

溶鉄のバリウムによる脱酸平衡

© 1992 ISIJ

//////////

論文

//////////

加藤 周一*・井口 泰孝*2・萬谷 志郎*2

Deoxidation Equilibrium of Liquid Iron with Barium

Shuichi KATO, Yasutaka IGUCHI and Shiro BAN-YA

Synopsis:

Deoxidation of liquid iron with barium was studied in the temperature range from 1600 to 1700°C. Barium and oxygen dissolved in liquid iron were brought into equilibrium in presence of pure barium oxide in the lime crucible under the inert gas atmosphere of argon.

The equilibrium constant and standard free energy of the deoxidation reaction " $\text{BaO(s)} = \text{Ba}(\%) + \text{O}(\%)$ " were obtained as follows:

$$\log K = -9980/T - 1.82 \quad (\pm 0.11)$$

$$\Delta G^\circ = 191000 + 34.9T \text{ (J)} \quad (\pm 4 \text{ kJ})$$

The temperature dependences of the interaction parameters were expressed by the following equations:

$$e_{\text{O}}^{\text{Ba}} = 27.1 - 1.48 \times 10^5/T$$

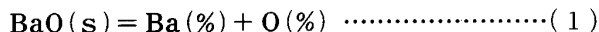
$$e_{\text{Ba}}^{\text{O}} = 233 - 1.27 \times 10^6/T$$

The standard free energy of solution of barium in liquid iron and the activity coefficient of barium in the infinite dilute liquid iron solution referred to pure barium (γ_{Ba}°) were calculated and discussed.

Key words: deoxidation; deoxidation equilibrium; liquid iron; oxygen; barium.

1. 緒 言

鋼の高純化、高付加価値化に伴いアルカリ土類金属、希土類金属などが鋼の脱酸、脱硫および介在物の形態制御に用いられてきている。それらの金属の中で物理的性質、酸素、硫黄との親和力などから考え金属バリウム(Ba)は金属カルシウム(Ca)と並び効果が期待される。カルシウムとの共同脱酸についてはいくつかの報告^{1)~5)}がなされているが、式(1)で示すバリウムに関する溶鉄の脱酸平衡に関する報告は全くなく、BLADIMIROV⁶⁾による γ_{Ba}° 及びBREITZMANNら⁷⁾による溶解度に関する報告があるのみである。



また、脱硫、脱りんフラックスに関する研究において、酸化バリウムやバリウムのハロゲン化物 BaF_2 、 BaCl_2 などがカルシウム化合物よりもサルファイドキャパシティやフォスフェイトキャパシティを増加させるとの報告も⁸⁾あり、溶鉄中のバリウムの挙動を調べることは重要である。

そこで本研究では溶鉄中の酸素とバリウムの脱酸平衡

に着目した。

本系では、予想される平衡酸素分圧が非常に低く、混合ガスを用い雰囲気中の酸素ポテンシャルを一定に制御するのが困難である。また、酸化バリウムのろつばは入手も自製も困難であった。そこで本研究では、アルゴン雰囲気の下で温度1600~1700°Cにおいて固体酸化バリウム(BaO)存在下でのライム(CaO)ろつば中の溶鉄にバリウムを添加することにより溶鉄のバリウムによる脱酸平衡を測定した。

2. 実 験

2.1 装置

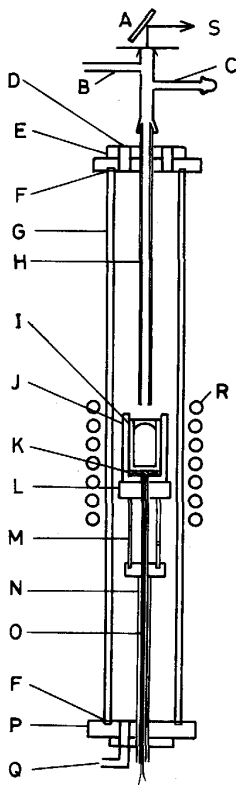
装置の構成は水素及びアルゴン精製系、不透明石英製の反応管(内径70mm、長さ580mm)、高周波誘導溶解炉、及び排気系よりなる。アルゴンを熔融金属カルシウム中を通し十分に精製し、アルゴン中の酸素分圧をできるだけ低く保っている。試料の熔融には35kVA水銀間隙火花放電式高周波誘導加熱装置を用いた。反応管部の概略をFig.1に示す。

温度測定には純鉄の融点で補正した光高温計を用い、

昭和61年4月本会議講演大会にて発表 平成3年4月2日受付 (Received Apr. 2, 1991)

* 東北大学大学院 (現:(株)神戸製鋼所, (社)日本鉄鋼連盟へ出向中) (Faculty of Engineering, Graduate School Tohoku University, Now Kobe Steel, Ltd., The Japan Iron & Steel Federation)

*2 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)



A: Mirror B: Gas inlet C: Side arm for addition of Ba D: Sampling window E: Upper cap F: Silicone rubber G: SiO₂ tube H: Al₂O₃ tube I: CaO crucible J: MgO crucible K: MgO granule L: Al₂O₃ brick M: Al₂O₃ supporting tube N: Brass tube O: Thermocouple P: Lower cap Q: Gas outlet R: Coil S: Optical pyrometer

Fig. 1. Schematic diagram of the reaction chamber.

試料表面に酸化バリウムを添加後はるつば直下に設置した白金ロジウム熱電対により一定温度に保持した。

2.2 試料

鉄試料には市販の再電解鉄を真空溶融し、鍛造、旋盤加工した円柱状試料をるつばの大きさに合わせ約 100 g あるいは 200 g 用いた。

脱酸剤であるバリウムはシリコンオイル中より所定量取り出し、ベンジンで素早く脱脂後、秤量し純鉄箔に包み、直ちに反応管の上部キャップに取り付けたガス導入管の上部枝管に入れ、添加時までアルゴン雰囲気中で保持し酸化を極力防止した。

溶鉄と平衡させるための酸化バリウムとしては市販の特級試薬を用いた。

おのおのの試料に含まれる不純物を Table 1 に示す。

2.3 るつば

式(1)に示すように本系の脱酸平衡の原理からるつばとして純粋な酸化バリウム (BaO) を用いるのが望ましい。そこで、BaO るつばの試作を試みたが、ペレットにすら成形、焼成することが不可能であった。

そこで、予備実験において、各種のるつばについて状態図を初めとする熱力学データによる検討並びに実際にバリウム酸化物粉末を溶鉄表面に添加して使用した結果、CaO るつばを用いた場合 1700°C で数時間保持し

Table 1. Chemical composition of samples.

(a) Electrolytic iron

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu
Concentration (%)	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004

(b) Metallic Barium

Element	Ca	Al	Mg (Li, Na, K)	C	N	Cl	Fe
Concentration (%)	0.25	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01

(c) Barium oxide

Element	Chloride	P	Fe	Ca	N
Concentration (%)	0.05	0.01	0.01	0.26	0.005

Table 2. Chemical composition and physical properties of CaO crucible.

Component	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P
Concentration (%)	97.0	2.1	0.06	0.05	0.2	0.035

Porosity 23.6%

Apparent density 3.28 g/cm³

Bulk density 2.50 g/cm³

ても試料表面に純粋な BaO が存在した。したがって、本研究では CaO るつば (多孔質、内径 22, 外径 28, 高さ 60 mm, および内径 30, 外径 40, 高さ 65 mm, 吉澤石灰工業(株)製) を用いた。Table 2 に本実験で用いたるつばの組成、性質を示す。

2.4 実験方法

鉄試料を CaO るつばに装入し、反応管内の所定の位置に設置する。反応管内を真空排気し、十分吸着水分などを除去した後、精製水素を導入し加熱を開始する。溶落ち後所定の実験温度で、一定時間保持し水素により溶鉄中の酸素を還元する。この還元時間を変化させることにより初期酸素量を制御した。その後雰囲気を経験アルゴンに切り替え所定の温度を保持しつつ、上部キャップの覗き窓から内径 5 mm の石英管にて試料を吸引採取し水中急冷する。この試料中の酸素量を脱酸前の初期値とした。次に約 5 g の粉末状の酸化バリウムを溶鉄上に添加する。温度が一定であることを確かめた後、金属バリウムを 0.5~4.5% 添加し脱酸した。所定時間経過後、炉の電源を切り試料を冷却、凝固させた。

採取試料表面の物質については X 線回折により同定した。凝固試料は表面を削り縦方向に 4 分割し、酸素、バリウム分析、介在物の観察に用いた。試料内部の介在物の観察は光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて行った。

2.5 バリウム及び酸素分析

バリウムの定量は高周波誘導プラズマ発光分光分析法

(ICP) により行った。予想されるバリウム濃度は極微量であり、また発光分光分析法においては鉄が共存するとその発光スペクトルにより目的とする成分のスペクトルが大きく影響されることが知られている。種々検討した結果、波長 445.40 nm のバリウムによるピークを利用することにより大量の鉄が存在する溶液からも 0.01 ppm の精度で分析可能なことが確認された。

酸素濃度も極微量であることが予測されるため、試料重量を大きくして感度をあげることを考えた。そのためキャリアガス溶融電量滴定法(クーロマチック“O”)やキャリアガス溶融赤外吸収分析法(LECO)は不適であり真空溶融マイクロオルザット法を採用した。分析精度は 1 ppm 程度であった。

3. 実験結果

3.1 平衡到達時間

本研究では 1 溶解ごとの時間経過に対応したサンプリング法である。本実験条件のもとでは、水素還元を 1600°C において 90 min 以上行くとほぼ 40 ± 15 ppm と一定の酸素濃度が得られた。このようにして初期条件を一定にした溶融鉄-酸素合金に一定量(約 1.5 g)のバリウムを添加し、酸素濃度、バリウム濃度、および脱酸積 ($K' = [\% \text{Ba}][\% \text{O}]$) と時間との関係を調べた。その結果、いずれの関係も 30 s 以上 30 min 以内ではほぼ一定となった。脱酸反応の平衡到達時間は攪拌浴においては通常非常に早いことが認められており、本研究でも 30 s 以上保持すれば平衡に達しているものと考えられる。本実験では添加バリウム量と比較し平衡バリウム濃度が非常に低い。これは 1600°C での純粋な溶融バリウムの蒸気圧が 0.7×10^5 Pa と非常に高く溶鉄へ溶解するまでに大部分が蒸発するためである。本実験では純鉄箔に包んだ金属バリウムを酸化バリウムで覆われた溶鉄面上へ落下させ、添加し脱酸を行っている。予備実験においてはシリカやアルミナ棒を用い溶鉄底部に添加する方法を試みたが歩留りはほとんど向上しなかったため不純物混入の恐れのない上述の方法を採用した。

3.2 平衡相

凝固試料表面のるつぼ壁に近い部分の灰黒色の物質を素早く削り取り、吸湿しないように注意深く X 線回折を行ったところ明瞭に BaO のピークが観察された。したがって、本研究における平衡酸化物相は純粋な BaO である。

3.3 凝固試料中の介在物

凝固試料を乾式研磨及びケロシン-ダイヤモンドペー
ストで鏡面研磨した後、SEM 及び EPMA で観察した。

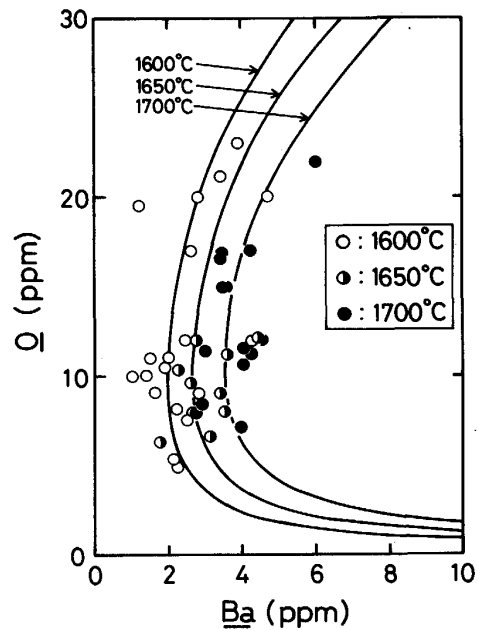


Fig. 2. The relation between O and Ba.

その結果表層部から 0.5 mm 以内を除き、非常に清浄であった。従って、表面を除去した試料中の酸素、バリウムの分析値を溶解酸素、バリウム量と考えた。

3.4 バリウムおよび酸素の平衡濃度

以上の結果より、保持時間 1 min 以上の実験における測定値を平衡酸素、バリウム濃度とした。

各温度における酸素濃度とバリウム濃度との関係を Fig. 2 に示す。

図中の曲線は後述の相互作用係数を用いた計算値である。

なお溶鉄中のカルシウム濃度は 0.01 ppm 以下であり本実験ではその影響は無視できるものと考えた。

4. 考察

4.1 脱酸反応の平衡定数

式(1)で示す本系の脱酸反応の平衡定数 K_1 は式(2)で表される。

$$K_1 = a_{\text{Ba}} a_{\text{O}} / a_{\text{BaO}} \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 a_{Ba} 、 a_{O} はバリウム、酸素の溶鉄中における濃度を質量パーセントで表し、無限希薄溶液を基準に取った活量である。ここで酸化バリウムの活量 a_{BaO} は平衡相が純粋な BaO であることが確認されているので $a_{\text{BaO}} = 1$ とすることができる。式(2)は(3)となる。

$$K_1 = a_{\text{Ba}} a_{\text{O}} = f_{\text{Ba}} [\% \text{Ba}] f_{\text{O}} [\% \text{O}] \dots \dots \dots (3)$$

ここで、見かけの平衡定数 K'_1 を式(4)のように定義すると式(5)が得られる。

$$K'_1 = [\% \text{Ba}] [\% \text{O}] \dots \dots \dots (4)$$

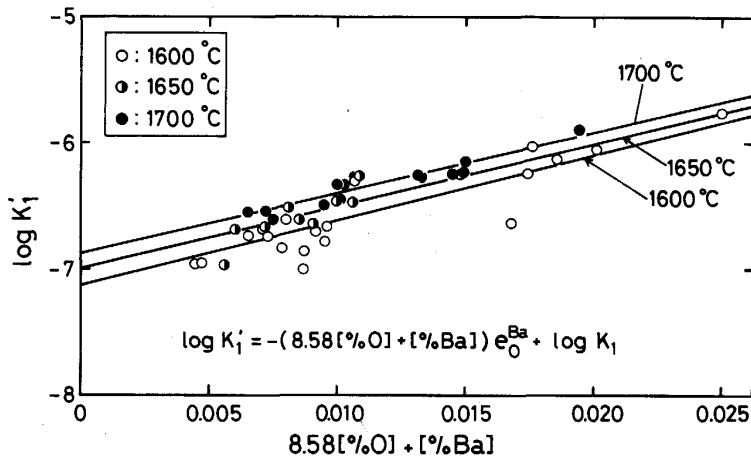


Fig. 3. The relation between $\log K_1'$ and $(8.58 [\%O] + [\%Ba])$.

$$K_1 = f_{Ba} f_O K_1' \dots\dots\dots (5)$$

この式の両辺の対数を取り式(6)を得る.

$$\log K_1 = \log f_{Ba} + \log f_O + \log K_1' \dots\dots\dots (6)$$

f_{Ba} , f_O は次のように表されるが本実験の場合,

$$f_{Ba} = f_{Ba}^{Ba} f_{Ba}^O, f_O = f_O^O f_O^{Ba}$$

バリウム, 酸素とも非常に濃度が低いため $f_{Ba}^{Ba} = 1, f_O^O = 1$ と仮定すると式(7)が得られる.

$$\log K_1 = \log f_{Ba}^O + \log f_O^{Ba} + \log K_1' \dots\dots\dots (7)$$

ここで, 相互作用助係数 e_{Ba}^O, e_O^{Ba} を導入し式(8)を得る.

$$\log K_1 = e_{Ba}^O [\%O] + e_O^{Ba} [\%Ba] + \log K_1' \dots\dots\dots (8)$$

e_{Ba}^O と e_O^{Ba} には式(9)の関係があり, これを式(8)に代入し, 変形すると式(10)となる.

$$e_{Ba}^O = (M_{Ba} / M_O) e_O^{Ba} + (M_O - M_{Ba}) / 230 M_O \dots\dots\dots (9)$$

ただし, M_i は元素 i の原子量である.

$$\log K_1' - 0.033 [\%O] = -(8.58 [\%O] + [\%Ba]) e_O^{Ba} + \log K_1 \dots\dots\dots (10)$$

ここで式(10)の左辺第1項は本実験では絶対値で6以上であり, これに対し第2項は0.00005以下である. したがって, 次式が得られる.

$$\log K_1' \doteq -(8.58 [\%O] + [\%Ba]) e_O^{Ba} + \log K_1 \dots\dots\dots (11)$$

ここで, 横軸に $(8.58 [\%O] + [\%Ba])$, 縦軸に $\log K_1'$ を取り各温度における測定値を図示すると Fig. 3 のようになる. 1600 と 1700°C において $(8.58 [\%O] + [\%Ba])$ と $\log K_1'$ との間に直線関係が成立するものとみなし, 最小自乗法により図中の直線を求めた. また, 1650°C における直線は他の二つの温度の結果を参考にして求めた. この直線に対する 1650°C の実験値の標準偏差は 0.09 となり, 1600°C での 0.12 より小さい.

Table 3. Experimental results.

Temperature (°C)	$\log K_1$	ΔG_1° (J)	e_O^{Ba}	ΔG_{22}° (J)	ΔG_{23}° (J)	(1)	γ_{Ba}° (g)
1600	-7.15	256 000	-52	15 100	13 100	640	620
1650	-7.01	258 000	-50	22 100	24 100	980	1 210
1700	-6.88	260 000	-48	29 200	35 100	1 450	2 280

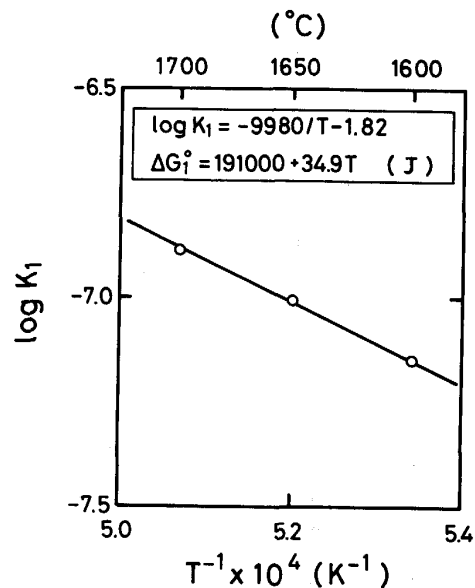


Fig. 4. Temperature dependence of $\log K_1$.

式(11)において $(8.58 [\%O] + [\%Ba]) = 0$ の時, 見かけの平衡定数 K_1' は真の平衡定数 K_1 と等しくなる. すなわち, 図中の直線の切片が真の平衡定数となる. 得られた平衡定数を Table 3 に示すと共に, 温度の逆数との関係を Fig. 4 に示す.

測定点が3点しかないが最小自乗法により次式を得た.

$$\log K_1 = -9980 / T - 1.82 (\pm 0.11) \dots\dots\dots (12)$$

したがって, 式(1)で示すバリウムによる溶鉄の脱炭反応の標準自由エネルギー変化は次式のように求まる.

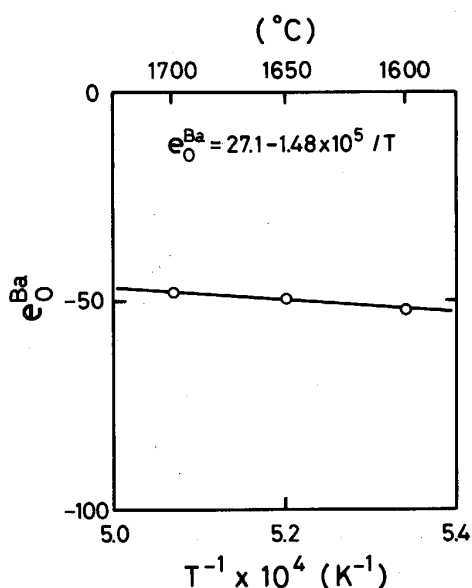


Fig. 5. Temperature dependence of interaction parameters.

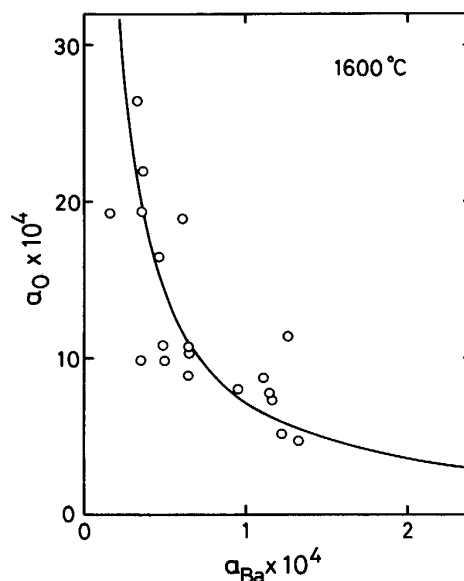


Fig. 6. The relation between a_{Ba} and a_O at 1600°C.

実験温度における ΔG_i° を Table 3 に示す。

$$\Delta G_i^\circ = 191\,000 + 34.9T \text{ (J)} (\pm 4 \text{ kJ}) \dots\dots\dots(13)$$

4.2 相互作用助係数

$\log K_1'$ と $(8.58 [\%O] + [\%Ba])$ の関係を示した Fig. 3 の直線の傾きは式(11)中の $-e_O^{Ba}$ を示す。得られた値を Table 3 に示す。このようにして得られた値と温度の逆数との関係を Fig. 5 に示す。直線関係を仮定して図中の直線を得、温度の関数とし式(14)を得た。

$$e_O^{Ba} = 27.1 - 1.48 \times 10^5 / T \dots\dots\dots(14)$$

e_{Ba}^O については式(9)の関係と式(14)の結果から次式が得られた。

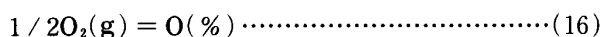
$$e_{Ba}^O = 233 - 1.27 \times 10^6 / T \dots\dots\dots(15)$$

以上のように得られた相互作用助係数 e_O^{Ba} は 1600, 1650, 1700°C でそれぞれ -52, -50, -48 となった。この値はシリコン、マンガンやアルミニウムなどの通常の脱酸剤と比較して非常に小さい(負で、絶対値が大きい)がカルシウムの 1600°C における値 $-515^{9)10)}$ に比べて大きい。先の Fig. 2 中の曲線はこのようにして得られた平衡定数と相互作用助係数を用いて求めたものである。この図はこのような値を代入すると数学的には両元素の高濃度領域で閉じた曲線になることを示している。カルシウムによる脱酸平衡においても学振推奨値⁹⁾を用いると数式上閉じた曲線になるが、カルシウムの場合には閉じた曲線の高濃度側に実測値が得られている。このような関係は非常に興味深く、若杉、月橋、佐野は2次の相互作用係数の導入により熱力学的な矛盾が説明できることを見いだしている¹¹⁾。

Fig. 6 に 1600°C において得られたバリウムと酸素の濃度を相互作用係数を用いて換算したそれぞれの活量を示す。図中の曲線は式(12)に得られた平衡定数を用いて求めたものである。先の Fig. 2 では同一バリウム濃度で二つの酸素濃度を取ることを示しているが活量で表現すると 1:1 で対応している。

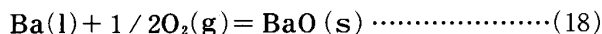
4.3 バリウムの溶鉄への溶解の標準自由エネルギー変化

溶鉄への酸素の溶解の反応は式(16)で、その反応の標準自由エネルギーは式(17)で示される⁹⁾。



$$\Delta G_{16}^\circ = -117\,110 - 3.39T \text{ (J)} \dots\dots\dots(17)$$

また、酸化バリウムの生成反応およびその標準生成自由エネルギーは次のように表される¹³⁾。



$$\Delta G_{18}^\circ = -557\,180 + 102.68T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots(19)$$



$$\Delta G_{20}^\circ = -707\,220 + 181.84T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots(21)$$

これらのデータをもとにバリウムの溶鉄への溶解反応の標準自由エネルギー変化を求める。



$$\Delta G_{22}^\circ = -249\,000 + 141T \text{ (J)} \dots\dots\dots(24)$$

$$\Delta G_{23}^\circ = -399\,000 + 220T \text{ (J)} \dots\dots\dots(25)$$

バリウムが溶鉄に無限希薄に溶解するときの Raoult 基準の活量係数 γ_{Ba}° を求めると次のようになる。

$$\log \gamma_{Ba(l)}^\circ = -13\,000 / T + 9.75 \dots\dots\dots(26)$$

$$\log \gamma_{\text{Ba}(g)}^\circ = -20800/T + 13.9 \dots\dots\dots(27)$$

各温度において得られた ΔG_{22}° , ΔG_{23}° , γ_{Ba}° の値を Table 3 に示す。

本実験の脱酸平衡反応から求められた $\gamma_{\text{Ba}(l)}^\circ$ は 1600 °C で 640 である。これに対し BLADIMIROV は溶鉄へのバリウムの溶解度の測定から推測し 29400 という大きな値を報告している⁶⁾。一方、同族元素である Ca については 2400 という値が⁹⁾¹⁰⁾ 報告されている。本実験のように脱酸平衡の結果から $\gamma_{\text{Ba}(l)}^\circ$ を求める場合、酸化バリウムの標準生成自由エネルギーの値が非常に大きな影響を与える。本実験では TURKDOGAN¹³⁾ の集録データを用いたが COUGLIN¹⁶⁾ の集録値を用いると 1桁低い値が得られる。

4.4 熱力学的検討

式(1)で示すバリウムによる脱酸平衡反応の平衡定数の報告例はない。そこで、報告されている γ_{Ba}° の値⁶⁾⁷⁾ を用い、その温度依存性がないものとして先の 4.3 の項と逆に $\log K_1$ を求め、Fig. 7 に示し、本実験結果と比較する。図より本研究結果が最も大きな値を示している。結果の妥当性についての検討は実測値が少なく現状では困難である。

4.5 各種脱酸元素との比較

Fig. 8 に 1600 °C における溶鉄中の脱酸元素と酸素の平衡濃度の関係⁹⁾ を示す。図より他の元素より低い濃度で同じ酸素濃度に達することが認められ、バリウムが脱酸剤として有効であることが推測される。

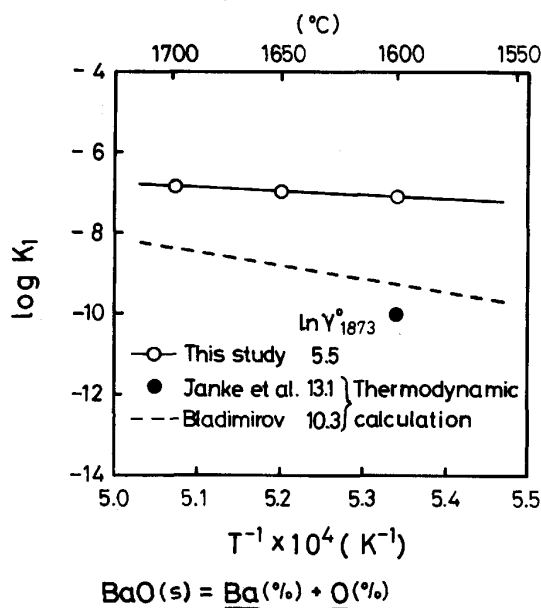


Fig. 7. Comparison of the present results and other calculated values of $\log K_1$.

4.6 $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Ba}}$ と γ_{Ba}° の関係

坂尾, 佐野¹⁴⁾ は種々の3元金属溶液に溶解する酸素の活量係数を予言し得る次のような関係を求めている。

$$\log(1 - 0.18\epsilon_{\text{O}(M)}^{\text{X}}) = \text{Function}(\Delta G_{\text{MO}}^\circ - \Delta G_{\text{XO}}^\circ + RT \ln \gamma_{\text{X}(M)}^\circ)$$

ただし、 $\epsilon_{\text{O}(M)}^{\text{X}}$ は溶媒金属 M に溶解する酸素におよぼす溶質金属 X の相互作用係数、 $\Delta G_{\text{MO}}^\circ$, $\Delta G_{\text{XO}}^\circ$ は溶媒(M)及び溶質元素(X)の酸化物の酸素 1 mol 当たりの標準生成自由エネルギー $\gamma_{\text{X}(M)}^\circ$ は M に溶解する X の無限希薄溶液における Raoult 基準の活量係数である。

これらの関係を坂尾, 伊藤, 鰐部¹⁵⁾ が図示しているように上式の左辺と右辺の括弧内の値を溶鉄系につい

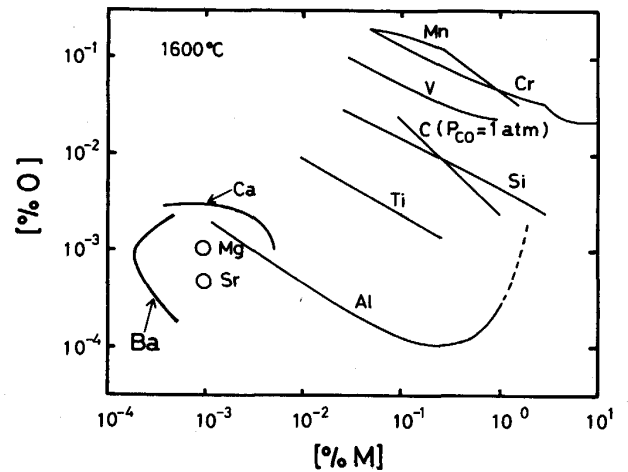


Fig. 8. Deoxidation equilibria in liquid iron alloys at 1600 °C.

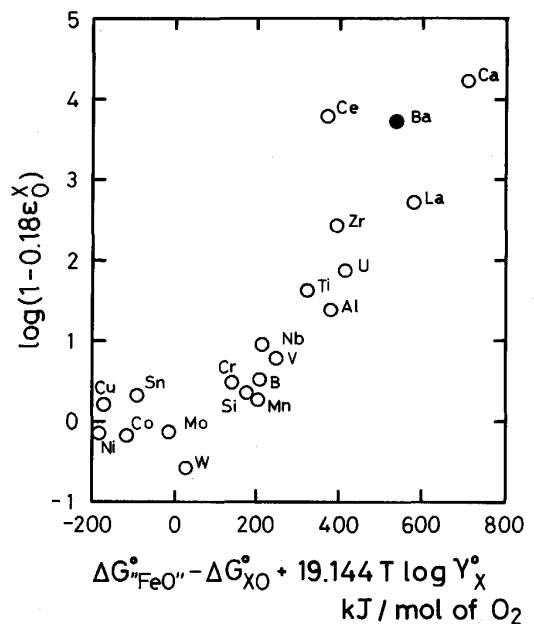


Fig. 9. The relation between $\log(1 - 0.18 \epsilon_{\text{O}(M)}^{\text{X}})$ and $\Delta G_{\text{MO}}^\circ - \Delta G_{\text{XO}}^\circ + 19.144 \log \gamma_{\text{X}(M)}^\circ$.

て、学振推奨値および熱力学データ集¹³⁾¹⁶⁾¹⁷⁾の酸化物の標準生成自由エネルギーを用いて図示すると Fig. 9 に示す結果が得られる。図より Fe-Ce-O 系を除き自由エネルギー項(横軸) 100 kJ 以上ではほぼひとつの直線の上下にデータは分布している。したがって、本実験の Fe-Ba-O の結果は妥当な値であると考えられる。しかし、前述の若杉、月橋、佐野はカルシウムについて従来報告されている $\gamma_{O(Fe)}^{Ca}$ および ΔG_{CaO}° の値に疑問を投げかけており、たとえこのような関係が成り立つと言っても $e_{O(M)}^{\circ}$, ΔG_{XO}° , $\gamma_{X(M)}^{\circ}$ のおのおのの誤差の重なりに起因する可能性もあり、今後より信頼のある測定が望まれる。

5. 結 言

アルゴン 1 気圧の中性雰囲気のもとで、ライムるつぼを用い、BaO 粉末を溶鉄表面に添加し、酸化バリウム存在のもとでの溶鉄のバリウムによる脱酸平衡を 1600 ~ 1700°C において測定し、次の結果を得た。

(1) 反応 $BaO(s) = Ba(\%) + O(\%)$ の平衡定数、標準自由エネルギー変化として次の結果を得た。

$$\log K = -9980/T - 1.82 \quad (\pm 0.11)$$

$$\Delta G^{\circ} = 191000 + 34.9T \text{ (J)} \quad (\pm 4 \text{ kJ})$$

(2) 相互作用助係数として次の値が得られた。

$$e_{O}^{Ba} = 27.1 - 1.48 \times 10^5 / T$$

$$e_{Ba}^{O} = 233 - 1.27 \times 10^6 / T$$

1600, 1650, 1700°C での相互作用助係数 e_{O}^{Ba} はそれぞれ -52, -50, -48 である。

(3) バリウムの溶鉄への溶解の標準自由エネルギー変化を次のように求めた。

$$Ba(l) = Ba(\%)$$

$$\Delta G^{\circ} = -249000 + 141T \text{ (J)}$$

$$Ba(g) = Ba(\%)$$

$$\Delta G^{\circ} = -399000 + 220T \text{ (J)}$$

バリウムが溶鉄に無限希薄に溶解するときの Raoult 基準の活量係数 γ_{Ba}° は次のとおりである。

$$\log \gamma_{Ba(l)}^{\circ} = -13000/T + 9.75$$

$$\log \gamma_{Ba(g)}^{\circ} = -20800/T + 13.9$$

終わりに当たり、本研究について有益なご助言をいただきました東北大学工学部助教授日野光元、助手石井不二夫両工学博士に感謝いたします。また、実験遂行に御協力いただきました当時学部学生であった荒井雅之工学修士(現:新日本製鉄(株))、船岡洋一工学修士(現:(株)神戸製鋼所)、バリウムの微量分析に関して御協力いただきました宮城県工業技術センター技官小林セツ氏、並びに論文作製に御協力いただきました東北大学工学部助手成島尚之、渡邊雅俊両工学修士および技官鈴木仁氏(現:国立岩手病院一関診療所)に御礼申し上げます。

文 献

- 1) E. POCKINGER, W. HOLZGRUBER and G. KUNELT: Radex-Rundschau (1969), p. 508
- 2) P. C. HILTY, W. CRAFT and S. SOLOMON: U. S. Patent No. 3275433 (1969)
- 3) E. KUDIELKA, R. MITCHE and R. ROSEGGER: Radex-Rundschau (1970), p. 176
- 4) 阿部吉彦, 笈川英男: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 425
- 5) Y. KITaura: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A, **30** (1981), p. 1, p. 29
- 6) L. P. BLADIMIROV: Izv. V. U. Z. Cher. Met., **9** (1983), p. 8
- 7) M. BREITZMANN, M. KOHLER, D. JANKE and H.-J. ENGELL: The 7th Japan Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking, Dusseldorf (1987年5月), p. 95
- 8) 例えば N. SATO: The Elliott Symposium (1990), p. 163 [ISS-AIME]
- 9) 学振製鋼第19委員会: 製鋼反応の推奨値 (1984) Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking (1988) [Gordon and Breach]
- 10) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 1970
- 11) 若杉 隆, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2018
- 12) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II (1963) [Addison-Wesley Pub. Co. Inc.]
- 13) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press, New York]
- 14) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会昭和 36 年度春期講演大会概要集 (1961), p. 39
- 15) 坂尾 弘, 伊藤公允, 罇部吉基: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 1863
- 16) J. P. COUGLIN: U. S. Bur. Mines Bull. No. 542 (1954)
- 17) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed. (1979) [Pergamon Press]