

コークスの熱的劣化機構

論文

奥山泰男*・塩出哲夫*²・佐藤千之助*³・車田 亮*⁴

Thermal Deterioration of Metallurgical Coke

Yasuo OKUYAMA, Tetsuo SHIODE, Sennosuke SATO and Akira KURUMADA

Synopsis :

2 000°C hot drum tester was developed successfully for the evaluation of the thermal deterioration of metallurgical coke. It was observed that the thermal deterioration were occurred by the increase in porosity due to the weight losses as well as to the development of micro cracks. It is considered that above 1 800°C the graphitization of coke and the change in volume of mineral matters in coke such as Si and Ca compounds make many micro cracks in coke structure with few weight losses and that micro crack development changes closed pores to open ones about 10%.

Both the thermal shock resistance and fracture toughness of coke were measured by the Joule heating method. It was found that these properties could be estimated roughly from the coke properties at room temperature and that coke with high strength in 2 000°C hot drum tester gave high thermal shock resistance.

Key words : coke ; strength ; thermal deterioration ; micro crack.

1. 緒 言

高炉用コークスの通気性保持剤としての評価に、ドラム強度や通気抵抗係数の測定が実施されている。特にドラム強度は、コークス塊性状の変動にあまり敏感でない点が長所となつて、工程管理にまで利用されている¹⁾。ドラム強度よりも優れたコークスの通気性保持特性を示す指数として、GRAF 指数²⁾、K 値³⁾、THIBAUT 指数⁴⁾、1/Kr 値⁵⁾等が提案されたが、いずれもわずかなコークス粒径の変動に対し、敏感に変化しすぎるため実生産ラインで採用されるに至っていない¹⁾。コークスのように不均一なものには、鋭敏すぎる指数は適していないようである。

しかしながら、非粘結炭を多量配合した場合や成型コークスのように現状より大幅に製造条件の変更を行った場合には、コークスの破碎形態が異なってくるので、ある一定の衝撃をかけて得られた破碎コークスの通気抵抗係数を測定するか、上記指数等による検討が必要となる他、高炉内での細粒化の相異を考慮しなければならない。高炉解体調査結果によると、コークス塊の高炉内での

の細粒化の約半分は、機械的摩耗あるいは衝撃に起因し、残りの半分は、ソリューションロス反応や熱的劣化等によると推定されている⁶⁾。コークスの粒径低下や強度低下が著しい高炉下部において発生したコークス粉が移動蓄積した箇所での通気性評価が必要であるが、現在の技術水準はそこまで達していない。そこで筆者らは、高炉下部で粉コークスの発生量に大きく寄与していると考えられているにもかかわらず、あまり数多く報告^{7)~10)}されていない熱的劣化現象に焦点をあて、その劣化度を左右している因子の解明を試みたので以下に報告する。

2. 実験方法

不均一なコークスの熱的劣化度を把握する実験装置として、前述の歴史的背景からドラム方式を採用し、高温 I 型ドラム試験機を開発した。主な設備仕様を次に示した (Fig. 1 参照)。

I 型ドラム : 200 ϕ × 700 mm, 肉厚 35 mm 材質 等方性高密度黒鉛

電力 : 150 kVA

温度 : 常用 2 000°C 最高 2 200°C

昭和 62 年 3 月 24 日受付 (Received Mar. 24, 1987)

* 日本鋼管(株)中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 日本鋼管(株)中央研究所 (Advanced Technology Research Center, Nippon Kokan K.K.)

*³ 茨城大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

*⁴ 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

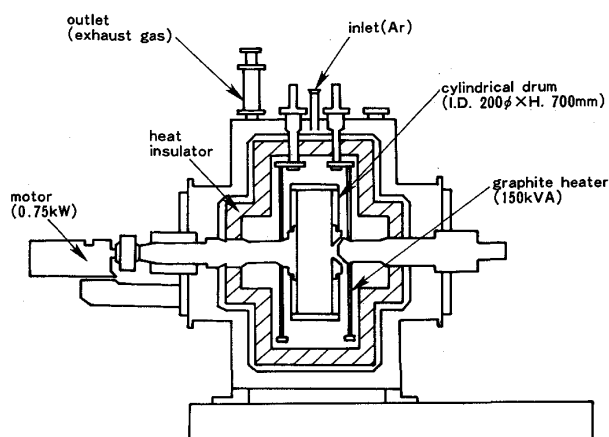


Fig. 1. Hot drum tester.

昇温速度 : Max 15°C/min

回転速度 : 0~33 rpm

雰囲気 : Ar(>1500°C) N₂(≤1500°C)

この装置の試験条件を決定するため常温で各種コークスについて種々の試験を行い、サンプル間の相異を検出しやすい次の条件を選んだ。

回転速度 : 15 rpm

積算回転数 : 500 回転

サンプル量 : 1.5 kg

評価に用いる篩目 : 10 mm

この条件では、S-N 比 (Signal/Noise) は 13.8 dB を与えた。実験操作はサンプル 1.5 kg を装入し、真空排気しアルゴン雰囲気にした後、15°C/min で所定の温度に昇温させ、20 min 保持する。しかる後、上記の条件でドラムを回転させ、冷却後サンプルを取り出し、篩分けを行つた。別途ドラム回転をしないで熱処理のみを行い熱処理歩留りを求め、高温強度 SH および熱的劣化度 ΔSH を (1) 式および (2) 式でそれぞれ定義した。

$$SH_x^z(T) = 100 \cdot Q / X \cdot Y \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta SH(T) = SH_x^z(T) - SH_x^z(25) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし

SH: 高温ドラム強度

ΔSH: 熱的劣化度

Q: 篩目 x mm 上のサンプル量 (kg)

X: ドラムへの装入サンプル量 (kg)

Y: 熱処理歩留り (—)

T: 試験温度 (°C)

x: 篩目 (mm)

z: 積算回転数

高炉内では、長時間高温に曝されることによる劣化の他に、レースウェイにコークスが流入する際の熱衝撃に

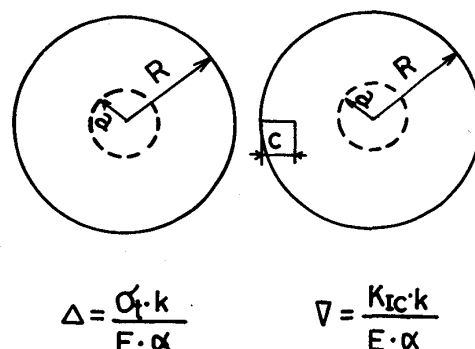


Fig. 2. Measuring methods for disk tests.

よる破砕が存在すると考えられる。FILONENKO らは 3 MPa 程度の応力が発生すると推算している⁷⁾。コークスの引張強度を考慮すると、この数値は無視できないレベルと考え、実際に熱衝撃強度を (3) 式により求めた¹¹⁾。Fig. 2 に示すように、45 φ×4.5 mm の円板状試料に半径 a の部分にジュール加熱によりステップ状に加熱量を増加させていき、破壊するときの熱量 W を測定した。

$$\Delta = \sigma_t \cdot k / E \cdot \alpha = S_* \cdot \beta \cdot W / \pi \cdot h \cdot (a/R)^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし

Δ: コークスの熱衝撃強度 (W/mm)

σ_t: コークスの引張強度 (MPa)

k: コークスの熱伝導度 (kJ/m·s·°C)

E: コークスのヤング率 (GPa)

α: コークスの熱膨張係数 (°C⁻¹)

S_{*}: 無次元最大熱応力 (a/R=0.3 の時 1.07×10⁻²)

β: 加熱効率

W: コークスが破壊したときの電力値 (W)

h: コークス板の厚さ (mm)

R: コークス板の半径 (mm)

a: コークス板の加熱部の半径 (mm)

また同様に、Fig. 2 に示すようにサンプルに長さ c 6.75 mm のき裂を入れた上でジュール加熱を行い破壊した電力値から次式により熱衝撃破壊靱性 V を求めた¹²⁾。

$$V = K_{IC} \cdot k / E \cdot \alpha = F_I \cdot \sqrt{\pi c} \cdot \beta \cdot W / \pi \cdot h \cdot (a/R)^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし

F_I: 無次元応力拡大係数

K_{IC}: モード I 破壊靱性値 (MPa·m^{1/2})

その他、熱処理前あるいは熱処理後冷却したコークスの室温での性状として、マイクロ強度¹³⁾、圧裂引張強度¹⁴⁾、弾性率¹⁵⁾、K_{IC}¹⁶⁾等を測定した。

Table 1. Properties of samples.

		Coal properties				Coke properties		
		Ash (%)	VM (%)	R _o (%)	MF (ddpm)	DI ₁₅ ³⁰	DI ₁₅ ¹⁵⁰	Porosity (%)
Conventional coke	C 1	8.6	26.1	1.12	300	93.1	81.0	48.0
	C 2	7.9	27.1	1.08	358	92.9	78.9	47.2
	C 3	9.0	25.1	1.17	110	92.3	80.8	45.1
	C 4	8.5	33.3	0.81	87	88.2	71.0	51.0
	C 5	9.0	25.1	1.16	283	95.5	83.0	49.2
	C 6	8.6	28.5	1.04	235	93.2	81.3	46.0
	C 7	9.0	28.3	—	320	94.3	—	47.9
	C 8	8.7	27.6	1.08	292	94.6	—	44.3
	C 9	8.8	27.0	1.15	—	—	84.0	51.2
	C 10	8.8	28.3	1.10	270	—	83.6	47.7
Formed coke	F 1	9.6	18.4	1.77	—	94.0	82.2	32.0
	F 2	10.3	20.7	—	—	—	86.3	28.4
	F 3	9.3	21.0	—	—	95.7	85.5	39.7
	F 4	9.5	19.4	1.71	—	93.3	80.6	30.3
	F 5	9.9	19.4	1.72	—	93.0	79.5	30.3
	F 6	10.3	19.4	1.73	—	92.9	78.2	32.8
	F 7	9.2	19.4	1.62	—	85.4	65.1	32.9

使用したサンプル性状を Table 1 に示した。室炉コークス 10 種、成型コークス 7 種を用いた。室炉コークス C1 および C4~10 は、実生産ラインからサンプリングしたものである。C6, 7 はやや低石炭化度の配合炭から生成したコークスである。C4 は、低石炭化度・低流動度の配合炭から製造された低強度コークスである。C2, 3 は試験炉コークスで、C3 は流動度 110 ddpm の低流動度配合炭から得られた構成粒子同士が互いに完全にくっついていない、いわば接着結合型コークスの一つと判断されよう。成型コークスは、いずれも試験プラントで製造されたもので、DI₁₅¹⁵⁰ で 65.1~86.3 と幅広くサンプルを用意した。

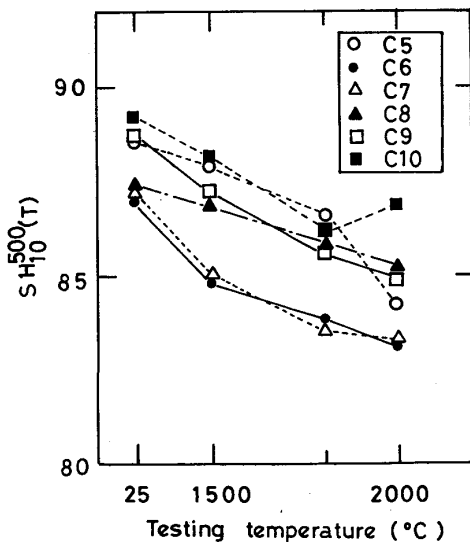


Fig. 3. Temperature dependence of $SH_{10}^{500}(T)$ (Conventional coke).

3. 実験結果および考察

3.1 熱的劣化

コークス塊を高温に曝すと、室炉コークス、成型コークス共にドラム強度は低下している (Fig. 3, 4 参照)。これは、筆者らが高温間接引張強度¹⁷⁾や 1500°C 熱間ドラム強度¹⁸⁾で観察したものと定性的には一致する。この強度低下の原因として、重量減少あるいは黒鉛化の進展によるコークスの多孔質化と微小き裂の発達が考えられた¹⁹⁾。Fig. 5 に示すように気孔率と SH の間には、ばらついてはいるが一応直線関係が存在する。ところが

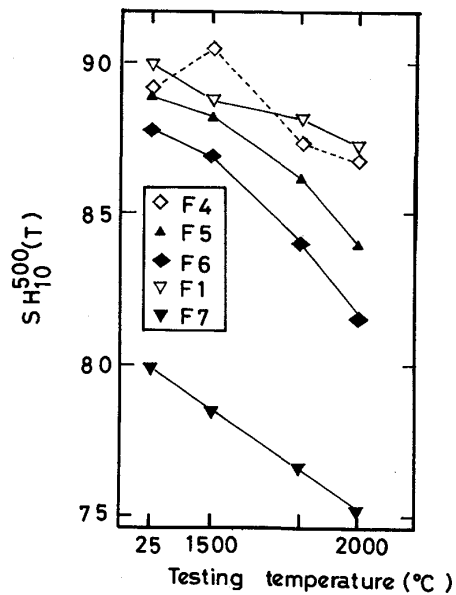


Fig. 4. Temperature dependence of $SH_{10}^{500}(T)$ (Formed coke).

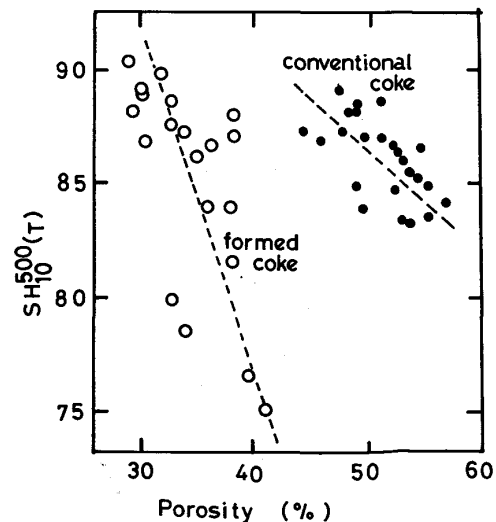


Fig. 5. Relation between porosity and $SH_{10}^{500}(T)$.

Fig. 6 に示すように、熱処理歩留りがある水準にまで低下すると、すなわち 1800°C 以上になると、わずかな重量減少で気孔率が顕著に増加するようになり、多孔質化の中味が高温では異なってくることを示唆された。

そこで水銀ポロシメーターにより気孔径分布を測定したところ、高温処理により 1 μm 以下の微小気孔が約 100 mm^3/g 程度増加していることが確認された (Fig. 7 参照). コークスの見掛け比重を 1.0 と仮定すると、約 10% の気孔率に相当する。熱処理によつて増加した気孔率は、Fig. 5 に示すように約 10% 以下であるので、Fig. 7 が示唆しているのは、全く新しく生成した微小気孔は一部に過ぎず、大部分は閉気孔が開気孔に変わったことであろう。すなわちコークス塊内に存在していた閉気孔が、

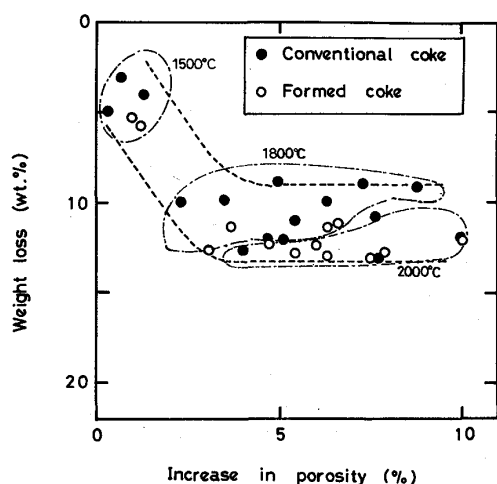


Fig. 6. Change of the porosity of coke with its weight loss during heat treatment.

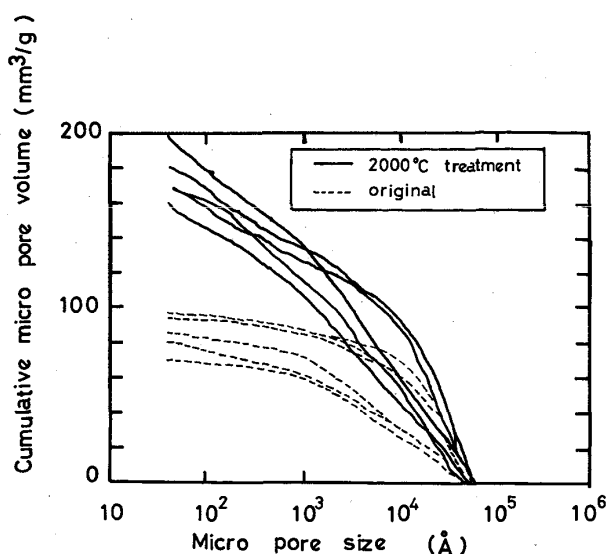


Fig. 7. Change of pore size distribution.

断面径 1 μm 以下の微小き裂により開気孔と連結されたと理解するのが妥当であろう。コークス中の微小き裂や粒子間結合状態を比較的良好に表していると考えられるマイクロ強度指数が SH と正相関関係にあることは、そのことを裏づけていると考えられる (Fig. 8 参照)。

これらの現象を考慮し、以下のように高温強度 SH の推定を試みた。まず SH は σ_t の関数であると考えた。

$$SH_{10}^{500}(T) = C \exp\{(At)\sigma_t - Bt\} \dots\dots\dots (5)$$

また多孔質なもの σ_t は気孔率 P の関数として表せる。

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-bP) \dots\dots\dots (6)$$

σ_0 は気孔率零のときのコークスの引張強度であるが、 σ_0 はマイクロ強度 (MSI_{28-65}) の r 乗に比例すると考えると、 SH は次式で表すことができる。

$$SH_{10}^{500}(T) = K_1 \exp\{K_2 (MSI_{28-65})^r \cdot \exp(-bP)\} \dots\dots\dots (7)$$

室炉コークスだけについて (7) 式の係数を最小二乗法で求め、(8) 式を得た。

$$SH_{10}^{500}(T) = 1.02 \exp\{4.14 (MSI_{28-65})^{0.0206} \cdot \exp(-3.11 \times 10^{-5} P)\} \dots\dots\dots (8)$$

ただし

t : ドラムの回転時間 (s)

P : 気孔率 (%)

MSI_{28-65} : マイクロ強度指数

A, B, C, K_1, K_2, b, r : 定数

また、気孔率の増加と基質強度の低下の原因をコークス中の灰分の影響と黒鉛化による分子の再配列等と考え検討した結果、次式を得た。

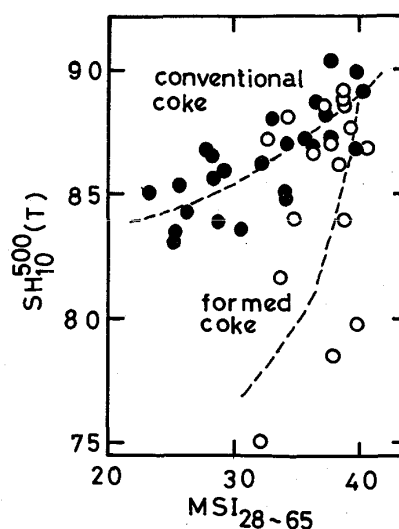


Fig. 8. Relation between microstrength and $SH_{10}^{500}(T)$.

$$\begin{aligned} \Delta SH_{(2000)} = & 66.4 - 3.81 * (SiO_2) - 4.61 (Fe_2O_3) \\ & - 8.80 * (CaO) - 1.08 (L_{CRT}) \\ & - 3.22 (L_{C(2000)} / L_{CRT}) \dots \dots \dots (9) \\ r = & 0.741 * (n = 11) \end{aligned}$$

ただし

L_C : X線回折で求めたコークスの結晶子の大きさ(Å)

(SiO_2): コークス中の SiO_2 量 (%)

(Fe_2O_3): コークス中の Fe_2O_3 量 (%)

(CaO): コークス中の CaO 量 (%)

いずれもコークス灰分組成分析値から換算したもの。

Fig. 9 に示すように、熱処理前のコークスに ($SiO_2 + CaO$) 量が多いと熱的劣化度は大きくなる。わずかなコークスの重量減少にもかかわらず、多孔質化が進行し、微小き裂が進展し基質強度が低下していることを考慮すると、 SiO_2 は SiC への変化、 CaO は $\beta CaO \cdot SiO_2$ から $\alpha CaO \cdot SiO_2$ への相変化が生じ、強度低下が起こったものと考えられる。

3.2 熱衝撃性

熱衝撃強度が高いものは、JIS ドラム強度も高い (Fig. 10 参照)。つまり、常温強度が優れているものは、おおざっぱに言えば、熱衝撃性にも優れているのである。気孔率と熱衝撃強度との関係を見ると、成型コークスと室炉コークスの二つにグループ化される。気孔率が同じであれば、室炉コークスの方が極めて高い熱衝撃強度を示すことが類推できる。Fig. 11 に示すように、外挿ではあるが気孔率が同じであれば、室炉コークスの方が成型コークスよりも著しく高い引張強度を示していること

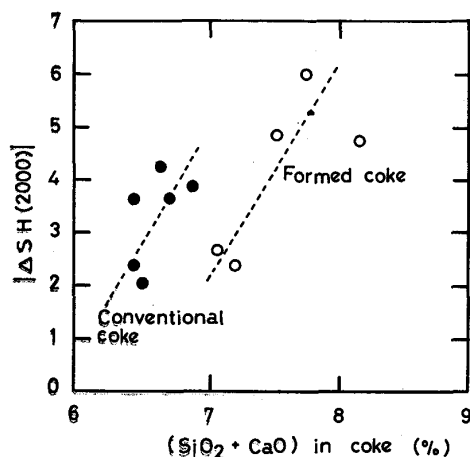


Fig. 9. Effects of ash components on the thermal deterioration of coke.

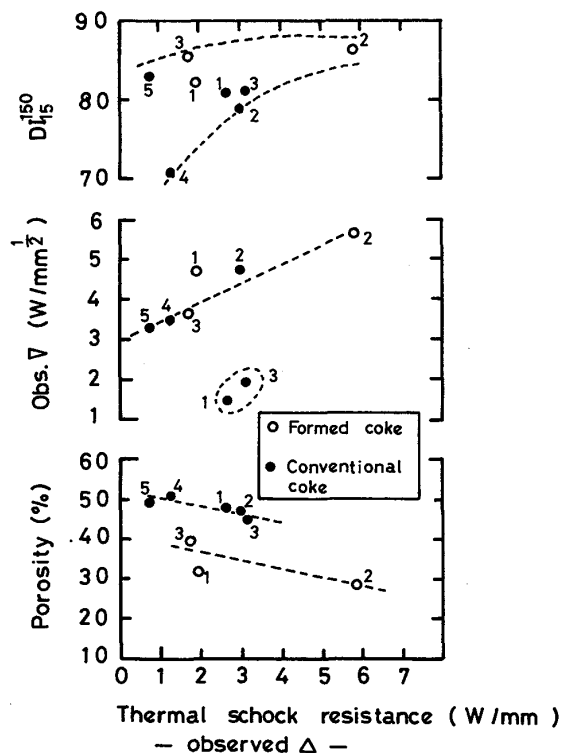


Fig. 10. Relation between thermal shock resistance and other coke properties.

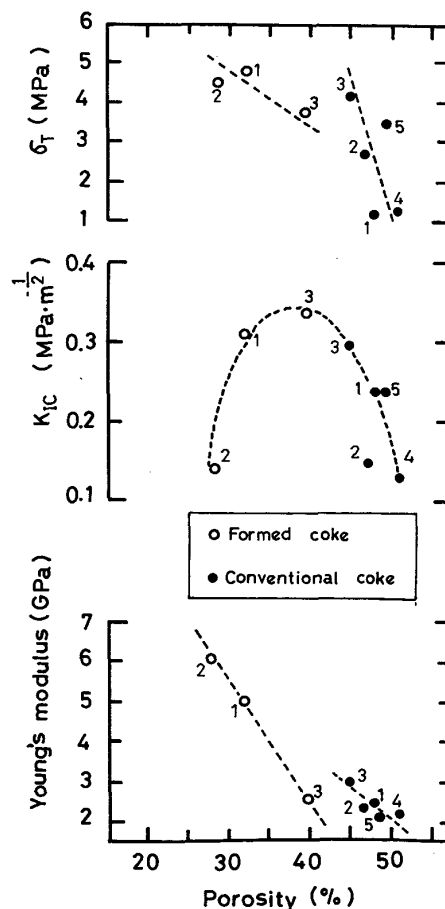


Fig. 11. Relation between porosity and other physical properties of coke.

Table 2. Physical properties of coke.

		Thermal shock resistant Δ (W/mm)	Thermal shock fracture ∇ toughness (W/mm ^{1/2})	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	K_{IIC} (MPa·m ^{1/2})	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Young's modulus (GPa)	Apparent density (g/cm ³)
Conventional coke	C 1	2.65	1.50	0.24	0.39	27.5	2.42	0.925
	C 2	3.00	4.75	0.15	0.38	22.5	2.37	0.856
	C 3	3.15	1.95	0.30	0.41	24.5	3.06	0.872
	C 4	1.28	3.50	0.13	0.19	38.0	2.22	0.817
	C 5	0.74	3.30	0.24	0.40	8.84	2.18	0.940
Formed coke	F 1	1.95	4.72	0.31	0.41	31.5	4.99	1.190
	F 2	5.85	5.65	0.14	0.22	34.5	6.11	1.290
	F 3	1.72	3.68	0.34	0.51	12.7	2.55	1.030

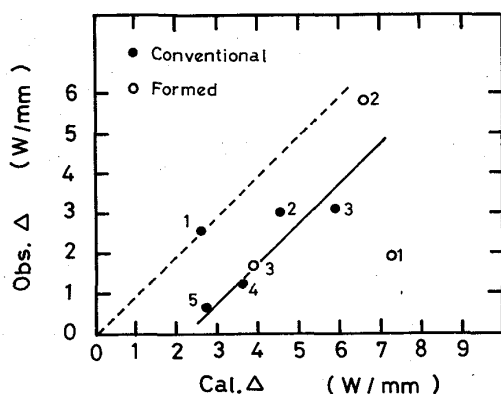


Fig. 12. Estimation of thermal shock resistance.

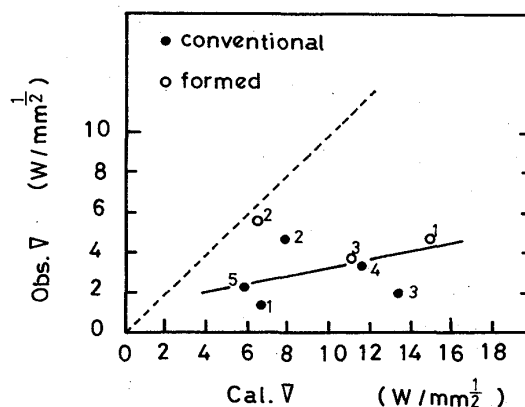


Fig. 13. Estimation of thermal shock fracture.

がその理由の一つであろう。成型コークスは、非粘結炭を多量含有した配合炭を用いたにもかかわらず、バインダーを添加し圧縮成型後焼成した結果、 K_{IC} 、 σ_t 、弾性率、熱衝撃強度等多くの面で室炉コークスと遜色ないレベルに到達している (Table 2 参照)。しかし、一方では低気孔率のため、嵩密度が高くなり、高炉内に装入すると高炉内通気性が低下する欠点を有している。この欠点を改良すべく、成型コークスの気孔率を単純に大きくした場合、成型コークスの強度と熱衝撃性は著しく低下することがこれらの図から容易に予想される。Fig. 11 の K_{IC} と気孔率の関係から、データ不足ではあるが成型コークスの適正気孔率は 30~40% であることが推察される。Fig. 10 の実測 Δ と実測 ∇ の間には、ほぼ正の相関関係が存在するが、C1 と C3 だけが極端にこの関係からはずれている。Fig. 13 においても、C1 と C3 は計算 ∇ よりも実測 ∇ は若干低い値を示している。Fig. 12 と 13 の計算 Δ と ∇ 値は、(3)、(4)式へ室温で熱処理前のコークスについて求めた σ_t 、 K_{IC} 、 E 等を代入して得られたものであり、高温時の物性値ではない。また、比熱と熱膨張係数は測定していないのでどのサンプルについても一定と仮定し、 $1.21 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}^{20)}$ と $6 \times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}^{21)}$ の文献値をそれぞれ用いて計算した。温度伝導度のみがジュール加熱で熱衝撃性の測定時にサン

プルの外周に熱電対をつけて測定したものである¹⁴⁾。これらの前提があるにもかかわらず、計算値と実測値の間には正の相関関係が存在し、計算値はそれほどずれたものでないとは判断される。計算値と実測値の差は室温物性と高温物性の差に起因されよう。従つて、C1 と C3 の実測 ∇ だけが実測 Δ や計算 ∇ から類推して、非常に低い値を示した原因として、熱処理中に K_{IC} が急激に低下したと考えるのが妥当であろう。この急激な K_{IC} の低下が生じる理由は、不明であるが、熱膨張により応力集中しやすい気孔形状への変換等が考えられる。

3.3 高温ドラム強度と耐熱衝撃性との関係

高温ドラム強度と耐衝撃性との関係について、数少ない点をプロットすると Fig. 14 が得られる。高温ドラム強度が高いコークスは、熱衝撃性も優れている。これは、前述したように常温の強度特性が良いコークスは SH も Δ および ∇ も高い値を示しているのが最大の理由であろう。また、Fig. 14 には C1 と C3 のデータが欠落しているのも理由の一つである。

高炉内でのコークスの受ける熱衝撃性の推算に際し、FILONENKO ら⁷⁾ の式 $\sigma_t/\alpha \cdot E = 0.444(\delta\theta)$ を用いた。 $\delta\theta$ は、コークス塊表面と塊中心部との温度差である。 $\delta\theta = 100^\circ\text{C}$ とし、F2 を例にとり熱伝導度 $k = 34.5 \times 1.29 \times 10^{-3} \text{ J/mm s} \cdot ^\circ\text{C}$ とすると、 $\Delta = 0.444 \times$

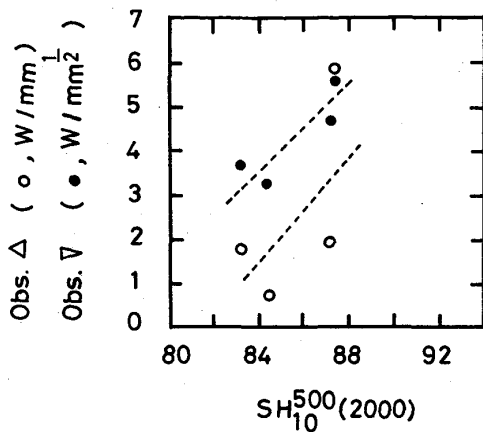


Fig. 14. Relation between SH_{10}^{500} (2 000), obs. Δ and obs. V .

$100 \times 53.8 = 2.4 \text{ kW/mm}$ となる。一方、BADZIOCH ら²²⁾ の $k = 2.1 \times 10^{-2} \text{ J/mm s}^\circ\text{C}$ を用いると $\Delta \approx 0.9 \text{ W/mm}$ が得られる。 k は 600°C 以上では、温度により大きく変動するので、何度の温度で熱衝撃をうけるかで Δ 値は大きく変化する。従つて、 Δ 値の方から高炉用コークスの SH 値の下限値を求めることは困難のようである。

3.4 常温強度

コークスの強度は、気孔率に大きく左右されるが、気孔の形やコークス壁の強度も少なからず関与していると考えられ、Fig. 11 に示すように気孔率だけでは引張強度や弾性率は一義的には決まらない。ところが、図中の K_{IC} については、2 次曲線であるが気孔率により一義的に決まるように見える。気孔率 40% 付近が最も応力集中しにくい気孔形状が形成されると解釈するのが妥当であろう。

熔融結合、接着結合²³⁾ という結合形態の差が、弾性率や引張強度等で検出されることを期待したが、明瞭な差は出なかつた。実操業内で大幅に操業条件を変化させた程度では、室炉コークスの場合結合形態の差にあまり大きな影響は出ないものと考えられる。結合形態が重要になるのは、ガス拡散の難易度が大きな支配因子となる CO_2 反応劣化⁶⁾ の場合であろう。成型コークスが接着結合で、室炉コークスが熔融結合という見方をすると、接着結合の方が引張強度も低く、弾性率も小さいことがわかる (Fig. 11 参照)。

4. 結 言

高炉用コークスの熱的劣化に限定し、 2000°C 熱間ドラム試験機ならびにジュール加熱による熱衝撃試験装置を用い、次のような検討結果を得た。

(1) 2000°C でのコークス強度劣化は、重量減少を伴うコークスの多孔質化によつて生ずる。しかしながら、重量減少にも限界があり、 1800°C 以上では、わずかな重量減少でも著しい多孔質化が進行している。黒鉛化の進行による分子の再配列の他、Si, Ca 成分の体積変化等により微小き裂が発達し多孔質化に繋がるものと考えられた。気孔率で 10% にも相当する閉気孔から開気孔への転換とマイクロ強度の低下は、それらを裏づけるものと考えられた。

(2) 熱衝撃強度と熱衝撃破壊靱性は、常温のコークス性状からある程度推定できることがわかつた。しかし、ある種のコークスについては、熱処理過程で急激な K_{IC} の低下によると思われる熱衝撃破壊靱性値の低下が観察された他、正確に推定するには、熱間でのコークスの物性値が不可欠であることも確認された。

(3) 2000°C 熱間ドラム強度が高いコークスは、熱衝撃性も優れている。

コークスの高炉内挙動の解明の研究は、まだ緒についたばかりといつても過言ではない。今まで放置されていただけに簡単には解明できない性質のものである。本稿のような要素研究の蓄積が必要であり、今後の研究に少しでも役に立てば幸甚と思うのである。

文 献

- 1) V. I. ALESHIN and A. K. LEONTEV: Coke & Chem. USSR (1969) 11, p. 14
- 2) U. GRAF, F. WESENMAN and R. WARTMAN: Stahl Eisen, 76 (1952), p. 133
- 3) Yu. V. STEPANOV and N. S. GRYAZNOV: Coke & Chem. USSR (1970) 1, p. 8
- 4) C. G. THIBAUT: Proc. International Congress, Coke in Iron and Steel Industry, Charleroi (1966), p. 311
- 5) 奥山泰男, 柳内 衛, 宮津 隆: 鉄と鋼, 66 (1980), S68
- 6) T. MIYAZU, Y. OKUYAMA, T. FUKUSHIMA, M. YANAGIUCHI and T. IZAWA: Proc. Coal, Coke and the Blast Furnace (1977), 66
- 7) K. BRADSHOW and H. C. WILKINSON: J. Inst. Fuel (1969) 3, p. 112
- 8) 宮津 隆, 柳内 衛, 室屋正廣, 奥山泰男: 鉄と鋼, 62 (1976), S27
- 9) 角南好彦, 西岡邦彦, 岩永裕治, 小川真資, 押栗憲昭: 鉄と鋼, 66 (1980), A17
- 10) 西 徹, 原口 博, 美浦義明, 後藤 修: 鉄と鋼, 67 (1981), S796
- 11) S. SATO, K. SATO, Y. IMAMURA and J. KON: Carbon, 13 (1975), p. 309
- 12) S. SATO, H. AWAJI and H. AKUZAWA: Carbon, 16 (1978), p. 103
- 13) 奥山泰男, 宮津 隆, 杉村秀彦, 熊谷光照: 燃協誌, 49 (1970), p. 736
- 14) H. AWAJI and S. SATO: J. Eng. Mat. & Tech., ASME, 101 (1979), p. 139
- 15) S. SATO and S. MIYAZONO: Carbon, 1 (1964), p. 225

-
- | | |
|---|--|
| 16) S. SATO, H. AWAJI and K. KAWAMATA: High temp. High press, 12 (1980), p. 23 | 20) 伝熱工学資料改訂版第2版 (日本機械学会編) (1966), p. 258 |
| 17) Y. OKUYAMA, T. ISOO and K. MATSUBARA: Fuel, 64 (1985), p. 475 | 21) Y. Y. FILONENKO, V. N. SHARIPOV and A. V. KURBATOV: Koks i Khimiya (1976) 8, p. 20 |
| 18) 柳内 衛, 奥山泰男, 堀口正裕, 宮津 隆: コークスサーキュラー, 26 (1977), p. 131 | 22) S. BADZIOCH, D. R. GREGORY and M. A. FIELD: Fuel, 43 (1964), p. 267 |
| 19) 奥山泰男, 宮津 隆, 柳内 衛: 鉄と鋼, 60 (1980), A5 | 23) 美浦義明: 燃協誌, 63 (1984), p. 419 |
-