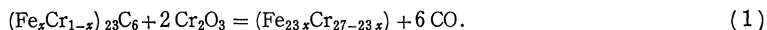


高炭素フェロクロムの真空脱炭条件について*

西条邦夫** 西村山治*** 近藤良夫***

Kunio Saijo, Sanji Nishimura and Yoshio Kondo: Decarburizing High-Carbon Ferrochrome in Vacuum. Decarburizing high-carbon ferrochrome with chromium oxide (Eq. (1)) at 1100° to 1400°C in vacuum was studied.



The results are summarized as follows:

(1) From thermodynamical investigations, the equilibrium partial pressure of carbon monoxide evolved were calculated as more than several mmHg. It is expected from this investigation that the vacuum below 10^{-1} mmHg is enough to complete the decarburizing reaction.

(2) The reaction starts at 850° to 950°C. Above these temperatures, the decarburizing rate increases with reaction temperature. In the case of an excessive rapid heating, however, the decarburizing is hindered by an eutectic melt formed at 1260°C. Chromium evaporates above 1200°C.

(3) Decarburization is found to be maximal in the stoichiometric mixture of ferrochrome and chromium oxide according to Eq.(1). The briquetting pressure of 500 kg/cm² gives the maximal decarburization.

(4) Among various oxides other than chromium oxide, V₂O₅ and Co₂O₃ show a good result. Their standard free energies of formation are rather small.

(5) An addition of catalyzer such as alkaline or alkaline earth fluorides improves the initial reaction rate. CaF₂ was found to be the best catalyzer among them.

(6) Low carbon ferrochrome below 0.02% C can be prepared with stoichiometric mixture of high carbon ferrochrome and chromium oxide under the conditions of:

(a) Decarburization at 1200°C for 10 hours. 1% of CaF₂ is added as catalyzer, or

(b) Two step decarburization at 1200°C in which 5 hours decarburization is repeated twice. The product is ground, mixed and briquetted between decarburizations.

(Received December 2, 1966)

I. 結 言

化学工業用、原子炉用などの不銹鋼は最近需要が増大しつつある。一方これらの不銹鋼は極めて優れた耐食性を要求され、C 0.03% 以下というきびしい制限を必要とする⁽¹⁾。このような不銹鋼の製造にはC 0.02% 以下の低炭素フェロクロムが必要であり、その製造法を確立することが望まれている。従来の電炉法はその製造工程が複雑で製

造コストも高いが、これに比べて最近開発されつつある高炭素フェロクロムの適当な酸化剤による高温真空脱炭法⁽²⁾は、工程も比較的簡単であり、またこの方法で製造されたフェロクロムは従来法のものに比べて、不銹鋼製造時に有利であることも報ぜられている⁽⁴⁾。一方高温真空脱炭法は高温真空下の固-固相反応によるため、その反応機構は複雑で脱炭の最適条件もまだ十分に把握されていない現状である。これらを解明するには系統的な基礎研究が必要であると考えられ、その第一段階としてわれわれはまず炭素によるCr₂O₃の真空還元について検討、発表した⁽⁵⁾。本報ではこれにつづいて高温真空脱炭法による高炭素フェロクロムの脱炭条件について検討を行なった。

** 京都大学冶金学教室学生、現在三菱化成直江津工場 (Student, Department of Metallurgy, Kyoto University, and now, Kasei Naoetsu Co. Ltd., Naoetsu)

*** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1966年4月本会東京大会に発表; 高炭素フェロクロムの真空脱炭法に関する研究(第2報)

(1) F.E. Van Voris: J. Metals, 12(1960), 940.

(2) C.G. Chadwick: J. Metals, 13(1961), 806.

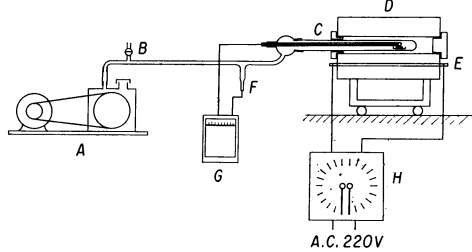
(3) I.D. Kuruchenko: Stal, 2(1958), 131.

(4) J.E. Hendrick: 日本特許, 191733, (1951).

(5) 殿村, 西村, 近藤: 水曜会誌, 15(1966), 502.

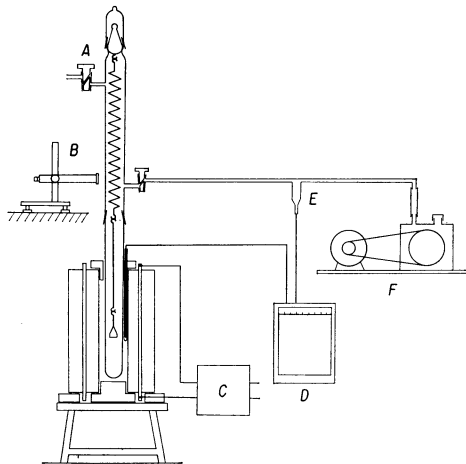
II. 装 置

実験装置を Fig.1 に示す。系の排気には排気速度 150 L/min の油回転ポンプを用い、真空度の測定は熱電対型真空計によつた。反応管は NC アルミナ管 (内径 40 mm) で、エレマ炉により加熱される。Pt-Pt-Rh 13% 熱電対を図の位置に挿入した。高炭素フェロクロムの脱炭により CO が放出されるので、2 ペン記録計で系内の真空度と温度を同時記録することにより、反応開始温度および反応の進行状況を観測できる。Fig.2 は熱天秤で Fig.1 と同様に温度お



A: Rotary Pump, B: Leak Valve, C: Alumina Tube, D: Electric Furnace, E: Heater, F: Thermocouple Gauge, G: Two-Pen Recorder, H: Transformer

Fig.1 Schematic diagram of decarburization apparatus.



A: Leak Valve, B: Cathetometer, C: Transformer, D: Two-Pen Recorder, E: Thermocouple Gauge, F: Rotary Vacuum Pump

Fig.2 Schematic diagram of thermobalance.

よび真空度を同時に記録している。本装置は VI.1(2), VI.1(3) および VI.2 の実験に用いた。

III. 試 料

本研究に用いた酸化物はいずれも試薬一級品である。高炭素フェロクロムは東化工(株)より提供されたものでその分析値を Table 1 に示した。

また試料の粒度分布を、酸化クロムは島津製作所製自動粒度測定装置により、フェロクロムはアンドレアゼンピペットにより測定した。結果を Fig.3 に示す。

これらの酸化クロムと高炭素フェロクロムを反応式

Table 1 Composition of high-carbon ferrochrome.

%C	%Cr	%P	%S	%Si
5.30	63.50	0.029	0.036	0.56

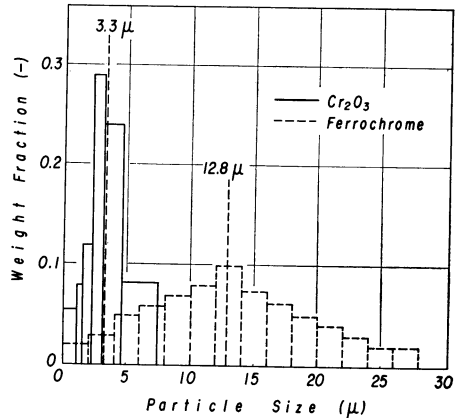
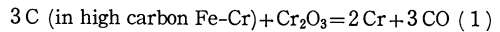


Fig.3 Particle size distribution of Cr₂O₃ and ferrochrome.



を基礎として秤取りし、SPEX 社製混合機を用いて混合し、油圧式プレスにより直径 20 mm 厚さ 6~7 mm の団鉱とした。この団鉱を 120°C で乾燥後、デシケーター中に保存し実験に供した。団鉱 1 個の重量は約 10 g であった。

IV. 実 験 方 法

実験はつぎの手順によつた。

- (1) 団鉱試料の重量 (w_0) を測定し、NC アルミナポートにのせて反応管に装入し、 10^{-2} mmHg に排気する。
- (2) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で所定温度まで炉温を上昇する。
- (3) 昇温開始時から反応系の真空度と温度の変化を同時記録することにより、系の反応状況を観測する。
- (4) 所定温度に所定時間保持した後、真空中で常温まで冷却後、試料を取り出し重量 (w) を測定する。
- (5) 反応生成物を粉碎し、JIS-G 1211 のガス容量法により炭素含有率を測定する。
- (6) 以上の測定結果から次式によつて重量減少率および脱炭率を求めた。

$$\text{重量減少率 (\%)} = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{脱炭率 (\%)} = \frac{0.053 w_1 - w \times \left(\frac{\text{生成物の}}{\text{C 含有率}} \right)}{0.053 w_1} \times 100 \quad (3)$$

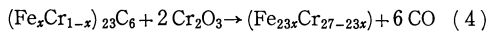
w_1 : 反応前の団鉱試料中のフェロクロム量

V. 高炭素フェロクロム-酸化クロム系の熱力学的考察

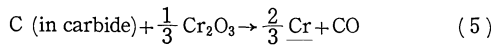
真空脱炭温度 ($1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$) においては Bungardtら⁽⁶⁾

(6) K. Bungardt, E. Kanze und E. Horn: Arch. Eisenhütt., 29 (1958), 193.

によれば、高炭素フェロクロム中の炭素は大部分 $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_{23}\text{C}_6$ の形で存在する。したがって Cr_2O_3 との反応はつぎのようになる。



上式から



したがってこの反応の平衡定数はつぎのように示される。

$$K = \frac{(a_{\text{Cr}})^{2/3} P_{\text{CO}}}{(a_{\text{C}}) (a_{\text{Cr}_2\text{O}_3})^{1/3}} \quad (6)$$

ここに、 K : 平衡定数、 a_{Cr} : 固溶体中の Cr の活量、 a_{C} : 炭化物相中の C の活量、 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: Cr_2O_3 の活量、 P_{CO} : CO の平衡圧。

Cr_2O_3 は安定で純相として存在するから⁽⁷⁾、 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=1$ と考えてよい。したがって(6)式はつぎのようになる。

$$P_{\text{CO}} = K \frac{(a_{\text{C}})}{(a_{\text{Cr}})^{2/3}} \quad (7)$$

Fe-Cr 合金中の Cr の活量は McCabe ら⁽⁸⁾ によつて測定され、Raoult の法則にしたがうことがわかっている。固溶体中の炭素量は微量なので Cr の活量に影響しないと考えると

$$a_{\text{Cr}} = N_{\text{Cr}} \quad (8)$$

一方、各種炭素含有量のフェロクロムと Cr_2O_3 との(4)式の反応の平衡 CO 分圧に関する Hancock と Pidgeon の測定結果⁽⁹⁾ と(7)および(8)式を用い、Table 1 に示す組成のフェロクロムについて、1150° および 1250°C での Cr_2O_3 による脱炭反応が平衡に達したと仮定したとき、(3)式で定義される脱炭率と CO 平衡分圧との関係を求めると、Fig. 4

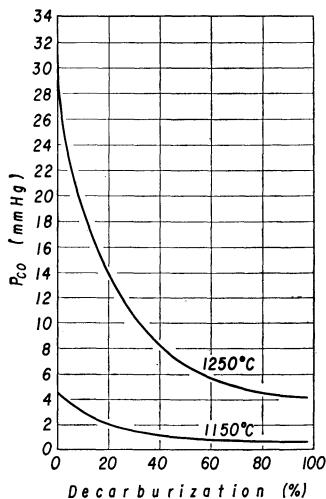


Fig. 4 Equilibrium pressures of CO in decarburizing ferrochrome containing 5.3% C, 31.2% Fe and 63.5% Cr with Cr_2O_3 .

を得る。Fig. 4 からわかるように脱炭反応がほぼ 100% 進行したときの CO 平衡圧は 1250°C で約 4.0 mmHg, 1150°C で約 0.6 mmHg であり、本実験のように操作真空度 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mmHg の場合には平衡論的に十分脱炭反応が進行するものと考えられる。

VI. 実験結果および考察

1. 脱炭条件に関する検討

高炭素フェロクロムの Cr_2O_3 による脱炭反応について、脱炭温度、 Cr_2O_3 の配合率、団鉱成型圧などの諸要因を検討した。

(1) 脱炭温度および脱炭時間

脱炭温度 1100°, 1200°, 1300° および 1400°C, 脱炭時間 0 (所定温度に到達後ただちに冷却), 2, 4 および 6 時間を選び、これらの条件が試料の重量減少率、反応生成物の C 含有率、脱炭率などにおよぼす影響について検討した。なお、試料の作成条件はつぎのとおりである。

混合: 高炭素フェロクロムに Cr_2O_3 を反応式(1)にしたがつて当量添加し、これを 15 分間混合する。

成型: 混合物約 10g を成型圧 494 kg/cm² で成型する。脱炭条件 1300°C, 2 時間の例について真空度、重量減少速度の変化を Fig. 5 に示した。

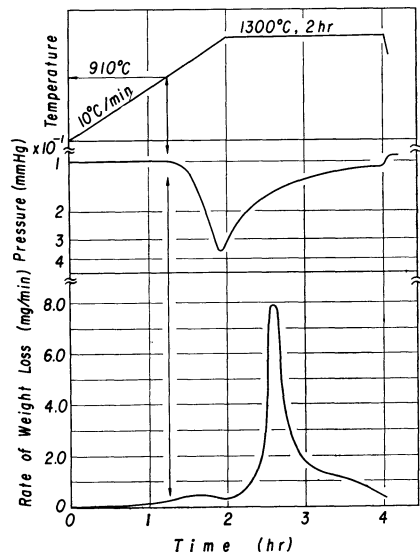


Fig. 5 Relationship between pressure and weight loss during decarburization.

Fig. 5 からわかるように試料を升温して、ある温度に達すると真空度および重量減少速度の顕著な変化がみられる。この例についてはその温度は約 910°C であった。この温度を反応開始温度と名づける。反応開始温度は脱炭条件により多少異なるが、ほぼ 850°~950°C の範囲であった。

Fig. 6 (a) は脱炭反応後の試料の C 含有率を示したもので、脱炭温度が 1100°C から順次 1300°C まで上昇するにつれて C 含有率の低下する傾向がみられ、一方 1400°C に

(7) J. N. Ramsey, D. Caplan and A. A. Burr: J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 135.

(8) C. L. McCabe, R. G. Hudson and H. W. Paxton: Trans. AIME, **212** (1958), 102.

(9) H. A. Hancock and L. M. Pidgeon: Trans. AIME, **227** (1963), 608.

おいては予期されるほどの低下はみられない。本実験で使用した組成のフェロクロムではC約2.75%に約1260°Cの

の活量が Raoult の法則にしたがうとすると本合金中のクロムの蒸気圧の概算値は 1200°C で 6×10^{-3} mmHg, 1300°C

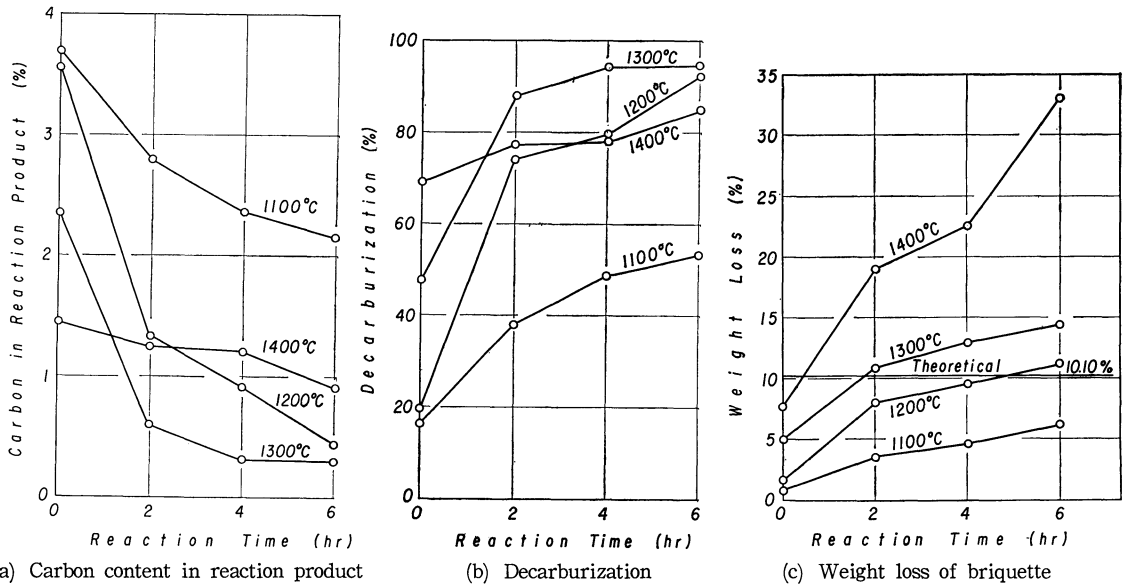


Fig. 6 Effects of reaction temperature and time on decarburization.

共融点が存在する⁽²⁾。そこで団鉄を加熱すると、昇温とともに脱炭反応が進行し、脱炭速度に比して加熱速度が大きすぎる場合には 1260°C 以上に達したとき団鉄内の共融点部分が溶融して CO の逸散を助け脱炭反応の進行を阻害すると考えられる。

またこれらいずれの脱炭温度、脱炭時間の水準の組み合わせにおいても反応後の試料の C 含有率は、0.02% 以下には達しなかつた。また Fig. 6 (b) には脱炭率と脱炭温度および脱炭時間との関係を示した。一方、Fig. 6 (c) は試料の重量減少率を示したもので、この図から明らかなように 1200°C、6 時間以上、1300°C、2 時間以上および 1400°C の反応では (1) 式から得られる理論値以上の重量減少がみられた。金属 Cr の蒸気圧⁽¹⁰⁾ は 1200°C で 1×10^{-2} mmHg, 1300°C で 5×10^{-2} mmHg また 1400°C では 2.5×10^{-1} mmHg である。一方本研究に用いたフェロクロムの Cr 含有率は 63.5% であるから V. に述べたように Fe-Cr 合金中の Cr

で 3×10^{-2} mmHg, 1400°C で 1×10^{-1} mmHg となり、脱炭反応による理論重量減少率以上の重量減少はこの Cr の揮発によるものと考えられる。そこで 1100°C ないし 1400°C の脱炭温度における試料の重量減少量を CO の放出による減量と Cr の揮発による減量とに分離して Fig. 7 に示した。図からわかるように反応温度の上昇とともに Cr の揮発が著しく増加しており、1400°C の脱炭反応では Cr の揮発による減量の方が CO の放出による減量より多いことがわかる。

(2) Cr₂O₃ の配合率

高炭素フェロクロムに添加する Cr₂O₃ の比率が脱炭率、重量減少率などにおよぼす影響を検討した。Cr₂O₃ をそれぞれ (1) 式に示される理論値の 80, 90, 100, 110 および 120% に配合し、20 分間混合後、成型圧 989 kg/cm² で約 2g の団鉄とし、約 120°C で乾燥したのちデシケーターに保存

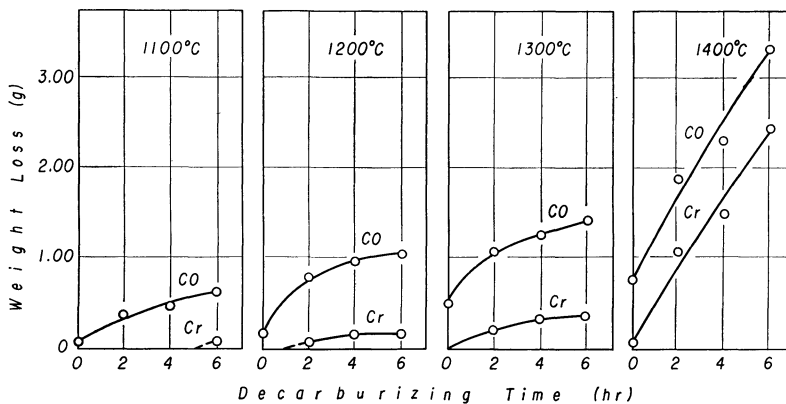


Fig. 7 Weight loss of briquette due to CO liberated and vaporization of Cr.

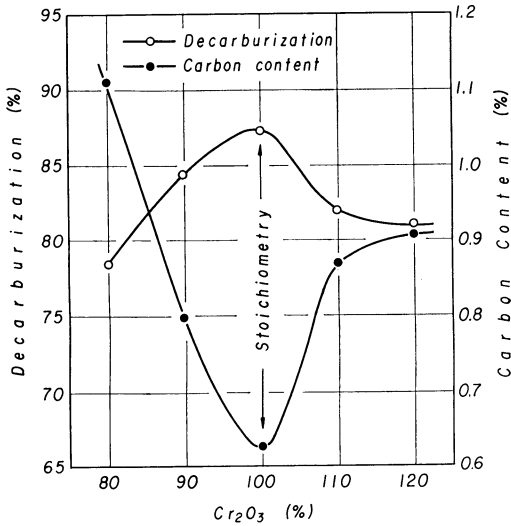
した。Fig. 2 の熱天秤を用い、昇温速度 10°C/min で 1300°C まで昇温しこの温度に 2 時間保持した後、冷却して C 含有率および重量減少率を測定し、また脱炭率を求めた。実験結果は Fig. 8 (a), (b) に示される。

図からわかるように理論値配合

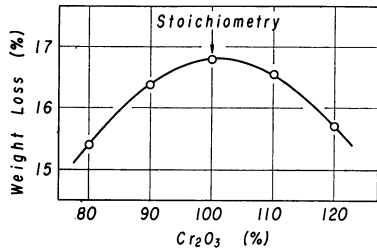
- (10) 南房：実験化学講座，10 卷 (1957)，126 丸善株式会社；S. Dushman：Scientific Foundations of Vacuum Technique, (1949)，740, John Wiley and Sons, New York.

の試料は生成物のC含有率は低く脱炭率ももつとも高い。また熱天秤により測定される重量減少速度については試料による差異はほとんどみられなかつた。

酸化物を脱炭剤として使用する場合、その金属酸化物の物性が脱炭反応におよぼす影響を検討することは物理化学的にも興味のあることと考えられる。一方、実用上からも、



(a) Decarburization and carbon content of reaction product.



(b) Weight loss of briquette.

Fig.8 Effects of Cr_2O_3 content in briquette. (Decarburization at 1300°C for 2 hours)

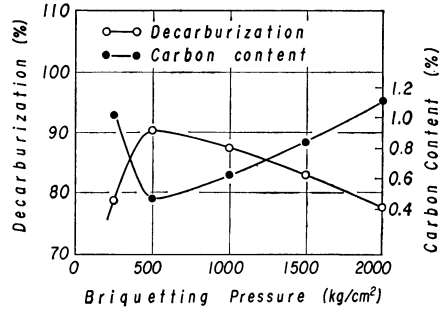
(3) 成型圧

成型圧を増すと Cr_2O_3 とフェロクロムとの有効接触面積を増大し得るが、またあまり成型圧を過大にすると CO の逸散を妨げることなどが考えられ、脱炭条件に応じた最適成型圧の存在が予測される。これらの点について検討を加えるため、ここでは Cr_2O_3 を理論値どおりに配合し、成型圧 247, 494, 989, 1483 および 1978 kg/cm^2 でそれぞれ成型し、この団鉱を 120°C で乾燥後実験に供した。脱炭条件としては 1300°C, 2 時間を採用し、所定温度までの昇温速度は 10°C/min とした。結果を Fig.9 (a), (b) に示す。

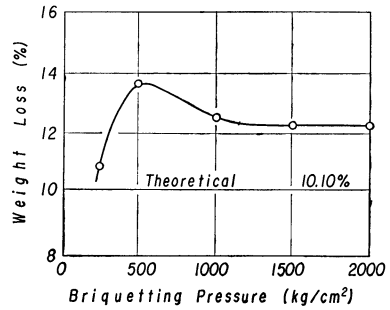
図からわかるようにこの脱炭条件で脱炭に最も有効な成型圧は 494 kg/cm^2 であり、成型圧がこれより小さくなつても大きくなつても脱炭率は低下する。

2. 脱炭剤および触媒に関する検討

従来、フェロクロムの高温真空脱炭法では、脱炭剤として Cr_2O_3 , SiO_2 または一部表面酸化した高炭素フェロクロムなどが用いられている⁽²⁾⁽³⁾⁽¹¹⁾。しかしこれ以外の金属



(a) Decarburization and carbon content of reaction product.



(b) Weight loss of briquette.

Fig.9 Effects of briquetting pressure. (Decarburization at 1300°C for 2 hours)

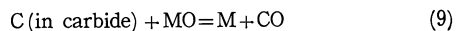
さらに有利な脱炭剤について検討することは重要であり、またたとえば Ni 酸化物によるフェロクロムの脱炭が可能であれば 18-8 不銹鋼の製造工程もより簡易化される可能性もあろう。以上のような見地から Cr_2O_3 以外でかつ鋼中に入つてもさしつかえない金属酸化物について若干の検討を行なつた。

また一般に固-固相反応の反応速度は他に比べて小であるので触媒の添加によつてその反応速度を大にすることができれば工業的に有意義である。そこで本研究では Naeser ら⁽¹²⁾の提唱するアルカリおよびアルカリ土類金属の弗化物についてその添加の影響をも検討した。

(1) 脱炭剤

フェロクロムに対する各種酸化物の配合量をそれぞれ (1) 式の理論値に対応する値として配合し、混合後、成型圧 989 kg/cm^2 で約 2g の団鉱を成型した。これを 120°C で乾燥したのちデシケーター中に保存し、Fig.2 の熱天秤を用いて脱炭反応の測定を行なつた。脱炭条件は 1300°C, 2 時間とし、昇温速度は 10°C/min であつた。実験結果を Table 2 に示す。

一般にカーバイド中の炭素と金属の酸化物との反応はつぎの (9) 式で表現できる。



一方 (9) 式はつぎの (10) および (11) 式から成る。

(11) 森山, 小松, 木村: 特許公報, 昭 40-16645 (公告昭 40.7.30)

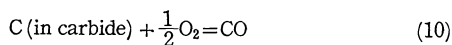


Table 2 Decarburization of high-Carbon ferrochrome with various oxides.

Oxide	C in reaction product (%)	Decarburization (%)	ΔF_2^0 (kcal/mol)
ZrO ₂	3.58	16.9	97.0 (14)
TiO ₂	3.33	29.8	77.0 (14)
Ta ₂ O ₅	0.799	81.0	66.7 (15)
Nb ₂ O ₅	2.05	56.6	58.6 (13)
Cr ₂ O ₃	0.627	87.4	57.0 (14)
V ₂ O ₅	0.283	94.6	45.2 (15)
CoO	1.56	65.0	39.0 (14)
Fe ₃ O ₄	1.34	72.8	35.8 (15)
Fe ₂ O ₃	1.65	66.7	32.6 (15)
CrO ₃	1.08	80.0	20.5 (16)
NiO	1.49	66.4	20.1 (14)
Co ₂ O ₃	0.561	88.5	—
Ni ₂ O ₃	1.66	65.6	—

そこで(9)式の標準遊離エネルギー変化を ΔF^0 、また(10)、(11)式のそれらを各々 ΔF_1^0 、 ΔF_2^0 とするとつぎの(12)式が成立する。

$$\Delta F^0 = \Delta F_1^0 + \Delta F_2^0 \quad (12)$$

ところで Table 2 に示す金属のすべてについては ΔF_1^0 の値が明らかでなく、一方この値はいずれの脱炭反応にも入ってくるので定数と近似し、Table 2 には 1300°C における ΔF_2^0 (13)~(16)のみを記した。 ΔF_2^0 がCr₂O₃のそれよりも著しく大きいTiO₂やZrO₂では予想されるように脱炭率は小であり、他方 ΔF_2^0 の小さい酸化物をを用いた場合には脱炭率は高い傾向がみとめられる。

(2) 触 媒

フェロクロムに(1)式に示す理論量のCr₂O₃を配合し、さらにLiF、NaF、KF、CaF₂、MgF₂、BaF₂をそれぞれ重量百分率で1%添加した。混合後、成型圧989 kg/cm²で約2gの団錠に成型し、乾燥後、熱天秤で脱炭条件1300°C、

Table 3 Effect of catalyzers on decarburization.

Catalyzer	C in reaction product (%)	Decarburization (%)
LiF	0.372	92.5
NaF	0.581	88.3
KF	0.541	89.1
CaF ₂	0.294	94.1
MgF ₂	0.837	82.3
BaF ₂	0.488	90.1
none	0.627	87.4

(12) V.G.Naeser, W.Scholz und N.Dautzenberg: Arch. Eisenhütt., **34** (1963), 27.

(13) G.L.Miller: *Metallurgy of the Rare Metals-6, Tantalum and Niobium*, (1959), 732, Butterworth Scientific Publications, London.

(14) 沢村: 理論鉄冶金学, (1955), 179, 丸善株式会社.

(15) O.Kubashewski and E.Evans: *Metallurgical Thermochemistry*, (1956), 331, 360, Pergamon Press Ltd., London.

(16) A.Glassner: U.S.AEC Report ANL-5750.

2時間のもとで脱炭を行なった。実験結果は Table 3 に示される。

MgF₂をのぞくこれらのすべての触媒は脱炭率を向上させる。とくにCaF₂はその効果が顕著であることがわかる。

3. 長時間連続脱炭および2段脱炭

超低炭素フェロクロム製造条件について種々検討を行なってきたが、これまでに検討した条件では、0.02% C 以下の超低炭素フェロクロムは得られなかつた。そこでこれまで求めた最適条件を選び、かつ脱炭反応をさらに長時間延長する方法と、試料を一度脱炭した後、冷却、粉碎、成型を行なつてカーバイドとCr₂O₃との有効接触面積を増大させた後、再度脱炭を行なう2段脱炭法について検討を行なった。フェロクロムに対してCr₂O₃を理論値どおり配合したもの、およびこれにさらに1wt%のCaF₂を触媒として加えたものとの2種類の試料について、混合後、494 kg/cm²の圧力で成型し、つぎの条件で脱炭を行なった。

長時間連続脱炭 1200°C, 10時間

2段脱炭 1200°C, 第1段 5時間

第2段 5時間

反応生成物のC含有率はつぎの Table 4 のようになる。

Table 4 Carbon content of reaction product(%).

Decarburizing temp. (°C)	CaF ₂	Two stage decarburization		10 hrs decarburization
		1st step, 5 hrs	2nd step, 5 hrs	
1200	added	0.092	0.011	0.011
	none	0.150	0.013	0.026

表からわかるように2段脱炭を行なうか、またはCaF₂を添加して10時間の連続脱炭を行なうことによりC 0.02% 以下の超低炭素フェロクロムの製造が可能である。この連続脱炭法と2段脱炭法とを比較すると触媒添加の場合には反応生成物の炭素含有率については両者の間に顕著な差はなく、触媒を添加しない場合には2段脱炭法の方が炭素含有率が低い。2段脱炭法の第1段と第2段について触媒添加の影響をみると、第1段の脱炭後の炭素含有率のちがいが、第2段の脱炭後のそれよりも著しい。このことから触媒は脱炭反応の初期反応に対してとくに有効であると考えられる。

VII. 総 括

高炭素フェロクロムの高温真空脱炭法についてまず熱力学的に考察した後、脱炭温度、時間、酸化クロムの配合率、ブリケットの成型圧などの条件について検討し、また酸化クロム以外の各種脱炭剤、反応促進のための触媒などについても検討を行なった。さらに炭素0.02%以下の超

低炭素フェロクロムを得るための長時間連続脱炭法，2 段階脱炭法についても検討した。以上の結果を総括するとつぎのようになる。

(1) 熱力学的考察によれば $1100^{\circ}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の温度でこの反応系の平衡 CO 分圧は数 mmHg 以上となり， 10^{-1} mmHg 程度の真空度で脱炭反応をほぼ完全に進行させることができる。

(2) 反応の開始温度は $850^{\circ}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 付近であり，温度の上昇とともに脱炭率は上昇する。一方加熱速度が大きすぎると場合には 1260°C 以上で団鉱内の共融組成の部分で溶融するため，かえって脱炭反応が阻害されることがある。また 1200°C 以上ではクロムの揮発がおこり反応温度の上昇とともにこの揮発はいちじるしく増加する。

(3) 脱炭剤である Cr_2O_3 の配合率については脱炭反応式による理論値の配合を行なった場合が最も脱炭に有利である。団鉱の成型圧は約 500 kg/cm^2 が最適であった。

(4) Cr_2O_3 以外の各種金属酸化物を脱炭剤として用いると酸化物生成の標準遊離エネルギーの比較的小さい V_2O_5 および Co_2O_3 が Cr_2O_3 とともに脱炭率に関して良好な結果を示した。

(5) さらに適当な触媒を添加することによつて脱炭の初期反応速度を増大させることができる。アルカリおよびアルカリ土類金属の弗化物のうちでは CaF_2 の添加が効果的であった。

(6) CaF_2 を添加して脱炭反応を 10 時間以上継続して行なうか，または脱炭を途中で中断し，粉碎，混合を行なった後，再び団鉱しさらに脱炭を行なう 2 段階脱炭法によつて炭素 0.02% 以下の超低炭素フェロクロムを得ることができる。

終りに本研究を行なうに当たつて種々御援助を賜つた中原行磨博士に深甚の謝意を表す。