

© 1990 ISIJ

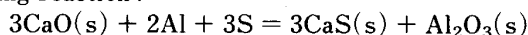
論 文

CaS 飽和 CaO-Al₂O₃-CaS 系スラグと
溶鉄との平衡藤澤 敏治*・山内 睦文*・坂尾 弘*²Equilibrium between Molten Iron Alloys and CaO-Al₂O₃-CaS Slags
Saturated with CaS

Toshiharu FUJISAWA, Chikabumi YAMAUCHI and Hiroshi SAKAO

Synopsis :

Experimental study was conducted on the equilibrium between molten Fe-Al-S alloys and CaO-Al₂O₃-CaS slags in a CaS crucible at 1873 K. The equilibrium relation could be represented by the following reaction :



By application of the Gibbs-Duhem equation, integration techniques were developed which allowed us to calculate the activities of CaO and Al₂O₃ from the slag composition and the activities of aluminum and sulfur in the alloy. The free energy of the above reaction was also determined as well as the free energies of formation of calcium aluminate compounds, CaO·Al₂O₃(CA), CaO·2Al₂O₃(CA₂), and CaO·6Al₂O₃(CA₆) from their constituent oxides.

Key words : physical chemistry ; equilibrium ; activity ; molten slag ; calcium aluminate ; calcium sulfide ; molten iron alloy ; steelmaking ; clean steel.

1. 緒 言

高纯净鋼の精錬に不可欠な取鍋内での脱酸、脱硫において、CaO-Al₂O₃系溶融スラグは重要な役割を果たす。CaO-Al₂O₃系は、カルシア系スラグの基本系であり、CaO-Al₂O₃系の活量に関する報告はいくつかあるものの、測定者によって値が著しく異なっており、信頼し得る活量の値を求める必要がある。

製鋼用スラグを対象とするような高温において、スラグ成分の活量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、各成分の活量の絶対値を測定せずに、それら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。この原理は Knudsen-cell 質量分析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スラゲ-メタル平衡法に応用したものである。

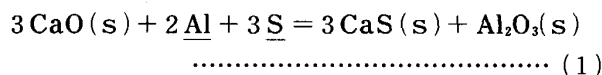
一方、高温物理化学の研究におけるボトルネックの一つに反応容器の問題がある。容器材料による試料の汚染や反応への影響を避けるためには、反応に対して不活性

な耐熱材料を得ることが要求される。これに対して本研究では、反応容器として CaS るつばを自作し、この CaS るつばを積極的に利用して反応を進行させる手法を用いた。

すなわち本研究においては、CaS るつばを用いて CaO-Al₂O₃-CaS 系スラグと溶鉄との平衡を 1873 K において測定し、その結果よりスラグ成分の活量を決定した。

2. 測定原理

本研究においては、自作した CaS るつば中において、Fe-Al-S 合金と CaO-Al₂O₃-CaS 系スラグを反応させて平衡させる。この場合の反応式及びその平衡定数は次のように表される。



$$K = \frac{a_{\text{CaS}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

a_i : i 成分の Rault 基準の活量

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 5 月 31 日受付 (Received May 31, 1989)

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

*² 名古屋大学工学部 工博 (現:名古屋大学名誉教授) (Faculty of Engineering, Now The Professor Emeritus, Nagoya University)

h_j : j 成分の Henry 基準の活量

CaS るつぽを使用するため CaS 飽和であり, $a_{\text{CaS}} = 1$ となり, 平衡定数は次のように変形することができる.

$$K = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3} \dots\dots\dots (3)$$

この式から, 一定温度では K は定数であるので, スラグ組成が定まれば $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と a_{CaO} が一定値となるため, $(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3)$ の値は一定値となる.

3. 実 験

3.1 CaO-Al₂O₃-CaS 系スラグの調製

あらかじめ約 383 K で乾燥させておいた CaCO₃ 粉末 (試薬特級) と Al₂O₃ 粉末 (99.6 mass% 以上) を所定量だけはかりとり, 回転式混合機で十分に混合した. この混合粉末を油圧式静水圧ラバープレス (CIP) を用いて成形し, 精製 Ar 雰囲気下で 1573 K, 172.8 ks (48 h) の条件で焼成した. 焼成したカルシウムアルミネートを粉碎し, 実験温度の 1873 K において熔融する組成のものについては, これに CaS 粉末 (99 mass%, -325 mesh) を予想される溶解度を参考にしてこれより若干多めに加え, 乾式混合したものを実験に使用した. 実験温度においてカルシウムアルミネート化合物が熔融せずに安定に存在するような組成のスラグについては, 一回目の焼成により得られたカルシウムアルミネートを粉碎混合し, 再度成形したものを, 1773 K, 86.4 ks (24 h) の条件で再び焼成した. これに CaS を加えないでそのまま実験に供した.

このような方法を選んだのは, CaCO₃ 単体で焼成すると生成する CaO の活性が高く大気中の水分と反応しやすいため, Al₂O₃ との混合物として焼成し, 固相反応を利用して安定なカルシウムアルミネートにするためである. また最初から CaS を加えないのは, 焼成中に CaCO₃ の熱分解により発生する CO₂ により CaS が酸化される恐れがあるためである. なお実験に使用するスラグは, 保存中における水分の吸収を防ぐため極力実験直前に調製した.

実験温度で熔融しない組成のものについては, X 線回折により酸化物相の同定を行い目的の化合物が生成していることを確認した.

3.2 Fe-Al-S 合金の溶製

電解鉄をアルミナるつぽを用いて精製 Ar 気流下で高周波誘導加熱により溶解する. 温度を 1873 K に保ち, Ar-H₂ (1:1) 混合ガス気流で約 3.6 ks (1 h) 脱酸したのち, 所要量の FeS 粉末 (99.9 mass% 以上, -100 mesh) を純鉄シート (99.5 mass% Fe) で作ったカプ

セル内に封入したものを投入した. 続いて Fe-50 mass% Al 合金を同様のカプセル内に封入した状態で投入し, Fe-Al-S 合金を溶製した. これを内径 4 mm の石英管内に吸い上げ採取し水中急冷した. この吸上げ試料の表面を研磨し, 洗浄したものを実験に用いた.

3.3 CaS るつぽの作成

CaS 粉末 (99 mass%, -325 mesh) をラバーダイスに詰め, CIP を用いて成形圧 0.329 GPa (4000 kg/cm²) で 30 s 加圧する条件で円筒るつぽ形状に成形し, 電気炉を用いて 1823 K, 86.4 ks (24 h) の条件で焼結した. CaS の酸化を防ぐため焼結中の炉内には精製 Ar を流し, さらに CaS 粉末を用いて CaS るつぽをアルミナタンマン管の中に埋め込んだ.

焼結後のるつぽ寸法はおよそ $\phi 19 \times \phi 30 \times 43$ mm であった. また, 焼結したるつぽの密度をアルキメデス法により測定したところ, かさ密度は 2.23 Mg/m³ であり, CaS の真密度は 2.59 Mg/m³ である¹⁾ので, 気孔率は約 14% であった.

3.4 実験手順

平衡実験に使用した装置の概略図を Fig. 1 に示す. 前述の方法で作した CaS るつぽに Fe-Al-S 合金とスラグを入れ, スラグが飛散ないようにパイプレーターを用いて強く詰めた. ただし, 実験温度で熔融しない組成のスラグの場合には, 完全には粉末状に粉碎せず, 約 5 mm 程度の大きさの碎片を合金の上に置くようにして詰めた. 装入量は, Fe-Al-S 合金は約 15 g, スラグは, 実験温度で熔融する組成の場合には約 7 g, 熔融しない組成の場合には約 3 g とした.

PID 方式の自動温度調節装置により電気炉をあらかじめ 1873 \pm 1 K に制御しておき, 合金とスラグを詰めたるつぽをアルミナ管で被覆したモリブデン線で吊り下げて, 精製 Ar を流しながら炉の上部からゆっくり降ろしてゆき, アルミナ製の保護るつぽの中に静置させた. るつぽを静置させたら, 精製 Ar を約 1.39×10^{-5} Nm³/s (50 Nl/h) の流速で流し続け, 1873 K で熔融するスラグ組成の場合には 18 ks (5 h), 熔融しない組成の場合には最長で 28.8 ks (8 h) その温度に保持し反応を行わせた.

所定時間反応させた後, 手早くるつぽを炉外に取り出し, 周囲に水を満たした銅製の急冷装置に入れ, He ガスジェットを吹き付け急冷した. るつぽを割って中の合金とスラグを回収して分析に供した.

合金中の Al 濃度は MIBK 鉄分離原子吸光光度法 (JIS G1257) により, また S は還元蒸留メチレン青吸光光度法 (JIS G1215) により定量した. 実験温度にお

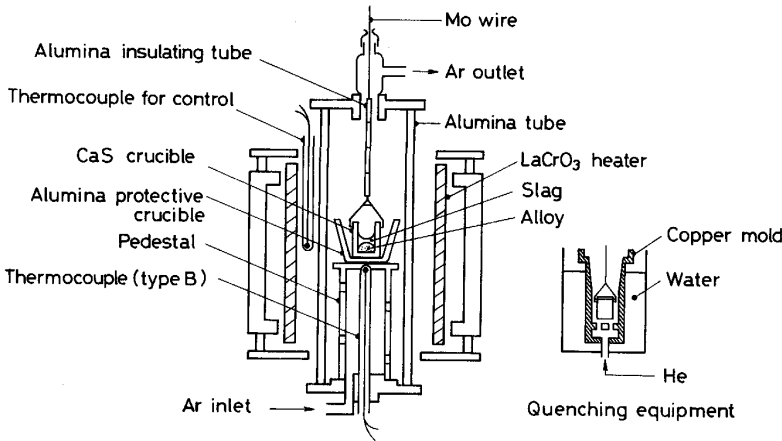


Fig. 1. Experimental apparatus.

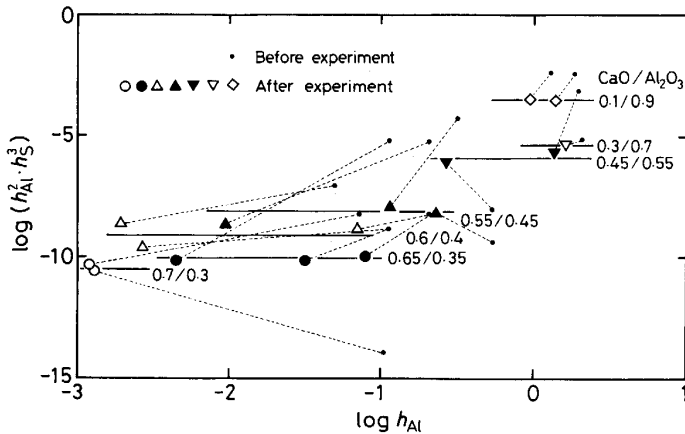


Fig. 2. Confirmation of the attainment of the reaction equilibrium: $3\text{CaO}(s) + 2\text{Al} + 3\text{S} = 3\text{CaS}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s)$.

いて化合物が安定に存在する組成のスラグ試料については、その存在を X 線回折により確認した。

なお実験後の観察によれば、熔融スラグを用いた実験の内の一部のものについては、るつばの外表面までスラグがしみ通っていたものも見られたが、保護るつば内までスラグが浸出しているようなことはなく、今回自作した CaS るつばは 18 ks (5 h) の平衡保持に十分耐え得るものであった。

4. 実験結果および考察

4.1 溶鉄中の Al および S の活量

溶鉄中の Al および S の活量は次のように表すことができる。

$$\log h_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + \log [\% \text{Al}] \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$\log h_{\text{S}} = e_{\text{S}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{S}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + \log [\% \text{S}] \quad \dots \dots \dots (5)$$

相互作用助係数 e_i^j としては現在のところ最も信頼がおける製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補)²⁾により推奨されている下記のものを用いた。

$$e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 80.5 / T = 0.043 \quad (\text{at } 1873 \text{ K})^3 \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$e_{\text{Al}}^{\text{S}} = 0.035 \quad (\text{at } 1823 \text{ K})^4 \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$e_{\text{S}}^{\text{S}} = -120 / T + 0.018 = -0.046 \quad (\text{at } 1873 \text{ K})^5 \quad \dots \dots \dots (8)$$

$$e_{\text{S}}^{\text{Al}} = 0.041 \quad (\text{at } 1873 \text{ K})^4 \quad \dots \dots \dots (9)$$

分析により決定した鉄合金中の Al 及び S の濃度から、これらの関係式を用いてそれぞれの活量の値を計算した。特に高濃度のものをのぞけば、活量と濃度とは近似的に等しく、用いる相互作用助係数の値の違いによる影響はきわめて少なかった。

合金の初期組成と実験後の組成の関係を、 $\log(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3)$ と $\log h_{\text{Al}}$ の関係として Fig. 2 に示す。本研究では、合金の初期組成を $\log(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3)$ の大きな値と小さな値に設定して、同図の上下両方向から反応を行わせたところ、同図に示すように実験後の $\log(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3)$ の値として、同一組成のスラグについてはほぼ同じ値が得られた。これは式(3)の関係が満足されていることを意味し、このことより、本実験では、反応時間は 18~28.8 ks (5~8 h) で十分に平衡が達成されていることがわかる。

Fig. 3 は $\log h_{\text{S}}$ と $\log h_{\text{Al}}$ の関係を示す。OZTURK と TURKDOGAN⁶⁾ は CaS/CaO·Al₂O₃ (CA) 飽和ならびに CaS/CaO 飽和組成の本系熔融スラグと溶鉄との平衡関係を測定し報告している。同図には彼らの結果も併記し

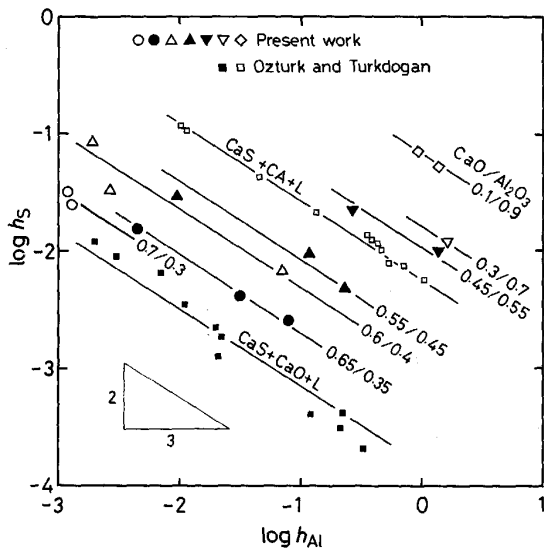


Fig. 3. Relationship between the activities of sulfur and aluminum in molten iron alloy at 1873 K.

であるが、彼らの結果をも含め、いずれのスラグ組成においても $\log h_S$ は $\log h_{Al}$ に対して $-2/3$ の勾配を持つ直線で表される。これは測定原理で述べたように、式(3)の平衡関係が満足されているからである。

Al キルド鋼を Ca 処理することにより MnS が低減し、アルミナクラスターも CaO-Al₂O₃-CaS 系の介在物となり、鋼の機械的性質が向上することが知られている。Ca は強力な脱硫剤であるがまた強力な脱酸剤でもあり、このような介在物の形態制御の目的で Ca を添加する際には事前に溶鋼を Al により完全に脱酸しておく必要がある。したがって生成物は CaO-Al₂O₃-CaS 系となる。この平衡関係を実測するに際しては、特に溶鋼中の Ca と酸素の濃度の定量に非常な困難が予想される。ところで、S のスラグ-溶鋼間の分配比は脱酸の程度に依存し、この場合には溶鋼中の Al で制御され、溶鋼と生成物との平衡関係は次式で表される。

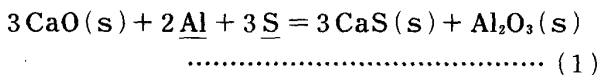
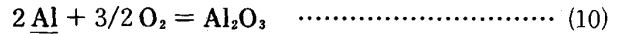


Fig. 3 に示した関係はまさに、非常に困難な Ca と酸素の濃度の定量を避けて、この関係を実測したことには他ならない。すなわち、Fig. 3 に示した関係は Ca による溶鋼中の非金属介在物の形態制御に直接利用できる関係である。図のように、スラグ組成(介在物組成とも言える)と溶鉄中の Al および S の濃度の間には密接な関係が存在し、スラグ中の CaO 濃度の高いほど、また溶鉄中の Al 濃度の高いほど溶鉄中の S 濃度は低くなる。

4.2 スラグ組成の変化の推定

本研究においては反応後のスラグ組成の定量分析を

行っておらず、反応によるスラグ組成の変化量を推定する必要がある。本実験の反応系においては基本的には前出の式(1)の反応に従い組成変化するものと考えられるが、かなりの Al の酸化ロスが認められたので、



の反応も併発しているものと考えなくてはならない。したがって、スラグ中の Al₂O₃ の濃度変化は合金中の Al 濃度の変化から、CaO のそれは合金中の S の濃度変化から検討した。ただし、反応にともなうスラグ及び合金の質量変化は少ないので無視した。

まず合金中の Al が 2 mol 増加するのに対してスラグ中の Al₂O₃ が 1 mol 消費されることより、スラグ中の Al₂O₃ の濃度変化は次式で表されることになる。

$$\Delta(\% \text{Al}_2\text{O}_3) = -\Delta[\% \text{Al}] \left(\frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{slag}}} \right) \left(\frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}}} \right) \dots\dots (11)$$

$W_{\text{metal}}, W_{\text{slag}}$: 合金及びスラグの質量

M_i : i 成分の分子量

同様に合金中の S の 1 mol の増加に対してスラグ中の CaO も 1 mol 増加することより、スラグ中の CaO の濃度変化は次式で表される。

$$\Delta(\% \text{CaO}) = \Delta[\% \text{S}] \left(\frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{slag}}} \right) \left(\frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{S}}} \right) \dots\dots (12)$$

これよりスラグが実験温度の 1873 K において溶融する組成の場合には、反応によるスラグ組成の変化は 1 mass% 以下であると計算され、したがってスラグの組成としては配合組成をそのまま用いることができる。

またスラグが 1873 K で溶融しない組成の場合には、 $\Delta(\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ が最大でおよそ 4 mass% と推算される。しかし、それでも反応後の組成は、目標とした化合物の共存する組成領域を逸脱することはない。これは反応後のスラグの X 線回折によっても確認されている。よってこの変化量もスラグ中の各成分組成には実質的には影響しないため、この場合にもスラグ組成には配合比の値を用いた。

4.3 CaO-Al₂O₃-CaS_{sat.} 系の CaO 及び Al₂O₃ の活量

本研究のスラグ系における Gibbs-Duhem の関係は次式のように表される。

$$N_{\text{Al}_2\text{O}_3} d \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + N_{\text{CaO}} d \ln a_{\text{CaO}} + N_{\text{CaS}} d \ln a_{\text{CaO}} = 0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 N はそれぞれの成分のモル分率を表す。本研究では CaS るつばを使用しており、 $a_{\text{CaS}} = 1$ で一定となるため、この式の左辺第 3 項はゼロとなり、したがって

$$N_{\text{Al}_2\text{O}_3} d \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + N_{\text{CaO}} d \ln a_{\text{CaO}} = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

となる。一方、本研究における平衡関係を表す式(3)を

温度一定において微分することにより次式が得られる。

$$d \ln a_{Al_2O_3} = 3 d \ln a_{CaO} + d \ln (h_{Al}^2 \cdot h_S^3) \dots (15)$$

これと式(14)の関係を組み合わせることにより次の二つの関係式が得られる。

$$\int_{a_{CaO}=1}^{a_{CaO}} d \ln a_{CaO} = - \int_{a_{CaO}=1}^{a_{CaO}} \frac{1}{3 + (N_{CaO}/N_{Al_2O_3})} \cdot d \ln (h_{Al}^2 \cdot h_S^3) \Big]_{CaS_{sat}} \dots (16)$$

$$\int_{a_{Al_2O_3}=1}^{a_{Al_2O_3}} d \ln a_{Al_2O_3} = \int_{a_{Al_2O_3}=1}^{a_{Al_2O_3}} \frac{1}{3(N_{Al_2O_3}/N_{CaO}) + 1} \cdot d \ln (h_{Al}^2 \cdot h_S^3) \Big]_{CaS_{sat}} \dots (17)$$

これらの式によれば、CaO および Al₂O₃ の活量を、スラグ中のそれらの濃度比と ln(h_{Al}²・h_S³) の関係から計算することが可能である。積分の開始点としてはそれぞれ CaO 飽和の液相線における a_{CaO} = 1、ならびに Al₂O₃ と CaO・6Al₂O₃ (CA₆) の共存組成における a_{Al₂O₃} = 1 を用いることができる。

この積分を行うために必要な関係をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示す。図中に示した相境界の組成は、基本的には NURSE ら⁷⁾ による CaO-Al₂O₃ 2 成分系状態図より求めた。この際、固体の酸化物化合物同士の相境界については問題はないが、液相線の組成については若干検討を要する。CaO 飽和の液相線組成については、OZTURK と TURKDOGAN⁶⁾ による CaO るつぼを用いた本系

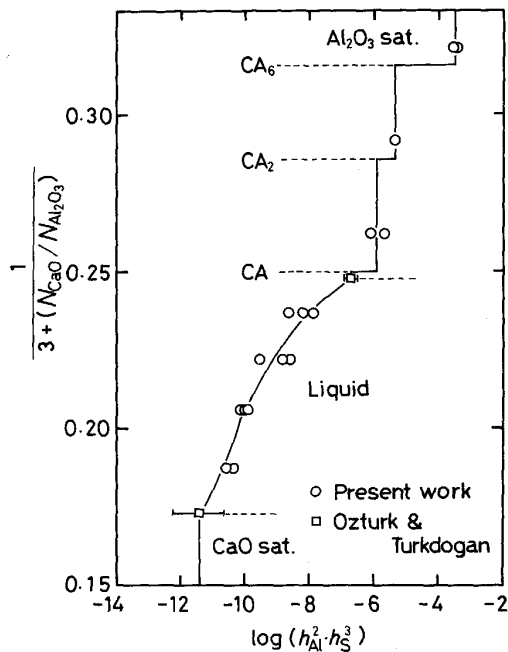


Fig. 4. Integration plot for deriving the activity of CaO.

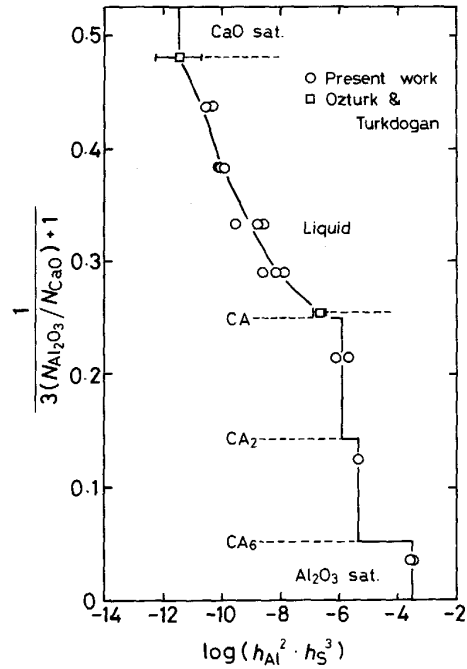


Fig. 5. Integration plot for deriving the activity of Al₂O₃.

溶融スラグ中への CaS 溶解度の測定結果を採用した。また、CaO・Al₂O₃ (CA) の液相線組成については、この組成における溶融スラグ中への CaS の溶解度はおよそ 2 mass%⁶⁾ と低値であるため、ここでは NURSE ら⁷⁾ の CaO-Al₂O₃ 2 成分系状態図にしたがった。なおこれらの図からわかるように、二つの酸化物相が共存する組成領域では相律により log(h_{Al}²・h_S³) は一定値をとる。

Fig. 4 および Fig. 5 を用い、式(16)および式(17)にしたがって積分を行い得られた 1873 K における CaO および Al₂O₃ の活量を Fig. 6 に示す。活量の標準状態はそれぞれ純粋な固体の CaO および Al₂O₃ である。図のように二つの酸化物相が共存する組成領域では、それぞれの活量は一定値となり、また溶融スラグ組成域においてはなめらかに変化している。

これらの値は、厳密には CaS 飽和組成における CaO-Al₂O₃-CaS 3 成分系におけるものである。しかし、前述のように、CaO-Al₂O₃ 系溶融スラグ中への 1873 K における CaS の溶解度は従来の報告によればあまり大きくないので、これはとりもなおさず CaO-Al₂O₃ 2 成分系の各酸化物の活量とみなしても差し支えない。そこで本研究により決定した CaO および Al₂O₃ の活量をこれまでの報告と比較検討してみた。

CaO-Al₂O₃ 系の活量を実測した報告は、測定原理により三つに大別される。RICHARDSON ら⁸⁾⁹⁾ や CAMERON ら¹⁰⁾ は Sulfide capacity の測定により CaO の活量を決

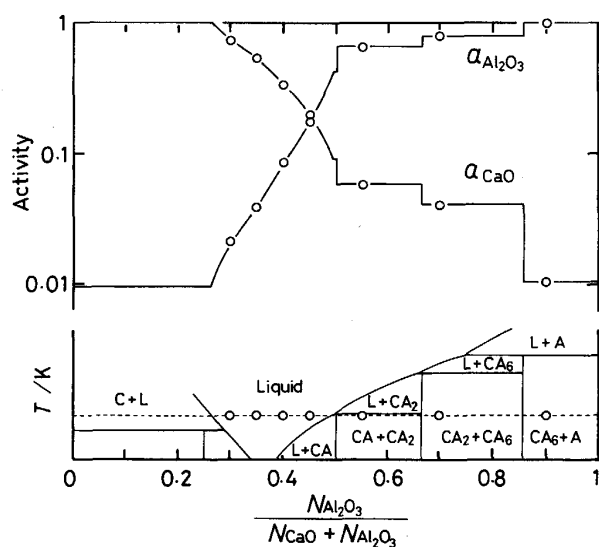
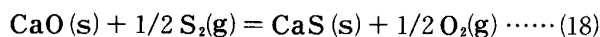


Fig. 6. Activities of CaO and Al₂O₃ in the CaO-Al₂O₃-CaS_{sat.} system at 1873 K.

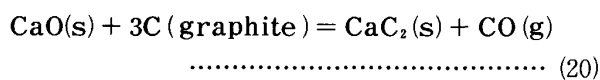
定した。その測定原理は次の反応で示される。



$$K = (a_{\text{CaS(s)}} / a_{\text{CaO(s)}}) (P_{\text{O}_2} / P_{\text{S}_2})^{1/2} \cdots \cdots (19)$$

$a_{\text{CaS(s)}}$ および $a_{\text{CaO(s)}}$ 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 $a_{\text{CaS(s)}} = 1$ であり、そのときの $(P_{\text{O}_2} / P_{\text{S}_2})$ の値より $a_{\text{CaO(s)}}$ が求まる。彼らは、この CaS 飽和において求めた $a_{\text{CaO(s)}}$ 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 と TAYLOR¹¹⁾ は、次の反応により規定される CO 分圧の測定により 1773 K における CaO の活量を決定した。



ALLIBERT ら¹²⁾ は、Knudsen-cell 質量分析法により 2060 K における CaO-Al₂O₃ 系の両成分の活量を同時に測定した。

また、REIN と CHIPMAN¹³⁾ は、基本的には、SHARMA と RICHARDSON⁸⁾ の 1773 K における CaO の活量の測定結果を基にして、これと CaO-Al₂O₃ 系の各種の中間化合物の生成反応の自由エネルギー並びに状態図とを組み合わせるにより各種の温度における CaO-Al₂O₃ 系の活量を熱力学的に推定した。

本研究により決定した CaO および Al₂O₃ の活量を、これらの報告と比較するとそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 となる。なお Fig. 8 に示した従来の報告のうち、ALLIBERT ら¹²⁾ の△印のみが Knudsen-cell 質量分析法に

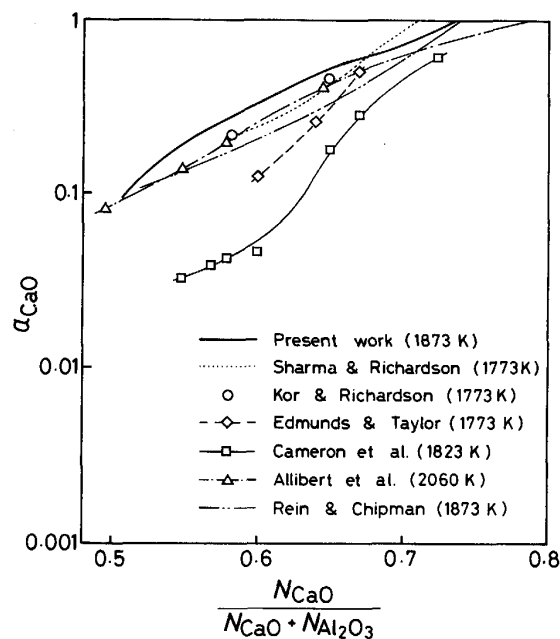


Fig. 7. Comparison of activity of CaO in the CaO-Al₂O₃ system.

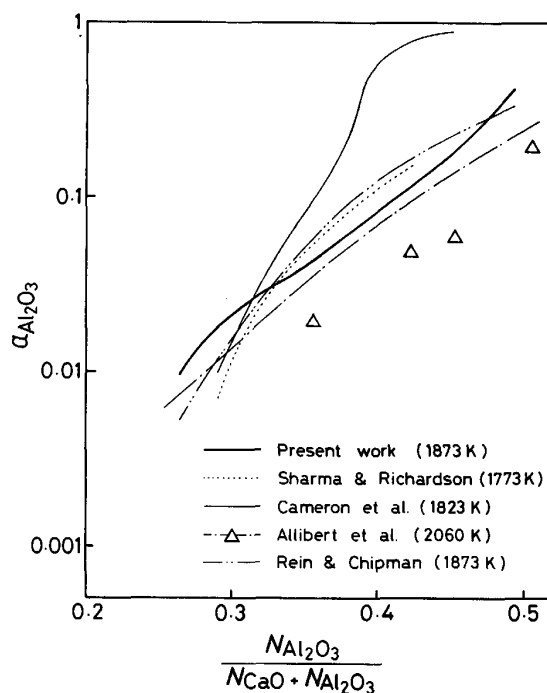


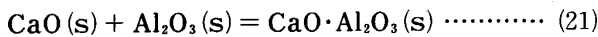
Fig. 8. Comparison of activity of Al₂O₃ in the CaO-Al₂O₃ system.

より実測された値であり、その他はすべて Gibbs-Duhem の関係を利用して CaO の活量から計算された値である。図のように各報告間では温度が最大で 287 K 異なるが、温度変化にともなう液相線組成の変化と、高温ほど理想溶液に近づく傾向とが相殺されるためか、温度に対する明瞭な傾向は認められない。本研究結果は従来の報告とかなり良い一致を示す。ただし、EDMUNDS と

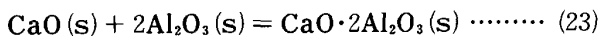
TAYLOR¹¹⁾ および CAMERON ら¹⁰⁾ の結果は、本研究結果を含めたその他のものとはかなり大きくはずれた結果となっている。

4.4 CaO-Al₂O₃ 系中間化合物の生成反応の自由エネルギー

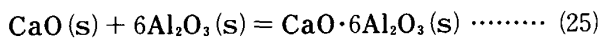
Fig. 6 に示した CaO および Al₂O₃ の活量から CaO-Al₂O₃ 系中間化合物 CaO·Al₂O₃ (CA), CaO·2Al₂O₃ (CA₂), および CaO·6Al₂O₃ (CA₆) の生成反応の自由エネルギーを求めた。それぞれの化合物の生成反応及び平衡定数は次のように表される。



$$\log K_{\text{CA}} = -\log a_{\text{CaO}} - \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (22)$$



$$\log K_{\text{CA}_2} = -\log a_{\text{CaO}} - 2 \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (24)$$



$$\log K_{\text{CA}_6} = -\log a_{\text{CaO}} - 6 \log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots\dots (26)$$

それぞれの化合物が安定な組成における CaO および Al₂O₃ の活量から上記の各化合物の生成反応の平衡定数を計算し、これらを自由エネルギーに換算した結果を Fig. 9~11 に示す。ALLIBERT ら¹²⁾ は CaF₂ を、KUMAR と KAY¹⁴⁾ は Caβ"-アルミナを、また後藤ら¹⁵⁾ は最近 4CaO·P₂O₅ をそれぞれ固体電解質として用いたガルバニ電池により、これらの化合物が共存する組成の固体カルシウムアルミネート中の CaO の活量を測定することにより、これらの化合物の生成反応の自由エネルギーを決定した。本研究結果はこれらの報告とは必ずしもよく一致しているとはいえない。そこで、後出の式(33)を用いてこれらの報告から固体酸化物組成域における Fig. 4 および Fig. 5 の関係を推算してみたところ、CA₆/A 共存域についてだけは本研究結果とかなり異なる値 ($\log(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3) \cong -2.0$) が得られた。これより、この組成域の実験では、合金中の S の酸化ロスや固体酸化物中への CaS の固溶反応等により CaS 飽和の条件が保たれず、十分平衡に到達していなかったとも考えられる。

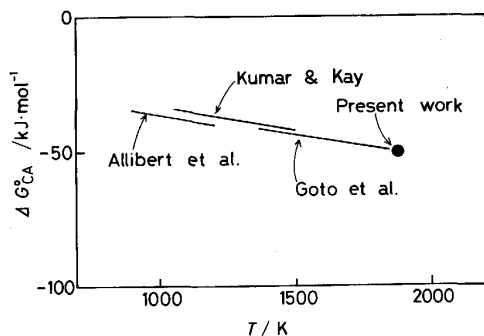


Fig. 9. The free energy of formation of CaO·Al₂O₃(CA) from CaO and Al₂O₃.

CA₆/A 共存域における $\log(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3)$ として上述の推算値をとった場合には、 $\Delta G^\circ_{\text{CA}}$, $\Delta G^\circ_{\text{CA}_2}$, $\Delta G^\circ_{\text{CA}_6}$ はそれぞれ -2.8 kJ, -5.7 kJ, -17 kJ だけ変化し、従来の報告とよく一致している[†]。

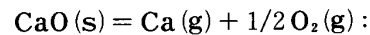
4.5 3CaO(s) + 2Al + 3S = 3CaS(s) + Al₂O₃(s) の反応の自由エネルギー

本研究の各測定点における、溶融鉄合金中の Al および S の活量の値と、Fig. 6 に示した CaO 及び Al₂O₃ の活量を式(3)に代入することにより式(1)の反応の平衡定数が計算できる。得られた結果の平均値から式(1)の反応の自由エネルギーを求めたところ、

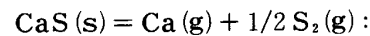
$$\Delta G^\circ = -338 \pm 19 \text{ (kJ/mol)} \quad \dots\dots\dots (27)$$

が得られた。

また、式(1)の反応の自由エネルギーは、下記の各反応の自由エネルギーを組み合わせることによっても計算できる。



$$\Delta G^\circ = 795\,378 - 195.06 T \text{ (J/mol)}^{16)} \quad \dots\dots (28)$$



$$\Delta G^\circ = 704\,397 - 191.29 T \text{ (J/mol)}^{16)} \quad \dots\dots\dots (29)$$

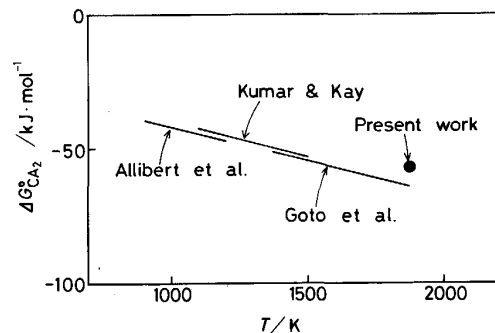


Fig. 10. The free energy of formation of CaO·2Al₂O₃(CA₂) from CaO and Al₂O₃.

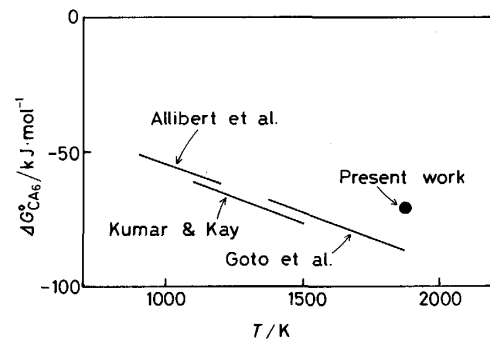
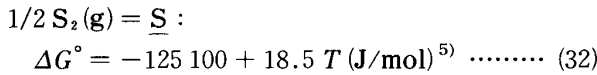
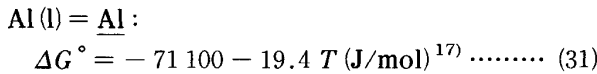
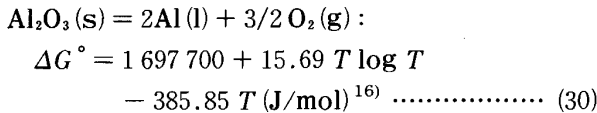
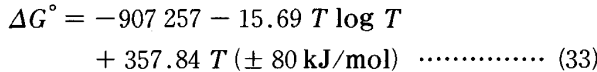


Fig. 11. The free energy of formation of CaO·6Al₂O₃(CA₆) from CaO and Al₂O₃.

[†] これは、 $\log a_{\text{CaO}}$ には CA₆/A 共存域についてのみ -0.47 だけ、 $\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ には CA₆/A 共存域以外の組成で -0.08 だけ影響を及ぼすにすぎない。



これらを組み合わせると、式(1)の反応の自由エネルギーは次のようになる。

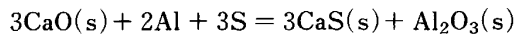


なお、式(1)の反応の自由エネルギーはこの他に Al の脱酸反応および Ca の脱酸、脱硫反応の平衡関係からも算出可能である。しかし、このうち特に Ca の脱酸、脱硫反応の平衡関係はいまだに確立されておらず、これらより算出された値には大きな誤差の含まれる可能性が高く、正確な結果は期待できない。

本研究結果より得られた式(1)の反応の自由エネルギー、式(27)と計算により得られた式(33)を比較すると Fig. 12 となる。図から明らかなように、本研究により得られた値は式(33)と非常によく一致している。

5. 結 言

CaS るつばを自作し、この CaS を積極的に利用して反応させる手法を用い、溶鉄と CaS 飽和 CaO-Al₂O₃-CaS 系スラグとの平衡を 1873 K において測定した。本系の平衡関係は次式の反応で規定され、一定のスラグ組成においては、溶鉄中の Al と S の活量の積 ($h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3$) は一定値となった。



Gibbs-Duhem の関係と上記の反応平衡式とを組み合わせることにより導出した関係式を利用し、本研究の測定結果から CaO-Al₂O₃-CaS_{sat.} 3 成分系における CaO お

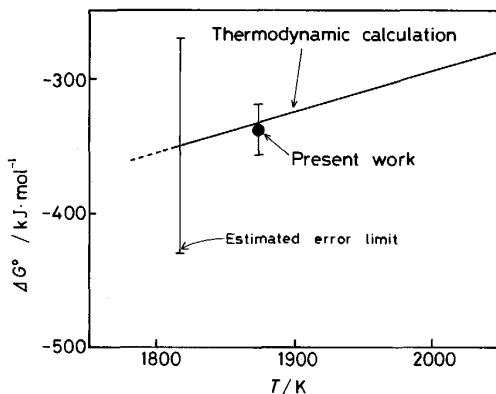


Fig. 12. The free energy of the reaction: $3\text{CaO}(\text{s}) + 2\underline{\text{Al}} + 3\underline{\text{S}} = 3\text{CaS}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

よび Al₂O₃ の活量を決定した。この活量の計算過程においては、状態図と、溶鉄中の Al と S の活量係数に関する熱力学的データのみが必要である。これらは比較的精度の高い熱力学的データと言える。これら以外には、上記の反応の平衡定数を含め、本質的に他の研究者の報告による各種の反応の自由エネルギーや、平衡定数の値を必要としないため、利用する熱力学的データに含まれる誤差の影響を受けずに活量を決定することができた。

終わりに当たり、本研究の遂行に協力していただいた当時名古屋大学工学部学生三村泰裕、加藤章良の両氏、ならびに名古屋大学工学部技官高井章治氏に深く感謝します。なお本研究の経費の一部は昭和 63 年度科学研究費補助金によったことを付記して謝意を表します。

文 献

- 1) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 635
- 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), *Steelmaking Data Sourcebook Revised Edition* (by The Japan Society for the Promotion of Science) The 19th Committee on Steelmaking (1988) [Gordon and Breach Science Publishers]
- 3) L. E. ROHDE, A. CHOUDHURY and M. WAHLSTER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **42** (1971), p. 165
- 4) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 746
- 5) 石井不二夫, 不破 祐: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 736
- 6) B. OZTURK and E. T. TURKDOGAN: *Met. Sci.*, **18** (1984), p. 299
- 7) R. W. NURSE, J. H. WELCH and A. J. MAJUMDAR: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **64** (1965), p. 409
- 8) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: *J. Iron Steel Inst.*, **198** (1961), p. 386
- 9) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: *J. Iron Steel Inst.*, **206** (1968), p. 700
- 10) J. CAMERON, T. B. GIBBONS and J. TAYLOR: *J. Iron Steel Inst.*, **204** (1966), p. 1223
- 11) D. M. EDMUNDS and J. TAYLOR: *J. Iron Steel Inst.*, **210** (1972), p. 280
- 12) M. ALLIBERT, C. CHATILLON, K. T. JACOB and R. LOURTAU: *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (1981), p. 307
- 13) R. H. REIN and J. CHIPMAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), p. 415
- 14) R. V. KUMAR and D. A. R. KAY: *Metall. Trans. B*, **16** (1985), p. 107
- 15) 後藤和弘, 永田和宏, 田辺 潤: 学振 19 委-No. 10980 (平成元年 2 月)
- 16) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition (1979) [Pergamon Press]
- 17) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 417