

溶鉄のMg脱酸平衡

伊東 裕恭*・日野 光兀*²・萬谷 志郎*³

Deoxidation Equilibrium of Magnesium in Liquid Iron

Hiroyasu ITOH, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis : Magnesium has very strong affinities with oxygen and sulphur. Therefore, it is necessary to know the exactly thermodynamic values on deoxidation of magnesium in liquid iron for ultra high quality steel production and composition control of non-metallic inclusion. However, the proposed deoxidation equilibrium relation shows a loop in the figure which shows the relation between magnesium and oxygen dissolved in liquid iron. This means one concentration of magnesium corresponds to two concentration of oxygen and vice versa. Therefore, it is impossible theoretically to control the oxygen content with magnesium. It causes by use of only 1st order interaction parameters to express the activities of magnesium and oxygen. In the present work, the deoxidation equilibrium of magnesium was studied on the viewpoint that the thermodynamic values concerning very strong deoxidation such as magnesium have to be evaluated by 1st and 2nd order interaction parameters including cross products too. As the result, the temperature dependence of thermodynamic values on magnesium deoxidation was obtained, and it was in good agreement with the observed values in the present work.

Key words : secondary steelmaking ; magnesium deoxidation ; equilibrium constant ; activity ; interaction parameter.

1. 緒言

Mgは酸素あるいは硫黄との親和力が極めて強く、実際に生石灰と混合して脱硫剤として使用¹⁾されている。また、介在物形態制御の面²⁾から、あるいは高纯净鋼製造の基礎的な反応の一つとしてMg脱酸平衡の信頼性のある熱力学諸数値が要求されている。ところでMgの溶鉄中の挙動に関して、溶鉄中へのMgの溶解度を求める研究³⁻⁵⁾があり、また、常圧または加圧下でMgと溶鉄を反応させる方法^{6,7)}、スラグと溶鉄の平衡⁸⁾、あるいは熱力学的計算⁹⁻¹¹⁾などによって脱酸平衡諸数値が求められている。しかし製鋼温度(1873K)でのMgの蒸気圧が約1.8MPaと高く、溶鉄中にMgを溶解させることが極めて困難であることにもより、提出されている脱酸

平衡に関するデータは数少ない。

これまで提出されているMg脱酸平衡の熱力学諸数値をTable 1に示し、Fig. 1にこれらの値を用いてMg脱酸平衡における[*mass % Mg*]と[*mass % O*]間の関係を示す。これを見ると従来の報告値は平衡濃度曲線が閉曲線となり、一つのMg濃度に対し複数の平衡酸素濃度が存在するという矛盾を生じる。さらに、報告された係数では適用濃度範囲が狭過ぎるため、新たな考えを導入して、Mg脱酸平衡諸数値を求める必要がある。

本研究では、従来一般的に用いられていた一次の相互作用係数のみで脱酸平衡を表すことはせず、二次の相互作用係数までを用いる必要があるとの考えに立った。そこで主に1873Kにおいて、Mgを溶鉄に添加する実験を行うことに

Table 1. Equilibrium constant and interaction parameters concerning Mg deoxidation equilibrium at 1873K.

Investigator	log K_{Mg}	$e_{O}^{(Mg)}$	$e_{Mg}^{(O)}$	$e_{O}^{(O)}$	$e_{Mg}^{(Mg)}$	$i_{O}^{(Mg)}$	$i_{Mg}^{(O)}$	$i_{O}^{(MgO)}$	$i_{Mg}^{(OMg)}$	Ref.
Yavoiskii et al.	-5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	7)
Nadif and Gatellier	-5.7	-	-	-	-	-	-	-	-	6)
Turkdogan	-7.74	-	-	-	-	-	-	-	-	9)
Inoue and Suito	-7.8	-190	-290	-	-	-	-	-	-	8)
Kulikov	-8.54	-160	-240	-	-	-	-	-	-	10)
Gorobetz	-9.24	-250	-380	-	-	-	-	-	-	11)
Present work	-6.80	-280	-430	-0.17	0	-20,000	350,000	462,000	-61,000	

平成9年3月13日受付 平成9年6月12日受理 (Received on Mar. 13, 1997; Accepted on June 12, 1997)

* 東北大学研究生 (現: 吉澤石灰工業(株)) (Research Student, Tohoku University, now Yoshizawa Lime Industry)

* 2 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

* 3 東北大学名誉教授; 秋田工業高等専門学校 (Professor Emeritus, Tohoku University; Akita National College of Technology)

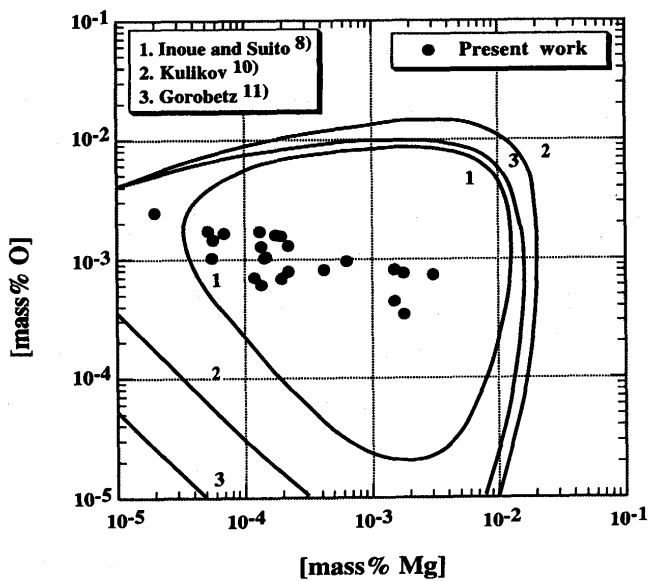


Fig. 1. Proposed deoxidation equilibrium relation with Mg in liquid iron at 1873K, and the observed values in the present work.

より得た結果を解析し、適用濃度範囲の広い脱酸平衡諸定数を導出した。

2. 実験方法

実験装置はガス精製装置、反応炉及び高周波誘導装置からなる。

試料の溶解には高周波誘導装置を用いた。反応炉の断面をFig. 2に示す。反応管は不透明石英管(80^φ.D.×65^L.D.×500^H.mm)である。MgO製保護のつば中の溶解用MgOのつば(25^φ.D.×20^L.D.×50^H.mm)をのつば支持台にのせた。アルミナ製ガス導入管(13^φ.D.×9^L.D.×mm)の先端位置は、Mg投入時以外は、のつば上端の高さとした。

炉内を十分ガス置換した後、200ml/minの(1:1)Ar-H₂混合ガス気流中で昇温を開始する。試料が完全に溶融した後、H₂雰囲気(150ml/min)に切換え1873Kで4hr脱酸を行う。その後雰囲気をAr(150ml/min)に切換え、あらかじめ導入管上部に準備してある鉄箔に包んだ脱酸剤を、磁石で溶鉄内に落下する。脱酸剤投入後所定の時間溶鉄を1873Kまたは2023Kの等温に保持し、高周波炉のスイッチを切って試料を急冷した。なお分析試料として不透明石英管により溶鉄をサンプリング後水中にて急冷した試料も一部含む。溶鉄の温度は鉄の溶融温度で補正した光高温計で測定した。

溶解用試料としては、電解鉄を真空溶解した後に丸棒に成型した鉄(C<0.003, Si<0.007, S<0.005, P<0.004, O<0.005各mass%)を使用した。一回の溶解量は約90gであり、脱酸剤は市販の金属Mg(純度99.99%)を使用し、溶解用鉄試料重量に対して1mass%となるように鉄箔に包んで添加した。

急冷後の試料断面を光学顕微鏡で観察したところ、のつ

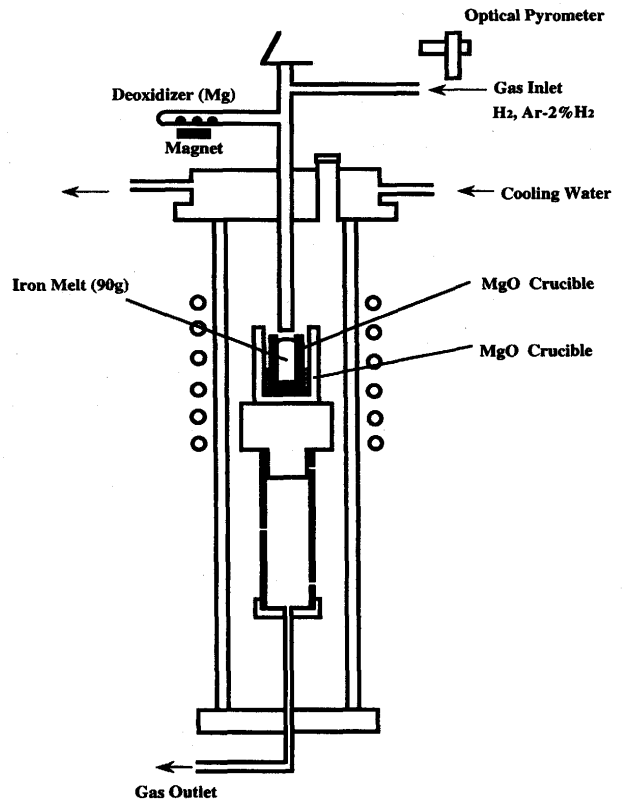


Fig. 2. Schematic diagram of experimental furnace.

ぼ界面、あるいは引け巣部分より約0.5mmまでの内部領域に介在物が集中していた。そこでMg分析用試料および酸素分析用試料はのつぼ界面或いは引け巣から少なくとも1mm以上離れた内部より切出した。約1gの酸素分析用試料はその表面をエメリー紙で鏡面仕上げした後、石油ベンジン浴中で超音波洗浄を行った後、直ちに分析に供した。

試料中の酸素の定量には、不活性ガスインパルス融解赤外線吸収法を用いた。標準試料として、日本鉄鋼協会の管理試料JSS-2b(14.6×10⁻⁴mass%)またはGS-1c(46.0×10⁻⁴mass%)を用いた。試料のMgの定量は次の方法により行った。すなわち、試料約1gをテフロン製ビーカー中で(1+1)HClを15ml加え、湯煎上でゆるやかに試料を溶解する。その後50mlのポリプロピレン製メスフラスコで溶液を定容し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法を用いてMgの定量を行った。化学分析に用いたイオン交換水の導電率は0.1μScm⁻¹である。

3. 実験結果

Table 2に実験結果を示した。本実験では溶鉄中のMg濃度の対数値は脱酸剤投入後の時間と共に直線的に減少しており、蒸気圧の高いMgの蒸発が激しく生じていると思われる。また酸素については、あらかじめ水素還元により、酸素量を20×10⁻⁴mass%以下にしてあったが、時間経過と共に増加傾向を示した。

Fig. 3に溶解時間は異なるが、Mg濃度がほぼ同一とみな

せる試料について経時変化による酸素濃度の推移を表したが、Mgは蒸発しているものの、Mg濃度一定の場合は、酸素濃度は時間の経過にもかかわらず一定であり平衡を保っていると判断することができる。よって本実験では、脱酸剤投入から実験温度が安定した2分以降のサンプルは平衡に達しているとし、Fig. 4にその実験値を[mass % Mg]-[mass % O]の関係として示した。

4. 考察

4・1 脱酸反応の平衡式

マグネシウム脱酸平衡式は(1)式で示され、その平衡定数 K_{Mg} は(2)式で表される。

$$MgO(s) = Mg + O \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$K_{Mg} = a_{Mg} \cdot a_O / a_{MgO} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Table 2. Experimental data list concerning Mg deoxidation equilibrium at 1873K and 2023K.

No.	Temp. (K)	Concentration (mass%)x10 ⁴		No.	Temp. (K)	Concentration (mass%)x10 ⁴	
		[Mg]	[O]			[Mg]	[O]
1	1873K	2.0	6.8	20	1873K	0.2	24.6
2	1873K	1.2	7.0	21	1873K	1.5	10.4
3	1873K	6.4	9.5	22	1873K	0.5	12.3
4	1873K	15.1	8.1	23	1873K	0.7	10.9
5	1873K	0.5	17.3	24	1873K	0.2	15.1
6	1873K	2.2	7.8	25	1873K	0.4	15.6
7	1873K	1.4	10.2	26	1873K	30.7	7.3
8	1873K	15.1	4.4	27	1873K	0.6	14.6
9	1873K	1.4	6.1	28	1873K	0.6	10.3
10	1873K	1.3	17.1				
11	1873K	1.8	16.0	29	2023K	1.8	10.4
12	1873K	18.0	3.4	30	2023K	1.6	27.1
13	1873K	4.2	8.1	31	2023K	0.5	34.6
14	1873K	17.8	7.6	32	2023K	5.5	8.9
15	1873K	1.9	15.6	33	2023K	5.6	5.4
16	1873K	2.2	12.9	34	2023K	2.1	20.5
17	1873K	0.6	13.6	35	2023K	0.6	42.8
18	1873K	1.4	12.7	36	2023K	6.8	8.7
19	1873K	0.7	16.5	37	2023K	14.9	7.1

ここで、 a_{Mg} 、 a_O は、マグネシウム、酸素の溶鉄中における濃度単位をmass%とし、無限希薄溶液を基準状態とした活量値である。本研究の場合マグネシア坩堝を用いているため $a_{MgO} = 1$ とおける。従って、(2)式は(3)式に書き換えられる。

$$K_{Mg} = a_{Mg} \cdot a_O = f_{Mg} [\%Mg] \cdot f_O [\%O] \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 f_{Mg} 、 f_O はMgとOの活量係数である。見掛けの平衡定数 $K'_{Mg} = [\%Mg][\%O]$ を導入し、両辺の対数をとると(4)式を得る。

$$\log K_{Mg} = \log f_{Mg} + \log f_O + \log K'_{Mg} \quad \dots\dots\dots (4)$$

活量係数をWagnerの関係式を用い、一次及び二次の相互作用助係数 e 、 r を用いて示すと、(5)、(6)式を得る。

$$\log f_{Mg} = e_{Mg}^{(O)} [\%O] + e_{Mg}^{(Mg)} [\%Mg] + r_{Mg}^{(O)} [\%O]^2 + r_{Mg}^{(Mg,O)} [\%Mg][\%O] \quad \dots\dots\dots (5)$$

No.	logK _{Mg}	e _{Mg} ^(Mg)	e _{Mg} ^(O)	e _O ^(O)	r _O ^(Mg)	r _{Mg} ^(O)	r _O ^(Mg,O)	r _{Mg} ^(O,Mg)
1	-7.87	-740	-1120	-0.17	-	-	-	-
2	-7.87	-740	-1120	-0.17	-127,000	336,000	444,000	-386,000
3	-6.80	-280	-430	-0.17	-	-	-	-
4	-6.80	-280	-430	-0.17	-20,000	350,000	462,000	-61,000

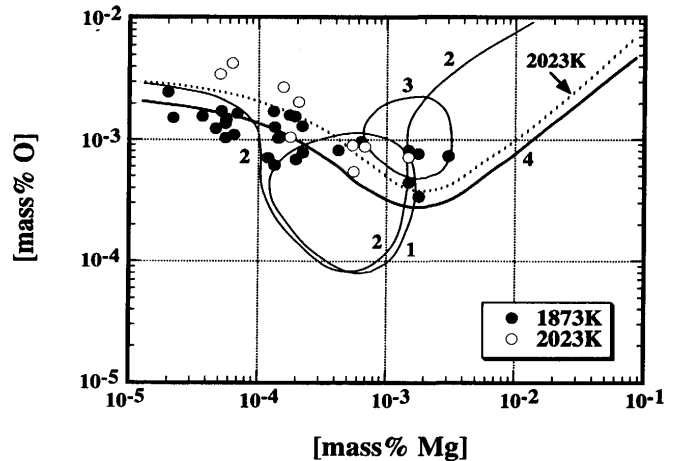


Fig. 4. Relation between [%Mg] and [%O] in liquid iron and the observed values in the present work at 1873K and 2023K.

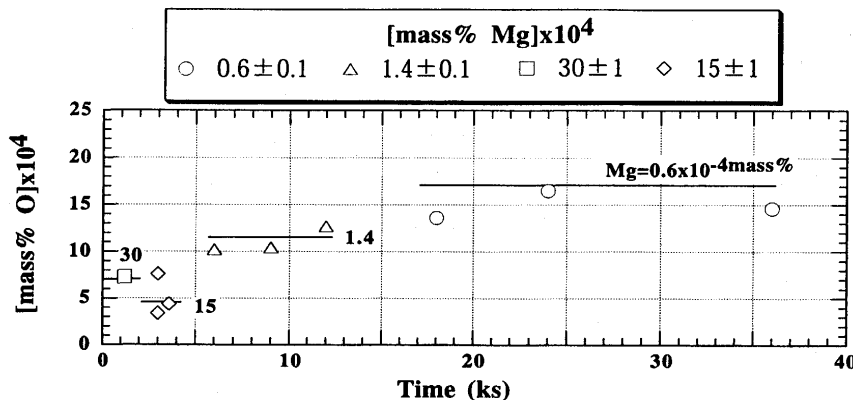


Fig. 3. Concentration change of oxygen in liquid iron with time after addition of Mg at 1873K.

$$\log f_0 = e_0^{(O)}[\%O] + e_0^{(Mg)}[\%Mg] + r_0^{(Mg,O)}[\%Mg][\%O] \dots (6)$$

ただし、Mg-Mg間、O-O間の相互作用力はMg-O間の相互作用力に比較して十分に小さいことが予想されること、さらに $r_0^{(O)}$ は酸素飽和溶解量の学振推奨値¹²⁾評価の基となったLarson & Chipmanのデータを解析した結果、酸素飽和溶解値までの高濃度まで、0としてよいことを確認したので、本実験ではTable 2に示すように実測値の[Mg]、[O]は極めて低いため、相互作用助係数 $r_{Mg}^{(Mg)}$ 、 $r_0^{(O)}$ は(5)、(6)式より省略している。ここでLupis¹³⁾は、相互作用係数間には、次の関係があることを示している。

$$\epsilon_j^{(i)} = \epsilon_j^{(j)} \dots (7)$$

$$\epsilon_j^{(i)} = 230(M_j/M_i) e_j^{(i)} + (M_i - M_j)/M_i \dots (8)$$

$$\epsilon_j^{(i)} = 230(M_i/M_j) e_j^{(i)} + (M_i - M_j)/M_i \dots (9)$$

$$\rho_j^{(i,j)} + \epsilon_j^{(i)} = 2\rho_j^{(i)} + \epsilon_j^{(i)} \dots (10)$$

$$\rho_j^{(i)} = 230/(M_i)^2 [10^2 \cdot M_j^2 \cdot r_j^{(i)} + M_j(M_i - M_j) e_j^{(i)} + (1/2) [(M_i - M_j)/M_i]^2] \dots (11)$$

$$\rho_j^{(i,k)} = 230/(M_i)^2 [10^2 \cdot M_j \cdot M_k \cdot r_j^{(i,k)} + M_j(M_i - M_k) e_j^{(i)} + M_k(M_i - M_j) e_j^{(k)} + (M_i - M_j)(M_i - M_k)/M_i^2] \dots (12)$$

(7)、(8)、(9)より、 $e_j^{(i)}$ 、 $e_j^{(j)}$ 間には次の関係が得られる。

$$e_j^{(i)} = (M_j/M_i) e_j^{(j)} + (1/230)(M_i - M_j)/M_i \dots (13)$$

(8)、(10)、(11)、(12)、(13)式を組合せると(14)、(15)式を得る。

$$r_j^{(i,j)} = 2(M_i/M_j) r_j^{(i)} + (1/10^2) e_j^{(i)} - (1/10^2) e_j^{(j)} - (M_i - M_j)/(2 \cdot 3 \cdot 10^4 M_j) \dots (14)$$

$$r_j^{(i,j)} = 2(M_j/M_i) r_j^{(j)} + (1/10^2) e_j^{(j)} - (1/10^2) e_j^{(i)} + (M_i - M_j)/(2 \cdot 3 \cdot 10^4 M_i) \dots (15)$$

ここで M_i 、 M_j 、 M_k は溶媒 i 、溶質 j の原子量である。(13)-(15)式より相互作用助係数間には(16)-(18)の関係が得られる。

$$e_{Mg}^{(O)} = 1.52 e_0^{(Mg)} + 2.26 \cdot 10^{-3} \dots (16)$$

$$r_0^{(Mg,O)} = 1.32 r_{Mg}^{(O)} + 0.01 e_0^{(O)} - 0.01 e_0^{(Mg)} + 1.49 \cdot 10^{-5} \dots (17)$$

$$r_{Mg}^{(Mg,O)} = 3.04 r_0^{(Mg)} + 0.01 e_{Mg}^{(Mg)} - 0.0152 e_0^{(Mg)} \dots (18)$$

(5)、(6)、(16)~(18)式で(4)式を整理すると(19)式を得る。

$$\log K_{Mg} = \log K'_{Mg} + e_0^{(Mg)}([\%Mg] + 1.52[\%O] - 0.0252[\%Mg][\%O]) + e_0^{(O)}[\%O] + r_0^{(Mg)}([\%Mg]^2 + 3.04[\%Mg][\%O]) + r_{Mg}^{(O)}([\%O]^2 + 1.32[\%Mg][\%O]) \dots (19)$$

4・2 Mg脱酸諸数値導出方法の検討

従来、脱酸平衡定数および相互作用助係数を算出する場合、一次の相互作用助係数のみを使用してきた。そこで、一次の係数のみを取り出すと(20)式となる。但し、[Mg]濃度は極めて低いため、ここでは $e_{Mg}^{(Mg)}$ に関する項を省略した。

$$\log K_{Mg} = \log K'_{Mg} + e_0^{(O)}[\%O] + e_0^{(Mg)}([\%Mg] + 1.52[\%O]) \dots (20)$$

(20)式に従って本実験値を整理し、横軸に $([\%Mg] + 1.52[\%O])$ 、縦軸に $\log K'_{Mg}$ に $e_0^{(O)}$ に関する項を加えた値をとりFig. 5に示した。その際、 $e_0^{(O)}$ 値は日本学術振興会推奨平衡値¹²⁾を利用した。(20)式より $([\%Mg] + 1.52[\%O])$ を0に外挿した場合の切片が $\log K_{Mg}$ 、その傾きが $-e_0^{(Mg)}$ となるはずである。この考えより、本研究で得たデータの内、横軸の値が最少となる実験点を通る接線を引き導出される平衡定数及び一次の相互作用助係数は1873Kで、 $\log K_{Mg} = -7.87$ 、 $e_0^{(Mg)} = -740$ であった。

Fig. 5で、実験データを上記の直線と比較すると、Mg濃度が 1×10^{-4} mass%以下の低濃度になると、Fig. 4に示したように分析酸素濃度が増大し、縦軸の数値は減少するが、横軸の数値が0に漸近できず、もう一度増加するようになる。本濃度領域のデータ群が直線の下方に存在するようになる。これらの数値を用いた平衡濃度曲線(No. 1)をFig. 4に書き加えたが、確かにこの数値で実測値を説明できない

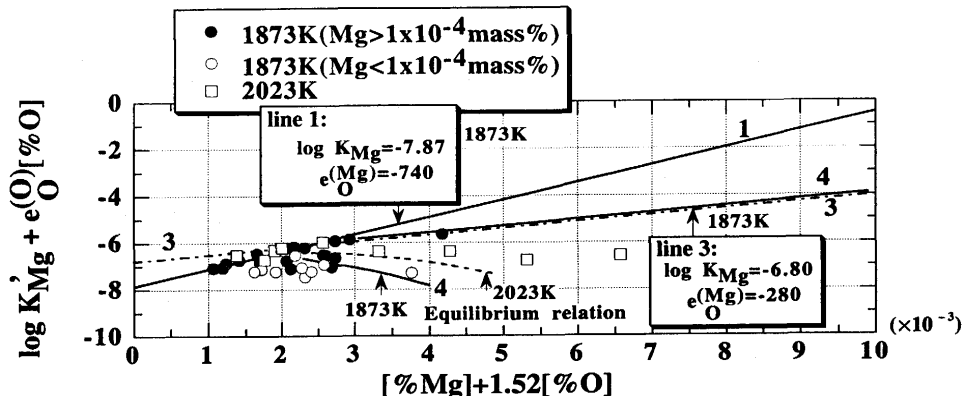


Fig. 5. Relation between $[\%Mg] + 1.52[\%O]$ and $\log K'_{Mg}$ added the 1st order interaction parameters' term in the present work at 1873K and 2023K. No. shows curve number in Fig. 4.

ことがわかる。よって、直線から偏倚しているデータを二次の係数で補正する。(19)式の二次の相互作用助係数のうち、 $r_0^{(Mg,O)}$ および $r_{Mg}^{(Mg,O)}$ のクロスプロダクト項は、(17)、(18)式より $r_0^{(Mg)}$ および $r_{Mg}^{(O)}$ と一次の相互作用係数で書き表すことができる。(19)式より、本実験ではMgが極めて低濃度であることを考慮して、Mg、酸素の二次の自己相互作用助係数を省略し、 $r_0^{(Mg)}$ および $r_{Mg}^{(O)}$ を独立変数として使用し、全データを正規式処理すると、1873Kで $r_0^{(Mg)} = -127,000$ 、 $r_{Mg}^{(O)} = 336,000$ と求まった。

これらの数値を二次の自己相互作用助係数および $e_{Mg}^{(Mg)}$ を省略した(19)式に代入し、データを整理してみると、実験データの上限であるMg濃度が約 30×10^{-4} mass%までこれらの係数を適用することができた。ただし、実験値で $Mg < 1 \times 10^{-4}$ mass%に相当するデータの一群は、この直線からまだ外れており、合理的に評価できていない。

これらの係数を用いた平衡濃度曲線(No. 2)をFig. 4に書き加えたが、やはりこの係数では実測値を再現できない。

本実験のデータはFig. 4からもわかるように $[\%Mg]/[\%O]$ 濃度比が広く分布している。この比が大きいかあるいは小さいデータを一括して統計処理することは、各係数の持つ性格より無理があると思われる。そこで、 $[\%Mg]/[\%O]$ 濃度比の大小によってそれに対応する係数を順次決定してゆく方法を試みた。そこでまず $[\%Mg]/[\%O]$ 濃度比が小さいデータを除外し、最小二乗法にて、1873Kにおいて、以下の係数を決定した。

$$\log K_{Mg} = -6.80 (\pm 1.09),$$

$$e_0^{(Mg)} = -280 \text{ at } 1873K \dots\dots\dots (21)$$

従って(16)式より、1873Kで次の値も得られる。

$$e_{Mg}^{(O)} = -430 \text{ at } 1873K \dots\dots\dots (22)$$

Fig. 5にこの係数による直線を書き加えた。Fig. 4にこれらの数値を用いた平衡濃度曲線(No. 3)を書き加えたが、この係数でも実測値を再現するのに不十分である。

本研究では(21)式で決定した値を基にして、 $r_0^{(Mg)}$ 及び $r_{Mg}^{(O)}$

を、(19)式を変形した(23)式によって、正規式処理し、Fig. 6に示すように、同時に決定することとした。

$$\frac{(\log K_{Mg} - \log K'_{Mg}) - e_0^{(Mg)}([\%Mg] + 1.52[\%O]) - 0.0252[\%Mg][\%O] - e_0^{(O)}[\%O]}{[\%Mg]^2 + 3.04[\%Mg][\%O]}$$

$$= r_0^{(Mg)} + r_{Mg}^{(O)} \frac{[\%O]^2 + 1.32[\%Mg][\%O]}{[\%Mg]^2 + 3.04[\%Mg][\%O]} \dots\dots\dots (23)$$

以上の結果、求められた二次の相互作用助係数は、1873Kで以下の通りである。

$$r_{Mg}^{(O)} = 350,000, \quad r_0^{(Mg)} = -20,000 \text{ at } 1873K \dots\dots\dots (24)$$

(17)、(18)式より、1873Kで次の値も求まる。

$$r_0^{(Mg,O)} = 462,000, \quad r_{Mg}^{(Mg,O)} = -61,000 \text{ at } 1873K \dots\dots (25)$$

これらの値は30%程度の誤差を含んでいる。

本研究で得られた助係数をTable 1に加え、それに基づく

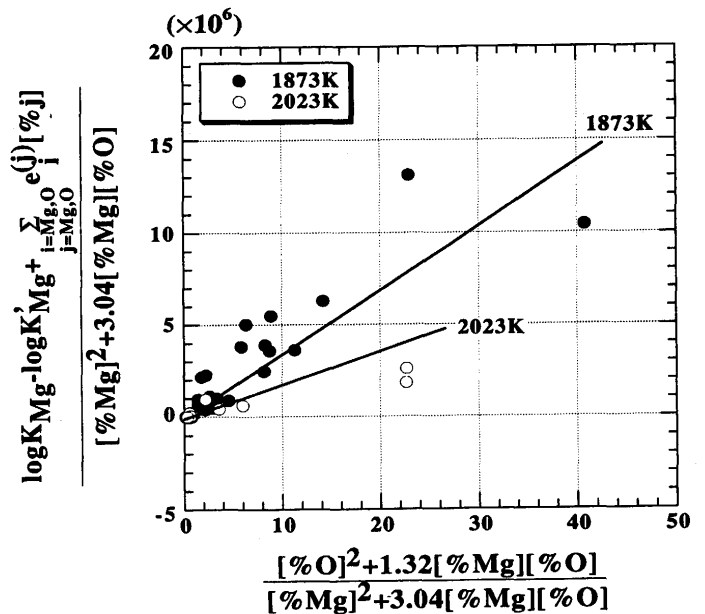


Fig. 6. Determination of $r_0^{(Mg)}$ as intercept, and $r_{Mg}^{(O)}$ as slope.

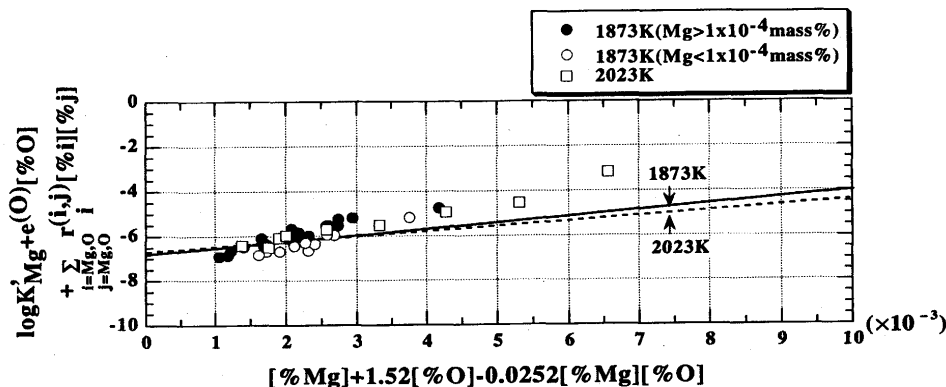


Fig. 7. Relation between $[\%Mg] + 1.52[\%O] - 0.0252[\%Mg][\%O]$ and $\log K'_{Mg}$ added the 1st and 2nd order interaction parameters' term in the present work at 1873K and 2023K. No. shows curve number in Fig. 4.

1. Yavoiskii et al.	$\log K_{Mg} = -34,475/T + 12.97$
2. Kulikov	$\log K_{Mg} = -31,375/T + 8.208^{10}$
3. Gorobetz	$\log K_{Mg} = -25,240/T + 4.24^{11}$
● Present work	$\log K_{Mg} = -4,700/T - 4.28$

◆	Nadif et al 6)
▲	Turkdogan 9)
▼	Inoue and Suito 8)

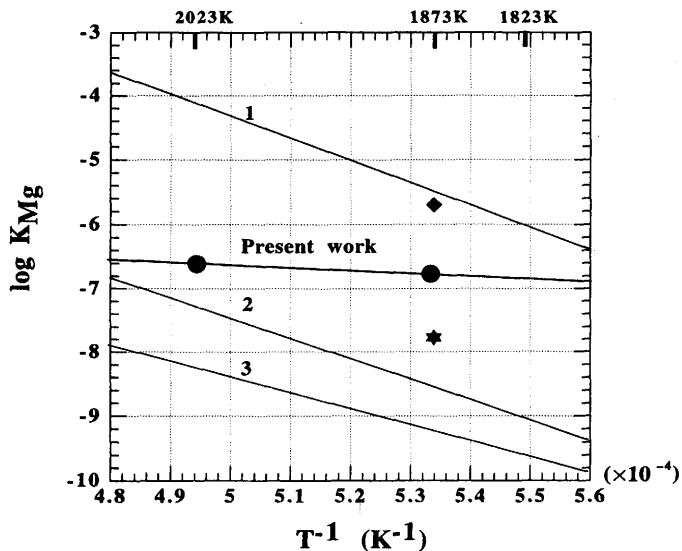


Fig. 8. Relation between $1/T$ and $\log K_{Mg}$.

平衡濃度曲線 (No. 4) を Fig. 4 中に書き加えると、実験データと広範囲に亘って一致している。また、Fig. 4 の平衡濃度曲線の値を読み取り Fig. 5 に書き加えると、縦軸の数値が減少すると、横軸の数値が 0 に漸近せず再び増加するという実験データはこの曲線に沿って再現されていることがわかる。横軸に $[\%Mg] + 1.52[\%O]$ を、縦軸に $\log K_{Mg}$ へ一次と二次の係数に関する項を加えた値をとり、Fig. 7 に書くと、 $Mg < 1 \times 10^{-4} \text{mass\%}$ のデータから実験濃度上限の約 $30 \times 10^{-4} \text{mass\%}$ のデータまで、ほぼ一本の直線上に乗ることが判明した。従って、Mg のような強脱酸元素では、従来のように一次の相互作用助係数のみで活量を評価することは不可能で、二次の相互作用係数も使用しなければならないことが明らかとなった。

4.3 熱力学的諸数値の温度依存性

本研究ではさらに Mg 脱酸平衡に関する諸数値の温度依存性を求めるため、1873K のほかに、2023K でも実験を行った。Fig. 4 の平衡濃度を見ると、2023K での実験値が、同一 Mg 濃度に対し 1873K での実験値より高い酸素濃度が得られている。

Mg 脱酸平衡の熱力学諸数値に関する温度依存性に関して、その平衡定数については Fig. 8 に示すようにいくつかの発表があるが、相互作用助係数に関してはわずかに Kulikov¹⁰⁾ が $e_{Mg}^{(Mg)}$ について (26) 式を提示したのみであるが、その計算根拠は明らかにされていない。

$$\log(-e_{O}^{(Mg)}) = 10,774/T - 3.549 \quad \dots\dots\dots (26)$$

本研究では、Mg 脱酸平衡の全実験値を上述の方法により整理し、熱力学的数値として以下の値を決定した。

$$\log K_{Mg} = -4.28 - 4,700/T \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$e_{Mg}^{(Mg)} = 630 - 1.71 \cdot 10^6/T \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$e_{Mg}^{(O)} = 958 - 2.59 \cdot 10^6/T \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$r_{Mg}^{(O)} = -1.90 \cdot 10^6 + 4.22 \cdot 10^9/T \quad \dots\dots\dots (30)$$

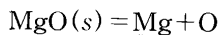
$$r_{O}^{(Mg)} = 70,500 - 1.70 \cdot 10^8/T \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$r_{O}^{(Mg,O)} = -2.51 \cdot 10^6 + 5.57 \cdot 10^9/T \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$r_{Mg}^{(Mg,O)} = 2.14 \cdot 10^5 - 5.16 \cdot 10^8/T \quad \dots\dots\dots (33)$$

5. 結論

溶鉄の Mg 脱酸の平衡実験により、熱力学諸数値として次の値を得た。



$$\log K_{Mg} = -4.28 - 4,700/T \quad r_{Mg}^{(O)} = -1.90 \cdot 10^6 + 4.22 \cdot 10^9/T$$

$$e_{Mg}^{(Mg)} = 630 - 1.71 \cdot 10^6/T \quad r_{O}^{(Mg)} = 70,500 - 1.70 \cdot 10^8/T$$

$$e_{Mg}^{(O)} = 958 - 2.59 \cdot 10^6/T \quad r_{O}^{(Mg,O)} = -2.51 \cdot 10^6 + 5.57 \cdot 10^9/T$$

$$r_{Mg}^{(Mg,O)} = 2.14 \cdot 10^5 - 5.16 \cdot 10^8/T$$

これらの数値は、1873-2023K の温度範囲で、Mg 濃度は約 $30 \times 10^{-4} \text{mass\%}$ までに適用できる。

最後に本実験を行うに当たり多大な協力を頂いた鈴木裕之工学士 (現：中央発条 (株)) 及び鈴木毅裕工学士 (現：MEMC) に感謝します。また本研究は (社) 日本鉄鋼協会平成 6, 7 年度鉄鋼研究振興資金による助成テーマ研究として行ったものである。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 例えば、P.Koros, R.G.Petrudhka and R.G.Kerlin: Iron Steel-maker, 4 (1977) June, 34.
- 2) 例えば、T.E.Gammal and M.Crocker: The 4th Japan-Germany Seminar, ISIJ, Tokyo (1980), 1.
- 3) X.Zhang, Q.Han and D.Chén: Metall.Trans.B, 22B (1992), 918.
- 4) M.Breitzmann, H.J.Engell and D.Janke: Steel Res., 7 (1988), 289.
- 5) V.G.Mizin, Y.A.Agejev, A.Y.Zaslavsky, Y.A.Danilovich, S.A.Artugov and N.A.Tulyn: The 9th JAPAN-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, ISIJ, Tokyo, (1983), 92.
- 6) M.Nadif and C.Gatellier: Rev. Métall., Cah. Inf. Tech, 83 (1986), 377.
- 7) V.I.Yavoiskii, L.P.Volozimorov, V.P.Lujin, N.M.Kapitza and E.B.Teplitzkii: Akad.Nauk.SSSR Metally., 2 (1974), 14.
- 8) R. Inoue and H. Suito: Metall.Trans.B, 25B (1994), 235.
- 9) E.T.Turkdogan: Steel Res., 62 (1991), 379.
- 10) I.S.Kulikov: Izv.Akad.Nauk Metally, 6 (1985), 9.
- 11) A.P.Gorobetz: Metall. Koksokhim., 69 (1980), 34.
- 12) 「製鋼反応の推奨平衡値」改訂増補, 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編, 東京, (1984).
- 13) C.H.P.Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, North Holland, (1983), 247; 256.