

Title	溶融鉄合金、溶融スラグの表面張力ならびに溶鉄-溶融スラグ間の界面張力に対する熱力学データベースを利用した推算方法の検討
Author(s)	田中, 敏宏; 原, 茂太
Citation	
Issue Date	2000-03
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/26418
DOI	
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

1.3.1 溶融鉄合金、溶融スラグの表面張力ならびに溶鉄-溶融スラグ間の界面張力に対する熱力学データベースを利用した推算方法の検討

Application of Thermodynamic Databases to Evaluation of Surface Tension of Liquid Iron Alloys and Molten Slags, and Interfacial Tension between Liquid Iron and Molten Slags.

大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル応用工学専攻 田中敏宏、原 茂太

1. 緒言

これまでに様々な熱力学データベースが構築され、合金、混合塩などの状態図の計算に主として用いられてきた¹⁾。これらのデータベースを構築するための熱力学データと状態図に関する情報の蓄積と評価は CALPHAD (Computer Calculation of Phase Diagrams) 法と呼ばれており²⁾、同法は材料工学のさまざまな分野でその有用性が認められている¹²⁾。ここで、もしこれらの熱力学データベースを相平衡の計算のみならず、多成分系融体の物性値の評価にも利用することができれば、熱力学データベースの有用性をさらに高めることができるだけでなく、多成分系融体の物性に対する理解のためにもきわめて有効であろう³⁻⁵⁾。本稿では、著者らが検討を行った熱力学データベースを利用した溶融合金⁶⁻⁸⁾、混合溶融塩⁹⁻¹³⁾、溶融スラグの表面張力¹⁴⁾ならびに溶鉄-溶融スラグ間の界面張力¹⁴⁾に対する推算方法の概略およびいくつかの計算例を述べる。

2. 溶融合金、混合溶融塩、溶融スラグの表面張力の計算式

溶融合金のみならず、イオン性融体に対しても表面張力の計算が可能となるように、A-B2元系溶液の表面張力 σ に対して Butler の式¹⁵⁾を基にして、次の式を導出した^{8,9,12,14)}。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{D_A^S}{D_A^B} + \frac{1}{A_A} \bar{G}_A^{E,S}(T, N_B^S) - \frac{1}{A_A} \bar{G}_A^{E,B}(T, N_B^B) \\ &= \sigma_B + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{D_B^S}{D_B^B} + \frac{1}{A_B} \bar{G}_B^{E,S}(T, N_B^S) - \frac{1}{A_B} \bar{G}_B^{E,B}(T, N_B^B) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 σ_X は純液体成分 X の表面張力、 $A_X = LN_0^{1/3} V_X^{2/3}$ は純液体成分 X のモル表面積であり、純液体 X のモル体積 V_X から計算できる。添え字の B と S はバルクと表面を表わしている。ここでは、“表面”は物質最外面の単原子層を仮定している。 $D_X^P = d_X N_X^P / (d_A N_A^P + d_B N_B^P)$ はイオン径分率で、 d_X は成分 X の正イオンと負イオンの半径の和であるが、金属成分の場合には $d_A = d_B$ とし、 $D_X^P = N_X^P$ となる ($X=A$ or B , $P=S$ or B)。 $\bar{G}_X^{E,P}(T, N_B^P)$ はバルク ($P=B$) および表面 ($P=S$) における成分 X の部分モル過剰自由エネルギーで、括弧内の温度 T と B 成分のモル分率 N_B の関数である。(1)式においてバルクにおける $\bar{G}_X^{E,B}(T, N_B^B)$ は熱力学データベースから直接得られるが、表面に対する $\bar{G}_X^{E,S}(T, N_B^S)$ については、Speiser ら^{16,17)}の提案に基づく次式を利用する。

$$\bar{G}_X^{E,S}(T, N_B^S) = \beta^{MX} \cdot \bar{G}_X^{E,B}(T, N_B^B) \quad (2)$$

ここで、(2)式は $\bar{G}_X^{E,S}(T, N_B^S)$ が $\bar{G}_X^{E,B}(T, N_B^B)$ と同じ関数形を有しているが、濃度が N_B^S に置き換わっていることを示している。さらに右辺には β^{MX} が掛けられている。 β^{MX} は表面とバルクにおける配位数 Z の比 Z^S/Z^B に対応するパラメータである。例えば、Speiser ら^{16, 17)}は最密充填構造を仮定して $\beta^{MX} = Z^S/Z^B = 9/12 = 0.75$ と考えている。しかしながら、 β^{MX} の値については、液体に対する Z^S/Z^B の値を厳密には評価できず、さらに、表面における緩和構造の形成など、 Z^S/Z^B 以外の因子の影響も受けると考えられる。特に、イオン性融体に対しては表面における分極の効果が自由エネルギーに影響するため、配位数の比だけでは β^{MX} の値は決らないことが明らかとなった^{8, 9, 12)}。そこで、著者らは、表面緩和の影響やイオン性融体における分極の効果を考慮して次の関係を導出した^{8, 9, 12)}。

$$\beta^{\text{MIX}} = (\mathcal{Z}') / \mathcal{Z}^{\text{B}} = 0.83 \quad : \text{溶融合金} \quad (3)$$

$$\beta^{\text{MIX}} = \{(\mathcal{Z}') / \mathcal{Z}^{\text{B}}\} \cdot (1 / \zeta^4) = 1.1 \quad : \text{混合溶融塩、溶融スラグ} \quad (4)$$

ここで、 $(\mathcal{Z}') / \mathcal{Z}^{\text{B}}$ は見かけの配位数比 (混合溶融塩に対しては 0.94)、 ζ はイオン性融体における表面緩和によるイオン間距離の変化率 ($\zeta = 0.97$) である。

(1)~(4)式は多成分系にも拡張できる。また、上式において、イオン性融体に対してはバルクにおいても電荷の中性の保存という制約があり、表面においては隣接イオンが欠如するためこの条件がさらに厳しくなる。そこで著者らはイオン性混合融体の表面の過剰自由エネルギーに対しては配位数だけでなく、表面緩和による表面のイオン分極の変化を考慮し、さらに混合のエントロピー項ではイオン間距離の影響を考慮した。

また、(1)式を用いて溶融 Fe-O 系の表面張力を計算する際には、この系を溶融 Fe-"FeO"系 (ここで、"FeO" は会合分子) と考えることによって、酸素の影響も評価できる¹⁸⁾。ただし、溶融金属-酸素系の場合には、表面における酸素濃度は非常に高くなり、"FeO" は高濃度で溶解するため、本研究では、表面において Fe-"FeO"系を理想溶体と仮定した¹⁸⁾。この場合、 $W_{\text{Fe-FeO}}$ を正則溶体近似の Fe-"FeO"間の相互作用パラメータとすると、バルクにおける酸素濃度、すなわち "FeO"濃度は希薄なので、過剰自由エネルギーについて次式が成り立つ。

$$\text{バルクにおいて} \quad \bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{E,B}}(T, N_{\text{FeO}}^{\text{B}}) = 0, \quad \bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{E,B}}(T, N_{\text{FeO}}^{\text{B}}) = W_{\text{Fe-FeO}} \quad (5)$$

$$\text{表面において} \quad \bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{E,S}}(T, N_{\text{FeO}}^{\text{S}}) = 0, \quad \bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{E,S}}(T, N_{\text{FeO}}^{\text{S}}) = 0 \quad (6)$$

これらの式を Butler の式に代入し、 $A_{\text{Fe}} = A_{\text{FeO}}$ を仮定して変形すると、次式が得られた¹⁸⁾。

$$\sigma_{\text{Fe}} - \sigma = \frac{RT}{A_{\text{FeO}}} \ln(1 + K N_{\text{FeO}}^{\text{B}}) \quad (7) \quad \text{ここで、} \quad \ln K = \frac{1}{RT} \{ A_{\text{FeO}}(\sigma_{\text{Fe}} - \sigma_{\text{FeO}}) + W_{\text{Fe-FeO}} \} \quad (8)$$

この式は Belton¹⁹⁾が Gibbs と Langmuir の等温吸着式から導出した実験式と同じ形をしている。Belton の式におけるパラメータは表面張力の実験値がないと決定できなかったが、本研究で導出した式では、パラメータはすべて Butler の式で用いる物理量であり、表面張力の実験値によらずに溶融金属の表面張力の酸素濃度依存性を推定でき、実験結果と良好に一致する結果が得られることがわかった。なお、上式における $W_{\text{Fe-FeO}}$ の値については Utigard²⁰⁾が述べているように、溶鉄中の酸素飽和濃度において "FeO" が析出することから Fe-"FeO"系における "FeO" の活量を 1 とおけることを考慮して、次式を用いて酸素飽和溶解度から $W_{\text{Fe-FeO}}$ の値を評価した。

$$\bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{E,B}}(T, N_{\text{FeO}}^{\text{B}}) = W_{\text{Fe-FeO}} = RT \ln \gamma_{\text{MO}}^{\text{B},0} = RT \ln \left(\frac{1}{N_{\text{MO,Sat}}} \right) = RT \ln \left(\frac{1 - N_{\text{O,Sat}}}{N_{\text{O,Sat}}} \right) \quad (9)$$

ここで、 $\gamma_{\text{MO}}^{\text{B},0}$ は Fe-"FeO"系における無限希薄域の "FeO" の活量係数、 $N_{\text{O,Sat}}$ と $N_{\text{MO,Sat}}$ は Fe-O 系における酸素飽和溶解度ならびにその濃度に対応する Fe-"FeO"系における FeO の濃度である。ただし、(9)式において Fe-O 系の酸素原子はすべて "FeO" になると仮定している。

3. 溶体の表面張力の計算手順

溶体の表面張力 σ は(1)式を用いて次の手順で計算できる。

- 1) 温度 T と溶体の濃度 N_{B}^{B} を設定する。
- 2) 上記の温度に対する純成分の表面張力とモル体積のデータを(1)式に代入する。
- 3) 上記の温度、濃度に対するバルク相の部分モル過剰自由エネルギーを求め、(1)式に代入する。
- 4) これより、(1)式は N_{B}^{S} を未知数とする方程式になる。そこで、(1)式を数値解析により解いて N_{B}^{S} を求め、得られた N_{B}^{S} の値を再度、(1)式に代入することによって溶液の表面張力 σ の値を求める。

4. 溶融合金の表面張力の計算に対する熱力学データベースの応用

ここでは計算例として、溶融 Fe-Si および Fe-Cu 合金に対する結果^{8, 9, 12)}を述べる。これらの系ではバルクの成分活量がそれぞれ大きく負および正に偏倚している。(過剰自由エネルギーはそれぞれ負および正の値をとる。)過剰自由エネルギーのデータはヨーロッパの SGTE(Scientific Group Thermodata Europe)のデータベース²¹⁾ならびに L. Kaufman による一連の鉄合金に対するデータベース²²⁾から引用した。Figure 1 に示すように、表面張力の計算結果は実験結果^{8, 9, 12)}と良い一致を示している。同図中の小さな四角の中の曲線はバルクと表面における成分濃度の関係を示している。バルクにおいて溶媒-溶質間にプラスの相互作用が働く系(例えば Fe-Cu 合金)においては、表面偏析の傾向が強いことがわかる。また、過剰自由エネルギーが正の値をとる場合(活量が正に偏倚する場合)には溶融合金の表面張力は理想溶体に対する値よりも負に偏倚し、一方、過剰自由エネルギーが負の値をとる場合(活量が負に偏倚する場合)には溶融合金の表面張力は理想溶体に対する値よりも正に偏倚する傾向のあることがわかる^{8, 9, 12)}。

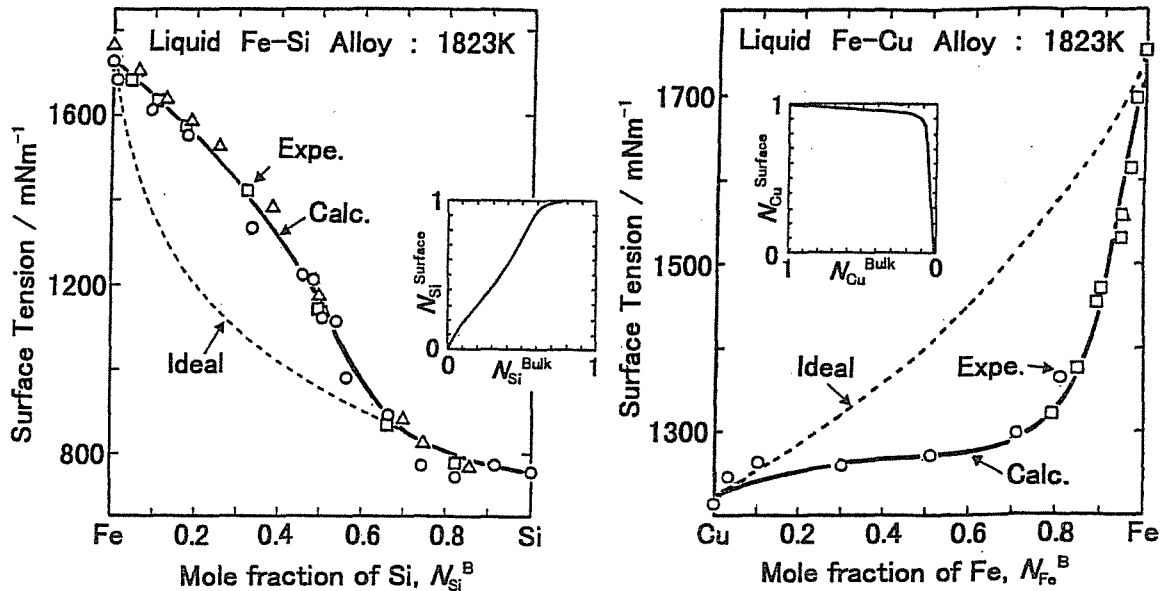


Figure 1 Surface Tension of Liquid Fe-Si and Fe-Cu alloys.

5. 混合溶融塩の表面張力の計算に対する熱力学データベースの応用

イオン性融体に対しては、溶融合金に対する表面張力の熱力学計算手法がそのままの形式では適用できないことが明らかとなったため⁹⁻¹³⁾、イオン径の効果と過剰エネルギーに対する分極の影響を考慮して、溶融合金とは異なる関係式を導出した⁹⁻¹³⁾。すなわち、(1)式においてイオン径を考慮し、さらに(4)式を導いた。Figure 2&3 は混合溶融塩の表面張力の計算結果と NIST(National Institute of Standards and Technology)のデータベースに保存されている実測値²³⁾との比較を示したものである。ここでは、Pelton^{24,25)}が構築した混合塩に対する熱力学データベースを利用した。

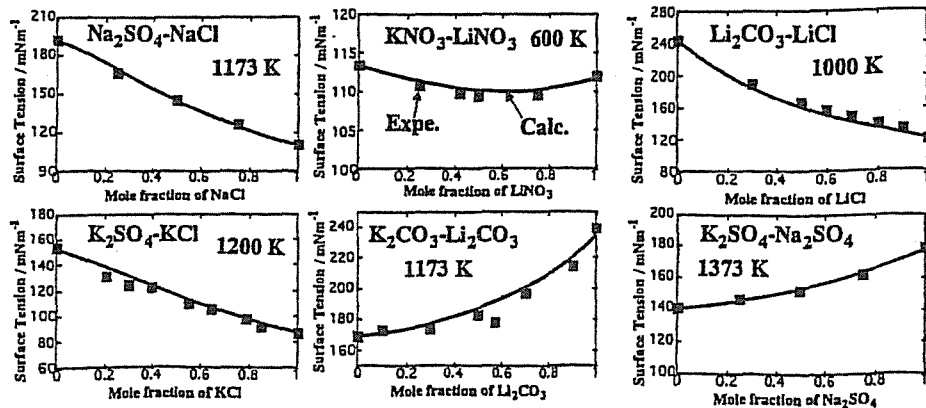


Figure 2 Surface Tension of Molten Salt Mixtures in Alkali-Halide, Carbonate, Sulfate and Nitrate Systems.

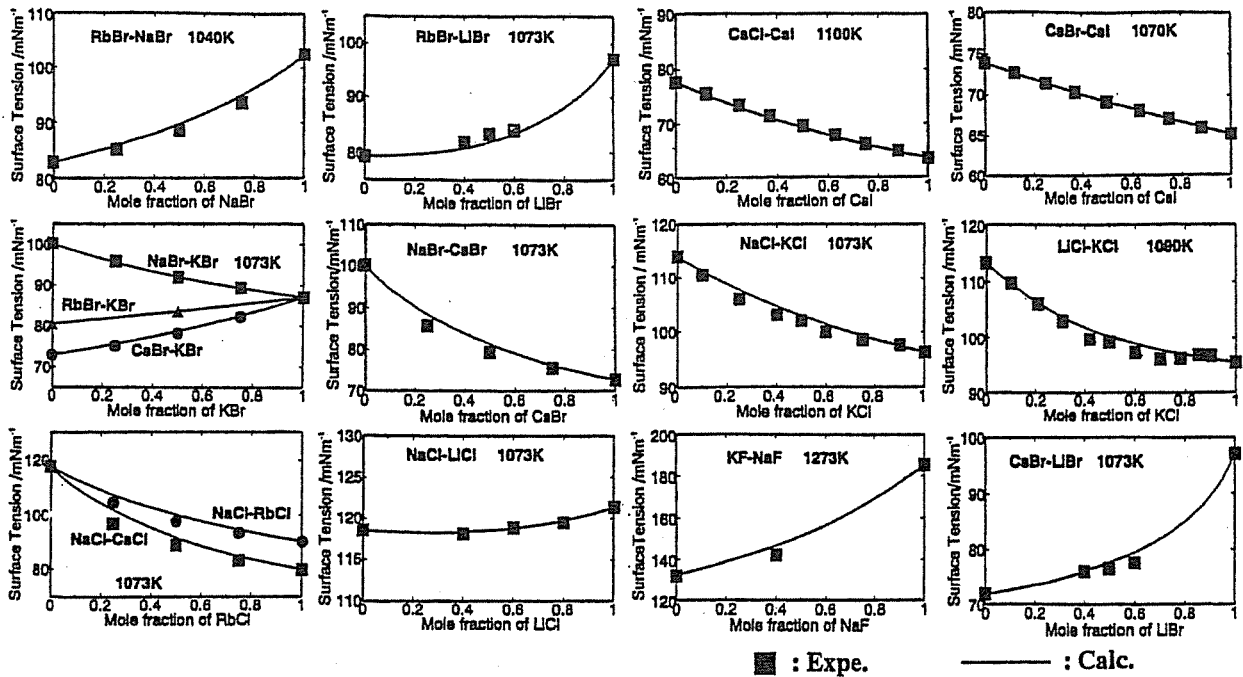


Figure 3 Surface Tension of Molten Salt Mixtures in Alkali-Halide Systems.

6. 溶融スラグの表面張力の計算への熱力学データベースの応用

溶融スラグの表面張力に対しても、混合溶融塩に対する(1)~(4)式が適用できると考え、溶融スラグの表面張力の計算を行った。ただし、先の(1)式を多成分系に拡張し、過剰自由エネルギーについては、スラグ系の状態図ならびに熱力学量の計算に用いられている Gayer のモデル²⁶⁾ と熱力学パラメータを用いた。Figures 4 & 5 はそれぞれ溶融 CaO-SiO₂系および溶融 CaO-SiO₂-Fe_xO(=FeO+Fe₂O₃)系の表面張力の計算結果を実測値¹⁴⁾とともに示したものである。溶融 CaO-SiO₂-Fe_xO系においては純鉄と平衡する FeO と Fe₂O₃のモル分率を熱力学データベースと ChemSage^{27,28)}を用いて計算し、Fe₂O₃の影響を考慮している。

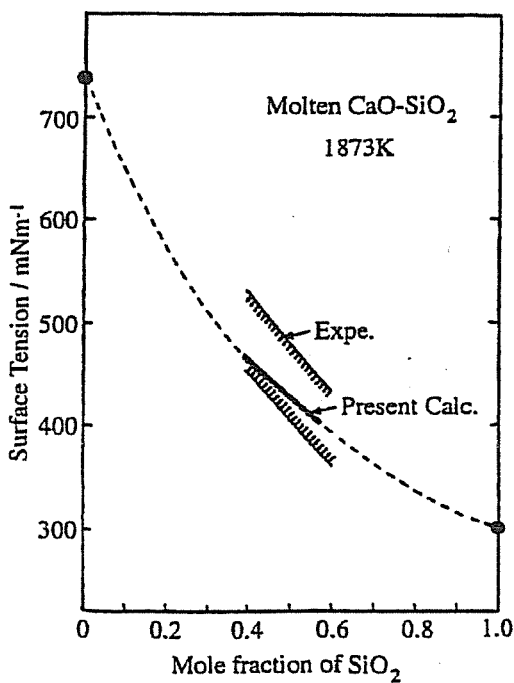


Figure 4 Surface Tension of Molten CaO-SiO₂ Slag

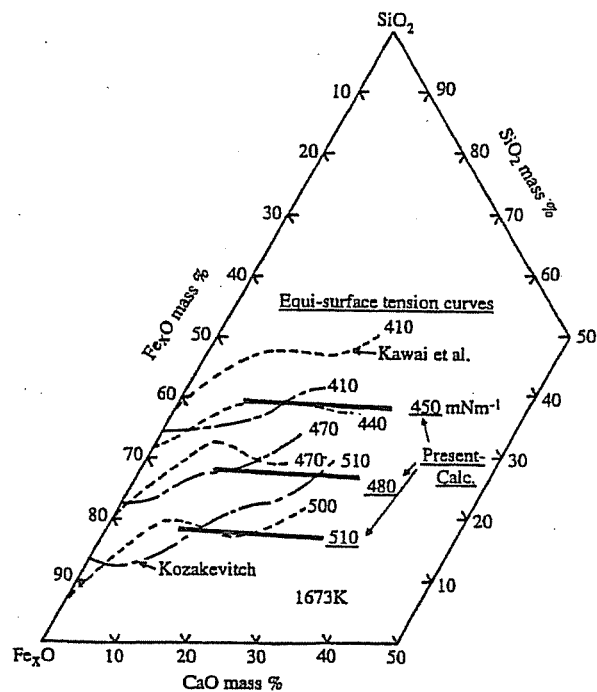


Figure 5 Surface Tension of Molten CaO-SiO₂-Fe_xO(Fe+Fe₂O₃) Slag.

7. 溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の計算への熱力学データベースの応用

Figure 6 に溶鉄-溶融スラグの界面張力を推算する手順を示す。まず、熱力学データベースを用いて平衡共存する溶鉄、溶融スラグの組成を計算する。次に溶鉄、溶融スラグの表面張力をそれぞれ計算し、最後にそれらの表面張力の値を用いて、Gilifalco-Good²⁹⁾の式から両相間の界面張力を決定する。

Gilifalco-Good の式²⁹⁾は次式のように表され、溶鉄の表面張力 σ_{Fe} と溶融スラグの表面張力 σ_{slag} から両相間の界面張力 $\sigma_{Fe-Slag}$ を計算できる。

$$\sigma_{Fe-Slag} = \sigma_{Fe} + \sigma_{slag} - 2\Phi(\sigma_{Fe}\sigma_{slag})^{1/2} \quad (10)$$

上式において、 Φ は両者の濡れ性に関連すると考えられるパラメータである。Cramb と Jimbo³⁰⁾ は、 Φ が溶融スラグ中の FeO 濃度に依存し、FeO を含まない場合には $\Phi = 0.5$ 、FeO で飽和している場合には 0.8 程度の値を取ることを述べており、本研究では次式を仮定した。

$$\Phi = 0.5 + 0.3 \cdot N_{FeO} \quad (11)$$

本研究では、溶鉄と溶融 35CaO-35SiO₂-30Al₂O₃+(2~30) FeO スラグ間の界面張力の計算を行った。Figure 7 に界面張力と溶鉄中の酸素濃度の関係に対する計算結果を Ogino ら³¹⁾の実験結果とともに示す。

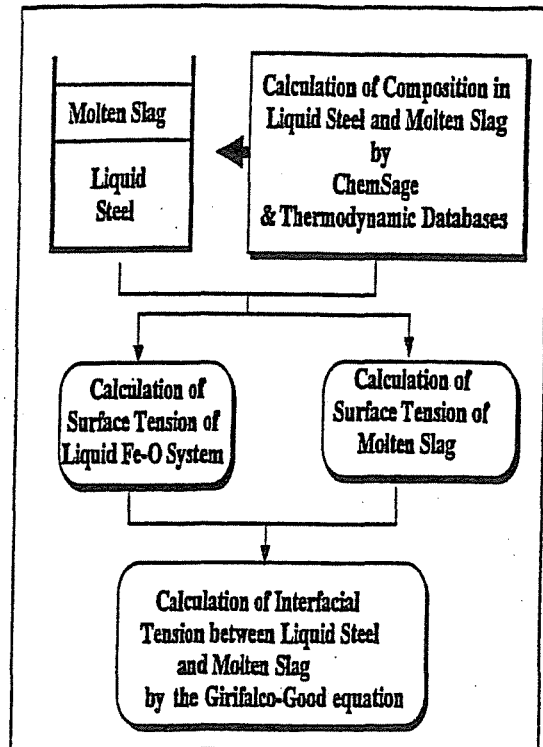


Figure 6 Concept for Calculation of Interfacial Tension between Liquid Fe and Molten Slag.

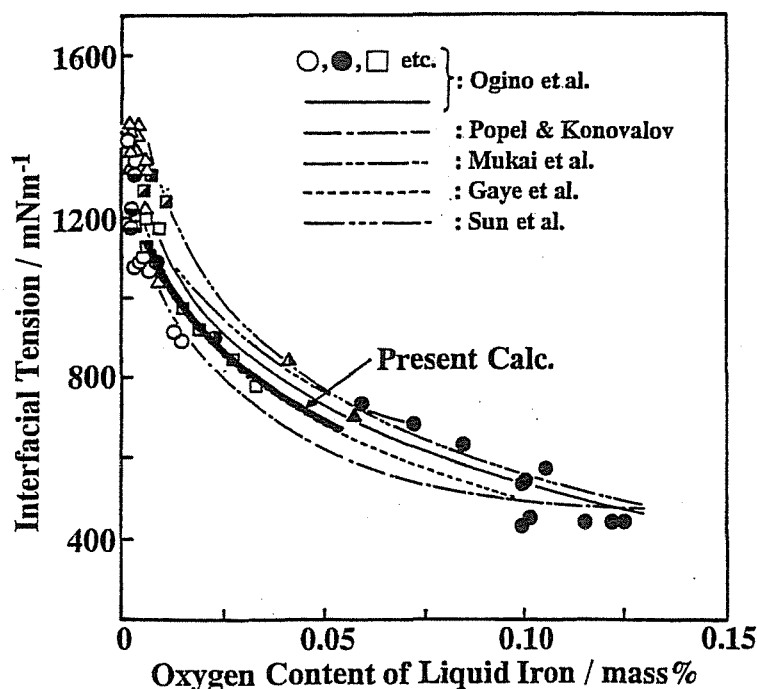


Figure 7 Interfacial Tension between Liquid Fe and Molten 35CaO-35SiO₂-30Al₂O₃+(2~30)FeO Slags (1853K).

8. 結言

本稿では、相平衡計算用熱力学データベースを利用した溶融合金、混合溶融塩、溶融スラグの表面張力ならびに溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の計算モデルならびに計算例を述べた。今後、本計算手法の適用範囲の拡大ならびに表面における過剰自由エネルギーの評価をさらに厳密に行うことによって、多成分系融体の物性値と平衡状態図を同時計算によって評価できる多機能熱力学データバンクシステムを構築し、材料プロセス設計に必要なデータを提供することを目指している。

参考文献

- 1) C.W. Bale, G. Eriksson : Can. Metall. Quar., 29 (1990), pp.105-132.
- 2) T. Nishizawa : Mat. Trans. JIM., 33 (1992), pp.713-722.
- 3) 田中敏宏, 飯田孝道 : 日本金属学会会報, 32 (1993), pp.535-542.
- 4) 田中敏宏, 原 茂太 : 「素材プロセス研究: 希少金属素材の再資源化」, 金属, 臨時増刊号, アグネ, (1996), pp.147-155.
- 5) 田中敏宏, 原 茂太 : まてりあ, 36 (1997), pp.47-54.
- 6) T. Tanaka, T. Iida : Steel Research, 65 (1994), pp.21-28.
- 7) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, S. Hara : Z. Metallkunde, 87 (1996), pp.380-389.
- 8) T. Tanaka, K. Hack, S. Hara : MRS Bulletin, 24 (1999), pp.45-50.
- 9) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa, T. Ueda : Z. Metallkunde, 89 (1998), pp.368-374.
- 10) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa, T. Ueda : Molten Salt Forum, 5-6 (1998), pp.213-216.
- 11) T. Tanaka, S. Hara, T. Ueda : Proc. 11th Intern. Symp. on Molten Salts, San Diego, ECS, USA, ed. P.C. Trulove, H.C. De Long, G.R. Stafford, S. Deki, (1998), pp.645-650.
- 12) T. Tanaka, S. Hara : Electrochemistry, 67 (1999), pp.573-580.
- 13) T. Ueda, T. Tanaka, S. Hara : Z. Metallkunde, 90 (1999), pp.342-347.
- 14) T. Tanaka, S. Hara : Z. Metallkunde, 90 (1999), pp.348-354.
- 15) J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc. A. 135 (1932), pp.348-375.
- 16) R. Speiser, D.R. Poirier, K. Yeum : Scripta Metall., 21 (1987), pp.687-692.
- 17) K.S. Yeum, R. Speiser, D.R. Poirier : Metall. Trans. B, 20B (1989), pp.693-703.
- 18) 田中敏宏, 原 茂太 : 日本学術振興会製鋼第 19 委員会、反応プロセス研究会提出資料、19 委-11830、反応プロセス-51、(1999).
- 19) G.R. Belton : Metall. Trans. B, 7B (1976), pp.35-42.
- 20) T. Utigard : ISIJ Intern., 34 (1994) pp.951-959.
- 21) J. Lacaze, B. Sundman : Metall. Trans. A, 22A (1991), pp.2211-2223.
- 22) L. Kaufman : CALPHAD, 2 (1978), pp.117-146.
- 23) NIST molten salt database, National Institute of Standards and Technology (1987).
- 24) A.D. Pelton : CALPHAD, 12 (1988), pp.127-142.
- 25) Phase Diagrams for Ceramists, Vol. VII, ed. by L.P. Cook & H.F. McMurdie, The Amer. Ceram. Soc., Westerville, (1983).
- 26) H. Gaye, J. Welfringer : Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags & Fluxes (1984), pp.357-375.
- 27) G. Eriksson, K. Hack : Metall. Trans. B, 21B (1990), pp.1013-1023.
- 28) 田中敏宏, 飯田孝道 : 熱測定, 18 (1991), pp.174-183.
- 29) L.A. Girifalco, R.J. Good : J. Phys. Chem., 61 (1957), pp.904-909.
- 30) A.W. Cramb, I. Jimbo : Steel Research, 60 (1989), pp.157-165.
- 31) K. Ogino, S. Hara, T. Niwa, S. Kimoto : Trans. ISIJ, 24 (1984), pp.522-531.