合金およびスラグの活量測定法

長坂 徹也* 日野 光 兀**

1. はじめに

合金やスラグの活量は、金属製錬に携わる研究者にとっては最も重要な基礎データであり、金属の製精錬、リサイクルや、材料の精製限界を知る上で必要不可欠な知見である。活量 a_i は熱力学的補正濃度であり、無次元値として次式のよう

$$a_i = P_i / P_i^\circ \quad (1)$$

ここで P_i と P_i° は、それぞれ一定温度における溶液中成分 i の平衡蒸気圧と基準状態における成分 i の蒸気圧である。基準状態は全く任意に選ぶことができるが、その温度で安定な純物質 (Raoult 基準) または無限希薄溶液 (Henry 基準) にとるのが一般的である。濃厚溶液を取り扱う場合には前者、鉄などの溶媒中における微量元素を取り扱う場合には後者を用いると便利である。活量が組成と等しい場合を理想溶液と呼ぶが、合金やスラグでこの関係が成立することは少なく、理想状態からの偏倚の程度を示す関数として、活量係数、 γ_i または f_i が式 (2) のように定義される。

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i, \quad a_i = f_i \cdot [\%i] \quad (2)$$

ここで X_i および $[\%i]$ はそれぞれ溶液中成分 i のモル分率および質量%であり、活量係数は濃度および温度の関数である。

化学ポテンシャル、エントロピー、エンタルピーなどの熱力学的に重要な諸数値は、活量から得ることができる。このため、これまで多くの研究者が様々な方法に独自の改良を加えて、合金やスラグの活量測定を行ってきた。その測定方法

については、幾つかの優れた解説があるが、中でも本学会から1976年に出版された「金属の化学的測定法 I」⁽¹⁾には、活量測定の原理、装置、方法、結果の例が極めて分かりやすく紹介されている。限られた紙面でこの名著に優ることは不可能であるが、著者らのグループでは鉄鋼製錬プロセスにおける熱力学的基礎数値を得るために、多くの活量測定を行ってきたので、その手法のうち最近行われたものを中心に、合金およびスラグの活量測定法の原理と方法について概略を述べる。

2. 合金成分の活量測定法

(1) 蒸気圧測定法

活量の定義式より分かるように、合金中 i 成分の蒸気圧を測定することによって、最も直接的に活量を測定することができる。活量測定に多く利用されている蒸気圧測定法には、対象とする金属蒸気の性質や蒸気圧の絶対値に応じて流動法、流出法、等圧法、露点法、沸点法など⁽²⁾があり、精密電子天秤、吸光光度計、質量分析計などと組合せた方法も報告されている。これらの方法については前述の文献(1)に詳しく述べられているのでそちらを参照されたい。

(2) 分配測定法

相互溶解度が無視できる鉄と銀、鉄と鉛のような2液相 I, II が接して両相中に成分 i が同一形態で溶解しているとき、両相中成分 i の活量基準を純粋液体 i にとれば、平衡状態では $a_i^I = a_i^{II}$ である。したがって、もし a_i^I が既知ならば、

* 東北大学助教授；大学院工学研究科金属工学専攻 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

** 東北大学教授；大学院工学研究科金属工学専攻

Activity Measurement of the Constituents of Alloy and Slag; Tetsuya Nagasaka, Mitsutaka Hino (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: activity, alloy, slag, thermodynamics, experimental technique

1997年9月19日受理

分配測定より a_i^{II} およびその活量係数を知ることができる。ただし、 a_i^{I} は文献値によるか、別の実験で求めておく必要がある。 a_i^{I} が不明であっても、その活量が Henry 則に従うような低濃度で $a_i^{\text{I}} = X_i^{\text{I}}$ と仮定できるような場合、両相における i の活量基準を Henry 則にとれば、分配率 $X_i^{\text{I}}/X_i^{\text{II}}$ を $X_i^{\text{I}} \rightarrow 0$ へ内挿することによって a_i^{II} を求めることができる。筆者らのグループでは、溶鉄-溶銀間の分配測定より、Fe-C-M (M: B, Cu, P, Sb, Sn) 系合金中の M の活量を決定している⁽³⁾⁽⁴⁾。

(3) 起電力測定法

合金の活量測定に利用される高温電池の作動原理と具体的測定法は、前述の文献(1)に詳しいので、本稿では最近最も頻繁に採用されている ZrO₂ 固体電解質による酸素濃淡電池法について概説する。

約 15 mol% の CaO や MgO を固溶した安定化 ZrO₂ は、773~2573 K の温度範囲で酸素イオン電導を示すことが知られている⁽⁵⁾。この ZrO₂ 固溶体を電解質として式(3)のような酸素濃淡電池を構成すると、この電池の可逆的起電力 (electromotive force, emf) は Nernst の式より式(4)のようになる。

$$E = (RT/4F) \ln [\text{P}_{\text{O}_2}(\text{in metal})/\text{P}_{\text{O}_2}(\text{rif})] \quad (4)$$

ここで E は起電力(V), F は Faraday 定数(C)である。標準極においては純酸素、空気、CO-CO₂, M/M_xO_y (M: Cr, Fe, Mo, Ni など) により $\text{P}_{\text{O}_2}(\text{ref})$ は既知であり、emf 測定により $\text{P}_{\text{O}_2}(\text{in metal})$ 、すなわち溶融金属中の酸素の活量を直接測定することができる。ZrO₂ 以外の酸素固体電解質としては、ThO₂(Y₂O₃), HfO₂(Y₂O₃) 系などが用いられている⁽⁶⁾。なお、固体電解質の O²⁻ イオンの輸率は、一般に高温で P_{O_2} が低いほど 1 より小さくなり、電子電導などの他の電導機構による寄与が無視できなくなるが、その補正法については最近かなり研究されている⁽⁷⁾。

成分 M の固体イオン電導体が高温で安定に存在すれば、これを電解質として M イオンの濃淡電池を構成することにより、同じ原理で emf から合金中の M の活量を直接求めることができるが、そのような固体電解質としては、これまでにアルカリ金属イオン電導を示す β -Al₂O₃ など、ごくわずしか見つかっていない⁽⁸⁾。これに対して、酸素濃淡電池を利用した合金の活量測定例が多数報告⁽⁹⁾されている。その電池構成を示すと以下のようである。

AO_x が金属 B の酸化物に比べて十分安定であれば、II 極の酸素分圧は AO_x と A-B 合金中の A 金属との平衡で規定されるので、I 極と II 極の A の活量差に対応して emf が発生する。I 極の P_{O_2} は既知なので、下記の式により、emf から得られる $\text{P}_{\text{O}_2}(\text{II})$ と AO_x の生成自由エネルギー変化から a_A が求められる。

$$\Delta G^\circ = RT \ln a_A \cdot \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{II}) \quad (6)$$

この方法を応用し、安定化 ZrO₂ 表面に AO_x を副電極として取り付けした固体電解質が考案され、溶鉄中の Cr, Mn, Si など

どの成分センサーとしての開発研究がなされている⁽¹⁰⁾。

(4) 化学平衡法

本法は、活量測定の中でも最も普遍的な方法の 1 つである⁽¹¹⁾。すなわち一定温度で溶融金属 M と一定組成のガスを平衡させれば、次の平衡関係より溶融 M 中のガス成分の活量および活量係数を定めることができる。

$$K_7 = a_A \text{P}_{\text{B}_x} / \text{P}_{\text{AB}_x} = f_A [\% \text{A}] (\text{P}_{\text{B}_x} / \text{P}_{\text{AB}_x}) = f_A K_7' \quad (8)$$

ここで、活量の基準は溶融純 M 金属中の A の無限希薄溶液をとって整理されるのが一般的である。溶融金属中への B_x ガスの溶解量が無視でき、A の活量係数に及ぼす B の影響を考慮する必要がなければ、式(8)の両辺の対数をとって整理することにより式(9)を得る。

$$\log K_7 = \log f_A^\Delta + \log K_7' = e_A^\Delta [\% \text{A}] + \log K_7' \quad (9)$$

ここで e_A^Δ は A の活量係数に及ぼす A の影響であり、相互作用係数と呼ばれている。式(9)より、溶融純 M 金属における $\log K_7' (= \log \{[\% \text{A}] (\text{P}_{\text{B}_x} / \text{P}_{\text{AB}_x})\})$ と $[\% \text{A}]$ の関係を $[\% \text{A}] \rightarrow 0$ へ内挿することによって、その切片より真の平衡定数 $\log K_7$ を、また $\log K_7'$ と $[\% \text{A}]$ の間の直線の勾配より e_A^Δ 、すなわち f_A^Δ を知るることができる。次に金属 M 中に合金元素 C を添加して同様の測定を行えば、次式に従って A の活量係数に及ぼす C の影響を求めることができる。

$$\log K_7 = e_A^\Delta [\% \text{A}] + e_C^\Delta [\% \text{C}] + \log K_7' \quad (10)$$

混合ガスの種類とそれによって活量決定が可能な成分を表 1 に示す。

(5) 溶解度から求める方法

H₂, N₂ のような 2 原子分子ガスが金属やその合金中に化合物を作らず単純溶解する場合、溶解度から金属中ガス成分の活量係数を求めることができる。この方法は、基本的に式(7)~(10)と同じ取り扱いなので省略するが、筆者らのグループでは溶融鉄合金への H₂ および N₂ の飽和溶解度を測定することによってこれらの活量を測定している⁽¹²⁾⁽¹³⁾。また、金属中への炭素等の純固体の溶解度を知ることによっても活量を求めることができる⁽¹⁴⁾が、これについては後述する。

(6) 局部平衡を利用する方法

これまでは反応系において平衡が成立している条件で測定を行う方法について述べてきたが、局部平衡を利用する方法も幾つか試みられている。図 1 は、著者ら⁽¹⁵⁾が最近行った α -Fe 中のりんの活量測定法の概略図である。鉄るつぽ中に Fe₂O-P₂O₅ 2 元系スラグを入れ、H₂-H₂O 混合ガス気流中で所定温度で保持すると、スラグ中のりんは鉄るつぽ中へ拡

表 1 ガス平衡法による溶鉄中の成分活量測定法。

混合ガスの種類	H ₂ -H ₂ O	CH ₄ -H ₂	CO-CO ₂	NH ₃ -H ₂	H ₂ S-H ₂
測定できる活量成分	O	C	C, O	N	S

散，分配される．一定時間経過後に急冷したるつぼ中のりんの濃度分布を EPMA で測定した結果を図 2 に示す．りん濃度は，スラグ-るつぼ界面から鉄るつぼ内部へ向かうほど低くなっており，鉄の α/γ 変態に相当するりんの濃度ギャップが観察されるなど，この時点ではるつぼ全体は未だスラグと平衡するには至っていない．しかし，りんの移動が鉄るつぼ中における拡散支配であるならば，スラグとるつぼの固液界面で下記の反応が局部平衡状態にあると仮定することができる．

$$K_P = (a_{\text{P}}^2/a_{\text{P}_2\text{O}_5})(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})^5 \quad (12)$$

図 1 α 鉄中のりんの活量測定装置．

図 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ を保持した鉄るつぼ中におけるりん濃度プロファイルの測定例．

図 3 拡散対法による固体 Fe-Al-C 合金中の炭素の活量測定装置の概略と活量測定原理の概念図．

$$\ln K_P = 2\ln \gamma_P + \ln \{X_P^2/a_{\text{P}_2\text{O}_5}\} (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})^5 \\ = 2\ln \gamma_P + \ln K'_P = 2\Omega'(1-X_P)^2 + \ln K'_P \quad (13)$$

ここで， a_{P} および $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は Henry 基準の活量であり， $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は後述する方法で求め求めておく．また， Ω' は相互作用パラメータである．式(13)中 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比は実験条件で決まるので，図 2 より鉄るつぼ中のりんの濃度分布をスラグ/るつぼ界面まで外挿することによって X_P を求め，これより得られる $\ln K'_P$ と $(1-X_P)^2$ の関係より K_P ，および Ω' すなわち γ_P を決定できる．

図 3 に Nishizawa ら⁽¹⁶⁾ による，固体 Fe-Al-C 合金間の局部平衡を利用した炭素の活量測定法の概念図を示す．組成が異なる複数の Fe-Al-C 合金を互いに密着させて石英アンプル中に封入し，所定温度で保持する．炭素のように鉄の格子間に侵入型で固溶する元素の拡散速度は，Al のような置換型固溶元素のそれに比べて遥かに速いので，Al の拡散が十分進行しない状態で，各試料間で炭素の化学ポテンシャルはいち早く等しくなると予想される．もしこの仮定が正しければ，試料中に炭素の活量が既に分かっている Fe-C 合金を共存させておけば，各試料の組成分析より，固体鉄中の炭素の活量係数に及ぼす Al の影響を知ることができる．

これらの方法は拡散対法とも呼ばれ，相境界や異相間の共役線を求める方法にも用いられてきた．このような状態図の情報に加え，上記のような方法で，固体と液体，あるいは固体同士の反応のように，真の平衡に到達するまで極めて長い時間を要する系や，両相が容易に微細混合してしまい，両相の分離定量が困難な系における活量測定にも応用できる．なお，前章の(4)で述べた副電極型成分センサーも，溶鉄/固体電解質/副電極の界面における局部平衡を利用した方法であることを付記しておく．

3. スラグ成分の活量測定法

スラグはイオン性融体であるが，イオンの活量を直接決定することは，基準物質がないことで不可能であり，その温度で安定な酸化物や硫化物などの分子状物質を仮定して成分活量を表示するのが一般的方法である．スラグ成分の活量測定は，原理的には合金中の成分活量測定と同じであるが，ここではよく用いられる以下の 3 つの方法を代表例として示す．

(1) 起電力測定法

本法によって最近活発に行われているスラグ成分の活量測定法は、 ZrO_2 固体電解質を用いた酸素濃度電池による方法である。図4に岩瀬ら⁽¹⁷⁾によるスラグ中の Fe_2O の活量測定装置の概略を示す。鉄るつばに銀と Fe_2O 系スラグを入れて Ar 中で加熱溶解し、ここに基準物質を入れた一端封じの ZrO_2 管を浸漬すると、 ZrO_2 管内外の P_{O_2} の差によって emf が発生する。この時、試料極側の P_{O_2} は次の平衡によって規定される。

右辺の鉄の活量は、純固体鉄をるつばに用いているので1であり、上式の反応の ΔG° も信頼できる文献値があるので、 P_{O_2} の測定値よりスラグ中の $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ を決定することができる。

(2) 化学平衡法

化学平衡法は最も一般的なスラグの活量測定法の1つである。著者ら⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は、下記の化学平衡を利用して、製鋼スラグ中の Fe_2O の活量を広く測定してきた。

装置の概要は図1と同じである。スラグを鉄るつばに入れ、電気炉の均熱部に設置する。反応管内に、一定温度に制御した恒温水槽内にて所定の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を与えた、 H_2 - H_2O -Ar 混合ガスを流してスラグと平衡させる。この時、恒温水槽から炉に至るガス導入パスはヒーターで加熱しておき、水蒸気の結露を防ぐ必要がある。平衡到達後、炉下部の冷水チャンバー内にアルミ箔の隔膜を破って降下させて試料を急冷し、スラグの組成を分析する。式(15)で、固体鉄の活量は1であり、 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 比は実験的に規定されているので、式(15)の ΔG° より求まる平衡定数とスラグ中の Fe_2O 濃度より Fe_2O の活量係数を決定することができる。一例として、 Fe_2O - P_2O_5 2元系スラグの活量測定結果⁽¹⁸⁾を図5に示す。

図6は、著者らが行った、 CaO - Al_2O_3 - MgO 系スラグの成

図4 ジルコニア固体電解質を用いたスラグ中 Fe_2O の活量測定装置。

分活量測定法⁽²⁰⁾の概略図である。黒鉛るつば中に銅とスラグを入れ、所定温度でスラグを CO ガスおよび溶銅と反応させる。この時、 MgO を例にとると、以下の化学平衡が成立する。

$$K_{16} = a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{C}} / (a_{\text{Mg}} \cdot P_{\text{CO}}) = a_{\text{MgO}} / a_{\text{Mg}} \quad (17)$$

銅中の a_{Mg} は文献より既知であり、 a_{C} と P_{CO} はそれぞれ1なので、まず銅を純 MgO と平衡させ、 $a_{\text{MgO}}=1$ とすることでその時の a_{Mg} より K_{16} を決定できる。次に銅と CaO - Al_2O_3 - MgO スラグを平衡させれば、 K_{16} は既に求まってくるので、式(17)より a_{MgO} を知ることができる。 CaO 、 Al_2O_3 についても同じ原理でその活量測定が可能である。

更に、同様の方法で複合酸化物の活量測定も可能であり、著者らは $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ で飽和した $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ スピネル構造型固溶体で作製したるつば中で、銀を CO - CO_2 気流下にて平衡させることにより、銀中の鉄濃度から固溶体中の $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の活量を測定した⁽²¹⁾。

その実験装置の概略を図7に示す。銀中への鉄の溶解度は極めて低く、Henry 則が成立するので、予め固体鉄の飽和溶解度(すなわち $a_{\text{Fe}}=1$ の条件)を定めておけば、銀中の鉄濃度と活量の関係を知ることができる。式(18)の平衡定数は既知であり、 $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 固溶体中の Cr_2O_3 の活量も文献値を利用できるので、銀中の鉄濃度から固溶体中の $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の活量を決定できる。

(3) 溶解度から求める方法

スラグがある成分で飽和しているとき、その飽和相中への他成分の溶解量が無視できる場合には、その活量を1とおくことができる。例として、著者らが最近行った CaO - Al_2O_3 系スラグ中への CaS の飽和溶解度測定⁽²²⁾について述べる。

CaO 基スラグへの CaS の飽和溶解度は、製鋼スラグによ

図5 Fe_2O - P_2O_5 スラグの活量測定結果(萬谷と渡部⁽¹⁸⁾による)。

る溶鉄の脱硫限界を知る上で重要な基礎知識であるが、固体 CaS が容易にスラグ中に懸濁してしまうため、CaS で飽和した時の均一液相スラグの組成を直接定量することは難しい。そこで著者らは以下のような気相との平衡を利用した。

測定原理の概念図を図 8 に示す。白金るつぼ中に CaO-

図 6 化学平衡法による CaO-Al₂O₃-MgO 系スラグ中の成分活量測定装置。

図 7 (Fe, Mg)O·(Cr, Al)₂O₃ 固溶体中の FeO·Cr₂O₃ の活量測定装置概略図。

Al₂O₃ スラグを入れ、一定混合比の CO-CO₂-SO₂-Ar と一定温度で平衡させる。ガス中の P_{S_2} と P_{O_2} はガス組成より熱力学的に求まる。 $(P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2})$ 比一定の下で CaO 濃度を上げていくと、ガスと平衡するスラグ組成は等 $(P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2})$ 線上を A から C の方向に動き、CaS の飽和溶解度線の S 点に至った時点で固体の CaS を析出する。更に CaO 濃度を上げていくと、過剰の硫黄はすべて CaS として析出するので、試料の全組成は等 $(P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2})$ 線上の D', E' 点と純固体 CaS を結んだ線上を移動していく。したがって、等 $(P_{\text{S}_2}/P_{\text{O}_2})$ 線を測定して屈曲点 S を求め、更に実験後スラグ中の CaS の存在を XRD などで確認することにより、CaS の飽和溶解度を求めることができる。スラグが CaS で飽和しているとき、純固体基準の CaS の活量は 1 とみなせるので、スラグ組成から CaS の活量係数 γ_{CaS} を求めることができる。従来、スラグの CaS 溶解度は低いために γ_{CaS} は CaS 濃度によらず一定であるとの定説があったが、著者らの測定により、この説は誤りであるとの重要な指摘がなされた⁽²²⁾。

4. 計算による活量評価法

これまでは実験的手法による合金およびスラグ中の成分活量測定法について概説してきたが、最後に熱力学的計算による活量評価法について触れておく。

(1) Gibbs-Duhem 式による評価法

2 元系溶液では、1 成分の活量が既知であれば、Gibbs-Duhem の式より他成分の活量を知ることができる。

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (20)$$

この方法は、最も広く行われている活量の計算手法である。ここでは前述の Fe₂O-P₂O₅ スラグ中 Fe₂O の活量測定結果より、 α 関数を用いて P₂O₅ の活量を計算する方法を示す⁽¹⁸⁾。

Fe₂O-P₂O₅ スラグ中 Fe₂O の α の関数は式(21)で与えら

図 8 CaO-Al₂O₃ スラグの CaS 飽和溶解度の測定原理。

れ、これを式(20)に代入して積分すると式(22)を得る.

$$\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / (1 - X_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^2 \quad (21)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} X_{\text{P}_2\text{O}_5} (1 - X_{\text{P}_2\text{O}_5}) - \int_{X_{\text{P}_2\text{O}_5}=0}^{X_{\text{P}_2\text{O}_5}=X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} dX_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (22)$$

本例では $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を $X_{\text{P}_2\text{O}_5}=0$ において 1, すなわち Henry 基準の活量係数として計算した. 計算結果を図 5 中に実線で示した.

(2) モデルによる評価法

活量の評価法として最近注目されるものに, モデルによる熱力学的評価(thermodynamic assessment)が挙げられる. この手法は, 活量, 混合熱, 相平衡などの限られた実測値を適当な熱力学的モデルを用いて総合的に評価し, その系全体の熱力学的性質や状態図を記述しようというものであり, 西沢の解説⁽²³⁾に詳しく述べられている. モデルには, 溶液の性質に従って副格子モデル, 侵入型溶体モデル, 会合モデル, セルモデル, 準化学的モデル等が提案されているが, 多くの場合は前述の α 関数に組成と温度の依存性を付加した準正規溶液の関係を基礎としている. 一例として, 著者ら⁽¹⁵⁾が最近行った Fe-Fe₂P 系の熱力学的解析における Fe-P 系液相の自由エネルギーを式(23)に示す. 本式は溶鉄中にりんが侵入型で溶解することを考慮して副格子モデルを採用して記述されている.

$$G^L = \Delta G_{\text{Fe}}^\circ (1 - X_{\text{P}}) + \Delta G_{\text{P}}^\circ X_{\text{P}} + RT(1 - X_{\text{P}}) \times \{y_{\text{P}} \ln y_{\text{P}} + (1 - y_{\text{P}}) \ln (1 - y_{\text{P}})\} - L_{\text{Fe-P}} X_{\text{P}} y_{\text{P}} \quad (23)$$

ここで y_{P} は $X_{\text{P}}/(1 - X_{\text{P}})$ で定義される格子比, $\Delta G_{\text{Fe}}^\circ$ は鉄およびりんの基準状態を表す自由エネルギーである. $L_{\text{Fe-P}}$ は相互作用パラメータであり, 組成と温度の関数として与えられる. α -Fe などの固相についても同様の式が導けるので, 各相における相互作用パラメータを活量や熱量測定値, 相平衡値を基に決定し, 式(23)を組成で偏微分することによって a_{P} や a_{Fe} などの部分モル量など, 重要な熱力学的諸量を組成と温度の関数として数式化でき, 更に状態図を計算することも可能である⁽¹⁵⁾⁽²³⁾. 逆に, 状態図から活量値の妥当性や推定をすることもでき, 活量値の報告がない場合には, 混合熱測定値から例えば正則溶液を仮定して活量係数を求め⁽²⁴⁾, 各相の自由エネルギーや状態図を求めることもできる.

酸化物系についての熱力学的モデル解析についても, 興味深い研究例が最近幾つか報告され始めている⁽²⁵⁾. 著者らのグループも regular solution model によって多くの製鋼スラグの成分活量を定式化⁽¹⁹⁾することに努力を重ねてきたが, スラグ系の assessment は今後更に発展していく段階にある.

活量などの熱力学的諸量と状態図は, 従来別々に議論されることが多かったが, 本質的に両者とも熱力学に基礎を置く事象であり, 両者を有機的に結びつけた点でモデルによる評価が果たす役割は大きい. しかしながら, モデル解析には活量などの実測データが不可欠であり, モデルも溶液の構造や性質が反映されたものでなければならぬ. すなわち実測値

とモデルは車の両輪の関係にあり, いずれが欠落しても信頼度は劣ることになる.

5. おわりに

本稿では, 著者らによる最近の測定手法を中心に, 活量測定法の一部を紹介したが, 紙面の関係で省略した方法については前述の文献(1)および(26)を参照して頂ければ幸いである. 活量測定に関する論文を精読すると, 多くの場合, 実験装置や手法の記述にかなりの紙面が割かれており, これらの論文の著者らの並々な工夫と努力の跡を伺い知ることができる. 先達らのご努力に改めて敬意を表すると共に, 読者には活量測定に関する論文を直接読んで参考にされることをお勧めする.

文 献

- (1) 日本金属学会編: 講座・現代の金属学, 実験技術集 4, 金属の化学的測定法 I, II, (1976).
- (2) たとえば, 萬谷志郎, 丸山信俊: 日本金属学会誌, **42**(1978), 80.
- (3) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **61**(1975), 2933.
- (4) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **78**(1992), 245.
- (5) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 379.
- (6) D. Janke and W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes., **46**(1975), 477, 683.
- (7) K. S. Goto and W. Pluschkell: *Physics of Electrolytes*, Academic Press, London, (1972).
- (8) O. Kubaschewski and O. Huchler: Z. Elektrochem., **52**(1948), 170.
- (9) たとえば, S. K. Das and A. Ghosh: Met. Trans., **3**(1972), 803.
- (10) M. Iwase: Scand. J. Metall., **18**(1988), 50.
- (11) たとえば, 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **48**(1962), 925.
- (12) たとえば, 石井夫二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **68**(1982), 946.
- (13) たとえば, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **60**(1974), 1299.
- (14) たとえば, T. Fuwa and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 708.
- (15) M. Hino, T. Nagasaka and S. Ban-ya: Z. Metallknd., **88**(1977), 掲載予定
- (16) T. Nishizawa, K. Ishida, H. Ohtani, C. Kami and M. Suwa: Scand. J. Metall., **20**(1991), 62.
- (17) M. Iwase, N. Yamada, K. Nishida and E. Ichise: ISS Trans., **4**(1984), 69.
- (18) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, **63**(1977), 1809.
- (19) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **74**(1988), 1701.
- (20) M. Hino, S. Kinoshita, Y. Ehara, H. Itoh and S. Ban-ya: Proc. 5th Intern. Conf. Molten Slags, Fluxes & Salts, Iron Steel Soc., PA, USA, (1997), 53.
- (21) 日野光元, 樋口謙一, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **80**(1994), 501, 825.
- (22) S. Ban-ya, M. Hino, T. Kaji and T. Itoh: Proc. 5th Intern. Conf. Molten Slags, Fluxes & Salts, Iron Steel Soc., PA, USA, (1997), 171.
- (23) 西沢泰二: 第131, 132回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1989), 17.
- (24) 井口泰孝, 下地弘剛, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **63**(1977), 275.
- (25) たとえば, M. Hillert, B. Sundman and X. Wang: Metall. Trans. B, **21B**(1990), 303.
- (26) 日本化学会編: 実験化学講座・熱的測定および平衡, 丸善, (1958).