炭材内装熱間成型ブリケットのガス化反応に及ぼす 雰囲気ガスと温度の影響

植木 保昭*・金山 正男*²・前田 敬之*³・西岡 浩樹*³・清水 正賢*³

Effects of Atmospheric Gas Composition and Temperature on the Gasification of Coal in
Hot Briquetting Carbon Composite Iron Ore

Yasuaki UEKI, Masao KANAYAMA, Takayuki MAEDA, Koki NISHIOKA and Masakata SHIMIZU

Synopsis : The gasification behavior of carbon composite iron ore produced by hot briquetting process was examined under various gas atmospheres such as CO-N₂, CO₂-N₂ and CO-CO₂ at various temperatures. The gasification of coal was affected strongly by atmospheric gas concentration and reaction temperature. Kinetic analysis in various gas atmospheres was carried out by using the first order reaction model, which yields the straight line relation between reaction rate constants for the gasification of coal and the gas concentration. Therefore, reaction rate constants for the gasification of coal in CO-CO₂-N₂ gas atmosphere were written as follows;

$$k_{C1} = a \times k_{C1}(\text{CO}) + b \times k_{C1}(\text{CO}_2) + c \times k_{C1}(\text{N}_2)$$

$$k_{C2} = a \times k_{C2}(\text{CO}) + b \times k_{C2}(\text{CO}_2) + c \times k_{C2}(\text{N}_2)$$

$$a = C_{\text{CO}} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{N}_2}), \quad b = C_{\text{CO}_2} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{N}_2}), \quad c = C_{\text{N}_2} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{N}_2})$$

where, k_{C1} and k_{C2} are the gasification rate constant of the first half(1/s) and the latter half(1/s) respectively, $k_{C1}(\text{CO})$, $k_{C1}(\text{CO}_2)$ and $k_{C1}(\text{N}_2)$ are k_{C1} in 100% CO gas atmosphere (1/s), 100% CO₂ gas atmosphere (1/s) and 100% N₂ gas atmosphere (1/s) respectively, $k_{C2}(\text{CO})$, $k_{C2}(\text{CO}_2)$ and $k_{C2}(\text{N}_2)$ are k_{C2} in 100% CO gas atmosphere (1/s), 100% CO₂ gas atmosphere (1/s) and 100% N₂ gas atmosphere (1/s) respectively, C_{CO} , C_{CO_2} and C_{N_2} are the concentration of CO gas (vol%), CO₂ gas (vol%) and N₂ gas (vol%) respectively.

Key words: ironmaking; carbon composite iron ore; hot briquetting; coal; atmospheric gas; temperature; gasification rate.

1. 緒言

石炭と鉄鉱石の混合体である炭材内装塊成鉱は、従来の高炉原料である焼結鉱や鉄鉱石ペレットと比較して高速還元が可能な製鉄原料である。近年、高速還元可能な製鉄法として回転炉床法の開発が進み、回転炉床炉を用いて短時間で還元鉄を製造するプロセスがダスト処理の用途で実用化されている。また、一部の高炉ではセメント等のバインダーによって塊成化するコールドボンド法で製造されたコールドボンドペレット等の炭材内装塊成鉱が使用¹⁻⁴⁾されているが、コールドボンド法で製造した炭材内装塊成鉱は、強度を得るために長時間の養生と広大な用地が必要であり、スラグ比の増加や高温強度が低い等の問題があり、その使用量は少量となっている。

このようなコールドボンド法の問題点を解決するために、バインダーレスで高密度・高強度な炭材内装塊成鉱を製造する方法として熱間成型法^{5,6)}、すなわち石炭粉と鉱石粉

とを石炭が熱可塑性を示す温度域に加熱し加圧成型する方法が開発された。この熱間成型法で製造された炭材内装塊成型ブリケットは石炭と鉄鉱石との密着性が高いため、高強度で高還元性を有する製鉄原料である。

この炭材内装熱間成型ブリケットの高炉使用に向けて高炉条件下での還元挙動などを明らかにするために基礎的な研究⁷⁻¹¹⁾が精力的に実施されている。高炉条件下で炭材内装熱間成型ブリケットを使用すると、還元反応の開始温度が低下し、高温側で還元速度が急激に上昇する。また高炉熱保存帯温度が低下し、COガス利用率が上昇するため還元材比低減の可能性¹²⁾があることが明らかになっている。しかしながら、いずれの研究においても炭材のガス化反応についてはほとんど言及されていない。特に、高炉熱保存帯でガス化せずに残留した炭素は高炉融着帯での浸炭反応に大きく影響を与えられ考えられるが、高炉熱保存帯以降での炭材の残留量については明確になっていない。

そこで、本研究では炭材内装熱間成型ブリケットの高炉

平成18年5月17日受付 平成18年9月11日受理 (Received on May 17, 2006; Accepted on Sep. 11, 2006)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

*² 九州大学大学院生 (現: 同和鉱業(株)) (Graduate Student, Kyushu University, now Dowa Mining Co.)

*³ 九州大学大学院工学研究院 (Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University)

Table 1. Chemical analysis of sample. (mass%)

T-Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C
53.1	0.005	2.07	0.14	0.91	0.09	17.51

使用を想定し、炭材のガス化反応に及ぼす温度と雰囲気ガスの影響に関して基礎的な検討を行い、温度と雰囲気ガス組成を考慮した炭材内装熱間成型ブリケットのガス化反応速度式を求め、高炉条件下でのガス化反応速度の推定を試みた。

2. 実験および方法

2.1 試料

試料は、鉄鉱石粉と石炭を混合し約500°Cで熱間成型法によって製造された炭材内装熱間成型ブリケットを、ペレット状に成形したもの（以下CPと記す）を用いた。CPの平均質量は約2.0g、直径は約11.2mm、平均気孔率は約18%である。CPの化学組成をTable 1に示す。CPの炭素含有量は約18mass%であり、炭素と酸化鉄中の酸素のモル比は約1.02となる。

2.2 実験装置および実験方法

実験装置は前報¹³⁾と同様のものを用いた。実験方法は、試料をまず炉内の約500°Cの位置に置き、N₂ガス雰囲気中で30min保持して、石炭中の揮発成分をある程度除去した。予熱後、所定ガス雰囲気下および実験温度に設定した均熱帯に降下させ反応を開始させた。反応による重量変化は熱天秤により測定した。なお、雰囲気ガスはCO-N₂、CO₂-N₂、CO-CO₂混合ガスを用い、COあるいはCO₂を0~100%まで20%ずつ変化させた。ガス流量は $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (s.t.p.)、実験温度は900°C、1000°C、1100°Cの3水準とした。実験時間は900°Cと1000°Cで15, 30, 60, 90 min、1100°Cで5, 10, 15, 20 minと固定して実験を行った。実験後、試料を炭素分析することにより残留炭素濃度を求め、その値を基に(1)式によりガス化率を算出した。

$$F_C = \frac{W_0 \cdot D_{C0} - W \cdot D_C}{W_0 \cdot D_{C0}} \dots\dots\dots (1)$$

また、高炉での熱保存帯を想定した実験も行った。熱保存帯の温度は1000°C、ガス組成は30%CO-10%CO₂-60%N₂と仮定し、この条件下でガス流量を $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (s.t.p.)とした。実験時間は15, 30, 60, 90 minの4水準に設定し、実験後同様にガス化率を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ガス化率曲線

CO-N₂、CO₂-N₂、CO-CO₂混合ガス雰囲気における

Fig. 1. Gasification curves of carbon composite pellet with CO-N₂ gas mixtures at 1000°C.

Fig. 2. Gasification curves of carbon composite pellet with CO₂-N₂ gas mixtures at 1000°C.

Fig. 3. Gasification curves of carbon composite pellet with CO-CO₂ gas mixtures at 1000°C.

1000°Cでのガス化率曲線をそれぞれFig. 1, 2, 3に示す。

Fig. 1より、CO-N₂混合ガス雰囲気の場合は雰囲気中のCO濃度が大きくなるにつれてガス化率は小さくなり、90min反応させると100%N₂ではガス化率は約0.8であるのに対し、雰囲気ガス中にCOガスが存在すると0.4-0.6程度まで低下する。また100%N₂以外、CO濃度にかかわらずガス化率曲線は30min以降でほぼ停滞している。この理由として、CO-N₂混合ガス雰囲気の場合はこの時間までに還元率が0.8~1.0まで到達し還元がほぼ終了するため、ガス化反応に必要なCO₂ガスが生成されなくなり、ガス化反

応が停滞するものと考えられる。一方, Fig. 2とFig. 3示すようにCO₂-N₂およびCO-CO₂混合ガス雰囲気の場合は, CO₂濃度が大きくなるにつれてガス化率も大きくなり, 20%CO₂以上のガス組成で90min反応させると, ガス化率が0.9以上までガス化反応が進行することが分かる。CO₂-N₂混合ガスとCO-CO₂混合ガス雰囲気を20%CO₂, 反応時間90minにおいてガス化率で比較すると, CO₂-N₂混合ガスでは0.96, CO-CO₂混合ガスでは0.87となり, ガス化率に及ぼすCO₂濃度の影響はCO₂-N₂混合ガスのほうが大きいことが分かる。ところで(2)式で示される

ガス化反応は雰囲気中のCOガス濃度が大きくなるにつれて駆動力が小さくなる。従ってCO-CO₂混合ガス雰囲気よりもCO₂-N₂混合ガス雰囲気のほうがガス化反応の駆動力が大きくなるため, CO₂-N₂混合ガス雰囲気のガス化率が大きくなったものと考えられる。

またここには示していないが, 900°Cや1100°Cでも同様の傾向を示した。

3・2 ガス化反応速度への雰囲気ガスの影響

前報¹³⁾では, CPのガス化反応を炭素残留量に比例する一次式で解析した結果を報告した。そこで本研究でも同様の解析を行った。この一次反応モデルで用いた式を(3), (4)式に示す。(3)式は反応前半, (4)式は反応後半を表わす式である。

$$\ln(1-F_C) = -k_{C1}t \quad (F \leq F_C^*) \cdots \cdots (3)$$

$$\ln(1-F_C) = -k_{C2}t + (1-k_{C1}/k_{C2}) \ln(1-F_C^*) \quad (F > F_C^*) \cdots \cdots (4)$$

Fig. 4に一例として1000°C, CO₂-N₂系雰囲気での炭素の未反応率の自然対数ln(1-F_C)と実験時間tの関係を示す。図中の実線は(3)式を, 破線が(4)式を表わしており, 反応前半のガス化速度定数k_{C1}は実線の傾き, 後半のガス化速度定数k_{C2}は破線の傾きより求めた。ここで, Fig. 4の前半(実線)と後半(破線)の交点(×印)を反応前半と後半の臨界ガス化率(F_C^{*})と定めた。

以上の解析から得られたk_{C1}, k_{C2}とガス組成の関係をそれぞれFig. 5, Fig. 6に示す。Fig. 5とFig. 6より, 雰囲気ガスの種類に関係なく, k_{C1}やk_{C2}とガス組成の間には直線関係があり, CO濃度が上昇するとともにk_{C1}とk_{C2}とは減少し, CO₂濃度が上昇するとともに増加することが分かる。また, 同じCO₂濃度ではCO-CO₂混合ガスよりもCO₂-N₂混合ガスのガス化反応速度が速く, 同じCO濃度ではCO-N₂混合ガスよりもCO-CO₂混合ガスのガス化反応速度が速く, 同じN₂濃度ではCO-N₂混合ガスよりもCO₂-N₂混合ガスのガス化反応速度が速くなっている。このことから全体的にCO₂-N₂混合ガスのガス化反応速度が一番大きく, 次がCO-CO₂混合ガスで, CO-N₂混合ガスが一番小さく

Fig. 4. Relationship between $\ln(1-F_C)$ and time reacted with CO₂-N₂ gas mixtures at 1000°C.

Fig. 5. Relationship between k_{C1} and gas composition at 1000°C.

Fig. 6. Relationship between k_{C2} and gas composition at 1000°C.

なっており, ガス化反応速度はCO₂ガスの存在によって大きく影響されることが分かる。この直線よりk_{C1}やk_{C2}とガス組成の関係を求めると, それぞれ(5), (6), (8), (9), (11), (12)式が得られる。またln(1-F_C^{*})とガス組成の間にも直線関係が成り立ち, その関係式を求めると(7), (10), (13)式が得られる。

CO-N₂混合ガス雰囲気

$$k_{C1} = -2.26 \times 10^{-4} \times C_{CO} / (C_{CO} + C_{N_2}) + 5.48 \times 10^{-4} \cdots \cdots (5)$$

$$k_{C2} = -1.04 \times 10^{-4} \times C_{CO} / (C_{CO} + C_{N_2}) + 1.49 \times 10^{-4} \cdots \cdots (6)$$

$$\ln(1-F_C^*) = 0.35 \times C_{CO} / (C_{CO} + C_{N_2}) - 0.79 \cdots \cdots (7)$$

CO₂-N₂ 混合ガス雰囲気

$$k_{C1}=6.23 \times 10^{-4} \times C_{CO}/(C_{CO_2}+C_{N_2})+5.34 \times 10^{-4} \quad \cdots \cdots (8)$$

$$k_{C2}=8.86 \times 10^{-4} \times C_{CO_2}/(C_{CO_2}+C_{N_2})+2.59 \times 10^{-4} \quad \cdots \cdots (9)$$

$$\ln(1-F_C^*)=-2.24 \times C_{CO_2}/(C_{CO_2}+C_{N_2})-0.55 \quad \cdots \cdots (10)$$

CO-CO₂ 混合ガス雰囲気

$$k_{C1}=8.70 \times 10^{-4} \times C_{CO_2}/(C_{CO}+C_{CO_2})+3.09 \times 10^{-4} \quad \cdots \cdots (11)$$

$$k_{C2}=1.05 \times 10^{-3} \times C_{CO_2}/(C_{CO}+C_{CO_2})+8.77 \times 10^{-5} \quad \cdots \cdots (12)$$

$$\ln(1-F_C^*)=-2.72 \times C_{CO_2}/(C_{CO}+C_{CO_2})-0.02 \quad \cdots \cdots (13)$$

900°Cや1100°Cの全ての雰囲気でも同様の直線関係が成り立ち、関係式が得られたがここでは省略する。

3・3 ガス化反応速度への温度の影響

100% CO, 100% CO₂, 100% N₂ ガス雰囲気における k_{C1} と k_{C2} の温度依存性をそれぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示す。いずれの雰囲気においても両者ともほぼよい直線関係が得られている。反応前半において1100°Cでのガス化反応速度は900°Cの10~13倍と大きく、100% CO₂ ガス雰囲気でのガス化反応速度は100% CO ガス雰囲気の2~4倍であることから、ガス化反応速度に及ぼす影響は雰囲気ガスよりも温度の影響が大きいことが分かる。また反応前半と後半の臨

Fig. 7. Temperature dependence of k_{C1} with various atmospheres.

Fig. 8. Temperature dependence of k_{C2} with various atmospheres.

界ガス化率(F_C^*)と温度の関係は各雰囲気において前報¹³⁾に示したような直線関係となる。これらの解析結果をまとめると(14)~(22)式のように表わせる。

100% CO ガス雰囲気

$$k_{C1}(\text{CO})=\exp(6.92-153 \times 10^3/T) \quad \cdots \cdots (14)$$

$$k_{C2}(\text{CO})=\exp(3.07-128 \times 10^3/T) \quad \cdots \cdots (15)$$

$$\ln(1-F_C^*)_{\text{CO}}=3.62-3.28 \times 10^{-3} T \quad \cdots \cdots (16)$$

100% CO₂ ガス雰囲気

$$k_{C1}(\text{CO}_2)=\exp(9.45-171 \times 10^3/T) \quad \cdots \cdots (17)$$

$$k_{C2}(\text{CO}_2)=\exp(13.7-218 \times 10^3/T) \quad \cdots \cdots (18)$$

$$\ln(1-F_C^*)_{\text{CO}_2}=12.5-1.16 \times 10^{-2} T \quad \cdots \cdots (19)$$

100% N₂ ガス雰囲気

$$k_{C1}(\text{N}_2)=\exp(7.50-156 \times 10^3/T) \quad \cdots \cdots (20)$$

$$k_{C2}(\text{N}_2)=\exp(7.03-164 \times 10^3/T) \quad \cdots \cdots (21)$$

$$\ln(1-F_C^*)_{\text{N}_2}=4.21-3.88 \times 10^{-3} T \quad \cdots \cdots (22)$$

3・4 高炉熱保存帯におけるガス化反応速度の推定

以上の解析結果から k_{C1} , k_{C2} , $\ln(1-F_C^*)$ とガス組成の間には直線関係が成り立ち、CO-CO₂-N₂ 混合ガス雰囲気での見掛けのガス化速度 k_{C1} , k_{C2} や $\ln(1-F_C^*)$ とガス組成の間には以下のような関係式が成り立つと考えられる。

$$k_{C1}=a \times k_{C1}(\text{CO})+b \times k_{C1}(\text{CO}_2)+c \times k_{C1}(\text{N}_2) \quad \cdots \cdots (23)$$

$$k_{C2}=a \times k_{C2}(\text{CO})+b \times k_{C2}(\text{CO}_2)+c \times k_{C2}(\text{N}_2) \quad \cdots \cdots (24)$$

$$\ln(1-F_C^*)=a \times \ln(1-F_C^*)_{\text{CO}}+b \times \ln(1-F_C^*)_{\text{CO}_2}+c \times \ln(1-F_C^*)_{\text{N}_2} \quad \cdots \cdots (25)$$

ただし,

$$a=C_{CO}/(C_{CO}+C_{CO_2}+C_{N_2}), \quad b=C_{CO_2}/(C_{CO}+C_{CO_2}+C_{N_2}), \\ c=C_{N_2}/(C_{CO}+C_{CO_2}+C_{N_2})$$

そこで、(14)~(25)式を用いて高炉における熱保存帯でのガス化反応速度を推定しガス化率を求めた。ここで熱保存帯の温度は1000°C、ガス組成は30%CO-10%CO₂-60%N₂であると仮定し推定を行った。その結果を実験結果より求めたガス化反応速度と合わせてTable 2に示す。実験値と推定値は多少の誤差はあるもののほぼ一致した。またFig. 9に推定したガス化反応速度より求めたガス化率曲線を実

Table 2. Experimental and estimated values of k_{C1} and k_{C2} with 30%CO-10%CO₂-60%N₂ at 1000°C.

	k_{C1} (1/s)	k_{C2} (1/s)
experimental value	5.90×10^{-4}	3.14×10^{-4}
estimated value	6.89×10^{-4}	2.62×10^{-4}

Fig. 9. Experimental and estimated gasification curves of carbon composite pellet with 30%CO-10%CO₂-60%N₂ at 1000°C.

験結果と合わせて示す。実験時間 90 min でガス化率が約 0.9 まで反応が進行しており、高炉の熱保存帯終盤では CP 内の炭材のガス化反応はほぼ終了していることが考えられる。全体的に実験値と推定値はよく合っており、(23)~(25)式を用いることにより CO-CO₂-N₂ 混合ガス雰囲気でのガス化速度を推定し、CP のガス化反応の実験結果を再現できることが分かる。

4. 結言

炭材内装熱間成型ブリケット (CP) の高炉使用を想定し、炭材のガス化反応に及ぼす温度と雰囲気ガスの影響に関して基礎的な検討を行い、温度と雰囲気ガスの影響を考慮した CP のガス化反応速度式により高炉条件下でのガス化反応速度の推定を試み、以下の知見を得た。

(1) CO₂-N₂ 混合ガス雰囲気でのガス化反応速度が最も大きく、ガス化反応速度は CO₂ ガスの存在によって大きく影響される。

(2) 反応前半において 1100°C でのガス化反応速度は 900°C の 10~13 倍と大きく、100% CO₂ ガス雰囲気でのガス化反応速度は 100% CO ガス雰囲気の 2~4 倍で、ガス化反応速度に及ぼす影響は雰囲気ガスよりも温度の影響が大きい。

(3) 雰囲気ガスの種類に関係なく k_{C1} や k_{C2} とガス組成の間には直線関係があり、また k_{C1} や k_{C2} の温度依存性にも直線関係が得られることから、CO-CO₂-N₂ 混合ガス雰囲気でのガス化速度 k_{C1} 、 k_{C2} や $\ln(1-F_C^*)$ とガス組成の間には以下のような関係式が成り立つ。

$$k_{C1} = a \times k_{C1}(\text{CO}) + b \times k_{C1}(\text{CO}_2) + c \times k_{C1}(\text{N}_2)$$

$$k_{C2} = a \times k_{C2}(\text{CO}) + b \times k_{C2}(\text{CO}_2) + c \times k_{C2}(\text{N}_2)$$

$$\ln(1-F_C^*) = a \times \ln(1-F_C^*)_{\text{CO}} + b \times \ln(1-F_C^*)_{\text{CO}_2} + c \times \ln(1-F_C^*)_{\text{N}_2}$$

ただし、

$$a = C_{\text{CO}} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{N}_2}), \quad b = C_{\text{CO}_2} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{N}_2}), \\ c = C_{\text{N}_2} / (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{N}_2})$$

(4) 上述のガス化反応速度式を用いて、高炉熱保存帯を想定した条件下でのガス化反応速度を推定しガス化率を算出したところ、ガス化率は約 0.9 まで到達しており、高炉熱保存帯終盤では CP 内の炭材のガス化反応はほぼ終了していると推定される。

記号

C_{CO}	: 雰囲気中 CO ガス濃度	[vol%]
C_{CO_2}	: 雰囲気中 CO ₂ ガス濃度	[vol%]
C_{N_2}	: 雰囲気中 N ₂ ガス濃度	[vol%]
D_C	: 実験後残留炭素濃度	[mass%]
D_{C0}	: 初期炭素含有濃度	[mass%]
F_C	: ガス化率	[-]
F_C^*	: 反応前半と後半の臨界ガス化率	[-]
k_{C1}	: 反応前半のガス化速度定数	[1/s]
$k_{C1}(\text{CO})$	: 100% CO での k_{C1}	[1/s]
$k_{C1}(\text{CO}_2)$	: 100% CO ₂ での k_{C1}	[1/s]
$k_{C1}(\text{N}_2)$	: 100% N ₂ での k_{C1}	[1/s]
k_{C2}	: 反応後半のガス化速度定数	[1/s]
$k_{C2}(\text{CO})$	: 100% CO での k_{C2}	[1/s]
$k_{C2}(\text{CO}_2)$	: 100% CO ₂ での k_{C2}	[1/s]
$k_{C2}(\text{N}_2)$	: 100% N ₂ での k_{C2}	[1/s]
$\ln(1-F_C^*)_{\text{CO}}$	: 100% CO での $\ln(1-F_C^*)$	[-]
$\ln(1-F_C^*)_{\text{CO}_2}$	: 100% CO ₂ での $\ln(1-F_C^*)$	[-]
$\ln(1-F_C^*)_{\text{N}_2}$	: 100% N ₂ での $\ln(1-F_C^*)$	[-]
R	: ガス定数	[8.314 J/mol·K]
T	: 温度	[K]
t	: 実験時間	[s]
W_0	: 試料初期質量	[g]
W	: 実験後試料質量	[g]

文献

- 1) K.Kojima, T.Miwa, M.Gounou, A.Yumura, S.Suzuki and J.Haruna: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S780.
- 2) K.Kojima, T.Yamaguchi, H.Yamada, J.Haruna, M.Naito and A.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S826.
- 3) M.Inoue, H.Watanabe, H.Kamiyama, K.Takatani and Y.Oda: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S885.
- 4) S.Takagi, H.Maeda, A.Yumura, K.Takatani, T.Osawa, Y.Fujiwara and K.Mio: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S886.
- 5) S.Shirouchi, M.Shimizu, Y.Takenaka and H.Iwakiri: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 807.
- 6) A.Kasai, Y.Matsui, F.Noma, H.Iwakiri and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 313.
- 7) A.Kasai, M.Naito, Y.Matsui and Y.Yamagata: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1212.
- 8) Y.Matsui, M.Sawayama, A.Kasai, Y.Yamagata and F.Noma: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1904.
- 9) A.Kasai and Y.Matsui: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2073.
- 10) M.Nakano, M.Naito, K.Higuchi and K.Morimoto: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2079.
- 11) M.Chu, H.Nogami and J.Yagi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2159.
- 12) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 13) Y.Ueki, T.Maeda, M.Shimizu, Y.Matsui and A.Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1205.