

論 說

滿洲産貧マンガン鑛の利用に就て

(日本鐵鋼協會昭和 17 年度第 4 回講演會講演 昭和 17. 9. 4. 於東京)

藤田守太郎・有山恭藏^{*}

PROPERTIES AND USE OF MANCHURIAN LOW-GRADE MANGANESE ORE

Moritarô Huzita and Kyôzô Ariyama

SYNOPSIS:—It is very difficult to process by the usual method the Manchurian manganiferous ore with the low-grade manganese content, partly due to fine fibrous structure of the ore. However, it is easily reduced on account of its self-fluxing composition.

Magnetic roasting under the oxidizing atmosphere gives sometimes concentrates with about 30% manganese. In order to understand this phenomenon, the ferromagnetic properties of the products from the reaction between the oxides of iron and manganese at temperatures below 1200°C were studied.

Finally a method of utilizing the low-grade ore was proposed. According to the present method the ore is charged to a blast furnace to obtain spiegel iron with about 12% manganese, from which manganese-rich slag through oxidation of the spiegel iron is produced. The production of spiegel iron and its practical aspects were discussed, and experimental studies of the oxidation of the spiegel iron and iron ore on an industrial scale were presented. The authors concluded that the present method is not only technically practicable but also economically possible.

I. 緒 言

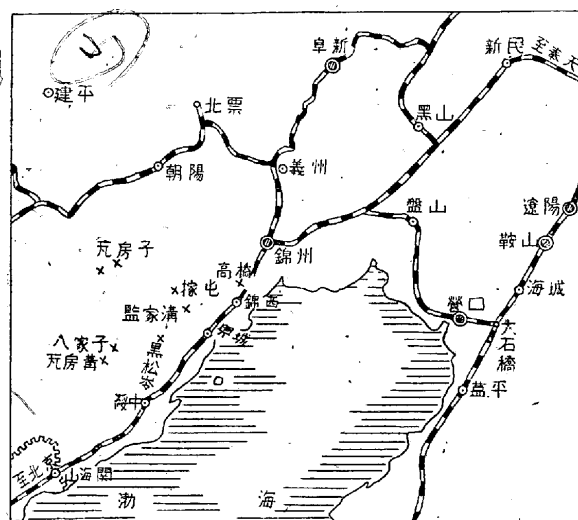
只今會長から御紹介下さいました、滿洲産の貧マンガン
鑛の處理に付きまして、少しく研究した所を御報告に上つ
た譯であります。暫く御清聴を煩はします。

御承知のやうにマンガン鑛が鋼鐵の製造に當りまして、
 缺くべからざるものであるといふことは、勿論であります
 が、その大事なマンガンが東亞共榮圈域を考へましても、
 印度を取入れんことには、どうしても足らんらしいといふ
 ことは、大體權威ある方々の結論のやうに伺つて居りま
 す。然し今の急場を凌ぐためには、そんな事を云ふて居ら
 れませんから、今まで使はれて居つたマンガンの品位にの
 み依らず、品位を少しく落して、今まで省られなかつたも
 のを、何とかしてこゝで利用する方法を考へれば、今後大
 發展をする日本の製鐵業に對しては、満足とは申せません
 が、當座を切り抜けるには、十分用を足すのではないかと
 いふやうな考へが、私共にありましたものですから、此所
 に申上げます結果も、必ずしも満足な品位のものにまで上
 げることが出来ない場合もありますけれども、愈々困れば

これでも行くのではないかと思ひまして、さういふ様な意味に於きまして、私共のした仕事を順序立つてお話する次第であります。

II. 滿洲に於けるマンガン

先づ滿洲のマンガン産地でありますが、大部分は奉天から北京に行く奉山線の西の方面に集つて居ります。(第1圖参照) 大體この沿線に出ますまでには、50km, 100km と



第 1 圖 マンガン鑛區分布圖

* 昭和製鋼所研究所

いふ距離がある譯であります。二三の鑛山を除きまして、あとは運搬の設備といつては無く、今迄はトラックを利用するとか、或は支那馬車を利用するとかして、停車場迄出して居つた様な譯であります。現在はトラックが益々燃料関係で困りますので、馬車を利用するといふやうなことで行つて居ります。

さういふ譯で、この儘で沿線まで出さうといふのは、無理であります。これらのものを利用する爲には、是非何とか運搬の方法を考へなければ、大量に此處へ出すのは困難ではないかと思ひます。かういふ所に大體あるのだといふことを御承知を願ひたいと思ひます。

それから第1表を御覽下さいますと、どの鑛區が稼行して居るか、品位がどういふものか、といふことがお判りになると思ひます。大體良いと言はれるのが、35% 程度のもので、あとは非常に品位が低うございまして、その中で1番量の多いと言はれて居るのは、8番目の朝陽縣の瓦房子、これを中心としたものであります。これも25% と書いてありますが、これらは良い方でありまして、悪いものは25% 以下と考へなければならんやうなものであります。

この第1表のものは滿洲國全體に就いてのものであります。この中で今問題になる。詰り貧鑛處理の對象になる

第1表 滿洲に於けるマンガン鑛山の概要

鑛山處在地	稼行の有無	マンガンの品位
1. 錦西縣高橋鑛山	稼行中	約 35%
2. 朝陽縣花坤頭營子	無	低品位
3. 錦縣杏山村7里蓋子	試掘中	23%(SiO ₂ 20%)
4. 建昌縣古洞山	稼行中	30% 以上
5. 伊通縣郭家店	無	30% 以上
6. 平泉縣大營子	未詳	未詳
7. 錦西縣馬相屯	探鑛試掘中	平均 30%
8. 朝陽縣瓦房子	稼行中	平均 25%
9. 凌源縣大錦溝	無	4% (Fe 16~50%)
10. 平泉縣營手營子	無	8% (Fe 28%)
11. 蒙疆宣化	無	35%
12. 安東縣通遠堡	稼行中	9% (Fe 40%)

鑛區は、貧鑛の多い瓦房子でございますから、この鑛區の石を少し詳しく調べて見ますと、第2表のやうな状態であります。

この表の見方を申し上げますと、例へば揚家杖子に於きまして、鑛量割合として上中下廢とありますが、これは目で見た感じで、手選の結果此の4種類に區別したのであります。その量的割合は、上鑛の部類に属するものが1割5分8厘、中鑛2割7分3厘、下鑛3割7厘、廢鑛1割7分3厘あると云ふことを示して居ります。その成分は上鑛で云へば、マンガンは28.68%、鐵は13.40%、珪石20.84%

第2表 瓦房子地區鑛石の成分

鑛區別	鑛量割合	Mn	Fe	SiO ₂
揚家杖子	上	0.158	28.68	13.40
	中	0.272	23.61	15.00
	下	0.307	17.94	11.80
	廢	0.173	9.33	16.20
東溝	上	0.143	24.43	15.60
	中	0.152	20.89	13.80
	下	0.304	16.17	12.00
	廢	0.380	12.98	11.60
屈家溝第2露天掘	上	0.143	22.66	14.00
	中	0.150	21.60	15.20
	下	0.324	20.66	15.20
	廢	0.384	8.97	10.00

である。さういふ風に御覽下さい。この表でもお分りのやうに、品位の良い所は非常に量が少うございまして、下鑛廢鑛といふ部分が3~4割位あります。かういふ風で、兎に角品位20何%といふ所は、全體としては非常に少いのでありまして、滿洲産マンガンの特長としては、鐵分が比較的多いことであります。

第3表 瓦房子千家溝鑛石の完全分析¹⁾

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	MnO ₂	P ₂ O ₅
21.46	21.16	1.42	0.08	7.67	3.14	21.13	3.34	0.20
S	Cu	Pb	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	H ₂ O	
0.11	0.01	0.03	0.01	0.33	痕跡	17.86	1.65	

第3表は以上の鑛石中千家溝の鑛石の完全分析の結果であります。これに依りますと、今申しましたやうに、鐵分が非常に多いといふことの外に、特長としてシリシヤスのものに對してペイシツクのものがある、詰りセルフフラッキングに近いやうな成分を持つて居るといふことであります。

III. 瓦房子地區貧マンガン鑛の還元性

さういふやうなことが目に付きまして、この種の鑛石を還元する場合、それがどんな程度に行くかといふことを實驗して見たのであります。その結果を纏めたのが第4表で、これは約1kg位を黒鉛坩堝の中で溶かして見た結果であります。

第4表 瓦房子貧マンガン鑛の還元的性質

品名	Mn	Fe	SiO ₂	Si	備考
例1 鑛石	10.33	11.92	38.44	2.00	450°C に 30 mn 加熱
	鐵	7.86	85.85		
	鑛滓	11.92	1.72		
例2 鑛石	20.36	12.63	26.02	0.18	約 1400°C に 約 20 mn 加熱
	鐵	2.25	92.16		
	鑛滓	27.23	2.02		
例3 鑛石	17.16	15.55	28.0	0.19	約 1550°C に 10 mn 加熱 鐵分回收率 67%
	鐵	1.23	97.97		
	鑛滓	23.07	6.56		
例4 鑛石	26.5	18.50	15.0	2-3	普通操業成品相當 約 4800kVA, Mn 回收率 68%
	合金鐵	45-50	46-48		

第4表中例1を採つて説明申しますと、鑛石とあるは原料鑛石の成分でありまして、その原料を黒鉛坩堝に入れて、豫め 1450°C に熱してある爐の中に装入し、30mn 経つてから出しますと鐵塊と鑛滓とに分れます。その鐵塊の成分がマンガン 7.86%、鐵 85.85%、珪素 2%、炭素 4% であつて、詰り一種の鏡鐵が出来て、一方鑛滓は表示の通りの成分のもので、反つてマンガンが増加して居ります。「例2」はやはり同じ方法で行つたものでありまして、今の温度を下げて、時間を短くした例であります。さうするとマンガンの還元される量が少なくなつて、表示の様な成分のものが出来て來ます。例3は温度を少し高くして、時間を短く、詰り鐵の還元を途中で止めるといふ風にしまして、鐵が 67% 位還元した所で止めて、出して見ますと、マンガン 1.23%、鐵 97.97%、炭素 0.6%、珪素 0.19% といふ、マンガン鋼の素材になるやうなものが出来て居りますこれは皆熔剤を入れずに行つた實驗であります。次に例4でありますが、これは鑛石のマンガン品位 26.5% といふ比較的良いものを、5t の電氣爐に入れまして、普通の合金鐵を造る方法でマンガン鐵を造つた1例であります。t 當りの電氣が 4500 kWh を要しました。普通の操業で、40% 位マンガンを含んだ鑛石を原料と致しますと、3000 kWh 位しか要りませんが、4500 kWh となり、5 割方増加致します。その時出来たものはマンガン 50% 程度のものとなつて居ります。

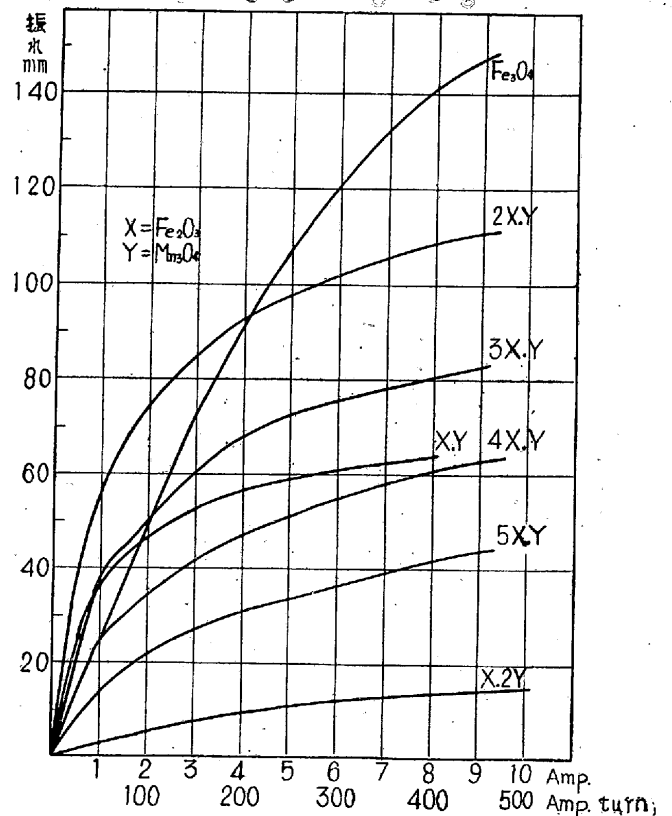
これは實際工場で實驗した結果であります、マンガンが 50% 程度のものしか出来ないのでありますから、直接電氣爐でマンガン鐵を造るのに、かういふものが利用出来るとしても、今の電氣爐の能力では、餘程電氣爐を殖やすかどうかとせんと、用を足さんといふことになる譯であります。今一つ此の方法で具合の悪いことは、高品位のマンガン鐵が出来ないと云ふことであります。何れにしましても、例4は別として、例1, 2, 3 を御覽下さいまして、この種の鑛石が非常に還元し易い、セルフフラッキングのものだといふことだけは確かであります。餘談ですがマンガンを利用するといふことを別にして、鐵を採るといふことで、この鑛石を利用すれば、かういふ簡単な方法で鐵は殆ど 100% 取れてしまふ譯であります。

IV. マンガンフェライト

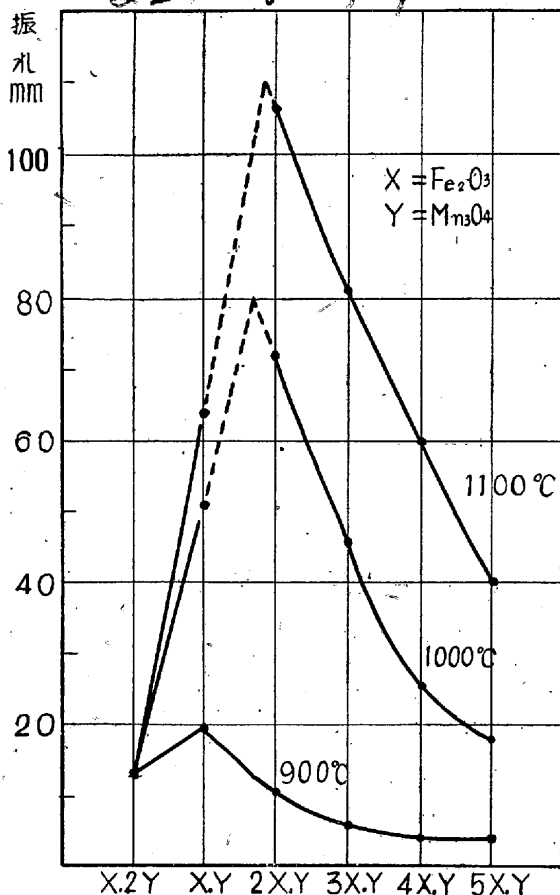
かういふ性質の鑛石であります、こゝで私共いろいろ選鑛方法を実施して見ましたが、中々巧く行かんといふの

で、かういふことを考へたのであります。

赤鐵鑛に FeO がつくと、磁鐵鑛になる、その他赤鐵鑛に金屬酸化物がつくと、磁性を持つといふことは、文献²⁾にもありますからそれを一つ利用してやつたらどうだらうか、即ち第3表の完全分析でも分つて居ります様に、この鑛石の鐵は大體 Fe_2O_3 でありますから、それにマンガンの酸化物をどうかして結び付けたら、磁性を持つのではないか、今の完全分析で見たら分る様に、 CO_2 は CaO , MgO と化合しても、尙餘分に残るから、これは或は MnO に結びついてゐるのかも知れん、然し結局マンガンは酸化物になるだらう。さうすれば Mn_2O_3 となるがこれを Fe_2O_3 と結び付けたら、磁性を生じやしないか、といふことを考へたのであります。この種の鑛石は、その儘では少しも磁性を有して居りません。さういふ考へで、それでは一遍磁性を出すか出さんか實驗をやつて見やう、といふので、比較的純粹の Fe_2O_3 と Mn_2O_3 とを造りまして、それを一定の壓力で、徑 5mm、長さ 100mm の試片とし、或る温度で焼いて、マグネツトメーターで透磁率を計つて見ました。第2圖に示すものは、その結果であります、これは未だ豫備實驗に屬する程度のもので、追つて精密な測定結果を發表するつもりであります。この圖で見らるゝ様な、透磁率の曲線が出来る譯であります、その一部分を此處に現



第2圖 磁場の強さと彈動電流計の振れとの關係

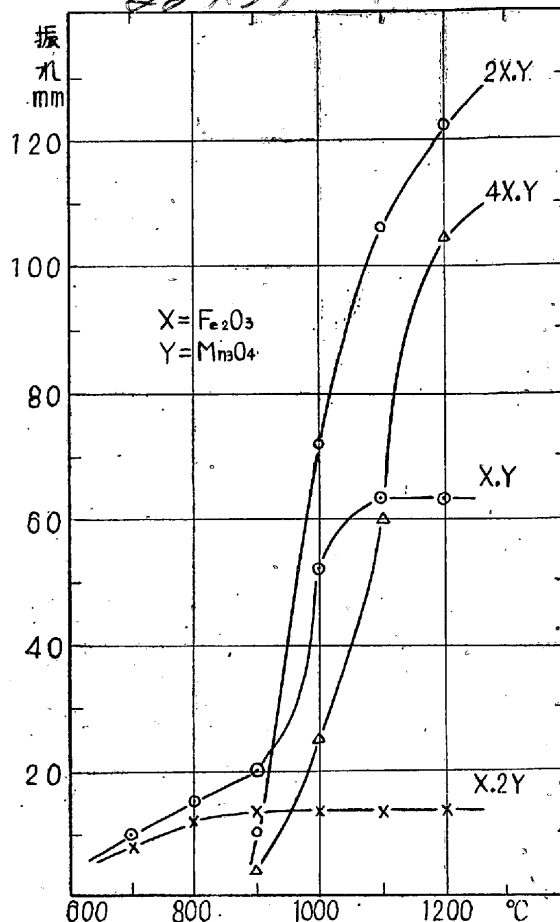


第3圖 焙焼温度と磁性との関係

したのであります。試片を造る時の壓力は 1600 kg/cm^2 で、焙焼温度は 1100°C の場合の結果であります。圖には同一條件で測定した磁鐵礦の透磁率も、書き添へて置きましたから、彼此御比較を願ひます。相當磁性の高いものがありますから、この種の固態反應生成物も磁選のきくものがある譯であります。

これでは一定の所で較べることが出来ませんので、400 アンペア・ターンの所で振れを比較して見ますと、第3圖となります。横軸に混合の割合が書いてございます。圖中各線に附記した温度は、測定試片の焙焼温度でありまして、これに依りますと、焙焼温度の如何に依り、最大透磁率を示す組成が移動することが、明かに認められます。即ち 900°C のものは X.Y でありまして焙焼温度が高まるに連れて、 Fe_2O_3 を多く混じた方へと移動致します。

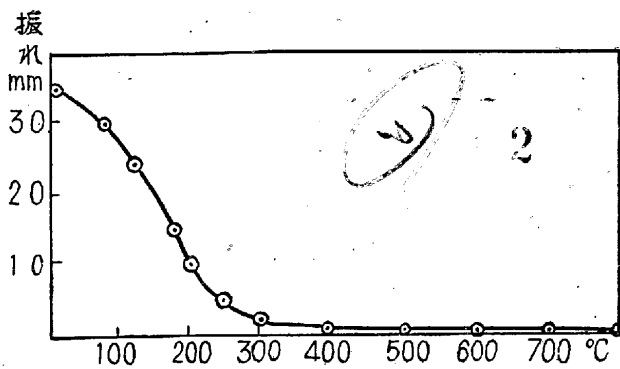
これに依りまして、或る混合割合のものは十分磁選別が出来る、といふ大體の見當がついたのであります、でありますから鐵石の中には、鐵とマンガンとの酸化物が、今こゝで造つた様な具合に、巧く混つて居らないだらうけれども鐵石に依つては、さういふ風に混つて居るものがあるのぢやないかと考へまして鐵石を 1100°C で 2h 焙焼します



第4圖 焙焼温度と磁性との関係

と鐵石のマンガンの炭酸鹽などは、酸化物になり、赤鐵礦はそこにあるから、その二つが固態反應を起して、只今申し述べた様な、磁性を持った物質になるのぢやないか、といふ考へから、いろいろの鐵石に就て、この處理方法をやつて見たのであります。

もう一つマンガンフェライトの性質を一寸申し上げます。第4圖は $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ の間に於ける。各焙焼温度と 400 アンペアターンのに於ける透磁率との關係を示したもので、圖に見られる通り、 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の間で、固態反應が急激に行はれて居ることが認められる。X.2Y は 900°C の焙焼で、最大點に達し、以後温度を上げてても、振れは大きくならない。X.Y では 1100°C で最大となり 2X.Y, 4X.Y 等は 1200°C になつても未だ最大點には達しない。これ以上昇る可能性のあることを示して居るが、唯上る可能性はあつても、この鐵石の性質としまして 1200°C 附近で熔けてしまふのでありますから、これ以上の温度では、意味がないといふ譯で、測定を止めたのであります。まだ上る可能性があるかういふ性質を持つて居ります。次に、今の様に焙焼して出來た。マンガンフェライトの磁氣變態點を測つて見ますと、第5圖の様になりまして、 400°C 附近で磁性を



第5圖 マンガンフェライトの變態點

失つてしまふ所があります。又冷しますと、元に戻つて磁性を出す。第5圖に出しました例は、 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_4$ の固態反應をしたものでありますが、外のものも皆大體に於てこの曲線と同様、 400°C 附近に磁氣變態を持つて居るといふことが分りました。かういふ風に混ざる割合に依つて、磁性がいろいろ變つて來て居りますが、このマンガンフェライトの結晶構造と、磁鐵鐵の結晶構造とをX線分析を致して、比較しますと、磁性を強く示す混合割合のものは、磁鐵鐵と同じく、スピネル型の結晶をして居りますが、左程でもないものは、赤鐵鐵の結晶構造に近くなつて來て居ることが認められました。

V. 實際への應用例

それで實際今の考へを鐵石に應用してどの程度に品位が上るかといふことをやつて見ました。

第5表は今の酸化焙焼に依る實驗例であつて、この表の見方を説明致しますと、例へば例1に於て、マンガン14.6

第5表 焙焼磁化による選鐵の實例

種 目	例 1	例 2	例 3	例 4
地 場	揚家杖子	東 溝	屈家溝	牛糞洞子
原 鐵				
Mn	14.60	17.78	15.82	19.90
Fe	12.56	13.75	12.90	11.85
SiO_2	38.30	31.90	32.20	25.20
焙 燒				
溫 度	1100°C	1100°C	1100°C	1100°C
時 間	1 h	2 h	1 h	2 h
焙 燒 鐵				
Mn	17.68	21.70	19.32	24.34
Fe	15.32	16.79	15.73	14.46
SiO_2	46.70	38.90	41.75	30.68
磁 選				
收 得 量 (1kg 中)	248 g	394 g	314 g	275 g
Mn 回 收 率 %	58.2	55.3	41.0	26.5
Fe 回 收 率 %	57.4	61.1	53.0	39.6
選 精 による				
Mn	29.24	30.49	25.98	23.42
Fe	23.20	26.00	27.00	20.80
SiO_2	19.52	15.48	15.80	18.12
尾 鐵				
收 得 量	652 g	606 g	686 g	725 g
Mn	11.52	16.00	16.53	24.70
Fe	10.00	10.80	10.40	12.20
SiO_2	60.12	54.32	53.16	35.50

鐵 12.56 と云ふ原鐵を 1100°C に 1h 焙焼した結果が、焙焼鐵の欄に記してあります。これによりますと鐵石が CO_2

や水分を含んで居りますので、焙焼するだけで品位が上つて居るのが分ります。私共の考へましたことが、若し鐵石の中で行はれて居るとすれば、酸化鐵と酸化マンガンが結び付いて、磁性を持ち始める譯であります。それで、この焙焼鐵を 1kg 採つて、磁選別を致しますと、磁選別に依る精鐵の欄にある様に、結果は揚家杖子の場合、マンガンの品位は、精鐵が約 30%、鐵尾が約 11.5% で、マンガンの回収率は 58.2% となつて居ることを示します。即ち原鐵のマンガン分 14.6% のものから、約 30% のものが得られるといふことになります。

東溝の鐵石についても、同じやうに 18% 位のものが、大體 30% 迄になつて居りますが、例 3、例 4 の場合はマンガンが 25% 位にしか上つて居りません。又その回収率も、僅に 41% 或は 26% 程度で、餘り感心した結果を示して居りません。

原鐵石の成分から見ますと、この方法は SiO_2 が割合に多くて、マンガンの少いものに對して效果的である、と云ふ結果になつてゐます。これはおかしいことですが、吾々が顯微鏡で見た所で考へて見ますと、例 1、2 の珪石の多いのは、大體珪石の部分と鐵マンガンの部分とが、はつきり別々になつて居ります爲に、それを一緒にして分析すれば、第5表の様な結果になつて居るが、事實は鐵とマンガンとが密着して居る部分が多いから、鐵マンガンの固態反應が起り易いのであるが、例 4 では珪石と鐵、マンガンの部分とがごちやごちやになつて居る爲、鐵とマンガンとの間に珪石が邪魔して、固態反應が十分行はれないのではあるまいか、かういふ風に説明を付けたのであります。

でありますから、若し東溝、揚家杖子の様な種類の鐵石を持つて來れば、30% 程度のマンガン鐵石は、この方法でも採れるのではないかと思ふのであります。併しこの方法は回収率が 55~60% 程度でありますから、餘程困つて來なければ應用出來ない。又現地の鐵石の分布狀態をよく調べて、今の様な性質を持つた鐵石が、どの程度賦存し居るかを明らかにした上でないと、かういふ方法の實施の可否を判明することは逆も出來ないだらうと思ひます。

VI. 熔鐵爐を利用する方法

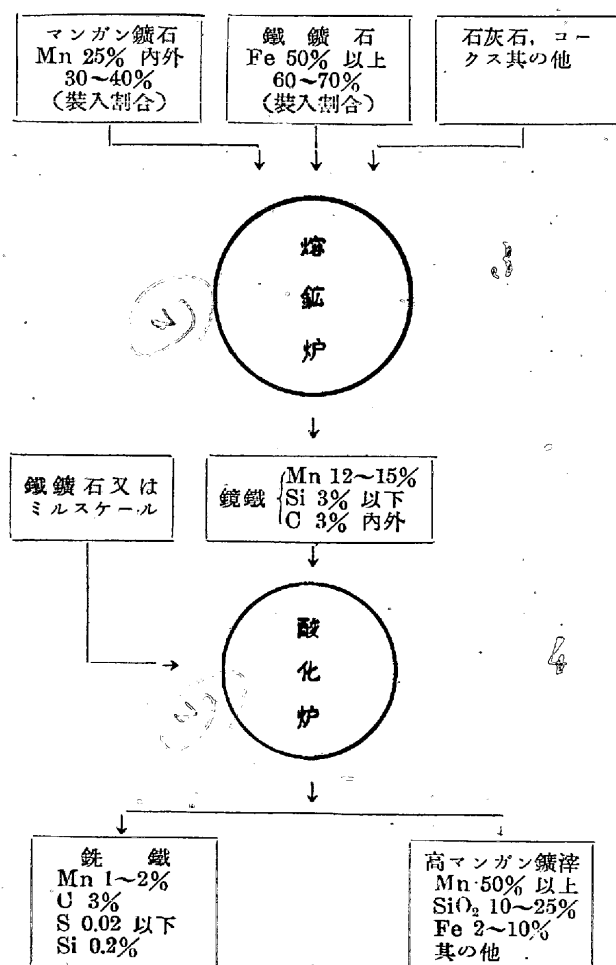
今申上げました方法は、鐵石の特別な性質を利用して行ふ方法であります。若し鐵石の性質に依らずに、何等か良い方法があるならば、それに越したことはないのであります。

次に述べる方法ならば、どういふ種類のマンガン鑛にでも應用出来るのではないかと考へて居ります。

それは、獨逸でもやつて居るさうでございますが、この方法の一部である鏡鐵の酸化に就て、W. Olsen⁵⁾が含磷鏡鐵を用ひて、實驗して居られます(第 10 表参照)。又この間、日本製鐵株式会社の製鐵技術總覽⁶⁾で拜見致しましたのですが、それにマンガンのことを非常に澤山集められて居りまして、その中にメタルプログレスにも、やはり吾々と同じ考へのもが出て居ることが抄録されて居りました。眞似をした様に見えますが、吾々はそれをかういふ風に取つたらよいと思つて力にして居ります。即ち吾々の考へたことは、獨逸でもやつて居るし、米國でもやつて居るから、決して無謀な方法ではない。かういふ風に考へまして、或はその雑誌を読んで既に御承知の方があられるかも知れませんが、いろいろ實驗した所、或は計算した所を加へてお話し上げます。

それはかういふ方法でございます。先づ熔鑛爐を使つて、鏡鐵を造る。第 6 圖にありますが、それを酸化爐と

第 6 圖



書いてあるものの中に入れ、それに酸化鐵を加へて、マン

ガンは皆此處で酸化させ、鏡鐵中のマンガンを鐵と置き換へやうといふのであります。

一方では半銑を造り、他方ではマンガン分の高い鑛滓を造らうといふ譯であります。大體第 6 表に示した様な貧マンガン鑛のマンガン 25%、鐵 18% 程度のものと、私共の方で出來ます焼結鑛で、鐵 54% 位のものとを原料と致します。

第 6 表 焼結鑛及マンガン鑛成分

成分名	Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	CO ₂	H ₂ O	Mn
焼結鑛	54.24	57.76	17.89	18.99	2.68	0.51	—	—	—
マンガ ン鑛	18.14	—	—	13.00	7.67	2.30	6.0	1.65	26.0

その装入割合はマンガン鑛を 30% から 40% 入れて、焼結鑛を 70~60% として、普通の様にコークスを使つて、鏡鐵を造る。その鏡鐵品位は鐵 83%、マンガン 12% から 14~15% のものを目標と致します。これを酸化鐵で酸化させますと、大體の見當としてはマンガン 50% 珪酸 15~25% の高マンガン鑛滓が出來ます。出來た半銑の特長としては、マンガン 2%、珪素 0.2%、硫黃 0.011~0.018% 位の間に、平均すると 0.015% と云ふマンガンを含み、且硫黃分の低いもので、製鋼用としては甚だ優秀なものと認められますし、又高マンガン鋼滓はこれをマンガン鑛石と見て合金鐵の原料と致しますと、マンガン品位 75% 以上のものは、十分出来るのではないかと考へたのであります。

これで問題になりますのは、第 1 に熔鑛爐で、かういふものを吹いた時に、どれ位普通の銑鐵を吹くよりもコークスを餘計食ふか、即ち費用が如何程かゝるか、或は爐を傷めやしないか、或は減産しやしないか、さういふことが問題になる點であります。第 2 に鋼鐵を酸化する場合に、こゝに冷い酸化鐵を入れたら、冷えて固つてしまひやしないか、又高マンガン鑛滓がべとべとして居つたら銑鐵との分離に困る。さういふことが問題になるのであります。

VII. 鏡鐵の製造

先づ第 1 に、熔鑛爐で鏡鐵を造る時に、コークス量がどの位殖えるかといふことを計算して見た⁶⁾。計算方法はいろいろあると思ひますが私共の用ひました方法は E. Senfter⁷⁾ 氏の方法でありまして、その時の假定としては、爐の溫度を普通の時よりも高めまして、あとは第 7 表に書いてある通り、大した違ひはありません。かういふ大體の假定で、マンガン鑛は揚家杖子のマンガンを使つて、計算した

のであります。計算は複雑でありますが、結果としては 1 行で済んでしまひます。その結果が第 8 表でありまして、

第 7 表 熔鉄爐熱計算の假定

- (1) 爐頂ガス温度 280°C
- (2) 爐床温度 1450°C
- (3) 送風温度 560°C
- (4) 送風中の水分 10g/m³
- (5) 全熱損失 總熱量の 8%
- (6) コークス 灰分 20% 水分 10%
有効加熱熱量 1407 kcal/kg コークス
有効還元コークス 0.6705 kg/kg コークス
- (7) 鉄分回収率 95%
- (8) 間接還元 60% 直接還元 40%
- (9) マンガンは全部直接還元
- (10) 焼結鉄成分 第 6 表の如し
マンガン鉄成分 //

第 8 表 鏡鉄成分と鏡鉄 t 當りコークス比

計算例	鏡鉄成分						装入割合		Mn 鏡鉄 t 當りコークス比
	Fe	Mn	Si	P	S	C	$P = \frac{CaO}{SiO_2}$	焼結マンガン鉄	
1	92.90	0	2.79	0.09	0.46	3.73	1.1	100	0
2	81.94	11.95	2.45	0.08	0.40	3.27	1.1	70	30
3	79.11	15.08	2.37	0.08	0.40	3.16	1.1	50	50
4	81.60	12.21	2.45	0.08	0.40	3.26	1.5	65	35

ここに計算例を 4 つ記してありますが、その例毎に違ふ假定としては、 P 即ち CaO/SiO_2 、装入割合及マンガン回収率等であります。例 1 に於ては $P=1.1$ 、焼結鉄 100% でマンガン鉄が少しも入らなかつた場合、例 2 はやはり鹽基度は 1.1 に採つて、マンガン鉄 30%、マンガン回収率 80% の場合、例 3 はマンガン鉄 50% を装入し、回収率 50% とした場合、例 4 は鹽基度を 1.5 にして、焼結鉄とマンガン鉄との割合を 65:35、マンガン回収率 65% とした場合、からいふ 4 つの場合に就て大體計算して見ますと、第 8 表にある通り、鏡鉄の成分とコークス比とが得られたのであります。然しこの計算方法でやつて餘り變な數字が出ると思ひまして、例 1 ではマンガン鉄といふ特殊のものを入れなかつた場合のコークス比を計算致しまして、これを日本鐵鋼協會で先年お出しになりました。日本全國の主要熔鉄爐の操業狀態⁹⁾を示す數字から判斷して、鉄鉄 1t を造るに必要なコークス量と比べますと、かなり良く合つて居りますから、この計算方法も先づ信頼出来る。詰り例 1 はこの計算方法の信頼性を見る爲に出したものであります。

第 9 表は只今申しました。日本鐵鋼協會で第 20 回熔鉄爐研究部會と申しましたか、その討議資料から拜借した數表であります。この例と吾々が計算した結果とを持つて來て、比較して見ますと、装入原料に於ても、或はコークスの性狀に於ても、又は鉄滓量に於ても、突飛な値でありま

せんから、コークス比は多少高くなつて居りますが、さう無理な操業ではないと云ふことがお分りであらうと思ひます、でありますから、減産するとしても、大した減産はないのではないかとと思はれます。

然しこゝらは或る假定を置いて、全部計算で出して居りますから、實際どの程度のものがどんな風に出て來るか、

第 9 表 鉄鉄 t 當り原料使用量及鉄滓量

(日本鐵鋼協會第 20 回研究部會討議資料に依る)

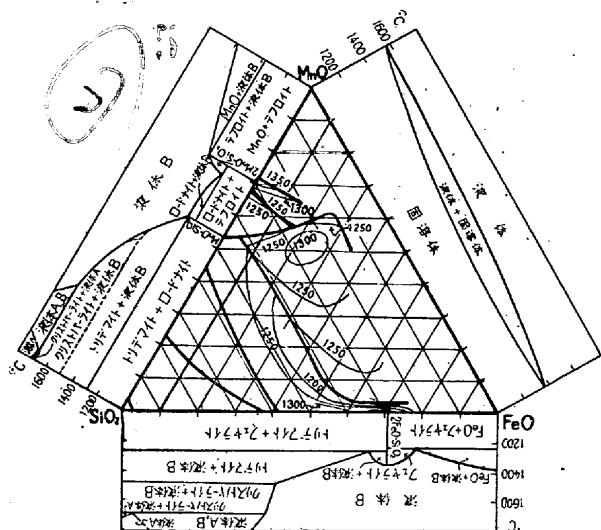
工場	鐵石 t	煤熔劑 t	合計	コークス			鉄滓量
				量 t	灰分 %	水分 %	
W	1873	0.392	2.265	1.020	—	—	0.662
A	1732	0.478	2.110	1.002	22.08	14.83	0.726
K	1902	0.920	2.822	1.159	23.35	15.80	0.628
Y	1852	0.532	2.385	0.977	19.64	4.44	0.707
O	1544	0.482	2.026	1.000	18.02	—	0.682
M	1900	1.060	2.906	1.230	22.97	—	0.800(7)
N	1727	0.430	2.157	1.056	18.10	9.05	0.719
S	1723	0.945	2.668	1.245	24.16	0	0.191
H	1525	0.307	1.832	0.894	18.03	18.20	0.375
Z	1650	0.810	2.500	0.965	20.15	13.91	0.965
T	1738	0.539	2.277	0.914	19.46	—	0.787
B	1743	0.580	2.323	0.962	11.61	14.29	0.829
計算例 1	1814	0.604	2.418	1.07	20.0	10.00	0.818
本例 2	1916	0.503	2.419	1.15	20.0	10.00	0.822
方法 3	2300	0.509	2.809	1.24	20.0	10.00	1.160
方法 4	2065	0.771	2.836	1.30	20.0	10.00	1.105

といふことは、實驗して見ないと、何とも申されませんが吾々の考へでは、熔鉄爐での鏡鉄製造作業は、大體巧く行くのではないかと考へられます。前述の様に大體コークス比が分りましたから、左程費用も掛らずに鏡鉄が出來るといふ見當がつかしました。

VIII. 鏡鉄の酸化

次には鏡鉄酸化の問題に移りますが、これを酸化する時に出來る高マンガン滓の流動性が、餘り悪くては鉄鐵と滓との分離が困難になる、といふことが問題となります。それを確めます爲に C. H. Herty⁹⁾の MnO 、 FeO 、 SiO_2 の三元狀態圖を拜借しますと、第 7 圖がそれでありまして、これに依りますと、 MnO 60%、 SiO_2 30%、 FeO 10% 程度の成分のもので、相當廣い範圍に互つて、1250~1300°C 位の熔融點を持つて居ることが認められますから、流動性の點も差支ないのではないかと考へます。

それからもう一つ問題となるのは、酸化劑として投入する、冷いスケールの爲に熱が下つてしまひ、その爲に固つて反應しないといふ様なことが起るかどうか。此の點を確める爲に、かういふ計算をして見ました。大體スケールを 1kg 入れまして、そのスケールが 1450°C の反應温度

第7圖 FeO-MnO-SiO₂ 状態圖

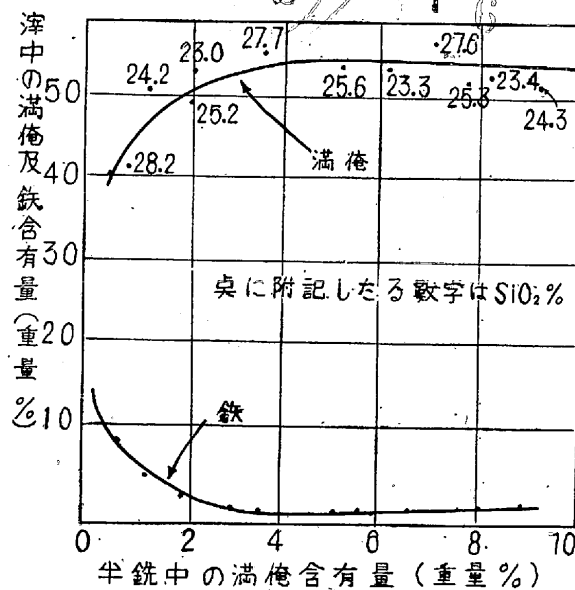
の融態になるのには、幾カロリーあつたらよいか、といふことを計算して見ますと、大體 450 kcal ばかりであります。スケールが融態になるのに、それだけ熱量を要します。

次にそのスケールの持つて居る酸素で、マンガンを珪素を酸化して滓化するのであります。これが發熱反應でありまして、この場合の發熱量は、どの位か計算しますと、マンガンの酸化のみを考へても、1235 キロカロリーばかりになります。さうしますと、入れたスケールが熔けるのに要する熱量の約3倍の發熱量がある、と云ふことになりますから、投入直後の反應を起すまでには、一寸温度が下るかも知れませんが、反應し始めると熱が上つて来て、温度の下るといふ心配のないことが想像されます。このことは實際實驗した時に、はつきり認められました。即ち約 2~3 kg の鏡鐵を造つて、それを酸化して見たのでありますが、約 10°C 位反應後温度が上つて居ります。さういふことから考へて、流動性もよし、熱も下らない、2~3mn 許りの短時

間で反應すると云ふことが判明しましたから、酸化といふことも大して心配なく完全に出来る様に考へられます。

W. Olsen¹⁰⁾ は鉄とマンガンを其他で含磷鏡鐵を造りこれを Fe_3O_4 で酸化する、第10表の様な實驗結果を發表して居られます。その際珪酸をも加へて、酸化剤を入れて居るが、その Fe_3O_4 が磁鐵礦であるか、スケールであるかは分りませんが、所定量だけ加へて、高マンガ滓と半鉄とを造つて、大體マンガ 50% 程度のものを得て居ります。

含磷鏡鐵を用ひたのは、磷が酸化するかしなにか、といふことを實驗する爲であるやうに見受けられます。大體磷は酸化しない、皆半鉄に残つて居るのだといふことを實驗されたのではないかと思います。さういふ結果が發表されて居りましたから、こゝに拜借したのであります。酸化剤を加へた時の熔銑温度は、1365~1480°C その間の温度で酸化して居ります。反應時間も 3mn とか、5mn とか非常に短い時間であります。



第8圖

第10表 鏡鐵の酸化により得らるる高マンガ滓滓

I 装入量 g					II 鏡滓成分%				III 鉄成分		酸化温度°C	酸化時間mn	鏡滓流動性
Fe-C	Fe-P	Mn	Fe_3O_4	SiO_2	Mn	SiO_2	P	Fe	Mn	P			
100	7.5	10.0	20	4	43.2	20.0	3.22	11.1	0.90	0.85	1400	3	良
100	7.9	15.0	20	4	50.5	19.5	2.02	5.5	3.01	1.07	1405	3	〃
100	8.4	20.0	20	4	53.9	19.8	0.55	6.2	5.73	1.33	1430	5	〃
100	8.7	25.0	20	4	53.6	19.5	0.26	8.0	8.62	1.36	1480	2	〃
100	8.7	25.0	25	4	56.9	19.2	0.07	3.5	7.60	1.37	1445	20	稍良
100	7.9	—	20	6	2.5	27.0	2.52	48.4	0.01	1.16	1380	4	良
100	7.5	10.0	20	6	43.6	28.2	1.46	8.8	0.62	1.10	1370	5	〃
100	7.9	15.0	20	6	50.6	26.7	0.31	3.9	1.70	1.36	1375	5	〃
100	8.4	20.0	20	6	53.6	25.4	0.082	1.4	4.58	1.43	1385	5	〃
100	8.7	25.0	20	6	54.2	25.8	0.006	1.5	7.92	1.50	1365	7	〃

それから、やは

りW. Olsen の實驗された中に、第8圖が出て居ります。これは酸化して残る半鉄中のマンガンを横軸に滓中にある鐵の量とマンガンの量とを縦軸に採つたも

ので、上部の曲線が滓中のマンガン下部の曲線が同じく鉄の量を示して居ります。マンガン量の所に書き添へた数字は、鑛滓中の珪酸量であります。即ち、酸化剤を入れて、酸化して出来た半鉄中に、2% のマンガンが残つて居れば鐵分は 2% 位、マンガンは 50%、その時の珪酸が 25% 程度、さういふ高マンガン鑛滓が出来た。といふことを示して居る譯であります。これで分りますことは、結局かういふ方法で造れる高マンガン滓のマンガンの最高は、57% の所で、それ以上の高マンガン鑛滓は出来ないといふことを示して居ります。

IX. 鏡鐵酸化の實驗結果

今のは磷が入つた場合でありますが W. Olsen は又酸化させる代りに、硫化させると非常に巧く行くといふので、硫化鐵などを使つて實驗して居られます。

然し吾々の方としては、やはりスケールでやつて見たいといふので、實驗致しました結果が第 11 表に示してあります。これは、非常に澤山やつた實驗中の一部分を擧げたのであります。

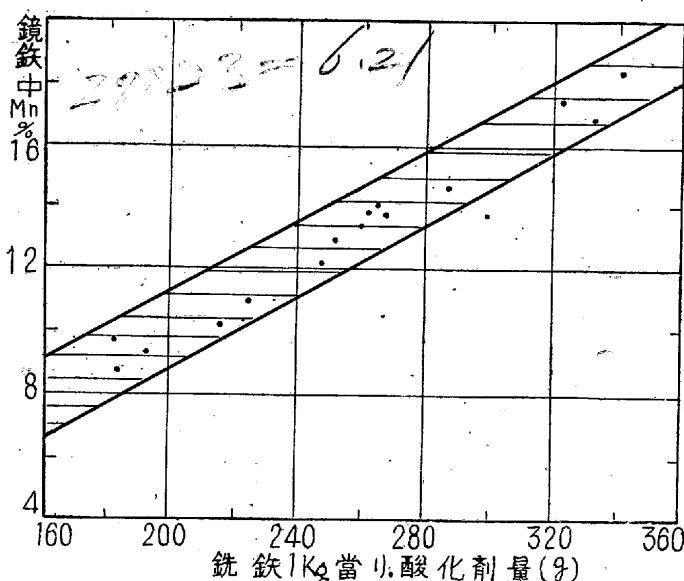
表にある様な成分の鏡鐵を造つたのですが、その中のマンガンと珪素との比を特に書き添へて居りますがこの比が鑛滓の製造に對して問題になります。硫黄は 0.05~0.06 位の程度のものであります。かういふものを私共は 2kg 位熔かしましたが、鏡鐵 1kg に對して加へたスケール量は、 Fe_2O_3 g/kg の欄にあります通りの量を熔鉄中に加へて、これを酸化したのであります。半鉄成分及滓成分の欄にあるのが、その時出来た半鉄と高マンガン滓との成分でありまして、滓中に豫期しない MgO が入りましたので、從つて他の成分の含有量が皆下つたのであります。この操作をする時の容器の裏張りに氣をつけなければいけない。さうしないと容器の損傷が多いばかりではなく、出来た滓中のマンガン含有量が下ります。吾々はやつて見て、失敗して初めて氣がついたので、眞に御恥しい次第であります。だ

から第 11 表中には、マンガン含有量が 40~50% のものしかありませんが、若し以上の點を注意しますれば、マンガン量は上りまして 50% 以上の高マンガン鑛滓が得られるものと考へます。

表にはその時の酸化温度も書き込んでありますが、これは酸化剤を投入する直前の温度でありまして、これがやはり酸化が進みますと、漸次上昇して、反應後には 10°C 位昇つて居りましたし、鑛滓の流動性も良好でありました。

次に實驗結果から、鏡鐵 1kg 當り酸化劑量と、鏡鐵中のマンガン量との關係を見ますと第 9 圖となります。

これは大體 50% 程度の高マンガン滓を造る場合に於け



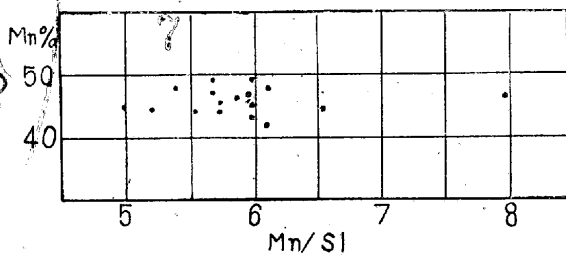
第 9 圖 酸化劑量

る關係であります。實驗値は圖に示した様に、大體或る幅の間に分布されて居ります。でありますから、若しかういふ仕事をするのであれば、例へばマンガン 12% の鏡鐵 1kg を酸化するには、220~260g の範圍の酸化剤を使はなければならん、と云ふことを示して居ります。尙マンガンを 1% 殖えたから、幾ら酸化剤を殖やしたらよいかといふことは、この圖中の實驗値分布帶の傾きの度合から算出される筈であります。

第 11 表 鏡鐵の酸化實驗結果

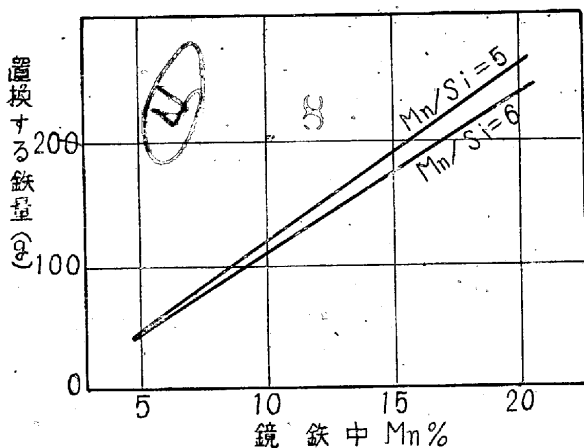
番 號	鏡 鐵 成 分						Fe_2O_3 g/kg	半 鉄 成 分					滓 成 分						酸化 温度	滓流 動性
	C	Mn	Si	P	S	Mn/Si		C	Mn	Si	P	S	Mn	MnO	Fe	FeO	SiO_2	MgO		
1	—	12.05	2.41	0.130	0.054	5.00	247	3.59	1.47	0.098	0.132	0.011	44.96	58.15	10.50	13.56	18.28	10.07	1420	良
2	—	13.23	2.32	0.130	0.054	5.71	260	3.55	2.17	0.206	0.127	0.013	49.40	63.85	4.00	5.14	23.08	10.09	1440	〃
3	—	13.66	2.52	0.130	0.053	5.42	300	4.11	2.25	0.077	0.135	0.011	48.09	62.15	5.45	7.01	21.88	8.96	1220	〃
4	—	13.90	2.15	0.130	0.054	5.97	262	4.13	2.34	0.122	0.132	0.014	48.88	63.18	8.08	10.40	18.16	18.26	1400	〃
5	—	16.818	2.75	0.130	0.051	6.10	334	4.29	3.20	0.074	0.130	0.011	47.51	57.55	8.89	11.44	19.80	11.21	1465	〃

次に Mn/Si が問題になると申しましたが、これが 5~8 迄の値であれば、問題はない。第 10 圖はその範囲内ならば



第 10 圖 Mn/Si と鑄滓中のマンガン量との關係

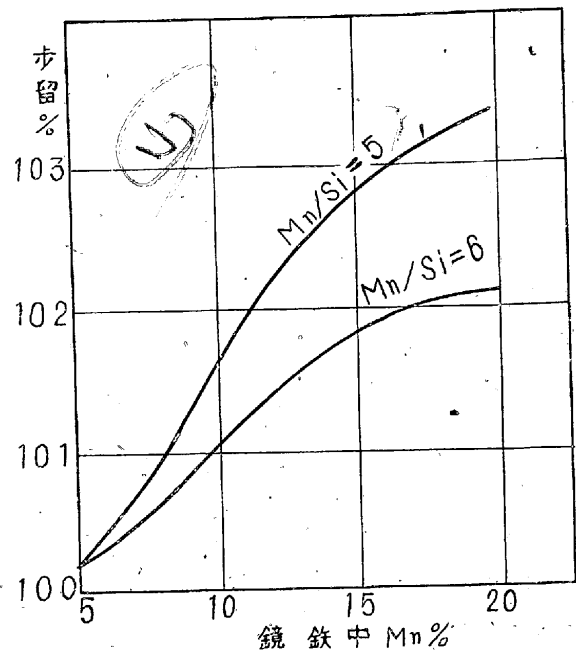
マンガン鑄滓中にマンガンが 50% 位は皆入つて居る、といふことを示して居ります。従つて若し珪酸が足らんやうな時には、Mn/Si が適當となる様に、珪酸を加へなければなりません。さういふ場合は酸化する際に、珪酸を入れてやればよい、珪酸の多い時は困るといふことになります。第 11 圖は鑄滓中マンガン量 50% のものに就て書いたものであります。鏡鐵に、或る量のスケールを入れると、鏡



第 11 圖 鏡鐵 1kg に付 Mn 及 Si と置換する鐵量

鐵中にあるマンガンと、珪素とが鐵と置き換はる。その鐵の量を縦軸に取り、鏡鐵中のマンガン量を横軸に取つたものであります。例へば 1kg 鏡鐵中に、10% のマンガンがあり、Mn/Si が 6 の場合には、それと置き換はる鐵の量は 100g より一寸多いといふことになる譯であります。それからもう一つ吾々が考へることは、鏡鐵の中に酸化鐵を入れて酸化する場合に、空氣中の酸素で酸化されるものがあるかどうか、と云ふことでありますが、實際實驗の結果は、全然空氣中の酸素で酸化されるといふことはありません。で入れました、スケールの中にあつた酸素、その酸素だけで、珪素とマンガンが酸化されて居る。といふことが分りました。さういふことになると、結局入れた鐵が殖えます。これは珪素は割合に酸素を餘計喰ひますから、鐵の方が殖えて來ることになります。さういふ意味の半銑と

鏡鐵との比、即ち見掛の歩留りを取つて見ますと、第 12



第 12 圖 半銑の歩留

圖となります。

スケールの中の鐵を考へに入れずに、鏡鐵を 100t 使つて半銑が幾ら出來たか、といふことを見ますと、歩留りが 100% 以上になるといふ意味であります。例へば、鏡鐵中のマンガンが 10% で、Mn/Si の比が 6 であれば、歩留りは 101%、詰り鏡鐵よりも餘計半銑が出来る。といふことを示して居ります。これは、空氣中の酸素が、酸化に與れば、さういふことにはならないのです。

X. 實驗結果の考察

以上の様に検討して見ますと、この方法には大體困難がない、といふことは分りましたが、それでは高マンガン鑄滓を 1t 得るのには、コークスはどれ位要するのかと云ふ點を考へて見ます。前に鏡鐵を得る場合のコークス比は幾らか、といふことは説明申上げましたが、高マンガン鑄滓を得るには、t 當りどれ位コークス量を要することになるか、詰り半銑を製造するまでのいろいろの費用は、全部半銑の生産費に入れてマンガン鑄を装入した爲に増加したコークス比から、高マンガン鑄滓の t 當りのコークス量を計算し

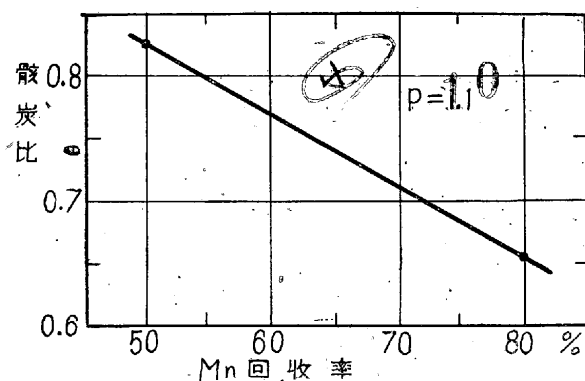
第 12 表 コークス比及高マンガン鑄滓量

例	コークス比			高マンガン鑄滓量	
	鏡鐵 t 當り	半銑 t 當り	マンガン 滓 t 當り	鏡鐵 t 當り	半銑 t 當り
2	1.15	1.13	0.65	0.199	0.183
3	1.24	1.21	0.83	0.262	0.218
4	1.30	1.28	1.37	0.204	0.199

て、その生産費の見當を付けて、見ることにしますと、第 12 表となるのでありますが、結局 50% 含んだマンガン鑛滓が出て來たら、t 當りコークスが幾ら要つたか、といふことを計算したことになります。さうすると、半銑は今申しましたやうに、100% より殖える。従つて半銑 t 當りコークス量は、それよりも少し少くなる。マンガン滓 t 當りといふことになる、まだづつと少くなり、表示の通りになつた譯であります。即ち例 2 では 650 kg、例 3 で 830 kg、例 4 で 1370 kg となつて居ります。

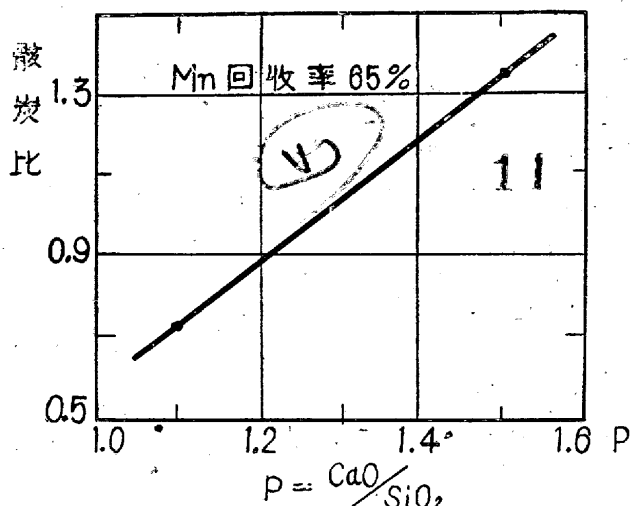
次に、出来る高マンガン滓の量は、どの位であるか、と申しますと、第 12 表にあります様に、鏡鐵 t 當りでは、換言すれば、熔鑛爐から流れる鏡鐵 1t 毎に、かういふ方法で造れば、199 kg 約 200 kg、半銑 t 當りにしますと、半銑の歩留りが 100% の上になりますから少し下りますが、細かいことは除いて、大體鏡鐵 t 當り 200 kg、即ち鏡鐵量の 2 割程度の高マンガン鑛滓が出来る、といふことの見當が付いた譯であります。

第 13 圖は鹽基度 1.1 にした場合、マンガン 50% を含



第 13 圖 マンガン回收率-コークス比曲線

む、高マンガン鑛滓 t 當りのコークス所要量を示したもので、マンガン回收率を 50~80% の範囲に取つてあります。これに依りますと、回收率 80% の場合は、t 當り 650 kg、50% 位の非常に回收率の悪い場合を考へれば、830 kg のコークスが要るといふことになります。第 14 圖は回收率 65% として、鹽基度を變へた場合の所要コークス量を示すものでありまして、鹽基度 1.1 の時、コークス約 750 kg で、1t の高マンガン滓が出来、鹽基度 1.5 の場合には、1330 kg のコークスで高マンガン鑛滓 1t が得られることになります。これを要約しますに、コークスの價格を 1t 60~70 圓と致しますと、マンガン 50% を含んだ鑛滓が、50~90 圓位で得られる。即 50% のマンガンを含んだ鑛石が 100 圓以下で得られる。かういふことに簡単に考へてよい



第 14 圖 P-コークス曲線

譯であります。

XI. 結 言

以上申上げたことを結論的に申しますと、満洲の鑛石は割合に還元し易い鑛石である。品位は低いが、併しセルフフラツクシングに近い。その性質を利用すれば、いろいろの選鑛法があるのぢやないか。

又マンガンフェアイトといふものを造れば、或る程度品位が上がる。詰り 10~20% 程度のものを、30% 程度のものに上げることの出来る種類の鑛石がある。併しそれは特別の場合であるが、鑛石の種類に煩はされない、大體どんな鑛石にでも利用出来るのは、鏡鐵を造ると云ふ方法であります。この方法では、今申げたやうに、50% の高マンガンのも 1t が、約 1t 前後のコークスの價格で手に入るのではないか。然も、その操作といふものは、技術的にはさう困難ではない、といふことであります。それにもう一つよいことは、先程申上げました様に、出来た半銑が非常に製鋼用銑として望ましい性質を持つて居るものではないだらうか、と申しますと、2% からマンガンを含んで居り、珪素は 0.1% 程度然も硫黄が 0.02% 以下である。かういふ優良な半銑が得られるのであるといふことであります。

唯問題になるのは、私共熔鑛爐を使つて、實驗して居りませんし、又計算だけしかして居りませんから、マンガンがどの程度歩留るものか、鏡鐵の生産量がどの程度になるものか、又爐體がどの程度傷むか、といふ様な諸點に確信がないのであります。これも日本鐵鋼協會の集められました資料と配合せれば、さう大した減産なくして出来るのではないか。爐體の傷むといふことに付ては、或は今までの

通りの裏張ではさういふこともあるかも知れませんが、例へば炭素煉瓦でも裏張するとか、一寸工夫を凝らせば、その困難があるとしても、防ぎ得るのではないかと思はれます。鏡鐵は私はよく存じませんが、大體熔鑛爐で造るのが建前だといふことですが、さうだと致しますれば、さういふ裏張の問題も何も片づいて居る問題だと存じますから、後は鏡鐵を酸化する容器をどうするか、といふことであります。その點は私共今まで實驗しました経験から、いろいろ考察して見ますと、殆ど困難なく出来る様に考へて居ります。

附

それから最後に付け加へますが、瓦房子のマンガンは、大體鑛量も満洲で一番大きいのではないかとと思つて居りますが、それに次ぐ鑛量を持つて居つて、然も第 13 表に示

第 13 表 特種鐵マンガネ鑛石の成分表

番號	T.Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Ig.loss	CO ₂
1	45.34	60.29	4.32	1.77	0.30	0.39	0.62	13.80	11.04	10.38
2	38.07	35.03	17.45	6.33	1.02	3.23	5.30	7.20	—	—
3	31.29	27.53	15.48	11.47	4.63	1.11	4.21	7.43	—	—

す様な特殊な成分を持つて居る鑛石があります。即マンガンは 10% 程度で、燐も硫黄も少なく、炭酸鹽を含んだものであります。これは何處の鑛石かと云ふ名前を申上げることが出来ないのではありますがこの鑛石を見てみますと、CaO, MgO は少ない所から見まして、多分炭酸はマンガンと化合して居るのだらう、さうして計算して見ますと、大體合ひます。それで炭酸マンガンではないかといふ見當をつけまして、それでは一つかういふことをやつて見たらどうかといふことで實驗して見ました。

炭酸マンガンなら分解温度は石灰石、マグネサイトあつたといふものよりずっと低くて、500°C 附近と考へられて居りますから、鑛石は直ぐくずれるのではないが、實際 500°C で熱して見ると、豫定通り手で一寸壓してもぼろぼろに壊れました。

そこで鑛石を 650°C で 2h 焼いて、細粉としたのですが焼く温度とか、時間とかは初めの鑛石の大きさに依りますから、この温度及時間は餘り據り所がありません。小さいものならもつと低い温度と、短い時間でよいと思ひますが、この時は大體さういふ焙焼を致しました。

次に焙焼した鑛石を 1kg 採つて、それをウキルフレーテーブルに掛けたのでありますが、大體精鑛が 435g、中鑛が 176g、マンガネ粗鑛 389g に分離しまして、その各の成

分は第 14 表の通りであります。マンガネ粗鑛はどうするかと申しますと、これを還元焙焼すると、赤鐵鑛の部分が

第 14 表 選 鑛 結 果

種 別	收得量 g	Mn	Fe	SiO ₂
原 鑛	—	8.05	40.6	2.99
鐵 精 鑛	435	2.71	65.40	1.40
中 鑛	176	13.95	27.40	7.90
マンガネ粗鑛	389	15.87	13.20	4.30

還元されて、磁鐵鑛になつて磁力選鑛に掛けることが出来ました。

その結果はマンガネ粗鑛中のマンガネ 1.6% であつたものが、約 30% 位のものになつたのであります。この方法も非常に簡単に行くのではないかと考へて居ります。

長い時間御清聴を戴きまして有難うございました。

質 問 應 答

問 今の鏡鐵をお造りになつて、試驗をなされたのは、大體どの位熔かすのですか。

答 量は 2~3kg でございます。

問 先程のお話に依ると、1.3t のコークスで鏡鐵が出来……

答 1.5 の鹽基度を用ゐる作業は難しく、それは非常に極端な場合です。

問 それでは鏡鐵が 1t 出来る譯ですね。それを半鉄にすると半鉄 1t 一寸上で、さうして鑛滓が約 200kg さういふ譯ですね。

答 さうです、併しそれは一番極端な例ですから……

問 鑛石は粉が多いのですか。

答 多いといふことはありません、相當硬うございます。

問 その鑛滓は非常に硬いのですか。

答 そんなに硬くありません。普通の熔鑛爐のものより軟い。それで出来た高マンガネ鑛滓は流動性が良いから、半鉄と分れるのです。

そこで現在の方法では、熔けた儘でフェロアロイを造ることは出来ないと思ひますが、若し方法があれば、熔かすのに非常に電氣を喰ふのですから、さういふ事の可能な方法を考察すれば、そこにも利益がある様に考へられます。

文 獻

- 1) 昭和製鋼所阿部徹氏の分析結果
- 2) 例へば J. W. Meiler; A Comprehensive Treatise on, Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XIII, 905~937.
- 3) Stahl u. Eis n, 59 (1939) 81.
- 4) 製鐵技術總覽, 2 (昭和 17 年 7 月) 785.
- 5) Metal Progress, 33 (1938) 68.
- 6) 満洲冶金學會誌, 4 No. 34 (昭和 17 年 8 月)
- 7) Arch. f. Eisenhüttenwesen, 12 (1938) 49
- 8) 鉄と鋼, 27 No. 12 附録 (昭和 16 年 12 月)
- 9) Tr. Mining and Metallurgical Investigations, Coop Bull. No. 69(1934) 16
- 10) 前 出.