

# 焼結反応機構に及ぼす高結晶水鉱石の影響

大山 伸幸\*・主代 晃一\*・井川 勝利\*・反町 健一\*

The Effect of Limonite Ore on the Sintering Mechanism

Nobuyuki OYAMA, Kouichi NUSHIRO, Katsutoshi IGAWA and Kenichi SORIMACHI

**Synopsis :** The effects of pisolitic ore on the melting reaction rate and the fluidity of the melt were investigated to make clear the mechanism of the decrease of the sinter yield with the blending of pisolitic ore.

Pisolitic ore, characterized by the high porosity, increases the melting depth by the promotion of melting reaction through the pore. As a result,  $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$  in the melt decreases and the liquidus temperature of the melt rises. Thus, the time available for the pore rearrangement is decreased and the distribution of pore size changes with the blending of pisolitic ore.

**Key words :** sintering ; yield ; pisolitic ore ; melting reaction ; melt fluidity ; pore structure ; pore size distribution.

## 1. 緒言

鉄鉄コストの低減と将来の良質なヘマタイト鉱石の枯渇への対応を目的として豪州産高結晶水鉱石の使用量はこの数年間で大幅に増加した。しかし、これに伴い、歩留の低下などの問題が顕在化<sup>1)</sup>してきた。

焼結機上に装入された鉱石は、コークスの燃焼によって昇温され、石灰石との接触部分から溶融し始め、そこで生じた融液が移動し、数分程度で焼結ケーキの構造が形成される。溶融帯では鉱石の溶融と融液の移動が同時に進行しており、高結晶水鉱石の焼結反応機構をより深く理解するためには、溶融反応の速度論的解析や融液の移動現象に関する力学的検討が必要と考えられる。

鉱石とCaOの溶融同化反応については、佐藤ら<sup>2)</sup>の溶融率を配合原料の化学成分と気孔率から予測するモデルの報告や肥田ら<sup>3)</sup>が鉄鉱石とCaOタブレットを作製しその同化率から鉱石の同化挙動を評価した報告がある。

融液の移動については、川口ら<sup>4)</sup>のZrO<sub>2</sub>ボールの充填層内において原料中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率と融液の流動距離との関係を調査した報告や松村ら<sup>5)</sup>の電気炉内において125μm以下に粉碎した原料から作製したミニペレットを用いて高結晶水鉱石と一般鉱石の滴下距離を比較した報告がある。

本論文では、高結晶水鉱石配合時の歩留低下原因の解明

を目的として、鉱石の溶融反応に関しては、高結晶水鉱石の溶融深度を測定し速度論的解析を試み、融液の移動現象に関しては、融液の流動性に及ぼす鉱石の結晶水や気孔率の影響を調査しその力学的検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2・1 焼結実験方法

高結晶水鉱石はY鉱石を使用して、N鉱石を主体としたベース原料と振り替えて実験を行った。Table 1にN鉱石とY鉱石との化学組成、気孔率、算術平均径の比較を示す。Table 1の気孔率は4mm~6mmに粒度調整した鉱石を773Kで1時間加熱した後の気孔率である。この時、見掛け密度はオレイン酸水溶液-ケロシン法<sup>6)</sup>により測定し、真密度はJISM8717に準じて測定し、(1)式に従って気孔率を算出した。

$$P = 1 - \rho_a / \rho_r \dots \dots \dots (1)$$

P : 気孔率[-]                      ρ<sub>a</sub> : 見掛け密度[kg/m<sup>3</sup>]

ρ<sub>r</sub> : 真密度[kg/m<sup>3</sup>]

今回、歩留に及ぼす鉱石中の気孔の影響を調査するため、鉱石は何れも7mm以下に整粒し粒度はほぼ一定とした。

Y鉱石はN鉱石と比較して、結晶水含有率及び加熱後の気

Table 1. Characteristics of raw ores. (mass%)

	T.Fe	C.W.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Porosity (vol.%)	Mean size (mm)
N ore	62.81	1.34	5.18	2.21	16.5	1.89
Y ore	58.86	8.26	4.91	1.20	39.7	1.68

孔率が高く、T.FeとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が低い。

配合条件は、原料中のSiO<sub>2</sub>を5.0%、塩基度が1.8となるように石灰石と珪石の配合率を調整し、コークス量は3.5%をベースとし、高結晶水鉱石増による結晶水の分解熱を補正した。示差走査熱量計で測定した結晶水の分解熱は2.0 kJ/kg-H<sub>2</sub>Oであった。

300mmφ×400mm高さの試験鍋を用いて、返鉱配合量、表面空筒風速(0.286Nm/s)は一定とした。

2・2 焼結ケーキの鉱物組成割合、気孔率、気孔径、歩留の測定方法

焼結ケーキ中の鉱物組織は、X線回折装置を用いて hematite, magnetite, 4元系calcium-ferrite<sup>9)</sup>(以下CFと略記)、非晶質珪酸塩(以下ASと略記)の4成分に大別した。magnetiteの定量はX線回折装置を用いて標準添加法<sup>9)</sup>、hematiteとCFの定量はNaFを用いた内部標準法<sup>9)</sup>で測定しAS量は3成分合計の残分として求めた。見掛け密度は溶融パラフィンを浸透させた約280mmφ×350mm高さの焼結ケーキを1辺50mmの立方体(12500mm<sup>3</sup>)に切断した後、パラフィンを473K、2時間加熱除去し、秤量して求めた。真密度はJISM8717に準じて測定し、(1)式に従って気孔率を算出した。気孔径分布は同様の方法で得たサンプルを樹脂に埋め込み、切断研磨後、投影機にて断面撮影したマクロ写真から気孔の等面積円相当径を画像処理装置で解析した。

歩留は焼結ケーキ約40kgを2mの高さから1回落下させた時の+10mmの重量割合で評価した。

2・3 融液の移動距離の測定方法

Fig. 1 に示す150mmφ×400mm高さの小型試験鍋を用いて、グレートバーから100mmの位置に原料中のCaO 5%相当分の石灰石配合量を減少させてSrO試薬と振り替えた焼結原料を厚さ10mmに装入し、表面風速一定条件で焼成した。焼成後、高さ方向に15mm角のサンプルを切り出し、電子線マイクロアナライザー(以下EPMAと略記)を用いて、Srが移動した領域を解析した。解析では、水平方向で5ヶ所の移動距離を測定しその平均値を用いた。Srの移動距離は装置の検出能力から30cps以上の領域とした。ここで、CaをSrに振り替えることで移動距離の絶対値が異なる可能性は考えられるが、両者は同じアルカリ土類金属に属し化学的性質が類似していることから相対値としては十分評価できる

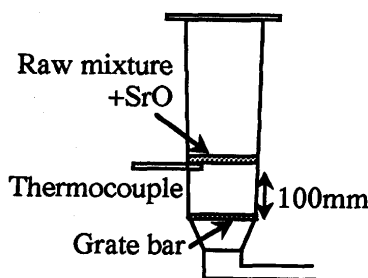


Fig. 1. Experimental method for measurement of the distance of melt flow down.

ものとして実験に供した。

2・4 溶融深度の測定方法

Fig. 2 に示すように肥田らの方法<sup>9)</sup>を参考にして、擬似粒子構造をモデル化した二層タブレット実験を行い、溶融反応を速度論的に考察するために以下に定義する溶融深度を測定した。高結晶水鉱石の特徴である気孔率の影響を見るために以下の試料作製方法を採用した。

付着層中の石灰石を想定したCaOタブレット(8mmφ×8mm高さ)はCaO試薬0.5gを加圧成型し、大気中で1237Kで30分間焼成して作製した。鉱石を想定したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレット(16mmφ×10mm高さ)は気孔率の異なるサンプルを作製するためFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試薬5.0gにナフタレンを0.12g~0.36g添加し加圧成型後、大気中で1673Kで30分間焼成して作製した。

重ね合わせたタブレットを予め反応温度1523K~1623Kまで昇温させた電気炉内に装入し、120秒~360秒保持した後、水冷した。サンプルの中心部を切断した後、断面を10倍の投影機で撮影した。今回、鉄鉱石の評価が目的なので、その写真からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレットの未反応部分を色別してその距離を測定し、溶融前の厚みから差し引いた値を溶融深度と定義した。

また、ナフタレン添加量と成型圧を同一にして気孔率を一定にしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試薬とSiO<sub>2</sub>試薬を各々単独で変化させた実験も併せて行った。気孔率はタブレットの直径、長さ、重量を測定して見掛け密度を求めた後、JIS-M8717に準じて真密度を測定し、(1)式に従って算出した。

実際の鉄鉱石との対応を調査するために、塊鉱石から一辺15mmの立方体を切り出し、同様の実験に供した。Table 2 に鉱石の化学組成と加熱後の気孔率を示した。

3. 実験結果

3・1 高結晶水鉱石配合時の歩留とその影響因子

Y鉱石の配合率が0%と60%の歩留とその影響因子<sup>10)</sup>である焼結ケーキの鉱物組成割合、気孔率、気孔径分布指数βの

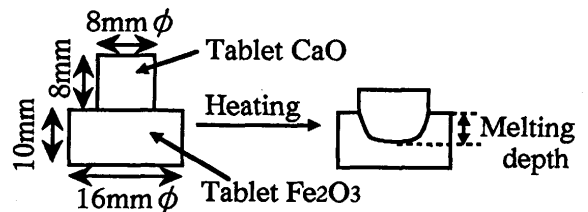


Fig. 2. Experimental method for measurement of melting depth.

Table 2. Characteristics of raw ores for measurement of melting depth. (mass%)

	T.Fe	C.W.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Porosity (vol.%)
H ore	64.68	2.39	2.88	1.43	7.6
G ore	61.28	5.99	5.11	0.65	29.0

Table 3. Effect of limonite ratio on porosity,  $\beta$ , mineral constitution and yield in the sinter cake.

	Y ore 0%	Y ore 60%
Porosity(%)	60.2	63.0
$\beta$ (-)	1.41	1.28
CF content (%)	25.6	29.3
AS content (%)	35.6	31.7
Obs. Yield (%)	75.8	67.5

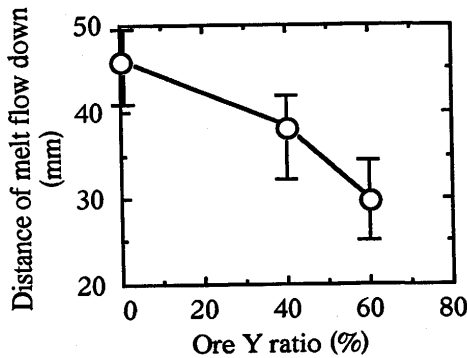


Fig. 3. Effect of limonite ratio on distance of melt flow down.

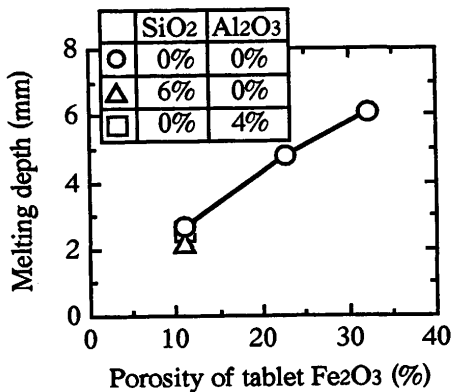


Fig. 4. Effect of gangue minerals and porosity of tablet Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on melting depth at 1573K for 240s.

測定値を Table 3 に示す。

Y 鉍石の配合率を60%にすると、歩留は低下した。この時、気孔率は増加し、気孔径分布指数は低下した。一方、鉍物組織に関しては、CF含有率は増加し、AS含有率は減少した。

### 3・2 高結晶水鉍石配合時の融液の移動距離

融液の移動距離に及ぼすY 鉍石の影響を Fig. 3 に示す。Y 鉍石の配合率の増加に伴い融液の移動距離は減少し、葛西ら<sup>14)</sup>の実験結果と同様の傾向であったが、松村ら<sup>5)</sup>の実験結果とは異なる傾向を示した。

### 3・3 鉍石性状を変化させた時の溶融深度

溶融深度に及ぼす擬似鉍石であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレットの気孔率と脈石量(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の影響を Fig. 4 に示す。溶融深度

Table 4. Change of yield for each factor at limonite ore 60%.

	Change of yield(%)
Porosity	-2.1
$\beta$	-6.7
CF content	+0.6
AS content	+0.4
Calculated decrease of yield	-7.8
Observed decrease of yield	-8.3

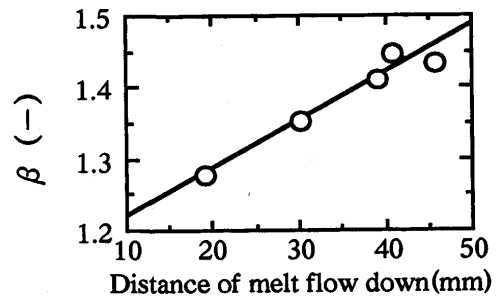


Fig. 5. Relation between pore size distribution index  $\beta$  and distance of melt flow down.

は気孔率と高い相関を示した。気孔率11.0%一定でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>をそれぞれ単独で変化させた時の影響を見ると、若干溶融深度は低下したが、気孔率に比べるとその影響は少なかった。

## 4. 考察

### 4・1 高結晶水鉍石配合時の歩留低下原因の解析

焼結ケーキの歩留は焼結ケーキの引張強度と高い相関があり、(2)~(5)式から推定できた<sup>10)</sup>。

$$Y = 89.7\sigma_c^{0.119} \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma_c = 116.9m^{0.110}\exp(-1.819Q) \times \exp(-(22.7-10.1\beta) \cdot P) \dots\dots\dots (3)$$

$$m = A + F \dots\dots\dots (4)$$

$$Q = A / (A + F) \dots\dots\dots (5)$$

Y : 歩留[mass%]

$\sigma_c$  : 焼結ケーキの引張強度[MPa]

P : 気孔率[-]       $\beta$  : 気孔径分布指数[-]

A : AS含有率[-]      F : CF含有率[-]

Y 鉍石を60%に配合することによる歩留の変化を因子別上記の式から解析した結果を Table 4 に示す。

Y 鉍石60%配合による歩留低下の総和は7.8%と算出された。各影響因子の内訳を見ると、気孔率の増加と気孔径分布指数の低下に対応する歩留の低下分はそれぞれ2.1%および6.7%と算出された。一方、CFとASの構成割合の変化に対応する歩留の影響は併せて1.0%の増加と算出され、高結晶水鉍石配合による歩留の低下は主に気孔径分布の変化に

起因すると考えられた。

川口ら<sup>4)</sup>は焼結ケーキの気孔構造は融液の流動性と密接な関係があると報告している。融液の流動性の評価としてSrOトレーサーで得られた融液の移動距離と気孔径分布指数 $\beta$ との関係をFig. 5に示す。図より、両者には高い相関が認められ、高結晶水鉱石配合時の気孔径分布の変化は融液の流動性の低下が原因と考えられた。

4・2 融液の移動現象に関する考察

融液の移動距離に及ぼす融液の粘度と溶融時間の影響を明らかにするため、液体の移動現象について溶浸の概念<sup>12)</sup>を導入して解析した。

Rhinesら<sup>12)</sup>によれば、融液の移動の駆動力は毛細管力とし、Hagen-Poiseuilleの法則を用いると、多孔質体への融液の移動距離は(6)式で表わされる。

$$h = \frac{(2R\gamma\cos\theta)^{1/2}}{2} \frac{1}{\eta^{1/2} t_m^{1/2}} \dots\dots\dots (6)$$

h : 融液の移動距離[m] R : 毛細管の半径[m]  
 $\gamma$  : 表面張力[N/m]  $\theta$  : 固-液間の接触角[°]  
 $\eta$  : 粘度[Pa·s]  $t_m$  : 溶融時間[s]

実験結果を(6)式を用いて解析するため、融液は液相のみを対象とし、その組成は、井上ら<sup>13)</sup>も述べているように、焼結鉱組織の形成過程に重要な意味を持つ移動部分のCFの組成をEPMAにより7点測定して平均化し、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除外し簡易的にCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2元系として取り扱った。融液の粘度と溶融時間を以下のように推定した。

溶融時間は試験鍋で測定したヒートパターンから液相温度以上に保持された時間とした。液相温度は移動部分のCFのCaO/(CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)値をもとにFig. 6のCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平衡状態図<sup>14)</sup>より算出した。Y鉱石の配合率を増加させた時のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除いたCaO/(CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の測定値をもとに液相温度を算出すると、Fig. 5に示すように、Y鉱石の配合率の増加とともに液相温度は上昇することが分かった。

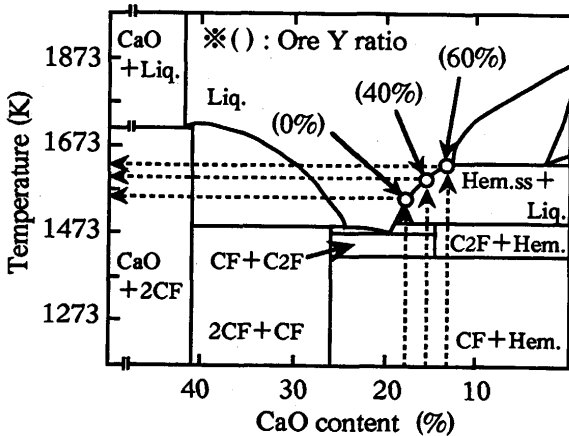


Fig. 6. Change of CaO content in melt with blending ratio of ore Y.<sup>14)</sup>

融液の粘度はEndellらの測定データ<sup>15)</sup>を基にその温度依存性をAndradeの式<sup>16)</sup>で温度補正し、融液の温度は熱電対で測定した焼結層内の最高到達温度と液相温度の平均値を採用した。

その他の値については、 $\gamma=0.55$ [N/m]<sup>17)</sup>,  $\theta=30^\circ$ ]<sup>17)</sup>を(6)式に代入し、毛細管の半径Rは鉱石粒度と密接な関係があると考えられるが、今回、鉱石を7mm以下に整粒していることから一定とし、フィッティング処理をして移動距離hを求めた。

Fig. 7に融液の移動距離の計算値と実測値の対応を示す。計算値と実測値との間には良好な対応関係が見られた。Fig. 8に(6)式を用いて求めた融液の移動距離と粘度 $\eta$ および溶融時間 $t_m$ の関係と、Y鉱石を増加させた時の融液の組成と温度プロフィールから粘度及び溶融時間を求めた点をプロットした結果を示す。Y鉱石の増加により融液の移動距離が減少したのは融液中のCaO/(CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)値の低下により液相温度が上昇し、溶融時間が減少するためと考えられる。

また、Y鉱石はN鉱石と比較してT.Feが低いことから、松村ら<sup>9)</sup>の行った焼結原料が完全に溶融した条件では、Y鉱石の配合率の増加とともにCaO/(CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)値は増加し、これに伴い、融液の移動距離も増加することが予想される。

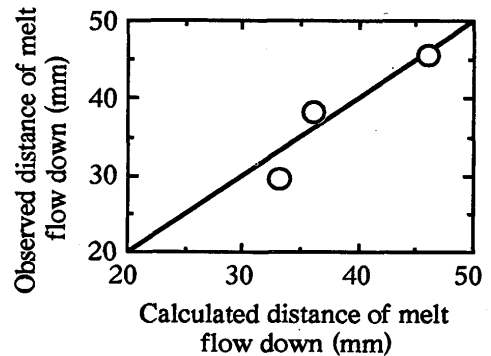


Fig. 7. Comparison between calculated distance of melt flow down and observed one.

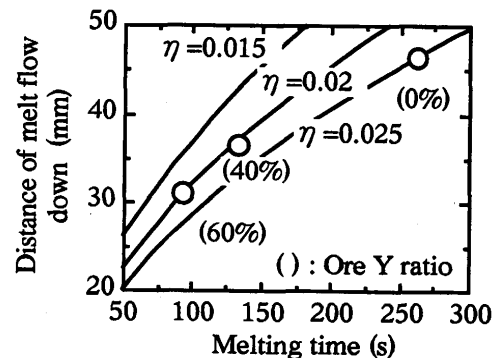


Fig. 8. Effect of melting time and viscosity of melt on distance of melt flow down.

4・3 鉱石の溶融反応に関する速度論的考察

1573KにおけるCaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の両タブレット間の境界の顕微鏡写真をFig. 9に、写真中の各層での化学組成をTable 5に、溶融深度と反応時間との関係をFig.10に示す。Fig. 9とTable 5より、両タブレット間にはCaOの濃度勾配があり、Fig.10より溶融深度と反応時間の1/2乗との間には直線関係があることが分かった。このことから、溶融反応を拡散律速であると仮定した解析を試みた。

組成はやや異なるが、CaO(40%)-SiO<sub>2</sub>(40%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20%)中においてCaの拡散係数がFeよりも小さい<sup>17)</sup>ことから、鉱石の溶融反応をCaの拡散律速と仮定すると、溶融深度xはFickの法則より(7)式で表わされる。

$$x = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{(C_0 - C_1)}{\rho} D^{1/2} t_r^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

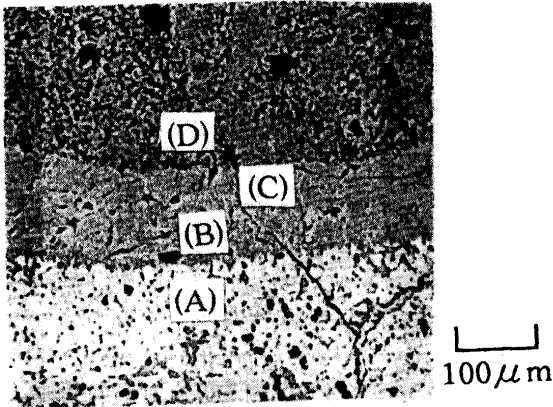


Fig. 9. Microstructure of product layer formed CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> couple at 1573K for 240s.

Table 5. Chemical composition of each point by EPMA. (mass%)

Point	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(A)	0.0	100.0
(B)	17.3	82.7
(C)	20.8	79.2
(D)	39.2	60.8

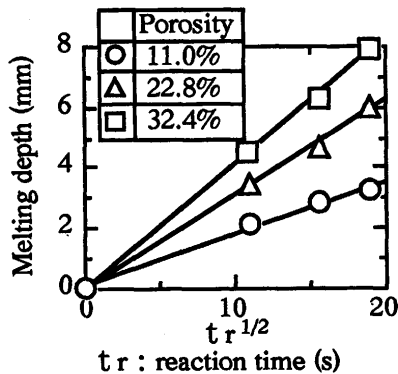


Fig. 10. Relation between melting depth and reaction time at 1573K.

x : 溶融深度[cm]    tr : 反応時間[s]  
 ρ : CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の密度[mol/cm<sup>3</sup>]<sup>18)</sup>  
 C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub> : タブレットCaO,  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のCaO濃度[mol/cm<sup>3</sup>]  
 D : Caの相互拡散係数[cm<sup>2</sup>/s]

溶融深度の測定データから(7)式を用いて算出されたCaの相互拡散係数をFig.11に示す。CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液中での報告例がないため、TowersらのCaO(40%)-SiO<sub>2</sub>(40%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20%)中でのCaの拡散係数のデータ<sup>19)</sup>を参考に併記した。本実験から算出された拡散係数はTowersらのデータと比較して、10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>倍大きい値が得られた。

この差を検討するため、通常の粒内拡散に対し、生成融液が毛細管力により気孔に優先的に浸透する粒界拡散が支配的になっているものと考え、粒界拡散の程度を表わす指数φを導入し、(7)式を(8)式のように表わした。拡散係数D<sub>T</sub>はTowersらのデータ<sup>19)</sup>を使用した。

$$x = \phi \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{(C_0 - C_1)}{\rho} D_T^{1/2} t_r^{1/2} \dots \dots \dots (8)$$

(8)式を用いて得られたφとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレットの気孔率の関係をFig.12に示す。粒界拡散の程度を表わす指数φとタブレットFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の気孔率との間には良い直線関係が認められ、

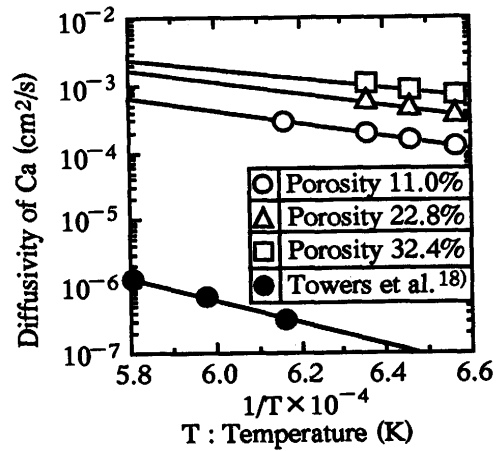


Fig. 11. Diffusivity of Ca in CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> couple.

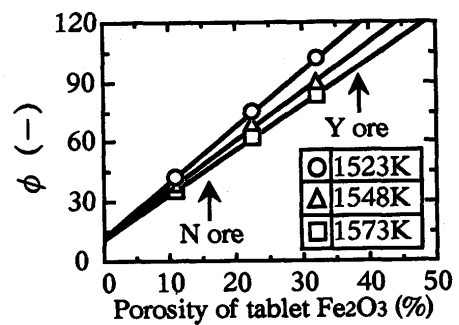


Fig. 12. Effect of porosity of tablet Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on grain boundary diffusion index, φ.

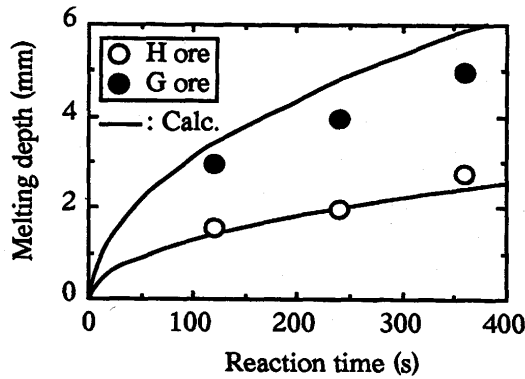


Fig. 13. Comparison between calculated melting depth and observed one at 1523K with actual iron ores.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>タブレットの気孔率の増加とともに $\phi$ は増加した。(8)式とFig.12に示す $\phi$ と気孔率の関係より推定した溶融深度の計算値と実際の塊鉱石から切り出したサンプルの溶融深度の測定値をFig.13に示す。推定計算値と実測値は良好に一致している。Fig.12のN鉱石とY鉱石における $\phi$ の値の比較から、気孔率の高いY鉱石は溶融深度がN鉱石の約3倍大きいと算出された。

## 5. 結言

高結晶水鉱石配合時の歩留低下原因を明らかにすることを目的に、高結晶水鉱石の焼結過程を融液の生成と移動現象に分けて検討を行い、以下の知見を得た。

(1) 鉱石の気孔率の増加に伴い、気孔を介した反応が助長され、溶融深度が増加した。鉱石の溶融反応をFickの法則を用いて解析した結果、実験室的に得られた拡散係数は従来報告されている値よりも $10^3 \sim 10^4$ 倍大きいと試算された。

(2) 高結晶水鉱石の配合率の増加に伴い融液の移動距離

が低下した。これは鉱石の気孔率の増加に伴い気孔を介してCaOがより深くFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>側に浸透するため、融液中のCaO/(CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)値が低下し、液相温度が上昇して、溶融時間が減少することに起因するためと考えられた。

(3) 高結晶水鉱石を60%配合した場合、気孔径分布指数が低下し、歩留が低下した。これは、高結晶水鉱石配合により、融液の流動性が低下して、気孔の合体が阻害されたためと考えられた。

## 文 献

- 1) 桑野恵二, 花生浩多, 井川泰彦, 本多啓介, 阿野浩二: 材料とプロセス, 5 (1992), 145.
- 2) 佐藤 駿, 川口尊三, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, 70 (1984), 657.
- 3) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 川平俊一: 鉄と鋼, 78 (1992), 1013.
- 4) 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘: 鉄と鋼, 78 (1992), 1033.
- 5) 松村俊秀, 森岡耕一, 清水正賢, 野田 俊, 松尾 匡: 鉄と鋼, 82 (1996), 23.
- 6) Y.Omori and E.Kasai: Trans.Iron Steel Inst.Jpn., 24 (1984), 751.
- 7) 井上勝彦, 池田 務: 鉄と鋼, 68 (1982), 21.
- 8) 改訂初版X線回折の手引, 理学電気(株)編, (株)R・A・P, (1981), 51.
- 9) F.Matsuno, S.Nishikida and H.Ikesaki: Trans.Iron Steel Inst. Jpn., 24 (1984), 275.
- 10) 大山伸幸, 主代晃一, 小西行雄, 井川勝利, 反町健一: 鉄と鋼, 82 (1996), 719.
- 11) 葛西栄輝, 呉 勝利, 大森康男: 鉄と鋼, 77 (1991), 56.
- 12) K.A.Semlak and F.N.Rhines: Trans.Metall.Soc.AIME, 212 (1958), 325.
- 13) 井上勝彦, 林 秀高, 吉岡邦弘, 高橋 佐: 神戸製鋼技報, 34 (1984), 22.
- 14) B.Philips and A.Muan: J.Am.Ceram.Soc., 41 (1958), 445.
- 15) K.Endell, G.Heidtkamp and L.Hax: Arch.Eisenhutenw., 3 (1936), 1.
- 16) E.N.Andrade: Phil.Mag., 17 (1943), 497.
- 17) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 鉄鋼基礎共同研究会溶鉄・溶滓部会編, (1971).
- 18) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 高木勝博, 品田功一: 鉄と鋼, 55 (1969), 669.
- 19) H.Towers, M.Paris and J.Chipman: J.Metals, 5 (1953), 1453.