



コークスの強度

三浦 隆利*

Strength of Coke

Takatoshi MIURA

Synopsis : The effects of non or slightly caking coal amount of blended coal and permeability of coke on coke strength have been reviewed. The optimal process control management index for the coke oven has been proposed not by the vitrinite reflectance but by the thermal plasticity based on the mechanism analysis of carbonization. The fissure formation mechanism has been clarified.

The national project of SCOPE21 has been reviewed. An increase of plasticity has been proved by the experimentation of rapid heating rate process or mechanical pressurization.

The mechanism of volume destruction and surface destruction has been also clarified. The simulation method of coke abrasion mechanism has been proposed in the raceway. The elucidation of a strength formation mechanism, measurement of the strength during heating process, and the estimation method of coke strength have been also shown.

Key words: coke strength; SCOPE21; plasticity; permeability; coke abrasion.

1. コークス研究の歴史

1.1 配合理論からコークス化機構まで

原料炭は輸入に頼らざるを得ないため、安定供給やコストの点から石炭を単味で使用することができず、安価な非微粘結炭を高価な原料炭に配合する必要がある。この配合理論を最初に城¹⁾が石炭の構成成分を粘着成分と繊維質成分に分け、高強度コークス製造には繊維質部分の強度向上という条件を提案した。そこで組織成分(ビトリット等)と微細組織成分(マセラル)が注目され、1960年頃に石炭の主成分であるビトリットの反射率が測定され、マセラル分析値と合わせてコークス化性を推定する方法が検討された。Shapiroら²⁾が軟化溶融時に溶融する成分(活性質)と溶融しない成分(不活性質)を組織成分により区分し、ビトリットの反射率と組み合わせ、コークス強度を推定したが、JISドラム強度と異なるため、ビトリットの反射率と石炭のギーセラー流動度をパラメータとした石炭化度支配領域と流動性支配領域とからなるコークス強度推定法を提案した³⁾。本手法は石炭の配合則として適用されるようになったが、最近、製造コストの低減のため非微粘結炭や粘結剤を用いるようになり、推定精度が最適な配合管理指標とは言えなくなっている。

そこで石炭の構造解析と軟化溶融成分量を定量化する研究が行われるようになった。横野ら⁴⁾は溶融初期の熱可塑状態を一種の液化と見なし、熱分解により生じたラジカルが分子間・分子内の水素により安定化されずに無秩序な再

結合を生ずれば高粘度下でコークス化が進行し、光学的に等方性あるいは異方性組織の余り発達しないモザイク構造を有するコークスを生成することを示した。また安定化された場合には供給された水素により低分子が生成し、低粘度系でメソフェーズ前駆体は液相中で積層配向が可能となり光学的異方組織が発達したコークスを生じることを明らかにした。その結果、溶融現象を生じない非微粘結炭は水素供与性が低く受容性が高いので、軟化溶融に必要な水素が不足した状態で炭化するので芳香族ラメラの再配列に十分な液相にならずに光学的異方組織は出現しないなどを明らかにした。またMarzecら⁵⁾は電子供与性の強い溶媒ほど石炭に対して大きな溶解力を示すことを示した。

1.2 乾留機構

石炭を3°C/min程度で加熱すると、約110°Cで吸蔵ガス、吸着水が放出され、400°C以上で低分子量成分の一部は生成水、タール、分解ガスとして揮発ガスとして揮発し、一部は軟化溶融して液相を示す。高分子量成分の中で炭素鎖結合やエーテル結合などの弱い結合や官能基などは熱的に切断され、種々の成分に分解する。その中で低分子は系外に揮発するが、他は高分子ラジカルの形で系内に残る。タールのような低分子量の高分子が残存する場合には溶融するが、昇温すると熱分解は進行し、液相成分が生成し続け、粘度は低下する。さらに加熱すると低分子成分が揮発し、高分子成分は縮合し始め、600°Cを超えるとタールの放出が終わり粘度は上昇し、最終的に固化・収縮し半成コークスが生成する。生成したコークスは水素、メタン、

COなどの気体を放出し、1000°C位で炭素微結晶子が配向したコークスが生成する⁶⁾。

これらの乾留現象では上記の熱化学現象、加熱による輻射・対流、充填層から軟化溶融・収縮を経て多孔質であるコークスに変化する物理現象であり、この過程を数式モデル化し、コークス設計やプログラム加熱などの操業改善に役立てる開発が行われた。

初期のシミュレーションモデルは、コークス炉の乾留時間の予測や乾留所要熱量低減を目的に、数値解析であり⁷⁾、3次元化⁸⁾、熱分解ガス流れ、コークス歩留まりや品質を予測するモデルまで展開された^{9,10)}。

1.3 コークス亀裂生成

高炉側からコークス強度と塊径の両方が規定されており、非微粘結炭を用いてその条件を満たすため、配合管理技術¹¹⁾、成型炭配合法¹²⁾および調湿炭法¹³⁾などの事前処理、加熱用フリーガスの燃焼制御¹⁴⁾、プログラム加熱制御¹⁵⁾などを展開してきた。コークス強度はこれらの方法である程度成果を挙げてきたと思われる。しかし塊径制御は、石炭性状と乾留条件を加味した制御法は十分とは言えない状況である。収縮率の斑が熱応力発生の原因であり、応力が引張応力以上の場合に亀裂が入る。その亀裂により塊径が決定される。コークス層の変形に増分理論を適用し熱応力と変形度を解析し¹⁶⁾、一次亀裂による破壊力学パラメータの推算¹⁷⁾、亀裂発生位置の特定¹⁸⁾と亀裂進展現象の数値解析¹⁹⁾などがあるが、未だ石炭粒径と性状、加熱条件を加味し塊径制御の方向性を示したに過ぎない。

1.4 SCOPE21の次世代型コークス炉

鉄鋼連盟が昭和53年から61年まで開発した連続式成形コークスプロセス²⁰⁾は乾留過程で成型物同士の融着現象を抑制するため、軟化溶融現象を示さない一般炭を一定量配合する必要がある。製造された成型炭は一定形状で高充填密度であり、高炉内の通気性を悪化させる恐れがあり²¹⁾、現状のコークス量の中で30%程度しか補えないという問題がある。

そこで次世代のコークス炉として原料費の低減、設備費の低減、生産性向上等の条件に対応できる炉の開発が要望された。注目された研究は加熱速度を増すと揮発分の発生量や脱離速度が増加するため溶融性や膨張性が増すという報告である²²⁻²⁴⁾。これにより非微粘結炭の溶融性が拡大する可能性が示された。しかし400°C付近までの予熱により軟化溶融挙動と製造されるコークス品質に加熱速度等の影響が不明のため、鉄鋼協会高温プロセス部会に石炭粒子粘結機構解析研究会が設置され、非微粘結炭の溶融性発現、分子構造、酸化機構、強度発現機構などが基礎的に検討された。

一方、中低温乾留プロセス、省力化が目的であり、煉瓦等の炉材の熱伝導率向上、粉塵やガス漏れによる環境汚染、就労環境などの改善を含んでいる。また非微粘結炭を50%

配合し、コークス化することをパイロットプラント等で目論んだ。このプロジェクトは、SCOPE21と呼ばれ、3年間の要素技術の開発と、その後の3年間のパイロットプラントテストから成り立った。プロセスの構想は、石炭の事前処理、コークス化、それに続く加熱による改質という3段階のサブプロセスで構成されている。300~400°Cへの石炭粒子の急熱前処理プロセスで石炭の溶融性を発現させる。コークス化過程で、前処理した石炭を凝集し、700~800°Cの中温で加熱する。この後にCDQを利用し、冷却ではなくコークス自身の部分燃焼により1000°C迄、加熱し、高炉で使用するのに必要な品質となる。

このプロセスの開発により、従来のコークス炉と比べ、非粘結炭の使用比率を20%から50%に高めること、煤塵や有毒ガスの排出を著しく減らし、NO_xを30%削減すること、操業を完全に無人化し、エネルギーを20%節減し、そして生産性を300%向上することに成功した。

2. 非微粘結炭の利用

2.1 昇温速度による軟化溶融性の向上

初期では石炭の軟化溶融性は石炭化度と関連づけられ、石炭構造因子が軟化挙動を支配している。石炭の溶媒抽出率とコークス化性に相関があること²⁵⁾が知られ、軟化溶融機構を2つの説で説明された。γ成分理論（クロロホルム可溶分）とメタプラスト理論である。前者は低分子量成分が多いほど石炭の粘結性が向上するという説である。後者は加熱過程において石炭骨格から開裂し精製する低分子量成分の寄与に基づくという説である。最近では上記の横野らの水素供与理論に基づく石炭熱分解時のラジカル安定化合物の添加により流動性が向上すると考えられるようになった^{26,27)}。

一方、飯野らは石炭中にはγ成分よりも重質な高分子成分が元来存在し、それらも粘結性に寄与すると報告した^{28,29)}。鷹觜らは石炭の分子内や分子間だけで水素移動により多くの低分子化合物が生成することは考え難く、生成ラジカルが水素を引き抜いて安定化する前にラジカルの再付加反応が優先して生じると考えた³⁰⁾。また数種の瀝青炭が元来多くの溶媒可溶成分があり、石炭の大部分がある連続した分子量分布を有する溶媒可溶分子の集合体から成立していると提案された³¹⁾。さらにワークワース炭の原炭と熱処理炭（100°C/min、到達温度300~500°C）の溶媒抽出から得られた抽出物の分子量分布が類似していることから、石炭が一連の分子量分布を有する分子集合体から形成されていると仮定できると提案した。さらに熱処理炭の溶媒抽出により抽出率が軟化溶融初期領域で最大となり流動性の向上を示唆し、最高流動温度域から再固化温度域に掛けて抽出率が減少することが高分子化の進行によると考えた。

一方、非微粘結炭では置換基の分解に伴う架橋形成反応を生じ、縮合芳香環の形成が起こり難いと考えられる。その結果として軟化溶融初期では熱的な緩和により分子集合体である凝集構造が解放され、それが元来存在する可溶成分に溶け込み流動化すると報告した³²⁾。すなわち昇温速度の増加により溶媒可溶成分が増加し、結果的に流動性が向上する、また石炭には元来溶媒可溶成分が20~45%存在し、メタプラストと共に可溶成分が軟化溶融時に大きな影響を及ぼすと示された。しかし初期で生じる可溶成分が共有結合の開裂によるものか、凝集構造内の分子間相互作用の緩和かの区別は未だ明白ではない。

2.2 機械的加圧による軟化溶融成分の促進

機械的加圧は、熱分解挙動に大きく影響し、水素、CO、水蒸気生成量の減少、CO₂と炭化水素ガス(C2~C5)生成量の増加をもたらした。この変化は雰囲気ガスの圧力の影響と同様である。一方、機械的加圧は固体収率の増加、マクロ・ミクロ孔の減少、テトラヒドロフラン(THF)抽出率の増加、溶融成分残留量の増加、軟化溶融性の増加をもたらした。機械的加圧は石炭粒子の圧密・融着を促進するため粒子内のガス圧が増加し、揮発成分が粒子内に滞留することにより軟化溶融を生じる。軟化溶融が起こると揮発成分の拡散速度がさらに低下し、低分子で安定化する反応が促進されるので、さらに軟化溶融性が向上すると推定した。また軟化溶融する物質は分子量が数百の2~3環程度の芳香族化合物であると推定した³³⁾。

3. 乾留時の物性

3.1 透過係数

従来我が国のコークス炉壁の損傷は欧米と異なり問題にならなかったが、最近原料炭の購入先の変化と装入炭嵩密度の増加から許容限界を超えることが懸念され、コークス炉内の膨張圧の制御が必要となっている。有馬ら³⁴⁾は膨張圧の発生原因が軟化溶融層の透過係数の減少によるものとして膨張による比容積推定を行った。

一方、三浦らは透過係数を測定しているが³⁵⁾、軟化開始温度付近で透過係数は充填層時に比し1/100ほど減少することが示された。また液相タールの発生と共に透過係数は減少し、液相タールの発生が最大となる付近からデポジットカーボンが生成し始め、昇温速度が大きいほどタールの発生量が増え、透過係数の低下傾向も大きくなる。透過係数に基づき圧力場が求められ、この体積力と収縮力とから軸方向の応力が推算される。その結果、昇温速度が3K/min時で約2MPa、10K/minで3.3MPaに達した³⁶⁾。

3.2 気孔壁強度

西村らは水銀圧入法を用いてコークスの気孔壁強度を測定した。装入嵩密度が大きいほど気孔壁厚さも増加し、最も薄い部分の気孔壁厚さは装入嵩密度650から850kg/m³で

27から39μmに増加することを示した。また装入嵩密度およびビトリットの平均最大反射率が高いほど気孔壁強度も大きくなることを明らかにした³⁷⁾。

3.3 大型成形コークスの通気性

成形コークス(枕型形状、成形炭容積92cc、コークス容積75cc)の高炉使用試験は1970年代から80年代に懸けて行われたが、殆どの試験で通気圧損の増加が報告されている。成形炭を用いる場合には従来の室炉コークスの約2倍と言われている。古牧らはコークス容積123cc(成形炭容積150cc)の中凹型形状の大型成形コークスを製作し、通気抵抗を従来の室炉コークス並の値に下げること成功した。但し嵩密度は室炉コークスが0.5に対して0.59と高い値を示した。また枕型では92cc以上では熱応力が10MPa以上に達するのに対して中凹型では150ccでも10MPa以下であることが判明した³⁸⁾。

4. 破壊と摩耗

4.1 体積破壊と表面破壊

西岡ら³⁹⁾は石炭化度からコークスのマイクロ強度指数MSIと石炭の膨張度からコークスの気孔率とからドラム強度指数DIを推定している。DI試験で生じる15mm以下の粉コークスの大部分は表面破壊によるが、一部は体積破壊による生成粉であり、気孔だけではなく亀裂も考慮することが必要である。

ドラム試験の供試コークスの平均粒度は50~60mmであり、試験で発生する粉コークスのうち6mm以下は表面破壊により、それ以上は体積破壊によるものであり、約15%発生する15mm以下の粉コークスのうち、体積破壊により発生した6~15mmのものが1~5%含まれる⁴⁰⁾。

低石炭化度炭からのコークスはμmオーダーの光学的異方組織が発達せず、黒鉛化度が低いことから基質強度が低く、DIが低いと考えられている。一方、多孔質のような脆性材料の破壊ではワイブル分布を示すことから引張強度が最弱リンク説で支配されるという考えで、気孔率とコークス強度を関係づける報告もなされている⁴¹⁾。つまり有馬は表面破壊強度では低石炭化度弱粘結炭と強粘結炭で差はなく、MSIに対しても石炭化度には依存せず、気孔率に支配されていると結論づけた。

また有馬は低石炭化度炭のコークスのMSIが低いのは石炭の膨張率が低いことコークスに欠陥があること(1mmオーダーの欠陥)、低石炭化度炭からのコークスは気孔径が大きく、応力集中を起こさせ易く破壊強度を低下させていると考えた。

4.2 摩耗

微粉炭の高炉吹き込みで問題になったのがレースウェイ領域のコークス粉の発生であり、原因は炉下部滴下帯におけるコークス降下時の体積破壊と表面摩耗であり、もう一

つがレースウェイ内で旋回運動するコークス同士あるいはレースウェイ境界壁面との衝突による表面摩擦の二つが原因とされる。佐藤らは微粉炭吹き込み時の微粉炭燃焼による実験と同時にモデル計算でのコークスの反応挙動を検討した⁴²⁾。山口ら⁴³⁾は炉下部における粉量を減少させるため高反応性コークスの使用を提案した。山岡ら⁴⁴⁾はポピュレーションバランスモデルをレースウェイに適用し、粉生成速度モデルにより実験と比較検討した。一方、離散要素法による粉生成量の数値解析法を開発し⁴⁵⁾、噴流層に適用し、衝突時の粒子間相対速度と衝突回数が影響することを明らかにした。相対速度と衝突回数はガス流量と粒子間の相対速度に関係し、二粒子間の速度が同じすなわち相対速度0付近の存在割合が最大で、相対速度の増加につれて割合は減少する。相対速度はある流量迄は殆ど変わらないが、それ以上の流量で相対速度の大きい割合は増加する。衝突回数はある流量で最大を示す。この結果、粉生成速度は極大値を持つことが示された。

5. 熱間強度

5.1 強度発現

最も基本的な強度測定法は引張試験であるが、脆性材料であるコークスは引張保持部における破断を防ぐことが困難であり、従来から間接引張試験を行う場合が多いが、一例だけ報告されてきた⁴⁶⁾。しかし引張試験用の高温で成形した試験片を常温に戻した場合である。乾留到達温度1,100K迄の範囲では温度と共にヤング率および引張強度が増加する、ポアソン比は0.4から0.3まで減少する傾向にあるが、いずれにしても気孔がありばつきを示している。また引張強度は曲げ試験2~3倍程度低い結果となった。

乾留時の軟化や膨張・収縮現象にも耐えられるように高充填密度石炭の熱間での引張試験を行った⁴⁷⁾。これは冷間試験で問題とされる乾留後の冷却過程で生じる微小亀裂による強度低下を排除し、測定精度の向上が望める特徴がある(充填密度1,200 kg/m³, 200~300 MPaで成型)。昇温速度を10から100K/minと増加させたことにより引張試験とヤング率は増加した。これは粒子同士の接着により粒界が減少し欠陥が少なくなったことによる。

しかし125K/min以上の昇温速度では引張強度は減少した。試料表面は硬く焼き締まっているが、中心部は激しい発泡のために亀裂を生じているためである。また熱分解反応と共に発生する水素が増加すると引張強度も増加するが、昇温速度に関しては水素生成量では説明できない。一方、気孔率は100K/minの方が大きくなり、強度は低下せずに、高充填密度石炭では昇温速度が粒子間結合による強度増強の方が影響することが明白になった。

100K/minの場合の方がタール生成する温度は高いが、800K以上では多くのタール生成量が得られている。測定

される気相タールの前駆体は液相タールと考えられ、この液相タールは粘結性があり粒子間の結合を強化し、強度を発現すると思われる。

熱分解反応モデル⁴⁸⁾に基づき液相タールと考えられるメタプラストを算出すると、100K/minの方のメタプラスト生成量が10K/min時よりも8倍程度大きな値を示した。すなわち100K/minではメタプラストが多量に存在するため石炭粒子同士が結合し、強度発現すると思われる。このように液相タールはメタプラスト放出速度と気相タール生成量と共に増加し、グラファイト化は反応率および水素生成量と共に増加することが示された。

5.2 強度の予測法

コークスのような不均質材料は基質強度、微小亀裂や気孔の存在および構成物質相互の界面の影響などから強度を予測することが困難とされてきた。そこでコークス塊内の亀裂による破壊を均質化法(微視構造における平均物性値を求め巨視スケールで応力解析を行う方法)と重合メッシュ法(巨視構造の一部のみに微視構造の平均物性値を適用し微視・巨視を同時に解析する方法)を用いて応力拡大係数を推算し、介在物の影響を検討する試みが行われた⁴⁹⁾。この手法を用いて気孔率およびイナートの面積率・数密度、デポジットカーボンが応力拡大係数に及ぼす影響を相関式で示した⁵⁰⁾。コークス基質の弾性係数をナノインデンテーション法(超微小硬度計で先端半径0.1~1 μm程度の三角錐圧子を試験片に押し込み、負荷を与え、試験片に数十nm~数μm程度押しこんだところで、圧子を戻し除荷する。この時の荷重-除荷曲線から得られた負荷荷重と押し込み深さの挙動によってヤング率などを求める)を用いて4種類のコークスの基質とデポジットカーボンの弾性係数 E を測定し、それぞれの弾性係数を求めた。イナート(18.5~22.0 GPa)は他の組織(16.8~18.1 GPa)よりも高強度であること、デポジットカーボンはコークス基質よりも低い強度(12.65 GPa)であるが、コークス基質への付着により微小気孔が埋められ応力が小さくなることを示した。またコークスの強度は各組織とイナートの2種類の複合材料として扱うことが可能であると示唆された⁵¹⁾。

6. 結論

従来の研究成果は、急速昇温を目指し、高生産性・省エネルギーを実現できる次世代コークス炉の開発の基礎を支えるために重要な役割を担ってきた。しかしコークス現象を科学的に解明できたことは微々たるものであり、充填層から多孔質化までの機構および強度発現解明などに対する奮闘は今後も必要であり続行する。同時に是非ともSCOPE21の炉の設備投資に向けて努力が強く要望される。

文 献

- 1) H.Joh: *J. Jpn. Inst. Energy*, **26** (1947), 89.
- 2) N.Schapiro and R.J.Gray: *J. Inst. Fuel*, **37** (1964), 234.
- 3) T.Miyazu, Y.Okuyama, T.Fukuyama and H.Sugimura: *NKK Tech. Rep.*, **52** (1971), 195.
- 4) 横野哲朗: 石炭のコークス化特性部会報告書, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1985), 83.
- 5) A.Marzec, M.Juzwa, K.Betteji and M.Sobkowiak: *Fuel Process. Technol.*, **2** (1979), 35.
- 6) I.Mochida and Y.Sunami: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1589.
- 7) K.Matsubara, O.Tajima, Y.Suzuki, Y.Okada, Y.Nakayama and T.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2148.
- 8) V.R.Voller, M.Cross and D.Merrick: *Fuel*, **62** (1983), 562.
- 9) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 343.
- 10) K.Igawa, S.Kasaoka and H.Ohshima: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 343.
- 11) T.Miyazu, Y.Okuyama, Y.Suzuki, T.Fukuyama and T.Mori: *NKK Tech. Rep.*, **67** (1975), 125.
- 12) M.Inoue, H.Yoshinaga and S.Hino: *J. Jpn. Inst. Energy*, **53** (1974), 315.
- 13) H.Uematsu, H.Yamamoto, N.Otobe, K.Hosokawa and T.Ohnishi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), S690.
- 14) M.Higuchi, T.Matsushita, T.Koizumi and S.Hasebe: *Coke Circular*, **35** (1986), 86.
- 15) K.Tsuchihashi, Y.Komatsu and Y.Yoshino: *Coke Circular*, **35** (1986), 86.
- 16) J.Fukai, T.Hashida, K.Suzuki, T.Miura and S.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2209.
- 17) H.Yoshino, H.Sato, H.Nakashima and T.Miura: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17** (1991), 775.
- 18) H.Sato, T.Miura and T.Arima: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17** (1991), 1146.
- 19) T.Miura, H.Yoshino, S.Saito and S.Ohtani: *J. Jpn. Inst. Energy*, **68** (1989), 1045.
- 20) T.Okuhara, T.Nishi, H.Nakama and H.Haraguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), S584.
- 21) K.Okuda, Y.Terada, Y.Nomiya, K.Asai, K.Kurihara and T.Kanamori: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S813.
- 22) L.H.Kamilton: *Fuel*, **59** (1980), 112.
- 23) M.R.Khan and R.C.Jenkins: *Fuel*, **63** (1984), 109.
- 24) J.R.Gibbins, K.Khogali and R.Kandiyoti: *Fuel Process. Technol.*, **24** (1990), 3.
- 25) A.J.Szladow and B.S.Ignasiak: *Fuel*, **55** (1976), 253.
- 26) A.H.Clemens and T.W.Matheson: *Fuel*, **66** (1987), 1009.
- 27) A.H.Clemens and T.W.Matheson: *Fuel*, **74** (1995), 57.
- 28) H.Seki, O.Ito and M.Iino: *Fuel*, **68** (1989), 837.
- 29) H.Seki, J.Kumagai, M.Matsuda and M.Iino: *Fuel*, **68** (1989), 978.
- 30) M.Iino, T.Takanohashi, T.Ohkawa and T.Yanagida: *Fuel*, **70** (1991), 1236.
- 31) T.Ishizuka, T.Takanohashi, O.Ito and M.Iino: *Fuel*, **72** (1993), 579.
- 32) T.Takanohashi, T.Yoshida, M.Iino, K.Kato and K.Fukada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 366.
- 33) K.Miura, H.Nakagawa, D.Tsutsumi, T.Fujisawa and K.Niwa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 399.
- 34) T.Arima, S.Nomura and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 409.
- 35) H.Nogami, H.Sato, H.Nakajima and T.Miura: *J. Jpn. Inst. Energy*, **70** (1991), 847.
- 36) H.Aoki, K.Goto, M.Ueki, T.Miura, K.Fukuda and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 404.
- 37) M.Nishimura, H.Matsudaira and S.Asada: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 431.
- 38) I.Komaki, K.Ikeda, K.Kato, M.Ichida and H.Moridera: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 442.
- 39) K.Nishioka, S.Yoshida and M.Hataki: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 358.
- 40) T.Arima, T.Nishi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1101.
- 41) T.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 274.
- 42) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Shimomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 717.
- 43) K.Yamaguchi, T.Uno, T.Yamamoto, H.Ueno, N.Konno and S.Matsuzaki: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 641.
- 44) H.Yamaoka and K.Nakano: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 733.
- 45) K.Chikamori, Y.Kitamura, M.Ogawa, H.Aoki and T.Miura: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 73.
- 46) J.Fukai, T.Hashida, K.Suzuki, T.Miura and S.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2209.
- 47) A.Suzuki, M.Ueki, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and K.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 321.
- 48) K.Goto, A.Inomata, H.Aoki and T.Miura: *J. Jpn. Inst. Energy*, **76** (1997), 125.
- 49) M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, S.Tanioka and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 245.
- 50) Y.Asakuma, M.Soejima, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 685.
- 51) M.Mihashi, M.Soejima, Y.Asakuma, T.Yamamoto, H.Aoki, T.Miura, K.Kato and S.Itagaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 188.