



溶鉄の Si, Al による脱酸の平衡値

坂 尾 弘*

Equilibrium Constants for the Deoxidation of Liquid Iron with Silicon and Aluminum

Hiroshi SAKAO

1. 緒 言

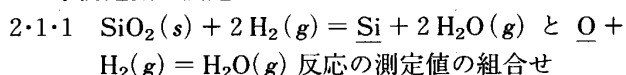
Si, Al による脱酸平衡については、非常に多くの研究報告がある。日本学術振興会・製鋼第 19 委員会（以下学振）では、その中から信頼度の高い平衡値を選ぶため推奨値小委員会を組織して検討を重ねてきた。そして 1968 年に初版¹⁾を、1984 年には改訂増補版²⁾³⁾を刊行した。

この特別講演では、小委員会の検討において特に著者が関心を持った問題について述べることにする。

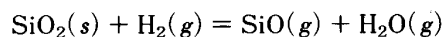
2. Si による脱酸

1952 年に発表された有名な GOKCEN and CHIPMAN の研究⁴⁾以後 24 件の報告⁵⁾があり、それらの値は $K = a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}}^2 \approx K' = [\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2 = (1.6 \sim 6.7) \times 10^{-5}$ (1873 K) の範囲にある。

2.1 平衡定数の決定



溶鉄中の Si および O の活量を同時に決定できるのは、この方法だけで最も合理的なものと考えられるが、次の副反応がおこる可能性がある。



そのため決定された f_{Si} , f_{O} は、それに相当する影響を受けていると考えられる⁶⁾。この問題については後に詳述する。

このような問題点があるにもかかわらず、この方法による $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2(s)$ 反応の平衡は、その後の脱酸速度に関する多くの研究からも明らかなように、十分達成されており、特に的場、郡司、桑名⁷⁾の測定値は信頼度が高いと考えられる。さらに、溶鉄上に吹き付けられた $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスには、前述の副反応による $\text{SiO}(g)$ が存在し、 $\text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}(g)$ 反応による Si, O の逸出

を防止していることも他の方法では期待できない優れた点である。

2.1.2 脱酸平衡の直接測定

測定が簡明なため、研究報告の数も最も多い。この方法では雰囲気は通常 Ar であるが、この場合も SiO 生成の影響について検討しておく必要がある。

Fig. 1 には $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2(s)$ および $\text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}(g)$ 反応の平衡関係を熱力学的に推算した結果を示す。Si 濃度が高いほど P_{SiO} は大きく、 $a_{\text{Si}} = 1\%$ ($[\% \text{Si}] \approx 1.3$) では $7 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (70 Pa, 1873 K) となり、Si および O が溶鉄から揮発損失する可能性がある。したがって、Ar 雰囲気下で長時間の測定を行うと、この損失と $\text{SiO}_2(s) = \text{Si} + 2\text{O}$ 反応による Si, O の補給とがバランスする点で定常状態に達し、溶鉄-SiO₂ 間の界面積にくらべて溶鉄-気相のそれが大きい場合は K' は

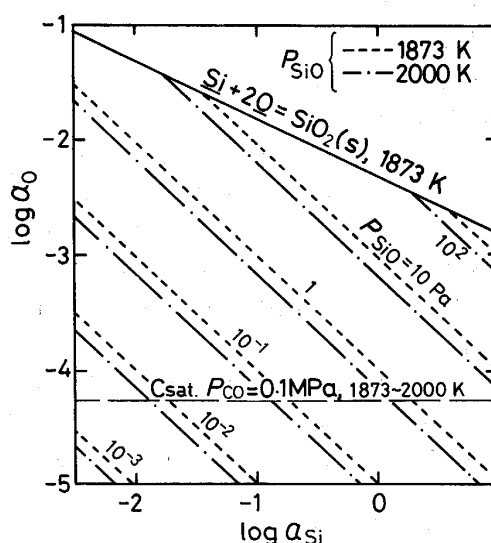


Fig. 1. Reaction pressures of $\text{SiO}(g)$ for the reactions, $\text{Si} + \text{O} = \text{SiO}(g)$ and $\text{C}(s) + \text{O} = \text{CO}(g)$.

平成元年 4 月本会講演大会における西山賞受賞記念特別講演 平成元年 6 月 22 日受付 (Received June 22, 1989)

* 名古屋大学名誉教授 工博 (Professor Emeritus, Nagoya University, Fro-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

Key words: physical chemistry; liquid iron; deoxidation equilibrium; nonmetallic inclusion.

小さくなる可能性がある。この傾向は減圧下ではいっそう大きくなる。

Fig. 1には、さらに、黒鉛の還元による酸素分析法の値に及ぼす SiO 生成の影響も併せて示した。たとえば 3% Si では $P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}} \approx 10^{-3}$ で、SiO の影響は全くないとはいえないが、かなり小さいと考えられる。

2.1.3 固体電解質によるガルバニ電池の emf 測定

a_{O} を直接測定できるが、報告は3件と予想外に少ない。ほとんど確定した平衡定数を、この方法で測定して論文とする意義が小さいという理由のほか、ジルコニヤ系電解質では複合酸化物 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の生成が問題となっていることも考えられる。

2.1.4 熱力学的計算

① $\text{Si}(l) = \text{Si}$, ② $\text{O}_2(g) = 2\text{O}$, ③ $\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(s)$ の各反応の ΔG° から求めるが、結果の信頼度は各 ΔG° の信頼度に依存する。Si 脱酸の場合は、計算値よりも測定値の方が信頼でき、測定値から反応①の ΔG° あるいは γ_{Si}° を検討するというのが現状である。

2.2 $f_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ の決定

2.2.1 $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}(g) = \text{SiO}_2(s) + 2\text{H}_2(g)$ 反応の平衡測定

この平衡より $a_{\text{Si}} = (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})^2/K$ を決定できるはずであるが、前述したように副反応 $\text{SiO}_2(s) + \text{H}_2(g) = \text{SiO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ が生ずると、室温で調整した混合ガスの $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比が小さくなり $f_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ を過大評価することになる。文献の3件の報告は $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.318$ (関係式より求めた 1873 K の値)⁷⁾, 0.20 (1873 K)⁸⁾, 0.327 (1873 K)⁹⁾ (以下特記以外はすべて 1873 K の値) で他の方法の 2~3 倍程度の高い値となっている。

ここでは、的場らの測定結果を例にとり、SiO 生成反応が平衡に達しているとして、 $f_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ の値を推算してみると、Fig. 2 のようになる。結果は $\text{SiO}_2(s) + \text{H}_2(g) = \text{SiO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ 反応の ΔG° の値に依存するが、図には RAMSTAD and RICHARDSON¹⁰⁾ および KUBASCHEWSKI and ALCOCK¹¹⁾ の値を採用した場合の結果を示した。図より明らかなように、補正した $e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ の値は SiO を無視して求められた的場らの値 0.290 よりもかなり小さい。

2.2.2 $\text{Si} + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{SiO}(g) + \text{H}_2(g)$ 反応の平衡測定

始め BOWLES, RAMSTAD and RICHARDSON¹²⁾ により測定されたが f_{Si} の値については報告されていない。久保, 坂尾¹³⁾ は同様の手法により $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.99$ (1833 K) を報告した。

2.2.3 電池の emf 測定

始め大谷¹⁴⁾ により $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.10$ (1813 K) が測定され、その後固体電解質による方法で SCHWERTFEGER and ENGELL¹⁵⁾ が 0.062 を、ついで FRUEHAN¹⁶⁾ が 0.080 を報告している。

2.2.4 蒸気圧測定

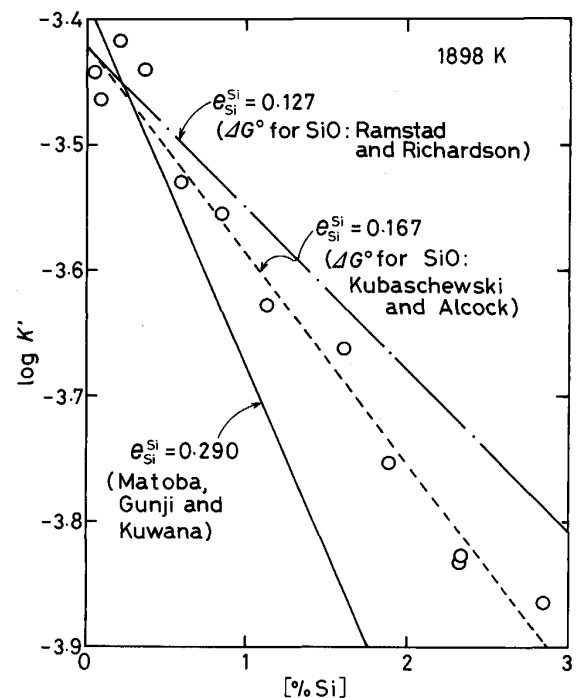


Fig. 2. Effect of $\text{SiO}(g)$ formation on $K' = [\% \text{Si}] (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})^2$ for the reaction, $\text{SiO}_2(s) + 2\text{H}_2(g) = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}(g)$.

Syui TSZEN-TSZI, POLYAKOV and SAMARIN¹⁷⁾ は Fe-Si 合金の P_{Fe} を測定し、熱力学的に P_{Si} を求める方法で $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.150$ を報告し、山田, 阿部, 加藤¹⁸⁾ は高温質量分析法により 0.095 を報告している。

2.2.5 Fe-Ag 間の Si の分配平衡測定

直接測定としては最も歴史があり、CHIPMAN 研究室における測定をはじめとして、 $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.026$ ¹⁹⁾, 0.108²⁰⁾, 0.12²¹⁾, 0.11²²⁾, 0.143²³⁾ が報告されている。この方法は、Ag-Si 合金の a_{Si} の値を必要とするが、いずれも Ag-Si 合金の平衡状態図を基にした計算値であるところに問題がある。

2.2.6 文献値の整理・選択

7 件の報告があり、 $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.065 \sim 0.112$ ⁵⁾ となっている。特に SIGWORTH and ELLIOTT²⁴⁾ による $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0.11$ は、WOOLLEY and ELLIOTT²⁵⁾ による Fe-Si 合金の混合熱の測定結果をふまえて選ばれた値であり信頼度は高い。

2.3 f_{O}^{Si} の決定

1952 年の GOKCEN and CHIPMAN の研究⁴⁾ 以後、13 件の文献⁵⁾ があり $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0.066 \sim -0.281$ の値が報告されている。多くの場合 $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0.13$ が選ばれるが²⁴⁾、この値は絶対値が大きすぎると考えられ、その理由を以下に述べる。

2.3.1 $\text{O} + \text{H}_2(g) = \text{H}_2\text{O}(g)$ 反応の平衡測定

$f_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ の場合と同様、 $\text{SiO}(g)$ 生成の影響を受ける。前述のように的場らの測定値について試算してみると、SiO が生成していないとして求めた $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0.137$ に

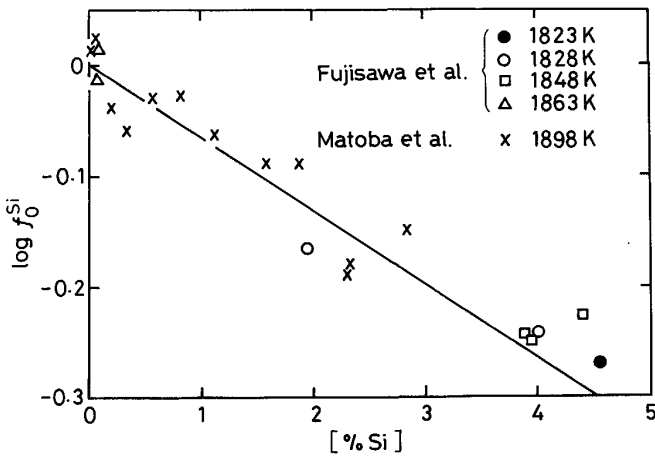


Fig. 3. Relation between interaction coefficient f_O^{Si} and silicon content in the Fe-Si-O system. FUJISAWA *et al.*²⁶⁾

対して、試算値は $e_O^{Si} = -0.097$ (KUBASHEWSKI and ALCOCK の値を使用した場合) あるいは $e_O^{Si} = -0.076$ (RAMSTAD and RICHARDSON の値) となる。

2.3.2 O + CO (g) = CO₂ (g) 反応の平衡測定

2 件の報告がある。H₂-H₂O の場合に比べて、SiO (g) 生成の影響は小さいが同様の傾向がある。

2.3.3 脱酸平衡の直接測定結果の解析

脱酸平衡の測定値, [%Si], [%O] と e_{Si}^{Si} の信頼しうる値を組み合わせると e_O^{Si} を決定できる。

Fig. 3 は f_{Si}^{Si} として SIGWORTH and ELLIOTT²⁴⁾ の値を用いて、的場ら (1898 K) と著者ら²⁶⁾ の測定値を解析した結果を示す。測定値には直線関係があり、その勾配から $e_O^{Si} = -0.066$ が得られる。的場らの脱酸平衡の測定値は、前述したように十分信頼しうるものであり、著者らの測定も SiO (g) としての損失の影響は無視できるものであったと考えている。

CHIPMAN and PILLAY²⁷⁾ は $e_{Si}^{Si} = 0.32$ として $e_O^{Si} = -0.16$ を得ているが、もし $e_{Si}^{Si} = 0.10$ とすれば $e_O^{Si} = -0.052$ となる。その他の研究¹⁷⁾²⁸⁾ でも $e_{Si}^{Si} = 0.10$ より大きい値を使用しており、 e_O^{Si} を過小評価した傾向がある。

2.3.4 文献値の整理・選択

CHIPMAN²⁹⁾ は、Si の脱酸平衡では、実際上 [%Si]・[%O]² = 一定であることから $e_O^{Si} = -1/2 \cdot e_{Si}^{Si} = -6.5$ を与えている。これは、 $e_O^{Si} = -0.052$, $e_{Si}^{Si} = 0.108$ に相当する。SIGWORTH and ELLIOTT²⁴⁾ は、的場ら⁷⁾ の -0.137 , SCHENCK ら³⁰⁾ の -0.131 , CHIPMAN ら²⁷⁾ の -0.16 , Syui-TSZEN-TSZI ら¹⁷⁾ の -0.125 より、推奨値として -0.131 を選んでいる。しかし前二者は SiO (g) 生成の影響があり、後二者は e_{Si}^{Si} に高い値を使用しているので、いずれも絶対値が大きいと考えられる。

2.4 学振推奨値

(1) K

的場ら⁷⁾ の脱酸平衡の測定値を SIGWORTH and ELLIOTT²⁴⁾ による e_{Si}^{Si} を用いて解析した次式が推奨された。

$$\log K = \log(a_{Si} \cdot a_O^2) = -30110/T + 11.40$$

(1823~1973 K, < 3%Si)

(2) e_{Si}^{Si}

SIGWORTH and ELLIOTT²⁴⁾ が推奨した値は

$$\log f_{Si}^{Si} = (34.5/T + 0.089)[\%Si] + (6.5/T - 0.0055)[\%Si]^2$$

であるが、1823~1973 K, 3% Si 以下では、相対誤差 1% 以内の精度で次式で表されるので

$$\log f_{Si}^{Si} = e_{Si}^{Si} \cdot [\%Si] = 0.103[\%Si]$$

(1823~1973 K, < 3%Si)

これを推奨値とすることにした。

(3) e_O^{Si}

前述の Fig. 3 の解析結果より

$$e_O^{Si} = -0.066 \quad (1823 \sim 1973 \text{ K}, < 3\% \text{ Si})$$

(4) e_{Si}^O

e_O^{Si} より熱力学的に変換される次の値が推奨された。

$$e_{Si}^O = -0.119$$

(5) e_O^O

すでに別に検討して推奨されている次の値³¹⁾ が推奨された。

$$e_O^O = -1750/T + 0.76$$

3. Al による脱酸

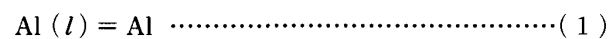
製鋼現場で得られる Al の脱酸定数 $K' = [\%Al]^2 \cdot [\%O]^3$ は研究室における値に比べて、数桁大きい。また研究室における実験でも必ずしも正確な値が得られるとは限らない。これは Al と O の平衡濃度が低く、例えば [%Al] = [%O] ≈ 0.002 (1873 K) で十分な分析精度がないことに加えて、採取試料の Al の定量における酸不溶解残渣を、冷却過程で析出した Al₂O₃ とするか、あるいは反応温度で分離されなかった脱酸生成物とするか、さらには両者の割合はどうかなどの判断が困難であることによる。

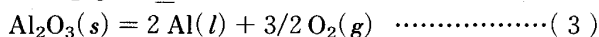
このため学振では、1968 年には推奨値として CHIPMAN and ELLIOTT³²⁾ による計算値を選んだが、その後実験技術の進歩、固体電解質によるガルバニ電池の発展などがあり、1984 年には ROHDE, CHOUDHURY and WAHLSTER³³⁾ による実験値を推奨値に選んだ。

3.1 K の決定

3.1.1 熱力学的計算

計算の場合は、介在物の分離は全く問題にならない。計算値の信頼度は、次の(1)~(3)の各反応の ΔG° の値に依存する。





(1), (2), (3)より



(1)~(3)の ΔG° は、それぞれ独立に決定されるもので、多くの研究結果がある。従来の Al による脱酸平衡の論文における熱力学的検討でも、同一の組合せは全くない。

ここでは、例として CHIPMAN and ELLIOTT³²⁾ の値と、より新しい数値を組み合わせて求めた値を Table 1 に示す。計算値はなおよい一致を示していると言うべきであろう。しかし、Table 1 を詳細に検討すると三者の間の差は、反応(1)に対する ΔG° の差に依存していることがわかる。さらにこれは、Fe-Al 合金における γ°_{Al} と反応熱の値の差に基づいている。Table 2 はこの問題を検討するため文献の値を比較したものである。

Table 1 で CHIPMAN and ELLIOTT³²⁾ が採用した WILDER and ELLIOTT³⁴⁾ による $\Delta H = -43.1$ kJ は、Regular solution を仮定して得られた値で、他のものと比べると絶対値がやや小さい。 ΔH を実験によって決定したのは、混合熱を測定した WOOLLEY and ELLIOTT²⁵⁾ と DYUBANOV, STOMAKHIN and FILIPPOV⁴⁶⁾、および Knudsen セル-質量分析計により γ°_{Al} の温度依存性を求めた一瀬、山内、盛³⁹⁾ である。混合熱の二者の値はよい一致を示し、一瀬らの値はやや大きい。いずれが正確であるかは即断できないが、原理的には混合熱測定の方が、より直接的で

誤差の入る可能性は小さい。

著者は、式(1)の ΔG° には、反応熱として WOOLLEY and ELLIOTT²⁵⁾ の値を用い、この値により一瀬らの γ°_{Al} の測定値を整理したものが、現在のところ最も信頼できると考えている。

しかし、このようにして求めた反応(1)の ΔG° を用いて Table 1 の本研究の値(B)を修整し、一瀬らの測定温度の上限(1873 K)をかなり超えた 2173 K にまで外挿しても、 $K = (9 \sim 10) \times 10^{-10}$ となり、初めの値 8.23×10^{-10} と大きな差はない。

したがって、Table 1 に示した本研究(B)の値は十分信頼でき、後に述べるように、現在測定値として最も信頼できる ROHDE *et al.*³³⁾ の値に匹敵するものと考えられる。

3.1.2 測定

前述のように、一般に測定値は計算値より高くなる傾向がある。この理由は、脱酸生成物である介在物の分離が不十分であるか、あるいは化学平衡が平衡に達せず過飽和にあると考えられている。

REPETYLO, OLETTE and KOZAKEVITCH⁴⁸⁾ の研究は前者を実証したもので Al と O を過剰に含む溶鉄を、精製した Ar 雰囲気下で保持すると Al と O が Al_2O_3 に相当する割合で減少し熱力学的計算値に近づくことを示した。また O_2 を含む Ar 雰囲気下で溶鉄に Al を添加して脱酸反応を行わせると Al_2O_3 介在物の除去と Al の酸化による介在物の生成がバランスして、ばらつきはある

Table 1. Comparison of the free energies for the reactions, (1) $Al(l) = Al$, (2) $1/2 O_2(g) = O$, (3) $Al_2O_3(s) = 2Al(l) + 3/2 O_2(g)$ and (4) $Al_2O_3(s) = 2Al + 3O$.

Author	ΔG° (J)	Literature	K	
			1873 K	2173 K
CHIPMAN and ELLIOTT ³²⁾	(1) -43 100-32.26 T (2) -117 200-2.89 T (3) 1 680 000-321.8 T (4) 1 242 200-394.99 T	WILDER and ELLIOTT ³⁴⁾ FLORIDIS and CHIPMAN ³⁵⁾ ELLIOTT <i>et al.</i> ³⁶⁾	9.76×10^{-15}	5.93×10^{-10}
Present work (A)	(1) -63 200-27.91 T (2) -117 200-2.89 T (3) 1 687 000-326.8 T (4) 1 209 000-391.29 T	FRUEHAN ³⁷⁾ FLORIDIS and CHIPMAN ³⁵⁾ CHASE <i>et al.</i> ³⁸⁾	5.29×10^{-14}	2.39×10^{-9}
Present work (B)	(1) -71 100-19.4 T (2) -117 110-3.39 T (3) 1 683 000-324.5 T (4) 1 189 500-373.47 T	ICHISE <i>et al.</i> ³⁹⁾ JSPS ⁴⁰⁾ MORI <i>et al.</i> ⁴¹⁾	2.17×10^{-14}	8.23×10^{-10}

Table 2. Comparison of the values of γ°_{Al} , e_{Al}^{Al} and ΔH for the reaction, $Al(l) = Al$.

Author	γ°_{Al} (1873 K)	e_{Al}^{Al} (1873 K)	ΔH (kJ)	Procedure
CHIPMAN and FLORIDIS ⁴²⁾	0.031	0.049	—	Distribution
WILDER and ELLIOTT ³⁴⁾	0.063	0.043	-43.1	Distribution, ΔH : estimation
VACHET, DESRÉ and BONNIER ⁴³⁾	0.052	0.056	—	Distribution
WOOLLEY and ELLIOTT ²⁵⁾	0.061	0.045	-64.2	γ°_{Al} , e_{Al}^{Al} : estimation, ΔH : calorimetry
BELTON and FRUEHAN ⁴⁴⁾	0.024	0.087	—	Knudsen-mass.
FRUEHAN ³⁷⁾	0.021	—	-63.2	emf, ΔH : estimation
SCHENCK, STEINMETZ and MEHTA ⁴⁵⁾	0.024	0.043	-64.2	Estimation
DYUBANOV, STOMAKHIN and FILIPPOV ⁴⁶⁾	0.061	—	-61.5	Calorimetry
SIGWORTH and ELLIOTT ²⁴⁾	0.029	0.045	-63.2	Estimatio
ICHISE, YAMAUCHI and MORI ³⁹⁾	0.049	0.053	-71.1	Knudsen-mass.
OLETTE ⁴⁷⁾	0.055	0.060	-63.9	Estimation

が平衡値よりもかなり高い $K' \approx 10^{-9}$ 付近の定常値にとどまることを示した。

これに対して SCHENCK, STEINMETZ and MEHTA⁴⁵⁾ は後者を示したもので、測定結果から Al_2O_3 の析出定数を算出している。

Al の脱酸平衡の測定値は極めて多いが⁴⁹⁾、特に注目を引くのは介在物の分離に細心の注意を払った ROHDE *et al.*³³⁾ の研究である。彼らは前述の REPETYLO *et al.*⁴⁸⁾ の研究を参照して、介在物を分離するため精製した Ar を溶鉄中にバブリングし、介在物を吸収するため溶鉄表面に $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグを浮かべた。この研究では、スラグを添加しない場合の結果も示されており、かなり高い値にとどまることも明らかにしている。ここで問題になるのは、溶鉄表面の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ スラグにおける Al_2O_3 の活量であり、これが 1 よりも小さければ K は過小評価されることになる。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の活量の研究によれば $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.6 \sim 0.9$ と考えられ、ROHDE *et al.* が述べている $0.9 \sim 1.0$ よりはやや小さい。

学振では、ROHDE *et al.* が挙げている CAMERON, GIBBONS and TAYLOR⁵⁰⁾ の研究や、溶鉄がアルミナるつばに接していることを考えれば妥当な結論であろうと考えて、推奨値とすることにした。なお ROHDE *et al.* の値は、Table 1 の本研究 (B) の値と極めてよく一致する。

介在物の分離が誤差の原因であれば、Al の定量に対して介在物の影響を無視できる Al 濃度の範囲で O の活量を測定することが考えられる。この方法によるものは、① $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスの利用、② $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ 反応による P_{CO} の測定、③ 固体電解質を用いたガルバニ電池による emf 測定がある。

emf 測定は、学振の推奨値検討の時点 (1984 年) では、3 件の報告³⁷⁾⁵¹⁾⁵²⁾ があつたにすぎないが、生産現場でその場測定が可能であるところから最近急速に発展し、信頼しうる測定法の一つとなった。

学振・製鋼センサー小委員会では、その仕事の一つとしてジルコニヤ系酸素センサーについて詳細な検討が行われた。内容の紹介は報告書⁵³⁾ にゆずるが、正確な値を測定するためには、なお明らかにすべきいくつかの問題点があると述べている。

3.1.3 K の学振推奨値

計算値と測定値の信頼度が同等であれば、学振は測定値を推奨することにしてはいる。これは測定値の方が計算値よりも文献として永続性があるからである。

したがって K の学振推奨値には、1968 年に推奨した計算値にかえて ROHDE *et al.* による次の値が選ばれた。

$$\log K = \log(a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3) = -64000/T + 20.57$$

3.2 相互作用助係数の決定

3.2.1 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$

Fe-Al 合金における $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ の値と決定法は前述の Table 2 に示した。BELTON and FRUEHAN⁴⁴⁾ による 0.087

を除くと、0.043~0.060 の間にあり、脱酸に使用される程度の Al 濃度であれば、どの値を採っても f_{Al} への影響は小さい。

$$3 \cdot 2 \cdot 2 \quad e_{\text{O}}^{\text{Al}}$$

文献によれば、① a_{O} を $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスにより測定した GOKCEN and CHIPMAN⁵⁴⁾ ($e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -12$)、McLEAN and BELL⁵⁵⁾ (-4.6) および小林、大森、三本木⁵⁶⁾ (-19 [1973 K]); ② a_{O} を固体電解質により測定した FRUEHAN³⁷⁾ (-3.9) および JANKE and FISCHER⁵²⁾ (-1.0); ③ 脱酸平衡の測定値を $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ を用いて解析した d'ENTREMONT, GUERNSEY and CHIPMAN⁵⁷⁾ (-1)、ROHDE, CHOUDHURY and WAHLSTER³³⁾ (-1.17) および BŮŽEK⁵⁸⁾ (-1.15); ④ 文献値の検討による ELLIOTT, GLEISER and RAMAKRISHNA³⁶⁾ (-0.94)、SCHENCK and STEINMETZ⁵⁹⁾ (-1) および SIGWORTH and ELLIOTT (-3.9) がある。

方法①による値は、他のものに比べて、かなり絶対値が大きいが、Fe-Si- $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系における $\text{SiO}(g)$ のように $\text{Al}_2\text{O}(g)$, $\text{AlO}(g)$ の影響があるのかも知れない。方法③による値はおおよそ一致しており、特に脱酸生成物の除去に細心の注意をはらった ROHDE *et al.*³³⁾ の値の信頼度は高い。彼らは脱酸平衡の測定値の解析にあたり、WILDER and ELLIOTT³⁴⁾ が 1873 K において求めた $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = -5.3$ から算出した $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.048$ を使用しているが、正しくは $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.043$ を用いるべきである。なお $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.043$ のかわりに、文献における最高値である BELTON and FRUEHAN⁴⁴⁾ の 0.087 を用いても e_{O}^{Al} への影響は、 -1.17 が -1.20 となるにすぎない。

3.2.3 相互作用助係数の学振推奨値

$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ は ROHDE *et al.* が仮定したように $1/T$ に比例するとして、

$$e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 80.5/T$$

を採用し、 e_{O}^{Al} は、これらの値を用いて得た次の値

$$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -1.17 \quad (1873 \text{ K})$$

$$= -0.83 \quad (1923 \text{ K})$$

$$= -0.72 \quad (2023 \text{ K})$$

を選んだ。

また e_{Al}^{O} は、 e_{O}^{Al} より換算した次の値

$$e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -1.98 \quad (1873 \text{ K})$$

$$= -1.40 \quad (1923 \text{ K})$$

$$= -1.22 \quad (2023 \text{ K})$$

e_{O}^{O} は、すでに別に決定している次の値³¹⁾

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -1750/T + 0.76$$

を推奨することにした。

4. Si-Al による脱酸

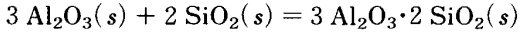
複合脱酸は単独脱酸にくらべて有効であるといわれるが、これは脱酸限界の改善と脱酸速度の向上の両者による。脱酸平衡の立場からの検討には、脱酸生成物の種類とそれを構成する各成分の活量を知る必要がある。

溶鉄の Si-Al による脱酸生成物は FeO-SiO₂-Al₂O₃ 系で表されるが、普通に行われる程度の Si-Al 脱酸では FeO を無視し、SiO₂-Al₂O₃ 系として考えてもさしつかえない。

4.1 SiO₂-Al₂O₃ 系における成分の活量

SiO₂-Al₂O₃ 系には複合酸化物 3Al₂O₃·2SiO₂ (Mullite) が存在し、SiO₂, Al₂O₃ の活量はその生成自由エネルギーの値に依存する⁶⁰⁾。

これらの活量は、次の反応の平衡定数により求めることができる。



$$K_M = \frac{a_M}{a_{Al_2O_3}^3 \cdot a_{SiO_2}^2} \dots\dots\dots(5)$$

ただし、各活量は純粋固体を標準状態にとり、濃度を分子率で表す。また a_M は 3Al₂O₃·2SiO₂ の活量を示す。式(5)において、K_M が既知で a_M=1 の場合は、a_{Al₂O₃}=1 の条件で a_{SiO₂} が求まり、また a_{SiO₂}=1 の条件では a_{Al₂O₃} が決定できる。

4.2 3Al₂O₃·2SiO₂ (Mullite) の生成自由エネルギー

従来の研究は、原理的には a_{Al₂O₃}=1 の条件で、Mullite 中の SiO₂ の還元反応、あるいは Si による溶鉄の脱酸反応の平衡を測定したものが多。

COOPER, KAY and TAYLOR⁶¹⁾ は C(s) による還元反応の P_{CO} を測定し、REIN and CHIPMAN⁶²⁾ は Fe-C(sat.) 合金により還元された溶鉄中の Si 濃度を測定した。また藤澤、鈴木、鰐部、坂尾²⁶⁾、藤澤、坂尾⁶³⁾、川和、大久保⁶⁴⁾、坂上、川崎、鈴木、佐藤⁶⁵⁾、鈴木、萬谷、不破⁶⁶⁾、LINDSKOG and SANDBERG⁶⁷⁾ は、いずれもアルミナ製容器を用いて溶鉄の Si による脱酸平衡を測定した。これに対して、藤澤、鈴木、鰐部、坂尾²⁶⁾ はシリカるつぽを用いて溶鉄の Al による脱酸平衡の測定も行っている。

例外的なものとしては、三本木、大森⁶⁸⁾ による電気化学的研究がある。

Fig. 4 は、これらの研究結果を比較したもので、藤澤らの論文²⁶⁾ より引用した。

図から明らかなように、一般にアルミナ製容器中で Si による脱酸平衡を測定したものは還元反応により測定した REIN and CHIPMAN のもの比べて a_{SiO₂} が小さく、したがって K_M は大きな値となっている。この差は脱酸平衡の測定精度のみでは説明できず、a_{Al₂O₃}=1 あるいは a_M=1 の条件が満足されていたのか、さらに検討を要する問題である。

Fig. 4 における藤澤ら²⁶⁾ の測定値 (黒印) のばらつきが大きいことについては後述する。

これらの理由から、Mullite の生成自由エネルギーとしては、現在のところ、COOPER et al.⁶¹⁾ あるいは REIN and CHIPMAN⁶²⁾ の値が信頼できると考えられる。

4.3 Si-Al 脱酸における脱酸生成物相

Fig. 5 に藤澤ら²⁶⁾ の測定結果を示す。図の相境界を

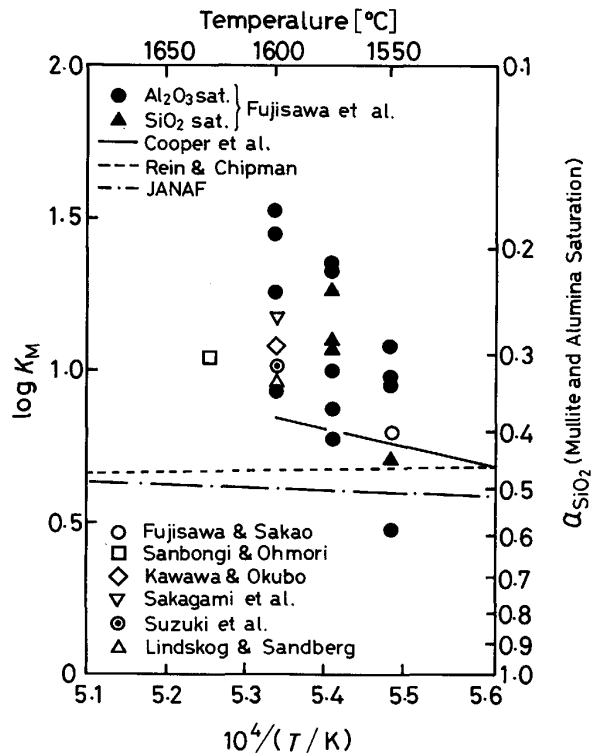


Fig. 4. Temperature dependence of the equilibrium constant K_M for the reaction of mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) formation (FUJISAWA et al.²⁶⁾).

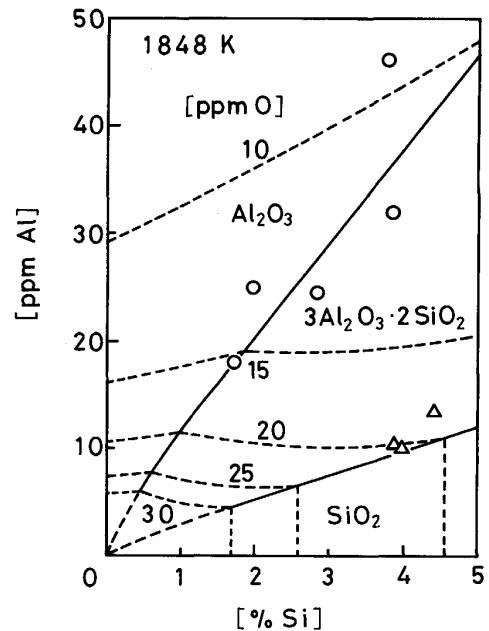


Fig. 5. Solute contents in molten iron equilibrated with Al₂O₃-SiO₂ oxides at 1848 K (FUJISAWA et al.²⁶⁾).

示す実線は各測定値から求めた Mullite-Al₂O₃ および Mullite-SiO₂ 系における a_{SiO₂} および a_{Al₂O₃} の平均値を用いて計算した結果である。

Fig. 5 における測定値は Fig. 4 の測定値 (黒印) と同じものであるが, そのばらつきは Fig. 4 のそれから予想されるよりも小さい。これは K_M における誤差が, 式(5) から明らかなように, a_{SiO_2} あるいは $a_{Al_2O_3}$ の誤差の 2 倍あるいは 3 倍に拡大されるためである。Fig. 5 の測定は脱酸生成物相と Si, Al 濃度の間の平衡関係を直接求めようとして行ったもので, このような高 Si 濃度における脱酸平衡値から Mullite の生成自由エネルギーを求めるには精度が不十分であることを示す。

5. 今後の研究課題

Si, Al による脱酸平衡値決定における問題点を通して考えられる研究課題は次のようである。

(1) Si 脱酸における $SiO(g)$ 生成のように, 蒸気圧の高い亜酸化物の熱力学的数値の整備

(2) Al 脱酸の熱力学的計算で示したように, 溶融鉄合金の混合熱の整備

(3) Si-Al 脱酸で示したように, 複合酸化物の状態図と生成自由エネルギーの整備

(4) 溶鉄中の脱酸元素と酸素間の相互作用に関する理論の確立

6. 結 言

Si, Al による脱酸の平衡値決定について, 学振 19 委員会推奨値小委員会における検討の経緯と, 著者の研究における知見を通して所感を述べ, 今後の研究課題についても言及した。

今回の西山賞受賞は誠に光栄であり, これはひとえに恩師佐野幸吉先生のご指導によるものであるが, 永年にわたり著者と研究を共にされた名古屋大学工学部鰐部吉基助教授および藤澤敏治助手に負うところが大きい。また多くの実験は, 安達幸男技官, 高井章治技官および松田和也技官の技術に支えられたものであり, さらに岡嶋和久教授, 山内睦文助教授の御協力によるところも大きい。ここに紙面をかりて深甚の謝意を表するものである。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968) [日刊工業新聞]
- 2) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 学振 19 委-No. 10588 (昭和 59 年 11 月)
- 3) The Japan Soc. for the Promotion of Science, the 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988) [Gordon and Breach Science Publishers]
- 4) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **194** (1952), p. 171, **197** (1953), p. 1017
- 5) 文献 2), p. 131, 文献 3), p. 145
- 6) 丹羽貴知蔵, 新明正弘: 学振 19 委-No. 7267 (昭和 38 年 7 月)
- 7) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, **45** (1959), p. 1328
- 8) 私信
- 9) S. M. AVERBUKH, L. A. SMIRNOV and S. I. POPEL: Steel in USSR (1981), p. 599
- 10) H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **221** (1961), p. 1021
- 11) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th. ed. (1979) [Pergamon International Library]
- 12) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), p. 113
- 13) 久保昭夫, 坂尾弘: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 314
- 14) M. OHTANI: Sci. Rep. RITU, **A7** (1955), p. 487
- 15) K. SCHWERTFEGER and H. J. ENGELL: Arch. Eisen hüttenwes., **35** (1964), p. 533
- 16) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 865
- 17) Syui TSZEN-TSZI, A. Yu. POLYAKOV and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk Met. i Toplivo (1961) 2, p. 115
- 18) 山田啓作, 阿部 宏, 加藤栄一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 488
- 19) J. CHIPMAN, J. C. FULTON, N. A. GOKCEN and G. R. CASKEY Jr.: Acta Metall., **2** (1954), p. 439
- 20) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 473
- 21) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLER: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 1258
- 22) G. SMITH and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), p. 557
- 23) 村上昌三, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 779
- 24) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Science, **8** (1974), p. 298
- 25) F. WOOLLEY and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1872
- 26) 藤澤敏治, 鈴木正道, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 218
- 27) J. CHIPMAN and T. C. M. PILLAY: Trans. Metall. Soc. AIME, **221** (1961), p. 1277
- 28) V. E. SHEVTSOV, V. A. BROVKOV and V. L. LAKHMETTS: Izv. VUZ Chern. Met. (1977) 11, p. 42
- 29) J. CHIPMAN: Steelmaking, The Chipman Conference, ed. by J. F. ELLIOTT and T. R. MEADOWCROFT (1965), p. 3 [The M. I. T. Press]
- 30) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and P. CANG-HEE RHEE: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 803
- 31) 文献 2), p. 106, 文献 3), p. 117
- 32) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking, vol. II (1963), p. 133
- 33) L. E. ROHDE, A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenwes., **42** (1971), p. 165
- 34) T. C. WILDER and J. F. ELLIOTT: J. Electrochem. Soc., **107** (1960), p. 628
- 35) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 549
- 36) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 2 (1963) [Addison-Wesley Pub. Co. Inc.]
- 37) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 3403
- 38) M. W. CHASE, J. L. CURNUTT, R. A. McDONALD and A. N. SYVERUD: J. Phys. Chem. Ref. Data, **7** (1978), p. 793
- 39) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 417
- 40) 文献 2), p. 254, 文献 3), p. 278
- 41) 盛 利貞, 一瀬英爾, 諸岡 明: 第 3 版鉄鋼便覧第 I 巻 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 3 [丸善]
- 42) J. CHIPMAN and T. P. FLORIDIS: Acta Metall., **3** (1955), p. 456
- 43) F. VACHET, P. DESRÉ and E. BONNIER: Compt. Rend., **260** (1965), p. 453, p. 1943
- 44) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 113

- 45) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and K. K. MEHTA: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p. 131
- 46) V. G. DYUBNOV, A. Y. STOMAKHIN and A. F. FILIPPOV: Izv. VUZ. Chernaya Met. (1972) 3, p. 69
- 47) M. OLETTE: Ironmaking and Steelmaking, **11** (1984) 2, p. 67
- 48) O. REPETYLO, M. OLETTE and P. KOZAKEVITCH: J. Met., **19** (1967) p. 45
- 49) 文献 2), p. 38, 文献 3), p. 45
- 50) J. CAMERON, T. B. GIBBONS and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), p. 1223
- 51) A. JACQUEMOT, C. GATTELLIER and M. OLETTE: Compt. Rend., **277C** (1973), p. 271
- 52) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p. 195
- 53) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会・製鋼センサ小委員会: 学振 19 委-No. 11001 (平成元年 5 月)
- 54) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: J. Met. **5** (1953), p. 173, Trans. AIME, **197** (1953), p. 173
- 55) A. MCLEAN and H. B. BELL: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), p. 123
- 56) 小林啓三, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 323
- 57) J. C. d'ENTREMONT, D. L. GUERNSEY and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 14
- 58) Z. BŮŽEK: Chemical Metallurgy of Iron and Steel (1973), p. 173 [The Iron and Steel Institute]
- 59) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Stahl und Eisen Sonderberichte, **7** (1966), p. 1
- 60) 坂尾 弘: 第 3 版鉄鋼便覧第 I 卷 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 168 [丸善]
- 61) A. C. COOPER, D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Brit. Ceram. Soc., **60** (1961), p. 124
- 62) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 415
- 63) 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1504
- 64) 川和高穂, 大久保益太: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 1569
- 65) 坂上六郎, 川崎千歳, 鈴木いせ子, 佐藤圭司: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 550
- 66) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 20
- 67) N. LINDSKOG and H. SANDBERG: Scand. J. Metall., **2** (1973), p. 71
- 68) 三本木貢治, 大森康男: 日本金属学会誌, **21** (1957), p. 296