ガス分析法による MnFe_2O_4 の炭素熱還元に関する研究*

寺 山 清 志** 池 田 正 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 9(1983), pp. 729-735

Study on the Reduction of MnFe_2O_4 with Carbon by the Effluent Gas Analysis Method

Kiyoshi Terayama** and Masao Ikeda**

The effect of iron oxide on the reduction kinetics of MnO with carbon is investigated, in order to study the characteristics of pre-reduction of Mn ores, and Fe-Mn carbide formed in the reduction process of MnFe_2O_4 is identified by the effluent gas analysis method. Results obtained are as follows :

- (1) The reduction of MnFe_2O_4 which yields the nonstoichiometric compound, MnO-FeO , occurs at 1163 K, and the reduction of this compound to MnO and metallic iron follows at 1273 K.
- (2) At the earlier stage of reduction of MnO, Fe-Mn carbide is formed, and the activation energy of 205 kJ/mol nearly equal to that for the Boudouard's reaction is obtained.
- (3) When carbon is consumed entirely on the reduction process ($\text{C/MnFe}_2\text{O}_4=4$), the reaction between MnO and Fe-Mn carbide occurs and the activation energy of 245 kJ/mol is obtained.
- (4) Fe-Mn carbide formed in the reduction process is identified to be $(\text{Fe, Mn})_7\text{C}_3$ phase by the effluent gas analysis method using the He+O_2 mixture. The examinations of EPMA and X-ray diffraction show the presence of this Fe-Mn carbide in the reduction products.

(Received March 28, 1983)

Keywords : iron manganese oxide, carbon reduction, iron-manganese carbide, effluent gas analysis method, activation energy, nonstoichiometric compound, X-ray diffraction

I. 緒 言

MnFe_2O_4 (Jacobsite) の炭素熱還元ならびに平衡測定に関しては従来次のような研究がある。

Baukloh と Ziebell⁽¹⁾ は $\text{Fe} : \text{Mn} : \text{C} = 50 : 42 : 8$ の割合に配合した試料を 1273 K 真空中で還元し, 18, 36, 54 ks ではそれぞれ 82, 90, 96%, 反応時間が 3.6 ks の場合 1223 K, 1273 K でそれぞれ 40, 80% 還元が進行するとしている。

Jurableva⁽²⁾ は熱天秤による Mn ferrite の炭素還元の研究で, 30% 還元すると最初の金属相が認められ, 90% 還元で格子定数 3.618×10^{-10} m の γ 固溶体が現われるとしている。

柳橋ら⁽³⁾ は高炭素フェロマンガ製造用マンガンの性質を X 線, 示差熱分析, 熱天秤によって研究し, また CO , CO-CO_2 混合ガスによる還元⁽⁴⁾をおこなっている。

Roshchupkin と Lavrentev⁽⁵⁾ は Mn ferrite の還元生成

物の 1070-1370 K における起電力測定によって組成に対する部分モルエネルギー, エンタルピー, 自由エネルギー変化の依存式を示し, 種々の酸素含有量の MnFe_2O_n の熱力学的性質を研究し, 起電力の変化の測定から部分モル自由エネルギー, 平衡酸素圧の式⁽⁶⁾を示している。

Vulgakova ら⁽⁷⁾ は $3.897 \geq x \geq 3.60$ での $\text{MnFe}_{1.932}\text{O}_x$ に対する平衡酸素圧を計算し, ferrite 領域から MnO, Fe までの還元の連続等温曲線を示し, 1050-1450 K までの $\text{MnFe}_{1.932}\text{O}_x$ の還元反応の等圧ポテンシャル⁽⁸⁾を計算している。

田中と片山⁽⁹⁾ は N_2 および空気中における Mn 鉱石の加熱時における酸化鉄の挙動について研究し, MnFe_2O_4 の生成開始温度は N_2 中で約 973 K であるとしている。

Hien と Rijnkov⁽¹⁰⁾ は FeO , MnO 混合酸化物中の MnO 量が 16 から 32% まで増加すると, FeO の最大還元速度は減少するが MnO では増加し, MnO の含有量が 0~12%

** 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

* 1978 年 10 月日本金属学会富山大会に一部発表

の範囲では FeO によって wüstite と MnO の固溶体が生成するとしている。

また田中ら⁽¹¹⁾は Mn 鉱石の炭素熱還元におよぼす酸化鉄の影響を研究し、酸化鉄は Mn に優先して還元され、炭化鉄となりこれが遅れて生成する Mn_7C_3 に固溶するとしている。

本報告では前報⁽¹²⁾⁽¹³⁾に引きつづき、Mn 鉱の還元に関する基礎研究として、MnO の炭素熱還元におよぼす酸化鉄の影響をしらべる目的で、ガス分析法によって $MnFe_2O_4$ の炭素熱還元、還元過程において生成する Fe-Mn 炭化物の組成の分析などの一連の研究をおこなった結果を報告する。

II. 実験方法

実験に使用した $MnFe_2O_4$ は試薬 $MnCO_3$ と Fe_2O_3 の所定量を十分に混合し、Ar 中 1373 K で 43.2 ks 加熱して作成した。

炭素は高純度グラファイトカーボンを He 中 1473 K で焼成後粉砕し粒度調整して使用した。

Fe-Mn 炭化物は予備実験によって Fe-Mn 炭化物だけが生成する条件 ($C/MnFe_2O_4 = 4.95$) で $MnFe_2O_4$ と炭素を配合し、He 中 1433~1533 K で完全に還元して作成した。さらにこの試料を 5% EDTA 溶液中で電解分離⁽¹⁴⁾、精製後真空乾燥をおこなった。

前報⁽¹²⁾⁽¹³⁾と同様の流出ガス分析装置を使用して $MnFe_2O_4$ の昇温および等温過程の炭素熱還元実験をおこなった。流速を制御した He により $MnFe_2O_4$ の還元過程で生成するガスを熱伝導度検出器 (TCD) に送り、 CO_2 および CO をそれぞれ連続的に定量後、除去酸素量に換算した。

$MnFe_2O_4$ の還元過程における時間 t までの除去酸素量を求め、 $MnFe_2O_4$ 中の酸化鉄の還元に相当する理論除去酸素量に対する比を還元率 α_1 、さらに MnO の還元段階に相当する比を還元率 α_2 として表示した。

試料ポートは高純度炭素棒より作成し、He 中約 1473 K で十分に揮発分を除去した。Fe-Mn 炭化物を作成し、組成分析をおこなう場合のように炭素製ポートの影響が考慮される条件では厚さ 1.5×10^{-4} m の Mo 板から作成した Mo ポートを使用した。本実験条件における Mo ポートと試料との反応は認められなかった。また還元に伴う Mn の揮発損失を防止し、反応生成物をポート内に残して CO_2 および CO だけが測定できるように試料ポート、蓋の形状などについて工夫を加えた。

等温過程における $MnFe_2O_4$ の還元反応に対する He の流速の影響について検討した結果、He の流速が増加するほど還元反応は速くなる傾向が認められたが、本実験ではこの影響のない He の流速として $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の条件を採用した。

また還元過程で生成する Fe-Mn 炭化物は前報⁽¹³⁾と同様 He と O_2 の混合ガスを使用した流出ガス分析法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾により定量分析をおこない、さらに粉末法による X 線回折、EPMA による組成分析とあわせて検討した。

III. 実験結果ならびに考察

1. 昇温過程の炭素熱還元について

昇温に先だって反応系を十分排気し、試料中の吸着ガスをできるだけ除去したのち、He 流速 $0.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 、昇温速度 0.03 K/s の条件における $MnFe_2O_4$ の還元反応に伴う流出ガス分析をおこなった。Fig. 1 に示すように、 $MnFe_2O_4$ の還元は約 1163 K から進行し、流出ガスは CO_2 であるが、約 1273 K から急激に CO を発生して還元反応が進行し、MnO と金属鉄に分離する。MnO の還元反応は約 1313 K から CO を発生して進行し、Fe-Mn 炭化物が生成する。還元の途中の約 1263 K より急冷した試料について粉末法による X 線回折をおこない生成物を同定した結果、Fig. 2(B) に示すように MnO および FeO の各回折ピークの中に位置する回折結果が得られ、MnO-FeO 型の非化学量論的化合物⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾であると推定される。

Fig. 1 Effluent gas analysis curve for the non-isothermal reduction of $MnFe_2O_4$ with carbon.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (A) $MnFe_2O_4$ and (B) the product obtained by the reduction of $MnFe_2O_4$ with carbon at 1263 K.

2. 等温過程の炭素熱還元について

Fig.3 に MnFe_2O_4 の還元反応に対する炭素の配合比の影響を示す。炭素の配合比がモル比で $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=3$ の場合、還元終了後も未反応の MnO が残留する。炭素の配合比が大きくなるほど還元反応は速くなり、 $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=5$ の場合、還元終了後の生成物は大部分 Fe-Mn 炭化物で、これ以上の炭素配合比では還元終了後も未反応の炭素が残留しているのが認められた。

Fig.4 に 1433 K, $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=4$ における MnFe_2O_4 の還元過程を示す。Fig.4 において、 MnFe_2O_4 中の酸化鉄の還元過程における還元率を α_1 , MnO の場合を α_2 として縦軸に表示している。この MnFe_2O_4 の還元過程の各点より急冷した試料の X 線回折結果を Fig.5 に示す。Fig.5(A) に示すように、 MnFe_2O_4 中の酸化鉄が完全に還元される点、 $\alpha_1=1.0$ 、では MnO , 金属鉄および C となる。 $\alpha_2=0.4$ の点 (Fig.5(B)) では MnO , C, Fe_3C と少量の Fe-Mn 炭化物が認められ、 $\alpha_2=0.7$ の点 (Fig.5(C)) では遊離炭素が消失して MnO と Fe-Mn 炭化物および Fe_3C となり、以後 MnO と Fe-Mn 炭化物間の反応が進行して Fe-Mn が生成すること (Fig.5(D)) が X 線的に確認された。

このような MnFe_2O_4 の炭素熱還元過程に対して、還元

Fig.3 Effect of carbon molar ratio on the isothermal reduction of MnFe_2O_4 with carbon.

Fig.4 Products during the reduction of MnO in MnFe_2O_4 with carbon at 1433 K.

Fig.5 X-ray diffraction patterns of the products during the reduction of MnFe_2O_4 with carbon at 1433 K.

初期の Fe-Mn 炭化物の生成反応と還元後期の MnO と炭化物間の反応について検討した。

(1) Fe-Mn 炭化物の生成反応について

Fig.6 に炭素を過剰に配合した $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=5$ の還元過程に対する温度の影響を示す。 MnFe_2O_4 の還元反応の進行に伴い MnO-FeO 型の非化学量論的化合物⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾をへて金属鉄と MnO となり、この金属鉄の生成する点は $\alpha_1=1.0$ に相当する。以後 MnO の炭素熱還元が進行して Fe-Mn 炭化物が生成し、全体として 2 段階の還元挙動を示している。還元温度の低い 1433 K の場合、より高温の還元過程と比較して MnFe_2O_4 中の酸化鉄の還元反応はおそく、約 3.2 ks で α_1 が 1.0 に達する。この場合、図に示すように、 MnFe_2O_4 中の酸化鉄の還元反応の終期は明確ではない。

Mn 酸化物の炭素還元に関する先の報告⁽¹²⁾⁽¹³⁾と同様に、本実験の MnFe_2O_4 中の MnO の還元過程に対し化学反応律速⁽¹⁸⁾として整理すれば Fig.7 が得られる。 α_2 が約 0.1~0.7 の範囲で $1-(1-\alpha_2)^{1/3} \sim t$ 間には直線関係が満足される。還元の初期および後期では化学反応律速式から少しずれているが、このような例は Cr_2O_3 の炭素還元⁽¹⁹⁾の場合にもみられる。

従来、還元反応に化学反応律速式を適用した例としては酸化鉄の H_2 還元⁽¹⁸⁾, 酸化クロムの炭素還元⁽¹⁹⁾およびクロムの酸化物-炭化物間の研究⁽²⁰⁾⁽²¹⁾などがある。

Fig.7 より求めた速度定数について、Fig.8 に示すアレニウスプロットからみかけの活性化エネルギーの値として約 205 kJ/mol が得られる。この値は MnO , Fe_2O_3 あるいは

Fig. 6 Effect of temperature on the reduction of MnFe_2O_4 with carbon.

Fig. 7 Relation between time and $1 - (1 - \alpha_2)^{1/3}$ for the reduction of MnFe_2O_4 with carbon.

Fig. 8 Arrhenius plots for the reduction of MnFe_2O_4 with carbon.

は Cr_2O_3 の炭素熱還元過程における Boudouard 反応についての値 (約 217~223 kJ/mol⁽¹³⁾⁽²²⁾⁽²³⁾) と近似している。したがって MnFe_2O_4 中の MnO の還元過程では MnO の炭素熱還元過程⁽¹³⁾と同様に、式(1)の Boudouard 反応を介して連鎖的におこる 2 段還元機構によりみかけ上式

(4) で表わされる MnO の還元反応が進行するものと考えられる。

この段階では生成した金属鉄は過剰に存在する炭素と反応して Fe_3C になり (Fig. 5(B)), さらに前述の Mn および Fe の炭化物は互いに固溶し, $(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾ あるいは $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ のような $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物が生成するものと考えられる。

本実験のように過剰に炭素が存在する約 1473 K までの還元の場合, 炭素含有量の多い $(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ あるいは $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}_2$ の生成⁽²⁷⁾ が考えられるが, 還元過程で生成する $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物の組成については後方であらためて詳述する。

(2) MnO と $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物間の反応について

Fig. 4 に示すように $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4 = 4$ よりも炭素の配合比が小さい場合, MnFe_2O_4 中の MnO の還元過程の後期では MnO と $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物間の反応により $\text{Fe}-\text{Mn}$ が生成する。

MnO と $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物間の反応における温度の影響を Fig. 9 に示す。還元の初期に反応の停滞はみうけられず、還元温度が高くなるほど MnO の還元反応ははやくなり、全体として放物線的な還元挙動を示している。1473 K の場合約 1.5 ks で α_2 はほぼ 1.0 に達する。

この MnO と $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物間の反応過程に化学反応律速式を適用して整理した結果は Fig. 10 に示すように還元温度の高い 1473 K の場合, α_2 が 0~約 0.7 の範囲まで直線関係が満足される。Fig. 10 よりこの反応の速度定数を求め、温度依存性について $\text{MnFe}_2\text{O}_4-\text{C}$ の場合と比較して Fig. 8 に示した, MnO と $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物間の反応に対するみかけの活性化エネルギーの値として約 245 kJ/mol が得られる。この値は $\text{MnO}-\text{Mn}_7\text{C}_3$ 間の反応について得られた約 259 kJ/mol⁽¹³⁾ より少し小さく, Mn_7C_3 よりも $\text{Fe}-\text{Mn}$ 炭化物の方が MnO の還元反応を促進するものと考えられ

Fig. 9 Effect of temperature on the reaction between MnO and $\text{Fe}-\text{Mn}$ carbide.

Fig.10 Relation between time and $1-(1-\alpha)^{1/3}$ for the reaction between MnO and Fe-Mn carbide.

る。また近藤ら⁽²⁰⁾は Cr の酸化物と炭化物間の反応について $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガス相を介した Boudouard 反応と類似の律速過程を示し、みかけの活性化エネルギーの値として約 251.9 kJ/mol を報告している。したがって、活性化エネルギーの値が近似していることから MnO と Mn_7C_3 間の反応⁽¹³⁾と同様、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガス相を介した還元による連鎖反応を律速過程とする 2 段還元機構により MnO と Fe-Mn 炭化物間の反応が進行するものと考えられる。

3. 還元過程で生成する Fe-Mn 炭化物の組成分析について

予備実験によって、Fe-Mn 炭化物が生成する条件 ($\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=4.95$, 1433 K) で MnFe_2O_4 を完全に還元して Fe-Mn 炭化物を作成し、Fig.11 に示すように He と O_2 の混合ガスの流速、 $2.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 、昇温速度 0.03 K/s の条件におけるこの Fe-Mn 炭化物の酸化反応に伴う流出ガス分析をおこなった。また Fig.11 には比較のために測定した Fe および Mn の炭化物、還元剤として使用した炭素の各流出ガス分析曲線とこれらを重ね合わせた流出ガス分析曲線 (Fig.11 (E)) を併記した。Fe₃C は吉田ら⁽²⁸⁾の方法にしたがい紺青を Ar 中 1173 K で焼成し、Mn 炭化物は MnO を炭素熱還元⁽¹³⁾してそれぞれ作成した。

Fe-Mn 炭化物の酸化反応は昇温過程では約 730 K から進行し、 1200 K 付近では酸化されて Mn_2O_3 と Fe_2O_3 になることがわかる。一方 Fe 炭化物の酸化反応は約 910 K から進行し、遊離炭素は約 853 K からゆっくりと燃焼する。

Fig.11 (E) から明らかなように、Fe-Mn 炭化物の酸化反応の進行する温度範囲および酸化反応のピーク温度は Mn および Fe 炭化物と比較して明らかに異なっている。したがって、Fe 炭化物の酸化反応の進行しない約 903 K の定温における流出ガス分析をおこない Fe-Mn 炭化物の組成分析をおこなった。

$\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=4.95$ および $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=10$ の条件に炭素を配合し、等温還元をおこなった後急冷して得た各試料の 903 K における流出ガス分析曲線を Fig.12 に示す。 903 K における Fe-Mn 炭化物の酸化反応は急速に進行して約

Fig.11 Effluent gas analysis curves for Fe-Mn carbide, Fe_3C , Mn_7C_3 and C.
($\text{He}+28.6\%\text{O}_2: 2.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, 0.03 K/s)

Fig.12 Effluent gas analysis curves for the products during the reduction of MnFe_2O_4 with carbon.
(903 K , $\text{He}+28.6\%\text{O}_2: 2.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)

3 ks までに終了するが、炭素の酸化反応はおそく約 6 ks におよぶのでそれぞれ明確に判別できる。流出ガス分析曲線の面積から Fe-Mn 炭化物の酸化反応に伴う CO_2 の発生量を求め、この CO_2 量から炭化物中の炭素含有量を算出した。さらに Fig.13 に示す Mn の状態分析法⁽¹⁴⁾⁽²⁹⁾にしたがい Fe-Mn 炭化物中の Fe および Mn を電解分離したのち、Fe は α -フェナントロリン吸光光度法、Mn は m -過ヨウ素酸ナトリウム吸光光度法によりそれぞれ定量した。その結果、Fe-Mn 炭化物の組成として $\text{Fe}:\text{Mn}:\text{C} \approx 1.0:0.94:0.89$ の値が得られ、この値は $(\text{Fe},\text{Mn})_7\text{C}_3$ の組成に近似している。

また MnFe_2O_4 の還元過程において得られた試料をポリエステル樹脂 (日本地科学社製) に埋込み、ダイヤモンドペーストを使用して十分に研磨した薄片試料について EPMA

による観察をおこなった。還元の進行にともない試料の中心には未反応の MnO が存在し、周辺部に Fe-Mn 炭化物層の生成することが明らかになった。この周辺部の微小な Fe-Mn 炭化物層の反射電子像と特性 X 線像を Fig. 14 に示す。この Fe-Mn 炭化物層について点分析をおこない、 $\text{Fe} : \text{Mn} : \text{C} \approx 64.3 : 26.7 : 9.0$ の値が得られた。この値は M_7C_3 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) 炭化物の量論的組成 $\text{M} : \text{C} \approx 91.5\% : 8.5\%$ と近似している。したがって本実験の場合、 MnFe_2O_4 の炭素熱還元過程で生成する Fe-Mn 炭化物は比較的 Fe 濃度の高い、炭素と平衡する $(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ であり、このことは Fe-Mn-C 系の状態図⁽²⁷⁾からも明らかである。また還元条件によっては別の炭化物相、すなわち ϵ 相、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_5\text{C}_2$ および $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ の生成することも考慮されるが、その生成量が少なく、流出ガス分析および X 線回

折の結果において明確に検出されなかったものと考えられる。

IV. 結 言

Mn 鉱の還元に関する知見を得る目的で、ガス分析法により MnFe_2O_4 の炭素熱還元過程について検討し次の結論を得た。

(1) MnFe_2O_4 の還元は約 1163 K から進行し、 MnO -FeO 型の非化学量論的化合物を生成する。つづいて 1273 K 付近から CO を発生して金属鉄と MnO に還元されたのち MnO の還元反応が進行することがわかる。

(2) MnFe_2O_4 中の MnO の還元過程の初期では Fe-Mn 炭化物の生成反応が進行し、この過程では化学反応律速式が適用され、みかけの活性化エネルギーの値として約 205 kJ/mol が得られる。 MnO の還元過程と同様、Boudouard 反応を律速過程とした連鎖反応により MnFe_2O_4 中の MnO の還元反応が進行すると推定される。

(3) $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=4$ の場合、還元の際に伴い遊離炭素が消失すると MnO と Fe-Mn 炭化物間の反応により Fe-Mn が生成することがわかる。この MnO と Fe-Mn 炭化物間の反応に対するみかけの活性化エネルギーの値として約 245 kJ/mol が得られ、 CO - CO_2 ガス相を介した 2 段還元機構により還元反応が進行すると考えられる。

(4) He と O_2 の混合ガスを使用した流出ガス分析法を

Fig.13 Methods of state analysis for Fe-Mn carbide.

Fig.14 Electron scanning image and characteristic X-ray micrograph of the Fe-Mn carbide formed in the reduction process of MnFe_2O_4 with carbon. (1433 K, $\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4=4.95$, $\alpha_2=0.4$)

使用して Fe-Mn 炭化物の組成分析をおこない、X線回折、EPMA とあわせて検討した結果、 MnFe_2O_4 の還元過程で生成する Fe-Mn 炭化物は $(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{C}_3$ と推定される。

文 献

- (1) W. Baukloh and O. Ziebell: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **233**(1937), 424.
- (2) M. G. Jurableva: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**(1960), 1074.
- (3) 柳橋哲夫, 浅田一雄, 新谷光二, 一戸俊一, 花田弘紀: *鉄と鋼*, **49**(1963), 971.
- (4) 柳橋哲夫, 浅田一雄, 新谷光二, 一戸俊一, 花田弘紀: *金属材料技術研究所報告*, **7**(1964), 73.
- (5) V. I. Roshchupkin and V. I. Lavrentev: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **[4]**(1966), 717.
- (6) V. I. Roshchupkin and V. I. Lavrentev: *ibid.*, **[3]**(1967), 551.
- (7) T. I. Vulgakova, O. S. Zajcev and A. G. Rozanov: *Zhur. Fiz. Khim.*, **40**(1966), 1098.
- (8) T. I. Vulgakova, O. S. Zajcev and A. G. Rozanov: *ibid.*, **40**(1966), 1389.
- (9) 田中章彦, 片山 博, 金森祥一: *日本鉄鋼協会第79回講演大会概要集(I)*, **56**(1970), S10.
- (10) H. B. Hien and D. I. Rijnkov: *Izv. VUZov. Cher. Met.*, **[3]**(1972), 107.
- (11) 田中章彦, 片山 博: *日本鉄鋼協会第91回講演大会概要集(I)*, **62**(1976), S8.
- (12) 寺山清志, 池田正夫: *日本金属学会誌*, **45**(1981), 901.
- (13) 寺山清志, 池田正夫: *日本金属学会誌*, **46**(1982), 1138.
- (14) 若松茂雄: *鉄と鋼*, **58**(1972), 1485.
- (15) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌: *日本化学会誌*, (1972), 81.
- (16) W. R. Bandi and G. Krapf: *Ana. Chem.*, **49**(1977), 649.
- (17) 磯松嶺造, 北川達人: *同志社大学理工学研究報告*, **5**(1964), 13.
- (18) W. M. Mckewan: *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**(1958), 791.
- (19) 片山 博: *日本金属学会誌*, **40**(1976), 993.
- (20) Y. Maru, Y. Kuramasu, Y. Awakura and Y. Kondo: *Met. Trans.*, **4**(1973), 2591.
- (21) 北田杲三, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 金子豪: *日本金属学会誌*, **44**(1980), 728.
- (22) E. L. Singleton, A. E. Morries and R. V. Lundquist: *U.S. Bur. Mines. Bull.*, No. 6567(1964).
- (23) E. T. Turkdogan, V. Koump, J. Vinters and T. F. Perzak: *Carbon*, **6**(1968), 467.
- (24) J. F. Butler, C. L. McCabe and H. W. Paxton: *Trans. AIME*, **221**(1961), 479.
- (25) K. Kuo and L. E. Persson: *J. Iron Steel Inst.*, **178**(1954), 39.
- (26) M. J. Duggin, D. Cox and L. Zwell: *Trans. AIME*, **236**(1966), 1342.
- (27) R. Benz, J. F. Elliott and J. Chipman: *Met. Trans.*, **4**(1973), 1975.
- (28) 吉田利三郎, 海保恵亮, 井出勇作: *日本金属学会誌*, **45**(1981), 588, 922.
- (29) L. R. Woodyatt and G. Krauss: *Met. Trans.*, **7A**(1976), 983.