

論 文

熔鉄中の元素の活動度係数\*

(特に2種以上の元素が共存する場合について)

堀 川 映 二\*\*

ACTIVITY COEFFICIENTS AND CHEMICAL POTENTIALS OF SOLUTE ELEMENTS IN MOLTEN IRON

Eiji Horikawa

Synopsis:

The lattice model of liquids was applied to molten iron containing some kinds of foreign elements. The theoretical expressions for chemical potentials and activity coefficients were derived, making use of an approximatinal method analogous to that of Bragg-Williams for the case of binary alloys.

The results are as follows;

1) If three absolute elements (1, 2 and 3) are all interstitials, the activity coefficient  $f$  that denotes the extent of deviation from Herry's law which is valid for dilute solutions is given by

$$RT \ln f_1 = c_1 \phi_{11} + c_2 \phi_{12} + c_3 \phi_{13} - RT \ln (1 - c_1 - c_2 - c_3)$$

for the first solute element, where  $c_i$  is the concentration of the  $i$ 'th element,  $\phi_{ij}$  the interaction potential between the  $i$ 'th and  $j$ 'th solute elements. The validity of this expression is examined by using the numerical data for Fe-O-C system.

2) If three elements (B, C and D) are all substitutional in the solvent (A), the activity coefficient  $\gamma$  that denotes the extent of deviation from Raoult's law for the ideal solution is given by

$$RT \ln \gamma_D = n_A n_B \Omega_{AB} + n_A n_C \Omega_{AC} + n_B n_C \Omega_{BC} - \{n_A (1 - n_D) \Omega_{AD} + n_B (1 - n_D) \Omega_{BD} + n_C (1 - n_D) \Omega_{CD}\}$$

for any one (say D) of the four elements, where  $n_i$  is the molar fraction of the  $i$ 's element,  $\Omega_{AB}$ , for example, the enthalpy change in the reaction  $A + B = AB$ . The validity of this expression is examined by the data for Fe-Si-Cu system.

3) If elements  $A_1$  and  $A_2$  are substitutional and elements  $B_1$  and  $B_2$  interstitial, the chemical potential of  $B_2$  is given by

$$\mu_{B_2} = n_1 \phi'_{12} + n_2 \phi'_{22} + c_1 \phi''_{12} + c_2 \phi''_{22} + RT \ln \{c_2 / (1 - c_1 - c_2)\}$$

and that of substitutional  $A_2$  by

$$\mu_{A_2} = F_{A_2} - n_1^2 \Omega_{A_1 A_2} - n_1 c_1 (\phi'_{11} - \phi'_{21}) - n_1 c_2 (\phi'_{12} - \phi'_{22}) - \{c_1^2 \phi''_{11} / 2 + c_1 c_2 \phi''_{12} + c_2^2 \phi''_{22} / 2\} + RT \ln \{n_2 (1 - c_1 - c_2)\}$$

where in the two-letter suffix to  $\phi'$  the first letter denotes the kind of substitutional element and the second the kind of interstitial element. Further,  $F_{A_2}$  denotes molar free energy of pure  $A_2$ , and  $\phi'$  the interaction potential between A and B, and  $\phi''$  that between substitutional elements. The validity of this expression is examined by using the data for Fe-Si-C system.

緒 言

熔鉄中に異種の元素が存在する場合に、1940年頃までは理想溶液あるいは稀薄溶液の理論に基づいて論議を進めて来たが、1940年以後従来の理論の破綻が露呈し始めた。そして活動度係数に注目が集まつて来て多数の実験が行われた。この論文はそれ等活動度係数の概念を理論

的に統一することを目的としたものである。

現在の物性理論の進展と共に液体はそれまでに考えられていたよりも凝固点よりわずかに高温の程度では遙に固体に近いことが明らかにされた。特に隣接原子の様子

\* 昭和25年本分春季講演大会にて発表

\*\* 八幡製鉄所管理局

においてそれが目立つ (液体には広範囲にわたる規則性はない). したがって原子間の力は隣接原子にのみおよぶと仮定する時には固溶体の二元合金の理論が液体にも適用されるとすることは無理ではない. 固溶体の場合溶質原子として鉄における C とか H とかのような侵入型と金属原子のような置換型とがある. 液体においてもこれ等 2 つの型の合金元素を考える. 液体において Fe の如き溶媒原子の隣接格子点はほとんど面心立方に近い構造である. その場合侵入型原子は体心の位置 (NaCl 結晶の Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> との関係と同じ) に入るであろう. したがって溶媒原子同志の隣接原子の数は  $z_1=12$  であり, 侵入型原子に隣接する溶媒原子の数は  $z_2=6$  であり, 侵入型原子に隣接する侵入型原子の位置し得る格子点の数は  $z_1=12$  である.

以上の想定の下に 2 元合金の Bragg-Williams の理論に相当した計算によつて Table 1 に示した種々の

Table 1.

int.	0	1	2	3
sub.				
0	Pure iron	I-1. Fe-C I-2. Fe-O	I-3. Fe-C-O	I-4.
1	II-1. Fe-Cu	III-1. Fe-Si-C	III-2.	
2	II-2. Fe-Si-Cu			
3	II-3.			

系の場合について活動度係数を求めてみよう. ただし Table 1 において酸素を侵入原子と考えた理由について若干の説明を補足しよう. 事実酸素原子は侵入するべくあまりに大きすぎる, だが FeO 結晶と Fe 結晶との格子常数は  $4.2 \text{ \AA}$  と  $3.6 \text{ \AA}$  とでありその差はあまりに大きくはない. FeO 結晶は小さな Fe<sup>++</sup> と大きな O<sup>-</sup> とが NaCl 型の結晶構造をなしているが, 取扱おうとするのは Fe<sup>++</sup> と O<sup>-</sup> との間の結合エネルギーであつて大きさは問題ではない. そこで FeO 結晶は Fe 結晶の中に O が侵入して僅かに格子常数を拡げたものと考えられる.

緒言を終るに当り記法について一言して置かう. 置換型原子同志の結合数および結合力を表わすのに  $P_{A \cdot B}$  および  $\phi_{A \cdot B} = z_1 N_0 \phi_{A \cdot B} / 2$  を用い, 置換型原子と侵入型原子との結合を示すのに  $P'_{A \cdot B}$  および  $\phi'_{A \cdot B} = z_2 N_0 \phi_{A \cdot B}$  を用い, 侵入型原子同志の間のそれ等を表わすのに  $P''_{A \cdot B}$  および  $\phi''_{A \cdot B} = z_1 N_0 \phi_{A \cdot B}$  を用いる. また理想溶液の理論 (Raoult の法則) からの偏倚を表わす置換型原子の活動度係数としては  $\gamma$  を用い, 稀薄溶液の理論 (Henry の法則) からの偏倚を示す侵入型原子の活動係数としては  $f$  を用いる. その他の記法についてはそれぞれその個所において述べることにする.

I. 侵入型溶質のみが存在する場合

I-1 Fe-C 系

I-1-1 Fe-C 系を取扱うに当り,  $a \text{ mol}$  の熔鉄と  $b \text{ mol}$  の黒鉛とを一緒にした時に, 黒鉛の中  $x \text{ mol}$  が熔鉄に吸収された状態を想定する. その時熔解相の中では Fe は  $a N_0$  ( $N_0$  は Avogadro 数) 個の面心立方の格子点を占め, C は原点が  $(1/2, 1/2, 1/2)$  だけずれた面心立方格子点の中  $x N_0$  個を占拠していると考える.

熔鉄相の自由エネルギーを計算するに当り先づ結合エネルギーの増加を求め: <sup>10</sup> Fe-C 結合によつて起る増加は各 C 原子は  $z_2=6$  の鉄原子によつて囲まれているから一對の Fe-C 結合のエネルギーを  $\phi_{Fe \cdot C}$  とすれば  $x z_2 N_0 \phi_{Fe \cdot C}$  である, <sup>20</sup> C-C 結合によつて起る結合エネルギーの増加は C-C 結合対の数を  $P'_{c \cdot c}$  とし一對の結合エネルギーを  $\phi_{c \cdot c}$  とすれば  $P'_{c \cdot c} \phi_{c \cdot c}$  になる, ここに  $P'_{c \cdot c}$  は  $x^2 z_1 N_0 / (2a)$  である. 何故なら一つの C 原子を考えた場合にそれを取囲む侵入的格子点  $z_1$  の中他の C 原子が入っている確率は  $x/a$  である. したがつて一つの C 原子は平均として  $x z_1 / a$  個の C 原子と隣接するから  $x N_0$  個の C 原子については  $x^2 z_1 N_0 / a$  となるが, これではすべての C-C 結合は二重に数えられていることになるからそれを 2 で除さなければならない. したがつて総計した結合エネルギーの増加  $\Delta H$  は

$$\Delta H = x z_2 N_0 \phi_{Fe \cdot C} + x^2 z_1 N_0 \phi_{c \cdot c} / (2a)$$

となる.

つぎにエントロピーの増加を求めれば <sup>10</sup> 黒鉛の振動のエントロピーは  $1 \text{ mol}$  当り  $-3R \ln h\nu_c / (kT)$  であり, <sup>20</sup> 配位によつて起るエントロピーの増加は配位の数  $P$  とすれば  $k \ln P$  である, ただしここに  $P = (a N_0)! / [x N_0]! [(a-x) N_0]!$  である. したがつて総計としてエントロピーの増加  $\Delta S$  は

$$\Delta S = x(-3R \ln h\nu_c / (kT)) + k \ln [a N_0]! / \{ [x N_0]! [(a-x) N_0]! \}$$

である.

したがつて純鉄  $a \text{ mol}$  に C  $x \text{ mol}$  が溶解している相の自由エネルギーは

$$F = a F_{Fe} + \Delta H - T \Delta S = a F_{Fe} + x(z_2 N_0 \phi_{Fe \cdot C} + 3RT \ln h\nu_c / (kT) + x^2 z_1 N_0 \phi_{c \cdot c} / (2a) - kT \ln [a N_0]! / \{ [x N_0]! [(a-x) N_0]! \}) \dots (1)$$

であり, 一方固相の方は黒鉛は  $x \text{ mol}$  減少したのであるからその自由エネルギーは  $(b-x) F_C$  である.

I-1-2 系全体の自由エネルギーは  $F_{tot} = F + (b-x) F_C$  であるから, 系が安定になるのは  $F_{tot}$  が極小になるような  $x$  を決定することによつて得られる. すなわち

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial x} = 0 \dots (2)$$

換言すれば

$$\phi'_{Fe \cdot C} + x \phi''_{c \cdot c} / a + RT \ln x / (a-x) - F_C = 0 \dots (3)$$

(ただしここに

$$\phi'_{Fe \cdot C} = z_2 N_0 \phi_{Fe \cdot C} + 3RT \ln h\nu_c / (kT) \dots (4)$$

$$\phi''_{c \cdot c} = z_1 N_0 \phi_{c \cdot c} \dots (5)$$

である)

を解くことによつて熔鉄中の C の溶解限  $c_1 = x/a$  を求めることが出来る.

I-1-3 熔鉄相中の C の chemical potential は

$$\mu_C = \frac{\partial F}{\partial x} = \phi'_{Fe \cdot C} + c_1 \phi''_{C \cdot C} + RT \ln c_1 / (1 - c_1) \quad \dots \dots \dots (6)$$

である。濃度が特に微小なる場合の chemical potential を考えれば  $\mu_C = \phi'_{Fe \cdot C} + RT \ln c$  になるから、その時を活動度係数の基準にとれば (6) を一般に  $\phi'_{Fe \cdot C} + RT \ln f_C c_1$  と書き、 $f_C$  を活動度係数と言う。すなわち、

$$RT \ln f_C c_1 = c_1 \phi''_{C \cdot C} + RT \ln 1 / (1 - c_1) \quad \dots \dots \dots (7)$$

となる。1600°C における C の溶解限は 5.4% でありその時の  $\log f_C = 0.88^{13)}$  とつて  $\phi''_{C \cdot C}$  を計算すれば

$$\phi''_{C \cdot C} = 23.64 \text{ kcal} \quad \dots \dots \dots (8)$$

を得る。これより (7) を簡略化すれば

$$\log f_C = 2.76 c_1 - \log(1 - c_1) \quad \dots \dots \dots (9)$$

となる。 $c_1$  が小さい時には最後の項を展開して第 1 項だけとれば

$$\log f_C = 0.150 [C] \quad \dots \dots \dots (10)$$

となる、ただし [C] は C の重量%である。その結果を Fig. 1 に示す。

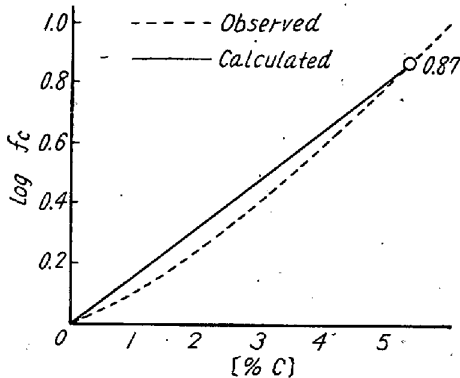


Fig. 1.

つぎ (6) の右辺を  $F_C$  とひとしいと置いて 1600°C における C の溶解限 5.4% と

$$F_C = -179.47 \text{ kcal}^{12)} \quad \dots \dots \dots (11)$$

とより  $\phi'_{Fe \cdot C}$  を求めれば

$$\phi'_{Fe \cdot C} = -182.00 \text{ kcal} \quad \dots \dots \dots (12)$$

を得る。

I-2 Fe-O 系

Fe-O 系の取扱い方は Fe-C 系の取扱い方と全く同じである。鉄  $a$  mol 中に溶けている酸素の mol 数を  $y$  とすれば、その相の自由エネルギーは (1) に相当して

$$F = aF_{Fe} + y(z_2 N_0 \phi_{Fe \cdot O} + 3RT \ln h_{yO} / (kT) + y^2 z_1 N_0 \phi_{O \cdot O} / (2a) - kT \ln [(aN_0)! / \{(yN_0)! ((a-y)N_0)! \}]) \quad \dots \dots \dots (13)$$

となる。また酸素の溶解限を与える (3) に相当する式は

$$\phi'_{Fe \cdot O} + c_2 \phi''_{O \cdot O} + RT \ln c_2 / (1 - c_2) - F_{O_2} = 0 \quad \dots \dots \dots (14)$$

(ただし  $c_2 = y/a$ )

ここに  $\phi'_{Fe \cdot O}$  および  $\phi''_{O \cdot O}$  はそれぞれ (4) および (5) に相当した型であり、 $F_{O_2}$  は  $F^0_{O_2} + RT \ln P_{O_2}$  である。

また活動度係数を与える (7) に相当する式は

$$RT \ln f_O = c_2 \phi''_{O \cdot O} - RT \ln(1 - c_2) \quad \dots \dots \dots (14)$$

になるが、 $c_2$  は非常に小さく溶解限においてさえも 0.0078 程度であつてその時でも実験的には活動度係数の変化は認められなかつた。この事実より実験の精度を 5% とすれば  $|\phi''_{O \cdot O}| < 24 \text{ kcal}$  であることが分る。

(14) より 1600°C における O の溶解限を 0.23%<sup>13)</sup> とし、

$$F^0_{O_2} = -211.27 \text{ kcal}^{13)}$$

および、[O]<sub>max</sub> の時の酸素分圧に関する実験値

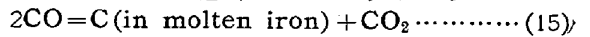
$$-RT \ln P_{O_2} / 2 = 36.94 \text{ kcal}^{14)}$$

より  $\phi'_{Fe \cdot O}$  を求めれば

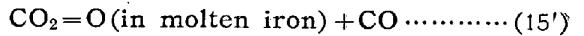
$$\phi'_{Fe \cdot O} = -124.67 \text{ kcal} \text{ をうる。}$$

I-3\* Fe-C-O 系

熔鉄中の C および O の関係は頗る重要である。これを考察するには熔鉄相と共存する気相中の CO および CO<sub>2</sub> を同時に考えなければ意味がない。すなわち



および



を考えなければならない。熔鉄相と気相とが釣合つていゝるならば両相の C および O の chemical potential はひとしい状態にある。

I-3-1 両相の自由エネルギーを計算しよう。まず純鉄 1 mol が存在しその中に C  $c_1$  mol と O  $c_2$  mol とが溶解した時の熔鉄相の自由エネルギーは (1) および (13) を参照して

$$F = F_{Fe} + c_1 \phi'_{Fe \cdot C} + c_2 \phi'_{Fe \cdot O} + (c_1^2 \phi''_{C \cdot C} / 2 + c_1 c_2 \phi''_{C \cdot O} + c_2^2 \phi''_{O \cdot O} / 2) - kT \ln [N_0! / \{(c_1 N_0)! (c_2 N_0)! \{(1 - c_1 - c_2) N_0\}!\}] \quad \dots \dots \dots (16)$$

となることは容易にそれを確認することができる。

つぎに気相の自由エネルギーを計算する。Table 2 に

Table 2.

	CO	CO <sub>2</sub>
Before equilibrium	a	b
After equilibrium	a - 2c <sub>1</sub> + c <sub>2</sub>	b + c <sub>1</sub> - c <sub>2</sub>

示すがごとく最初に  $a$  mol の CO と  $b$  mol の CO<sub>2</sub> とがあつて気圧は 1 気圧であつたとしよう。平衡に達し後には (15) および (15') により  $c_1$  mol の C と  $c_2$  mol の O とが熔鉄相に吸い込まれて Table 2 のごとき組成になり、圧力は何等かの方法により依然 1 気圧に保持されたとしよう。その時平衡に達した後の気相の自由エネルギーは

$$F_g = (a - 2c_1 + c_2) \{ F^0_{CO} + RT \ln (a - 2c_1 + c_2) / (a + b - c_1) \} + (b + c_1 - c_2) \{ F^0_{CO_2} + RT \ln (b + c_1 - c_2) / (a + b - c_1) \} \quad \dots \dots \dots (17)$$

(ただし  $F^0_{CO}$  および  $F^0_{CO_2}$  はそれぞれ問題とする温度における各種気体の 1 気圧の自由エネルギー) であ

\* 「溶鉄と (CO+CO<sub>2</sub>) との平衡ならびに溶鉄中の C および O の活動係数」(学振 19 委 1984) 参照。

る。

I-3-2 熔鉄相と CO+CO<sub>2</sub> の気相との平衡は I-3-1 で計算した気液両相の自由エネルギーの和  $F_{tot} = F + F_g$  が極小になるという条件の下に決まる。すなわち

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial c_1} = 0 \text{ および } \frac{\partial F_{tot}}{\partial c_2} = 0$$

なる連立方程式を解くことによつて気相が与えられた場合の熔鉄中 C および O は決まる。換言すれば

$$\left. \begin{aligned} \phi'_{Fe \cdot C} + c_1 \phi''_{C \cdot C} + c_2 \phi''_{C \cdot O} + RT \ln \{c_1 / (1 - c_1 - c_2)\} \\ - 2F^0_{CO} + F^0_{CO_2} - RT \ln \{(P_{CO})^2 / P_{CO_2}\} = 0 \\ \phi'_{Fe \cdot O} + c_1 \phi''_{C \cdot O} + c_2 \phi''_{O \cdot O} + RT \ln \{c_2 / (1 - c_1 - c_2)\} \\ + F^0_{CO_2} - F^0_{CO} - RT \ln \{P_{CO_2} / P_{CO}\} = 0 \end{aligned} \right\} \dots (18)$$

より  $c_1$  および  $c_2$  を解けばそれで平衡状態を求めることが出来る。

I-3-3 最後に熔鉄相中 C および O の活動度係数を求めよう。熔鉄相中の C および O の chemical potential はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \mu_C = \frac{\partial F}{\partial c_1} = \phi'_{Fe \cdot C} + c_1 \phi''_{C \cdot C} \\ + c_2 \phi''_{C \cdot O} + RT \ln \{c_1 / (1 - c_1 - c_2)\} \dots (19) \\ \mu_O = \frac{\partial F}{\partial c_2} = \phi'_{Fe \cdot O} + c_1 \phi''_{C \cdot O} \\ + c_2 \phi''_{O \cdot O} + RT \ln \{c_2 / (1 - c_1 - c_2)\} \end{aligned} \right\}$$

である。これらは濃度 O の所を基準にとつた活動度係数をそれぞれ  $f_1$  および  $f_2$  で表わせば

$$\left. \begin{aligned} \mu_C = \phi'_{Fe \cdot C} + RT \ln (f_1 c_1) \text{ および} \\ \mu_O = \phi'_{Fe \cdot O} + RT \ln (f_2 c_2) \dots (20) \end{aligned} \right\}$$

と書ける。(19) および (20) より

$$\left. \begin{aligned} RT \ln f_1 = c_1 \phi''_{C \cdot C} + c_2 \phi''_{C \cdot O} - RT \ln (1 - c_1 - c_2) \\ RT \ln f_2 = c_1 \phi''_{C \cdot O} + c_2 \phi''_{O \cdot O} - RT \ln (1 - c_1 - c_2) \end{aligned} \right\} \dots (21)$$

をうる。更らに計算すれば

$$\left. \begin{aligned} \log f_1 = 0.4343 (c_1 \phi''_{C \cdot C} + c_2 \phi''_{C \cdot O}) / RT \\ - \log (1 - c_1 - c_2) \\ \log f_2 = 0.4343 (c_1 \phi''_{C \cdot O} + c_2 \phi''_{O \cdot O}) / RT \\ - \log (1 - c_1 - c_2) \end{aligned} \right\} (22)$$

となる。C の存在が O の活動度におよぼす影響を見るために、C が通常程度である時には [%C][%O] = 0.0025 位だから酸素の濃度  $c_2$  は非常に小さい。すなわち  $c_2 \approx 0$  と見做してよいから、 $\log f_2 = 0.4343 c_1 \phi''_{C \cdot O} / RT - \log (1 - c_1)$  と考えてよい。そこで実測によれば 1600°C で [C] が 2% の時に  $\log f_2 = -0.526$  だからこれを代入すれば

$$\phi''_{C \cdot O} = -51.25 \text{ kcal}$$

をうる。これより  $\log (1 - c_2)$  を展開して第一項だけとれば ([C] が 2, 3% 程度まで)

$$\log f_2 = -0.264 [C] \text{ (at } 1600^\circ\text{C)}$$

が酸素の活動度係数におよぼす C の影響を現わす第一次の近似式である。(10) および (23) をプロットした結果を Fig. 2 に示す。

I-3-4 I を終るに当り [C] + [O] = CO なる反応について考察しよう。それは (18) についての考察である。(18) は活動度係数  $f$  を用いるならば

$$\phi'_{Fe \cdot C} + RT \ln (f_1 c_1) - 2F^0_{CO} + F^0_{CO_2}$$

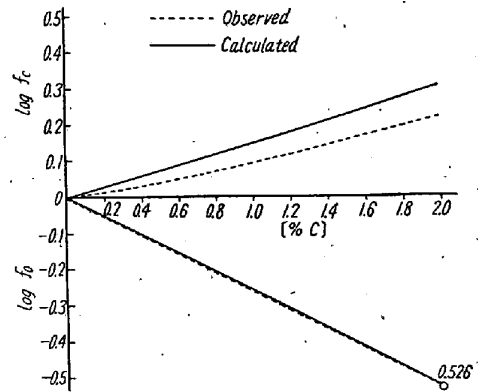


Fig. 2.

$$\begin{aligned} -RT \ln (P_{CO})^2 / P_{CO_2} = 0 \\ \phi'_{Fe \cdot O} + RT \ln (f_2 c_2) + F^0_{CO} - F^0_{CO_2} \\ - RT \ln P_{CO_2} / P_{CO} = 0 \end{aligned}$$

と書ける。之等を加えれば

$$\phi'_{Fe \cdot C} + \phi'_{Fe \cdot O} + RT \ln (f_1 f_2 c_1 c_2) - F^0_{CO} - RT \ln P_{CO} = 0$$

になる。これが目下考えている反応の平衡式である。すなわち

$$f_1 f_2 c_1 c_2 = \exp \{ (F^0_{CO} - \phi'_{Fe \cdot C} - \phi'_{Fe \cdot O}) / RT \} \cdot P_{CO} \dots (24)$$

である。さてここで  $P_{CO}$  1 気圧の時 [%C][%O] の [%C] による変化を検討して見よう。近似的に  $c_1 \approx 0.047$  [C] かつ  $c_2 \approx 0.035$  [O] であるから (24) は

$$0.00165 [C][O] f_1 f_2 = \exp \{ (F^0_{CO} + 182.00 + 124.67) / 3.722 \}$$

$F_{CO}$  は  $C + O_2 / 2 = CO$  の 1600°C における自由エネルギー変化は  $\Delta F = -65.935 \text{ kcal}^{5)}$  となることから (前述の  $F_C = -179.47 \text{ kcal}$  および  $F_{O_2} = -211.27 \text{ kcal}$  を考慮して)  $F^0_{CO} = -351.04 \text{ kcal}$  となる。これより

$$\log \{ [C] \cdot [O] \} = \log (0.0040) - \log (f_1 f_2)$$

$\log f_1$  および  $\log f_2$  はそれぞれ (10) および (23) に与えられているから、それ等を代入すれば

$$\log \{ [C] \cdot [O] \} = -2.398 + 0.114 [C] \dots (25)$$

となる。これを諸氏の実験と比較した結果を Fig. 3 に記入した。図中 (C) 線が計算されたものである [C] = 0 の時の値は (A) では 0.0025, (B) では 0.0018,

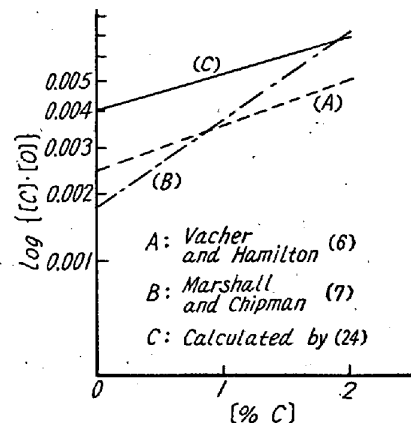


Fig. 3.

そして (C) では 0.0040 となつてゐる. この数値は (C) は (24) の右辺において  $P_{Co}=1$  と置いたものになつてゐる.  $\exp$  の内部を計算したものとしてはその一致は良好である. またもつと重要な傾斜については (B) 線はあまりに大き過ぎる (C-C結合が引力でなければ実現されない) ように思われる.

I-4 侵入型原子が3種以上存在する場合

熔鉄中に3種の侵入型原子 A, B, C が存在する場合相互に活動度係数にいかなる影響をおよぼすかを考察しよう. まづ2種のものが共存する場合の (16) に相当する熔鉄相の自由エネルギーがどうなるかを求める.

$$F = F_{Fe} + c_1 \phi'_{Fe \cdot A} + c_2 \phi'_{Fe \cdot B} + c_3 \phi'_{Fe \cdot C} + (c_1^2 \phi''_{A \cdot A} / 2 + c_2^2 \phi''_{B \cdot B} / 2 + c_3^2 \phi''_{C \cdot C} / 2 + c_2 c_3 \phi''_{B \cdot C} + c_3 c_1 \phi''_{C \cdot A} + c_1 c_2 \phi''_{A \cdot B}) - kT \ln [N_0! / \{(c_1 N_0)! (c_2 N_0)! (c_3 N_0)!\} \{ (1 - c_1 - c_2 - c_3) N_0 \}! ] \dots (26)$$

A元素の chemical potential を計算すれば,

$$\mu_A = \frac{\partial F}{\partial c_1} = \phi'_{Fe \cdot A} + (c_1 \phi''_{A \cdot A} + c_2 \phi''_{A \cdot B} + c_3 \phi''_{A \cdot C}) + RT \ln \{ c_1 / (1 - c_1 - c_2 - c_3) \} \dots (27)$$

となる. 活動度係数を  $f_1$  にて表わせば (27) はまた  $\phi'_{Fe \cdot A} + RT \ln f_1 c_1$  と書ける筈である. したがつて  $f_1$  は

$$RT \ln f_1 = c_1 \phi''_{A \cdot A} + c_2 \phi''_{A \cdot B} + c_3 \phi''_{A \cdot C} - RT \ln (1 - c_1 - c_2 - c_3) \dots (28)$$

にて表わされる. この結果は他の元素についても全く同様に計算出来る.

II. 置換型溶質のみが存在する場合

II-1 熔鉄が唯一種の置換型原子を含む場合

2種の置換型原子 A:  $a$  mol および B:  $x$  mol が隣接原子の状態が面心立方格子に近い形で溶解し合つて液相を構成しているとする. その時原子間に働く力は非常に狭い範囲のみにおよぶから, 實際上隣接原子間のみ働くものとする. この時の取扱は完全に二元合金の Bragg-Williams の理論と同じものであるが, 三元への拡張の場合への準備として繁雑をいとわず詳述しよう.

II-1-1 まづ問題とする混合相の自由エネルギーを求める. そのために第一に混合相の内部エネルギーを計算する.  $P_{A \cdot A}$ ,  $P_{A \cdot B}$ ,  $P_{B \cdot B}$  をそれぞれ原子結合 A-A, A-B, B-B の対の数とし,  $\phi_{A \cdot A}$ ,  $\phi_{A \cdot B}$ ,  $\phi_{B \cdot B}$  をそれぞれの一对当りの結合エネルギーとすれば, 内部エネルギーは

$$P_{A \cdot A} \phi_{A \cdot A} + P_{A \cdot B} \phi_{A \cdot B} + P_{B \cdot B} \phi_{B \cdot B} \dots (29)$$

となる. 各原子の隣接原子の個数を  $z_1=12$  とすれば, 任意の一原子を考えた場合にその隣接原子が A である個数は平均として  $az_1/(a+x)$  であり, B である個数は平均として  $xz_1/(a+x)$  である. したがつて  $aN_0$  個ある A 原子を中心にして考えれば A-A 結合の数は  $a^2 z_1 N_0 / \{2(a+x)\}$  で, A-B 結合の数は  $ax z_1 N_0 / (a+x)$  である (A-A 結合の数の分母の 2 は 2 で割らなければすべての A-A 結合は 2 回宛勘定されていることになるからである). 同様に B-B 結合の数は  $x^2 z_1 N_0 / \{2(a+x)\}$  である. これ等を (29) に代入して  $a^2 z_1 N_0 \phi_{A \cdot A} / \{2(a+x)\} + ax z_1 N_0 \phi_{A \cdot B} / (a+x)$

$$+ x^2 z_1 N_0 \phi_{B \cdot B} / \{2(a+x)\} = [az_1 N_0 / 2 - ax z_1 N_0 / \{2(a+x)\}] \phi_{A \cdot A} + ax z_1 N_0 \phi_{A \cdot B} / (a+x) + [xz_1 N_0 / 2 - ax z_1 N_0 / \{2(a+x)\}] \phi_{B \cdot B}$$

そこで  $z_1 N_0 \phi_{A \cdot A} / 2 = \phi_{A \cdot A}$  等と置けば

$$= a \phi_{A \cdot A} + x \phi_{B \cdot B} - \{ax / (a+x)\} (\phi_{A \cdot A} + \phi_{B \cdot B} - 2 \phi_{A \cdot B}) \dots (30)$$

となる.  $\phi_{A \cdot A}$  および  $\phi_{B \cdot B}$  はその内容よりそれぞれ A 原子および B 原子の 1 mol の結合エネルギーであり,

$$\Omega_{A \cdot B} = \phi_{A \cdot A} + \phi_{B \cdot B} - 2 \phi_{A \cdot B}$$

は  $A + B = AB$  なる反応の発熱量であることが分る.

つぎに混合相のエントロピーを計算すれば

$$S = a S_A + x S_B + k \ln \{ [(a+x) N_0]! / \{ (a N_0)! (x N_0)! \} \} \dots (31)$$

である, ここに  $S_A$  および  $S_B$  はそれぞれ A, B 両物質の 1 mol のエントロピーであり第三項は混合によるエントロピー変化を表わす項である.

したがつて問題の混合相の自由エネルギーは (30) および (31) より

$$F = a(\phi_{A \cdot A} - T S_A) + x(\phi_{B \cdot B} - T S_B) - \{ax / (a+x)\} \Omega_{A \cdot B} - kT \ln \{ [(a+x) N_0]! / \{ (a N_0)! (x N_0)! \} \} \dots (32)$$

である. この式の初めの二項はそれぞれ  $a$  mol の A 物質と  $x$  mol の B 物質とが単独の相として存在する時の自由エネルギーである.

II-1-2 (32) より B 物質の chemical potential は

$$\mu_B = \frac{\partial F}{\partial x} = F_B - \{a / (a+x)\}^2 \Omega_{A \cdot B} + RT \ln \{ x / (a+x) \} \dots (33)$$

である. B 物質の活動度係数 (Raoult の法則を基準として) を  $\gamma_B$  で表わせば (33) は

$$F_B + RT \ln \{ \gamma_B x / (a+x) \}$$

と書き表わさなければならぬ. そこで  $n_A = a / (a+x)$  および  $n_B = x / (a+x)$  と置けば

$$RT \ln \gamma_B = -n_A^2 \Omega_{A \cdot B} \dots (34)$$

となる. これが二元合金の活動係数の第一次近似の表示式である.

例えば Morris および Zellars<sup>8)</sup> の 1550°C における Fe-Cu 液相中の Cu の活動度係数の実験より第一次近似として (34) を用いて  $\Omega_{Fe \cdot Cu}$  を評価すれば -7.26 kcal を得る.

II-1-3 つぎに (32) および (33) の応用例として A および B の混合液相と固体の B とが平衡する場合を取扱つて見よう. 液相の A  $a$  mol と固相の B  $b$  mol とを一緒にした時に, B 中  $x$  mol が溶けて A と混り合つて残りの  $(b-x)$  mol が固相として分離しているとする. すなわち A 物質の液相中への固相 B の溶解限は  $n_B = x / (a+x)$  であるとする.

その時系全体の自由エネルギーは

$$F_{tot} = a F_A^{lig} + x F_B^{lig} - \{ax / (a+x)\} \Omega_{A \cdot B} - RT \ln \{ [(a+x) N_0]! / \{ (a N_0)! (x N_0)! \} \} + (b-x) F_B^{sol} \dots (35)$$

これを極小ならしめるごとき  $x$  の値より溶解限が求められる. すなわち

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial x} = F_B^{lig} - \{a/(a+x)\}^2 \Omega_{A-B}$$

$$+ RT \{x/(a+x)\} - F_B^{sol} = 0$$

B物質の融点においては  $F_B^{lig} = F_B^{sol}$  であるが、それ以下の温度では  $F_B^{lig} > F_B^{sol}$  である。そこで  $F_B^{lig} = F_B^{sol} + \Delta F_B$  と置けば、

$$\Delta F_B - \{a/(a+x)\}^2 \Omega_{A-B} + RT \ln \{x/(a+x)\} = 0 \quad \dots\dots\dots (36)$$

ここで A として Fe を B として Si を考えれば  $\Omega_{Fe-Si}$  は  $Fe+Si=FeSi+\Delta H$  より 17.96 kcal<sup>9)</sup> なることが分つており、かつ溶解限は Fe-Si 状態図より 1208°C において  $n_{Si}=0.738$  なることが分つている。これを (36) に代入して  $\Delta F_{Si}(1208^\circ C) = 2.13$  kcal なることが知られる。

次に A を Cu として B を Si として考えれば Cu-Si 状態図より 802°C において  $n_{Si}=0.311$  である。比例の関係が成立つとして  $\Delta F_{Si}(802^\circ C) = 6.00$  kcal なることが推定されるから (36) より  $\Omega_{Cu-Si} = 7.39$  kcal とする。

$\Omega_{A-B}$  は A と B との結合し易さを表わす、これが正ならば結合し易く、負ならば結合し難い。

### II-2 熔鉄が2種の置換型原子を含む場合 (Fe-Si-Cu系)

II-2-1 物質 A, B および C がそれぞれ a mol, b mol および x mol が混合して一相をなしている相の自由エネルギーを計算しよう。例のごとくまず二元系の (29) および (30) に相当した式を求める。

$$P_{A-A} \phi_{A-A} + P_{B-B} \phi_{B-B} + P_{C-C} \phi_{C-C} + P_{B-C} \phi_{B-C} + P_{C-A} \phi_{C-A} + P_{A-B} \phi_{A-B} \dots\dots (37)$$

の係数  $P_{ij}$  (これは第 i 物質と第 j 物質の結合の対の数である) を計算すれば

$$P_{A-A} = a^2 z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\},$$

$$P_{B-B} = b^2 z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\},$$

$$P_{C-C} = x^2 z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}$$

$$P_{B-C} = bx z_1 N_0 / (a+b+x),$$

$$P_{C-A} = ax z_1 N_0 / (a+b+x),$$

$$P_{A-B} = abz_1 N_0 / (a+b+x)$$

となる。これ等の結合の関係は Fig. 4 に明瞭に示されている。Fig. 4 を説明すれば、例えば A について考える時それが単独に一相をなしている時には  $P_{A-A} = az_1 N_0 / 2$  であるが、混合している場合にはその中  $abz_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}$  は A-B 結合に用いられ  $axz_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}$  は A-C 結合に消費され残余の  $a^2 z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}$  だけが A-A 結合として残る。また B の方でも  $abz_1 N_0 /$

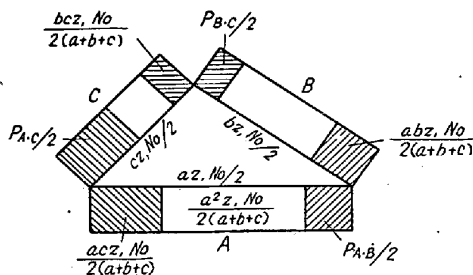


Fig. 4.

$\{2(a+b+x)\}$  が A-B に用いられ、結局  $P_{A-B} = abz_1 N_0 / (a+b+x)$  になつている。(37) にこれ等  $P_{ij}$  の値を入れて変形すれば

$$[az_1 N_0 / 2 - a(b+x) z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}] \phi_{A-A} + [bz_1 N_0 / 2 - b(a+x) z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}] \phi_{B-B} + [xz_1 N_0 / 2 - x(a+b) z_1 N_0 / \{2(a+b+x)\}] \phi_{C-C} + abz_1 N_0 \phi_{A-B} / (a+b+x) + axz_1 N_0 \phi_{A-C} / (a+b+x) + bxz_1 N_0 \phi_{B-C} / (a+b+x)$$

となる。ここに  $z_1 N_0 \phi_{ij} / 2 = \phi_{ij}$  および  $\Omega_{ij} = \phi_{ii} + \phi_{ij} - 2\phi_{ij}$  と置けば

$$a\phi_{A-A} + b\phi_{B-B} + x\phi_{C-C} - \{ab/(a+b+x)\} \Omega_{A-B} - \{ax/(a+b+x)\} \Omega_{A-C} - \{bx/(a+b+x)\} \Omega_{B-C} \dots\dots\dots (38)$$

を得る。これが内部エネルギーの式である。

次に混合相のエントロピーは

$$S = aS_A + bS_B + xS_C + k \ln \{ [c+b+x] N_0! / \{ aN_0! (bN_0! (xN_0!) \} \} \dots\dots\dots (39)$$

となるから、(38) および (39) より混合相の自由エネルギーは

$$F = aF_A + bF_B + xF_C - \{ab/(a+b+x)\} \Omega_{A-B} - \{ax/(a+b+x)\} \Omega_{A-C} - \{bx/(a+b+x)\} \Omega_{B-C} - kT \ln \{ [a+b+x] N_0! / \{ (aN_0! (bN_0! (xN_0!) \} \} \dots\dots\dots (40)$$

となる。いうまでもなく初めの三項が三物質がそれぞれ単独に孤立している場合の自由エネルギーであり、残りの項が混合によつて惹起される変化を表わす項である。

II-2-2 (40) より例えば第三物質 C の活動度係数を容易に求めることが出来る。第三物質 C の chemical potential は

$$\mu_C = \frac{\partial F}{\partial x} = F_C + \{ab/(a+b+x)^2\} \Omega_{A-B} - \{a(a+b)/(a+b+x)^2\} \Omega_{A-C} - \{b(a+b)/(a+b+x)^2\} \Omega_{B-C} + RT \ln \{x/(a+b+x)\} \dots\dots\dots (41)$$

C の活動度係数を  $\gamma_C$  とすれば (41) はまた

$$F_C + RT \ln \{ \gamma_C x / (a+b+x) \} \dots\dots\dots (42)$$

と書けなければならない。これより  $n_A = a/(a+b+x)$  等と置けば

$$RT \ln \gamma_C = n_A n_B \Omega_{A-B} - n_A (1-n_C) \Omega_{A-C} - n_B (1-n_C) \Omega_{B-C} \dots\dots\dots (43)$$

となる。これが二元系の (34) に相当する結果である。

(43) を用いて Fe-Si 溶液中に Cu が混つた場合その活動度係数を表わすのに II-1-2 でえた  $\Omega_{Fe-Cu} = -7.26$  kcal および II-1-3 でえた  $\Omega_{Fe-Si} = 17.96$  kcal および  $\Omega_{Si-Cu} = 7.39$  kcal を代入して

$$RT \ln \gamma_{Cu} = 17.96 n_{Fe} n_{Si} + 7.26 n_{Fe} (1-n_{Cu}) - 7.39 n_{Si} (1-n_{Cu}) \dots\dots\dots (44)$$

となる。各項の定性的意味は第一項は Fe と Si とは非常に結合力が強いので互に相殺し合つて Cu を束縛することがないから Cu の活動度を増加させるのに寄与している (通常冶金的用語を用いれば FeSi が出来て Fe および Si の自由成分が減少するという)、第二項は Fe-Cu 間に斥力が働くのでこれも  $\gamma_C$  の増加に寄与する、

第三項は Si-Cu 間に引くからこれは Cu の束縛に作用し  $\gamma_c$  の減少に作用する。

勿論 (43) は正確な表示式である筈はない、しかし大体の様子はこれで推察出来る。(44) に比較しうる実験はないが、本文に述べたような方法で実験がなくとも大体の評価は出来る。

II-3 熔鉄に 3 種以上の置換型原子が混合している場合、例へば D 元素の活動度係数を求めれば、詳細な計算は省略するが、(43) に相当して

$$RT \ln \gamma_D = n_A n_B \Omega_{A \cdot B} + n_A n_C \Omega_{A \cdot C} + n_B n_C \Omega_{B \cdot C} - n_A (1 - n_D) \Omega_{A \cdot D} - n_B (1 - n_D) \Omega_{B \cdot D} - n_C (1 - n_D) \Omega_{C \cdot D} \dots (45)$$

になる。

### III. 熔鉄中に置換型原子と侵入型原子とが混在する場合

#### III-1 Fe-Si-C 系

Fe  $a$  mol と Si  $b$  mol とが置換型合金として存在し、その間に C が  $x$  mol 侵入型合金として溶けている場合を考えよう。

III-1-1 熔解相の自由エネルギーを計算するに当り、まず内部エネルギーを求める。結合エネルギーは

$$P_{Fe \cdot Fe} \varphi_{Fe \cdot Fe} + P_{Fe \cdot Si} \varphi_{Fe \cdot Si} + P_{Si \cdot Si} \varphi_{Si \cdot Si} + P'_{Fe \cdot C} \varphi_{Fe \cdot C} + P'_{Si \cdot C} \varphi_{Si \cdot C} + P''_{C \cdot C} \varphi_{C \cdot C} \dots (46)$$

であり。  $P_{Fe \cdot Fe} = a^2 z_1 N_0 / \{2(a+b)\}$ ,  $P_{Fe \cdot Si} = ab z_1 N_0 / (a+b)$ ,  $P_{Si \cdot Si} = b^2 z_1 N_0 / \{2(a+b)\}$ ,  $P'_{Fe \cdot C} = ax z_2 N_0 / (a+b)$ ,  $P'_{Si \cdot C} = bx z_2 N_0 / (a+b)$ ,  $P''_{C \cdot C} = x^2 z_1 N_0 / \{2(a+b)\}$  である。(46) の初めの三項は (30) に示すごとく

$$a \phi_{Fe \cdot Fe} + b \phi_{Si \cdot Si} - \{ab / (a+b)\} \Omega_{Fe \cdot Si}$$

次の二項と最後の項とはそれぞれ

$$\{ax / (a+b)\} z_2 N_0 \phi_{Fe \cdot C} + \{bx / (a+b)\} z_2 N_0 \phi_{Si \cdot C}, [x^2 / \{2(a+b)\}] \phi''_{C \cdot C}$$

次にエントロピー項については混合によつて生ずるエントロピーの変化高は

$$\Delta S = k \ln \left[ \frac{\{(a+b) N_0\}! / \{(a N_0)! (b N_0)! \}}{\{(a+b) N_0\}! / \{(x N_0)! (a+b-x) N_0\}!} \right] + x \{-3R \ln h_{vc} / (kT) + R\}$$

となる。したがつて自由エネルギーは

$$F = a F_{Fe} + b F_{Si} - \{ab / (a+b)\} \Omega_{Fe \cdot Si} + \{ax / (a+b)\} \phi'_{Fe \cdot C} + \{bx / (a+b)\} \phi'_{Si \cdot C} + \{x^2 / \{2(a+b)\}\} \phi''_{C \cdot C} - kT \ln \left[ \frac{\{(a+b) N_0\}! / \{(a N_0)! (b N_0)! \}}{\{(a+b) N_0\}! / \{(x N_0)! (a+b-x) N_0\}!} \right] \dots (47)$$

(ただし  $\phi'_{Fe \cdot C}$  および  $\phi'_{Si \cdot C}$  は (4) と同じ記法を用いている) である。

III-1-2 (47) より熔鉄相中の C の chemical potential を求めれば、

$$\mu_C = \frac{\partial F}{\partial x} = \{a / (a+b)\} \phi'_{Fe \cdot C} + \{b / (a+b)\} \phi'_{Si \cdot C} + \{x / (a+b)\} \phi''_{C \cdot C} + RT \ln \{x / (a+b-x)\} \dots (48)$$

となる。ここで  $n_{Fe} = a / (a+b)$ ,  $n_{Si} = b / (a+b)$ ,  $c_1 = x / (a+b)$  と置けば

$$\mu_C = n_{Fe} \phi'_{Fe \cdot C} + n_{Si} \phi'_{Si \cdot C}$$

$$+ c_1 \phi''_{C \cdot C} + RT \ln \{c_1 / (1 - c_1)\} \dots (49)$$

と書ける Si が不在の場合の C の chemical potential は (6) に与えられているが、それを  $\mu^0_C$  と書くことにすれば

$$\mu_C^{n_{Si}} - \mu^0_C = n_{Si} (-\phi'_{Fe \cdot C} + \phi'_{Si \cdot C})$$

になる。すなわち同じ C 濃度の時に Si がある場合の活動度係数  $f_C^{n_{Si}}$  とない場合の活動度係数  $f^0_C$  とを比較すれば

$$f_C^{n_{Si}} / f^0_C = \exp \{(\mu_C^{n_{Si}} - \mu^0_C) / RT\} = \exp \{n_{Si} (-\phi'_{Fe \cdot C} + \phi'_{Si \cdot C}) / RT\} \dots (50)$$

同様に Si の chemical potential を求めれば

$$\mu_{Si} = \frac{\partial E}{\partial b} = F_{Si} - \{a / (a+b)\}^2 \Omega_{Fe \cdot Si}$$

$$- \{ax / (a+b)^2\} (\phi'_{Fe \cdot C} - \phi'_{Si \cdot C}) - [x^2 / \{2(a+b)^2\}] \phi''_{C \cdot C} + RT \ln \{b(a+b-x) / (a+b)^2\} \dots (51)$$

となる。換言すれば

$$\mu_{Si} = F_{Si} - n_{Fe}^2 \Omega_{Fe \cdot Si} - n_{Fe} c_1 (\phi'_{Fe \cdot C} - \phi'_{Si \cdot C}) - c_1^2 \phi''_{C \cdot C} / 2 + RT \ln \{n_{Si} (1 - c_1)\} \dots (52)$$

となる。前と同様に C が不在場合のそれを (33) に与えられた  $\mu_{Si}$  にて表わせば

$$\mu_{Si}^c - \mu_{Si}^0 = -n_{Fe} c_1 (\phi'_{Fe \cdot C} - \phi'_{Si \cdot C}) - c_1^2 \phi_{C \cdot C} / 2 + (RT \ln (1 - c_1))$$

となる。これより活動度係数を比較すれば

$$\gamma_{Si}^c / \gamma_{Si}^0 = (1 - c_1) \exp \left[ \frac{-n_{Fe} \cdot c_1 (\phi'_{Fe \cdot C} - \phi'_{Si \cdot C}) - c_1^2 \phi''_{C \cdot C} / 2}{RT} \right] \dots (53)$$

をうる。

III-1-3 熔鉄に Si が入つたために C の溶解限はどう変化するかを検討して見よう。熔鉄相中の C の chemical potential (49) と黒鉛単独の chemical potential  $F_C$  とを等しいと置いて求めることが出来る。すなわち両者が釣合っている時には

$$n_{Fe} \phi'_{Fe \cdot C} + n_{Si} \phi'_{Si \cdot C} + c_1 \phi''_{C \cdot C} + RT \ln \{c_1 / (1 - c_1)\} = F_C \dots (54)$$

なる関係がある。(12), (8) および(11)がすでにえられているが  $\phi'_{Si \cdot C}$  は分らない。そこで 1600°C では Si が 2% 入つた時、C の溶解限は 4.56% に低下する。これを入れて計算すれば

$$\phi'_{Si \cdot C} = -130.34 \text{ kcal}$$

となる。この結果を Si 5% および 10% の場合に外挿

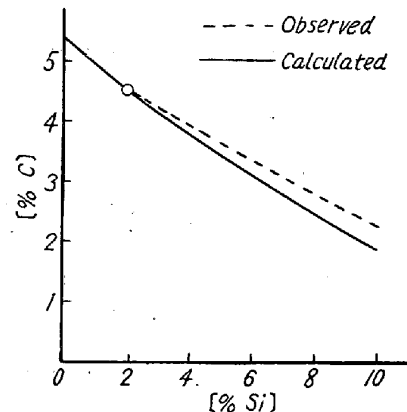


Fig. 5.

した結果を Fig. 5 に示す。

この  $\phi^{Si-C}$  の数値を (50) および (53) に代入すれば

$$\log\{fc^{n_{Si}}/fc^0\} = 5.80 n_{Si}$$

となる。また C 2% の程度までは近似的に

$$\log\gamma\left\{\frac{c_{Si}^0}{r_{Si}^0}\right\} = 0.0204(13.34 n_{Fe} - 1) [C] \dots (56)$$

をうる。

III-2\* III-1 において熔鉄が置換型溶質と侵入型溶質とをそれぞれ一種宛含んでいる場合を論じたが、これを拡張するに当つて2つの方向がある。置換型溶質を増す場合と侵入型溶質を増す場合とである。しかし前者では (49) あるいは (50) に見られるように例えば C の活動度係数におよぼす影響については計算することなく容易にこれを察知することが出来る。寧ろ酸素のごとき侵入型原子が入つた時の方が興味があらう。そこでこれより2種の溶媒原子  $A_1$  および  $A_2$  が存在し溶質原子  $B_1$  および  $B_2$  が溶けている場合を論ずることとする。例のごとく溶媒間の結合数および結合力を表わすのに  $P_{11}$ ,  $P_{12}$ ,  $P_{22}$  および  $\phi_{11}$ ,  $\phi_{12}$ ,  $\phi_{22}$  を用い、溶媒-溶質間のそれを表わすのに  $P'_{11}$ ,  $P'_{12}$ ,  $P'_{21}$ ,  $P'_{22}$  および  $\phi'_{11}$ ,  $\phi'_{12}$ ,  $\phi'_{21}$ ,  $\phi'_{22}$  を用い、溶質間のものに  $P''_{11}$ ,  $P''_{12}$ ,  $P''_{22}$  および  $\phi''_{11}$ ,  $\phi''_{12}$ ,  $\phi''_{22}$  を用いることとする。この相の結合エネルギーを求めるときに溶媒間の結合エネルギーについては (30) を計算したのと同様に

$$a_1\phi_{A_1A_1} + a_2\phi_{A_2A_2} - a_1a_2/(a_1+a_2)\Omega_{A_1A_2}$$

溶媒-溶質間のそれについては

$$\sum_{\substack{j=1,2 \\ i=1,2}} \{a_i b_j / (a_1 + a_2)\} \phi'_{A_i B_j}$$

溶質間のものについては

$$b_1^2 / \{2(a_1 + a_2)\} \phi''_{B_1 B_1} + b_1 b_2 / (a_1 + a_2) \phi''_{B_1 B_2} + b_2^2 / \{2(a_1 + a_2)\} \phi''_{B_2 B_2}$$

となる。ただし  $\phi'$  については (4) に与えられたように溶質のエントロピーの項も含むこととする。

混合相のエントロピーは

$$a_1 S_{A_1} + a_2 S_{A_2} + k \ln \left\{ \frac{(a_1 + a_2) N_0!}{(a_1 N_0)! (a_2 N_0)!} \cdot \frac{(a_1 a_2 N_0)!}{(b_1 N_0)! (b_2 N_0)! ((a_1 + a_2 - b_1 - b_2) N_0)!} \right\}$$

となる。

したがつて混合相の自由エネルギーは

$$F = a_1 F_{A_1} + a_2 F_{A_2} - a_1 a_2 / (a_1 + a_2) \Omega_{A_1 A_2} + \sum_{\substack{j=1,2 \\ i=1,2}} a_i b_j / (a_1 + a_2) \phi'_{A_i B_j} + b_1^2 / \{2(a_1 + a_2)\} \phi''_{B_1 B_1} + b_1 b_2 / (a_1 + a_2) \phi''_{B_1 B_2} + b_2^2 / \{2(a_1 + a_2)\} \phi''_{B_2 B_2} - kT \ln [ \dots ] \dots (57)$$

となる。

したがつて  $B_2$  の chemical potential は

$$\mu_{B_2} = \frac{\partial F}{\partial b_2} = \{a_1 / (a_1 + a_2)\} \phi'_{A_1 B_2} + \{a_2 / (a_1 + a_2)\} \phi'_{A_2 B_2} + \{b_1 / (a_1 + a_2)\} \phi''_{B_1 B_2} + \{b_2 / (a_1 + a_2)\} \phi''_{B_2 B_2} + RT \ln \{b_2 / (a_1 + a_2 - b_1 - b_2)\}$$

となる。そこで  $n_1 = a_1 / (a_1 + a_2)$ ,  $c_1 = b_1 / (a_1 + a_2)$  等と置けば

$$\mu_{B_2} = n_1 \phi'_{12} + n_2 \phi'_{22} + c_1 \phi''_{12} + c_2 \phi''_{22} + RT \ln \{c_2 / (1 - c_1 - c_2)\} \dots (58)$$

となる; つぎに  $A_2$  の chemical potential を求める

$$\mu_{A_2} = \frac{\partial F}{\partial a_2} = F_{A_2} - \{a_1 / (a_1 + a_2)\}^2 \Omega_{A_1 A_2} - a_1 b_1 / (a_1 + a_2)^2 (\phi'_{11} - \phi'_{21}) - a_1 b_2 / (a_1 + a_2)^2 (\phi'_{12} - \phi'_{22}) - b_1^2 / \{2(a_1 + a_2)^2\} \phi''_{11} - b_1 b_2 / (a_1 + a_2)^2 \phi''_{12} - b_2^2 / \{2(a_1 + a_2)^2\} \phi''_{22} + RT \ln \{a_2 / (a_1 + a_2) \cdot (a_1 + a_2 - b_1 - b_2) / (a_1 + a_2)\}$$

となる。これを變形すれば

$$\mu_{A_2} = F_{A_2} - n_1^2 \Omega_{A_1 A_2} - n_1 c_1 (\phi'_{11} - \phi'_{21}) - n_1 c_2 (\phi'_{12} - \phi'_{22}) - c_1^2 \phi''_{11} / 2 - c_1 c_2 \phi''_{12} - c_2^2 \phi''_{22} / 2 + RT \ln \{n_2 (1 - c_1 - c_2)\} \dots (59)$$

となる。

### 結 論

液体は隣接原子の模様は固体に近いから、固溶体に侵入型と置換型があるように液体でもこれ等2つの型を想定して、熔鉄が2種以上溶質原子を含む場合に各種元素の chemical potential および活動度係数を求めた。そしてそれ等の状態図とか平衡恒数とかとの関連を明らかにした。

1. 全部の溶質原子が侵入型である場合は一般に (28) にて与えられ、特別な場合として Fe-C-O 系では (21) および (22) に与えられている。なお  $F_C = 179.47 \text{ kcal}$  および  $F_{O_2} = -211.27 \text{ kcal}$  を基準にして  $[C] \approx 2\%$  程度までは近似的に

$$\log fc = 0.150[C] \text{ および } \log f_o = -0.264[C] \\ \log \{[C][O]\} = -2.398 + 0.114[C]$$

となることを示した。

2. 全部の溶質原子が置換型である場合は一般に (45) にて表わされ、特別な場合として Fe-Si-Cu 系では

$$\log \gamma_{Cu} = 17.96 n_{Fe} n_{Si} + 7.26 n_{Fe} (1 - n_{Cu}) - 7.39 n_{Si} (1 - n_{Cu})$$

となる。

3. 両方の型が混合して含まれる場合は (58) および (59) に与えられている。この型の一例として Fe-Si-C 系では C については (49) および (50) にて与えられ、

$$\log [fc^{n_{Si}}/fc^0] = 5.80 n_{Si}$$

と表わされ、Si については (52) および (53) にて表わされていて、近似的には  $[C] \approx 2\%$  位までは

$$\log [\gamma_{Si}^0 / r_{Si}^0] = 0.0204(13.34 n_{Fe} - 1) [C]$$

が得られた。

附記：この種の統計熱力学的研究は著者とは独立にほとんど時を同じにして竹内栄<sup>11)</sup>、斎藤恒三<sup>12)</sup>の諸氏によつて行われている。それにも拘らずこの報告を公表する理由はここでは個々の問題を取扱わずに一般的に問題を論じ個々の場合には唯この中の式を適用すれば宜しいように解析した所にある。

なお最後にこの研究を進めるために著者を鞭撻し指導して下された八幡製鉄所技術研究所副長中尾常世博士とこの報告を検討なされた上に過誤および不適当な個所を教示し修正を進めて下された京都大学佐々木申二、山本常信両教授に厚く感謝を致します。(昭和32年7月寄稿)

\* 「製鉄反応の平衡理論」(昭和 26 年春季、日本金属学会第 4 分科会) 参照



## 文 献

- 1) Basic Open Hearth Steelmaking (AIME), 1951, p. 644
- 2) 凝集力については  
L. Gerö: J. Chem. Phys., vol. 16 (1948), p. 1011, 比熱については  
Landolt-Börnstein: Phys. Chem. Tabellen.
- 3) 酸素の凝集力については  
E. A. Moelwyn-Hughes: Phys. Chem., p. 494  
酸素の溶解限については  
B.O.H.S., p. 628
- 4) 三本木貢治: 鉄と鋼, 34 巻, 4
- 5) B.O.H.S., p. 571
- 6) B.O.H.S., p. 654, B.O.H.S., p. 651
- 7) S. Marshall and J. Chipman: Trans. A.S.M., vol. 30 (1942), p. 695
- 8) Morris and Zellars: J. of Metals, 8 (1956), p. 1086
- 9) Kubaschewski and Catterall: Thermodynamical Data of Alloys (1956) p. 54
- 10) Piwowarsky: Hochwertiges Gusseisen (1951)
- 11) 日本金属学会誌 B, 第 14 巻, No. 1 p. 1, No. 2 p. 1, 第 15 巻, No. 1 p. 24
- 12) 日本金属学会誌 B, 第 14 巻, No. 1 p. 26, No. 4 p. 1, No. 11 p. 1

## マンガンによる熔鉄の脱硫に関する研究 (II)\*

(炭素飽和熔鉄中の Mn-S 平衡におよぼす Si, P の影響 その 2)

佐野 幸吉\*\*・井上 道雄\*\*

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION OF MOLTEN  
PIG IRON BY MANGANESE (II)

(Effect of Si, P on Mn-S Equilibrium in C-saturated Molten Iron —Part 2)

Kokichi Sano, Dr. Sc., Michio Inouye

## Synopsis:

Refer to Report I p.461, April, 1958 of this Journal.

四月号 466 頁からつづく

## IV. 考 察

## 1. Mn による熔鉄の脱硫限度と共存元素の関係

Si や P の存在は、熔鉄の脱硫を助けるという文献<sup>9)</sup>も見られるが、本実験結果から明らかなごとく、C 飽和熔鉄では普通の高炉で製造される平炉鉄やトーマス鉄程度の Si, P 含量によつては、Mn による脱硫限度にほとんど影響しないといつてよく、脱硫限度そのものはたゞ C 飽和の条件によつてのみきまるといふことができる。さらに Si, P が増せば Si は脱硫限度を下げるが P は逆に上げるように働く。元来 Mn による脱硫は高炉内ではほとんど問題とならず、出鉄後の温度降下によつてその効力を発揮するものであるから、P の高い場合は脱硫限度を考えると不利であるが一方においてきわめて流動性がよいので低温度において平衡に達し易いと考えられ、この点トーマス鉄は有利であるといわなければならない。また一方 Si の場合をとりあげて考えると炉内においてスラッグによる脱硫が期待できない酸性操業を

行つたような場合、また特に重要な意味をもつてくる。すなわち、かような場合スラッグから Si の還元が可成り進むと考えられるが、本実験結果からみれば、Si が相当高くなつても Mn による脱硫には少くとも有害ではないと考えてさしつかえない。

製鉄過程中熔鉄中に含まれるその他の諸元素として、Cu, Cr, Ti, As, Sn, O, N 等があるが、これらは通常いづれも含有量はきわめてわづかであるからこれらと S との間の相互作用や C 溶解度におよぼす力は今日すべて知られるに至つていないけれども、Mn-S 平衡にいちじるしく影響するとは考えられない。いづれにせよ今日高炉で製造される各種の鉄は、種々の共存元素をもつているけれどもその Mn による脱硫限度は C 飽和によつてのみ到達し得るものであることを忘れてはならないであらう。

## 2. Mn-S 平衡と S の活量係数におよぼす Si の影響

\* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

\*\* 名古屋大学教授, 理博 \*\*\* 同 助教授, 工