

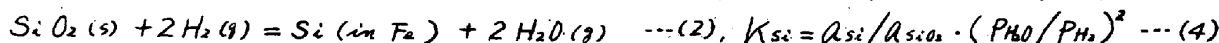
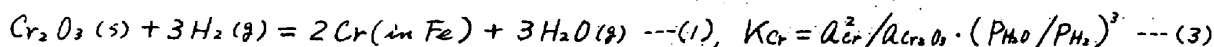
(172) 固体金属鉄と共存する Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> の還元について

鉄鋼短期大学 ○岩井秀哉, 辻野文三, 伊佐重輝  
神戸製鋼所 中央研究所 中川満義

1. 緒言. 筆者らは前報で固体金属鉄と共存する MnO の H<sub>2</sub> による還元について, その還元性と鉄中に固溶する Mn の挙動とを, 熱天秤法を適用した還元実験によって考察した. そこで Mn 酸化物と同様に鉄冶金学的に關係の深い Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> についても同様の目的, 方法で実験を試みた. とくに本実験の結果から考察した固体鉄中に固溶した Cr の高温における挙動については, Y. Jeannin<sup>1)</sup> が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, 固体 Fe-Cr 2 元合金中の Cr および H<sub>2</sub>O との間の平衡実験において, 平衡時における雰囲気中の P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> の分析結果から, Fe-Cr 合金中の Cr の活量および活量係数について報告しているが, これらの結果との比較検討を試みた.

2. 実験方法, 結果および考察. 実験方法は前報 MnO の場合とほとんど同様であるが, 平衡実験の方法を少し変えて行った. 本実験においては 10 の試料をもって還元温度を段階的に変化させた. この方法によると 10 の試料で 3~4 隻の還元温度に対する data をとることができた.

本実験における Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> の還元反応は (1), (2) 式で示され, 反応の平衡恒数 K<sub>Cr</sub>, K<sub>Si</sub> はそれぞれ (3), (4) 式のようになる. K<sub>Cr</sub>, K<sub>Si</sub> はそれぞれ反応に關する



る熱力学数値を用いて計算により求めることができた. また H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合気体の P<sub>H<sub>2</sub></sub> / P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 値は 10<sup>+2.22</sup> であるから, a<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> はともに 1 とすると a<sub>Cr</sub>, a<sub>Si</sub> は (3), (4) 式から算出できる. さて前報と同様の方法によって求めた N<sub>Cr</sub>, N<sub>Si</sub> の計算値, あるいは E. P. M. A. 分析にもとづく実測値と上記の a<sub>Cr</sub>, a<sub>Si</sub> との比を比べると, それぞれ Fe 基 2 元合金中の Cr および Si の高温における活量係数 γ<sub>Cr</sub>, γ<sub>Si</sub> が求められる. 表 1 には Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関する実験結果を示す. 表中試料番号 12(III) の数値のうち \* 印を付したものは, E. P. M. A. 分析にもとづいた値であり Y. Jeannin<sup>1)</sup> の結果と極めてよく一致した. したがって Cr 含有量 1% 附近の Fe-Cr 2 元合金中の Cr の活量は, 本実験温度範囲では Raoult 基準より正に deviate することが明らかになった.

SiO<sub>2</sub> に関しては実験の都合上還元温度 1323°K についてのみを行った. 同様の方法で γ<sub>Si</sub> を求めると, 計算値にもとづく場合は 1.13 × 10<sup>-5</sup>, E. P. M. A. による実測値にもとづくとは 1.05 × 10<sup>-5</sup> となった. data の数が少いから明確な判断はできないが, Raoult 基準より著しく負に deviate すると思われる. なお詳細は今後検討する予定である. 文献 1). Y. Jeannin, C. Mannerskantz, F. D. Richardson: Trans. Met. Soc. AIME. P. 300.

表 1. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元に関する実験結果

試料番号	12(I)	12(II)	12(III)
試料重量(g)	3.3406	3.3406	3.3406
還元温度(°K)	1346	1297	1392
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の還元にもとづく活量係数	5.5	3.6	19.8
Fe 中の Cr 濃度(%)	0.387	0.254	1.380*
N <sub>Cr</sub> × 10 <sup>2</sup>	0.4168	0.2735	1.486*
a <sub>Cr</sub> × 10 <sup>2</sup>	2.2871	1.2047	4.0063
γ <sub>Cr</sub>	5.487	4.405	2.695*

227(1963)