

論 文

N₂-CH₄ および N₂-H₂ 雰囲気中の炭材内装 クロム鉱ペレットの還元挙動

片 山 博*

The Reduction Behavior of Chromium Ore Pellet Containing Carbonaceous Material in Flowing N₂-CH₄ and N₂-H₂ Atmospheres

Hiroshi G. KATAYAMA

Synopsis:

Chromium ore pellet containing carbonaceous material was reduced at various temperatures between 1 000 and 1 200°C in flowing N₂-CH₄ and N₂-H₂ atmospheres. Below 1 050°C the reduction rate in N₂-CH₄ atmosphere was much higher than that in N₂-H₂ atmosphere. From the consideration about the results of the present and previous works, it was reasoned that such a promoting effect of CH₄ was attributed to the enhanced conversion of CO₂ and H₂O to CO and H₂ with CH₄ and fine carbon deposited from it. To the contrary, above 1 100°C the reduction was retarded in N₂-CH₄ atmosphere. This seemed to be attributed to the fact that in higher temperature range the deposited carbon hindered the mass transfer of gas species through the inside of pellet because it clogged to a large extent the pores, particularly in the peripheral zone of pellet.

Key words : chromium ore ; carbothermic reduction ; reduction rate ; flowing N₂-CH₄ atmosphere ; flowing N₂-H₂ atmosphere ; carbon deposition.

1. 緒 言

クロム鉱石の予備還元法としては、炭材内装ペレットのロータリーキルン還元法^{1)~4)}が工業化されているが、70%以上の還元率を達成させるため最高温度 1 350°C 前後の高温操業を行っている。これに対して、最近 CH₄ および C₃H₈ 等の炭化水素系ガスを用いる粉状鉱石の流動還元法の試験が行われ、1 100°C 程度の比較的低温においても 50% 以上の還元率が達成できることが報告されている⁵⁾⁶⁾。

本研究は後者の予備還元法の基礎研究として、1 000 ~ 1 200°C においてクロム鉱石の CH₄ による還元特性を検討したものである。ところで、CH₄ は本研究の温度範囲では不安定であり、後述のように次式にしたがつて大半が分解する。



したがって CH₄ を反応炉に導入しても、平衡的には H₂ を含む雰囲気中における炭素還元と同様の還元条件となる。そこで本研究では炭材内装クロム鉱ペレットを N₂-CH₄ 系および N₂-H₂ 系ガス気流中で還元し、両者

の還元挙動を比較することにより CH₄ の還元特性を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 ペレット試料および実験方法

試料は前報⁷⁾と同じで工業的に製造された炭材内装クロム鉱ペレットであり、Cr₂O₃ 37.4%, Fe 10.6%, C 14.7% を含む。還元実験にはその表面を研削し直径 0.86 cm に仕上げ、110°C にて 2 h 乾燥後用いた。試料容器は 0.4 mmφ の Ni 線または Mo 線で作製したバスケットである。

還元装置はシリカスプリング式の熱天秤で、その構成および操業法は既報⁷⁾のとおりである。ただし N₂-CH₄ 系雰囲気中の還元では反応管内の各所で CH₄ の分解が起こり、析出した炭素がスプリングおよびその周囲のガラス管の内壁にも付着した。そのためカセットメーターによるスプリングの伸びの読みとりができないので、スプリングを使用しなかつた。実験温度は 1 000 ~ 1 200°C の範囲で変化させた。

CH₄, N₂, H₂ はいずれも市販のボンベガスであり、

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 11 月 7 日受付 (Received Nov. 7, 1986)

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

NaOH, シリカゲルおよび Mg(ClO₄)₂ (CH₄ の場合は P₂O₅) の各洗浄系を通して精製した. N₂-H₂ 系雰囲気ガスは全ガス流量 (F_T) を 400 Ncc/min とし, H₂ 流量 (F_{H_2}) を 0~120 Ncc/min の範囲で変化させた. N₂-CH₄ 系ガスは CH₄ 流量 (F_{CH_4}) を 0~60 Ncc/min の範囲で変化させ, それに対応させて F_T を通常 400 Ncc/min から 340 Ncc/min まで減少させた. なお, このように F_{CH_4} および F_T を変化させたのは, 本実験の条件下では CH₄ の大半が(1)式にしたがい分解してしまうことを考慮したからである. すなわち CH₄ の分解によりその2倍の容積の H₂ が生成するので, 分解後のガス流量 (F_T , F_{H_2}) を N₂-H₂ 系雰囲気ガスの F_T および F_{H_2} と近似させた条件で両雰囲気中の還元速度を比較するためである.

2.2 還元率の決定法

N₂-H₂ 系雰囲気中還元の場合は, 前報⁷⁾と同様にペレットの還元時の質量変化をシリカスプリングにより連続的に測定して還元率を求めた. N₂-CH₄ 系雰囲気中還元の場合は, 後述のように CH₄ の熱分解による炭素析出がペレットの内部でも起こるので, 質量減少率のみから還元率を求めることができない. そこで, 次の質量収支式(2)および炭素量収支式(3)を立て, それらを組み合わせて還元率の算出式を導いた. これらの式においては前報^{7)~9)}と同様に還元生成ガスは CO のみとし, CO₂ および H₂O の生成を無視しているが, このように仮定してもクロム系酸化物の還元反応の平衡ガス分圧比 (P_{CO_2}/P_{CO} あるいは P_{H_2O}/P_{H_2}) が 1000~1200°C では 10^{-2} ~ 10^{-3} で著しく低いために⁹⁾¹⁰⁾, 還元率の算出に際しての誤差はわずかである¹¹⁾.

$$\frac{W_{CO}}{W_0} = \frac{W_0 - W_t}{W_0} + \frac{W_c}{W_0} - B \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$C_t \left(1 - \frac{W_0 - W_t}{W_0} \right) = C_0(1 - B) - \frac{M_c W_{CO}}{M_{CO} W_0} + \frac{W_c}{W_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで, W_0 , W_t : 未還元および t 時間還元ペレットの質量 (g), W_{CO} , W_c : 生成 CO ガス量および析出炭素量 (g), C_0 , C_t : 未還元および t 時間還元ペレットの炭素含有量 (-), M_c , M_{CO} : C 原子量および CO 分子量 (-), B : ペレットの揮発分 (0.0366) (-)

(2)および(3)式を組み合わせ W_{CO}/W_0 の算出式を導き, それを Fe および Cr の 100% 還元に対応する質量減少率 (A) で割ることにより還元率 (R) の算出式(4)が得られる. なお A は前述の仮定にしたがい生成ガスは CO のみであるとして試料の分析値から計算

により求めた値 (0.2601) を用いた⁷⁾.

$$R = W_{CO} / W_0 \cdot A \\ = 6.7305 [C_t(1 - f) + f - 0.1808] \quad \dots\dots (4)$$

ただし, $f = (W_0 - W_t) / W_0$

また, (2)および(4)式より析出炭素量の算出式が次のように導かれる.

$$W_c / W_0 = 1.7506 [C_t(1 - f) + 0.4288f - 0.1599] \quad \dots\dots\dots (5)$$

以上のほか, 還元後の各試料について H₂SO₄ (1+3) 溶解法¹²⁾により金属鉄および金属クロム[†]を分別定量し, それぞれの金属化率 (M_{Fe} , M_{Cr}) および合計金属化率 (M_T) を求めた.

3. 実験結果および検討

3.1 N₂-CH₄ 系雰囲気中における還元挙動

3.1.1 質量および炭素含有量の変化

$F_{CH_4} = 40$ Ncc/min, $F_T = 360$ Ncc/min の N₂-CH₄ 雰

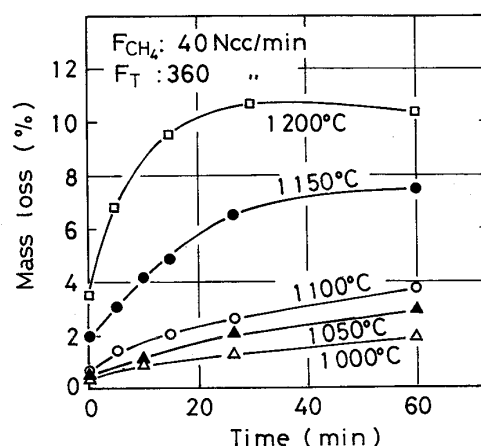


Fig. 1. Effect of temperature on the mass loss of pellet in flowing N₂-CH₄ atmosphere.

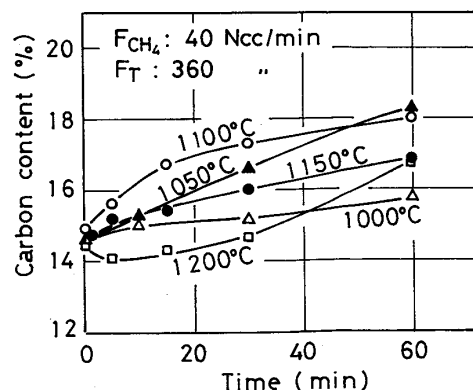


Fig. 2. Effect of temperature on the carbon content of pellet reduced in flowing N₂-CH₄ atmosphere.

† 純金属ではなく, Fe-Cr-C 合金または複炭化物として含まれる.

囲気中の還元において、質量減少率および炭素含有量の時間変化に及ぼす温度の影響を Fig. 1 および 2 に示す。質量減少率は高温、長時間ほど大きくなるが、 1200°C では 30 min を過ぎるとむしろ増量の傾向を示す。炭素含有量は還元の進行にともなって減少するはずであるが、Fig. 2 では各温度とも時間とともに増加し、 CH_4 からの炭素析出がペレットの内部でも起こったことを示す。また、短時間還元における炭素含有量は 1100°C 以上では温度の上昇とともに増加するが、 1100°C を超えると高温ほど減少する。

Fig. 3 は (5) 式により求めた W_C/W_0^{12} の温度および時間による変化を示す。この量は 1050°C 以下の低温では時間とともにほぼ直線的に増加するが、 1100°C 以上では初め急速に増加した後、約 15 min 以後はその増

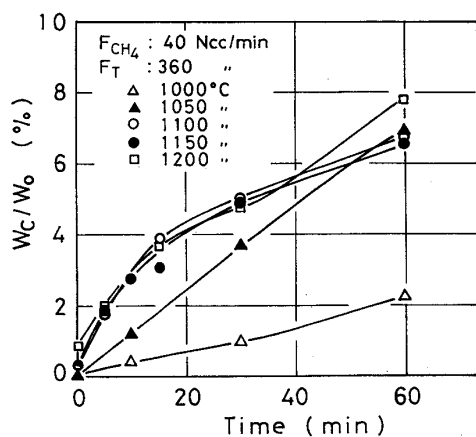


Fig. 3. Effect of temperature on W_C/W_0 in flowing $\text{N}_2\text{-CH}_4$ atmosphere.

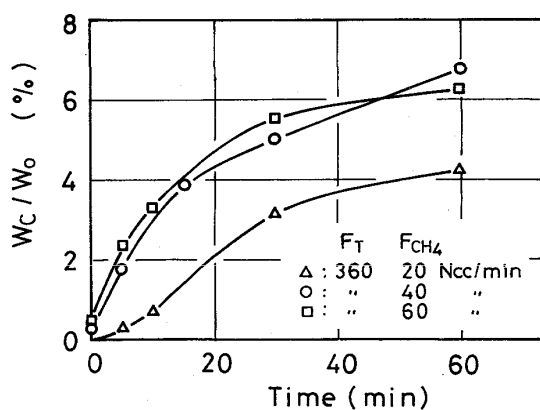


Fig. 4. Effect of F_{CH_4} of flowing $\text{N}_2\text{-CH}_4$ atmosphere on W_C/W_0 at 1100°C .

¹² (2), (3), (5) 式において W_C/W_0 は析出炭素量と定義したが、後述のようにペレット内に析出した炭素および CH_4 も還元に関与するため、 W_C/W_0 にはその還元に対応する炭素量も含まれている。ただし、これらの炭素量に相当する量の内装炭素が消費されずに残るので、(2) および (3) から導かれた還元率の算出式 (4) は成立する。

加が遅滞する。また、この量は 1100°C までは温度の上昇とともに増加するが、さらに高温では 1200°C , 60 min の場合を除きほとんど変化していない。Fig. 4 は 1100°C において W_C/W_0 に及ぼす F_{CH_4} の影響を検討した結果であり、 1150°C においても同様の結果が得られている。これより W_C/W_0 は F_{CH_4} の増加とともに増加するが、40 Ncc/min 以上ではその増加割合は小さい。なお、 W_C/W_0 は Fig. 2 に示した炭素含有量の増加量よりも同一の還元条件で比較してかなり高い値である。この原因は還元ペレットの炭素含有量がペレットの初期炭素量とペレット内に析出した炭素量の合計量から還元により消費された炭素量を差し引いた値に相当するためである。

3.1.2 還元率および金属化率

(4) 式により R を求め、その温度および F_{CH_4} による変化を Fig. 5 および 6 に示した。Fig. 5 の結果を前報⁷⁾ の $\text{N}_2\text{-CO}$ および $\text{N}_2\text{-CO-H}_2$ 雰囲気中還元の結果と比較すると、とくに低温域の還元速度の大きいことが

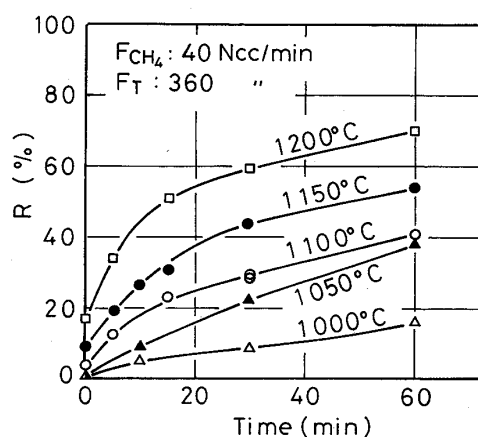


Fig. 5. Effect of temperature on the rate of reduction in flowing $\text{N}_2\text{-CH}_4$ atmosphere.

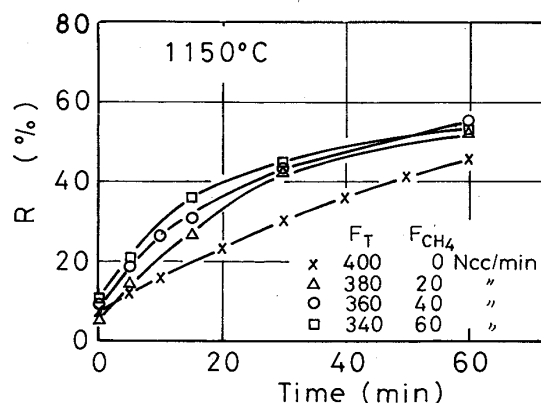


Fig. 6. Effect of F_{CH_4} of flowing $\text{N}_2\text{-CH}_4$ atmosphere on the rate of reduction at 1150°C .

注目される。また、Fig. 6 において 1150°C では F_{CH_4} の増加とともに還元速度が上昇するが、 $F_{CH_4}=40$ Ncc/min 以上ではその上昇割合は小さい。このような傾向は 1100°C においても観察されている。

次に、 $F_{CH_4}=40$ Ncc/min, $F_T=360$ Ncc/min の N₂-CH₄ 雰囲気中にて温度および時間を種々変化させて還元した試料について、 M_{Fe} , M_{Cr} , M_T を求めた結果を R とともに Fig. 7 および 8 に示す。図示されるように Cr より Fe の還元が先行し、また 60 min 還元後の R および M_T は 1050~1100°C 間ではわずかしこ上昇せず、全体として温度に対して段階的上昇を示す。このような長時間還元後の還元率の段階的上昇は、脈石鉱物を除去したクロマイト試料および合成したクロム系スピネル固溶体試料 ((Fe, Mg)Cr₂O₄, (Fe, Mg)(Cr, Al)₂O₄) を Ar, CO, N₂-CO 等の雰囲気中で炭素還元した

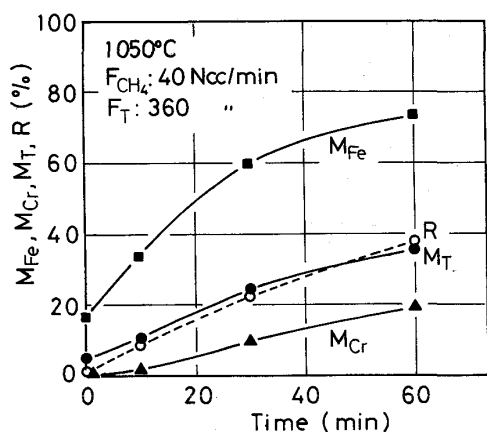


Fig. 7. M_{Fe} , M_{Cr} , M_T and R after reduction for various periods at 1050°C in flowing N₂-CH₄ atmosphere.

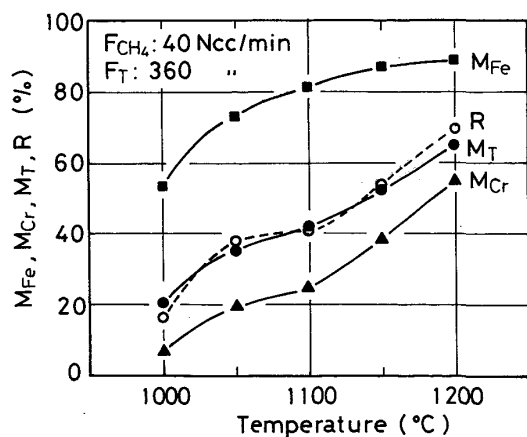


Fig. 8. Effect of temperature on M_{Fe} , M_{Cr} , M_T and R after reduction for 60 min in flowing N₂-CH₄ atmosphere.

場合にも観察されている⁸⁾⁹⁾¹³⁾。その原因は、クロマイト中のスピネル成分は Fe₃O₄, FeCr₂O₄, MgCr₂O₄ の順に還元されるが、FeCr₂O₄ 成分の還元はそれらの雰囲気中では 1100°C を超えると進行可能であるのに反し、MgCr₂O₄ 成分の還元は 1250°C 以上の高温を要し、両者の還元開始温度にかなり大きな相違があるためである⁹⁾。しかし本実験の試料のようにけい酸塩系脈石鉱物を含む鉱石試料ではこのような挙動は観察されていない。これはけい酸塩系脈石が低温域ではクロマイトの還元を阻害し、高温域では逆に促進するためであるが⁸⁾¹³⁾、本実験では前述のように CH₄ がとくに低温域において還元を促進したために、脈石を含まない試料と同様に還元率の上昇が停滞する温度域が観察されたものと考えられる。

クロム鉱石は一般に Fe₂O₃ 含有量が少なく⁸⁾、また Cr₂O₃ 成分が低級酸化物を経ずに金属または炭化物に還元されるので¹⁴⁾¹⁵⁾、 M_T と R は一致するはずであり、事実 Fig. 7, 8 に見られるように近似した。しかし低温では M_T の方が高く、高温では R の方が高い傾向を示した。この原因として H₂SO₄ (1+3) 溶解法¹²⁾ では低温還元の場合に未還元状態で脈石鉱物中に含まれる鉄分が溶出することが考えられ、また高温では生成炭化物が難溶性となり未溶解分が残るためであることが溶解残渣の X 線回折により確認された。

3.2 N₂-CH₄ および N₂-H₂ 両雰囲気中における還元速度の比較

1150°C において F_{CH_4} および F_{H_2} を種々変化させた場合の還元曲線を Fig. 9 に示す。それぞれの流量の増加とともに還元速度が増大する。2.1 で述べたように

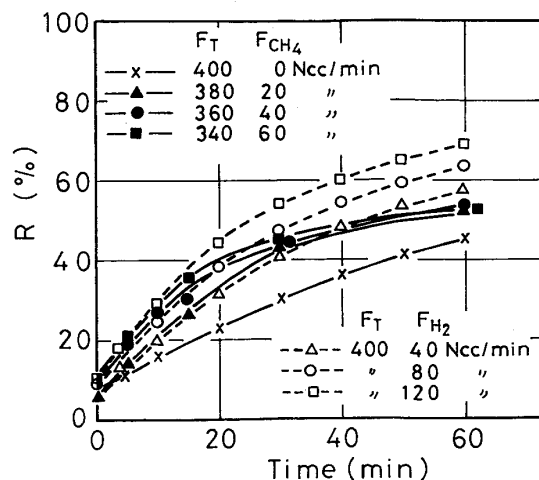


Fig. 9. Comparison of the reduction rate in N₂-CH₄ atmosphere with that in N₂-H₂ atmosphere at 1150°C.

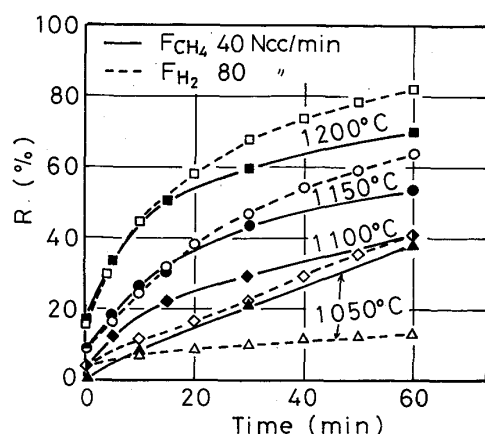


Fig. 10. Comparison of the reduction rate in N_2-CH_4 atmosphere with that in N_2-H_2 atmosphere at various temperatures.

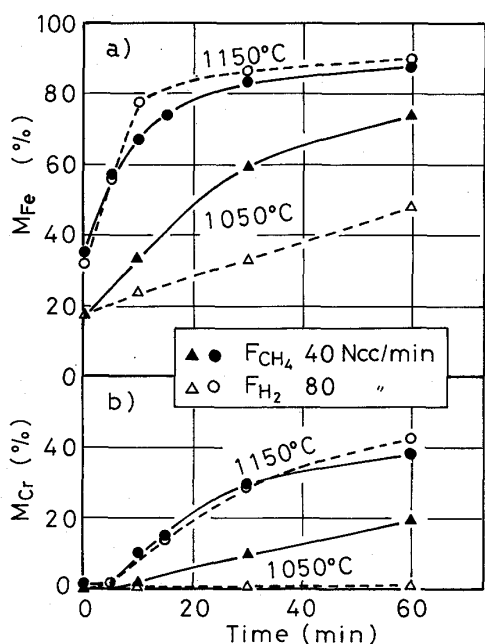


Fig. 11. Comparison of M_{Fe} and M_{Cr} after different durations of reduction in N_2-CH_4 atmosphere with those in N_2-H_2 atmosphere at 1050 and 1150°C.

CH_4 は本実験の温度では大半が分解しその2倍の容積の H_2 が生成するので、両雰囲気中の還元速度を F_{CH_4} 対 F_{H_2} が 20/40, 40/80, 60/120 Ncc/min の組合せで比較すると、1150°C では雰囲気ガスの CH_4 添加量が少ない場合は比較的短時間の還元において CH_4 は H_2 よりわずかながら還元を促進するが、反応時間が長くなると逆に還元を遅滞させる。この遅滞は CH_4 添加量が多いほど顕著であり、比較的早い時期から起こる。

Fig. 10 は $F_{CH_4} = 40$ Ncc/min と $F_{H_2} = 80$ Ncc/min の

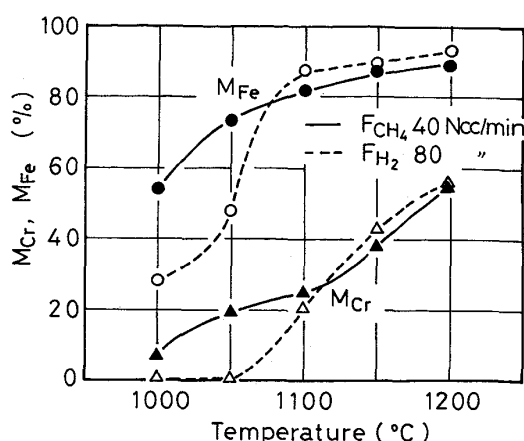


Fig. 12. Comparison of M_{Fe} and M_{Cr} after reduction for 60 min in N_2-CH_4 atmosphere with those in N_2-H_2 atmosphere at various temperatures.

両雰囲気中の還元速度を各温度で比較した結果である。1050°C では CH_4 は還元を著しく促進し、また 1000°C においても測定データを図示しなかつたが同様の結果を示した。これに対して、1150°C 以上では CH_4 は前述のように反応時間が長くなると還元を遅滞させる。1100°C の場合は 1050°C 以下と 1150°C 以上との中間的挙動をとり、短時間還元では反応促進作用、長時間側では反応阻害作用を示す。

Fig. 11 は 1050, 1150°C において M_{Fe} および M_{Cr} の時間変化に及ぼす両雰囲気ガスの影響を比較して示す。1050°C では CH_4 は H_2 より Fe および Cr の還元を著しく促進する。しかし 1150°C では CH_4 は短時間側においてわずかに還元を促進するのみで、長時間になると還元を遅滞させ、この傾向はとくに Fe の還元について顕著である。

両雰囲気中にて 60 min 還元後の M_{Fe} および M_{Cr} に及ぼす温度の影響を Fig. 12 に示す。 M_{Fe} は 1050°C 以下、 M_{Cr} は 1100°C 以下において N_2-CH_4 雰囲気中の方が高く、それらの温度より高温では逆に N_2-H_2 雰囲気中の方が高くなる。 N_2-H_2 雰囲気の場合は 1050°C 以下では Cr の還元はほとんど起こらないが、 N_2-CH_4 雰囲気中では 1000°C の低温でも Cr がかなり還元される。

4. 考 察

4.1 CH_4 の分解および利用率

反応 (1) の平衡 P_{CH_4}/P_{H_2} 比と温度および $P_{H_2} + P_{CH_4}$ の関係を TURKDOGAN の集録した熱力学データ¹⁶⁾ を用いて求めた結果を Fig. 13 に示す。これより本実験の条件下 (1000~1200°C, $P_{H_2} + P_{CH_4} \approx 0.1 \sim 0.3$ atm) では、

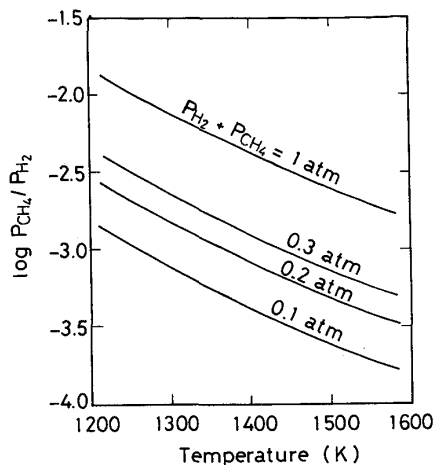


Fig. 13. Temperature dependence of the equilibrium $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ ratio of reaction (1) under various pressures ($P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4}$).

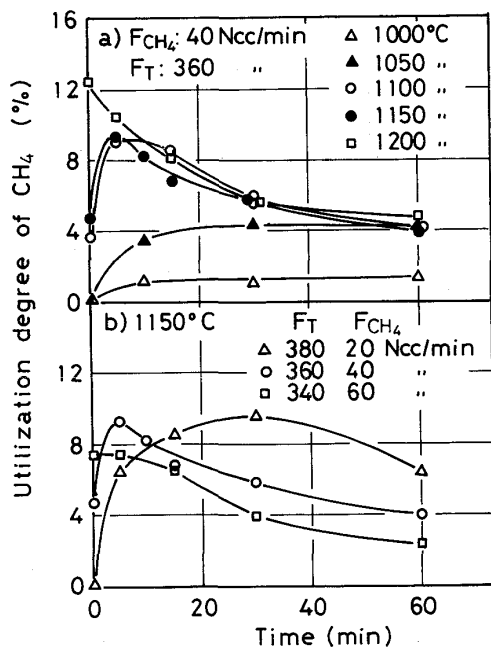


Fig. 14. Effect of a) temperature and b) F_{CH_4} of flowing N₂-CH₄ atmosphere on utilization degree of CH₄.

平衡 $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ 比は $0.28 \sim 2.7 \times 10^{-3}$ の範囲であり、CH₄ は最低でも 99.7% 以上が平衡上は分解する。またこの平衡分圧比は温度の上昇および $P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4}$ の低下とともに減少する。

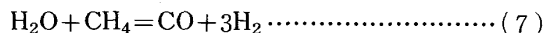
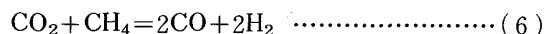
実験時の観察によれば、流通させた CH₄ は大半が反応管内のいたところで分解して炭素を析出するが、一部はペレット内で炭素を析出し、あるいはその一部は還元反応に使われる。この析出炭素量および還元に使われ

た炭素量は W_C/W_0 として Fig. 3 および 4 に示したが、Fig. 14 はこの量に基づいてペレット中への炭素析出および還元に使われた CH₄ 量の全 CH₄ 流量に対する割合（以下、CH₄ 利用率と呼称）を求めた結果である。CH₄ 利用率は 1100°C までは温度の上昇とともに増大するが、それ以上の温度では短時間還元の場合を除くと大差がない。また同一温度で F_{CH_4} を変化させた場合は、短時間還元では F_{CH_4} が多いほど CH₄ 利用率が高く、約 10 min 以後は逆に F_{CH_4} が少ないほど高い。1100°C 以上の温度では CH₄ 利用率は初めは時間とともに上昇し、ある時点で最大値を示した後長時間側では低下する。この最大値を示す時間は高温、高 F_{CH_4} ほど短時間となる。

以上の結果を Fig. 13 と対比すると、CH₄ 利用率は一般に平衡 $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ 比が低い条件（高温、低 F_{CH_4} ）ほど高く、平衡関係と対応した傾向を示す。ただし高温の短時間還元では F_{CH_4} が多いほど、すなわち平衡 $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ 比が高い条件ほど CH₄ 利用率が高いという逆の傾向を示し、また 1100°C 以上ではその温度依存性はほとんど認められない。これらのことから CH₄ 利用率はその分解反応の平衡関係にのみ依存するのではなく、還元反応の進行状況やペレットの細孔構造などにも影響されると考えられる。

4.2 低温域における CH₄ の還元促進作用

一般に金属酸化物の炭素還元においては CO ガス還元と Boudouard 反応が同時に進行し、後者が主たる律速過程であるとされている¹⁷⁾。これに対してクロム鉱石の場合は 1200°C 前後の温度ではガス還元が主たる律速過程である⁷⁾¹⁸⁾。しかし Boudouard 反応速度の温度依存性はガス還元のそれよりかなり大きいので¹⁷⁾、低温側では Boudouard 反応の抵抗が相対的に大きくなり、また実際に FeCr₂O₄ および Cr₂O₃ の低温域炭素還元では Boudouard 反応の単一律速と見なせること¹⁴⁾¹⁸⁾から、クロム鉱石の場合も 1100°C 以下の低温域では Boudouard 反応の抵抗はかなり大きいものと見なされる。そこでこの前提に立つて低温域における CH₄ の還元促進の原因を検討すると、まず反応(1)によつて析出する微細な炭素はペレットの内装炭材より反応性が著しく高く、したがって鉱石のガス還元によつて生成した CO₂ および H₂O との Boudouard 反応および転換反応も速やかに進行することがあげられる。その上、CH₄ の平衡分圧は Fig. 13 に示されるように著しく低いとはいえ、分解するまでの間に次の各気相反応もある程度進行し、同様に気相の還元ポテンシャルを高めるものと考えられる。



ただしこれらの気相反応の寄与の程度は本研究の結果からは見積もることができない。このように CH_4 による還元促進の機構の詳細はなお不明であるが、Fig. 14 に見られるように CH_4 利用率は平衡 $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ より大幅に大きいので、少なくとも CH_4 から析出した微細な炭素が低温域の還元促進に寄与していることは間違いない。

4.3 高温域における CH_4 の還元阻害作用

1150°C 以上の高温域還元では、流通雰囲気ガス中の CH_4 は還元をむしろ阻害することが観察された。この原因は析出した炭素がペレットの気孔を閉塞し、ペレット内におけるガスの拡散および流動を妨げるためと考えられる。この推定の根拠は Fig. 3 および 4 と Fig. 9 および 10 との対比から知られるように、炭素析出が遅滞する条件では還元の進行も遅滞することである。なお、炭素析出は主としてペレットの表面層で起こるので、Fig. 2 に示されるようにペレットの全炭素含有量としてはあまり増加しなくても、ペレットの表面と内部との間のガス移動を妨げる作用は大きいものと考えられる。加えて、高温では脈石成分および生成炭化物相の焼結がいつそう進むので、析出炭素によつて閉塞されやすい細孔構造になっているものと考えられる。

5. 結 言

炭材内装クロム鉄ペレットを $\text{N}_2\text{-CH}_4$ 系および $\text{N}_2\text{-H}_2$ 系流通雰囲気中 1000~1200°C にて還元し、両雰囲気中の還元挙動を比較することにより CH_4 の還元特性を検討した。

1050°C 以下の低温域では、 $\text{N}_2\text{-CH}_4$ 系雰囲気中の方が還元速度が大きい、1100°C 以上の高温域では逆に還元時間が長くなると反応が遅滞した。低温域では還元により生成した CO_2 および H_2O の CO および H_2 への

転換が主たる律速過程であり、 CH_4 およびその熱分解により析出した微細な炭素は内装炭材に比べてこれらの転換反応が容易に進行するため還元を促進するものと推定した。一方、高温域では析出炭素がペレット表面層の気孔を閉塞し、また焼結も進むため、ペレットの表面と内部との間のガス移動が阻害されるものと推定した。

おわりに、本研究の実施にあたり、有益な助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所徳田昌則教授ならびに実験に協力された鹿野吉也氏（現：植崎産業（株））に謝意を表する。

文 献

- 1) 市川和男, 小沢晨哉, 牛山和久, 山中 稔: 日新製鋼技報, **26** (1972), p. 78
- 2) 太田隆美, 芳賀秀夫, 杉田喜四郎, 豊田敏夫, 佐々木清和, 森玉直徳: 鉄と鋼, **61** (1975), S41
- 3) 米花昭二, 杉田喜四郎, 木村義行, 古井健夫, 福田充美: 鉄と鋼, **61** (1975), S40
- 4) 魚谷 進, 速水 昇, 藤沼龍彦, 清野達雄, 嶋貫 孝: 鉄と鋼, **69** (1983), S11
- 5) 小坂橋寿光, 浜田尚夫, 片山英司, 稲谷稔宏, 高田至康, 角戸三男, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S13
- 6) 片山英司, 浜田尚夫, 小坂橋寿光, 稲谷稔宏, 高田至康, 角戸三男: 鉄と鋼, **69** (1983), S836
- 7) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1607
- 8) 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1289
- 9) H. G. KATAYAMA and M. TOKUDA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **20** (1980), p. 154
- 10) 片山 博: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 396
- 11) 片山 博: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 207
- 12) 奥田欽之助, 村中 貢, 武田菊雄, 阿部 浩, 桜井良治, 後藤一義: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 140
- 13) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1559
- 14) 片山 博: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 993
- 15) 片山 博: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 993
- 16) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 17) たとえば, H. K. KOHL and B. MARINCÉK: Arch. Eisenhüttenwes., **36** (1965), p. 851, **38** (1967), p. 493
- 18) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1094