

講 義

溶鉄の物理化学

— 諸元素の相互作用係数 —

三本木貢治*・大谷 正康*

Physical Chemistry of Liquid Iron.

Interaction parameters of some elements.

Koji SANBONGI and Masayasu OHTANI

I. 緒 言

近年いろいろの合金元素を含む溶鉄中の諸共存元素の挙動に関する物理化学的研究が活発となり、溶媒である Fe-溶質である共存元素 X、あるいは溶質 X-X 間の相互作用も漸次判明しつつあり、従来 RAOULT または HENRY の法則にしたがうとして簡単に取扱ってきた溶鉄、鋼が厳密にはこれらの法則より偏移し、相互作用に基づく活量、活量係数を考えなければならないことが明らかになってきた。

例えば Fe-N-X 系で WAGNER により展開された相互作用係数を用いることにより、X 元素の添加による溶鉄中の窒素飽和溶解度がかなりの信頼度で推定可能となり、この関係は単に 3 元素のみならず、いろいろの添加元素を含む多元系へ拡張される。溶質である添加元素の濃度が稀薄という条件により適用に制限をうけることはもちろんであるが、相互作用係数は溶鉄中に溶解している C, O, N などに第 3 元素が添加された場合、どんな影響を受けるかを知る上にきわめて有効な因子である。

従来諸家により発表された文献^{1)~6)}を参考にし、この相互作用係数について解説してみたいと思う。基礎系すべてについて記述することができないので基本系である Fe-C-X を主体にし、Fe-N-X, Fe-S-X, Fe-O-X 系は相互作用係数の応用例として扱うことにする。

II. 基礎事項

(1) 相互作用母係数, 助係数

相互作用係数の応用などを述べるまえに、誘導式、定義などの基礎事項を簡単に説明する。

溶鉄は一般に多成分系であるから、各成分元素間に重量する相互作用があるものと想像される。しかし溶液理

論がなお発展の途上にある今日、複雑な溶液の厳密な熱力学的取扱いは困難であり、近似的にその状態を表現するいろいろの工夫が行なわれている。

WAGNER¹⁾は溶融金属中の諸共存元素が稀薄であるとき、溶媒金属 (1) が溶質成分 (2), (3), ……をモル分率で x_2, x_3, \dots 含む場合、この溶液における成分 (2) の活量係数 γ_2 についてつぎの近似解を誘導した。

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, \dots) = \ln \gamma_2^0 + \left[x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + \dots \right] + \left[\frac{1}{2} x_2^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2^2} + x_2 x_3 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_2 \partial x_3} + \dots \right] + \dots \quad (1)$$

稀薄溶液のため高次項を無視すれば (2) 式を得る。

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, \dots) = \ln \gamma_2^0 + x_2 \cdot \epsilon_2^{(2)} + x_3 \cdot \epsilon_2^{(3)} + \dots \quad (2)$$

$$\text{ここに } \epsilon_2^{(2)} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}, \quad \epsilon_2^{(3)} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3}$$

一般式として

$$\epsilon_i^{(j)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_i, x_j \rightarrow 0} \quad \dots \quad (3)$$

$\epsilon_i^{(j)}$ を i 成分に対する j 成分の相互作用母係数** という。

濃度を重量百分率にとり、活量係数を f とすれば前とまったく同様に (4) の関係が導かれる。

$$e_2^{(2)} = \frac{\partial \log f_2}{\partial [\%2]}, \quad e_2^{(3)} = \frac{\partial \log f_2}{\partial [\%3]}$$

一般式として

$$e_i^{(j)} = \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial [\%j]} \right)_{\%i, \%j \rightarrow 0} \quad \dots \quad (4)$$

$e_i^{(j)}$ を i 成分に対する j 成分の相互作用助係数*** という。

* 東北大学選鉱製錬研究所, 工博

** , *** 学振昭34. 12月決定“化学熱力学における慣用記号および呼称”による。

(2) $\epsilon_i^{(j)}$ と $\epsilon_j^{(i)}$ との関係

成分 i の分子配分自由エネルギーを \bar{G}_i , i 成分の活量を a_i , 系の自由エネルギーを G で表わすと

$$\bar{G}_i = RT \ln a_i \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_2} = \bar{G}_2 \dots\dots\dots (6)$$

G は x_3 の関数でもあるので x_3 で微分すれば

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \cdot \partial x_3} = \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} \dots\dots\dots (7)$$

まったく同様にして

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_3 \cdot \partial x_2} = \left(\frac{\partial \bar{G}_3}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3} \dots\dots\dots (8)$$

(5), (7), (8) 式より (9) 式が誘導される。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3} \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式より $\epsilon_2^{(3)} = \epsilon_3^{(2)}$ (10)

すなわち熔融金属の溶質 i 成分の活量係数におよぼす j 成分の影響は, j 成分におよぼす i 成分の影響に $i, j \rightarrow 0$ の稀薄範囲で等しい。OHTANI & GOKCEN³⁾ はより一般式として次式を導いた。

$$\zeta_2^{(3)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_2/N_1} = \frac{N_1 + N_3}{N_1 + N_2} \zeta_3^{(2)}$$

ここに $\zeta_3^{(2)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_3/N_1}$

$N_2 \rightarrow 0, N_3 \rightarrow 0$ の場合は $\zeta_2^{(3)} = \zeta_3^{(2)}$ で WAGNER の誘導した (10) 式とまったく同じとなる。

(3) $\epsilon_i^{(j)}$ と $e_i^{(j)}$ との関係

この関係を述べるまえに Henry 基準, Raoult 基準による活量係数 f, γ との相互関係について説明する。

Fe-X' 2 元溶液で X' (%) , X'' (%) なる 2 種の溶液を考える。この重量%に相当するモル分率をそれぞれ x', x'' , 前者で表わした活量係数を f', f'' , 活量を a'_f, a''_f とし, 後者のそれらを $\gamma', \gamma'', a'_\gamma, a''_\gamma$ とすればつぎの関係が成立する。

$$a'_f = f \cdot [\%X']$$

$$a''_f = f \cdot [\%X'']$$

一方 Raoult 基準では

$$a'_\gamma = \gamma' \cdot x'$$

$$a''_\gamma = \gamma'' \cdot x''$$

上式は 2 種の溶液中の X の活量を 2 つの異なつた標準状態として表わしたものであるからつぎの関係が成立する。

$$\frac{a'_f}{a''_f} = \frac{f' \cdot [\%X']}{f'' \cdot [\%X'']} = \frac{\gamma' \cdot x'}{\gamma'' \cdot x''} = \frac{a'_\gamma}{a''_\gamma} \dots\dots (11)$$

ここで任意濃度である $\%X''$ を無限小とすれば $f'' = 1$ となり, これに対応して $\gamma'' = \gamma^0$ となる。

一方 x と $[\%X]$ の間にはつぎの関係がある。

$$x'' = \frac{\%X'/M_X}{X'' + \frac{(100-X'')}{M_X}} = \frac{\%X'' \cdot M_{Fe}}{100M_X + \%X''(M_{Fe} - M_X)} \dots\dots\dots (12)$$

ここに M_X, M_{Fe} は X, Fe 元素の原子量である。

(12) 式で $\%X'' \rightarrow 0$ のときは

$$x'' = \frac{0.5585 \cdot [\%X'']}{M_X} \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式を (11) 式に代入すれば

$$\frac{f' \cdot [\%X']}{[\%X'']} = \frac{\gamma' \cdot x' \cdot M_X}{\gamma^0 \cdot 0.5585 \cdot [\%X'']} \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式を整理すれば

$$f' = \frac{\gamma'}{\gamma^0} \cdot \frac{x'}{[\%X']} \cdot \frac{100 \cdot M_X}{M_{Fe}} \dots\dots\dots (15)$$

(12) 式の関係より

$$x' = \frac{[\%X'] \cdot M_{Fe}}{100M_X + [\%X'](M_{Fe} - M_X)} \dots\dots\dots (16)$$

(16) 式を (15) 式に代入すれば

$$f' = \frac{\gamma'}{\gamma^0} \frac{100M_X}{100M_X + [\%X'](M_{Fe} - M_X)} = \frac{\gamma'}{\gamma^0} \frac{1}{1 + \frac{[\%X'] \cdot \Delta M}{100M_X}} \dots\dots\dots (17)$$

ここに $\Delta M = M_{Fe} - M_X$

$$k = \frac{[\%X'] \cdot \Delta M}{100M_X} \text{ とおけば}$$

$$f' = \frac{\gamma'}{\gamma^0} \frac{1}{1+k}$$

より一般的に X' の代りに X をとれば

$$f_X = \frac{\gamma_X}{\gamma_X^0} \frac{1}{1+k} \dots\dots\dots (18)$$

(18) 式で k の値が 1 に対し無視できるならば

$$f_X = \frac{\gamma_X}{\gamma_X^0} \dots\dots\dots (19)$$

という簡単な相互関係が存在する。

k の値を求めたものが第 1 表で同表より例えば Fe-B 系においては $B = 1\%$ で $k = 0.042$ で (19) の関係は成立しないことを知る。一方 Fe に近い Co では $Co = 1\%$ で $k = -0.0005$, $Co = 5\%$ で $k = -0.0026$ 程度でより高い濃度まで (19) 式の関係が近似的に成立することを知る。

Raoult, Henry 基準の変換式を知つたので, 母係数と助係数の変換は容易である。すなわち

$$e_i^{(j)} = \frac{\partial \log f_i}{\partial [\%j]} = \frac{\partial \log \gamma_i / \gamma_i^0}{\partial \left(\frac{100M_j}{M_{Fe}} \cdot X_j \right)}$$

第1表 各種2元系のkの値

原子番号	X	ΔM	ΔM/M _X	Xの重量%		
				1%	5%	10%
4	Be	46.83	5.2	0.052	0.26	0.52
5	B	45.03	4.16	0.0416	0.208	0.416
6	C	43.84	3.65	0.0365	0.182	
7	N	41.85	2.98	0.0015 (0.05[%N])		
8	O	39.85	2.44	0.0024 (0.1[%O])		
13	Al	28.88	1.07	0.011	0.055	0.11
14	Si	27.79	0.99	0.0099	0.05	0.099
15	P	24.87	0.803	0.0080	0.040	0.080
16	S	23.79	0.744	0.0074	0.037	
22	Ti	7.95	0.166	0.00166	0.008	0.0166
23	V	4.90	0.096	0.00096	0.0048	0.0096
24	Cr	3.84	0.074	0.00074	0.0037	0.0074
25	Mn	0.92	0.017	0.00017	0.0008	0.0017
27	Co	-3.09	-0.0524	-0.00052	-0.0026	-0.0052
28	Ni	-2.84	-0.0484	-0.00048	-0.0024	-0.0048
29	Cu	-7.72	-0.121	-0.0012	-0.006	-0.012
74	W	-128.07	-0.70	-0.0070	-0.035	-0.70

$$= \frac{M_{Fe}}{100M_j} \frac{1}{2.3} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}$$

$$= \frac{0.2425}{M_j} \epsilon_i^{(j)} \dots \dots \dots (20)$$

さらにつぎの関係が容易に導かれる。

$$\epsilon_i^{(j)} = \frac{M_i}{M_j} \epsilon_j^{(i)} \dots \dots \dots (21)$$

(4) 多成分系における活量係数の関係

溶質 2, 3, 4, ……を含む多成分系において溶質 2 の活量係数を γ_2 , 溶質濃度をそれぞれ x_2, x_3, x_4, \dots とすればつぎの関係が導かれる。

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, x_4, \dots)$$

$$= \ln \gamma_2^0 + \ln \frac{\gamma_2(x_2, x_3=0, x_4=0, \dots)}{\gamma_2^0}$$

$$+ \ln \frac{\gamma_2(x_2=0, x_3, x_4=0, \dots)}{\gamma_2^0} + \ln \frac{\gamma_2(x_2=0, x_3=0, x_4, \dots)}{\gamma_2^0}$$

$$\gamma_2^{(3)} = \gamma_2(x_2=0, x_3, x_4=0, \dots) / \gamma_2^0$$

$$\gamma_2^{(4)} = \gamma_2(x_2=0, x_3=0, x_4, \dots) / \gamma_2^0$$

とおけば上式は

$$\ln \gamma_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \ln \gamma_2^0 + \ln \gamma_2^{(3)} + \ln \gamma_2^{(4)} + \dots \dots \dots (22)$$

あるいは

$$\gamma_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \gamma_2^0 \cdot \gamma_2^{(3)} \cdot \gamma_2^{(4)} \dots \dots \dots (23)$$

Henry 基準では

$$f_2(\%2, \%3, \%4, \dots) = f_2^{(2)} \cdot f_2^{(3)} \cdot f_2^{(4)} \dots \dots \dots (24)$$

多元系におけるある成分の活量係数はその成分自体を含めて、各成分の濃度がそれぞれ独立にその成分の活量係数におよぼす影響を考慮した活量係数の積である。この関係の応用例に関しては V, VII 章でのべる。

III. Fe-X 2 元系

本系は3元系に較べ実測値は少なく、かつその値は必ずしも一致していない現状である。従来までに諸家により実測あるいは計算された $e_X^{(X)}, \epsilon_X^{(X)}$ を第2表に示す。同表中Nを例にとれば Fe-N 系のNの飽和溶解度*は Sieverts の法則にしたがうということより、 $e_N^{(N)} = 0$ の値を発表した報告は多いが、最近にいたり Sieverts の法則にはしたがわないという報告があり、それによると $e_N^{(N)} = 1.9$ あるいは 3.3 である。

またOについても同様で $e_O^{(O)} = 0$ の結果もあれば同表に示したように $-0.05 < e_O^{(O)} < 0$ あるいは $e_O^{(O)} = -0.2$ と研究者により値は一致していない。実測の困難な系のあることはもちろんであるが、実験装置、技術の進歩とともに本系の精密な実験が俟たれるところである。

IV. Fe-C-X 3 元系

溶鉄中の炭素の活量、活量係数におよぼす第3元素の影響すなわち相互作用係数を知るもつとも手近かな方法は、該系の炭素飽和溶解度を測定することである。CHIPMAN²⁾は炭素飽和系にたいして次式を採用した。

第2表 Fe-X 2 元系の $e_X^{(X)}$ および $\epsilon_X^{(X)}$ (1600°C)

溶質	原子番号	$e_X^{(X)}$	$\epsilon_X^{(X)}$	備考
B	5	0.36	16	推定
C	6	0.22	10.8	実測
		0.20	10	〃
N	7	~0		〃
		1.9, 3.3		〃
		0~-0.05	0~-4.3	〃
O	8	-0.20	-13.4	〃
Al	13	0.05	6	〃
Si	14	0.03	3.4	〃
P	15	-0.004	-0.5	推定
S	16	-0.028	-3.7	実測
Ti	22	0.04	8	推定
V	23	0.02	4	〃
Cr	24			
Mn	25			
Co	27			
Ni	28		-0.01	実測
		-0.021	-5.5	〃
Cu	29	-0.026	-6.9	〃

* Nの飽和溶解度は 1600°C でおおよそ 0.044% で C系の場合のように 5%以上という高濃度ではなく、稀薄溶液と考えられる。従つて飽和溶解度より $e_N^{(N)} = \partial \log f_N / \partial [\%X] = -\partial \log [\%N] / \partial [\%X]$ を用いて助係数を算出できる。

$$\epsilon_c^{(x)} = \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_x} = - \left(\frac{\partial \ln N_c}{\partial N_x} \right) a_{c=1} \dots \dots \dots (25)$$

ここに N_x, N_c は X, C のモル分率である。炭素飽和濃度 N_c を知れば (25) 式より飽和系における C におよぼす X 元素の影響を知ることができる。実験方法としては Bourdouard 平衡を保つ条件下で黒鉛坩堝で目的の合金を溶解すればよいわけで、低炭素領域の実験に比べて比較的容易で、最近までかなり多くの研究が行なわれて来た。かくして求めた相互作用係数は (3) 式より導かれた相互作用係数とは同一ではないことは当然である。然しながら後述するように炭素飽和系で求めた相互作用係数と稀薄系の相互作用係数の間には密接な関係があるので、実験の容易な炭素飽和系の相互作用係数を求めることは炭素濃度の稀薄な場合を推測する上に有効な手段である。

(1) Fe-C 2 元系の炭素飽和溶解度

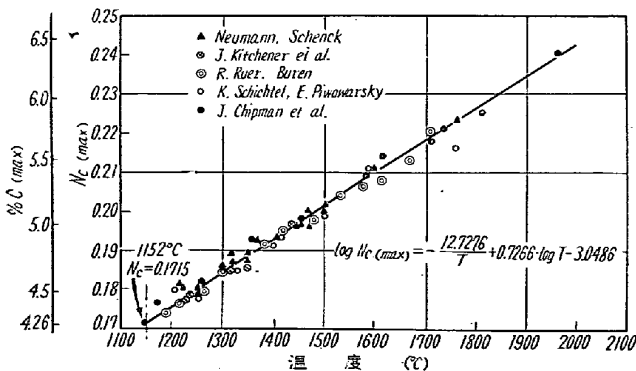
本系はこれまで諸家により報告されているが、一括すればつぎのとおりである。

- I: %C = 1.34 + 2.54 × 10⁻³ t °C (1150~1950°C)⁸⁾
- II: = 1.19 + 2.62 × 10⁻³ t °C (1200~1700°C)⁹⁾
- III: = 1.23 + 2.69 × 10⁻³ t °C (1300~1600°C)¹⁰⁾
- IV: = 1.30 + 2.57 × 10⁻³ t °C (1152~2000°C)⁴⁾
- V: = 1.52 + 2.39 × 10⁻³ t °C (1200~1500°C)¹¹⁾
- VI: log N_c = -560/T - 0.375 N_c: モル分率¹²⁾

諸家によつて求められた炭素飽和溶解度 (%)

式	I	II	III	IV	V	VI
1200	4.39	4.33	4.46	4.38	4.39	4.38
1300	4.64	4.60	4.73	4.64	4.63	4.68
1400	4.90	4.86	5.00	4.90	4.87	4.95
1500	5.15	5.12	5.27	5.16	5.11	5.22
1600	5.40	5.38	5.53	5.41	5.34*	5.47

* 外挿値



第 1 図 Fe-C 系における炭素溶解度 (NEUMANN & SCHENCK)

第 1 図に諸家の結果を総括した NEUMANN, SCHENCK and PATTERSON⁴⁾ により提出された (IV) 式の結果を示す。

(2) Fe-C-X 炭素飽和 3 元系

第 3 元素添加による炭素飽和溶解度の研究は数多く、これらについて詳述することは紙数の関係よりできないが、OHTANI & GOKCEN³⁾, NEUMANN, SCHENCK & PATTERSON⁴⁾ の論文を参照されたい。とくに後者は個々の測定結果を総括、図示しているので従来の測定結果を知る上にきわめて便利である。

第 2 図は代表的な系の C 飽和溶解度変化の傾向を示すものである。

Fe-C 2 元系, Fe-C-X 3 元系の炭素飽和溶解度をそれぞれ C^{II}, C^{III} として、次式のごとくその差をとれば

$$\Delta \% C = C^{III} - C^{II}$$

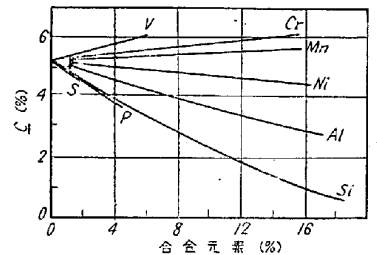
$\Delta \% C$ は温度に無関係なことがわかる*。

$\Delta \% C / \% X$ と X 元素の原子番号の関係をみると第 3 図のごとく、きわめて規則正しい関係が得られる。

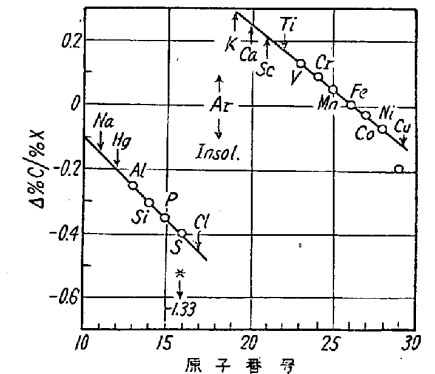
この場合 X 濃度は第 2 図で飽和溶解度と X 濃度の関係が直線関係にある範囲で成立するので、Fe に近い Mn, Co などは 25%, あるいは 40% という高濃度まで直線関係を保つが、一方 S などは 1% 以下までである。したがってすべての添加元素についてのべる関係上、X 濃度は稀薄である条件下で第 3 図のごとき関係は成立するとするのが妥当である。

S について付言すると KITCHENER など⁹⁾ の実験結果によると次式が成立する。

* X 元素の濃度が稀薄の場合に適用される。高濃度になるとこの関係は成立しないものがある。



第 2 図 溶鉄中の炭素溶解度におよぼす合金元素の影響 (大谷, GOKCEN)



第 3 図 Fe-C-X 系および Fe-C 系中の炭素含有量の差 ($\Delta \% C / \% X$) と原子番号との関係 (大谷, GOKCEN)

$$\%C = 1.19 + 0.00262 t - [\%S][1.67 - 0.001(t - 1200)]$$

上式の適用範囲は %S = 0~0.84 である。本式より求めた Δ% C/% X は -1.33 となり第3図の Al, Si, P を結ぶ線より遙かに低い値となる。TURKDOGAN, HANCOCK の実測¹³⁾, ごく最近の OHTANI & GOKCEN¹⁴⁾ の測定結果によると Δ% C/% X = -0.4 となり, 第3図の直線上にのる。一例であるがかかる規則性の妥当性が裏づけられる。

X 元素添加による炭素飽和溶解度より (25) 式を用いて相互作用母係数*を求めることができる。この相互作用

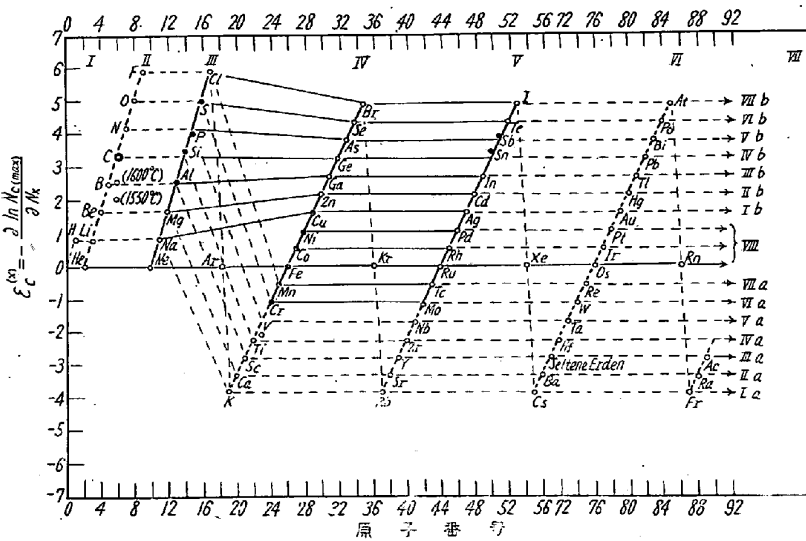
母係数と添加元素 X の原子番号の関係をとると, その間にきわめて規則正しい関係が成立する。この事実は筆者ら¹⁵⁾, 時を同じくして TURKDOGAN ら¹⁶⁾ により見出され, その後 SCHENCK ら¹⁷⁾ はさらに拡張して第4図のごとき関係の存在することを報告した。第3表の周期律表(長周期)を参照にしてつぎのことがわかる。

I, III 周期に属する Li→F, Na→Cl 群はすべて相互作用母係数 $\epsilon^{(X)}$ として正值を示す。すなわちこれらの元素群の添加により C の飽和溶解度は減少し, 活量は増大する。その強弱の程度は矢印→の方に行くにつれて強くなる。かつ同一属に位する元素例えば IV b である C, Si は同一値を示す。

Fe 原子を中心にして左側に位置する IV, V, VI... 周期群はすべて $\epsilon^{(X)}$ は負値, 右側に位置するものはすべて $\epsilon^{(X)}$ が正值, さらに同一属にある諸元素は正, 負にかかわらず, 同値を示す。

この規則性は現在のところ実験事実よりの経験則とでもいふべきものであるが, その後の補足実験結果もこの関係の成立を裏付け, 妥当なものと考えられる。この関係より未測定元素の作用を推定することができ, あるいはまた測定結果の妥当性を検討する上にも有効なものである。

さらに正值を示すものは溶鉄中の炭素の活量を増大させるもので, 黒鉛化促進の元



第4図 $\partial \ln N_C / \partial N_X$ と元素 X の原子番号との関係 (NEUMANN, SCHENCK & PATTERSON)

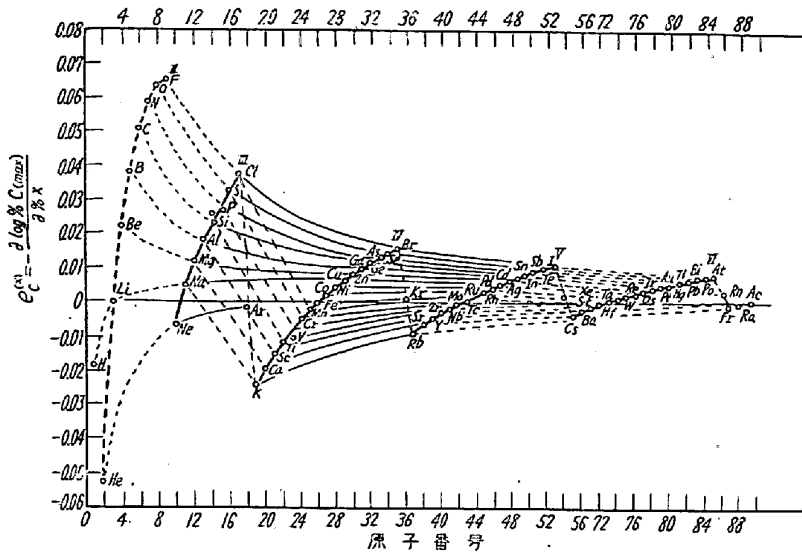
第3表 週 期 表

	a							VIII			b							0
	I	II	III	IV	V	VI	VII				I	II	III	IV	V	VI	VII	
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89-															

* ランタニド系列 La→Lu(71)

** アクチニド系列 Ac→

* これは (3) 式の相互作用母係数とは異なる。これに関しては IV 章 (2) を参照。



第5図 $\frac{\partial \log [\%C]}{\partial [\%X]}$ と元素Xの原子番号との関係 (NEUMANN, SCHENCK & PATTERSON)

素、負値をもつ諸元素は阻害させることが考えられる。すでに筆者ら¹⁵⁾によりこれは指摘され、最近 SCHENCK ら¹⁷⁾により詳細な報告が出されたが本稿では省略する。

つぎに相互作用助係数についてふれてみる。

(20) 式を用いて母係数より助係数は容易に計算できる。

SCHENCK らにより報告された助係数—Xの原子番号の関係を第5図に示す。第4図と比較対照すれば判るとおり母係数では He, Ne, Ar, Kr, …などの中性ガスはその値はいずれも0であるが、助係数では必ずしも0とはならない。また Tc, Ta, W, …は母係数で負値を示すが助係数では正値を示す。このことは (17) 式の誘導より理解されるところで森ら⁹⁾の算出例をつぎに示す。

(17) 式と同様に f_c と γ_c との間にはつぎの関係式が成立する。

$$f_c = \frac{\gamma_c}{\gamma_c^0} \frac{1}{\frac{\%C}{M_C} + \frac{\%X}{M_X} + \frac{100 - \%C - \%X}{M_{Fe}}} \cdot \frac{100}{M_{Fe}}$$

ここに γ_c^0 はCの活量をモル分率で表わしたとき無限稀薄溶体におけるCの活量係数である。上式の対数をとって $\%X$ で偏微分すれば

$$\frac{\partial \ln f_c}{\partial \%X} = \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X} \frac{1}{\left(\frac{\%C}{M_C} + \frac{\%X}{M_X} + \frac{100 - \%C - \%X}{M_{Fe}}\right)^2} \cdot \frac{\%X}{M_X} \left(\frac{1}{M_X} - \frac{1}{M_{Fe}}\right) - \frac{1}{\frac{\%C}{M_C} + \frac{\%X}{M_X} + \frac{100 - \%C - \%X}{M_{Fe}}} \cdot \frac{1}{M_X} - \frac{1}{M_{Fe}}$$

ここで $\%X \rightarrow 0, N_X = 0, \%C = 5.31, M_X = M_W$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_W}\right)_{N_C=0.207, N_W \rightarrow 0} = -1.31$$

とおき上式に代入すれば

$$\left(\frac{\partial \log f_c}{\partial [\%W]}\right)_{\%C=5.31, \%W \rightarrow 0} = +0.001$$

すなわち重量%で表わした場合は $f_c > 1$, したがってWはCの活量係数を増加させることになる。かように母係数と助係数の符号が相反する元素はWの外に Tc, Ta など一般に相互作用母係数の値が負で、かつその値が比較的小で、原子量が Fe のそれとかなり異なる場合かようなことがおこる。添加元素の影響を本質的に知るにはモル分率 (Raoult基準) で表わした母係数をとるべきである。

Cの飽和溶解度—X濃度の関係より(25)式を用いて算出される値は $a_c = 1$ という特殊な条件下のものである。筆者らはさきにこの値をC飽和系における係数として Wagner

の稀薄溶体で求めた相互作用母係数と区別して呼称したが、その後 OHTANI & GOKCEN¹⁸⁾は熱力学的につぎの関係を誘導した。

$\ln \gamma_c$ が $\ln a_c, N_X$ の関数であるとすれば $\ln \gamma_c = F(\ln a_c, N_X)$ したがって

$$d \ln \gamma_c = \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial \ln a_c}\right)_{N_X} d \ln a_c + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X}\right)_{a_c} d N_X$$

さらに変形して

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X}\right)_{N_C/N_{Fe}} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial \ln a_c}\right)_{N_X} \left(\frac{\partial \ln a_c}{\partial N_X}\right)_{N_C/N_{Fe}} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X}\right)_{a_c}$$

$$\zeta_c^{(X)} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X}\right)_{N_C/N_{Fe}} \quad \text{とおきこれを}$$

Carbon saturation parameter と呼称する。

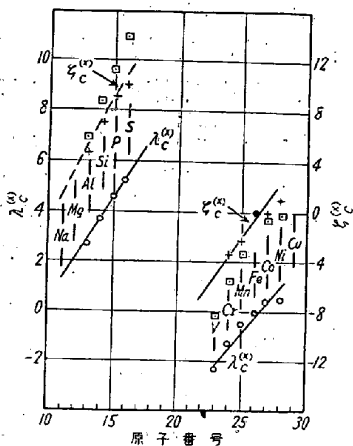
さらに RIST & CHIPMAN のデータを利用し、かつ $\ln \gamma_c$ は稀薄溶体で $1 - N_{Fe}^2$ と比例することが考えられ $(\partial \ln \gamma_c / \partial \ln a_c)_{N_X \rightarrow 0} = 0.65$ を求め

$$0.35 \zeta_c^{(X)} = -0.65 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X}\right)_{a_c}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial N_X}\right)_{a_c} = \lambda_c^{(X)*} \quad \text{とおけば}$$

* $\lambda_c^{(X)}$ は(25)式の $\epsilon_c^{(X)}$ と同一である。($a_c = 1$ のとき), 多少混同し繁雑になるおそれがあるが原著者のとおりの記号を用いた。

$$0.35 \zeta_C^{(X)} = -0.65 + \lambda_C^{(X)}$$

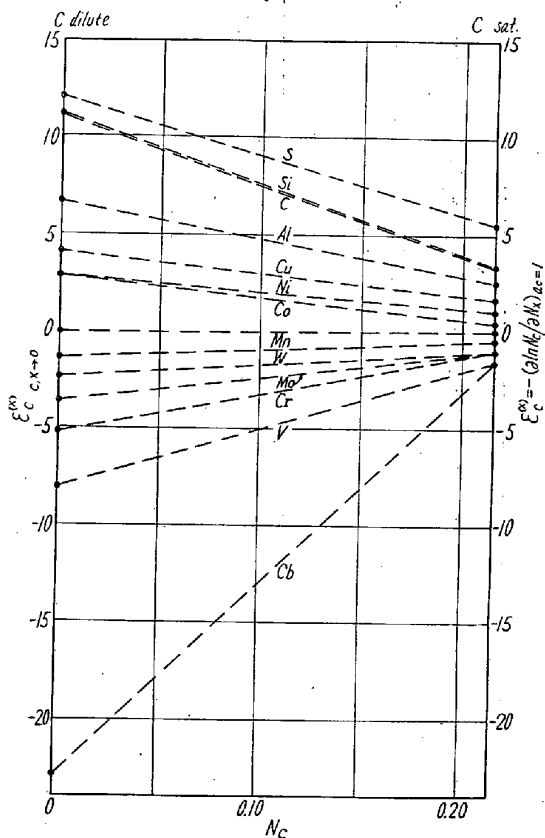


第6図 原子番号による $\lambda_C^{(X)}$ および炭素飽和係数 $\zeta_C^{(X)}$ の変化 (1600°C) (大谷, GOKCEN)

$\lambda_C^{(X)}$ と $\zeta_C^{(X)}$ との関係は第6図に示したが、単純に (25) 式より $a_c = 1$ の条件で求めたものとほぼ平行線ではあるが、ずれがある。すなわち (25) 式より求めた値は $a_c = 1$ という条件の下においてのみ適用される係数である。

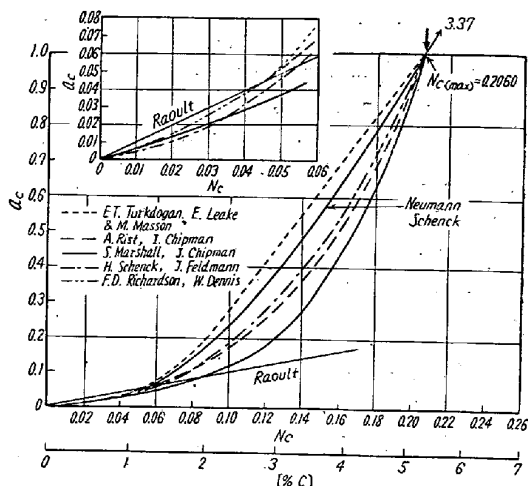
系とどのような関係があるだろうか。

稀薄溶液系で $\text{CO(g)} + \text{C} = \text{CO}_2$ 平衡などを用いて実測した諸家の $\epsilon_C^{(X)}$ と C 飽和系の値 $\epsilon_C^{(X)}_{s=1}$ との関係を示したものが第7図である。 $\epsilon_C^{(X)}_{s=1}$ の値の大きいものは



第7図 稀薄溶液における $\epsilon_C^{(X)}$ と炭素飽和溶液における $\epsilon_C^{(X)}$ との関係 (盛; 大谷, 三本木)

(3) 炭素未飽和系 炭素飽和系における相互作用係数を詳述したが、C濃度が稀薄な



第8図 Fe-C系融体中の炭素の活量 (1550°) (NEUMANN & SCHENCK)

$\epsilon_C^{(X)}$ も大きく、両者の間には密接な関係のあることがわかるとするならばC飽和系について得た資料よりC稀薄系への推論は可能となるわけである。中間域の実測は困難のためよるべきデータに乏しいのでこの範囲のことは確定せず、今後の研究に俟たなければならない。

Fe-C2元系のCの活量測定は従来多くの実測があるが、SCHENCKら¹⁸⁾はC飽和系の相互作用を使用して全系の a_c を求めている。すなわち第8図において例えば RIST & CHIPMAN¹⁹⁾らのC飽和時の係数は8.9を示し、TURKDOGANら²⁰⁾のものは2.1の値をとる。これらの値は $\epsilon_C^{(X)}$ -原子番号の関係より求められる値3.37とは異なる。したがってC飽和系の傾斜は3.37を示すべきであり、C飽和に近い濃度範囲では a_c の値はこの漸近線とならなければならない。途中の詳細な計算方式は不明であるが、かように $\epsilon_C^{(X)}$ を利用して a_c を求めたものが、第8図矢印で示したものであり、相互作用係数利用の一例である。

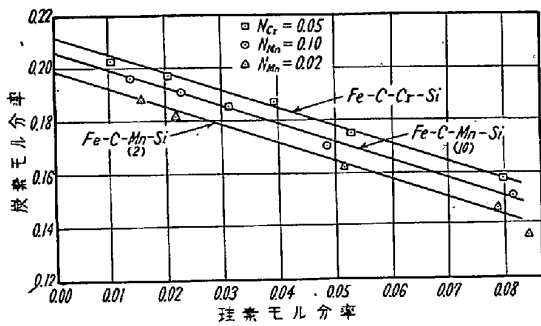
(4) Fe-C-X_i-X_j...多元系の炭素飽和溶解度

Fe-C, Fe-C-X 系の相互作用係数が既知である場合、多元系の炭素飽和溶解度の決定方法をのべる。

活量係数 γ_c は N_c, N_{x_i}, N_{x_j} ... の関数であり、 $\ln \gamma_c$ を級数展開し整理すれば最終的に次式を得る。

$$N_c = N_c^0 + N_c^0 \sum N_{x_i} \epsilon_C^{(X)}$$

ここに N_c^0, N_c, N_{x_i} はそれぞれ2元系のCのモル分率、多元系のモル分率、添加元素のモル分率であり、 N_c^0 は一定温度で既知である(第1図より)。筆者らはいろいろの Fe-C-Mn-Si 合金, Fe-C-Cr-Si 合金を 1400°C で溶解しCの飽和溶解度を実測した。その結果の一例を第9図の各点に示す。同図直線は上式を用いて計算したもので、実測結果とよく一致している。



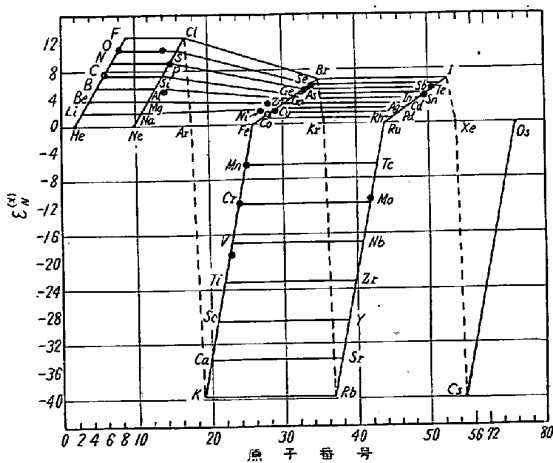
第9図 Fe-C-Mn-Si系およびFe-C-Cr-Si系融体中の炭素溶解度(1400°C)(三本木, 大谷, 戸板)

最近 SCHENCK⁴⁾あるいは森⁵⁾らによりさらに詳細な結果が報告されているが、森の最終結果はまったく同一である。

添加元素増大とともに $\epsilon_N^{(X)}$ の値は変化することはすでにのべたとおりで、いかなる範囲にも合致するとはいえないが、多元系の飽和溶解度推定に役立つものである。

V. Fe-N-X

窒素はオーステナイト安定剤、高温強度の増加元素として注目され、またオーステナイト結晶粒度に大きな影響を与える。このように鋼質に大きな影響を持つので精錬過程でその含有量を低下あるいは増加して調整する必要がある。このためには溶鉄中のN飽和溶解度の測定、あるいは添加元素のある場合のNの活量係数の変化などの研究が必要であり、本邦においても前川、中川らの活発な研究、外国でも SCHENCK, ELLIOTT らによる多くの報告が見られる。



第10図 原子番号による $\epsilon_N^{(X)}$ の変化 (1600°C) (SCHENCK)

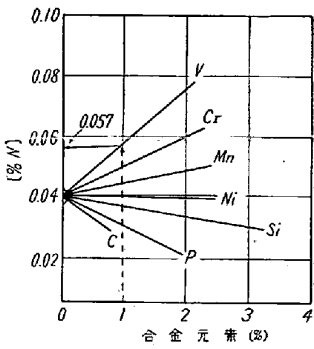
筆者はこれまでの研究成果を顧み単独に行なわれた諸家²³⁾の結果を整理、統合して系統化した。これについては近く発表の予定で詳細は省略する。結論的にいえば相互作用母係数 $\epsilon_N^{(X)}$ と X の原子番号の関係は Fe-C-X系と同様の規則性が認められる。第10図に SCHENCK^{*}の提案した関係を示した。周期律表(第3表)で1~3周期に属する元素群、および Fe-Ru-Os を結ぶⅧ属元素群の右側に属する諸群はいずれもNの飽和溶解度を減少させ、したがって相互作用母係数は正值を示す。いいかえればこれら諸元素群は溶鉄中のNの活量を増大させるものである。これに反してⅧ属元素群の左側に位置する諸元素群はNの飽和溶解度を増大させ、ために相互作用

第4表 溶鉄中の窒素および水素の相互作用係数(1600°C)

原子番号	元素	窒素		水素	
		$\epsilon_N^{(X)}$	$\epsilon_N^{(X)}$	$\epsilon_H^{(X)}$	$\epsilon_H^{(X)}$
1	H				
2	He		0		0
3	Li	0.06	1.7	0.04	1.1
4	Be	0.09	3.4	0.06	2.2
5	B	0.11	5.1	0.07	3.2
6*	C	0.14	6.8	0.08 ₇	4.3
7*	N	0.15	8.5	0.09 ₇	5.4
8*	O	0.15 ₅	10.2	0.09 ₇	6.4
9	F	0.16	12	0.1	7.5
10	Ne		0		0
11	Na	0.02	1.7	0.01	1.1
12	Mg	0.03	3.4	0.02	2.2
13*	Al	0.05	5.1	0.03	3.2
14*	Si	0.06	6.8	0.03 ₇	4.3
15*	P	0.06 ₇	8.5	0.04 ₂	5.4
16*	S	0.07 ₇	10.2	0.04 ₃	6.4
17	Cl	0.08	12	0.05 ₁	7.5
18	Ar		0		0
19	K	-0.25	-40	-0.39	-63
20	Ca	-0.21	-34	-0.33	-54
21	Sc	-0.15	-29	-0.24	-45
22*,**	Ti	-0.12	-23	-0.18	-36
23*	V	-0.08	-17	-0.13	-27
24*	Cr	-0.05	-12	-0.08	-18
25*	Mn	-0.025	-5.6	-0.04	-9
26	Fe		0		0
27*,**	Co	0.003	0.8	0.001	0.25
28*,**	Ni	0.006	1.5	0.002	0.5
29*	Cu	0.008	2.2	0.003	0.75
30	Zn	0.011	2.9	0.004	1
31	Ga	0.013	3.6	0.004	1.25
32	Ge	0.015	4.4	0.005	1.5
33*	As	0.016	5.1	0.006	1.75
34*	Se	0.018	5.8	0.006	2
35	Br	0.02	6.5	0.007	2.25
41*	Nb	-0.04	-17		
42*	Mo	-0.03	-12		
50*	Sn	0.009	4.4		
51*	Sb	0.01	5.1		
73*	Ta	-0.02	-17		
74*	W	-0.015	-12		

* SCHENCK 教授の筆者への私信によるもので未発表のものである。

* Nの飽和溶解度に関し実測のあるもの。
** Hの飽和溶解度に関し実測のあるもの。



第11図 窒素の溶解度におよぼす合金元素の影響 (1600°C) (LANGENBERG)

添加元素との関係の傾向を第 11 図に示す。本図より容易に $e_N^{(X)}$ を求めることができる。一例として Fe-V 系をあげれば

$$e_N^{(V)} = \frac{\partial \log f_N}{\partial [\%V]} = - \frac{\partial \log [\%N]}{\partial [\%V]}$$

$$= - \frac{\log [0.057] - \log [0.04]}{(1\%V - 0\%V)} = -0.12$$

(第 11 図矢印参照)

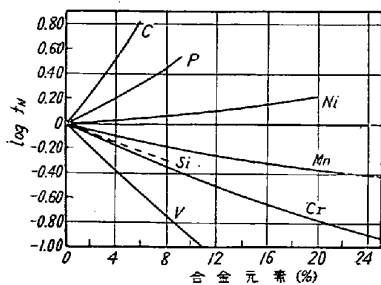
これより $e_N^{(V)} = -0.12$, $\log f_N = -0.12[\%V]$ を得る。(24)式の対数をとつた次式より

$$\log f_N = \log f_N^{(N)} + e_N^{(2)}[\%2] + e_N^{(3)}[\%3] + \dots$$

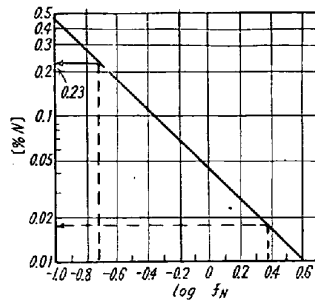
$$= \log f_N^{(N)} + \log f_N^{(2)} + \log f_N^{(3)} + \dots$$

相互作用係数 $e_N^{(X)}$ あるいは $\log f_N^{(X)}$ などの値を知れば多元系の N 溶解度を計算できる。

添加元素濃度が低く $\log f_N - \%N$ の関係が直線範囲である場合、いい換えれば $e_N^{(X)}$ が X 濃度に無関係に一定値を示す場合は (24) 式を利用できるが、X 濃度が高くなって $e_N^{(X)}$ が一定値を示さないときは第 (12) 図を利用して図解的に求める方がよい。つぎにそれぞれの一例を示す。



第12図(a) 合金含有元素の関数としての窒素の活量係数におよぼす合金元素量の影響 (1600°C) (LANGENBERG)



第12図(b) 溶鉄の $\log f_N$ を窒素溶解度に転換する図 (1600°C, 窒素 1 気圧) (LANGENBERG)

第5表 窒素溶解度計算値および実測値の比較 (1600°C, 窒素 1 気圧)

A		[%N]	
[%C]	[%Si]	実 測	計 算
2.87	0.35	0.0192	0.0186
2.96	1.30	0.0152	0.0151
2.76	1.97	0.0128	0.0158
2.59	3.56	0.0128	0.0119
2.23	7.27	0.0076	0.0054
1.58	10.87	0.0032	0.0022

B		[%N]		
[%Cr]	[%Mn]	[%Ni]	実 測	計 算
5	15		0.13	0.14
10	5		0.14	0.15
10	10		0.16	0.17
10	15		0.20	0.20
15	5		0.21	0.21
15	15		0.29	0.29
20	5		0.30	0.30
20	10		0.35	0.37
5		5	0.065	0.065
5		20	0.045	0.043
10		5	0.11	0.11
10		15	0.085	0.085
15		5	0.16	0.16
15		15	0.14	0.13
20		5	0.23	0.23
18		8	0.19	0.19

(a) 第 5 表 A の第 1 行目の組成 [%C]=2.87, [%Si]=0.35 の溶鉄中の N 飽和溶解度はつぎのようにして求められる。

$$e_N^{(C)} = 0.125, e_N^{(Si)} = 0.065^*$$

したがって

$$\log f_N^{(C, Si)} = 0.125 \times [\%C] + 0.065 \times [\%Si]$$

$$= 0.38$$

12図(b)よりこの $\log f_N$ に対応する [%N] は 0.0186 となり、かようにして SCHENCK²⁴⁾ らが求めた結果の一例を第 5 表 A に示す。

(b) 図式解法

つぎの組成の溶鉄の N 溶解度を求めてみる。

0.4[%C], 10[%Ni], 2[%Mn], 2[%Si], 20[%Cr]

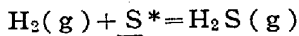
* 第12図(a)において Si の影響は負値を示している。最近の結果はここに示した通り正値を示す。(b)の計算では負として計算されているが、原著者のままを用いた。疑義のあるため点線で示した。

12図(a)によつて 10[%Ni] では $\log f_N^{(Ni)} = 0.09$ これは 0.8[%C] に相当し, したがつて C 当量にすれば 1.2[%C]となる. この $\log f_N^{(C, Ni)} = 0.14$. 一方 2[%Mn] では $\log f_N^{(Mn)} = -0.05$

この値は 1.2[%Si] に相当する. したがつて Si 当量として 3.2[%Si], この Si に対応する $\log f_N^{(Si)} = -0.13$, さらにこの値は Cr 当量にすれば 2.9[%Cr] に対応する. (2.9+20)[%Cr] に対する $\log f_N^{(Cr)} = -0.86$. 合計 $= \log f_N^{(C, Ni, \dots)} = 0.14 - 0.86 = -0.72$ 第12図(b)よりこの $\log f_N^{(C, Ni, \dots)}$ に相当する [%N] = 0.23 を得る. かような方法で求めた LANGENBERG²⁵⁾ の結果を第5表Bに示した. 計算, 実測結果はきわめてよい一致を示している. すなわち相互作用係数あるいは活量係数を知ることにより, 計算でNの飽和溶解度を求めることができるわけである. これは2~3元系の単純系のみならず, 多元系についても適用されるものである.

VI. Fe-S-X

本系のSの活量, 活量係数は普通化学平衡測定から求められ, 利用される化学平衡はつぎの反応である.



Fe-S 2元系については従来多くの測定²⁶⁾がある. 平衡恒数は

$$\log K' = \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot f_S^{(S)} \cdot [\%S]}$$

ここに $f_S^{(S)}$ は Fe-S 2元系のSの活量係数である. (Henry 基準) 第3元素Xを含む熔鉄中のSの活量係数 f_s を求めるには

$$\begin{aligned} \log K' &= \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot f_s \cdot [\%S]} \\ &= \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot f_S^{(S)} \cdot f_S^{(X)} \cdot [\%S]} \end{aligned}$$

$$= \log K - \log f_S^{(X)}$$

$$\therefore \log f_S^{(X)} = \log K - \log K'$$

K' は添加元素 X → 0 のときの値で第3成分Xを含まない場合の平衡恒数に等しく既知, 第3成分Xを含む系の実測によりKを求めれば上式より容易にX元素添加による $f_S^{(X)}$ を算出できる. いろいろの3元系について上述のようにして諸家により求められた $e_S^{(X)}$, $\epsilon_S^{(X)}$ を一

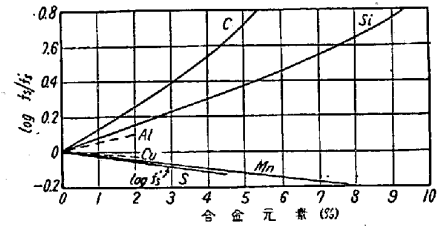
* 元素記号のアンダーラインは溶媒(Fe)に溶解していることを示す. 以下同様.

第6表 相互作用係数 $e_S^{(X)}$ および $\epsilon_S^{(X)}$

元 素	$e_S^{(X)}$	$\epsilon_S^{(X)}$	備考
C	0.12	6.0	C < 1.3%
Al	0.058	6.5	Al < 3%
Si	0.065	7.6	Si < 3.5%
P	0.045	5.7	P < 5%
S	-0.028	-3.8	S < 5%
Mn	-0.025	-5.7	Mn < 5%
Ni	0	0	
Cu	-0.012	-3.2	Cu < 5%

括すれば第6表のとおり.

活量係数の対数 $\log f_s$ と添加元素 X との関係は第13図に示す. 本図では %X → 0 のときの傾斜が e_S^X を与えるわけで, %X (Basic open hearth steelmaking) の増大とともにこの値は多少変ることがわかる.



第13図 溶鉄中の硫黄の活量係数におよぼす数種の元素の影響 (1600°C 付近)

基礎事項で既述のとおり, 多元系の熔鉄中のSの活量係数は

$$\log f_s = \log f_S^{(S)} + \log f_S^{(2)} + \log f_S^{(3)} + \dots$$

で与えられる. 一例としてつぎの組成の熔鉄, S = 0.05%, Si = 1%, C = 5%, Mn = 2% における f_s は第13図を使用して

$$\begin{aligned} \log f_s &= \log f_S^{(S)} + \log f_S^{(Si)} + \log f_S^{(C)} + \log f_S^{(Mn)} \\ &= 0.0 + 0.07 + 0.72 - 0.05 = 0.74 \end{aligned}$$

$$\text{したがつて } f_s = 5.5$$

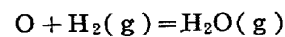
すなわち一定温度において同一S濃度の Fe-S 系に比べてこの熔鉄は 5.5 倍の活量係数値を示す. いい換えれば添加元素のために約 5.5 倍脱硫されやすい状態におかれていることがわかる.

この他 SHERMAN & CHIPMAN は溶鉄中に S, C, Al, P, Si あるいは Mn を加えて実測し, それと第13図より求めた計算値と比較してよい一致を得ている.

かように相互作用係数を利用して複雑多元系のSの挙動が推定できるようになった.

VII. Fe-O-X 系

本系も Fe-S-X 系と同様に通例つぎの化学平衡測定を利用して $e_O^{(X)}$ あるいは $\epsilon_O^{(X)}$ を求める.



Fe-S-X系と同様に次式が得られる.

$$\log f_O^{(X)} = \log K - \log K'$$

K' は添加元素のない場合の平衡恒数で Fe-O-P 系 についての一例をつぎに示す。

P_{H_2}/P_{H_2O} [%O]	$\log K'$	$\log K$ [%P]
1600°C 0.1693	0.0438	0.587
0.1693	0.0400	0.626
		0.97

上表より $\log f_0^{(P)} = 0.626 - 0.587 = 0.039$

かようにして求めた $\log f_0^{(P)} - [\%P]$ の関係をとると第 14 図のようになる。[%P] → 0 のときの傾斜が $e_0^{(P)}$ を与えるもので本図より

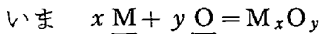
$$e_0^{(P)} = \partial \log f_0^{(P)} / \partial [\%P] = +0.07$$

これより $\epsilon_0^{(P)} = +8.9$ を得る。

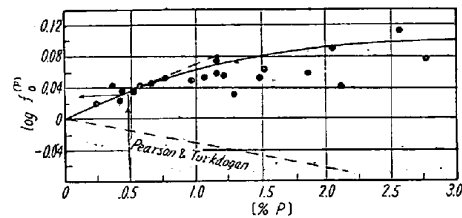
P 濃度の増加とともにこれらの値は小さくなることが同図よりわかる。

従来測定²⁸⁾された $\epsilon_0^{(X)}$ あるいは $e_0^{(X)}$ と添加元素の原子番号の関係は第 15 図に示すとおり周期ごとに画然と区別されている。

PEARSON & TURKDOGAM²⁹⁾ はつぎのような試みを報告している。

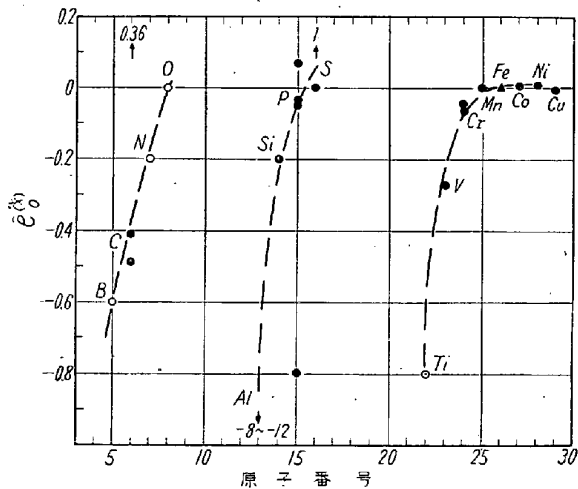


において、反応系の平均グラム原子当りの自由エネルギー変化を $\Delta G = \Delta G / (x + y)$ としして諸酸化物について

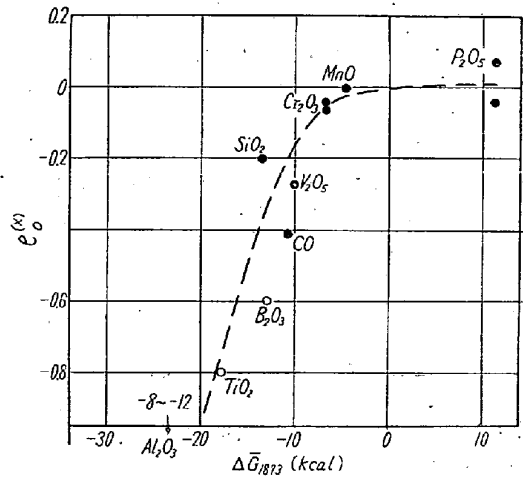


第14図 溶鉄の $\log f_0^{(P)}$ と燐含有量との関係 (1600°C) (DUTILLOY & CHIPMAN)

この値を算出し、これと $e_0^{(X)}$ の関係を求めている。これを第 16 図に示した。すなわち ΔG の絶対値



第15図 $e_0^{(X)}$ と原子番号との関係 (1600°C) (大谷, GOKCEN)



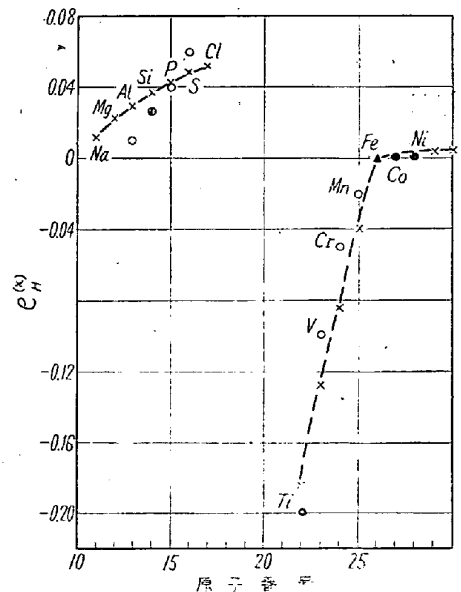
第16図 $e_0^{(X)}$ と各種酸化物の ΔG_{1873}^0 との関係 (TURKDOGAM & PEARSON)

が約 10 kcal の範囲の酸化物を作る元素は溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす影響は比較的小さい。 ΔG の値が大きくなるにつれて(負), $e_0^{(X)}$ は増大している。第 15, 16 図を利用して相互作用係数が未知の諸元素の影響を推測しうるし、また実験結果の検討にも役立つ訳でこの点興味あることである。なお詳細については稿を改めることにし、ここでは簡単に相互作用係数を求める一例に重点を置いた。

VIII. Fe-H-X 系

本系の測定³⁰⁾はきわめて少なく、Fe-H 2 元系は Sieverts の法則にしたがうものと考えられている。3 元系では Fe-H-Si, Fe-H-Ti, Fe-H-Co および Fe-H-Ni 系について実測したものが報告されているにすぎない。

純鉄の H_2 吸収量と温度の関係は純鉄の N_2 吸収量とほぼ同じ傾向を示し、Fe-N-X 系との類似性がうかがわれる。全元素中わずかに 4 元素の測定値より Fe-



第17図 原子番号による $e_H^{(X)}$ の変化 (1600°C) (大谷, GOKCEN)

H-X 系の全系を律するのは無謀かも知れないが、Fe-N-X 系との類似性を考慮して相互作用助係数と原子番号の関係の一つの試みとして示したものが第 17 図である。周期性より推定した母係数、助係数の値を第 4 表(5, 6 欄)に示した。図中●は実測値、○は OHTANI & GOKCEN³⁾による推定値で×は第 4 表の値である。実測値も少ないが、鋼質におよぼす影響の大なる水素ゆえ今後の研究成果の俟たれる系である。

IX. 結 言

以上相互作用係数について鉄鋼製錬の基礎系を取扱ったが、主体を Fe-C-X 系に置いたため、この点に偏つたものとなつた。他の諸系については後日稿を改め詳述したい。

この相互作用係数のみをもつて鉄鋼製錬の諸反応の本質を把握することのできないのは当然であるが、よりよき理解のために役立つものである。

相互作用母、助係数と添加元素の原子番号との間の規則性につき、Fe-C-X 系を中心にのべたが、他の諸系も同様で、これらについてはつぎの機会にゆずる。原子番号の代わりにイオン化エネルギー¹⁾、イオン半径²⁾あるいはまた電気陰性度など³⁾に分離した考察また相互作用に関する統計熱力学的考察³⁾などもあるが、これらのことは一応本稿では省略し、一般的な解説に止めた。規則性の存在によりある元素の影響の度合を推測できる段階にいたり、相互作用係数の有効利用の面で注目すべきものと思われる。

紙数の関係で多少厳密性をかき、また一方に偏つたものとなつたが、この方面の進展のために役立つならば望外の幸である。最後にとくに断つておきたいことは過去長年月に亘るこの方面の幾多の貴重な報告があり、それぞれの著者名を文献としてあげるべきものであるが、文献数の増大をさけた関係で、これら個々の著者らの実験を輯録したものをとりあげ、これを参照して頂くようにした。この点文献に不備な点はあるが、筆者らの意図を諒承されたい。(昭和36年2月寄稿)

文 献

- 1) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison Wesley Press, (1952)
- 2) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), 97
- 3) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 218 (1960), 533
- 4) F. NEUMANN, H. SCHENCK and W. PATTERSON: Giesserei, 23 (1959), 1217
- 5) 盛利貞, 明田莞, 尾野均, 杉田宏: 鉄と鋼, 46 (1960), 1429
- 6) 丹羽貴知蔵, 下地光雄: 学振19委, No. 2743 (1952)
- 7) 文献数を少なくするため出来るだけ個々の文献を省略した文献3)を参照
- 8) J. CHIPMAN et al: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), 1215
- 9) J. A. KITCHENER et al: Trans. Faraday Soc., 48 (1952), 608
- 10) S. MATOBA and S. BANYA: Tech. Rept. Tohoku Univ., 20 (1955), 131
- 11) H. SCHENCK und G. PERBIX: Dr.-Ing. Dissertation, Eisenhütteninstitut Aachen (1959)
- 12) E. T. TURKDOGAN and L. E. LEAKE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), 39
- 13) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: ibid., 179 (1955), 155
- 14) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), 380
- 15) 三本木貢治, 大谷正康: 選研彙報, 11 (1955)217
- 16) E. T. TURKDOGAN et al: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 183 (1956), 69
- 17) F. NEUMANN, H. SCHENCK und W. PATTERSON: Giesserei, 47 (1960), 25
- 18) F. NEUMANN und H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), 477
- 19) A. RIST and J. CHIPMAN: The Physical Chemistry of Steelmaking, (1958), 3
- 20) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE and C. R. MASSON: Acta Met., 4 (1956), 396
- 21) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙報, 12 (1956), 97
- 22) 例えば T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), 708
- 23) 例えば 的場幸雄, 不破裕: 学振19委, 5593 (1959)
三本木貢治, 大谷正康: 学振19委, 6078(1960), 参照
- 24) H. SCHENCK, M. G. FROBERG und H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), 533
- 25) F. C. LANGENBERG: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956), 1099
- 26) 的場幸雄, 郡司好喜, 金属学会 (1957), 文献 2), 3) あるいは Basic Open Hearth Steelmaking, (1951), p. 678
- 27) D. DUTILLOY and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), 428
- 28) 文献 2), 3), 26)
- 29) J. PEARSON and E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 176 (1954), 37
- 30) 三本木貢治, 大谷正康: 学振19委, 6078(1960) 参照
- 31) 不破裕, J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 45 (1959), 681
- 32) 和田春枝, 斎藤恒三: 金属学会秋季大会 (1960)
- 33) 堀川映二: 鉄と鋼, 44 (1958), 533