

熱分析による鉄鉱石焼結反応の解析

葛西 栄輝*・早稲田 嘉夫*・M.V. Ramos*²

Thermal Analyses of the Sintering Reactions of Iron Ores

Eiki KASAI, Yoshio WASEDA and Maximiano V. RAMOS

Synopsis : Sintering phenomena of iron ores have been examined by applying several methods of thermal analyses, *i.e.*, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). Particular focus was given on the assimilation and melting behavior of major raw materials.

For the reaction between fine iron ores and limestone, heat of initial melting has a negative relation with SiO₂ content of the ore. Mineral state of Al₂O₃ component influences the melting temperature of the mixture, possibly through the stabilization of calcium ferrite phase formed during heating. However, that of MgO component does not have much effect on the melting behavior. Increase in particle size of ore gives remarkable effect in promoting initial melting when using ores having relatively high gangue minerals at a lower total CaO concentration. In contrast, increase in limestone size tends to suppress initial melting at higher total CaO concentration. Reaction between melt and coarse iron ore particles proceeds from lower temperature when using pisolitic ores while ore having high iron content slowly dissolves at higher temperature. Reactivity of dolomite with melt is larger than serpentine and promotes formation of initial melting.

Key words : sintering of iron ore ; thermal analysis ; limestone ; serpentine ; dolomite ; assimilation ; particle size.

1. 緒言

鉄鉱石の焼結プロセスにおいては、豪州産goethite鉱石を主体とする高結晶水鉄石の使用量増加が見込まれており、適正な焼結法の確立に向けた研究開発が進められている。中でも、原料予備処理法に関する研究の進展はめざましく、原料を単に混合・造粒するだけでなく、鉱石の物理的、化

学的性質に応じた擬似粒子設計を基本的概念とする複合造粒法の有効性が広く認知されるに至っている¹⁾。擬似粒子設計に際しては、使用する原料の性状把握が不可欠であり、従来より鉄鉱石のキャラクタリゼーション、およびこれと焼結諸現象の関係に関する検討が数多く試みられてきた。しかし、鉱石の焼結性状に関する評価方法や結果の解析方法が統一されていないため、直接的な比較が難しい。

本研究では、原料配合および擬似粒子設計において重要な鉄鉱石と副原料との同化や融液発生挙動に関する基礎的な情報を得ることを目的に、熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)、示差走査熱分析(DSC)を使用した実験的検討を行った。特に、鉄鉱石と石灰石間の反応による初期融液生成、ならびに発生した融液と粗粒原料との反応について系統的な測定を行った結果を報告する。

2. 測定方法

2・1 試料

鉄鉱石試料として、豪州産hematite鉱石N, H, およびpisolite鉱石R, Y, marra mammba鉱石MA, 南米産hematite鉱石M, RI, C, インド産hematite鉱石Fの合計9種類を用いた。副原料として、石灰石、珪石、蛇紋岩、ドロマイトを使用した。各試料の主要化学組成をTable 1に示

Table 1. Chemical composition of samples used in the present work (in mass%).

Sample	T.Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	LOI*	Remarks
Iron ore						
C	67.4	0.01	0.60	0.94	1.54	
H	63.4	0.05	4.17	2.51	2.11	
N	63.9	0.05	4.23	2.04	1.80	
M	68.6	0.05	0.85	0.34	0.42	
RI	65.1	0.06	4.23	0.91	1.29	
F	61.0	0.06	3.91	2.71	4.31	FeO 1.72
R	57.9	0.40	5.46	2.63	7.96	
Y	58.9	0.06	4.80	0.96	9.70	
MA	62.3	0.09	2.93	1.58	5.87	
Limestone	0.49	56.0	0.16	0.03	42.26	
Silica sand	0.36	0.05	97.7	0.92	0.72	
Serpentine	6.02	0.80	38.2	0.60	12.43	MgO 36.9
Dolomite	0.62	31.5	1.16	0.08	43.35	MgO 21.5

*LOI: Loss on ignition

平成9年2月20日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Feb. 20, 1997; Accepted on May 16, 1997)

* 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学研究生 (Research Student, Tohoku University)

す。これらは、ロールクラッシャーで予備破碎した後、所定の粒度範囲に篩分した。その他、平均粒度 $10\mu\text{m}$ 以下のhematite(Fe_2O_3)およびcalcium carbonate(CaCO_3)、 α -alumina(Al_2O_3)、gibbsite($\text{Al}(\text{OH})_3$)、kaolinite($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)試料を併用した。また、DSC測定における比較試料としてgoethite($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$)を使用した。

鉄鉱石と石灰石の混合比は、仮焼後の $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 2元系組成基準における CaO 濃度が10, 15, 20, 25mass%の4レベルになるように変化させた。ただし、 Al_2O_3 および MgO 成分の賦存状態の影響を検討する実験においては、実機焼結鉱に近い化学組成を目標とし、それぞれ、 Fe_2O_3 :83.7, CaO :9.3, SiO_2 :5.0, Al_2O_3 :2.0および Fe_2O_3 :83.6, CaO :9.5, SiO_2 :5.0, MgO :1.8(mass%)とした。

粒度 0.13mm 以下の微粉試料は、所定量を秤量し、乾式で十分に混合した後、任意の4個所から各20mgをサンプリングし、それぞれについてTG-DTA測定を行うことにより、均一性を確認した。一方、粗粒と微粉の混合試料については、事前混合では均一性が十分に確保できず、再現性に乏しかったため、1回の測定に必要な量を随時秤量、混合する方法を採った。融液と粗粒原料間の反応の測定は、塊原料を切断、研磨することによって $2 \times 2 \times 1\text{mm}$ 程度の大きさに成形し、試料セル中の混合試薬層の中央部に埋め込む形で行った。成形粗粒試料と混合試薬の重量比は1:1.5とした。

2.2 測定条件

TG-DTA測定では標準試料重量を20mgとした。試料セルは、通常、内径4mm、高さ2.5mmの緻密アルミナ製としたが、 1450°C を超える条件での測定には同じ大きさの白金製セルを使用した。

DSC測定における試料重量は測定可能な熱流束のフルスケールを考慮して、鉱石単独試料は10mg、混合粉試料の場合は3mgとした。反応温度および反応熱はIn, Au, Niにより校正し、測定温度範囲内でそれぞれ $\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $\pm 5\%$ 以内の誤差であることを確認した。また、鉱石中の結晶水分解反応については、TGを併用して考察した。

DSC, TG-DTAいずれの測定においても参照試料は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とした。昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ を標準にしたが、各吸・発熱ピーク分離および昇温速度の影響を明らかにするため、その他の昇温速度による測定も行った。

3. 結果および考察

3.1 鉱石中結晶水の分解反応

Fig. 1には、各鉄鉱石の単独試料で得られたDSC曲線をLOI(Loss on Ignition)の分析値が小さい順に示す。同図には 10kJ/g 以上のピークの吸熱量を併せて示した。各試料の 300°C 付近に現れる吸熱ピークは、主にgoethiteの分解によるもの

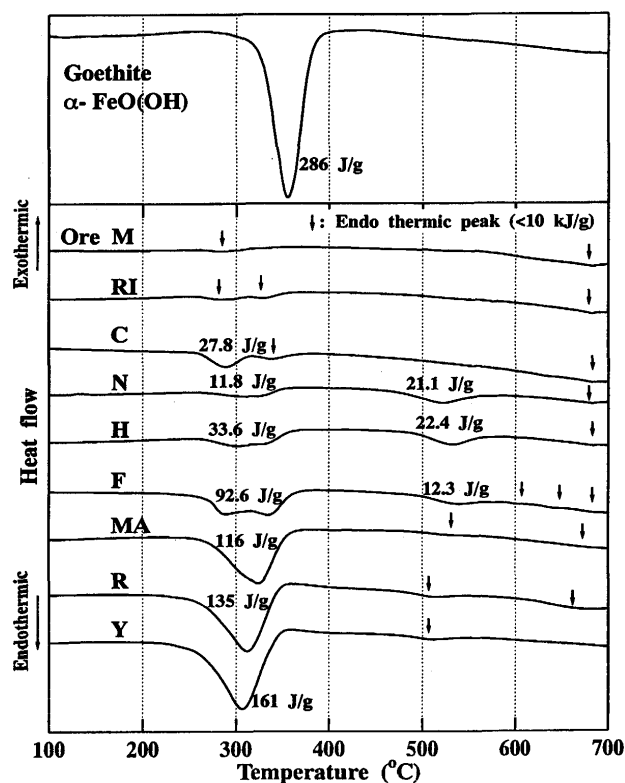


Fig. 1. DSC curves for iron ore samples.

と考えられる。 500°C 以上で現れるピークは、各鉄鉱石に含有する粘土系鉱物が持つ結晶水の分解によるもので、豪州、インド産鉱石において顕著である。 530°C 付近に認められる吸熱反応について単位結晶水重量あたりの吸熱量を計算すると、 $3.0\sim 3.7\text{kJ/g-H}_2\text{O}$ を示し、同程度の温度において分解するkaolin鉱物の典型的な吸熱量($5.2\sim 6.2\text{kJ/g-H}_2\text{O}$)²⁾に比較してかなり小さい。一方、鉱石RI, C, H, FのDSC曲線には 300°C 付近に連続した2つの吸熱ピークが認められる。これらの鉱石ではX線回折よりgibbsiteの存在を確認しており、低温側のピークはその分解反応にも関連すると思われる。これらピークの吸熱量とTG測定から得られた重量減少量から、単位結晶水重量あたりの吸熱量を計算すると、 $2.0\sim 2.8\text{kJ/g-H}_2\text{O}$ 程度となり、自由水の蒸発熱($2.27\text{kJ/g-H}_2\text{O}$)と同程度である。

3.2 鉄鉱石と石灰石混合微粉試料の融液生成反応

Fig. 2は、仮焼後の CaO 濃度を10および20mass%に調整した各鉄鉱石と石灰石(いずれも 0.13mm)の混合粉試料について得られたDSC曲線である。いずれの試料でも $1190\sim 1210^\circ\text{C}$ に $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF})$ と $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF}_2)$ の共晶組成での初期溶融に起因すると考えられる吸熱ピークが現れる。また、鉱石の鉄品位が高いほどピーク温度が高くなる傾向がある。 CaO 濃度10mass%の場合、南米産鉱石(M, RI, C)に比較して豪州産鉱石(N, H, R, Y, MA)の初期溶融ピークは小さい。ただし、鉱石Fは、結晶水あるいは SiO_2 や Al_2O_3 等脈石をかなり含有するにもかかわらず、極めて大きな吸熱ピークを示す。 CaO 濃度20mass%の場合、

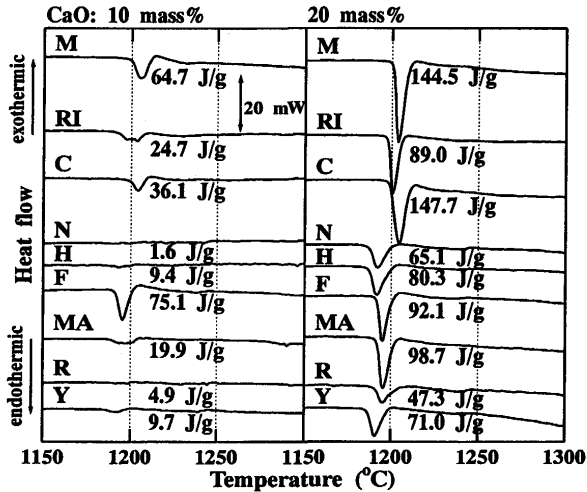


Fig. 2. DSC curves for iron ore and limestone mixtures.

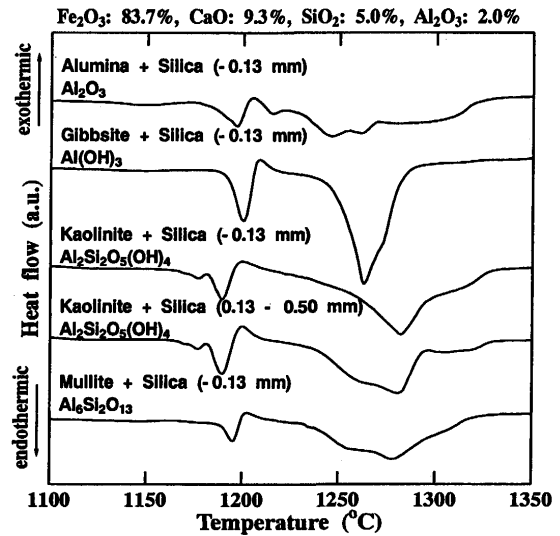


Fig. 4. Effect of existing state of alumina and silica components on DTA curves.

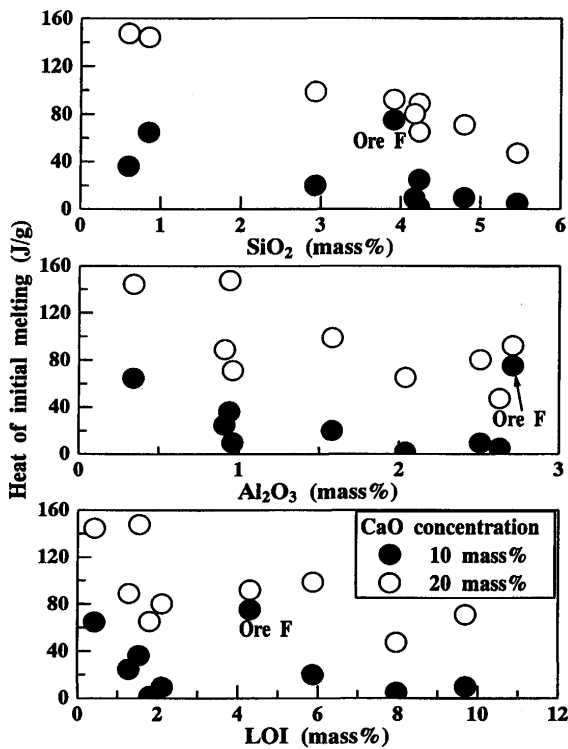


Fig. 3. Relation between heat of initial melting and composition of iron ores.

いずれの鉱石の初期溶融ピークも増大し、鉱石Fが他に比較して極端に大きいピークを示す現象は認められなくなるが、南米産鉱石のピークが豪州産鉱石に比較して大きい傾向は変わらない。

1190~1210°Cにおいて得られた吸熱量と鉱石中のSiO₂, Al₂O₃および結晶水含有量に対応するLOIとの関係をFig. 3に示す。CaOを10mass%にした鉱石Fの場合を除けば、いずれの成分とも負の相関が認められる。鉱石Fが特異な挙動を示す理由は、1.7mass%程度含有するFeOに起因すると考えられ、従来、magnetite鉱石と石灰石の混合試料において、hematite鉱石と比較して高い流動性を持つことが確認され

ている結果³⁾とも矛盾しない。また、実際の焼結層内はFeO (Fe²⁺)を生成する還元性雰囲気になることから、その初期溶融を促進する効果を考慮し、生成個所や生成量を積極的に制御、利用する方法の開発が望まれる。CaO-FeO-Fe₂O₃系の状態図に関しては、2CaO·Fe₂O₃とFe₃O₄ (magnetite)を結ぶ組成から高酸素ポテンシャル側についてPhillipsとMuan⁴⁾が、また、低酸素ポテンシャル側について武田ら⁵⁾が報告しており、これらによるとFeO濃度増加に伴って1200°C以下の低液相線領域が出現する。鉱石Fの使用による初期融液生成量の増加は、高酸素ポテンシャル側での液相線温度低下に起因すると考えられる。なお、原料の化学組成は、magnetite鉱石、含金属鉄スケール、スチール缶チップ等の配合、微粉コークス増配等の条件によっては、局部的に低液相線温度領域に近づくことは十分に予想される。

3.3 融液生成反応に及ぼすAl₂O₃およびMgO成分の賦存状態の影響

alumina試薬を使用して作成した焼結組織にAl₂O₃濃度が極めて高い数μm程度の大きさのコロニーが生成する現象、あるいはカルシウムフェライト組織生成に対して、酸化物、水酸化物、粘土系鉱物の形で存在する原料中のAl₂O₃成分が大きな影響を及ぼすことが報告されている⁶⁾。Al₂O₃成分の供給源を、α-Al₂O₃, gibbsite, kaolinite, mulliteに変化させて得られたDTA曲線をFig. 4に示す。試料は基本的にhematiteとcalcium carbonate試薬の混合粉であり、SiO₂濃度は珪石配合量で調整した。1195°C付近に初期溶融に伴うシャープな吸熱ピークが現れ、試料によるピーク温度の差は小さい。しかし、これより高温側に現れる比較的大きな吸熱ピークの温度は、Al₂O₃成分をα-Al₂O₃やgibbsiteで与えた場合とkaoliniteやmulliteで与えた場合で異なる。すなわち、Al₂O₃成分をSiO₂との化合物の形態で加えた後の方が、約20°C高い温度でピークを示す。これは、後者におい

て、カルシウムフェライト相の安定化、あるいは生成量の増加が起こるためと考えられる。この結果は、通常、鉄鉱石中の Al_2O_3 成分は、カオリンなど粘土鉱物として存在するため、実験試料の選択には十分な考慮が必要であることを示唆している。

蛇紋岩は、焼結鉱の高温性状および高炉スラグの粘性改善のためのMgO源として使用されるが、高炉の低スラグ操業のためには、 SiO_2 成分を含まないドロマイトに代替する方法が考えられる。Fig. 5にMgO源として蛇紋岩およびド

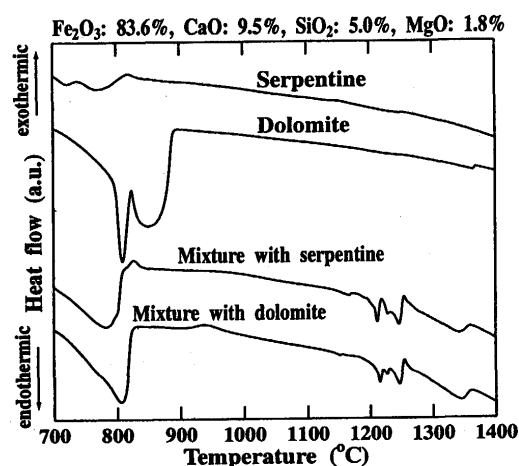


Fig. 5. Comparison of DTA curves for the fine mixtures using serpentine and dolomite samples.

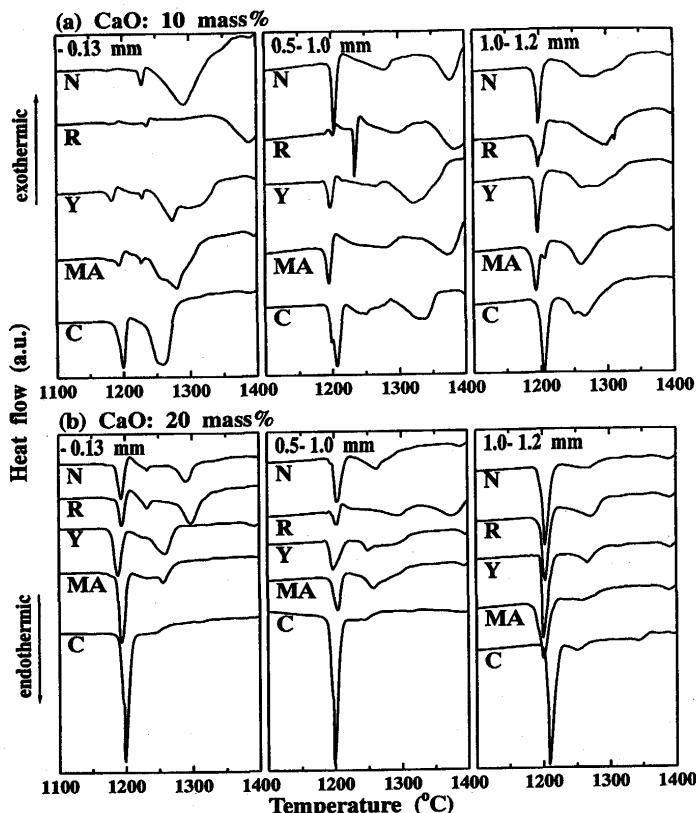


Fig. 6. Effect of iron ore size on DTA curves for the mixtures with fine limestone.

ロマイトの微粉試料を使用した場合のDTA曲線を、蛇紋岩、ドロマイト単独試料の結果と併せて示す。900°C以下において、蛇紋岩試料には結晶水分解、ドロマイト試料では炭酸の分解に起因する吸熱ピークが認められる。また、蛇紋岩試料には820°C付近にForsterite ($2MgO \cdot SiO_2$)生成に起因すると考えられる小さな発熱ピークも現れる。一方、混合試料では蛇紋岩4.6、ドロマイト7.7mass%といずれも配合割合が少ないこともあり、両者の差は極めて小さい。特に1200°C以上の温度で認められる溶融に起因するピークは、ほぼ同一の形状を示している。しかしFig. 4との比較からも分かるように、低温側での吸熱ピークは複雑になり、また、1350°C以上まで溶融が継続して進行していることから、いずれのMgO源試料においても、細粒としての配合は低温焼成を阻害する効果が懸念される。

3・4 融液生成反応に及ぼす原料粒度の影響

3・4・1 鉄鉱石粒度

Fig. 6に石灰石(−0.13mm)と粒度範囲を−0.13, 0.5−1.0, 1.0−1.2mmに変化させた数種の鉄鉱石の混合試料で得られたDTA曲線を示す。図中(a), (b)は、仮焼後のCaO濃度をそれぞれ、10, 20mass%に調整した場合の結果である。CaO濃度が10mass%の場合、初期融液生成に対応する第1吸熱ピークは鉱石粒度の増加に伴って顕著になる。また、鉱石N, Rでは、第1吸熱ピーク温度の低温側へのシフトが明瞭に観測される。CaO濃度20mass%の場合も、鉄品位の高い鉱石Cを除き第1吸熱ピークは鉱石粒度の増加と共に大きくなる傾向を示す。しかし、鉱石R, YおよびMAでは、粒度0.5−1.0mmにおいて溶融ピークが一旦小さくなり、1.0−1.2mmの粒度で再度増大する。この現象は、高結晶水鉱石の同化過程における多数の気孔および細粒hematiteを伴う相^{7,8)}の形成過程^{9,10)}と関連すると考えられるが、詳細は今後の課題である。

以上のような鉄鉱石粒度の増加により初期融液生成の促進が顕著となる結果を踏まえれば、平均CaO濃度が低い場合、あるいは比較的脈石含有量の多い鉄鉱石を使用する場合、鉄鉱石粗粒化は低温焼成を実現する方法の一つと考えることができる。

3・4・2 石灰石粒度

石灰石の粒度を変化させた場合のDTA曲線をFig. 7に示す。CaO濃度10mass%の場合、石灰石粒度の上昇に伴って低温(1180−1230°C)での吸熱ピーク形状が複雑になる。また、鉄鉱石Cを除き、0.5−1.0mmの粒度で低温側の吸熱ピークが大きくなる。しかし、粒度1.0−1.2mmではこのピークが小さくなり、再度、溶融が高温側へシフトする傾向も認められる。CaO20mass%の場合、石灰石粒度の増加に伴い1200°C以下の温度で認められる初期溶融ピークが減少し、高温側に新しい吸熱ピークが出現、増大する。また、吸熱ピークがブロード化し、溶融の進行が遅くなることを示唆している。

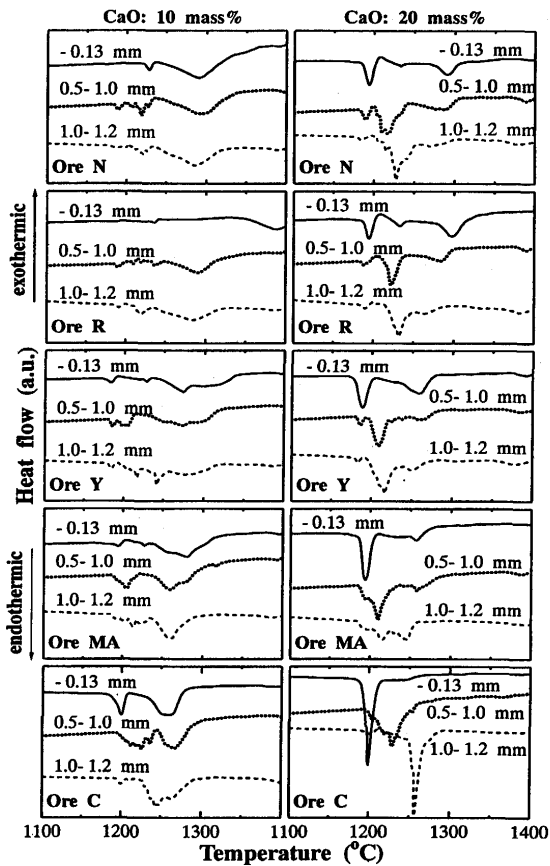


Fig. 7. Effect of particle size of the limestone on DTA curves.

これらの結果は、平均CaO濃度が低い焼結原料において、石灰石粒度を大きくすると、CaOの濃度偏析が起こるため、低温での局所的な融液生成を促進するが、CaO濃度がCFとCF₂の共晶組成に近い場合は、逆に初期溶融を抑制すると考えれば説明可能である。

3・4・3 初期融液と粗粒原料(鉄鉱石, 蛇紋岩, ドロマイト)との反応

本実験では、白金製セルを用い、成形した粗粒原料(7~12 mg)に対し、重量基準で1.5倍のhematiteとcalcium carbonate混合試薬を使用した。混合試薬のCaO濃度は10~25mass%の4レベルに変化させた。

Fig. 8に粗粒鉱石M, N, R, Yを用いた場合のDTA曲線を、比較のため混合試薬単独(試料重量15mg)で得られた結果と共に示す。CaO濃度10mass%の場合、混合試薬単独試料では1200~1250°Cの温度範囲において3つの吸熱ピークが観察され、さらに1350°C以上にもう1つの吸熱ピークが現れる。低温側のピークは、粗粒鉱石共存下でも存在するが、鉱石M, Nにおいてピーク形状の変化が顕著でないのに対して、鉱石R, Yでは変化が大きく、低温での融液生成に対して粗粒鉱石が関与する程度が異なることがわかる。一方、高温側の吸熱ピークは、粗粒鉱石の共存によって温度範囲が拡大し、鉱石Mの場合が最も顕著である。また、鉱石Yではピーク温度の上昇も認められる。混合試薬中のCaO

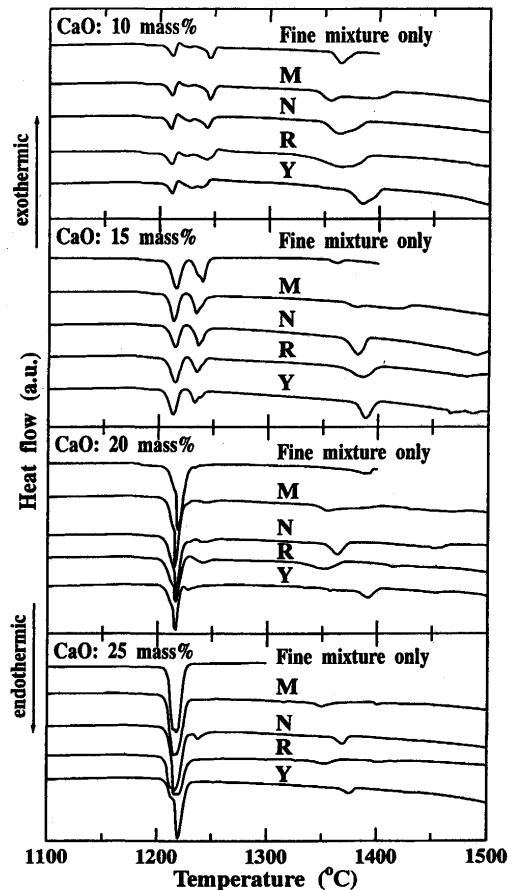


Fig. 8. DTA curves obtained for coarse ore samples with fine mixture of hematite and calcium carbonate.

濃度が増加するにつれて、低温側吸熱ピークの数も2つから1つへと減少すると共に、高温側吸熱ピークは小さくなる。しかし、鉱石Mの共存下において高温側ピーク温度範囲が拡大する傾向は変化しない。実機焼結鉱の化学組成がCaO濃度8~10mass%程度であることを考慮すると、鉱石Mのような緻密高鉄品位鉱石の粗粒子は、低温での融液生成には関与せず、高温での溶融もかなり遅いと推察できる。一方、鉱石R, Yの粗粒は1250°C以下の低温域においても溶融し、同時にヘマタイトなどの固相を晶出する等、融液生成に大きく影響を及ぼしていることが推測される。これは、pisolite鉱石が高い同化性を持つという従来の指摘^{7,11)}と一致する。

粗粒の試料として蛇紋岩およびドロマイトを使用した場合のDTA曲線をFig. 9に示す。蛇紋岩を使用した場合(Fig. 9(a)), 混合試薬試料単独の結果(Fig. 8)と比較して、1200~1250°C付近の低温域の吸熱ピークに大きな変化はない。しかし、高温域の吸熱ピークは明確には観察されず、溶融が進行しないことを示している。事実、測定後の試料において、粗粒蛇紋岩は初期の形状を保持しており、CaO-Fe₂O₃系融液と反応しにくいことを示す。また、820°C付近に認められる発熱ピークはdiopside(CaO・MgO・2SiO₂)

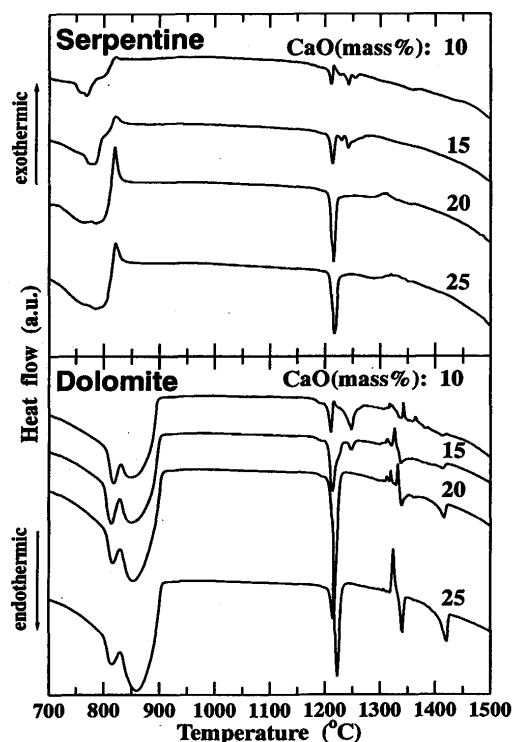


Fig. 9. DTA curves obtained for coarse serpentine or dolomite samples with fine mixture of hematite and calcium carbonate.

生成によるものと考えられ、混合試薬中CaO濃度が20、25 mass%の場合に顕著である。これらの試料では1320°C付近にもブロードながら発熱ピークが観察され、magnesian-ferrite ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)あるいはmagnesian-wustite ($(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$)の生成が示唆される。一方、ドロマイトの場合(Fig. 9 (b))は、低温域での吸熱ピークが混合試薬試料単独の場合より大きくなっており、ドロマイトに含まれるCaO成分が融液生成に寄与することを示す。また、1320~1350°C付近にいくつかの発熱ピークが観察され、混合試薬中のCaO濃度上昇と共に大きな1つのピークとなる。これも magnesian-ferriteあるいはmagnesian-wustiteの生成に関連すると考えられるが、詳細は今後の課題である。さらに、混合試料中CaO濃度が15mass%以上において1340および1420°C付近に吸熱ピークが認められる。これは、CaO濃度が20と25mass%の実験後試料において粗粒ドロマイトの初期形状が保持されていないことから判断して、ドロマイトのCaO- Fe_2O_3 系融液との反応性は蛇紋岩に比較して高いことを示す結果と考える。

上記の結果は、粗粒ドロマイト配合が焼結過程における初期融液生成に対し、ある程度の促進効果を持つことを示している。しかし、焼結鉱の塩基度一定の条件下において、MgO源を蛇紋岩からドロマイトへ代替する場合は、低 SiO_2 化に加えてドロマイトの持つCaO量相殺のために石灰石配合量を低下する必要があるため、生産性、成品性状などを

含めた総合的な検討が必要である。

4. 結言

焼結鉱の原料配合および擬似粒子設計のための基礎的情報を得ることを目的とし、鉄鉱石と石灰石間の反応による初期融液生成や発生した融液と粗粒原料との反応について、熱重量測定、示差熱分析、示差走査熱分析による系統的検討を行い、次の結果を得た。

(1) 各鉄鉱石において300°C付近に認められる吸熱反応は主にgoethiteの結晶水分解に起因し、単位脱水重量当たりの吸熱量は自由水の蒸発熱と同程度の値を示す。

(2) 微粉鉄鉱石と石灰石の反応において、初期溶融に起因する吸熱量には鉱石中 SiO_2 含有量と負の相関がある。

(3) 試料が微粉で構成される場合、 Al_2O_3 成分の賦存状態は、カルシウムフェライトの分解溶融反応に影響を与えるが、MgO成分の賦存状態の影響は少ない。

(4) 比較的脈石含有量の多い鉱石では、平均CaO濃度が低い(10mass%程度以下)場合、鉱石の粒度上昇による初期融液生成の促進が顕著である。CaO濃度が高い場合、石灰石の粒度上昇は初期溶融を抑制する効果を示す。

(5) 鉄品位の高い鉱石の粗粒は、低温において融液との反応は少なく、1300°C以上での溶解反応も遅いが、pisolite鉱石では低温から融液との反応が進行する。

(6) ドロマイト粗粒の低温融液との反応性は蛇紋岩に比較して高く、初期融液生成を促進する効果を示す。

本実験に使用した鉄鉱石および副原料を提供して下さった、新日本製鐵(株)大分製鐵所 芳我徹三氏、同プロセス技術研究所 細谷陽三氏、住友金属鉱業(株)総合技術研究所 川口尊三氏、ならびに豪州BHP中央研究所C.E.Loo氏に感謝致します。また、熱分析測定に協力頂いた東北大学素材工学研究所 照井敏勝氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 吉永真弓：第116・117回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1987)，87。
- 2) F.Vaughan：Trans. Brit. Ceram. Soc.，**57** (1958)，38。
- 3) S.Wu, E.Kasai and Y.Omori：Proc. of 6th Int. Iron & Steel Cong.，ISIJ, Nagoya, (1990)，15。
- 4) B.Phillips and A.Muan：Trans. AIME, **218** (1960)，1112。
- 5) 武田要一，中澤重厚，矢澤 彬：日本鉱業会誌，**97** (1981)，473。
- 6) P.R.Dawson, J.Ostwald and K.M.Hayes：Proc. Symp. Sampling Analys. Miner. Industry, IMM, (1882)，C71。
- 7) 葛西栄輝，呉 勝利，大森康男：鉄と鋼，**77** (1991)，56。
- 8) J.Ostwald：BHP Tech. Bull.，**26** (1982)，40。
- 9) 肥田行博，岡崎 潤，伊藤 薫，平川俊一：鉄と鋼，**78** (1992)，1013。
- 10) 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。
- 11) E.Kasai, S.Wu and Y.Omori：ISIJ Int.，**31** (1991)，17。