

講 義

鉄鋼製錬における基礎反応の平衡関係および演習*

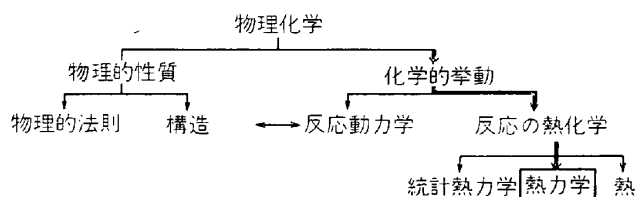
大 谷 正 康**

Some Exercises of Thermochemistry and Thermodynamics
of Iron and Steel Making

Masayasu OHTANI

1. ま え お き

鉄鋼製錬の諸過程を物理化学的に理解するには、つぎに示すようにいろいろの事項を知る必要がある。



本稿はこの分類中の太線で示すごとく一分野である熱力学に基礎をおいて、鉄鋼製錬の基礎反応の平衡関係などを取り扱うものである。熱力学は1つの物質系の平衡状態を取り扱う理論体系で、系が1つの平衡状態から他の平衡状態に移ったときのエネルギー収支を問題とする。したがって反応速度とか、粘性、熱伝導などの非平衡状態に関連する事項はこの領域外である。

しかし巨視的な物理量の間の関係が明らかにされればよい場合も多く、思考の過程として通る1つの段階である。かかる観点から鉄鋼製錬の分野においても、過去幾多の研究者により基礎反応の平衡関係が報告されている。その個々の解説は紙面の都合でできず、主要反応につき解説し、あるいは演習によりこの方面を理解する上の補足とする。各項のより詳細な解説はそれぞれ専門書を参照されたい。

2. 基 礎 的 事 項

2.1 化学平衡

化学反応を分類し均一反応、不均一反応に大別する。

均一反応：1相内でおこる反応、たとえばガス反応

不均一反応：2つ以上の相が反応に関与する。たとえばスラゲーメタル反応

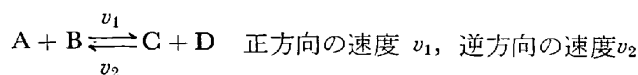
2.1.1 均一系

この場合の化学平衡に用いる法則としてつぎのものがあ

る。

(1) 質量作用の法則

化学変化の速度は反応にあずかる物質の活量 (activity) の積に比例する。



はそれぞれ $v_1 = k_1 a_A \cdot a_B$, $v_2 = k_2 a_C \cdot a_D$

平衡状態では $v_1 = v_2$

$$\therefore a_C \cdot a_D / a_A \cdot a_B = k_1 / k_2 = K \quad \dots\dots\dots (1)$$

K : 平衡定数

(1)式は活量で表わしたが、活量が濃度に比例する場合、あるいは分圧に比例する場合も同様の関係が成立する。

(2) Le Chatelier-Brown の原理

一般に平衡状態に対する外界の影響は、その影響を減少させる方向に反応を移動させる。たとえば外界から系の温度を上げると、温度が上がらない方向、すなわち吸熱反応に移動する。

2.1.2 不均一系

(1) 分配の法則

いま互いに平衡にある2つの相におけるA物質の濃度を C_{A1} , C_{A2} とし、各相のA物質の蒸気圧を p_{A1} , p_{A2} とすれば、 $p_{A1} = L_1 C_{A1}$, $p_{A2} = L_2 C_{A2}$

平衡にあるので $p_{A1} = p_{A2}$

$$\therefore C_{A1} / C_{A2} = L_2 / L_1 = L \quad \dots\dots\dots (2)$$

質量作用の法則は本来は均一系について導かれたもので、これを不均一系に適用するには分配律と組み合わせて使うことが原則となる。

例1：いま2原子分子ガス G_2 が気相では全く解離しないが、平衡する液相内にとけて $G_2 = 2G$ なる反応により α だけ解離しているとする (ガスたとえば H_2 -液相たとえば溶鉄)。

* 昭和41年11月第7回技術講座にて講演(依頼講義)

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博

気相, 液相における元素 G の濃度をそれぞれ C_1, C_2 分離しない分子は気相で C_1 , 液相で $C_2(1-\alpha)$

$$\text{分配係数 } L = C_1/C_2(1-\alpha) \dots\dots\dots (3)$$

一方均一相 (この場合液相を考える) で $G_2=2G$ になる反応に対し, 質量作用の法則を適用すれば,

$$K' = (C_2\alpha)^2/C_2(1-\alpha) \dots\dots\dots (4)$$

$$(3), (4) \text{ より } K = L/K' = C_1/(C_2\alpha)^2$$

$$\alpha = 1 \text{ の場合 } C_2 = k\sqrt{C_1} = k\sqrt{p_{C_1}}$$

$$\text{たとえば } \%H = k\sqrt{p_{H_2}} \dots\dots\dots (5)$$

この関係を Sieverts の法則といい, これまでの測定結果は少なくとも 1 気圧まではこの法則を満足させている。

(2) 相律

気体の状態は P, T, v により決定され, 理想気体では $Pv=nRT$ なる状態方程式が成立する。この場合, P, T を推定すれば v が定まり, T, v を指定すれば P が必然的にきまる。すなわち気体という状態を変えることなしに任意に指定できる変数は 2 で, これをこの系の自由度 (F , freedom) という。

相律は多元系 (不均一系) の化学平衡を論ずる場合における重要な指針を与えるものである。いま n 個の成分よりなり, r 個の相を有する不均一系の平衡について考える場合, さきにのべた自由度 F は (6) 式で与えられる。

$$F = n + 2 - r \dots\dots\dots (6)$$

n は独立成分とよぶもので, 物質系中の化合物または元素をことごとく数えるものではなく, 平衡系を組立て各相の組成をあらわすに必要なかつ十分なものだけを数える。

2.2 自由エネルギー変化, 平衡定数

たとえば鉄石を還元して目的の金属を得ようと思えば, 適当な還元剤, 反応温度あるいは圧力などを選んで平衡状態 (これらを判断するには相律が有効) では金属が分離するようにしなければならない。このような条件を検討するには, 目的とする反応の自由エネルギー変化 ΔG がわかれば大変有効である。 $\Delta G > 0$ であればこの反応はおこりえないし, たとえ $\Delta G < 0$ であつても絶対値が小であれば反応する傾向は弱いわけである。われわれが取り扱う化学変化は一般に恒圧, 恒温で行なわれるから, Gibbs の自由エネルギー G を用いる。計算に利用される基本的な式を (7) ~ (9) に示す。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{dG}{dT}\right)_p \dots\dots\dots (7)$$

$$\left[\frac{d(\Delta G/T)}{dT}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (9)$$

G : Gibbs の自由エネルギー, H : 含熱量 (エンタルピー), S : エントロピー, $\Delta G, \Delta H, \Delta S$: それぞれの変化量 $T\Delta S$: 不遊離エネルギー

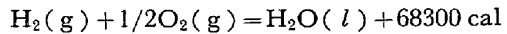
$\Delta H > 0$ 吸熱反応

$\Delta H < 0$ 発熱反応

$\Delta H = 0$ 熱の出入りなし

ここで ΔG と ΔH の関係にふれてみる。

たとえば 1 atm, 25°C において $H_2(g)$ 1 mol と $O_2(g)$ 0.5 mol が反応して水 1 mol が生成する反応を考えてみると



$$\therefore \Delta H = -68300 \text{ cal}$$

一方 $\Delta G = -59700 \text{ cal}$ が得られるが, 親和力 ΔG と発熱量 ΔH とは大体近い値である。

この場合反応熱はこの反応の親和力の概略を示すものと考えてよい。古くから経験的に “大きい発熱を伴う反応ほど起こりやすいと” 考えられてきたが, 反応熱 (発熱) = 親和力という場合も多いが, これによりすべてを律することはできない。(7) 式より $T \rightarrow 0^\circ K$ あるいは $\Delta S \rightarrow 0$ の場合にのみ親和力 (ΔG) = 発熱量 (ΔH) の関係が成立することがわかる。

2.2.1 均一系

気相反応 $A + B = C + D$ この反応により圧力 p'_A, p'_B の A, B , 理想気体各 1 mol から圧力 p'_C, p'_D の C, D なる理想気体それぞれが生成するものとすれば, この反応の自由エネルギー変化 ΔG

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B)$$

$$= (G_C^\circ + G_D^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ)$$

$$+ RT(\ln p'_C + \ln p'_D - \ln p'_A - \ln p'_B)$$

$$\Delta G^\circ = (G_C^\circ + G_D^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ), \Delta G^\circ: \text{反応前後における各成分が 1 atm である場合の自由エネルギー変化すなわち標準自由エネルギー変化}$$

とおけば (10) 式が得られる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p'_C \cdot p'_D}{p'_A \cdot p'_B} \dots\dots\dots (10)$$

この反応の平衡圧をそれぞれ p_A, p_B, p_C, p_D とし, $\Delta G = 0$ の条件を入れると

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = -RT \ln K_p = -4.575 T \log K_p \dots\dots\dots (11)$$

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} \dots\dots\dots (12)$$

K_p は平衡定数で (12) 式は気相反応に関する質量作用の法則である。

2.2.2 不均一系

$A + B \rightleftharpoons C + D$, B, D 凝縮系, B, D は微小ではあるが一定温度では常に一定の蒸気圧 p_B, p_D を呈する。

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p'_C \cdot p_D}{p'_A \cdot p_B} \\ &= -RT \ln \frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} + RT \ln \frac{p'_C \cdot p_D}{p'_A \cdot p_B} \\ &= -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p'_C}{p'_A} \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

すなわち不均一系反応の ΔG あるいは平衡定数 K_p をあ

らわす場合凝縮系に関する項が省略される。たとえば、
 $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$ なる不均一系反応の自由エネルギー変化はつぎのとおり。

$$\Delta G = RT \ln \frac{p'^2_{CO}}{p'_{CC_2}} - RT \ln K_p; \quad K_p = \frac{p'^2_{CO}}{p'_{CC_2}}$$

2.3 溶液の濃度のあらわし方

溶液の濃度のあらわし方にはいろいろあるが、普通用いられるものとして

- (1) モル分率 $N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$
 n_1, n_2 : それぞれ溶媒, 溶質のモル数
 $n_i = \%i / \text{原子量}(i \text{ 成分})$
- (2) 重量モル濃度 溶媒 1 kg 中の溶質のモル数, m_2
- (3) 容積モル濃度 溶液 1 l 中の溶質のモル数, C_2

2.4 部分モル量

$$M = M' / n_1 + n_2 + \dots \quad (14)$$

$$\bar{M}_1 = (\partial M' / \partial n_1)_{p, T, n_2, n_3, \dots} \quad (15)$$

$$dM' = (\partial M' / \partial n_1)_{n_2, n_3, \dots} dn_1 + (\partial M' / \partial n_2)_{n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots$$

$$= \bar{M}_1 \cdot dn_1 + \bar{M}_2 \cdot dn_2 + \dots \quad (16)$$

$$M' = \bar{M}_1 \cdot n_1 + \bar{M}_2 \cdot n_2 + \dots \quad (17)$$

$$M = N_1 \cdot \bar{M}_1 + N_2 \cdot \bar{M}_2 + \dots \quad (18)$$

ここに M : 平均モル量, M' : 容量性状態量

M をたとえば部分モル体積とすれば

$$V' = \bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_2 \cdot n_2 + \dots \quad (19)$$

$$V = \bar{V}_1 \cdot N_1 + \bar{V}_2 \cdot N_2 + \dots \quad (20)$$

2 成分系についてモル量と部分モル量の関係を検討すれば、
 $dM = \bar{M}_1 \cdot dN_1 + \bar{M}_2 \cdot dN_2$

$$N_1 + N_2 = 1 \quad \therefore dN_1 = -dN_2$$

$$dM = (-\bar{M}_1 + \bar{M}_2) dN_2$$

$$N_1 dM / dN_2 = -N_1 \bar{M}_1 + (1 - N_2) \bar{M}_2 = -M + \bar{M}_2$$

$$\therefore \bar{M}_2 = M + (1 - N_2) dM / dN_2$$

$$= \overline{BE} + \overline{ED} = \overline{BD}$$

同様 $\bar{M}_1 = M + (1 - N_1) dM / dN_1 = \overline{AC}$

いま平均モル量 M が図 1 の PQR のように与えられているとすれば、組成 Q なる溶液の部分モル量 $\bar{M}_1, \bar{M}_2$ はそれぞれ線分 AC, BD で与えられることがわかる。

2.5 Gibbs-Duhem の式

(17) 式を微分すれば(等温, 等圧)

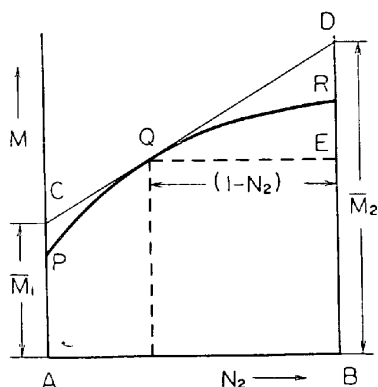


図 1 平均モル量と部分モル量の関係(説明図)

$$dM' = n_1 d\bar{M}_1 + n_2 d\bar{M}_2 + \dots$$

$$+ \bar{M}_1 dn_1 + \bar{M}_2 dn_2 + \dots \quad (21)$$

$$(16) \text{ 式を考慮すれば } n_1 d\bar{M}_1 + n_2 d\bar{M}_2 + \dots = 0$$

$$\dots \quad (22)$$

$$\text{あるいは } N_1 d\bar{M}_1 + N_2 d\bar{M}_2 + \dots = 0$$

$$\dots \quad (23)$$

$$2 \text{ 成分系とすれば } N_1 d\bar{M}_1 + N_2 d\bar{M}_2 = 0$$

M を遊離エネルギー G で置きかえると

$$N_1 d\bar{G}_1 + N_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (24)$$

Gibbs-Duhem 式の 1 つの形式で一成分の部分モル量から他成分のそれを計算する場合にきわめて有用である。例を演習 43 に示す。

2.6 化学ポテンシャル

部分モル量のうちとくに重要なのは部分モル自由エネルギーでこれを化学ポテンシャルという。通常 $\bar{G}$, あるいは μ なる記号で表わす。

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n} = \bar{G} = \frac{\partial}{\partial n} (H - TS)$$

$$= \frac{\partial H}{\partial n} - T \frac{\partial S}{\partial n} = \bar{H} - T \bar{S} \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} = -\bar{S} \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} = \bar{V} \quad (27)$$

$$dG = \bar{V} dp - \bar{S} dT \quad (28)$$

$$\left[\frac{(\partial G / T)}{\partial (1/T)} \right]_p = \bar{H} \quad (29)$$

2.7 活量, 活量係数

製錬反応を熱力学的に考察する場合、まず ΔG° を計算し、平衡定数を求め、質量作用の法則から平衡状態での各成分の濃度関係を知り、それを基礎にして問題とする反応がどの程度まで進むかを判断する。ところで質量作用の法則を適用する場合、その濃度を重量%やモル分率で表わしたのでは成立しない場合が多い。そこでこのような溶液に対し熱力学的濃度ともいべき活量を用いる。

$$a_i = p_i / p_i^\circ \quad (30)$$

溶液中の i 成分の活量 a_i はその溶液中の蒸気圧 p_i と、その物質の標準状態として選んだ状態における蒸気圧 p_i° の比で表わされる。標準状態として i 成分の純粋状態をとれば、 $a_i^R = n_i \gamma_i$ となり、 γ_i を Raoult 基準の活量係数という。また i 成分の無限希薄溶液を標準状態とすれば、 $a_i^H = C_i f_i$ となり、 f_i を Henry 基準の活量係数と通称する。Fe-Si 系についてその関係を図 2 に示す。

γ あるいは f は微視的にみると、溶媒, 溶質原子間の相互作用の強弱を示すパラメーターである。

いま置換型 2 元溶液 AB の B 成分の活量は統計熱力学的計算によると (31) 式で表わされる。

$$\gamma_B = \exp[W_{AB}(1 - N_B)^2 / RT] \quad (31)$$

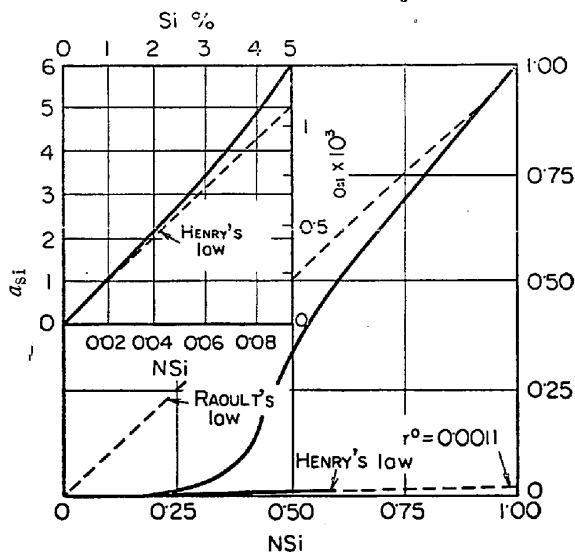


図2 Fe-Si 2元溶液の活量

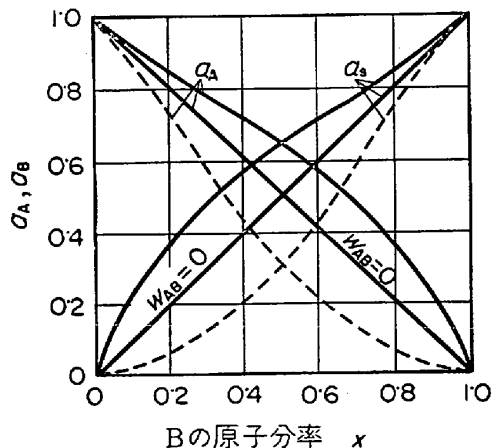


図3 置換型2元合金A-B中のAおよびBの活量 (計算値)

実線: $\omega_{AB}/RT=1$ 点線: $\omega_{AB}/RT=-2$

ここに N_B : B のモル分率 $W_{AB}=2\chi_{AB}-(\chi_A+\chi_B)$
 W_{AB} : 混合エネルギー, χ_{AB} : A-B 原子の相互作用エネルギー

(31)式において W_{AB} を変えて模式的に求めたものを図3に示す。曲線Ⅰは $W_{AB}=0$ で Raoult の法則にしたがう理想溶液である。Ⅱは $W_{AB}>0$ すなわち A-B 原子が互いに反発しあっているような系では Raoult の法則より正に偏倚している。たとえば Fe-Cu 2元溶液がその例である。Ⅲは $W_{AB}<0$, A-B 原子が互いに引きあうような系では Raoult の法則より負に偏倚することがわかる。例をとれば Fe-Si 2元合金などがその代表的なものである。

普通一般に用いられる活量の求め方を列記すればつぎのとおりである。

1. 蒸気圧から求める方法
2. 電池の起電力から求める方法
3. 平衡状態図から求める方法

4. 他成分の活量既知の場合、計算による方法、すなわち Gibbs-Duhem 式の利用

$$\log \gamma_1 = - \int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \log \gamma_2$$

5. 分配平衡から求める方法
6. 化学平衡から求める方法

などがある。

2.8 相互作用母係数, 助係数

熔融金属中の共存元素が希薄であるとき、溶媒(1)が溶質(2), (3)……をモル分率で N_2, N_3 ……含む場合

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2(N_2, N_3 \dots) = & \ln \gamma_2^0 + [N_2 \partial \ln \gamma_2 / \partial N_2 + \\ & N_3 \partial \ln \gamma_2 / \partial N_3 + \dots] + [\frac{1}{2} N_2^2 \cdot \partial \ln \gamma_2 / \partial N_2^2 \\ & + N_2 \cdot N_3 \partial^2 \ln \gamma_2 / \partial N_2 \partial N_3 + \dots] \dots \dots \dots (32) \end{aligned}$$

稀薄溶液のため高次の項を無視し、また無限希薄溶液で $\gamma_2^0 = 1$ ととることにより

$$\ln \gamma_2(N_2, N_3 \dots) = N_2 \epsilon_2^{(2)} + N_3 \epsilon_2^{(3)} + \dots \dots \dots (33)$$

ここに $\epsilon_2^{(2)} = \partial \ln \gamma_2 / \partial N_2$, $\epsilon_2^{(3)} = \partial \ln \gamma_2 / \partial N_3$ ……

$$\text{一般式として } \epsilon_i^{(j)} = (\partial \ln \gamma_i / \partial N_j) N_i, N_j \rightarrow 0 \dots \dots \dots (34)$$

$\epsilon_i^{(j)}$ を i 成分に対する j 成分の相互作用母係数という濃度を重量%でとり、活量係数を f であらわすと

$$\epsilon_i^{(j)} = (\partial \log f_i / \partial [\% j]) i, j \rightarrow 0 \dots \dots \dots (35)$$

これを相互作用助係数という。

$$\epsilon_i^{(j)} = 0.243 / M_j \times \epsilon_i^{(j)} \dots \dots \dots (36)$$

N_j : j 成分の原子量

$$\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)} \dots \dots \dots (37)$$

多成分系における活量係数の関係

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = & \ln \gamma_2(N_2, N_3=0, N_4=0 \dots) \\ & + \ln \gamma_2^{(3)}(N_2=0, N_3, N_4=0) \\ & + \ln \gamma_2^{(4)}(N_2=0, N_3=0, N_4 \dots) \end{aligned}$$

あるいは $\gamma_2 = \gamma_2^{(2)} \cdot \gamma_2^{(3)} \cdot \gamma_2^{(4)} \dots \dots \dots (38)$

$$\text{重量\%の場合 } f_2(\%2, \%3, \%4 \dots) = f_2^{(2)} \cdot f_2^{(3)} \cdot f_2^{(4)} \dots \dots \dots (39)$$

溶鉄中に溶解している諸元素につき、実例あるいは計算により求めた相互作用助係数を一括して付表2に示した。

(36)式はさらに拡張されつぎの関係式が誘導された。

$$\ln \gamma_i = \ln f_i + \ln \gamma_i^0 + \ln \frac{[\% i]}{N_i} + \ln \frac{M}{1000 M_i} \dots \dots \dots (40)$$

ここに M : 溶媒の原子量 M_i : i 成分の原子量

(40)を N_j で微分し, $N_j \rightarrow 0$ とすれば

$$\epsilon_i^{(j)} = 230 \frac{M_j}{M} \epsilon_i^{(j)} + \frac{M - M_j}{M} \dots \dots \dots (41)$$

(41)および $\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)}$ の関係より

$$\epsilon_j^{(i)} = \epsilon_i^{(j)} \frac{M_j}{M_i} + \frac{1}{230} \frac{M_i - M_j}{M_i} \dots \dots \dots (42)$$

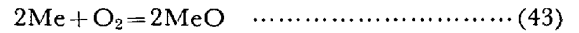
3. 平衡関係の演習

3.1 自由エネルギー-温度図

化学反応の平衡的性質を詳しく知るにはいろいろな方法が採用されるが、これを簡単に理解するには自由エネルギー-温度図 (free energy-temperature diagram) に

よると便利である。

つぎに金属の酸化還元反応 (43) を例にとつて説明する。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (44)$$

いま各種金属の酸化(還元)反応に伴う ΔG° と温度の

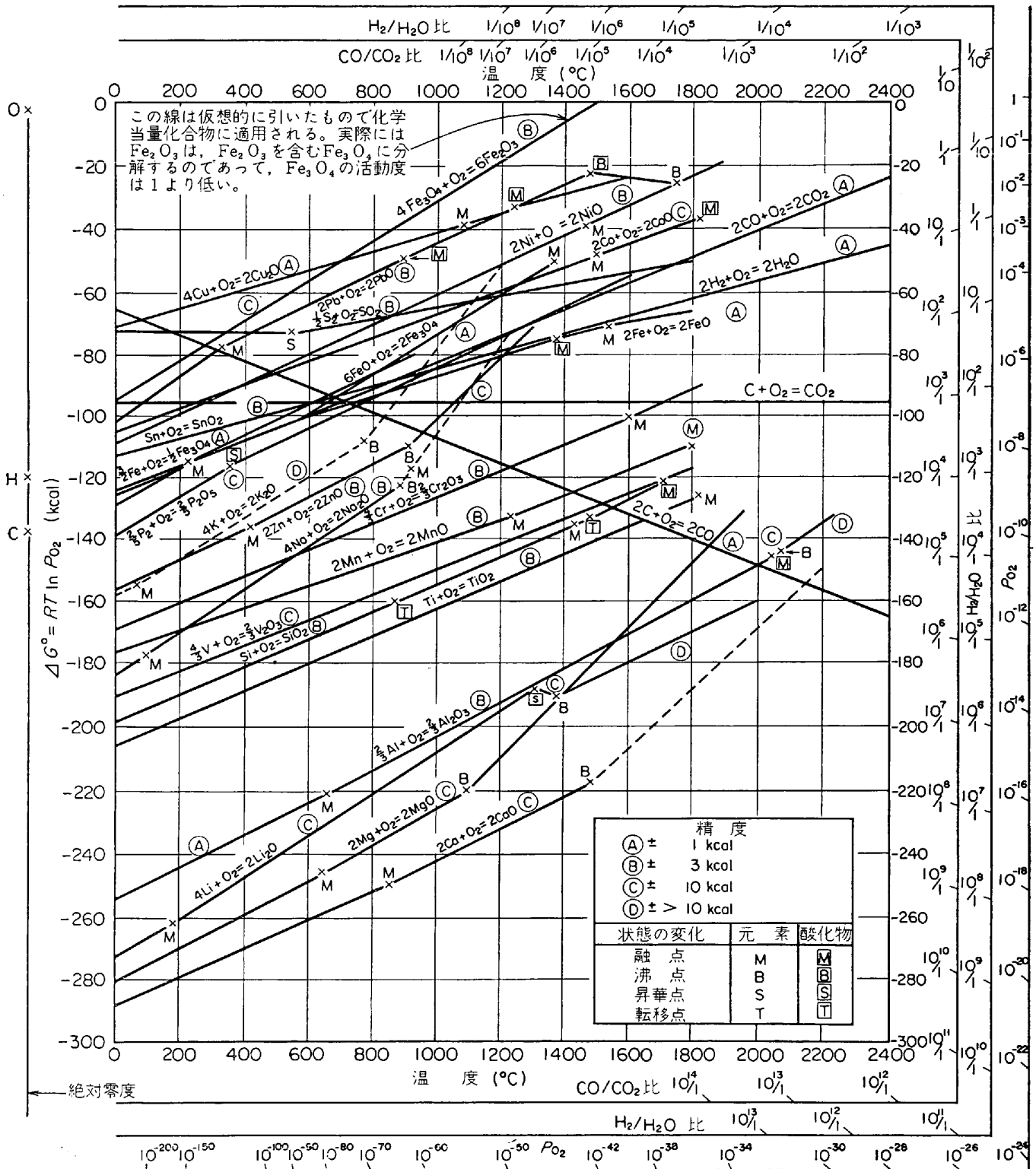


図4 酸化物生成の標準自由エネルギー、温度の関係

関係は図4のように直線で表わすことができる。ここにこの直線の傾斜($\alpha \Delta G^\circ / \alpha T$)はこの反応に伴う ΔS の概略値、またこの直線と $T=0^\circ\text{K}$ 軸との交点は ΔH° の概略値とみなしてよい。なお図から明らかなように、反応に関係する物質の変態点、融点、沸点(図中にそれぞれ T, M, B で示されている)などにおいてはエントロピー変化 $\Delta H/T$ に相当する屈折がみられる。

ΔG° の絶対値が大きい酸化物ほどその ΔG° 直線が図4の下部に位置し安定であるから、図4を一見すれば各種酸化物の各温度における安定度がわかる。

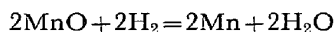
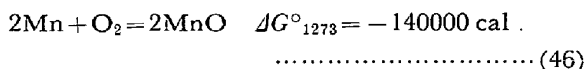
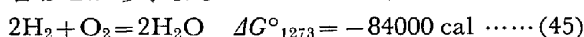
つぎに MnO と NiO を例にとり、その 1000°C における安定度を(イ)解離酸素圧、(ロ) H_2 ガスによる還元の可能性、(ハ)CO ガスによる還元の可能性、についてくわしく比較検討してみる。

(イ) 解離酸素圧 p_{O_2}

- (i) MnO : 図4から $\Delta G^\circ_{1273} = -140000 \text{ cal}$
 $\therefore RT \ln p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 575 \times 1273 \times \log p_{\text{O}_2} = -140000$
 $\therefore p_{\text{O}_2} = 10^{-24} \text{ atm}$
- (ii) NiO : 図5から $\Delta G^\circ_{1273} = -57000 \text{ cal}$
 $\therefore p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$

(ロ) H_2 ガスによる還元の可能性

(i) MnO の水素還元反応の ΔG° はつぎの反応の組み合わせから求まる。

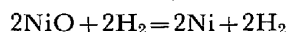


$$\Delta G^\circ_{1273} = 56000 \text{ cal} \quad (47) = (45) - (46)$$

すなわち、 $\Delta G^\circ_{1273} = 56000 = -RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^2 / p_{\text{H}_2}^2$

$$\therefore p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \times 10^4$$

(ii) NiO の水素還元反応については



$$\Delta G^\circ_{1273} = -27000 \text{ cal} \quad \therefore p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-3}$$

(ハ) CO ガスによる還元の可能性

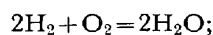
同様な計算によると MnO, NiO の CO ガスによる還元の可能性を示す数値はつぎのとおりである。

$$(i) \text{MnO} : p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 9 \times 10^4$$

$$(ii) \text{NiO} : p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 7 \times 10^{-3}$$

各種酸化物の解離圧 p_{O_2} および H_2 , CO などによる還元平衡に関する数値を図5において図の右側に示すような p_{O_2} , $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$ および $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$ の3目盛軸を併記しておく、下述のように図から簡易に必要な諸数値を読みとることができる。図4における縦軸 $\Delta G = RT \ln p_{\text{O}_2}$ を普通酸素ポテンシャル (oxygen potential) と呼び、これをパラメーターとして各種の酸化還元反応を考察することができるが、図5から明らかに MnO, NiO の 1000°C における酸素ポテンシャルはそれぞれ -140 , -57 kcal で、解離圧 p_{O_2} が低い安定酸化物ほど酸素ポテンシャルは低い。また酸素ガス(理想気体と考える)

が 1 atm に膨張すると、その酸素ポテンシャルは $\Delta G = RT \ln p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 575 T \log p_{\text{O}_2}$ 式にしたがい図4におけるO点を起点とする直線群で示される。すなわち p_{O_2} が減少し温度が高くなるほど酸素ポテンシャルは低くなる。同様に(48)の反応において H_2 - H_2O 混合ガスの酸素ポテンシャルは(49)にしたがい各 $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$ 混合比に対応してH点を起点とする直線群で示される。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}^2 / p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2} \quad (48)$$

酸素ポテンシャル

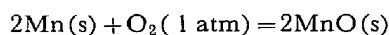
$$RT \ln p_{\text{O}_2} = \Delta G^\circ_{\text{T}} - RT \ln p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (49)$$

すなわち $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$ 比が大なるほど図5に示すように酸素ポテンシャルは低くなる。

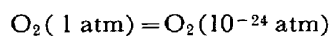
同様に CO - CO_2 混合ガスの酸素ポテンシャルはC点を起点とする直線群で示される。図4には $p_{\text{O}_2} = 1$, $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ および $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 1$ なる標準直線のみが示され、他の直線群はその右端のみを残して p_{O_2} , $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$, $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$ 軸の目盛とされている。

つぎに既述の MnO, NiO を例にとり酸素ポテンシャルをパラメーターにして図4の使用方法を簡略図(図5)について説明する。

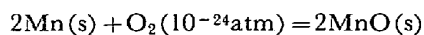
$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$ 反応の自由エネルギー変化は図から 1000°C において $\Delta G^\circ_{1273} = -140 \text{ kcal}$ である。この点を図5, A点で示すと、OA を結ぶ直線の延長における $p_{\text{O}_2} = 10^{-24} \text{ atm}$ が MnO の 1000°C における解離圧を示す。いいかえると MnO の 1000°C における酸素ポテンシャルは -140 kcal で、これは $p_{\text{O}_2} = 10^{-24} \text{ atm}$ の酸素ガスのそれと同じである。すなわちA点においては(46), (50) 反応の組み合わせと考えられる(51) 反応は $\Delta G^\circ_{1273} = 0$ であつて(51)は Mn(s) , MnO(s) と $p_{\text{O}_2} = 10^{-24} \text{ atm}$ の酸素ガスが 1000°C においては平衡することを示している。



$$\Delta G^\circ_{1273} = 140000 \text{ cal} \quad (46)$$



$$\Delta G^\circ_{1273} = -140000 \text{ cal} \quad (50)$$



$$\Delta G^\circ_{1273} = 0 \quad (51) = (46) - (50)$$

A点すなわち -140 kcal は 1000°C における MnO および $p_{\text{O}_2} = 10^{-24} \text{ atm}$ の酸素ポテンシャルであると同時に、また $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \times 10^4$ あるいは $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 9 \times 10^4$ なる混合ガスの酸素ポテンシャルであるから、 $2\text{MnO} + 2\text{H}_2 = 2\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$ あるいは $2\text{MnO} + \text{CO} = 2\text{Mn} + \text{CO}_2$ (52) なる反応において、MnO(s) および Mn(s) はそれぞれ $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \times 10^4$ あるいは $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 9 \times 10^4$ なる混合比のガスと平衡することを示している。

NiO について同様に考えると NiO の 1000°C における解離圧 p_{O_2} は OB 線の延長と p_{O_2} 軸との交点から $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-10} \text{ atm}$ が読みとられ、また HB 線の延長か

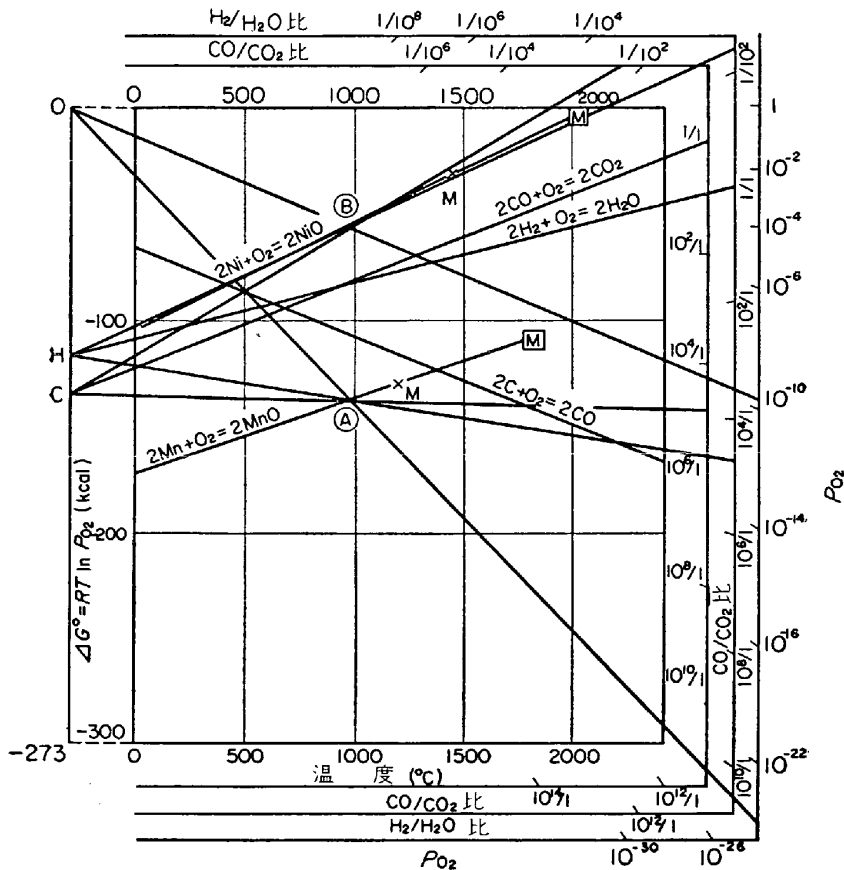


図5 自由エネルギー温度図に関する説明図

ら $p_{H_2}/p_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$, CB 線の延長から $p_{CO}/p_{CO_2} = 7 \times 10^{-3}$ なる混合ガスがそれぞれ NiO(s), Ni(s) と 1000 °C において平衡することがわかる。これらの諸数値は前の計算結果とよく一致する。

以上の諸数値すなわち

$$\text{MnO} : \Delta G^\circ_{1273} = -140000 \text{ cal}, p_{O_2} = 10^{-24} \text{ atm}$$

$$p_{H_2}/p_{H_2O} = 6 \times 10^{-4}, p_{CO}/p_{CO_2} = 9 \times 10^{-4}$$

$$\text{NiO} : \Delta G^\circ_{1273} = -57000 \text{ cal}, p_{O_2} = 2 \times 10^{-10}$$

$$p_{H_2}/p_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}, p_{CO}/p_{CO_2} = 7 \times 10^{-3}$$

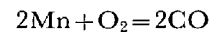
によつて MnO と NiO の 1000 °C における H₂ あるいは CO ガスによる還元の見易, 実現性如何をつぎに検討する。

MnO に関する $p_{H_2}/p_{H_2O} = 6 \times 10^{-4}$ あるいは $p_{CO}/p_{CO_2} = 9 \times 10^{-4}$ なる数値から (47) あるいは (52) 反応の平衡位置は 1000 °C においては著しく左に偏しており, この還元反応を右側に進行させるには, これらの値がより高くなければ, すなわち酸素ポテンシャルがもつと低下しなければならない。このような純度の高い H₂ あるいは CO ガスによつて還元を行なうことは実際問題として不可能である。

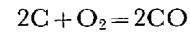
これに対し NiO の H₂ あるいは CO ガスによる還元反応は数値が示すように右に片寄っており, 還元が容易なことを示している。

つぎに再び MnO を例にとつて, その C による還元

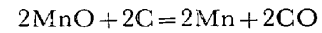
(55) について考える。(55) 反応の 1000 °C における ΔG°_{1273} は (53), (54) 反応の組み合わせから求められる。すなわち



$$\Delta G^\circ_{1273} = -140000 \text{ cal} \dots\dots\dots (53)$$



$$\Delta G^\circ_{1273} = -107000 \text{ cal} \dots\dots\dots (54)$$



$$\Delta G^\circ_{1273} = 33000 \text{ cal}$$

$$\dots\dots\dots (55) = (54) - (53)$$

$$\Delta G_{1273} = 33000 = -RT \ln p^2_{CO}$$

$$\therefore p_{CO} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

この場合においても図5を利用して p_{CO} を簡単に知ることができる。すなわち -33 kcal は 2mol の CO が 1 atm から平衡圧まで膨張するときの ΔG°_{1273} であるから, 1000 °C, -16.5 kcal の点と O 点を結ぶ直線が p_{O_2} 目盛軸を切る点の読みが $p_{CO} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ を与える。すなわち MnO が C で還元されるためには $p_{CO} < 1.4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ でなければならないことを示す。なお $p_{CO} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ と平衡する p_{CO} は CA 直線が p_{CO}/p_{CO_2} 軸と交わる点の読み $p_{CO}/p_{CO_2} = 9 \times 10^{-4}$ より $p_{CO_2} = 1.6 \times 10^{-8} \text{ atm}$ と求め

られる。

以上の MnO あるいは NiO の還元反応に関して述べたことからつぎのようなことがいえる。すなわち, 一般に H₂O 線 (2H₂ + O₂ = 2H₂O 反応の ΔG°_T 直線), CO₂ 線あるいは CO 線より下方にある酸化物は雰囲気気を調節しなければ還元ができない。同様に酸素ポテンシャルの低い金属によつてその高い酸化物を還元することができ, これらの酸素ポテンシャルの差が大きいくほど還元は容易である。TiO₂ が Mg あるいは Ca で還元できることも図4から容易に了解できる。

硫化物, 塩化物などの自由エネルギー, 温度図についても酸化物の場合と同様に考察できる。

なお参考のために製鋼温度における各種化合物の生成標準エネルギー値を付表1に示す。

3.2 相律に関する演習

演習1 CaO(sol)-CaCO₃(sol)-CO₂(g) 系の自由度を求めよ。

解 すべての成分 : CaO, CaCO₃, CO₂ 3

平衡関係 : CaCO₃ = CaO + CO₂ 1

相 : 固相2, 気相1 3

$$\therefore F = (3-1) + 2 - 3 = 1$$

すなわち圧力あるいは温度をきめれば, 系の状態はきまる。

演習2 CaO(sol)-CaCO₃(sol)-CO₂(g)-N₂(g)

(解 $F = 2$)演習 3 $\text{Fe(sol)}-\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{sol})-\text{CO(g)}-\text{CO}_2(\text{g})$ 解 すべての成分: $\text{Fe}, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{CO}, \text{CO}_2$ 4平衡関係: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}$ 1

相: 固相 2, 気相 1 3

$$\therefore F = (4-1) + 2 - 3 = 2$$

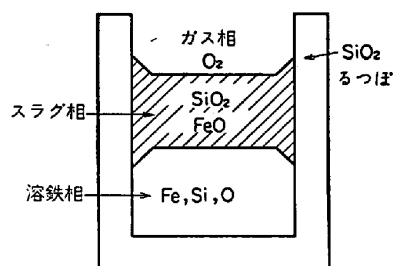
すなわち P, T をきめれば, CO, CO_2 濃度は定まる.演習 4 $\text{Fe(sol)}-\text{FeO(sol)}-\text{CO(g)}-\text{CO}_2(\text{g})-\text{C(sol)}$ (解 $F = 1$)演習 5 $\text{Fe(sol)}-\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{sol})-\text{FeO(sol)}-\text{CO(g)}-\text{CO}_2(\text{g})$ (解 $F = 1$)演習 6 石英るつぼ(SiO_2)-溶鉄($\text{Fe}, \text{Si}, \text{O}$)-スラグ(SiO_2, FeO)-ガス(O_2)

解 すべての成分: 6

平衡関係: $\text{O}_2 = 2\text{O}, \text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{O}_2$ $\text{FeO} = \text{Fe} + 1/2\text{O}_2, 3$

相: 固相, 溶鉄相, スラグ相, 気相 4

$$\therefore F = (6-3) + 2 - 4 = 1$$

たとえば一定温度 (1600°C) に保持したならば, 溶鉄相の Si, O 濃度, スラグ相の成分など全部決定される.

演習 7 演習 6 においてスラグ相のない場合

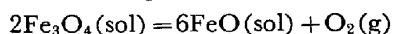
(解 $F = 2$)

3.3 各種酸化鉄の解離圧

 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$, および FeO の解離反応はそれぞれ次式であらわされる.

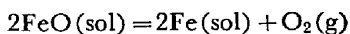
$$\log p_{\text{O}_2}(\text{atm}) = 206557/T$$

$$-10.6 \log T + 3 \times 10^{-3}T + 42.3 \dots (56)$$



$$\log p_{\text{O}_2} = -32250/T + 2.068 \log T$$

$$-0.395 \times 10^{-3}T + 1.35 \times 10^{-7}T + 6.086 \dots (57)$$



$$\log p_{\text{O}_2} = 28740/T + 1.47 \log T$$

$$-0.425 \times 10^{-3}T + 1.35 \times 10^{-7}T + 12.914$$

$$\dots (58)$$

(57), (58) より $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$ の解離圧を計算すると表 1 のとおりである. (概算)

ここでは計算の一例として表示したが, すでにのべた自由エネルギー-温度図に示されるように使用に便利なものが, いろいろの酸化物, 硫化物, 窒化物系について求められている.

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$ の解離圧

$t(^{\circ}\text{C})$	Fe_3O_4 の解離圧 p_{O_2} (atm)	FeO の解離圧 p_{O_2} (atm)
700	3.87×10^{-21}	5.02×10^{-22}
800	5.61×10^{-18}	2.32×10^{-19}
900	2.41×10^{-15}	2.45×10^{-17}
1000	4.06×10^{-13}	2.84×10^{-15}
1100	3.30×10^{-11}	1.10×10^{-13}
1200	1.50×10^{-9}	2.59×10^{-12}

表 1 から Fe_3O_4 , あるいは FeO の解離圧はきわめて低く, 熱分解のみによつて金属鉄をうることは困難で, 適当な還元剤を使用しなければならないことがわかる.かかる計算結果を用い, Fe-O 2 元状態図上に酸素ポテンシャル線 $p_{\text{O}_2}(\text{atm})$ を図示したものが図 6 である.演習 8 Al が溶融するときの ΔG° を下記の値を用いて計算せよ. (坂尾氏のテキストより)

$$\text{Al(s)}: C_p = 4.94 + 2.96 \times 10^{-3}T \quad (273 \sim 932^{\circ}\text{K})$$

$$\text{Al(l)}: C_p = 7.00 \quad (932 \sim 1273^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta H_f^{\circ} = 2.520 \quad T_f = 932^{\circ}\text{K}$$

$$\text{解 } \Delta C_p = 2.06 - 2.96 \times 10^{-3}T$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0 + 2.06T - 1.48 \times 10^{-3}T^2$$

$$T = 932, \Delta H_f^{\circ} = 2.520 \quad \therefore \Delta H_0 = 1.886$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_0 + 2.06 \ln T - 2.96 \times 10^{-3}T$$

$$T = 932, \Delta S_{932} = 2520/932 = 2.70$$

$$\therefore \Delta S_0 = -8.62$$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = 1886 - 2.06T \ln T + 1.48$$

$$\times 10^{-3}T^2 + 10.68T$$

一般式 $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$ とすると

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 - \Delta cT^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - 1/2\Delta bT^2$$

$$-1/2\Delta cT^{-1} + IT$$

演習 9 下表のデータから固体, 液体, 気体の Zn の自由エネルギーを求めよ.

生成熱 $\Delta H_B = 0$ (cal/mol)		$S_{298} = 9.95$ (cal/grad·mol)	
	$T_u(^{\circ}\text{K})$	ΔH_u (cal/mol)	C_p (cal/grad·mol)
Zn sol	692.5	1740	$5.35 + 2.4 \times 10^{-3}T$
Zn lig	1180.0	27300	7.50
Zn gas			4.968

解 (1) Zn sol:

一般式

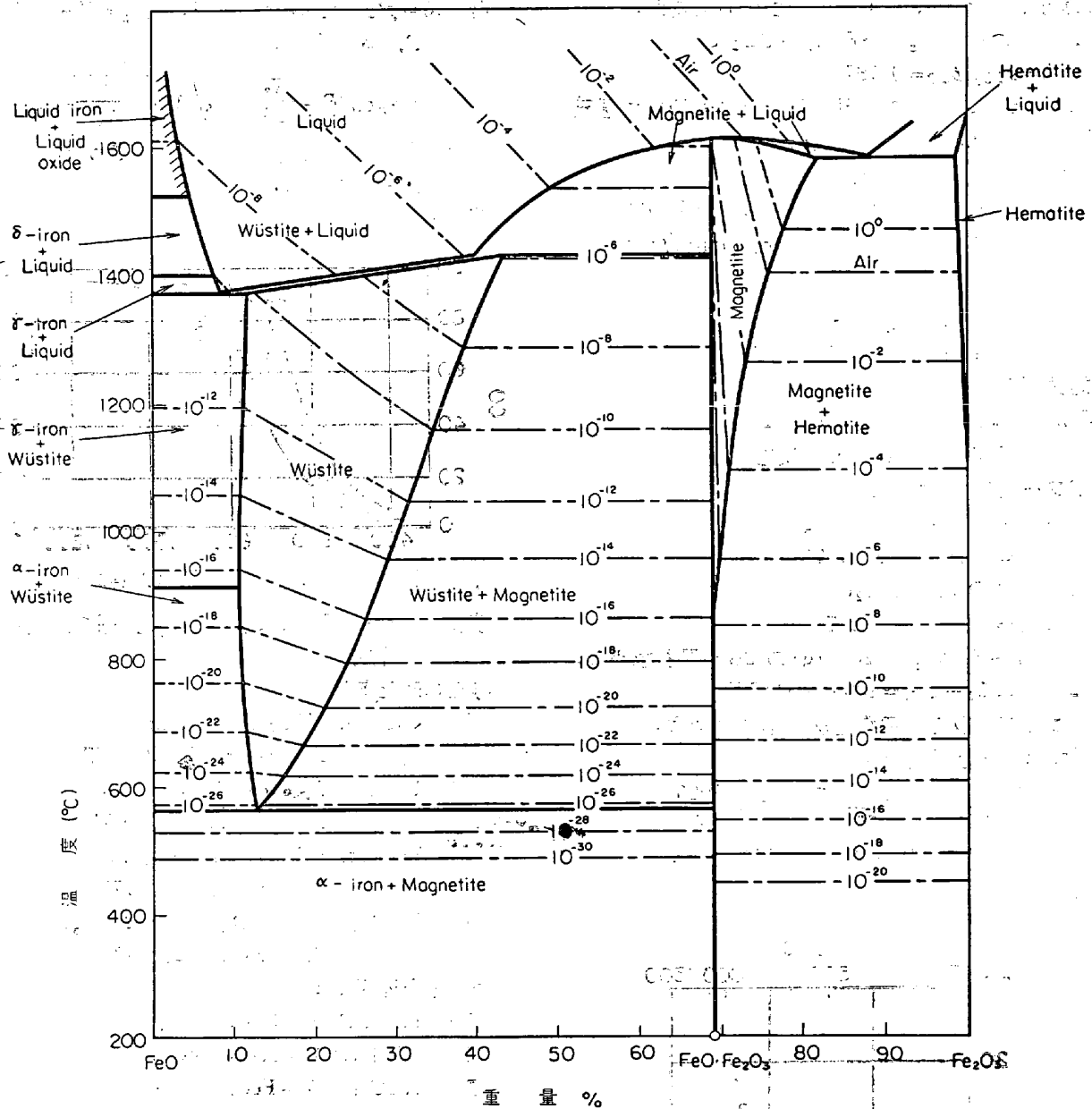
$$G = H - T \cdot S$$

$$H(T) = \Delta H_B + \int_{298}^T C_p \cdot dT + \Delta H_0 + \int_{T_u}^T C_p \cdot dT + \dots$$

$$S(T) = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_0}{T_u} + \int_{T_u}^T \frac{C_p}{T} dT + \dots$$

$$H = 0 + \int_{298}^T (5.35 + 2.4 \times 10^{-3}T) dT$$

$$= -1700.86 + 5.35T + 1.20 \times 10^{-3}T^2$$

図6 Fe-O 状態図と p_{O_2} の関係

$$S = 9.95 + \int_{298}^T \left(\frac{5.35}{T} + 2.4 \times 10^{-3} \right) dT$$

$$= -21.244 + 12.318 \log T + 2.4 \times 10^{-3} T$$

$$G = H - TS = -1700.86 + 26.595 T$$

$$- 12.318 T \log T - 1.20 \times 10^{-3} T^2$$

(2) Zn liq :

$$H = H_{\text{sol}}(692.5^\circ\text{K}) + \Delta H_u +$$

$$\int_{T_u}^T c_p dT = -874.27 + 7.5T$$

$$S = S_{\text{sol}}(692.5^\circ\text{K}) + \frac{\Delta H_u}{T_u}$$

$$+ \int_{T_u}^T \frac{c_p}{T} dT = -31.13 + 17.27 \log T$$

$$G = -874.27 - 17.27 T \log T + 38.63 T$$

(3) Zn gas :

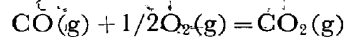
$$H = -29413.49 + 4.968 T$$

$$S = 9.92 + 11.44 \log T$$

$$G = 29413.49 - 11.44 T \log T - 4.952 T$$

演習10 水性ガス反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) の平衡定数を求めよ。解 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta G_1 = -60100 + 13.90 T$$



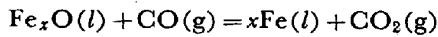
$$\Delta G_2 = -66630 + 20.22 T$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2 = 6530 - 6.32 T$$

$$\log K = \log \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = -1430/T + 1.382$$

演習11 液体状態のウスタイト (Fe_3O_4) を CO ガスに

よつて還元し, 1600°C においてつぎの値を得た.



$$K = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 0.187$$

CO/CO₂ ガスの代わりに H₂/H₂O ガスを用いて還元.

平衡時の H₂/H₂O ガス比を求めよ.

解 演習 8 を利用, すなわち

$$\log(p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) = -1430/T + 1.382$$

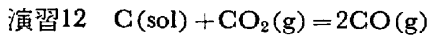
$$T = 1873 \text{ とすれば } \log(p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$$

$$= 0.612$$

$$\therefore p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 4.1$$

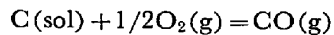
$$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 4.1 \times 0.187 = 0.77$$

3.4 製鉄関係

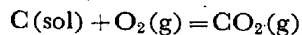


いわゆる Boudouard 反応

(ブドワー反応)について



$$\Delta G_1 = -26700 - 20.95T$$



$$\Delta G_2 = -94200 - 0.20T$$

(i) $\text{C}(\text{sol}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ の $\Delta G \sim T$ を求めよ.

解 $\Delta G_3 = 2\Delta G_1 - \Delta G_2 = 40800 - 41.7T$

(ii) ブドワー反応の平衡定数 (K_3) を求めよ.

解 $\log K_3 = \log p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2} =$

$$-\frac{\Delta G_3}{2.3RT} = \frac{-\Delta G_3}{4.575} = 9.117 - \frac{8920}{T}$$

(iii) $\log K_3$ と $1/T$ の関係を図示せよ.

解 図 7

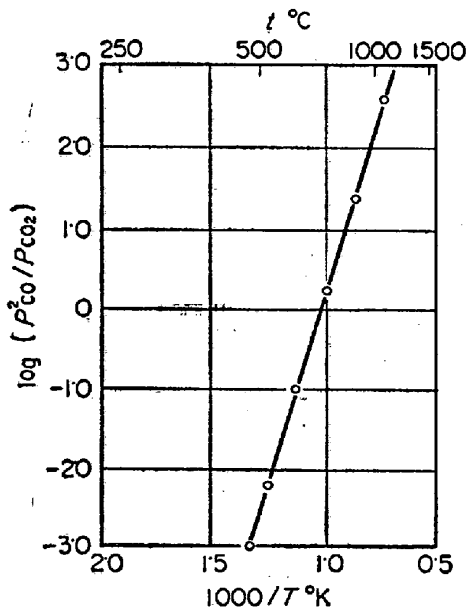


図 7 $\log p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2} - 1/T$ の関係

(iv) $P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ の場合, $x = p_{\text{CO}}/(p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2})$

$$= \frac{p_{\text{CO}}}{P} = f(K_3, P) \text{ の関係を求めよ.}$$

解 $K_3 = p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$, $p_{\text{CO}} = xP$, $p_{\text{CO}_2} = (1-x)P$

$$\therefore K_3 = Px^2/(1-x)$$

$$x = p_{\text{CO}}/P = \frac{K_3}{2P} \left(\pm \sqrt{1 + \frac{4P}{K_3}} - 1 \right)$$

(v) $P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ のときガス組成-温度の関係を求めよ.

解 図 8

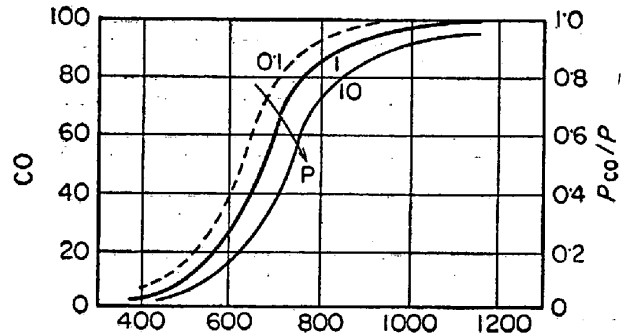
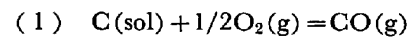


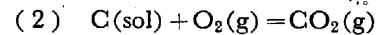
図 8 Boudouard 曲線 (図解的)

演習13 Fe-FeO-Fe₃O₄-CO-CO₂ 系の還元平衡図の作成

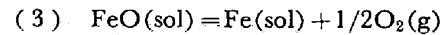
与えられた条件



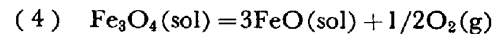
$$\Delta G_1 = -26700 - 20.95T$$



$$\Delta G_2 = -94200 - 0.20T$$

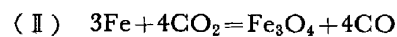


$$\Delta G_3 = 62050 - 14.95T$$



$$\Delta G_4 = 74620 - 29.90T$$

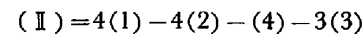
求める還元平衡:



解 (I) = (1) - (2) - (3)

$$\therefore \Delta G_I = \Delta G_1 - \Delta G_2 - \Delta G_3 = 5450 - 5.80T$$

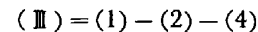
$$\log K_I = \log p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = -1191/T + 1.268$$



$$\therefore \Delta G_{II} = 4\Delta G_1 - 4\Delta G_2 - \Delta G_4 - 3\Delta G_3$$

$$= 9230 - 8.25T$$

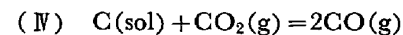
$$\log K_{II} = 4 \cdot \log p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = -2018/T + 1.804$$



$$\therefore \Delta G_{III} = \Delta G_1 - \Delta G_2 - \Delta G_4 = -7120 + 9.15T$$

$$\log K_{III} = \log p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = 1556/T - 2$$

ブドワー反応を(IV)とすれば



$$\log p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = -8920/T + 9.117 - \log p_{\text{CO}}$$

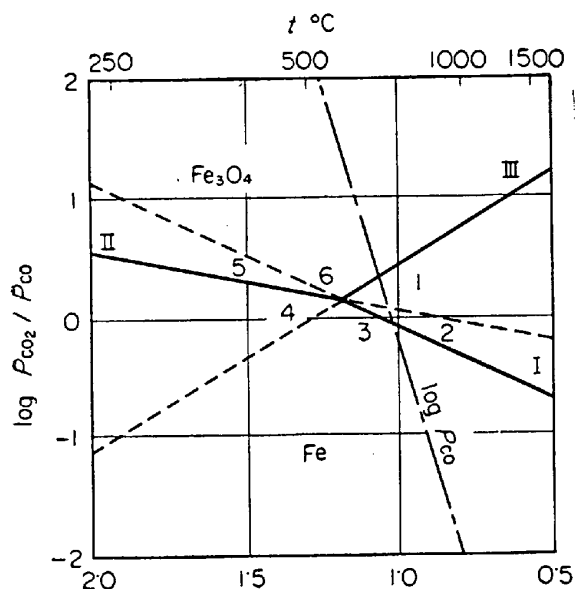
(I)~(IV)の結果から $\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ と T の関係を求めると表 2 のごとく, これを図示したものが図 9 である.

表 2 $\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}-T$ の関係

T (°K)	1000/T	$\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$			
		(I)	(II)	(III)	(IV)
500	2	1.115	0.557	-1.112	8.72
1000	1	-0.077	0.053	0.444	0.197
2000	0.5	-0.674	-0.199	1.222	-4.66

表 3 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}-t$ °C の関係

1000/T	T (°K)	t (°C)	$\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$	$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}_2}$
0.5	2000	1727	1.22	16.60	0.057
0.7	1429	1156	0.91	8.12	0.111
0.9	1111	838	0.60	3.98	0.201
1.0	1000	727	0.44	0.75	0.267
1.1	910	637	0.29	1.95	0.339

図 9 Fe-FeO-Fe₃O₄ 状態図

さらに p_{CO}/P -温度軸であらわした還元平衡図を図 10 に示し、計算結果の一例を表 3 にあげた。

演習 14 Fe, Fe_xO/ZrO₂-CaO/NiO, Ni に示す電池を組み立て、その起電力を測定し、つぎの値を得た。Ni の生成エネルギーを求めよ。

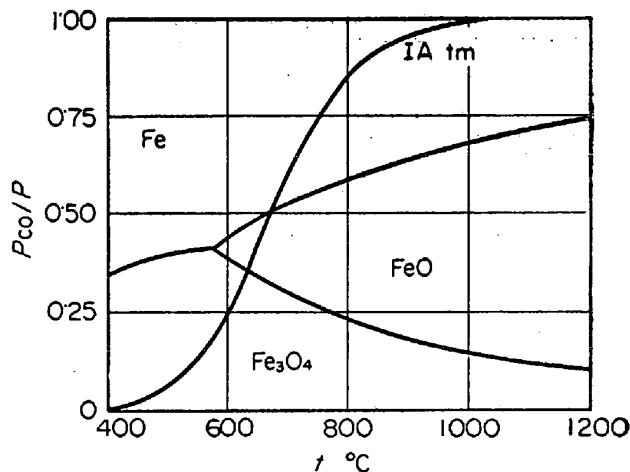
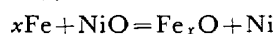


図 10 Fe-O-C 系における還元平衡図

t (°C)	750	900	1000	1100	1150
E (mV)	260	276	286	296	301
ΔG° (wüstite)	-47.240	-44.910	-43.320	-41.770	-40.980

解 $nFE = -\Delta G^\circ$ の関係式を利用, $n=2$, $F=23066(\text{cal})$

(一般式 $\Delta G^\circ = -nFE = -96494nE \text{ Volt. Coulomb} = -23066nE \text{ cal}$) を代入すれば

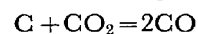
ΔG° (cal)	-12040	-13180	-13650	-13880
ΔG_{NiO} (cal)	-35180	-30140	-28120	-27100

と計算される。

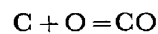
3.5 製鋼関係

演習 15 $\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2$

$$\log K_1 = \log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \cdot a_{\text{O}} = 8718/T - 4.762$$



$$\log K_2 = \log p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}} = -7558/T + 6.765$$



$$\log K_3 = \log p_{\text{CO}}/a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}} = 1160/T + 2.003$$

これより 1500, 1600 および 1700°C における平衡定数 K_1 , K_2 , K_3 を求めよ。

解

温度 (°C)	1500	1600	1700
K_1	1.43	0.78	0.453
K_2	318	537	859
K_3	454	419	389

演習 16 前問 14 中 $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$ 反応において $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, a_{C} , a_{O} の代わりに C%, O% を用いれば, C と O の関係はどうなるか。また $p_{\text{CO}} = 1, 5, 10.20 \text{ atm}$ と変化した場合, C と O の関係を求めよ。

解 図11, 図12

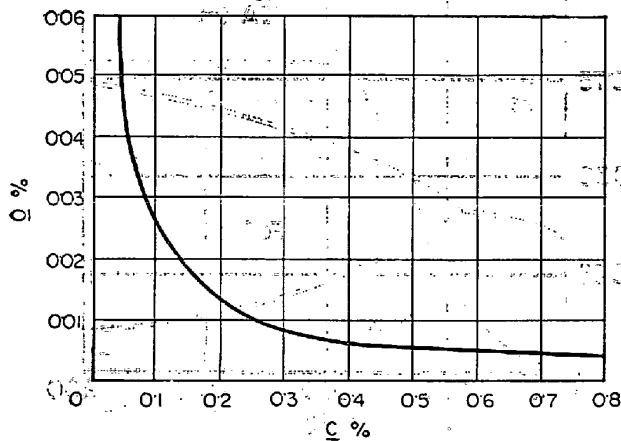


図11 C%-O%の関係 (1600°C)

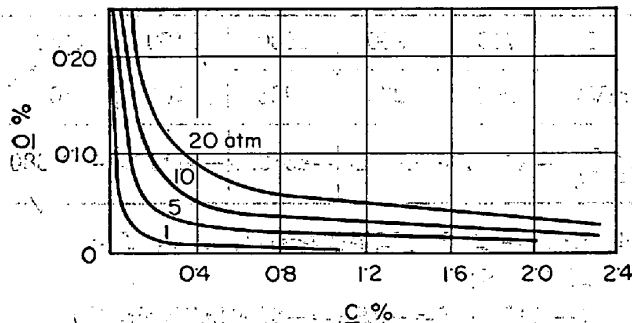


図12 雰囲気変化に伴うC%-O%の関係 (1540°C)

演習17 溶鉄中の酸素飽和溶解度はつきのごとくあらわされている。温度と酸素溶解度の関係を図示せよ。

$$\log \underline{O}_{\text{sat}} = -6320/T + 2.734$$

解 図13 (実線)

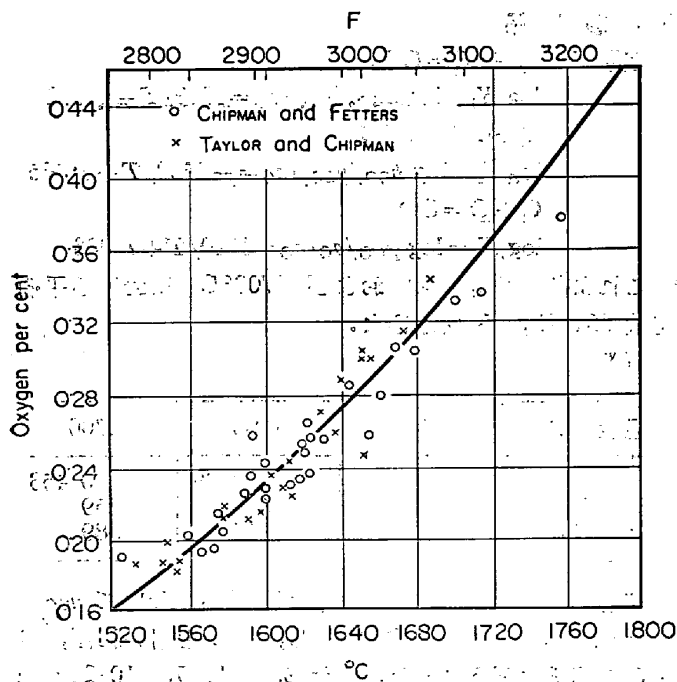
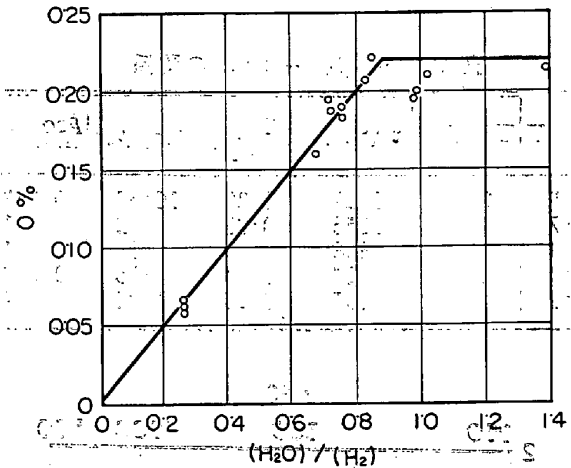


図13 酸素溶解度の温度による変化

演習18 $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ 反応の平衡定数 $K = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \times \underline{\text{O}}\%$ と温度の関係はつきのとおりである。1600°Cにおける $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} - \underline{\text{O}}\%$ の関係を図示せよ。

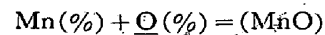
$$\log K = \log p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot \underline{\text{O}}\% = 7050/T - 3.20$$

解 図14 (実線) ある $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 以上で $\underline{\text{O}}$ 濃度は一定になることに注意。演習17 から 1600°C における飽和酸素濃度はわかる。(≈0.23%)

図14 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 - \underline{\text{O}}\%$ の関係 (1600°C)

演習19. $\text{Mn}(\%) + (\text{FeO}) = \text{Fe}(l) + (\text{MnO})$

$$\Delta G_1^\circ = -29500 + 13.5T$$



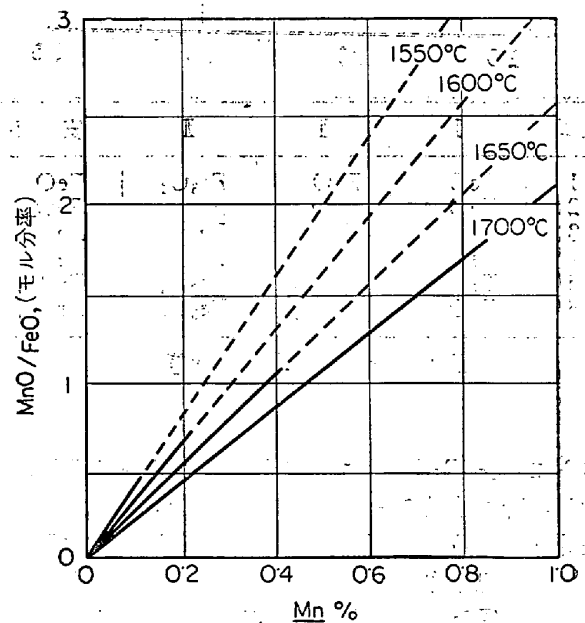
$$\Delta G_2^\circ = -58400 - 25.98T$$

と与えられている。 $\text{MnO}/\text{FeO} - \text{Mn}\%$, $\underline{\text{O}}\% - \text{Mn}\%$ の関係を図示せよ。

解

$$\log K_1 = \log (\text{MnO})/(\text{FeO}) \cdot \text{Mn}\% = 6440/T - 2.98$$

$$\log K_2 = \log (\text{MnO})/\text{Mn}\% \cdot \underline{\text{O}}\% = 12760/T - 5.68$$

図15 $(\text{MnO})/(\text{FeO}) - \text{Mn}\%$ の関係

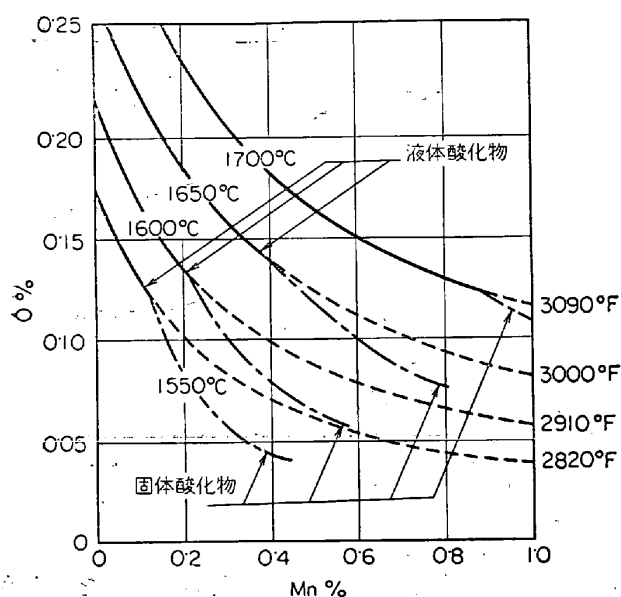
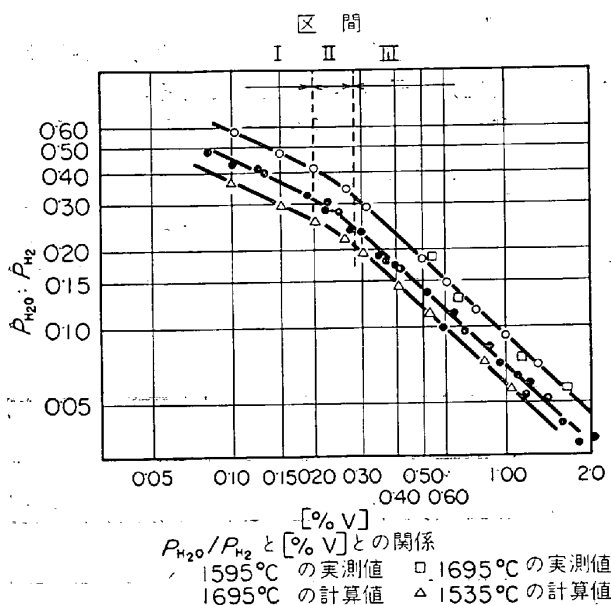


図16 溶鋼中のMn%とO%の関係

図15, 図16のとおり. なお図16で点線は MnO-FeO スラグが固体状態の場合の結果である.

演習20 つぎの反応を測定したところ, $p_{H_2O}/p_{H_2} - V$
 $VOx + xH_2(g) \rightleftharpoons V + xH_2O(g)$

%の関係として図17を得た. すなわち実測結果はV%の
 全域にわたり直線では示されず, 図に示すように区間 I,
 II, IIIに分けられた. これより区間 I, II, IIIにおける
 正しい反応式を求めよ.

図17 p_{H_2O}/p_{H_2} と V% の関係

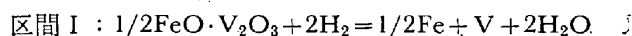
解 反応の平衡定数 $K = a_V (p_{H_2O}/p_{H_2})^2$, a_V の代わり
 に V% をとれば

$$\log K' = \log (V\%) + x \log (p_{H_2O}/p_{H_2})$$

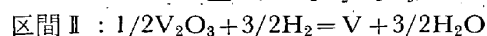
$$\log (p_{H_2O}/p_{H_2}) = 1/x \times \log K' - 1/x \times \log (V\%)$$

図より個々の直線の傾斜が $1/x$ になることがわかる.

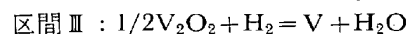
区間 I, II, III で $x=2, 3/2, 1$ となる. したがって



$$K_I = (V\%) \times (p_{H_2O}/p_{H_2})^2$$



$$K_{II} = (V\%) \times (p_{H_2O}/p_{H_2})^{3/2}$$



$$K_{III} = (V\%) \times (p_{H_2O}/p_{H_2})$$

本演習は V% によつて V-O 化合物の種類が異なる例
 を示すに用いたもので, 研究者によつては結果が異なつ
 ている. 結果を整理, 解析する場合考慮しなければなら
 ない一例を示したものである.

4. 成分元素の活量に関する演習

演習21 75% Si(原子量28), 25% Fe(原子量55.8) 合
 金のそれぞれのモル分率を求めよ.

$$\text{解 } N_{Si} = 75/28 / (75/28 + 25/55.8) = 0.857$$

$$N_{Fe} = 25/55.8 / (75/28 + 25/55.8) = 0.143 = (1 - N_{Si})$$

演習22 $X(l) = X(\%)$ の ΔG° を求めよ.

解 Henryの法則が成立するような希薄溶液における

X 1 mol の分子配分自由エネルギー $\bar{G}_X$ とすれば

$$\bar{G}_X - G^\circ_X (\text{Raoult}) = RT \ln a_X = RT \ln (\gamma^\circ \times N_X)$$

$$\bar{G}_X - G^\circ_X (\% \text{ Henry}) = RT \ln [\% X]$$

$$X(l) = X(\% \text{ Henry}) \text{ に対し}$$

$$\Delta G^\circ_X = G^\circ_X (\% \text{ Henry}) - G^\circ_X (\text{Raoult}) \\ = RT \ln (\gamma^\circ_X N_X / [\% X])$$

希薄溶液では $N_X = M \cdot (\% X) / 100 \cdot M_X$

$$\therefore \Delta G^\circ = RT \ln (\gamma^\circ_X M / 100 M_X)$$

M は溶媒の原子量, M_X は X の原子量を表わす.

いま溶媒として Fe=55.85 とすれば

$$\Delta G^\circ_X = 4.575 T \log (0.5585 \cdot \gamma^\circ_X / M_X)$$

演習23 溶融Mnが溶鉄に溶解して 1%Mn のFe-Mn
 合金(理想溶液とする)をつくる場合, 自由エネルギー変化
 ΔG° を求めよ. $Mn(l) \rightarrow 1\% Mn(\text{溶鉄中})^*$

なお参考までに 1600°C における溶鉄中にとけた諸元
 素の γ°_X とそのときの ΔG° を下表に示す.

元 素	$\gamma^\circ (1873^\circ C)$	$\Delta G^\circ (\text{cal})$
Al(l)	0.063	-10300-7.71T
Cr(s)	1	5000-11.31T
Co(l)	1	-9.31T
Cu(l)	8.5	8000-9.40T
Mn(l)	1	-9.11T
Ni(l)	0.66	-5000-7.42T
Si(l)	0.0011	-28500-6.09T
Ti(s)	0.011	-13100-10.7T
V(s)	0.12	-3700-10.9T
Zr(s)	(0.011)	-12800-12.0T

$$\text{解 } \Delta G^\circ = RT \ln N_{Mn} = 4.575 T \log 0.5585/54.94 \\ = -9.11 T$$

* 溶鉄中に溶解しているという意味で以下元素の下にアンダーライ
 ンを引き単純化する. たとえば Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, Ti, V, Zr

演習24 $\text{Cu}(l) \rightarrow 1\% \text{Cu}$ ただし $\gamma_{\text{Cu}}^{\circ} = 8.5 (1600^{\circ}\text{C})$ と
して前回と同様に ΔG° を求めよ。

$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta G_{1873}^{\circ} &= 4.575T \log \left(8.5 \times \frac{0.5585}{63.54} \right) = -9700 (\text{cal}) \\ \Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} &= 4.575 \times 1873 \log 8.5 + 4.575T \log 0.5585/63.54 \\ &= 8000 - 9.40T \end{aligned}$$

これは Raoult の法則より正の偏倚を示す例。

演習25 前問同様にしてつぎの反応の ΔG° を求めよ。

$$\begin{aligned} \text{解 } \text{Si}(l) &= \text{Si}(1\%) \quad \gamma_{\text{Si}}^{\circ} = 0.0011 (1600^{\circ}\text{C}) \quad (\text{図2参照}) \\ \Delta G^{\circ} &= 4.575T \times 1873 \log 0.0011 \\ &\quad + 4.575T \log 0.5585/28.09 \\ &= -28500 - 6.09T \end{aligned}$$

Raoult の法則より負の偏倚を示すものの例。2元状態図を観察することにより, Raoult の法則からいずれにずれるかの概念を得ることができる。

演習26 2.8 で示した(40)式を誘導せよ。

解 p_i^* は無限希薄溶液における i 成分がそのままの状態 (p_i と N_i の関係について) 純粋状態までもちたされた仮想状態の蒸気圧とする。

製鉄, 製鋼反応では希薄溶液を取り扱うことが多く, Henry の法則が定用的で成分もモル分率の代わりに重量%を用いると便利である。この場合, つぎの諸関係が成立する。

$$\begin{aligned} p_i^* (\%) &= (p_i / (\%i)) \%i \rightarrow 0, \quad a_i (\%) = p_i / p_i^* (\%), \\ a_i (\%) &= (\%i) (\text{無限希薄}) f_i = a_i (\%) / (\%i) \\ r_i &= \frac{p_i}{p_i^*} \cdot \frac{1}{N_i}, \quad \varphi_i = \frac{p_i}{p_i^*} \cdot \frac{1}{N_i} \\ f_i &= \frac{p_i}{p_i^*} \cdot \frac{1}{(\%i)} \end{aligned}$$

ここに γ_i : Raoult 基準の活量係数,

p_i : 純物質の蒸気圧, N_i : i のモル分率

$$\gamma_i / \varphi_i = p_i^* / p_i^{\circ} = \gamma_i^{\circ} \quad \dots \dots \dots (59)$$

γ_i° は i 成分の無限希薄溶液における Raoult 基準の活量係数に相当し, 一定温度では溶液に固有の定数である。

$$\begin{aligned} \frac{\varphi_i}{f_i} &= \frac{(\%i)}{N_i} \cdot \frac{p_i^* (\%)}{p_i^*} = \frac{(\%i)}{N_i} \\ \frac{(p_i / (\%i)) \%i \rightarrow 0}{(p_i / N_i) N_i \rightarrow 0} &= \frac{(\%i)}{N_i} \cdot \left(\frac{N_i}{(\%i)} \right)_{N_i, \%i \rightarrow 0} \quad \dots \dots \dots (60) \end{aligned}$$

簡単のため2成分溶液をとれば

$$N_i = \frac{(\%i) / M_i}{\%i / M_i + (100 - \%i) / M} \quad \dots \dots \dots (61)$$

無限希薄溶液では $N_i = Mo(\%i) / 100 \cdot M_i \quad \dots \dots \dots (62)$

$$\therefore \frac{\varphi_i}{f_i} = \frac{(\%i)}{N_i} \cdot \frac{M}{100 M_i} \quad \dots \dots \dots (63)$$

(59) $\times$ (63)

$$\gamma_i / f_i = \gamma_i^{\circ} \times \frac{(\%i)}{N_i} \times \frac{M}{100 M_i} \quad \dots \dots \dots (64)$$

4.1 メタル成分の活量

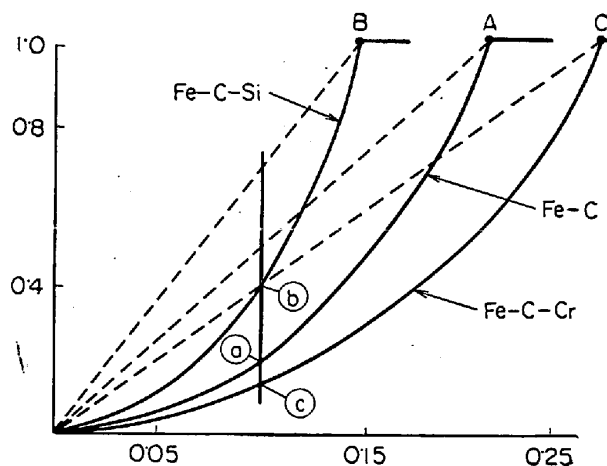


図18 炭素の活量と濃度の関係(模式的表示)

4.1.1 Cについて

鉄液中のCの活量におよぼす第3元素の影響を知る手軽な方法は Fe-C-X 系の炭素飽和溶解度を測定することである。模式図 18 を用いて説明すれば, A点は Fe-C 2元系の炭素飽和濃度で, この点における炭素の活量 a_c は1である。B 点はたとえば Si をある濃度添加したため炭素の飽和溶解度は減少し, たとえば $N_c = 0.15$ となつたとする。原点 O-A, O-B を結ぶ点線 (厳密には実線) と, たとえば $N_c = 0.1$ の交点をみれば O B の方が O A より上方に位置し, 一定の N_c に対し a_c は大きい値をとることがわかる。一方 Ti, V, Cr などのように炭素飽和溶解度を増加させるものは O C 線のごとく a_c は減少する。

このように炭素飽和溶解度の測定により Fe-C-X 系のCの活量に対し予測がたつわけである。

炭素飽和系の相互作用係数は次式で計算できる。

$$\epsilon_c^{(X)} \left[= \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X} = - \left(\partial \ln N_c / \partial N_X \right)_{a_c=1} \right]$$

3元系についてのべるまえに基本系の2元系について説明する。本系は数多くの報告があるが, 代表例を図19に示す。これよりある温度における2元系の炭素飽和溶解度を求めることができる。

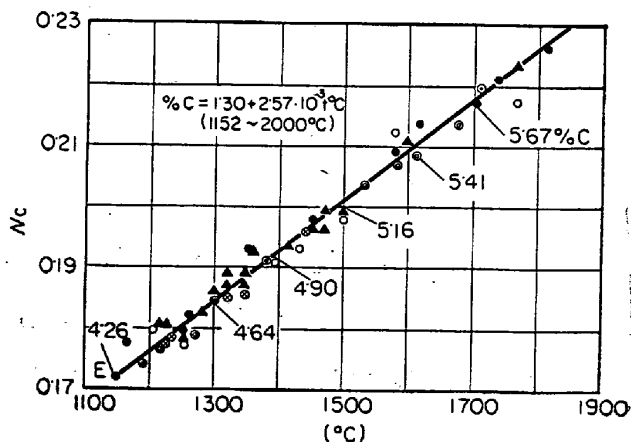


図19 炭素飽和溶解度と温度の関係

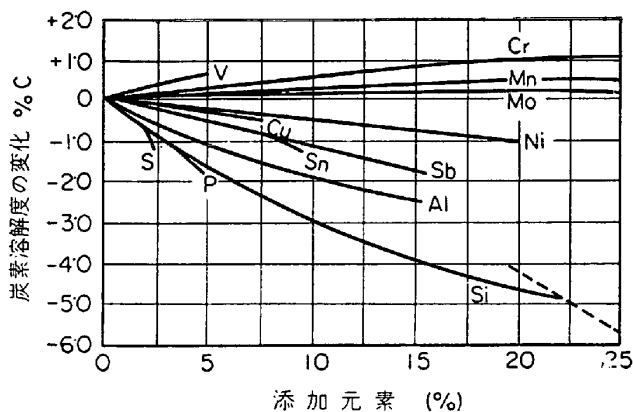


図20 溶鉄の炭素溶解度におよぼす添加元素の影響

演習27 図 19 を用いて 1500°C における炭素飽和 2 元溶鉄の炭素の活量係数を求めよ。基準状態は黒鉛とする。

解 図 19 より 1500°C における飽和 $\text{C}\% = 5.16$, モル分率 N_{C} に換算すると $N_{\text{C}} = 0.203$

$$\therefore \gamma_{\text{C}} = a_{\text{C}} / N_{\text{C}} = 1 / 0.203 = 4.95$$

演習28 Fe-C-X 3 元系の炭素飽和溶解度を 1500°C で測定し図 20 に示す結果を得た。2 元, 3 元系の C 飽和溶解度をそれぞれ $\text{C}^{\text{B}}\%$, $\text{C}^{\text{T}}\%$ とすれば, $\Delta(\text{C}\%) = (\text{C}^{\text{T}}\%) - (\text{C}^{\text{B}}\%) = m_{\text{X}}(\text{X}\%)$ が近似的に成立する。図を用いて m_{X} の値を求めよ。

解

Al	Si	P	S	V	Cr
-0.22	-0.31	-0.33	-0.40	0.135	0.063
(<2)	(<5.5)	(<3)	(<0.4)	(<3.4)	(<9)

Mn	Ni	Cu	Mo	Sn	Sb
0.03	-0.053	-0.074	0.015	-0.10	-0.117
(<25)	(<8)	(<38)	(<2)	(-)	(<15)

演習29 $\text{C}^{\text{T}}\% = \text{C}^{\text{B}}\% + \sum m_{\text{X}}(\text{X}\%)$ が成立するものとし, $\text{Si}\% = 2$, $\text{Mn}\% = 1$, $\text{P}\% = 0.3$, $\text{S}\% = 0.05$ を含む溶鉄の C 飽和溶解度を 1500°C で求めよ。

解 1500°C で Fe-C 2 元系の $\text{C}^{\text{B}}\% = 5.16$

$$\therefore \text{C}^{\text{T}}\% = 5.16 - 0.31 \times 2 + 0.03 \times 1$$

$$- 0.33 \times 0.3 - 0.40 \times 0.05 = 4.54\%$$

炭素飽和溶鉄における相互作用係数 $m = dN_{\text{C}}^{\text{X}}(\text{max}) / dN_{\text{X}}$ と添加元素の原子番号との間には図 21 に示すような規則性の存在が認められている。溶解度変化に及ぼす影響が未知のものでも推測できるわけで付表 3 の周期律表を参考にすれば同一グループに属するものは同じ効果をもつことがわかる。

Raoult, Henry 基準の補足として Fe-C 2 元溶液の 1540°C における C の活量についてそれぞれ算出した結果を表 4 に示した。基準の取り方に注意しなければならない。

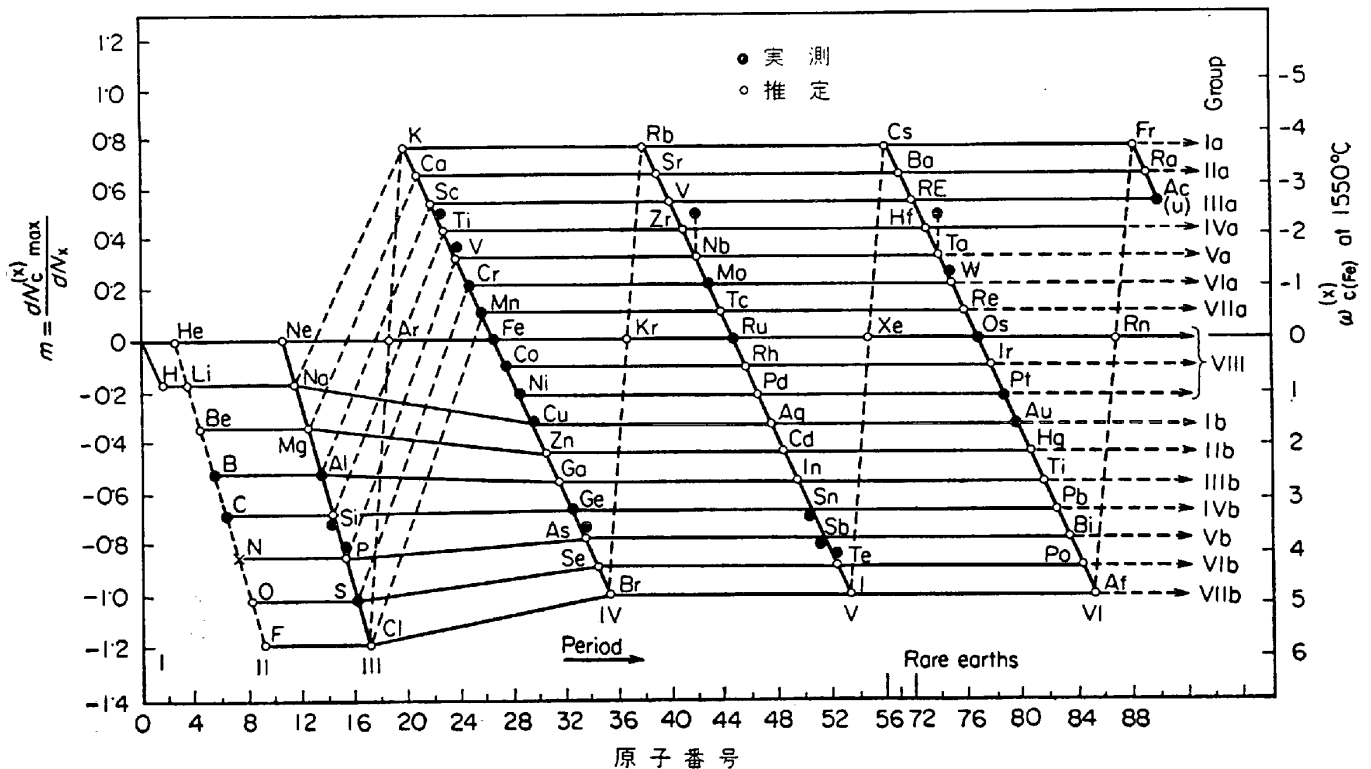
図21 相互作用係数 $\omega_{\text{C}}^{(\text{X})}$ と原子番号の関係(1550°C)

表4 溶鉄中の炭素の活量-(1540°C)-

炭素濃度		p_{CO}/p_{CO_2}	炭素の活量 a_C		活量係数 (Henry 基準) $f_C = a_C / \%C$	鉄の活量 a_{Fe}
C (%)	n_C/n_{Fe}		Raoult 基準	Henry 基準		
0.000	0.000	—	—	—	1.00	1.00
0.216	0.01	93	0.0061	0.216	1.00	—
0.425	0.02	191	0.0125	0.443	1.04	—
0.64	0.03	292	0.0191	0.68	1.06	—
0.85	0.04	400	0.0261	0.93	1.10	0.96
1.06	0.05	525	0.0343	1.23	1.16	—
1.28	0.06	670	0.0438	1.57	1.23	0.93
1.68	0.08	1030	0.0673	2.40	1.43	0.91
2.10	0.10	1510	0.0988	3.53	1.68	0.88
2.50	0.12	2130	0.139	4.97	1.98	0.85
2.92	0.14	2930	0.191	6.84	2.34	0.81
4.12	0.20	7200	0.470	16.8	4.08	0.70
5.20	0.26	15300	1.00	35.8	6.88	0.59

演習30 演習13に溶鋼中のC, OおよびCO-CO₂ガス間の平衡関係を示したが, これらの式およびつぎの2式を用い1500~1700°C範囲におけるC%とガス組成

$$\log f_O = -0.42C\% (C\% = 0.1 \sim 1),$$

$$\log f_C = 0.298C\% (C\% = 0.1 \sim 1)$$

およびC%×O%の関係を求めよ.

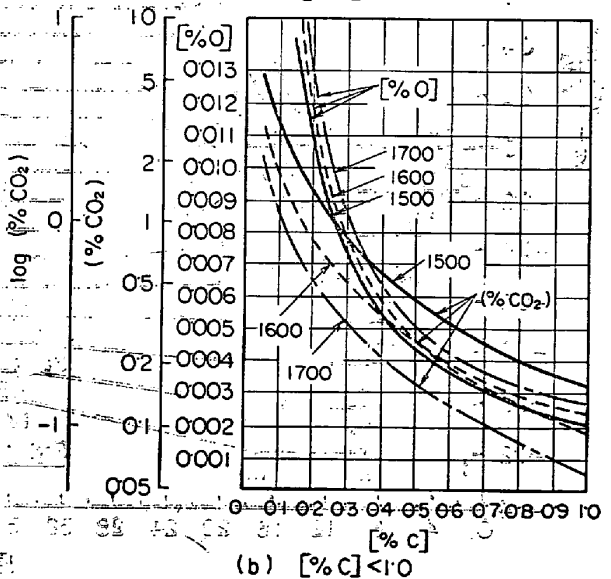
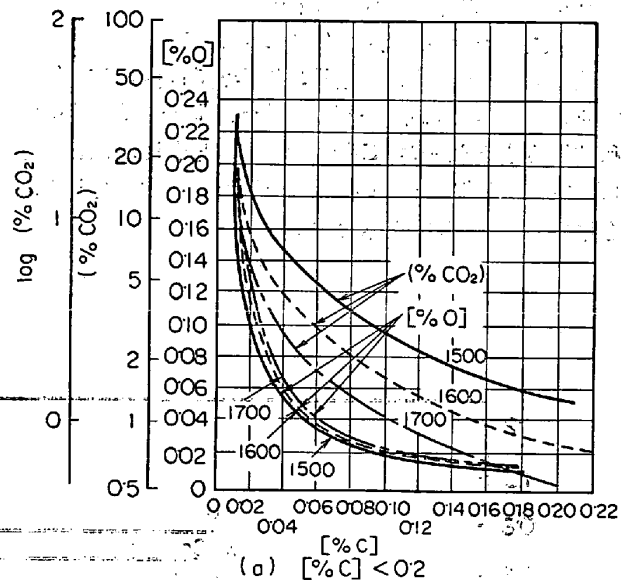
表5 Fe-C-O系の平衡定数, 溶鋼中の[%C]およびf_O, f_Cとガス組成の関係

温度 (°C)	1500	1550	1600	1650	1700
$K_1 (= p_{CO_2}/p_{CO} \cdot a_O)$	1.43	1.05	0.780	0.591	0.453
$K_2 (= p_{CO}^2/p_{CO_2} \cdot a_C)$	318	416	537	684	859
$K_2 (= p_{CO}/a_C \cdot a_O)$	454	437	419	404	389

[%C]	a_C	CO+CO ₂ 1気圧における%CO ₂				
0.01	0.01	20.1	16.7	13.8	11.5	9.5
0.02	0.02	12.1	9.8	7.9	6.4	5.2
0.05	0.05	5.4	4.3	3.3	2.7	2.1
0.10	0.11	2.8	2.2	1.7	1.3	1.1
0.20	0.23	1.4	1.1	0.80	0.65	0.52
0.30	0.37	0.84	0.64	0.50	0.39	0.31
0.40	0.53	0.58	0.45	0.35	0.27	0.22
0.50	0.71	0.44	0.34	0.26	0.21	0.16
0.60	0.91	0.34	0.26	0.20	0.16	0.13
0.70	1.13	0.28	0.21	0.16	0.13	0.10
0.80	1.38	0.23	0.17	0.14	0.11	0.084
0.90	1.67	0.19	0.14	0.11	0.087	0.070
1.00	2.00	0.16	0.12	0.094	0.070	0.060

[%C]	f _O	f _C	CO+CO ₂ 1気圧における [%C]×[%O]×10 ³				
0.01	1.01	0.99	175	191	206	219	233
0.02	1.01	0.98	195	209	222	234	246
0.05	1.04	0.95	211	222	234	244	255
0.10	1.07	0.91	220	230	241	251	260
0.20	1.15	0.82	230	240	251	261	271
0.30	1.23	0.75	237	246	257	267	278
0.40	1.32	0.68	244	254	265	275	286
0.50	1.41	0.62	251	261	272	283	294
0.60	1.51	0.56	260	270	282	292	303
0.70	1.62	0.51	266	277	289	299	311
0.80	1.73	0.46	276	287	300	311	323
0.90	1.85	0.42	283	294	307	318	331
1.00	1.99	0.38	291	302	316	327	340

解 表5, 図22のとおり. 演習14で a_C , a_O の代わりにC%, O%をとつたのでC%×O%=kとなつたが,

図22 $p_{CO} + p_{CO_2} = 1$ 気圧における [%C]

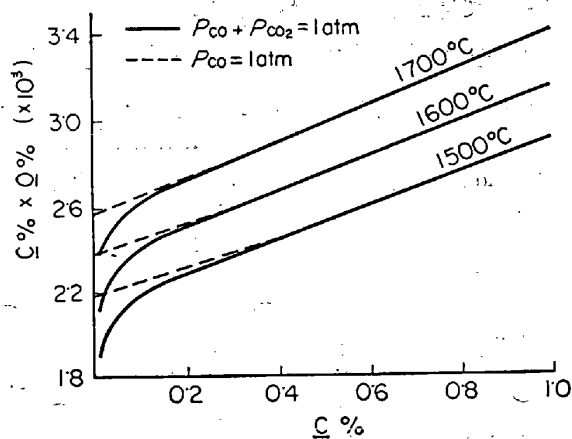


図23 $p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ および $P = 1 \text{ atm}$ における $C\%$ と $C\% \times O\%$ の関係

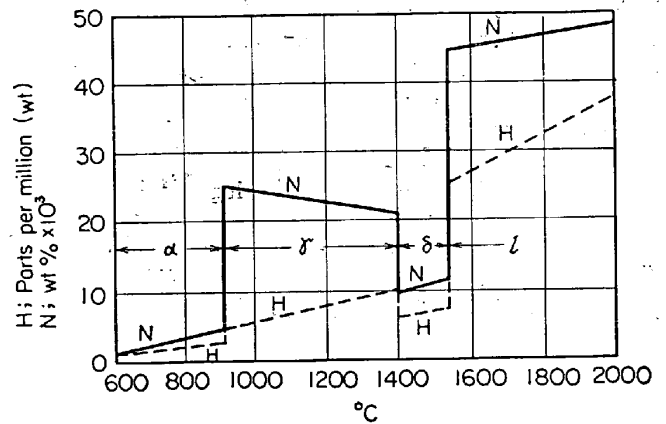


図24 純鉄中のNおよびHの溶解度(1 atm)

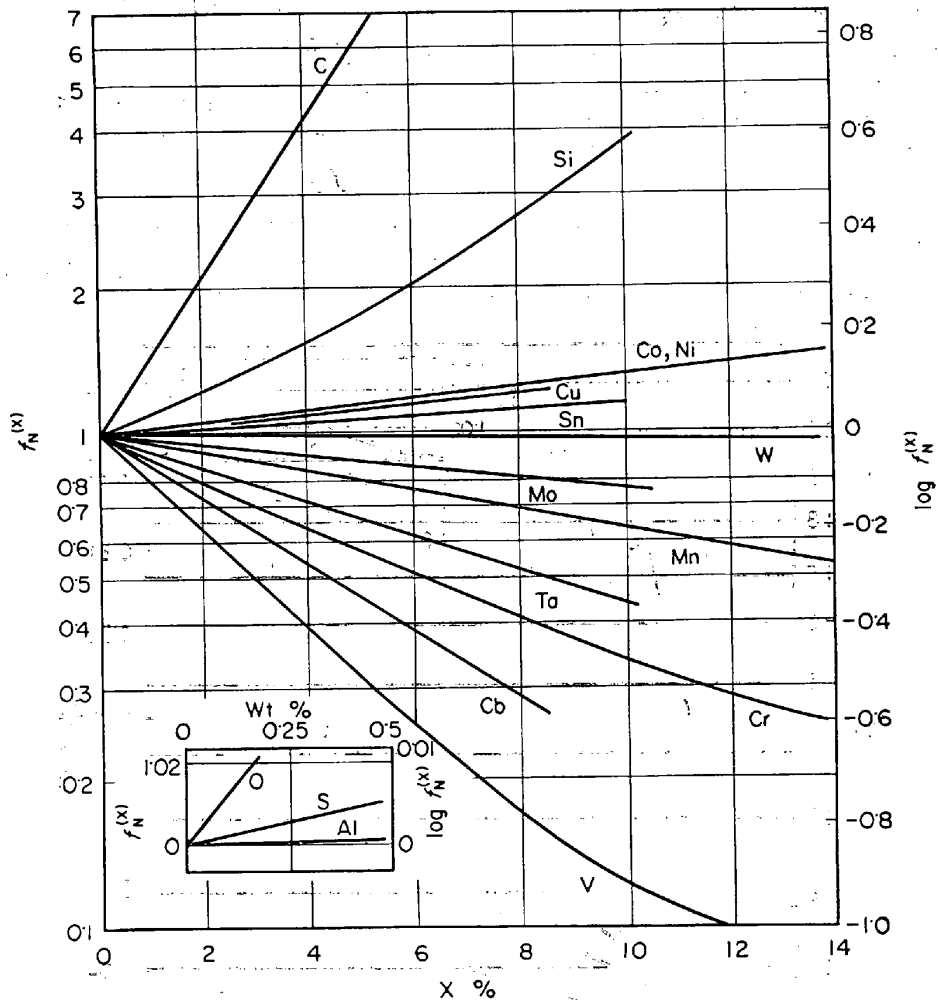


図25 Fe-N-X 系のNの活量係数におよぼす添加元素の影響(1600°C)

表より求めた $C\% - (C\% \times O\%)$ の関係は図 23 に示すように $C\%$ とともに増大し一定値を示さないことがわかる。

演習31 $C + CO_2 = 2CO$ 反応において、2元、3元系の見かけ平衡定数 K' , $K''(p_{CO}^2/p_{CO_2} \cdot (C\%))$ を得た。ヘンリー基準とし第3元素の f_C におよぼす影響を求め、式を求めよ。

解 K を真の平衡定数とする。(K' の値を $C\% \rightarrow 0$ に外挿して得られる) $f_C = a_C/C\%$ は2元系で K'/K , 3元系で K''/K , いま $C\%$ が等しい場合の K' , K'' をとれば $\log f_C^X = \log K'' - \log K'$ 。

相互作用助係数 $e_C^X = \partial \log f_C^X / \partial X\%$ $X \rightarrow 0$ 。

4.1.2 N, Hについて

図 24 に一気圧における純鉄元のNおよびHの飽和溶

解度を示すが、変態点および溶融点で急激な変化を示すことがわかる。なお溶融状態ではN, Hともその溶解度はかなり大きく、N, Hにつき次の関係が求められている。

$$\log \% N = - \left[\frac{188}{T} + 1.246 \right] + \frac{\log p_{N_2}(\text{atm})}{2}$$

$$\log \text{ppm H} = - \left[\frac{1670}{T} - 2.32 \right] + \log \frac{p_{H_2}(\text{atm})}{2}$$

ガス成分の溶解度に関しては、一般にその成分ガスの分圧 p_i に比例するという、いわゆる SIEVERTS の法則が Fe-N 2元溶液でも成立する。すなわち

$$\frac{1}{2} N_2 \rightarrow N$$

$$\% N = k \sqrt{p_{N_2}}$$

いいかえれば、Fe-N, Fe-H 2元系では N, H の活量係数 f_N, f_H は 1 となるが、合金元素の種類、濃度によつてはそれら合金元素の相互作用を受け 1 とはならない。これについて、約 1600°C における諸家の研究結果を総括したものが図25、図26(Fe-X-H系)である。

$f_N^{(X)}$ の求め方: Fe-N 2元系溶鉄のN溶解度を N_0 、第3元素を添加した溶鉄の溶解度を N_X とすれば

$$\log f_N^{(X)} = \log N_0 - \log N_X \quad \dots \dots \dots (65)$$

ここでは N_0 は、たとえば 1600°C では 0.045% と既知であるから、Fe-X-N 系のN飽和溶解度 N_Y を何らかの方法 (SIEVERTS 法、あるいは間接法) で測定すれば容易に f_N がわかる。

多元系 $f_N^{(Xi)}$ の求め方: Wagner によつて導出された

次式を用いて算出することができる。

$$\log f_N^{(Xi)} = \log f_N^{(N)} + \log f_N^{(Xi)} + \log f_N^{(X2)} + \dots$$

$$= \log f_N^{(N)} + e_N^{(Xi)} \cdot [\% X_1] + e_N^{(X2)} \cdot [\% X_2] + \dots \quad \dots \dots \dots (66)$$

(65)式は $\log f_{N-X}$ 成分の関係、(66)式は相互作用助係数が与えられている場合に用いばよい。

演習32 つぎの組成の溶鋼の N 溶解度を求めてみよう。C: 0.4%, Ni: 10%, Cr: 20%, Mn: 2%, Si: 2%, この成分でNに対して⊕の作用をする元素と⊖の作用をする元素にわけると、C, Si, Ni が前者に、Cr, Mn は後者に属する。Ni 10% は C の約 0.8% に、Si 2% は C の約 0.5% に対応する。したがつて⊕側の元素のC当量は $0.4 + 0.8 + 0.5 = 1.7\%$ 、これに対する $\log f_{N\oplus} = 0.3$ 、一方 Mn 2% は Cr 0.8% に対応、したがつて⊖側の Cr 当量は 20.8%、これに対応する $\log f_{N\ominus} = -0.8$ (図中に示さず) したがつて合計 $\log f_N^{(Xi)} = -0.5$ $f_N^{(Xi)} = 0.32$ $N\% = 0.14\%$

相互作用助係数 $e_N^{(X)}$ が表示されている場合には(59)式を用いて計算すればよい。図 25 からわかるように活量係数 $f_N^{(X)}$ と X 成分との関係は必ずしも直線でない。

したがつて与えられた $e_N^{(X)}$ も本系は X 成分の希薄な領域でしか用いられないことを考え、広い濃度範囲の場合は注意すべきである。

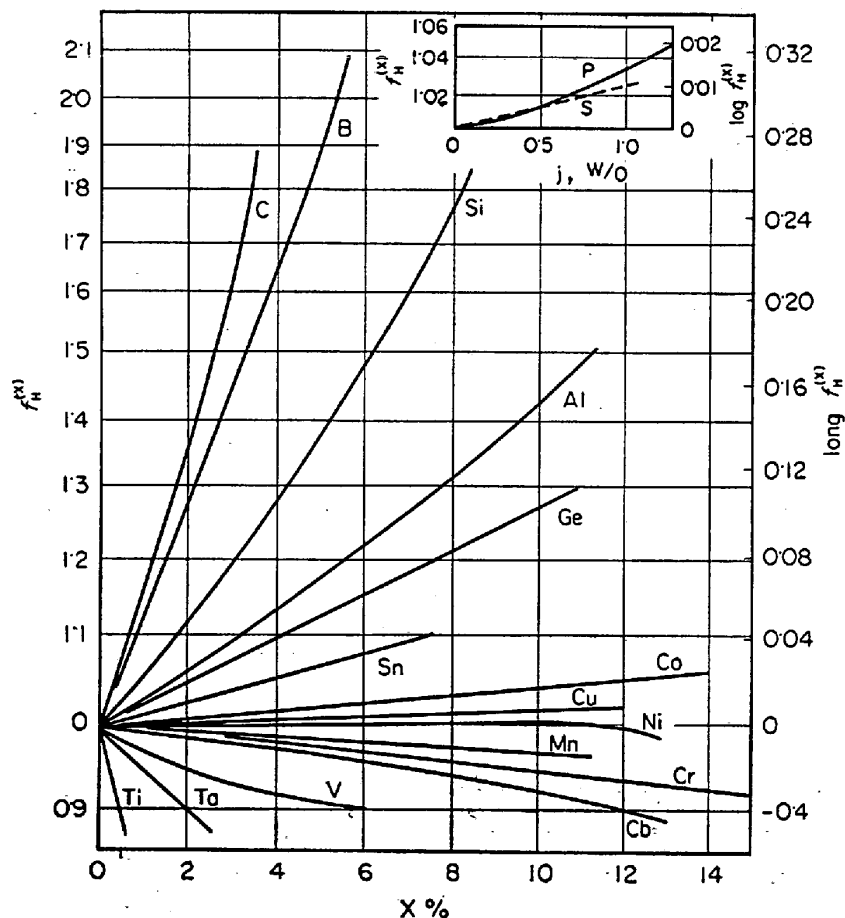
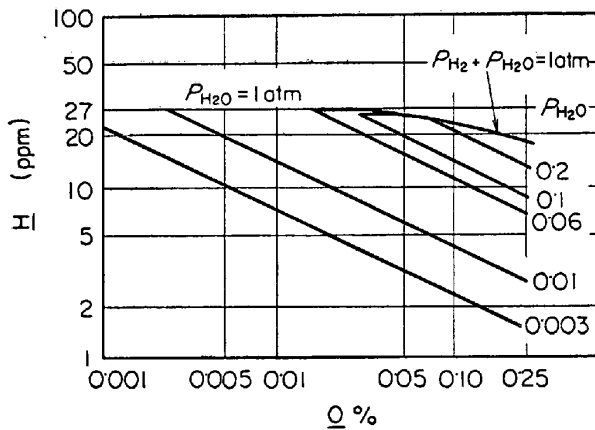


図26 Fe-H-X 系の活量係数におよぼす添加元素の影響(1592°C)

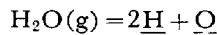
図27 溶鋼中のH, O濃度とガス相の p_{H_2O} の関係

Hについても同様であり省略する。

演習33 溶鋼中のH濃度と水蒸気分圧の関係を求めよ。

解 $H_2(g) + O = H_2O(g)$ および $1/2H_2(g) = H$

両式を組み合わせ



この反応の平衡定数の温度関数を求めると

$$\log K = \log \frac{H^2 \cdot a_O}{p_{H_2O}} = -8800/T - 1.086$$

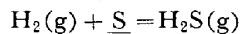
となる。1600°Cで $K = 1.45 \times 10^{-6}$ したがって

$$\begin{aligned} H\% &= 1.205 \times 10^{-3} \sqrt{p_{H_2O}/a_O} \\ &= 1.2 \times 10^{-3} \sqrt{p_{H_2O}/O\%} \end{aligned}$$

この関係を用いH, O濃度と p_{H_2O} 分圧の関係を求めると図27のようになる。図中 $p_{H_2O} = 0.003 \text{ atm}$ は冬の乾燥した時期の分圧を、また $p_{H_2O} = 0.06$ は夏の湿気の多いときの代表的な値を意味する。

4.1.3 Sについて

Sの活量, 活量係数は普通化学平衡測定から求められ, 利用される化学平衡はつぎの反応である。



Fe-Sの2元系については従来多くの測定がある。平衡定数は

$$\log K = \log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \cdot f_S^{(S)} [\% S] = \log K' - \log f_S^{(S)}$$

ここに $f_S^{(S)}$ は Fe-S 2元系のSの活量係数（ヘンリー基準）である。第3元素Xを含む溶鉄中のSの活量係数 f_S を求めるには

$$\begin{aligned} \log K &= \log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \cdot f_S [\% S] \\ &= \log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \cdot f_S^{(S)} \cdot f_S^{(X)} [\% S] \\ &= \log K' - \log f_S^{(S)} - \log f_S^{(X)} \end{aligned}$$

$$[f_S^{(S)}]_{S \rightarrow 0} = 1$$

$$\therefore \log f_S^{(X)} = \log K' - \log K$$

Kは添加元素 $X \rightarrow 0$ のときの値で第3成分Xを含まない場合の平衡定数に等しく既知, 第3成分Xを含む系の実測より K' を求めれば上式よりX元素添加による f_S を算出できる。いろいろの3元系について上述のようにして諸家により求められた結果を図28に示す。 f_S あるいは $\log f_S$ とX%の関係は, その濃度の増大につれて直線関係からずれてくることに注意すべきである。

多元系の溶鉄中のSの活量係数 f_S は次式で与えられる。

$$\log f_S = \log f_S^{(S)} + \log f_S^{(P)} + \log f_S^{(C)} + \dots$$

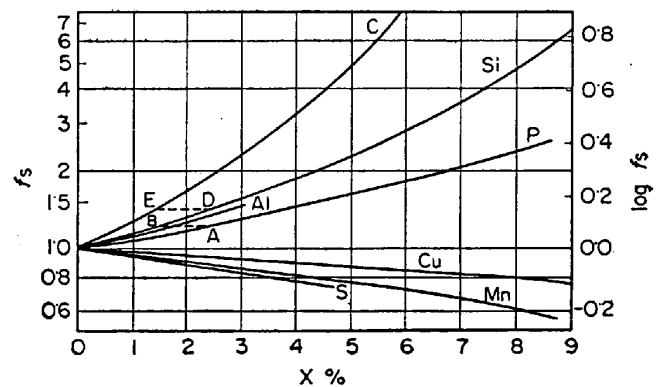


図28 Fe-S-X系のSの活量係数におよぼす添加元素の影響(1600°C)

演習34 一例としてつぎの組成の溶鉄 $S = 0.05\%$, $Si = 1\%$, $C = 5\%$, $Mn = 2\%$ における f_S は図28を使用し

$$\begin{aligned} \log f_S &= \log f_S^{(S)} + \log f_S^{(Si)} + \log f_S^{(C)} + \log f_S^{(Mn)} \\ &= 0 + 0.07 + 0.72 - 0.05 = 0.74 \end{aligned}$$

$$\therefore f_S = 5.5$$

すなわち一定温度で, 同一濃度の Fe-S 2元系溶液に比べて, この溶鉄は5.5倍の活量係数値を示す。いいかえれば添加元素C, Siなどのため約5.5倍脱Sされやすい状態にあることがわかる。

4.1.4 Oについて

演習35 Fe-O-P 3元溶液において H_2/H_2O 混合ガスを用い 1600°Cで還元平衡実験を行ないつぎの結果を得た。

p_{H_2}/p_{H_2O}	O%	$\log K'$	$\log K$	P%
0.1693	0.0438	0.587		0
0.1693	0.040		0.626	0.97

これより $f_O^{(P)}$ ならびに $e_O^{(P)}$ を求めよ。

解 $H_2 + O = H_2O$ 2元系, 3元系の平衡定数をそれぞれ K', K とすれば

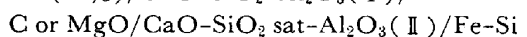
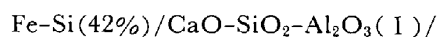
$$\log f_O^{(P)} = \log K - \log K' = 0.626 - 0.587 = 0.039$$

$P\% = 0 \sim 1$ まで $\log f_O^{(P)}$ と $P\%$ が直線関係にあると仮定すれば(実際にはなりたないが)

$$e_O^{(P)} = (\partial \log f_O^{(P)} / \partial P\%)_{P \rightarrow 0} = 0.04$$

4.2 スラグ成分の活量

演習36 CaO 50%, SiO_2 40%, Al_2O_3 10% の組成をもつスラグ(I)につき



(42%)のごとき複電池を構成し, 1630°Cで起電力Eを測定し, 93mVをえた。スラグ(I)のシリカの活量 a_{SiO_2} を求めよ。

$$\text{解 } -nEF = RT \ln a_{SiO_2} \text{ を用い } n=4, F=23066$$

$$E=0.093, T=1900 \text{ を代入すれば}$$

$$-0.093 = 0.095 \log a_{SiO_2}$$

$$a_{SiO_2} \approx 0.1$$

このようにしてスラグ組成を変えてEを測定し, 算出

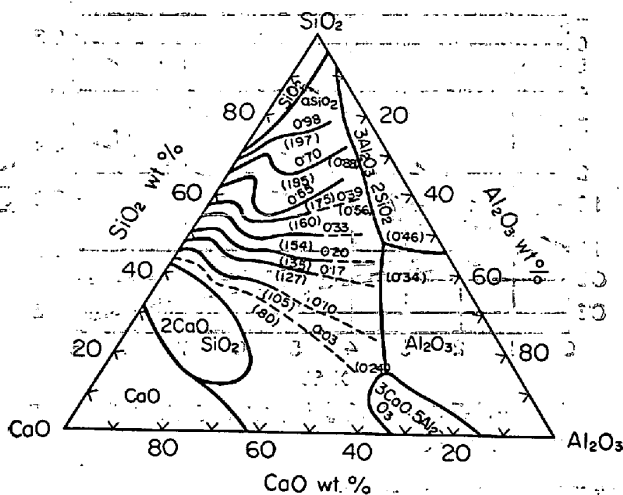


図29 CaO-SiO₂-Al₂O₃系の等起電力線
(1630°C) () 起電力, mV

した a_{SiO_2} を CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3元図上に示したものが図29である。

演習37 1600°Cで26.1% FeO, 5.2% Fe₂O₃, 19% CaO, 38.38% SiO₂, 10.76% MgO および0.55% P₂O₅ スラグと平衡する溶鉄の溶解酸素量は0.093%である。このスラグの a_{FeO} を求めよ。

解 純粋な FeO スラグ下にある溶鉄の酸素溶解度は1600°Cで0.23%であるから、純 FeO と組成の異なるスラグ中の a_{FeO} は同一温度でつぎのようになる。

$$a_{\text{FeO}} = \frac{0\%}{0.23} = 0.094 / 0.23 = 0.4$$

かかる方式で SiO₂-CaO-MgO-FeO 系について求めた a_{FeO} を図30に示す。

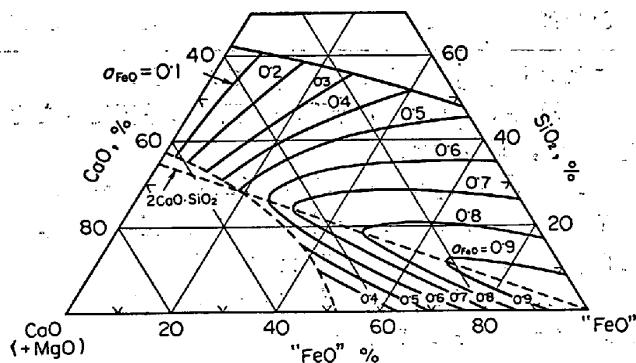


図30 SiO₂-(CaO+MgO)-("FeO")スラグの
等 a_{FeO} 線(1600°C)

演習38 真空溶解にアルミナをつばを用いた。いま真空加熱した場合つぎの解離が考えられるが、反応(Ⅲ)が反応(Ⅰ) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{sol}) = 2\text{Al}(l) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta G^\circ = 400000 - 76.6T$$

反応(Ⅱ) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{sol}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta G^\circ = 370700 - 147.3T + 15.3T \log T$$

反応(Ⅲ) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{sol}) = 2\text{AlO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

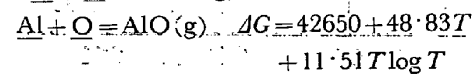
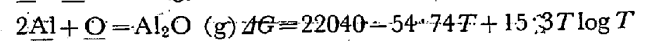
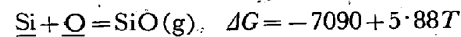
$$\Delta G^\circ = 406030 - 190.8T + 23.03T \log T$$

おとるとき、1600°Cにおけるこの解離酸素圧 p_{O_2} と平

衡する溶鉄中の酸素量を求めよ。 $1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}$, $\Delta G^\circ = -27930 - 0.57T$ を用いよ。

解 反応(Ⅲ)の1600°Cにおける $p_{\text{O}_2} = 4.6 \times 10^{-10}$ (atm) との p_{O_2} と平衡する溶鉄中の酸素量は $1/2\text{O}_2 = \text{O}$ の ΔG° を用いて $\text{O}\% = 0.05$ 。

演習39 Suboxide SiO(g), Al₂O(g), AlO(g)の生成自由エネルギー変化はつぎのとおりである。



1600°Cにおける $p_{\text{SiO}}(\text{Si}-\text{O})$, $p_{\text{AlO}}(p_{\text{Al}_2\text{O}})-\text{Al}-\text{O}$ の関係を求めよ。

解 図31ならびに図32

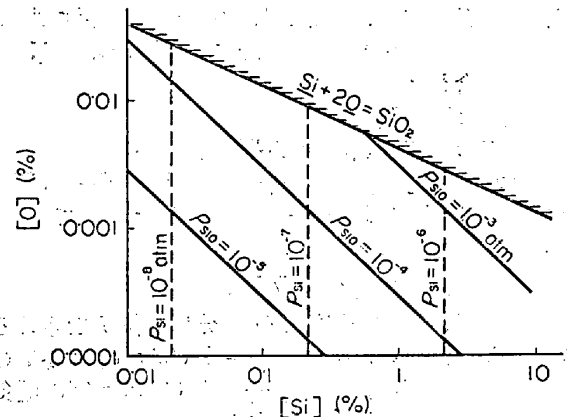


図31 溶鋼の SiO ガス圧(1600°C)

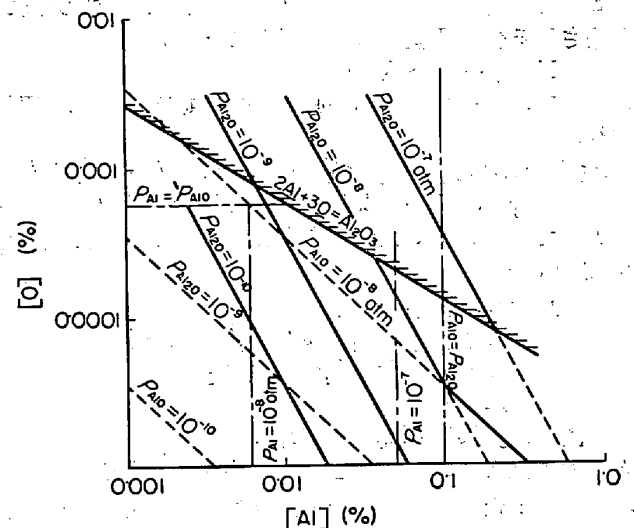


図32 溶鋼の AlO, Al₂O ガス圧(1600°C)

図中 Si, Al による脱酸平衡の位置は $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2(\text{sol})$, $\Delta G^\circ = -146500 + 56.3T$ および $2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{sol})$, $\Delta G^\circ = -292800 + 93.7T$ より求めたものである。図より p_{SiO} の値は $10^{-8} \sim 10^{-5}$ atm とかなり大きく、真空溶解において SiO₂ を析出しないような Si₂O 含量の低い範囲でも SiO ガスを発生することにより、脱

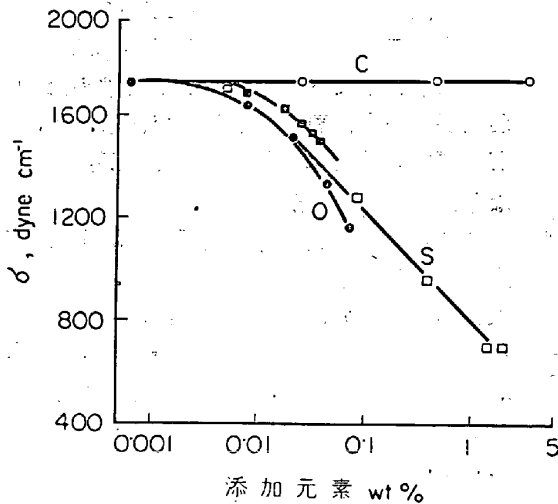


図33 溶鉄の表面張力におよぼすC, N, S, およびOの影響(1570°C)

酸の行なわれる可能性があることがわかる。これに対し $p_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, p_{AlO} は $10^{-7} \sim 10^{-10}$ atm で p_{SiO} に比べてかなり小さいので, suboxide ガス生成による脱酸の可能性はすくない。

演習40 溶鉄の表面張力におよぼすC, N, S, O の影響につき, 1570°C における実験結果は図 33 のごとくである。これよりそれぞれの成分の界面濃度 Γ_i を求めよ。

解 Gibbs の吸着式

$$d\sigma + \Gamma_i dT = - \sum \Gamma_i d(\delta G / \delta n_i) \text{ より一定温度では}$$

$$d\sigma = - \Gamma_i d(\delta G / \delta n_i) = - \Gamma_i d\mu_i = - \Gamma_i T d \ln a_i$$

a_i の代わりに濃度 C_i を用いれば

$$\Gamma_i = - C_i / RT \times d\sigma / dC_i$$

図より $d\sigma / dC_i$ を求めて計算すれば $\Gamma_i - C_i$ の関係は

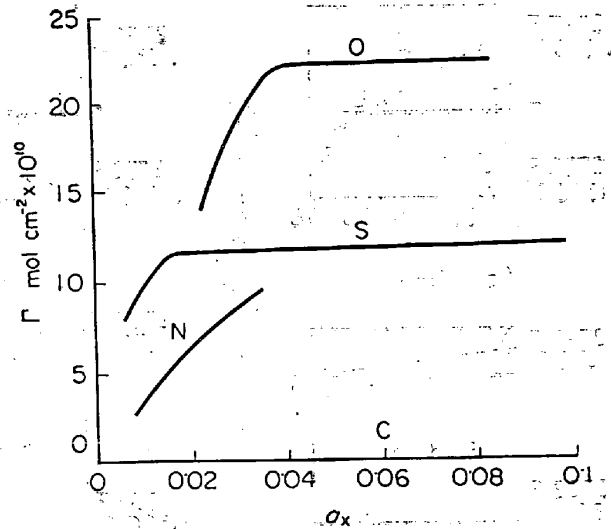


図34 溶鉄表面におけるC, N, S およびOの過剰濃度(1570°C)

図 34 のようになる。

演習41 Fe-X 2元状態図において液相, 固相線は図 35に示すとおりいろいろの種類がある。かかる状態図を利用し, 凝固時における偏析係数(1-k)を求めよ。 $k = N_2(s) / N_2(l)$

$$\log N_2(l) / N_2(s) = \Delta H / 4 \cdot 575 \times (1/T_m - 1/T)$$

ΔH : Fe の蒸発熱, 3700 cal

T_m : Fe の溶融点, 1536°C

より N_2 が希薄であるとすれば

$$N_2(l) - N_2(s) = \Delta H / RT^2_m \Delta T$$

必要な数値を入れれば $N_2(l) = 0.00057 \Delta T / (1-k)$

N_2 を重量%に変形すれば, $\%X = 1.79 N_2 M$

M : Xの原子量

表 6 Fe に対する諸添加元素の偏析係数

元 素 (X)	原 子 量	$-\Delta T$ (in δFe) (1% X)		κ, δ	偏 析 係 数 (1- κ)	
		F	C		δ iron	γ iron
Aluminum	26.98	9	5.1	0.92	0.08	—
Boron	10.82	180	100	0.11	0.89	(0.95)
Carbon ^a	12.01	1.62	90	0.20	0.80	(0.70)
Chromium	52.01	3.3	1.8	0.95	0.05	(0.15)
Cobalt	58.94	3.1	1.7	0.94	0.06	0.05
Copper	63.54	3.7	2.6	0.90	0.10	(0.30)
Hydrogen	1.01	—	—	0.27	0.73	0.55
Manganese	54.94	3.0	1.7	0.90	0.10	0.25
Molybdenum	95.95	2.7	1.5	0.86	0.14	(0.4)
Nickel	58.71	5.3	2.9	0.83	0.17	0.05
Nitrogen	14.0	—	—	0.25	0.75	0.52
Oxygen ^b	16.00	108	65	0.02	0.98	(0.97)
Phosphorus	30.98	50	28	0.13	0.87	0.94
Silicon	28.09	11.1	6.2	0.83	0.17	(0.5)
Sulfur	32.07	72	40	0.02	0.98	(0.95)
Titanium	47.90	30	17	0.40	0.60	(0.7)
Tungsten	183.86	<2	<1	0.95	0.05	(0.5)
Vanadium	50.95	2.3	1.3	0.96	0.04	—

a : 0.60%, b : 0.16%, c : ΔT in $\gamma\text{Fe}=61\text{C}$. d : ()は推定値

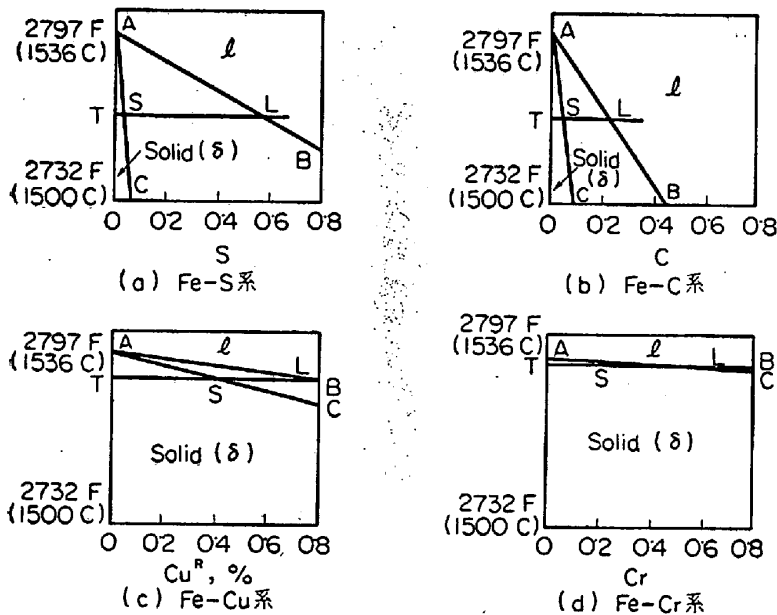


図35 Fe-S, Fe-C, Fe-Cu および Fe-Cr 系の液相, 固相線の関係 (Fe側)

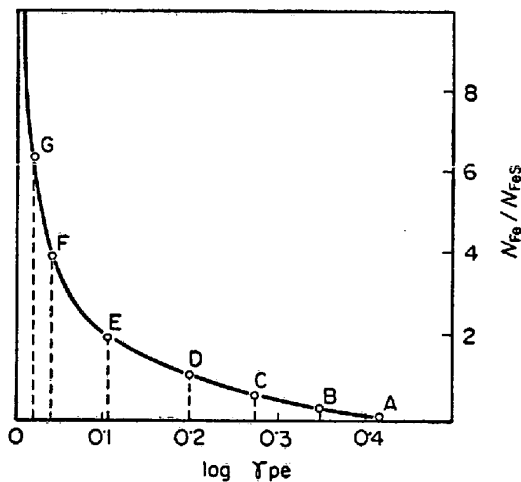


図36 $\log \gamma_{\text{FeS}} - N_{\text{FeS}}$ の関係

表 7 Fe-FeS系におけるGibbs-Duhemの積分例 (1600°C)

$N_{\text{Fe}}/N_{\text{FeS}}$	図の 段階	面積	$\log \gamma_{\text{FeS}}$	γ_{FeS}	N_{FeS}	a_{FeS}
0.0			0.00	1.00	1.0	1.0
0.2	A B	0.003	0.003	1.01	0.833	0.87
0.5	B C	0.025	0.028	1.07	0.667	0.71
1.0	C D	0.057	0.085	1.22	0.50	0.61
2.0	D E	0.126	0.211	1.62	0.333	0.54
4.0	E F	0.178	0.389	2.4	0.200	0.49
6.67	F G	0.113	0.502	3.18	0.130	0.41
∞	G ∞	0.344	0.846	7.0	0.00	0.0

$$\therefore \%X(l) = 0.001M\Delta T/(1-k)$$

融点降下 $\Delta T = 1000[\%X(l) - \%X(s)]/M$ かようにして $\%X = 1$ として求めた ΔT , および $1-k$ は表6のとおりである. S, Oなどは偏析の傾向はきわめて大きい, Cr, Mnなどは小さいことがわかる.

この結果は平衡状態で凝固する場合にのみ適用される熱力学的計算結果である.

演習42 図36に示すとおり, 1600°CにおけるFe-FeS二元溶液の $\gamma_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}/N_{\text{FeS}}$ の関係が実測より得られた. これより a_{FeS} を求めよ.

解 2.7にのべたとおり Gibbs-Duhem式を用いる.

求めた結果を表7に示す.

演習43 Fe-Cu二元溶液においてCuの活量係数は1550°Cで次式で表わされている.

$$\log \gamma_{\text{Cu}} = 1.45N_{\text{Fe}}^2 - 1.86N_{\text{Fe}}^3 + 1.41N_{\text{Fe}}^4$$

Feの活量係数を求めよ²⁰⁾.

解 Gibbs-Duhem式を利用

$$\ln \gamma_2 = - \int_{N_1=0}^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1 \quad (67)$$

$$\ln \gamma_1 = A N_2^2 + B N_2^3 + C N_2^4 \quad (68)$$

(68)式を(67)式に代入

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= - \int_{N_1=0}^{N_1} \frac{N_1}{N_2} (2A N_2 + 3B N_2^2 + 4C N_2^3) dN_2 \\ &= \int_{N_1=0}^{N_1} [2A N_1 + 3B N_1(1-N_1) + 4C N_1(1-N_1)^2] dN_1 \\ &= (A + \frac{3}{2}B + 2C) N_1^2 - (B + \frac{8}{3}C) N_1^3 + C \cdot N_1^4 \end{aligned}$$

$$\therefore \log \gamma_{\text{Fe}} = 1.48N_{\text{Cu}}^2 - 1.90N_{\text{Cu}}^3 + 1.41N_{\text{Cu}}^4$$

む す び

以上鉄鋼製錬における基礎反応の平衡関係および成分の活量などにつき演習を主体に解説したが, 演習問題として適当でないもの, あるいは補足すべきものも多々あると思う. 意に満たないままむすびとなつたがなんらかのお役に立てば幸甚である.

文 献

多数の文献があるが, 個々のものは省略し成書のみをあげる.

1. G. N. LEWIS and M. RANDOLL: Thermodynamics, second edition revised by K. S. PITZER and L. BREWER: McGraw-Hill Book Comp. Inc., (1961)
2. L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Comp. Inc., (1953)
3. C. WAGNER: Thermodynamics of alloys, addition-Wesley press. Ins., (1952)

4. Electric Furnace Steelmaking, Vol II Interscience Publishers, (1963)
5. Basic Open Hearth Steelmaking, AIME, (1964)
6. J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol I, II Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., (1963)
7. Die physikalische Chemie der Eisen and Stahlerzeugung. Verlag Stahl eisen M. B. H. Düsseldorf, (1964)
8. R. G. WARD: An introduction to the physical chemistry of iron and Steelmaking, Edward Arnold (publishers) LTP, (1962)
9. M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book comp. Inc., (1958)
10. A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria among oxides in Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., (1965)
11. 冶金物理化学: 日本金属学会, 新版製錬篇 (1964, 1965) 鉄鋼製錬
12. 冶金物理化学と製錬基礎論: 朝倉書店, (昭35年)
13. 渡辺元雄: 金属製錬総論, 朝倉書店, (1961)
14. 製鉄・製鋼: 朝倉書店, 昭 35 年
15. 河合正雄: 製鋼法概説, 日刊工業新聞社, (1961)
16. 鉄鋼熱計算用数値: 日刊工業新聞社, (昭41年)
17. 岡本正三, 田中良平: 製鉄製鋼法, 養賢堂, (1961)
18. 鋼の脱酸の物理化学的原理: 日本鉄鋼協会, (1964)
19. 各種基礎反応の平衡に関する推奨値は日本学術振興会第 19 委員会(沢村宏委員長)で検討され, 出版されている.
20. O. KNACKE and H. LYDTIN: Rechenbeispiele zur physikalischen Chemie metallurgischer Reaktionen, (1963)

— 付 表 —

付表 1 製鋼温度における諸化合物の生成自由エネルギー

$$\Delta G^\circ = A + BT$$

(Elect. Fc. Steelmaking⁴⁾; p. 134 より引用)

反 応	温 度 (°K)	(A)	(B)
溶鉄に溶解する元素			
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{gr}) = 2\text{CO}(\text{g})$	1700~2000	+33400	40.40
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\%) = 2\text{CO}(\text{g})$	1700~2000	+33300	-30.40
$\text{CO}(\text{g}) + \text{O}(\%) = \text{CO}_2(\text{g})$	1700~2000	-38700	+20.9
$\text{C}(\%) + \text{O}(\%) = \text{CO}(\text{g})$	1700~2000	-5300	-9.48
$\text{Cr}_3\text{O}_4(\text{s}) = 3\text{Cr}(\%) + 4\text{O}(\%)$	1700~2000	+244800	-109.6
$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{H}(\text{ppm}) + \text{O}(\%)$	1700~2000	+47480	-35.87
$\text{Fe}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{l})$	1700~2000	-56900	+11.82
$\text{MnO}(\text{l in FeO}) = \text{Mn}(\%) + \text{O}(\%)$	1700~2000	+58400	-25.98
$\text{O}(\%) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	1700~2000	-32200	+14.63
$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{Si} + 2\text{O}$	1700~2000	+142000	-55.0
$\text{S}(\%) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	1700~2000	+9980	+6.46
$\text{S}(\text{g}) + 2\text{O}(\%) = \text{SO}_2(\text{g})$	1700~2000	+1780	+13.40
$\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) = 2\text{V}(\%) + 3\text{O}(\%)$	(1600°C)	-49300	

炭化物 (グラファイトから)

$4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{C}(\text{s}) = \text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$	1500~2000	-41550	+5.10
$4\text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{"B}_4\text{C"}(\text{s})^c$	1500~2000	-16700	+4.48
$\text{Ca}(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaC}_2(\beta)$	1500~1765	-14900	-5.87
$\text{Ca}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaC}_2(\beta)$	1765~2000	-50900	+14.54
$23\text{Cr}(\text{s}) + 6\text{C}(\text{s}) = \text{"Cr}_{23}\text{C}_6"}(\text{s})$	1500~2000	-98300	-9.21
$7\text{Cr}(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) = \text{"Cr}_7\text{C}_3"}(\text{s})$	1500~2000	-45100	-4.43
$3\text{Cr}(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{"Cr}_3\text{C}_2"}(\text{s})$	1500~2000	-21500	-4.11
$2\text{Co}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Co}_2\text{C}(\text{s})$	1500~1766	+3950	-2.09
$2\text{Co}(\text{l}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Co}_2\text{C}(\text{s})$	1766~2000	-3300	+2.00
$2\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	1500~2000	+52000	-11.80
$\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g})$	1500~2000	-22100	+26.45
$3\text{Fe}(\text{r}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Fe}_3\text{C}(\text{s})$	1500~1665	+2900	-2.73
$\text{Mg}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{MgC}_2(\text{s})$	1500~2000	-11900	+24.45
$7\text{Mn}(\text{l}) + 3\text{C}(\text{s}) = \text{Mn}_7\text{C}_3(\text{s})$	1516~2000	-15800	-13.91
$2\text{Mo}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{"Mo}_2\text{C"}(\text{s})$	1500~2000	+15800	-26.00
$\text{Mo}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{MoC}(\text{s})$	1500~2000	+9700	-14.01
$3\text{Ni}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Ni}_3\text{C}(\text{s})$	1500~1726	+9200	-2.37
$\text{Si}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s})$	1500~1686	-12800	+1.68
$\text{Si}(\text{l}) + \text{C}(\text{s}) = \text{SiC}(\text{s})$	1686~2000	-24900	+8.85
$2\text{Ta}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{"Ta}_2\text{C"}(\text{s})$	1500~2000	-34000	+1.32
$\text{Ta}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{"TaC"}(\text{s})$	1500~2000	-38500	+1.32
$\text{Ti}(\beta) + \text{C}(\text{s}) = \text{"TiC"}(\text{s})$	1500~1940	-44400	+3.41

窒 化 物

$\text{Al}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{AlN}(\text{s})$	1500~2000	-77700	+26.80
$\text{B}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{BN}(\text{s})$	1500~2000	-60600	+21.80
$\text{B}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{BN}(\text{g})$	1500~2000	+155500	-26.85
$3\text{Ca}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Ca}_3\text{N}_2(\text{l})$	1500~1765	-112000	+56.62
$3\text{Ca}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Ca}_3\text{N}_2(\text{l})$	1765~2000	-219500	+117.55
$2\text{Cr}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"Cr}_2\text{N"}(\text{s})$	1500~2000	-23500	+11.25
$\text{Cr}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"CrN"}(\text{s})$	1500~2000	-24500	+16.05
$4\text{Fe}(\text{r}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"Fe}_4\text{N"}(\text{s})$	1500~1665	-2000	+10.39
$3\text{Mg}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{r})$	1500~2000	-207500	+121.25
$2\text{Mo}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"Mo}_2\text{N"}(\text{s})$	1500~2000	-17100	+13.83
$3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) = \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$	1500~1686	-173000	+75.48
$3\text{Si}(\text{l}) + 2\text{N}_2(\text{g}) = \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$	1686~2000	-209000	+96.78
$\text{Ta}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{TaN}(\text{s})$	1500~2000	-56150	+18.87
$\text{Ti}(\beta) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"TiN"}(\text{s})$	1500~1940	-80000	+22.21
$\text{V}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"VN"}(\text{s})$	1500~2000	-40300	+19.15
$\text{Zr}(\beta) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{"ZrN"}(\text{s})$	1500~2000	-86300	+21.67

反 応	温 度 (°K)	(A)	(B)
酸 化 物			
$2\text{Al}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{Al}_2\text{O}(g)$	1500~2000	-47000	-13.06
$\text{Al}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{O}_2)(g) = \text{AlO}(g)$	1500~2000	+3500	-13.31
$2\text{Al}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	1500~2000	-401500	+76.91
$\text{Ba}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{BaO}(s)$	1500~1910	-132000	+22.10
$\text{Ba}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{BaO}(s)$	1910~2000	-167250	+40.60
$\text{Be}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{BeO}(s)$	1555~2000	-143750	+23.30
$\text{B}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{BO}(g)$	1500~2000	-16500	-19.43
$2\text{B}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{B}_2\text{O}_3(s) \text{ or } (gl)$	1500~2000	-295850	+51.92
$\text{Ca}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$	1500~1765	-152850	+25.78
$\text{Ca}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$	1765~2000	-187900	+45.70
$\text{C}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CO}(g)$	1500~2000	-28200	-20.16
$\text{C}(s) + \text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g)$	1500~2000	-94755	+0.02
$2\text{Cb}(s) + 2\text{O}_2(g) = \text{Cb}_2\text{O}_4(s)$	1500~2000	-374500	+80.56
$2\text{Cb}(s) + \frac{5}{2}\text{O}_2(g) = \text{Cb}_2\text{O}_5(s)$	1500~1785	-446200	+97.56
$2\text{Cb}(s) + \frac{5}{2}\text{O}_2(g) = \text{Cb}_2\text{O}_5(l)$	1785~2000	-417500	+81.42
$2\text{Ce}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Ce}_2\text{O}_3(s)$	1500~2000	-436500	+80.46
$\text{Ce}(l) + \text{O}_2(g) = \text{CeO}_2(s)$	1500~2000	-246000	+51.20
$2\text{Cr}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\beta)$	1500~2000	-270550	+61.35
$\text{Co}(r) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CoO}(s)$	1500~1766	-56900	+17.50
$\text{Co}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CoO}(s)$	1766~2000	-60500	+19.53
$3\text{Co}(r) + 2\text{O}_2 = \text{Co}_3\text{O}_4(s)$	1500~1766	-208900	+83.31
$2\text{Cu}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{Cu}_2\text{O}(l)$	1502~2000	-34950	+14.40
$\text{Cu}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CuO}(s)$	1500~1720	-40000	+23.06
$\text{Cu}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{CuO}(l)$	1720~2000	-36800	+21.26
$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{H}_2\text{O}(g)$	1500~2000	-60200	+13.94
$\text{Fe}(r) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{FeO}(s)$	1500~1650	-62600	+15.18
$\text{Fe}(\delta) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{FeO}(l)$	1665~1809	-54850	+10.47
$\text{Fe}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{FeO}(l)$	1809~2000	-56900	+11.82
$2\text{Fe}(r) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Fe}_2\text{O}_3(r)$	1500~1665	-191300	+57.60
$2\text{Fe}(\delta) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Fe}_2\text{O}_3(r)$	1665~1809	-190950	+57.46
$3\text{Fe}(r) + 2\text{O}_2(g) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\beta)$	1500~1665	-259450	+70.84
$3\text{Fe}(\delta) + 2\text{O}_2(g) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\beta)$	1665~1809	-259550	+70.91
$\text{Mg}(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{MgO}(s)$	1500~2000	-174750	+49.09
$\text{Mn}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{MnO}(s)$	1516~2000	-97550	+21.22
$3\text{Mn}(l) + 2\text{O}_2(g) = \text{Mn}_3\text{O}_4(\beta)$	1516~1833	-339050	+89.06
$\text{Mo}(s) + \text{O}_2(g) = \text{MoO}_2(s)$	1500~2000	-130800	+34.17
$\text{Mo}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{MoO}_3(g)$	1553~2000	-113800	+12.92
$\text{Ni}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{NiO}(s)$	1500~1726	-55900	+20.01
$\text{Ni}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{NiO}(s)$	1726~2000	-60350	+22.61
$\frac{1}{2}\text{P}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{PO}(g)$	1500~2000	-27000	+2.28
$2\text{P}_2(g) + 5\text{O}_2(g) = \text{P}_4\text{O}_{10}(g)$	1500~2000	-750700	+230.6
$\text{Si}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{SiO}(g)$	1686~2000	-37100	-11.3
$\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(l)$	1883~2000	-223800	+46.08
$\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(\beta\text{-crst})$	1686~1986	-226500	+47.50
$2\text{Ta}(s) + \frac{5}{2}\text{O}_2(g) = \text{Ta}_2\text{O}_5(s)$	1500~2000	-475450	+94.08
$\text{Sn}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{SnO}(s)$	1500~2000	-67600	+24.64
$\text{Sn}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{SnO}(g)$	1500~2000	-6800	-10.39
$\text{Sn}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SnO}_2(s)$	1500~1898	-135500	+47.15
$\text{Sn}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SnO}_2(l)$	1898~2000	-122650	+40.33
$\text{Ti}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{TiO}(\beta)$	1500~1940	-120100	+19.89
$\text{Ti}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{TiO}(g)$	1500~1940	+6300	-18.22
$2\text{Ti}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{Ti}_2\text{O}_3(\beta)$	1500~1940	-354000	+58.36
$3\text{Ti}(s) + \frac{5}{2}\text{O}_2(g) = \text{Ti}_3\text{O}_5(\beta)$	1500~1940	-577500	+97.69
$\text{Ti}(s) + \text{O}_2(g) = \text{TiO}_2(s)$	1500~1940	-223500	+41.55
$\text{W}(s) + \text{O}_2(g) = \text{WO}_2(s)$	1500~2000	-134800	+38.92
$\text{W}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{WO}_3(s)$	1500~1743	-194550	+54.47
$\text{W}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{WO}_3(l)$	1743~2000	-177750	+44.85
$\text{V}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{VO}(s)$	1500~2000	-96000	+17.78
$\text{V}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{VO}(g)$	1500~2000	+47000	-17.78
$2\text{V}(s) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) = \text{V}_2\text{O}_3(s)$	1500~2000	-287000	+54.00
$2\text{V}(s) + 2\text{O}_2(g) = \text{V}_2\text{O}_4(s)$	1500~1818	-331000	+70.80
$2\text{V}(s) + 2\text{O}_2(g) = \text{V}_2\text{O}_4(l)$	1818~2000	-301750	+54.49
$2\text{V}(s) + \frac{5}{2}\text{O}_2(g) = \text{V}_2\text{O}_5(l)$	1500~2000	-346500	+75.83
$\text{Zr}(\beta) + \text{O}_2(g) = \text{ZrO}_2(\beta)$	1500~2000	-258000	+42.50

反 応	温 度 (°K)	(A)	(B)
硫 化 物			
$\text{Ca}(l) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{CaS}(s)$	1500~1765	-132060	+25.91
$\text{Ca}(g) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{CaS}(s)$	1765~2000	-167900	+46.21
$\text{C}(s) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{CS}(g)$	1500~2000	+59000	-22.84
$\text{C}(s) + \text{S}_2(g) = \text{CO}_2(g)$	1500~2000	-3260	-1.61
$\text{C}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{COS}(g)$	1500~2000	-49700	-2.22
$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{H}_2\text{S}(g)$	1500~2000	-21540	+11.73
$\text{Fe}(r) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{"FeS"}(l)$	1500~1665	-27130	+6.32
$\text{Fe}(\delta) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{"FeS"}(l)$	1665~1809	-26700	+6.06
$\text{Fe}(l) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{"FeS"}(l)$	1809~2000	-29970	+7.90
$\text{Mg}(g) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{MgS}(s)$	1500~2000	-132540	+47.24
$\text{Mn}(l) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{MnS}(s)$	1516~1803	-69250	+19.18
$\text{Mn}(l) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{MnS}(l)$	1803~2000	-63100	+15.77
$\text{Mo}(s) + \text{S}_2(g) = \text{MoS}_2(s)$	1500~2000	-86650	+46.36
$\text{Pt}(s) + \frac{1}{2}\text{S}_2(g) = \text{"PtS"}(s)$	1500~1700	-33050	+21.78
$\frac{1}{2}\text{S}_2(g) + \text{O}_2(g) = \text{SO}_2(g)$	1500~2000	-86130	+17.27
$\frac{1}{2}\text{S}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) = \text{SO}(g)$	1500~2000	-15360	-1.24

付表 2 相互作用助係数 $e_i^{(X)} \times 10^2$ * 一括表 (1600°C) (文献 6 より引用)

	添 加 元 素 (X)												
	Al	As	Au	B	C	Cb	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N
Al	4.8	—	—	—	11	—	—	—	—	34	—	—	0.5
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.6
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	53	—	—	—
C	4.8	—	—	—	22	-6.0	1.2	-2.4	1.6	72	—	-0.9	11.1
Cb	—	—	—	—	-46	8.3	—	—	—	-21	—	—	-44.4
Co	—	—	—	—	6	—	—	—	—	11	—	—	4.7
Cr	—	—	—	—	-10	—	—	—	—	-11	—	—	-16.6
Cu	—	—	—	—	8.5	—	—	—	-2.1	3.1	—	—	4.1
H	1.3	—	—	5.0	6.0	-0.23	0.18	-0.22	0.05	0	-0.14	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-7.7	—	—	-7.8
Mo	—	—	—	—	-7	—	—	—	—	—	—	—	-7.8
N	0.3	1.8	—	—	13	-6.7	1.1	-4.5	0.9	—	-2.0	-1.1	0
Ni	—	—	—	—	5.9	—	—	—	—	0	—	—	4.2
O	-94	—	-0.4	—	-13	-14	0.7	-4.1	-0.9	—	0	0.35	5.7
P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34	—	—	11.3
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	5.8	—	—	—	24	—	—	-2.2	-1.2	26	-2.5	—	3.0
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.8
Se	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
Si	6.3	—	—	—	24	—	—	—	~0	76	0	—	9.3
Sn	—	—	—	—	28	—	—	—	—	62	—	—	5.9
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-360	—	—	-44
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-385	—	—	-210
V	—	—	—	—	-16	—	—	—	—	—	—	—	-36
W	—	—	—	—	-4.7	—	—	—	—	—	—	—	-2.6

$$* e_i^{(X)} = \frac{\partial (\log f_i)}{\partial (\% X)} = \frac{0.2425}{M_X} \cdot \varepsilon_i^{(X)} = \frac{M_i}{M_X} \cdot e_X^{(i)}$$

	Ni	O	P	Pt	S	Sb	Se	Si	Sn	Ta	Ti	V	W
Al	—	-160	—	—	4.9	—	—	6.0	—	—	—	—	—
As	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Au	—	-4.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C	1.2	-9.7	—	—	9	—	—	10	280	—	—	-3.8	-3.3
Cb	—	82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	—	2.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	-13	—	—	-3.55	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	-3.8	—	—	-2.4	—	—	~0	—	—	—	—	—
H	0	—	1.1	—	0.8	—	—	2.7	0.53	-2	-8	—	—
Mn	—	0	—	—	-4.3	—	—	0	—	—	—	—	—
Mo	—	2.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	1.0	5.0	5.1	—	1.3	0.9	0	4.7	0.7	-3.4	-63	-10	-0.2
Ni	-0.0	2.1	—	—	0	—	—	1.0	—	—	—	—	—
O	0.6	-20	7.0	0.4	-9.1	—	—	-14	0	—	-19	-27	0.8
P	—	13.5	—	—	4.3	—	—	9.5	—	—	—	—	—
Pt	—	5.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	0	-18	4.5	—	2.8	—	—	6.6	—	—	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Se	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	0.5	-25	8.6	—	5.7	—	—	32	—	—	—	—	—
Sn	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	-56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	-86.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
W	—	9.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

付表 3 周期律表

I		II												III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H																			He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	No	Mg	d-transition elements										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	See La Series	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	See Ac Series	f-transition elements																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Lanthanide series				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinide series				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No			