

コークスの粉化に及ぼす配合微粘結炭の 粒度の影響

岩切治久*・上條綱雄*・中村 力*²・田中英年*³

The Effect of Size of Non-coking Coal Added on Coke Degradation

Haruhisa IWAKIRI, Tsunao KAMIJYO, Chikara NAKAMURA and Hidetoshi TANAKA

Synopsis :

The mechanism of coke degradation by solution-loss reaction in the blast furnace was experimentally studied, and a resistance index for coke degradation under blast furnace conditions was established. The effects of coke texture and structure on coke degradation were also studied in order to allow the use of larger amounts of high-volatile non-coking coal.

When the concentration of CO₂ gas diffusing into lump coke was decreased, the degradation of the entire lump of coke was limited and coke wear decreased. This would be realized if coke with high reactivity and low porosity could be produced, as far as the pore walls had the permissible strength. This suggests that high-volatile non-coking coal with a highly reactive coke structure can be used.

We also showed that the degradation resistance index under blast furnace conditions could be increased by controlling the dispersion of the texture derived from the non-coking coal, considering its preferential reaction. Thus, we obtained a guide for coke production with non-coking coal.

Key words : coke ; non-coking coal ; coke degradation ; resistance index ; coke texture ; coke structure.

1. 緒 言

微、非粘結炭のように特殊な性状の石炭の使用や、成形コークスなど製造方法の異なったコークスを高炉で使用するに際して、高炉内での粉化機構をふまえた評価が重要である。最近、この観点から高炉内コークスの性状調査や、高炉内に近似させた条件によるコークスの耐粉化性評価^{1)~10)}が試みられている。

著者らは、予定休風ごとに羽口より高炉内容物を採取しコークスの性状、粉率を調査した。その結果、炉芯中間部に堆積したコークス粉が高炉の通気性に著しく影響し、この粉の大部分はソリューションロス反応により強度が低下したコークスの塊表面から剝離して発生することを見いだした¹¹⁾。

そこで、高炉内でコークスがソリューションロス反応によって劣化する状況を実験室的に再現させる評価法

(高炉内耐粉化性評価法)を開発した。この評価法を用いて安価な微粘結炭のコークス原料への使用指針を得るために、微粘結炭を配合したコークスの組織と構造と高炉内耐粉化性の関係を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 コークスの試験法

(1) DI_{15}^{30} : JIS 法による。

(2) RI (反応率) : 19-21 mm に整粒したコークス 200 g を 1100°C で 2 h CO₂ ガスと反応させる。 $RI = 100 \times$ 反応減量/反応前重量。 RSI (反応後強度) : 上記条件で反応させたコークスを I 型ドラム試験機 (130 mmφ × 700 mm l , 回転速度 : 30 rpm) 内で 600 回転後の + 10 mm 量で強度指数とする。

(3) マイクロ強度 : 10-20 メッシュに整粒したコークス 10 g を鋼球と共にマイクロ強度試験機内で 800 回転

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 1 月 17 日受付 (Received Jan. 17, 1989)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Lab., Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*2 (株)神戸製鋼所開発企画部 (Research & Development Planning Department, Kobe Steel, Ltd.)

*3 (株)神戸製鋼所鉄鋼生産本部生産技術部 (Technology Administration Department, Iron & Steel Production Division, Kobe Steel, Ltd.)

し、+42 メッシュ量で強度指数とする。

(4) 全気孔率 (P): 20 mm ϕ のコークスの表面をパラフィンでコーティングして見かけ比重 (AD) を求め、コークスの真比重 (TD) から $P = 100 \times (1 - AD/TD)$ により求める。

(5) 微細気孔率 (MP): 水銀圧入式ポロシメーターにより 130 μm 以下の気孔の気孔容積 (MV) を求め、 $MP = 100 \times MV/(MV + 1/TD)$ により求める。

2.2 コークスの試作

(1) 缶焼きコークス: 電気炉 (炉内寸法: 940 mm \times 520 mm \times 700 mm h , 150 kW) を用い、ステンレス製容器 (230 mm \times 230 mm \times 630 mm h) に、石炭を 0.65 kg/l の高密度で装填し、800 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉に装入、4 h 保持したのち 3.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1000 $^{\circ}\text{C}$ で 3 h 保持してコークス化した。

実験に用いた石炭は、微粘結炭および実機の配合炭であり、その性状を Table 1 に示す。コークス組織内での微粘結炭の分散状態を変えるために、粉碎粒度を -1 mm, -5 mm, -10 mm および -30 mm と変化させて、これを配合炭にそれぞれ 15 wt% 添加した。微粘結炭の粒度分布を Fig. 1 に示す。

(2) レトルトコークス: 平均反射率 (R_o) = 1.2%, 最高流動度 (MF) = 3.0 log DDPM の強粘結炭 (-3 mm) に揮発分の異なる石炭 (粗粒: -3 mm, 微粒: -0.5 mm) を 20% 添加した。この配合炭 1.5 kg を、0.65 kg/l の高密度でレトルト (150 mm ϕ \times 200 mm h) に装入し、700 $^{\circ}\text{C}$ で 2 h 保持したのち、3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (100 min) で

Table 1. Properties of coals used.

Coal	\bar{R}_o (%)	MF (log DDPM)	TI (%)	CSN
Non-coking coal	0.63	0	21.8	1/2
Blend coal	1.07	2.52	26.6	—

R_o : Mean reflectance, MF : Maximum fluidity, TI : Total amount of inert, CSN : Crucible swelling number

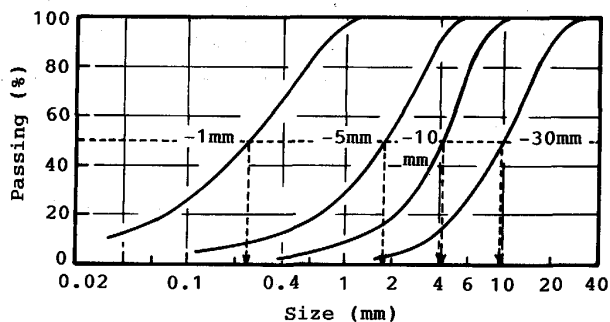


Fig. 1. Size distribution of crushed HV non-coking coal.

1050 $^{\circ}\text{C}$ に昇温してコークス化した。

3. コークスの高炉内耐粉化性評価法

3.1 反応条件の設定

高炉内のガス温度、ガス組成の分布は送り込みゾーンや炉体に取り付けたサンプラーにより大略把握されている^{12)~16)}。これによると、 CO_2 ガス濃度は 500 $^{\circ}\text{C}$ で 20 数%, サーマル・リザーブゾーンで 15% 程度、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上で急激に減少し、1100 $^{\circ}\text{C}$ で 5% 以下になる。この実測値に近似させた条件でコークスを反応させて得られる反応量は高々数% で、高炉でのソリューションロス量 80~100 kg/t すなわちコークス反応量 16~20% に一致しない。

ガスサンプリングでは、反応前後のガス組成の平均値を検出していると考えられる。したがって、反応前のガス組成、すなわち、還元される鉱石から発生する CO_2 ガス濃度を知ることが必要である。 CO_2 ガス量を与える方法は、まず高炉二次元定常数学モデル¹⁶⁾ により、高炉高さ方向のソリューションロス量分布を求める。各部分のソリューションロス量を得るために必要な CO_2 ガス濃度は、 CO_2 ガスの粒内拡散式¹⁷⁾ および BOUDOUARD 反応速度式¹⁸⁾ を基に導いた塊コークスのソリューションロス反応モデル¹¹⁾ を用いて算出した。このようにして求めた高炉高さ方向の CO_2 ガス濃度と温度の分布を Fig. 2 に示す。 CO_2 ガス濃度および温度のパターンはコークスの反応性によって変化するので、あらかじめ実験に用いたコークスの反応性を実測し、反応条件をコークス種ごとに上記の数式モデルを用いて決定した。

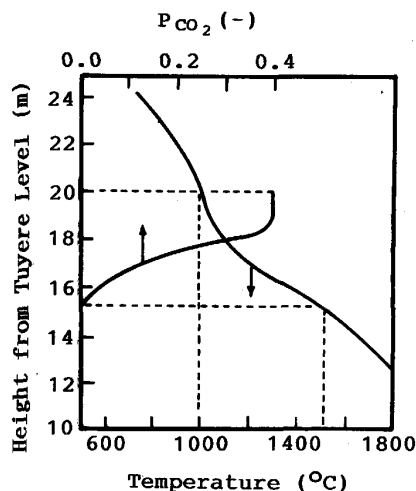


Fig. 2. Distributions of temperature and CO_2 partial pressure in a blast furnace calculated with mathematical model.

3.2 耐粉化性評価法の検討

(1) 昇温反応

20 mmφ の球状に切り出したコークス 1 個 (4~5 g) を Fig. 3 に示した電気炉 (炉芯管: 50 mmφ) 内で, Fig. 2 のような条件で, ガス組成を変化させながら昇温反応させた. 反応ガスは CO₂-CO-N₂ の混合ガス (全流量; 5l/min) である. この条件で反応させると最終の反応量 (= 100 × 反応減量/反応前重量) は約 20% になる.

(2) 定温反応

昇温反応はコークス種ごとに反応条件を決める必要があり, また同じコークス種でも反応性にばらつきがあるために再現性のある結果を得にくい欠点がある. このために, 一定の温度, ガス組成で再現性のある簡易な方法を用いた. この方法では昇温反応で得られるコークス塊内の反応量分布に最も近似した分布が得られる反応条件とした. 20 mmφ ± 1 mm に整粒したコークス約 60 g (12 個) を CO₂ ガス濃度分布が生じることを避けるために一層に並べ, 電気炉 (炉芯管: 120 mmφ) 内で一定の温度, ガス組成で反応させた. 反応温度および CO₂ ガス濃度を変えて 20% 反応させた後の塊内反応量分布を調べた. その結果, Fig. 4 に示すように, 1300°C,

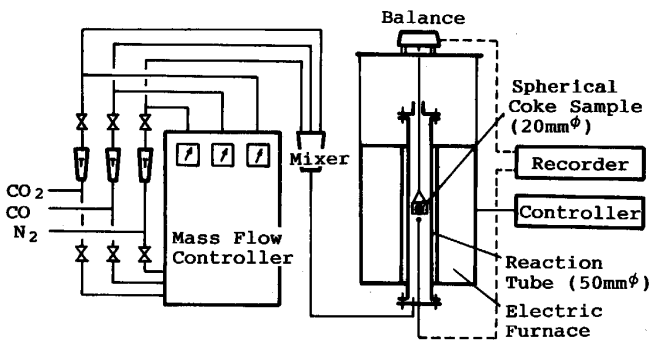


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

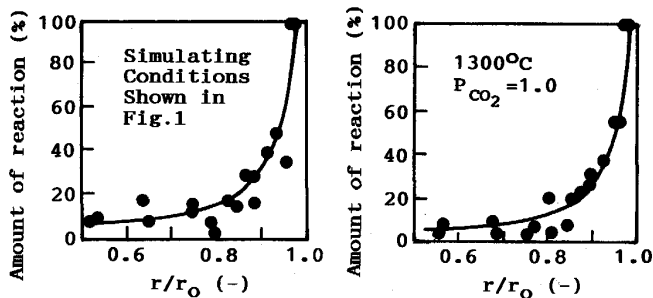


Fig. 4. Radial distribution of the amount of reaction in a lump coke under various reacting conditions.

$P_{CO_2} = 1(14l/min)$, 全反応量 20% の条件で, 昇温反応によるコークス塊内の反応量分布に最も近似した分布が得られた.

コークス塊内の反応量分布によれば, コークスの反応は昇温反応, 定温反応ともに, 無次元半径 (r/r_0) で 0.8 よりも外部で顕著に反応した表面反応であり, Fig. 5 に示す高炉採取コークスと類似の塊内反応量分布であった. 昇温および 1300°C で 20% 反応させるいずれの反応条件でもソリューションロス反応によるコークスの劣化を再現できるものと考えられる.

(3) 高炉内耐粉化指数

高炉羽根部より採取したコークスの塊表面近傍の反応量は Fig. 5 に示したように 30~40% である. これ以上に反応した部分は, 高炉内を降下する過程で塊表面から剝離したと考えられる. そこで, 反応量が 30% を高炉内で粉化の生じる限界反応量とした.

昇温反応させたコークスを I 型ドラム試験機内で粉

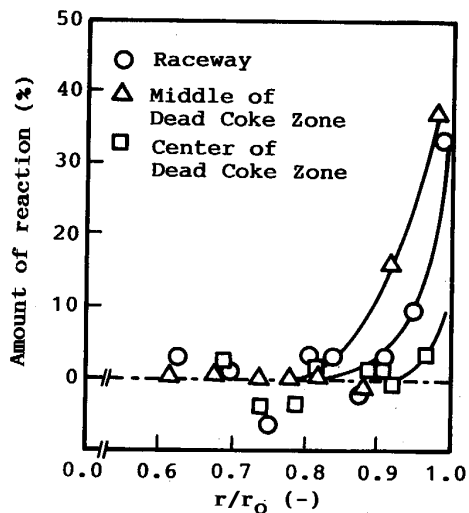


Fig. 5. Radial distribution of the amount of reaction in a lump coke sampled from blast furnace.

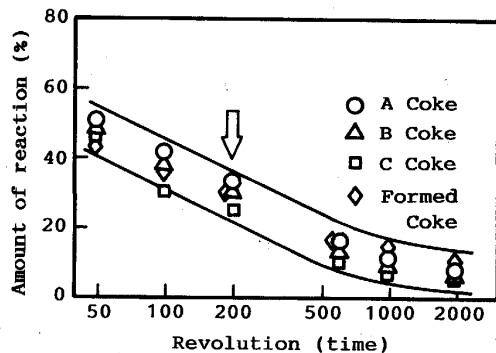


Fig. 6. Relationship between number of drum revolution and the amount of reaction in the surface part of a lump coke.

Table 2. Properties of experimental coke.

Specimens	DI_{15}^{30}	St kg/cm ²	RI %	$RSI+10$ mm, %	$S_{rsi}^{200}+3$ mm, %	$S_{rsi}^{600}+3$ mm, %	Porosity %
A coke	94.5	51.0	23.9	73.9	83.7	70.4	44.7
B coke	94.5	42.0	30.6	66.1	81.9	69.5	47.1
C coke	93.2	40.0	31.6	64.4	79.9	66.9	47.4
D coke	93.8	32.0	43.8	43.4	78.3	64.4	50.5
Formed coke	94.1	41.5	40.0	60.3	81.9	73.1	33.5

St : Tensile strength, RI : Reactivity, RSI : Strength after reaction with CO_2 at $1100^\circ C$, S_{rsi} : Strength after reaction with the condition of Fig. 1, superscript is revolution time

化させ、回転数と塊表面近傍の微少部分の計算反応量との関係を求めた結果を Fig. 6 に示す。塊表面近傍の計算反応量は所定回転数までの 50 回転の間に発生した 3 mm の粉の灰分量から、 $R = 100 \times (1 - Ash_I / Ash_R)$ [R : 計算反応量(%), Ash_I : 反応前灰分量(%), Ash_R : 反応後灰分(%)] の関係より求めた。

Fig. 6 からわかるように、表面近傍の計算反応量は 200 回転で約 30% となっている。そこで、ドラム 200 回転後の +3 mm 量(%) で耐粉化性を評価した。

3.3 各種コークスの性状

各種コークスの高炉内耐粉化指数 (昇温反応による; S_{rsi}) を他の物理性状とともに Table 2 に示す。A~D コークスは工業的指数であるドラム強度 (DI_{15}^{30})、反応後強度 (RSI) を配合により変化させたものであり、製造法の異なる成形コークスも試料として用いた。

Fig. 7 に CO_2 ガスによる反応劣化性を示す反応後強度 (RSI) と S_{rsi} の関係を示す。200 回転の場合にはブロードな正の関係を示すが、詳細にみると RSI の変化に対して必ずしも S_{rsi} は直線的に変化していない。劣化層の深さを比較するために、図中に 600 回転後の +3 mm 量 (%) も示した。指数は成形コークスの方が室炉コークスよりも高い値を示した。また、A コークスに比べ反応性 (RI) の高い B, C コークスは A コークスとの差が小さくなる傾向を示した。成形コークスおよび B, C コークスは A コークスに比べて 200 回転から 600 回転の間の減量が少ないことから、反応劣化層が薄いために内部の強度が高いと考えられる。

A コークスと成形コークスの塊内部の反応量分布を Fig. 8 に示す。 CO_2 ガスの粒内拡散式¹⁷⁾ および BOUDOUARD 反応速度式¹⁸⁾ を基にして導いた塊コークスのソリューションロス反応モデル¹¹⁾ に RI と気孔率を与えて求めた塊内の反応量分布を図中に曲線で示す。高炉内で容易に粉化すると考えられる 30% 以上反応した劣化層は、 RI の低い A コークスでは $r/r_0 = 0.9$ で、成形コークスの $r/r_0 = 0.94$ より内部に広がっている。

反応が CO_2 ガス供給量に支配される条件では、成形

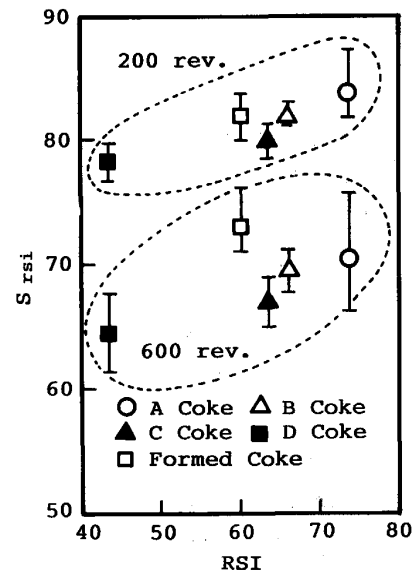


Fig. 7. Relationship between strength after reaction (RSI) and strength after reaction under the simulating conditions shown in Fig. 2.

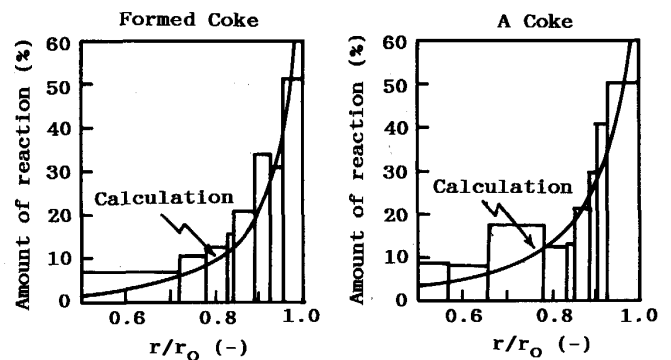


Fig. 8. Comparison of radial distribution of the amount of reaction in a lump of formed coke and A coke.

コークスは RI が高いためコークス表面で CO_2 ガスが消費されることと気孔率が低いためにコークス塊内へ拡散する CO_2 ガス量が少なくなる。したがって、反応劣化層が薄くなり、強度 (たとえば引張強度) が同レベルであれば高炉内耐粉化指数が高くなると考えられる。

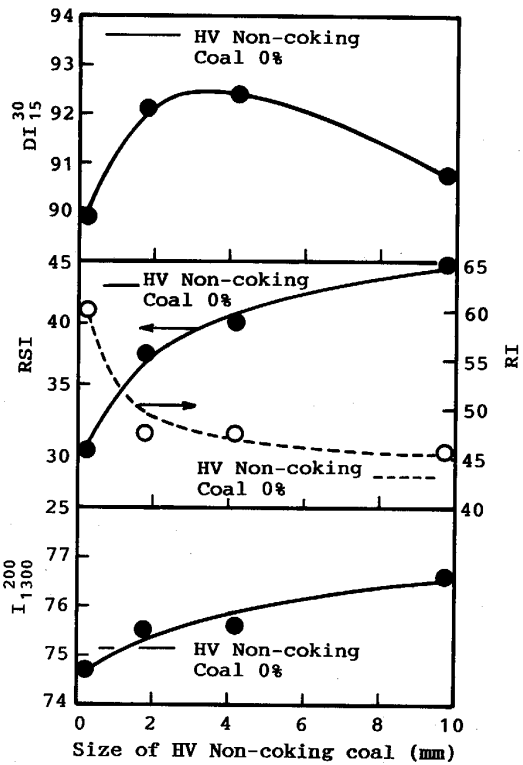
このことは、気孔壁の強度を維持できれば、高揮発分

微、非粘結炭のような反応性の高いコークス組織を形成する石炭を使用しても高炉内でソリューションロス反応劣化により発生する粉は必ずしも多くならないことを示している。

4. 微粘結炭配合方法の検討

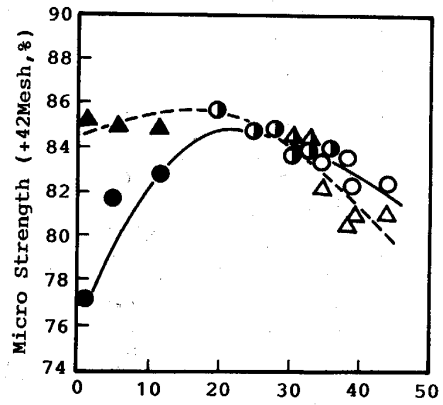
4.1 コークス強度に及ぼす微粘結炭粉碎粒度の影響

コークスの高炉内耐粉化指数（定温反応; I_{1300}^{200} ）および工業的指数のドラム強度 (DI_{15}^{30}), 反応性 (RI), 反応後強度 (RSI) におよぼす微粘結炭粒度（メディア径）の影響を Fig. 9 に示す。 DI_{15}^{30} は微粘結炭の粒度が小さくなるにしたがって高くなり、粒径が 4 mm 付近で最大値を示した。微粉碎するとかえって強度が低下した。 RSI は微粘結炭の粒度が大きくなるにつれて高くなった。 RI は微粉碎した場合は高くなるが、粒径がある程度大きくなると反応性は微粘結炭の粒径にほとんど影響されなくなる。 I_{1300}^{200} は微粘結炭の粒径が大きく、微粉の量が減少するとともに高くなり、微粘結炭無添加のコークスと同等またはそれ以上の強度を示した。このような強度の変化には微粘結炭の粒度により変化する



I_{1300}^{200} : Resistance index of degradation, +3 mm residue after 200 revolutions in the I-type drum after reaction of 20% under 1300°C

Fig. 9. Effect of median size of HV non-coking coal on the properties of coke.



	LV Non-coking Coal	Coking Coal	HV Non-coking Coal
Coarse	●	○	○
Fine	▲	△	△

20% of coal was added to the coking coal with $\bar{R}_o=1.2\%$ and maximum fluidity=3.0log DDDPM

Fig. 10. Effect of volatile matter content and size of coal on micro strength of coke.

るコークス構造と微粘結炭由来組織の CO_2 ガスとの優先反応が影響していると考えられる。

4.2 微粘結炭のコークス組織および構造への影響

(1) 気孔構造への影響

Fig. 10 に、レトルトコークスのマイクロ強度に及ぼす添加した石炭の揮発分量と粒度の影響を示す。コークスの気孔壁強度を示すマイクロ強度は、低揮発分炭では微粒子の方が高く、高揮発分炭では逆に粒度の粗い方が高くなり、強度に及ぼす石炭粒度の影響は揮発分により変化することがわかる。

顕微鏡観察によると、粗粒の場合には無煙炭、高揮発分微、非粘結炭いずれにおいても強粘結炭由来組織が微、非粘結炭粒子を架橋する形で接触型の結合をしている。微粒の場合、無煙炭由来組織は強粘結炭由来の気孔壁中に分散し、厚い気孔壁を形成している。一方、高揮発分微、非粘結炭を添加した場合は細かい気孔が分散し、気孔壁が薄くなっている。これらのコークス構造の変化を高揮発分微粘結炭を添加した缶焼コークスを例に Photo. 1 に示す。微粘結炭無添加のコークスは強粘結炭由来の厚い気孔壁（白色部）を形成している。-1 mm の微粘結炭を添加した場合は気孔は細くなり気孔壁も薄くなっている。-10 mm の微粘結炭を添加したときは微粘結炭由来の薄い気孔壁の組織と強粘結炭由来の厚い気孔壁の組織が混在している。

気孔壁の形成過程を模式的に Fig. 11 に示す。コークス化過程で軟化溶融した強粘結炭は熱分解ガスの発生に

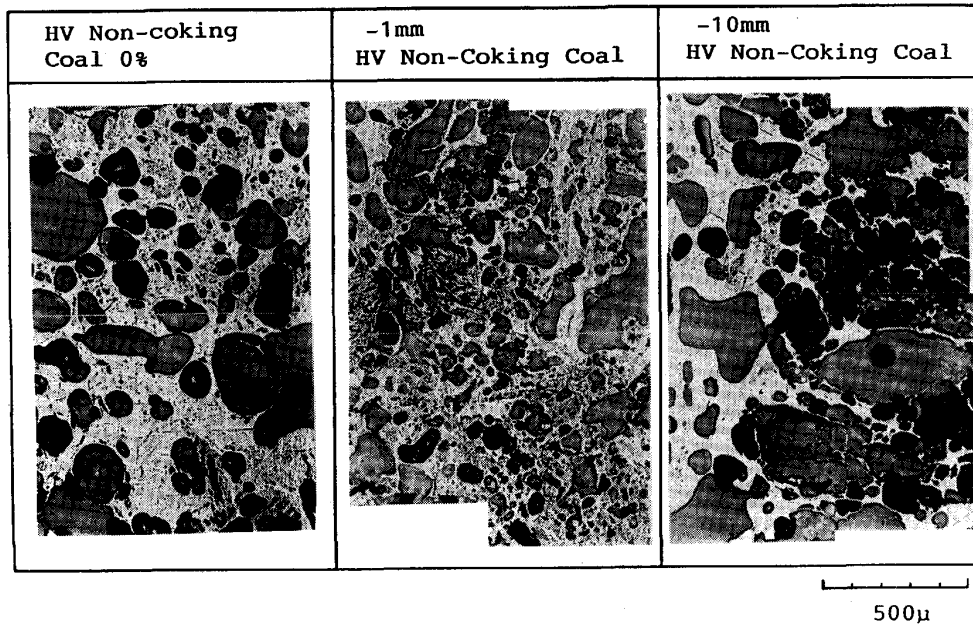


Photo. 1. Change of micro-structure of coke with different size of HV non-coking coal.

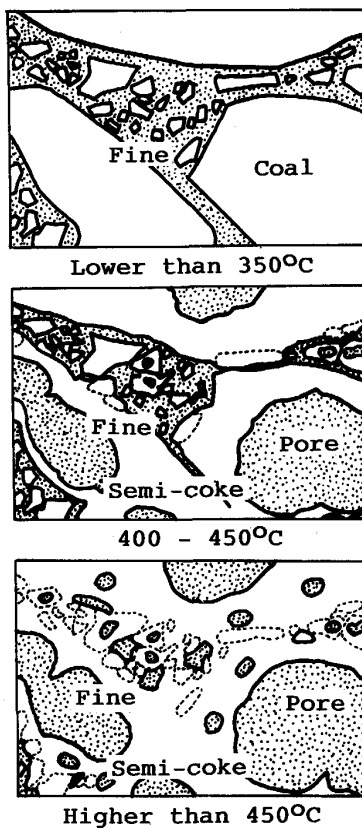


Fig. 11. Concept of coke structure formation.

より粒子内部に気泡が生成して、膨張し、隣接する粒子と結合する。微粒子は膨張する粘結炭の粒子間隙にあり気孔壁形成時に図中の破線で示すように気孔壁内部に取り込まれる。この微粒子が無煙炭のように気孔を生成し

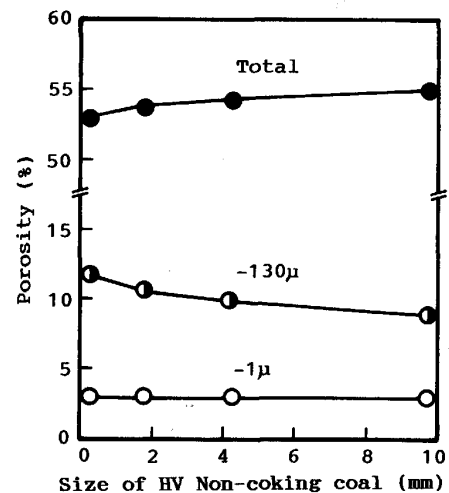


Fig. 12. Effect of size of HV non-coking coal on the porosity and pore size.

ない場合には緻密で厚い気孔壁となる。高揮発分微、非粘結炭では揮発分の発生により形成した細かい気孔が強粘結炭由来組織中に分散するために気孔壁が薄くなる。大きい粒子は粘結炭由来の気孔壁組織に取り込まれず、接触型の結合をする。

缶焼コークスの全気孔率および微細気孔率を Fig. 12 に示す。添加する微粘結炭の粒度が小さくなるにしたがって全気孔率は減少する。一方、130 μm 以下の気孔は微粘結炭の粒度が小さくなるにしたがって増加しており、微細な気孔がコークス組織中に分散していることを示している。従って、気孔壁が薄くなり気孔壁強度が低

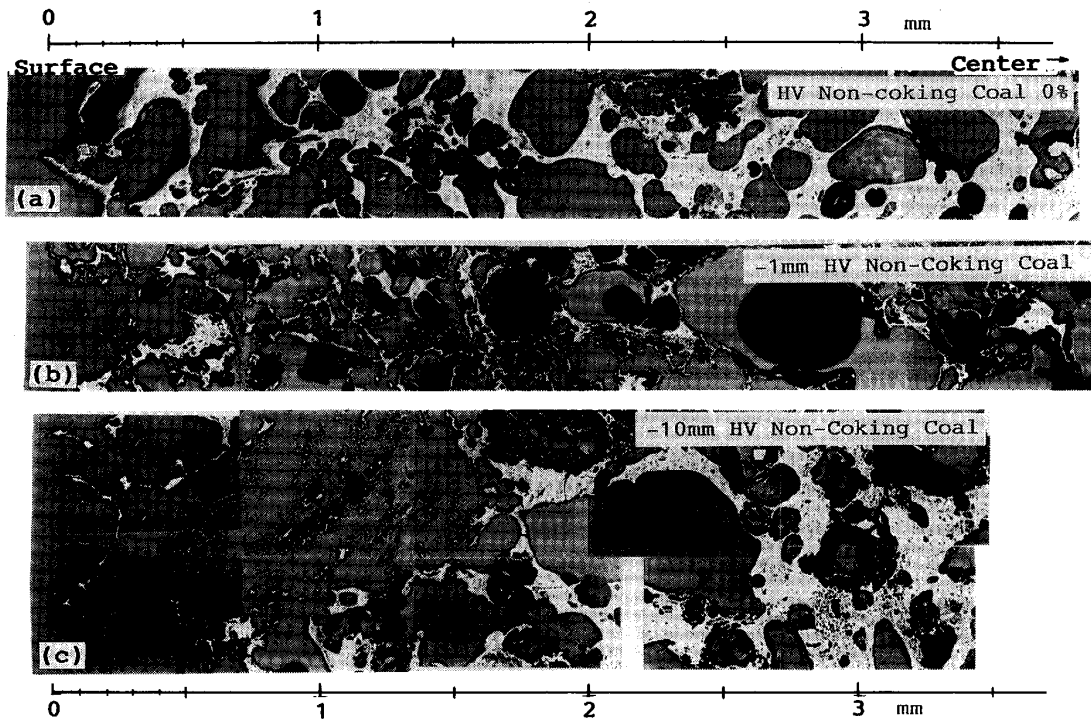


Photo. 2. Change of coke structure after 20% weight loss with CO₂ gas at 1300°C.

下するために微粒の微粘結炭を添加すると DI_{15}^{30} が低下する。

粗粒の場合は粘結炭組織との接触面積が相対的に小さくなり組織間の結合強度が低下して破壊の起点になるため DI_{15}^{30} が低下する。このように粒度については強度に対して相反する効果のために、Fig. 9 に示したように粒径 4 mm 付近に DI_{15}^{30} の最大値が存在したものと考えられる。

(2)CO₂ ガスによるガス化反応の影響

高揮発分微粘結炭由来の等方性組織は強粘結炭由来組織よりも優先的に CO₂ ガスと反応する¹⁹⁾²⁰⁾。1300°C で 20% 反応させた 20 mm の缶焼コークスの断面を表面から内部へ向かって光学顕微鏡で観察した組織を Photo. 2 に示す。

微粘結炭無添加のコークス (a) では表面付近の気孔壁は薄くなっている。一方、大粒子の微粘結炭を添加した場合 (c) には、表面近傍の大粒子の微粘結炭由来と思われる組織が CO₂ ガスと反応して消滅している。強粘結炭由来組織は比較的表近傍でもわずかに反応を受けただけで、(a) の場合と同様に厚い気孔壁で残存している。微粒を添加した場合、(b) は強粘結炭由来組織中に細かく分散している微粘結炭由来組織が優先反応するために気孔壁の連続性が失われている。

1300°C で 20% 反応させたときの缶焼コークスの全

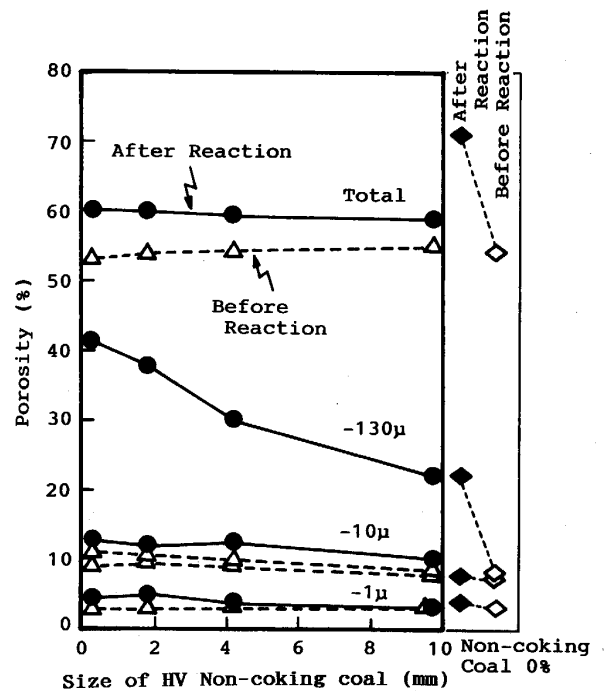


Fig. 13. Effect of size of HV non-coking coal on the change of porosity and pore size after 20% weight loss with CO₂ gas at 1300°C.

気孔率および微細気孔率を Fig. 13 に示す。全気孔率は 20% の反応により、50 数% から約 60% へと、約 5% 高くなる。反応前は微粒子添加コークスの方が全気孔率

は低かったが、反応後は粒度の影響はなくなっている。この理由は、塊表面にある大粒子の微粘結炭由来組織が反応により消失した場合、パラフィン塗布法では気孔として測定されないこと、および強粘結炭由来組織の反応量が少ないためであると考えられる。添加した微粘結炭の粒度が細かいほど反応後の 130 μm 以下の気孔率が高くなる。これは、気孔壁に分散している微細な微粘結炭由来組織が強粘結炭由来組織に対して優先的に反応し、新たに気孔を生成して、気孔壁を脆化させることを示している。すなわち、添加する微粘結炭の粒度が粗い方が反応により気孔壁が脆化されにくいため高炉内耐粉化指数が高いことがわかる。

一方、微粘結炭無添加コークスの全気孔率は反応前の 50 数% から約 70% まで上昇し、微粘結炭を添加したコークスよりも高い気孔率を示し、塊内部まで反応が進んでいると予想される。

微粘結炭由来組織は反応性が高いために、塊表面での反応が優先し、塊内への CO_2 ガス拡散量が少ないために、粒径低下には作用するが、気孔率の増加にあまり寄与しない。したがって、微粘結炭を添加したコークスの反応劣化層の厚さは、微粘結炭無添加コークスよりも少ない。その結果、粉の発生は表面に限られるため高炉内耐粉化指数が良好であったと考えられる。

4.3 微、非粘結炭配合の考え方

高炉内でのコークスの粉化は、1000°C 以上の高温帯で CO_2 ガスと反応して生成した劣化層の摩耗によって生じる¹¹⁾。高炉の定常操業下で、コークスが反応を受ける量は 1000°C 以上の高温域における鉱石の還元量に依存して一義的に決定されると考えられる。優先反応の無い均質な組織のコークスでは、1) 気孔壁強度が高く、2) 反応劣化層を薄くするために反応性が高く、気孔率が低いと粉化が少ないことを明らかにした。

強粘結炭由来組織に比べて反応性の高い高揮発分微、非粘結炭由来組織が介在する不均質なコークスでは、優先反応によるコークス組織構造の変化を考慮する必要がある。気孔壁に分散しやすい微粉が少なくなるように高揮発分微、非粘結炭を比較的粗く粉砕して添加すると、優先反応による気孔壁の多孔質化(脆化)を抑制し、高揮発分微、非粘結炭由来組織に反応を集中させて強粘結炭由来組織を反応劣化から保護することにより、高炉内の耐粉化性を高めることができる。

一方、基質組織に比べて反応性の低い低揮発分微、非粘結炭では、優先反応による気孔壁の脆化をほとんど考慮する必要はなく、微粉砕することにより気孔壁が強化され、耐粉化指数を向上させることができる。

5. 結 言

コークスが高炉内でガス化反応を受けて劣化する機構を実験室的に再現し、コークスの高炉内耐粉化性評価法を開発した。この実験室的評価法に基づいて、ソリューションロス反応による強度劣化におよぼすコークス組織および気孔構造の影響を明らかにした。

コークスの内部へ拡散する CO_2 ガス濃度を低くすることで、反応によるコークス塊全体の強度劣化を抑制し、粉化を少なくできる。これには基質強度をある程度維持できれば、反応性を高く、気孔を少なくすることで可能になり、反応性の高い高揮発分微、非粘結炭でも使用が可能であることを示唆している。高揮発分微、非粘結炭の優先反応を考慮してこのような炭種のコークス気孔壁内への分散状態を粉砕粒度で調節することにより、高炉内耐粉化性を向上できることが判明し、コークスの製造指針を得ることができた。

文 献

- 1) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1810
- 2) 原口 博, 西 徹, 奥原捷晃, 一田守政, 田村健二, 林 洋一: 鉄と鋼, **73** (1987), S17
- 3) 原口 博, 西 徹, 美浦義明: 鉄と鋼, **68** (1982), S746
- 4) 西 徹, 原口 博, 美浦義明, 後藤 修: 鉄と鋼, **67** (1981), S796
- 5) A. BERNARD, J. M. DUCHENE and D. ISLER: *Revue de Metallurgie-CIT* (1985), p. 849
- 6) 重野芳人, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **72** (1986), S43
- 7) 岩永祐治, 高谷幸司: 鉄と鋼, **72** (1986), S909
- 8) 原口 博, 西 徹, 奥原捷晃: 鉄と鋼, **70** (1984), S749
- 9) 板垣省三, 奥山泰男, 磯尾典男, 塩出哲夫, 佐藤千之助, 車田 亮: 鉄と鋼, **73** (1987), S795
- 10) 板垣省三, 鈴木喜夫, 奥山泰男, 磯尾典男, 塩出哲夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S794
- 11) 上條綱雄, 岩切治久, 木口淳平, 矢場田武, 田中英年, 北村雅司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 2012
- 12) 岩尾範人, 藤原 登, 稲垣憲利, 浅井謙一, 川岡浩二: 鉄と鋼, **70** (1984), S785
- 13) 徳永正昭, 久保 進, 小田部紀夫, 矢動丸成行, 川岡浩二, 薄知香志: 鉄と鋼, **71** (1985), S879
- 14) 和栗眞次郎, 芦村敏克, 團中朝夫, 平田達朗, 樋口彰司: 鉄と鋼, **73** (1987), S10
- 15) 田口整司, 小坂橋寿光, 土谷暢男, 高橋洋光: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2346
- 16) 大塚喜久, 田村繁彦, 小西正躬, 小野玲児, 堀 隆一: 鉄と鋼, **71** (1985), S886
- 17) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1090
- 18) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: *Carbon*, **18** (1970), p. 39
- 19) 藤田英雄, 聖山光政, 西田清二: コークスサーキュラー, **29** (1980), p. 218
- 20) 木場敬一郎, 坂田康二, 井田四郎: 燃料協会誌, **60** (1981), p. 333