

© 1982 ISIJ

論 文

自溶性焼結鉄中へマタイトの鉱物的特徴と その低温還元粉化性への影響

稲角 忠弘*・品田 功一*2・川辺 正行*3

Influence of Mineralogical Characteristic of Hematite in Self-fluxed Sinter on Its Degradation during the Reduction

Tadahiro INAZUMI, Koichi SHINADA, and Masayuki KAWABE

Synopsis :

From the standpoint of mineralogy, mainly morphology of crystal, hematite in self-fluxed sinter is classified into eight types, and it is confirmed that size degradability during the reduction of sinter intensively depends on such morphology. Especially skeletal rhombohedral hematite, which has not been yet described among natural hematite ores, has an extraordinary destructive force during the reduction. Skeletal rhombohedral hematite crystallizes out at a falling temperature stage of sintering reaction when phases of solid magnetite and liquid slag transit into a temperature range of hematite crystallization in phase diagrams, and magnetite changes to hematite abruptly. The more rapid cooling of sintering, the less such hematite and so size degradation during the reduction is improved. Intensive destructive force is considered to be closely related to mineralogical characteristics, those are, skeletal form and locally generation of such crystal groups in state of parallel intergrowth near open pores of sinter. Also one of stable operations applied above principle has been introduced.

1. 緒 言

自溶性焼結鉄の低温還元粉化現象について従来より多くの研究があるが^{1)~4)}、その複雑さの故にまだ本質は究めつくされてない点が多い。著者らは従来の研究の上に立つて応用鉱物学的な分類をしてへマタイトの結晶形態差が RDI 値差の主因となつてゐることを明らかにし、特に人工生成鉄物として天然には存在しない骸晶状菱形へマタイトと呼べる特異なへマタイトが通常のへマタイトよりも著しく還元粉化を起すことを報告した⁵⁾。今回はこの特異なへマタイトに焦点を絞つてより詳細にその生成条件を追求し骸晶状菱形へマタイトの生成を抑制する方法で RDI 値の異常高を抑制する応用実験を進め、2, 3 の知見を得たので以下に報告する。

2. へマタイトの鉱物形態差による RDI 値差

従来の研究ではへマタイトに主因をもとめているがへマタイトのおのおの特性の把握方が異なり従つてへマタイト特性の形容の仕方も多様である^{1)~6)}。大きくわけて生成過程差による表現(例:再酸化, 2次生成, 拡散結合)物理的な表現(例:粗大)鉱物化学的な表現(例

:多成分系)及び鉱物学的な表現(例:自形, 線状, rhombohedral)がある。研究者間で同じものを別の表現にしている可能性があり現在必要なことは生成条件および性状に強く結びつくへマタイト特性を体系的に分類整理することであると思われる。そこで著者らは1つの試みとして鉱物形態差による分類を進め既に報告したとおりへマタイトには8種類の鉱物種類がありおのおの RDI 値への影響度に明確な差があることを明らかにした⁵⁾⁷⁾。今回は焼結鉄の残留元鉄部に相当する天然へマタイト鉱石, マグネタイトの焙焼鉄および焼成ペレット中のへマタイト特性について同種の調査を拡げへマタイトの鉱物形態差の RDI への影響の総合比較を行うことにした。(テストは JIS 法準拠)

①天然産へマタイトの RDI 値 (Table 1)

天然産へマタイトは大部分が多結晶型である。いずれもへマタイト含有率は 90 数%で熱割れによる粉化の影響があるにもかかわらず RDI 値は 30% 以下と低い。

②マグネタイトの焼成酸化によるへマタイト (Table 1)

マグネタイトの焼成酸化(焙焼)によるへマタイトは焼成初期には線状になり最終段階には多結晶型になる。

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1982)

* 新日本製鉄(株)大分製鉄所 工博 (Oita Works, Nippon Steel Corp., 1 Oaza-Nishinosu Oita 870)

*2 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鉄(株)大分製鉄所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. RDI of hematite ores, roasted magnetite ore and fired pellet.

	Kind of sample	RDI	Remarks
Hematite ore	Goldsworthy ore	26.8	granular hematite
	Blazilia ore	27.5	"
	India ore	14.7	"
Roasted magnetite ore	900°C 1 h fired in air	22.4	linear hematite
	1100°C 1 h "	17.7	lattice hematite
	1250°C 1 h "	10.3	granular hematite
Fired pellet	self-fluxed pellet	3.1	porphyritic hematite
	acid pellet	4.1	"

Table 2. Genetic paths of hematite and their mineralogical characteristics (refer. to Fig. 1).

Path of hematite genesis	Mineralogical characteristics of hematite obtained
A* (oxydation of solid iron ore during rising temperature)	linear, lattice or granular hematite
B (recrystallized hematite in zone of hematite and liquid phase)	porphyritic hematite
C (oxydation to hematite from magnetite during cooling stage)	skeletal rhombohedral hematite
D (hematite crystallized out primarily from liquid phase)	dendritic or peritectic hematite
E (oxydation of solid magnetite during cooling stage)	linear hematite or martite

*A
 ① hematite ore → granular hematite
 ② limonite ore → porphyritic hematite
 ③ magnetite ore → linear hematite or martite (initial stage of oxydation)
 → granular hematite (final stage of oxydation)
 → lattice hematite (middle stage of oxydation for only special brand of ore)

焙焼途中段階では一般には両者の混合タイプになるが風化鉱石の一部には格子状ヘマタイト (intergrowth lamellae twin hematite) を生成する特殊な鉱石もある。

後者の典型例としてマルコナ鉱石をとりあげヘマタイトの形態別 RDI 値を測定した (Table 1). 線状ヘマタイトは 22.4% とかなり高く格子状ヘマタイトも 17.7% と低くない。多結晶ヘマタイトは天然鉱石よりも焙焼生成したほうが安定で RDI 値は 10.3% と低い。

③ 焼成ペレットの RDI 値とそのヘマタイト (Table 1)

焼成ペレットのヘマタイトは殆どが斑状である。RDI 値は酸性ペレットで 4.1% 自溶性ペレットで 3.1% で問題にならないほど低い。

以上の結果を従来の焼結鉄についての実験結果と併せてみると Fig. 1, Table 2, 3 になる。斑状ヘマタイトは焼成ペレット中も焼結鉄に含まれる場合と RDI はほとんど変わらず本質的に低温還元粉化に対して安定した結晶形態であることが確認できた。また鉄石での線状、格子状、多結晶型ヘマタイトは熱割れ鉄石が 27.5% と比較的高くであるものの RDI 値を 30%~40% にするような高い還元粉化を起こすものはない。したがって 30%~40% の高い還元粉化力をもっているのは総合的にみても骸晶状菱形ヘマタイトしかないことが確認できた。

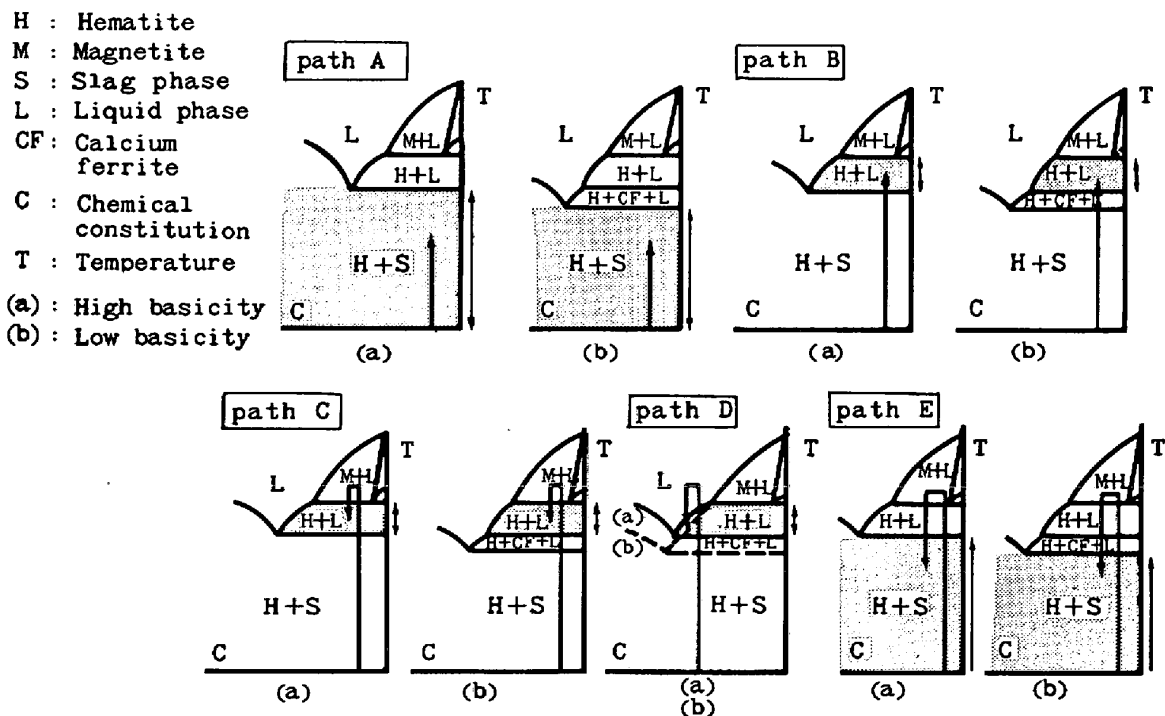


Fig. 1. Schematic process of hematite formation (gray part : temperature zone of hematite genesis):

Table 3. RDI of each mineralogical type of hematite.

Kind of hematite	RDI	Remarks
Porphyric hematite		
(about 70% in sinter)	2.7	Ref. 5)
(about 90% in pellet)	3.1~4.1	Table 3
Linear hematite		
(about 5% in sinter)	17.8	Ref. 5)
(about 90% as ore)	22.4	Table 3
Dendritic hematite		
(about 20% in sinter)	18.0	Ref. 5)
Skeletal rhombohedral hematite		
(about 7~9% in sinter)	46.5	Ref. 5)
Lattice hematite		
(about 100% as ore)	17.7	Table 3
Granular hematite		
(almost 100% as ore)	10.3	Table 3
Magnetite		
(0% in sinter)	0	Ref. 5)

() : content of hematite in sample

3. 骸晶状菱形へマタイト生成抑制のための基礎的検討

骸晶状菱形へマタイトはマグネタイト型高温焼結の降温過程の1時期に再酸化によりマグネタイトが急激にへマタイト化することにより生成することを先に報告した。(Fig. 1, Table 2 参照) この過程でのへマタイト生成は酸化反応なので基本的には酸素の供給にかかわる作用要因がコントロール手段として考えられる。本論文では降温過程でのへマタイト化温度および速度を明らかにしヒートパターンコントロールによるへマタイトの生成増減を通して実用的に RDI 値抑制がどの程度に可能なのか以下に検討した。

3.1 試薬合成による降温過程での鉱物生成実験

焼結鉍相当組成の試薬混合物を 5g 揺かい機で混合後上方開端の円筒状白金のつぼ (10 mmφ × 15 mm) に入れあらかじめ加熱された電気炉中に入れ空気中で加熱冷却した。冷却速度制御は炉内の温度勾配を利用し多段定速モーターで位置をずらすことによつて行つた。合成後試料は半分は樹脂に埋め込み研磨して顕微鏡観察用とし残りの半分は粉碎しX線回折法で鉱物量を測定した。実験条件であるヒートパターンと化学組成を Table 4 に示す。本実験ではマグネタイト型高温焼結の降温過程の再酸化挙動を検討するためマグネタイト固相+液相領域まで加熱昇温した状態を出発点とした。へマタイトの生成上限温度は 1350°C 近傍で下限は 1200°C 近傍でこの温度範囲内で生成する (Fig. 2)。カルシウムフェライトの生成は 1250°C 近傍ではじまりそれより温度が低くなるほど生成量が増しへマタイトの含有量は漸減する。へマタイトの生成上限温度は CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系状態図⁸⁾の CaO/SiO₂ 1.5 の T_{HM} (へマタイト-マグネタイト転移点) とほぼ一致しており状態図上のへマタイト晶出温度相当域でマグネタイトのへマタイト化が起

Table 4. Experimental conditions of synthesis of model sinter.

Chemical configuration	SiO ₂ 5%, Al ₂ O ₃ 1.5%, MgO1%, CaO7.5%, Fe ₂ O ₃ 85%, CaO/SiO ₂ 1.5%
Heat pattern (path C in Fig. 1)	room temp. → (1510°C / 60 min. (aging for magnetite type sinter) → T _{min} (oxydation from magnetite to hematite) → quench to room temp.
	T: 1350°C, 1300°C, 1250°C, 1200°C, t: 30 min, 15 min

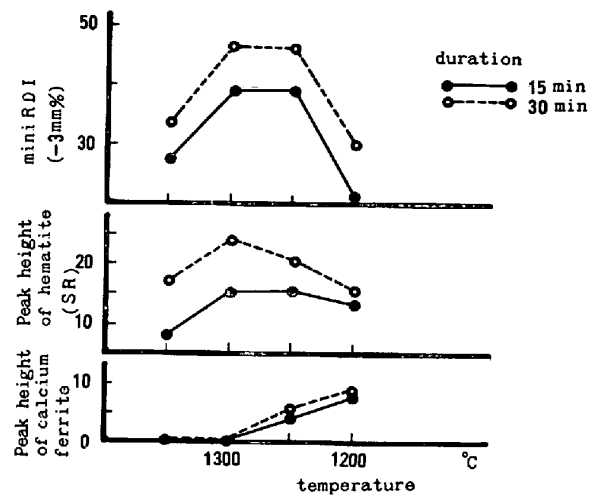


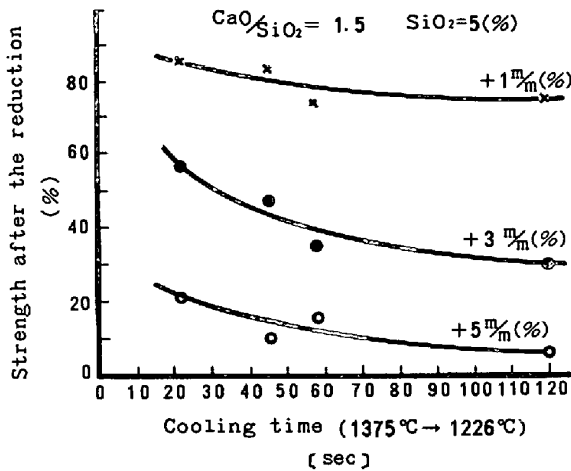
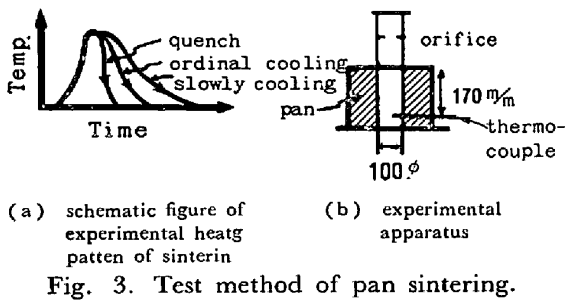
Fig. 2. Quantity index of skeletal rhombohedral hematite and other minerals in samples and their RDI value.

つていと考えられる。生成したへマタイトはすべて骸晶状菱形であるつぼの上端表層の空気に接する部分にかたまつて生成していた。なおカルシウムフェライトの晶出も表層から進みカルシウムフェライトの生成が進んだ所ではへマタイト結晶は溶損しかかつた形状 (既報⁹⁾の Photo. 5 (a) 下の組織と同じ) をしているのが観察された。カルシウムフェライトとの包晶反応でへマタイトが部分的に分解したものと考えられる。以上よりへマタイトの生成温度域は T_{HM} 以下の温度でカルシウムフェライト晶出上限温度以上の範囲とできる。

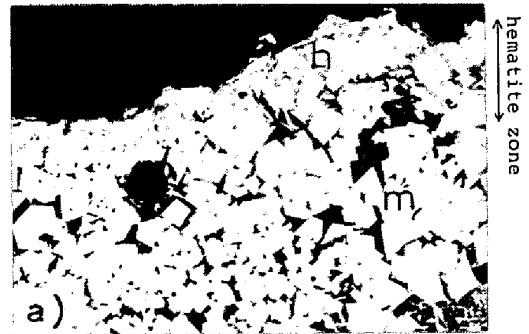
RDI 値は試料量 20g のミニ RDI 法 (既報⁹⁾参照) により測定した。Fig. 2 の通り多少のばらつきはあるがへマタイトが多いほど RDI は悪化する。一方カルシウムフェライトの生成が増すほど RDI の安定化が進むがこれは上記のとおりカルシウムフェライトが生成するとへマタイトが減少することの上に脆いガラス⁷⁾から強靱なカルシウムフェライト⁷⁾に変わることによるマトリックス改善効果が重なつたためと考えられる。

3.2 冷却速度制御鍋実験

試薬実験の結果を検証するため普通の焼結試験鍋を使



い焼結の昇温過程は全試験共一定にし降温過程のみおのおの変化させる実験を行つた。試験方法としては Fig. 3 に示すように鍋にフードを被せオリフスマーターで吸引風量を調整できるようにしておき熱電対差し込み位置の温度が最高になつた時点でオリフスの開度を変えて冷却速度を変化させた。採取試料は熱電対周辺のみとした。焼結条件としてはマグネタイト型高温焼結を前提としたためコークス配合率は 4% と高目にした。冷却速度を CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系状態図⁸⁾ のヘマタイト晶出上下限温度間の通過時間で代表させ還元後強度との関係を見たのが Fig. 4 である。急冷するほど還元後強度が高く還元粉化しにくい。またヘマタイト生成量は Photo. 1 に示すように徐冷ほど気孔周辺のヘマタイト生成層厚さが拡がっている。従つてヘマタイト生成量と還元粉化とは密接な関係にあり焼結過程の降温時の冷却速度でヘマタイトの生成を通して還元粉化に影響を与えることが確認できた。なお Photo. 1 よりヘマタイトの生成厚さは 100 μ オーダーでありこれは熔融スラグ中の酸素の拡散係数¹⁰⁾を Fick の拡散式で計算した拡散距離とオーダーはよく一致しヘマタイト化は酸素の拡散律速であると考えられる。さらに詳しくヘマタイトの生成状態を走



h : hematite, m : magnetite, s : slag
a) rapid cooling 1375°C → 1226°C 19.2s
b) slow cooling 1375°C → 1226°C 36.3s

Photo. 1, Mineral constitution of sinter which was produced under different cooling speed during sintering reaction.

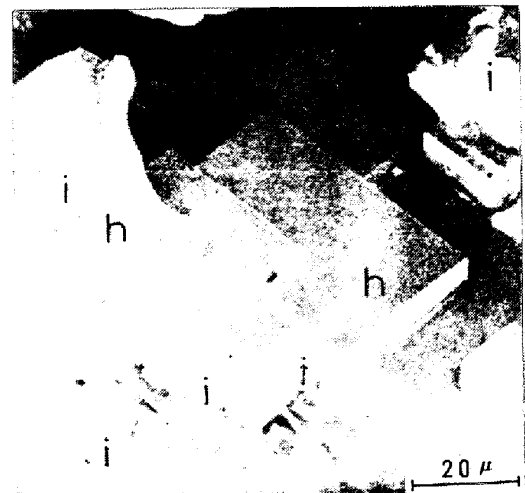


Photo. 2. Inclusions in skeletal crystals of hematite.

査型電子顕微鏡、偏光顕微鏡で観察した結果を以下に示す。

①気孔周辺に多数のヘマタイト結晶がかたまつて生成している (Photo. 1)。またこれら結晶群中の結晶は互いに一定の結晶方位で規則的に繋がりあつている (Photo. 2)。偏光顕微鏡下で観察しても個々の結晶の消光位が一致しておりこの結晶群は鉱物学的に言う平行連晶状にな

つている。

②個々のへマタイト結晶は骸晶状でマグネタイト、シリケートガラス、カルシウムフェライトを結晶内に内包している (Photo. 1, 2)。また結晶の外形は菱形が多い。

③結晶成長反応界面のマグネタイトとへマタイトとの境界には薄いスラグ相を介在しているケースが多い (Photo. 1)。

以上の結果よりへマタイトは空気の通路であり酸素の供給源である気孔を起点にしてその近辺に群をなして生成していることまた結晶成長方位がそろっていることから酸素の拡散とともにへマタイトが生成したと考えられる。また結晶成長論から骸晶状結晶は過飽和条件下で急速に結晶成長を起こす時のみに生成することが明らかにされており⁹⁾へマタイトの結晶成長は急速であつたと考えられる。

4. 骸晶状菱形へマタイトの特性についての考察

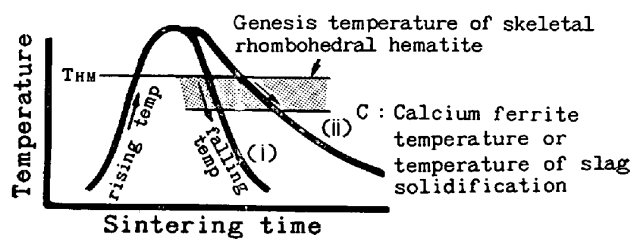
4.1 生成メカニズムについての考察

上記実験結果に基づいて骸晶状菱形へマタイトの生成メカニズムを考察する。生成条件を整理すると固相マグネタイト+液相がへマタイト晶出温度域まで降温した時に酸素の拡散とともにへマタイト化が起こっていることになる。マグネタイト相+液相は単に温度だけへマタイ

ト晶出温度域まで下がってもスラグ酸化度は平衡になれずそこに酸素が拡散してきた時に急激に平衡に戻ろうとする反応と考えられる。すなわちスラグ酸化度が高くなるとマグネタイトも不安定になり分解溶解し一時的に Fe^{3+} 過飽和状態が出現しこの過飽和を打ち消す方向で平衡相であるへマタイトが急速に晶出すると推定される。結晶が骸晶状になるのはこの過飽和状態の出現によると考えられる⁹⁾。上述のようにへマタイトとマグネタイトとの境界には熔融スラグ相が介在しておりこのスラグ相中に Fe^{3+} 過飽和が起こっていると考えられる。なお酸素供給源としては一般に気孔を通した空気が主体であるが残留元鉄石の周辺にも骸晶状結晶が観察されることもありへマタイトの粗粒鉄石も酸素供給源になりうると思われる。その他スラグ酸化度に勾配の生じる所で生成する可能性があるが最近異種液相間でその境界に生成するという報告もある¹¹⁾。なおカルシウムフェライトの分解で焼結反応の昇温過程にへマタイトが生成することが報告されている¹²⁾が著者らの実験では Fig. 1, Table 1 の Path B に示すように斑状へマタイトが生成し骸晶状にならなかつた⁵⁾。骸晶状へマタイトはマグネタイトの分解を経て生成するものと考えられる。

一方化学成分の影響は既報⁷⁾のとおりへマタイト晶出温度域を変化させる影響 (Fig. 5) とスラグ酸化度の変化の影響を通して骸晶状菱形へマタイトの生成量をかなり変化させるものの通常の成分範囲では上記生成条件は

(a) Control method by cooling speed during sintering reaction



On cooling speed (i) > (ii)
condition hematite

Amount of skeletal rhombohedral hematite	$i < ii$
R D I	$i < ii$

On constant cooling speed and $T_{HM}(M) > T_{HM}(S) > T_{HM}(N)$ condition

Amount of skeletal rhombohedral hematite	$T_{HM}(M) > T_{HM}(S) > T_{HM}(N)$
R D I	$T_{HM}(M) > T_{HM}(S) > T_{HM}(N)$

On constant cooling speed and constant T_{HM} and $C > C'$ condition

Amount of skeletal rhombohedral hematite	$C < C'$
R D I	$C < C'$

(b) Chemical control

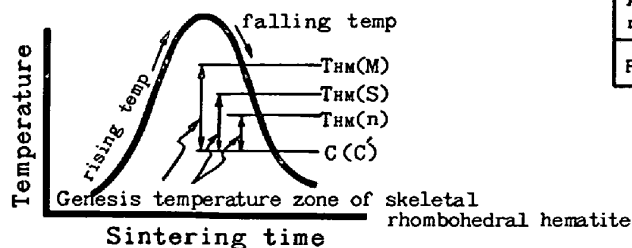


Fig. 5. Control theory of skeletal rhombohedral hematite in the method of high temperature sinter.

基本的に適用できる。しかし状態図上 T_{HM} が明確でなくヘマタイトとマグネタイトの混晶域がある成分系⁶⁾ (例高 TiO_2 焼結) では初晶の樹枝状ヘマタイトが晶出するなどしてそのまま適用できない。なお多成分系ヘマタイト⁶⁾ は多成分系マグネタイトから生成するものは骸晶状菱形ヘマタイトであるが、斑状ヘマタイトも場合によつては多成分化しているものもあり本論文の分類と1対1の対応はとれない。

4.2 異常還元粉化力についての考察

ヘマタイトが還元される時は一般に数 μ の微小気孔が生成し見掛け上 25% の体積膨張を起こすことが古くより知られている¹³⁾。ところが低温還元粉化試験条件ではヘマタイト以外の鉱物は実質的には還元されないので両者の間に還元による膨張差が生じるため多少の還元割れは必ず起こっている。ここでは骸晶状菱形ヘマタイトの還元粉化の異常高の原因を調べるため還元後の組織の調査をした。

Photo. 3 に観察されるように還元により微小気孔が

生成しているが同時に小クラックも多数発生している。小クラックは微小気孔生成による膨張により内包物および周辺鉱物に歪みを生じさせ生じたものと考えられる (Photo. 3)。また最近の研究¹⁴⁾では骸晶状結晶ではヘマタイトと内包物との境界は鋭角が多くグリフィスクラックが発生するので激しい割れが起こるといふ考察結果もでている。他のヘマタイトではこれほど多くの小クラックが発生せず⁶⁾ 骸晶状で内包物をもつという特性が大きな原因と考えられる。さらに結晶は平行連晶状に繋がっているので小クラックが還元ガスの通路になり焼結鉱の気孔周辺より内部へ還元と割れが連鎖状に進んでいるのが観察される (Photo. 3)。ヘマタイト結晶がかたまっている所は小クラックが拡がってさながら破碎帯の感がある (Photo. 4)。一方気孔周辺の還元された所とヘマタイトの生成してない内部との間に大クラックがはいつており多くは他の気孔に貫通している (Photo. 4)。微小気孔と小クラックによりヘマタイト被還元部の膨張は非常に大きい上にかたまっているのでトータルの歪み量

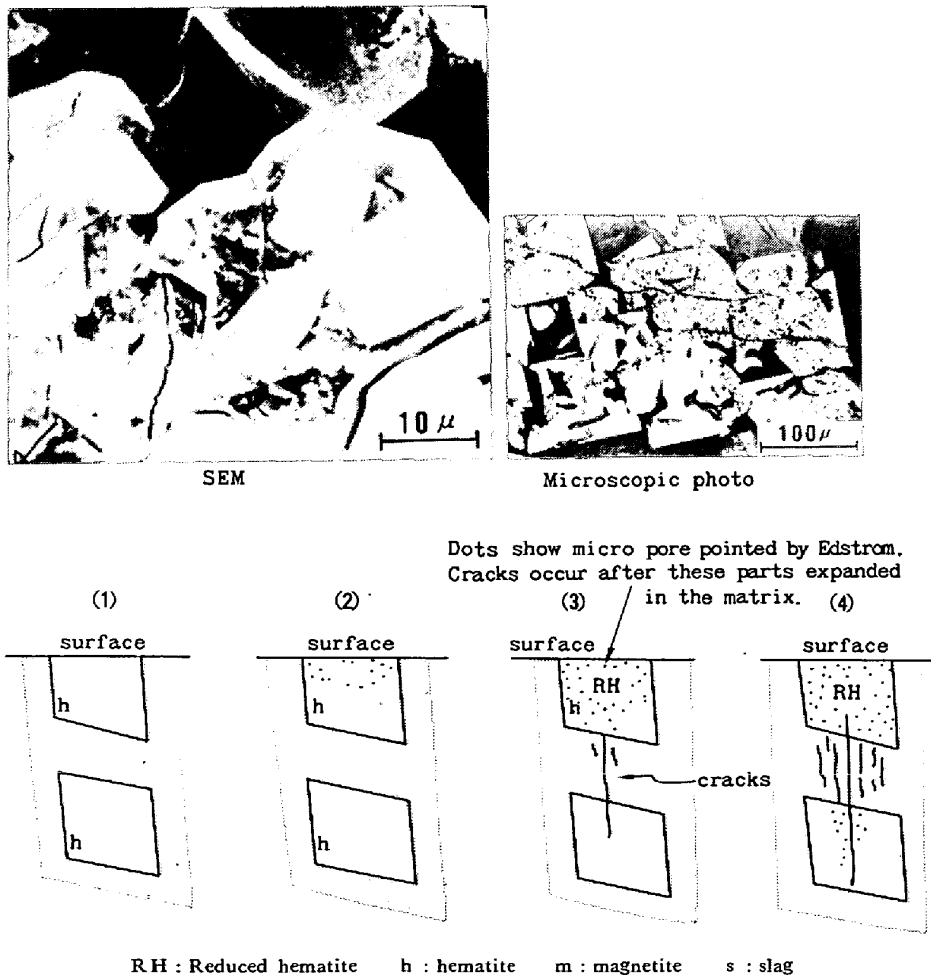


Photo. 3. Fine structures of the cracking in the reduced parts of skeletal rhombohedral hematite.

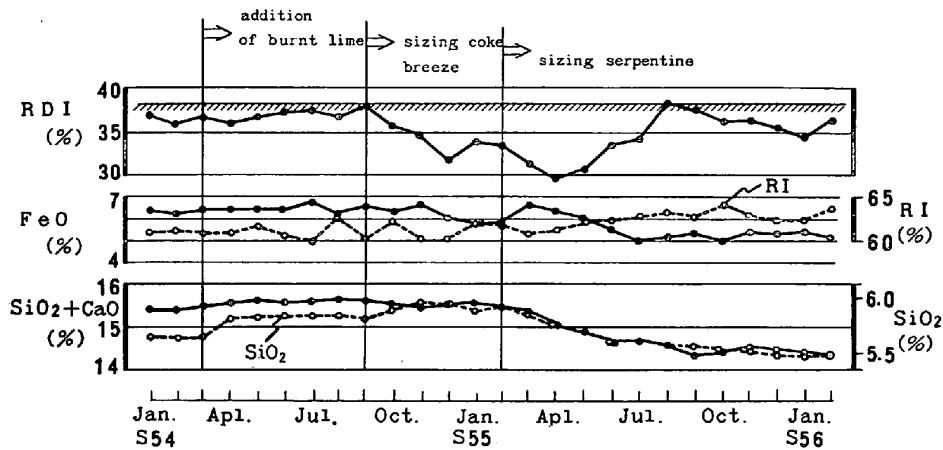


Fig. 6. Operation data of Oita No. 2 D.L.

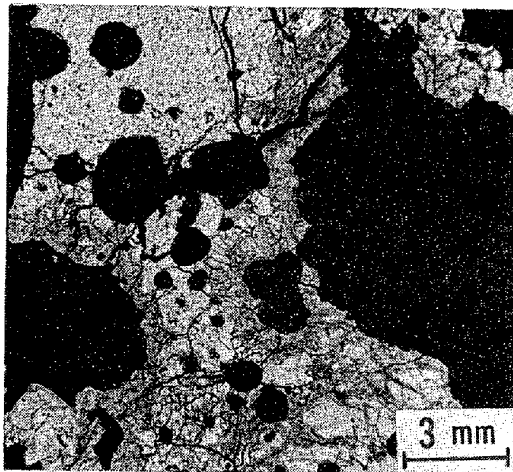


Photo. 4. Macro-photograph of cracked structure of sinter after reduction.

も大きい上に還元クラックを通して急速に還元が進むので膨張エネルギーの蓄積が急激に行われ焼結鉍塊中の歪みの偏析が極端になり大クラックを発生させたと考えられる。いずれもへマタイトの鉱物的特徴（骸晶状，平行連晶状結晶群の生成，気孔周辺への結晶の偏在）が特異な還元様式および割れの原因となっており，これから鉱物的分類を行うことの意味が理解できる。

5. 実操業における RDI 値コントロールへの応用

骸晶状菱形へマタイトの RDI 値の異常高は鉱物特性に基づく本質的な問題であるので対策としてはそのようなへマタイトの生成を抑制するしかない。以上の研究結果より生成抑制方法は大きく分けて 3つの方法が考えられる。

- (i) マグネタイト型焼結にする (Table 3)
- (ii) ペレットタイプへマタイト型焼結にする

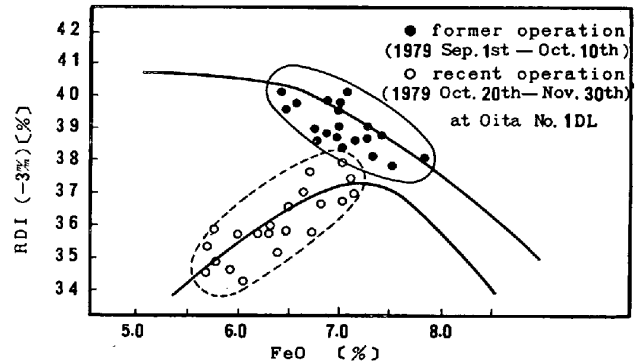


Fig. 7. Relationship between FeO and RDI.

(Table 1, 3)

- (iii) 天然産元鉍石を積極的に残留した焼結にする (Table 1, 3)

(i) は酸化鉄の室温平衡相であるへマタイトができないようにマグネタイトに固定する方法で(ii)は低温還元粉化安定型の斑状へマタイトを生成させる結果骸晶状にならない方法であり(iii)は天然産へマタイト鉍石はへマタイト 100% 近くでも RDI 値 30% 以下と低レベルにあるので酸化鉄を元の鉍石の形で安定さす方法である。いずれの方法も焼結鉍の主体鉍物で状態図⁹⁾ 上一定以上の割合で含有しなければならない酸化鉄鉍物を骸晶状菱形以外の形に固定させることを基本的な考え方としている。ここでタイプ(ii)の斑状へマタイト型焼結鉍の製造により RDI 値を安定化させた実操業例を示す^{15)~17)}(Fig. 6)。斑状へマタイトの生成条件である Fig. 1 の Path B を目標にした低温型焼結である。骸晶状菱形へマタイトはへマタイト晶出温度域に限られて生成し T_{HM} 以上の高温焼結ではマグネタイト型になり安定し (Fig. 2) 従つて熱レベルの中位の所が一番生成量が多い。鍋試験では従来より熱的に中位レベルが骸晶状菱形へマタイトの生成量が多く RDI 値も最も高くなること

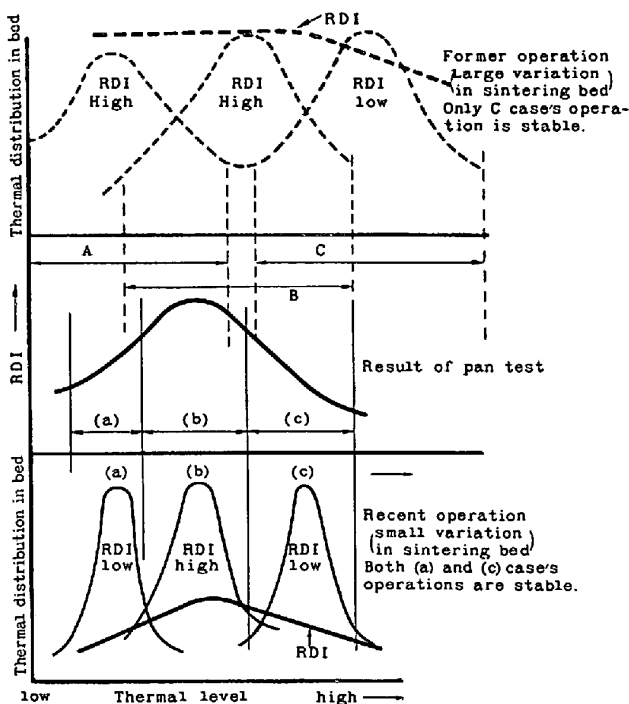


Fig. 8. Realizing of low temperature sintering by decreasing in variation of heat pattern in sintering bed.

が確認されていた¹⁵⁾¹⁸⁾¹⁹⁾(Fig. 8). ところが実機では中途半端に熱をとると RDI 値は悪化しこれは焼結層内の熱的偏析が大で統計的に中位の熱レベルが増したためと考えられた (Fig. 8 上) そこで層内のばらつきを抑制して熱レベルを下けたところ鍋試験の結果どおりに RDI 値は安定した (Fig. 7, 8). ヘマタイトの形態別定量化は今後になるが骸晶状が著しく減り斑状が増したことが顕微鏡目視で確認できた. 層内ばらつき低減対策として蛇紋岩の細粒化 ($-1\text{ m/m } 80\% <$) コークス粗粒低減 ($+5\text{ m/m } 1\% >$) 生石灰添加 (1% 前後) の手段を使った (Fig. 6).

6. 結 言

①焼結鉄の RDI 値が異常に高い理由は主として骸晶状菱形ヘマタイトの生成によるものであり, その異常還元粉化力は鉱物的性質 (骸晶状, 平行連晶状結晶群生

成, 気孔部に偏在) に帰せられる.

②骸晶状菱形ヘマタイトはマグネタイト+液相を出発点としてヘマタイト晶出温度域に移り酸素が拡散してきた時に生成する. 焼結反応は急冷程生成量は少なく低温還元粉化は安定化する.

③酸化鉄を骸晶状以外の結晶形態にし RDI 値を安定化さす方法としてマグネタイト型, 斑状ヘマタイト型, 元鉄積極残留型の焼結法がある.

文 献

- 1) 大森康男: 学振 54 委-No. 1479 (昭和 54 年 2 月)
- 2) 鉄鋼便覧 II (第 3 版) 日本鉄鋼協会編 (1979) p. 89 [丸善]
- 3) 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 488
- 4) 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 243
- 5) T. INAZUMI, K. NAGANO, and K. KOJIMA: Proceedings Int. Conf. on the Science and Technology of Iron and Steel I, Tokyo, 1970 p. 56
- 6) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤 真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 9, p. 1209
- 7) 稲角忠弘: 鉱物工学 今井秀喜, 竹内寿久弥, 藤木良規編 (1976), p. 175 [朝倉書店]
- 8) E. M. LEVEH, C. R. ROBLINS, H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for ceramists (1964) [The American Ceramic Society Inc.]
- 9) 砂川一郎: 新しい鉱物学—結晶学から地球学へ— (1981), p. 156 [講談社]
- 10) 白石 裕: 第 2 回西山記念技術講座「溶滓の物性」(日本鉄鋼協会編) (1968. 11)
- 11) 春名淳介, 鈴木章平, 高崎 誠, 佐藤勝彦: 鉄と鋼, 67 (1981), S 684
- 12) 池田 孜, 井上勝彦: 鉄と鋼, 67 (1981), S 40
- 13) J. O. EDISTROM: JISI, 175 (1953), p. 289
- 14) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S 49
- 15) 川辺正行, 和栗真次郎, 稲角忠弘, 富井良和, 高松信彦: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, S 698
- 16) 川辺正行, 稲角忠弘, 富井良和, 安藤啓司, 北山順: 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S 42
- 17) 川辺正行, 稲角忠弘, 品田功一: 学振 54 委-No. 1585 (昭和 57 年 2 月)
- 18) 蟹沢秀雄: 日本鉄鋼協会北海道支部春季講演会 (1979 年 5 月)
- 19) 和島正巳, 蟹沢秀雄, 相馬英明, 三国 修, 伊藤幸良: 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S 48