

本書は、Fe-C-O 系について熱力学データの視点から調べる。

酸素を含む系に対する初心者の疑問は、「縦軸 $\ln(P(O_2))$ と $(P(CO)/P(CO_2))$ は全く同じ図なのか？相似形で同じ図なのか？」「Fe-C-O 系においてガス相が unstable な領域はあるのか？」が挙げられる。

さらに、「純鉄に対して横軸：温度、縦軸： $\log(P(CO_2)/P(CO))$ の図がある。この図には Graphite, Cementite が含まれていない。これでよいのだろうか？」「炭素を含む鋼に酸素を吹き込むことを考えた場合、入力した酸素により生成される酸化物を計算できる。ガス相が安定な条件下では、酸素 O_2 だけでなく CO もしくは CO_2 ガスも安定となる。この場合、鋼中の炭素量はどうなるのだろうか？」が挙げられる。本書でこれらの疑問を解決していこう。

分圧を $P_{O_2} = P(O_2)$ と記す。

エリンガム図には補助軸がある。

横軸：絶対温度

縦軸： $\Delta G = RT \ln(P(O_2))$

補助軸： $P(O_2)$

絶対温度 $0^\circ C$ における点 Q ●印と交わる値と 目盛線

$P(CO)/P(CO_2)$

絶対温度 $0^\circ C$ における点 C ●印と交わる値と 目盛線

[本書は $P(CO_2)/P(CO)$ を計算する]

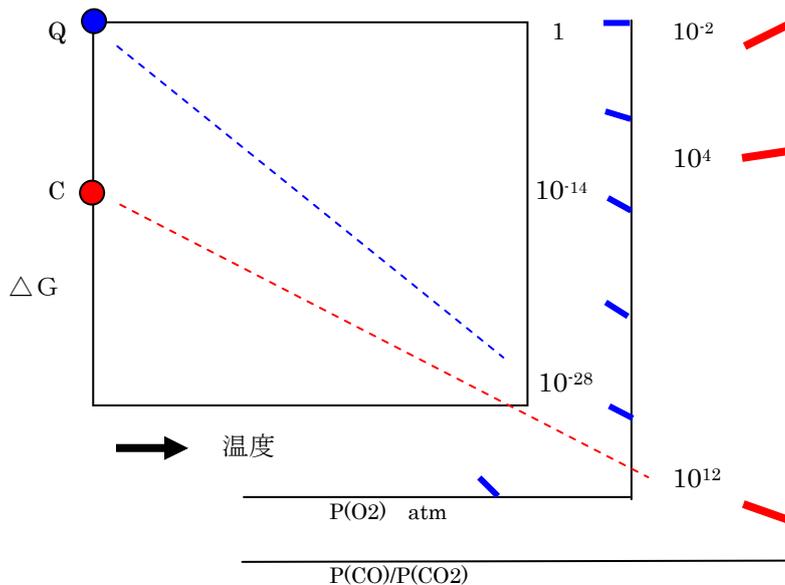
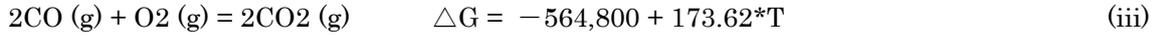
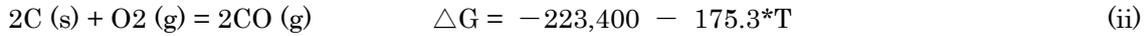
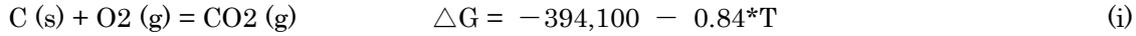


図 10 エリンガム図の補助軸

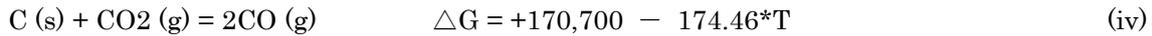
第7章 縦軸 $\log(P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}))$ の図

本章では、 $\Delta G = a + b \cdot T$ の値を利用する。

文献(2) より



(iii)-(i) より



$$G^0_{\text{C}} + RT \ln P_{\text{C}} + G^0_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{CO}_2} = 2G^0_{\text{CO}} + 2RT \ln P_{\text{CO}}$$

$$2G^0_{\text{CO}} - G^0_{\text{C}} - G^0_{\text{CO}_2} = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -RT \ln (P^2_{\text{CO}} / (P_{\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2})) = -RT \ln (P^2_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2})$$

全圧を1気圧とし、 $P_{\text{CO}_2} = 1 - P_{\text{CO}}$ の関係を用い

$$\frac{P^2_{\text{CO}}}{1 - P_{\text{CO}}} = \exp\left(\frac{-170,700}{8.3144 \times T}\right) \exp\left(\frac{174.46}{8.3144}\right) = x$$

$$P^2_{\text{CO}} + P_{\text{CO}} x - x = 0$$

$$P_{\text{CO}} = (-x + \sqrt{x^2 + 4x}) / 2, \quad P_{\text{CO}_2} = (2 + x - \sqrt{x^2 + 4x}) / 2$$

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{2 + x - \sqrt{x^2 + 4x}}{\sqrt{x^2 + 4x} - x} \quad (\text{v})$$

一方 (iii) より

$$\Delta G = -564,800 + 173.62 \cdot T = -RT \ln (P^2_{\text{CO}_2} / (P^2_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}))$$

$$\therefore \log\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right) = \frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2} + \frac{564,800}{2 \times 2.303 \times 8.3144 \times T} - \frac{173.62}{2 \times 2.303 \times 8.3144} \quad (\text{vi})$$

また $\text{Fe (s)} + 1/2\text{O}_2 \text{ (g)} = \text{FeO (s)}$ を用いて $\Delta G = -263,700 + 64.35 \cdot T$

$\therefore \text{FeO (s)} + \text{CO (g)} = \text{Fe (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$ $\Delta G = -18,700 + 22.46 \cdot T$

$$\log\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right) = \frac{18,700}{2.303 \times 8.3144 \times T} - \frac{22.46}{2.303 \times 8.3144} \quad (\text{vii})$$

(v), (vi), (vii) 式を図に示すと図 11 となる。

	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
1		G=a+b*T	G=a+b*T	G=a+b*T					FeO	x		log
2	T [K]	FeO	Fe3O4	CO2			log(P(O2))	Pco2/Pco	Pco2/Pco	=exp0exp0	Pco2/Pco	Pco2/Pco
3							-25	log	log			gas limit
4	1	-527271	-550946	-564626			-25	14731.19	975.4271	1E-30	1E+15	15
5	300	-488790	-504990	-512714			-25	32.1271	2.0824	2.48E-21	2.01E+10	10.3032
6	400	-475920	-489620	-495352			-25	19.8370	1.2685	6.67E-14	3872709	6.5880
7	500	-463050	-474250	-477990			-25	12.4628	0.7802	1.91E-09	22851.72	4.3589
8	600	-450180	-458880	-460628			-25	7.5468	0.4547	1.8E-06	745.7268	2.8726
9	700	-437310	-443510	-443266			-25	4.0353	0.2222	0.000238	64.2760	1.8080
10	800	-424440	-428140	-425904			-25	1.4017	0.0478	0.00932	9.8706	0.9943
11	900	-411570	-412770	-408542			-25	-0.6467	-0.0879	0.161356	2.0392	0.3095
12	1000	-398700	-397400	-391180			-25	-2.2854	-0.1964	1.57939	0.4398	-0.3568
13	1100	-385830	-382030	-373818			-25	-3.6261	-0.2851	10.21095	0.0899	-1.0464
14	1200	-372960	-366660	-356456			-25	-4.7434	-0.3591	48.36675	0.0203	-1.6933
15	1300	-360090	-351290	-339094			-25	-5.6888	-0.4217	180.3464	0.0055	-2.2585
16	1400	-347220	-335920	-321732			-25	-6.4992	-0.4754	557.2072	0.0018	-2.7468
17	1500	-334350	-320550	-304370			-25	-7.2015	-0.5219	1481.169	0.0007	-3.1709
18	1600	-321480	-305180	-287008			-25	-7.8160	-0.5626	3484.328	0.0003	-3.5422
19	1700	-308610	-289810	-268646			-25	-8.3582	-0.5985	7411.837	0.0001	-3.8700
20	1800	-295740	-274440	-252284			-25	-8.8402	-0.6304	14498.05	0.0001	-4.1613
21	1900	-282870	-259070	-234922			-25	-9.2714	-0.6590	26425.4	0.0000	-4.4220
22	2000	-270000	-243700	-217560			-25	-9.6595	-0.6847	45358.88	0.0000	-4.6567

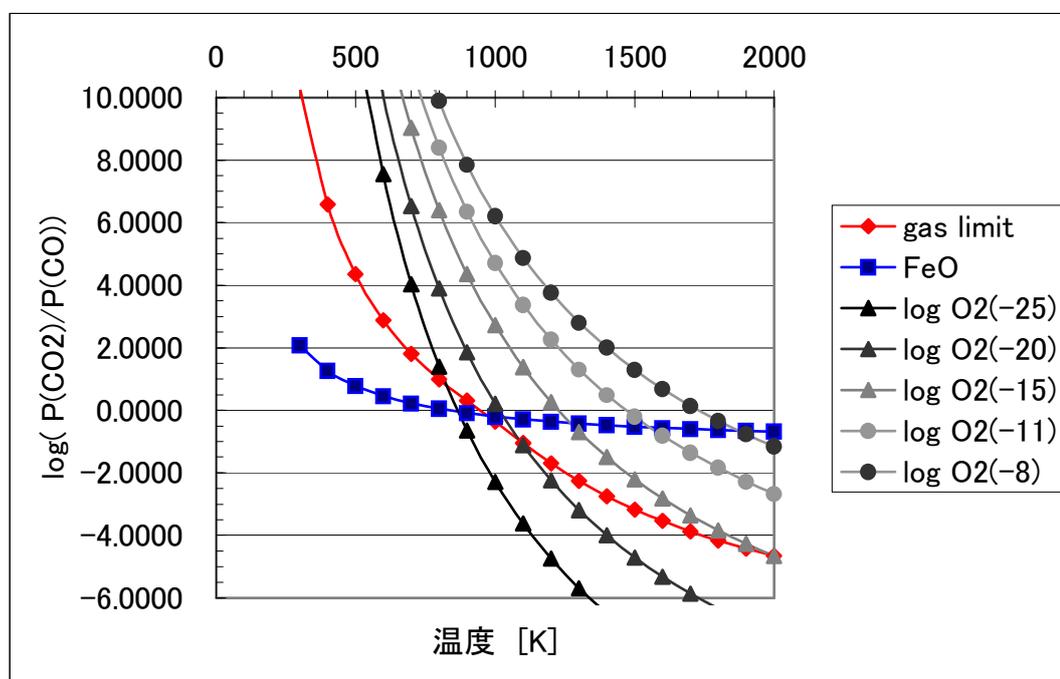


図 11 CO2-CO ガス中の酸素分圧と温度との関係 全圧は 1 気圧

- (v) 式の温度変化による値を X 列に示す。赤線
CO₂ と CO ガスが得られるリミットを示し、赤線より下側では Carbon も安定になる。
- (vi) 式の温度変化による値を T 列に示す。黒線▲は logP_{O₂}= -25 の場合を示し、
log(P_{CO₂}/P_{CO}) と logP_{O₂} の関係
- (vii) 式の温度変化による値を U 列に示す。青線
青線より上側の gas は、Fe を酸化し FeO を作る。
下側の gas は FeO を還元する。

第 8 章 平衡計算結果との比較

CaTCalc は 1 点平衡計算ができる。

一酸化炭素ガス 0.99 モル、二酸化炭素ガス 0.01 モル、温度 $T=1873\text{K}$ 、1 気圧の条件下の計算結果は、平衡相はガス相のみであり、

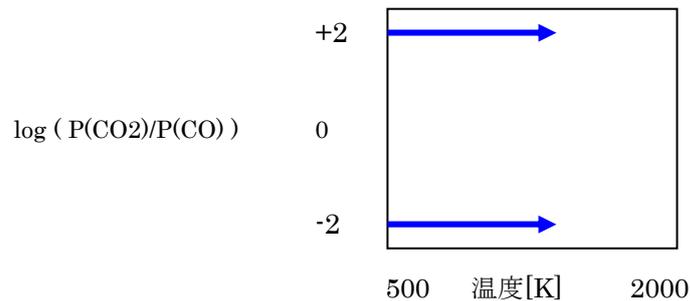
平衡ガス種の構成比率は	CO	0.99
	CO ₂	0.009999999
	O ₂	1.8×10^{-11}

となる。

一酸化炭素ガス 1 モル、二酸化炭素ガス 100000 モル、鉄 Fe 1 モル、温度 $T=1273\text{K}$ 、1 気圧の条件下の計算結果は、平衡相は Fe₂O₃(Corundum)とガス相であり、

平衡ガス種の構成比率は	CO	0.0000158
	CO ₂	0.9999776
	O ₂	6.6×10^{-6}

となる。



CaTCalc はライン平衡計算ができる。

ライン計算とは、縦軸 $\log(P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}))$ の値を固定し、温度を変えて計算することである。

C-O 2 元系

計算対象

ガス相と pure-solid 相

炭素 C 固相を含む

全圧を 1 気圧とする。

CO₂ = x モル

CO = 1 - x モル

酸素分圧は温度により大きく変わる

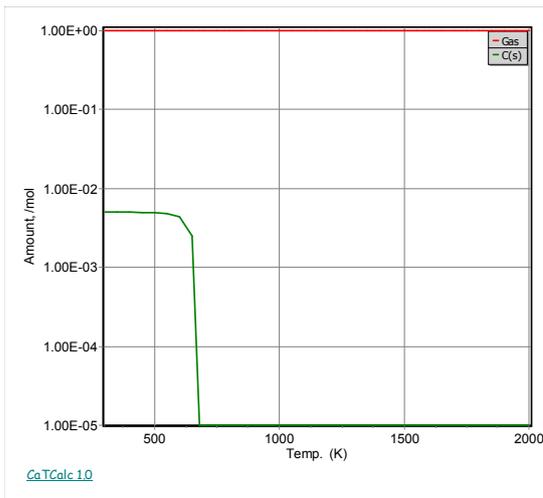


図 12 CO₂=0.99, CO=0.01, Log(P(CO₂)/P(CO)) =約 2
700K 以下で炭素_固相が平衡する

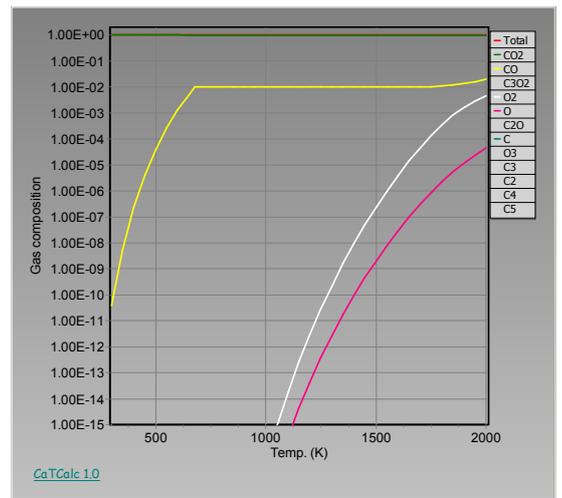


図 13 ガス種の成分

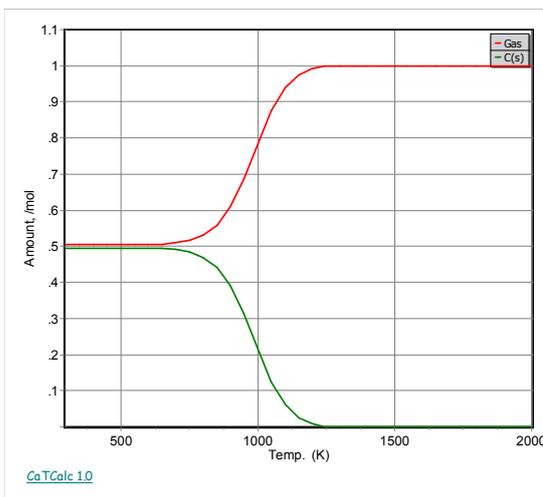


図 14 CO₂=0.01, CO=0.99, Log(P(CO₂)/P(CO)) =約 -2

右図の黄色の領域は
Carbon will precipitate であり、
ガス相も安定な共存領域である。
赤線は
Carbon deposition line である。

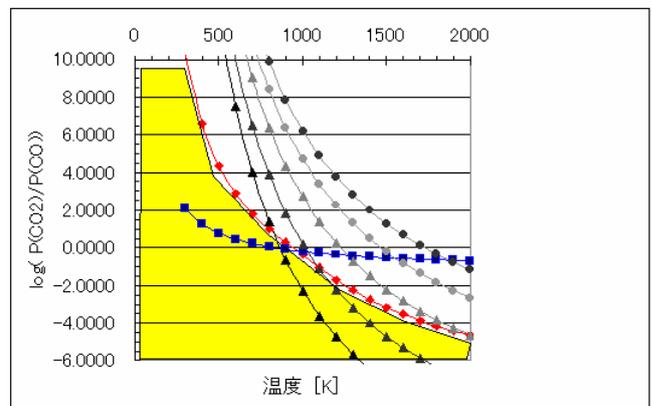


図 15 図 11 上に黄色領域を表示

図 16, 17, 18 は液相、炭素の固相
を含まない。

1 気圧

1273K にて
 $\log(P(\text{CO}_2)/P(\text{CO})) = -2$
 と読み取れる。
 $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 1$ 気圧
 より
 $P_{\text{CO}_2} = 0.01$ bar
 $P_{\text{CO}} = 0.99$ bar

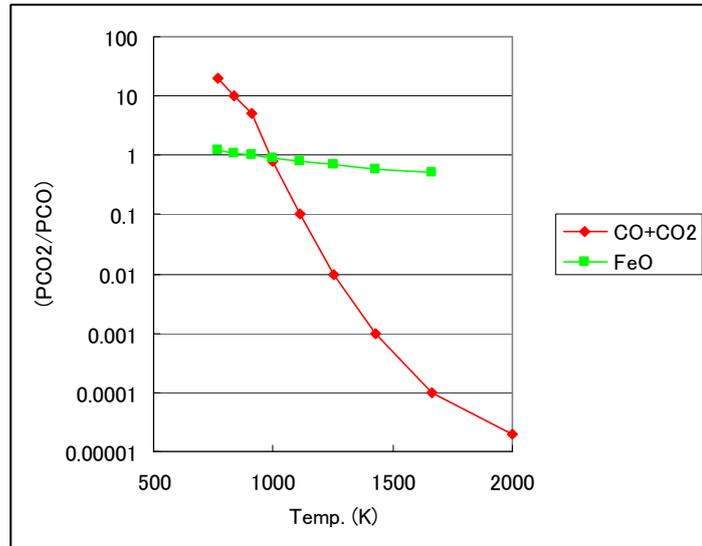


図 16 横軸は温度

1 気圧

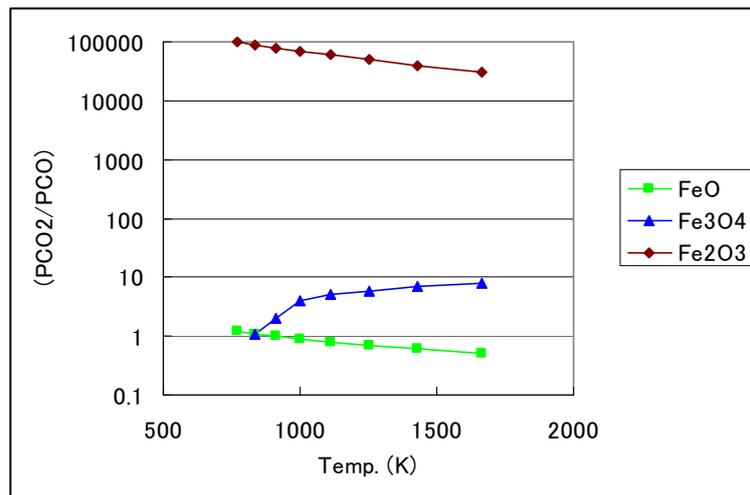


図 17 横軸は温度

1 気圧

An oxide is stable above each line.

横軸を温度の逆数にして表示

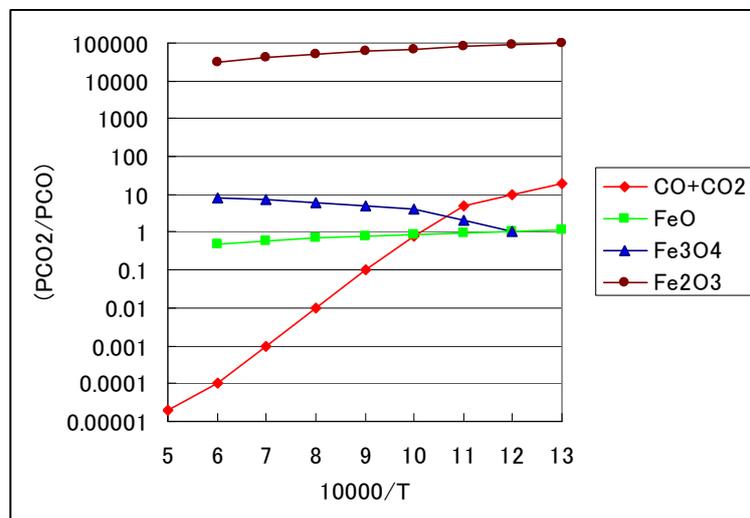


図 18 横軸は温度の逆数

CaTCalc は Fe-O 2元系状態図を計算できる。
 これは1気圧の平衡計算である。

Phase	Synonym	This database
FeO	Wustite	Halite
Fe ₃ O ₄	Magnetite	Spinel
Fe ₂ O ₃	Hematite	Corundum

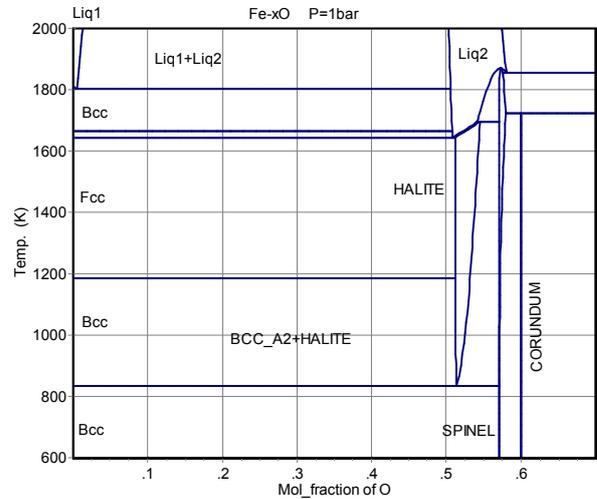


図 19 Fe-O 2元系状態図 絶対温度

CaTCalc
 これは1気圧の平衡計算である。

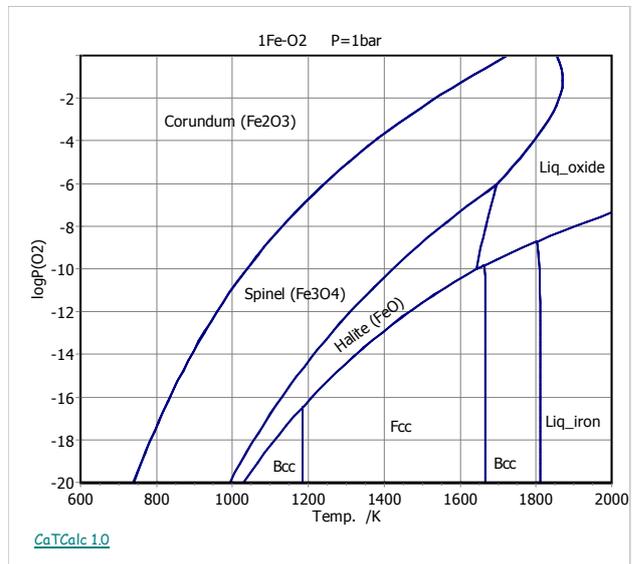


図 20 Fe-O 2元系 Phase Stability 図
 (図 9 の縦軸と横軸を取り替えた図)

