論 文

UDC 622.341.1-188 : 622.341.1-185 : 669.721

自溶性ペレットにおける MgO の分布について*

成 田 貴 一***・前 川 昌 大**

出 口 幹 郎**・斎 藤 武 文**

Distribution of MgO in Constituents of Self-fluxed Pellets

Kiichi NARITA, Masahiro MAEKAWA,

Mikio DEGUCHI, and Takefumi SAITO

Synopsis:

An investigation on the distribution of MgO in the constituents of the self-fluxed pellets containing MgO was carried out by means of X-ray microanalysis and optical microscopy.

The results obtained were as follows:

(1) MgO content in magnetite was not always higher even if the chemical analysis of MgO of the pellets was higher, but depended rather on the FeO content of the pellets. Namely, magnetite contained 12.6~18.4% MgO and 4.5~7.0% MgO in the cases of FeO content of 0.27~1.45% and 2.60~6.74%, respectively.

(2) Observed MgO contents in the four phases in the pellets (MgO : 0.3~6.5%, FeO : 0.27~6.74%), were as follows : magnetite : 4.5~18.4%, Ca-ferrite : 0.8~6.0%, slag : 0~5.0%, and hematite: 0%.

(3) The magnetite phase in the self-fluxed pellets used in the blast furnace of Kobe Steel, Ltd. was proved to be a solid solution whose composition range was $(\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.9})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \sim (\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

1. 緒 言

自溶性ペレット中の MgO 量が約 2% になるようにドロマイトを添加することによって、昇温荷重還元試験における軟化開始温度の上昇と収縮率の低下¹⁾²⁾、軟化・溶融過程における通気抵抗の減少³⁾ならびに溶融開始から終了までの温度幅の減少⁴⁾⁵⁾などの高温性状が改善され、このペレットを高炉に使用することによって高炉の操業成績は著しく改善された⁶⁾。

このようなペレットの高温性状の変化に対する MgO の役割の一つとして、焼成過程において生成する magnesioferrite などの MgO を含む相が還元過程において magnesiowustite を生成し、その融点が高くなることが考えられる³⁾。したがって焼成過程において添加したドロマイトができるだけ多くの MgO を含む酸化鉄相に変化することが望ましいと推定される。しかしながら、添加した MgO が焼成過程において各種酸化鉄相およびスラグ相にどのように分配されるかなどについてまだじゅう

ぶんに解明されて^{2)7)~10)}いない。

そこで本稿では、まず温度依存性ならびに酸素ポテンシャルの依存性の大きい FeO 量の異なる工場およびパイロットプラントで製造した自溶性ペレット、焼成キルン内に付着生成したキルンリングならびに自溶性焼結鉱を用いて、各試料中の Magnetite, Hematite, Ca-ferrite およびスラグ相内の MgO の分布状態を調べた。

2. 調 査 方 法

2.1 試 料

供試試料はペレット工場およびパイロットプラントで焼成した自溶性ペレット、ペレット工場のロータリーキルン内に生成したキルンリングならびに焼結試験鍋で製造した自溶性焼結鉱の 3 種類であり、それぞれの化学成分組成は Table 1 に示すとおりである。Table 1 において MgO 量が 0.6% 以下の試料にはドロマイトは添加されていないが、そのほかのすべての試料にはドロマイトが添加されている。工場生産のペレットの焼成温度

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 1 月 12 日受付 (Received Jan. 12, 1979)

** (株)神戸製鋼所 中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho, Fukiai-ku, Kobe 651)

*** (株)神戸製鋼所 中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of samples.

Kinds		Sample No.	Chemical composition (%)						
			T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/SiO ₂
Pellets	Plant	1	60.84	0.27	4.13	2.10	5.04	0.18	1.22
		2	59.30	1.54	4.20	1.86	5.75	1.50	1.37
	Batch kiln	3	61.25	0.39	2.48	1.07	3.60	3.90	1.45
		4	61.42	6.74	4.02	1.67	4.75	0.60	1.18
		5	61.25	2.60	2.48	1.07	3.60	3.90	1.45
Kiln-ring	Plant	6	63.53	0.91	3.03	1.75	4.27	1.27	1.41
		7	64.94	4.66	1.94	1.48	3.05	1.30	1.57
		8	65.32	15.66	2.14	1.46	3.00	1.11	1.40
Sinter	Test pot	9	55.23	8.88	6.44	2.44	9.92	0.33	1.54
		10	54.71	13.22	7.03	2.47	11.81	0.33	1.68
		11	54.95	6.64	6.92	2.29	10.45	3.96	1.51
		12	54.66	8.90	7.44	2.25	11.09	4.53	1.49

Table 2. Comparison of microstructure of samples.

FeO content in samples	FeO ≤ 1.6%	FeO ≥ 2.6%
Pellets	(1) Fine magnetite grains are dispersed in Ca-ferrite. (2) The size of slag phases is smaller than that of magnetite and the quantity of both phases is very small. Photo. 1 (1) (2)	(3) In addition to the fine magnetite grains in Ca-ferrite phases, isolated magnetite grains exist. (4) Here, slag phase is bigger. Photo. 1 (4) (5)
Kiln-ring	(1) Magnetite grains in Ca-ferrite phases are bigger than that of pellets. (2) Slag phases are more developed than that of pellets. (3) Ca-ferrite phases are more developed than that of pellets. Photo. 1 (6)	(4) In addition to magnetite grains in Ca-ferrite, bigger magnetite grains exist, and the quantity increases with increase in FeO content. (5) In the same level of FeO content, each phase in kiln-ring is more developed than that of pellets. (6) Slag phases are more developed. Photo. 1 (7) (8)
Sinter	No sample comes under this case.	(1) Magnetite grains in Ca-ferrite phases are considerably big. (2) The quantity of Ca-ferrite and slag phases are larger than that of the other two, and the form is different due to sintering condition. Photo. 1 (9)

については、試料 1 は 1280°C、試料 2 は 1300°C であり、ロータリーキルン内の滞留時間は約 30 min である。また、パイロットプラント製のペレットの焼成温度については、試料 3 は 1260°C、試料 4 は 1330°C、試料 5 は 1280°C であり、焼成時間はいずれも 15 min 間である。キルンリングの生成条件は明確にできないが、FeO 量の高いものほどペレット粒子間の融着が進行していた。

2.2 調査手段

供試試料を研磨後、顕微鏡組織の観察を行うとともに EPMA によつて各鉱物相中の元素の分布状態の調査ならびに定量分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 顕微鏡組織観察結果

ペレット、キルンリングおよび焼結鉱の代表的な顕微鏡組織を Photo. 1(1)~(9) に示す。Photo. 1 の左上の数字は Table 1 の試料番号に対応している。各試料中にみられる magnetite* 相およびスラグ相などの形態および量は Table 2 に示したように FeO 量によつて特徴づけられる。たとえば、Photo. 1(1)(2)からもわかるように、ペレット中の FeO 量が 1.6% 以下の場

* 後述のように本文中の Magnetite は MgO、CaO および Al₂O₃ を含んだ多成分系の Magnetite であるが、以下 Magnetite と記述する。

H : Hematite M : Magnetite C : Calcium ferrite S : Slag V : Void 1)~9) Sample No.

Photo. 1. Microstructure of pellet, kiln-ring and sinter.

合には magnetite 相は Ca-ferrite 相中にひじょうに細く分散していることが多い。このような magnetite 相はキルンリング (Photo. 1(6)) および焼結錠 (Photo. 1(9)) にもみられるが、その大きさは両者の場合よりも小さく、その生成量も少ない。しかしながら、FeO 量が 2.6% 以上になると Photo. 1(4)(5) からわかるように前述の微細な magnetite のほかに単独で存在する magnetite 相が増加する。前者の magnetite は佐々木ら¹¹⁾ も述べているように酸化鉄粒子が Ca-ferrite 化するさい、未反応の酸化鉄粒子が内部に残されたものであり、後者の magnetite は hematite が熱解離したものであると考えられる。以上のように magnetite の存在状態には 2 種類あるが同一試料内ではその組成に差はみられない。

Fig. 1. The line analysis of Fe, Ca and Mg in the ordinary self fluxed pellet by EPMA (Sample : No. 1).

いくつかスラグ相はペレット中の FeO 量が 1.6% 以下であれば、Photo. 1(1)(2) に示すように Magnetite 相よりもさらに細かく分散しており、その生成量も少ない。そのため EPMA による分析誤差がほかの場合よりも大きいと考えられる。しかしながら、FeO 量が 2.6% 以上になると Photo. 1(4)(5) にかかなり大きなスラグ相がみられる。

3.2 代表的な顕微鏡組織における Mg の分布

3.2.1 焼成ペレット

Fig. 1 はドロマイト無添加のペレット (試料: No. 1) を EPMA で線分析した結果のうち、Fe, Ca および Mg の濃度変化を示す。Fig. 1 によれば、Mg は magnetite に最も多く固溶しており、つづいて Ca-ferrite, slag, hematite の順に減少しており、Ca はすべての相に含まれている。Fig. 1 では省略しているが、

Fig. 2. The line analysis of Fe, Ca and Mg in the dolomite mixed pellet by EPMA (Sample : No. 2).

Al は Ca と同様にすべての相に含まれている。また、Si は hematite と magnetite にほとんど含まれておらず、Ca-ferrite と slag に含まれている。以上の結果のうちスラグ相の組成については組織が小さいためやや正確さに欠ける。

Fig. 2 はドロマイト添加ペレット (試料: No. 2) を線分析した結果のうち、Fe, Ca および Mg の濃度変化を示したものであるが、Fig. 2 から明らかなように、各相中の Mg の分布状態はドロマイト無添加のペレットの場合とほぼ同じである。

Photo. 2 はドロマイト添加ペレット (試料: No. 2) 中にみられたドロマイトの未滓化組織の特性X線像を示

す。Photo. 2 の右上の部分(D)には Ca および Mg が多く存在し、Fe, Si および Al はほとんど存在していない。したがって、この組織(D)はドロマイトが完全に滓化せずに残存したものと考えられる。このような組織は焼結鉱の場合にも報告されている¹³⁾。

3.2.2 キルンリングおよび焼結鉱

Photo. 3 はドロマイト添加ペレット製造時のキルンリング (試料: No. 6) についての Fe, Ca, Mg, Si および Al の特性X線像を示す。この試料は焼成ペレットとほぼ同一の外観形状を示しているが、顕微鏡組織においてひじょうに異なる点は Photo. 1(6) にも示したようになりに大きなスラグ相が存在していることである。

Photo. 2. Scanning images of characteristic X-ray of the unslagged part of dolomite mixed pellet (Sample: No. 2)

Photo. 3. Scanning images of characteristic X-ray of dolomite mixed kiln-ring (Sample : No. 6).

このスラグ相中には Photo. 3 からわかるように Fe および Mg はほとんど存在していないが, Ca, Si および Al が存在している。スラグ以外の相における元素の分布状態は 前述の ペレット の 場合とほとんど 同様である。

焼結鉱に関しては, 従来の 報告とほとんど 同様^{12)~14)} であるので, 定量分析の結果についてのみ 次節で 述べる。

3.3 EPMA による定量分析結果

まずペレットについて, それぞれ 2~5 箇所を EPMA により 定量分析した結果を Table 3 に示す。Table 3

は各元素がすべて酸化物として存在すると仮定して計算した結果を示したものであり, Table 3 からつぎのことがわかる。

- (1) CaO および Al_2O_3 はすべての 相中に 存在する。
- (2) SiO_2 は hematite と magnetite 中には存在しないが, Ca-ferrite およびスラグ相に存在している。
- (3) MgO は hematite 中にほとんど 存在しないが, magnetite, Ca-ferrite およびスラグ相中に存在しており, 試料中の FeO 量がほぼ同じであれば, 各相における MgO の含有量は magnetite, Ca-ferrite, slag,

Table 3. Analytical results of chemical composition in typical mineral phases in pellets by X-ray microanalyser.

Chemical composition of samples (%)		Analysed phases	As oxide (%)						
MgO	FeO		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0.18~3.90	0.27~1.54	Hematite	96.4~99.7	—	—	0.4~2.7	0	0	0~0.9
		Magnetite	—	77.3~85.0	—	1.3~2.0	12.6~18.4	0	0.9~3.4
		Ca-ferrite	55.8~68.9	—	—	14.1~22.7	4.0~6.0	5.4~12.4	3.8~8.1
		Slag	—	—	29.3~31.3	22.1~36.1	2.7~5.0	21.2~31.9	4.3~8.1
	2.60~6.74	Hematite	98.4~99.4	—	—	0.6~0.8	0	0	0~0.9
		Magnetite	—	89.4~93.8	—	1.3~2.1	4.5~7.0	0	0.9~2.1
		Ca-ferrite	61.6~74.1	—	—	12.5~20.6	0.8~2.3	5.8~10.1	3.6~7.2
		Slag	—	—	10.6~22.3	35.4~48.6	0~1.3	26.1~35.1	5.5~14.7

hematite の順に減少する。

(4) また, magnetite における MgO の含有量は試料中の FeO 量と関係しており, FeO 量が少ないほうが magnetite の MgO 含有量は高くなっている。すなわち, Table 3 からわかるように FeO 量が 0.27~1.54% の場合, magnetite 中の MgO 含有量は 12.6~18.4% であるが, FeO 量が 2.60~6.47% となると 4.5~7.0% と低くなっている。

(5) いつぼう, 試料中の MgO の化学分析値が高くても各相中の MgO 含有量は必ずしも高くなっていない (Fig. 5, 7, 8)。これは添加したドロマイトの一部が反応せずに Photo. 2 に示したような未滓化の状態で残存しているためと考えられる。したがって, ドロマイトを添加して酸化鉄相中の MgO 量を多くするためには添加量を増加するだけでなく, 焼成過程における温度, 時間および雰囲気 (p_{O_2}) などの条件について更に検討する必要がある。

つぎに, キルンリングおよび自溶性焼結鉱についての分析結果は Table 4 および Table 5 に示すとおりであり, 各相中の各成分の分布状態などは先述のペレットの場合とほとんど同じ傾向になっているため詳細な記述は省略する。なお自溶性焼結鉱については従来の研究結果^{12)~14)} とよく一致している。

3.3.1 magnetite 相に関する分析結果

Fig. 3 は試料中の magnetite 相に関する EPMA の分析結果を示す。Fig. 3 において A, D (×印) はそれぞれ $MgO \cdot Fe_2O_3$, $FeO \cdot Fe_2O_3$ に対応するものであり, 破線 AD は $MgO \cdot Fe_2O_3$ と $FeO \cdot Fe_2O_3$ の固溶体の組成を表す。本研究で調査した magnetite は CaO と Al_2O_3 を少量含有している $MgO \cdot Fe_2O_3$ と $FeO \cdot Fe_2O_3$ の固溶体 (magnesio-ferrite : MF) と考えられる。Fig. 3 にはドロマイトペレットに関する G.

P: Pellets. S: Sinter. K: Kiln-ring.
A: $MgO \cdot Fe_2O_3$. D: $FeO \cdot Fe_2O_3$

Fig. 3. Relationships between Mg content and Fe content in magnetite analysed by X-ray microanalyser.

THANING⁸⁾の結果も示したが, 本研究の FeO 量が 1.6% 以下のペレットで得られた結果とほぼ一致している。G. THANING⁸⁾ の用いた MgO 含有ペレットの化学成分組成は, Fe: 64.6~68.0%, FeO: 0.1~1.4%, SiO_2 : 0.7~1.6%, Al_2O_3 : 0.3~0.6%, CaO: 0.7~2.8%, MgO: 0.5~1.9% であり本研究で用いたペレットよりも鉄分が高く, スラグ量が少ない。

G. THANING⁸⁾ は magnesio-ferrite の組成について $(Fe_{0.3}Mg_{0.7})O \cdot Fe_2O_3$ と報告しているのに対して, 著者らの調査によれば, FeO 量が 1.6% 以下のペレットでは $(Fe_{0.1}Mg_{0.9})O \cdot Fe_2O_3 \sim (Fe_{0.4}Mg_{0.6})O \cdot Fe_2O_3$ となり, 両者はほぼ一致していると考えられる。この場合 $MgO \cdot Fe_2O_3$ と $FeO \cdot Fe_2O_3$ の格子定数が非常に近いため X線回折によつて固溶比を正確に求めることはできな

かつた。

以上の結果について Fig. 4 に示した MgO-Fe₂O₃ 系の状態図¹⁵⁾から融点をみれば、前述の magnesio-ferrite に相当する融点は 1726°~1853°C となり、純粋の magnetite の融点 (1591°C) よりもはるかに高いことがわかる。なお Fig. 3 にはキルンリングと焼結鉢の場合も示しているが、両者ともペレットの場合とほぼ同じ傾向を示している。

Fig. 5 は試料中の FeO 量と magnetite 中の MgO の固溶量との関係を示す。Fig. 5 から FeO の増加すなわち magnetite の生成量の増加にともなつて、mag-

L : Liquid. M.W. : Magnesiowustite.
M.F : Magnesioferrite. H : Hematite.
A : MgO·Fe₂O₃ (1906°C)
B : (Fe_{0.1}Mg_{0.9})O·Fe₂O₃ (1853°C)
C : (Fe_{0.4}Mg_{0.6})O·Fe₂O₃ (1726°C)
D : FeO·Fe₂O₃ (1591°C)

Fig. 4. Phase diagram for system MgO-Fe₂O₃ in air.

P : Pellet. S : Sinter. K : Kiln-ring

Fig. 5. Relationship between MgO content in Magnetite and FeO content of samples.

netite 中の MgO の固溶量が低下していることがわかる。このような結果は気相中の酸素分圧との関係を示した MgO-FeO-Fe₂O₃ 系状態図¹⁶⁾ (Fig. 6) から説明される。すなわち、焼成温度が同一であれば気相中の酸素分圧の低下とともに magnesio-ferrite 中の MgO の固溶限が減少し、FeO が増加するからである。いつばう、気相中の酸素分圧が同一で焼成温度が上昇した場合も、Fig. 4 からわかるように、magnesio-ferrite 中の MgO の固溶限が減少する。また Table 3~Table 5 の結果も合わせて考えると、magnetite 中の MgO の固溶量はペレット中の MgO 量よりも FeO 量の影響を強くうけていることがわかる。いつばう、magnetite 中の CaO, SiO₂ および Al₂O₃ は、Table 3~Table 5 から

M.F : Magnesioferrite. H : Hematite.
M.F : Magnesioferrite

Fig. 6. System MgO-FeO-Fe₂O₃ at 1300°C and different isobars corresponding to equilibrium oxygen pressures (16).

P : Pellet. S : Sinter. K : Kiln-ring

Fig. 7. Relationship between MgO content in Calcium ferrite and FeO content of samples.

Table 4. Analytical results of chemical composition in typical mineral phases in kiln-ring by X-ray microanalyser.

Chemical composition of kiln-ring (%)		Analysed phases	As oxide (%)						
MgO	FeO		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1.11~1.30	0.91	Magnetite	—	84.0	—	0.1	14.1	0	1.5
		Ca-ferrite	63.5	—	—	21.0	2.7	3.6	7.2
		Slag	—	—	4.0	50.4	0	39.2	1.9
	4.66~15.66	Magnetite	—	93.0~96.1	—	1.3	0.8~3.7	0	1.3
		Ca-ferrite	65.0	—	—	18.8	0.3	8.3	6.0
		Slag	—	—	12.1	42.1	0	35.1	9.8

Table 5. Analytical results of chemical composition in typical mineral phases in sinter by X-ray microanalyser.

Chemical composition of sinter		Analysed phases	As oxide (%)						
MgO	FeO		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0.33~4.53	6.64~13.2	Hematite	97.2~97.5	—	—	0.6~0.8	0	0	1.1~2.3
		Magnetite	—	87.8~95.1	—	1.3~4.1	0~7.5	0	0.9~3.2
		Ca-ferrite	62.9~69.5	—	—	18.8~21.8	0~2.0	6.6~9.8	3.0~7.6
		Slag	—	—	11.1~13.8	45.2~49.7	0~1.2	33.4~37.9	3.0~5.3

P: Pellet. S: Sinter. K: Kiln-ring

Fig. 8. Relationship between MgO content in slag and FeO content of samples

わかるように、FeO 量および MgO 量にほとんど関係なくほぼ同じ値を示している。

3.3.2 Ca-ferrite およびスラグの分析結果

Ca-ferrite 中に存在する MgO 量は Fig. 7 に示すように FeO 量の増加とともに減少する傾向を示しているが、magnetite 中の MgO 量の約 1/3 であるため、magnetite の場合ほど明確な関係ではない。

またスラグ中の MgO の含有量は Fig. 8 に示すように Ca-ferrite の場合とほぼ同様の値であるが、FeO 量が 1.6% 以下のペレットの場合にはばらつきが大きい。

しかしながら G. THANNING⁸⁾ の結果でも 0~4.0% の範囲であり、本研究とほぼ同じ値を示している。

4. 結 言

自溶性ペレット、キルンリングおよび自溶性焼結鉱の各種鉱物相中の MgO の分布について EPMA により調査をした結果、つぎのようなことが明らかになった。

(1) 自溶性ペレットの各種鉱物相中の MgO 含有量は、magnetite、Ca-ferrite、slag、hematite の順に減少しており、しかも試料中の MgO 含有量が増加しても高くなつていない。この原因の一つとして添加したドロマイトの一部が反応せずに未滓化の状態で残存していることが考えられる。

(2) 自溶性ペレットの magnetite 相中の MgO 含有量は、試料中の FeO 量が高いほど低くなっている。すなわち、magnetite 相中の MgO 含有量は、FeO 量が 0.27~1.54% のときは 12.6~18.4% となり、FeO 量が 2.60~6.74% のとき 4.5~7.0% となつている。

(3) 現在、当社の高炉に装入している自溶性ペレット中には MgO の固溶量から $(\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.9})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \sim (\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{0.6})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成に相当する magnetite と magnesio-ferrite の固溶体が存在し、その融点は 1853°~1726°C である。

(4) キルンリングおよび自溶性焼結鉱の各種鉱物相

中の MgO の分布状態は、自溶性ペレットの場合とほぼ同じ傾向を示している。

文 献

- 1) 佐伯 修, 西田 功, 上仲俊行, 田中孝三, 金本勝, 松本忠夫, 田口和正, 明田 莞: 鉄と鋼, 62 (1976), 11, S 429
- 2) 土屋 脩, 大槻 健, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 62 (1976), 4, S 3
- 3) 成田貴一, 前川昌大, 志垣一郎, 関 義和, 鉄と鋼, 63 (1976), 10, p. 1623
- 4) 成田貴一, 前川昌大, 金山宏志, 山口英俊, 江上明: 鉄と鋼, 63 (1977), 11, S 482
- 5) 成田貴一, 前川昌大, 清水正賢: 鉄と鋼, 63 (1977), 11, S 486
- 6) 佐伯 修, 西田 功, 上仲俊行, 田中孝三, 池田耕一, 稲葉晋一, 沖本憲市, 小林 勲: 鉄と鋼, 62 (1976), 11, S 430
- 7) 佐々木稔, 中沢孝夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 53 (1967), 14, p. 1553
- 8) G. THANING: LKAB News, Special Report, Oct. (1974)
- 9) G. THANING: Ironmaking and Steelmaking, (1976), 2 p. 57
- 10) B. BJORKVALL and P. A. ILMONI: Revue de Métallurgie, (1976), 9 p. 583
- 11) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 54 (1968), 12, p. 1217
- 12) 中沢孝夫, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), 8, p. 1031
- 13) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), 9, p. 1209
- 14) 佐々木稔, 榎戸恒夫: 製鉄研究, (1976), 288, p. 1 1807
- 15) B. PHILLIP, S. SOMIYA, and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), 4, p. 169
- 16) D. H. SPEIDEL: J. Amer. Ceram. Soc., 50 (1967) 5, p. 245