



Title	ガス分析による鉄鉱石還元 : コークスガス化同時反応の測定
Author(s)	石井, 邦宜; Ishii, Kuniyoshi; 柏谷, 悦章 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 132, 31-40
Issue Date	1986-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42002
Type	departmental bulletin paper
File Information	132_31-40.pdf



ガス分析による鉄鉱石還元—コークスガス化同時反応の測定

石井 邦宜* 柏谷 悦章* 秋山 友宏** 近藤 真一*

(昭和61年3月31日受理)

Measurement of the Simultaneous Reaction of Iron Ore and Coke Gasification by Using a Gas Analysis

Kuniyoshi ISHII, Yoshiaki KASHIWAYA
Tomohiro AKIYAMA and Shin-ichi KONDO
(Received March 31, 1986)

Abstract

In order to confirm the feasibility of the simultaneous reaction process of iron ore and coal gasification experimentally, gas mixtures of various compositions of Ar-H₂-H₂O and Ar-H₂-CO₂ systems at about 950°C were passed into a packed bed of mixed iron ore and coke. The following results were obtained.

- 1) The reduction by H₂ and gasification by H₂O are much faster than those by CO and CO₂.
- 2) The equilibrium of water gas shift reaction is not necessarily attained.
- 3) The iron ore is reduced to wustite even by Ar-H₂O mixture.

1. 緒 言

天然ガスを原料として、炉外で製造された水素主成分の還元ガスを用い、流動層によって粉鉄鉱石を還元するプロセスはすでに工業的に実施されている¹⁾。前報²⁾でも述べたように、本研究では多段流動層反応炉により、粉鉄鉱石の還元と粉石炭のガス化を同時に行なわせるプロセスの可能性を探ることを最終目的としている。本報では、その基礎データとして鉄鉱石還元とコークスガス化同時反応について検討した。

還元鉄あるいは酸化鉄が水性ガス反応、ブドワール反応、水性ガスシフト反応、メタン合成分解反応など諸反応の触媒となることは知られているが³⁻⁶⁾、どの還元段階でどれだけの触媒作用があるのか定量的な解析はなされていない。またこれらの反応は高炉反応としても重要で水素ガスの循環利用、鉄鉱石還元の促進、高温性状への影響に関してその挙動が注目されている⁷⁻⁹⁾。

本報では反応物の状態とその時の反応速度を連続的に計測できるよう、四重極質量分析計(QMS)を用いた実験装置を作製した¹⁰⁾。そして、基礎実験として、Ar-H₂、Ar-H₂-CO₂、Ar-H₂-H₂Oの各混合ガスを鉄鉱石コークス混合層に流して還元とガス化の両反応を行わせた結果について報告する。

* 金属工学科 金属工学第二講座

** 現東北大学選鉱製錬研究所

2. 実験方法

2. 1 実験装置および実験手順

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。各反応ガスはサーマルマスフロー型の流量調整器を経て混合される。この時 Ar ガス流量の変動は、QMS によるガス分析の際直接他成分の分析精度に影響するため、入念な注意が払われた。本実験では全実験時間を通じて設定値の 0.1% 以内の変動に抑えられている。白金炉内にセットされた反応管は一端封じの石英ガラス製で、内部に磁製の内径 20 mm の円筒形ルツボを配した二重管構造となっている。反応管および内部への試料充填構造を Fig. 2 に示した。反応ガスはルツボと反応管の間を通過して上昇し、ルツボ上部から試料層に入る。その間ガスは実験温度に予熱される。反応後のガスはアルミナ球充填層を通過して系外に排出される。排ガス用配管はすべてヒートテープにより 70~80°C に加熱されている。CaC₂ 管またはシリカゲル吸湿管を通過後 QMS に送られガス分析される。本実験においては前報¹¹⁾ で述べたような理由から、H₂O を含むガスの QMS への直接導入は行なわなかった。排ガス量は最後端に設置した湿式ガスメーターで常に監視されている。炉温は反応管外側で計測し温度制御に用いる。また反応層内の温度はコークス-鉄鉱石混合層中に挿入した K 熱電対により常時計測している。

QMS の m/e 設定、ピーク強度の測定、炉温、反応層温度、加湿用恒温水槽温度、配管加熱温度などの熱電対出力、湿式ガスメーターの周回時間、温圧補正に用いる水晶温度計によるデジタル出力温度、大気圧などすべてのデータはマイコンにより制御・集録された上、各種ガスの流量、濃度、還元率、ガス化量などの反応速度、およびその積算量を CRT およびプリンターへ出力されるようになっている。データ収集システムの概略を Fig. 3 に示した。

実験はまず鉄鉱石とコークスを 9~18 mesh に破碎してその 10 g づつをよく混合し、反応管に充填する。これを炉内にセットし、Ar ガスを流しながら所定温度まで昇温する。その間、前報¹⁰⁾ で述べた手順にしたがって QMS の較正を行ない、検量線の定数を求めておく。さらに、所定ガス組

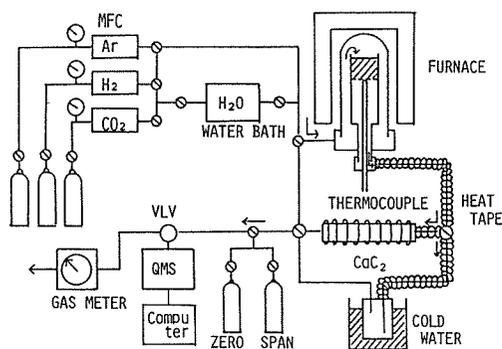


Fig. 1 Block Diagram of Experimental Set-up.

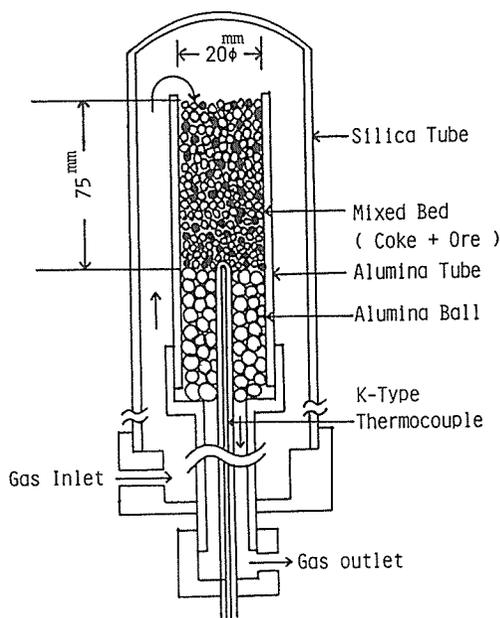


Fig. 2 Scheme of Packed Bed.

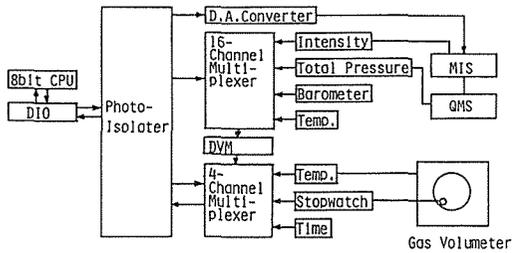


Fig. 3 Data-acquisition System.

成になるよう湿式ガス流量計で流量を測定しつつ Ar, H₂, CO₂ の順で各成分ガスを重ねていく。水蒸気添加の場合は恒温水槽を所定飽和 H₂O 濃度の温度に保つ。反応ガスの調整状態を QMS でチェックし反応開始前の条件を記録した

たら、ただちに炉内に切り換え、反応開始とする。反応中の各種データは変化の激しい反応初期で約 15 sec に 1 回、5 分以降では約 60 sec に 1 回その間の平均値を集録することにした。

2. 2 実験条件

脈石の少ない鉄鉱石(ブラジル産 MBR 鉱, Table 1 参照)と製鉄用コークスはともに 9~18 mesh に粉碎し 10 g づつを混合して高さ 75 mm (直径 20 mm) の充填層とする。ガス組成は Ar/H₂ = 1/1 を基準として, H₂ を CO₂ または H₂O で置換していき, 還元とガス化および水性ガスシフト反応への影響を調べた。ガス量は 1000 Ncc/min, 温度は 930~990°C の間の一定値とした。実験条件を Table 2 に示す。なお, コークスガス化または水性ガスシフト反応のみを行わせるために, 酸化鉄の代わりにアルミナ球や電解鉄粒を混合した試料についてもいくつかの実験を行なった。

3. 実験結果

3. 1 ガス組成の経時変化

Fig 4 は実験中のガス濃度の時間変化を示す。(a)は Ar/H₂ = 1/1 の場合で, 初期から鉄鉱石の還元によって大量の水蒸気が発生している。この間 H₂O とコークスの反応による CO 生成, さらにこの CO による鉄鉱石還元または H₂O とのシフト反応によって CO₂ が生成しているのがわかる。(a)は H₂ のうち, 100Ncc/min を CO₂ に置換した場合である。添加量に比べ, H₂, CO₂ は減少し, H₂O, CO は増加している。しかし CO が時間とともに増加する傾向を維持するのに対し, H₂O は還元反応の終了とともに 5% 程度の一定値へと収束していく。CO の挙動には水性ガス反応とカーボンソリュションロス反応の両ガス化反応が, H₂O の挙動には前期では還元反応, 後期では水性ガスシフト反応が寄与していると考えられる。(c)は Ar/H₂O = 8/2 で当初全く還元性ガスを含まない場合である。水性ガス反応によって H₂, CO が高濃度に発生し, 一部 CO 還元によって CO₂ も生成している。いずれにおいても H₂, H₂O が段階的に変化しているのは, Fe₂O₃ → Fe₃O₄, Fe₃O₄ → Fe_xO, Fe_xO → Fe の各還元段階に応じて反応速度が異なるためと思われる。なお本実験のいずれの条件でも CH₄ の生成は認められなかった。常圧下かつ比較的高温であるため極低分圧にとどまったものと思われる。

Table 1 Chemical Composition of MBR Ore.

							(wt %)
T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	
68.42	0.73	97.01	0.40	0.06	0.92	00.04	

Table 2 Gas Composition, Flow Rates, and temperatures of Runs.

Ar:H ₂ :H ₂ O:CO ₂	Temp[°C]	Flow[Ncc/min]
7 : 3 : 0 : 0	970	1005
5 : 5 : 0 : 0	990	954
5 : 4 : 1 : 0	990	980
5 : 3 : 2 : 0	980	950
8 : 0 : 2 : 0	990	908
5 : 4 : 0 : 1	985	1020
5 : 3 : 0 : 2	932	1036
5 : 1 : 0 : 4	960	1067

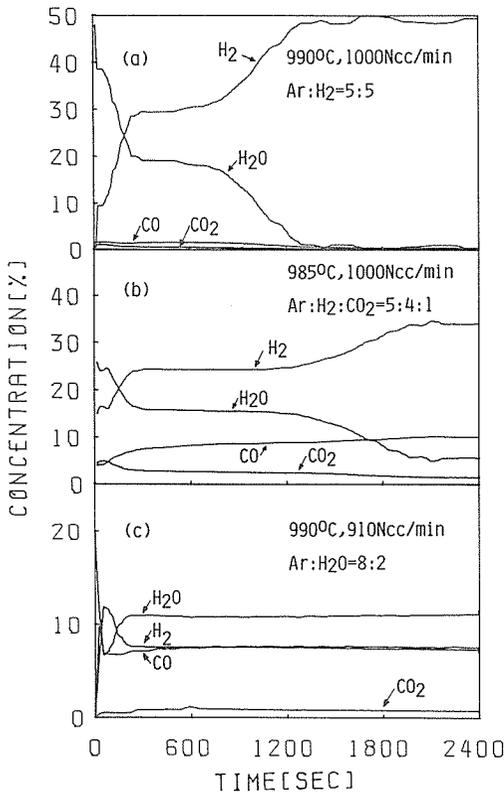


Fig. 4 Compositions of Gases as a Function of Time during Reduction of Iron Ore and Gasification of coke.

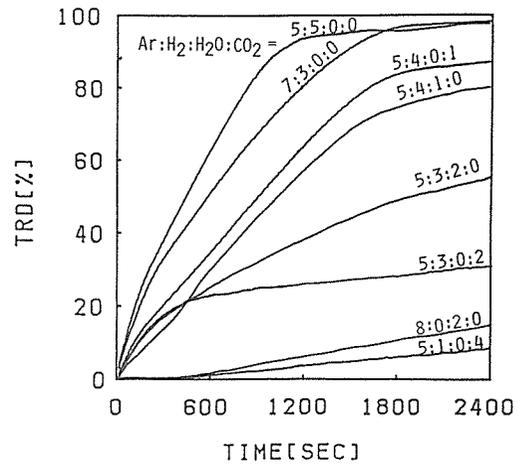


Fig. 5 Reduction Curves of Iron Ore in Various Gas Mixtures (equi-mixed Bed of Ore and Coke).

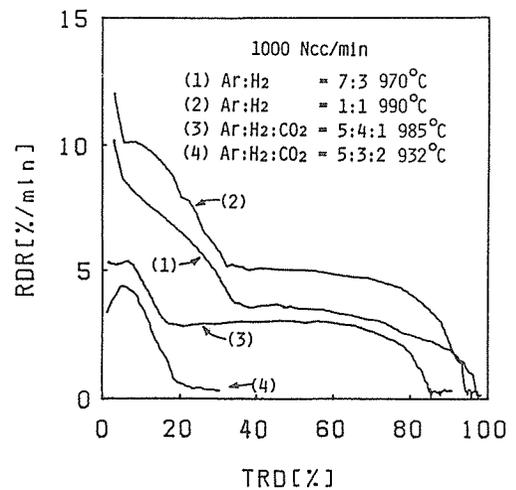


Fig. 6 Relationships between Percent Reduction (TRD) and Rate of Reduction (RDR).

3. 2 鉄鉱石還元反応

反応，生成両ガス成分の酸素バランスから還元速度 RDR (%/min) が求まる。

$$RDR = \{ (V_{CO} + 2 V_{CO_2} + V_{H_2O})_{OUT} - (V_{CO} + 2 V_{CO_2} + V_{H_2O})_{IN} \} \times 1600 / (22414 \times [O]) \quad (1)$$

V は各成分の流量で Ncc/min, [O] はベッド当りの初期被還元酸素量 (g) である。RDR を積算すれば到達還元率 TRD が得られる。

$$TRD = \sum (\Delta t_i \cdot RDR_i) \quad (2)$$

Δt_i は測定時間間隔である。こうして求めた還元曲線を Fig. 5 に示す。図中の数値は Ar : H₂ : H₂O : CO₂ のガス比を書わす。水素分圧の低下あるいは CO₂ 添加による系の平衡酸素分圧の増加につれて到達還元率は低下する。そして CO₂ になると鉄石はほとんど還元されなくなり，生成物はマグネタイト段階にとどまる。Ar-H₂ 系の場合，反応の進行は速く，25 分までに TRD 95% に

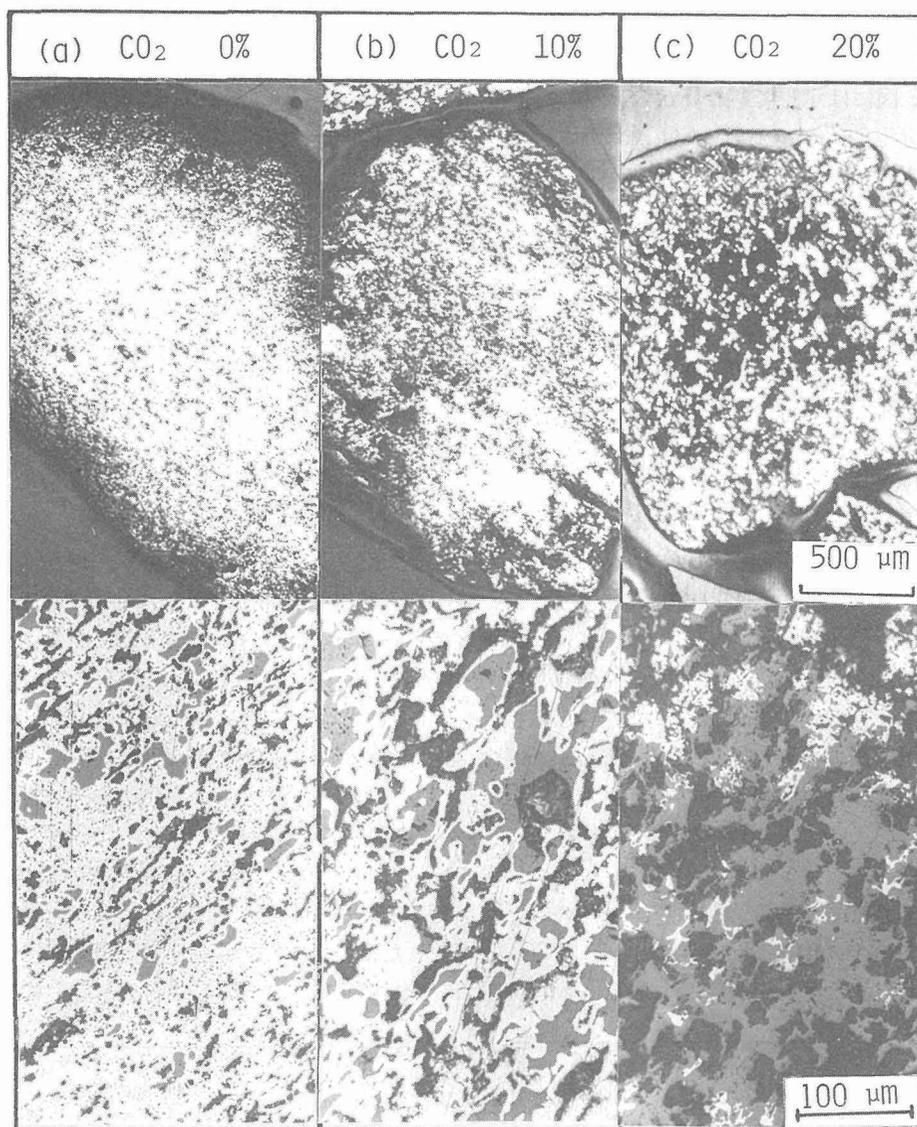


Photo. 1 Polished Sections of MBR-Ore Particles reduced in Ar-H₂-CO₂ Gas
(white : Metallic Iron, gray : Wustite, black: Void).

達する。以後反応が停滞するのは固相内拡散律速に移行するためだと思われる¹²⁾。このことは Photo. 1 (a)の顕微鏡組織観察からも推測される。10%CO₂ 添加では TRD 約 85%で停滞する。Photo. 1 (b)にもみられるように、CO₂ 添加によってウスタイト粒が成長し¹³⁾、固相内拡散の寄与が増大するためと思われる。20%CO₂ の添加では、ウスタイトから金属鉄への還元速度はさらに低下する。後述するように、このガス組成の平衡酸素分圧はウスタイト/金属鉄の平衡組成より若干高酸素分圧側にあり、還元ポテンシャルの回復過程であるコークスのガス化反応により還元反応が支配されているためとも考えられる。一方、CO₂ を含まない Ar-H₂-H₂O 系でも H₂O 添加につれ到達還元率は低下する。しかし、同じような酸素ポテンシャルのガス Ar/H₂/CO₂=5/3/2 と Ar/H₂/H₂O=5/3/2 を比較すると、H₂O 添加の方が到達還元率が高くなっている。とくに

マグネタイト段階以降の還元速度が大きい。水性ガス反応が速く、還元ポテンシャルが高く維持されていることを示すものと思われる。このことは初期 H_2 を含まない Ar-20% H_2O の場合にも見られ、図には示していないが 55 分後に約 20% に達していた。Fig. 6 は到達還元率と還元速度の関係を示したものである。CO₂ 無添加では TRD 10%, 約 30% 付近にクニクを有し、各還元段階への移行を明確に示している。しかし厳密には、第二のクニクが 35% 程度にずれていること、ウスタイト→金属鉄への速度が一定値を示していることなどは反応が多界面的に進んでいる証拠と言える。CO₂ 添加では反応はさらに多界面的になり、反応率がひろがるようになる。このことは Photo. 1 (c) においても観察される。

3. 3 コークスのガス化反応

Fig. 7 は(3)式によって計算されるガス化速度 RCS(mg-C/min)、(4)式によって積算したコークスガス化量 TCS の経時変化をプロットしたものである。

$$RCS = \{ (V_{CO} + V_{CO_2})_{OUT} - (V_{CO} + V_{CO_2})_{IN} \} \times 12000 / 22414 \quad (3)$$

$$TCS = \sum (\Delta t_i \cdot RCS_i) \quad (4)$$

初期ガス組成に CO₂、H₂O などの酸化性ガスを含まない場合でも反応は起り、40 分後には約 200 mg の炭素がガス化した。これは還元された酸素のうち平均 9% がガス化に利用されたことを示している。Ar/H₂ = 7/3 と 5/5 では還元速度の遅い前者の方がガス化量が多い。CO₂ を含まないため、ガス化の反応は水性ガス反応が大部分でブドワール反応は二次的に起ると考えられる。初期の還元速度が大きい Ar/H₂ = 5/5 のとき、大量の H₂O が一時に発生したため利用効率が低下したと思われる。CO₂ または H₂O を添加した場合、反応初期の還元反応の激しい時期を除いてガス化はほぼ直線的に進行する。そして、CO₂ または H₂O 分圧の高い方がガス化量が多い。さらに CO₂ と H₂O を比較すると、H₂O 系でガス化量が多くなっている。水性ガス反応がカーボンソリューションロス反応にくらべ速い反応であることを示している。酸化鉄側の状態を表わす還元率とガス化速度の関係を調べたのが Fig. 8 である。Ar-H₂ 系では H₂O 発生が多い還元率 30% までのガス化速度が大きい。しかし CO₂ を添加した系では初期の還元速度が比較的大きいにもかかわらず、ガス化速度は小さく、還元の進行につれて徐々に速くなる傾向がある。すなわち、

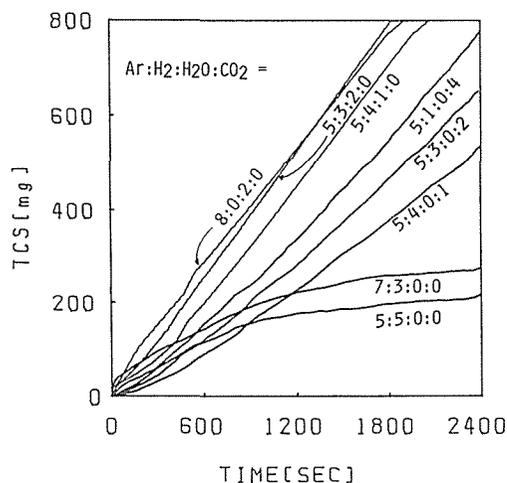


Fig. 7 Curves of Gasification of Coke Granules in Mixed Bed of Coke and Iron Ore under Various Reaction Gases.

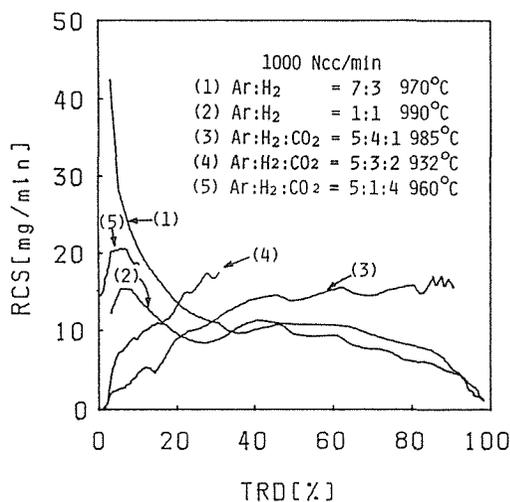


Fig. 8 Relationships between percent Reduction (TRD) and Rate of Gasification (RCS).

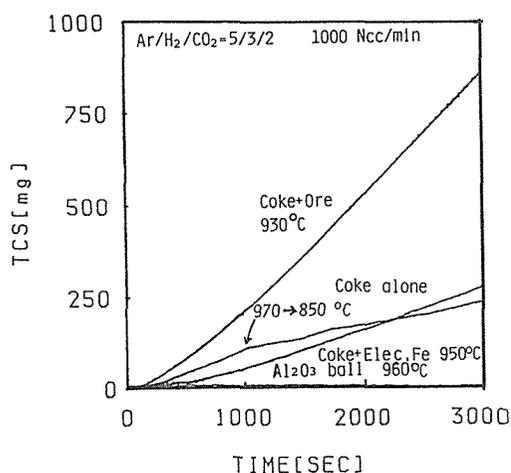


Fig. 9 Comparison of Amounts of Coke Gasification in the Bed Mixed with Different Particles.

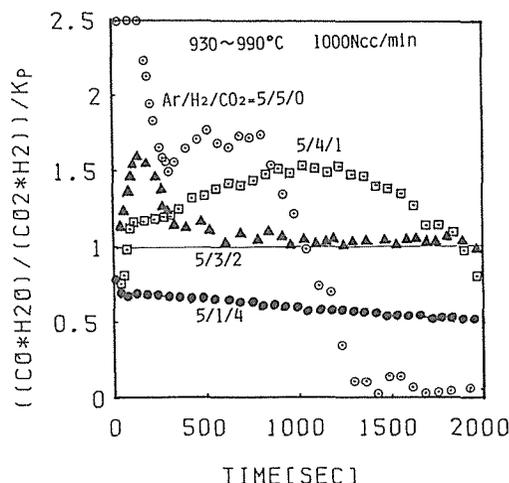


Fig. 10 Time-dependence of Gas Ratios of Water Gas Shift Reaction (K_w) normalized by Equilibrium Constants (In the Case of Metallic Iron and Coke Mixed Bed).

ガス化反応には酸化鉄側の状態が顕著には影響しないように見える。このことを確かめるため、 $Ar/H_2/CO_2 = 5/3/2$ のガスについてコークスと電解鉄 10 g を混合してガス化反応のみを行なわしめた。結果を Fig. 9 に示す。酸化鉄を混合した場合にくらべガス化量は少なくなっている。同図にはコークスのみ 20 g 配合の場合の結果も同時にプロットしてあるが、これとの差も明確ではない。ガス側の酸素ポテンシャルと、 H_2O によるか、 CO_2 によるかその反応種が第一義的にガス化速度を支配する要因であるように思われる。

3. 4 水性ガスシフト反応

水性ガスシフト反応のガス比 ($H_2 + CO_2 = H_2O + CO$, $K_w = (P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}) / (P_{H_2} \cdot P_{CO_2})$) の経時変化を平衡定数に対する比として Fig. 10 に掲げた。各条件とも排ガスのガス比は平衡に近いが、 $Ar/H_2/CO_2 = 5/3/2$ を除いて、厳密には平衡組成とはいえない。おおむね、還元が速いときは平衡より大きいガス比であり、還元が遅いときは小さな値となっている。Fig. 11 は同様のプロットを酸化鉄を含まない実験について行なったものである。さらにガス比は小さくなる。とくに、コークスの代わりにアルミナボールを充填した場合、添加 CO_2 の数%が CO に転換しただけであった。すなわち、見掛け上コークスガス化反応、あるいは鉄鉱石還元反応が、水性ガスシフト反応を促進したように見える。これが触媒作用によるものなのかどうかは現時点では判定できない。

4. 諸反応の熱力学的考察

H_2 あるいは CO による酸化鉄の還元反応、炭素の両ガス化反応、水性ガスシフト反応およびメタン生成分解反応の標準自由エネルギー変化を Table 3 に示す。数値は各成分の生成自由エネルギー変化を JANAF Table¹⁴⁾ から求め、800~1300 k について式化したものである。これらの値とガス組成の経時変化から各反応の自由エネルギー変化の推移を調べた。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p \quad (5)$$

Fig. 12 は (5) 式によって計算した Fe_xO ($x=0.947$) の還元反応の自由エネルギー変化を表わす。

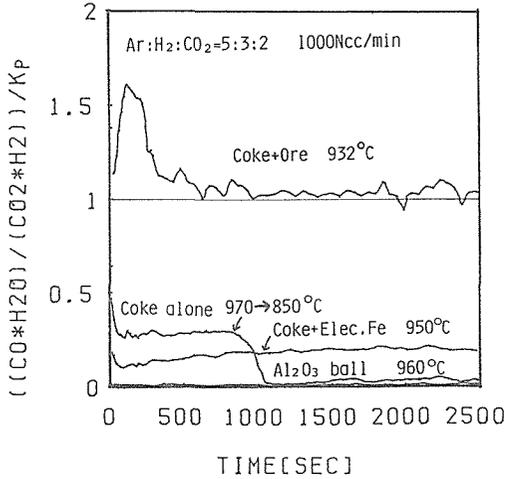


Fig.11 Time-dependence of Gas Ratios of Water Gas Shift Reaction (Kw) normalized by Equilibrium Constants (In the Case of Iron Ore-free Mixed Bed).

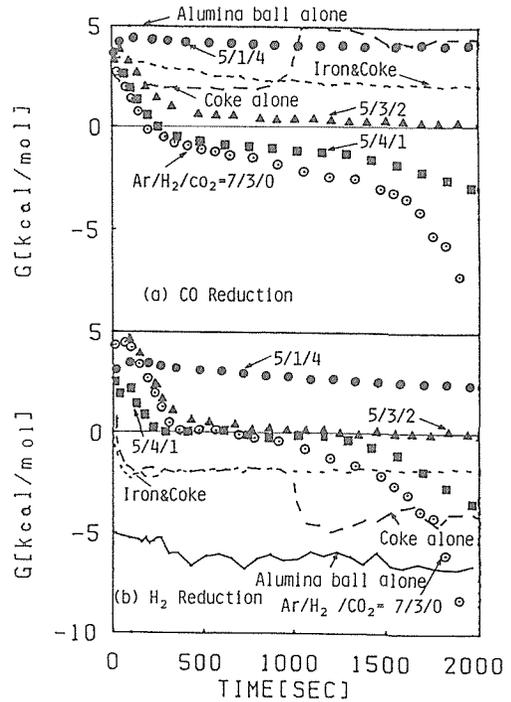


Fig.12 The Courses of Free Energy Changes in Reduction of Iron Ores

Table 3 Standard Free Energy Changes of various Reactions Concerning with present Experiments.

	A (cal/ml)	B (cal/mol K)	Kp
$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$	-2535	-19.51	P_{H_2O}/P_{H_2}
$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$	-10320	-12.43	P_{CO_2}/P_{CO}
$1.202Fe_3O_4 + H_2 = 3.807Fe_{0.947}O + H_2O$	14410	-14.19	P_{H_2O}/P_{H_2}
$1.202Fe_3O_4 + CO = 3.807Fe_{0.947}O + CO_2$	6624	-7.11	P_{CO_2}/P_{CO}
$Fe_{0.947}O + H_2 = 0.947Fe + H_2O$	3660	-2.03	P_{H_2O}/P_{H_2}
$Fe_{0.947}O + CO = 0.947Fe + CO_2$	-4130	5.05	P_{CO_2}/P_{CO}
$C + H_2O = CO + H_2$	32430	-34.25	$(P_{CO} \cdot P_{H_2}) / (P_{H_2O})$
$C + CO_2 = 2CO$	40210	-41.33	$(P_{CO})^2 / P_{CO_2}$
$H_2 + CO_2 = H_2O + CO$	7780	-7.08	$(P_{H_2O} \cdot P_{CO}) / (P_{H_2} \cdot P_{CO_2})$
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	-19060	23.93	$(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}) / (P_{CO} \cdot (P_{H_2})^3)$

反応初期においてヘマタイトあるいはマグネタイト段階での激しい反応によって生じた反応初期の排ガスは、ウスタイトを還元できない高酸素ポテンシャルのガスになっている。やがて反応中期に移ってH₂還元の場合はFe_xO/Feと平衡する排ガス組成となる。CO還元の場合、H₂/CO₂ = 3/2はFe_xO/Feとほぼ平衡しているが、これより酸素分圧の高い1/4ではつねにΔG>0の側に、酸素分圧の低い3/0, 4/1ではΔG<0の側にある。ウスタイトのH₂還元は速く、CO還元はより遅いことを示している。反応後期ではH₂還元の場合でもΔG<0の側に移行する。H₂/CO₂ = 3/2の反応ガスは、Fe_xO/Feの平衡組成よりわずかに高酸素分圧の側にある。このようなガスを酸化鉄を含まないコークス層と反応させると、CO還元に関しては(a)に示すようにFe_xOを還元し得ないが、H₂に関してはまだ還元力を保持している。すなわち、ブドワール反

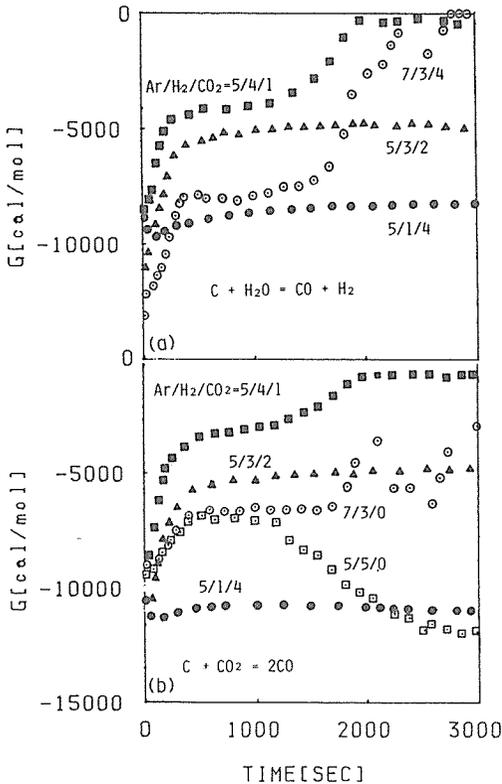


Fig.13 The Courses of Free Energy Changes in the Reaction of Coke Gasification.
(a) Boudouard Reaction.
(b) Water Gas Reaction.

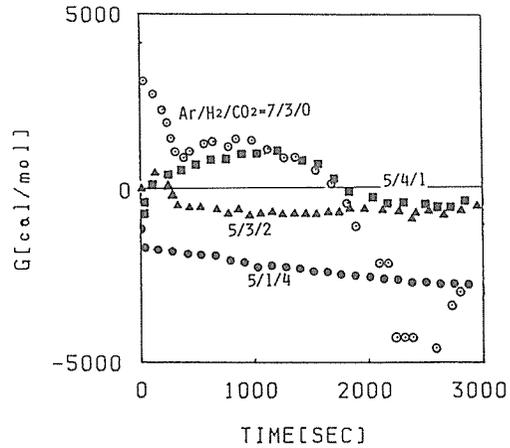


Fig.14 The Courses of Free Energy Changes in Water Gas Shift Reaction.

応も遅い反応でCO分圧が低いこと、また水性ガスシフト反応も平衡に達していないことを意味している。

ブドワール反応および水性ガス反応の ΔG の経時変化を Fig 13 に示す。いずれも還元の進行とともに平衡に近づくように推移するが、平衡到達度は酸素分圧の低い還元力の大きい反応ガスほど大きい。これらに固体側の触媒作用が

関係しているのかどうかは今後検討が必要である。ただ、 $H_2/CO_2 = 3/2$ のガスで電解鉄とコークス混合層について実験した場合、 ΔG は大きな負値を示して動かない。実験後の電解鉄をみると、表面が軽く酸化されていた。使用した電解鉄は活性化処理を施していないので、触媒として働くかどうか不明であるが、少なくとも本実験ではその効果は少ないことがわかる。

水性ガスシフト反応の ΔG の変化を Fig 14 に示す。水性ガスシフト反応は酸素ポテンシャル、炭素ポテンシャルの変化を伴わない、見掛け上ガス同志の反応とされている。この反応のガス比 K_W は(6)または(7)式の形にも分解できる。

$$K_W = (P_{H_2O}/P_{H_2}) / (P_{CO_2}/P_{CO}) \quad (6)$$

$$K_W = (P_{CO}^2/P_{CO_2}) / (P_{H_2} \cdot P_{CO}/P_{H_2O}) \quad (7)$$

すなわち、還元反応からみると、 H_2 還元と CO 還元の平衡到達度の比であり、ガス化反応からみると、ブドワール反応と水性ガス反応の平衡到達度の比となっている。この観点から $H_2/CO_2 = 4/1$ について考える。反応はまずヘマタイトの H_2 還元で始まり大量の H_2O を生成する。 CO_2 は酸化鉄がヘマタイトであるときは、僅かでも CO が存在すれば還元剤として働く可能性もあるが、それ以外では、酸化鉄表面で $CO_2 \rightarrow CO + O$ の解離を起して酸化側に働く。このとき、 $K_W = (P_{H_2O}/P_{H_2}) / (P_{CO_2}/P_{CO})$ とも書ける。しかし CO_2 の解離反応は遅い反応であることが知られている¹⁵⁾ ので、 CO/CO_2 は小さくても K_W も平衡値より低い値になるとと思われる。酸化鉄表面に吸着した酸素と水素が反応して、水性ガスシフト反応が促進されたとしても、現実のガス化量は説

明され得ない。コークス側での水性ガス反応を考慮して、はじめて本実験のような平衡に近い値になるものと思われる。酸化鉄がウスタイトになり、還元反応速度が小さくなってガス化速度と同程度になってくると、水性ガスシフト反応に相当する系の排ガス比が平衡に近くなる。しかし、このことは水性ガスシフト反応そのものが平衡であることを意味しない。CO₂濃度の高いときや、酸化鉄を含まないときに、K_wが平衡に達しないことはこれを示している。

5. 結 言

鉄鉱石還元とコークスガス化同時反応を調べる目的で、QMSをガス分析器として用いた実験装置を製作した。鉄鉱石とコークス混合層に Ar-H₂, Ar-H₂-CO₂, Ar-H₂-H₂O の混合ガスを約 1000 Ncc/min 流し、930~990℃で反応させ、還元、ガス化、水性ガスシフト反応などについて調べた。その結果、

- (1) 鉄鉱石の還元は、Ar-H₂-CO₂系の場合、H₂/CO₂=4/1 まではすみやかに進行するが、H₂/CO₂=3/2 のように、CO₂を増すとガス化反応が還元を支配するようになる。一方 Ar-H₂-H₂O の場合、H₂/H₂O の酸素ポテンシャルがほぼ同じ H₂/H₂O=3/2 でもウスタイト→金属鉄への還元の進行が速く、水性ガス反応による還元力の回復過程が速いものと推測された。
- (2) ガス化量は Ar-H₂-H₂O 系の方が Ar-H₂-CO₂系より大きい。また、酸化性ガス濃度の高い方がガス化速度が大きい。なお、ガス化効率は CO₂系で約 10%、H₂O 系で約 20%であった。
- (3) 還元性ガスを含まない、Ar-20%H₂O でも酸化鉄の還元率は約 1 時間に 20%に達した。よりガス化しやすい炭材を用いれば、H₂O のみによっても充分ウスタイトまで還元しうる見通しが得られた。
- (4) 本実験条件内において、水性ガスシフト反応が平衡であるとは結論できない。今後、ガス化しやすいコールチャーなどを使って実験を進め、速度論的解析を行なう予定である。

参 考 文 献

- 1) 近藤真一：鉄と鋼, 60 (1974), p.1542.
- 2) 近藤真一, 石井邦宜：北海道大学工学部研究報告, 132 (1986), in press.
- 3) 笠岡成光, 阪田祐作, 高尾彰一：燃料協会誌, 58 (1978), p.741.
- 4) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和：東北大学選研彙報, 38 (1983), p.35.
- 5) P. J. Meschter and H. J. Grabke: Met. Trans., 10B (1979), p. 323.
- 6) P. Munsler and H. J. Grabke: Arch. Eisenhüttenwes., 51 (1980), p. 319.
- 7) 岡部狭児, 国分春生, 佐々木晃, 田口整司：学振 54 委-1557 (1981).
- 8) 下村泰人, 杉山 喬：学振 54 委-1600 (1982).
- 9) 斧 勝也, 岡本 晃, 内藤誠章, 井上義弘, 入田俊幸：学振 54 委-1647 (1983).
- 10) 石井邦宜, 秋山友宏, 柏谷悦章, 近藤真一：北海道大学工学部研究報告, 132 (1986), in press.
- 11) 近藤真一, 石井邦宜, 秋山友宏, 柏谷悦章：学振 54 委-1653 (1983).
- 12) H. K. Kohl and J. Engell: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), p. 411.
- 13) 須賀田正泰, 会田敏男, 原 行明, 近藤真一：日本金属学会誌, 31 (1967), p.574.
- 14) JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., (1975) [堀越研究所]
- 15) 例えば, Y. Sasaki and G. R. Belton: Met. Trans., 14B (1983), p. 267.