

Al₂O₃ と平衡する Al と O の関係は なぜ極小値を持つのか

一 瀬 英 爾*

On the Minimum Appears on the Al-O-Al₂O₃ Equilibrium Concentration Curve

Eiji ICHISE

1. は じ め に

溶鋼の脱酸処理においては、脱酸剤の所要量の計算や、鋼材の品質に関連して、脱酸処理後に脱酸生成物と平衡して溶鋼中に残留する脱酸剤及び酸素の濃度を知ることが必要となる。従って、溶鋼中の脱酸反応に関して、脱酸生成物と平衡する溶鋼中の酸素濃度と脱酸元素濃度の関係を知る必要が生じる。BOF Steelmaking¹⁾などの教科書に脱酸平衡濃度曲線図が掲載されているが、これらの図では濃度を両対数軸上に取っているので平衡濃度関係は右下がりの直線ないし曲線となっている。これらの曲線は一般に上に凹の傾向を示し、甚だしい場合は曲線に極小点が現れ、脱酸元素濃度の増加と共に酸素濃度が上昇する現象がみられる。Al²⁾、Ti²⁾、V³⁾ に対する脱酸平衡濃度曲線の測定例を図1に示す。

脱酸元素 M と酸素との反応を

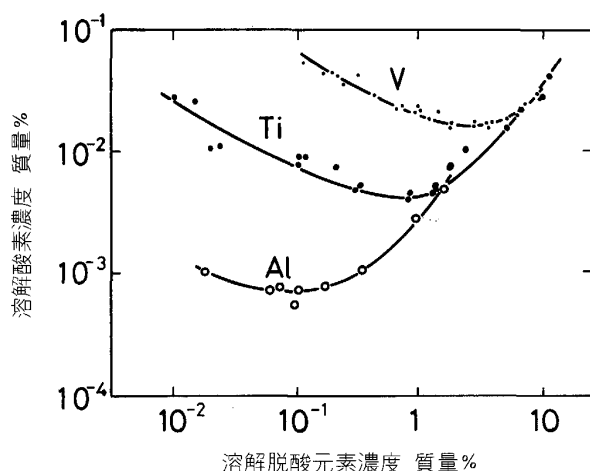


図1 溶鋼中の Al²⁾、Ti²⁾、V³⁾ による脱酸平衡濃度曲線 (1873 K)

$MO = M + O$ (1)
とすると、脱酸平衡は平衡定数 K を用いて脱酸生成物 MO が純粋な場合

$K = a_M a_O$ (2)
あるいは

$a_O = K / a_M$ (3)
で表される。すなわち、 a_O は a_M の増加に反比例して減少する。溶鋼中に溶解している脱酸元素 M および酸素の活量 a_M 、 a_O は Henry 基準の 1% を標準状態に取ると、おのおのの活量係数 f_M 、 f_O およびおのおのの濃度 (質量百分率) $[\%M]$ 、 $[\%O]$ を用いて次式のように表される。

$a_M = f_M [\%M]$ (4)

$a_O = f_O [\%O]$ (5)

従って、平衡関係を濃度で表すと

$K = f_M f_O [\%M][\%O]$ (6)
あるいは

$\log [\%O] = \log \{K / f_M f_O [\%M]\}$ (7)

となる。活量係数 f_M や f_O が一定値を示す場合、酸素濃度は脱酸元素濃度に反比例して減少し、 $\log [\%M]$ と $\log [\%O]$ の関係は右下がりの直線となる。しかし、 f_M や f_O は一般に温度と溶鋼組成の関数であり、積 $f_M f_O$ の値が $[\%M]$ の増加と共に減少すると (7) 式は右下がりの、上に凹の曲線となり、さらに積の値が極端に減少し、 $[\%M]$ の増加にもかかわらず (7) 式の $\{ \}$ 内の分母の値が減少するような場合は $[\%O]$ が増加することになる。

f_M や f_O の組成依存性が脱酸元素と酸素の平衡濃度関係にどのような影響を与えるかをもう少し詳しく検討してみよう。

2. 脱酸元素の活量係数のみ減少する場合

溶鋼中の M の活量係数 f_M が $[\%M]$ の増加と共に

平成2年4月17日受付 (Received Apr. 17, 1990) (依頼解説)

* 京都大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

Key words : minimum on deoxidation curve ; precipitation equilibria ; interaction between solutes ; interaction parameter.

減少する場合を考えよう. f_O は M の影響を受けないものとすれば

$$K/f_O = \text{一定} = C \cdots \cdots (8)$$

とにおいて,

$$[\%O] = C/f_M [\%M] \cdots \cdots (9)$$

f_M の減少が $[\%M]$ の増加を上回るようだと (9) 式の分母は $[\%M]$ の増加と共に減少し, $[\%O]$ は $[\%M]$ の増加にもかかわらず増加することになる. しかしこのようなことは実際に可能であろうか. (9) 式の分母 $f_M [\%M]$ が $[\%M]$ の増加と共に減少するということは, $f_M [\%M] = a_M$ であるから M の活量が $[\%M]$ の増加と共に減少しはじめることを意味する. 熱力学的にはこのような事態は均一溶液内では起こり得ず, 必ず二相分離が起こるか, あるいは f_M の組成依存性が $[\%M]$ の増加と共に変化して活量は単調に増加するかである.

かりに, 希薄溶液での活量係数の組成依存が一次の相互作用助係数によって表されるものとする, 活量は

$$\log a_M = e_M^M [\%M] + \log [\%M] \cdots \cdots (10)$$

で表されるから, a_M の極大点は

$$d(\log a_M)/d[\%M] = e_M^M + 1/2.303 [\%M] = 0 \cdots \cdots (11)$$

$$[\%M] = -1/2.303 e_M^M \cdots \cdots (12)$$

で与えられる. すなわち $e_M^M < -1/230.3$ であれば, 数学的には $0 < [\%M] < 100$ の間にかならず a_M の増加が止まるところがあり, それ以上の濃度では a_M は減少し始める. この場合 2 元系溶体は 2 相分離を示す. あるいは, $[\%M]$ が大きくなると a_M の組成依存性が (10) 式に示す形から乖離し始め, 希薄溶液とは異なった挙動を示すようになり, その結果, a_M は $[\%M]$ に対して単調に増加し続ける. 従って, $[\%M]$ の増加に伴う f_M の減少だけでは均一溶液内での $[\%O]$ の増大という現象は起こらないことが明らかである.

3. 脱酸素および酸素の活量係数積が脱酸素濃度の増加によって減少する場合

次に, f_M, f_O がともに $[\%M]$ の関数である場合を考えよう. (7) 式を $[\%M]$ で微分すれば,

$$d(\log [\%O])/d[\%M] = -d \{ \log (f_M f_O) \} / d[\%M] - 1/2.303 [\%M] \cdots \cdots (13)$$

$[\%O]$ の極小点は次式で与えられる $[\%M]$ に現れる.

$$-d \{ \log (f_M f_O) \} / d[\%M] = 1/2.303 [\%M] \cdots \cdots (14)$$

$[\%M]$ が 0~100 の間で $[\%O]$ が減少から増加へ変わるためには, 少なくとも

$$d \{ \log (f_M f_O) \} / d[\%M] < -1/230.3 \cdots \cdots (15)$$

でなければならない.

かりに活量係数の組成依存性が一次の相互作用助係数で表されるとすると,

$$\log f_M = e_M^M [\%M] + e_M^O [\%O] \cdots \cdots (16)$$

$$\log f_O = e_O^O [\%O] + e_O^M [\%M] \cdots \cdots (17)$$

極小点では $d[\%O]/d[\%M] = 0$ であることに注意して, (16) 式, (17) 式を (14) 式に代入すると, 極小点は次式で与えられる.

$$[\%M] = -1/2.303 (e_M^M + e_O^M) \cdots \cdots (18)$$

極小点の現れる $[\%M]$ は二つの相互作用助係数 e_M^M, e_O^M に依存する. この両者の和が負に大きいほど, 極小点は低濃度側に現れる.

$[\%O]$ が $[\%M]$ に対して極小値を持つ条件は

$$e_M^M + e_O^M < -1/230.3 \cdots \cdots (19)$$

である. しかし, (19) 式が成立しても, (18) 式で得られる $[\%M]$ の値が (16), (17) 式の成立濃度範囲を超えていれば極小現象は必ずしも起こらない.

なお, 濃度を原子分率 x_O, x_M で表す場合, 活量係数 γ が相互作用母係数 ε を用いて

$$\ln \gamma_M = \ln \gamma_M^0 + \varepsilon_M^M x_M + \varepsilon_M^O x_O \cdots \cdots (20)$$

$$\ln \gamma_O = \ln \gamma_O^0 + \varepsilon_O^M x_M + \varepsilon_O^O x_O \cdots \cdots (21)$$

で表される希薄溶液では (18), (19) 式は

$$x_M = -1/(\varepsilon_M^M + \varepsilon_O^M) \cdots \cdots (22)$$

$$\varepsilon_M^M + \varepsilon_O^M < -1 \cdots \cdots (23)$$

となる.

また, 酸化物が分子式 M_xO_y で表されるときは (18), (19) 式は

$$[\%M] = -1/2.303 (x e_M^M + y e_O^M) \cdots \cdots (24)$$

$$x e_M^M + y e_O^M < -1/230.3 \cdots \cdots (25)$$

となる.

極小点の位置は, e_M^M, e_O^M の値ばかりではなく, 析出する酸化物の化学量論係数にも依存する.

図 1 に示した Al, Ti, V に対する相互作用助係数の値⁴⁾ を後出の表 1 に示した. 参考までにこれらの値を使って各脱酸平衡濃度曲線の極小点を (24) 式により計算すると

$$[\%Al] = 0.13 \quad [\%Ti] = 0.2 \quad [\%V] = 1.2$$

となる. 相互作用助係数の測定精度や濃度範囲を考慮すれば, 図 1 に示された極小点とこれらの計算値はよい一致を示しているといえよう.

4. 活量係数積が酸素濃度の増加によって減少する場合

ここまでは, 酸化物と平衡する溶鋼中で, 脱酸素濃度の増加によって引き起こされる酸素濃度の増加現象について述べたが, 同様のことが酸素濃度の増加によって, 脱酸素濃度の減少曲線上にも生じる可能性が当然考えられる. すなわち脱酸平衡濃度曲線の両端は濃度軸に漸近せずに内側に反転することがある. しかし, 溶鋼中においては酸素濃度が増加すると酸化鉄が析出するため, 酸素濃度をそれ以上高くすることはできず, 溶鋼中では酸素濃度の増加に伴う脱酸素濃度の増加現象は現在までのところ知られていない. このような現象が顕著に

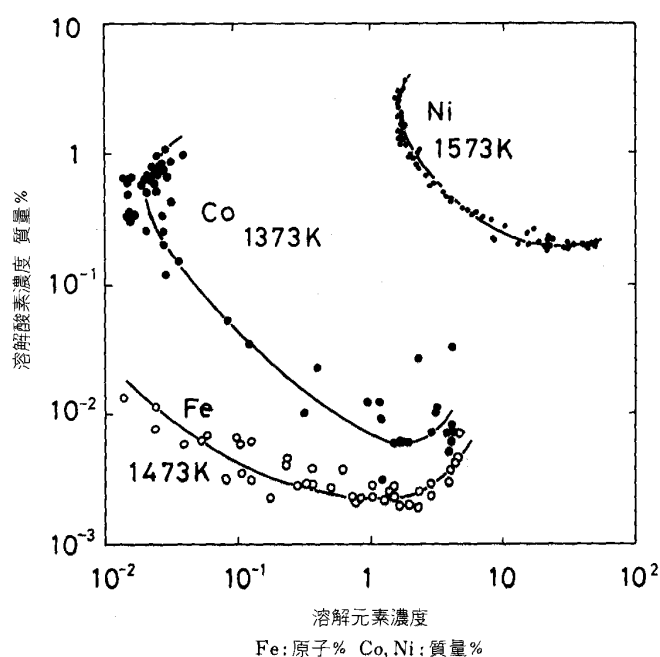


図2 溶鉄中の Fe⁵⁾, Co⁶⁾, Ni⁷⁾ とその酸化物の平衡濃度曲線

現れている例として、溶鉄中の Fe⁵⁾, Co⁶⁾ および Ni⁷⁾ とそれらの酸化物との平衡濃度曲線の測定例を図2に示す。

5. 極小点の現れる系について

図1から明らかなように、平衡濃度曲線の極小点の脱酸素元素濃度は V, Ti, Al の順に小さくなっている。すなわち、酸素及び脱酸素元素の活量係数に対する脱酸素元素の影響の度合いがこの順に強くなっていることを示している。溶鉄中の酸素原子および脱酸素元素 M 原子に着目するとき、これらの原子の周辺の溶媒中の M の濃度が高くなるにつれてこれらの原子が安定化する、すなわち活量係数が低下する現象は、非常に単純化した仮定のもとではあるが、つぎの各 Mixing energy $W^8)$ が負に大きいと考えることによって説明される。

酸素の活量係数に対しては、 W は、置換型溶体と侵入型溶体とでは多少異なるが、

$$W = U_{MO} + U_{FeFe} - U_{FeM} - U_{FeO} \quad \dots\dots\dots(26)$$

で、また、M の活量係数に対しては、 W は

$$W = U_{MM} + U_{FeFe} - 2U_{FeM} \quad \dots\dots\dots(27)$$

で定義される。ここで U_{ij} は溶鉄中における i-j 原子対の結合エネルギーで、この値が負に大きいほど結合は安定となる。これらの結合エネルギーの評価は相互作用助係数の実測値から行われているに過ぎない。ここでは異なった M による活量係数低下の程度を比較するため、 W の代わりに各 M について次の酸化反応の標準エンタルピー変化を用いる。

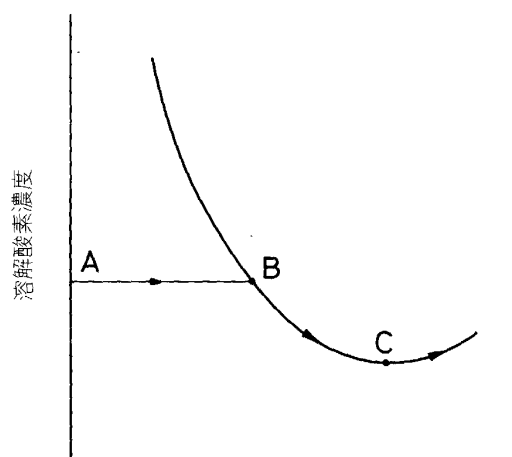


表1 各種元素の溶鉄中での酸化物生成エンタルピーと相互作用助係数

元素M	Al	Ti	V		Si	Cr	
酸化物 M_xO_y	Al ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	VO ₂	SiO ₂	"Cr ₂ O ₃ "	CrO ₂
ΔH (kJ) *	-1 205	-1 027	-817	-454	-595	-820	-369
e_M^{M*2}	0.043	0.042	0.0309		0.103	-0.0003	
e_O^{M*2}	-1.17	-1.12	-0.14		-0.066	-0.055	

* 反応(28)の標準エンタルピー変化。Metallurgical Thermochemistry⁹⁾ および Steelmaking Data Sourcebook⁴⁾ 所載のデータより計算

*2 Steelmaking Data Sourcebook⁴⁾



溶解脱酸素元素濃度

図3 脱酸経過

ここで、 M, O は M, O が溶鉄中の溶質元素であることを示す。各酸化物の標準生成エンタルピー変化を用いないのは W 中には、 $-U_{FeM}$, $-U_{FeO}$ すなわち M, O を鉄から切り離すエネルギーが含まれていることを考慮したからである。表1にいくつかの元素について式(28)のエンタルピー変化を示した。二三酸化物のエンタルピーの比較では Al, Ti, V の順に活量係数低下の程度は小さくなり、各脱酸素元素の平衡濃度曲線上の極小点の位置はこの傾向に一致している。しかし、Cr は V と同程度の相互作用を示すと考えられるが、文献1) に見られる脱酸素平衡濃度曲線図では、極小点の位置はより高濃度側にある。また一二酸化物のエンタルピーを比較すれば、Si は V よりも低濃度側に極小点を持たねばならないが、この濃度範囲で極小点を持つようには見えない。現在までのところ、溶質間の相互作用エネルギーの厳密な評価は困難であるが、大まかに言えば、安定な酸化物をつくる元素ほど酸素の活量係数を低下させる力が強く、平衡濃度曲線上で低濃度側に極小点が見れる傾向にあるということができよう。なお表1には参考のために相互作用助係数の値を示した。 e_O^M の値もほぼエンタルピー値の順になっていることが分かる。

このように、脱酸素平衡濃度曲線に極小点の現れる系で脱酸素元素を加えていくとどのようなことが起こるのであ

うか。図 3 において、酸素濃度 A の溶鋼に脱酸元素を添加すると、溶鋼組成は点 A から右へ水平に進み、脱酸曲線上の点 B に至って酸化物が析出する。脱酸元素を加え続けると酸化物の析出によって溶鋼中の酸素濃度は低下する。析出した酸化物は溶鋼中に懸濁して、あるいは溶鋼表面に浮上して溶鋼と共存しているので、溶鋼組成は平衡濃度曲線に沿って点 C に向かう。点 C を超えて脱酸元素を加え続けると、脱酸元素濃度の増大によって活量係数積が著しく低下し、溶鋼と酸化物との平衡を保つため析出物の分解による酸素濃度の上昇が始まる。このような平衡系を利用して溶鋼の脱酸を行う場合は、酸素濃度は C 点以下に下がることなく、また溶鋼中の脱酸元素の残留濃度が極小点を超えないようにしなければならない。

また、このような現象を利用して相互作用母係数を決定する試みがなされている¹⁰⁾。すなわち平衡濃度曲線に極小が現れた場合、 ε_M^M か ε_O^M あるいは e_M^M か e_O^M のどちらかの値が分かっているならば(18)式や(22)式を利用して極小点の濃度から ε_O^M か ε_M^M あるいは e_O^M か e_M^M の値を求めることができる。この方法は平

衡濃度曲線に極小が現れたからといってただちに採用できるのではなく、活量係数を一次の相互作用母係数や相互作用助係数で表すことのできる濃度範囲内に極小点がある場合にのみ採用可能である。

文 献

- 1) BOF Steelmaking, 2 (1975) [AIME]
- 2) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 3403
- 3) D. A. R. KAY and A. KONTOPOULOS: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, ISI. (1971), p. 178
- 4) Steelmaking Data Sourcebook, revised ed. by JSPS. 19th Committee (1988) [Gordon and Breach Science Publishers]
- 5) A. D. KULKARNI: Metall. Trans., 4 (1973), p. 1713
- 6) U. KUXMANN and K. GEISLER: Erzmetall, 30 (1977), p. 317
- 7) U. KUXMANN and H. HEINIG: Erzmetall, 39 (1986), p. 168
- 8) R. W. FOWLER and E. A. GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics (1956) [The Univ. Press, Cambridge]
- 9) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry 5th ed. (1979) [Pergamon Press, Oxford]
- 10) Z. BUZEK: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, ISI. (1971), p. 173