

1973K における Fe-36%Ni 合金および溶鉄中の アルミニウムと酸素の平衡

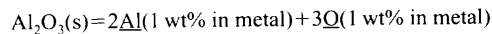
藤原 弘康*・服部 篤*²・一瀬 英爾*³

Equilibrium between Aluminum and Oxygen in Fe-36%Ni Alloy and Liquid Iron at 1973K

Hiroyasu FUJIWARA, Atsushi HATTORI and Eiji ICHISE

Synopsis : The deoxidation equilibrium for aluminum in liquid iron and Fe-36%Ni alloy were carried out under pressure controlled H₂/H₂O gas at 1973K.

Within the composition range of [%O]<0.008 and [%Al]<0.018, the values for the interaction parameter between aluminum and oxygen in liquid iron and Fe-36%Ni alloy were determined as -9.5 ± 5.9 and -26.2 ± 8.7 , respectively. The values of the equilibrium constant for the deoxidation reaction:



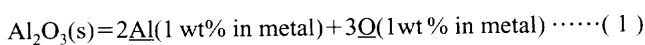
for liquid iron and Fe-36%Ni alloy were obtained to be -12.5 ± 0.3 and -12.6 ± 0.3 in logarithmic scale, respectively.

Key words: deoxidation equilibrium; aluminum; iron-nickel alloy; interaction parameter; dissolution free energy; thermodynamics.

1. 緒言

Fe-36%Ni合金はインバー合金として知られ、熱膨張係数が小さい特徴を生かしディスプレイのシャドウマスク材などに利用されている。シャドウマスク材は板厚が薄く、細かなドット加工が施されるため、この合金の溶製プロセスでは特にアルミナなどの非金属介在物の低減が求められる。溶製プロセスでのアルミナの生成、除去のメカニズムを知る上で同合金中のアルミニウムや酸素の活量など熱力学諸量が不可欠であるが、これまでに十分な実測値が報告されているとは言い難い。

石井と萬谷¹⁾はニッケルおよびFe-Ni合金(0<%Fe<50)を対象に、1823Kから1973Kの温度範囲において、アルミニウムによる脱酸平衡実験を行い、ニッケル中でアルミニウム濃度が1.1 wt%未満の領域で、アルミニウムと酸素の相互作用係数、 $e_{\text{O}}^{\text{Al}}(\text{Ni})$ が-1.47で与えられる事を示した。また、Fe-Ni合金([%Fe]<10)について、アルミニウムと酸素の活量係数に及ぼす鉄の影響を鉄濃度の1次式で表し、さらに、[%Al]=0.1のときの次式の反応の見かけの平衡定数 $K'(1, \text{metal})$ をバルクFe-Ni合金中の鉄濃度に関連付けた。



ChoとSuito²⁾は1873KにおいてCaO-Al₂O₃系スラグとFe-

Ni合金間の平衡実験を行い、酸素とアルミニウムの活量に及ぼす鉄、ニッケルの影響を検討し、3組成のFe-Ni合金について(1)式の平衡が成立するときの[%O]と[%Al]の関係を示した。

JankeとFischer³⁾の実測値によれば、1973Kにおける酸素の溶融金属中への溶解に伴う自由エネルギー変化は、鉄中への溶解の場合がニッケル中への溶解の場合より約50 kJ小さく、一方、Sigworth^{4,5)}の集録値によればアルミニウムの溶解に伴う自由エネルギー変化は、鉄中への溶解の場合がニッケル中への溶解の場合より80 kJ程度大きい。このような鉄またはニッケル中へのアルミニウムと酸素の溶解反応に見られる相反する傾向から、鉄に対する場合と純ニッケルに対する場合の(1)式の平衡定数には大きな差が認められない。一方、石井と萬谷¹⁾によれば $K'(1, \text{metal})$ は、Fe-Ni合金中の[%Fe]=60の組成近傍で純金属の値よりも約一桁程度大きく、ChoとSuito²⁾は一定のアルミニウム濃度([%Al]<0.03)に対する平衡酸素濃度が、50%Ni-50%Feの組成で最大を示すと指摘しており、 $K(1, \text{metal})$ も同様の傾向を示すと推定される。しかし、0.1%程度溶解したアルミニウムやその濃度に対応して溶解している酸素の活量の変化を考慮すれば、 $K(1, \text{metal})$ がFe-Ni合金組成によって変化する可能性があり、実測による検討が求められる。

本研究ではFe-Ni合金中における酸素活量に対するアル

平成10年8月7日受付 平成10年11月6日受理 (Received on Aug. 7, 1998; Accepted on Nov. 6, 1998)

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科 (Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida Honmachi Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

* 2 京都大学大学院生 (現: 大同特殊鋼 (株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Daido Steel Co., Ltd.)

* 3 京都大学名誉教授 (Professor Emeritus, Kyoto University)

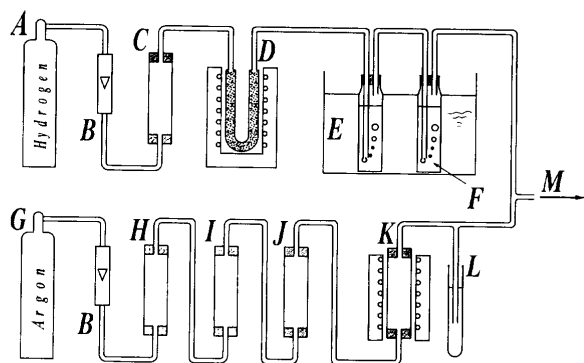


Fig. 1. Gas control system. A=hydrogen gas cylinder, B=float valve, C=soda lime, D=platinized asbestos at 723K, E=water bath, F=saturator (H_2O or H_2SO_4 sol.), G=argon gas cylinder, H=soda lime, I=silica gel, J=phosphorous pent-oxide, K=sponge titanium at 873K, L=oil bleeder, M=joint to the reaction furnace

ミニウムの相互作用係数, e_0^Al ならびに同合金についての(1)式の平衡定数 $K(l, metal)$ 求めることを目的とした。鉄ならびに Fe-Ni 合金を測定対象とし, Fe-Ni 合金中のニッケル濃度は 36% に固定した。これは Fe-36%Ni 合金のアルミニウム脱酸平衡のように凝縮相が 4 成分系であり, アルミニウムや酸素の活量に及ぼす鉄, ニッケルの影響を相互作用係数を使って表すことが困難なほど, 鉄やニッケルが含有されている場合は, 特定組成の合金に対する脱酸平衡のパラメータを決定することが, より現実的であると判断したためである。実験温度は 1973K であり, 水素/水蒸気混合ガスとアルミナ, 熔融金属の 3 相平衡を利用して測定した。水素/水蒸気ガスとの平衡を利用することにより系の酸素分圧の制御が可能であるため, アルミニウムや酸素の溶解に伴う自由エネルギー変化を直接, 同時に決定できる利点がある。つまり, $K(l, Fe-36\%Ni)$ のみならずアルミニウムおよび酸素の溶解反応の自由エネルギー変化を Fe-Ni 合金の組成に対応させれば, 他の方法で実測された値と比較することにより, 結果の妥当性を検証することができる。

また, 溶鉄と酸化物, ガス間の平衡実験により得られた実測値から, 相互作用係数や無限希薄領域における溶質成分の活量係数などの熱力学諸量を導出する独自の方法を考案し, 本実験結果に適用を試みた。

2. 実験方法

H_2/H_2O 混合ガスの制御系は Fig. 1 の通りである。 H_2 ガスはソーダライム (図中 C) によって炭酸ガスを除去し, 723K に加熱した白金アスベスト炉 (D) を通して H_2 ガス中の残留酸素を完全に反応させ H_2O とした後, 恒温槽 (E) 中で蒸留水または硫酸水溶液 (F) に通し, 水蒸気を飽和させた。水蒸気分圧は恒温槽の温度および硫酸水溶液の硫酸濃

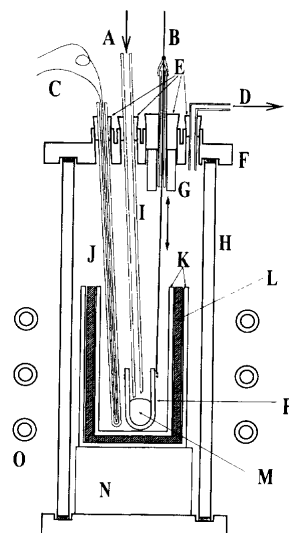


Fig. 2. Schematic diagram of the reaction furnace. A=gas inlet, B=molybdenum rod, C=thermocouple, D=gas outlet, E=rubber stopper, F=water-cooled brass cap, G=radiation seal, H=quartz reaction tube, I=alumina tube, J=alumina protection tube, K=porous alumina protection crucible, L=dense graphite heating element, M=molten metal, N=mulite brick, O=water-cooled copper coil, P=porous alumina Tammann tube.

度⁶⁾により制御し, 硫酸の濃度は実験前後で比重⁷⁾測定にて確認した。なお, 得られた混合ガスの水蒸気分圧は露点測定, および, 過塩素酸マグネシウム吸収法による重量測定により確認した。 H_2/H_2O 混合ガスを希釈して水蒸気の凝集分離を抑制し, 加熱炉内での熱拡散を防ぐために⁸⁾アルゴンをキャリアガスとして用いた。アルゴンはソーダライム (H), シリカゲル (I), 五酸化ニリン (J) および 873K に加熱したスポンジチタン (K) に通じて精製した。 H_2/H_2O 混合ガスおよびアルゴンガスの流量は, それぞれ 100, 400 ml/min とした。

加熱溶解には 10 kW 高周波電源を用いた。Fig. 2 に加熱炉部分の装置図を示す。反応管は不透明石英管 (図中 H, 内径 85 mm, 外径 103 mm, 長さ 500 mm) であり, 上下に黄銅製水冷フランジを取り付けた。円筒状の緻密質黒鉛 (図中 L, 内径 40 mm, 外径 60 mm, 高さ 200 mm) を発熱体として用い, 2 つのアルミナ製保護坩堝 (K) の間に設置した。実験の初期段階では, 導入ガスを予備加熱するため別途発熱体を設置したが, 上記の主発熱体のみの場合と結果に差が認められなかったため, 主発熱体のみで実験した。

温度測定には試料タマン管と保護坩堝の間に設置した Pt-6%Rh/Pt-30%Rh 熱電対 (c) を用いた。縦方向 40 mm の範囲で $\pm 3K$ の均熱帯が確保され, 半径方向での温度差は最大 $\pm 1K$ であった。また, 高周波電源をすばやく ON/OFF したときの熱起電力の変化から, 熱起電力に及ぼす高周波の影響を調べたが, $\pm 2K$ 以内に過ぎなかった。

多孔質アルミナ製試料タマン管 (図中 P, 内径 14 mm, 外径 18 mm, 高さ 250 mm) 中に純鉄 ($C=0.0003$, $Si<0.01$,

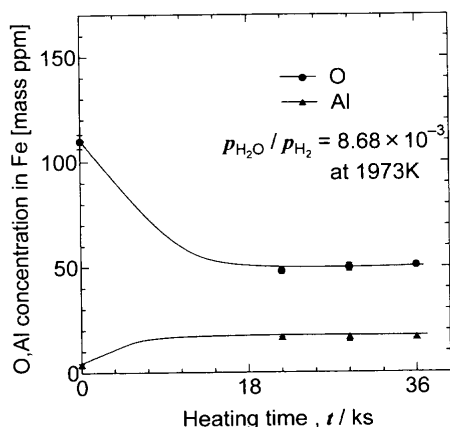


Fig. 3. Time dependence of the aluminum and oxygen concentration in iron melts.

Mn<0.001, P<0.001, S=0.0001, Cu<0.002, B<0.0001, Total O<0.27, N=0.0004 in mass%) またはFe-36%Ni合金12±1gを入れ、モリブデン棒に固定して、加熱炉内へ挿入した。Fe-36%Ni合金は純鉄と高純度ニッケル(Ni+Co>99.95, Co<0.03, Fe<0.005, Cu<0.005, Pb<0.001, Mn<0.002, Si<0.005, S<0.001, C<0.02 in mass%)を用いて、予め溶解したものである。巻き込んだ大気を十分にパージした後、タンマン管を均熱部まで移動し、同時にアルミナ製ガス導入管を試料表面直上約2mmに設置してH₂/H₂O混合ガスを吹き付けた。実験温度1973Kにおいて所定時間平衡させた後、タンマン管を上部水冷フランジ部分へ引き上げ、加熱炉から引き出して水中へ急冷した。

採取した金属試料は硝酸および塩酸で溶解し、酸可溶アルミニウムはそのまま、酸不溶アルミニウムはアルカリ融解後抽出して、ICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析により定量した。ほとんどの場合、酸不溶アルミニウムは10 mass ppm以下であったが、酸可溶アルミニウムと酸不溶アルミニウムの合計をアルミニウムの定量値とした。試料中の酸素分析は、ヘリウムキャリアガスを用いた不活性ガス融解—ガスクロマトグラフ法により行った。検量線作成用試料としては、日本鉄鋼協会鋼中ガス分析用試料JSS GS-1c (46.0±3.8 ppm), JSS GS-2b (14.6±3.4 ppm), JSS GS-5a (136±9 ppm)を用いた。

3. 実験結果および考察

Fig. 3に加熱平衡時間に対する鉄中のアルミニウムおよび酸素の濃度変化を示す。微小なアルミナ粒の生成を避けるため、熔融金属とアルミナとの間の反応は全てアルミナが還元される方向に進むように実験を行った。加熱開始からおおむね21.6 ks後より36 ks経過するまで、アルミニウム、酸素の濃度は変化していない。この状態で平衡に到達していると判断し、他の試料は28.8 ks加熱保持した。

実験中のH₂/H₂O比ならびに実験後の鉄およびFe-36%Ni

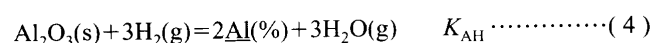
Table 1. The H₂O/H₂ ratio and analytical results.

No.	H ₂ O/H ₂ ×10 ³	Mass ppm Al	Mass ppm O
Liquid iron			
HM10	8.68	16.0 ± —	51 ± —
HM11	11.45	13.5 ± 2.5	74 ± 2
HM13	8.68	16.1 ± 1.6	50 ± 2
HM14	8.68	16.9 ± 0.7	48 ± 1
HM15	4.21	62.2 ± 0.9	32 ± 6
HM16	11.10	15.9 ± 1.7	65 ± 2
HM29	6.18	26.0 ± 1.2	45 ± 1
HM31	1.64	178.2 ± 1.2	14 ± 2
Fe-36%Ni alloy			
HM17	17.11	31.7 ± 0.8	49 ± 1
HM19	23.61	20.1 ± 0.8	74 ± 2
HM22	20.78	15.4 ± 0.7	78 ± 5
HM23	15.00	21.3 ± 0.3	49 ± 3
HM24	9.98	40.0 ± 13.9	43 ± 9
HM26	4.21	135.7 ± 9.4	28 ± 2
HM27	7.53	59.6 ± 3.0	39 ± 15
HM28	6.26	109.0 ± 5.3	35 ± 12

合金中のアルミニウムと酸素の濃度をTable 1に示す。ここに示した誤差は、繰り返し分析の標準偏差である。試料中のアルミニウムおよび酸素の濃度はそれぞれ最大0.018および0.08 mass%であり、以下の検討で決定されたアルミニウムと酸素の相互作用係数はこの組成範囲で有効なものである。

3.1 H₂/H₂O混合ガスとアルミナおよび熔融金属の平衡

鉄または鉄とニッケルの比を固定したFe-Ni合金を対象とした場合、H₂/H₂Oガス平衡を利用した熔融金属中のアルミニウムの脱酸平衡実験において、全圧、温度が一定の条件下では、系の自由な示強変数は1つである。一方、実験的に求められる示強変数は、アルミニウム濃度、酸素濃度と、水素/水蒸気の分圧比の3つであると見なすことができる。これらのうち2つの変数が関与する反応式は、以下の3式である。



以下の章では、(2)~(4)式の反応の平衡定数をそれぞれ、 K_{OH} , K_{AO} , K_{AH} で表す。これらの反応の平衡定数はお互い無関係では無く、(2)~(4)式の内の2つの反応式の平衡定数が決まれば、残りの反応の平衡定数は一義的に定まる。アルミナの活量を1とすると、(2)~(4)式の反応の見かけの平衡定数 K'_i は、平衡定数および相互作用助係数を用いて(5)~(7)式で表される。

$$\log K'_{\text{OH}} = \log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} [\% \text{O}]} = \log K_{\text{OH}} + e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] \quad \text{.....(5)}$$

$$\begin{aligned} \log K'_{\text{AO}} &= \log \{ [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3 \} \\ &= \log K_{\text{AO}} - 3e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] - 2e_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{O}] \end{aligned}$$

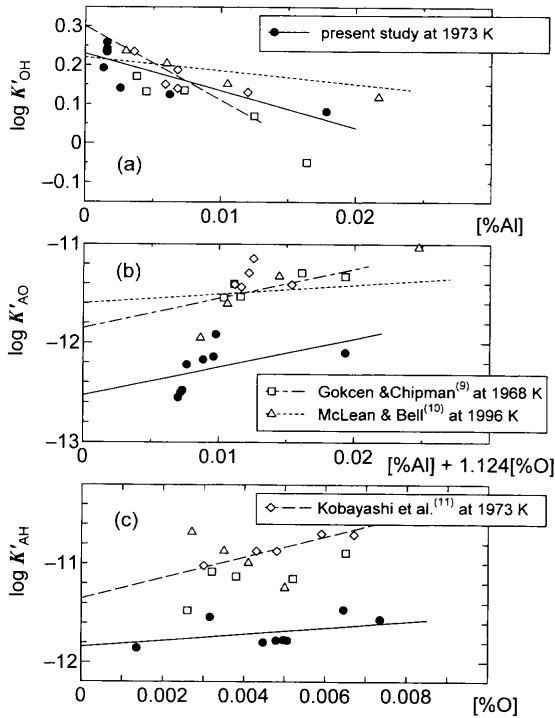


Fig. 4. Plots of Eq. (5) to (7) for pure iron at 1973K. (a) $\log(p_{H_2O}/p_{H_2}[\%O])$ vs. $[\%Al]$, (b) $\log([\%Al]^2[\%O]^3)$ vs. $([\%Al]+1.125[\%O])$, (c) $\log(p_{H_2O}^3/p_{H_2}^3[\%Al]^2)$ vs. $[\%O]$.

$$= \log K_{AO} - 3e_{O}^{Al}([\%Al] + 1.125[\%O]) \dots\dots\dots (6)$$

$$\log K'_{AH} = \log \frac{p_{H_2O}^3 [\%Al]^2}{p_{H_2}^3} = \log K_{AH} - 2e_{Al}^O [\%O]$$

$$= \log K_{AH} - 3.375e_{O}^{Al} [\%O] \dots\dots\dots (7)$$

本研究では自己相互作用係数 e_{Al}^{Al} , e_{O}^O はアルミニウムと酸素の相互作用係数に比べて無視できるほど小さいと仮定し、(6), (7) 式の導出においては $e_{Al}^O = (M_{Al}/M_O)e_{O}^{Al}$ (M_i : i 成分の原子量) の関係式を用いた。(5)~(7) 式の何れのプロットによってもその傾きから e_{O}^{Al} が求まり、その切片からそれぞれの反応の平衡定数を決定することができる。

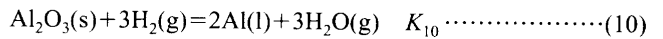
本研究結果について、(5)~(7) 式の関係を図 4(a)~(c) に示す。また水素/水蒸気ガス平衡を利用したアルミニウムの脱酸平衡に関しては Gokcen と Chipman⁹⁾, McLean と Bell¹⁰⁾, 小林ら¹¹⁾ の報告があり、これらの中で、実験温度が $1973 \pm 25K$ の測定値について(5)~(7) 式の関係を図 4 に示す。Gokcen と Chipman⁹⁾, McLean と Bell¹⁰⁾ の報告では、(5), (6) 式のプロットの傾きから e_{O}^{Al} をそれぞれ定めて、それらの値の平均を採用し、求められた e_{O}^{Al} から(7) 式のプロットの切片、 $\log K_{AH}$ を算出している。一方、小林ら¹⁰⁾ は(5) 式と(7) 式のプロットからそれぞれ e_{O}^{Al} , e_{Al}^O を決定している。

このように H_2/H_2O 混合ガスとアルミナおよび熔融金属の平衡を利用して e_{O}^{Al} を報告している研究者らが、その決定にあたって(5)~(7) 式の一部のみを用いた手順を採用

した理由としては、前述したように(5)~(7) 式における $\log K$ 値は互いに相関を持つにもかかわらず、Fig. 4(a)~(c) の縦軸の切片をそれぞれ別々に求めると、その相関性が満足されないこと、また、Fig. 4(c) に示すように報告によっては(7) 式のプロットからは、傾きの正負すら特定できないほどバラツキが大きい場合も認められることが挙げられる。

3.2 アルミニウム脱酸平衡に関するパラメーターの導出

一般に化合物の標準生成自由エネルギーは、低温域での熱測定結果との一致を確認できるなどの理由から、比較的高精度で求められている。このことを考慮すれば、アルミニウム脱酸平衡を定量化することは、すなわち、酸素、アルミニウムの溶解に伴う自由エネルギー変化 ΔG_{O}^O , ΔG_{Al}^O , および、酸素とアルミニウムとの相互作用係数、 e_{O}^{Al} , の3つの熱力学量を定めることに帰着すると言える。ここでは計算の簡略化のため、アルミニウム、酸素の濃度をモル分率で表し、純粋な液体アルミニウム、および、101325 Pa の $1/2 \text{ mol } O_2$ ガスを標準状態に採った活量を考える。この場合、決定すべき3つのパラメーターは熔融金属中の無限希薄状態における酸素、アルミニウムの活量係数の対数、 $\ln \gamma_O^O$, $\ln \gamma_{Al}^O$, および相互作用係数、 ϵ_{O}^{Al} , である。(2)~(4) の反応に相当する反応式は、それぞれ、(8)~(10) である。



決定すべきパラメーター $\ln \gamma_{Al}^O$, $\ln \gamma_O^O$, ϵ_{O}^{Al} は、実測されたアルミニウム、酸素濃度を用いて $\epsilon_{O}^O = \epsilon_{Al}^O$ の関係式から、次の3式で表される。

$$3\Delta G_{H_2O}^O + RT \ln K_8$$

$$= 3\Delta G_{H_2O}^O + RT \ln \frac{p_{H_2O}^3}{p_{H_2}^3 X_O^3} - 3RT \ln \gamma_O^O - 3RT \epsilon_{O}^{Al} X_{Al} = 0$$

$$\dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta G_{Al_2O_3}^O + RT \ln K_9$$

$$= \Delta G_{Al_2O_3}^O + RT \ln X_{Al}^2 X_O^3 + 3RT \ln \gamma_O^O + 2RT \ln \gamma_{Al}^O$$

$$+ RT \epsilon_{O}^{Al} (3X_{Al} + 2X_{Al}) = 0 \dots\dots\dots (12)$$

$$3\Delta G_{H_2O}^O - \Delta G_{Al_2O_3}^O + RT \ln K_{10}$$

$$= 3\Delta G_{H_2O}^O - \Delta G_{Al_2O_3}^O + RT \ln \frac{p_{H_2}^2 X_{Al}^2}{p_{H_2O}^3} + 2RT \ln \gamma_{Al}^O$$

$$+ 2RT \epsilon_{O}^{Al} X_O = 0 \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $\Delta G_{Al_2O_3}^O$, $\Delta G_{H_2O}^O$ はそれぞれ Al_2O_3 , H_2O の標準生成自由エネルギーであり、1973K ではそれぞれ -1038.5 , $-135.9 \text{ kJ}^{11)}$ である。なお、(11)~(13) 式を等しく考慮するために、反応に参与するアルミニウム、酸素のモル数をそ

Table 2. Activity coefficient of aluminum and oxygen at infinite dilution and other calculated thermochemical parameters for liquid iron at 1973K.

$\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$	$\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$	$\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{O}}^{\circ}/\text{kJ}$	$\Delta G_{\text{Al}}^{\circ}/\text{kJ}$	e_{O}^{Al}	$\log K_{\text{AO}}$
-1060	-4.40	-1.71	-127±2	-92±4	-9.5±5.9	-12.5±0.3

れぞれ、2, 3モルで統一した。

(8)~(10)の反応が平衡に到達したとき、(11)~(13)式が成立するが、実測された濃度や混合ガス比には誤差が含まれるため(8)~(10)式のある反応*i* (=8, 9, 10)について実測された平衡定数の値*K_i*に不正確さが生じる。n回の平衡実験を繰り返し行い、n組の測定結果が得られているとき、その*j*番目の一組の測定値に対するこの不正確さをエネルギーの次元で考慮した値を $\delta_i(j)$ とすれば、次式で表すことができる。

$$\delta_i(j) = \Delta G_i^{\circ} + RT \ln K_i(j) \quad \dots\dots\dots(14)$$

ここで、*K_i(j)*は*j*番目の一組の測定値から得られる反応*i*についての平衡定数の値である。 $\delta_i(j)$ は実測値に誤差が無く、決定されるべきパラメータ $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ が真値であれば0となる。3・1で述べたように、(11)~(13)式に関して個別に最小二乗回帰することによりパラメーターの最適値を求めると、それぞれに無関係な切片と傾き $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ が算出され不都合である。(11)~(13)式を等しく同時に加味した上で1組の $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ の値が得られることが望ましい。(14)式が各*i, j*に対して理想的には0となることを考慮すれば、この $\delta_i(j)$ の*i, j*についての二乗和が最小となるように定めたパラメーターが最適値を与えられ考えられる。つまり、次式で与えられる*S*の値が最小になるような $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ についての一組の数値を決定すれば良い。

$$S = \sum_{j=1}^n [\{\delta_8(j)\}^2 + \{\delta_9(j)\}^2 + \{\delta_{10}(j)\}^2] \quad \dots\dots\dots(15)$$

*S*はパラメーター $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ の関数であり、その値が最小となる条件は、次式で与えられる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}} \right)_{\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}, \epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}} \right)_{\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}, \epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}} \right)_{\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}, \ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}} = 0 \quad \dots\dots\dots(16)$$

$\delta_i(j)$ は $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ の1次結合であるので(16)式は $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ に関する3元連立1次方程式となり、比較的容易に解析解が求められる。

以上の手順に従い、溶鉄に対する測定結果をもとに(16)式から算出した $\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$, $\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$, $\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$ の最適値、および、(17)~(19)の関係式を用いて変換した諸関数値をTable 2に示す。

$$\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}} = 230.3(M_{\text{Al}}/M_{\text{Fe}})e_{\text{O}}^{\text{Al}} \quad \dots\dots\dots(17)$$

Table 3. Standard deviation of the slope and the intercept for the plots of Eqs. (5) to (7).

	<i>s_a</i>	<i>s_b</i>	<i>d</i> ($\epsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$)	<i>d</i> ($\Delta G_{\text{O}}^{\circ}/\text{kJ}$)	<i>d</i> ($\Delta G_{\text{Al}}^{\circ}/\text{kJ}$)
(a) Eq. (5)	0.019	2.81	2.81	0.8	—
(b) Eq. (6)	0.200	19.38	6.45	2.6	4.0
(c) Eq. (7)	0.139	27.73	8.21	—	2.7
	Avg.		5.9	2	4

$$\Delta G_i^{\circ} = RT \ln \left\{ \frac{M_{\text{Fe}}}{100M_i} \gamma_i^{\circ} \right\} \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$\log K_{\text{AO}} = \frac{-\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2\Delta G_{\text{Al}}^{\circ} + 3\Delta G_{\text{O}}^{\circ}}{2.303RT} \quad \dots\dots\dots(19)$$

3.3 アルミニウムと酸素の相互作用係数の誤差

Fig. 4に示した実線はTable 2に示した最適値を用いて得られたものであり、Fig. 4の各プロットを最小二乗回帰することによって得られる結果とは異なる。しかし、切片と傾きの最適値を用いて各測定点についての縦軸に対する残差を求めれば、通常の最小二乗回帰の場合と同様にして、切片、傾きの標準偏差を決定することが可能である。すなわち、各グラフの切片、傾きの標準偏差、*s_a*, *s_b*はそれぞれ、(20), (21)で与えられる

$$s_a = s_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(20)$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\left(\text{ただし、} s_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{1/2} \right)$$

ここで、*x, y*はFig. 4(a)から(c)の横軸、縦軸の値、 \bar{x} は横軸の平均値、 \hat{y}_i は最適値によって定める直線上での個々の*x*に対応する縦軸の値である。Fig. 4の(a), (b), (c)それぞれについて(20), (21)式で与えられる標準偏差を求めた結果をTable 3に示す。切片の標準偏差*s_a*はFig. 4(a)~(c)の各グラフの縦軸方向のバラツキ範囲に相応した値になっている。傾きの標準偏差は*s_b* (a)から(c)のプロットにより相違する

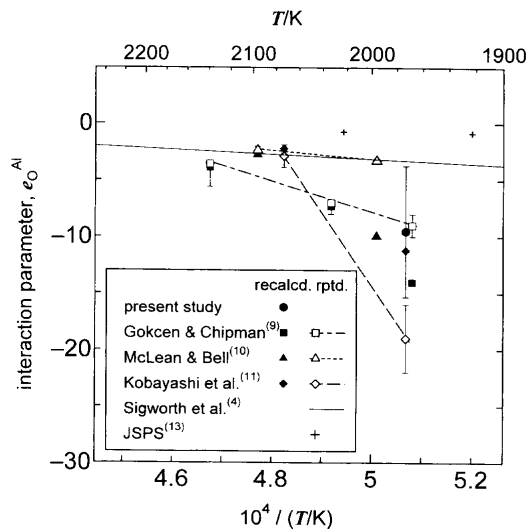


Fig. 5. Interaction parameter in molten iron plotted against the reciprocal of absolute temperature.

が、(7)式のプロット(Fig. 4(c))における傾きの標準偏差がもっとも大きい値になった。Table 3に示した e_0^{Al} の誤差 $d(e_0^{\text{Al}})$ は(5)から(7)式の右辺第2項の係数で除して換算した。これらの平均を採れば5.9程度である。Fig. 4に示した実測値の分布状況、計算の元になるデータ数から考察すれば、本研究の結果のみから得られる相互作用係数の値としてこれ以上の精度を求めることは困難と結論した。

本研究と同種の平衡実験により求められた鉄中の酸素活量に及ぼすアルミニウムの相互作用係数を温度の逆数の関数としてFig. 5に示した。本研究の結果はGokcenとChipman⁸⁾の報告値に近いが、誤差範囲を考慮すれば、McLeanとBell⁹⁾の値との差も、実験温度は異なるものの、有意な水準とは認め難い。Fig. 5にはSigworthら⁴⁾の集録値、学振¹³⁾の推奨値も示したが、Sigworthら⁴⁾の集録値は主としてMcLeanとBell⁹⁾に基づいているため、ほとんど一致している。学振¹³⁾の推奨値は本研究を含めた他のいずれの実測値よりも高い値となっている。

GokcenとChipman⁸⁾、McLeanとBell⁹⁾および小林ら¹⁰⁾の報告にはそれぞれ、溶鉄中の酸素、アルミニウム濃度および水素/水蒸気の比が記載されている。これらのデータを用いて3・2で述べた手順で再計算して求めた相互作用係数 e_0^{Al} をFig. 5にソリッドマークで示す。報告されている e_0^{Al} の値は特に実験温度の低い領域では差が大きく、1973K近傍で15程度異なっている。しかし、3・2で示した手順で再計算した結果は最大5程度の差が認められるに過ぎない。

3・4 アルミニウムおよび酸素の溶解の自由エネルギー変化の誤差

(5)~(7)式の平衡定数の対数はいずれもアルミナと水の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ および酸素とアルミニウムの溶解に伴う自由エネルギー $\Delta G_{\text{O}}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{Al}}^\circ$ に関連付けることができる。したがって、 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ の精度が

十分なものであると仮定すれば、 $\Delta G_{\text{O}}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{Al}}^\circ$ の誤差 $d(\Delta G_{\text{O}}^\circ)$ 、 $d(\Delta G_{\text{Al}}^\circ)$ はTable 3に示したFig. 4(a)~(c)の各グラフの切片の誤差、 s_a から見積もるのが妥当である。(5)、(6)式に参与する酸素のモル数は、それぞれ、1、3 molであり、(6)、(7)式に参与するアルミニウムのモル数はいずれも2 molである。したがって、Fig. 4(a)~(c)の各グラフの切片の誤差 s_a が、すべて $d(\Delta G_{\text{O}}^\circ)$ 、 $d(\Delta G_{\text{Al}}^\circ)$ に起因すると仮定すれば、切片の誤差に $2.303RT$ を乗じ、反応に参与する酸素またはアルミニウムのモル数で除した値が $d(\Delta G_{\text{O}}^\circ)$ 、 $(\Delta G_{\text{Al}}^\circ)$ に対応する。Fig. 4(a)、(b)からは $d(\Delta G_{\text{O}}^\circ)$ が、Fig. 4(b)、(c)からは $d(\Delta G_{\text{Al}}^\circ)$ がTable 3の通り算出される。これらの平均をとり、1 kJ単位に切り上げるとそれぞれ2、4 kJ程度と見積もることができる。

3・5 Fe-36%Ni合金に関する熱力学的諸量

鉄の場合と同様の手順で決定した諸関数をTable 4に、また、Fe-36%Ni合金を対象としたときの(5)~(7)式のプロットをFig. 6に示す。Fig. 4と比較してプロットのバラツキに明確な差があると認められない。Table 4から得られた相互作用係数の値は-26.2となり、その誤差8.7を考慮しても鉄のそれ(-9.5 ± 5.9)と比較して負に大きい。

Fig. 7(a)、(b)にFe-Ni合金中への酸素ならびにアルミニウムの溶解に伴う自由エネルギー変化を合金中のニッケル濃度に対して示す。純金属中への溶解に伴う自由エネルギー変化として、Sigworthら^{4,5)}の集録値、学振の推奨値¹³⁾を示した。また、Fe-Ni合金中の $\Delta G_{\text{O}}^\circ$ については起電力法によるJankeとFischer³⁾の実測値を同図中に示した。Fig. 7(a)において、本研究で求めた鉄についての $\Delta G_{\text{O}}^\circ$ は、Sigworthら^{4,5)}の集録値、学振の推奨値¹³⁾とほぼ一致しているとみなせる。Fe-36%Niについての $\Delta G_{\text{O}}^\circ$ は鉄のそれと比べて10 kJ程度高く、JankeとFischer³⁾の報告しているニッケル濃度依存性とほとんど一致している。鉄についての $\Delta G_{\text{Al}}^\circ$ はこれまでの報告値より20 kJ程度高い値を示しており、本研究の誤差を考慮しても、従来の報告値と異なる。これは、回帰計算に用いたデータ数が8点に限定されていることが原因と考えられる。一方、 $\Delta G_{\text{Al}}^\circ$ はニッケル濃度の上昇に伴い15 kJ程度、低下する結果となった。

Fig. 7(c)に(6)式の平衡定数をFe-Ni合金中の[%Ni]に対して示す。鉄を対象とした平衡定数については従来多数報告されているが、本研究では個別の実測値に対する評価を目的としていないので、集録値、推奨値との比較に限定した。学振の推奨値¹³⁾は-11.9であり、Sigworthら^{4,5)}の $\Delta G_{\text{Al}}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{O}}^\circ$ と $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ$ ¹²⁾から導出した値は-11.5である。伊東ら¹⁴⁾はアルミニウムと酸素の2次の相互作用係数を導入して再評価し、温度の関数を与えており、本研究の実験温度では-11.3である。本研究の結果は-12.5 ± 0.3であり、 $\Delta G_{\text{Al}}^\circ$ が高値を示していることに起因して、Sigworthら^{4,5)}の値より0.4程度低い値である学振の推奨値よりさらに0.6程度低い値となった。

Table 4. Activity coefficient of aluminum and oxygen at infinite dilution and other calculated thermochemical parameters for Fe-36%Ni alloy at 1973K.

$\varepsilon_{\text{O}}^{\text{Al}}$	$\ln \gamma_{\text{O}}^{\circ}$	$\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{O}}^{\circ}/\text{kJ}$	$\Delta G_{\text{Al}}^{\circ}/\text{kJ}$	e_{O}^{Al}	$\log K_{\text{AO}}$
-2860	-3.75	-2.62	-116±3	-106±4	-26.2±8.7	-12.6±0.3

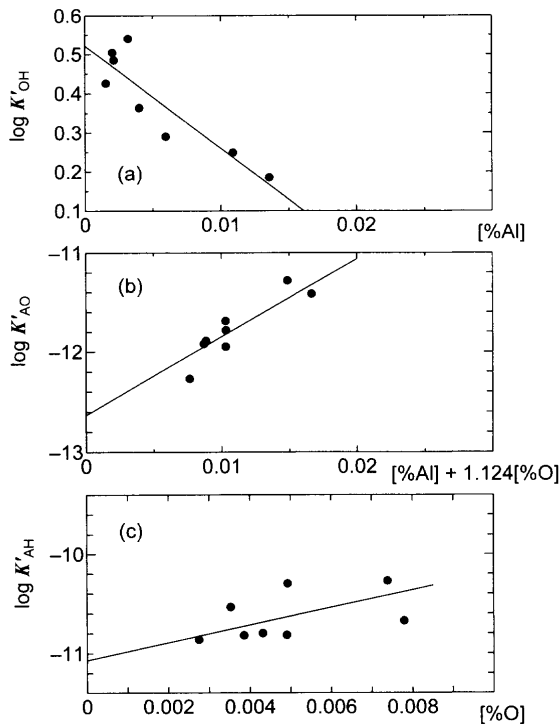


Fig. 6. Plots of Eq. (5) to (7) for Fe-36%Ni alloy at 1973K.

- (a) $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}[\% \text{O}])$ vs. $[\% \text{Al}]$,
 (b) $\log([\% \text{Al}]^2[\% \text{O}]^3)$ vs. $([\% \text{Al}] + 1.125[\% \text{O}])$,
 (c) $\log(p_{\text{H}_2\text{O}}^3/p_{\text{H}_2}^3[\% \text{Al}]^2)$ vs. $[\% \text{O}]$.

図中点線は石井と萬谷¹⁾が報告している $[\% \text{Al}] = 0.1$ のときの(6)式の見かけの平衡定数 $\log K'_{\text{AO}}$ を滑らかな曲線で表したものである。この曲線から $\log K_{\text{AO}}$ は鉄、ニッケル濃度が50%程度まで上昇を示すことが期待されたが、本研究の結果によればニッケル濃度の上昇による $\Delta G_{\text{Al}}^{\circ}$ の減少と $\Delta G_{\text{O}}^{\circ}$ の増加が相殺し合うため、 $\log K_{\text{AO}}$ の値にほとんど変化が認められなかった。

4. 結論

鉄およびFe-36%Ni合金を対象に1973Kにおける溶融金属と水素/水蒸気、アルミナの3相間の平衡実験を行った。実測値から得られる反応の自由エネルギーの値と標準生成自由エネルギーとの間の差を最小にする多重回帰分析法を適用して、アルミニウムと酸素の相互作用係数

$$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -9.5 \pm 5.9 \quad (\text{Fe})$$

$$= -26.2 \pm 8.7 \quad (\text{Fe-36\%Ni})$$

ならびに、アルミニウム脱酸平衡反応の平衡定数

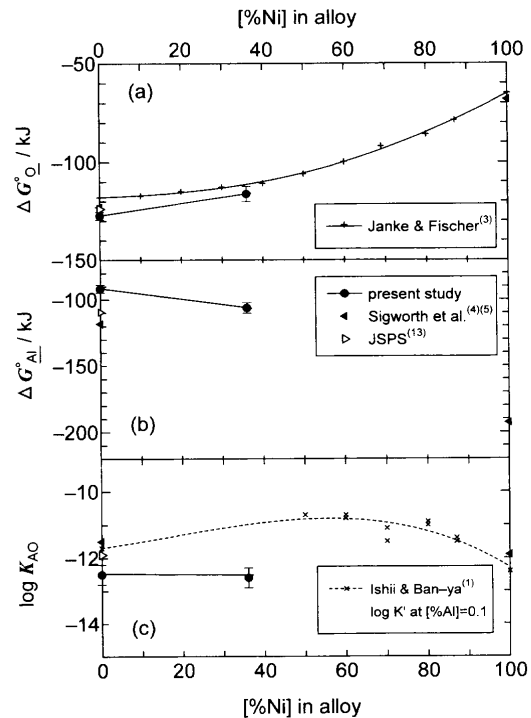


Fig. 7. Variation of the free energy change of dissolution of Al and O in molten Fe-Ni alloy and logarithm of equilibrium constant for Eq. (3) at 1973K.

$$\log K_{\text{AO}} = -12.6 \pm 0.3 \quad (\text{Fe})$$

$$= -12.5 \pm 0.3 \quad (\text{Fe-36\%Ni})$$

を得た。

文 献

- 1) F.Ishii and S. Banya: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 22.
- 2) S.W.Cho and H.Suito: *Steel Res.*, **66** (1995), 237.
- 3) D.Janke and W.A. Fischer: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **46** (1975), 297.
- 4) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: *Met. Sci.*, **8** (1974), 298.
- 5) G.K.Sigworth, J.F.Elliott, G.Vaughn and G.H.Geiger: *Can. Metall. Q.*, **16** (1977), 104.
- 6) R.A.Robinson and R.H.Stokes: *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Butterworths Publications Ltd., London, (1959), 447.
- 7) 化学便覧基礎編II (改訂2版), 日本化学学会編, 丸善, 東京, (1975), 670.
- 8) H.Sakao and K.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **23** (1959), 667.
- 9) N.A.Gokcen and J.Chipman: *J. Met.*, **5** (1953), 173.
- 10) A.McLean and H.B.Bell: *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 123.
- 11) K.Kobayashi, Y.Omori and K.Sanbongi: *Tetsu-to-Hagané*, **53** (1967), 323.
- 12) O.Kubachewski and C.B.Alcock: *Materials Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979), 378; 380.
- 13) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補版), 日本学術振興会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1984), 38; 254.
- 14) H.Ito, M.Hino and S.Banya: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 773.