

コークス内装クロム鉱石ペレットの加熱過程における還元挙動

論文

李 海洙*・金 台東*²

Reduction Behavior of Chromium Ore Pellet Mixed with Coke Powder in the Heating Process

Hae Soo LEE and Tai-Don KIM

Synopsis:

To clarify the reduction process of chromium ore the pellet of chromium ore fines mixed with coke powder was heated in a coke powder bed at various reaction temperatures, such as 1 200, 1 300, 1 400 and 1 500°C.

The metalized fractions of Fe and Cr were evaluated by chemical analyses, and the variations of microstructure and composition of pellet in the reduction process were measured by using microscope, X-ray diffraction and EPMA. The following results were obtained.

The reduction curves of the pellets showed that the reduction rate of iron oxides and chromium oxides depends mainly on temperature. EPMA analysis showed that the firstly reduced Fe diffuses from the inside of ore particle to both its surface and the crack in it and then condenses with reduction, and the lately reduced Cr diffuses into the Fe grains and is intergrated mutually.

Key words: reduction of Cr ore-Carbon mixing pellet; X-ray diffraction; EPMA analyses; reduction curve.

1. 緒 言

クロム鉱石の固体炭素還元については、すでに多数の研究^{1)~10)}があり、その結果、クロム鉱石の還元性状、反応速度及び反応機構についての知見がえられているが、まだ不明の点もある。BARCZAら¹⁾は、固体炭素とクロム鉱石、高炭素フェロクロムとクロム鉱石、それぞれの混合物を焼成還元し、その反応機構を反応生成物層を通じての炭素の拡散によるとしており、RANKINら³⁾はクロム鉱石の炭素還元をおこない、還元反応の初期がガス反応で、後期は生成炭化物層を介しての炭素の拡散による反応であることを示唆した。これに対し片山⁷⁾らは、クロム鉱石の炭素還元は Boudourd 反応を伴うガス還元反応であるとして、それに未反応核モデルを適用し、反応速度の検討をおこなっている。このようにクロム鉱石の固体炭素還元機構は、まだ十分解明されているとはいえない。

またクロム鉱石の還元過程では、Fe の還元が優先し、Cr は遅れて還元されることが知られている。しかしそれを定量的に扱った研究は見当たらない。一方還元 Fe

と Cr は炭化されるが、それらの炭化と合金化の過程、さらには還元に伴って鉱石粒子中に生成した金属結晶内に生ずる、Fe と Cr の濃度分布の発生原因についても明らかにされていないのが実情である。なおクロム鉱石の脈石成分である Al₂O₃、MgO、SiO₂ 等のスラグ化反応でも MgAl₂O₄ の生成は確認されているが、SiO₂ のスラグ反応への寄与などは、まだ解明すべき点として残されている。

以上の諸点についての知見をえるため、著者ら¹¹⁾の鉄鉱石の炭素還元と同じ方法によって、南アフリカ産クロム鉱石-コークス及び SiO₂ 添加の混合ペレットをコークス粉で包み種々の温度条件にて還元することにした。

2. 試料及び実験

2.1 試料

Table 1, 2 は本実験に用いた南アフリカ産クロム鉱石とコークスの化学分析値及び工業分析値である。試料の作製にあたっては、鉱石の粒度別還元挙動を比較するため、鉱石は 0.07~0.1 mm (-140~+200 メッシュ)

昭和 63 年 4 月 22 日受付 (Received Apr. 22, 1988)

* 韓国産業科学技術研究所 (現: 韓国中央大学校) 工博 (Korea Institute of Science and Technology, Now Chung Ang University, 22 Fook Saktong Dongjuak-ku Seoul, Korea)

*2 韓国産業科学技術研究所 (Korea Institute of Science and Technology)

Table 1. Chemical analysis of chromium ore (w/o).

Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
47.69	22.31	3.41	11.67	1.9	12.46	0.31

Table 2. Composition of coke (w/o).

Fixed C.	Volatile	Moisture	Ash
87.78	2.34	0.70	9.80

Table 3. Coke and SiO₂ proportions of the pellet used in the present experiment.

Pellet 1 coke=5%	Pellet 4 coke=15% SiO ₂ =10%
Pellet 2 coke=10%	Pellet 5 coke=20%
Pellet 3 coke=15%	Pellet 6 coke=20% SiO ₂ =10%

粉末 90% と 0.1~0.25 mm (-60~+140 メッシュ) 粉末 10% を混合したものをを用いた。Table 3 に示したように鉬石粉末に同粒度 (-140~+200 メッシュ) のコークス粉末を 5, 15, 20 w/o 配合し, 更にコークス 15, 20 w/o 配合の場合については, SiO₂ の還元への影響とスラグ化反応を調べるため, 高純試薬の SiO₂ をそれぞれ 10 w/o 添加した。ついで十分混合し, ポリビニールアルコール 5 w/o 水溶液で混練した後, 15 g を秤取してペレット化した。

2.2 実験方法

ペレットは Fig. 1 に図示したように Al₂O₃ りつぽの中に入れ, その周りに -0.07 mm のコークス粉末を装入し蓋をした。含炭素ペレットを粉末の炭材中に埋める方法¹¹⁾ を採用したのは, 大気中焼成でも還元が可能となり実験が容易となる利点があるのに加えて, 工業の見地からも興味ある方法と考えたからである。還元焼成には箱形のカンタル炉を用いた。焼成温度はクロム鉬石の還元が, それほど望めない 1200°C より下の温度は除き, 1200, 1300, 1400°C の 3 水準とし, 一部 1500°C でも焼成をおこなった。炉内雰囲気は N₂ 中と大気中の双方を比較しても, 還元率の差はほとんどなかった。また含炭素ペレットのみを N₂ 中 1 h 焼成したが, C=5% ペレットで 2~3% の還元率の低下を認めたものの, 他は認められなかった。以上のことから焼成はもっぱら大気中にておこなった。

還元後のペレットは 2 等分し, 一方は樹脂に埋め込んだ後, 顕微鏡検査および EPMA 分析用の試料とし, 他方は化学分析および X 線回折に供した。なお金属化率 (%) は金属鉄とクロムを奥田らがおこなった分析方

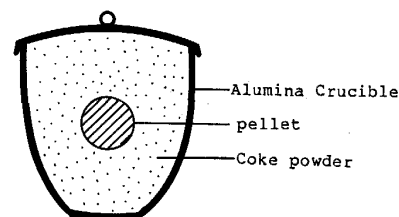


Fig. 1. Reducing method of pellet.

法¹²⁾ によって定量し, 次式によって算出した。残留炭素は米国 LECO 社製の炭素硫黄分析装置によって分析した。

$$\frac{M_{\text{Fe}(\text{Cr})}}{T_{\text{Fe}(\text{Cr})}} \times 100 = \text{金属化率} \quad \dots\dots\dots (1)$$

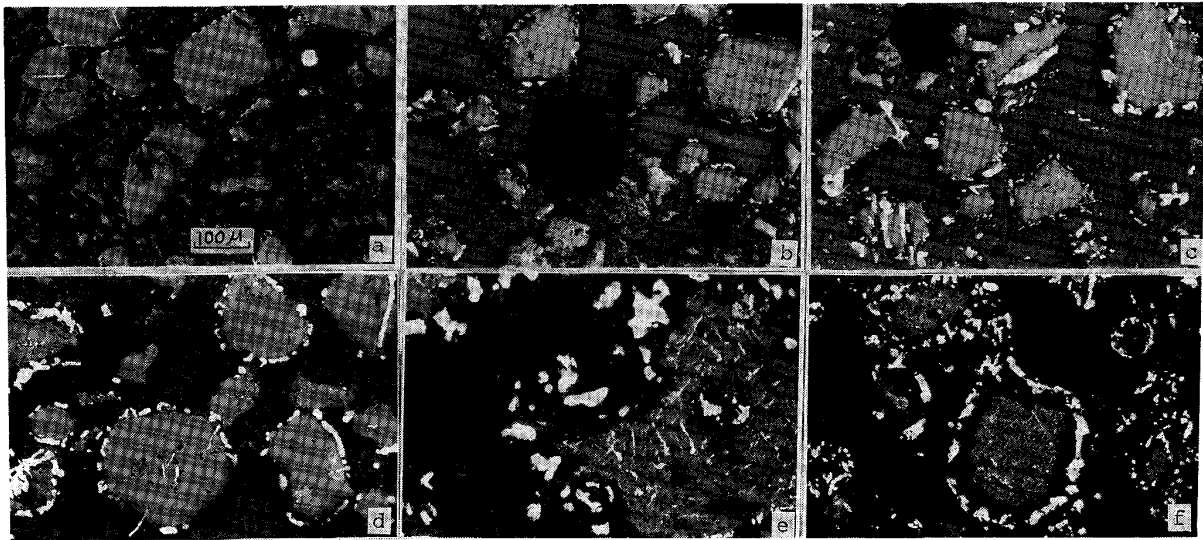
ここで, $M_{\text{Fe}(\text{Cr})}$; 還元ペレット中の金属 Fe(Cr) (%),
 $T_{\text{Fe}(\text{Cr})}$; 全 Fe(Cr) (%)

3. 実験結果と考察

3.1 還元挙動

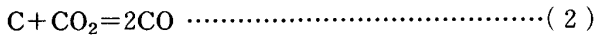
1200, 1300, 1400°C にて 4 h 還元した鉬石粒子の顕微鏡写真を Photo. 1 に示した。写真中灰白色の粒子がクロム鉬石で, その表面や内部に見られる白色部は金属相である。これでわかるように低温側で金属相の生成は少なく, 高温ほど多くなる。またクロム鉬石の還元は粒子表面, またはき裂部から始まっているように見え, 還元初期の鉬石粒子表面には微粒子の金属結晶が生じ, 還元の進行に伴って, それらは互いに接合し, 粒状または層状に粗大化するものと推測された。写真 c, d の鉬石粒子の内部に見られるき裂部では, 金属結晶が線状に形成されているが, この部分でも初期には, 表面同様, 微粒子が接合し, 線状に粗大化したものと考えられた。なお, 鉬石のき裂は還元前の鉬石にも, 顕微鏡的に認められているので, 還元中に生じたものかどうかは, 明らかでない。この時, ペレット全体では, 表面層で特に還元が進んだ形跡は見られなかったが, それは多分, ペレットの内部にコークスが存在する限り, コークスのガス化反応によって CO ガスが発生し, 外部へと拡散するためペレット周辺コークスの還元への寄与が, なかったためと考えられた。

クロム鉬石中の各成分の還元反応は, 一般に次のようなガス還元反応式で表されている²⁾。これらのうち最も難還元の反応は (7) 式であり, MgCr₂O₄ が他の酸化物と複合化すると, 更に難還元化することが知られている。なお (6) 式の反応の標準自由エネルギー変化は先行研究者らの熱力学的データ¹³⁾¹⁴⁾ に基づいて求めた値であ

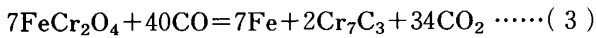


a, b : At 1 200°C for 2 h and 4 h c, d : At 1 300°C for 2 h and 4 h e, f : At 1 400°C for 2 h and 4 h
Photo. 1. Microstructures of the pellets reduced at various temperatures for 2 h.

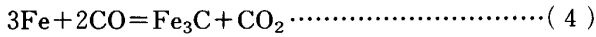
り、(3)式の反応の還元よりも、起こりにくいことが予想された。



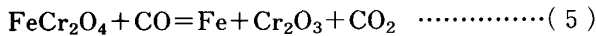
$$\Delta G^{\circ}_2 = 40\,800 - 41.77T$$



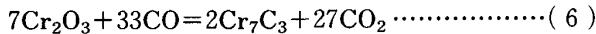
$$\Delta G^{\circ}_3 = 116\,631 + 299.5T$$



$$\Delta G^{\circ}_4 = -43\,275 + 39.27T$$



$$\Delta G^{\circ}_5 = -1\,700 + 8.67T$$



$$\Delta G^{\circ}_6 = 194\,612 + 300.9T$$

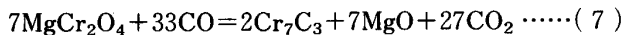


Fig. 2 は混合コークス量が異なるペレットの金属化率を示す曲線である。同図から Cr に比べ、Fe の還元が優先的に進むことを定量的に把握することができた。これは本実験のように Fe と Cr を個別に分析することによって可能で、他の研究のように、重量変化から求めた還元率からは困難と考えられる。本ペレットの還元に必要なコークス量は 15% 前後と計算される。コークス 15, 20% のペレットでは高温になるにつれ、Cr の還元も早くなり、1 400°C 3~4 h 還元で、Cr の金属化率は 80% 以上に達した。なおコークス 15, 20% ペレットは共に同一温度では金属化率も同程度となり、過剰混合及び外装コークスは還元にならざる影響を与えていない。したがって Cr の還元も混合コークス量が化学量論的に満たされれば温度に大きく依存することがわかる。

Fig. 3 はコークス 15 及び 20% 配合について SiO₂

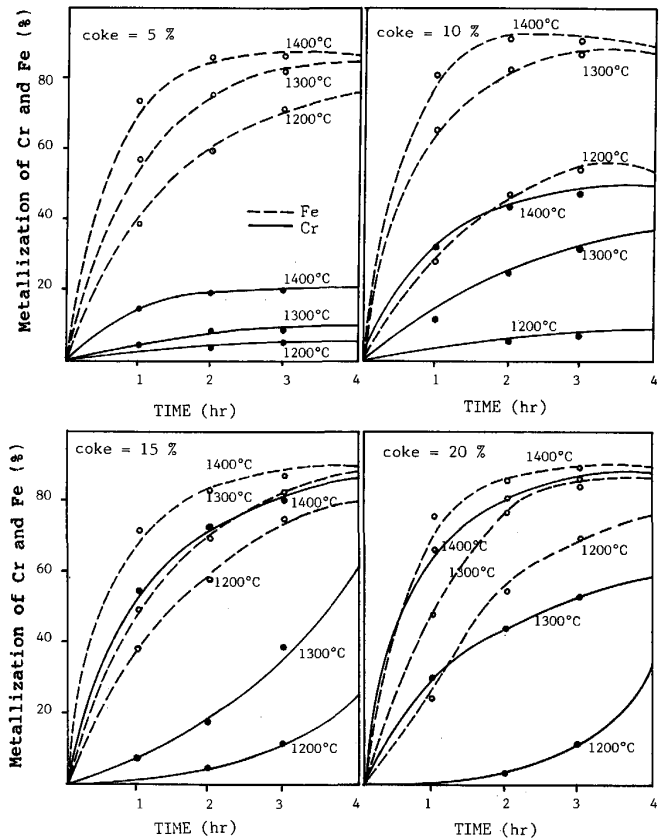


Fig. 2. Degree of reduction of pellet at each temperature.

を、それぞれ 10% 添加したペレットの還元曲線である。Fig. 2.との比較でわかるように、コークス 15% 及び 20% 配合とも 1 400°C では、SiO₂ の添加により、還元率は上昇したが、1 200 及び 1 300°C ではその影響はほとんど見られない。SiO₂ の添加は、すでに指摘されて

いるように⁷⁾高温域でCrの還元を促進する効果があるものと判断された。

Fig. 4はSiO₂を添加しない種々のコークス量の異なるペレットについて、各温度における焼成時の炭素消費率を焼成時間に対し示したものである。この炭素の分析値には炭化金属中の炭素も含まれており、その値は100%還元時、Cの飽和で約4%となった。図であきらかなように、焼成温度が高いほど、また焼成時間1~2hで炭素の消費速度が大きく、還元曲線とも良い対応を示す。なおコークス配合量の少ない方で、消費率が高いのは、各ペレットのコークス配合量が異なっても、各温度での炭素の消費が同程度に進んだためと考えられた。

3.2 還元過程での各成分の挙動

Photo. 2は1200°Cにて2h焼成してえた、ペレッ

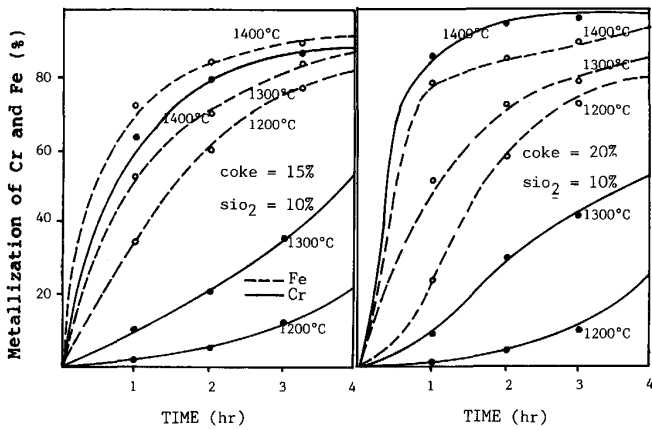


Fig. 3. Degree of reduction of pellet at each temperature.

ト中粗粒(粒径0.25mm)鉍石の2次電子(SE)像及び電子線走査(EPMA)像である。なおこのペレットはFeの金属化率が平均60%、Crのそれが約3%であった。SE像からわかるように鉍石粒子の表面、またはき裂部に金属相の生成物を認めた。それはEPMA像から見て、Feを高濃度に関り、Cr、Mg、Alは、ほとんど検出されていないので、Feを主成分とする金属相と判断される。なお鉍石粒子内にはCrが一様に分布し

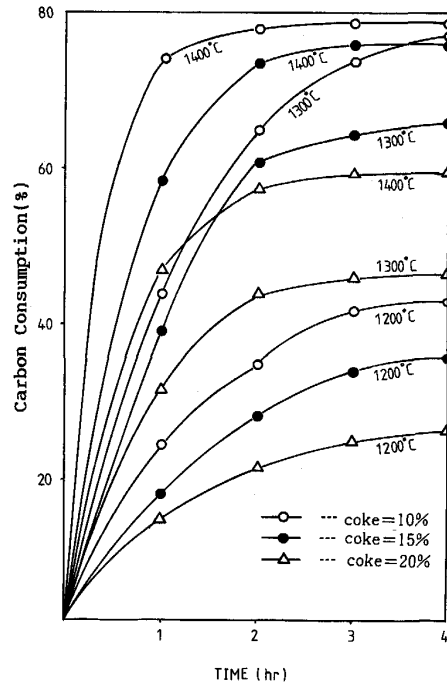


Fig. 4. Variation of carbon consumption for reducing time of pellet at each temperature.

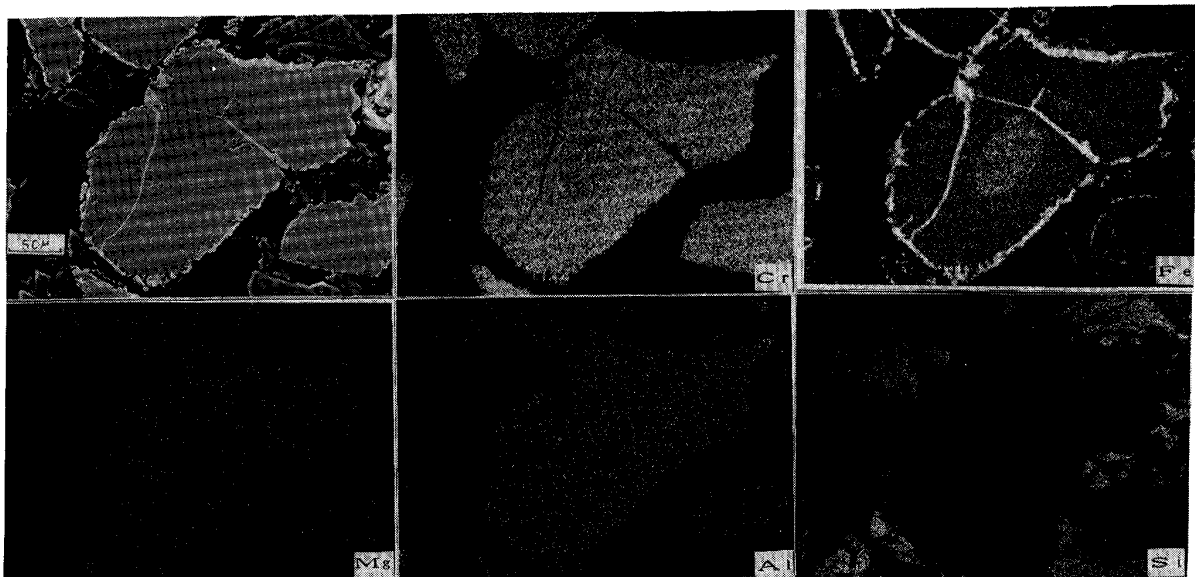
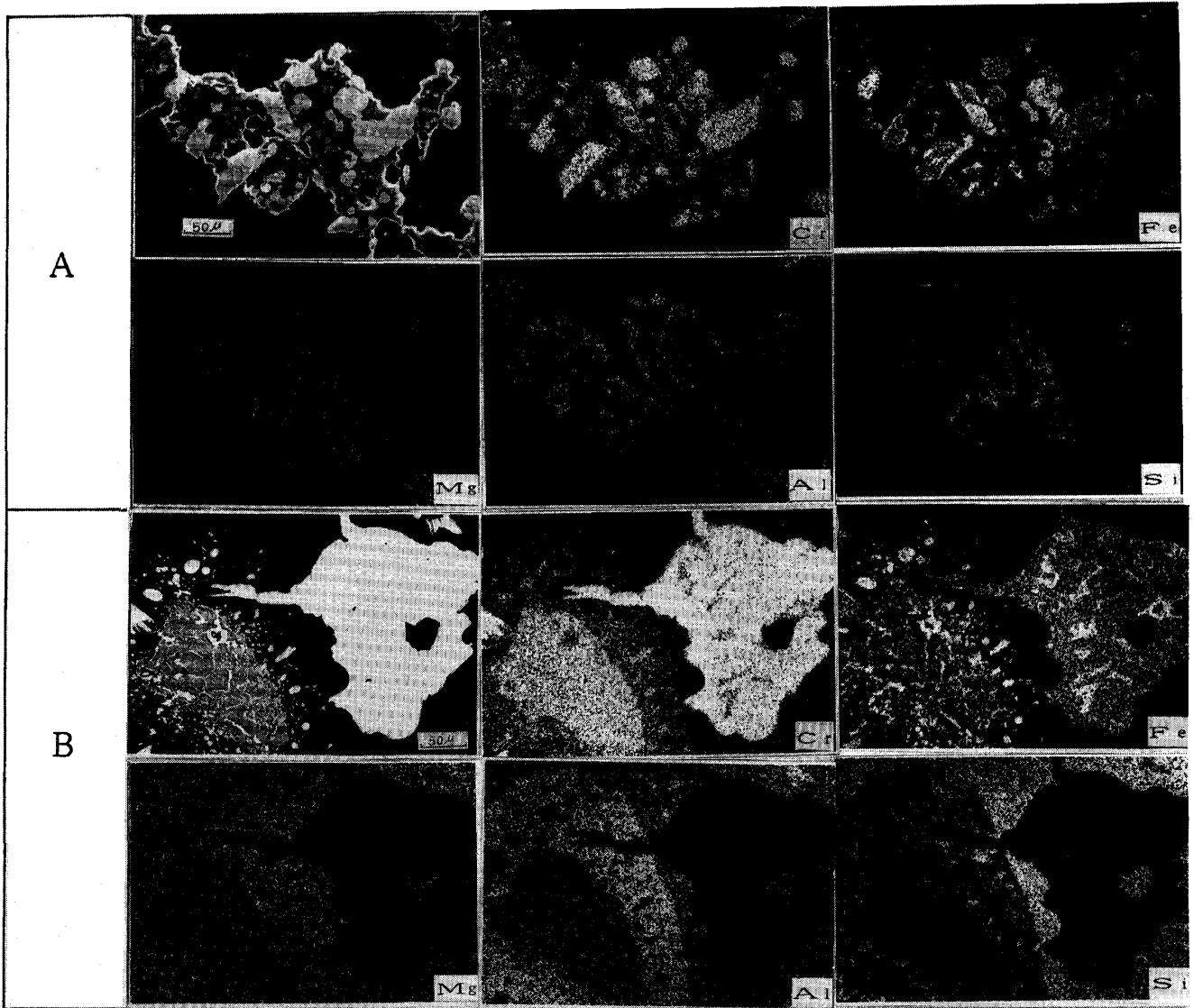


Photo. 2. Secondary electron (SE) and electron beam scanning (EPMA) images of the pellet reduced at 1200°C for 2h, which contains 15% coke initially.

ている。また Photo. 2 のごとく粗粒鉱石中の Fe 濃度は未還元領域と見られる島状 (Islet) の中心部で高いが、その周囲では低い。したがって、この部分の Fe は表面に拡散したことを示唆している。これに対し細粒 (粒径 0.1 mm 以下) の鉱石粒子内には Fe の濃度分布は小さく、表面に高濃度の金属炭化物をほとんど含まない金属相を形成した。粗粒の場合の Cr の還元はほとんど進んでおらず、Mg, Al も鉱石粒子内に均一に分布しているのが特徴的である。また Si も鉱石粒子表面層の脈石部に分布し、EPMA 像の各成分の分布状態から判断して、スラグ化した形跡は見られない。更に高温になると生成金属相は Cr を高濃度に含むようになり粒子化した。

Photo. 3 にコークス 15% ペレット A とコークス 15%, SiO₂ 10% 混合ペレット B を 1400°C にて 4h 焼成した場合の SE, EPMA 像を示した。生成した金

属結晶は粒子化し、1300°C に比べ Cr 濃度の増加と粗粒化が一層進行することが認められ、特に B では金属粒子が A に比べて全体に大きく、またこれら金属結晶粒子には金属炭化物が含まれるようになる。EPMA 像から見て、Si が混在している層はスラグ化したと考えられるが、このような層との分離も顕著に起こっていたのが一般的であった。ただし、まれには B の写真左側の鉱石粒子に見るように、Cr が未還元のまま残っていることもある。この鉱石粒子の表面層で Al 濃度が平均して高く、Si 濃度は右側の粒子の場合に比べて低い。Cr の還元もおくれている。RANKIN³⁾ からも同じく還元鉱石粒子表面層に Al の高濃度部分を認め、それは Fe と Cr が還元で移動したため生じたとしている。しかし当粒子の場合、Fe は相当量なのに Cr はわずかしか還元されておらず、また表面層の Al が比較的均一に分布してい



A : Pellet which contains 15% coke B : Pellet which contains 15% coke and 10% SiO₂
 Photo. 3. SE and EPMA images of the pellet reduced at 1400°C.

Table 4. Principal lattice constant and intensity of the X-ray diffraction lines of reduction products.

Composition	Lattice const. (Å)	Intensity (I/I ₁)	Cr-ore	A1300-2 (C-h)	A1300-4	A1400-2	A1400-4	A1500-2	B1300-2	B1300-4	B1400-2	B1400-4	B1500-2
(Mg, Fe) (Cr, Al) ₂ O ₄	4.76	20	W	M	W	W	W		M	W, M			
	2.92	20	W	M	W	V, W	V, W		W	V, W			
	2.49	100	S	S	M	W	W		S	M	V, W	V, W	
	2.07	50	M	M	M	W	W		M	W, M			
	1.59	60	M	W, M	W	W	V, W		W, M	W			
	1.47	70	M	W	V, W	V, W	V, W		W	V, W			
	1.08	50	W	M	V, W	V, W	W		W	W			
(Cr, Fe) ₇ C ₃	2.30	40		W, M	W, M	M	M	V, W	W	W	W, M	W, M	W
	2.12	60		W	W	W	W	W	V, W	V, W	W	W	W
	α-Fe	(100)											
	2.04	100		M	M	S	S	M	W, M	W, M	M	M	M
	1.81	60		V, W	V, W	V, W	V, W	V, W	V, W	V, V, W	V, W	V, W	V, W
	1.74	60		W	W	W	W	W	V, W	V, W	W	W	V, W
	1.205	60		V, W	V, W	V, W	V, V, W	V, W	V, W	V, V, W	W	W	W
1.18	60		V, W	V, W	V, W	V, V, W	V, W	V, W	V, V, W	W	W	W	
α-Fe	(30)												
1.16	60		W	W	W	V, V, W	W	V, W	V, V, W	W	W	V, W	
MgAl ₂ O ₄	4.66	35		V, W	W	W	W	W	V, V, W	V, V, W	V, W	V, W	W, M
	2.86	40		V, W	V, W	W	W	W	V, V, W	V, V, W	W	W	W
	2.44	100		W	W, M	W, M	M	M	V, W	W	W, M	W	M
	2.02	65		V, W	W	W	M	W	V, W	V, W	W	W	W
	1.555	45		V, V, W	V, W	V, W	W	V, W	V, W	V, W	V, W	V, W	V, W
	α-Fe	(19)											
1.43	55		V, W	V, W	W, M	W, M	W	V, V, W	V, V, W	V, W	V, W	W	
α-SiO ₂	4.26	35							W	W	V, W		
	3.34	100							M	M	M		
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	4.09	75										V, V, W	
	3.39	70										V, V, W	
	3.37	60										V, V, W	
	3.13	100										W	
	3.046	65										V, V, W	
	3.034	55										V, V, W	
	3.014	60										V, V, W	
Mg ₂ SiO ₄	3.88	64						V, V, W					V, V, W
	2.764	62						V, V, W					V, V, W
	2.51	60						V, W					W
	2.46	100						W					W, M

A : coke=15% B : coke=15% SiO₂=10% S : strong M : middle W, M : weak middle W : weak V, W : very weak V, V, W : very very weak

ることから、この Al は原鉱石由来のものと考えられた。一方この時生成の金属結晶粒子には Fe と Cr の濃度分布を生じていることから、金属炭化物の生成が示唆された。

1500°C で還元したペレットを肉眼的に観察した結果、SiO₂ 添加の方は大方溶融し、ペレットの形状が崩れていたが、添加していない方は形状を保っているものの局所的な溶融を起こしていた。そのいずれも溶融した部分では金属炭化物を含む金属結晶粒子がスラグと分離し、粗大化して、EPMA 像によると Fe と Cr の濃度分布も一層大きくなっていた。

3.3 X線回折の結果から見た鉱物相

コークス 15% 混合ペレットとコークス 15%, SiO₂ 10% 混合のペレットを 1300, 1400, 1500°C にて 2h 及び 4h 還元後の生成相の X線回折結果を Table 4 にまとめて示す。同表からわかるように、鉱石中のクロマイトは温度の上昇と焼成時間の経過に伴って回折強度が低下し、1500°C 2h の焼成で消失する。これに対し SiO₂ 添加したものは、1400°C においてすでに最強のクロマイトの回折線は痕跡ほどに減少している。このようにクロマイトの回折線強度が低下するにつれ、

(Cr, Fe)₇C₃ の回折線が出現し、その強度は温度の上昇と時間の経過につれて増大した。還元初期には α-Fe の生成が推察できるが¹⁵⁾、それは (Cr, Fe)₇C₃ の生成に伴って消失してゆくものと推測された。また 1300°C では MgAl₂O₄ の回折線が出現し、その強度は焼成温度の上昇と焼成時間の経過につれ、徐々に増加した。SiO₂ 添加ペレットは 1400°C 付近で Mg₂Al₄Si₅O₁₈ と見られる回折線を示し、それは 1500°C で消失した。そうして 1500°C では SiO₂ 添加、無添加のいずれのペレットでも新たに Mg₂SiO₄ の回折線を示すようになった。以上のように、クロム鉱石の脈石成分は、低温側で MgAl₂O₄ を形成し、高温側に移るにしたがって、SiO₂ がスラグ化に関与してくることが、X線回折の結果明らかとなった。この事実は他の研究では報告されていない。

3・4 還元生成金属相の浸炭反応

Photo. 4 は 1300°C 2h の還元により、生成した金属結晶粒子の Fe, Cr, C の EPMA 像及び EPMA 線分析結果と、その模式図を示したものである。写真中右側の金属結晶粒子を EPMA 像で見ると、内部は主に Fe であるが、表層で Cr が高くなっており、Cr が表面から内部に向かって拡散してゆく様子がわかる。線分析の結果では金属結晶粒子の表面層の高 Cr 濃度を明確に示さないが、これは X線の走査速度に対し、高 Cr 層の幅が狭いためと考える。また EPMA 像からは、試料埋込み樹脂による炭素の高濃度部分以外、左の金属結晶粒子周辺には炭素の分布が見られないが、右の金属結晶粒子表層の高 Cr 濃度部では、C の分布が見られる。これは還元 Cr へ浸炭が進行したため、還元の進行に伴って浸

炭相は更に内部の鉄相へ拡散し、Fe を炭化する一方 Fe と Cr も合金化するものと考えられた。著者は鉄鉱石の還元と浸炭の相関を検討し、鉱石粒子では全体に還元がほぼ完了した段階で浸炭反応が進行することを明らかにしている¹¹⁾。しかしクロム鉱石の場合は写真でもわかるように、還元生成金属相と未還元相が共存した状態でも、還元 Cr に浸炭反応が進むことを示している。このように、クロム鉱石での還元及び浸炭の機構は鉄鉱石の場合と大きく異なることを、本実験の EPMA 分析によって明らかにすることができた。

なおこの浸炭反応が金属相周辺に固体炭素の存在しない状態で起こっていることから、CO ガスによる反応と考えられた。したがって、金属結晶と未反応部との接触面へは BARCZA ら¹⁾ と NAFZEGGER ら⁴⁾ のいう金属炭化物を介して、炭素の拡散が進行し、その結果還元反応が進むものと考えられる。特にクロム鉱石還元後期の反応である Cr の還元反応はこの機構によって、進むものと推測された。ただし、金属相全体のある部分では、コークスとも接触する可能性もある。その場合、高温であることから CO を経由せず、炭素との直接浸炭が進行することも考えられるが、炭素の消耗によって、すぐ接触ははずれて、結局は CO による反応になると考えられる。以上のようにクロム鉱石の炭素還元は初期の Fe 還元が主に CO ガスで、後期の Cr は生成炭化物層を通じて炭素の拡散が主であると推察される。他の研究結果と比較して興味ある結果となった。

Photo. 5 は還元で粗大化した金属相の EPMA 像及び Fe, Cr, C の線分析結果を図示したものである。写真

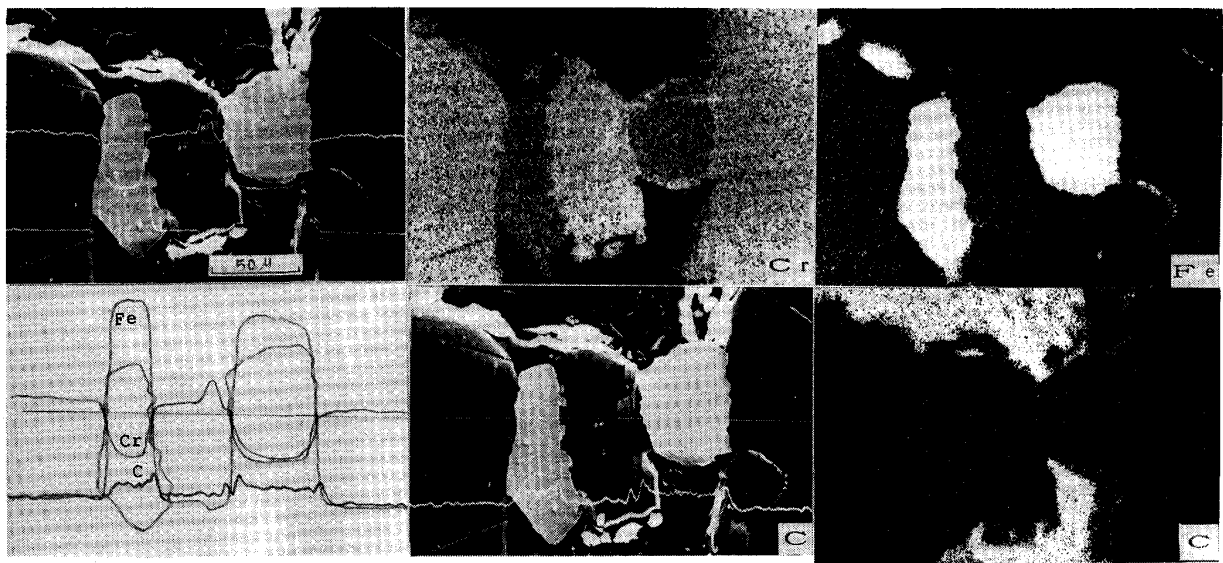


Photo. 4. Distribution of Cr, Fe and C in metallic part of the pellet reduced at 1300°C for 2h, which contains 15% coke initially.

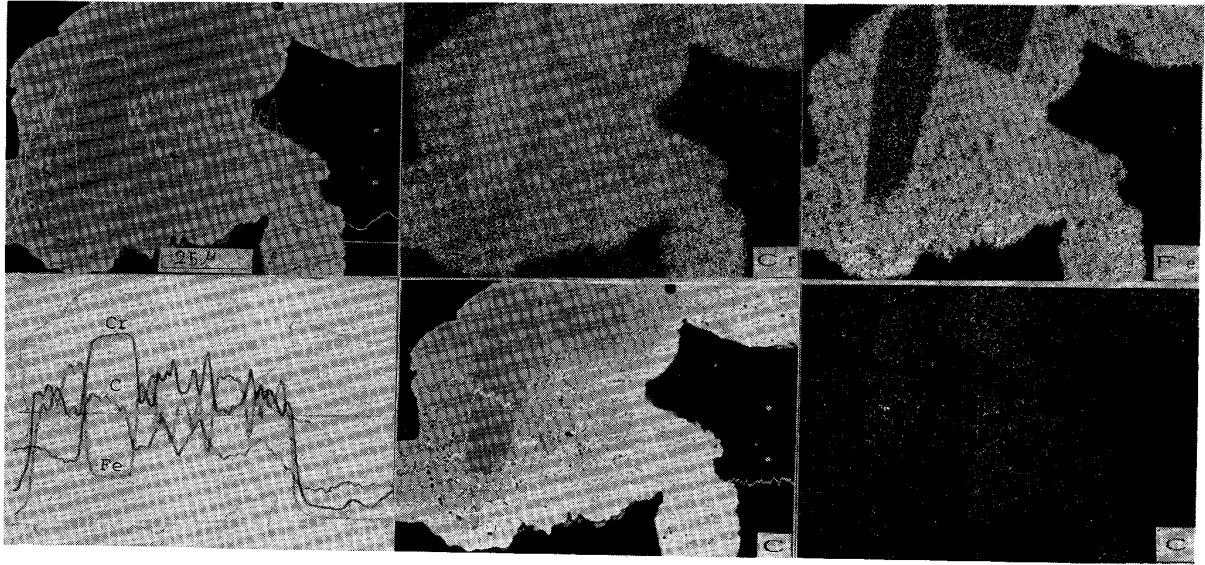


Photo. 5. Distribution of Cr, Fe, C in the metal of the pellet reduced at 1500°C for 2 h, which contains C=15% initially.

で明らかのように、金属相には Fe と Cr の分布が生じ、Cr の高濃度部分で炭素濃度が高くなっている。その原因については明らかでない。なお X 線回折では、炭化物が完全結晶でなかったためかそれらの炭化物は確認できなかった。

4. 結 論

南アフリカ産クロム鉱石粉末とコークス粉末の混合ペレットをコークス粉末に埋め込み、還元焼成して、その還元機構を追求し、次の結果をえた。

1) 混合ペレット中のクロム鉱石は Fe が優先的に還元される。この時 Fe と Cr の還元速度は温度に依存するが、Cr は Fe に比べ還元が遅く、高温になると、活発になる。

2) ペレットに SiO_2 を添加すると、1400°C 以上の温度で、還元反応の促進効果を示した。これは脈石成分とのスラグ化反応に関係があるものと推測された。

3) 焼成後のペレットの EPMA 分析から、還元の進行にともなって、Fe は鉱石粒子の内部から表面、またはき裂部に拡散する一方、後から還元された Cr は、炭化されて金属鉄相の表面から内部へと拡散し、合金化する。

4) クロム鉱石の炭素還元では、初期の Fe 還元は主に CO ガスによって、後期の Cr の還元は生成炭化物層を通じて炭素の拡散が主体であると考えられた。

5) X 線回折結果では 1300°C 以上で、 MgAl_2O_4 を生成し、 SiO_2 を添加した場合は 1400°C で $\text{MgAlSi}_5\text{O}_{18}$ をも生成するが、後者は 1500°C で消失した。1500°C では両ペレット共 Mg_2SiO_4 を新たに生成した。

文 献

- 1) N. A. BARCZA, P. R. JOCHENS and D. D. HAWAT: Electric Furnace Proceedings (1971), p. 88
- 2) 片山 博: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 207
- 3) W. J. RANKIN: Arch. Eisenhüttenwes., **50** (1979), p. 373
- 4) R. H. NAFZEGGER, J. E. TRESS and J. I. PAIGE: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 5
- 5) C. A. PICKLES, S. SWANG, C. B. ALOCK and R. S. SEGSWORTH: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **18** (1978), p. 369
- 6) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 331
- 7) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1559
- 8) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1094
- 9) U. F. CHINJE and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **13** (1986), p. 3
- 10) 山岸一雄, 佐賀淳一: フェロアロイ, **21** (1972), p. 6
- 11) 李 海洙, 館 充: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 6
- 12) 奥田欽之助, 村中 貢, 武田菊雄, 阿部 浩, 櫻井良治, 後藤 義: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 338
- 13) B. S. RANKIN: Institution Mining Metallurgy (1978), p. 4107
- 14) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1979) 5th, p. 254 [Pergamon Press]
- 15) 李 海洙, 館 充: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 482
- 16) 李 海洙: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 3042