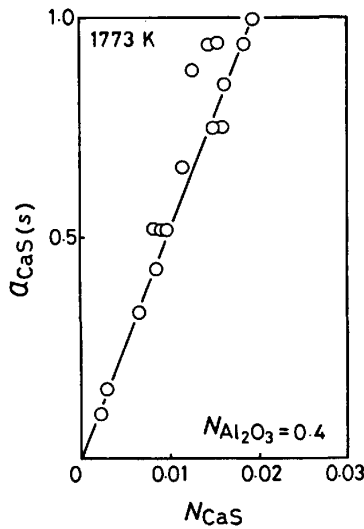


Fig. 7. Activity of CaS evaluated from the experimental results of KOR and RICHARDSON.

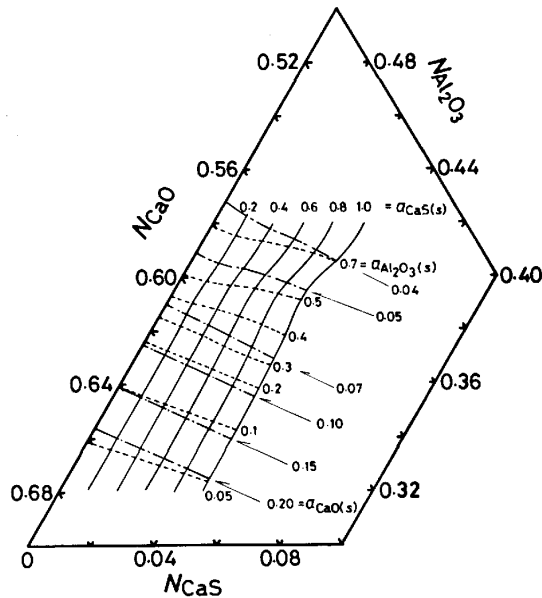


Fig. 8. Iso-activity diagram for CaO-Al₂O₃-CaS system at 1823 K.

利用した。結果を Fig. 8 に示す。

CAMERON らが用い、本研究においても 3・1 で採用した仮定、すなわち CaO の活量は $N_{CaO}/N_{Al_2O_3}$ 比のみに依存するという仮定と CaO の活量の計算結果とは、当然のことながら完全には一致しない。しかし両者の差は、 $a_{CaO(s)}=0.18$ において高々 5% と非常に小さい。3・1 で示したように CaO-Al₂O₃ 系の活量の測定値が研究者によりかなり異なっていることを考え合わせると、この仮定がきわめて確度の高い近似であることがわかる。

4. CaO-Al₂O₃-CaS 系スラグと溶鉄との平衡関係

4.1 脱酸・脱硫反応の平衡定数

溶鋼への Ca 添加による反応生成物相である CaO-

Al₂O₃-CaS 系スラグと溶鋼との平衡を考えるうえにおいて必要となるのは、下記の各反応の平衡定数である。

$$Al_2O_3(s) = 2Al + 3O : K_{Al-O} = \frac{a_{Al}^2 \cdot a_O^3}{a_{Al_2O_3(s)}} \dots\dots (5)$$

$$CaO(s) = Ca + O : K_{Ca-O} = \frac{a_{Ca} \cdot a_O}{a_{CaO(s)}} \dots\dots (6)$$

$$CaS(s) = Ca + S : K_{Ca-S} = \frac{a_{Ca} \cdot a_S}{a_{CaS(s)}} \dots\dots (7)$$

ここで K_{Al-O} , K_{Ca-O} , K_{Ca-S} は平衡定数、 $a_{Al_2O_3(s)}$, $a_{CaO(s)}$, $a_{CaS(s)}$ は固体純物質を標準状態とする活量、 a_{Al} , a_{Ca} , a_O , a_S は濃度を質量パーセントで表し、鉄を溶媒とする無限希薄溶液を基準とする活量である。

これらの反応のうち、式(5)の Al の脱酸反応については、著者らの研究室における別の研究結果²⁰⁾と良い一致を示し、かつ信頼できる ROHDE ら²¹⁾の値、

$$\log K_{Al-O} = -64\,000/T + 20.57 \dots\dots (8)$$

が利用できる。

これに対して、Ca は脱酸、脱硫力が強いばかりでなく、蒸気圧が高く、かつ溶鉄中への溶解度も小さい。そのため平衡測定はきわめて困難であり、文献の結果^{22)~29)}も全く一致していない。したがって、ここでは以下に示す熱力学的推算を行うことにした。

式(6), (7)の反応の自由エネルギーは、次の反応の自由エネルギーの組み合わせにより計算することができる。

$$Ca(l) + 1/2O_2(g) = CaO(s) : \Delta G^\circ = -642\,450 + 107.28 T^{18}) \dots\dots (9)$$

$$Ca(l) + 1/2S_2(g) = CaS(s) : \Delta G^\circ = -551\,350 + 104.35 T^{18}) \dots\dots (10)$$

$$1/2O_2(g) = O : \Delta G^\circ = -117\,110 - 3.39 T^{30}) \dots\dots (11)$$

$$1/2S_2(g) = S : \Delta G^\circ = -125\,100 + 18.45 T^{31}) \dots\dots (12)$$

$$Ca(l) = Ca : \Delta G^\circ \dots\dots (13)$$

これらの反応のうち、式(13)をのぞくものについては、その ΔG° の値がほぼ確立されており、平衡定数 K_{Ca-O} , K_{Ca-S} の値の各研究者間の相違は、式(13)の反応の ΔG° の値に起因するものと考えられる。そこで式(13)の反応の自由エネルギーに関する従来の報告^{22)25)~28)32)}を比較してみると、Table 1 のようになる。

ここでは、SPONSELLER and FLINN³²⁾の溶鉄中への Ca の溶解度の測定結果に基づき、Fe-Ca 溶融合金に Regular solution を仮定して計算した値

$$Ca(l) = Ca : \Delta G^\circ = 120\,700 - 35.53 T \text{ (Appendix)} \dots\dots (14)$$

を採用し、これらを組み合わせて得られる次式を以降の

Table 1. Free energy change for the dissolution of calcium into molten iron.

Investigators	ΔG° (J/mol)		Temp. (K)
	$\text{Ca(l)} = \text{Ca}$	$\text{Ca(g)} = \text{Ca}$	
SPONSELLER and FLINN ³²⁾	54 000	—	1 880
KOBAYASHI et al. ²²⁾	18 600*	25 700	1 823
OZAWA et al. ²⁵⁾	409 000*	428 000	1 953
KUSAKAWA and MATSUI ²⁶⁾	119 700*	131 200	1 873
SUZUKI et al. ²⁷⁾	-12 600	—	1 873
GUSTAFSSON ²⁸⁾	197 000	—	1 873

* Calculated by using $\text{Ca(l)} = \text{Ca(g)} : \Delta G^\circ = 152\,930 - 87.78T^{18)}$

検討に利用した.

$$\text{CaO(s)} = \text{Ca} + \text{O} : \Delta G^\circ = 646\,040 - 146.20 T \quad (15)$$

$$\text{CaS(s)} = \text{Ca} + \text{S} : \Delta G^\circ = 546\,950 - 121.43 T \quad (16)$$

4.2 溶鉄中の各成分の活量と平衡スラグ組成の関係

CaO-Al₂O₃ 系酸化物と 1823 K において平衡する溶鉄中の Ca, Al および酸素の活量の関係を Fig. 9 に示す. 本来ならば, Al₂O₃ の領域の右側に, CA₆ (CaO·6Al₂O₃), CA₂ (CaO·2Al₂O₃) 及び CA の領域が隣接して存在するが, CA₆ 及び CA₂ に関して参考にした TAYLOR ら²⁾¹⁴⁾の報告によれば, これら複合酸化物の生成自由エネルギーにはほとんど差がなく, 図中では CA₆ と CA₂ の領域は一本の直線で示してある. 図より, Al の活量に比べ Ca の活量が非常に小さいことがわかる. また微量の Ca 添加により, Fig. 5 でも明白なとおり, 脱酸生成物中の Al₂O₃ の活量が急激に低下するため, 顕著な複合脱酸効果が期待できる.

Fig. 10 は溶鉄中の各成分の活量と平衡する CaO-Al₂O₃-CaS 系溶融スラグ組成の関係を示す. 図は, 1823 K において酸素の活量 a_O を 3×10^{-5} と一定にした場合の計算結果である.

これら Fig. 9, Fig. 10 の関係の算出にあたっては, 関係する相互作用係数の中で, f_{Ca}^O , f_{Ca}^S , $f_{Ca}^{S^*}$ ならびに $f_{S^*}^{Ca}$ の各値は現段階ではまだ確定されておらず, あえて活量で示すにとどめた. しかし Al, O, S については各活量の値は十分に小さく, これらは質量パーセントで表した濃度に近似的に等しいものとしてさしつかえない. ただし Ca については, 酸素や硫黄との相互作用が非常に強力であり, その限りではない. Fig. 10 によれば, 溶鉄中の Ca の活量が実操業で通常経験される濃度 (数 10 ppm) と比べてかなり低い場合でも, a_S の値によつては CaS が析出することとなる.

今後, Ca 添加による反応生成物と溶鉄中の各成分の濃度との平衡関係を確定するにあたっては, さらに Ca

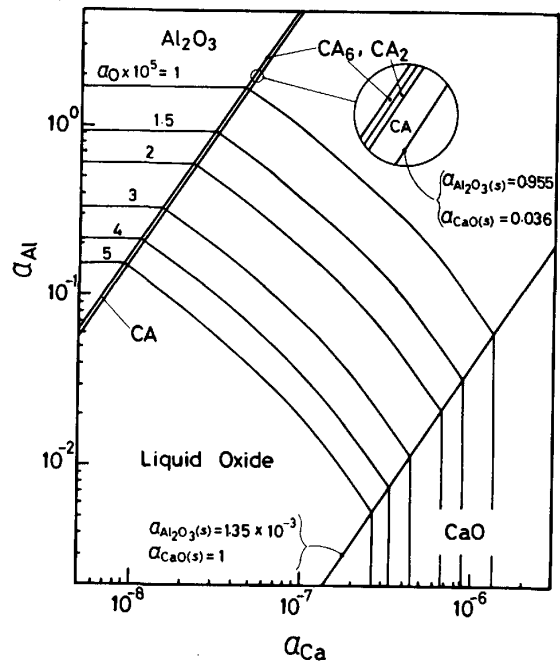


Fig. 9. Solute activities in molten iron equilibrated with CaO-Al₂O₃ oxides at 1823 K. CA = CaO·Al₂O₃, CA₂ = CaO·2Al₂O₃, CA₆ = CaO·6Al₂O₃

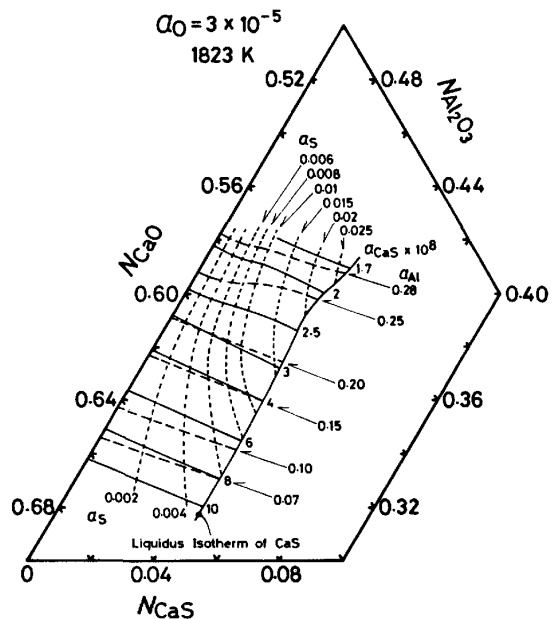


Fig. 10. Solute activities in molten iron equilibrated with molten CaO-Al₂O₃-CaS slags at 1823 K.

の溶鉄への溶解, ならびに溶鉄中の Ca と酸素, 硫黄との相互作用に関する熱力学的数値を正確に決定することが必要である.

5. 結 言

溶鋼の Ca 処理による反応生成物の相および組成を明

らかにするため、CaO-Al₂O₃ 系熔融スラグ中への CaS 溶解度を急冷法を用いて測定し、Fe-Al-Ca-S-O 系の平衡関係について熱力学的検討を加えた結果、以下の知見を得た。

(1) CaS の溶解度はかなり低く、CaO/Al₂O₃ 比にはあまり依存せずほぼ一定である。

(2) CaO-Al₂O₃-CaS 系の 1823 K における各成分の等活量線図を熱力学的検討により推定した。

(3) この等活量線図をもとにして、溶鉄と反応生成物相との平衡関係を推算した。

なお本研究の経費の一部は、日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会介在物の形態制御部会の補助によつたことを付記して、謝意を表します。

Appendix

式(14)の導出

Fe-Ca 溶融合金に対して Regular solution を仮定すると、次式が成立する。

$$RT \ln \gamma_{Ca} = \alpha(1 - N_{Ca})^2 \dots\dots\dots (A-1)$$

ここで γ_{Ca} は純粋な熔融 Ca を標準状態とする Ca の活量係数であり、 N_{Ca} は Ca のモル分率、 α は定数である。

SPONSELLER と FLINN は、1880 K における Fe-Ca 溶融合金の飽和 Ca 濃度として 0.032% を報告しており、これを Ca 飽和溶鉄に対する式 (A-2) に代入すると、

$$\gamma_{Ca} = 1/N_{Ca} \dots\dots\dots (A-2)$$

式 (A-1) より $\alpha = 120700$ (J/mol) が得られる。

一方、熔融 Ca の溶鉄への溶解反応およびその自由エネルギー変化は、次式で表される。

$$Ca(l) = Ca : \Delta G^\circ = RT \ln \gamma_{Ca}^\circ + RT \ln (M_{Fe}/100 \cdot M_{Ca}) \dots\dots\dots (A-3)$$

M_{Fe} 、 M_{Ca} はそれぞれ Fe、Ca の原子量である。無限希薄溶体における Ca の活量係数 γ_{Ca}° は、式 (A-1) より

$$RT \ln \gamma_{Ca}^\circ = \alpha \dots\dots\dots (A-4)$$

となり、

$$\Delta G^\circ = \alpha + RT \ln (M_{Fe}/100 \cdot M_{Ca}) = 120700 - 35.53T \dots\dots\dots (14)$$

が得られる。

文 献

- 1) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: JISI, 198 (1961), p. 386
- 2) J. CAMERON, T. B. GIBBONS and J. TAYLOR: JISI, 204 (1966), p. 1223
- 3) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: JISI, 206 (1968), p. 700
- 4) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1653
- 5) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking (1965), p. 43 [Addison-Wesley]
- 6) Slag Atlas: ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (1981) [Verlag Stahleisen M. B. H.]
- 7) R. W. NURSE, J. H. WELCH and A. J. MAJUMDAR: Trans. Brit. Ceram. Soc., 64 (1965), p. 409

- 8) A. K. CHATTERJEE and G. I. ZHMOIDIN: J. Mater. Sci., 7 (1972), p. 93
- 9) H. F. W. TAYLOR and J. H. WELCH: The Chemistry of Cements, vol. 1 (1964) Chap. 2, p. 49 [Academic Press]
- 10) R. W. NURSE, J. H. WELCH and A. J. MAJUMDAR: Trans. Brit. Ceram. Soc., 64 (1965), p. 323
- 11) J. A. IMLACH, L. S. D. GLASSER and F. P. GLASSER: Cement and Concrete Res., 1 (1971), p. 57
- 12) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: JISI, 185 (1957), p. 54
- 13) J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I, Metall. Soc. Conf. Series 7 (1961), p. 43 [Interscience Publishers]
- 14) D. M. EDMUNDS and J. TAYLOR: JISI, 210 (1972), p. 280
- 15) M. ALLIBERT, C. CHATILLON, K. T. JACOB and R. LOURTAU: J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981), p. 307
- 16) 加藤栄一: エレクトロスラグ再溶解スラグの性質 (特殊精錬部会第4分科会編) (1979), p. 75 [日本鉄鋼協会]
- 17) M. F. KOEHLER, R. BARANY and K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mines, Rept. Inves. No. 5711 (1961); R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), p. 415
- 18) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition (1979) [Pergamon Press]
- 19) R. SCHUHMANN, Jr.: Acta Metall., 3 (1955), p. 219
- 20) 鈴木正道, 高井章治, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S933
- 21) L. E. ROHDE, A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenwes., 42 (1971), p. 165
- 22) S. KOBAYASHI, Y. OMORI and K. SANBONGI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 260
- 23) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1969
- 24) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2167
- 25) 小沢三千晴, 大塚幸雄, 堀 隆一, 盛 利貞: 学振 19 委-No. 9839 (昭和 50 年 6 月)
- 26) 草川隆次, 松井和幸: 学振 19 委-No. 9959 (昭和 51 年 9 月)
- 27) 鈴木健一郎, 江島彬夫, 仲村秀夫, 三本木貢治: 学振 19 委-No. 10057 (昭和 52 年 9 月)
- 28) S. GUSTAFSSON: The 2nd Japan-Sweden Joint Sympo. on Ferrous Metallurgy (1978), p. 21
- 29) 拜田 治, 松野淳一, 江見俊彦, 今井卓雄, 内藤雅夫, 江本寛治, 関根稔弘: 鉄と鋼, 65 (1979), A21
- 30) 一瀬英爾, 諸岡 明, 盛 利貞: 学振 19 委-No. 9332 (昭和 46 年 9 月)
- 31) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 736
- 32) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 876