

# 鉄鋼化学熱力学

沢村 宏 著

76.2  
816  
C.2

# 鉄鋼化学熱力学

京都大学名誉教授・工学博士

沢村宏著

誠文堂新光社

NDC 564

鉄鋼化学熱力学

昭和47年1月31日 第1版発行

定 価 10,000円

著 者 <sup>さわむら</sup>沢村 <sup>ひろし</sup>宏  
発行者 川崎嘉信

発行所 株式会社 誠文堂新光社

東京都千代田区神田錦町1の5  
郵便番号 101

電話 東京 (292) 1211  
振替口座 東京 6294

—本社発行雑誌—

無線と実験・初歩のラジオ・子供の科学・農耕と園芸  
商店界・アイデア・ブレーン・囲碁・ガーデンライフ  
愛犬の友・電子展望・天文ガイド

印刷 広研印刷・製本・青木製本工業(株)

Printed in Japan

落丁・乱丁本はお取替えいたします

## 序

近年我が国の製鉄工業は驚異的發展を遂げ、粗鋼生産高においてアメリカ、ソ連について世界第3位を占めるにいたったことは真に喜ばしいことである。これは我が国の製鉄技術の水準が世界の水準に達したことを示すものである。その根本的原因の一つが我が国の製鉄工業界において一般科学が広く普及し、特に製鉄に関する専門の学問が著しく進歩した点にあることを忘れてはならない。しかしながら我が国におけるこの専門的学問については遺憾ながら欧米先進国に比べて現在まだ及ばざるところが多々あることを認めざるを得ないのである。我が国製鉄工業をさらに前進せしめ、しかも世界に安定した地位を確保するためにはその裏付として製鉄関係の専門的学問の一段の發展と普及に努力することが是非必要であると考えられる。

化学熱力学はこの意味において現在の我が国の製鉄工業に対し極めて重要な基礎的学問の一つである。この学問の応用によって製鉄専門的学問は新領域を展開しつつ前進し、製鉄技術者はこの学問を学ぶことによって思考力と推理力を養うと共に、製鉄新技術の開発に貴重な建設的示唆を得ることができるからである。

著者は化学専門家ではないが、浅学非才を顧みずあえて本書の著作に志した意図はここにあるのである。

本書は著者がその刊行に志してから永年にわたり新文献をしょうりょうし、主としてつぎの斯界の有名著書

### 巻 頭 文 献

- 1) G. N. Lewis-M. Randall : Thermodynamics and free energy of chemical substances, (1923).
- 2) 一瀬一倉橋 : 化学熱力学, 上巻, (1931).

序

- 3) 箕作：化学平衡論, (1931).
- 4) H. Schenck : Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse.  
Bd. I, (1932).
- 5) 岡山：化学平衡論, (1935).
- 6) C. Wagner : Thermodynamics of alloys, (1952).
- 7) L. S. Darken-R. W. Gurry : Physical Chemistry of metals,  
(1953).
- 8) K. S. Pitzer-L. Brewer : Thermodynamics, (1961).
- 9) AIME : Basic open hearth steelmaking, (1964).
- 10) VDE : Die physikalische Chemie der Eisen-und Stahl-erzeugung,  
(1964).
- 11) O. Kubaschewski-E. LL. Evans-C.B.Alcock : Metallurgical  
thermochemistry, (1967).

を参考にして纏めたもので、その目的とするところは我が国の次代を担う若い学徒にこの学問の初歩を教えることにある。さらに進んで上記のような有名外国書に親しむことに志す好学者にあらかじめ本書のような邦文書によってその予備知識を得ておく方が有効である。

昭和 46 年 11 月

沢 村 宏

# 目 次

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 第 1 章 総 説 .....                                    | 1   |
| 第 1.1 節 本書に用いた主な記号, 換算表, および化学反応の一般式 .....         | 1   |
| 第 1.2 節 化学系 .....                                  | 5   |
| 第 1.3 節 化学系の性質 .....                               | 7   |
| 第 1.4 節 化学系の成分 .....                               | 7   |
| 第 1.5 節 溶体とその組成 .....                              | 7   |
| 第 1.6 節 気溶体を含む溶体の成分の濃度 .....                       | 8   |
| 第 1.7 節 本書で取扱う気体の状態と気溶体 .....                      | 13  |
| 第 1.8 節 化学平衡 .....                                 | 15  |
| 第 2 章 化学熱力学 3 大法則とそれらから誘導される事項 .....               | 24  |
| 第 2.1 節 化学熱力学第 1 法則とそれから誘導される事項 .....              | 24  |
| 第 2.2 節 化学熱力学第 2 法則とそれから誘導される事項 .....              | 79  |
| 第 2.3 節 化学熱力学第 3 法則とそれから誘導される事項 .....              | 206 |
| 第 3 章 化学平衡に関する法則 .....                             | 207 |
| 第 3.1 節 質量作用の法則 .....                              | 207 |
| 第 3.2 節 相 則 .....                                  | 243 |
| 第 3.3 節 Le Chateier-Braun の法則 .....                | 271 |
| 第 3.4 節 分配律 .....                                  | 273 |
| 第 3.5 節 Clausius-Clapeyron の式 .....                | 278 |
| 第 3.6 節 固態あるいは液態物質<br>(純粋元素, あるいは純粋化合物) の蒸気圧 ..... | 281 |
| 第 3.7 節 2 成分系金属稀薄溶体の凝固点, あるいは変態点降下の法則 .....        | 286 |

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 第3.8節 2成分系金属稀薄溶液の沸騰点上昇の法則               | 303 |
| 第4章 揮散力と活量                              | 307 |
| 第4.1節 揮散力                               | 307 |
| 第4.2節 活 量                               | 312 |
| 第5章 溶体（気溶体を含む）の種類                       | 350 |
| 第5.1節 Henry の溶体（理想稀薄溶体）と Henry の法則      | 356 |
| 第5.2節 Raoult の溶体と Raoult の法則            | 355 |
| 第5.3節 理想溶体                              | 359 |
| 第5.4節 正則溶体                              | 361 |
| 第6章 溶体，ならびに溶体のうちの成分物質の性質                | 364 |
| 第6.1節 分子数量，ならびに分子配分数量                   | 364 |
| 第6.2節 相対分子数量                            | 366 |
| 第6.3節 gr 数量，ならびに gr 配分数量                | 369 |
| 第6.4節 混合熱，溶解熱                           | 370 |
| 第6.5節 分子配分増加数量                          | 374 |
| 第6.6節 溶体の安定度                            | 385 |
| 第6.7節 過剰数量                              | 389 |
| 第6.8節 Giffs-Duhem の方程式                  | 394 |
| 第6.9節 $\alpha$ （アルファ）関数                 | 400 |
| 第6.10節 溶体のうちの成分物質の重要な化学熱力<br>学的諸性質の相互関係 | 401 |
| 第7章 平衡状態図の化学熱力学的解説                      | 407 |
| 第7.1節 自由エネルギーを用いる 解説                    | 407 |
| 第7.2節 ポテンシャルを用いる方法                      | 418 |

|                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 第8章 活量、活量係数の求め方                                                                                                                                                          | 420 |
| 第8.1節 X—A—B 3成分系溶体における成分Aに対する成分Bの相互作用係数                                                                                                                                  | 420 |
| 第8.2節 活量、あるいは活量係数の求め方                                                                                                                                                    | 423 |
| 第9章 相互作用母係数と相互作用助係数                                                                                                                                                      | 486 |
| 第9.1節 X-A 2成分系溶体、あるいはX-A-B 3成分系溶体における相互作用パラメーター                                                                                                                          | 486 |
| 第9.2節 X-A 2成分系溶体、あるいはX-A-B 3成分系溶体における相互作用母係数、相互作用助係数とAの活量を定めるためにとるその標準状態とその関係                                                                                            | 492 |
| 第9.3節 狭義の相互作用母係数と狭義の相互作用助係数                                                                                                                                              | 493 |
| 第9.4節 相互作用係数に及ぼす温度の影響                                                                                                                                                    | 511 |
| 第9.5節 鉄溶における狭義相互作用母係数と狭義相互作用助係数の決定法とそれらの数値                                                                                                                               | 515 |
| 第10章 製鉄反応の化学熱力学的解説                                                                                                                                                       | 547 |
| 第10.1節 各種気体、および $\text{Fe}_3\text{C}$ の解離圧                                                                                                                               | 547 |
| 第10.2節 各種酸化鉄の解離 $\text{O}_2$ 圧                                                                                                                                           | 581 |
| 第10.3節 各種酸化鉄の $\text{CO}$ , $\text{H}_2$ と $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{O}(g)$ 混合ガス（水性ガス）、および固態Cによる還元反応                                 | 599 |
| 第10.4節 固態Feの $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ 混合ガス、 $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ 混合ガス、 $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{O}(g)$ 混合ガス（水性ガス）による吸炭反応 | 620 |
| 第10.5節 その他の問題                                                                                                                                                            | 625 |
| 第11章 製鋼反応の化学熱力学的解説                                                                                                                                                       | 654 |
| 第11.1節 約 $1,600^\circ\text{C}$ におけるFe-j 2成分系溶体のうちのjの活量、あるいは活量係数                                                                                                          | 654 |

## 目 次

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 第11.2節 各種製鋼反応 ..... | 674 |
|---------------------|-----|

|           |       |
|-----------|-------|
| 付 表 ..... | 1 ~50 |
|-----------|-------|

# 第1章 総 説

## 第1.1節 本書に用いた主な記号，換算表， および化学反応の一般式

### 記 号

|                    |                                                                    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $a$                | 活量                                                                 |
| $^{\circ}\text{C}$ | 摂氏温度                                                               |
| $\text{C}(s)$      | 固態炭素，多くの場合固態 $\beta$ 黒鉛                                            |
| $C_p$              | 定圧分子熱（定圧分子熱容量）                                                     |
| $C_v$              | 定容分子熱（定容分子熱容量）                                                     |
| $f$                | 活量係数，ただし溶体成分物質の濃度に重量%を用いた場合                                        |
| $f$                | 揮散力                                                                |
| $\gamma$           | 活量係数，ただし溶体成分物質の濃度に $\text{mol}$ 分数を用いた場合                           |
| $F$                | 自由エネルギー                                                            |
| $\bar{F}_i$        | 溶体成分物質 $i$ の分子配分自由エネルギー                                            |
| $F_i^M$            | 溶体成分物質 $i$ の相対分子配分自由エネルギー， $i$ の純粋単一相を標準にとった場合は $i$ の混合分子配分自由エネルギー |
| $F^M$              | 相対積分分子自由エネルギー                                                      |
| $F^{Mid}$          | 理想溶体の相対積分自由エネルギー                                                   |
| $F^E$              | 過剰分子自由エネルギー                                                        |
| $H$                | エンタルピー，熱含量                                                         |
| $i$                | 溶体内任意成分                                                            |
| $j$                | Fe を溶媒とする3成分系溶体における第3成分                                            |
| $K$                | 平衡定数                                                               |
| $(K)$              | 従来の平衡定数                                                            |

第1章 総 説

$^{\circ}K$  絶対温度

$M(g)$  気態 $M$ , ただし本書では特に必要ない場合は $(g)$ なる記号は省略する

$M(l)$  液態 $M$

$M(s)$  固態 $M$

$\underline{M}$  金属溶体のうちの $M$

$[\%i]$  溶体のうちの成分物質 $i$ の重量%

$N_i$  溶体のうちの成分物質 $i$ の  $mol$  分数

$n_i$  溶体のうちの成分物質 $i$ の  $mol$  数

$P$  気体, あるいは気溶体の圧力 ( $atm$ )

$p_i$  気溶体成分物質 $i$ の分圧 ( $atm$ )

$Q$  熱価

$Q$  混合熱

$Q$  実熱量, 反応熱

$R$  気体定数

$R$  常温 ( $18^{\circ}C$ , あるいは $25^{\circ}C$ )

$S$  エントロピー

$T$  絶対温度

$U$  内部エネルギー

$W$  仕事

## 換 算 表

表 A-1 (a)

|                      |                                          | $x$        | $\log x$  |
|----------------------|------------------------------------------|------------|-----------|
| 絶対零度                 | $= -x^{\circ}\text{C}$                   | 273.1      | 2.436322  |
| $R$                  | $= x \text{ cal/deg} (^{\circ}\text{K})$ | 1.9872     | 0.298242  |
| $\ln ( )$            | $= x \log ( )$                           | 2.3026     | 0.362216  |
| $18^{\circ}\text{C}$ | $= x^{\circ}\text{K}$                    | 291.1      | 2.464042  |
| $(291.1)^2$          | $= x$                                    | 84,739     | 4.928083  |
| $25^{\circ}\text{C}$ | $= x^{\circ}\text{K}$                    | 298.1      | 2.474362  |
| $(298.1)^2$          | $= x$                                    | 88,863     | 4.948724  |
| $(298.1)^3$          | $= x$                                    | 26,400,000 | 7.423086  |
| $\ln 298.1$          | $= x$                                    | 5.6975     | 0.755683  |
| $298.1 \ln ( )$      | $= x \log ( )$                           | 686.10     | 2.836578  |
| $298.1 \ln 298.1$    | $= x$                                    | 1,698.4    | 3.230041  |
| $R \ln ( )$          | $= x \log ( )$                           | 4.575      | 0.660391  |
| $298.1 R \ln ( )$    | $= x \log ( )$                           | 1,363.8    | 3.134751  |
| $1 \text{ ppm}^1$    | $= x \%$                                 | 0.0001     |           |
| $4.575 \times 1$     | $= x$                                    | 4.575      | 0.660391  |
| $4.575 \times 2$     | $= x$                                    | 9.150      | 0.961421  |
| $4.575 \times 3$     | $= x$                                    | 13.725     | 1.137513  |
| $4.575 \times 4$     | $= x$                                    | 18.300     | 1.262451  |
| $4.575 \times 5$     | $= x$                                    | 22.875     | 1.359361  |
| $4.575 \times 6$     | $= x$                                    | 27.450     | 1.438542  |
| $4.575 \times 7$     | $= x$                                    | 32.025     | 1.505489  |
| $4.575 \times 8$     | $= x$                                    | 36.600     | 1.563481  |
| $4.575 \times 9$     | $= x$                                    | 41.175     | 1.6146335 |

1) cal/deg ( $^{\circ}\text{K}$ )

2) parts per million

なお Fe-C 系溶体について [%C],  $N_{\text{Fe}}$ ,  $N_{\text{C}}$  の相互関係を計算した結果は表 A-1 (b) に示すとおりである。

表 A-1 (b) Fe-C 系溶体における [%C],  $N_{\text{Fe}}$ ,  $N_{\text{C}}$  の相互関係

| [%C] | $N_{\text{Fe}}$ | $N_{\text{C}}$ |
|------|-----------------|----------------|
| 0.0  | 1.000           | 0.000          |
| 0.2  | 0.991           | 0.009          |
| 0.4  | 0.982           | 0.018          |
| 0.6  | 0.973           | 0.027          |
| 0.8  | 0.964           | 0.036          |
| 1.0  | 0.955           | 0.045          |

第1章 総 説

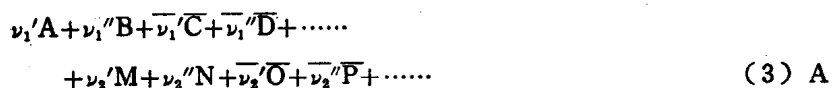
|     |       |       |
|-----|-------|-------|
| 1.2 | 0.947 | 0.053 |
| 1.4 | 0.938 | 0.062 |
| 1.6 | 0.930 | 0.070 |
| 1.8 | 0.921 | 0.079 |
| 2.0 | 0.913 | 0.087 |
| 2.2 | 0.867 | 0.133 |
| 2.4 | 0.859 | 0.141 |
| 2.6 | 0.852 | 0.148 |
| 2.8 | 0.845 | 0.155 |
| 3.0 | 0.838 | 0.162 |
| 3.2 | 0.867 | 0.133 |
| 3.4 | 0.859 | 0.141 |
| 3.6 | 0.852 | 0.148 |
| 3.8 | 0.845 | 0.155 |
| 4.0 | 0.838 | 0.162 |
| 4.2 | 0.831 | 0.169 |
| 4.4 | 0.824 | 0.176 |
| 4.6 | 0.817 | 0.183 |
| 4.8 | 0.810 | 0.190 |
| 5.0 | 0.803 | 0.197 |
| 5.2 | 0.797 | 0.203 |
| 5.4 | 0.790 | 0.210 |
| 5.6 | 0.784 | 0.216 |

化学反応の一般式

金属浴中の成分物質が反応に与らない場合、本書に用いた化学反応の一般式はつぎのとおりである。



ただし、反応に与るすべての物質 A, B, C..., M, N, O...の種類(固体, 液体, 気体の区別の意)と状態を明示しない。



ただし (2)A, (3)A 2式において

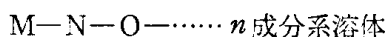
|                                                                                             |                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| $A, B, \dots M, N, \dots$                                                                   | は気体                |
| $\overline{C}, \overline{D}, \dots \overline{O}, \overline{P}, \dots$                       | は凝縮体               |
| $\nu_1 \nu_1', \dots \nu_2', \nu_2'', \dots$                                                | は気体の <i>mol</i> 数  |
| $\overline{\nu}_1', \overline{\nu}_1'', \dots \overline{\nu}_2', \overline{\nu}_2'', \dots$ | は凝縮体の <i>mol</i> 数 |

次式に示すように反応に与る物質の種類（固体、液体、気体の区別の意）と状態を明示することもある。

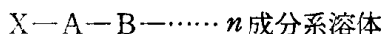
$$\begin{aligned} & \nu_1' A (1 \text{ atm}) + \nu_1'' B (1 \text{ atm}) + \overline{\nu}_1' \overline{C} (s, 1 \text{ atm}) \\ & + \overline{\nu}_1'' \overline{D} (l, 1 \text{ atm}) + \dots = \\ & \nu_2' M (1 \text{ atm}) + \nu_2'' N (1 \text{ atm}) + \overline{\nu}_2' \overline{O} (s, 1 \text{ atm}) \\ & + \overline{\nu}_2'' \overline{P} (l, 1 \text{ atm}) + \dots \end{aligned}$$

### 多成分系溶体の表示法

溶体が一般に多数の成分から造られる場合



溶体が成分 X を溶媒とし、多数のその他の成分を溶質として造られる場合



## 第 1.2 節 化学系

化学では“系”という言葉をよく使う。それでまず普通の化学熱力学でいう系の意味を説明しておきたい。

物質あるいは物体の変化を論ずる場合に、その変化に無関係の物質、あるいは物体はこれを見做し、ただその変化に関与する物質、あるいは物体のみについて考慮すれば足りる。このように変化に関与する物質、あるいは物体のみを一括した物質群、あるいは物体群を系と称し、また 1 物質のみ、あるいは 1 物体のみの変化を取扱うときはそれを系といってよい。系が化学変化に関係あるときこれを化学系<sup>1)</sup>という。

1) Chemical system.

たとえば1つの反応室内に  $\text{FeO}$  と  $\text{CO}$  を入れて密閉し、これを高温に加熱すると同時に種々の反応が起こる。その主なるものはつぎのごとくである。



これらの反応のうちある特定の反応、たとえば (a) について論ずる場合には  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  なる4つの物質をとりあげ、この反応に関係ない他の物質  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  などを全く考慮に入れる必要がない。すなわちわれわれが取扱わんとする特定反応に関与する物質群のみを想定してこの化学系を論ずればよい。(a) なる反応と同時に (b) なる反応を論ずる場合には化学系を構成するのに  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  なる4つの物質では不十分で、これにさらに  $\text{Fe}_3\text{C}$  を加えなければならない。また (a), (b), (c), (d), (e) なる反応を同時に論ずる場合には  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  から成る化学系を想定する必要がある。

ある場合には反応する物質のみ、あるいは生成する物質のみを以て化学系を構成する。前の化学系を反応系、後の化学系を生成系という。たとえば (a) 式の反応において  $\text{FeO}$  および  $\text{CO}$  なる物質のみの変化に注目する場合にはこれらを反応系、 $\text{Fe}$  および  $\text{CO}_2$  なる2物質のみの変化に注目する場合にはこれらを生成系といってもよい。

また固体および液体を凝縮体と称し、化学系が固体および液体のみより成るとき、その系を凝縮系<sup>1)</sup> といい、平衡状態にある化学系を特に平衡化学系と名付ける。なお均一系と不均一系の意味については後で述べる。

化学反応に与る物質より成る系においてその物質の総重量は質量不変の法則により常に反応に無関係に一定不変であることはいうまでもない<sup>2)</sup>。これがい

1) condensed system.

2) 系の熱力学的意味については後述。

まいている化学という普通の意味の系の特徴である。

### 第 1.3 節 化学系の性質

たとえばここにある一定の温度と圧力と容積を有する理想気体を入れた気球が  $n$  個あるとする。この  $n$  個の気球を一緒にするとその質量、容積、内部エネルギーなどは個々の気球のこれらの性質の  $n$  倍になるが、温度、圧力、比容積、比重などの性質はまったく変わらない。かようにある系をその状態において  $n$  倍するとき  $n$  倍になる性質を“容さの性質”<sup>1)</sup>といい、まったく変らない性質を“強さの性質”<sup>2)</sup>という。

1 つの系の状態が指示されるとその化学熱力学的性質が決定するものである。したがって 1 つの系の状態が I から II に変化したとき、系の化学熱力学的性質の変化量は一定であって系の変化がいかなる方法で行なわれても、I から II へいかなる径路を通して変化しても決して異ならない。これについては後で詳細説明する。

### 第 1.4 節 化学系の成分

1 つの化学系の成分<sup>3)</sup>とは一般的にはそれらを相加えてその系を構成する物質をいうのであって、その種類も数もいろいろに考えることができ一定していない。しかしながら後述の相則等を含む化学熱力学でいう成分の定義はこれと少し異なり、系の成分数は系によって一定である。詳細は後で必要に応じて述べることにする。

### 第 1.5 節 溶体とその組成

2 種、あるいはそれ以上の物質を一緒にした場合、それら物質の分子、あるいは原子が均一に入交り、そのいずれの部分をとっても同一の組成<sup>4)</sup>を有する

---

1) extensive property.

2) intensive property.

3) component.

4) composition.

ようなものを溶体といい、溶体が気態であれば気溶体、液態であれば液溶体、固態であれば固溶体と称する。溶体の成分物質は元素であることもあれば化合物であることもある。

溶体の定義は上記のとおりであるが、本書では単に「溶体」といえば液溶体と固溶体のことを表わすことを約束する。

気溶体を含む溶体の組成は成分の濃度によって表わされる。

### 第1.6節 気溶体を含む溶体の成分の濃度

気溶体を含む溶体の成分の濃度<sup>1)</sup>は普通重量%, *mol* %, 原子%, *mol* 分数<sup>2)</sup>、原子分数, 重量 *ppm* 等で表わされる。ただしこの *ppm* は 0.0001重量%に相当する。また必要に応じてつぎに述べる *mol* 濃度<sup>3)</sup>によって表わしてもよい。

*mol* 濃度とは気溶体を含む溶体 1 *L* 中の成分の *mol* 数のことである。

いま溶質 *M* を *g-gr* 溶解した溶体を *G-gr* とし、その重量%を [%*M*] とすると次式が成立する。

$$[\%M] = \frac{g}{G} \times 100 \quad (a)$$

溶質の分子量を *m*, 溶体 *G-gr* のうちに含まれている溶質の *mol* 数を *M* とすると

$$M = \frac{g}{m}$$

したがって

$$g = mM \quad (b)$$

溶質の *mol* 濃度を [%*M*] とすると *G-gr* の溶体の占める容積 *VL* は

$$V = \frac{G}{S_L \times 1000} \quad (c)$$

ただし

*S<sub>L</sub>* は溶体の比重.

1) concentration.

2) mole fraction.

3) mole concentration.