

非等温下での Cr_2O_3 および Fe_2O_3 の熱炭素還元

奥村 圭二*・杉村 朋子*²・桑原 守*³・佐野 正道*⁴

Carbothermic Reduction of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 under Nonisothermal Condition

Keiji OKUMURA, Tomoko SUGIMURA, Mamoru KUWABARA and Masamichi SANO

Synopsis : An investigation of the reduction of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 by graphite was carried out using a nonisothermal gravimetric technique under an argon atmosphere, in a temperature range from 600 to 1973K. In the case of Cr_2O_3 -C system, the reduction reaction proceeds through two stages. At first, Cr_2O_3 is reduced by graphite to form chromium carbide, and then the rest of Cr_2O_3 by the chromium carbide. The activation energies of the reaction are evaluated from 270 to 293 kJ/mol in the first stage and from 327 to 359 kJ/mol in the second stage. Excess graphite addition increases the reduction degree, and chromium carbide is obtained. Magnesia addition delayed the reduction, while hematite addition accelerates it. In the case of Fe_2O_3 -C system, the reduction proceeds through three steps. In the first stage, Fe_2O_3 is reduced by graphite to form Fe_3O_4 . In the second stage, Fe_3O_4 is reduced to form FeO. In the third stage, FeO is reduced to form Fe. The activation energies of the reaction are 504 kJ/mol in the first stage, 858 kJ/mol in the second stage and 243–312 kJ/mol in the third stage. Excess graphite addition increases the reduction degree.

Key words : carbothermic reduction; nonisothermal; chromium oxide; iron oxide; oxide mixture; kinetics; activation energy.

1. 緒言

近年、環境問題に対する関心が高まり、資源のリサイクルや有害廃棄物の適切な処理が強く求められるようになってきている。酸化クロムは製鋼プロセスの二次精錬炉などの高温炉の内壁に使用されるマグネシア-クロミア耐火物に含まれている。この耐火物は操業の過程で約70%は消耗され、その後更新される。このとき廃棄される使用済みの耐火物の一部はリサイクルされるが、最終的には埋め立て処分される¹⁾。このため、耐火物からは六価クロムが溶出し、深刻な土壤汚染の原因となる。また、ステンレス製鋼においては酸化クロムや酸化鉄を含有したスラグおよびダストが発生し、資源の有効利用、地球環境保護の観点からそれらの再資源化が望まれている。

クロムは合金元素として利用価値が高く、酸化クロムを含んだ廃耐火物、スラグ、ダストを還元処理して効率的に回収すれば、廃棄物の再資源化が可能となる。しかし、一般に廃棄物は組成が複雑なことにより、その還元機構は十分解明されていない。

従来、酸化物の炭素による還元挙動については、主に炭材と酸化物粉末を混合して成型体を作製し、高温下で反応を起こさせる研究が多く行われてきた。酸化クロムの炭素還元に関して、北田ら^{2,3)}は等温、真空中で、片山⁴⁾は等温、

常圧下で調べた。また、クロマイトの炭素還元については、N. S. Sundar Murtiら⁵⁾が等温下で反応機構を調べた。また、還元鉄の製造を目指して、炭材内装ペレットに関する研究⁶⁻⁸⁾が精力的に行われるようになってきた。最近、Y. Kashiwayaら⁹⁾はヘマタイトのグラファイトによる還元について、カップリング現象の解析をもとに、還元とグラファイトのガス化の反応速度を定量化した。一方、L. Hongら¹⁰⁾はマグネシアのアルミニウム熱還元実験を非等温下で行い、反応はスピネルが生成する段階と、生成したスピネルが還元される段階の2段階で進行することを明らかにし、還元速度を速度論的に解析し、反応の活性化エネルギーを求めた。

本研究では、非等温条件下での酸化クロム、酸化鉄およびそれらの複合酸化物の熱炭素還元実験を行い、反応機構について速度論的に調べた。

2. 実験

実験で用いた粉末は市販の試薬で、酸化クロム(Cr_2O_3)粉末(純度99.98%、粒径44 μm 以下)、ヘマタイト(Fe_2O_3)粉末(純度98%以上、粒径0.6~0.7 μm)、グラファイト粉末(純度99.43%、平均粒径3.9 μm と純度99.12%、平均粒径19.2 μm の2種類)である。グラファイト粉末は還元率

平成16年6月23日受付 平成16年9月22日受理 (Received on June 23, 2004; Accepted on Sep. 22, 2004)

- * 名古屋工業大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)
- * 2 名古屋大学大学院 (現: (株) 神戸製鋼所) (Graduate School of Engineering, Nagoya University (now Kobe Steel Ltd.))
- * 3 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University)
- * 4 名古屋大学大学院工学研究科 (現: 名誉教授) (Graduate School of Engineering, Nagoya University (now Professor Emeritus))

Table 1. Molar ratio of powder mixture used in the experiment.

Powder	Molar ratio
Cr ₂ O ₃ -C	1:3, 1:6
Fe ₂ O ₃ -C	1:3, 1:6
Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -C	1:1:6, 1:1:12
Cr ₂ O ₃ -MgO-C	6:7:25, 6:7:50
Cr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -MgO-C	6:6:7:43, 6:6:7:86

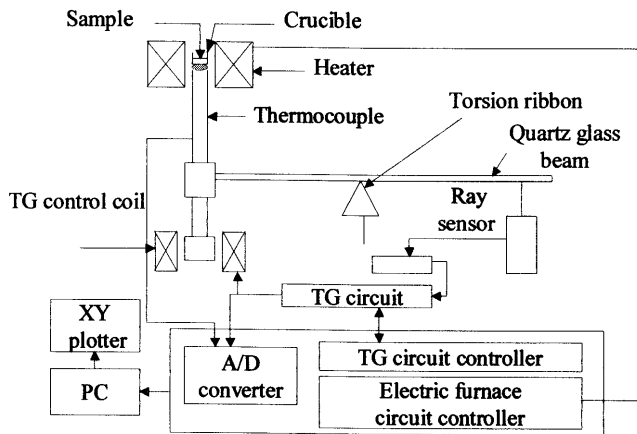


Fig. 1. Schematic diagram of thermobalance device.

に及ぼす粒径の影響を調べた実験以外はすべて3.9 μmのものを用いた。また、一部の実験ではマグネシア(MgO)粉末(純度99.99%,平均粒径0.4 μm)を用いた。以上の粉末をTable 1に示す配合比で十分混合した粉末試料を用いた。グラファイトの混合比率はCr₂O₃, Fe₂O₃, MgOの熱炭素還元反応における化学量論比およびその2倍とした。実験装置の概略図をFig. 1に示す。実験には熱天秤を用いた。透明石英製の反応管内に設置したるつぼ中の試料を赤外線加熱し、還元反応による重量変化を測定した。温度はるつぼ下部の熱電対により測定した。雰囲気ガスは、るつぼの下方から上方に向かって流れる構造になっている。グラファイト製るつぼ(6.5 mmφ×5.4 mmφ×5.5 mmH)に粉末試料を約60 mg装入し、外径5 mmの鉄棒で圧縮した後、針金を用いて試料に4ヶ所のガス抜き用の穴をあけた。試料はAr雰囲気下、ガス流量2.33×10⁻⁶ m³/sで加熱した。室温から523Kまでは昇温速度3.3K/sで加熱し、水分や吸着ガス成分を除去するために523Kで120 s間保持した。その後、所定の昇温速度0.5~3.3K/sで、最高2000Kまで加熱した。試料中の生成物の同定はX線回折により行った。還元曲線の結果から、段階的に反応が進行する前後の適当な温度まで試料を昇温した後、赤外線加熱炉への通電を停止して冷却し、反応途中の試料を得た。本研究では、質量減少は還元により生ずるCOまたはCO₂によることから、還元率αを次式により定義した。

$$\alpha = \frac{\text{試料の質量減少量}}{\text{実験前の試料中有効C質量および全O質量}} \quad \dots(1)$$

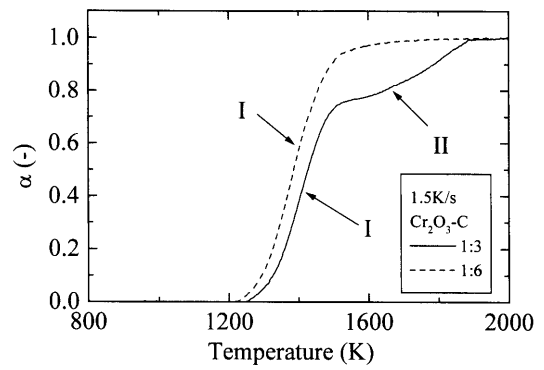


Fig. 2. Change in reduction degree of Cr₂O₃ with time for different Cr₂O₃/C ratios.

ただし、一部の実験では、化学量論量の2倍となるグラファイトを添加しており、その場合の有効C質量は試料に添加したグラファイト量から過剰分を差し引いた値とした。

3. 実験結果と考察

3.1 Cr₂O₃の熱炭素還元

Cr₂O₃の熱炭素還元の総括反応は次式で表される。

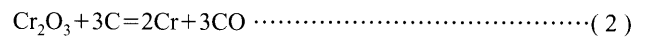
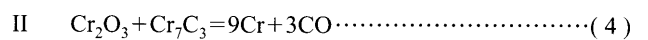
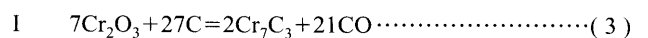


Fig. 2に昇温速度を1.5K/sとし、Cr₂O₃とCの混合比が1:3および1:6とした場合の還元率αと温度の関係を示す。なお、グラファイトの粒径は3.9 μmである。Cr₂O₃とCの混合比が化学量論比の1:3の場合、還元反応は1250Kから開始しており、約1865Kで還元率が1となり、反応が完了した。還元率は、その変化が急激で直線的に増加する領域I(1250~1500K)と緩やかに増加する領域II(1500~1865K)の2段階に分けられる。試料粉末のX線回折の結果をFig. 3に示す。図より、1373Kでは、Cr₂O₃、グラファイト、Cr₇C₃が検出され、1523KではCr₂O₃とCr₇C₃、1773KではCr₇C₃とCr、1811KではCr₇C₃、Crおよびグラファイトが検出された。ただし、1811Kで検出されたグラファイトは、るつぼのグラファイトが混入したためである。生成物の温度による変化は、1773KまではP. K. Rajagopalanら¹¹⁾の結果と一致する。

以上のことから、Cr₂O₃の熱炭素還元反応は次の2段階の過程で進行することがわかった。



すなわち、第I段階の反応は、クロム炭化物の生成反応で、第II段階の反応では、クロム炭化物によるクロム酸化物の還元反応である。ただし、(3)、(4)式の反応は直接還元反応または総括反応を表しており、COによる間接還元の

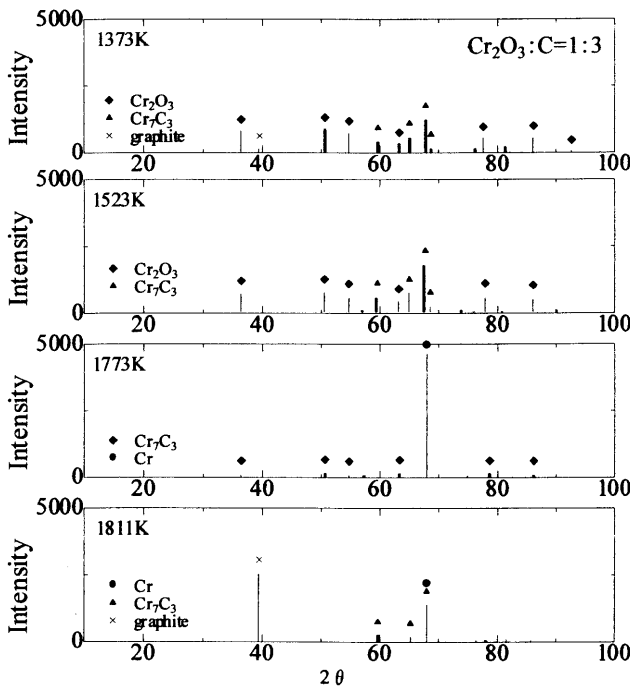


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cr₂O₃-C powder at different temperatures.

場合は、(5)~(7)式で表すことができる。

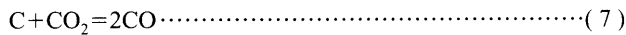
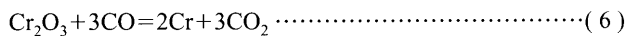
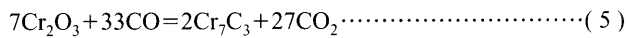


Fig. 2において、Cr₂O₃とCの混合比が1:3の場合、1523Kにおける還元率は0.8であり、(3)式の反応の還元率の計算値0.78および(5)式の反応の還元率の計算値0.82と近い値となった。一方、Fig. 2に示したCr₂O₃とCの混合比が1:6の結果より、反応開始温度は混合比1:3の試料と比較して約30K低い1220Kであり、反応は1段階のみとなった。これは、グラファイトを過剰に添加すると、(3)式または(5)式の反応に従ってCr₂O₃が還元され、反応生成物は全てCr₇C₃になったためと考えられる。また、還元終了温度が低くなり、還元反応が促進されていることがわかる。

Fig. 4に昇温速度を1.5K/sとし、Cr₂O₃とCの混合比が1:3とした場合の還元率αに及ぼすグラファイトの粒径の影響を調べた結果を示す。グラファイト粒径が19.2μmの場合、反応開始温度は1310Kで、グラファイト粒径が3.9μmの場合と比べて約60K高く、反応開始後の還元率も低くなった。1820K以上において還元反応速度が急激に速くなったが、これは、この温度で反応生成物のCr₇C₃が融解し¹²⁾、Cr₂O₃とCr₇C₃の反応界面積が増大したことにより、グラファイトの粒径に関係なく反応が促進されたためと考えられる。

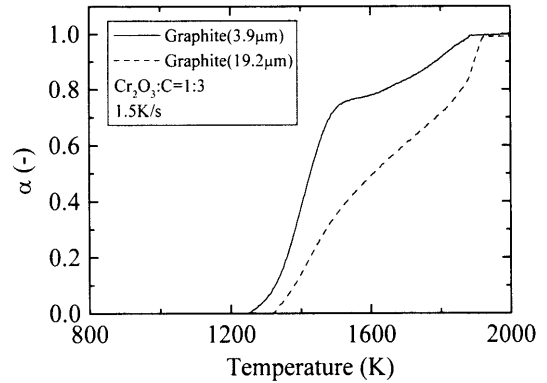


Fig. 4. Effect of graphite particle size on reduction degree of Cr₂O₃-C powder.

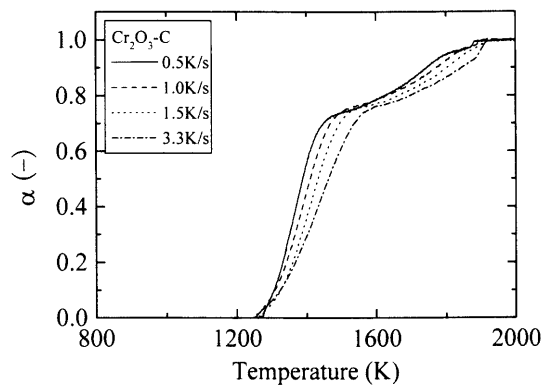
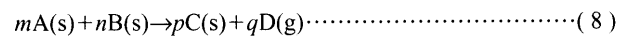


Fig. 5. Effect of heating rate on reduction degree of Cr₂O₃-C powder.

Fig. 5にCr₂O₃とCの混合比を1:3とし、昇温速度を0.5~3.3K/sと変化させた場合の実験結果を示す。なお、グラファイト粒径は3.9μmである。いずれの昇温速度においても、還元開始温度はほぼ同じであった。第1段階の反応は、昇温速度が遅いほど、α-T曲線の傾きが大きくなった。第2段階では、いずれの昇温速度においてもα-T曲線の傾きはほぼ等しくなった。

次に、還元反応の速度論的検討を行う。一般に、固体間反応は次式で表される。



(8)式の不可逆反応の反応速度は次式により表される。

$$d\alpha/dt = k(T)A(\alpha)a_A^m a_B^n \dots\dots\dots (9)$$

ここで、A(α)は、反応界面積で、還元率のみの関数と仮定する。a_A、a_BはそれぞれA、Bの活量で、純物質の場合は1である。k(T)は速度定数でArrheniusの式により与えられる。

$$k(T) = f \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (10)$$

ここで、fは頻度因子、Rは気体定数、Eは活性化エネルギーである。また、還元速度は次式のように表せる。

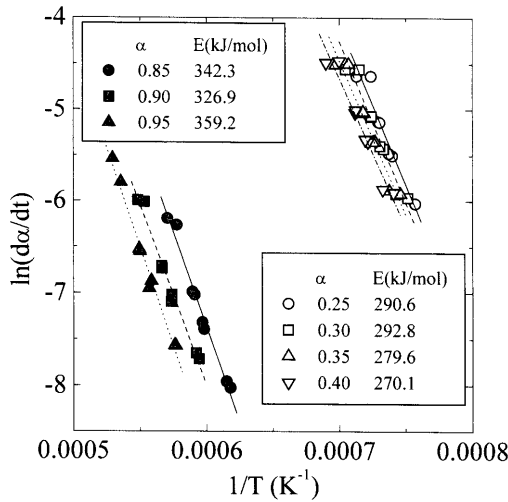


Fig. 6. Relation between reduction rate and reciprocal temperature of Cr₂O₃-C powder.

$$d\alpha/dt = (d\alpha/dT) (dT/dt) \dots \dots \dots (11)$$

還元速度と温度の関係を Arrhenius プロットすると、その傾きから活性化エネルギーが求まる。ただし、後述する Cr₂O₃-Fe₂O₃, Cr₂O₃-MgO, Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgO の場合は、複数の反応が同時に進行しているため、本解析は適用することができない。

Fig. 5 から、α=0.25~0.95 における dα/dT を求め、昇温速度 dT/dt を用いて (11) 式から還元速度 dα/dt を計算し、温度との関係を Fig. 6 に示す。図より、第1段階の反応過程である α=0.25~0.40 では、活性化エネルギーは 270~293 kJ/mol、第2段階の反応過程である α=0.85~0.95 では、327~359 kJ/mol となった。α=0.25~0.40 の活性化エネルギーの値はカーボンソリュション反応¹³⁾の活性化エネルギーの値^{14,15)}に近いことがわかった。このことから、第1段階の反応機構はCOによる間接還元であると考えられた。一方、第2段階はクロム炭化物の関与した反応となる。

3・2 Fe₂O₃の熱炭素還元

Fe₂O₃の熱炭素還元の総括反応は次式で表される。

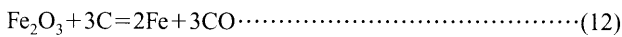


Fig. 7 に昇温速度を 1.5K/s とし、Fe₂O₃とCの混合比が 1:3 および 1:6 とした場合の還元率 α と温度の関係を示す。なお、グラファイトの粒径は 3.9 μm である。Fe₂O₃とCの混合比が化学量論比の 1:3 の場合、還元開始温度は約 930K で、還元反応は領域 I (930~1040K), 領域 II (1040~1210K), 領域 III (1210~1260K) の3段階で進行する。反応の途中 (α=0.11, 0.25) および反応終了後の試料粉末の X線回折の結果を Fig. 8 に示す。図より、1023K (第1段階の終わり) では、Fe₃O₄とグラファイト、1193K (第2段階の終わり) では FeO, Fe およびグラファイト、1423K では Fe のみが存在した。

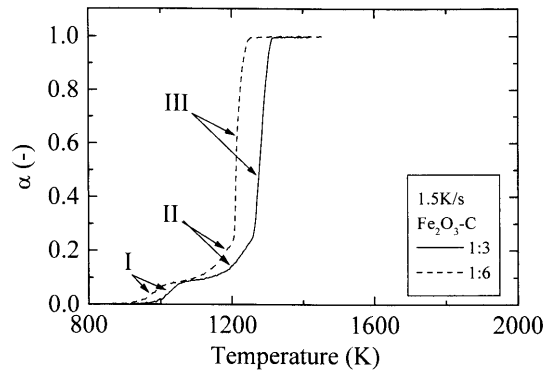


Fig. 7. Change in reduction degree of Fe₂O₃ with time for different Fe₂O₃/C ratios.

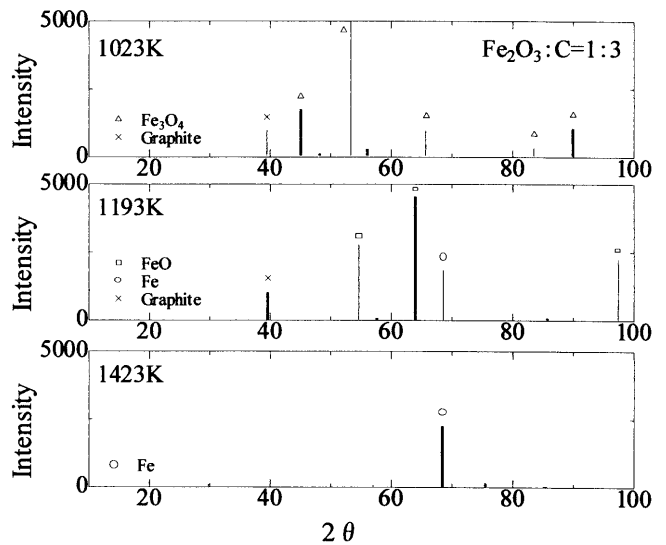
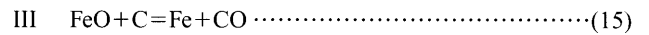
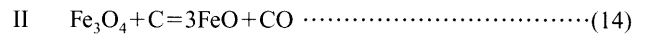
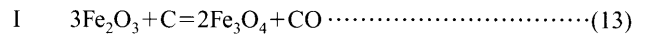


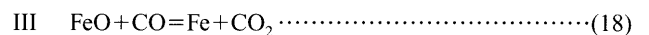
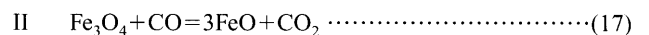
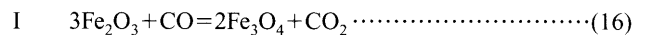
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃-C powder at different temperatures.

以上のことから Fe₂O₃の炭素熱還元反応は



の過程で進行する事がわかった。

一方、間接還元の場合は、



である。

ここで、第1段階終了時の還元率は0.11であるが、これは Fe₂O₃が Fe₃O₄に還元されたとした場合に計算される還元率と一致したが、第2段階終了時の還元率0.25は FeOま

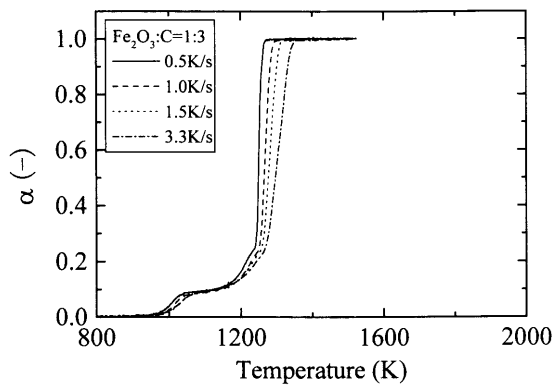


Fig. 9. Effect of heating rate on reduction degree of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ powder.

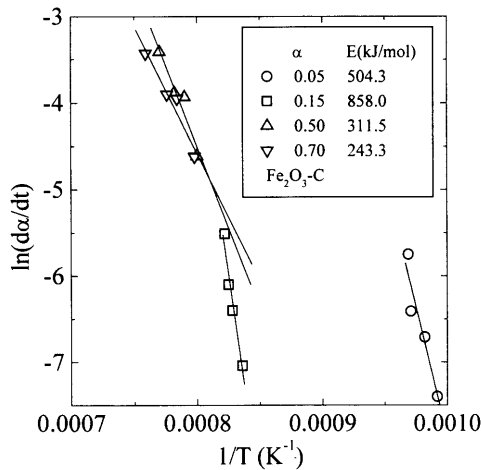


Fig. 10. Relation between reduction rate and reciprocal temperature of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ powder.

で還元された場合の還元率0.33より小さくなった。

また、第2段階終了時の試料中にFeが存在したことから、第2段階の反応が完了する以前に第3段階の反応が始まっていたと考えられる。さらに、還元率が急激に増加する1280Kでは、カーボンソリュージョン反応¹³⁾が活発化するため、還元反応が促進されたと考えられる。一方、Fig. 7に示した、 Fe_2O_3 とCの混合比が1:6の場合では、混合比が1:3の場合と比較して還元反応開始温度は低くなった。

Fig. 9に Fe_2O_3 とCの混合比が1:3で、昇温速度を0.5~3.3K/sと変化させた場合の実験結果を示す。なお、グラファイトの粒径は3.9 μm である。いずれの昇温速度においても還元開始温度はほぼ同じで、第1段階の反応の $\alpha\text{-T}$ 曲線はほぼ一致した。第2, 3段階では還元率は昇温速度が遅いものほど高くなった。 $\alpha=0.05\sim0.70$ における還元速度を求め、温度との関係をFig.10に示した。

図より、第1段階の活性化エネルギーは504kJ/mol、第2段階は858kJ/mol、第3段階は243~312kJ/molとなった。第3段階の活性化エネルギーの値はカーボンソリュージョン反応の活性化エネルギーの値^{14,15)}に近いことがわかった。

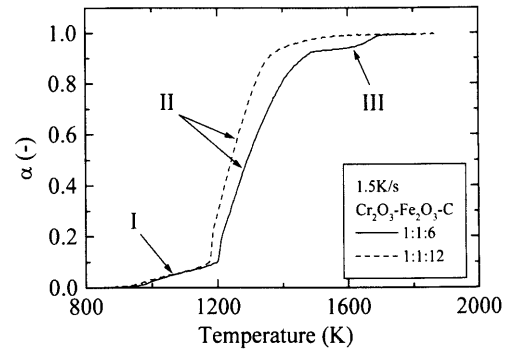


Fig. 11. Change in reduction degree of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with time for different $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ ratios.

このことから、第3段階の反応機構はCOによる間接還元であると考えられた。一方、第1および第2段階は比較的低い温度であることから、グラファイトによる直接還元が反応機構と思われる。

3.3 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の熱炭素還元

ステンレス製鋼の廃ダストの熱炭素還元処理における反応機構を明らかにするために $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合粉末を用いて実験を行った。

Fig.11に昇温速度を1.5K/sとし、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、Cの混合比が1:1:6および1:1:12とした場合の還元率 α と温度の関係を示す。なお、グラファイトの粒径は3.9 μm である。 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、Cの混合比が1:1:6の場合、還元開始温度は約900Kで Fe_2O_3 のみの場合とほぼ同じであった。一方、約1700Kで還元率は1となり、 Cr_2O_3 のみの場合より175K低くなった。還元率は緩やかに増加する領域I (900~1150K)、顕著に増加する領域II (1150~1460K)、および再び緩やかに増加する領域III (1460~1640K)の3段階に分かれる。

X線回折の結果から反応の各段階は次の様に考えられる。第1段階では Fe_3O_4 の生成、第2段階ではFeO、Feおよび Cr_7C_3 の生成、第3段階では Cr_7C_3 による Cr_2O_3 の還元である。また、実験後の試料の観察結果から、つばに金属粒が付着しているのが認められた。これは、Fe粒子で、還元反応により生成したものである。このことから、還元終了温度が Cr_2O_3 のみの場合より低くなったのは、試料中に炭素を含有した溶鉄が存在することにより Cr_2O_3 の還元反応が促進されたためと考えられる。

グラファイトを化学量論比の2倍混合した1:1:12の混合比では、反応は還元率が緩やかに増加する領域I (900~1130K)と顕著に増加する領域II (1130~1500K)の2段階で進行した。領域IIでは Cr_2O_3 は(3)式の反応で還元され、 Cr_7C_3 が生成したと考えられる。また、還元反応の終了温度が低くなったことから、過剰のグラファイトを追加することにより反応が促進されることがわかる。

3.4 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ の熱炭素還元

廃マグネシアークロミアれんがの熱炭素還元を模擬した実験を行った。 Cr_2O_3 とMgOの混合比は実際のマグクロレ

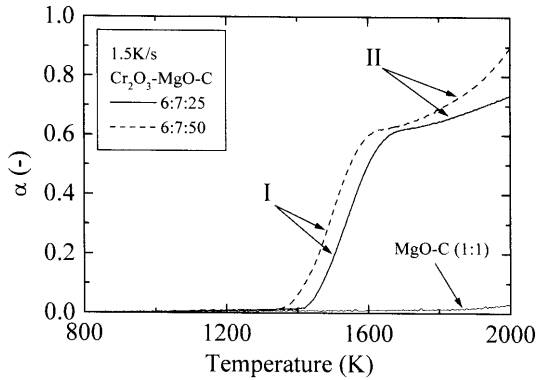


Fig. 12. Change in reduction degree of Cr₂O₃-MgO with time for different Cr₂O₃-MgO/C ratios.

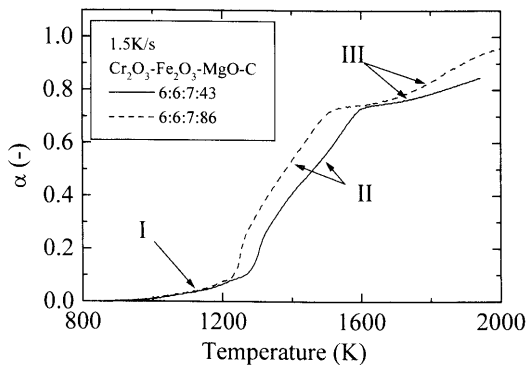


Fig. 13. Change in reduction degree of Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgO with time for different Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgO/C ratios.

んがとほぼ等しくなるように設定した。

Fig.12に昇温速度を1.5K/sとし、Cr₂O₃、MgO、Cの混合比が6:7:25および6:7:50とした場合の還元率 α と温度の関係を示す。なお、グラファイトの粒径は3.9 μ mである。Cr₂O₃、MgO、Cの混合比が6:7:25の場合では、還元開始温度はCr₂O₃に比べて約170K高い1370Kであり、最高温度の1970Kにおける還元率は0.75であった。還元率の変化は領域I(1400~1650K)と領域II(1650~1970K)の2段階になった。

X線回折の結果、還元は次のような段階で進行していると考えられる。1400KまではMgCr₂O₄が生成し、還元反応を抑制しており、第1段階ではCr₇C₃、Cr₃C₂が生成し、第2段階ではMgOが還元される。Fig.12にはMgOのみの熱炭素還元実験結果も示したが、MgO還元開始温度は1800Kであり、それ以下の温度ではMgOは還元されていないと考えられる。グラファイトを化学量論比の2倍混合した6:7:50の混合比では、反応開始温度は100K低くなった。

また、1800K以上では還元率が急激に大きくなったが、これは、反応生成物の炭化クロムが融解したことによりMgOの還元反応が促進されたと考えられる。

3.5 Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgOの熱炭素還元

3.3で明らかにしたように、Fe₂O₃の添加によりCr₂O₃の

還元が促進されることから、Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgO混合粉末の熱炭素還元実験を行った。

Fig.13に昇温速度を1.5K/sとし、Cr₂O₃、Fe₂O₃、MgO、Cの混合比が6:6:7:43および6:6:7:86とした場合の還元率 α と温度の関係を示す。なお、グラファイトの粒径は3.9 μ mである。Cr₂O₃、Fe₂O₃、MgO、Cの混合比が6:6:7:43の場合では、反応開始温度は約940Kとなり、Fe₂O₃のみおよびCr₂O₃-Fe₂O₃の場合とほぼ等しくなった。1970Kにおける還元率は約0.88であった。還元率の変化は、緩やかに増加する領域I(940~1280K)、増加の顕著な領域II(1280~1600K)、再び緩やかになる領域III(1600~1970K)にわかれる。X線回折の結果から、領域IではFe₃O₄の生成、領域IIではFeO、FeおよびCr₇C₃の生成、領域IIIではCr₇C₃によるCr₂O₃の還元とMgOの還元である。グラファイトを化学量論比の2倍混合した6:6:7:86の混合比では、反応開始温度は変わらないが、領域IIでは還元率は大きくなった。領域IIIの1650K以上では、還元率が急激に大きくなった。これは、反応生成物のFeおよびCr₇C₃の融解に起因していると考えられる。生成したクロム炭化物によるCr₂O₃の還元反応の開始温度をCr₂O₃-MgO-C混合試料とCr₂O₃-Fe₂O₃-MgO-C混合試料と比較すると、それぞれ1650K(領域IIの開始温度)と1600K(領域IIIの開始温度)となり、Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgO-C混合試料の方が50K低くなった。このことから、実際のマグネシアークロミアれんがにFe₂O₃を添加することにより熱炭素還元反応が促進されると考えられる。

4. 結言

Cr₂O₃、Fe₂O₃、MgOおよびそれらの混合粉末の熱炭素還元実験を非等温条件下で行い、以下の結論を得た。

(1) Cr₂O₃の還元は、Cr₇C₃の生成とCr₇C₃によるCr₂O₃の還元の2段階で進行し、第1段階の反応の活性化エネルギーは270~293 kJ/mol、第2段階は327~359 kJ/molを得た。

(2) Fe₂O₃の還元は、Fe₂O₃→Fe₃O₄、Fe₃O₄→FeO、FeO→Fe、の3段階で進行し、第3段階の反応の活性化エネルギーは243~312 kJ/molを得た。

(3) Cr₂O₃-C混合試料について、グラファイトの粒径が小さい方が反応速度は速くなる。

(4) Cr₂O₃-C、Cr₂O₃-Fe₂O₃-C、Cr₂O₃-MgO-C、Cr₂O₃-Fe₂O₃-MgO-C混合試料について、グラファイトを過剰に添加すると還元反応は促進されるが、Cr₇C₃を生成し金属クロムは得られない。

(5) Fe₂O₃の添加はCr₂O₃の還元を促進するが、MgOの添加は抑制する。

(6) 実際のマグネシアークロミアれんがにFe₂O₃を添加することにより、熱炭素還元反応が促進される。

文 献

- 1) S.Ohta, T.Honda and Y.Tsuchiya: *Ceramics*, **34** (1999), 354.
- 2) K.Kitada, F.Miyashita, G.Miyatani, T.Miyake, Y.Matsuoka and S.Kamiyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **40** (1976), 187.
- 3) K.Kitada, F.Miyashita, G.Miyatani, T.Miyake, T.Kaneko and Y.Matsuoka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **42** (1978), 240.
- 4) H.Katayama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **40** (1976), 993.
- 5) N.S.Sundar Murti and V.Seshardi: *Trans. Iron steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), 925.
- 6) X.Zang, R.Takahashi and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1043.
- 7) T.Matsumura, Y.Takenaka, M.Shimizu, T.Negami, I.Kobayashi and A.Uragami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 405.
- 8) Y.Iguchi and R.Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 439.
- 9) Y.Kashiwaya, M.Kambe and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 818.
- 10) L.Hong, K.Okumura and M.Sano: *Metall. Mater. Trans. B*, **30B** (1999), 1003.
- 11) P.K.Rajagopalan, T.S.Krishnan and D.K.Bose: *J. Alloys and Compounds*, **297** (2000), L1.
- 12) Phase Equilibria Diagrams, Volume X, ed. by A.E.McHale, The American Ceramic Society, Ohio, (1994), 250.
- 13) Handbook of Iron and Steel, ed. by ISIJ, Maruzen, Tokyo, (1981).
- 14) Y.K.Rao: *Metall. Mater. Trans.*, **2** (1971), 1439.
- 15) S.Taniguchi, A.Kikuchi and S.Maeda: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1071.