

焼結鉱中針状カルシウム・フェライトの生成機構

論文

肥田行博*・岡崎 潤*²・伊藤 薫*³・佐々木稔*⁴

Formation Mechanism of Acicular Calcium Ferrite of Iron Ore Sinter

Yukihiro HIDA, Jun OKAZAKI, Kaoru ITOH and Minoru SASAKI

Synopsis :

The formation mechanism of acicular calcium ferrite which is indispensable for improving the sinter quality was studied by use of a newly developed scanning electron microscope having a sintering furnace in it.

The *in-situ* observation results of the iron ore particle coated with CaO powder during heating and the microstructure of the sample quenched in sintering process showed that ① small granular compounds similar to monocalcium ferrite are first generated on ore surface by solid state reaction and ② immediately fuse to be a primary melt above 1 205 °C, and then ③ acicular calcium ferrites are quickly formed by the interactive reaction between hematite in ore and high-CaO melt, absorbing a small amount of SiO₂, Al₂O₃ etc. from the melt as solid solutions.

Key words : agglomeration ; ironmaking ; iron ore ; microscopy.

1. 緒 言

焼結鉱中には、数種の形状の異なるカルシウムフェライト (CF) が存在する¹⁾。副原料粒度、造粒、ヒートパターンなどの管理が行き届いた最近では、研磨面の組織において周囲に微細気孔を有する針状の CF と多量のガラス質シリケートに包まれた柱状に大別できる²⁾。また、両者の分類は CF の幅から可能であり、10 μm 以下の細いものが針状と呼ばれるものである³⁾。

著者らは先に²⁾、N₂ ガスで冷却した高炉内から採取した焼結鉱で、針状 CF 主体の組織はその気孔構造に起因して柱状のものよりも著しく還元が進むことを明らかにした。佐藤ら⁴⁾ もほぼ同時期に、実機焼結鉱の還元実験から同様の結果を報告している。これを契機として針状 CF が注目され、CF の形状と還元性状に関する研究は大いに進んだ^{5)~9)}。周知のごとくその後、針状 CF 主体組織の形成は、焼結分野における重要な課題として取り上げられるようになった。

かかる状況から、針状 CF の製造については、多方面から検討されている。しかし、その基本となる生成機構については明確でない。生成反応に関して、(1) 固相反応⁷⁾¹⁰⁾、(2) 融液からの晶出¹¹⁾、(3) 固-液反応¹⁾の三つの説が提案されている。このように定説がないのは、焼結反応がマクロ的、ミクロ的に固体と液体が共存する複雑な、かつ高温の状態で、短時間内に終了してしまい、途中の実態を凍結できないという、解析の難しさに起因するところが大きかったと考えられる。また、CF は微細で、組成範囲の広いこと¹⁰⁾ も関係している。

そこで、加熱、冷却過程の鉱物の形状変化の“その場”観察が可能な、雰囲気調整可能焼結炉を内蔵した走査電子顕微鏡 (ダイナミック SEM と仮称) を開発し¹²⁾、上記3説それぞれを分離した実験を行って、まずいずれが実態により合っているか検討した。さらに、明確になった反応について反応過程を中断し、精緻な解析を実施して生成機構を解明することにした。

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1987)

* 新日本製鉄(株)製鉄研究センター日吉研究分室 工博 (Ironmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)製鉄研究センター日吉研究分室 (Ironmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)製鉄研究センター日吉研究分室 (現:新日本製鉄(株)素材第四研究センター) (Ironmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Now Materials Research Lab. -IV, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)製鉄研究センター日吉研究分室 工博 (現:(株)コロイドリサーチ) (Ironmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp., Now Colloid Research Institute)

2. 実験方法

2.1 固相反応実験

針状 CF の生成しやすい緻密質ヘマタイト鉱石 A (脈石: 石英主体, SiO_2 : 5.0%, Al_2O_3 : 1.2%)¹³⁾¹⁴⁾ を後掲 Fig. 2 中のごとく, $5 \times 5 \times 2.5 \text{ mm}$ の立方体に切り出し, その一面に試薬の CaO 粉末を圧着させ, 常圧の空気気流中で加熱した. 加熱温度は, 1200°C では融液の生じることがあったので, 1150°C と 1180°C を選んだ. なお, 試料温度は Pt-Pt-13Rh 熱電対を試料中心部側壁に直接接触させて測定した.

試料は所定時間加熱後, 大気中に取り出して放冷し, 断面を研磨した. 生成鉱物の同定は, X線回折および EPMA による定量分析の結果から行つた.

2.2 融液からの晶出実験

春名ら¹¹⁾ によつて針状 CF が晶出するとされている融液組成の中から, 代表的なもの (Fe_2O_3 : 65%, CaO : 22%, SiO_2 : 8.8%, Al_2O_3 : 4.2%) を春名らと同様に試薬で調合し, $5 \text{ mm}\phi$ の白金製るつぼに入れてダイナミック SEM の中で溶解した. 融液は 1350°C から所定の一定速度で冷却し, 冷却過程の試料表面部の変化を連続的に観察した. なお実験中, 試料表面が還元雰囲気にならぬように, O_2 ガスを 10 ml/min 吹き付けた. 試料温度は, るつぼ内壁面に熱電対を溶接して測定した.

2.3 固-液反応実験

約 2 mm の鉱石 A 粒子表面に CaO 粉末を薄く付着させ ($\text{CaO}/\text{鉱石重量比}$: 1/9), SEM の中で加熱した. 本実験では, CF 生成におよぼす雰囲気中 O_2 分圧の影響¹⁵⁾ がとくに大きかった. SEM 内の高真空 ($10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$) 下では, 鉱石はマグネタイトに還元され, CF はできなかつた. 種々検討の結果, 試料表面を Fig. 1 に示すように 10 ml/min の O_2 ガスで包むことによつ

て, 酸化性雰囲気形成に成功した.

加熱は, 900°C まで徐々に昇温して結晶水を除き, 試料が異常な動きをしないようにした後, 300°C/min で行つた. また, 本実験ではかなり急速に昇温するため, 試料温度の正確な測定は難しかつた. そこで, 電気炉の制御は, るつぼ内壁に溶接した熱電対で行つた. 試料温度は, あらかじめ試料表面温度とるつぼ温度の関係を求めておき, それより推定した. 本実験条件の $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度域では, 前者の方が約 100°C 低かつた¹²⁾.

3. 実験結果と考察

3.1 固相反応による CF の生成

試料断面の組織を Photo. 1(a) に示す. $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の 2 種の CF が生成し, 前者はごく少量

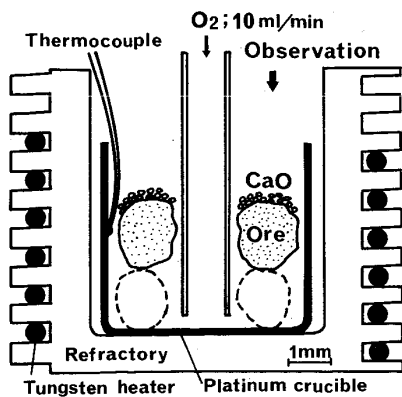
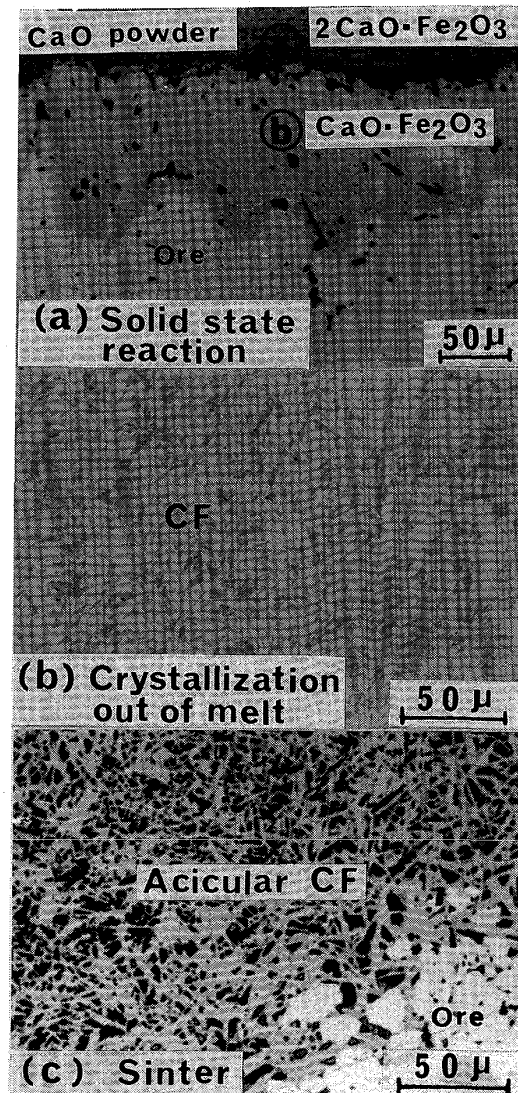


Fig. 1. Sintering method in scanning electron microscope.



(a) $1180^\circ\text{C} \times 2 \text{ min}$ (b) 10°C/min
Photo. 1. Microstructure of calcium ferrite formed by solid state reaction and crystallization out of melt.

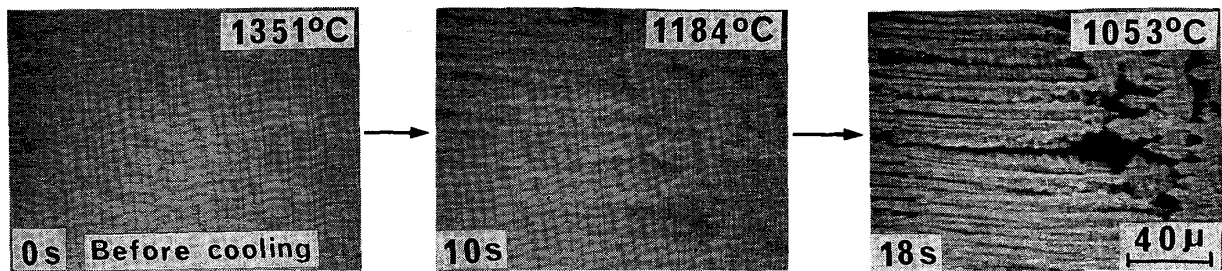


Photo. 2. Crystallization of calcium ferrite out of melt at a cooling rate of 1 000°C/min.

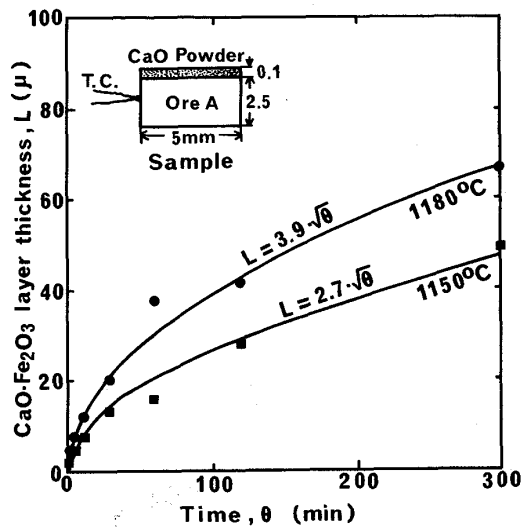


Fig. 2. Formation rate of $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ by solid state reaction.

であつた。焼結鉾中の CF は厳密には $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 固溶体¹⁰⁾ でおおむね $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に類似している¹⁾ とされており、本実験で生成したものは全く異なっている。これより焼結鉾中 CF の生成は、まず固相反応ではないと言える。

固相反応説が否定されるべき結果がその他にもある。まず形状である。試薬の $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系の場合と同様に、舌状 (Tongue shape) を呈しており¹⁶⁾、実機焼結鉾 ($\text{SiO}_2 = 5.43\%$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.78$) 中の針状 CF (同写真 (c)) とは全く異なる。

Fig. 2 に、多量に生成した $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の平均層厚の時間的变化を示す。層厚 (L) と時間 (θ) の平方根とは直線関係にあり、反応の律速は拡散といえる。

成長速度は高温度ほど早くなっているが、生成層厚の増加は、1 180°C でも 10 min で 10 μm 以下とわずかである。一方、実機焼結鉾中針状 CF の長さは、前掲 Photo. 1(c) のごとく、ほぼ 20 μm 以上はある。実際の焼結は 3 min 前後のごく短いことも考慮すると、固相反

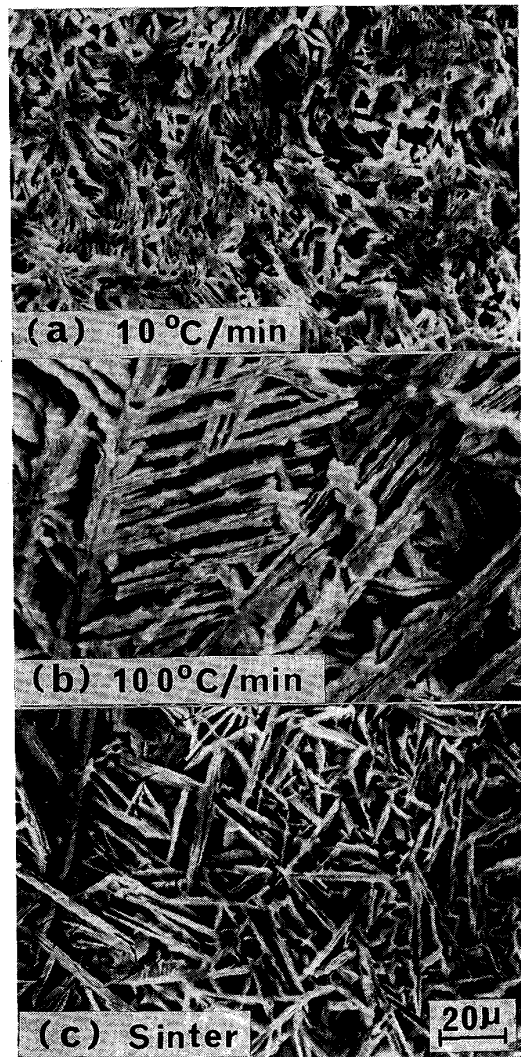


Photo. 3. SEM image of calcium ferrite formed by crystallization out of melt.

応は生成速度からも妥当でない。

3.2 融液から晶出する CF

実際の焼結過程での凝固前後の冷却速度は、100°C/min 近傍と考えられる。ここでは、10 ~ 1 000°C/min の広い範囲で実験した。生成する CF の形状は冷却速度によつて大きく違つていた。

ダイナミック SEM による冷却過程での観察結果の一例を Photo. 2 に示す。また、Photo. 3 には、冷却後試料表面を希塩酸で軽く洗い、ガラス質シリケートを除いて鮮明にした CF 像を掲載した。

冷却の速い場合には樹枝状に、遅い時には網目状になっている。また、CF の組成にも若干相違が認められた。すなわち、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時の Fe/Ca は 4.07、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では 4.37 と、冷却が遅いほど Fe 分は低くなっていた。ゆつくり冷却すると Fe に代わって固溶する Al 分が増加するためと考えられる。

春名らは、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度の遅い冷却条件下で針状になるとしているが、Photo. 3(c) に示す焼結鉍中針状 CF と比較すると、立体的構造の違いは明瞭である。なお、同写真で焼結鉍中針状 CF 部を詳細に観察すると、薄い板状結晶の集合体であることがわかる。このほかに擬板状の星形（後掲 Photo. 6(b)）、擬針状のものも見つかったが、まれであった。

板状結晶集合体の断面組織が針状を呈するのは、板の厚みが $1\mu\text{m}$ 前後と非常に薄いために、切り口が板状となる確率が極く小さいためと考えられる。SEM で板状結晶集合体であることを確かめた試料で、断面は針状組

織になることを確認している (Photo. 5(b), (c) 参照)。仮に直径 $1\mu\text{m}$ 前後の針とすると、断面には円あるいは楕円状の微粒子が多数観察されるはずであるが、焼結鉍中には認められない。このように立体的には板状が適切といえるが、本報では従来の断面組織に従って針状とすることにする。

冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合の切断面の組織を前掲 Photo. 1(b) に掲げた。羽毛状であり同写真 (c) に示した焼結鉍の直線的な針状とは全く違っている。また CF 周囲にはシリケートが詰まっており、気孔構造においても焼結鉍中の針状 CF とは、大きな隔たりがある。よって、晶出説も否定されるべきと結論される。

3.3 固-液反応での CF の生成

前掲 Fig. 1 の状態で加熱し、上方から観察した結果の一例を Photo. 4 に示す。約 1200°C を越えたとほぼ瞬間的に、急速に融液が発生し、試料表面を覆ってしまう。直ちに電気炉電源を切り、急速に冷却すると融液が取り去られ、ヘマトイト粒子表面に針状 CF の生成が認められる。後述の Photo. 7(a) にも別の像を載せておいたが、ヘマトイト粒子上に成長した針状 CF がよくわかる。

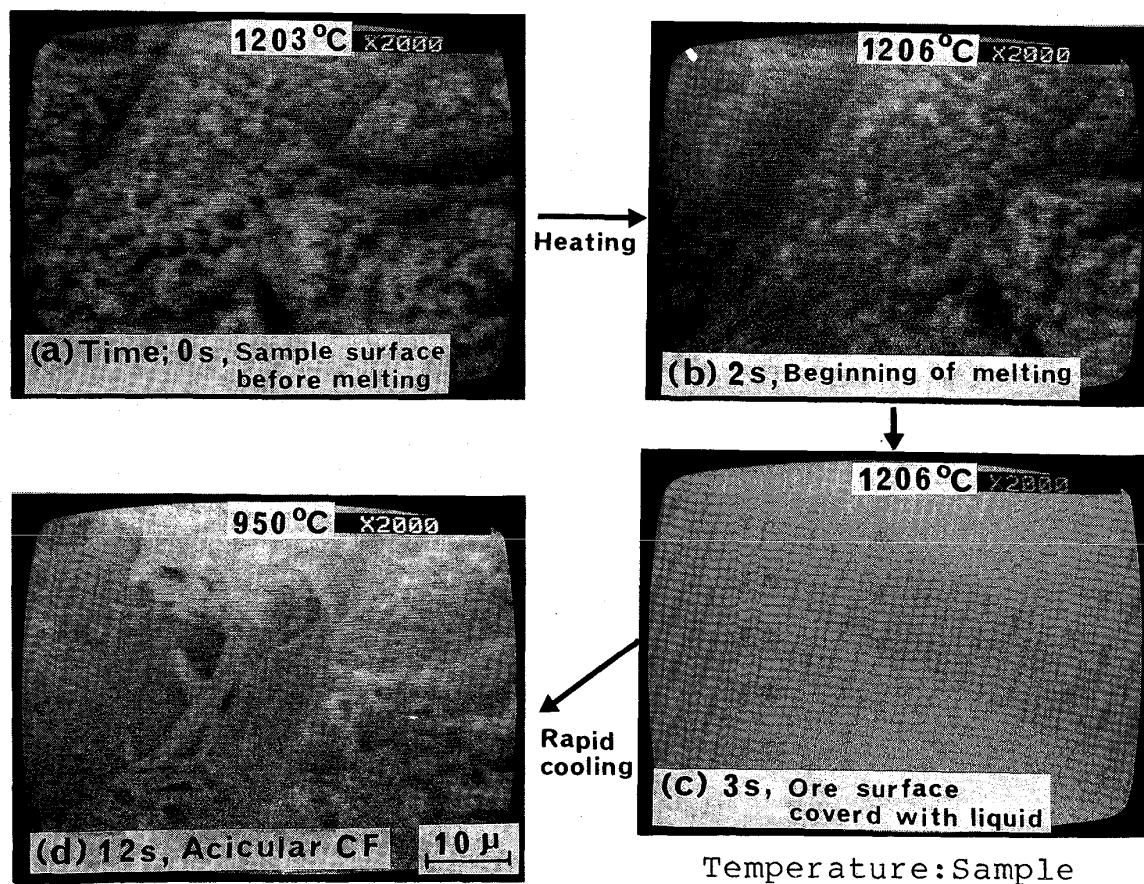


Photo. 4. In-situ observation result of acicular calcium ferrite formation (See Fig. 1).

針状 CF は得られたが、この実験方法では若干の疑問が残る。試料表面が融液で覆われた直後に急速冷却したといっても、CF 像が現れるまでに 2~数秒かかっている。この間に融液から晶出した可能性もないわけではない。そこで、空気気流中で同一の実験を再現し、既報¹⁴⁾の冷水中に急冷する方法によつて、1900°C/s の速度で融液発生状況を瞬間的に固化させ、固-液反応であることをより明確にすることにした。なお、前記晶出実験で使った融液を同方法で急冷したときに、なにも晶出しないことを確認している。

急冷固化試料表面の SEM 像を Photo. 5 (a) に示す。融液表面と同様に平滑で、結晶鉍物は観察されない。こ

れを希塩酸で洗った後の状態が、同写真の (b) である。融液表面直下には、すでに板状結晶の CF が生成している。また、(a) の状態の断面組織 (同写真 (c)) でも試料表面直下における針状 CF 生成が明瞭である。なお同写真 (c) の鉍石表面近傍ではん状ヘマタイトになっているのは、付着させた CaO 粉末が少なかったために CF 生成がほぼ終了後、鉍石表層部が低 CaO 融液によつてヘマタイト結晶境界部で破断されたためである。なお、鉍石粒子表面に直接生成した例は後掲 Photo. 7 (a) に示した。これらの結果から、融液が生成すると、直ちにその融液と鉍石由来のヘマタイトが反応して CF が生成することが証明できたといえる。

さらに試料中の組成分布からも固-液反応であることを確かめた。分析は SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析計 (EDX) を使い、先の急速固化試料の、①固化後の試料表面、②酸で表面の融液を取り除いた後の試料 (CF) 表面、③断面研磨後の CF 部、および④融液部について行つた。EDX を使用したのは、EPMA と違って試料のごく表層のみが分析できるためである。結果を Fe/Ca の比として整理し、Fig. 3 に示した。

①と④の Fe/Ca 値はほぼ等しく、急速固化後の試料は融液で覆われていることが、分析値からも明らかである。また、②と③の値は容易に予測されるように、ほぼ同じ範囲に入っている。

焼結鉍中の針状 CF も固-液反応であるならば、焼結

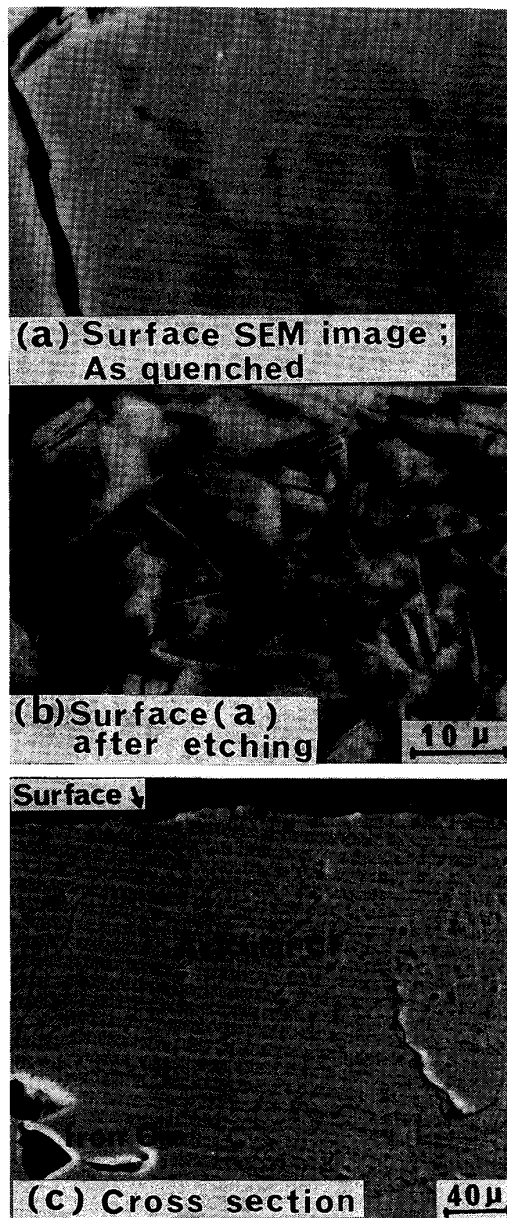


Photo. 5. Acicular calcium ferrite in quenched sample corresponding to Photo. 4 (c).

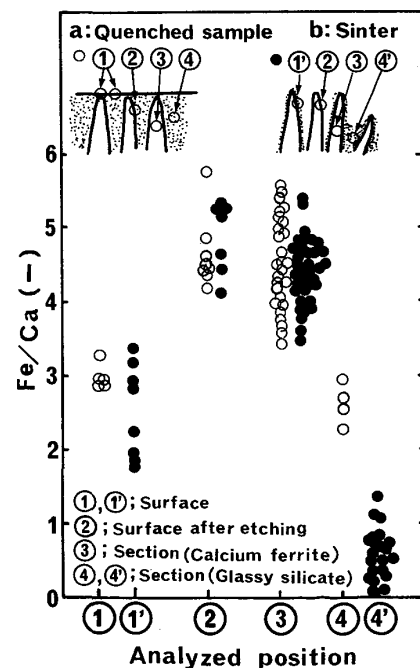


Fig. 3. Distribution of Fe/Ca weight fraction ratio in quenched sample corresponding to Photo. 5 (c) and iron ore sinter.

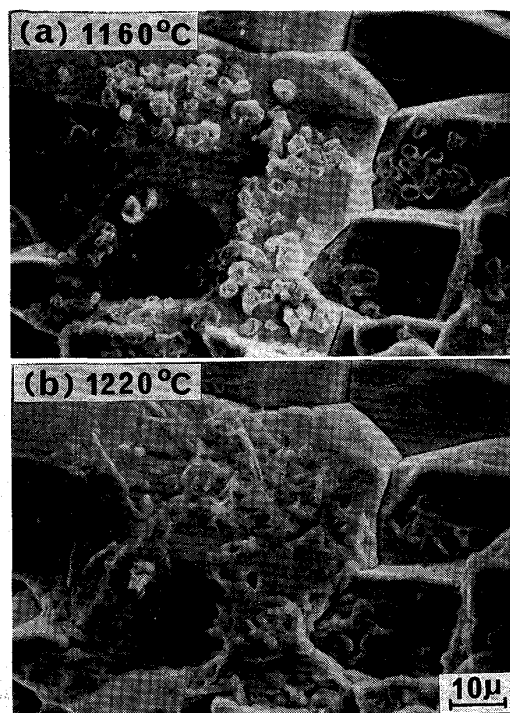


Photo. 6. Granular compounds formed on ore by solid state reaction between Fe_2O_3 and CaO , and their melting above 1205°C .

鉱でも、ダイナミック SEM での試料と同様の Fe/Ca の分布を示すはずである。焼結鉱の場合の結果を Fig. 3 に併記した。焼結鉱中針状 CF 表面近傍 (①') と先の急速固化試料の融液 (①, ④) の Fe/Ca 値はほぼ同等で、3 前後になっている。この値は、後述の Fig. 4 に示すように $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成に近く、実際の焼結でも、CF は高 CaO 分の融液中で成長していることがわかる。また針状 CF の組成は、焼結鉱と本実験とではよく合っている。焼結鉱中ガラス質シリケートの Fe 分が低くなっているが、融液の液相温度と Fe 酸化物の溶解度との関係に起因していると考えられる。

以上の結果より、従来分類の針状 CF は、固-液反応と断定してよいと言える。

3.4 針状 CF の生成機構

3.4.1 初期融液生成の起点

固-液反応では、初期融液の生成がかなめになると考えられる。また前述の SEM での観察で、ほぼ瞬時に融液が発生し、鉱石を覆ったことは予期しなかったことであり、興味をもたれた。そこで、Fig. 1 と同じ試料を、常圧の空気気流中にて $600^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温して所定温度で急冷し、さらにエタノール中で超音波洗浄して鉱石表面の未反応の CaO を取り除き、SEM で観察した。融液生成前の結果の一例が Photo. 6 (a) である。

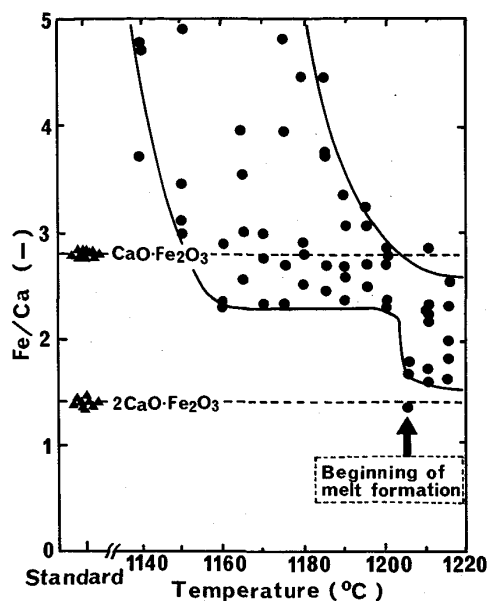


Fig. 4. Composition of granular compounds on ore surface shown in Photo. 6.

写真で明らかなように、貝の“ふじつぼ”に似た形状の数 μm 以下の小粒子ができていた。その数は温度上昇と共に増え、 1190°C では鉱石のほぼ全面を覆っていた。

Fig. 4 は、それら粒子の EDX 分析値である。 Fe/Ca 値は、温度の上昇と共に小さくなり、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成近傍に収斂していった。さらに、 1205°C 近傍で溶けはじめ、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成に向かって急速に Ca 分を増していた。 1205°C の溶融開始温度は $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の融点に一致しており、この $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成に近い固相反応でできた化合物が初期融液生成の起点になると考えられた。

そこで、前掲 Photo. 6 (a) の状態で再度加熱した。 1220°C まで昇温し、冷却した後の様子を同写真 (b) として載せた。問題の粒子部は溶解して、その跡にくぼみや板状の CF が形成されているのが明確であり、これが初期融液生成の起点となることは、疑う余地がない。このような融液生成機構を基にすると、SEM 観察時のほぼ瞬時の融液生成は容易に理解できる。また、葛西ら¹⁷⁾ は焼結時の溶融モデルで、溶融の駆動力は層内温度と $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2 元系状態図の液相温度の差として、融液生成開始を $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成近傍としているが、本結果からその仮定は妥当と言える。

3.4.2 鉱石表面での融液保持の重要性

前掲 Photo. 5 で明らかにしたように、CF は融液の中で素早く生長していた。このように、比較的多くの融液をヘマタイト粒子上に保持することが重要と考えられた。その検証として、同じ鉱石 A を 0.5 mm 以下に粉

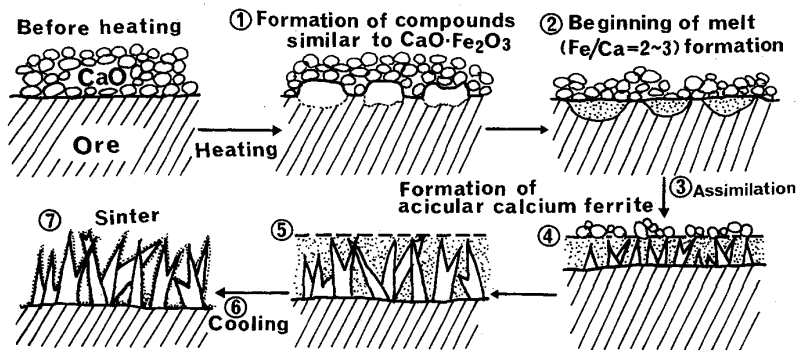


Fig. 5. Scheme of formation mechanism of acicular calcium ferrite.

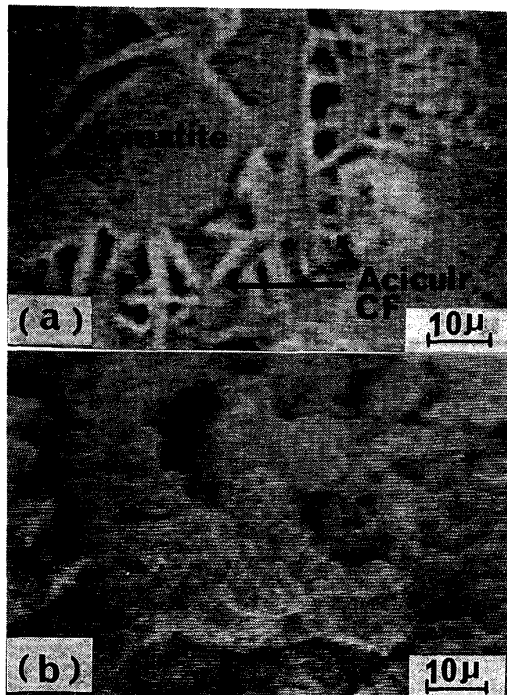


Photo. 7. Effect of pore volume in ore (ϵ) on acicular calcium ferrite formation (by SEM).



Photo. 8. SEM image of calcium ferrite formed on pseudo-ore containing no SiO_2 and no Al_2O_3 .

Al_2O_3 を固溶しない CF とは結晶構造が異なることを明らかにしている。また高田ら⁹⁾ は、それらの固溶は針状化に必要としている。その確認として試薬調合タブレットを焼成して、 SiO_2 と Al_2O_3 を鉱石 A と同量含有する緻密な模擬鉱石と、全く含まないものを製造し、前掲 Fig. 1 と同じ実験を行つた。前者では焼結鉱の場合と同じ形状となつた。しかし、後者 CF は Photo. 8 のごとく、針状とは大きくかけ離れたものとなり、従来の報告と一致をみた。

3・4・4 針状 CF 生成機構

本第 3・4・1～3・4・3 項および前 3・3 節の結果から、Fig. 5 に模式図として示した生成機構が導かれた。

① $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成近傍の化合物が固相反応で生成。

② 約 1200°C を越えて、その化合物の融点に達すると、瞬時に溶解して高 CaO の初期融液を形成する。

③ その融液に CaO 、ヘマタイト、脈石が溶解していく。

④ ヘマタイト粒子上に高 CaO 融液のまま保持されると、融液とヘマタイトが反応し、 Al_2O_3 、 SiO_2 を固溶しながら針状 CF は急速に生成する。

⑤ さらに CaO 、ヘマタイトなどの溶解に対応して昇温過程でも、CF は生成、成長していく。

⑥ その状態で、冷却すると融液の生成は止まる。また

碎し、成型、焼成して気孔割合 0.12 ml/g の多孔質擬似鉱石とし、 CaO 粉末を付着して前述と同一条件下で加熱し、SEM で連続的に観察した。生成した融液はすぐに気孔内へと吸い込まれるように素早く移動し、CF は試料表面および内部いずれにも生成していなかった。その一例を Photo. 7(b) に示した。その原因として、融液中での Fe_2O_3 、 CaO などの拡散が乱されるほかに、融液が動く過程で、ヘマタイトおよび脈石と急速に反応して CF の生成ににくい低 CaO 分の組成に変わることが考えられた。著者らは別報で、多孔質鉱石では針状 CF のできにくいことを明らかにしているが³⁾¹³⁾¹⁴⁾、この現象で説明できる。

3・4・3 SiO_2 、 Al_2O_3 の必要性

井上ら¹⁰⁾ は焼結鉱中の CF は多成分系であり、 SiO_2 、

融液の温度は液相線直上であつたと推定され¹⁷⁾, 冷却によつてその流動性は急速に低下する. 他方, CF 生成は 1200°C 近傍まで継続可能のため, 融液は著しく減少して気孔の多い組織になる. CF 表面には高 CaO の薄い膜ができる.

⑦最後に凝集した融液は, 温度降下に依じて Fe 分を析出し, いわゆるスラグ部の Fe/Ca は低下する.

最近, 針状 CF をさらに微針状とに分けることがあるが³⁾⁷⁾, 微針状は上記④の初期のものと考えられた³⁾.

4. 結 言

焼結鉍の還元性状向上に不可欠とされている針状 CF の生成機構について検討した.

まず, 生成反応について定説がないのは, 解析の難しさに原因があると考え, 焼結炉内蔵の走査電顕の開発と CF 生成過程の直接観察法を確立し, これらを駆使して, これまでに提案されている三つの説を個別に実験し, 以下のごとく固-液反応との結論を得た.

(1) 固相反応では, 舌状の大きな $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とごく少量の $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成する. これらは焼結鉍中の針状 CF とは形状, 組成が全く異なっており, かつ生成速度も著しく遅かった.

(2) 融液から晶出する場合には, 冷却速度によつて立体的な SEM 像は変わり, 速い冷却では樹枝状, 10°C/min 程度の遅い時には網目状を呈する. これらは, 立体的にはごく薄い板状構造を有する焼結鉍中針状 CF とは明らかに違つていた.

(3) 鉍石表面に CaO 粉末を付着して加熱すると, 試料温度 1200°C 近傍で融液が急に生成し, 試料表面を瞬時に覆つてしまう. ただちに, この状態を 1900°C/s の超高速度で凍結すると, ガラス化した融液の中に, すでに焼結鉍中針状 CF と同じ形状の CF が生成しており, 鉍石を構成しているヘマタイト粒子と融液が反応し

て生成したことを明示していた.

(4) 実機焼結鉍中針状 CF 表面の EDX による Fe/Ca 値は上記凍結試料中の融液と一致し, 実際の焼結でも融液を介して生成すると考えられた.

ついで, 加熱過程の途中で試料を急冷して, 初期融液生成過程などを詳しく調べ, 以下の生成機構を解明した.

① $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 相当の組成を有する小粒の化合物が固相反応で生じ, 初期融液生成の起点となる.

② その融液に CaO, 鉍石などが溶解し, 高 CaO 分のままヘマタイト粒子上に保持されると, CF は Al_2O_3 , SiO_2 を固溶しながら, 生成, 成長する.

文 献

- 1) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1217
- 2) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 563
- 3) 肥田行博, 宮崎武志, 佐々木稔, 相馬英明, 佐藤勝彦, 内藤文雄, 香川正浩, 谷口正彦: 製鉄研究 (1987) 325, p. 70
- 4) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2215
- 5) T. MAEDA and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1191
- 6) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 775
- 7) 坂本 登, 岩田嘉人, 福与 寛, 宮下恒雄: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 504
- 8) 坂本 登, 岩田嘉人, 福与 寛, 宮下恒雄: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 512
- 9) 神坂栄治, 相馬英明, 高田 司: 鉄と鋼, **69** (1983), S 741
- 10) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2190
- 11) 春名淳介, 鈴木章平, 小島 清: 鉄と鋼, **69** (1983), S 123
- 12) 肥田行博, 佐々木稔, 中川 清: Boundary, **2** (1986), p. 22
- 13) 肥田行博, 伊藤 薫, 岡崎 潤, 佐々木稔, 梅津善徳: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2166
- 14) Y. ISHIKAWA, Y. SHIMOMURA, M. SASAKI, H. TODA and Y. HIDA: AIME Ironmaking Proc., **42** (1983), p. 17
- 15) 肥田行博, 伊藤 薫, 岡崎 潤, 佐々木稔: 鉄と鋼, **70** (1984), S 81
- 16) A. van SANDWIJK and K. KOOPMANS: Science of Ceramics, **10** (1979), p. 403
- 17) 葛西栄輝, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1567