

- (1931), 1778~1786
- 7) H. F. Beeghly: Analytical Chemistry. 21 (1949), 1513~1519
- 8) R. M. Bozarth: Ferromagnetism, p.39
- 9) E. L. Ramsey, A. J. Boynton: Iron Age, May 1 (1947), 50~53
- 10) G. V. Slottman, F. B. Lounsberry: Iron Age, May 29 (1947), 66
- 11) Iron Age, June 19, (1947) 75
- 12) W. Rohn: U.S.A. Pat. 2, 144, 200
- 13) F. R. Grant: Iron Age, Nov. 20 (1947) 79
- 14) C. G. Dunn: Acta Metallurgica 2 (1954), 173
- 15) C. G. Dunn: G. C. Nonken: Metal Progress, 64 (1953), No. 6, 71
- 16) C. G. Dunn: J. Applied Physics, 25 (1954) 233
- 17) C. G. Dunn, P. K. Koh: J. of Metals, 7 (1955), 2-I, 401
- 18) C. S. Barrett, L. H. Levenson: Trans. A. I. M.E., 145 (1941), 281
- 19) B. F. Decker, D. Harker: J. Applied Physics, 22 (1951), 900
- 20) C. G. Dunn: J. of Metals, 6 (1954), 549
- 21) N. P. Goss: Iron Age, 171 (1953) Feb. 147
- 22) Brit. Pat. 309393. Jan. 9, 1928
- 23) M. Goertz: J. Applied Phys., 22 (1951), 964
- 24) M. F. Littmann: Elect. Eng. (1952), 792
- 25) S. A. Milner, A. P. Kljutscharew: Shurnal-techn. Fisiki, 7 (1937), 371
- 26) O. Grechow, P. Gluschkowa: Stal 8 (1938) Nr. 10. 40~46
- 27) H. Fahlenbrach, W. Heister: Stahl u. Eisen, 73 (1953). 1644
- 28) D. C. Graham, L. R. Bronlund: J. Iron & Steel Eng., 31 (1954). 118
- 29) T. D. Gordy, G. G. Somerville: Elect. Eng., 70 (1951). July, 614

熔鉄中の酸素の活量

的 場 幸 雄*・郡 司 好 喜**

ON THE ACTIVITY OF OXYGEN IN MOLTEN IRON—REVIEW

Sachio Matoba, Dr. Eng. and Kôki Gunji

I. 序

英国鉄鋼協会が Faraday 協会と連合で「製鋼の物理化学」を主題として合同討論会を開いたのは 1925 年 6 月で、以来既に 30 年を経過した。この間 Fe-O 系は素より、製鋼炉内反応に関係があると考えられる基本的諸反応系の平衡関係は実験室的に一応取り上げつくされたかの観があるが、その内容に立ち入ってみるとなお必ずしも充分なものではない。

例えば、戦前は、熔鋼成分の活量を考慮しないではなかつたが、よるべき適確な資料が充分でないまま、熔鋼は Raoult または Henry の法則に従う溶液として、あるいは従う範囲のみを取扱い、実際作業の検討に当つては活量を考慮の外において差支えないという考え方が支配的であつた。併し、その後殊に合金鋼系に関連した諸測定が進むと共に、液体構造理論の発展とも相俟つて、熔鋼成分の活量を考慮しないでは製鋼反応を十分に説明し得ないことが多いことが明らかとなり、また実用鋼の成分範囲内においてもこれを不当に無視し得ないことが

認識せられる様になつてきた。

本稿は、熔鋼中の酸素の活量に関する最近の実験的事実を輯録しようとするものであるが、始めに一般溶液成分の活量の概念、活量の基準状態の選定、活量の求め方等について、できるだけ平易に、従つて厳密さに欠ける点は止むを得ないが、最小限度の説明を記載することとした。

II. 活量及び活量係数

(1) 活量の概念

G. N. Lewis¹⁾によると、すべての物質はその状態に依りて常に現状から逃げ去ろうとする傾向を持つ、即ち蒸気として飛び去つたり或いは他の物質と作用しようとしているというのである。この様な傾向を逃散能 (Fugacity) と呼び、これは一つの熱力学的函数で次式により定義されている。

$$F = RT \ln f + B \dots\dots\dots (1)$$

式中、 F は物質のある状態における自由エネルギー。 R はガス恒数、 T は絶対温度、 B は積分恒数、 f を逃

*東北大学工学部金属工学科教授 工博

** " " 金属工学科 工

散能といい、理想気体においては逃散能 f は圧力によつて示される。

今、種々な成分より成る溶液を考え、その任意の成分 i の逃散能 f_i は

$$\bar{F}_i = RT \ln f_i + B_i$$

式中、 \bar{F}_i は溶液中の i 成分の部分モル自由エネルギー (Partial Molar Free Energy) で、成分の標準状態における逃散能を f_i^0 、部分モル自由エネルギーを F_i^0 とすると、ある状態と標準状態との部分モル自由エネルギーの差は

$$\Delta \bar{F}_i = \bar{F}_i - \bar{F}_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \dots\dots\dots (2)$$

で、従つて自由エネルギー変化は相対的な逃散能によつて測ることができ、この相対的な逃散能を活量 (Activity) と定義すれば

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}, \quad \Delta \bar{F}_i = RT \ln a_i \dots\dots\dots (3)$$

となる。

今、 p_i をある状態における溶液中の i 成分の示す分圧 p_i^0 を標準状態における i 成分の示す分圧とし、蒸気が理想状態であるとすれば、

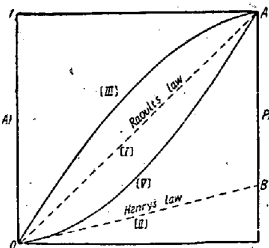
$$\frac{p_i}{p_i^0} = \frac{f_i}{f_i^0} \dots\dots\dots (4)$$

従つて活量は

$$a_i \left(= \frac{f_i}{f_i^0} \right) = \frac{p_i}{p_i^0} \dots\dots\dots (5)$$

となる。併し蒸気が非理想状態の場合は無論この関係は成り立たないが、一般に金属製錬の場合の如き比較的高い温度、そして余り蒸気圧が高くない場合においては、多くのガスは理想状態に極めて近いと考えられるので、

(6) 式は近似的に成立するものとみて差支えない。



図中「V」は「IV」の誤りにつき訂正す

Fig. 1.

の法則が成立する。然し一般の溶液では必ずしもそうではなく、 p_i と N_i との関係は曲線(II)或いは曲線(IV)の如き傾向を採るものが多い。即ち、曲線(II)の場合は Raoult の法則の与える p_i よりも常に高い分圧を与え曲線(IV)の場合は低い。(II)の場合は溶媒中に i 成分が加わると溶媒原子と溶質 i 原子の間に斥力が作用し

て i 原子は放出されようとする傾向が生ずるので蒸気圧が高まると考えられ、(IV) の場合は逆に溶媒と溶質の原子間に引力が作用して i 原子は放出され難くなるものであろう。即ち溶液成分のある状態における蒸気分圧 (p_i) と標準状態におけるそれ (p_i^0) との比を活量 a_i と定義してあるから、同じ丈けの分子率を含む溶液でもその蒸気圧が(II) 曲線の如き傾向を採る溶液では活量は大であり、(IV) 曲線の如き場合は活量が小である。

溶液における反応に質量作用の法則を適用する場合、溶液の濃度として分子率あるいは重量百分率を用いてもある範囲内では一定の平衡恒数が得られるが、広範囲の実験が行われるに従つて斯様な平衡恒数は次第に偏移して、その差異は最早実験誤差では説明し切れない場合が多くなつてきた時、G. N. Lewis は逃散能、活量の概念を導入して質量作用の法則の適用範囲を拡めたのである。即ち、化学反応に参加する程度は、実は物質の単なる分子濃度によつて測られるものではなく、物質がその状態においても活量によるという考え方で平衡恒数は濃度を用いず活量を用うべきであるとするのである。

(2) 活量表示の基準

活量を表示するには通例、物質のある状態における逃散能に対する一定の基準状態におけるその物質の逃散能の比をもつてすることは既に述べた。

併し基準状態を何処におくかということは飽くまで任意であるから、基準状態を都合よく定めて使用し易いようにするのが便利で、一般の金属製錬反応では、純粋物質の単一相を基準とする場合と、その無限稀釈溶液を基準とする場合との2つが最も普通に行われている。

前者の場合、 i 成分の分子率を N_i とし $N_i=1$ なる時、 $a_i/N_i=1$ なる如く基準状態を選ぶので、溶媒基準状態ともいふべく、溶液中の i 成分の基準をこのように採ると、溶液と平衡する蒸気が理想気体若くはそれに近似した状態、即ち(5)式が成立しうような場合は i 成分の活量 a_i は $p_i^0=1$ として測つた p_i の数値で表わされ、Raoult の法則による活量という。これに従えば、Fig. 1 の曲線(II) の場合は a_i は N_i よりも大で、所謂“正の偏移”を示す溶液であり、曲線(IV) の場合は a_i は N_i よりも小となり、所謂“負の偏移”を示すものである。

第2の基準の採り方、即ち無限稀釈溶液における i 成分を基準とする場合 $N_i \rightarrow \text{Zero}$ はなる時 $a_i/N_i=1$ なる如く基準を選ぶもので、溶質基準状態に当る。即ち $N_i \rightarrow \text{Zero}$ なる時は p_i もまた0に近づくので、溶液と平衡に在る蒸気は常に理想気体と看做すことができ $p_i = f_i$

として差支ない。また稀薄溶液では所謂 Henry の法則が成立し、 p_i は N_i に比例するので、Fig. 1 曲線(Ⅳ)に原点において接線を引き、これを仮想的な基準状態を表わすものとし、この溶液の i 成分の活量を表わすには任意の N_i に対する実測値 p_i をこの仮想的基準直線上の数値を 1 として求めた数値をもつてし、Henry の法則による活量という。

(3) 活量係数

活量と濃度は一致しないことが一般なので、両者の関係を示すのに、活量と濃度との比を用い、これを活量係数 (Activity Coefficient) という。

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} \dots\dots\dots(6)$$

活量 a_i が Raoult の法則によるものである場合は活量係数の記号として γ を用い、活量が Henry の法則により示されている場合は f を活量係数の記号として区別してある場合が多い。また、溶液の濃度の表示には分子率 N_i を用いる代りに重量百分率を便宜的に用いる場合も多く、むしろ実用的である。

理想溶液においては常に Raoult の法則による活量 $a_i = N_i$ であるから活量係数は 1 で、一般の溶液の理想溶液からの偏移の程度は活量係数によつて表わされる。

(4) 熔融金属溶液

一般の各種溶液は、その成分の組合せにより多種多様な性質を示すものであるが、製鋼反応に現われる金属溶液は、理想溶液に極めて近い性質を有して理想溶液として取扱つて差支ないもの、所謂正規溶液と称されるもの、理想溶液から著しく偏倚しているもの等様々である。

理想溶液 (Ideal solution) とは、混合の際混合熱の吸収発生がなくかつ容積変化もなく、溶液各成分の蒸気分圧が Raoult の法則に従う如き溶液である。即ち理想溶液の条件としては、

$$p_i = N_i \cdot p_i^0 \dots\dots\dots(7)$$

Raoult の法則による $a_i = N_i$ なる故に (3) 式より

$$\Delta F_i = \bar{F}_i - \bar{F}_i^0 = RT \ln a_i = RT \ln N_i \dots\dots(8)$$

また、熱力学の基礎的關係 $\bar{F}_i = H_i - T \cdot \bar{S}_i$ および混合熱 Zero なること即ち $H_i - \bar{H}_i^0 = 0$ より

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^0 - RT \ln N_i \dots\dots\dots(9)$$

が得られ式中、 \bar{S}_i は部分モル・エントロピー (Partial Molar Entropy)、 \bar{S}_i^0 は純粋な i 成分のそれで、溶液中の i 成分の部分モル・エントロピーは、その分子率 N_i の対数に比例する。また (9) 式は、各成分原子が溶液中において全く無作為に分布されている場合の統計力学的な結果と一致している。即ち理想溶液において

は、溶液中の各成分原子の配列は全く at random で、原子間の相互作用はないものと考えられ、実在の熔融金属には完全に理想溶液の性質を示すものは稀れであるが溶液が極めて稀薄な範囲では理想溶液に近似した性質を示すものが多いとされている。

併し一般の熔融金属溶液は Raoult の法則から偏移するものが多く、これに対して Hildebrand²⁾ の正則溶液 (Regular solution) の概念がある程度適用される。即ち Hildebrand の正則溶液では、理想溶液の条件のうち、混合熱の発生吸収がないという条件が欠けていて溶液中における各成分原子の配列は全く random ではあるが、相互間にある程度の相互作用を認めるもので、Guggenheim³⁾ の第 0 近似の正則溶液に相当し、それによると (9) 式はそのまま成立するが、自由エネルギー変化は

$$\Delta \bar{F}_i = RT \ln N_i + (1 - N_i)^2 W \dots\dots\dots(10)$$

で与えられ、濃度に無関係な恒数 W を含む第 2 項は混合熱に相当するものとされ、この式から Raoult の法則による活量係数を求めると

$$\log \gamma_i = \frac{W}{RT} (1 - N_i)^2 \dots\dots\dots(11)$$

として与えられている。

この様な正則溶液の性質を示す熔融金属溶液は比較的多く、殊に 2 成分系の稀薄溶液においてかなり広く適用される。

正則溶液では、原子の規則的配列や、化合物の生成傾向は完全に無視されているが、実在の金属溶液では、これらが無視することはできない場合も多い。従つて正則溶液の概念のみでは一般の金属溶液の性質を完全に説明することはできず、更に近似理論の発展に俟たねばならぬ。

その一つの便宜的な方法として Chipman⁴⁾ は (9) 式を補正し

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^0 - DRT \ln N_i \dots\dots\dots(12)$$

を与え、 D を溶液における原子配列の規則性に基く恒数とし、理想溶液および正則溶液において $D=1$ とし、 $D \neq 1$ なる如き正則溶液を準正則溶液 (Semi-regular solution) とし、2 成分系金属溶液によくあてはまるものとしている。

(5) 熔融金属溶液の活量の求め方⁵⁾

溶液の活量を求める方法には種々な方法があるが、金属溶液に対して利用された 2, 3 の方法を簡単に述べる。

a) 蒸気圧測定による方法

(5) 式が成立する溶液における i 成分の活量は $a_i =$

p_i/p_i^0 として求められるから、比較的蒸気圧の高い成分の活量は、その成分の溶液における蒸気圧および純粋状態における蒸気圧を測定することにより求めることができる。例えば種々の金属アマルガム中の Hg の活量 Cu, Ag, An 中の Zn の活量等はこの方法により測定せられた。

b) 起電力の測定による方法

可逆電池の自由エネルギー変化は

$$\Delta F = -nF_E \dots\dots\dots(13)$$

で表わされ、式中 F は Faraday の当量、 n はイオンのイオン価、 E は起電力である。同じ 2 成分系で濃度を異にする 2 種の熔融金属を両極とし、電気化学的に貴なる金属のイオンを含む如き電解質を置いて濃淡電池を構成するようにして両極間の電位差を測れば

$$\Delta \bar{F}_i = RT \ln \frac{a_i}{a_i^0} = -nF_E \dots\dots\dots(14)$$

により両極における i 成分活量の比が求められる。一方の電極を基準状態として $a_i^0=1$ とおけば

$$RT \ln a_i = -nF_E$$

として i 成分の活量が求められる。熔融 Zn, Cd, Sn, Pb, Bi 等合金の活量測定に利用せられ、また近年熔鉄中共存元素の活量測定、熔融鋅滓成分の活量測定等が行われている。

c) 平衡状態図から活量を求める方法

2 元合金状態図の液相線および固相線から、固溶体中における溶質成分の溶解度が僅少な場合には溶液における溶質成分の活量を求めることができる。その原理とする所は

i) 互いに平衡に在る液相および固相の自由エネルギーは等しかるべきこと

ii) 純金属の固相および液相における自由エネルギーの差は、溶解熱から計算できること

で、J. Chipman, M. Rey, F. D. Richardson 等の計算例が知られている。

d) 分配平衡の測定による方法

互いに溶解度を持たぬ 2 つの溶媒 A, B に溶質 i 成分が溶解する場合、平衡状態においては、両溶媒相中における i 成分の活量比は一定で、所謂分配の恒数である。

$$L_i = \frac{a_{i(A)}}{a_{i(B)}} \dots\dots\dots(15)$$

式中、 L_i は分配恒数、 $a_{i(A)}$ 、 $a_{i(B)}$ は夫々溶媒 A, B 両液中における i 成分の活量である。従つて純粋 i 成分を基準状態とし、一方の液相中の i 成分の活量が既知であれば、他の液相中の活量を求めるる訳である。Ag-Al,

Fe-Al, Fe-S 系および鋅滓中の FeO の活量測定はこの方法で行われた。

e) 化学平衡の測定による方法

熔鉄中の酸素の活量の多くはこの方法によつて求められたものである。

$$bB + dD = eE + gG$$

なる等温等圧の化学平衡を考え、今任意の状態における反応の自由エネルギー変化を ΔF 、標準状態における反応の際の自由エネルギー変化を ΔF^0 とすると

$$\Delta F = eF_E + gF_G - bF_B - dF_D$$

$$\Delta F^0 = eF_E^0 + gF_G^0 - bF_B^0 - dF_D^0$$

となり、式中、 F_E, \dots, F_D, \dots は夫々各成分の自由エネルギーを表わす。従つて

$$\Delta F - \Delta F^0 = e(F_E - F_E^0) + g(F_G - F_G^0)$$

$$- b(F_B - F_B^0) - d(F_D - F_D^0)$$

然るに $F_B - F_B^0 = RT \ln a_B$

であるから

$$\Delta F - \Delta F^0 = RT \ln \frac{a_E^e \cdot a_G^g}{a_B^b \cdot a_D^d}$$

反応平衡状態に達すると $\Delta F = 0$ となるので

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{a_E^e \cdot a_G^g}{a_B^b \cdot a_D^d} \dots\dots\dots(16)$$

となり、一定温度においては

$$\Delta F^0 = -\text{一定} = -RT \ln K$$

即ち平衡恒数が導かれる。

平衡恒数と活量との間には以上の関係があるので、活量の基準を適宜に選択することにより、平衡測定から各成分の活量を求めることができる。

f) Gibbs-Duhem 式より求める方法

Gibbs-Duhem は、2 成分系溶液において各々の活量の間に関係を与えた。

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \dots\dots\dots(17)$$

活量の代りに活量係数を用いると

$$N_1 d \ln r_1 + N_2 d \ln r_2 = 0 \dots\dots\dots(18)$$

となるから、 r_2 が $N_2 = 0$ まで広範囲に知られているならば

$$\ln r_1 = - \int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} \cdot d \ln r_2 \dots\dots\dots(19)$$

なる積分から、未知成分の活量係数 r_1 を求めることができる。

(25) 式を 3 成分系溶液に拡張して

$$N_1 d \ln r_1 + N_2 d \ln r_2 + N_3 d \ln r_3 = 0 \dots\dots\dots(20)$$

とし、 $y = \frac{N_2}{N_1 + N_3}$ とすると

$$\frac{\partial \ln r_1}{\partial N_2} = \frac{y}{(1-N_2)^2} \cdot \frac{\partial \ln r_2}{2y} - \frac{N_2}{(1-N_2)} \cdot \frac{\partial \ln r_2}{\partial N_2}$$

$$\frac{\partial \ln r_3}{\partial N_2} = \frac{1-y}{(1-N_2)^2} \cdot \frac{\partial \ln r_2}{2y} - \frac{N_2}{(1-N_2)} \cdot \frac{\partial \ln r_2}{\partial N_2}$$

.....(21)

となるので、 r_2 が既知ならば r_1 および r_3 を求めることができる。この場合上記積分の数値計算は一般に図解積分により求められ、この方法も過去においてしばしば製鋼反応系の研究に利用せられた。

(6) 相互作用係数⁵⁾

焼融合金鋼系は多成分系溶液であるから、各成分間には当然重畳せる相互作用があるものと考えられるが、溶液理論がなお発展の途上にある今日、複雑な溶液における熱力学的取扱いは困難であるが、近似的にその状態を表現するため種々な工夫が施されている。

C. Wagner は正則溶液の前提において、溶媒金属 (1)、が溶質成分 (2), (3), (4) ... を夫々分子率で N_2, N_3, N_4 ... 含む場合、成分 (2) の活量係数 f_2 を次の様に展開した。

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4) \dots = \ln f_2^0 + N_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2}$$

$$+ N_3 \cdot \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} + N_4 \cdot \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_4} + \dots \dots \dots (22)$$

但し 2 次以上の高次項を省略し、式中 f_2^0 は 2 成分系における $N_2 \rightarrow \text{Zero}$ なる場合の成分 (2) の活量係数で無限稀状態における活量係数を 1 とすれば $\ln f_2^0 = \text{Zero}$ となり、同時に

$$e_2^{(2)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2}, \quad e_2^{(3)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3}$$

の如き記号を用いると、(22) 式は

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = N_2 e_2^{(2)} + N_3 e_2^{(3)} + N_4 e_2^{(4)} + \dots \dots \dots (23)$$

となる。

ここで常用対数を用い、濃度を重量百分率で表わせば (23) 式に該当するものとして次式を得る。

$$\log f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = e_2^{(2)} (\%2) + e_2^{(3)} (\%3)$$

$$+ e_2^{(4)} (\%4) \dots \dots \dots (23a)$$

但し、式中

$$e_2^{(2)} = \frac{\partial \log f_2}{\partial (\%2)}, \quad e_2^{(3)} = \frac{\partial \log f_2}{\partial (\%3)} \dots \dots \dots \text{を表わす。}$$

他方、(22) 式は是を書き換えると

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4 \dots) = \ln f_2^0 + \ln \frac{f_2(N_2, N_3=0, N_4=0)}{f_2^0}$$

$$+ \ln \frac{f_2(N_2=0, N_3, N_4=0)}{f_2^0} +$$

であるから、今

$$f_2^{(3)} = \frac{f_2(N_2=0, N_3, N_4=0 \dots)}{f_2^0},$$

$$f_2^{(4)} = \frac{f_2(N_2=0, N_3=0, N_4, \dots)}{f_2^0} \text{ 等を導入し、}$$

かつ、 $N_2 \rightarrow \text{Zero}$ における成分 (2) の活量係数 f_2^0 を 1 とすれば、

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4, \dots) = \ln f_2' + \ln f_2^{(3)} + \ln f_2^{(4)} + \dots \dots \dots (24)$$

式中 f_2' は成分 (2) 自体がその活量におよぼす影響によるものである。是と (23) 式を比較して

$$\ln f_2' = N_2 e_2^{(2)}, \quad \ln f_2^{(3)} = N_3 e_2^{(3)} \dots \dots \dots (25)$$

を得る。斯様にして導かれた $f_2^{(3)}, f_2^{(4)} \dots$ 一般に $f_i^{(j)}$ は Chipman, Böckris 等により “Interaction Coefficient” (相互作用係数) と呼ばれ、 $e_i^{(j)}$ を “Interaction Parameter” という。

そして、C. Wagner は、溶質 i 成分の活量係数におよぼす j 成分の影響 ($e_i^{(j)}$) と溶質 j 成分の活量係数におよぼす i 成分の影響 ($e_j^{(i)}$) との間には次の様な簡単な関係があるとした。

$$e_i^{(j)} = e_j^{(i)} \dots \dots \dots (26)$$

実用的には常用対数を用い、重量百分率濃度を用いるのが便利で、

$$\log f_2' = (\%2) \cdot e_2^{(2)}, \quad \log f_2^{(3)} = (\%3) \cdot e_2^{(3)} \dots (25a)$$

となり、 e と e との間には Chipman により次の換算式が提出された。

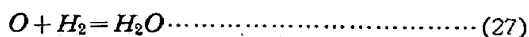
$$e_i^{(j)} = \frac{0.2425}{M_j} \cdot e_i^{(j)} = \frac{M_i}{M_j} \cdot e_j^{(i)} \dots \dots \dots (26a)$$

式中、 M_i および M_j は夫々溶質 i および j 成分の原子量である。

III. 溶鉄中の酸素の活量

(1) Fe-O 系溶鉄中の酸素の活量

通例、化学平衡の測定から求められ、利用される化学平衡は、普通次の反応である。



即ち H_2-H_2O 混合ガス中において、鉄を熔融すると

熔鉄中に O と H とが共に溶解して、ガス相と熔鉄相との間に平衡が成立する。そこで熔鉄を急冷してその [O] 含有量を定量し、 p_{H_2O}/p_{H_2} との関係を求める。

本系の平衡については既に J. Chipman がその共同研究者と共に数次に亘り測定を重ねたもので、その最終測定 J. Chipman & M. N. Dustur²⁷⁾ の結果によると

$$\log K_{27} \left(= \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot [\%O]} \right) = \frac{7 \cdot 050}{T} - 3 \cdot 17 \quad (27a)$$

でこれを熔鉄中の [O] とガス比の関係として図示すると Fig. 2 に見る如く、熔鉄中の [O] が飽和点に至る

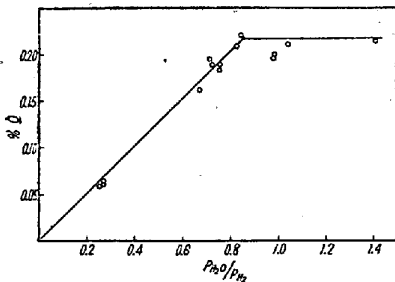


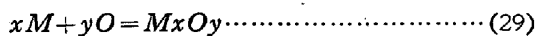
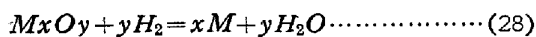
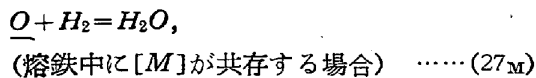
Fig. 2

まで直線的で、このことは他の研究者の結果も略々一致している。即ち、この場合、熔鉄中の [O] は飽和に至るまで理想溶液と考えられその活量係数 f_O は常に 1 で、熔鉄中には微量の [H] が含まれているが、これは [O] の活量係数には影響がないものと推定してよいであろう。

(2) 第三成分を含む熔鉄中の酸素の活量係数を求める方法

Fe-O 系熔鉄においては [O] はその飽和量に至るまで活量係数 $f_O = 1$ であるが、これに第3成分 M が加わると当然熔鉄中の [O] の活量に影響がおよぶ。通例 M が熔鉄中で脱酸剤として働くような場合は、M と O との間の結合傾向が強いのであるから当然熔鉄の中でも両原子の間には引力が作用し、従つて活量係数 f_O は小さくなるのが一般であろう。

今熔鉄中に金属 [M] と酸素 [O] とが共存し、 H_2-H_2O 混合ガスと平衡するとした場合、次の3つの平衡式が考えられる。



そして夫々の平衡恒数は

$$K_{27_M} = \frac{p_{H_2O}}{a_O \cdot p_{H_2}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot \frac{1}{f_O \cdot [\%O]} \quad \dots\dots (27_M)'$$

$$K_{28} = \frac{(a_M)^x \cdot (p_{H_2O})^y}{(p_{H_2})^y} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^y \cdot (f_M \cdot [\%M])^x \quad \dots\dots (28)'$$

$$K_{29} = (a_M)^x \cdot (a_O)^y = (f_M \cdot [\%M])^x \times (f_O \cdot [\%O])^y \quad \dots\dots (29)'$$

である。

第3成分 M の影響を含む熔鉄中の [O] の活量係数 f_O を求める方法の一つは次の通りである。

$$K_{27_M} \text{ を書き換えると } K_{27_M} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot [\%O]} \cdot \frac{1}{f_O} \text{ となり}$$

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot [\%O]}$ は第3成分 M が加えられた時の実測値で例

えば K'_{27_M} とし、これは求め得べきものである。

K_{27_M} は理想状態即ち [%M] → Zero に外挿した場合の値で [M] を含まぬ場合の $\underline{O} + H_2 = H_2O$ 即ち (27) 式の平衡恒数 K_{27} に等しく (27a) 式で与えられるもので勿論既知である。従つて (27_M') 式の中で未知なものは f_O だけであるから $f_O = K'_{27_M} / K_{27}$ によりこれを直ちに計算することができる。

第2の方法は、(29) 式を用いるもので、(29) 式は (27_M) および (28) 式の結合で求めることができる。

今 (29') 式を書き変えて $K_{29} = [\%M]^x \cdot [\%O]^y \cdot (f_M)^x \cdot (f_O)^y$ とする。[%M]・[%O] は実測値で、これを K'_{29} とし、 K_{29} は理想状態として取扱いうる稀薄溶液における値で (27), (28) 式の平衡が既知ならば容易に求めることができる。故にもし f_M 即ち第3成分 M の活量係数が他の研究により高濃度まで求められている場合は f_O を算出し得る筈である。

また、第3の方法として、第3成分 M の活量係数が広範囲に知られている場合、正則溶液とすれば (26) 式により、ガス相組成とは関係なしに $f_O^{(M)}$ を求めることができる。即ち (26) 式は

$$e_M^{(O)} = \frac{M_M}{M_O} \cdot e_O^{(M)}$$

式中 $e_M^{(O)} = \frac{\log f_M^{(O)}}{[\%O]}$, $e_O^{(M)} = \frac{\log f_O^{(M)}}{[\%M]}$, M_M, M_O は夫

々 M および O の原子量であるから $e_M^{(O)} = \frac{M_M}{16} \cdot e_O^{(M)}$

となり式中未知なものは $e_O^{(M)}$ だけであるから直ちに計算することができる。

(3) 熔鉄中の酸素の活量係数に及ぼす炭素の影響

熔鉄中における [C] と [O] との関係は、 $p_{CO} = 1$ 気圧のとき [C] 濃度が比較的低い範囲では [%C] × [%O] = 一定 (0.0020 ~ 0.0025) なる関係が普通に認められていた。併しその値は [%C] の増加と共にやや変化する傾向であることは早くから気付かれ、その後 Marshall &

Chipman⁹⁾ の高圧における測定結果により [%C] × [%O] は [%C] の増加と共に大となることが確認せられその事実は、始めは熔鉄中に CO ガスが分子として溶解するものとして説明されようとしたが充分でなく、今日では熔鉄中の [C] および [O] の活量の変化によるものとされている。

熔鉄中の酸素の活量係数におよぼす炭素の影響を求めるとは普通、Fe-C-O 系の高温における平衡を測定することによつて行われ、この場合に使用される平衡反応式は次の如きものである。

$$\underline{O} + \underline{CO} = \underline{CO}_2, K_{30} = \frac{p_{CO_2}}{a_O \cdot p_{CO}} = \frac{p_{CO_2}}{[\%O] \cdot f_O \cdot p_{CO}} = K'_{30} \cdot \frac{1}{f_O} \dots\dots\dots (30)$$

$$\log K_{30} = \frac{8316}{T} - 4.53 \dots\dots\dots (30a)$$

$$\underline{C} + \underline{CO}_2 = 2\underline{CO}, K_{31} = \frac{p^2_{CO}}{a_C \cdot p_{CO_2}} = \frac{p^2_{CO}}{[\%C] \cdot f_C \cdot p_{CO_2}} = K'_{31} \cdot \frac{1}{f_C} \dots\dots\dots (31)$$

$$\log K_{31} = -\frac{6460}{T} - 6.175 \dots\dots\dots (31a)$$

$$\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}, K_{32} = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} = \frac{p_{CO}}{[\%C] \cdot f_C \cdot [\%O] \cdot f_O} = K'_{32} \cdot \frac{1}{f_C \cdot f_O} \dots\dots\dots (32)$$

$$\log K_{32} = \frac{1800}{T} + 1.643 \dots\dots\dots (32a)$$

本系については多くの測定があり必ずしもよく一致してはいないし、また比較的高濃度まで延長し得るものは甚だ少ないが、此処には Basic Open-Hearth Steel-making, 1951⁹⁾ に掲げられてあるものを載せた。式中“K”は何れも低濃度理想溶液における平衡恒数で、“K'”は高濃度における実測値から求めたものである。

また、 f_C, f_O は夫々炭素および酸素の Fe-C-O 系熔鉄中の活量係数で、何れも熔鉄中における相手方成分のみならず、夫々自体の濃度の影響も受けている筈で熔鉄を正則溶液と考え、これを書き換えると夫々、

$$f_C = f'_C \times f_C^{(O)}, f_O = f'_O \times f_O^{(O)}$$

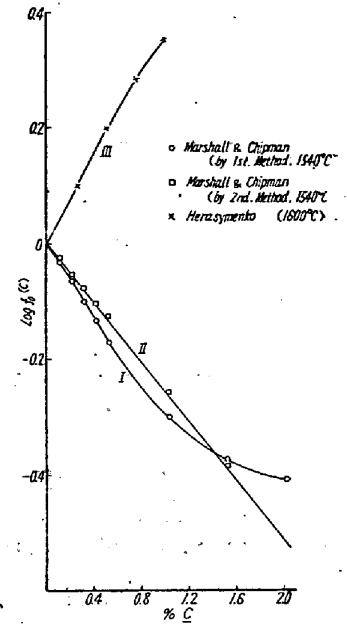
であるが $f_C^{(O)}$ は、酸素量が微少で炭素の活量係数は殆んど酸素の影響を受けず $f_C^{(O)} = 1$ であり、 f'_O は酸素飽和に至るまで $f'_O = 1$ である。

(30) 式を用いて活量係数を求める時は、高濃度における K'_{30} を実測値より求め、(30a) 式の与える K_{30} とより $f_O = \frac{K'_{30}}{K_{30}}$ として f_O が求められ、 $f_O = f'_O \cdot f_O^{(O)}$

において $f'_O = 1$ であるからここで求められる f_O は $f_O^{(O)}$ である。

(32) 式を用いる場合は、実測値から K'_{32} を求め、(32a) 式の与える K_{32} および別に広い濃度範囲に亘つて f_C が知られて始めて $f_O = \frac{K'_{32}}{K_{32}} \cdot \frac{1}{f_C}$ により算出

される。Fig. 3 は Marshall & Chipman により、同一実験に基いて 2 つの方法で求められた $\log f_O^{(O)}$ と [%C] との関係で、曲線 (I) は初めの方法、曲線 (II) は後の方法によつたもので同一の実験を利用して求めたものであるに拘らず一致しないので、その平均値を推定して、熔鉄中の酸素の活量係数におよぼす炭素の影響の Interaction Parameter



Fi. 3.

$e_O^{(O)} = \frac{\log f_O^{(O)}}{[\%C]}$ を求めると -0.28 である。なお Fig. 3

には曲線 (II) として Herasymenko¹⁰⁾ が全く他の方法により推定した値を示してあるが、これは全く背馳した傾向である。併し熔鉄中における炭素原子と酸素原子間には引力が作用するとみるのが妥当な点から考えて、Herasymenko のものは疑わしい。

なお、最近 Chipman⁹⁾ は (32) 式による計算結果を次の様に示した。熔鉄中の炭素自体による炭素の活量係数の変化は Richardson & Denis により $\log f'_C = 358/T [\%C]$ 、炭素高濃度における K'_{32} 測定値の炭素濃度による変化を 1540°C において $\log K'_{32} = 2.67 - 0.22[\%C]$ とし、 $[\%C] \rightarrow \text{Zero}$ においては $\log K_{32} = 2.67 = \log K'_{32} / f'_C \cdot f_O$ であるから、 $\log f_C + \log f_O = \log K'_{32} - \log K_{32} = -0.22[\%C]$ これを書き換えると、 $\log f'_C + \log f'_O + \log f_C^{(O)} + \log f_O^{(O)} = -0.22[\%C]$ 。式中既に述べた如く $f'_C = 1, f_C^{(O)} = 1, \log f'_C = 358/T [\%C]$ であるから結局 $\log f_O^{(O)} = -0.41[\%C]$ となる。

筆者の 1 人は、最近炭素飽和における熔鉄中の炭素と酸素との関係を測定したが、それによると $e_O^{(O)}$ の値は 1600°C において約 -0.33 程度のものであつた。

また竹内¹¹⁾は、熔鉄原子は準結晶構造の配列をなし、炭素および酸素原子は格子間に無秩序に分布するものとして統計熱力学的に解析次式を提出した。

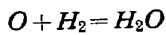
$$\log f_o^{(C)}(1-2N_C) = \frac{14N_C}{1-N_C} - 0.991$$

斯くの如く最も重要な炭素の影響についても未だ必ずしも充分な結果が得られていない状態である。

(4) 熔鉄中の酸素の活量に及ぼす珪素の影響

Zapfe & Sims¹²⁾は、石英坩堝を用いて、 H_2-H_2O 混合気流中で鉄を熔融し、熔鉄中の [Si] と [O] との関係測定し、[Si] は著しく [O] の活量係数を低め、[Si] 濃度の増加に従つて平衡 [O] 量は初め減少するが、[Si] 濃度が更に増加すると [O] は初めとは反対に著しく増加することを報告している。この結果は数値的にその後行われた同様な実験と可成り相異もあるので、なお検討の要があると思われるが、その考察において SiO なる亜酸化物を想定している等は注目されよう。

Chipman & Gokcen¹³⁾は、その後同様な研究を行い珪素共存の際の



の実測平衡恒数 $K' = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ と珪素を含まぬ場合即ち (27a) 式の与える平衡恒数 K_{27} の $1600^\circ C$ における値、 $K_{27} = 3.95$ より珪素を含む熔鉄中の酸素の活量係数 $f_o^{(Si)}$ を求め、熔鉄中の [Si] < 0.5% においてこれを次式で与えた。

$$\log f_o^{(Si)} = 0.12[\%Si] - 0.38[\%Si]^{0.5} \dots\dots (33)$$

即ち、珪素は熔鉄における酸素の活量 $f_o^{(Si)}$ を相当に低下させ、しかも珪素濃度が可なり低い場合において既に正則溶液としての性質たる $\log f_o^{(Si)} = e_o^{(Si)} \cdot [Si]$ の関係が成立せず、更に $\log f_o^{(Si)}$ と [%Si] との関係に對す

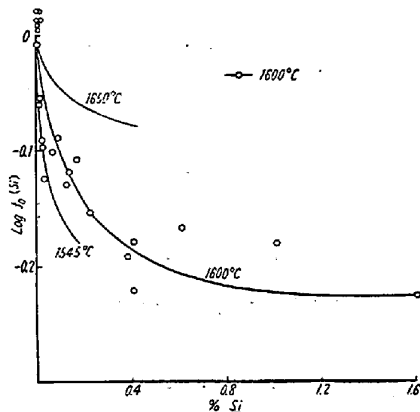


Fig. 4

る温度の影響も Fig. 4 に見る如く相当に著しく、その溶液構造の複雑さが窺われる。

併し、その後彼等は $Fe-Al-O$ 系における同様な実験¹⁴⁾の結果より $O+H_2=H_2O$ なる反応の平衡恒数は、第3成分 Al を含まぬ場合の値と、Al を含む系の値から外挿した $Al \rightarrow Zero$ の場合の値とが一致しないことを見出し、Si の場合もまた同様な事実のあるべきことを推定、その結果として上記の方法による熔鉄中の酸素の活量係数 $f_o^{(Si)}$ の算出結果を撤回し、別に

$$Si + 2O = SiO_2(crist) \dots\dots\dots (34)$$

$$\log K_{34}(=a_{Si} \cdot a_o^2) = -\frac{29,150}{T} + 11.01 \dots (34a)$$

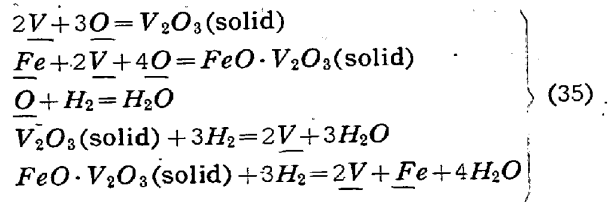
および新たに求めた熔鉄中の [Si] の活量係数の値より概算推定値として $\log f_o^{(Si)} = -0.02[\%Si]$ を与えた⁶⁾。

(27) 式の平衡関係が、第3成分を含まぬ場合の値と、第3成分を含む系の測定から第3成分 $\rightarrow Zero$ の場合を外挿した値と一致しないことの理由は明らかにされておらぬので、この点はなお今後の検討に俟つべきであろう。併し、ここには著者の訂正にも拘らず、訂正前の値を掲げた理由は、珪素の脱酸強度序列から考えて $e_o^{(Si)}$ の値は、訂正概算値よりも訂正前の値の方がより妥当の様に考えられたからで、この点新なる実測が期待される。

(5) 熔鉄中の酸素の活量係数に及ぼすヴァナヂウムの影響

Dastur & Chipman¹⁵⁾は H_2-H_2O 混合ガスと熔融 $Fe-V$ 合金間の平衡を測定して $f_o^{(V)}$ を求めた。この場合注意すべきことは、生成酸化物に $FeO \cdot V_2O_3$ と V_2O_3 の2種の酸化物が生成することで、生成酸化物が異ればそれと平衡する熔鉄中の酸素の活量係数にもまた当然変化がある。

考慮される反応は次の如きものである。



ヴァナヂウムを含まぬ (27) 式の平衡恒数の $1600^\circ C$ における値を 3.95 とし前出した $f_o^{(V)}$ と $\log [\%V]$ との関係は Fig. 5 で、[%V] = 0.17% に相当する点に折点が認められ、これを境として低濃度側では酸化物

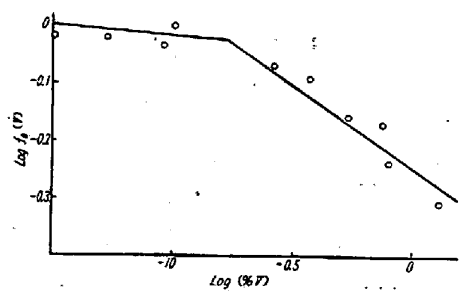


Fig. 5

として $FeO \cdot V_2O_5$ が析出し、高濃度側では V_2O_5 が熔鉄と平衡する。けれどもこの折点は [%V] の可なり低い点であり、また両側における直線傾向の変化も余り著しくないから、巾広く濃度範囲を通観すれば、この変化は実験誤差の巾に含まれ 1600°C においては Fig. 6 に示すように $\log f_o^{(V)}$ と [%V] との関係は [%V] = 1.3% 附近までは略々直線関係に在り、次式で表わされ、熔鉄中の酸素の活量係数 $f_o^{(V)}$ は [V] により相当に低下されることが判る。

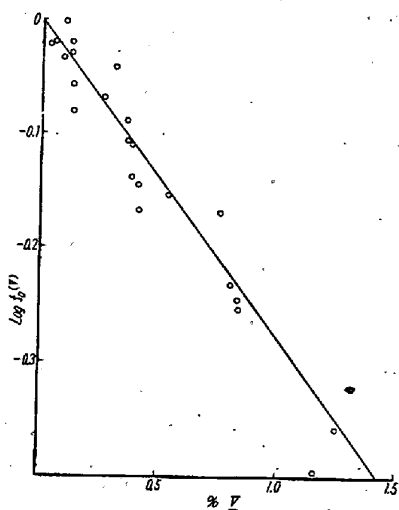


Fig. 6.

$$\log f_o^{(V)} = -0.25[\%V], e_o^{(V)} = -0.25 \dots (36)$$

また、本系については Samarin¹⁶⁾ の研究もあつて、[V] > 0.3% において同じく [V] により $f_o^{(V)}$ が低下すると報告されている。

(6) 熔鉄中の酸素の活量に及ぼすアルミニウムの影響

1700°C 以上において Gokcen & Chipman¹⁴⁾ はアルミナ製坩堝を用い、 H_2-H_2O 混合ガスと熔融 Fe-Al 系合金の平衡を測定したが、熔鉄中の酸素が微量でその正確な分析が困難なので、その結果は充分に正確とはい

い難いが $\log f_o^{(Al)}$ と [%Al] との関係は Fig. 7 の如くで、図によると、熔鉄中の [O] の活量係数は [Al] の含有により極めて顕著に低下し、その関係は 1600°C において

$$\log f_o^{(Al)} = -12[\%Al],$$

$$e_o^{(Al)} = -12 \dots \dots \dots 37$$

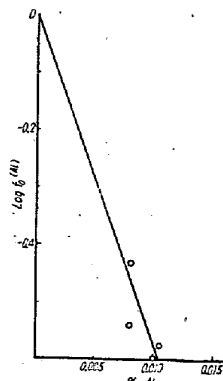


Fig. 7.

で代表される。即ち [Al] は熔鉄中の [O] の溶解度を著しく低下させるばかりでなく、その活量係数も大巾に引き下げ、脱酸剤として極めて有効であることが判る。また $e_o^{(Al)}$ と温度との関係を示したものは Fig. 8 で (27) 式を利用して求めたものと (26) 式を利用して示したものを載せてある。

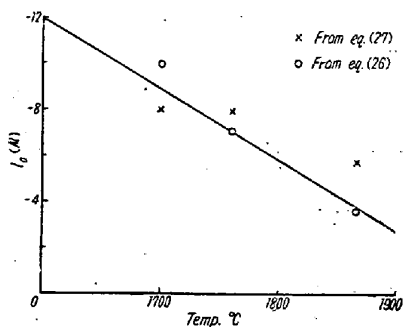
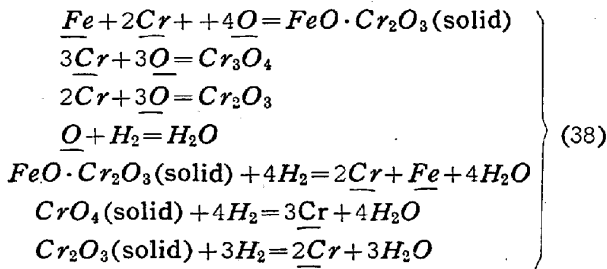


Fig. 8.

Richardson¹⁷⁾ は Al による脱酸平衡の諸測定値から $f_o^{(Al)}$ を推測し、[Al] = 0.01~0.10% において活量係数は Al を含まぬ場合の 1/10 に過ぎぬであろうと述べているが、これは上記の測定値よりも更に低い値である。

(7) 熔鉄中の酸素の活量に及ぼすクロムの影響

Fe-Cr-O 系については、 H_2-H_2O 混合ガスを用いた Chen & Chipman¹⁸⁾, Turkdogan¹⁹⁾ の研究があり、ガスを用いず脱酸生成物を主とした Hilty, Forgeng & Folkman 等²⁰⁾ の研究がある。前二者は [Cr] = 5.5% を境として低濃度側では $FeO \cdot Cr_2O_3$ を析出し、高濃度側では Cr_2O_3 を析出平衡するとしているが、Hilty 等は脱酸生成物を詳細に検討した結果 [Cr] < 2.5% では $FeO \cdot Cr_2O_3$, [Cr] = 2.5~9.0% では Distorted Spinel, [Cr] > 9.0% では Cr_2O_4 を生成するとしているが Chipman 等が考慮した反応式は次の如きものである。



Chipman 等の得た測定値から [%Cr] と [%O] との関係を図示すると Fig. 9 で, [Cr]=5.5% 附近に析出酸化物の変換点がある。

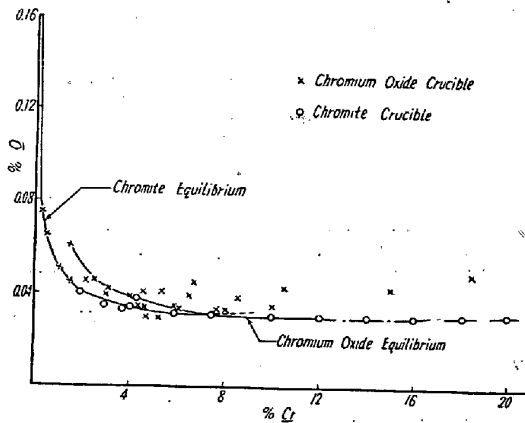


Fig. 9.

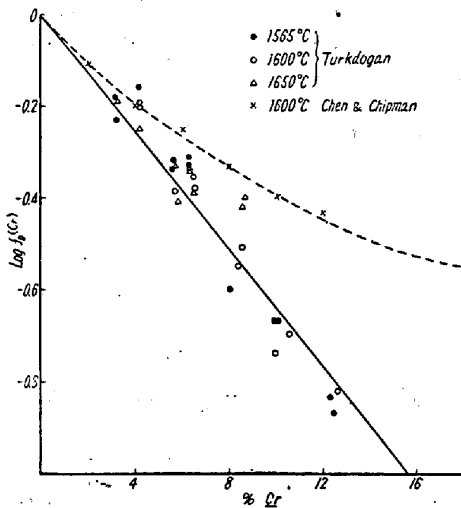


Fig. 10.

(27) 式の平衡定数を例の如く 1600°C において 3.95 として $f_O^{(Cr)}$ を求めたのが Fig. 10 点線の如き関係で, これは [Cr]=5.5% における折点を無視した計算で, [Cr]=15% までは近似的に直線である。若し, Hilty 等のいう如く 3種の酸化物が生成するものとすれば, それを考慮して更に精細な研究を行つて訂正すべきは勿論である。Turkdogan の提出したものは実線の関係で, 3種の温度による差別は殆んど認められず, この温度範

围では

$$\log f_O^{(Cr)} = -0.064[\%Cr], \quad e_O^{(Cr)} = -0.064 \dots (39)$$

が与えられる。

(8) 熔鉄の酸素の活量係数に及ぼすその他の元素の影響

a) 磷の影響

Richardson²¹⁾ 等は $4CaO \cdot P_2O_5$ 鉱滓を用い, Fe-P-O 系の平衡関係を測定し, 熔鉄中の [O] の活量は [P] により, やや低下することを指摘した。その後, Pearson & Turkdogan²²⁾ は H_2-H_2O 混合ガスを用いて本系の詳細な研究を行い, (27) 式の 1600°C における $K_{27} = 3.95$ として $f_O^{(P)}$ と [%P] との関係を Fig. 11 によつて示した。

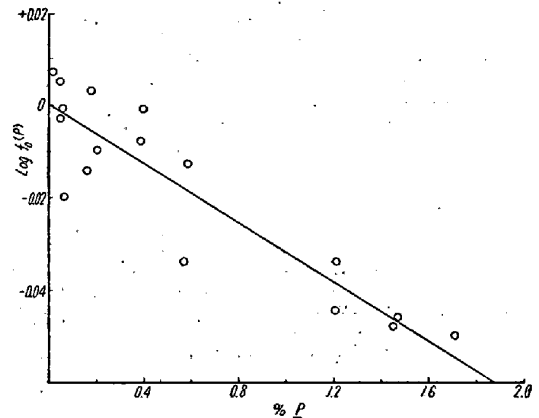


Fig. 11.

即ち [P]=2.0% 附近までは $\log f_O^{(P)}$ と [%P] との間に直線関係が認められ

$$\log f_O^{(P)} = -0.032[\%P], \quad e_O^{(P)} = -0.032 \dots (40)$$

が与えられ, 熔鉄中の酸素の活量係数は [P] により僅かに低下されることが明らかにされた。

b) マンガンの影響

Chipman⁶⁾ の紹介によると, J. Thiery は H_2-H_2O 混合ガスを用いて Fe-Mn-O 系平衡を測定した結果, 数% [Mn] においては酸素の活量係数は殆んど変化しないということである。これは (FeO) の単純鉱滓と熔鉄との間の酸素の分配率 $L_{FeO} = [O]/(FeO)$ が, 鉱滓中に少量の (MnO) が加つても余り変化しない事と一致している。また, Richardson¹⁷⁾ は [Mn] による Interaction Parameter $e_O^{(Mn)} = -0.09$ なる推定値を提出した。

c) ニッケルの影響

Wriedt の研究が Chipman⁶⁾ により紹介されている

が、それによると、 H_2-H_2O 混合ガスと $Fe-Ni-O$ 系平衡の測定の結果、 $Fe-O$ 系で $0.1\% [O]$ と平衡するガス組成は $[Ni]=25\%$ において $0.075\% [O]$ と平衡するということで、これから Interaction Parameter を推定すると

$$e_0^{(Ni)} = +0.005 \dots\dots\dots (40)$$

程度である。

d) チタンニウムの影響

Richardson¹⁷⁾ は Wentrap & Hieber²³⁾ の $Fe-Ti-O$ 系平衡の実測値から $e_0^{(Ti)} = -0.8$ を推定しているがチタニウムは熔鉄中の酸素の活量に相当大きな影響があるものと認められる。

e) ボロンの影響

$Fe-B-O$ 系については、Richardson¹⁷⁾、柳橋および佐藤²⁴⁾、Bell 等²⁵⁾ の研究考察があるが、熔鉄中の酸素の活量係数に対する定量的な影響数値は与えられてはいないが、活量係数を相当に低下させるものとされている。

f) 硫黄の影響

Hilty & Crafts²⁶⁾ は熔鉄中の酸素溶解度は $0.1\% [S]$ の存在により相当に減ずることを指摘し、その程度はその際平衡にある鋳滓中の (FeO) の (FeS) による稀釈のみでは十分に説明され難い点から、これは熔鉄中の酸素の活量係数の増加に基くものと考え Interaction Parameter の概略値として $e_0^{(S)} = +1.0$ を与えているが今後の研究に俟つべきであろう。

(10) 熔鉄中の酸素の活量に及ぼす諸元素の影響の総括的考察

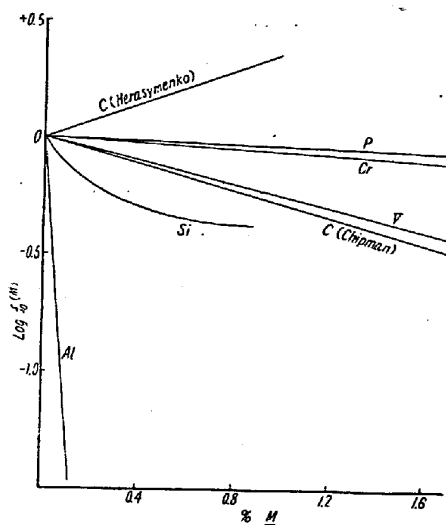


Fig. 12

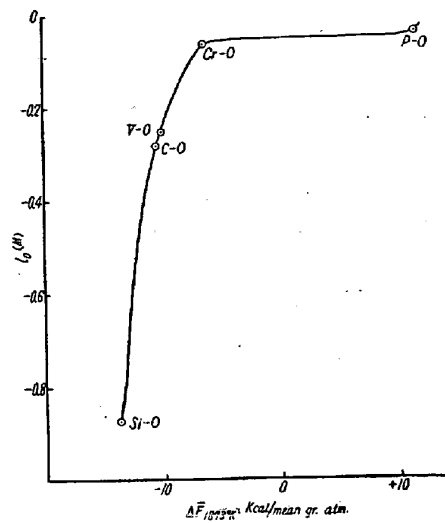


Fig. 13.

Fig. 12 は、以上輯録した $Fe-O$ 系熔鉄の酸素の活量係数に対する諸元素の $1600^\circ C$ における単独影響を图示したもので、 $[Si]$ の場合を除いて大体において、 $\log f_O^{(M)}$ と $[\%M]$ とは直線関係に在り Wagner の提出した正則溶液の関係が成立しており、通覧して、脱酸能力の大なる元素程 Interaction Parameter の負値が大となっている。

Pearson & Turkdogan²²⁾ は、この関係を更に定量的に示す一つの試みとして、次の様な工夫をした。

$$xM(\%) + yO(\%) + MxOy$$

において、反応系のグラム分子当りの自由エネルギー変化を ΔF とし

$$\Delta \bar{F} = \Delta F / (x+y)$$

Pearson & Turkdogan に従い諸酸化物について、 $1600^\circ C$ における $\Delta \bar{F}$ を求め、 $e_0^{(M)}$ と共に表示すると、

Table 1 の如くで、 $\Delta \bar{F}$ と $e_0^{(M)}$ との間には密接な規則的關係が認められる。即ち $\Delta \bar{F}$ の絶対値が約 10 kcal の範囲の酸化物の場合は、熔鉄中の酸素の活量係数におよぼす影響は比較的小さく、この関係が常に成り立つものとするならば、Interaction Parameter が未知の元素の影響を推測し得て興味がある。例えばマンガンの場合、Richardson は $e_0^{(Mn)} = -0.09$ なる推定をしているがこの線図からみると $-0.04 \sim -0.05$ が妥当な値ではないであろうか。

熔鉄成分の活量は互いに関連しているので、酸素の活量のみを抽出輯録した点に無理があつて、不徹底を免れぬこと、文献の渉猟が完全でないことは申訳けがないが

Table 1,

| Compound | State at 1600°C | $\Delta\bar{F}_{1600}(\text{kcal})$ | $e_0^{(M)}$ |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------|
| ZrO ₂ | solid | -28.5 | ? |
| Al ₂ O ₃ | // | -23.4 | -12.0 |
| TiO ₂ | // | -17.9 | ? (-0.8) |
| SiO ₂ | // | -13.7 | -0.87 (-0.02) |
| B ₂ O ₃ | liquid | -12.9 | ? |
| CO | gas | -10.5 | -0.28 (-0.41) |
| V ₂ O ₅ | solid | -10.0 | -0.25 |
| Cr ₂ O ₃ | // | -6.4 | -0.064 |
| MnO | // | -4.9 | (-0.09) |
| P ₂ O ₅ | liquid | +11.5 | -0.032 |

() 内は推定或いは概算値

会員諸君のこの方面への関心を惹くことができれば幸いです。(昭和30年11月寄稿)

文 献

- 1) G. N. Lewis: Thermodynamics (1923)
- 2) J. H. Hildebrand: J. of Am. Chem. Soc. 51 (1929) 66
- 3) G. S. Guggenheim: Proc. Roy. Soc. A 148 (1935) 304
- 4) J. Chipman: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Discussion, Faraday Soc. (1948) 23
- 5) J. Chipman: Thermodynamics of Metals. A.S.M. (1949)
- 6) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys. (1952)
J. Chipman: J. of Iron & Steel Inst. 180 (1955) 97
- 7) J. Chipman & M. N. Duster: Tr. A.I.M.E. 185 (1949) 441
- 8) S. Marshall & J. Chipman: Tr. A.S.M. 30 (1942) 441
- 9) Basic Open Hearth Steelmaking Process: A.I.M.E. (1951)
- 10) P. Herasymenko: J. of Iron & Steel Inst. 157 (1943) 515
- 11) 竹内 栄: 日本金属学会誌 15 (1950) 18, 24
- 12) C. A. Zapfe & C.E. Sims: Tr. A.I.M.E. 154 (1943) 192
- 13) N. A. Gokcen & J. Chipman: Tr. A.I.M.E. 194 (1952) 171; 197 (1953) 1017
- 14) N. A. Gokcen & J. Chipman: Tr. A.I.M.E. 197 (1953) 173
- 15) M. N. Dastur & J. Chipman: Tr. A.I.M.E. 185 (1949) 441; 191 (1951) 111
- 16) R. A. Karasev, A. Y. Polyakow & A.M. Samarin: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 85 (1952) 1813
- 17) F. D. Richardson: J. Iron & Steel Inst. 166 (1950) 137
- 18) H. M. Chen & J. Chipman: Tr. A.S.M. 38 (1947) 70
- 19) E. T. Turkdogan: J. of Iron & Steel Inst. 178 (1954) 278
- 20) D. C. Hilty, W. D. Forgeng & R. L. Folkman: J. of Metals 7 (1955) 253
- 21) F. D. Richardson, J. B. Booky & A.J.E. Welch: J. Iron & Steel Inst. 171 (1952) 404
- 22) J. Pearson & E. T. Turkdogan: J. Iron & Steel Inst. 176 (1954) 37
- 23) Wentrap & Hieber: A. E. 40 (1930) 69
- 24) 柳橋, 佐藤: 鉄と鋼, 34 (1953) 575
- 25) H. B. Bell: Iron & Steel. 22 (1954) 493
- 26) D. C. Hilty & W. Crafts: Tr. A.I.M.E. 196 (1952) 1307