

ほかに、スラグ-メタル間の化学反応の因子をも検討すべきであり、このためには $^{56}\text{Mn}$ などの酸化性金属のトレーサー利用をはかるべきであろうが、逆に $^{198}\text{Au}$ は非酸化性でスラグと反応しないために鋼浴内の物理的な物質移動を追跡する場合には好適したトレーサーである。

なお、RIの現場トレーサー実験を実施する場合には、放射線障害防止の諸対策を確立する要があり、当所においても、病院を中心として研究所と工場部門が協力する態勢で放射線衛生管理を実施しており、放射線衛生管理上のデータは、病院保健衛生課ならびに労働医学研究課関係者により、その後の一連の現場実験に関するデータをも含めて別に発表される予定であるが、本実験に関して特に問題は生じなかつたことを付言する。

#### IV. 結 論

製鋼工場における短寿命アイソトープのトレーサー利用の第1段階として、 $^{198}\text{Au}$ により130t傾注式平炉内の物質移動を検討し、以下の結論を得た。

(1) 鋼浴内の物質移動は、ボイリングなどによる乱流拡散に基くものが支配的であり、燃焼焔による強制流動効果によるものも副次的に存在する。炉端のバーナー下に $^{198}\text{Au}$ を挿入した場合は、中央装入口より装入した場合に比べて、鋼浴の均一化は著しくおくれる。

(2) 各装入口における $^{198}\text{Au}$ 濃度の平衡値からの偏差の自乗平均が10%になる時間をもつて、鋼浴の均一化に要する時間と定義すると、極軟鋼精錬末期では10minならびに17min、型銑によるリボイリングの場合は、10minならびに14min、Si-Mnブロッキングの場合は21min、Fe-Mnブロッキングの場合は23minであり、ブロッキングの場合、脱酸剤が溶解してのち鋼浴の混合速度がおそくなる。

(3) 中央装入口より $^{198}\text{Au}$ を出鋼前4~7minに挿入したところ、後鍋下の試料の放射能は先鍋下のそれに比べて5例中4例においては8~45%も低く、BOGDANOVAらの結果に反し、炉内における成分の偏在の程度は減少するにせよ、鍋にまで持越される。

#### 文 献

- 1) 木下, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1398
- 2) 森, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1400
- 3) N. G. BOGDANOVA et al: A/CONF, 15/P/2218, (1958)
- 4) A. I. OSIPOV, and ALLÜ: Report delivered at the Session of the Academy of Sciences of USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy (1955)
- 5) G. H. PROPSTL: Stahl u. Eisen, 80 (1960) p. 863

## 低クロム濃度におけるクロムの分配について\*

小 島 康\*\*・佐 野 幸 吉\*\*\*

On the Distribution of Chromium at Low-Chromium Concentration.

Yasushi KOJIMA and Kōkichi SANO

#### Synopsis:

There have been few researches on the distribution of chromium between an acidic slag saturated with silica and a liquid of iron alloy with low chromium content. According to F. KÖRBER and D. C. HILTY, chromium oxide in the acidic slag changes its chemical form with the change in the concentration of chromium in the liquid iron alloy. The reaction of chromium or the behavior of chromium phase is, therefore, followed by the change in the chromium concentration in liquid phase.

In our latest report over the concentration range of chromium higher than 3 per cent, it was shown that the chromium oxide in the acidic slag behaved like the chromous ion ( $\text{CrO}$ ).

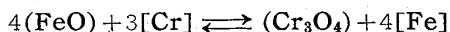
In the present paper, an iron alloy of low chromium concentration is studied. The results

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表 昭和39年1月16日受付

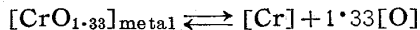
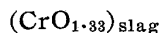
\*\* 名古屋大学工学部 \*\*\* 名古屋大学工学部, 理博

are summarized as follows:

1) When the chromium concentration was less than 3%, the oxidation-reduction reaction between chromium and iron in the two phases was represented as



2) The distribution of chromium between two phases and the solubility of oxygen were measured, and from their results the equilibrium constants were determined as follows:



$$K_1 = (\text{CrO}_{1.33}) / [\text{CrO}_{1.33}]$$

$$K_2 = [\text{Cr}] \cdot [\text{O}]^{1.33} / [\text{CrO}_{1.33}]$$

$$K = (K_1/K_2) = (\text{CrO}_{1.33}) / [\text{Cr}] \cdot [\text{O}]^{1.33}$$

$$\log K = 6679/T - 0.724$$

(Received 16 Jan. 1964)

## I. 緒 言

ラテライト鉍石の開発計画とともに低クロム鋼の製錬、製鋼過程における各種成分の反応に関する基礎的研究は近年ことに必要とされてきている。

製鋼反応において鉍石を直接還元ガスによつて処理する以外の場合において、溶鋼内の各種成分とスラッグの酸化還元反応を解明することが重要であるのはいうまでもない。

酸化物相と溶鋼とのクロムの分配についてはすでに多くの研究が行なわれている。

F. KÖRBER<sup>1)</sup>らは、酸性スラッグの場合について  $\text{SiO}_2$  飽和酸化物相と溶鋼とを平衡に達せしめクロムの分配についての研究を行なつた結果、クロムの濃度に対応して酸化クロムの化学的組成が変化することを推定した。また D. C. HILTY<sup>2)</sup>らは、クロム鋼の酸化により生じたクロマイトの化学的物理的な構造を X線回折によつて究明し、溶鋼中のクロム濃度とクロマイトの組成との関係を明らかにした。

また、塩基性スラッグと溶鋼との反応について、古く LAPITZKI<sup>3)</sup>らは酸化物相中においてクロムの酸化物が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  として存在し、反応を行なうことを明らかにした。また、J. CHIPMAN<sup>4)</sup>らは低クロム鋼と塩基性スラッグの平衡を詳細に研究し、クロムの酸化平衡関係を明確にした。さらに塩基性スラッグについての研究は、その他の多くの研究者<sup>5)~7)</sup>によつてなされており、実際操業にも広く応用され開発されてきた。

酸性スラッグの場合高クロム濃度における研究はなされてきたが、しかるに低クロム鋼における酸性スラッグとの反応については、その詳細な研究は基礎的に非常に重要であるにもかかわらずほとんどなされていない。

先に著者<sup>8)</sup>らは溶鋼中クロム溶度が3%以上においてはクロムの酸化物は  $\text{CrO}$  に近い化学組成で反応に関与することを明らかにした。3%以下の濃度においてはク

ロムと酸素の反応が前者と異なつた様式であることが推定されたので、本研究においては  $\text{SiO}_2$  飽和酸性スラッグと低クロム鋼の平衡実験から酸化物相中のクロムの酸化物の化学的組成を求めんとした。

## II. 実験装置および方法

実験装置および方法については、すでに前報においてその詳細を報告してあるのでここではその概略と、それから前報<sup>8)</sup>と異なる点を記すことにする。

シリカルツボをアルミナ保護ルツボの中へ石英の粉末でスタンプし、このルツボの中へ精製された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の粉末を総量で約 20g および電解鉄、電解クロム、本実験室で溶製した鉄-珪素合金を全量で約 150g を Table 1 に示したごとく秤量しともに挿入した。

市販アルゴンガスをシリカゲル 350°C の銅網、五酸化燐、600°C マグネシウムチップにより十分洗滌した。このアルゴンガス雰囲気中、水銀間隙火花高周波発振器を用いて高周波炉にて試料を溶解した。

実験温度は 1600°C, 1650°C および 1700°C でこれらの温度に反応系を 1 hr 保持し、スラッグ-メタル間の反応を平衡に達せしめた。溶融鉄クロム合金を内径 3 mm の石英管で吸上げ水中で急冷し試料を採取した。

またスラッグは炉内でアルゴンガス雰囲気中でルツボとともに自然放冷を行ない、冷却後取り出し、細かく碎き分析試料とした。本研究においては、前報の場合と異なりクロム濃度が3%以下であり、スラッグの粘性が小さいので 3mm の石英管を用い吸上げによる試料の採取は 1600°C, 1650°C のいずれの場合にも可能であつた。

反応系の温度測定は PtRh(5%)-PtRh(20%) 熱電対の先端を封じた外径 8mm の肉厚石英管で被覆して、溶鋼中に浸し連続的に行なつた。

溶鋼中クロムの分析は濃度が低いため本研究では次の

Table 1. Results of melting Fe-Mn system with mangansilicate slags in silica crucible at the temperatures 1600°, 1650°, and 1700°C.

Sample No.	Weighting						Analytical result					Temp. °C
	Fe (g)	Cr (g)	Fe-Si (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	[%O]	[%Cr]	(%SiO <sub>2</sub> )	(%FeO)	(%Cr)	
63-2	150	1.8	0.5	10	7	3	—	0.914	48.5	30.0	10.6	1700
63-3	150	1.2	0.5	10	7	3	0.0748	0.773	47.6	31.5	9.9	1700
63-4	150	0.9	0.5	10	7	3	0.0743	0.629	45.6	33.5	8.9	1700
63-5	150	0.6	0.5	10	7	3	0.0809	0.579	43.0	35.5	8.6	1700
63-6	150	0.6	0.5	10	7	3	0.0884	0.823	47.4	32.0	8.9	1700
63-7	150	0.3	0.3	10	7	3	0.0933	0.526	48.7	33.0	6.5	1700
63-8	150	0.3	0.3	10	8	2	0.0943	0.445	50.3	32.5	5.1	1700
63-9	150	0.3	0.3	10	9	1	—	0.297	41.2	41.7	5.1	1700
63-10	150	0.2	0.3	10	8	2	0.0950	—	42.3	—	5.6	1700
63-11	150	0.2	0.3	10	9	1	0.1011	0.286	40.8	41.5	4.9	1700
63-12	150	0.1	0.3	10	8	2	0.0939	0.343	44.9	37.4	5.5	1700
63-13	150	0.1	0.3	10	9	1	0.1007	0.267	44.0	40.0	3.6	1700
63-20	150	1.8	0.5	10	7	3	0.0665	0.867	50.2	28.3	10.5	1650
63-21	150	1.2	0.5	10	7	3	0.0681	0.844	48.5	30.4	9.8	1650
63-22	150	0.6	0.5	10	3	7	0.0658	1.22	50.0	23.8	15.1	1650
63-23	150	0.6	0.5	10	7	3	0.0780	0.647	45.4	33.5	9.0	1650
63-24	150	0.3	0.5	10	8	2	0.0810	0.392	43.3	37.6	6.5	1650
63-25	150	0.1	0.5	10	8	2	0.0878	0.288	45.7	35.6	4.8	1650
63-30	150	0.6	0.5	10	7	3	0.0661	0.507	48.0	30.4	10.2	1600
63-31	150	0.3	0.5	10	8	2	0.0673	0.416	51.1	31.5	4.7	1600
63-32	150	0.1	0.3	10	8	2	0.0774	0.288	51.3	33.7	4.2	1600
63-33	150	1.8	0.5	10	7	3	0.0582	1.03	50.5	27.8	11.7	1600
63-34	150	1.2	0.5	10	7	3	0.0605	0.872	52.0	26.9	10.4	1600

方法を用いた。クロム鋼を硝酸で溶解し、その後過塩素酸で酸化し、クロムを重クロム酸にし、その黄色を、366m $\mu$ の波長で比色分析を行なった。その他の元素の分析法は前報と同様である。

### III. 実験結果

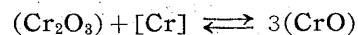
溶浴後、反応系をおのおの実験温度に1hr保持し、平衡に達せしめた後試料を採取した。

溶鋼およびスラグの各種成分の分析結果をTable 1に示した。前報告ではFeO濃度が17%以下のスラグの粘性の傾向を状態図および実験結果から考察した。本報告ではFeO濃度が17%以上について記す。

スラグ中FeO濃度が17%以上になればモル濃度比で次の関係が成立する。

$$N_{\text{FeO}}/N_{\text{Cr}_2\text{O}_3} > 1$$

したがつてもシリカ飽和スラグ中でFeOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が化合してクロマイト分子を形成するならば遊離したFeOが存在する。溶鋼中クロム濃度が小さくなればなるほど遊離したFeO量は増大する。それゆえシリカ飽和スラグ中にFeOが増加するにつれて、状態図から推定されるようにこの系のスラグの融点は下がる。しかし溶鋼中のクロム濃度が減少するにしたがい、下記の反応:

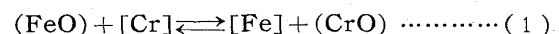


は進行しにくくなり、スラグ中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は還元され難くなる。この場合には、逆にスラグの融点を上昇させる因子となる。このように相反するすなわち逆にはたらく2コの要因により、クロム濃度が2~3%と平衡にあるスラグの粘性が最大となり、低クロム濃度における溶解ではクロム濃度の減少とともに結果としては粘性は小さくなつた。

### IV. 考察

#### 1. クロムの溶鋼とスラグ間における分配

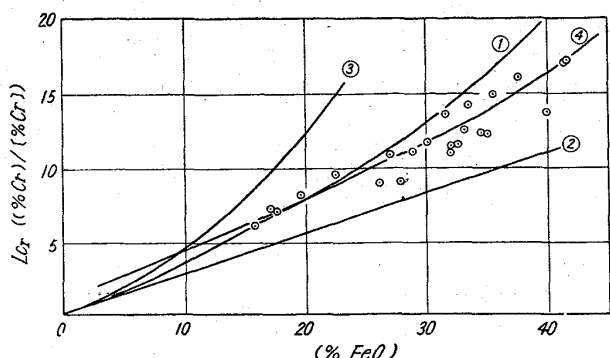
前報告で<sup>8)</sup>溶鋼中クロム濃度が3%以上すなわちスラグ中のFeO濃度が17%以下について、スラグ中の酸化クロムは近似的にCrOの化学組成で次式にしたがつてクロムと鉄の間に酸化還元平衡が成り立っていることを明らかにした。



$$K_1' = [\% \text{Fe}] (\% \text{CrO}) / (\% \text{FeO}) \cdot [\% \text{Cr}] \dots\dots (2)$$

$K_1' = 43$  ただし (FeO) < 17% すなわち [%Cr] > 3% ここで ( ) は酸化物相を、また [ ] は溶鋼相を示す。

本研究では (%FeO) が 17% 以上について上記の関係式に対応する反応式を導かんとした。



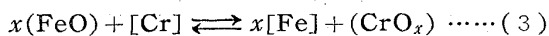
1 Körber et. al. 2 K. TESCHE.  
3 LAPITZKI. 4 Present work.

Fig. 1. Relation between the distributions of chromium and FeO in silica saturated acidic slag.

$$K' = 43, (\text{FeO}) > 17\%$$

スラグ中のクロム濃度と溶鋼中のクロム濃度の比、すなわち分配系数とスラグ中 FeO 濃度の関係を示したのが Fig. 1 である。他の研究者らによつて求められた関係も<sup>1)3)8)9)</sup>同時に併記した。

FeO 濃度が 17% 以上の場合クロムと鉄の酸化還元反応は次の式によつて示される。この場合には酸化クロムの分子式が不明であるために実験式として  $\text{CrO}_x$  と仮定した。



$$K'_2 = \frac{[\% \text{Fe}]^x \cdot (\% \text{CrO}_x)}{(\% \text{FeO})^x \cdot [\% \text{Cr}]} \dots\dots (4)$$

したがつて、上式の対数をとって式を変形すると

$$x \log L_{\text{Fe}} = \log L_{\text{Cr}} - \log K'_2 \dots\dots (5)$$

ここで

$$L_{\text{Fe}} = (\% \text{FeO}) / [\% \text{Fe}], L_{\text{Cr}} = (\% \text{Cr}) / [\% \text{Cr}]$$

$x$  を決定するためには、各成分の活量を使用して(5)式を計算すれば正確に求めることができる。スラグ中の各成分の活量を実験的にも計算によつても得ることができなかつたが、次の仮定を行なつて、近似的に  $x$  を求めた。すなわち酸化クロムの活量系数と溶鋼中のクロムの活量系数は反応系が平衡にある場合には等しい。したがつて近似的に上式の計算はおのおのの成分の濃度を活量に代用し得る。鉄の分配系数も同様にして計算を行なつた。

このようにして  $\log L_{\text{Fe}}$  と  $\log L_{\text{Cr}}$  との関係を求めて、Fig. 2 に示した。

直線の勾配から  $x = 1.33$  が得られる。したがつてスラグ中の酸化クロムは鉄との反応においては  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  の分子式にしたがい、反応が進行する。

前報告とこの結果をまとめると次の結論が得られる。

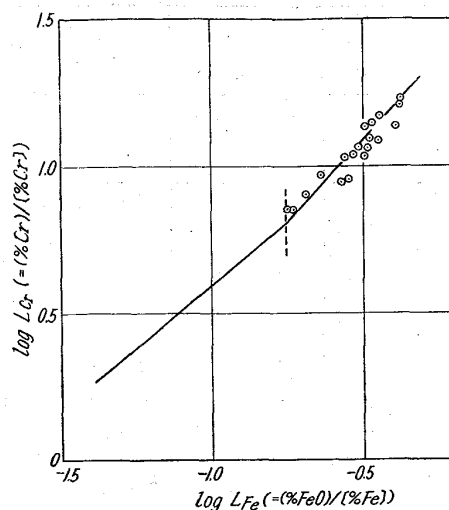


Fig. 2. The reaction  $(\text{CrO}_x) + x[\text{Fe}] \rightleftharpoons [\text{Cr}] + x(\text{FeO})$  in the silica saturated acidic slag at various temperatures.

すなわち、 $\text{SiO}_2$  飽和スラグ中においては解離した酸化物が FeO から酸化クロムに変化する点、 $(\text{FeO}) = 17\%$  (溶鋼中クロム濃度 3%) を境にして、酸化クロムはクロムの濃度の増加にしたがい  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  から  $\text{CrO}$  に化学的組成を変化する。

2. クロムと酸素の反応について

一般的に 2 液相溶液に溶解する成分はある一定の濃度比で分配する。相境界を通して単位時間に通過する溶質は A 相から B 相およびその逆方向においても等モル数であれば平衡は成立している。

熱力学的観点からすれば A 溶液の溶質の化学ポテンシャルは稀薄溶液においては次式によつて表わされる。

$$\mu_A = \mu_A^\circ + KT \ln C_A \dots\dots (6)$$

同様に B 相においてもこの関係が成立し

$$\mu_B = \mu_B^\circ + KT \ln C_B \dots\dots (6')$$

ここで  $C_A, C_B$  は両相の平衡濃度を示すとすれば両化学ポテンシャルはひとしい。それゆゑ次式が得られる。

$$K = C_B / C_A = e^{-(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) / KT} = e^{-\Delta\mu^\circ / KT} \dots (7)$$

これが Nernst の分配平衡である。ここで酸化物相と溶鋼にクロムの濃度が低い場合、クロムが Nernst の分配平衡にしたがつて両相に分配していると仮定するならば酸化物相中の (Cr) 濃度と、溶鋼中の [Cr] 濃度の間には一次関係が成立する。両者の濃度関係を前報告および本研究から求め Fig. 3 にまとめて示した。両相におけるクロム濃度の関係は図から明らかなように一次関係にはならず、Nernst の分配平衡は成立しない。したがつて酸化物相中において酸化クロムの解離、あるいは電離、また溶鋼中において Cr, O, Si などの相互の反

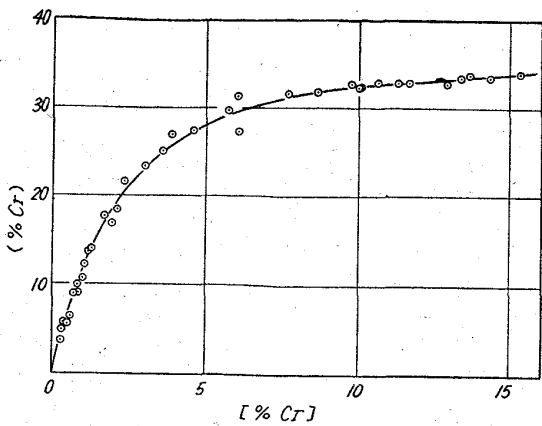
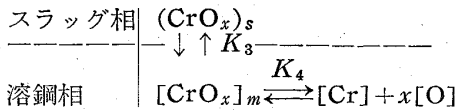


Fig. 3. Distributions of chromium in liquid iron-chromium alloy and acidic slag.

応を考慮しなければならない。しかし、これらのことは非常に複雑であるので、ここではスラグ相と溶鋼とのクロムの反応が次式にしたがい行なわれると考えた。



$$K_3 = (\text{CrO}_x)_s / [\text{CrO}_x]_m \dots\dots\dots (8)$$

$$K_4 = [\text{Cr}] \cdot (\text{O})^x / [\text{CrO}_x]_m \dots\dots\dots (9)$$

$K_3, K_4$  から  $[\text{CrO}_x]_m$  を消去すると

$$K = (K_3/K_4) = (\text{CrO})_s / [\text{Cr}] \cdot (\text{O})^x \dots\dots\dots (10)$$

溶鋼中 Cr 濃度が 3% 以下においてそれと平衡にある酸化物相中の  $\text{CrO}_x$  は  $x$  の値を変えないで一定の化学組成を持つとすれば  $(\text{CrO}_x)$  の濃度は  $(\text{Cr})$  すなわち酸化物相中のクロム濃度で代用し得る。クロムの各濃度における両相の  $(\text{Cr})$  と  $[\text{Cr}]$  の濃度の対数関係を求めると Fig. 4 によつて示される。

$(\text{Cr})$  と  $[\text{Cr}]$  の関係は  $[\text{Cr}] = 3\%$  を境にして 2 コの直線関係が成立している。3% 以下の  $[\text{Cr}]$  濃度範囲においては実験結果からも明らかなように、酸素の溶解

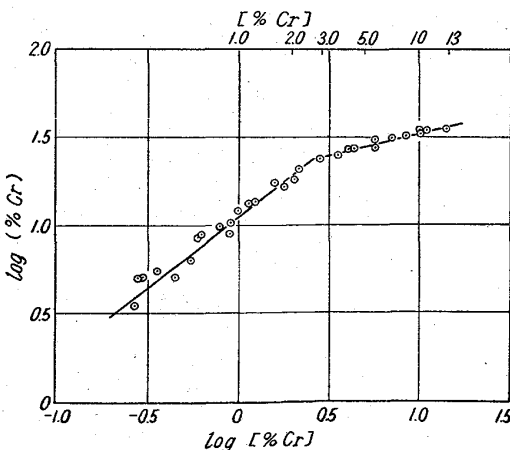


Fig. 4. The distribution of chromium in liquid iron and silica saturated acidic slag.

度におよぼす Si の影響は Si 濃度がきわめて低いので近似的には無視し得る。また  $(\text{Cr})$  の濃度は実験的に求められるので  $(\text{CrO}_x)$  の濃度は次式にしたがい計算により求めることができる。

$$(\% \text{CrO}_x) = \{(52 \cdot 01 + 16x) / 52 \cdot 01\} \times (\% \text{Cr}) \dots\dots\dots (11)$$

したがつて

$$\log (\% \text{CrO}_x) = \log (\% \text{Cr}) + C_1 \dots\dots\dots (12)$$

ただし、 $C_1 = \log (52 \cdot 01 + 16x) / 52 \cdot 01$

Fig. 4 の  $\log (\text{Cr})$  と  $\log [\text{Cr}]$  の関係でその勾配は  $(\text{CrO}_x)$  の濃度を  $(\text{Cr})$  濃度で代用しても変わらない。この関係を実験値から最小二乗法を用いて求めたところ次式が得られた。

$$\log (\% \text{Cr}) = 0 \cdot 7243 \log [\% \text{Cr}] + 1 \cdot 060 \dots\dots (13)$$

ここで再び第 10 式を対数函数に変形し、(12) 式の関係代入すると、

$$\log K = \log (\% \text{Cr}) + C_1 - \log [\% \text{Cr}] - x \log [\% \text{O}] \dots\dots\dots (14)$$

さらに 14 式に 13 式を代入すると、

$$0 \cdot 2757 \log [\% \text{Cr}] = -x \log [\% \text{O}] + C_2 \dots\dots (15)$$

ただし、 $C_2 = C_1 - \log K$

ここで実験値から  $\log [\% \text{Cr}]$  と  $\log [\% \text{O}]$  の関係を求めると Fig. 5 が得られた。

次に酸化物相中の  $\text{CrO}_x$  化学組成を検討してみる。

D. C. HULTY<sup>2)</sup>らは Fe-Cr 系の酸素溶解度と酸化物相の研究および坂尾、佐野らの Fe-Cr 系の酸素の活量および溶解度を求め、その酸化物の状態を求めた研究によると  $[\text{Cr}]$  の濃度に対応して、その酸化物は  $\text{Fe}_y \text{Cr}_{3-y} \text{O}_4$  の化学式を持ち  $[\text{Cr}] < 3\%$  では  $y=1$ ,  $3\% < [\text{Cr}] < 9\%$  では  $y=0 \cdot 67$ ,  $[\text{Cr}] > 9\%$  では  $y=0$  という報告をしている。

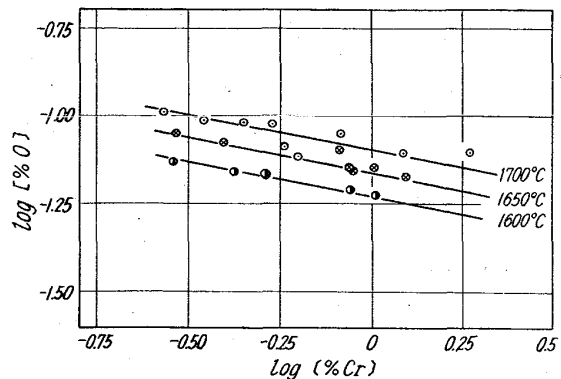


Fig. 5. Relation between the solubility of oxygen and the concentration of chromium in liquid iron-chromium alloy at various temperatures.

SiO<sub>2</sub> 飽和スラッグにおいて上記の関係がそのまま成立するとは考えられないが一般的には SiO<sub>2</sub> は他の金属酸化物を溶解すると、金属を電離させイオン結合を形成する<sup>11)12)</sup>と考えられるので、Fe, Cr のそれぞれの酸化物はイオンに解離しながら、上記の複合酸化物の性質を持ち続けると考えるのは妥当である。したがって酸化物相中の CrO<sub>x</sub> の化学組成は簡単に次の 3 種類の酸化物に限定すると x は次のようになる。

酸化物	x <sub>1</sub>	A
CrO	1.00	-0.276
Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.33	-0.201
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50	-0.184

ここで A = 0.2757/x で 15 式を変形すると log[%O] と log[%Cr] の関係式の勾配に相当する。

1600°C, 1650°C, 1700°C の各実験温度における [%Cr] と [%O] の関係は平行な直線になり (CrO<sub>x</sub>) は実験温度に関係なく一定の化学組成を持つと結論される。

このように Fig. 5 の log[%Cr] と log[%O] の関係から勾配 A の値を求めると、約 -0.20 となる。先に検討したように、このことは、クロムの酸化物が Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であることを示している。実験精度から判断して正確に Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であると断定はできないが、IV-1 でクロムの分配と鉄の分配で求めた関係から得た結果と考え合せばこのように結論するのが妥当であろう。したがって(15)式は次の関係式に書き改めることができる。

$$\log[\%Cr] = -0.207 \log[\%O] + C_2 \dots \dots \dots (16)$$

以上の結果を組合せることによつて K を求めると次のようになった。

温度	1600°C	1650°C	1700°C
K	695	552	458

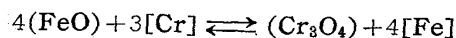
平衡値と温度との関係は次式によつて示される。

$$\log K = 6679/T - 0.724 \dots \dots \dots (17)$$

### V. 結 言

低クロム濃度におけるシリカ飽和酸性スラッグと溶鋼へのクロムの分配を 1600°C, 1650°C, 1700°C のおのおの場合について調べた結果次のようになった。

(1) クロム濃度が 3% 以下においてはクロムと鉄の酸化還元反応は 3% 以上と異なつて次式によつて表わされる反応式にしたがう。



(2) クロムの両相への分配および酸素溶解度から次の関係が得られた。

$$\begin{aligned} & (CrO_{1.33})_s \\ & \downarrow \uparrow K_3 \quad K_4 \\ & [CrO_{1.33}]_m \rightleftharpoons [Cr] + 1.33[O] \\ & K_3 = (CrO_{1.33})_s / [CrO_{1.33}]_m \\ & K_4 = [Cr] \cdot [O]^{1.33} / [CrO_{1.33}]_m \\ & K = (K_3/K_4) = (CrO_{1.33})_s / [Cr] \cdot [O]^{1.33} \\ & \log K = 6679/T - 0.724 \end{aligned}$$

終りに熱心に研究に協力された内藤文雄工学士に深く感謝します。

### 文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., 17 (1935), p. 231
- 2) D. C. HILTY, W. D. FORGENG and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 3) W. J. LAPITZKI: Chem. Abstr., 32 (1938) p. 465
- 4) N. J. GRANT, E. C. ROBERT, and J. CHIPMAN: J. Metals., 6 (1954), p. 145
- 5) C. W. DEKELOW, and G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 226
- 6) K. BUNGARDT, E. PAKULLA and K. TESCHE: Stahl u. Eisen., 72 (1952), p. 245
- 7) P. HERASYMENKO: Trans. Faraday. Soc., 34 (1938), p. 437
- 8) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964) 1, p. 22
- 9) K. TESCHE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 437
- 10) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 236
- 11) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 505
- 12) H. INOUE, J. TOMLINSON and J. CHIPMAN: Trans. Farad. Soc., 49 (1953), p. 796
- 13) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1446