



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

溶鋼中の脱酸反応の記述*

～製鋼現場での利用を意図して～

Deoxidation Reaction in Molten Steel

- Intended for Use at Actual Operations -

深谷 宏 東北大学工学研究科
特任助教
Hiroschi Fukaya

1 はじめに

今回、澤村論文賞の受賞という名誉を頂戴したこと、関係者・共著者・選考委員の皆様にご感謝申し上げます。拙著、“Experimental Measurements and Numerical Analysis of Al Deoxidation Equilibrium of Molten Fe-Cr-Ni Alloy” (『溶融 Fe-Cr-Ni 合金における Al 脱酸平衡の実験的測定と数値解析』として鉄と鋼に転載投稿) は、Fe-Cr-Ni 合金において、Al 脱酸平衡実験と熱力学的解析によって必要な熱力学パラメータを導出し、組成と温度の依存性を有する「Al 脱酸平衡の定式化」を達成したものである。ここで、熱力学モデル構築やパラメータ導出ではなく、定式化をゴールとしたのは製鋼現場での利用を念頭に置いていたためである。しかしながら、科学論文という体裁上、定式化した平衡関係の解法すなわち”How to”の部分まで踏み込むことができなかった。そこで、既にご存じの方には無用な解説ではあるが、Excel を用いた脱酸平衡の解法についてメインに解説したい。

2 溶鋼中の脱酸反応の熱力学モデル

溶鋼中の脱酸平衡の表現には様々なモデルが提案されている。中でも製鋼現場で最も普及しているのが相互作用助係数と Wagner の関係式を用いる方法である。これは、多種の添加元素を微量に含む鉄鋼材料にとって非常に相性が良かったからであろう。一方、Wagner の関係式は特定溶媒における微量成分の影響を評価していることから、例えばステンレス

鋼のように溶媒成分が異なる高合金にまで単一のパラメータ群で記述することが困難である。

そこで拙著では、高合金系における脱酸平衡を記述するために Miki and Hino^{1,2)} の手法を用いた正則溶体モデルを採用した。本手法は各元素の活量について、金属元素 (Fe, Cr, Ni, Al) は純物質を基準として、酸素については酸素ガスを基準として $a_0 = P_{O_2}^{1/2}$ と定義することによって、溶媒成分に寄らず同一のパラメータで平衡関係を表現できる。しかし、本手法の問題点として、 $a_0 = 1$ において $X_0 \neq 1$ となるため、Redlich-Kister 型多項式を用いた過剰混合の自由エネルギーの記述は厳密的には成立しない。このことは、 $X_0 = 1$ の条件 (純酸素液体) を考えてみると解りやすい。Redlich-Kister 型多項式を用いた過剰混合自由エネルギー変化から求められる酸素活量 a_0 は $X_0 = 1$ で常に $a_0 = 1$ となるが、Miki and Hino の手法では $a_0 > 1$ となるはずである。このように、Miki and Hino の手法は高酸素濃度域では矛盾がある。しかしながら、我々が対象とするのは溶鋼中の脱酸平衡であり、そもそも溶鋼中にそのような高濃度の酸素は溶存できない。実際に、低酸素濃度域 (1mass% 以下) では上記の矛盾は殆ど影響しないことは計算からも確認できる。

溶体の熱力学モデルにはその他にも、修正擬化学モデルや溶媒和モデルなど様々ある。拙著では、既存のパラメータ群が充実しているという単純な工学的理由から上述のモデルを選択したが、科学的見地からモデルの優劣や正誤に則って判断した訳ではないことを強調したい。“科学的には”より精度が高く、より利用範囲が広いモデルが優れているのだら

* [今回の対象論文]

深谷 宏, 中嶋成佳, Jonah GAMUTAN, 鈴木 茂, 梶川耕司, 齊藤 研, 三木貴博: 「Experimental Measurements and Numerical Analysis of Al Deoxidation Equilibrium of Molten Fe-Cr-Ni Alloy」, ISIJ International, Vol. 61 (2021), No. 9, pp. 2331-2339 (2023 年澤村論文賞表彰)

うが、“工学的には”利用に足る精度で必要な範囲の計算が可能であればどのモデルを使っても構わないと筆者は考えている。大事なことは、各モデルの精度や適用範囲を理解して利用することであり、拙著の定式化においても各濃度範囲内の適用をお願いしたい。特に論文中でも明記しているが、今回導出した相互作用パラメータ群はAI脱酸平衡に特化したものであり、一般の状態図計算等に用いると重大な計算エラーが生じることを改めて本稿においても強調しておく。

3 AI脱酸平衡の今後への期待

今回、Fe-10, 18, 30, 40mass% Cr-8mass% Niおよび Fe-18mass% Cr-20, 30mass% NiでのAl脱酸平衡実験をベースにして、Fe-Cr-Ni系のFe richコーナー ($\text{Fe} \geq 50\text{mass\%}$)でのAl脱酸平衡の定式化を行った。これによって、ステンレス鋼については凡そ全域をカバーできる。一方、今後の展開としては、超合金系の実用合金が存在するNi richコーナーで脱酸平衡やモデル化を期待したい。超合金系においては、Al濃度が高く Miki and Hinoの手法を用いた正則溶体モデルでは記述が困難と考えられ、修正疑化学モデルや溶媒和モデルを用いた記述が必要になるかもしれない。また、Al脱酸平衡だけでなくTi脱酸平衡の熱力学データも必要になるだろう。さらに、CoやMoといった元素が含まれる場合も多く、より成分系が複雑になってくる。このような多成分系においては、従来のような脱酸平衡実験による絨毯爆撃では合金組成領域を網羅することが難しくなる。従って、実験組成範囲からの外挿にも耐えられる熱力学モデルや、他の物性値や第一原理計算からの熱力学パラメータの推算といった手法がより重要になってくると考えられる。しかしながら、最終的にそれらのモデルや推算値の信頼性を担保するのは実験的手法であり、(こういった区分も古いかもしれないが) 実験屋と計算屋が両輪となって溶鋼の熱力学研究が発展し、製鋼プロセスの革新につながっていくことを期待したい。

4 How to solve 脱酸平衡

Al脱酸平衡の定式化について、Excelを用いた解法を紹介したい。なお、論文ではFe-Cr-Ni系のAl脱酸であったが、紙面の都合により溶鉄のAl脱酸平衡に単純化する。

Miki and Hino^{1,2)} の手法を用いると、純鉄系の Al 脱酸平衡 (Al_2O_3 活量は 1 とした) は以下の式 (1) ~ (3) で表すことができる。

$$0 = -\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ + RT \ln X_{\text{Al}}^2 X_{\text{O}}^3 + 2RT \ln \gamma_{\text{Al}} + 3RT \ln \gamma_{\text{O}} \dots\dots\dots (1)$$

$$RT \ln_{\text{Al}} = X_{\text{Fe}}(1 - X_{\text{Al}})\Omega_{\text{Fe-Al}}^0 + X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}} - 2X_{\text{Al}} - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}} + 2X_{\text{Al}}^2)\Omega_{\text{Fe-Al}}^1 - X_{\text{Fe}}X_{\text{O}}\Omega_{\text{Fe-O}}^0 - 2X_{\text{Fe}}X_{\text{O}}(X_{\text{Fe}} - X_{\text{O}})\Omega_{\text{Fe-O}}^1 + X_{\text{O}}(1 - X_{\text{Al}})\Omega_{\text{Al-O}}^1 + \dots \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_0 = & +X_{\text{Fe}}(1-X_0)\Omega_{\text{Fe-O}}^0 + X_{\text{Fe}}(X_{\text{Fe}}-2X_0-2X_{\text{Fe}}X_0+2X_0^2)\Omega_{\text{Fe-O}}^1 \\
& -X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}}\Omega_{\text{Fe-Al}}^0 -2X_{\text{Fe}}X_{\text{Al}}(X_{\text{Fe}}-X_{\text{Al}})\Omega_{\text{Fe-Al}}^1 + X_{\text{Al}}(1-X_0)\Omega_{\text{Al-O}}^0 \\
& \dots\dots\dots (3)
\end{aligned}$$

ここでは、 $\Delta G^{\circ}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ と各相互作用パラメータには Hayashi ら³⁾ の使用した値を用いる (Fe-Al 間および Fe-O 間は 0 次と 1 次、Al-O 間は 0 次の相互作用パラメータを使用)。

式 (1) ~ (3) を利用して任意の Al 濃度に対する平衡 O 濃度を求める Excel を図 1 に示すように構築した。Input パラメータとして、“A6”には温度、“B6~C6”には組成 [mass%] を入力する (Fe は Al, O 濃度の残部とし、ここで Al 濃度は 0.001% とし、O 濃度は仮に 0.001% とした)。モル分率 (E6~G6)、脱酸積 (H6) は組成と温度から計算式を入力し、活量係数 (I6, J6) と計算用 (K6) には、それぞれ式 (1) ~ (3) の右辺を参考に計算式を入力する。使用するパラメータ (N~S 列) に温度の関数となるように Hayashi ら³⁾ の値を入力した (例えば、N6 セルには “N\$2+N\$3*\$A6” と入力)。

この時、平衡組成になっていれば“K6”の値が0となるはずであり、図1では適当なO濃度 (0.001) としているため0にならない。すなわち、平衡関係を求めるには“K6”が0となるようなO濃度 (D6) を求めれば良い。そして、この解法には「ゴールシーク」機能が便利である。

「分析」タブの「What-If分析」から「ゴールシーク」を選択し、

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2											
3											
4	温度 [K]	組成 [mass%]			モル分率 [-]			脱炭積	活性係数		計算用
5	Temp.	%Fe	%Al	%O	X _{Fe}	X _{Al}	X _O	RTlnX _A ² *G ³	RTlnγ _{Al} Eq. (2)	RTlnγ _O Eq. (3)	Zero Eq. (1)
6	1873	100.0	0.0010	0.0010	1	0	0	-815356	-62748	-71069	-78894
7	$=E6*(1-F6)*O6+E6*(E6-2*F6-2*F6*E6+2*F6^2)*P6$ $-E6*G6*Q6-2*E6*G6*(B6-G6)*R6+G6*(1-F6)*S6$ $=E6*(1-G6)*Q6+E6*(E6-2*G6-2*E6*G6+2*G6^2)*R6$ $-E6*F6*O6-2*E6*F6*(E6-F6)*P6+F6*(1-G6)*S6$ $=N6+H6+2*I+3*$										

図1 Excelの構成。(Online version in color.)

図2に示すように数式入力セルに「\$K\$6」、目標値を「0」とし、変化させるセルを「\$D\$6」と設定し、「OK」を選択すると、「K6」=0となるような平衡O濃度が「0.0055」と求まる。

この方法では1操作で1条件の平衡計算しかできない。複数の条件（例えば、Al濃度が0.001mass%～0.01mass%まで0.001mass%刻み）で計算する場合にはマクロ機能とVBAを使うのが便利である。図3に示すようにAl濃度（D列）を0.001～0.01まで変化させた計算式を構築する（“E～K列”は前述の6行目をコピーして作成すればよい）。

「開発」タブ(「開発」タブは初期設定では非表示であることが多い、「開発」タブの表示についてはインターネット上に親切なサイトが多数あるのでそれらを参考して欲しい) から図4に示すように「マクロの記録」⇒「OK」を選択し、前述と同様のゴールシーク操作を行って、「記録の終了」を選択する。その後「マクロ」⇒「編集」を選択すると、VBA編集画面

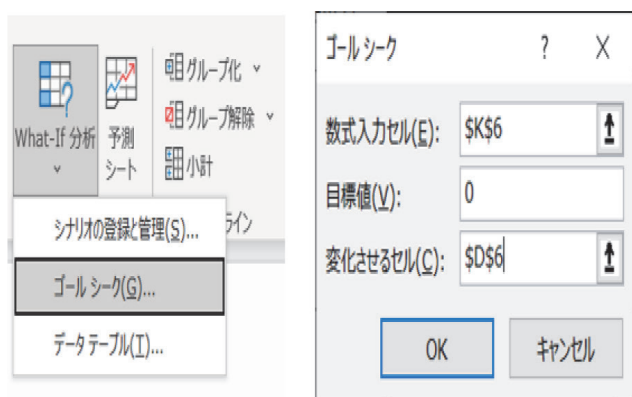


図2 ゴールシーク (Online version in color.)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2											
3											
4	温度 [K]	組成 [mass%]			モル分率 [-]			脱酸積	活量係数		計算用
5	Temp.	%Fe	%Al	%O	X _{Fe}	X _{Al}	X _O	RTlnX _{Al} ² X _O ³	RTlnγ _{Al} Eq. (2)	RTlnγ _O Eq. (3)	Zero Eq. (1)
6	1873	100.0	0.0010	0.0010	1	0	0	-815356	-62748	-71069	-78894
7	1873	100.0	0.0020	0.0010	1	0	0	-793769	-62747	-71109	-57422
8	1873	100.0	0.0030	0.0010	1	0	0	-781142	-62745	-71148	-44910
9	1873	100.0	0.0040	0.0010	1	0	0	-772183	-62744	-71188	-36067
10	1873	100.0	0.0050	0.0010	1	0	0	-765235	-62742	-71227	-29233
11	1873	100.0	0.0060	0.0010	1	0	0	-759557	-62741	-71267	-23671
12	1873	100.0	0.0070	0.0010	1	0	0	-754757	-62739	-71306	-18986
13	1873	100.0	0.0080	0.0010	1	0	0	-750599	-62738	-71345	-14943
14	1873	100.0	0.0090	0.0010	1	0	0	-746932	-62736	-71385	-11391
15	1873	100.0	0.0100	0.0010	1	0	0	-743651	-62734	-71424	-8225
16											

図3 連続計算時のExcel構成

が開き、先ほど記録したマクロが図5 (a) のように記録されている。これを、図5 (b) に示すように、For文を用いて6行目を対象としたゴールシークから6～15行目を対象としたものに書き替えて、実行「▷」を選択すると、連続した平衡計算が可能となる（“K列”が0に変化していることで平衡計算の完了を確認できる）。

蛇足ではあるが、図6に示すように「開発」タブの「挿入」から「□」を選択してシート上にボタンを作成し、作成したマクロ (Macro1) を選択して「OK」を押せば、クリックのみで平衡計算が可能なボタンが作成される。

今回解説したのは単純系の解法であるが、多成分系に拡張してやや複雑なExcel式を構築すれば、拙著のFe-Cr-Ni系におけるAl脱酸平衡の計算も可能となる。なお、仮値として入

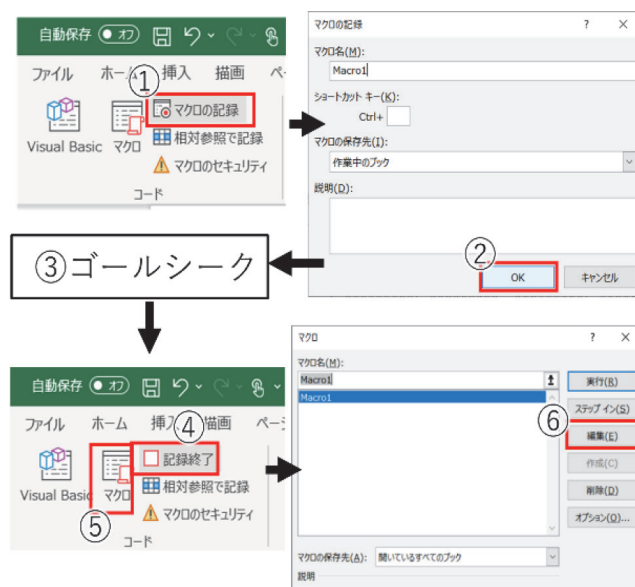


図4 マクロの記録 (Online version in color.)

(a) 「マクロの記録」で作成

```
Sub Macro1()  
    Range("K6").GoalSeek Goal:=0, ChangingCell:=Range("D6")  
End Sub
```

(b) For文を使って書き換え

```
Sub Macro1()  
For i = 6 To 15  
    Cells(i, 11).GoalSeek Goal:=0, ChangingCell:=Cells(i, 4)  
Next i  
End Sub
```

図5 マクロの書き換え (Online version in color.)

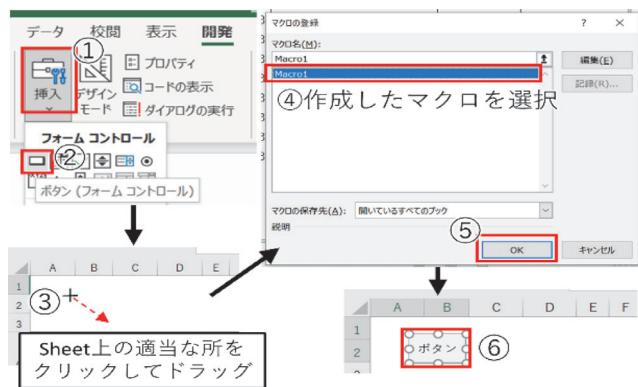


図6 ボタンの作成 (Online version in color.)

力する酸素濃度 (D列) が検討違いだと正しい値に収束しないことがあるため、注意が必要である。同様に、低Al濃度および高Al濃度で平衡酸素濃度が0.02mass%を超えるような条件では収束が難しくなる点も強調したい。

近年では、商用の熱力学計算ソフトを用いて簡便に平衡計算が可能となってきたが、このように自分で式を構築して計算することで、各元素が及ぼす平衡関係への影響の大きさをより直感的に把握できると筆者は考える。

5 おわりに

拙著は脱酸平衡実験に関する実験パートと、熱力学的解析に関する解析パートから構成されている。解析パートの主担当が筆者であり、実験パートは共著者の中嶋成佳君 (当時、東北大学院工学研究科の修士学生として本研究に取り組み、修了後はメーカーに就職) が主担当であった。脱酸平衡の組成・温度の依存性を得るためにFe-Cr-Ni合金の7組成×2温度=14条件において、合計63点の脱酸平衡実験 (加えて、いずれも信頼性向上のために2回溶解を実施) と元素分析 (63実験×4元素=252分析) という、中嶋君の汗の結晶ともいえる実験成果が、今回の名誉ある澤村論文賞を頂いた重要な部分を占めていると筆者は確信しており、最後に紙面を借りて中嶋君への感謝を申し上げる。

参考文献

- 1) T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 44 (2004), 1800.
- 2) T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 45 (2005), 1848.
- 3) A.Hayashi, T.Uenishi, H.Kandori, T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 48 (2008), 1533.

(2023年4月18日受付)