

論 文

合成鉄クロマイトペレットの水素還元速度

片 山 博*

Reduction Kinetics of Synthetic Chromite Pellet with Hydrogen

Hiroshi G. KATAYAMA

Synopsis :

Experiments have been made of the reduction of synthetic FeCr_2O_4 pellet with hydrogen in a temperature range from 800°C to 1300°C . The reduction of FeO component preceded that of Cr_2O_3 , and it proceeded topochemically under the formation of relatively clear interface between reduced shell ($\gamma\text{-Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) and unreacted core. In the reduction stage of Cr_2O_3 component, the reaction interface was considerably widely diffused. Kinetic analysis based on an unreacted core model was conducted with the reduction stage of FeO component, and the rate constant of chemical reaction k_r and the intraparticle diffusivity D_e were evaluated. The activation energy of the chemical reaction was about 30 kcal/mol . The temperature-dependency of D_e was very strong, especially at temperatures above 1200°C .

1. 緒 言

著者らはクロム鉱石の炭素還元においては種々の反応過程のうちクロマイト粒子のガス還元過程の抵抗が支配的であることをすでに明らかにした¹⁾²⁾。また、この前提に立つて炭材内装クロム鉱ペレットの還元反応をクロマイト粒子の気孔内拡散および化学反応の混合律速として速度解析し、温度、雰囲気ガスの CO および H_2 分圧などの影響を検討した³⁾。しかしながら、その解析結果は、たとえば他の金属酸化物の場合と比較して粒子内拡散抵抗の温度依存性が著しく大きいなど、いくつかの検討課題が残されている。加えて、天然のクロマイトは組成が複雑で、かつ使用した鉱石試料の粒径も一定でないため、速度解析に必要な諸パラメーターを求められず厳密な速度解析が不可能であった。

以上より、本研究においては天然クロマイトの基本成分である FeCr_2O_4 のペレットを作製し、その水素還元速度に及ぼす 2, 3 の因子の影響ならびに還元過程における生成相および内部組織の変化を検討した。ついで、 FeO 成分の還元段階について未反応核モデルに基づくガス境界内拡散、粒内拡散および化学反応の混合律速式による速度解析を行い、その結果を酸化鉄ペレットおよび炭材内装クロム鉱ペレットの場合と比較し考察した。

なお、 FeCr_2O_4 の水素還元速度に関する従来の研究は非常に少ない。GILLOT ら⁴⁾ は粉状試料の還元速度を化学反応の単一律速として解析し、 FeO 成分の還元段階の活性化エネルギーを 35 kcal/mol と求め、また

BASU ら⁵⁾ はペレット試料について FeO 成分の優先還元がトポケミカルに進行することを観察し、粒内拡散の単一律速としては解析できないことを示しているのみである。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

FeCr_2O_4 は前報⁶⁾⁷⁾と同様に特級試薬の Cr_2O_3 と Fe_2O_3 とから高温焼結法により合成した。焼結生成物は $100 \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、その一部は 500 kg/cm^2 の圧力で加圧成形してタブレットとし、他は水で湿らせて造粒後、 CO-CO_2 混合ガス (1:1) 気流中 1300°C にて 5 h 加熱し、焼成ペレットとして還元実験に供した。それらの寸法、かさ密度および気孔率を Table 1 に示す。

2.2 実験方法

還元装置はシリカガラススプリング式の熱天秤¹⁾⁶⁾⁷⁾で、反応管の内径は 28 mm である。

試料は 0.5 mm の Ni 線で作製したバスケットに載せ、反応管の上部に吊り下げた。その後反応管内を 10^{-2} mmHg 程度まで排気し Ar ガスを導入した。次に

Table 1. Characteristics of FeCr_2O_4 pellet and tablet.

Sample	Diameter (cm)	Thickness (cm)	Apparent density (g/cm^3)	Porosity (-)
Pellet	0.57~0.82	—	3.3~3.6	0.27~0.33
Tablet	0.83	0.32	2.89	0.41

昭和 51 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 60 年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1985)

* 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

試料を反応管の最高温部まで降下し、シリカスプリングの振動がおさまり温度が安定した後 H₂ ガスを流しはじめた。この時点反応開始とし、一定時間ごとにカセットメーターによりシリカスプリングの伸びを読みとつた。所定時間経過後、試料を速やかに反応管の上端に引き上げ、十分冷却後とり出して秤量した。

還元率 (R) は次式により求めた。

$$R = (l_t - l_0)(W_0 - W_e) / (l_e - l_0) \cdot W_0 \cdot A \dots\dots (1)$$

還元後の試料は中心面で切断し還元反応の進行状況を観察するとともに、X線回折により生成相を同定した。

3. 実験結果

3.1 還元曲線

初めに還元実験の温度範囲を決めるため、タブレット試料を用いて昇温還元を行つた。H₂ 流量 400 Ncc/min, 昇温速度 133°C/h の条件で得られた還元曲線を Fig. 1 に示す。これより FeCr₂O₄ の H₂ 還元は 750°C 付近から徐々に開始し、その後温度の上昇と共に次第に速

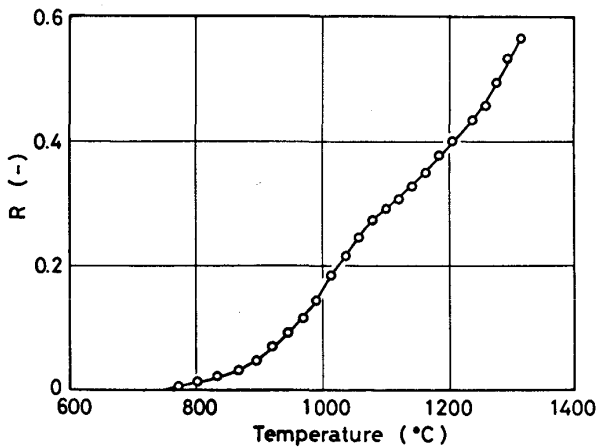


Fig. 1. Reduction curve of FeCr₂O₄ tablet during continuous heating.

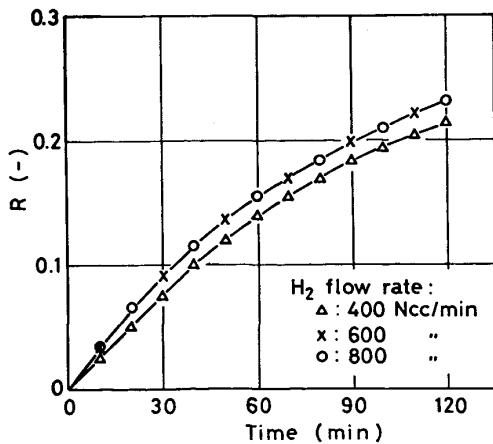


Fig. 2. Effect of H₂ flow rate on the reduction rate of FeCr₂O₄ tablet at 1000°C.

やかに進行するようになるので、以後の定温還元実験では温度を 800°C~1300°C の範囲で変化させた。なお、Fig. 1 において還元率の上昇が 1100°C 付近で一時的に停滞するが、これは後述のように被還元成分が FeO から Cr₂O₃ に変化することによるものと考えられる。

Fig. 2 は 1000°C においてタブレット試料を用い還元速度に及ぼす H₂ ガス流量の影響を検討した結果である。還元速度は H₂ ガス流量が 600 Ncc/min 以上になると変化しなくなるので、以後の実験では H₂ ガス流量を 800 Ncc/min とした。

Fig. 3 は平均直径約 8 mm のペレット試料について還元速度に及ぼす温度の影響を示す。温度の上昇とともに還元速度は増大するが、1300°C, 300 min の高温、長時間還元によつても反応は完了しない。なお、タブレット試料についても各温度で還元速度を測定し、Fig. 3 と同様の結果を得ている。

1000°C において還元速度に及ぼすペレット直径の影響

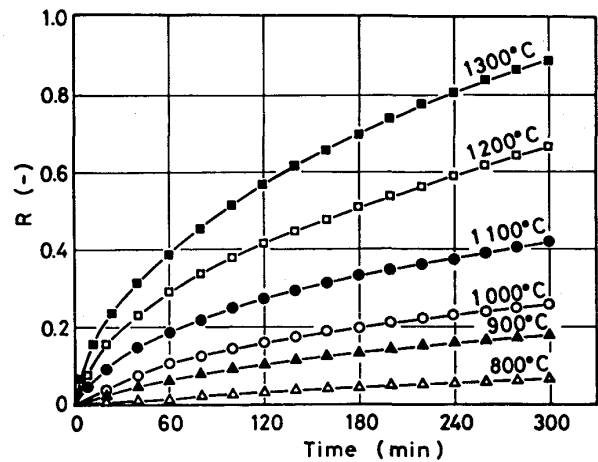


Fig. 3. Effect of temperature on the reduction rate of FeCr₂O₄ pellet.

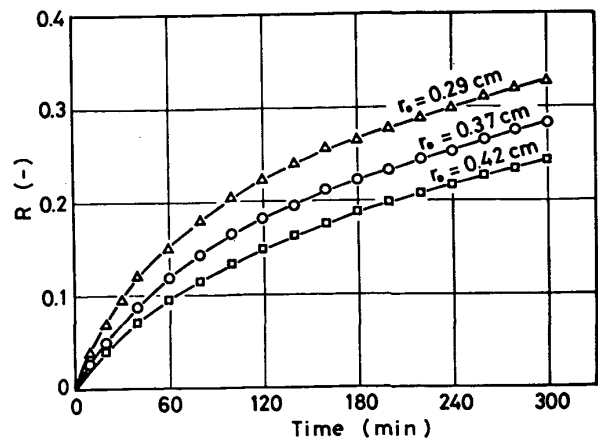
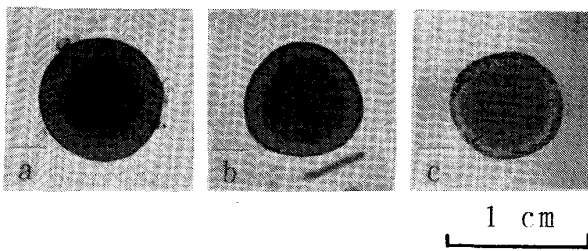


Fig. 4. Effect of the diameter of FeCr₂O₄ pellet on its reduction rate at 1000°C.



- (a) 950°C, 300min, $R=0.204$
 (b) 1200°C, 25min, $R=0.178$
 (c) 1200°C, 300min, $R=0.662$

Photo. 1. Cross section of partially reduced pellets at 950 and 1200°C.

響を調査した結果を Fig. 4 に示す。ペレット直径が大きくなると還元速度は減少し、還元反応が表面から内部に向かって進行することを示す。

3.2 還元ペレットの断面観察

種々の条件で還元したペレットを中心面で切断し内部組織を観察した。その代表例を Photo. 1 に示す。

還元率が 25~30% より低い場合は、温度の高低にかかわらず周辺部に緑色を帯びた黒色の反応層が形成され、その内部に褐色の未反応核を残す。これら両層の境界面は比較的明確に識別することができ、以下において一次界面と呼称する。還元率が約 40% 以上になると金属光沢を有する外層が形成されはじめ、これは反応の進行にともない次第に厚くなり、かつ金属光沢が強くなる。この段階の内層は緑色を帯びた黒色であり、これと外層との境界面を二次界面と呼称する。しかしこの界面はかなり分散しており、その内部も反応の進行とともに次第に金属光沢を呈するようになる。

1050°C 以下の温度で還元したペレットは反応層、未反応核がいずれも比較的緻密であるが、1100°C 以上で長時間還元したペレットは肉眼で観察できるクラックおよび気孔が形成され、それらは高温ほど大きく 1300°C ではとくに顕著であった。ただし、還元がクラックに沿って内部に進行した形跡が認められないので、それは冷却時に形成されたものと考えられる。

3.3 還元生成相の同定

前述のように還元初期には一次界面、後期には二次界面が形成される。そこでそれぞれの外層および内核の構成相を同定するため、種々の段階まで還元した試料について X 線回折を行った。得られた X 線回折図の数列を Fig. 5 に示す。

還元の進行にともなつて FeCr_2O_4 相の回折ピークは次第に低下し、逆に金属相および Cr_2O_3 相の回折ピークは上昇する。還元率が 25~30% を超えると、 FeCr_2O_4 相は消失し、 Cr_2O_3 相の回折ピークは低下しはじめる

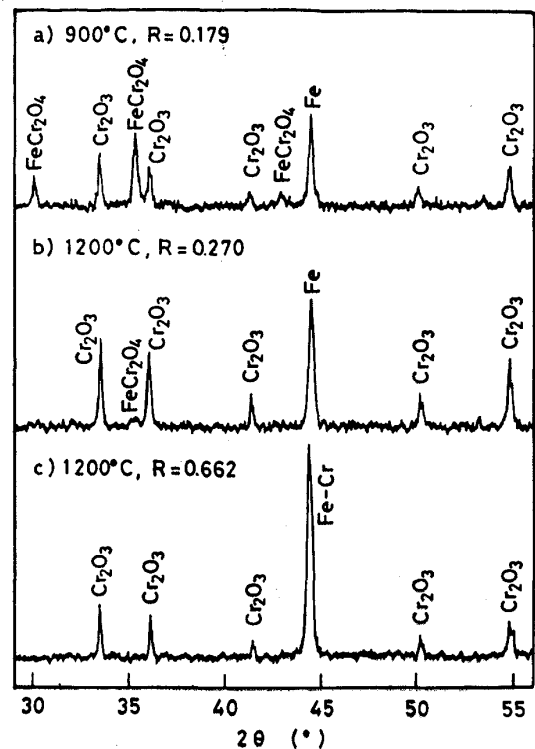


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of FeCr_2O_4 pellets reduced to various stages of reduction.

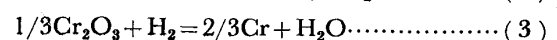
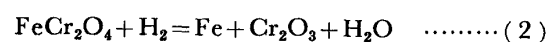
が、金属相の回折ピークはますます高くなる。金属相の面間距離は還元率が約 25% 以上では α -Fe (還元温度では γ -Fe) のそれに一致するが、さらに還元率が上昇すると徐々に大きくなり、Cr の面間距離に近づいていく。

以上より、一次界面が形成されるとき未反応核は FeCr_2O_4 であり、反応層は Cr_2O_3 と γ -Fe から成る。また、二次界面の内核は Cr_2O_3 と比較的 Cr 濃度の低い Fe-Cr 合金から成り、外層は高 Cr の合金である。ただし、この外層には比較的低温の還元では少量の Cr_2O_3 が残存するようである。

4. 速度解析および考察

4.1 熱力学的検討

前述のように、 FeCr_2O_4 は初め (2) 式にしたがつて FeO 成分が還元され、ついで (3) 式により遊離した Cr_2O_3 が還元される。



これらの反応についての平衡 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比を Fig. 6 に示す。なお、反応 (2) の平衡分圧比は ABENDROTH⁸⁾ が H_2 - H_2O 混合ガス平衡法によつて直接測定した値を用いたが、反応 (3) のそれは KUBASCHEWSKI ら⁹⁾ が集録し

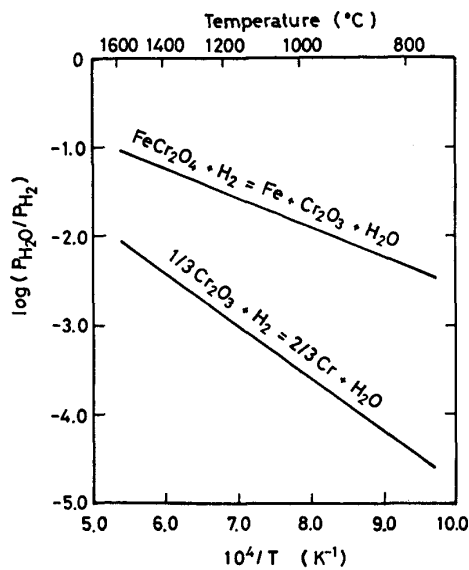


Fig. 6. Relation between equilibrium P_{H_2O}/P_{H_2} ratio and temperature.

た標準自由エネルギー変化の値から求めた。

Fig. 6 において、反応(2)の平衡 P_{H_2O}/P_{H_2} 比は比較的大きく、 1000°C 以上では数%の H_2O を含む H_2 ガスでも還元可能であることがわかる。これに対して、 Cr_2O_3 はたとえば 1200°C の高温においても平衡 P_{H_2O}/P_{H_2} 比が 0.001 程度と低く、したがって還元反応を進行させるためには十分に精製した H_2 ガスを用い、温度もできるだけ高温にする必要がある。

本実験において、初め FeO 成分が優先還元し、それがほぼ終了してから、 Cr_2O_3 成分の還元が開始したのは、上記のように反応(2)と(3)の平衡 P_{H_2O}/P_{H_2} 比が大きく相違するためである。ただし、 Cr_2O_3 成分の還元段階では生成 Cr は反応(2)によりあらかじめ生成している Fe 中に固溶し活量が低下するので、この場合の平衡 P_{H_2O}/P_{H_2} 比は Fig. 6 に示される値より大きくなる。したがって MANCHINSKII ら¹⁰⁾が報告しているように、 Cr_2O_3 成分の還元は Cr_2O_3 単独の場合より促進される。

4.2 FeO 成分の還元速度解析

4.2.1 混合律速式による解析法

FeO 成分の還元段階では、Photo. 1 に示されるように反応はペレットの表面から内部に向かって比較的明確な界面を形成して進行した。そこで、全還元率 R が 0~25% の範囲について次の未反応核モデルに基づく混合律速式¹¹⁾¹²⁾を用いて速度解析した。

$$\frac{df}{dt} =$$

$$\frac{1}{k_f} + \frac{r_0}{D_e} [(1-f)^{1/3} - 1] + \frac{K}{k_r(1+K)} \cdot \frac{1}{(1-f)^{2/3}} \cdot \frac{(C-C^*)}{r_0 d_0} \dots\dots\dots (4)$$

(4)式を積分すると

$$t = \frac{r_0 d_0}{C-C^*} \left[\frac{f}{3k_f} + \frac{r_0}{6D_e} \{3-3(1-f)^{2/3}-2f\} + \frac{K}{k_r(1+K)} \{1-(1-f)^{1/3}\} \right] = t_f + t_d + t_r \dots (5)$$

上式右辺の [] 内の第一項、第二項および第三項に $r_0 d_0 / (C-C^*)$ を乗じた値は、それぞれガス境膜内拡散、粒内拡散および化学反応の各抵抗によつて費やされる時間 (t_f, t_d, t_r) であり、全還元時間 (t) はこれら三者の和である。

いま、 t_f 項を左辺に移項し、両辺を $1-(1-f)^{1/3}$ で割つて整理すると、

$$(t-t_f)/F = \alpha(3F-2F^2) + \beta \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $\alpha = r_0^2 d_0 / 6D_e(C-C^*)$

$$\beta = r_0 d_0 K / k_r(1+K)(C-C^*)$$

上式にしたがつて $(t-t_f)/F$ 対 $(3F-2F^2)$ のプロットをとると、その直線の勾配から D_e 、切片から k_r を求めることができる。

本実験においては、初め反応管内に Ar ガスを導入し、ついで H_2 ガスを流して還元開始としたので、 Ar ガスの置換に要する時間を補正する必要がある。ここでは原ら¹³⁾の方法により還元初期の F 対 t のプロットをとり、その直線の延長線と時間軸との交点を反応開始時間とした。

k_f は(7)式の RANZ-MARSHALL の式¹⁴⁾により推算した。

$$k_f = \frac{D}{d_p} \left\{ 2.0 + 0.6 \left(\frac{\rho u d_p}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \right\} \dots\dots (7)$$

ここで μ, ρ は $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスの粘度および密度であるが、Fig. 6 に示されるように平衡 H_2O 濃度が非常に低いので、 H_2 ガスについての値を用いた。 μ_{H_2} は THODOS ら¹⁵⁾の粘度線図を用いて推算し、また D は精度が高いとされている FULLER ら¹⁶⁾の式(8)により推算した。

$$D_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \cdot T^{1.75} (1/M_{\text{H}_2} + 1/M_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}}{P [(\sum V_i)^{1/3} + (\sum V_i)^{1/3}]^2} \dots\dots (8)$$

4.2.2 速度解析結果および考察

各温度についての $(t-t_f)/F$ 対 $(3F-2F^2)$ のプロットは Fig. 7 に示すようであり、いずれもかなり高い反応率まで直線関係が成立する。しかし反応後期では下方

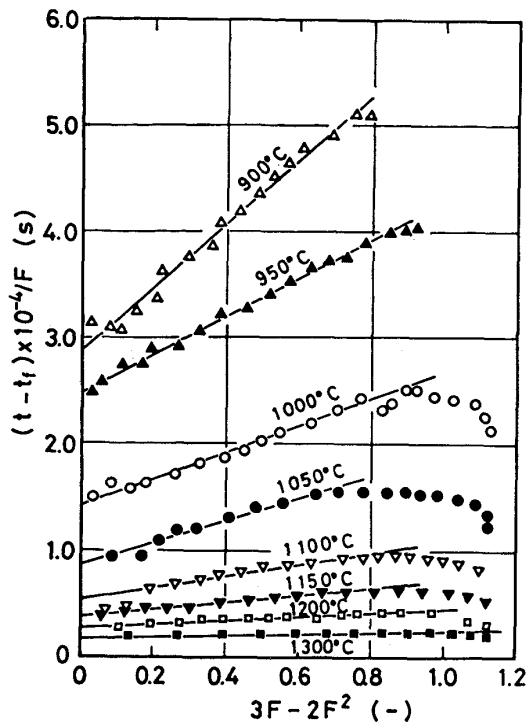


Fig. 7. Plot of $(t - t_f) / F$ against $(3F - 2F^2)$.

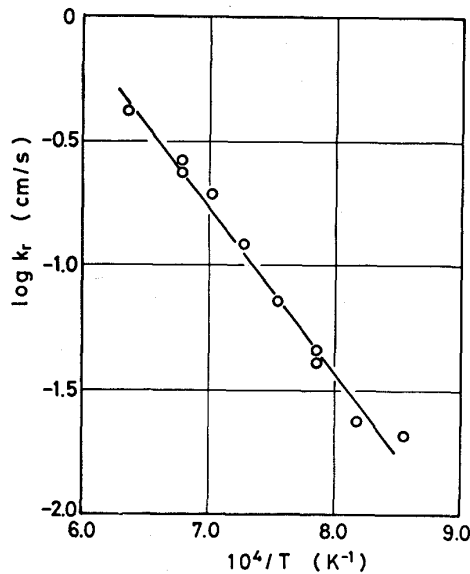


Fig. 8. Temperature dependence of k_r .
 $k_r = \exp(8.955 - 30400/RT)$

にずれ、これは Cr_2O_3 成分も一部還元されるためと考えられる。

Fig. 8 は Fig. 7 の各直線の切片から求めた k_r の Arrhenius プロットであり、その勾配から 30.4 kcal/mol の活性化エネルギー値が得られた。この値は同様の速度解析法により酸化鉄ペレットについて得られた活性化エネルギー値 (21~28 kcal/mol)¹³⁾¹⁷⁾ と酸化クロムペレットおよび炭材内装クロム鉍ペレットについて得られた値 (35~40 kcal/mol)³⁾¹⁸⁾ とのほぼ中間の値である。

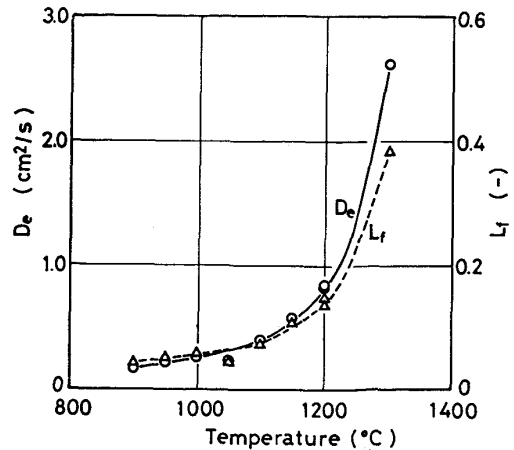


Fig. 9. Effect of temperature on D_e and L_f .

また GILLOT ら⁴⁾が微粉状 FeCr_2O_4 について化学反応の単一律速として求めた活性化エネルギー値 (35 kcal/mol) よりいく分小さい。

Fig. 7 の各直線の勾配から求めた D_e と温度の関係を Fig. 9 に示す。これより D_e は 1100°C 以下では温度によつてほとんど変化しないが、それ以上の温度になると次第に大きくなり、1200°C を超えると急激に増大する。この原因は還元層の細孔構造が温度により大きく変化するためと考え、次の関係式¹¹⁾¹⁷⁾¹⁹⁾を用いて検討した。

$$D_e = \epsilon_f \cdot L_f \cdot D \dots\dots\dots (9)$$

L_f は迷宮度係数と呼ばれ気孔内拡散についての補正係数であり、当然還元層の細孔構造によつて変化する。一方、 ϵ_f は ϵ_p との間次関係がある。

$$\epsilon_f = 0.175 + 0.825\epsilon_p \dots\dots\dots (10)$$

ここで、0.175 は全く気孔を含まない FeCr_2O_4 の FeO 成分が完全に還元し、かつ収縮が全く起こらなかつたときに生じる気孔率であり、0.825 は還元生成物 (Fe + Cr_2O_3) の占める体積割合である。なお、ヘマタイトペレットについての (10) 式の関係¹⁷⁾¹⁹⁾は $\epsilon_f = 0.534 + 0.466\epsilon_p$ であり、これと比較して FeCr_2O_4 ペレットの FeO 成分の還元段階では気孔の生成率が著しく小さい。

(9) および (10) 式から求めた L_f 値も Fig. 9 に示した。この値は 1200°C 以下の温度では酸化鉄ペレットの還元における L_f 値^{17)19)~21)}に比較して著しく小さく、1300°C においてようやく近似する。このことから、1200°C 以下の温度では還元層の気孔が微細であることが推定され、その原因として還元生成物の主成分の Cr_2O_3 が高融点のため焼結による気孔の拡大が起こり難いことが考えられる。

次に、各温度についてガス境膜内拡散、粒内拡散およ

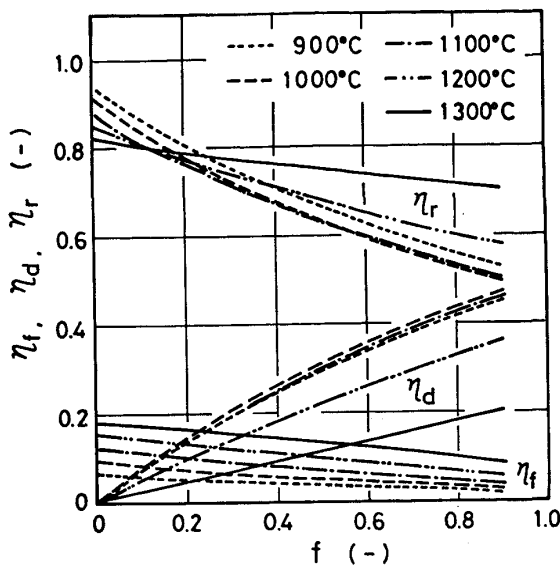


Fig. 10. Effect of temperature on η_f , η_d , and η_r .

び化学反応の抵抗の割合 (それぞれ $\eta_f = t_f/t$, $\eta_d = t_d/t$, $\eta_r = t_r/t$) を求め、 f に対して Fig. 10 に示した。これより還元の進行にともない η_f および η_r は減少し、 η_d は増大する。また、比較的 η_f が小さく η_r が大きいことが注目される。温度が上昇すると、 η_f は単調に増大するが、 η_r および η_d は複雑に変化する。すなわち、 η_r は還元初期には高温ほど小さいが、後期では 900°C から 1000°C までは同様に減少し、1100°C 以上では逆に増大する。このような η_r の変化と対応して、 η_d は 900°C から 1000°C までは増大し、さらに高温になると減少し 1300°C では著しく小さくなる。

一方、酸化鉄ペレットの高温における水素還元では、 η_f が比較的大きく、また温度の上昇にともなつて η_r が減少し、逆に η_f および η_d が増大する¹⁷⁾¹⁹⁾。これに対して本研究の結果は上述のようにいくつかの相違点がある。まず η_f が比較的小さい原因は、 FeCr_2O_4 の FeO 成分の還元が比較的遅く、かつ被還元酸素濃度も低いので、 H_2O の生成速度が小さいためと考えられる。なお、Fig. 2 において 600 Ncc/min 程度の H_2 ガス流量でも還元速度に影響を及ぼさなくなることも同様に説明できる。次に 1100°C 以上において温度の上昇にともない η_r が増大し η_d が減少した原因は、前述のように還元層の気孔径の温度による変化が大きく、したがつて k_r に比べて D_e の温度依存性が著しく大きいためである。なお、このような傾向は炭材内装クロム鉄ペレットの還元速度解析³⁾ においても得られており、クロム系酸化物の還元特性であると考えられる。

4.3 Cr_2O_3 成分の還元段階について

Cr_2O_3 成分の還元段階の速度解析も重要であるが、前

述のように明確な界面が形成されないので、簡単な未反応核モデルに基づく解析が不可能であつた。その上、 Cr_2O_3 成分の還元開始時点の決定、還元速度に及ぼす生成 Cr の Fe 中への溶解過程の影響およびそれにともなう平衡 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比の変化など、検討の困難な問題が多い。そのため、別に Cr_2O_3 単味のペレットの水素還元速度を測定し速度解析を行つており¹⁸⁾、その結果の詳細は別報にて公表する予定である。

5. 結 言

800°C~1300°C の温度において、合成 FeCr_2O_4 ペレットの水素還元実験を行つた。

FeCr_2O_4 は初め FeO 成分、ついで Cr_2O_3 成分の 2 段階に還元された。FeO 成分の還元はペレットの表面から内部へ比較的明確な界面を形成して進行したが、 Cr_2O_3 成分の還元段階では明確な界面が形成されなかつた。

FeO 成分の還元段階について、未反応核モデルに基づくガス境膜内拡散、粒内拡散および化学反応の混合律速式により速度解析し、反応速度定数および粒内有効拡散係数を求めた。さらに、それらの値および各過程の相対的抵抗の温度依存性を評価し、他の金属氧化物ペレットの場合と比較検討することにより、クロム系酸化物の還元特性を明らかにした。

おわりに、本研究に協力された元室蘭工大学生宮本一道君ならびに斉藤文孝君に謝意を表する。

記 号

- A : FeCr_2O_4 の酸素分率 (-)
- C, C^* : 還元ガスのバルクおよび平衡濃度 (mol H_2/cm^3)
- D : ガスの拡散係数 (cm^2/s)
- D_e : 粒内有効拡散係数 (cm^2/s)
- d_0 : ペレットの被還元酸素濃度 (mol/ cm^3)
- d_p : ペレットの直径 (cm)
- F : $1 - (1 - f)^{1/3}$ (-)
- f : FeO 成分の還元率 ($R/0.25$) (-)
- K : 平衡定数 (-)
- k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/s)
- k_r : 反応速度定数 (cm/s)
- L_f : 迷宮度係数 (-)
- l_0, l_t, l_e : カセットメーターの測定開始時、 t 時間後および測定終了時の読み (-)
- M : 分子量 (-)
- P : ガスの圧力 (atm)
- R : 全還元率 (-) または気体定数 (cal/K·mol)
- r_0 : ペレットの半径 (cm)
- T : 温度 (K)
- t : 還元時間 (s または min)
- t_f, t_d, t_r : ガス境膜内拡散、粒内拡散および化学反応の各抵抗によつて費やされる時間 (s)
- u : ガスの流速 (cm/s)

W_0, W_e : 試料の還元前および還元後の質量 (g)
 $\varepsilon_f, \varepsilon_p$: 還元層および未還元ペレットの気孔率 (-)
 η_f, η_d, η_r : 総括抵抗に対するガス境界膜内拡散, 粒内拡散および化学反応の各抵抗の割合 (-)
 μ : ガスの粘度 (g/cm·s)
 ρ : ガスの密度 (g/cm³)
 $\Sigma_{H_2}V_i, \Sigma_{H_2O}V_i$: H₂ および H₂O ガスの拡散容積 (cm³/mol)

文 献

- 1) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1094
- 2) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 70 (1984), S 833
- 3) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1607
- 4) B. GILLOT and P. BARRET: C. R. Acad. Sci., Ser. C, 278 (1974), p. 897
- 5) S. BASU and A. GHOSH: Metall. Trans., 6B (1975), p. 441
- 6) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 331
- 7) H. G. KATAYAMA and M. TOKUDA: Trans. ISIJ, 20 (1980), p. 154
- 8) R. P. ABENDROTH: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 559
- 9) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochem. (1967), p. 421 [Pergamon Press]
- 10) V. G. MANCHINSKII, A. P. LYUBAN and A. M. SEMENOV: Nauchn-Tekhn. Inform. Byul. Leningr. Politekh. Inst. (1961) 10, p. 92
- 11) 川合保治: 鉄冶金反応速度論 (1973), p. 92 [日刊工業新聞社]
- 12) M. TOKUDA, H. YOSHIKOSHI and M. OHTANI: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 350
- 13) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 14) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141
- 15) 化学工学協会編: 物性定数, 3集 (1965), p. 275 [丸善]
- 16) E. N. FULLER, P. D. SCHETTLER and J. C. GIDDINGS: Ind. Eng. Chem., 58 (1966) 5, p. 19
- 17) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 18) 片山 博: 日本金属学会講演概要 (1977.4 月), p. 229
- 19) 森山 昭, 八木順一郎, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 20) R. G. OLSSON and W. M. MCKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1518
- 21) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377