

焼結過程における生成融液の流動に対する 鉄鉱石特性の影響

葛西 栄輝*・坂野 頼人*²・中村 崇*

Influence of Iron Ore Properties on the Flow of Melt Formed in the Sintering Process

Eiki KASAI, Yorito SAKANO and Takashi NAKAMURA

Synopsis : Melt formation and its flow are essential phenomena to proceed agglomeration in the sintering process of iron ores. A new experimental technique have been proposed which enables us to detect the macroscopic flow of melt initially formed by the reaction between iron ore and limestone. Using this technique, influence of iron ore property on the melt formation and assimilation process were examined in terms of melt-down temperature, chemical composition of dropped melt and shape change of a tablet sample. As a result, a difference was obtained in the melt-down behaviors between hematite and pisolitic ores. However, the hematite and pisolitic ores both having a similar gangue mineral composition show similar melt-down temperatures. A pisolitic ore having relatively high Al_2O_3 content has little dependency of particle size and shows higher melt-down temperature. The effect of increase in Al_2O_3 content is considerably large, and it leads to decrease in fluidity of formed melt and increase in melt-down temperature.

Key words : iron ore sintering; melt down; melt flow; assimilation; hematite; pisolite; alumina.

1. 緒言

焼結過程においては、局所的な融液生成とその流動により原料充填構造が変化し、未溶融粒子間の結合が形成される。したがって、融液の物理的性質や生成量、生成箇所の分布などが焼結鉱の歩留や強度に直接影響する主要因子と考えられる。しかし、焼結原料は粒度や化学・鉱物組成において極めて不均一であり、上記因子を定量的に把握することは容易ではない。

従来、鉄鉱石と副原料の溶融、同化性に関連して、種々の評価法が提案されている¹⁻⁷⁾が、これらの方法および得られた結果と焼結現象や反応との関係について理解が一致しているとは言えない。また、焼結層内で生成した融液のマクロ的流動に関してもいくつかのモデル実験が行われているが、鉄鉱石の影響について異なる結果も報告されている⁸⁻¹¹⁾。本研究では擬似粒子付着粉層の溶融・流動について考察するため、比較的短時間で結合組織を形成可能な量と流動性を保持するバルク融液生成を検出する手法として、鉄鉱石と石灰石により調製したタブレット試料の昇温過程における融液の滴下現象に着目した。本方法を用い、特性の異なる鉄鉱石を使用した場合に生成する融液の流動現象について考察した。

2. 鉄鉱石試料および実験方法

近年、我が国に輸入される鉄鉱石資源は、高鉄品位 hematite 鉄鉱石資源の枯渇と製鉄コスト低減要求への対応のため、結晶水を多く含有する豪州産 pisolite 鉄鉱石の使用が増加する傾向にある¹²⁻¹⁷⁾。これに伴い、焼結プロセスの生産性低下¹⁸⁾が大きな問題となっており、この原因の解明および対策^{6,8-11,19-30)}について種々検討されている。本実験では Al_2O_3 、 SiO_2 等脈石成分含有量が明確に異なるそれぞれ2種類の hematite および pisolite 鉄鉱石を使用した。粒度 10 mm 以上の各鉄鉱石をローラーミルにて全量粉碎し、1 mm 以下に調整した試料の化学組成を石灰石試料と併せて Table 1 に示す。A, B は hematite 鉄鉱石、C, D は pisolite 鉄鉱石であり、それぞれ前者の脈石成分量が相対的に低い。また、B と D はほぼ同等の脈石組成を有する。

Table 1. Chemical composition of samples used in the present experiment (in mass%).

Ore	T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	LOI*	SSA**
A	69.4	1.15	0.04	0.58	0.07	0.19	0.11	2.2
B	67.2	0.22	0.05	2.23	0.10	0.71	1.47	5.6
C	58.0	0.25	0.55	5.17	0.27	2.58	9.15	49.9
D	61.2	0.11	0.04	3.10	0.04	0.54	10.0	48.2
Limestone	0.21	0.03	56.59	0.62	0.69	<0.03	41.2	—

* Loss on ignition

** Specific surface area (m²/g) for 0.5 to 1.0 mm size after heating at 500°C for 1 h

平成 11 年 8 月 16 日受付 平成 11 年 12 月 24 日受理 (Received on Aug. 16, 1999; Accepted on Dec. 24, 1999)

* 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

* 2 東北大学大学院生 (現:三菱マテリアル (株)) (Graduate Student, Tohoku University, now Mitsubishi Materials Co., Ltd.)

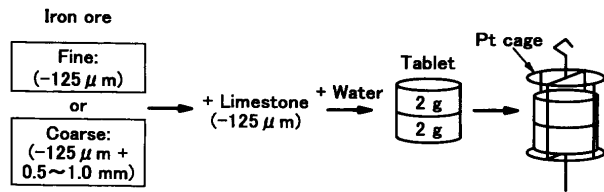


Fig. 1. Schematic illustration of sample preparation.

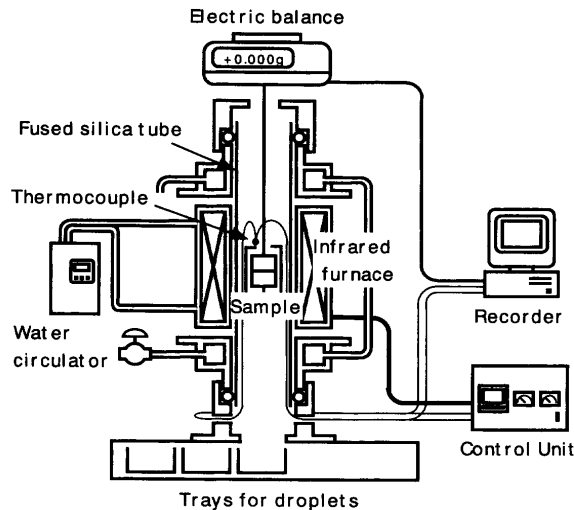


Fig. 2. Schematic drawing of the experiment apparatus.

Fig. 1に試料調製法の概略を示す。破碎後の鉱石試料は $-125\ \mu\text{m}$ および $0.5\sim 1.0\ \text{mm}$ の2つの粒度に篩分した。簡易蛍光X線分析法により、各鉱石試料において両粒度間の化学組成の差はほとんどないことを確認している。各鉱石の $0.5\sim 1.0\ \text{mm}$ の試料を 500°C 、1h保持した試料について得られた比表面積の測定値をTable 1に併記する。タブレット試料作成に対し、 $-125\ \mu\text{m}$ のみの鉱石を使用する場合を微粉試料(fine ore)、これに $0.5\sim 1.0\ \text{mm}$ の鉱石を配合する場合を粗粒試料(coarse ore)と呼ぶ。後者の場合は、試料の成形性を考慮し、 $0.5\sim 1.0\ \text{mm}$ と $-125\ \mu\text{m}$ の鉱石を重量比1:1で混合した。石灰石はすべてのケースにおいて $125\ \mu\text{m}$ 以下の粒度を使用した。

微粉鉱石および石灰石試料は各々所定量を秤量し、十分に混合する。この場合、鉱石中の全鉄成分(T.Fe)を Fe_2O_3 に換算し、 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2元系における $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (以下、便宜的に単にCaO濃度と呼ぶ)を9~21 mass%に変化させた。粗粒試料の場合は均一混合が難しいため、1個のタブレットに対する所要量を秤量・混合し、成形する直前に蒸留水を添加して再度混合した。これら混合試料4gをステンレス製ダイスを用いて円柱形タブレットに成形するが、成形時のひび割れ等を防止するため、2gずつ2回に分けて行った。タブレットの直径は $12\ \text{mm}$ 、高さは約8mmである。このタブレットを2つ重ね、直径 $1\ \text{mm}$ のPt-13%Rh線で作成したFig.1に示す形状のかごで保持する。これより、試料の支持は底面に1本、縦に4本の

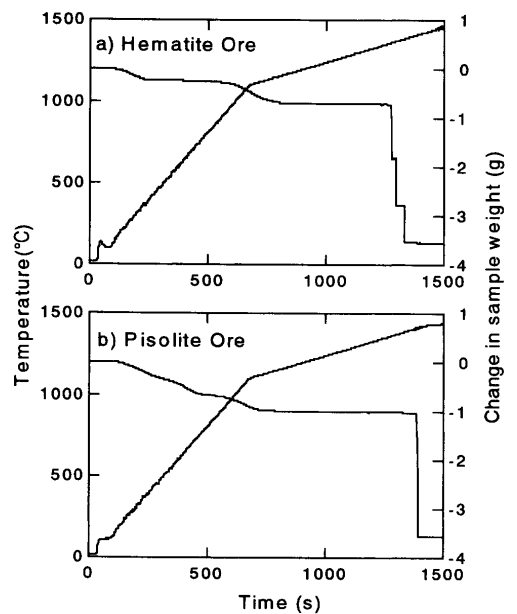


Fig. 3. Examples of the changes in sample temperatures and weights obtained in the melt-down experiments.

Pt-13%Rh線のみで行われる。

Fig. 2に装置の概略図を示す。数 $10\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度の昇温速度を得るため、赤外線加熱炉内に外径 $36\ \text{mm}$ 、内径 $32\ \text{mm}$ の透明石英製反応管を設置する構造とした。タブレット外表面の均熱を確保するため、白金板製円筒カバーで試料全体を覆い、直径 $0.3\ \text{mm}$ のPt-13%Rh線により炉上部から吊り下げる形で反応管内に装入する。Pt-13%Rh線の上端は電子天秤に懸下されており、試料重量の経時変化が測定可能である。炉温の制御は、白金製カバーの直近に配置した熱電対で行った。試料の昇温速度は、 1100°C まで $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、それ以上で $25^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。赤外線加熱炉は熱容量が小さく、電源切断による試料急冷が容易である特徴を持つ。これにより、昇温中試料の形状変化の観察が可能となる。

Fig. 3に昇温中の試料温度変化および重量変化の一例を示す。融液が滴下すると、試料重量が大きく変動し、融液滴下時の試料表面温度を決定できる。hematite, pisolite両鉱石試料において認められる昇温初期の質量減少は添加水分の蒸発によるものであり、後者の試料では、引き続き鉱石に含まれる結晶水解離による質量減少を示す。その後、石灰石の炭酸ガス分解反応に伴う質量減少が認められる。昇温過程におけるタブレット試料の崩壊現象はほとんど観察されなかった。

滴下融液は試料直下の銅製容器に受けて急冷、凝固させる。また、容器を順番に送り出すことにより、滴下温度の異なる融液試料を時系列的に回収することが可能である。回収された滴下試料を秤量し、蛍光X線分析により化学組成を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 鉱石種類および粒度の影響

Fig. 4に微粉(実線)および粗粒試料(点線)におけるCaO濃度と初期融液滴下温度の関係を示す。鉄品位の高いhematite 鉱石Aは、ほぼ全CaO濃度にわたり低温で滴下し、次にhematite 鉱石Bと pisolite 鉱石Dが続く。これらに比較して、pisolite 鉱石Cの初期融液滴下温度は高い。また、いずれの場合にも、低CaO濃度領域において初期融液滴下温度が高い傾向が認められる。微粉試料と粗粒試料を比較すると、pisolite 鉱石Cでは顕著な相違が認められないのに対して、hematite 鉱石A, Bおよび pisolite 鉱石Dでは粗粒試

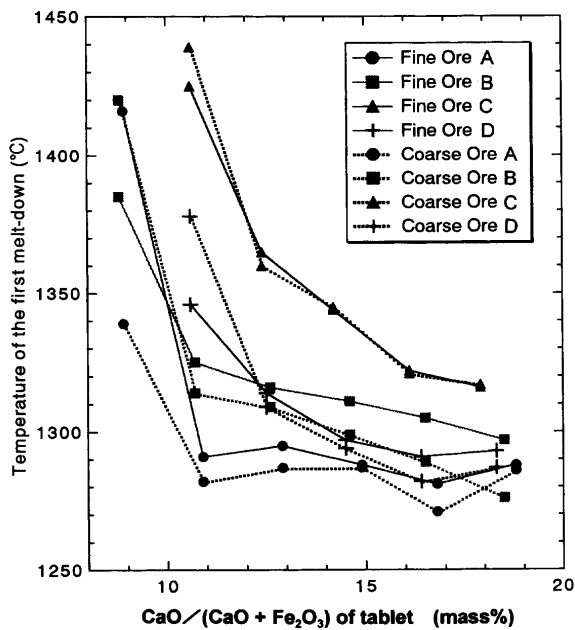


Fig. 4. Relation between the CaO/(CaO+Fe₂O₃) of tablets and the first melt-down temperature.

料において初期融液滴下温度が低い傾向を示す。また、Al₂O₃, SiO₂等脈石成分含有量が類似している hematite 鉱石 Bおよび pisolite 鉱石 Dの各粗粒試料の初期融液滴下温度は、CaO濃度12mass%以上においてほぼ等しい値を示す。

融液滴下に至る過程をタブレット試料の形状変化により検討した。形状変化の観察はすべてCaO濃度を17mass%に調製した試料によって行った。Fig. 5に hematite 鉱石 Bの微粉および粗粒試料の形状変化を比較して示す。粗粒試料は融液生成と共に徐々に融液が流動し滴下に至るのに対し、微粉試料は融液生成開始後も試料形状を維持し、1300°Cを超える温度で全体の形状変形が一気に起こり、滴下に至る。後者は、後述する pisolite 鉱石の挙動(Fig. 6)に類似しており、微粉試料ではタブレット内部での化学組成均一化が容易であるためと説明できる。

Fig. 6に各粗粒試料の形状変化を示す。1150°Cではいずれのタブレットでも外観上の変化は認められない。1200°CではCとDのタブレット表面での融液生成が観察される。1250°C付近ではすべてのタブレットに部分的な融液生成が認められ、タブレット試料表面が多孔質な状態を呈する。この後、Aは1270°C、Dは1280°C、Bは1285°C程度でそれぞれ生成融液が流動、滴下するのに対して、鉱石Cは1315°C程度まで滴下しない。滴下後の残留試料の形状は、hematite 鉱石 A, Bでは未溶解粒子の形状が試料上部に観察されるのに対し、pisolite 鉱石 C, Dでは試料全体が融液で被覆された滑らかな形状を呈する。これは、焼結反応前の pisolite 鉱石の比表面積が hematite 鉱石より大きく (Table 1参照)、石灰石と反応しやすいためであり、特に鉱石Cは高温まで滴下せず、試料全体が溶融し、流動可能な状態になってから滴下に至るものと推定される。よって、タブレット内部での同化(化学組成の均一化)が滴下に優先し、Fig. 4に示したように微粉と粗粒試料の

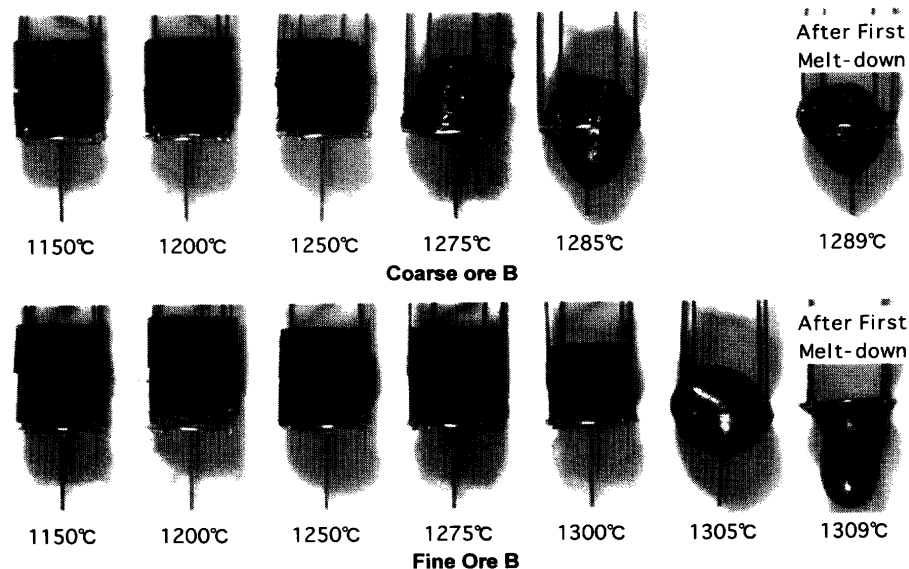


Fig. 5. Changes of the sample appearance during heating.

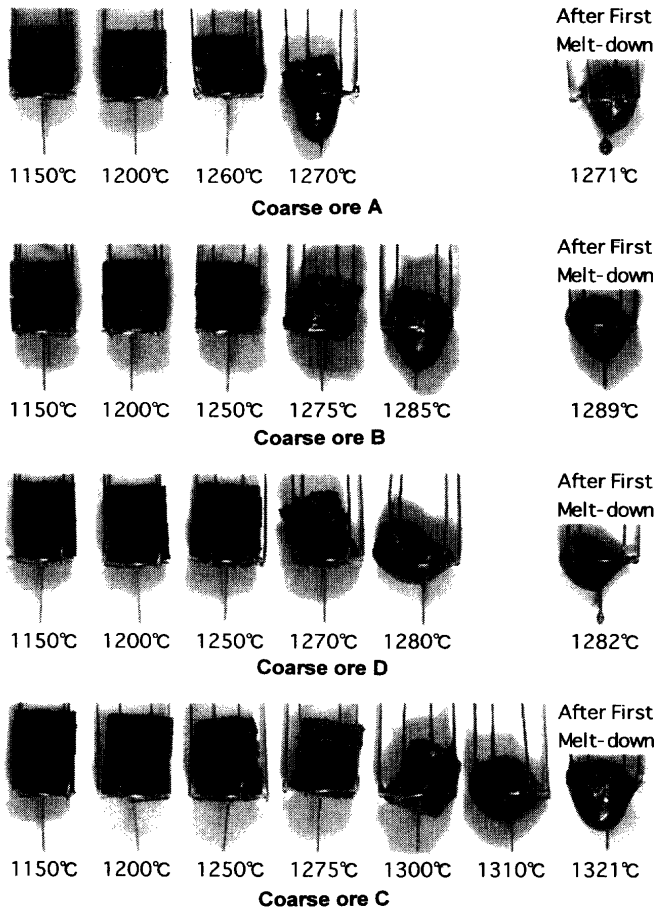


Fig. 6. Changes of the sample appearance during heating.

差が小さいと考えられる。このように hematite と pisolite 鉱石では 0.5~1.0 mm の粒子の溶融挙動が異なるが、Fig. 4 の結果においても指摘したように、初期融液滴下温度の観点からは B と D の差は少ない。

Fig. 7 に 鉱石 A, B, Fig. 8 に 鉱石 C, D を用いたタブレット試料における CaO 濃度と滴下融液の CaO 濃度の関係を示す。実線および点線は、それぞれ微粉および粗粒試料の結果である。いずれの鉱石も、微粉試料の初期滴下融液中 CaO 濃度は試料の平均 CaO 濃度（灼熱減量(LOI)を除いた計算値）にほぼ等しい。hematite 鉱石 B (Fig. 7) および pisolite 鉱石 D (Fig. 8) の各粗粒試料では、微粉試料に比較して高い CaO 濃度の融液が生成する。これはタブレット内部の化学組成均一化が進行する前に高 CaO 濃度融液が流動を開始することを示す。しかし、pisolite 鉱石 C の粗粒試料では、初期滴下融液の CaO 濃度は試料平均 CaO 濃度とほぼ等しい。これは、 $-125 \mu\text{m}$ から 0.5~1.0 mm 程度への一部の粒度増加があっても、タブレット内部の化学組成均一化が優先し、生成融液の流動性への影響が小さいことを示唆する。また、hematite 鉱石 A の粗粒試料の初期滴下融液中 CaO 濃度は、微粉試料の場合とほとんど相違が認められないが、2度目の滴下融液 (Fig. 7 中では ○ で表示) の CaO 濃度は高い。この理由として、鉱石 A の場合、Fig. 6 に示したように融液生成から滴下に至るまでの温度幅が極めて

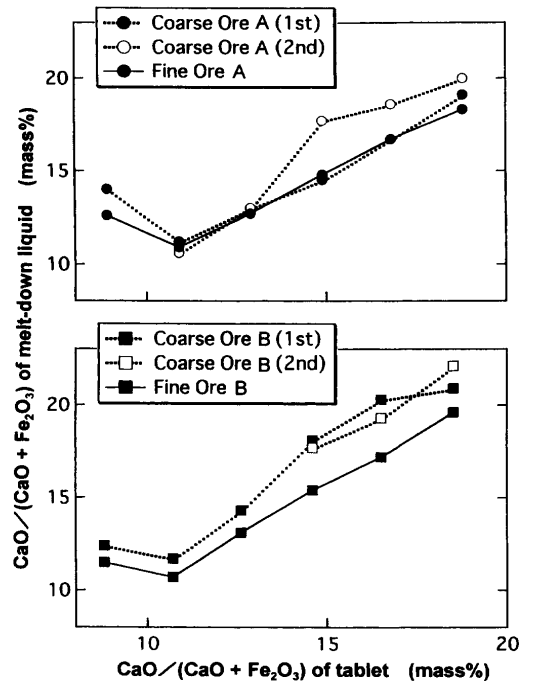


Fig. 7. Relation between $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ of the tablets and melt-down liquids.

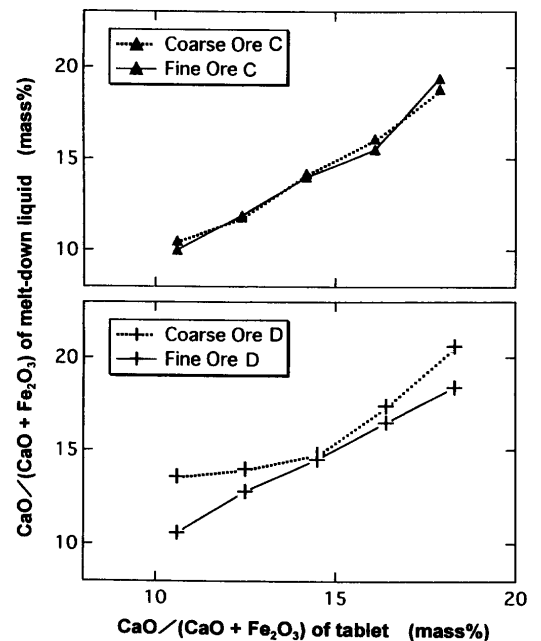


Fig. 8. Relation between $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ of the tablets and melt-down liquids.

小さく、生成融液の流動が顕著になる前に未溶融粒子を巻き込む形で初期滴下が始動可能性を指摘できる。すなわち、融液の流動性が極めて高いため、タブレットの形状維持が困難であることに起因すると推察できる。2度目の融液滴下時には、残留したタブレット試料内部で高 CaO 融液のみが流動し、滴下するものと考えられる。

Fig. 9 には各粗粒試料における初期融液滴下量とタブレット試料の CaO 濃度の関係を示す。初期融液滴下量は CaO

濃度の増加に伴いピークを示した後、一定の値となる傾向を示す。

3・2 Al₂O₃成分の影響

上述したように、pisolite 鉱石Cは、他の鉱石に比較して初期融液滴下温度が高い。これに対して同様に pisolite 鉱石であるDは比較的低い初期融液滴下温度を示すことから、その相違点としてまず Al₂O₃含有量を指摘できる。そこで、hematite 鉱石A, pisolite 鉱石Dの各試料に対し Al₂O₃を添加した粗粒試料を作成し、実験を行った。各試料へは、焼成後の Al₂O₃濃度が鉱石Cを使用した場合の濃度（約2.4 mass%）に等しくなるように、Al₂O₃試薬を添加して調製した。得られた初期融液滴下温度とCaO濃度の関係をFig. 10に示す。鉱石A, D共に Al₂O₃成分の増加により、初期融液滴下温度が上昇する。鉱石AではCaO濃度13 mass%以下における滴下温度の上昇が顕著である。この結果より、鉱石CとDの初期融液滴下温度の相違は Al₂O₃含有量の差により、ほぼ説明が可能と判断される。また、先に指摘したように Al₂O₃, SiO₂等脈石含有量が類似している hematite

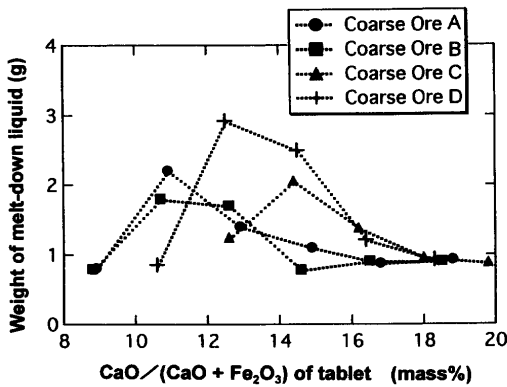


Fig. 9. Relation between CaO/(CaO+Fe₂O₃) of the tablets and weight of melt-down liquids.

鉱石Bと pisolite 鉱石Dの粗粒試料がほぼ同様の初期融液滴下温度を示すことから、1.0 mm以下の粒度の鉱石の場合、脈石含有量が融液のマクロ的な流動を支配すると考えられる。

Fig.11に、鉱石Dへ Al₂O₃を添加した場合の粗粒試料の形状変化を添加しない場合と比較して示す。いずれもCaO濃度を17 mass%に調製している。1250°C付近において融液が顕著に生成するまでは、両者に大きな変化は観察されない。その後、Al₂O₃成分を添加した場合は試料形状を保持する温度幅が大きくなる。以上のように、Al₂O₃成分の増加は生成融液の流動性を低下させ、滴下温度を上昇させ

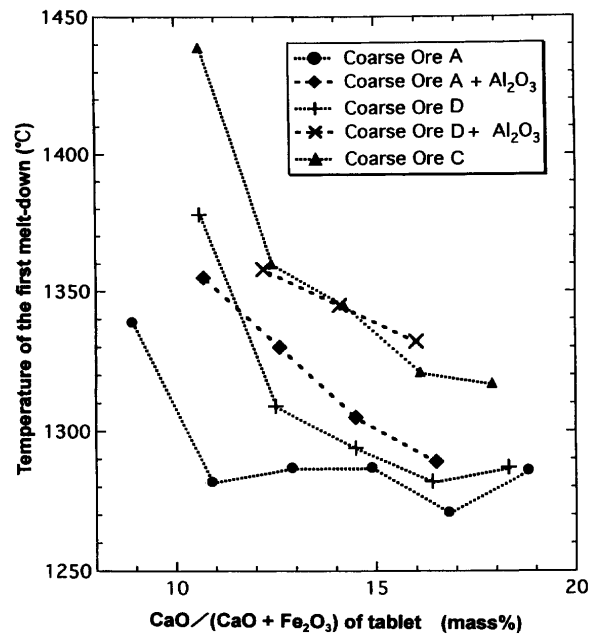


Fig. 10. Effect of Al₂O₃ addition on the first melt-down temperature. (Al₂O₃ concentration for “+Al₂O₃” samples is about 2.4 mass% after sintering as same for coarse ore C)

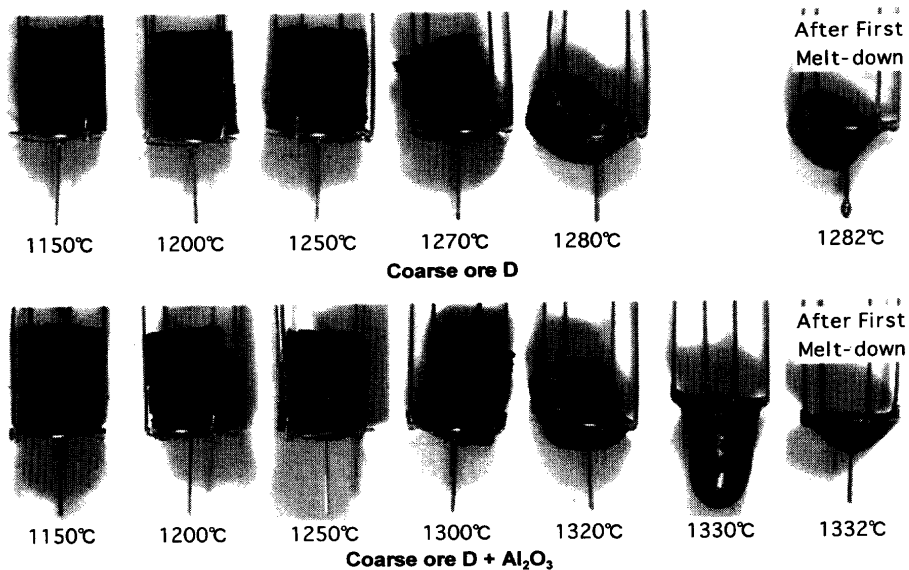


Fig. 11. Effect of Al₂O₃ addition on the changes of the sample appearance during heating. (Al₂O₃ concentration for “coarse ore D+Al₂O₃” is about 2.4 mass% after sintering)

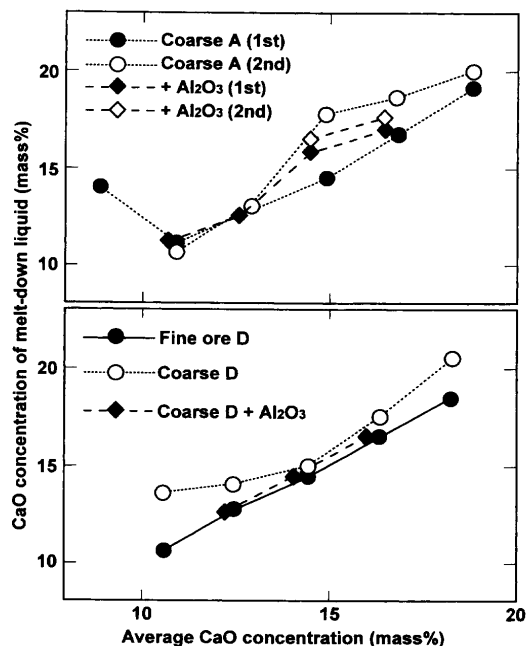


Fig. 12. Effect of Al_2O_3 addition on the relation between average CaO concentration of tablets and melt-down liquids. (Al_2O_3 concentration for “+ Al_2O_3 ” samples is about 2.4 mass% after sintering)

ることが明らかである。

Fig.12に鉱石A, Dの粗粒試料に Al_2O_3 を添加した場合の滴下融液と試料中CaO濃度の関係を示す。鉱石Aにおいては生成融液の流動性が極めて高く、融液の流動が開始する前に固相を巻き込んで滴下に至るため、初期滴下融液のCaO濃度は試料のCaO濃度とほぼ等しくなることを述べた(Figs. 6および7)。これに対し、 Al_2O_3 を添加した場合の初期滴下融液は高いCaO濃度を示す。これは、 Al_2O_3 の添加により生成融液の流動性が低下し、タブレット試料全体を維持しつつ、高CaO濃度の融液のみが流動可能になったことを示唆する。鉱石Dの粗粒試料に Al_2O_3 を添加した試料の結果は微粉試料と類似している。

3.3 焼結過程の融液生成およびその流動に関する最近の研究結果との比較

pisoliteなど高結晶水含有鉱石の多配合時に成品歩留や焼結強度が低下することが知られている。ここではその原因を、高温での鉱石粒子の物理的性質と化学組成、特に Al_2O_3 含有量の影響について最近の関連研究結果を本研究と比較して考察する。

焼結過程において、融液は鉄鉱石と石灰石との接触部分から発生し、その後温度条件に応じた液相組成範囲内で生成量が増加する。焼結層内の原料賦存状態を考慮すれば、溶融はまず擬似粒子付着粉層に相当する比較的粒度が小さい鉱石が存在する部分で先行し、その後大きな粒子が生成融液へ溶融するものと考えられる。この時、融液中CaO濃度あるいは温度が高く、鉱石溶融のための駆動力が十分大きい場合、鉱石の溶融速度は一義的には融液との接触面

積に依存すると考えられる。したがって、粒度をそろえた緻密質hematite鉱石と高結晶水含有鉱石を同一条件で焼成する場合、気孔率や比表面積の大きな後者の溶融速度が大きいことは明白である。しかし、この現象を融液（および固相を含む混合相）のマクロ的な流動へ単純に関連づけることはできない。例えば、石灰石の粒度分布が存在する場合のように、CaO成分が偏析し融液への供給が不十分な時は、溶融速度の小さい緻密質鉱石の方がCaO濃度が高く、よって流動性の高い融液の局所的な存在を長時間維持可能と推定できる。

焼結層内の融液流動をモデル実験により検討した結果を松村ら⁹⁾および大山ら¹¹⁾が報告している。前者は $-125\mu\text{m}$ の粒度の鉱石と石灰石より作成したミニペレットを充填、これを空気流通下で電気炉で加熱し、融液の降下距離を測定し、後者は -7mm の鉱石を用いて小型焼結試験機で焼成し、CaO成分の一部をSrOで置換・ラベル化した融液の移動を観察したものである。いずれも焼成後の平均CaO濃度は9mass%程度でほぼ同一であるが、pisolite鉱石に関して異なる結果が得られている。これは、主に使用した鉱石粒度の違いが顕著に現れたものと考えられる。粒度の小さな鉱石の場合は溶融速度が大きく、鉱石の物理性状よりも化学組成が融液生成量やその性質に影響を及ぼす可能性が大きい。松村らの実験において、鉄鉱石の粒度を増加し、充填層保持温度を低下した場合、hematite鉱石との差が縮小あるいは逆転することも十分に考えられる。本研究は擬似粒子の付着粉層の溶融・流動を検討対象としており、 $+1\text{mm}$ の鉱石粒子を使用していないため、例えば鉱石BとDに関する初期融液滴下挙動に大きな差を認めていない。しかし、擬似粒子の塊成化現象に対して核鉱石の物理性状が極めて重要であることは、既に指摘がある³¹⁾。この結果、大山らの報告のようにpisolite鉱石配合量の増加に伴う融液移動距離の低下が起これると考えられる。

微粉鉱石中 Al_2O_3 濃度が融液流動に与える影響についての従来の研究結果は一致している。前述した松村ら⁹⁾の融液降下の検討においては、 Al_2O_3 含有量の高い鉱石で降下距離が小さい。川口ら⁸⁾は小型焼結層の下部に 100mm の高さで、直径 2mm のジルコニアボールを充填し、融液の降下距離を測定した。その結果、ブラジル系鉱石の微粉部分($-250\mu\text{m}$)を Al_2O_3 試薬と部分的に置換し、 Al_2O_3 濃度の上昇によって融液降下距離が直線的に減少すると報告している。 -0.5mm の混合粉を円柱形タブレットに成形し、その高温変形挙動を定量化した芳我ら¹⁰⁾の報告においても、 Al_2O_3 濃度の増加に伴い、試料変形開始温度が上昇することが確認されている。これらの結果は、鉱石CとDに対する初期融液滴下温度が試料の Al_2O_3 濃度を一致させることによりほぼ同一となった本実験結果と矛盾しない。

以上のことから、通常の焼結原料化学組成、焼結層内温度履歴条件下において、生成融液の流動を支配する主要因

を挙げれば、付着粉層においては Al_2O_3 、 SiO_2 などの脈石濃度であり、核粒子においては生成融液との接触面積に関連する気孔率や比表面積である。塊成化のスケールから言えば、前者は近隣擬似粒子間の結合（クラスター形成）に影響し、後者はクラスターのマクロ的変形や流動に影響するものと考えられる。CaO濃度は温度と共に融液生成の駆動力を規定し、いずれの場合にも直接的な影響を与える。

4. 結言

擬似粒子付着粉層の溶融・流動について考察するため、鉄鉱石と石灰石との反応によって生成する融液の流動現象を新しい実験的手法により検討した。鉄鉱石種による溶融と同化過程の相違点を、初期融液滴下温度、滴下融液の化学組成およびタブレット試料の形状変化という指標で整理した。また、滴下融液の化学組成分析を行い、次の結果を得た。

(1) 粒度が小さい(-125 μm) hematite 鉱石を使用する場合、タブレット試料内の化学組成均一化が優先し、大きな粒度(0.5~1.0 mm)の鉱石を配合した場合に比較して高い初期融液滴下温度を示す。0.5~1.0 mmの鉱石を配合した場合は、溶融初期においてCaO濃度が比較的高い融液が生成し、その融液が流動、滴下に至る。ただし、脈石成分が少ないhematite 鉱石(A)の場合、初期融液滴下温度は低く、滴下融液のCaO濃度は試料の平均値と等しい。これは、生成した融液の粘性が極めて低いため、未溶融粒子を巻き込む形で流動可能になると考察した。

(2) pisolite 鉱石では、0.5~1.0 mmの粒子を配合する場合においても試料内の化学組成均一化の進行が優先する傾向がある。特に、高 Al_2O_3 含有 pisolite 鉱石(C)では-125 μm のみの場合と0.5~1.0 mmの粒子を配合する場合に顕著な差が認められず、共に融液滴下温度は比較的高く、滴下融液中CaO濃度は試料の平均値に等しい。しかし、初期融液滴下温度および滴下融液組成の見地からは、脈石成分含有量が類似するhematite 鉱石(B)と pisolite 鉱石(D)の挙動はほぼ等しいと言える。よって、擬似粒子付着粉層において生成した初期融液のマクロ的な流動は、鉱石の形態よりむしろ脈石成分含有量によって支配されると推察される。

試料のご提供および化学分析等に対しご協力を頂きました、新日本製鐵(株)、住友金属工業(株)、豪州BHP Ltd.に感謝致します。また、結果の解析等に対して有益なご示唆を頂きました、日本鉄鋼協会新塊成鉱の基礎研究会(委

員長 石井邦宜北大教授)委員の皆様には厚く御礼致します。

文 献

- 1) Y.Nosaka, S.Isozaki and K.Sugawara: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S655.
- 2) Y.Hida, K.Ito, J.Okazaki, M.Sasaki and Y.Umezumi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2166.
- 3) Y.Kajikawa, K.Siobara, K.Tsutsumi, H.Kawada, Y.Yamaoka and H.Noda: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S743.
- 4) K.Ito, J.Okazaki, Y.Hida, M.Sasaki and Y.Shimomura: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S746.
- 5) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Ichidate and M.Yoshinaga: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 657.
- 6) E.Kasai, S.Wu and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 56.
- 7) C.E.Loo, R.P.Williams and L.T.Matthews: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **101** (1992), C7.
- 8) T.Kawaguchi, S.Kasama and T.Inazumi: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1053.
- 9) T.Matsumura, K.Morioka, M.Shimizu, T.Noda and T.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 23.
- 10) T.Haga, S.Kasama, T.Kozono and N.Ogata: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 981.
- 11) N.Oyama, K.Nushiro, K.Igawa and K.Sorimachi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 287.
- 12) Y.Nosaka and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1957.
- 13) Y.Hida and Y.Nosaka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 960.
- 14) T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 129.
- 15) J.Okazaki and Y.Hida: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 132.
- 16) T.Matsumura, T.Sugiyama, S.Inaba and S.Shirouchi: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 146.
- 17) 稲角忠弘, 小山政夫: 第165・166回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997), 29.
- 18) T.Murai, Y.Shimoda, K.Sato, Y.Kawaguchi, M.Okuda and Y.Hatano: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 964.
- 19) Y.Hida, J.Okazaki, K.Nakamura, S.Uekawa and N.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1021.
- 20) Y.Hida, J.Okazaki and K.Nakamura: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., vol. 2, ISIJ, Tokyo, (1990), 48.
- 21) M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1021.
- 22) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Ichidate and M.Yoshinaga: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 804.
- 23) Y.Hida, J.Okazaki, K.Ito and S.Hirakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1013.
- 24) E.Kasai and Y.Omori: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, **42** (1986), 81.
- 25) C.E.Loo: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **100** (1991), C127.
- 26) C.E.Loo, L.T.Matthews and J.Ostwald: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **101** (1992), C129.
- 27) T.Kawaguchi, K.Kuriyama, S.Sato and K.Takada: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1987), 1924.
- 28) T.Kawaguchi, K.Kuriyama, S.Sato, K.Takata and T.Miyake: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., vol. 2, ISIJ, Tokyo, (1990), 40.
- 29) T.Kawaguchi, Y.Hatano, T.Murai and Y.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 270.
- 30) C.E.Loo, D.Witchard and G.C.Penny: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **103** (1994), C135.
- 31) S.Wu, E.Kasai and Y.Omori: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., vol. 2, ISIJ, Tokyo, (1990), 15.