(Fe,Al)₂O₃ から CO-CO₂ で還元された Al₂O₃ 分散鉄の微細組織

高橋 勝彦*・川上 正博*²

Microstructure of Iron Dispersing Al₂O₃ Particle Reduced from (Fe,Al)₂O₃ by CO-CO₂ Gaseous

Katsuhiko TAKAHASHI and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis : Carbon monoxide reduction of (Fe,Al)₂O₃ was carried out in order to clarify the possibility for ODS to be made by selective reduction of solid solution. The microstructure of reduction product was observed with XRD, SEM and EDS. The results are summarized as follows.

The precipitate particle of about 100 nm was observed in iron reduced by 97%CO-3%CO₂ at 1273-1373 K and was identified as κ' -Al₂O₃. On the other hand, the precipitate particle was Fe(Fe,Al)₂O₄ of spinel structure by using low reducing potential gas of 80%CO-20%CO₂. The size of their particle was more than 200 nm.

And then, the sequential reduction of (Fe,Al)₂O₃ by various CO-CO₂ ratios at 1273 K was carried out to investigate the structure transformation of products during CO reduction.

Solid solution of (Fe,Al)₂O₃ was reduced to solid solution of Fe₃O₄(FeOAl₂O₃). When the iron oxide was reduced to 'FeO', the Fe₃O₄(FeOAl₂O₃) was transformed to 'FeO' and Fe(Fe,Al)₂O₄ of spinel structure with the irregular shape. The solubility of Al₂O₃ in 'FeO' was less than 1%. It seemed that the size of Al₂O₃ particle in reduced iron depends on the that of Fe(Fe,Al)₂O₄ particle in FeO, which was affected by reducing potential.

Key words: Fe₂O₃; Al₂O₃; solid solution; CO reduction; oxide particle dispersion strengthened metal; microstructure of reduced iron.

1. 緒言

鉄基耐熱材料に添加される合金元素を極力抑えて、簡単な組成で目的の性能を満たすことは、今後の資源制約の問題とリサイクルの観点から重要になってくる。酸化物粒子分散強化材料（以降、ODSと記述）は、異種材料の組み合わせにより、合金元素の添加を抑えて目標とする性能が得られる一手段として期待できる。しかしながら、本来のODSの製造方法¹⁾は、高温強度を発現するために高度化・複雑化しており、その結果、ODSは広範囲に使用されているとは言い難い。

著者らは、ODSの簡単な製造プロセスの確立を目的に、酸化物固溶体(Fe,Ca)Oや(Fe,Mg)Oの還元を利用した選択還元法を提案し、還元鉄中にナノスケール粒子を容易に分散できる可能性を示した^{2,3)}。しかし、前報^{2,3)}の方法では、雰囲気調整で作製されたFeOを出発原料にする必要があり、この製法はまだ複雑であった。そこで、本研究は、Fe₂O₃がAl₂O₃に固溶することに利用し、作製が容易な(Fe,Al)₂O₃を出発原料に用いることで製造プロセスの単純化を目指した。

安価な鉄鉱石中には2~3 wt%のAl₂O₃が含まれることから、Al₂O₃を含有した鉄鉱石や酸化鉄の還元に関する研

究⁴⁻¹⁴⁾が、従来より行われている。研究の多くは、Al₂O₃含有FeOのH₂還元挙動⁴⁻¹⁰⁾や還元鉄のモルフォロジーにおよぼすAl₂O₃の影響^{5,10-12)}に主点がおかれ、Al₂O₃含有Fe₂O₃の還元^{11,12)}やCO還元¹²⁻¹⁴⁾に関する報告は少ない。井口ら⁵⁾がAl₂O₃含有Fe₂O₃ペレットを用いてH₂-H₂O還元を広範囲に行い、還元過程のFeO粒子の微細化とFeO粒子表面に生成する緻密な還元鉄層が還元速度に影響をおよぼすと考察した。一方、還元過程で晶出してくるHercynite(FeAl₂O₄)が還元挙動に影響をおよぼすとした報告^{5,8,10,12)}があるが、還元過程で生成・析出するAl₂O₃化合物、ならびに還元鉄中の微細組織に主点をおいて観察した報告はなく、それらの詳細は明らかになってない。

本研究は、出発原料に(Fe,Al)₂O₃を用いてCO-CO₂による選択還元を行い、還元生成物の微細組織観察、ならびに還元過程の組織変化の観察を行い、選択還元法の可能性を検討した。

2. 実験方法

2・1 (Fe,Al)₂O₃の生成

原料に市販高純度試薬Fe₂O₃ (99.99%)と α -Al₂O₃ (99.99%)を用い、一旦、再品質化したFe₂O₃とAl₂O₃を所定の固溶

量 x (mol%)になるように秤量して混合粉末にした後、固体反応により1573K、大気中で $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ の生成を行い、所定時間経過後、炉冷にて試料を採取した。 $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ の生成確認をX線回折法(XRD)による定性分析及格子定数測定により行った。得られた $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ 塊から粉碎して篩い分けした粉末(30~50 μm)を重量 2.25 ± 0.15 gの $\phi 10 \times 5$ mmに圧縮整形した後、1573K、大気中、3.6 ksで焼成して還元試料を作製した。

2・2 還元実験と組織観察

還元実験には自動熱記録天秤¹⁵⁾を使用し、実験条件をFig. 1のFe-C-O平衡状態図に示した。図中に○印で示した還元温度とCO-CO₂ガス組成によりFeへ一段で還元した実験(以降、Exp. Iと記述)と、×印で示した1273K一定でCO-CO₂組成を段階的に変えながら還元した実験(以降、Exp. IIと記述)を行った。また、還元実験Exp. IとExp. IIにおける重量変化の一例をFig. 2に示した。なお、縦軸の重量変化は、還元による減少量の絶対値で表している。

実験Exp. Iは、還元温度1173K、1273K、1373K、ならびに還元ガス組成80%CO-20%CO₂、90%CO-10%CO₂、97%CO-3%CO₂で還元を行った。還元試料をN₂気流中で昇温し所定温度到達後、流量一定のCO-CO₂ガスを反応管内へ流入し、Fig. 2に示したようにFeまで一段で還元した。

Fig. 1. Experimental conditions on the equilibrium diagram of Fe-C-O system.

Fig. 2. Change in weight loss of $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$ during reduction by CO-CO₂.

還元終了後、還元終了試料を反応管の低温部に移動させ、N₂気流中で十分に冷却してから採取した。

一方、実験Exp. IIはFig. 2で示した重量変化になるように実験を行った。すなわち、還元試料をN₂気流中で昇温し1273Kに到達後、最初に10%CO-90%CO₂を反応管内に流入して還元(Exp. II-1)を行い、重量変化が認められなくなってから、一旦、反応管内をN₂気流に切換えて重量変動を安定させた。つづいて50%CO-50%CO₂を流入して還元(Exp. II-2)を行い、重量変化が認められなくなってからN₂気流に切換え、再び95%CO-5%CO₂を流入して還元(Exp. II-3)を行った。各段階の還元終了試料は、N₂気流に切換えた期間に採取した。

採取された還元終了試料のほぼ中央から厚さ2~3 mmの観察片を切り出し、この表面を研削してからXRDによる定性分析を行った。上記の観察片をさらに電解研磨して、これを走査型電子顕微鏡(SEM)による還元生成物の観察とEDSによる析出物の組成分析に用いた。EDSによる組成分析の結果は、代表的な析出物を測定して得られた平均値である。

3. 実験結果および考察

3・1 酸化物固溶体 $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ の生成

固体反応による $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ の生成状況を確認するために、混合した Fe_2O_3 の格子定数の経時変化を調べた。格子定数に a 軸の格子定数 a_0 を用い、その結果をFig. 3に示した。すべての Al_2O_3 添加量で、格子定数 a_0 は固体反応時間36 ksまで著しく減少していくが、その減少量は72 ksまでの間に小さくなり、108 ksではほとんど認められなくなった。ここには示さないが、添加された Al_2O_3 の回折線強度は、 a_0 の減少にともなって減少していき、72 ks以降で観察されなくなった。

Fig. 4は、固体反応時間108 ksにおける Al_2O_3 添加量 x と a 軸の格子定数 a_0 ならびに c 軸の格子定数 c_0 の関係である。格子定数と添加量の間には、添加量20% Al_2O_3 を越えて良好な直線関係が認められたことから、固体反応は反応時間

Fig. 3. Change in lattice parameter of Fe_2O_3 during solid-state reaction.

Fig. 4. Relationship between Al₂O₃ content and lattice parameter of Fe₂O₃.

Fig. 5. Reduction curves of (Fe,Al)₂O₃ by 97%CO-3%CO₂ at 1273 K.

72~108 ksの間で終了し、混合粉末は(Fe,Al)₂O₃になるとみなした。以降の還元実験には、1573K, 108 ksで生成された(Fe,Al)₂O₃を還元試料に用いた。

3・2 (Fe,Al)₂O₃からFeまで一段で還元させた時の還元挙動と還元鉄の組織

(Fe,Al)₂O₃からFeまで一段で還元した実験Exp. Iの一例として、還元温度1273K, 還元ガス組成97%CO-3%CO₂の還元率曲線をFig. 5に示した。縦軸の還元率 F は、固溶Al₂O₃が還元鉄にAl₂O₃として析出するとして、還元による重量減少量をFe₂O₃に対応する酸素量で割った値である。いずれのAl₂O₃固溶量でも、還元率 $F < 0.7$ の範囲でほぼ同様の還元挙動を示したが、 $F \geq 0.7$ ではAl₂O₃固溶による還元の促進効果が観察された。しかし、その促進効果におよぼすAl₂O₃固溶量の影響はわずかであった。還元温度1173K, 1373K, および還元ガス組成を90%CO-10%CO₂に変化させた実験でも、Al₂O₃固溶による同様な促進効果が認められた。

一方、還元温度1273K, 還元ガス組成80%CO-20%CO₂の還元率曲線をFig. 6に示した。固溶量0% Al₂O₃に対して、Al₂O₃固溶試料の還元は、還元率 $F < 0.25$ まで同様の挙動を

Fig. 6. Reduction curves of (Fe,Al)₂O₃ by 80%CO-20%CO₂ at 1273 K.

Fig. 7. Microstructure of iron layer reduced from (Fe,Al)₂O₃ by 97%CO-3%CO₂ at 1273 K.

示したが、 $F \geq 0.25$ で全体的に停滞する現象が観察された。その結果、固溶量1% Al₂O₃による促進効果が還元率 $F \geq 0.6$ で認められるだけで、それ以外の固溶量ではAl₂O₃固溶量の増大とともに還元が抑制された。

Fig. 7は、Fig. 5の実験Exp. Iで得られた還元鉄をSEM観察した結果である。固溶量0% Al₂O₃の還元鉄粒子は、表面が滑らかで丸みをおびた形状を呈し、粒子相互間の焼結が十分に進んでいるのが観察された。これに対して、固溶量2.5% Al₂O₃の還元鉄粒子は多形状へと変化し、その表面に1μm以下の微細気孔が観察された。5% Al₂O₃もほぼ同様であった。還元鉄粒子の多形状化はAl₂O₃固溶による特徴的な現象であり、還元温度や還元ガス組成を変化させても同様の結果が得られた。還元鉄粒子相互の焼結が、次節で観察された還元鉄中の析出粒子に起因するピン止め効果などによって阻害された結果、還元鉄粒子の多形状化が生じたと考えられる。

3・3 還元鉄中の析出物の観察

3・3・1 還元鉄のXRD測定

固溶量5% Al₂O₃, 還元温度1273K, 各還元ガス組成で得

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of iron reduced from $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ various CO-CO_2 at 1273 K.

られた還元鉄をXRD測定した結果がFig. 8である。ここで、図中の回折角度 45° と 65° の回折線が $\alpha\text{-Fe}$ の(110)と(200)に対応し、○、●印で示した回折線が還元鉄中に析出した物質に対応している。参考として、JCPDSの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ と FeAl_2O_4 の回折線を図の下部に同掲した。

還元ガス組成97% $\text{CO-3}\%\text{CO}_2$ で観察された○印の回折線は、固溶体作製時に添加した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とは一致せず、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ に最もよく一致していた。厳密には、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ の格子面が全て観察されないことや、回折強度が十分に対応しないこと、ならびに $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ がTohdite ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を高真空下で脱水処理すると生成する遷移型 Al_2O_3 であることから¹⁶⁾、観察された析出物は、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造に類似した遷移型 Al_2O_3 と考えられるが、本論文では $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ と記述した。さらに、還元ガス組成を90% $\text{CO-10}\%\text{CO}_2$ に変化させた場合でも、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対応する回折線が観察されたが、実験結果の再現性が悪く、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外の回折線が観察される場合もあった。

上記の結果に対して、還元ガス組成80% $\text{CO-20}\%\text{CO}_2$ の場合には、 $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ と一致しない●印の回折線が観察され、Hercynite (FeAl_2O_4)に最もよく一致していた。しかし、いずれの回折線もHercyniteよりも低角度側にシフトしていることから、同じスピネル構造の $\text{Fe}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$ であると考えられる。

3・3・2 析出物のSEM観察

Fig. 9は、前項のFig. 8でXRD測定された還元鉄をSEM観察した結果である。なお、矢印で示したような白色粒子をEDSで組成分析し、各々、結果を右表に示した。

還元ガス組成97% $\text{CO-3}\%\text{CO}_2$ の場合、ほぼ球状の白色粒子が灰色の還元鉄中に均一に析出しているのが観察され、その粒子径は100 nm程度であった。EDSの測定値には多くの誤差を含んでいるが、右表に示したようにAlとOとの濃度比率は Al_2O_3 に近いとみなせ、Fig. 8のXRDの測定

Fig. 9. Microstructure of iron reduced from $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ at 1273 K.

結果から考えて、白色粒子は $\kappa'\text{-Al}_2\text{O}_3$ であると同定した。

還元ガス組成を90% $\text{CO-10}\%\text{CO}_2$ に変化させると、析出粒子の多くは97% $\text{CO-3}\%\text{CO}_2$ と同様に100 nm程度の球状粒子だったが、矢印で示した長径500 nm程度の楕円形を呈した粒子が幾つも観察された。主にこれら楕円形粒子を組成分析した結果、Fe、AlとOとの濃度比率は FeAl_2O_4 に比較的近かった。

これらに対して、ガス組成80% $\text{CO-20}\%\text{CO}_2$ の場合、析出粒子は丸みをおびた長形を呈し、粒子径は200 nm以上と上記のいずれの結果よりも大きかった。組成分析の結果、Fe、AlとOとの濃度比率は FeAl_2O_4 の割合に比較的近く、Fig. 8のXRDの測定結果を考慮すれば、析出粒子は $\text{Fe}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$ であると同定した。

固溶量5% Al_2O_3 を例にとり還元鉄中に析出した析出物と粒子径のまとめをFig.10のFe-C-O平衡状態図に示した。析出物と粒子径は、還元温度よりも還元ガス組成に影響を受けていることが特徴的であった。Fe- Fe_2O_3 - Al_2O_3 平衡状態図¹⁷⁾によれば、ガス組成80% $\text{CO-20}\%\text{CO}_2$ で析出していた粒子径200 nm以上の $\text{Fe}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$ は、還元ポテンシャルを増大させることで、Hercynite (FeAl_2O_4)に変化したのち $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ の還元反応により、粒子径100 nm程度の Al_2O_3 として析出する可能性を示している。

3・4 段階的に還元したときの還元生成物の観察

3・4・1 還元生成物の組織変化

還元ガス組成を変化させて段階的に還元した実験Exp. IIの一例として、固溶量2.5% Al_2O_3 で得られた還元生成物の

Fig. 10. Summary of particle size and structure of precipitates in iron reduced from (Fe,Al)₂O₃.

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of products reduced from (Fe,Al)₂O₃ at 1273 K.

XRDの結果をFig.11に示した。

還元ガス組成 10%CO-90%CO₂ (Exp. II-1)の場合、Fe₃O₄の回折線のみが観察され、全ての回折線が純粋なFe₃O₄よりも低角度側にシフトしていたことから、この還元段階では固溶体のFe₃O₄ (FeOAl₂O₃)になっていると考えられる。つづいて還元ガス組成を50%CO-50%CO₂ (Exp. II-2)に変化させると、幾つかの回折線が観察された。■印で示した回折線は、'FeO'に対応するが、純粋なFeOより低角度側にわずかにシフトしていた。それ以外の回折線を立方格子のスピネル相と仮定して解析した結果、●印と▲印の2種類に分類できることがわかった。●印で示した回折線は、Hercynite (FeAl₂O₄)によく対応しているが、Hercyniteより低角度側に大きくシフトしていたことから、Fe(Fe,Al)₂O₄であると考えられる。▲印の回折線は、物質を特定するには至らなかった。最後に、還元ガス組成を95%CO-5%CO₂ (Exp. II-3)に変化させ場合は、実験Exp. Iと同様にα-Feと○印のκ'-Al₂O₃が観察された。

還元ガス組成 50%CO-50%CO₂で得られた (Fig.11の■印で示した) 還元生成物'FeO'の格子定数 a_0 とAl₂O₃固溶量 x との関係をFig.12に示した。格子定数 a_0 は、固溶量0% Al₂O₃の0.4306 nmから1% Al₂O₃まで直線的に減少するが、

Fig. 12. Lattice parameter of 'FeO' reduced from (Fe,Al)₂O₃ by 50%CO-50%CO₂ at 1273 K.

その後、固溶量が増大してもほぼ一定値を示し変化しなくなった。Al₂O₃固溶FeOの還元を検討した研究では、0.5 mass%未満のAl₂O₃がFeOに固溶することが報告されており^{9,10,12,14}、Fig.12の結果は1%未満のAl₂O₃が固溶することを示唆している。以上のことから、'FeO'に還元された時点で、1%未満のAl₂O₃が固溶した'FeO'と、固溶できなかったAl₂O₃がFe(Fe,Al)₂O₄を生成することで、2相共存になることを示している。見方を変えると、固溶量0.5% Al₂O₃では、還元鉄が生成する段階('FeO'／還元鉄界面)で初めてAl₂O₃化合物を生成し¹⁸、これを経由してAl₂O₃粒子として析出することになる。

3・4・2 反応界面付近における還元生成物'FeO'の観察

前項の結果をもとに、実験Exp. II-3 (95%CO-5%CO₂)を中断して得た固溶量2.5% Al₂O₃の試料断面の微細組織観察を行った。

試料断面をマクロ観察すると、トポケミカル反応の様相を呈した明瞭な反応界面が観察された。この反応界面付近の'FeO'粒子断面をSEM観察した結果がFig.13である。なお、粒子断面の二次電子像を上、反射電子の組成像を下に示した。矢印で示した100~500 nmの不定形状の別相が、'FeO'粒子中に観察され、EDSにより組成分析した結果、別相のAl濃度は、周囲の'FeO'中のよりも明らかに高い値を示した。Fig.11のXRD測定結果から考えて、これら別相が、'FeO'に固溶できずに生成したFe(Fe,Al)₂O₄と思われる。ここで、観察された別相の形状が、ガス組成80%CO-20%CO₂で観察された還元鉄中の析出物(Fig. 8(c))に類似していたことから、'FeO'が生成する還元段階は、還元鉄中の析出物の分散状態を決定する重要な段階といえる。

一方、固溶量0.5% Al₂O₃でも上記と同様の還元中断試料断面の観察を行った。マクロ的な反応の様相は不明瞭な反応界面を呈する様相に変化し、この不明瞭な反応界面をSEM観察した結果がFig.14(a)である。反応界面では、還元鉄が'FeO'を殻状に囲むように生成し、固溶量0.5% Al₂O₃における特徴的な還元の様相であった。さらに、還元鉄層

Fig. 13. Microstructure of 'FeO' in cross section partially reduced from (Fe,Al)₂O₃ at 1273 K.

Fig. 14. Microstructure of cross section partially reduced from (Fe,Al)₂O₃ at 1273 K.

のSEM観察結果をFig.14(b)に示した。丸みをおびた300 nm程度の白色粒子が灰色の還元鉄中に観察され、EDSとXRDによる測定結果から κ' -Al₂O₃であることが同定された。固溶量0.5% Al₂O₃の析出粒子径は、他のAl₂O₃固溶量の結果よりもわずかながら大きかった。

3・4・3 Al₂O₃の析出経路

Fig.15は、1273KにおけるFe₂O₃-FeO-Al₂O₃平衡状態図¹⁹⁾に本実験のAl₂O₃固溶領域における還元経過を一点鎖線で示した図である。一点鎖線で示した還元過程に沿って(Fe,Al)₂O₃の組成変化をみると、Fe₂O₃に固溶したAl₂O₃はFe₃O₄でも引き続き固溶し、その後FeOの段階ではHercynite (FeAl₂O₄)を生成することになる。Fig.11のXRDの結果から、Al₂O₃はFe₃O₄生成の段階で固溶しており平衡状態

Fig. 15. Phase relations in FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃ system at 1273 K.

Fig. 16. Change in aluminum oxide compound in iron oxide during reduction.

図とよく一致するが、FeO生成の段階で観察できた相は、HercyniteではなくFe(Fe,Al)₂O₄であり平衡状態図と一致しなかった。

本実験の微細組織観察から考えられる析出物Al₂O₃の析出経路をFig.16に示した。大部分の固溶Al₂O₃は、還元経路②の'FeO'生成段階で同時に生成する経路②'のFe(Fe,Al)₂O₄から経路④を経て析出すると考えられる。一部のAl₂O₃は'FeO'から経路③'で析出するが、その量は1%未満と少ない。したがって、還元経路②'が、Al₂O₃の分散状態を決定する最も重要な還元過程となる。

還元経路②'では、Fe₃O₄(FeOAl₂O₃)中に無秩序にあるAl³⁺が固体内拡散によりFe(Fe,Al)₂O₄を生成するとすれば、Fe(Fe,Al)₂O₄の生成は、Al³⁺の固体内拡散速度とFe₃O₄→FeOの化学反応速度の割合により依存する^{3,18)}。本実験条件では両者が反応律速であるかは不明であるが、100~500 nm程度のFe(Fe,Al)₂O₄が生成したことから、経路②'におけるAl³⁺の固体内拡散速度は比較的大きいと思われる。さらに、還元ガス組成により析出物と粒子径が変化することから考えて、経路④は還元ポテンシャルに依存し、これを上げることでより微細なAl₂O₃粒子を析出できる可能性を示している。

4. 結言

選択還元法の可能性の検討を目的に(Fe,Al)₂O₃のCO-CO₂還元を行い、以下の結果を得た。

得られた還元鉄粒子は、Al₂O₃固溶により1 μm以下の微細気孔を表面に有する多形状を呈した。還元ガス組成97%CO-3%CO₂で得た還元鉄には、100 nm程度のκ'-Al₂O₃が析出し、ODSの分散粒子として満足するものであった。固溶Al₂O₃の大部分は、FeOまでの還元でFe(Fe,Al)₂O₄として生成し、その析出状態は還元鉄中のAl₂O₃の粒子径・形状に影響をおよぼした。還元ガスのCO濃度の減少により、析出粒子がFe(Fe,Al)₂O₄に変化し粗大化したことから、析出粒子を微細化するためには、還元ポテンシャルを上げることが必要であった。

最後に、実験に協力頂いた富山高専専攻科学生澤山寿春氏（現在：高野精密工業）、大泉智史氏に謝意を表します。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, J.S.Benjamin: *Metall. Mater. Trans.*, **1** (1970), 2943.
- 2) K.Takahashi, M.Asada and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 471.
- 3) K.Takahashi, M.Asada and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 1.
- 4) R.Piepenbrock, K.Koch, G.Tromel and W.Fix: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **47** (1976), 141.
- 5) Y.Iguchi and M.Inouye: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 34.
- 6) Y.Iguchi and M.Inouye: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1692.
- 7) Y.Iguchi, M.Fukunaga and J.Hirao: *J. Jpn. Inst. Met.*, **47** (1983), 1042.
- 8) M.Moukassi, M.Gougeon, P.Steinmetz, B.Dupre and C.Gleiter: *Metall. Trans. B*, **15B** (1984), 383.
- 9) T.Inami, K.Suzuki and M.Kagayama: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1692.
- 10) S.Shigematsu and H.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2243.
- 11) Y.Iguchi, M.Iida and M.Inouye: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 24.
- 12) U.F.Chinje and J.H.E.Jeffes: *Ironmaking Steelmaking*, **17** (1990), 317.
- 13) T.Maeda, Y.Fukumoto and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 327.
- 14) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1000.
- 15) K.Takahashi, M.Asada and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (1992), 555.
- 16) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄編: 金属酸化物と複合酸化物, 講談社, 東京, (1989), 83.
- 17) J.A.Imlach and F.P.Glasser: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **70** (1971), 227.
- 18) M.Iwase and E.Ichise: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 720.
- 19) R.G.Richards and J.White: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **53** (1954), 253.