© 1989 ISIJ

論 文

溶鉄中のカルシウムと酸素の溶解度積に
及ぼす 2 次の相互作用係数の影響若杉 隆*・月橋 文孝*²・佐野 信雄*²The Effect of Second Order Interaction Parameters on the Solubility
Product of Calcium and Oxygen in Molten Iron

Takashi WAKASUGI, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

Synopsis :

The equilibrium relationship of the Fe-Ca-O system was discussed in terms of Gibbs free energy changes and interaction parameters to explain the difference between the thermodynamically calculated solubility product of CaO in molten iron and the measured one. It was found that the strong affinity between calcium and oxygen accounts for the difference while there is some uncertainty for the free energy change of solution of calcium into iron. Second order interaction parameters have to be introduced for consistent description of the equilibrium of the Fe-Ca-O system although the contents of calcium and oxygen are very low.

Key words : thermodynamics ; solubility product ; CaO ; interaction parameter ; calcium.

1. 緒 言

鋼の脱酸剤として Ca を用いると Al 等に比べて低い酸素レベルが得られ、介在物の形態制御にも有効であることはよく知られた事実である。しかしながら、Ca 脱酸を熱力学的に解析する上で必要な Fe-Ca-O 系の平衡に関する報告は少なく、測定者によるばらつきも大きい。ため、熱力学的解析が十分になされていない。そこで、今までに報告されているデータと著者らが行った実験結果を用いて、Fe-Ca-O 系の平衡に関する考察を以下に行った。

2. 熱力学データによる計算

まず最初に、従来の熱力学データを用いて溶鉄中の酸素とカルシウムの平衡定数を 1600°C において計算する。

CaO の生成自由エネルギーは JANAF Table¹⁾ より (2) 式で表される。

$$\Delta G^\circ(1) = -434\,500 \text{ [J/mol]} \quad (2)$$

また、 $\text{O}_2(\text{g})$ 及び Ca(l) が溶鉄中に溶解する反応の自由エネルギー変化は *Steelmaking Data Sourcebook*²⁾ によるとそれぞれ (4)、(6) 式により与えられる。

$$1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}(\text{wt}\%) \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ(3) = -123\,600 \text{ [J/mol]} \quad (4)$$

$$\text{Ca(l)} = \text{Ca}(\text{wt}\%) \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ(5) = 53\,600 \text{ [J/mol]} \quad (6)$$

以上の式より、(7) 式で示される溶鉄中の酸素とカルシウムの反応の平衡定数 K_7 は (8) 式で表される。

$$\text{CaO(s)} = \text{Ca}(\text{wt}\%) + \text{O}(\text{wt}\%) \quad (7)$$

$$\log K_7 = \log(a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}}) = -10.2 \quad (8)$$

既に述べたように、報告されている溶鉄中の酸素とカルシウムの溶解度積の間には大きなばらつきがあるが、このばらつきの原因は溶鉄中に懸濁した CaO によるものと考え、Table 1 に示したデータ^{3)~6)} を以下の解析に用いることにする。この表では、報告されている中で上記のおそれが比較的小さい、値の低いもののみを選んで、溶解度積の対数の値は -5 から -6 の範囲にあり熱力学データからの平衡定数の計算値 -10.2 との

平成元年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1989)

* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

Table 1. Solubility products of calcium and oxygen in molten iron at 1 600°C.

Investigator	[%Ca]	[%O]	log[%Ca][%O]
KOBAYASHI <i>et al.</i> ⁽³⁾	0.0023	0.0025	-5.24
OTOTANI <i>et al.</i> ⁽⁴⁾	0.0012	0.0018	-5.67
	0.0018	0.0012	-5.67
	0.0054	0.0009	-5.31
MIYASHITA <i>et al.</i> ⁽⁵⁾	0.0028	0.0014	-5.41
OZAWA <i>et al.</i> ⁽⁶⁾	0.0058	0.0006	-5.46
	0.001	0.0011	-5.96

間には大きな差がある。この原因として次の二つが考えられる。

①: (1), (3), (5)式の反応の自由エネルギー変化の値に誤りがある。

②: 酸素とカルシウムの相互作用が極めて強いために酸素とカルシウムの濃度が低いにもかかわらずその影響が無視できない。

以下にこの二つの観点から考察を行う。

3. 熱力学データの検討

最初に、①の考えに基づき従来の熱力学データの信頼性について考察する。

3.1 $\text{Ca}(l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$ の反応の自由エネルギー変化について

KAY ら⁷⁾は、溶鉄中の酸素とカルシウムの溶解度積の熱力学データからの計算値と実測値との差は、従来用いられてきた CaO の生成自由エネルギーに誤りがあるためであると主張し、その根拠として EDMUNDS ら⁸⁾の実験結果を示した。EDMUNDS らは、グラファイトのつば内で CaO と CaC_2 を平衡させそのときの平衡 CO 分圧を測定した。この結果に CO と CaC_2 の生成自由エネルギー⁹⁾を組み合わせるにより (9)式を得ている。

$$\Delta G^\circ(1) = -564\,000 + 108\,T [\text{J/mol}] \quad \cdots \cdots (9)$$

(9)式によると 1 600°C では $\Delta G^\circ(1) = -362\,000$ [J/mol] であり、この値は JANAF Table の値よりも絶対値で約 70 kJ/mol 小さい。この値を (2)式の代わりに用いると、 $\log K_7$ の値は -8.15 となり実験値に近づく。しかしながら EDMUNDS らの実験結果は、ばらつきが大きく温度範囲も狭いことから信頼性に疑問が残る。一方、JANAF Table の値は CaO の生成熱と 1 000°C までの比熱の測定結果を高温側に外挿したものであり、製鋼温度において十分な精度があるか否か疑問がある。そこで著者ら¹⁰⁾は化学平衡法を用いて CaO の生成自由エネルギーの再測定を行い、(1)式の反応の生成自由エネルギー変化として (10)式を得た。

$$\Delta G^\circ(1) = -628\,000 + 118\,T [\text{J/mol}] \quad \cdots \cdots (10)$$

Fig. 1 に示すように、この値はちょうど JANAF Table

Fig. 1. Standard free energy of formation of $\text{CaO} : \text{Ca}(l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$.

の値と KAY らの示した EDMUNDS らによる値の中間にある。(10)式を用いて (7)式の平衡定数を計算すると -9.40 となり、JANAF Table を用いた計算値よりは絶対値で小さな値になっているが、実測値と比べるとその差はなお大きい。Fig. 1 に他の研究者の測定結果^{1)(8)(11)~14)}も同時に示しているが、ほとんどが著者らの値よりも負の値になっており、 $\Delta G^\circ(1)$ の値が (10)式よりも $\log K_7$ の計算値を実測値に近づける方向、すなわち正の方向にずれている可能性は考えにくい。以下の計算では $\Delta G^\circ(1)$ として、(10)式を採用する。

3.2 $1/2 \text{O}_2 = \text{O}(\text{wt}\%)$ の反応の自由エネルギー変化について

(3)式の反応の自由エネルギー変化、(4)式は Steel-making Data Sourcebook に採用されている坂尾ら¹⁵⁾の測定値に基づいている。(3)式は製鋼反応において基本となる反応の一つであり多くの研究者により測定がなされている。個々の測定結果の比較は Steelmaking Data Sourcebook²⁾に詳しくなされており、各測定値の間の差はほぼ 5 kJ/mol の範囲内に納まっており (4)式の精度はきわめて良いと考えられる。

3.3 $\text{Ca}(l) = \text{Ca}(\text{wt}\%)$ の反応の自由エネルギー変化について

(5)式の反応の自由エネルギー変化、(6)式は、SPONSELLER ら¹⁶⁾が加圧容器を用いて測定した溶鉄へのカルシウムの溶解度に基づいている。

$$\Delta G^\circ(5) = -RT \ln [\text{wt}\% \text{Ca}]_{\text{satd.}} \quad \cdots \cdots (11)$$

ここで $[\text{wt}\% \text{Ca}]_{\text{satd.}}$ はカルシウムの溶解度である。同様な実験は KOEHLER ら¹⁷⁾、草川ら¹⁸⁾によってもなされておりこれらの結果を Table 2 に示す。研究者により

Table 2. Calcium solubility in molten iron at 1 600°C.

Investigator	Solubility [%Ca]	ΔG° (5) [J/mol]
SPONSELLER <i>et al.</i> ⁽¹⁶⁾	0.032	53 600
KOHLER <i>et al.</i> ⁽¹⁷⁾	0.037	51 300
KUSAKAWA <i>et al.</i> ⁽¹⁸⁾	0.018	65 500

Table 3. ΔG° (5) measured by a chemical equilibration technique.

Investigator	Equilibration	Temperature [K]	ΔG° [J/mol]
KOBAYASHI <i>et al.</i> ⁽²⁾	Al-O	1 823	18 400
SUZUKI <i>et al.</i> ⁽¹⁹⁾	Ca-S	1 873	-12 500
OZAWA <i>et al.</i> ⁽⁶⁾	Ca-O	1 953	427 000

多少のばらつきがあるが、これはカルシウムの溶鉄中への溶解度が低いこと、カルシウムの沸点が 1 492°C と低いことによる実験的な困難さに起因すると考えられる。従って、(6)式は今までの二つの反応の自由エネルギー変化に比べて精度が低いと考えられる。しかしながら、 $\log K_7$ の計算値が実測値に近づくためには Ca の溶解度が Table 2 の値よりも増加する方向に動かなければならない。そのため Ca の溶鉄中への溶解度が低いという一般的事実を考えると、 $\Delta G^\circ(5)$ の誤差が $\log K_7$ の計算値を負の方向に動かしているとは考えにくい。ただし、ここで注意しなければならないのは、(11)式は溶鉄中のカルシウムがヘンリー則に従っているという仮定に基づいている点である。SPONSELLER らの実験よりも低いカルシウム濃度における Ca-O、Ca-S 平衡などから求めた $\Delta G^\circ(5)$ ⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹⁹⁾ を Table 3 に示すが、(6)式とはかなり異なる値が示されている。研究者によりばらつきが大きいために結論を出すことはできないが、溶鉄中カルシウムの自己相互作用係数が無視できない大きさを持つ可能性も否定できない。この点に関しては今後の研究が望まれる。

4. 相互作用係数に関する考察

上に述べたように、 $\Delta G^\circ(1)$ として (10)式を用いても $\log K_7$ の計算値と実測値との間の差はなお大きい。この差は上述の②により説明がなされている。つまり、酸素とカルシウムの親和力が強いために相互作用係数 e_0^{Ca} がきわめて大きな値をとり、これを含む項が計算値と実測値の差を補うという説明である。Steelmaking Data Sourcebook によると 1 600°C において $e_0^{\text{Ca}} = -515$ であり、脱酸剤として用いられるアルミニウム、シリコンの $e_0^{\text{Al}} = -1.17$ 、 $e_0^{\text{Si}} = -0.066$ と比較して絶対値が極めて大きな値となっている。このように大きな相互作用係数を導入すると、数字の上で溶解度積の測定

Fig. 2. Solubility of CaO in molten iron calculated from thermodynamic data.

結果と熱力学データからの計算値のずれを説明することができる。

しかしながら、Fig. 2 から容易に理解できるように物理的には大きな矛盾が生ずる。Fig. 2 には、 $\log K_7$ として (8)式で示される -10.2 を、 e_0^{Ca} として上記の -515 を用いて数学的に描いた $a_{\text{CaO}} = 1$ の線を示す。実際の測定点はこの閉曲線の右上の部分に集中している。ところがこの閉曲線の内側では $a_{\text{CaO}} > 1$ 、外側では $a_{\text{CaO}} < 1$ であるために、Fig. 2 が正しいとするならば、そのような測定点が熱力学的に考えて得られるはずはない。 e_0^{Ca} の値が変化しても閉曲線 (点線) の大きさが変化するだけで矛盾は解消しない。これは、 e_0^{Ca} 、 e_{Ca}^{O} が大きいためにカルシウム濃度、酸素濃度が数十 ppm 程度から相互作用係数の影響が現れ始め、一方の濃度の増加に伴い計算上は他方の量が単調に減少することに起因する。CaO が解離反応により溶鉄に溶解して平衡する場合、等モルずつの酸素とカルシウムが溶鉄に供給される。このとき一次の相互作用係数だけを用いて考えると、酸素とカルシウムの濃度は共に増加するにもかかわらず計算上は量が低下する結果となり、溶鉄へ CaO が際限なく溶解することになる。しかし現実には溶解度が存在していることから、ある濃度以上では流量が増加していることがわかる。この現象を表現するためには一次の相互作用係数だけでは不十分であり、正の値を持つ二次の相互作用係数、 r_0^{Ca} などを導入する必要がある。しかしながら、Fe-Ca-O 系の平衡に関して二次の相互作用係数を含んだ考察はほとんどなされておらず、わずかに KULIKOV⁽²⁰⁾ により r_0^{Ca} として 9 630 という値が示されているにすぎない。彼は CaO 飽和にお

Fig. 3. Solubility of CaO in molten iron presented by KULIKOV.

Fig. 4. Solubility of CaO in molten iron calculated with first and second order interaction parameters.

ける [%Ca] と [%O] の関係を(12)式のように与えている。

$$\log [\%O] = -10.033 - \log [\%Ca] + 416[\%Ca] - 9630[\%Ca]^2 \quad (12)$$

(12)式を Table 1 の実験点とともに Fig. 3 に示す。しかし、(12)式は r_{Ca}^O などの他の二次の相互作用係数を考慮していないために、図からわかるように、Fe-Ca-O 平衡を十分に表現していない。そこで、二次の相互作用係数を含む解析を以下に試みる。

(7)式の平衡定数は二次の項まで含めると(13)式のようになる。

$$\log K_7 = \log [\%Ca][\%O] + e_O^{Ca}[\%Ca] + e_{Ca}^O[\%O] + r_O^{Ca}[\%Ca]^2 + r_{Ca}^O[\%O]^2$$

Fig. 5. Solubility of CaO in molten iron consistent with measured values.

$$+ (r_O^{Ca,O} + r_{Ca}^{Ca,O})[\%Ca][\%O] \quad (13)$$

ただし、自己相互作用係数は一般に小さいのでここでは無視している。モル分率で表した相互作用係数 ϵ , ρ の間の関係、及び ϵ , ρ と e , r の関係²¹⁾を利用して(14), (15), (16)式が得られる。

$$e_{Ca}^O = 2.50 e_O^{Ca} \quad (14)$$

$$r_O^{Ca,O} = 0.800 r_{Ca}^O - 0.00989 e_O^{Ca} \quad (15)$$

$$r_{Ca}^{Ca,O} = 5.00 r_O^{Ca} - 0.00250 e_O^{Ca} \quad (16)$$

さらに、カルシウムと酸素の相互作用の間に対称性が成立すると仮定して、モル分率に基づく二次の相互作用係数 ρ_O^{Ca} と ρ_{Ca}^O を等しくおいている。これにより(17)式の関係が得られるので、 e_O^{Ca} , r_O^{Ca} を定めると他のすべての相互作用係数が決定される。

$$r_{Ca}^O = 6.25 r_O^{Ca} \quad (17)$$

そこで、この二つの係数の変化により Fe-Ca-O 三元系における $a_{CaO} = 1$ の線がどのように変化するかを調べる。

$\log K_7$ の値として(4), (6), (10)式から得られた -9.40 を用い、正の値を持つ二次の相互作用係数を導入する。 $e_O^{Ca} = -500$ のときに二次の係数による $a_{CaO} = 1$ の線の変化を Fig. 4 に示した。Fig. 4 からわかるように、 e_O^{Ca} に対して r_O^{Ca} の値がある値よりも小さいときには、一次の項のみを考慮した場合に得られる閉曲線より高濃度側に $a_{CaO} = 1$ の線(実線)が現れる。この新たに生じた外側の線が、CaO と平衡する Fe-Ca-O 融体の組成を表している。このとき、低濃度域にある閉曲線は計算上 $a_{CaO} = 1$ となるだけで、実際には溶鉄が CaO と平衡するよりも二液相分離したほうがエネルギー的に安定である。

しかしながら、 r_O^{Ca} が大きくなるにつれて外側の線は低濃度側へ移動し、ある値以上になると内側の閉曲線

と接して凹凸のある曲線(点線)となる。このことは点線の凸な部分に挟まれる組成範囲において二液相に分離することを意味するが、このような現象は報告されていないので Fig. 4 の点線は現実的ではないと考える。このような考えに基づく Fig. 5 に示すように、測定値は $e_0^{\text{Ca}} = -1400$, $r_0^{\text{Ca}} = 8500$ という相互作用係数により近似的に代表される。測定値を比較的良好に代表する e_0^{Ca} , r_0^{Ca} の組は他にも存在し得るが、それらの絶対値は上記の値よりもさらに大きなものとなる。 e_0^{Al} や e_0^{Si} と比較した場合、 e_0^{Ca} が極端に絶対値の大きな値を取ることは考えにくいので、ここでは絶対値が最も小さいものを選んだ。この時の e_{Ca}^{O} , r_{Ca}^{O} , $r_0^{\text{Ca, O}}$, $r_{\text{Ca}}^{\text{Ca, O}}$ はそれぞれ -3500 , 53000 , 43000 , 43000 である。

ただし、上の議論では Fig. 4 の点線が正しいとするならば二液相分離するはずであるとしたが、この場合の二液相は共に酸素及びカルシウム濃度が希薄であり組成差もきわめて小さい。そのために二液相分離するための駆動力は小さいと考えられ、現実には観測されない可能性がある。そのように考えると、Fig. 4 の点線のような結果を与える相互作用係数の値も一概には棄却できない。

以上述べたように、濃度に対して二次の項を導入することにより、Fe-Ca-O 系平衡の測定値について合理的な説明が得られた。溶解度積の測定結果から求められた相互作用係数は従来考えられていた値よりもさらに絶対値で大きな値であり、一次の係数に関して言えば他の元素と酸素の相互作用係数に比べて3桁以上大きくなっている。二次の係数については、KULIKOV の示した値、 $r_0^{\text{Ca}} = 9630$ がどのようにして導出されたのかが不明であること、また $r_0^{\text{Ca, O}}$ などのその他の二次の相互作用係数を無視していることから、本研究と KULIKOV の値を比較することはできないが、値そのものはほぼ一致している。今回解析に用いたデータとしては、比較的信頼性が高いもののみを選んでいるが、なお測定者によるばらつきが大きいため相互作用係数をよい精度で推定することは期待できない。しかし、そのオーダーについては、今回得られた値から大きくはずれることはないと考えられる。

5. 結 言

Fe-Ca-O 三元系の平衡に関して、従来の測定値が正

しいという前提のもとに種々の考察を行った結果、以下の知見を得た。

既存の熱力学データを用いて解析を行った結果、カルシウムと酸素の相互作用はきわめて大きく、Fe-Ca-O 系の平衡はカルシウム及び酸素濃度が数十 ppm と低いにもかかわらず二次の相互作用係数を用いなければ表現できない。

文 献

- 1) M. W. CHASE, Jr., C. A. DAVIES, J. R. DOWNEY, Jr., D. J. FRURIP, R. A. McDONALD and A. N. SYVERUD: J. Phys. Chem. Ref. Data, **14** (1985), Supplement No. 1, JANAF Thermochemical Tables 3rd ed., p. 688, p. 711, p. 1667
- 2) Steelmaking Data Sourcebook, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking (1988) [Gordon and Breach Publishers]
- 3) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と銅, **56** (1970), p. 993
- 4) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と銅, **61** (1975), p. 2167
- 5) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と銅, **57** (1971), p. 1969
- 6) 小沢三千晴, 大塚幸男, 堀 隆一, 盛 利貞: 学振 19 委-No. 9839 (昭和 50 年 6 月)
- 7) D. A. R. KAY and S. V. SUBRAMANIAN: 2nd International Symposium on The Effects and Control of Inclusions and Residuals in Steel, Toronto, Canada (1986), p. 1-25
- 8) D. M. EDMUNDS and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., **210** (1972), p. 280
- 9) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 7 [Academic Press]
- 10) T. WAKASUGI and N. SANO: Metall. Trans. B, **20** (1989), p. 431
- 11) Q. HAN, X. ZHANG, D. CHEN and P. WANG: Metall. Trans. B, **19** (1988), p. 617
- 12) J. H. RAI and N. W. GREGORY: J. Phys. Chem., **74** (1970), p. 529
- 13) T. SATA, T. SASAMOTO and K. MATSUMOTO: High Temperatures High Pressures, **14** (1982), p. 399
- 14) D. J. MIN and N. SANO: Metall. Trans. B, **19** (1988), p. 433
- 15) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **23** (1959), p. 671
- 16) D. L. SPONSELLER and R. A. FLINN: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 876
- 17) M. KOEHLER, H. J. ENGELL and D. JANKE: Steel Research, **56** (1985), p. 419
- 18) 草川隆次, 田川寿俊, 神尾 寛: 学振 19 委-No. 9612 (昭和 48 年 7 月)
- 19) 鈴木健一郎, 江島彬夫, 仲村秀夫, 三本木貢治: 学振 19 委-No. 10057 (昭和 52 年 9 月)
- 20) I. S. KULIKOV: Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metall. (1985), p. 9
- 21) C. H. LUPIS: Chemical Thermodynamics of Materials (1983), p. 247, p. 256 [North-Holland]