

砂鐵の電氣製鍊に關する研究概要

向山 幹夫

ON THE ELECTRIC SMELTING OF MAGNETIC SAND IN JAPAN.

by Mikio. Mukaiyama.

SYNOPSIS. The successful smelting and refining of the magnetic sand or titaniferrous iron ore is one of the open problem to be solved in the field of chemical and metallurgical engineering of Japan. For several years, the auther has devoted himself to the researches of the treatment and the utilization of the magnetic sand which contains about 15 % of titanite oxide, in the laboratory of the Mitsubishi Iron and steel C O. under the auspice of the Imperial goverment.

In this short report, some of the results of the electric reduction and refining of the magnetic sand. is summarized.

At first the author explains, why he adopted the method of electric smelting and refining, and compared it to both blast furnace and spongy iron process from Technical point of view. Formerly, it was generally believed that the slag containing high percentage of TiO_2 is quite difficult to fuse or nonfusible at moderate temperatures. But he claims that the slags of high TiO_2 can easily be smelted at moderately low temperatures, say 1,250-1,350°C at the certain compositions of the slag.

The special compositions of the slag, which he named as the "Eutectic slag" are as follows; $-TiO_2$ 15-20%, SiO_2 36-44%, CaO 25-32%, and Al_2O_3 and MgO under 10% respectively. It has a good fusibility and fluidity at 1,280-1,350°C and comes out of the furnace quite smoothly.

By preparing the composition of charge so as to make the Eutectic slag, he got both kinds of Pig iron-gray and white from electric furnace and gave the explanations of the mechanisms and factors of the formation of both iron.

Afterward, he applied the results of the researches in the laboratory to 300 K. W. 3 phase electric furnace (open type furnace) and 200 K. W. 3 phase furnace (Enclosed type furnace capable of utilizing the exhaust gas.) and confirmed the practical industrial values of the continumse systematic working, i. e. Smelting from magnetic sand to pig iron as intermediate product and from the pig iron to steel Ingot as end product.

The results of authors studies of wet method of treating magnetic sand and the design for determining the principal dimensions of electric furnaces for smelting purpose are given in another publications.

目次

第1章 緒言

第2章 研究の概要

第3章 研究の結果

第1節 基礎的研究の1、含チタン可溶性鑛滓の研究

第2節 基礎的研究の2、ユーテクトック鑛滓を作りて銑鐵を製造する條件の研究

第3節 半工業的研究の1、經濟的成立の條件に對する研究

(イ)電氣熔融製鍊採用の理由

(ロ)磁力選鑛法の研究

(ハ)還元劑の撰擇に關する研究

(ニ)爐の設計に關する研究

第4節 半工業的研究の2、中間工業的規模の研究

(イ)開放型電氣爐による熔融製鍊の研究

(ロ)密閉型電氣爐による熔融製鍊の研究

(ハ)電氣製鋼の研究

第4章 結論

附記並に参考文献

第1章 緒言

今日最も廣く鐵鑛の製鍊に採用せらるゝ方法は所謂鎔鑛爐法なり。然るに、不幸にして我國には、この製鍊方式に適應する鐵鑛の産出誠に乏しく、

其の原鐵の大部分を輸入に俟つての現状なり。是れ實に國家の工業、經濟政策上頗る遺憾とする所なり。

然るに砂鐵が加奈陀、カルフォルニア、ニュージラント、ジャバ及び我國等太平洋沿岸諸邦に産出多き事は、既に克く知られたる所なり。^{1) 2) 3)}

依つて、この産出多き砂鐵を原料として、大規模に製鐵事業を經營し得べき新方法を研究する事は、寔に邦家の爲めに緊要なる事と云ふべし。

古來我國には砂鐵を原料とする獨特の製鍊法あり。之を「タ、ラ吹キ」と稱せり。日常生活に必要な用器はもとより、刀劍甲冑其他の武器の製造は、大方此の方法によりて得たる鐵を原料とせり。然れどもこの方法は、極めて原始的にして、其の規模も少く、僅かに斷續的に操業し得るに過ぎざるなり。⁴⁾ 又鐵の收量甚だ低く、經濟上到底今日の銻鑛爐法と比肩し得ざるなり。^{3) 4)} 故に我國に於ては特に砂鐵を原料とする製鐵法を新に研究するの必要あり。

砂鐵を銻鑛爐に裝填して、製鍊を行はむとすれば次の如き困難あり。

(1) 先づ砂鐵は砂粒狀なるを以て、衝風のために飛散し易きのみならず、急速に還元帶を通過して、瓦斯の與る還元を充分に享くる事能はざる缺點あり、尤も此の缺點は豫め砂鐵を燒結し、又は團塊となし使用すれば、之を排除するの途なきに非らずと云ふ。^{3) 5) 6)}

(2) 然るに、砂鐵は他種鐵鑛石と異なり、一般に著しく多量のチタン酸化物を含有す。^{1) 2) 3)} 之は銻鑛爐内に於ては、特種なる反應をなし、銻鑛爐作業に種々なる支障を惹き起すものとせらる。^{1) 3) 6) 7)}

我國の砂鐵は特に、此のチタン酸化物に富み、其の含量は平均 10% 以上に達すと云ふ。^{3) 9) 10)}

依つて斯の如く多量にチタン酸を含有する鑛石は、假令鐵の含量高くして 55—60% に達するも通常の銻鑛爐にては製鍊する事を得ざるなり。而して、之は砂鐵の製鍊に就て研究すべき問題中最も重要なるものゝ一つとなるなり。故に砂鐵の製鍊に於ては、之に依つて生ずる困難を排除する爲めの研究頗る多し。^{1) 3) 6) 7) 8) 9) 11) 13) 14) 15) 16) 17) 18)}

殊に鐵鑛としては含チタン鐵鑛(又は砂鐵)を主として産出すると稱せらるゝ^{1) 8) 11) 14)}加奈陀及び、他種の良鐵鑛石に乏しき我國に於ては之が製鍊に關する研究甚だ多く、政府當局又特別なる方法を設けて之が研究を奨勵しつゝあり。^{3) 5) 15) 17) 20) 21) 22)} 然れども從來の研究には、チタン酸化物に對する明確なる智識を缺きたる觀あり。其の結果チタンより生ずる種々の困難を排除し、砂鐵を利用すべき研究は、遺憾ながら多くは不成功に終れり。而して、今日尙砂鐵の經濟的製鍊法は、完成せられずと信ぜらるゝ所以なり。

之れ著者等をして、本研究を企劃せしめたる理由の一なり。

本研究に於ては、特にチタン化合物の鑛滓内に於ける作用を明かにせり。從來含チタン鑛滓は多く難溶性なりと認められたり。(著者の研究に着手せる大正 10 年—11 年頃は専ら難溶性なりと認められたり)。然るに著者は含チタン酸量 15—22% に達するも、尙其の熔融點低く、よく流動し、製鍊の目的に適應する鑛滓を發見せり。²³⁾

此の鑛滓を用ゐて製鍊を行はゞチタンの還元する事殆んど認められずして、所要の銑鐵を作り得

るものなる事を研究せり。²⁴⁾

著者は、更らに進みて、この鑛滓を用ゐて、製鍊をなし銑鋼一貫製鍊を目的とする、各種の電氣製鍊法の研究を行ひ、此の方法が經濟的に成立するに必要な、基本的數字を明確にせり。而して其の結果此の如く銑鋼一貫法を以てすれば、砂鐵の製鍊が條件に依りて經濟的に成立する見込を確定するに至れるものなり。

第2章 研究の大要

本研究は砂鐵の製鍊特に、其の經濟的利用に關する研究中、電氣爐に依る熔融製銑製鋼に關するものにして、其の研究實驗は大要次の4項に分つ事を得べし。

- (1) 含チタン可溶性鑛滓の研究
- (2) ユーテクチック鑛滓を作り銑鐵を作る條件の研究
- (3) 經濟的に成立の條件に對する研究
- (4) 中間工業的規模による製鍊の工業化に關する研究

以上の内(1)及び(2)は基礎的研究にして、(3)及び(4)は半工業的研究に關するものなり。其の工業化の研究に於ては前後銑鐵120餘噸、鋼塊6噸餘を製造し、之に依つて經濟的成立に必要な項目を決定せり。

本研究はチタン酸を除去するに、製銑行程に於て之を行ひ、鑛石より銑及び鋼の製造を連續施行し、所謂銑鋼一貫方式をとるものなり。之は次の理由による。

チタン酸は兩性化合物にして、場合に依つて或は鹽基と作用し或は酸と反應す。故に之を含有する鑛滓は爐壁を侵蝕し易し。之は特に高溫度となる程、又チタン酸含量の大なる程著し、然るに製銑は製鋼よりも低溫度にて足る。之著者が製銑に

際してチタン酸を鑛滓として除去する理由の一つなり。

又製鋼鑛滓中チタン酸を含む時は、其の含量を減少せんが爲めに、鑛滓量を増加するを免れざるなり。³²⁾ 故に製鋼に於て含チタン鑛滓を作り、之を高溫度に熱するは不利益なり、之著者が製銑に際してチタン酸を鑛滓として除去する理由の2なり。

製銑にては、製鋼よりも其の鑛滓中に、多量のチタン酸を含有せしむる事を得。故に砂鐵の製鍊に於ては製銑に際してチタン酸を除去する方が製鋼に於て之を行ふよりも其の鑛滓量を減少するを得べし。之著者が製銑に際してチタン酸を鑛滓として除去す理由の3なり。

以上の如くにして、チタン酸を鑛滓として除去して製造する銑鐵より、鋼を製造する事は、從來の製鋼法と全く同様な主旨の下に、之を施行し得るものにして、其の操作容易なるは勿論なり。之著者が製銑に際してチタン酸を鑛滓として除去する理由の4なり。

本研究に於ては實驗室に於ける基礎的事項の研究と共に半工業的規模の研究とを併せて實施せり。

第3章 研究の結果

本研究の結果を記載するにあたりては、先づ基礎的研究を説明し、次で半工業的研究に及ばむとす。

第1節 基礎的研究の1、

含チタン可溶性鑛滓の研究。從來砂鐵製鍊の難點の一つとして、低溫度に於ける含チタン可溶性鑛滓を作る事の困難を數へたり。^{3) 6) 8) 11) 22)}

砂鐵より銑鐵を製造する場合には、其の鑛滓は

次の事項を必要とするものなり。

- (1) 鑛滓は成る可く低溫度にて熔融し流動する事。
- (2) 鑛滓内には成る可く多量のチタン酸を含有し得る事。
- (3) 此の鑛滓は製鍊の際、其の含有するチタン酸が還元されて銑鐵中に移行せざるものたる事。

著者は之が爲めに種々なる組成の鑛滓を作り、之に就て研究せる結果、珪酸、石灰、チタン酸、礬土及び苦土の5成分を有し、低溫度に於て極めてよく熔融する鑛滓を發見せり。之は研究の結果前記5成分の共晶點に近き組成を有するものなる事を知れり。

此の鑛滓は上に述たる3條件を具備し、チタン酸 20% 内外を含むも、よく低溫度にて熔融し流動す。而して其溫度を一層高むるもチタン酸の還元殆んど起らざる特徴あり。

著者は更らに、此の鐵滓を作りて製鍊を行へば、鼠銑、白銑いづれにても、必要に應じて、容易に製造し得る所以を明かにせり。而して此の鑛滓を假りにユーテクチック鑛滓と名命せり。^{22) 21)} 此の鑛滓を用ふる時は工業上有利に製銑をなし得る見込なりしを以て、三菱製鐵株式會社取締役工學博士河村驥氏と連名にて大正 11 年 8 月 23 日出願特許 (No. 50985) を得たり。

此の鑛滓は次の如きものなり。

- (1) ユーテクチック鑛滓の成分は大體珪酸 36—44% 石灰 25—32%、チタン酸 10—20%、礬土及び苦土は各 10% 以下とす。其の最低熔融溫度は 1,250°C なり。

(2) 鑛滓内にてチタン酸及び礬土は略同様の鑛滓作用を呈するものにして、其の含量は 25% を超へざるを要す。

(3) チタン酸及び礬土の含量 20% 内外なる時珪酸と石灰との比を 1—2 とす。

(此の鑛滓を作りて砂鐵の製鍊をなすに 1,300°C 以下にてチタン酸約 20% を含ませしめ得る事は第 3 章第 4 節に證明するところなり。

第 1 表は此の鑛滓及び之を作りて砂鐵より製鍊し得たる代表銑の組成を示す。第 1 圖は 1,300°C に於て種々なる組成の鑛滓を作り製鍊したる場合

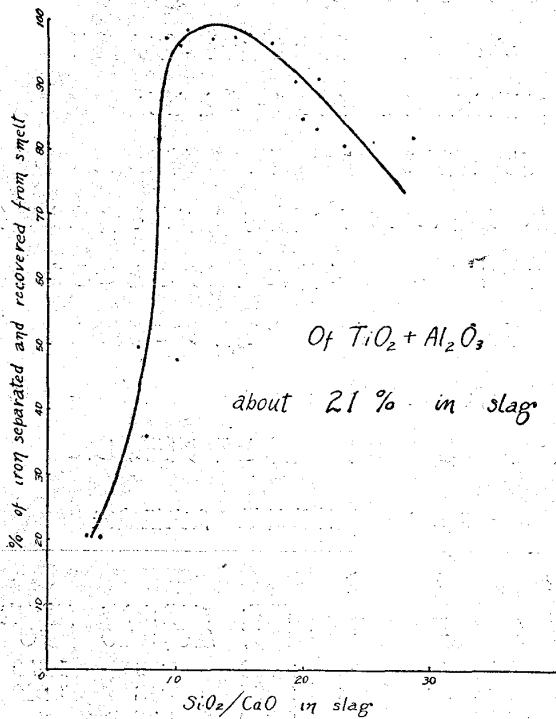
第 1 表 ユーテクチック鑛滓及銑鐵の代表組成表

(1) ユーテクチック鑛滓の組成								
番號	SiO ₂	TiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	鐵收率%	珪酸:石灰 SiO ₂ :CaO	爐溫度 °C
(1)	41.85	20.70	30.01	4.50	2.26	98.00	1.39	1,250
(2)	37.35	19.55	31.84	4.33	3.88	97.75	1.18	1,260
(3)	39.26	14.48	28.85	4.92	3.96	97.80	1.36	1,260
(4)	43.22	17.77	29.77	3.77	3.42	97.70	1.45	1,280

(2) 銑鐵組成表			
番號	Si	C	Ti
(1)	1.69	3.70	0.25
(2)	1.61	3.31	0.22

の鐵の收量を示す。此圖に於て珪酸と石灰との比が 1—2 の間が著者のユーテクチック鑛滓なり。之は極めてよく熔融するものにして、鑛滓と鐵とはよく分離し、從つて鐵の收量著しく増加す。(但しこの範圍外にある鑛滓に於ては、之が難熔なるがために、低溫度に於ては、鑛滓と鐵との分離困難にして、爲めに鐵の收量を減少するものなり。)當社技師福田連氏は其後三菱製鐵株式會社研究室に於て含チタン可熔性鑛滓の研究に着手し、相則を應用して、灰長石、透輝石、礬石、3 成分系の熔融點の測定をなし、其の結果を昭和 5 年 6 月以降岩石鑛物鑛床學會誌に發表せり。之に依る時は著者のユーテクチック鑛滓がチタン酸を含有する鑛

第1圖 鑛滓の有効範圍の圖
(1,300°C)



滓としては、最も熔融し易きものに屬する事を明かにし之により低温度にて熔融する高チタン含有鑛滓に就きては兩者研究の結果全然一致せるものと云ふを得可し。

電氣熔融製鍊の研究中門多、群司兩氏は、臺灣産砂鐵を原料とし(チタン酸5%内外)白銑を製造するに一種の可溶性鑛滓を作りて、相當なる成績をあげたり。³³⁾然れどもこの鑛滓は著者のユーテック鑛滓の範圍外にあり。福田氏の研究より判断すれば、此の兩氏の鑛滓は著者のものよりも熔融點高き事明かなり。¹¹⁾ロヂキン、スタンスフールド、⁸⁾長谷川氏等³⁾の使用したる鑛滓は、以上と同様の理由にて明かに熔融點高し。

第2節 基礎的研究の2、

ユーテック鑛滓を作りて銑鐵を製造する條件の研究、

獨り砂鐵を原料とする場合のみに限らず、普通鑛石を以てする場合にも、其の製造する銑鐵を鼠銑とするか、白銑とするかは、重大なる問題なり。

特に銑鋼一貫作業をとらざる場合には、鼠銑の製造は鑄造用とする必要上肝要なる事項となる。

砂鐵より銑鐵を製造するには、白銑は製造し易きも、鼠銑の製造は頗る困難なりとせらる。^{3) 33)}此の困難を解決するために、兩種の銑鐵を製造するに必要な條件を確定するを要す。殊に本研究に於ては、前節に述たる新組成の鑛滓を應用するを以て、之に就て新に研究せざる可らず。

依つて著者は砂鐵を原料としてトリシリケートよりサブシリケートに至る5種の鑛滓及びユーテック鑛滓の6種類の組成を異にする鑛滓を作りて、銑鐵を製造する研究を行ひたり。

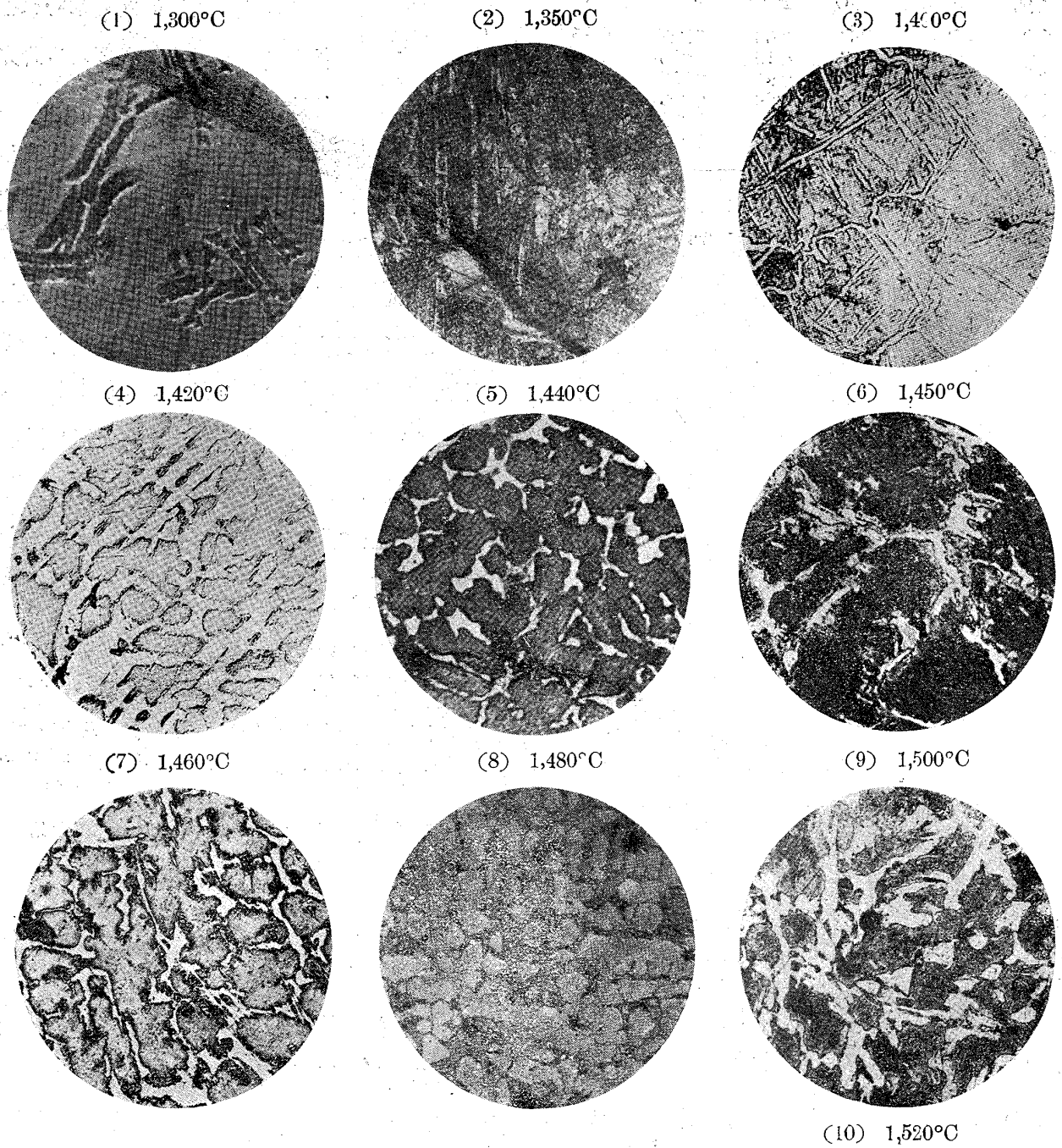
其の結果電氣爐に於て熔融製鍊を行ふ場合には、白銑又は鼠銑を製造するに最も重要な條件として、爐の温度(熔融温度)をとるべきものなるを明かにせり。鼠銑が白銑よりも高温度に於て製造せらるゝ事は公知の事實に屬すれども其の生成せる温度の關係を記載せるものなし、然れども著者は之に依りて生成温度の關係を適確に示すを得たり。

又著者は製銑操作中温度と共に銑鐵の組成が變化する順序を研究せり。其の結果白銑が鼠銑に移行する場合には一定の生成温度のある事を確かめたり。著者は此の温度を假りに銑鐵製造の臨界温度と名付けたり。²⁴⁾此の臨界温度は1,450—1,500°Cにして、鑛滓の組成に依りて多少の差異あり。

第2表は研究に用ゐたるユーテック鑛滓の組成と夫れに依つて製造せる銑の組成を示す。第2圖は銑鐵内の各種成分が温度と共に變化する状

第 3 圖 ユーテクチック鑛滓に依る鐵の組織圖

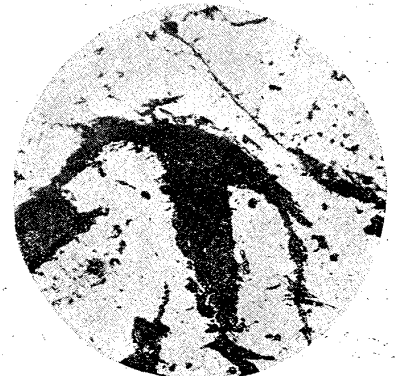
× = 120 沃度液にて浸蝕す



第 2 表 ユーテクチック鑛滓に依る兩種銑鐵の成分表

(A) 銑鐵組成表

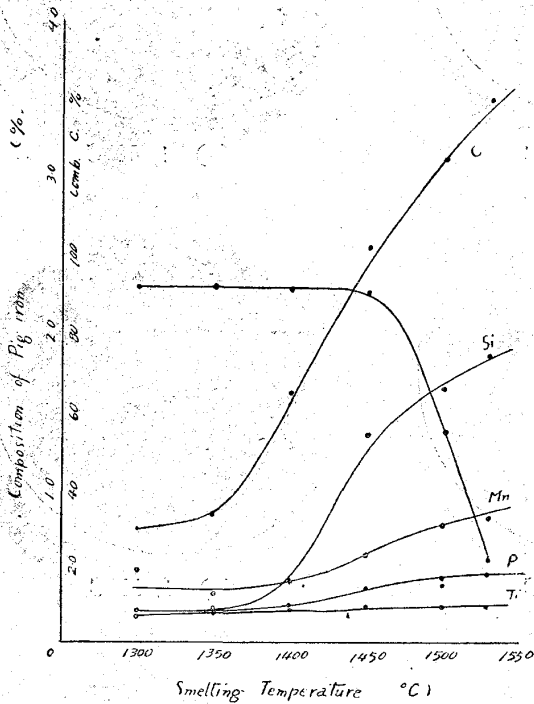
番號	Si %	P %	Ti %	Mn %	S %	T.C %	C.C %	生成銑鐵の種別	爐の°C 溫度
(1)	0.163	0.204	0.175	0.49	0.008	0.725	0.678	spongy iron	1,300
(2)	0.180	0.218	0.202	0.31	0.011	0.827	0.750	semi-white pig	1,350
(3)	0.393	0.243	0.212	0.40	0.008	1.625	1.480	white pig	1,400
(4)	0.531	0.439	0.224	0.57	tr	2.357	2.333	white pig	1,450
(5)	1.666	0.439	0.228	0.76	"	3.142	1.713	mottled iron	1,500
(6)	1.820	0.450	0.230	0.80	"	3.518	0.750	gray pig	1,520



(B) ユーテクチック鑛滓の組成表

番號	SiO ₂	MnO	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
(1)	40.86	1.87	3.66	31.27	0.25	14.00	5.44
(2)	42.26	0.77	4.16	28.56	0.22	15.50	4.82
(3)	39.96	0.74	2.91	29.58	0.18	13.90	4.57
(4)	43.20	1.08	4.99	28.93	0.56	13.00	6.56
(5)	45.60	0.96	2.91	30.96	0.27	15.95	3.31
(6)	45.61	0.99	4.69	29.92	0.30	14.36	6.53

第2圖 ユーテクチック鑛滓に依る臨界生成溫度
(砂鐵 Fe 60.05%、TiO₂ 13.25%)



態を示せるものなり。第3圖は第2表に掲げたる
銑鐵の顯微鏡組織にて、之が各溫度と共に變化す
る狀況を示せるものにして、此圖に依る時は(6)
に於て炭素(游離せるもの)は殆んど認められざ
るも(8)及び(9)に於ては明かに之を認め得べし。
(10)に於ては完全に鼠銑となれる事を示す。^{24) 33)}

第3節 半工業的研究の1、
經濟的成立の條件に對する研究

(イ) 電氣熔融製鍊採用の理由 前節に述べた
る所に依つて、砂鐵を原料として、銑鐵の製造に
必要なる、含チタン可溶性鑛滓の組成を明かにし、
且つ之を以てする銑鐵製造の條件を確定するを得

たり。依つて此の鑛滓を用ゐて、
製鍊作業を經濟的ならしむべき條
件を考察し、之に必要な研究を
行はざる可らず。

砂鐵は砂粒狀をなして産出し、

チタン酸を多量に含有するを以て、之を鑛鑛爐に
裝填して製鍊せむとせば、既記の如き困難あり。^{3) 5) 6) 25) 27) 28)}

此の困難は砂鐵を燒結し、或は團塊となしたる
後他種鑛石と混合使用し、鑛滓中チタン酸2-3%
以下となさば之を排除し得ざるにあらずと云ふ。^{3) 28)}
然れどもかくすれば他種鑛石と混合使用し得る量
は頗る少となる。故に我國の如く他種鑛石の産出
貧弱なる國土に於ては、此の混合使用法は望まし
き事にあらず、従つてこの點より鑛鑛爐の使用は
不適當なり。加之チタンと衝風中の窒素とは互ひ
に作用して、難熔性化合物を作り、爐内にハンギ
ングの現象を惹き起し易し、又羽口を損傷し或は
爐底隆起の原因となる事は周知の事實なり。^{3) 6) 19) 21) 27) 28)}

次に砂鐵を還元して所謂海綿鐵を製造する事を
得。海綿鐵は(1)平爐用屑鐵代用品とし、又は(2)
還元後直ちに連続して熔融製鍊を行ひ鋼となすも
のなり。常盤商會にて、岩手縣久慈町近傍にアン
ダーソン式還元爐を築造し、大規模に海綿鐵の製
造を行ひ、平爐用屑鐵代用品を供給せむとせり。
之は(1)に屬する著名なる例なり。然れども此の
方法に於ては、砂鐵中の酸化鐵の還元稍困難にし
て還元率低きと、チタン酸の處理に關する研究を
缺きたるがために、遂に失敗に終れり。

最近加奈陀政府援助の下に、同國マツスーに於
て、試験企畫中のものは(2)に屬する一例なり。¹⁴⁾
海綿鐵より鋼とするには、常に之を其の熔融溫度
以上に、加熱するの必要あり。然れども、かゝる

高温度に於ては、爐壁は含チタン鑛滓のために侵蝕され易し、又此の方法にては、鑛滓を多量となすの必要あり。³²⁾ 多量の鑛滓を熔鋼の上層に於て高温度に熱する時は、含チタン鑛滓は耐熱性大なりと稱せらるゝを以て、熱の損失多大なり。^{3) 19) 27)} 又此の鑛滓量を増加して多量となす事は、製鍊操作に不便を醸し易き事明かなり。

加之海綿鐵は自身甚だしく酸化せられ、之を保存し又は遠距離に運搬するに極めて不適當なり。以上述べたる種々なる理由を以つて、海綿鐵を作る事は製鍊上不利益なる點多しとす。

従つて鑛鑪法及び海綿鐵法を以て砂鐵を處理する事は不利益なる點多し、故に著者は茲に電氣熔融製鍊の方式をとり之を研究せるものなり。而して研究の結果電氣爐の設計適當なる時は、著者の鑛滓を以て製鍊を實施して工業的に支障なく且つ經濟的なる事を實證せり。

(ロ) 磁力選鑛の研究、原鑛石中の鐵の品位を上昇せしむる事、換言すれば其の不純分が減少する時は鑛滓量を減少し得て、使用電力量を節約し得るのみならず、取扱ひにも便益多し、故に製銑に於ては、成る可く鐵の品位高きものを使用す。³⁴⁾

砂鐵は感磁性大にして、磁力に依つて鑛石と不純分たとへば土砂とを容易に分離する事を得。故に不純分を除去し、鐵の品位を高めむがために、早くより磁力選鑛法を採用せるものあり。^{3) 5)}

第3表は著者の行ひたる砂鐵の磁力選鑛の研究結果の一例にして、久慈鑛石中「眞砂」及び「赤目」と稱する2種の砂鐵に就いて其の狀況を示せるものなり。表中(1)は原料組成(2)は砂鐵を各種の大きさに碎き、一定磁場に於て、選鑛せる結果を示す。(3)は所謂階段的選鑛法の結果にして、

粉碎を行ひひつゝ選別したるものなり。(4)はアライアンス式及びウエザリール式による半工業的規模の試験結果なり。

第3表 磁力選鑛の研究結果の二三

(1) 原料砂鐵の組成表

種類	成分					
	S	Fe	TiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃
眞砂(久慈)	0.16	60.02	13.25	0.523	8.73	1.00
赤目(同)	0.17	36.32	9.65	0.327	27.27	1.45

(2) 凡べて一定の大きさに碎きたる選鑛結果

種類	粒の 大きさ メッシュ	精鑛 量 %	精鑛中 鐵 %	同チタ ン酸 %	鐵の 收率 %	チタン 酸除去 率%
	-100	78.50	59.48	10.68	89.50	24.50
	-300	89.50	59.55	11.00	88.50	29.35
赤目(同)	-150	29.08	54.41	12.14	46.00	63.40
	-200	29.00	60.54	11.50	50.80	63.60

(3) 階段的破碎及び選別の結果

眞砂	同上					
	同上	同上	同上	同上	同上	同上
-35	69.30	64.31	11.45	74.00	45.50	
-100	83.30	63.59	10.14	61.20	55.80	
-150	91.75	63.61	10.20	55.70	59.45	
-200	85.50	64.90	7.35	48.25	75.25	
-300	83.50	66.90	5.66	45.50	83.05	

(4) アライアンス式及びウエザリール式による試験結果(鑛石は自然のまゝを用ふ)

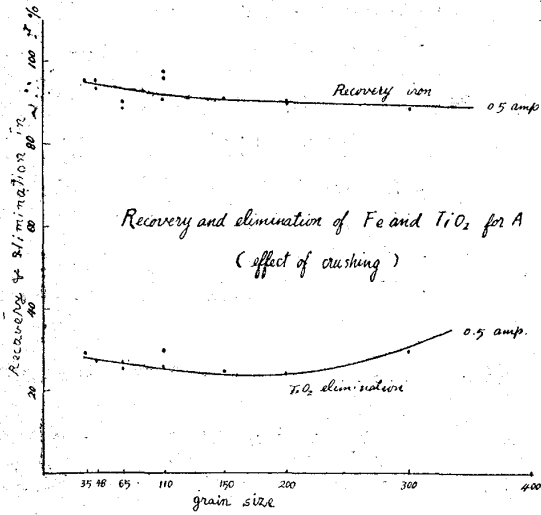
選鑛機	精鑛 量%	精鑛中 の鐵%	同チタ ン酸%	鐵の 收率	チタン 酸除去 率
アライアンス式 (眞砂)	93.60	59.28	10.09	97.50	29.60
ウエザリール式 (アライアンス 式選鑛鑛尾)	—	23.15	34.39	—	—

本研究に於ては砂鐵よりチタン酸を除却する目的を以て選鑛を行ふ時は、鑛石を300メッシュ以下の如き細粉に粉碎するも其除去は不完全にして目的を達成し得ざることを明かにせり。之れは鑛石中チタン酸が酸化鐵中に固溶體をなし又は之に密着するに依る。若し選鑛に依つて鐵石中のチタン酸含量を5%内外に低下せむとせば鐵の損失甚だ多くして、其收量著しく減少し40~50%となることを示せり。斯くの如くチタンと酸化鐵との

分離困難なるを以て磁力選鑛法に依る鑛尾中にはチタン酸鐵の外相當量の酸化鐵を含むを普通とす。然れ共鑛尾中の酸化鐵及びイルメナイト(チタン酸鐵)は極めて弱き感磁性を有す。故に著者は強磁力選鑛機に依つて之等と土砂とを選別し其の精鑛はチタンの含量頗る大なるものなることを研究せり。而して其精鑛は製鐵用には不適當なれ共將來適切なるチタン利用法が発見せられ開拓せらるゝ場合には有力なるチタン原料となすを得べし。第4圖A圖は粉碎せる砂鐵粒の大きさと、

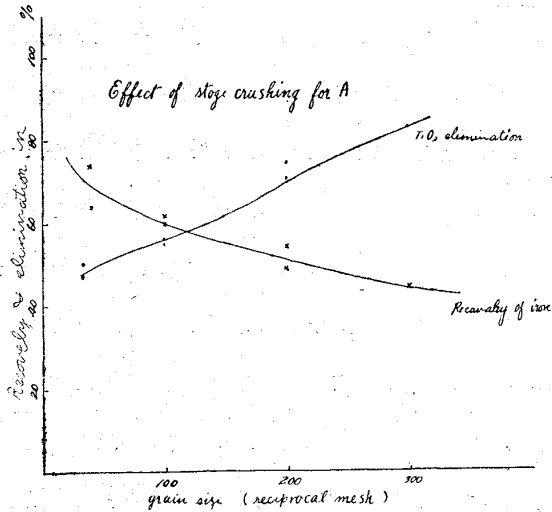
第4圖 A

第3表(2)に相當する選別結果



第4圖 B

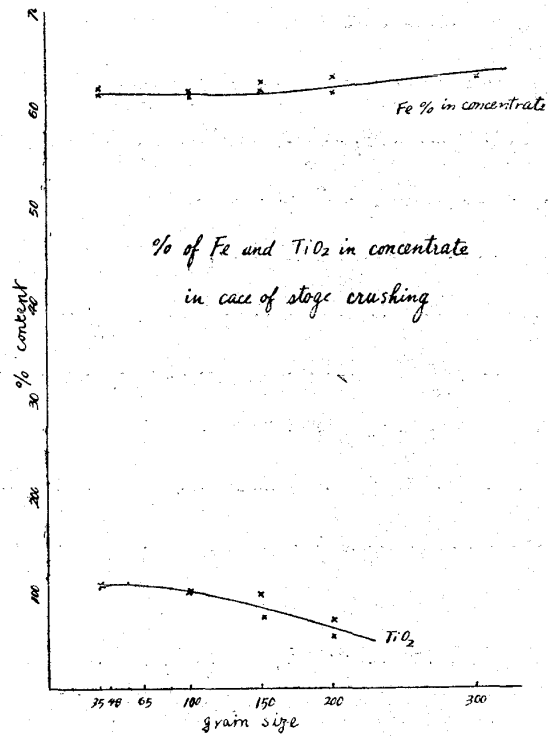
第3表(3)に相當する選別結果



其選鑛に依る鐵の收量をチタン酸の除去率との關係を示せるものにして、B圖は第3表(3)の階段的選鑛法に於ける鐵の收量とチタン酸除去率との關係を示すものなり。

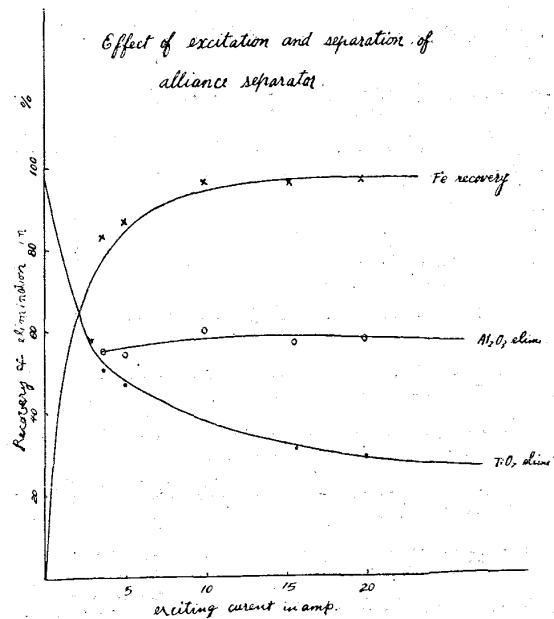
第5圖 Aは第3表(3)に於ける精鑛中の鐵及

第5圖 A 精鑛品位變化表



第5圖 B

アライアンス選鑛機による選別の結果



チタン酸含量と粒の大きさとの關係を圖示せるものなり。

磁力選鑛の研究の結果を通覽し次の結論に到達するを得。

- (1) 砂鐵は其の粒を如何に細く碎きてもチタン酸の除去をなし得ず。
- (2) 鐵の收量を高むればチタン酸の除去率は減少す。
- (3) 故に磁力選鑛は鐵の品位を上昇せしめ得るもチタン酸を完全に除去し得ず。

以上の如きを以て著者は選鑛法に依りて鑛石中よりチタン酸を除去するは有效ならず。従つてチタンを鐵と完全に分離するには熔融するか藥液其他によりて他種化合物を作りて之を行ふの外なしと見做すものなり。之著者が含チタン可溶性鑛滓を作りて砂鐵の製鍊を行はむとせる所以の一つなり。

(ハ) 還元劑の撰擇に關する研究。砂鐵の電氣製鍊にては從來多く木炭を還元劑とし石炭、骸炭等^{3) 4) 7) 8) 11) 12) 13)}は殆んど使用されざるなり。木炭を使用すれば其電氣傳導度小なる爲めに電流の調節に便利なり。然れ共木炭は骸炭、無煙炭等に比較すれば常に高價なり。故に砂鐵の製鍊を經濟的ならしむる爲めに木炭よりも安價なる還元劑を使用する必要あり。

骸炭、無煙炭、石炭等は木炭よりも電導度大にして電流を通過し易く局部的の溫度上昇を起し易きは能く知らるゝ所なり。熔融鑛滓生成以前に於ては著者の用ひたる如き三相爐に於ては此等の還元劑を用ふる時は極間上層の電氣傳導を起さしめ、下層に及ばしめ難きを以て熱の集中を行はせ難きことあり。然れ共ユーテクチック鑛滓を用ふ

る時は其融點低き爲めに此の困難を避けやすし。従つて本研究に於ては還元劑として安價なる此等を使用し得たり。

又此等のものは其質木炭よりも密にして、灰分多く、還元に不便なる缺點あり。但し石炭は前記の事項の外、更に揮發分に富み爐内に於ける瓦斯發生過多なる爲めに、融體を湧き上らしめて、原料を固め瓦斯の自由通過を妨げ時に爆發を來たすことあり。

第4表 電氣爐にてユーテクチック鑛滓を使用し、還元劑を變更し砂鐵より製鍊し得たる銑鐵の組成表

還元劑の名稱	Si	P	S	Mn	Ti	C
木炭	0.310	0.201	0.022	0.150	痕跡	3.160
同	0.430	0.106	0.023	0.170	0.110	3.650
コーライト	0.230	0.223	0.042	0.131	0.190	3.590
同	0.050	0.255	0.050	0.110	0.060	2.750
燧石(軟)	0.179	0.220	0.080	0.097	0.060	3.545
骸炭末	0.372	0.077	0.069	0.185	0.184	3.327
同	0.444	0.035	0.013	0.281	0.125	4.159
粉無煙炭	1.489	0.124	0.066	0.155	0.279	3.518
同	0.207	0.083	0.034	0.089	0.091	2.850
同	1.289	0.102	0.090	0.185	0.102	3.150

又融點高き鑛滓を用ふる時は骸炭、無煙炭等の還元劑にてはチタンの還元せらるゝ恐れあり。然れ共著者のユーテクチック鑛滓を作りて製鍊を行ふ時は、この鑛滓中のチタンは還元し難きを以て本研究に於ては木炭の外此等各種の還元劑(石炭、骸炭末、コーライト、無煙炭、燧石等)を使用して尙チタン酸含量少なき銑鐵を得たり。此等の劣等還元劑を使用し得ることは砂鐵の電氣熔融製鍊の經濟的成立の重大なる要素なり。第4表は各種還元劑を用ひてユーテクチック鑛滓を作りて製鍊を行ひたる場合の代表銑の組成なり。之に依つて明かなる如く著者の鑛滓を用ふる時は還元劑の種類を變更するも大差なき製品を製造し得らるべし。

(ニ) 爐の設計に關する研究。電氣製鍊に於ては

特に電氣エネルギー利用率の高きこと、電極消費を減少すること及び廢瓦斯の利用は其の經濟的成立を支配する重大なる要素なり。

電氣エネルギー利用率を高むる爲めには、電氣爐より熱の損失することを避けしむるの必要なるは勿論にして尙爐内に於て熱の空費を避くこと及び發生瓦斯利用は重要なる事項なり。電氣爐より熱が其の壁等を経て幅射、對流又は電極に依る傳導にて失はるゝこと既に文献にも能く説明せらるゝところなり。然れ共爐内に於て空費せらるゝ熱の存在に就きては論ずるもの少なく、説明を要す。

此の熱の空費とは電流が裝填原料の表面を通りて、内部の温度を高むること能はず。従つて電流の通過あるも製鍊作用の行はれざる如き現象の起るを云ふ。電氣爐の設計及操作は之等に甚大なる注意を拂はざる可からず。

製鍊に於ては還元に際して多量の瓦斯を發生す、此の物は一酸化炭素に富み、其發熱量大なり。故に之を利用すれば電氣エネルギーの消費を補ひ得べく、其の利用率を高むることゝなるなり。

故に此の爐熱の調節と廢瓦斯の利用とは、製鍊作業の經濟的成立に重大なる影響を與ふるものなり。

電氣製鍊に於ては電極の消費は避く可からざるものなり。然れ共其の消費量の多寡は又製鍊作業の經濟的成立に關係する所大なり。

著者は爐の設計及操作に於ては之に甚大なる注意を拂ひたり。前記各項を充分考慮したる結果第一に製鍊に使用すべき電氣爐としては密閉型を採用し、數多の考案を加へ研究を行ひ、砂鐵の電氣熔融製鍊の工業化に一步を進め之を可能なりしめ得たりと信す。

尙之等の詳細なる説明は第4節(ロ)の項に於て之を行ふ。

著者は更に進んで以上の製鍊と聯關し、銑鋼一貫方式に依る砂鐵製鍊の中間工業的規模に於ける研究を行ひ、之が經濟的に成立する條件をも明かにせり。

第4節 半工業的の研究の2、 中間工業的規模の研究

(イ) 開放型電氣爐に依る熔融製鍊の研究

第3節(イ)に於て砂鐵の熔融製鍊に最も適當せるものは電氣熔融製鍊法なる可きことを説明せり。

鐵鑛の還元製鍊に必要な熱量は(電力)之を化學理論に示す所に從ひて計算し得ざるにあらずと雖も、此の製鍊を工業的に實施するに當りては、其の方式如何に依て、實際に有要なる熱量と計算量とは相異なるを常とす。(又同一方式に於ても原料、材料の物理的性質に依りて其使用熱量を異にすること多し。)

故に著者は先づユーテクチック鑛滓を作りて、普通の開放型電氣爐を用ひ製銑する場合の熱量を求めたり。著者は更に進んで此爐を用ふる場合に其の操作に必要な諸事項をも研究せり。之に依て電氣熔融製鍊に必要な項目、例へば電力消費、電極消耗量、操作費等の概略の價を定めたり。而して更に一步を進めて之を改善し完全なる工業化の方式を研究せんとせり。

從來砂鐵製鍊の研究には専ら單相式開放型電氣爐を用ひたり。^{3) 12) 18) 33)}然れ共單相式電氣爐は不平衡荷重のために電源に及ぼす悪影響大なり。故に大規模工業に於ては之を避くるを宜とす。依て著者は本研究に於て電氣爐を新に三相式となしたり。(其電

氣容量は 300 K. W とせり。

本研究に於ける砂鐵鑛石は磁力選鑛による精鑛と自然産眞砂の 2 種なり。還元劑としては木炭及び石炭末を採り、熔劑には石灰石及珪石を使用せり。此の研究には常に三相式電氣爐に於てユーテック鑛滓を作りて製鐵作業を行ひたり。三相式電氣爐に於ては電熱の空費起り易く操業困難を來すこと多しと雖も本研究に於ては別に支障を認めざりき。

第 5 表は此の研究に依て得たる代表鑛滓及銑の組成を示す、之に依る時は鑛滓には約 20% のチタン酸を含むも銑鐵にはチタンの含有極めて少なし。第 6 圖は本研究に依つて得たる銑鐵の組織圖

第 6 圖 銑鐵の顯微鏡組織圖
(開放型三相式電氣爐よりの試料)
×120 ヒクリン酸にて腐蝕す
(1) 鼠 銑



(2) 白 銑



にして(1)は鼠銑、(2)は白銑なり。此圖に依て開放型電氣爐にても熔鑛爐と同様何れの銑をも製し得べきを見る。

第 5 表 ユーテック鑛滓を使用し製鍊せる銑鐵及鑛滓の組成分表

(1) 銑鐵の組成分%						
No.	Si	C	Ti	P	S	
39	0.24	3.26	痕跡	0.103	0.023	
41	1.66	3.72	0.11	0.040	0.100	
42	1.66	3.20	痕跡	0.060	0.034	
(2) 鑛滓の組成分%						
No.	FeO	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	
39	6.15	39.52	30.01	19.22	1.65	
41	8.44	36.20	29.29	19.32	1.85	
42	6.78	36.77	30.66	19.19	1.33	

今此の開放型電氣爐によりて得たる結果を總括すれば次の如し。

- (1) 白銑 1 吨當りの電力消費量は 2,400 K.W.H なり。
- (2) 電極消耗量は製品重量の約 5% なり。
- (3) ユーテック鑛滓は約 20% のチタン酸を含み爐より約 1,280°C にて流出し何等凝固物なく順調に作業し得たり。
- (4) 木炭に限らず石炭をも其の性質、成分に依つては使用可能なり。

(ロ) 密閉型電氣爐に依る熔融製鍊研究

前項に述べたる處によりて砂鐵の電氣熔融製鍊に三相開放型電氣爐を使用して操業上支障なき事を示したり。

開放型電氣爐は爐況を窺ふに便なること、爐内に凝固體又は粘性鑛滓を生じたる時應急處理をなし易きことの特點あり。然れ共此のものは鐵鑛の還元に伴つて生ずる瓦斯は其儘空中に放散せしむる缺點あり。而して此の瓦斯は頗る一酸化炭素に富み従つて其の有する發熱量大なり。故に之を放棄するは經濟上極めて不利益なり。又此瓦斯は極

めて有害なれば之を空氣中に放散せしむるは健康上危険多しとす。

加之開放型電氣爐に於ては電極の消耗率高き缺點あり。

密閉型電氣爐に於ては以上の如き缺點を排除し得て工業上頗る有利なるべきなり。然れ共之を砂鐵製鍊に使用し難き事を論ずるもの少なしとせず。例へば長谷川氏³⁾の如きも此應用不可能を唱導せられたり。然れ共著者は密閉型電氣爐に於ても其の製鍊に使用する鑛滓、還元劑、鑛石等に注意し同時に又爐の設計操作宜しきを得ば此の爐の使用可能なるべきを信ず。而して密閉型電氣爐に於て其設計操作に研究を積まば前記開放型の缺點を排除すると同時に其の長所を併有し得る見込あり。故に著者は上記の理由を以て砂鐵製鍊の爲に特に密閉型電氣爐の設計に着手し、種々研究の結果之に應用さるべき低爐を築造せり。(日産 1.5 瓩電氣容量 200 K.W 三相式)但し製鐵用電氣爐に低爐を使用したる例なきに非ず³⁴⁾。然れ共砂鐵(又は含チタン鐵鑛)の製鍊に於て此の形式を應用し得たるは未だ聞知せざる所なり。著者を以て嚆矢とするに非らざるか?。

砂鐵を製鍊する場合には其の還元は主として熔融鑛滓内にて行はる。此の還元の行はるゝ鑛滓は熔融還元帶と稱すべきなり。順調なる作業を爲さんと欲せば爐内に於ける此の熔融還元帶の適當なる生成を起さしめざる可からず。而して此の生成は主として爐の内部容積、電極配置、其の電流密度等に支配さるゝものにして之等の關係は爐の設計の基礎となる。此の設計に就ては別に記載する所あるべし。著者は以上の如くして築造せる爐に於て、チタン含量を異にする砂鐵數種をとり、次

に掲ぐる各種の還元劑を用ひて製鍊の研究を施行せり。還元劑としては松木炭、コーライト、粉骸炭、粉炭、無煙炭、硬燧石、軟燧石の 8 種をとれり。

此の研究の結果著者の密閉電氣爐とユーテクチック鑛滓とを以てすれば從來其の製鍊困難なりとせられたる砂鐵も、使用上支障多かるべき粉骸炭又は無煙炭の如き低廉なる還元劑を用ひて尙能く充分に製鍊し得べきことを明かになし得たり。而して更に本研究に於ける電力、電極の消費、瓦斯の成分性質等此の製鍊工業の經濟的成立に必要な條件を決定せり。

第 6 表は粉骸炭を還元劑としてユーテクチック鑛滓を作りて製鍊せる場合の銑鐵、鑛滓及び瓦斯の組成其他なり。表中(1)は白銑の組織にして(2)は其の際生じたる鑛滓及瓦斯の組成其他なり。(3)は鼠銑の組織にして(4)は之を作るに使用せる鑛滓の組成なり。此の表によれば銑鐵中にはチタンの含量極めて少なし。然れ共其の鑛滓にはチタンの含量甚だ多くして約 20% に達するを見るべく又生成瓦斯は一酸化炭素 70% に近きを認むべし。

第 6 表 密閉式電氣爐にてユーテクチック鑛滓を使用し砂鐵を製鍊し得たる銑鐵の組成表(還元劑として粉骸炭を用ふ)

(1) 白銑鐵の組成成分%

番號	Si	P	S	Mn	Ti	C
204	0.323	0.116	0.043	0.163	0.046	3.859
375	0.456	0.190	0.089	0.201	0.098	3.163
377	0.560	0.187	0.033	0.235	0.099	3.455

(2) 鑛滓及瓦斯の組成成分%

番號	鑛 滓						瓦 斯		カリ リ
	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	CO	CO ₂	
204	38.83	19.59	2.43	1.02	31.59	7.66	65.60	23.80	2,376
375	38.66	18.77	1.98	0.66	32.00	5.87	73.90	23.00	2,470
377	38.02	20.90	2.06	0.33	32.44	6.85	67.60	24.80	2,402

(3) 鼠銑鐵の組成成分%

番號	Si	P	S	Mn	Ti	C
185	1.469	0.132	0.042	0.207	0.183	3.259
188	1.875	0.107	0.034	0.133	0.112	4.159
194	1.101	0.095	0.043	0.207	0.102	4.091

(4) 鑛滓の組成分%

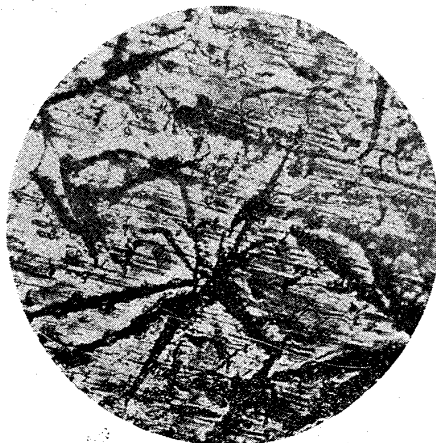
番號	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃
185	39.46	19.46	4.89	0.66	29.99	6.15
183	41.46	17.56	4.34	0.78	23.59	8.16
194	38.95	18.73	3.05	0.76	28.98	5.16

第7圖(1)は此の研究により得たる兩種銑鐵の破面にして左圖は白銑を示し右圖は鼠銑を示す。(2)は其の顯微鏡組織なり。

第7圖 銑鐵の破面及其顯微鏡組織
(1) 銑鐵の破面(左白銑 右鼠銑)



(2) 銑鐵の顯微鏡組織(上白銑 下鼠銑)
×-120 沃度液にて腐蝕す



此の圖に於て本研究にては白銑、鼠銑の製造自由なると共に其の製品も頗る良好なるを示すを見

る可し。

本研究に依りて次の數字を得たり。

- (1) 廢瓦斯は1噸當り 950—1,000 m³ に達し其發熱量は1 m³ に就き 2,300 cal. 以上にして普通の鑄鑛爐瓦斯の 2—3 倍の價なり。
- (2) 電力消費は1噸當り白銑 2,400 K.W.H.、鼠銑 2,900 K.W.H. なり。(開放型と類似す。)
- (3) 電極消費は銑鐵重量の 1—1.5% なり。(開放型の 1/5—1/4 なり。)

又此の研究に依つて次の事項を可能ならしめたり。

- (1) 珪素銑を添加することなく自由に鼠銑(之れを電氣爐にて製造するは從來困難なりとせられたり) 又は白銑を製造すること(但し鼠銑を作り得るは、此鑛滓がチタンの還元を起さず尙高熱に熱し得るに依る²⁴⁾)。
- (2) 安價なる粉骸炭、無煙炭等のみを還元劑とすること。

以上によりて密閉型電氣爐は有効に使用し得ることを知る可し。(但し之は設計及び操作に依るものにして別に之を記載すべし。)

(ハ) 電氣製鋼の研究、砂鐵を製鍊するに製銑製鋼を一貫して行ふには白銑を作り之を鋼に變成すれば足る。この製鋼法は從來の製鋼法と全く相似の方法とし得るものと思はれたり。今日の電氣製鋼法にては屑鐵鋼を原料とし、熔銑を使用するもの殆ど無きのみならず砂鐵より製したる熔銑を用ひて製鋼を行ひたる例に乏し。

著者の特種鑛滓を用ひて製せる熔銑に就ては特に研究するの必要を感じたり。著者は之の研究を

行ふに就ては三相 120 K.W.、エルー氏型電氣爐を以てせるも其の型式容量には著者の考案を加へたり。従つて其の爐は從來のものに比して爐床を淺く且つ廣くせり。此の淺き爐を選びたるは著者の特種³⁵⁾の理論に基く。

第7表は此の研究に於ける電極、電力等の消費の状況を示し、第8表は製品鋼材の強度を示すものなり。之に依れば其強度は普通鋼に比して(同炭素含量鋼)優れるもの多きを知る。因に砂鐵を原料とせる鋼の良質なることに就きて多年の傳説³⁾あり。本研究も之を裏書きするに似たり。

第7表 製鋼に於ける電力、電極の消費表

(1) 電力消費

番號	裝入白銑量	K.W.H./1,000kg	優良鋼塊歩止り
2	150kg	460	92.80 %
4	120	460	90.50
6	100	470	91.70

(2) 電極消費

kg/噸	著者
4-4455	F. T. Sisco
4-000	A. Stansfield
4-5500	三菱製鐵株式會社

第8表 砂鐵より製せる鋼の組成及強度表

(1) 鋼の組成分%

番號	Si	P	S	Mn	Ti	C
18	0.043	0.008	0.020	0.73	痕跡	1.020
21	0.262	0.018	0.055	0.57	〃	0.589
15	0.078	0.013	0.015	1.08	〃	0.278
19	0.020	0.003	0.013	0.035	〃	0.181

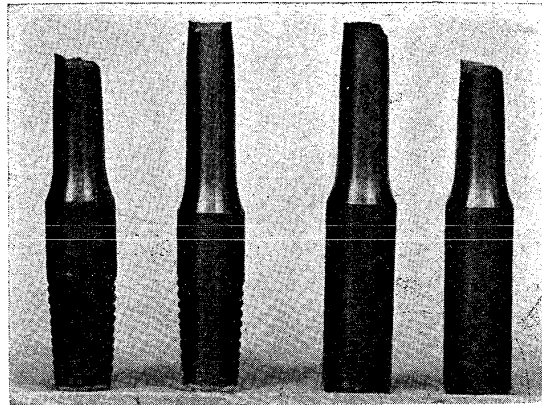
(2) 鋼の強度

	彈性限界 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	剪斷力 kg/mm ²	伸張 %	斷面縮少 %
18	44.00	77.05	107.45	19.30	32.98
21	37.75	58.05	76.30	22.80	32.75
15	39.80	55.65	95.05	31.30	55.20
19	28.15	35.90	80.40	44.20	69.75

第8圖 砂鐵より製鋼の鋼試験片圖

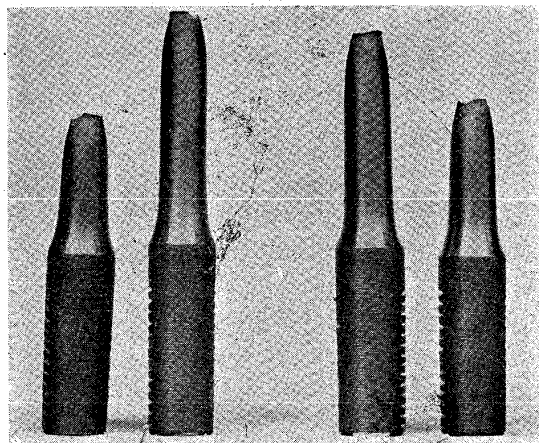
(1) C 0.751%

彈性限界 42.43 k.s/mm² 降伏點 65.88 kgs/mm²
伸張率 22.00% 斷面縮少 33.28 %



(2) C 0.191%

彈性限界 30.20 kgs/mm² 降伏點 37.60 kgs/mm²
伸張率 42.20% 斷面縮少 64.40 %



本研究の結果は次の如し。

- (1) ユーテクチック鑛滓を作りて製鉄せる熔銑より良質の鋼材を作ることを得。
- (2) 熔銑より製鋼を行ふ時は其の電力消費は鋼塊1噸當り約 500 K.W.H. なり(屑鐵又は海綿鐵より製鋼する場合の約1/2 なり。)
- (3) 電極消費は鋼塊重量の 0.6—1.0% なり。(普通法の約1/3 なり。)

第4章 結 論

以上述べたる所を要約すれば次の如し。

- (1) チタン酸は製銑行程に於て除去すべきを論

じ其方針にて研究を行へり。

(2) 製鉄に必要な含チタン鑛滓を研究せり。

假り之をユーテクチック鑛滓と名付けたり。

製鉄には常に之を用ひたり。

(3) 鼠鉄及白鉄の區別は其の製造温度にのみ依

ることを研究せり。之に依りて鼠鉄の電氣爐

製造が可能なることを明示せり。此の製造の

分るゝ温度を假りに鉄製造の臨界温度と名

付けたり。

(4) 製鉄用電氣爐としての密閉型電氣爐を考案

し之を用ひて製鉄上必要な種々の數値を定

めたり。

(5) 本研究に依りて得たる鉄及鋼は何れも良

質なることを確めたり。

以上の數値を基礎とし砂鐵を電氣熔融製鍊に依
つて製鉄、製鋼を一貫操作すれば、條件に依りて
は經濟的に製鋼の行はるゝこと明かなり。以上

〔附 記〕

本研究に關する實驗並に研究に就て常に有力な
る御助言及び御指導を賜りたる東京工業大學教授
理學博士加藤與五郎先生、三菱製鐵株式會社取締
役工學博士河村驥氏及び商工省技師大橋多吉氏に
深厚なる謝意を表するものなり。

又實驗に従事せる三菱鑛業研究所杉田秀造、堀
内義雄兩氏に厚く感謝す。以上

参 考 文 献

- 1) A. H. Robinson. Titanium. Butn. No. 576 Canada. Dept. of Mine. 1922.
- 2) J. T. Singewald. Titaniferrous iron ores in the united states. Butn. No. 64. Bureau of Mines. U. S. A.
- 3) 長谷川熊彦 砂鐵研究報告 (製鐵所研究報告第六號 第一號)
- 4) 武信 謙治 砂鐵熔解法に就て (日本鑛業會誌第9輯 100號 285頁)
- 5) 岸 一太 砂鐵團鑛法研究 (東北帝國大學刊行)
- 6) J. A. Heskett The utilization of titaniferrous ore in Newzealand. J. Iron and Steel Inst. C 1 p. 201 1920.

- 7) A. J. Rossi. Smelting of Titaniferrous ores. Iron Age. LVII. p. 520. 1896
- 8) A. Stansfield. Smelting of titaniferrous iron ores. Proc. part IV. Emp. Min. & Met. Con. Sec. C. 1927
- 9) 岩瀬 慶三 砂鐵の研究 (金屬の研究第7卷第4號 169頁)
- 10) 梅津 七藏 砂鐵鑛の顯微鏡的試験 (鐵と鋼第16年第3號 297頁)
- 11) W. M. Godwin A method of smelting titaniferrous iron ores. The Hon. Adv. for Sci. & Ind. res. report No. 8 Ottawa Canada 1921
- 12) A. Lodyguine Some results of experiments with the reduction of titaniferrous iron ores. Tr. Am. Elec. Soc. Vol. VII p. 157 1905
- 13) E. M. Smith On the treatment of Newzealand magnetic sand J. Iron & Steel Inst. XLIX p. 65 1896
- 14) C. E. Parson Iron and steel of Canada. Vol. 13. No. 4. p. 73. 93. 1930
- 15) 向井 哲吉 久慈製鐵所に於けるスポンジ鐵製造の經過概要 (鐵と鋼 第16年7號 605頁)
- 16) 北川、谷山 砂鐵及海綿鐵に關する二三の實驗 (鐵と鋼第14年4號 269頁)
- 17) 岩瀬 慶三 砂鐵の研究 (金屬の研究第7卷第1、4、6、7號)
- 18) 谷山 巖 二三廢棄鑛石利用の研究 (鐵と鋼第16年7號 605頁)
- 19) A. J. Rossi Titaniferrous iron ores in the blast furnace. Tr. A. Ins. Min. Eng. p. 832. 1892
- 20) 著 者 商工省提出砂鐵熔解製鍊 研究報告書 (昭和4年4月)
- 21) 同 同 (昭和5年4月)
- 22) 福田 連 含チタン可溶性鑛滓の研究特に灰長石、透輝石、三成分系に就て (岩石鑛物鑛床學第3卷6號第4卷1、2號)
- 23) 著 者 特許 第50985號
- 24) 同 電氣化學會誌 第41—42號
- 25) 梅津 七藏 砂鐵の酸化及電化に就て (日本鑛業會誌 昭和5年10月號)
- 26) 井上克己、梅津七藏 砂鐵の顯微鏡的研究 (鐵と鋼 第8年第1、2號 19及び77頁)
- 27) F. E. Bachman Titaniferrous ores in the blast furnace. Iron Age. p. 1,470. 1914
- 28) O. Zimmerbach Die Verhuttung Titanhaltiger Eiyenerz in Hochofen. St. u. Eis. s. 672 1914
- 29) W. A. Loke Brit. pat. 309. 485
- 30) 著 者 砂鐵の濕式製鍊に關する基礎的研究 (鐵と鋼第16年11號)
- 31) J. E. Evans. Tool steel from titaniferrous magnetite by Evans-Stansfield electric furnace process. Tr. Can. Min. Ins. Vol. XV. p. 123. 1912
- 32) G. F. Comstock Fusibility of openhearth slag Containing titanium dioxide. Chem. & Met. Eng. Vol. 26 p. 165 1922
- 33) 門多、郡司 臺灣總督府 中央研究所工業試驗報告 (大正11年9月)
- 34) 著 者 工業電氣化學
- 35) 同 製鋼作業中に於ける熔鉄の酸化に關する理論的考察 (鐵と鋼昭和5年9月號)
- 36) 同 熔融電氣製鍊の基礎に關する研究 (電氣化學會誌 45號)