

論 文

溶融 Fe-Cr-C 合金の Cr および C の活量について*

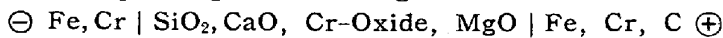
大 谷 正 康**

ON THE ACTIVITIES OF Cr AND C IN MOLTEN Fe-Cr-C ALLOYS

Masayasu Ohtani

Synopsis:

Constructing the following electrode concentration cell, the author measured the electromotive force corresponding to the change in Cr and C in Fe-Cr-C alloys at about 1,540°C :



From the following equation the activity of Cr in this alloys was determined for the range of Cr < 30% and 0 < C < Sat.

$$E = -10^{-4} \cdot T \log a_{\text{Cr}}$$

Fe-Cr binary alloys obey the Raoult's law but Fe-Cr-C alloys show a gradually negative deviation from the Raoult's law on addition of C, and the effect of C on the activity coefficient of Cr was discussed using interaction parameter $\gamma_{\text{Cr}}^{\text{C}}$. In addition, the effect of Cr on the activity coefficient of C was also discussed. Furthermore, behavior of Cr-oxide in molten slag was considered from oxygen potential that controls the system. And the decarburization limit in Fe-Cr-C alloys was calculated from the experimental results.

I. 緒 言

溶融鉄中の Cr-O, Cr-C, の関係は不銹鋼製錬の基礎系で Cr 鋼の脱酸, あるいは脱炭現象を理解する上に不可欠のもので, 従来までに数多くの研究が行われている. その一例をあげると Wentrup & Knapp¹⁾, Chen & Chipman²⁾, Linchevskij & Samarin³⁾, Turkdogan⁴⁾ さらに最近 Hilty, Forgeng & Folkman⁵⁾ などにより Cr-O の関係が研究され, 鋼滓中の Cr 酸化物あるいは酸素溶解度に関し報告されている. Cr-C の関係は 1948 年 Hilty⁶⁾ により報告されて以来, Hilty, Healy & Crafts⁷⁾, さらにごく最近 Hilty, Rassbach & Crafts⁸⁾ が従来までの研究成果を取り入れ, 不銹鋼溶解作業に対し詳細な考察を行つている. しかしこれら考察の基礎系となる本三元系の Cr, C の挙動に関する研究は少く, わづかに Fe-Cr-C 系の C におよぼす Cr の影響が Richardson & Dennis⁹⁾ により C 約 1% の範囲まで, また C 飽和三元系の Cr の活量について Esin & Vatolin¹⁰⁾ の研究が 1,460°C の温度で遂行されているにすぎず, Cr, C 濃度の広範囲にわたる研究はなく, Cr-O, Cr-C などの関係につき全域にわたつては推測の域を出ない現況である.

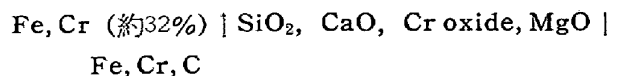
著者は溶鉄中の共存元素の活量変化を解明せんと, 従

来既に行つた一連の研究¹¹⁾と同一手法で, 引き続き本系の Cr, C の活量を Cr 約 30%, C.O~飽和値までの範囲で 1,540°C を中心に電気化学的に測定し, 両元素の挙動に関し定量的関係を明らかにし, さらに実験結果より脱炭限度に関し考察を加えた.

II. 実験装置および操作

実験装置および操作はすでに報告¹¹⁾したものと大差なく, 詳細は省略するがただ溶解坩堝が従来と異なるから, これについて説明する. 後述 Cr 酸化物の項で詳述するが, Cr 酸化物を含む本実験使用坩堝は強力な還元雰囲気の下では CrO すなわち Cr²⁺ として存在する事が確実で, したがつてこれまでの MgO 坩堝ではかゝる雰囲気に保持することが困難であるから Fig. 1 に示す通り黒鉛坩堝を工作し, この黒鉛の中で中間電解質としての Cr 酸化物を含む坩堝を溶解した.

本実験の構成電池は次の通りである.



* 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて発表
選鉱製錬研究所報告第 236 号

** 東北大学選鉱製錬研究所

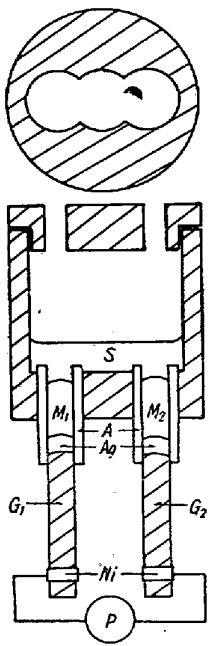


Fig. 1. The cell design

標準極になる Fe-Cr 合金 (M₁) はあらかじめ G₁ 上に Ag を溶解しておき、この上に浮かせるようにして C の溶解を防止する。実験温度では両者は明瞭に二相に分離している。一方他極である Fe-Cr-C 合金 (M₂) は C 飽和系の測定の場合はそのまま入れて溶解するが、未飽和系の場合は M₁ 側同様 Ag を溶解し、この上に M₂ 合金を浮かす。

中間電解質としての鉍滓は SiO₂ 47, CaO 40, MgO 12, Cr Oxide 1 (重量%), CaO/SiO₂=0.85 M.P.≈1,250~1,300°C 程度の流動性のよい酸性鉍滓である。各成分共高純度のものを配合し黒鉛坩堝内で長時間溶解したものである。

溶解にあたっては黒鉛坩堝のみを高周波 (35KVA) で加熱し、1,600°C 位の温度に上昇後、各合金を入れ、迅速に溶融させる。しかるのち Cr 酸化物を含む鉍滓を添加し、両極を連結させ、その間の起電力を測定する。実験温度は 1,540±10°C で光高温計を使用した。標準極は Cr 約 32% を含む Fe-Cr 合金を用いたが、比較検討のため異つた濃度のものも使用したが、標準極に補正換算した起電力はよく一致する。実験誤差は 6% の範囲である。なお溶解後の試料の N は平均 0.004% を示し活量におよぼす影響は無視できる程度と考えられる。

III. 実験結果

かくして求めた実験結果より Cr% と起電力 (mv) の関係を Fig. 2 に示す。同図で○印は Fe-Cr 二元合金の結果であるが母合金調整のために用いた Cr の純度は 99.5% で標準極としての Fe-Cr 合金の C 分析は 0.11% を示し、したがって約 C<0.10% の結果である。●印、●印はそれぞれ C 未飽和、飽和三元系の結果であり、いずれも黒鉛坩堝 (Fig. 1) での実験結果である。⊖印は試みに MgO 坩堝を使用して行つた結果でこの際の鉍滓の色は緑色を呈した。これらについては後

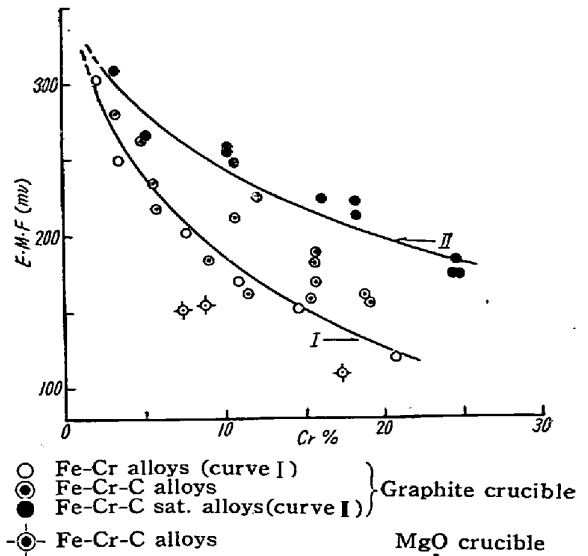


Fig. 2. Relation between e.m.f. (mV) and Cr% at 1,540°C.

述するが、Cr, C 添加による起電力変化の概況を示した。

実験の標準極は Cr = 32.5% であるが、全域にわたり論議するため一応純 Cr を標準とした起電力を求めておく方が便利で Fig. 2

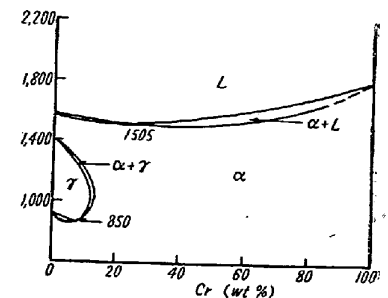


Fig. 3. Fe-Cr binary diagram.

にもこれを示した。しかし Fig. 3 の Fe-Cr 二元状態図からも判る通り、1,540°C では Cr 約 40% の範囲までは熔融状態であるが、これ以上では (I+S), (S)** で全域にわたり融体ではない。Fe-Cr 二元系の平衡実験を行つた諸家²⁾³⁾¹²⁾の結果からも Cr=30% 位までの測定範囲にわたり Raoult の法則に従う事がわかつており、著者も Fe-Mn 系¹³⁾の実測結果より類推してこの点に触れた。本実験結果より Cr 濃度の比較的低い場合のデータを用い、かつ Cr の活量 a_{Cr} の代りにモル分率 N_{Cr} を用いて次の式より n を求めると、

$$E_i = E_o - 0.0002T/n \times \log a_{Cr}$$

たとえば

$$0.170 = E_o - 10^{-4} \cdot 2T/n \times \log a_{Cr} \\ = E_o - 10^{-4} \cdot 2T/n \times \log 0.023 \dots \dots (3 \cdot 1)$$

$$0.130 = E_o - 10^{-4} \cdot 2T/n \times \log 0.037 \dots \dots (3 \cdot 2)$$

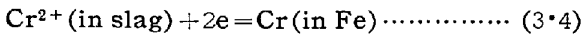
$$0.080 = E_o - 10^{-4} \cdot 2T/n \times \log 0.082 \dots \dots (3 \cdot 3)$$

*, **: それぞれ液, 固相を表わす。

(3.1) より $0.170 = E_0 + 0.595/n$ (3.1)'
 (3.2) より $0.130 = E_0 + 0.520/n$ (3.2)'
 (3.3) より $0.080 = E_0 + 0.394/n$ (3.3)'
 (3.3)' - (3.2)' $n \doteq 1.9$
 (3.1)' - (3.3)' $n \doteq 2.2$
 (3.2)' - (3.3)' $n \doteq 2.5$

近似的に $n \approx 2$ が得られこれを用いて E_0 を求めると平均値として $E_0 = 122 \text{ mV}$ を得る. すなわち純 Cr を標準とすると $N_{Cr} = 0.023$ の場合, $E = 292 \text{ mV}$, $N_{Cr} = 0.037$ では $E = 252 \text{ mV}$ となり, このようにして求めた結果を Fig. 2 に示した.

この結果よりも近似的に $n \approx 2$ が得られ, 使用鉍滓中の Cr-Oxide は CrO すなわち Cr^{2+} の形で存在し, 起電反応は次式に基くものと考えられる.



$E = -RT/nF \ln a_{Cr} = -10^{-4} \cdot T \log a_{Cr}$... (3.5)

(3.5) 式を用い求めた Cr の活量 a_{Cr} と Cr の濃度 (モル分率), N_{Cr} の関係を Fig. 4 に示す. 本図より明らかのように Fe-Cr 二元系は Raoult の法則に従うが, C 濃度の増加と共に負の偏差が大きくなる. 詳細な解析は後述する.

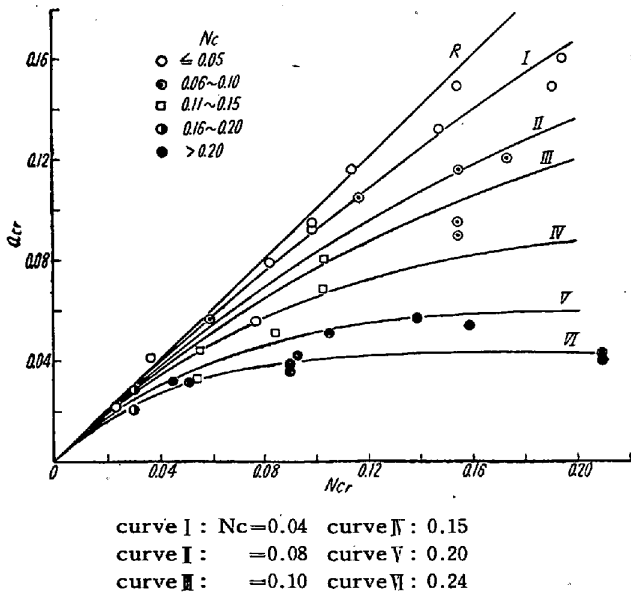
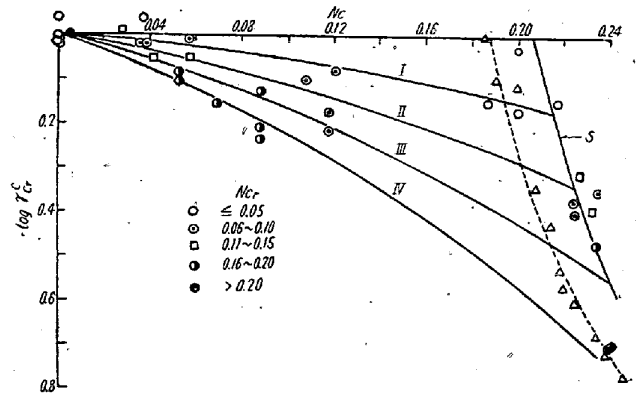


Fig. 4. Activity of Cr in Fe-Cr-C alloys at 1,540°C.

(i) Cr の活量係数におよぼす C の影響について
 いま Fe-Cr 二元系, Fe-Cr-C 三元系の Cr の活量係数をそれぞれ r'_{Cr} , r_{Cr} とすれば, $r_{Cr}^G = r_{Cr}/r'_{Cr}$ で Cr の活量係数におよぼす C の影響を知る事が出来る. 本系は特殊系で $r'_{Cr} = 1$ で $r_{Cr}^G = r_{Cr}$ となる. 実験結果



curve I: $N_{Cr} = 0.05$
 II: $= 0.10$
 III: $= 0.15$
 IV: $= 0.20$

Fig. 5. Effect of carbon on activity coefficient of Cr at 1,540°C.

より求めた $\log r_{Cr}^G$ と N_C の関係を Fig. 5 に示す. 図中 S 曲線は Fe-Cr-C sat. 系の結果で Esin 等の 1,460°C の実測結果である Δ 印と同一傾向を示し, 温度の相違を考慮すればかなりよい一致を示している.

本図より r_{Cr}^G は溶質元素である Cr, C 濃度の函数である事が推測され, いま実験式として (3.6) 式をあた

$\log r_{Cr}^G = -9N_{Cr} \cdot N_C / (1 - N_C)^2$ (3.6)

え, 本式に $N_{Cr} = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ を代入して $\log r_{Cr}^G$ と N_C の関係を求めると同図 I. II. III. IV. 曲線となり, 実験結果をよく代表する. 図中右端の S 曲線は前述の通り C 飽和三元系の結果で, 1,540°C におけるこの関係の限界線を示すものである. (3.6) 式より

$a_{Cr} = N_{Cr} \cdot e^{-2.3 \times 9 N_{Cr} N_C / (1 - N_C)^2}$ (3.7)

が誘導され, 本式を用いて $N_C = 0.04, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.24$ を代入して a_{Cr} と N_{Cr} の関係を求めると Fig. 4 I ~ VI 曲線となる. これより a_{Cr} , N_{Cr} , N_C の三者の関係を定量的に知る事が出来る. すなわち一定の Cr 濃度で C 濃度の増加に伴う Cr の活量の減少の程度を明確に知る事ができる.

(ii) C の活量係数におよぼす Cr の影響について

(i) 項で述べたと同じく C の活量係数におよぼす Cr の影響は次の式より求める事が出来る. (3.8) 式で r_{Cr}^G ,

$r_{Cr}^G = r_{Cr}/r_{Cr}'$ (3.8)

r_{Cr} はそれぞれ Fe-C, Fe-Cr-C 系の C の活量係数をあらわす.

Richardson & Dennis⁹⁾ は Fe-Cr-C 三元系につき CO/CO₂ 気流中, 1,560~1,760°C, Cr 約 76%, C 約 3% の範囲で平衡実験を行つたが, その結果より

1,560°C の値から $\log r_{Cr}^{Cr}$ と N_{Cr} の関係を求めると近似的に次式が成立する。

$$\log r_{Cr}^{Cr} = -2N_{Cr} \dots \dots \dots (3\cdot9)$$

Chipman¹⁹⁾ は Richardson & Dennis⁹⁾ の実験結果より計算を行い、大体同じ程度の値を報告しているが r_{Cr}^{Cr} は厳密には Cr のみならず C 濃度にも依存することが考えられ、Chipman もこの点に触れている。Cr の濃度が増大するにつれ C 濃度の影響は大きくなる事が両氏の実験結果からも判る。(3・9) 式は C 約 1% の系にあてはまるもので、C が増せば r_{Cr}^{Cr} は小さくなる。実験式として (3・10) 式をあたえ、本式より $\log r_{Cr}^{Cr}$ と N_{Cr} ,

$$\log r_{Cr}^{Cr} = -5\cdot5 \log \{1 + 0\cdot8 N_{Cr} / (1 - N_C)\} \dots \dots \dots (3\cdot10)$$

N_C の関係を求めると Fig. 6 に示す通り $\log r_{Cr}^{Cr}$ は Cr

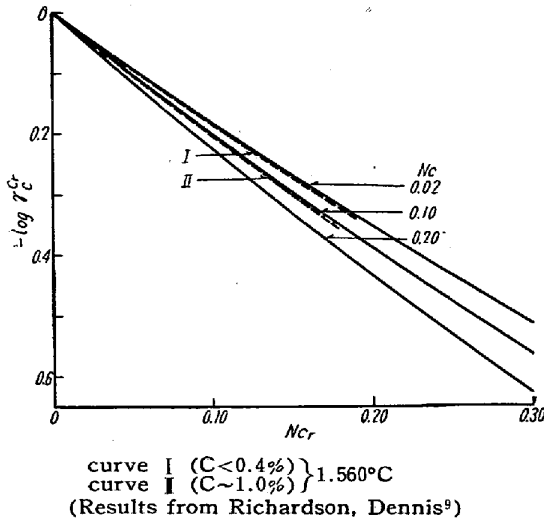


Fig. 6. Effect of Cr on activity coefficient of C at 1,540°C.

濃度のみならず、C 濃度にも依存する。Richardson, Dennis⁹⁾ の実験結果* より $C < 0\cdot4\%$ 、(曲線 I)、 $C \approx 1\%$ (曲線 II) と一定にした場合の $\log r_{Cr}^{Cr}$ と N_{Cr} の関係も併示したがよく一致している。(3・10) 式は C 濃度がより増大した場合にもあてはまる事が推察される。

r_{Cr}^{Cr} は著者¹¹⁾ によつて求めたものを用いれば、 $\log r_C = \log r_{Cr}^{Cr} + \log r_{Cr}^{Cr}$ により r_C を求める事が出来る。計算は省略するがかくして求めた C の活量曲線を Fig. 7 に示す。これより一定 C 濃度で Cr 濃度が増加するにつれて C の活量は低下している程度を定量的に知る事ができる。第三元素 Cr の添加により C の活量の減少するのは Cr-C の親和力が Fe-C のそれに較べて強く、C を拘束するためである。云い換えれば Cr 添加によつて C の

* 両氏の実験温度は 1,560°C であるが、著者の実験温度と大して差異がないので同一視した。

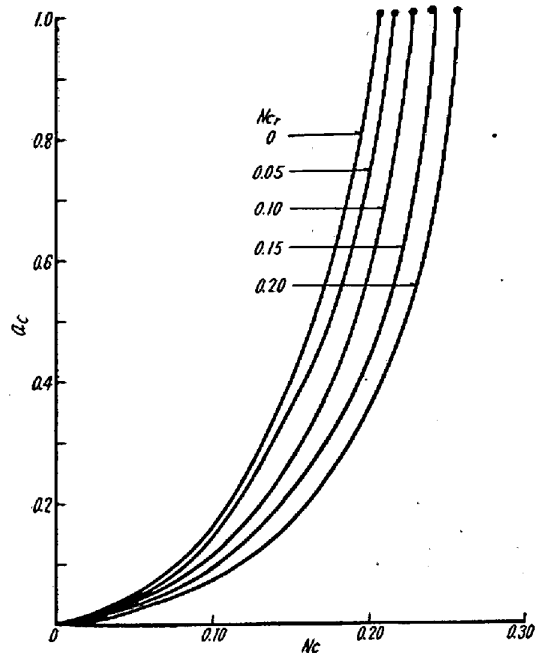


Fig. 7. The activity of carbon in Fe-Cr-C alloys at 1,540°C.

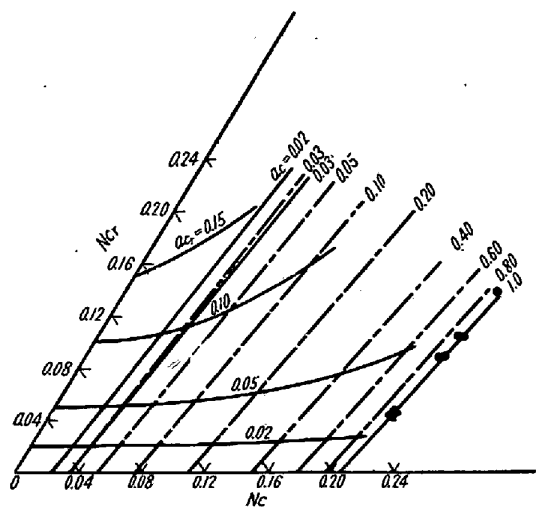


Fig. 8. Iso-activity lines of Cr and C in Fe-Cr-C alloys at 1,540°C.

反応性は小さくなり、不銹鋼製錬における C 除去が困難となる事を裏付けるものである。

Fig. 7 より $a_C = 0\cdot03, 0\cdot05, 0\cdot1 \dots$ とした場合の C の等活量線を三元図上に示したものが Fig. 8 である。 $a_C = 1$ なる線は Fe-Cr-C 系の C 飽和溶解度** より求めたもので、 $a_C = 0\cdot02, 0\cdot03$ *** の実線は Richardson, Dennis⁹⁾ の実測結果で殆んど一致している。な

** 鉄と鋼 42 (1956), 169 (講演前刷) 参照

*** 鉄と鋼 42 (1956), 292 頁 Fig. 3 に $a_C = 0\cdot05$ とあるは 0・03 の誤りにつき訂正。

お先に求めた Cr の等活量線を併示したが、Cr の活量は C 濃度が小さい間は大きく変化を示さないが、C 濃度の増大と共にかなり大きく変化することを知る。

IV. 考 察

(i) 溶滓中の Cr 酸化物

鉍滓中の Cr 酸化物はその組成、系を支配する酸化ポテンシャルにより種々の酸化物が存在する。酸性鉍滓に関し Körber & Oelsen¹⁴⁾ は平炉滓の色調、顕微鏡組織を検討し、鉍滓が青黒色を呈している事などから CrO の形をとり、また介在物も溶融状態では CrO であるが、冷却時 $CrO \rightarrow Cr_2O_3 + Cr$ に変化すると発表し、Zapffe¹⁵⁾ もこれと同様の結論を出している。Herasymenko¹⁶⁾ も酸性平炉溶解例より Cr 0.25~0.70% を含むデータを整理し CrO の存在を是認している。

一方塩基性鉍滓では Cr_2O_3 の存在が報告されているが CrO の存在を報じた例もある。

Cr 酸化物の挙動をその系を支配する酸素ポテンシャルを考慮して検討してみる。Cr 酸化物-H₂/H₂O 間の平衡実験を行つた Chen & Chipman²⁾ によると、 $0 < Cr < 5.5\%$ までは Chromite, $5.5 < Cr$ では Cr_2O_3 として存在する結果が報告されており、Linchevskij & Samarin³⁾ によると、 $0 < Cr < 6\%$ で Chromite, $6 < Cr < 16\%$ で Cr_2O_3 , となり、酸化膜の色は Cr が 5~7% 以下では暗藍色乃至灰色を呈するが、Cr > 7% では鮮明な緑色を、さらに Cr 量が高くなれば暗緑色に移つてゆくと述べている。Turkdogan⁴⁾ も同様の結論を出し、最近の Hilty⁵⁾ などの研究によると Cr 含有量の増大と共に複雑な酸化物変化が発表されている。

以上の平衡実験を行つた諸家の結果より酸素ポテンシャル P_{O_2} と Cr 酸化物の形態の関係を求めると Fig. 9

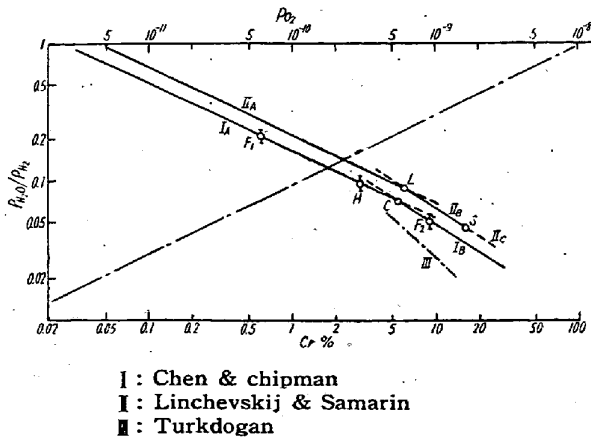


Fig. 9. Equilibrium in reaction of water vapor with Cr in liquid iron at 1,600°C.

の如く、IA, IB は C 点すなわち Cr 約 5.5%, $P_{O_2} = 5.5 \times 10^{-10}$ (atm) を境にして、Chromite, Chromic Oxide が安定で、IIA, IIB, IIC によると $P_{O_2} = 6 \times 10^{-10}$ で示される L 点で Chromite, Chromic と変化し S 点すなわち $P_{O_2} = 1.6 \times 10^{-9}$ で Cr 酸化物の形の変化が認められる。III は Turkdogan⁴⁾ の結果で直線範囲は Chromite の安定域である。IA, IB 直線上の F₁, H, F₂ は Hilty 等⁵⁾ の結果で平衡実験ではなく、 P_{O_2} との関係は求められないが、一応 Chen & Chipman²⁾ の IA, IB 直線に従うものとし点示した。誤差を含むという意味で Φ で表わしたが、これによると大体 10^{-11} の範囲で Chromite, 10^{-10} で Distorted spinel, 10^{-9} で Cr_2O_3 が安定である事を知る。なお図中点線は PH_2O/PH_2 と P_{O_2} の関係を示す。

以上の考察より酸素ポテンシャル P_{O_2} によつて Cr 酸化物の形態が変化する事を知つたが、本系の如く黒鉛坩堝、黒鉛カバーという強力な還元雰囲気* では実験結果からも $n \approx 2$ が得られ、また溶解後の鉍滓の色調からも判る通り、CrO として存在する。同様の実験を行つた Esin¹⁰⁾ らの結果も、また CO 1 気圧の下で溶銑-溶滓間の Cr の分配平衡を行つた新実、松下、金森氏¹⁷⁾ によつても同様の結論が得られている。氏らも述べているが、還元雰囲気中で水冷した鉍滓の色は青藍色乃至青黒色を呈し、これを再溶解し空気中で徐冷、あるいは O₂ ガスを吹きつけ強制的に酸化を行えば、その表面は極めて特徴的な Cr_2O_3 の緑色を呈する。逆も可能で緑色に凝固した鉍滓を黒鉛坩堝で再溶解し水冷すれば CrO 特有の青藍色となる。この鉍滓を粉碎し、鉄分はあらかじめ磁石で除去し、H₂ 気流中で水で抽出し、大部分は未溶解であるが、これに KMnO₄ を滴下すれば、その色はたちまち消える。Cr²⁺ の存在が認められるわけである。これらの点に関しては予備実験で繰返し確認した。

松下氏¹⁸⁾ の極く最近の報告によれば鉍滓の酸素ポテンシャルが殆んど等しいにもかかわらず、塩基度が酸性側から塩基に移るにつれ、Cr²⁺, Cr³⁺ の混色からやがて Cr³⁺ が優勢となつて、酸性鉍滓では (4.1) 式の様に塩基性に振舞い、塩基性鉍滓では (4.2) 式の様に酸性成分としての効能をもつと鉍滓塩基度による点も強調されている。筆者の使用鉍滓は CaO/SiO₂ = 0.85 の組成で (4.1) 式によるものと考えられる。

* Boudouard 平衡が成立する場合のその系の酸素ポテンシャルは $p_{O_2} \approx 10^{-18}$ (atm) 程度。

実験結果の項で触れたが、Fig. 2 で \odot 印は試みに MgO 坩堝を使用した結果で、この場合の溶解後の鉍滓は緑色を示し、Cr₂O₃ の形で存在したものと認められる。従つて黒鉛坩堝での溶解例と異つた群に属するが、 $n=3$ として求めた Cr の活量は黒鉛坩堝での溶解結果と一致する。

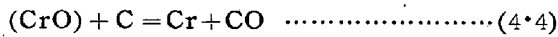
以上のべた諸点より本系使用鉍滓ならびに黒鉛使用の実験条件下では Cr 酸化物は CrO すなわち Cr²⁺ として存在する事は確実である。

(ii) 脱炭限度

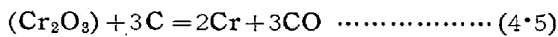
溶鉄中の Cr と C の関係に関し、Hilty⁶⁾ は次式を報告している。

$$\log Cr\%/C\% = -15,200/T + 9.46 \dots (4.3)$$

本式は鉍滓中の Cr 酸化物が CrO の形で、還元平衡式として (4.4) 式に従うものとして求めたものである。



しかし (i) 項で詳述の通り、溶鉄中の Cr 濃度により鉍滓中の Cr 酸化物の形態は種々である。通常の不銹鋼製錬の範囲では Cr 酸化物は Cr₂O₃ と見做され、従つて Cr と C の関係も次の (4.5) 式の還元平衡に支配される。



Hilty⁶⁾ らはこの間の関係を詳細に検討し、Chromite, Distorted Spinel, Cr₂O₃ の各範囲に亘り支配する関係式を提出しているが、Cr 3~30% の範囲では、Cr 酸化物の形態によらず (4.6) 式が成立すると述べている。

$$\log Cr\%/C\% = -13,800/T + 8.76 \dots (4.6)$$

重量%をモル分率に換算し、N_{Cr} と N_C の関係を種々の温度で図示すれば Fig. 10 I~IV 直線を得る。これら直線は Fe-Cr-C 三元系が理想溶液に従うと仮定した場合の種々の温度における脱炭限度を表わすものである。たとえば一定の Cr 濃度でも温度が高いほど脱炭が著しい事を知る。しかしながら本実験結果から明らかなように Cr, C 濃度の増加に伴い理想溶液からの偏差は大きくなる。しかも負の偏差を示す事から、Cr, C の活量はそれぞれ第三元素 C, Cr の添加によつて減少する。すなわち反応性は低下するから、一定 Cr 濃度でも脱炭限度は低下する筈である。云い換えれば真の脱炭限度曲線はこれら直線の上方に位置する事が考えられる。平衡恒数 $K = a_{Cr}/a_C = N_{Cr}\gamma_{Cr}/N_C\gamma_C$ で表わされ、これより $N_{Cr}/N_C = K \cdot \gamma_C/\gamma_{Cr}$ が導かれる。 γ_C/γ_{Cr} がいわば補正項であり、既述の通りこの活量係数比 $\gamma_C/\gamma_{Cr} = e^{-X}$ (X は正) なる関係で表わされ常に 1 より小さい値である事を知る。1,540°C で $\gamma_C/\gamma_{Cr} = 0.8, 0.9$ とした場合の直

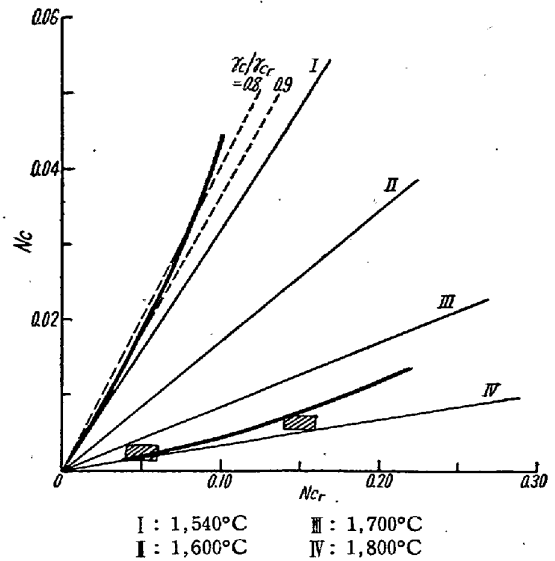


Fig. 10. Limits of decarburization of Fe-Cr-C alloys at atmospheric pressure.

線を破線で示したが、I 直線は $\gamma_C/\gamma_{Cr} = 1$ なる場合の結果である。II~IV も同様である。Cr, C 濃度によつて γ_C/γ_{Cr} 比は変化し、決して一定ではない。近似計算によつて実験結果を用いて求めたものを同図太い実線で示した。

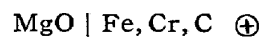
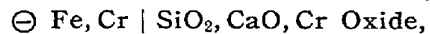
実際の不銹鋼製錬の溶解温度は遙かに高く、1,800°C においても γ_C/γ_{Cr} の関係が成立つものとして計算した結果も図示した。図中斜線で囲んだ部分は Hilty 等が 1,800°C で酸素吹き込みによつて得られた溶解例の示す脱炭限度範囲で本計算結果とある程度の一致を示している。

すなわち本図より明らかな通り、Cr, C の第三元素 C, Cr の添加により活量低下を来し、脱炭限度は従来の理想溶液として求めた直線より上方に彎曲した曲線を示し、脱炭限度は低下する。云い換えれば脱炭されにくくなる。

V. 結 言

以上の結果を綜括すれば

1. 次の如き電池を構成し、起電力測定により Fe-Cr-C 三元系合金の活量を 1,540°C ± 10°C, Cr ~ 30%, C O ~ 飽和の範囲に亘り実測を行い、Fe-Cr 二元系は



Raoult の法則に従うが、Fe-Cr-C 三元系は C 添加により負の偏差を示す事を確認した。

2. 実験結果より Fe-Cr-C 三元図上に Cr, C の等活量線を求めた。

3. 溶融鉄液中の Cr 酸化物挙動に関し二、三の考察を加えた。

4. 実験結果を用い本 Fe-Cr-C 三元系の脱炭限度を示した。

終りに臨み御指導頂いた三本木教授に、御鞭撻を賜った金属工学科的場教授に深謝の意を表し、実験遂行に終始御援助を受けた研究室の各位に感謝する。

(昭 31—5 月寄稿)

文 献

- 1) Wentrup, H and B. Knapp: Tech. Mit. Krupp., **4** (1941), 237
J. Iron Steel Inst., **180** (1955), 116 より
- 2) Chen, H. M and J. Chipman: Trans. Am. Soc. Metals, **38** (1947), 70
- 3) Linchevskij, B. V and A. M. Samarin: Izvest. Akad. Nauk., SSSR. Otdel. Tek. Nauk, **5** (1953), 691
鉄と鋼, **40** (1954), 抄録より
- 4) Turkdogan, E. T: J. Iron Steel Inst., **178** (1954), 218
- 5) Hilty, D. C, W. D. Forgeng and R. L. Folkman: Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs., **203** (1955), 253
- 6) Hilty, D. C.: *ibid*, **185** (1949); 91
- 7) Hilty, D. C, G. W. Healy and W. Crafts: *ibid.*, **197** (1953), 649
- 8) Hilty, D. C, H. P. Rassbach and W. Crafts: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), 116
- 9) Richardson, F. D. and W. E. Dennis: *ibid.*, **175** (1953), 257
- 10) Esin, O. A. and H. A. Vatolin: Izvest. Akad. Nauk. SSSR. (1953), No. 8, 1137
鉄と鋼, **40** (1954), 抄録より
- 11) 例えば, 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **39** (1953), 483 **39** (1953), 683
大谷正康: 金属誌 **20** (1956), 96
- 12) McCabe, L. C.: Bain, E. C., J. Iron Steel Inst., **181** (1955), 193より。
氏は 1,200°C で Fe-Cr 二元系の Cr の活量を測定している。
- 13) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **40** (1954), 1106
- 14) Körber, F. und W. Oelsen: Mit. K. W. Inst., Eisenforschung, **17** (1953), 231
- 15) Zapffe, C. A.: Trans. Am. Soc. Metals, **38** (1947), 114 に対する討論より
- 16) Herasymenko, P: Trans. Faraday Soc., **34** (1938)
- 17) 新実稔生, 松下幸雄, 金森九郎: 鉄と鋼, **41** (1955), 1075
- 18) 松下幸雄: 生産研究, **7** (1955), 257
- 19) Chipman, J: J. Iron and Steel Inst., **180** (1955), 97~106

新しくきまった J I S

G 2305—1956	スピーゲル	改正
G 2306—1956	フェロタンゲステン	〃
G 2307—1956	フェロモリブデン	〃
G 2308—1956	フェロバナジウム	〃
G 2309—1956	フェロチタン	〃
G 2310—1956	フェロホスホル	〃
G 2311—1956	金属マンガン	〃
G 2312—1956	金属ケイ素	〃
G 2313—1956	金属クロム	〃