

H₂-CH₄ ガスによるヘマタイトペレットからの炭化鉄の生成

江頭 誠*・前田 敬之*²・西岡 浩樹*²・中川 大*²

Synthesis of Iron Carbide from Hematite Pellets with H₂-CH₄ Gas Mixture

Makoto EGASHIRA, Takayuki MAEDA, Kouki NISHIOKA and Hiroshi NAKAGAWA

Synopsis : The purpose of this investigation is to examine the effect of properties (porosity, specific surface area, particle size distribution and impurities) of hematite pellets on the synthesis of Fe₃C pellets. The experiments were carried out by using six kinds of reagent hematite pellets with H₂-CH₄ (70:30) gas mixture at 750°C. The synthesis of Fe₃C pellets were confirmed all kinds of hematite pellets except two kinds of ones. One of the most suitable pellets for the synthesis of Fe₃C was converted to high purity Fe₃C (on XRD level) within about 110 min and the phase was stable at least for 3 h, even though excessive carbon deposited at the surface of pellets. Excessive carbon deposition could be stopped with lowering CH₄ concentration to an equilibrium gas composition for Fe₃C generation reaction.

Two kinds of pellets contained relatively low impurities did not form Fe₃C. Such high purity pellets tended to shrink due to sintering during reduction stage, and the structure of reduced iron had much less micro pores. This phenomenon might cause decrease of adsorption sites for CH₄ molecule and therefore the enough carbon deposition necessary for Fe₃C formation hardly could occur.

The correlation between other properties (porosity, particle size distribution) and Fe₃C formation was not confirmed in detail.

Keywords : iron carbide; cementite; hematite pellet; H₂-CH₄ mixture.

1. 緒言

現在大量のエネルギーおよび資源の消費、並びにCO₂の排出が地球レベルで問題となっており、鉄鋼製造プロセスにおいてもそれらの削減が求められている。また将来的な高品位鉄鉱石の不足、現在の主たる鉄鋼製造プロセスである高炉法におけるコークス炉の老朽化が懸念され、新しい製鉄法が模索されている。これらの点から、比較的小規模なプラントで製造できる、新鉄源としてのアイアンカーバイド（以下Fe₃C）製造プロセスの開発が注目されている。コマーシャルベースでのFe₃Cの製造は1994年からNucorが開始しているが、まだ目標の生産率の達成には至っていない¹⁾。

これまでFe₃Cの研究は磁性材料として、あるいは鉄鋼材料におけるFe₃Cの挙動についての研究が主であり、Fe₃Cの製造についての研究²⁻⁸⁾はまだ少ない。また、従来の研究のほとんどが出発物質として粉鉄鉱石あるいは工業用ペレットを用いており、酸化鉄試料の特性（脈石成分、気孔率、比表面積、収縮率、構成粒子の粒度分布）や生成鉄の構造とFe₃C生成挙動の関係を調査した論文はほとんどないのが現状である。

そこで本研究では、気孔率、構成粒子の粒度分布が比較的制御しやすく、また脈石成分が少ない6種類の試薬ヘマ

タイトからペレットを作成し、H₂-CH₄混合ガスによるFe₃C生成実験を行い、Fe₃Cの生成・分解挙動と酸化鉄試料の特性との関係を調査した。

2. 試薬ペレットによるFe₃C生成反応

2.1 試料

試料の作成には6種類の市販のFe₂O₃試薬（便宜上以下A, B, C, D, E, Fとする）を用いた。各試薬のFe₂O₃純度はA 98.5%, B 99%, D 98%, E 99.99%であり、B, Eが比較的純度が高い。またA, B, C, Dの粒子沈降法により求めた粒度分布をFig. 1に示した。Aは0.8 μm以下の粒子が約80 mass%を占める。Bは平均5.0 μmと比較的粒度が大きく、C, Dは1.0~12 μmの粒子がほぼ同程度分布した粒度分布を有している。またEは平均粒径0.5 μmと非常に細かい粒子からなる試薬である。これらの試薬に少量の水を加え、ハンドロール法によりペレット状に整形し、大気中、1100°Cで100 min焼成して実験に用いた。しかしBは比較的粒度が大きく、ハンドロール法ではペレット状に整形することができなかった。そこで乳鉢で粉碎後ペレット状に整形した。粉碎処理後の粒度分布もFig. 1に併せて示す。粉碎処理後は0.8~1.2 μmの粒子が50 mass%を占めていた。各ペレットの気孔率は、粉体時の粒度分布に依存し、ペ

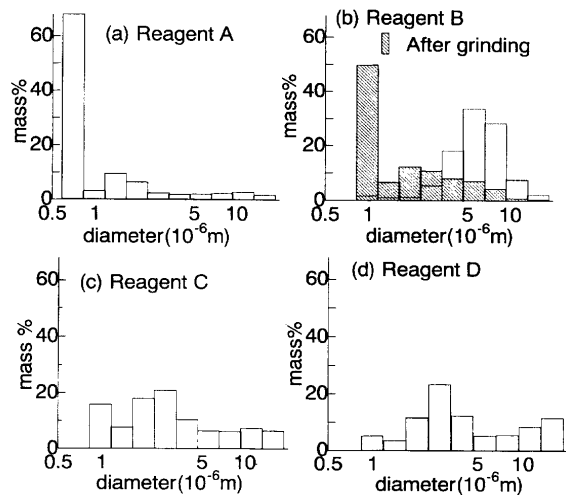


Fig. 1. Particle size distributions of used reagents.

レットにより異なっている。比較的小さい径の粒子が大部分を占めているAおよびEペレットは気孔率がそれぞれ7%, 5%と緻密であり、粒度分布の幅が大きいB, C, DおよびFは気孔率が20%前後で多孔質であった。そこでA, Eの気孔率を他のペレットと同程度に揃えるため、Aをペレット状に整形した後、焼成温度を1000°Cに下げ、大気中で100 min焼成したペレット (A'とする)、およびEを大気中、1000°Cで60 min予備焼成した後、乳鉢で粉碎後ペレット状に整形し大気中、1100°Cで100 min焼成したペレット (E'とする) も作成した。

更に、 Fe_3C の安定生成に影響することが以前より経験的に知られている硫黄(S)を極力減少させるためAペレットを O_2 気流中、900°Cで60 min再焼成したペレット (burnt-in- O_2 とする) およびAを大気中、1000°Cで60 min予備焼成し、乳鉢で粉碎後ペレット状に整形し、再度大気中、1100°Cで100 min焼成したペレット (pre-Aとする) の2種類のペレットを作成した。これらのペレットのS含有量をInductively Coupled Plasma analyzer (ICP)を用いて分析した。その結果、未処理のAペレットが0.0087 mass% Sであるのに対して burnt-in- O_2 , pre-Aはそれぞれ0.0076 mass% S, 0.0039 mass% SとS含有量は減少していた。これら10種類のペレットの性状をTable 1にまとめた。

2.2 実験方法

電気炉内の透明石英製反応管 (内径35 mm) 内に白金線を用いてペレットを吊し、 N_2 ガスを流しながら炉を昇温し、所定の温度に達したところで $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 混合ガスに切り替えた。ガスの総流量はサーマルマスフローコントローラーにて $3.33 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ に制御し、適宜ガスクロマトグラフィーにて組成の確認を行った。ガスはすべて市販のボンベガスを使用した。反応による試料の重量変化を反応管上部に設置した天秤 (精度1.0 μg) で測定した。実験条件は、著者らの既報の研究²⁾で比較的安定な Fe_3C の生成を確認している750°C, $\text{H}_2 : \text{CH}_4 = 70 : 30$ とした。実験時間は

Table 1. Properties of prepared pellets.

pellets	weight (g)	diameter (mm)	porosity (%)	Fe_2O_3 (mass%)	S (mass%)
A	3	11	7	98.5	0.0087
A'	3.1	12	25	(98.5)	
B	3	11	25	99	0.0051
C	3	11	25	-	0.0061
D	3.4	12	25	98	-
E	2.8	11	5	99.99	0.0023
E'	2.5	11.5	35	(99.99)	-
F	3.4	11	15	-	-
burnt-in O_2	3	11	7	(98.5)	0.0076
pre-A	3.2	12	30	(98.5)	0.0039

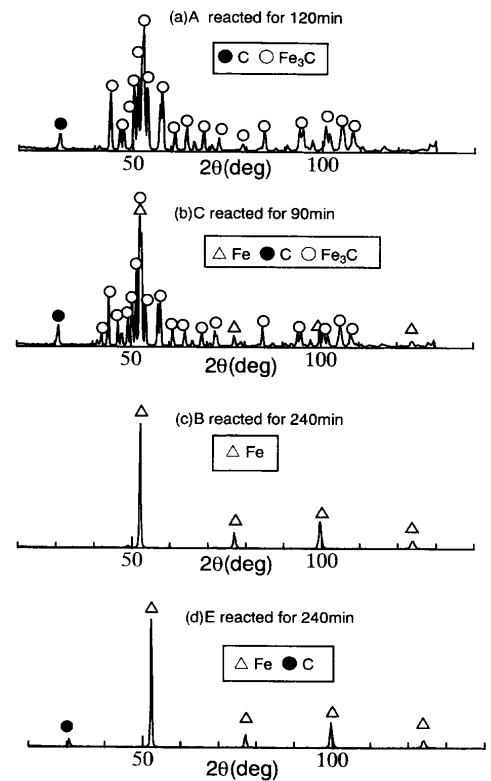


Fig. 2. XRD patterns for A, B, C, E pellets obtained by reacting with $\text{H}_2\text{-CH}_4$ at 750°C.

ペレットによって気孔率が違い、反応速度が異なるので、それぞれのペレットで Fe_3C 生成に十分な量のCが析出するまでとした。実験により得られた試料をX線回折装置を利用して同定した。

2.3 結果および考察

10種類の試薬ペレットのうち、A, A', C, D, F, burnt-in- O_2 , pre-Aの7種類のペレットから Fe_3C が生成し、B, E, E'の3種類のペレットからは Fe_3C が生成しなかった。結果をTable 2にまとめた。これらの実験後の試料のX線回折分析結果のうち、特徴的なA, B, C, Eの結果をFig. 2に示す。A, burnt-in- O_2 , pre-AペレットのX線回折図は、Fig. 2(a)の様に Fe_3C 以外のピークはCのみで、X線回折分析レベルで高純度 (以下単に高純度と表現する) の Fe_3C が生成した。A', C, D, Fペレットの実験後のX線回折図はすべてFig. 2(b)に類似しており、残留Feのピークがわずかに見られるが大部分が Fe_3C である。B, E, E'の3種類のペレットでは、Fig.

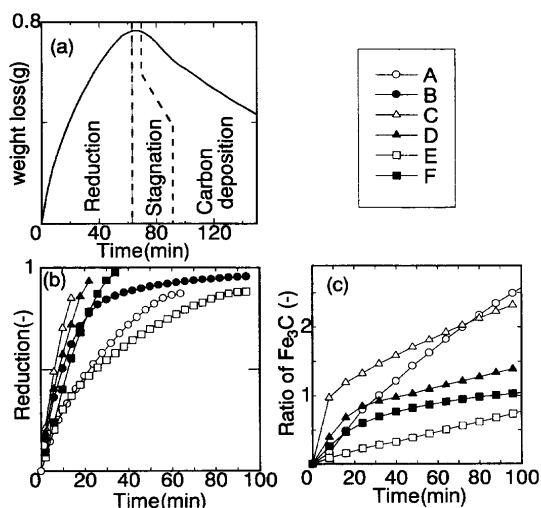


Fig. 3. Difference of reaction among different pellets.
(a) Typical weight change (b) Reduction curve
(c) Ratio of formed Fe₃C

2(c), (d)の様で得られたピークがCおよびFeのみで、Fe₃Cは生成しなかった。

Fe₃Cが生成した試料の例としてAペレットの重量変化をFig. 3(a)に示す。重量変化は減少→停滞→増加の3段階と見なせる。減少段階はH₂による酸化鉄の還元，増加の段階はCH₄の分解によるCの析出とFe₃Cへの転化に相当する。また還元が完全に終了する前に重量増加が認められることから，停滞段階はそれが見掛け上釣り合っていると考えられる。この減少段階を還元率曲線として整理したものをFig. 3(b)に，増加段階をFe₃C生成率曲線として整理したものをFig. 3(c)にそれぞれ示す。ただし，Bペレットは180 min実験後もCの析出が認められなかったため，Fig. 3(c)には結果を載せていない。Fe₃C生成率曲線は，試料の重量増加が始まった時点をも新たに時間0とし，重量の増加量を，ペレット重量から化学量論的に算出した100% Fe₃Cに必要なC量を基準として整理したものを，時間に対してプロットしたものである。

Fig. 3(b)より，ペレットの気孔率が大きいと，還元時間が短くなっていることがわかる。しかしFig. 3(c)から，気孔率が約25%と同程度であるC, DペレットのC析出速度および気孔率が7%, 5%と同程度のA, EペレットのC析出速度が異なっていることから気孔率とC析出速度の相関性は小さいと考えられる。また同じ試薬から気孔率を変えて作成したA, A'ペレットの両方からFe₃Cが生成し，E, E'ペレットの両方からFe₃Cが生成しなかったことからFe₃C生成と気孔率の相関性も小さいと考えられる。また緻密なA, Eペレットは反応中割れないのに対して，多孔質なC, D, F, A', E'ペレットは還元時かFe₃C生成時かは確認できなかったが反応中に割れた。ペレット状のFe₃Cが製造できると輸送，あるいは溶鋼への添加が容易となる利点があるが，そのためには製造したFe₃Cペレットが実用に耐えうる強度を持つ必要がある。多孔質ペレットは反応効率を良

Table 2. Experimental results for different pellets.

pellets	Fe ₃ C	shrinkage (%)	specific surface area (×10 ³ m ² /kg)
A	○	-9	1.81
A'	○	-	-
B	×	49	0.82
C	○	(-25)	1.86
D	○	(-10)	1.77
E	×	6	-
E'	×	-	-
F	○	-	-
burnt-in-O ₂	○	-9	-
pre-A	○	-	-

○:formed, ×:not formed, ():approximate value, -:unknown

いものの，強度的に問題があると思われる。

Fig. 3(b)よりBにおいて還元段階後半の還元速度の減少が見られる。実験後A, C, D, Fペレットが膨張していたのに対して，Bペレットは収縮していた（各ペレットの収縮率はTable 2にまとめた）。またA, B, C, Dペレットの還元終了時点で反応を中断した試料の比表面積測定結果（Table 2に示す）からわかるように，Bペレットの比表面積が他のペレットの約1/2であり，還元時の焼結による比表面積の減少が確かめられた。よってBの還元段階後半の還元速度の減少は，ペレットの焼結が急速に進行したことによる比表面積の減少が原因と考えられる。

Fig. 3(c)より，Fe₃Cが生成しなかったEペレットはC析出速度が非常に小さく，Bペレットでは180 minの反応後もCの析出がほとんど起こらなかった。Fe₃Cが生成したA, C, D, Fペレットでは，還元率が1に達する前に重量の増加が始まっていた。H₂還元で生成するH₂Oガス濃度が高い還元初期ではCH₄の分解が妨げられる³⁾が，還元率が1に近づくと還元終了前でもペレットの表面では十分にH₂O濃度が低くなり，CH₄の分解が始まったものと考えられる。またFig. 3(c)より，Fe₃C生成後もC析出が続いていて，Fig. 3(c)のA, C, D, Fペレットの傾きからCの生成速度を求めると，Fe₃C生成率が1に達するまでの速度0.08~0.62×10⁻⁶ kg/sに比べそれ以後の速度0.18~0.45×10⁻⁷ kg/sが小さい。これは，Fe₃CにもFe同様にCH₄分解の触媒効果があり，Cの生成速度がFe₃C生成率1前後で減少するのはその触媒効果がFeよりFe₃Cが比較的小さいためであると考えられる。また約80 min経過後で気孔率7%のAが気孔率20%のC, Dの析出挙動が異なること等Fe₃Cが生成したペレット間でも違いがあり，気孔率とC析出速度に相関性は認められなかった。

Fe₃Cの生成は還元によるFeの生成→CH₄ガスのFe表面への吸着→CH₄の分解→Fe₃Cの生成というプロセスを経ている⁹⁾ことから，ペレットによるC析出挙動の違いはCH₄の吸着サイトである生成鉄の表面特性，構造の違いにあると考えられる。そこでそれぞれのペレットを還元率40%付近で中断した生成鉄組織のSEM観察を行った。典型的な例としてAとEの写真をFig. 4(a), Fig. 4(b)に示す。

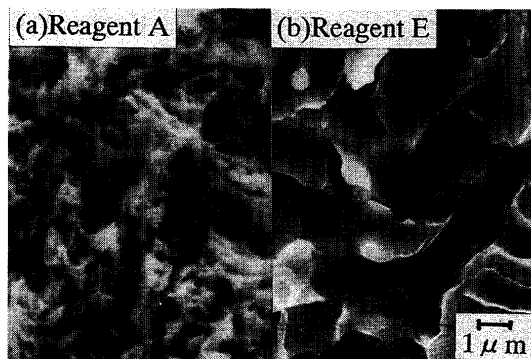


Fig. 4. Microstructure of reduced iron layer.

Fe₃Cが生成したペレット(A, C, D, F)の生成鉄組織は、微細気孔を多数有していた(Fig. 4(a))が、Fe₃Cが生成しなかったペレット(B, E)の生成鉄組織は微細気孔を有していなかった(Fig. 4(b))。B, EペレットではX線回折分析で相が確認できる程度のFe₃Cの生成に至らなかったが、生成鉄組織が微細気孔を有しない組織となることで生成鉄の比表面積(Table 2)すなわちCH₄の吸着サイトが減少しCの析出が遅れたことが重要な要因の一つと考えられる。従ってFe₃Cの生成にはFig. 4(a)のような微細気孔を多数有する生成鉄組織が有利であることがわかる。しかし、Fe₃Cが生成したA, C, D, Fペレットの生成鉄構造はほぼ同様な特徴を有していたにもかかわらず生成速度に違いが認められ、Fe₃Cが生成したペレット間のFe₃C生成・C析出速度の違いを生成鉄構造の違いだけでは説明できない。

実験前のペレットの構成粒子の平均粒度が比較的小さいグループに属するA, E間でも生成鉄組織は大きく異なっており、また平均粒度が大きいC, DもA同様の多孔質組織であるなど粒度分布と生成鉄組織との相関性は認められなかった。ところで井口ら¹⁰⁾は、Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂がFe₂O₃に、CaOがFeO, Fe₃O₄に固溶していると還元時の生成鉄の容積減少を抑制することを報告している。B, Eが高純度の試薬であったことから、還元時の焼結、粒子同士の結合、収縮が起りやすく、Table 2に示すように生成鉄の比表面積が減少したと考えられる。

硫黄(S)、あるいは窒素(N₂)によってFe₃Cの分解が抑制されることは以前から経験的に知られていたが、林ら⁴⁻⁸⁾は、反応ガス中に微量の硫化水素H₂Sを添加することで安定的にFe₃Cを製造する方法を見出している。彼らはH₂:CH₄=50:50、600~1000°Cの条件下で $P_{H_2S}/P_{H_2}=6.3 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-3}$ の濃度域のH₂Sを添加して実験を行い、900~1000°Cの温度範囲でH₂S濃度が $P_{H_2S}/P_{H_2}=3.9 \times 10^{-4} \sim 4.8 \times 10^{-3}$ の範囲内のときFe₃Cが最適に得られ、また実験後の試料中の残留S濃度が0.017~0.029 mass%であることを報告している。しかし、林らが報告している試料中の残留S濃度に比べ、S濃度が十分に低いburnt-in-O₂ペレット、およびpre-Aペレットから同様に750°C、H₂:CH₄=70:30の

条件でFe₃Cが生成することが確かめられた。更に本研究の実験温度は林らによると高純度のFe₃Cが得られなかった低温側(750°C)であることから、本実験条件下でFe₃Cが安定的に生成したのはSの影響以外の因子によるものと推定される。

3. Fe₃Cの安定性に対する温度およびガス組成の影響

3.1 試料および実験方法

実験には、ペレットA, C, D, Fのうち最も高純度なFe₃Cが得られたAペレットを用いた。

まず、750°C、H₂:CH₄=70:30の条件で生成したFe₃Cの安定性を調査するため反応中断試料のX線回折分析、断面の観察を行った。

次に、生成したFe₃Cが分解することなく過剰のC析出を抑制することが可能かどうかを調査した。750°C、H₂:CH₄=70:30の条件で、析出したCがすべてFe₃Cに転化したと仮定し、重量変化から化学量論的に100% Fe₃Cに転化したと見なされる時点まで反応させた後、ガス組成をFe₃C生成反応(3Fe+CH₄=Fe₃C+2H₂)の平衡ガス組成(H₂:CH₄=92.3:7.7)に切り替えて90 min保持した。その試料をX線回折分析により同定した。

更に温度の影響を確かめるため、Aペレットを用いて650°C、900°Cで実験を行った。ガス組成はこれまでと同様にH₂:CH₄=70:30とし、実験時間は650°Cでは240 min、900°Cでは100% Fe₃C転化と見なされる重量変化が起こった時点まで、および180 minとした。

3.2 結果および考察

反応を中断した各試料のX線回折図のうち、重量変化から100% Fe₃Cに転化したと期待される反応時間110 minの試料の結果をFig. 5(a)に、反応時間180 minの試料の結果をFig. 5(b)に、反応時間300 minの試料の結果をFig. 5(c)にそれぞれ示す。まずFig. 5(a)では、重量変化から予測されたとおりFe₃Cのピークのみが現れており、高純度のFe₃Cが得られていることがわかる。Fig. 5(b)では、Fe₃Cのピーク以外にフリーのCのピークが認められるが、Feのピークが現れていないことから、このCはFe₃Cの分解により生じたものではなく、CH₄の分解により析出した過剰のCであると考えられ、少なくとも本実験条件では180 min反応後もFe₃Cは分解せず安定に存在していることがわかる。Fig. 5(c)では、過剰のCと少量のFeが認められるが、大部分のFe₃Cは分解せずに存在しており、本実験条件とAペレットの性状がFe₃Cペレットの製造に適していることを示している。

次に40%還元試料の断面写真をFig. 6(a)に、重量変化が停滞した時点で反応を中断した試料の断面写真をFig. 6(b)に、180 min反応させた試料の断面写真をFig. 6(c)に示す。

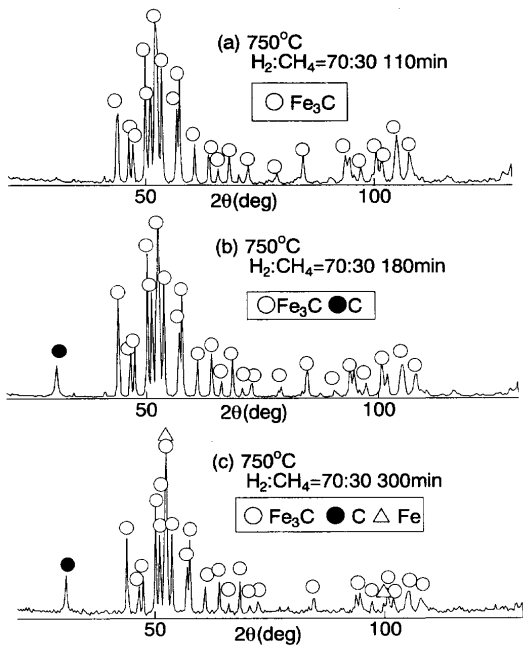


Fig. 5. XRD patterns for pellet A obtained by changing time reacted with H₂-CH₄ at 750°C.

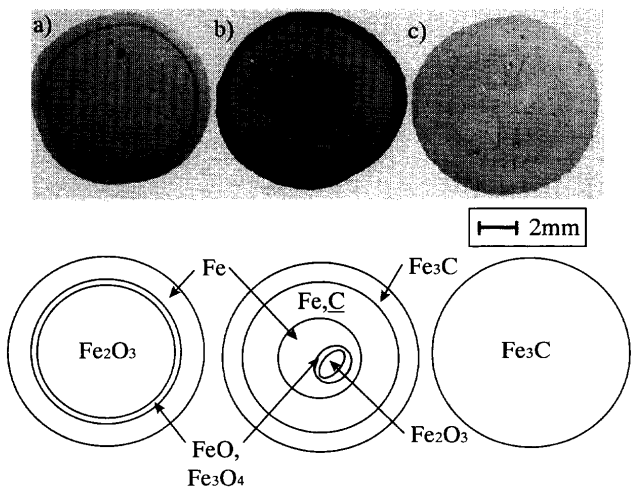


Fig. 6. Cross sections of pellet A. a) 40% reduction, b) stagnation, c) reacted for 180 min.

Fig. 6(a)は外側からFe, FeOおよびFe₃O₄, Fe₂O₃領域である。Fig. 6(b)は外側から, Fe₃C, Cを固溶したFe, Cをほとんど固溶していないFe, FeOおよびFe₃O₄, Fe₂O₃領域である。還元段階の後半からすでにFe₃Cの生成が始まっていること、還元およびFe₃C生成過程ともペレットの外側からトポケミカルに進行していることがわかる。Fig. 6(c)より、180 min反応後のペレットは全体が均一にFe₃Cに転化し、断面は鈍い金属光沢を有していた。また実験後のペレット表面は過剰のCに覆われていたが、破面のSEMおよび実体顕微鏡観察ではペレット内部にCの析出は認められず、過剰のCはペレット内部には析出していなかった。

以上のように本実験条件では安定で高純度なFe₃Cが得られたが、長時間反応後は多量(180 min反応後で約15 mass%, 300 min反応後で約30 mass%)の過剰Cが析出し

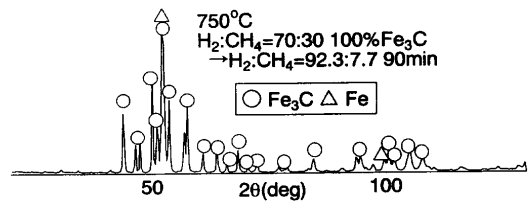


Fig. 7. Experimental result using pellet A reacted with H₂-30%CH₄→H₂-7.7%CH₄ at 750°C.

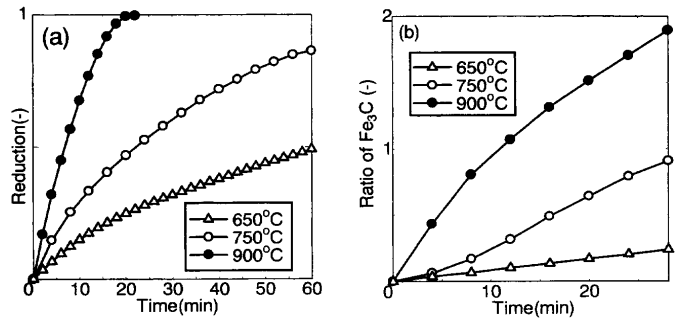


Fig. 8. Effect of reaction temperature using pellet A. (a) Reduction curve (b) Ratio of formed Fe₃C

た。過剰のCはFe₃Cペレットの純度の低下をもたらすだけでなく、ペレット表面に付着しているため輸送の際の粉塵の原因となるなどの弊害をもたらす、操業上好ましくない。そこで、生成したFe₃Cを分解することなく過剰のC析出を抑制することが可能かどうかの確認実験を行った。Fig. 7は750°C, H₂:CH₄=70:30の条件で、析出したCがすべてFe₃Cに転化したと仮定し、重量変化から化学量論的に100% Fe₃Cに転化したと見なされる時点まで反応させた後、ガス組成をFe₃C生成反応(3Fe+CH₄=Fe₃C+2H₂)の平衡ガス組成(H₂:CH₄=92.3:7.7)に切り替えて90 min保持した実験後の試料のX線回折線図である。Feのピークがわずかに見られるが、CのピークがないことからこのFeはFe₃Cが分解して生じたのではなく、まだFe₃Cに転換していない残留Feであると考えられる。従ってFe₃C生成後に平衡ガス組成値付近までCH₄濃度を下げることでFe₃Cが安定なままで過剰のCの析出を抑制することが可能である。

以上のように、AペレットからFe₃Cが安定的に生成できることが確かめられた。Aペレットは前述の酸化鉄試料の特性因子の中で構成粒子径、気孔率がFe₃Cが生成した他の3種類の試薬ペレットに比べて最小であるという違いがあるが、Fe₃Cの安定性との関係を機構的に明らかにするためには引き続き調査が必要である。

次に温度の影響を確かめるため、Aペレットを用いて650°C, 900°C, H₂:CH₄=70:30で実験を行った。実験中の重量変化から求めた還元率曲線およびFe₃C生成率曲線をFig. 8(a), Fig. 8(b)に示す。Fig. 8(a), Fig. 8(b)より、温度が高いほど還元速度、C析出速度とも大きい。また650°Cでは還元、C析出とも非常に遅く、240 minの実験後も100% Fe₃C転化が期待される重量増が得られなかった。900°Cの

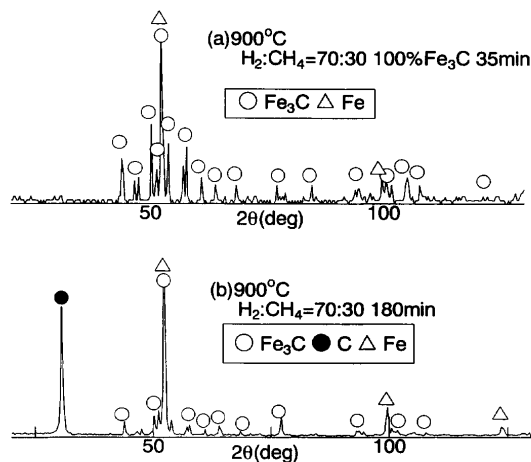


Fig. 9. XRD patterns for A pellet obtained by reaction with H_2-CH_4 at $900^\circ C$.

実験後の試料のX線回折線図のうち、重量変化から100% Fe_3C 転化が期待される試料の結果をFig. 9(a)に、180 min 反応後の試料の結果をFig. 9(b)に示す。Fig. 9(a)と比較してFig. 9(b)では Fe_3C のピークが低くなっていることから、 $900^\circ C$ では生成した Fe_3C が $750^\circ C$ に比べ分解しやすいことがわかった。

4. 結言

試薬 Fe_2O_3 から作成したペレットを用いて H_2-CH_4 ガスによる Fe_3C 生成実験を行い、以下の知見を得た。

(1) 6種類の試薬ペレットのうち、4種類のペレットから Fe_3C が生成した。最も安定でX線回折分析レベルで高純度の Fe_3C が生成したAペレットは、反応時間110 min程で Fe_3C に転換し、その後Cの析出を伴うものの5時間反応後も大部分の Fe_3C が安定に存在した。また Fe_3C 転換後の

過剰Cの析出は、 CH_4 濃度を Fe_3C 生成反応の平衡ガス組成まで下げることで Fe_3C が安定なままで抑制できた。

(2) 最も安定で高純度な Fe_3C が得られたAペレットの特徴的な性状は、他の Fe_3C が生成したC, D, Fペレットと比較して構成粒子径と気孔率が最も小さいことであった。

(3) Fe_3C が生成したペレットは生成鉄が微細気孔を有する組織であったが、 Fe_3C が生成しなかったペレットは還元鉄が微細気孔を有しない組織であった。よって還元中の生成鉄の焼結により比表面積が減少して CH_4 の吸着分解が困難になりCの析出が抑制されたことが Fe_3C が生成しにくい要因の一つであると考えられる。

(4) Fe_3C の生成は還元後期から始まり、還元および Fe_3C 生成はトポケミカルに進行する。また Fe_3C が生成したペレット間の Fe_3C の生成およびC析出速度の違いと、気孔率・生成鉄の構造・構成粒子の粒度分布の間には明確な依存性は認められなかった。

本論文をまとめるにあたり、多大なる御指導・ご鞭撻をいただき、1999年4月に急逝された村山武昭九州大学教授に対し、深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) R.Garraway: Proc. of ISS 55th Ironmaking Conference, ISS, Warrendale, (1996), 27.
- 2) H.Nakagawa, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 261.
- 3) H.Nakagawa, T.Murayama, Y.Ono and T.Matsunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 14.
- 4) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 5) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 6) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 844.
- 7) S.Hayashi, O.Asai, S.Sawai and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 208.
- 8) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1053.
- 9) A.N.Conejo and G.P.Martins: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 967.
- 10) Y.Iguchi and M.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 34.