

溶鉄のAl脱酸平衡の再評価

伊東 裕恭*・日野 光兀*²・萬谷 志郎*³

Assessment of Al Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron

Hiroyasu ITOH, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis : Previous literature thermodynamic values for strong deoxidizer such as aluminium are not in good agreement with the observed results and measurements. This discrepancy between predicted and measured results is due to an incomplete expression of the activities of dissolved oxygen and deoxidizer in current literature. Namely, only first order interaction parameters are available despite the very strong interactions among the dissolved elements.

In the present work, the aluminium-oxygen equilibrium in liquid iron reported by other investigators was assessed to develop values for the first and second order interaction parameters.

Key words : Al deoxidation; secondary steelmaking; thermodynamics; activity; first order interaction parameter; second order interaction parameter.

1. 緒言

スピネル(MgO・Al₂O₃)型鋼中非金属介在物は高純度鋼、特に酸素濃度が10mass ppm以下の低酸素鋼の溶製時に生成することが大きな問題となっている。スピネル(MgO・Al₂O₃)は融点(2,378K)が高く、鋼中でC型介在物として生成するため、高級線材、バネ材、軸受材の溶製では特に大きな問題となる。それにもかかわらず、その成因や生成経路などはまったく不明であるといつてよい。

本研究に関連する従来報告の1つは、MgO系介在物に着目した耐火材との反応の研究^{1,2)}があるが、用いた平衡の熱力学諸数値に問題があり、熱力学的に計算したスピネル生成領域と実測値が一致しなかった³⁾。

MgO耐火物と溶鉄中のAlの反応は、(1)式で表され、ここで溶出するMgと溶存O、脱酸生成物Al₂O₃(s)から(2)式でスピネルが生成すると考えられる。



そこで著者らはスピネル生成条件を熱力学的に正確に表示することを目的として、先ず溶鉄のMg脱酸平衡について実験し⁴⁾、二次の相互作用係数を導入することにより、Mg-O間の平衡関係につき、実験値と提出した熱力学諸数値が一致する関係を見出すのに成功した。

しかし、Al脱酸平衡に関する学振推奨値⁵⁾と上記のMg脱

酸平衡に関する著者の報告値を組合わせて計算したスピネル生成領域と実測値⁶⁾が一致しなかったため、本研究ではAl脱酸平衡について熱力学的再検討を行った。

2. Al脱酸平衡式の検討

2・1 既往の報告の検討

溶鉄のAl脱酸反応式は以下の通りである。

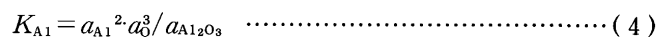
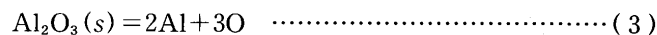


Fig. 1に、1873Kにおける諸研究者のAl-O間の平衡実測値⁷⁻¹⁴⁾と学振推奨平衡値⁵⁾さらにSigworthら¹⁵⁾による平衡濃度曲線を示した。その結果、学振の推奨平衡値のlog K_{Al} = -13.6、e_O^(Al) = -1.17を用いて描いた平衡濃度曲線は、Holcomb and St. Pierre⁹⁾の測定値とのみ一致しており、推奨値の基となったRohdeら⁷⁾のデータはもちろんのこと、大部分の実測値は全く再現していないことがわかる。また最近のChou and Suito¹⁴⁾による平衡曲線でも、さらに二次の相互作用係数も導入して活量値を表現したSigworthら¹⁵⁾の平衡曲線でも、Fruehan⁸⁾による最大で1000mass ppmまでのAl範囲における実測値しか再現していないことがわかる。

2・2 熱力学的諸数値の再検討視点

既往の研究の内、Hilty and Crafts¹²⁾とSchenckら¹³⁾の実測値は他者の実測値と大きくかけ離れており、これは温度

平成9年5月13日受付 平成9年8月27日受理 (Received on May 13, 1997; Accepted on Aug. 27, 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 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

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

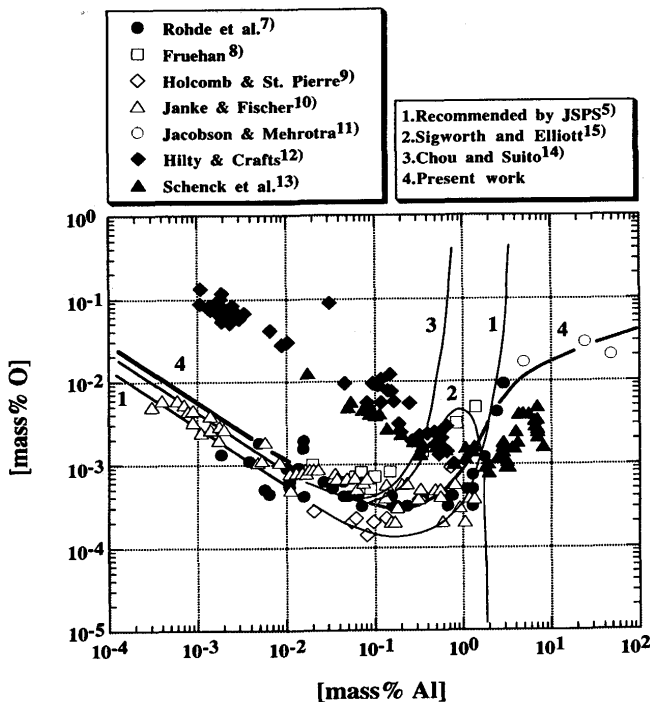


Fig. 1. Deoxidation equilibrium with Al in liquid iron at 1873K.

測定の不正確さか、介在物も含めた値として酸素定量値を提出している恐れがあると考え、以下の再評価の対象から除外した。そこで本研究では、この2つの結果を除く、これまで報告された実測値を考察対象として取上げ、Mg, Ca脱酸平衡^{4,16}と同様に、基本的にはAl脱酸平衡でも二次の相互作用係数を導入して実験値を整理すべきであると考えた。(3)式のAl脱酸平衡式は、Henry基準の活量を用い、活量係数を一次及び二次の相互作用係数を用いると、以下のよう示すことができる。

$$\log K_{Al} = \log [\%Al]^2 [\%O]^3 + 3(e_{Al}^{(Al)} [\%Al] + e_O^{(O)} [\%O]) + 2(e_{Al}^{(O)} [\%Al] + e_O^{(Al)} [\%O]) + 3(r_{Al}^{(Al)} [\%Al]^2 + r_{Al}^{(Al,O)} [\%Al] [\%O]) + 2(r_{Al}^{(O)} [\%O]^2 + r_{Al}^{(Al,O)} [\%Al] [\%O]) \dots (5)$$

ただし、Al-Al間、O-O間の相互作用力はAl-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、また $r^{(O)}$ は酸素飽和溶解量の学振推奨値⁵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でき、加えて、考察対象としている[Al]は低濃度のため、相互作用係数 $r_{Al}^{(Al)}$ は無視できると考え、これらに関する項を(5)式では省略している。

ここで、Lupis¹⁷により提出された助係数間の関係式より、(6)–(8)式の関係が得られる⁴。

$$e_{Al}^{(O)} = 1.69e_O^{(Al)} - 2.98 \cdot 10^{-3} \dots (6)$$

$$r_{O}^{(Al,O)} = 1.19r_{Al}^{(O)} + 0.01e_O^{(O)} - 0.0059e_{Al}^{(O)} \dots (7)$$

$$r_{Al}^{(Al,O)} = 3.37r_{Al}^{(O)} + 0.01e_{Al}^{(Al)} - 0.0169e_O^{(Al)} \dots (8)$$

よって、(5)式に(6)–(8)式を代入すると次の式が得られる。

$$\log K_{Al} = \log K'_{Al} + e_O^{(Al)} (3[\%Al] + 3.38[\%O]) - 0.0638[\%Al][\%O] + e_O^{(O)} (3[\%O] + 0.03[\%Al][\%O]) + e_{Al}^{(Al)} (2[\%Al] + 0.02[\%Al][\%O]) + r_O^{(Al)} (3[\%Al]^2 + 6.74[\%Al][\%O]) + r_{Al}^{(O)} (2[\%O]^2 + 3.57[\%Al][\%O]) + 3r_O^{(O)} [\%O]^2 \dots (9)$$

ここで、 $K'_{Al} = [\%Al]^2 [\%O]^3$ はAl脱酸積を表す。

まず始めに、1873Kにおける既往の研究者のデータを使用し、1873Kでの平衡定数と一次の相互作用助係数を次のように決定した。はじめに二次の相互作用助係数を無視し、一次の助係数のみで整理した。ここで $e_O^{(O)}$ は、溶鉄への酸素溶解度に関して、学振の推奨値⁵となった、前述のLarson and Chipmanの測定値を検討し、 $e_{Al}^{(Al)}$ の値としても、学振の推奨値の基となったRohdeら⁷のデータを詳細に検討した結果、次に示す学振の推奨値⁵を使用してもよいことを確認した。

$$e_O^{(O)} = 0.76 - 1750/T \dots (10)$$

$$e_{Al}^{(Al)} = 80.5/T \dots (11)$$

これらの検討結果を基にして、二次の相互作用助係数を無視し、一次の助係数のみで(9)式の間隔を整理したところ、予想通りMg⁴、Ca脱酸平衡¹⁶と同様に、 $\log K'_{Al} + 3e_O^{(O)} [\%O] + 2e_{Al}^{(Al)} [\%Al]$ と $3[\%Al] + 3.38[\%O]$ の間にはよい直線関係が認められなかった。そこで、Mg, Ca脱酸平衡と同様の考えから、横軸が $\log [\%Al]$ に漸近する時の、 $[\%Al] = 0.1-1.0$ 濃度に対応する、(9)式の間隔図における曲線の最大曲率の接線から、1873Kでの平衡定数と一次の相互作用助係数を次のように決定した。

$$\log K_{Al} = -12.57 (\pm 1.16) \dots (12)$$

$$e_O^{(Al)} = -1.17 \dots (13)$$

これより、 $e_O^{(Al)}$ としては学振推奨値⁵と全く同値で構わないことが判明した。

次にこれらの数値を基にして、Mg, Ca脱酸平衡と同様、1873Kにおける二次の相互作用助係数を求めることを試みた。(9)式を変形すると次式が得られる。

$$\{\log K_{Al} - \log K'_{Al} - e_O^{(Al)} (3[\%Al] + 3.38[\%O]) - 0.0638[\%Al][\%O] - e_O^{(O)} (3[\%O] + 0.03[\%Al][\%O]) - e_{Al}^{(Al)} (2[\%Al] + 0.02[\%Al][\%O])\} / (3[\%Al]^2 + 6.74[\%Al][\%O]) = r_O^{(Al)} + r_{Al}^{(O)} \{2[\%O]^2 + 3.57[\%Al][\%O]\} / \{3[\%Al]^2 + 6.74[\%Al][\%O]\} \dots (14)$$

(14)式の間隔をFig. 2に図示した。Fig. 2では、Holcomb and St. Pierre⁹、Hilty and Crafts¹²、Schenckら¹³らの

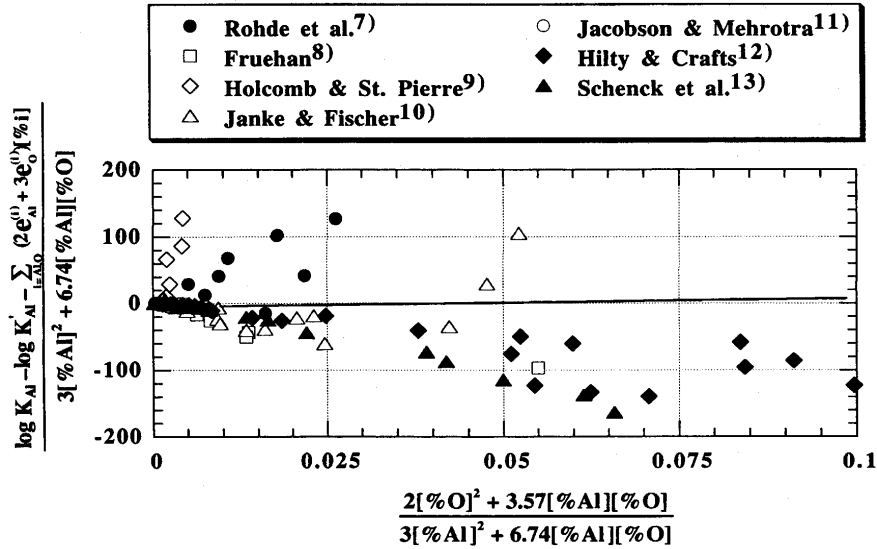


Fig. 2. Determination of $r_{O}^{(Al)}$ as intercept and $r_{Al}^{(O)}$ as slope at 1873K.

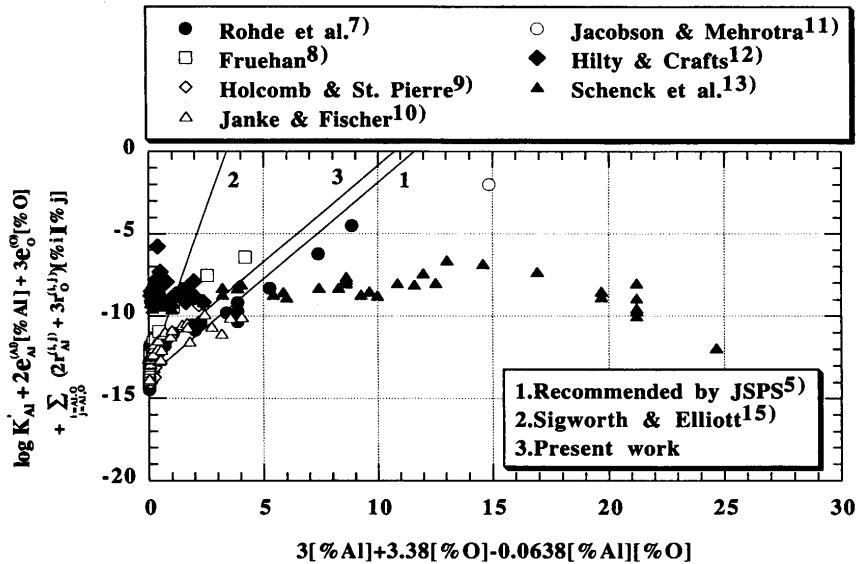


Fig. 3. Relation between $3 [\%Al] + 3.38 [\%O] - 0.0638 [\%Al] [\%O]$ and $\log K'_{Al}$ added the 1st and 2nd order interaction parameters terms at 1873K.

データを除けば、他者の測定値はほぼ一致しており、これらの測定値を用いて、勾配と切片より次の値を求めた。

$$r_{Al}^{(O)} = 40 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$r_{O}^{(Al)} = -0.01 \quad \dots\dots\dots (16)$$

なお、これらの誤差はおおよそ30%程度である。これらの値を使用し、横軸に $3[\%Al] + 3.38[\%O] - 0.0638[\%Al][\%O]$ を、縦軸に $\log K'_{Al}$ に一次及び二次の相互作用助係数に関する項を加え、傾き $(-e^{r_{Al}^{(O)}})$ 、 $\log K_{Al}$ を切片となる直線と比較し、Fig. 3 に示した。その結果、本研究で再評価したAl脱酸平衡諸数値は、考察対象外としたHilty and CraftsとSchenckらの実測値とは勿論一致していないが、他者の実測値はおおよそ再現していることがわかる。またこれらの

本研究で提出した数値を用いて、Al-O間の平衡関係を表せば、Fig. 1中に示したように、Jacobson and Mehrotra¹¹⁾の実測値も含む30mass%Al以上の高濃度域までの平衡関係を再現していることがわかった。

2・3 Al脱酸平衡式の温度依存性

さらに本研究では、Al脱酸平衡諸数値の温度依存性についても検討した。

2・3・1 平衡定数の温度依存性

まず、平衡定数について検討した。2・1項では1873KでのAl脱酸平衡の測定値のみを取上げたが、ここでは1873K以外での実測値も含めた既往の研究結果¹⁸⁻²²⁾を全て考察対象とした。各測定者が報告している各温度における $\log K_{Al}$ を2・2項で決定したのと同じ方法により再評価し、その温度

依存性をFig. 4に示した。Fig. 4によれば、Holcomb and St. Pierre⁹⁾, Hilty and Crafts¹²⁾と Schenckら¹³⁾の測定値を除けば、他者のデータはほぼ一致している。本研究では、2・2項で1873Kで決定した $\log K_{Al} = -12.57$ を通る、 $\log K_{Al}$ の温度依存性をFig. 4に示した直線で再評価し、次の値を得た。

$$\log K_{Al} = 11.62 - 45300/T \dots\dots\dots (17)$$

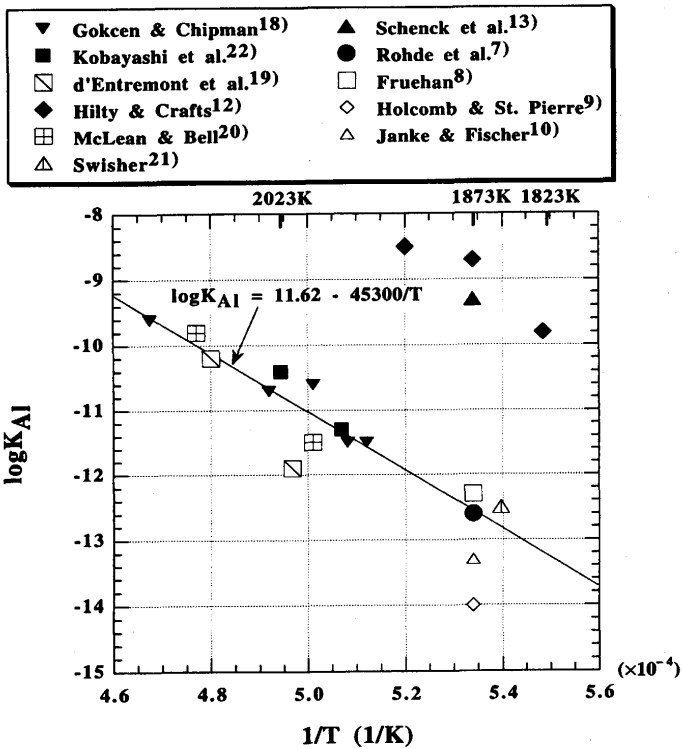


Fig. 4. Relation between $\log K_{Al}$ and $1/T$.

この値の標準偏差は±0.42である。Fig. 4からわかるように、この温度依存式はGokcen and Chipman¹⁸⁾, 小林ら²²⁾, McLean and Bell²⁰⁾, Swisher²¹⁾, Rohdeら⁷⁾の実測値と極めてよく一致している。

なお、著者らはこの値の妥当性を間接的に確認するため、鉄の同族であるコバルト²³⁾, ニッケル²⁴⁾のAl脱酸平衡について実験を行い、平衡定数の温度依存性を求めたところ、Fig. 5に示したように、著者による実験値は周期律表での順のように $\log K_{Al}$ の温度依存性は鉄、コバルト、ニッケルの順になった。しかし学振の推奨値はFig. 5に示すようにコバルトでの結果と交差し、温度依存性も推奨値だけ大きく異なっていた。

2・3・2 $e_o^{(Al)}$ の温度依存性

同様の方法により再評価した各測定者の実験温度における $e_o^{(Al)}$ の値をFig. 6に示した。Fig. 6でも $e_o^{(Al)}$ の温度依存性はHolcomb and St. Pierre, Hilty and Craftsと Schenckらの測定値を除けば、他者のデータはほぼ一致している。従って本研究では、2・2項で1873Kで決定した $e_o^{(Al)} = -1.17$ を通る、 $e_o^{(Al)}$ の温度依存式として、Fig. 6より次式を再評価値とした。

$$e_o^{(Al)} = 1.90 - 5750/T \dots\dots\dots (18)$$

この値の標準偏差は±0.31である。

なお、著者らはこの値の妥当性を間接的に確認するため、コバルト²³⁾, ニッケル²⁴⁾の $e_o^{(Al)}$ の温度依存性を求めたところ、Fig. 7に示したように、著者による提出値は周期律表での順のように $e_o^{(Al)}$ の温度依存性は、 $\log K_{Al}$ と同様、鉄、コバルト、ニッケルの順になった。しかし学振の推奨値はFig. 7に示すように大きく異なっていた。

2・3・3 $r_o^{(Al)}, r_{Al}^{(o)}, e_{Al}^{(o)}, r_o^{(Al,o)}, r_{Al}^{(Al,o)}$ の温度依存性

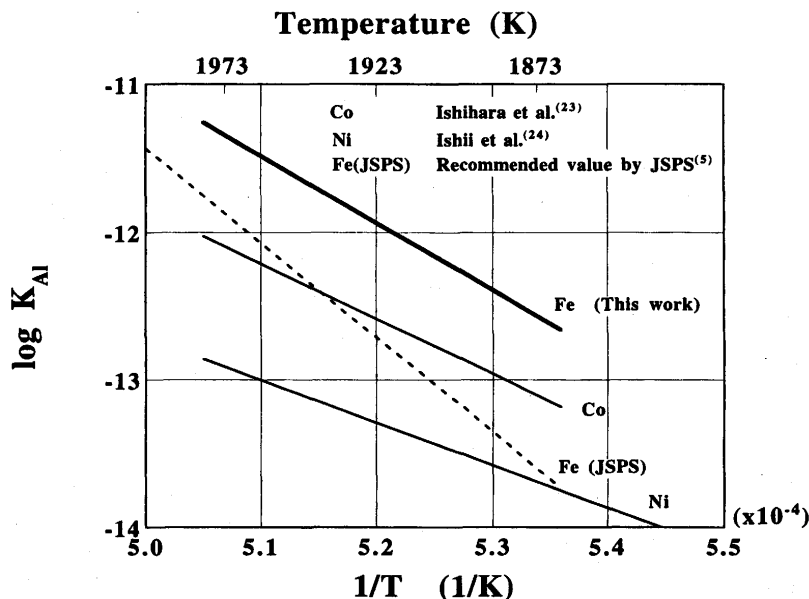


Fig. 5. Comparison of temperature dependence of $\log K_{Al}$ in liquid iron, cobalt²³⁾ and nickel²⁴⁾.

実験温度範囲が広いGokcen and Chipman¹⁸⁾のデータを中心にして、(14)式を用いて切片と勾配より $r_o^{(Al)}$, $r_{Al}^{(o)}$ の温度依存性を次のように求めた。

$$r_o^{(Al)} = 0.0033 - 25.0/T \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$r_{Al}^{(o)} = -107 + 275000/T \quad \dots\dots\dots (20)$$

なお、これらの誤差はおおよそ30%程度である。(19), (20)式の妥当性を見るために、1873K, 2073Kでの $r_o^{(Al)}$, $r_{Al}^{(o)}$ を計算し、Gokcen and Chipmanのデータと比較して、(14)式の関係で示したのがFig. 8である。

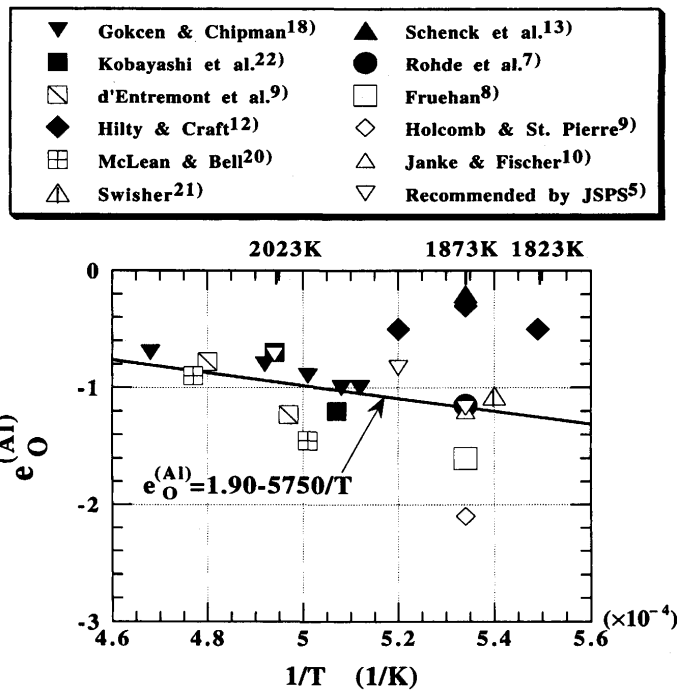


Fig. 6. Relation between $e_o^{(Al)}$ and $1/T$.

以上のように再評価した数値を用いて、(6)-(8)式の関係より、他の関連する熱力学的数値の温度依存式として次の値を決定した。

$$e_{Al}^{(o)} = 3.21 - 9720/T \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$r_o^{(Al,o)} = -127.3 + 327300/T \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$r_{Al}^{(Al,o)} = -0.021 - 13.78/T \quad \dots\dots\dots (23)$$

なお、 $e_{Al}^{(o)}$ の標準偏差は±0.31であり、 $r_o^{(Al,o)}$, $r_{Al}^{(Al,o)}$ の誤

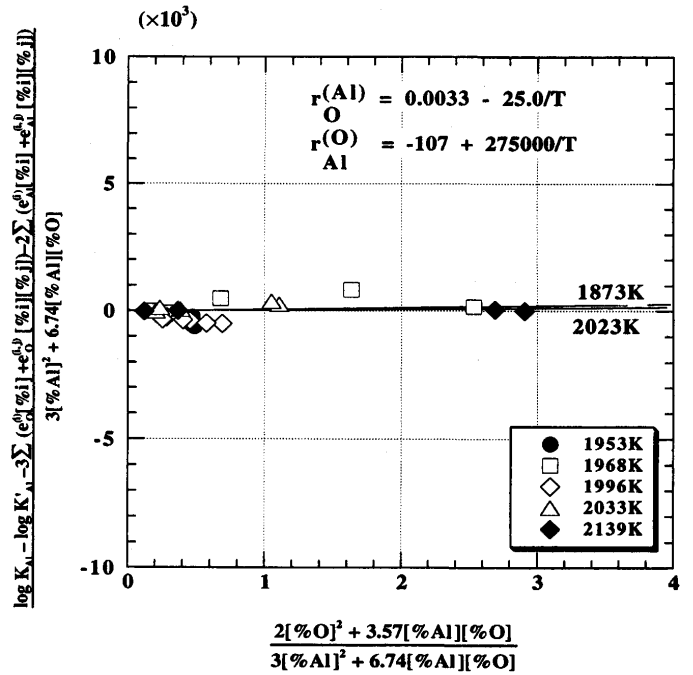


Fig. 8. Determination of $r_o^{(Al)}$ as intercept and $r_{Al}^{(o)}$ as slope in the present work, where the data were referred from the experiment by Gokcen and Chipman¹⁸⁾.

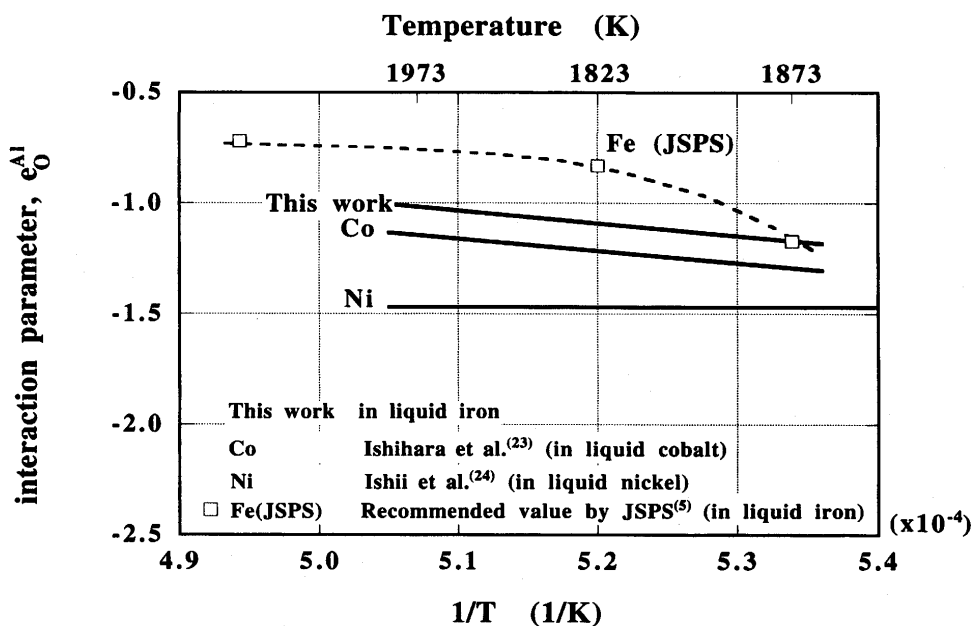
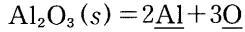


Fig. 7. Comparison of temperature dependence of $e_o^{(Al)}$ in liquid iron, cobalt²³⁾ and nickel²⁴⁾.

差はおおよそ30%程度である。

3. 結論

既往の研究結果に基づき、溶鉄のAl脱酸平衡の熱力学的諸数値を再検討し以下の結果を得た。



$$\log K_{\text{Al}} = 11.62 - 45300/T$$

$$e_{\text{O}}^{(\text{Al})} = 1.90 - 5750/T$$

$$e_{\text{Al}}^{(\text{O})} = 3.21 - 9720/T$$

$$r_{\text{O}}^{(\text{Al})} = 0.0033 - 25.0/T$$

$$r_{\text{Al}}^{(\text{O})} = -107 + 275000/T$$

$$r_{\text{O}}^{(\text{Al},\text{O})} = -127.3 + 327300/T$$

$$r_{\text{Al}}^{(\text{Al},\text{O})} = -0.021 - 13.78/T$$

文 献

- 1) 鰐部吉基, 下田達也, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **69** (1983), 1280.
- 2) G.J.W.Kor: International Calcium Treatment Symposium, Glasgow, (1988), 1.
- 3) 松野英寿, 菊地良輝, 河井良彦: 日本学術振興会製鋼第19委員会介入物小委員会第4回研究会資料, (1991), 31.
- 4) 伊東裕恭, 日野光兀, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **83** (1997), 623.
- 5) Steelmaking Data Sourcebook. Part I, ed. by The 19th Committee on the Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science, Gordon and Breach Science Pub., New York, (1988).
- 6) 伊東裕恭: 東北大学工学博士学位論文, (1996).
- 7) L.E.Rohde, A.Choudhury and M.Wahlster: Arch. Eisenhüttenwes., **42** (1971), 165.
- 8) R.J.Fruehan: Metall. Trans., **1** (1970), 3403.
- 9) G.R.Holcomb and G.R.St.Pierre: Metall. Trans. B, **23B** (1992), 789.
- 10) D.Janke and W.A.Fischer: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), 195.
- 11) N.S.Jacobson and G.M.Mehrotra: Metall. Trans. B, **24B** (1993), 484.
- 12) D.C.Hilty and W.Crafts: J. Met., **2** (1950), 414.
- 13) H.Schenck, E.Steinmetz and K.K.Mehta: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), 131.
- 14) S.W.Chou and H.Suito: ISIJ. Int., **34** (1994), 484.
- 15) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: Met. Sci., **8** (1974), 298.
- 16) 伊東裕恭, 日野光兀, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **83** (1997), 695.
- 17) C.H.Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, North Holland, (1983), 254; 256.
- 18) N.A.Gokcen and J.Chipman: J. Met., **5** (1953), 173.
- 19) J.C.d'Entremont, D.L.Guernsey and J.Chipman: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), 14.
- 20) A.McLean and H.B.Bell: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), 123.
- 21) J.H.Swisher: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), 123.
- 22) 小林啓三, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, **53** (1967), 323.
- 23) 石原一弥, 高橋賢司, 河口 誠, 石井不二夫, 日野光兀: 金属学会誌, **61** (1997), 1064.
- 24) F.Ishii, S.Ban-ya and M.Hino: ISIJ Int., **36** (1996), 25.