

論 文

UDC 541.127 : 669.15-404 : 669.74

溶融鉄合金中の Mn の活量係数におよぼす
C, Co, Ni, Si, Ti, V の影響*

向井 楠 宏**・内田 秋 夫***

Effects of Carbon, Cobalt, Nickel, Silicon, Titanium, and Vanadium
on the Activity Coefficient of Manganese in Liquid Iron Alloy

Kusuhiro MUKAI and Akio UCHIDA

Synopsis:

A modified closed chamber method has been applied to determine the effect of the alloying element on the activity coefficient of manganese in liquid iron alloy. The results obtained are summarised as follows:

(1) Interaction parameter $e_{Mn}^{(X)}$ in liquid iron alloy at 1570°C:

$$e_{Mn}^{(C)} = -0.0538 \quad [\%C] < 1.2, \quad e_{Mn}^{(Si)} = -0.0327 \quad [\%Si] < 2.8$$

$$e_{Mn}^{(Co)} = -0.0036 \quad [\%Co] < 4.3, \quad e_{Mn}^{(Ti)} = 0.0192 \quad [\%Ti] < 2.4$$

$$e_{Mn}^{(Ni)} = -0.0072 \quad [\%Ni] < 3.5, \quad e_{Mn}^{(V)} = 0.0057 \quad [\%V] < 3.5$$

The value of $e_{Mn}^{(C)}$ is in fairly good agreement with those of previous investigators obtained by a different method.

(2) Enthalpy coefficient $h_{Mn}^{(X)}$ and entropy coefficient $s_{Mn}^{(X)}$ defined by Chipman et al. are obtained for X=C and Si as follows:

$$e_{Mn}^{(C)} = -1.371(1/T) + 0.690 \quad (1550 \sim 1600^\circ C)$$

$$e_{Mn}^{(Si)} = -1.838(1/T) + 0.964 \quad (1545 \sim 1620^\circ C)$$

$$h_{Mn}^{(C)} = -6,270 \text{ cal/g-atom}, \quad h_{Mn}^{(Si)} = -8,410 \text{ cal/g-atom}$$

$$s_{Mn}^{(C)} = -3.16 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)}, \quad s_{Mn}^{(Si)} = -4.41 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)}$$

(3) In consideration of the large discrepancy in $e_{Mn}^{(Si)}$'s of the present authors and previous investigators, it is shown that H₂-H₂O method has a possibility of making considerable errors by the effects of hydrogen, oxygen, and SiO in determination of $e_O^{(O)}$, $e_{Si}^{(Si)}$, and $e_O^{(Si)}$, which were used to obtain $e_{Si}^{(Mn)}$ by the previous investigators.

(4) A regular periodic relation is found between the interaction parameter $e_{Mn}^{(X)}$ and atomic number of the alloying element X.

(5) The interaction parameter $e_{Mn}^{(X)}$ shows a tendency to decrease with increasing the effective number of free electron $n_{X,eff}$ of the alloying element X.

(Received July 2, 1973)

1. 結 言

鉄鋼精錬において、Mn は鋼の脱酸剤、あるいは脱硫作用を持つ鋼の重要な合金元素として広く用いられており、溶鋼中での Mn の挙動を知るうえで、Mn の活量の研究は重要な意義を持つている。しかし溶融鉄合金中の Mn の活量に関する従来の研究は、Fe-Mn¹⁾、Fe-Mn-C^{2)~4)}系に限られており、他の溶融鉄合金系に対する測定は、溶融鉄合金中の金属元素の活量測定の一般的な困難さに加えて、Mn は蒸気圧が高いことなどのために、ほとんど行なわれていない。本研究は、HECKLER ら⁵⁾、ZUPP ら⁶⁾が固体鉄合金中の C の活量の測定に用いた

closed chamber method を、Mn を含む溶融鉄合金系に適用して、逆にこの Mn の蒸気圧の高いことを利用することによつて、Mn に対する X 成分の相互作用パラメーターの測定を行ない、Mn の活量係数におよぼす X 成分すなわち C, Co, Ni, Si, Ti, V の影響を調べたものである。closed chamber method による鉄合金系の活量の測定には従来 closed chamber として SiO₂ カプセル

* 昭和46年10月、48年4月、昭和48年6月本会講演大会にて発表

昭和48年7月2日受付

** 九州工業大学、工博

*** 三菱セメント(株)

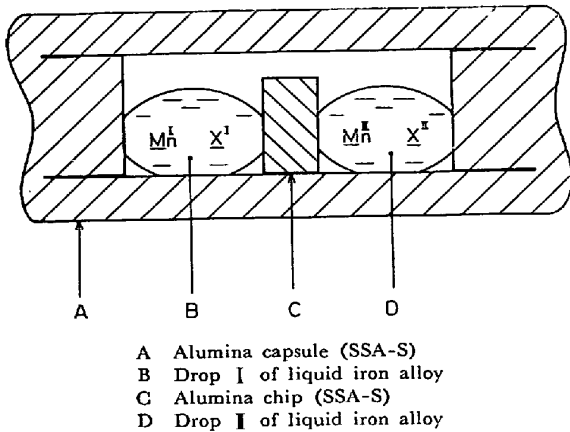


Fig. 1. Schematic drawing of the arrangement of specimens in the alumina capsule.

5)~7)あるいは液体銀で密閉したアルミナ炉心管⁸⁾が用いられてきたが、本測定系に対しては、前者の場合、熔融鉄合金との反応性、強度の点で問題があり、後者の場合には、液体銀による Mn 蒸気の吸収などの問題が生じる。本研究ではこのため、再結晶アルミナをプラズマ加工した密閉アルミナカプセルを用いることによつて、closed chamber の問題を解決した。

2. 実験方法

2.1 測定原理

密閉アルミナカプセルで周囲との質量の交換を遮断した Fe-Mn-X 系の 2 個の熔融鉄合金滴と Mn 蒸気からなる不均一閉鎖系を考える (Fig. 1)。この不均一閉鎖系が、蒸気種 $Mn_pFe_qX_r$ ($p=1, 2, \dots, q, r=0, 1, 2, \dots$) を介して Mn 成分に関して平衡状態にある場合、

$$Mn_pFe_qX_r \rightleftharpoons pMn + qFe + rX, \quad K = a_{Mn}^p \cdot a_{Fe}^q \cdot a_X^r / P_{Mn_pFe_qX_r} \quad (1)$$

より

$$a_{Mn}^p a_{Fe}^q a_X^r = a_{Mn}^I p a_{Fe}^I q a_X^I r \quad (2)$$

$P_{Mn_pFe_qX_r}$ は蒸気種 $Mn_pFe_qX_r$ の逸散能、 a_{Mn} , a_{Fe} , a_X はそれぞれ Mn, Fe, X の活量、右肩の I, II はそれぞれ滴 I と II に関する量を示す。 $q=r=0$ の場合、(2)式は、

$$a_{Mn}^I = a_{Mn}^{II} \quad (3)$$

a_{Mn} の基準を Fe-Mn 系の無限希薄溶液にとり、活量の組成単位に重量パーセントをとれば、

$$\log a_{Mn}^I = \log [\%Mn^I] + e_{Mn}^{(Mn)} [\%Mn^I] + e_{Mn}^{(X)} [\%X^I] + \dots \quad (4)$$

$$\log a_{Mn}^{II} = \log [\%Mn^{II}] + e_{Mn}^{(Mn)} [\%Mn^{II}] + e_{Mn}^{(X)} [\%X^{II}] + \dots \quad (5)$$

$e_{Mn}^{(Mn)}$, $e_{Mn}^{(X)}$ は相互作用助係数である。2 次以上の高次

の項を省略できる Mn, X の低濃度領域では、(3), (4), (5)式より、

$$\begin{aligned} \log ([\%Mn^I] / [\%Mn^{II}]) &= e_{Mn}^{(Mn)} ([\%Mn^I] - [\%Mn^{II}]) \\ &+ e_{Mn}^{(X)} ([\%X^I] - [\%X^{II}]) \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

$e_{Mn}^{(Mn)}$ は 0⁹⁾ あるいは $-0.0027^9)$ と小さく、 $([\%Mn^I] - [\%Mn^{II}]) \ll ([\%X^I] - [\%X^{II}])$ であるので (6) 式の右辺の第 1 項は省略でき、

$$e_{Mn}^{(X)} = \frac{\log ([\%Mn^I] / [\%Mn^{II}])}{([\%X^I] - [\%X^{II}])} \dots \dots \dots (7)$$

あるいは、 $\log f_{Mn}^{(X)I} = e_{Mn}^{(X)} [\%X^I]$ より、

$$\begin{aligned} \log f_{Mn}^{(X)I} &= e_{Mn}^{(X)} [\%X^I] \\ &+ \log ([\%Mn^I] / [\%Mn^{II}]) \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

となる。(8)式より、 $[\%X^{II}] = 0$ の場合は(9)式、X 成分が C, Si の場合のように実験上 $[\%X^{II}]$ を零にできない場合は (10) 式を用いて $[\%X^I]$ に対する $\log f_{Mn}^{(X)I}$ を求め、原点を通るその直線の勾配から $e_{Mn}^{(X)I}$ を求める。

$$\log f_{Mn}^{(X)I} = \log ([\%Mn^I] / [\%Mn^{II}]) \dots \dots (9)$$

$$\begin{aligned} \log f_{Mn}^{(X)I} &= e_{Mn}^{(X)I} [\%X^I] \\ &+ \log ([\%Mn^I] / [\%Mn^{II}]) \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

$e_{Mn}^{(X)}$ は (7) 式で求めた測定値の平均値である。相互作用母係数 $e_{Mn}^{(X)}$ は(11)式¹⁰⁾より求める。

$$e_2^{(3)} = 230 (M_3 / M_1) e_2^{(3)} + (M_1 - M_3) / M_1 \dots \dots \dots (11)$$

ここで M_3 , M_1 はそれぞれ成分 3, 1 の原子量である。

2.2 実験装置

反応炉は Fig. 2 に示すように、1 mm 径の Mo 線を内径 29 mm, 長さ 550 mm のアルミナ炉心管 (SSA-S, 99%Al₂O₃) に巻いた電気抵抗炉である。Mo 線の酸化を防止するために内径 51 mm, 長さ 500 mm の石英管で炉心管の外側をおおい、この 2 本の管の間隙はシリコンゴム栓で気密性を保持し、両管の間に精製 Ar+H₂ (約 10%) 混合ガスを通した。Ar ガスは市販の希ガス高純度精製装置 (日本純水素株式会社製) を用いて 99,9999% 以上に精製し、H₂ ガスは白金アスベスト炉、CaCl₂, P₂O₅ を通して脱酸、乾燥したものをを用いた。密閉アルミナカプセルは炉心管の軸方向に直角に置き、測温は PtRh(6%)-PtRh(30%) 熱電対を用いて、Fig. 2 に示すように、熱電対用保護管 (SSA-S) が密閉アルミナカプセルの一部と接する状態で行なつた。炉の軸方向の温度分布は 20 mm の範囲で $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 以内にあり、その範囲での半径方向の温度差は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内にあつた。測定温度での炉の使用時間が約 50hr を越えるごとに、軸方向の温度分布の変動の有無を調べた。温度は自動調節により $\pm 2^\circ\text{C}$ 以下に調節できた。

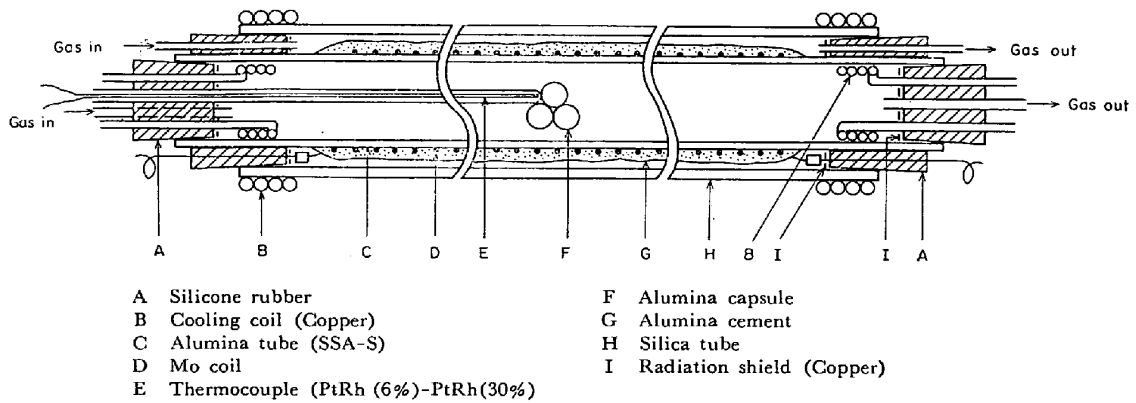


Fig. 2. Furnace arrangement.

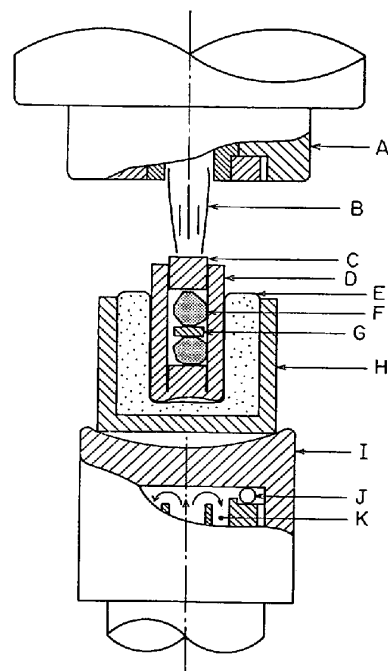
2.3 試料

2.3.1 合金試料

合金試料に使用した各成分の純度を以下に示す. Fe; 電解鉄, 99.9%以上, Mn; 電解マンガン, 99.9%以上 C; Fe-C(5%)合金, 電解鉄を灰分 0.1% 以下の黒鉛ルツボ内, 精製 Ar 気流中で高周波溶解した, Co; 99.5%, Ni; 99.9% 以上, Si; 99.99%, Ti; 99.9%, V; 99.8%. 合金試料の溶製はプラズマ溶解炉 (日本プラズマフレーム株式会社製) で行ない, 精製 H₂ ガス雰囲気中, 作動ガスに Ar(99.999%) を用い, 水冷銅ルツボ中で数回, 融解, 凝固をくり返して均一な組成の合金とし, それを約 0.7 g の塊状に切り出して測定用合金試料とした.

2.3.2 密閉アルミナカプセル

密閉アルミナカプセルの素材には再結晶アルミナ (SSA-S, Al₂O₃ 99%) を用い, それらはあらかじめ, 希塩酸, 蒸留水で煮沸洗浄後 1000°C で焼鈍した. まず内径 6 mm, 外径 10 mm, 長さ 20 mm のアルミナ管の一端とアルミナ栓とをプラズマ溶解炉を用いて融着して封じたのち, 1000°C で焼鈍し, 次にこの中に 2.4.1 項で作成した Fe-Mn-X 系と Fe-Mn 系の合金試料 1 対と, その間に溶融後の両者の物理的な接触を防ぐためのアルミナ片を置き, Fig. 3 に示す状態で他端を封じ密閉アルミナカプセルとした. 他端封じの場合には, プラズマ溶解炉内を 10⁻¹ mmHg 以下に排気後精製 H₂ ガスで満たし, 作動ガスには精製 Ar ガスを用いて合金試料の酸化を防止した. 両端を封じる場合の熱衝撃による割れを防止するため, アルミナ管の周囲をアルミナセメントで囲み, プラズマジェットを調節して徐熱徐冷に努めた. Photo. 1 に密閉アルミナカプセルの外観 (a) と縦断面 (b) を示す. Ar, H₂ ガスの精製は, 市販のガス精製装置 (日本純水素株式会社製) で行ない, 純度はいずれも 99.99999% 以上であつた.



- | | |
|--|----------------------------|
| A Plasma torch | G Alumina chip (SSA-S) |
| B Plasma jet | H Alumina crucible (SSA-H) |
| C Alumina plug (SSA-S) | I Copper crucible |
| D Alumina tube (SSA-S) | J O ring |
| E Alumina cement (98% Al ₂ O ₃) | K Cooling water |
| F Iron alloy specimen | |

Fig. 3. Schematic drawing of the arrangement used for making the alumina capsule by plasma jet.

2.4 実験操作

密閉アルミナカプセルを 2 個あるいは 3 個木綿糸で束ねて炉内の温度分布の良好な位置に Fig. 2 に示すようにセットし, 精製 Ar ガスで炉内を置換したのち昇温した. Ar ガスを流しながら, 反応系を測定温度に保持し平衡に到達させたのち冷却した. 試料の冷却の速さは, 熱電対の指示が 1570°C から 1500°C になるのに約 60 sec を要する程度のものであつた. 室温まで冷却後密閉アルミナカプセルを割つて, 合金試料の表面が金属光沢を呈

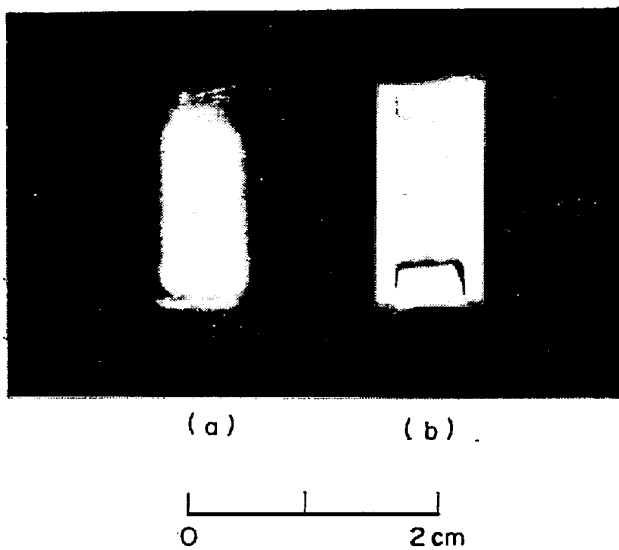


Photo. 1. Shape of the alumina capsule (a), and the cross section of the capsule (b).

していることを確かめ、試料表面をヤスリで軽く削りつつたのち、試料の中心を通つて互いに直交する面に沿つて Mn の分析試料を採取し、残りを X 成分の分析試料とした。

合金試料中の溶質成分の分析は以下の方法で行なつた。Mn: 過よう素酸ナトリウム酸化過マンガン酸吸光度法, C: 炭酸ガス容量法, Co: ニトロソ R 塩吸光度法, Ni: EDTA 滴定法, Si: モリブデン青吸光度法, Ti: 過酸化水素吸光度法, V: 硫酸第一鉄アンモニウム滴定法。

3. 測定法に関する検討

3.1 誤差

測定原理から明らかなように、相互作用助係数 $e_{Mn}^{X'}$ の測定誤差の中で最大のものは、Mn の分析誤差である。本研究における Mn 濃度の検出限度は、1~2[%Mn] の範囲で約 0.003% であり、くり返し分析を行なつた場合の Mn 濃度のばらつきは $\pm 0.02\%$ 以内にあつた。したがつて、 $e_{Mn}^{X'}$ の検出限度は約 0.0007、またくり返し測定した場合の $e_{Mn}^{X'}$ の測定値のばらつきは約 ± 0.003 以下であると推察した。

相互作用パラメーターの従来の測定結果は、一般に、測定値の精密さに比較して測定者間の測定値の相違が大きく、測定値に含まれる系統的誤差の大きいことを示している。本測定法は、 $e_{Mn}^{X'}$ のばらつきは比較的大きいのが測定法の簡明さによつて系統的誤差の入る余地が小さく、従来の測定法に比して、測定値の正確さの点で優れた方法であるといえる。

3.2 ガス相

3.2.1 蒸気種 $Mn_pFe_qX_r$

本測定系、すなわち溶質成分 Mn, X が 5% 以下の Fe-Mn-X 系では、Fe と Mn 間に金属間化合物が存在しないことから、化合物 $Mn_pFe_qX_r$ の存在はほぼ否定され、たとえ存在したとしても、化合物 $Mn_{p'}X_{q'}$, $Fe_{p'}X_{q'}$ (p', q' は正整数) は状態図¹¹⁾によればすべて 1530°C 以下で分解するので、本研究での測定温度 1545°C 以上では安定して存在しえないものと考えられる。また後述する平衡条件の検討結果からも $Mn_{p'}X_{q'}$ の蒸気種の存在は、本測定系に対して無視しうることが確認されている。そのうえ液体金属の蒸気種はほとんどのものが単一原子よりなる¹²⁾ことを考慮すれば、本測定系の金属元素の蒸気種は、その元素の蒸気種だけからなる比較的単純なものであることが予想でき、測定原理の項で $q=r=0$ とした仮定は妥当なものと考えられる。

3.2.2 密閉アルミナカプセル内の圧力

圧力による Mn の活量の変化は (12) 式で示される。

$$\ln(a_{Mn(p)}/a_{Mn(1)}) = \frac{1}{RT} \int_1^p \bar{v}_{Mn} dP \quad \dots\dots (12)$$

$a_{Mn(p)}$, $a_{Mn(1)}$ はそれぞれ圧力 P , 1 atm. での Mn の活量, \bar{v}_{Mn} は Mn の部分モル体積, R は気体定数, T は絶対温度である。 \bar{v}_{Mn} が圧力に依存しないとして (12) 式を積分すれば、

$$a_{Mn(p)}/a_{Mn(1)} = \exp\left\{\frac{1}{RT} \bar{v}_{Mn} (P-1)\right\} \quad \dots\dots (13)$$

$T=1873^\circ\text{K}$, $\bar{v}_{Mn}=7.4^{13)}$ (cc/g-atom), $P=10$ (atm) とした場合、 $a_{Mn(p)}/a_{Mn(1)}=1.0005$ となる。カプセル内の圧力は室温で 1 atm 以下としてよく、1600°C においても最大 7 atm 程度であるので a_{Mn} に対する圧力の影響は無視してよい。

3.2.3 水素

密閉アルミナカプセル内は、Ar と H_2 の混合ガス雰囲気であると考えられる。水素による Mn の活量係数への影響の度合を、本測定系のすべての X 成分の場合について、 $e_{Mn}^{H'}$, $e_{Mn}^{H''}$ に関する従来の測定結果¹⁴⁾ と水素の溶解度¹⁵⁾を用いて計算した結果、 $e_{Mn}^{H'}$ が最大の Ti の場合でも $[\%Ti^I] - [\%Ti^{II}] = 3\%$, H_2 の圧力 1 atm, 1570°C において、 $\log(f_{Mn}^{H''I}/f_{Mn}^{H''II})$ は -0.0004 となり、水素の影響は無視できることがわかつた。

3.3 合金試料の汚染

プラズマ溶解後の合金試料中の W, Cu 濃度はそれぞれ 0.001%, 0.005% でありプラズマトーチおよび銅ルツボからの汚染はほとんどないことがわかつた。また 1570°C で密閉アルミナカプセル内で平衡到達後の合金

試料中の Si 濃度は、すべての X 成分の系において 0.1% 以下であり、しかも滴 I と II との間の濃度差は 0.05% 以下であった。X 成分が Si, Ti の試料については、 Al_2O_3 の還元を考慮して Al 分析を行ない、それぞれ 0.003%, 0.109% の Al 濃度を得た。現時点で e_{Mn}^{Al} , e_{Mn}^{Co} , e_{Mn}^{Ni} の実測値はないが、成分 2 と 3 が金属元素同志の場合の e_2^{31} の測定結果は、最大のもので 0.27 (= e_2^{S1})¹⁴⁾ であるので、合金試料の汚染による不純物成分の本測定結果への影響は、X 成分が Ti の場合を除いては誤差範囲内に収まるものとみなしてよい。X 成分が Ti の場合の Al による汚染の影響については後述する。

4. 平衡条件の検討

組成がほぼ同一の合金試料対よりなる数個の密閉アルミナカプセルを、1570°C にそれぞれ異なる時間保持して、保持時間に対する Mn, X 濃度および $(\log [\%Mn^I] / [\%Mn^II]) / ([\%X^I] - [\%X^II])$ (以後これをみかけの相互作用助係数 e_{Mn}^{X1} と呼ぶことにする) の変化を調べた。その結果を Fig. 4~9 に示す。図で (a) シリーズは出発時の e_{Mn}^{X1} が e_{Mn}^{X2} より大きい場合であり、(b) シリーズは小さい場合である。(a), (b) 両シリーズにおいて、滴 I と滴 II の Mn 濃度と X 濃度の変化を対応させた場合、すべての X 成分の場合において、 Mn_p, X_q の蒸気種の存在を予想した場合の組成の変化は認められず、本測定に対する Mn_p, X_q (g) の影響は無視できること

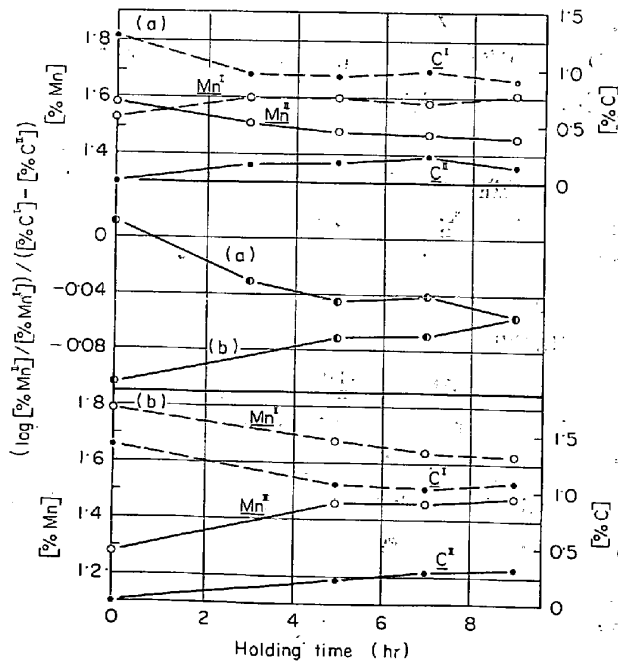


Fig. 4. Variations of [%Mn], [%C] and $(\log [\%Mn^I] / [\%Mn^II]) / ([\%C^I] - [\%C^II])$ with holding time at 1570°C.

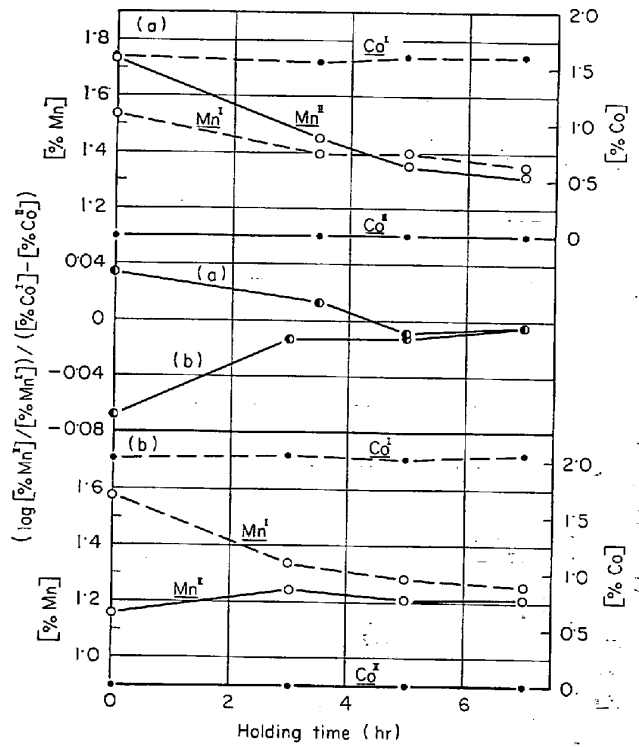


Fig. 5. Variations of [%Mn], [%Co] and $(\log [\%Mn^I] / [\%Mn^II]) / ([\%Co^I] - [\%Co^II])$ with holding time at 1570°C.

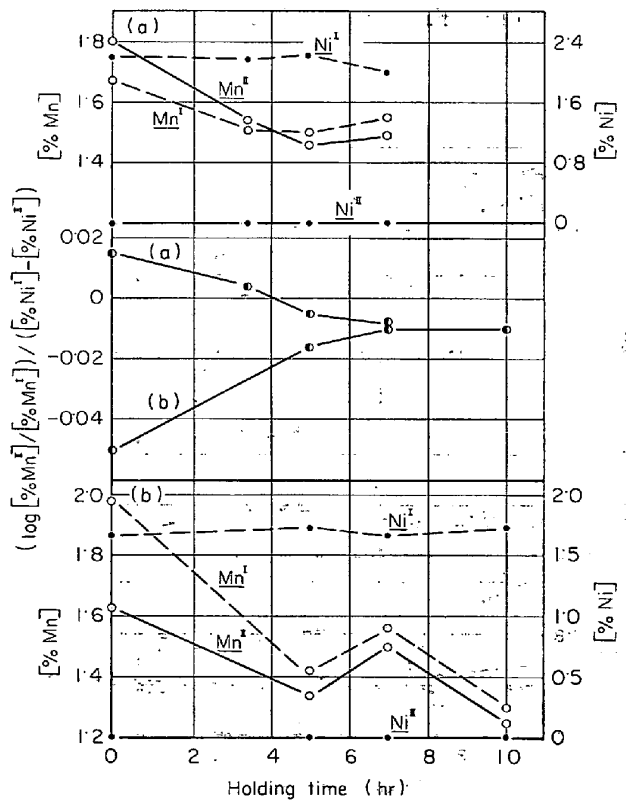


Fig. 6. Variations of [%Mn], [%Ni] and $(\log [\%Mn^I] / [\%Mn^II]) / ([\%Ni^I] - [\%Ni^II])$ with holding time at 1570°C.

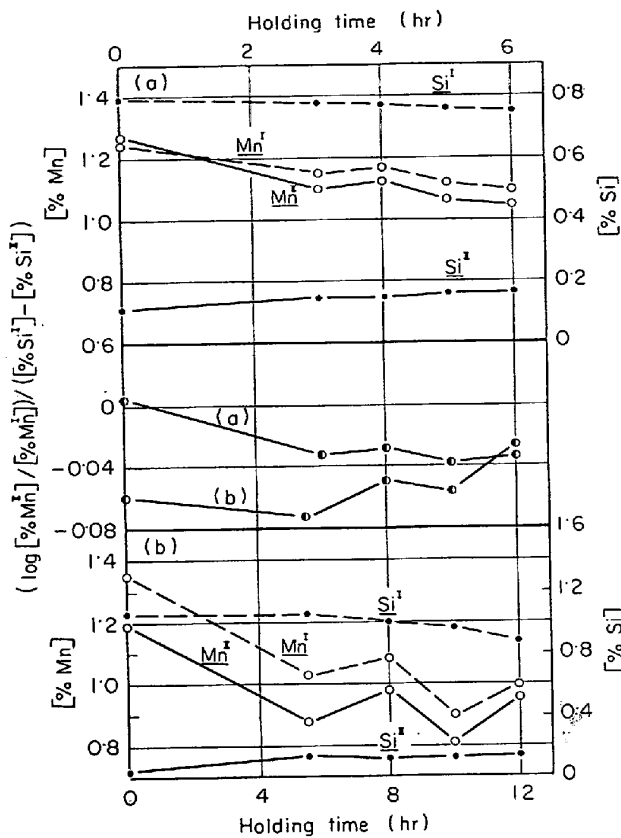


Fig. 7. Variations of [%Mn], [%Si] and $(\log [\%Mn^I]/[\%Mn^{II}])/([\%Si^I]-[\%Si^{II}])$ with holding time at 1570°C.

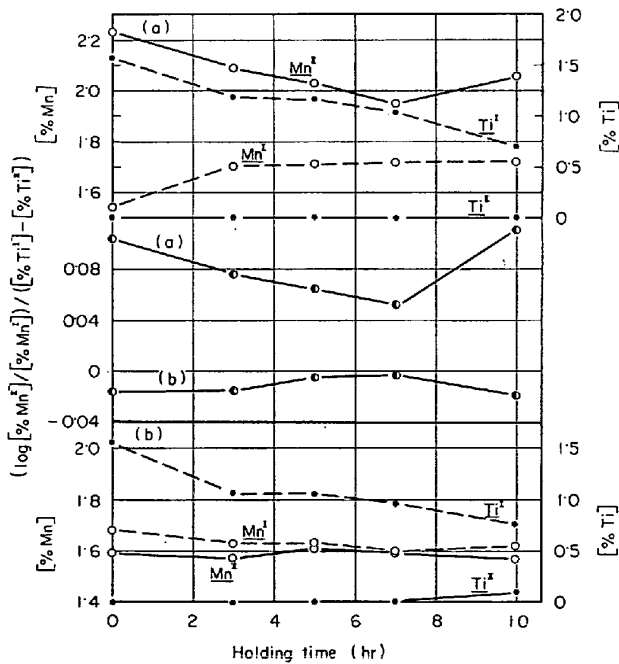


Fig. 8. Variations of [%Mn], [%Ti] and $(\log [\%Mn^I]/[\%Mn^{II}])/([\%Ti^I]-[\%Ti^{II}])$ with holding time at 1570°C.

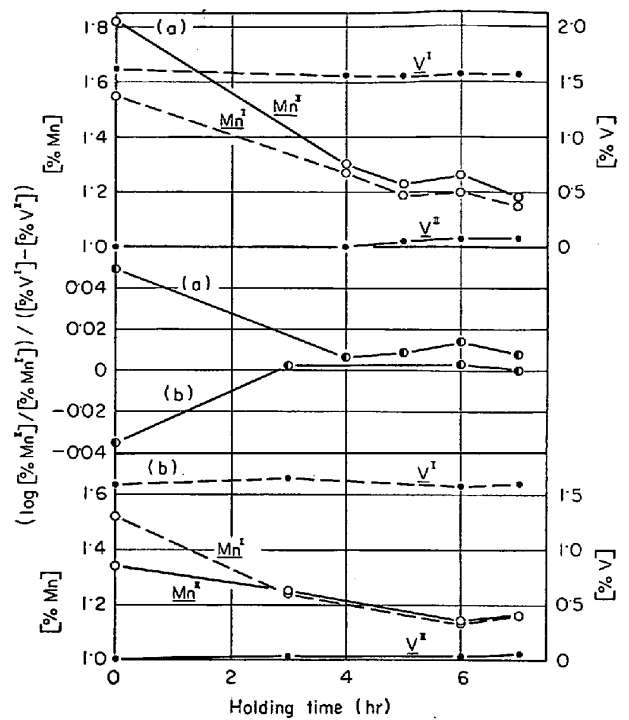


Fig. 9. Variations of [%Mn], [%V] and $(\log [\%Mn^I]/[\%Mn^{II}])/([\%V^I]-[\%V^{II}])$ with holding time at 1570°C.

がわかつた。 $e_{Mn}^{X,II}$ が一定になつてからは、Mn, Xの濃度もほぼ一定値を保ち、X成分がC, Co, Ni, Si, Vの場合、(a), (b)両シリーズの $e_{Mn}^{X,II}$ はそれぞれ 9hr 5 hr, 7 hr, 12hr, 4 hr 後に一致した。以上の結果は本測定条件下での Mn 成分に関する平衡の到達速度が、Mn 蒸気の密閉アルミナカプセル外への漏れなどによる滴の組成の変化の速さ、あるいはX成分の滴IからIIへの移行速度に比して十分速いことを示すものであり、(a), (b)両シリーズのいずれか一方で一定値に到達した $e_{Mn}^{X,II}$ は、平衡値 $e_{Mn}^{X,II}$ とみなしてよいことがわかる。以上の結果をもとに、 $e_{Mn}^{X,II}$ の測定条件を以下のように定めた。X成分がC, Co, Ni, Vの場合は、出発時の $e_{Mn}^{X,II}$ をそれぞれ Fig. 4, 5, 6, 9 に示す値より $e_{Mn}^{X,II}$ に近い値とし、保持時間を 9~10hr, 7 hr, 8 hr, 6 hr とした。Si の場合は、出発時の $e_{Mn}^{Si,II}$ が $e_{Mn}^{Si,II}$ より大きい場合についておもに行ない、保持時間を 6 hr とした。Ti の場合も Fig. 8 が示すように、Mn 蒸気の漏れ、 $Mn_p/Ti_q(g)$ の影響、Ti 成分の滴IからIIへの移行は無視しうる。しかし Ti^I 濃度は 3~7hr の間でほぼ一定値を保つものの、反応の初期と 7 hr 以後にかなりの減少を示し、しかも上下からの $e_{Mn}^{Ti,II}$ は 7 hr 以後は互いに離れはじめる。そこで出発時の $e_{Mn}^{Ti,II}$ を 0.047と0.013 にとり 5 hr 保持したところ、それぞれ 0.022, 0.015 とほぼ一致する結果を得た。また Ti^I 濃度の減少量も

Fig. 8 の初期の減少量とほぼ等しい値に留まっていたことから、この測定条件下で平衡状態は実現されているものとみなし、出発時の $e_{Mn}^{(M)}$ を 0.047~0.013 の間とし、保持時間を 5~7hr と定めた。なお Fig. 4~9 において、Mn 濃度の時間的变化が必ずしも滑らかでないのは、合金試料の組成、密閉アルミナカプセルの大きさなど、出発時の各カプセル間の条件の相違によるものと考えられる。

5. 測定結果

5.1 Fe-Mn-Si 系

1570°C において、(7)式から求めた $e_{Mn}^{(C)}$ は C 濃度が 0.14~1.17% の間でほぼ一定値を示し、その平均値 $\bar{e}_{Mn}^{(C)}$ は -0.050 であった。Fig. 10 に [%C] と (10) 式から求めた $\log f_{Mn}^{(C)}$ との関係を示す。[%C] と $\log f_{Mn}^{(C)}$ は原点を通る直線関係にあるとみなすことができ、最小二乗法を用いてその勾配を求め、 $e_{Mn}^{(C)} = -0.0538$, $\epsilon_{Mn}^{(C)} = -1.89$ を得た。

1550°C, 1600°C でも同様の測定を行ない、その結果を $1/T$ との関係で示したのが Fig. 11 である。 $e_{Mn}^{(C)}$ と $1/T$ は直線関係にあり、Fig. 11 の直線は各温度での測定点に重みを考慮して求めたものであり、次式で示される。

$$e_{Mn}^{(C)} = -1.371(1/T) + 0.690 \dots\dots\dots (14)$$

CHIPMANら¹⁶⁾が 3 成分系溶液に対して与えたエキストラ諸量、すなわちエキストラ偏微分モル自由エネルギー G_2X_3 , エキストラ偏微分モルエンタルピー H_2X_3 , エキストラ偏微分モルエントロピー S_2X_3 を用いれば、 $e_2^{(3)}$ と T との関係は次式で示される。

$$2.3RT e_2^{(3)} = h_2^{(3)} - T s_2^{(3)} \dots\dots\dots (15)$$

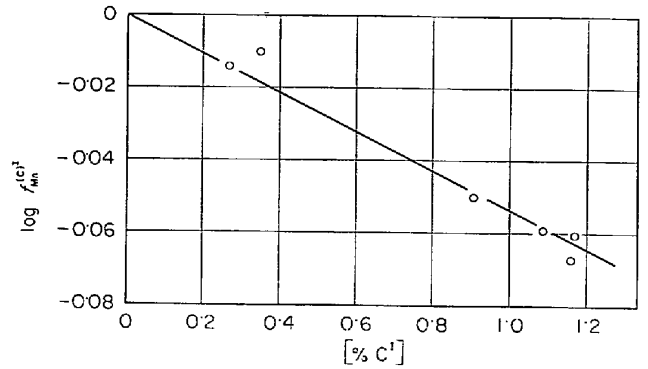


Fig. 10. Relation between $\log f_{Mn}^{(C)}$ and [%C] at 1570°C.

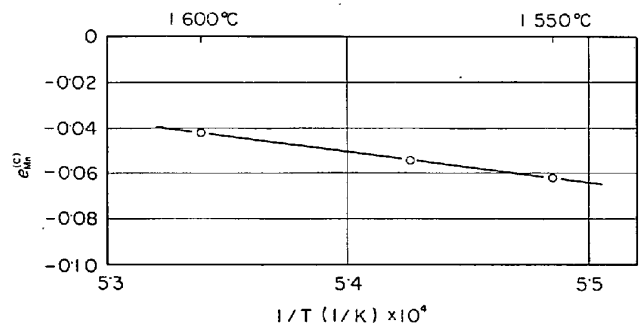


Fig. 11. Relation between $e_{Mn}^{(C)}$ and temperature.

ここで $h_2^{(3)} \equiv \partial H_2X_3 / \partial [\%3]$, $s_2^{(3)} \equiv \partial S_2X_3 / \partial [\%3]$. (14), (15) 式との対応から $h_{Mn}^{(C)} = -6270$ cal/g-atom, $s_{Mn}^{(C)} = -3.16$ cal/(g-atom. deg) を得た。また N_1, N_3, M_1, M_3 をそれぞれ 1, 3 成分のモル分率、原子量とすれば、
 $\eta_2^{(3)} \equiv (\partial H_2X_3 / \partial N_3)_{N_1 \rightarrow 1} = 100 (M_3 / M_1) h_2^{(3)} \dots (16)^{16}$
 $\sigma_2^{(3)} \equiv (\partial S_2X_3 / \partial N_3)_{N_1 \rightarrow 1} = 100 (M_3 / M_1) s_2^{(3)} - \{1 - (M_3 / M_1)\} R \dots\dots\dots (17)^{16}$
 より、 $\eta_{Mn}^{(C)} = -135$ kcal/g-atom, $\sigma_{Mn}^{(C)} = -66.7$ cal/(g-atom · deg) を得た。

Table 1. Comparison of $e_{Mn}^{(C)}$.

Investigators	$e_{Mn}^{(C)}$	Observed value				Temp. (°C)	[%C]	Experimental method
		$e_{Mn}^{(C)}$	$\epsilon_{Mn}^{(C)}$	$e_C^{(M)}$	$\sigma_C^{(Mn)}$			
Present work	-0.0538	-0.0538			1570	<1.2	Closed chamber	
SCHENCK and HINZE ¹⁷⁾	-0.070			-0.012	1600~1650	<1.7	CO ₂ + C = 2CO	
NEUMANN and SCHENCK ¹⁸⁾	-0.100				1200~1700	5.4	Solubility of C	
SCHENCK and NEUMANN ⁴⁾	-0.047		-1.62*		1500	0.6	Distribution of Mn between Fe and Ag	
OHTANI ³⁾	-0.025		-0.47		1540	<2.3	Mn concentration cell	
CHOU ²⁾	-0.047		-1.54*		1450~1650	<0.6	Distribution of Mn between Fe and Ag	

* Values were calculated from figure.

Table 1 に e_{Mn}^C に関する従来の測定結果との比較を示す. 表中の e_{Mn}^C の値は, 各測定者の実測値を (18), (19), (20) 式を用いて e_{Mn}^C に換算したものである.

$$e_2^{(3)} = o_2^{(3)} \{1 + 2 \cdot 3e_2^{(2)} \cdot [\%2]\} \dots\dots\dots (18)^{19)}$$

$$e_2^{(3)} = \frac{1}{M_3(1 - [\%3]/100)} \left\{ e_3^{(2)} \left(1 - \frac{[\%2]}{100} \right) M_2 - e_3^{(3)} \frac{[\%3]}{100} M_2 + e_2^{(2)} \frac{[\%2]}{100} M_3 + \frac{1}{230} (M_3 - M_2) \right\} \dots\dots\dots (19)^{14)}$$

$$e_2^{(3)} = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + M_3 N_3}{230} \left\{ \frac{1}{M_3} \epsilon_2^{(3)} - \left(\frac{1}{M_3} - \frac{1}{M_1} \right) (1 + \epsilon_2^{(3)} N_3 + \epsilon_2^{(2)} N_2) \right\} \dots\dots\dots (20)^{19)}$$

ここで $o_2^{(3)}$ は相互作用活量助係数, M_2, N_2 はそれぞれ成分 2 の原子量, モル分率である. 炭素の溶解度からの測定の一例として示した NEUMANN ら¹⁸⁾ の測定値の換算には, (18), (19) 式において $e_C^C = 0.1920$, $e_{Mn}^{Mn} = 0$ を用い, SCHENCK ら⁴⁾ の場合には (20) 式において $e_{Mn}^{Mn} = 0$ を用いた. なお SCHENCK ら⁴⁾ の測定値 e_{Mn}^C は C の低濃度領域においても C 濃度に依存するので, 本測定濃度範囲の中間点である 0.6% C の値を図から読みとつたものである. 従来の測定結果は, 本測定結果を含めてそれぞれ測定法が異なるにもかかわらず, 互いにかなり近い値となつているが, 本測定値は e_{Mn}^C あるいは e_{Mn}^C の実測値の中では最も低い.

5.2 Fe-Mn-Si 系

Fe-Mn-C 系の場合と同様, $[\%Si]^I$ と $\log f_{Mn}^{(Si)^I}$ との関係を Fig. 12 に示す. $[\%Si]^I$ と $\log f_{Mn}^{(Si)^I}$ は原点を通る直線関係にあるとみなすことができ, 最小二乗法によりその勾配を求め, $e_{Mn}^{(Si)^I} = -0.0327$, $\epsilon_{Mn}^{(Si)^I} = -3.29$ を得た. 同様の測定で得た 1545°C, 1600°C, 1620°C での $e_{Mn}^{(Si)^I}$ の測定結果を, 1570°C での結果とともに $1/T$ に対してプロットしたのが Fig. 13 である. $e_{Mn}^{(Si)^I}$ と $1/T$ は直線関係にあり, Fig. 13 の直線は各温度で

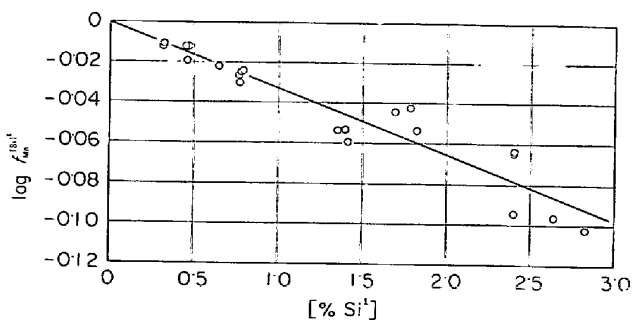


Fig. 12. Relation between $\log f_{Mn}^{(Si)^I}$ and $[\%Si]^I$ at 1570°C.

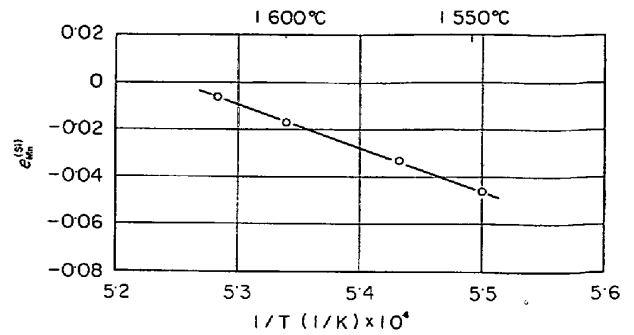


Fig. 13. Relation between $e_{Mn}^{(Si)^I}$ and temperature.

の測定値に重みを考慮して求めたもので, 次式で示される.

$$e_{Mn}^{(Si)^I} = -1,838(1/T) + 0.964 \dots\dots\dots (21)$$

(21) 式より, $h_{Mn}^{(Si)^I} = -8,410$ cal/g-atom, $\eta_{Mn}^{(Si)^I} = -423$ kcal/g-atom, $s_{Mn}^{(Si)^I} = -4.41$ cal/(g-atom. deg), $\sigma_{Mn}^{(Si)^I} = -221$ cal/(g-atom. deg) を得た.

小島ら²¹⁾, 成田ら²²⁾ は, SiO₂ 飽和スラグと Fe-Si-Mn-O 系溶融鉄合金間の平衡関係から e_{Si}^{Mn} を求め, それぞれ 1550~1650°C で 0.281, 1600°C で 0.051 を得た. これらの値を (19) 式を用いて $[\%2] = [\%3] = 0$ として $e_{Mn}^{(Si)^I}$ に換算すると, 小島ら²¹⁾ の値は 0.545, 成田ら²²⁾ の値は 0.096 となる. 本測定値とは異なり, 両者の値はともに正であり, しかも互いに大きな相違がある. その原因として, スラグ-メタル間の平衡関係から e_{Si}^{Mn} を求める方法は, 別個の測定で得られた e_O^O , e_{Si}^{Si} , e_O^{Si} , e_{Mn}^{Mn} など, 多くの熱力学的測定値を組合せて求めるためそれらの測定値の誤差の集積を考慮しなければならない. 従来の測定結果によれば¹⁴⁾, $e_O^O; -0.47 \sim 0$, $e_{Si}^{Si}; 0.0064 \sim 0.32$, $e_O^{Si}; -0.16 \sim -0.087$, $e_{Mn}^{Mn}; -0.026 \sim -0.020$ であり, 測定値の選び方によつて e_{Si}^{Mn} は正にも負にもなりうる. さらに成田ら²²⁾ が用いた $e_O^{(23)}$, $e_{Si}^{(24)}$, $e_O^{(24)}$ は H₂-H₂O ガス-溶鉄間の平衡関係から求められたもの(以後この方法を H₂-H₂O 法と呼ぶことにする)であるが, これらの値は水素, 酸素, SiO の影響によつて真の値からかなりずれている可能性がある(付録参照). 小島ら²¹⁾ のように, e_{Si}^{Si} には溶鉄-銀間の Si の分配から求めた値²³⁾ を用い, e_O^{Si} には H₂-H₂O 法で求めた値²⁴⁾ を用いた場合でもしたがつて大きな誤差を生じる可能性がある. またより詳細なスラグ-メタル間反応の平衡条件の実験的検討も必要であると思われる.

5.3 Fe-Mn-Co, Ni, Ti, V 系

X成分が Co, Ni, Ti, V の場合の $[\%X]^I$ と $\log f_{Mn}^{(X)^I}$ との関係をそれぞれ Fig. 14, 15, 16, 17 に示す. 各成分について, 原点を通る $[\%X]^I$ と $\log f_{Mn}^{(X)^I}$ の直線の勾配を最小二乗法で求め, $e_{Mn}^{(Co)^I} = -0.0036$,

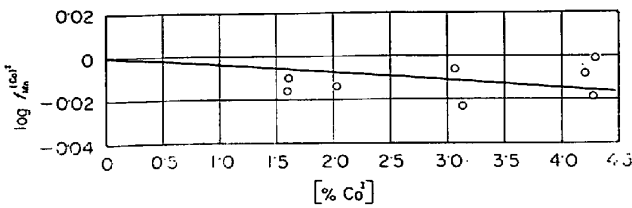


Fig. 14. Relation between $\log f_{Mn}^{Co}$ and $[\%Co]$ at $1570^\circ C$.

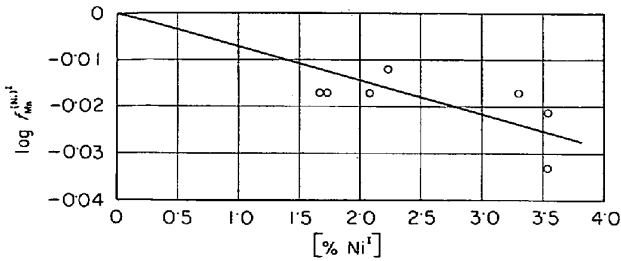


Fig. 15. Relation between $\log f_{Mn}^{Ni}$ and $[\%Ni]$ at $1570^\circ C$.

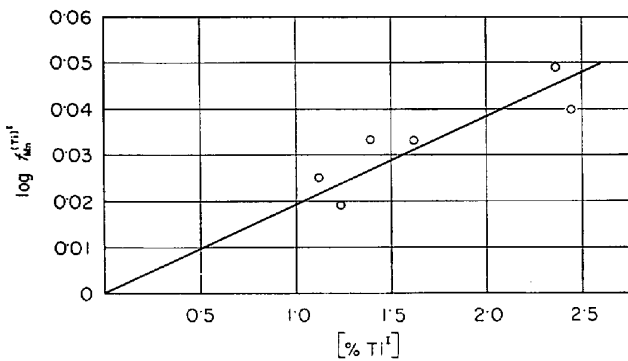


Fig. 16. Relation between $\log f_{Mn}^{Ti}$ and $[\%Ti]$ at $1570^\circ C$.

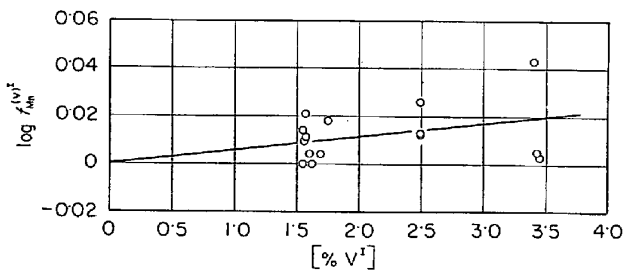


Fig. 17. Relation between $\log f_{Mn}^{V}$ and $[\%V]$ at $1570^\circ C$.

$\epsilon_{Mn}^{Ni} = -0.0072$, $\epsilon_{Mn}^{Ti} = 0.0192$, $\epsilon_{Mn}^{V} = 0.0057$ を得、この結果と (11) 式から $\epsilon_{Mn}^{Co} = -0.93$, $\epsilon_{Mn}^{Ni} = -1.79$, $\epsilon_{Mn}^{Ti} = 3.93$, $\epsilon_{Mn}^{V} = 1.35$ を得た。

X成分が Ti の場合、測定後の合金試料 I の表面が黄色を呈し、気相による Ti の酸化の可能性も考えられたが、 $1570^\circ C$ に 5hr 保持した合金試料 I から Al が 0.109% 検出されたことから、Ti^I濃度の初期の減少はおもに Ti による Al_2O_3 の還元によるものと考えた。 $[\%Al] =$

0.109 の場合、後述する有効自由電子数と ϵ_{Mn}^{X} との対応関係から推定した $\epsilon_{Mn}^{Al} = -3$ を用いれば、(7)式で求める ϵ_{Mn}^{Ti} は真の値より約 -0.003 だけ低く測定されることになるが、測定誤差範囲内の影響に留まる。

本測定値 ϵ_{Mn}^{X} は、詳しくは Mn, X の測定濃度範囲における相互作用濃度助係数の平均値である。測定結果よりしかし、本研究の Mn の濃度範囲、0.6~2.1%において $[\%X]$ と $\log f_{Mn}^{X}$ が原点を通る直線関係にあることから、測定原理の仮定、すなわち Mn の活量係数に対する WAGNER の展開²⁶⁾の一次近似が本測定濃度範囲で成立するものとみなせ、したがって本測定値 ϵ_{Mn}^{X} は、無限希薄状態を含めた本測定濃度範囲で一定値を示すところの相互作用濃度助係数に相当するとしてよい。本測定結果、 $\epsilon_{Mn}^{Ti} > \epsilon_{Mn}^{V} > 0 > \epsilon_{Mn}^{Co} > \epsilon_{Mn}^{Ni} > \epsilon_{Mn}^{Si} > \epsilon_{Mn}^{C}$ より、溶融鉄合金中に Mn と共存する Ti, V はそれぞれ互いの活量を増加させ、C, Co, Ni, Si は逆に低下させることになる。たとえば複合脱酸として多用される Si-Mn 脱酸の場合、 $\epsilon_{O}^{Si} < 0^{14)}$, $\epsilon_{O}^{Mn} < 0^{14)}$ を考慮すれば、本測定結果は溶融鉄合金中での両者の脱酸能はむしろ低下することを示す。それゆえ Si-Mn 複合脱酸の有効性は、平衡論的には脱酸生成物側 (a_{SiO_2} の低下) に、また速度論的には従来いわれてきたように脱酸生成物の性質 (融合性など) に、その理由を求めなければならない。

6. 考 察

$\epsilon_2^{(3)}$ と成分 3 の元素の原子番号との間の規則性はすでに Fe-C-X 系²⁷⁾などで見出されている。Fig. 18 は Fe-Mn-X 系に対する本測定結果を従来の結果とともに示したものである。図から明らかなように Fe-Mn-X 系においても、かなり明確な規則性が認められる。なお Fig. 18 で Δ 印は実測値 ϵ_{Mn}^{X} を (11) 式と $\epsilon_{Mn}^{X} = \epsilon_{Mn}^{X}$ を用いて ϵ_{Mn}^{X} に換算した値である。●印は X 成分が不活性ガスと Fe の場合の ϵ_{Mn}^{X} であり、SCHENCK ら¹⁴⁾と同様零とした場合、第 2, 第 3 周期では原子番号の増加とともに ϵ_{Mn}^{X} は減少し、不活性ガスで零にもどる周期的変化を示し、第 4 周期では Fe を境として原子番号の増加とともに正から負へと減少する傾向を示す。 ϵ_{Mn}^{P} のみがこの規則性から著しくずれるが、 $\epsilon_{Mn}^{P(28)}$ は $P_2(g)$ と溶鉄との平衡から求めたものであり、Mn, P 濃度の高い領域での測定であるうえに、測定値のばらつきなどを考慮すると、 ϵ_{Mn}^{P} に関しては今後なお検討すべき余地が残されているように思われる。

WEINSTEIN ら¹⁵⁾が Fe-H-X 系の ϵ_{H}^{X} に対して行なったと同様にして、有効自由電子数 $n_{X, eff}$ と ϵ_{Mn}^{X} との関係を示したのが Fig. 19 である。 ϵ_{Mn}^{X} は $n_{X, eff}$ の増加

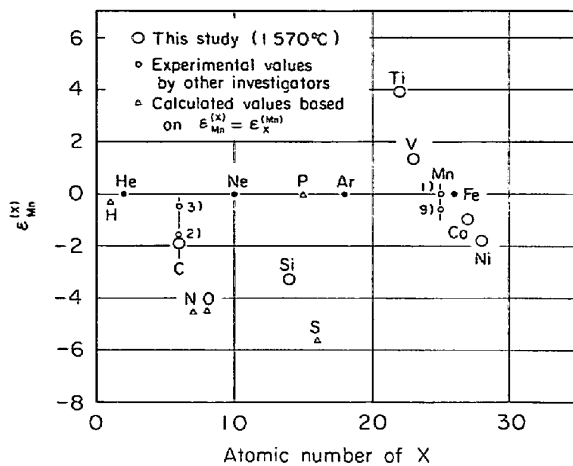


Fig. 18. Relation between $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ and atomic number of X. $\epsilon_X^{(Mn)}$ values are tabulated by SCHENCK et al¹⁴⁾.

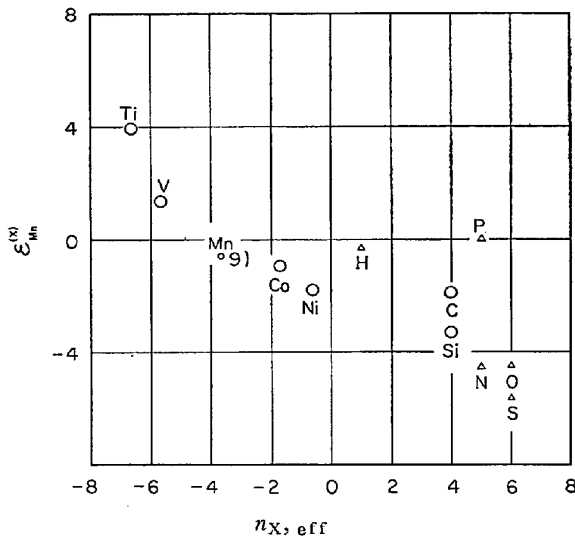


Fig. 19. Relation between $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ and effective number of free electron $n_{X, eff}$ of X. (Marks are the same as in Fig. 18).

とともにほぼ単調に減少するが、同一 $n_{X, eff}$ における $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ は X 成分が侵入型の H, C などの場合の方が置換型の Ni, Si などの場合より高い傾向を示す。

7. 結 言

従来実験上の困難さから、ごく一部の系についてしか行なわれていなかった溶融鉄合金中の Mn の活量係数におよぼす合金元素の影響の測定に対して、密閉アルミナカプセルを用いた closed chamber method の適用を試みた。合金元素 X の蒸気圧が Mn に比較して十分低い場合、密閉アルミナカプセル中の Fe-Mn-X 系の 2 個の溶融鉄合金滴は、気相を通して Mn が選択的に移行することにより、Mn 成分に関して平衡状態に到達しうることを確かめ、相互作用パラメーター $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ あるいは $\epsilon_X^{(Mn)}$ の測

定が可能なことを示した。得られた結果を以下に示す。

(1) 1570°C においてつぎに示す相互作用助係数の値を得た。

$$e_{Mn}^{(C)} = -0.0538 \quad [\%C] < 1.2$$

$$e_{Mn}^{(Co)} = -0.0036 \quad [\%Co] < 4.3$$

$$e_{Mn}^{(Ni)} = -0.0072 \quad [\%Ni] < 3.5$$

$$e_{Mn}^{(Si)} = -0.0327 \quad [\%Si] < 2.8$$

$$e_{Mn}^{(Ti)} = 0.0192 \quad [\%Ti] < 2.4$$

$$e_{Mn}^{(V)} = 0.0057 \quad [\%V] < 3.5$$

$e_{Mn}^{(C)}$ に関する本測定結果と従来の測定結果は、測定法が異なるにもかかわらず比較的よく一致した。

(2) $e_{Mn}^{(C)}$, $e_{Mn}^{(Si)}$ の温度依存式、

$$e_{Mn}^{(C)} = -1.371(1/T) + 0.690 \quad (1550 \sim 1600^\circ\text{C})$$

$$e_{Mn}^{(Si)} = -1.838(1/T) + 0.964 \quad (1545 \sim 1620^\circ\text{C})$$

より、CHIPMAN ら¹⁶⁾の与えた $h_{Mn}^{(X)}$, $s_{Mn}^{(X)}$ に関して次の結果を得た。

$$h_{Mn}^{(C)} = -6.270 \text{ cal/g-atom}$$

$$s_{Mn}^{(C)} = -3.16 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)}$$

$$h_{Mn}^{(Si)} = -8.410 \text{ cal/g-atom}$$

$$s_{Mn}^{(Si)} = -4.41 \text{ cal/(g-atom}\cdot\text{deg)}$$

(3) $e_{Mn}^{(Si)}$ に関する本測定結果とスラグ-メタル間の平衡から求めた従来の測定結果との間には大きな相違があり、この原因として後者の測定法の問題点をいくつか指摘した。とくに、その中で使用されている H_2 - H_2O 法で求めた従来の測定値 $e_{O}^{(O)}$, $e_{Si}^{(Si)}$, $e_{O}^{(S)}$ は、水素、酸素、SiO の影響によつて真の値からかなりずれている可能性のあることを指摘した。

(4) 本測定結果 $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ を従来の測定結果とともに X 成分元素の原子番号と対応させた場合、両者の間にはかなり明確な規則性が認められた。また $\epsilon_{Mn}^{(X)}$ は X 成分元素の有効自由電子数 $n_{X, eff}$ の増加とともに、ほぼ単調に減少する傾向を示した。

本研究に対して、九州工業大学沢村企好教授、名古屋大学工学部坂尾弘教授、勝浦康治、土川孝両工学士、九州工業大学中原巧助手、藤本京子技官、新日本製鉄(株)のご協力を得ましたことを深く感謝いたします。

付 録

H_2 - H_2O 法で求める $e_{O}^{(O)}$, $e_{Si}^{(Si)}$, $e_{O}^{(S)}$ をここでは、 $e_{O}^{(O)}$, $e_{Si}^{(Si)}$, $e_{O}^{(S)}$ として区別する。

$e_{O}^{(O)}$ について、 $e_{O}^{(O)}$ に対する H の影響は、KAZACHKOV²⁹⁾ の取り扱いをもとにすれば次式で表わされる。

$$e_{O}^{(O')} - e_{O}^{(O)} = \frac{-e_{O}^{(H)} K_H}{\exp\{2 \cdot 3 e_H^{(O)} [\%O]\} \sqrt{1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{P_{\Delta F}}{P_{H_2}}}}$$

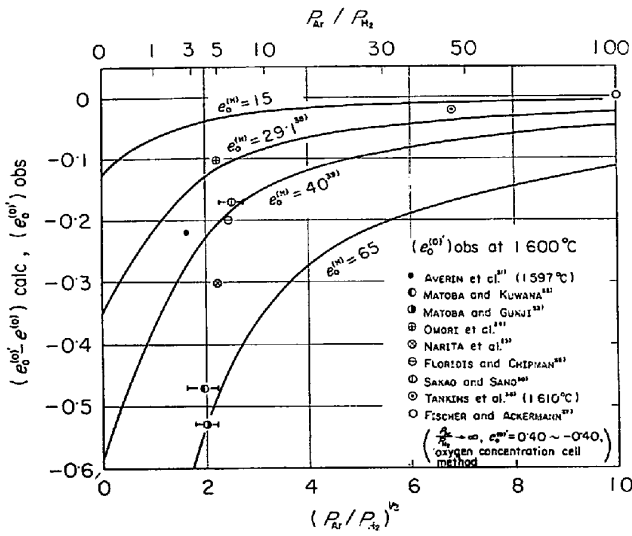


Fig. 20. Relations between $(e_{O_2}^{O1} - e_{O_2}^{O0})_{calc}$, $(e_{O_2}^{O1})_{obs}$ and P_{Ar}/P_{H_2} at 1600°C.

$$\left\{ \frac{1}{2 \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{P_{Ar}}{P_{H_2}} \right)} \frac{\partial (P_{H_2O}/P_{H_2})}{\partial [\%O]} + 2 \cdot 3 e_H^{O1} \right\} \dots \dots \dots (A-1)$$

ここで $K_H = f_H^{O1} [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}$, P_{H_2O} , P_{Ar} はガス相のそれぞれの成分の分圧 (atm). 1600°C で $K_H = 2.47 \times 10^{-3}$ ¹⁵⁾, $[\%O] = 0.03$, $\partial (P_{H_2O}/P_{H_2}) / \partial [\%O] = 3.44$ ³⁰⁾, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.1$ を与えた場合, (A-1) 式の左辺 $(e_{O_2}^{O1} - e_{O_2}^{O0})_{calc}$ は, $e_{O_2}^{H1}$, P_{Ar}/P_{H_2} に対して Fig. 20 のような変化を示す. 従来の測定値 $(e_{O_2}^{O1})_{obs}$ も, 同じく Fig. 20 に示すように, P_{Ar}/P_{H_2} の増加とともに増加する傾向を示すが, P_{Ar}/P_{H_2} に対するその増加割合は, $e_{O_2}^{H1}$ の実測値 29.1³⁸⁾あるいは 40³⁹⁾ の場合の $(e_{O_2}^{O1} - e_{O_2}^{O0})_{calc}$ 曲線のそれより大きい傾向を示す. したがって従来の測定値 $(e_{O_2}^{O1})_{obs}$ には, H の影響のほかに, 他の何らかの形での水素の影響が入っている可能性がある. なお Fig. 20 で AVERIN ら³¹⁾, TANKINS ら³⁶⁾の $(e_{O_2}^{O1})_{obs}$ は, 彼らの測定値 $[\%O]$ と $\log f_O$ あるいは $P_{H_2O}/(P_{H_2} [\%O])$ をもとに著者らが算出した. 測定値の水平方向の実線は P_{Ar}/P_{H_2} の使用範囲を示し, TANKINS ら³⁶⁾の P_{Ar}/P_{H_2} は彼らが測定に用いた $P_{Ar}/P_{H_2} = 3, 25, 110$ の値の平均値である.

$e_{Si}^{S1'}$, e_{Si}^{S1} について. $e_{Si}^{S1'}$ は, $[\%Si]$ が低い場合 O の影響を考慮すれば, $e_{O_2}^{O1}$ の場合と同様にして近似的に次式で表わされる.

$$e_{Si}^{S1'} = e_{Si}^{S1} - e_{Si}^{O1} \frac{[\%O]}{2[\%Si]} \dots \dots \dots (A-2)$$

したがって, H_2-H_2O 法によつて $[\%Si]$ が低い範囲における e_{Si}^{S1} を求めるには, (A-2) 式の右辺第 2 項の影

響を考慮しなければならない. $e_{Si}^{S1'}$ はまた SiO の生成反応のため, 真の値 e_{Si}^{S1} より大きく測定される可能性が指摘されている⁴⁰⁾が, その場合にはしたがって測定原理上²⁴⁾ $e_{Si}^{S1'}$ も真の値 e_{Si}^{S1} より $1/2(e_{Si}^{S1'} - e_{Si}^{S1})$ だけ, たとえば $e_{Si}^{S1} = 0.108$ ²⁵⁾ を用いれば約 0.1 だけ小さく測定されていることになる.

文 献

- 1) K. SANBONGI and M. OHTANI: Sci. Rep. RITU., A7(1955), p. 204
- 2) Chou YUAN-HSI: Freiberg. Forsch.-H., B15 (1957), p. 18
- 3) M. OHTANI: Sci. Rep. RITU., A9(1957), p. 426
- 4) H. SCHENCK and F. NEUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 263
- 5) A. J. HECKLER and R. WINCHELL: Trans. Met. Soc. AIME., 227(1963), p. 732
- 6) R. R. ZUPP and D. A. STEVENSON: Trans. Met. Soc. AIME., 236(1966), p. 1316
- 7) A. J. HECKLER and J. A. PETERSON: Trans. Met. Soc. AIME., 245(1969), p. 2537
- 8) E-Hsin Foo and C.H.P. LUPIS: Met. Trans., 3(1972), p. 2125
- 9) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON, and K. K. KELLEY: Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, (1963), p. 726 [John Wiley]
- 10) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 671
- 11) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), [McGraw-Hill]
- 12) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会: 溶鉄. 溶滓の物性値便覧, (1972), p. 195 [日本鉄鋼協会]
- 13) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧, (1962), p. 1624 [丸善]
- 14) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, 2 erg. Aufl. Stahleisen Sonderberichte, Heft 7(1968), p. 1
- 15) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME., 227(1963), p. 382
- 16) J. CHIPMAN and D. A. CORRIGAN: Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes, (1967), p. 23 [Gordon and Breach Publishers]
- 17) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 545
- 18) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 477
- 19) 盛利貞, 諸岡明: 鉄と鋼, 52(1966), p. 947
- 20) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, E. STEINMETZ, and B. RUTENBERG: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 223

- 21) 小島康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1122
- 22) K. NARITA and S. KOYAMA: The Second Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 10(1969), p. 34 [The Iron and Steel Institute of Japan]
- 23) 成田貴一, 小山伸二, 小林二三一: 学振 19 委-8513(1967, 5 月)
- 24) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名武: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1328
- 25) J. CHIPMAN and R. BASCHWITZ: Trans. Met. Soc. AIME., 227(1963), p. 473
- 26) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952), p. 51 [Addison-Wesley]
- 27) 例えば, 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙報, 12(1957), p. 97
- 28) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and H. GITZAD: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 597
- 29) E. A. KAZACHKOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1973)1, p. 12
- 30) 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23(1959), p. 671
- 31) V. V. AVERIN, A. Yu. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ, (1957), p. 201 [АН СССР]
- 32) 的場幸雄, 桑名武: 鉄と鋼, 51(1965), p. 163
- 33) 的場幸雄, 郡司好喜: 鉄と鋼: 49(1963), p. 758
- 34) 大森康男, 鈴木健一郎, 荒谷復夫, 三本木貢治: 選研彙報, 23(1967), p. 115
- 35) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 549
- 36) E. S. TANKINS, N. A. GOKCEN and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 820
- 37) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 779
- 38) H. SCHENCK and H. WÜNSCH: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 779
- 39) A. H. Морозов: Водород и Азот в Стали, (1968), [Изд-во «Металлургия»]
- 40) 丹羽貴知蔵, 新明正弘: 学振19委-7267(1963, 7 月)