

.....
技術資料

UDC 622.341.1-188 : 669.162.263.23 : 539.4.019

ペレットの還元過程における性状について*

成 田 貴 一**・前 川 昌 大***

On the Properties of Iron Oxide Pellets during the Reduction

Kiichi NARITA and Masahiro MAEKAWA

1. 緒 言

わが国の鉄鋼業において、高炉にはじめてペレットが使用されたのは 1961 年頃であり、こんにちまでにすでに 10 年以上を経過している。この間、輸入ペレットならびに自社製ペレットを用い、高炉操業におよぼすその影響が各製鉄所において検討された。初期の輸入ペレットによる高炉操業試験では^{1)~6)}、燃料比と出鉄比とに関してはペレットと焼結鉱とほぼ同等と評価されたが、60~80% の高配合の場合には鉱滓口からの流銑の増加、ダスト発生量の増加、羽口破損傾向の増大、通気性の悪化、スリップ、棚吊りの多発などの現象がみられた。これは主として焼結鉱には認められないペレットの異常な swelling に起因するものと考えられ、swelling 現象の解明とその防止を目的とし、ペレットの還元性状に関する広汎な研究がおこなわれてきた。そうしてその研究成果がペレットの製造ならびに使用技術の改善に活用され、現在ではペレットを 80% 以上装入して操業している大形高炉⁶⁾ も見受けられるようになってきた。

このようにペレットが焼結鉱とならんで高炉の主要原料となつてきた現在、それをもつとも効果的に高炉に使用するためには、まず装入から銑鉄の生成に至る間におけるペレットの性状の変化を知ることが必要である。このようなペレットの還元性状については、これまでもかなり多くの研究がおこなわれているが、まだ現象を解明する域には達していないのが現状である。以下、本稿では高炉の比較的上部で生ずる現象として問題となる還元過程における強度の変化と体積の増大、また高炉の下部帯で生ずる軟化融着などの諸現象について最近の研究をとりまとめ、その概要を紹介し、斯界の参考に供したい。

2. ペレットの強度

焼成ペレットの冷間強度は特殊なもの⁷⁾を除けば、ふつう 100~300 kg/p である。このような高い強度は、ペレットの輸送あるいは高炉への装入に際して必要ではないが、冷間強度はペレット原料の物理的、化学的ならびに鉱物学的性質、温度や時間などの焼成条件の影響を

受けるので、成品ペレットの焼成の良否を判定する一つの尺度と考えられる。

一方、ペレットの還元時の強度、すなわちペレットが高炉に装入され、実際の荷重下で還元性雰囲気中に置かれた場合の強度は炉内通気性、スリップ、棚吊り、ダスト発生量など⁸⁾の炉況と直接関連する重要な因子である。したがって種々の条件下において、いろいろのペレットの還元過程における強度の変化を調べ、ペレットの製造ならびに高炉操業上の参考とする必要がある。

2.1 還元時の強度

Marcona ペレットおよび返し鉱を含む Labrador ペレットについて、 H_2 および CO による還元時の強度、 $Fe(II)$ 量および還元率の関係を調べるために、H. SCHENCK ら⁹⁾がおこなつた研究の結果を示すと図 1 のとおりである。還元時の強度と $Fe(II)$ 量との間には非常に密接な相関性が認められる。また Marcona ペレットの 500°、700° および 900°C での還元過程における強度の変化を示すと図 2⁹⁾ のとおりであり、還元温度が低い場合には中間還元率の範囲で強度の増大がみられる。500°C の場合、還元率約 15% の点における強度の最低値は hexagonal hematite→cubic magnetite 変態にもとづくものであり、還元温度が高くなると還元率約 15% 付近における強度に最低値があらわれなくなる。

つぎに Metzange (冷間強度 100 kg/p)、Dunkerque (>300 kg/p)、Hilton (145 kg/p)、Erie (200 kg/p)、Carol Lake (225 kg/p) および Joeuf (170 kg/p) の各ペレットについての OFFROY¹⁰⁾の実験結果のうち、Erie および Joeuf ペレットについて掲げると、それぞれ図 3 および 4 のとおりであり、一般に還元初期段階で圧潰強度は急激に低下する。いずれの場合も強度がもつとも低下するときのペレットの酸化度 (O/Fe) は 1.33~1.10 の範囲にあり、強度の最低値は hematite の消失に対応していることがわかる。OFFROY は上記 6 種類のペレットを $R_m/R_0 \times 100$ の値により 3 群に分類している (表 1)¹⁰⁾。ここで R_0 は冷間強度であり、 R_m は還元過程に

* 昭和 47 年 6 月 5 日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

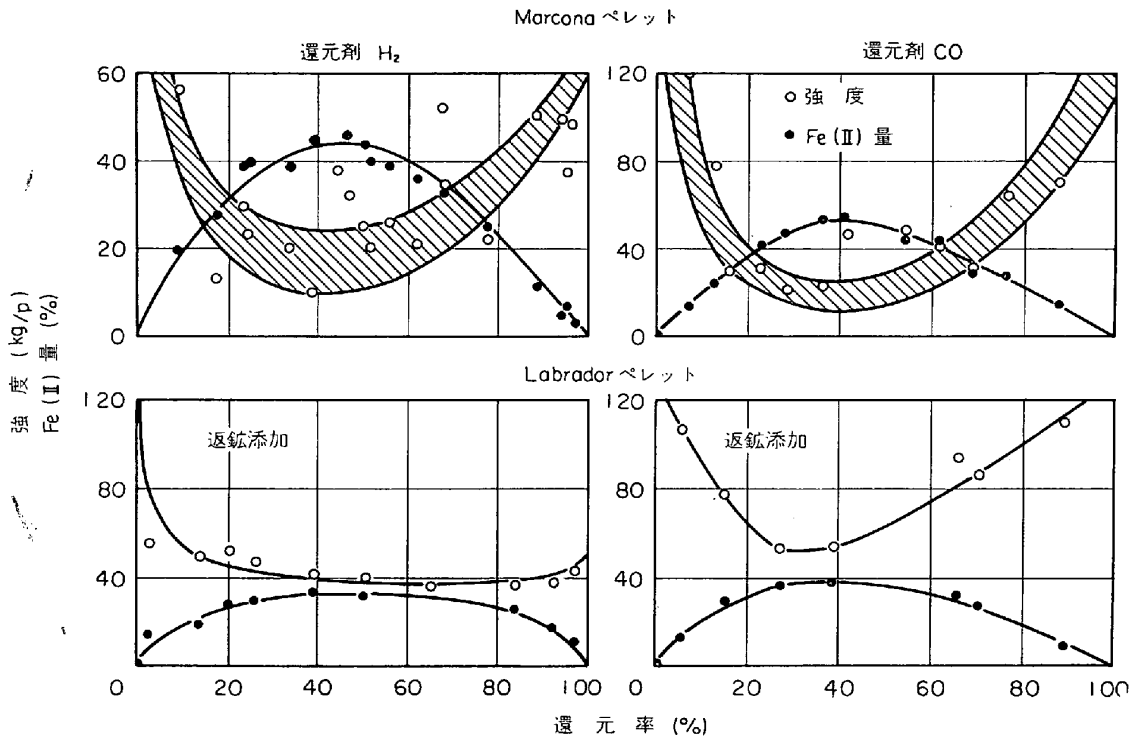


図 1 Marcona および Labrador ペレットの H_2 および CO による還元時の還元率と強度および $Fe(II)$ 量との関係 (還元温度 $900^\circ C$)⁹⁾

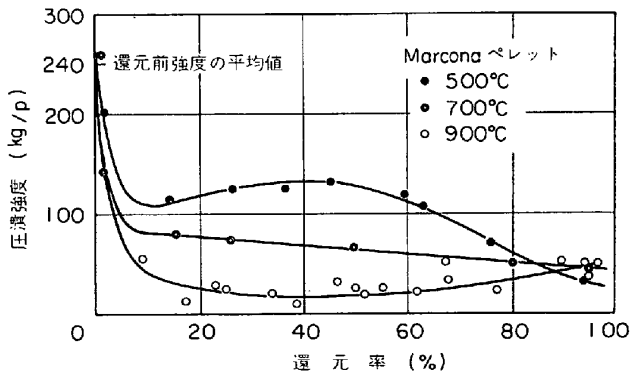


図 2 Marcona ペレットの H_2 還元時の還元温度および還元率と圧潰強度との関係⁹⁾

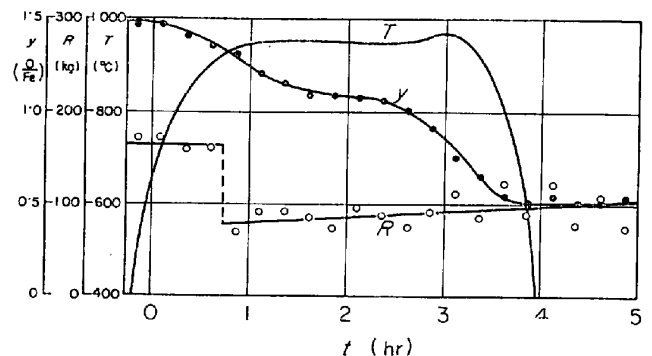


図 3 Erie ペレットの還元時間 (t) に対する圧潰強度 (R), 酸化度 (γ) および温度 (T) の変化¹⁰⁾

における最低強度である。それによれば比較的良好的なローヌのペレットの結合は還元の影響をあまり受けない脈石成分の存在によるものであるが、Hilton および Erie のペレットのように高品位磁石ペレットの結合は hematite 粒子間のシンタリングによるものであり、したがってこの種の結合が還元の影響を受けやすいことは容易に了解される。しかしながらペレットの強度は結晶粒の大きさ、気孔率、焼成条件などの諸因子にも著しく左右されるので、 R_m/R_0 の値で単純に分類することには検討の余地がある。

さらに還元が進行すると、いずれのペレットについても強度が若干上昇する傾向が認められる。これは金属鉄および wustite の生成ならびにそれらのシンタリングに

よるものと推定される。種々の還元段階におけるペレットの光学顕微鏡的観察結果¹⁰⁾によれば、還元過程におけるペレットの最低強度は hematite 相の完全な消失 (Hilton, Carol Lake, Dunkerque), あるいはその大部分の消失 (Erie, Joeuf) に対応している。また Carol Lake ペレットの還元実験によれば、magnetite および wustite にそれぞれ完全に還元されたペレットの強度は 15 および 35 kg/p であり、各相が共存する場合は magnetite の生成による強度の低下、hematite 結晶間の境界あるいは接合点の崩壊による強度の低下、wustite および金属鉄の生成とそのシンタリングによる部分的な強化、などが相互に作用しているものと考えられる。気孔率の高く被還元性の良好なペレットの場合には、ペレットの全鉄

表 1 種々のペレットの還元後の強度¹⁰⁾

ペレットの種類	焼成方法	還元前 Fe (%)	還元率 $t_s=4$ hr	還元前強度 R_0 (kg)	還元時最低強度 R_m (kg)	$100 \times \frac{R_m}{R_0}$	最終還元後の強度 R_f (kg)	$100 \times \frac{R_f}{R_0}$
Magnetite 系原料 Hilton Erie	シャフト炉	65.9	1.0	145	10	6.9	18	12.4
	シャフト炉	62.6	0.99	200	12	6.0	29	14.5
Hematite 系原料 Carol lake Dunkerque	グレイト炉	64.6	1.0	225	30	13.3	58	25.8
	回転炉 (パイロット)	63.9	0.94	>330	40	12.1	60	18.3
ローヌ鉍 Metzange Joef	回転炉 (パイロット)	46.0	1.0	100	20	20.0	30	30.0
	回転炉 (パイロット)	42.0	0.96	170	70	41.2	93	54.8

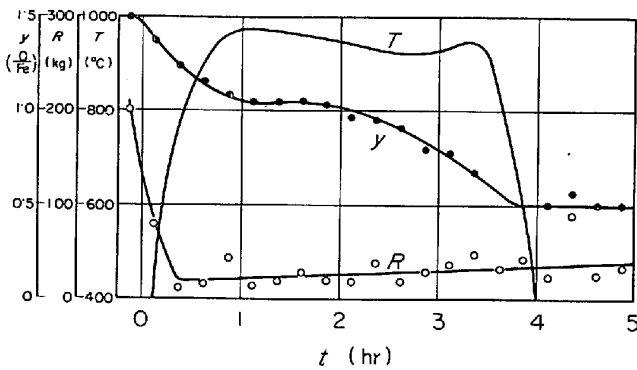


図 4 Joef ペレットの還元時間 (t) に対する圧潰強度 (R), 酸化度 (γ), および温度 (T) の変化¹⁰⁾

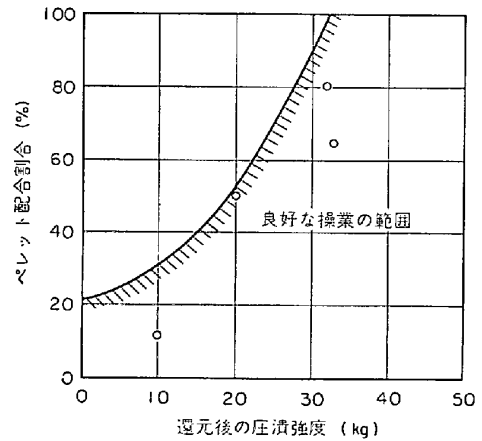


図 5 ペレットの還元後の圧潰強度と良好な高炉操業のためのペレット配合割合との関係¹¹⁾ (高炉 500~700 t/day)

球内で hematite→magnetite 反応がほぼ同時に進行する傾向があるが、気孔率が小さい場合には鉍球内に未反応層を形成し、還元が巨視的にトポケミカルに進行するので、ペレットの強度は生成相の共存割合によつて変わってくる。

2.2 高炉操業に必要な還元時の強度

高炉操業において、ペレットの還元時の圧潰強度は一体どの程度以上必要かということは、他のいろいろな条件が交絡するので必ずしも明確ではないが、高炉炉内から採取したペレットの試験結果によれば、神戸 2 号高炉 4 床では 23.5 kg/p (還元率 $R=16.6\%$)、2 床では 26.5 kg/p ($R=31.2\%$)、神戸 3 号高炉 3 床では 38.8 kg/p ($R=13.5\%$) であり、また良好な高炉操業実績をもつての米国製タコナイト・ペレットの還元率約 10% における強度は約 20 kg/p である⁸⁾¹¹⁾。しかし還元時の強度は、還元率が約 30% までの範囲で急激に低下し、以後還元の進行とともに強度も上昇するが、還元率が約 50% においても強度の変動は非常に大きく、20~125 kg/p の範囲の値が報告⁸⁾ されている。これは強度におよぼす粒度、形状、還元率の影響が大きいためであり、したが

つて上記の結果から高炉操業に必要なペレットの還元強度を簡単に結論づけることは問題であり、高炉内容積、ペレットの配合量なども考慮すべきである。なお児玉ら¹¹⁾ によればペレット配合量と還元後の強度との間には図 5 に示したような関係がある。

3. ペレットの体積増加

還元過程におけるペレットの体積増加に関しては、まず“正常な”体積増加と“異常な”体積増加、いわゆる swelling を区別しなければならない¹²⁾。前者は hematite から magnetite への変態における組織の変化によつて生ずるものであり、高炉操業上とくに問題とならないが、後者は 1 次 Marcona ペレットにみられるように還元過程においてフェルト状または綿状に異常に大きくふくれる現象^{13)~15)} であり、高炉操業に明らかに悪い影響をおよぼすものである。

以下まず異常な swelling をおこすペレットについて、swelling 現象とその機構についての 2, 3 の考え方を述

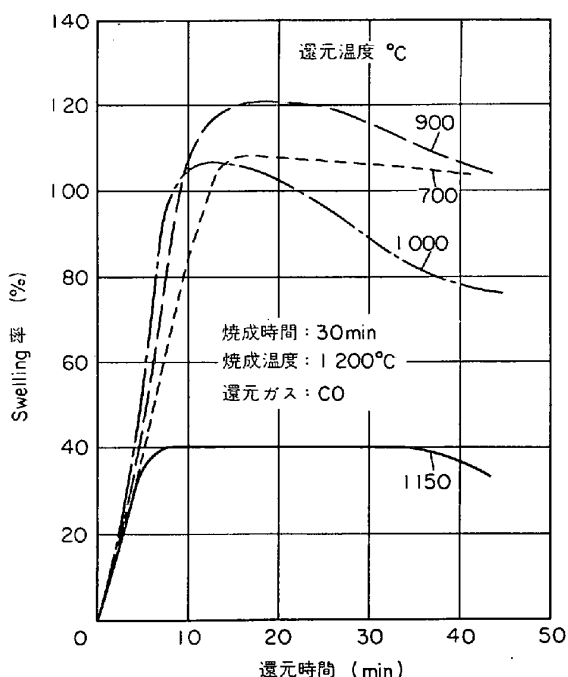


図6 Venezuela ペレットの還元時間と swelling 率との関係¹⁶⁾

べ、さらに通常のペレットの還元過程における体積増加、気孔容積および気孔半径の変化について述べる。

3.1 異常な swelling

3.1.1 諸因子の影響

(1) Swelling におよぼす還元条件の影響

還元条件としては温度、時間、還元ガスの成分組成および流量などがあげられる。図6は Venezuela 鉱を用いてつくった自溶性 hematite ペレットを CO で還元した場合の swelling 現象を調べた WENZEL ら⁶⁾の実験結果を示したものであり、いずれの温度においても 8~18 minの還元で swelling 率はもつとも大きくなり、その後は若干収縮する。また還元温度が 900°C の場合には swelling 率は約 120% に達しており、900°C より高くてもまた低くても swelling 率は小さくなっている。一般に還元温度が高くなるにともない、また還元時間が長くなるにしたがって swelling 率が小さくなるのは、生成した金属鉄のシタリングによるものと考えられる。このような傾向は純粋な Fe₂O₃ (hematite) でつくったペレットの還元実験においても認められる。

つぎに還元ガスの種類の影響に関する不破ら¹⁴⁾の研究によれば、図7に示したように、Marcona ペレットの CO 還元時には swelling 率は最大約 400% に達するが H₂ 還元の場合には 15~20% にすぎない。また WENZEL¹⁶⁾らの研究結果においても、CO 還元を用いた同種のペレットを H₂ 還元した場合には、swelling 率は還元温度によつて異なるが、CO 還元の場合に比べて小さくなることを示している。しかしながら WENZEL¹⁶⁾らによれば、アルカリを含有するペレットを H₂ で還元する場

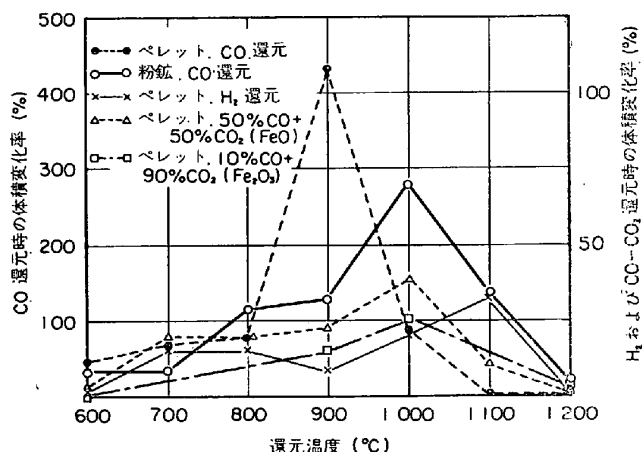


図7 Marcona 鉱石の swelling におよぼす温度の影響¹⁴⁾

合、還元温度 900°C、還元時間 60 min、(H₂+N₂)流量 22.4 l/hr の条件下では swelling はほとんど認められないが流量を 4 l/hr に減少させると swelling 率は約 80% にも達することを示しており、また石灰を添加したペレットにおいても H₂ 流量が非常に少ない場合は swelling の傾向を示すといわれている¹⁷⁾。

(2) swelling におよぼすアルカリの影響

最近、選鉱およびペレタイジング工程において海水を使用することが多くなるにしたがって、ペレットの品質におよぼすアルカリ成分の影響が重要視されるようになり、ペレットの swelling におよぼす NaCl, Na₂CO₃, NaKCO₃ などの影響について調べた 2, 3 の研究結果

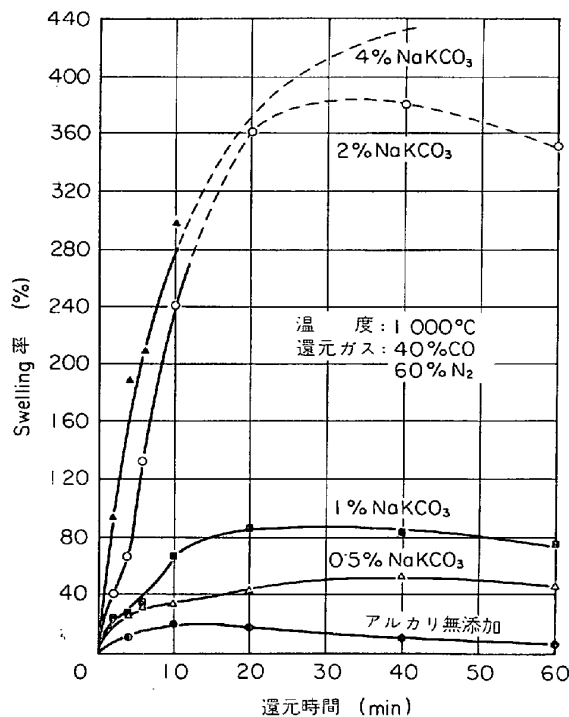


図8 Svappavaara ペレットの還元過程における swelling 率とアルカリ含有量との関係¹²⁾

が報告されている。

中沢ら¹³⁾は Macrona, Sweden および Brasil の各鉄鉱石に NaCl を添加 (Na₂O として 0.2%) してつくったペレットの swelling 率を測定した結果, magnetite 系ペレットでは異常な swelling 現象が認められたが, hematite 系ペレットでは異常な swelling はおこらないことを示している。しかしながら Na₂CO₃ を添加した hamatite 系ペレットの swelling 率は 300% 以上になる

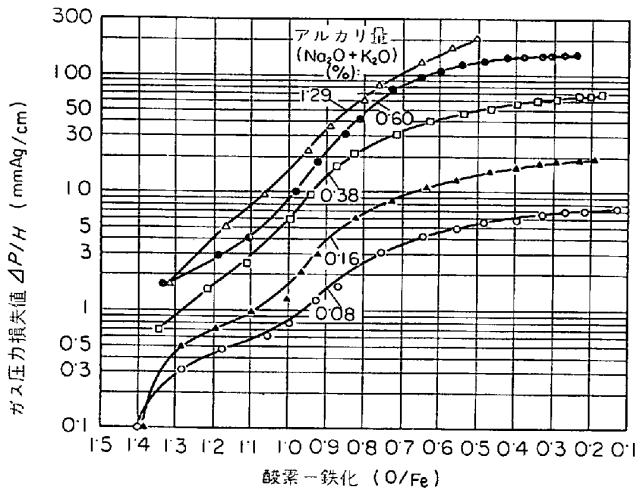


図 9 Svappavaara ペレットの荷重還元過程におけるガス圧力損失値とアルカリ含有量との関係
還元ガス CO:40%, N₂:60%, ガス流速 0.54 m/s, 温度 1050°C, 荷重 0.45 kg/cm²
粒度 10~12.5 mm

ことを認めている。つぎに ENDE¹²⁾ らの研究によれば, NaKCO₃ を 0~4% 添加した Svappavaara ペレットの還元時の体積増加率は図 8 に示したとおり, であり, アルカリ量が増加するにともない, swelling は著しくなり 1~6 min の短い還元時間で swelling 率は約 100% を示し, 最終的には 400% 以上にも達している。一方同種のペレットを用い, 荷重還元過程におけるペレット充填層の swelling に関連した現象を調べた結果を示すと図 9¹²⁾ のとおりであり, アルカリ酸化物の含有量が増加するとガスの圧力損失値 ΔP/H が著しく高くなる。アルカリ量が 1~2% の場合, ΔP/H 値は異常に高く, 100~200 mmAg/cm 以上の値を示し, 還元後のペレット充填層も著しく押しつぶされたような状態になることが観察されている。

また CO/CO₂ 比を 10/90, 60/40 および 100/0 とし 1000°C で還元して magnetite, wustite, 金属鉄のいずれの段階で swelling が生ずるかを調べた結果によれば, 図 10¹²⁾ に示したように, アルカリを含むペレットは hematite→magnetite の段階で比較的に大きい体積増加を示し, magnetite→wustite の段階でさらに若干体積は増加し, wustite→metallic Fe の段階でふたたび大きな体積増加を示す¹⁴⁾。hematite→magnetite の段階で還元を中止して N₂ 中でペレットを冷却すると, ペレットは非常に脆くなり, ほとんど完全に崩壊する。金属鉄まで還元すると鉄の生成およびシンタリングにより強度は増大する。

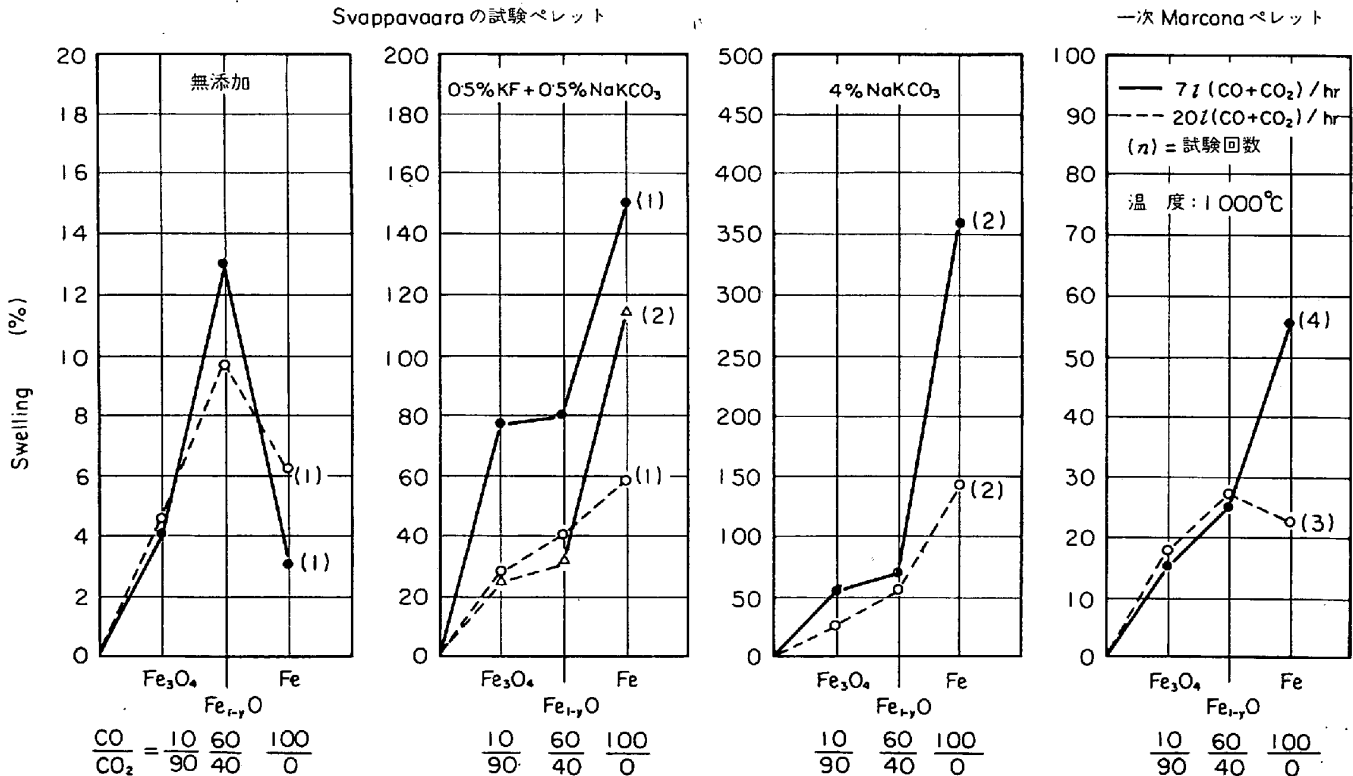


図 10 各還元段階におけるペレットの体積増大の割合 (平均値)¹²⁾

これに対してアルカリを含まないペレットはわずかの体積増加しか示さず、この場合は wustite→metallic Fe の段階ではほとんど体積増加にみられず、しばしば収縮することが観察される。また図10によると swelling の程度は混合ガスの流速に大きく影響されることがわかる。

以上の結果から、ペレット中のアルカリ (Na, K) 量はできるだけ低くすることが肝要である。しかしながらベントナイトを構成する montmorillonite $[R_{1/3}(Al_{5/3}, Mg_{1/3})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O]$ 中のけい酸と強固に結合しているアルカリはそう大きな影響をおよぼさないといわれている¹²⁾。

(3) 石灰の影響

石灰石はグリーンペレットおよび焼成ペレットの強度を高めるため、しばしば結合剤として添加されるが、こ

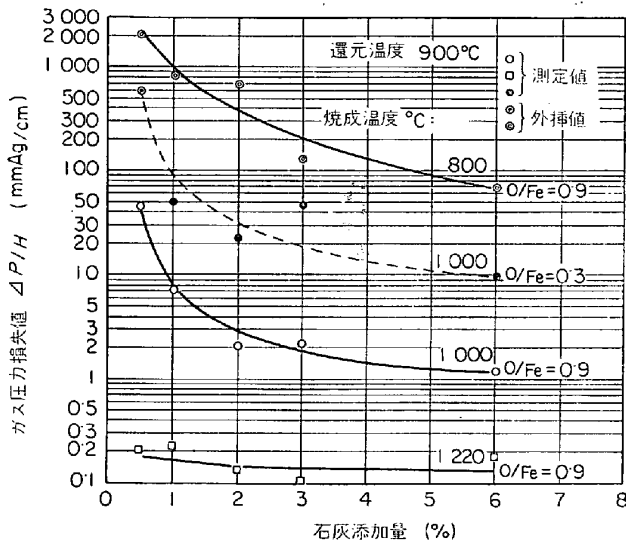


図11 石灰を含む Malmberget (MAC) ペレットの荷重還元過程におけるガス圧力損失値¹⁷⁾

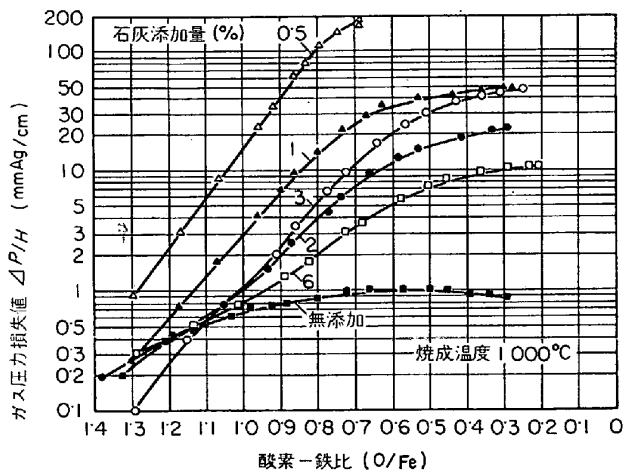


図12 石灰を含む Malmberget (MAC) ペレットの荷重還元過程におけるガス圧力損失値¹⁷⁾
還元温度 900°C, 還元ガス CO:40%, ガス流速 0.54m/s, 荷重 0.5 kg/cm², 粒度 10~12.5 mm

れは被還元性の良好な Ca-ferrite の生成に関与するとともに溶剤の働きをも有し、冶金学的には重要な成分の一つである。しかしながら鉄の酸化物中に少量の CaO が固溶した場合は結晶格子を歪ませ、ペレットの還元挙動に好ましくない影響をあたえることが指摘されている¹⁷⁾。

図11 および 12 は ENDE らが種々の O/Fe 比について、CaO 量を 0.5~6% の範囲内でいろいろかえて、種々の温度で焼成したペレットの荷重還元時のガス圧力損失値 $\Delta P/H$ を測定した結果を示したものである。この結果によれば、焼成温度が高くなるにともない還元過程におけるペレットの swelling 率は小さくなり、したがってそれに関係する $\Delta P/H$ は低下し、1220°C で焼成されたペレットは swelling も崩壊もほとんど生じない。一方焼成温度の低い場合は石灰の添加量が少なくなるにしたがつて、 $\Delta P/H$ は増大する。金本ら³⁹⁾はペレットの swelling と CaO/SiO₂ 比との関係を検討し、CaO/SiO₂ 比が 0.5 の場合に swelling がもつとも大きくなり、さらに CaO/SiO₂ 比が大きくなるにしたがつて swelling 率は小さくなることを示しており、また永野ら⁴⁰⁾も CaO/SiO₂ 比が 0.7 でもつとも大きくふくれることを示している。

図13¹⁷⁾は管状抵抗炉を用い、2% の CaO を添加した単一ペレットについてその swelling 率と焼成温度との関

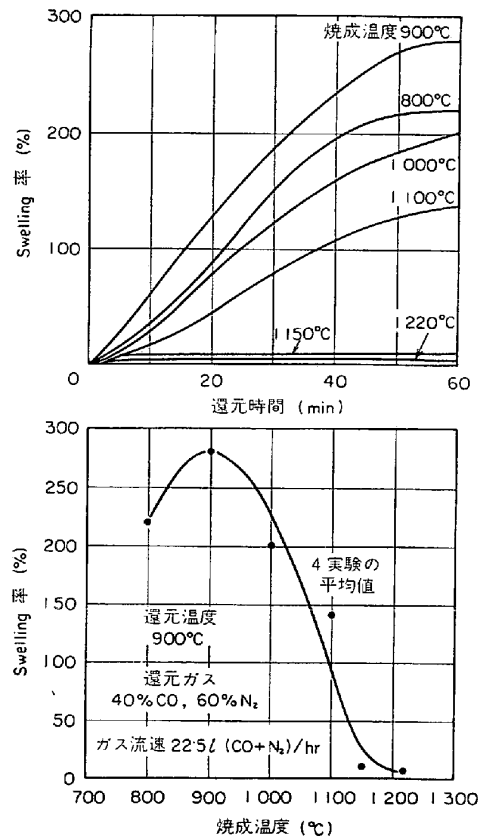


図13 MACペレット (CaO 2%) の還元過程における swelling 率と焼成温度との関係¹⁷⁾

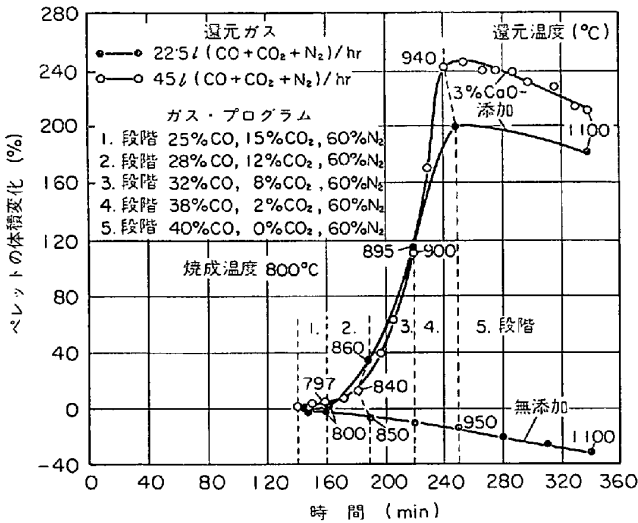


図14 MACペレットの還元過程における体積の変化¹⁷⁾

係を調べた結果の一例を示したものである。この結果によれば、900°Cで焼成したペレットはもつとも大きいswelling率を示している。また一般に焼成温度が高くなるにしたがって異常なswelling現象は弱くなるのがわかる。また図14¹⁷⁾によれば、実験条件下では石灰を添加したペレットは昇温試験においても異常に大きいswellingが生じているが、石灰を含まないペレットは体積が収縮することを示している。

(4) 予備焼成および予備還元物添加の効果

VENZEL および GUDENAU¹⁶⁾は 1200°Cで焼成された Venezuela ペレットを用いて、900°CにおけるCOガスによる還元時のswelling現象を調べており、図15はその結果を示したものである。実験結果のうち1つは予備焼成物すなわちペレットの返し鉱を40%添加したペレットのswellingの推移を示し、他の1つは返し鉱を添加しないペレットについての実験値を示したものである。40%の返し鉱添加によつて、swelling率は約50%ほど減少している。また図16¹⁶⁾に示したように、Venezuela原料に対して20%、40%の予備還元鉱石(還元率はそれぞれ18%および45%)を添加することによつてswelling率は低下することがわかる。

3.1.2 異常swellingの機構

以上に述べたようにペレットの還元過程におけるswellingは焼成条件、還元条件、アルカリおよび石灰の含有量、返し鉱の添加量などによつて、著しく影響を受けることが実験的に明白である。そこでさらにこれらの実験結果と関連させて、光学顕微鏡¹⁷⁾¹⁹⁾、走査型電子顕微鏡²⁰⁾²¹⁾ならびにX線マイクロアナライザー¹⁷⁾などを用いて、異常swelling現象の機構を解明しようとする試みが続けられており、すでにこれに対する2,3の見解が発表されている。

それらによれば、ペレットの異常swelling現象は(1)

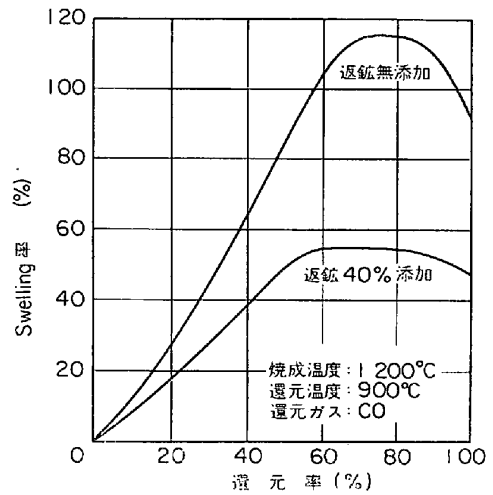


図15 Venezuelaペレットのswellingにおよぼす返し鉱添加の効果¹⁶⁾

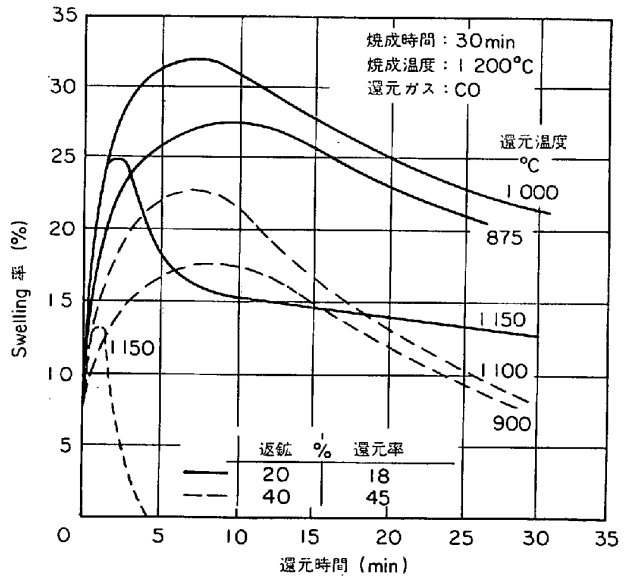


図16 Venezuelaペレットの返し鉱および予備還元物添加のswelling率におよぼす効果¹⁶⁾

還元初期の hematite→magnetite 反応段階における粒子の離間や崩壊¹³⁾²¹⁾と、(2)これにつづく wustite→metallic Fe 還元段階における繊維状鉄の生成^{14)~15)21)}によると考えられている。SCHAEFER¹⁶⁾はこのような繊維状金属鉄の生成機構をつぎのように説明している。図17に示したように、magnetite結晶面で還元ガスにより酸素が除去されると、Fe²⁺およびe⁻が過飽和状態になり、Fe²⁺の活量が metallic Fe との平衡値よりもはるかに大きくなる。そうして粒子先端や wustite の格子欠陥などに metallic Fe 核生成がおり、過飽和の Fe²⁺ や e⁻ は生成した核に向かって拡散し、Fe核上に堆積して成長する。また核の近くでは wustite 中の Fe が過度に除去されるので、酸素のぬけた結晶面から Fe²⁺ がその Fe 核に向つて常に拡散し堆積する。したがつてこれが機械

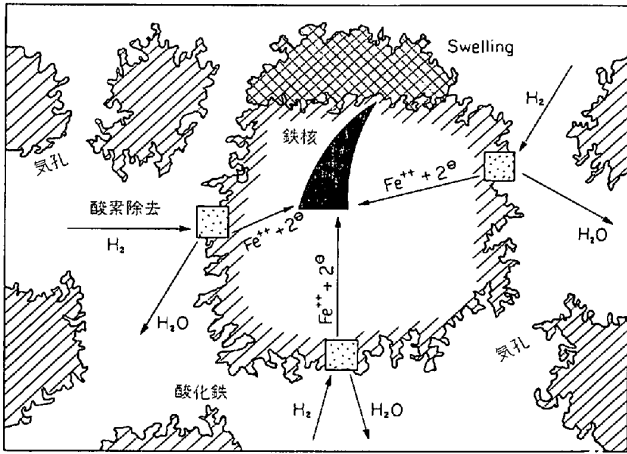


図17 a Swelling 現象ともなう純酸化鉄の還元過程¹⁶⁾

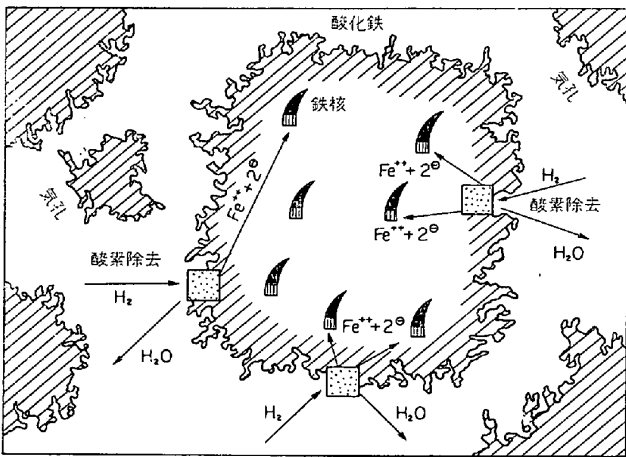


図17 b Swelling 現象をとまなわない場合の酸化鉄の還元時の核生成¹⁶⁾

的な膨脹を惹起するとともに wustite matrix を崩壊させるにいたる。

図17(a)¹⁶⁾に示したように、生成した核の数が少なく還元過程での Fe 拡散が十分大きい場合は、他の部分での核の生成あるいは核成長が occur せず、限られた少数の核上に Fe が拡散成長し、繊維状に成長することにより異常に大きい swelling を惹起するものと考えられる。

一方図17(b)¹⁶⁾に示したように核の数が多き場合は、おのおのの核に拡散し、堆積する Fe 量が相対的に少なくなるので、内部膨脹力は小さくなり、異常に大きい swelling はおこらないと考えられる。

このようにペレットの異常 swelling 現象を核生成および成長のモデルに結びつけて考えると、これまでの研究にみられる諸因子の影響はいずれも wustite の格子欠陥の種類、数ならびにその分布に関連していると考えざるをえない。たとえば、石灰を少量添加(0.5~1.0%)した焼成不良のペレットを CO によつて還元した場合、300%以上の swelling をおこすことが知られているが、この現象は焼成温度が低いため、ごく少量の Ca²⁺ が Fe 酸化物内に不均一に拡散されるにすぎず、wustite 格子の乱れあるいは欠陥がわずかしかできないためであると考えられる¹⁷⁾。

3.2 還元過程におけるペレットの体積変化

前節では異常な swelling 現象を示すペレットについての還元過程における体積変化について述べたが、本節では体積増加が比較的小さいペレットの還元過程における体積変化、気孔容積、気孔半径の分布などについて SCHENCK⁹⁾らの研究結果をもとにして述べる。

(1) 体積変化⁹⁾

図18⁹⁾は Marcona ペレット(a)と返し鉱を添加した

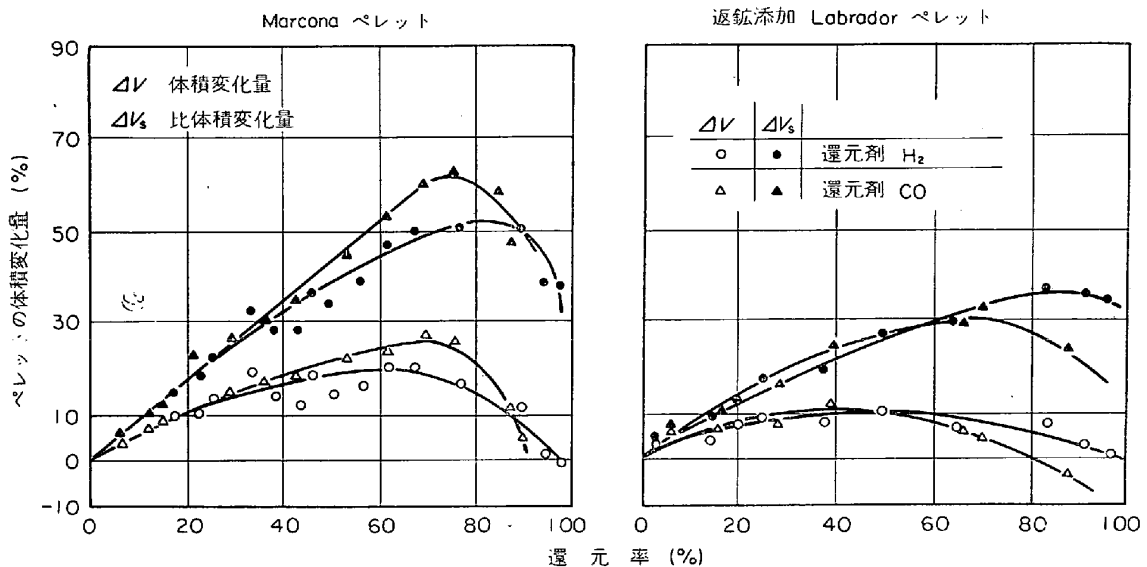


図18 Marcona および Labrador ペレットの CO および H₂ による還元時の体積の変化量 (還元温度 900°C)⁹⁾

Labrador ペレット (b) の還元率と体積変化量 ΔV および比容積変化量 ΔV_s との関係を示したものである。Marcona ペレットにおける体積変化率は最大約 20% であるに対して Labrador ペレットは約 10% にすぎない。図 18 から明らかなように、CO による還元時の収縮 (初期体積への到達) は H_2 による還元の場合よりも低い還元率で生ずるが、これは両ガスによる還元速度の差によるものである。すなわち $900^\circ C$ での CO 還元における速度は H_2 還元の場合よりもおそく、したがって同一還元率で比較すれば、CO 還元の場合のほうがより長時間シンタリングされることにより、それだけペレットの収縮も進む。

ペレットの体積増加は hexagonal hematite (格子定数 $a=5.42\text{\AA}$) から cubic magnetite ($a=8.38\text{\AA}$) への変態に起因するものであり、magnetite から wustite への還元においては気孔に富んだ wustite 相の生成により体積はあまり変化せず、さらに還元がすすみ十分緻密な鉄層が生成されはじめると収縮がおこる。

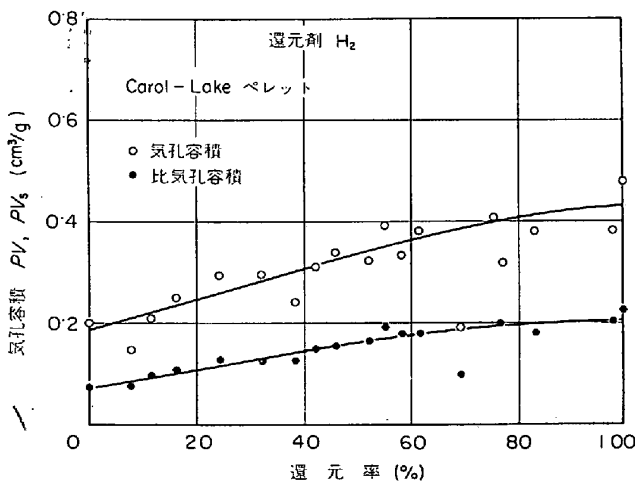


図19 Carol-Lake ペレットの H_2 による還元時の還元率と気孔容積との関係 (53 l/hr, $900^\circ C$)⁹⁾

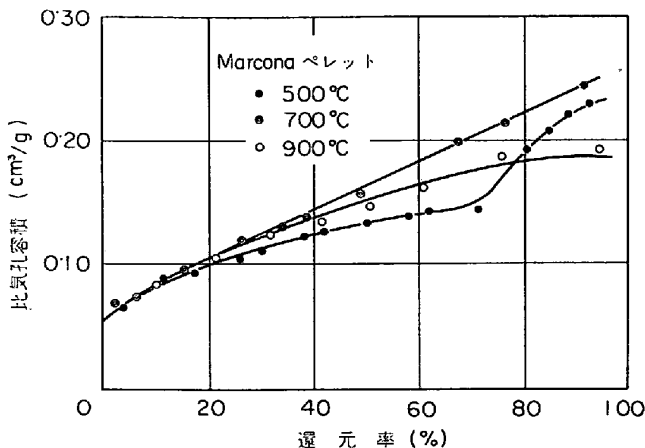


図20 Marcona ペレットの比気孔容積と還元率および還元温度との関係⁹⁾

(2) 還元過程における気孔容積および気孔半径の分布⁹⁾

図19は H_2 で還元された Carol Lake ペレットの還元率と気孔容積との関係を示したものであり、還元率が高くなるとペレットの気孔容積は大きくなることがわかる。同種のペレットを CO で還元する場合は、 H_2 還元の場合よりもその気孔容積が大きい。これは還元時に CO の分解によつて生成したCが Fe のシンタリングを抑制し、大きい気孔が生成することによると考えられる。

図20は 500° , 700° および $900^\circ C$ における還元ともなう比気孔容積の変化を示したものであり、 700° および $900^\circ C$ の場合にはペレットの気孔容積は還元率の進行とともにほぼ連続的に増大しているが、 $500^\circ C$ の場合には気孔容積の増加は還元率が 20~70% の範囲では比較的小さく、約 70% 以上になると急激に増大している。 $500^\circ C$ の還元温度では wustite 相の生成は熱力学的に不可能であり、還元率が 20~70% の範囲におけるわずかの気孔容積の増大は magnetite 相からの酸素の除去によるものであると考えられる。さらに magnetite 相が著しく減少し、多孔性の Fe 層が生成しはじめると、気孔容積は著しく増大し、高い還元率では気孔容積は $900^\circ C$ における気孔容積よりかえって大きくなる。またいずれの還元温度下でも還元率が約 20% までの範囲にみられる気孔容積の増大は hematite から magnetite への変態に起因するものと考えられる。

種々の温度下で部分還元した Marcona ペレットの気孔半径の分布曲線を示すと図 21 のとおりである。 $500^\circ C$ すなわち wustite の生成しない範囲の温度では、気孔半径の小さいところと大きいところに気孔が集中しており、それ以外の気孔半径をもつた気孔はほとんど存在しない。未還元の Marcona ペレットの気孔半径スペクトルは $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4 \text{\AA}$ の間で変化しているが、 $500^\circ C$ において還元がすすむにともない、半径が $10^2 \sim 10^3 \text{\AA}$ 程度のマイクロ気孔が生じ、全気孔容積中のマイクロ気孔の割合は増し、ほとんど完全に還元されたペレットでは全気孔容積中のマイクロ気孔の割合は約 60% に達している。約 $10^3 \sim 10^4 \text{\AA}$ の範囲の気孔が存在しないのは、 $500^\circ C$ での還元では wustite 相が存在せず、したがって wustite 気孔がないこと、さらに温度が低いので小さい気孔が集合して大きい気孔になるという機会がほとんどないためである。

還元温度が高くなるにしたがって、 $500^\circ C$ の還元の場合に比べるとそれぞれに対応する還元率のもとでは全気孔にしめるマイクロ気孔の割合はさらに大きくなっている。 $700^\circ C$ 以上の場合には wustite 相が重要な役割を演じ還元温度が高くなるにともないマイクロ気孔の集合がおこり大きな気孔が生成する。このことは $500^\circ \sim 900^\circ C$ の還元温度について、マイクロ気孔範囲における気孔半径の

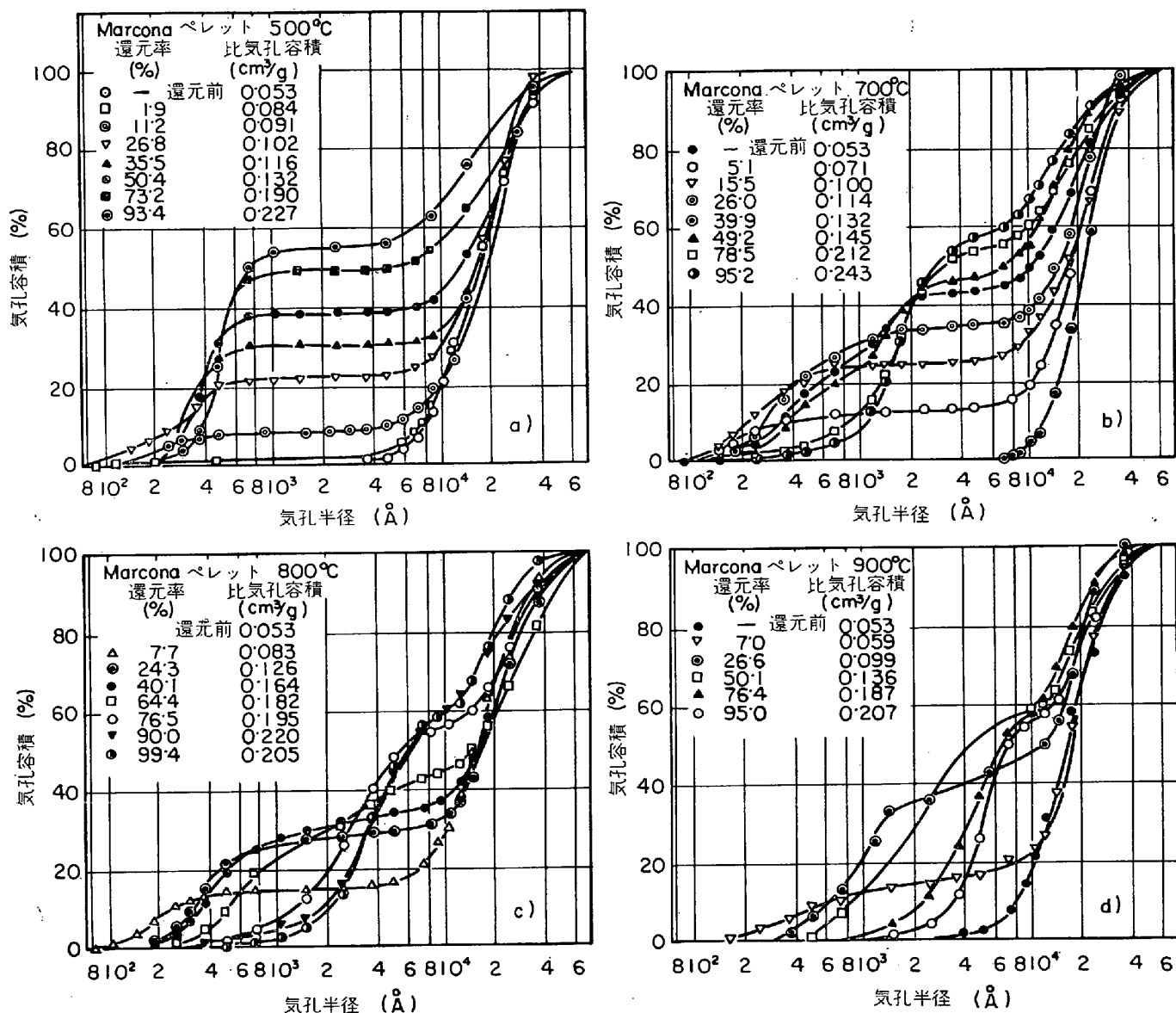


図21 Marcona-ペレットの気孔分布と還元温度および還元率との関係図⁹⁾

累積分布曲線が急上昇している位置を比較すれば容易にわかる。すなわちこの急上昇位置は 500°C では約 $5 \times 10^2 \text{Å}$ であるが、温度の上昇とともに変化し、700°C では $2 \times 10^3 \text{Å}$ 、800°C では $4 \times 10^3 \text{Å}$ 、900°C では $6 \times 10^3 \text{Å}$ である。同時にマクロ気孔範囲における急上昇位置は温度が高くなるにつれて、気孔半径の小さいほうへ若干移動している。

また図 18 および 19 を比較すると、高い還元率におけるペレットの体積変化と気孔容積との間にはとくに相関関係はみとめられない。したがってペレットの還元率が高くなると、その体積変化は主として wustite が還元されて生じた Fe のシンタリングによるものである。

3.3 高炉操業におよぼすペレットの体積増加の影響

高炉操業におよぼすペレットの正常ならびに異常swelling による体積増加の影響を明確にすることは高炉へ

のペレットの装入割合を決定するうえで重要な問題である。Ougrée の試験高炉で5種類のペレットを用いて操業された実験結果³⁹⁾によると、最大 swelling 率が 20% 以下のペレットの場合には操業速度のいかにかわらわず高炉の操業性は非常に順調であった。また swelling 率が 20~40% のペレットの場合には、装入物中のペレットの最大許容配合率は約 65% である。ところがこのペレットを 90~100% 配合すると操業速度を低下する必要があり、また操業成績も悪くなる。また swelling 率 40% 以上のペレットを 65% 配合した場合には、もちろん操業速度を低下させることも必要であるが、そのうえ炉況自体も不安定となる。

4. ペレットの荷重還元軟化特性

高炉は向流反応器であり、ペレットなどの高炉装入物

は炉内を降下する過程で上昇ガスの顕熱により加熱されるとともに還元がすすむ。この場合粉化, swelling とならんで重要な現象はペレットの軟化, 収縮およびそれにとともなう緻密化である。このような現象は炉内ガスの通過断面積を小さくし, 充填層のガス圧力損失を高め, 炉内ガスの流れの状態に影響をおよぼし, 高炉の炉況と生産性に大きな影響をおよぼす。したがってペレット, 焼結鉱, 鉄鉱石などの高炉装入物は使用に先だちあらかじめ厳重な品質の調査が必要であり, その軟化収縮性およびそれにとともなう充填層のガス圧力損失値が求められている。

4.1 荷重還元軟化性測定法

(1) 充填層の荷重還元軟化性測定法

一定重量の試料を反応管に充填し, 上部に荷重を加えながら加熱還元して, 充填層のガス圧力損失値の変化および充填層の高さの変化を測定する方法である。この方法には定温還元法²³⁾と昇温還元法²⁴⁾²⁵⁾³⁷⁾とがある。図22はこの種の試験装置の一例を示したものである。本試験においては, 充填層の高さ H と反応管の内径 D との間の関係が非常に重要であり, FÖRSTER²⁴⁾らによれば充填層下端に加わる荷重 P_M は(1)式で示される。ここで P_{M0} :

$$P_M = P_{M0} \cdot e^{-4 \cdot \mu_w \cdot n \cdot D / H} \dots\dots\dots (1)^{24)}$$

加えた荷重, μ_w : 壁の摩擦係数, n : 定数, である。

(1)式によれば, 充填層の高さ H が大きくなると P_M は P_{M0} に対して急激に小さくなるので, H/D は小さくする必要がある。

この試験では軟化開始点, 収縮率, ガス圧力損失値などの特性値を求めることができるが, とくにガス圧力損失値は高炉操作上重要な指標であり, この値そのものの大小でペレットの軟化特性を評価できるが, より理論的な考察には(2)式が用いられている。

$$\Delta P / H \cdot T = c \cdot f(\epsilon) \cdot g(dr) \dots\dots\dots (2)^{24)}$$

ここで ΔP : ガス圧力損失値, T : 絶対温度, H : 充填層の高さ, c : 定数, $f(\epsilon)$: 充填層空隙率の関数, $g(dr)$:

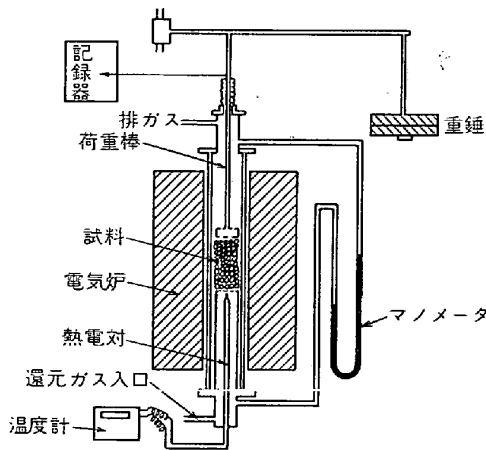


図22 荷重還元軟化試験装置

装入物粒度の関数である。(2)式によると, $\Delta P/H \cdot T$ は $f(\epsilon)$ および $g(dr)$ の変化によつてのみきまるので, 装入物の各温度における軟化特性がわかる。

(2) 単一試料の荷重還元軟化測定法

本法は1個の粒状試料を採取し, 荷重を加えて加熱還元し, 試料の膨脹収縮量を測定する方法²⁶⁾であり, その試料の個有の還元軟化性を測定するのが目的である。そのほか試料の特性値としてクリープ試験法による固体粘度を求める方法²⁷⁾がある。

4.2 ペレットの荷重還元軟化性

4.2.1 定温荷重還元特性

(1) 還元率とガス圧力損失値, 収縮率との関係

BURGHARDT²³⁾らによつて行なわれた $900^\circ, 950^\circ$ および 1000°C , 0.8 kg/cm^2 の条件下での荷重還元実験結果によれば, 1000°C の場合がもつとも検知力が高い。すなわち図23に示すように高炉による操業実験で非常によい成績を示したペレット(1)ではガス圧力損失値は約 4 mmAq であり, 非常に悪い成績を示すペレット(2)ではもつとも高く約 530 mmAq であり, 中間のペレット(3)では約 25 mmAq 程度であり, この試験の結果と

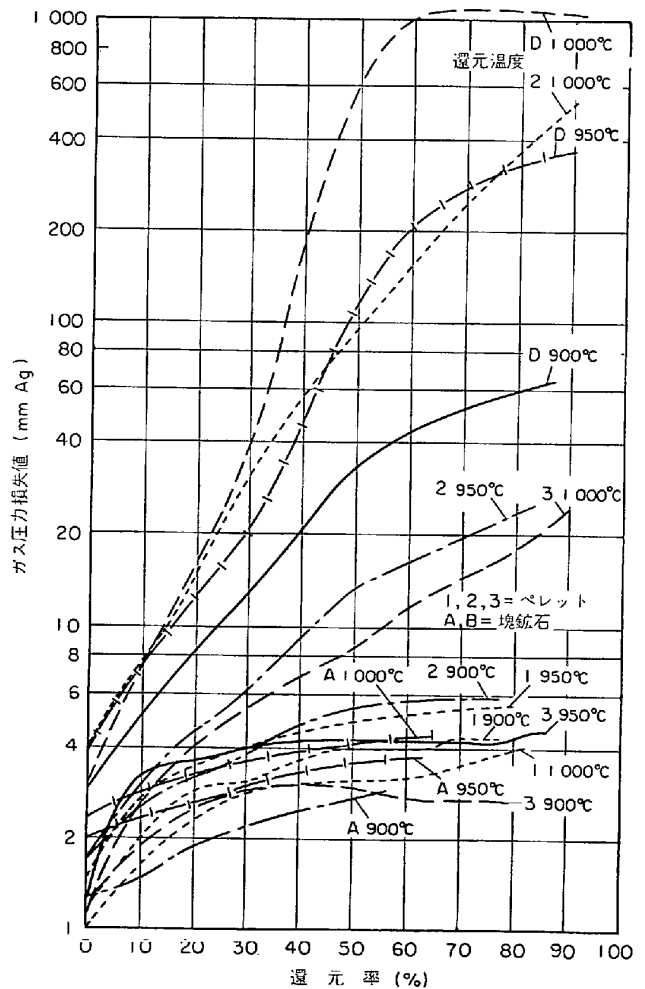


図23 種々のペレットと鉄石の充填層のガス圧力損失値と還元率との関係²³⁾

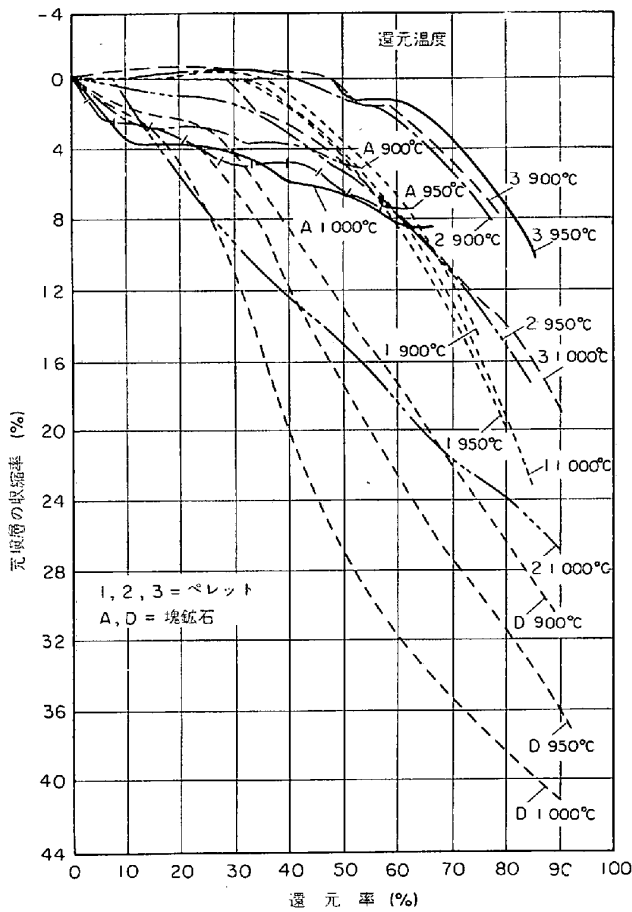


図24 種々のペレットと鉱石の充填層のガス圧力損失値と還元率との関係²³⁾

高炉操業の成績とに明りような対応性が認められる。また図 23 および 24 から明らかなように還元率が高くなるとガス圧力損失値および収縮率が大きくなる。

(2) 荷重還元軟化性におよぼすペレットの成分組成の影響

荷重還元時の充填層のガス圧力損失値におよぼすペレットの脈石量、SiO₂ および CaO 量の影響については、BURGHARDT らの研究²⁸⁾があり、その実験結果によれば、脈石量の少ない magnetite 系のペレット (TFe: 68.5%, Fe(II): 1.3%, SiO₂: 0.87%, Al₂O₃: 0.27%, CaO: 0.05%, MgO: 0.15%, CaO/SiO₂: 0.06) ではガス圧力損失値は約 70 mmAq とかなり高いが、ペレット中の SiO₂ 成分を 1.81~5.51% とするとガス圧力損失値は 4~6 mmAq にまで低下する。一方石灰を少量添加したペレット (TFe: 66.8%, Fe(II): 0.6%, SiO₂: 1.77%, Al₂O₃: 0.3%, CaO: 1.10%, MgO: 0.18%, CaO/SiO₂: 0.62) ではガス圧力損失値はかえって増大して約 13 mmAq 程度となる。しかしながらさらに多量の石灰を添加して CaO/SiO₂ 比を 1.5~9.5 にするとガス圧力損失値は約 2 mmAq まで低下する。

つぎに hematite 系ペレットは上記 magnetite 系ペレットに比較して一般に圧力損失値は大きい、添加物の

影響は基本的には同じである。たとえば SiO₂ 量が 0.56% から 5.81% になるとガス圧力損失値は約 180 mmAq から約 8 mmAq に低下する。また石灰石を 0.4% 添加したペレット (TFe: 69.0%, Fe(II): 0.7%, SiO₂: 0.56%, Al₂O₃: 0.30%, CaO: 0.25%, MgO: 0.01%, CaO/SiO₂: 0.45) では圧力損失値は非常に高く約 5000 mmAq である。ところがさらに CaO 量を多くしたペレット (SiO₂: 0.56%, CaO: 0.60%) ではガス圧力損失値は約 2 mmAq に低下する。

一方約 2.5% の (Na₂O+K₂O) を含有するペレットの軟化開始温度はアルカリ酸化物を含まないペレットよりも約 200°C 低くなるのが LECOMTE²²⁾ らによつて報告されており、また SiO₂, CaO, Al₂O₃ および MgO などのスラグ成分のほか P₂O₅ も軟化特性に重要な役割を演ずるといわれている。

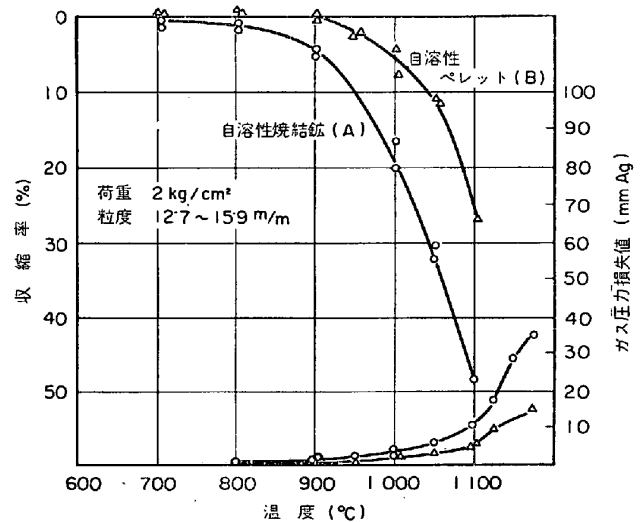


図25(a) 荷重還元過程における充填層の収縮率およびガス圧力損失の変化(正常な装入物)

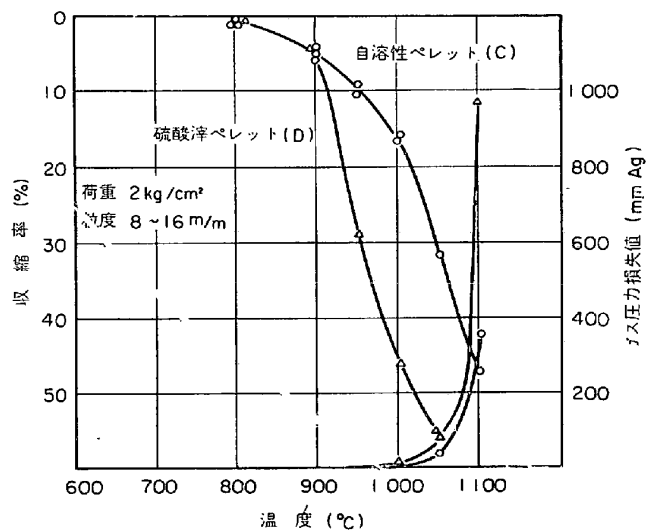


図25(b) 荷重還元過程における充填層の収縮率およびガス圧力損失の変化(異常な装入物)

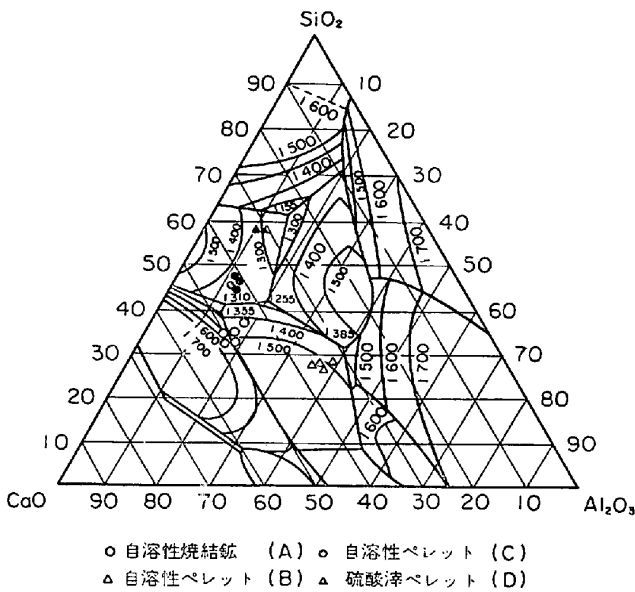


図26 高炉装入物のスラグ組成

4.2.2 昇温荷重還元特性

著者らが昇温荷重還元試験によつて、高炉の炉内状況が良好な場合の自溶性ペレットB、高炉で棚吊りを生じたときの自溶性ペレットC、硫酸滓ペレットDおよび自溶性焼結鉱の4種類の装入物を用い、ガス圧力損失値および収縮率を測定した結果²⁵⁾を示すと図25のとおりである。正常な装入物AおよびBではガス圧力損失値も小さく15~35 mmAqであるが、装入物CおよびDはそれぞれ約350 mmAq および約1000 mmAqであり、また収縮率も著しく大きい。

ペレットの荷重軟化性におよぼす種々の因子のうち、焼成条件(温度および時間)が適切である場合はペレットのスラグ組成およびその結晶度が重要な因子と考えられる。上記ペレットのスラグ組成を Rankin の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系状態図にプロットすれば、図26に示したように、ペレットDのスラグ組成は3成分共晶点(1155°C)の組成に近く、一方操業性の良好なペレットBのスラグ組成は3成分共晶点(1355°C)の組成に近く、軟化性との相関性が認められた。さらにペレットの軟化性は、同じスラグ組成でもその冷却速度のちがひによる結晶度の相異によつて著しく左右される。したがつて荷重軟化特性の本質を明らかにするためには、充填層による試験と並行して単一球または単一円筒型試料を用いるクリープ試験をおこなう必要がある。

4.2.3 単一試料の荷重還元軟化特性

中村ら²⁰⁾は次式で定義されるみかけ粘度におよぼす SiO₂, Al₂O₃, MgO および CaO/SiO₂ の影響を調べた。

$$\eta = s / (dL/dt) \dots \dots \dots (3)^{22)}$$

ただしここで η : みかけ粘度 (poise), s : 荷重 (dyne/cm²), (dL/dt) : 変形速度 (mm/mm·sec) である。900~1050°C の範囲でみかけ粘度を測定した結果によ

れば、酸化物試料は wustite まで還元した試料に比較して粘度が高い。SiO₂ 成分は試料が酸化状態の場合その粘度を低下させ、還元状態では上昇させる。CaO/SiO₂ 比の増大にともない、粘度は酸化状態では単調減少し、還元状態では CaO/SiO₂ 比が 1.5 付近で極小値を示す。Al₂O₃ 成分はその含有量が増加するとともに一般に粘度を増大させる傾向にある。CaO と MgO の置換効果は Al₂O₃ 量によつてかなり異なり、低温度域では低 Al₂O₃ 量の試料では粘度を増加させ、Al₂O₃ 量が多くなると粘度が低下し、その温度依存性を小さくする傾向がある。またペレットについては酸化および還元状態いずれにおいても、酸性成分を含む場合は一般に試料の粘度は低く、温度依存性も小さくなる。

八木ら³⁰⁾は試薬ヘマタイトを用いてつくつたペレットを用い、その軟化性におよぼす SiO₂, 気孔率および予備還元率 (R) の影響を調べた。その結果によれば、SiO₂ が 6% で R が 60% の場合ペレットの気孔率が小さいほどその軟化に対する抵抗性が大きく、また軟化温度が高くなることを認めた。小泉³¹⁾らは低品位ヘマタイト鉱石を用いてつくつた CaO/SiO₂ 比の種々異なるペレット(焼成温度 1200°C)について、2 kg/cm² の荷重下で還元ガス (CO : 30%, N₂ : 70%) を約 1 l/min の速度で流し、800~1100°C (100°C/hr) に加熱還元して、単一ペレットの変形率を求めた。その結果によれば、CaO/SiO₂ 比の増大にともない変形率は低下する傾向にあるが、CaO/SiO₂ 比が約 0.5 では 1000°C 付近から急速に変形することを認めた。また荷重軟化現象は CaO, SiO₂, Al₂O₃ などの成分ならびに組成とともに、冷却速度およびそれに関連する結晶度に大きく依存することを示している。

4.3 ペレットの軟化特性値と高炉操業との関係

種々の装入物について、充填層による荷重還元試験法によつて求められた特性値と高炉操業状態をあらわすパラメータとの間の関係を明確に把握することは重要である。FÖRSTER²⁴⁾らは充填層の昇温荷重還元試験で求めた $d \log [dP/H \cdot T - (dP/H \cdot T)_0] / dT$ と高炉操業データにもとづいて計算した P/V_g^2 との間には図27のようになり、かなりの相関性のあることを示している。ここで $(dP/H \cdot T)_0$ は試験温度下において軟化しない物質 (Ni 球) を用いた空実験時のガス圧力損失値を示し、 P は高炉の風圧、 V_g は炉頂ガス量を示す。図27によれば、装入物の軟化特性が悪くなるにつれて P/V_g^2 は大きくなり、それと同時に高炉の生産 L が低下する。

しかしながら、2, 3 の高炉を除き、ほとんどすべての高炉では焼結鉱とペレットとを混合して使用しているので、ペレットの軟化特性の炉況におよぼす影響を明確につかむためには、まず混合装入時のペレットの配合割合と充填層の軟化特性との関係を知らなければならない。

図28は焼結鉱とペレットを焼結鉱—ペレット—焼結

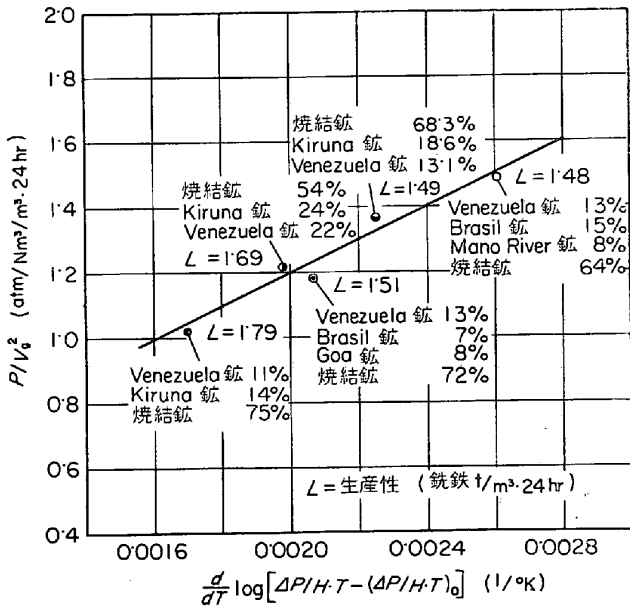


図27 種々の装入物の充填層軟化特性と通気抵抗指数との関係²⁴⁾

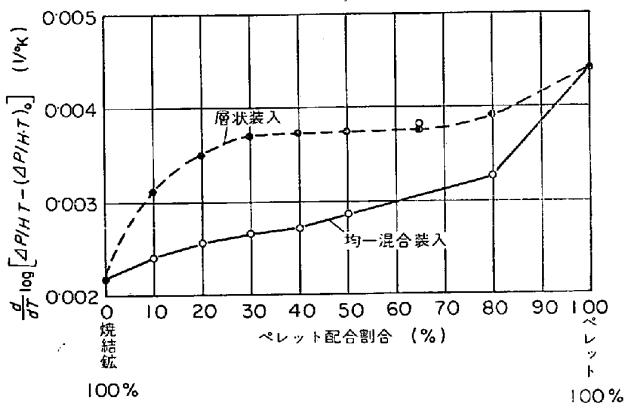


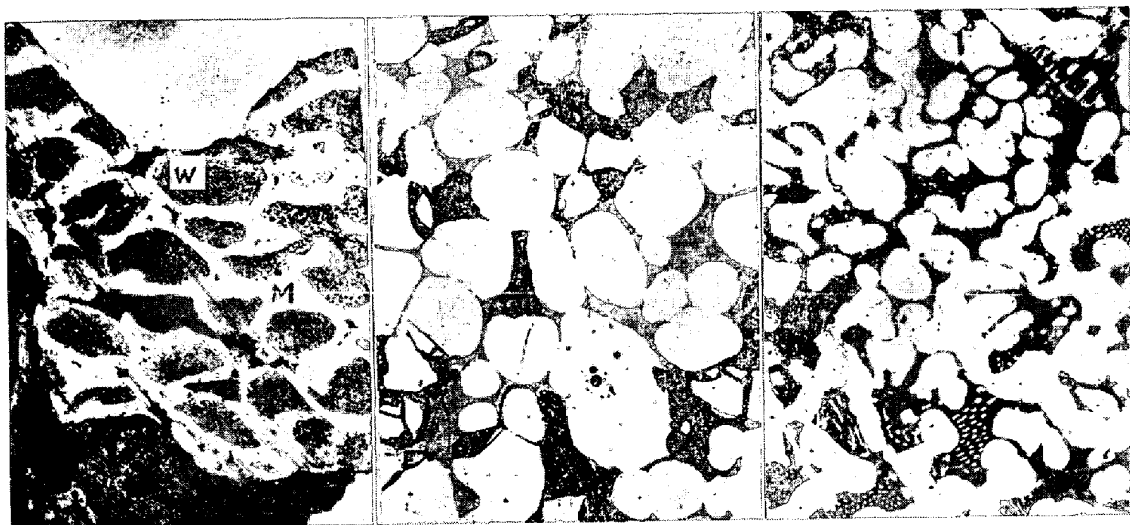
図28 ペレットと焼結鉄の混合装入時のペレット配合割合と充填層の軟化特性との関係²⁴⁾

鉄の順に層状に装入した場合とあらかじめ両者を均一に混合して装入した場合についてペレットの配合量と充填層における軟化特性との関係を調べた結果を示したものである。この結果によれば、均一装入の場合は充填層の軟化特性値はペレットの配合量が増加するにともないほぼ直線的に増大するが、一方層状装入の場合にはペレット配合量が約 30% になるとペレット自体の軟化特性の影響が大きく現われる。したがってペレットの軟化特性が悪い場合にはペレットは焼結鉄と均一に混合して装入することが望ましい。

5. 高温還元時における金属鉄殻の生成および融着

高炉の羽口破損時に羽口レベルから採取した塊状のペレット試料²²⁾は、写真1(a)に示したようにその内部に未還元の核芯があり、そのまわりに金属鉄殻が生成しており、おのおののペレットの金属鉄殻が互いに融着していることがわかる。写真1(a)におけるWおよびM部の化学成分組成は、W部では TFe:69.35%, FeO:70.48%, M:Fe:4.02%, SiO₂:2.89%, Al₂O₃:1.6%, CaO:3.65%, MgO:0.62%であり、M部では TFe:84.04%, FeO:8.8%, MFe:75.24%, C:0.21%, S:0.149%, P:0.036%, Mn:0.16%である。また各部の光学顕微鏡的組織を示すと写真1(b)および(c)のとおりであり、ペレットの外殻はほとんど金属鉄にまで還元されているが、内部は wustite にまで還元されているにすぎない。

ペレットが写真1(a)に示したように融着する現象は羽口破損時にしばしばおこるコークスの吐出にともないペレットが一種の生鉄下りをおこすような特異な現象かあるいは高炉の操業時に炉内でふつつおこる現象であるかを推定するために、著者らによつてつぎのような検討



(a) マクロ組織 (b) ミクロ組織 (内部) (c) ミクロ組織 (外部)
写真1 高炉々内採取ペレットの断面のマクロおよびミクロ組織



写真 2 実験室で作成した塊状ペレット

が行なわれた。すなわちペレットを CO-CO₂ ガス (CO: 40%, CO₂: 60%) により, 900°C で 4hr, wustite 段階まで還元したのち, さらに 1200°C で 30 min, CO-N₂ ガス (CO: 30%, N₂: 70%) により還元して厚さ約 1.5 mm の金属鉄殻を生成させ, つぎにこの還元ペレットを 1.5 kg/cm² の荷重下で N₂ 雰囲気中で 1350°C に加熱した。この試料の組織は写真 2 に示すように高炉炉内から採取した塊状ペレットと同じようなマクロ組織を呈していることを認めた。この実験条件は高炉炉腹部または朝顔部の条件に対応しているので, このようなペレットの融着は特殊な条件で生成するものではないと考えられる。また約 1250°C 以上の高温下では, ペレット外周部に生じた金属鉄のシンタリングがより顕著に進行し, 還元ガス透過が困難になり, 還元がすすみにくくなるものと考えられる。

中谷ら³³⁾は小型シャフト炉を用い, 還元融解過程におけるペレットの性状の変化について検討を行ない, 高温帯においてペレット相互の融着と中空鉄殻の生成することを認めており, 金属鉄殻の内側に wustite が存在し, wustite の粒子間にはスラグが介在し, 内部は中空になっていることを確認している。

江本ら³⁴⁾によつて行なわれた高温域での還元実験においても, 約 1300°C で鉄殻が生じ内部が中空になることを示している。

6. ペレットの被還元性

ペレットの被還元性は他の装入物と同様に, 一般に JIS 法によつて評価されている。ペレットの被還元性は, しばしば高炉における代表的な装入物である焼結鉱のそれと比較³⁵⁾されるが, JIS 法による試験結果だけではその優劣を決定することはむずかしい。JIS 法は 900°C の定温還元試験法であり, 焼結鉱の場合比較的低温 (400~600°C) における還元粉化現象があらわれがたく, したが

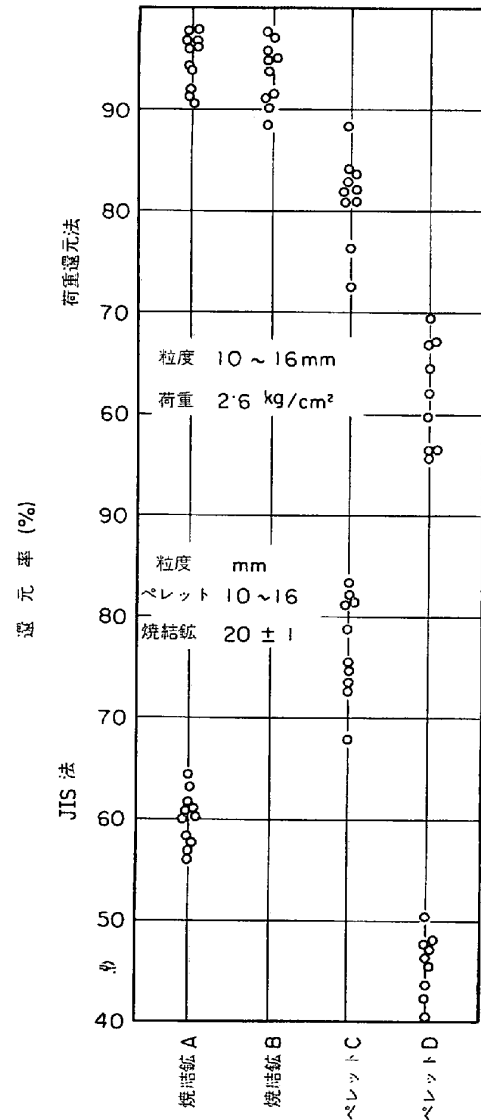


図 29 JIS 法および荷重還元法によるペレットおよび焼結鉱の還元率の比較

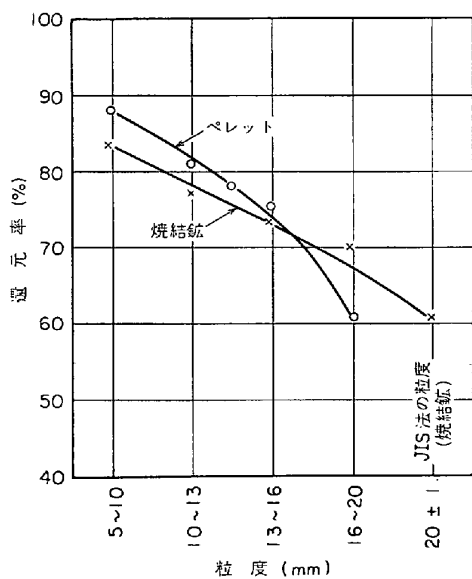


図30 還元率におよぼす試料粒度の影響

つてしばしば誤まつた評価をしがちである。実際の高炉炉内では昇温荷重還元に近い現象がおこっているため、両装入物の炉内還元性を比較するためには昇温荷重還元試験法を適用し、その結果も併せて検討する必要がある。とくにJIS法のような定温還元試験法では試料の粒度依存性が大きい⁸⁾ので、焼結鉱とペレットの比較に際して粒径を明確にし、また還元ガスの流量の影響³⁶⁾についても考慮しておく必要がある。

還元試験結果の一例を示すと図 29 のとおりである。

この図で、通常、高炉に使用されている焼結鉱AとペレットCの還元率を比較するとJIS法でペレットCのほうが焼結鉱Aよりも還元率が高く⁸⁾荷重還元法では逆の結果が得られている。これは荷重還元法が昇温還元であるため、焼結鉱の場合は昇温過程に還元粉化により、粒径がより小さくなり、還元速度が大きくなるためである。これに対して、ペレットの場合はほとんど還元粉化がおこらないことおよびペレットの軟化融着により、還元速度が小さくなることによると考えられる。なお、ペレットDは硫酸滓を原料として製造した特殊なペレットであり、いずれの還元率も小さいがこれは気孔率が著しく小さい(約16%)ことによるものと考えられる。図30はJIS法によつてペレットおよび焼結鉱の還元率におよぼす粒度の影響を調べた結果の一例であり、粒度により被還元性は著しく異なるので、被還元性の比較に際しては、粒度を明確にしておく必要がある。

7. 結 言

以上ペレットの還元過程における強度の変化、swelling、軟化ならびに融着などの諸現象について、最近の研究をとりまとめ、その概要を紹介した。しかしながらこれらの現象はペレットの種類ならびに還元条件の相違

によつて著しく異なるので、今後さらに多くの研究を行ない諸因子の影響を明確にする必要がある。

文 献

- 1) 長谷川, 根本, 阪本, 黒田, 中谷, 中島: 鉄と鋼: 50 (1964) 11, p. 1896
- 2) 米沢, 永井, 野崎, 鈴木: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 303
- 3) 白石, 光井, 内平, 浅井, 水野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 600
- 4) 芹田, 若林, 江崎, 神原, 宮川, 金森: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1285
- 5) 研野, 阿部, 酒見: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1722
- 6) 藤井, 田村, 田口, 国井, 西田: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1241
- 7) 半田: 日本鉱業会誌, 85 (1969) 976, p. 509
- 8) 児玉, 重見, 堀尾: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 327
- 9) H. SCHENCK, A. MAJDIE, and U. PUTZIER: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 18, p. 1065
- 10) C. OFFROY: Rev. Mét., 66 (1969) 7-8, p. 491
- 11) 児玉, 重見, 斧, 堀尾, 東: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 581
- 12) H. ENDE, K. GREBE, S. THOMALLA, and E. E. HOFMANN: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 13, p. 667
- 13) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 277
- 14) 不破, 万谷: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 231
- 15) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼: 51 (1965) 4, p. 583
- 16) W. WENZEL and H. W. GUDENAU: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 13, p. 689
- 17) H. ENDE, K. GREBE, and S. THOMALLA: Stahl u. Eisen, 91 (1971) 14, p. 815
- 18) 近藤, 佐々木, 中沢, 伊藤: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 14
- 19) E. E. HOFMANN, H. RAUSCH, W. THUMN, and E. EISERMANN: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 13, p. 676
- 20) W. WENZEL, H. W. GUDENAU, and W. G. BURCHARD: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 10, p. 681
- 21) 小島, 永野, 稲角, 小山: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 20
- 22) P. LECOMTE, R. VIDAL, A. POOS, and A. DECKER: CNRM, 21 (1962) 12, p.
- 23) O. BURGHARDT and K. GREBE: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 11, p. 561
- 24) E. FÖRSTER, U. SCHIERLOH, and W. SCHMÜLLING: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 26, p. 1473
- 25) 国井, 前川, 平野, 桑野: 鉄と鋼, 54 (1963) 3, S 283
- 26) 三本木, 大森, 浅田, 安達, 高橋: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 295
- 27) 近藤, 中村: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 416
- 28) O. BURGHARDT, H. KARTMANN, and B. GROVER: Stahl u. Eisen, 90 (1970) 13, p. 661
- 29) 中村, 関, 近藤: 鉄と鋼, 56 (1970) 12, p. 1456

-
- 30) 八木, 桑野, 中川: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 417
- 31) 西田, 小泉, 中川: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 10
- 32) 前川, 葛谷, 金山, 田村, 上仲: 鉄と鋼: 57 (1971) 11, S 2
- 33) 中谷, 渡辺, 吉永, 中村: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 287
- 34) 江本, 館: 鉄と鋼, 56 (1970) 10, p. 1301
- 35) 前川, 葛谷, 国井: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 11
- 36) 嶋村, 照井, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 56 (1970) 13, p. 1594
- 37) 渡辺, 大竹: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1893
- 38) A. DECKER, A. POOS, and A. BRAGARD: CNRM, 10 (1967), p. 3
- 39) 西田, 小泉, 金本: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 12
- 40) 小島, 永野, 岸, 小山: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 15
-