

成型コークス製造技術の開発

～低品位な石炭を利用した溶融炉用成型コークス製造技術の開発～

Development of formed coke process

～Formed coke process using low grade coals for direct melting system～

有吉 大輔 Daisuke ARIYOSHI

事業創出センター
エネルギー・クリーンコール事業推進部

加藤 健次 Kenji KATO

技術開発第二研究所長

吉本 雄一 Yuichi YOSHIMOTO

技術総括部 技術管理室 シニアマネジャー

福岡 隆志 Takashi FUKUOKA

営業総括部 シニアマネジャー

福田 尚倫 Naomichi FUKUDA

環境ソリューション事業部 技術部
プラント技術室

関本 賢一 Kenichi SEKIMOTO

技術開発第二研究所 石炭技術室

抄 録

コークスは、製鉄用高炉および廃棄物溶融炉などで使用される重要な原料である。しかしコークス製造に必須な良質な粘結炭は枯渇傾向にあるため、従来技術では使用不可能な低品位な石炭を利用する新しいコークス製造技術の開発が重要である。そこで、廃棄物溶融炉を対象にして、低品位な石炭の使用を可能とする成型コークス製造技術を検討した。その結果、①半無煙炭や事前乾留した石炭を配合し、原料中揮発分量を調整、②石炭粒度分布調整や、水分量、成型圧などの成型条件を最適化し、成型炭の強度を向上、③乾留昇温速度を制御し、成型炭乾留時の発生ガス圧力および成型炭内部熱応力を抑制することにより、低品位な石炭を使用しても溶融炉で使用可能な成型コークスを製造できることがわかった。

Abstract

Coke is an important material used in blast furnace and direct melting system for municipal solid waste treatment, etc. High quality coking coal is indispensable for the conventional coke making process (chamber-type coke oven). However, high quality coking coal will be exhausted in the future. Therefore, the development of the new coke making process (Formed Coke Process) using low grade coal for direct melting system has been conducted. As a result, it was clarified that it is possible to produce high strength formed coke using low grade coal introducing technologies as follows. ①Optimization of volatile matter by coal blending operation ②Optimization of forming condition (coal particle distribution, moisture content and molding pressure control), ③Optimization of heat pattern for suppressing internal gas pressure and thermal stress of briquette during carbonization.

1 緒言

石炭は経済的に採掘可能な可採埋蔵量が約8,915億トン¹⁾と多量であり、かつ世界中に広く分布していることから、供給安定性が高く経済性に優れた重要なエネルギー資源である。2010年における全世界での石炭使用量の合計は74億7,400万トンであり、可採年数は約120年と推察されている。しかし、石炭資源のうち半分以上は低品位な石炭であり、水分と灰分量を除いた条件(無水無灰ベース)では約25～34MJ/kgの熱量を有するものの、多量の水分、灰分、または硫黄分などの不純物を含んでいるために従来の技術では使用が困難である。そのため低品位な石炭を有効利用するための技術開発が世界的に行われている²⁾。石炭の主な利用技術として、燃焼(火力発電用燃料)、コークス製造、ガス化^{3), 4)}や液化などの転換技術があり、化学原料や燃料として利用されている。

コークスは、製鉄用高炉および廃棄物溶融炉などで使用される重要な原料であるが、コークス製造に必須な良質な粘結炭は枯渇傾向にあるため、粘結炭、及びコークス価格は上昇傾向となっている。このコークス価格の上昇は製鉄事業や廃棄物溶融炉のランニングコスト上昇の一因となっており、特にコークスを使用しない焼却方式と競合する廃棄物溶融炉においては、安価なコークスの調達は大きな課題となっている。コークス原料としてより低品位な石炭まで利用し原料範囲を拡大することで、原料、コークス価格を抑制するとともに、石炭資源の利用拡大を可能とする取組みが重要である。

2 溶融炉用コークスに求められる条件

図1に廃棄物溶融炉の一つであるシャフト炉式ガス化溶融炉の概要を示す^{5), 6)}。廃棄物はコークスと共にシャフト炉の炉頂から炉内に投入される。廃棄物中の可燃分は熱分解されてガス化し、発生ガスは後段の燃焼室へと排出され完全燃焼された後、ボイラーでエネルギーを回収する。廃棄物中の不燃分は炉内を降下し、コークス燃焼熱により1,700～1,800℃の高温となった炉底で溶融処理され、スラグ・メタルとして回収される。スラグ・メタルは資

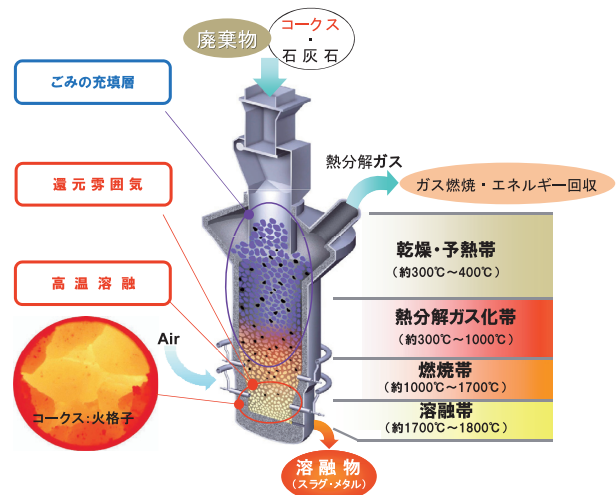


図1 シャフト炉式ガス化溶融炉の概要
Fig. 1 Features of direct melting system

源として、全量有効に利用される。

シャフト炉式ガス化溶融炉内でのコークスの役割は、①熱源、②還元材、③通気、通液維持材、の3点である。製鉄用高炉とシャフト炉式ガス化溶融炉を比べると、縦型のシャフト炉という点は共通であるが、高炉は炉容積が約4,000～5,000m³であり、かつ高炉内に装入する鉄鉱石(焼結鉱)の比重が大きい。そのため高炉では、高炉内の通気性を維持するために、粒径が大きく(平均粒径は約50mm)、高強度なコークスが必要である。これに対して、シャフト炉式ガス化溶融炉は炉容積が約150m³規模と小さく、かつごみは比重が小さいため、炉底でコークスに掛かる荷重は高炉に比べ相対的に小さい。このためシャフト炉式ガス化溶融炉では、高炉用コークスに比べて低強度のコークスが使用可能である。現状、シャフト炉式ガス化溶融炉では高炉用コークスを使用しているが、強度としては過剰である。シャフト炉式ガス化溶融炉専用のコークスとして、高炉用より強度が低くても、原料中の低品位な石炭の比率を大幅に増やすことで安価とすることが出来れば、溶融炉事業の競争力を向上させ、また石炭資源の有効利用にも資する。

3 低品位な石炭を使用した成型コークス製造技術

3.1 成型コークス製造技術の概要

高炉用コークスは、一般的には室炉式コークス製

造法(以下室炉法と記す)により製造されている。室炉法で高強度の кокс を製造するためには、石炭が軟化熔融～再固化する炭化過程において強固な кокс 構造が形成される必要があり、粘結性のある良質な石炭(粘結炭)が必須である。また粘結性が低く、かつ揮発分が多い低品位な石炭の比率が増加すると、кокс 強度は大きく低下してしまうため、原料中の低品位な石炭の比率を大幅に増やすことは困難である。そこで、従来必須であった粘結炭を使用しないことを目標に、低品位な石炭から кокс を製造する方法として、成型 кокс 法の適用を検討した。成型 кокс 法では、石炭を事前に成型することにより石炭粒子間の密着性が向上するため、粘結性の少ない低品位な石炭を利用できる。図2に成型 кокс 法のプロセスフローを示す⁷⁾。はじめに石炭を粉碎乾燥し、混練機にてバインダー(ソフトピッチなど)と混練する。その後、成型機にて石炭を加圧して成型炭(図3)を製造する。続いて成型炭を豎型の乾留炉上部より炉内に装入し、乾留炉下部より吹き込まれる高温ガス(約950℃)により

成型炭を直接加熱して還元雰囲気にて乾留することで成型 кокс を製造する。ここで、乾留用高温ガスには、成型炭の乾留ガスを部分燃焼させた燃焼排ガスを利用することで、外部燃料を投入することなく成型炭を乾留することが可能である。

一方、低品位な石炭から成型 кокс を製造する課題として、低品位な石炭は揮発分が多いため、成型炭の乾留過程で成型炭内部より発生する乾留ガスにより成型炭が膨張し、кокс 強度が低下することが挙げられる。従って成型 кокс 強度は、成型炭強度や、乾留ガス発生量等の石炭乾留特性の影響を受けると推測され、成型 кокс 法において低品位な石炭をより多く使用するためには、石炭性状(揮発分、粘結分)や成型 кокс 法の各単位操作(成型条件、乾留条件)の影響度を確認することが必要である(図4)。本報告ではこれらの条件の成型 кокс 強度への影響度合いを評価した上で、低品位な石炭を使用した場合においても、シャフト炉式ガス化熔融炉で使用できる強度の成型 кокс 製造条件を整理することを目的とした。

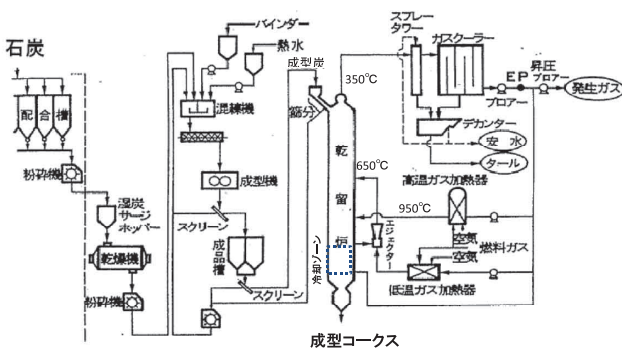


図2 成型кокс製造プロセスフロー⁷⁾
Fig.2 Schematic diagram of formed coke process

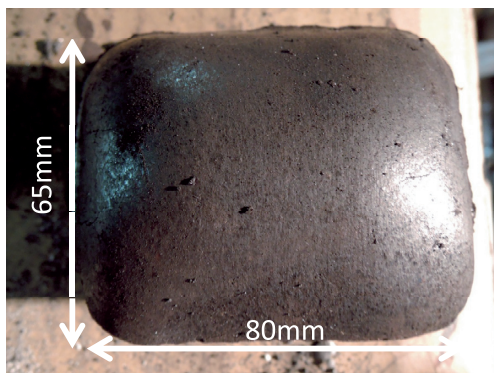


図3 成型炭(ブリケット)の外観一例
Fig.3 Image of formed coal briquette

3.2 低品位な石炭を使用した成型кокс製造条件の確立

成型кокс強度に影響を与える因子として、①石炭性状、②成型条件、③乾留条件について検討した。まずはラボスケールでの検討として、直径40mm×高さ40mmの円柱型の成型炭タブレットを電気乾留炉で乾留し、成型коксを作成、評価した。成型はダイスに石炭を投入し、1軸圧縮器で圧縮することで行った。乾留は、小型電気炉で昇温パターンを設定し窒素雰囲気にて行った。また成型коксの強度評価については、圧壊試験装置を用いて成型коксタブレットを横向きに圧壊し、引張強度を測定した(図5)。実際のプロセスでは、粘結性補填のためにバインダーを使用するが、本試験は石炭性状単味のкокс強度に与える影響を検討するためバインダー無しの条件にて実施した。

3.2.1 石炭性状の成型кокс強度への影響

石炭性状の成型кокс強度への影響を検討するため、半無煙炭(石炭A)、粘結炭(石炭B、C)および一般炭(石炭D、E)を準備した。ここで一般炭

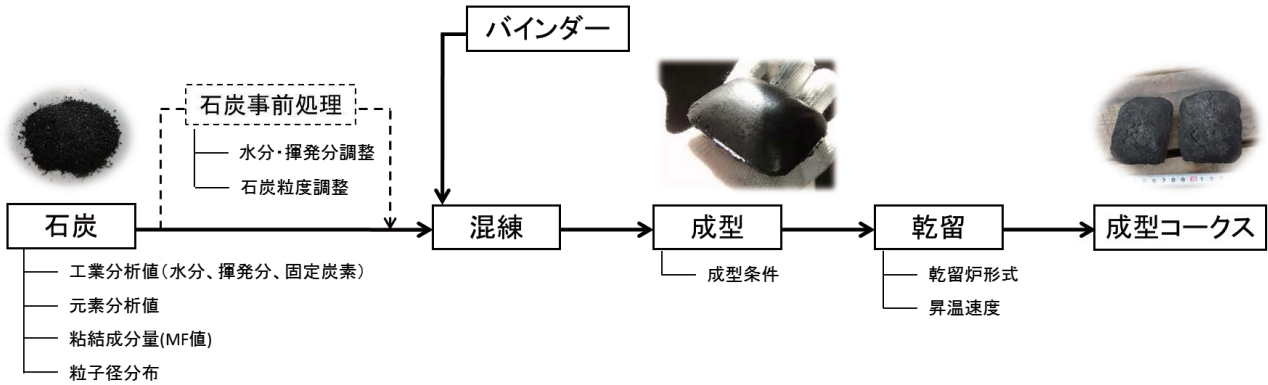


図4 成型コークス強度の支配要因
Fig. 4 Influence factor of the strength of formed coke

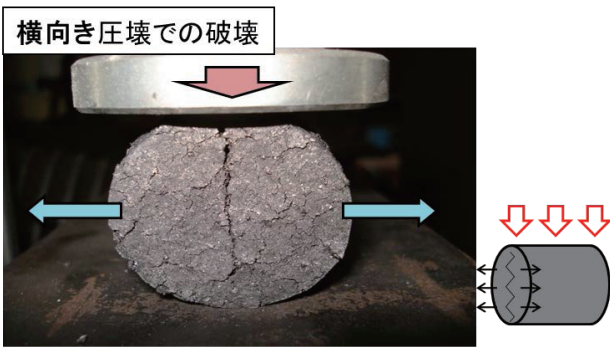


図5 成型コークス引張強度測定方法
Fig. 5 Method of tensile strength measurement for formed coke

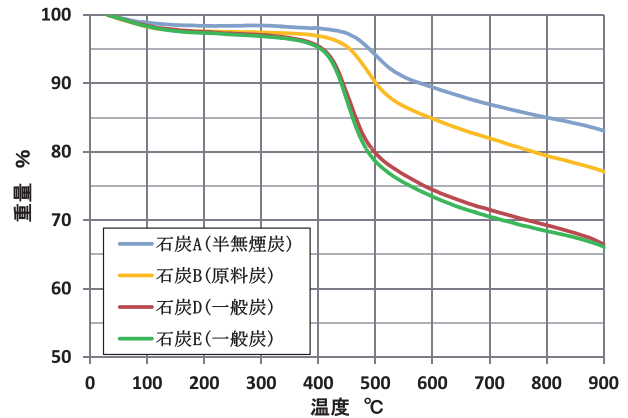


図6 石炭乾留時の重量減量曲線
Fig. 6 Thermal decomposition curve of tested coals

表1 石炭性状
Table 1 Analytical result of tested coals

		全水分 TM (% -AR)	工業分析				元素分析					原子数比		ギーセラー 最高流動度 MF (log (ddpm))
			水分 IM (% -AD)	灰分 Ash (dry%)	揮発分 VM (dry%)	固定炭素 FC (dry%)	C (dry%)	H (dry%)	S (dry%)	N (dry%)	O (dry%)	O/C	H/C	
石炭 A	半無煙炭	14.73	6.93	8.20	15.50	76.30	82.53	3.89	0.37	1.28	3.81	0.03	0.57	0.00
石炭 B	粘結炭	15.00	2.10	8.80	25.20	66.00	79.40	4.50		1.30	5.10	0.05	0.68	2.22
石炭 C	粘結炭	9.30	1.90	10.20	23.50	66.30	78.90	4.60		1.80	4.20	0.04	0.70	3.11
石炭 D	一般炭	11.51	3.66	12.80	33.30	53.90	73.50	4.93	0.53	1.68	6.60	0.07	0.80	1.90
石炭 E	一般炭	5.30	2.60	10.10	34.70	55.20	72.70	4.69		1.58	9.60	0.10	0.77	0.95

※AR : As Received basis ※AD : Air Dry basis ※回転数 ddpm : Dial Division per Minute

は、従来の室炉式コークス炉では使用不可であるという観点から、コークス製造用石炭としては低品位な石炭の一種として捉える。石炭試料の性状を表1に示す。揮発分は、半無煙炭から粘結炭、一般炭の順に増加する。粘結性の指標のひとつであるギーセラー最高流動度(MF 値)は粘結炭が高く、低石炭化度の一般炭は低い。また高石炭化度の半無煙炭は、全く粘結性が無い。次に、各石炭について熱天秤を用いて加熱時の重量変化(窒素雰囲気)を測定し、乾留挙動を評価した。図6に各石炭の重量減量曲線を

示す。石炭は400℃～500℃の温度域で揮発分の大部分が放出される。一般炭は、半無煙炭や粘結炭に比べ揮発分が多いため重量減量率が高い。

作成した成型コークスの外観と強度測定結果を図7に示す。一般炭の成型コークスは膨張し、亀裂が発生していることがわかる。また、半無煙炭の成型コークスでは亀裂発生は確認できない。これは、半無煙炭は揮発分が少ないためであると考えられる。ただし粘結成分が全くないため粒子間接着が不十分であり、成型コークス強度は低い。一方、粘結成分



図7 成型コークス外観と引張強度の比較(900℃乾留後)
Fig. 7 Comparison of appearance and tensile strength of formed coke (after carbonization at 900°C)

が過剰だと、液状化により形状維持ができずに強度が低下する(石炭C)。成型コークスの高強度化には、適当な粘結成分量が必要であることがわかる。

ここで、成型コークスの乾留過程の挙動をより詳細に確認するため、乾留途中の各温度にて成型炭を取出し、乾留前からの体積膨張率を温度毎に算出した(図8)。揮発分の多い一般炭である石炭Dの成型炭は、揮発分の少ない石炭Aや石炭Bの成型炭に比べて膨張量が大きいことがわかる。このことから、一般炭より製造した成型コークスでは、揮発分が多いため、400℃~500℃付近での脱ガスにより粘結成分による粒子間接着が阻害され、膨張亀裂が発生したと推測される。

次に石炭Eを事前に450℃にて乾留し、揮発分を35%から20%に減少させた石炭の成型コークス外観を図9に示す。揮発分を減少させることにより膨張亀裂を抑制でき、また成型コークス強度は500N/個から1700N/個に上昇した。上記結果より、石炭の事前乾留で揮発分を低減し、400℃~500℃の脱ガス膨張を抑制することで、コークス亀裂発生を防ぎ、強度を向上させることが可能であることがわかった。なお、石炭E事前乾留炭の成型コークスが石炭Dの成型コークスより強度が低いのは、石炭Eは石炭Dより粘結成分量(MF値)が低いためであると推測される。粘結成分量については、バイ

ンダー添加により調整可能であり、安価バインダー開発が今後の課題である。

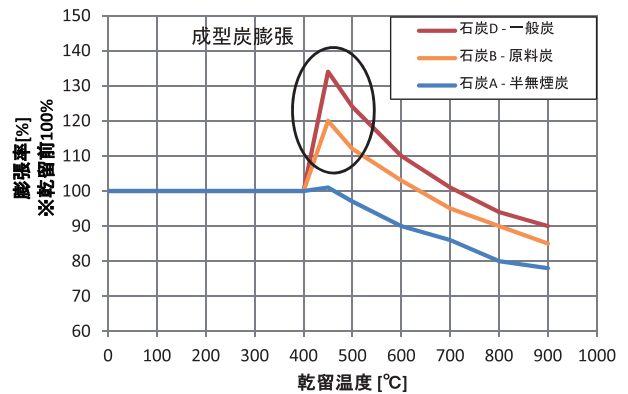


図8 成型炭の乾留過程における膨張・収縮量
Fig. 8 Dilatation and contraction of formed coal during carbonization



図9 石炭事前乾留処理による成型コークス形状への影響
Fig. 9 The effect of pre-carbonization treatment on formed coke's appearance

3.2.2 成型条件の検討

前項にて記した通り、成型コークスの強度を向上させるには乾留時における膨張抑制が必要であるが、膨張抑制には、揮発分を低減させることに加えて、成型炭強度を高めることも効果的である。そこで成型条件の成型コークス強度への影響を検討するために、同じ石炭Dを異なる成型条件にて成型した成型炭にて、成型コークスを製造し評価した。まず成型炭強度と成型コークス強度の関係を図10に示す。成型炭強度が高いほど、成型コークス強度が高い。強度19N/個の成型炭と強度41N/個の成型炭の温度毎の膨張量を図11に示す。成型炭強度が高い方が膨張抑制できており、成型炭強度を高めて膨張を抑制することで成型コークス強度が上昇していることがわかる。そこで成型炭強度に影響を与える因子の中で、特に影響が大きいと推測される成型圧、水分量及び石炭粒子径分布について検討した。

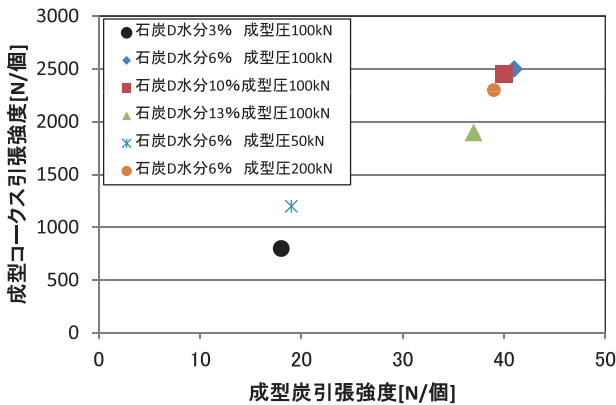


図10 成型炭強度と成型コークス強度の関係
Fig.10 Relationship between formed coal and formed coke strength

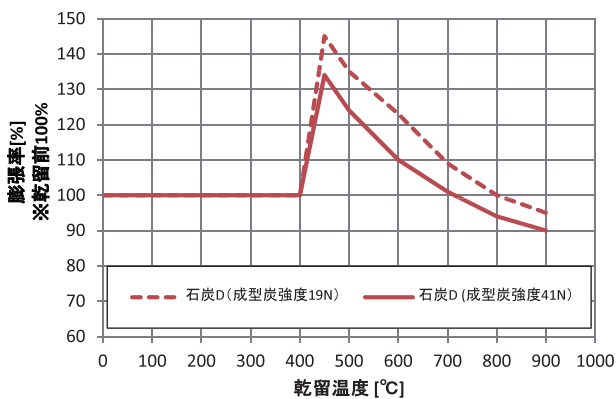


図11 成型炭強度の異なる成型炭の乾留過程における膨張・収縮量
Fig.11 Dilatation and contraction of formed coal during carbonization

まず成型圧の影響について、図12に成型圧と成型炭強度の関係を示す。成型圧を上げるにしたがって成型炭強度は上昇するが、成型圧が高すぎると成型炭強度が低下する。成型圧が高すぎるとスプリングバック(成型圧が解放された瞬間に弾性ひずみエネルギーが急激に解放され、成型炭の形状が変化し亀裂を発生させる現象)が起こったことが原因であると推測される。よって、成型圧についてはスプリングバックによる割れを起こさない成型圧とすることが重要である。

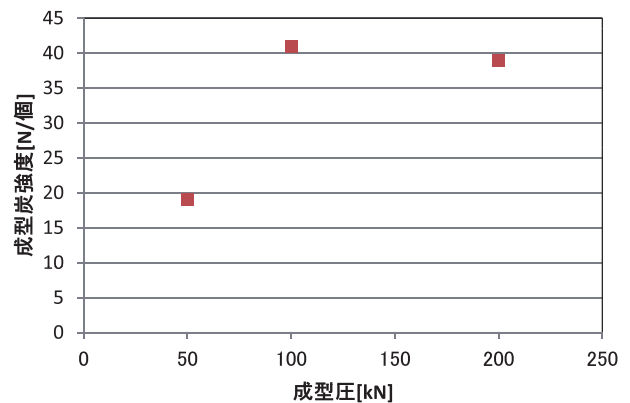


図12 成型炭強度に及ぼす成型圧の影響(石炭D)
Fig.12 Effect of molding pressure on formed coal strength (coal D)

次に水分量の影響について、図13に水分量と成型炭強度の関係を示す。水分量が増えるにしたがって成型炭強度は上昇するが、水分量が多すぎると成型炭強度は低下する。この理由は以下のように推測される。まず成型炭粒子間空隙の水分が少ないと、水の毛管力によって石炭粒子同士が接着する力が弱い

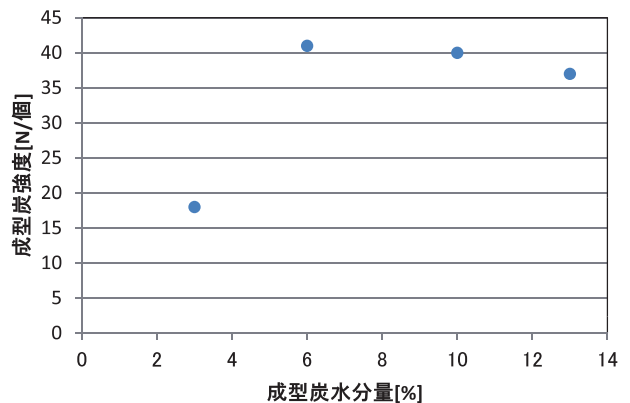


図13 成型炭強度に及ぼす水分量の影響(石炭D)
Fig.13 Effect of moisture content on formed coal strength (coal D)

ために、成型が困難である。粒子間空隙中の水分量が多くなると、水の毛管力による石炭粒子同士の接着が形成されるため、成型炭の強度が向上する。さらに水分が多くなると、液層同士が連続していき毛管力は弱まるが、今度は粒子同士の潤滑作用が働くことで粒子同士が密に噛み合う様になり、強度はさらに上昇する。しかし、水分量が過剰であると自由液面が存在しスラリー状態となり粒子間抵抗が減少し強度が低下する。

最後に粒子径分布の影響について検討した。石炭をふるい分けにより粒径毎に分けたものを再調査することで、粒子径分布がブロードである石炭試料(平均粒子径 $D_{50} = 300\mu\text{m}$, 幾何標準偏差 $\sigma_g = 4.0$)と、粒子径分布が狭い石炭試料(平均粒子径 $D_{50} = 300\mu\text{m}$, $600\mu\text{m}$, $1000\mu\text{m}$, $\sigma_g = 1.7$)を調整した。粒子径分布を図14に示す。ここで、幾何標準偏差 σ_g は、下記で定義され、この値が大きいほど粒子径分布が広いことを意味する⁸⁾。

$$\sigma_g = (\text{積算ふるい下}84.13\% \text{径 } D_{U84.13} / 50\% \text{粒子径 } D_{50})$$

これら試料を用いて同一条件にて成型した成型炭の、密度と幾何標準偏差の関係を図15に示す。同一の分布幅をもつ粒子群($\sigma_g = 1.7$)では、平均粒子径が異なっても成型炭の密度はおおよそ同じになるが、より分布が広い粒子群($\sigma_g = 4.0$)を使用した場合、成型炭はより高密度になっていることがわかる。これは、分布が広いほど、粒子径比が大きい粒子が多く存在するため、粒子間に小粒子が入り込みやすくなったためと考えられる。その際の成型炭の強度を確認すると(図16)、分布幅が広い粒子群($D_{50} = 300\mu\text{m}$, $\sigma_g = 4.0$)では、同一平均粒子径で分布幅が狭い粒子群($D_{50} = 300\mu\text{m}$, $\sigma_g = 1.7$)と比べて高強度となった。一方、同一分布幅($\sigma_g = 1.7$)では、平均粒子径が大きくなるほど成型炭の強度が低下した。これは平均粒子径が大きくなることで石炭粒子の比表面積が減少するため、水やバインダーと石炭粒子の接着面積が低下したためと考えられる。したがって粒子径分布については、平均粒子径が小さく、かつ粒子径分布が広いほど良いことがわかった。

このように粒子径分布や水分量、成型圧を調整することで、成型炭強度を向上させ、成型コークス強

度を向上させることが可能である。また成型炭強度向上には、石炭の親水・疎水性の特性差に応じた最適バインダーの選定が重要であり⁹⁾、石炭性状に応じた最適バインダーの開発は今後の課題である。

3.2.3 乾留昇温速度の成型コークス強度への影響

成型コークスの強度は、乾留炉の昇温速度によっても大きな影響を受ける^{10), 11)}。石炭の乾留速度を上昇させることにより、石炭の軟化溶解性が向上す

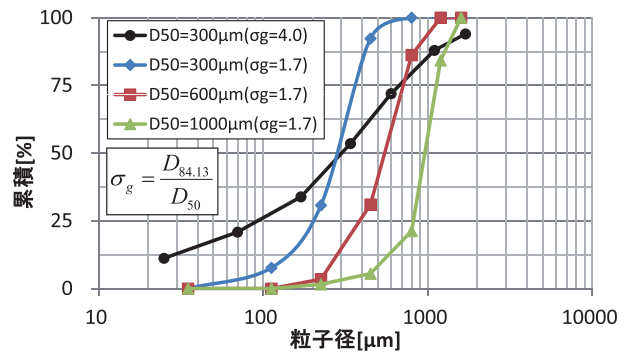


図14 石炭粒子径分布
Fig.14 Coal particle size distribution

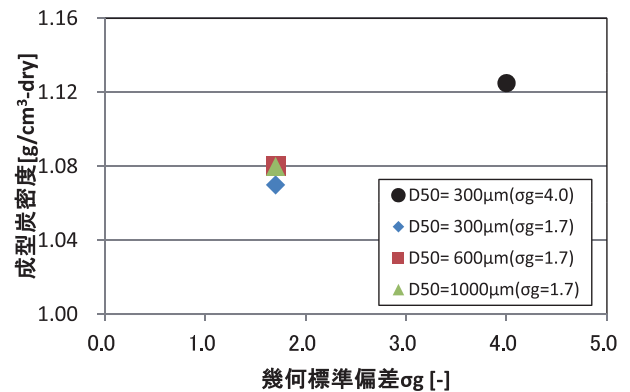


図15 成型炭密度に及ぼす粒子径分布(幾何標準偏差)の影響
Fig.15 Effect of coal particle size distribution on formed coal bulk density

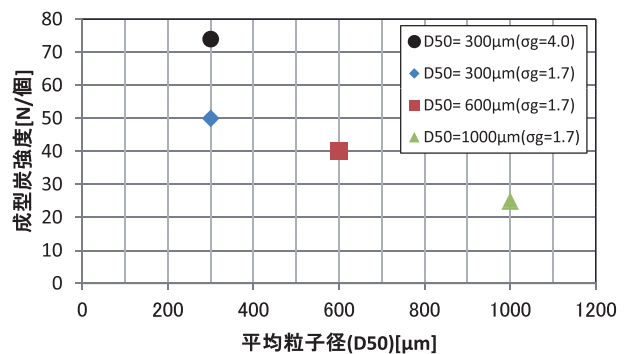


図16 成型炭強度に及ぼす石炭粒子径の影響
Fig.16 Effect of coal particle size on formed coal strength

るため^{12),13)}、急速加熱処理は粘結性の乏しい低品位な石炭を利用する有効な手段のひとつであるが、昇温速度が適正な範囲を超えるとコークス塊内に亀裂が生じ(図17)、強度が低下する。この原因は、急激に温度上昇することで内部で発生するガス圧が上昇することや、成型炭内外に温度差がつくことで、ガス発生膨張域と熱収縮域が混在し、成型炭内の熱膨張差、熱収縮量差を起因とした熱応力が発生すること、であると推測される^{14),15)}。一方、昇温速度を小さくするとコークス塊内に亀裂は生じないが、石炭粒子間の接着強度が低下する。成型炭の大きさや石炭の揮発分、粘結性に依りて適切な乾留速度を設定すること、及びその乾留速度を実現する乾留炉の検討が今後の課題である。

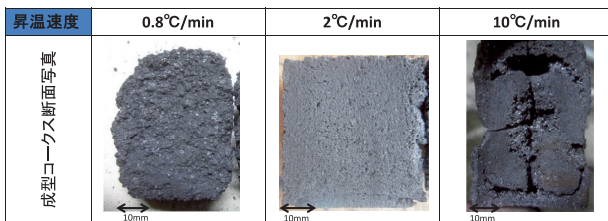


図17 各昇温速度における成型コークス内部構造
Fig.17 Comparison of formed coke's inner structure with different heating rate

4 低品位な石炭を使用した成型コークスの溶融炉への適用確認

以上より、低品位な石炭から高強度成型コークスを製造するためには、①事前乾留処理や揮発分の少ない半無煙炭配合による揮発分量調整、②成型条件最適化による成型炭強度向上、③乾留昇温速度の最適化、に着目することが重要であることがわかった。

この知見を元に、パイロットプラント(成型コークス製造能力8トン/日)にて、粘結炭を使用しない成型コークス製造を試みた。主な製造条件を表2に示す。揮発分量を最適化するため、一般炭と半無煙炭を揮発分量が25%になるように配合し、バインダーとしてソフトピッチを適量添加した。成型はダブルロール成型機にて行い、鑿型の乾留炉にて乾留し、成型コークスを合計30トン製造した。成型コークス外観を図18に示す。外観は亀裂も少なく良好であり、また成型コークス強度は平均5000Nであった。

表2 成型コークス製造条件
Table 2 Manufacturing condition of formed coke

石炭	一般炭+半無煙炭 ※混炭後揮発分25%
バインダー	ソフトピッチ(SOP)
石炭粒子径分布	$D_{50}=400\mu\text{m}$ $\sigma_g=4.0$
昇温速度	2°C/min
成型コークス強度	5000N/個



図18 溶融炉向け成型コークスの外観
Fig.18 Image of formed coke briquette for direct melting system

そして、製造した成型コークスの溶融炉実機における使用試験を実施したところ、問題なく使用できることを確認でき、低品位な石炭を主な原料として、溶融炉で使用可能な強度を持つ成型コークスの製造にめどを立てた。さらなる高強度化、低コスト化に向けた、安価なバインダー開発や最適乾留速度を実現可能な乾留炉の開発が今後の課題である。

5 結言

低品位な石炭を使用して溶融炉用コークスを製造する技術として、成型コークス製造法について検討した。その結果、低品位な石炭を使用する場合においても、①事前乾留処理または半無煙炭を配合し揮発分量を調整すること、②石炭粒子径分布、水分量、成型圧を最適化し、成型炭強度を向上させ膨張を抑制すること、③乾留昇温速度を最適化すること、で溶融炉にて使用可能な成型コークスを製造できることがわかった。

今後は、低品位な石炭の乾留～固化過程におけるコークス化メカニズムについてさらに詳細に調べ、より低品位な石炭を利用可能とするバインダーおよび設備技術の開発を進めていく所存である。

参考文献

- 1) WEC, Survey of Energy Resources 2013
- 2) 加藤健次：粉体技術, 6 (2014), 289-294
- 3) 小菅克志, 武田卓, 水野正孝, 加藤健次：日本エネルギー学会誌, 93(2014), 1106-1114
- 4) 武田卓, 小菅克志, 糸永眞須美, 加藤健次：新日鉄住金エンジニアリング技報, 6 (2015), 55-64
- 5) M. Osada: The Society of Environmental Instrumentation Control and Automation, 10(2006)15-19
- 6) 長田守弘, 星沢康介, 高田純一, 吉本雄一, 柏原友, 西猛：新日鉄エンジニアリング技報, 1 (2010), 15-22
- 7) T. Okuhara, F. Izumiya, T. Matsuo and Y. Tawara: Proc. Ironmak. Conf., 45, 269(1986) 8
- 8) 三輪茂雄：粉体工学通論, 日刊工業新聞社, p. 13
- 9) 有吉大輔, 加藤健次：粉体工学会2014年度秋期研究発表会講演要旨集, (2014), 132-133
- 10) 鈴木朗, 植木誠, 青木秀之, 三浦隆利, 加藤健次, 福田耕一：鉄と鋼, 84(1998), 1-6
- 11) K. Goto, M. Ueki, H. Aoki, T. Miura, K. Kato and I. Komaki: J. Jpn. Inst. Energy, 76(1997), 214-219
- 12) M. Matsuura, M. Sasaki, K. Saito, K. Kato and I. Komaki: Tetsu-to-Haganè, 89(2003)565-572
- 13) K. Kato, M. Matsuura, M. Sasaki, M. Sakawa and I. Komaki: J. Jpn. Inst. Energy, 83(2004)868-874
- 14) 古牧育男, 池田耕一, 加藤健次, 一田守政, 森寺弘充：鉄と鋼, 82(1996), 98-102
- 15) H. Aoki, A. Ueda, K. Goto, T. Miura, K. Kato and I. Komaki: ISIJ International, 35(1995), 121-126