サブマージドアーク溶接における化学 反応の基礎理論 (1 報)*

—酸素ガス, 溶滓 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ と溶鉄 Fe-Si-O の

平衡に関する統計熱力学的解析—

— 海 俊 景**

Theory of the Reaction for Submerged Arc Welding (1st Report)*

—Statistical thermodynamic analysis on the equilibrium among oxygen gas, molten slag $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ and molten iron Fe-Si-O system.—

By Toshikage Ikkai**

Abstract

Submerged arc welding fluxes are analogous to steelmaking slags. The fundamental slag component consists of $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ system. But the temperature of welding is higher than that of steelmaking and the time of reaction is short in welding. Author has studied equilibrium of gas-slag-metal over an extensive change of temperature in the welding from the statistical thermodynamical method which was reported previously on the theory of steelmaking.

In this report, author has established equilibrium equations among oxygen atmosphere, molten slag $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ and molten iron Fe-Si-O , and examined the physical constant values.

Author could explain the reduction values of silicon and the quantity of oxygen in molten iron for solving the equation by this method, though he was unable to explain this point by the chemical method that had been hitherto used.

The results of calculation will be reported next time.

1. 緒 言

現在、製鋼反応における物理化学的研究は非常な進歩をとげており、化学量論的考え方から始って、最近では活量に対する溶質元素の相互作用を考慮した現象の考察が行なわれている。いっぽう、統計熱力学的手法を用いて系の総自由エネルギーをガス、溶滓と溶鉄の各組成によってきまる関係式として導き、活量に対する考え方を体系づける方向が示されつつある。

本研究ではサブマージドアーク溶接のフラックスの主要な基本配合が製鋼の場合と類似しているの、酸素ガス、溶滓 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ と溶鉄 Fe-Si-O (註1) の反応について、すでに研究された統計熱力学的手法を用いて、その系の平衡時の酸素圧と溶鉄中に溶解する Si と O 量を求める関係式を温度とその系の化学組成の函数式として表わし、広い範囲での溶滓組成と溶接時を考

慮した温度範囲での挙動について明確にすることを目標に研究を進めた。

本報告ではガス、溶滓および溶鉄の平衡式の誘導と常数の吟味を行ない、計算結果は次回に報告することにした。

2. ガス、溶滓と溶鉄の平衡条件と自由エネルギー

2.1 ガス、溶滓と溶鉄の平衡条件

基本となる溶滓 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ が熔融純鉄と反応して、スラグ組成が変化し、溶鉄中に珪素および酸素が溶解して、その系が平衡に達する場合を考慮する。溶滓と溶鉄は両者の溶融点以上 2400°C までの高温で一定温度に保持され、それに使用するルツボは如何なるものとも反応しないと想定し、しかもその系のガス雰囲気もつねに一定の酸素分圧をもつ恒温恒圧系を取扱うことにする。

さて、その系に a モルの酸素ガスをもつ雰囲気中で、最初 CaO , SiO_2 が w_2 , w_3 モルあり、それと反応する純鉄が b モルあるとする。いま、その反応が平衡に達し

* 原稿受付、昭和37年1月7日〔昭和37年度溶接学会秋季学術講演会において発表〕

** 正員、日立製作所笠戸工場、Member, Kasado Works, Hitachi, Ltd.

註1) 溶鉄中の酸素の表示を O で表す。

Table 1 Reaction of gas-slag-steel (unit mol.)

Phase	Gas	Slag				Steel		
Component	O ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe	Si	O
Before equilibrium	a	O	O	w_2	w_3	b	O	O
After equilibrium	$a+x-\frac{w_1+w_{III}+y}{2}$	$\frac{w_{II}}{w_1-2w_{III}}$	w_{III}	w_2	w_3-x	$b-w_1$	x	y

て SiO₂ の w_3 モルのうち x モルだけ分解し, Si が鉄中に x モル溶解する. また, SiO₂ 中の O₂ の一部は鉄中に y モル溶解し, 一部は酸化鉄を形成し, その他は大気中に放出される. その際, 溶鉄 b モル中, w_1 モルが酸化されて全酸化鉄 (T. FeO で表わす) となる. そのうち Fe₂O₃ となるものを w_{III} モルとすると 2 価の FeO は $w_{II}=w_1-2w_{III}$ モルとなる. Fe₂O₃ は雰囲気中の酸素を溶鉄に運ぶ機能を有する.

Table 1 はそれらの反応前後の成分変化を示したものである.

平衡条件としては Table 1 の成分変化のほかに, 酸素圧 P_{O_2} と絶対温度 T を規定する必要がある.

Table 1 より平衡後に新たに生じた化学成分として, w_1, w_{III}, x, y の四つがあり, これらの未知数を求めるためにはまず, 平衡系のガス, 溶滓および溶鉄の Gibbs の恒温恒圧自由エネルギー (以下単に自由エネルギーと称し, G で表示する) G_g, G_l, G_m をそれぞれの化学成分の函数として表わし, 全系の自由エネルギー G_t を三者の和として求める必要がある.

つぎに化学平衡の一般条件は n_i を各種成分のモル数とすると,

$$\left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu_{ni} = 0 \quad \cdots \cdots (1)$$

で与えられるので, 平衡条件は各組成の分子配分量 (partial molar quantity) としての化学ポテンシャルが零となる条件である.

2.2 ガス, 溶滓と溶鉄の自由エネルギー

ガス, 溶滓と溶鉄の三相の平衡式の誘導と未知数の成分量を求めるためにはまず Table 1 の平衡時の組成での酸素ガス, 溶滓 FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ および溶鉄 Fe-Si-O の自由エネルギーを求める必要があり, 以下それらの内容について記述する.

(1) 酸素ガスの自由エネルギー

酸素ガスの自由エネルギー G_g は次式で与えられる.

$$G_g = \left(a + x - \frac{w_1 + w_{III} + y}{2}\right) (G_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2}) \quad \cdots (2)$$

ただし,

R : ガス常数 1.9872 cal/deg. (°K)

$G_{O_2}^0$: 1 モルの酸素ガス 1 気圧における自由エネルギー

である.

(2) 溶滓 FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ の自由エネルギー

本溶滓の自由エネルギー G_l の求め方は吉田氏の論文⁷⁾に詳述されている. それによれば溶滓について準結晶モデルを想定し, そのモデルより統計熱力学に基づいて各成分の濃度の函数として系の自由エネルギー

を求めている. 溶滓の自由エネルギー G_l は結合のエネルギーを電気的クーロン・エネルギー E_c と配位結合のエネルギー E_n とより求め, それに熱振動のエネルギー G_v を加え, それとイオン配列によるエントロピー S とより $G_l = E_c + E_n + G_v - ST$ として求めている. その結果, 溶滓組成の函数として次式のように与えられる.

$$\begin{aligned} G_l = & 2w_{III}(\Delta G_1 + \epsilon_2 \phi_{1,2} + \epsilon_3 \phi_{1,3} + \epsilon_2 \epsilon_3 \phi_{1,2,3}) \\ & + w_1(G_1 + \epsilon_2 \phi_{1,2} + \epsilon_3 \phi_{1,3} + \epsilon_2 \epsilon_3 \phi_{1,2,3}) \\ & + w_2(G_2 + \epsilon_3 \phi_{2,3} + \epsilon_1 \phi_{2,1} + \epsilon_3 \epsilon_1 \phi_{2,3,1}) \\ & + (w_3 - x)(G_3 + \epsilon_1 \phi_{3,1} + \epsilon_2 \phi_{3,2} + \epsilon_1 \epsilon_2 \phi_{3,1,2}) \\ & + RT\{2w_{III} \ln w_{III} + (w_1 - 2w_{III}) \ln (w_1 - 2w_{III}) \\ & + w_2 \ln w_2 + (w_3 - x) \ln (w_3 - x) \\ & + (w_1 + w_2 - w_{III}) \ln (w_1 + w_2 - w_{III}) \\ & + (w_3 - x + w_{III}) \ln (w_3 - x + w_{III}) \\ & - 2(w_1 + w_2 + w_3 - x) \ln (w_1 + w_2 + w_3 - x)\} \quad \cdots (3) \end{aligned}$$

ただし,

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{w_1}{w_1 + w_2 + w_3 - x}, \quad \epsilon_2 = \frac{w_2}{w_1 + w_2 + w_3 - x}, \\ \epsilon_3 &= \frac{w_3 - x}{w_1 + w_2 + w_3 - x} \end{aligned}$$

で $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ は溶滓組成, T. FeO, CaO, SiO₂ のモル分率を表わし, また

G_1 : FeO の自由エネルギー

G_2 : CaO の自由エネルギー

G_3 : SiO₂ の自由エネルギー

ΔG_1 : 1/2 Fe₂O₃ と FeO の自由エネルギーの差

$\phi_{1,2}$: $F_e^{II}-O^{--}$ 間の結合エネルギーの (CaO) による変化量

$\phi_{2,3}$: $Ca^{II}-O^{--}$ 間の結合エネルギーの (SiO₂) による変化量など

$\phi_{1,2,3}$: $Fe^{II}-O^{--}$ 間の結合エネルギーの (CaO), (SiO₂) の相乗作用による変化量

$\phi_{2,3,1}$: $Ca^{II}-O^{--}$ 間の結合エネルギーの (SiO₂), (FeO) の相乗作用による変化量など

$\Delta \phi_{1,2}$: $Fe^{III}-O^{--}$, $Fe^{II}-O^{--}$ 間の結合エネルギーの差の (CaO) による変化量

$\Delta \phi_{1,2,3}$: $Fe^{III}-O^{--}$, $Fe^{II}-O^{--}$ 間の結合エネルギーの差の (CaO), (SiO₂) の相乗作用による変化量な

ど

で与えられる。単位はすべて 1 モル当りの cal で表わされる。

(3) 溶鉄 Fe-Si-O の自由エネルギー

溶鉄中の各種元素が溶解した場合の自由エネルギー G_m は堀川氏の論文³⁾より引用することができる。それによれば溶融合金における隣接原子の挙動を固溶体に侵入型と置換型とがあるのと同様、二つの型に分け、自由エネルギーの表示を行なっている。

次式は Fe, Si, O の各成分で溶鉄の自由エネルギー G_m を表わしたもので、Si は置換型、O は侵入型として取扱っている。

$$G_m = (b-w_1)G_{Fe} + xG_{Si} - \frac{(b-w_1)x}{(b-w_1+x)}Q_{Fe-Si} \\ + \frac{(b-w_1)y}{(b-w_1+x)}\phi'_{Fe-O} + \frac{xy}{(b-w_1+x)}\phi'_{Si-O} \\ + \frac{y^2}{2(b-w_1+x)}\phi''_{O-O} \\ + RT\{(b-w_1)\ln(b-w_1) + x\ln x + y\ln y \\ + (b-w_1+x-y)\ln(b-w_1+x-y) \\ - 2(b-w_1+x)\ln(b-w_1+x)\} \quad \dots\dots\dots(4)$$

ただし

G_{Fe} : Fe の自由エネルギー

G_{Si} : Si の自由エネルギー

Q_{Fe-Si} : 置換型溶質原子 Fe および Si 間の結合エネルギー

ϕ'_{Fe-O} : 置換型原子 Fe と侵入型溶質原子 O との結合エネルギーなど

ϕ''_{O-O} : 侵入型溶質原子 O 同志の結合のエネルギー
単位はすべてモル当りの cal で表わされる。

以上より全系の自由エネルギー G_t は

$$G_t = G_g + G_l + G_m \quad \dots\dots\dots(5)$$

として与えられる。

3. ガス、溶滓と溶鉄の平衡式

の誘導と近似解法

3.1 ガス、溶滓と溶鉄の平衡式の誘導

(5) 式で与えられた全系の自由エネルギーより未知な化学組成量 w_1, w_m, x, y の値を求めるための平衡式の誘導を行なう。すでに (1) 式で述べたように全系の自由エネルギー G_t を未知数 w_1, w_m, x, y で偏微分して 0 とおいた平衡条件式はつぎの四元連立方程式として与えられる。

$$\mu_{FeO} = \frac{\partial G_t}{\partial w_1} = \Delta G_{FeO} + \varepsilon_2(1-\varepsilon_1)\phi_{12} - \varepsilon_2\varepsilon_3\phi_{23} \\ + \varepsilon_3(1-\varepsilon_1)\phi_{13} + \varepsilon_2\varepsilon_3(1-2\varepsilon_1)\phi_{123} - 2\varepsilon_m(\varepsilon_2\phi_{1,2} \\ + \varepsilon_3\phi_{1,3} + 2\varepsilon_2\varepsilon_3\phi_{1,2,3}) + C_{Si}^2Q_{Fe-Si}$$

$$+ C_{Si} \cdot C_O \phi'_{Si-O} + \frac{C_O^2}{2} \phi''_{O-O} + RT \left\{ \ln(1-\varepsilon_3) \right. \\ \left. - \varepsilon_m \right\} (\varepsilon_1 - 2\varepsilon_m) - \ln C_{Fe}(1-C_O) - \frac{1}{2} \ln P_{O_2} \Big\} = 0 \\ \dots\dots\dots(6)$$

$$\mu_{Fe_2O_3} = \frac{\partial G_t}{\partial w_m} = \frac{\Delta G}{2} + 2(\varepsilon_2\phi_{1,2} + \varepsilon_3\phi_{1,3} + \varepsilon_2\varepsilon_3\phi_{1,2,3}) \\ + RT \left\{ 2 \ln \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_1 - 2\varepsilon_m} + \ln \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_m}{1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_m} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \ln P_{O_2} \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\mu_{Si} = \frac{\partial G_t}{\partial x} = -\Delta G_{SiO_2} + \varepsilon_1\varepsilon_2\phi_{12} - \varepsilon_2(1-\varepsilon_3)\phi_{23} \\ - \varepsilon_1(1-\varepsilon_3)\phi_{31} + \varepsilon_1\varepsilon_2(2\varepsilon_3-1)\phi_{123} \\ + 2\varepsilon_m\{\varepsilon_2\phi_{1,2} - (1-\varepsilon_3)\phi_{1,3} + \varepsilon_2(2\varepsilon_3 \\ - 1)\phi_{1,2,3}\} - C_{Fe}^2Q_{Fe-Si} + C_{Fe} \cdot C_O \phi'_{Si-O} \\ - \frac{C_O^2}{2} \phi''_{O-O} - RT \{ \ln \varepsilon_3(\varepsilon_3 + \varepsilon_m) - \ln C_{Si}(1-C_O) \\ - \ln P_{O_2} \} = 0 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$\mu_O = \frac{\partial G_t}{\partial y} = -\frac{1}{2}G_{O_2}^0 + \phi'_{Fe-O} + C_{Si}\phi'_{Si-O} \\ + C_O\phi''_{O-O} + RT \left\{ \ln C_O / (1-C_O) - \frac{1}{2} \ln P_{O_2} \right\} = 0 \\ \dots\dots\dots(9)$$

ただし

$$\varepsilon_m = \frac{w_m}{w_1 + w_3 + w_3 - x}, \quad C_{Fe} = \frac{b-w_1}{b-w_1+x+y},$$

$$C_{Si} = \frac{x}{b-w_1+x+y}, \quad C_O = \frac{y}{b-w_1+x+y}$$

ε_m は溶滓中の Fe_2O_3 のモル分率, C_{Fe} , C_{Si} , C_O は溶鉄中の Fe, Si, O のモル分率, また

$$\Delta G_{FeO} = G_1 - G_{Fe} - \frac{1}{2}G_{O_2}^0 : (Fe) + \frac{1}{2}O_2 = (FeO) \text{ の自}$$

由エネルギーの変化

$$\Delta G = 4\Delta G_1 - G_{O_2}^0 : 4(FeO) + O_2 = 2(Fe_2O_3)$$

の自由エネルギーの変化

$$\Delta G_{SiO_2} = G_3 - G_{Si} - G_{O_2}^0 : (Si) + O_2 = (SiO_2) \text{ の自由}$$

エネルギーの変化

$$\phi_{12} = \phi_{1,2} + \phi_{2,1} \quad \phi_{23} = \phi_{2,3} + \phi_{3,2} \quad \phi_{31} = \phi_{3,1} + \phi_{1,3},$$

$$\phi_{123} = \phi_{1,2,3} + \phi_{2,3,1} + \phi_{3,1,2} \quad \phi'_{Si-O} = \phi'_{Si-O} - \phi'_{Fe-O}$$

よって (6), (7), (8), (9) の 4 式が酸素ガス、溶滓 $FeO-Fe_2O_3-CaO-SiO_2$ および溶鉄 $Fe-Si-O$ の化学組成が平衡を保つ平衡条件式となる。これらの指数関数の四元連立方程式を解くことによって未知な成分濃度 $\varepsilon_1, \varepsilon_m, C_{Si}, C_O$ を求めることができる。

3.2 平衡式の近似解法

上述の指数関数の四元連立方程式の解法によって、 P_{O_2} と T を与えて $\varepsilon_1, \varepsilon_m, C_{Si}, C_O$ を求めることができるが、実際は P_{O_2} を与えないで、むしろ溶滓の組成

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ を与えることによって逆にその系の $P_{O_2}, \varepsilon_{\text{Fe}}, C_{\text{Si}}, C_{\text{O}}$ を求めることにする。

この際、 P_{O_2} はその系のもつ酸化能力を表わすパラメーターとなるもので、 P_{O_2} が大なるほど酸化雰囲気であることを示すものである。

さて、(6)～(9)式の連立方程式の解法について述べる。

(i) まず(6)式と(7)式より $\ln P_{O_2}$ を求め、その両式を等価と置いて、 P_{O_2} の項を消去する。これより ε_{Fe} を求める関係式が得られる。すなわち

$$\ln \varepsilon_{\text{Fe}} = \frac{1}{RT} \left\{ \frac{\Delta G_{\text{FeO}}}{2} - \frac{\Delta G}{4} + \left(\frac{\phi_{12}}{2} - \Delta \phi_{1,2} \right) \varepsilon_2 + \left(\frac{\phi_{31}}{2} - \Delta \phi_{1,3} \right) \varepsilon_3 \right. \\ - \frac{\phi_{12}}{2} \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \left(\frac{\phi_{123}}{2} - \Delta \phi_{1,2,3} \right) \varepsilon_2 \varepsilon_3 - \frac{\phi_{31}}{2} \varepsilon_3 \varepsilon_1 \\ - \phi_{123} \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 - \varepsilon_{\text{Fe}} \left(\Delta \phi_{1,2} \varepsilon_2 + \Delta \phi_{1,3} \varepsilon_3 + 2 \Delta \phi_{1,2,3} \varepsilon_2 \varepsilon_3 \right) \\ \left. + \frac{\Delta G_{\text{Fe-Si}} C_{\text{Si}}^2}{2} + \frac{\Delta \phi'_{\text{Si-O}} C_{\text{Si}} \cdot C_{\text{O}} + \frac{\phi''_{0,0}}{4} C_{\text{O}}^2 \right\} \\ + \ln(1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_{\text{Fe}}) + 1.5 \ln(\varepsilon_1 - 2 \varepsilon_{\text{Fe}}) \\ - 0.5 \ln(\varepsilon_3 + \varepsilon_{\text{Fe}}) - 0.5 \ln C_{\text{Fe}}(1 - C_{\text{O}}) \quad \dots(10)$$

(10) 式中、 $C_{\text{Si}} \neq 0, C_{\text{O}} \neq 0$ において、 ε_{Fe} に関し、ニュートンの近似法を用いて計算することができる。つぎに求めた ε_{Fe} を(6)式または(7)式に代入することによって、その溶滓組成のもつ酸素圧を求めることができる。このようにして求めた P_{O_2} と $\varepsilon_{\text{Fe}} \neq 0$ として P_{O_2} を求めたものと比較すると大きな差が認められなかった。

(ii) 上述のことより(6)、(8)、(9)式において $\varepsilon_{\text{Fe}} = 0$ とおき式を簡便化し、(6)式より $\ln P_{O_2}$ 、(8)式より $\ln C_{\text{Si}}$ 、(9)式より $\ln C_{\text{O}}$ を表わす式に整理し、その3式中 $\ln P_{O_2}$ の値を(8)、(9)式に代入して、(8)、(9)式を $C_{\text{Si}}, C_{\text{O}}$ のみの関数として、二元の超越関数をニュートン・ラプソンの近似法を用いて数値解法した。つぎに求めた $C_{\text{Si}}, C_{\text{O}}$ の値を(6)式に代入して P_{O_2} を求めるようにした。

上述の計算はすべて電子計算機を用いることによって繰返し計算を行ない解を求める。

4. 常数の吟味

つぎに平衡式中の溶滓および溶鉄に関する常数について吟味する。

4.1 溶滓に関する常数

溶滓に関する常数として、 $\Delta G_{\text{FeO}}, \Delta G, \Delta G_{\text{SiO}_2}, \phi_{12}, \phi_{23}, \phi_{31}, \phi_{123}, \Delta \phi_{1,2}, \Delta \phi_{1,3}, \Delta \phi_{1,2,3}$ があり、すでに吉田氏の論文^{1),2)}でそのほとんどの数値が与えられている。

それによると $\Delta G_{\text{FeO}}, \Delta G, \Delta G_{\text{SiO}_2}$ は温度の関数として与えられるが、それ以外の ϕ に関する常数は熱振動に無関係な常数であるため温度に影響されないものとみて

よい。

常数の値を記述すると

$$\Delta G_{\text{FeO}} = -55620 + 10.83 T^{\circ} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\Delta G = -86160 + 42.98 T^{\circ} \quad \dots\dots\dots(12)$$

ΔG_{SiO_2} について、 SiO_2 が液体である場合を求めると

$$\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(s) \quad -217700 + 47.00 T^{\circ} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$+) \quad \text{SiO}_2(s) = \text{SiO}_2(l) \quad +) \quad 2100 - 1.06 T^{\circ}$$

$$\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(l) \quad -215600 + 45.94 T^{\circ}$$

よって

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{SiO}_2}(s) &= -217700 + 47.00 T \\ \Delta G_{\text{SiO}_2}(l) &= -215600 + 45.94 T \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots(13)$$

その他

$$\phi_{12} = 4500, \quad \phi_{23} = -43500,$$

$$\phi_{31} = -12600, \quad \phi_{123} = -102225 \quad \dots\dots\dots(14)^{2)}$$

$$\Delta \phi_{1,2} = -11940, \quad \Delta \phi_{1,3} = 3630, \quad \Delta \phi_{1,2,3} = 24300 \quad \dots\dots\dots(15)^{1)}$$

で与えられる。これらの常数で負はおのおのの分子間に結合力が作用し合う場合を意味し、正は反撥力を示すものである。単位はすべてモル当りの cal である。

4.2 溶鉄に関する常数

溶鉄に関する常数として、 $G_{O_2}^0, \Delta G_{\text{FeSi}}, \phi'_{\text{Fe-O}}, \Delta \phi'_{\text{Si-O}}, \phi''_{0,0}$ がある。

$G_{O_2}^0$ は 1600°C 以上で適用する式がないので比熱 C_p の一般式と 1600°C における解離熱 $-117.3^{\circ}\text{Kcal}$ より $G_{O_2}^0$ を温度の関数として求めると次式のようになる。

$$G_{O_2}^0 = -103230 - 53.26 T \quad \dots\dots\dots(16)$$

$\Delta G_{\text{FeSi}}, \phi'_{\text{Fe-O}}, \phi''_{0,0}$ は堀川氏の論文³⁾より

$$\Delta G_{\text{FeSi}} = 17960, \quad \phi'_{\text{Fe-O}} = -124670, \quad \phi''_{0,0} = 24000 \quad \dots\dots\dots(17)$$

つぎに、 $\Delta \phi'_{\text{Si-O}}$ を求めるにはまず溶鉄中の酸素の化学ポテンシャル $\mu_{O_2}^m$ より活量係数との関係を求め、相互作用母係数または相互作用助係数から $\Delta \phi'_{\text{Si-O}}$ を求める⁷⁾ことができる。

酸素の化学ポテンシャルは次式で示される。

$$\mu_{O_2}^m = \frac{\partial G_m}{\partial C_O} = \phi'_{\text{Fe-O}} + C_{\text{Si}} \Delta \phi'_{\text{Si-O}} \\ + C_O \phi''_{0,0} + RT \ln C_O / (1 - C_O) \quad \dots\dots\dots(18)$$

また酸素の活量の基準を無限稀釈にとり、その活量係数を f_0 とすれば $\mu_{O_2}^m = \phi'_{\text{Fe-O}} + RT \ln f_0 \cdot C_O$ であり、 f_0 を求めると

$$RT \ln f_0 = C_{\text{Si}} \Delta \phi'_{\text{Si-O}} + C_O \phi''_{0,0} - RT \ln(1 - C_O) \quad (19)$$

酸素と他の溶質 Si との間の相互作用母係数 $\varepsilon_0^{(\text{Si})}$ は $\varepsilon_0^{(\text{Si})} = \partial \ln f_0 / \partial C_{\text{Si}} = \Delta \phi'_{\text{Si-O}} / RT$ となり、また酸素と他の溶質元素 i との関係において $\varepsilon_0^{(i)}$ と相互作用助係数 $\varepsilon_0^{(i)}$ とは $\varepsilon_0^{(i)} = 0.2425 \varepsilon_0^{(i)} / M_i$ として一般化されている。ただし M_i は溶質元素 i の原子量である。よって

$\Delta\phi_{\text{Si-O}}$ は

$$\Delta\phi_{\text{Si-O}} = RT \cdot \frac{M_{\text{Si}}}{0.2425} e_0(\text{Si}) \dots (20)$$

として $e_0(\text{Si})$ を知ることによって $\Delta\phi_{\text{Si-O}}$ が求められる。

Gokcen & Chipman⁸⁾ によれば珪素を含む溶鉄中の酸素の活量係数 $f_0(\text{Si})$ を求め、1600°C で溶鉄中の珪素が [%Si] < 0.5% において $\log f_0(\text{Si}) = 0.12[\% \text{Si}] - 0.38$ [%Si]^{0.5} となるとしており、その結果を Fig. 1 の A

Fig. 1 The relation between [%Si] and activity coefficient $f_0(\text{Si})$

に記した。さらに $\log f_0(\text{Si})$ と [%Si] との関係に対する温度の影響は Fig. 1 に示すように温度が上昇するにつれ $\log f_0(\text{Si})$ は 0 に近づき、よって $e_0(\text{Si})$ も同様減少するものと考えられる。また珪素濃度が低いところでは $\log f_0(\text{Si}) = e_0(\text{Si}) \cdot [\% \text{Si}]$ の関係として扱い、図中 1600°C における A の曲線について $e_0(\text{Si}) = -0.2$ の値が取られている。的場、郡司氏⁹⁾らの研究では 1600°C で $e_0(\text{Si}) = -0.137$ 値を示し、また Chipman は J.I.S.I (1955)¹⁰⁾ に溶鉄成分間の相互作用係数を総括し、その際 $e_0(\text{Si}) = -0.02$ を提唱している。これらの関係は Fig. 1 にまとめ示した。

以上のことより $e_0(\text{Si})$ は一様、1600°C で $-0.2 \sim -0.02$ の間にあると考えられる。いま 1600°C における $e_0(\text{Si})$ と $\Delta\phi_{\text{Si-O}}$ の値の関係をみると、 $e_0(\text{Si}) = -0.02$ において $\Delta\phi_{\text{Si-O}} = -8623 \text{ cal}$ 、 $e_0(\text{Si}) = -0.137$ では $\Delta\phi_{\text{Si-O}} = -59066 \text{ cal}$ となる。数値計算結果からも総合し、本計算では両者のほぼ平均値をとり、

$$e_0(\text{Si}) = -0.08, \Delta\phi_{\text{Si-O}} = -34317 \text{ cal} \dots (21)$$

をもって取扱うことにする。

5. 結 言

以上、酸素ガス、溶滓 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ および溶鉄 Fe-Si-O の平衡式の誘導とその近似解法を行ない、その系のもつ酸素圧力と溶鉄中に溶解する珪素および酸素濃度を求める方法について検討を加えた。

従来、溶鉄中の珪素や酸素を求めるには平衡恒数式から計算し、その際活量を吟味して、その値の精度を高める方法をとってきたが、本報では反応系の全自由エネルギーを各組成の函数として表わし、それより $\mu_{\text{ni}} = (\partial G_i / \partial n_i)_{P,T} = 0$ の平衡条件から平衡式を誘導し、その際その系の未知な成分濃度を活量によらず直接的に求める方法を記述した。

本方法を用いることによって、溶接時にみられる広い温度範囲や広い溶滓組成範囲について理論を拡張し、体系だった検討が行なえるようにした。

しかし、溶滓については結晶モデルを想定し、溶鉄については固溶体の概念を基礎として拡張した仮定があり、どの程度の高温度まで適用が許されるものか、また常数の吟味についても温度の影響をどう扱うかなど今後多くの検討すべき問題がある。次報では数値計算結果とその考察について報告する。

本研究を進めるにあたり八幡製鉄の吉田氏から懇切な指導を仰ぎえたことを深謝する。

参 考 文 献

- 1) 吉田秋登, “溶融鋼滓の平衡理論 (第1報) Feoxide-CaO-SiO₂ 系”, 日本金属学会誌, 22巻 (1958) 10号, 548~552
- 2) 吉田秋登, “FeO-FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系 スラグの酸化鉄の活量ならびに O₂-スラグ-溶鉄の平衡酸素圧”, 日本金属学会誌, 24巻, (1960) 1号, 50~54.
- 3) 堀川映二, “溶鉄中の元素の活動度係数”, 鉄と鋼, 44年 (1958) 7号 533~541.
- 4) O. Kubaschewski, K.L.L. Evans, “Metallurgical Thermochemistry”, London (1956)
- 5) Gokcen & Chipman, J. of metal 197 (1953) 5, 1017
- 6) 冶金物理化学, 新制金属講座, 日本金属学会, 1957, 44.
- 7) 武井, 吉田, 渡辺, 高倉, “溶融不銹鋼の窒素の溶解度”, 鉄と鋼, 46年 (1960) 10号, 1300.
- 8) N.A. Gokcen & J. Chipman, Tr. A.I.M.E. 194 (1952) 171
- 9) 的場, 郡司, 桑名, “溶鉄中の珪素と酸素の平衡”, 鉄と鋼, 45年 (1959) 12号 1332
- 10) J. Chipman, “Atomic interaction in molten alloy steels”, J. Iron & Steel Inst. 180, (1955) 6号, 97~105
- 11) 的場, 郡司, “溶鉄中の酸素の活量”, 鉄と鋼, 42年 (1956) 1号, 65.
- 12) M. Ohtani & N.A. Gokcen, Trans. A.I.M.E. 218 (1960), 533
- 13) J. Pearson & E.T. Turkdogan, J. Iron & Steel Inst, 176 (1954), 37
- 14) 三本木, 大谷, “溶鉄の物理化学”, 鉄と鋼, 47年 (1961) 6号, 851.