

UDC 662.341.1-185 : 622.341.1-188 : 669.162.282 : 620.179.152

論 文

昇温還元時のペレット、焼結鉱の軟化溶融挙動*

森 克巳**・日高 良一***・川合 保治**

The Behaviour of Softening and Melting of Hematite Pellet and Sinter during Heating in a Reducing Atmosphere

Katsumi MORI, Ryoichi HIDAKA, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

Softening and melting characteristics of some pellets and sinter during heating in a CO gas stream were examined by using an X-ray TV apparatus. The effect of load applied to the burden on its behaviour was also examined.

The results are as follows:

1) In the case of experiments without load, the reduction of iron oxide was nearly completed at the temperature lower than the melting point of wustite and the separation of slag from the metallic shell was not observed until the reduced iron began to melt. When some residual iron oxide existed at temperature higher than the melting point of wustite, the flowing out of molten slag was observed at relatively low temperatures, depending upon the reduction degree.

2) Under load, the temperature at which the permeation of slag into the metallic shell and its flowing out of the pellet began was lowered and strongly depended upon the properties of the formed slags.

3) The EPMA analysis showed that the slag formed in Hirohata pellet at 1360°C contained a small amount of iron oxide but that in Robe River pellet at 1168°C contained much iron oxide of about 50%. Such a high content of iron oxide lead to the formation of slag of low melting point and brought about the lowering of dripping temperature of Robe River pellet.

1. 緒 言

鉄鉱石、ペレットなどの高炉装入物の炉内での挙動を知ることは炉内反応の解明にとって重要であり、これまでにも、被還元性や軟化特性などの物理的、化学的性質についての研究や還元反応の速度論的研究は多くなされている。その結果、1000°Cまでの比較的低い温度領域における鉄鉱石類の挙動はかなりの程度解明されている^{1)~4)}。

近年、各所で行われた高炉の解体調査の結果^{5)~7)}、炉内での融着帯の形成に関連して、ペレットや焼結鉱などの溶融に至るまでの、より高温域での性状の研究の重要性が指摘され、ペレットや焼結鉱などの荷重軟化^{8)~10)}¹⁶⁾¹⁷⁾、通気性¹²⁾¹³⁾、溶融滴下⁸⁾¹⁴⁾¹⁵⁾について研究が活発に行われ始めた。しかしながら、鉄鉱石類には鉛柄により脈石成分にかなりの差異があり、また、高温性状に関する実験結果は実験条件に依存するため定量的評価が難し

い。

ところで、吉井ら¹⁴⁾によつて示されたように、X線透過装置を用いる方法は鉄鉱石類の高温での挙動を直接に連続して観察できるという利点がある。そこで、本研究においても、ペレットの鉛柄、試料個数および荷重負荷の有無など条件を変えて昇温還元実験を行い、溶融に至るまでのペレットや焼結鉱の軟化溶融挙動をX線透過装置を用いて観察した。その結果について報告する。

2. 実験方法

使用した加熱炉、X線透過写真撮影装置などは別報¹⁸⁾のものと同じである。本研究では3系列の実験を行つたが、それぞれの実験の場合の試料の装入状況をFig. 1に示す。Fig. 1aは無荷重単一試料実験(実験A)の場合で、試料の保持には丸底のアルミナるつぼ(36φ×30φ×50 mm)を用い、還元ガス、CO₂を試料直上より吹きつける。発生したCO₂ガスを固体NaOHで吸収

* 昭和52年10月本会講演大会にて発表 昭和54年10月15日受付 (Received Oct. 15, 1979)

** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 九州大学大学院(現:新日本製鉄(株))(Graduate School, Kyushu University, Now Nippon Steel Corp.)

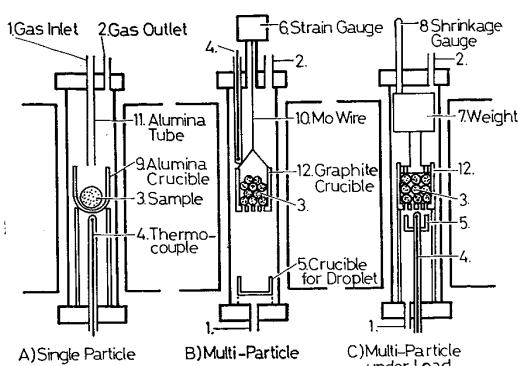


Fig. 1. Setting of samples in crucibles.

する方法で還元率を求めた。Fig. 1b は無荷重で 10 ヶの試料を用いる実験（実験 B）の場合で、黒鉛るつぼ（内径 40 mm）の中に試料が縦方向に単一層をなすように装入し、還元ガスは炉の下部よりるつぼ底部にあけた小孔（5 mm ϕ ）を通して導入する。還元率は試料の重量変化より求めた。Fig. 1c は荷重下での実験（実験 C）の場合で、9 ヶの試料を実験 B と同じ黒鉛るつぼに装入し、0.5 kg/cm² の荷重を加えた。還元率は入、排ガスの流量およびそれぞれのガスの組成を測定することで、カーボンソリューション反応を考慮して求めた。なお、試料通過に伴うガスの圧力損失はほとんど認められず、ガスの分析はガスクロマトグラフによつた。

試料の個数や還元率の測定法に違いはあるが、そのほかの実験条件および操作はほぼ同じである。すなわち、室温から予備還元温度（約 1 000°C）まで窒素気流中で昇温し、この温度でガスを CO（約 300 ml/min）に切替え、60 min 予備還元を行う。予備還元後の還元率（R.D.）は実験 A では 40~50%，実験 B, C では約 30% であつた。その後、同量の CO ガスを流しながら約 4°C/min で昇温し、試料が溶融滴下するまで X 線テレビで観察するとともに、適宜、X 線透過写真を撮影した。

3. 実験結果

実験に用いたペレットや焼結鉱は実用のもので、その化学組成および気孔率を Table 1 に示す。表の脈石融点

は CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4 元系として脈石成分より推定したものである。ワイヤラ P. は脈石成分の融点が高い。ブラジル P. A は脈石含量が少なく、融点も比較的高いが、ブラジル P. B は P. A に CaO を少量添加したもので、脈石成分の融点は低い。マルコナ P. は脈石含量が比較的多く、かつ、その融点はブラジル P. B 同様に低い。ローブリバー P. は他に較べて気孔率が小さい。広畠 P. は CaO 添加の塩基性ペレットである。焼結鉱は自溶性のものである。使用したペレットの大きさは直径 10~11 mm で、焼結鉱も同じ程度の大きさに碎いて使用した。

3.1 無荷重実験（実験 A, B）

実験 A の場合の昇温還元時の X 線写真の例を Photo. 1 に示す。いずれのペレットも予備還元時にヘマタイトからマグネタイトへの相変化により若干膨張するが、約 1 200°C 附近から還元鉄層の焼結により収縮を始める。ただし、ブラジル P. では還元の開始後楔状の大きなクラックの発生があり、P. A ではその数が少ないが、P. B では多数のクラックが発生し、試料の膨張の程度も大きかつた。

1 個の試料の場合、複数個の試料を用いた実験 B, C に較べて試料重量当たりの CO 供給速度が大きいために還元の進行が速く、ウスタイトの融点以下の比較的低温で（約 1 300°C），還元率は 100% 近くに達し、スラグの流出は認められず、いずれのペレットも 1 500°C 以上の鉄の融点近くになつて軟化溶融した。

このような条件下では生成されるスラグは脈石成分が主体で、量的にも少なく、スラグの溶融温度以上では局部的に凝集し、還元鉄層中の気孔に捕足され、ペレット表面への流出には至らないものと推定される。

10 個の試料を用いた実験 B の場合には、ペレットへの CO の供給速度が相対的に小さいので、還元の進行も実験 A の場合に比べて遅く、ペレットの銘柄により差異がみられた（Photo. 2）。広畠 P., 焼結鉱やクラックが発生したブラジル P., マルコナ P. では還元の進行が比較的速く、厚い鉄殻が形成され、溶融滴下開始温度が高

Table 1. Chemical composition of samples (wt%).

	T.Fe	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	Melting point of gangue (°C)	Porosity (%)
Whyalla P.	64.51	—	—	—	4.04	2.14	0	1 777	19.1
Brazil P. A	68.7	0.14	0.063	0.05	1.18	0.31	0.05	1 510	21.9
Brazil P. B	68.0	0.14	0.57	0.05	1.38	0.31	0.41	1 280	24.5
Marcona P.	64.4	3.10	0.49	0.67	3.30	0.95	0.15	1 300	20.7
Robe River P.	60.2	0.43	0.84	0.12	3.50	3.00	0.24	1 610	12.2
Hirohata P.	62.0	0.93	4.40	0.96	3.40	1.30	1.29	1 500	19.3
Sinter	57.5	11.7	7.5	1.1	6.7	3.0	1.12	1 430	17~54

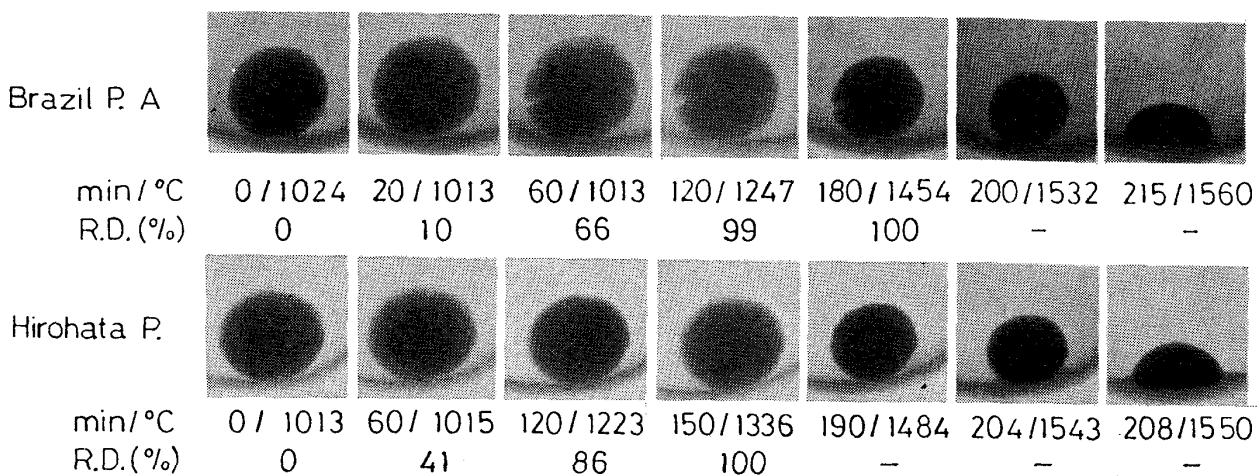


Photo. 1. X-ray photographs of pellets during reduction (Experiment A).

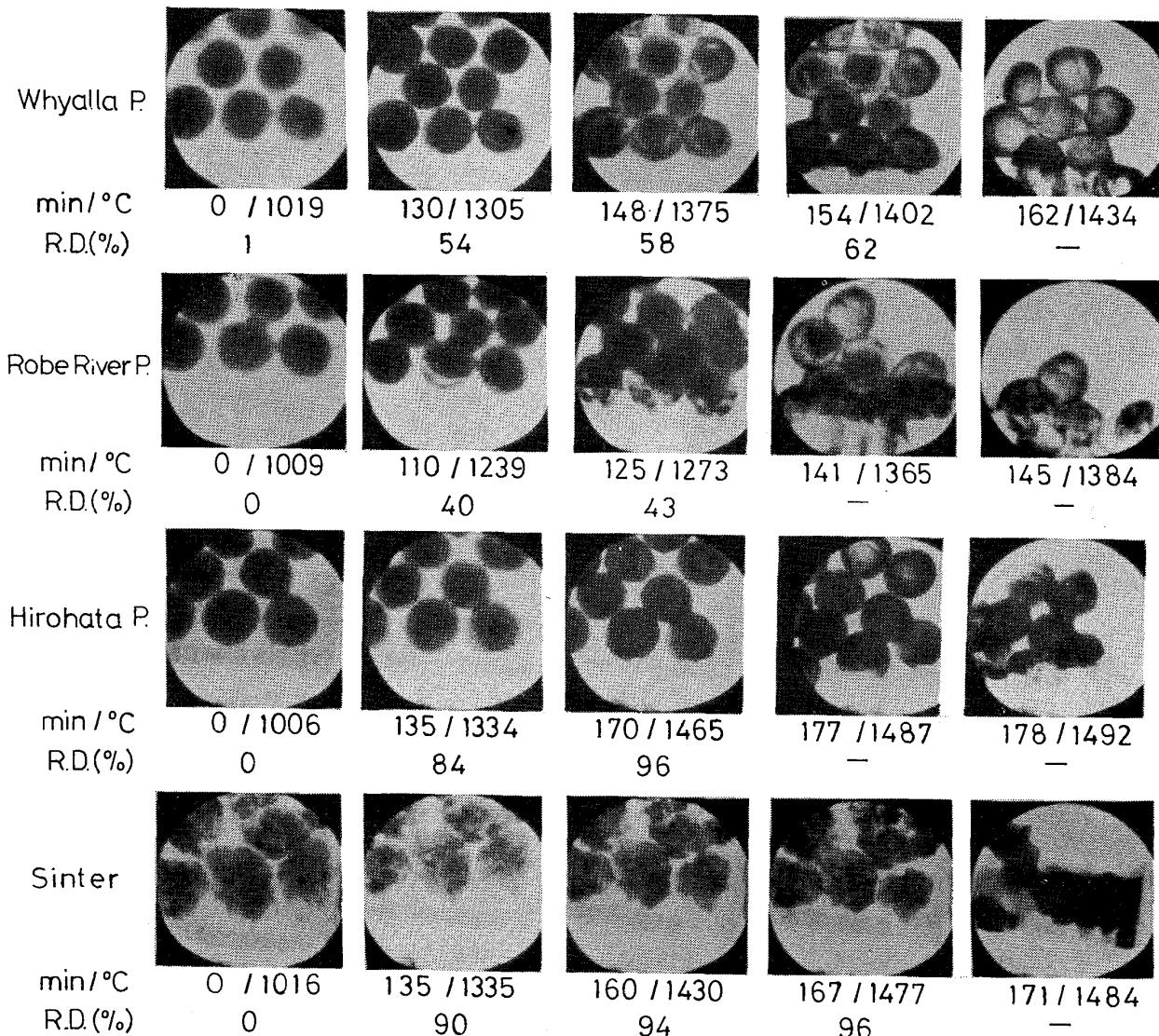


Photo. 2. X-ray photographs of pellets and sinter during reduction (Experiment B).

く、溶融開始から終了までの時間が短かい傾向がうかがわれた。ワイアラ P. やローブリバー P. のように還元

の進行が遅い場合、1300°C 以上の高温までかなりの量の未還元部が残存し、脈石成分との反応により低融点の

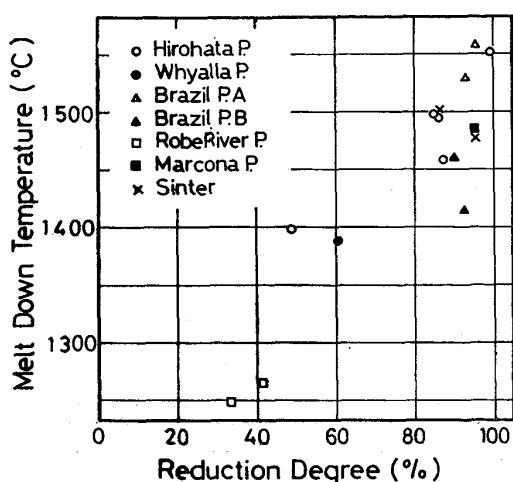


Fig. 2. Relation between melt down temperature and reduction degree (Experiment B).

液体スラグを生成し、鉄殻の溶融前に FeO を多量に含むスラグの流出が起こり、還元鉄は中空殻として残存する。また、生成される鉄殻が薄いと（ローブリバー P.）黒鉛るつぼとの接触による浸炭作用のために低温（1273°C）で鉄殻が溶融し始め、スラグの流出も早期に起こる。

得られた滴下開始温度と還元率の関係を Fig. 2 に示す。HAVERKAMP ら⁸⁾や西田ら¹⁵⁾によつて報告されていると同様に、還元率が高いほど溶融滴下温度が高くなる。図には広畠 P. について予備還元時間を 0~120 min の間で変化させた場合の結果も合せて示しているが、予備還元時間が短くなると、相対的に鉄殻の生成が遅るために滴下開始温度は低温、低還元率側に移行した。

実験に使用したペレットや焼結鉱は銘柄により脈石成分にはかなりの相違があるが、滴下開始温度は脈石成分の融点の高低よりも、ある温度に達した時の還元率に強く関係していることが明らかである。たとえば、高い脈石融点をもつ whyalla P. は還元の進行が比較的遅いために、FeO と脈石成分との反応により低温でスラグが生成し、Table 1 に示した脈石融点よりもかなり低い温度で滴下が始まっている。

このように、還元率が低い場合に滴下開始温度が低くなる理由として、FeO を含むスラグの生成による融点の低下以外に、還元鉄殻の厚さも関係すると考えられる。ローブリバー P. で溶融開始温度が著しく低いのは両者の影響によると推定される。しかし、両者は相互に関係し合つており、個々の作用を区別して調べることは難しい。

3.2 荷重負荷実験（実験 C）

予備還元開始以後の還元率および収縮率の時間変化曲

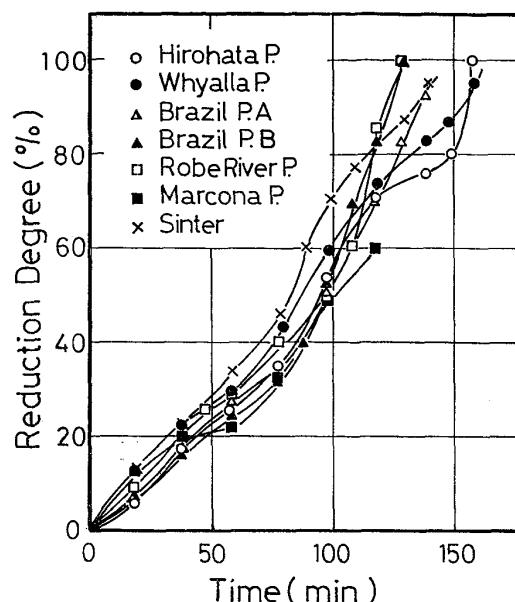


Fig. 3. Change of reduction degree with time (Experiment C).

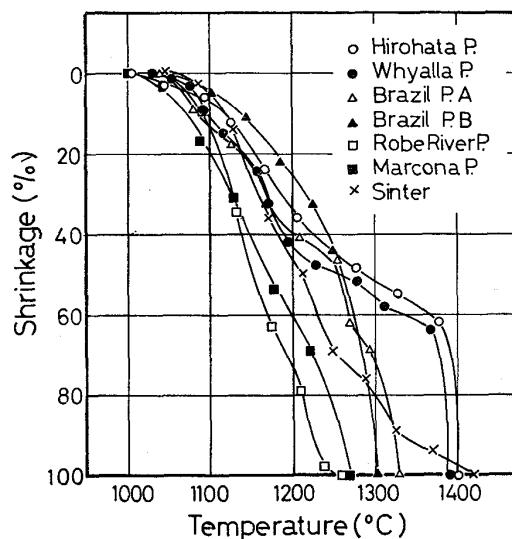


Fig. 4. Change of shrinkage of pellet and sinter with time (Experiment C).

線を Fig. 3, 4 に示す。図より還元初期の反応速度にはあまり差は見られないが、ペレット中心部が FeO まで還元されていると考えられる 1100°C 付近 (R. D. ~ 35%) から軟化圧縮率が大きくなり、銘柄による軟化挙動の差異が著しい。軟化されやすいローブリバー P. やブラジル P. では、この時期に若干の還元の遅れが見られる。しかし、これらのペレットでもさらに高温域での還元速度が広畠 P. などよりむしろ増大しているのは、軟化溶融後は黒鉛との接触が増し、直接還元も加わっているためである。

昇温還元時の各試料のX線写真を Photo. 3 に示す。

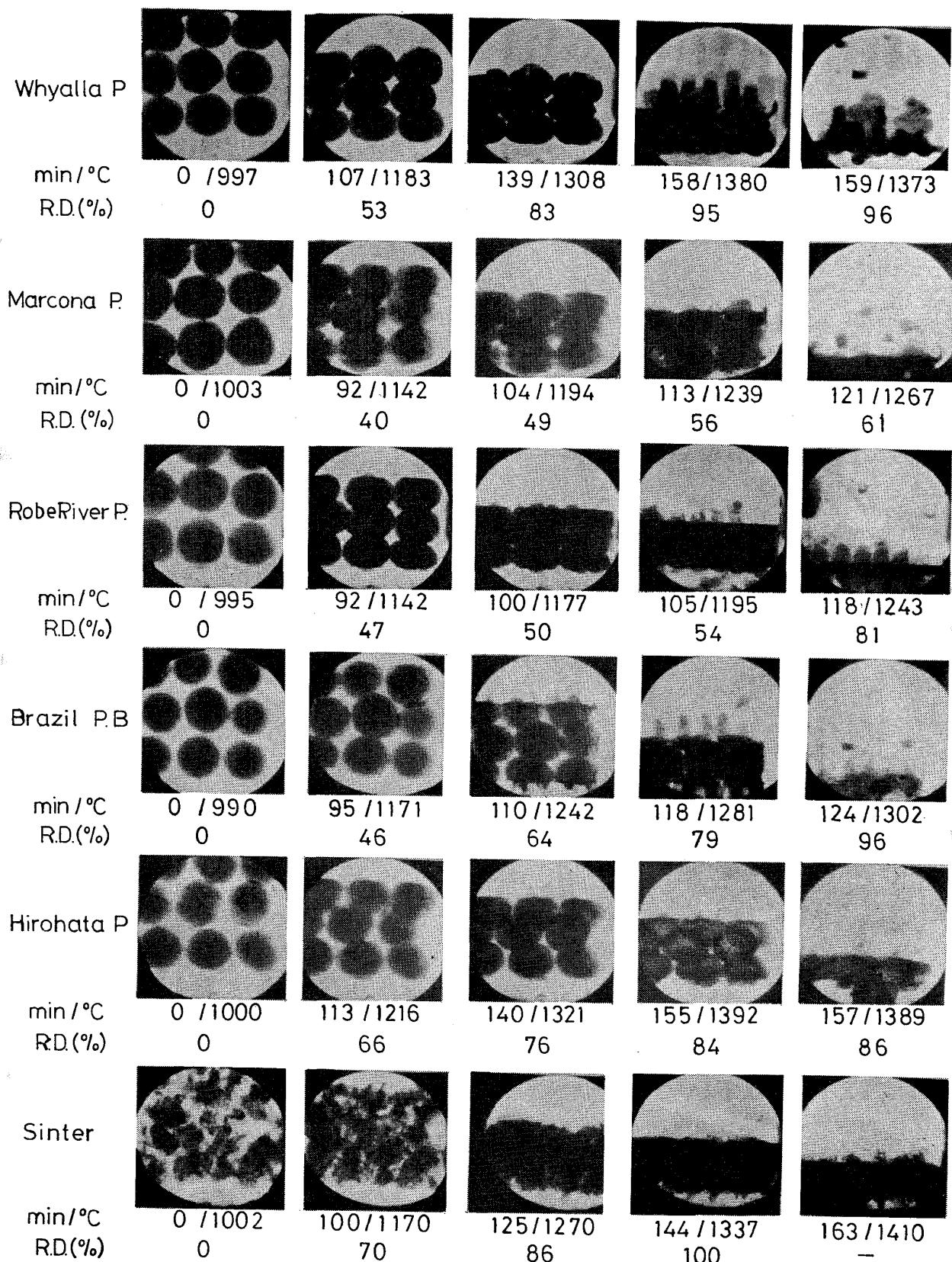


Photo. 3. X-ray photographs of pellets and sinter during reduction (Experiment C).

派石融点の高いワイアラ P. や高 MgO 配合の広畑 P. では約 1200°C で上部の加圧用黒鉛板の小孔に低融点スラグあるいは未還元部の突出が起こるが、全体的に

はペレットは原形を保ち、1300°C 付近で還元鉄殻と未還元コア部の間に空隙が発生し、1360°C と他の銘柄のペレットに較べて高い温度で還元鉄の浸炭溶融が始ま

り、スラグの分離が同時に起こる。両ペレットでは還元鉄殻の形成が十分で、ペレットの軟化が遅い。このため高温においても、ガスによる還元が十分進行し、スラグ中の残留 FeO 含量が少なくなり、生成スラグの融点が比較的高くなると推定され、これらの作用が相互に関係し合つて滴下温度を高めたと考えられる。

マルコナ P. では 1100°C の軟化開始頃より多数のクラックの発生が見られた。この結果、ペレットは圧縮されやすく、ペレット間の空隙が減少し、ガスの流れが悪くなり、還元の進行も遅くなる。一方、脈石融点も比較的低いので鉄殻の破壊によりかなり低温で(約 1200°C)スラグの流出が始まる。これと類似の挙動がブラジル P. B で見られた。このペレットは還元時のクラックの発生が顕著で脈石融点も低いので、約 1220°C と低い温度でスラグは流出する。

ローブリバー P. は脈石融点は 1600°C と高いにもかかわらず、 1100°C を越えると急速に軟化圧縮され、ペレット層は一つの塊りとなつてある。Table 2 に示す EPMA の分析結果によれば、生成されるスラグ中には 50% 程度の FeO が含まれており、スラグの融点が低下

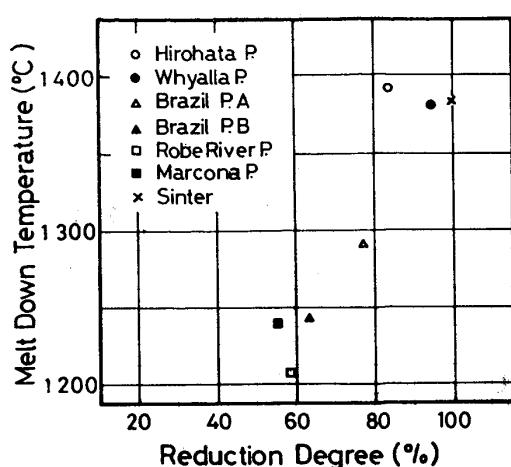
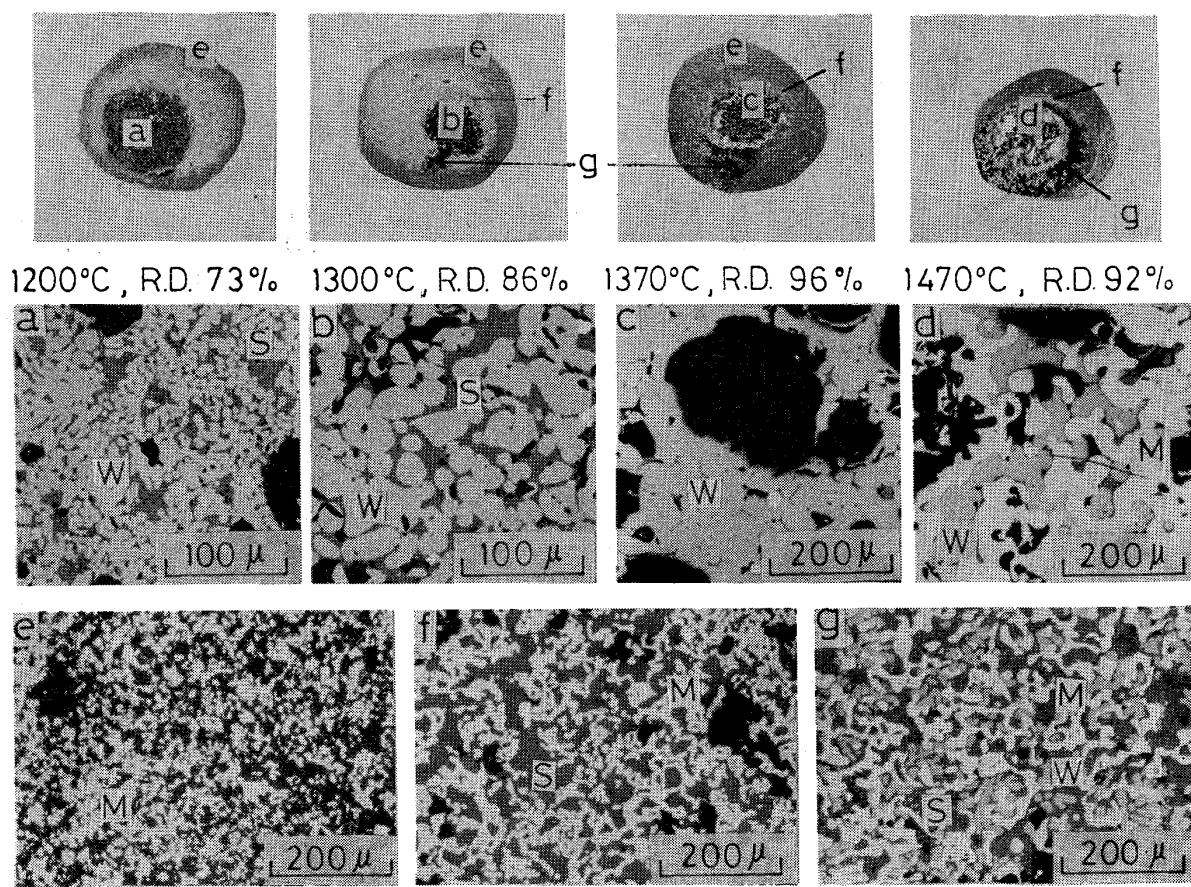


Fig. 5. Relation between melt down temperature and reduction degree (Experiment C).

するためであろう。

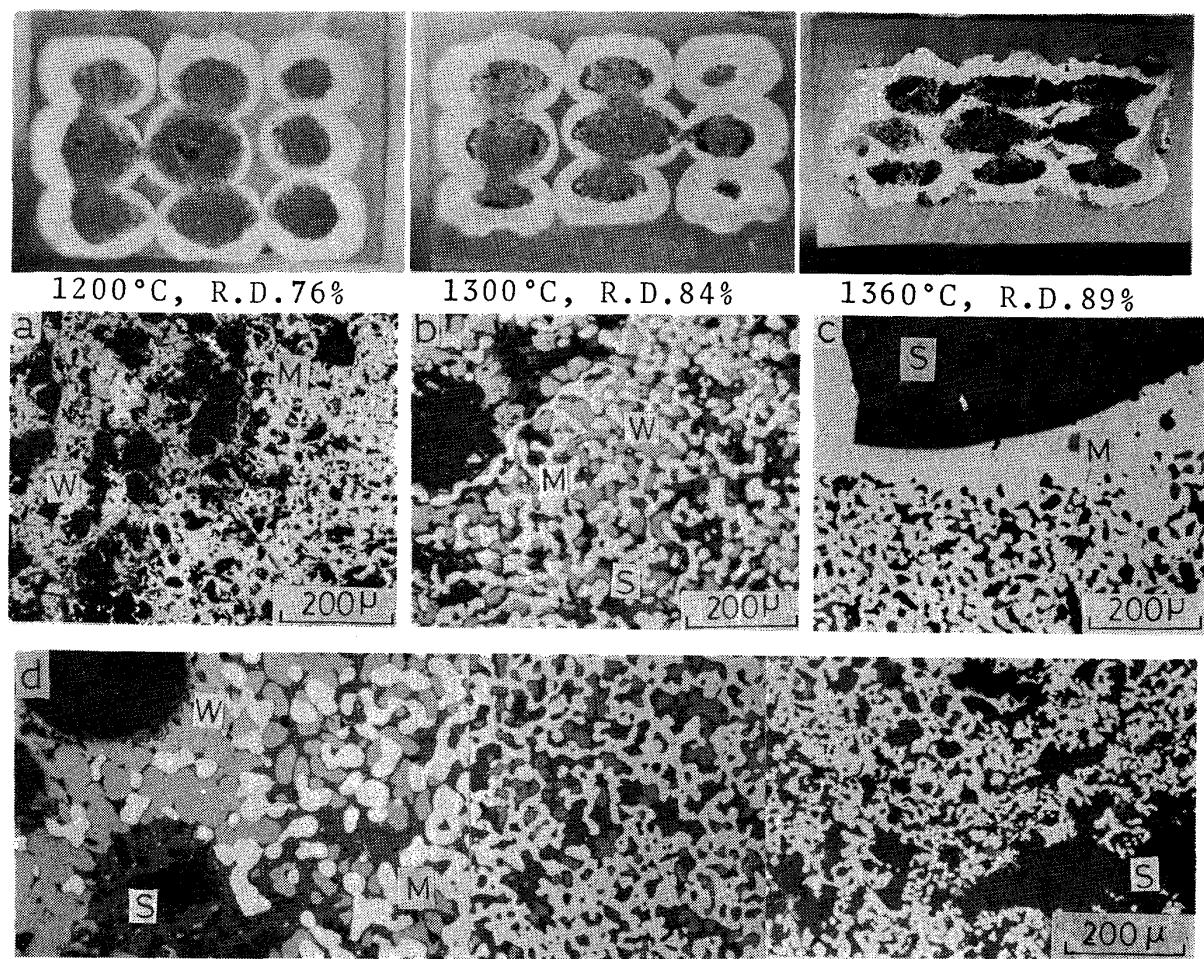
焼結鉱もみかけ上かなり低温から軟化、塊状化しているが、本来多孔質であるために還元の進行が速く、脈石融点に近い温度(約 1300°C)で滴下が始まっている。

本実験の場合の滴下温度と還元率の関係を Fig. 5 に示す。滴下温度の決定には誤差も大きいと思われるが、



a ~ d) core, e ~ g) metallic shell
white : M.Fe(M), grey : wustite(W), dark grey : slag(S), black : pore

Photo. 4. Section and microstructure of Hirohata pellet (Experiment B).



a) 1200°C (core+metallic shell), b) 1300°C (metallic shell), c) 1360°C (surface), d) 1360°C (left: core, right: surface)
white: M.Fe(M), grey: wustite(W), dark grey: slag(S), black: pore

Photo. 5. Section and microstructure of Hirohata pellet (Experiment C).

Fig. 2 の実験 B の場合に比べて、荷重下ではこの関係は低温側に移行しており、荷重による押し出し効果が認められる。また、銘柄の影響についても、脈石融点が高く、還元鉄殻の形成がよいものほど滴下開始が高温、高還元率になつてから起こる傾向が見られる。

種々のペレット、焼結鉱、塊鉱石の溶融滴下試験を行った西田ら¹⁵⁾はマルコナ P., ロープリバー P. について、1350°～1500°C と本実験結果に比べて高い滴下温度を報告しているが、彼らの試験では 90% 以上に予備還元された試料を使用しているので、スラグ中の FeO の減少や十分な鉄殻の生成があつたためであろう。

4. 考 察

4.1 冷却試料の検鏡観察および EPMA 分析

実験 B, C では銘柄により軟化溶融挙動にかなりの差異が認められた。そこで、良好な挙動を示した広畠 P. と余り好ましくなかつたロープリバー P. について昇温途中の種々の温度から冷却した試料の組織を調べた。

Photo. 4, 5 は実験 B, C での広畠 P. についての結果である。その切断面の写真から明らかのように、1200°C 以上の試料はいずれも 70% 以上の還元率で、荷重の有無にかかわらずマクロ的には外層部の還元鉄殻と中心部の未還元コアから成つている。低温ではスポンジ状 (Photo. 4e) であつた還元鉄層はスラグのしみ出し後は焼結により綱目状 (Photo. 4f, g, 5d) に変化する。一方、スラグ相は両実験のいずれの場合にも 1100°C では確認できなかつたが、1200°C ではコアのウスタイト粒間に多くみられた (Photo. 4a; 5a)。実験 B の場合、生成したスラグは 1300°C 以上で一部還元鉄殻へしみ出し、1470°C でペレット表面への流出が認められた。しかし、実験 C の場合、1200°C すでに鉄殻への少量のスラグの浸透がコアに接する領域でみられ (Photo. 5a), 1360°C ではペレット表面へのスラグの流出が全面で生じている (Photo. 5c; 5d 右端)。また、スラグのしみ出した領域の一部にはウスタイト粒を含む混合組織 (Photo. 4g; 5b; 5d) が見られる。コア部のスラグ、

Table 2. Analytical result of slags by EPMA (wt%).

Sample		FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Remarks
Hirohata P. 1360°C R.D. 89%	Core (Photo. 5d)	89.9 18.5 5.7 7.3	— 34.1 36.3 29.7	— 33.5 54.4 51.9	— 16.3 1.4 1.3	8.6 2.8 3.5 12.4	magnesiowüstite } coagulated slag intergranular slag
	Shell (Photo. 5d)	5.3 3.4	40.4 42.7	48.6 39.3	1.9 18.2	9.3 2.3	m.p. ~ 1350°C
	Surface (Photo. 5c)	1.0 1.0	37.6 42.2	42.4 46.1	14.0 3.3	7.7 2.3	m.p. ~ 1400°C
Robe River P. 1168°C R.D. 53%	Core (Photo. 6d)	100. 44.0 49.5	— — 37.3	— — 16.8	— 56.7 —	— — —	wustite dark spot main slag, m.p. ~ 1100°C
	Shell (Photo. 6c)	66.0 24.6	42.9 55.6	0.8 9.5	— 18.6	— —	main slag

ウスタイトが流出する結果、コアと還元鉄殻の間に空隙が発生する(Photo. 2 でのワイアラ P. や広畠 P. の1300°C 以上の写真に見られるペレット内の色の薄い部分)。

温度が高くなると、スラグのしみ出しが増大するとともに、コアのウスタイト粒の粗大化がみられ、これらの現象は荷重が加わることで助長されるようであり、実験Cの場合コア部には大きく凝集したスラグ(Photo. 5d 左部)がみられた。

1360°C より冷却した広畠 P. にみられるスラグの代表的なものについての EPMA 分析の結果を Table 2 に示す。コア部の大きな凝集スラグ中には 20% 程度の FeO を含むものもあるが大部分は FeO 10% 以下であった。一方鉄殻中およびペレット表面へ流出したスラグは 1~5% の FeO を含むにすぎない。MgO はコアのウスタイト、スラグの両方に含まれている。ウスタイトは MgO を固溶すると高温強度が増大すると報告されている¹²⁾。スラグの分析値から推定すると生成されるスラグの融点は 1300°C 以上と高い。また、広畠 P. では還元時に厚い鉄殻が形成されるため、ペレットの圧縮抵抗が大きくなり、高い滴下温度を示したものと推定される。

ローブリバー P. について実験Cの場合の試料の切断面のマクロおよびミクロ組織を Photo. 6 に、また、スラグの EPMA 分析結果を Table 2 に示す。Fig. 3 の還元曲線によれば装入物全体の還元率は還元初期でも他の銘柄と同程度であるが、写真に見られるようにペレット下面での還元が優先的に進行しており、還元鉄殻の形成が不十分であることがわかる。

一方、スラグ相については、1097°C すでにウスタ

イト層中に存在しており(Photo. 6a)，広畠 P. に比べ、低温で急速に還元鉄殻中にしみ出し、1168°C でペレット表面まで達している(Photo. 6b, c)。EPMA 分析によれば、コア部、還元鉄殻中のスラグは FeO を 50% 以上も含む低融点のスラグである。十分な還元鉄殻が形成される前に、低融点のスラグが生成するために、ペレットは圧縮されやすくなり、このことは還元鉄と黒鉛の接触を密にさせ、浸炭速度も相対的に増大する。したがつて、滴下もかなり低い温度で起こるのであろう。なお、Photo. 6d は 1168°C の試料のコア部の EPMA による組成像であるが、脈石成分の Al₂O₃ はコア部ではスラグ、ウスタイト中に不規則に分布している(図中の黒い小粒)。還元鉄殻中には Al₂O₃ 含量の高いスラグもあるが、その析出状況からみてこれらの相は冷却前は均一相と考えられ、Al₂O₃ は還元鉄層中へしみ出す過程で低融点のスラグに溶解すると考えられる。

4・2 滴下挙動

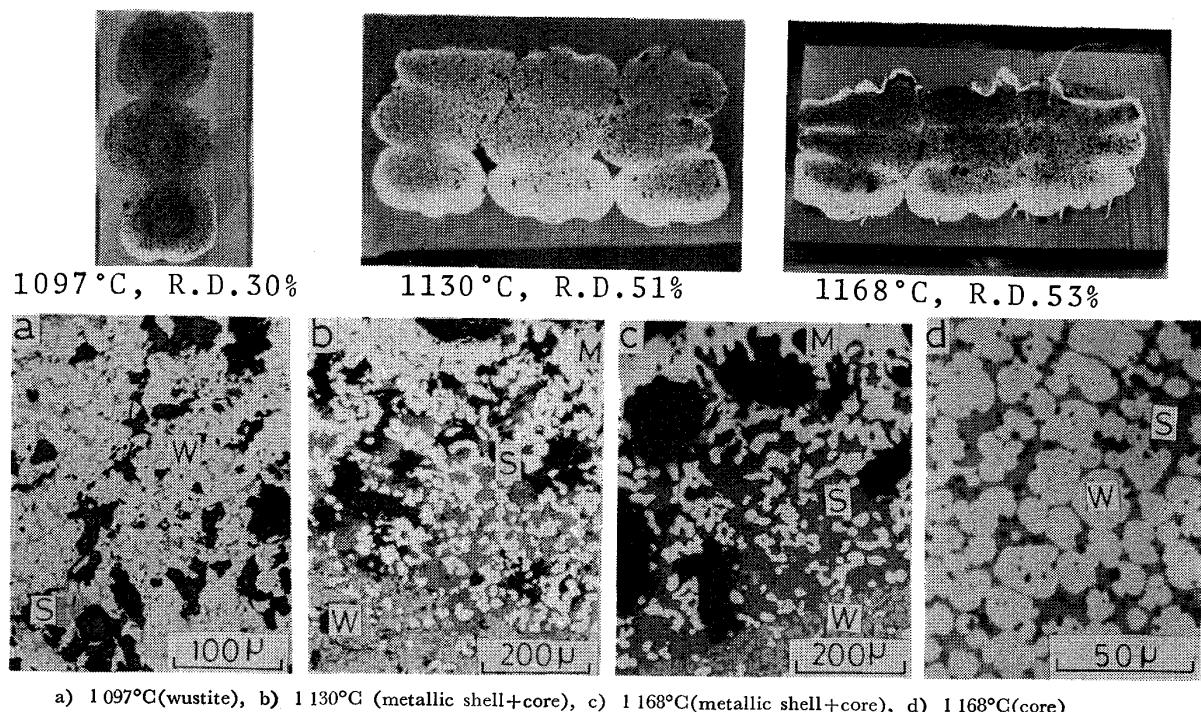
前述の結果より、本研究で観察された滴下挙動は次の3つに分けられる。

1) 鉄層が溶融すると同時にスラグが分離する場合

実験Aの大部分および実験Bの一部に見られるように、還元の進行が速く、比較的低い温度で十分な厚さの還元鉄殻が形成される場合に起こる。溶融滴下温度は浸炭の程度により変化するが、1400°C 以上の高い温度である。

2) 還元鉄殻の不連続部を通してのスラグの流出が先行する場合

実験Cでの広畠 P., ワイヤラ P. に見られるように、被還元性が良好で形成された鉄殻が厚く、十分な強度を持つ場合、ペレット自体の圧縮が小さく、黒鉛との接触



a) 1097°C(wustite), b) 1130°C (metallic shell+core), c) 1168°C(metallic shell+core), d) 1168°C(core)
white : M.Fe(M), grey : wustite(W), dark grey : slag(S), black : pore

Photo. 6. Section and microstructure of Robe River pellet (Experiment C).

も少ないので、浸炭速度が相対的に遅れて還元鉄の溶融が比較的高温となる。しかし、荷重下ではスラグ、未還元のウスタイトはそれらの融点近くの温度で還元鉄殻の不連続部を通して押出され、中空の金属殻が残存する。このような現象は、鉄殻の生成が十分で、脈石融点が比較的高い場合に起こりやすい。

3) 還元鉄殻の浸炭溶融、スラグ、未還元部の流出が平行して起こる場合。

実験Cで観察されたように、昇温還元時にクラックの発生が多く、還元鉄殻の強度が小さいブラジルP.、マルコナP.のような場合やローブリバーP.のような低融点のスラグが形成され、軟化あるいは溶融したスラグの流出抵抗になる還元鉄殻が十分に形成されていない場合、ペレットは低温(1100~1200°C)で著しく軟化圧縮され、黒鉛との接触面が広くなる結果、浸炭速度が相対的に速くなり、還元鉄の溶融温度も低下する。この結果、還元鉄の浸炭溶融、スラグの流出や未還元部の還元溶融が平行して起こる。このようなペレットは高炉装入物として最も好ましくない型であろう。被還元性の悪いペレットやガスの流れが悪くて還元が遅れ、低融点のスラグが生成される条件下で起こりやすいが、還元ガスとの接触をよくして低温での還元率を上げるように装入方法などを工夫することで若干の改善はなされるものと推定される。

高炉装入物としては高温で短時間に溶融滴下が完了す

ることが望ましいと言われている。上記の分類では1)、2)、3)の順に滴下温度は低くなる。装入物の自重のある実炉ではスラグの押し出し効果のため、1)の場合は実現されにくい。2)、3)の場合には、ペレット固有の性質とともに還元条件が強く関係しており、スラグとウスタイトの軟化溶融前までに十分な還元鉄殻を生成させる、すなわち、高還元率にすれば、生成するスラグ中の FeO が減少し、滴下温度も上昇すると考えられる。本実験結果によれば、広畠P.、ワイヤラP.および焼結鉱が良好な装入物と判断された。

5. 結 言

X線透過装置を用いて、ペレットおよび焼結鉱の昇温還元時の軟化溶融挙動の観察を行うとともに、冷却試料の組織観察を行い、次の結果を得た。

1) 無荷重の下で、スラグやウスタイトの溶融前に還元がほぼ完了する条件下では、スラグは還元鉄の溶融と同時に分離する。高温まで還元が完了しない条件下では、スラグの融点や還元率に応じた温度で溶融物の滴下が起こり、還元率が高いほど滴下温度も高くなる傾向がある。

2) 荷重負荷がある場合、加圧押し出し効果でスラグの滴下開始温度は低くなる。

3) EPMA 分析の結果によれば、広畠P.では生成されるスラグ中の FeO 含量が少ないが、ローブリバー

P. では約 50% の FeO を含むスラグが生成し、その融点が低いために滴下開始温度が低下したと考えられる。

終りに、試料の提供をいただいた新日本製鉄(株)、(株)神戸製鋼所、EPMA 分析結果の補正計算プログラムを使用させていただいた九州大学工学部井沢英二助教授、並びに、本実験の遂行に協力下さった馬越幹男、松永利郎氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 徳田昌則、吉越英之、大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1899
- 2) 成田貴一、前川昌大: 鉄と鋼, 59(1973), p. 318
- 3) 大森康男: 「第33回西山記念講座」(日本鉄鋼協会編) (1975), p. 93
- 4) E. T. TURKDOGAN: Met. Trans., 9B (1978), p. 163
- 5) 神原健二郎、萩原友郎、重見彰利、近藤真一、金山有治、若林敬一、平本信義: 鉄と鋼, 62(1976), p. 535
- 6) 佐々木稔、斧 勝也、鈴木 明、奥野嘉雄、吉沢謙一、中村 隆: 鉄と鋼, 62(1976), p. 559
- 7) 佐々木寛太郎、羽田野道春、渡辺雅男、下田輝久、横谷勝弘、伊東孝夫、横井 毅: 鉄と鋼, 56 (1976), p. 580
- 8) K. D. HARVERKAMP, H-P. SCHULZ, and M. WAHLSTERIN: Arch. Eisenhüttenw. 39 (1968), p. 319
- 9) O. BURGHARDT, K. GREBE: Stahl u. Eisen; 89 (1969), p. 561
- 10) 成田貴一、前川昌大: 学振 54 委-1408 (1977)
- 11) 成田貴一、金山宏志、北村雅司、前川昌大: 学振 54 委-1344 (1975)
- 12) 成田貴一、前川昌大、志垣一郎、関 義和: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1623
- 13) 斧 勝也、肥田行博、重見彰利、児玉惟孝: 鉄と鋼, 61(1975), p. 777
- 14) 吉井周雄、石井邦宣、佐藤修治、佐竹久俊: 学振 54 委-1370 (1976)
- 15) 西田信直、重見彰利、斧 勝也、山口一良: 鉄と鋼, 62(1976), p. A95
- 16) 三本木貢治、宮崎伸吉: 学振 54 委-1254(1972)
- 17) 西原 守: 学振 54 委-1253 (1972)
- 18) 竹内栄一、岸本 誠、森 克巳、川合保治: 鉄と鋼, 64(1978), p. 1704