

# 焼結鉍とペレットの軟化溶融挙動

論文

堀田 裕久\*・山岡 洋次郎\*2

## Softening and Melting Behaviour of Sinter and Pellets

Hirohisa HOTTA and Yōjiro YAMAOKA

### Synopsis:

To evaluate high temperature properties of blast furnace burdens, a series of reduction under load tests were carried out under simulated blast furnace conditions, using sinter, self-fluxing pellets, and acid pellets. To investigate the softening and melting mechanism, structural analyses were conducted on those samples recovered after interrupting the test.

The results obtained are summarized as follows.

1) Formation of molten slag is involved in the assimilation of slag during softening and melting processes, and the basic path for this assimilation is considered to be toward the final composition (average slag composition before reduction) along the expanding direction of the low melting temperature range with heating.

2) The difference in softening and melting behaviour of these burden materials is directly due to the quantity of molten slag formed in the slag assimilation process. It is indirectly due to the differences in reducibility at temperatures above 1 000°C in addition to the composition and volume of gangue before reduction.

## 1. 結 言

日本鉄鋼各社の高炉解体調査<sup>1)~5)</sup>を契機として、鉄鉍石類の軟化溶融性状のより正確な測定および改善を目的とした荷重軟化試験が、各方面で行われるようになり、既に多数の報告がなされている<sup>6)~15)</sup>。

しかし、これらの試験条件に関しては、各者各様であり、試験条件によつては、同一試料に対して異なつた結果あるいは評価が得られる可能性がある。このような点を考慮して、筆者らは、先に、試験条件について検討を行い、適正と考えられる試験条件<sup>14)</sup>を提案した。

今回は、この試験条件を適用した荷重軟化試験により、酸性ペレット、塩基性ペレットおよび焼結鉍の軟化溶融挙動を比較するとともに、試験を中断して採取した試料の組織調査に基づいて、それらの軟化溶融機構について検討した結果を報告する。

## 2. 試料および試験方法

供試試料は、酸性ペレット (以後、ペレット A と称す)、塩基性ペレット (以後、ペレット B と称す) および焼結鉍の 3 種である。これらの試料の化学組成および気孔率を Table 1 に示す。

Fig. 1, 2 に、それぞれ試験装置、試験条件を示す。試験装置の仕様および試験条件の設定の根拠と妥当性については、前報<sup>14)</sup>にて報告してあるため、ここでは省略する。

## 3. 試験結果

### 3.1 荷重軟化試験結果

Fig. 3 (a), (b) に荷重軟化試験結果を示す。層高方向の平均還元率は、ガスの酸素バランスより求めたものであり、通気抵抗指数は、前報<sup>14)</sup>と同様、(1)式<sup>6)</sup>を用いて計算したものである。

$$K = \Delta P \cdot \rho_g / (\mu^{0.3} \cdot G^{1.7} \cdot L) \dots\dots\dots (1)$$

$G$  : ガスの空塔質量速度 ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )

$L$  : 充填層高 (m)

$\Delta P$  : 圧力損失 ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )

$\rho_g$  : ガスの密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\mu$  : ガスの粘度 ( $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$ )

$K$  : 通気抵抗指数 (M. K. S. 単位)

還元特性に関しては、従来から指摘<sup>12)</sup>されているように、ペレットの場合、A, B いずれにおいても、焼結鉍に比べて高温での還元が大きく鈍化する傾向がある。この傾向はペレット A の場合特に著しい。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 6 月 25 日受付 (Received June 25, 1984)

\* 日本鋼管(株)中央研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

\*2 日本鋼管(株)中央研究所福山研究所 工博 (現: 日本鋼管(株)京浜製鉄所) (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Now Keihin Works, Nippon Kokan K. K.)

Table 1. Chemical compositions of samples.

Sample	Chemical component (%)							Porosity (%)
	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaO/SiO <sub>2</sub>	
Pellet A	63.3	0.19	4.98	2.94	0.25	0.08	0.05	25.4
Pellet B	66.1	0.57	1.78	0.44	2.75	0.34	1.54	17.1
Sinter	56.6	5.46	5.60	2.10	9.49	1.55	1.69	20.1

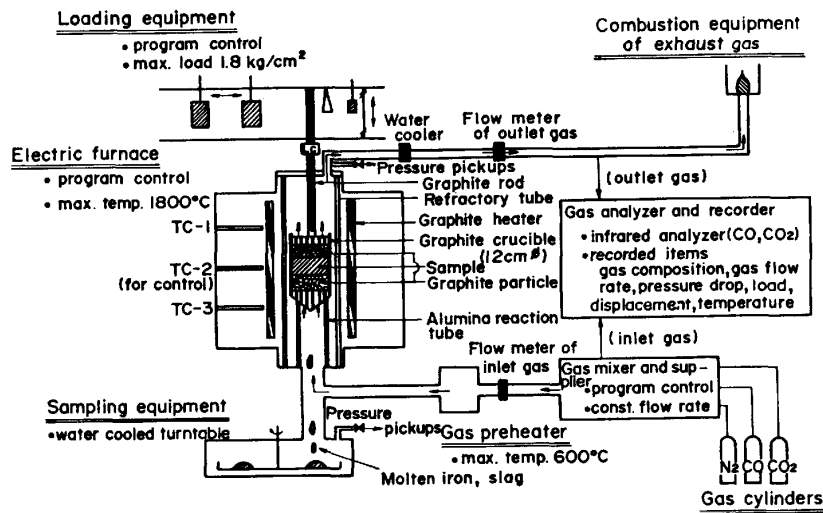


Fig. 1. Schematic drawing of testing system.

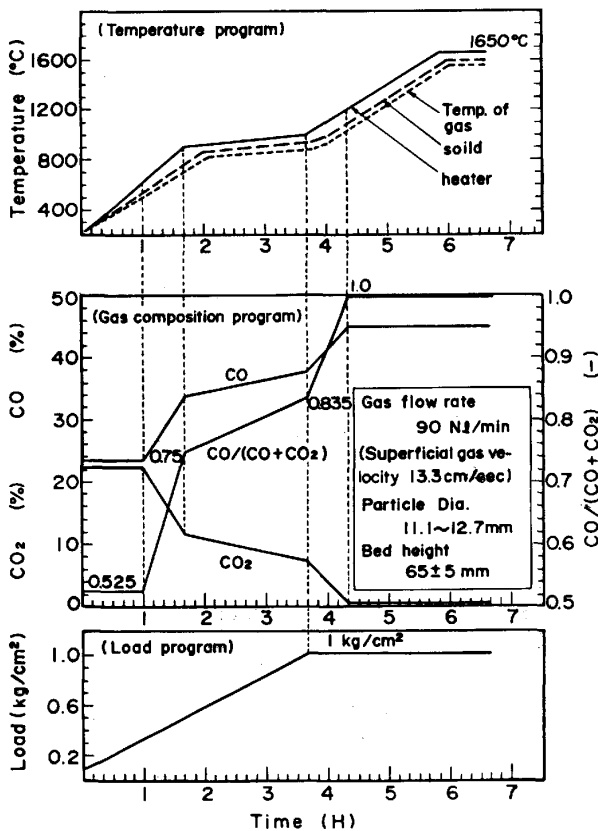


Fig. 2. Conditions of reduction under load test.

収縮-圧損特性については、ペレットAの場合、ペレットBおよび焼結鉱に比べて、1100~1200°Cでの収縮率が大きく、かつ、圧損の上昇開始温度も低くなっている。しかし、その後の昇温過程(1200~1400°C)では、収縮の停滞が生じている。

以上の試験結果を総合する意味で、各試料について、それらの軟化溶融性状を示す目安になると思われる各種特性値をTable 2に示す。前報<sup>14)</sup>と同様、圧損あるいは通気抵抗指数が急激に上昇し始める温度を軟化開始温度として定義し、その指数値として、圧損が100 mm H<sub>2</sub>Oとなる温度を採用している。

Table 2. Softening and melting characteristics of samples.

Sample	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	ΔT (°C)	ΣK	$\bar{K}$	$\bar{R}$ (%)	
						1000°C	1200°C
Pellet A	1217	1491	274	3.2 × 10 <sup>8</sup>	6.5 × 10 <sup>8</sup>	69	78
Pellet B	1348	1462	114	0.67 × 10 <sup>8</sup>	1.5 × 10 <sup>8</sup>	75	86
Sinter	1306	1487	185	2.2 × 10 <sup>8</sup>	4.6 × 10 <sup>8</sup>	84	94

T<sub>1</sub>: Temp. at pressure drop of 100 mm H<sub>2</sub>O

T<sub>2</sub>: Temp. at beginning of melt-down

$\bar{R}$ : Mean degree of reduction

$$\Delta T = T_2 - T_1, \Sigma K = \int_{1000}^{T_2} K dT, \bar{K} = \Sigma K / (T_2 - 1000)$$

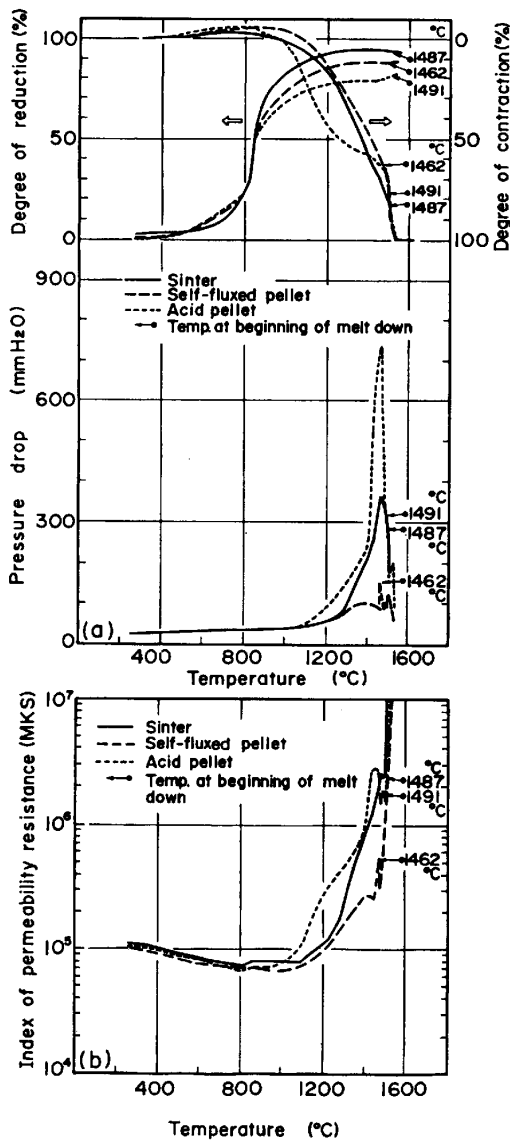


Fig. 3. Results of reduction under load test for sinter and pellets.

### 3.2 軟化溶融過程における組織変化

以上に述べた3試料間の軟化溶融性状の差の原因について検討するため、層内粒子温度が1100°C、1300°Cおよび1450°Cに達した時、試験を中断して採取した試料のマクロおよびミクロ組織の調査を行った。

#### 3.2.1 マクロ組織変化

Photo. 1 にこれら試験中断試料の断面マクロ組織を示す。

ペレットAの場合、1100°C 中断試料では、還元はほぼトポケミカルに進んでおり、ペレット表層部にメタリックシェルが形成されると共に、メタリックシェル同士の固着が生じている。しかし、ペレット粒子自体の変形はほとんど生じていない。1300°C 中断試料では、ペレット粒子中心部においてウスタイトと脈石の反応により

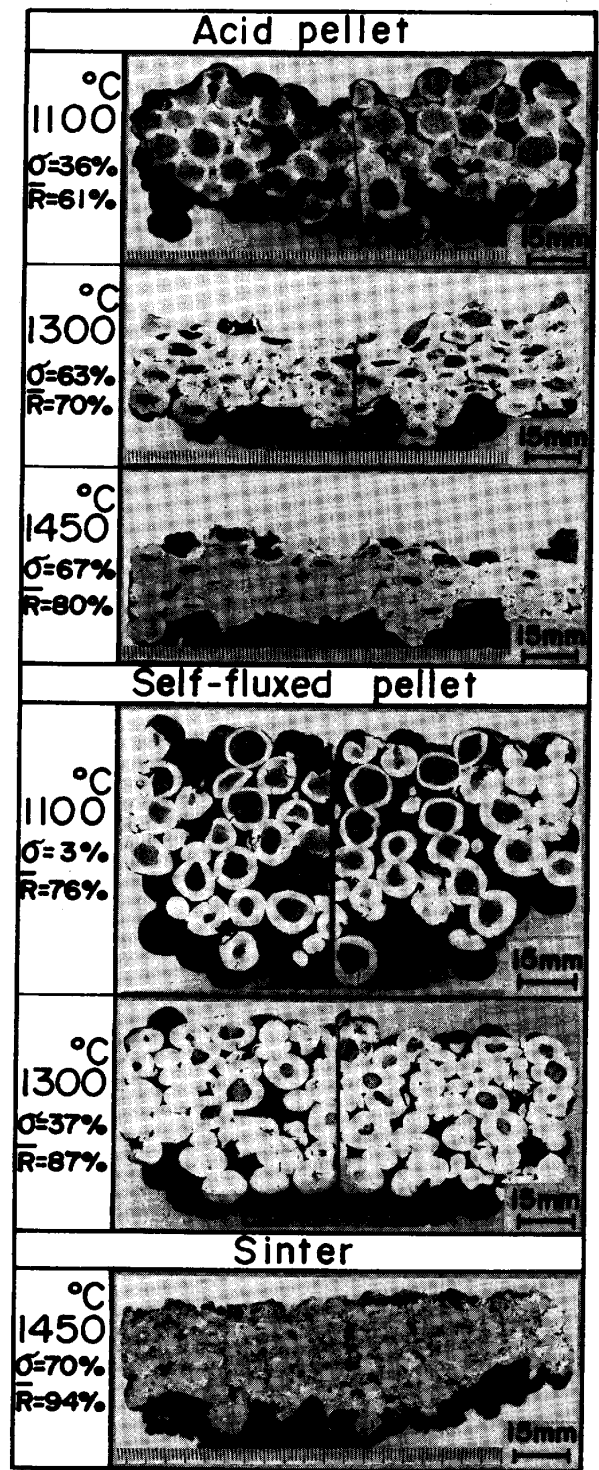


Photo. 1. Changes of macrostructure of sinter and pellets during reduction under load test. ( $\sigma$ : degree of contraction,  $\bar{R}$ : mean degree of reduction)

形成された溶融スラグがペレット粒子表面に滲出するため、メタリックシェルを残して中心部は空洞化している。また、試料層全体にわたって軟化融着が起り、ペレット粒子自体もかなり扁平化している。更に、1450

°C 中断試料になると、中心部の空洞が無くなるくらいまでペレット粒子の扁平化が進み、生成した融液による空隙部の閉塞が起こり、これらが、圧損急上昇の原因となっている。

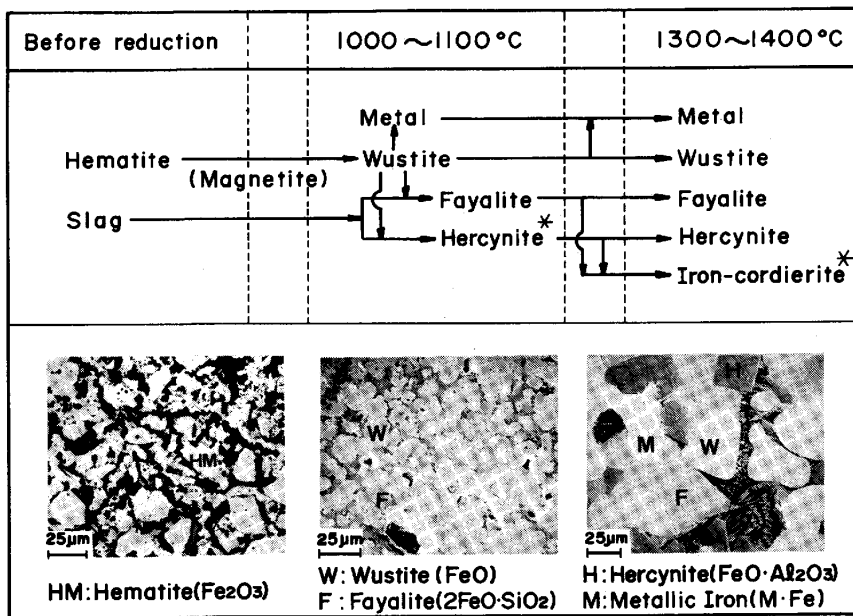
ペレット B の場合、1100°C 中断試料では、ペレット A に比べて、ウスタイト-メタル界面がより明瞭であり、メタリックシェル同士の固着が少ない。1300°C 中断試料になると、金属化が著しく進むと同時に、メタリックシェル同士の固着が始まっている。このため、充填層の空隙は多少減少しているが、ペレット粒子自体の変形はそれほど大きくない。

焼結鉍の場合、1300°C 以下の中断試料では、還元はマクロ的にはほぼ均一に進んでおり、緻密なメタリックシェルの形成は見られない。1450°C 中断試料になると、軟化融着が著しく進行するため、充填層の空隙率が極めて小さくなっており、これが、圧損の急激な上昇と対応している。

3.2.2 ミクロ組織変化

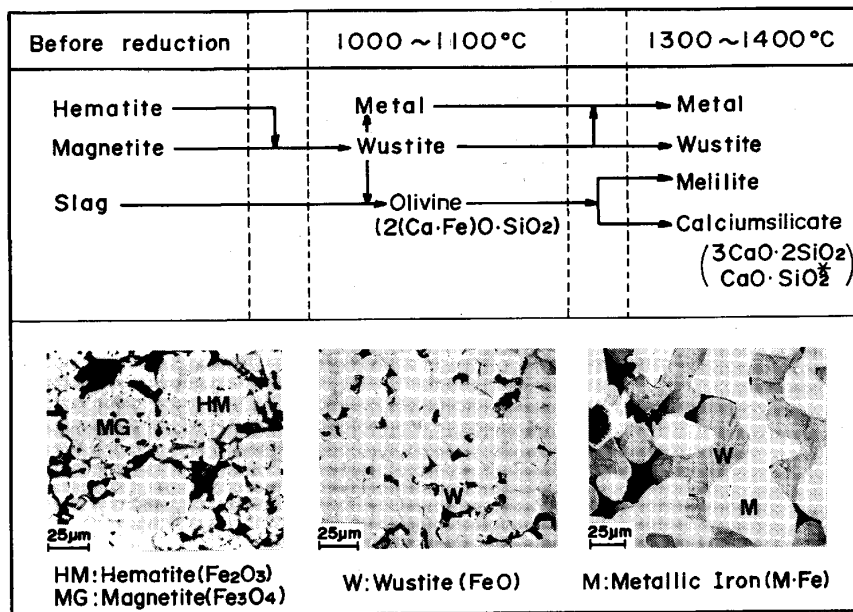
各中断試料について、XMA, X線回折などにより同定された鉍物およびそれらの代表的なミクロ組織をPhoto. 2, 3, 4 に示す。

ペレット A の場合、還元前の組織はヘマタイト, SiO<sub>2</sub>



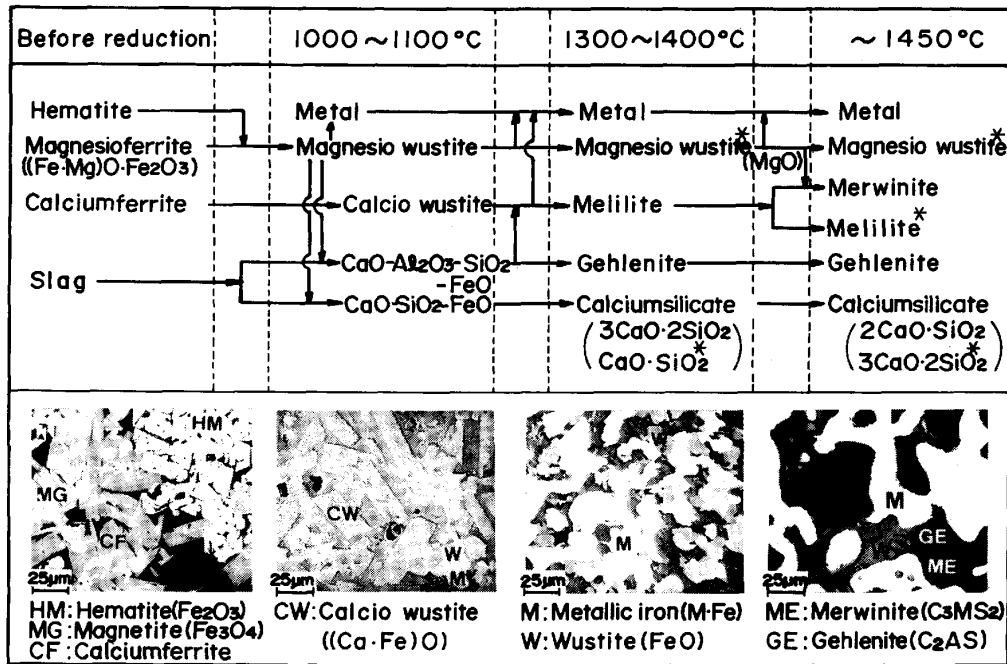
\* These minerals are relatively small.

Photo. 2. Changes of microstructure of acid pellet during reduction under load test.



\* These minerals are relatively small.

Photo. 3. Changes of microstructure of self-fluxed pellet during reduction under load test.



\* These minerals are relatively small.

Photo. 4. Changes of microstructure of sinter during reduction under load test.

および主に SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグであるが、昇温とともにトポケミカルに還元され、1100°C 中断試料では、周辺部はメタル、中心部はウスタイトを主体とする組織となっている。スラグは、ウスタイトが SiO<sub>2</sub> と反応してできた fayalite (2FeO·SiO<sub>2</sub>) が主であり、その中に hercynite (FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が点在している。1300°C 中断試料では、前述のごとく、中心部の空洞化が始まっており、周辺部、中心部とも、メタル、fayalite、hercynite および少量の iron-cordierite (2FeO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>) の混在組織となっている。

ペレット B の場合、還元前の組織はヘマタイト、マグネタイトおよび主に CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグであるが、1100°C 中断試料では、ペレット A と同様、トポケミカルに還元が進んでいる。スラグは、ウスタイトが CaO や SiO<sub>2</sub> と反応してできた olivine (2(Ca, Fe)O·SiO<sub>2</sub>) が主であり、少量の wollastonite (β-(Ca·Fe)O·SiO<sub>2</sub>) も存在する。1300°C 中断試料では、周辺部は凝集したメタルと少量のウスタイトから成るが、中心部は、ペレット A の場合と異なり、まだかなりのウスタイトが残存している。スラグは melilite (gehlenite (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) と akermanite (2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) の固溶体)、rankinite (3CaO·2SiO<sub>2</sub>) および少量の pseudowollastonite (α-CaO·SiO<sub>2</sub>) から成っている。

焼結鉱の場合、還元前の組織はヘマタイト、マグネ

タイト、カルシウムフェライトおよび主に CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグから成るが、1000°C 付近に到達するまでに、ヘマタイトおよびマグネタイトは magnesio-wustite にカルシウムフェライトは calciowustite ((Fe, Ca)O) にそれぞれ還元される。1100°C 中断試料の組織は、メタル、ウスタイトおよびスラグから成るが、それらは極めて不均一な分布をしており、スラグ同士の反応はほとんど進んでいない。スラグは CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO 系と CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系とに大別される。1300°C 中断試料では、メタルの凝集およびスラグ間の反応がある程度進み、スラグは, melilite, rankinite および少量の pseudo-wollastonite から成る。ただし、焼結原料中に MgO 源として添加された蛇紋岩 (serpentine; 3MgO·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) が偏析して残留している部分では、その周囲に MgO 分の極めて高いスラグ (forsterite; 2(Mg, Ca)O·SiO<sub>2</sub>, および akermanite に近い melilite など) が生成している。1450°C に中断試料になると、メタルとスラグの分離が始まっており、スラグは melilite, rankinite および dicalciumsilicate (2CaO·SiO<sub>2</sub>) である。前述の MgO 分の高いスラグと周囲のスラグとの反応も進み, merwinite (3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub>) や少量の monticellite ((Ca, Mg)O·MgO·SiO<sub>2</sub>) などが生成している。

## 4. 考 察

### 4.1 軟化溶融機構

3.2 で述べた試験中断試料の組織調査結果に基づいて、各試料の軟化溶融機構について、状態図による検討を行った。

ペレットAの場合、軟化溶融過程におけるスラグ組成を  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  系 (Fig. 4)<sup>16)</sup> で近似すると、化学組成から求めた還元前の平均脈石組成は、図中の  $A_0$  点で示される。また、 $1100^\circ\text{C}$  および  $1300^\circ\text{C}$  各中断試料のペレット粒子中心部において、Photo. 2 に示したような、各種スラグ鉱物の分布がかなり均一で、スラグ間あるいはスラグ-ウスタイト間の反応が進んでいると思われる領域数個所について、構成スラグ (この場合、fayalite, hercynite, iron-cordierite) の面積比からその平均スラグ組成を求め、図中にプロットすると、それぞれ  $A_1$  および  $A_2$  領域内に位置する。

$A_2$  はほぼ  $A_0\text{-FeO}$  線上にあり、 $1300^\circ\text{C}$  ではスラグの均一化がほぼ完全に進んでいることを示しているが、 $A_1$  は  $A_0\text{-FeO}$  線からかなりずれており、 $1100^\circ\text{C}$  では局所的な均一化しか生じていないことを示している。還元前の焼結鉱、ペレットの鉱物組織および化学組成が極めて不均一で、わずかな位置の違いによりそれらがかなり異なるということを考慮すると、 $A_1$  は本来測定個所によつて相当ばらつくはずであるが、実際には図中に示したようにならかなり狭い範囲に集中している。この

ことは、昇温還元過程におけるスラグ間あるいはスラグ-ウスタイト間の反応は  $A_1 \rightarrow A_2$  の経路が反応の主体であることを示している。

その理由として、以下に述べるように、反応過程における融液の生成が考えられる。すなわち、 $A_1$  は fayalite-hercynite-iron cordierite 固相面内に位置し、その固相温度 (固相面内に位置する融液の凝固完了温度) は  $1088^\circ\text{C}$ 、液相温度 (溶融完了温度) は  $1150\sim 1170^\circ\text{C}$  である。ゆえに平均組成がこの固相面内にあるスラグの混合物であり、それが加熱されて、 $A_1$  に対応する Photo. 2 のような均一組織を得ようとする過程では、その固相温度から融液が生成し始める確率が最も高い。つまり、スラグの均一化が進んだ領域では、その平均組成が位置する固相面内の固相温度を、溶融開始温度とみなすことができる。

従つて、 $A_1$  の溶融開始温度は  $1088^\circ\text{C}$ 、溶融完了温度は  $1150\sim 1170^\circ\text{C}$  と推定される。これらの温度とその試験中断温度 ( $1100^\circ\text{C}$ ) を比較して考えれば、最初固相温度付近から共晶点近傍の融液が発生したが、 $A_1$  では、その融液はごくわずかであつたため、スラグの同化はあまり進まず、量的に最も多い FeO (ウスタイト) と反応して  $A_1$  は FeO よりにずれたものと考えられる。しかし、試験中断時にはごく一部ではあるが融液が生成していた可能性が大きく、この融液を介してスラグ間あるいはスラグ-ウスタイト間の反応が進行し始めていたものと推定される。同様に、 $A_2$  の溶融開始温度は

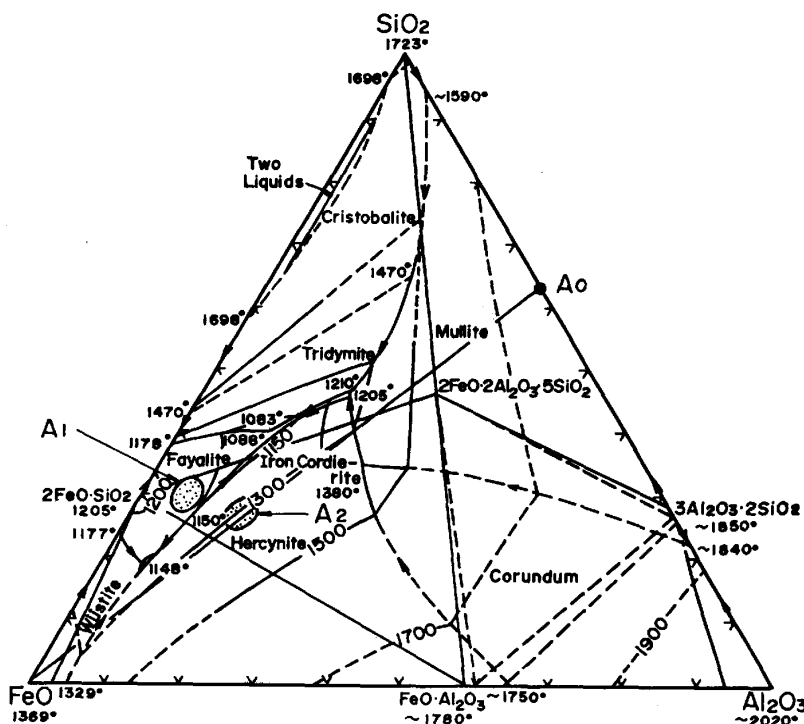


Fig. 4. Average composition of assimilated slag of acid pellet at  $1100^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$ .

1088°C, 溶融完了温度は 1280~1320°C と推定される. この溶融完了温度は A<sub>2</sub> の試験中断温度 (1300°C) にはほぼ等しく, A<sub>2</sub> は試験中断時にはほぼ完全に溶融していたと思われる. 1300°C 付近からこの融液がペレット粒子表面に滲出することによりペレットAの中心部の空洞化が始まったものと思われる. ゆえに, A<sub>2</sub> の組織は, ペレット中心部に残留した一部の融液が, 冷却される過程で晶出 (初晶として hercynite, 次いで fayalite, iron cordierite が晶出) して形成されたものと考えられる.

局所的に均一化したスラグの平均組成 A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub> がいずれも低融点領域に属し, かつ, その反応経路 (A<sub>1</sub> → A<sub>2</sub>) が, 昇温に伴う液相領域の拡大方向に沿って A<sub>0</sub>-FeO 線上に向かっている理由は, 以上のように, 軟化過程におけるスラグ間の反応が, 主として融液を介した固-液反応により進行していると考えることにより説明できる.

ペレットBの場合, スラグ組成を CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系 (Fig. 5)<sup>16)</sup> で近似すると, 化学組成から求めた還元前の平均脈石組成は B<sub>0</sub> 点, 1100°C および 1300°C 各中断試料において均一化が進んだスラグ部分の平均組成は, それぞれ B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 領域に位置する.

特に 1300°C 中断試料の場合, CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系での液相線温度は約 1400°C であるが, 還元前の脈石組成を CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で考えると約 1 割弱の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

が存在する. B<sub>2</sub> 組成に相当するところで, CaO-SiO<sub>2</sub> 系に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 10% 入ると融点は約 100°C 低下することから考えて, 試験中断温度と溶融完了温度とがかなり接近しており, この温度付近でかなり多量の融液が存在していたと推定される. しかし, XMA 分析からみると, 1300°C 以上でもスラグ中 FeO は減少していることおよび試験終了 (到達粒子温度で約 1550°C) 後, りっぱ内に残留していた均一スラグ中には FeO がほとんど無く, かつ, その組成を CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系で近似すると B<sub>4</sub> 点 (溶融完了温度: 約 1750°C) より正確に CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では溶融完了温度は約 1600°C, であることなどを考慮すると, その後の昇温過程では, スラグ間の反応の進行 (CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系で表示すると B<sub>2</sub> → B<sub>0</sub> (溶融完了温度: 約 2000°C) の方向) に伴って溶融完了温度が急激に上昇するため, 1300°C 付近で一度生成した融液の多くは, 完全同化に至る過程で一度再凝固する可能性が高いと考えられる.

このように, スラグ間の反応は主として局所的に生成した融液を介して溶融と再凝固をくり返しながら進行している. 焼結鉱についても同じようなスラグの同化過程が, 確認された.

4.2 軟化溶融性状と軟化溶融機構の関係

以上考察した各試料の軟化溶融機構とそれらの軟化溶融特性値 (Table 2) との対応関係を見ると, 軟化過程における融液生成量が極めて多いペレットAは, それらの少ないペレットBおよび焼結鉱に比べて, 軟化開始温

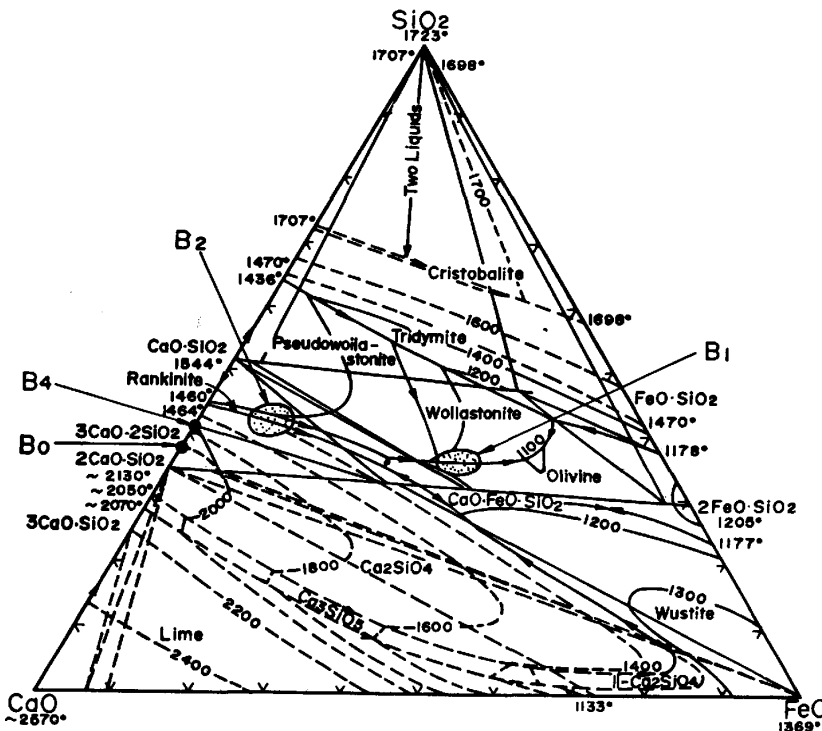


Fig. 5. Average composition of assimilated slag of self-fluxed pellet at 1100°C and 1300°C.

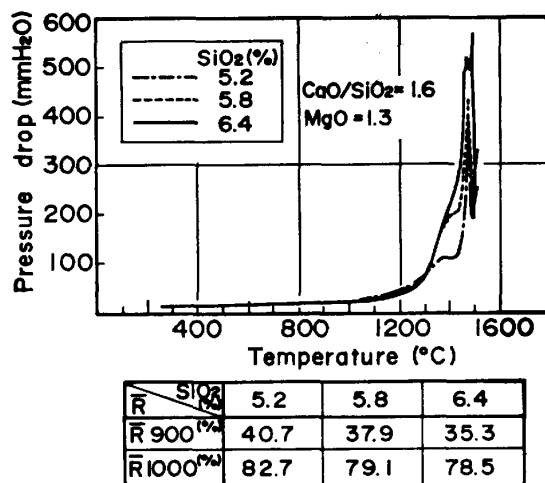


Fig. 6. Results of reduction under load test for sinter with different  $\text{SiO}_2$  content and same basicity.

度 ( $T_1$ ) が低く、軟化開始から滴下開始温度 ( $T_2$ ) までの温度幅 ( $\Delta T$ ) が大きくなっており、これに伴って  $1000 \sim T_2$  °C 間の通気抵抗 ( $\Sigma K, \bar{K}$ ) も高くなっている。

この軟化過程における融液生成量は、前述の軟化溶融機構から明らかのように、還元前のスラグの組成および量が一定の場合、 $1000^\circ\text{C}$  以上での残留 FeO が多いほどすなわち高温被還元性が悪いほど増大する傾向がある。

また、焼結鉱より塩基度および  $1000^\circ\text{C}$  での到達還元率 ( $R_{1000}$ ) の低いペレット B の  $\Sigma K, \bar{K}$  が、焼結鉱のそれより低いのは、ペレット B のスラグ量が焼結鉱に比べてかなり少なく、スラグ量減少による生成融液量の低下の効果が、塩基度および  $\bar{R}_{1000}$  の低いことによる影響を上回っているためではないかと推定される。

この点について確認するため、塩基度一定 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.6$ ) で  $\text{SiO}_2$  量の水準を変えた焼結鉱の荷重還元試験を行った。その結果を Fig. 6 に示すが、 $\text{SiO}_2$  量の増加すなわちスラグ量の増加に伴い、 $900^\circ\text{C}$  および  $1000^\circ\text{C}$  での到達還元率 ( $\bar{R}_{900}, \bar{R}_{1000}$ ) および  $T_1$  が低下し、 $\Delta T, \Sigma K, \bar{K}$  が増大していることが明瞭である。つまり、還元前の平均スラグ組成が一定の場合、スラグ量の増加は、高温被還元性の低下とあいまって、軟化過程における融液生成量の増加をもたらしており、低スラグ化による高温性状の改善効果がかなり大きいことが判明した。

## 5. 結 言

焼結鉱とペレットの軟化溶融挙動を比較かつ解析するため、高炉内条件に近似させた荷重軟化試験を行うと同時に、試験を中断して採取した試料の組織調査を行い、以下の結果を得た。

(1) 軟化溶融過程におけるスラグの同化反応には融液の生成が関与しており、その同化経路は昇温に伴う低融点領域の拡大方向に沿って、最終組成 (還元前の平均スラグ組成) に向かう経路が基本である。

(2) 酸性ペレット、塩基性ペレットおよび焼結鉱の軟化溶融挙動に差をもたらしている直接の原因は、スラグ間あるいはスラグ-ウスタイト間の反応に伴う溶融スラグの生成量および生成温度であり、酸性ペレットのように、低温での溶融スラグ生成量が多いものほど、軟化開始温度が低く、軟化開始から滴下までの温度幅および通気抵抗が増大する。

(3) 軟化過程における溶融スラグ生成量を左右する因子は、還元前のスラグの組成と量、および  $1000^\circ\text{C}$  以上での高温被還元性であり、同一塩基度の場合、スラグ量が多いほどあるいは高温被還元性が低いほど、溶融スラグの生成量は増加する。

## 文 献

- 1) K. KANBARA, T. HAGIWARA, A. SHIGEMI, S. KONDO, Y. KANAYAMA, K. WAKABAYASHI and N. HIRAMOTO: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 371
- 2) Y. SHIMOMURA, K. NISHIKAWA, S. ARINO, T. KATAYAMA, Y. HIDA and T. ISOYAMA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 381
- 3) M. SASAKI, K. ONO, A. SUZUKI, Y. OKUNO and K. YOSHIZAWA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 391
- 4) 里見弘次, 福島 勤, 古川 武, 小松 修: 鉄と鋼, 65 (1979), S1
- 5) 成田貴一, 前川昌大, 金山宏志: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1860
- 6) 斧 勝也, 肥田行博, 重見彰利, 児玉惟孝: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 777
- 7) O. BURGHARDT and K. GREBE: Stahl Eisen, 89 (1969), p. 561
- 8) 斧 勝也, 山口一良, 重見彰利, 西田信直, 神原健二郎: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 505
- 9) P. BARNABA, M. CECCARINI and R. FONTANA: Boll. Tech. Finsider (1976) Feb., p. 69
- 10) 福安憲司, 石井邦宜, 吉井周雄: 鉄と鋼, 64 (1978), S544
- 11) 下村泰人, 九島行正, 沖川幸生, 有野俊介: 鉄と鋼, 64 (1978), S539
- 12) 田代 清, 相馬英明, 高田 司: 日本鉄鋼協会東北支部「還元研究会」資料 (1979) (昭和54年3月)
- 13) 土屋 脩, 大槻 健, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1297
- 14) 山岡洋次郎, 堀田裕久, 梶川脩二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1850
- 15) 国分春生, 佐々木晃, 田口整司, 樋谷暢男: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2338
- 16) E. LEVINE, C. ROBBINS and H. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, ed. by M. RESER (1974), p. 241 [Amer. Ceram. Soc., Inc]