製鋼の基礎的反應に關する統計熱力學的研究 (第 10 報)* Fe-O 系熔融 Slag の構造と氣相酸素との相互作用について

竹 内 榮** 古 川 和 男**

S. Takeuchi and K. Furukawa : Statistico-thermodynamical Studies on Fundamental Reactions Concerning Steel-Making (10th Report). On the Configuration of Fe-O Molten Slag and its Interaction with Gaseous Oxygen.

The iron and oxygen atom-ratios of Fe-O melts are continuously variable by the change of oxygen pressure in gaseous phase. It is very reasonable that we suppose Fe-O melts are constructed by ionic components Fe^{++} , Fe^{+++} and O^{--} , thanks to the knowledges on Fe-O solid-solution phases (ref. 5th and 9th Reports) and the electro-conductivity of melts. We assume the following configurational model for Fe-O molten system: (1) Oxygen ions O^{--} are arranged on the face-centered cubic lattice (nearly close-packed), because they are very large compared with iron ions. (2) Fe^{++} ions are distributed on the tetrahedral and octahedral interstitial lattice points of oxygen ion lattice. (3) If any tetrahedral lattice point is occupied by a iron ion, its nearest octahedral lattice points are vacant, and it is the same for the nearest neighbors of octahedral iron ions. (4) Positive holes are randomly distributed on Fe^{++} ions, and thus Fe^{+++} ions are formed. Using the above model the partition function of the Fe-O molten 'slag' was formulated by the statistical thermodynamics, and the equilibrium relation between the slag composition and the pressure of oxygen in gas phase was calculated. This theoretical results are in good ageement with the measured values of Darken and Gurry (1946) in the wide range of pressure, 10^{-10} to 1 atm of O_2 , and temperature 1400° to 1600° .

(Received October 20, 1954)

I. 緒 言

鑄鉄の熔融狀態に關しては、氣相との平衡關係の測定や起電力測定により熱力學的性質が相當調べられており、またこの數年電気傳導度や粘度測定などにより熔融體の微視的性質に對しても次第に知識が集積されはじめて來ている。しかし熔融スラグの一貫した理論體系の建設についてはほとんど見るべきものがない現状である。われわれは先に熔融相の本性を明らかにするのに微視的な液態構造論を基礎にした統計熱力學的研究が極めて有力なもので、この理論により始めて多くの實驗事實が説明出来ることを示した⁽¹⁾。また酸化鐵固溶相(wustite⁽²⁾)および magnetite⁽³⁾についても、イオン結晶論に基いて結晶構造および格子缺陷を統計熱力學的に取扱うことによつて始めて諸種の性質特に平衡酸素壓の説明が十分に與え得るものであることを示すのに成功した。したがつて、次に同様な立場から熔融スラグ相の研究に進みたいと考えるわけであるが、本報告では一番簡単な基本系として Fe-O 系熔融相を取上げ、われわれの今までの固溶相の研究結果や電導度などの物理的諸性質に基いて構造模型を設定し、それを統計熱力學的

に取扱つて平衡酸素壓を計算し、實驗値と比較して模型と取扱い法の適否を論じたい。實驗値は Darken と Gurry⁽⁴⁾の酸素分壓 10^{-10} ~1 氣壓、溫度 1400 ~ 1600° にわたる貴重な實驗があり、かなり信頼度の高い検討が出来るのは好都合である。

II. Fe-O 系熔融 slag の構造について

ところでわれわれが取扱う Fe-O 系熔融相のようなイオン結晶の熔融したものゝ構造については今までほとんど研究がなされていない。しかし固溶相の wüstite (酸素と鐵の原子比が 1.05~1.2), magnetite (1.33~1.38), および hematite (1.5 から少し小さい範圍)が皆かなり典型的なイオン結晶であり、これらが熔融した状態 (1.02~1.38) においてもイオン性結合からなると考えられることは、たとえば電気傳導度の測定⁽⁵⁾からも實證されており、また鐵と共存下、Ar 氣中、 1400° では電子傳導度が 90% にもおよぶなどの事實からイオン結晶と本質的に大差ないことがわかる。このように考えるとイオン間の力は Coulomb 力

** 東北大學金屬材料研究所

* 1951 年 10 月本會神戸大會に發表。

(1) 竹内, 本誌, B 14(1950), 1~23(第 1 報~第 4 報);

B15(1951), 24~44 (第 6 報~第 8 報)。

(2) 竹内, 井垣, 本誌, B14(1950), 23. (第 5 報)。

(3) 竹内, 古川, 本誌, 印刷中, (第 9 報)。

(4) L. S. Darken & R. W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), 798.

(5) M. J. Simnad & G. Derge, J. Chem. Phys. 21 (1953), 933; J. O'. M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz and Tomlinson, Trans. Farad. Soc. 48 (1952), 75; J. O'. M. Bockris, J. A. Kitchener and A. E. Davis, 536; Tomlinson & Inouye, J. Chem. Phys. 20 (1952), 192.

であるため陽イオンの周りに陰イオンがあるという固態の關係は充分保たれ、しかも方向性のない力であり、また他の化學結合よりかはるかに遠達作用を持つ故、融體となつても結晶に近い規則的配位を保存していると考えてよいであろう。このことはイオン結晶の融解エントロピーが熔融に伴う體積膨脹に基づくエントロピー増加にほとんど等しい事實からも推察されているところである。

ところで液態が固態に近いという考えは、イオン性融體でなくとも一般に有力なものであるということが free-volume theory の立場から實證されている。この理論では分子(原子)は適当な格子點上に配列されており、各分子はその隣接分子の作る平均的分子間力場で形成される cell 中で、ガス状の熱運動をしているという直觀的模型を基礎としているのであるが⁽⁹⁾、これから導かれる分配函数は正確な分配函数の第一近似であることが證明され⁽⁷⁾、より統一された統計力學的理論となりつゝある⁽⁸⁾。しかして特に融點からそれほど高温でない高密度の液態の性質を説明するのに驚くほど成功している。それでわれわれは今すぐ嚴密な取扱いをするわけではないが、この理論をわれわれの取扱いの基礎と考えよう。

ではこの融體が具體的にどのような構造をとるかは現在のところ全く推測の域を脱し得ないが、固溶相の wüstite, magnetite, hematite の構造は (Table 1 参照)。NaCl 型, Spinel 型, Corundum 型で酸素イオンは皆最密充填

Table 1

	Wüstite	Magnetite	Hematite
Crys. struc.	NaCl type	Inversed spinel	Corundum type
Configuration of O ²⁻ ion	cubic, c. p.	cubic, c. p.	hex. c. p.
Configuration of Fe ion	Fe ²⁺ octahedral	Fe ²⁺ octahedral Fe ³⁺ × $\frac{1}{2}$ octahedral Fe ³⁺ × $\frac{1}{2}$ tetrahedral	Fe ³⁺ octahedral

されており、その格子間隙に小さな陽イオン Fe²⁺, Fe³⁺ がはさまっている。従つて熔融體でも酸素イオンはやはり嚴密充填に近いと考えられる。しかし陽イオンの方は融解すると酸素イオン間距離が増大するため、その四面體および八面體格子間隙を適當の割合で占有しつつかなり自由に動き回るのである。たゞし四面體格子點の一つを鐵イオンが占めている時、非常に近距離なのでこれに最近接する八面體格子點には斥力のため鐵イオンは入りえない、八面體格子點を占める鐵イオンについても同様、と制限をおくのは極めて合理的であろう。この制限により potential energy が非常に高く實現不可能な状態を避けることが出来、理論的取扱いを比較的容易にしうる(後節

参照)。次に酸素と鐵の原子比が1の時は鐵イオンは皆2價であるが、酸素濃度が増加するにつれて Fe²⁺ のあるものは Fe³⁺ に變り、すなわち positive hole を作り電荷の釣合が保たれる。

以上が固溶相酸化鐵の結晶構造および融體の物理的性質から結論される Fe-O 系融體の構造模型である。これを要約すると

(1) 酸素イオン O²⁻ は面心立方格子を組む。(2) 鐵イオン Fe²⁺ が、O²⁻ の組む格子の四面體格子間隙(格子 I と略稱)と八面體格子間隙(格子 II)を占める。(3) 最近接した I 格子點と II 格子點を同時に鐵イオンが占めることは出来ない。(4) 酸素濃度が組成 FeO より増大すると positive holes が生じ、これは Fe²⁺ に無秩序に分布し、Fe³⁺ を形成する。

なお格子 I は單純立方(格子常數は酸素イオンの作る面心格子の半分)、格子 II は面心立方(酸素イオン格子と equivalent)である。換言すれば、格子 I の各體心點に、O²⁻ または II 格子點が交互に入っている。

III. Fe-O 系熔融 slag の分配函数

いま問題とする熔融 slag が N₀ ケの O²⁻ イオン, N₂ ケの Fe²⁺ イオン, N₃ ケの Fe³⁺ イオンから構成されている場合にはその全分配函数 Γ_M は次のように書くことが出来る。

$$\Gamma_M = J_0^{N_0} \cdot J_2^{N_2} \cdot J_3^{N_3} \int \dots \int G(N_2 N_3) \exp \{-E(N_2 N_3)/kT\} \prod_{i=1}^N dv_i \dots \dots \dots (1)$$

こゝに $\prod_{i=1}^N dv_i$ は N₀ ケの O²⁻ イオン, N₂ ケの Fe²⁺ イオン, N₃ ケの Fe³⁺ イオンの容積微分の積を表わし、J₀, J₂, J₃ は温度のみの函数で

$$J_j = \sigma \cdot (2\pi m_j kT/h^2)^{3/2} \cdot I_j^0, \quad (j=0, 2, 3) \dots \dots \dots (2)$$

σ はいわゆる液態の communal entropy^{(7) (9)}に關係する量で理論的には明確に計算出来ないが、密度の高いところでは1に近く、低密度では氣體と同じく e の値を取る物理量である。また I_j (j=0, 2, 3) はイオンの内部自由度に關する分配函数、G(N₂, N₃) は格子 I および II における鐵イオンの配列の仕方の總數を與えるものである。

さて N₀ ケの O²⁻ イオンが面心立方格子を組んでいる故格子 I および格子 II の格子點數はそれぞれ 2N₀ および N₀ 存在することになり、これらの格子點に N₂=N₂+N₃ ケの鐵イオンが分布している。もし鐵イオンが全く無秩序に配列するものであれば、その配列の仕方の數は格子 I に $\frac{2}{3}N_f$ ケ, 格子 II に $\frac{1}{3}N_f$ ケの鐵イオンが入る故

(6) J. E. Lennard-Jones & A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A169(1939), 317.

(7) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 18(1950), 380.

(8) J. E. Mayer & G. Careri, J. Chem. Phys., 20(1952), 1001.

(9) J. S. Rowlinson & C. F. Curtiss, J. Chem. Phys., 19(1951), 1519; de Boer, Proc. Roy. Soc., A215(1952), 4.

$$G_0 = \frac{(2N_0)!}{\left(\frac{2}{3}N_f\right)! \left(2N_0 - \frac{2}{3}N_f\right)!} \cdot \frac{N_0!}{\left(\frac{1}{3}N_f\right)! \left(N_0 - \frac{1}{3}N_f\right)!} \cdot \frac{N_f!}{N_2! N_3!} \dots (3)$$

上式の第一項は格子 I, 第二項は格子 II に鐵イオンを配列する方法の數, 第三項はこれらの鐵イオンに positive hole を配列する方法の數である. ところが第 II 節の條件 (3) が存在する故 I 格子點上の鐵イオンと II 格子點の鐵イオンとは互いに相相接することは出来ない. この條件を入れて鐵イオンの配列の仕方の數を求めなければならない. そこで格子 I には pN_f ケ, 格子 II には $(1-p)N_f$ ケの鐵イオンが存在するとし, 格子 I 上の鐵イオンと格子 II 上の鐵イオンとの間の最近接イオン對の數を N_{ff} , 同様に鐵イオンと空格子點, 空格子點同志の對の數をそれぞれ N_{fv} , N_{vv} とすると

$$\left. \begin{aligned} N_{ff} &= Z \cdot pN_f \cdot \eta_f^f, \quad N_{fv} = Z \cdot (2N_0 - pN_f) \cdot \eta_f^v \\ N_{fv} &= Z \cdot pN_f(1 - \eta_f^f), \quad N_{vv} = Z \cdot (2N_0 - pN_f)(1 - \eta_f^v) \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

こゝで Z は I 格子點の周りの II 格子點の配位數で $Z=4$ であり, I 格子點に鐵イオンが存在する時最近接の II 格子點に鐵イオンが来る確率及び来ない確率を η_f^f, η_f^v とした. η_f^v は次の關係により消去出来る.

$$N_{ff} + N_{fv} = 2Z(1-p)N_f$$

$$\therefore \eta_f^v = \frac{2(1-p)N_f - pN_f \cdot \eta_f^f}{(2N_0 - pN_f)}$$

これらイオン對あるいは格子對の配列の方法の數は

$$g(\eta_f^f) = \frac{(Z \cdot N_0)!}{N_{ff}! N_{fv}! N_{vv}!} \dots (5)$$

通りあるが, これをもつてたゞちに格子 I および格子 II における鐵イオンの配列の仕方の總數 G とするわけにはいかない. $\sum_{\eta_f^f} g(\eta_f^f)$ の値は η_f^f のとり得るすべての値

を入れても (3) の G_0 にならないからである. そこで G_0 に規格化することが必要で⁽¹⁰⁾. それには $\sum g(\eta_f^f)$ の最大項を與える η_f^f の値, すなわち $\partial \log g(\eta_f^f) / \partial \eta_f^f = 0$ を満足する η_f^f の値 $\bar{\eta}_f^f = pN_f / (2N_0)$ を用いて

$$G = G_0 (N_2, N_3, N_f) \cdot \frac{g(\bar{\eta}_f^f)}{g(\eta_f^f)} \dots (6)$$

とおき, $\eta_f^v = 0$ とすれば求める格子 I, II における鐵イオンの配列の仕方の總數を與えることが出来る. これを計算すると

$$\left[Z \frac{(pN_f)^2}{2N_0} \right]! \left[Z \frac{pN_f}{2N_0} (2N_0 - pN_f) \right]! \left[Z \cdot \left\{ 2(1-p)N_f - \frac{(pN_f)^2}{2N_0} \right\} \right]! \left[Z \left\{ (2N_0 - pN_f) - 2(1-p)N_f + \frac{(pN_f)^2}{2N_0} \right\} \right]! \\ G = G_0 \times \frac{[2ZpN_f]! [2Z(1-p)N_f]! [Z\{2N_0 - pN_f - 2(1-p)N_f\}]!}{\dots} \dots (6')$$

パラメーター p は熔融狀態の自由エネルギーが最小になるように定めなければならないが, その前にエネルギー E を考えて見よう.

E は勿論各イオンの有するポテンシャルエネルギーの總和であるが, 液體であるためその平衡點の周りに相當廣い範圍 (すなわち free volume) にわたつて運動 (すなわち振動) していると考えられる故, 各イオンのエネルギーを平衡點におけるポテンシャルエネルギー $E_i(0)$ と平衡點から r の距離まで移動した時のエネルギー變化 $E_i(r) - E_i(0)$ とに分けて考える必要がある. すなわち

$$E = \sum_i E_i(0) + \sum_i [E_i(r) - E_i(0)]$$

$\sum_i$ は O^{--} イオンおよび Fe^{++}, Fe^{+++} イオンの全部について加え合せることを意味する. いま格子點にある Fe^{++}, Fe^{+++} イオンが周圍のイオン層に對して有するポテンシャルエネルギーをそれぞれ U_2^I, U_3^I , II 格子點にある Fe^{++}, Fe^{+++} イオンのそれを U_2^{II}, U_3^{II} 同様に O^{--} イオンのポテンシャルエネルギーを U_0 とすると $E(0)$ は

$$E(0) = pN_2 U_2^I + (1-p)N_2 U_2^{II} + pN_3 U_3^I + (1-p)N_3 U_3^{II} + N_0 U_0 \dots (7)$$

と書くことが出来る. こゝでこれらの U の値が格子 I, II における Fe イオンの分布狀態に, すなわち p にどの程度關係するか問題である. U の値はイオン間の coulomb 力による靜電的ポテンシャルエネルギーが大部分を占めると考えられるが, 共有結合による部分もあり特に格子點上の Fe イオンに對しては最近接の O^{--} イオンとの距離は相當近い故, 重りのエネルギーの影響もあるであろうと考えられる故, 正確な計算は勿論出来ないが, coulomb 力のみによるものとして各イオンの U を O^{--} イオンと最近接 II 格子點間距離の 4 倍を一邊とする立方體に對して Evjen⁽¹¹⁾ の方法により計算して見ると各 U とも p には大體 10% 程度しか關係しないことがわかつたので, こゝでは U は p に無關係なエネルギーと近似する. また格子 I および II における Fe イオンのエネルギー U^I, U^{II} の相違であるが, I 格子點の周りの O^{--} イオンの配位數は II 格子點のそれよりは少ないが, 一方 I 格子點とその周りの O^{--} イオン間の距離は II 格子點のそれよりも小さいこと, 従つてまたこのような I 格子點では前述の如く靜電力以外の力も作用していると考えられること, 液體であるため熱振動大きく力場がよく平均化されて

(10) Fowler, Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*. Chap. 13; 竹内, 本誌, 15(1951), 30.

(11) H. M. Evjen, *Phys. Rev.*, 39(1932), 675.

いることなどから考えて

$$U_2 = U_2^I \div U_2^{II}, \quad U_3 = U_3^I \div U_3^{II} \dots \dots \dots (8)$$

とおくことが出来る。

このことは結晶においても inversed spinel と normal spinel とで格子エネルギーに大差ないことが知られており、従つて (8) 式の関係はかなりよい近似であろう。(8) の関係から $E(o)$ は簡単になり p に無関係に

$$E(o) = N_2 U_2 + N_3 U_3 + N_0 U_0 \dots \dots \dots (9)$$

同様に $\sum_i [\bar{E}_i(r) - E_i(o)]$ も p に無関係な値となること
が容易に導かれる。それ故 (1) 式の積分は

$$\int \dots \int G(N_2, N_3) \exp\{-E(N_2, N_3)/kT\} \Pi dv_i \\ = \int_0^{N_0} \int_0^{N_2} \int_0^{N_3} G(N_2, N_3) \exp\{-E(o)/kT\} \dots \dots \dots (10)$$

こゝに f_i ($i=0, 2, 3$) は Free volume を与えるもので

$$f_i = \int_{\text{cell}} \exp\{-[\bar{E}_i(r) - E_i(o)]/kT\} \cdot dv_i \dots \dots \dots (11)$$

以上の考察から Fe-O 系熔融スラグの全分配関数は

$$\Gamma_M = K_0^{N_0} K_2^{N_2} K_3^{N_3} \cdot G(N_2, N_3) \cdot \exp\{-E(o)/kT\} \dots \dots \dots (12)$$

と表現出来る、こゝに

$$K_i = J_i \cdot f_i \quad (i=0, 2, 3) \dots \dots \dots (13)$$

G の値は (3) および (6') から、 $E(o)$ は (9) からそれぞれ与えられる。熔融スラグの自由エネルギー F_M は

$$F_M = -kT \ln \Gamma_M = E(o) - kT(N_0 \ln K_0 + N_2 \ln K_2 + N_3 \ln K_3) - kT \ln G \dots \dots \dots (14)$$

また格子 I および II における鉄イオンの分配の割合を表わすパラメーター p はスラグの自由エネルギー F_M を p について極小にする条件 $\partial F_M / \partial p = 0$ を満足する根として定められ

$$2\{N_0 - (1-p)N_f\}^2 = \{N_0 - (1-\frac{p}{2})N_f\} \{2N_0 - pN_f\} \dots \dots \dots (15)$$

Fig. 1 Variation of the parameter p with compositions of liquid iron-oxide.

から計算される。この結果は Fig. 1 に示すごとく FeO の組成のところ
で $p=0.4$ となり酸素

濃度が大となると p も増加する。

IV. Fe-O 系熔融 Slag の平衡酸素量の計算

気相の酸素の分配関数は

$$\Gamma_g = \frac{1}{v_{O_2}!} (f_{O_2} \cdot \exp[-\chi_{O_2}/kT])^{n_{O_2}} \dots \dots \dots (16)$$

その自由エネルギーは $F_g = -kT \ln \Gamma_g \dots \dots \dots (17)$

$n_{O_2}, f_{O_2}, \chi_{O_2}$ はそれぞれ酸素分子の数、1分子の分配関数および解離エネルギーである。気相と熔融相とが平衡しているなら

$$\delta F_g + \delta F_M = 0 \dots \dots \dots (18)$$

濃度変数の間には次の関係がある。

$$\begin{cases} N_2 + N_3 = N_f = \text{const.} & : \text{鉄原子数一定.} \\ 2n_{O_2} + N_0 = \text{const.} & : \text{酸素原子数一定.} \\ 2N_2 + 3N_3 = 2N_0 & : \text{電荷の釣り合.} \end{cases}$$

従つて独立変数を N_2, N_3, n_{O_2} にとれば (18) 式は

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_2} - \frac{\partial}{\partial N_3}\right) \cdot F_M = -\frac{1}{4} \frac{\partial F_g}{\partial n_{O_2}}, \dots \dots \dots (19)$$

この計算を実行すると酸素の絶対活量 $[\lambda_{O_2}]$ は

$$[\lambda_{O_2}] \equiv \exp\left(\frac{1}{kT} \frac{\partial F_g}{\partial n_{O_2}}\right) = \frac{n_{O_2}}{f_{O_2} \cdot \exp(-\chi_{O_2}/kT)} \\ = Y \cdot \alpha(T) \dots \dots \dots (20)$$

$$\begin{cases} Y = \frac{N_3^4 \cdot (2N_0 - \frac{2}{3}N_f)^4 \cdot (N_0 - \frac{N_f}{3})^2}{2^4 \cdot N_2^4 \cdot N_0^6} \cdot \left\{ \frac{N_0(2N_0 - 2N_f + pN_f)}{(2N_0 - pN_f)\{N_0 - (1-p)N_f\}} \right\}^{16} \dots \dots \dots (21) \\ \alpha(T) = \frac{\exp\{4(U_3 - U_2) + 2U_0/kT\}}{\left[K_0 - \frac{K_3^2}{K_2} \right]} \dots \dots \dots (22) \end{cases}$$

以上の取扱ひでは酸化に伴う組成および構造の變化による $[\lambda_{O_2}]$ の變化量のみを考慮しているのであつて、 $N_3=0$ とおけば Y は 0 となり $[\lambda_{O_2}]=0$ となつてしまふ。従つて化学量論的組成 FeO での酸素の絶対活量を補正項として加えねばならぬ (積分常數に相當)。すなわち (20) 式は

$$[\lambda_{O_2}] = Y \cdot \alpha(T) + \beta(T) \dots \dots \dots (23)$$

これを變形して

$$n_{O_2} = [Y \cdot \alpha(T) + \beta(T)] \cdot f_{O_2} \cdot \exp[-\chi_{O_2}/kT]$$

気相酸素は一應理想氣體と考へて $P_{O_2} \cdot v = n_{O_2} \cdot kT$ とすれば P_{O_2} は平衡酸素壓で

$$\ln[P_{O_2} - \beta'(T)] = \ln Y + \ln \alpha'(T) \dots \dots \dots (24)$$

こゝに

$$\begin{cases} Y = \left(\frac{x}{y}\right)^4 \cdot \frac{(3-f)^6}{3^6} \cdot \left\{ \frac{2(1-f)+pf}{(2-pf)\{1-f+pf\}} \right\}^{16} \\ x = \frac{N_3}{N_0}, \quad y = \frac{N_2}{N_0}, \quad f = \frac{N_2+N_3}{N_0} = \frac{N_f}{N_0} \\ \alpha'(T) \equiv \alpha(T) \cdot \frac{f_{O_2} \cdot \exp[-\chi_{O_2}/kT]}{v/kT} \\ \beta'(T) \equiv \beta(T) \cdot \frac{f_{O_2} \cdot \exp[-\chi_{O_2}/kT]}{v/kT} \end{cases} \dots \dots \dots (25)$$

$$\text{たゞし } \frac{f_{O_2}}{v/kT} = \left(\frac{2\pi m_{O_2} \cdot kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot A_{O_2} \cdot kT}{h^2} \cdot$$

$$kT \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\theta_{O_2}}{T}\right) \right\}^{-1} \cdot \varepsilon_{O_2} \cdot p_{O_2}$$

$m_{O_2}, A_{O_2}, \theta_{O_2}, \varepsilon_{O_2}$ は各々酸素分子の質量、廻轉慣性性能率、振動の特性温度、最低電子状態の重價で、 p_{O_2} は酸素

原子核スピンの重價である。Y は (21) 式からわかるように濃度のみの函数であるから、(24) より平衡酸素壓と濃度と温度との關係が理論的に計算出来る。

V. 實驗値との比較

平衡酸素壓の實驗値としては Darken & Gurry⁽⁴⁾ の測

Fig.2 Relations between partial pressures of oxygen in atmosphere and compositions of the molten slag at 1600°.

Fig.3 Relations between partial pressures of oxygen in atmosphere in equilibrium with the molten iron-oxide and the phase diagram of Fe-O system.

定がある。これは酸素分壓で 10^{-10} ~ 1 氣壓、酸素と鐵の原子比で 1.02 (鐵相と平衡)~1.38 (1 氣壓酸素と平衡)。温度範圍は 1400~1600° に凡つた 貴重な實驗であり、この種の實驗としては最も信頼度高い測定値を與えている。それは Fig. 2, Fig. 3 に圖示してあるが、この曲線は多くの測定値から内挿されたものである。

ところで理論式 (24) で $\ln Y$ は p を (15) 式あるいは Fig. 1 から求めると各組成に對し計算出來、他の項は温度のみの函数なので實驗値 p_{O_2} と比較して $\beta'(T)$ を

求めることが出來、次いで $\ln \alpha'(T)$ が決定出来る。 $\alpha'(T)$ の中で $\alpha(T)$ 以外の部分は理論的に計算出来るのでこれを差引くと $\alpha(T)$ が定まる。そのようにして求めた値の組を Table. 2 に示した。

Table 2

	1600°	1500°	1400°
$\beta'(T)$ (atm).	4.96×10^{-9}	5.95×10^{-10}	5.18×10^{-11}
$\log_{10} \left[f_{O_2} \frac{kT}{v} \cdot \exp \left(-\frac{\chi_{O_2}}{kT} \right) \right]$ (theoretical calculation)	25.74	26.42	27.20
$\log_{10} \alpha(T)$	-25.34	-26.98	-28.60

こうして決定された諸量を用いて (24) 式から計算された平衡酸素壓は、Fig. 2, Fig. 3 に實測値とともに示す如く、たとえば鐵イオンが全く無秩序に四面體および八面體格子點に分配されている場合とか、四面體格子點を考えない場合とかの、本論文と同程度の近似的取扱いの範圍の他の數種の模型より實驗値に最も近い傾向を示した。廣汎な測定範圍であるにもかかわらず、パラメーターの少い一つの式で、このようによく表現出来ることは、われわれの採用した熔融相の模型および統計熱力學的取扱ひ法の正當性を示すものと考えられる。

VI. 結 語

製鋼 Slag の基本系である Fe-O 系熔融 Slag の構造を、第 5 報 (Wüstite)、第 9 報 (Magnetite) の固溶相の研究より推論して、イオン半径の大きい O^{2-} イオンが面心立方格子を取り、 Fe^{++} イオンはその四面體および八面體格子間隙に或る制約下で配布されていると考え、 Fe^{++} イオンに positive hole が捕えられると Fe^{+++} イオンとなつた。この液態模型を free-volume Theory を基礎とする改良された統計熱力學的方法で取扱つて平衡酸素壓を計算し、廣い組成および温度範圍にわたる實驗値をかなり良く再現しうることを示した。

一般に液態は化學結合力の性質により、van der Waals 液體、metallic 液體および ion 性液體に大別出来ると思えるが、最後の ion 性液體の研究が他のものに比し非常に遅れている現状である。その一因は實驗的困難の外にイオン間力 (靜電力) は他の結合力に比しはるかに遠達力であるため取扱ひが困難となると考えられたからである。しかし液體では熱運動が激しくなるため、各イオンにはかなり良く平均化された力場が働く結果となり、簡単な近似的取扱ひが出来ることをわれわれの研究が明らかにしたと考える。

われわれの採用した模型および取扱ひ方は近似的なものであるが、この ion 性液體の分野の開拓の出発點としても充分意義があるであろう。勿論、今後近似を高めるべき多くの點を含むが、それは急激に技術的困難を増す性質のものであるから、如何なる方向に進めるかは、X 線構造解析などによる構造への知識の充實を待つてからにしたい。