

論文

流動層によるクロム鉱石の還元挙動

片山 英司*・小板橋寿光*・浜田 尚夫*

Reduction Behavior of Chromium Ore in a Fluidized Bed

Hideshi KATAYAMA, Toshimitsu KOITABASHI and Takao HAMADA

Synopsis :

Gaseous reduction tests of the fine chromium ore with hydro-carbon were carried out in the temperature range from 900 to 1 150°C by use of a laboratory scale fluidized bed.

The obtained results are as follows :

- 1) Reduction degree of 60% is easily obtained by use of methane and propane gases in the temperature range from 1 000 to 1 100°C.
- 2) The addition of calcium hydroxide enhances the gaseous reduction of the chromium ore.
- 3) The reduction degree increases with the increase of methane or propane content in the gas. The optimum gas content exists because the reduction rate of chromium ore is deteriorated by carbon deposited from excessive reducing gas.

Key words : fluidized bed ; chromium ore ; reduction ; hydro-carbon ; methane ; propane.

1. 緒 言

鉄鋼需要の高級化によりステンレス鋼の生産は増加傾向にあるが、製造コストに占める素材費の割合が大きいので、特にクロム源の安価な入手が重要である。このため各種のプロセスが開発されつつあるが、クロム鉱石の製鉄炉での生産性向上には、クロム鉱石の予備還元が望ましい。クロム鉱石の予備還元は炭材内装ペレットをロータリーキルンで還元焼成する例が多いため、固体炭材によるペレットの還元に関する報告^{1)~8)}が多く、ガス還元剤による報告^{9)~12)}は少ない。しかしプロセスの簡素化、低コスト化の点からは、粉状のまま予備還元し粉状のまま使用の方が望ましい。

著者らは粉状クロム鉱石の流動層予備還元技術を開発すべく小型実験炉による流動層予備還元の基礎実験を行ってきた¹¹⁾¹²⁾。本論文では、主にガス還元剤 (CH_4 , C_3H_8 など) による実験を行いクロム鉱石の還元率に及ぼす各種操作条件の影響を検討した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 実験装置・方法

流動層反応炉の概略を Fig. 1 に示す。内径 80 mm のステンレス鋼 (SUS 304) 製反応管には縦方向に 4 段の

测温・測圧孔 $T_1 \sim T_4$ を設けてある。還元ガスは反応管下部のガス分散管で分散され、クロム鉱石を流動層還元しながら上昇し上部から排出される。 N_2 を流しながら昇温し、流動化が可能なガス流速になる温度 (約 400°C) でクロム鉱石 (実験条件によっては添加物も) を装入し、クロム鉱石を流動化させながら実験温度まで昇温する。所定 N_2 流量に調整してから、 CH_4 , C_3H_8 などの還元ガスを添加し還元する。還元の進行状況を把握するため、還元中に鉱石の抜け出しや排ガス分析を行った。所定時

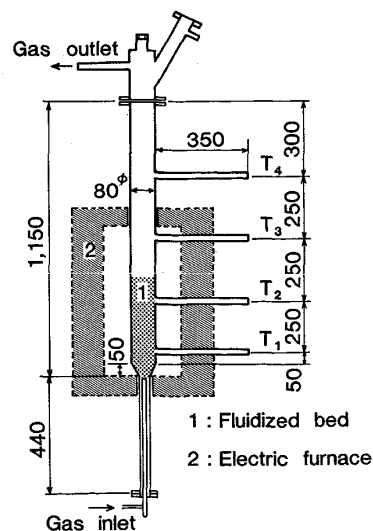


Fig. 1. Experimental apparatus.

昭和 58 年 4 月・10 月 本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1987)

* 川崎製鉄 (株) 鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

間還元後、還元ガスを止め N_2 中で流動化させながら冷却した。冷却後の試料については化学分析、顕微鏡観察、X線回折などを行った。

2.2 試料

実験に使用したクロム鉱石の化学組成を Table 1 に示す。本実験では鉱石銘柄の比較実験 (Fig. 11) 以外にはフィリピン産鉱石 A を使用した。いずれの鉱石も砂粒状であるが、銘柄による比較実験には良好な流動層の形成と被還元性の比較のため、A 鉱石に粒度分布 (48~100 mesh) をそろえて使用した。なお、本実験で用いたクロム鉱石 A の場合、粒径による化学組成の差は少なかった。

2.3 実験条件

実験条件 Table 2 に示す。還元促進用の添加物としてコークス (粒状のままクロム鉱石と混合) あるいは水酸化カルシウム (水で練つたものを鉱石表面に塗布した後、乾燥した) を使用した。還元ガスは主に CH_4 あるいは C_3H_8 を使用したが製鉄所で多量に発生するコークス炉ガス COG (概略組成: CH_4 ; 25~27%, H_2 ; 53~55%, CO ; 6~8%, CO_2 ; 3~4%, N_2 ; 7~9%, その他; 1~2%) を使つて CH_4 との比較も行つた。工業的規模の流動層では CH_4 や C_3H_8 以外のガス成分の共存が考えられるので共存ガスとして CO , H_2 , CO_2 を使用した。温度は流動層を安定して操業できる範囲 900~1150°C とした。還元時間は工業炉の生産性を考慮して、主に 120 min とした。また鉱石の事前処理として酸化処理の

効果を、さらに還元ガス種を還元の前半と後半で使い分ける 2 段階還元の効果なども検討した。

3. 実験結果

3.1 還元率の定義

クロム鉱石は酸化クロムと酸化鉄が共存するため、還元率は (1)~(3) 式で計算した¹³⁾。

クロム還元率

$$R_{Cr} = (\text{sol. Cr} / \text{T. Cr}) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

鉄還元率

$$R_{Fe} = (\text{sol. Fe} / \text{T. Fe}) \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

還元率

$$R_T = \frac{(\text{sol. Cr}/34.65) + (\text{sol. Fe}/55.85)}{(\text{T. Cr}/34.65) + (\text{T. Fe}/55.85)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

T. Cr, T. Fe の分析は JIS のクロム鉱石分析法で、sol. Cr, sol. Fe は H_2SO_4 溶解後¹⁴⁾に原子吸光法で分析した。

クロム鉱石は酸化鉄より酸化クロムの方が含有率が高いため、高還元率を達成するには酸化クロムの還元が必要になる。本報では、実験条件 (温度、還元ガス流量など) の評価は主として還元率 R_T について行つた。

3.2 ガス流量と流動化

流動層実験では鉱石粒子の流動化のためには適当なガス流速がある。たとえば 1000°C における平均粒径 0.25 mm のクロム鉱石の場合、流動化の最小流速 (U_{mf}) は計算¹⁵⁾から約 0.04 m/s と求まる。一方ガス流速が大きくなり鉱石粒がガス流れと共に系外へ飛び出してしまふ終端速度 (U_t) も同様に計算¹⁵⁾により約 2.3 m/s と求

Table 1. Chemical composition of chromium ores (wt%).

Ores		T.Cr	T.Fe	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	Cr/Fe
Philippines	A	33.7	18.5	13.6	9.8	0.4	0.1	1.8
South Africa	B	29.8	19.1	13.8	12.4	3.8	1.0	1.6
India	C	37.6	10.8	10.2	13.7	4.4	0.6	3.5
South Africa	D	31.1	19.7	14.4	11.0	2.5	0.9	1.6
Philippines	E	33.4	14.1	12.2	16.1	3.6	0.8	2.4
USSR	F	26.0	7.7	6.0	25.5	13.1	1.0	3.4

Table 2. Experimental conditions.

Items	Conditions
Chromium ore	Refer to Table 1
Sample weight (kg)	1.5, 2, 2.5, 3
Size of ore	As supplied, Screened
Additive	Coke, Ca(OH) ₂
Reducing gas	CH_4 , C_3H_8 , COG
Coexisting gas	CO , H_2 , CO_2
Temperature (°C)	900~1150
Time (min)	120~210
Others	Pre-oxidation Two-stage reduction

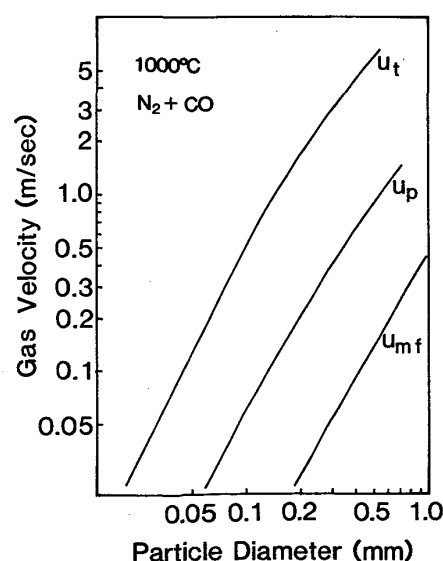


Fig. 2. Gas velocity for fluidization of ore.

まる。一般的に粒径を変えて U_{mf} , U_t を算出すれば Fig. 2 のようである。本実験では U_t と U_{mf} の幾何平均 $U_p = \sqrt{U_t \times U_{mf}} = 0.3 \text{ m/s}$ よりやや速いガス流速に相当する 30 l/min (以下 N を省略) になるよう還元ガスと N_2 ガスを混合した。予備実験によると、混合ガス流量が 30 l/min より少ないと流動化が悪く、多すぎてもスラッキング状態になって還元率が低下する。

還元促進剤として添加するコークス粒径は、クロム鉱石と同じように流動化させるため、平均粒径 0.5 mm のものを使用した。

3.3 還元曲線

Fig. 3 に還元曲線の例を示す。還元時間 120 min までは還元が進行するが、以後は還元が停滞傾向であることを示しているため、還元時間は 120 min を基準にし、還元率を比較する場合は 120 min 後の還元率を用いた。また発生 CO ガス流量から計算した還元率と還元後の鉱石の化学分析値から計算した還元率がほぼ一致していることから、工業炉の場合生成ガス組成の分析によりク

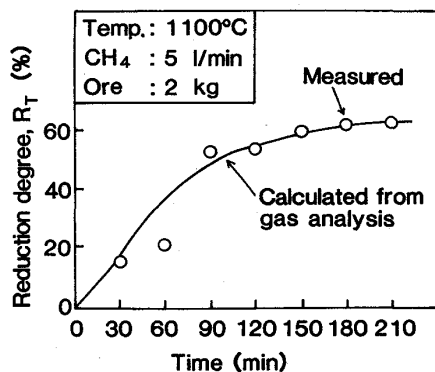


Fig. 3. Example of reduction curve.

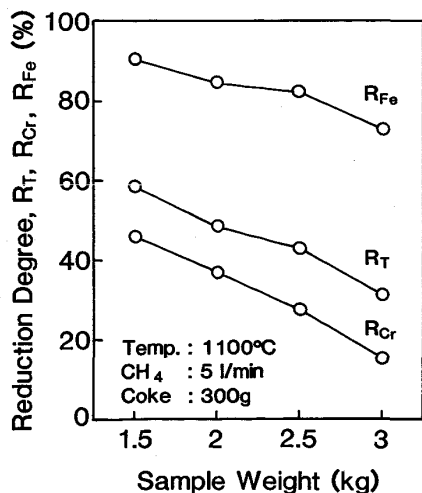


Fig. 4. Effect of sample weight on reduction degree.

ロム鉱石の還元率を推定し、炉の運転に役立てることができる。以後の実験では、還元途中の還元率は排ガス分析から推定した。

Fig. 4 に還元率に及ぼす鉱石量の影響を示す。鉱石量を増やすと R_{Cr} と R_{Fe} は低下する。鉱石の流動状況から、以後の実験に使用する鉱石量は 2 kg とした。

鉱石粒径については、前述のように A 鉱石の粒径分布に近い 48~100 mesh を粒径の基準としたが、予備実験において 48~200 mesh の範囲では還元率に与える影響が小さいという結果が得られている。

Fig. 5 に還元温度の効果を示す。CH₄, C₃H₈ とも温度が高いほど還元率が高く、CH₄ の場合は 1150°C で約 60%, C₃H₈ の場合 1100°C で約 70% に達しているが、後者の場合は還元率が 60% を超えると還元速度が低下する傾向を示している。また、同一温度の場合、CH₄ より C₃H₈ の方が少ないガス流量で高い還元率が得られている。なおおのおのの還元曲線の特徴は同一ではない。

Fig. 6 に 1100°C において還元率に及ぼす CH₄, C₃H₈ ガス流量の効果を示す。CH₄ の場合は CH₄ 流量を増やすと還元率は上昇し、10 l/min で約 60% に達す

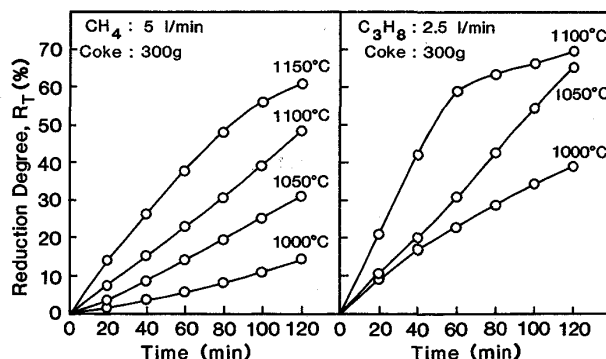


Fig. 5. Effect of temperature on reduction degree.

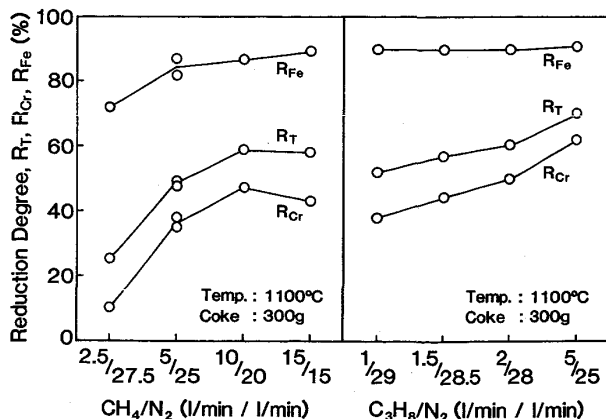


Fig. 6. Effect of reducing gas flow rate on reduction degree.

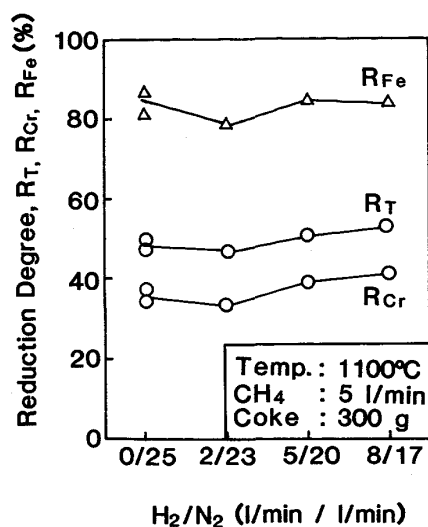


Fig. 7. Effect of H_2 gas flow rate on reduction degree.

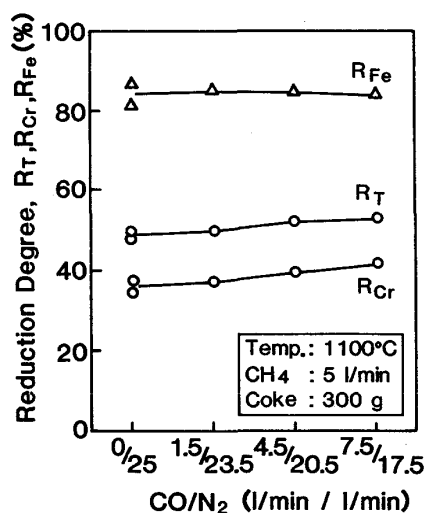


Fig. 8. Effect of CO gas flow rate on reduction degree.

るが、さらに流量を増やした 15 l/min では 10 l/min と同じ還元率になっていて還元の停滞傾向を示している。 C_3H_8 の場合は、流量を増やすと還元率が上昇し、5 l/min では約 70% に達する。

工業炉において、還元ガスのコストを低下するため工場内発生ガスを使用することが考えられるので、その共存ガスとしての H_2 , CO , CO_2 の影響を調べた結果を Fig. 7~9 に示す。 H_2 および CO の場合、共存ガス流量が増加すると還元率は少し増加する。しかし、 CO_2 は少量の共存で還元率を大きく低下させるので CO_2 含有ガスをクロム鉱石の還元を使用することは好ましくない。

一方コークス炉ガスの場合、 CH_4 のみによる還元と

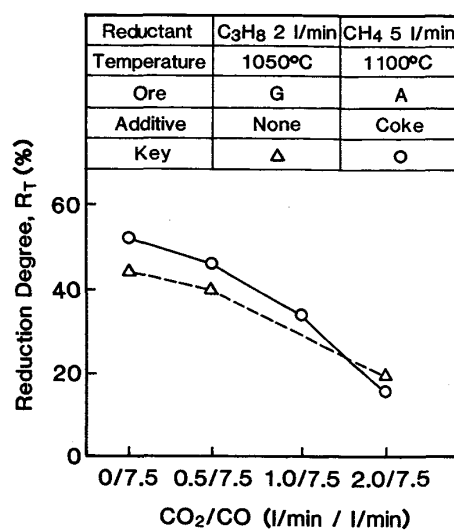


Fig. 9. Effect of CO_2 gas flow rate on reduction degree.

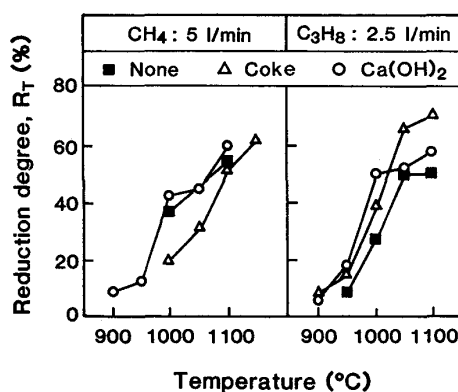


Fig. 10. Effect of additives on reduction degree.

同じ CH_4 原単位で還元すれば、 CH_4 のみによる還元よりは高い還元率が得られた。このことから、コークス炉ガス中の CH_4 と高濃度の H_2 との効果認められた。

ガス還元の場合、各種の還元促進剤が使われている。工業炉の場合本方式で製造された予備還元クロム鉱石は次工程で熔融還元されるがその際、エネルギーコストの低下のため、クロム鉱石中脈石分の造滓のためのフラックスの事前添加や安価な炭材の使用が考えられる。流動層であらかじめこれらフラックスや炭材を加えることにより、還元が促進されるならば Cr 鋼製造コストの低下に有効である。そこで、入手も容易な添加物としてコークスと石灰分を使用した。コークスは製鉄所内で発生する細粒コークスを使用し、その鉱石 2 kg に対する添加量を 300, 450, 600 g の 3 通りに変化させた予備実験において、高い還元率が得られた 300 g とした。石灰分については、石灰石と水酸化カルシウム（鉱石表面に塗布）

が考えられるが予備実験において両者が同程度の還元率を示したので、実験が容易な水酸化カルシウムを鉱石 2 kg に対して 50 g 使用することにした。Fig. 10 に添加物の効果を示す。コークス添加の場合、 C_3H_8 による還元は促進され、とくに、 1050°C 以上では、水酸化カルシウム添加の場合より還元率が高くなり、最高約 70% に達している。水酸化カルシウム添加の場合は、 CH_4 、 C_3H_8 両者とも還元が促進されている。以上のことから、工業炉で添加物を使用する場合、運転条件との関連において添加物を選択することが好ましい。

工業的に使用されているクロム鉱石の銘柄は多数あり、流動層プロセスによるクロム鉱石の予備還元でも多銘柄の使用が考えられる。Fig. 10 までの実験では A 鉱石を使用した。他銘柄との比較実験の結果を Fig. 11 に示す。 1100°C で還元率は 40~50% が多く A 鉱石は 48.3% であるが、F 鉱石は 17.4% と著しく低い。このような差ができる理由は、鉱物組成の構成比の相違、脈石含有量の多少、粒子内気孔の多少などが考えられ、固

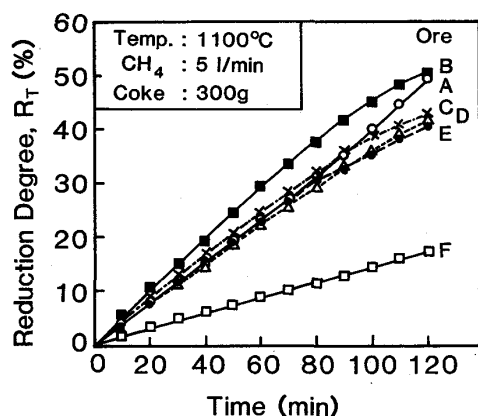


Fig. 11. Comparison of reduction rate in various ore.

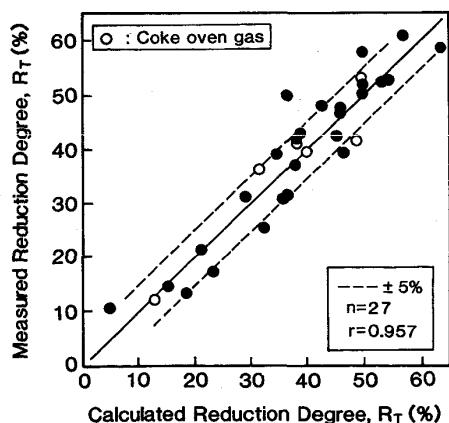


Fig. 12. Comparison of measured reduction degree with calculated value R_T^C from Eq. (4).

体炭素によるクロム鉱石の還元の場合と同様、流動層によるガス還元でも難還元性鉱石が存在することがわかり、使用鉱石の選定上、考慮する必要がある。

以上、ガス成分として CH_4 や C_3H_8 のみによる還元および CH_4 や C_3H_8 に H_2 , CO , CO_2 を共存させたときの還元を行ってきたが、データ数の多い CH_4 を使った場合（添加物はコークス）について実験条件と還元率の関係を重回帰で求めたのが (4) 式および Fig. 12 である。

$$R_T^C = 8.41 F_{CH_4} + 2.64 F_{H_2} + 3.04 F_{CO} - 33.1 F_{CO_2} - 0.95 (G_1 - G_2) + 0.276 T - 281.8 \quad \dots (4)$$

R_T^C : 還元時間 2 h 後の推定還元率 (%)

T : 還元温度 ($^\circ\text{C}$)

F_i : ガス流量 (l/min·kg-ore)

G_1 : クロム鉱石の脈石含有率 (%)

G_2 : A 鉱石の脈石含有率 23.9 (%)

ここで、脈石含有率とは、 $MgO + Al_2O_3 + SiO_2 + CaO$ である。計算値は実測値に十分近似している。還元ガスとしてコークス炉ガスを使用した実験の場合にも (4) 式は十分に適用できる。

4. 考 察

4.1 クロム鉱石の組織

クロム鉱石の X 線回折によれば、還元前は (Fe, Mg) (Al, Cr) O_4 が同定され、還元後は αFe (低還元率の場合) Fe_3C , (Cr, Fe) $_7C_3$ および未還元の (Fe, Mg) (Al, Cr) O_4 が同定される。

EPMA による分析によれば、還元前の鉱石では Fe, Cr, Al, Mg は鉱石粒子内にはほぼ均一に分布する。Photo. 1 は還元途中の鉱石粒内の EPMA 像を示している。C

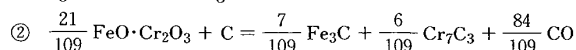
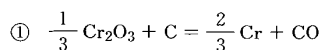
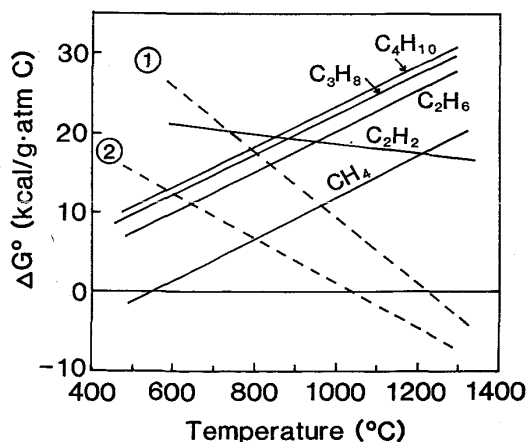


Fig. 13. Standard free energy of chemical reactions.

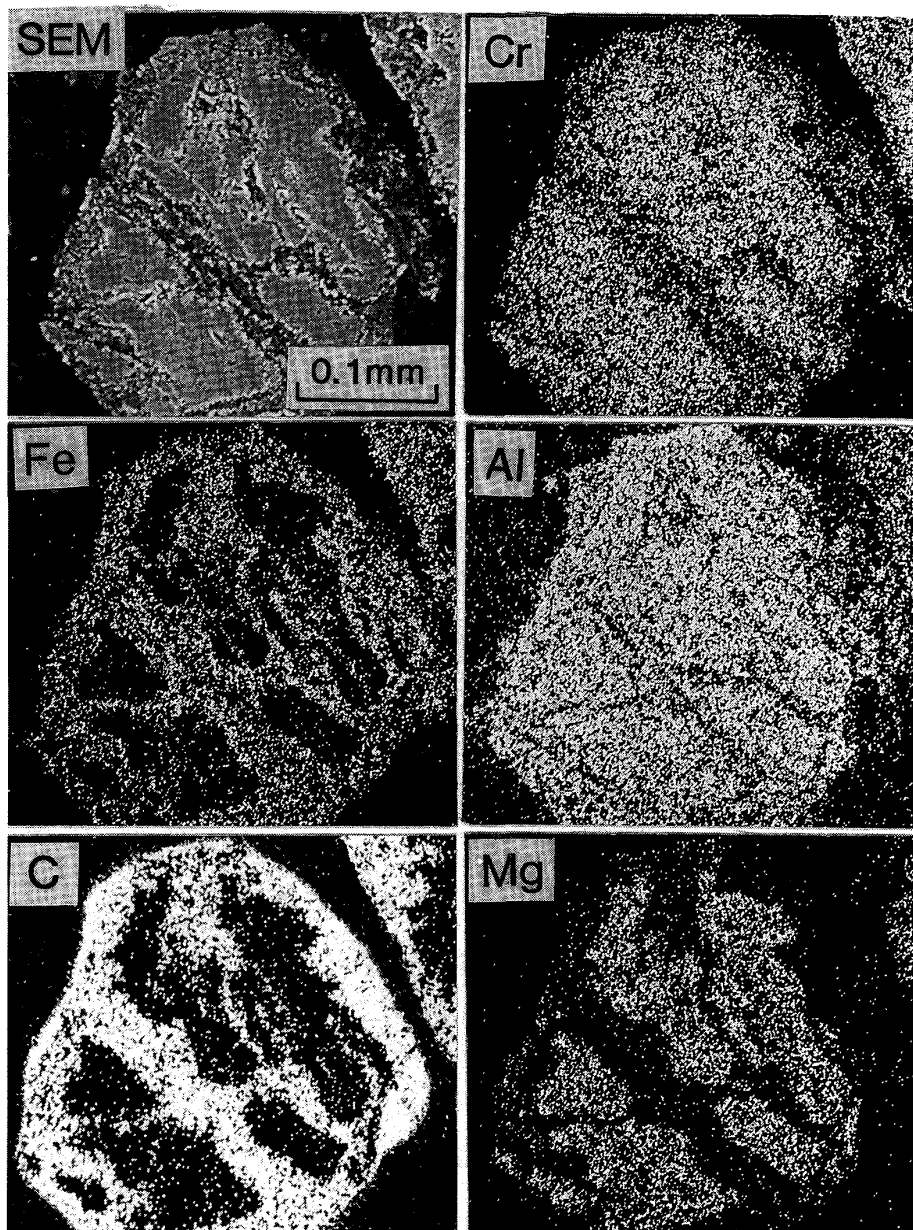


Photo. 1. EPMA images of reduced ore ($R_T=61.6\%$, $C=13.8\%$).

の濃化部は還元相およびその周辺のクラックや気孔部に相当する。Cr と Al は均一に分布しているが、Fe は還元部に濃化し逆に Mg は還元部で低下していて、固体炭素による還元時の挙動⁷⁾とやや異なる。

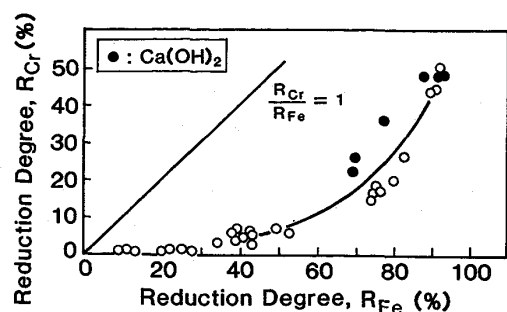
4.2 熱力学考察

現在工業的に製造されているクロム鉱石の還元ペレットの場合、還元剤として固体炭素を使用し $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ で還元されている。流動層プロセスではそのような高温での運転は難しくもつと低温で行う必要があり、還元剤として炭化水素ガスに注目した。CH₄, C₃H₈ は比較的多量に入手可能である。炭化水素によるクロマイトの還元開始可能温度を QAYYUM ら¹⁰⁾と同様に計算し

た熱力学的計算結果を Fig. 13 に示す。クロム鉱石の鉱物組成を $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ と考えれば、還元開始可能な最低温度は、固体炭素で約 1040°C , CH₄ で約 820°C , C₃H₈ で約 620°C であり、炭化水素系ガスの場合固体炭素よりかなり低温で還元が可能である。CH₄ よりも C₃H₈ の方が還元力は大きく、Fig. 5 で C₃H₈ の方が低い温度で還元が進んでいると一致する。

鉱物組成でみると、同じような熱力学的平衡計算では、 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の順に還元されやすい。したがって、本実験でも酸化鉄の還元が先に進み酸化クロムの還元は後から進むと予想される。

Fig. 14 にクロム還元率 R_{Cr} と鉄還元率 R_{Fe} の関係

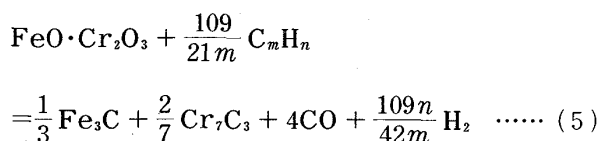
Fig. 14. Relation between R_{Fe} and R_{Cr} .

を示す。図から酸化鉄の還元が先に進行し、その後 R_{Fe} 50% 位から R_{Cr} も R_{Fe} と同様に還元が進行する。これはクロム鉱石中の Cr と Fe は粒子内に均一に分布しているが、クロム鉱石の還元が還元ガスとの界面から進行するため反応界面に到達した還元ガスがまず還元しやすい酸化鉄の還元消費されるため、ある程度金属鉄相が生成した後に残留する酸化クロムが還元され始めるからと考えられる。なお、Photo. 1 で粒子内にも還元相が存在するのは、粒子の空孔に侵入した還元ガスによる還元を示している。

なお、Fig. 14 にみるように添加物に水酸化カルシウムを使用した場合、 R_{Fe} に対する R_{Cr} の割合が高くなる傾向を示した。

4.3 還元ガス利用率

Fig. 6 に示すように還元ガス流量を増すとある流量以上では還元率が停滞する。還元後のクロム鉱石の X 線回折によれば Fe_3C 、 $(Cr, Fe)_7C_3$ が検出される。クロム鉱石中の Fe_2O_3 は FeO より少ないので、代表成分は $FeO \cdot Cr_2O_3$ として、クロム鉱石の炭化水素による還元反応を(5)式とする。



$C_m H_n$: 炭化水素系ガス (CH_4 , C_3H_8)

(5)式より化学量論的に求まる鉱石単位量当たりの還元ガス量 Q_1 を求める。一方実験条件により鉱石単位量当たりの還元ガス総量 Q_2 を知ることができる。これらの比 Q_2/Q_1 を還元ガス当量比 E とすれば(6)式が得られる。

$$E = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{実験条件における炭化水素と} \\ \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ の比 (l/g)} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{(5)式における炭化水素と} \\ \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ の比 (l/g)} \end{array} \right)} \quad \dots (6)$$

$E=1$ に相当するガス流量は、鉱石量 2 kg、還元時間 120 min の場合、 CH_4 は 6.33 l/min、 C_3H_8 は 2.11 l/min

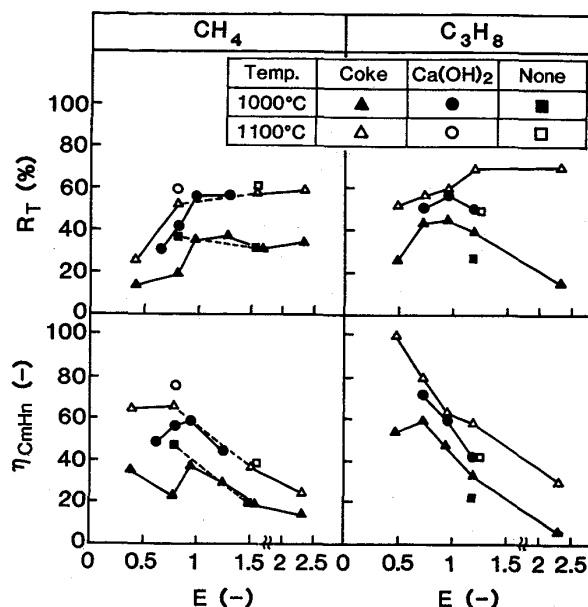
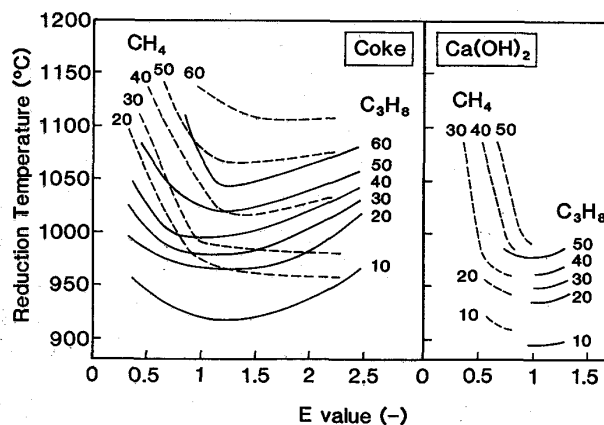
Fig. 15. Effect of E on R_T and $\eta_{C_m H_n}$.

Fig. 16. Contour line of reduction degree.

になる。さらに、還元ガス利用率 $\eta_{C_m H_n}$ を(7)式で表す。

$$\eta_{C_m H_n} = (R_T/E) \times 100 \quad \dots (7)$$

還元ガス当量比 E および利用率 $\eta_{C_m H_n}$ を使つて得られた実験結果を整理すると Fig. 15 になる。

CH_4 による還元の場合、 $E=1$ までは還元率は上昇するが、1以上では還元率は停滞する。また、 $E=1$ で $\eta_{C_m H_n}$ は 40~70% 位である。 C_3H_8 の場合、 $E=1$ 位までは還元率は上昇するが、 $E=1.3$ 以上では還元率は停滞したり低下したりしている。

また、 $\eta_{C_m H_n}$ は $E=1$ より低い段階から低下し始め、 E が増えるほど $\eta_{C_m H_n}$ が低下する。すなわち、 CH_4 および C_3H_8 には還元率およびガス利用率のための適当なガス流量が存在する。工業炉では、還元率、ガス利用率および生産性を満足させる運転が要求されるので、この

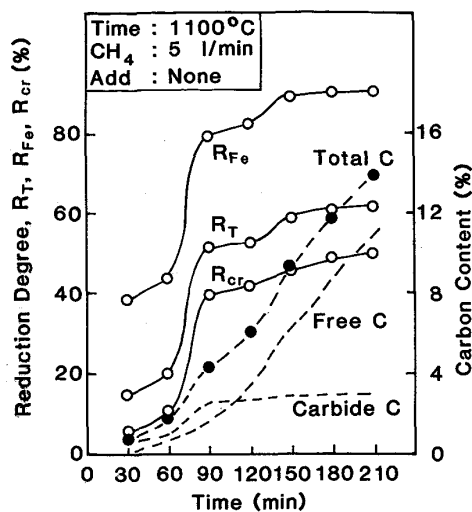


Fig. 17. Change of carbon content with time.

ような還元ガス当量比 E の考え方が必要になる。Fig. 16 に等還元率曲線を示す。同一の還元率を得る場合、 $E=1$ 近くでは低い還元温度で達成できること、 $E=1$ までは CH_4 より C_3H_8 の方が低い還元温度でよいこと、 $E=1$ 程度ではコークス添加より水酸化カルシウム添加の方が低い還元温度でよいことを示している。

4.4 還元率と炭素析出

Fig. 17 は還元の進行にともなう遊離炭素および結合炭素量の変化の状況を示している。90 min までは還元率は順調に上昇するが、それ以後の上昇は少ない。一方、遊離炭素量は、還元進行の遅滞に合わせて急激に増加している。これは前出の Photo. 1 でも明らかである。したがって、90 min 以後に還元が停滞したのは、炭化物と遊離炭素の生成によって還元ガスと酸化相の接触が不十分になったためであり、遊離炭素が増加したのは炭化物や遊離炭素の周辺に還元ガスから遊離炭素が析出したものと考えられる。以上から、水酸化カルシウム添加 (Fig. 10) で還元促進の効果があつたのは、水酸化カルシウムが遊離炭素の生成を抑制したからであると推定される。本実験の条件では還元率が最高約 70% であつたが、さらに高い還元率を達成するためには、この炭素析出の抑制が必要になる。

4.5 その他の還元方法

鉄鉱石の還元を促進するために、鉄鉱石を事前に酸化処理する方法が知られている。本実験では 1100°C で空气中酸化処理した場合、還元率の上昇はわずかであつ

た。これは化学組成的にも、顕微鏡組織的にもわずかな変化しかなかったためである。二段階還元は還元の前半をコストの安い H_2 で酸化鉄を還元し、還元の後半を炭化水素ガスで酸化クロムを還元しようとするものであるが、還元時間 120 min では CH_4 のみの実験による還元率より低くなつた。これは前半 60 min の H_2 による酸化鉄の還元がそれほど進まず、後半の CH_4 による還元で CH_4 が酸化鉄の還元消費されてしまい酸化クロムの還元があまり進まなかつたためである。

5. 結 言

実験室に小型の流動層装置を設置し、クロム鉱石の流動層還元の基礎実験を行った。その結果、次の事項が明らかになった。

(1) 炭化水素系ガス CH_4 , C_3H_8 により $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で 60% の還元率が得られる。これはロータリーキルンによる予備還元法より、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 低い還元温度である。

(2) CH_4 や C_3H_8 の濃度が高くなると還元率は上昇するが、濃度が高すぎると還元率は低下するため、 CH_4 , C_3H_8 には還元のための適当なガス濃度がある。

(3) コークスや石灰分の添加により還元促進効果が得られる。

文 献

- 1) 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1289
- 2) 片山 博: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 993
- 3) 片山 博: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 207
- 4) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 331
- 5) W. L. RANKIN: Inst. of Min. and Met. (1979) June, C107
- 6) R. H. NAFZIGER, J. E. TRESS and J. I. PAIGE: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 5
- 7) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1559
- 8) 片山 博: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 396
- 9) P. J. READ, D. A. REEVE, J. H. WALSH and J. E. REHDER: Cana. Met. Quar., **13** (1974), p. 587
- 10) M. A. QAYYUM and D. A. REEVE: Cana. Met. Quar., **15** (1976), p. 193
- 11) 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: 鉄と鋼, **69** (1983), S13
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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. 338
- 15) 白井 隆: 流動層 (1965), p. 76 [科学技術社]