

粘土系鉄鉱石微粉部の選択造粒による 焼結溶融反応の改善

芳我 徹三*・大塩 昭義*・肥田 行博*²・福田 一*³・緒方 就昭*

Improvement of the Melting Reaction in Sintering Process by
the Fine Part Selective Granulation of Clayish Iron Ores

Tetsuzo HAGA, Akiyoshi OHSHIO, Yukihiko HIDA, Hajime FUKUDA and Nariaki OGATA

Synopsis : In order to clarify the melting reaction of iron ores with limestone fines, the melt formation process was directly observed. Single particle firing tests and small packed bed firing tests were carried out for evaluating the sintering performance of sinter mix pseudo-particles.

It was made clear from the direct observation of melt formation that the melting behavior of solid phases formed from primary melt is important to improve the coalescence of sinter mix pseudo-particles. The iron ores containing quartzite ("quartz-rich iron ore") are easier in forming the melt than the ores containing much clay minerals ("clayish iron ore").

The pseudo-particle using fine clayish iron ores as the adhering part was strong both before and after firing. The results of a small packed bed sintering test showed that segregation of limestone in sinter mix is effective in forming the melt. The increase in limestone concentration of quartz-rich iron ore fines which are adhering to a coarse nucleus particle is the most effective for coalescing pseudo-particles and for making a desirable pore network during sintering.

On the basis of these results, the "fine part selective granulation method of clayish iron ores" was newly proposed to improve the sintering performance of iron ores.

Key words : sintering ; melt ; coalescence of granules ; pore network ; permeability ; iron ore ; gangue minerals ; clay ; quartz ; granulation ; pseudo-particles ; limestone.

1. 緒言

自溶性焼結鉄製造プロセスにおいて、鉄鉱石と石灰石との溶融反応は焼結体を形成する上で極めて重要な反応であることから、平衡状態図をもとにした融液および鉱物組織の形成過程の検討^{1,2)}や、鉄鉱石の銘柄毎の溶融挙動の検討^{3,4)}など、様々な側面からの研究がなされてきた。さらに、焼結プロセスでの溶融反応を、昇温過程での鉄鉱石微粉部と石灰石との反応による融液生成挙動と、その融液の影響を受ける鉄鉱石粗粒部の同化挙動⁵⁾とに大別すると、後者については、例えば、ピソライト系鉄鉱石の同化抑制に関する新しい原料事前処理方法など、多くの提案がなされている^{6,7)}。

一方、前者の融液生成挙動に関しては、塩基度、石灰石粒度、焼成温度などによる改善の検討はあるものの、鉄鉱石の銘柄毎の特性を考慮した積極的な制御手段に関する検討は少ない^{8,9)}。この理由は、ひとつには、通常の焼結鉄製造プロセスでは、焼結配合原料が強度の低い造粒物である擬似粒子の状態で存在することが多く、融液生成反応の起点となるべき配合原料微粉部が原料混合段階でほぼ均一な

構成になり、調整が困難であることによる。いまひとつには、焼結体形成の基本要素である粒子間結合や、気孔ネットワーク形成¹⁰⁾に必要な融液性状が不明確であることによる。

したがって、本研究では融液生成挙動を直接観察するとともに、擬似粒子焼成試験を行い、融液生成に伴う擬似粒子強度の変化、粒子間結合強度の変化、および焼結層内の通気性の変化を調査することにより、効率的に焼結体を形成するための望ましい溶融挙動を明確にすることにした。さらに、配合原料微粉部の配合設計を実現するために、造粒物の強度に関する検討を行った。これらの結果をもとにして、融液生成挙動を改善するための、新しい原料事前処理方法に関する考察を行った。

2. 実験方法

2.1 供試料

自溶性焼結鉄製造過程における鉄鉱石と石灰石との融液生成挙動は鉄鉱石銘柄によって大きく異なり、特に脈石成分の影響を強く受けることが指摘されている¹¹⁾。したがって、

平成8年7月9日受付 平成9年1月14日受理 (Received on July 9, 1996; Accepted on Jan. 14, 1997)

* 新日本製鐵(株)大分製鐵所 (Oita Works, Nippon Steel Corp., 1 Oaza Nishinosu Oita 870)

* 2 (株)日鐵テクノリサーチ (Nippon Steel Technoresearch Corp.)

* 3 新日本製鐵(株) (Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of iron ores and limestone used in experiments.(mass%)

Material	[Name]	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CW *
Hematite M	-0.5mm [Ore m]	68.10	0.04	1.12	0.04	0.51	0.001	0.006	0.43
	-0.5mm [Ore h]	60.66	0.11	5.93	0.08	3.22	0.006	0.018	2.90
Hematite H	1-2mm [Ore n]	62.07	0.14	4.68	0.04	2.86	N. D.	N. D.	2.98
	2-3mm [Ore N]	63.71	0.14	3.76	0.04	2.34	N. D.	N. D.	3.04
Limestone	-0.5mm	0.20	0.00	0.22	55.20	0.05	0.003	0.003	N. D.

* CW : Combined water

Table 2. Mixing ratio of raw materials in pseudo-particles.(mass%)

Raw material			Pseudo-particle											
			M00	M05	M10	M15	M20	B10	h00	H00	H05	H10	H15	H20
Adhering layer	Ore m	-0.5mm	40	35	30	25	20	15						
	Ore h	-0.5mm						15	40	40	35	30	25	20
	Limestone	-0.5mm	0	5	10	15	20	10	0	0	5	10	15	20
Nucleus	Ore n	1-2mm						60						
	Ore N	2-3mm	60	60	60	60	60	60	0	60	60	60	60	60

本実験では脈石成分の大きく異なる2銘柄の鉄鉱石を使用し、融液生成挙動の特性を比較した。鉄鉱石はブラジル産ヘマタイト鉱石M(脈石：石英主体)および西豪州産のヘマタイト鉱石H(脈石：粘土鉱物主体)を完全乾燥後、分級して各粒度に調整した。0.5mm以下の粒度を、それぞれ鉱石m、鉱石hとし、同様の調整を行った石灰石とを用いて融液生成反応の実験に供した。擬似粒子の核鉱石としては、鉱石Hの1~2mmおよび2~3mmに分級したものを、それぞれ鉱石nおよびNとして用いた。Table 1はそれらの化学分析値を示す。

2・2 融液生成挙動の直接観察

焼結過程での融液生成反応は、鉄鉱石微粉部と石灰石との接触部分を起点として進行することから、実験には、微粉の鉱石mおよび鉱石hを使用した。鉄鉱石と石灰石との質量比は、実機配合原料条件に合わせて80：20一定とした。

本実験は、焼結プロセスにおける融液の生成温度、生成量、流動性などを直接観察し、粒子間結合強度の改善策を検討することを目的とした。観察装置をFig. 1に示す。本装置は光学顕微鏡ステージに最高温度1500°Cの赤外線集光式加熱装置を装着したもので、焼結過程での融液生成挙動を実体顕微鏡で観察できる構造とした。

アルミナ製試料ホルダー(内径4.5mm、高さ2.5mm)内に試料を粉体の状態のまま装入したのち、大気雰囲気中で焼成した。昇温速度は、室温から1100°Cまでは300°C/min、1100°C以上は観察を容易にするために、5°C毎に2min保持しつつ1400°Cまで昇温した。温度制御はアルミナ製試料ホルダー底部の熱電対によって行った。ここで、無機系测温用ペレットを用いた予備実験により、実際の試料温度は、本熱電対の指示温度より20~30°C高いことが確認されている。この熔融反応過程を上部から実体顕微鏡にて連続観察してその映像を記録した。

2・3 擬似粒子焼成試験

本実験における擬似粒子は、核/粉比率を質量比で6：4とした。核鉱石は粒径が2~3mmの鉱石Nを用い、附着粉としては、0.5mm以下の鉱石mおよびhと石灰石とを使用した。擬似粒子の配合条件をTable 2に示す。

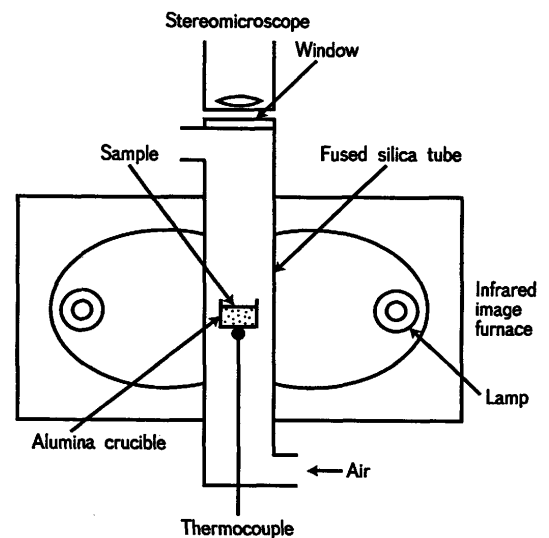


Fig. 1. Schematic diagram of a stereomicroscope with high temperature heating system.

擬似粒子は直径100mmの実験用皿型造粒機により製作した。造粒時間は5minで、核粒子のまわりに粉が完全に付着するまで水分を添加した。このとき、擬似粒子の水分は、附着粉が鉱石mの場合には約10.0mass%で、鉱石hの場合には約9.0mass%であった。擬似粒子の強度については、造粒直後の3~5mm径の擬似粒子30個を、1個ずつ1.5mの高さから鉄板上に3回落下させたときに崩壊した粒子の個数比率を「落下崩壊率」(Drop degradation index, %)として評価した。焼成試験は以下の2種類の方法で実施した。

2・3・1 単一擬似粒子焼成試験

擬似粒子は内径60mmの白金かごに一層に並べて装入され、このかごを電気炉内で昇降させることにより、焼結層内と近似のヒートパターンを与えた。ヒートパターンの最高温度(Tmax.)は、焼成後、圧潰強度が測定可能な形状を維持できる1250°Cとし、高温保持時間は1100°CからTmax.までの時間(θ_1)を2min、冷却時のTmax.から1100°Cまでの時間(θ_2)を3minとした。ここで試料温度は、ヘマタイト試薬を焼成したもので被覆して、直径約4mmの球状とした熱電対により、擬似粒子層中央部の温度を測定した。また、

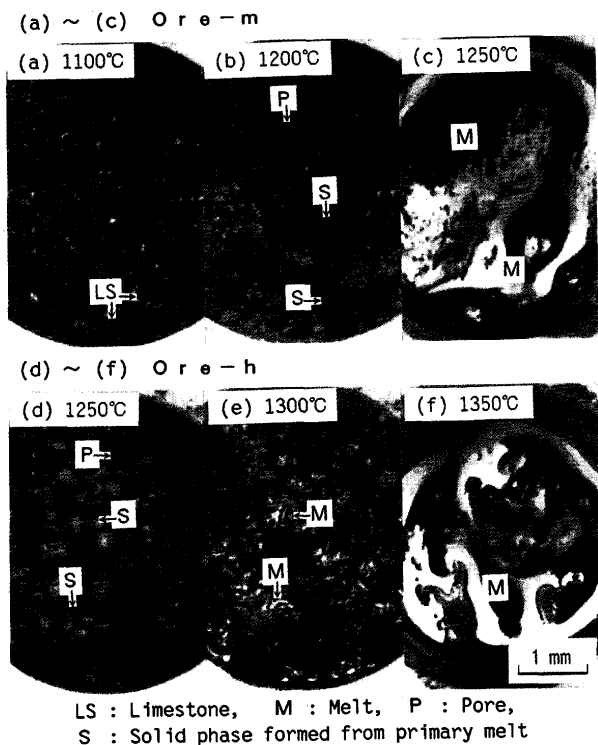


Fig. 2. Change in melt formation with sintering temperature.

焼成後の試料の強度指標として、圧潰強度を測定した。

2.3.2 充填層焼成試験

内径50mmの充填用容器内に粒径5～6mmの焼結鉱を床敷として10mmの厚みで敷き、その上に擬似粒子を50mmの層厚で装入した。この容器を電気炉内で昇降させてヒートパターンを与えた。Tmax.は、融液の移動によるボンドの形成や気孔ネットワーク形成を評価するために1300°Cとした。高温保持時間は、 $\theta_1 = 5 \text{ min}$, $\theta_2 = 3 \text{ min}$ とした。ここで、熱電対は単一擬似粒子焼成試験と同様のものを用い、擬似粒子充填層表面中央部の温度を測定した。さらに焼成中は、吸引流速が0.3m/sとなるように一定風量で大気を吸引し、焼成中の通気抵抗の変化を測定した。また焼成後の試料の強度指標として、焼結体を篩い分けて5mm以下の質量比率を測定した。

3. 結果および考察

3.1 融液生成挙動の直接観察

Fig. 2は、鉱石m, hの赤外線加熱観察装置による焼結融液生成挙動の連続観察画像の中の代表例である。融液生成挙動は以下のように観察された。まず、初期融液は1170°C(制御温度, 以下同じ)近傍で石灰石と鉄鉱石との接触部分から発生する。この初期融液は直ちに固相を晶出して消滅する。この固相は、その後1220～1280°Cまで昇温した段階で再溶解を開始し、未溶解の鉄鉱石粒子を徐々に溶解しながら粒子間結合相を形成し、あわせて気孔の集約が行われる。さらに昇温して溶融反応が進行すると、融液の流動性は極めて良好になり、融液表面は鏡面状となる。

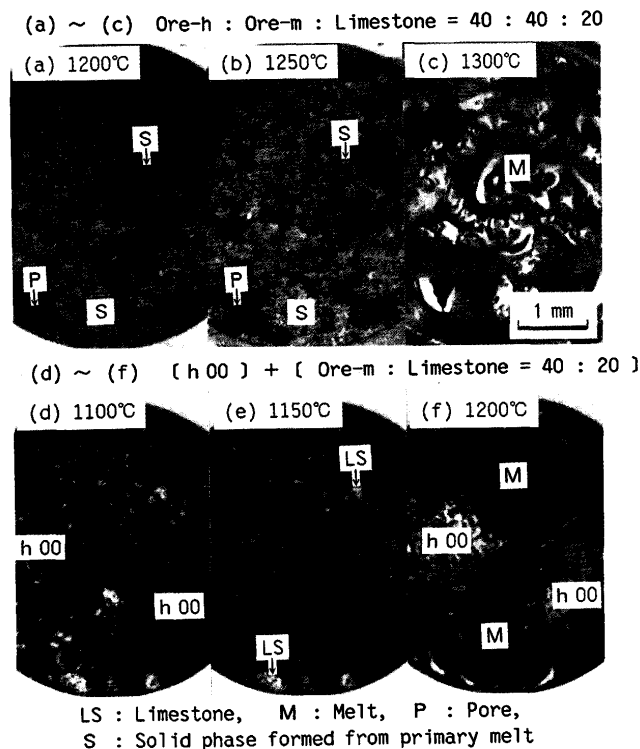


Fig. 8. Comparison of the melt formation between the ordinary method (homogenous mixtures : [(a)~(c)]) and the new method (selectively granulated mixtures : [(d)~(f)]).

ここで観察された初期融液は、状態図上からはCaO-Fe₂O₃系(1205°C)、FeO-SiO₂系(1180°C)、CaO-Fe₂O₃-SiO₂系(1192°C)などが考えられるが、主に石灰石と鉄鉱石の接触点で融液生成が観察されたことから、CaO-Fe₂O₃系融液が支配的と思われる。それは、初期融液生成温度が、鉱石mと鉱石hとで差が認められず、ほぼ一定であったことから裏付けられる。

一方、鉄鉱石銘柄による溶融挙動の差は初期段階で生成した固相が再溶解する過程で顕著に見られた。前掲のFig. 2はこの溶融挙動の差を示している。鉱石mは、約1220°Cで再溶解を開始し、約1250°Cで鏡面状となるが、鉱石hは約1280°Cで再溶解を開始し、その後の溶融の進行は遅く融液表面が鏡面状を呈するのは約1340°C以上となってからである。これから、脈石が粘土鉱物主体(粘土系)の鉄鉱石と石英主体(石英系)の鉄鉱石では溶融挙動が大きく異なり、後者の鉄鉱石の方が融液を生成しやすいことがわかった。この差は、鉄鉱石中脈石の成分や同化速度等が、初期融液から生成するカルシウム・フェライトの分解、溶融温度に影響を与えることによって生じるものと考えられる^{12,13)}。

以上の観察結果から、焼結プロセスの改善に関し以下の可能性が示唆された。まず、1200°C(試料温度)近傍で生成する初期融液で焼結体が形成できれば、自溶性焼結鉱として極限レベルの低温焼成が可能となる。また、初期融液から生成した固相の再溶解段階での融液生成挙動を制御することで、焼結反応の大幅な改善が可能と考えられる。すなわ

ち、この融液生成挙動が鉄鉱石の銘柄毎に大きく異なることを積極的に利用して、鉄鉱石毎に石灰石濃度を変えた原料事前処理を行うなどにより、焼成時の融液生成の最適化を図ることが期待できる。例えば、融液を生成しにくい鉱石hは、石灰石との融液生成反応に関与させないために石灰石を配合せずに造粒し、鉄鉱石のみの強固な造粒物をつくる。一方、融液を生成しやすい鉱石mについては、石灰石の配合量を増加させることにより、効率的な融液生成を狙うことが有効と考えられる。ただし、このような処理法の実用化に向けては、造粒物の強度、擬似粒子の焼成後強度、生成した融液による粒子間結合の強さ、融液による気孔ネットワークの形成などの検討も必要である。

3・2 単一擬似粒子焼成試験

3・2・1 造粒物強度評価

Table 2の示す擬似粒子B10を基準原料とし、鉱石mとhの銘柄別に石灰石を偏在させた場合の効果について検討した。Fig. 3は、擬似粒子中の石灰石配合割合と造粒物の落下崩壊率との関係を示す。付着粉として鉱石mを使用した擬似粒子は、石灰石の配合割合によらずほぼ全数崩壊し、造粒物強度は極めて低い。一方、鉱石hを付着粉として使用した擬似粒子は高い強度を示し、特に石灰石無添加では殆ど崩壊しない。これは、バインダー効果のある粘土鉱物の含有が大きく寄与しているものと考えられる。この結果から、配合原料中に成分偏在を起こさせるための原料事前処理プロセスとして、鉱石hのような粘土系脈石を多く含む鉄鉱石の良好な造粒性が活用できると言える。

3・2・2 単一擬似粒子焼成後強度の評価

Fig. 4は、擬似粒子中の石灰石配合割合と $T_{max.} = 1250^{\circ}\text{C}$ のヒートパターンで焼成した擬似粒子の圧潰強度の関係を示す。擬似粒子M00、H00はともに石灰石無添加であるが、焼成後は高い圧潰強度を示す。これは、ヘマタイト粒子間の固相焼結によって強度が確保できたものと考えられる。Fig. 5は擬似粒子H00、H10、H20の焼成後の鉱物組織を示す。H00では、ヘマタイト粒子間の固相結合に加えて、非晶質スラグによる結合も認められ、強度確保に寄与しているものと考えられる(Fig. 5-(a))。この非晶質スラグは、鉱石hの主要脈石である粘土鉱物が、若干のアルカリ成分を含むことによって比較的低温で生成した $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系

のシリケートスラグ¹⁴⁾であると推察される。

つぎに、鉱石m、hともに擬似粒子中の石灰石濃度が10 mass%まで上昇すると、大きな気孔が増加し(Fig. 5-(b)参照)圧潰強度が低下した。石灰石濃度がさらに上昇すると、前述の溶融挙動の直接観察結果と同様に、溶融しやすい鉱石mと溶融しにくい鉱石hとは大きな差が認められた。すなわち、石灰石濃度の上昇にともなって融液生成は活発化し、鉱石hで石灰石15mass%の擬似粒子H15以外はすべて溶

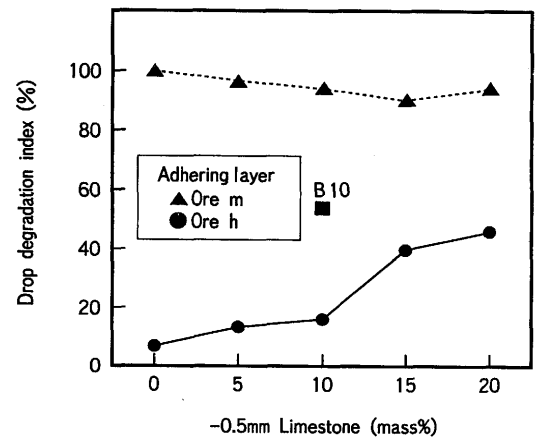


Fig. 3. Influence of limestone ratio on the strength of pseudo-particles composed of -0.5mm iron ore fines and limestone fines just after pelletizing.

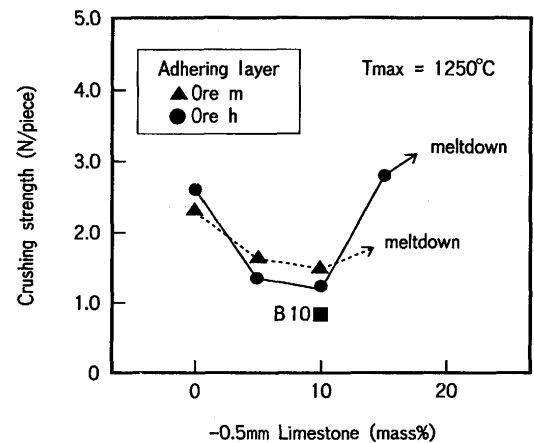
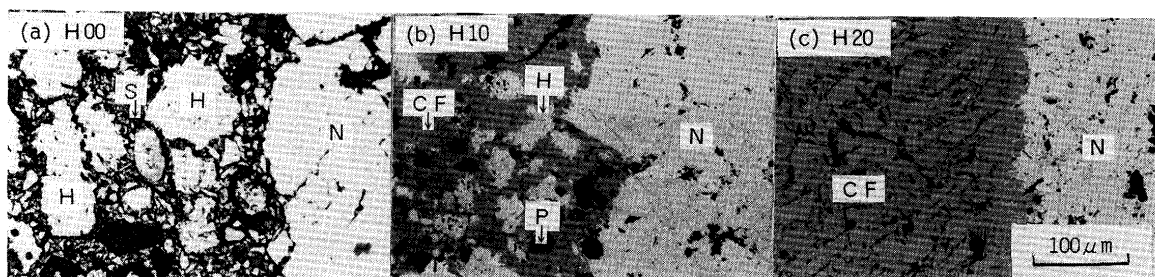


Fig. 4. Influence of limestone ratio on the crushing strength of pseudo-particles composed of -0.5mm iron ore fines and limestone fines after heating at $T_{max.}$ of 1250°C .



N : Unmelted nucleus ore (Hematite), H : Hematite, CF : Calcium ferrite, S : Glassy slag, P : Pore

Fig. 5. Microstructure of pseudo-particles heated at $T_{max.}$ of 1250°C .

融して試料容器に溶着した。H15に関しては、Fig. 4のように圧潰強度は著しく上昇した。これは、融液量の増加と大きな気孔の消滅によるものと考えられる。H20, M15およびM20については圧潰強度の測定は不可能であったが、気孔が殆どない組織から (Fig. 5-(c)参照), H15相当以上の強度があるものと推察された。前掲Fig. 4には、平均組成である擬似粒子B10の強度を併記した。H10およびM10に近い低強度となっている。これらから、H00およびM00,あるいはH20およびM20のように、鉄鉱石と石灰石とを偏在させることによって、単一擬似粒子の焼成後強度改善の可能性が確認できた。

3.3 擬似粒子による充填層焼成試験

上記の結果から、焼結配合原料において、微粉部の成分を偏在させた擬似粒子を組み合わせることは、複数の擬似粒子を結合するボンドの形成や、融液の移動による気孔ネットワーク形成にも大きな影響を与えると考えられる。この影響を定量評価すべく、擬似粒子の充填層による焼成試験を実施した。ここで、粒子間結合強度は焼成後の成品中-5mm粉率で、また、気孔ネットワークは焼成中の充填層の最大圧損値で評価した。

試験は、まず鉱石mに関して、石灰石無添加の、融液流動の影響が殆どない擬似粒子M00の充填層を基準として、石灰石を10mass%配合した擬似粒子M10の充填層、および、M00とM20の異種擬似粒子を等量混合した充填層 (M00+M20)の3水準で比較を行った。つぎに、鉱石hについても、同様の比較試験を行った。

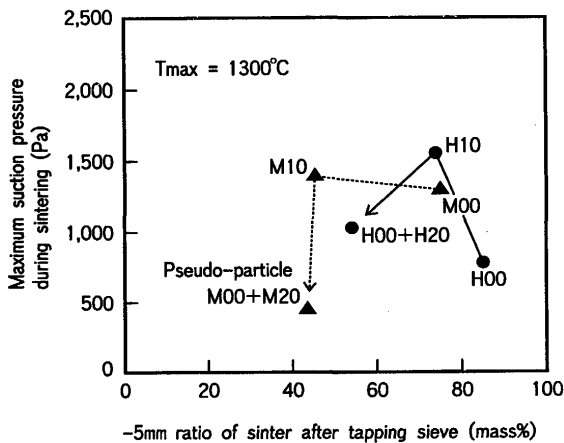


Fig. 6. Effect of limestone ratio in pseudo-particles on the permeability of packed bed during sintering and its strength after sintering.

Fig. 6は、Tmax.=1300°Cのヒートパターンで焼成したときの焼成後の成品粉率と、焼成中の充填層の圧力損失の最大値を示す。粉率はM00>M10>(M00+M20), H00>H10>(H00+H20)の順に低くなる。ここで、M00, H00で粉率が高くなるのは、擬似粒子1個の強度はあるものの、粒子間を結合する融液が発生しないためである。一方、圧力損失は石灰石を0から10mass%に増加させると上昇する。これは、粒子間の空隙を融液が塞ぎ通気性が悪化したものと考えられる。しかし、(M00+M20)や(H00+H20)のように、充填層内に石灰石濃度の高い部分が偏在している場合には、かえって通気性は改善され、圧力損失は低下する。これは、石灰石濃度の高いM20, H20の部分で流動性の良いカルシウム・フェライト系融液が生成し、その融液の移動が可能となることにより、気孔ネットワークが改善され、通気性が改善されたものと考えられる。

このように、全体の鉄鉱石と石灰石との配合割合は一定でも、石灰石を偏在させて融液を効果的に生成させることで、粒子間結合強度や、気孔ネットワークを大幅に改善する可能性が確認された。とくに、部分的にM20が存在する場合は、M20の活発な融液生成効果で充填層の通気性、成品粉率ともに良好となり、融液の使い方として最も有効な方法であることがわかる。

4. 配合原料微粉部の配合設計に関する考察

以上の結果から、焼結配合原料において、微粉部の成分を偏在させた擬似粒子を組み合わせることで、融液生成挙動を効果的に制御できる可能性が示された。すなわち、粘土鉱物 (Al₂O₃-SiO₂系)を脈石として多く含む鉄鉱石の微粉部を選択的に造粒することで強固な造粒物が製造でき、かつ配合原料中の成分偏在が実現できる。その選択造粒物は焼成後も高い強度が得られる。この処理により、石英系鉄鉱石 (低Al₂O₃)をはじめとする残りの鉱石は、石灰石濃度およびCaO/SiO₂の上昇による効率的な融液生成が可能となり、粒子間結合強度向上と気孔ネットワーク改善が図られる。この選択造粒法の原料処理フローと配合原料の概念図をFig. 7に示す。

ここで、粘土系鉄鉱石の微粉部の選択造粒物から製造できる強固な焼結体と、低Al₂O₃鉱石と石灰石とから生成する融液との間の反応についての確認を行うために赤外線加熱

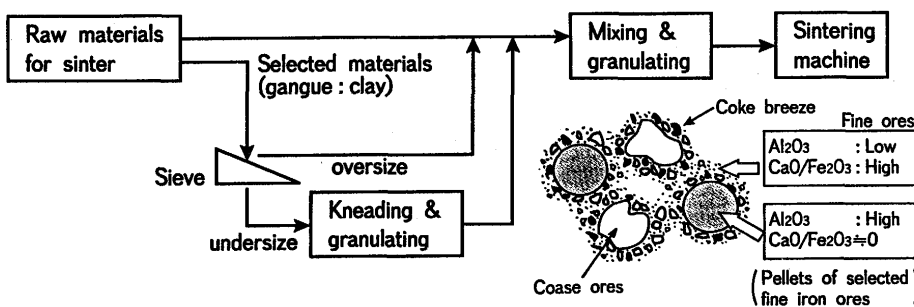
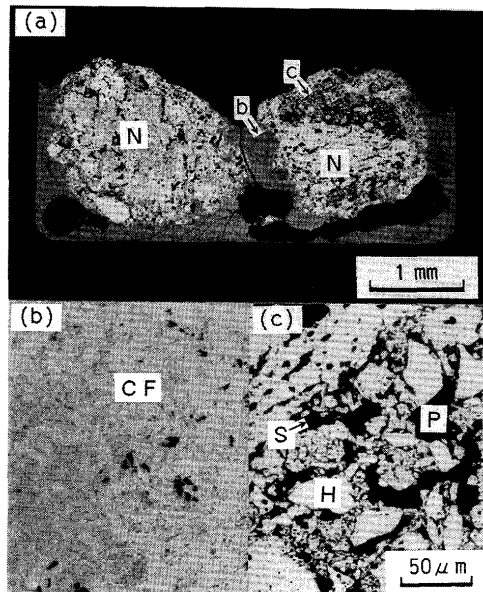


Fig. 7. Process image and conceptual view of raw mix for the selective granulation method.



N : Unmelted nucleus ore (Hematite),
H : Hematite, C F : Calcium ferrite,
S : Glassy slag, P : Pore

Fig. 9. Microstructure of sinter made from selectively granulated mixtures quenched at 1200°C.

観察装置で焼結実験を行った。試料は、Fig. 2 に示した融液生成温度が低い鉱石mと、反対に融液を生成しにくい鉱石hとをブレンドした原料(鉱石m：鉱石h：石灰石=40：40：20)を用いた。観察結果をFig. 8 (p.235) に示す。

均一混合し、造粒せずに加熱した場合には、観察される固相の再溶解開始温度は約1260°Cであり、約1300°Cで鏡面状となった。これは、前掲Fig. 2 の示した鉱石mと鉱石hの溶解挙動のはぼ中間の挙動である。ここで、核/粉比率を質量比で6：4とし、粒径が1～2 mmの鉱石nに鉱石hを付着粉とした選択造粒物h00を作成した。h00：鉱石m：石灰石=40：40：20の質量比で混合すると、選択造粒物以外の部分の融液生成挙動は極めて良好になり、約1170°Cから始まる初期融液生成に引き続いて溶解反応が進行し、約1200°Cで鏡面状となった。この挙動は上述の均一混合の場合と比較して約100°C低く、前掲Fig. 2 の示した鉱石mより約50°C低い温度で起こっている。一方、選択造粒物は、鉱石mと石灰石との混合粉が完全に溶解した時点でも元の形状を保っている (Fig. 8 - (f) 参照)。

この反応挙動を1200°Cまで昇温した段階で急冷した焼結体の鉱物組織 (Fig. 9) より調べた。融液生成部 (b) はカルシウム・フェライト組織であり、選択造粒部 (c) には粒成長したヘマタイトと非晶質スラグが観察され、選択造粒物の融液への同化を抑制できることが確認できた。カルシウム・フェライト系融液が選択造粒物の付着粉部に侵入し、ヘマタイトとカルシウム・フェライトを主体とした鉱物組織になっている部分が一部にあるが、周囲の融液生成部とは完全に独立しており、高Al₂O₃組成部が融液生成反応に悪影響を

及ぼしていないことがわかる。

5. 結言

焼結過程における結合相、気孔ネットワークの形成に重要な融液生成の挙動制御・改善を目的として、融液生成過程の直接観察からモデル擬似粒子の充填層焼結実験までの基礎的実験を行い、以下のように、粘土鉱物を多く含む鉱石、とくにその微粉を選択的に造粒する「粘土系鉄鉱石微粉部の選択造粒技術」の見通しを得た。

(1) 融液生成過程を直接観察し、初期融液から生成した固相が再溶解するときの融液の挙動が、焼結反応における粒子間結合や気孔ネットワークの改善に重要であることを明らかにした。

(2) その融液の挙動は、脈石が粘土系鉱石と石英系鉱石では大きく異なり、後者の鉱石の方が融液を生成しやすいことがわかった。

(3) 造粒物強度評価実験から、粘土系鉱石を付着粉とすると高強度の擬似粒子が得られた。

(4) 単一擬似粒子の焼成実験から、石灰石を添加しない擬似粒子の焼成体は高い圧潰強度を示すこと、さらに粘土系鉱石の方が高強度となることを明らかにした。

(5) モデル擬似粒子の充填層焼成実験から、焼結過程における擬似粒子間の結合相、気孔ネットワーク形成の改善には、平均的な石灰石濃度の10mass%は不適であり、石灰石の濃縮が有効で、石英系鉱石で効果はより大きくなることがわかった。

(6) 以上より、「粘土系鉄鉱石微粉部の選択造粒技術」が導かれ、充填層焼成実験から、通気性、強度改善に効果のあることを確認した。

文 献

- 1) 肥田行博, 佐々木稔: 鉄と鋼, 68 (1982), 563.
- 2) 志垣一郎, 沢田峰男, 土屋 脩, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, 70 (1984), 2208.
- 3) H.Noda, H.Yanaka, R.Yamamoto, H.Kawata and Y.Yamaoka: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), 1103.
- 4) 葛西栄輝, Shengli Wu, 大森康男: 鉄と鋼, 77 (1991), 56.
- 5) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 平川俊一: 鉄と鋼, 78 (1992), 1013.
- 6) 肥田行博, 岡崎 潤, 中村圭一, 上川清太, 葛西直樹: 鉄と鋼, 78 (1992), 1021.
- 7) 大友崇穂, 田口 昇, 葛西栄輝, 大森康男, 川口尊三: 鉄と鋼, 79 (1993), 1145.
- 8) 川口尊三, 栗山和益, 佐藤 駿, 高田耕三: 鉄と鋼, 73 (1987), 1924.
- 9) 肥田行博, 新井田有文, 池田恒男: 材料とプロセス, 1 (1988), 1056.
- 10) S.Kasama, T.Inazumi and K.Sato: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., ISIJ, Nagoya, (1990), 118.
- 11) 芳我徹三, 笠間俊次, 小園琢磨, 緒方就昭: 鉄と鋼, 82 (1996), 981.
- 12) 大友崇穂, 田口 昇, 葛西栄輝, 大森康男: 鉄と鋼, 76 (1990), 683.
- 13) 肥田行博, 宮崎武志, 佐々木稔, 相馬英明, 佐藤勝彦, 内藤文雄, 香川正浩, 谷口正彦: 製鉄研究, (1987)325, 70.
- 14) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, (1964), 156.