(85) 各種化合物の溶鋼中の溶質元素からの生成自由エネルギー・温度図について

京都大学・工学部　工博 ○一瀬英爾
工博 盛利貞

Richardson と Jeffes によって考案された種々な元素の酸化物など各種化合物の生成自由エネルギーと温度との関係図は化学ポテンシャルの読取り軸など便利な使用法が考案されているためわれわれ冶金技術者にもひろく活用されてきた。しかし，これらの図の生成自由エネルギーは，反応に関与する各物質の標準状態として，酸化物を例にとるならば，1 atm の酸素ガス，純粋元素および純粋酸化物が取られている。このため，たとえば溶鋼中の溶質元素間の反応の自由エネルギーをこの図から直接求めることはできない。筆者らは各元素の標準状態を溶鋼中の Henry 基準の 1 % に取った場合の標準生成自由エネルギーを求めて図示するとともに溶鋼中の活量計算に便利な目盛を考案したのでその使用法を酸化物を例にとって説明する。

溶鋼中の化学反応

$$\frac{x}{y}\underline{M} + \underline{O} = \frac{1}{y}M_xO_y \qquad (1)$$

を考える。この反応の平衡定数 K は

$$K = a_{M_xO_y}^{1/y} / a_M^{x/y} \cdot a_O \qquad (2)$$

ただし，a_M，a_O は溶鋼中の Henry 基準の 1 % が標準状態，析出相の活量 $a_{M_xO_y}$ は純粋物を標準状態にとる。

温度 T，溶鋼中の $\underline{M}$ およびスラグ中の (M_xO_y) の活量が与えられたときに a_O を求めようとするならば，(2)式の対数を取り，$\Delta G^\circ = -RT\ln K$ の関係を代入して得られる

$$RT\ln a_O = \Delta G^\circ - \frac{x}{y}RT\ln a_M + \frac{1}{y}RT\ln a_{M_xO_y} \qquad (3)$$

(3)式の計算を行なえばよい。

ΔG°-T の関係を示す図1中の当該反応の ΔG° を示す曲線の温度 T における点を P とする。これが(3)式右辺の ΔG° である。

一方 $\pm RT\ln a$ は与えられた a に対して，$\pm R\ln a$ を勾配とし，原点（$T=0, \Delta G^\circ=0$）を通る直線で示されるので，種々な a の値に対してこの直線群を引いた計算用の格子を作成すれば(3)式の計算は容易となる。これを図2および図3に示す。

図1中の点 P を通る水平線に図2の横軸を合わせて，$-\frac{x}{y}R\ln a_M$（縦軸の a 目盛を $\frac{x}{y}$ 倍した点を通る線，縦軸右側の等間隔の指数目盛はこの計算のためのものである）を勾配とする線と T との交点を Q とする。さらに点 Q を通る水平線と図3の横軸とを合わせて，与えられた $\frac{1}{y}R\ln a_{M_xO_y}$ を勾配とする線と T との交点を R とする。これが $RT\ln a_O$ であるから図1の原点と点 R とを結んだ直線を延長して a_O 軸上で a_O 値を読み取ればよい。

筆者らは酸化物，炭化物，窒化物，硫化物について計算を行ない，これらの図を作成した。

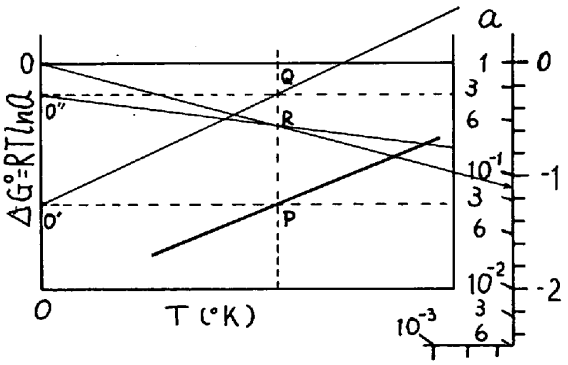

図.1 自由エネルギー・温度図による計算例

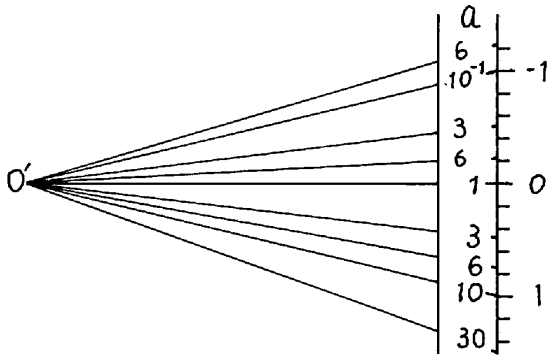

図.2 計算用格子
$-RT\ln(a_O, a_M^{\frac{x}{y}}$ or $a_{M_xO_y}^{\frac{1}{y}})$

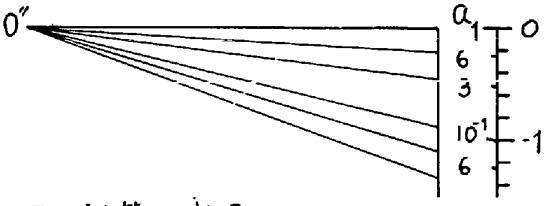

図.3 計算用格子
$RT\ln a_{M_xO_y}^{\frac{1}{y}}$