

論 文

V 偏析生成機構の理論解析と模型実験

井上 肇*・浅井 滋生*²・鞭 巖*²

Theoretical Analysis and Model Experiments on Formation Mechanism of V-type Segregation

Hajime INOUE, Shigeo ASAI and Iwao MUCHI

Synopsis:

Investigation on V-type segregation is now a crucial subject not only in the production of large size ingots but also in the process of continuous casting with electromagnetic stirring.

To clarify the formation mechanism of V-type segregation, marked V-type segregations are made in the cold model experiment by use of NH_4Cl aqueous solution. The formation mechanism of V-type segregation is considered to consist of the following two processes, namely (1) the formation process of fissures caused by slipping phenomena of equiaxed crystals and (2) the growing process from fissures to V-type segregations. The former induces the V-type slip lines in equiaxed zone and the latter makes V-type channel segregation.

The slipping phenomena in equiaxed zone are theoretically analyzed on the basis of powder mechanics and the calculated shapes of slip lines are compared with the shapes of V-type segregation observed in the cold model experiments.

1. 緒 言

キルド鋼塊に生成するチャンネル型マクロ偏析については、従来、数多くの研究が行われてきた。これらは、主に、マクロ偏析を低減させるための実用的見地からの研究と、マクロ偏析の生成機構に関する基礎的研究の二つに大別され、後者においては、しばしば低温模型による可視化の実験が行われてきた。現在までのところ、鋼塊の凝固現象を低温模型実験のそれとの間の相似条件はかならずしも明確になつていないが、これらの間に種々の類似点が見られる¹⁾ことから、低温模型実験による凝固現象の直接観察に基づいて、鋼塊の凝固現象をある程度類推することは可能であると考えられる。

マクロ偏析の研究の中では、逆V偏析に関するものが最も多く、その生成機構は、樹間の濃化溶鋼の浮上に伴つて発生する凝固の不安定現象により生成される^{1)~8)}と考えられており、かなりの段階まで解明されてきている。一方、鋼塊軸芯部に生成するV偏析についても数多くの研究^{5)~17)}が行われており、従来、提案されたV偏析の生成機構は次の三つの説に大別される。

(1) 最終凝固時の凝固収縮またはサクション^{5)~9)10)}——凝固の最終段階で、鋼塊下部の凝固収縮を補うた

め、上方から濃化溶鋼を吸い込み、これによつて生じた空隙に濃化溶鋼がたまりV偏析が生じる。

(2) 自然対流による濃化溶鋼の移動⁶⁾¹¹⁾¹²⁾——V偏析も、逆V偏析と同様に溶鋼の密度差に基づく自然対流によつてできる。

(3) 結晶の沈殿^{13)~17)}——等軸晶が周期的に崩れ、凝固層との間にはさまれた溶鋼が濃化してV偏析となる。

これらの中では、現在のところ、(1)のサクション説が最も有力視されているが、V偏析が周期的パターンをもつて生成することは、いまだ十分説明されていない⁵⁾。

なお、HULTGREN⁹⁾は、V偏析は凝固収縮によつてできるが、顕著な偏析を伴わないV字型構造は結晶の堆積挙動によつて生成されると述べており、結晶の堆積挙動とV字型構造の関係を示唆している。また、FLEMINGS¹⁸⁾は次のように述べている。すなわち、等軸晶帯内の結晶間のネットワークが弱いため、主せん断面(V字型)に沿つて溶鋼が移動し、等軸晶帯内にき裂が生じるが、このき裂は低温領域から高域領域へ樹間溶鋼が優先的に流れる場所となり、その結果、V偏析が生成される。

一方、連続 casting の普及に伴つて普通造塊が減少したため、V偏析生成機構そのものに関する研究は、近年あまり活発には行われていなかった。ところが、連続 casting に

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年学振 19 委員会にて発表
昭和 59 年 10 月 1 日受付 (Received Oct. 1, 1984)

* 名古屋大学大学院 (現: 島根県出雲市立第二中学校) (Graduate School, Nagoya University, Now Izumo City of Daini Junior High School at Shimane Prefecture)

*² 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

において、鋳片の中心偏析を抑制する目的で電磁攪拌を行い等軸晶を増加させた場合、凝固の最終段階でV偏析が発生することが指摘されるようになった。また、攪拌条件とV偏析の生成との間の因果関係を調べる研究¹⁹⁾も行われている。さらに、等軸晶粒の堆積挙動を粉体充填層における粉体排出時の粒子挙動で模擬した模型実験も見られる²⁰⁾。このように、V偏析の生成機構を明らかにすることは大型鋼塊の鋳造にとどまらず、連続鋳造においても重要な問題となつてきている。

そこで、逆V偏析の生成機構に関して、鋼塊と比較的相似条件の多い¹⁾塩化アンモニウム水溶液を用いて、共存相内融液のフローパターンや、沈殿粒子の移動および共存相内の攪拌がV偏析生成に及ぼす効果について、低温模型実験による直接観察を行つた。観察結果がただちに鋼塊のV偏析生成過程を表しているとは思われないが、以下には、それを参考にしてV偏析の生成機構について考察した。

2. 実験と考察

2.1 実験方法

実験装置と方法は前報¹⁾におけるものと同じである。塩化アンモニウム水溶液の低温模型実験においては、通常、V偏析を生成させることはむずかしいが、実用鋼塊で得られた知見⁵⁾に基づいて高径比 (H/D) の値を大きくとり (モールド寸法 (奥行: 幅: 高さ = 10 : 50 : 500 mm)), 濃度の高い塩化アンモニウム水溶液 (43.3% (wt)) を用いる¹²⁾ ことにより比較的明瞭なV偏析を得ることができた。

2.2 V偏析の生成機構

Photo. 1 に時間の経過に伴うV偏析の成長過程を示す。この写真には、時間経過に伴うV字形模様の発達過程 ((c), (d), (e)) と衰退過程 ((f), (g)) の両方がとらえられている。なお、衰退はV偏析の消滅を意味するのではなく、V型チャンネル線内でも凝固が進行

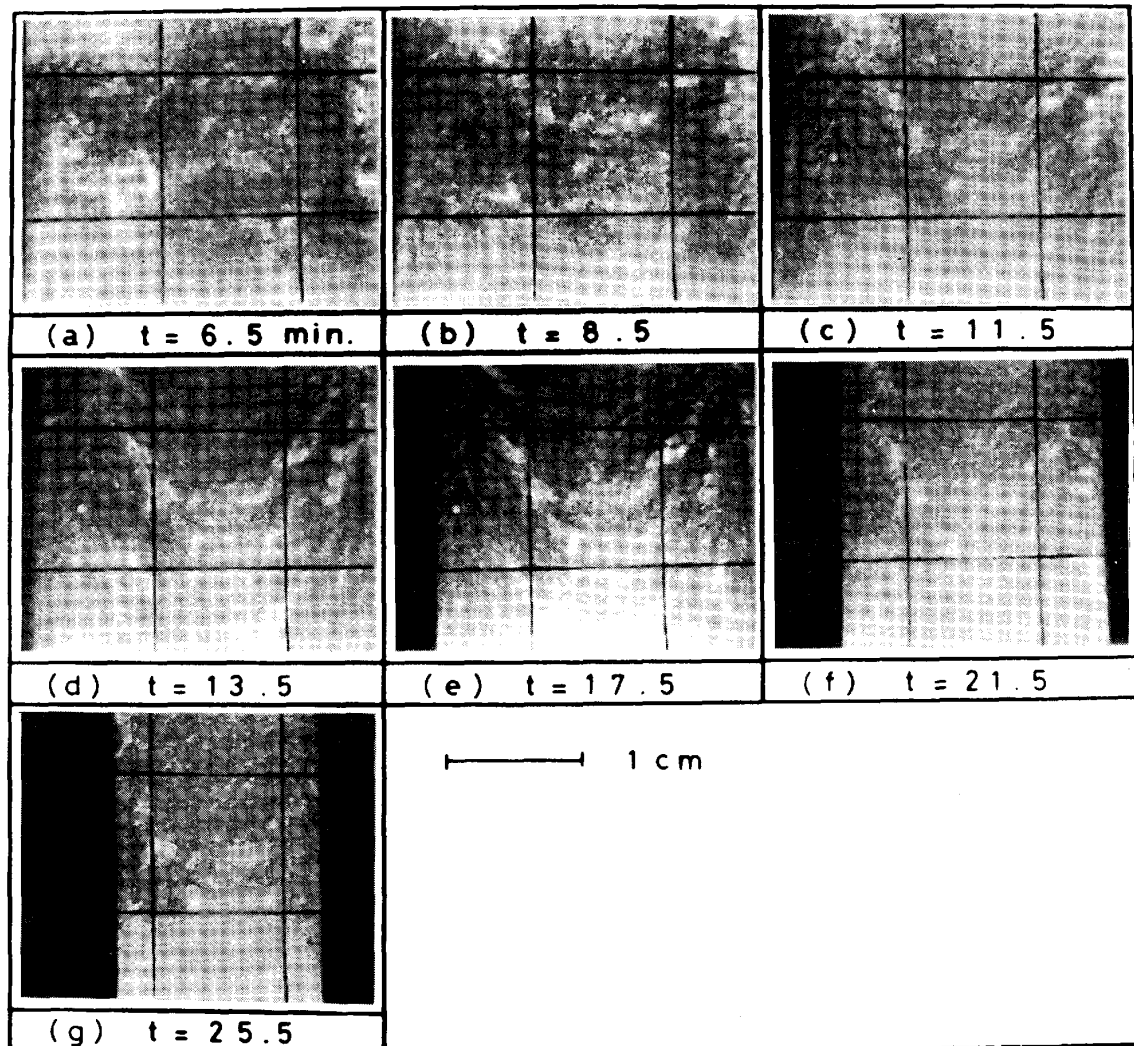


Photo. 1. Growth behaviors of V-type segregation in the mushy zone during freezing of NH_4Cl solutions.

した結果、写真上でV字形模様が不鮮明になつたものである。Photo. 1 によると、共存相内での自然対流は、注入直後は活発に起こるが凝固が進行するにつれて次第に衰えていくことから、V偏析の成長は共存相内の自然対流と関係づけられるものと推察される。

V偏析生成過程の観察から、等軸晶の堆積挙動がV偏析の生成に何らかの影響を及ぼしているものと推察されたので、トレーサーとして糸を 0.1~0.3 cm に細かく切つて塩化アンモニウム水溶液に混入し等軸晶粒の堆積挙動を調べた。糸片は等軸晶粒とともに堆積し、等軸晶堆積帯内に捕捉された後は周りの等軸晶粒とともに移動するため、糸片の動きを追跡することにより等軸晶粒の軌跡を推定することができる。

このようにして得られた糸片の堆積挙動の経時変化を Fig. 1, Fig. 2 に示す。Fig. 1 は通常どおり冷却した場合 (V偏析は生成する) の挙動を、Fig. 2 は冷却槽に温水 (約 343K) を入れ、側壁に完全固相が生成しないようにしてゆつくりと冷却した場合 (V偏析は生成しない) の挙動を表している。

Fig. 1 の場合、トレーサーは中心方向に向かいながら降下しており、降下量は中心軸に近いものほど大きい。この観察結果から、FLEMINGS⁽¹⁸⁾ が指摘しているよ

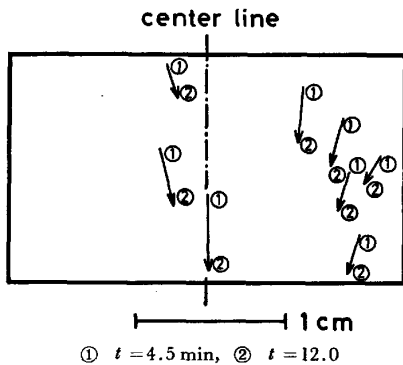


Fig. 1. Descending passes of a short thread under the cooling condition using dry ice and ethyl alcohol.

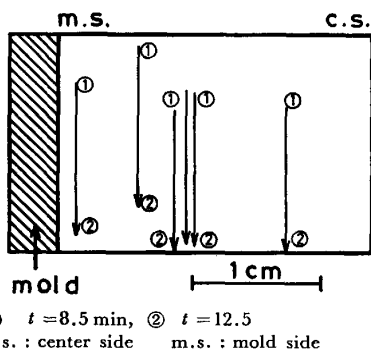


Fig. 2. Descending passes of a short thread under the cooling condition using warm water.

うに、等軸晶粒が等軸晶堆積帯の外側の境界面 (すなわち柱状晶帯との境界面) でトラップされ、主せん断面に沿つてすべり現象が起こり、これがV偏析発生端緒となつているものと考えられる。

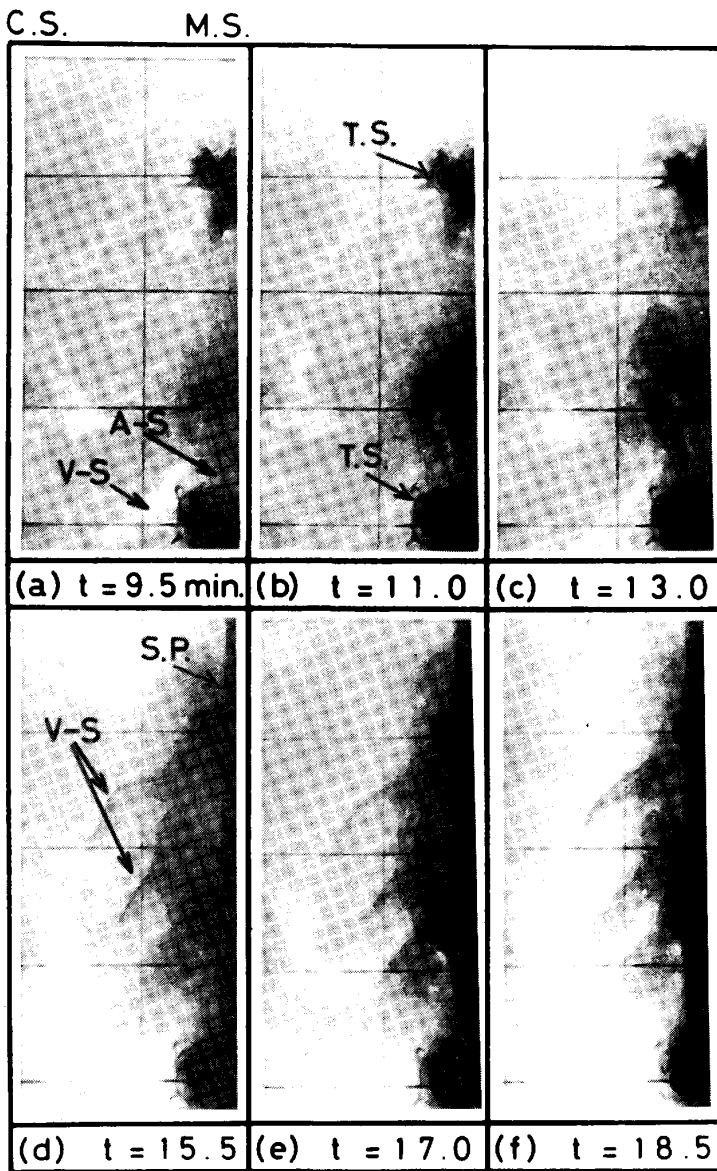
これに対して Fig. 2 の場合には、トレーサーはほぼ鉛直方向に降下しており、壁側と中心での降下量の差異も少ない。この場合には側壁に完全固相が存在しないため、柱状晶帯による支持作用が弱く鋳型壁面上ですべりが生じたものと思われる。

一方、V偏析と共存相内の自然対流との関係を調べるため、トレーサーとして $KMnO_4$ を使つてV偏析周辺の流れを観察した。その結果を Photo. 2 に示す (写真上で T. S. と S. P. と印した点はトレーサーの注入箇所と成長してきた固相を表す)。カラー写真では、トレーサーが赤く鮮明に現れ、V偏析周辺の流れの挙動をよく把握できるが、白黒写真ではやや不鮮明なため、トレーサーに汚染された領域をカラー写真上で着色し、V偏析と合わせて矢印で示した。逆V偏析のチャンネル内を上昇してきたトレーサーの一部がV偏析のチャンネル内へ流入している様子が見られる。また、Photo. 2 で (a) の中に矢印で示したV偏析 (図中の V-S) はその後トレーサーの流入 (すなわち、濃化溶液の流入) がないため消失していくのに対し、写真 (d) の中に矢印で示した箇所にはトレーサーの流入が認められ、V偏析が成長していく様子が観察される。Photo. 2 の観察結果によると、V偏析は鋳型側の上昇流と軸芯部付近の下降流を結ぶバイパスの働きをしており、同時に、このチャンネル内の流れが、V偏析の成長に重要な役割を果たしているものと推察される。

以上、Photo. 1, 2 および Fig. 1, 2 の結果から、少なくとも塩化アンモニウム-水系においては、V偏析生成機構を、(1)発生過程と(2)成長過程の二つの過程に分けて考察することが妥当であると考えられる。すなわち、

(1) V偏析の発生過程

凝固の進行に伴つて鋳型内軸芯部に等軸晶粒が発生し、これらが沈降・堆積して等軸晶堆積帯を形成する。この際、周囲の柱状晶帯では固相から成長したデンドライトのネットワークが十分発達しており、自重によつて下方へ圧縮される度合は比較的小さい。一方、等軸晶堆積帯では、上方から沈降・堆積してくる等軸晶粒の自重または軸芯下部の凝固収縮によつて生ずる負圧のために下方へ圧縮される。この際、等軸晶堆積帯内における結晶粒子間のネットワークは柱状晶帯のそれに比べて弱い



C.S. : center side, M.S. : mold side,
T.S. : tracer source, S.P. : solid phase
Photo. 2. Transitional dispersion of dye tracer
in the mushy zone during freezing of NH_4Cl
solutions.

作用の強い境界面（等軸晶堆積帯-柱状晶帯間の境界面）近傍では小さく、軸芯部に近いものほど大きくなる（Fig. 1 参照）。そしてモールの応力円に基づいた理論解析で後述するように、境界面でのせん断応力 τ_w が $\tau_w = \sigma_w \tan \phi_w$ を満たすとすべりが発生し、Fig. 1 のように中心側への移動が起こるが、このすべりによつて生じたき裂がV偏析生成の端緒になる。

(2) V偏析の成長過程

上記のようにして生じたき裂は分枝柱状晶帯の樹間を流れる上昇流と軸芯部付近での下降流とを結ぶバイパスの役目をする。すなわち、上昇流の一部で上方の液相へ抜け出せない濃化溶液は、流動抵抗の少ないバイパスを通つて下降流に合流する。この自然対流に伴う流れと凝固収縮に伴う下降流はすべり面に沿つて低温部から高温部へ中心に向かう流れとなるため、不安定現象⁶⁾⁷⁾ が生

じてV偏析が形成されるものと推論される。また、V偏析が周期的に現出する理由は次のように考えられる。すなわち、すべり面は応力の蓄積に伴つて発生し、一つのすべり面によつてその周辺の応力が解消されるため、次のすべり面とは適当な間隔を保つことになる。また、樹間流れの集中現象は、流動抵抗とのかねあいで、ある周期的間隔をもつて生じるため周期的なV偏析が形成される。

なお、電磁攪拌された連铸鑄片にみられるV偏析については、主に、凝固収縮とバルジングによつて生じる負圧によつてすべり現象が起こり、濃化溶鋼がこのすべり面をこの負圧に駆動されて優先的に流れるため、V偏析が生成するものと考えられる。

2.3 V偏析生成に及ぼす攪拌の効果

電磁攪拌がV偏析の生成に及ぼす効果について、北川

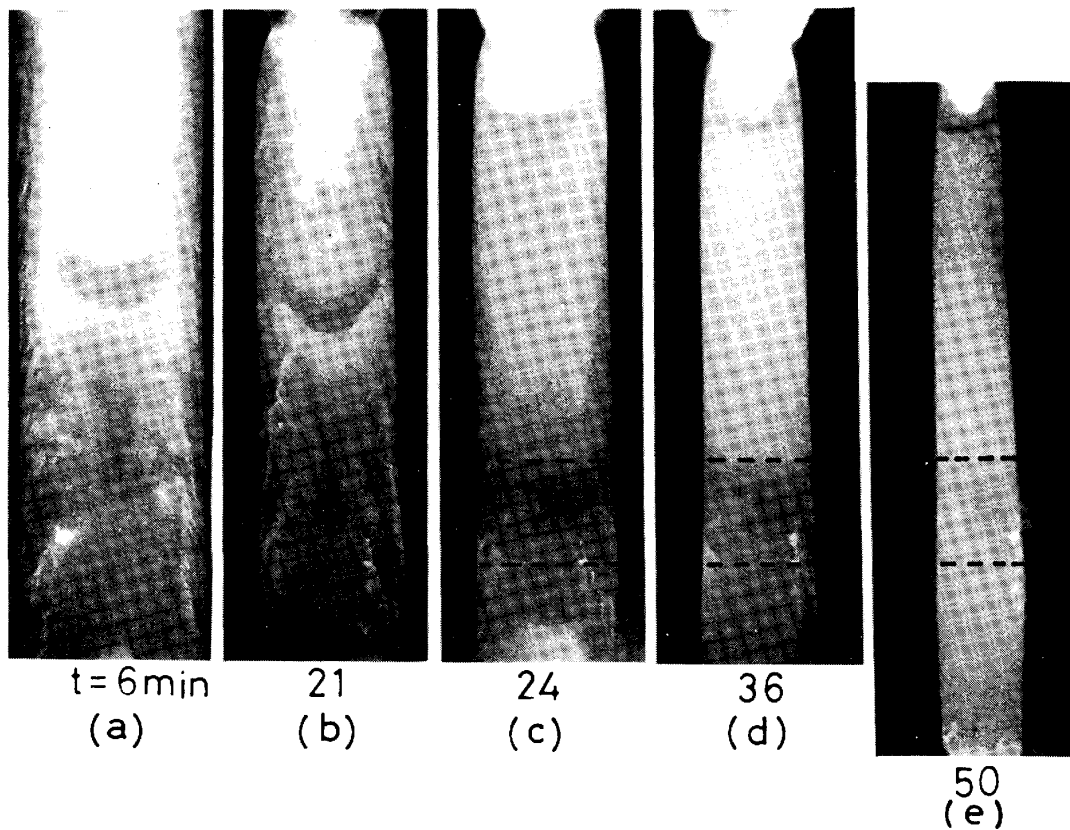


Photo. 3. Growth of V-type segregation and unchanging state of the agitated zone.

ら¹⁹⁾は、小型鋼塊を用いて実験を行っている。北川らの実験結果を参考にして次のような低温模型実験を行った。すなわち、所定の時刻にガラス棒で共存相内を攪拌し、その後の共存相の挙動を観察した。Photo. 3 にその一例を示す。注入後の経過時間に従って、共存層内のチャンネル型偏析発達の様子を示す。6 min 経過した段階ですでに逆V偏析は十分発達しており、V偏析の形成が始まりつつあり ((a)), 21 min 後にはV偏析も見られる ((b))。その時点で共存層上部をガラス棒で攪拌した。攪拌された領域は細かい均一な充填構造となり、チャンネルの発達は見られない。しかし、攪拌されなかつた下部ではV偏析も認められ、側壁から発達してくる固相に捕捉されていることがわかる ((c), (d), (e))。写真, (c), (d), (e) に破線で囲った領域は上部層の攪拌に伴って充填構造が影響を受けた部分であるが、変形構造が最後まで残っていることがわかる ((e))。

共存相内をガラス棒で均一に攪拌した場合には、攪拌後に堆積した部分を除いてV偏析は生成しなかつた。これは次の二つの理由によるものと思われる。

(1) 攪拌によつて共存相内の結晶の充填構造が均一となり、すべりによつて生じたき裂がなくなる。また、

柱状晶帯のネットワークも破壊されるため、境界面での支持作用が弱められて等軸晶堆積帯は下方へ均一に圧縮され、すべりが生じにくい。

(2) 逆V偏析も消滅するため、共存相内の自然対流が抑えられ、V偏析は成長しにくい。

以上の実験結果から、V偏析の抑制に有効な手法としては、

(1) 細かい等軸晶をできるだけ均一に充填する。

(2) 攪拌は、V偏析生成時からV偏析が固相に捕捉されるまでの間に行う。

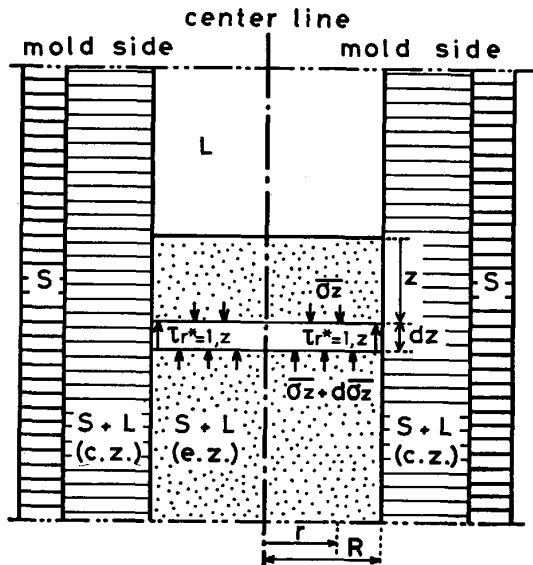
(3) 強制樹間流動を引き起こすバルジングを抑制する。

ことが考えられる。

3. 理論解析

2.2 では、V偏析生成機構を発生過程と成長過程に分けて説明した。ここでは、発生過程で重要な等軸晶堆積帯におけるすべり現象について、粉体力学に基づいた数学的モデル²¹⁾²²⁾と高炉の装入物挙動に関する研究^{23)~25)}とを参考にして理論解析を行う。

等軸晶堆積帯を含む凝固末期の軸芯部を、Fig. 3 に



L : Liquid, S : Solid
c.z. : columnar zone
e.z. : equiaxed zone
Fig. 3. Schematic view of equiaxed sedimentation zone.

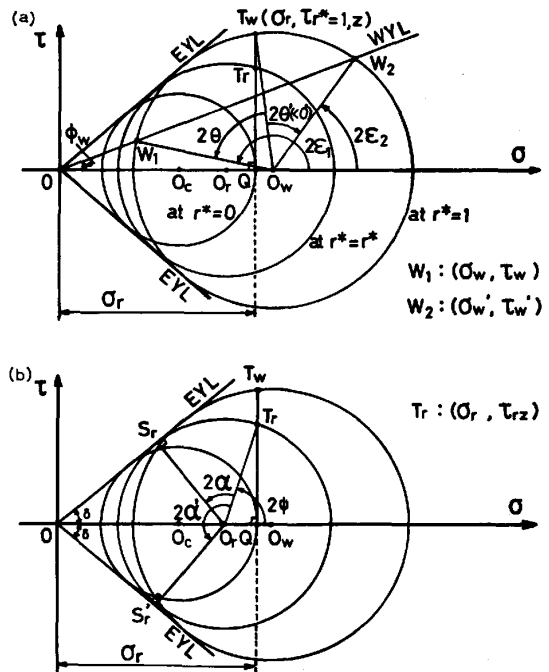


Fig. 4. Mohr's stress circle.

示すように考え、次のような仮定を設ける。

- (1) 凝固は側面からのみ起こり、上方および下方からは進行しない。
- (2) 等軸晶堆積帯と柱状晶帯との間の境界面は鋳型壁に平行である。
- (3) 完全固相に支持された柱状晶帯における柱状晶のネットワークは等軸晶堆積帯のそれと比べると十分強固であり、等軸晶堆積帯と柱状晶帯との間の境界面は近似的に容器の壁面とみなし得る。
- (4) 半径方向 (r 方向) に働く垂直応力 σ_r は、同一水平面内では一定である。

Fig. 4 はモールの応力円であり、等軸晶堆積帯内の同一水平面内にある三点 ($r^*=0, r^*, 1$) における応力状態を表している。なお、煩雑さを避けるため、(a)と(b)に分けて示した。 $r^*=r^*$ の位置での、すべり面と鉛直面のなす角 α, α' は、Fig. 4(b) ではそれぞれ $(1/2)\angle S_r O_r T_r, (1/2)\angle S_r' O_r T_r$ に相当し、次の(1)、(2)式で定義される。

$$\alpha = 45^\circ + (\delta/2) - \Psi \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha' = 135^\circ - (\delta/2) - \Psi \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 Ψ は(3)式で定義される。

$$\tan 2\Psi = \tau_{rz} / (\sigma_r - x_r / \sin \delta) \quad \dots\dots\dots (3)$$

また、仮定(4)のもとでは次の(4)式²⁶⁾が成立する。

$$\tau_{rz} = r^* \tau_{r^*=1,z} \quad \dots\dots\dots (4)$$

さらに、Fig. 4 (a) に示したモールの幾何学的関係から、次の(5)~(7)式が得られる。

$$\tau_{r^*=1,z} = F_{wi} \sigma_r \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$F_{wi} = \frac{\sin 2(\epsilon_i - \theta)}{\operatorname{cosec} \delta + \cos 2(\epsilon_i - \theta)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\epsilon_i = 45^\circ + (\phi_w/2) \pm (1/2) \cos^{-1}(\sin \phi_w / \sin \delta) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ただし、(7)式の複号は、 $i=1$ のときプラス、 $i=2$ のときマイナスである。ここで、 $i=1$ の場合は、境界面での応力状態は Fig. 4 (a) 中の点 W_1 で表され、 $i=2$ の場合は点 W_2 で表される。なお、 $\theta > 0^\circ$ は下広鋳型、 $\theta < 0^\circ$ は上広鋳型に対応しているが、 $\theta = 0^\circ$ の場合には、(6)式は(8)式のように簡単化される。

$$(F_{wi})_{\theta=0^\circ} = \tan \phi_w \quad \dots\dots\dots (8)$$

次に、(4)式と(5)式から次式が書ける。

$$\tau_{rz} = r^* F_{wi} \sigma_r \quad \dots\dots\dots (9)$$

また、Fig. 4 よりモールの半径 x_r は幾何学的に求められ、(10)式のように表される。

$$x_r = \tan \delta \left\{ \sec \delta \pm \sqrt{\tan^2 \delta - (r^* F_{wi})^2} \right\} \sigma_r \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし、(10)式の右辺の $\{ \}$ 内の複号は、 $0^\circ \leq 2(\epsilon_i - \theta) < 90^\circ + \delta, 270^\circ - \delta < 2(\epsilon_i - \theta) < 360^\circ$ のときはマイナスになり、 $90^\circ + \delta < 2(\epsilon_i - \theta) < 270^\circ - \delta$ のときはプラスの符号を採用する。(9)式および(10)式を(3)式に代入すると次式が得られる。

$$\tan 2\Psi = \frac{r^* F_{wi}}{-\tan^2 \delta \mp \sec \delta \sqrt{\tan^2 \delta - (r^* F_{wi})^2}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

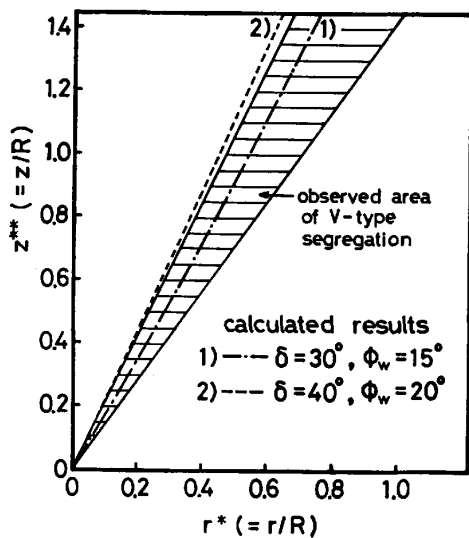


Fig. 5. Comparison of calculated shapes of slip line with observed area of V-type segregation in the experiment.

ただし、(11)式の複号は(10)式の複号と同順である。

(11)式から Ψ の値を求め、(1)、(2)式に代入すれば α 、 α' が得られる。この場合、 α 、 α' は δ 、 ϕ_w 、 r^* および θ の関数となっており、物性値(δ や ϕ_w)と鋳型形状(θ)が決まればすべり面の形状を推算することが可能である。

ところが、液中で δ や ϕ_w を測定することはきわめて困難で、簡単に α や α' を求めることはできない。そこで、測定しやすい安息角 φ からすべり面の形状を近似的に推算することにする。まず、塩化アンモニウムの結晶粒(等軸晶)の水溶液中における安息角を排出角法にて測定した結果、 $\varphi=40^\circ$ を得た。 δ と φ の関係は明らかではないが、ここでは、 $\delta=\varphi$ および $\delta=(3/4)\varphi$ 、 $\phi_w=\varphi/2$ および $\phi_w=(3/8)\varphi$ と仮定して、(1)、(2)、(11)式からV偏析の形状を推算してみた。その計算結果とV偏析の形状の実測結果とを比較して Fig. 5 に示したが、 $\delta=(3/4)\varphi$ および $\phi_w=(3/8)\varphi$ の場合は実測とほぼよい一致を示している。

4. 結 言

近年、電磁攪拌技術の進歩に伴い、連鋳鋳片中心部に発生するV偏析や中心偏析の抑制が望まれるようになってきており、V偏析生成機構を解明することは鋼塊においてのみならず連続鋳造においても重要な課題となっている。

本報では、塩化アンモニウム水溶液を用いた低温模型実験を行い、その観察結果に基づいてV偏析生成機構を次の二つの過程に分けて考察した。

(1) 発生過程——等軸晶堆積帯で等軸晶粒子のすべりが起こり、V字形のすべり面を形成する。

(2) 成長過程——すべり面では流動抵抗が減少するため、自然対流もしくは収縮負圧によつて駆動される流れはすべり面を優先的に流れ、不安定現象を生じて周期的なV偏析を形成する。

また、発生過程で主要な役割を果たすと考えられる等軸晶堆積帯内のすべり現象について、粉体力学的手法に基づいた理論解析を行い、V偏析の形状について実測値と計算値とを比較・検討した。

一方、凝固末期の攪拌についても、攪拌の時期とV偏析の生成に及ぼす攪拌の効果に関して低温模型実験を行い、検討を加えた。

最後に、本報の作成に当たつて、すべり面形状の理論解析に援助を得た磯部浩一君(現：新日本製鉄(株)室蘭)および低温模型実験に協力を得た西脇春治君(現：愛知製鋼(株))に感謝の意を表します。

記 号

F_{wi} : (6)式で定義される係数 ($i=1, 2$)	(—)
R : 中心軸から境界面までの距離	(m)
r : 中心軸から半径方向に測つた距離	(m)
r^* : 無次元距離 $=r/R$	(—)
t : 時間	(s)
x_r : 中心軸から距離 r の位置でのモール円の半径	(m)
Z : 鋳型底面からの高さ	(m)
α : 鉛直面とすべり面のなす角 ((1)式で定義)	($^\circ$)
α' : 鉛直面とすべり面のなす角 ((2)式で定義)	($^\circ$)
δ : 有効摩擦角	($^\circ$)
ϵ_i : 最大主応力面と境界面 (または鋳型壁) のなす角 ($i=1, 2$)	($^\circ$)
θ : 鉛直面と鋳型壁のなす角 (鋳型壁の傾斜角)	($^\circ$)
σ : 垂直応力	(N/m ²)
σ_r : 半径方向に働く垂直応力	(N/m ²)
σ_z : 鉛直方向に働く垂直応力	(N/m ²)
σ_w : 境界面に働く垂直応力	(N/m ²)
τ : せん断応力	(N/m ²)
τ_{rz} : 中心軸から距離 r の位置で鉛直方向に働くせん断応力	(N/m ²)
$\tau_{r^*=1, z}$: $r^*=1$ の位置で鉛直方向に働くせん断応力	(N/m ²)
τ_w : 境界面に沿つて働くせん断応力	(N/m ²)
ϕ_w : 壁面摩擦角	($^\circ$)
φ : 安息角	($^\circ$)
Ψ : 最大主応力と鉛直面のなす角 ((3)式で定義)	($^\circ$)

文 献

- 1) 浅井滋生, 井上 肇, 中戸 参, 鞭 巖: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1502
- 2) 萩原 巖, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 27
- 3) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 45
- 4) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 53

- 5) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄鋼の凝固現象 (凝固部会シンポジウムテキスト) (1976), p. 41 [日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 日本学術振興会]
- 6) 浅井滋生, 佐原崇彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1512
- 7) 浅井滋生, 小沢順造, 鞭 巖: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 730
- 8) M. C. FLEMINGS and G. E. NEREO: Trans. Metall. Soc. AIME (1967) 239, p. 1449
- 9) A. HULTGREN: Scand. J. Met., 2 (1973), p. 217
- 10) 蒔田宗次: 鉄と鋼, 13 (1927), p. 1001
- 11) R. MEHRABIAN, M. KEANE and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1209
- 12) 中戸 参, 浅井滋生, 鞭 巖: 鉄と鋼, 65 (1979), S 158
- 13) A. KOHN: Publ. 110. Iron and Steel Institute, London (1968), p. 356
- 14) 小野寺真作, 荒木田豊: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 16
- 15) B. GRAY: JISI, 182 (1956), p. 306
- 16) 河合正吉: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 431
- 17) 河合正吉: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 528
- 18) M. C. FLEMINGS: Scand. J. Met., 5 (1976), p. 1
- 19) 水上秀昭, 小松政美, 北川融, 川上公成: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 194
- 20) 杉田 宏, 大野 宏, 人見康雄, 浦 知, 寺口彰俊, 岩田勝吉, 安元邦夫: 鉄と鋼, 69 (1983), A193
- 21) D. M. WALKER: Chem. Eng. Sci., 21 (1966), p. 975
- 22) J. K. WALTERS: Chem. Eng. Sci., 28 (1973), p. 13
- 23) H. NISHIO: Stahl Eisen, 97 (1977), p. 867
- 24) 磯部浩一, 桑原 守, 鞭 巖: 鉄と鋼, 67 (1981), S 53
- 25) 磯部浩一, 桑原 守, 鞭 巖: 鉄と鋼, 67 (1981), S 753
- 26) 田中達夫: 粉体プロセス入門 (改訂版) (1981), p. 14, p. 54