

水素還元されたMgOあるいはCaO固溶 ウスタイトのTEM観察結果

高橋 勝彦*・浅田 實*・川上 正博*²

TEM Observation MgO- or CaO-bearing
Wustite Solid Solution Reduced to Iron by Hydrogen
Katsuhiko TAKAHASHI, Minoru ASADA and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis : Wustite pellets containing MgO or CaO was reduced and the morphologies and microstructure of reduced iron phase were observed.

The reduction rate of wustite pellets increased with increasing CaO or MgO, and the rate accelerating effect of CaO was larger than that of MgO. The oxide particles were uniformly dispersed in the reduced iron. The average particle size of MgO and CaO were 90-120 nm and 10-20 nm, respectively. The particle size distribution of CaO was more narrow than that of MgO. The iron phase reduced from pure wustite was well sintered, whereas sintering was prevented by MgO or CaO particles. Especially the porous iron was formed from wustite containing CaO.

During the reduction, the concentration of magnesium ion or calcium ion in wustite increased at the reaction interface. The ratio of the vacancy diffusivity to the chemical reaction rate was calculated from the distance between oxide particles in reduced iron.

Key words : solid solution ; H₂ reduction ; mass transport ; morphology ; microstructure ; reduced iron ; MgO ; CaO ; oxide particles dispersion strengthened metal.

1. 緒言

CaOやMgOは高炉操業において焼結鉱やペレットの被還元性、還元粉化、高温軟化性状などを改善するための添加剤として重要である。そこで、酸化鉄との複合酸化物あるいはそれらの共存物を対象として、その被還元性におよぼす影響について多数の報告¹⁾がある。

CaOがウスタイトに固溶したときの作用については、ち密なウスタイト板²⁻⁶⁾やペレット⁷⁻⁹⁾について多くの報告があり、その還元を顕著に促進し^{2,3,5-10)}、多孔質還元鉄の生成を促すとの結果が多い^{2-6,10)}。一方、MgOの作用については、報告が少なく必ずしも一致した結果が得られていない。その還元は低温では抑制される⁸⁾が、高温では逆に促進されたとする報告^{3,5,10)}もある。また、ち密な還元鉄の生成が観察^{5,11)}されているが、多孔質還元鉄の生成を促すとの報告^{5,12)}もある。

他方、Moukassiら¹⁰⁾はウスタイトに固溶したCaOは還元鉄中に細かく分散し、還元鉄の焼結を抑制すると報告している。しかしながら、製鉄の観点から研究の多くは、上述のごとく還元速度や還元鉄の形態についての報告が大部分であり、還元鉄の微小な内部組織を詳細に観察した報告は

少ない。還元されないCaOやMgOの形態についてはほとんど解明されておらず、これらを知ることは学問的に興味深い。また、もし高温で安定なそれらの酸化物が微細粒子として還元鉄中に析出した場合、高温下で使用可能なナノ複合材料を固溶体酸化物の還元を利用して作製できる^{13,14)}。したがって、難還元酸化物の形態を明らかにすることは、新しい鉄基複合材料の製造法としての実用の面からも重要であると考えられる。

そこで、MgOあるいはCaOを固溶したウスタイトペレットのH₂還元を行い、還元鉄の微小組織観察を行った。

2. 実験方法

市販特級試薬Fe₂O₃・Mg(OH)₂あるいはCaOを混合後、1273K、60%CO-40%CO₂気流中で、180ks保持した後、N₂気流中で急冷して固溶体を作製した。固溶体粉末を球状に圧縮整形後、1273K、60%CO-40%CO₂気流中、600sでペレットを作製した。

還元には前報¹⁴⁾と同様の自動記録熱天秤を使用した。用いた市販高純度H₂ガスはH₂Oガス乾燥剤を通した後、流量調整(66.67×10⁻⁶(S.T.P.)m³/s)を行った。還元温度は1173K、

平成9年9月16日受付 平成10年4月13日受理 (Received on Sep. 16, 1997; Accepted on Apr. 13, 1998)

* 富山工業高等専門学校 (Toyama National College of Technology, 13 Hongo, Toyama 939-8630)

* 2 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology)

1273Kの2水準とした。還元終了後、ペレットは炉上部に引き上げてN₂気流中で急冷した。

還元終了試料を切断、研削して薄片を作製し、これをX線回折ならびにEPMA分析用試料とした。さらに、薄片を電解研磨あるいはイオンミリングにて薄膜を作製後、直ちにTEM観察に供した。還元鉄中に析出した酸化物の粒子径分布は、TEM観察結果をもとに画像処理して測定した。

3. 実験結果および考察

3・1 固溶体の性状

Fig. 1は作製したウスタイトの格子定数と添加量の関係を示した。まず、添加量0%の場合、測定した格子定数と真密度から0.06の空隙濃度 $y(-)$ が計算された。一方、MgOを固溶させたウスタイト(以降(Fe_{1-x}Mg_x)Oと記す)の格子定数は、MgO量の増加とともにゆるやかに直線的に減少した。また、全ての試料で単相であることがX線回折ならびに光学顕微鏡により確認された。これに対して、CaOを固溶させたウスタイト(以降(Fe_{1-x}Ca_x)Oと記す)の場合、格子定数はCaO量5%まで直線的に顕著に増加するが、それ以上の7.5%と10%ではほとんど変化していない。X線回折ならびに光学顕微鏡観察の結果、5%以下では単相であったのに対して7.5%以上では別相が認められた。したがって、本実験条件下では(Fe_{1-x}Ca_x)Oの固溶限界が5-7%付近にあると考えられるのでCaO固溶量5%までの試料を使用した。

3・2 固溶ウスタイトペレットの還元挙動

Fig. 2は1273Kにおける各固溶体ペレットの還元率曲線を示した。なお、縦軸の還元率 $F(-)$ はFe_{0.94}Oに対応する酸素の除去率に等しい。

固溶量0%では、還元率100%に到達するためには18ks以上必要であった。0%を基準にすれば、(Fe_{1-x}Mg_x)Oの場合、還元初期では還元速度におよぼすMgO固溶の影響は

わずかであるが、還元率40%以上でその影響が明らかに認められ、固溶量の増加とともに還元速度は増大した。一方、(Fe_{1-x}Ca_x)Oの場合、CaO固溶量1%でも還元速度の増大は顕著であり、さらに固溶量の増加とともに還元速度は増大することが認められた。

還元の促進効果はCaO、MgOともに有していることが確認されたが、その効果はCaOの方が明らかに大きい。CaO固溶による還元速度の顕著な増大は、従来の報告^{2,3,5-10)}とよく一致し、MgO固溶による促進効果も高温領域で還元した研究結果^{3,5,10)}とほぼ一致した。

3・3 還元過程における還元鉄/ウスタイト界面のMgO、CaO濃度

還元中断ペレットの断面を観察した結果、固溶量0%では巨視的な還元鉄層/ウスタイト層の境界は非常に不明瞭であるが、(Fe_{1-x}Mg_x)Oや(Fe_{1-x}Ca_x)Oではその境界はより明瞭であった。さらに、境界内の微小な粒子の還元鉄/ウスタイト界面のウスタイト側の固溶元素濃度をEPMAにより分析した。Fig. 3にその結果を示した。なお、縦軸は反応界面の測定濃度 $C_{INT}(\%)$ と未還元ウスタイト層の測定濃度 $C_{BUL}(\%)$ の比で表した。また、比較のために(Ni_{1-x}Mg_x)OのH₂還元の結果も同掲した。

(Fe_{1-x}Mg_x)Oでは、微小反応界面のウスタイト側で最も顕著なMg濃度の増加が認められ、1273Kで固溶量の2-4倍へ著しく増加した。これに対して、(Fe_{1-x}Ca_x)Oでは、(Fe_{1-x}Mg_x)Oほど顕著でなく、Ca濃度は固溶量の約1.5倍以下の増加しか認められないのが特徴的であった。さらに同じMgOが固溶した(Ni_{1-x}Mg_x)Oの場合は、固溶量の約2倍程度の増加しか認められず、(Fe_{1-x}Mg_x)Oと異なり(Fe_{1-x}Ca_x)Oの結果に近い。MgOやCaOを固溶したウスタイト板の還元^{15,16)}でも同様な結果が報告されており、現象的には本実験結果と一致した。

一方、固溶元素濃度の増加が顕著であった(Fe_{1-x}Mg_x)Oでは、配位数6におけるイオン半径の関係が $Fe^{2+} > Mg^{2+}$

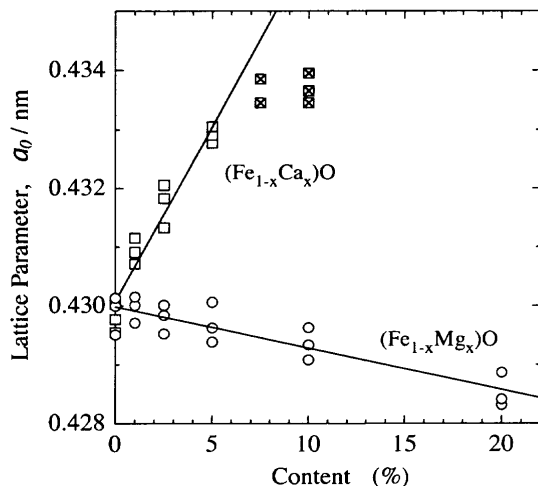


Fig. 1. Lattice parameter of wustite containing MgO or CaO.

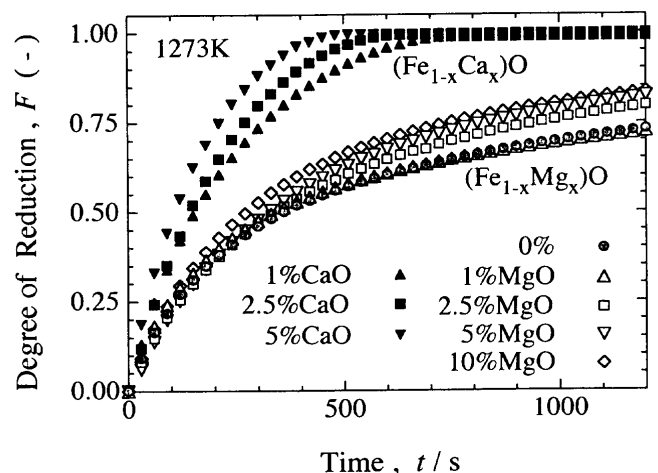


Fig. 2. Reduction curves of wustite pellets at 1273K.

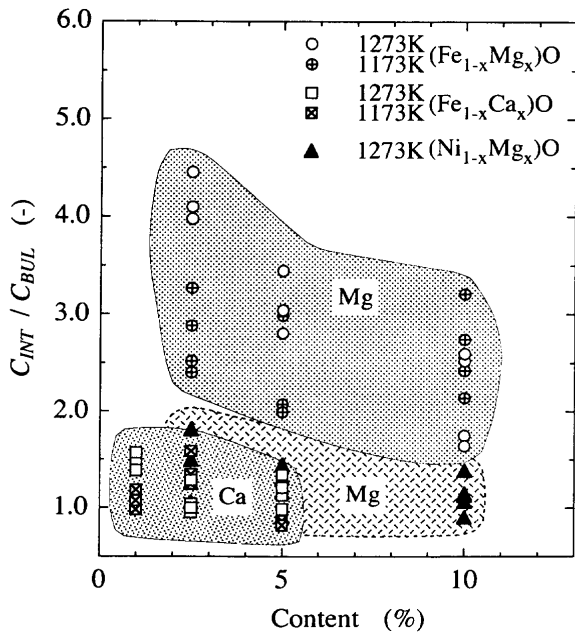


Fig. 3. Enrichment of dissolving element content at the reaction interface.

の関係¹⁷⁾にあるのに対して、濃度増加がわずかであった $(Fe_{1-x}Ca_x)O$ と $(Ni_{1-x}Mg_x)O$ ではともに $Fe^{2+} < Ca^{2+}$, $Ni^{2+} < Mg^{2+}$ の関係¹⁷⁾にある。後述の物質移動との関連もあり一概に言えないが、Fig. 3の濃度増加の傾向は各イオン半径の関係と一致している。

3・4 還元鉄の微小組織観察

Fig. 4は1273Kで還元して得られた固溶量5%の各還元鉄のX線回折結果を示した。なお、図中には固溶体の結果も同掲した。さらに、Fig. 5にそれらのTEM観察結果を示した。

$(Fe_{1-x}Mg_x)O$ の場合、Fig. 4に示したように還元によって α 鉄とMgOに対応する回折線が新たに認められた。さらに、Fig. 5から明らかなように、灰色の還元鉄中に100-300nmの黒色の粒子が観察された。この粒子を電子線回折ならびにEDXによる分析を行った結果、これらの微細粒子はMgOであることを同定した。他の領域でもほぼ同様な結果が観察されたが、局所的に約10nmのMgO粒子も観察された。

これに対して、 $(Fe_{1-x}Ca_x)O$ の場合、還元されないCaOに対応する回折線は、Fig. 4に示したように(200)面の回折線のみが観察された。しかしながら、この還元鉄をTEM観察した結果、Fig. 5から明らかなように、灰色の還元鉄中に約10nmの黒色の微細粒子がほぼ均一に析出していた。この観察領域を電子線回折ならびにEDXによる分析を行った結果、鉄の回折点のみならずCaOの回折点も観察されたことから、これらの微細粒子はCaOであると考えられる。他の領域でもほぼ同様な結果が得られた。したがって、CaO粒子が非常に微細であること、CaOの含有量が少ないことから、X線回折測定に必要な強度が十分に得られなかったと考えられる。

Fig. 6に還元鉄中に析出した酸化物粒子の円形相当直径

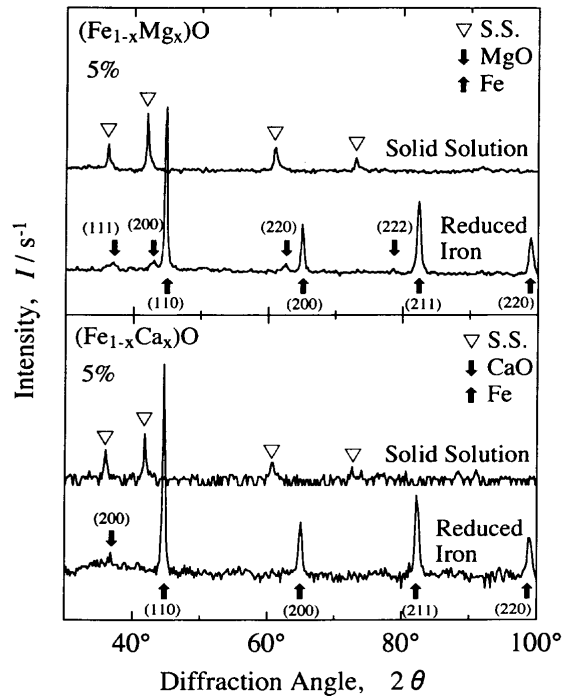


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reduced iron at 1273K and solid solution.

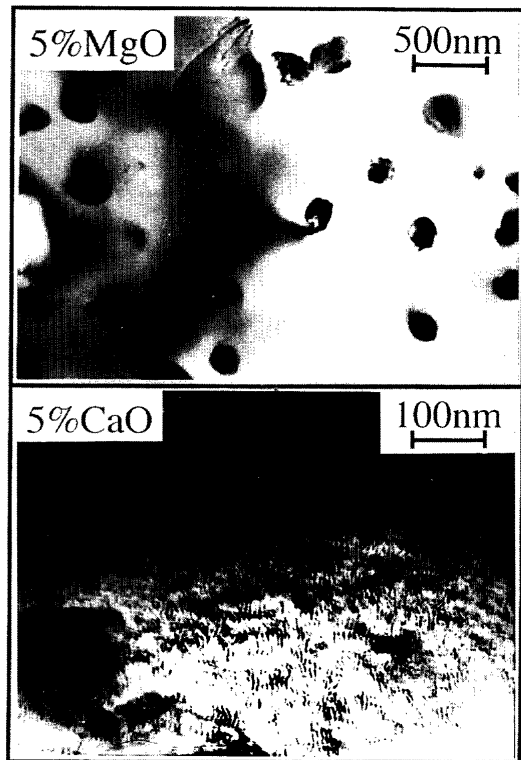


Fig. 5. TEM of iron containing 5%MgO or CaO reduced at 1273K.

$d(m)$ の粒子径累積曲線を示した。 $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ の場合、平均粒子径は90-120nmが得られたが、約10nmの粒子も分布していることから分布範囲は約100nmであった。また、その粒子径分布は固溶量や還元温度にほとんど影響を受けなかった。一方、 $(Fe_{1-x}Ca_x)O$ の場合は、平均粒子径が10-20nm、

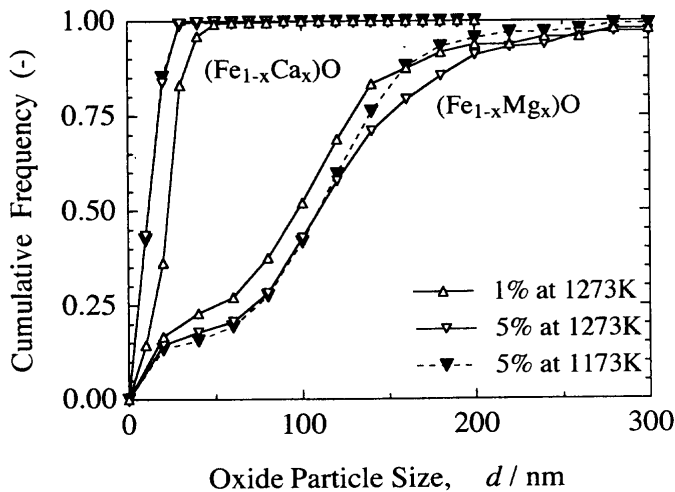


Fig. 6. Cumulative distribution of MgO and CaO particle size in reduced iron.

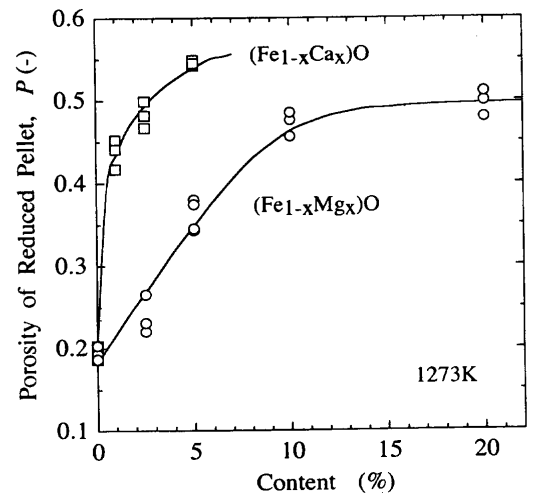


Fig. 7. Porosity of reduced pellets at 1273K.

分布範囲が約10nmと小さいことから、非常に微細なCaO粒子がほぼ均一に析出していることを示している。また、 $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ と同様に固溶量や温度が異なっても粒子径分布に変化はほとんど認められなかった。さらに、示していないが $(Ni_{1-x}Mg_x)O$ の場合、MgO粒子の平均粒子径が20-30nm、分布範囲が約30nmと $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ の結果とは異なり $(Fe_{1-x}Ca_x)O$ の結果に近い。

3・5 還元鉄層の形態

Fig. 7は、1273Kで還元した還元終了試料の全気孔率 $P(-)$ の測定結果を示した。さらに、固溶量0%と5%の還元鉄層の破断面をSEMにより観察した結果をFig. 8に示した。

固溶量0%で還元鉄の気孔率は0.2と最も小さな値になった。SEM観察の結果(Fig. 8 (b))、ち密な還元鉄を生成し、還元鉄粒子間の焼結の進行状況は、鉄粒子形状が確認できないほど顕著であることが観察された。したがって、還元鉄粒子間の焼結によって気孔率が最小値になったと考えられる。

一方、 $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ の場合、気孔率は固溶量の増加とともに緩やかに増加した後、MgO固溶量10%以上で約0.5の一定値になった。SEM観察の結果(Fig. 8 (a))、0%と同様にち密な還元鉄の生成が観察されたが、還元鉄粒子間の焼結はやや抑制されているのが認められた。この焼結は、固溶量の増加とともに著しく抑制された。MgOを固溶したち密なウスタイト板からは多孔質還元鉄の生成も報告^{5,12)}されているが、本実験では認められなかった。

これに対して、 $(Fe_{1-x}Ca_x)O$ ペレットでは、気孔率におよぼすCaOの固溶の影響は大きく、CaO固溶量1%で0.44と著しく増加した後、固溶量の増加とともにさらに増加傾向を示した。SEM観察の結果(Fig. 8 (c))、還元鉄粒子間の焼結が明らかに抑制され、これは固溶量の増加とともにさらに抑制された。さらに、還元鉄粒子表面に約0.1-0.5 μm の細孔が多数観察されたのが特徴的であった。CaO固溶に

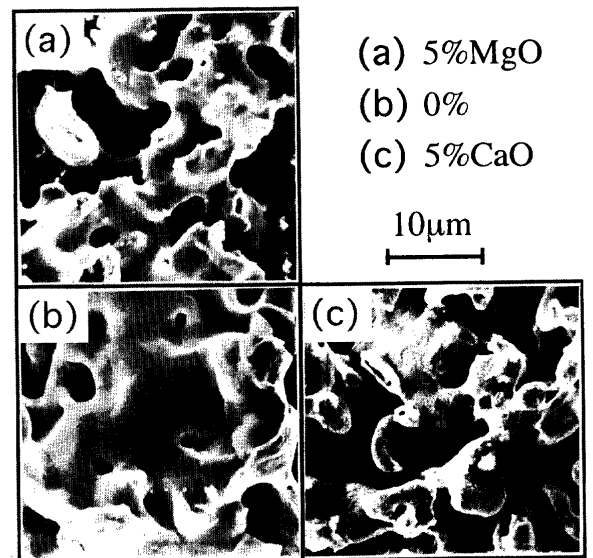


Fig. 8. SEM image of reduced iron phase at 1273K.

よる多孔質還元鉄の生成は、ち密なウスタイト板²⁻⁶⁾や単結晶ウスタイト¹⁰⁾の還元でも報告されており、本実験結果とよく一致した。

粒子成長するマトリックス結晶粒の平均粒子半径 $\bar{R}(m)$ と分散粒子の平均粒子半径 $\bar{r}(m)$ との関係を解析してSmith¹⁸⁾は(1)式を報告している。

$$\bar{R} \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{\bar{r}}{f} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 f は分散粒子の体積分率(-)である。上述の焼結でも還元鉄粒子間の結晶粒界が移動することによって還元鉄粒子が成長するとすれば、(1)式から分散粒子径が減少するほど、あるいは分散粒子の含有量が増加するほど還元鉄粒子の成長が阻害される。言い換えれば、酸化物粒子を含有した還元鉄粒子間の焼結は、析出したMgO粒子により抑制され、より小さな粒子径を有したCaO粒子によってさら

に抑制されたと考えられる。

3.6 還元過程におけるウスタイト中の物質移動

ウスタイトに固溶したMgOやCaOが微細粒子として還元鉄中に析出するには、還元過程で固溶カチオンの拡散¹⁹⁾や濃縮¹⁹⁾を生じる必要があると思われる。

ここで、Fig. 9のようなペレットを構成するち密なウスタイト粒子のガス/ウスタイト界面を考えた場合、界面のFeイオンの大部分は還元反応により任意の構成ウスタイト粒子表面上に鉄核を生成するので、この界面では固溶カチオン濃度が相対的に増加する。さらに、ウスタイト粒子内部の正孔、空孔濃度が高いことから、この界面での固溶カチオンに対応するOイオンの除去は、固溶カチオンが空孔を通して移動することにより可能である。これにともない正孔と空孔は逆方向に移動する。そして再びFeイオン濃度が増加するために金属鉄を生成する。以上の還元反応がガス/還元鉄/ウスタイト界面で進行し、固溶カチオンがウスタイト粒子内部へ拡散^{15-16,19)}した結果、Fig. 3における固溶元素濃度の増加が生じたと思われる。以上の界面の化学反応と固溶カチオンの体積拡散の相対的大きさによっては、Fig. 9のように固溶カチオンの濃縮領域が成長する鉄核間に残留し、最終的に酸化物粒子の核生成/析出が生じる可能性がある。また、その粒子の形態はその相対的大きさに依存するとMoukassiら¹⁰⁾は推論している。

一方、Ilschner²⁰⁾はカチオン空孔の体積拡散係数 D_V (m²/s)と化学反応速度 v_c (mol/m²·s)の相対的大きさにより、ち密なウスタイト上における鉄核生成の頻度が決定されるとして、鉄核間距離 λ (m)を表わしている。

$$\lambda = \frac{4\Delta C}{V_m} \cdot \frac{D_V}{v_c} \dots\dots\dots (2)$$

ここで ΔC は臨界鉄イオン過飽和度(-)、 V_m はウスタイトのモル容積 (mol/m³)である。本報の固溶ウスタイトでも同様の機構で還元が進行していると仮定して、(2)式から D_V と

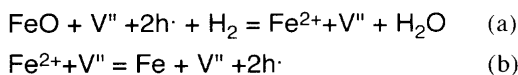
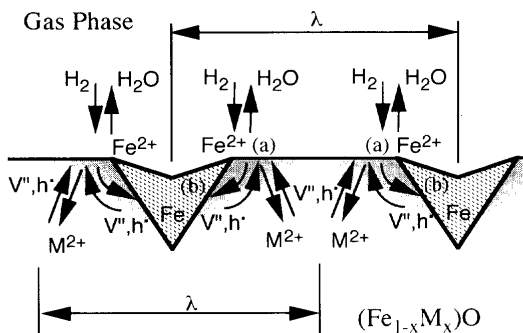


Fig. 9. Schematic diagram of the mass transport and chemical reaction during reduction.

v_c の相対的大きさを検討した。ただし、(2)式は2次元モデルで D_V , v_c , ΔC が一定として導かれたのに対して、本実験では反応界面における固溶カチオン濃度が還元の進行とともに経時的に変化するので、それらは必ずしも一定ではない。それにもかかわらず、還元終了ペレットを構成する同一還元鉄粒子の表面附近とその中心附近をTEM観察した結果、ほぼ同一の酸化物粒子径分布が認められた。 λ がともに固溶カチオン濃度に依存する D_V と v_c の相対比で表され、また本実験の濃度変化の程度では ΔC が大きく変化しないので、その様な結果が得られたと思われる。そこで、本実験ではそれらの影響は小さいと見なし、還元過程では D_V/v_c が一定と仮定して検討を試みた。検討するにあたり、固溶体からの還元鉄における λ は上述の仮定にしたがって酸化物粒子間距離に等しいとし、Fig. 6の粒子径分布結果から(3)式²¹⁾により求めた。

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi r^3}{3f r}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで r は粒子半径(m)である。 V_m は固溶体の格子定数から算出し、 ΔC はIlschner²⁰⁾の報告にしたがって固溶量を考慮して再計算²²⁾した y の0.1倍として D_V/v_c を計算した。Table 1に1273Kにおける固溶量5%の結果を示し、また(Ni_{1-x}Mg_x)Oの計算結果と各固溶ウスタイト中の相互拡散係数 D_{AB} (m²/s)^{23,24)}を同掲した。

純粋なウスタイトの D_V/v_c がIlschnerの報告²⁰⁾から 3.8×10^{-9} m⁴/molであるので、各固溶体における D_V/v_c の関係はFeO > (Fe_{1-x}Mg_x)O > (Fe_{1-x}Ca_x)Oになった。

(Fe_{1-x}Mg_x)Oの D_V/v_c は純粋なウスタイトのそれより1桁小さいが、(Fe_{1-x}Mg_x)Oの D_{AB} が純粋なウスタイト中の D_V の 8×10^{-11} m²/s²⁰⁾よりも2桁小さい。 D_V/v_c の減少は主に拡散係数の減少によると見なせるので、Mgイオンの濃縮領域が成長する鉄核間に生成、あるいは鉄核に取り込まれる形態でMgO粒子が析出した可能性がある。

(Fe_{1-x}Ca_x)Oの場合、上述と同様な考察を用いれば、 D_V/v_c の2桁の減少は D_V の減少と v_c の増大によると考えられ、Caイオンの濃縮領域が鉄核に取り込まれる形態で生成したと思われる。しかし(Fe_{1-x}Ca_x)Oは(Fe_{1-x}Mg_x)Oと異なり、固溶限界を有しており、しかも界面のCa濃度が固溶量の1.5倍程度増加したことから考えて、界面でCaイオンの濃縮による2CaO·Fe₂O₃やCaO·2FeO等の別相が析出している可能性がある^{10,19)}。本実験ではその存在は観察できなかったが、

Table 1. Relative rate of vacancy diffusivity and chemical reaction in wustite and NiO at 1273K.

Specimen	λ (nm)	V_m (m ³ /mol)	ΔC (-)	D_V/v_c (m ⁴ /mol)	D_{AB} (m ² /s)
(Fe _{0.95} Mg _{0.05})O	620	1.2*10 ⁻⁵	0.058	3.2*10 ⁻¹⁰	8.26*10 ⁻¹³
(Fe _{0.95} Ca _{0.05})O	70	1.22*10 ⁻⁵	0.058	3.7*10 ⁻¹¹	4.25*10 ⁻¹²
(Ni _{0.95} Mg _{0.05})O	100	1.1*10 ⁻⁵	5*10 ⁻⁶	6.0*10 ⁻⁸	1.08*10 ⁻¹⁵

この別相の還元にはカチオン空孔の拡散がともなわずCaイオンのシンクになる可能性が小さいとすれば¹⁹⁾,最終的にこれがCaO粒子になり,その結果,非常に微細な粒子が析出したと考えられる。

一方, $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ では $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ より2桁大きい D_V/v_c が得られたが³⁾, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ と比較してMgO粒子形態に顕著な相違がある。界面のMg濃度が固容量の1-2倍程度しか増加しなかったことから考えて, Mgイオンの濃縮領域がNi核に取り込まれる形態になり生成した可能性がある。著しく小さい D_{AB} をもっているNiOに対しても上述の解析が適用できるとしたことに問題があると思われる,さらなる検討が必要である。

4. 結言

固溶ウスタイトペレットの H_2 還元を行い,還元鉄層の形態と微細組織におよぼすCaOとMgOの影響を検討し以下の結論を得た。

ウスタイトペレットにMgOあるいはCaOが固溶することによって還元は促進したが³⁾,その効果はMgOよりもCaOの方が顕著であった。

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ からの還元鉄中には平均粒子径90-120nmのMgO粒子が観察され, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}$ からのそれには10-20nmのCaO粒子が観察された。CaO粒子の分布範囲はMgO粒子のそれよりも小さく,より均一に析出していることが明らかであった。したがって,酸化物粒子分散材料としての利用は十分に可能であると思われる。

また,固容量0%では著しく焼結した還元鉄層が観察されたが,MgO粒子により還元鉄の焼結は抑制された。一方,CaO粒子によって還元鉄の焼結が抑制され,多孔質な還元鉄が生成することが観察された。

還元過程において反応界面のウスタイト側で固溶元素濃度の増加が観察された。酸化物の粒子形態の相違は固溶カチオンの体積拡散と化学反応速度の相対的な大きさにより

決定されると考えられるが, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}$ では還元過程で別相を形成する可能性があるため,より微細なCaO粒子になると考えられる。

最後に,実験に協力頂いた富山高専専攻科学生 中嶋成憲氏(現在:(株)エム・シー・アルミ)に謝意を表します。また,この研究の一部は豊橋技術科学大学の特定研究経費によって行ったことを記して感謝いたします。

文 献

- 1) 例えば, 浅田 實, 大森康男, 三本木貞治: 鉄と鋼, **54** (1968), 14.
- 2) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大学選研彙報, **31** (1975), 118.
- 3) R.Piepenbrock, K.Koch, G.Tromel and W.Fix: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), 141.
- 4) F.Nakiboglu, D.H.St.John and P.C.Hays: Metall.Trans.B, **17B** (1986), 375.
- 5) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), 2040.
- 6) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), 1554.
- 7) S.E.Khalafalla and P.L.Weston, Jr: Trans.Metall.Soc.AIME, **239** (1967), 1494.
- 8) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), 1692.
- 9) 井口義章, 福永光成, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **46** (1982), 780.
- 10) M.Moukassi, M.Gougeon, P.Steinmetz, B.Dupre and C.Gleitner: Metall. Trans.B, **15B** (1984), 383.
- 11) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), 34.
- 12) S.Geva, M.Farren, D.H.St.John and P.C.Hays: Metall.Trans. B, **21B** (1986), 743.
- 13) 高橋勝彦, 横山総次郎, 浅田 實, 川上正博: 日本金属学会誌, **61** (1997), 1358.
- 14) 高橋勝彦, 浅田 實, 川上正博: 鉄と鋼, **86** (1992), 555.
- 15) 佐多延博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **67** (1981), S672.
- 16) 稲見 隆, 鈴木 鼎: 材料とプロセス, **6** (1996), 663.
- 17) R.D.Shannon and C.T.Prewitt: Acta Crystallogr.B, **B25** (1969), 925.
- 18) C.Smith: Trans.Metall.Soc.AIME, **175** (1948), 47.
- 19) 岩瀬正則, 一瀬英爾: 鉄と鋼, **72** (1986), 720.
- 20) B.Ilschner: Z.Metallkd., **55** (1964), 153.
- 21) 中島英治, 吉永日出男: 鉄と鋼, **77** (1991), 1399.
- 22) L.von Bogdandy and H-J.Engell著, 森山昭他訳: 鉄鉱石の還元, 養賢堂, 東京, (1975), 81.
- 23) 井口義章, 小西康夫, 井上道雄: 日本金属学会誌, **50** (1986), 818.
- 24) H.Schmarlzried and J.B.Holt: Z.Phys.Chem.Neue Folge, **60** (1968), 220.