

いなければならない。(5)式を完全に満足しないために生ずる誤差をすべての値について計算すると、誤差が生ずるのはマンガン添加後 1 min の値のみであり、真の値はここに得られた値よりも最大限 0.007% 低い可能性があるだけである。6 条件については (1), (2), (5) 項はほぼ完全に満足されており、問題になるのは (3), (4), (6) 項である。(6) 項については本実験に使用したヨウ素アルコール法が MnO, FeO 系の介在物の分析について信頼性のあることは真空溶融法によりほぼ確認されているが、本研究における酸素値は真空溶融法によつて直接確認されていないことに多少問題が残っている。(4) 項が満足されない場合、0.5, 1min における溶解酸素の値を低く評価する結果となる。しかし Fig. 1 における 0.5min の  $Q_{Mn}$  が MnO としての酸素値よりもそれほど低くなつていないことから、この条件を満たさないことにもとづく誤差はあまり大きくないことがわかる。(3) 項については、十分確認することができなかった。シリコン脱酸の場合にはこれに相当する条件がほぼ完全に満足されていたが、マンガンの場合にもそれが満たされているとは限らない。これが満足されていない場合には脱酸 1 次生成物が存在するときの溶解酸素を真の値よりも高く評価する結果になる。

すなわち本研究によつて得られた溶解酸素はほぼ真の値に近いと考えられるが完全に信頼性をもつためには第 3 報に記載した満たすべき条件のうち、多少問題があると考えられる (3), (6) 項についてさらに検討し、これらが満足されていることを確認しなくてはならない。

文 献

- 1) 足立: 学振 19 委 7620 (1964).
- 2) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341.
- 3) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963) 5, p. 758.

(83) 均質な多元系溶体の任意の濃度における溶質元素間の相互作用

京都大学工学部

工博 盛 利 貞・○諸 岡 明

Interactions between Solute Elements at Any Given Concentration in Homogeneous Multi-Component Solutions.

Dr. Toshisada MORI and Akira MOROOKA

1. 緒 言

従来用いられてきた濃度一定における溶質原子あるいは分子間の相互作用を表わしている相互作用母(助)係数は WAGNER<sup>1)</sup> の定義にみられるように溶質成分が零の近く、つまり希薄溶体でのみ適用できる。この相互作用パラメータは多元系溶体においても溶質成分濃度が希薄の場合には注目した成分の活量が純 2 元系あるいは 3 元系からある程度予想されるという利点がある。しかしながら高濃度においてはこの相互作用パラメータを用いた活量係数は実測値と大きく偏つてくる。またこの領域

では従来導びかれていた相互作用パラメータ間の関係を用いることができない。そこで本報ではまず多元系溶体の任意の濃度における活量係数と相互作用係数との関係が WAGNER の形式によつて表わされることを示し、さらに Gibbs-DUHEM の関係および MAXWELL の交叉関係を用いることにより高濃度における各種の相互作用パラメータ間の関係を求め、従来の無限希薄溶体における関係がこれらから得られることを示した。

2. 基準状態の取り方による活量係数と相互パラメータの定義

一般に溶体中の任意の成分の活量は純粋に近い場合には RAOULT の法則に従い、逆にその成分濃度が希薄な場合には HENRY の法則に従うことが知られている。そこでこれらの 2 つの場合を基準状態にとつてそれぞれの活量係数を定めることができるが、それらの活量係数と活量はつぎのようにして求められる。

2.1 RAOULT 基準の場合

成分  $i$  の活量を  $a_i$ , モル分率を  $N_i$  とすれば,  $N_i = 1$  のとき  $a_i = 1$  とする。この場合, 活量係数  $\gamma_i$  はつぎのように定義される。

$$\gamma_i = a_i / N_i \dots\dots\dots (1)$$

化学ポテンシャル  $\mu_i$  との関係は気体定数を  $R$ , 絶対温度  $T$  をとすれば次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^0 &= RT \ln a_i \\ &= RT \ln \gamma_i + RT \ln N_i \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

2.2 モル分率で表わした HENRY 基準の場合

この場合の活量係数  $\lambda_i$  は  $\gamma_i$  と次の関係がある。

$$\lambda_i = \gamma_i / \gamma_i^0 \dots\dots\dots (3)$$

ただし  $\gamma_i^0$  は  $i$  成分の HENRY の法則が成立する領域の RAOULT 基準による活量係数である。

化学ポテンシャルとの関係は次式で与えられる。

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \gamma_i^0 + RT \ln \lambda_i + RT \ln N_i \dots (4)$$

2.3 重量%で表わした HENRY 基準の場合

この場合の活量係数  $f_i$  は次式で定義される。

$$f_i = a_i(\%) / X_i \dots\dots\dots (5)$$

ただし  $a_i(\%)$  は重量%で表わした HENRY 基準での活量,  $X_i$  は  $i$  成分の重量%である。また  $a_i(\%)$  と  $a_i$  とは任意の濃度において次式の関係が成立するから (ただし  $M$  は原子量)

$$a_i = \gamma_i^0 M_i a_i(\%) / 100 M_i \dots\dots\dots (6)$$

化学ポテンシャルとの関係は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^0 &= RT \ln f_i + RT \ln X_i \\ &\quad + RT \ln (\gamma_i^0 M_i / 100 M_i) \dots\dots (7) \end{aligned}$$

相互作用パラメータの定義

1)  $(\partial \ln \gamma_i / \partial N_j)_{N_l, l \neq 1, j}$  を相互作用濃度母係数。ただし添字  $N_j$ ;  $l \neq 1, j$  は成分 1 および  $j$  以外のモル分率を一定に保つことを意味している。 $(\partial \log f_i / \partial X_j)_{X_l, l \neq 1, j}$  を相互作用濃度助係数と呼ぶ。

2)  $(\partial \ln \gamma_i / \partial N_j)_{N_1/N_2/\dots/N_{j-1}/N_{j+1}/\dots/N_k} = B_i^{(j)}$  を相互作用濃度比母係数<sup>2)</sup>,

$(\partial \log f_i / \partial X_j)_{X_1/X_2/\dots/X_{j-1}/X_{j+1}/\dots/X_k} = b_i^{(j)}$  を相互作用濃度比助係数<sup>3)</sup>と呼ぶ。ただし添字  $N_1/N_2/\dots/N_{j-1}/N_{j+1}/\dots/N_k$  あるいは  $X_1/X_2/\dots/X_{j-1}/X_{j+1}/\dots/X_k$  はそれぞれ  $j$  成分以外のモル分率あるいは重量%の比を一定に保つことを示す。

3)  $(\partial \ln \gamma_i / \partial N_j)_{a_i} = \varepsilon_i^{(j)}$  を相互作用活量母係数,  $(\partial \log f_i / \partial X_j)_{a_i} = e_i^{(j)}$  を相互作用活量助係数,  $(\partial N_i / \partial N_j)_{a_i} = m_i^{(j)}$  を溶解度母係数,  $(\partial X_i / \partial X_j)_{a_i} = m_i^{(j)}$  を溶解度助係数という.

3. Taylor 展開による活量係数と相互作用係数あるいは相互作用パラメータとの関係

成分が 1, 2...k から成る k 元系溶体における i 成分の活量係数を一定の濃度点で Taylor 展開し 2 次以上の偏微分項を省略した式から次の各式が得られる.

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=2}^k \ln \gamma_i^{(j)} \dots\dots\dots (8)$$

$$\gamma_i^{(j)} = \frac{\gamma_i(N_2^0, N_3^0, \dots, N_{j-1}^0, N_j, N_{j+1}^0, \dots, N_k^0)}{\gamma_i^0(N_2^0, N_3^0, \dots, N_{j-1}^0, N_j, N_{j+1}^0, \dots, N_k^0)}$$

$$= \frac{\gamma_i(N_2^0, N_3^0, \dots, N_{j-1}^0, N_j, N_{j+1}^0, \dots, N_k^0)}{\gamma_i(N_2^0, N_3^0, \dots, N_{j-1}^0, N_j, N_{j+1}^0, \dots, N_k^0)}$$

$$= (N_j - N_j^0) \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \right)_{N_{l \neq j}} \quad j \neq i \dots\dots (9)$$

$$\gamma_i^{(i)} = \gamma_i(N_2^0, N_3^0, \dots, N_{i-1}^0, N_i, N_{i+1}^0, \dots, N_k^0) \dots\dots (10)$$

$$\gamma_i^0 = \gamma_i(N_2^0, N_3^0, \dots, N_k^0) \dots\dots\dots (11)$$

ただし上添字の 0 は定数を示す.

$\ln \gamma_i$  を各成分のモル数で展開した場合には次の関係式が得られる.

$$\ln \gamma_i^{(j)} = \beta_i^{(j)} (1 - N_j^0) (N_j - N_j^0), \quad j \neq i \dots\dots (12)$$

$$\ln \gamma_i^{(i)} = \ln \gamma_i^0 + \beta_i^{(i)} (1 - N_i^0) (N_i - N_i^0) \dots\dots (13)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=1}^k \beta_i^{(j)} (1 - N_j^0) (N_j - N_j^0) \dots\dots (14)$$

相互作用濃度比助係数と  $f_i^{(j)}, f_i^{(i)}, f_i$  との関係式は次のとおりである.

$$\log f_i^{(j)} = b_i^{(j)} (1 - X_j^0 / 100) (X_j - X_j^0), \quad j \neq i \dots\dots (15)$$

$$\log f_i^{(i)} = \log f_i^0 + b_i^{(i)} (1 - X_i^0 / 100) (X_i - X_i^0) \dots\dots (16)$$

$$\log f_i = \log f_i^0 + \sum_{j=1}^k b_i^{(j)} (1 - X_j^0 / 100) (X_j - X_j^0) \dots\dots (17)$$

さらにモル分率が表わした Henry 基準の活量係数  $\lambda_i$  とは次の関係が成立する.

$$\ln \lambda_i = \ln (\gamma_i^0 / \gamma_i^0) + \sum_{j=1}^k \beta_i^{(j)} (1 - N_j^0) (N_j - N_j^0) \dots\dots (18)$$

4. 任意の濃度における相互作用パラメータ間の関係  
温度および圧力が一定の条件の下では (2) 式より

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{n_{l \neq j}} = \frac{RT}{\sum_{l=1}^k n_l} \left[ \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \right)_{N_{l \neq j}} - 1 - \sum_{s=2}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s} \right)_{N_{l \neq j}} N_s \right], \quad j \neq 1 \dots\dots (19)$$

が得られる. ただし  $n_l$  は l 成分のモル数, 左辺の添字は j 成分以外のモル数を一定に保つことを示す.

ここで Maxwell の交叉関係

$$(\partial \mu_i / \partial n_j)_{n_{l \neq j}} = (\partial \mu_j / \partial n_i)_{n_{l \neq i}} \dots\dots (20)$$

を用いれば,

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \right)_{N_{l \neq j}} - \sum_{s=2}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s} \right)_{N_{l \neq j}} N_s$$

$$= \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_i} \right)_{N_{l \neq i}} - \sum_{s=2}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial N_s} \right)_{N_{l \neq i}} N_s, \quad i, j \neq 1 \dots\dots (21)$$

つぎに Gibbs-Duhem の式

$$\sum_{s=1}^k n_s d\mu_s = 0 \dots\dots\dots (22)$$

からは

$$\sum_{s=1}^k \left( \frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial N_p} \right)_{N_{l \neq p}} N_s = 0, \quad p \neq 1 \dots\dots (23)$$

が得られる. さらにモル分率のうち  $N_p, N_q$  のみを変化させた場合は

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_p} \right)_{N_{l \neq p, q}} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_p} \right)_{N_{l \neq i, p}} - \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_q} \right)_{N_{l \neq i, q}}, \quad p \neq q, \quad p, q \neq 1 \dots\dots (24)$$

$$(\partial \ln \gamma_i / \partial N_p)_{N_{l \neq p, q}} = -(\partial \ln \gamma_i / \partial N_q)_{N_{l \neq p, q}}, \quad p \neq q \dots\dots (25)$$

が得られる.

相互作用濃度助係数については同様にして

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{n_{l \neq j}} = \frac{M_j RT}{\sum_{l=1}^k M_l n_l} \left[ 100 \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial X_j} \right)_{X_{l \neq j}} - 1 - \sum_{s=2}^k \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial X_s} \right)_{X_{l \neq j}} X_s \right], \quad j \neq 1 \dots\dots (26)$$

より次の各式が得られる.

$$M_j \left[ 100 \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial X_j} \right)_{X_{l \neq j}} - \sum_{s=2}^k \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial X_s} \right)_{X_{l \neq j}} X_s - \frac{1}{2 \cdot 303} \right] = M_i \left[ 100 \left( \frac{\partial \log f_j}{\partial X_i} \right)_{X_{l \neq i}} - \sum_{s=2}^k \left( \frac{\partial \log f_j}{\partial X_s} \right)_{X_{l \neq i}} X_s - \frac{1}{2 \cdot 303} \right], \quad i, j \neq 1 \dots\dots (27)$$

$$2 \cdot 303 \sum_{s=1}^k \frac{X_s}{M_s} \left( \frac{\partial \log f_s}{\partial X_p} \right)_{X_{l \neq p}} + \frac{1}{M_p} - \frac{1}{M_1} = 0, \quad p \neq 1 \dots\dots (28)$$

$$\left( \frac{\partial \log f_i}{\partial X_p} \right)_{X_{l \neq p, q}} = \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial X_p} \right)_{X_{l \neq i, p}} - \left( \frac{\partial \log f_i}{\partial X_q} \right)_{X_{l \neq i, q}}, \quad p \neq q, \quad p, q \neq 1 \dots\dots (29)$$

$$(\partial \log f_i / \partial X_p)_{X_{l \neq p, q}} = -(\partial \log f_i / \partial X_q)_{X_{l \neq p, q}}, \quad p \neq q \dots\dots (30)$$

相互作用濃度比助係数の場合には次の各式が成立する.

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{n_{l \neq j}} = \frac{M_j RT}{\sum_{l=1}^k M_l n_l} [2 \cdot 303 b_i^{(j)} (100 - X_j) - 1] \dots\dots\dots (31)$$

$$M_j [2 \cdot 303 b_i^{(j)} (100 - X_j) - 1] = M_i [2 \cdot 303 b_i^{(i)} (100 - X_i) - 1] \dots\dots\dots (32)$$

$$\sum_{s=1}^k \frac{X_s}{M_s} [2 \cdot 303 b_s^{(p)} (100 - X_p) - 1] + \frac{100}{M_p} = 0 \dots\dots (33)$$

次に各相互作用パラメータ間の交換式を列挙する.  
相互作用濃度母係数と相互作用濃度助係数

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{l,l+1,j}} = \frac{2 \cdot 303}{100} \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} \left[ 100 M_j \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{l,l+1,j}} - \frac{M_j - M_1}{2 \cdot 303} (M_j - M_1) \sum_{s=1}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_{l,l+1,s}} X_s \right] \dots (34)$$

$$\left(\frac{\partial \log f_j}{\partial X_j}\right)_{X_{l,l+1,j}} = \frac{1}{230 \cdot 3} \sum_{l=1}^k M_l N_l \times \left[ \frac{1}{M_j} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{l,l+1,j}} - \left(\frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_1}\right) - \left(\frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_1}\right) \sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_{l,l+1,s}} N_s \right] \dots (35)$$

相互作用濃度比母係数と相互作用濃度比助係数

$$\beta_i^{(j)} = \frac{M_j \left(\sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l}\right)^2 [2 \cdot 303 b_i^{(j)} (100 - X_j) - 1] + 100 \sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l}}{100 \left(\sum_{l=1}^k \frac{X_l}{M_l} - \frac{X_j}{M_j}\right)} \dots (36)$$

相互作用濃度母係数と溶解度母係数

$$\sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_s}\right)_{N_{l,l+1,s}} \frac{1}{m_i^{(s)}} = -\frac{1}{N_i} \dots (37)$$

相互作用活量母係数と溶解度母係数<sup>2)</sup>

$$\varepsilon_i^{(j)} a = -m_i^{(j)} / N_i \dots (38)$$

ただし  $m_i^{(j)} = 1, \varepsilon_i^{(i)} a = -1/N_i \dots (39)$

相互作用濃度助係数と溶解度助係数

$$\sum_{s=2}^k \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_s}\right)_{X_{l,l+1,s}} \frac{1}{m_i^{(s)}} = -\frac{1}{2 \cdot 303 X_i} \dots (40)$$

相互作用活量助係数と溶解度助係数

$$e_i^{(j)} = -m_i^{(j)} / 2 \cdot 303 X_i \dots (41)$$

ただし  $m_i^{(i)} = 1, e_i^{(i)} = -1/2 \cdot 303 X_i \dots (42)$

相互作用濃度母係数と相互作用濃度比母係数<sup>3)</sup>

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}\right)_{N_{l,l+1,j}} = \beta_i^{(j)} (1 - N_j) - \beta_i^{(i)} (1 - N_i) \dots (43)$$

相互作用濃度助係数と相互作用濃度比助係数

$$\left(\frac{\partial \log f_i}{\partial X_j}\right)_{X_{l,l+1,j}} = b_i^{(j)} \left(1 - \frac{X_j}{100}\right) - b_i^{(i)} \left(1 - \frac{X_i}{100}\right) \dots (44)$$

以上は一般の多元系溶体についての関係であるが、3元系ではこれらから比較的簡単な式が得られる。

まず (21), (23), (24) 式より

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3}\right)_{N_2} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial N_2}\right)_{N_1} \dots (45)$$

同様にして

$$\frac{1}{M_3} \left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} = \frac{1}{M_2} \left(\frac{\partial \log f_2}{\partial X_3}\right)_{X_2} + \frac{1}{M_1} \left(\frac{\partial \log f_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \dots (46)$$

すなわち第2成分の活量係数の第3成分による変化が知られている場合、逆に第3成分の活量係数の第2成分による変化を求めるには、任意の濃度においては一般に第1成分の活量係数の第2あるいは第3成分による変化を

求める必要があることを示している。

$$\beta_3^{(2)} (1 - N_2) = \beta_2^{(3)} (1 - N_3) \dots (47)$$

$$M_2 [2 \cdot 303 b_3^{(2)} (100 - X_2) - 1] = M_3 [2 \cdot 303 b_2^{(3)} (100 - X_3) - 1] \dots (48)$$

では  $\beta_3^{(2)}$  あるいは  $b_3^{(2)}$  から直ちに  $\beta_2^{(3)}$  あるいは  $b_2^{(3)}$  が求まる。

濃度一定の場合と濃度比一定の場合、次式が成立する<sup>3)</sup>。

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2}\right)_{N_3} = \beta_3^{(2)} \frac{(1 - N_2)(1 - N_3)}{N_1} + \beta_3^{(3)} \frac{(1 - N_3)N_3}{N_1} \dots (49)$$

$$\left(\frac{\partial \log f_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} = b_3^{(2)} \frac{(100 - X_2)(100 - X_3)}{100 X_1} + b_3^{(3)} \frac{(100 - X_3) X_3}{100 X_1} \dots (50)$$

濃度一定の場合と活量一定の場合

$$m_3^{(2)} = -\frac{(\partial \ln \gamma_3 / \partial N_2)_{N_3} N_3}{1 + (\partial \ln \gamma_3 / \partial N_3)_{N_2} N_3} \dots (51)$$

$$\varepsilon_3^{(2)} a = \frac{(\ln \gamma_3 / \partial N_2)_{N_3}}{1 + (\partial \ln \gamma_3 / \partial N_3)_{N_2} N_3} \dots (52)$$

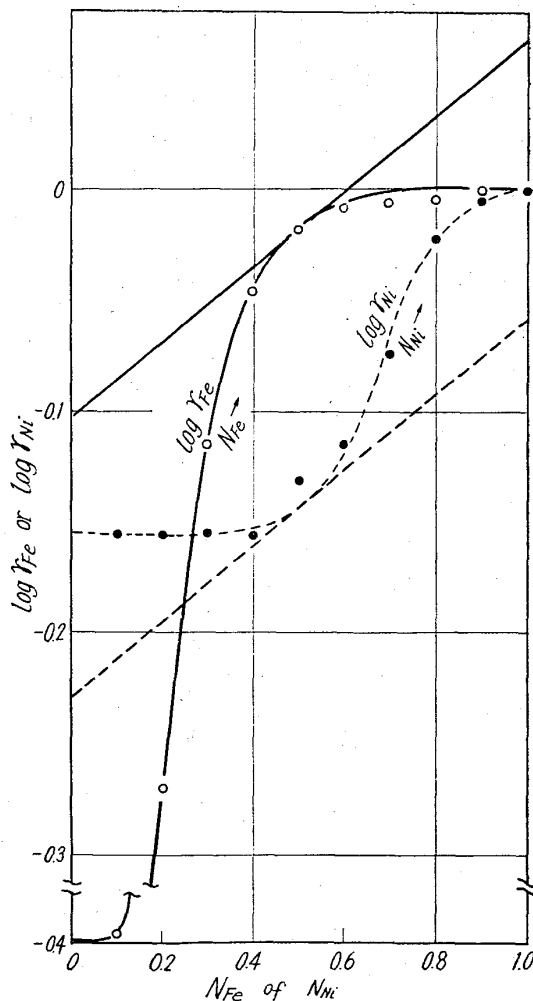


Fig. 1. The relation between activity coefficients of iron and nickel and their molar fractions in Fe-Ni solutions at 1600°C.

$$m_2^{(3)} = \frac{2 \cdot 303 (\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3} X_3}{1 + 2 \cdot 303 (\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2} X_3} \dots (53)$$

$$e_3^{(2)} a = \frac{(\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3}}{1 + 2 \cdot 303 (\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2} X_3} \dots (54)$$

また (34) あるいは (35) 式を 3 元系について書き下せば同一測定値を重量%とモル分率により整理することによつて  $(\partial \ln \gamma_3 / \partial N_3)_{N_2}$  あるいは  $(\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2}$  が求められる。

5. 特殊な条件のもとにおける関係

以上の式は任意の濃度で成立する関係であるが、これらに特殊な条件 (主に無限希薄) を入れれば従来求められている式がすべて得られる。ここではそれらを省略して従来得られていない関係式を述べるにとどめる。

3 元系の場合  $a_1$  が Raoult の法則に従う領域では

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_2} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_3}$$

$$= \pm \sqrt{\left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} \right)_{N_2} \left( \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3} \right)_{N_3}} \dots (55)$$

が成立する。これは最初 Wagner が導びいたが、無限希薄の条件で成立するものであった。

$$\beta_i^{(j)} = \beta_j^{(i)}, \quad \text{at } N_i = N_j \dots (56)$$

この式も無限希薄でなくとも成立する。(56) 式より 2 元系では  $N_1 = N_2 = 0.5$  で成立することがわかる。SPEISER et al による Fe-Nj 2 元系溶体の  $a_{Fe}$  および  $a_{Ni}$  の実測値からこの式の関係を図 1 に示した。これより

$$\partial \log \gamma_{Fe} / \partial N_{Ni} = \partial \log \gamma_{Ni} / \partial N_{Fe} = -0.17$$

$$\text{at } N_{Fe} = N_{Ni} = 0.5$$

が得られる。

さらに 3 元系において

$$e_3^{(2)} a = (\partial \ln \gamma_3 / \partial N_2)_{N_2} \quad \text{at } N_3 = 0 \dots (57)$$

$$l_3^{(2)} a = (\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3} \quad \text{at } X_3 = 0 \dots (58)$$

が成立するが、これもそれぞれ  $a_3$  あるいは  $a_3(\%)$  が Henry の法則に従う領域でも成立する。

相互作用濃度比助係数は無限希薄溶体で

$$b_i^{(j)} = [(230 \cdot 3 b_j^{(i)} - 1) M_i / M_j + 1] 230 \cdot 3 \dots (59)$$

が成立する。

6. 総 括

任意の濃度においても WAGNER 形式の活量係数の展開ができることを示し、また任意の濃度における多元系溶体の相互作用パラメータ間の関係を求めた。この関係式は合金鋼の熱力学的研究に有力な手段を与えたものといえる。

文 献

- 1) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press., Cambridge, 1952.
- 2) H. SCHENCK, M. G. FRÖHBERG u. E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), s. 671.
- 3) ibid. 34 (1963), s. 43.
- 4) R. SPEISER, A. J. JACOBS and J. W. SPRETNAK, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 185.

(84) スラグ-メタル間物質移動の数式モデル

名古屋大学工学部

工博 ○森 一美・大野 勇一

Mathematical Model for Mass Transfer between Slag and Metal.

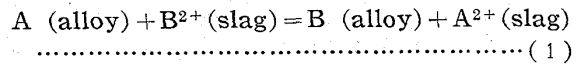
Dr. Kazumi MORI and Yuichi ŌNO

1. 結 言

従来、スラグ-メタル間の反応速度は主として DARKEN<sup>1)</sup>, WAGNER<sup>2)</sup>, KING<sup>3)</sup> などによる理論式により検討されてきたが、反応進行にともなう各成分の変化を表わすにはきわめて不十分なものであった。著者らは液液系の物理移動論にもとづき、従来の理論よりももつと一般的な立場でスラグ-メタル間の反応速度を表わす数式モデルを与え、とくに同時反応の進行を理論的に取扱うことができたので報告する。

2. 従来の理論の検討

液-液系において一つの溶質の移動のみを問題とする場合は、界面平衡の仮定から普通の物質移動論で簡単に扱うことができるが、スラグ-メタル間の反応は



のような置換反応であり、しかもいくつかの同時反応の進行を問題にしなければならない。DARKEN, WAGNER, KING らの理論では界面平衡を仮定し、一つの反応をいくつかの段階にわけ、そのうちの一つを律速段階とするものであるが、次のような諸点に問題が残されている。

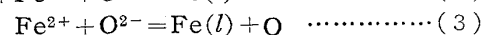
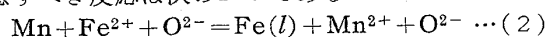
1. 律速段階が反応途中で不変であるとしていること。元来、移動速度は物質移動係数、平衡定数のほか、各成分の濃度にも支配されるもので、濃度変化に応じて律速段階が変化することを考慮しなければならない。
2. たとえば Mn の酸化反応では、(1) のような置換反応のほかに、スラグから溶鋼への酸素の移動もおこるはずであり、これが考慮されていない。
3. 同時反応を取扱うことができない。これは物質移動速度式のなかに入れるべき平衡的因子に他成分の影響を考慮していないためである。

これらの点を考慮し、本研究ではあらかじめ律速段階を指定することをやめて、各段階をすべてとり入れた速度式をつくり、界面における平衡を通して各反応を関連させようとするものである。

3. 数式モデル

DARKEN らと同じように、反応は移動律速でスラグ-メタル界面では平衡が成立しているものとする。

3.1 酸化性スラグ溶鉄間の Mn の反応  
考慮すべき反応は次の二つである。



メタルおよびスラグ中の各成分の濃度を  $C'$ ,  $C''$  [mole/cm<sup>3</sup>], 界面における濃度を  $C'_i$ ,  $C''_i$  [mole/cm<sup>3</sup>], 物質移動係数を  $k'$ ,  $k''$  [cm/sec] で表わし、界面積を  $A$  [cm<sup>2</sup>] とすれば、各段階の移動速度  $\dot{n}$  [mole/sec] は次のように表わされる。ただしメタル中の Fe の移動は律速段階にはならないと考えられるので