



高压製団,高温還元焼成併用による粉鉄鉱より高還元度ブリケットの製造に関する研究(第1報):
砂鉄を原料とした還元焼成ブリケットの品質におよぼす焼成条件の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦, 片山, 博 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3227

高圧製団, 高温還元焼成併用による粉鉄鉱より高還元度 ブリケットの製造に関する研究 (第1報)

砂鉄を原料とした還元焼成ブリケットの
品質におよぼす焼成条件の影響

田中章彦・片山 博

Studies on Production of Highly-reduced Briquettes from Powdered
Iron Ore by Means of High-pressure Briquetting following
High-temperature Reducing Firing in Succession. (I)
Effect of Firing Conditions on Qualities of Highly-reduced
Briquettes from Magnetic Iron Sand.

Akihiko Tanaka and Hiroshi Katayama

Abstract

As for the production of highly-reduced briquettes from mixtures of magnetic iron sand and bituminous coal by means of high-pressure briquetting and high-temperature firing, we investigated the influences of the firing conditions on their qualities and obtained the following results: —

- (1) It is possible to produce the highly strengthened briquettes with high degree of reduction in this method.
- (2) The suitable proportion of coal added is about 20 pct.
- (3) The highly-reduced briquettes of adequate strength appear to be produced only when the briquettes are fired at temperatures from 1250 to 1300°C.
- (4) It is observed that the reducing reaction takes place quite rapidly and is almost completed during the firing time from 15 to 30 minutes.

I. 緒 言

従来, 粉状鉄鉱の塊状化処理法として, 団鉱, 焼結および近年は造粒が行なわれている。また一方では高炉および電気炉製鉄において, そのコークス消費量および電力費をきりさげ, かつその生産性の向上を目的として原料鉄石を予還元する研究も数多く行なわれている。すなわち, 粉状鉄, ペレットのガス還元, 回転炉を利用する粒鉄の製造, 炭素内蔵ペレットの還元焼成等々すでに工業化された方法も少なくない¹⁻¹²⁾。

しかし塊状化と予備還元を同時に行なうことを目標とする場合, 各法それぞれに長短がある。たとえば, 現在までもっとも広く行なわれてきた焼結法では予備還元を望むことに無理があり, また団鉱, 造粒法は多く窯業質粘結材および水分を必要とするため, 還元速度は一般に

遅く、また高還元度の製品が得られる例が少ない。回転炉を利用しての粒鉄の製造も古くから行なわれ、きわめて高還元度の製品が得られているが、装置および操業上の問題点が多く、最近粉鉄鉱の流動還元の研究も多く試みられているが還元後の塊状化処理を必要とする。

最近高圧製団技術の進歩にともない、水分、粘結剤をほとんど添加せず、粉体のまま高圧で圧縮製団することが工業的に可能になりつつある。本研究はこの高圧粉体製団法を利用し、粉鉄鉱、還元剤とともにきわめてわずかな炭素質粘結剤を添加混合し圧縮することにより、先ず強固な生ブリケットを得、さらにこれを比較的高温で還元焼成し、短時間で高還元度高強度のブリケットを得ることを目的として、一連の実験を行なったものである。

本報告は本研究の着手として、原料に北海道産砂鉄、石炭を使用し、粘結剤はピッチを用い、これらを3種の配合割合で配合し、特定の条件で圧縮製団して得た生ブリケットについて焼成温度、焼成時間をいろいろ変化せしめて還元焼成を行ない、焼成条件の還元ブリケットの品質におよぼす影響を検討したものである。

II. 実験試料および方法

1. 原料およびその配合

本研究に使用した砂鉄は北海道噴火湾沿岸、主として国縫および萩野地方から採掘磁選されたものを北海道伊達町長和の北海道砂鉄鋼業 K.K. 伊達工場において電気製鉄炉に装入するペレット製造用に混合し、-325 メッシュを目標として磨砕したものである。その化学分析値および粒度分布はそれぞれ表-1、表-2 に示される。製鉄用砂鉄としてはいくぶん鉄品位が低く、ケイ酸が高い値を示している。篩分試験の結果この粒度は 200~250 メッシュが大半をしめることがわかった。

表-1 原料砂鉄の化学分析値 (%)

T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
52.14	30.18	40.90	9.19	3.12	1.24	2.87	8.27

表-2 原料砂鉄の粒度分布

粒度 (メッシュ)	100~150	150~200	200~250	250~325	-325
百分率	7.0	24.6	58.8	6.0	3.6

還元剤としては北海道幌内産の非粘結性瀝青炭を使用した。これを充分乾燥後、鉄製乳鉢で粉砕し、100~150 シツシュに整粒し使用した。粘結剤としては市販 JIS 規格品のピッチを-100 メッシュに粉砕使用した。石炭の工業分析値ならびにこれに準じて行なったピッチの分析値は表-3 に示される。

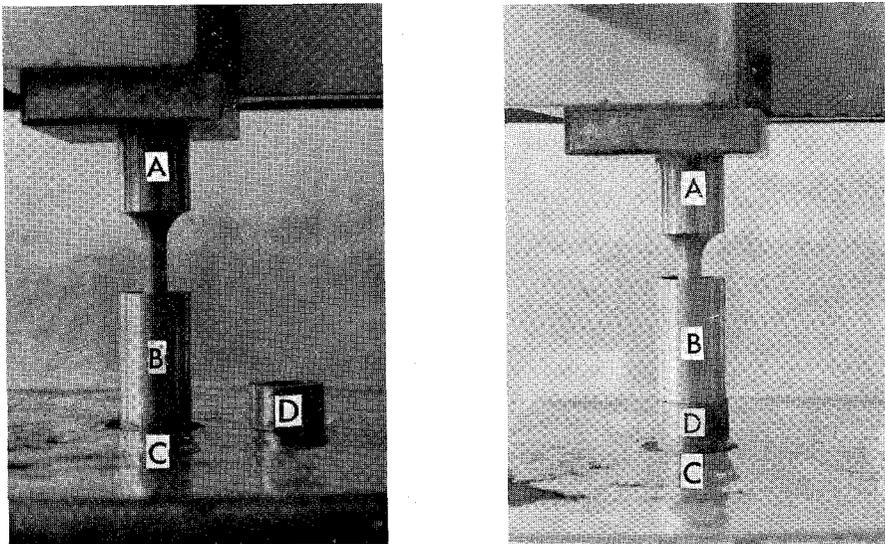
表-3 石炭およびピッチの工業分析値 (%)

試料	水分	揮発分	固定炭素	灰分
幌内産石炭	3.86	42.51	42.21	11.42
ピッチ	0.25	59.50	40.08	0.17

原料砂鉄に対する上記石炭の配合量は石炭中の還元反応にあずかる成分の含有量と共に，還元焼成温度における反応生成ガスの CO/CO_2 比を考慮し選定する必要がある。本実験の場合還元反応に対する揮発分の影響がまた当然問題となる。著者らはとりあえず A. N. Pokhvisnev¹³⁾ の仮定にもとづいて揮発分は還元反応に関与せず，固定炭素のみ反応するものとし，また V. Ya. Miller⁶⁾ の実験結果にしたがい CO/CO_2 比を4として，供試砂鉄中の酸化鉄を100%金属鉄に還元するために必要な石炭量を表-1, 表-3の各原料の化学分析値から算出した。この結果は全量の21.97%が理論配合量となる。しかし本実験の条件では揮発分も幾分かは反応に関与するものと思われる，またピッチの添加も当然考慮に入れるべきであり，砂鉄：石炭比を前述の理論値を中心として，90：10，80：20，70：30の3種をひとまず選定した。ピッチの粘結効果は未知のために従来報告されている資料⁷⁾ にもとづき今回は砂鉄石炭混合物全重量100に対して3の割合に一定して配合した。

2. 圧縮製団装置および方法

上述の各配合比の砂鉄，石炭，ピッチの混合粉末を島津製万能試験機に自製の型押器を図-1に示すごとくとりつけ圧縮し生ブリケットを作製した。図-1においてAは圧縮棒，Bは



a) 圧縮成形

b) 抜取

図-1 生ブリケットの製団法

円筒型, Cは受台, Dは抜型である。a)は圧縮成形中の写真でこの場合Dは使用せず, B中に粉末を入れ, Aを押し下げ製団する。b)は抜取中の写真でBに固着したブリケットをAを再び押し下げることにより, この際挿入したD中の空間に抜き落とす。Bは内径17 mm, 長さ100 mm, Aは外径16 mm, 長さ165 mmであり, Aの外表面, Bの内面はともに耐磨耗性をあたえるため, 硬質クロム鍍金をほどこした。試料の1回の圧縮量が多過ぎると, ブリケットの上下で圧縮率に差が生じ, またラミネーションを生じ易いので予備試験を行ない, 団鉞の寸法が17 mm ϕ ×17 mm程度で, この傾向が大体無視できることを知り, この寸法が得られるように1回の粉末装入量を決定した。この結果1個のブリケットの重量は石炭10%配合で約9.3 gr, 20%で8.1 gr, 30%で7.2 gr程度となった。なお全荷重は試験の結果5,000 kgで大体満足すべき成形効果が得られたので本研究ではこの荷重を採用することとした。この値は換算すると約2,200 kg/cm²となる。

3. 焼成装置および方法

焼成には炭化ケイ素発熱体を使用した横型管状電気炉を用いた。生ブリケットは側壁をけずり落した磁製ポートにのせ, 予備試験によって知り得たブリケット挿入直後の温度降下を考慮して試験温度より約20°C高くあらかじめ保持してある燃焼管(35 mm ϕ ×700 mm)中に直接挿入した。所定の焼成時間が経過したら直ちに炉外にかき出し大気中で放冷した。還元焼成間は燃焼管の一端は密閉し, 反応生成ガスは他端に設けたガス抜口より空気中に自然流出させ, 炉外で燃焼せしめた。

本研究は迅速還元を一つの目的としているため, 焼成温度は比較的高く, 焼成時間を短かく選び, その影響をしらべることとした。すなわち, 選定した焼成温度は1,150°C, 1,250°C, 1,300°C, 1,350°Cの4条件, 焼成時間は5, 15, 30, 60分とし, 諸試験を行なった。

4. 焼成ブリケットの試験

以上述べた方法により各種の条件のもとで配合, 製団, 焼成を行ない多数の焼成ブリケットを得た。これらの全部または一部について次の諸試験を行ない, 作業上の参考および品質判定の資料とした。

a) 肉眼による形状ならびに破面検査 還元ブリケットの表面亀裂生成の有無, 亀裂の二次的融着状態, 外形の変化, 試料表皮部と内心部との還元進行状態の比較, 内部空隙の生成の有無, 表皮部の融着状態等の観察を主眼とし綿密な検査を行なった。

b) 焼成間の体積および重量変化の測定 焼成前後の容積, 重量を実測し, それぞれの変化率を計算し, 焼成還元機構を推測する資料とした。

c) 全鉄量, 還元度の決定 還元ブリケットを磨砕し縮分し全鉄量, 金属鉄量を化学分析により決定し, これより次式により還元度を算出した。

$$\text{還元度} = (\text{金属鉄量 \%}) / (\text{全鉄量 \%}) \times 100$$

金属鉄量の分析は学振法（塩化第二水銀溶解-過マンガン酸カリウム滴定法）にしたがった¹⁴⁾。

d) 残留炭素量の決定 還元ブリケット中の残留炭素量は，燃焼容量法によって分析した。したがってこの値の中には還元剤の形で未消費のまま残留する炭素量とともに還元生成鉄中に溶解した炭素量も含まれることになる。

e) 耐圧強度の測定 還元ブリケットの両端面をけずり，円筒の縦方向の耐圧強度を万能試験機で測定した。元来このような材料の強度試験は落下試験，ドラム試験の方がより適しているが，これを行なうに必要な個々の試料の量が不足であり，耐圧強度の測定をもってとりあえずの目安とした。なお耐圧試験結果は大体においてこの試料では落下試験値と比例していることはいずれ後報で詳述する。

f) その他の試験 いくつかの代表的な試料についてはこれを縦横の方向に切断し，研磨し，反射顕微鏡により観察を行ない，還元の進行機構を推定する資料とした。また必要に応じてこれを粉末とし，X線回折試験を行なった。

なお，これらの諸試験結果のうち耐圧強度，顕微鏡観察，X線分析結果については，第2報でとりあつかったものとあわせて，第3報で詳述することとし，本報では本報の目的に直接関係ある結果のみを簡単に記すにとどめた。

III. 実験結果およびその考察

1. ブリケット焼成間の形状および重量変化

生ブリケットは炉内で還元焼成する間に，還元剤は消費され，酸化鉄は還元され，多孔質になると共に，徐々にその容積を縮小する。その縮少率は焼成温度および時間にもない増加するが，約1,250°C，30分で約50%以上に達する。本実験は急熱するため，粒子結合がおこる暇なくブリケットが粉化することが心配されたが，本実験の条件ではその現象は全然見られなかった。

しかし幌内非粘結瀝青炭を使用した本実験では，すべての焼成ブリケットに亀裂が生成した。これは後報の夕張産粘結性瀝青炭を使用した実験では全然見られなかったところで，粘結性その他原料炭の特性に起因するところが大きいと思われる。この亀裂は炉に装入直後の急熱によるサーマルショックと急激な揮発分および反応生成ガスの逸出により初期に形成されるものと思われ，焼成期間にこの亀裂は再び融着し，製品ブリケットの強度にはさほどの低下を示していない。

1,150°Cにおいて焼成されたブリケットは表面が粗く一般に脆弱で焼成収縮も少ないが，1,250°C以上，とくに80:20配合の場合充分に焼き締り，亀裂も再焼結する。90:10配合のものは焼成収縮が少なく，1,300°C以上では表面が溶融を開始し，さらに1,350°Cでは形状もいちじるしく変化する。70:30配合では一般に焼成収縮が少なく，多孔質になり，焼成温度が高い

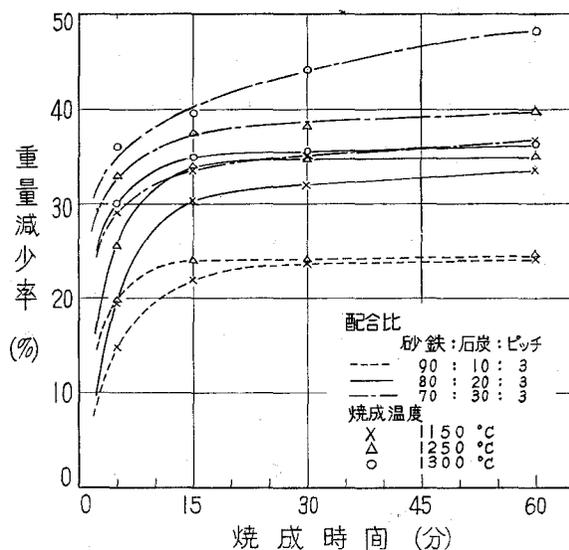


図-2 焼成ブリケットの重量減少率

ほど脆弱になる。

ブリケットの焼成の進行にともなうその重量の減少は図-2に示すようである。一般に炉に装入直後より5分以内に、主として石炭中の揮発分の急激な放出によるいちじるしい重量減がある。もちろんこの間も還元反応もおこり、また、一部の固定炭素の燃焼も重量減の原因となっている。つづいて曲線は次第になだらかになり還元反応の進行を示す。20~30分の経過後重量減がほぼ停止する。

70:30配合のブリケットは30分経過後もなお減少をつづける。これは過剰の炭素の燃焼消費によるものであり、還元反応はすでにほぼ停止していることは後述の還元度の上昇を示す曲線図-3からわかる。一般に還元反応終了後の炭素の燃焼消費はきわめておそく、ことに1,250°C、1,150°Cの低温では70:30配合のブリケットでは多量の炭素を残留しているにもかかわらず、その消費速度は非常にゆるやかであることはこの曲線からも見ることができる。

2. 焼成ブリケットの還元度

この石炭内蔵ブリケットは焼成加熱間に還元反応が進行しマグネタイトからウスタイトをへて金属鉄へと変化する。この還元の進行程度を表示するに還元度、還元率などの語により各種の基準が採用されているが、本報では簡単に前述のごとく、ブリケット中に含まれる全鉄量に対する還元反応で生成した金属鉄量の百分率をもって還元度なる表示をすることとする。

図-3は砂鉄80、石炭20、ピッチ3配合の約2,200 kg/cm²で圧縮成形したブリケットを1,150、1,250、1,300、1,350°Cの各焼成温度で焼成した場合のブリケットの還元反応の進行状態を示す。焼成温度が高い程還元はすみやかに進行し、最高到達還元度も高い。とくに1,150°C

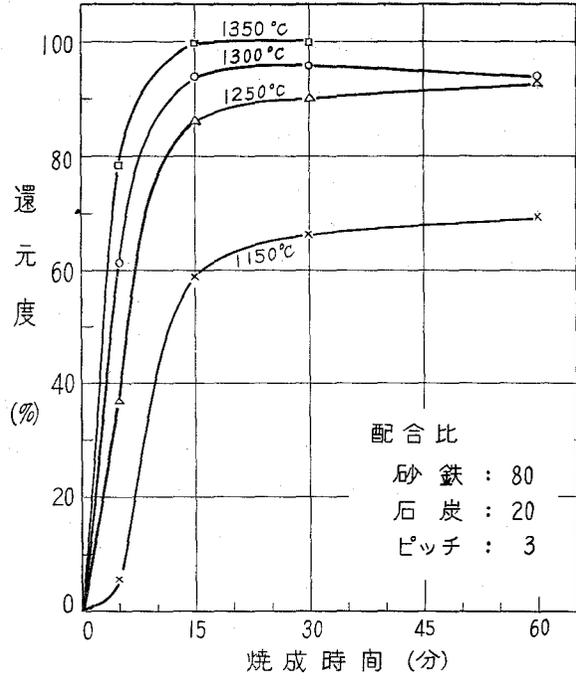


図-3 還元度におよぼす焼成時間の影響

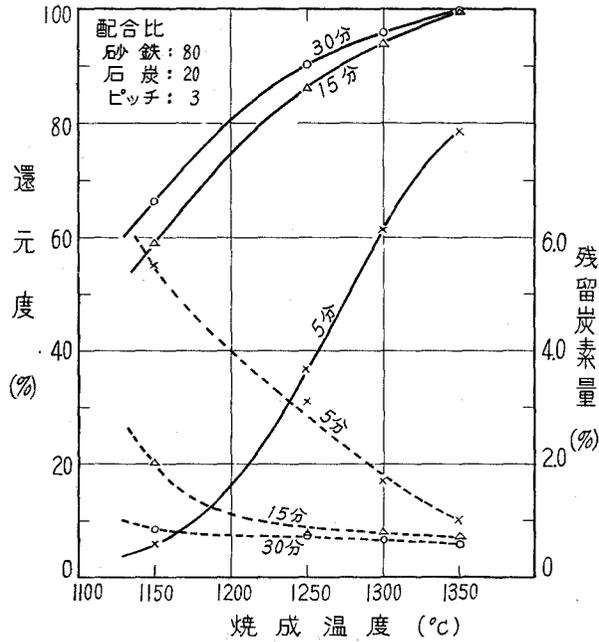


図-4 還元度および残留炭素量におよぼす焼成温度の影響

と1,250°Cとはいちじるしく還元度に相違があることが注目される。焼成初期5分程度の還元速度は温度により相当のひらきがあり、1,350°Cではすでに80%近くに達しているのに対し、1,150°Cではわずかに5%程度に過ぎない。その後15分までは各温度とも急速に還元が進行し、1,350°Cでは15分でほぼ100%に達する。1,300°Cの焼成では15分以後進行は渋滞し30分で最高95%以上に到達する。その後の還元度の降下は炉中での再酸化というより、本試料は所定時間の還元焼成終了後大気中で放冷したため、その間の酸化と見るべきであろう。1,250°C、1,150°Cではごくゆるやかな還元が長くつづき、60分でそれぞれ90%、70%のほぼ最高値に達する。なお1,350°C1時間の焼成は試料の表面が溶解し、ボートに融着したため、正確な数値が得られなかった。

図-4は同じ条件で成型したブリケットを5,15,30分焼成した場合、得られた還元度を焼成温度に対して図示したものである。これと対照し考察するために同時に残留する炭素量をも同図に付した。これより温度が高い程短時間で高度の還元度に達することが明瞭である。またこの80:20の配合では配合した炭素が大きな過不足なく有効に消費されている。ただし1,150°Cの低温焼成では同じ炭素配合量で到達還元度が30分焼成で70%以下、残留炭素量が0.9%前後となっていることは炭素の冗費を意味するものと考えられる。

つぎに石炭配合を10,20,30%と変化せしめ、各焼成条件での到達還元度を図-5に示した。

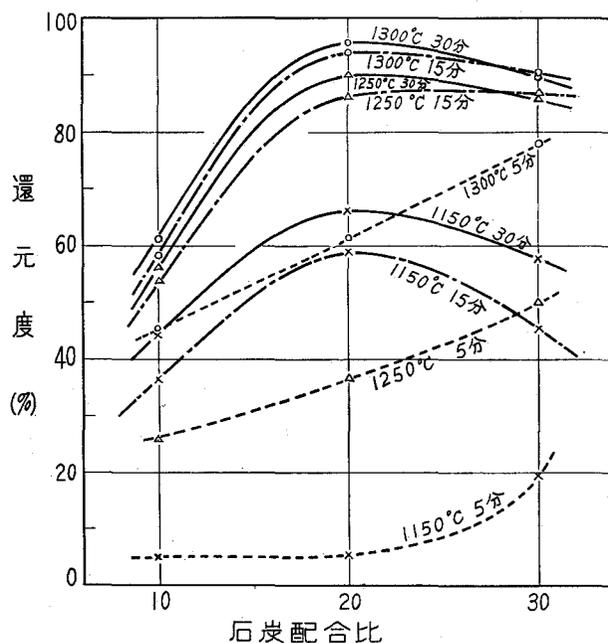


図-5 還元度におよぼす石炭配合比の影響

10% 配合の場合還元剤の量は理論必要量よりもはるかに低く、したがって、還元度もすべての焼成条件において約60%程度にとどまっている。20% 配合は前述の理論量よりわずかに低いが、充分な還元度に達し1,250°C、30分以上の条件では90%以上に達する。これに対して炭素を過剰に配合した場合、すなわち30% 配合の結果を見ると、反応初期の還元速度はきわめて大きく、5分焼成の結果は20% 配合の場合より相当高い値を示すが、その後反応の進行は渋滞し、各温度の焼成で15、30分の結果は20%の場合よりも相当低い値を示す。これは石炭配合量の増大は同時に灰分をいちじるしく増加せしめ、これが半熔融状態となり鉱石、炭剤粒子間に介在し、あるいは炭剤消費後の空隙をうずめ、かつ未還元酸化鉄と共融し、還元を進行をさまたげる結果と思われる。したがってこの炭素内蔵ブリケットの焼成には過剰の炭素の配合はまったく必要がなく、むしろ到達還元度を低め後述するように全鉄量を低め、また冗費炭素量を増し、きわめて有害であることがわかる。しかし、これは本実験がほぼ密閉空气中で焼成されたためであり、多少の空気が流通する工業用焼成炉では、少量の過剰炭剤を加える必要があらう。

3. 焼成ブリケットの全鉄量および残留炭素量

焼成ブリケットの全鉄量はその利用価値を決定する重要な因子であり、いうまでもなくその高いことが望まれる。この値は鉱石の鉄品位、石炭ピッチの灰分量、原料の配合比、還元度によってほぼ決定されるが、この他に原料中の水分その他の気化成分の存在量等も影響をあたえる。また残留炭素量は用途によりある程度の存在を好都合とする場合、少なきを望む場合、いろいろであると思うが、還元ブリケット生産の経済面からはできるだけ炭素が有効に消費され、残留量の少ないことが多くの場合好ましい。残留炭素の分析結果はすでに一部図-4にも示したが、ここにあらためて全鉄量とともに図-6、図-7に総括して図示する。

図-6は各焼成温度における焼成時間の経過にともなう全鉄量の増加、残留炭素の減少を示すものである。全鉄量は配合物全体の全鉄量41.7%より炭剤の消費、還元の進行にともない、はじめ急速に、のちに徐々に上昇し20~30分で大体63~65%に達する。原料砂鉄は約52%の全鉄量であるので還元により約10%の品位の向上を見たことになる。残留炭素量は当然この逆の変化を示し30分で約0.5~0.7%近くに一定する。

図-7は石炭10、20、30%をそれぞれ配合した場合の焼成ブリケットの全鉄量、残留炭素量を示す。全鉄量は還元度の最も高値を示す20%配合、1,250~1,300°C焼成のものが高く、10%配合の場合は還元剤の絶対量が不足で、また30%の配合のものは前述の理由により還元度が低いこと、および残留炭素の高いことから全鉄量はいずれも低い値を示す。残留炭素量は10%配合の場合ほとんど消費しつくされ零に近く、30%配合の場合4~5%におよび甚だしい炭素の冗費を示している。

なお、すでに述べたように、この残留炭素の分析値は鉄中に溶解した炭素、未反応のまま

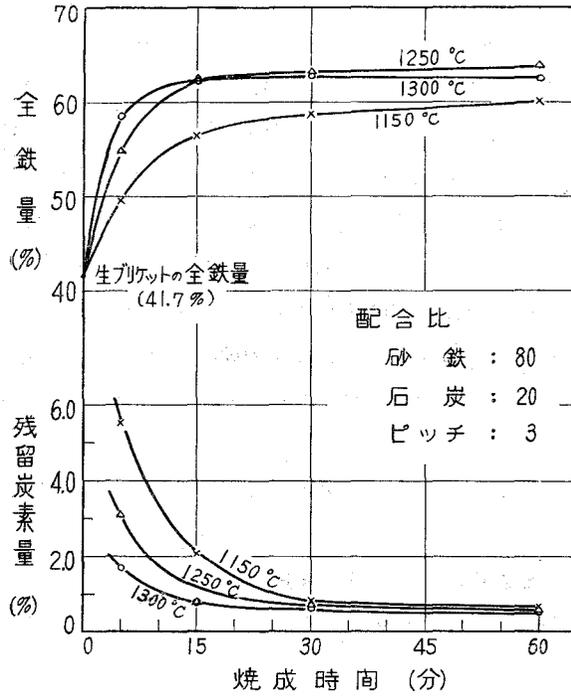


図-6 全鉄および残留炭素量におよぼす焼成条件の影響

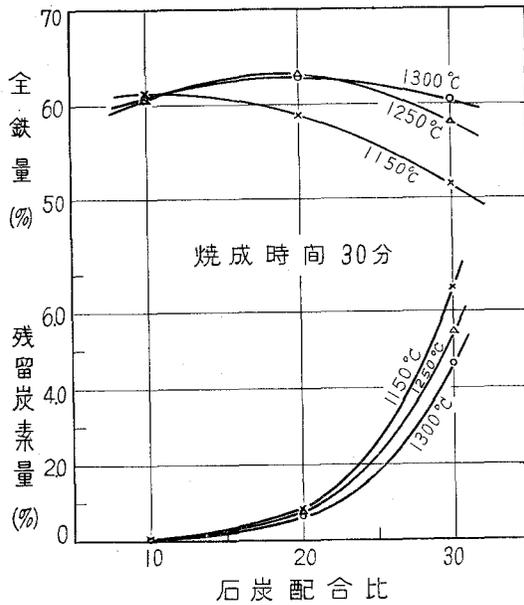


図-7 全鉄および残留炭素量におよぼす石炭配合比の影響

粒子間に残存している炭素の双方を含むものであるが，微小硬度計により生成フェライトの硬度を調べた結果，この値はきわめて低くほぼ純鉄の硬度を示すところから，前者の分はきわめてわずかであることが推定される。とくに，30% 石炭配合の場合の大量の残留炭素は石炭中の灰分，鉱石中の造岩成分および酸化鉄微粉の共融によって生成した高温で半融状のガラス中にくるまれ，未反応のまま混在しているものと思われる。

4. 焼成ブリケットの耐圧強度および組織

焼成ブリケットの組織と強度については第3報で総括し詳説するので本報では，幌内炭を使用した場合について簡単に記すにとどめる。

生ブリケット中の酸化鉄は周囲に接触する還元剤により還元され，粒子周辺よりウスタイトをへて，オーステナイトに還元され，中核部に未還元部，還元鉄の生成により内部にむかつて絞り出された造岩成分と酸化鉄の共融ガラス，また粒子の周辺には炭素消費あとの空隙および灰分と酸化鉄との共融したガラスを残す。生成鉄はさらに還元が進行すると相互間でたがいに融着連結し網目組織を作る。一般に高温，長時間の焼成程，生成鉄の成長がいちじるしく，粒子相互も強固に連結され，低温，短時間の場合は逆に未還元酸化鉄が多く生成鉄は連結していない。また10% 配合の場合は未還元粒子が多く，30% 配合の場合は粒間の空隙が多く，焼成収縮なく，組織はきわめて粗い。

この組織の相異は耐圧強度に直接関係があり，充分還元され，焼き締った試料，すなわち1,250°C，30分以上焼成した20% 配合のブリケットは1,000 kg以上の圧に十分耐えることができるが，低温短時間焼成の還元度の低いブリケットや30% 配合の還元度は高いが，焼きしまらず，空隙の多いブリケットは，焼成前の強度90~100 kgよりも更に低い強度を示す。

幌内産非粘結性炭を使用した本報告の焼成ブリケットはほとんど全部，焼成初期のはげしいガス放出のため亀裂を生じ，耐圧強度もバラツキが大きかった。しかしこの亀裂は，本実験のように試料を静置したまま焼成する方式では，高温，長時間の加熱間に再び強固に融着し，粘結性石炭を配合し，亀裂の生成を見なかった他の実験の結果にくらべてさほど強度が劣るものでなかった。

III. 結 言

北海道噴火湾沿岸より採掘磁選された砂鉄を200~250メッシュが大半を占めるように磨砕し，これに10, 20, 30%の幌内産微粉炭(100~150メッシュ)，3%の粘結剤としてのピッチを加え混合し，2,200 kg/cm²の圧で圧縮成形したブリケットを，各種の条件で還元焼成して，鉄鋼原料用還元ブリケットを得る実験を行なった。得られた結果を総括すると次のようである。

1. 上述の原料で砂鉄と石炭の配合比80:20において最高の強度，還元度をもつ焼成ブリケットが得られた。90:10というまでもなく炭素量が不足で十分な還元反応が行なわれず，

70:30 は石炭中の灰分量がますため還元度はかえって低下し、また十分焼きしまらず脆弱なブリケットを得る。

2. 1,250~1,300°C の焼成温度で還元反応はきわめて速やかになり、20~30 分の焼成時間で 90% 以上の高還元度のブリケットが得られる。1,150°C では還元度最高 70% 程度にとどまる。

3. 幌内産非粘結性炭を還元剤として使用した本実験では、焼成初期に大半亀裂を生ずるが、焼成間に再び融結して、強度はさほどの劣化を示さない。ただし、焼成間ブリケットを運動せしむるような工業的焼成炉の場合は粉化するおそれがある。

4. 本実験は大体密閉に近い気圏中で行なわれたが、ブリケットは還元気にかこまれ、ほとんど再酸化はおこらない。また燃焼炉中でも気圏およびガス流の調節により、還元剤の冗費および再酸化はある程度防止され、良好なブリケットを得ることが可能であると考えられる。

本研究の実施にあたり、試料の提供その他いろいろの便宜をいただいた北海道工業株式会社、北海道砂鉄鋼業株式会社、また研究に協力された藤田威、門間隆の 2 君に謝意を表する。さらに本研究のために北海道科学研究助成金を交付いただいたことを付記し感謝する。

(昭和 40 年 4 月 30 日受理)

文 献

- 1) 遠藤勝治郎・松下幸雄：鉄と鋼，Vol. 46, No. 1, P. 64.
- 2) A. B. Chatterjea: Blast Furnace and Steel Plant, June 1964, P. 488.
- 3) P. W. Chase and D. L. McBride: Blast Furnace and Steel Plant, Oct. 1963, P. 868.
- 4) Kurt Meyer: Erzmetall, Bd. XVII (1963) H. 3, S. 135.
- 5) J. G. Sibakin: Blast Furnace and Steel Plant, oct. 1962, P. 977.
- 6) V. Ya. Miller, L. I. Leont'ev and V. A. Utkov: Stal in English, Feb. 1961, P. 80.
- 7) G. I. Kontorovich, N. A. Yarkho and L. A. Reitarovskaya: Stal in English, Nov. 1959, P. 797.
- 8) J. P. Hansen, N. B. Melcher and M. M. Fine: J. of Metals, Apr. 1961, P. 314.
- 9) J. A. Innes: J. of Metals, Apr. 1963, P. 294.
- 10) N. B. Melcher: J. of Metals, Apr. 1963, P. 298.
- 11) T. E. Ban and B. W. Worthington: J. of Metals, Dec. 1960, P. 937.
- 12) J. A. Gregory and J. A. Innes: J. Iron and Steel Institute, Oct. 1963, P. 842.
- 13) A. N. Pokhvisnev, A. N. Spektor and E. N. Yarkho: Stal in English, Feb. 1962, P. 92.
- 14) 日本学術振興会編：鉄鋼迅速分析法 (丸善書店), P. 428.