FeCr₂O₄ および MgCr₂O₄ の炭素還元におよぼす酸化物と還元生成物層の性状の影響

下 尾 聰 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 2 (1990), pp. 173-180

Effect of Properties of Oxide and Product Layers on Carbothermic Reduction of FeCr₂O₄ and MgCr₂O₄

Toshio Shimoo*

The reduction rates of powdered FeCr₂O₄ and MgCr₂O₄ in a graphite crucible as reductant have been measured by means of thermo-balance under an argon atmosphere at temperatures from 1773 to 2073 K. Depending on particle size of oxide and temperature, there is the transition from one reaction mechanism to another as the reduction progresses.

The rates of reduction increase with increasing particle size, particularly in the early stage of reduction. The overall rate of reduction is controlled by gas diffusion through the interparticle pores within the powder.

At lower temperatures, the reduction of fine particles is drastically retarded by the formation of densely sintered layers of oxide and the reduction product.

At higher temperatures, the reduction of FeCr₂O₄ is markedly accelerated as a consequence of the direct reduction by carbon dissolved in molten Fe-Cr-C alloy. The reduction of MgCr₂O₄ is sluggish at the later stage because of slower diffusion in the sintered layers of Cr-C alloy and MgO with high melting points.

(Received August 26, 1989)

Keywords: *smelting reduction, FeCr₂O₄, MgCr₂O₄, carbothermic reduction, gaseous reduction, direct reduction, sintered layer, molten alloy, reaction mechanism*

I. 緒 言

フェロクロムおよびステンレス粗鋼の製造法としてクロム鉱石の熔融還元プロセスが注目され、その確立を目指した研究が行なわれている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかし高温域でのクロム鉱石の炭素還元を対象とした研究はあまりなされていない。

鉄鉱石の高温での炭素還元については、反応機構がほぼ明らかにされている⁽⁶⁾⁻⁽¹³⁾。とくにFeOが熔融する温度域では、いわゆる熔融還元によって還元が迅速に進行する⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾。クロム鉱石を構成する各種クロマイトはいずれも高融点であり、酸化物融体の炭素還元は実際上起りえない。この点からも鉄鉱石とは還元機構が相違する。クロム鉱石は粉鉱のまま使用される。粉鉱は高温で焼結する可能性があり、焼結状態が還元の進行に影響をおよぼすことが考えられる。また酸化物と炭材との間に生成される還元生成物の性状によって還元機構が変化することも考えられる。

本研究ではクロム鉱石の基本成分であるFeCr₂O₄とMgCr₂O₄の粉末の炭素還元を対象とした。粒度および温

度の影響について詳細に調べて、酸化物層および還元生成物層の性状が還元速度におよぼす影響について検討した。

II. 実 験 方 法

供試材のFeCr₂O₄およびMgCr₂O₄粉末の調整法は前報⁽¹⁴⁾に記した通りである。実験に用いた熱天秤は床下秤量型自動天秤とタンマン炉から構成されている。

酸化物の粉末試料5gを装入した黒鉛のつぼ(内径26mm, 深さ50mm)を天秤に接続して、所定の温度に調整した炉均熱部に吊す。以後、還元の進行に伴う質量減少量を連続測定し、還元曲線を求めた。炉内雰囲気はArであり、炉底より 2.5×10^{-5} m³/sの流量で流通させた。測定終了後、るつぼを炉内上部の低温部に引き上げて冷却した。試料の外観の観察および顕微鏡観察を行うとともに、一部については分析に供した。

FeCr₂O₄およびMgCr₂O₄の還元率R(%)はそれぞれ式(1)および(2)によって求めた。

$$R = 100 \cdot W_m \cdot (M_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} / 4M_{\text{CO}}) / W_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \quad (1)$$

$$R = 100 \cdot W_m \cdot (M_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} / 3M_{\text{CO}}) / W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} \quad (2)$$

ここに、W_m: 熱天秤によって測定した系の質量減少量

* 大阪府立大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

M_i : 成分 i の分子量
 $W_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$: FeCr_2O_4 粉末の初期質量
 $W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}$: MgCr_2O_4 粉末の初期質量

III. 実 験 結 果

1. FeCr_2O_4 の還元

(1) 粒度の影響

1873 K において FeCr_2O_4 の還元速度におよぼす原料の粒度の影響について調べた。その結果を Fig. 1 に示す。反応開始直後の還元速度は粒度にあまり依存しない。その後、クロマイト粒径 d が大きいほど還元が活発に進行する。また $d=256 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下の細粒試料と $d=464 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以上の粗粒試料との間で還元挙動に大きな差がある。前者では反応初期を除いて、還元の進行は非常に遅い。 $d=34 \times 10^{-6} \text{ m}$ の微細粒では 6 ks 後でも $R=6.8\%$ に過ぎなかった。測定終了後の観察によると、 FeCr_2O_4 層は緻密に焼結するとともに、黒鉛のつぼとの接触面に炭化物層が形成されていた。後者の粗粒試料では、 $R=100\%$ まで還元が速やかに進行している。還元生成物の Fe-Cr-C 合金は溶融していた。また反応が激しいために、つぼ上部に飛散したメタル滴が付着していた。

Fig. 1 Effect of particle size of FeCr_2O_4 on reduction rate at 1873 K.

(2) 温度の影響

以上のごとく、還元挙動に大きな差があった細粒 ($d=35 \times 10^{-6} \text{ m}$) と粗粒 ($d=931 \times 10^{-6} \text{ m}$) の FeCr_2O_4 について、還元速度におよぼす温度の影響について調べた。

Fig. 2 は細粒試料の結果を示す。1973 K 以下では還元がほとんど進行しない。2023 K 以上で還元は活発に起り、還元生成物は溶融していた。ちなみに 2073 K での Fe-Cr-C 合金の炭素含有量は 8.93% であった。状態図⁽¹⁵⁾による

Fig. 2 Reduction curves of fine FeCr_2O_4 ($d=34 \times 10^{-6} \text{ m}$) at various temperatures.

と、この組成の合金は溶融領域にあるので、観察結果と一致する。

粗粒の各温度における還元曲線を Fig. 3 に示す。細粒と比較すると、1773 K の低温でも還元がかなり進行している。低温域では固体もしくは半溶融状態の合金層が酸化物と黒鉛の間に形成されていた。そのため還元の後半では速度が著しく低下している。1773 K では 6 ks で $R=30\%$ に過ぎない。また 1823 K では $R=100\%$ に達するのに約 5 ks を要する。一方 1873 K 以上の高温域では合金は完全に溶融している。とくに融体量が多くなる還元後期で速度が大きくなっているのが注目される。

Fig. 3 Reduction curves of coarse FeCr_2O_4 ($d=931 \times 10^{-6} \text{ m}$) at various temperatures.

(3) 還元生成物

Fig. 4 は生成物の顕微鏡写真を示す。細粒試料の 1873 K での還元では、 FeCr_2O_4 の緻密な焼結層が形成されて

Fig. 4 Optical micrographs of FeCr₂O₄ reduced.

(A) $d=34 \times 10^{-6}$ m, 1873 K, $R=7\%$, (B) $d=931 \times 10^{-6}$ m, 1773 K, $R=30\%$, (C) $d=931 \times 10^{-6}$ m, 1873 K, $R=25\%$, (D) $d=931 \times 10^{-6}$ m, 1873 K, $R=75\%$.

white: Fe-Cr-C alloy, gray: oxide, black: pore, (C), (D): Space between particles is filled with resin.

いる(A)。焼結する前にガス還元された微細な合金粒が FeCr₂O₄ 層中に散在している。また黒鉛接触面から離れた領域に多くの空隙が存在している。粗粒, 1773 K の低温還元では Fe-Cr-C 合金層中に未還元の酸化物粒が残留している(B)。高温還元の場合, FeCr₂O₄ 粒内で均一反応モデル的にガス還元され, 微細な合金の粒子が散在している(C)。この合金粒が凝集, 粗大化して(D), るつば底に溶融, 滴下すると考えられる。

2. MgCr₂O₄ の還元

(1) 粒度の影響

Fig. 5 は種々の粒度の MgCr₂O₄ の還元曲線を示す。FeCr₂O₄ の場合と異なって, 還元曲線の形は粒度によって変化しない。なお初期速度は粒度の影響をうける。 $d=886 \times 10^{-6}$ m までは粒径増とともに速度が大きくなる。さらに, 1295×10^{-6} m と粗大化すると, 初期速度は低下する。

反応後期では還元速度が著しく遅くなり, しかも粒度の影響がほとんど認められない。細粒試料の酸化物層は緻密に焼結していた。また粗粒試料を含めて, 還元生成物層は焼結していた。

Fig. 5 Effect of particle size of MgCr₂O₄ on reduction rate at 1973 K.

(2) 温度の影響

1873, 1973 および 2073 K の各温度における還元曲線を Fig. 6 に示す。 $d=27 \times 10^{-6}$ m の細粒試料および

Fig. 6 Reduction curves of MgCr_2O_4 at various temperatures.

- A: $d=27 \times 10^{-6}$ m, 1873 K.
 B: $d=27 \times 10^{-6}$ m, 1973 K,
 C: $d=27 \times 10^{-6}$ m, 2073 K.
 D: $d=886 \times 10^{-6}$ m, 1873 K.
 E: $d=886 \times 10^{-6}$ m, 1973 K.
 F: $d=886 \times 10^{-6}$ m, 2073 K.

$d=886 \times 10^{-6}$ m の粗粒試料における結果である。

細粒では酸化物層が焼結するために、還元の進行は緩やかである。2073 K, 4 ks で還元が促進されるのは生成物の融体化に基づいている。 FeCr_2O_4 (Fig. 2) と比較して焼結性の劣る MgCr_2O_4 の方が通気性が良く、ガス還元が起り易い。そのため 1873 K, 1973 K の両温度での還元性は MgCr_2O_4 の方が良好である。

粗粒試料では、 FeCr_2O_4 (Fig. 3) と比較して各温度とも還元が著しく遅い。反応初期では比較的速く還元が進行する。高温であるほど、還元生成物層の焼結・緻密化による還元の停滞が早期に起る。これを反映して 1973 K と 2073 K の間で R の値に一時的な逆転が生じている。その後では融体生成量の多い 2073 K の還元速度が大きくなっている。

(3) 還元生成物

Fig. 7 は還元生成物の顕微鏡写真である。細粒試料では黒鉛表面に密着して MgO 層が存在して、その上方に Cr-C 合金および MgCr_2O_4 層が画然と形成されている (A)。粗粒試料の高温還元では、試料全体としてつば底に近い方からトポケミカルに還元が進行している (B)。

Fig. 7 Micrographs of MgCr_2O_4 reduced.

- (A) $d=27 \times 10^{-6}$ m, 1873 K, $R=27\%$, (B) $d=1295 \times 10^{-6}$ m, 1973 K, $R=75\%$, (C) $d=886 \times 10^{-6}$ m, 1973 K, $R=25\%$, (D) $d=866 \times 10^{-6}$ m, 1973 K, $R=68\%$.

white: Cr-C alloy, gray in photo (A), (B): MgO , dark gray in photo (A), (B): oxide, gray in photo (C), (D): MgO +Oxide. (B), (C): Space between particles is filled with resin.

Cr-C 溶融合金の移動、凝集(C)によって、還元粒は全体として緻密な層を形成する(D)。この層は MgO が Cr-C 合金によって取り囲まれた状態となっている。

IV. 考 察

1. FeCr₂O₄ の還元機構

Fig. 8 は還元速度と温度との関係を示す。還元速度は質量減少曲線の直線近似区間での平均速度 dW/dt で評価した。粗粒試料では、反応初期と後期の両速度を示した。一方、細粒試料では後期の速度のみを示した。温度によって還元機構あるいは律速段階が変化するために、全温度域にわたってはアレニウスの関係が成立しない。

黒鉛のつぼと FeCr₂O₄ 粒の接触点で還元が開始する。一旦 CO を生成すると、FeCr₂O₄ のガス還元とブードワ反応が連鎖的に進行する。この場合、試料内部の P_{CO_2}/P_{CO} 比が低く設定されて (Cr, Fe)₇C₃ を生成すると推定される⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

酸化物層と接触している黒鉛表面が炭化物で覆われると、 P_{CO_2}/P_{CO} 比が上昇し、炭化物は低級化する。最終的に Fe-Cr-C 合金となり、下記の反応が進行して、その炭素濃度が次第に低下する。

還元が続行するためには、合金層への炭素の溶解と拡散が必要となる。なお本実験温度域では FeO 成分と Cr₂O₃ 成分がほぼ同時に還元されている。すなわち 1873 K, $d=930 \times 10^{-6}$ m の還元試料について分析を行って検討した。R=0%での酸化物中 Cr₂O₃ 濃度が 67.9%であるのに対して、R=50 および 75%でそれぞれ 69.3%および 71.4%

と僅かに増大しているに過ぎない。いずれにせよ反応初期ではガス還元が支配的である。前記のようにガス還元は均一反応モデル的に進行する。この場合、還元速度は粒度に依存しない⁽¹⁸⁾。Fig. 1 の結果はこれを裏付けている。

低温域での還元では Fe-Cr-C 合金は固相あるいは半溶融状態であり、黒鉛のつぼに密着した合金層における拡散過程の抵抗が無視できない。とくに細粒試料では酸化物層が焼結する (Fig. 4(A)) ためにガス還元が困難となり、この傾向が助長される。それゆえ Fig. 8 において還元速度は著しく小さくなっている。焼結し難い粗粒試料でも、合金層が十分に形成される反応後期の速度が低下している。なお 10^{-8} kg/s のオーダーの速度では固相拡散律速に近い状態となっていると推定される。ちなみに細粒、1873 K の場合について式 (7) の放物線則を適用したのが Fig. 9 である。

$$W^2 = k't \quad (7)$$

ここに、W: 熱天秤で測定した系の質量減少量

k' : 定数

良好な直線性が得られることより、上記の推定の妥当性を裏付けている。

高温域での還元では Fe-Cr-C 合金は溶融して、るつぼ底にメタル浴を形成する。ガス還元以外に、メタル中炭素による直接還元も同時に起る。

したがって Fig. 8 において、メタル生成量の多い反応後期での dW/dt 値が初期値より大きくなっている。酸化物-メタル界面での反応 (8) によって生成した CO は酸化物層でのガス還元消費される。Fig. 4(C), (D) はこの様子を示す。平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比が高くて還元され易い FeCr₂O₄ では酸化物-メタル界面から離れた所の粒子もガス還元されている。細粒試料の場合、酸化物層が焼結してガスの流通が阻害される。このためガス還元についてはメタル中炭素

Fig. 8 Temperature dependence of reduction rate of FeCr₂O₄.

Fig. 9 Square of mass loss vs. reaction time at 1873 K. FeCr₂O₄: $d=34 \times 10^{-6}$ m, MgCr₂O₄: $d=27 \times 10^{-6}$ m.

による直接還元も起り難い。直接還元が活発に進行するには粗粒試料より高温を必要とする(Fig. 2, 3)。Fig. 1によると、るつば底部のメタル浴表面で直接還元が進行する反応後期でも粒径が大きくなると還元が速くなっている。これはメタル浴上方の酸化物層内でガス還元が同時進行し、粒子間気体拡散の抵抗が存在することを示唆する。

2. MgCr_2O_4 の還元機構

Fig. 10 は MgCr_2O_4 の還元速度を示す。 FeCr_2O_4 の場合(Fig. 8)と比較して全般的に速度は小さく、とくに高温域での挙動は非常に異なっている。この原因は下記に検討するように、主に酸化物と還元生成物層の性状差に求められる。

MgCr_2O_4 の炭素還元も初期にはガス還元によって進行する。熱力学的検討⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾によると、還元生成物は温度および雰囲気中の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比によって変化する。黒鉛表面が露出している反応初期ではブードワ反応が生じ、試料内部の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が低くなっている。この場合、最高級の炭化物 Cr_3C_2 も生成しうる。黒鉛表面が炭化物で覆われると $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が上昇し、炭化物は Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 へと低級化する。Ar 雰囲気下での還元では $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}$ が低く設定されるので、本実験温度域での還元生成物は最終的に金属 Cr となりうる⁽¹⁹⁾。状態図⁽²⁰⁾によると Cr-C 系合金は約 1773 K で共晶熔融する。本実験でも還元生成物が半熔融状態にあることが認められた(Fig. 7)。したがって次式の反応が進行しうる。

FeCr_2O_4 の還元生成物である Fe-Cr-C 合金と比較して、Cr-C 合金の融点が高い。また合金中に MgO が分散している(Fig. 7)。このため合金の流動性が悪く、式(10)のメタル中炭素による直接還元が起り難い。さらに合金中 Cr

活量が大きいことも、これを助長する。

MgCr_2O_4 は比較的焼結し難く、また反応初期では還元生成物も焼結していない。そのため専ら気相を介した機構によって還元が進行する。低温固相域での MgCr_2O_4 の炭素還元はブードワ反応と CO 還元の混合律速とされている⁽²¹⁾。本実験対象の高温還元では、化学反応過程が速やかに進行して粒子間気体拡散の抵抗が相対的に大きくなる。これを反映して、粒度が大きくなると還元初期の速度が速くなる(Fig. 5)。なお過度の粒度増は還元を抑制しているが、これは粒子間気体拡散以外の過程の抵抗が加わるためと推定される。例えば MgCr_2O_4 粒子の CO 還元過程およびその表面に形成される生成物層を通しての細孔内拡散過程の抵抗が考えられる。なお平衡 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が低くて難還元性である MgCr_2O_4 ではガス還元が擬トポケミカルに進行する(Fig. 7(B))。

還元後期になると、合金粒が凝集、焼結して緻密な層を形成する(Fig. 7(A), (D))ので、還元が続行するためには合金層への炭素の溶解と拡散過程が必要となる。合金層は固相もしくは半熔融状態であるので、還元後期の速度は著しく低下する。速度は MgCr_2O_4 の粒度に依存しないで、1973 K で $2 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-8}$ kg/s の範囲にある。前述したように、この値は固体合金中炭素の拡散律速に近い速度である。細粒であるほど、合金層のみならず酸化物層も焼結し易いので、早期に反応機構が変化している(Fig. 5)。細粒、1873 K の場合について放物線則を適用したところ、Fig. 9 に示すように良好な直線関係が得られた。なお 2073 K の高温では合金層の融体化が進み直接還元も生起するために、速度は 10^{-7} kg/s へと一桁大きくなっている(Fig. 10)。

3. Cr_2O_3 および FeO の還元との比較

Fig. 11 は 1873 K における Cr_2O_3 粒の還元曲線を示す。 FeCr_2O_4 (Fig. 1)および MgCr_2O_4 (Fig. 6)の場合と異なり、微細粒でも還元が $R=100\%$ まで進行している。また反応の後半で速度が大きくなっている。これはメタル中炭素による直接還元が起るためである⁽²²⁾。

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{C in Cr-C(l)} \longrightarrow 2\text{Cr} + 3\text{CO}(\text{g}) \quad (11)$
還元挙動に差が生じる理由として考えられるのは下記の通りである。

まず FeCr_2O_4 と比較して Cr_2O_3 粒は焼結し難く空隙が多いので、CO の脱出が容易である。このことが上記の直接還元に好都合である。なお CO の一部は Cr_2O_3 層中でガス還元消費される。

試料内の通気性が重要であることは、粗粒の Cr_2O_3 の還元速度が大ききことより明らかである。 FeCr_2O_4 でも通気性の良好な粗粒では還元が速やかに進行している。

Fig. 10 Temperature dependence of reduction rate of MgCr_2O_4 .

Fig. 11 Reduction curves of Cr₂O₃ at 1873 K.

Fig. 12 Reduction curves of FeO at 1573 K.

FeCr₂O₄ の場合、合金中 Cr の含量が低いことが還元 zu 有利である。また Fe-Cr-C 合金の流動性が良いことも加わって、Cr₂O₃ と比較して速度は格段に大きい。

MgCr₂O₄ の場合 Cr-C 合金と同時に MgO も生成する。還元が進行するためには反応界面からの MgO の移動を必要とする。MgO が分散することは Cr-C 融体の流動性を阻害する。実際に Cr₂O₃ の場合のように完全な液体状態とならず、半熔融状態で焼結していた (Fig. 7)。すなわち還元生成物として MgO が存在しないことが、Cr₂O₃ の還元に対して有利に作用している。

Fig. 12 は各種粒度の FeO の還元曲線を示す。実験温度の 1573 K では FeO が溶融しない。一方 Fe-C 合金の共晶点は 1418 K であるので、還元生成物が融体となりうる。すなわち本実験で検討してきた FeCr₂O₄ の場合と類似の還元条件となっている。しかし Fig. 1 との対比から明らかなように、還元速度におよぼす粒度の影響は全く異なる。 $d = 32 \times 10^{-6}$ m の微細粒は極めて早く還元が終了している。粒が粗くなると、還元の進行は初期に迅速であ

るが、後半では遅くなる。この結果は FeCr₂O₄ とほぼ逆である。このような差異が生じるのは還元生成物の融体化の機構が相違するためである。FeCr₂O₄ では、まず固体の炭化物を生成して、その後炭素を減じて Fe-Cr-C 融体となる。一方 FeO では、固体の金属鉄を生成して後、黒鉛るつばから浸炭して溶融する⁽⁶⁾。後者では、還元初期のガス還元によって生成した還元鉄粒と黒鉛との接触が重要である。細粒であるほど、接触状態が良好でメタル浴が形成され易い。すなわち Fig. 12 の微細粒 FeO ではメタル中炭素による直接還元が進行している。粗粒では金属鉄への浸炭が不十分で、メタルが固体に近い状態である。

Fig. 13 は測定終了後の試料の顕微鏡写真である。粗粒では還元鉄粒内部に FeO が残留している (A)。粗粒では還元鉄粒が焼結して、FeO 粒と黒鉛との接触を妨げている (B)。また平衡 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が高くて還元され易い FeO では、黒鉛との接触面のみならず試料の全周囲から還元されている。試料全体として未還元の FeO を焼結した還元鉄層が被覆していた。このように反応後期ではガス還元も

Fig. 13 Micrographs of FeO reduced at 1573 K.
(A) $d = 860 \times 10^{-6}$ m, $R = 66\%$, (B): $d = 182 \times 10^{-6}$ m, $R = 59\%$.
white: Fe-C alloy, gray: FeO surrounded by Fe-C alloy.

困難な状態となっている。

V. 総 括

Ar 雰囲気, 1773~2073 K の温度域で $3 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ m の粒度の FeCr_2O_4 あるいは MgCr_2O_4 粒を還元剤としての黒鉛のつぼ中で還元した。得られた結果は以下の通りである。

1. FeCr_2O_4 の還元

- (1) 粒度が大きいほど、還元が速く進行する。
- (2) 低温域での微細粒の還元の進行は著しく遅い。酸化物層の焼結、緻密化および黒鉛表面に密着した Fe-Cr-C 合金層の形成が観察された。ガス還元が起り難い状態である。粗粒では低温域でもかなり還元が進行する。これは酸化物層が焼結し難く、通気性が確保されているためである。
- (3) 高温では還元が著しく促進され、また反応後期の速度が大きくなる。Fe-Cr-C 合金が溶融し、溶解炭素による直接還元が起るためである。粗粒になると、直接還元の開始は低温側へずれる。

2. MgCr_2O_4 の還元

- (1) 粗粒になると、反応初期の速度が大きくなる。気相を介した還元機構が支配的である。
- (2) 反応後期では、還元速度が小さくなるとともに、粒度に依存しない。微細粒では酸化物層が緻密に焼結するとともに、黒鉛表面に形成された合金層との間に MgO 層が介在していた。粗粒では合金粒が焼結していた。いずれもガス還元が進行し難い状況である。

- (3) 高温でもメタル中溶解炭素による直接還元はあまり進行しない。

文 献

- (1) 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69**(1983), 401.
- (2) 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, **73**(1987), 820.
- (3) 深川 信, 下田輝久: 鉄と鋼, **74**(1988), 262.
- (4) 北村信也, 新井貴士, 松尾充高, 佐藤宜雄, 大河平和男, 石川英毅: 鉄と鋼, **74**(1988), 672.
- (5) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 斉藤 力, 石川英毅, 梶原博幸: 鉄と鋼, **74**(1988), 680.
- (6) H. K. Kohl und B. Marincěk: Arch. für das Eisenhüttenwes., **36**(1965), 851.
- (7) 下川義雄, 中谷文忠, 向井哲也: 鉄と鋼, **49**(1963), 319.
- (8) 江本房利: 鉄と鋼, **52**(1966), 340.
- (9) 江本房利, 館 充: 鉄と鋼, **56**(1970), 1301.
- (10) 高橋謙治, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, **61**(1975), 2525.
- (11) 李 海洙: 鉄と鋼, **61**(1975), 3041.
- (12) 森 克巳, 日高良一, 川合保治: 鉄と鋼, **66**(1980), 1287.
- (13) 月橋文孝, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, **68**(1982), 1880.
- (14) 下尾聰夫, 岡本龍幸, 木村 弘: 日本金属学会誌, **53**(1989), 71.
- (15) N. R. Grifing, W. D. Forgeng and G. W. Healy: Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 148.
- (16) 片山 博: 日本金属学会誌, **41**(1977), 275.
- (17) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **65**(1979), 331.
- (18) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: Met. Trans., **2**(1971), 3175.
- (19) 片山 博: 日本金属学会誌, **41**(1977), 427.
- (20) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1984), 446.
- (21) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **71**(1985), 1094.
- (22) 下尾聰夫, 岡本龍幸, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1145.