

# 融液による気孔閉塞を伴う FeO 圧粉体の還元挙動

中本 将嗣\*・中里 英樹\*<sup>2</sup>・川端 弘俊\*<sup>2</sup>・碓井 建夫\*<sup>2</sup>

Reduction Behavior of Wustite Compact with Pore Blockade by Liquid Slag

Masashi NAKAMOTO, Hideki ONO-NAKAZATO, Hirotohi KAWABATA and Tateo USUI

**Synopsis :** FeO compact which coexists with liquid FeO-SiO<sub>2</sub> slag was reduced with H<sub>2</sub> at 1500K, the texture of the sample was observed by a laser-microscope and an optical microscope and the influence of the pore blockade by liquid slag on reducibility was investigated. As pores are closed by liquid slag, the reduction rate is decreased by the prevention of the diffusion of the reducing gas due to the dense Fe layer which is formed by reducing the liquid slag in the pore and near FeO/liquid slag interface. The variation of porosity with the pore blockade by liquid slag affects the reducibility and this effect is largely dependent on the pore structure. Liquid slag tend to close a smaller pore preferentially. Then the reducibility becomes a little worse, but the reducibility is maintained to some extent because of the existence of large pores. The reducibility rapidly deteriorates when large pores are closed with the increase of liquid slag.

**Key words :** reducibility; FeO; pore blockade; liquid slag; ironmaking; dense iron.

## 1. 緒言

日本全体のエネルギー消費の6~7%を占める高炉プロセスにおいてエネルギー削減が重要な課題となっている<sup>1)</sup>。そのため、現行のプロセスを改善すべく様々な観点から研究が進められている<sup>2)</sup>。中でも高炉の解体調査により存在が確認された融着帯は高炉操業と密接な関係があり<sup>3-5)</sup>、融着帯における高温領域での還元<sup>6-17)</sup>、軟化・溶融挙動<sup>18-20)</sup>を解明するために数多くの研究がなされている。軟化融着や溶融挙動は低融点スラグを生成する高FeOスラグ中のFeO濃度に影響を受けるため、高温領域における還元挙動を調査することが重要であると考えられる。

高温領域での還元性において特に溶融スラグによる気孔の閉塞に着目した研究として、内藤ら<sup>6)</sup>は実高炉と同様の還元履歴を受けた焼結鉱の気孔構造変化を調査し、1423~1473Kの温度範囲で生成する溶融スラグにより微細気孔から気孔の閉塞が生じ還元速度を低下させると報告している。また、岡本ら<sup>7)</sup>は気孔率をパラメータとして高温還元速度とJIS-RIとの相関関係について報告している。さらに、Hosotani *et al.*<sup>9)</sup>、山口ら<sup>13,17)</sup>は高温領域における溶融スラグ生成下での還元性は、微細気孔量に支配されると報告している。これらのことから、溶融スラグによる気孔の閉塞による高温領域における還元性に対する重要性が示唆される。しかしながら、不均一な鉱物組織からなる焼結鉱を試料として用いていることから溶融スラグとの反応が生じ別の組織が形成される。このため、溶融したスラグが気孔を閉塞することだけではなく、その組織の変化が還元

性に影響するためそれぞれの影響が不明瞭である。

そこで本研究では還元組織を変えることなく溶融スラグ量のみを変化させることが可能な系において還元実験を行い、溶融スラグによる気孔閉塞の還元性への影響を調査した。FeOにSiO<sub>2</sub>を微量添加した系においては高温領域でFeOと複合酸化物相との共晶系となるため、固体のFeOと液相線の組成を有するスラグの固液共存状態となる (Fig. 1)<sup>21)</sup>。つまり、FeOに対してSiO<sub>2</sub>の添加量を増加させた場合、還元相としてFeOが存在し溶融したスラグとして液相線組成のFeO-SiO<sub>2</sub>系スラグの量が増えるだけでFeO還元相の相変化を伴う還元性の影響を除外でき<sup>8)</sup>、溶融スラグによる気孔閉塞が還元挙動に及ぼす影響を調査することが

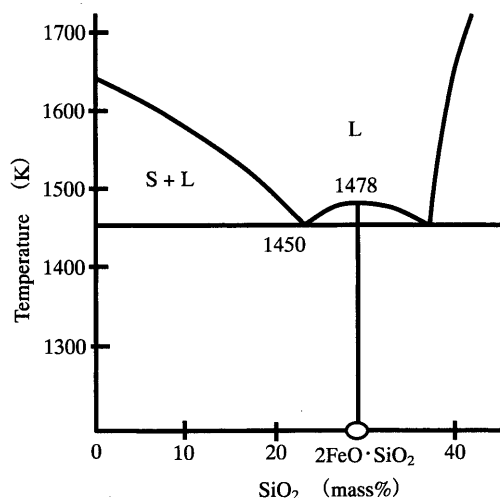


Fig. 1. Phase diagram for FeO-SiO<sub>2</sub> binary system (oxide phases in equilibrium with metallic iron).

平成 15 年 5 月 22 日 受付 平成 15 年 10 月 15 日 受理 (Received on May 22, 2003; Accepted on Oct. 15, 2003)

\* 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

\* 2 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

可能となる。FeO-SiO<sub>2</sub> 2元系の状態図においてはFeO中のSiO<sub>2</sub>の固溶限の存在を示唆する報告<sup>8,22,23)</sup>もあるが、FeO中のSiO<sub>2</sub>の固溶が確認されているのがFeO-SiO<sub>2</sub>-CaO<sub>3</sub> 3元系のみであったり<sup>8,22)</sup>、固溶限が100 ppm以下<sup>23)</sup>としているだけで固溶限を特定するには至っていない。このことから固溶体は存在していたとしても極微量であると考えられるので本研究ではFeO-SiO<sub>2</sub> 2元系においてFeO中におけるSiO<sub>2</sub>の固溶はないとして議論する。

本研究ではFeO-SiO<sub>2</sub>系における固液共存領域においてSiO<sub>2</sub>を添加したFeO圧粉体の還元実験を行うとともにレーザー顕微鏡、光学顕微鏡による断面観察を行い気孔の閉塞状態を確認し溶融スラグ生成下における溶融スラグによる気孔閉塞の還元性への影響を調査した。

## 2. 実験方法

実験に使用した試料の作製手順をFig. 2に示す。1273Kで3h焼成した試薬Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を45 μm以下、75~150 μm、石英を0.3~1.0 mmとなるようにふるいわけ、重さ4g、Table 1の組成になるようにこれらを混合し、100 MPa、5 minプレスにより直径1.5 cm、厚さ7 mmの円柱の圧粉体に成形した(Fig. 2(a))。ここでA~E、A'~E'はそれぞれ粒度が45 μm以下、75~150 μmの試料である。60%H<sub>2</sub>-40%CO<sub>2</sub>混合ガスにより1273KでFeO (O/Fe=1.06)<sup>24,25)</sup>まで還元した(Fig. 2(b))、同じガス組成のまま1500Kまで昇温後、30 min保持した(Fig. 2(c))。このときFig. 1のFeO-SiO<sub>2</sub>系の状態図<sup>21)</sup>よりTable 1に示したFeO:SiO<sub>2</sub>において固相(FeO)と液相(Liquid slag)の2相が共存している。溶融スラグの量の影響を調査するため、A~E、A'~E'の順に溶融スラグの量を増加させている。その後、炉から取り出し、Arガスを吹付けて冷却した。還元実験にはFig. 3に示す実験装置を用いた。上述の方法により作製した試料をN<sub>2</sub>ガス中で1500Kまで昇温した後、30 min保持し、H<sub>2</sub>ガス1 L/min (s.t.p.)に切り替え、Feまで還元した。還元による重量変化は熱天秤により測定した。顕微鏡観察は上述の試料を樹脂埋めして断面が見えるように切断、#200, 400, 600, 800, 1000、バフの順に研磨したものを用い、走査型レーザー顕微鏡ならびに光学顕微鏡により行った。また、画像解析から還元実験前の試料の気孔率、気孔系分布を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 還元実験

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒度が45 μm以下(A~E)、75~150 μm(A'~E')の試料に対して、還元実験により得られた時間と還元率の関係を、それぞれFig. 4, 5に示す。還元実験はそれぞれ2回行い、Fig. 4, 5に示す還元曲線はその平均値に基づき描いている。Fig. 4においてA, Bはほぼ同じ還元挙動を示して

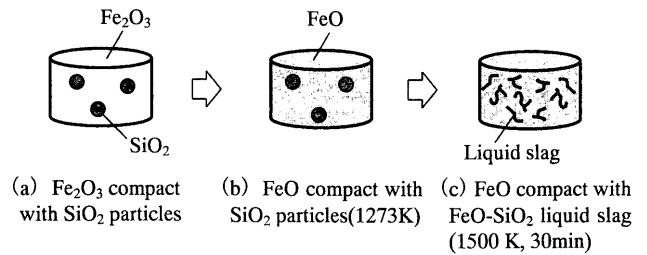


Fig. 2. Schematic illustration of procedure for sample preparation.

Table 1. Chemical composition of samples and the estimated ratio of FeO:SiO<sub>2</sub> and FeO:Liquid at 1500K (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle size: A to E ≤45 μm, A' to E' 75~150 μm).

Sample	(mass%)		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	FeO : SiO <sub>2</sub>	FeO : Liquid
A	100 : 0	100 : 0	100 : 0
B	99.90 : 0.10	99.89 : 0.11	99.42 : 0.58
C	99.77 : 0.23	99.75 : 0.25	98.64 : 1.36
D	99.56 : 0.44	99.52 : 0.48	97.42 : 2.58
E	99.06 : 0.94	98.97 : 1.03	94.44 : 5.56
A'	100 : 0	100 : 0	100 : 0
B'	99.87 : 0.13	99.86 : 0.14	99.22 : 0.78
C'	99.78 : 0.22	99.76 : 0.24	98.69 : 1.31
D'	99.58 : 0.42	99.54 : 0.46	97.50 : 2.50
E'	99.11 : 0.89	99.02 : 0.98	94.72 : 5.28

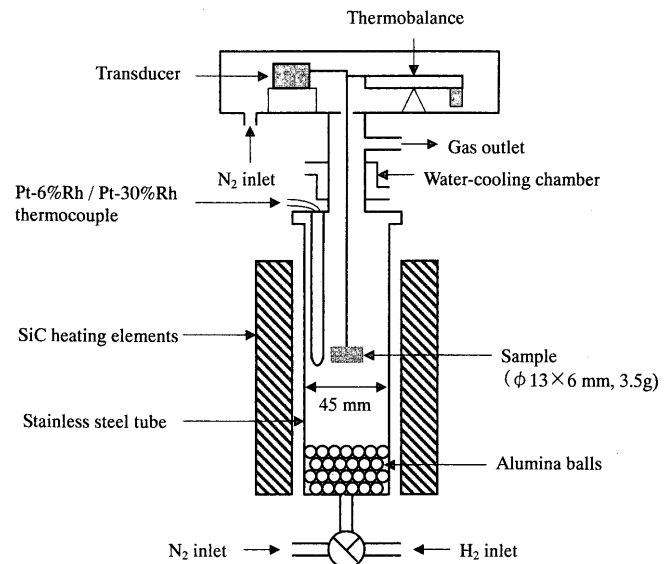


Fig. 3. Schematic cross section of experimental apparatus.

いるが、Cにおいて還元速度の低下がみられる。また、DからEにかけてさらに還元速度の低下がみられる。一方、Fig. 5ではC'まではほぼ同じ還元挙動を示しており、D'からわずかに、E'においては急激に還元速度の低下がみられる。これら還元速度の低下は溶融スラグの量の増加により生じていることから溶融スラグが還元性に影響を及ぼしていることがわかる。

### 3.2 レーザー顕微鏡による断面観察

レーザー顕微鏡による還元実験前の試料の断面像をFig.

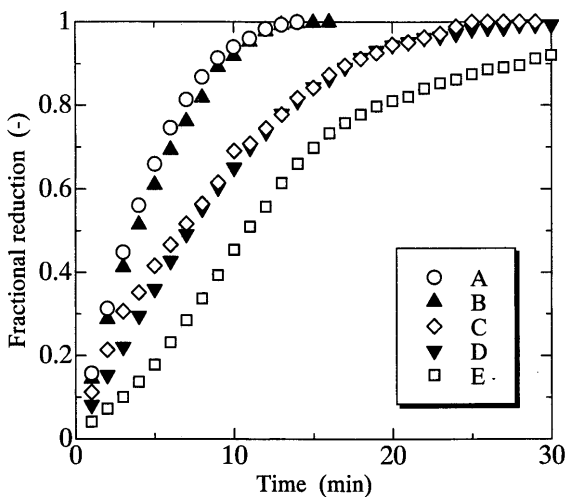


Fig. 4. Effect of mass of liquid slag on reduction curve of FeO compact with  $\text{H}_2$  at 1500K ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particle size  $\le 45 \mu\text{m}$ ).

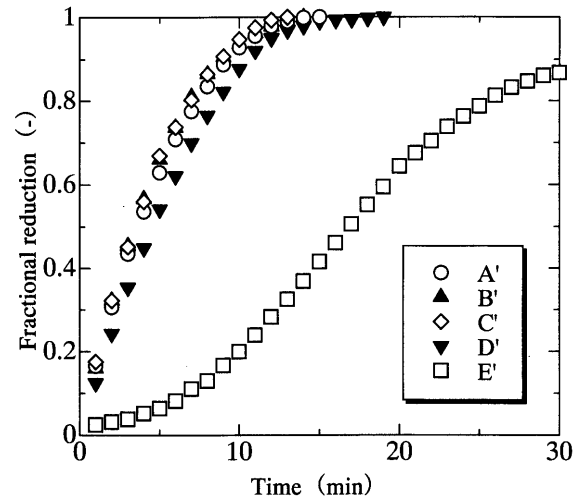


Fig. 5. Effect of mass of liquid slag on reduction curve of FeO compact with  $\text{H}_2$  at 1500K ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particle size 75-150  $\mu\text{m}$ ).

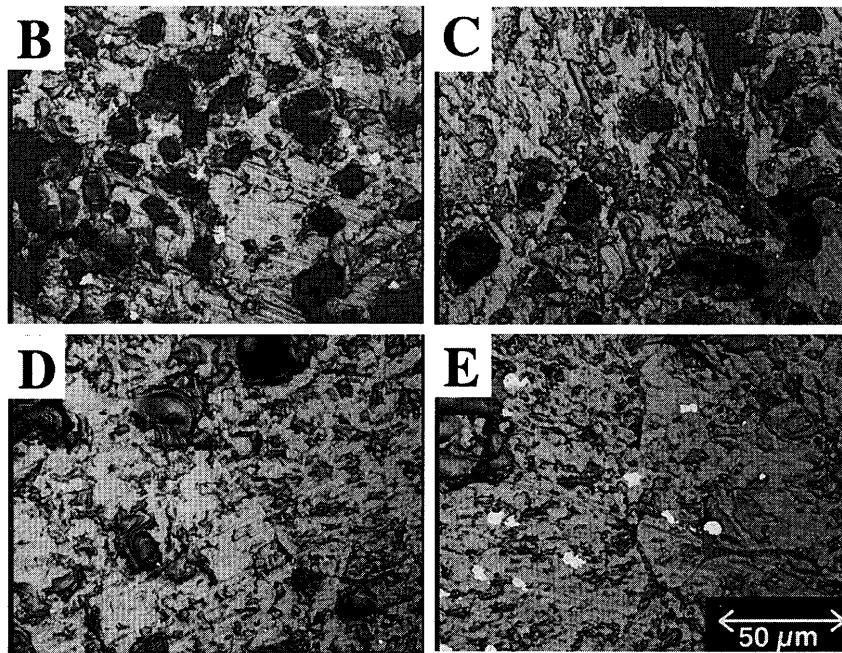


Fig. 6. Cross-sectional view of FeO compact reduced from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  compact with  $\le 45 \mu\text{m}$  particle size by a laser-microscope.

6, 7 に示す。黒い部分は気孔、灰色の部分は FeO とスラグである。還元前の試料に関してレーザー顕微鏡による観察ではスラグと FeO との区別がつかなかった。また、白い部分は試料作製時の FeO への還元におけるガス組成が Fe/FeO 平衡に非常に近いためわずかなガス組成のばらつきにより生じた Fe と考えられる。Fig. 6, 7 両方とも熔融スラグの量が増えるに従い黒い部分つまり気孔が減少している。これは生成した熔融スラグの濡れや浸透現象による気孔の閉塞と考えられる<sup>20)</sup>。また、熔融スラグの量の増加によりその割合が増している。還元実験の結果と比較すると熔融スラグの量の多い、つまり、気孔の閉塞されている試料において還元速度が低下していることから、熔融スラグによる気孔の閉塞により還元速度が低下すると推測できる。

熔融スラグ量の多い E, E' の試料では他の試料とは異なりシグモイド型の還元曲線となっている。Fig. 8 は5分間還元した還元途中の試料 A, E における断面像である。白い部分が還元により生成した Fe 膜である。A は還元がかなり進行しているため厚い Fe 層を生成している。一方 E は A と比較して Fe 膜の部分は薄く緻密である。また、A ではみられなかった Fe 膜が FeO から剥がれたもしくは Fe 膜が破断した部分が観察される。この現象は本系と同様の系において緻密な試料を用いて還元実験ならびに断面観察をした重松ら<sup>9)</sup>の報告にもみられる。このことから試料 E, E' がシグモイド型の還元曲線を示すのは以下のように考えられる。試料 E, E' は熔融スラグ量が多いため、熔融スラグが浸透して FeO 中の気孔を閉塞する以外に染み出し試料

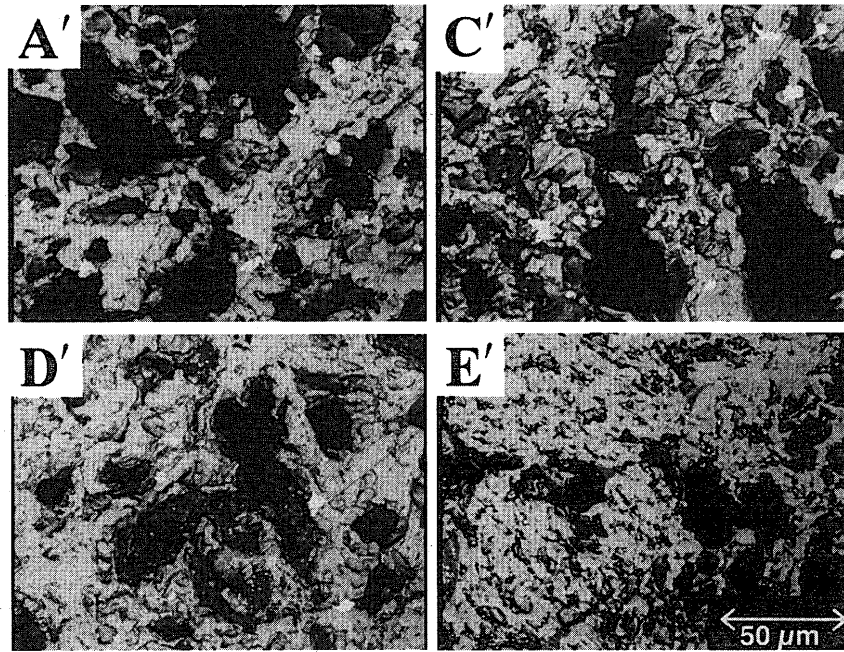


Fig. 7. Cross-sectional view of FeO compact reduced from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact with 75–150 μm particle size by a laser-microscope.

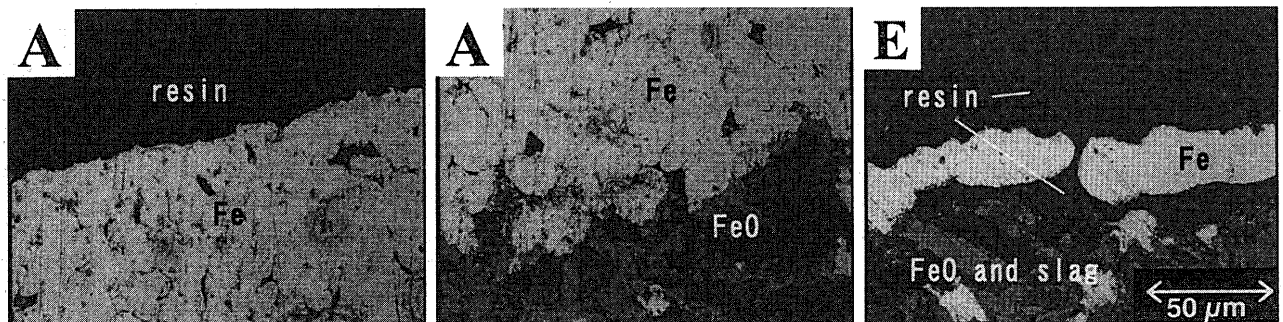


Fig. 8. Cross-sectional view of partially reduced samples by a laser-microscope.

表面を覆う。FeO-SiO<sub>2</sub>系スラグは固体のFeOと比較して速く還元される<sup>26,27)</sup>ことから、この表面に染み出したスラグが表面から還元され、すぐに緻密なFe膜を生成するため還元ガスの拡散を妨げ還元の進行を大幅に停滞させる。その後、FeO/スラグ界面近傍まで還元が進行した際に生成される緻密なFe膜が体積変化のためFeOから剥離するもしくは薄いFe膜自体が破断することにより妨げられていた還元ガスの拡散が回復し還元が進行すると考えられる。

Fig. 9 に還元実験後の試料の典型的な断面像を示す。試料Aでは黒い部分が気孔、その他の部分が還元により生成したFeである。還元され生成した多孔質Fe層が観察される。試料C, D, Eに関しては試料Aとは異なり黒い部分は一部スラグが残存したものであると考えられる。試料C, D, Eでは還元実験前にスラグが浸透してFeOの気孔中に存在している。

この気孔内に存在するスラグがFeOとの界面で還元されたとき、そこに生成する緻密なFeが残りのスラグを覆う。このことにより還元が妨げられるスラグは還元の進行

が遅く還元実験後にも残存する。試料CよりもD, DよりもEのほうがスラグの存在している部分が大きいのは、スラグ量の多い試料はより大きな気孔も閉塞していることから、その気孔中で緻密なFeに覆われ、完全に還元されずに残るスラグの量も多いためであると考えられる。

### 3.3 光学顕微鏡による断面観察

還元実験前の試料の断面像をFig.10に示す。薄い灰色の部分がFeO、濃い灰色の部分がスラグ、黒い部分が気孔もしくは研磨キズ、白い部分はFeと考えられる。光学顕微鏡による観察ではレーザー顕微鏡とは異なりFeOとスラグの判別が可能であった。Fig.10からはFeOの粒と粒の間隙あるいは粒界にスラグが存在していることが観察され、その割合は熔融スラグの量の増加とともに増えておりレーザー顕微鏡による観察結果と一致する。このことからFeOの粒と粒の間隙あるいは粒界におけるスラグの存在つまり気孔の閉塞がFeO圧粉体の還元性に影響することが示唆される。

Fig.11は還元途中の試料A, Eにおける断面像である。

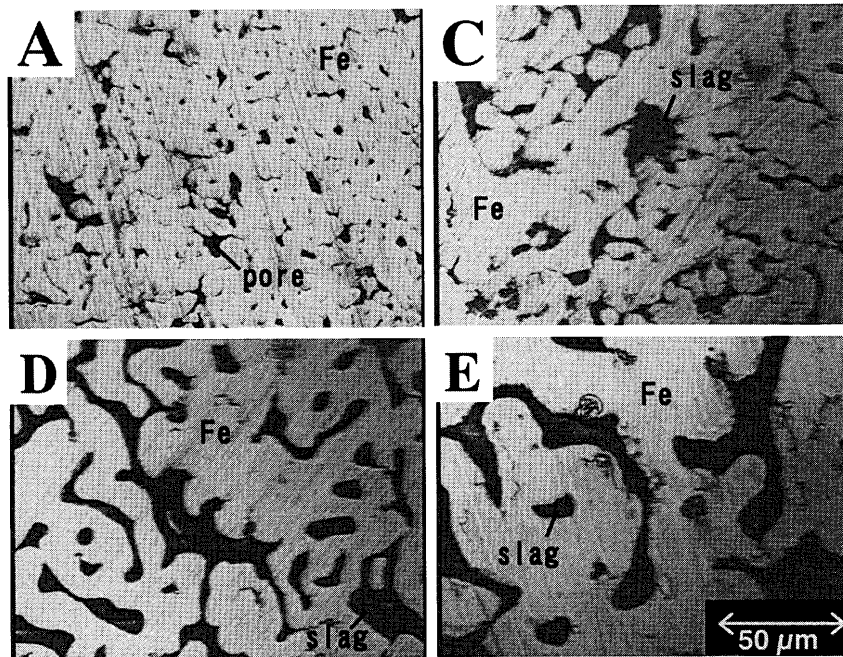


Fig. 9. Cross-sectional view of reduced samples by a laser-microscope. Reduction time (min): A 15, C 29, D 36, E 65.

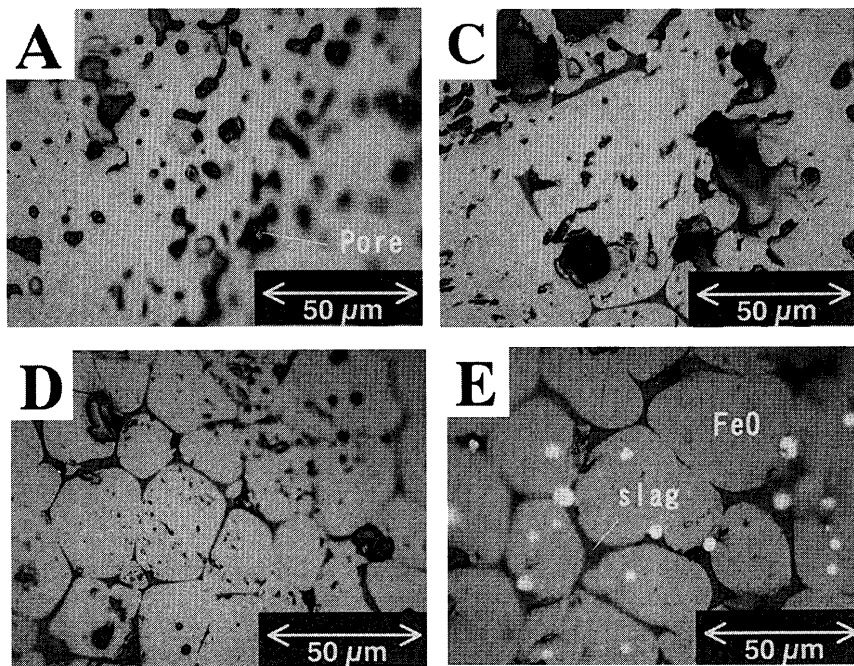
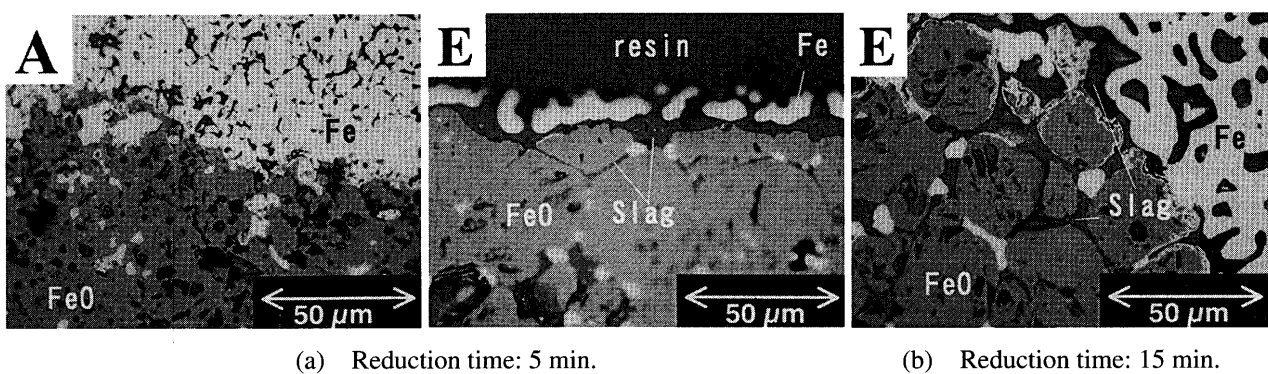


Fig. 10. Cross-sectional view of FeO compact by an optical microscope.



(a) Reduction time: 5 min.

(b) Reduction time: 15 min.

Fig. 11. Cross-sectional view of partially reduced samples by an optical microscope.

試料Aは5分間、試料Eは5, 15分間還元した試料である。レーザー顕微鏡による断面観察と同様に5分還元した試料ではAとEでFe層の緻密さが異なり、EにおいてはFe膜の剥離、破断していることが観察される。試料E 5 min に関して緻密なFe膜とFeOの間に試料表面を覆うように存在するスラグが観察されていることから、試料表面では重松ら<sup>8)</sup>と同様の機構により還元が進行していると考えられ、前述したシグモイド型の還元挙動の機構の妥当性が確認できる。また、試料表面近傍ならびに試料内部において気孔中にFeが点在している。試料内部には還元実験前にもFeが存在していたが、そのFeとは明らかに形状が異なることから観察されるFeは還元途中に気孔中のスラグから生成されたものであると考えられる。つまり、試料中のガス/スラグ界面において、スラグの還元により生成される緻密なFeにより試料内部へのガスの拡散が妨げられることで還元速度が小さくなる<sup>8,11)</sup>と推測される。

スラグの存在しない試料AではFe/FeO界面で反応がみられる。一方、Fe/FeO界面よりも試料内部に観察されるFeに関しては、還元実験前に既にFeとして点在していたものもあるが、還元途中に観察されるFe/FeO界面より内側に点在するFeの量はそれと比較して明らかに多く、還元途中にFe/FeO界面より内部で多量にFeが生成していることがわかる。つまり、FeO層における気孔の存在から部分的に内部まで還元ガスが拡散できることでFe/FeO界面内側においてもFeが生成すると考えられる。

試料E 15 min に関して還元前に点在していたFeとは明らかに形状の異なるFeが反応界面と思われる箇所よりも内部で生成している。また、気孔中に存在するスラグがFeOとの界面で還元されたときに生成したFeは還元初期における試料表面での挙動と同様にFeOからの剥離、Fe自身の破断が観察される。つまり、試料内部においても最初に還元されるのはスラグであり、その還元によりFeOの粒と粒の間隙あるいは粒界に生成する緻密なFeにより試料内部へのガスの拡散が、スラグとFeOとの界面でスラグが還元されることにより生成する緻密なFeによりFeOが覆われることによりFeOへの還元ガスの供給が妨げられることで還元速度が小さくなる<sup>8,11)</sup>と考えられる。また、試料Eで反応前面においてFeOの存在していた部分に生成するFeはFe層が幾重にも重ね合わさった組織になっている。これは以下のように考えられる。気孔を閉塞しているスラグはその周囲を生成したFeや未還元のFeOにより囲まれガスと直接は接触しない場合がある。このときFeOやFeとの界面に存在するスラグからも還元が進行する(Fig.11(b))。FeOとの界面でスラグの還元により生成したFe中から排出<sup>28)</sup>されたSiO<sub>2</sub>が未還元の固体FeOと反応することで新たに熔融スラグが生成し、さらにそのスラグが還元される。このような挙動を繰り返しながら還元が進行するため上記のような還元層が生成される。

レーザー顕微鏡による還元後の試料の観察において、スラグの存在する試料に関してFe中にスラグが存在するのがみられたが、これはFig.11より未還元のFeOの粒と粒の間隙あるいは粒界に存在しているスラグとFe中の黒い部分が連続的につながっていることから予測できる。その組成に関しては初期にFeOと平衡しているスラグと比較してFeO濃度が低くなっていると予想されるが還元時間や存在箇所によりその組成が異なると考えられ特定はできない。

また、Fig.11(b)にみられる試料EのFe層はFig.9の試料EのFe層ほど粗大ではなく、逆にFe層中にスラグの取り残された領域が多数存在する。このことから、Fe層の粗大化はFe層中に取り残されたスラグの還元によるFeの生成ならびにFeの焼結の両方によるものと考えられる。つまり、Fig.9の試料EはFig.11(b)と比較して還元時間が長いことから、Fe層中に取り残されたスラグの還元ならびに焼結が進行したためFig.11(b)と異なる形態になったと推測される。

### 3.4 画像解析による気孔率ならびに気孔系分布の測定

レーザー顕微鏡より得た還元前の試料の断面像を処理し、解析して得た見かけの気孔率と熔融スラグ量の関係をFig.12に示す。ここでの解析画像数は1つの試料につき100である。また、図中のエラーバーは信頼区間90%を表している。両試料とも熔融スラグの量の増加により見かけの気孔率が減少しており、断面観察の結果と同様の傾向を示している。気孔率の減少する理由として光学顕微鏡による断面観察(Fig.10)から熔融スラグがFeOの粒と粒の間隙、粒界に浸透していることより液相焼結が生じていることによるものと考えられる。また、還元実験の結果と比較すると見かけの気孔率の低下により還元速度の低下がみられることから、熔融スラグの気孔閉塞による気孔率の変化

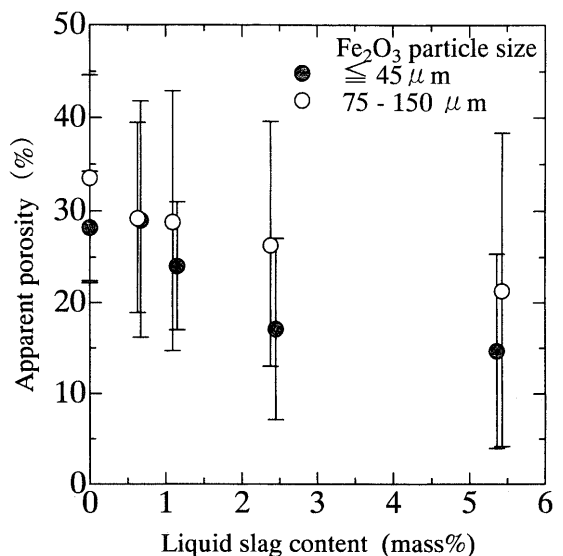


Fig. 12. Relation between liquid slag content (mass%) and apparent porosity.

が還元性に影響することがわかる。これはFeOの粒と粒の隙間あるいはFeO/スラグ界面近傍でのスラグの還元による緻密なFeの生成によって還元が遅くなるという顕微鏡観察による結果を考慮すると次のように考えられる。熔融スラグにより気孔が閉塞されることは、FeOの粒と粒の隙間に存在するスラグ、FeO/スラグ界面の増加をもたらすことになり、結果としてそこに存在するスラグの還元により生成される緻密なFe量も増加し、気孔を介したガス還元が妨げられるため還元が遅滞が生じる。

FeO圧粉体の気孔率のスラグ含有量による変化を、2種類の気孔径(5~49, 50~100 $\mu\text{m}$ )に対してFig.13に示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒度が45 $\mu\text{m}$ 以下(A~E), 75~150 $\mu\text{m}$ (A'~E')のどちらの試料においても、スラグ量の増加に伴い小さい気孔径に対する気孔率が先に大幅に減少し、大きい気孔径に対する気孔率は維持されている。さらにスラグ量が増加すると大きい気孔径に対する気孔率も減少する傾向がみられる。すなわち、熔融スラグによる気孔閉塞は小さい気孔に対して優先的に起こる傾向があると考えられる。これは焼

結鉱により気孔構造の変化を調査した内藤ら<sup>6)</sup>と同様の傾向を示している。還元実験における熔融スラグ量の還元性への影響を考慮すると、熔融スラグによりまず小さい気孔(FeOの粒と粒の隙間、粒界が狭い箇所)が閉塞することから若干還元性は悪化するが、大きい気孔(FeOの粒と粒の隙間あるいは粒界が広い箇所)の存在により還元ガスの拡散が維持されある程度の還元性は保たれる。熔融スラグが増加すると大きい気孔も閉塞することにより還元ガスの拡散が維持できなくなり急激に還元性が悪化すると考えられる。

本研究で用いたFeO圧粉体中の熔融スラグ量はTable 1より0.5~5.5%程度であり、このような少量のスラグの変化により急激な還元速度の低下が生じるということは気孔閉塞の還元挙動への影響は非常に大きいものであると考えられる。2つの粒度のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(45 $\mu\text{m}$ 以下, 75~150 $\mu\text{m}$ )により気孔構造を変えたものに関して、スラグ量の変化による気孔の閉塞状況ならびに還元挙動が異なることから熔融スラグ生成下での還元において気孔構造の重要性が示唆される。

#### 4. 結論

SiO<sub>2</sub>を添加したFeO圧粉体を用いて、1500KでH<sub>2</sub>ガスによる還元実験、および室温での顕微鏡観察と見かけの気孔率の測定を行い、熔融スラグ生成下において熔融スラグによる気孔閉塞の還元性への影響を調査し以下の結論を得た。

(1) 熔融スラグによりFeOの粒と粒の隙間あるいは粒界つまり気孔は閉塞され、熔融スラグ量の増加に伴い閉塞されている領域が増加する。このとき初期に還元されるのは熔融スラグでありそれにより気孔中に生成する緻密なFeにより気孔を介した試料内部への還元ガスの拡散、および、気孔中に存在するスラグがFeOとの界面で還元されたときに生成する緻密なFeによりFeOが覆われることから反応界面への還元ガスの拡散が妨げられることで還元速度が遅くなる。

(2) 熔融スラグの気孔閉塞による気孔率の変化は還元性と相関があるが、そのときの影響は気孔構造に大きく依存する。試料中の気孔のほとんどが小さい場合、熔融スラグの増加に伴い還元性が徐々に悪化する。大きい気孔をある程度含む試料の場合、熔融スラグにより小さい気孔が閉塞することから若干還元性は悪化するが、大きい気孔の存在により還元ガスの拡散が維持されある程度の還元性は保たれる。熔融スラグが増えると大きい気孔も閉塞することにより還元ガスの拡散が維持できなくなり急激に還元性が悪化する。

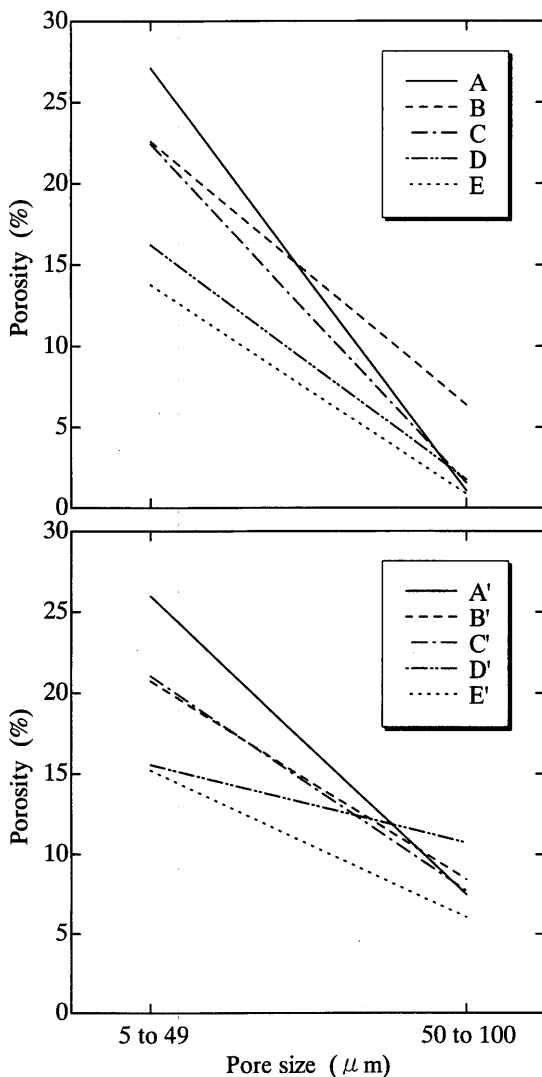


Fig. 13. The variations of porosity of FeO compact and the pore size distribution with liquid slag content for each sample with different particle size.

## 文 献

- 1) K. Ishii and J. Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 3.
- 2) K. Ishii: 私信, (2002).
- 3) Y. Togino, M. Sugata, I. Abe, K. Yamaguchi and M. Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1526.
- 4) Y. Togino, M. Sugata, I. Abe and M. Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1536.
- 5) M. Kase, M. Sugata and K. Yamaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1928.
- 6) M. Naito, A. Okamoto, K. Ono and Y. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S49.
- 7) A. Okamoto, M. Naito, K. Ono and Y. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S3.
- 8) N. Shigematsu and H. Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 920.
- 9) Y. Hosotani, N. Konno, K. Yamaguchi, T. Orimoto and T. Inazumi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1439.
- 10) T. Maeda, T. Murayama, Y. Ono and Y. Fukumoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 735.
- 11) M. Naito: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 743.
- 12) T. Tsutsumi, Z. Wang, Y. Sasaki, Y. Kashiwaya, K. Ishii and N. Konno: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 7.
- 13) K. Yamaguchi, K. Higuchi, Y. Hosotani, A. Ohshio and S. Kasama: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 14.
- 14) S. Jasienska, J. Orewczyk, A. Ledzki and J. Durak: *Solid State Ionics*, **117** (1999), 129.
- 15) A. A. El-Geassy: *Ironmaking Steelmaking*, **26** (1999), 41.
- 16) T. Maeda, Y. Fukumoto and M. Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 327.
- 17) K. Yamaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 335.
- 18) K. Ono, K. Yamaguchi, A. Shigemi, N. Nishida and K. Kanbara: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 505.
- 19) I. Shigaki, M. Sawada, M. Maekawa and K. Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 20.
- 20) T. Shiota, M. Naito, K. Yamaguchi, Y. Hida and Y. Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 51.
- 21) N. L. Bowen and J. F. Schairer: *Am. J. Sci., 5th Series*, **24** (1932), 200.
- 22) N. Shigematsu and H. Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1329.
- 23) M. Moukassi, M. Gougeon, P. Steinmeltz, B. Dupre and C. Gleitzer: *Metall. Trans. B*, **15B** (1984), 383.
- 24) L. S. Darken and R. W. Gurry: *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945), 1398.
- 25) R. A. Giddings and R. S. Gordon: *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (1973), 111.
- 26) S. Ban-ya, Y. Iguchi and T. Nagasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1689.
- 27) T. Nagasaka and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1753.
- 28) I. Onaka and T. Araki: *Fusion and Solidification/Removal Processings*, CORONA Publishing Co., Ltd., Tokyo, (1987), 11.