α -Al₂O₃(s)と平衡する Fe-Al-O 系液体の 熱力学の会合溶液モデルによる解析*

和 才 京 子** 向 井 楠 宏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 11 (1988), pp. 1088-1097

Thermodynamic Analysis of Fe-Al-O Liquid Alloy Equilibrated with α -Al₂O₃(s) by an Associated Solution Model

Kyoko Wasai** and Kusuhiro Mukai**

Thermodynamic properties of Fe-Al-O liquid alloy in equilibrium with α -Al₂O₃(s) were analysed by an associated solution model assuming the associated compounds, Fe₃Al(a), FeAl(a), FeAl₃(a), FeO(a), FeO·Al₂O₃(a), Al₂O₃(a) and Al₂O(a). The results obtained are as follows.

(1) The calculated equilibrium curve (E.C.), that is, the relation between log [%O] and log [%Al] of the liquid alloy at 1873~2183 K, has a minimum value of [%O] at [%Al]=0.5~0.8 and a minimum value of [%Al] at [%O]=0.007~0.045. This E.C. describes well the experimental data obtained by various investigators. The shape of E.C. characterized by the minimums is caused by the concentration changes of the associated compounds.

(2) Calculated [%Al] of the liquid alloy equilibrated with both Al₂O₃(s) and FeO·Al₂O₃(s) is by 1000 times larger than the activity, a_{Al}^* , at 1873 K.

(3) Contents of insoluble Aluminum (*insol Al*) in the liquid alloy were calculated by the assumption that they consisted of solidified associated compounds, FeO·Al₂O₃(s), Al₂O₃(s) and Al₂O(s) which were insoluble in acid. The calculated and observed *insol Al* contents agreed well each other.

(4) Calculated relationships of log f_O vs. [%Al] and log f_{Al} vs. [%O] on E.C. are not linear. The discrepancies of the reported values of e_O^{Al} , e_{Al}^O and deoxidation constant K' between various investigators are attributed to the treatments assuming that these relations are linear.

(Received February 22, 1988)

Keywords: associated solution model, iron-aluminum-oxygen liquid, thermodynamics, deoxidation, hercynite, alumina, insoluble aluminum, interaction parameter, theoretical analyses

I. 緒 言

Alは鋼の脱酸剤として広く用いられており、脱酸生成物である α -Al₂O₃(s)(以後 α を略す)と平衡するFe-Al-O系液体の種々の熱力学的挙動の解明は、実用上の重要な問題である。本系については既に学振⁽¹⁾によって慎重な検討が行われ、Rohdeら⁽²⁾の測定値を基本とする推奨値が決定されている。しかしこの方面の従来の研究を詳しく検討してみると、以下のように多くの問題点が残されている。

① これまでに報告されている脱酸定数 $K' (= a_{Al}^* a_{O}^*)^{\dagger}$ の値は、1873 Kの値をもとにして、次の2つのグ

ループに分けられる^{††}。

(1) K' が $10^{-10} \sim 10^{-9}$ 程度の値をとるもの⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。

(2) K' が $10^{-14} \sim 10^{-13}$ 程度の値をとるもの⁽²⁾⁽⁷⁾⁻⁽¹⁵⁾。

(1)は実操業で得られる値に近いが、O₂(または空気)が混入する条件で測定していると言われ⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾、Al₂O₃(s)と平衡する値とはみなされていない。(2)の測定値の多くは雰囲気、平衡到達時間などを注意深く検討した条件下で測定されており、Al₂O₃(s)の標準生成自由エネルギー⁽¹⁷⁾などから求めた K' の熱力学的計算値(1873 Kで 1.27×10^{-14} ; 本研究において計算。後述式(21)参照)に近く、Al₂O₃(s)

** 九州工業大学工学部物質工学科(Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

* 1984年10月, 1986年4月日本金属学会広島, 東京大会に発表

† 本報告中の記号の説明を文末に一括して示す。

†† グループ(2)の一部⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾と(1)の殆ど⁽³⁾⁻⁽⁶⁾においては、 K' を近似的に $[\% Al]^2 [\% O]^3$ として見積っている。(2)の K' の一部は⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹¹⁾高温の測定値から1873 Kへ外挿した値である。Büzökら⁽⁶⁾の測定値は2073 Kのものしかないため $[\% Al]^2 [\% O]^3$ の値から判断して(1)に分類した。

と真に平衡する値と考えられる。学振の推奨値⁽¹⁾に採用された Rohde ら⁽²⁾の値も(2)に分類される。しかし 1873 K 以上のものも含めたこの K' も、各測定者間で十分な一致が得られていない。

② ①の(2)で報告された相互作用係数 e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} の値は測定者により大きく異なる ($e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -1 \sim -12$; 1873 K)。

③ 学振の e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} の推奨値⁽¹⁾は 1873 K でそれぞれ -1.17 , -1.98 であり、②の実測値のなかでは上限に近い。この e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} と、学振の推奨値 K' , $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$, e_{O}^{O} を用いて次式(1), (2)から計算した、1873 K での $\log [\% \text{Al}]$ と $\log [\% \text{O}]$ の関係(以後 E.C. (Equilibrium Curve) と称する)を、Fig.1 に示す。

$$\log f_{\text{Al}} = e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{O}] + e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] \quad (1)$$

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{Al}] \quad (2)$$

Fig.1 には e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} が絶対値で最も大きい Gokcen ら⁽⁸⁾の値を用い、 e_{O}^{O} , $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0$ として計算した E.C. も示したが、両者共、実測結果を十分に表わしているとは言い難い。

④ Kim と McLean⁽¹⁸⁾は、1700~1823 K において 50 K おきに、Fe-Al-O 系液体が $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ と同時に平衡する点(共存点)の $[\% \text{O}]$ を測定した。Novokhatskiy と Belov⁽¹⁹⁾も、同じ温度で共存点の $[\% \text{Al}]$, $[\% \text{O}]$ 両濃度を実測した。同一温度では両者の $[\% \text{O}]$ の値はほぼ一致する。しかし Kim ら⁽¹⁸⁾による $[\% \text{O}]$ と K' の値から、 $[\% \text{O}] = a_{\text{O},\%}^{\circ}$, $[\% \text{Al}] = a_{\text{Al},\%}^{\circ}$ として求めた $[\% \text{Al}]$ (1873

K で約 1×10^{-5})は、Novokhatskiy ら⁽¹⁹⁾の $[\% \text{Al}]$ の値(1873 K で 6.5×10^{-3})よりも 2 桁以上小さい。

⑤ Al を含む酸不溶解物(酸不溶解 Al (Insol Al))が Fe-Al-O 系液体の急冷試料中に必ず存在し、未分離の脱酸生成物あるいは凝固時の生成物などと様々に解釈されている。

⑥ Fig.1 に、①の(2)に分類される 1853~2139 K の実測値を、Fig.2(a)に、d'Entremont ら⁽¹⁵⁾の実測値を示す。それらに以下の不一致が見られる。

(1) $[\% \text{Al}] > 0.1$ で観察される $[\% \text{O}]$ の極小値 ($[\% \text{O}]_{\text{mini}}$) の位置、およびそれより高 Al 濃度での $[\% \text{O}]$ の増加挙動はそれぞれ異なる。

(2) $[\% \text{Al}] < 0.003$ での Schenck ら⁽⁷⁾の値(1873 K)は、Janke と Fischer⁽¹⁴⁾, Rohde ら⁽²⁾の値より高 $[\% \text{O}]$ 側にあり、 $K' (= [\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3 = 3.3 \times 10^{-12})$ も約 2 桁大きい。

(3) d'Entremont ら⁽¹⁵⁾のものは他の値⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾と比べ $[\% \text{O}]$ が低い。

以上①~⑥には本系の熱力学にとり、むしろ本質的と考えられる事項が多い。本研究では、会合溶液モデル⁽²⁰⁾により上記事項の解釈を試みた結果、E.C. の挙動を会合体の濃度変化で説明できただけでなく、上記の問題点の殆どすべてを矛盾なく説明できる結果が得られたのでここに報告する。

Fig.1 Relations between $\log [\% \text{O}]$ and $\log [\% \text{Al}]$ obtained experimentally by various investigators and their regression curves (solid lines).

-----; E.C. at 1873 K calculated from the recommended values of e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} , e_{O}^{O} , $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ and $K^{(1)}$.
 - · - · -; E.C. at 1873 K calculated from the values of e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} and K' reported by Gokcen et al.⁽⁸⁾.

·····; $a_{\text{O},\%}^{\circ}$ calculated approximately from eqs.(14), (20), (29) and (30).

Fig.2 (a) Relations between $\log[\%O]$ and $\log[\%Al]$ determined by d'Entremont *et al.*⁽¹⁵⁾
(b) Relations between logarithm of corrected $[\%O]$ and $[\%Al]$.

II. 原 理

Fe-Al-O 系液体が以下の会合体, $Fe_pAl_qO_r$ (p, q, r は整数), 単原子 Fe_1, Al_1, O_1 から構成されると仮定する.

(1) Fe-Al2 元系液体中の会合体; Fe_3Al (a), $FeAl$ (a), $FeAl_3$ (a).

(2) Fe-O 2 元系液体における O 希薄濃度域での会合体; FeO (a).

(3) Fe-Al-O 3 元系液体中の会合体で (1), (2) 以外のもの; $FeO \cdot Al_2O_3$ (a), Al_2O_3 (a), Al_2O (a).

上記の会合体は Fe-Al, Fe-O, Al-O, Fe-Al-O 系状態図中の化合物を基本に選んだ.

単原子, 会合体成分のモル分率濃度を x_i , 金属組成を X_{Al} , X_O で表すと次式が成立する.

$$x_{Fe_1} + x_{Al_1} + \sum_i x_{Fe_pAl_qO_r} = 1 \quad (3)$$

$$X_{Al} = (x_{Al_1} + \sum_i q x_{Fe_pAl_qO_r}) / (1 + \sum_i (p + q + r - 1) \cdot x_{Fe_pAl_qO_r}) \quad (4)$$

$$X_O = \sum_i r x_{Fe_pAl_qO_r} / (1 + \sum_i (p + q + r - 1) x_{Fe_pAl_qO_r}) \quad (5)$$

上式において Al_2O_3 (a) は Al_2O_3 (s) と平衡状態にあるので, $x_{Al_2O_3}$ は飽和濃度に等しく一定であり, x_{O_1} は Appendix より無視した. Fe-Al 系液体は理想会合溶液と仮定すれば⁽²¹⁾⁽²²⁾ 次式が得られる.

$$x_{Fe_1} = a_{Fe_1} = a_{Fe}, \quad x_{Al_1} = a_{Al_1} = a_{Al} \quad (6)$$

$$x_{Fe_pAl_q} = a_{Fe_pAl_q} = k_{Fe_pAl_q}^p a_{Fe}^p a_{Al}^q \quad (7)$$

$$-RT \ln k_{Fe_pAl_q} = \mu_{Fe_pAl_q}^\circ - p\mu_{Fe}^\circ - q\mu_{Al}^\circ \quad (8)$$

FeO (a), $FeO \cdot Al_2O_3$ (a), Al_2O_3 (a), Al_2O (a) の活量を

Henry 基準にとると会合体濃度の希薄な領域では次式が成立する (ただし $r \neq 0$). 本研究では次式 (9) は常に成立すると仮定した.

$$x_{Fe_pAl_qO_r} = a_{Fe_pAl_qO_r}^\circ = k_{Fe_pAl_qO_r}^p a_{Fe}^p a_{Al}^q a_{O_1}^r \quad (9)$$

$$-RT \ln k_{Fe_pAl_qO_r}^\circ = \mu_{Fe_pAl_qO_r}^\circ - p\mu_{Fe}^\circ - q\mu_{Al}^\circ - r\mu_{O_1}^\circ \quad (10)$$

上添字^{*}は Henry 基準の値であることを示す. $a_{O_1}^\circ$ は単原子, 会合分子種を含む液体全体としての O の活量で, Fe-O 系無限希薄溶液を基準とした Henry 基準であり, 濃度単位は便宜上 at% にとった (a_{Fe} , a_{Al} はモル分率単位). $a_{O_1}^\circ$ は酸素単原子 O_1 の活量 $a_{O_1}^\circ$ と同様な Henry 基準, at% 濃度単位) とは異なる. O と O_1 は化学ポテンシャルが等しいため,

$$100 x_{O_1} = a_{O_1}^\circ = a_{O_1}^\circ \cdot \exp((\mu_{O_1}^\circ - \mu_{O_1}^\circ) / RT) \quad (11)$$

であり, Appendix より, 次式が成立する.

$$a_{O_1}^\circ \gg x_{O_1} \approx 0 \quad (12)$$

a_{Al} , $a_{O_1}^\circ$ は次のように, $a_{Al, \%}$, $a_{O_1, \%}^\circ$ に変換できる.

$$a_{Al, \%}^\circ = f_{Al} [\%Al] = 100 (M_{Al} / M_{Fe}) \cdot (a_{Al} / r_{Al}^\circ) \quad (13)$$

$$a_{O_1, \%}^\circ = f_O [\%O] = (M_O / M_{Fe}) \cdot a_{O_1}^\circ \quad (14)$$

$$r_{Al}^\circ = 1 / (1 + k_{Fe_3Al} + k_{FeAl}) \quad (15)$$

次節以降の計算は式 (3) ~ (5) に式 (6), (7), (9) を代入し, a_{Fe} , a_{Al} , $a_{O_1}^\circ$ を用いたモル分率濃度単位で行うが, 結果のグラフ表示, 考察は慣用に従い mass%, $a_{Al, \%}^\circ$, $a_{O_1, \%}^\circ$ とする.

III. 結 果

1. 脱酸定数の決定

本系は Al_2O_3 (s) と平衡しているため, 次反応の標準自

由エネルギー変化 $\Delta G_{(16)}^\circ$ から脱酸定数 K が求められる.

$$2\text{Al}(\text{l}) + 3\text{O}(\text{at}\%) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad (16)$$

$$\Delta G_{(16)}^\circ = -RT \ln (1/(a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3)) = RT \ln K \quad (17)$$

式(16)の Al は Raoult 基準(モル分率単位), O は Henry 基準(at% 単位)である. JANAF の Thermochemical Tables⁽¹⁷⁾ の $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^\circ$ の値および次反応(18)の $\Delta G_{\text{soi}}^\circ$ から, K に関する式(20)を算出した.

$$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(\text{at}\%) \quad (18)$$

$$\Delta G_{\text{soi}}^\circ = \mu_{\text{O}}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ(\text{g}) = -115580 - 14.410T \quad (19)^{(23)}$$

$$\ln K = 44.096 - 160420/T \quad (20)$$

求めた K を, 式(13)~(15)より $K' (= a_{\text{Al}}^* a_{\text{O}}^2 a_{\text{O}}^3)$ に換算し, 次式を得た.

$$\log K' = 19.872 - 63251/T \quad (K' = 1.27 \times 10^{-4}; \text{ at } 1873 \text{ K}) \quad (21)$$

2. Fe-Al, Fe-O 2 元系液体中の会合体の平衡定数

$k_{\text{Fe}_3\text{Al}}, k_{\text{FeAl}}, k_{\text{FeAl}_3}, k_{\text{FeO}}^*$ の決定

(1) Fe-Al 系

Hultgren ら⁽²⁴⁾ による Fe-Al 系の活量($X_{\text{Al}} = 0.1 \sim 0.4$)と Woolley と Elliott⁽²⁵⁾ による混合熱の実測値($X_{\text{Al}} = 0.1 \sim 0.35$)を用い, 理想会合溶液モデルにより次式を算出した.

$$-RT \ln k_{\text{Fe}_3\text{Al}} = -70955 + 20.879T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (22)$$

$$-RT \ln k_{\text{FeAl}} = -61782 + 16.475T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (23)$$

$$-RT \ln k_{\text{FeAl}_3} = -143630 + 43.279T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (24)$$

(2) Fe-O 系

μ_{FeO}^* と $\Delta G_{\text{soi}}^\circ$ の間に次の関係がある⁽²⁰⁾.

$$\mu_{\text{FeO}}^* - 1/2 \mu_{\text{O}_2}^\circ(\text{g}) - \mu_{\text{Fe}}^\circ = \Delta G_{\text{soi}}^\circ + RT \ln 100 \quad (25)$$

従って $\text{FeO}(\text{a})$ の標準生成自由エネルギー, $\Delta G_{\text{FeO}(\text{a})}^\circ$ は

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{FeO}(\text{a})}^\circ &= \mu_{\text{FeO}}^* - \mu_{\text{O}}^\circ - \mu_{\text{Fe}}^\circ = -RT \ln 0.01 \\ &= -RT \ln k_{\text{FeO}}^* \end{aligned} \quad (26)$$

であり, k_{FeO}^* は温度に無関係に 0.01 と一定である.

3. $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{a}), \text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$ の平衡定数

$k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^*, k_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$ の決定

低 Al 濃度領域ではすべての会合体濃度は 1 に比べ小さく, 式(5)の分母は近似的に 1 である. 式(9)と $a_{\text{Al}}^* a_{\text{O}}^3 = K$ から

$$\begin{aligned} X_{\text{O}} &= x_{\text{FeO}} + x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + x_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + x_{\text{Al}_2\text{O}} = k_{\text{FeO}}^* a_{\text{Fe}} a_{\text{O}}^* + \\ & x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^* K a_{\text{Fe}} a_{\text{O}}^* + k_{\text{Al}_2\text{O}}^* K / a_{\text{O}}^2 \end{aligned} \quad (27)$$

式(27)において $a_{\text{Fe}}, a_{\text{O}}^*$ は Al 濃度の増加に伴い減少する(a_{O}^* に関しては Fig.1 参照)ため, それと共に $x_{\text{FeO}}, x_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ も減少し, 逆に $x_{\text{Al}_2\text{O}}$ は増加する. 従って, Fig.1 の E.C. の O 濃度が Al 濃度増加に伴い $[\% \text{O}]_{\text{mini}}$ まで減少しているのは, $x_{\text{FeO}}, x_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ の減少を反映したものであり, $[\% \text{O}]_{\text{mini}}$ より高 Al 濃度での E. C. の O 濃度の増加は, $x_{\text{Al}_2\text{O}}$ の増加によるものと考えられる. それゆえ, Fig.1 に示す 1853~2139 K の実測値が共にある Al 低濃度領域($[\% \text{Al}] < 0.08$)では, $x_{\text{Al}_2\text{O}}$ は E.C. に影響

を及ぼすほど大きくなく, この領域の解析の際に $x_{\text{Al}_2\text{O}}$ は無視できると考えられる.

(1) 脱酸曲線

Fig.1 の 1853~2139 K の実測値より, E.C. 上の X_{O} と X_{Al} の関係を次の温度変化式で表した.

$$\begin{aligned} \log X_{\text{O}} &= 0.41434(\log X_{\text{Al}})^2 - 462.35(\log X_{\text{Al}})/T \\ &+ 0.61582(\log X_{\text{Al}}) + 368.31(\log X_{\text{Al}})/T \\ &+ 2.0360 - 10901/T \end{aligned} \quad (28)$$

この関係を $[\% \text{O}]$ と $[\% \text{Al}]$ に換算して, Fig.1 に実線で示した.

(2) 活量の近似解

任意の a_{Al} に対する a_{O}^* を K から算出した. この $a_{\text{Al}}, a_{\text{O}}^*$ より, 会合体として $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{a}), \text{FeAl}(\text{a}), \text{FeO}(\text{a})$ だけを考慮し, $a_{\text{Fe}}, X_{\text{Al}}$ を次式から近似的に求める事ができる.

$$a_{\text{Fe}} + a_{\text{Al}} + k_{\text{Fe}_3\text{Al}} a_{\text{Fe}}^3 a_{\text{Al}} + k_{\text{FeAl}} a_{\text{Fe}} a_{\text{Al}} + k_{\text{FeO}}^* a_{\text{Fe}} a_{\text{O}}^* = 1 \quad (29)$$

$$\begin{aligned} X_{\text{Al}} &= (a_{\text{Al}} + k_{\text{Fe}_3\text{Al}} a_{\text{Fe}}^3 a_{\text{Al}} + k_{\text{FeAl}} a_{\text{Fe}} a_{\text{Al}}) / \\ & (1 + 3k_{\text{Fe}_3\text{Al}} a_{\text{Fe}}^3 a_{\text{Al}} + k_{\text{FeAl}} a_{\text{Fe}} a_{\text{Al}} + k_{\text{FeO}}^* a_{\text{Fe}} a_{\text{O}}^*) \end{aligned} \quad (30)$$

(3) $k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^*, k_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$ の算出

式(5)より $x_{\text{Al}_2\text{O}} = 0$ とおけば次式が成立する.

$$\begin{aligned} X_{\text{O}}(1 + 3k_{\text{Fe}_3\text{Al}} a_{\text{Fe}}^3 a_{\text{Al}} + k_{\text{FeAl}} a_{\text{Fe}} a_{\text{Al}} + 3k_{\text{FeAl}_3} a_{\text{Fe}} a_{\text{Al}}^3) + \\ (X_{\text{O}} - 1)k_{\text{FeO}}^* a_{\text{Fe}} a_{\text{O}}^* = (3 - 4X_{\text{O}})x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \\ (4 - 6X_{\text{O}})k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^* a_{\text{Fe}} a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^4 \end{aligned} \quad (31)$$

前節(2)より, X_{Al} における活量の近似解を求め, X_{Al} を式(28)に代入すれば, X_{O} が算出できる. このようにして得た 10 組以上の X_{O} と, $a_{\text{Fe}}, a_{\text{Al}}, a_{\text{O}}^*$ を用い, 最小自乗法により, $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と $k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^*$ を求めた ($0.05 < [\% \text{Al}] < 0.08$). 各温度で (1873~2073 K) 得られた結果を以下のよう整理した.

$$\begin{aligned} -RT \ln x_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= -RT \ln k_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* - RT \ln K = \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* \\ & (\text{a}) - \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ(\text{s}) \\ &= 199710 - 4.000T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (32)$$

$$-RT \ln k_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* = -1134000 + 362.62T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (33)$$

$$-RT \ln k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^* = -1255500 + 393.87T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (34)$$

4. $\text{Al}_2\text{O}(\text{a})$ の平衡定数, $k_{\text{Al}_2\text{O}}^*$ の決定

Fig.1, Fig.2(a)中の, Rohde ら⁽²⁾, Janke ら⁽¹⁴⁾, Swischer ら⁽¹⁰⁾, d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ の実測値の $[\% \text{O}]$ は, ほぼ $[\% \text{Al}] > 0.8$ で, $[\% \text{O}]_{\text{mini}}$ から増加し始めており, この領域の実測値の解析により $k_{\text{Al}_2\text{O}}^*$ を算出する.

(1) d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ による酸素の分析方法

d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ は Fe-Al-O 系液体試料中の O は冷却, 凝固によりすべて $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ となって凝固試料中に存在すると考え, 急冷試料中の酸不溶解物の分析より, 間接的に $[\% \text{O}]$ を求めた. すなわち, 濾別した酸不溶解物は二度加熱 (1373 K) 冷却を繰返して秤量 (W_{lg}). その後ピロ硫酸カリウムで融解して酸に可溶な形にかえ水溶液とし,

これを二分して次の二通りの分析を行った。①Colorimetric Analysis——比色法で Al を分析し、これを Al_2O_3 の化学量論組成比より $[\% \text{O}]$ に換算した $[\% \text{O}]_{\text{colori}}$ 。②Gravimetric Analysis——分液試料中の残存 Fe を分析し、この Fe は当初の酸不溶解物に $\text{Fe}_2\text{O}_3(W_2\text{g})$ の形で含有されていたとし、 $W_1 - W_2\text{g}$ を $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ の重量として $[\% \text{O}]$ を求めた $[\% \text{O}]_{\text{gravi}}$ 。

Fig. 2(a) に示すように、 $[\% \text{O}]_{\text{gravi}}$ と $[\% \text{O}]_{\text{colori}}$ の値は一致しない。また両者は式 (32), (34) を用いて求めた $[\% \text{Al}] < 0.8$ の E.C. (実線, $x_{\text{Al}_2\text{O}} = 0$ として算出), および他の実測値の $[\% \text{O}]$ と比べて、低い。

なお本Ⅲ. 4 章の計算および検討においては、 $[\% \text{Al}] < 0.8$ で、 $x_{\text{Al}_2\text{O}} = 0$ を仮定しているが、この取り扱いが妥当な事は本研究の最終結果からも確認できる。

(2) 会合体と酸不溶解物

固体化合物 $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{s})$, $\text{FeAl}(\text{s})$, $\text{FeAl}_3(\text{s})$, $\text{FeO}(\text{s})$ は酸に溶けるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ は酸に溶けない⁽²⁶⁾。Fe-Al-O 系液体の急冷凝固試料中には、会合体が凝固した $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ が存在する筈であり、酸不溶解物がこの $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ である可能性がある。 $[\% \text{Al}] > 0.8$ の d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ の $[\% \text{O}]$ の増加傾向から、凝固試料中に $\text{Al}_2\text{O}(\text{a})$ が凝固した $\text{Al}_2\text{O}(\text{s})$ ⁽²⁷⁾ も存在する可能性があり、その際には、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{s})$ も酸に不溶と推測される。酸に不溶の上記各種酸化物が存在するならば、d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ の行った酸素分析値は、酸に可溶な $\text{FeO}(\text{s})$ の O 濃度分だけ値が低く、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{s})$ 等の酸不溶解物を考慮していない事による誤差も持ちあわせている筈である。そこで、酸不溶解物は会合体が凝固した $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{s})$ であるとみなして解析し、以下の検討を行った。

急冷した場合、温度低下による会合体の組成変化が無視できるとすれば、*Insol Al* は次のように表わされる。

$$\text{Insol Al} = 2[\% \text{Al}]_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2[\% \text{Al}]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + 2[\% \text{Al}]_{\text{Al}_2\text{O}} \quad (35)$$

$$[\% \text{Al}]_i = (x_i/B)(100M_{\text{Al}}/M_T) \quad (36)$$

$$B = 1 + 3x_{\text{Fe}_3\text{Al}} + x_{\text{FeAl}} + 3x_{\text{FeAl}_3} + x_{\text{FeO}} + 4x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 6x_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + 2x_{\text{Al}_2\text{O}} \quad (37)$$

$$M_T = X_O M_O + X_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + X_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}} \quad (38)$$

(3) Insol Al の実測値と計算値の比較

d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ の①の酸素分析手順中の Al 分析値は、*Insol Al* に相当する。 $[\% \text{O}]_{\text{colori}}$ から求めた $[\% \text{Al}] < 0.8$ の *Insol Al* ($= (2/3)[\% \text{O}]_{\text{colori}} M_{\text{Al}}/M_O$ 。次節、式 (39), (40) 参照) を式 (35) からの計算値と比較したのが Fig. 3 である。

Gokcen ら⁽⁸⁾ は同一温度での *Insol Al* はおおよそ一定であり、968, 2033, 2139 K でのそれらの平均値はそれぞれ 25, 30, 55 ppm だと報告した。藤澤ら⁽²⁸⁾ は Fe-Al-Si 合金を Al_2O_3 飽和ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) と平衡させた時に認められる *Insol Al* は 1873, 1843, 1823 K において

Fig. 3 Comparison between calculated and observed contents of *Insol Al*.

約 3 ppm であると報告した。

一定温度では、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$ は $[\% \text{Al}]$ が低い程濃度が高く、そのために $[\% \text{Al}] < 0.8$ では *Insol Al* は増加するが、 $[\% \text{Al}]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ が $[\% \text{Al}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ より大きくなるのは Al の極低濃度域である (後述)。Gokcen ら⁽⁸⁾、藤澤ら⁽²⁸⁾ の *Insol Al* 測定値の殆どは、 $2[\% \text{Al}]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ が $2[\% \text{Al}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ より小さく、また $2[\% \text{Al}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が *Insol Al* の値の大部分を占める場合のものであり、 $[\% \text{Al}]$ によらず *Insol Al* が近似的に一定となったものと解釈できる。

温度が高くなると会合体濃度は増加する。これは $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$ と平衡する a_{O_2} が高温ほど大きい事 (Fig. 1), 式 (20), (32), $x_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = k_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} K a_{\text{Fe}} a_{\text{O}}^*$ および $a_{\text{Fe}} = 1$ 等からわかる。従って高温になる程 *Insol Al* も増加する。d'Entremont ら⁽¹⁵⁾、Gokcen ら⁽⁸⁾ の値はこの事を裏づけている。しかし $[\% \text{Al}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は低温になる程温度変化が小さい (式 (32), (36) 参照)。藤澤ら⁽²⁸⁾ の測定温度は 1873 K 以下と低温であるため、*Insol Al* は温度にかかわらず近似的に一定となったと思われる。

d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ の場合と同様、Gokcen ら⁽⁸⁾、藤澤ら⁽²⁸⁾ の *Insol Al* の実測値と、彼らの測定点において求めた *Insol Al* の計算値 (平均値) とは一致する (Fig. 3)。以上の事実は、酸不溶解物が、酸に不溶の会合体が凝固したものである可能性を強く示唆する。

(4) $[\% \text{O}]$ の補正

前節 (1) の分析操作における二度の 1370 K の加熱により、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{s})$ は $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ に変化すると推測され、 $[\% \text{O}]_{\text{colori}}$ は、

$$[\% \text{O}]_{\text{colori}} = 3[\% \text{O}]_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3[\% \text{O}]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + 3[\% \text{O}]_{\text{Al}_2\text{O}} \quad (39)$$

$$[\% \text{O}]_i = (x_i/B)(100M_O/M_T) \quad (40)$$

と表される。また d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ が酸不溶解物中に混入、残存した Fe であると考え、 W_1 から Fe_2O_3 として差し引いた Fe は、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 中の Fe と考えられ、従って $[\% \text{O}]_{\text{gravi}}$ は、

$$[\%O]_{\text{gravi}} = 3[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} + 3[\%O]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (M_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (41)$$

となる。一方、式(5)より次式が成り立つ。

$$[\%O] = [\%O]_{\text{FeO}} + 3[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 4[\%O]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} \quad (42)$$

$$\text{colorimetric}; [\%O]_{\text{FeO}} + [\%O]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} - 2[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} \quad (43)$$

$$\text{gravimetric}; [\%O]_{\text{FeO}} + [\%O]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \{4 - 3 \cdot (M_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} \} \quad (44)$$

とそれぞれ式(43), (44)のようになり、これらを $[\%O]_{\text{colori}}$, $[\%O]_{\text{gravi}}$ の実測値に加えれば、実際に溶解している酸素の総量である $[\%O]$ が求められる。この際、 $[\%Al] < 0.8$ では $[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} = 0$ としたが、 $[\%Al] > 0.8$ での $[\%O]_{\text{Al}_2\text{O}}$ は $[\%O]_{\text{colori}}$, $[\%O]_{\text{gravi}}$ の実測値を用い、次式から求めた。

$$\text{Colorimetric}; [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} = \frac{1}{3} [\%O]_{\text{colori}} - [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}_3} - [\%O]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (45)$$

$$\text{Gravimetric}; [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} = \frac{1}{3} [\%O]_{\text{gravi}} - [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}_3} - [\%O]_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} (M_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (46)$$

上記の方法で d'Entremont ら⁽¹⁵⁾の値を補正し、Fig.2(b)に示した。Fig.2(a)に比べ2つの分析法による値の差が減少しており、補正値は Fig.2(a)中に示す E.C. の計算結果とよく一致する。中でも $[\%O]_{\text{colori}}$ の補正値の一致

の程度がよい。

(5) $k_{\text{Al}_2\text{O}}$ の算出

式(9), (14), (40)より次式が得られる。

$$\log [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}} = -2 \log (a_{\text{O}_2}^{\circ}) - \log (B \cdot M_T) + \log (100 k_{\text{Al}_2\text{O}} K M_{\text{O}}^3 / M_{\text{Fe}}^2) \quad (47)$$

右辺第3項は定数である。 $[\%Al] < 0.5$ では $B \cdot M_T = M_{\text{Fe}}$ とかけ、 $[\%Al] = 10$ でも $B \cdot M_T \approx 1.3 M_{\text{Fe}}$ であり、第2項の変化は第1項に比べ無視できる。それゆえ E.C. 上で $[\%O] \approx [\%O]_{\text{Al}_2\text{O}}$ となる領域では、 $\log [\%O]$ は $\log a_{\text{O}_2}^{\circ}$ の減少割合の2倍の傾きで増加する。なお $k_{\text{Al}_2\text{O}}$ の値の大きさは、E.C. 上の $[\%O]$ 増加の傾きには影響しないが、 $[\%O]_{\text{mini}}$ のAl濃度に影響を与える。

Rohde ら⁽²⁾の実測値の $[\%O]$ 増加の傾きは上記の観点からは大きすぎ、Fruehan⁽¹²⁾の実測値は $[\%O]_{\text{mini}}$ の $[\%Al]$ が0.2%付近と低く、他の測定値と異なる。そこでこの両者を除き、d'Entremont ら⁽¹⁵⁾の補正値、Janke ら⁽¹⁴⁾、Swischer ら⁽¹⁰⁾の実測値の中で $[\%Al] > 0.8$ のものをすべて用い、式(5)の変形式(49)に最小自乗法を適用し、 $\ln k_{\text{Al}_2\text{O}}$ を $a+b/T$ の形で算出した。

$$\ln Y - \ln \{a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^2 (1 - 2X_{\text{O}})\} = \ln k_{\text{Al}_2\text{O}} \quad (48)$$

$$Y = X_{\text{O}} + (6X_{\text{O}} - 4)x_{\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + (4X_{\text{O}} - 3)x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (X_{\text{O}} - 1)x_{\text{FeO}} + X_{\text{O}}(3x_{\text{Fe}_3\text{Al}} + x_{\text{FeAl}} + x_{\text{FeAl}_3}) \quad (49)$$

$$\ln k_{\text{Al}_2\text{O}} = -4.7928 + 26770/T \quad (50)$$

5. 活量, E.C. の算出

以上のすべての結果を用いて計算した2013, 2183 Kおよび1873~2073 KでのE.C.を、それぞれFig.2(b), Fig.4に示す。図より明らかなように、本研究で得たE.C.は $0.0003 < [\%Al] < 12$ と広いAl濃度範囲のすべての実測値の挙動をよく説明する。特徴的なのは、Al低濃度でE.C.

Fig.4 E.C. (solid line) calculated in the present study. Other symbols except for $\oplus$ and $\boxplus$ are the same as those of Fig.1.

が左側に凸に湾曲し, $[\%Al]$ に極小値 ($[\%Al]_{\min i}$) が認められることである. 1873~2183 K において, $[\%O]_{\min i}$ は $[\%Al]=0.5\sim 0.8$ に, $[\%Al]_{\min i}$ は $[\%O]=0.007\sim 0.045$ に位置する. なお, 高 $[\%Al]$ 領域での補正した d'Entremont ら⁽¹⁵⁾ の 2013 K の $[\%O]$ は, $[\%O]_{\min i}$ よりいったん増加するが, $[\%Al]=2$ 付近から逆に低下する. 2183 K の値は $[\%Al]>0.8$ における $[\%O]$ の増加傾向も顕著でない. これは $Al_2O_3(a)$ の蒸気圧が, $[\%Al]$ および温度が高くなる程大きくなる事による影響と考えられるが, 式(50)はそれについては考慮せず, $[\%Al]>0.8$ の実測値をすべて用いて得たものである. しかし得られた E.C. は, Fig.2 (b), Fig.4 に示すように, $[\%O]_{\min i}$ の位置が実測値とよく一致する. ただし, 将来 $[\%O]_{\min i}$ より高 $[\%Al]$ 領域のより信頼できる E.C. の実測値が得られれば, $k_{Al_2O}^*$ に関する再検討も必要であろう.

IV. 考 察

1. 会合体の濃度変化と E.C. の形状, および活量

1873 K における会合体の濃度変化を $r[\%O]_{Fe_3Al_4O_r}$ と $[\%Al]$ の関係, また $q[\%Al]_{Fe_3Al_4O_r}$ と $[\%O]$ の関係として, それぞれ Fig.5, Fig.6 に示す. 式(42)より $[\%O]$ は $r[\%O]_{Fe_3Al_4O_r}$ の和で表せ, $[\%Al]$ は $q[\%Al]_{Fe_3Al_4O_r}$ の和として次式で表わされる.

Fig.5 Relations between $r[\%O]_{Fe_3Al_4O_r}$ and $[\%Al]$ at 1873 K.

Fig.6 Relations between $q[\%Al]_{Fe_3Al_4O_r}$ and $[\%O]$ at 1873 K.

$$[\%Al] = [\%Al]_{Al_1} + [\%Al]_{Fe_3Al} + [\%Al]_{FeAl} + 3[\%Al]_{FeAl_3} + 2[\%Al]_{FeO \cdot Al_2O_3} + 2[\%Al]_{Al_2O_3} + 2[\%Al]_{Al_2O} \quad (51)$$

式(42), Fig.5 より明らかなように, $[\%O]$ は, 低 $[\%Al]$ 領域では $[\%O]_{FeO}$ と共に減少し, $[\%O]_{\min i} \approx 3[\%O]_{Al_2O_3}$ となるに至り, その後, $[\%O]_{Al_2O}$ の増大により増加する. Fig.5 より, $[\%O]_{FeO \cdot Al_2O_3}$ は, $[\%Al]=0.001\sim 0.002$ 付近でのみ $[\%O]$ に影響を及ぼし, $[\%O]_{FeO} \approx a_{O,Fe}^* \neq [\%O]$ であることがわかる.

Fig.6 より, $3[\%Al]_{FeAl_3}$, $2[\%Al]_{Al_2O}$ は, Fig.6 の全濃度範囲で無視できる. $0.01 < [\%Al] < 1$ では, $[\%Al] \approx [\%Al]_{Al_1} + [\%Al]_{Fe_3Al} + [\%Al]_{FeAl}$ であるが, 低 $[\%Al]$ で $[\%Al]_{Al_2O_3}$, $[\%Al]_{FeO \cdot Al_2O_3}$ の影響が現れ, $[\%Al]$ は極小値 ($[\%Al]_{\min i}$) に達し E.C. は下に凸に湾曲する. なお, 式(13), (15), (36)より, $a_{Fe} \approx 1$, $M_T \approx M_{Fe}$, $B \approx 1$ であれば, 次式が成立する.

$$a_{Al,Fe}^* \approx [\%Al]_{Al_1} + [\%Al]_{Fe_3Al} + [\%Al]_{FeAl} \quad (52)$$

式(52)より $0.01 < [\%Al] < 1$ では, $a_{Al,Fe}^* \approx [\%Al]$ となる.

1873 K 以上の温度における E.C. の形状および会合体の濃度変化等に関しても上記と同様な事が成立し, Fig.5, Fig.6 と同様な図が書けるが, 高温になる程会合体濃度が高いため, 全体が高 $[\%Al]$, 高 $[\%O]$ 側に移動した図となる.

2. $Al_2O_3(s)$ と $FeO \cdot Al_2O_3(s)$ との共存点

E.C. を Kim ら⁽¹⁸⁾ が測定した共存点の $[\%O]$ まで延長し, 共存点の $[\%Al]$, $a_{Al,Fe}^*$ を求めた. この共存点を Fig.4 (1873, 1973 K), Fig.7 (1823, 1873, 1923, 1973 K) に Novokhatskiy ら⁽¹⁹⁾ の実測値と比較して示す. Fig.4, Fig.7 より, 求めた共存点は, Novokhatskiy ら⁽¹⁹⁾ の実測値と一致している. また $a_{Al,Fe}^*$ (1873 K で 6.5×10^{-6}) も, Kim ら⁽¹⁸⁾ の $[\%O]$ から求めた計算値と一致する. これより, 緒言で述べた Kim ら⁽¹⁸⁾ と Novokhatskiy ら⁽¹⁹⁾ の相違は, Fig.6 に示すように E.C. が Al 低濃度域で下に凸に湾曲し, $[\%Al] \neq a_{Al,Fe}^*$ ($f_{Al} \ll 1$) となる事により生じたもの

Fig.7 Coexisting points on E.C. at 1823-1973 K.

と解釈できる。

共存点の Fe, O の活量から求めた次反応の標準生成自由エネルギー変化は, Kim ら⁽¹⁸⁾によるものとよく一致した。

$$\Delta G_{(53)}^\circ = -176910 + 71.935T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (54)$$

3. $[\% \text{Al}]_{\text{mini}}$ 付近の E.C. の湾曲について

Fig.5, Fig.6 より, Al 低濃度における E.C. の湾曲は $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$ 濃度の増加によるためである。この E.C. により, 湾曲部分に位置する Schenck ら⁽⁷⁾の値が矛盾なく説明でき, また湾曲部分周辺に位置する, Novokhatskiy ら⁽¹⁹⁾, Rohde ら⁽²⁾, Janke ら⁽¹⁴⁾, Kim ら⁽¹⁸⁾の実測値のすべてが統一的に解釈, 説明できる事が示された。同様な湾曲は Cu-Ni-O 系⁽²⁹⁾, Cu-Co-O 系⁽³⁰⁾でも実験的に見いだされている。

4. 相互作用助係数, e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} と脱酸定数 K'

Fig.5 から $a_{\text{O},\%}$ は Henry 則から負に偏倚し, $f_{\text{O}} < 1$ である。Fig.6 より $a_{\text{Al},\%}$ も高 $[\% \text{O}]$ で負に偏倚する。

学振⁽¹⁾では, 本系の f_{Al} , f_{O} を式(1), (2)で表し, e_{O}^{Al} , e_{Al}^{O} , $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$, e_{O}^{O} 等の相互作用助係数を次式で定義した。

$$e_m^n = \lim_{[\% \text{Fe}] \rightarrow 100} (\partial \log f_m / \partial [\% n]) \quad (m, n = \text{O}, \text{Al}) \quad (55)$$

(1) e_{O}^{Al}

Gokcen ら⁽⁸⁾, McLean ら⁽⁹⁾, 小林⁽¹¹⁾は, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{a})$ と平衡する Fe-Al-O 系液体と H_2 - H_2O 気体間の平衡関係を測定し, e_{O}^{Al} を求めた。この測定系における次の反応の平衡定数を $k_{(56)}$, みかけの平衡定数を $k'_{(56)}$ とすれば,

$$\Delta G_{(56)}^\circ = -134800 + 61.77T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (57)^{(1)}$$

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O}} &= \log \{P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}])\} - \log k_{(56)} \\ &= \log k'_{(56)} - \log k_{(56)} \end{aligned} \quad (58)$$

Fig.8 Relation between $\log K'_{(56)}$ and $[\% \text{Al}]$.

式(58)より $\log f_{\text{O}} - [\% \text{Al}]$ の関係は, $\log k'_{(56)} - [\% \text{Al}]$ の関係を $\log k_{(56)}$ だけ平行移動したものに等しい。Fig.8 に各測定者による $\log k'_{(56)}$ と $[\% \text{Al}]$ の関係を, また縦軸上に式(57)より得た $\log k_{(56)}$ を示す。Fig.8 には本研究での f_{O} の計算値と $\log k_{(56)}$ から求めた $\log k'_{(56)} - [\% \text{Al}]$ の関係も示すが, 曲線状をなしており, 実測値をよく説明している(ただし本研究による計算結果は, E.C. が低 $[\% \text{Al}]$ で方向を転ずるため縦軸と交わらない)。実測値もバラつきは大きい, 低 $[\% \text{Al}]$ になる程傾きの急な曲線となる傾向を示す。しかし Gokcen ら⁽⁸⁾, McLean ら⁽⁹⁾, 小林⁽¹¹⁾は, 式(2)の e_{O}^{O} や $[\% \text{O}]$ が小さいため, $\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]$ が成り立つとし, $\log k'_{(56)} - [\% \text{Al}]$ を直線とみなし, その勾配である次式から e_{O}^{Al} を求めた。

$$d \log f_{\text{O}} / d[\% \text{Al}] = d \log k'_{(56)} / d[\% \text{Al}] \quad (59)$$

よって, このようにして得られた値は, 各測定者の測定濃度範囲に応じて, また直線回帰計算に際する $\log k_{(56)}$ 使用の可否に応じて異なるものになる。Rohde ら⁽²⁾, Janke ら⁽¹⁴⁾も実質的にはこれと同様な方法で e_{O}^{Al} を求めている。

(2) e_{Al}^{O}

上式の平衡定数, みかけの平衡定数を $k_{(60)}$, $k'_{(60)}$ とおけば,

$$\log f_{\text{Al}} = \frac{1}{2} (\log k_{(60)} - \log k'_{(60)}) \quad (61)$$

$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^{\circ(17)}$, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\circ(17)}$ および式(13)を用いて $\log k_{(60)}$ を求め, Fig.9 縦軸上に示した。この場合, $\log f_{\text{Al}} - [\% \text{O}]$ の関係は, $\log k'_{(60)} - [\% \text{O}]$ の関係を, $-\log k_{(60)}$ だけ平行移動し, さらに $-1/2$ をかけたものに等しい。各測定者による $\log k'_{(60)} - [\% \text{O}]$ の実測値と, 本研究による f_{Al} および $\log k_{(60)}$ から求めた, $\log k'_{(60)} - [\% \text{O}]$ 曲線の計算値を Fig.9 に示す。計算値は実測値の傾向と類似し

Fig.9 Relation between $\log K'_{(60)}$ and $[\% \text{O}]$.

ており、特に 1973 K の小林ら⁽¹¹⁾の値とよく一致する。小林ら⁽¹¹⁾は、前節(1)と同様に、 $\log f_{Al} = e_{Al}^O [\%O]$ が成立つとし、1973 K の $\log k'_{(60)} - [\%O]$ の関係を直線とみなし、その勾配と次式から e_{Al}^O を算出した。

$$d \log f_{Al} / d[\%O] = \frac{1}{2} (d \log k'_{(60)} / d[\%O]) \quad (62)$$

しかし $\log k'_{(60)} - [\%O]$ 曲線は直線に近いが、曲線の各点で求めた $(1/2) (d \log k'_{(60)} / d[\%O])$ の $[\%O]$ による変化は大きく (1973 K で $-18 \sim -59$; $[\%O] = 0.002 \sim 0.008$)、小林ら⁽¹¹⁾が算出した直線の切片も、Fig. 9 の $\log k_{(60)}$ より約 0.2 小さい。一方 Gokcen ら⁽⁸⁾、McLean ら⁽⁹⁾は次式から e_{Al}^O を算出した。

$$e_{Al}^O = (M_{Al} / M_O) e_{Al}^{Al} \quad (63)$$

しかし $\log f_O$ と $[\%Al]$ 、 $\log f_{Al}$ と $[\%O]$ の間には曲線関係があり、直線関係を仮定して求めた e_{Al}^{Al} 、 e_{Al}^O に式(63)は適用できない。

(3) 脱酸定数, K'

$$\log K' = \log ([\%Al]^2 [\%O]^3) + 3e_{Al}^{Al} [\%Al] + 2e_{Al}^O [\%O] \quad (64)$$

Gokcen ら⁽⁸⁾、McLean ら⁽⁹⁾は上式より K' を各温度で算出した。しかし、本系に $\log f_O = e_O^{Al} [\%Al]$ 、 $\log f_{Al} = e_{Al}^O [\%O]$ の関係式は適用できず、 $\log K'$ は式(64)では表せない。Rohde ら⁽²⁾は次式(65)の、小林ら⁽¹¹⁾は次式(66)の直線の切片として $\log K'$ を求めたが、同様に式(65)、(66)も本系には適用できない。

$$\log ([\%Al]^2 [\%O]^3) = \log K' - (2e_{Al}^{Al} + 3e_{Al}^O) [\%Al] \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \log ([\%Al]^2 [\%O]^3) \\ = \log K' - 3e_{Al}^{Al} [\%Al] + \frac{2}{3} (M_{Al} / M_O) [\%O] \end{aligned} \quad (66)$$

従って式(64)～(66)を用いる方法では真の K' は算出できず、各測定者によって求められた K' は一致していない。また式(19)から得られる値より大きい。

(4) E.C. 上での $\log f_O$ 、 $\log f_{Al}$ の近似式と偏微分係数

$[\%Al] < 0.1$ では次の近似式がよい精度で成り立つ。

$$a_{O,\%}^* = [\%O]_{FeO}, a_{Fe,\%}^* = 1, M_T = M_{Fe}, B = 1 \quad (67)$$

従って、式(9)、(40)、(42)より、

$$\log f_O = -\log \{ 1 + (400k_{FeO \cdot Al_2O_3}^* + 300k_{Al_2O_3}^* / a_{O,\%}^*) \cdot a_{Al,\%}^{*3} \} \quad (68)$$

また式(9)、(36)、(51)、(52)より

$$\log f_{Al} = -\log \{ 1 + (2k_{FeO \cdot Al_2O_3}^* a_{O,\%}^* + 2k_{Al_2O_3}^*) \cdot r_{Al}^* a_{Al,\%}^{*3} \} \quad (69)$$

式(67)の近似が成り立ち x_{Al_2O} が無視できる E.C. 付近の Al, O 濃度領域であれば、式(68)、(69)は E.C. 上でなくとも成立する。 $\log f_O$ 、 $\log f_{Al}$ を E.C. 上でなく、① $a_{Al,\%}^* = \text{const.}$ または $a_{O,\%}^* = \text{const.}$ 等の条件の下に、それぞれを $[\%Al]$ 、 $[\%O]$ で偏微分したもの(相互作用活量助係数)⁽³¹⁾、もしくは② $[\%Al] = \text{const.}$ または $[\%O] =$

const. 等の条件の下に、同じく $[\%Al]$ 、 $[\%O]$ で偏微分したもの(相互作用濃度助係数)⁽³²⁾は、E.C. 付近の濃度領域ではすべて定数でなく濃度に依存する。しかも①、②のそれぞれの相互作用活量助係数と相互作用濃度助係数は、互いに一致しない。ところが式(1)、(2)、(55)で定義される相互作用助係数は、 $[\%Fe] \rightarrow 100$ への近づき方によらず、等しく、一定値として算出できる事を暗黙のうちに仮定している。従って前節(1)、(2)、(3)を含めた上記の結果から、式(1)、(2)、(55)およびそれらから派生する式(63)～(66)等は、本系の E.C. 濃度領域には適用できないと判断できる。式(1)、(2)から算出した E.C. が、実測値を十分に表せなかった(Fig.1)のも、このためと考えられる。

V. 結 言

会合体、 $Fe_3Al(a)$ 、 $FeAl(a)$ 、 $FeAl_3(a)$ 、 $FeO(a)$ 、 $Al_2O_3(a)$ 、 $FeO \cdot Al_2O_3(a)$ 、 $Al_2O(a)$ の存在を仮定し、会合溶液モデルにより $Al_2O_3(s)$ と平衡する Fe-Al-O 系希薄液体の熱力学的性質を解析した。算出した $\log [\%O]$ と $\log [\%Al]$ の関係(E.C. (Equilibrium Curve))は実測値をよく説明し、以下の事項が明らかとなった。

(1) 得られた E.C. は $[\%Al] = 0.5 \sim 0.8$ (1873～2183 K) で $[\%O]$ の極小値、 $[\%O] = 0.007 \sim 0.045$ (1873～2183 K) で $[\%Al]$ の極小値を持つ曲線である。

(2) この E.C. の形状は会合体の濃度変化により説明できる。

(3) Fe-Al-O 液体が $Al_2O_3(s)$ および $FeO \cdot Al_2O_3(s)$ と共存する点での Al 濃度は、その点の活量に比べ約 1000 倍大きい。

(4) 酸不溶解 Al 量 (*Insol Al*) を、酸に不溶な会合体 $Al_2O_3(a)$ 、 $FeO \cdot Al_2O_3(a)$ および $Al_2O(a)$ に由来するものとして算出し、算出した *Insol Al* と実測値がよく一致する事を示した。

(5) E.C. 上で算出した $\log f_O$ と $[\%Al]$ 、 $\log f_{Al}$ と $[\%O]$ の関係は曲線を示し、この曲線によって従来の多くの測定者の実測結果がよく説明できた。 e_{Al}^{Al} 、 e_{Al}^O 、 K' についての測定者間の著しい不一致の主な原因は、従来の研究がこれらの曲線関係を、一般に希薄濃度域で成立するとされる直線関係に基づき解析したためと考えられる。

本研究の計算に協力された東郷一郎修士とパソコン操作に関し御協力下さった石田英一文部技官に謝意を表します。

Appendix... $a_{O,\%}^*$ について...

$1/2O_2 \rightarrow Q$ (at%, in liquid metal) 反応の ΔG_{so1}^* (in M) は

$$\begin{aligned} \Delta G_{so1}^* (\text{in M}) &= -RT \ln (1/C^* + k_{MPO}^*) - RT \ln 100 \\ &= -RT \ln k_{MPO}^* - RT \ln 100 \quad (A-1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -RT \ln k_{MPO}^* &= \\ \mu_{MPO}^* - p \mu_M^* (1) - \frac{1}{2} \mu_{O_2}^* (g) &= \Delta G_{MPO}^* \quad (A-2) \end{aligned}$$

$$C' = \exp \left\{ (\mu_{\text{O}_1}^* - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^*(\text{g})) / RT \right\} \quad (\text{A-3})$$

ここで, $1/C'$ は 1 より小さく, 多くの M-O 系では $1/C' \ll k_{\text{MPO}}^*$ と判断できた⁽²⁰⁾. しかし Ag-O 系の場合,

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sol}}^\circ (\text{in Ag}) &= -RT \ln (1/C' + k_{\text{Ag}_2\text{O}}^*) \\ &= -16140 + 44.81T \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

となり, その測定温度付近の 1273 K では $1/C' + k_{\text{Ag}_2\text{O}}^* = 0.021$ で, この値には $1/C'$ が大きく効いている可能性がある. 従って

$$\mu_{\text{O}_1}^* - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^*(\text{g}) > -16140 + 44.81T \quad (\text{A-5})$$

が成り立つ. $\mu_{\text{O}_1}^*$ は液体金属中に無限希薄に溶解, かつ $\text{M}_p\text{O}(\text{a})$ が生成して強い M と O との相互作用が解消した後での O_1 の標準化学ポテンシャルであり, Ag 中の $\mu_{\text{O}_1}^*$ と Fe 中の $\mu_{\text{O}_1}^*$ が大きく異なることはないと考えられ, (A-5) より $\mu_{\text{O}_1}^*$ を見積った. 式(19)より

$$\mu_{\text{O}}^* - \mu_{\text{O}_1}^* < -99440 - 59.22T \quad (\text{A-6})$$

式(11)より 1873 K において

$$x_{\text{O}_1} < 1.358 \times 10^{-8} a_{\text{O}}^* \quad (\text{A-7})$$

[記号]

(a), (g), (l), (s): 会合体, ガス, 液体, 固体.

i: 単原子種, 会合体分子種(Fe_1 , Al_1 , O_1 , $\text{Fe}_p\text{Al}_q\text{O}_r(\text{a})$).

M_i , M_j : i, j 成分の原子量(j は合金成分元素, Al, O, Fe).

x_i : i 成分のモル分率濃度.

a_i , a_j : モル分率濃度単位, Roult 基準の i, j 成分の活量.

a_i^* , a_j^* : モル分率濃度単位(a_{O}^* , $a_{\text{O}_1}^*$ は at% 濃度単位), Henry 基準の i, j 成分の活量.

$a_{i,\%}$: mass% 濃度単位, Henry 基準の j 成分の活量.

r_{Al}^* : Fe-Al 無限希薄液体における a_{Al} の活量係数.

f_j : $a_{j,\%}$ に対する活量係数.

μ_i^* , μ_j^* : 活量を a_i , a_j とした時の標準化学ポテンシャル.

μ_i^* , μ_j^* : 活量を a_i^* , a_j^* とした時の標準化学ポテンシャル.

k_i , k_i^* : 標準化学ポテンシャルを μ_i^* または μ_i^* にとった時の会合体生成反応の平衡定数.

$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ(\text{s})$, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(\text{g})$: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成自由エネルギー.

文 献

- (1) 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, (1984).
- (2) L.E.Rohde, A.Choudhury and M.Wahlster: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), 165.
- (3) H.Wentrup and G.Hieber: ibid., 13(1939), 15.
- (4) D.C.Hilty and W.Crafts: Trans. AIME, 188(1950), 414.
- (5) O.Repetyro, M.Olette and P.Kozakevitch: J. Metals, May (1967), 45.
- (6) Z.Bůžek and A.Hulta: Freiberg. Forsch. - H., Reihe B, 117(1969), 59.
- (7) H.Schenck, E.Steinmetz and K.K.Mehta: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), 131.
- (8) N.A.Gokcen and J.Chipman: Trans. AIME, 197(1953), 173.
- (9) A.McLean and H.B.Bell: J. Iron Steel Inst., 203(1965), 123.
- (10) J.H.Swischer: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 123.
- (11) 小林啓三, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 53(1967), 323.
- (12) R.J.Fruehan: Metall. Trans., 1(1970), 3403.
- (13) C.Gatelleir and M.Olette: C. R. Acad. Sc. Paris, 277(1973), 271.
- (14) D.Janke and W.A.Fischer: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), 195.
- (15) J.C.d'Entremont, D.L.Guernsey and J.Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), 14.
- (16) G.R.Fitterer: Proc. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Ing. Natl., Open Hearth Basic Oxygen Steel Conf., 59(1976), 212.
- (17) JANAF Thermochemical Tables, 1974, 1975, 1978 Supplements, Ed. by M.W.Chase et al., 堀越研究所, (1980).
- (18) C.K.Kim and A.McLean: Proc. Int. Symp. Met. Slag Gas React. Processes, Electrochemical Society, (1975), 284.
- (19) I.A.Novokhatskiy and B.F.Belov: Russian Metallurgy, Nr. 1(1966), 12.
- (20) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 49(1985), 134.
- (21) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 45(1981), 593.
- (22) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, 46(1982), 266.
- (23) S.Otuka and Z.Kozuka: Trans. JIM, 22(1981), 558.
- (24) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleisen and K.K.Kelley: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, (1973).
- (25) F.Woolley and J.F.Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 1872.
- (26) 成田貴一: 鉄と鋼, 60(1974), 1820.
- (27) M.Hansen and K.Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., (1958).
- (28) 藤澤敏治, 鈴木正道, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 72(1968), 218.
- (29) U.Kuxmann and J.Rieche: Erzmetall, 25(1972), 395.
- (30) U.Kuxmann and K.Geissler: Erzmetall, 30(1977), 317.
- (31) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 裕, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学, 丸善, (1970), 76-82.