

特 別 講 演

溶融鉄の熱力学*

Dr. L. S. ダーケン

Thermodynamics of Liquid Iron Solutions

Dr. L. S. DARKEN

本日皆様にお目にかかれて非常に嬉しくまた光栄に存じます。この機会に、私がこうして皆様の前に立つことのできるようお取り計らい下さいました日本鉄鋼協会、特に田畑専務理事に感謝申し上げます。

講演の主題にはいります前に、まず Pennsylvania 州の Pittsburgh と U. S. Steel Corporation の Research Center の写真を 2, 3 お目にかけてたいと思います。Photo. 1 は Gulf Building の屋上から見た Golden Triangle として知られている Pittsburgh 市の downtown で、Monongahela 川と Ohio 川にそそぐ Allegheny 川との間にあります。Photo. 2 は空から見た Pittsburgh の夜景で、これは Ohio 川の方向から見た Golden Triangle の景色です。この写真は年に 1 回写真を撮る人のために、すべての建物に電灯をつける特別の夜に撮ったものであります。Photo. 3 は Pittsburgh 大学の Cathedral of Learning (学びの殿堂) として知られている建物で、Pittsburgh の downtown と Monroeville にある私どもの Research Center との間に位置しています。Photo. 4 は空から見た私どもの Research Center で、左側に Fundamental Research Laboratory (基礎研究所) があり、他の建物は全部 Applied Research Laboratory (応用研究所) のものであります。Photo. 5 は Applied Research Laboratory の本館を大写しにしたものであり、Photo. 6 は Fundamental Research Laboratory をクロースアップしたものです。Photo. 7 は Fundamental Research Laboratory の玄関で、Photo. 8 は新しく研究棟を増築している同じ建物を後方から撮った写真であります。この一連の最後の写真(Photo. 9) は建て増し部の設計見取図であります。またご覧のとおり、その右の建物が将来新しく 100 万 V の電子顕微鏡を設置する建物で、ともに現在建築中であります。

さて溶体 (solution) [溶液なる概念を溶媒が気体、液体および固体のすべての場合一般化した場合にこれを溶体という] の熱力学の話にかえり、まず 1 世紀半以上昔

にかえりたいと思います。本日の私の講演の一部は DALTON の原子仮説 (atomic hypothesis) に戻り、また彼と BERTHELOT との論争にまで戻ります。皆さんは DALTON が定比例の法則 (the law of definite) と倍数比例の法則 (the law of multiple proportions) を私どもに与えたことを思い出されるでしょう。定比例の法則は成分元素の質量比の一定な化合物が存在することを述べたもので、BERTHELOT はそのような一定の、そして意味ありげな組成は存在しないこと——換言すれば化学者は常に溶体を取り扱ってきたことを強く主張しました。今日私どもは確かに物質の原子的性質 (atomic nature) について十分に確信しています。

しかしながら冶金学者として私どもは今日実に幅広い範囲の液体および固体の solution (溶体) を取り扱っていることを確かに自覚しています。化学者として私どもはまた定比例の法則の価値も、組成の変動が非常に少ない化合物が存在することもはつきり認めております。

この古い論争を近代的に拡張したものとして私は純粋な 1 つの成分から他の成分にわたる一連の質量の割合が連続的にかわる溶体 (a continuous series of solutions) を考えること、そしてこの一連の連続的溶体の中で熱力学的性質だけで何らかの特に意味のある組成を示すかどうかを決めることを提案いたします。このように提出された問題は第 1 に特異性を示す一連の連続的溶体の熱力学的性質が存在するかどうか、また第 2 にもしそれが存在するならば、そのような特異性が予想される化合物やすでに認められている化合物に相応した組成で起こるかどうかを決定することです。

この問題を研究するために、まずある量の 2 元系溶体

* 昭和41年7月4日大阪科学技術センターにての特別講演
昭和42年5月11日受付

** U. S. スチール(株)基礎研究所所長
(翻訳) 東北大学工学部教授 工博 不破 祐

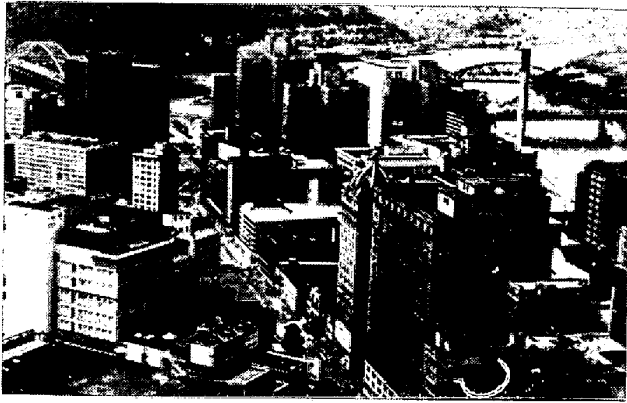


Photo. 1. The "Golden Triangle" Pittsburgh, Pennsylvania.

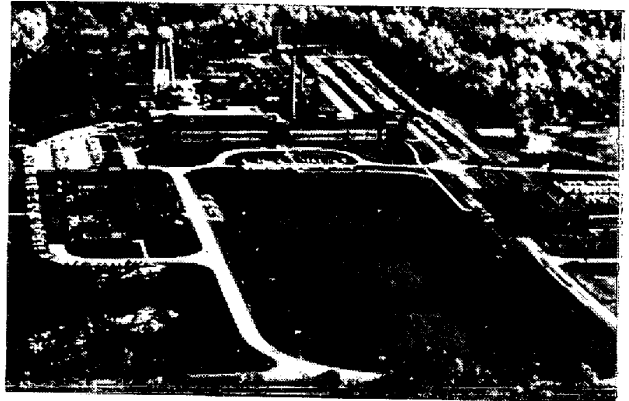


Photo. 4. United States Steel Research Center.

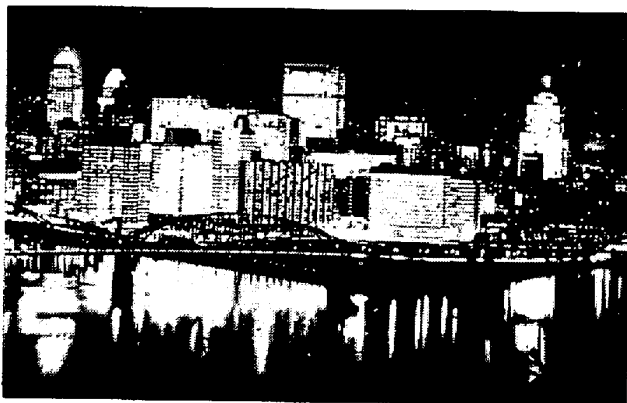


Photo. 2. Pittsburgh at night.

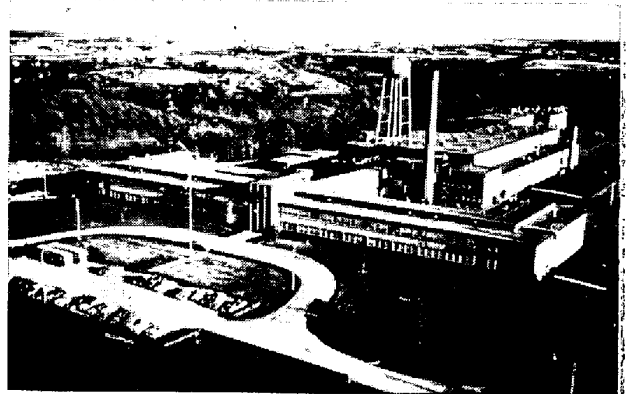


Photo. 5. U.S.S. Applied Research Laboratory.



Photo. 3. "Cathedral of Learning" University of Pittsburgh.

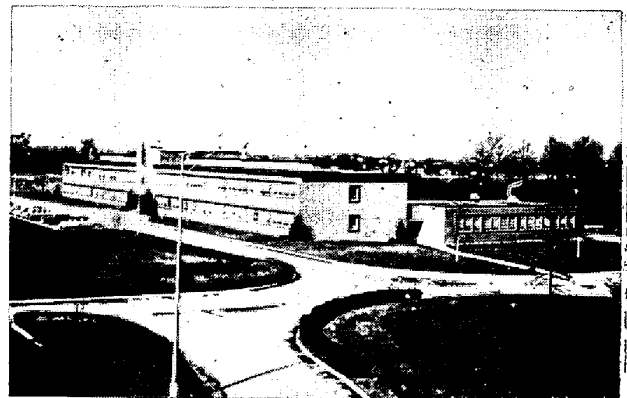


Photo. 6. U.S.S. Fundamental Research Laboratory.

を考えてみましょう。そして想像の中でそれを2つの部分に区切る境界線をひき、次にこの溶体の一方から他方に少量のいずれか一方の成分かまたは両方の成分を移します。このような移動 (transfer) に伴う自由エネルギー変化を計算するために Fig. 1 が役に立ちます。これは分子自由エネルギーをモル分率に対して図示したものであります。

この移動または unmixing に伴う自由エネルギー変化はいくつかの要因 (factors) を含んでいますが、1つの要因、すなわち分子自由エネルギーのモル分率に関する2次導関数はこの系自身の長をあらわしています。

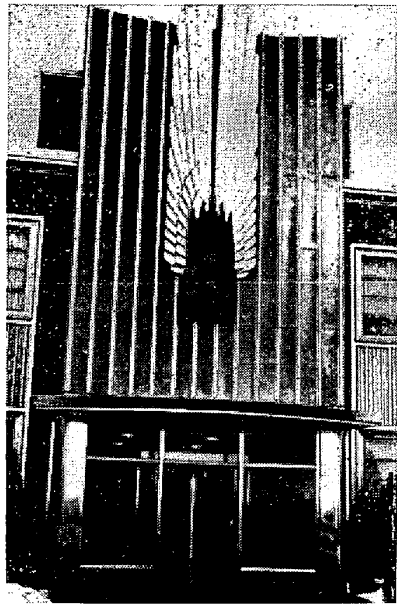


Photo. 7. Entrance of U.S.S. Fundamental Research Laboratory.

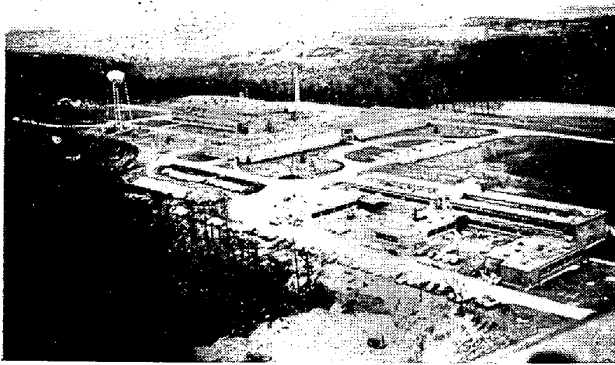


Photo. 8. Rear view of U.S.S. Fundamental Research Laboratory.

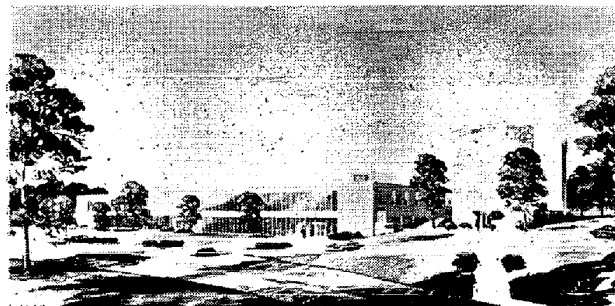


Photo. 9. Sketch of same area as Photo. 8 showing new additions including to house million volt electron microscope.

私はこの非常に興味ある有用な2次導関数に名前をつけました。これを“stability”と呼びましょう。もし stability が負の値をとるならこの溶液は明らかに2液相に分離するので、この名称を選びました。すなわちこの系に2液相分離があることに気づいたわけです。ROOZE-

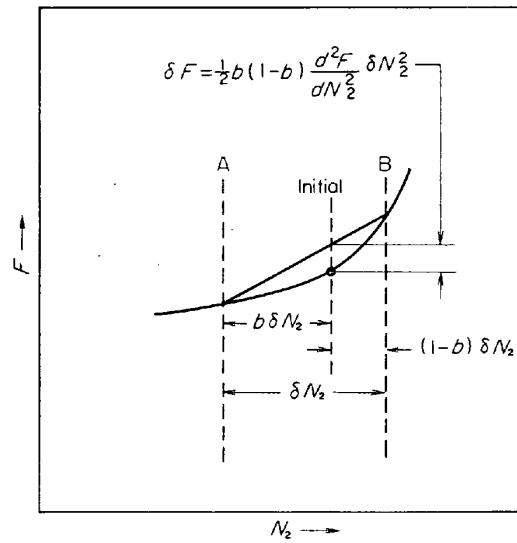


Fig. 1. Free energy change accompanying the decomposition of a solution into two solutions of infinitesimally different compositions.

BOOM はこのことを本世紀の初めに指摘しています。この stability が正の値をとる時、私はまた非常に興味あつかつ重要なことを明らかにするつもりです。Stability は単に正の値をとるだけでなく非常に大きい値をとることがあります。Stability は2成分系ではいずれか一方の成分の部分分子自由エネルギー (partial molal free energy) あるいは化学ポテンシャル (chemical potential) の項で表わされます。

$$\text{Stability} \equiv \frac{d^2 F}{dN_2^2} = \frac{d^2 \bar{F}}{dN_1^2} = -2 \frac{d\bar{F}_2}{d(N_1^2)} = -2 \frac{d\bar{F}_1}{d(N_2^2)}$$

つぎに化学者としてこの stability が2, 3の場合にどのような挙動を示すかということを考えてみましょう。もし私どもが一連の理想溶液の中央の領域 (central region) を考えるなら、移動 (transfer) 自由エネルギー、したがつて stability はむしろ小さいものと考えます。これに反して、もし塩化ソーダの結晶を考えるならば、移動自由エネルギー (Na-原子を Cl の site に移したり、また逆に Cl-原子を Na の site に移動させることに相応する自由エネルギー)、したがつて stability はむしろ大きいものと考えます。

ここにいくつかの実例をご覧にいれましょう。Fig. 2 は 1600°C における溶融 Fe-O 系の stability を示しています。この data は非常に明白なピーク (peak) が Fe₂O₃ に相当する組成のところにあり、またずつと低いピークが FeO の組成のところにあります。したがつてこれら2つのピークは初歩的な化学的考え方から予期される組成のところに正しく存在します。しかし Fe₃O₄ の組成の場所に何らピークがあらわれないことは、固体

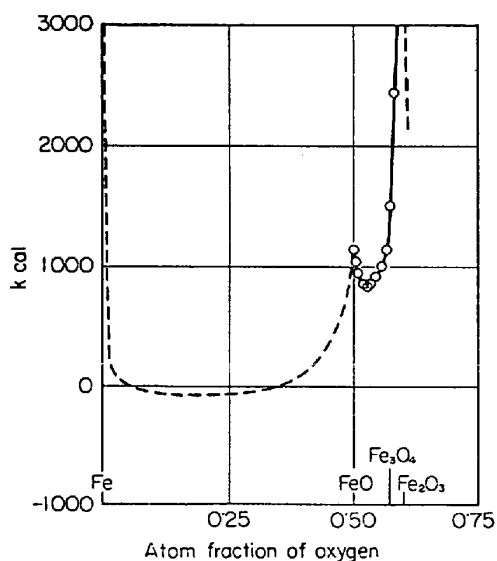


Fig. 2. Stability of liquid Fe-O solutions at 1600°C (data of DARKEN and GURRY).

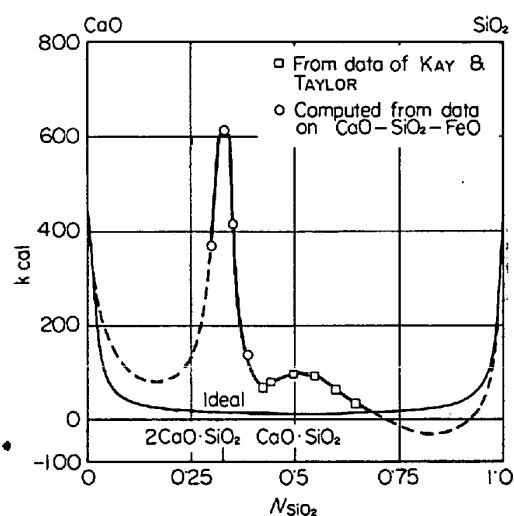


Fig. 4. Stability of liquid CaO-SiO₂ solutions at 1600°C (data of KAY and TAYLOR and from earlier compilation by DARKEN).

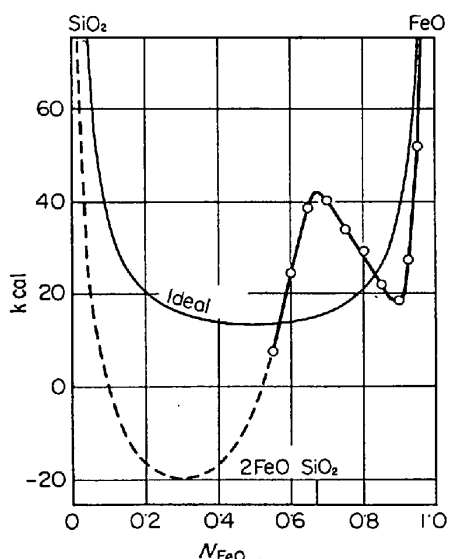


Fig. 3. Stability of liquid Fe-SiO₂ solutions at 1365°C (data of SCHUMANN and ENSIO).

Fe₃O₄ に対応する stability は主として結晶学的なことに原因していることを示しています。この図は概要図であり左側で負の値を示していますが、この系にはこの領域に2液相分離があることを示しています。Fig. 3 は FeO-SiO₂ 系に関する stability を図示したものであります。比較のために理想溶液の stability がこの図と一緒に示されています。この系には固体の場合よく知られているファイライト (fayalite) の組成に対応する正珪酸塩 2FeO·SiO₂ の組成に stability の著しいピークがあります。Fig. 4 は CaO·SiO₂ 系に関する同様な図を示しています。この図にも正珪酸塩 2CaO·SiO₂ に相応する組成に著しいピークが、同様にメタ珪酸塩 CaO·

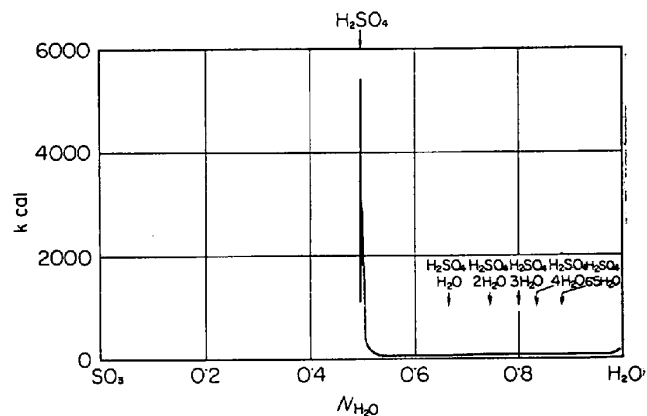


Fig. 5. Stability of SO₃-H₂O solutions at 25°C (data of GIAUQUE et al).

SiO₂ に相応する組成に小さなピークがあります。Fig. 5 は同様に H₂O-SO₃ 系の stability を示したものであります。硫酸 H₂SO₄ に対応する組成のピークは私が見たこの種のもので一番著しいものであります。この系で興味あることは固体で多くの水化物として知られている組成に対応して溶液では何らピークが認められないことでもあります。

つぎに私が “excess stability” と呼び、過剰自由エネルギー (excess free energy) のモル分率に関する2次導関数として定義した興味ある関数について考えてみましょう。

すなわち、

Excess Stability ≡

$$\frac{d^2 F^{XS}}{dN_2^2} = \frac{d^2 F^{XS}}{dN_1^2} = \text{Stability} - \frac{RT}{N_1 N_2}$$

$$= -4 \cdot 606 RT \frac{d \log \gamma_2}{dN_1^2} = -4 \cdot 606 RT \frac{d \log \gamma_1}{dN_2^2}$$

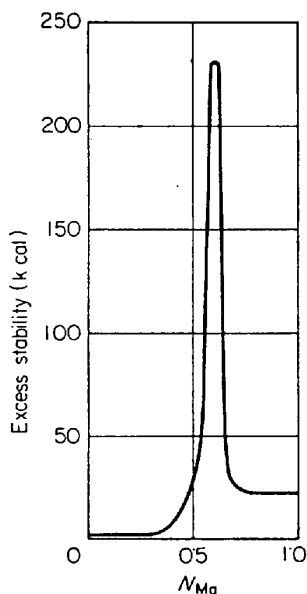


Fig. 6. Excess stability of liquid Mg-Bi alloys at 700°C (data of EGAN).

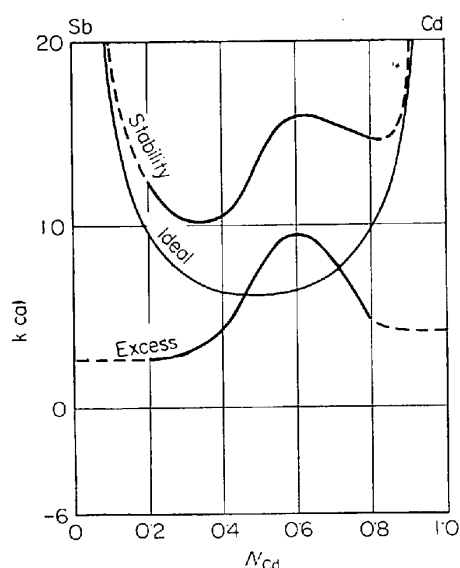


Fig. 7. Stability and excess stability of liquid Cd-Sb alloys at 500°C (data of ELLIOTT and CHIPMAN).

したがって excess stability とは単に stability から RT/N_1N_2 で示される理想溶液の分を差し引いたものであることがわかります。これは示されているとおり、いずれか一方の成分の活量係数の勾配から容易に求められます。

Mg-Bi 系の 700°C における excess stability の一例を Fig. 6 に示します。古典的原子価 (classical valences) に相応する組成に excess stability 曲線に非常に著しいピークがある上に、各成分に近い領域の部分 (terminal portions) は大体において平らであることに気づかれるでしょう。各成分に近い両端 (end) では stability

の曲線は明らかに無限に上昇しますが、この上昇は excess stability の曲線では完全に消失しており、また両端に近い領域 (terminal regions) ではむしろ明らかに一定値を示す特長におきかかわっています。この曲線の有力な特長である著しいピークは stability 曲線自身におけるピークと本質的には同じであります。Fig. 7 には、500°C における溶融 Cd-Sb 系の stability と理想溶液の stability, そしてこれら 2 つの差にあたる excess stability の 3 つの曲線が描かれています。皆さんも、この excess stability 曲線が各成分に近い領域で明らかに平らで、あるいはほとんど平らであること、またそのピークは stability についてよりも excess stability についてよりはつきりと示されていることに気づかれるでしょう。このピークの位置は周期律表におけるこれらの元素の位置からだけでも、また低い温度ではこの組成の中間相が安定であるという事実からも予期されるように、 Cd_3Sb_2 に相応する組成にあたることは全く注目し値します。なおほかの例として 500°C における溶融 Cd-Bi 系について Fig. 8 に示します。terminal region における excess stability は一定値をとることが再び示されています。この系においては小さなピークが Cd-Sb 系におけると同様に同じ成分比の所に生じています。この系には何ら中間固相が存在しませんので、このことは全く驚くべきことであります。したがって溶融状態の解析には、温度と組成の状態図からは明確な判断が得られにくいことを示しています。Fig. 9 は 900°C における溶融 Ag-Al 系合金の stability と excess stability に相応する関数を描いたものであります。周期律表の classical valences から予

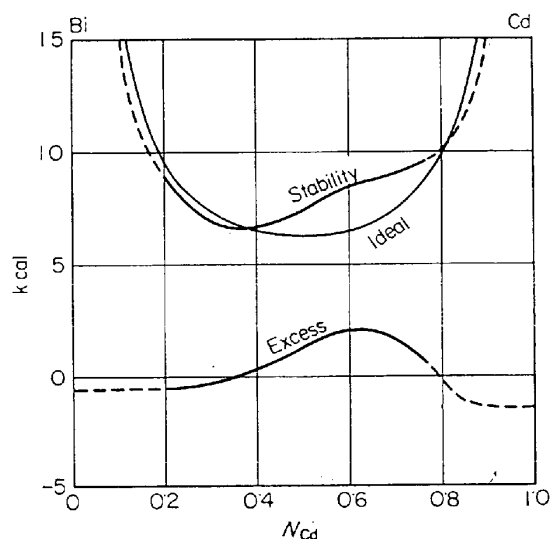


Fig. 8. Stability and excess stability of liquid Cd-Bi alloys at 500°C (data of ELLIOTT and CHIPMAN and of SELTZ and DEWITT).

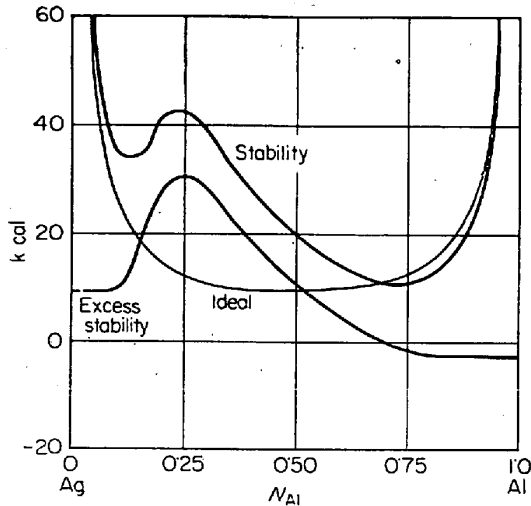


Fig. 9. Stability and excess stability of liquid Ag-Al alloys at 900°C (data of WILDER and ELLIOTT).

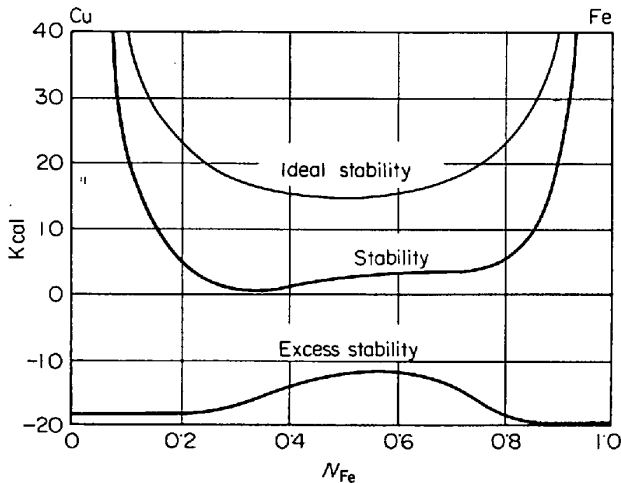


Fig. 10. Stability and excess stability of liquid Fe-Cu alloys at 1550°C (data of MORRIS and ZELLARS).

期した組成に、またそこに固体中間相が存在するその組成に著しいピークが現われています。この excess stability 曲線はたしかに Al 側では平らになっていますがこの傾向は Ag 側ではそれほど著しくはありません。Fig. 10 は、1550°C における Fe-Cu 系についての同様な図であります。この図は excess stability が負の値を示していますので特に興味があります。事実 stability 自身は一点で非常に 0 に近づいています。これはこの系の液相線が大体この点の付近でほとんど水平であること、またこの系に少量のいろいろな添加元素を加えると、2 液相分離を起こし易いという事実がよく知られていることから予測されます。これらの事実にもかかわらず、この excess stability はなお中央の成分領域 (central region) に非常にはつきりしたピークを示しています。

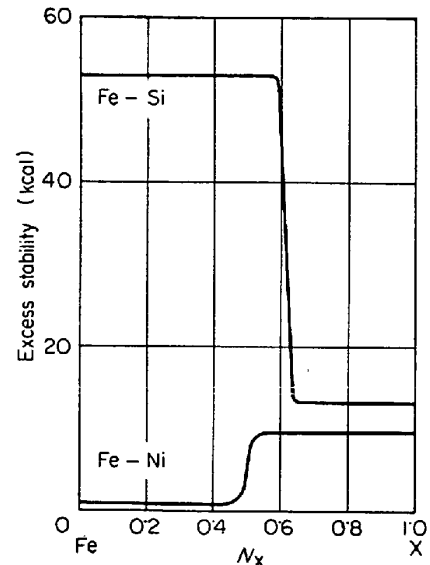


Fig. 11. Excess stability of liquid Fe-Si and Fe-Ni alloys at 1600°C (from data of Figs. 14 and 16).

この事実は、この溶融 Fe-Cu 系がほとんど不安定な溶液にもかかわらず、この組成範囲では Cu と Fe の間に明らかに特別の相互作用が働いていることを意味するものと解釈されます。

Fig. 11 に示す 1600°C における Fe-Si 系と Fe-Ni 系の挙動は、従来考えてきたすべての系とは違ったタイプの挙動を示しています。この系の excess stability 曲線には 1 つもピークは認められません。しかしながら両方の terminal regions からたがいに水平にのびた曲線は非常に鋭く変化しています。

本日私がお話しするのは主に溶けた状態の溶体、つまり溶液に関するもの、特に溶融鉄を溶媒とする溶液に関するものでありますが、これらに見出される特長の多くが、固溶体にも同様に見出される兆候があります。しかしここに注意事項をさしはさまねばなりません。すべての系が terminal regions において、これまで図解したやや単純なタイプの挙動に従うものと考えるのは当をえないように思われます。さらに磁気変態や Curie point を示す系は単純なタイプから顕著に逸脱する例を提供しています。Fe-Zn 系は私どもの研究室でとりあげた系であります。Fig. 12 にこの系のフェライト領域の 700°C より少し高い温度で最近得た結果を示します。少し変則を示し、また excess stability がこの温度における Curie point 近くで非常に浅い最小値を示しています。

これまでに示したすべての図面は、事実上さきの疑問に対する答であります。これからほんの少し前に戻り、これらの答が生なまの測定値自身からいかにして得られたか

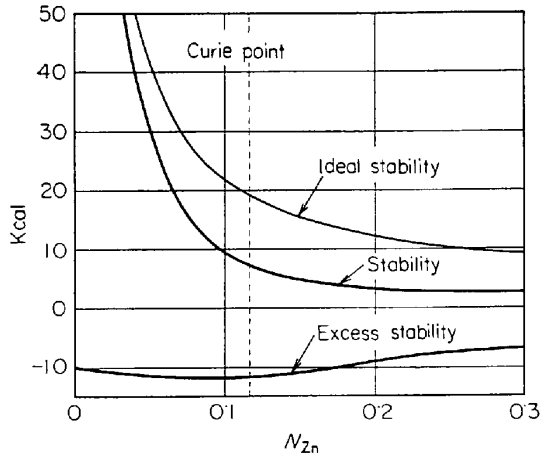


Fig. 12. Stability and excess stability of solid Fe-Zn alloys at 703.5°C (data of WRIEDT).

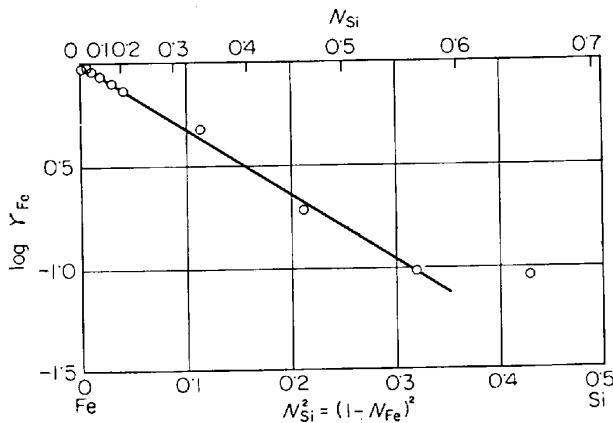


Fig. 13. Activity coefficient of Fe in liquid Fe-Si alloys at 1600°C (data of Hsu, POLYAKOV and SAMARIN).

を示し、いくつかの図をご覧にいれましょう。Fig. 13は1600°CにおけるFe-Si系のFeの活量に関するKnudsen cellによる生の測定値を示したものであります。ここにはFeの活量係数の常用対数がSiの原子率(atom fraction)の2乗の関数として図示されています。この曲線がSiの50アトムパーセント以上の濃度まではつきりと直線関係を示しているのがおわかりでしょう。前に示した式に基づいて、この曲線の勾配はexcess stabilityを示します。この勾配は明らかに一定であると私は考えます。この特別な系について私どもはまた、この同じ温度でFe-Si合金中のSiの活量係数について、いくつかの測定値を持っています。Fig. 14にSiの活量係数の常用対数がFeの原子率の2乗の関数として図示されています。この曲線がまたSiの約50アトムパーセントまで明らかに直線関係を示しています。この図中の破線は前述の式により示したように、前の図のFeの活量係数について得た実測値を積分して求めたものであり、非常によく一致しています。ついでにこの2つの

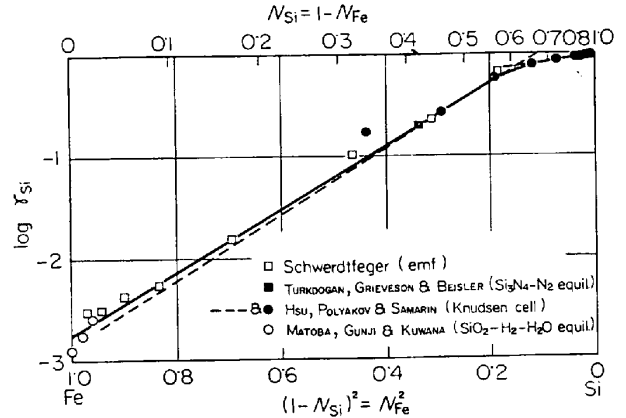


Fig. 14. Activity coefficient of Si in liquid Fe-Si alloys at 1600°C.

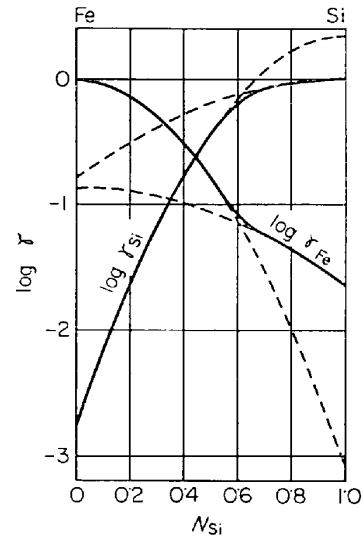


Fig. 15. Composite parabolas for activity coefficients of liquid Fe-Si alloys at 1600°C.

曲線の勾配がこのように非常によく一致することは、3乗またはさらに高次の項が活量係数に、ほんの無視するほどしか影響しない場合にのみ得られることに注意すべきであります。Fig. 15はこの同じ系について各成分の活量係数をSiの原子率の関数として直接図示したものであります。この2つの実線の曲線はいずれも原則として放物線の一部からなっていることが明らかに認められます。これらの放物線の延長が破線により示されています。ただ2つの放物線のみが含まれているのではなく各曲線が2つの放物線からできていることに注意すべきであります。

溶鉄を溶媒とする他の数個の系について1600°Cまたは1600°C付近の測定値をFig. 16に示します。溶質である各元素の活量係数の対数はこれらすべての鉄合金系において、少なくとも25%までは鉄の原子率の2乗と直線関係を示す事実にご注意いただきたいと思ひます。こ

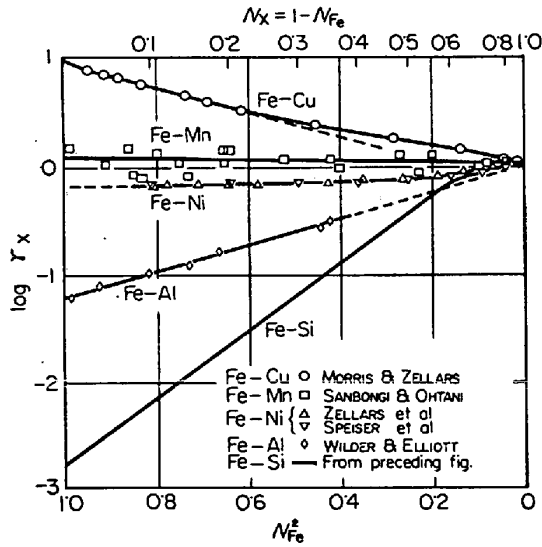


Fig. 16. Activity coefficient of X for various liquid Fe-X alloys at 1600°C (except Fe-Cu at 1550°C).

の直線関係は以前に示したように、この範囲をこえて stability が一定であることを示します。

このタイプの処理を3元系の溶液に拡張する前に、私は3元系の稀薄溶液を処理する上に現在一般に容認されている方法が不適当であることをまず指摘したいと思います。この方法は通常 ϵ によつて示される相互作用係数としてしばしば引用されています。これらの値はしばしば、定数と考えられています。このような仮定に含まれる過誤を例証するために次のような一連の式を提示します。

$$dG = \bar{G}_1 dN_1 + \bar{G}_2 dN_2 + \bar{G}_3 dN_3 \dots \dots \dots (1)$$

$$dG = (\bar{G}_2 - \bar{G}_1) dN_2 + (\bar{G}_3 - \bar{G}_1) dN_3 \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{\partial (\bar{G}_2 - \bar{G}_1)}{\partial N_3} = \frac{\partial (\bar{G}_3 - \bar{G}_1)}{\partial N_2} \dots \dots \dots (3)$$

$$(1 - N_2 - N_3) d\bar{G}_1 + N_2 d\bar{G}_2 + N_3 d\bar{G}_3 = 0 \dots \dots \dots (4)$$

$$(1 - N_3) \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_3} + N_3 \frac{\partial \bar{G}_3}{\partial N_3} = N_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} + (1 - N_2) \frac{\partial \bar{G}_3}{\partial N_2} \dots \dots \dots (5)$$

$$(1 - N_3) \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} + N_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3} = N_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} + (1 - N_2) \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \dots \dots \dots (6)$$

これらの式において G は示量関数 (extensive function) のグラム分子単位当たりの値 (molal value) であります。バー (bar) がついたものは部分分子の価 (partial molal value) を示します。最初の式は熱力学の一般式であり、第2の式は分子率または原子率の和が1である事実によつて (1) 式から得られます。第3の式は第2式に部

分微分する基礎法則を適用することにより得られます。第4式は単に Gibbs-Duhem の関係にすぎません。第5式は (3) 式と (4) 式とから得られます。第6式は G を過剰分子自由エネルギーとしてとり、また部分分子過剰自由エネルギーと活量係数との間のよく知られている関係を利用して第5式から直接に得られます。第6式の関係の中で部分導関数は相互作用係数 (interaction parameter) または ϵ (espilons) として普通に知られている量であります。この関係から今これらの部分導関数あるいは相互作用係数は無限稀薄溶液以外の溶液では一定値をとるものとは考え得ないことが明らかであります。無限稀薄溶液においてはしばらく前に WAGNER が指摘したように、この左辺の第1項と右辺の第2項とが等しくなることは勿論正しいことでもあります。しかしながらある濃度の溶液では、これらの部分導関数を一定値として考えることは熱力学的に筋が通らないことは明らかであります。

3元系の溶媒として任意にえらんだ1成分付近のある濃度について、もつとよく公式化するために、まず2元系溶液の各成分に近い領域に対してすでに非常に有用であると知られている諸式をまず示します。すなわち成分1を溶媒として考えると、

$$\log \gamma_1 = \alpha_{12} (1 - N_1)^2 = \alpha_{12} N_2^2 \dots \dots \dots (7)$$

$$\log (\gamma_2 / \gamma_2^0) = \alpha_{12} (N_1^2 - 1) = \alpha_{12} (-2N_2 + N_2^2) \dots \dots \dots (8)$$

$$F_{XS} = 2 \cdot 303 RT [N_2 \log \gamma_2^0 - \alpha_{12} N_2^2] \dots \dots \dots (9)$$

ここに γ_2^0 は無限稀薄溶液におけるその溶質の活量係数を表わし、 α_{12} に係数として $-4 \cdot 606 RT$ をかけたものは、この領域においては一定値の stability を表わします。これらの関係は、この式の中で原子率の最高次数が2次であるので便宜的に2次形式 (quadratic formalism) とよばれています。ある成分に近い領域の3元系溶液の過剰自由エネルギーは容易に次式で表わされます。

$$\frac{F_{XS}}{2 \cdot 303 RT} = N_2 \log \gamma_2^0 + N_3 \log \gamma_3^0 - \alpha_{12} N_2^2 - \alpha_{13} N_3^2 - (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_2 N_3 \dots \dots \dots (10)$$

したがつて過剰自由エネルギーについてのこの式を適当に微分することにより、溶媒すなわち成分1の近くの3つの成分の各々の活量係数については次のような関係が得られます。

$$\log \gamma_1 = \alpha_{12} N_2^2 + \alpha_{13} N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_2 N_3 \dots \dots \dots (11)$$

$$\log (\gamma_2 / \gamma_2^0) = -2\alpha_{12} N_2 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13}) N_3 + \alpha_{12} N_2^2 + \alpha_{13} N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_2 N_3 \dots \dots \dots (12)$$

$$\log (\gamma_3 / \gamma_3^0) = -2\alpha_{13} N_3 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13}) N_2$$

$$+ \alpha_{12} N_2^* + \alpha_{13} N_3^* + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_2 N_3 \dots (13)$$

ついでに無限稀薄溶液における条件を考えることにより、 α と ϵ との間の関係が容易に見出されるということには注意すべきであります。これらの関係式は次のようになります。

$$\epsilon_{22} = -4.606 \alpha_{12} \dots (14)$$

$$\epsilon_{33} = -4.606 \alpha_{13} \dots (15)$$

$$\epsilon_{23} = \epsilon_{32} = 2.303(\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13}) \dots (16)$$

このようにして決定した α の値は、もし ϵ が非常に低濃度について求められた場合だけ、前に述べた関係を信頼して用いられますから、 ϵ から α を求めるには以上の関係式を用いることに注意が必要であります。少なくとも2元系にとって α は非常に幅広い範囲にわたり定数 α であることがすでに示されています。

さて3元系の状態図の1成分(3角形の1コーナー)近くの溶液にあてはまるものとして提出された(11), (12), (13)式について考えることに話をかえましょう。これらの式は見かけは非常に複雑に見えますが、ほんの5つのパラメーターが含まれているにすぎません。無限稀薄溶液ではパラメーターは3つの α と2つの活量係数であります。ほかの特長は2次の項が、これら3つの各々の式で同じ形で表わされているという事実であります。これら5つのパラメーターの中で、4つは該当する2元系から得られます。したがって残つただ1つが3元系のdataから求められます。溶融Fe-C-X系の場合は、黒鉛の溶解度からこの1つを求めるのが便利ということがわかりました。このようにして得られたdataをFig. 17とFig. 18にplotして示します。(12)式を整理し、また炭素の活量が一定であるという条件を入れると、ただちにこれらの曲線の勾配が $(\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13})$ となります。縦座標としてplotした量の中で、 N_2^* はそれが黒鉛と平衡している場合の溶液中の炭素の原子率であり、また N_2^* はFe-C2元系についてそれに相応する量で、したがってここでは定数であります。

(11)式から(13)式を設定した関係を検討するため、またこれらの関係がよくあてはまり、かつ有効であることを皆さんに確信していただくために、現に実験的に決定したものと、これらの式から算出したものとを比較するために残された講演時間の大部分を使いたいと思います。この計算の中で用いられるパラメーターは2元系とFig. 17やFig. 18からあらかじめ求めたものであります。

最初に計算値と実測値を比較するのはFig. 19に示すFe-C-Al系についてであります。下のcurveとそれに対応する点はFe-Al系の2元系のものであります。

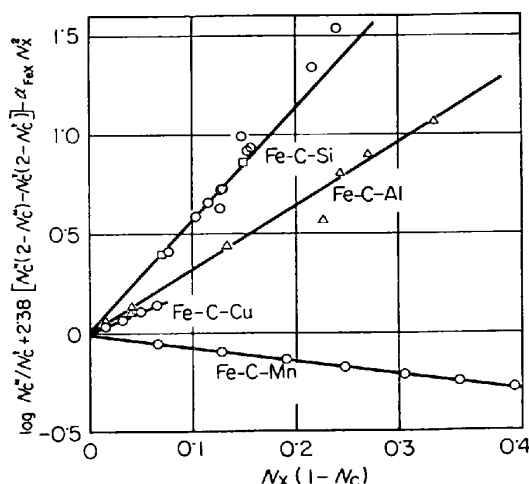


Fig. 17. Solubility of graphite in various liquid Fe alloys at 1600°C (data of CHIPMAN and COWORKERS and of SCHENCK and PERBIX).

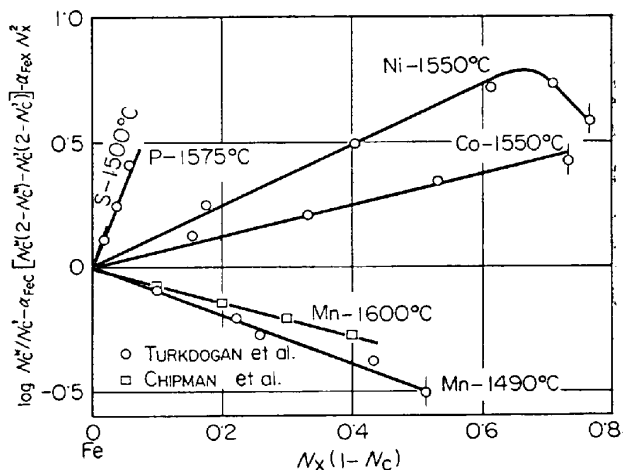


Fig. 18. Solubility of graphite in various liquid Fe alloys.

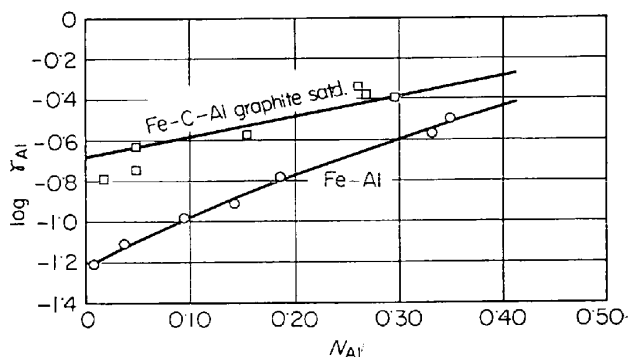


Fig. 19. Activity coefficient of Al in liquid Fe-Al and Fe-C-Al alloys at 1600°C. Ternary curve is independently computed (data of CHIPMAN and FLORIDIS in conjunction with that of WILDER and ELLIOTT).

2元系の曲線は、それを計算するために用いたパラメータを2元系の実験値自身から得ているので、図示した点を大部分通るのは当然であります。しかしながら上の曲線と点で表わされる3元系については、計算で得た曲線は大体において直線であり、比較のためにここに一所に重ねて図示した実験値とは全く無関係にひいたものであります。計算で得た Al の活量係数は、実験で得た値と非常によく一致していることが認められます。

Fig. 20 に示す次の比較は 1530°C における Fe-C-Si 系についてであります。下の曲線は温度差の影響を考慮して少し補正したもので、前に示した測定値に対応する Fe-Si 2元系についてのものであります。上の曲線は黒鉛で飽和した Fe-C-Si 系合金中の Si の活量係数をあらわし、また実験値の各点は曲線とは全く無関係に同図に一所に図示されています。この曲線の特に変わった振れ (odd wiggle) は $N_{Si}N_C$ の項から生じています。両者が非常によく一致しているのがおわかりでしょう。

興味ある比較を Fig. 21 に示します。ここに示す測定値は炭素の濃度を変化させた Fe-C-Si 系合金中で、その Si の活量が等しくなるように考えて計画した巧妙な実験から得たものであります。実測は Si 約25アトムパーセントまでおこなっていますが、計算から得た曲線と同図に重ねて示した実験値とは実測した全濃度範囲にわたってきわめてよく一致しています。

Fig. 22 は 1600°C で黒鉛で飽和した Fe-C-Cu 系合金中の Cu の活量の計算値を示しています。以前に注意したように、Fe-Cu 系に種々な元素を添加すると、多くの3元合金は2液相分離を生じます。そしてCもその

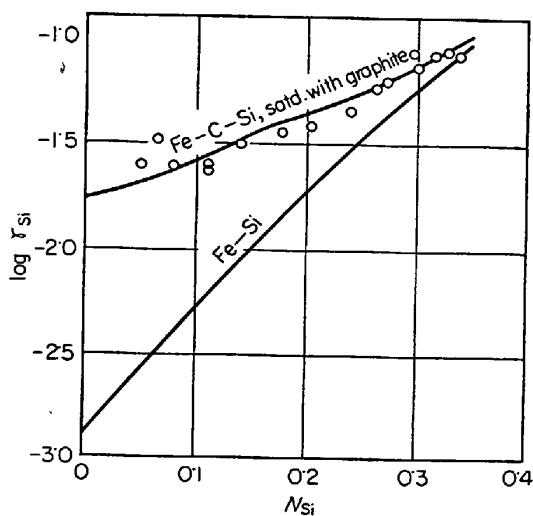


Fig. 20. Activity coefficient of Si in liquid Fe-Si and Fe-C-Si alloys at 1530°C. Ternary curve is independently computed (data of CHIPMAN and BASCHWITZ).

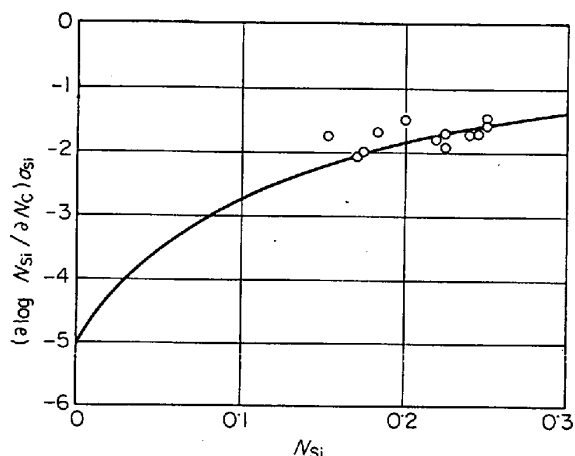


Fig. 21. Computed isoactivity curve for liquid Fe-C-Si alloys at 1420°C (data of SCHROENER and CHIPMAN).

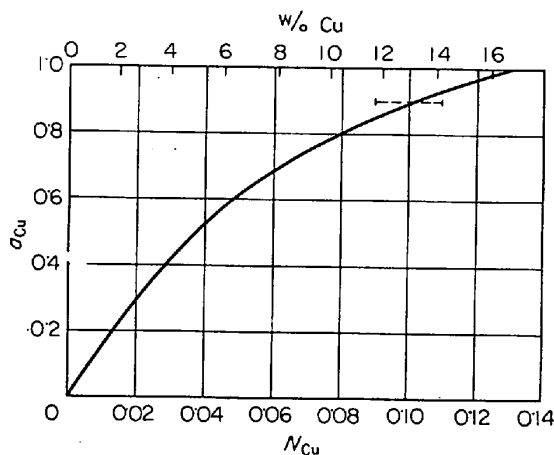


Fig. 22. Computed activity of Cu in graphite saturated liquid Fe-C-Cu alloys at 1600°C.

1つであり、したがって Cu の活量はやや急激に上昇して、約 10 アトムパーセント付近では純銅の活量である 1 近くになります。私どもは Fe 分の高い合金と Cu 分の高い合金とからなる 2 液相における Cu の活量を正確に知らないで、私はこれを約 0.9 と見積りました。そしてこの見積りが正しければ、そしてこの見積りは確かに事実とあまり相違したものではありません。現実の実験で得たこの値は Cu 約 12 パーセントになつています。ここでも両者は満足できるほどよく一致しています。

さらに Fig. 23 に Fe-Cu-C 系についての比較を示します。この上の図は Fe-C-Al 系やまた Fe-C-Si 系について私がすでに示したものと同様の plot がしてあり、この図の下半分は炭素濃度の低い Fe-Cu-C 系合金について得たもので、比較のため工夫して異なる方法で図示

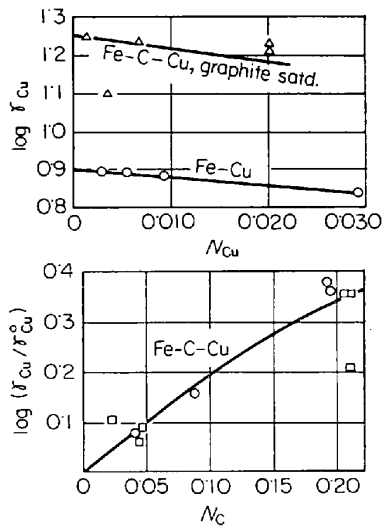


Fig. 23. Activity coefficient of Cu in Fe-Cu and in Fe-C-Cu systems at 1600°C. Ternary curves are independently computed (data of KOROS and CHIPMAN).

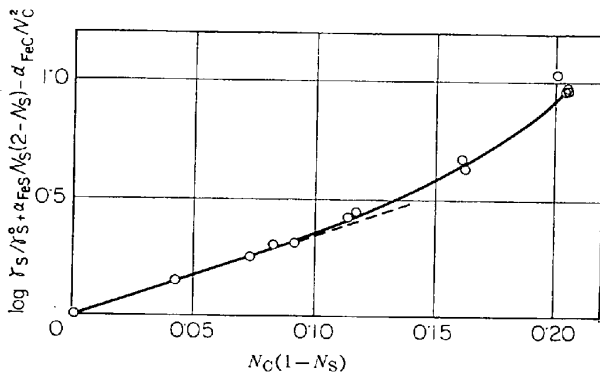


Fig. 24. Activity coefficient of S in liquid Fe-C-S alloys at 1600°C (data of MORRIS and BUEHL).

しています。これらの Fe-C-Cu 3元系合金においても Cu の活量係数の計算値と実測値とが非常によく一致していることがおわかりでしょう。

以上提案した関係式の適用範囲が、すでに示した例の場合より幾分狭くはあるが、Fe を溶媒とする 2, 3 の 3 元系があります。Fe-C-S 系がその例の 1 つで、Fig. 24 にこの合金中の S の活量係数を含む関数を縦軸に、実質上炭素の原子率を横軸にとつて図示します。この図示の仕方は前述の Fig. 17 と Fig. 18 に示した方法と密接な関係があります。このような図示は前に示した関係式の適用範囲内では直線であります。実測値の諸点は 10 アトムパーセント以上の炭素濃度では、直線関係から明らかにそれています。この系は私がよく知っています。(11) から (13) 式の適用範囲の最も狭い実例であります。したがつてこれらの関係式を用いる場合には注意が必要で、私どもは各特定の系について適用範囲の制限をこえて、これらの関係式を用いないように注意すべきで

あります。多くの場合 3 元系を構成する 2 元系にこの制限の手がかりを見出すことができます。一般に 3 元系の適用範囲はその構成 2 元系よりは幾分狭いようであります。

私がかたごまごまに入れてのように、(11)式から(13)式のパラメーターは多くの Fe を含む系については決定されています。また信頼すべき推測値も見出されています。したがつて、これらの間になにか相関関係がありそうな疑問が自然に生じてきます。現実実験による測定値が得られないような場合には、パラメーターにつき合理的な予測をしたり推量したりするために、この問題を研究することは確かに望ましいようであります。したがつて私は多くの図示をしました。今までのところ、合理的でもつともらしくみえる (reasonably promising) 唯一のものを Fig. 25 に示します。これは私がすでに論じてきた Fe-C-X 系のすべてについて α_{CX} を α_{FeX} に対して図示したものであります。皆さんはこれらの 2 つの量の間に関係があるように、むしろ強い示唆をしているのにお気づきでしょう。この図の下の方の左の側にある点は、いくらか双曲線に似た曲線上にのつているように見えます。これはこの図の右側の上の隅に双曲線のほかの branch がありうることを暗示し、私は Fe-C-S 系と Fe-C-Cu 系の 2 つの点を通した破線の曲線でこれを示しました。勿論事実この関係が存在するならば、さらに実験的測定値を待つてこのタイプの関係をもつとはつきり確立しなければなりません。たとえこの、むしろ単純なタイプの関係が今後提出される測定値で確認されないにしても、将来私どもは 3 元系の各コーナーに関連する 5 つのパラメーターの間に、あるタイプの相関関係を当然見出すべきものと考えます。

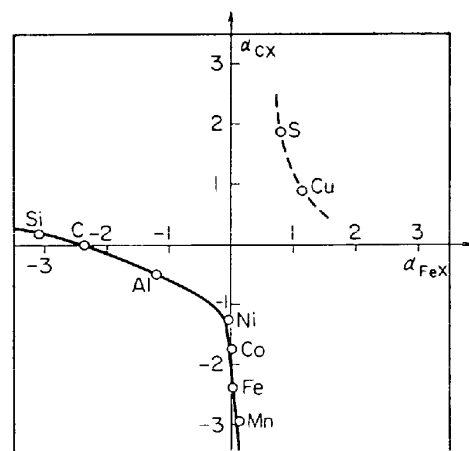


Fig. 25. A correlation of the binary and ternary constants for iron-rich Fe-X and Fe-C-X systems at 1600°C.

結論として、本日私がお話した主な点をふりかえりたいと思います。最初に私は“stability”と呼び、またそれと対をなす片方として、過剰分子自由エネルギーの2次導関数として定義した“excess stability”とよぶ関数を明らかにすることは便利で有用であることを見出しました。excess stability は2元系の各成分に近い領域では大体において一定であることが見出されました。この事実は活量係数につき著しく単純な関係を与えます。私は excess free energy や活量係数を表わすために含まれているその項が2乗以上の高次の項を含んでいないので、これらの領域に適用できるこの方程式を2次形式 (quadratic formalism) と呼んできました。第2に私は類似の2次形式 (analogous quadratic formalism) が3元系にも拡大されるであろうということを示し、第3に、この形式 (formalism) が鉄の関与する種々な系に関し利用できる実測値に実によく適合することを示してまいり

ました。これらは実に信頼をもつて測定値を利用できるということを私が良く知っているすべて系に適合します。活量係数とほかの熱力学的諸性質を計算するために、各3元系の各コーナーにおいて必要な5つのパラメーターの内、4つは構成する2元系に関する実測値からそれぞれの場合に、1つは3元系に関する実測値から得られています。計算値と実測値がよく一致することは、すべての場合に全く満足できます。そして最後に私は Fe-C-X 系の Fe 分を高く含むコーナーをあらわすパラメーターの間に実は相関関係があることを指摘しました。

お話を閉じるに際し、私はもう一度日本鉄鋼協会に対し、私の最初の日本訪問中にお示し下さった数多くのご親切と、この講演の機会をお与え下さったことを感謝いたします。聴衆の皆様が私の発表を、こんなに忍耐強くお聞き下さったことにお礼を申し上げます。