

CaO含有溶融スラグと溶鉄との平衡およびスラグ成分の活量

(61550495)

昭和63年度科学研究費補助金(一般研究C)研究成果報告書

平成元年3月

研究代表者 藤 澤 敏 治
(名古屋大学工学部助手)

KAKEN
61550495
集

図・本館

はしがき

高純鋼の精錬に不可欠な取鍋内での脱酸、脱硫において、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系溶融スラグは重要な役割を果たす。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系は、カルシア系スラグの基本系であり、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 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slag/metal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為、反応に対して不活性な耐熱材料を得るため苦心されてきた。これに対して本研究では、反応容器としてCaSるつぼを自作し、このCaSるつぼ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るつぼを用いて $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグと溶鉄との平衡を1873K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。

| | |
|---------|-------|
| 名古屋大学図書 | |
| 和B | 53905 |

研究組織

研究代表者：藤澤 敏治（名古屋大学工学部・助手）

研究分担者：なし

研究経費

| | |
|--------|--------|
| 昭和61年度 | 1200千円 |
| 昭和62年度 | 600千円 |
| 昭和63年度 | 200千円 |
| 計 | 2000千円 |

研究発表

(1)学会誌等

藤澤敏治，山内睦文，坂尾弘「CaO-Al₂O₃-CaSsat.系スラグと溶鉄との平衡」：鉄と鋼，75(1989) 平成元年 投稿予定

(2)口頭発表

藤澤敏治，山内睦文，坂尾弘「CaO-Al₂O₃-CaSsat.系スラグと溶鉄との平衡」日本鉄鋼協会第116回（秋季）講演大会 昭和63年11月3日；材料とプロセス，vol.1(1988)，No.4，p.1115

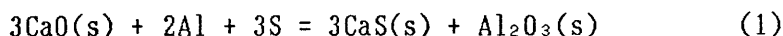
(3)出版物

なし

研究成果

測定原理

本研究においては、自作したCaSるつぼ中において、Fe-Al-S合金とCaO-Al₂O₃系酸化物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。



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

a_i : i成分のRault基準の活量

h_j : j成分のHenry基準の活量

CaSるつぼを使用するため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。

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

この式から、一定温度ではKは定数であるので、スラグ組成が定めれば $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 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。

実験

CaO-Al₂O₃系酸化物の調整

予め恒温槽をもちいて約383Kで乾燥させておいたCaCO₃粉末（試薬特級）とAl₂O₃粉末（99.6%以上）を所定量だけばかりとり、ポリ容器に入れて、回転式混合機で十分に混合した。この混合粉体をラバープレスを用いて成形圧力0.294GPa(3,000kg/cm²)の条件でブリケット状に成形し、精製Ar雰囲気下で1573K、172.8ks(48h)の条件で焼成した。焼成したカルシウムアルミネートをめこのう乳鉢を用いて粉碎し、実験温度で融解する組成のものにつ

いては、これにCaS粉末(99mass%, -325mesh)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。実験温度の1873K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酸化物については、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、1773K, 86.4 ks(24h)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し、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。

実験温度で融解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。

Fe-Al-S合金の溶製

電解鉄をアルミナるつぼを用いて精製アルゴン気流下で高周波誘導加熱により溶解する。温度を1873Kに保ち、Ar-H₂(1:1)混合ガス気流で約3.6ks(1h)脱酸したのち、所要量のFeS粉末(>99.9mass%, -100mesh)を純鉄シート(99.5mass%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-50mass%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4mmの石英管内に吸い上げ採取し水中急冷した。この吸い上げ試料の表面を研磨し、洗浄したものを実験に用いた。

CaSるつぼの作成

CaSるつぼの作成には硫化カルシウム粉末 (99mass%, -325mesh) を用いた。CaS粉末をラバーダイスに詰め、油圧式静水圧ラバープレス (CIP) により、成形圧0.329GPa(4,000kg/cm²)で30s加圧する条件で成形を行なった。このような条件にて成形したものを、Fig.1に示した電気炉を用いて焼成した。CaSの酸化を防ぐため焼成中炉内には精製アルゴンガスを流し、さらにCaSるつぼをアルミナタンマン管の中にCaS粉末を用いて埋め込んだ。

焼成条件としては、①1823K, 21.6ks(6h) ②1823K, 86.4ks(24h) ③1923K, 86.4ks(24h) の3通りを試みた。焼成後のるつぼ寸法は焼成条件により若干異なるが、②の条件で焼成したものでおよそ19φ×30φ×43mmであった。

実験に使用するるつぼは、平衡実験中にスラグがるつぼ壁の気孔を通過して外に漏れ出さないものでなければならない。そこで、スラグの濡れ性を考慮して、焼成後アセトンによる浸透テストを行なった。ピーカーの中に焼成したるつぼを入れ、周囲をアセトンで満たして21.6ks(6h)静置したところ、①の条件で焼成したるつぼは内部にアセトンの浸透が認められたが、②及び③の条件で焼成したものについては浸透が認められなかった。そこで、実験には②及び③の条件で焼成したもの、おもに②の条件で焼成したものを使用した。また、アルキメデス法により、②の条件で焼成したるつぼの密度を測定したところ、かさ密度は2.23Mg/m³であり、CaSの真密度は2.59Mg/m³である¹⁾ので、気孔率は約14%であった。このように気孔率が比較的高いにもかかわらずアセトンの浸透が認められなかったのは、貫通気孔率が小さいためと考えられる。

実験手順

平衡実験には LaCrO_3 発熱体を用いた電気炉を使用した。装置の概略図をFig.2に示す。前述の方法で自作したCaSるつぼには上端から約1cmの位置に貫通しないように予め穴があげられており、直径約1.5mmのモリブデン線で作成した三角状のリフトをその穴に取り付け、細いモリブデン線(0.2mm ϕ)を用いて固定した。るつぼに前述のようにして作成した棒状のFe-Al-S合金と、酸化物を入れ、酸化物が飛散ないようにバイブレーターを用いて強く詰めた。ただし、実験温度で融解しない組成の酸化物の場合には、完全には粉末状に粉碎せず、約5mm程度の大きさの碎片を合金の上におくようにして詰めた。装入量は、Fe-Al-S合金は約7g、酸化物は、実験温度で溶融する組成の場合には約7g、溶融しない組成の場合には約3gとした。

PID方式の自動温度調節装置により電気炉を予め1873Kに制御しておき、アルミナ管で被覆したモリブデン細線を先ほどの太いモリブデン線のリフトに縛り付け、合金と酸化物を詰めたるつぼを吊り下げて、精製アルゴンガスを約 $1.39 \times 10^{-5} \text{Nm}^3/\text{s}$ (50Nl/h)の流速で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ぼの中に静置させた。予備実験の結果、かなりの量のAlの酸化ロスが認められたので、るつぼの降下には十分時間をかけ酸化物中の水分をるつぼの降下中に蒸発させるようにつとめた。るつぼを静置させたら、精製アルゴンガスを約 $1.39 \times 10^{-5} \text{Nm}^3/\text{s}$ (50Nl/h)の流速で流し続け、1873Kで融解する酸化物組成の場合には18ks(5h)、融解しない組成の場合には最長で28.8ks(8h)その温度に保持し反応を行なわせた。

実験中の炉内の温度は、炉の下部から保護るつぼ底まで挿入した熱電対により測定したが、温調とアルゴンガスの流速をわずかに変化させることの併用によって温度を調節した結果 $\pm 1\text{K}$ 以内の変動に抑えることができた。

所定時間反応させた後、手早くるつぼを炉外に取り出し、周囲に水を満

たした銅モールドの急冷装置に入れ、Heガスジェットを吹き付けることにより急冷した。るつぼ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。Sの分析に使用する酸類としては特にSO₄含有量の低い精密分析用のものを用いた。また、還元混液にも不純物として硫酸がかなり含有されており、その除去には十分注意を払い、空試験値を低値におさえた。実験温度にお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、その存在を確認するためX線回折に供した。

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、ごく一部のものについてはるつぼ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、保護るつぼ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るつぼは18ks(5h)の平衡保持に十分耐え得る出来のものであった。

実験結果および考察

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。

$$\log h_{a_1} = e_{a_1}^{a_1} [\%Al] + e_{a_1}^s [\%S] + \log [\%Al] \quad (4)$$

$$\log h_s = e_s^s [\%S] + e_s^{a_1} [\%Al] + \log [\%S] \quad (5)$$

ここで h_{a_1} および h_s は濃度をmass%で表した無限希薄溶液を基準にしたAl及びSの活量である。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。

$$e_{a_1}^{a_1} = 80.5/T = 0.043 \text{ (at 1873K)}^{3)} \quad (6)$$

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

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

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

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計算したそれぞれの活量の値をTable 1に示す。表から明らかなように、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い。

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.3に示す。本研究では、合金の初期組成を $\log(h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{S}}^3)$ の大きい値と小さい値に設定して、同図の上下両方向から反応を行なわせたところ、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18~28.8ks(5~8h)で十分に平衡が達成されていることがわかる。また、平衡後のAlの濃度が予想以上に低い点があるが、これは酸化ロスが原因と考えられる。よって、実験に使用する酸化物は、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、また平衡実験においてるつぼを炉内に降下していく際に数百度のところまで600s予熱するようにしたが、完全には酸化ロスを防止することはできなかった。

Fig.4は $\log h_{\text{S}}$ と $\log h_{\text{Al}}$ の関係を示す。OzturkとTurkdogan⁶⁾はCaS/CaO·Al₂O₃(CaAl₂O₄)飽和ならびにCaS/CaO飽和組成の本系溶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てあるが、彼らの結果をも含め、いずれのスラグ組成においても $\log h_{\text{S}}$ は $\log h_{\text{Al}}$ 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。すなわち、式(3)の両辺の対数をとって整理すると、

$$\log h_s = -\frac{2}{3} \log h_{Al} + \frac{1}{3} \log\left(\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{CaO}^3 \cdot K}\right) \quad (10)$$

となる。この式の右辺第2項は一定温度、一定のスラグ組成においては定数となり、 $\log h_s$ と $\log h_{Al}$ は勾配が $-2/3$ の直線関係をとることとなる。

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。従って生成物は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。

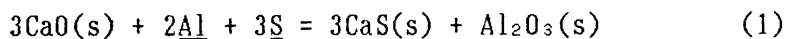


Fig.4に示した関係はまさに、測定が非常に困難なCaと酸素の濃度の定量を巧みに避けて、この関係を実測したことに他ならない。すなわち、Fig.4に示した関係はCaによる溶鋼中の非金属介在物の形態制御に直接利用できる関係である。図のように、スラグ組成（介在物組成とも言える）と溶鉄中のAlおよびSの濃度の間には密接な関係が存在し、スラグ中のCaO濃度の高いほど、また溶鉄中のAl濃度の高いほど溶鉄中のS濃度は低くなる。

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の定量分析を行な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。従って、スラグ中の Al_2O_3 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モル増加するのに対してスラグ中の Al_2O_3 が1モル消費されることより、スラグ中の Al_2O_3 の濃度変化は次式で表されることになる。

$$\Delta(\%\text{Al}_2\text{O}_3) = -\Delta[\%\text{Al}] \left(\frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{slag}}} \right) \left(\frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}}} \right) \quad (12)$$

W_{metal} , W_{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モルの増加に対してスラグ中のCaOも1モル増加することより、スラグ中のCaOの濃度変化は次式で表される。

$$\Delta(\%\text{CaO}) = \Delta[\%\text{S}] \left(\frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{slag}}} \right) \left(\frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{S}}} \right) \quad (13)$$

本研究においてはスラグが実験温度の1873Kにおいて熔融する組成の場合には、合金15gとスラグ約7gを反応させており、これを式(12)及び(13)に代入すると、

$$\Delta(\%\text{Al}_2\text{O}_3) = -4.05 \cdot \Delta[\%\text{Al}] \quad (14)$$

$$\Delta(\%\text{CaO}) = 3.75 \cdot \Delta[\%\text{S}] \quad (15)$$

となる。これより本研究の実験条件においては、反応によるスラグ組成の

変化は1mass%以下であると計算され、従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。

また酸化物が1873Kで溶融しない組成の場合、合金15gと酸化物約3gを反応させているため、スラグ組成の変化は次のようになる。

$$\Delta(\%Al_2O_3) = -9.45 \cdot \Delta[\%Al] \quad (16)$$

$$\Delta(\%CaO) = 8.75 \cdot \Delta[\%S] \quad (17)$$

この場合 $\Delta(\%Al_2O_3)$ が最大でおよそ3.5mass%の値をとる測定点がみられる。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。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ことがわかる。

CaO-Al₂O₃-CaSsat. 系のCaO及びAl₂O₃の活量

Gibbs-Duhemの関係式を利用し、 h_{Al} と h_S の値からスラグ中のCaOおよびAl₂O₃の活量を決定した。

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。

$$N_{Al_2O_3} d \ln a_{Al_2O_3} + N_{CaO} d \ln a_{CaO} + N_{CaS} d \ln a_{CaS} = 0 \quad (18)$$

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るつぽを使用しており、 $a_{CaS}=1$ 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

$$N_{Al_2O_3} d \ln a_{Al_2O_3} + N_{CaO} d \ln a_{CaO} = 0 \quad (19)$$

となる。一方、本研究における平衡関係を表す式(3)を偏微分することにより次式が得られる。

$$d \ln a_{Al_2O_3} + 3 d \ln a_{CaO} = d \ln (h_{Al}^2 \cdot h_S^3) \quad (20)$$

これと式(19)の関係を組み合わせることにより次の2つの関係式が得られる。

$$\int_{a_{CaO}=1}^{a_{CaO}} d \ln a_{CaO} = - \int_{a_{CaO}=1}^{a_{CaO}} \frac{1}{3 + (N_{CaO}/N_{Al_2O_3})} d \ln (h_{Al}^2 \cdot h_S^3) \Big]_{CaS \text{ sat.}} \quad (21)$$

$$\int_{a_{Al_2O_3}=1}^{a_{Al_2O_3}} d \ln a_{Al_2O_3} = \int_{a_{Al_2O_3}=1}^{a_{Al_2O_3}} \frac{1}{3(N_{Al_2O_3}/N_{CaO}) + 1} d \ln (h_{Al}^2 \cdot h_S^3) \Big]_{CaS \text{ sat.}} \quad (22)$$

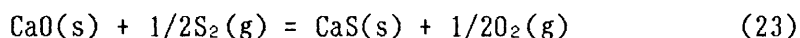
これらの式によれば、CaOおよびAl₂O₃の活量を、スラグ中のそれらの濃度比とln(h_{Al}²・h_S³)の関係から計算することが可能である。積分の開始点としてはそれぞれCaO飽和の液相線におけるa_{CaO}=1、ならびにAl₂O₃とCaO・6Al₂O₃の共存組成におけるa_{Al₂O₃}=1を用いることができる。

この積分を行なうために必要な関係をそれぞれFig.5およびFig.6に示す。図中に示した相境界の組成は、CaO-Al₂O₃ 2成分系状態図⁷⁾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であろう。しかし、CaO-Al₂O₃系溶融スラグ中への1873KにおけるCaSの溶解度は従来の報告⁶⁾によれば数mass%と低値であり、ここでは液相線組成についても、同2成分系状態図にしたがった。また、中間化合物CaO・Al₂O₃(CA)からCaO・2Al₂O₃(CA₂)までの組成については、液相が出るかあるいはこれら2つの固体化合物の共存となるかは報告により異なる。ここでは現在のところ最も信頼できるSlag Atlasに記載のもの⁷⁾にしたがった。なおこれらの図からわかるように、2つの酸化物が共存する組成領域では相律によりln(h_{Al}²・h_S³)は一定値をとる。

Fig.5およびFig.6を用い、式(21)および式(22)に従って積分を行ない得られた1873KにおけるCaOおよびAl₂O₃の活量をFig.7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2つの酸化物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、また溶融スラグ相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-CaS3成分系におけるものである。しかし、前述のように、CaO-Al₂O₃系熔融スラグ中への1873K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-Al₂O₃2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。

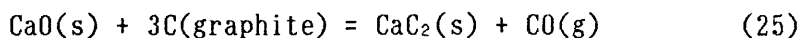
CaO-Al₂O₃系の活量を実測した報告は、測定原理により3つに大別される。Richardsonら⁸⁾⁹⁾やCameronら¹⁰⁾はSulfide capacityの測定によりCaOの活量を決定した。その測定原理は次の反応で示される。



$$K = (a_{\text{CaS(s)}}/a_{\text{CaO(s)}})(P_{\text{O}_2}/P_{\text{S}_2})^{1/2} \quad (24)$$

$a_{\text{CaS(s)}}$ 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。従ってこの場合のスラグ組成も、本研究の場合と同じく厳密にはCaO-Al₂O₃系ではなく、CaO-Al₂O₃-CaSsat.系の組成である。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-Al₂O₃2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1773KにおけるCaOの活量を決定した。



またAllibertら¹²⁾は、クヌーセン・セル質量分析法により2060KにおけるCaO-Al₂O₃系の両成分の活量を同時に測定した。

ReinとChipman¹³⁾は、基本的には、SharmaとChipman⁸⁾の1773K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

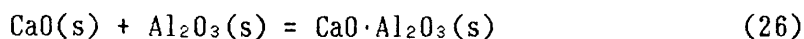
化合物の生成反応の自由エネルギー並びに状態図とを組み合わせることにより各種の温度におけるCaO-Al₂O₃系の活量を熱力学的に推定した。

本研究により決定したCaOの活量を、これらの報告と比較して、Fig.8に示す。Rein と Chipmanによる推定結果をのぞけば、いずれも本研究とは測定温度が異なるため単純には比較できないが、本研究結果はこれまで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。

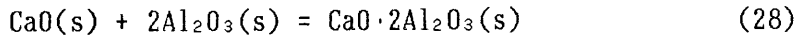
Al₂O₃の活量について従来報告と比較した図をFig.9に示す。これらの内、Allibertら¹²⁾の○印のみがクヌーセン・セル質量分析法により実測された値であり、その他はすべてGibbs-Duhemの関係を利用してCaOの活量から計算した値である。CaOの活量の場合と同様、本研究結果は従来報告とかなりよく一致する。ただし、こちらもCameronら¹⁰⁾の報告はその他のものとはかなり大きくはずれた結果となっている。特に、彼らの結果によればおよそ $N_{CaO}/(N_{CaO} + N_{Al_2O_3}) = 0.56$ の組成で $a_{Al_2O_3}=1$ に近い値となっており、CaO-Al₂O₃系状態図とは整合せず不合理である。

CaO-Al₂O₃系中間化合物の生成反応の自由エネルギー

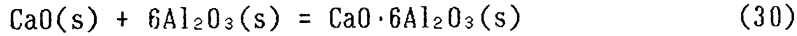
Fig.7に示したCaOおよびAl₂O₃の活量からCaO-Al₂O₃系中間化合物CaO·Al₂O₃(CA), CaO·2Al₂O₃(CA₂), およびCaO·6Al₂O₃(CA₆)の生成反応の自由エネルギーを求めた。それぞれの化合物の生成反応及び平衡定数は次のように表される。



$$\log K_{CA} = -\log a_{CaO} - \log a_{Al_2O_3} \quad (27)$$



$$\log K_{\text{Ca}_2} = -\log a_{\text{CaO}} - 2\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (29)$$



$$\log K_{\text{Ca}_6} = -\log a_{\text{CaO}} - 6\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (31)$$

それぞれの化合物が共存する組成における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Figs.10~12に示す。図にはKumar と Kay¹⁴⁾およびAllibertら¹²⁾により報告されている値も比較のため示した。Kumar と Kay¹⁴⁾はCaβ"-アルミナを、またAllibertら¹²⁾はCaF₂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。本研究による値は彼らの結果と比較的よく一致している。

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

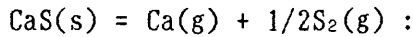
本研究の各測定点における、溶融鉄合金中のAlおよびSの活量の値と、Fig.7に示したCaO及びAl₂O₃の活量を式(3)に代入することにより式(1)の反応の平衡定数が計算できる。得られた結果の平均値から式(1)の反応の自由エネルギーを求めたところ、

$$\Delta G' = -341 \pm 22 \text{ (kJ/mol)} \quad (32)$$

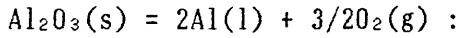
が得られた。

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も計算できる。

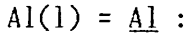
$$\begin{aligned} \text{CaO(s)} &= \text{Ca(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} : \\ \Delta G' / \text{J/mol} &= 795378 - 195.06T \quad (15) \end{aligned} \quad (33)$$



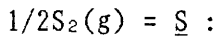
$$\Delta G^\circ / \text{J/mol} = 704397 - 191.29T \quad (34)$$



$$\Delta G^\circ / \text{J/mol} = 1697700 + 15.69T \log T - 385.85T \quad (35)$$



$$\Delta G^\circ / \text{J/mol} = -71100 - 19.4T \quad (36)$$



$$\Delta G^\circ / \text{J/mol} = -125100 + 18.5T \quad (37)$$

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。

$$\Delta G^\circ / \text{J/mol} = -907257 - 15.69T \log T + 357.84T (\pm 80 \text{kJ/mol}) \quad (38)$$

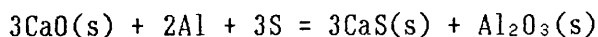
なお、式(1)の反応の自由エネルギーはこの他にAlの脱酸反応およびCaの脱酸反応、脱硫反応の平衡関係からも算出可能である。しかし、このうち特にCaの脱酸反応、脱硫反応の平衡関係は、現在のところ未だに確立されておらず、これらより算出された値には大きな誤差の含まれる可能性が高く、正確な結果は期待できない。そこでここでは前述のように酸化物や硫化物の標準生成自由エネルギーから算出することにした。

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(32)と計算により得られた式(38)を比較するとFig.13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(38)と非常によく一致している。このことより、今回の実験において式(1)の反応が十分に平衡に達していたことは明らかである。

結 言

CaSるつぼを自作し、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CaO-Al₂O₃系酸化物との平衡を1873K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、一定の酸化物組成においては、溶鉄中のAlとSの活量の積($h_{Al}^2 \cdot h_S^3$)は一定値となった。



CaO-Al₂O₃-CaSsat. 3成分系における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および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。

参 考 文 献

- 1) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 42(1978), p.635
- 2) 製鋼反応の推奨平衡値(改訂増補): 学振19委-10588 昭和59年11月6日; 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: Metals Science, 18(1984), p.299
- 7) Slag Atlas, Edited by the Verein Deutscher Eisenhüttenleute,

Prepared by the Committee for Fundamental Metallurgy, (1981),
p.28, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf

- 8) R.A.Sharma and F.D.Richardson: JISI, 198(1961), p.386
- 9) G.J.W.Kor and F.D.Richardson: JISI, 206(1968), p.700
- 10) J.Cameron, T.B.Gibbons and J.Taylor: JISI, 204(1966), p.1223
- 11) D.M.Edmunds and J.Taylor: JISI, 210(1972), p.280
- 12) M.Allibert, C.Chatillon, K.T.Jacob and R.Lourtau: J.Amer.
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, 16B(1985), p.107
- 15) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry,
5th Edition(1979), Pergamon Press
- 16) 一瀬英爾, 山内隆, 盛利貞: 鉄と鋼, 63(1977), p.417

Table 1 Chemical compositions of slags and alloys, and the activities of aluminum and sulfur in molten iron alloys.

| $N_{CaO}/N_{Al_2O_3}$ | [%Al] | [%S] | h_{Al} | h_s |
|-----------------------|--------|--------|------------------------|------------------------|
| 0.70/0.30 | 0.0013 | 0.0248 | 1.303×10^{-3} | 2.474×10^{-2} |
| 0.70/0.30 | 0.0012 | 0.0322 | 1.203×10^{-3} | 3.209×10^{-2} |
| 0.65/0.35 | 0.0045 | 0.0154 | 4.457×10^{-3} | 1.533×10^{-2} |
| 0.65/0.35 | 0.0311 | 0.0042 | 3.121×10^{-2} | 4.210×10^{-3} |
| 0.65/0.35 | 0.0777 | 0.0026 | 7.827×10^{-2} | 2.628×10^{-3} |
| 0.60/0.40 | 0.0027 | 0.0333 | 2.658×10^{-3} | 3.319×10^{-2} |
| 0.60/0.40 | 0.0019 | 0.0873 | 1.914×10^{-3} | 8.651×10^{-2} |
| 0.60/0.40 | 0.0678 | 0.0068 | 6.824×10^{-2} | 6.829×10^{-3} |
| 0.55/0.45 | 0.113 | 0.0096 | 1.144×10^{-1} | 9.683×10^{-3} |
| 0.55/0.45 | 0.225 | 0.0048 | 2.306×10^{-1} | 4.901×10^{-3} |
| 0.55/0.45 | 0.0093 | 0.0297 | 9.331×10^{-3} | 2.963×10^{-2} |
| 0.45/0.55 | 1.222 | 0.0090 | 1.380×10^0 | 1.009×10^{-2} |
| 0.45/0.55 | 0.257 | 0.0216 | 2.644×10^{-1} | 2.208×10^{-2} |
| 0.30/0.70 | 1.405 | 0.0104 | 1.615×10^0 | 1.186×10^{-2} |
| 0.10/0.90 | 1.221 | 0.0480 | 1.383×10^0 | 5.359×10^{-2} |
| 0.10/0.90 | 0.855 | 0.0680 | 9.360×10^{-1} | 7.319×10^{-2} |

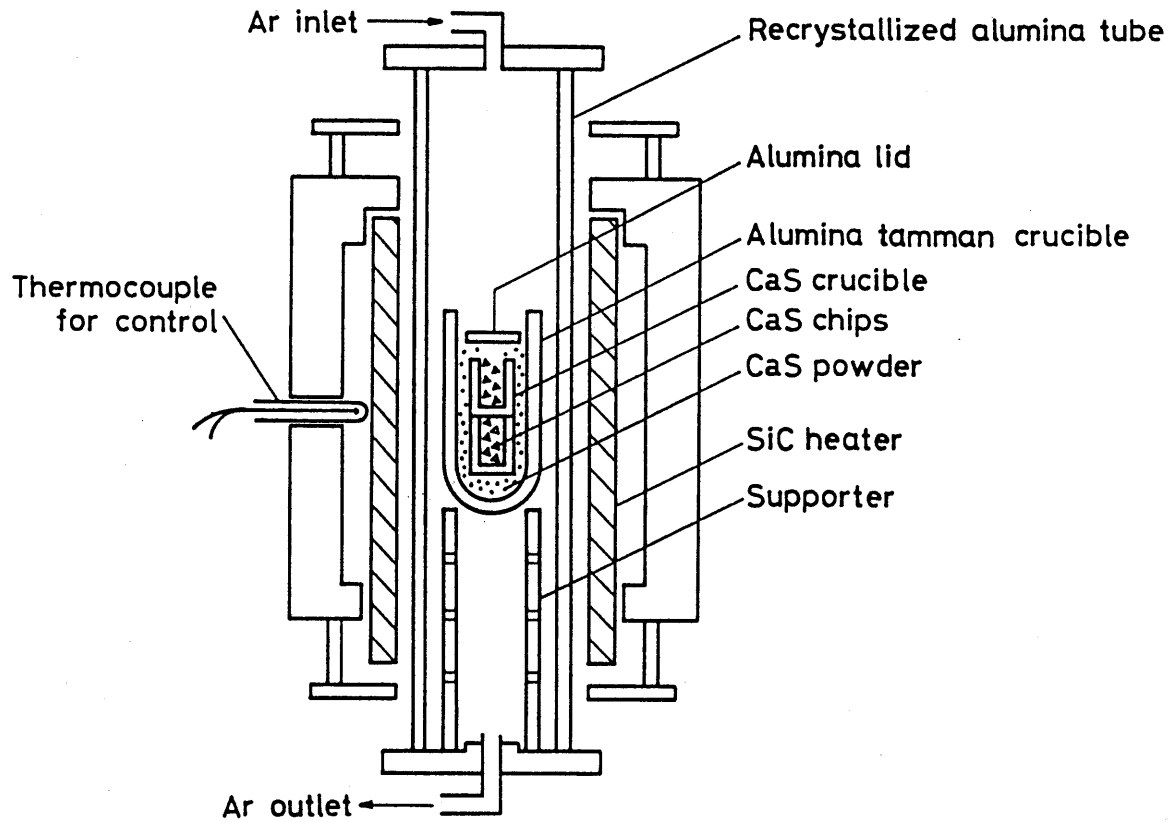


Fig.1 Schematic diagram of sintering apparatus for CaS crucible.

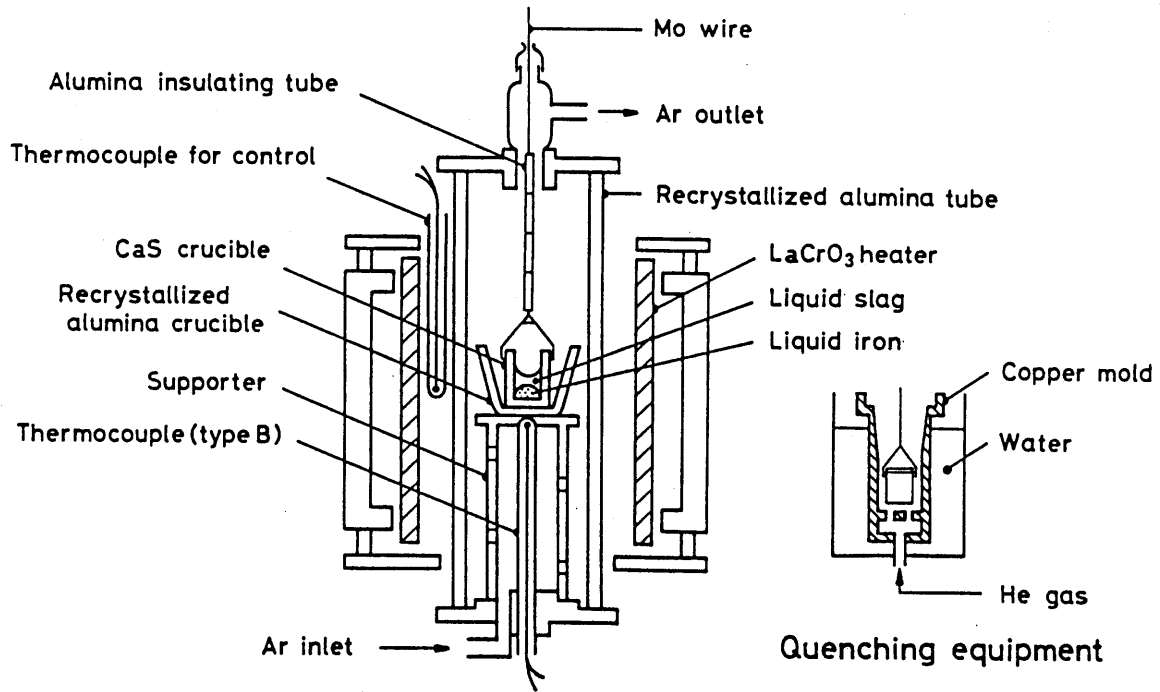


Fig.2 Experimental apparatus.

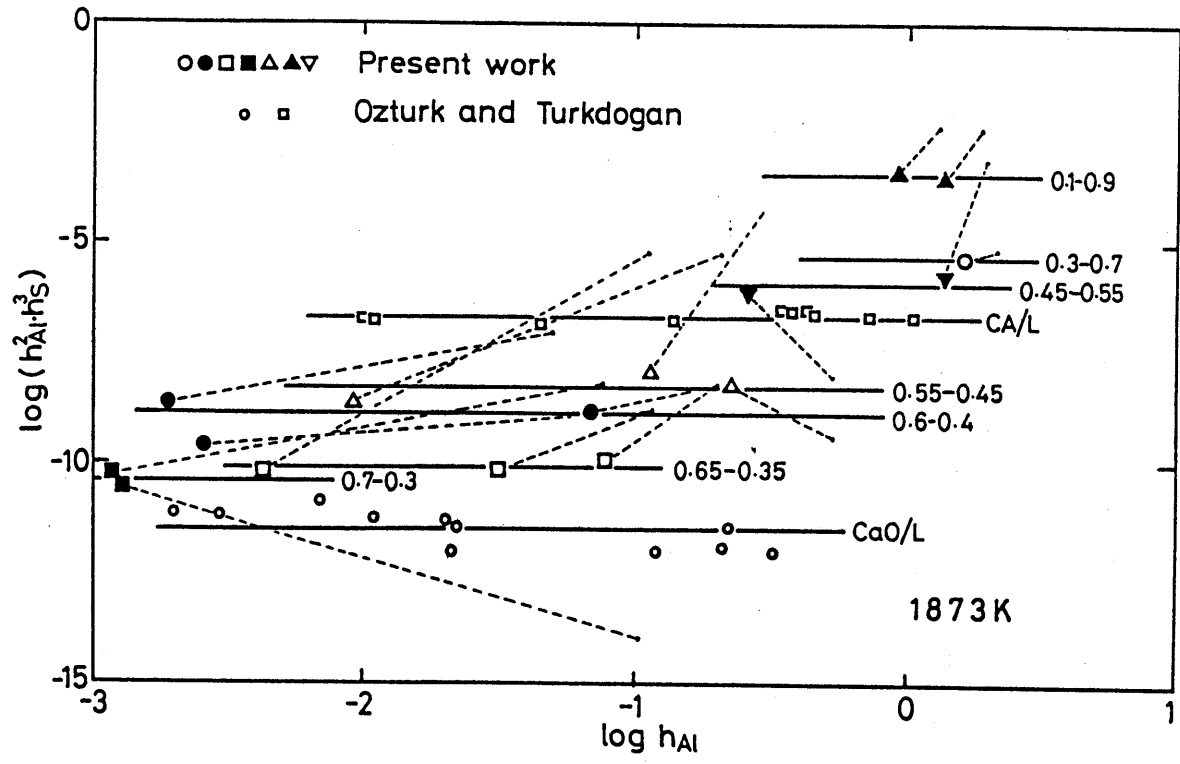


Fig.3 Confirmation of the attainment of the reaction equilibrium between CaO-Al₂O₃ oxides and molten iron alloy.

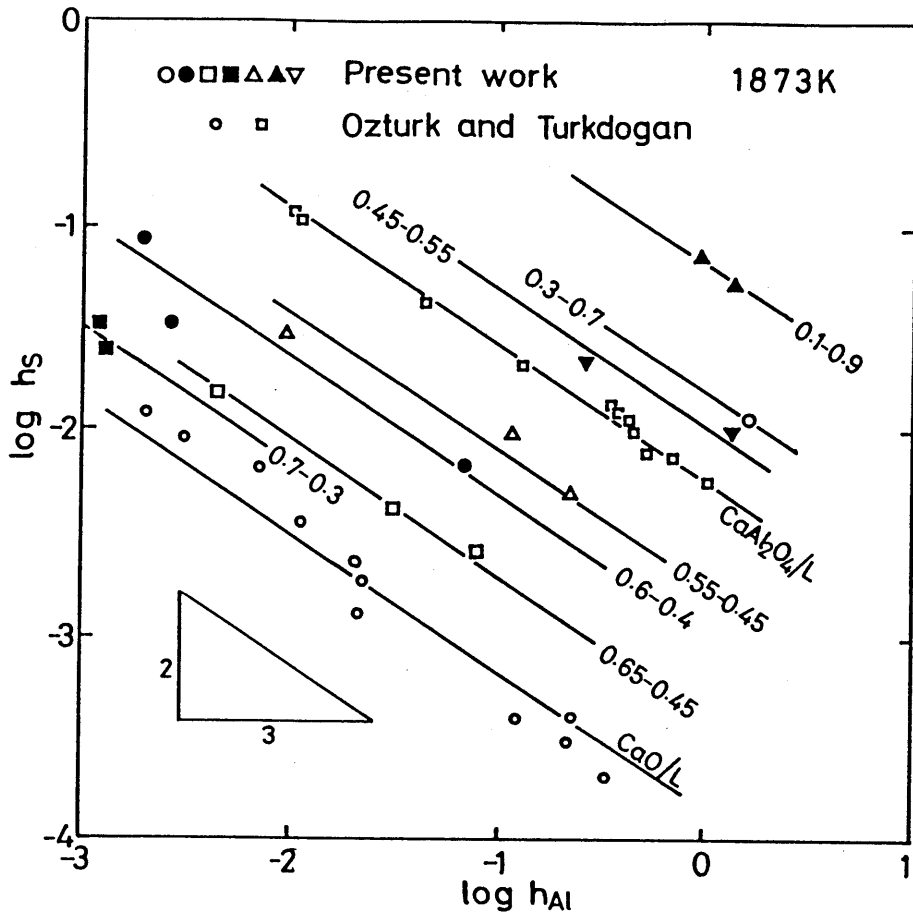


Fig.4 Relationship between the activities of sulfur and aluminum in molten iron alloy at 1873K.

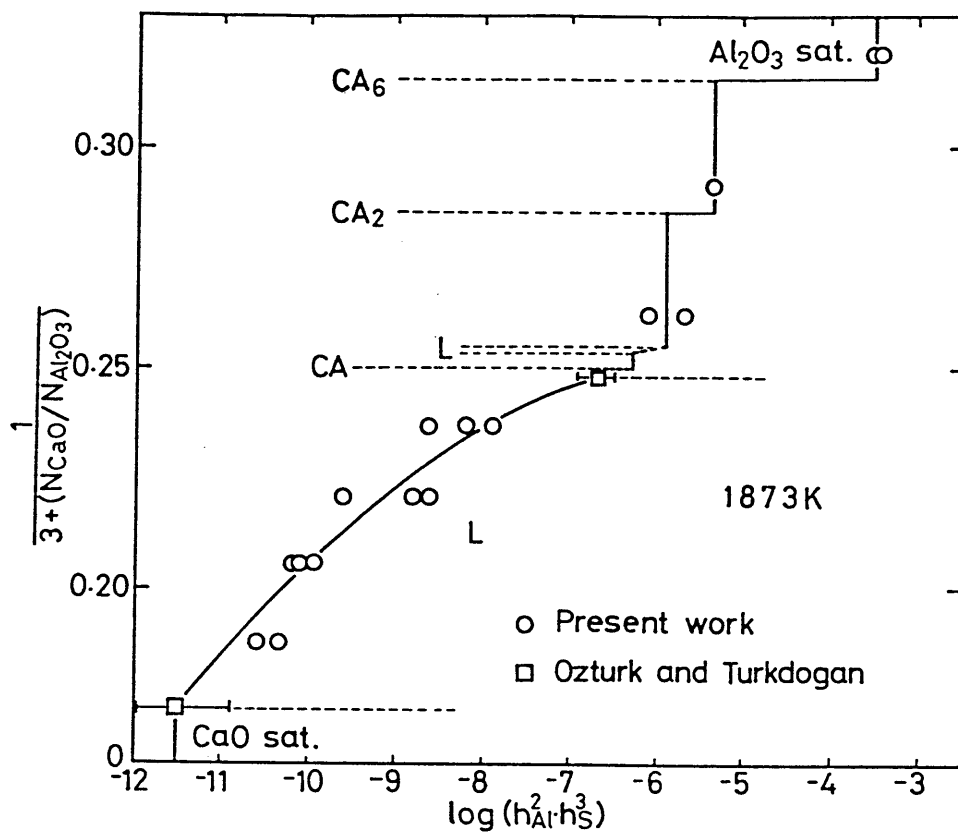


Fig.5 Integration plot for deriving the activity of CaO.

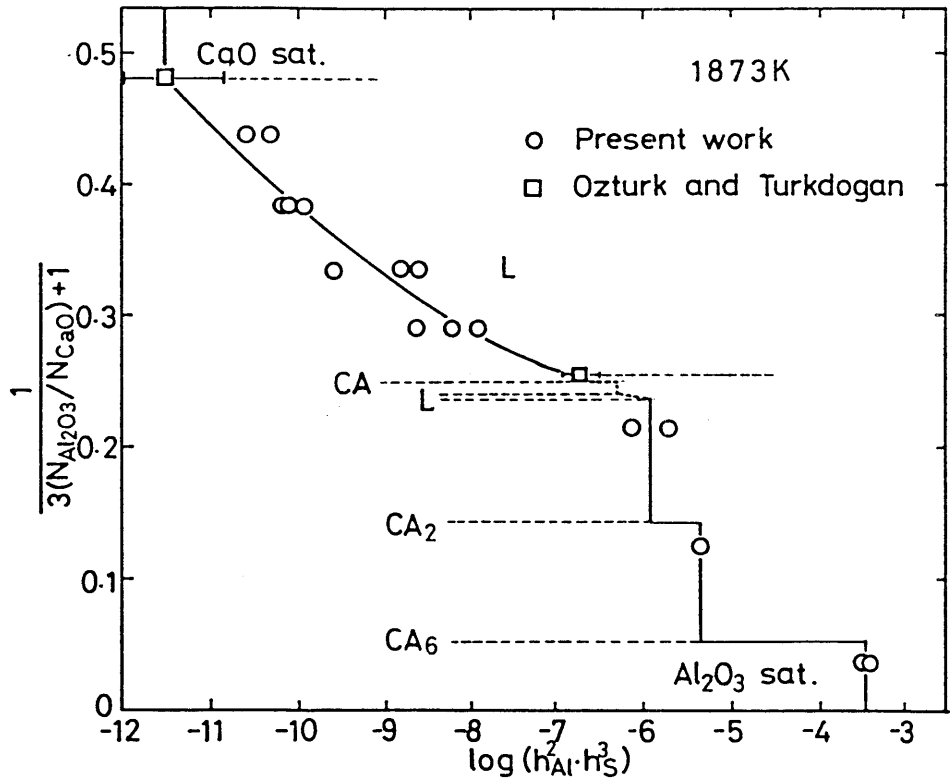


Fig.6 Integration plot for deriving the activity of Al₂O₃.

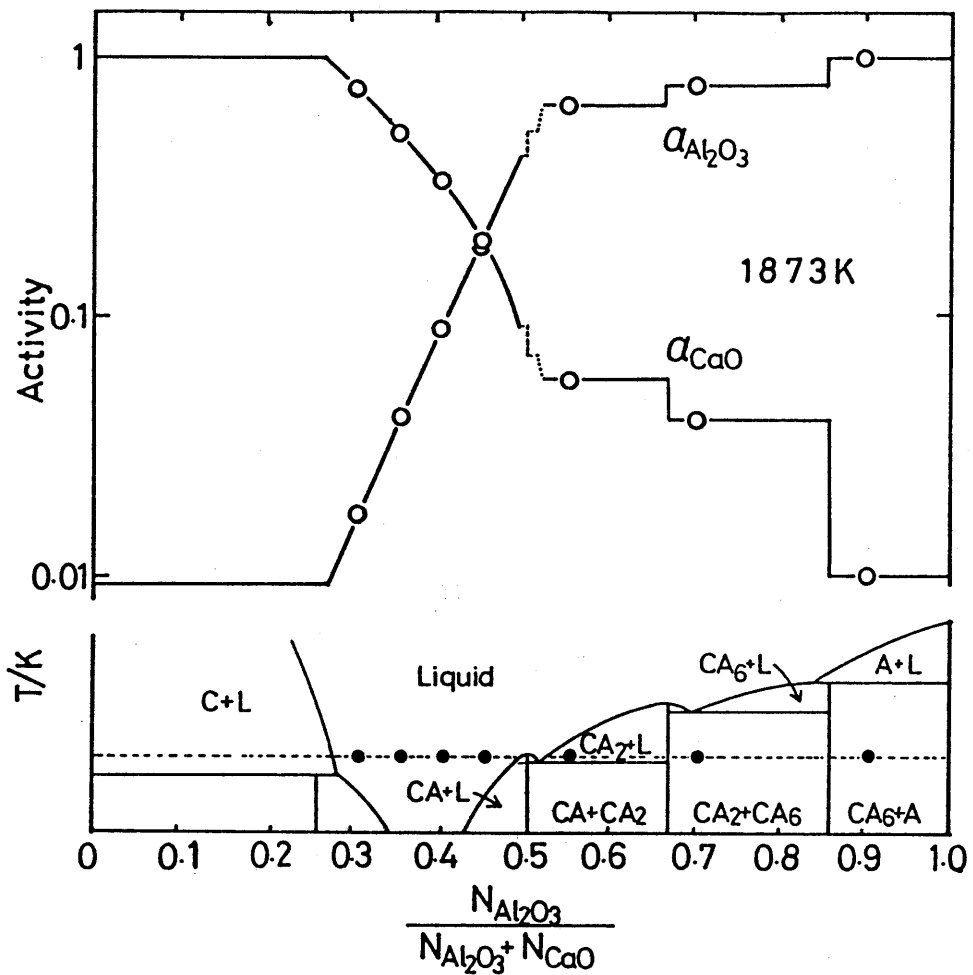


Fig..7 Activities of CaO and Al_2O_3 in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - CaSSat. system at 1873K.

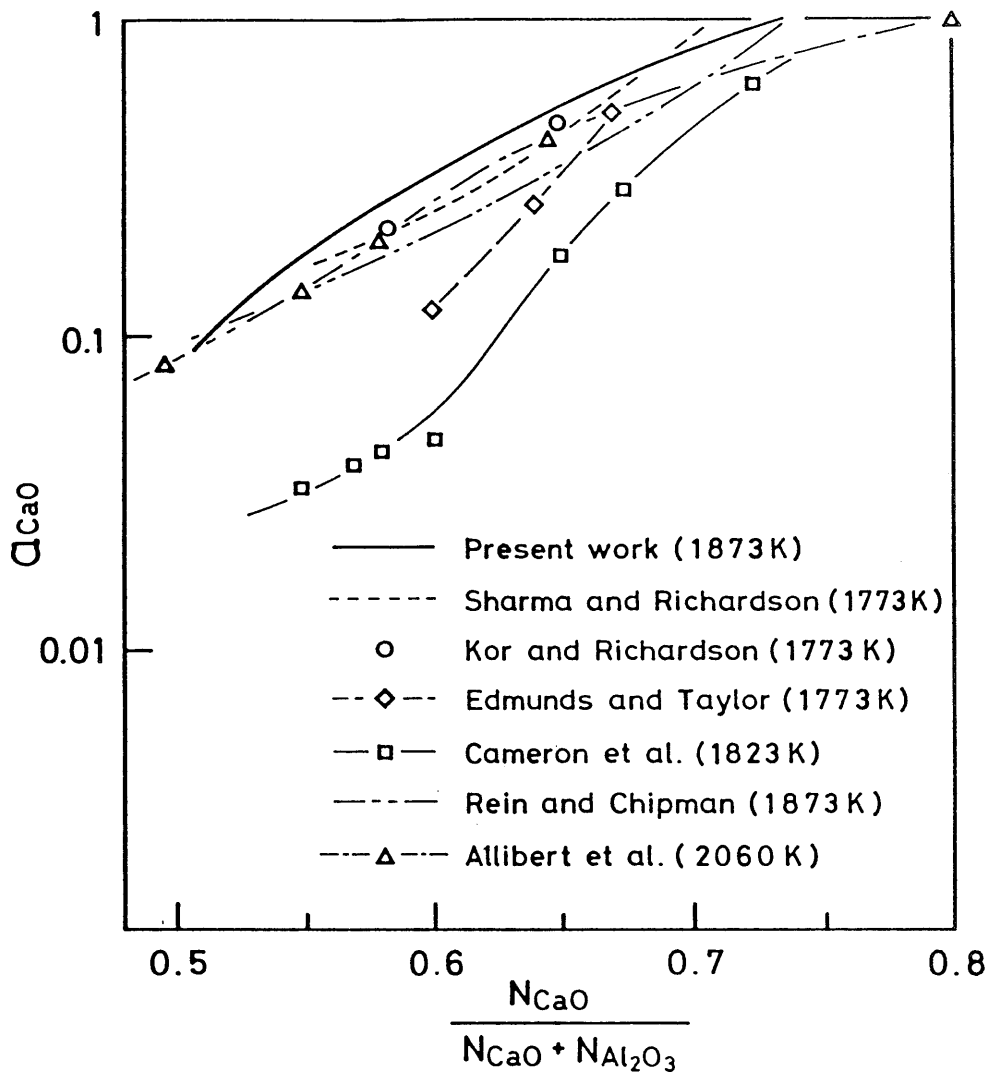


Fig.8 Comparison of activity of CaO in the CaO-Al₂O₃ system.

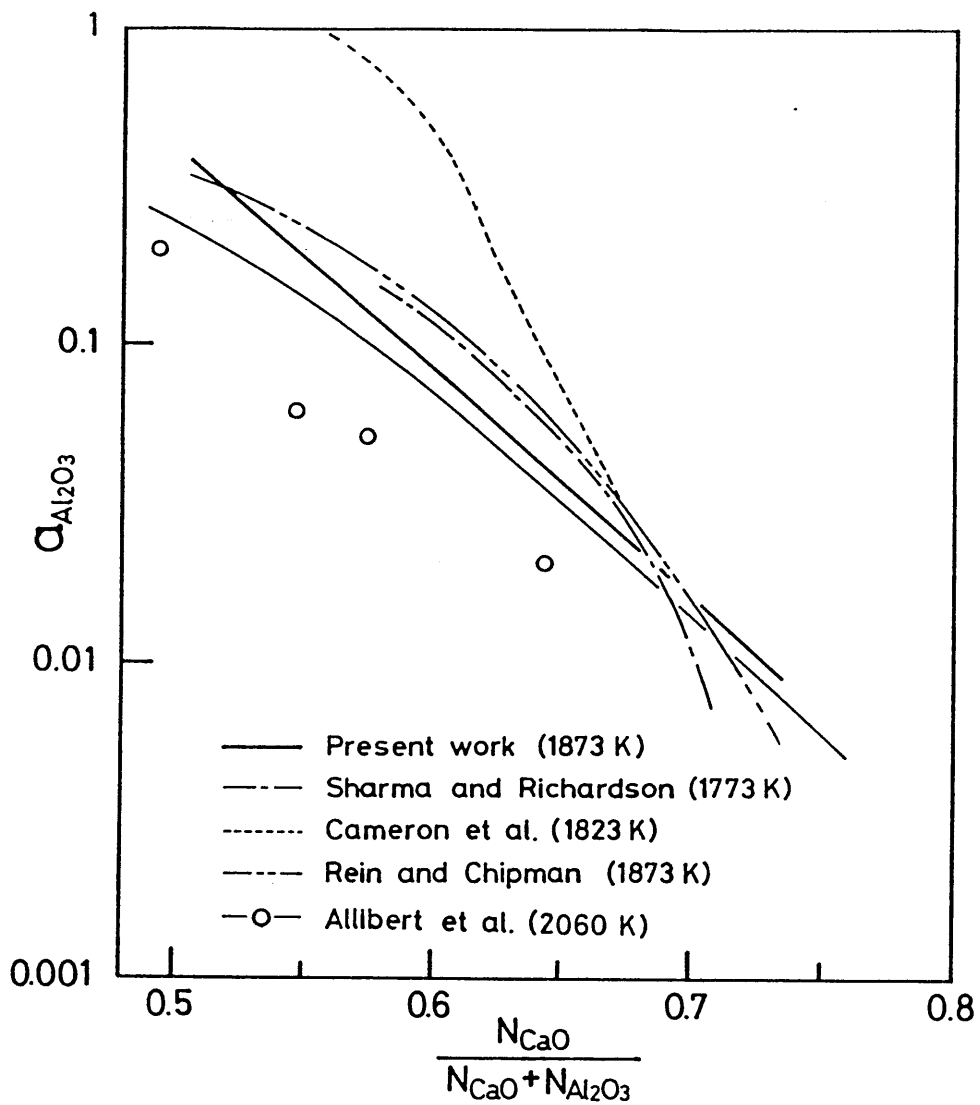


Fig.9 Comparison of activity of Al₂O₃ in the CaO-Al₂O₃ system.

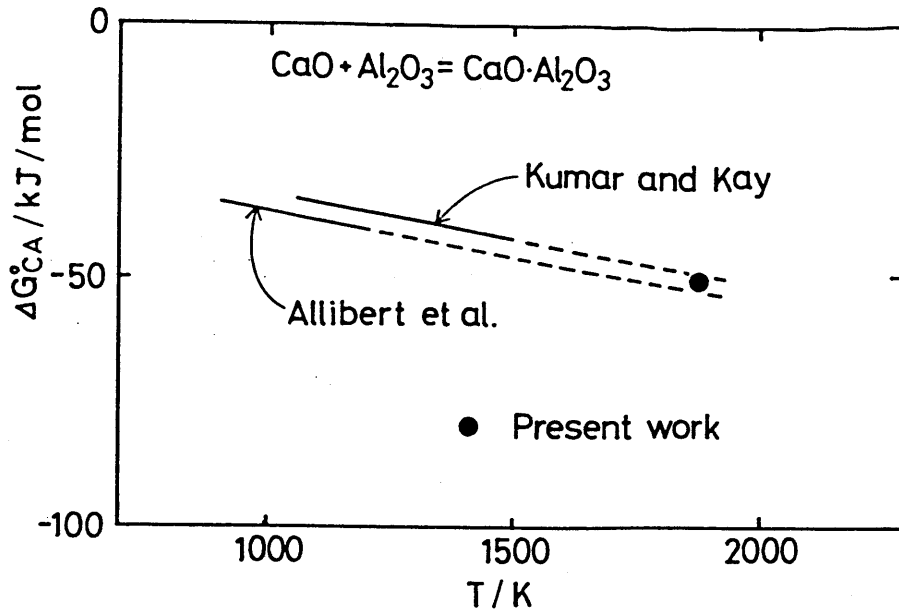


Fig.10 The free energy of formation of CaO·Al₂O₃ (CA) from CaO and Al₂O₃.

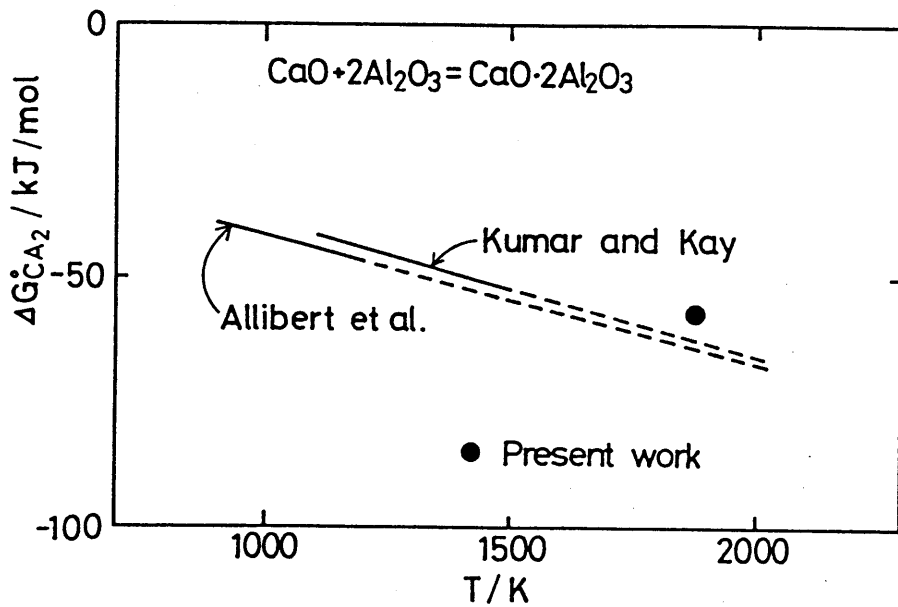


Fig.11 The free energy of formation of CaO·2Al₂O₃ (CA₂) from CaO and Al₂O₃.

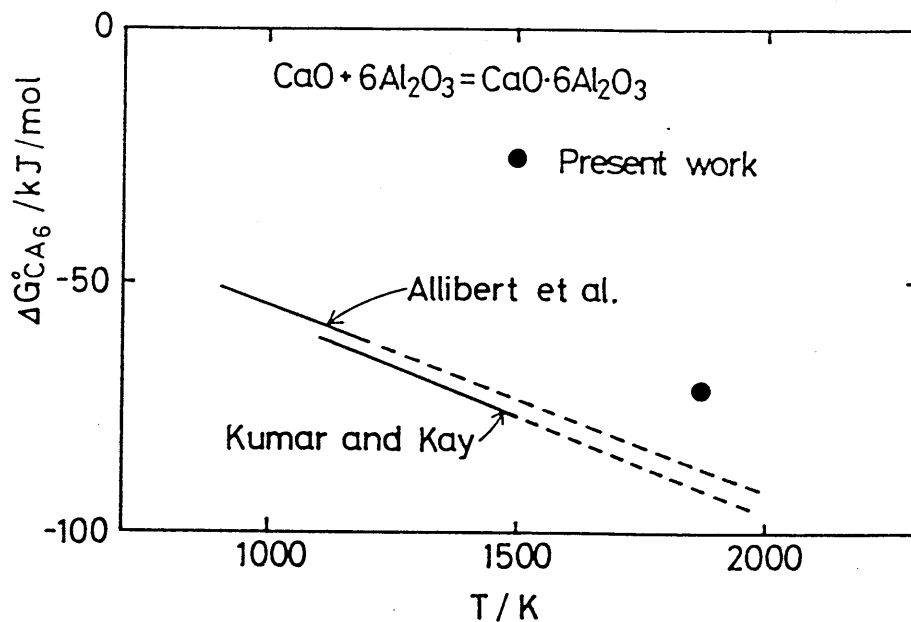


Fig.12 The free energy of formation of $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA6) from CaO and Al_2O_3 .

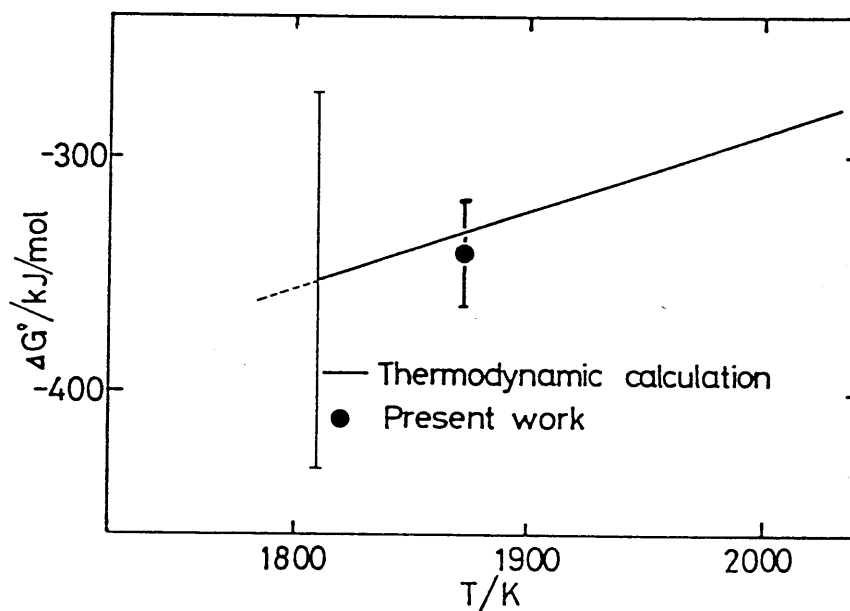


Fig.13 The free energy of the reaction: $3\text{CaO}(\text{s}) + 2\text{Al} + 3\text{S} = 3\text{CaS}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.