

論 文

熔鉄—熔滓間のクロムの分配平衡*

新実稔生**・松下幸雄***・金森九郎****

DISTRIBUTION EQUILIBRIUM OF CHROMIUM BETWEEN MOLTEN PIG IRON AND SLAG

Toshio Ninomi, Yukio Matsushita and Kuro Kanamori

Synopsis:

(1) A study was carried out on the reduction equilibrium of chromium between molten pig iron ($Fe-C_{sat}-Cr$ [1%]) and molten slag of blast furnace type ($CaO-SiO_2-Al_2O_3-CrO$), at the temperature range of 1350~1500°C and the slag basicity CaO/SiO_2 ranging from 0.6 to 1.4, under one atmospheric pressure of carbon monoxide.

(2) From the fact that the rate of reduction of chromium from slags to pig iron was relatively rapid, the partial equilibrium concerning chromium seemed to have been obtained between two phases.

(3) The chromium oxides in slags was presumably mainly present in the form of CrO , judging from their coloured blue-black. The apparent partition ratio of chromium $\% (CrO) / \% Cr$ between pig iron and slags was appreciably decreased as increasing the basicity upto $CaO/SiO_2 \approx 1$, in other words the activity coefficients of (CrO) should be much affected by the slag compositions.

(4) The relation between $\log \% (CrO) / \% Cr$ and $1/T$ ($T: ^\circ K$) was linear and parallel for each slags, the basicity of which ranged from 0.6 to 1.0.

(5) The $Cr-O$ equilibrium relation in pig iron was introduced utilizing the above results and some other thermodynamical data, and we emphasized that the favorable conditions to eliminate chromium should be reduced to two main factors of 1) more acidic slags and 2) lower temperatures.

I. 緒 言

ラテライト系鉻石は鉻量 200×10^3 ton と称せられているが、Cr を含有することもその原因の一つとなつて鉄鉻石として活用される段階に達していない。すなわち通常の熔鉄炉操業法では鉻石中の Cr が 100% 近く還元されて鉄鉄中に入り、製鋼作業に支障をきたす。熔鉄炉湯溜吹精法¹⁾はこの資源の開拓に対する一つの解決策を提供するものであろう。

熔鉄炉湯溜部において熔鉄を酸素吹精し、さきに還元されて鉄鉄中に入っている Cr を再び酸化し、スラッグ中に除去しようとするのが熔鉄炉湯溜吹精法の狙いである。

鉄鋼製錬における Cr の挙動は、特に特殊鋼熔製時における Cr 歩留の向上を目的とするような、主として酸性雰囲気に対して関心が払われ、これ等に関しては多くの研究成果をみるのであるが、これを酸化ポテンシ

ルの非常に低い、従つてスラッグ中の FeO の活量も小さく、Cr の原子価もより低級な形で存在するのではないかと考えられ、同時にスラッグ組成、熔鉄中の C, Si 等の共存元素の濃度も著しく相違する熔鉄炉内のような強還元性雰囲気²⁾の条件まで拡張するのは一考を要するところであろう。

一方還元性雰囲気における Cr の分配平衡については³⁾あまり知られていないので、熔鉄炉湯溜吹精法による脱クロム法の基礎的知識を得る意味で本実験を行つたのである。

II. 予 備 実 験

後述の実験条件とはほぼ同じ要領で、タンマン電気炉雰

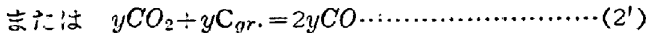
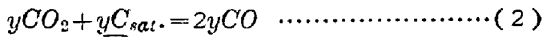
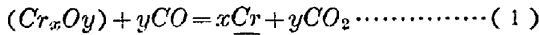
* 昭和 29 年 10 月本会講演会にて発表

** 東京大学生産技術研究所第 4 部

*** 東京大学助教授

**** 東京大学教授

匣気中で含 Cr スラッグと C 飽和鉄を黒鉛坩堝中で熔解反応せしめれば次の反応が進行する。



ここで括弧はスラッグ相を示し、アンダーラインはメタル相を示すことにする。また sat. および gr. の添字はそれぞれ飽和状態および黒鉛相を意味している。

この結果スラッグ相中の Cr は還元されてメタル相中に移る。この反応の時間的経過の 1 例を Fig. 1 に示す。

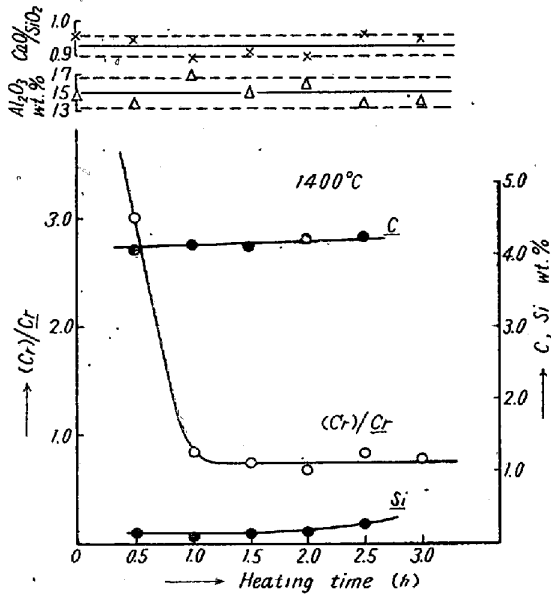


Fig. 1. Time required to reach equilibrium

ただしこれは、CaO/SiO₂ ≈ 1 の CaO-SiO₂-Al₂O₃-CrO 系合成スラッグを用いた 1400°C の熔解例である。Cr の還元反応はかなり急速に進み、1400°C ではほぼ 1h 後にはスラッグ-メタル間の Cr の分配率(註)は一定となり、一応上記反応についての部分的平衡状態が得られていると考えられる。この間スラッグ浴の状態を観察すると、反応開始後約 30mn 間は気泡が主として坩堝周辺に発生するのを見るが、その後は鎮静された浴となる。なお合成スラッグは一度予備熔解して、ほとんど気泡を取り除いたものを使用している。

本系のような複雑な多元多相反応系に熱力学的手法を適用することができるのは、次の 2 つの場合である。

(イ) 反応系内のすべての成分が、各相において互いに平衡している完全平衡状態が達成されている場合。

(註) メタルには Cr を添加していないので装入されたスラッグ中の Σ(Cr) から反応後の Σ(Cr) を差引いて Cr 量とした。

(ロ) 反応系内において、いずれか一つの反応速度が非常に速く、他の反応がほとんど進行していない状態でその反応が一応平衡状態に達しているような、いわゆる部分的平衡状態にある場合。

この 2 者のいずれをとるかは、実験目的、実験条件、実験の正確度等を考慮した上できめなければならない。

珪酸塩スラッグ構成成分の還元反応を取扱う場合には、必然的に SiO₂ の還元が副反応として起るであろう。然しこの還元速度は非常に遅いといわれ³⁾、この例でも 2h の反応時間ではメタル中の Si はほとんど増加していない。スラッグ組成の変動は Fig. 1 上方にみられるように、5% の有意水準では有意に変動しているとはいえない。本実験の精度内においては実験誤差として考えるのが妥当であろう。熔鉄中の C の熔解度は Cr 含有量の増加により大きくなるといわれるが、この場合は Cr の増加もたかだか 1% にすぎず、はつきりした C 熔解度の増加を認めることはできなかった。

結局、この反応系内においては (1)、(2) または (2') 式の平衡のみが成立しており、副反応の生起を無視することができよう。すなわち Cr に関する部分的平衡状態が得られていると考えられる。本実験では 1 気圧の CO ガス下において、(Al₂O₃)、Cr 濃度を一定にきめておきスラッグ塩基度、温度がどのように Cr のスラッグ-メタル間の分配率に影響をおよぼすかを調べた。

III. 試 料

(1) 銑鉄: C: 0.004, Si: 0.001, Mn: 0.01, P: 0.008, S: 0.008, Cu: 0.03% の組成をもつ電解鉄をエメリーペーパーによる研磨、酸洗によつて表面を清浄にし、人造黒鉛坩堝を用い、黒鉛粉末によつて表面を覆つて、タンマン電気炉中に熔解し、ほぼ 4% に加炭した後、铸造して Fe-C 合金を得たが、以後これを銑鉄と呼ぶことにする。

(2) スラッグ: 化学用純酸化物または炭酸塩粉末を充分に混合し、黒鉛坩堝を用いタンマン電気炉で熔製した。この合成スラッグの組成を Table 1 に示す。ここで Al₂O₃ は 15% と一定に抑え、酸化クロムは Cr₂O₃ を用い、この形ではほぼ 3% に配合し、塩基度 CaO/SiO₂ を 0.6 から 0.2 おきに 1.4 まで変えた。

こうして得た合成スラッグを粉碎し、再び加熱焼結して実験に供した。

IV. 実 験 方 法

(1) 実験装置 Fig. 2 に実験装置の概要を示す。

Table 1. Chemical compositions of synthetic Slags (wt. %).

Slag designation	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ΣCr	FeO	CaO / SiO ₂
V06	31	51	15	2.04	—	0.6
V08	36.45	46.10	15.17	1.69	0.29	0.79
V10	41.20	41.39	15.62	2.04	0.36	0.99
V12	45.64	38.24	15.42	1.81	0.29	1.19
V14	48.79	34.32	15.48	1.77	0.32	1.42

流量で CO ガスを通しながら加熱を続け、実験温度に達した後約 10mn そのままに保つて熔鉄に C を飽和せしめ、上蓋枝管に挿入しておいたスラグを投入する。この時スラグは数分間で実験温度に達する。この時から所要時間、実験温度に保持し、反応を進行せしめて Cr についての平衡を達成させた後坩堝ごと炉外に取り出し水冷する。

溶解時間は前述の予備実験により 1350°C で 1h40mn 1425°C 1h 20mn, 1500°C で 1h と定めた。溶解時間が長過ぎることは副反応が進行するので好ましくない。なおスラグ投入操作は微細なスラグ粉末が反応管壁に飛散附着して反応管を傷めることがあつたので中止し最初からスラグを銑鉄上に装入しておき、スラグ表面が実験温度に達してから所要時間保持するように、途中より操作を変更した。温度測定には光高温計を用いたが Pt-Pt-Rh 熱電対により炉底温度を 10~20mn おきに測定し、これにより読みを補正しながらスラグ表面温度を上蓋の視窓を通して観測した。10mn おきにこの読みを記録したが、温度保持は、たかだか標準偏差 ±13°C 以内で行われている。

(3) 試料分析: 銑鉄中の Cr は日本標準規格法に準じ、Si は光电比色法を用いて分析した。スラグ中の Cr は学振第 2 法により ΣCr として分析し、CrO に換算した。FeO は日本標準規格法によつた。その他のスラグ成分組成は予備実験やその他の経験によつて有意に変動しているものと認められなかつたので分析を省略し、配合組成を以つて平衡達成時におけるスラグ組成に代用した。

V. 実験結果とその考察

スラグ中における Cr 酸化物としては、スラグ組成、酸素ポテンシャルによつて Cr₂O₃, CrO の 2 者が考えられている。Körber & Oelsen⁴⁾ は酸性平炉滓の色調、顕微鏡組織を詳細に検討して、スラグの色が青黒色を呈していることから、Cr 酸化物は CrO の形をとると考え、Zapffe⁵⁾ も同様の結論を得ている。さらに塩基性スラグにおいても CrO の存在が P. Bremer によつて認められたと報ぜられている⁶⁾。化学分析的にも Körber & Oelsen⁴⁾, 前川氏⁷⁾によつて CrO の存在を示唆されている。以上の結論は鋼滓すなわち FeO 活量のかなり高い場合について得られたものである。本系のように 1 気圧の CO ガス下という強還元性雰囲気では Cr は CrO として存在するものと考えられる。この実験で得たスラグは水冷によりすべてガラス状に凝固し

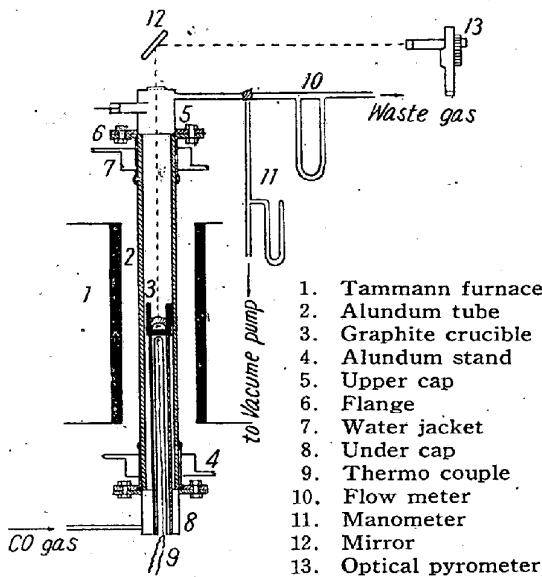


Fig. 2. Experimental Apparatus.

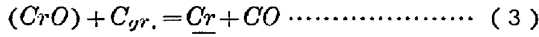
タンマン電気炉中にセミジスターコールド質またはアラランダム質の反応管 (外径 37mmφ × 内径 30mmφ × 長さ 500mm) を挿入する。この管の上下には、反応管に無機セメント、自転車用チューブで固定した黄銅製フランジ接手により上蓋、下蓋が取り付けられる。上蓋の枝管はピストン式のスラグ投入器である。タンマン電気炉中には約 50mm にわたる等温部 (±10°C) があるのを確かめてあるので、この部分に黒鉛坩堝 (外径 26mmφ × 内径 20mmφ × 高さ 50mm) をアラランダム管の坩堝支持台の上に水平におく。

(2) 実験操作: まず空焼きして揮発分を除去した黒鉛坩堝に銑鉄約 5~8 g を入れて反応管中におく。銑鉄量は平衡組成において Cr ≈ 1% になるように加減する。また上蓋枝管にはスラグ約 5~6 g を挿入しておく。

ここで加熱を開始し、約 1000°C に達した時に反応管内をほぼ 1mmHg まで減圧した後、大気圧の CO ガスに置換する。CO ガスは蟻酸を熱硫酸上に滴下して発生せしめ、貯蔵壺に貯えておく。これを苛性カリ、ピロガロールアルカリ溶液で洗滌し、塩化カルシウム、無水磷酸で脱水して反応管に導く。引続いて 30~40cc/mn の

ており、色は青藍色ないし青黒色である。しかもこれ等を再溶解し空气中に放冷するとか、スケールを熔融スラッグ上に落して強制的に酸化を行う時、その表面は極めて特徴的な Cr_2O_3 の緑色を呈して内部の青藍色とは顕著な相違を生ずる。

結局、スラッグ-メタル間の反応としては、



$$K^{Cr-O} = \frac{a_{Cr} \cdot P_{CO}}{a_{C_{gr.}} \cdot a_{(CrO)}} = \frac{a_{Cr}}{a_{(CrO)}}$$

ただし $P_{CO} = 1_{atm.}$, $a_{C_{gr.}} = 1 \dots\dots\dots (3')$

この場合厳密には Boudouard 平衡 (2') 式を考えなければならぬが、黒鉛の存在において 1350°C 以上の高温では CO_2 の存在は無視でき、また CO ガスの流速があまり大きくないので、逃出する CO_2 についても

Table 2. Experimental results.

Temperature	Heat number	Analyses (wt. %)				Distribution ratio of Cr
		Cr	Si	(CrO)	(FeO)	(CrO)/Cr
1350°C	V 0635-1	0.63	0.40	1.64		2.60
	// -2	0.83	0.13	1.61		1.94
	// -3	0.97		2.15		2.22
	mean	0.81		1.80		2.22
	V 0835-1	1.08	0.34	0.89	0.32	0.82
	// -2	1.06	0.20	0.94		0.89
	// -3	1.06		0.94		0.89
	mean	1.07		0.92		0.87
	V 1035-1	1.25	0.20	0.81		0.65
	// -2	1.32	0.20	0.63		0.48
	mean	1.28		0.72		0.56
	V 1235-1	1.13	0.05	0.63		0.56
	// -2	0.87	0.30	0.56	0.32	0.64
	mean	1.00		0.60		0.60
1425°C	V 0642-1	1.00	0.30	1.33	0.45	1.33
	// -2	1.08	0.34	1.46	0.36	1.35
	mean	1.04		1.40		1.34
	V 0842-1	1.08	0.30	0.69	0.24	0.64
	// -2	1.04	0.23	0.61		0.59
	mean	1.06		0.65		0.62
	V 1042-1	1.19	0.25	0.33		0.28
	// -2	1.25	0.14	0.42		0.34
	// -3	1.30		0.24		0.18
	mean	1.25		0.33		0.26
	V 1242-1	1.22	0.37	0.18	0.38	0.15
	// -2	1.34	0.41	0.27	0.43	0.20
	// -3	1.18		0.18	0.30	0.15
	mean	1.25		0.21		0.17
V 1442-1	1.21	0.43	0.46	0.39	0.38	
// -2	1.04		0.48	0.50	0.46	
mean	1.12		0.47		0.42	
1500°C	V 0650-1	1.00	0.32	0.63	0.47	0.63
	// -2	1.03	0.33	0.65		0.63
	// -3	0.87		0.63		0.72
	mean	0.97		0.64		0.66
	V 0850-1	1.16	0.34	0.39		0.34
	// -2	1.30	0.20	0.35		0.27
	// -3	1.33		0.41		0.31
	mean	1.26		0.38		0.30
	V 1050-1	0.94	0.31	0.17		0.18
	// -2	1.14	0.25	0.19		0.17
	mean	1.04		0.18		0.18
	V 1250-1	1.23	0.18	0.13	0.20	0.11
	// -2	1.30	0.24	0.13	0.25	0.10
	mean	1.26		0.13		0.10
V 1450-1	1.38	0.32	0.19	0.22	0.14	
// -2	1.04	0.35	0.14	0.20	0.13	
// -3	1.23		0.15	0.20	0.12	
mean	1.22		0.16		0.13	

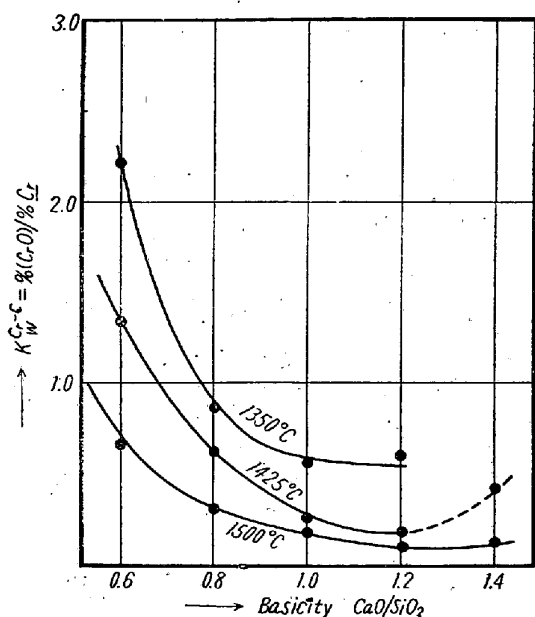


Fig. 3. Effects of basicity and temperature on chromium distribution.

考える必要はなく、(3)式だけを考えれば充分であろう。ここで温度とスラッグ塩基度の2元配置による実験結果を Table 2 に示し、併せて Fig. 3 に図示しておく。

(1) Cr の分配率に対する塩基度の影響

(3') 式の逆数をとり、さらに活量を重量%に書き換えた濃度平衡恒数を K_w^{Cr-O} で示す。

$$K_w^{Cr-O} = \frac{\% (CrO)}{\% Cr} \dots\dots\dots (4)$$

さて Fig. 3 に見られるように K_w^{Cr-O} の値はスラッグ塩基度によつて著しく変化する。銑鉄中の Cr 濃度はすべてはほぼ1%となるように抑えてあるので、 Cr の活量係数は一定と見做して差支えない。それ故単位の Cr 濃度に平衡するスラッグ中の (CrO) 濃度の変化すなわち見掛け上の分配率の変化は (CrO) の活量係数がスラッグ塩基度によつて影響を受けることに因るのである。 (CrO) の活量係数 $f_{(CrO)}$ に対する塩基度の影響は $CaO/SiO_2 < 1$ の範囲で顕著にあらわれており、 $f_{(CrO)}$ は塩基度の高くなるにつれて急速に大きくなる。 $CaO/SiO_2 > 1$ に至るとこの塩基度の影響は緩和され、さらに塩基度が高くなれば $f_{(CrO)}$ は再び減少しはじめるかに見えるが、このような高塩基度側のスラッグはその熔融点が急上昇するために充分の実験を行い得なかつた。

然しながら、珪酸塩スラッグ中における FeO の活量⁹⁾もその塩基度によつて上記と同じように変化することが認められている。坂上氏⁹⁾は熔融スラッグの電気化

学的研究を行い、その結果から次のように述べている。“スラッグ構成成分の中で最強力酸性成分 SiO_2 、最強力塩基性成分 CaO に対して、 Al_2O_3, MgO のような第3成分は $CaO/SiO_2 \approx 1.0 \sim 1.1$ の中性点を境にして高塩基度側では酸性を呈し、低塩基度側では塩基として作用する—いわゆる両性酸化物として振舞う”。

本実験の結果をみると、 CrO もその境界点は明らかでないが $CaO/SiO_2 \approx 1.1$ 近傍を境に、酸或いは塩基として挙動するのであろう。Plöckinger¹⁰⁾が鋼滓中の Cr 酸化物は $CaO/SiO_2 < 1$ の時には $CrO, CaO/SiO_2 > 2$ の時には Cr_2O_3 として存在すると考えていることも上に述べたことに対応している。

(2) 温度の影響

同一塩基度においては温度が高くなるほど K_w^{Cr-O} の値は小さくなる。 K_w^{Cr-O} と温度の関係を Fig. 4 に示したが、 $CaO/SiO_2 < 1$ の時には各塩基度ともほぼ平行な直線関係を示している。

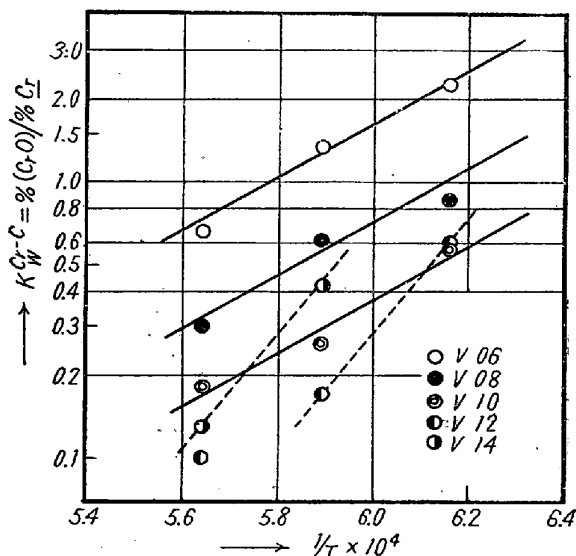


Fig. 4. Relation between the reciprocal of absolute temperature and chromium distribution in several slags.

(3) 熱力学的計算

Cr の存在する熔銑中に酸素吹精すれば Cr は酸化されスラッグ中に除去できる。

$$Cr + O = (CrO) \dots\dots\dots (5)$$

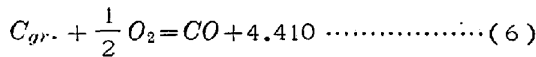
$$K^{Cr-O} = \frac{a_{(CrO)}}{a_{Cr} \cdot a_O} \dots\dots\dots (5')$$

$$K_w^{Cr-O} = \frac{\% (CrO)}{\% Cr \cdot f_O \% O} \dots\dots\dots (5'')$$

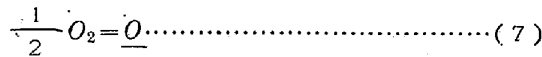
脱 Cr 反応は上の平衡関係によつて制約される。或

る Cr 濃度において脱 Cr を行うとすれば、その Cr 濃度に平衡する O 濃度より過剰分を与えなければならない。それ以下の O 量では脱 Cr は不可能である。勿論この O 量はスラッグの存在下においては、スラッグ中における (CrO) の活量によつて大きな影響を受ける。(CrO) の活量係数はスラッグ組成によつて著しく変化するからである。

今この熔銑中の Cr-O 平衡関係を本実験結果を基にして求めてみる。次の CO ガス生成反応、酸素の熔銑に対する溶解自由エネルギーは既によく知られ、Basic Open Hearth Steel-making に総括されている。

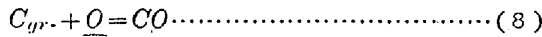


$$\log K = \log \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2}} = \frac{6135}{T} + 4.410 \dots\dots\dots (6')$$



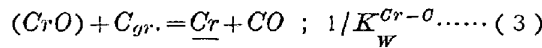
$$\log K = \log \frac{a_O}{P_{O_2}^{1/2}} = \frac{6157}{T} + 0.124 \dots\dots\dots (7')$$

(6), (7) 両式から



$$\begin{aligned} \log K^{Cr-O} &= \log \frac{P_{CO}}{a_O} = \log \frac{P_{CO}}{f_O \cdot \%O} \\ &= -\frac{20}{T} + 4.284 \dots\dots\dots (8') \end{aligned}$$

(3), (8) 両式から (5) 式を誘導でき Cr=1% におけるその濃度平衡恒数 K_W^{Cr-O} が各塩基度について求められる。



(8)-(3)



$$K_W^{Cr-O} = K_W^{Cr-C} \times K_W^{C-O} = \frac{\%(CrO)}{\%Cr \cdot f_O \%O} \dots\dots (5'')$$

K_W^{Cr-C} と K^{C-O} から求めた K_W^{Cr-O} の値を Table

Table 3. Calculated values of $\log K_W^{Cr-O}$

Slag designation	Temp. °C		
	1350	1425	1500
V06	4.729	4.410	4.102
V08	4.222	4.075	3.760
V10	4.031	3.698	3.538
V12	4.061	3.513	3.283
V14	—	3.906	3.397

3 に掲げた。

(5'') を書き換えれば

$$f_O \%O = \frac{\%(CrO)}{\%Cr \cdot K_W^{Cr-O}}$$

となる。ここで $\%(CrO)/\%Cr$ を適当に与えてやれば、それに相当して Cr=1% に平衡して存在するべき O 濃度が求められる。ただしここで銑鉄中の酸素の活量係数 f_O の値を知る必要がある。熔銑中の酸素は共存元素の影響によつてその活量係数が変わってくるからである。現在取扱っている Fe-Cr-C-O 系熔銑については、稀薄溶液¹²⁾と同様に考えることが許されるものとすれば次式が成立する。

$$f_O = f_O^C \cdot f_O^{Cr} \cdot f_O^C$$

ここで、 f_O はこの熔銑中の酸素の活量係数、 $f_O^{13)}$ Fe-O 二元系熔銑中の酸素の活量係数であつて、酸素飽和濃度まで 1 とおける。 f_O^{Cr} は Fe-Cr-O 三元系熔銑における酸素の活量係数で Cr と O の間の相互作用の大きさを示す尺度になる。 f_O^C も同様に Fe-C-O 三元系熔銑における C と O の間の相互作用を示す。この f_O^{Cr} , f_O^C については既に Fig. 5¹³⁾ のように与えられているので、

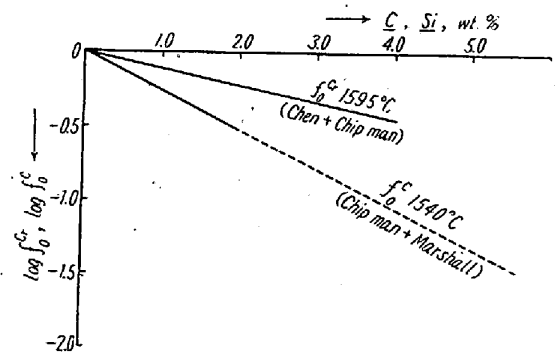


Fig. 5. Influence of added elements on the activity coefficient of oxygen in liquid iron.

温度による影響を無視し、かつ f_O^C と C 濃度の関係は C 飽和濃度まで外挿できるものと仮定すれば、1350~1500 °C の各温度における Cr=1%, C 飽和熔銑中の f_O が計算できる、ただし C の溶解度は Cr の存在による影響を無視し、Schichtel-Piwowarsky の値を用いた。

こうして求めた (CrO)/Cr=1 における Cr=1% と平衡すべき O 濃度とスラッグ塩基度、温度の関係を Fig. 6 に示した。この図から脱 Cr の条件としては、酸性低温度操業が好ましいといえるが、さらに高塩基度のスラッグ組成においても脱 Cr の好条件が成立するように見えることは、脱硫の問題とも考え合せて興味深い。現在

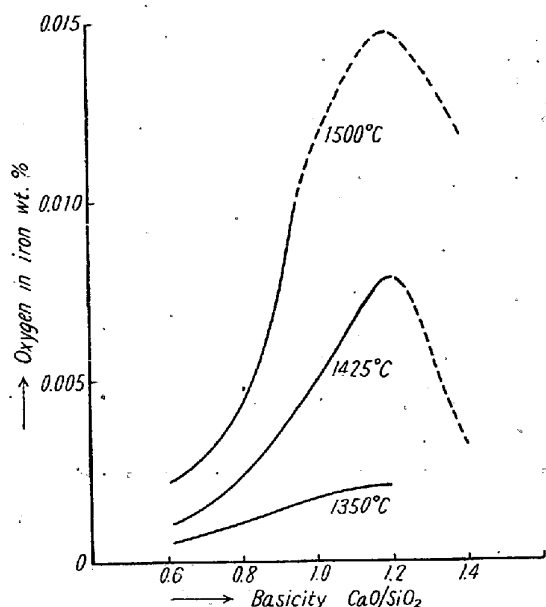


Fig. 6. Effects of basicity on oxygen equilibrium with chromium dissolved in pig iron at (CrO), Cr=1%.

の段階ではこれについての確かな結論を下すことはできない。

VI. 結 論

(1) 大気圧の CO ガス下において熔銑 (Fe-C_{sat}-Cr[1%]系)-熔滓 (CaO-SiO₂-Al₂O₃-CrO系) 間のCrの還元平衡 (CrO) + C_{gr.} = Cr + CO に対する温度, スラッグ塩基度の影響を 1350~1500°C, CaO/SiO₂=0.6~1.4 の範囲にわたって調べた。

(2) Cr の還元反応はかなり急速に進行し, SiO₂の還元などの副反応はほとんど進まない中に, Cr に関する部分的平衡が成立する。

(3) スラッグ中の Cr 酸化物はスラッグの色調から考えて CrO の形で存在すると考えるのが妥当である。熔銑—熔滓間の Cr の見掛けの分配率 % (CrO) / % Cr はスラッグ塩基度 CaO/SiO₂ が高くなるにつれて急激に小さくなるが, CaO/SiO₂ > 1 に至ればその変化は顕著でない。すなわち酸性スラッグ内においては $f_{(CrO)}$ はスラッグ組成によつて著しい影響を受けるのである。

(4) Cr の分配率 % (CrO) / % Cr の対数と 1/T (T:°K) は CaO/SiO₂ < 1 の各スラッグはともに平行

な直線関係を示す。

(5) 2, 3 の熱力学データを利用して熔銑中の Cr-O 平衡関係を求め, 脱 Cr 反応条件として酸性, 低温度の条件が好ましいことを明らかにした。

本実験に際して化学分析に多大の御援助を頂いた東都製鋼株式会社技術部の方々, 卒業実験として熱心に協力された高松利男氏に深甚の謝意を表す。なお本研究費の一部は昭和 28 年度文部省科学研究費によつたことも附記し併せて感謝の意を表する次第である。

(昭和 30 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 金森研究室: 鉄と鋼, **40** (1954) 7 615
- 2) 保本: 熔銑炉製鉄法, (1954) 81 頁
P. Ischebeck & J. Willems: Arch. Eisenhüttenw. **23** (1952), 1/2, 1
- 3) J. C. Fulson & J. Chipman: J. Metals, **6** (1954), 10, 1136
J. C. Fulton, N. J. Grant & J. Chipman: J. Metals **5** (1953) 2, 185
- 4) F. Körber & W. Oelsen: Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenforschg, **17** (1953), 231
- 5) C. A. Zapffe: Trans A.S.M. **38** (1947), 114
ibid. H.M. Chen & J. Chipman: Cr-O Equil. in Liquid Iron に対する Discussions,
- 6) O. A. Esin & N. A. Vatolin: Izvest. Akad. Nauk, USSR, Otdel. Techn. (1953), 8, 1137
- 7) 前川, 菊地: 鉄と鋼, **38** (1952), 1, 31
- 8) E. T. Turkdogan & J. Pearson: J. Iron & Steel Inst. **173** (1953) 3, 217
- 9) 坂上: 鉄と鋼, **39** (1953) 11, 1240
- 10) E. Plöckinger: Archiv. Eisenhüttenw. **22** (1951), 9/10, 283
- 11) Basic Open Hearth Steelmaking: AIME, (1951), 638, 646
- 12) J. A. Kitchener: Iron & Steel, **27** (1954), 13, 553
- 13) Basic Open Hearth Steelmaking に総括されている, pp. 646~676