

- 3) 荒川・鉄と鋼, 50 (1964) 14, p. 2285
 4) 荒川・鉄と鋼, 51 (1965) 7, p. 1227
 5) H. GYGI: 3rd International Sym. on the chem. of Cement (1952)
 6) 日本セメント技術協会, 燃料委員会報告, T-5 (1961) April
 7) M. J. UDY: Iron & Steel Eng., 11(1959) 11, p. 111
 8) 城・井田, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 263
 9) KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry (1956) Wiley, NY.
 10) 化学便覧, 日本化学会 (1962) 丸善
 11) E. ZIEGLER: Zement-Kalk-Gips, 9(1956) 5
 12) 矢木・国井: 工業窯炉 (1953) 共立出版

ハーシナイト (FeAl₂O₄) の生成と還元反応*

袁輪 晋**・山田 守***・加藤 誠***

The Study on the Formation and Reduction of Hercynite (FeAl₂O₄)

Susumu MINOWA, Mamoru YAMADA and Makoto KATO

Synopsis:

The spinel hercynite (FeAl₂O₄) occurs as a reaction product with the deoxidation by aluminium of liquid steel, or when iron oxides come into contact with alumina refractories. The behaviors of hercynite in liquid iron and steel are of great interest, but until recently, few investigations of the rate of formation and reduction of hercynite have been carried out.

In this work, the rate of formation of hercynite from mixture of ferrous oxide and α -alumina at temperatures from 850°C to 1200°C was measured. The rate of reduction by hydrogen stream at 700°C to 900°C was measured by the thermo-balance method. As the supplementary work, the products of reduction by hydrogen, solid carbon and soluble carbon in liquid iron were examined by X-ray diffraction.

The results obtained are as follows:

1) The rate of formation agrees with Jander's equation and the value of activation energy is 60 kcal/mol, approximately. The relation between rate constant (k) and temperature ($T^{\circ}\text{K}$) is represented by the equation:

$$\log k = -14410/T + 7.69$$

2) The rate of reduction agrees with McKewan's equation and the relation between $\log k$ and T can be expressed by the following equation:

$$\log k = -8390/T + 2.42$$

From this equation, the activation energy is found to be approximately 39 kcal/mol.

3) It is found that FeAl₂O₄ is decomposed into Fe and materials of spinel type with H₂ or carbon, in the first stage of reduction, and at high temperature the spinel materials finally become α -Al₂O₃.

(Received 30 Apr. 1965)

1. 緒 言

製鋼作業における脱酸生成物¹⁾として、あるいは溶鋼とアルミナ質耐火物との反応生成物²⁾として Hercynite (FeAl₂O₄) の存在はこれまでの研究によつて知られている。いまアルミ脱酸について考えると、アルミニウム添加直後では脱酸生成物の成分割合から FeAl₂O₄ 量が大であり、時間の経過とともに α -Al₂O₃ が富化するとの報告³⁾にも見られるように、FeAl₂O₄ の挙動には興味深い問題が多いと考えられる。しかるに FeAl₂O₄ の安定性に関する報告例⁴⁾は比較的少なく、さらにその生成と分

解についての速度論的研究は固相反応において B. G. BALDWIN⁵⁾ と B. G. LEBEDEV⁶⁾ らが行なつた報告以外には全く乏しいのが現状である。一方最近諸家⁷⁾⁸⁾⁹⁾の研究により、アルミ脱酸の生成物としてはただ単に α -Al₂O₃ が存在するのではなく、いわゆるアルミナの多形の問題が注目されてきており、同時にそれらのアルミナの生成機構についての論議も活発になつてきた。すでに

* 昭和39年10月, 40年4月本会講演大会にて発表
昭和40年4月30日受付

** 名古屋工業技術試験所, 工博

*** 名古屋工業技術試験所

筆者の内の一人¹⁰⁾が高炭素鉄粉の存在のもとに比較的低温度では α -石英がクリストバライトに変態することを認めているが、アルミナの形態についてもこれと同様に考えると、 FeAl_2O_4 の還元分解反応によつて生成するアルミナの形態を明らかにしておくことは脱酸生成物の多形の問題とともに興味あることである。

以上の観点から筆者らは 1) 鉄酸化物とアルミナから生成される FeAl_2O_4 の生成条件を固相温度域で検討し、溶鋼中での生成速度を推論した。2) 合成した FeAl_2O_4 粉末の水素気流中での還元反応速度を測定し、この還元終了後の粉末の X 線回折によつて生成したアルミナの形態を明らかにした。3) 補足的実験として溶鉄中に合成した FeAl_2O_4 を添加して FeAl_2O_4 の炭素による還元と溶鉄中での FeAl_2O_4 の挙動について検討した結果を述べる。

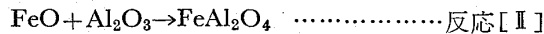
2. FeAl_2O_4 の生成速度に関する実験

本実験では FeAl_2O_4 の固相における生成条件を明らかにする目的で鉄酸化物、鉄粉およびアルミナ粉を配合して $800\sim 1200^\circ\text{C}$ で FeAl_2O_4 の生成量を X 線的に定量した。同時にこの結果が粉体の固相反応における放物線法則¹¹⁾、あるいは Jander の式¹²⁾に適合するか否かを検討した。

2.1 実験条件ならびに実験方法

供試材料は全て粉末状態のものを使用した。すなわち Fe は電解鉄粉、 Fe_2O_3 は化学用特級試薬 (粒度 10μ 以下)、また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は低ソーダアルミナ (純度 99.9% 以上) のものである。粒度は Fe_2O_3 以外は 30μ 以下である。

FeO 粉末の作製¹²⁾は上記の Fe 粉と Fe_2O_3 粉とを等モルに配合して 1200°C , 1hr, Ar 気流中で焼成して得た。X線回折の結果は少量の Fe 成分が残存したほかはほとんど完全な FeO であり、この粒度も 30μ 以下のものであつた。以上の諸粉末を用いて、本実験ではおもに次の二つの反応について実験を進めた。



[I], [II] の場合とも試料は反応が完全に進行したときにはすべて FeAl_2O_4 になるように配合したものを円板状タブレット ($1\text{cm}^2 \times 0.4\text{cm}$) に成形して実験に供した。重量は $1.3 \pm 0.1\text{g}$ でほとんど一定であつた。

実験装置の概要を Fig. 1 に示した。試料はボートとの反応を防ぐためにあらかじめボート内に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉をしいてその上に成形した試料を置いた。このボートを反応管に収めて十分に反応装置全体を精製した Ar で置換

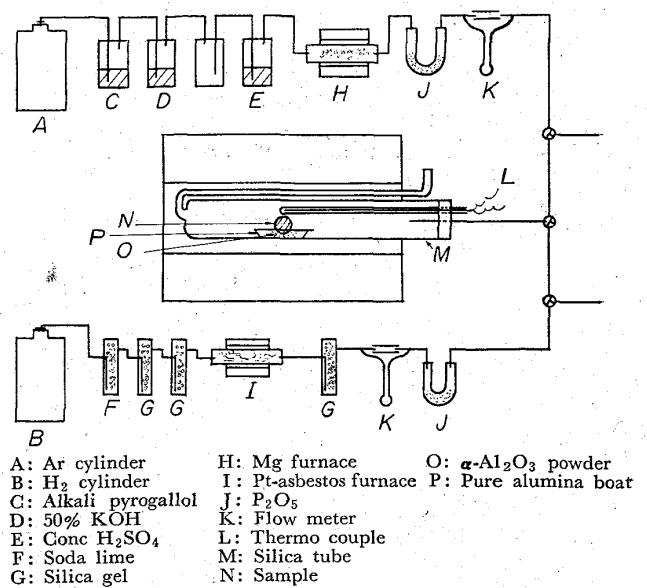


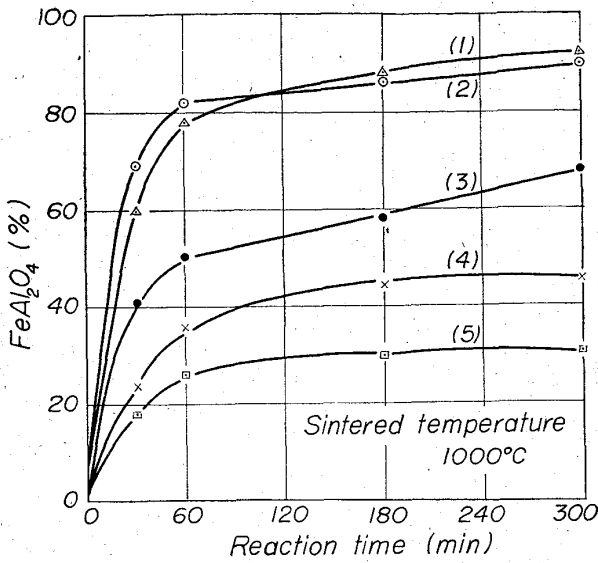
Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

せしめた後、予熱してある加熱炉に反応管を入れ、 $45\text{cc}/\text{min}$ の Ar を流しつつ所定温度で所定時間保持した。実験後は反応管を取り出してできるだけすみやかに冷却した。测温は試料直上の熱電対の指示にしたがつた。X線による定量分析においては FeAl_2O_4 の (220) と (311) の二本の回折線を用いた。また $100\% \text{FeAl}_2\text{O}_4$ としては反応 [I] の試料を 1200°C , 20hr 焼成して得た。X線のおよび検鏡結果からは完全な FeAl_2O_4 と認められた。なおこの粉末については $5\% \text{HCl}$ アルコール溶液¹³⁾に溶解させた結果からも FeAl_2O_4 以外の物質はほとんど認められなかつた。

2.2 FeAl_2O_4 の生成条件の検討

Fig. 2 に示したように (1)~(5) の方法によつて FeAl_2O_4 の生成しやすさを 1000°C にて比較調査した。(1)(2) は Fe 粉 + Fe_2O_3 (または Fe_3O_4) 粉 + Al_2O_3 粉を混合成形後 1000°C で Ar 中にて反応させたものである。(3)(4) は前述した方法であらかじめ合成した FeO 粉末を使用した場合の結果である。たとえば (3) は 800°C で Fe 粉 + Fe_2O_3 粉を 60min Ar 中にて焼成し、これを微粉碎してさらに Al_2O_3 粉を配合添加し、成形して 1000°C で Ar 中にて反応させたものである。(4) は Fe 粉 + Fe_2O_3 粉を 1200°C , 60min の条件で加熱したほかは (3) と同一条件である。(5) は Fe_2O_3 粉を 1100°C , 150min, 空気中加熱し、Fe 粉と Al_2O_3 粉は (1) と同じものを用いた時の結果を示したものである。

Fig. 2 の結果から FeAl_2O_4 の生成は (1)(2) の条件がもつとも生成しやすいことを知つた。溶鋼中での FeAl_2O_4 の生成を考慮するために FeO の存在を無視することはできないと考えられたので以下の実験では (1)



- (1) Fe + Fe₂O₃ + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ (Fe, Fe₂O₃: no heating)
- (2) Fe + Fe₃O₄ + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ (Fe, Fe₃O₄: no heating)
- (3) FeO + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ (Fe + Fe₂O₃ → FeO 800°C, 60min, heating in Ar)
- (4) FeO + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ (Fe + Fe₂O₃ → FeO 1200°C, 60min, heating in Ar)
- (5) Fe + Fe₂O₃ + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ (Fe₂O₃ 1100°C, 150min, heating in air)

Fig. 2. The change of the amount of FeAl₂O₄ when using various materials.

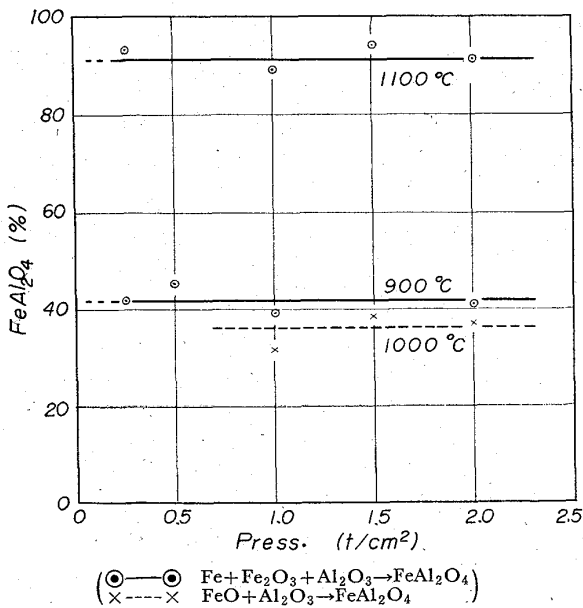


Fig. 3. The relation between the amount of FeAl₂O₄ and molding pressure.

と(4)の条件, すなわち反応[I]と[II]の生成条件について実験を進めることにした。

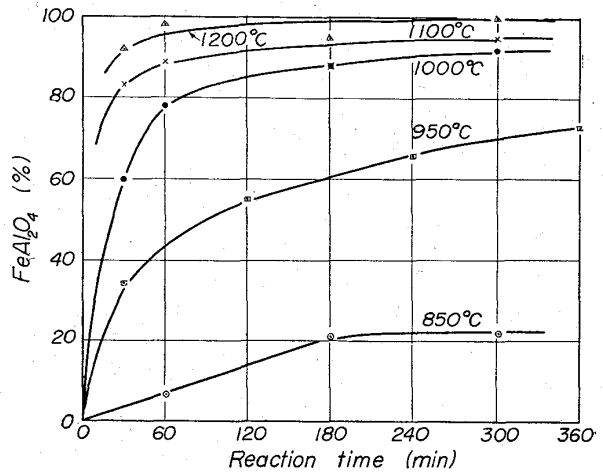
2.3 成形圧の影響

本実験のごとき粉末粒子の成形体中での反応が進行する場合には各粒子の接点から反応がはじまる。したがってタブレットの成形圧と反応生成量との関係を明らかにしておく必要がある。その結果を Fig. 3 に示した。

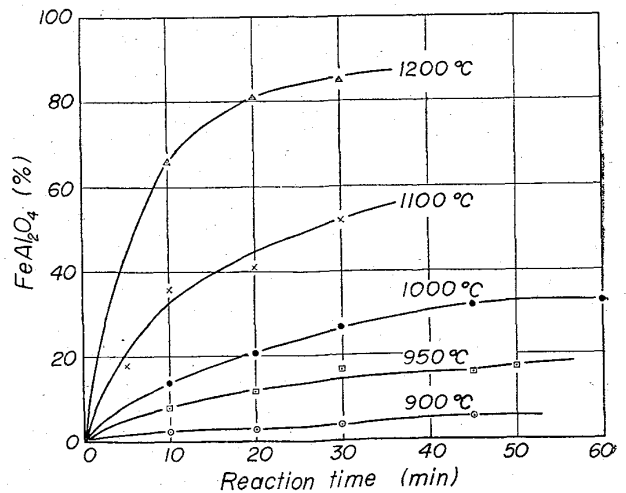
実線は反応 [I] の場合であり, 破線は反応 [II] の場合である。この結果によれば 0.5~2t/cm² の成形圧においては反応生成量へのいちぢるしい影響は見られない。成形体の取り扱いやすさ, すなわち未焼成のタブレットの強度を考慮すると反応 [II] のものは反応 [I] のものに比して 1t/cm² 以下ではぜい弱であつたので反応 [II] については 2t/cm² で, 反応 [I] については 1t/cm² の条件で成形したものを実験に供することとした。

2.4 FeAl₂O₄ の生成量変化と反応速度式

Fig. 4, Fig. 5 に反応 [I][II] の各温度での FeAl₂O₄ 生成量の結果を示した。反応 [I] の場合では温度の上昇にともなつて FeAl₂O₄ の初期の生成速度はいちぢるしく大きくなる事が知られる。FeAl₂O₄ の生成量は 1200°C, 30min の焼成条件でほとんど 100% に達している。また時間が経過するとともに反応速度は非常に小となり, ついにはみかけ上の平衡に達する。いずれにしても



(Fe + Fe₂O₃ + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ Press. 1t/cm²)
Fig. 4. The change of the amount of FeAl₂O₄.



(FeO + Al₂O₃ → FeAl₂O₄ Press. 2t/cm²)
Fig. 5. The change of the amount of FeAl₂O₄.

反応 [I] の反応速度は 1100°C 以上の温度では非常に大であると推察できる。Fig. 5 は反応 [I] の場合の結果で Fig. 4 と比較してみると短時間での FeAl_2O_4 生成量は反応 [I] の方が反応 [II] に比して大である。

一般に固体反応は不均一系反応の機構をもつて反応が進行するものであり、とくに本実験のごときスピネルの生成に関してはいずれかの相内部に反応の律速段階があるものとされている¹⁴⁾。本実験の FeAl_2O_4 スピネルにおいても FeO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のいずれが拡散していくかを知る必要があるが、既存の ZnAl_2O_4 および NiAl_2O_4 のデータ¹⁵⁾から推論すれば、おそらく FeO が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中に拡散していくと仮定してよいと考えられる。

さて粉末系の反応の動力学¹⁶⁾は「a) 反応粒子は球状である。b) 反応は成分粒子の接点において起る。c) 反応速度は接点の数に比例する。d) 一方拡散もしくは相互拡散である。」といった仮定のもとに論ぜられることが多い。ここでは d) 項については一方拡散という仮定をとることとする。ところで前述したように Fig. 4 および Fig. 5 で得られたそれぞれの曲線の形はいわゆる放物線速度式もしくは Jander の式に適合するのではないかと推察できる。ここに放物線速度式を考慮した理由は ZnAl_2O_4 の生成速度について R. JAGRSH ら¹⁷⁾がよく一致した結果を示しているからでそのほかの理由はない。

放物線速度式 $\alpha^2 = k_1 t$ (1)

Jander の式 $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k_2 t$ (2)

ここに α は反応生成物の生成量; t は反応時間; k_1, k_2 は反応速度定数である。

(1) および (2) 式にそれぞれの数値を代入して得た結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 はいずれも反応 [II] についての結果であり、反応 [I] の場合には (1) (2) 式は適合しなかつた。すなわち反応 [II] は放物線速度式ならびに Jander の式によく適合するといえるが、しいていえば後者の (2) 式に一層よく適合する。

つぎに常法にしたがつて $\log k$ 対 $1/T$ 図を描くと Fig. 7 のごとくなり、反応の活性化エネルギーは (1) 式に適合すると 56.9 kcal/mol (2) 式に適合すると 65.9 kcal/mol となる。一方前述した B. G. BALDWIN による結果を検討すると筆者らの結果と同じように (1) (2) 式に適合することがわかつた。彼の $\text{FeO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{FeAl}_2\text{O}_4$ の生成速度から反応の活性化エネルギーを求めると (1) 式では 65 kcal/mol (2) 式では 61 kcal/mol という結果を得た。よつて筆者らの求めた活性化エネルギーは BALDWIN の結果とはよく一致しているといえることができる。また他のスピネルの生成の活性化エネ

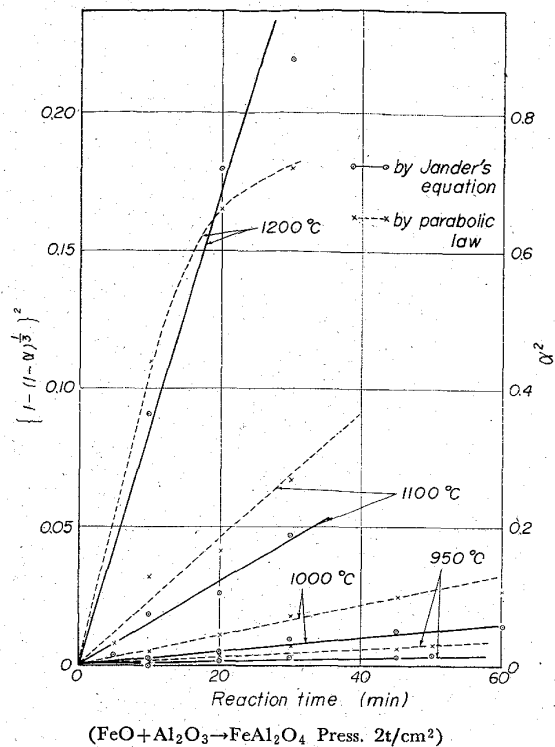


Fig. 6. Relation between reaction time and Jander's equation and parabolic law.

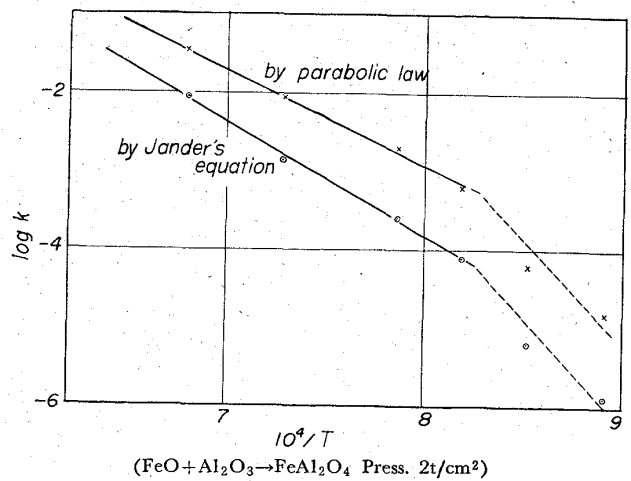


Fig. 7. Relation between $1/T$ vs. $\log k$.

ルギーとしては ZnFe_2O_4 では 63 kcal/mol¹⁸⁾, NiFe_2O_4 では 70 kcal/mol¹⁹⁾ という値も報告されており、本実験結果もこれらの値に比較的よく一致しているといえよう。

Fig. 7 から明らかなように 950°C において折点がある。この折点の生ずる理由については FeAl_2O_4 の生成機構がこの温度の前後で変化するものと考えられるが、本実験結果からは明らかにできなかった。

3. FeAl_2O_4 の水素還元反応に関する実験

以上の結果からすれば FeAl_2O_4 の生成速度は高温で

は非常に大きいと考えられるにもかかわらず、非金属介在物としての FeAl₂O₄ はごく微量しか検出されていない理由の一つには、この一度生成した FeAl₂O₄ が還元作用を受けて Fe と α-Al₂O₃ とに分解されることが考えられる。そこで合成した FeAl₂O₄ 粉末による水素気流中における還元速度を熱天秤法により調べ、これと FeO 粉末の還元速度とを比較考察してみることにした。さらに水素還元後の FeAl₂O₄ 粉末試料については X 線回折を行ない、反応生成物についての検討をした。

3.1 実験方眼

測定は通常の石英スプリング式の熱天秤装置を使用し、試料重量の変化は 0.5 mg まで測定可能な石英スプリングの動きを一定時間ごとにカセットメーターにより測定した。実験終了後は炉中にて室温まで冷却した。

実験に使用した FeAl₂O₄ は反応 [I] によつて作製したものでこのときの条件は 1300°C, 5hr, Ar 気流中にて反応させて得たものである。この粉末も X 線回折結果、検鏡結果および化学分析結果からはほぼ完全な FeAl₂O₄ と認めたものである。粉末の平均粒度は 15 μ である。

なお粉末のほかにタブレットについても水素還元を行ない、FeAl₂O₄ 粉末の還元速度と比較してみたが、このときのタブレット (1cm² × 0.4cm) は FeAl₂O₄ 粉末を 2 t/cm² の成形圧で成形した円板状のものである。FeO 粉末については Fe 粉と Fe₂O₃ 粉とを等モルに混合したタブレットを 1100°C, 1hr, Ar 気流中にて焼成後粉砕、成分調整をし、あらためてタブレットに成形したものをさらに 1100°C, Ar 気流中にて 0.5hr 焼成したものである。この粉末の平均粒度は 30 μ であつた。X 線回折結果からは FeO 以外の物質は認められなかつた。実験に供した試料重量は FeO 粉末では 0.6 g, FeAl₂O₄ 粉末とタブレットの場合では 1 g である。

カセットメーターの読みから還元率を求める式としては (3) 式を用いた。

$$R(\%) = \frac{(l_t - l_0)(W_0 - W)}{(l - l_0) \cdot W_0 \cdot a} \times 100 \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで R: 還元率, l₀: 反応開始時のカセットメーターの読み, l_t: t 分後のカセットメーターの読み, l: 実験終了後のカセットメーターの読み, W₀: 最初の試料重量, W: 実験終了後の試料重量, a: 還元により除去されるべき酸素の比率をそれぞれ示す。

3.2 予備実験

3.2.1 FeAl₂O₄ 粉末と FeO 粉末の水素還元反応開始温度

FeAl₂O₄ の還元反応開始温度については B.G. LEBEDEV⁹⁾ が固体炭素による還元について 892°C であると報

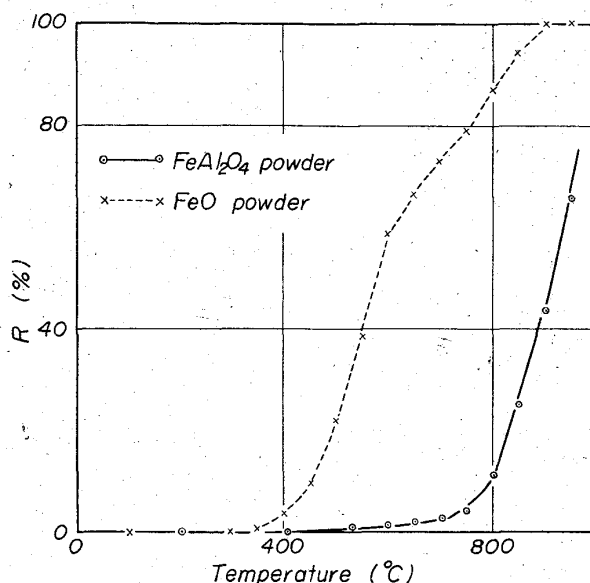


Fig. 8. Relation between temperature and reduction value with H₂ for FeAl₂O₄ and FeO. (Heating rate of furnace 150 °C/hr)

告しているが、本実験のごとき水素による還元実験にはそのまま適用はできない。そこで本実験の最適実験温度範囲を知る目的もかねて FeAl₂O₄ 粉末と FeO 粉末の水素による還元反応開始温度を炉の昇温速度 150 °C/hr にして調べてみた。その結果は Fig. 8 のごとくである。これによると FeAl₂O₄ 粉末は 650°C 以上においていちぢるしい重量変化が認められた。一方 FeO 粉末については 350°C 付近から急激な重量減少が起つている。以上の結果から FeAl₂O₄ の水素還元は 700~900°C の温度範囲において行なうこととした。

なお FeO については一般に Fe_xO (x < 1) で表わされているが、本実験に使用した FeO 粉末の組成を Fig. 8 の結果より (3) 式を用いて算出した結果 Fe_{0.94}O で表わされた。1100°C での x の値は 0.884 ≤ x ≤ 0.950²⁰⁾ とされているので本実験に使用した FeO 粉末はこの条件を満しているといえる。

3.2.2 FeAl₂O₄ 粉末の水素流量による還元率の変化
鉄酸化物の還元実験でよくいわれているように還元速度は水素流量によつて左右される²¹⁾。同様なことが FeAl₂O₄ 粉末の水素還元についてもいえるかどうかを 810°C で水素流量 30~210 cc/min の範囲において検討した結果を Fig. 9 に示す。これより明らかなごとく流量が増加するにしたがつて還元率も増加している。すなわち FeAl₂O₄ 粉末の場合も流速の影響を受けることは明らかであるが、実験のしやすさを考慮して以後の水素の流量は 100 cc/min 一定とした。

3.2.3 FeAl₂O₄ タブレットの成形圧と還元率の関係
還元試料としてタブレットを使用するときは成形圧の

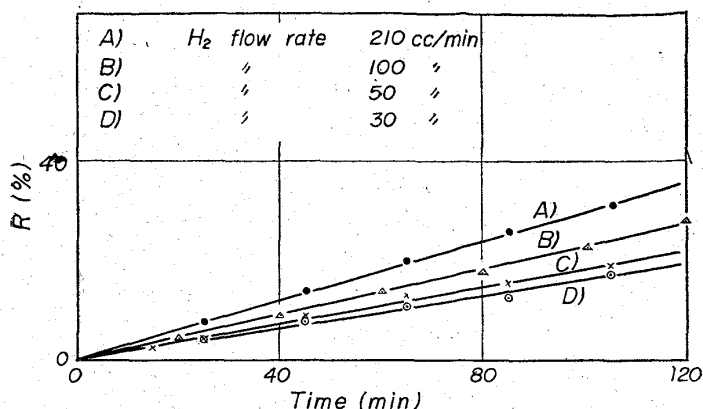


Fig. 9. Change of reduction value of FeAl_2O_4 powder vs. time with various H_2 flow rates. (Temp.: 810°C)

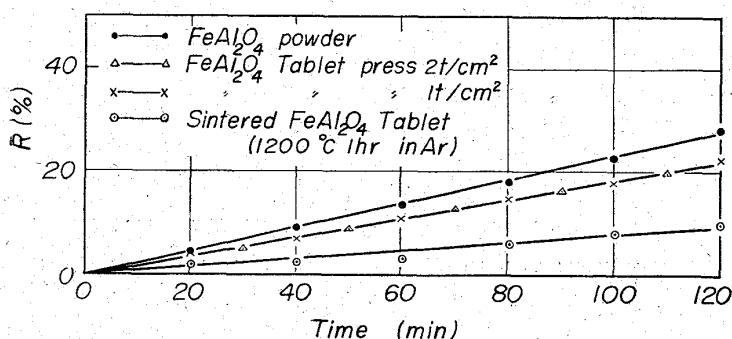
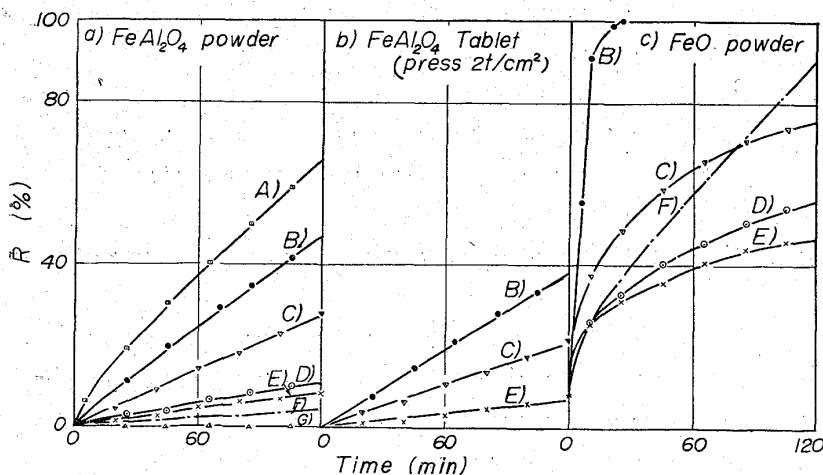


Fig. 10. Change of reduction value of FeAl_2O_4 vs. time with various samples. (Temp.: 810°C , H_2 flow rate: 100 cc/min)



A) 900°C B) 850°C C) 810°C D) 770°C E) 750°C F) 700°C G) 600°C

Fig. 11. Relation between reduction value vs. time with various temperatures. (H_2 flow rate 100 cc/min)

差異が還元速度に影響をおよぼすことは当然考えられるので、本実験でも 810°C において a) $1\text{t}/\text{cm}^2$ で成形した FeAl_2O_4 タブレット、b) $2\text{t}/\text{cm}^2$ で成形したタブレット、c) $2\text{t}/\text{cm}^2$ で成形してさらに 1200°C , 1hr, Ar 気流中にて焼成したもの、d) FeAl_2O_4 粉末の4種

類についての水素還元を行ない還元率を求めてみた。Fig. 10 はその結果であるが、粉末がもつとも還元されやすく、また焼成したタブレットがもつとも還元されにくいことがわかった。しかし成形圧の影響はほとんどないことが明らかとなった。したがってタブレットは成形体の取り扱いやすさを考慮して前述したように $2\text{t}/\text{cm}^2$ の成形圧で成形したものを実験に供した。

3.3 実験結果

3.3.1 水素による還元速度について

実験温度範囲、水素流量およびタブレットの成形圧を以上のように定めて FeAl_2O_4 粉末、タブレットおよび FeO 粉末について各温度における還元率を測定した。Fig. 11 はその等温還元率曲線である。a) は FeAl_2O_4 粉末について示したものであり、 600°C では還元していないが、 700°C 以上になると温度が高くなるにつれて還元速度は増大する傾向を示している。b) は FeAl_2O_4 タブレットについての結果である。この場合も FeAl_2O_4 粉末と同じように温度の上昇とともに還元速度は大きくなっている。c) は FeO 粉末についての結果であり、 700°C と 750°C 以上との還元率曲線では時間が経過するにつれて異なった傾向を示している。この原因については実験終了後の FeO 粉末の状態から焼結の影響によるものと考えられる。

すなわち 700°C では FeO は粉末状態であつたのに対して 750°C 以上では FeO 粉末および還元により生成した Fe 粉末が時間が経過するにつれて焼結塊状化を起し、水素ガスの試料内部への拡散が防がれて未還元した FeO と水素との反応を遅らせるものと推察される。一方 FeAl_2O_4 粉末の水素還元においては粉末の焼結塊状化は本実験温度域では認められなかつた。これは FeAl_2O_4 粉末および還元生成した Fe 粉末の焼結が同じく還元によつて生成したアルミナにより妨げられるためと思われる。

さて鉄鉱石の還元速度式についてはこれまで多くの人により実験式が発表さ

れている。そして古くはガス拡散律速に着目して求められた式が多かつたが、その後化学反応に律速段階をおいて検討するものがふえてきている。さらに最近ではこの両方を一諸にまとめた式²²⁾も提案されている。ガス拡散律速については G. TAMMANN²³⁾, W. JANDER¹¹⁾, 矢木・

国井²⁴らが独自の立場で研究しており、一方化学反応律速の面からは Mc KEWAN²⁵、大蔵・松下²⁶らがそれぞれの見地から実験式を提出している。

本実験結果がこれらの式にどの程度適合するかを上記の各式について検討してみた。

i) G. TAMMANN の説

古くから用いられている彼の式は固体反応においては反応速度は反応時間とともに減少するという考えから次の(4)式で示めされる。

$$R = -k \log t \quad \dots\dots\dots (4)$$

R: 還元率, k: 反応速度恒数, t: 反応時間

(4)式への本実験結果の適合性は Fig. 12 に表わすごとく比較的低温度で、かつ還元率の小さい場合にはかなりよい一致性を示めすが、各試料とも高温になると(4)式の直線性からはずれる。また反応時間が進むにつれて同じく(4)式を満さなくなる。

ii) W. JANDER の説

Jander は固相反応における反応速度は反応生成層の厚さに逆比例するという仮定のものに Fick の拡散法則を用いて(2)式を求めた。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = kt \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)式については Fig. 13 (a) にその 1 例を示すごとく FeAl₂O₄ の粉末とタブレットについては二次曲線的関係になり、(2)式の関係は満されなかつた。また FeO 粉末については良好な一致を示す結果もあるが、全体としてはあまりよい適合性を示していない。

iii) 矢木・国井の説

還元速度は反応物質内のガス拡散によつて律速されるという見方から(5)式を提案している。

$$t / \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} = KD + t_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

t: 反応時間, α: 反応割合, K: 拡散抵抗, D: 粒子半径, t₀: 反応面に一定のガス濃度勾配を生ずるに必要な時間

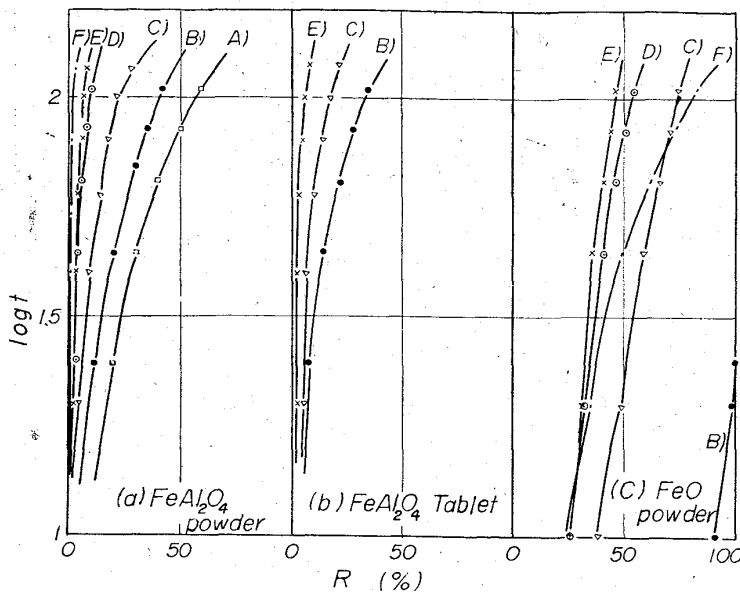
(5)式についての適合性は FeAl₂O₄ 粉末とタブレットとはよく一致した結果が得られた。Fig. 13(b) はその 1 例である。しかし FeO 粉末については(5)式は満されなかつた。

iv) W. M. McKEWAN の説

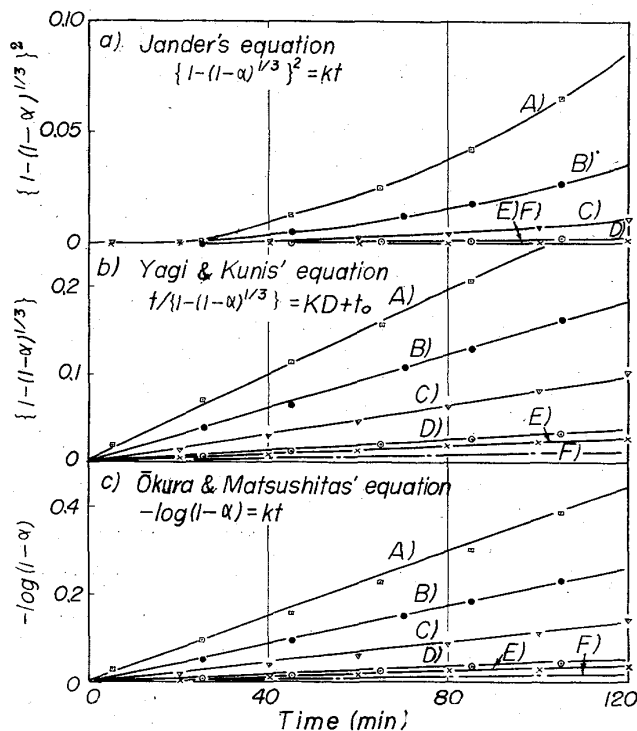
彼は還元速度を化学反応の面から検討して次の式を発表している。

$$kt = r_0 d_0 \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

r₀: 粒子径, d₀: 密度

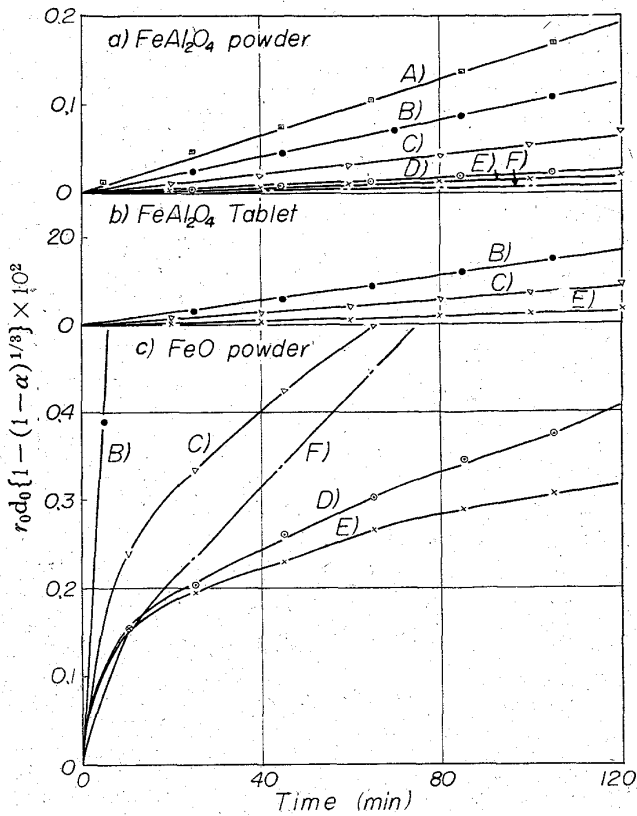


A) 900°C B) 850°C C) 810°C D) 770°C E) 750°C F) 700°C
Fig. 12. Change of reduction value vs. log t at various temperatures.



A) 900°C, B) 850°C, C) 810°C, D) 770°C, E) 750°C, F) 700°C
Fig. 13. Change of reduction time vs. $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2$, $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}$ and $-\log(1 - \alpha)$ of FeAl₂O₄ powder at various temperatures.

(6)式の結果は矢木・国井の場合と同じく FeAl₂O₄ 粉末とタブレットとに関してはよい一致性を示したが、FeO 粉末に関しては不一致であつた。Fig. 14 は(6)式の結果を示したものである。なお d₀ の値としては



A) 900°C B) 850°C C) 810°C D) 770°C E) 750°C F) 700°C
 Fig. 14. Change of reduction time vs. $r_0 d_0 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ at various temperatures.

FeAl₂O₄ 粉末については 3.93 g/cm³²⁷⁾, FeO 粉末については 5.6 g/cm³²⁸⁾なる値を用いた。

v) 大蔵・松下の説

松下らは還元試料が還元過程において気孔、亀裂などを生ずる場合の影響を考慮して還元によつて除去される酸素量から還元反応速度式を求めている。

$$-\log(1 - \alpha) = kt \dots \dots \dots (7)$$

(7)式に Fig. 11 の結果を代入してみると FeAl₂O₄ 粉末およびタブレットについては比較的よい適合性を示した。しかし FeO 粉末についてはやはり(7)式も適合しなかつた。なを Fig. 13(c) に FeAl₂O₄ 粉末の結果を示した。

以上それぞれの式について FeAl₂O₄ 粉末, タブレットおよび FeO 粉末の水素還元結果の適合性を検討してみた。その結果 FeAl₂O₄ 粉末とタブレットとについては(5)(6)式がもつともよい適合性を示し, (7)式にも比較的よい一致性が認められた。しかし FeO 粉末については部分的に適合する式はあるが, 完全に一致する式は見い出せなかつた。

さて FeAl₂O₄ 粉末とタブレットについては本実験結果は(5)(6)式にもつともよく適合したが, 律速段階から考えてみるに(5)式は松下ら²⁶⁾も述べているごとく拡

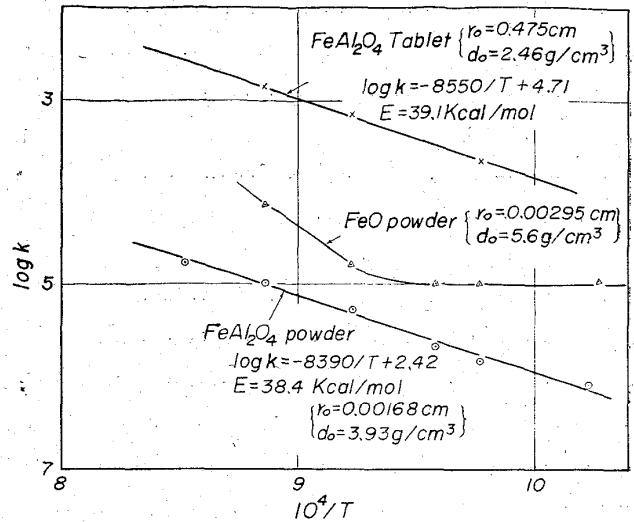


Fig. 15. Relation between $1/T$ vs. $\log k$. (k : from McKewan's equation)

散抵抗を一定とおいていること, およびガス濃度勾配が明確に現われると考えられる比較的粒径の大きな条件下での速度式であるので微粉末の還元はこの式を適用することはあまり適当でない。したがつて本実験結果を満たす反応速度式としては還元により生成した Fe 層の拡散抵抗を考慮した(5)式よりも, むしろ化学反応律速の考えから導かれた(6)式を用いるほうが適当であると考えられる。

一方 FeO 粉末の還元速度については J. M. QUETSら²⁹⁾によれば化学反応律速であるといわれているが, 本実験結果からは十分に解明できない。また(6)式が満たされなかつた理由の一つとしては FeO 粉末の高温における焼結塊状化が考えられる。

つぎに(6)式により求めた反応速度恒数の温度依存性について検討してみると Fig. 15のごとくなり, FeAl₂O₄ 粉末およびタブレットはよい直線性を示している。これより反応の活性化エネルギーとしては FeAl₂O₄ 粉末では約 38 kcal/mol, FeAl₂O₄ タブレットの場合は約 39 kcal/mol なる値が得られた。したがつて FeAl₂O₄ の水素還元における反応の活性化エネルギーとしては約 39 kcal/mol と考えてよいであろう。一方 FeO 粉末については Fig. 14(c) の反応初期における比較的(6)式が適合する範囲について求めた k の値を示したが, 800 °C 付近において曲折点を生じている。これは A. J. WILHELEMら³⁰⁾も述べているように焼結塊状化による FeO 粉末の粒径変化が起つているためであろう。

3.3.2 水素還元をした FeAl₂O₄ 粉末のX線回折結果
 FeAl₂O₄ 粉末を水素還元した試料の実験後の色調変化は黒色を示しており, FeAl₂O₄ に特有の緑色は消失していた。この試料についてX線回折を行なつた結果, 還

元生成物としては Fe のほかにスピネル構造のアルミナが生成していた。このアルミナは A.S.T.M. カードから η-Al₂O₃ であると推定され、α-Al₂O₃ の存在は全く認められなかった。そこでこの η-Al₂O₃ の知見をうるために Fig. 1 の装置を用いて 1100~1300°C において水素および炭素粉末による FeAl₂O₄ 粉末の還元実験を行なった。このときの水素流量は 100 cc/min であり、FeAl₂O₄ 粉末と炭素は重量比で 2:1 の割合に混合したものを Ar 中で加熱反応させた。その結果を Fig. 16 および Fig. 17 に示した。Fig. 16 より本実験温度範囲では FeAl₂O₄ は H₂ によりスピネル構造の η-Al₂O₃ と α-Fe とに分解されていることがわかる。一方 C による還元では Fig. 17 よりも明らかなごとく 1100°C では α-Fe と η-Al₂O₃ に近い物質 (以後これを η'-Al₂O₃ とかく) が還元生成しており、末還元の FeAl₂O₄ 自身も原試料の場合よりも d の値が幾分小さくなる傾向が認められた。しかし 1300°C では還元生成物は α-Fe と α-Al₂O₃ とであった。すなわち FeAl₂O₄ の還元は H₂ による場合は低温 (<1300°C) ではコランダム結晶の α-Al₂O₃ は生成せずスピネル型の η-Al₂O₃ が生成する。

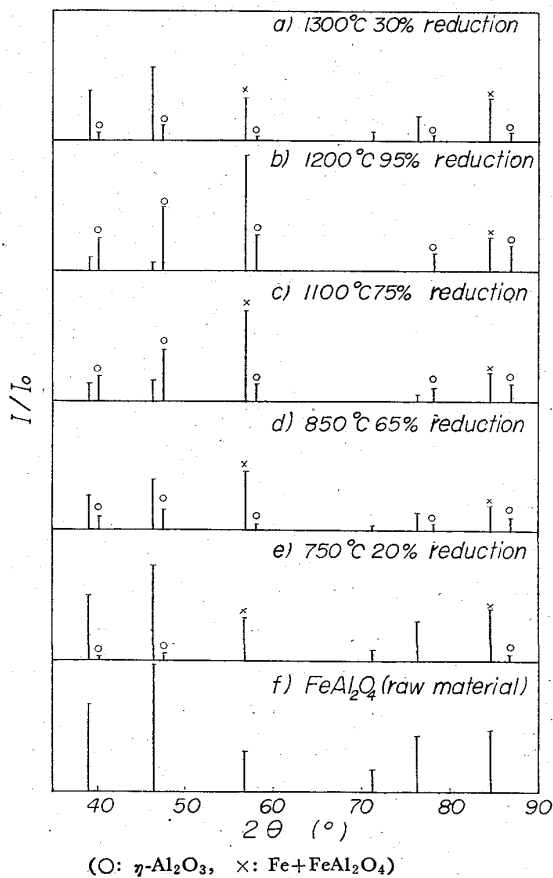


Fig. 16. Results of X-ray diffraction of FeAl₂O₄ powder reduced with H₂ at flow rate 100 cc/min. (Fe-K_α)

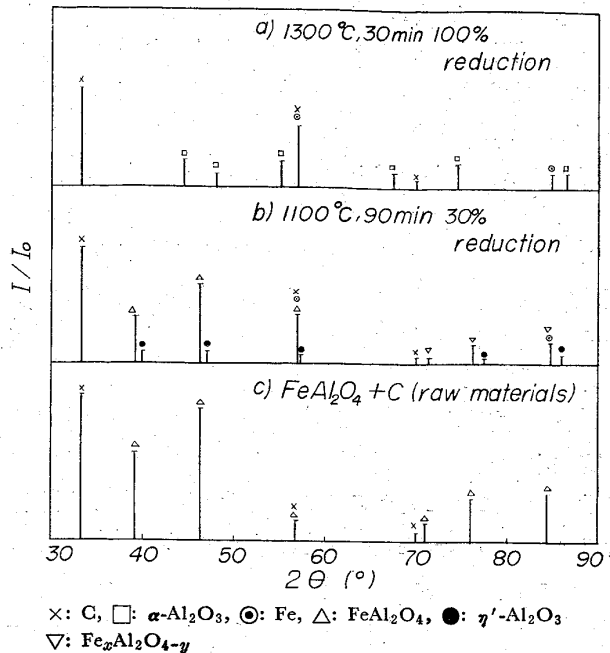


Fig. 17. Results of X-ray diffraction of FeAl₂O₄ powder reduced with C in Ar atmosphere (Fe-K_α)

また C の場合には 1100°C 以下では Fe_xAl₂O_{4-y} (x, y < 1) と η'-Al₂O₃ になり、1300°C では α-Al₂O₃ が生成する。

4. FeAl₂O₄ の溶鉄中の炭素による分解および溶鉄中の挙動に関する実験

FeAl₂O₄ から生成するアルミナの溶鉄中での挙動については、前述のアルミナの多形の問題とも関連して興味深い問題である。そこでタンマン炉において Fe-C 合金を作成し、その上に FeAl₂O₄ 粉末およびタブレットを置いてその還元率を調べ、さらに鉄中の反応生成物については電解抽出による残渣分析から調べた。

4.1 実験方法

実験に使用した合成 FeAl₂O₄ は 3 節の実験に使用したものと同一試料である。

溶鉄中の炭素による FeAl₂O₄ の還元実験では Fe-C 合金 (C%0~3%) 50~100 g を使用し、タンマン炉にて溶融させ、所定温度に到達後約 5 g の分析用試料を石英管 (4mm φ) にて採取した。しかる後溶鉄表面に FeAl₂O₄ 粉末およびタブレットを投入して一定時間保持してからのつぼごと水中にて急冷した。冷却後は粉末の場合は鉄表面の付着物を、またタブレットについては溶鉄との境界部分を機械的に分離して得た物質を X 線回折に供した。鉄試料の一部は真空溶融法によつて酸素の分析を、残り試料については高周波加熱燃焼法による炭素分析を行なった。測温は Pt-Pt-Rh 熱電対と光高温計の

併用により測定した。実験温度は1490~1700°Cである。

一方電解抽出による残渣分析の試料は次のようにして得た。すなわち FeAl_2O_4 粉末をアルミナ質のつぼ(3 cm ϕ \times 10 cm)の底部に収め、上から別に溶解した溶鉄を流し込み、粉末を浮上分離させて大気中にて放冷した。このようにして得た凝固鉄の一部をクエン酸ナトリウム、5%、KBr 1.2%、KI 0.6% の中性電解液で電流密度 20 mA/cm² の条件で電解した。抽出された残渣についてはX線回折と化学分析により残渣の成分を調べた。

4.2 実験結果

4.2.1 溶鉄中の炭素による FeAl_2O_4 の分解

溶鉄中で FeAl_2O_4 粉末を分解させた結果を Table 1 に示した。ここにいるアルミナ含量は回収した試料中に含まれている $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の量を意味する。

Table 1. The change of decomposition of FeAl_2O_4 with carbon, reaction time and temperature and carbon content.

Temp. (°C)	Time (min)	[O] % (initial)	[C] %		Alumina content
			Initial	Final	
1490	3	0.0144	0.645	0.617	0
1580	3	—	0.075	0.087	0
	3	0.0303	0.588	0.455	4
	3	0.0035	1.05	0.741	19
	3	0.0175	2.53	1.96	50
1700	3	—	0.462	0.179	31
	7	—	—	—	—

これより FeAl_2O_4 の分解量は炭素含有量が増加するにつれて増すことが知られている。また脱炭速度と生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との間には一次の関係が認められた。

次に時間による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成量変化は時間が経過するにつれて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成量が増大することがわかった。そして脱炭量も多くなっている。

FeAl_2O_4 の分解量におよぼす温度の影響は、温度が上昇するにつれて FeAl_2O_4 は分解されやすい傾向を示す。しかし 1700°C では冷却時に沸騰現象が生じるために FeAl_2O_4 の大部分が飛散してしまい、生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の量は判明しなかった。

タブレットについても同様な分解傾向と溶鉄中の炭素含有量変化が認められた。

4.2.2 X線回折結果

FeAl_2O_4 とCとの反応による生成物は3節の結果からも明らかなく興味ある問題である。そこで本実験の試料についてもX線回折を行ないその結果を Fig. 18 に示した。これより FeAl_2O_4 粉末の場合には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

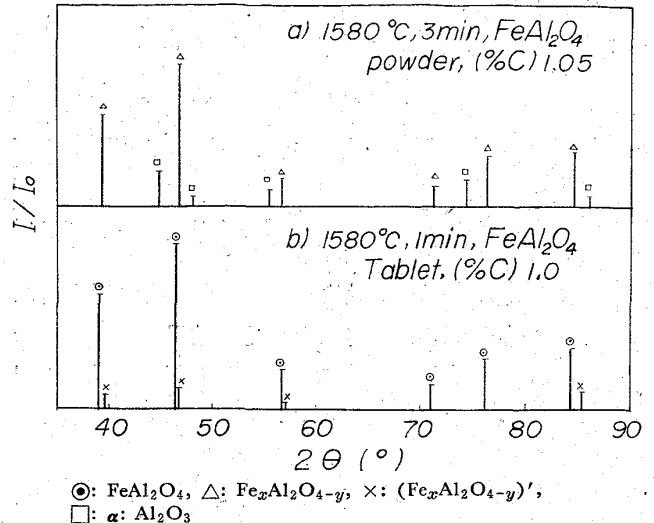


Fig. 18. Results of X-ray diffraction of FeAl_2O_4 powder and tablet reduced with C in liquid iron.

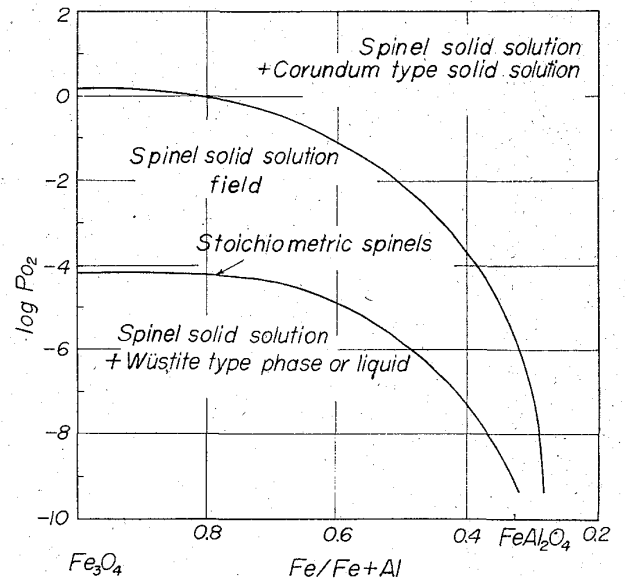


Fig. 19. The spinel field boundary in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1500°C.

が生成していることがわかる。しかし FeAl_2O_4 自身も $\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$ にすべて変化していた。一方タブレットの場合には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成は確認されなかったが、 $\text{Fe}_x\text{-Al}_2\text{O}_{4-y}$ から $\eta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化する途中の物質と考えられる FeAl_2O_4 の固溶体 (以後 $(\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y})'$ と記す) が生成していた。以上の溶鉄中での FeAl_2O_4 の変化を説明するには R. D. ROITER⁹⁾も述べているごとく、溶鉄中の酸素分圧の起因するものと考えられる。Fig. 19 は $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系での P_{O_2} によるスピネルの安定存在域を示したものであるが、この図によれば FeAl_2O_4 は酸素分圧によつて中間固溶体が生成可能である。したがつて溶鉄中での FeAl_2O_4 は酸素分圧により中間固溶体

に変化し、この中間固溶体が酸素分圧や還元の影響を受けて α-Al₂O₃ を最終的に生成するものといえよう。

つぎに補足的な実験として行なつた電解抽出法による残渣のX線回折結果は、残渣の大部分は FeO であることが判明した。実験中の所見によれば合成 FeAl₂O₄ は溶鉄ときわめてぬれにくく、かつその比重差からして溶鉄中に十分に分散させることは非常に困難であつた。なおこの実験において合成 FeAl₂O₄ のかわりにアルミ箔0.2 g を投入したときの残渣は FeAl₂O₄ が大部分であつた。この結果は川和らの結果³⁾ とよく一致しているといえよう。またこの際認められた FeAl₂O₄ は A.S.T.M. カードの d 値によく一致していた。

5. 結果のまとめ

5.1 高温における FeAl₂O₄ の生成速度および被還元性について

溶鉄で Al 脱酸処理をした場合の FeAl₂O₄ の生成については川和ら³⁾の報告、および前記 4.2.2 項での残渣のX線回折結果からも明らかごとく非常に短時間であると考えられる。そこで溶鉄中に添加された Al は極短時間で溶鉄中の酸素と反応して α-Al₂O₃ を生成し、この α-Al₂O₃ と FeO が反応して FeAl₂O₄ を生成するという仮定のもとに本実験結果の FeO と α-Al₂O₃ とから FeAl₂O₄ の生成する時間を溶鋼を取り扱かうがごとく高温にまで概想してみた。その結果高温では相当に早く FeAl₂O₄ が生成することが判明した。すなわち FeAl₂O₄ の生成が Jander の式に適合するとして Fig. 7 より最小二乗法により直線式を求めると(8)式のごとくなる。

$$\log k = -14410/T + 7.69 \dots\dots\dots (8)$$

W. A. FISCHER ら³¹⁾の FeO-Al₂O₃ 系状態図によれば FeAl₂O₄ の m.p. は 1780°C である。したがつて本実験結果から得た(8)式は 950~1200°C の範囲で成立するものであるが、これを FeAl₂O₄ の固相温度域である 1700°C にまで外挿してことにする。Table 2 は各温度における 100% の FeAl₂O₄ が生成するのに必要な

Table 2. The required time for the formation of FeAl₂O₄ at 1400°C to 1700°C.

Temp. (°C)	k	t (sec)	t (sec)*
1400	0.1234	486	156
1500	0.3692	163	59
1600	1.0026	60	27
1700	2.455	24	12

(*The required time for the formation of FeAl₂O₄ by the parabolic law)

時間を(8)式から求めたものである。

本実験ではいわゆる非金属介在物に比較して大なる粒径の粉末試料を用いていること、および実際の溶鋼では FeO が液体の状態である点を考慮に入れると少なくとも Table 2 で得られた結果よりもさらにすみやかに FeAl₂O₄ は生成するものと考えられる。事実川和らは 1550°C において Al 脱酸を行なうと 30sec 後には Fe-Al₂O₄ に変化しているという報告をしている例からみても FeAl₂O₄ の溶鉄中での生成は早いものといえよう。

FeAl₂O₄ の還元速度が FeO の還元速度に比較して水素の場合どの程度の大きさであるかということは、溶鉄中での FeAl₂O₄ の被還元性に一つの目安を与えるものと考えられる。いま本実験の水素還元結果が McKEWAN の反応速度式にしたがうものとして Fig. 14 において FeAl₂O₄ 粉末の反応速度恒数を k_I, FeO 粉末の反応速度恒数を k_{II} とおき k_I/k_{II} の値を求めてみると Table 3 のごとくなる。

Table 3. The ratio of constant of FeAl₂O₄ reduction rate to constant of FeO reduction rate.

Temp. (°C)	700	750	800	850
Ratio				
k _I /k _{II}	0.050	0.161	0.380	0.117

これより FeAl₂O₄ は FeO に比較して水素による還元速度は数~数十分の一程度の大きさであると考えられる。一方炭素による FeAl₂O₄ の還元速度は、本実験結果からは溶鉄中の炭素含有量により変化する傾向が認められた。しかし C > 0.5% では短時間でも FeAl₂O₄ の分解が進行しているので溶鉄中における FeAl₂O₄ の還元は以上の結果から推察するにすみやかに行なわれると考えられる。

2) FeAl₂O₄ の溶鉄中での変化について

溶鋼中で生成するアルミナ系介在物のうち α-Al₂O₃ の生成機構については、最近泉田の低次アルミナ酸化物の存在を仮定してこれより α-Al₂O₃ が生成するという説、あるいは岩本らの溶鋼中の水素と Al が反応して生成した Gibbsite ないしは Böehmite から変化して α-Al₂O₃ が生成する説などが発表された。また川和らは溶鋼中に Al を添加すると、添加直後はほとんど FeAl₂O₄ であるが、時間が経過するにつれて α-Al₂O₃ の量が増すと報告している。そこで非金属介在物としての α-Al₂O₃ の生成を本実験の X 線回折結果から検討してみた結果 FeAl₂O₄ からの生成過程としては次のようになることがわかつた。すなわち Al を添加した場合、溶鋼中の酸素と

反応して比較的すみやかに FeAl_2O_4 が生成し、この FeAl_2O_4 は時間の経過とともに溶鉄中の H_2 や C などから還元作用を受けて鉄とアルミナに分解される。そしてアルミナの変化過程としては FeAl_2O_4 が還元されるとスピネル型の固溶体に変化し、この固溶体はさらに還元作用を受けて $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ないしは $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ にまで変化する。この $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は熱作用などの影響を受けて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成する。他方、酸素分圧は FeAl_2O_4 が還元される結果当然高くなり、そのために Roiter の結果からもわかるごとく $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は生成しやすくなる。以上の事柄を X 線回折の面から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準物質としてそれぞれの d 値を求め、表にしたのが Table 4. である。すなわち FeAl_2O_4 は還元されると一たんスピネル構造をした物質に変化していることがわかる。なおこれまで $\eta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ と記してきた物質は A.S.T.M. カードによれば $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に近い物質とも考えられるが、本実験ではスピネル型の一物質と考えて、便宜上 $\eta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ とした。

さて先に述べた岩本らの説におけるアルミナ水和物から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変化過程で生成するとされている $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などに関しては坂本の説³⁾から考慮すると $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の変態によつても生成可能であるといえるので、溶鋼中に存在する種々のアルミナ化合物は FeAl_2O_4 の還元により生成することも考えられる。

5. 結 言

溶鋼中での FeAl_2O_4 の挙動を知る目的で FeAl_2O_4 の生成と還元実験をおもに固相温度域で行ない、また合成 FeAl_2O_4 を使用して溶鋼中の炭素による被還元性についても実験してみた。その結果、次のことが明らかとなった。

1) FeAl_2O_4 の生成速度は相当に大であり、とくに溶鋼中での FeAl_2O_4 の生成はすみやかに行なわれるものと推察できた。また FeO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とからの固相反応による FeAl_2O_4 生成の活性化エネルギーは約 60Kcal/mol という値を得た。

Table 4. X-ray diffraction results of FeAl_2O_4 reduced with hydrogen and carbon (Fe·K α , Gonio speed: 1/4 °/min).

$d(\text{Å})$	Experimental condition		Raw material	H_2 reduction of FeAl_2O_4 powder (700~1300°C)	C reduction of FeAl_2O_4 powder (1100°C)	C reduction of FeAl_2O_4 powder (1300~1580°C)	C reduction of FeAl_2O_4 tablet (1490~1580°C)
		Material					
3.479		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				○	
2.877		FeAl_2O_4	○	○	○	○	○
2.874		$\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$					
2.853		$(\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y})'$					○
2.842		$\eta'\text{-Al}_2\text{O}_3$			○		
2.819		$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		○			
2.552		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				○	
2.456		FeAl_2O_4	○	○	○		○
2.448		$\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$				○	
2.439		$(\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y})'$					○
2.422		$\eta'\text{-Al}_2\text{O}_3$			○		
2.405		$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		○			
2.379		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				○	
2.085		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				○	
2.037		FeAl_2O_4	○	○	○		○
2.030		$\alpha\text{-Fe}$		○	○		
2.025		$\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$				○	
2.023		$(\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y})'$?
1.992		$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		○			
1.740		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$?	
1.664		FeAl_2O_4	○	○			○
1.660		$\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$			○	○	
1.601		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				○	
1.568		FeAl_2O_4	○	○			○
1.566		$\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$			○	○	
1.556		$(\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y})'$?
1.536		$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		○			
1.441		FeAl_2O_4	○	○			○
1.438		$\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y}$			○	○	
1.428		$(\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y})'$					○
1.418		$\eta'\text{-Al}_2\text{O}_3$			○		
1.410		$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		○			
1.404		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$?	

○: confirmed ? : unconfirmed.

2) 合成した FeAl_2O_4 の水素による還元はMcKewanの反応速度式に適合し、その反応の活性化エネルギーは約 39 Kcal/mol であつた。なお FeAl_2O_4 の水素による還元速度は FeO のそれに比して数〜数十分の一程度であると考えられるが、溶鋼中ではこのほか炭素によつても還元を受けるので溶鋼中での FeAl_2O_4 の還元速度も相当に大きいものと考えられる。

3) FeAl_2O_4 からの還元生成物は温度、還元雰囲気および酸素分圧により異なる。すなわち水素の場合は 1300°C 以下では $\alpha\text{-Fe}$ と $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ とが生成する。炭素による場合は 1100°C 以下では $\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y} + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \eta'\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}$, 1300°C 以上では $\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_{4-y} + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}$ なる過程をおもに経て還元物質を生成する。なおこの際得られたスピネル型の物質は還元作用と同時に溶鉄中の酸素分圧の影響も相当に受けて生成するものと考えられる。そして溶鋼中の非金属介在物としての $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はこれらの過程を経て最終的に生成されるといふよう。

なお本実験を遂行するにあつて名古屋大学金属工学科の佐野幸吉教授ならびに井上道雄教授から有益な御指導を賜つたこと、電解鉄より残渣を電解抽出する実験には大同製鋼中央研究所の加藤、柳田両氏の御協力を得たことをここに記すとともに深く感謝します。

文 献

- 1) 前川, 中川, 古川: 学振19委 (昭39年4月)
- 2) 蓑輪, 林, 加藤: 名工試報告, 8 (昭34年) 5, p. 344
- 3) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1859
- 4) J. CHIPMAN, T. C. M. PILLAY: J. Amer. Ceram. Soc. 43 (1960), p. 583
- 5) B. G. BALDWIN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955), p. 142
- 6) B. G. LEBEDEV: Chem. Abst., 58 (1963), 4223 e
- 7) 泉田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 483
- 8) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1864
- 9) B. D. ROITER: J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964) 10, p. 509
- 10) 蓑輪, 小坂, 加藤, 水田: 名工試報告, 12 (1963), p. 206
- 11) W. JANDER: Z. Anorg. Chem., 163 (1927), p. 1
- 12) 渡辺: 日本金属学会誌, 27 (1963) 1, p. 9
- 13) F. B. PICKRING: Iron & Steel, (1957) 1, p. 3
- 14) R. LINDNER: Z. Elektrochem. 59 (1955), p. 967
- 15) R. LINDNER, Å ÅKERSTROM: Z. Phys. Chem. [N.F.], 6 (1956), p. 162
- 16) 小松: 窯業協会誌, 65 (1957) 734, p. C41
- 17) R. JAGTISCH, Bo. BENGSTON: Arkiv. Kem. Mineral. Geol., 24A (1947), p. 18
- 18) 久島, 天沼: 日本鉱業会誌, 68 (1952), p. 267
- 19) G. ECONOMOS: J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), p. 48
- 20) J. MANEC: J. Physique, 24 (1963), p. 447
- 21) 井本, 森山: 工業化学雑誌, 66 (1963) 3, p. 297
- 22) 森: 鉄と鋼, 50 (1964) 13, p. 2259
- 23) G. TAMMANN: Z. Anorg. Chem., 123 (1922), p. 196
- 24) 矢木, 国井: Vth. Symposium (International) on Combustion, 231 (1955)
- 25) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2
- 26) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964) 2, p. 159
- 27) Smithell: Met. Ref. Book II (1955), p. 876
- 28) 吉木: 鉱物工学, (昭34年), p. 663
- 29) J. M. QUETS, M. E. WADSWORTH, J. R. LEWIS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1186
- 30) A. J. WILHELEM & G. R. St. PIERRE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 1267
- 31) W. A. FISCHER & Alfred HOFFMANN: Archiv Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 43
- 32) 坂本: 窯業協会誌, 67 (1959) 4, p. C114