

MgO, CaO 固溶ウスタイトペレットのCO還元から得られた酸化物含有還元鉄のミクロ組織

高橋 勝彦*・浅田 實*・川上 正博*²

Microstructure of Iron Containing Oxide Particle Obtained by CO Reduction of Wustite Pellets Consisting of MgO or CaO Solid Solution

Katsuhiko TAKAHASHI, Minoru ASADA and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis : CO reduction of wustite pellets dissolving MgO or CaO was carried out in order to clarify the effect of solutes on reduction rate and the microstructure of oxide particle that were precipitated in the reduced iron, as well as the morphologies and microstructure of reduced iron phase were observed with X-ray diffraction and microscope. The results are summarized as follows.

The reduction rate of wustite pellets increased with an increase in CaO contents. Although the reduction rate of wustite pellets dissolving MgO also increased, the acceleration effect of MgO was smaller than that of CaO.

The particle size of MgO and CaO were 300–500 nm and 20–40 nm, respectively. They were larger than the particle size obtained by H₂ reduction. The total porosity of the reduced pellet increased with an increase in CaO content or MgO content, because the sintering of reduced iron grains was prevented by addition of CaO particle or MgO particle.

The magnesium concentration at the reaction interface in wustite side increased to approximately 5–6 times that of bulk content, and the calcium concentration also increased to about 1.5 times.

From the discussion of mass transfer in wustite, it can be said that the oxide particles size should be depending on the ratio of vacancy diffusion to chemical reaction rate.

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

1. 緒言

酸化物粒子分散強化材料には幾つかの製法が報告¹⁾されているが、さらに容易な方法で製作することが出来れば、粒子分散強化材料の使用範囲はより広がることが期待される。そこで、著者らは酸化物固溶体から金属へ還元する過程で、一方の酸化物を析出させて、ナノ複合材料を製作する新規の方法を試みてきている。

固溶ウスタイトでは、その還元に関する研究が従来より幾つか報告されているが、ち密なウスタイトを用いて、還元速度や還元鉄の形態を製鉄の観点から観察した報告が大部分である。佐多と後藤²⁾がCaOやMgOを固溶したち密なウスタイトのCO還元で、還元鉄中にCaOやMgOが残留すると報告している。CaO固溶ウスタイト粉末からH₂還元した場合、CaOが還元鉄中に細かく分散し、還元鉄の焼結を抑制するとMoukassiら³⁾は報告している。著者ら⁴⁾も固溶ウスタイトペレットのH₂還元で析出した数10~数100 nmのCaOやMgO粒子を観察し、新しい製法の可能性を示した。しかし、析出したCaOやMgOの詳細な形態やその還元機構については、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。

さらに、CaOやMgOは高炉操業において重要な添加剤であるので、還元の最終段階であるウスタイトの還元挙動に及ぼす影響や還元鉄の形態を明らかにしておくことも重要である。しかし、多くの研究がち密なウスタイトに関連した報告⁵⁻¹⁰⁾であるのに対して、ペレットに関する報告^{11,12)}は少ない。

そこで、CaOやMgOを固溶したウスタイトペレットのCO還元を行い、還元鉄の形態とその微小组織を観察し、H₂還元の結果⁴⁾と比較した。

2. 実験方法

市販試薬粉末Fe₂O₃とCaOあるいはMg(OH)₂を用い、前報⁴⁾と同様の条件でウスタイト固溶体粉末を製作した。(以降、CaO固溶ウスタイトは(Fe,Ca)O、MgO固溶ウスタイトは(Fe,Mg)Oと表記する。)この固溶体粉末を球状に整形後、固溶体製作時と同温度、同雰囲気で600s焼成したのち、N₂雰囲気で急冷してペレットを製作した。ペレットの平均半径は4.5 mm、平均気孔率は0.35、比表面積は0.7~

1.2 Mm⁻¹であった。

還元には前報⁴⁾と同じ自動記録熱天秤を用いた。CO₂吸収器を通し、流量測定 (66.67×10⁻⁵ (S.T.P.) m³/s, 0.053 (S.T.P.) m/s)を行った市販高純度COガスを還元実験に用い、還元温度は1273K, 1373Kとした。還元終了後、ペレットを直ちに炉上部に引き上げてN₂気流中で急冷した。

還元中断ペレットならびに還元終了ペレットを切断、研削して薄片を製作し、これをX線回折(測定にはCu Kαを用いた)、SEMおよびEPMAによる分析に用いた。上記薄片をさらに電解研磨あるいはイオンミリングにて薄膜とし、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は、TEM観察結果を画像処理することにより求め、その粒子径には投影断面積の円形相当直径を用いた。この時、10~50個の粒子が含まれる様に設定した測定画面を5回測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ペレットの還元挙動

一例として1273Kにおける(Fe,Mg)Oと(Fe,Ca)Oの還元率曲線を各々Fig. 1とFig. 2に示す。固溶量0%のH₂還元結果もFig. 1に同掲した。CO還元の速度はH₂還元のそれよりも明らかに小さく、とくに還元率0.6程度まではその傾向が顕著であった。この固溶量0%を基準にすれば、(Fe,Mg)Oの場合、還元率0.6~0.7程度までは還元速度がMgO固溶によって明らかに増大するが、それ以上は促進効果が小さくなった。また、固溶量の影響は必ずしも明瞭ではなく非常に小さかった。これに対して、(Fe,Ca)Oの場合、CaO固溶による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順調に増大した。

CaO固溶によるCO還元速度の顕著な増大は、H₂還元の結果⁴⁾ならびに従来の報告^{5-7,11)}とよく一致した。一方、MgO固溶による還元速度の増大はH₂還元⁴⁾でも観察された。しかし、(Fe,Mg)OのCO還元では還元率0~0.5で促進効果があるのに対して、H₂還元の場合は還元率0.5以上で効果が認められており、その効果にわずかに相違があった。

3.2 還元反応の様相

還元中断ペレットの断面観察から、いずれのペレットでもマクロな還元鉄層/ウスタイト層の境界が認められ、反応様相はトポケミカル反応を呈しているといえる。ただし、固溶量0%、(Fe,Mg)O、(Fe,Ca)Oの順に、境界はわずかながら不明瞭となった。CO還元のマクロな境界は、全体的にH₂還元⁴⁾のそれよりも不明瞭になる傾向が認められた。

マクロな境界付近の顕微鏡観察をFig. 3に示す。観察には、還元率約0.5の還元中断ペレットを用い、マクロな境界は写真中の矢印で示した付近である。境界では還元鉄とウスタイトが混在する反応層を呈していることがすべての

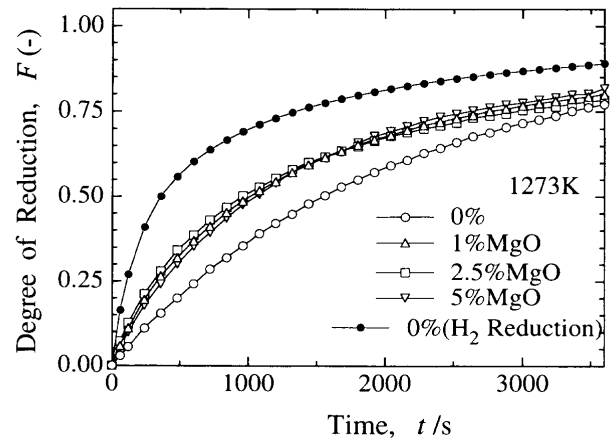


Fig. 1. Reduction curves of (Fe,Mg)O pellets at 1273K.

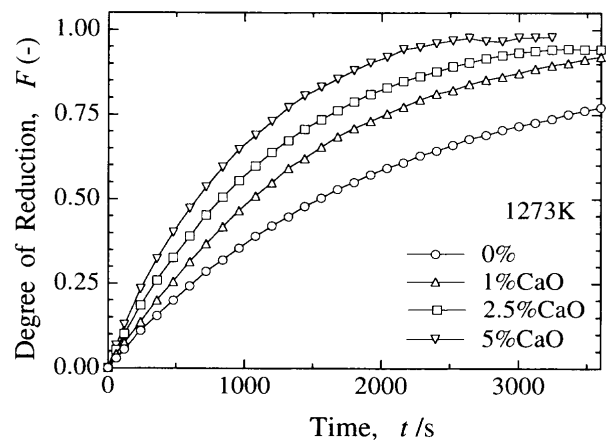


Fig. 2. Reduction curves of (Fe,Ca)O pellets at 1273K.

ペレットで認められた。矢印で示した様な還元が開始したウスタイト粒子では、還元はウスタイト粒子表面の幾つかの所で開始し、そこから内部へ向かって進行しており、他の表面での還元より優先して生じていた。そして、還元の開始点は、固溶量0%、(Fe,Mg)O、(Fe,Ca)Oの順に増加していた。さらに還元が進行した段階では、還元鉄中にウスタイトが残留し、もともとペレットに存在していた気孔の空隙は、還元鉄により著しく狭められていた。しかし、(Fe,Ca)Oにおけるその空隙の変化は、他のペレットに比較してわずかであった。なお、井口ら¹²⁾が報告したように固溶ウスタイトペレットのH₂還元を行った場合、(Fe,Mg)Oでウスタイト粒子を覆う金属鉄殻は認められなかった。

3.3 還元鉄層の観察

1273Kにおける還元終了ペレットの全気孔率を測定した結果をFig. 4に示す。比較のために、H₂還元の測定結果⁴⁾も同掲した。また、Fig. 5に還元鉄層のSEM観察結果を示した。

固溶量0%で、気孔率0.31と最も小さな値が得られたが、CO還元で得られた気孔率はH₂還元よりも明らかに大きかった。(Fe,Mg)Oの場合、気孔率は固溶量1%で約0.4と増加するが、それ以上の固溶量の増加による気孔率の変化

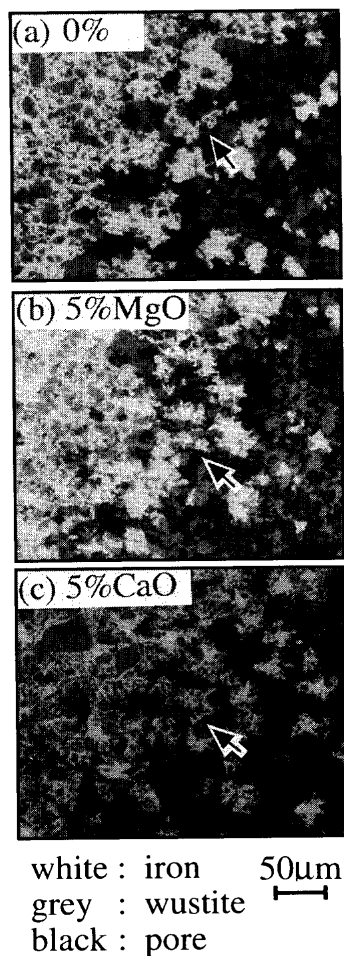


Fig. 3. Cross section of partially reduced pellets at 1273K.

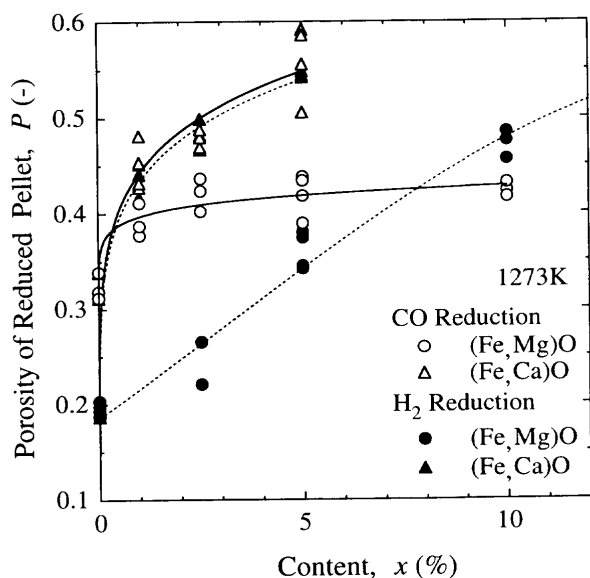


Fig. 4. Porosity of reduced pellets at 1273K.

は、ほとんど認められなかった。固溶量の増加とともに気孔率が順調に増加するH₂還元とは異なった結果が得られた。これに対して、(Fe,Ca)Oでは、気孔率は固溶量1%で約0.45へ急激に増加したのち、固溶量の増加とともにゆる

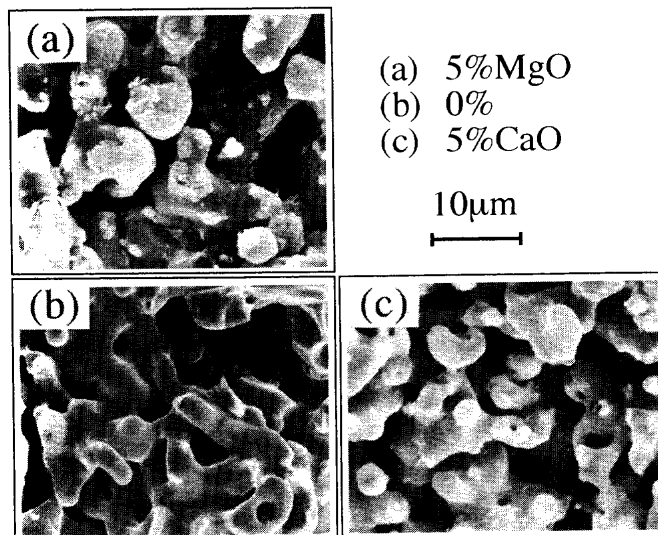


Fig. 5. SEM images of reduced iron phase at 1273K.

やかに増加し、H₂還元とほぼ同じ傾向が得られた。また、いずれの固溶量でも(Fe,Ca)Oの気孔率は、(Fe,Mg)Oのそれよりも大きかった。

SEM観察結果から明らかなように、固溶量0% (Fig. 5(b))の還元鉄層内の還元鉄粒子は、表面が非常に滑らかで、かつち密な状況を呈していた。さらに、粒子は丸みを呈し、粒子相互が結合して形成されたネック部が観察され、粒子相互の焼結が顕著に進行したと推定される。なお、この還元鉄粒子相互の焼結の進行度合いは、CO還元よりもH₂還元の方が顕著であった結果、気孔率はH₂還元の方が小さかったと考えられる。(Fe,Mg)Oの場合(Fig. 5(a)),還元鉄粒子形状は固溶量0%と同様に不明瞭であり、粒子相互の焼結が観察されたが、焼結の進行は固溶量0%よりわずかに抑制されていた。また、粒子の表面にMgOらしき粒子が観察された。これに対して(Fe,Ca)Oでは(Fig. 5(c)),固溶量0%に比較して粒子形状は明確であり、粒子相互の焼結がかなり抑制されていた。さらに、H₂還元ほど顕著ではないが鉄粒子の表面には微細気孔とCaOらしき粒子が観察された。

純ウスタイトのCO-CO₂還元の場合、界面で生成したCOによる還元鉄の破裂から、多孔質還元鉄層が形成されるとRieckeら¹³⁾は報告している。本報の固溶量0%ではち密な還元鉄が生成され、彼らの結果とは一致していない。井口ら¹⁴⁾によれば、気孔生成を促すためにはウスタイト表面とバルクの間大きな空孔濃度勾配が必要であると報告している。本実験のように数10μm程度のウスタイト粒子では、空孔濃度差が比較的小さいことが予想されるので、ち密な還元鉄を形成したと考えられる。

CaO固溶のち密なウスタイトは、CO還元^{5,6)}、H₂還元^{8,9)}ともに多くの微細な気孔を生成するが、MgO固溶したち密なウスタイトのH₂還元では、ち密な還元鉄¹²⁾やそれに覆われた大きな気孔⁸⁾を形成しやすいことが報告されてい

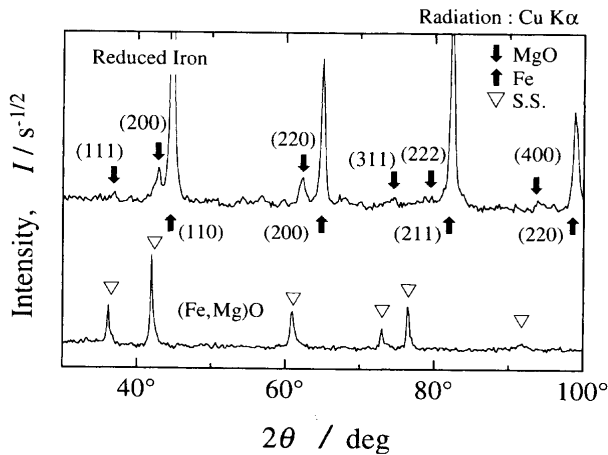


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of reduced iron at 1273K and (Fe,Mg)O.

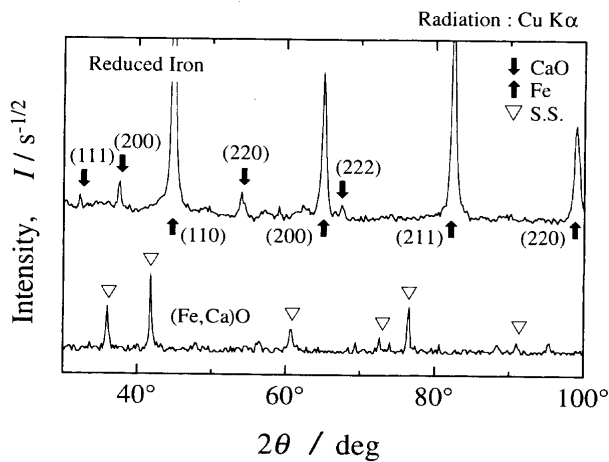


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of reduced iron at 1273K and (Fe,Ca)O.

る。とくに井口ら¹²⁾は、CaO固溶ウスタイトペレットのH₂還元の場合、片状気孔を形成し、気孔径と気孔容積ともに大きくなるが、MgO固溶では気孔径と気孔容積に与える影響は小さいとしている。本報の結果は、井口らの結果と比較的一致している。

3.4 還元鉄の微小組織観察

固溶量5%における(Fe,Mg)Oと1273Kで還元した還元鉄のX線回折結果をFig. 6に、また(Fe,Ca)Oの結果をFig. 7に示す。さらに、Fig. 8にそれらのTEM観察結果を示す。

(Fe,Mg)Oの場合、Fig. 6に示したように還元によって生成したα鉄(↑)とMgO(↓)に対応する多数の回折線が新たに認められた。この結果はH₂還元の結果とよく一致した。さらに、Fig. 8(a)から明らかなように、還元鉄中に約400nmの粒子(一例として、写真中に矢印で示した)が観察された。この微細粒子を電子線回折ならびにEDXによる分析を行った結果、MgOであることを同定した。一方、(Fe,Ca)Oでも、還元されないCaOに対応する回折線(↓)が数多く観察され、最大強度を有する(200)面のCaO回折線のみが認められたH₂還元の結果と異なってい

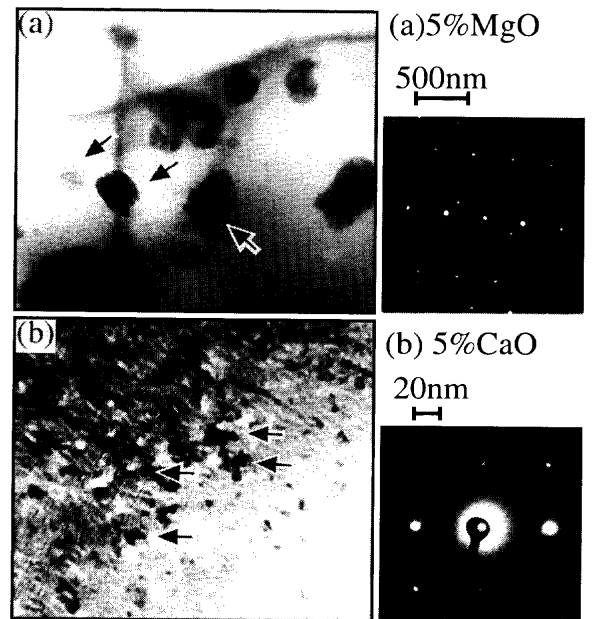


Fig. 8. TEM images of reduced iron at 1273K.

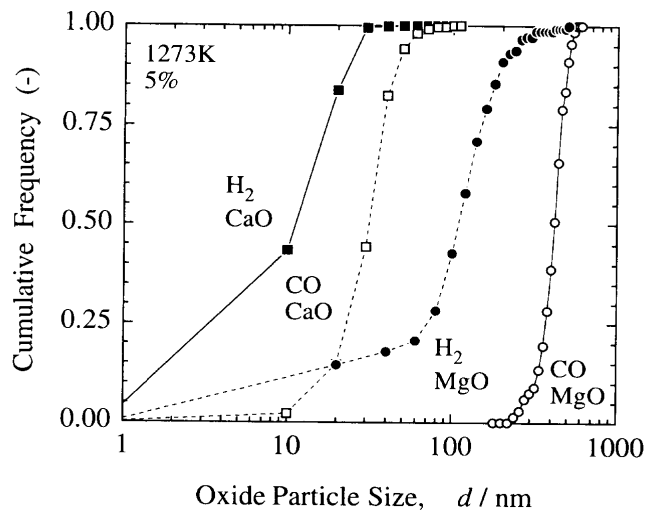


Fig. 9. Cumulative distribution of MgO and CaO particle size in reduced iron.

た。この還元鉄をTEM観察した結果、Fig. 8(b)から明らかなように、灰色の還元鉄中に20~40nmの黒色の微細粒子(一例として、写真中に矢印で示した)が析出していた。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。

上述のTEM観察結果をもとにMgOとCaOの粒子径分布を求め、Fig. 9に1273Kの固溶量5%における円形相当直径d(m)の累積曲線を示す。また比較のためにH₂還元の結果⁴⁾も同掲した。この結果からMgOの平均粒子径は400~450nmであり、分布範囲は約100nmであった。一方、CaOの平均粒子径は約30nm、分布範囲は約10nmであった。なお、粒子径分布に及ぼす固溶量の影響は、いずれの試料も

小さかった。いずれの還元でも、CaOの平均粒子径ならびに分布範囲は、MgOよりも小さく、非常に微細なCaOがほぼ均一に析出していた。しかしながら、CO還元におけるCaOの平均粒子径が、H₂還元のそれよりもわずかな増加にとどまったのに対して、MgOの平均粒子径は著しく増加したことが特徴的であった。なお、CO還元のCaO粒子径がH₂還元より大きかったことから、X線回折測定に必要な強度が得られたと考えられる。

3.5 還元鉄の形態と析出粒子の関係

固溶量0%では、還元鉄粒子相互の焼結が著しく粒子成長も認められるが、CaOやMgO粒子を含有する還元鉄では、粒子相互のネック成長や粒子成長もわずかであった。焼結が還元鉄粒子の粒界の移動によって進行するとともに、鉄粒子の成長をとまるとすれば、それらの粒子が焼結を抑制していると考えることが妥当であろう。ここで、粒子成長するマトリックス結晶粒子の平均半径 \bar{R} (m)と分散粒子の平均半径 \bar{r} (m)との関係を解析して、Smith¹⁵⁾は(1)式を報告している。

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

f は分散粒子の体積分率(-)である。上式から分散粒子径が減少するほど、そして分散粒子の含有量が増加するほど還元鉄粒子の成長が抑止される。言い換えれば、酸化物粒子を含有した還元鉄粒子相互の焼結は、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

前節までの結果から、ウスタイト中の固溶カチオン(MgイオンやCaイオン)は還元過程で拡散¹⁶⁾し、濃縮²⁾しながらMgO粒子やCaO粒子として還元鉄中に析出したと考えるのが妥当であろう。本報のCO還元でもH₂還元⁴⁾と類似した結果が得られたことから、前報⁴⁾で仮定した還元機構で進行するとして以下の検討を試みる。還元機構の概念と詳細は、前報で報告しているので、詳細な説明は除くが、本報の還元条件では、反応界面のOイオンはガス相へ容易に除去されるので、界面のFeイオン濃度が増加しその大部分は鉄核を生成する。その結果、界面では還元されない固溶カチオン濃度も相対的に増加すると考えられる。

そこで、Fig. 3に示したペレットを構成する各ウスタイト粒子上の還元鉄/ウスタイト界面附近におけるMg濃度ならびにCa濃度の測定を行い、その結果をFig.10に示す。図中の縦軸は界面のウスタイト側の測定濃度 C_{INT} (%)とバルク(ウスタイト粒子中央部)側の測定濃度 C_{BUL} (%)の比で表した。なお、ウスタイト側と還元鉄側で同じ測定を行ったが、還元鉄側ではMgやCaは検出されなかった。(Fe,Mg)Oにおける界面附近のウスタイト中のMg濃度は、1273Kで固溶量よりも4~6倍と著しく増加していることが

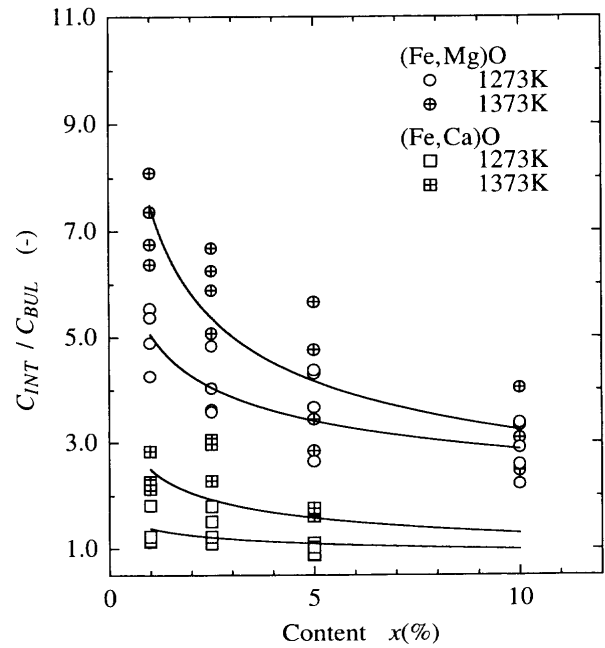


Fig. 10. Enrichment of dissolving element content at the reaction interface.

全体的に認められた。Mg濃度の増加量は、固溶量の増加とともに減少する傾向にあった。また1373Kの方が1273Kよりも大きな値が得られた。一方、(Fe,Ca)OにおけるCa濃度も、1273Kで固溶量の1~2倍に増加した。Ca濃度の増加量は、(Fe,Mg)Oほど顕著ではなく、また固溶量の影響も小さかった。以上の結果はH₂還元とよい一致がみられたが、固溶カチオン濃度の増加量はCO還元の方が大きかった。界面で固溶カチオン濃度が増加する現象は幾つか報告²⁾されており、固溶ウスタイトの特徴的な現象と考えられる。

還元鉄中ではMgやCaが検出されず、界面とバルクでは固溶カチオン濃度の勾配があるので、固溶カチオンは正孔、空孔を通してバルクへ移動すると考えられ、還元過程では鉄核の成長(反応界面の移動)と固溶カチオンの拡散が同時に進行していることが予想される。そこで、酸化物粒子は成長する鉄核間に形成された固溶カチオンの高濃度領域から析出するとし、また、その粒子形態は、界面の化学反応と固溶カチオンの拡散の相対的大きさに依存すると仮定して、ウスタイト中の物質移動を考察した。

Ilchner¹⁷⁾は2次元モデルを用いて鉄核生成の頻度が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)の相対的大きさに決定されるとして、それらと鉄核間距離 λ (m)を等式で結んだ。

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

ここで ΔC は臨界鉄イオン過飽和濃度(-)、 V_m はウスタイトのモル容積 (mol/m³)である。一方、酸化物粒子間距離 λ'

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

Specimen	λ' (nm)	V_m (m ³ /mol)	ΔC (-)	D_v/v_c (m ⁴ /mol)	D_v' (m ² /s)	D_{AB} (m ² /s)
CO Reduction						
(Fe _{0.95} Mg _{0.05})O	510	1.2x10 ⁻⁵	0.058	2.6x10 ⁻¹⁰	1.9x10 ⁻¹²	8.26x10 ⁻¹³
(Fe _{0.95} Ca _{0.05})O	40	1.22x10 ⁻⁵	0.058	0.2x10 ⁻¹⁰	1.4x10 ⁻¹³	4.25x10 ⁻¹²
H ₂ Reduction						
(Fe _{0.95} Mg _{0.05})O	230	1.2x10 ⁻⁵	0.058	1.2x10 ⁻¹⁰	2.7x10 ⁻¹²	8.26x10 ⁻¹³
(Fe _{0.95} Ca _{0.05})O	20	1.22x10 ⁻⁵	0.058	0.1x10 ⁻¹⁰	2.3x10 ⁻¹³	4.25x10 ⁻¹²

(m)は、酸化物粒子径分布の結果から(3)式¹⁸⁾により求められる。

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

ここで、 r は粒子半径(m)、 f は粒子の体積分率(-)である。還元過程では D_v/v_c が一定とし、 λ と λ' が等しいとして、(2)式から見かけの体積拡散係数 D_v' (m²/s)を見積もった。Table 1にCO還元ならびにH₂還元における1273K、固溶量5%の計算結果を示す。また、各固溶体の相互拡散係数 D_{AB} (m²/s)^{19,20)}も同掲した。ここで、 v_c は固溶量により変化するが、固溶量5%ではその影響は小さいとして純ウスタイトの値を用い、CO還元の0.007 mol/m²·s²¹⁾、H₂還元の0.023 mol/m²·s²²⁾を用いた。さらに、 V_m は固溶体の格子定数⁴⁾から算出し、 ΔC はIlschnerの報告¹⁷⁾にしたがい固溶量を考慮して再計算²³⁾した空孔濃度の0.1倍とした。

(Fe,Mg)Oの D_v' は純ウスタイトの 8.0×10^{-12} m²/s¹⁷⁾と桁は一致し、 D_{AB} のほぼ2倍になった。(Fe,Mg)Oでもカチオン空孔の拡散は主に体積拡散であり、純ウスタイトとほぼ同様な還元機構で進行すると推察され、成長する鉄核間にMgイオンの濃縮領域を形成し、それがMgO粒子になったと考えられる。一方、(Fe,Ca)Oの D_v' は純ウスタイトより1桁小さく、 D_{AB} と比較しても1桁小さかった。この結果と界面のCa濃度が固溶量の1.5倍程度しか増加しない結果から考えて、界面で2CaOFe₂O₃やCaO₂FeO等の別相が生成している可能性がある²⁴⁾。これら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¹⁶⁾、最終的にこれがCaO粒子になり、より微細化したと思われる。

さらに、H₂還元と比較した場合、還元ガスに関係なく同一の固溶体では D_v' の桁が一致したことが特徴的であった。ウスタイト中のカチオン空孔の拡散が、還元ガスの相違によって変化するとは考えにくいことから、以上より求められた D_v' の評価は妥当と思われる。したがって、上述の仮定で還元が進行しているとすれば、Fig. 9の酸化物粒子径の相違は、 v_c の変化が主な要因であることを示唆している。

4. 結言

固溶ウスタイトペレットのCO還元を行い、還元鉄の形態と微小組織を観察し以下の結果を得た。

CO還元速度は、CaO固溶ならびにMgO固溶により増大し、CaO固溶の影響はMgO固溶よりも大きかった。

(Fe,Mg)Oからの還元鉄中には300~500 nmのMgO粒子が観察され、(Fe,Ca)Oからのそれには20~40 nmのCaO粒子が観察された。CO還元で得られた粒子径はH₂還元よりも大きかった。しかし、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。固溶量0%では著しく焼結した還元鉄層が観察されたが、還元鉄粒子間の焼結はMgO粒子やCaO粒子によりは抑制された結果、還元終了ペレットの気孔率はMgO固溶量およびCaO固溶量の増加とともに増加した。

H₂還元と同様に、反応界面のウスタイト側でMg濃度が固溶量の5~6倍、Ca濃度が約1.5倍に増加した。そこで、酸化物粒子の形態が化学反応速度とカチオンの体積拡散との相対的な大きさにより決定されると仮定して、ウスタイト中の物質移動を考察した。その結果、CO還元とH₂還元における酸化物粒子径の相違が、主に化学反応速度に依存していること示した。

文 献

- 1) J.S.Benjamin: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2943.
- 2) N.Sata and K.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S672.
- 3) M.Moukassi, M.Gougeon, P.Steinmetz, B.Dupre and C.Gleitner: *Metall. Trans. B*, **15B** (1984), 383.
- 4) K.Takahashi, M.Asada and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 471.
- 5) R.Piepenbrock, K.Koch, G.Tromel and W.Fix: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **47** (1976), 141.
- 6) H.Inoue, T.Kiritani and A.Takahashi: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, **31** (1975), 118.
- 7) K.Toda, Y.Kodama, T.Inami and M.Iwai, M.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S670.
- 8) S.Shigematsu and H.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 2040.
- 9) H.Nakagawa, K.Nishihara and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1554.
- 10) S.Geva, M.Farren, D.H.St.John and P.C.Hayes: *Metall. Trans. B*, **21B** (1990), 743.
- 11) S.E.Khalafalla and L.Weston, Jr.: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 1494.
- 12) Y.Iguchi and M.Inouye: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 34.
- 13) E.Riecke, K.Bohnenkamp and H.-J.Engell: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **38** (1967), 249.
- 14) Y.Iguchi, H.Yamanami and J.Hirao: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 351.
- 15) C.Smith: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **175** (1948), 47.
- 16) M.Iwase and E.Ichise: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 720.
- 17) B.Ilschner: *Z. Metallkd.*, **55** (1964), 153.
- 18) E.Nakajima and H.Yoshinaga: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1399.
- 19) Y.Iguchi, Y.Konishi and M.Inoue: *J. Jpn. Inst. Met.*, **50** (1986), 818.
- 20) H.Schmarlzried and J.B.Holt: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **60** (1968), 220.
- 21) V.E.Riecke, K.Bohnenkan and H.J.Engell: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **38** (1967), 249.
- 22) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1561.
- 23) 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.
- 24) R.Takahashi, M.Ishii and A.Takahashi: *Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall.*, **34** (1978), 95.