クロム系酸化物の固相領域における還元

片 山 博*

1. はじめに

クロム系酸化物といっても還元研究の対象とされるのは酸化クロム(Cr_2O_3)とクロマイトである。前者は天然には減多に遊離の状態で産出しないが⁽¹⁾、クロマイトの基本成分として、また鉄鋼中の非金属介在物として重要である。クロマイトは MCr_2O_4 ($\text{M} : \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) なる一般式で表わされるスピネル型の結晶構造を有する複酸化物である⁽²⁾⁽³⁾。クロム鉱石中のクロマイトは組成が複雑であり FeCr_2O_4 を基本にすると Fe^{2+} の一部は Mg^{2+} により、また Cr^{3+} の一部は $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ によって置換された形($(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$)のスピネル固溶体である⁽¹⁾⁽²⁾。

本集録においてはフェロクロムおよび金属クロムの製錬との関連から、鉱石中に含まれるクロム系酸化物すなわち $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{FeCr}_2\text{O}_4, \text{MgCr}_2\text{O}_4$ (ピクロクロマイト)およびこれらを主成分とする固溶体の固相域における還元に限定して従来の熱力学的ならびに速度論的研究の概要を紹介することとした。

2. 熱力学データ

Cr-O系には数種の酸化物が存在するが高温において金属相と平衡するのは Cr_2O_3 と Cr_3O_4 である⁽⁴⁾。しかし後者の存在については否定的見解⁽⁵⁾もある。 Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギー変化(ΔG°)は表1に示すように多くの報告があり、2, 3を除き他は近似している。

Fe-Cr-O系の相平衡は広く研究されている^{(15)~(21)}。金属相と平衡する複酸化物は FeCr_2O_4 のみであり、これは Fe_3O_4 と全組成域にわたって固溶体を形成する。 FeCr_2O_4 の生成 ΔG° は表1に示すように多くの報告がある。これらのうち文献(24)~(26)の値が近似する。 FeCr_2O_4 - Fe_3O_4 固溶体の平衡酸素圧が測定されており⁽¹⁸⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、その結果にもとづいて求められた各成分の活量は理想溶体から著しく負に偏っている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

* 室蘭工業大学助教授；金属工学科
Reduction of Chromium-Containing Oxides in Solid State; Hiroshi G. Katayama (Department of Metallurgy, Muroran Institute of Technology, Muroran)
1977年10月22日受理

高温においてMg-Cr-O系に存在する複酸化物は MgCr_2O_4 のみである⁽³¹⁾⁽³²⁾。その生成 ΔG° の測定は表1にみるように少ない。

スピネル化合物は相互に全組成域にわたって固溶しクロマイトも例外ではない^{(2)(34)~(37)}。またクロマイト中には $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ がかなり固溶し⁽²⁾、 $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MO} > 1$ のスピネル固溶体を形成する。クロムを含む複スピネルの生成 ΔG° 、還元過程の相平衡および平衡酸素圧は主にソ連において研究され、これまでに $\text{MgCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ^{(38)~(40)}、 $\text{MgAl}_{1-0.5x}\text{Cr}_{1-0.5x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ⁽⁴¹⁾、 $\text{MnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、 $\text{MnAl}_x\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ⁽⁴⁴⁾について

表1 クロム系酸化物の標準生成自由エネルギー変化。

$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	温度範囲, T/K	測定法
$2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$		
-1109.0 + 0.2527 T		見積 ⁽⁶⁾
-1120.3 + 0.2598 T	298~2098	" ⁽⁷⁾
-747.3	1500	" ⁽⁸⁾
-1115.9 + 0.2508 T	1300~1600	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 平衡 ⁽⁹⁾
-1082.0 + 0.2310 T	1000~1500	起電力法 ⁽¹⁰⁾
-1132.9 + 0.2582 T	1493~1893	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 平衡 ⁽¹¹⁾
-1094.5 + 0.2387 T	973~1823	起電力法 ⁽¹²⁾
-1115.4 + 0.2501 T	1150~1540	" ⁽¹³⁾
-1077.0 + 0.2323 T	1823~1998	" ⁽¹⁴⁾
$\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$		
-275.3 + 0.0506 T	1173~1700	見積 ⁽²²⁾
-312.3 + 0.0684 T*	1073~1673	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 平衡 ⁽²³⁾
-323.5 + 0.0709 T	1573~1773	" ⁽¹¹⁾
-310.6 + 0.0693 T*	1173~1473	" ⁽²⁴⁾
-304.7 + 0.0636 T	1173~1336	" ⁽²⁵⁾
-316.7 + 0.0726 T	1023~1809	} 起電力法 ⁽²⁶⁾
-330.5 + 0.0803 T	1809~1973	
$\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$		
-57.5 + 0.0164 T	1000~1500	起電力法 ⁽¹⁰⁾
-54.7	298	" ⁽²⁷⁾
$\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{MgCr}_2\text{O}_4$		
-137.9 - 0.0006 T*	1473~1873	見積 ⁽³³⁾
-43.0 + 0.0071 T	1000~1500	起電力法 ⁽¹⁰⁾

* 水素還元反応の ΔG° から文献(7)の熱力学データを用いて再計算

の報告がある。しかしこれらの研究においては平衡酸素圧の測定は金属鉄との平衡領域までに限られ、Fe-Cr 合金または金属クロムとの平衡領域についてはまったく測定されていない。今後の研究が待たれるところである。

Cr-C 系には Cr_3C_2 (斜方晶), Cr_7C_3 (斜方晶), Cr_{23}C_6 (立方晶) の 3 種の炭化物が存在する⁽⁴⁾。これらの炭化物はいずれも非化学量論的化合物であるが 1673 K 以下では組成の変動幅は非常に小さい⁽⁴⁵⁾。3 種の炭化物について従来報告されている ΔG° は表 2 に示すようであり低級炭化物ほど測定が少ない。一般に Cr_2O_3 -C-炭化物混合物の平衡 CO 圧の測定にもとづく値は低く、その原因として田中ら⁽⁵⁴⁾はクロム炭化物が Cr_2O_3 と共存すると酸素を固溶して⁽⁴⁵⁾安定化されるためとしている。

表 2 クロム炭化物の標準生成自由エネルギー変化。

$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	温度範囲, T/K	測定法
Cr_3C_2		
-86.9-0.0188 T	1200~1400	CO 平衡 ⁽⁴⁶⁾
-84.3-0.0116 T	298~1673	見積 ⁽⁴⁷⁾
-405.8+0.1249 T	1908~2237	蒸発法 ⁽⁴⁸⁾
-34.3-0.0293 T	1373~1573	" ⁽⁴⁹⁾
-78.2-0.0165 T	800~1500	見積 ⁽⁵⁰⁾
-108.4-0.0163 T	1243~1381	CO 平衡 ⁽⁵¹⁾
-61.9-0.0143 T	800~1500	見積 ⁽⁴⁵⁾
-30.1-0.0335 T	880~1110	起電力法 ⁽⁵²⁾
-43.5-0.0308 T	1073~1303	" ⁽⁵³⁾
-55.6-0.0174 T	885~1098	" ⁽⁵⁴⁾
-68.6-0.0184 T	1300~1500	見積 ⁽⁵⁵⁾
Cr_7C_3		
-151.5-0.0343 T	1500~1720	CO 平衡 ⁽⁴⁶⁾
-174.6-0.0258 T	298~1673	見積 ⁽⁴⁷⁾
-99.4-0.0356 T	920~1080	起電力法 ⁽⁵²⁾
-123.2-0.0294 T	880~1023	" ⁽⁵⁴⁾
-143.9-0.0381 T	1100~1250	CO 流出法 ⁽⁵⁵⁾
Cr_{23}C_6		
-411.2-0.0387 T	298~1673	見積 ⁽⁴⁷⁾
-322.2-0.0766 T	1150~1300	CO 流出法 ⁽⁵⁵⁾

Fe-Cr 系は周知のように高温では全組成域にわたって α 固溶体を形成するが、約 1073~1673 K 間では Fe 側に γ ループがある⁽⁴⁾。この系の活量は蒸発法^{(56)~(59)}, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 平衡法⁽⁹⁾, 起電力法^{(60)~(61)}により測定されている。2, 3 の報告を除き他は類似した結果が得られており、理想溶体より正に偏り α/γ 境界に屈曲が認められる。

Fe-Cr-C 系には $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}_2$ の 4 種の複炭化物が存在する^{(62)~(66)}。Fe の溶解度は $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ を除くと $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が最も大きく $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}_2$ はきわめて小さい。

低クロム合金に限られた熱力学的研究は省略し広範囲の組成にわたる研究だけをあげると、まず Hancock ら⁽⁶⁷⁾は種々の組成の $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ と Cr_2O_3 の混合物の平衡 CO 圧を測定し炭素の活量を求めた。また西沢ら^{(68)~(69)}は状態図にもとづき全組成域にわたって炭素の活量を算出した。その他種々の組成の $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ の生成 ΔG° が CH_4/H_2 平衡法により測定され⁽⁷⁰⁾、さらに $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ の生成 ΔG° が見積られている⁽⁶⁶⁾。

3. 酸化クロムの還元

(1) 炭素還元反応

炭素還元反応の熱力学的検討は従来主として Cr_2O_3 と炭素またはクロム炭化物とのいわゆる固-固反応についての ΔG° または平衡 CO 圧を求めてなされてきた^{(71)~(73)}。しかし後述のように炭素還元といっても多くの場合反応は気相を介して進行するので、反応機構の解明や温度および反応ガス圧 (p_{CO} と p_{CO_2}) に対する生成炭化物種の変化等を検討する上からも本来平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比を用いるべきである^{(74)~(75)}。図 1 は起り得る反応として次の諸反応 (1)~(8) を想定し、

Kubaschewski らが集録した熱力学データ⁽⁷⁶⁾を用い

図 1 Cr-C-O 系の $\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}-T$ 図 ($p_{\text{CO}_2}=101325 \text{ Pa (1 atm)}$)。

† クロム系化合物の生成 ΔG° は Richardson らのデータ^{(77)~(22)~(47)}が集録されている。

て作成した反応ガス圧 101325 Pa (1 atm) における Cr-C-O 系の $\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}-T$ 図である。図中の番号(1)～(8)を付した曲線はそれぞれ上記諸反応の平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比曲線であり、それらによって区切られた各領域内ではそれぞれ図示された固相が安定である。また斜線を付した領域では気相は不安定であり式(1)の逆反応により炭素が析出し得る。 Cr_2O_3 と炭素の混合物が加熱され交点 a (1374 K) 以上の温度になると、まず反応(2)が開始し Cr_3C_2 が生成する。温度がさらに上昇し交点 b (1493 K) 以上になると反応(3)が起り、たとえ反応(2)が起ったとしても式(6)の逆反応によりやはり Cr_7C_3 が生成しやすくなる。同様に交点 c (1853 K) および d (1968 K) 以上ではそれぞれ Cr_{23}C_6 , Cr が生成しやすい。ただし過剰の炭素が存在する場合は気相の $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比は反応(1)により最終的にはかなり低下し反応(6)～(8)の平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比を下まわるといえるので、低級炭化物とくに Cr_{23}C_6 や金属クロムを得るのは実際上困難である。一方炭素の配合量が少ない場合は反応後期になると遊離の炭素が消失するので、反応(1)の代りに式(6)～(8)の逆反応が順次起って生成物は次第に低級炭化物になり最終的には金属クロムを得ることができる。

反応ガス圧が 101325 Pa (1 atm) より低くなると各反応の平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比曲線は下方に移動し、同時に上記の交点 a, b, c, d も低温側に移動する。たとえば反応ガス圧が 1013.25 Pa (0.01 atm) の場合、これらの交点は図 2 に示されるようにそれぞれ約 1129, 1226, 1498, 1603 K となる。このように炭素還元反応は反応ガス圧が低下すると平衡的には有利になり、このことが後述のように従来の炭素還元実験が主に真空中にて行われてきたゆえんである。

Cr_2O_3 の炭素還元については古くは Baukloh ら⁽⁷⁷⁾の

図 2 Cr-C-O 系の $\log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}-T$ 図 ($p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1013.25$ Pa (0.01 atm))。

研究がある。彼ら⁽⁷⁸⁾は一般に金属酸化物の炭素還元は両成分の接触点における固-固反応であり、炭素の拡散が律速過程であるとした。また Tagawa ら⁽⁷⁹⁾は $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4.33\text{C}$ 混合物を 1333～1473 K 間の温度で真空還元し、得られた速度データを Jander の拡散律速式を用いて解析した。見かけの活性化エネルギー (E) は 372.4 kJ/mol と求められ、これより Cr^{3+} の拡散律速と結論した。これらに対して Gel'd ら⁽⁸⁰⁾は $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4.5\text{C}$ または $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{C}$ 混合物のペレットの真空中における還元速度を 1123～1423 K 間の温度で測定し 206.7 kJ/mol の E を得た。この値は同時に測定した MnO , ZnO , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の炭素還元反応の E (それぞれ 196.6, 184.1, 197.1 kJ/mol) とおおよそ同じであり、また Boudouard 反応(1)のそれとも近似するとし、加えて真空中より 101325 Pa (1 atm) の方が反応速度が高いことなどから酸化物の CO 還元と Boudouard 反応が気相を介して連鎖的に進行し後者が律速過程であるとした。

Esin ら⁽⁸¹⁾は $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4.5\text{C}$ 混合物のペレットを真空中にて還元し、約 1373 K 以下では反応初期に誘導期が現れこれは低温になるほど長くなることを見出した。たとえば 1273 K では誘導期は 7.5 ks の長時間に及ぶが 1373 K をこえるとまったく現れなかった。またアルカリ炭酸塩の添加により誘導期が消滅し反応速度が高まることや反応ガス圧および炭素配合量を増すと反応速度が高まることを見出している。

以上のほか金属クロムの製造を目的とした真空中の炭素還元研究が数多く行われている^{(72)(73)(82)～(85)}。この場合の炭素の配合割合は $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ の前後に限られ、したがって反応初期には炭化物が生成するが、後期になると反応は炭化物と Cr_2O_3 の間で進行する⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾⁽⁸⁴⁾。反応機構に関して Vertman ら⁽⁸³⁾は Gel'd ら⁽⁸⁰⁾と同様に反応は主に気相を介して進行し Boudouard 反応が律速過程であると推定した。彼らはその後の研究⁽⁸⁴⁾において反応の進行の順に誘導期、促進期および停滞期が現れることを見出した。そして誘導期は 1373 K 以下で現れ、この期間では生成物の核生成が律速過程であること、ならびに促進期においては生成物自身が触媒作用を有することを示唆した。また後期になると反応は金属中の溶解炭素、または結合炭素と Cr_2O_3 または溶解酸素との間で進行し拡散律速に移行すると推定し、 $E = 141.4$ kJ/mol を報告している。一方 Karsanov ら⁽⁸⁵⁾は 1573～1723 K の温度範囲において反応初期には化学反応律速であるが、後期になると拡散律速に移行するとした。しかしいかなる化学反応か、いかなる拡散過程かについてはまったく触れていない。ただ化学反応の E として コークスを用いた場合は 127.6 kJ/mol、木炭を用いた場合は 116.7 kJ/mol の値を得ている。

クロムは高温では蒸気圧がかなり高い。真空還元において生成した金属クロムの揮発は約 1573 K においてすでに認められ、さらに高温になるとその揮散量は CO 生成量を上まわるようになる⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾。

Cr_2O_3 とクロム炭化物間の反応も研究されている。Samsonov ら⁽⁸⁶⁾ は $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cr}_3\text{C}_2$ 混合物を 1273~1973 K 間の諸温度に加熱し金属クロムが生成する過程を調査した。Awakura ら⁽⁷⁴⁾⁽⁸⁷⁾ は 1323~1373 K 間の温度で真空中の Cr_2O_3 と Cr_{23}C_6 の反応を研究し、かなり高い反応率まで界面反応律速式にしたがうことを見出した。 E は金属クロムと黒鉛の粉状混合物を焼結して得た Cr_{23}C_6 を用いた場合は 189.5 kJ/mol、溶解法により作製した Cr_{23}C_6 を用いた場合は 251.9 kJ/mol であった。また見かけの速度定数は Cr_{23}C_6 の粒径に逆比例した。これらのことから彼らは次の 2 反応が気相を介して連鎖的に進行し、 Cr_{23}C_6 粒内の炭化物/金属界面における反応⁽⁸⁾ が律速過程であると推定した。

酸化物と炭化物の反応はシンプレックス法⁽⁸⁸⁾による低炭素フェロクロム製造の基礎反応としても重要である。そのため上記のほかに高炭素フェロクロムと Cr_2O_3 の混合物、あるいは一部酸化した高炭素フェロクロムの真空中の加熱における脱炭反応も広く研究されているが省略する。

真空中に比べて比較的高い反応ガス圧下における炭素還元反応の研究は少ない。 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4.5\text{C}$ ペレットを Ar 雰囲気中 1263~1443 K の温度範囲にて還元した結果⁽⁷⁵⁾によると、真空還元の場合⁽⁸¹⁾⁽⁸⁴⁾と同様に誘導期、促進期、停滞期が現れる。誘導期は温度の低下および黒鉛粒径の増大とともに長くなり、またあらかじめ約 10% まで還元した試料を再度還元すると現れない。したがってこの期間においては Chandrasekhar ら⁽⁸⁴⁾が示唆したように生成物の核生成が律速過程であると考えられる。反応は気相を介して進行し促進期においては主として Boudouard 反応が律速するようである。

反応管内の CO 圧を 10132.5~101325 Pa (0.1~1 atm) の範囲で変化させると還元速度はある圧において最大値を示し、たとえば 1413 K では約 20265 Pa (0.2 atm) において最大となる⁽⁸⁹⁾。この原因は CO 還元および Boudouard 反応のガス圧依存に関連すると思われるが詳細は今後の研究に待たねばならない。Ar 雰囲気中にて還元すると常に Cr_3C_2 と Cr_7C_3 が同時に生成するが⁽⁷⁵⁾、CO 雰囲気中においては低温、高圧では Cr_3C_2 、逆に高温、低圧では Cr_7C_3 が生成しやすい⁽⁸⁹⁾。

H_2 気流中における炭素還元も研究されている^{(90)~(93)}。それらの多くは各種クロム炭化物を製造する

ための最適条件を調査したものであり、反応機構についてはあまり検討されていない。

(2) ガス還元反応

前述の熱力学データから $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合物と平衡する $p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2$ 比を求めてみると、これは 1273 K 以上の高温においても著しく低い。したがって水素還元反応を進行せしめるためには十分精製した H_2 ガスを高速度で流通させる必要がある。

従来 Cr_2O_3 の水素還元反応は化学反応の単一律速としての速度解析が多い。Gel'd ら⁽⁹⁴⁾は Baukloh ら⁽⁷⁷⁾の 1273~1673 K 還元データを解析し 125.5 kJ/mol の E を得た。その後 Strater ら⁽⁹⁵⁾、Royere ら⁽⁹⁶⁾、Hussein ら⁽⁹⁷⁾の研究があり、それぞれ 123.8 (1403~1763 K)、120.5 (1573~1873 K)、114.6 kJ/mol と近似した E 値が報告されている。一方 Cr_2O_3 ペレットを 1423~1623 K にて水素還元しガス境膜、粒内拡散および界面反応の混合律速式を用いて速度解析がなされている⁽⁹⁸⁾。その結果界面反応の E は 147~166 kJ/mol 程度であり、また見かけの速度定数はペレットを構成する Cr_2O_3 粒が微細になるほど大きいことが示された。 Cr_2O_3 より還元されやすい金属または酸化物の添加は反応速度を高め⁽⁹⁹⁾、 E も低下する⁽⁹⁷⁾。その他 La_2O_3 の反応促進作用も認められている⁽⁹⁶⁾。

Barcza ら⁽¹⁰⁰⁾は CO ガスによる還元は起らないとしているが、これは Dowing⁽¹⁰¹⁾が討論しているようにガスの精製が不十分なためであろう。事実筆者の未発表の実験では反応は遅いが進行し、図 1 の b 点より高温では Cr_7C_3 、低温側では Cr_3C_2 が生成した。

平衡的に有利であるため H_2 - CH_4 混合ガスによる還元も試みられている⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰³⁾。 H_2 に少量の CH_4 を混合すると反応速度は著しく高まるが炭素が析出し Cr_3C_2 が生成する。 E は CH_4 の濃度によって変化せず 188.3 kJ/mol 程度であり⁽¹⁰³⁾、水素還元 E よりかなり高い値である。

4. クロマイトの還元

(1) 炭素還元挙動

天然のクロマイトの被還元固溶体成分として Fe_3O_4 、 FeAl_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 を想定し、利用できる熱力学データ⁽¹⁰⁾⁽²⁶⁾⁽⁷⁶⁾を用いて反応ガス圧 101325 Pa (1 atm) におけるそれらの平衡 $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ 比を求めると図 3 のようである⁽¹⁰⁴⁾。各スピネルの還元開始温度はそれぞれの平衡 $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ 比曲線と Boudouard 反応のそれとの交点であり、 Fe_3O_4 、 FeAl_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、 MgCr_2O_4 の順に還元されやすいことがわかる。天然のクロマイトは各スピネルが固溶し合っていて活量が小さ

図3 各種スピネルの平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比曲線 ($p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 101325 \text{ Pa (1 atm)}$)

いので、それぞれの平衡分圧比曲線は下方に移動し還元が困難になる。ただしこのような多元系固溶体の活量は報告されていないので厳密な検討はできない。

クロム鉱石の炭素還元については従来数多くの研究がある。脈石鉱物(主としてけい酸塩)を多く含むと、クロマイトの還元は低温域(約 1523 K 以下)では阻害され高温域では逆に促進される⁽¹⁰⁵⁾。さらに脈石鉱物とクロマイトの固溶体成分との相互反応も起り得るので、クロマイト自体の還元挙動を検討する上からは脈石鉱物を除去した試料を用いることが望ましい。

天然のクロマイトはおよそ次の段階を経て還元される^{(104)~(107)}。

なお $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MO} > 1$ のクロマイトは段階Ⅰに先立って $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の変化が起る⁽¹⁰⁷⁾⁽¹⁰⁸⁾。段階Ⅰの反応は 1373 K 以下で進行可能であり Fe_3O_4 成分が還元して金属鉄が生成する。段階Ⅱの反応はさらに高温において起り、 FeCr_2O_4 成分が還元されて $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ が生成する。なお段階Ⅰの終期から段階Ⅱの初めにかけて $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ が現れる。段階Ⅲの MgCr_2O_4 成分の還元は 1573 K 以上の高温を要する。生成物はやはり $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ でありこれより高級の炭化物は生成しない。前述の熱力学的検討によると FeCr_2O_4 より FeAl_2O_4 の方が還元されやすい。しかし FeAl_2O_4 成分の還元が先行するか否かは明らかにされていない。一方 Cr_2O_3 成分は CrO の状態を経て還元されるとの見解もある⁽¹⁰⁹⁾。この場合は中間に

$(\text{Fe, Mg, Cr})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ や $(\text{Mg, Cr})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ 等の複スピネルが生成することになる。

還元性に及ぼす組成の影響に関しては従来 MgO/FeO および Cr/Fe 比が判定基準とされ一般にこれらが高いほど難還元性となる^{(100)(110)~(112)}。その他 Fe^{3+} の含有量が還元性に影響しこれを多く含むクロマイトほど難還元性であるとの報告もある⁽¹¹³⁾。化学組成のみならず約 1473 K 以下の低温では粉状試料であってもクロマイト粒の構造が影響し、緻密な粒は難還元性である⁽¹⁰⁵⁾。

還元機構については反応はクロマイトと炭素の接触点において進行し、C または Cr^{3+} の拡散が律速するとの見解がある⁽¹⁰⁰⁾⁽¹¹⁴⁾。しかし真空中の還元速度は CO および Ar 雰囲気中より著しく低いので、少なくとも FeCr_2O_4 成分の還元段階までは反応は気相を介して進行すると考えられる⁽¹⁰⁴⁾。

実際の見地から炭材内蔵クロム鉱石ペレットの還元実験が行われており、還元速度に及ぼす温度、炭材の種類、ペレット径の影響ならびに還元ペレットの強度に及ぼす還元条件の影響が調査されている⁽¹¹⁵⁾⁽¹¹⁶⁾。また還元ペレットのスピネル、スラグおよび金属相の組成ならびに構造の変化も詳細に調査されている⁽¹¹⁷⁾。

天然のクロマイトの還元挙動を明らかにするために各種合成クロマイトの炭素還元実験が行われている。 FeCr_2O_4 の還元は約 1373 K から起りはじめ、図3から予測されるように FeO の還元が先行し、ついで遊離した Cr_2O_3 が還元される⁽¹⁰⁸⁾⁽¹¹⁸⁾。その結果生成金属相は反応の進行にともないおよそ $\gamma \rightarrow \gamma + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} \rightarrow (\text{Fe, Cr})_3\text{C} + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ の順に変化していく⁽¹¹⁸⁾。反応ガス圧を 10132.5~101325 Pa (0.1~1 atm) の範囲で変化させると還元速度はたとえば 1393 K の場合 FeO の還元段階では約 40530 Pa (0.4 atm)、 Cr_2O_3 の還元段階では約 20265 Pa (0.2 atm) において最大となり、これらの圧より高くなっても低くなっても低下する⁽¹¹⁹⁾。

MgCr_2O_4 の炭素還元は反応ガス圧が 101325 Pa (1 atm) の場合約 1433 K 以上で起り得る(図3参照)が、実際には 1473 K 以上にならないと起らない⁽¹⁰⁸⁾。Ar 雰囲気中の還元では Cr_2O_3 の場合⁽⁷⁵⁾と同様に誘導期が現れ促進期の E も一致する⁽¹²⁰⁾。生成炭化物は Ar 非流通下すなわち反応ガス圧が高い場合は Cr_3C_2 のみであるが、Ar ガスを流通させて反応ガス圧を低下させると Cr_7C_3 が生成しやすくなる。反応ガス圧による還元速度の変化は Cr_2O_3 の場合⁽⁸⁹⁾と同様であり、1473 K 付近では 10132.5~20265 Pa (0.1~0.2 atm) において還元速度が最大となる⁽¹¹⁹⁾。

以上のほか $\text{Fe}(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe, Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 等の複スピネル⁽¹⁰⁸⁾や $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ ⁽¹²¹⁾ の炭

素還元反応も研究されている。 Fe_3O_4 または Fe_2O_3 成分の還元後は FeCr_2O_4 または MgCr_2O_4 と同様の還元過程をたどる。ただし $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ は FeCr_2O_4 とは異なり FeO と Cr_2O_3 が同時に還元されやすく、天然のクロマイトに類似した還元挙動を示す。

(2) ガス還元

天然のクロマイトのガス還元挙動はあまり研究されていない。 CO 還元では 1373 K 以下において炭素の析出が起る⁽¹⁰⁴⁾。また炭素還元の場合より FeO の優先還元が起りやすく固溶体成分が Fe_3O_4 , FeAl_2O_4 , FeCr_2O_4 の順に還元されるようである。水素還元においても固溶体成分の還元順位は同じであるが、還元速度は CO 還元よりかなり大きい⁽¹²²⁾。 CO-H_2 混合ガスによる流動床還元が試みられ、高品位鉄ほど還元速度が大きいことが示されている⁽¹²³⁾。その他合成試料を用いて水素還元速度に及ぼす MgO の影響が調査されている⁽¹²⁴⁾。

化学量論組成の FeCr_2O_4 は H_2 により約 873 K から還元されはじめ⁽¹²⁵⁾、まず FeO について Cr_2O_3 の 2 段階に還元される⁽²⁵⁾⁽¹²²⁾。 FeO の還元段階の E としては 146.4 kJ/mol の値が報告されている⁽¹²⁵⁾。なおこれはうすくひろげられた粉状試料を 973~1173 K にて低圧の H_2 (5370 Pa (5.3×10^{-2} atm) 以下) を用いて還元し化学反応の単一律速として解析した結果である。一方ペレット試料では FeO の優先還元はトポケミカルに進行するので、ガス境膜、粒内拡散および界面反応の混合律速式による速度解析が試みられている^{(25)(122)†}。しかしあまりにも緻密なペレット試料を用いると FeO と Cr_2O_3 の同時還元が起りやすくなるため⁽²⁵⁾、上記のような速度解析は不可能となる。炭素還元との関連から CO ガスによる還元研究も重要であるがその報告は見当たらない。

$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ を 1273 K 前後で H_2 により還元すると初め deformed spinell† が生成し、さらに還元反応が進行すると Cr_2O_3 が遊離する⁽¹²⁷⁾。

5. ま と め

クロム系酸化物は比較的難還元性であるため、今後ともガス還元よりは炭素還元の研究が多く行われていくものと思われる。炭素還元機構についてはすでに述べてきたように、酸化物の CO 還元と Boudouard 反応が気相を介して進行し、後者が律速過程であるとの見解が支配的である。しかし反応が気相を介して進行することは疑う余地がないにしても、Boudouard 反応の単一律速とす

るのは問題があるように思われる。最近金属酸化物の炭素還元において炭素粒内の空孔および試料の粒子間隙を通しての反応ガスの移動過程を考慮した速度解析が試みられており注目される^{(128)~(130)}。クロム系酸化物の場合炭化物が生成することなどのためにこれらの速度モデルをそのまま適用することはできないが、今後はこのような観点からの研究も必要であろう。

最後に、本稿の執筆にさいし種々ご教示下さった東北大学選鉄製錬研究所徳田昌則助教授に謝意を表する。

文 献

- (1) 吉木文平：耐火物工学，技報堂，(1962)，396.
- (2) 佐々木茂式：窯業協会誌，**66**(1958)，C 113；C 170.
- (3) ゲ・ア・チュファロフ，ア・エヌ・メーニ監修：金属酸化物の還元過程の熱力学，日・ソ通信社，(1973)，22.
- (4) P.M.Hansen and K.Anderko：Constitution of Binary Alloy, McGraw-Hill Book, (1958)，547, 351, 525.
- (5) 岩本信也，足立 彰：鉄と鋼，**56**(1970)，1661.
- (6) H.M.Chen and J.Chipman：Trans.Amer.Soc.Metals, **38**(1946)，69.
- (7) F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes：J.Iron Steel Inst., **160**(1948)，261.
- (8) J.F.Elliott and M.Gleiser：Thermochemistry for Steelmaking, Addison Wesley Pub., (1960)，172.
- (9) Y. Jeannin, C. Mannesmann and F. D. Richardson：Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963)，300.
- (10) J.D.Tretjakow und H.Schmalzried：Ber. Bunsenges. physik. Chem., **69**(1965)，396.
- (11) I.A.Novokhatskii and L.M.Lenev：Zh. Neorgan. Khim., **11**(1966)，2014.
- (12) 鈴木健一郎，三本木貢治：鉄と鋼，**58**(1972)，1579.
- (13) F. N. Mazandarany and R. D. Pehlke：J. Electrochem. Soc., **121**(1974)，711.
- (14) D. Janke und W. A. Fischer：Arch. Eisenhüttenw., **46**(1975)，755.
- (15) A. U. Seybolt：J. Electrochem. Soc., **107**(1960)，147.
- (16) A. Muan and S. Somya：J. Amer. Ceram. Soc., **43**(1960)，204.
- (17) P. V. Riboud and A. Muan：Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964)，88.
- (18) T. Katsura and A. Muan：Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964)，77.
- (19) A. Hoffman：Arch. Eisenhüttenw., **36**(1965)，155.
- (20) D. C. Hilty, W. D. Forgeng and R. L. Folkman：Trans. AIME, **203**(1955)，253.
- (21) 岩本信也，鷹野雅志，金山宏志，足立 彰：鉄と鋼，**56**(1970)，727.
- (22) F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes and G. Withers：J. Iron Steel Inst., **166**(1950)，213.
- (23) A. N. Morozov and I. A. Novokhatskii：Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo, (1962)，No. 6, 3.
- (24) R. P. Abendroth：Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966)，559.

† 筆者は最近界面反応の E として 1173~1573 K の温度範囲で 125.5 kJ/mol の値を得ている。

‡ 正方晶クロマイト⁽¹²⁶⁾と同一物質であると思われる。

- (25) S. Basu and A. Ghosh : *Met. Trans.*, **6 B** (1975), 441.
- (26) K. T. Jacob and C. B. Alcock : *Met. Trans.*, **6 B** (1975), 215.
- (27) T. N. Rezhukhina, V. A. Levitskii and B. A. Istomin : *Elektrokhimiya*, **1** (1965), 467.
- (28) V. F. Balakirev, M. I. Simonova and G. I. Chufarov : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **158** (1964), 1108.
- (29) G. Tridot, P. Perrot and D. Turpin : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970), 4304.
- (30) R. Yu. Dobrovinskii, Yu. N. Kurushin, V. F. Balakirev, A. N. Men and G. I. Chufarov : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal.*, (1968), No. 3, 71.
- (31) W. F. Ford and J. White : *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **48** (1949), 417.
- (32) A. M. Alper, R. N. McNally, R. C. Doman and F. G. Keihn : *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (1964), 30.
- (33) I. A. Novokhatskii : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Gern. Delo*, (1963), No. 2, 3.
- (34) D. Woodhouse and J. White : *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54** (1955), 333.
- (35) A. I. Lyudvinskii : *Ukr. Khim. Zh.*, **31** (1965), 1045.
- (36) W. C. Allen : *Am. Mineralogist*, **5** (1966), 239.
- (37) G. C. Ulmer and W. J. Smothers : *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51** (1968), 315.
- (38) Yu. A. Korneev, V. F. Balakirev and G. I. Chufarov : *Zh. Fiz. Khim.*, **40** (1966), 1234.
- (39) G. M. Pis'menskaya, V. F. Balakirev, G. P. Popov and G. I. Chufarov : *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chern. Met.*, **13** (1970), No. 8, 14.
- (40) A. S. Gusei, V. I. Lavyent'ev, T. I. Bulgakova, O. S. Zeitsev and E. I. Rosenfel'd : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **3** (1967), 909.
- (41) Yu. A. Korneev, V. F. Balakirev and G. I. Chufarov : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal.*, (1967), No. 1, 87.
- (42) T. D. Takenov and V. F. Balakirev : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **160** (1965), 1335.
- (43) T. D. Takenov : *Tr. Khim.-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. SSR*, (1969), No. 10, 124; (1972), No. 13, 125.
- (44) T. D. Takenov, V. F. Balakirev and G. I. Chufarov : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater.*, **2** (1966), 161.
- (45) E. K. Storms : *The Refractory Carbides*, Acad. Press, (1967).
- (46) K. K. Kelley, F. S. Boericke, G. E. Moore, E. H. Huffman and W. M. Bangert : *U. S. Bur. Mines, Tech. Paper*, **662** (1949), 43.
- (47) F. D. Richardson : *J. Iron Steel Inst.*, **175** (1953), 33.
- (48) S. Fujishiro and N. A. Gokcen : *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** (1961), 275.
- (49) E. Z. Vintaikin : *Fiz. Metal. i Metalloved*, **16** (1963), 144.
- (50) C. E. Wicks and F. E. Block : *U. S. Bur. Mines, Bull.*, **605** (1963).
- (51) M. Gleiser : *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 1771.
- (52) H. Kleykamp : *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **73** (1969), 354.
- (53) H. Mabuchi, N. Sano and Y. Matsushita : *Met. Trans.*, **2** (1971), 1503.
- (54) 田中 皓, 岸田靖雄, 山口昭雄, 森山徐一郎 : *日本金属学会誌*, **35** (1971), 523.
- (55) A. D. Kulkarni and W. L. Worrel : *Met. Trans.*, **3** (1972), 2363.
- (56) C. L. McCabe, R. G. Hudson and H. W. Paxton : *Trans. Met. Soc. AIME*, **212** (1958), 102.
- (57) E. Z. Vintaikin : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **118** (1958), 977.
- (58) O. Kubaschewski and G. Heymer : *Acta Met.*, **8** (1960), 416.
- (59) R. B. Reese, R. A. Rapp and G. R. St. Pierre : *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1719.
- (60) P. C. Lidster and H. B. Bell : *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 2273.
- (61) F. N. Mazandarany and R. D. Pehlke : *Met. Trans.*, **4** (1973), 2067.
- (62) K. Kuo : *J. Iron Steel Inst.*, **173** (1953), 363; **184** (1956), 258.
- (63) K. Bungardt, E. Kunze und E. Horn : *Arch. Eisenhüttenw.*, **29** (1958), 193.
- (64) W. Pepperhoff, H. -E. Bühler und N. Dautzenberg : *Arch. Eisenhüttenw.*, **33** (1962), 611.
- (65) W. Jellinghause und H. Keller : *Arch. Eisenhüttenw.*, **43** (1972), 319.
- (66) R. Benz, J. F. Elliott and J. Chipman : *Met. Trans.*, **5** (1974), 2235.
- (67) H. A. Hancock and L. M. Pidgeon : *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 608.
- (68) 西沢泰二 : *鉄鋼中の炭化物*, No. 16 (1966), 10.
- (69) 長谷部光弘, 西沢泰二 : *日本金属学会会報*, **11** (1972), 879.
- (70) V. I. Alekseev and L. A. Shvartsman : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal.*, (1965), No. 1, 173.
- (71) W. L. Worrell : *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), 1173.
- (72) 殿村一男, 西村山治, 近藤良夫 : *水曜会誌*, **15** (1966), 502.
- (73) 北田泉三, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 松岡山彦, 上山純生 : *日本金属学会誌*, **40** (1976), 187.
- (74) Y. Maru, Y. Kuramasu, Y. Awakura and Y. Kondo : *Met. Trans.*, **4** (1973), 2591.
- (75) 片山 博 : *日本金属学会誌*, **40** (1976), 993.
- (76) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1967), 421.
- (77) W. Baukloh und G. Henke : *Z. anorg. allg. Chem.*, **234** (1937), 307.
- (78) W. Baukloh und F. Springorum : *Z. anorg. allg. Chem.*, **230** (1937), 315.
- (79) H. Tagawa and H. Nakajima : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35** (1962), 1239.
- (80) P. V. Gel'd, V. G. Vlasov and N. N. Serebrennikov : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **78** (1951), 693; *Zhur. Priklad. Khim.*, **25** (1952), 121.
- (81) Yu. O. Esin and P. V. Gel'd : *Zhur. Priklad. Khim.*, **31** (1958), 1285.
- (82) W. J. Kroll and A. W. Schlechton : *Trans. Electrochem. Soc.*, **93** (1948), 247.
- (83) A. A. Vertman and A. M. Samarin : *Primenenie Vakuuma v Met.*, *Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. im. A. A. Baikova, Trudy Soveshchan*, (1956), 132.
- (84) V. Chandrasekhar, A. A. Vertman and A. M. Samarin : *Primenenie Vakuuma v Met.*, *Akad. Nauk SSSR, Inst. Met., Tr. Tret'ego Soveshch.*, (1963), 179.

- (85) G. V. Karsanov, A. N. Tirkina and L. S. Odoevskii : *Stal in Eng.*, (1960), No. 4, 254.
- (86) G. V. Samsonov and T. Ya. Kosolapova : *Zhur. Priklad. Khim.*, **34** (1961), 2780.
- (87) Y. Awakura, Y. Maru and Y. Kondo : *Proc. Inst. Conf. Sci. Technol. Iron Steel*, Part 1, ISIJ, (1971), 483.
- (88) C. G. Chadwick : *J. Metals*, **5** (1953), 886 ; **13** (1961), 806.
- (89) 片山 博 : 鉄と鋼, **62** (1976), S 416.
- (90) T. Ya. Kosolapova and G. V. Samsonov : *Zhur. Priklad. Khim.*, **32** (1959), 55 ; **32** (1959), 1505 ; **33** (1960), 1704.
- (91) Z. Glowacki, J. Baer and D. Senczyk : *Hutnik*, **31** (1964), 147.
- (92) M. Kh. Fried and V. A. Suprunov : *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **12** (1969), 224.
- (93) 北田果三, 田中達男, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 金子 豪 : 日本金属学会講演概要, (1977・4月), 229.
- (94) P. V. Gel'd and O. A. Esin : *Zhur. Priklad. Khim.*, **23** (1950), 1271.
- (95) K. Strater and C. L. Mantell : *Trans. Met. Soc. AIME*, **230** (1964), 1141.
- (96) C. Royere and F. Trombe : *C. A. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **267** (1968), 1275.
- (97) M. K. Hussein, G. A. Kolta, I. F. Hewaidy and A. M. ElRoudi : *U. A. R. J. Chem.*, **14** (1971), 289.
- (98) 片山 博 : 日本金属学会講演概要, (1977・4月), 229.
- (99) V. G. Manchinskii, A. P. Lyuban and A. M. Semenov : *Nauchn.-Tekhn. Inform. Byul. Leningr. Politekhn. Inst.*, (1961), No. 10, 92.
- (100) N. A. Barcza, P. R. Jochens and D. D. Howat : *Elect. Furn. Proc.*, **29** (1971), 88.
- (101) J. H. Dowling : *Elect. Furn. Proc.*, **29** (1971), 93.
- (102) R. A. Paris and E. Clar : *Chim. Ind., Genie Chim.*, **99** (1968), 255.
- (103) P. J. Read, D. A. Reeve, J. H. Walsh and J. E. Rehder : *Can. Metall. Q.*, **13** (1974), 587.
- (104) 片山 博 : 鉄と鋼, **63** (1977), 207.
- (105) 片山 博, 田中章彦 : 鉄と鋼, **60** (1974), 1289.
- (106) 片山 博, 田中章彦 : 室蘭工大研報, **8** (1973), 75.
- (107) S. S. Lisnyak and N. E. Evseev : *Sb. Nauchn.-Tekhn. Tr., Nauchn.-Issled. Inst. Met. Chelyab. Sovnarkhoza*, (1961), No. 3, 12.
- (108) A. N. Morozov, S. S. Lisnyak and A. M. Belikov : *Stal in Eng.*, (1963), 119.
- (109) Kh. N. Kadarmetov : *Russian Metal*, (1975), No. 6, 78.
- (110) 高島利夫, 飯島 繁 : 鉱物学雑誌, **8** (1967), 251.
- (111) 山岸一雄, 佐賀淳一 : フェロアロイ, **18** (1969), 196.
- (112) M. Sh. Kats, V. P. Tarabrina and P. V. Aganichev : *Stal*, (1974), 911.
- (113) W. L. Hunter and D. L. Paulson : *U. S. Bur. Mines, Rep. Invest.* 6755 (1966).
- (114) 山岸一雄, 佐賀淳一 : フェロアロイ, **21** (1972), 6.
- (115) E. T. Ababkov, V. Ya. Belogurov, L. M. Izrailev, N. M. Kazantsev, V. S. Kudryavtsev and A. S. Telegin : *Podgt. Vosstanov. Rud.*, (1971), No. 2, 170.
- (116) V. Ya. Belogurov, L. M. Izrailev, V. S. Kudryavtsev, V. V. Ponomarenko and S. A. Pchelkin : *Steel in USSR*, (1972), 511.
- (117) V. S. Kudryavtsev, L. P. Kostenenko, L. F. Shchugareva, V. Ya. Belogurov and L. L. Zav'yalova : *Russian Metal*, (1975), No. 6, 5.
- (118) 片山 博 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 275.
- (119) 片山 博, 徳田昌則 : 日本金属学会講演概要, (1977・10月), 187.
- (120) 片山 博 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 427.
- (121) G. N. Samsonov and T. K. Osipova : *Porosh. Met.*, (1974), No. 4, 1.
- (122) 片山 博, 田中章彦 : 鉄と鋼, **62** (1976), S 6.
- (123) A. I. Stroganov, V. M. Getmanchuk, M. A. Ryss and A. P. Bushuev : *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Chern. Met.*, **13** (1970), No. 7, 26.
- (124) M. K. Hussein, G. A. Kolta, I. F. Hewaidy and A. M. ElRoudi : *Rev. Chim. Miner.*, **8** (1971), 463.
- (125) B. Gillot and P. Barret : *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **278** (1974), 897.
- (126) 岩本信也, 鷹野雅志, 足立 彰 : 鉄と鋼, **56** (1970), 716.
- (127) I. D. Radomysel'skii, L. F. Barshchevskaya and I. Ya. Dzykovich : *Porosh. Met.*, **11** (1971), No. 4, 1.
- (128) Y. K. Rao : *Chem. Eng. Sci.*, **29** (1974), 1435.
- (129) Y. K. Rao and Y. K. Chuang : *Chem. Eng. Sci.*, **29** (1974), 1933 ; *Met. Trans.*, **7 B** (1976), 495.
- (130) R. H. Tien and E. T. Turkdogan : *Met. Trans.*, **8 B** (1977), 305.