

(30) 自由エネルギー図によるSi-C-O系の熱力学的検討

Ecole Centrale de Paris (フランス) A. RIST,

J-B. GUILLOT, H. BARZOUKAS,

○新日鐵 八幡 三 輪 隆

1. 緒言 多成分系の熱力学的平衡を検討する場合、共存する相に存在する種の選択が重要である。もし平衡関係を1つの図により明確に表わすことができれば、平衡条件を決めるに際しても温度・圧力の平衡への影響を考えるに際しても有用であろうと考えられる。Alcock¹⁾はメタル-S-O三元系に自由エネルギー図を適用したが、同じ原理から出発し自由エネルギー図表現方法を改善し、高炉にとって重要なSi-C-O系に適用したので報告する。

2. 改善した自由エネルギー図の表現方法 三元系の組成は正三角形の中の1点で表わされ、Gibbsの自由エネルギー変化は正三角柱内に表わすことができる。Fig. 1はその正三角柱内に表わしたSi-C-O系の標準生成面(1900℃, 1 atm.)を示す。各化合物は原子数合計が1となるよう規準化して表記した(たとえば $\text{SiC} \rightarrow \frac{1}{2}\text{SiC}$)。縦軸は示された相の形成に対するGibbsのモル自由エネルギー変化 $\Delta G_{1\text{mol}}^M$ を $\ln 10 \times RT$ で除した数値を示す。この数値は活量の対数に対応し、たとえばSi, Oの縦軸は:

$$(\bar{G}_{\text{Si}} - G_{\text{Si}}^0) / (\ln 10 \times RT) = \log a_{\text{Si}}$$

$$2(\bar{G}_{\text{O}} - G_{\text{O}}^0) / (\ln 10 \times RT) = \log P_{\text{O}_2}$$

(G^0 : 標準モル自由エネルギー, R : 気体定数

($\bar{G}$: 部分モル自由エネルギー, T : 温度(K))

を示す。三元系の自由エネルギー空間では、1つの平衡は1つの平面として表わされる(Fig. 1)。

Fig. 2はGibbsの自由エネルギー変化を表わす正三角柱の平面への展開図を示す。図中左側にはSiの活量に対応するFe-C_{飽和}-Si系融体、Fe-Si系融体中の%Si軸を加えた。この展開図において、1つの平衡はその平衡面の正三角柱各垂直面(Fig. 1)への切り口として3本の折線として表わされる。例としてC-SiC-CO(1 atm)(実線), C-CO(1 atm)-Fe-C_{飽和}-Si系融体中1%Si(一点鎖線), $\text{SiO}_2\text{-CO}(1\text{atm})\text{-Po}_2=10^{-10}\text{atm}$ (点線)の3つの平衡線を示す。図からそれぞれの平衡に対するすべての成分の活量($\log a_{\text{C}}$, $\log a_{\text{SiC}}$...)が読みとれ、 SiO 縦軸上の P_{SiO} と比較すれば、複数の平衡が存在する場合、 SiO についての反応が進む方向を図上で検討することができる。またこの図は温度・圧力が変化した時平衡する相の変化についても有用である。

3. 結言 Gibbsの自由エネルギー変化について熱力学的検討に有用な表現方法を提案し、高炉にとって重要なSi-C-O系に適用した。

(参考文献) C.B. Alcock: Canadian Met. Quarterly vol.10(1971) P 287

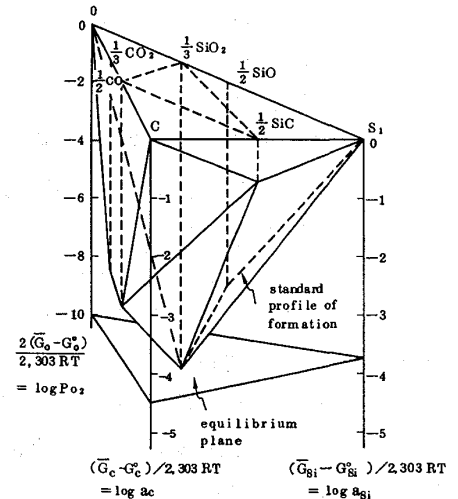


Fig. 1. Presentation of Gibbs's free energy change of Si-C-O system in space (1900K, 1atm)

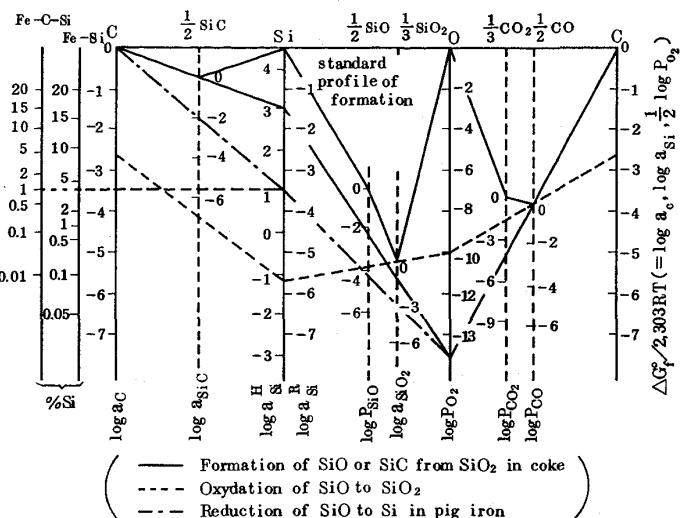


Fig. 2. Presentation of the transfer of Si in blast furnace by diagram of Gibbs's free energy change (1900K)