

# コークスの開気孔・閉気孔の割合と ミクロ気孔の存在場所

柏谷 悦章\*・高丸 広毅\*<sup>2</sup>・石井 邦宜\*

Location of Micro-pore and the Ratio of Open/Closed Pore in the Cokes

Yoshiaki KASHIWAYA, Hiroki TAKAMARU and Kuniyoshi ISHII

**Synopsis :** According to the pulverized coal injection (PCI) to blast furnace (BF), the fine generation of coke in the lower part of BF especially around raceway has come to an important problem for stable operation. To clarify the mechanism of the fine generation from coke, the pore structure change before and after the gasification experiment has been investigated in previous study.

In this study, the open and the closed pore were identified using SEM and the optical microscope observation. In the case of one directional penetration of fluorescent resin, the closed pore was about 5%, however, the actually existing closed pore would be less value, when the resin penetrated from many directions.

The graphitized region in the coke was defined, where it was a dense and rectangle area and it included an anisotropic texture such as Mosaic, Fibrous and Leaflet texture. The micro-pore less than 10  $\mu\text{m}$  mainly existed in the graphitized structure. The graphitized structure has low reactivity and remains until high temperature region more than 1500°C. From these results, it was found that the micro-pore less than 10  $\mu\text{m}$  does not relate to the gasification reaction.

**Key words:** coke; open pore; closed pore; micro-pore; gasification of coke; coke structure change; pore distribution; porosity of coke.

## 1. 緒言

著者らは前報<sup>1)</sup>において、高温におけるコークスの粉化挙動を明らかにするために、反応前後におけるコークスの組織変化を調査した。そのためコークスの気孔構造を明確にする手法として、蛍光塗料を添加した樹脂をコークス中に真空下で浸透させる方法を開発した。この手法により作成した試料に紫外線を照射しながら観察することによって、より鮮明な画像を得ることができ、コークスの気孔構造の解析を容易にする有効な手段であることを報告した。

コークスの粉化を考える上で重要となるのは、強度だけでなくコークスの反応挙動である。コークスの研究に関して、これまで多くの研究（たとえば炉下部における挙動<sup>2-11)</sup>、反応劣化、粉化と強度の関係<sup>12-29)</sup>、熱履歴、熱伝導度<sup>30-32)</sup>、液のホールドアップ<sup>33)</sup>、そして反応性、速度論、触媒の影響<sup>34-43)</sup>など）があるが、コークスの高炉内における挙動が非常に複雑な理由を的確に述べることは簡単ではなく、研究者によっても意見を異にするところが多い。しかしあえてそれを端的にいうと、その化学的性質（反応性）と力学的性質（強度）が相互に結びついているためであると思われる。それらの中には、多種の原料と製造工程の多様性が生み出す複雑な組織と気孔構造が内在しているもの

と考えられる。

コークスの反応性を考える上で重要となるのが各光学異方性組織（Isotropic, Inertinite, Mosaic, Fibrous, Leaflet など）の反応性であり、これまでもそれらの反応性を中心に考えられてきた。しかし著者らは前報<sup>1)</sup>において、ある程度径の大きなコークス(>10 mm $\phi$ )では、表面から内部に向かって反応率分布が存在することを明らかにし(Fig. 1)、さらに川上ら<sup>21)</sup>は、低温における反応様式が、より均一反応に近いことを示した。これらの事実は、各組織の反応性の違いに比較して気孔内におけるガス拡散の影響が大きいことを示している。これに加えて、1500°C以上の高温ではコークス中炭素の黒鉛化反応が進行し強度の増加と反応性の低下をもたらすため、コークス中の各組織毎の温度変化に伴う黒鉛化性状の違いを明らかにしなければならない。Fig. 1は、通常の製鉄用コークスを1670°Cで反応させた後のコークス内部の気孔率分布を模式的に示している（直径25 mm $\phi$ , Ar-20%CO<sub>2</sub>, 反応時間30 min）<sup>1)</sup>。上述したように、組織によって黒鉛化性状が異なり、ある部分において著しく黒鉛化が進行し、矩形の密度の高い領域が出現していることがわかる。この部分は反応性が低いため最後まで残存し、反応界面の進行とともにある時点で欠け落ちるため、高温度域における反応界面の形状は、Fig. 1に示されるよ

平成15年3月4日受付 平成15年5月26日受理 (Received on Mar. 4, 2003; Accepted on May 26, 2003)

\* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

\* 2 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

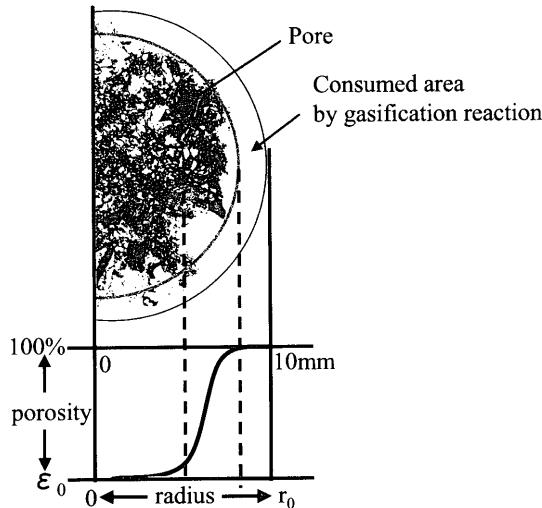


Fig. 1. Porosity distribution and pore structure in the coke after gasification experiment.

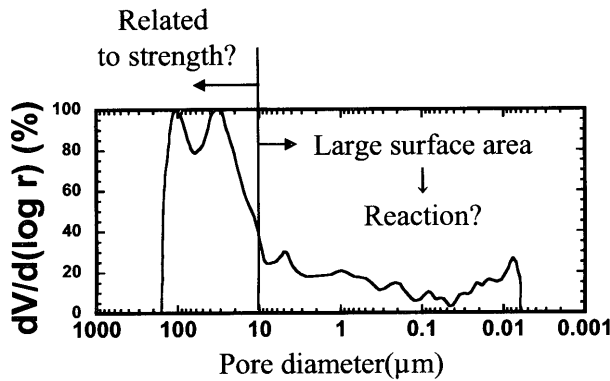


Fig. 2. Pore size distribution by mercury porosimeter.

うに不規則に入り組んだ形になる。

多孔質材料の反応性とその気孔径に関して一般的に受け入れられている関係は、同じ気孔体積で比較すると、気孔径が小さくなるほど反応表面積が大きくなるので、反応性にとって有効な気孔は径が小さいほどよいが、あまり小さくなると分子拡散の領域に入るため、気孔径の最小値には限界があるということである。Fig. 2は、製鉄用コークスの気孔率を、水銀ポシメータで測定した結果である<sup>1)</sup>。通常のコークスでは200 μm以上の気孔が多く、この測定方法では正確な気孔率分布が得られないことは前報で指摘した。本研究で着目したのは、10 μm以下の気孔である。一般に10 μm以下の気孔の体積割合は少ないが、数が多いため表面積に換算すると、70%以上を占めることになり、これをもとに反応速度を支配する気孔は10 μm以下であると考えられていた。しかし、気孔径が小さくなるとガスの拡散抵抗も大きくなるため、実際のコークスにおいてはもっと大きな気孔径が反応に有効であると考えられる研究者も多い。鉄鉱石の還元反応でも同様に、ミクロの気孔が反応速度に有効に働くと考えられているが、鉄鉱石の還元の場合、生成した鉄の拡散と成長による気孔径の増大など複

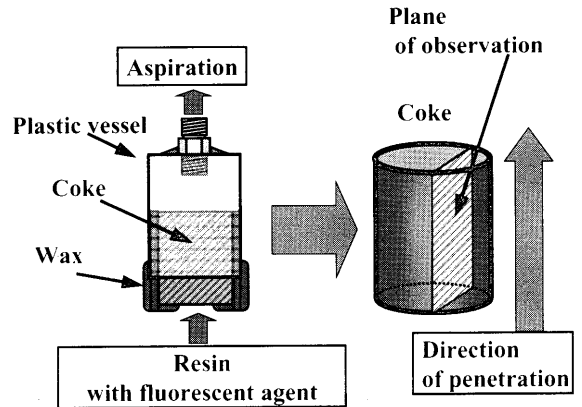


Fig. 3. Procedure of one directional penetration of the fluorescent resin.

雑な要因が加わるため、気孔径の反応速度に対する影響をコークスの場合とは単純に比較できないものと思われる。また、コークス中の気孔の議論としては、開気孔と閉気孔の存在がある。コークス研究において一般的に考えられている閉気孔について、実際にどのような気孔なのか、またどの程度の割合が開気孔なのかははっきりわかっていない。

これらのことから本研究では、コークス中の開気孔・閉気孔の割合を一方向樹脂浸透法により評価した。また、10 μm以下のミクロ気孔がどのような組織に存在し、反応にどのように影響するかを明らかにした。

## 2. 実験および方法

### 2.1 閉気孔、開気孔の観察のための一方向樹脂吸引法

#### (1) 開気孔の観察

Fig. 3に示すように、コークスを円筒形(30 φ×40 mm)に切り出し、プラスチック容器にワックスで固定した。このときワックスとコークス側面との密着性が悪いと樹脂はコークス内部に浸透せず側面を昇ってしまうので注意が必要である。プラスチック容器の一端から真空ポンプで吸引し、樹脂をコークスの他端から一方向に浸透させ、そのまま硬化させて試料とする。使用した樹脂は2液混合型のエポキシ樹脂で、硬化剤を混合する前に予め40°Cに加熱し粘性を低下させた。吸引用のポンプは、排気速度60 l/minのものをを用い、約15分で、高さ40 mm (直径30 mm)のコークスの上部まで樹脂が吸引された。このとき、樹脂は蛍光塗料入り樹脂を使用し、紫外線下で観察することによりコークス中気孔を鮮明に観察できる。Fig. 4は、Fig. 3の方法により樹脂を浸透させた試料のマクロ写真である。紫外線下で試料を観察すると、樹脂(気孔)の部分が緑色に観察される。Fig. 4は、それを白黒写真に変換したため、黒い部分がコークス基質部分、明るい(グレー)部分が気孔を表している。Fig. 5(b)は、それを拡大した図である。紫外線下では、樹脂に添加された蛍光塗料が発光するため、

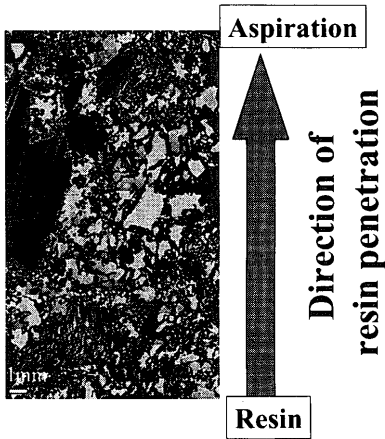
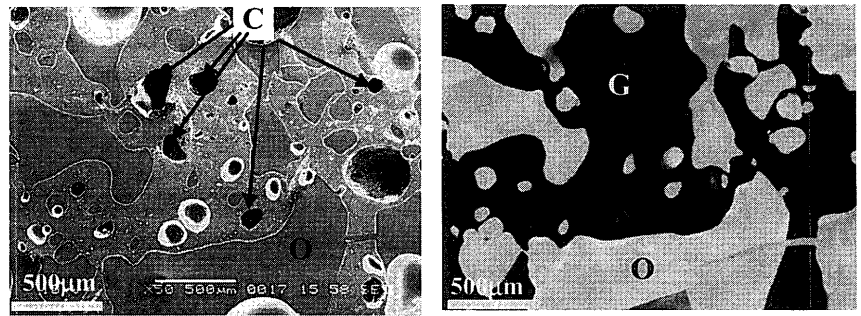


Fig. 4. Macroscopic image of pore structure in the coke (A coke) obtained by one directional penetration.



(a) SEM image  
C: Closed pore  
O: Open pore  
(b) Optical microscope under UV  
G: Carbon + Closed pore  
O: Open pore

Fig. 5. Comparison of coke structure between optical microscope under UV and SEM image.

気孔（開気孔：O）部分とコークス基質の炭素(G)の部分では、はっきりとした輝度の差がつく。つまり炭素の部分では、全体的に輝度が低くなり、各組織（Isotropic, Inertinite, Mosaic, Fibrous, Leafletなど）の差は無くなるとともに、単一の黒色と表現される。このため、画像処理によって簡単に気孔部分とコークス基質部分を分けることができる。

(2) 閉気孔の定義と観察

上記のように樹脂が入っている気孔は、実際に試料外部につながっている気孔であり、明らかに開気孔といえる。しかし、閉気孔の場合は、単に樹脂が入っていないだけでは、完全な閉気孔とはいえない。つまり、小さな気孔になればなるほど、また気孔の経路が長ければ長いほど、樹脂は入りづらくなるからである。これは、完全に孤立している閉気孔が、もし存在するとしてもそれらを明確に示すことは困難であるということである。

したがって、本研究では、

閉気孔の定義：「完全に孤立した気孔または気孔が細く曲がりくねっているために樹脂が入りづらい気孔」とする。

また、紫外線下の光学顕微鏡観察では、開気孔しか観察できない。そこで、同じ領域をSEMで観察することにより、樹脂の入っていない気孔を特定した。

Fig. 5(a)は、Fig. 5(b)と同じ部分をSEMによって観察した結果である。図中‘C’で示される部分が、樹脂の入っていない閉気孔である。ここで、注意が必要なところは、次の2点である。

- (a) 気孔の深さが表面から浅いために、研磨中に樹脂はがれ落ちた部分、
- (b) 樹脂の中に残った気泡、

これら、(a)、(b)二つのカテゴリーに入る気孔は、閉気孔とはカウントしないものとした。これらの判定には、現在のところ人間が一つ一つ判定しなければならないため、

若干の誤差はさけることができない。しかし、閉気孔の面積割合が試料全体の約5%と、もともと少ないため、一つ一つ慎重に判定できるため誤差は少ないものと思われる。

2・2 反応前後のコークス中に存在する10µm以下のマイクロ気孔（開気孔）の観察

後述するように、10µm以下の気孔においては、閉気孔の面積割合が増加するが、それでも開気孔の割合は、2.6倍と大きい。これら10µm以下の開気孔が、コークス中のどの場所に存在するのかを調査し、ガス化反応に対する影響を考察した。

反応前後のコークス中において、上記と同様に蛍光塗料入り樹脂を用いてコークスの気孔構造の観察を行った。コークスは直径20mmφに削り出した球形コークスを前報<sup>1)</sup>と同様の実験装置を用いて、Ar-20%CO<sub>2</sub>ガスによって30分間反応させた。反応温度は1500°C~1700°Cの間で4段階に変化させた。

2・3 供試料

使用したコークスは三種類である。A cokeは通常の製鉄用コークス、B cokeは試験的に作られた強熱間強度・低反応性コークス、C cokeは成形コークスである。これらのコークスの物理的性質および化学組成は前報<sup>1)</sup>に示した。

また、用いた試料がコークス炉のどの位置にあったのか、さらに試料を切り出した方向がどの方向であったかは、気孔構造を理解する上で重要な因子である。しかしながら本研究では、試料入手時にすでにこれらの情報は失われていた。したがって、使用した（4個の異なる塊から4個の試料を切り出した）コークスは、それぞれ異なった気孔形態、気孔径分布を持っていたが、それらが上記のどの因子に影響されたのかは判定できなかった。本研究では、単にパラツキの範囲にあるとして議論を進めたが、4つの試料で大きな差は出なかった。今後、さらに詳細な研究を行う場合には、試料の採取方法を明確にすることが必要であると考

えられる。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 一方向樹脂吸引法による閉気孔・開気孔の割合

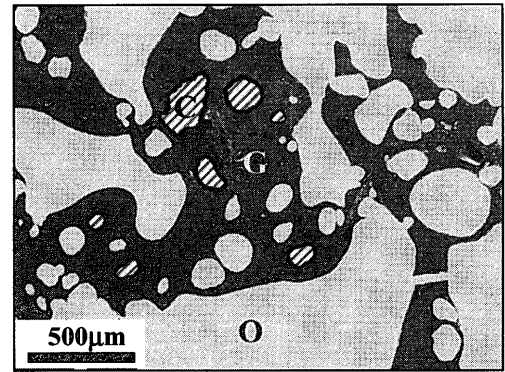
上記の手法(Fig. 5(a), (b))により, 開気孔・閉気孔を分離し同一図面上に図示したものがFig. 6 (A coke)である。白い部分が開気孔(O), 斜線を引いた部分が閉気孔(C)である。これらの面積を画像処理によって測定し, 各気孔径毎にその割合を棒グラフ (Area of pores/unit area (%): Fig. 3で示される観察面全体で測定: 4個の異なる試料の平均値)で示したものが, Fig. 7である (左側縦軸)。また, これらを積算したものを気孔率(Porosity (%))として並記した (右側縦軸)。

試料全体の気孔率は51.5%であった。これは, 前報<sup>1)</sup>で示した, A cokeの平均気孔率50.4%と比較して, 測定したコークスが異なっていたにもかかわらず非常に近い値である。これに対して閉気孔とカウントされた気孔は, 試料全体に対して5.4%程度であり, 全気孔に対する割合は10.5%(=5.4/51.5)である。また, 閉気孔の最大気孔径は300 $\mu\text{m}$ であり, Fig. 7に示されるように200~300 $\mu\text{m}$ の間に気孔面積の最大値がある。しかし気孔の数からいうと, 10~50 $\mu\text{m}$ の気孔径に最大値 (単位面積あたり248個)がある。200~300 $\mu\text{m}$ の間の気孔数は非常に少ないが (単位面積あたり, 10個以下), 面積率で比較すると非常に大きな割合となる。しかしながら, 多方向から樹脂が入り込める状況ではその割合は非常に少ないものと考えられ, さらにガスのような低粘性の流体に対しては, ほとんどが開気孔である可能性がある。これらの問題は今後の研究課題である。

#### 3.2 10 $\mu\text{m}$ 以下のマイクロ気孔 (開気孔) の存在場所

本研究の方法で, 最小何ミクロンまでの気孔を観察できるかをあらかじめ調査した。Fig. 8は, 小さな気孔が密集する領域を光学顕微鏡で観察し, 最小の気孔を観察した結果である。Fig. 8下図において, 最小1 $\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の気孔が存在することが確認できる。したがって, 本研究の方法により, 最小1 $\mu\text{m}$ までは樹脂が入り込むことができるものと思われる。

1 $\mu\text{m}$ 以下の気孔がコークス中に存在するかどうかをSEMによって観察した。一般的に使われている水銀ポロシメータによる測定結果では, ほとんどのコークスに1 $\mu\text{m}$ 以下の気孔が存在している。しかしながら本研究の結果では, ほとんどが割れや研磨中に表面が欠けたものなどで明確な気孔と判定できるものは見られなかった (本研究で使用したコークスの種類の範囲で)。Turkdogan<sup>44)</sup>らは, 各種炭素における気孔の特性を測定した。その中で1 $\mu\text{m}$ 以下の気孔が顕著に存在するのは, 木炭(Wood charcoal)であって, 製鉄用コークス, Coconut charcoal, 電極用グラファイトではほとんど無視できることを示した。この結果



C: Closed pore  
O: Open pore  
G: Carbon

Fig. 6. Location of open and closed pore in the coke.

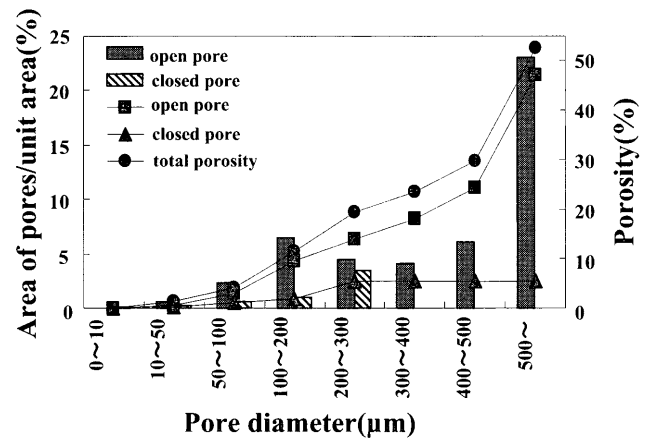


Fig. 7. Comparison of pore size distribution between open and closed pore.

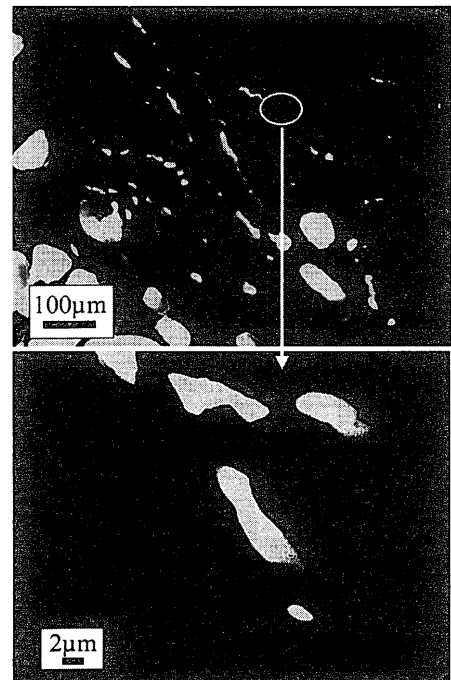


Fig. 8. Minimum size of pore, which can be observed in this experiment by microscope.

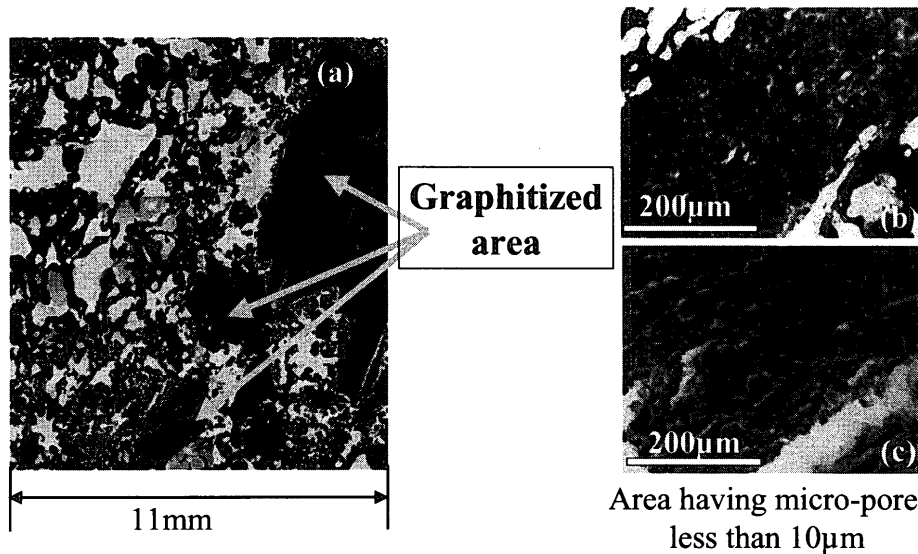


Fig. 9. Graphitized structure in the coke and the image of micro-pore in it.

は本研究の観察結果とよく一致している。また、西村ら<sup>17)</sup>は、水銀ポロシメータの測定によって気孔壁が破壊されることを示した。本研究で $1\mu\text{m}$ 以下の気孔が観察されなかった理由として、水銀ポロシメータの測定中に、新たに細かな亀裂を発生させるためである可能性も存在する。今後、水銀ポロシメータの測定後の試料の詳細な観察が必要であると考えられる。

製鉄用コークスは、石炭から熔融状態を通して炭化したものである。したがって、コークス中の気孔は、熔融石炭中で発生したガスによる気泡に由来し、そのときの最小気泡サイズと密接に関係しているものと思われる。ガス気泡をどこまで小さくできるかは、体積自由エネルギーと表面自由エネルギーの比で決まり、一般的に気泡サイズが小さくなるほど表面自由エネルギーが大きくなるため、限界が生じる。気泡サイズに関する過剰エネルギー項は、一般に $2V\sigma/r$ で表される ( $V$ :モル体積,  $\sigma$ :表面張力,  $r$ :気泡半径)。したがって、気泡サイズ $r$ が小さくなると気泡の持つエネルギーは大きくなり、不安定になる。熔融石炭中における最小の気泡サイズの推算には、熔融石炭の表面張力が必要であるため正確な計算は不可能であるが、一般の液体(水)においても約 $1\mu\text{m}$ より小さくなると、この過剰エネルギー項を無視できないことが示されている<sup>45)</sup>。

$10\mu\text{m}$ 以下の気孔がどこに多く存在するかを、コークス組織全体に渡って調査した。その結果、 $10\mu\text{m}$ 以下の気孔は、コークス中の「黒鉛化した領域」に多く存在することがわかった。

本研究で定義した「黒鉛化した領域」とは、Fig. 9(a)に示されるように、密度が高くその輪郭が矩形に近く、周囲の組織と明確に分けられる領域である。ここで注意が必要なのは、これまでコークスの組織として一般的に分類されているものとは若干異なるということである。つまり、本

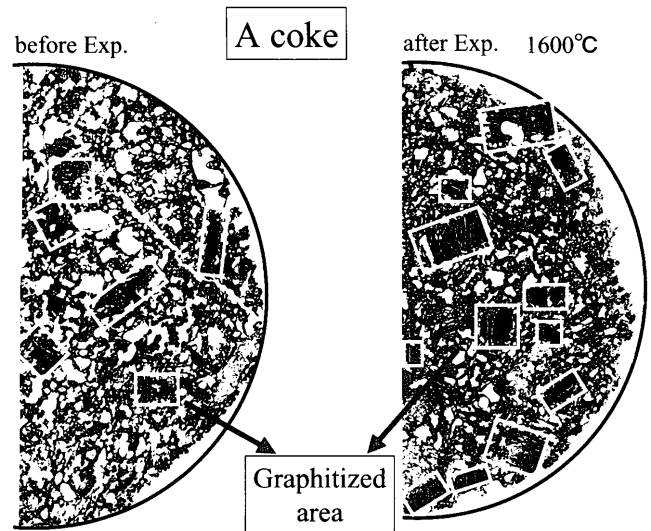


Fig. 10. Pore structure of A coke before and after experiment and the area of graphitized structure.

研究で用いた「黒鉛化した領域」は、Mosaic, Fibrous, Leaflet などを含んだ、異方性組織の発達した領域である。この「黒鉛化した領域」の最も大きな特徴は、マクロ領域において周囲と比較した場合、緻密であるということである。

この緻密な(黒鉛化した)領域を拡大したのが、Fig. 9(b), (c)である。非常に細かな気孔が密集していることがわかる。これらの気孔サイズを測定するとほとんどが $10\mu\text{m}$ 以下であることがわかった。この事実は、後述するように非常に重要な意味を持つことがわかる。また現在、当研究室ではこの「黒鉛化した領域」が、周囲の領域に比較してどの程度黒鉛化が進んでいるのか、微小領域X線回折法を用いて測定中である。定量的な結果を基にした詳細な議論は、他の論文で発表する予定である。

これらの黒鉛化した組織は、 $1500^\circ\text{C}$ 以上の高温で試料

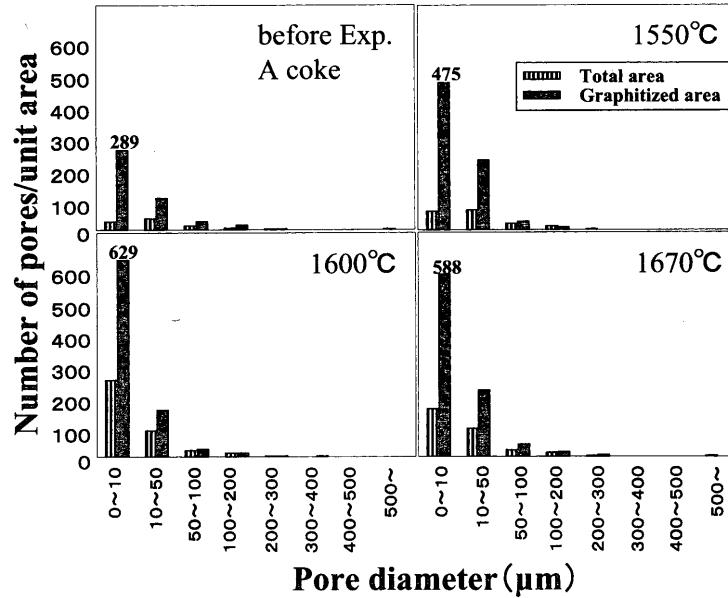


Fig. 11. Comparison of the number of pores between the graphitized structure and total area in different experimental temperature (A coke).

全体において大きくガス化反応が進行しても、そのまま残ってしまう不活性な領域（黒鉛化が進むと反応性は、低下する<sup>39)</sup>）であり、その領域に10 μm以下のマイクロ気孔が集中しているということである。したがって、コークス中の10 μm以下の気孔は、反応には無関係であるということの意味する。

山岡ら<sup>46)</sup>は、微細気孔は組織の一部であり反応には関与しないとしたコークスの反応粉化モデルの開発を行い、計算結果は、定性的によく一致することを示した。山岡らのモデルの考え方は、本研究で得られた結果と一致しており、今後のコークスの反応挙動を解明する上で重要である。

Fig.10は、A cokeの反応前後における気孔構造および組織の変化を示している。ガス化実験は、上述したようにAr-20%CO<sub>2</sub>で、Fig.10に示されるコークスは、1600°Cで30分反応させた場合であり、反応率は29.0%であった。白い四角で囲まれた部分が黒鉛化した領域であり、高温で反応させると、明らかにその部分は増加している。

これら、白い四角で囲まれた黒鉛化した領域において気孔径分布を測定した。その結果をFig.11に示す。黒いバーで示されるものが、黒鉛化した領域における気孔率であり、縦縞パターンで示されているのが、試料全体の気孔率である。明らかに、黒鉛化した領域に小さな気孔が集中し、50 μm以下の気孔のほとんどは、黒鉛化した領域であるといえる。特に10 μm以下の気孔はこの領域に集中することがわかる。10 μm以下の気孔の数を図中に示してある。ここで強調すべきは、1500°C以上の高温での反応後に、黒鉛化した領域に、10 μm以下の気孔数が増加しているということである。もし、ガス化反応が10 μm以下の気孔で優先的に起きていたとすると、反応の進行に伴って気孔径は増加し、微細な気孔数は減少するはずである（ガス化反

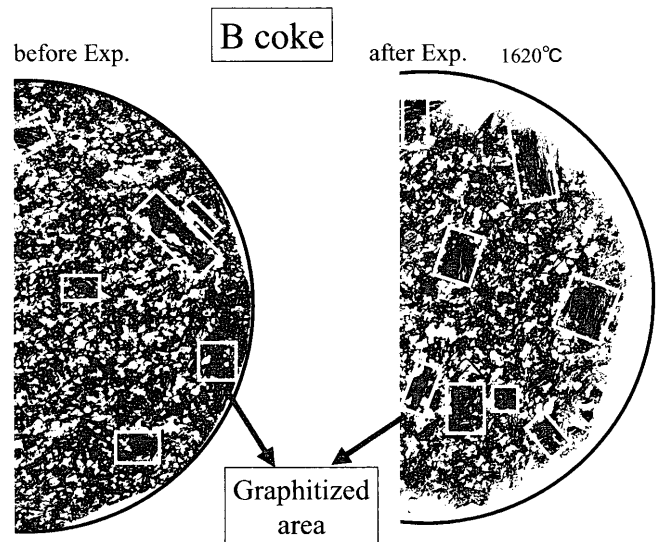


Fig. 12. Pore structure of B coke before and after experiment and the area of graphitized structure.

応が、微細な気孔を作りながら進行するとしたら別だが、そのような事実はない。つまり、コークス中における10 μm以下の微細気孔は、反応に関与しないということの意味している。また、黒鉛化反応によって、微細気孔は増加することもわかる（この事実は、後述するようにコークスの種類（黒鉛化性状）によって異なるものと思われる。もともと密度が高いコークスでは、逆に気孔を減らす方向に黒鉛化するが、これには、原料炭の黒鉛化性状も大きく関係しているものと思われる。)

Fig.12およびFig.13は、それぞれB cokeの気孔構造の反応前後における変化と、黒鉛化した領域の気孔径分布を示している。ガス化反応は、同様のガス組成において1620°C、30分で行われ反応率は34.7%であった。Fig.12に

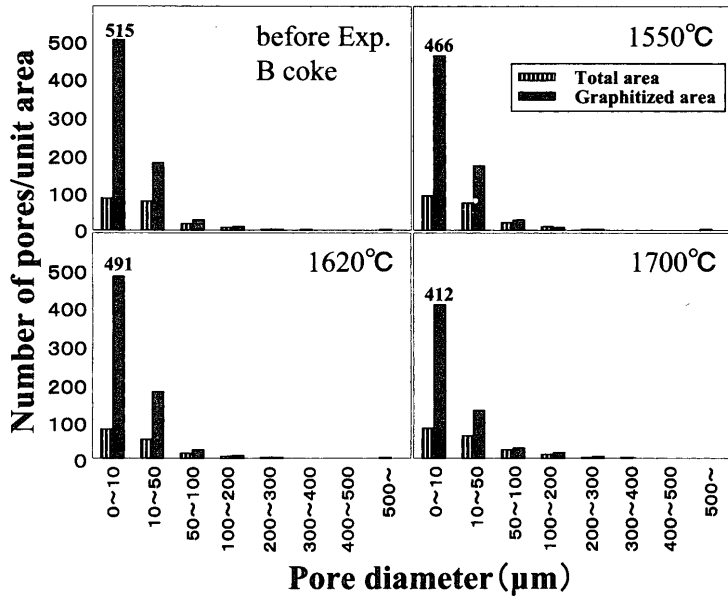


Fig. 13. Comparison of the number of pores between the graphitized structure and total area in different experimental temperature (B coke).

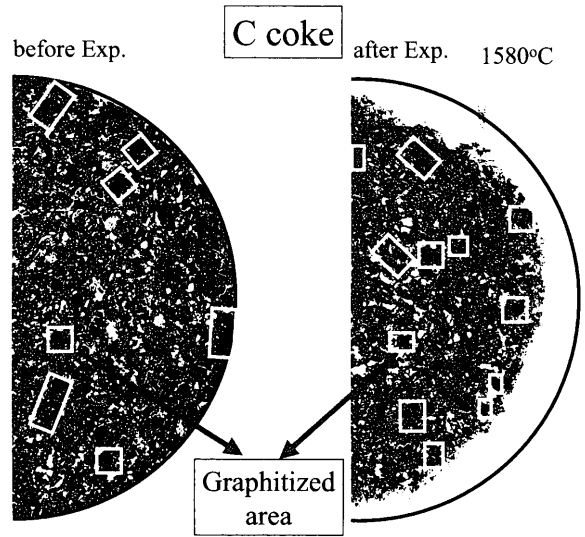


Fig. 14. Pore structure of C coke before and after experiment and the area of graphitized structure.

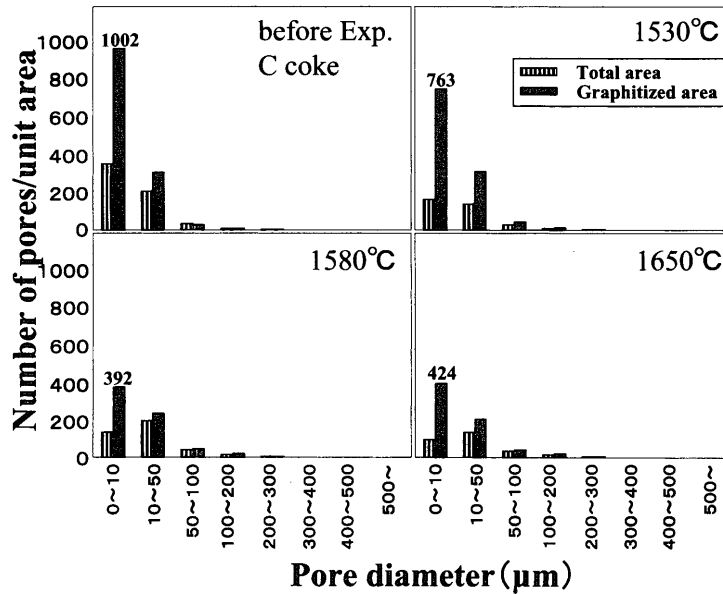


Fig. 15. Comparison of the number of pores between the graphitized structure and total area in different experimental temperature (C coke).

示されるように、B cokeは、実験前において全体的に密度が高く黒鉛化領域として明確に定義できるような領域は少ない。しかし、反応後の組織では、明確に黒鉛化した領域が出現し、他の部分は幾分気孔率が高くなっていることがわかる。これは反応率から見てもわかり、A cokeが29.0%であるのに対して、B cokeは、34.7%の反応率である。もともとB cokeは低反応性コークスとして作られ、1000°C前後で試験を行うCRI, JIS-RIと比較すると、他のコークスよりも低い値となっている。前報<sup>1)</sup>でも述べたとおり、これらの結果は化学反応速度と気孔内の拡散速度のバランスで決まるものである。ここで、白四角で囲まれた黒鉛化

した領域における気孔径分布を比較するとA cokeと同様に、微細気孔の割合が高いことがわかる(Fig.13)。しかし、A cokeと異なり、高温での反応において若干その割合が減少するが、もともと(反応前において)微細気孔の割合が高く、高温ではさらに黒鉛化が進んで微細気孔が消滅したためと思われる。

Fig.14およびFig.15は、C cokeの結果である。C cokeは、成形コークスでありもともと密度が高いため黒鉛化した領域を判定するのが難しかった。したがって、大まかな基準で黒鉛化領域を決定し、気孔径分布を測定した。その結果がFig.15である。このような、大まかな測定場所の決定方

法であるにもかかわらず、その傾向は他のコークスと同様に、10  $\mu\text{m}$ 以下の微細気孔が黒鉛化した領域に集中していることを示すものであった。またその割合は、反応温度が上がるにしたがって減少しており、B cokeと同様にもともと密度が高い場合には黒鉛化が進みやすく、その中の微細気孔が消滅しやすいものと考えられる。

#### 4. 結言

蛍光塗料添加コークスを紫外線下で観察しコークスの気孔構造の特徴を解析した。一方向樹脂吸引法により、閉気孔・閉気孔の割合を測定した。また、10  $\mu\text{m}$ 以下の微細気孔が多く存在する組織を特定し、1500°C以上の高温でその組織および微細気孔がどのように変化するかを明らかにした。それらの結果をまとめると次のようになる。

(1) 本研究では、閉気孔の定義を、「完全に孤立した気孔または気孔が細く曲がりくねっているために樹脂が入りづらい気孔」とした。SEMと紫外線下における光学顕微鏡観察の結果から閉気孔の割合を測定した。その結果、約5%が閉気孔と判定された。

(2) 10  $\mu\text{m}$ 以下のマイクロ気孔がコークス組織中のどこに存在するか調査した。その結果、「黒鉛化した領域」に多く存在することがわかった。ここで、「黒鉛化した領域」とは、周囲より明らかに密度が高く、主に直方体の形状をした領域で、異方性組織 (Mosaic, Fibrous, Leaflet texture など) からなっている領域である。

(3) 「黒鉛化した領域」は、低反応性であるため1500°C以上の高温におけるガス化反応が進行する環境下でも残存し、発達している。したがって、その組織中に存在する10  $\mu\text{m}$ 以下のマイクロ気孔もその相対的な量が多いままである。

(4) これらのことから、10  $\mu\text{m}$ 以下のマイクロ気孔は、反応になんら関与しない気孔であることがわかった。

#### 文 献

- 1) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
- 2) Y.Niwa, T.Sumigama, A.Maki, S.Nagano, A.Sakai and M.Sakurai: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 337.
- 3) A.Kasai, H.Iwakiri, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 551.
- 4) A.Kasai, J.Kiguchi, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 5) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 578.
- 6) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Maki, A.Shimomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 717.
- 7) K.Yamaguchi and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 11.
- 8) H.Yamaoka and K.Nakano: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 733.
- 9) S.Watakabe, K.Takeda and K.Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 8.
- 10) I.Naruse, K.Nakayama, A.Higuchi and Khairil: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 744.
- 11) J.K.Chung and N.S.Hur: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 119.
- 12) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 675.
- 13) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 14) T.Kamijo, H.Iwakiri, J.Kiguchi, T.Yabata, H.Tanaka, M.Kitamura and H.Noma: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1109.
- 15) N.Suzuki, S.Itagaki, S.Mitani, S.Sato, T.Suzuki and T.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1116.
- 16) H.Iwakiri: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1314.
- 17) M.Nishimura, K.Matsudaira and S.Asada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 431.
- 18) K.Yamaguchi, T.Uno, T.Yamamoto, H.Ueno, N.Kon-no and S.Matsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 641.
- 19) I.Komaki, K.Yamaguchi, M.Ichida, K.Kunitomo, T.Yamamoto, Y.Morizane and T.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 12.
- 20) A.Kasai, K.Miyagawa, T.Kamijo, J.Kiguchi and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 239.
- 21) M.Kawakami, K.Murayama, M.Shibata, T.Takenaka and H.Toda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 252.
- 22) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
- 23) K.Fukada, S.Itagaki, I.Shimoyama and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 267.
- 24) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 25) M.Mitsushashi, M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.
- 26) H.Yamaoka, S.Suyama and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 44.
- 27) H.Yamaoka and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 36.
- 28) B.Chakraborty, B.N.Prasad, N.K.Ghosh and L.Parthasarathy: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 807.
- 29) Y.Shigeno, J.W.Evans and I.Yoh: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 28.
- 30) A.Kasai, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 20.
- 31) K.Nishioka, T.Maruyama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 7.
- 32) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda, K.Katoh and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 34.
- 33) H.Ohgusu, Y.Sassa, Y.Tomita, K.Tanaka and M.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1164.
- 34) K.Sunahara, T.Inoda and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1156.
- 35) Y.Kashiwaya, H.Kadoya, M.Sakawa, N.Kon-no and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 653.
- 36) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 37) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 38) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda, K.Katoh and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 651.
- 39) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 40) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1305.
- 41) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1311.
- 42) M.Otsuka, M.Tate and M.Sasabe: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 513.
- 43) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 44) E.T.Turkdogan, R.G.Olsson and J.V.Vinters: *Carbon*, **8** (1970), 545.
- 45) W.J.Moore: *Physical Chemistry*, 4th Ed., Kagaku Dohjin, Co., Tokyo, (1979), 490.
- 46) H.Yamaoka and S.Suyama: 161st Meeting at Gakusin 54th Committee in JSPS, (2003), No. 2263 p. 11-1.