



入門講座

材料技術者・研究者のための熱力学-3

製鋼反応に関する熱力学データの使い方

The Usage of Thermodynamic Data on Steelmaking Reactions

植田 滋

Shigeru Ueda

中里英樹

Hideki Ono-Nakazato

岩手大学 工学部材料物性工学科
助手

大阪大学 工学研究科
マテリアル生産科学専攻 助教授

1 はじめに

本シリーズは、熱力学の基礎と実際の熱力学データの使用方法の理解を目的に構成している。前回までに、活量の基準とその変換¹⁾、平衡状態図と成分活量の関係²⁾についてとり上げ、化学反応とその平衡状態についての説明を行った。

鉄鋼製錬プロセスは、多くの化学反応を伴いながら鋼を製造する高温プロセスである。反応に対して熱力学的計算を用いれば、平衡値、即ち最終到達点を知ることができる。製鋼プロセス温度では反応速度が大きく平衡値が実際の製錬反応の到達点を示すケースも少なくない。

製鋼反応に関する熱力学データブックとして「製鋼反応の推奨平衡値—改訂増補版」³⁾ (以下、推奨値と表記) が1984年に、その英語版である「STEELMAKING DATA SOURCE-BOOK」⁴⁾ が1988年に出版されており、研究、製鋼の現場等で広く用いられている。推奨値では、製鋼反応の平衡、鉄中諸元素の活量係数および相互作用助係数に関する多くの熱力学的データが記載されており、脱酸反応のみでなく、窒化物、硫化物、炭化物も対象にしている。

前回の推奨値が出版されてからすでに20年以上が経過し、今日までに、新たな精度の高い研究が報告されるとともに、製鋼反応の実態を説明できないデータについて多くの議論がなされてきた。現在、日本学術振興会製鋼第19委員会 製鋼反応の推奨平衡値改訂小委員会 (委員長: 東北大学 日野光元教授) では、1984年以降に報告された文献を調査収集し、熱力学データを正しく利用して頂くために新たな製鋼反応に関する熱力学データブックの編集を行っている。

このような熱力学データブックを用いれば、熱力学的平衡状態を算出するために必要な情報を効率的に得ることができるであろう。本講座では、新しいデータブックの出版に先立ち、製鋼反応を題材として熱力学データの基本的な使い方を説明する。

2 活量係数と相互作用助係数

2.1 活量

推奨値などに示されている活量係数ならびに相互作用助係数を使用するためには、製鋼反応における活量の基準について理解する必要がある。活量の基準には純物質を基準状態に選ぶRaoult基準と、溶質成分の希薄な状態を基準とするHenry基準があることは既に説明した¹⁾。鉄鋼製錬分野では、鉄中の微量成分元素を扱う場合、鉄を溶媒とするHenry基準の1%表示が慣用として用いられる。Henry基準を用いると成分*i*の濃度の分析値(%)に活量係数 f_i を乗ずることで活量とすることができるため、製造の現場における計算が簡便になる。活量および活量の基準とその変換の仕方については前々回¹⁾を参照されたい。ここでは、基準状態を明確に示すために(R)、(H, %)等を用いるが、通常は活量の基準を明記し、(R)、(H, %)等は表記しない。

推奨値ではII章に活量係数と相互作用助係数に関する表が示される。表中の冒頭にある銀(Ag)、アルミニウム(Al)の活量係数に関して抽出すると表1のように記述される。1項目は対象とする元素とその状態を、2項目は溶媒の状態を、3項目は希薄な*i*に対する1873KにおけるRaoult基準(Henry基準でない)の活量係数 γ_i° を示す。

これらの数値を用いて鉄中*i*の濃度からRaoult基準の*i*の活量を求めることができる。鉄中*i*濃度が[%*i*]の場合

$$i(R) = i(H, \%) \dots\dots\dots (1)$$

表1 溶鉄中の無限希薄濃度における活量係数および $i(g, l, s) = i(H, 1\%)$ の標準自由エネルギー変化

<i>i</i>	state	γ_i°	Temp (K)	$\Delta G^\circ i=i(1\%)$ (J/g-atom)
Ag(l)	1	200	1873	82,400-43.76T
Al(l)	1	0.049	1873	-71,100-19.4T

平衡定数 K とギブス自由エネルギー変化の関係は

$$K = \frac{a_i(\text{H}, \%)}{a_i(\text{R})} \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \dots\dots\dots (3)$$

であるから、

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{a_i(\text{H}, \%)}{a_i(\text{R})} \\ &= -RT \ln \frac{f_i \cdot [\%i]}{a_i(\text{R})} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで、 a_i は i の活量、 f_i はHenry基準の1%表示の活量係数である。ギブス自由エネルギー変化はJ/g-atom (J/mol)単位であるため、気体定数 R として $R=8.31451\text{J/K}\cdot\text{mol}$ を用いる。 i が希薄でかつ i 以外の溶質の影響を受けない場合について考えると、鉄中 i 濃度とRaoult基準の活量の関係は

$$\lim_{[\%i] \rightarrow 0} f_i = 1 \text{ から}$$

$$a_i(\text{R}) = [\%i] / \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots (5)$$

と表される。

鉄中微量成分 i のモル分率 X_i と $[\%i]$ の関係は M_i を i の原子量とすると

$$[\%i] = \frac{100 M_i X_i}{M_{\text{Fe}}}$$

で表される。(5)式にこの関係を代入すると i のモル濃度と活量の関係が得られる。

1873Kにおける i の活量は $a_i(\text{R}) = \gamma_i^\circ \cdot X_i$ の関係から、表中のRaoult基準活量係数(3項目)をモル分率に乘じることで容易に導出できる。

2.2 相互作用係数

鉄中に微量成分が無視できない量存在する場合、鉄中の微量元素同士の相互作用によりそれらの活量係数が変化する。溶媒成分である鉄の中に多種の溶質が溶解しているとき、これらの溶質の影響を考慮する必要がある。C.Wagnerが提案した相互作用係数を用いた活量係数の近似式⁵⁾が広く用いられており、相互作用係数はモル分率を基準とする相互作用母係数と、%を基準とする相互作用助係数が一般的である。推奨値では後者について、鉄中 i 成分の活量係数への j 成分の影響が e_i^j と表記され、表に纏められている。その表の一部を抽出すると表2のように示される。

Fe-i-3-4...系中成分 i のHenry基準(1%表示)の活量係数は各成分の濃度関数として

表2 溶鉄中の相互作用助係数

i, j, k,	State	ei(j, k,)	Temp.	Conc. range	Temp. dependency
Al Ag	1	-.017	1873		
Al Al	1	.043	1873		
Al C	1	.91	1873		

$$\log f_i = \log f_i^\circ + e_i^i [\%i] + e_i^3 [\%3] + e_i^4 [\%4] + \dots\dots\dots (6)$$

f_i° は無限希薄状態の活量係数なので1であり、右辺第一項は0となる。 e_i^i は i の自己相互作用助係数である。

(6)式は希薄溶液の近似式であるので、溶質濃度が高い場合には適応できない。希薄として取り扱いにくい成分に対してある程度の濃度までは2次の相互作用を考慮した相互作用助係数(r と表記する)を用いる場合がある。例えば、Itohらが提出したアルミニウム(Al)と酸素(O)の相互作用助係数⁶⁾は $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = 1.90 - 5750/T$ 、 $e_{\text{Al}}^{\text{O}} = 3.21 - 9720/T$ 、 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0.043$ (推奨値)、 $r_{\text{O}}^{\text{Al}} = 0.0033 - 25.0/T$ 、 $r_{\text{Al}}^{\text{O}} = -107 + 275000/T$ 、 $r_{\text{Al}}^{\text{Al, O}} = -0.021 - 13.78/T$ 、 $r_{\text{O}}^{\text{Al, O}} = -127.3 + 327300/T$ で示され、これらをそれぞれ以下の式に代入して用いる。

$$\begin{aligned} \log f_{\text{Al}} &= e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + r_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]^2 \\ &\quad + r_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{O}]^2 + r_{\text{Al}}^{\text{Al, O}} [\% \text{O}] [\% \text{Al}] \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

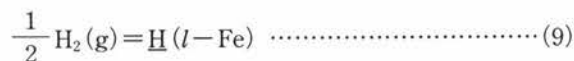
$$\begin{aligned} \log f_{\text{O}} &= e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + r_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}]^2 \\ &\quad + r_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]^2 + r_{\text{O}}^{\text{Al, O}} [\% \text{Al}] [\% \text{O}] \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

Al、Oの他に溶質成分がある場合は、その溶質元素に関して一次もしくは二次等の相互作用助係数を用いた項をさらに連ねる必要がある。

3 製鋼反応の平衡

3.1 溶鉄へのガスの溶解反応

溶鉄中へのガスの溶解反応の例として水素を取り上げ、水素の分圧と溶鉄中水素濃度の関係を導出する。水素の溶解に関する反応式ならびに熱力学データを推奨値のI章に準じて表記すると



$$K = a_{\text{H}} / P_{\text{H}_2}^{1/2} \cong [\% \text{H}] / P_{\text{H}_2}^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

$$\log K = -1905/T - 1.591 \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta G^\circ = 36,460 + 30.46T \quad \text{.....(12)}$$

となる。

ここで、 H 、 K 、 a_H 、 P_{H_2} 、 T 、 ΔG° はそれぞれ、鉄中水素の%、(9)式の平衡定数、鉄中水素のHenry基準(1%表示)の活量、水素の分圧、絶対温度、(9)式のギブス自由エネルギー変化を示す。溶鉄中の水素含有量は鉄に比べ非常に少量であり、このような溶質に関してはHenry則が成立する。鉄中水素の活量を水素濃度の関数として表記すると

$$a_H(H, \%) = f_H[\%H] \quad \text{.....(13)}$$

f_H はHenry基準(1%表示)の鉄中水素の活量係数である。

基準状態から $[\%H] \rightarrow 0$ のとき $f_H \rightarrow 1$ となり、(10)式が成立する。水素濃度が低く、他の成分の影響を受けないならば、温度 T における気相中の水素分圧と鉄中水素の%の関係は(10)、(11)式より

$$\log K = \log [\%H] / P_{H_2}^{1/2} = -\frac{1905}{T} - 1.591 \quad \text{.....(14)}$$

$$[\%H] = 10^{(-1905/T - 1.591)} \cdot P_{H_2}^{1/2} \quad \text{.....(15)}$$

となり、水素濃度は水素分圧の $1/2$ 乗に比例する関数として表される。

一方、ギブス自由エネルギー変化と平衡定数の関係に気体定数 $R=8.314\text{J/Kmol}$ を導入すると

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K = -8.314 \cdot T \cdot 2.303 \log K \\ &= 36,460 + 30.46T \quad \text{.....(16)} \end{aligned}$$

となり、これは(12)式である。すなわち、前節で行った溶質成分濃度と成分活量の関係の導出と同様に、ギブス自由エネルギー変化から水素濃度と水素分圧の関係を導出することもできる。

3.2 脱酸反応

推奨値における脱酸反応について、Alを例にとると以下のように表記される。



$$\log K (= \log a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3) = -64,000/T + 20.57 \quad \text{.....(18)}$$

$$\Delta G^\circ = 1,225,000 - 393.8T \quad \text{.....(19)}$$

$$\log f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{O}}[\%O] + e_{\text{Al}}^{\text{Al}}[\%Al] \quad \text{.....(20)}$$

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{O}}[\%O] + e_{\text{O}}^{\text{Al}}[\%Al] \quad \text{.....(21)}$$

$$e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 80.5/T \quad \text{.....(22)}$$

$$e_{\text{O}}^{\text{O}} = -1,750/T + 0.76 \quad \text{.....(23)}$$

$$\begin{aligned} e_{\text{O}}^{\text{Al}} &= -1.17 \quad (1873\text{K}) \\ &= -0.83 \quad (1923\text{K}) \\ &= -0.72 \quad (2023\text{K}) \quad \text{.....(24)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e_{\text{Al}}^{\text{O}} &= -1.98 \quad (1873\text{K}) \\ &= -1.40 \quad (1923\text{K}) \\ &= -1.22 \quad (2023\text{K}) \quad \text{.....(25)} \end{aligned}$$

この(18)式での K は脱酸定数を表す。平衡定数は

$$K = \frac{a_{\text{Al}}(H, \%)^2 \cdot a_{\text{O}}(H, \%)^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}(R)} \quad \text{.....(26)}$$

であるが、脱酸生成物としてアルミナ(Al_2O_3)が生成し飽和していれば $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1$ とみなせるので、推奨値中の脱酸定数と同様に表記できる。 a_{Al} 、 a_{O} はそれぞれ鉄中におけるHenry基準の1%表示の活量であるが、 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は固体 Al_2O_3 基準の活量($a_{\text{Al}_2\text{O}_3}(R)$)であり、活量基準が異なる事に注意が必要である。

[例題1]

推奨値の値を用いて化学平衡の計算を行い、1873Kにおける固体 Al_2O_3 と平衡する溶鉄中のOとAl濃度の関係を示しなさい。溶鉄中O、Alの活量にはそれら以外の微量成分は影響しないと仮定する。

[解答]

固体アルミナと鉄中酸素、アルミニウムの反応式は(17)式で表される。この平衡定数 K は

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_{\text{Al}}(H, \%)^2 \cdot a_{\text{O}}(H, \%)^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}(R)} \\ &= \frac{f_{\text{Al}}^2[\%Al]^2 \cdot f_{\text{O}}^3[\%O]^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}(R)} \quad \text{.....(26')} \end{aligned}$$

であるため、固体 Al_2O_3 飽和より $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1$ 、平衡定数((18)式)と活量係数のデータ((20)、(21)式)を代入し常用対数をとると

$$\begin{aligned} \log K &= -64,000/T + 20.57 \\ &= 2\log f_{\text{Al}} + 2\log [\%Al] + 3\log f_{\text{O}} + 3\log [\%O] \\ &= 2(e_{\text{Al}}^{\text{O}}[\%O] + e_{\text{Al}}^{\text{Al}}[\%Al]) + 2\log [\%Al] \\ &\quad + 3(e_{\text{O}}^{\text{O}}[\%O] + e_{\text{O}}^{\text{Al}}[\%Al]) + 3\log [\%O] \\ &\quad \text{.....(27)} \end{aligned}$$

これより1873Kでは

$$\begin{aligned}
\log K &= -64,000/1873 + 20.57 \\
&= 2(-1.98[\%O] + 0.043[\%Al]) + 2\log[\%Al] \\
&\quad + 3(-0.17[\%O] - 1.17[\%Al]) \\
&\quad + 3\log[\%O] \\
&= -3.424[\%Al] + 2\log[\%Al] - 4.47[\%O] \\
&\quad + 3\log[\%O] \dots\dots\dots (28)
\end{aligned}$$

が導出できる。この関係を満たすAlとO濃度の関係は図1のようになる。図1に示すように、一般に脱酸素の上昇に伴いO濃度は減少するが、ある濃度以上になると脱酸素と酸素間の相互作用（親和力）により、上昇しはじめる。すなわち一般に脱酸平衡においてO濃度には極少値が存在する。

推奨値発行以降に製鋼反応に関連する酸化物のデータ（ Al_2O_3 （例えば6, 7）、 CaO （例えば6）、 MgO （例えば6, 8）など）が多数報告されている。より精度の高い計算を行うためには、これら新しいデータも参考にすることをお勧めする。

4 高合金への適用

前章までに扱ってきた無限希薄溶液基準の活量係数は全て、溶媒である鉄に対してはRaoultの法則が成立することを前提としている。即ち、高合金系においては、(6)式に示すWagnerの関係から算出される溶質元素の活量と溶媒である鉄の活量の関係はGibbs-Duhemの関係を満たさない。そのため、一般には高合金系に推奨値のデータは使用できない。

溶鉄成分の平衡に関しては、炭素飽和鉄中の成分に関する熱力学データの一部分が推奨値にまとめられており、それらを使用して計算を行うことができる。一方、ステンレススチール等、高合金中の成分の平衡に関する計算を行う場合、個々

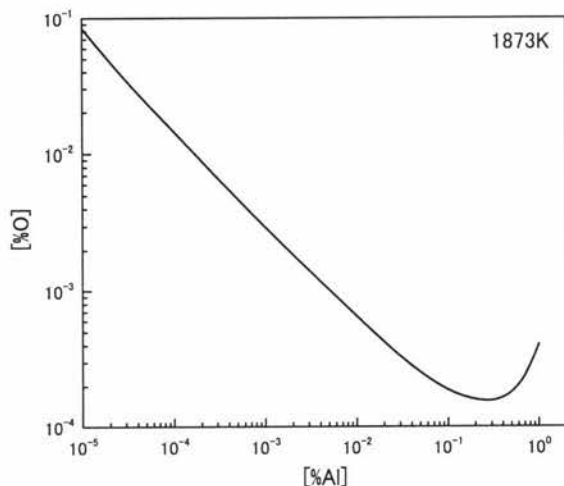


図1 1873Kにおいて Al_2O_3 と平衡する鉄中のAl、O濃度の関係

の高合金中の成分に関する熱力学データが必要となる。しかしながら、高合金に対するデータがない場合が多いので、溶質成分の相互作用係数に純鉄中のデータを用いて成分の活量係数を算出し、平衡を議論する場合も多い。このような場合、厳密には正しくないことを理解し、適用範囲を十分に考慮の上計算を行う必要がある。また、Peltonら⁹⁾やMaら¹⁰⁾によって、溶媒であるFeの活量係数を考慮し、Gibbs-Duhemの関係を満たすように、Wagnerの式の見直しが行われている。希薄溶液で得られた相互作用係数とその式を用いることによって、より正確に高濃度域まで実験値を再現する計算結果が得られるが、実際に計算を行う系によって、その適用濃度域が異なることに注意する必要がある。一方、最近、Mikiら^{11, 12)}によって、Darkenの二乗形式を適用し、溶媒の種類に依存しないSi脱酸平衡の定式化も行われている。

5 非金属介在物と溶鋼の平衡

溶鋼中の微量成分と脱酸生成物の平衡について、 Al_2O_3 と平衡する鉄中のAlとOの関係を例題1で取り上げた。これを非金属介在物全般に拡張するには、複合酸化物の生成や溶融スラグを考慮する必要があるため酸化物等の多元系の活量データが不可欠となる。

鉄中の脱酸成分、酸素と成分酸化物の平衡関係と酸化物系活量データを用いると、鉄と平衡する酸化物組成と鉄中元素濃度の関係を導出することができる。ここでは酸化マンガン-シリカ（ $MnO-SiO_2$ ）系と溶鉄との平衡を例に、脱酸反応と相互作用助係数、酸化物活量データの使い方を示す。

$MnO-SiO_2$ 系に関して、脱酸反応の平衡定数の推奨値と1984年以降の報告例、相互作用助係数、酸化物活量の報告例、酸化物の活量をそれぞれ表3、4、5および図2に示す。

表3 脱酸反応の平衡定数

Reaction	logK	ref.
$MnO(s)=Mn+O$	-14,880/T+6.67	3
	-11,900/T+5.10	13
	-14,685/T+6.65	14
$SiO_2(s)=Si+2O$	-30,110/T+11.4	3
	-24,600/T+8.4	15

表4 1873Kにおける相互作用助係数

i	j	e_i^j	ref.
Mn	Mn	0	3
	Si	-0.0327	3
	O	-0.138	13
Si	Si	0.103	3
	Mn	-0.0146	3
	O	-0.119	3
O	O	-0.17	3
	Mn	-0.021	13
	Si	-0.066	3

[例題2]

表3、4および図2の値を用いて、1873KにおけるMnO-SiO₂系酸化物と平衡する溶鉄中のマンガン (Mn)、シリコン (Si)、O濃度の関係と平衡酸化物相を示しなさい。

[解答]

鉄中の成分濃度、活量係数と平衡定数*K*との関係は以下のよう示される。

$$K_{MnO}=f_{Mn}[\%Mn]\cdot f_O[\%O]/a_{MnO}(R) \cdots\cdots (29)$$

$$K_{SiO_2}=f_{Si}[\%Si]\cdot f_O^2[\%O]^2/a_{SiO_2}(R) \cdots\cdots (30)$$

Henry基準(1%表示)の活量係数*f_i*は、相互作用係数と成分の%によって以下のように示される。

$$\log f_{Mn}=e_{Mn}^{Mn}[\%Mn]+e_{Mn}^{Si}[\%Si]+e_{Mn}^O[\%O] \cdots (31)$$

$$\log f_{Si}=e_{Si}^{Si}[\%Si]+e_{Si}^{Mn}[\%Mn]+e_{Si}^O[\%O] \cdots\cdots (32)$$

表5 MnO-SiO₂系酸化物の活量

Author	temp	determination	ref.
K.P.Abraham			16
H.Schenck,			17
S.R.Mehta			18
H.Fujita	1833K	Oxygen analysis	19
D.R.Gaskell			20
Sastri P		center atoms model	21
S. Banya	1723K	Fe crucible, H ₂ /H ₂ O	22
Michels MAJ		network model	23
S. Banya		regular solution model	24
A.I.Zaitsev	1673-1873K	Knudsen cell	25
B. P. Burylev		review	26
Sobandi	1673K	Cu-Mn alloy, CO/CO ₂	27
J. Bjoerkvall		ion solution model	28

$$\log f_O=e_O^O[\%O]+e_O^{Mn}[\%Mn]+e_O^{Si}[\%Si] \cdots\cdots (33)$$

ここでは、相互作用係数として表4中の値、平衡定数として文献13、15の値を用いる。

(固液共存領域の求め方)

1873Kにおいて、MnO-SiO₂系はX_{MnO}=0.44まではSiO₂と液相の共存、X_{MnO}=0.44-0.80では単一液相、0.80以上ではMnOと液相が共存する²⁹⁾など。図2よりX_{MnO}=0.44での活量をそれぞれ*a*_{SiO₂}=1、*a*_{MnO}=0.18と読み取り、(29)、(30)式に代入する。厳密には活量係数の温度依存性を考慮する必要がある。酸化物の溶解のギブス自由エネルギー変化³⁰⁾などを用いて液体基準の活量係数にしたのち、正則溶液近似(*RT*ln *γ_i*=一定)を適用して、1873Kでの固体基準の活量を求める必要がある。今回の場合、用いたデータとの温度差が小さく、活量で数%の差でしかなく計算結果に大きく影響しないため、そのままの値を用いる。(29)式と(30)式を同時に満たすMn、Si、Oは自由度1を有するため、例えばOの濃度を任意に変化させながら与え、それを満たすMn、Siを求めれば、SiO₂飽和の液相線でのO、Mn、Siの関係が得られる。MnO飽和の液相線については、X_{MnO}=0.8に対して*a*_{SiO₂}=0.04、*a*_{MnO}=1を読み取り同様の操作をすればよい。

(等酸素濃度線の求め方)

固相領域では対象とする酸素濃度に対して、MnOもしくはSiO₂の活量1を満たすMn、Si濃度を求める。また、液相領域では、図2より任意の組成のSiO₂、MnO活量を読み取り、両方の活量をみたますMn、Si濃度を求めればよい。

計算結果を図3に示す。横軸にシリコン濃度、縦軸にマンガン濃度をとった。実線は相の境界を示し、破線は等酸素濃

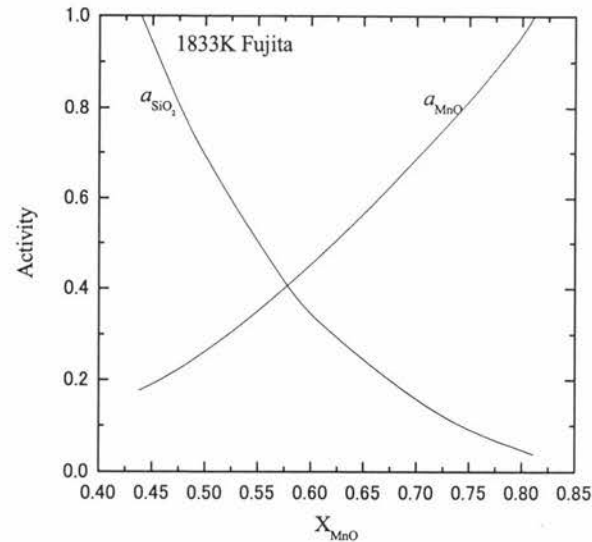


図2 1833KにおけるMnO-SiO₂系のMnO、SiO₂活量¹⁹⁾

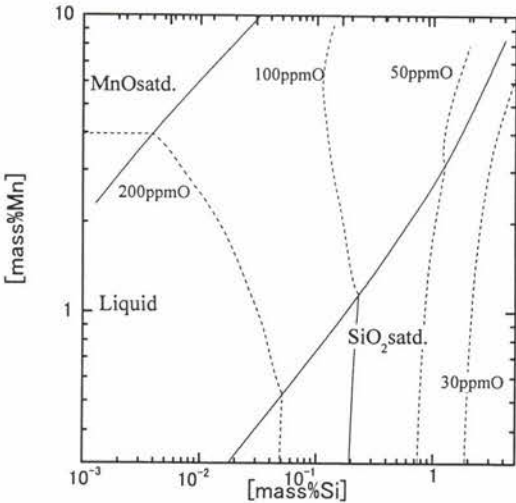


図3 1873KにおいてMnO-SiO₂系と平衡する鉄中のMn、Si、O濃度の関係

度線を示す。

1873KにおけるCaO-Al₂O₃系酸化物と平衡する溶鉄中のカルシウム (Ca)、Al、O濃度の関係と平衡酸化物相について、同様に計算した結果を図4に示す³¹⁾。ここでは、2元系酸化物を例に取り上げたが、3元系酸化物の活量データも広汎に報告されているため、計算は煩雑になるものの同様の手順で導出可能である。これら代表的な2、3元系に関しては、新しい推奨値に計算結果を含めて掲載される予定である。また、酸化物を構成する成分の他に炭素等の第三成分が共存する場合は相互作用助係数を用いて第三成分の影響を考慮すればよい。

6 おわりに

今回は、推奨値等の製鋼反応に関する熱力学データの基礎的な使い方について述べた。推奨値データの用法は推奨値にも詳細に記載されているが、熱力学を学んだ方を主な対象とした記述であり、初学者には必ずしも十分な説明ではないと思われる。そのため、例題を取り上げて、熱力学データの使用法、計算の仕方について具体的に説明した。操業で実際に発生する酸化物系は複雑であるため、例題より複雑な計算を必要とする。製鋼反応に関する熱力学データは推奨値をはじめとし膨大な報告があり、これらを的確に用いることにより、反応の最終平衡値を導出することができる。本講座ではいくつかの例題を取り上げたにすぎないが、基本的な熱力学データの使い方は他のケースも同様であるので、必要な系について実際に計算を行い、より理解を深めて頂ければと思う。操業および研究の場で推奨値等を有効に活用するきっかけとしていただければ幸いである。

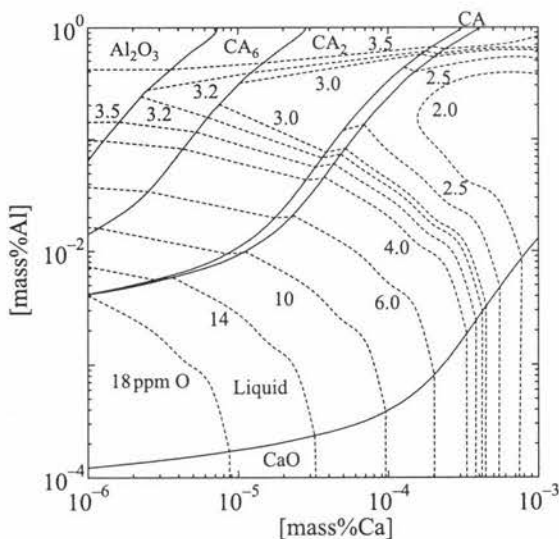


図4 1873KにおいてCaO-Al₂O₃系と平衡する鉄中のCa、Al、O濃度の関係

参考文献

- 1) 三木貴博, 中里英樹: ふえらむ, 11 (2006) 2, 74.
- 2) 中里英樹, 三木貴博: ふえらむ, 11 (2006) 3, 137.
- 3) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補), 日本学術振興会製鋼第19委員会, (1984)
- 4) Steelmaking Data Source Book, The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, (1988)
- 5) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison Wesley Pub Co. Inc., (1952)
- 6) H. Itoh, M. Hino and S. Ban-ya: Tetsu-to-Hagane, 83 (1997), 623, 695, 773.
- 7) J. Seo, S. Kim and K. Lee: Steel Res., 69 (1998), 49.
- 8) H. Ohta and H. Suito: Metall. Trans. B, 28B (1997), 1131.
- 9) A.D. Pelton and C.W. Bale: Metall. Trans. A, 17A (1986), 1211.
- 10) Z.T. Ma, J. Ohser and D. Janke: Acta Metallurgica Sinica, 10 (1997), 375.
- 11) T. Miki and M. Hino: ISIJ Int., 44 (2004), 1800.
- 12) T. Miki and M. Hino: ISIJ Int., 45 (2005), 1848.
- 13) K. Takahashi and M. Hino: High Temp. Mater. proc., 19 (2000)
- 14) A. Sobandi, H. Katayama and T. Momono: ISIJ Int., 37 (1997), 1043.
- 15) K. Suzuki, S. Ban-ya and M. Hino, ISIJ Int., 41 (2001), 813.
- 16) K.P. Abraham, M.W. Davies and F.D. Richardson: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), 82.
- 17) H. Schenck, M.G. Froberg and T.El Gammal: Arch. Eisenhüttenwes., 32 (1961), 509.
- 18) S.R. Mehta and F.D. Richardson: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), 524.
- 19) H. Fujita and S. Maruhashi: Tetsu-to-Hagane, 56 (1970), 830.
- 20) D.R. Gaskell: Metal. Trans., 5 (1974), 776.
- 21) Sastri P: Metal. Trans., 16B (1985), 325.
- 22) S. Banya, M. Hino and N. Yuge: Tetsu-to-Hagane, 71 (1985), 853.
- 23) Michels MAJ: Calphad, 12 (1988), 111.
- 24) S. Ban-ya: ISIJ Int., 33 (1993), 2.
- 25) A.I. Zaitsev, A.D. Litvina, A.A. Tsaplin and B.M. Mogutnov: High temp Mater. Sci., 34 (1995), 187.
- 26) B.P. Burylev: Svar Proizvod, 2 (1995), 21.

- 27) A. Sobandi, H. Katayama and T. Momono : ISIJ Int., 37 (1997), 552.
- 28) J. Bjoerkvall, Du Sichen and S. Seetharaman : High temp Mater. Sci., 19 (2000), 49.
- 29) Slag atlas 2nd ed., ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen, Germany, (1995)
- 30) I. Barin : Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, Germany, (1989)
- 31) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato, T. Usui, K. Marukawa, K. Katogi and H. Kosaka : ISIJ Int., 45 (2005), 1572.

(2006年1月5日受付)