最近の高温の熱力学的測定の進展

有 田 稔* 後藤藤和 弘**

1. はじめに

一般に熱力学的測定の対象となる性質は、(1)熱容量、変態熱、混合熱、(2)蒸気圧、(3)生成自由エネルギー、混合自由エネルギー、活量、(4)相平衡、溶解度等である。これらの測定が金属材料開発にどのように役立っているかいちいち列挙する余裕はないが、最近の新しい話題の一例として超耐熱合金の表面に付着した Na_2SO_4 , NaCl などによる加速酸化⁽¹⁾⁽²⁾に関連し、これら熔融塩中の塩基度(Na_2O の活量)によってCrやAlの酸化皮膜の熔融塩への溶解度が大きく変化するという測定⁽³⁾がある。

本集録では、工業的要請の拡大による測定対象の増加に伴って起った測定技術の改良と発展を中心に文献を集録する。その分野を一応金属工学に関する1273 K以上の高温の平衡測定に限定し、国内における発表論文を中心に集録を行う。最近の進展の著しい「高温熱量計による測定」、「蒸気圧の相対比の測定」、「固体電解質による起電力測定」、および「異相平衡」に焦点を絞り、最後に「将来の展望」として発展が期待される金属材料分野と測定手法を簡単にまとめている。

各論に入る前に、測定技術全般を解説した最近の文献を挙げておく。KubaschewskiとAlcock⁽⁴⁾、Rapp⁽⁵⁾、McCulloughとScott⁽⁶⁾、NeindreとVodar⁽⁷⁾、広川、大谷、末高⁽⁸⁾。また本誌でも起電力測定を除いた解説(阿座上、板垣)⁽⁹⁾や熱量測定を除いた詳細な特集(森山)⁽¹⁰⁾がある。なお1973年以前の合金の熱量、蒸気圧、および起電力測定の文献集録⁽¹¹⁾および1977年以前の液体合金の集録⁽¹²⁾のドイツ語版がKomarekにより発表されているので併せて参照されたい。

2. 高温熱量計による測定

最近の温度制御用の電子回路の進歩により、高温にお

ける熱測定が大きく進展した。現在、最も熱測定のデータが不足しているのは固体と液体のスラグ、次いで鉄合金である。熱量計の構造原理の詳細な解説は板垣、矢沢⁽¹³⁾、阿座上、板垣⁽⁹⁾、Predelら⁽¹⁴⁾、その他^{(4)~(6)}を参照していただき、本章では最近の応用発展について集録する。

(1) 定温壁型熱量計による混合熱の測定

井口、万谷、不破ら^{(15)~(17)}は1473~1873 Kの液体銅および鉄合金の混合熱を測定する熱量計を開発し、今まで測定例のなかった高融点金属(Nb, Ta, Mo, W)と液体鉄との混合にまで測定範囲を広めた。図1に示すように、彼らは試料の温度変化に迅速に追従できる容器としてベリリアを用い、試料の蒸発損失を少なくするために0.1 MPa(1気圧)のアルゴンガスを流している。外壁の定温自動調節はSCR-PID方式を採用し、1823 Kで±1 K以内に抑えている。測定原理はDTAと同じで、試料と容器からなる熱量計と定温外壁との最大温度差が1分以内に到達するようにしている。

図1 定温壁型高温熱量計の断面図⁽¹⁶⁾。

* 東京工業大学助手；工学部金属工学科

** 東京工業大学助教授；工学部金属工学科

Recent Developments in High-Temperature Thermodynamic Measurements of Alloys; Minoru Arita, S. Kazuhiro Goto (Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
1979年8月16日受理

Predel ら⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は 1873 K まで動作する熱量計を作り、液体 Co-Ni の混合熱を測定した。アルミナ製試料容器を大きなモリブデン製ブロックに埋めこむことにより試料温度の均一性を高めている。測温は液体中と金属ブロック中で行うため温度の追従性がよい。また彼らの方法では、純金属の混合による積分混合熱ばかりでなく、部分混合熱も第 2 成分の添加により 1 つの実験で連続的に求められるのが特徴である^{(20)~(22)}。Shlapak ら⁽²³⁾は W ヒーター自体を定温壁にし、試料容器を BN-AlN ブロックに入れている。

(2) 断熱型熱量計による測定

最近、板垣と矢沢は 2 重構造の断熱容器を開発し⁽²⁴⁾、1373 K における液体銅、銀、合金の混合熱を測定した^{(25)~(28)}。2 重構造として試料容器と加熱外壁との中間に金属製の断熱容器をおくことにより、高温での熱交換係数の急激な増加を極力おさえている。

Sale⁽²⁹⁾は 1673 K まで昇温可能な断熱型熱量計を作製し、Mo 製の遮へい板と Ta のヒーターを 2 重の球形状にすることにより断熱条件を 1196 K で ± 0.005 K に抑えた。板垣と矢沢は 2 重の角形状断熱型熱量計⁽²⁵⁾により液体合金と熔融塩の熱量と融解熱を測定した⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。

(3) 落下法による熱容量の間接測定

落下法は現在までのところ 2073 K を超える高温の熱測定を可能にする唯一の手段である。Levinson⁽³²⁾は 2773 K まで使える熱量計を開発した。Leibwitz ら⁽³³⁾は W の熱容量を 2973 K まで測定している。最近、荻野ら⁽³⁴⁾はこの方法により転炉スラグ、高炉スラグ、ESR 用スラグの熱容量を測定し鉄鋼製錬の熱管理やスラグ顕熱の利用をより有効に行う指針を与えつつある。

(4) 溶解法による生成熱の間接測定

最近 Kleppa と Hong⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾は液体 Mn-Ni 合金中へのダイヤモンド、グラファイト、Mn、および Mn_5C_2 の溶解熱を双子型微量熱量計にて測定することによりダイヤモンドからグラファイトへの変態熱と Mn_5C_2 の生成熱を求めた。

(5) その他の方法

定温壁の温度変動の影響を打ち消す双子型熱量計により、Kleppa らは熔融塩の混合熱の測定⁽³⁷⁾や金属-ガス反応の熱測定⁽³⁸⁾を行ない、また微量熱量計の開発により液体 Mn-X の混合熱を測定した⁽³⁹⁾。Gust ら⁽⁴⁰⁾は定熱流型熱量計により固体 Cu-X 中の相境界エンタルピーを測定した。

3. 蒸気圧の相対比の測定

最近の進展の著しい測定法として「Knudsen セル質

量分析法」と「蒸気輸送法」がある。両方法ともに蒸気圧の絶対値を測定する手段として考案されたが、最近では 2 成分の蒸気圧の比を精度よく測定して各成分の活量を求める手法の発展が目立っている。蒸気圧測定的一般的な方法の解説は Margrave⁽⁴¹⁾、Knudsen セル質量分析法の解説は加藤⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾および Raychaudhuri と Stafford⁽⁴⁴⁾、また蒸気輸送法の解説は谷口⁽⁴⁵⁾をそれぞれ参照されたい。

(1) Knudsen セル質量分析法

最近の進展の著しい Knudsen セル質量分析法の特長は、(1) 蒸気中の全ての原子種および分子種の同定が可能であり、(2) 広い圧力範囲 ($10^{-5} \sim 10^2$ Pa) と広い温度範囲にわたる測定が可能であり、(3) 10^{10} 以上の大きなダイナミックレンジにより主成分と希薄成分がほぼ同じ精度で同時に測定可能であり、(4) 非常に速い測定のため表面濃度減少などの時間依存性の現象が容易に研究可能なことである。特に (3) と (4) については最近の 4 重極型質量分析計の発展およびオンラインマイクロコンピュータの開発⁽⁴⁶⁾により一層の進展が可能になっている。

装置定数が測定ごとに大きく変るという問題を克服するために次の 3 つの方法が考案されている。(1) 2 成分のイオン流比を測定する、(2) 内部標準を用いる、(3) 2 種の多原子分子のイオン流の比を測定する。これらの 3 つの方法のうち第 1 のイオン流の比の測定が圧倒的に多く、第 3 の方法は特殊な系に限られている。図 2 に質量分析計と併用される Knudsen セルの代表的な形状を示す⁽⁴⁴⁾。第 1 と第 3 の方法に用いられるのはセル (a) であり、第 2 の方法に用いられるのはセル (b), (c), (d) である。

(i) イオン流の比の測定

2 成分の単原子蒸気によるイオン流の比は⁽⁴⁴⁾

$$I_i/I_j = (a_i/a_j) \times \text{定数} \quad (1)$$

ここで a_i は i 成分の活量である。式 (1) から各成分

図 2 質量分析計用の各種クヌーデンセル⁽⁴⁴⁾。
(a) 標準型、(b) 特殊 3 重セル、
(c) 2 重セル、(d) 多重セル

の活量を決定する方法は2つある。第1は正則溶体などのモデルを仮定する方法であり、第2の方法は Gibbs-Duhem 積分の応用である。

第1の方法は Hoch ら⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾によって考案されたもので、次に述べる第2の方法に比べて以下の長短がある。

- (a) 1点の組成のみで活量が決り、積分の必要がない、
- (b) 使われるモデルの正当性と適用濃度範囲を別の手段で確認しておく必要がある。

第2の方法では、2元系の Gibbs-Duhem の関係式を式(1)と組み合わせることにより

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} X_1 d \ln \left(\frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{X_2}{X_1} \right) \quad (2)$$

したがってこのイオン流比を各組成において測定することにより活量係数が求まる。式(2)は Belton と Fruehan⁽⁴⁹⁾および Neckel と Wagner⁽⁵⁰⁾により導出された。2成分の比の測定から活量を求める方法が3元系や一般の多元系に拡張する手法が有田と St.Pierre⁽⁵¹⁾により導かれ今後の発展が期待される。

式(2)の積分の分法は、中村、山路、加藤⁽⁵²⁾が液体 Ag-Cu 合金に適用して以来、加藤ら^{(53)~(57)}は液体 Ag-Sn, Fe-V, Fe-Ti, Fe-P の活量を測定した。矢沢、中沢らは固体 Se-Te⁽⁵⁸⁾、液体 Cd-Zn⁽⁵⁹⁾、また一瀬、山内、盛⁽⁶⁰⁾は液体 Fe-Al の活量を求めた。他に最近の応用として、液体 Fe-Ni⁽⁶¹⁾、Fe-Al-C⁽⁶²⁾、Fe-Ge⁽⁶³⁾、Na₂O-K₂O⁽⁶⁴⁾がある。

(ii) 内部標準による方法

単原子蒸気によるイオン流が同温度の合金と標準試料(多くは純金属)に対して連続的に測定されると、活量が直接求まる。内部標準による方法は次の2つに分類される。(1)図2の(d)に示す特殊3重セルを使い、同位体を利用する、(2)2重や多重セルを用いる。(1)の方法が固体銅およびアルミニウム合金⁽⁴⁷⁾⁽⁶⁵⁾に適用された以外あまり例を見ないのは実験操作が複雑だからであろう。(2)の方法の最近の応用例として、液体 Ag-Ge⁽⁶⁶⁾がある。(1)と(2)の方法ともに鉄などの高融点金属に適用された例は見当たらないが、1つの組成の測定から直ちに活量が求まるという利点を考えて、固溶範囲のせまい高温の耐熱合金の研究に今後の応用が期待される。

(2)の方法に準ずるものとして、1つのセルを順次取りかえて測定を行った例が St.Pierre らにより液体 Fe, Ni, Cr の2元および3元合金⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁸⁾に対してなされている。Choudary ら⁽⁶⁹⁾は1つのセルに固体 Ti-Ir 合金と微量の Ag を入れ、まず低温における I_{Ag} の測定から装置定数を見積ったのち、高温における I_{Ti} を測定して Ti の蒸気圧を求めた。

(iii) 多原子蒸気の利用

前節までの話は蒸気中に単原子気体のみが存在する場合の方法である。もし多原子気体が存在しても、その解離や多価イオン化が無視できる場合には前節までの方法は少し改良して利用可能である。

多原子蒸気の圧力比を測定する方法が一瀬、北尾、盛⁽⁷⁰⁾により液体 Fe-S、また Fruehan⁽⁷¹⁾により液体 Bi-Pb, Bi-Tl に応用された。

内部標準を用いる方法は液体 Ag-Ge からの Ag₂ 蒸気に応用された⁽⁶⁶⁾。

単一セルを用いて合金からの単原子と多原子のイオン流比を同時測定し、また別に純金属からのそれを同時測定すると、合金中の M と蒸気中の M_m の平衡関係より次の monomer-dimer 法が導出される。

$$a_M = [(I_{Mm}/I_M) / (I_{Mm}^0/I_M^0)]^{1/(m-1)} \quad (3)$$

Berkowitz と Chupka⁽⁷²⁾が溶融塩に上式を適用して以来、Belton と Fruehan⁽⁷³⁾が液体 Pb-Sn に適用し、加藤と大内⁽⁷⁴⁾が液体 PbO-SiO₂ にこの方法を拡張した。

以上の方法は多原子蒸気の解離が無視できる場合の話である。Fruehan⁽⁷¹⁾は解離の度合を見積ることにより見かけの活量を真の活量に直す式を導出している。液体 Fe-S⁽⁷⁰⁾を除いて、多原子蒸気を鉄などの高融点金属へ利用した例は見当たらないが、これは高融点金属の多原子蒸気圧は無視できるからであろう。

最後に、金属製錬上重要なスラグの蒸気圧測定⁽⁷⁵⁾はあまりなされていないが、本方法の今後の応用が期待される。

(2) 蒸気輸送法

Morris ら⁽⁷⁶⁾は溶鉄の蒸気圧をはじめてガスジェット蒸気輸送法で測定した。図3に彼らの測定セルを示す。図3のように、キャピラリーによりガスジェットを合金表面に吹きつけて蒸気飽和を促進する方法はその利点に

図3 高温蒸気輸送法の装置⁽⁷⁶⁾。

もかわらず利用頻度は少なく、鉄などの高融点金属に用いられたにすぎない。以下に述べるように、輸送ガスの有効流量範囲が非常に広くなるという利点から、本方法の今後の応用が期待できる。

輸送法で留意すべき点は純金属の場合、輸送ガス中に蒸気が飽和していることの確認である。図 3 の装置で調べた結果、Morris ら⁽⁷⁶⁾は溶鉄に対して $8 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{s}$ の広範囲にわたって蒸気が飽和していることを示した。多くの報告に見られるようにガスジェットを利用しない場合、 $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{s}$ の低流量でも不飽和になることは例えば矢沢、阿座上、川島 (Cu-Pb)⁽⁷⁷⁾と Prasad ら (Bi-Mg)⁽⁷⁸⁾により報告されている。

ガス導入部だけでなく導出部、特に凝縮管の構造も重要であることが最近わかってきた。有田、セントピエール⁽⁷⁹⁾によれば、アルミナ凝縮管にガラスウールをつめたコールドトラップ (ドライアイス冷却) をつないだ場合、溶鉄からの蒸気をほぼ全部凝縮回収することができた。一方コールドトラップをつけない場合、無視できない割合の蒸気が $5 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{s}$ のガス流量に対し凝縮せずに排出されることがわかった。

丸山、万谷⁽⁸⁰⁾⁽⁸¹⁾は図 3 と同様の装置で蒸発能の似かよった Fe, Co, Ni 間の 2 元液体合金および Zn-Cd 合金の蒸気組成比を求めた。有田、セントピエール⁽⁷⁹⁾は液体 Fe-Mn 合金において $5 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{s}$ の Ar ガス流量において蒸気組成比が一定であることを見出している。最近では、このように合金中の 1 成分の蒸気圧でなく、2 成分の蒸気組成比 (圧力比) を測定する方法が開発されている。3 元合金に対してもこの手法は有効で、有田、セントピエール⁽⁸²⁾は液体 Fe-Mn-Si に応用している。

輸送法の特殊な応用例として、輸送法 - 浮遊溶解法を併用する方法⁽⁸³⁾および、輸送法 - 質量分析計を併用する方法⁽⁸⁴⁾がある。通常の輸送法とは異なるが、“Shocktube”法⁽⁸⁵⁾は 2073 K 以上の高温の金属の蒸気圧を測定するのに適しており、3373~3673 K の Pt の蒸気圧が測定された⁽⁸⁶⁾。

4. 固体電解質による起電力測定

大きな電導度 ($\geq 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) を持ち、1273 K 以上の高温で化学的に安定な固体電解質は現在までのところ、 O^{2-} イオン電導体である ZrO_2 および ThO_2 基などの酸化物や F^{-} イオン電導体である CaF_2 に限られているため、本章では特にこれらの固体電解質を用いた研究の進展に的をしぼる。一方最近、固体電解質は工業的酸素センサーとして自動車の排ガス制御や製鋼用、燃焼管理用に広く応用されているが⁽⁸⁷⁾、それらについては省略する。

各種固体電解質の構造とイオン電導性については後藤⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾、斎藤⁽⁹⁰⁾、Hladik⁽⁹¹⁾、Fischer と Janke⁽⁹²⁾の専門書、および McGeehin と Hooper⁽⁹³⁾の集録を参照されたい。

(1) 化合物の生成自由エネルギーの測定

2 元系の酸化物に関しては多くの測定がある⁽⁸⁸⁾⁽⁹²⁾。3 元酸化物の場合、最近では小野、森山 (Fe_2TiO_4 , FeTiO_3)⁽⁹⁴⁾、Rezukhina と Kashina (Fe_2Mo , Fe_3Mo_2 , FeMoO_3)⁽⁹⁵⁾の測定がある。一方最近の進展として、固体酸化物電解質を用いることにより硫化物や炭化物などの標準生成自由エネルギーの測定がいろいろ行われている。定兼、川上、後藤⁽⁹⁶⁾は MeO , MeS (or MeSO_4), SO_2 , $\text{Pt/ZrO}_2\text{-CaO/Pt}$, O_2 なる電池を用いて、他に測定例の少ない Mn, Cu の硫化物や Fe, Co, Ni の硫酸塩の標準生成自由エネルギーを測定した。同様の手法で Larson と Elliott⁽⁹⁷⁾ および Rosenqvist⁽⁹⁸⁾も硫化物の測定を行った。間淵、佐野、松下⁽⁹⁹⁾は Cr_2O_3 , Cr_2C_2 , $\text{C/ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{Cr}$, Cr_2O_3 により Cr 炭化物の標準生成自由エネルギーを求めた。同様の手法で、 CaF_2 を電解質として用いることにより、森山らは非常に精度よく Cr, Mn, UFe, UW の炭化物^{(100)~(102)}や Fe, Cu, Mn, Cr, Ni の硫化物^{(103)~(105)}の標準生成自由エネルギーを精力的に発表している。同じく CaF_2 を用いて、Kleykamp⁽¹⁰⁶⁾は Th-Os と Th-Ir の金属間化合物を、そして Worrell と Ramanarayanan⁽¹⁰⁷⁾は Fe, Ag, Mn, Cr の硫化物の標準生成自由エネルギーを測定した。

(2) 合金および酸化物混合体の活量測定

合金中の活量を求める方法は後藤と St. Pierre⁽¹⁰⁸⁾ および Rapp と Maak⁽¹⁰⁹⁾がそれぞれ液体 Pb-Sn と固体 Cu-Ni に初めて応用して以来多くの研究があるが、最近の進展として片山、幸塚ら (固体 Ni-Ga, Co-Ga, Co-Mo)^{(110)~(112)}、森山ら (液体 Cu-Sn, Sn-Fe, Cu-O)^{(113)~(115)}、岩瀬、盛ら (液体 Ag-Pb, Ag-Sn)⁽¹¹⁶⁾⁽¹¹⁷⁾、三本木、大谷ら (液体 Fe-C-O)⁽¹¹⁸⁾、その他多くの報告がある⁽⁸⁸⁾⁽⁹²⁾。また Worrell と Ramanarayanan (固体 Pt-X)⁽¹⁰⁷⁾ および Schaller と Brodowsky (Pd-Sn)⁽¹¹⁹⁾の測定も新しい。少々原理は異なるが、坂尾と Elliott は液体 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ を電解質として用いて、液体 Si-Ag⁽¹²⁰⁾と固体 Si-Fe⁽¹²¹⁾の活量を測定した。

酸化物を含む融体の活量の測定は、最近では菅原、永田、後藤 (液体 PbO-PbCl₂)⁽¹²²⁾、幸塚ら (液体 PbO-SiO₂-X)⁽¹²³⁾⁽¹²⁴⁾、Jacob ら (液体 PbO-PbSO₄, 固体 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)⁽¹²⁵⁾⁽¹²⁶⁾、Caley と Masson (CaF_2 により液体 $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2$)⁽¹²⁷⁾の測定がある。

測定極を $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_{1-x} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ とすることにより、幸塚ら⁽¹²⁸⁾はスピネル中の酸化物成分の活量を求

図 4 (a) 溶融塩中への Al_2O_3 溶解実験装置⁽³⁾.
(b) 基準極の詳細.

図 5 1200 K における Na_2SO_4 中への Al_2O_3 の溶解度と塩基度との関係⁽³⁾.

めた. 同様の手法で Jacob, Fitzner, Alcock⁽¹²⁹⁾ は $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_x(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ 中の Fe_3O_4 の活量を求めた. また幸塚⁽¹³⁰⁾ は測定極に $\text{Me-S} + \text{SO}_2$ をおき, Ag-S と Bi-S 中の S の活量を求めている.

(3) その他の応用

Stroud と Rapp⁽³⁾ は Na^+ イオン電導体であるムライトや β -アルミナを用いて, 耐熱合金の異常加速酸化の原因になっている溶融 Na_2SO_4 中の Na_2O の活量を測定

した. 彼らの巧妙な測定装置を図 4 に示すが, その電池は次のごとく表わせる.

図 4 (b) に示すごとく, 基準極において $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ の完全平衡のために Pt ペイントを施した酸化ハニカム(自動車排ガス用触媒コンバータ)を熱して用いている. 電池(4)の全反応は $\text{Na}_2\text{O}(\text{測}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{基}) = 2\text{Na}_2\text{O}(\text{基}) + \text{SO}_2(\text{基}) + 1/2\text{O}_2(\text{測})$ と書けるが, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{基})$ への他成分の溶解量は少なく $a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 1$ のため, $\text{Na}_2\text{O}(\text{測})$ の活量は測定起電力および $a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{基})$, $p_{\text{O}_2}(\text{測})$, $p_{\text{SO}_2}(\text{基})$ の値(既知)から決定される. このようにして求めた $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ と Na_2SO_4 (測定極)中への Al_2O_3 の溶解量を図 5⁽³⁾ に示す. この図によると Al_2O_3 の溶解度は Na_2SO_4 の塩基度によって非常に大きく変化するという新しい重要な結果が得られた.

後藤, 川上, 砂山⁽¹³¹⁾ は製鋼スラグ中の p_{O_2} を $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ を用いて測定し, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比との関係を求め, スラグ用酸素センサーの開発研究を進めている. そのほか, 固体電解質を用いた特殊な平衡実験としてクーロン滴定による酸化物の不定比性の p_{O_2} 依存性の測定があるが, その解説は文献(5), (88)を参照されたい. 三本木, 大谷⁽¹³²⁾⁽¹³³⁾ は高温液体酸化物電解質として $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ を初めて用い, 液体 Fe-C , Fe-Mn , Fe-C-X の活量を求めた. この研究以来多くの測定がなされたが⁽⁹²⁾, 液体酸化物を電解質として用いた最近の研究発展として, 荒戸, 徳田, 大谷($\text{NiO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, FeO-SiO_2)⁽¹³⁴⁾, 水渡, 山田, 大谷($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$)⁽¹³⁵⁾, 横川ら($\text{Ge}_2\text{O-Na}_2\text{O}$)⁽¹³⁶⁾がある.

5. 異相平衡による測定

本節では閉じた系全体を平衡させる測定についての新しい進展を集録する.

(1) 2 凝縮相の平衡

藤沢, 野村, 坂尾⁽¹³⁷⁾ は Fe-Si-O 合金の一部を図 6 に示す帯溶融法で融かし, 図 7 に示すような固液界面における $\delta\text{-Fe}$ 中の Si と O の平衡関係を決定した. 同様の手法で藤沢, 今岡, 坂尾⁽¹³⁸⁾ は Fe-Mn-Si 合金の固液界面における分配平衡を測定し, 既知の液体の活量から $\delta\text{-Fe}$ 中の活量を決定した. これらの研究は鋼の凝固の際の脱酸平衡や偏析の問題に解明の糸口を与えている. 村上, 万谷, 不破⁽¹³⁹⁾ と万谷, 鈴木⁽¹⁴⁰⁾ は互いに混和し

図6 固液平衡実験のための浮遊帯域溶解炉⁽¹³⁷⁾.

図7 1回帯溶融後の鉄中の Si と O の分布⁽¹³⁷⁾.

ない液体 Ag/Fe 間の Si と P の分配平衡を測定し、液体 Fe 中の活量を決定した。Mohapatra と Froberg⁽¹⁴¹⁾ は液体 Ag-Cu/AgCl-CuCl の平衡から Ag-Cu 合金の活量を求めた。Grimsey と Biswas⁽¹⁴²⁾ は固体 Fe-Ni/液体 FeO-SiO₂, O₂ の平衡から合金の活量を求めた。高、矢沢⁽¹⁴³⁾ はマット/H₂, H₂S およびマット/ γ -Fe の S 平衡からマット中の FeS と Cu₂S, および Cu と Fe の活量を求めた。この研究は、彼ら自身の CaO-FeO-Fe₂O₃ 系スラグの液相線と等酸素分圧線の測定⁽¹⁴⁴⁾と共に、新しく開発されたカルシウムフェライト系スラグによる銅の連続製錬におけるスラグ/マット間反応の解明に大きく寄与している⁽¹⁵⁷⁾。

(2) 気相/凝縮相平衡

気相/凝縮相平衡の1種に等圧法がある。この方法は溶媒の蒸気圧を無視し、溶質成分のみの平衡をねらっている。向井⁽¹⁴⁵⁾ はアルミナカプセル中における液体 Fe-Mn/Mn 蒸気/Fe-Mn-X なる Mn 平衡から、第3成分 X の a_{Mn} に及ぼす影響を調べた。井垣、西根⁽¹⁴⁶⁾ は固体 Nb-Se/Se 蒸気/低温 Se の平衡から Nb-Se の化学的性質を調べた。西沢⁽¹⁴⁷⁾ は固体 Fe-X-C/H₂, CH₄/Fe-C の平衡を、また同様の手法で武田、梶原、菊池、田中⁽¹⁴⁸⁾ は Ni-Cr-W-C 中の γ 相と炭化物の平衡を測定したが、これらの研究は高温安定相を有する耐熱合金の選択に重要な指針を与えている。最近、有田、木中、染

野⁽¹⁴⁹⁾ は合金/H₂ の水素平衡から固体 Ti-Cu の活量を測定し、他に測定手段のない 673 K 以下の低温における高融点金属の活量測定に1つの光明を与えている。

厳密な意味での全体平衡は、容器との化学反応を除けば、透明カプセル中の合金の蒸気圧を吸光法で測定することにより達成できる。この方法で井垣、中野⁽¹⁵⁰⁾ は固体 CdSe, CdTe の蒸気圧を、また砂田、阿座上⁽¹⁵¹⁾ は液体 Bi-X の蒸気圧を測定した。封入カプセル中の圧力を石英ブルドン管で測定する方法が井垣、大橋、三上 (CrS_x)⁽¹⁵²⁾ および Rau (ZnSe, CdSe)⁽¹⁵³⁾ により実行されたが、これも系全体の平衡を満足させている。これらの全体平衡の方法は装置の都合上 1373 K が上限であり、より高温の測定に発展させるためには、たとえば透明アルミナ製容器を必要とするであろう。

6. 今後の展望

最近の熱力学的測定は、工業技術の進歩に伴って発展してきたニーズ指向性の研究と、新しく開発された測定法で測定可能な対象をすべて測定しようとするシーズ指向性の研究の2つの面で大きな進展が見られた。将来の前者の例として、溶鉄のソーダ灰による炉外脱リンが行なわれるとなれば、Na₂O-P₂O₅ を含む溶融酸化物の研究に従来の測定方法が改良発展して応用されるであろう。溶鉄中の成分元素についても、工業的に重要ではあるがまだ熱力学的性質の解明されていないものが多くあり、Elliott⁽¹⁵⁴⁾ によれば17種の Fe-X 2元系、115種の Fe-C-X 等3元系の測定が必要である。これらの合金系の測定がなされていない最大の理由は実験の困難さであり、今後の測定技術の発展が待たれる。

一方、新しい測定手段による、いわゆるシーズ指向性の研究の将来は、たとえば表面分析の手段として Auger, SIMS, ESCA は吸着解離平衡に用いられ⁽¹⁵⁵⁾、界面の自由エネルギー等の測定がなされる可能性がある。起電力測定分野においては、酸素、ナトリウム、カルシウム以外のアニオンやカチオンの高温電導体の開発が期待でき⁽¹⁵⁶⁾、測定対象がさらに拡がると思われる。

文 献

- (1) 川上正博, 後藤和弘, R.A. ラップ, 梶山文夫: 鉄と鋼, **65**(1979), 811.
- (2) K.S. Goto and R.A. Rapp: *Proceedings 2nd Intern. Symp. Molten Salts*, Pittsburgh, PA., Oct., (1978).
- (3) W.P. Stroud and R.A. Rapp: *High-Temperature Metal Halide Chemistry*, (D.L. Hildebrand and D.D. Cubicciotti, eds.), Electrochem. Soc., Princeton, (1978), p. 574.
- (4) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: *Metalurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979).

- (5) R.A.Rapp (ed) : *Physicochemical Measurements in Metals Research*, vol.IV, Parts 1 and 2 of Techniques of Metals Research, R.F.Bunshah (ed.), Interscience Publ., New York, (1970).
- (6) J.P.McCullough and D.W.Scott (eds.) : *Experimental Thermodynamics*, vol.1: Calorimetry of Non-reacting Systems, Butterworths, London, (1968).
- (7) B.Le.Neindre and B.Vodar (eds.) : *Experimental Thermodynamics*, vol.2: Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids, Butterworths, London, (1975).
- (8) 広川吉之助, 大谷正康, 末高 治(編) : 金属の化学的測定法 I, 講座・現代の金属学実験技術集 4, 日本金属学会, (1976).
- (9) 阿座上竹四, 板垣乙未生 : 日本金属学会会報, **11** (1972), 513.
- (10) 森山徐一郎 : 日本金属学会会報, **16** (1977), 581.
- (11) K.L.Komarek : *Z. Metallkde.*, **64** (1973), 325, 406.
- (12) K.L.Komarek : *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **81** (1977), 936.
- (13) 板垣乙未生, 矢沢 彬 : 熱測定, **4** (1977), 107.
- (14) B.Predel, I.Arpschhofen and M.Pool : *Thermochimica Acta*, **22** (1978), 211.
- (15) 井口泰孝, 下地弘剛, 万谷志郎, 不破 祐 : 鉄と鋼, **63** (1977), 275.
- (16) 井口泰孝, 戸崎泰之, 柿崎光雄, 万谷志郎, 不破祐 : 鉄と鋼, **63** (1977), 953.
- (17) 不破 祐, 井口泰孝, 昇 祥一郎, 斎藤 研 : 学振 140 委, 第 12 回研究委員会資料, 140 委-79, (1979).
- (18) B.Predel and D.W.Stein : *Z. Metallkde.*, **61** (1970), 909.
- (19) B.Predel and R.Mohs : *Arch. Eisenhüttenw.*, **41** (1970), 61.
- (20) G.Oehme and B.Predel : *Thermochimica Acta*, **22** (1978), 267.
- (21) B.Predel and F.Gerdes : *J. Less-Common Metals*, **59** (1978), 153.
- (22) B.Predel, G.Oehme and W.Vogelbein : *Z. Metallkde.*, **69** (1978), 163.
- (23) A.N.Shlapak, E.A.Beloborodova and G.I.Batalin : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy*, **14** (1978), 992.
- (24) 板垣乙未生, 矢沢 彬 : 東北大学選鉱精錬研究所集報, **27** (1971), 217.
- (25) K.Itagaki and A.Yazawa : *Trans. JIM*, **10** (1969), 259.
- (26) K.Itagaki and A.Yazawa : *Proceed. 2nd Intern. Conf. Prop. Liq. Metals*, Taylor Francis, (1973), 483.
- (27) K.Itagaki and A.Yazawa : *Trans. JIM*, **16** (1975), 679.
- (28) 板垣乙未生, 矢沢 彬 : 日本金属学会誌, **35** (1971), 383, 389.
- (29) F.R.Sale : *J.Sci. Instr.*, **3** (1970), 646.
- (30) 板垣乙未生 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 1038.
- (31) K.Itagaki and A.Yazawa : *Trans. Japan Inst. Metals*, **18** (1977), 825.
- (32) L.S.Levinson : *J.Sci. Instr.*, **33** (1962), 6.
- (33) L.Lebowitz, M.G.Chasanov and L.W.Mishler : *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 981.
- (34) 荻野和巳, 西脇 醇, 羽原康裕, 西野俊久 : 鉄鋼協会 97 回講演大会概要集, (1979), S 179.
- (35) O.J.Kleppa and K.C.Hong : *J.Chem. Thermodyn.*, **10** (1978), 243.
- (36) K.C.Hong and O.J.Kleppa : *J.Chem. Thermodyn.*, **10** (1978), 797.
- (37) O.J.Kleppa, R.B.Clarke and L.S.Hersch : *J.Chem. Phys.*, **35** (1961), 175.
- (38) O.J.Kleppa, M.E.Melnichak and T.V.Charlu : *J.Chem. Thermodyn.*, **5** (1973), 595.
- (39) S.Sato and O.J.Kleppa : *Met. Trans.*, **10 B** (1979), 63.
- (40) W.Gust, B.Predel and K.-J.Stenzel : *Acta Met.*, **27** (1979), 117.
- (41) J.L.Margrave (ed.) : *The Characterization of High-Temperature Vapors*, J.Wiley and Sons, New York, (1967).
- (42) 加藤栄一 : 日本金属学会会報, **14** (1975), 739.
- (43) 加藤栄一 : 日本鉄鋼協会第 42 回西山記念技術講座, (1976), 144~168.
- (44) P.K.Raychaudhuri and F.E.Stafford : *Materials Sci. Eng.*, **20** (1976), 1.
- (45) 谷口雅男 : 化学と工業, **18** (1965), 645.
- (46) 山田啓作, 加藤栄一 : 鉄と鋼, **62** (1976), S 77.
- (47) M.Hoch and R.J.Usell, Jr. : *Met. Trans.*, **2** (1971), 2627.
- (48) E.J.Rolinski, M.Hoch and C.J.Oblinger : *Met. Trans.*, **3** (1972), 1413.
- (49) G.R.Belton and R.J.Fruehan : *J.Phys. Chem.*, **71** (1967), 1403.
- (50) A.Neckel and S.Wagner : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73** (1969), 210.
- (51) M.Arita and G.R.St.Pierre : *Trans. Japan Inst. Metals*, **18** (1977), 552.
- (52) S.Nakamura, T.Yamaji and E.Kato : *Met. Trans.*, **1** (1970), 2645.
- (53) T.Yamaji and E.Kato : *Met. Trans.*, **2** (1971), 1002.
- (54) 古川 武, 加藤栄一 : 鉄と鋼, **61** (1975), 3050.
- (55) 古川 武, 加藤栄一 : 鉄と鋼, **61** (1975), 3060.
- (56) 山田啓作, 加藤栄一 : 鉄と鋼, **65** (1979), 264.
- (57) 山田啓作, 加藤栄一 : 鉄と鋼, **65** (1979), 273.
- (58) 南條道夫, 中沢重厚, 矢沢 彬, 谷内研太郎 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 958.
- (59) 中沢重厚, 矢沢 彬, 谷内研太郎 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 526.
- (60) 一瀬英爾, 山内 隆, 盛 利貞 : 鉄と鋼, **63** (1977), 417.
- (61) B.R.Conrad, T.B.McAneney and R.Stridhar : *Met. Trans.*, **9B** (1978), 463.
- (62) U.V.Choudary and G.R.Belton : *Met. Trans.*, **8B** (1977), 531.
- (63) L.Erdelyi, J.Tomiska, A.Neckel and H.Nowotny : *Z. Metallkde.*, **69** (1978), 506.
- (64) U.V.Choudary, D.R.Gaskell and G.R.Belton : *Met. Trans.*, **8B** (1977), 67.
- (65) J.V.Hackworth, M.Hoch and H.L.Gegel : *Met. Trans.*, **2** (1971), 2627.
- (66) L.Martin-Garin, C.Chatillon and M.Allibert : *J. Less-Common Metals*, **63** (1979), 9.
- (67) R.B.Reese, R.A.Rapp and G.R.St.Pierre : *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1719.
- (68) W.Gilby and G.R.St.Pierre : *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 1749.
- (69) U.V.Choudary, K.A.Gingerich and L.R.Cornwell : *J. Less-Common Metals*, **50** (1976), 201.

- (70) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛 利貞: 鉄と鋼, **60** (1974), 2119.
- (71) R.J.Fruehan: Met. Trans., **2** (1971), 1213.
- (72) J.Berkowitz and W.A.Chupka: Ann. N.Y. Acad. Sci., **79** (1960), 1073.
- (73) G.R.Belton and R.J.Fruehan: Met. Trans., **2** (1971), 291.
- (74) 大内義昭, 加藤栄一: 日本金属学会誌, **41** (1977), 856.
- (75) 高田至康, 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部俠児: 鉄と鋼, **64** (1978), 1114.
- (76) J.P.Morris, G.R.Zellars, S.L.Payne and R.L.Kipp: U.S.Bureau of Mines Report of Investigations 5364, (1957).
- (77) 矢沢 彬, 阿座上竹四, 川島崇司: 日本鉱業会誌, **82** (1966), 519.
- (78) R.Prasad, V.Venugopal, P.N.Iyer and D.D.Sood: J.Chem. Thermodyn., **10** (1978), 135.
- (79) 有田 稔, ジョージ・セントビエール: 鉄と鋼, **64** (1978), 206.
- (80) 丸山信俊, 万谷志郎: 日本金属学会誌, **42** (1978), 992.
- (81) 丸山信俊, 万谷志郎: 日本金属学会誌, **42** (1978), 80.
- (82) M.Arita and G.R.St.Pierre: Trans. ISIJ, **19** (1979), 374.
- (83) K.C.Mills and K.Kinoshita: J.Chem. Thermodyn., **5** (1973), 129.
- (84) J.P.Hager and R.B.Hill: Met. Trans., **1** (1970), 2723.
- (85) T.J.Falk: J.Chem. Phys., **48** (1968), 3305.
- (86) T.J.Falk: J.Chem. Phys., **49** (1968), 3727.
- (87) 後藤和弘: セラミックデータブック, 工業製品技術協会編, (1977/78), p.341.
- (88) K.S.Goto and W.Pluschkell: *Physics of Electrolytes*, (J.Hladik, ed.), vol.2, Academic Press, (1972), p.540.
- (89) 後藤和弘: 高温固体電気化学と鉄鋼製錬の化学, 日本鉄鋼協会 14 回西山記念技術講座, (1971).
- (90) 斎藤安俊: 非化学量論的金属化合物, 日本金属学会編, 丸善, (1975), p.423.
- (91) J.Hladik (ed.): *Physics of Electrolytes*, vols.1 and 2, Academic Press, (1972).
- (92) W.A.Fischer and D.Janke: *Metallurgische Electrochemie*, Springer-Verlag, (1975).
- (93) P.McGeehin and A.Hooper: J.Materials Sci., **12** (1977), 1.
- (94) 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本鉱業会誌, **89** (1973), 313.
- (95) T.N.Rezikhina and T.A.Kashina: J.Chem. Thermodyn., **10** (1978), 279.
- (96) 定兼克幸, 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **63** (1977), 432.
- (97) H.R.Larson and J.F.Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1713.
- (98) T.Rosenqvist: Preprints, International Conf. Adv. Chem. Metall., Bombay, (1979), 2/1.
- (99) H.Mabuchi, N.Sano and Y.Matsushita: Met. Trans., **2** (1971), 1503.
- (100) 田中 皓, 岸田靖雄, 山口昭雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **35** (1971), 523, 997.
- (101) 田中 皓, 岸田靖雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **37** (1973), 564.
- (102) 田中 皓, 岸田靖雄, 小谷武史, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **37** (1973), 568.
- (103) J.Moriyama, T.Oishi, K.Ogino and A.Egami: *Proceed. 4th Intern. Conf. Thermal Anal.*, Budapest, Hungary, (1974), 867.
- (104) 大石敏雄, 藤村俊生, 小倉邦明, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **40** (1976), 969.
- (105) J.Moriyama, T.Oishi, K.Ogura and T.Nagakawa: *5th Intern. Conf. Chem. Thermodyn.*, Ronneby, Sweden, (1977), 84.
- (106) H.Kleykamp: J.Less-Common Metals, **63** (1979), 25.
- (107) W.L.Worrell and T.A.Ramanarayanan: *Proceed. Intern. Conf. Adv. Chem. Metall.*, Bombay, India, (1979), 30/1.
- (108) 後藤和弘, G.R.St.Pierre: 鉄と鋼, **49** (1963), 1873.
- (109) R.A.Rapp and F.Maak: Acta Met., **10** (1962), 63.
- (110) 片山 巖, 伊木茂男, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **38** (1974), 332.
- (111) 片山 巖, 家守伸正, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39** (1975), 188.
- (112) 片山 巖, 青木松秀, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39** (1975), 1210.
- (113) 大石敏雄, 昼間 岳, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **36** (1972), 481.
- (114) J.Moriyama and Z.Kozuka: *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto Univ.*, vol. **31**, part 4 (1969), 588.
- (115) 栢原芳郎, 小野勝敏, 大石敏雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **42** (1978), 527.
- (116) M.Iwase, K.Fujimura and T.Mori: Trans. JIM, **19** (1978), 377.
- (117) M.Iwase, M.Yasuda, S.Miki and T.Mori: Trans. JIM, **19** (1978), 654.
- (118) K.Sanbongi, M.Ohtani, Y.Omori and H.Inoue: Trans. ISIJ, **6** (1966), 76.
- (119) H.J.Schaller and H.Brodowsky: Z.Metallkunde., **69** (1978), 87.
- (120) H.Sakao and J.F.Elliott: Met. Trans., **5** (1974), 2063.
- (121) H.Sakao and J.F.Elliott: Met. Trans., **6A** (1975), 1849.
- (122) H.Sugawara, K.Nagata and K.S.Goto: Met. Trans., **8B** (1977), 511.
- (123) 武津典彦, 下田良雄, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **92** (1976), 357.
- (124) E.Sugimoto and Z.Kozuka: Trans. JIM, **19** (1978), 275.
- (125) K.T.Jacob and J.M.Toguri: Met. Trans., **9B** (1978), 301.
- (126) K.T.Jacob: J.Electrochem. Soc., **125** (1978), 175.
- (127) W.F.Caley and C.R.Masson: J.Chem. Soc. Faraday Trans. I, **74** (1978), 2952.
- (128) 片山 巖, 柴田 純, 青木松秀, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **40** (1976), 932.
- (129) K.T.Jacob, K.Fitzner and C.B.Alcock: Met. Trans., **8B** (1977), 451.
- (130) 武津典彦, 向井 久, 幸塚善作: 日本金属学会講演概要, (1978・10月), 76; (1979・4月), 142.
- (131) K.S.Goto, M.Kawakami and H.Sunayama: *Preprints 3rd Germany-Japan Seminar*, Duesseldorf, West Germany, (1978), 187.
- (132) K.Sanbongi and M.Ohtani: Sci.Rept. Tohoku Univ., **5** (1953), 263, 350; **7** (1955), 204.
- (133) M.Ohtani: Sci.Rept. Tohoku Univ., **7** (1955), 487; **8** (1956), 337; **9** (1957), 426.

- (134) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 日本金属学会講演概要, (1977・4月), 102; (1978・4月), 269; (1979・4月), 195.
- (135) 水渡英昭, 山田義司, 大谷正康: 日本金属学会誌, **40** (1976), 951.
- (136) S.Kohsaka, S.Sato and T.Yokokawa: J. Chem. Thermodyn., **10** (1978), 117.
- (137) 藤沢敏治, 野村 真, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **64** (1978), 720.
- (138) 藤沢敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **64** (1978), 196.
- (139) 村上昌三, 万谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **56** (1970), 536.
- (140) 万谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **61** (1975), 2933.
- (141) O.P. Mohapatra and M.G. Froberg: Z. Metallkde., **65** (1974), 58.
- (142) E.J. Grimsey and A.K. Biswas: J. Chem. Thermodyn., **9** (1977), 415.
- (143) 高 在越, 矢沢 彬: 日本金属学会講演概要, (1979・4月), 143.
- (144) 武田要一, 中沢重厚, 矢沢 彬: 日本鋳業会 1979 年度春期大会講演要旨集, (1979), 281.
- (145) K. Mukai, A. Uchida, T. Tagami and Y. Wasai: *Proceed. 3rd Intern. Iron Steel Congr.*, Chicago, USA, (1978), 266.
- (146) 井垣謙三, 西根士郎: 日本金属学会誌, **41** (1977), 837.
- (147) T. Nishizawa: Report 4602, Swedish Council for Appl. Research, Stockholm, (1967).
- (148) 武田修一, 梶原正憲, 菊池 実, 田中良平: 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, Vol.19, No.3, (1978), 243.
- (149) M. Arita, R. Kinaka and M. Someno: Met. Trans., **10A** (1979), 529.
- (150) 井垣謙三, 中野正義: 日本金属学会誌, **42** (1978), 369.
- (151) 砂田 実, 阿座上竹四: 日本金属学会講演概要, (1979・4月), 143.
- (152) K. Igaki, N. Ohashi and M. Mikami: J. Phys. Soc. Japan, **31** (1971), 1424.
- (153) H. Rau: J. Phys. Chem. Solids, **39** (1978), 879.
- (154) J.F. Elliott: *Proceed. 7th Intern. Conf. Phys. Chem. Steelmaking*, Versailles, France, vol.1 (1978), p.1.3.
- (155) M. Mohri, H. Kakibayashi, K. Watanabe and T. Yamashina: Appl. Surface Sci., **1** (1978), 170.
- (156) H. Schmalzried: *Proceed. 3rd Germany-Japan Seminar*, Duesseldorf, (1978), 134.
- (157) A. Yazawa: Met. Trans., **10B** (1979), 307.

＜新刊案内＞

The Canning Handbook on Electroplating, 22th Edition

本書は1889年 Au, Ag, Ni, Cu 等についてのメッキと研磨仕上げについての現場教育用として英国で初版されたというが、その後、ハンドブックとしての体裁を整えて1901年第1版を刊行して以来、改訂を続けて1970年に第21版を出している。

本書はさらに1970年以後の技術の進歩と時の流れを考えに入れて、1978年に第22版として改訂出版されたものである。とくに、近年の環境保全および省エネルギーの問題についての最新情報を集めた。第1は研磨、電気メッキ、その他各種の化学処理に関連して健康管理、安全管理等に関する章を新しく加えた。第2は廃液やスラッジ等の処理についても新しい知識を盛りこんだ。また、電鍍法 Electroforming についても種々の金属についての説明を加えた。Au, Zn メッキやプラスチックへのメッキ、陽極酸化処理等に関しても改訂した。

本書は1030頁の大冊であるが、つぎのような各編から成っている。

(1) Polishing: 研磨用各種器具, 研磨法, プラスチックの研磨, ワイヤブラッシング等のメッキのため

の予備処理について述べ、作業の安全管理についても記述している。

(2) Electroplating: 電気メッキの器具, 工場の配置, 予備処理について記し, Ni, Cr, Au, Ag 等をはじめ各種金属, 合金のメッキ, プラスチックへのメッキ, Al の陽極酸化, その欠陥検査法, Mg とその合金の表面処理等について記述し, さらに廃液やスラッジの処理, 有価物の回収使用等におよんでいる。この部分が本書のうち800頁以上を占め, 主体をなしている。

(3) Lacquering and Bronzing: 金属の表面処理とくに仕上げのためのラッカー塗装および金属の着色(主に Bronzing)について要領よく説明している。

(4) Safety Precautions: メッキ工場での安全管理, 例えばメッキ液等からのフュームの除去, 腐食性をもった薬品等に関する取扱いの注意を説明している。そして, 有害物をあやまって吸入したときの救急法たとえば人工呼吸等についても述べている。

また, 沢山の図や表があり, これらは具体例も示してくれていて, 電気メッキのハンドブックとして現場技術者にはとくに有用であろうと思われる。(K.T.)

[A5判 1030頁 1978年 5,890円 (¥9.50)
Associated Book Pub. Ltd.(U.K.)]