

CO-CO₂混合ガスによる緻密ウスタイトの還元速度

稲見 隆*・鈴木 鼎*

Reduction Rate of Dense Wustite with CO-CO₂ Gas Mixtures

Takashi INAMI and Kanae SUZUKI

Synopsis : The reduction rate of dense wustite plates to iron with CO-CO₂-Ar gas mixtures has been measured at 1203, 1273 and 1323K by using a thermobalance. The effects of partial pressures of CO and CO₂/CO ratios in the reducing gas on the reduction rate and the morphology of the iron formed on the wustite were investigated. The reduction proceeded in two consecutive stages. In the initial stage, no formation of metallic iron was observed and the reduction rate was slow. The iron ion concentration at the wustite surface, estimated from the lattice parameter, increased with increasing reduction time and reached eventually to the concentration equilibrated with iron. In the next stage, metallic iron was formed and the reduction rate became markedly higher than that of the initial stage. The reduction rate was affected by the morphology of formed iron and the deposited carbon. On the conditions that porous iron layer was formed uniformly and carbon deposition was negligible, the reduction rate was controlled by the chemical reaction process at the interface. The reduction rate r (kg-oxygen/m²·s) was expressed by the following equation,

$$r = kc \cdot (1 - \alpha/Ke) \cdot P_{CO}$$

where Ke and α are the equilibrium constant for the chemical reaction and P_{CO_2}/P_{CO} ratio in the gas phase, respectively. The temperature dependence of the apparent chemical reaction rate constant kc (kg-oxygen/m²·s·Pa) was expressed by the following equation

$$kc = 3.84 \times 10^{-6} \cdot \exp(-9.42 \times 10^4/RT).$$

Key words : ironmaking ; wustite ; reduction ; reduction rate ; morphology of iron ; wustite lattice parameter ; physical chemistry.

1. 緒言

酸化鉄の還元過程については実際の高炉内反応を理解するばかりでなく気固反応の代表例として多くの研究が行われてきた。特にウスタイトから鉄への還元については、この過程が高炉内塊状帯の1300K付近で起こる酸化鉄から鉄への還元速度を決定するため、その律速機構を解明する努力がなされてきた。純ウスタイトのCOガス還元についてみると、報告されている界面化学反応速度定数には大きな差がみられ^{1)~6)}、その原因の一つに還元ガスの組成を系統的に変化させて還元速度を測定し律速過程を確認する研究がなされていないことが考えられる。還元ガスの組成は生成金属鉄の形態に大きく影響する^{7)~9)}が、これらと還元速度の関係を考慮して律速過程を検討した研究はみあたらない。さらに、共存酸化物の影響についても、それらが生成金属鉄の形態に与える影響についての考察⁴⁾¹⁰⁾が多く、溶融ウスタイトのCOガス還元において長坂ら¹¹⁾が行ったウスタイト中のFe²⁺およびFe³⁺イオンの濃度変化を考慮した還元速度の取扱いは全く行われていない。そこで、本研究では緻密ウスタイトのCOガス還元速度を定量的かつ統一的に扱うことを目的に、その第一歩として、種々の組成のCO-CO₂-Ar混合

ガスにより純ウスタイトを還元し、その律速段階を明確にして還元速度を検討した。

2. 実験方法

2・1 試料の作製

実験に用いたウスタイト試料は次のようにして作製した。電解鉄粉(99.9mass%)に等モルよりやや過剰に試薬ヘマタイト(99.9mass%)を加え、メノウ乳鉢内で十分混合した後、約0.1kgを内径30mm、深さ90mmの純鉄坩堝につめ、高周波溶解炉を用いて、Arガス雰囲気にて1673Kで溶解した。1.2ks保持した後、約1170Kに加熱した鑄鉄製平底鑄型に鑄造した。これより鑄型と接していた面に平行に10×10×1.2mmの板状試料を切り出した。次に、ウスタイト試料の酸素濃度を調整するため、1273Kにて主に60Vol%CO-40Vol%CO₂混合ガス中に保持した。調整時間は平衡酸素濃度への到達時間を確認するため18~36ksとし、そのつど後に述べる方法によりウスタイトの格子定数を測定した。調整時間が72ksを越えると試料の格子定数はほぼ一定となった。したがって、試料の酸素濃度は72ks以上の調整により平衡値に達するものと考え、調整時間を90ksとした。上記の混合ガ

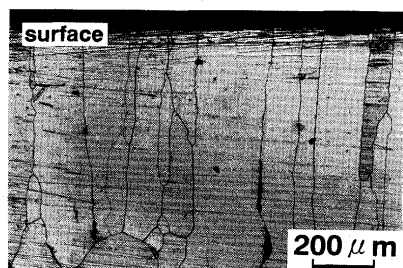


Fig. 1. Sectional microstructure of wustite plate used in the present work.

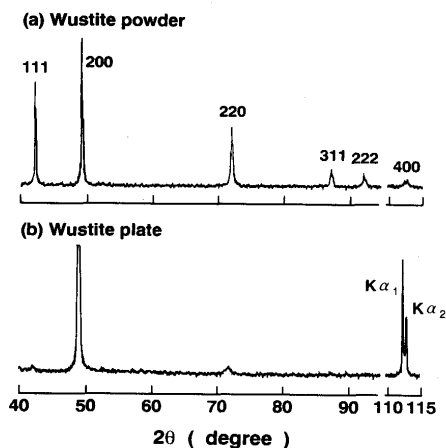


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of (a) wustite powder and (b) wustite plate with cobalt radiation.

ス中で調整した場合、ウスタイト中の初期格子欠陥濃度 y は Riecke と Bohnenkamp¹²⁾ および Swaroop と Wagner¹³⁾ が実測した P_{CO_2}/P_{CO} と y との関係から $y=0.065$ となる。なお、一部の試料については、 y を 0.083 (調整ガスの混合比 $P_{CO}/P_{CO_2}=45/55$) および 0.102 ($P_{CO}/P_{CO_2}=30/70$) と変化させた。

このようにして作製した試料断面の結晶粒の状況を Fig. 1 に示す。細長いウスタイトの結晶粒が試料の厚さ方向にはほぼ平行に存在する。この試料について板状のままディフラクトメータにより X 線回折を行った。その結果を Fig. 2 (b) に示す。この回折パターンでは通常の粉末試料の場合 (Fig. 2 (a)) と異なり著しく強い 200 および 400 反射の回折ピークがみられ、多くの結晶粒は (100) 面が板状試料の表面に平行である方位をとっていることがわかった。なお、400 反射においては $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ 線による回折ピークが明瞭に分離して観察された。

2.2 ウスタイトの格子定数測定

ウスタイト試料の平衡酸素濃度への到達度および還元過程における試料の鉄イオン濃度変化を調べるために格子定数を測定した。本研究では、板状のまま測定でき、比較的高回折角 ($2\theta \approx 112^\circ$) でしかも明瞭に分離した $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ 線の回折ピークが観察できる 400 反射から格子定数を算出した。このようにして求めた値は試料内部の値と一致し、さらに Levin と Wagner の関係式¹⁴⁾ および Jette と Foote の測定

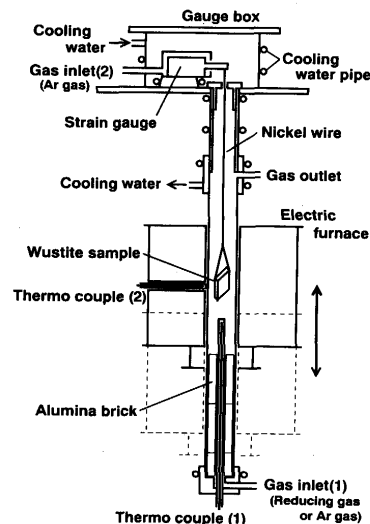


Fig. 3. Schematic drawing of thermobalance.

値¹⁵⁾とも良い一致を示した。

2.3 還元実験

還元実験には歪ゲージを用いて自作した熱天秤を使用した (最大感度 2×10^{-7} kg)。Fig. 3 に熱天秤の概略を示す。内径 37mm、長さ 1m の石英製反応管内に表面研磨および脱脂した試料を Ni 線によりその表面がガス流れと平行になるように吊るし、精製 Ar ガスで十分置換した。反応管下部において還元温度まで加熱した電気炉を所定の位置に移動し温度が安定した後、還元ガスに切り替え還元を開始した。還元温度は試料より 20mm 下の位置に装入した Pt-13%Rh/Pt 熱電対 (1) により測定し、炉の温度制御には熱電対 (2) を用いた。還元による試料の質量減少は歪ゲージの出力変化を計算機に直接取り込み記録した。実験は還元温度 1203, 1273 および 1323K で行い、還元ガスとして全圧が 0.1MPa の純 CO、所定の CO 分圧 (P_{CO}) および P_{CO_2}/P_{CO} 混合比 (α) に調整した CO-Ar および CO-CO₂-Ar 混合ガスを用いた。なお、ガス流量は後に示すように 2.5×10^{-5} m³/s とした。これらのガスを十分精製した後、流量計を経て反応炉へ導入した。還元による金属鉄の生成状況を調べるために還元途中で急冷した試料の表面および断面を光学顕微鏡により観察した。

3. 実験結果

3.1 還元曲線

試料の単位表面積当たりの質量変化 ΔW_0 の経時変化を Fig. 4 に示す。還元の初期に質量減少の著しく遅い部分 (領域 I とする) がかなりの長時間にわたり存在する。その後、著しい質量減少が始まり、一定の傾きを示すようになる (領域 II)。この後さらに還元を続けると、生成金属鉄層内のガス拡散の影響のためか曲線の傾きは次第に減少した。本研究において用いた試料は 2.1 で述べたように方向性の強い組織形態を示しているため、鑄塊からの切り出し角度を変えた試料および鑄造せず坩堝内で徐冷したウスタイトから

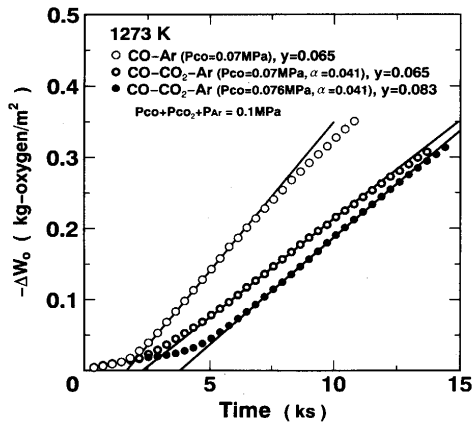


Fig. 4. Typical examples of reduction curve at 1273K.

切り出した試料についても濃度調整後還元を行った。これらの試料もほぼ同様な曲線を示し、還元曲線の型は試料の組織形態に依存しないことがわかった。このような還元曲線はPiepenbrockら¹⁰⁾およびGerlachら²⁾による緻密ウスタイトのCOガス還元においても観察されている。曲線の傾きの違いが大きいことから領域IおよびIIに分けて考えることとする。

3.1.1 領域I

領域Iにおける質量減少は領域IIに比べて著しく少なく、また試料の酸素濃度が全体として鉄との平衡濃度まで減少した場合の質量変化量とほぼ対応した。さらに、この領域で還元を中断した試料の表面をX線回折および光学顕微鏡により調べたところ金属鉄の生成は認められなかった。したがって、領域Iにおいてはウスタイトの均一領域内における還元が主に進行することがわかった。

3.1.2 領域II

均一領域内の還元反応により酸素イオンが除かれ鉄イオンの濃度が上昇すると、核生成に有利と思われる試料の縁付近にまず金属鉄が生成した。還元曲線の傾きは生成金属鉄の領域が広がるにつれて増大し、試料表面全体にわたり金属鉄が生成すると一定となる。傾き一定の領域は、およそ還元率10~25%の範囲において観察された。この傾きを金属鉄生成下の還元速度 r として(1)式により評価し以後の考察に用いた。

$$r = -dW_0/dt \text{ (kg-oxygen/m}^2\cdot\text{s)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで t は還元時間(s)である。

3.2 ガス流量の影響

還元速度に及ぼすガス流量の影響を調べるため、純COおよびCO-CO₂混合ガスを用い、1273Kにおいてガス流量を変化させ還元を行った。Fig. 5に示すように r は測定範囲内においてほぼ一定であり、ガス流量 V に影響されないことがわかった。以後の還元は V を $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ として行った。

3.3 CO分圧の影響

Fig. 6 (a), (b)に r と P_{CO} の関係を示す。まず $y=0.065$ の

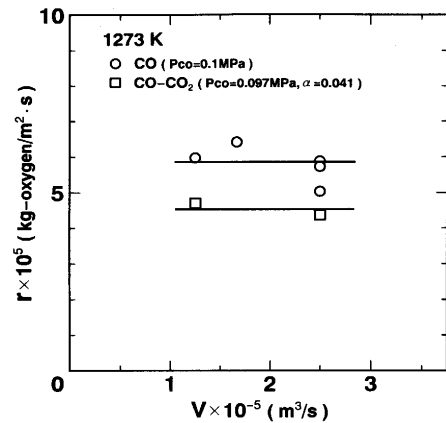


Fig. 5. Effect of gas flowrate on the apparent reduction rate at 1273K.

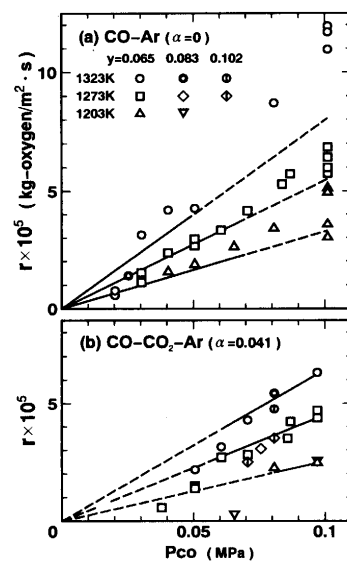


Fig. 6. Relation between the apparent reduction rate and P_{CO} : a) CO-Ar system, and b) CO-CO₂-Ar system.

場合について結果を見ると、CO-Ar混合ガスを用いたFig. 6 (a)において、 P_{CO} の低い範囲で直線関係が認められる。すなわち、1323Kでは $P_{CO}=0.03 \sim 0.05 \text{ MPa}$ において、1203および1273Kでは $P_{CO}=0.03 \sim 0.07 \text{ MPa}$ においてそれぞれ r は P_{CO} に比例して増大する。しかし、 P_{CO} がこれらの範囲より大きい場合には各温度ともに直線の外挿値より大きな値を示すようになる。外挿値との差は温度が高いほど著しくなる傾向にある。CO-CO₂-Ar混合ガス($\alpha=0.041$)を用いたFig. 6 (b)の場合には、CO-Ar系とは逆に P_{CO} の高い範囲において直線関係が認められる。1273および1323Kでは $P_{CO} \geq 0.06 \text{ MPa}$ において r は P_{CO} に比例して増大するが、 $P_{CO} < 0.06 \text{ MPa}$ では直線の内挿値より小さな値となる。測定値が少ない1203Kにおいてもほぼ同様の傾向を示している。また、各温度とも、一定の P_{CO} において比較すると r は α の増加とともに小さな値となっている。

Fig. 6 (b)には $y=0.083$ および 0.102 についての結果も示してある。図からわかるように同じ直線関係を示すことから、

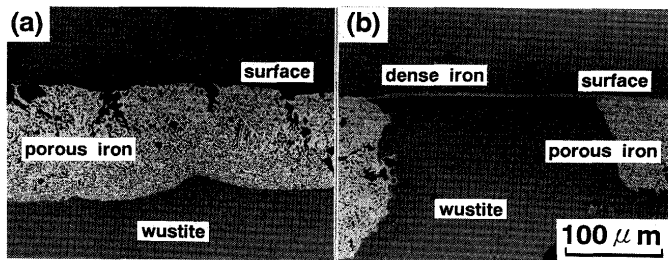


Fig. 7. Morphology of metallic iron formed on the wustite: a) porous iron reduced at 1203K with CO-Ar gas mixture ($P_{CO}=0.04\text{MPa}$, $\alpha=0$), and b) porous and dense iron reduced at 1323K with CO-CO₂-Ar gas mixture ($P_{CO}=0.07\text{MPa}$, $\alpha=0.095$).

r は y に影響されないものと思われる。

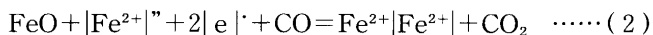
3・4 生成金属鉄の組織形態

生成金属鉄の組織形態はその後の還元速度に大きく影響したので、本研究において還元速度を評価した段階すなわち還元曲線の領域IIにおいて還元を中断し、生成金属鉄の状況を観察した。Fig. 7 (a)は3・3で述べた r と P_{CO} が直線関係を示す場合の断面の光学顕微鏡写真であり、多孔質鉄層が試料表面全体にわたり生成している。Fig. 7 (b)は r が P_{CO} との直線関係より小さな値を示す場合であり、多孔質鉄の他に試料表面の一部に薄い緻密な金属鉄層が観察される。なお、低 P_{CO} および高 α 混合ガスを用いた1203Kの還元においては数時間の還元後にも表面に未還元ウスタイトが残る場合が観察された。また、Johnら⁹⁾により報告されている多孔質ウスタイトの気孔表面を被う緻密鉄組織は観察されなかった。

4. 考察

4・1 ウスタイト均一領域内における還元反応

ウスタイトのCOガス還元においては、初期に均一領域内における還元反応(2)が主に進行することがPiepenbrockら¹⁰⁾、およびGerlachら²⁾により報告されている。



ここで $|\text{Fe}^{2+}|$ は Fe^{2+} の空格子点、 $|e|$ は正孔、 $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{2+}|$ は格子点位置における Fe^{2+} を示す。そこで、領域Iにおける試料表面の鉄イオン濃度変化を検討した。一定時間還元し急冷した試料表面のウスタイトの格子定数と還元時間の関係をFig. 8に示した。試料表面の格子定数は還元時間とともに増大し、最終的に a_0 で示した鉄と平衡する値に達することがわかる。この値に達するまでの時間は還元曲線における領域Iの期間とほぼ対応し、したがって領域Iはウスタイト試料表面の鉄イオン濃度が鉄と平衡する値まで上昇するための期間であることがわかった。さらに、この領域の質量変化量と合わせて考えると、領域の終期までに試料全体が鉄との平衡濃度に達するものと思われる。

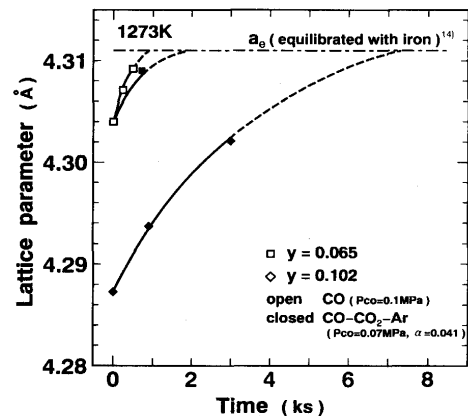


Fig. 8. Changes of wustite lattice parameter at the surface of reduced samples at 1273K.

4・2 金属鉄生成下の還元反応速度

還元曲線の領域IIすなわち金属鉄生成下の還元過程は

- (1) ガス境界膜内物質移動
- (2) 生成金属鉄層内ガス拡散
- (3) 界面化学反応

の3つの素過程に分けられ、これらの内で他の過程と比較して抵抗の著しく大きな過程が律速段階となる。本研究では、 r に対してガス流量の影響がないこと、評価した段階の還元率が25%以下であり生成する金属鉄層が薄くしかも多孔質であること、および r の明確な P_{CO} および α 依存性が認められることなどから、律速段階は界面化学反応過程であるとして検討を行った。

Fig. 6 (a)および(b)に示したように、 r と P_{CO} が単純な直線関係を示す P_{CO} の範囲は限定される。そこで、まず r と P_{CO} の関数に影響を与える因子について検討した。 P_{CO} の高い還元ガスを用いると生成鉄への炭素析出が起きると考えられるので、本研究において用いた還元ガス中でどの程度の炭素析出が起きるかについて検討した。ウスタイト試料(10×5×0.5mm, 約 $1.4 \times 10^{-4}\text{kg}$)を1273Kにおいて50Vol% H_2 -Ar混合ガス中で質量減少がなくなるまで還元した後、純COガス中で保持したところ0.9ksで $5 \times 10^{-6}\text{kg}$ 、3ksで $8 \times 10^{-6}\text{kg}$ の質量増加があり、かなりの炭素析出が認められた。一方、CO-CO₂-Ar混合ガス($P_{CO}=0.081\text{MPa}$, $\alpha=0.041$)中では質量増加がほとんど起こらず炭素析出は無視できることがわかった。析出した炭素の還元速度への影響として①還元による質量減少を析出した炭素の質量だけみかけ上下させる、②ウスタイト/金属鉄反応界面へ移動し直接還元により還元に寄与することが考えられる。Fig. 6 (a)において、炭素析出が著しいと考えられる高 P_{CO} 範囲の r が低 P_{CO} 範囲からの外挿値より大きな値を示したのは、②の効果によるものと推測される。析出炭素の還元速度への寄与を定量的に評価することは困難と思われるので、以後の解析においては、析出炭素の影響が著しいと思われるガス組成範囲すなわち1323Kにおいては $P_{CO} > 0.05\text{MPa}$ 、1273および1203Kにおいては $P_{CO} > 0.07\text{MPa}$ の結果を考察対象から除くこと

とした。

次に、Fig. 6 (b) に示したCO-CO₂-Ar系の r と P_{CO} の関係において、直線よりかなり低い値を示す範囲がある。これらの還元条件においては、Fig. 7 (b) に示したように多孔質鉄の他に著しく薄い緻密鉄が部分的に生成されている。緻密鉄が生成されると、以後の還元は金属鉄中の酸素の拡散により進行するため著しく遅くなると思われる⁵⁾。このように生成鉄の組織形態が不均一な場合には、試料表面全域にわたり一様に反応が進行するとして速度を評価することは適当でない。そこで、多孔質鉄と緻密鉄がともに生成した試料においては、還元後の断面観察において線分法¹⁶⁾により多孔質鉄生成部分の面積を求め、これを反応界面積として還元速度を再評価した。なお、多孔質鉄部分の面積割合が50%以下と少ない場合や、1203Kにおいて一部観察されたような表面に未還元ウスタイトが残る場合については、多孔質鉄部分以外の影響が無視できなくなることを考慮して再評価は行わず以後の解析には用いなかった。

このようにして、炭素析出の影響が無視でき、かつ多孔質鉄が主に生成するガス組成範囲において r と P_{CO} の関係を整理すると、1323KについてはFig. 9 に示すようになる。炭素析出の影響が無視できるCO-CO₂-Ar系 ($\alpha=0.041$) では $P_{CO} \geq 0.05$ MPa において直線関係が認められる。また、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.1$ MPa すなわちCO-CO₂系ではDarkenとGurry¹⁷⁾ による平衡組成 $P_{CO} = 0.0735$ MPa ($\alpha = 0.396$) と $P_{CO} = 0.097$ MPa ($\alpha = 0.041$) における測定値を結んだ直線上に $P_{CO} = 0.092$ ($\alpha = 0.097$) および 0.087 MPa ($\alpha = 0.164$) における測定値が分布し、さらにこれを $P_{CO} = 0.1$ MPa へ外挿した値と原点を結んだ直線上にCO-Ar系における $P_{CO} < 0.05$ MPa の測定値がほぼ分布することがわかる。したがって、 r と P_{CO} および α との関係を一元的に表すことが可能と考えられる。炭素析出が無視できるCO-CO₂混合ガスを用いて鉄飽和ウスタイトを還元し還元速度を測定した研究として長坂ら¹⁸⁾ の報告がある。彼らは、純鉄坩堝中で溶解、凝固して作製した鉄飽和ウスタイトをCO-CO₂-Ar混合ガスにより1373K以上の温度域で還元し、反応がもっとも簡単な(3)式により表せ

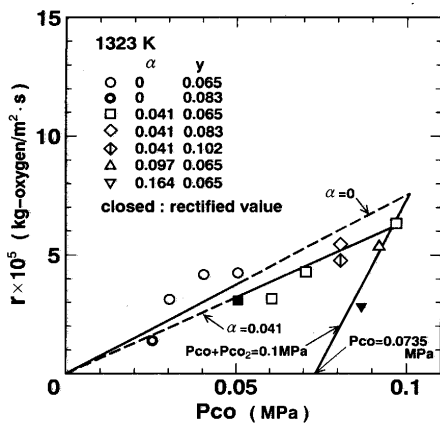
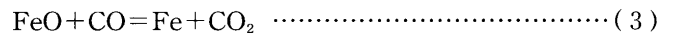


Fig. 9. Relation between the apparent reduction rate and P_{CO} at 1323K.

るとして還元速度を(4)式により整理した。



$$r = kc \cdot (1 - \alpha/Ke) \cdot P_{CO} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 kc ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) はみかけの化学反応速度定数、 α は P_{CO_2}/P_{CO} および Ke は(3)式の平衡定数である。本研究の還元条件はウスタイトの作製方法および形状を除いて、ウスタイトの組成が試料全体としてほぼ鉄飽和であることおよび還元ガスとして炭素析出の影響が無視できるガス組成を用いている点において長坂らとほぼ一致している。そこで、(4)式により r と P_{CO} および α の関係を検討した。Fig. 10(a)~(c) に各温度における r と $(1 - \alpha/Ke) \cdot P_{CO}$ との関係を示した。なお、平衡定数はDarkenとGurry¹⁷⁾ の値を用いた。各温度において良い直線関係を示しており、(4)式を用いて整理できることが明らかとなり、これら直線の傾きより kc を求めることができる。

Fig.11に示した kc と温度の関係は(5)式で表され、

$$kc = 3.84 \times 10^{-6} \cdot \exp(-9.42 \times 10^4/RT) \quad \dots\dots\dots (5)$$

みかけの活性化エネルギーとして 94.2 kJ/mol が得られた。図からわかるように、1373K以上における長坂らの結果の外挿値と良い一致を示している。したがって、炭素析出が無視できかつ多孔質鉄層が生成するガス組成範囲の還元速度は、1203Kからウスタイトの融点までの温度範囲で、(4)式により表せることがわかった。

以上のようにして求めた kc の妥当性を還元温度1273Kについて検討してみる。まず、ガス境膜内物質移動係数 k_f を、井

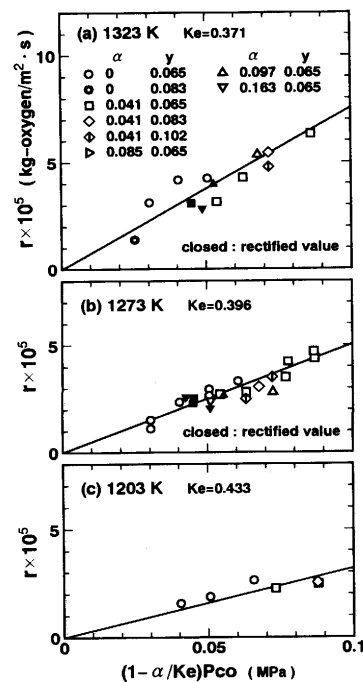


Fig. 10. Relation between the apparent reduction rate and $(1 - \alpha/Ke) \cdot P_{CO}$ at (a) 1323K, (b) 1273K and (c) 1203K.

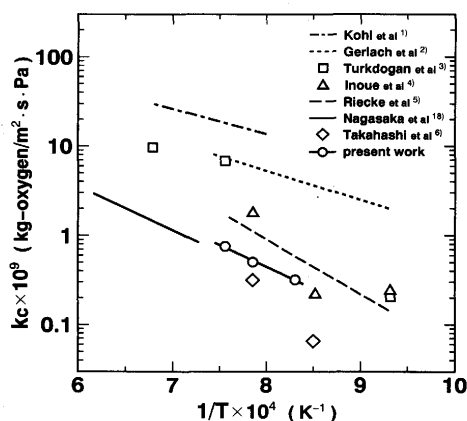


Fig. 11. Temperature dependence of the apparent reaction rate constant kc .

上ら⁴⁾と同様にRanz-Marshallの式¹⁹⁾を用い収支抵抗を考慮して求める。つぎに、未反応核モデルに基づく総括速度式に kc および k_r を代入し、生成鉄層内ガス拡散係数 De を還元曲線が直線から偏倚する時期において求める。このようにして求めた値より各過程の抵抗を見積もると、還元曲線が直線から偏倚する時期での界面化学反応過程の抵抗は全抵抗の90%以上となる。 kc を求めた直線部分では、この割合がさらに大きくなりガス側の物質移動抵抗は無視でき、界面化学反応律速となる。

次に、 y と kc の関係について考えてみる。 kc は y を0.065から0.102まで大幅に変化させてもほぼ一定であり y には依存しない。 y が異なる試料においても、 r を評価する時点では、試料全体がほぼ金属鉄と平衡する欠陥濃度となっている。したがって、 kc はそれを評価したときの反応界面におけるウスタイトの欠陥濃度により決定されることを示唆している。純ウスタイトの場合、この欠陥濃度は温度のみに依存し、2価および3価の鉄イオンの比(Fe^{3+}/Fe^{2+})に一義的に関連づけられるので、 kc は Fe^{3+}/Fe^{2+} に依存するとも考えられる。以上の結果は、 kc が y に依存するとする従来の研究結果²⁰⁾と異なっている。 kc がどのような因子により決定されるかについては、添加酸化物の影響を調べるにより今後検討する予定である。

5. 結言

溶解法により作製した緻密なウスタイトを1203~1323Kにおいて種々の P_{CO} および α ($=P_{CO_2}/P_{CO}$)のCO-CO₂-Ar混合ガスにより還元し、その還元速度を検討した。結果をまとめると次のようになる。

(1) 還元の初期に、ウスタイト相均一領域内における還元が主に進行する段階が長時間にわたり存在する。この段階はウスタイト試料表面における鉄イオン濃度が鉄との平衡値に達するまでに要する期間である。

(2) 金属鉄生成下の還元速度は、高 P_{CO} の還元ガスを用いると生成多孔質鉄への炭素析出により、また低 P_{CO} および高 α の還元ガスを用いると緻密鉄層が部分的に生成することによりそれぞれ影響される。炭素析出が無視でき、かつ多孔質鉄が生成するガス組成範囲における還元速度は界面化学反応により律速され、 P_{CO} および α との関係は(4)式により表すことができる。また、みかけの化学反応速度定数 kc の温度依存性は(5)式で示される。

終わりに、本研究のまとめにおいて適切にご指導をいただいた東北大学工学部(現：秋田高専)萬谷志郎博士、同工学部日野光元博士および長坂徹也博士、並びに実験遂行に協力していただいた本学の加賀山実技官および卒研諸君に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) H.K.Kohl and B.Marinček : Arch. Eisenhüttenwes., **36** (1965), p.851
- 2) J.Gerlach, H.Probst and D.Neuschütz : Arch. Eisenhüttenwes., **36** (1965), p.543
- 3) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters : Metall. Trans., **3** (1972), p.1561
- 4) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p.127
- 5) E.Riecke, K.Bohnenkamp and H.J.Engell : Arch. Eisenhüttenwes., **38** (1967), p.249
- 6) 高橋礼二郎, 石井正夫, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **34** (1978), p.95
- 7) D.H.St.John, S.P.Matthew and P.C.Hayes : Metall. Trans. B, **15B** (1984), p.701
- 8) D.H.St.John, S.P.Matthew and P.C.Hayes : Metall. Trans. B, **15B** (1984), p.709
- 9) S.E.Moujahid and A.Rist : Metall. Trans. B, **19B** (1988), p.787
- 10) R.Piepenbrock, K.Koch and G.Tromel : Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p.141
- 11) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **75** (1989), p.74
- 12) E.Riecke and K.Bohnenkamp : Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p.717
- 13) B.Swaroop and J.B.Wagner, Jr. : Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p.1215
- 14) R.L.Levin and J.B.Wagner, Jr. : Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p.516
- 15) E.R.Jette and F.Foote : J. Chem. Phys., **1** (1933), p.29
- 16) 砂田久吉 : 演習・材料試験入門, (1987), p.20 [大河出版]
- 17) L.S.Darken and R.W.Gurry : J. Amer. Chem. Soc., **67** (1945), p.1398
- 18) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **71** (1985), p.204
- 19) W.E.Ranz and W.R. Marshall : Chem. Eng. Prog., **48** (1952), p.141
- 20) 小野田守, 佐々木晃, 嶺 浩紀, 徳田昌則 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **24** (1968), p.91