製鋼の基礎反應に關する統計熱力學的研究 (第 8 報)
 SiO_2 が共存する場合における熔融鐵合金
 Fe-Si と $\text{H}_2\text{O-H}_2$ 混合氣相との平衡 (I)
 $[\text{Si}]$ と $[\text{O}]$ との關係について*

竹 内 栄**

Sakae Takeuchi : Statistical-thermodynamical Studies on the Fundamental Reactions Concerning Steel-making (8th Report) Equilibrium between Molten Fe-Si Alloy and Gas Mixture of $\text{H}_2\text{O-H}_2$ Under Coexistence of Slag SiO_2 (I).

Deoxidation by Si in Molten State of Fe-Si Alloy. It has been considered that the content of oxygen in the molten iron is reduced by addition of Si according to the following relation:

$$[\text{O}]^2 \cdot [\text{Si}] = \text{const.}$$

This relation has been deduced from the chemical equation $2[\text{FeO}] + [\text{Si}] \rightleftharpoons 2[\text{Fe}] + \text{SiO}_2$ under an assumption that the molten state of Fe-Si alloy dissolves oxygen and hydrogen as an ideal solution. However, the mutual interaction of Si atom with oxygen atom is stronger than that of Fe with oxygen, and so oxygen atoms may have a tendency to localize itself around Si atoms and the distribution of oxygen atoms in the molten iron may deviate from the random distribution. In this case a considerable deviation from the relation $[\text{O}]^2 \cdot [\text{Si}] = \text{const.}$ is expected.

We can compute the relations between $[\text{O}]$ and $[\text{Si}]$ by using the free energy formula of molten state of alloy which has been deduced from consideration of the influence of such a mutual interaction of the atomic arrangement in the previous paper, and we have

$$[\text{O}] = \sqrt{B(T)} \frac{1}{\sqrt{[\text{Si}]}} \left\{ 1 + (K_\beta - 1)[\text{Si}] \right\}^{5/5},$$

where $B(T)$ is a constant depending only upon temperature, and K_β is a parameter indicating the difference of mutual interactions between Si-O and Fe-O pairs, being considered as $K_\beta > 1$. If the concentration of $[\text{O}]$ is plotted against that of $[\text{Si}]$ by the above equation with K_β as a parameter, it is shown that the content of $[\text{O}]$ decreases as the concentration of $[\text{Si}]$ increases in a region of small $[\text{Si}]$ and it attains a minimum value at a certain concentration of $[\text{Si}]$, over which it rather increases. The minimum concentration of $[\text{O}]$ increases with the increase of K_β .

** 東北大学金属材料研究所

* 1949年11月本会名古屋大会に発表

Direct verification of these results has not yet been performed, but an oxygen analysis in ferro-silicon alloys by Zaffe and Sims and experiments on the deoxidation by Ti in molten cast iron by Wentrup and Hieber can be explained only by our theory.

(Received July 22, 1951)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において熔鉄中の [O] 濃度は炭素を加えることによつて $[O] \cdot [C] = \text{一定}$ という関係に従つて急激に減少して行く Hamilton の関係は一般には成立たず, [C] の濃度が低い間は [C] の増加と共に [O] の濃度は減少して行くが [C] の濃度がある値に達すると極小値に達しそれ以上の [C] の増加に対してはかえつて増加して行くことを理論的に指摘した. 炭素の代りに Si を添加した場合にも同様なことになるだろうと想像されるがこれを理論的に検討して見る.

従来のこのような研究は

の三つの化学量論的な反応方程式を作り, これを適当に組合せて平衡を論じており, 熔鉄中の [O] と [Si] の関係は (1) 式から直ちに

$$[FeO]^2 \cdot [Si] = \text{const} \quad (4)$$

を導き出し, [O] は $[Si]^{1/2}$ に逆比例するものとされていた. しかしこの関係は実験的に明確に証明されておられた訳ではなく, 測定は P_{H_2O}/P_{H_2} に対する熔鉄中の Si 量のみを行い, [O] の値としては Si の共存の下において直接測定せず (2) 式に関する実験即ち純鉄に H_2O-H_2 混合気相を通じた場合の P_{H_2O}/P_{H_2} に対する [FeO] の測定値を取りこれと前述の [Si] の測定値を組合せて $[FeO]^2 [Si]$ が大体一定になることから (4) 式が成立すると考えられていたのである. しかしこのような組合せは Fe, Si, O, H 原子から成る熔鉄の状態が理想溶液を形成する場合にのみ妥当であるに過ぎない. ところが前報⁽²⁾で述べたように熔鉄中において O 原子に対する Si 及び Fe 原子の相互作用は前者の方が後者よりも相当に大きい. 従つて熔鉄中では O 原子の分布は無秩序とは考えられず Fe 原子よりもむしろ Si 原子の周囲に集つて来る傾向が強いであろう. それ故かような溶液は最早理想溶液としては取扱ふことは出来ない. 換言すれば前述の (1), (2), (3) 式の組合せ或いは (4) 式からこの問題を論ずることは妥当性を失ふことになるであろう. そこで著者は前報⁽²⁾において得た結果を用いて統計熱力学の立場から [Si] と [O] との関係を検討することとした.

II. 理論式に対する考察

H_2O-H_2 混合気相と熔鉄及びスラグ SiO_2 の三相が互いに平衡に存在する場合には, 熔鉄と SiO_2 との平衡の条件は SiO_2 の絶対活量度を λ_{SiO_2} とすると

$$\lambda_{Si}^i \cdot [\lambda_O^i]^2 = \lambda_{SiO_2} \quad (5)$$

によつて与えられる. $\lambda_{Si}^i, \lambda_O^i$ はそれぞれは熔鉄中の Si 及び O 原子の絶対活量度である. SiO_2 は固溶体ではない故 λ_{SiO_2} は全く温度のみの函数である. 従つて一定の温度の下においては

$$\lambda_{Si}^i \cdot [\lambda_O^i]^2 = \text{const}$$

である. この式に前報⁽²⁾で求めた $\lambda_{Si}^i, \lambda_O^i$ を代入すれば直ちに [O] と [Si] との関係を示す式が得られる. 前報では λ の代りに化学ポテンシャル μ の形で求められているが $\lambda = e^{\mu/kT}$ であるから μ より直ちに λ が得られる.

いま熔鉄を構成している鉄原子の数を N_A , Si 原子の数を N_B , 溶解している水素原子の数を N_α , 酸素原子の数を N_β とすればこれ等の N_A, N_B ケの A, B 原子で構成している擬結晶の格子間に N_α ケの α , N_β ケの β 原子が分布している時には B 原子 (Si 原子) 及び β 原子 (O 原子) の化学ポテンシャルは前報告⁽²⁾により

$$\begin{aligned} \mu_B = & \psi_{BB} + kT \log \frac{N_B}{N_A + N_B} \cdot \frac{1}{J_B} \\ & - z' kT \left[\log \frac{N_B + K_\alpha(N_A - N_\alpha - N_\beta)}{N_B + K_\alpha(N_A - N_\beta)} + \frac{N_A}{N_A + N_B} \right. \\ & \left. - \frac{N_\beta(1 - K_\beta)}{N_A - N_\beta + K_\beta N_B} + \frac{N_\alpha}{N_A + N_B} - \frac{N_\alpha}{N_B + K_\alpha(N_A - N_\beta)} \right] \\ & \left\{ 1 - \frac{K_\alpha(N_A + N_B)}{N_B + K_\alpha(N_A - N_\alpha - N_\beta)} \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_\beta = & 2\psi_{A\beta} + kT \log \frac{N_\beta}{N_A + N_B} \cdot \frac{1}{J_\beta} \\ & - z' kT \left[\log \frac{N_A + N_B}{N_A - N_\beta + K_\beta N_B} \right. \\ & + \log \frac{N_B + K_\alpha(N_A - N_\beta)}{N_B + K_\alpha(N_A - N_\alpha - N_\beta)} - \frac{N_\alpha + N_\beta}{N_A + N_B} \\ & + \frac{(K_\alpha - 1)N_B}{N_B + K_\alpha(N_A - N_\beta)} \\ & \left. - \frac{(K_\alpha - 1)N_B}{N_B + K_\alpha(N_A - N_\alpha - N_\beta)} \right] \quad (7) \end{aligned}$$

こゝに $2/z \times \psi_{BB}$ は Si-Si 原子対のポテンシャルエネルギー $-2/z' \times \psi_{A\beta}$ は Fe-O 原子対のポテンシャルエネルギーである. z は各 B または A 原子の周りに隣接して金属原子の占める格子点の数で面心立方格子を考えると $z=12$ である. また z' は格子間に位置している各 α あるいは β 原子に最隣接して金属原子の占める格子点の数で $z'=6$ である. 同様に $2/z \times \psi_{A\alpha}$ を Fe-H 原子対, $2/z \times \psi_{B\beta}$ を Si-O 原子対のポテンシャルエネルギーとすると K_α, K_β

$$K_\alpha = \exp - \frac{2}{z' kT} (\psi_{A\alpha} - \psi_{B\alpha}),$$

$$K_\beta = \exp - \frac{2}{z' kT} (\psi_{B\beta} - \psi_{A\beta}) \quad (8)$$

で与えられる常数で H, O 原子に対する Fe, Si 原子の相互作用の相違の程度を示すパラメーターである. なお (6),

(1) 竹内, 本誌, 15 (1951), No. 1, p. 24.

(2) 竹内, 本誌, 15 (1951), No. 1, p. 30.

(7) 式においては H 原子及び O 原子とで作る原子対のエネルギー $\varphi_{\alpha\alpha}, \varphi_{\alpha\beta}$, 或いは $\varphi_{\beta\beta}$ 等は純鉄に $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ を通じた場合の実験から kT に比して著しく小さいことが知られている故 φ を含む項は省略した。また実際問題としては水素原子及び酸素原子の濃度は 10^{-4} 程度で高く 10^{-3} 程度であるからこの点を考慮に入れると (6), (7) 式は簡単な形に近似することが出来る。即ち $N_A \gg N_\alpha, N_\beta$ である故

$$\mu_B = \psi_{BB} - kT \log J_B + kT \log \frac{N_B}{N_A + N_B} \dots\dots(6')$$

$$\mu_\beta = 2\psi_{\beta\beta} - kT \log J_\beta + kT \log \frac{N_\beta}{N_A + N_B} + Z'kT \log \frac{N_A + N_B}{N_A + K_\beta N_B} \dots\dots(7')$$

(6'), (7') の μ_B^I, μ_β^I を $\lambda_B^I, \lambda_\beta^I$ に直して (5) 式に代入すると

$$\frac{1}{J_\beta^2} \frac{1}{J_B} e^{\frac{4\psi_{AB}}{kT} + \frac{\psi_{BB}}{kT}} \frac{N_B}{N_A + N_B} \left(\frac{N_\beta}{N_A + N_B} \right)^2 \left(\frac{N_A + N_B}{N_A + K_\beta N_B} \right)^{+2Z'} = \lambda_{\text{SiO}_2}$$

$$\therefore \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \left(\frac{N_\beta}{N_A + N_B} \right)^2 = B(T) \left(\frac{N_A + N_B}{N_A + K_\beta N_B} \right)^{-2Z'} \dots\dots(9)$$

$$\text{茲に } B(T) = J_B J_\beta^2 \cdot \lambda_{\text{SiO}_2} e^{-(4\psi_{AB}/kT + \psi_{BB}/kT)} \dots\dots(10)$$

(9) 式において、もし $K_\beta = 1$ であるならば

$$\left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \left(\frac{N_\beta}{N_A + N_B} \right)^2 = B(T) \dots\dots(9')$$

となり即ち従来の $[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2 = \text{const}$ という形に一致する。しかし O 原子に対する Si 及び Fe の相互作用に相違が存在する限り即ち $K_\beta \neq 1$ である限り $[\text{Si}] \cdot [\text{O}]^2 = \text{const}$ にはならない。もつとも $N_B \ll N_A$ の範囲即ち Si 濃度が非常に小さい範囲では従来の形 (9') 式で計算される N_B が大になつてくると (9') 式からの偏差は漸次大きくなる。

次に (9) 式に従つて $[\text{Si}]$ 濃度に対する $[\text{O}]$ 濃度を計算して見よう。 $[\text{O}]$ 濃度は高々 10^{-3} 程度であるから

$$\frac{N_\beta}{N_A + N_B} = x, \quad \frac{N_B}{N_A + N_B} = y$$

$$\therefore \frac{N_A}{N_A + N_B} = 1 - y$$

として濃度を表わすことが出来る。しかる時は (9) 式から

$$x = \sqrt{B(T)} \cdot \sqrt{\frac{1}{y}} \cdot \left\{ 1 + (K_\beta - 1)y \right\}^{Z'} \dots\dots(11)$$

熔融状態は大体面心立方格子をもつ擬結晶として考えられているから $2z' = 12$ である。しかし液体は局所的に見れば規則正しく配列し $2z' = 12$ であるが広範囲は亙つてはこの規則性は保たれず揺動があり平均して $2z' = 10 \sim 11$ 程度であることが知られている。従つてこゝでは $2z' = 11$ において

計算を進めて見よう。

(11) 式から直ちに解る如く $K_\beta > 1$ の場合には y の増加と共に x は急激に減少して行くが、 $K_\beta < 1$ の場合には y が比較的小さい範囲では y の増加と共に x は減少するが y が少し大きくなると y の増加と共にむしろ x も増大して行く。即ち y のある値で x が極小値を取ることが予想される。

(11) 式から $[\text{O}]$ 量を $[\text{Si}]$ 濃度の函数として計算するに当つて常数 $B(T)$ の値を知らなければならない。 $B(T)$ は温度のみの函数であるが各温度における数値は直接計算出来ない故従来の実験との比較によつて求めることにする。 Si 濃度が非常に小さい間は $[\text{Si}] \cdot [\text{O}] = B(T)$ と近似出来るから、かような Si 濃度の範囲で従来の実験値から $B(T)$ の値を定めた。この値は 1550° では大体 2.88×10^{-10} 程度である。そこで $[B(T)]_{1550^\circ} = 2.88 \times 10^{-10}$ とおいて、 $K_\beta = 5, 4, 3, 2, 1.5$ 及び 1 の各場合について (11) 式から x と y の関係を求めた。この結果は Fig. 1 に示す通りである。 K_β は

Fig. 1 Effect of K_β on the Equilibrium Relation between $[\text{O}]$ and $[\text{Si}]$ in Molten Fe-Si Alloy.

(8) 式に与えられている通り O 原子に対する Si 原子の相互作用のエネルギーと Fe 原子のそれとの差に係するもので

$$K_\beta = \exp \left\{ - \frac{2}{z'kT} (\psi_{\text{O-Si}} - \psi_{\text{O-Fe}}) \right\}$$

である。従つて温度によつて変化する。 $|\psi_{\text{O-Si}}| > |\psi_{\text{O-Fe}}|$ と考えられるから明らかに $K_\beta > 1$ である。 Fig. 1 で見るように $K_\beta > 1$ のいずれの曲線に対してもある y の値のところで x の値に極小が存在する。しかして極小の位置は K_β の値が大きいほど低い y の値のところに見出される。 K_β が如何なる値であるかは $[\text{O}]$ と $[\text{Si}]$ の直接の測定が無いので決定出来ないが、 $K_\beta > 1$ であるとすれば、熔鉄中の $[\text{O}]$ 量は $[\text{Si}]$ の増加と共に単調に減少して行くのではなく Si 濃度の比較的低い範囲では $[\text{Si}]$ の増加と共に $[\text{O}]$ の濃度は減少するが、ある $[\text{Si}]$ 濃度で極小になりそれより Si の増加と共にかえつて増大して行く。従つて脱酸の目的で Si を添加する場合 $[\text{Si}]$ 量が多いほど $[\text{O}]$ は少くな

るということはいえない。添加量にはある限度が存在することを意味している。Zaffe, Sims⁽⁴⁾はフェロシリコン中の酸素を分析したところ Si が多くなると酸素が非常に多く含まれていることを報告している。また Wentrup, Hieber⁽⁵⁾によると Ti 鋼鉄に関する実験において 0.5% Ti (重量%) 以上に Ti を添加するとかえつて [O] 量が増加し脱酸の目的には Ti の添加にはある限度が存在することを示した。Fig. 2 は Wentrup 及び Hieber によつて測

Fig. 2 Deoxidation by Ti, at 1600°
(Wentrup & Hieber).

定せられた熔鉄中の [O] と [Ti] の関係である。これ等の実験結果は上述の理論からよく説明される。

上述のような [O] と [Si] との関係は前報告⁽⁶⁾の [O] と [C] との関係によく類似しているが [O] と [C] の場合には圧力 P_{CO} が一定であつた。しかし [O] と [Si] の場合には圧力 P_{H_2O}/P_{H_2} の値は各 Si の濃度に対して皆異なるのであつてこの関係は

$$\lambda_O^I = \lambda_O^g = \frac{\lambda_{H_2O}^g}{\lambda_{H_2}}$$

から直ちに求められる。 λ_O^I は (5) 式から

$$\lambda_O^I = \left[\frac{\lambda_{SiO_2}}{\lambda_{Si}^I} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

また λ_O^g は

$$\lambda_O^g = \frac{\lambda_{H_2O}^g}{\lambda_{H_2}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \xi(T) \quad \dots\dots\dots (13)$$

の形で与えられ $\xi(T)$ は T のみの函数で既知⁽⁷⁾のものである。 λ_{Si}^I は (6) 或いは (6') 式から $\lambda_{Si}^I = e^{\frac{\mu_{Si}^I}{kT}}$ の形で直ちに求められる。(6') の近似式を用いると λ_{Si}^I は Si の一次の函数となり Si を指定すると P_{H_2O}/P_{H_2} が近似的に

定まる。即ち (12), (13) 式から近次的に

$$\left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right]^2 = C(T) \cdot y \quad \dots\dots\dots (14)$$

$C(T)$ は温度にのみ関係する常数である。かくして (14) 式から各 Si 濃度と平衡する圧力 P_{H_2O}/P_{H_2} の値がそれぞれ異なることが解る。従つて Fig. 1 における各曲線の各点は P_{H_2}/P_{H_2O} の値が皆異なり y の値が大きくなるにつれて P_{H_2}/P_{H_2O} の値も大になつていくことに注意しなければならない。 P_{H_2}/P_{H_2O} と [Si], [O] 等の関係も直ちに導き出されるがその詳細は実験結果と共に後報で述べることにする。

最後に熔鉄中の酸素の活動度が Si の添加によつてどのような影響を受けるかを調べて見よう。第 I 節で述べたように (1), (2), (3) 式の如き化学量論的な反応方程式が成り立つものとすればこれは酸素に対する鉄及び珪素の相互作用が同一であると仮定することに外ならない故、この場合には酸素の活動度係数は珪素の存在しない場合の値と全く同一となるが実際には酸素に対する相互作用は鉄と珪素とでは可成り異なるはずである故、従つて活動度係数も当然前述の場合とは異つてくる。

そこで活動度係数を求めるに当つて標準状態として // の非常に小さいある値 y_0 , これに対する x の値 x_0 の状態を取りかつ $K_\beta = 1$ 即ち酸素に対する鉄の相互作用と珪素の相互作用が同一であるとした場合に選ぶと熔鉄中酸素に対する活動度係数 f_0 は (7') 式から

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{\lambda_0}{x} \left[\frac{\lambda_0}{x_0} \right]_{K_\beta=1} \\ &= \frac{1}{x} \exp \frac{\mu_\beta}{kT} \left[\frac{1}{x_0} \exp \frac{\mu_\beta}{kT} \right]_{K_\beta=1} \\ &= \left[\frac{1}{1+y(K_\beta-1)} \right]^{z'} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

故に

$$\log f_0 = -z' \log [1+y(K_\beta-1)] \quad \dots\dots\dots (15')$$

y が相当小さい範囲では

$$\log f_0 \doteq -z' y (K_\beta - 1) \quad \dots\dots\dots (16)$$

と近似出来る。従つて $\log f_0$ は Si の濃度 y に対して直線的に変化しこの直線の傾斜から $(K_\beta - 1)$ 即ち K_β の値を知ることが出来る。しかし実験的には未だ f_0 の値が種々の y に対して測定されていない故 K_β の値を知ることが出来ない故こゝでは K_β の色々の値に対して $\log f_0 \sim y$ 曲線を描き K_β が活動度に如何ように作用するかを图示して見よう。Fig. 3 はその結果を示す。

$K_\beta > 1$ の場合は

$$K_\beta = \exp \left[-\frac{2}{z'kT} (\psi_{OSi} - \psi_{OFe}) \right] > 1$$

従つて $-\psi_{OSi} > -\psi_{OFe}$ 即ち熔鉄中に溶けている酸素に対する珪素の結合力が酸素に対する Fe のそれよりも大きい場合で酸素原子は珪素原子の周りに引きつけられる傾向が大きくなり、それ故活動度係数は珪素の濃度が大となると共に減少して行く。

(4) C. A. Zaffe and C. E. Sims, Trans. A. I. M. E., 154 (1943), 192.

(5) H. Wentrup and G. Hieber, Arch. Eisenhüttenwesen, 13 (1939), 69.

(6) 竹内：前出 (1)。

(7) 竹内，本誌，14 (1950)，1 の (17) 式。

$K_\beta < 1$ の場合

即ち $-\psi_{\text{Osi}} < -\psi_{\text{OFe}}$ となり熔鉄中の酸素原子は珪素原子よりも鉄原子の周りに集つてくる傾向を示し、従つて酸素の活動度は大きくなる。それ故 $\log f_0$ は y の増加と共に増大して行く。

Fig. 3 Relations between Activity Coefficient for Oxygen and Si Content in Liquid Iron.

活動度係数に対する上述の事柄は Fe-Si 合金の場合のみでなく他の Cr, V, Mn, Al, Zr, Ti 等を含むすべての二元熔融合金の場合に当てはまり Slag が何れであつてもそれには関係しない。活動度係数は全く K_β の値によつてのみ支配されるのである。

総 括

(1) 熔鉄中の酸素は例えば Si の添加によつて

$$[\text{O}]^2 \cdot [\text{Si}] = B(T)$$

という形で脱酸が行われると論ぜられているが、この式は $2[\text{FeO}] + \text{Si} \rightleftharpoons 2[\text{Fe}] + \text{SiO}_2$ なる化学量論的な反応方程式から導かれたものであつて、これは Si を含んだ熔鉄中の O

原子の分布が全く無秩序であり、O 原子に対する Si 及び Fe の相互作用が殆んど同一であるという場合にのみ成立つ関係である。実際には O 原子に対する Si の相互作用が Fe のそれよりも相当に強い故 O 原子の分布は無秩序ではなくなり Si 原子の周囲に集まろうとする傾向が強くなる。かような場合には $[\text{O}]^2 \cdot [\text{Si}] = \text{一定}$ という関係から相当偏差を示すことが考えられる。

(2) 上述のような点を考慮に入れて先に求めた熔融合金の自由エネルギーから Si 及び O 原子の化学ポテンシャル或いは Absolute Activity を求めて $[\text{O}]$ と $[\text{Si}]$ の関係を理論的に導き出すと

$$[\text{O}] = \sqrt{B(T)} \frac{1}{\sqrt{[\text{Si}]}} \left\{ 1 + (K_\beta - 1)[\text{Si}] \right\}^{5.6}$$

の形が得られる。 K_β は O 原子に対する Si 及び Fe 原子の相互作用の相連に関するパラメーターで $K_\beta > 1$ である故 K_β に 5, 4, 3, 2, 1 等の値を代入して $[\text{O}]$ と $[\text{Si}]$ との関係を計算すると $[\text{O}]$ 量は初め $[\text{Si}]$ が増加すると共に減少して行くが、ある $[\text{Si}]$ の濃度で極小となり、それ以上の $[\text{Si}]$ 濃度に対しては逆に $[\text{O}]$ 量は増大して行く結果を与える。

(3) $[\text{O}]$ と $[\text{Si}]$ の間のこのような関係を直接証明する実験は未だないが Simon 及び Zaffe が行つたフェロシリコン中の酸素は Si が多くなると著しく高くなるという分析結果、或いは Wentrup 及び Hieber が行つた鑄鉄に Ti を添加した場合には $[\text{O}]$ 量は Ti が重量%で 0.5% 程度までは Ti の添加により $[\text{O}]$ は減少して行くがこれ以上増加するとかえつて $[\text{O}]$ 量は増大して行くという実験は上述の理論によつて明快に説明を与えることが出来る。

(4) 熔鉄中に溶けている酸素原子に対する活動度係数 f_0 は

$$\log f_0 = -x' \log \{ 1 + y(K_\beta - 1) \}$$

によつて与えられ、 $K_\beta > 1$ の場合には y と共に $\log f_0$ は減少し、 $K_\beta < 1$ の場合には y と共に増大する。活動度係数に対する上式は Fe-Si の場合のみならず Fe-Al, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Zr, Fe-Ti 等のすべての二元合金の場合に適用出来る。但し炭素の如く熔鉄の格子間位置に溶け込むような場合には第 6 報で示した如く少し異なる。

本研究は文部省科学研究費によつて行われた。ここに記して謝意を表する。