セメンタイト生成の遊離エネルギー變化より見たる黑鉛化に就て

（日本鐵鋼協會第 14 回講演大會講演）

岩 瀨 慶 三*
佐 野 幸 吉*

GRAPHITIZATION OF IRON-CARBON ALLOY SEEN FROM THE FREE ENERGY.

by Keizô Iwasè and Kôkiti Sano.

SYNOPSIS:—Free energy change of the reaction $3Fe+C=Fe_3C$ may be calculated from the heat of formation of cementite at 25°, specific heats of cementite, graphite and iron (α, β, and γ) at 0～1,100° together with the heats of transformation of A_0, A_2 and A_3 in iron carbon alloy or from the equilibrium constants of the reactions $3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$ and $2CO=C+CO_2$ at higher temperatures. As these thermo-chemical and dynamical values were measured by many investigators and are in good agreement with each other, in the present papers the free energy change above mentioned has been calculated by using these data. The calculation has been made in two ways according to the following thermodynamical relations, namely, (1) $\Delta F^0=-RT\ln K_p$ and (2) $\Delta C_p=(\partial\Delta H/\Delta T)_p$ and $-\Delta H/T^2=[\partial(\Delta F/T)/\partial T]_p$. In carrying out the calculation (2) proper correction has been made as the γ-iron dissolves carbon and forms austenite. This has been done by applying the Nernst's formula of dilution i. e. $\Delta F^\circ(\text{dilution})=-RT\ln N_1/N_2$. The results of these two ways of the calculation showed a very good agreement with each other, that is, ΔF^0 of the above reaction becomes zero at (1) 960°C and (2) 964°C respectively, and is positive below these temperatures. This means that the cementite is unstable and should decompose into austenite and graphite below these temperatures while above these its decomposition can not take place as it is stabler than the equivalent mixture of austenite and graphite. Hence it may be said that the cementite is meta-stable at lower temperatures but at higher temperatures graphite is meta-stable. By precisely reviewing the experimental data here cited, further calculation of ΔF° of the above reaction has been made by assuming some probable errors or corrections.

目　　次

I. 緒　　論

鐵炭素合金に現はれる黑鉛の生成機構に關しては周知の如く

(1) 黑鉛を安定、セメンタイトを不安定と假定し、後者は准安定平衡狀態に於てのみ存在し、安定系に於ては存在し得ず、鐵と黑鉛とに分解すべきものであるとなす、所謂二重狀態圖論と

(2) 黑鉛の初晶出及初析出を否定し、その生成は酸素の作用によるセメンタイトの二次的分解に基づくとする、所謂單平衡圖論

との二學說が夫々多くの支持者を有し久しきに渉つて互に相讓らず、果して何れを正しいと見るべきか、或は又これらの兩學說にとつて代るべき他の學說の餘地なきものなりや等に對しては今尙未解決の現狀である。この現狀を打破し一步前進するには如何にすべきかと考ふるに、已往に於けるこれらの諸研究が何れも自說に有利なりと見ゆる事項の、直接的證明の實驗範圍を出でないことに鑑み、この際斯樣な實驗を繰返すことを避け、全然別の立場からこの機構を解く手段を講ずることが必要ではないかと考へられるのである 別の立場とは例へば化學、熱力學的の間接的研究の如きものを指す。この問題が幾多の研究あるにも拘らず今尙未解決なのは、黑鉛の生成機構そのものが復雜であることもその一原因ではあろうが、今一つの原因は之を解く爲に行はれたる各種の實驗そのもの丶中に、種々の復雜な因子が含まれてゐるために、如何に實驗そのもの丶精密を期しても結局、その結果から唯一的な結論を導くことが困難であつて、これらの因子の何れに重きを置いて實驗結果

* 東北帝國大學金屬材料研究所

を判斷するかによつて、兩論が分れて來るのであると考へられる。從つて斯樣な直接的の研究に就ても、出來るだけ因子の少ない實驗を撰ぶことが必要であると同時に、玆に述べんとする如き間接的の研究の必要が痛感せられる次第である。

セメンタイトと鐵 黒鉛の混合物と何れがより安定なりやを知るには

$$3Fe+C=Fe_3C \qquad \text{〔A〕}$$

なる反應が起りうるや否やを吟味すればよい。化學熱力學に於いて一つの反應の起りうるや否やを判斷するためにはその反應の遊離エネルギー變化 ΔF° を算出するのが Lewis 以後の定石である。もし $\Delta F^\circ>0$ ならばその反應は起り得ず、逆の方向の反應のみが起りうると決定せられ、此結論は熱力學の法則から唯一的に導かれ少しも疑問のないものである。從つてこの ΔF° の算出に用ひられる諸實驗數値の精密度のみがこの結論に對して問題となつて來るにすぎない。しかもこれらの實驗は數値そのものを求めるのであるから、機構そのものを直接に突き止めんとする如き種類の實驗に比して，復雜なる因子の少ない方法を撰びうるからその精密度も高く、必要に應じては更にその精密度を高めることも左程困難ではないと云ふ强味がある。

從つて〔A〕式の反應に就てこの種の間接的研究によつて、その ΔF°_A (A は〔A〕式を指す) の値を求むれば、安定度の問題は容易に片附くのである。この $\Delta F^\circ_A>0$ ならば鐵と黒鉛とよりセメンタイトを生ずる反應は起り得ない、セメンタイトが鐵と黒鉛とに分解する反應のみが起りうる。從つて各溫度に於けるこの ΔF°_A が恒に正數ならば、現在の二重狀態圖論が正しいことゝなる。この反對に各溫度に於いて $\Delta F^\circ_A<0$ ならば、セメンタイトの分解は鐵炭素二元系では起り得ないことゝなり、單平衡圖論が正しことゝなる。若し又この ΔF°_A がある溫度を界としてその正負の符號を變ずるならば、その溫度を界として夫々兩說が正しいことゝなり、玆に新しい見解が出て來ることとなる。

セメンタイト生成の遊離エネルギー變化 ΔF_A° を計算するには種々の方法がある。例へば

$$Fe_3C+2H_2=3Fe+CH_4 \qquad \text{〔B}_1\text{〕}$$

$$C+2H_2=CH_4 \qquad \text{〔B}_2\text{〕}$$

又は

$$Fe_3C+CO_2=3Fe+2CO \qquad \text{〔C}_1\text{〕}$$

$$C+CO_2=2CO \qquad \text{〔C}_2\text{〕}$$

の如き化學平衡の恒數 K_p を各溫度に就て測定し

$$\Delta F^\circ=-RT\ln K_p \qquad \text{〔D〕}$$

なる關係式を用ひ　$\Delta F_A=\sum\Delta F_B$ or $\sum\Delta F_C$ によつても各溫度の $\Delta F'_A$ を求めることが出來る。

或は又鐵、黒鉛及セメンタイトの各溫度に於ける比熱 C_p と或る溫度に於けるセメンタイトの生成熱 ΔH からも次の關係式によつて ΔF° が求められる。[1]

$$(\partial\Delta H/\partial T)_p=\Delta C_p \qquad \text{〔E〕}$$

$$(\partial\Delta F/T/\partial T)_p=-\Delta H/T^2 \qquad \text{〔F〕}$$

幸にして〔B₁〕〔B₂〕〔C₁〕〔C₂〕式の平衡恒數もセメンタイトの生成熱も又 α, β, γ 鐵、セメンタイト及黒鉛の比熱並 A_0, A_2, A_3 の變態熱もすべて之を文献に求めることが出來るので、本論文では此等の文献を適用して、各溫度に於ける ΔF°_A を求め、その結果から黒鉛化に關する諸現象を解いてみたいと考へる。

此種の研究としては渡瀨博士の 25°C に於けるものがあるのみで、これによれば $\Delta F^\circ_{A-2890}>0$ 即 25°C(298°K) ではセメンタイトは不安定で鐵と黒鉛とに分解すべきものと結論されるのであるが、この關係が高溫度まで成立つか否かは之のみでは何とも推論出來ない。

II. 計算要綱及び其結果

本研究に必要な平衡恒數又は諸熱量に就て諸文献を吟味するに、附錄に詳記する如く必要なるすべては可なりの精密度を以つて測定せられ居り、諸文献互によく一致し、この種の測定數値としては充分なるものゝ如くに多くの學者によつて考へられてゐるので、本論文では一先づこれらの數値を引用して計算を試みることゝした。以下その要綱と結果とを述べやう。

(I) 生成熱より遊離エネルギー變化の算出　前述の如く、ある溫度に於けるセメンタイトの生成熱 ΔH_A と各溫度に於ける α, β, γ 鐵、黒鉛及セメンタイトの比熱 A_0, A_2, A_3 變態熱とが判つてゐれば〔E〕〔F〕によつて各溫度に於ける ΔF°_A が求められるのである。

生成熱 ΔH_A に就ては渡瀨博士及び Roth[2] の熱量計的の測定値があつて、兩者とも可なりよく一致してゐて、一般に最も精密なものとされてゐるのがある。これは 25°C

1) 比熱の外に A_0, A_2, A_3 變態熱もこの計算に入つて來る

2) 渡瀨、日本化學會誌 54 (1933), 111.

(=298°K) に於ける ΔH_A であつて

	渡瀬博士	Roth	平均値
$\Delta H_{A-298°}$	2·5 Kcal	3·9 Kcal	3·2 Kcal

である。從つてこの平均値 $\Delta H_{A-298°}$=3·2 Kcal を採用して $\Delta F°_A$ の計算を爲すことが出來るのである。然るに渡瀬博士は最近[3]に於て〔B_1〕式の平衡恒數を 450〜603°C の範圍に就て精密に決定せられ、この値と Oberhoffer の α 鐵の比熱、海野博士のセメンタイト比熱〔B_2〕式の K_p, H_2 及 CH_4 の比熱等よりして 25°C に於ける ΔH_A を計算せられ、曩に熱量計によつて得られた値と極めて近い 3,822 *cal* なる値を得られた、この値は Roth の値に近い。熱量計的の測定と平衡恒數及比熱測定とを比較して何れかより正確なる値を與へるかは速斷し難いが渡瀬博士の平衡恒數の決定は周到なる注意の下に行はれたる最近の研究であるから、この方を採用する方がより精密なる如くに考へられる。然るに同博士は平衡恒數から 25°C の ΔH_A を算出するに當つて鐵の比熱-溫度式として Oberhoffer の實驗式を用いられたのであるが、著者が Oberhoffer の實測値に基づいて作成せる實驗式は Oberhoffer の與へてゐる實驗式よりも、氏自身の測定値によく一致することを見出した (附錄 I § III 及第1表參照)。從つてこの實驗式によつて計算を仕直してみた、その結果は $\Delta H_{A-298°}$= 3,476 *cal* (附錄 II § X ii a) と成つた。この値は前述の渡瀬 Roth 兩氏の熱量計測定値の平均値 3·2 *Kcal* に近い。

α 鐵の比熱に就ては海野博士の測定があつて可なり精密なものとしてよく引用されてゐるものである Oberhoffer の比熱の代りにこの値を用い、渡瀬博士の平衡恒數を組合せて同樣の計算をしてみた結果は $\Delta H_{A-298°}$=2,839 *cal* (附錄 II § X i ii b) となり渡瀬博士の熱量計値に近い値となつた。

以上の結果を表示すれば次の如く海野博士の比熱を用いた値は渡瀬博士の熱量計値に近く Roth の熱量計値は Oberhoffer の比熱を用いた値に近い。

$3Fe+C=Fe_3C$(25°C)の $\Delta H, \Delta F°$ 及 ΔS

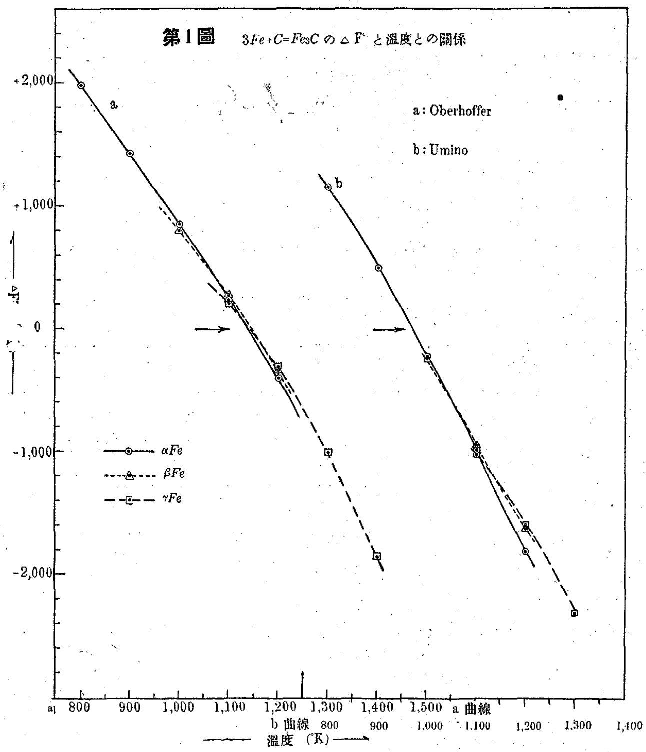
	渡瀬博士の平衡恒數及海野博士の比熱より	渡瀬博士の熱量計値	渡瀬博士の平衡恒數及 Oberhoffer の比熱より	Roth の熱量計値
$\Delta H_{A-298°}$	2,839 *cal*	2·5 *Kcal*	3,476 *cal*	3·9 *Kcal*
$\Delta F°_{A-298°}$	3,409 *cal*	—	3,668 *cal*	—
$\Delta S_{A-298°}$	−1·91 E.U.	—	−0·667 E.U.	—

[3] 前　揭

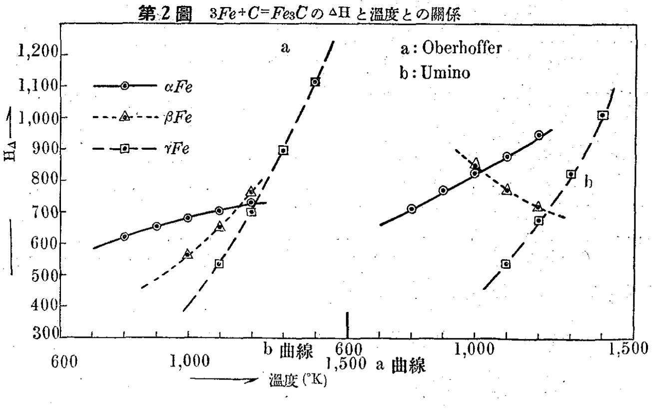
故にこの $\Delta H_{A-298°}$ と比熱値等より〔E〕〔F〕式によつて各溫度に於ける $\Delta F°_A$ を求めるに當つても鐵の比熱値としては Oberhoffer のもの及海野博士のものを夫々別々に結付けて二樣の計算をすることゝした。

Oberhoffer の比熱値は純鐵 (電解鐵) に就てのみであるから計算に要するセメンタイトの比熱は海野博士の夫を黑鉛の比熱は Magnus の値とよく一致せる海野博士の値を (第7圖參照) A_0, A_2, A_3 變態熱も同じく夫々 Oberhoffer 及海野博士の値を引用した。

計算結果は次表に示す如く $\Delta F°_A$ と溫度との關係式が A_0, A_2, A_3 變態を考慮する結果4通り得られることゝな



第2圖 $3Fe+C=Fe_3C$ の ΔH と溫度との關係



つた，T に適當な値を入れて $\Delta F°_A$ 又は ΔH_A と T との關係を圖示すれば第 1, 2 圖 (第6表參照) の如くになる。

$3Fe(\alpha, \beta,$ 又は $\gamma)+C=Fe_3C$　〔A〕又は〔α, β, γ〕

Oberhoffer

ΔH_α (215°C 以下)	$-2,102+25{\cdot}742\,T-0{\cdot}023623\,T^2$
ΔF°_α (215°C 以下)	$-2,102-25{\cdot}742\,T\ln T+0{\cdot}023623\,T^2+158{\cdot}974\,T$
ΔH_α (215°C 以上)	$1,895+7{\cdot}082\,T-0{\cdot}002148\,T^2$
ΔF°_α (215°C 以上)	$1,895-7{\cdot}082\,T\ln T+0{\cdot}002148\,T^2+45{\cdot}74\,T$
ΔH_β	$9,956-16{\cdot}51\,T+0{\cdot}0121485\,T^2$
ΔF°_β	$9,956+16{\cdot}51\,T\ln T-0{\cdot}0121485\,T^2$
ΔH_γ	$2,510-10{\cdot}828\,T+0{\cdot}0121485\,T^2$
ΔF°_γ	$2,510+10{\cdot}828\,T\ln T-0{\cdot}0121485\,T^2-64{\cdot}591\,T$

海野博士

ΔH_α (215°C 以下)	$-2,620+24{\cdot}988\,T-0{\cdot}0217105\,T^2$
ΔF°_α (215°C 以下)	$-2,620-24{\cdot}988\,T\ln T+0{\cdot}0217105\,T^2+154{\cdot}995\,T$
ΔH_α (215°C 以上)	$1,373+6{\cdot}128\,T-0{\cdot}0002355\,T^2$
ΔF°_α (215°C 以上)	$1,373-6{\cdot}128\,T\ln T+0{\cdot}0002355\,T^2+40{\cdot}523\,T$
ΔH_β	$28,514-33{\cdot}16\,T+0{\cdot}0121485\,T^2$
ΔF°_β	$28,514+33{\cdot}16\,T\ln T-0{\cdot}0121485\,T^2-245{\cdot}683\,T$
ΔH_γ	$5,780-14{\cdot}59\,T+0{\cdot}0121485\,T^2$
ΔF°_γ	$5,780+14{\cdot}59\,T\ln T-0{\cdot}0121485\,T^2-95{\cdot}053\,T$

圖に明かなる如く第1圖 a の Oberhoffer の數値によれば約 875°C, 第1圖 b の海野博士の數値によれば約 700°C に於て夫々 $\Delta F^\circ_A=0$ となり、これ以上の溫度では $\Delta F^\circ_A<0$ 卽鐵と炭素よりセメンタイトを生ずる反應は可能なるも、セメンタイトより鐵と黑鉛とを生ずる反應は不可能となり結局斯かる高溫度ではセメンタイトの方がより安定と云ふことになる。

この結論は純鐵と黑鉛とよりセメンタイトを生ずる場合であるが、實際には α 及 β 鐵に於ては炭素の溶解度は極めて小であるが γ 鐵ではオーステナイトを生じて最大1·7%の炭素を溶解するから γ 鐵と黑鉛とを接觸せしめれば、鐵は固溶體となる、從つてこの固溶體と黑鉛とから Fe_3C を生ずることゝなる。この場合の Fe_3C 生成の ΔF° を求めるには前に求めた ΔF°_γ に純 γ 鐵が飽和オーステナイトに迄炭素によつて稀釋される際の ΔF° を組合せればよい、この場合の飽和オーステナイトの組成は當然黑鉛に飽和せるものゝ筈であるこれは未知であるからこれを假りに Fe_3C に飽和せるオーステナイトの組成に近いものと假定し Acm 線を適用することゝした。

Nernst によれば純 γ 鐵が N_2 (Acm 線上の鐵のモル%) に迄稀釋される際の ΔF は

$$\Delta F=-RT\ln 100/N_2 \qquad [H]$$

である、活動率が濃度に比例するものと假定し T と N_2 の關係を佐藤博士の測定値をとつてこの ΔF を計算すれば (§ XII)

t°C	827	927	1,027	1,127
ΔF_H	−100	−177	−209	−284

となるからこれを前の ΔF°_γ に組合せると

$3\gamma Fe$ (オーステナイト中の γFe)$+C=Fe_3C$ [A′]

の $\Delta F_{A'}$ は 827°C で 519, 927° で 217, 1,027° で −377, 1,127° で −998 *cal* となり $\Delta F_{A'}=0$ の溫度は 964°C となり純 γ 鐵の場合より凡 100° の上昇となつた

(II) 平衡恒數より Fe_3C 生成の ΔF° の算出 次に (I) とは全然別に高溫度に於ける

$$Fe_3C+CO_2=3Fe+2CO \qquad [C_1]$$

$$C+CO_2=2CO \qquad [C_2]$$

の兩平衡恒數より $3Fe+C=Fe_3C$ の $\Delta F'$ を求めることゝした。[C_1] 式の平衡恒數は文献が一致せないが $CO-CO_2$ 氣體とオーステナイト間の平衡に就ては第8圖 (§ VIII) に示す如く三ケの研究が互によく一致してゐるのでその內の平均値とも見らるべき高橋博士の値を用い K_p とオーステナイト中の炭素量との關係を圖に書いて第9圖に示す如く各溫度に就て直線的關係があることを知りこの直線を Acm の飽和炭素量の處まで延長してそれに相當する K_p を求めた。この K_p は卽[C_1] 式の K_p に當るわけである。この K_p より $\Delta F^\circ=-RT$

$\ln K_p$ によつて〔C_1〕式の $\Delta F°$ を算出し〔C_2〕の $\Delta F°$ としては Eastman の實驗式があるから之と結付けて

$$3\gamma Fe\text{-}C(\text{Austenite})+C=Fe_3C$$

の $\Delta F°$ を算出し第7表の如き値を得た、これによるとこの $\Delta F_{Aust}=0$ の溫度は 960°C となつたのである。この計算の吟味に就ては後節に述べることゝするが、とにかく前節の計算も何れも 960°C に於て $\Delta F°=0$ となつたことは略これらの實驗値が可なり精確なものであることを示すものと云つて良からうと思はれる。

III. 結果の考察及結論

以上に示す如く　$3Fe+C=Fe_3C$　〔A〕

なる反應の $\Delta F°_A$ を、25°C に於けるセメンタイトの生成熱 $\Delta H_{A-298°}$ 及〔A〕式に關與する物質の比熱の差及 A_0, A_2, A_3 變態熱とを組合せて 0～1,100°C の範圍に算出するも、之とは全然別個に

$$Fe_3C+CO_2=3Fe+2CO \quad [C_1]$$

$$C+CO_2=2CO \quad [C_2]$$

兩式の平衡恒數より 827～1,127°C の範圍に算出するも何れの場合にも 960°C の前後に於て $\Delta F°_A=0$ となり、それ以上の溫度に於てはセメンタイトの方が鐵黑鉛の混合物よりもより安定であると云ふ結果になつた。次にこの計算の跡を仔細に吟味して本研究の結論を導かう。

(I) 熱量數値のみより $\Delta F°_A$ を算出する場合 熱量數値のみより $\Delta F°_A$ を算出するには或る溫度例へば 25°C に於ける生成熱 $\Delta H_{A-298°}$ がその基準となるのであるが、この値としては熱量計的の値は文献として 2·5 K*cal* 及 3·9 K*cal* あり、本計算に於て

$$Fe_3C+2H_2=CH_4+3Fe \quad [B_1]$$

$$C+2H_2=CH_4 \quad [B_2]$$

の平衡恒數と鐵セメンタイト黑鉛の比熱とから得た値は比熱文献値の相違により夫々 2,839 *cal* 及 3,476 *cal* となり熱量計値 2·5 及 3·9 K*cal* 間の相違よりも更に互に接近せる値を示し、且この平均値 3,158 *cal* は熱量計値の平均 3·2 K*cal* と全く等しいことを知つた、從つてこの平均値 3,158 *cal* をとつて爾後の計算をすれば充分に信頼し得ることを知つたのである。而してこの平均値と各個の値との間には凡 300 *cal* の誤差があるから、この各個の値によつて爾後の計算をすればこの $\Delta H_{A-298°}$ の誤差より來る $\Delta F°_A$ の誤差をも知り得る、その後の計算にはこの 2,839 *cal* 及 3,476 *cal* を用いて別々に二樣の計算を行つたのであるが、その結果は $\Delta F°_{A-298°}$ は 3,409 及 3,668 *cal* となり何れも 25°C ではセメンタイトは不安定となり多くの文献とよく一致したのである。

次にこの $\Delta F°_{A-298°}$ 及 $\Delta H_{A-298°}$ を基準にして比熱及變態熱を組合せて各溫度に於ける $\Delta F°_A$ を求めた結果はこの $\Delta F°_A$ が溫度上昇と共に減少し、前者に於ては 700° 後者に於ては 875° に於て $\Delta F°_A=0$ となつた。即 $\Delta F°_A$ はたとへ 25° では正數でセメンタイトは不安定であつても、溫度上昇と共にその不安定度は減少し遂には安定となると云ふ結論に兩方の計算が一致した、海野博士及 Oberhoffer の比熱の測定値に多少の相違あるも、同傾向の結論に達したのである。從つて斯くの如く $\Delta F°_A$ は溫度上昇と共に必ず減少すべきものであるかを、今少し仔細に吟味してみるに、セメンタイト、鐵及黑鉛の比熱を夫々 C_{Fe_3C}, C_{Fe}, C_C を以つて表はせば〔A〕$3Fe+C=Fe_3C$ なる反應に於ける比熱の差 ΔC_p は　$\Delta C_p=C_{Fe_3C}-(3C_{Fe}+C_C)$

となり一般に　$(\partial\Delta S/\partial T)_p=\Delta C_p/T$

であるから ΔS の溫度係數は ΔC_p と符號が一致し ΔC_p が$\gtrless$なるに從つて ΔS も亦溫度に對して增減する。

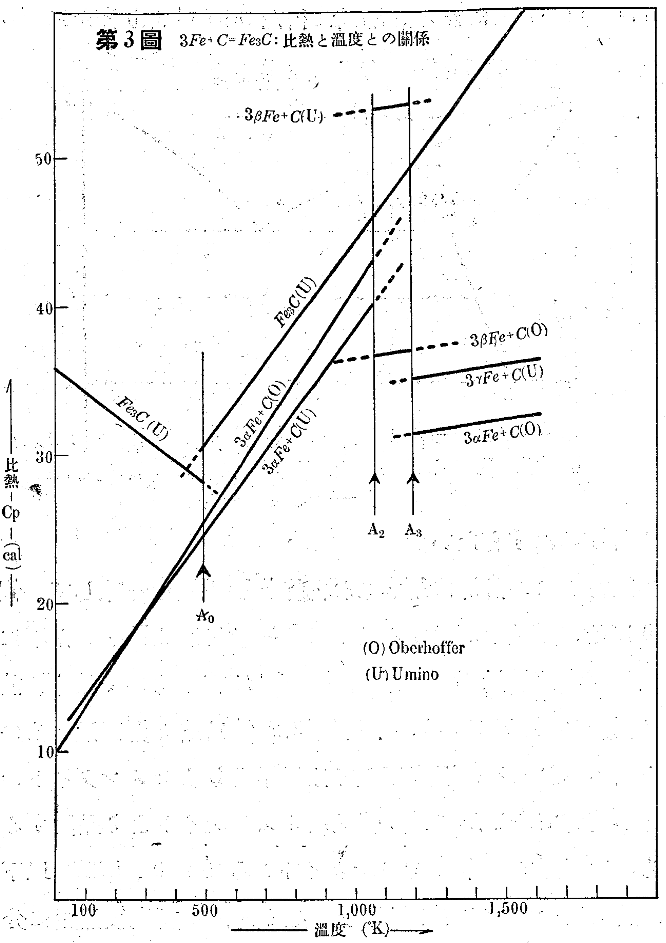
然るに

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S, (\partial\Delta S/\partial T)_p=\Delta C_p/T, (\partial\Delta H/\partial T)_p=\Delta C_p$$

であるから　$(\partial\Delta F/\partial T)_p=-\Delta S$

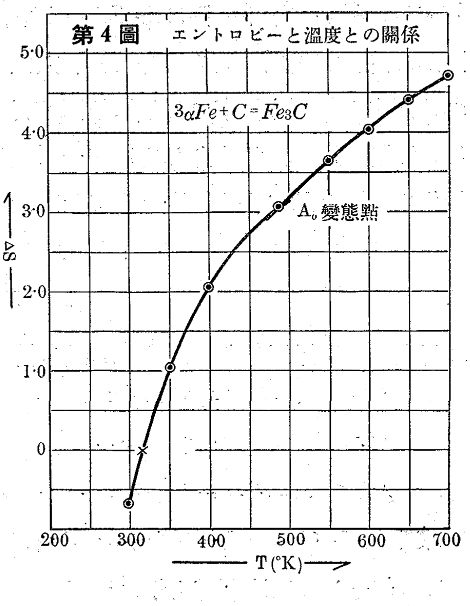
即 ΔF の溫度係數は ΔS の符號と逆となる、從つて ΔS_{A-298} が正ならば $\Delta F°_{A-298}$ は溫度上昇と共に必らず減少する、然るに X-ii に示す如く海野博士の數値も Oberhoffer の數値も ΔS_{A-298} は $-1·91$ 及 $-0·67$ であるから $\Delta F°_{A-298}$ は溫度の上昇と共に先づ增加する、然るに ΔS の溫度係數は ΔC_p と符號を共にしこの ΔC_p は第3圖に示す如く常に正であるからこの ΔS は遂には正數となり斯かる溫度より $\Delta F°$ は減少し初める。ΔS_{A-298} の値が $-0·67$～$-1·91$ の如き小なる値であり ΔC_p が之に比べて第3圖に示す如く可なり大なる値であるから $\Delta F°_A=0$ になる溫度は 298°K を去ること餘り大でないことは知られる、第4圖は ΔS_A と溫度との關係を示し ΔS は 315° K で正數となつてゐる。(附錄 III § II a)

茲でこの $\Delta F°_A=0$ になる溫度の高低は一つに懸つて ΔC_p の値の大小にある。今この ΔC_p の値如何を吟味するに純鐵の比熱は Oberhoffer, Klinkhardt, 海野博士



第3圖　$3Fe+C=Fe_3C$: 比熱と温度との關係

何れもよく一致し（第6圖參照）黒鉛の比熱も又海野博士及Magnus の値がよく一致（第7圖參照）してゐるからこれらに就ては先づ問題はないと考へられるのであるが Fe_3C の比熱値は海野博士の



第4圖　エントロピーと温度との關係

測定値のみしか文献にない、且これとても他の比熱値の精確なる點よりみて含熱量の測定値には問題は先づないと考へうるのであるが、同博士の實驗は炭素鋼に就てゞあつて Fe_3C に就てゞはない。又温度も 0～700°C の範圍に就てゞある。これを基礎として外挿によつて 6·7%C の Fe_3C の比熱を求め且温度も 700°C 以上に外挿してゐるのであるから、實驗値の少しの誤差も假りにありとせば之が外挿に當つて擴大されてゐる恐れがないでもない、從つてこの點が最も不安となるのであるが、〔C_1〕式の平衡恒數より算出せる $\Delta F°=0$ の温度とも略一致してゐることを見れば、若假りに誤差ありとするも結論に大差を生ずるが如きことはないものと考へてよからう。

而して $3Fe+C=Fe_3C$ の $\Delta F°$ を求めることは γ 鐵の狀態では實際の黒鉛化現象に相當せないから、純γ鐵の代りにオーステナイト中の γ 鐵をとつて上に得た値を補正すれば $\Delta F°_\gamma=0$ の温度は純 γ 鐵の夫よりも約 100°C 上昇して 964°C となり、平衡恒數より求めたる温度 960°C と全く一致した、從つてこれらの計算よりみる時はセメンタイトは低温度に於ては不安定であるが温度上昇と共に安定度を增し遂にはオーステナイト及黒鉛の混合物よりも安定となり黒鉛化は起り得ないと結論することが出來る、この温度は凡 962°C である。

〔C_1〕〔C_2〕式の平衡恒數より $\Delta F°_{Aust}$ を算出するに當つて〔C_1〕式の Fe の代りにオーステナイトをもつて來たのであるから、嚴格に云へば

$$3m\gamma Fe\text{-}C(\text{Austenite})+nC=Fe_3C$$

であつて n はオーステナイト中の C の量に相當するだけ 1 よりも小なる値 m はオーステナイト中の C の量に相當するだけ 1 よりも大なる値の筈であるが前の計算では之を m も n も 1 としたのであつた、然し乍らオーステナイト中の C の % は最大 1·7% から最小 0·86% 迄温度によつて變化するのであるからこの近似計算の誤差も餘り問題とはならない。同樣にこのオーステナイト中には O_2 も亦微量に含まれてゐるのであるがこれも亦無視しうると考へられるのである。

次に引用實驗記録の誤差がこの $\Delta F°=0$ の温度にどの程度の影響を有するかを計算してみやう。

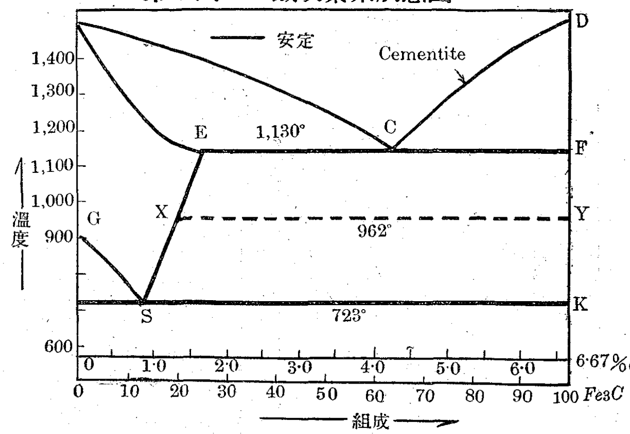
已記の如く ΔH_{A-298} の値として 3,476 及 2,839 *cal* をとり夫々 Oberhoffer 及海野博士の鐵の比熱値によつて、Fe_3C 生成の $\Delta F°$ を求めて $\Delta F°=0$ の温度が前者は 875° 後者は 700° となつた卽約 175° の相違を生じた、從つて互によく一致せりとみらるゝ兩測定値の少しの差によつてもこれだけの相違を生ずるものとすれば 875 + 175°=1,050°C に於て $\Delta F°=0$ の温度が來ることも考へられないことはない。併し乍ら仔細に純鐵の比熱測定値を吟味するに第 6 圖に示す如く Oberhoffer の熱量計値は Klinkhardt の熱イオン的研究による値と極めてよく

一致し、この兩者に比較すれば海野博士の夫は $\beta\sim\gamma$ 鐵卽高溫の處に於て多少之等と相違してゐる。從つて Oberhoffer の 875°に直ちに 175° を加減することは眞に誤差の範圍を定めることにはならない。それ故に鐵の比熱に關しては殆ど誤差はないものと考へ黑鉛の比熱に就ても同樣に假定し實測より外挿せるセメンタイトの比熱値に少しの誤差ありとし、結局 ΔC_p に ±5% の誤差ありと假定し、前の Oberhoffer の比熱値を使用せる場合の計算に對してこの ±5% の誤差が $\Delta F°_{A'}=0$ の溫度に幾何の開きを見せるかを計算（附錄 III §II b）せんに ΔH_{A-298}（§X-ii）に ±500 *cal* に誤差ありと假定し稀釋の $\Delta F°$ をも考慮すれば結局 $\Delta F°_{A'}=0$ の溫度は 861 及 1,051°C となる。

ΔH_{A-298} に ±500 *cal*, ΔC_p に ±5% の誤差を考へることは計算はともかくとして、實際の誤差範圍より著しく大なる誤差を假定したのであり、かくしても $\Delta F°_{A'}=0$ の溫度は最高 1,050°C であるから、實際の溫度は之よりも低いと考へて差支なからう。

次に平衡恒數よりの計算の場合の誤差であるが CO-CO_2 の混合氣體を一定組成に保ち之を一定溫度に於ける純鐵上に通じて滲炭量を檢鏡して高橋博士はこの平衡恒數を定められたのであるが、この値は他の二文獻の平均値に近く從つて誤差は少ないのであるが今 CO-CO_2 の混合氣體中の CO の定量に假りに ±0·2% の誤差ありと假定し滲炭鋼の檢鏡による炭素量決定に ±0·05% の誤差ありと假定すれば $\Delta F°_{Aust}=0$ の溫度は 909 と 976°C（附錄 III §II b）とになる。卽前に得た 960°C より僅かに 16°

第5圖　鐵炭素系狀態圖



上昇するにすぎない。

斯樣にこの計算に用いられた諸實驗數値を吟味して、假りにその誤差を考慮するも。$\Delta F°_{A'}$ 又は $\Delta F°_{Aust}$ が零になる溫度は最低 861° 最高 1,051° に在るものゝ如く、前に得た 964° 及 960° の平均値 962°C は略ゞ眞に近いものと考へられ、この溫度以上では黑鉛よりもセメンタイトの方が安定であるから、融體又はオステナイトより晶出するものは黑鉛でなくてセメンタイトのみであり、962° 以下に於てはセメンタイトは不安定なるが故に析出後黑鉛に分解する。從つて單平衡圖に 962° の水平線を添加せる第5圖が理論及び實際に最も適合せる狀態圖であると結論せられ、假定に基づく從來の二重狀態圖は否定される次第である。緖論に述べた如く久しきに渉つて論爭せられて來た黑鉛化の問題も玆に全く解決を告げたと云ふことが出來る。

附　　錄

I. 引用實驗記錄

本研究に用いた引用實驗記錄及びそれより著者が計算して出した實驗式は次の如くである。引用記錄は何れもこの種の熱力學的計算に屢ゞ用いられ充分に精密なるものと目されてゐるもの許りである。

§I　$C+2H_2=CH_4$〔B_2〕式 25°C に於ける $\Delta H'$ $\Delta F°$ 及 ΔS

CH_4 生成の ΔH, $\Delta F°$, ΔS としては渡瀨博士が §II の研究の際に採用せられたものが最も精確である卽

$\Delta H_{B_2-298}=-18{,}000$ *cal* [1])

$\Delta F°_{B_2-298}=-12{,}132$ 〃

$\Delta_{B_2-298}=-19·69$ E.U.

§II　$Fe_3C+2H_2=3Fe+CH_4$〔B_1〕式の平衡恒數 K_p

この値としては渡瀨博士[2]) の最近の測定が最も精密と考へられる卽

t°C	300	350	400	450	500	550	600
K_p	2·594	445·4	89·27	23·88	7·076	2·389	0·9024
t°C	650	700					
K	0·3750	0·1697					

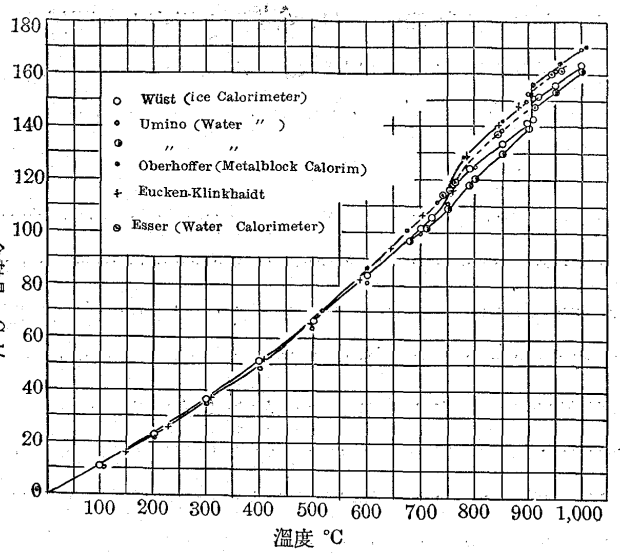
§III　鐵の分子熱

[1]) B_2 は〔B_2〕式の略號 298 は 25°C を絕體溫度にて表はせるもの

[2]) 渡瀨博士　日本化學會誌 54 (1933), 129.

§III-a Oberhoffer の測定値 Oberhoffer[1]は電解鐵に就て混合法によつて比熱を測定し Klinkhardt[2] が熱イオンの衝突による溫度上昇の測定より算出せる結果とよく一致した(第6圖參照)。O氏によれば鐵 $1g$ の含有熱量 W は

第6圖 鐵の含熱量



$$\alpha Fe(0\sim785°C):W=-1{\cdot}89804+0{\cdot}13207\,t$$
$$-0{\cdot}41424\times10^{-4}t^2+0{\cdot}10461\times10^{-6}t^3 \quad (1')$$
$$\beta Fe(785\sim906°C):W=0{\cdot}165\,t \quad (2')$$
$$\gamma Fe(906°C\text{以上}):W=23{\cdot}78+0{\cdot}14622t \quad (3')$$

となつてゐるのであるが著者が同氏の測定値に基いて最小自乘法によつて得た次式の方がこれらの式よりも同氏自身の測定値によく一致するので(第1表參照) 比熱 C_p を計算するには次式によることゝした卽

第1表 鐵の含有熱量

Oberhoffer の測定値と著者の計算値

溫度(°C)	測定値 (*cal*)	計算値 (1 式)	計算値 (1′式)	誤差 (1 式)	誤差 (1′式)
97·61	10·81	11·16	10·70	0·35	0·11
98·00	10·94	11·20	10·75	0·26	0·19
98·56	11·02	11·26	10·82	0·24	0·20
241·	28·58	27·98	28·99	−0·60	−0·41
280·	33·71	33·16	34·13	−0·55	−0·42
302·	37·50	36·20	37·09	−1·30	0·41
378·	47·48	47·33	47·77	−0·15	−0·29
395·	49·50	49·96	50·25	0·46	−0·75
404·	50·59	51·37	51·60	0·78	−1·01
445·	58·00	57·96	57·89	−0·04	0·11
477·	64·00	63·31	63·03	−0·69	0·97
493·	65·12	66·05	65·74	0·93	−0·62
517·	70·57	70·24	69·77	−0·33	0·80
545·	74·62	75·25	74·71	0·63	−0·09
565·	79·00	78·92	78·37	−0·08	−0·63
576·	80·74	80·96	80·42	0·22	−0·32
581·	81·92	81·90	81·37	−0·02	0·55
625·	91·23	90·32	90·01	−0·89	1·22
668·	97·70	98·86	99·02	1·16	−1·32
677·	101·00	100·69	100·99	−0·31	0·01
698·	106·10	105·01	105·68	−0·99	0·42
555·	76·03	76·98	76·53	0·95	0·52
				+ 5·98	+ 5·94
				− 5·95	− 5·41
		(2)式	(2′)式	(2)式	(2′)式
899·	150·10	149·90	148·34	0·20	1·76
880·	145·50	146·43	145·20	−0·73	0·50
850·	142·40	141·49	140·25	0·91	2·15
836·	137·51	138·39	137·94	−0·88	−0·43
804·	134·30	132·54	132·66	1·76	1·64
796·	130·50	131·08	131·34	−0·58	−0·84
784·	128·78	128·89	129·36	−0·11	−0·58
780·	127·60	128·16	128·70	−0·56	−1·10
				+ 2·87	+ 6·05
				− 2·86	− 2·95
		(3)式	(3′)式	(3)式	(3′)式
909·	155·90	156·09	156·69	−0·19	0·79
931·	159·52	159·36	159·91	0·16	0·39
960·	163·90	163·68	164·15	0·22	−0·25
1010·	170·72	171·11	171·46	−0·39	−0·74
1074·	181·00	180·63	180·82	0·37	0·18
1109·	185·65	185·84	185·94	−0·19	−0·29
				+ 0·75	+ 1·36
				− 0·75	− 1·28

[1] P. Oberhoffer und W. Grosse, Stahl u. Eisen, (1927), 576.
[2] Klinkhardt, Ann. Phys. (1927), 167.

$$\alpha Fe: W=1{\cdot}714+0{\cdot}088424\,t$$
$$+0{\cdot}000085341\,t^2 \quad (1)$$
$$\beta Fe: W=-14{\cdot}345+0{\cdot}1827\,t \quad (2)$$
$$\gamma Fe: W=20{\cdot}876+0{\cdot}148746\,t \quad (3)$$
$$\alpha Fe: C_p=2{\cdot}336+0{\cdot}009531\,T \quad (4)$$
$$\beta Fe: C_p=10{\cdot}20 \quad (5)$$
$$\gamma Fe: C_p=8{\cdot}306 \quad (6)$$

§III-b 海野博士の測定値 海野博士[1]の電解鐵に就ての 680°C 以上の含熱量測定値より最小自乘法によつて次の値が得られる(第2表參照)。

第2表 鐵の含有熱量

海野博士測定値と著者の計算値

t°C	測定値W	計算値W(7)式	計算値W(8)式	計算値(9)式
100	11·0	11·3	—	—
200	22·6	22·3	—	—
300	35·2	34·8	—	—
400	48·8	48·8	—	—
500	63·7	64·2	—	—
600	81·0	81·1	—	—
700	99·8	99·5	—	—
850	138·8	—	138·7	—
900	152·9	—	152·8	—
925	157·2	—	—	156·9
950	161·3	—	—	161·1
1,000	169·8	—	—	169·7
1,100	186·9	—	—	186·8
1,200	203·5	—	—	203·9
1,225	208·3	—	—	208·2
1,250	212·2	—	—	212·5

[1] S. Umino, Sci. Rep., **15**, (1926), 331.

$\alpha Fe(0\sim788^\circ C): W=1{\cdot}79+0{\cdot}08789\,t+0{\cdot}00007393\,t^2$ (7)

$C_p=2{\cdot}654+0{\cdot}008256\,T$ (10)

$\beta Fe(788\sim903^\circ C): W=-101+0{\cdot}282\,t$ (8)

$C_p=15{\cdot}75$ (11)

γFe(903°C 以上)$: W=-1{\cdot}50+0{\cdot}1712\,t$ (9)

$C_p=9{\cdot}56$ (12)

§IV　Fe_3C の分子熱

之に就ては文獻が海野博士のものゝみでしかも之は炭素鋼に關するもので前述の渡瀨博士の研究にも之が用いられてゐる、それによれば

$Fe_3C(0\sim215^\circ C): W=-3{\cdot}49+0{\cdot}1754\,t-0{\cdot}00004362\,t^2$ (13′)

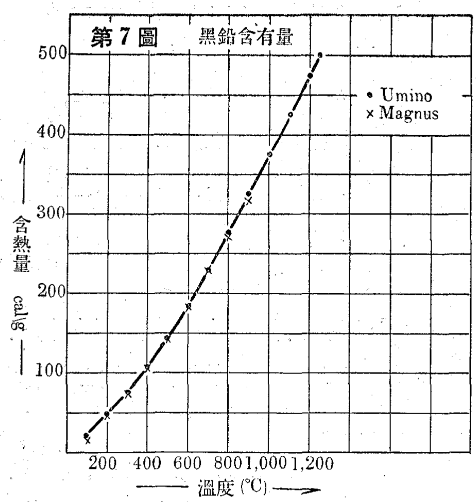
$C_p=35{\cdot}76-0{\cdot}01566\,T$ (13)

$(215\sim700^\circ C): W=8{\cdot}15+0{\cdot}0953\,t+0{\cdot}000076\,t^2$ (14′)

$C_p=17{\cdot}10+0{\cdot}02729\,T$ (14)

§V　黒鉛の分子熱

海野博士は電極用黒鉛の含熱量と溫度との關係より平均比熱を求め第7圖に示す如く Magnus[1] の値とよく一致せる値を得られたから之を最小自乘法によつて實驗式(15)を得比熱式(16)を導いた(第3表參照)。



第7圖　黒鉛含有量

第3表　黒鉛の含有熱量 (*caldegree*)

海野博士測定値と著者の計算値

t°C	測定値 W	計算値 W	誤差	t°C	測定値 W	計算値 W	誤差
100	20·24	15·00	+5·20	1,000	375·50	370·02	+5·48
200	44·96	44·47	+0·49	1,100	424·60	421·94	+2·66
300	74·01	76·43	−2·43	1,200	474·24	476·35	−2·11
400	106·84	110·89	−4·05	1,250	499·00	504·49	+5·49
500	143·25	147·85	−4·60				
600	184·20	187·26	−3·09				+22·07
700	228·97	229·23	−0·26				−22·03
800	276·80	273·67	+3·13				
900	325·71	320·60	+5·11				

黒鉛$(100\sim1{,}250^\circ C): W=-11{\cdot}984+0{\cdot}2573\,t+0{\cdot}0001247\,t^2$ (15)

$C_p=3{\cdot}01+0{\cdot}002993\,T$ (16)

[1] A. Magnus, Ann. d. Phys., **70**, (1923), 325.

§VI　$\alpha Fe=\beta Fe$ 卽 A_2 變態の ΔH, ΔF°

§VI-a　Oberhoffer　§III-a に述べた αFe, βFe の比熱式 (4) (5) よりこの A_2 變態の比熱の差 ΔC_p は

$\Delta C_p=7{\cdot}864-0{\cdot}009531\,T$ (18)

となるからこの變態の ΔH, ΔF° と溫度との關係は

$\Delta H=\Delta H_0+7{\cdot}864\,T-0{\cdot}0047655\,T^2$ (19)

$\Delta F^\circ=\Delta H_0-7{\cdot}864\,T\ln T+0{\cdot}0047655\,T^2+IT$ (20)

となる。これらの式から ΔH_0 の數値を求めるには變態熱を知る必要があるも A_2 變態に伴ふ熱變化は相當の溫度範圍に跨つて起るから之をすべて一度に A_2 點 (785°C) に於て起るものと假定すれば含熱量式 (1) (2)よりしてこの變態熱は 336 *cal* となる。この値を上式に入れて ΔH_0 を求めると $-2{,}687$ *cal* となる。又 785°C (1,058°K) では $\Delta F^\circ=0$ であるから $I=52{\cdot}27$ となる。從つて A_2 變態の ΔH, ΔF° は次の如くになる。

$\Delta H=-2{,}687+7{\cdot}864\,T-0{\cdot}0047655\,T^2$ (21)

$\Delta F^\circ=-2{,}687-7{\cdot}864\,T\ln T+0{\cdot}0047655\,T^2+52{\cdot}27\,T$ (22)

§VI-b　海野博士　同樣の計算を (10) (11) に就て行ふと 785°C で變態熱は 201 *cal* となるから A_2 變態の ΔH, ΔF° は

$\Delta H=-9{,}047+13{\cdot}096\,T-0{\cdot}004128\,T^2$ (23)

$\Delta F^\circ=-9{,}047-13{\cdot}096\,T\ln T+0{\cdot}004128\,T^2+95{\cdot}402\,T$ (24)

§VII　$\beta Fe=\gamma Fe$ 卽 A_3 變態の ΔH, ΔF°

§VII-a　Oberhoffer　A_3 變態熱は含熱量式 (2) (3) より 906°C に於て $\Delta H=378$ *cal* となるから之と比熱式 (5) (6) とより前同樣に計算すれば

$\Delta H=2{,}482-1{\cdot}894\,T$ (25)

$\Delta F^\circ=2{,}482+1{\cdot}894\,T\ln T-15{\cdot}503\,T$ (26)

§VII-b　海野博士　同樣にして (8) (9) 式より A_3 變態熱は 903°C で 299 *cal* 之と (11) (12) を組合せると

$\Delta H=7{,}578-6{\cdot}19\,T$ (27)

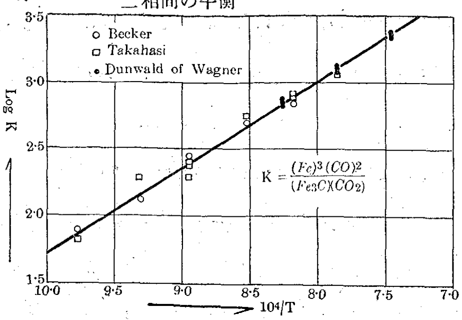
$\Delta F^\circ=7{,}578+6{\cdot}19\,T\ln T-50{\cdot}21\,T$ (28)

§VIII　$CO-CO_2$－オーステナイト平衡恒數

オーステナイトと $CO-CO_2$ 混合瓦斯間の平衡は高橋博

士[1]によつて定められ、その結果は第8圖に示す如くBecker,[2]) Dünwald-Wagner[3]) の夫とよく一致してゐる。高橋博士は$CO-CO_2$混合氣體を鐵片上を通してその滲炭度を検鏡して互に平衡するオーステナイト及氣相の組成を求められたのである。これによればその平衡恒數は第4表の如くである。

第8圖　$CO-CO_2$ 混合氣體とオーステナイト二相間の平衡



第4表　オーステナイト－$CO\cdot CO_2$ 二相平衡恒數

高橋博士の測定値

t°C	CO%	C%	p_{CO}/p_{CO_2}	t°C	CO%	C%	p_{CO}/p_{CO_2}
1,000	93	0·25	12·36	850	73	0·2	1·97
〃	98	0·80	48·02	〃	78	0·22	2·77
950	70	0·06	1·63	〃	86	0·3	5·28
〃	86	0·15	5·28	〃	93	0·85	12·36
〃	93	0·3	12·36	800	78	3·35	2·77
〃	97	0·7	31·36	〃	86	0·5	5·28
900	70	0·1	1·63	〃	89	0·8	7·20
〃	86	0·2	5·28	750	76	0·65	2·41
〃	93	0·425	12·36	〃	80	0·75	3·20

§IX　$C+CO_2=2CO$ の $\Delta F°$

この平衡に關しては Boudouard, Rhead-Wheeler, Eastman 等の研究があつてよく一致し通常 Eastman[4]) の次式が一般に用いられてゐる。

$$\Delta F° = 39{,}810 - 10{\cdot}04\,T\ln T + 0{\cdot}01532\,T^2 - 0{\cdot}000004231\,T^3 + 0{\cdot}000\,000\,000\,6048\,T^4 + 17{\cdot}12\,T \qquad (29)$$

II.　熱力數値の計算の I

25°C に於ける Fe_3C の生成熱 ΔH_{A-298} より各温度に於ける Fe_3C 生成遊離エネルギー變化の算出

緒言に述べた如く Fe_3C 生成遊離エネルギー變化 $\Delta F°_A$ を求めるには種々の方法があるが先づ標題の如く 25°C に於けるその生成熱 ΔH_{A-298} より算出する場合から記さう。

ΔH_{A-298} としては最も精密なる熱量計的測定値としては渡瀬博士の 2·5 K*cal* 及 Roth の 3·9 K*cal* があるが、最近に於ける渡瀬博士の $Fe_3C+2H_2=CH_4+3Fe$ の平衡恒數測定値（附錄I §II）からも算出出來る即この恒數 K_p と比熱値（Oberhoffer (4)(5)(6) 及海野博士 (10)～(14)(16)）とを組合せて得られる（§X ii）。斯くして得た値は前記の熱量計値と極めてよく一致し且これらの値の方が前掲の熱量計値よりも互に接近してゐるので之を ΔH_{A-298} の基準に取り、之等と Oberhoffer 及海野博士の比熱値とを夫々組合せて各溫度に於ける $\Delta F°_A$ を二樣に求めた。

斯くして求めた $\Delta F°_A$ は純鐵（α, β 又は γ）と黒鉛とから Fe_3C を生ずる場合であるが、γ 鐵は黒鉛と共存すればオーステナイトを生ずるから次にはこのオーステナイトと黒鉛とより Fe_3C を生ずる場合の $\Delta F°$ を計算することゝした。但この場合には黒鉛に飽和せるオーステナイトの炭素量が實測値がないので近似的方法に由つた、即 Acm 線のオーステナイトをとり且更に近似的にこの中の γ 鐵と遊離黒鉛とから Fe_3C を生ずる場合の $\Delta F°$ を計算した。この爲には前記純 γ 鐵に就ての $\Delta F°_A$ 即 $\Delta F°_\gamma$ に、純 γ 鐵が Acm 線上のオーステナイト中の鐵に迄稀釋される際の ΔF を組合せればよい（§X iii）。以下順々に記すことゝする。

§X　25°C に於ける Fe_3C 生成の $\Delta F°_A$, ΔH

この値は已記熱量計値の外に渡瀬博士の計算があるが同博士はその計算に當つて鐵の含熱量式として Oberhoffer の (1′)～(3′) 式を採用せられたが、著者はこの代りに (1)～(3) を用いて計算し直し同時に海野博士の含熱量式 (7)～(9) に就ても同樣の計算を行つた。

渡瀬博士の〔B_1〕式平衡實驗（§II）は 450～603°C の範圍に就てゞあるからこの K_p より 25°C の $\Delta F°$, ΔH を求めるには先づこの溫度範圍に相當する比熱式を用い 215°C に於ける A_0 變態熱を考慮に入れ更に 215° 以下に於ける比熱式を用いなければならない。A_0 變態熱に就ては測定なく海野博士の研究ではこの變態熱は丁度 215° で零となつてゐるからこれに由ることゝした。

§X i　$Fe_3C+2H_2=3Fe(\alpha)+CH_4$〔$B_1$〕式の ΔH, $\Delta F°$, ΔS

§X i a　渡瀬-Oberhoffer　H_2 及 CH_4 の比熱は渡瀬博士の前述の研究に明かなる如く次の値を採る。

$$H_2 : C_p = 6{\cdot}78 + 0{\cdot}00016\,T + 0{\cdot}000\,0003\,T^2$$

$$CH_4 : C_p = 4{\cdot}38 + 0{\cdot}01417\,T$$

215°C 以上に於ける Oberhoffer の α 鐵比熱は

---

1) G. Takahasi, Sci. Rep., **15**, (1926), 157.
2) M. L. Becker, Journ. Iron Steel Inst., **121** (1930), 337.
3) H. Dünwald- Wagner, Zeits. anorg. Chem., 199 (1931), 321.
4) E. D. Eastman, Burean Mines, Circ., 6125 (1929), 15.

(4) 式より　$Fe(\alpha): C_p = 2.336 + 0.009531\,T$

Fe_3C の比熱は 215°C 以上では

(14) 式より　$Fe_3C: C_p = 17.10 + 0.02729\,T$

であるから〔B_1〕式反應の比熱變化は

$$\Delta C_p = -19.272 + 0.015153\,T - 0.000\,0006\,T^2 \qquad (30)$$

而して $(\partial\Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p$, $(\partial\Delta F/T/\partial T)_p = -\Delta H/T^2$ なるにより〔B_1〕式の ΔH, ΔF° は一般に

$$\Delta H = \Delta H_0 - 19.272\,T + 0.0075765\,T^2 - 0.000\,0002\,T^3 \qquad (31)$$

$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 + 19.272\,T\ln T - 0.0075765\,T^2 + 0.000\,0001\,T^3 + IT \qquad (32)$$

となる。今この ΔH_0 及 I を求めるには $\Delta F^\circ = -RT\ln K_p$ であるからこの關係を上式に入れると

$$\sum = \Delta H_0/T + I = -R\ln K_p - 19.272\ln T + 0.0075765\,T - 0.000\,0001\,T^2$$

この式に §II の K_p の値を入れ $\sum$ を求めると第5表2行となる。之より最小自乘法によつて ΔH_0, I を算出すれば $\Delta H_0 = -16{,}739\,cal$, $I = -104.604\,cal$ となるから (31) (32) 式は

第 5 表　(31)(32) 式の ΔH_0 を求める計算

T	Σ (測)	Σ (計)	logKp(測)	logKp(計)	1/T×10³
723	127,764	127,754	1·380	1·378	1,383
767	126,640	126,432	0·954	0·909	1,304
788	125,780	125,846	0·684	0·700	1,269
806	124,997	125,377	0·455	0·538	1,241
835	124,994	124,657	0·346	0·273	1,198
845	124,363	124,406	0·176	0·185	1,183
845	124,271	124,406	0·159	0·185	1,183
376	123,794	123,720	0·053	−0·069	1,142

$$\text{215°C 以上}\left\{\begin{aligned} \Delta H_{B_1} &= -16{,}739 - 19.272\,T + 0.0075765\,T^2 - 0.000\,0002\,T^3 && (33)\\ \Delta F^\circ_{B_1} &= -16{,}739 + 19.272\,T\ln T - 0.0075765\,T^2 + 0.000\,0001\,T^3 - 104.604\,T && (34)\end{aligned}\right.$$

之より 215°C(=488°K) の値は

$$\Delta H_{B_1-488} = -2{,}4364\,cal,\quad \Delta F^\circ_{B_1-488} = -11351\,cal$$

215°C 以下に於ては Fe_3C の $C_p = 35.76 - 0.01566\,T$ (13) であるから 0〜215°C の範圍に於ける〔B_1〕式の反應に對し前同樣に

$$\Delta C_p = -37.932 + 0.058103\,T - 0.000\,0006\,T^2 \qquad (35)$$

$$\Delta H = \Delta H_0 - 37.932\,T + 0.0290515\,T^2 - 0.000\,0002\,T^3 \qquad (36)$$

$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 + 37.932\,T\ln T - 0.0290515\,T^2 - 0.000\,0001\,T^3 + IT \qquad (37)$$

此等に對し前記 215°C の ΔH_{B_1}, $\Delta F^\circ_{B_1}$ を代入すれば $\Delta H_0 = -12{,}747\,cal$, $I = -217.82$ となる從つて

$$\text{215°C 以下}\left\{\begin{aligned} \Delta H_{B_1} &= -12{,}747 - 37.932\,T + 0.0290515\,T^2 - 0.000\,0002\,T^3 && (38)\\ \Delta F^\circ_{B_1} &= -12{,}747 + 37{,}932\,T\ln T - 0.0290515\,T^2 + 0.000\,0001\,T^3 - 217.82\,T && (39)\end{aligned}\right.$$

となり 25°C〔B_1〕式の ΔH, ΔF° は

$$\Delta H_{B_1-298} = -21476\,cal,\quad \Delta F^\circ_{B_1-298} = -15{,}800\,cal$$

となる。渡瀨博士の計算ではこれらの値は夫々 −21822 *cal* 及 −15,803 *cal* で略一致してゐる。$(\Delta H - \Delta F)/T = \Delta S$ により $\Delta S_{B_1-298} = -18.72$ E. U. である。

§X ii a　25°C に於ける Fe_3C 生成の ΔH, ΔF°, ΔS

§I に掲げた $C + 2H_2 = CH_4$〔B_2〕式の ΔH, ΔF° 及 ΔS と上に得た〔B_1〕式の夫等より 25°C に於ける Fe_3C 生成の夫等を計算すれば次の如く渡瀨博士の計算とも一致し且同博士及 Roth の熱量計値 ΔH の平均とも極めてよく一致する即

αFe より: $\Delta H_{A-298} = 3{,}476\,cal$ (渡瀨博士の計算 3,822)

$\Delta F^\circ_{A-298} = 3{,}668\,cal$ (　〃　3671)

$\Delta S_{A-298} = -0.667$ E.U. (　〃　1051)

であつて Fe_3C の生成熱としてこの 3,476 *cal* なる値は充分に精確なるものと考へることが出來る。

§X iii b　海野博士の比熱値を基準として以上と全く同樣の計算を爲す時は Fe_3C 生成に對し

αFe より: $\Delta H_{A-298} = 2{,}839\,cal$, $\Delta F^\circ_{A-298} = 3{,}409\,cal$

$\Delta S_{A-298} = -1.91$ E. U.

この ΔH は渡瀨博士の熱量計値 2·9 K*cal* とよく一致する。

§XI　0〜1,100°C に於ける Fe_3C 生成の ΔH, ΔF°

以上の如く 25°C の Fe_3C の生成熱としては熱量計値は夫々 2·5 及 3·9 K*cal* で〔B_1〕,〔B_2〕の平衡恒數より算出せるものは比熱値により夫々 3,476 及 2,839 *cal* となり、後者の方が互によく一致してゐる、從つて各溫度に於ける Fe_3C 生成の ΔH, ΔF° を求めるにも此等の値をとり且含熱量値としては Oberhaffer 及海野博士のを夫々用いることゝした。

§XI-a　Oberhoffer　この計算に於ては夫々 A_0, A_2, A_3 變態を考慮する必要がある。0〜215°C に於て αFe,

Fe_3C, C の比熱式は夫々(3)(13)(16)であるから Fe_3C 生成に對し

215°C 以下

$$\Delta C_p = 25{\cdot}742 - 0{\cdot}047246\,T \qquad (40)$$
$$\Delta H = \Delta H_0 + 25{\cdot}742T - 0{\cdot}023623\,T^2 \qquad (41)$$
$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 - 25{\cdot}742\,T\ln T + 0{\cdot}023623\,T^2 + IT \qquad (42)$$

この ΔH_0, I は §Xiia の $\Delta H_{A-298} = 3,476\,cal$, $\Delta F^\circ_{A-298} = 3,668\,cal$ を代入することにより夫々 $-2,102\,cal$ 及 158·974 となるから

0～215°C の Fe_3C 生成

$$\Delta H = -2,102 + 5{\cdot}742\,T - 0{\cdot}023623\,T^2 \qquad (43)$$
$$\Delta F^\circ = -2,102 - 25{\cdot}742\,T\ln T + 0{\cdot}023623\,T^2 + 158{\cdot}974\,T \qquad (44)$$

これより $\Delta H_{A-488} = 4,839\,cal$, $\Delta F^\circ_{A-488} = 3,331\,cal$ となる。215° 以上に於ては Fe_3C 生成に對し

215°C 以上

$$\Delta C_p = 7{\cdot}082 - 0{\cdot}004296\,T \qquad (45)$$
$$\Delta H = \Delta H_0 + 7{\cdot}082\,T - 0{\cdot}004296\,T^2 \qquad (46)$$
$$\Delta F^\circ = \Delta H_0 - 7{\cdot}082 + 0{\cdot}004296\,T^2 + IT \qquad (47)$$

であるから $\Delta H_0 = 1,895\,cal$, $I = 45{\cdot}74$ となり

215°～788 の Fe_3C 生成

$$\Delta H = 1,895 + 7{\cdot}082\,T - 0{\cdot}002148\,T^2 \qquad (48)$$
$$\Delta F^\circ = 1,895 - 7{\cdot}082\,T\ln T + 0{\cdot}002148\,T^2 + 45{\cdot}74\,T \qquad (49)$$

以上は鐵が αFe である温度範圍に於ける Fe_3C 生成の ΔH, ΔF°_A である、これより β 鐵、γ 鐵の場合を求めるには (48)(49) と A_2 變態の ΔH, ΔF° (21) 及 (22) 式又更に A_3 變態の ΔH, ΔF° (25) 及 (26) 式を合せればよい卽

βFe より Fe_3C の生成

$$\Delta H = 9,956 - 16{\cdot}51\,T + 0{\cdot}0121485\,T^2 \qquad (50)$$
$$\Delta F^\circ = 9,956 + 16{\cdot}51\,T\ln T - 0{\cdot}0121485\,T^2 - 111{\cdot}07T \qquad (51)$$

γFe より Fe_3C の生成

$$\Delta H = 2,510 - 10{\cdot}828\,T + 0{\cdot}0121485\,T^2 \qquad (52)$$
$$\Delta F^\circ = 2,510 + 10{\cdot}828\,T\ln T - 0{\cdot}0121485\,T^2 - 64{\cdot}561\,T \qquad (53)$$

§XI-b 海野博士 以上と全く同樣の計算を海野博士の鐵の比熱値を用いて計算すれば次の如くになる。

215° 以下の Fe_3C 生成

$$\Delta H = -2,620 + 24{\cdot}988\,T - 0{\cdot}0217105\,T^2$$
$$\Delta F^\circ = -2,620 - 24{\cdot}988\,T\ln T + 0{\cdot}0217105\,T^2 + 154{\cdot}995\,T$$

215～785 の Fe_3C 生成

$$\Delta H = 1,373 + 6{\cdot}128\,T - 0{\cdot}0002355\,T^2 \qquad (54)$$
$$\Delta F^\circ = 1,373 - 6{\cdot}128\,T\ln T + 0{\cdot}0002355\,T^2 + 40{\cdot}523\,T \qquad (55)$$

βFe より Fe_3C の生成

$$\Delta H = 2,8514 - 33{\cdot}16\,T + 0{\cdot}0121485\,T^2 \qquad (56)$$
$$\Delta F^\circ = 2,8514 + 33{\cdot}16\,T\ln T - 0{\cdot}0121485\,T^2 - 245{\cdot}683\,T \qquad (57)$$

γFe より Fe_3C の生成

$$\Delta H = 5,780 - 14{\cdot}59\,T + 0{\cdot}0121485\,T^2 \qquad (58)$$
$$\Delta F^\circ = 5,780 + 14{\cdot}59\,T\ln T - 0{\cdot}0121485\,T^2 - 95{\cdot}053\,T \qquad (59)$$

第 6 表 生成熱及遊離エネルギー變化

	ΔH (cal)		ΔF° (cal)	
$3\,Fe(\alpha) + C = Fe_3C$				
t°C	(48)式	(54)式	(49)式	(55)式
527	6,186	6,124	1,983	1,165
627	6,529	6,697	1,437	512
727	6,829	7,265	853	− 206
827	7,086	7,829	243	− 982
927	7,300	8,488	− 390	−1,807
$3\,Fe(\beta) + C = Fe_3C$				
	(50)式	(56)式	(51)式	(57)式
727	5,595	7,503	805	− 216
827	6,495	6,738	284	− 947
927	7,638	6,216	− 328	−1,621
$3\,Fe(\gamma) + C = Fe_3C$				
	(52)式	(58)式	(53)式	(59)式
827	5,299	4,431	219	−1,066
927	7,010	5,766	− 314	−1,598
1,027	8,965	7,344	−1,004	−2,302
1,127	11,162	9,165	−1,850	−3,109

(43)(44)(48)～(59) の T に適當な値を入れて ΔH, ΔF° と溫度との關係圖を畫けば第 1, 2 圖に示す如く $\Delta F^\circ = 0$ の溫度が求められる。(第 6 表參照) 圖に於て a 曲線は Oberhoffer の比熱値を用いた場合で $\Delta F^\circ = 0$ の溫度は A_2 及 A_3 點の間に來るから鐵は安定狀態では β 型であつて $\Delta F^\circ_\beta = 0$ の溫度は 875°C となり、b 曲線では之が $\Delta F^\circ_\alpha = 0$, 700°C となる。

§XII オーステナイト中の鐵より Fe_3C を生ずる場合の ΔF°

α, β 鐵は殆ど炭素を溶解しないが γ 鐵は 1·7% 迄の炭素を溶解してオーステナイを作るから實際には純 γ 鐵

と黑鉛とより Fe_3C を生ずるのでなく、この兩者より先づ黑鉛に飽和せるオーステナイトを生じ之と黑鉛とより Fe_3C を生ずるのである。從つて純 γ 鐵が飽和オーステナイトに迄炭素によつて稀釋される際の ΔF を上に得た ΔF°_γ に加算すれば更に眞に近いものとなる。但黑鉛に飽和せるオーステナイトの炭素量は未知であるから近似的に Fe_3C に飽和せるオーステナイトを採ることゝした。これは卽 Acm 線の炭素量であるから已知であり玆では佐藤博士[1]の測定によるものを採用した。

Nernst によれば N_1 なる濃度（モル%）から N_2 なる濃度に稀釋される際の ΔF は

$$\Delta F = -R\,T\ln N_1/N_2 \qquad 〔H〕^{2)}$$

玆に R, T は瓦斯恒數及絕體溫度である。純鐵（$N_1=100$）が Acm 線上のオーステナイトに稀釋される時は N_2 はそのオーステナイト中の鐵のモル%に當る。從つてこの稀釋の ΔF は次の如くになる

t°C	C%	Fe_3C%	Fe_{moi}%(N_2)	N_1	ΔF cal
827	1·00	14·96	94·81	99·20[3]	−100
927	1·32	19·75	92·89	100·00	−177
1,027	1·43	21·39	92·19	100·00	−209
1,127	1·70	25·43	90·41	100·00	−284

之を（53）式の ΔF°_γ と結付けると

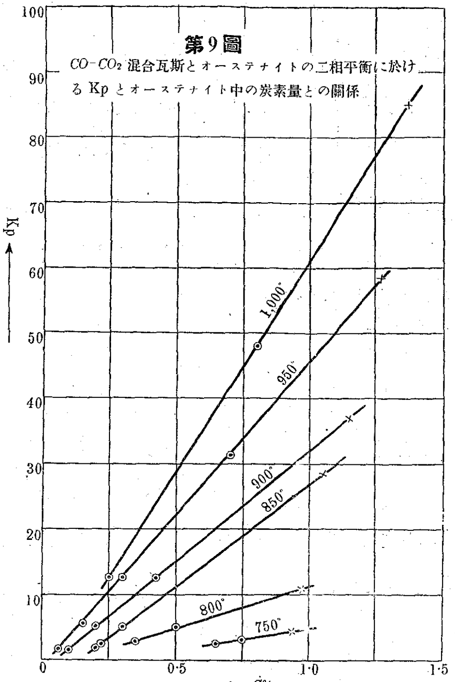
$$3\gamma Fe(\text{Austenite 中の } Fe)+C=Fe_3C$$

の ΔF° は 827°C で 519, 927° で 217, 1,027°C で −377, 1,127°C で −998 *cal* となり $\Delta F^\circ=0$ の溫度は圖によつて求めると 964°C となり純 γ 鐵の場合より凡 100° の上昇となる。

III. 熱力數値の計算のII

§I $Fe_3C+CO_2=3\gamma Fe\text{-}C$ (Austenite) + $2CO$ の平衡恒數 K_p より 750〜1,000°C 範圍の Fe_3C 生成の ΔF° 算出

$CH_4+3Fe=Fe_3C+2H_2$ の平衡に關しては鐵が α 狀態の場合のみしか平衡恒數の測定値がないが附錄 II の計算に明かなる如く $\Delta F^\circ_A=0$ になる溫度は αFe の狀態は問題とならない。$Fe_3C+CO_2=3Fe+2CO$ の研究は高溫度に於て澤山の研究があるが之は餘り一致してゐないそこで附錄 I の VIII 擧げた $CO-CO_2$ とオーステナイトの二相平衡の恒數を利用することゝした。



第9圖 $CO-CO_2$ 混合瓦斯とオーステナイトの二相平衡に於ける Kp とオーステナイト中の炭素量との關係

高橋博士の測定値第4表よりして互に平衡するオーステナイト中の炭素量と平衡恒數との關係が第9圖に示す如く各溫度に就て直線的の關係が成立ちオーステナイトは理想溶液と見做すことが出來るからこの直線を Acm 飽和オーステナイトの炭素量（前述佐藤博士による）迄外挿して之に相當する平衡恒數 K_p を求めるとこの K_p は

$$Fe_3C+CO_2=3\gamma Fe\text{-}C(\text{Austenite})+2CO \quad 〔C_1〕$$

の平衡恒數に當る、之より $\Delta F^\circ=-RT\ln K_p$ によつて $\Delta F^\circ_{C_1}$ を求め Eastman の $C+CO_2=2CO$ 〔C_2〕の（29）式の $\Delta F^\circ_{C_2}$ と組合せれば

$$3\gamma Fe-C(\text{Austenite})+C=Fe_3C$$

第 7 表 $3\gamma Fe$ (Austenite)$+2CO=Fe_3C+CO_2$

t°C	Acm 線の C%	K_p	$\log K_p$	$\Delta F^\circ_{C_1}$	$\Delta F^\circ_{C_2}$	ΔF°_{Aust}
750	0·88	4·4	0·64	−3,016	−1,705	1,311
800	0·95	12·9	1·11	−5,486	−3,796	1,690
850	1·05	28·5	1·46	−7,552	−5,881	1,671
900	1·15	36·8	1·57	−8,482	−7,959	5,270
950	1·27	58·4	1·77	−9,971	−10,031	60
1,000	1·37	85·0	1·93	−11,316	−12,098	−780

の ΔF°_{Aust} が得られる。第 7 表は卽之等の結果を示し $\Delta F^\circ_{Aust}=0$ の溫度は 960°C となる。この計算では上式の左第一項中に炭素が含まれてゐるのを無視してあるから多少近似的たるを免れないがその誤差は僅少である。

§II 吟味及測定誤差を考慮した計算

§IIa $3\alpha Fe+C=Fe_3C$ の ΔS と T との關係

$(\partial\Delta S/\partial T)_p=\Delta C_p/T$ であるから

1) T. Satô, Techn. Rep, Tohoku Imp. Univ., 8, (1928) 27.

2) この式は活動率が濃度に比例する場合に當篏まるのである、オーステナイトの場合にも比例するものと假定した、比例せずとするも大差ない。

3) 827°C では純鐵は β 狀態であつて、この βFe は A_3 線上のオーステナイト（99·20 *mol* % *Fe*）と平衡してゐる、この二相間には $\Delta F=0$ であるから、此 A_3 線上のオーステナイトが Acm 線上のオーステナイトに稀釋たれる ΔF を計算すればよい。

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p/T\,dT$$

今 $\Delta C_p = A + BT$ とすれば

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + (A\ln T + BT) - (A\ln 298 + B\times 298)$$

然るに (40) より $\Delta C_p = 25{\cdot}742 - 0{\cdot}047246\,T$, §X ii a より $\Delta S_{298} = -0{\cdot}67$ であるから

$$\Delta S_T = -133{\cdot}25 + 25{\cdot}742\ \ln T - 0{\cdot}047246\,T$$

この式から 215°(488 K) の ΔS を計算すれば $+3{\cdot}07$ *cal/degree* となる。A_0 點以上では(45)により $\Delta C_p = 7{\cdot}082 - 0{\cdot}004296\,T$ であるから 215°C 以上では

$$\Delta S = -38{\cdot}68 + 7{\cdot}082\ln T - 0{\cdot}004296\,T$$

之によつて ΔS と T との關係を求めれば次の如くになる(第4圖參照)。

T(°K)	298	350	400	488	550	600
ΔS	−0·67	+1·04	+2·05	+3·07	+3.65	+4·05
T(°K)	650	700				
ΔS	+4·41	+4·72				

§II b 測定誤差を假定せる諸計算

ΔC_p に ±5% の誤差を ΔH_{A-298} に ±500 *cal* の誤差を假定し A_0, A_2, A_3 變態熱には誤差なきものとして ΔH 及 $\Delta F°$ の兩極端式を算出すれば結局問題となる γFe に就ては次の如くになる。

$$\Delta H = 3{,}232 - 10{\cdot}474\,T + 0{\cdot}012256\,T^2 \qquad (52')$$

$$\Delta F°_\gamma = 3{,}232 + 10{\cdot}474\,T\ln T - 0{\cdot}012256\,T^2 - 62{\cdot}992\,T \qquad (53')$$

$$\Delta H = 1{,}787 - 11{\cdot}182\,T + 0{\cdot}012041\,T^2 \qquad (52'')$$

$$\Delta F°_\gamma = 1{,}787 + 11{\cdot}182\,T\ln T - 0{\cdot}012041\,T^2 - 66{\cdot}123\,T \qquad (53'')$$

となる、之に γ 鐵の代りに飽和オーステナイト中の γ 鐵をとれば、稀釋の $\Delta F°$ との組合せにより (§XII)

t°C	727	827	927	1,027	1,127
ΔF°A′	592	175	−348	−1,106	−1,884
	1,122	1,001	540	343	− 109

となり $\Delta F°_{A'} = 0$ の溫度の最低は 861°, 最高は 1,051°C となる。

次に〔C_1〕〔C_2〕式の平衡恒數より $\Delta F°_{Aust}$ を求めた計算の誤差を考ふるに〔C_2〕式に就ては一般に誤差なきものと認められてゐるので之は其儘とし、〔C_1〕式に就き氣相の組成の内 *CO* の定量分析に ±0·2%、オーステナイト中の炭素量の檢鏡決定に ±0·05% *C* の誤差ありと假定すれば結局 $\Delta F°_{Aust}$ の値は

1,000°C	−207 及	−1,432 *cal*
900°C	634 及	151

となり $\Delta F°_{Aust} = 0$ の溫度は 909° 及 976°C となる。

(近似計算の嚴密度に就ては尙後報にゆづるが，結論には殆ど影響がない)