

© 1983 ISIJ

論 文

浮揚溶解法による Fe-Cr 合金と CO-CO₂ 混合ガスとの平衡測定

伊藤 公允*・寺部 信行*²・坂尾 弘*³

Measurement of Equilibrium between Fe-Cr Alloys and CO-CO₂ Mixtures by Levitation Technique

Koin ITO, Nobuyuki TERABE, and Hiroshi SAKAO

Synopsis :

Investigations were made of the equilibrium between levitated droplets of Fe-Cr alloy (<18%Cr) and CO-CO₂ gas mixtures at a temperature range from 1700 to 1950°C and of the solubility product of chromium oxide in the melt at 1800°C. Experimental results were discussed on the assumption that the values of e_{Cr}^C , e_C^{Cr} and e_O^Cr recommended by the 19th Committee of the Japan Society for the Promotion of Science are applicable in the present temperature range. The following conclusions are drawn :

$$\left. \begin{aligned} \log K_1 (= \log P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_O) &= 8440/T - 4.60 \\ \log K_2 (= \log P_{CO}^2/P_{CO_2} \cdot a_C) &= -7870/T + 6.90 \\ \log K_3 (= \log P_{CO}/a_C \cdot a_O) &= 570/T + 2.30 \end{aligned} \right\} (1700 \sim 1950^\circ\text{C})$$

$$\left. \begin{aligned} \log K_{Cr} (= \log a_{Cr}^2 \cdot a_O^3) &= -1.376 \\ e_{Cr}^{Cr} &= -0.032 \\ e_C^{Cr} &= -0.018 \\ e_O^{Cr} &= 0.002 \end{aligned} \right\} (1800^\circ\text{C})$$

1. 結 言

鉄・クロム溶融二元合金系はほぼラウールの法則に従い理想溶液とみなされることが認められている。この合金系中の酸素の活量係数は溶解度測定と水素・水蒸気混合ガスとの平衡測定、および起電力測定により、また炭素の活量係数は CO-CO₂ 混合ガスとの平衡測定により求められてきた。しかしこれらにより得られたクロム、酸素および炭素の間の相互作用助係数の値は研究者間で一致しているとは言いがたい。そのため Fe-Cr-O 系について脱酸反応の平衡定数、クロム・酸素の相互作用助係数の推奨値が学振・製鋼第 19 委員会により決定されている範囲は 1550~1650°C、3% Cr 以下に限られている¹⁾。その第一の理由は平衡酸化物がクロム濃度の増加とともに変化すると言われているが異論が多く、さらなるつば材酸化物との反応も無視できないことである。

そこで本研究では容器などの外部の影響をうけない浮揚溶解法を用いて Fe-Cr 合金と CO-CO₂ ガスとの反応を測定し、特に高温での熱力学的データを求めた。こ

こにその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 装置と材料

Fig. 1 に使用した浮揚溶解炉の概略を示す。電源には 340 kHz、出力 20 kW の高周波発振器を使用した。反応管は内径 12 mm、長さ 100~120 mm の透明石英管で、金属蒸気、熱分解炭素で汚れると交換した。CO ガスは市販ボンベガス (CO>99.8%, O₂<0.02%, N₂<0.1%, H₂<0.02%, CO₂: trace) を、CO₂ ガスはボンベガス (CO₂=99.994%, H₂O=2.89 wt ppm) をそれぞれそのまま使用した。Ar ガスは高純度ボンベガス (Ar>99.995%, O₂<1ppm, N₂<5ppm, H₂O<0.005 mg/l) を希ガス精製装置を通して精製して使用した。ガス流量はそれぞれ検定補正したフロート流量計により測定した。

合金試料はマグネシヤるつぼ中で高周波溶解した再電解鉄に 2~18%Cr 合金になるように電解クロムを加え約 1600°C において十分に水素還元してから 6 mm φ

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 5 月 14 日受付 (Received May 14, 1982)

* 名古屋大学工学部 (現: 豊橋技術科学大学) 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now Toyohashi University of Technology, Hibarigaoka Tenpaku-cho Toyohashi 440)

*² 名古屋大学大学院 (現: 刈谷東高等学校) (Graduate School, Nagoya University, Now Kariyahigashi High School)

*³ 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

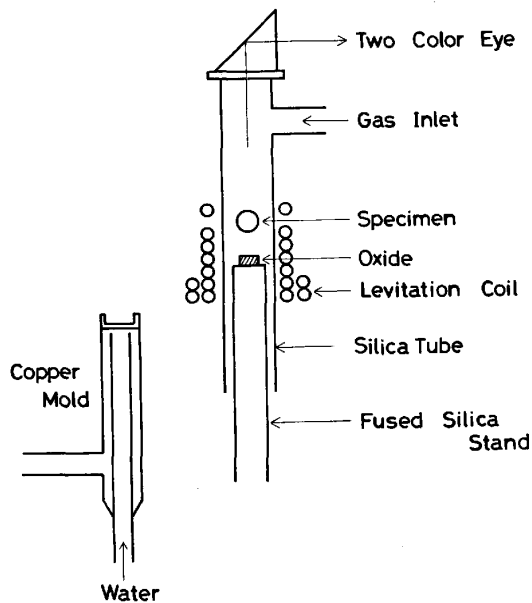


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

石英管で吸い上げ水中急冷したものを約6mm長さに切り、 1.40 ± 0.01 gに研磨調整して使用した、

クロム酸化物板は微粉の特級 Cr_2O_3 を乾燥して加圧成形 (560 kg/cm^2) したものを白金板にのせて 1600°C に保持したシリコニット炉内で6h焼成して作成した。試料の大きさは直径3mm、厚さ約1mm、重量0.05gの円板状である。

2.2 実験操作

合金試料を精製 Ar 気流中で1min浮揚溶解して所定温度に保持する。つぎに a) CO 気流に切り換え所定時間吸炭させる, b) 1min CO 気流中で吸炭させてから所定組成の CO-CO₂ 混合ガスに切り換えて所定時間脱炭する, または c) 1min 吸炭させた後, 反応管下端から Cr 酸化物板を石英棒にのせて溶融合金に付着させ所定時間反応させる, の3種類の方法で実験を行った。それぞれの反応終了時に反応管下端からキル用アルミ線, 約4mgをのせた水冷銅鑄型を入れ合金を急冷凝固させた。反応中の温度は純鉄, 純クロムおよび15.7%クロム・鉄合金の融点測定により補正した自動2色温度計を用いて合金試料の上部表面を測定して求めた。

凝固試料はそのまま, また表面に酸化物が生成, 付着している場合には表面酸化物を歯科技工用エアタービンドリルにより切削除去して, 4~6分割し分析試料とした。合金中の酸素および炭素は自動電量滴定法により, クロムは過塩素酸酸化-過マンガン酸カリ逆滴定法により分析した。

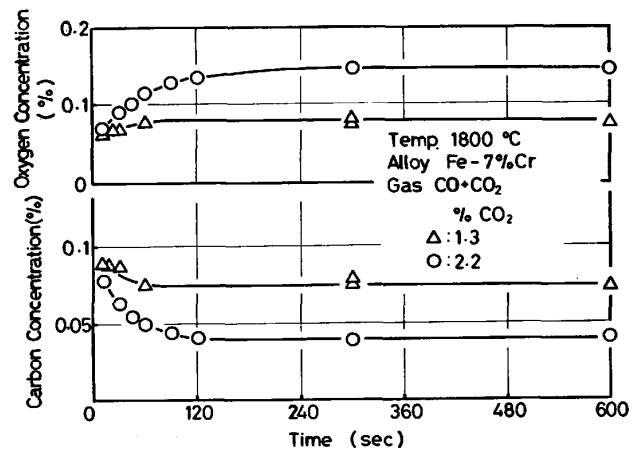


Fig. 2. Concentration changes of oxygen and carbon in Fe-7%Cr alloy with various CO-CO₂ mixtures at 1800°C .

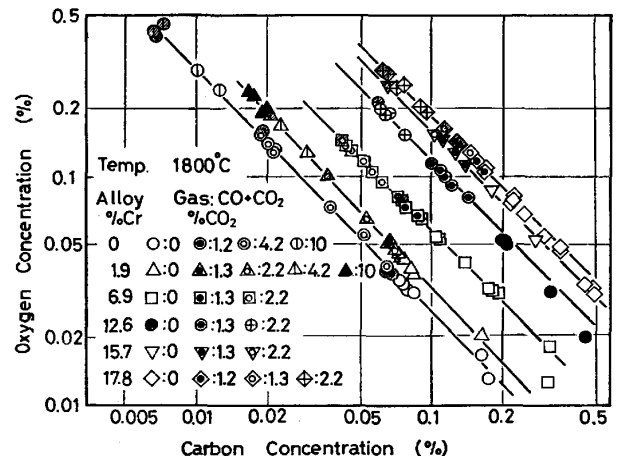


Fig. 3. Relation between [%C] and [%O] in Fe-Cr melts during the reaction with various CO-CO₂ gas mixtures. Hatched marks indicate the equilibrium points.

3. 実験結果

平衡実験の一例として 1800°C において 6.9%Cr-Fe 合金を 1.3% CO₂-および 2.2% CO₂-CO 混合ガスにより脱炭した場合の炭素および酸素濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。これから炭素濃度も酸素濃度も約5min後にはほぼ完全に一定値になっていることが明らかである。

1800°C において 0~18% Cr-Fe 合金を種々の CO₂-CO 混合ガスにより吸炭および脱炭し, 反応途中および平衡時における各合金中の炭素濃度と酸素濃度の関係を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。ここで 0.4~0.5% C以上の点も純 CO ガスによる吸炭反応で得られたが, 反応中の Cr の蒸発が激しく, たとえば 17% Cr 合金では反応時間 10min でクロム濃度が 2~3%低下してい

たのでこれらの点は除き、吸炭反応については5 min までの点をプロットした。またそれぞれの CO-CO₂ 混合ガスとの反応で炭素および酸素の濃度変化が停止した点には平衡点としてハッチングを施した。Fig. 3 からすべての実験点はそれぞれの合金について $[\%C] \times [\%O] =$ 一定の関係を保ちながら移動していることが明らかである。このことはすでに CO-CO₂ ガスによる溶鉄の吸・脱炭速度について報告した論文において述べた反応機構の考え方の基本と全く一致している²⁾。

1700~1950°C において 13.2% Cr-Fe 合金を混合ガスにより脱炭した。種々の時点における炭素濃度と濃度積 $[\%C] \times [\%O]$ との関係を Fig. 4 に示す。同図からこの炭素濃度の範囲では濃度積はほとんど変化しな

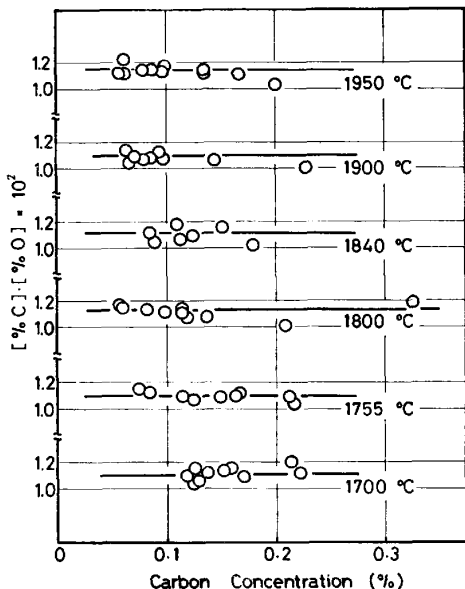


Fig. 4. Relation between $[\%C] [\%O]$ and $[\%C]$ in Fe-13%Cr alloy during the reaction at various temperatures.

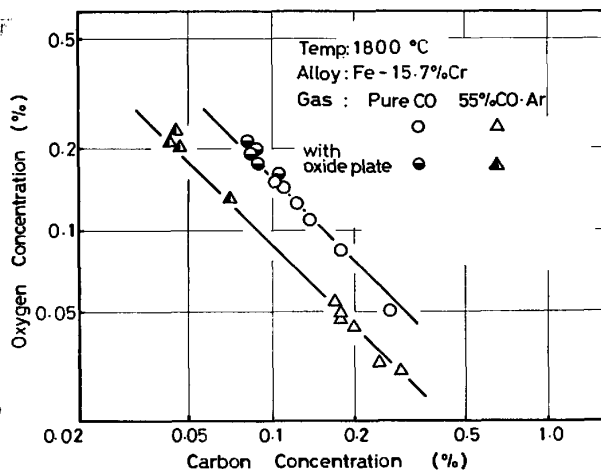


Fig. 5. Relations between $[\%C]$ and $[\%O]$ in Fe-15.7%Cr alloy in contact with chromium oxide plate in Ar-CO gas mixture at 1800°C.

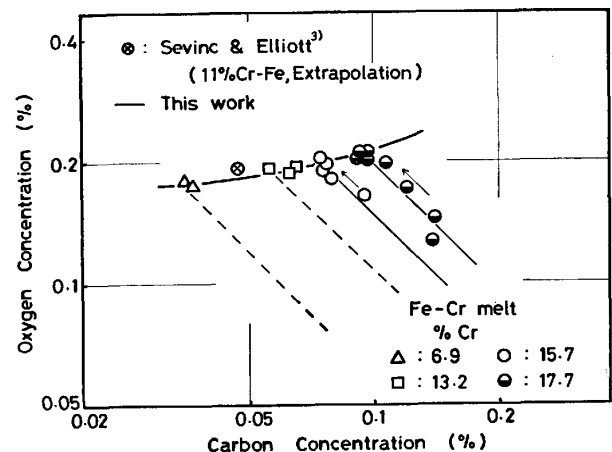


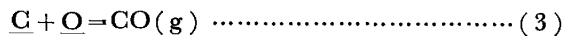
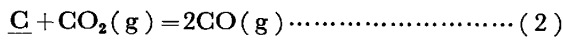
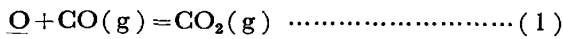
Fig. 6. Relation between concentrations of oxygen and carbon in various Fe-Cr alloys contacted with chromium oxide in CO gas at 1800°C.

い、また温度による濃度積の変化も非常に小さいことが明らかである。

15.7%Cr-Fe 合金を 1800°C において CO および CO-Ar 混合ガスにより吸炭させ、同時にクロム酸化物板を付着し溶解、脱炭させた結果を Fig. 5 に示す。酸化物板は溶融しないではほぼ原形のまま溶融合金の下側に付着し、冷却凝固させた後では合金試料の上面に付着していた。この場合にも炭素および酸素濃度の変化はガスによる脱炭、吸炭の場合と同一の直線上を脱炭の方向、すなわち左上方へ移行し、 P_{CO} に関係なく約 0.2%O において停止している。この結果から酸化物の溶解はガス・溶鉄間反応よりはやく、また反応が停止した点の酸素濃度は酸化物の飽和溶解度を示していると考えられる。種々のクロム濃度の鉄合金について同様な実験を行って得られた平衡点と考えられる結果を Fig. 6 に示す。同図には 15.7% および 17.7% Cr-Fe 合金については経時変化も示したが、6.9% および 13.2% Cr-Fe 合金については 10 min および 20 min 反応させて平衡に達したと考えられる点だけを示した。破線は Fig. 3 に示したこれら 2 種の合金での測定結果から得られた線であり、酸化物板を付着させたそれぞれの合金中の炭素および酸素濃度がその線上にのっていることは明らかである。同図には参考のため SEVINC-ELLIOTT³⁾ が 1540~1705°C において約 10% Cr-Fe-C 合金による Cr₂O₃ 還元反応から求めた結果を 1800°C まで外挿した点を示した。

4. 考 察

溶鉄中の炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガスとの間にはつぎの 3 つの反応



が併発し、それぞれの平衡が成立することが知られている。それぞれの反応の平衡定数を K_1, K_2, K_3 とすると

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} f_{\text{O}}[\% \text{O}]} = K'_1 \frac{1}{f_{\text{O}}} \quad K'_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}[\%]}$$

$$f_{\text{O}} = f_{\text{O}}^{(0)} \cdot f_{\text{O}}^{(c)}$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} f_{\text{C}}[\% \text{C}]} = K'_2 \frac{1}{f_{\text{C}}}$$

$$K'_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}[\% \text{C}]}$$

$$f_{\text{C}} = f_{\text{C}}^{(0)} \cdot f_{\text{C}}^{(c)}$$

$$K_3 = \frac{P_{\text{CO}}}{f_{\text{C}}[\% \text{C}] f_{\text{O}}[\% \text{O}]} = K'_3 \frac{1}{f_{\text{C}} f_{\text{O}}}$$

$$K'_3 = \frac{P_{\text{CO}}}{[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]}$$

であり、 $K_1 \cdot K_2 = K_3$ である。これらの平衡については多くの研究が行われており、0.1~1.0% C, 1500~1700°C の範囲では学振製鋼 19 委員会により推奨値が求められている。その値は

$$\log K_1 = 8718/T - 4.762 \dots\dots\dots (4)$$

$$\log K_2 = -7558/T + 6.765 \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_3 = 1160/T + 2.003 \dots\dots\dots (6)$$

$$\log f_{\text{O}}^{(c)} = e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{C}] = 0.298[\% \text{C}] \dots\dots\dots (7)$$

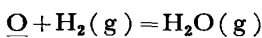
$$\log f_{\text{O}}^{(c)} = e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{C}] = -0.421[\% \text{C}] \dots\dots\dots (8)$$

である⁴⁾。また $e_{\text{O}}^{(c)}$ の値は $e_{\text{O}}^{(c)}$ の値からの逆算により

$$\log f_{\text{O}}^{(c)} = e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{O}] = -0.316[\% \text{O}] \dots\dots\dots (9)$$

が得られている。

溶鉄中の酸素の活量は水素・水蒸気混合ガスとの間の反応



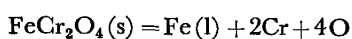
の平衡測定により求められ、その平衡定数 K_4 の値は 1550~1650°C において

$$\log K_4 = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{O}}[\% \text{O}]} = \frac{7040}{T} - 3.224$$

$$\log f_{\text{O}}^{(c)} = e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{O}] = (-1750/T + 0.76)[\% \text{O}] \dots\dots\dots (10)$$

が学振推奨値となっている⁵⁾。

他方、熔融クロム鉄合金の酸素溶解度とこれに平衡する酸化物相については多数の研究が報告されてきているがその結果はまちまちである^{6)~9)}。そのため学振製鋼19委員会による推奨値決定も 0~3% Cr-Fe 合金について、1550~1650°C の範囲に限定されている。それによればこの範囲内での反応は



であり、その平衡定数 K_5 は

$$\log K_5 = \log C_{\text{Fe}} f_{\text{Cr}}^2 [\% \text{Cr}]^2 f_{\text{O}}^4 [\% \text{O}]^4 \\ = -53420/T + 22.92$$

$$\log f_{\text{Cr}} = e_{\text{Cr}}^{(c)}[\% \text{Cr}] + e_{\text{Cr}}^{(o)}[\% \text{O}] \\ = 0.00[\% \text{Cr}] - 0.189[\% \text{O}]$$

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{O}] + e_{\text{O}}^{(r)}[\% \text{Cr}] \\ = (-1750/T + 0.76)[\% \text{O}] - 0.055[\% \text{Cr}]$$

である¹⁾。高クロム鉄合金では平衡する酸化物相としては Cr_2O_3 と Cr_3O_4 があげられているがまだ確定されていない。

本研究では酸化物相は Cr_2O_3 であると仮定して解析をすすめてみた。すなわち反応は



であり、その平衡定数 K_{Cr} は次式で表される。

$$K_{\text{Cr}} = f_{\text{Cr}}^2 [\% \text{Cr}]^2 f_{\text{O}}^3 [\% \text{O}]^3 \dots\dots\dots (12)$$

本実験では Fe-Cr-C-O 系について測定したので各成分の活量係数の内容は高次項を無視すれば

$$\log f_{\text{Cr}} = e_{\text{Cr}}^{(c)}[\% \text{Cr}] + e_{\text{Cr}}^{(o)}[\% \text{C}] + e_{\text{Cr}}^{(o)}[\% \text{O}]$$

$$\log f_{\text{C}} = e_{\text{C}}^{(c)}[\% \text{Cr}] + e_{\text{C}}^{(o)}[\% \text{C}] + e_{\text{C}}^{(o)}[\% \text{O}]$$

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{Cr}] + e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{C}] + e_{\text{O}}^{(o)}[\% \text{O}]$$

と書くことができる。以下の計算では相互作用助係数 $e_{\text{O}}^{(c)}, e_{\text{C}}^{(c)}, e_{\text{O}}^{(o)}$ については温度依存性がないか、あるいは極めて小さいと仮定して学振推奨値、すなわち式(7)、(8)および(9)の値をそのまま、また $e_{\text{O}}^{(o)}$ については式(10)を今回の測定温度範囲まで外挿して得られた値を使用してクロムの関係する相互作用助係数を求めてみた。

この合金系では反応(1)の平衡定数 K_1 は

$$\log K'_1 = \log K_1 - \log f_{\text{O}}^{(c)} f_{\text{O}}^{(o)}$$

とにおいて

$$\log K_1 = \log K'_1 - e_{\text{O}}^{(c)}[\% \text{Cr}] \dots\dots\dots (13)$$

と書くことができる。Fig. 3 に示した測定値の中で反

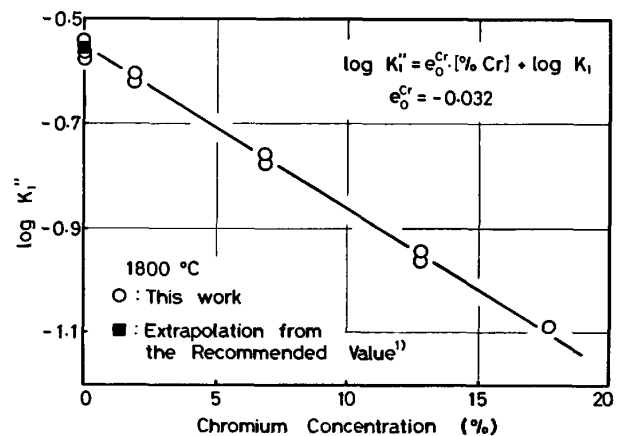


Fig. 7. Relation between $\log K^1$ and chromium concentration at 1800°C.

応時間 2 min 以上のものを用いて $\log K_1''$ とクロム濃度との関係を求めると, Fig. 7 に示すような直線関係が成立し, この直線の勾配から

$$e_0^{Cr} = -0.032$$

が得られた.

また同様に反応 (2) の平衡定数 K_2 は

$$\log K_2'' = \log K_2' - \log f_C^{\%} f_O^{\%}$$

とすると

$$\log K_2 = \log K_2'' - e_C^{Cr} [\%Cr] \dots\dots\dots (14)$$

と書くことができる. 前項と同じ測定値を用いて $\log K_2''$ とクロム濃度との関係を求めた結果を Fig. 8 に示す.

この直線関係の勾配から

$$e_C^{Cr} = -0.018$$

が得られた.

さらに反応 (3) の平衡定数 K_3 は次式で表され

$$\log K_3'' = \log K_3' - \log f_C^{(C)} f_O^{(C)} - \log f_O^{(O)} f_C^{(O)}$$

とすると

$$\log K_3 = \log K_3'' - (e_C^{Cr} + e_O^{Cr}) [\%Cr] \dots\dots\dots (15)$$

前項と同じ測定値を用いて $\log K_3''$ とクロム濃度との

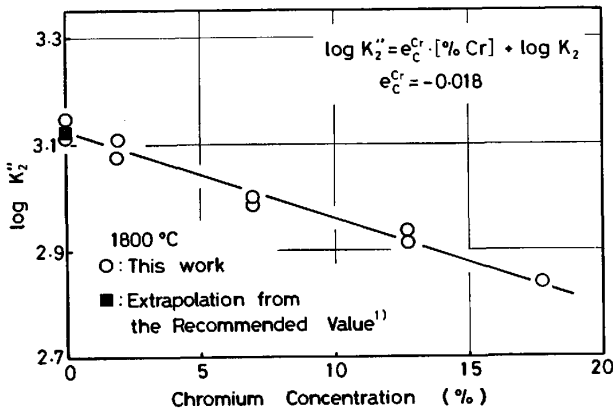


Fig. 8. Relation between $\log K_2''$ and chromium concentration at 1800°C.

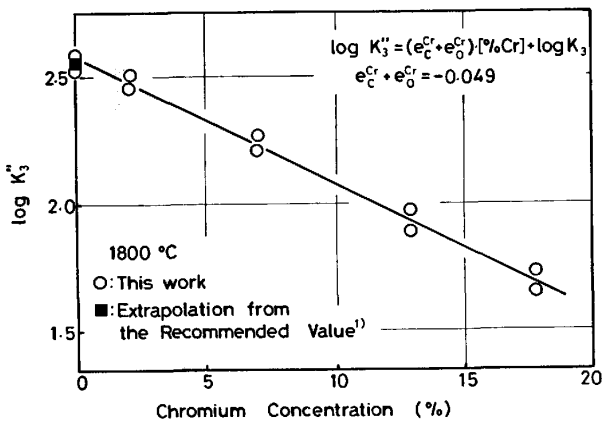


Fig. 9. Relation between $\log K_3''$ and chromium concentration at 1800°C.

関係を求めると Fig. 9 に示す直線関係が得られ,

$$e_C^{Cr} + e_O^{Cr} = -0.049$$

が得られた. 当然のことであるがこの値は前出の e_C^{Cr} , e_O^{Cr} からの値と一致している.

Fig. 7, 8 および 9 にはそれぞれ $\%Cr = 0$ の点に学振の推奨平衡式を 1800°C まで外挿して得られた K_1 , K_2 および K_3 の値が示されており, 本実験で得られたそれぞれの直線がほぼその点を通っていることは明らかである. したがって式 (13), (14) および (15) の考え方は妥当なものであると考えられる.

つぎに Fig. 4 に示した 13%Cr-Fe 合金中の炭素濃度, 酸素濃度と P_{CO_2}/P_{CO} との関係, およびその他のクロム・鉄合金における同関係を用いて K_1 , K_2 および K_3 の温度変化を求めた結果を Fig. 10~12 に示す. 破線はそれぞれの学振推奨式をこの温度範囲まで外挿したものである. 本実験の結果から

$$\log K_1 = 8440/T - 4.60$$

$$\log K_2 = -7870/T + 6.90$$

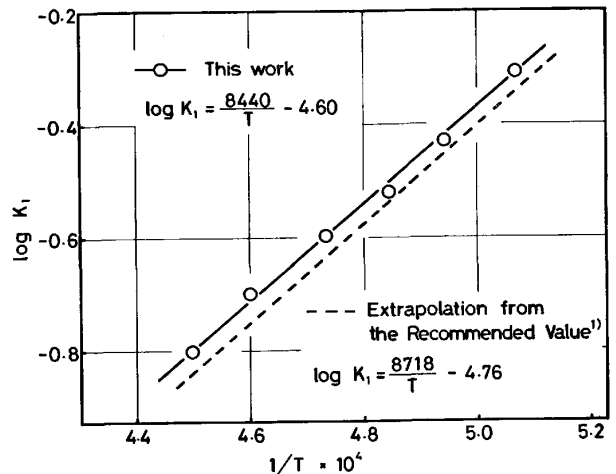


Fig. 10. Relation between $\log K_1$ and $1/T$.

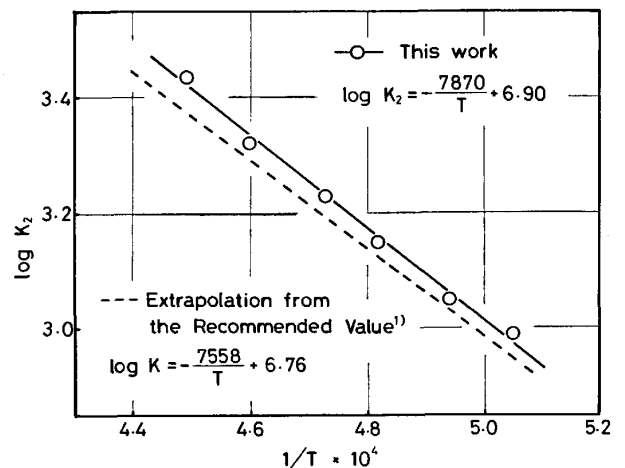


Fig. 11. Relation between $\log K_2$ and $1/T$.

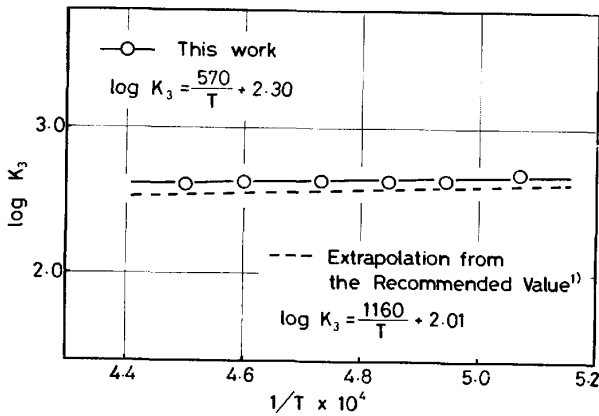


Fig. 12. Relation between $\log K_3$ and $1/T$.

$$\log K_3 = 570/T + 2.30$$

が得られた。これらはそれぞれ学振推奨式(4), (5)および(6)と実験誤差(酸素, 炭素の分析誤差それぞれ $\pm 1\%$, $\pm 0.5\%$) 範囲内でよく一致している。

以上の測定において得られた $e_{Cr}^{(O)}$ と $e_{Cr}^{(r)}$ とからの逆算により

$$e_{Cr}^{(O)} = -0.114$$

$$e_{Cr}^{(r)} = -0.092$$

が得られる。これらの値を用いて 1800°C における反応(11)の平衡, すなわちクロム鉄合金中の酸化クロムの溶解度積を求めた。平衡定数 K_{Cr} の式(12)はつぎのように書き直すことができる。

$$\log K''_{Cr} = \log [\%Cr]^2 [\%O]^3 + 2 \log f_{Cr}^{(O)} f_{Cr}^{(r)} + 3 \log f_{O}^{(O)} f_{O}^{(r)}$$

とすると

$$\log K_{Cr} = (2e_{Cr}^{(r)} + 3e_{O}^{(r)}) [\%Cr] + \log K''_{Cr} \dots (16)$$

Fig. 6 に示した測定値をこの式により計算した結果を Fig. 13 に示す。得られた直線の勾配と縦軸の切片から

$$e_{Cr}^{(r)} = 0.002$$

$$\log K_{Cr} = -1.376$$

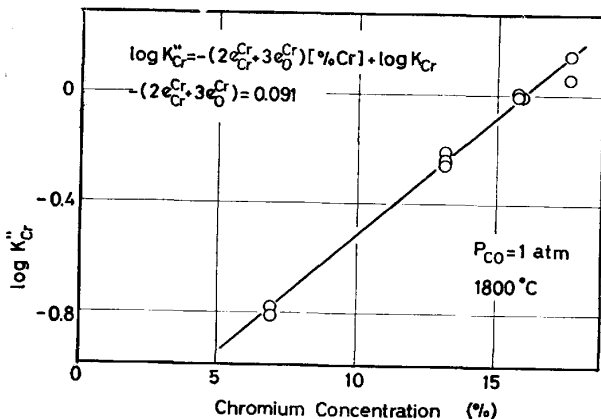


Fig. 13. Relation between $\log K''_{Cr}$ and $[\%Cr]$ in Fe-Cr melts contacted with chromium oxide plate at 1800°C .

が得られた。

$e_{Cr}^{(O)}$, $e_{Cr}^{(r)}$ および $e_{O}^{(r)}$ のこれまでに得られている値と本研究において得られた値をそれぞれ Table 1~3 に示した。 $e_{Cr}^{(O)}$ の値の多くは Fe-Cr 合金と水素・水蒸気混合ガスとの平衡測定^{8)10)~12)15)16)19)21)} または起電力測定¹³⁾¹⁷⁾¹⁸⁾²¹⁾ により求められている。鈴木・萬谷¹⁴⁾ は Fe-Cr-O 溶融合金の Si 脱酸の平衡測定により, また中村・内村²⁰⁾ は Fe-Cr 合金と $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ との平衡測定により求めている。 $e_{Cr}^{(r)}$ の値はすべて Fe-Cr 合金と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスとの平衡測定により求められている。今回求められた $e_{Cr}^{(r)}$ の値は中村・内村の結果に較べて幾分 0 に近い程度でよく合っていると考えられる。しかし中村・内村の結果によれば $e_{Cr}^{(r)}$ の温度依

Table 1. Interaction parameter $e_{Cr}^{(r)}$ in the liquid iron alloy.

Presentation	$e_{Cr}^{(r)}$	Temp($^\circ\text{C}$)	Chromium Concentration (%)
CHIPMAN ¹⁰⁾	-0.041	1600	<10
SAKAO & SANO ⁸⁾	-0.047	1600	<10
MATOBA & KUWANA ¹¹⁾	-0.037	1550	<12
MCLEAN & BELL ¹²⁾	-0.054	~1650	<12
FISCHER & HAUSSMANN ¹³⁾	-0.031	1723	<18
SUZUKI & BAN-YA ¹⁴⁾	-0.040	1600	<20
SCHENCK & STEINMETZ ¹⁵⁾	-0.040	~1650	<6.5
SCHENCK et al. ¹⁶⁾	-0.037	1600	<8
FRUEHAN ¹⁷⁾	-0.037	1650	<20
CERKASOV & FISCHER ¹⁸⁾	-0.035	1600	<18
LARCHE & MCLEAN ¹⁹⁾	-0.058	1550	<24
NAKAMURA & UCHIMURA ²⁰⁾	-0.051	~1750	3
	-0.043	1606	~
	-0.032	1715	30
JANKE & FISCHER ²¹⁾	-0.043	1823	<45
KRASIL'NIKOV et al. ²²⁾	-0.040	1600	<12
This work	-0.032	1800	<18

Table 2. Interaction parameter $e_{Cr}^{(O)}$ in the liquid iron alloy.

Presentation	$e_{Cr}^{(O)}$	Temp($^\circ\text{C}$)	Chromium Concentration (%)
FUWA & CHIPMAN ²³⁾	-0.024	1560	<20
GOTOH et al. ²⁴⁾	-0.033	1560	<25
SCHENCK & STEINMETZ ¹⁵⁾	-0.023	1600	<8
FOO & LUPIS ²⁵⁾	-0.024	~1650	<20
ELLIOTT et al. ²⁶⁾	-0.036	1550	<20
NAKAMURA & UCHIMURA ²⁰⁾	-0.020	1600	<20
	-0.019	1800	<20
	-0.019	1900	<20
This work	-0.018	1800	<18

Table 3. Interaction parameter $e_{O}^{(r)}$ in the liquid iron alloy.

Presentation	$e_{O}^{(r)}$	Temp($^\circ\text{C}$)	Chromium Concentration (%)
WADA et al. ²⁷⁾	0.024	1630	<10
ELLIOTT et al. ²⁸⁾	0.0035	1600	<20
GILBY & St. PIERRE ²⁸⁾	0.0003	1600	<30
BELTON & FRUEHAN ²⁹⁾	0.00032	1600	<40
This work	0.002	1800	<18

存性は大きく、1600°C では最近の他の測定結果よりかなり小さい。e_{Cr}^(Cr) の温度依存性については浮揚溶解法による測定を継続中である。また e_{Cr}^(Cr) については今回の結果は中村・内村の結果とよく合っていると考えられる。

反応(11)の平衡定数 K_{Cr} は、この反応の ΔG° から計算される。Cr₂O₃(s) の標準生成自由エネルギー、Cr(s) と O₂ の溶鉄への溶解の標準自由エネルギーの値³⁰⁾からこの反応の ΔG° を合成すると

$$\Delta G^\circ = 193750 - 86.79T$$

が得られ、これから 1800°C において

$$\log K_{Cr} = -1.45_4$$

である。また SEVING-ELLIOTT³⁾が求めた ΔG° によれば

$$\log K_{Cr} = -1.30_4$$

である。本実験で得られた値は -1.37₆ であり比較的よく一致していると言えよう。

5. 結 言

るつぼなど他の酸化物の影響を受けない浮揚溶解法を用いて高温における Fe-Cr 合金 (<18%Cr) と CO-CO₂ 混合ガスおよびクロム酸化物との反応の平衡測定を行った。e_{Cr}^(O)、e_{Cr}^(O) および e_{Cr}^(O) の値は学振推奨値をこの温度範囲まで外挿して使用しつぎの結果を得た。

$$\left. \begin{aligned} \log K_1 &= 8440/T - 4.60 \\ \log K_2 &= -7870/T + 6.90 \\ \log K_3 &= 570/T + 2.30 \end{aligned} \right\} (1700 \sim 1950^\circ\text{C})$$

$$\left. \begin{aligned} \log K_{Cr} &= -1.376 \\ e_{Cr}^{(O)} &= -0.032 \\ e_{Cr}^{(O)} &= -0.018 \\ e_{Cr}^{(O)} &= 0.002 \end{aligned} \right\} (1800^\circ\text{C})$$

文 献

- 1) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (1968), p. 109 [日刊工業新聞社]
- 2) 伊藤公允, 天野和男, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 312
- 3) N. SEVING and J. F. ELLIOTT: Ironmaking Steelmaking, 5 (1970), p. 268
- 4) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925
- 5) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 667, p. 674
- 6) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. ASM, 38 (1947), p. 70
- 7) D. C. HILTY, W. D. FORGENG, and R. L. FOLKMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 203 (1955), p. 253
- 8) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 236
- 9) 足立 彰, 岩本信也: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 10) J. CHIPMAN: JISI, 180 (1955), p. 97
- 11) 的場幸雄, 桑名 武: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 163
- 12) A. MCLEAN and H. E. BELL: JISI, 203 (1965), p. 123
- 13) W. A. FISCHER and H. HAUSSMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 37 (1966), p. 959
- 14) 鈴木 鼎, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 236
- 15) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), p. 871
- 16) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and P. C. -H. RHEE: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 803
- 17) R. J. FRUEHAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1215
- 18) P. A. CERKASOV and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 42 (1971), p. 699
- 19) F. C. L. LARCHE and A. MCLEAN: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 71
- 20) Y. NAKAMURA and M. UCHIMURA: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 343
- 21) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenwes., 47 (1976), p. 147
- 22) V. S. KRASIL'NIKOV, V. I. YAVOISKII, V. P. GRIGOREV, and A. F. VISHKAREV: Izv. VUZ Chern. Metall. (1977)7, p. 32
- 23) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME., 215 (1959), p. 708
- 24) 後藤和弘, 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 138
- 25) H. FOO and C. H. LUPIS: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2125
- 26) J. F. ELLIOTT, M. G. FROHBERG, and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 587
- 27) 和田春枝, 川合保治, 斎藤恒三: 日本金属学会誌 24 (1960), p. 684
- 28) S. W. GILBY and G. R. St. -PIERRE: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1749
- 29) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 781
- 30) O. KUBASCHEWSKII, E. L. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1968), [Pergamon Press]