

高温 *in situ* X線回折および高温組織観察による焼結鉍プロセスの素反応解析

Investigation on Reaction Schemes of Iron Ore Sinter Process by High Temperature *in situ* X-ray Diffraction and Micro-texture Observation

村尾 玲子*
Reiko MURAO

木村 正雄
Masao KIMURA

抄 録

焼結鉍製造プロセスは Ca-Fe-O 系融液の生成を伴う高温非平衡反応である。液相焼結反応のメカニズム解明のため、高温 *in situ* X線回折装置および高温レーザー顕微鏡を用い、Ca-Fe-O 系融液からの酸化鉄およびカルシウムフェライト析出過程を観察した。得られた反応温度の冷却速度依存性のデータを元に、焼結反応の連続冷却変態 (CCT) 曲線を作成した。

Abstract

Sintering process is a non-equilibrium high temperature reaction accompany with production of Ca-Fe-O melt. To clarify the reaction mechanism of liquid sintering, *in situ* observation of precipitation of calcium ferrites and iron oxides from Ca-Fe-O melt were conducted by high temperature *in situ* X-ray diffraction and high temperature laser microscopy.

1. はじめに

焼結鉍は粉状の鉄鉍石を粒度 (5~50mm) に塊成化したもので、アジア太平洋地区においては高炉挿入物の 70% 以上を占める主要な鉄源である。焼結鉍製造工程では、鉄鉍石と石灰石フラックス、コークス粉を混合、造粒して得られた擬似粒子をコークス粉の燃焼により加熱し、CaO-Fe₂O₃ 系平衡状態図 (図 1 (a))¹⁾ における共晶温度 (1478K) よりも高温の 1450~1600K の温度に数分間保持して焼結鉍を製造している。図 1 (b)²⁾ に総説文献³⁻⁶⁾ を参考に作成した焼結鉍の製造過程における微細組織の変化の模式図を示す。

出発物質の擬似粒子は、直径数 mm の大きな鉄鉍石核粒子の表面に微粉鉍石、石灰石、コークス粉が付着している。加熱により付着粉-核粒子の界面の領域において、酸化物の相変態および相互拡散、Fe-Ca-O 系の液相の生成、冷却過程でのカルシウムフェライトの析出、気孔網の形成などが起こり、Fe₂O₃ 核粒子がカルシウムフェライトにより融着した焼結鉍組織が形成される。カルシウムフェライトの結晶相の種類、生成量、微細組織は、粒子サイズ、脈石量、温度パターン、酸素分圧などのプロセス因子により変

化し、焼結鉍の強度、被還元性などの品質に影響する³⁻⁹⁾。Ca-Fe-O 系に見られる結晶相の安定性と結晶構造はこれまでに広く研究され、報告されている¹⁾。CaO-Fe₂O₃ 擬二元系には 3 種類のカルシウムフェライト結晶相 Ca₂Fe₂O₅ (C2F)¹⁰⁾、CaFe₂O₄ (CF)¹¹⁾、CaFe₄O₇ (CF2)¹²⁾ が存在する。ここで C=CaO、F=Fe₂O₃、および W=FeO である。CaFe₂O₄ (CF) は高温相で 1428~1499K の温度範囲でのみ安定である。

一方、酸素分圧によっては Fe²⁺ を含む α-CFF、β-CFF、および γ-CFF 相が 1323K で生成し¹³⁾、1393K では Ca₂Fe₉O₁₃ (C2W5F2)、Ca₂Fe₇O₁₁ (C2W3F2)、CaFe₃O₅ (CWF)、CaFe₄O₆ (CW2F)、および CaFe₅O₇ (CW3F) が生成することが知られている^{14,15)}。これらは、平衡に近い条件においても生成相の種類や共存する相の割合が加熱条件や化学組成に敏感であることを示している。また、SiO₂、Al₂O₃ などの脈石成分が存在する場合、Fe、Ca、Si、Al を含む連続固溶型の複合酸化物である SFCA (Ca₂(Fe,Ca)₆(Fe,Al,Si)₆O₂₀) 相や SFCA-I ((Ca,Fe)₄(Fe,Al)₁₆O₂₈) 相が生成することが知られている^{16,17)}。

焼結鉍の製造過程はごく短時間で起こる非平衡プロセスであり、そのメカニズム解明には多成分系の平衡状態図お

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511

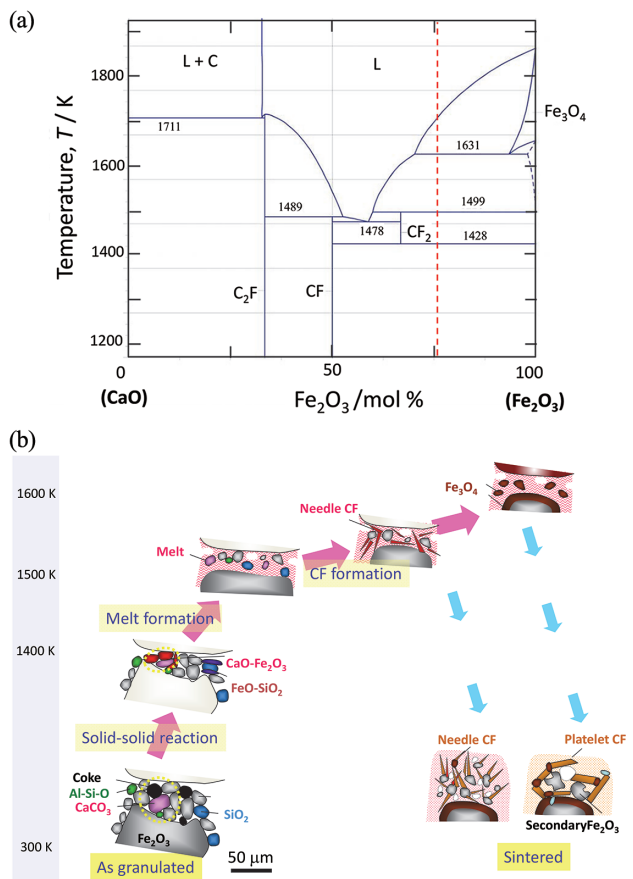


図1 (a) CaO-Fe₂O₃ 擬二元系状態図¹⁾ および (b) 焼結反応の模式図²⁾

(a) Phase diagram of the quasi-binary CaO-Fe₂O₃ system and (b) Schematic diagram of the sintering reaction on heating and cooling

よび高温反応の *in situ* 観察を組み合わせた解析が有効である。しかし、融液の生成を伴う反応の *in situ* 観察は、高温 ($T > 1473\text{ K}$) かつ短時間反応 ($t < 2 \times 10^2\text{ s}$) であるという実験上の困難があったことから、ほとんど行われていなかった。SiO₂, Al₂O₃ を含む連続固溶体 SFCA 相の形成に関しては、走査電子顕微鏡 (SEM)¹⁸⁾ および *in situ* X 線回折 (XRD)^{19, 20)} の手法を用い研究されている。しかし、これらの研究は主に平衡状態における反応過程に着目しているため、実際の製造工程のような早い加熱・冷却条件における反応過程の知見は少ない。また、焼結反応のメカニズム解明のためには重要であるにも関わらず、結晶構造と微細組織の両方の変化を観察した結果はこれまで報告されていない。

そこで、本研究ではリアルタイムでの CaO-Fe₂O₃ 系におけるカルシウムフェライトの生成過程を (a) 高温 X 線回折法による結晶構造の変化の *in situ* 観察, (b) レーザー顕微鏡による微細組織の *in situ* 観察により調べた。また、これらの実験で得られた知見に基づき、焼結反応の連続冷却変態 (CCT) 曲線を提案する。

2. 実験

α -Fe₂O₃ (99.99%) と CaCO₃ (99.99%) 試薬粉末を α -Fe₂O₃ :

CaO が 90 : 10 mass% 比 (Fe90Ca10) となるようにめのう乳鉢とめのう乳棒を用い混合した。Fe90Ca10 は製鉄で使用される典型的な焼結鉍の平均組成に相当する。実験に用いた α -Fe₂O₃ と CaCO₃ の粒子サイズはそれぞれおよそ 1~2 および 2~3 μm である。実プロセスにおいては、大きな鉄鉍石核粒子 (数 mm) は Fe₂O₃, CaCO₃, 脈石およびコークスの微粉に覆われている。融着層を形成する領域の化学組成はこれらの CaO や Fe₂O₃ の付着粉層が、どのように混合、分布しているかに大きく依存する。この試料は、鉄鉍石核粒子の周囲に存在する付着粉層の微粉サイズに相当し、実プロセスをできるだけ反映した反応が進行するように考慮した。

2.1 高温 *in situ* X 線回折測定

本研究で用いた高温 X 線回折測定システム (Q-XRD) は (a) X 線源, (b) 二次元ハイブリッドピクセルアレイ検出器, (c) 加熱炉により構成される。図 2 に Q-XRD の光学系の模式図を示す。入射 X 線源として図 2 (a) に示す実験室 X 線源 (回転対陰極, Co $\lambda_{K\alpha} = 0.17889\text{ nm}$) あるいは図 2 (b) に示す放射光 ($\lambda = 0.17889\text{ nm}$) を用いた。入射 X 線のビームサイズは $0.5 \times 2.0 \sim 0.5 \times 1.0\text{ mm}^2$ とした。放射光を用いた Q-XRD 測定は、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 (KEK, PF) の BL6C で実施した。入射 X 線は Si(111) 二結晶モノクロメータで単色化し、白金コートされた円筒湾曲ミラーを用いて集光した。

回折計の中心に Pt ヒーター線を用いた加熱炉を設置した。加熱炉の窓材にはベリリウムを用い、窓付近は温度が約 350 K 以下になるように水冷している。炉体の周囲は多孔質アルミナの断熱材で覆い、断熱材の窓材には蛍光 X 線除去フィルターを兼ねて厚さ 5 μm のニッケル箔を用いた。回転対陰極 X 線源を用いる場合には、試料が水平に

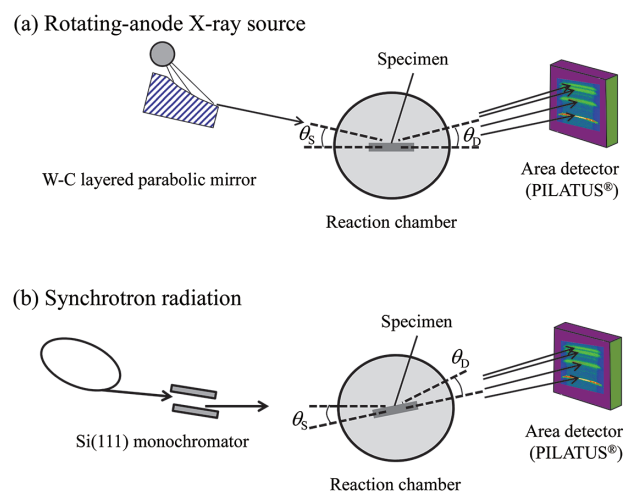


図2 迅速 XRD システムの光学系²⁾
X 線源は (a) 回転対陰極, (b) 放射光
X-ray geometry of the Q-XRD system with X-ray sources of (a) Rotating-anode and (b) Synchrotron radiation

保持されるように X 線源および検出器を配置し、放射光を用いる場合には、入射 X 線に対し加熱炉を 5°~8° 程度傾けて設置した。溶融時の体積減少を抑えるため、粉末試料を圧粉成形して 18×10×1 mm 厚の白金製箱型容器に充填した。

試料は大気中で室温から 1773 K まで昇温速度 $5.0 \times 10^{-1} \text{K/s}$ で加熱し、冷却速度 $-8.3 \times 10^{-1} \text{K/s}$ または $-8.3 \times 10^{-2} \text{K/s}$ で 673 K まで冷却した。試料温度は試料容器側面に設置した R 型熱電対で測定し、 Al_2O_3 粉末試薬の格子定数の温度変化により試料表面温度との校正曲線を作成して、温度補正を行った。二次元ハイブリッドピクセルアレイ検出器, PILATUS100K® (ピクセルサイズ = $0.172 \times 0.172 \text{ mm}^2$, ピクセル数 487×195 , 有効面積 = $83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$)^{21, 22} をカメラ長 200 mm の位置に設置し、 $2\theta = 23.5 \sim 46.5^\circ$, Debye-Scherrer リングの円弧角度 $\Delta\beta = 10^\circ$ の範囲の回折像を露光時間 10~20 秒で繰り返し撮影した。

2.2 高温組織観察

1.5 kW ハロゲンランプを 2 基搭載した赤外加熱炉と共焦点レーザー走査顕微鏡を組み合わせた(株)米倉製作所製の高温顕微鏡観察装置²⁾を用いて観察を行った。図 3 に模式図を示す。本装置は 1770 K までの試料加熱、 $\pm 500 \text{K/min}$ での昇降温度制御および $0.3 \mu\text{m}$ の位置分解能での組織観察が可能である。本研究では、 $\text{Fe}_{90}\text{Ca}_{10}$ 粉末試料約 50 mg を 5 mm 径×5 mm 高の Pt 製容器に充填し、 Ar-O_2 (20 vol%) ガスフロー下で 1770 K まで加熱して試料を完全に融解し

たのち、降温速度 $-5 \sim -200 \text{K/min}$ での冷却過程の組織観察を行った。試料近傍のガス流れを調整することにより、試料から発ガスする場合においても組織像の変化を明瞭に観察することができた。

3. 実験結果

3.1 昇温過程における反応

図 4 (a) に $\text{Fe}_{90}\text{Ca}_{10}$ を昇温速度 $5.0 \times 10^{-1} \text{K/s}$ で 300 K から 1773 K まで加熱した場合の昇温過程における X 線回折

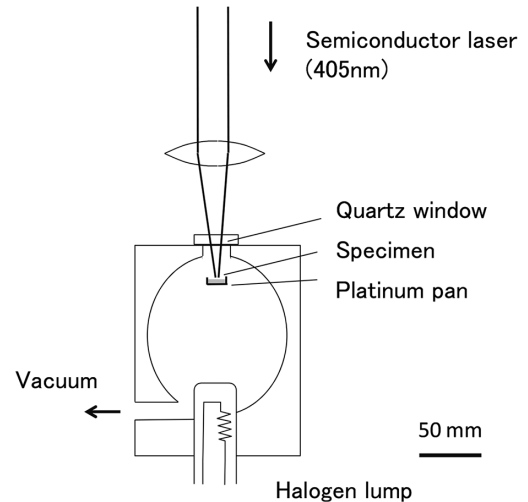


図 3 レーザー顕微鏡を搭載したイメージ加熱炉の模式図²⁾
Outline of the confocal laser scanning microscope combined with an image furnace

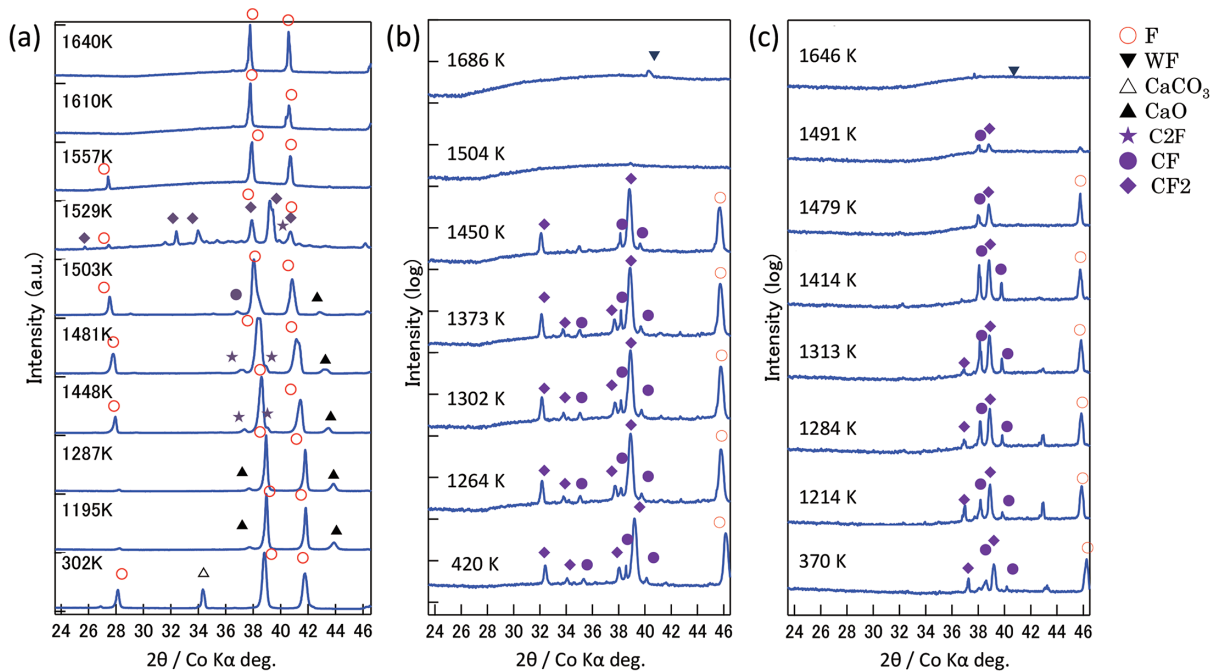


図 4 $\text{Fe}_{90}\text{Ca}_{10}$ の (a) 昇温過程, 冷却過程, (b) 冷却速度 $-8.3 \times 10^{-1} \text{K/s}$ および (c) 冷却速度 $-8.3 \times 10^{-2} \text{K/s}$ の高温 *in situ* XRD パターン²⁾

High temperature X-ray diffraction patterns measured by *in situ* Q-XRD for $\text{Fe}_{90}\text{Ca}_{10}$ (a) At heating process, at cooling process with rates of (b) $-8.3 \times 10^{-1} \text{K/s}$ and (c) $-8.3 \times 10^{-2} \text{K/s}$, respectively. F: Fe_2O_3 , WF: Fe_3O_4 , C2F: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CF: CaFe_2O_4 , CF2: CaFe_4O_7

パターンの温度変化を示す。この昇温速度は実焼結プロセスの1350~1600Kの温度範囲における昇温速度の1/4程度に相当する。昇温過程において、共晶温度以下では粒子間の固相拡散により反応が進行し、共存する相の種類と割合が変化する。 $T=1355\text{K}$ において、固相拡散の速度が十分に早くなり、安定相のCF相が生成する。

さらに昇温すると $T=1529\text{K}$ においてCF相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (F)が反応し($\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaFe}_4\text{O}_7$)、 CaFe_4O_7 (CF2)相が生成する。また液相生成によるハローパターンも観測され、液相生成による拡散速度の増加が反応を促進すると考えられる。さらに昇温するとCF、CF2および Fe_2O_3 は互いに反応し、 $T=1557\text{K}$ においては液相と Fe_2O_3 の共存状態となった。CF+F \rightarrow CF2およびCF+CF2 \rightarrow Liquid(L)の反応において、過加熱温度はそれぞれ $\Delta T_1^c=85\text{K}$ および $\Delta T_L^c=80\text{K}$ であった。ここで、 ΔT_x^Y は加熱あるいは冷却条件Yにおいて、反応Xが起こる温度と平衡温度のずれの大きさ(過加熱あるいは過冷却温度)を表している。さらに $T=1678\text{K}$ において Fe_2O_3 相は Fe_3O_4 相に相転移したが、これは平衡状態よりも47K高い温度である($\Delta T_{\text{WF}}^c=47\text{K}$)。これらの過加熱温度は一般に昇温速度、出発物質の粒子サイズ、および粒子の混合状態に依存する。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および CaCO_3 の微粉末を十分に混合して用いた場合、拡散速度の影響は小さく過加熱温度は、ほぼ昇温速度により決まると考えられる。

3.2 冷却過程における結晶構造および組織の変化

融液の冷却によるカルシウムフェライトの形成過程について、Q-XRDおよび高温レーザー走査顕微鏡を用いた*in situ*観察を行った。図4(b)および(c)は出発組成Fe90Ca10について、冷却速度(c) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$ 、(d) $-8.3 \times 10^{-2}\text{K/s}$ の条件で1773Kから300Kまで冷却した場合の冷却過程の*in situ*X線回折パターンである。カルシウムフェライト(CF、CF2)とヘマタイト(F)はほぼ同時に析出する(L+F \rightarrow CF+CF2+F)。反応温度は冷却速度では $T=1483\text{K}$ 、冷却速度 $-8.3 \times 10^{-2}\text{K/s}$ では $T=1491\text{K}$ であった。これらの反応温度は平衡条件での反応温度(1499K)と比較しそれぞれ-16K、-8K低い結果であった。

これらの冷却速度条件では、CF、CF2、Fのすべてが酸化物融液からほぼ同時に生成していることから、CFが融液から直接析出する反応が、 $T < 1428\text{K}$ の領域で起こると考えられる固相反応CF2 \rightarrow CF+F(図1(a))よりも優勢であることを示唆している。また、析出したCF、CF2、Fの存在比率は室温まで冷却しても変化が小さかった。焼結鉍の工業プロセスにおける典型的な冷却速度と比較し、本研究の冷却速度はほぼ同等のオーダーであることを考慮すると、Q-XRDによる*in situ*観察で得られた知見、即ち1480K~1500Kの温度領域でのカルシウムフェライト生成反応の過冷却現象が、量産プロセスで実際に得られる焼結

鉍中に含まれる相の種類と割合に大きな影響を与えていると考えられる。

平衡状態において、L \rightarrow L+WFの相変態は1733Kで起こるが、冷却速度 $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$ および $-8.3 \times 10^{-2}\text{K/s}$ で酸化物融液を冷却した場合、それぞれ、1483K、1491Kよりも高温の領域では明瞭な回折線は得られなかった。この原因として、融液から析出する初晶の Fe_3O_4 および Fe_2O_3 が微量で、検出限界以下であることがあげられる。従って、このように析出初期の微量の析出物を含む酸化物融液において、反応過程を解明するには例えば高温レーザー顕微鏡などを用いた*in situ*組織観察技術を併用することが重要となる。本研究では、Q-XRDによる結晶構造の変化と、高温レーザー顕微鏡による組織の変化の両方の*in situ*観察結果を複合して、相転移の温度を決定した。

図5は冷却速度(i) -3.3K/s および(ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$ の条件で1770Kから300Kまで冷却する過程で観察した試料Fe90Ca10における組織画像の一部である。(i)、(ii)の冷却速度は図5中に示した点に対応している。Fe90Ca10を冷却するとL \rightarrow L+WFの反応により、最初に融液からマグネタイト(Fe_3O_4 , WF)の針状結晶が析出する。針状結晶は核から特定の角度に成長し、三角形を形成する。これはマグネタイトがスピネル型fcc構造であることと対応している。また、この結晶成長の特徴はL+WF領域において、 $\{hkl\} = \{006\}$ 面からの回折線が観察された結果と対応している(図4(b)および(c))。

マグネタイト析出反応について、冷却速度(i) -3.3K/s の場合の過冷却温度 $\Delta T_{L \rightarrow L+WF}^i$ 、(ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$ の過冷却温度 $\Delta T_{L \rightarrow L+WF}^{ii}$ はそれぞれ-63Kおよび-36Kであった。さらに冷却すると、L+WF \rightarrow L+Fの変態が起き、3~8秒の間にマグネタイトの結晶が成長して、大きなヘマタイトの結晶粒子が形成される(図5(i-2)および(ii-2))。冷却速度が速い条件(i) -3.3K/s では、図5(i-2)に示すように、析出した結晶粒子の形状は三角形に近い。一方、遅い冷却速度条件(ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$ で得られる結晶の形状は比較的ランダムな傾向が見られる。これは、冷却速度が遅い場合、析出したマグネタイトの形状がヘマタイトへの相変態反応によって容易に変化し、さらに融液からの析出物が三角形の結晶粒の周囲に成長してランダムな形状の結晶を形成するためと考えられる。

さらに冷却が進行すると、固相-固相反応CF2+F \rightarrow CF+Fが進行する。この反応は前述のQ-XRDにより明瞭に*in situ*観察されている。この反応の過冷却温度は冷却速度(ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$ で-16K、冷却速度(iii) $-8.3 \times 10^{-2}\text{K/s}$ で-8Kであった。

4. 焼結プロセスのCCT図

In situ Q-XRDおよびレーザー顕微鏡観察の結果より得られた焼結反応における過冷却現象は連続冷却変態(CCT

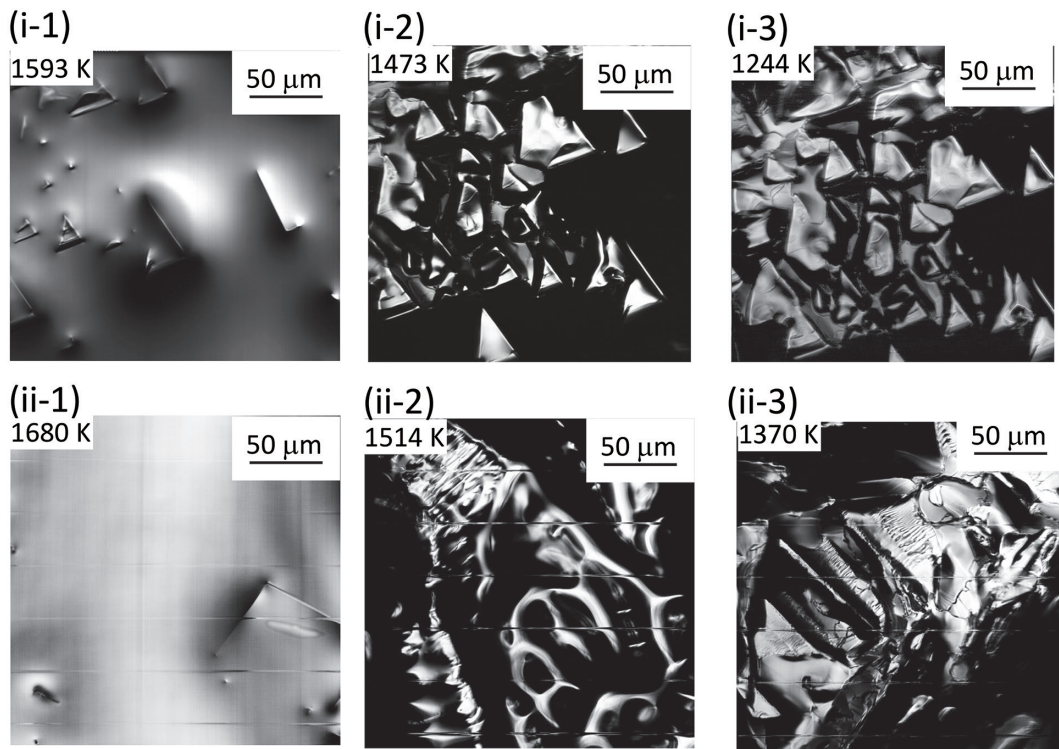


図5 高温レーザー顕微鏡で観察した Fe90Ca10 の 1773K からの冷却過程における微細組織の変化²⁾

Typical microstructures obtained by *in situ* laser microscope for the specimen Fe90Ca10, when cooled from 1773 to 300K with rates of (i) -3.3K/s and (ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$, where cross symbols with (i-1), (i-2), correspond to points shown in Fig. 6

図) の概念を用いて定量的に理解することができる。CCT 図は鋼材の熱処理の分野では広く用いられている²³⁾。得られたデータを基に焼結鉍の分野では初めての連続冷却曲線 (CCT) 図を作成した。図6に Fe90Ca10 の CCT 図を示す。冷却速度 (i) -3.3K/s , (ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$, および (iii) $-8.3 \times 10^{-2}\text{K/s}$ における時間-温度曲線を図中に実線で示した。平衡状態における反応 $L \rightarrow L+WF$, $L+WF \rightarrow L+F$, $L+F \rightarrow CF_2+F$, および $CF_2+F \rightarrow CF+F$ の反応温度を点線 (青) で示した。

ΔT_x^Y は冷却速度 Y ($=i, ii, iii$) の条件で冷却した場合の過冷却温度を示している。破線 (赤) は本研究で決定した非平衡条件で冷却した場合の $L \rightarrow L+WF$ および $L+F \rightarrow CF_2+CF+F$ の反応温度を示している。組織観察により求めた相境界は菱形で示した。なお、十字は図5に示した組織観察像に対応する反応時間-温度を示している。

作成した CCT 図は、(1) 特定の反応 X の過冷却温度 (ΔT_x^Y) は冷却速度 Y が速くなるに伴い、大きくなる傾向を示している。(2) 同一冷却速度における各反応 X の過冷却温度 ΔT_x^Y を比較すると、次のような関係がある。

$$\Delta T_{L+F \rightarrow CF_2+F}^Y \ll \Delta T_{L \rightarrow L+WF}^Y < \Delta T_{L+WF \rightarrow L+F}^Y$$

図6中に工業プロセスにおける一般的な冷却速度領域^{3-6, 8)}を網掛けで示した。この冷却速度領域では、 $L+WF \rightarrow L+F$ および $L+F \rightarrow CF_2+F$ の反応温度の冷却速度依存性が大きい。つまり、冷却温度パターンのわずかな変化で共存相の割合と最終生成物の組織が変化すると予測

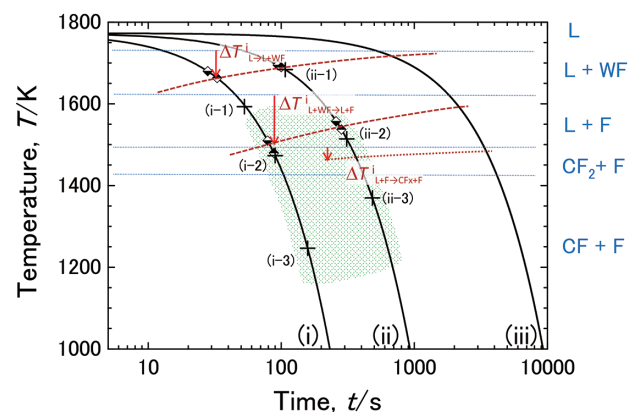


図6 Fe90Ca10 の焼結反応の CCT ダイアグラム²⁾

Continuous cooling transformation (CCT) diagram for sintering of specimen Fe90Ca10

Solid lines show the time temperature curves for cooling rates: (i) -3.3K/s , (ii) $-8.3 \times 10^{-1}\text{K/s}$, and (iii) $-8.3 \times 10^{-2}\text{K/s}$. Dotted thin lines (blue) show the temperatures of phase transformation at equilibrium: $L \rightarrow L+WF$, $L+WF \rightarrow L+F$, $L+F \rightarrow CF_2+F$ and $CF_2+F \rightarrow CF+F$. $\Delta T_{A \rightarrow B}^Y$ denotes the overcooling temperature of the reaction $A \rightarrow B$ when cooled down with a rate of Y ($=i, ii, \text{ or } iii$). Broken lines (red) show those of $L \rightarrow L+WF$ and $L+WF \rightarrow L+F$ under non-equilibrium cooling conditions determined in this study. The dotted bold line (red) shows that of $L+F \rightarrow CF_2+CF+F$ under non-equilibrium cooling conditions determined in this study. Boundaries determined by laser microscopy are shown by diamonds. Cross marks show the time and temperature where typical microstructures obtained by *in situ* laser microscopy shown in Fig. 5.

される。

従って、目的とする微細組織を得るために CCT 図に基づいて、実際の焼結プロセスの温度パターンを設計することが可能である。目標とする温度パターンがわかれば、例えばコークス量や燃焼条件の制御などの手法により加熱・冷却条件を制御して焼結鉍を製造し、その組織が目的とするものに近いかどうかを確認することができる。

5. おわりに

近年の検出器系の発展などにより、従来困難であった極短時間反応の解析が実現可能になりつつある。本研究で取り上げた焼結鉍は長年高炉操業に用いられているが、脈石成分との反応過程や特性発現メカニズムは複雑で未解明の部分が多く、用いた高温 *in situ* 観察技術はこれらの理解に役立つものである。実プロセスのメカニズム解明には複数の相補的なアプローチが必要である。本研究でも、X線回折のみではなく、熱分析や熱力学計算などの解析手法を相補的に用い、それらの結果を総合的かつ定量的に理解するための方法、指標 (CCT 図) を提案することができた。実プロセスは Al_2O_3 、 SiO_2 などを加えた多成分系であり、平衡状態の解明から取り組む必要がある。

こうした定量的な指標を提案、活用することで、焼結プロセスで最も重要な素反応のひとつである“擬似粒子間の液相焼結”の反応メカニズムの理解が進むと考える。その結果、焼結鉍の量産プロセスにおいて、複雑にからみあう反応条件 (温度、酸素分圧、粒子間の化学組成分布など) の関係を定量的に解明し、プロセスを最適化することにつながると期待できる。

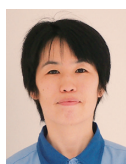
謝辞

日鉄住金テクノロジー(株)の太田典明氏に実験のサポートいただきましたことを感謝します。Q-XRD およびレーザー顕微鏡を用いた実験は(株)リガクと(株)米倉製作所の技術支援のもとに実施しました。高エネルギー加速器研究機構(KEK)、物質構造科学研究所 放射光科学研究施設(PF)

BL-6C での実験にあたり、東京工業大学の佐々木聡博士、奥部真樹博士 (現 東北大学) の支援をいただきました。なお Q-XRD の放射光実験は、新日鐵住金(株)と高エネルギー加速器研究機構との共同研究により実施しました。関係者の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Gröbner, J. et al.: Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Heidelberg. Springer-Verlag GmbH, 2008
- 2) Kimura, M. et al.: ISIJ Int. 53 (12), 2047 (2013)
- 3) Egundebi, G.O. et al.: Ironmaking Steelmaking. 16 (6), 379 (1989)
- 4) Hida, Y. et al.: Tetsu-to-Hagené. 73 (15), 1893 (1987)
- 5) Mukherjee, T. et al.: Ironmaking Steelmaking. 12 (4), 151 (1985)
- 6) 稲角忠弘: 焼結鉍. 東京, 日本鉄鋼協会, 2000
- 7) Dawson, P.R. et al.: Trans. Inst. Min. Metall. C. 94, C71 (1985)
- 8) Kang, S.-J.: Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2004
- 9) Lu, L. et al.: ISIJ Int. 47 (3), 349 (2007)
- 10) Redhammer, G.J., Tippelt, G., Roth, G., Amthauer, G.: Am. Mineralog. (89), 405 (2004)
- 11) Decker, B.F., Kasper, J.S.: Acta Crystallographica. 10, 332 (1957)
- 12) Millon, E. et al.: Mater. Res. Bull. 21 (8), 985 (1986)
- 13) Karpinskii, O.G. et al.: Dokl. Akad. Nauk SSSR. 282 (5), 1139 (1985)
- 14) Malaman, B. et al.: Mater. Res. Bull. 16 (9), 1139 (1981)
- 15) Evrard, O. et al.: J. Solid State Chem. 35 (1), 112 (1980)
- 16) Mumme, W.G. et al.: N. Jb. Miner. Abh. 173, 93 (1998)
- 17) Takayama, T. et al.: Tetsu-to-Hagené. 103 (6), 397 (2017)
- 18) Wang, Z. Q. et al.: Tetsu-to-Hagené. 86 (6), 370 (2000)
- 19) Scarlett, N. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 35 (5), 929 (2004)
- 20) Webster, N.S. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 43 (6), 1344 (2012)
- 21) Henrich, B. et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 607 (1), 247 (2009)
- 22) Kraft, P. et al.: J. Synchrotron Radiat. 16 (3), 368 (2009)
- 23) レスリー, W. C.: レスリー鉄鋼材料学. 東京, 丸善, 1985



村尾玲子 Reiko MURAO
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



木村正雄 Masao KIMURA
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学
研究所
総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学
研究科 教授 博士(工学)
(前 新日鐵住金(株) 先端技術研究所
解析科学研究部 上席主幹研究員)