アルミナ坩堝と溶鉄中炭素との反応 の動力学について*

丹羽貴知蔵** 新明正弘** 島 隆三***

Kichizo Niwa, Masahiro Shinmei and Ryuzo Shima: A Kinetic Study on the Reaction of the Alumina Crucible with Carbon Dissolved in Molten Iron. A kinetic study on the dissolution reaction of alumina into molten carbon-saturated iron was carried out under controlled atmosphere. The increase of the aluminum concentration in molten iron was periodically measured to determine the reaction rate. It was found that the surface condition of crucibles gives significant influence on the reaction rate. An attempt to analyse the mechanism of the reaction was made for the case of some runs that were assured to attain the equilibrium. While the overall reaction can be formulated as $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}(\text{g})$, it seems reasonable to assume that the following two interfacial reactions proceed simultaneously, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$ and $\text{O} + \text{C} = \text{CO}(\text{g})$. On this basis, a rate equation of the reaction was derived in which the material transport through the so-called diffusion layers in molten iron was assumed to determine the overall reaction rate. Some of the experimental results could satisfactorily be accounted for by the equation.

(Received September 14, 1965)

I. 緒 言

著者らはこれまでに溶鉄中炭素による酸化物製耐火物の還元反応について主として平衡論の見地から研究を行なってきたが^{(1)~(3)}, その反応機構を解明するためには速度論の見地からの研究が必要である。そこで今回平衡論的知見が十分確立したと考えられるアルミナ系をとり上げ種々の観点からの実験を行なつた。高温化学の分野においては多くの実験的困難が存在するため、意図する資料がまだ不十分ではあるが以下これまでの結果を報告する。なお速度論的研究の実験方法としては反応によつて発生する一酸化炭素ガスを追跡する方法と、溶鉄中に溶出してくる酸素およびアルミニウムを追跡する方法がある。前者に関してはこれまでに報告もあり⁽¹⁾⁽⁴⁾, また後者の方法の方がより直接的反応のとらえ方とも考えられたので、以下の報告はいずれも炭素飽和溶鉄を気相流動下でアルミナと反応させた結果である。

た。加熱は 15 kVA 水銀ギャップ式高周波電気炉、測温は熱電対補正をした光高温計を用いた。流動させる CO ガス

Fig.1 Reaction chamber.

II. 実 験

1. 実験装置

本実験に用いた装置のうち反応管の部分 **Fig.1** に示し

** 北海道大学 理学部 化学科 (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo)

*** 東北大学工学部 金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表; 耐火物と溶鉄中炭素との反応に関する研究 (第 2 報)

- (1) 丹羽, 山井, 新明: 真空化学, **8**(1860), 97.
- (2) 丹羽, 新明, 工藤, 宮村: 本誌, **26**(1962), 769.
- (3) 丹羽, 新明, 島: 学振報告 19 委 No. 6543, (1961).
- (4) 菱輪, 加藤, 水田: 名古屋工業技術試験所報告, **10**(1961), 308.

は CO_2 ガスを還元して作製した。ガス精製装置図は省略するがつぎの過程を経た。まず CO ガスについては、 CO_2 ボンベから、流速計、濃硫酸、炭素炉 (1200°C)、ソーダライム、40% KOH 溶液、固体 KOH、濃硫酸、ソーダライム、五酸化リン、流速計を通して反応管へ。また Ar ガスは Ar ボンベから、流速計、濃硫酸、五酸化リン、Cu 炉 (400°C)、塩化カルシウムと五酸化リン、流速計から反応管。

2. 供試料

鉄炭素合金は電解鉄を良質の黒鉛坩堝で溶解して作製した。電解鉄中の不純物については **Table 1** に示す。またアルミナ坩堝は二種で実験を行なつたが、それは商品名で

いわゆる S.S.A および C.P と呼ばれるものであり、ともに α -アルミナであるが、その成分および表面所見を管の内径

よつて指摘されているように一般に高値を与え、その信頼度が乏しいため単に参考とするに留めた (Table 3 参照)。

Table 1 Impurities in electrolytic iron.

Element	C	S	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu	V
wt%	<0.003	<0.003	0.01	0.01	0.05	0.008	0.01	<0.01	0.003	<0.001

Table 2 Chemical composition, size, and surface state of alumina crucibles.

	Chemical composition			Inside diameter (mm)	Surface state
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Others		
SSA-A	95.8	2.8	1.4	25	fine
SSA-B	"	"	"	35	
CP-A	98.2	1.8	0.12	25	rough
CP-B	"	"	"	30	

Table 3 Some results of oxygen analysis.

Heat No. *	Time (min)	Co (ppm)
28-1	0	23
-2	15	15
-5	90	32
-6	120	10
44-1	0	10
-2	20	29
-4	40	8
-6	63	9
51-1	0	11
-2	15	28
-3	30	15
-4	60	36
-5	90	28
-6	120	22
-7	150	25

* No. 28: 1600°C Ar atmosphere

No. 44: 1550°C CO //

No. 51: 1600°C CO //

とともに Table 2 に示した。

3. 実験操作

炭素濃度約 4% の鉄炭素合金 150~200 g を 2~3 g の黒鉛ブロックとともに所定のアルミナ坩堝に入れ、Fig. 1 のごとく反応管中にセットし、一旦反応管内を排気の後 Ar ガスを導入して 1 気圧とする。その後所定のガスを流動させるが、流速は CO の場合 150 cc/min, Ar の場合は 250 cc/min とした。ガスの流動を開始してから 10 min 程度で加熱を開始し、20~30 min で試料が溶解するよう升温した。溶解後約 40 min で所定の温度に到達せしめたが、その際所定の温度の 30°C 程度前まではゆっくり升温させ、その後はすみやかに所定の温度とし、温度の安定を待つて試料採取を行なった (便宜上 このときを反応の零時間とした)。分析試料は外径 6 mm の不透明石英管で吸引採取、水中に急冷した。なお 1 回の採取量は 4~8 g 程度で、その時間間隔は 15~30 min である。

4. 試料の分析

採取試料について Al と酸素の分析を行なったが、Al の分析は適量の試料 (Al 0.02% 程度の場合は約 1 g, これより高濃度の場合は 0.5 g) を 6 N-HCl で加熱溶解後濃硝酸で酸化し、pH を 6 N として酢酸エチルで溶液がほとんど透明になるまで Fe⁺⁺⁺を抽出する。その後アルミノン吸光光度法で Al の定量を行なったが、その操作は学振法に準じた。酸素分析は試料 1~2 g を黒鉛坩堝で溶解し発生する CO を Ar によつて分析系に導き、CO₂ に変換した後水酸化バリウム溶液に吸収させその電気伝導度の変化によつて定量した。なお酸素分析は試料の一部のみについて行なったが、いずれも高炭素濃度のため酸素量はきわめて低く正確な定量はできなかつた。また試料採取から酸素分析までに長時間を経過したものに関してはすでに中川⁽⁵⁾に

5. 実験操作における問題点

本実験操作における最大の問題点は温度制御であつた。後述するように、本実験の大部分は反応の平衡近傍までにわたつて測定が行なわれたため、そのときの平衡値が反応速度の測定値に大きな影響を与えることになる。したがつて反応温度の保持に十分の注意を払つたが、手動による温度調節のため平時で $\pm 5^\circ\text{C}$, 試料採取後では $\pm 10^\circ\text{C}$ 以上の精度は得られなかつた。

つぎに流動させるガスの問題であるが、これは気相中の酸素分圧の問題に帰結される。流動ガスの酸素分圧は、ガスの作製および精製の過程により支配されるが、本系のごとく炭素を含む溶鉄上にガスを送り込む場合には、溶鉄表面でつぎの化学反応が速かに進行することに注意を要する。

この反応において、炭素飽和の場合 CO 1 気圧に平衡に存在する酸素分圧は 1600°C で約 10^{-15} 気圧⁽⁶⁾である。流動ガスの酸素分圧をこの程度まで小さくすることは事実上できないから、したがつて溶鉄表面では流動ガスよりもかなり低い酸素分圧が実現していると考えられる。しかしガスの精製過程などに欠陥があつて、流動ガスの酸素分圧がかなり高くなると、気相中の酸素は溶鉄表面で溶鉄中の炭素とだけでなく溶出してきた Al と反応する、いわゆる再酸

(5) 中川, 鈴木: 学振報告 19 委 No. 7684 (1964)。

(6) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, (U.S. National Bureau of Standards, 1947)

化が起りうる。これを避けるために流動ガスの精製には十分な注意が必要である。なお、気相中の酸素は溶鉄上に存在する Fe 気体分子と反応することも考えられるが、事実実験のある場合には溶鉄直上に FeO fume の発生が観察された。この場合の流動ガスの酸素分圧は 10^{-6} 気圧以上と推定され⁽⁷⁾、このように高い酸素分圧の場合は、再酸化の現象が実際に認められた。

III. 実験結果

測定は溶鉄中に溶出してくる Al および酸素量の時間的变化について行なつたが、最初に Al 濃度変化について述べる。実験結果は用いたアルミナ坩堝および雰囲気に分けて Fig. 2~Fig. 6 に図示した。この結果からいえる点はま

Fig. 2 Reduction rates of SSA and CP alumina under I atmosphere of CO.

Fig. 3 Comparison of reduction rates between CP-A and CP-B under the CO atmosphere at 1600°C.

ず坩堝の種類による反応性では、S.S.A 質と C.P 質とでは反応速度に明らかな差異が認められ、前者の速度は後者のそれに比較して約 1/10~1/30 である (Fig. 2)。また S.S.A

および C.P ともに坩堝の管径による差異は認められない (Fig. 3~Fig. 4)。なお Fig. 4 に示されているように S.S.A 質では一見その反応性に管径の差が表われているようであるが、測定開始における初濃度が異なるだけで本質の違いはない。

つぎに気相雰囲気が反応性に与える影響であるが、S.S.A 質の場合は CO, Ar とともに差異がない (Fig. 5)。一方 C.P 質ではその挙動が明らかに異なり、Ar 雰囲気では Al の濃度が時間に対し直線的に増加するが、CO 雰囲気の場合、いわゆる一次反応の形に似た様子を示す (Fig. 6)。なおこの

Fig. 4 Comparison of reduction rates between SSA-A and SSA-B under the CO atmosphere at 1600°C.

Fig. 5 Effects of atmosphere on the reduction rate of SSA alumina at 1600°C

場合、時間に対して Al 濃度が一定になる点では平衡状態が実現していると考えられるので、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$ の反応に換算して従来の平衡値と比較したのが Fig. 7 である。この結果によれば多少のばらつきはあるが ± 2 kcal/mole の範囲で従来の値に一致していることがわかる。

(7) 丹羽, 下地, 新明, 島: 学振報告 19 委 No. 7509 (1964).

(8) 日本学術振興会 19 委 7608, (1964).

酸素濃度の時間的变化に関しては反応機構の解明上きわめて重要な手がかりと考えられるが、実験の項目で述べた

Fig. 6 Effects of atmosphere on the reduction rate of CP alumina.

Fig. 7 Comparison of the free energy change of $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$ with equilibrium data of the reaction with CP crucible.

ように分析誤差が大きく、その時間的変化を求めることはできなかった。結果の一部を Table 3 に示す。

IV. 考 察

前述のごとくいわれる S.S.A 質のアルミナと C.P 質のそれとは、その反応性に大きな差異が認められるが、この主なる原因は両者の表面状態の違いによると考えられる。反応の遅い S.S.A 質のつぼでは平衡への到達が認められなかつたので、ここでは、平衡への到達が認められた C.P 質の場合について反応機構を解析する。S.S.A 質の場合は後述の仮定が当てはまらず別の機構になると考えられる

が、今回の実験では資料が少なく、詳細な議論を行なうことはできない。

現在問題としている反応は

であるが、これは固-液-気三相にわたる不均一反応である。そして溶鉄-坩堝界面は気相雰囲気と隔絶されている。したがって雰囲気反応によぼす影響は溶鉄中の酸素濃度を介して行なわれると考えられる。以上のことから(1)式の反応は、つぎの二つの界面反応が平行して進行するとしてよいであろう。すなわち固-液界面では

一方気-液界面(坩堝と溶鉄界面の気泡も含めて)では、CO ガスの生成反応

が進行する。これらの界面反応は、いずれも化学反応と物質移動の過程よりなる。いま反応系は高温であるので、化学反応それ自体は十分速やかに進行して反応の律速過程になり得ないと仮定すれば、問題は液相中における物質移動の過程である。(3)式の反応に関しては、これまでの研究により、この仮定は支持されている⁽⁹⁾。しかし(2)の反応に関してはこのような保障はない。したがってこれはあくまでも仮定としておいて、これより得られる結論を実験結果と対応させてその妥当性を論ずることとする。

さて本実験では高周波炉を使用しているので、溶鉄 bulk の攪拌は十分激しく、したがって bulk と反応界面とのいわゆる拡散層と呼ばれる狭い領域での物質移動が問題となってくる。いま(2)式の反応が固-液界面で平衡にあるとした場合、界面から bulk への Al_2O_3 の流れを単位時間、単位面積当たりについて $j_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ とすると

$$j_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\delta} (n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* - n_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \quad (4)$$

$$j_{\text{O}} = \frac{D_{\text{O}}}{\delta} (n_{\text{O}}^* - n_{\text{O}}) \quad (5)$$

と表わせる。ここに D_i は i 成分の拡散係数、 δ は拡散層の厚さ、 n_i^* および n_i はそれぞれ固-液界面および bulk での濃度を表わす。同様に(3)式の反応についても、酸素の流れに対し

$$j_{\text{O}}' = \frac{D_{\text{O}}}{\delta} (n_{\text{O}} - n_{\text{O}}^{\text{O}}) \quad (6)$$

が成立する。ただし n_{O}^{O} は気-液界面での酸素濃度である。なお本実験条件では炭素飽和であるので炭素の物質移動は考慮しなくても十分である。化学反応は平衡にあると仮定しているので、

$$(a_{\text{Al}}^*)^2 (a_{\text{O}}^*)^3 = K_2 \quad (7)$$

$$P_{\text{CO}} = a_{\text{O}}^{\text{O}} a_{\text{C}}^{\text{O}} K_3 \quad (8)$$

である。ただし K_2 , K_3 は(2)式および(3)式の平衡恒数である。またアルミナの解離反応が(2)式にしたがい、bulk への定常的な流れとなるならば

(9) たとえば L.S.Darken: *Basic Open Hearth Steel-making*, (A.I.M.E., 1951) Chap 15.

$$\dot{J}_{Al}/\dot{J}_0 = 2/3 \quad (9)$$

が成立する。また、(2)式によつて溶鉄 bulk 中に供給された酸素は(3)式にしたがつて気相中に移動するが、この場合溶鉄 bulk に留る酸素量はほとんど無視し得る程度である。それは(9)式の関係を念頭において、O および Al 濃度の絶対値を比較すれば明らかである。したがつて実質的に次式が成立する。

$$\dot{J}_0 = \dot{J}_0' \quad (10)$$

ただしここで酸素の流れを大文字にしたのは、単位時間に移動する酸素の全量を表わすためである。(5)、(6) および (10) より

$$\dot{J}_0 = \frac{A_s A_g}{A_s + A_g} \frac{D_0}{\delta} (n_0^* - n_0^O) \quad (11)$$

を得る。ただし A_s , A_g はそれぞれ固-液および気-液界面の面積である。したがつて(9)式の関係に注目すれば、Al の移動速度に対しても酸素濃度の差による表現を与えることができる。すなわち

$$\dot{J}_{Al} = \frac{2}{3} \frac{A_s A_g}{A_s + A_g} \frac{D_0}{\delta} (n_0^* - n_0^O) \quad (12)$$

濃度を重量百分率で表わせば次式となる。

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = \frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_0} \frac{A_s A_g}{A_s + A_g} \frac{D_0}{V \delta} (C_0^* - C_0^O) \quad (13)$$

ここで M_i は i 成分の原子量、 V は溶鉄の体積である。このように Al の濃度変化を酸素濃度の差によつて表わした理由はつぎの点にある。(8)式をみると、本実験の場合、CO ガス流動下では $P_{CO}=1$, $a_c=1$ とおくことができるから、 a_0^O , すなわち気-液界面での酸素の活量は常に一定である。したがつて、(13)式においても活量係数の変化を別にすれば C_0^O という一方の濃度を固定し得たわけである。しかしこのままでは実験と比較できないので、(1)、(2)、(3)の各反応の平衡関係に注目すると、反応(1)の平衡恒数を K_1 として $K_1=K_2 K_3^2$ が成立するから C_0^O は次式のように表わせる。

$$C_0^O = K_2^{1/3} / \{f_0^O \cdot (a_{Al}^O)^{2/3}\} \quad (14)$$

ここに a_{Al}^O は、(1)式が平衡に到達したときの Al の活量であり、 f_0^O は気液界面での酸素の活量係数である。 C_0^* に対しても(7)式の関係により(14)と同様の表現を与えることができるから、(13)式は

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = \frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_0} \frac{A_s A_g}{A_s + A_g} \frac{D_0 K_2^{1/3}}{V \delta} \left\{ \frac{(a_{Al}^*)^{-2/3}}{f_0^*} - \frac{(a_{Al}^O)^{-2/3}}{f_0^O} \right\} \quad (15)$$

と表わすことができる。 f_0^* は固-液界面での酸素の活量係数である。(15)式には a_{Al}^* という実測できない値が入っているが、付録の項で述べるようにこの値は実質的に bulk の値と置き換えて差支えない。換言すると C_{Al}^* と C_{Al} の差は非常に小さいので、(7)式の a_{Al}^* の代りに a_{Al} を用いても(7)式はそのまま実質的に成立するというのである。また本実験条件では、 $f_{Al}^*=1$, $f_{Al}^O=1$, $f_0^O=1$, $f_0^*=f_0^{Al,*} \approx f_0^{Al,O}$ とみなし得るので、(15)式はさらに

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = \frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_0} \frac{A_s A_g}{A_s + A_g} \frac{D_0 K_2^{1/3}}{V \delta} \frac{(f_{Al}^O)^{-2/3}}{f_0} \{C_{Al}^{-2/3} - (C_{Al}^O)^{-2/3}\} \quad (16)$$

と近似され得る。実験では C_{Al} , C_{Al}^O を測定しているの、実験結果との対応で(16)式の妥当性は検討できる。(16)式の定数の中、 K_2 など平衡によつて決まる値を除いて速度定数 k をつぎのように定義し、

$$\frac{2}{3} \frac{M_{Al}}{M_0} \frac{A_s A_g}{A_s + A_g} \frac{D_0}{V \delta} \equiv k$$

残りの項を

$$\frac{K_2^{1/3} (f_{Al}^O)^{-2/3}}{f_0} \{C_{Al}^{-2/3} - (C_{Al}^O)^{-2/3}\} \equiv f(C_{Al})$$

とおけば、(16)式は積分形で

$$\int_{C_{Al}(t=0)}^{C_{Al}(t)} \frac{dC_{Al}}{f(C_{Al})} = k t \quad (16')$$

と表わせるが、もし本実験で(16)式が満足されていれば、 k は一定温度で一定となるはずである。 $f(C_{Al})$ の中 f_0 が Al 濃度に依存するため(16')式の左辺は数値的に積分を行なつた。この計算で本実験より得られない数値の中 f_{Al}^O は Chipman ら⁽¹⁰⁾ の値、 f_0^{Al} は学振推奨値⁽⁸⁾ から計算した。

このようにして計算した結果の例を Fig. 8 に示す。測定点がやや不足しているが、実験誤差内で直線関係が満足さ

Fig. 8 Relation between $\int \frac{dC_{Al}}{f(C_{Al})}$ and time.

れている。勾配から k を求め、これらをまとめて Table 4 に示した。なお Ar 雰囲気の場合はつぎのように考えられる。すなわち Ar 雰囲気の実験条件は(16)式において $(C_{Al}^O)^{-2/3} \rightarrow 0$ に相当するが、 $C_{Al}^{-2/3}/f_0$ なる値は Al 濃度の増大とともに次第に一定値に近づく。したがつて反応の初期を別にすると dC_{Al}/dt は次第に一定値となるはずである。 $(C_{Al}^O)^{-2/3}$ の値をほとんど無視し得る程度と考えて、 $\frac{dc}{dt}$ の実測値から近似的に k を求め、結果を Table 4 に併記

(10) J. Chipman and T. P. Floridis: Acta Met., 3(1955), 456.

した。Table 4 から k はいずれの場合も、大体 0.02 sec^{-1} に近い値を示しているが、実験誤差がかなり大きいのでこ

Table 4 Summary of results of experiment with CP crucible.

Heat No.	Temp. (°C)	C_{Al}^e (%)	k (sec ⁻¹)
45	1550	0.042	0.021
15	1600	0.082	0.020
16	"	0.082	0.023
29	"	0.090	0.025
51	"	0.077	0.017
32	1610	0.105	0.019
52	1620	0.15	—
40	1650	>0.4	—
46*	1550	—	0.017
28*	1600	—	0.012
43*	1610	—	0.016

* Ar atmosphere

れらの値の差異について議論することは今の段階ではできない。

最後にかく得られた k の値の大きさを理論的に推定される大きさと比較してみる。 k の内容は $k = 2 M_{Al} A_s A_g D_0 / 3 M_0 (A_s + A_g) V \delta$ であるが、 $D_0 \approx 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ (11)、 $\delta \approx 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}$ の order とすると、 $D_0 / \delta \approx 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。 A_s, A_g ともに測定できない量であるが、一応 A_s に溶鉄と接触している坩堝のみかけの面積をとると $A_s / V \approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$ 程度である。また $A_g > A_s$ と考えられるので結局 $A_s A_g / (A_s + A_g) V \approx / \text{cm}^{-1}$ としてよいであろう。 $2 M_{Al} / 3 M_0 = 9/8$ であるから $k \approx 10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$ が理論的に推定される k の値である。 k の実測値はこの範囲に含まれている。したがってこれまで考えてきた反応機構は Al の時間に対する増加速度の挙動からも、また k の値からも妥当なものといえよう。

V. 結 論

気体流動法によつて炭素飽和溶鉄とアルミナ坩堝との反

(11) Basic Open Hearth Steelmaking (A.I.M.E., 1951) P 614.

応を速度論的に研究した結果、(1) S.S.A 質のアルミナと C.P 質のアルミナとはその反応性に大きな差異があり、C.P 質のアルミナでは試料を溶解してから 2 hr 程度で反応が平衡に達するが、S.S.A 質のアルミナはその程度の時間では平衡に達しない。(2) 雰囲気が反応性に与える影響は、S.S.A 質では CO の場合も Ar の場合も差異はない。しかし C.P 質の場合 Ar 雰囲気は Al の平衡濃度を増大させるため反応時間の増加とともに溶鉄中の Al 濃度を直線的に増大させる。(3) C.P 質アルミナの炭素飽和溶鉄による還元反応機構は、固相 - 液相界面におけるアルミナの解離反応と、気相 - 液相界面における一酸化炭素の生成反応との間に生ずる物質移動の過程を律速過程として妥当な説明が与えられる。この場合の速度式は本文中の (16) 式で与えられる。

最後に、実験結果の解析に対し有益な助言をお与え下さった北海道大学理学部下地光雄教授に深く感謝致します。

付 録

(15) 式中の C_{Al}^* を a_{Al} とおいて差支えない理由を以下に述べる。定義から

$$a_{Al}^* = f_{Al}^* C_{Al}^*$$

であるが、 C_{Al}^* は本文中の (4), (5) および (9) 式から、

$$C_{Al}^* = C_{Al} + \alpha (C_0^* - C_0)$$

と書ける。ただし、 $\alpha = 2 M_{Al} D_0 / 3 M_0 D_{Al}$ であるが、 D_0 と D_{Al} の order は等しいと考えられるので $\alpha \approx 1$ である。また $C_0^* - C_0$ はいまの場合 $10^{-3} \%$ ないしはそれ以下の order である。一方、 C_{Al} は $10^{-2} \sim 10^{-1} \%$ の order であるから $C_{Al} \gg \alpha (C_0^* - C_0)$ とできる。さらに C_{Al} と C_{Al}^e は極く平衡近傍を除き $10^{-2} \%$ の order の差がある。以上のことから

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{(a_{Al}^*)^{-2/3}}{f_0^*} - \frac{(a_{Al}^e)^{-2/3}}{f_0^e} \right\} \approx \\ & \frac{(f_{Al}^e)^{-2/3}}{f_0^e} \left\{ \left[C_{Al} + \alpha (C_0^* - C_0) \right]^{-2/3} - (C_{Al}^e)^{-2/3} \right\} \\ & \approx \frac{(f_{Al}^e)^{-2/3}}{f_0^e} \left\{ C_{Al}^{-2/3} - (C_{Al}^e)^{-2/3} \right\} \end{aligned}$$

となり (16) 式が導かれる。