

- Конвертерах, (1960), p. 169 [Металлургия-злат].
- 3) С.И. Аифшиц: *ibid.*, p. 161
- 4) 神戸製鋼: 第11回LD技術懇談会資料, 昭38. 3.
- 5) 本間, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), 3, p. 335
- 6) 日本鋼管: 第8回LD技術懇談会資料, 昭36
- 7) 本間, 他: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 733
- 8) 武田喜三: 純酸素転炉法の研究 (学位論文), 昭36. 9.
- 9) 本間 他: 鉄と鋼, 48 (1962), 4, p. 468
- 10) 鉄鋼便覧 (新版), (1962), p. 605, [丸善]
- 11) J. F. ELLIOT: *The Physical Chemistry of Steelmaking*, (1958), p. 89, [John Wiley & Sons, Inc].
- 12) 中谷, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), 3, p. 400
- 13) 香月, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), 10, p. 1375
- 14) 堀, 他: 鉄と鋼, 46 (1963), 10, p. 1377
- 15) 広畑製鉄所: 第10回LD技術懇談会資料, 昭37. 10.
- 16) 森: 鉄と鋼, 46 (1960), 2, p. 134
- 17) 日本鋼管: 第11回LD技術懇談会資料, 昭. 38. 3

鋼塊の凝固速度と硫黄, 燐, 酸素および

窒素の偏析との関係について*

(鋼塊の凝固に関する研究—I)

中川 義隆**・百瀬 昭次***

Relations between Freezing Rate of Ingot and Segregations of Sulphur, Phosphorus, Oxygen and Nitrogen.

(Studies on the solidification of ingots—I)

Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE

Synopsis:

In this report, relations between freezing rate and segregation of sulphur, phosphorus, oxygen and nitrogen on Fe-S, Fe-P, Fe-O and Fe-N systems were studied, and it was shown that in order to prevent segregation, freezing rates should be above 1.2mm/min, in case of oxygen and 1.8mm/min, in cases of sulphur, phosphorus and nitrogen.

Calculation from measured results shows that the value of K_0^* is 0.15 which is larger than old data, and $\delta/D_S=1.6\sim 3.8\times 10^3$ sec/cm, $\delta/D_P=1.1\sim 3.4\times 10^3$ sec/cm, $\delta/D_O=1.94\times 10^3$ sec/cm and $\delta/D_N=1.15\times 10^3$ sec/cm.

(Received 6 Jan. 1964).

I. 結 言

鋼塊が大型になると凝固速度が著しく遅くなるため、凝固過程中残存溶鋼に溶質原子の濃化が著しく進行し、鋼塊内部に偏析を生ずる。この濃化現象は、いわゆる単なる偏析のみならずその条件のいかんによつては、介在物、気泡、ザク疵などを生成せしめることが認められている。したがつて凝固状況と濃化との関係の解明は健全鋼塊の製造上きわめて重要な問題の1つにされている。本問題に対する研究は過去においても、また現在でもさかんに行われているが^{1)~8)}、その機構がきわめて複雑なため単に凝固後の偏析を調べて、凝固状況と偏析との関係を推定するに留まっているものが多い。また基礎実験も

現場の問題解決に即応した方法はいろいろの問題があつて確立されていない。しかしわれわれが日常遭遇する鋼塊や大型鋳物の偏析に起因する問題は多く、早急に解決を迫られているものが多い。

鋼塊や大型鋳物において偏析に起因する欠陥を防止するために、現在、攪拌凝固法、回転凝固法、遠心鋳造法などの特殊な方法が考案され、このような特殊な方法について検討を加えることも勿論必要であるが、根本的な問題に立戻つて凝固速度と偏析との関係を明かにするこ

* 昭和38年4月, 10月本会講演大会にて発表
昭和38年1月6日受付

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所 理博

*** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所

とは、この種の問題の究明上きわめて重要であると考えられる。

幸に、この種の問題については理論的にかなり詳細な検討がなされているので、実験方法を十分考慮し、それにより多数のデータを得れば実際問題の解明にもかなり役立つものと思われる。

本報では溶鋼の主要成分がそれぞれ単独に存在する純2成分系について、凝固速度と偏析との関係を調べたもののうち、鉄-硫黄、鉄-磷、鉄-酸素および鉄-窒素の各系についての実験結果について報告する。

II. 凝固過程における濃化現象の理論背景

大型鋼塊および鋳物の凝固時における成分の濃化現象および偏析の機構については古くから多くの研究^{1)~6)}がなされ、その主要原因は溶鋼と固鋼における合金成分の溶解度の差異によるものであることが知られている。

一般に固体鉄中の各種合金成分の溶解度は、溶鉄中の溶解度よりも小である。したがって合金成分を含む溶鉄が凝固時に析出する固体鉄中の合金成分の濃度は、最初の溶鉄中のそれよりも小であり、その結果として残存溶鋼中へ両者の濃度差に相当する合金成分の濃化がおこなわれる。この濃化現象は2つの因子すなわち1つは合金成分に関するものであり、平衡状態における液相および固相の濃度をもつて定義される分配係数、他の1つは固液両相の体積の割合、凝固速度、液相中の攪拌状態などを含む凝固過程に関する条件により支配される。

1. 分配係数

Fig. 1 は鉄の融点近傍における凝固速度が無限に遅い場合のいわゆる平衡状態図を示している。いま合金成分濃度 $C_{X(CO)}^L$ の溶鉄が凝固温度 T で凝固を開始したとすると凝固終了後の固体鉄中における成分濃度 C_X^S は

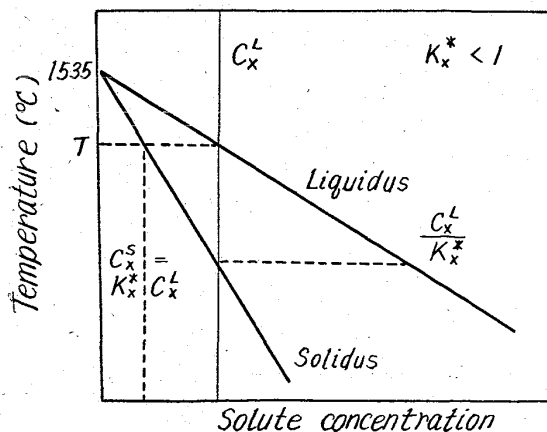
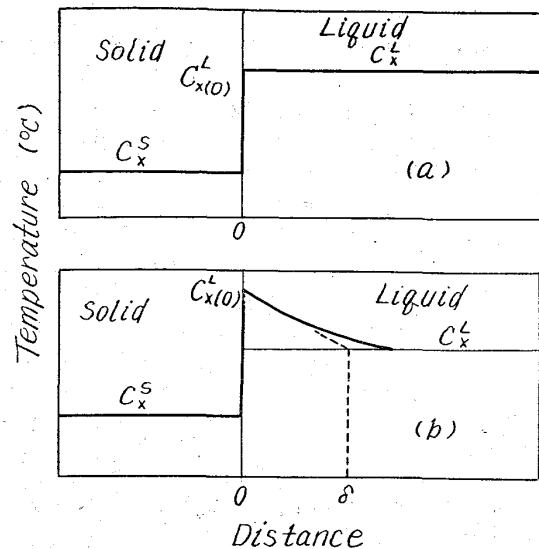


Fig. 1. Phase diagram of iron near melting point.



(a) Equilibrium state (negligible growth rate)
(b) Stationary state (finite growth rate)

Fig. 2. Concentrations near diffusion layer at advancing solid-liquid interface.

$C_{X(CO)}^L$ と温度と T を結ぶ直線と固相線との交点で与えられる。

平衡分配係数 K_X^* は、この C_X^S と $C_{X(CO)}^L$ との比すなわち $K_X^* = C_X^S / C_{X(CO)}^L$ であらわされる。

しかし実際問題として凝固速度を無限におそくすることは不可能であり、また融液中の攪拌をいかに強力にしても、成分原子は凝固に固体から排出され、固液界面の前進とともにその前面に蓄積される。その際 Fig. 2 の (b) に示すように凝固速度が有限な場合には (a) のごとく無限に遅い場合と異り、 $C_{X(CO)}^L$ の値は凝固速度とともに変化し、bulk 融液中の濃度 C_X^L よりも大になる。

また (b) 図中の δ は拡散層の厚さであり、融液中での攪拌状態に依存し、同時に $C_{X(CO)}^L$ の値に影響をおよぼす。すなわち攪拌を十分行えば行うほど δ の値は小となり、 $C_{X(CO)}^L$ の値は C_X^L の値に近づく。

このように実際には $C_{X(CO)}^L$ の値は凝固速度や攪拌の状態に影響され、平衡状態における $C_{X(CO)}^L$ の値、すなわち bulk 融液中の濃度 C_X^L よりも大になる。したがって、 $C_{X(CO)}^L > C_X^L$ から $C_X^S > K_X^* C_X^L$ となるので $C_X^S = K_X C_X^L = K_X^* C_{X(CO)}^L$ を満足するようなみかけの分配係数、すなわち実効分配係数 K_X を導入して考えることが必要となる。

2. 凝固速度と分配係数との関係

上述のごとく凝固が理想的徐冷の条件下に行われると

すれば $C_{X(O)}^L$ は C_X^L に等しくなるので実効分配係数 K_X は平衡分配係数 K_X^* に等しくなるが、凝固速度が有限の場合には K_X は K_X^* に等しくならない。この場合 K_X は凝固速度およびその加速度等の函数として K_X^* と結びつきつぎのごとく表示される。

$$K_X = K_X^*(u, \partial u / \partial t \dots) \dots \dots \dots (1)$$

いま融液と固体間の合金成分の移動を動力学的に考えると、(1)式の形は次の連続の方程式の解として与えられる。

$$\partial C_X / \partial t = -\nabla(C_X \underline{V} - D_X \nabla C_X) \dots \dots \dots (2)$$

ただし \underline{V} は合金成分 X の流れのベクトル、 D_X は合金成分の拡散係数、 $\nabla = (\partial / \partial x + \partial / \partial y + \partial / \partial z)$ を示す。

いま凝固が一方方向に進行し、Fig. 2 の(b) に示される定常状態が成立している場合について考えると、(2)式は次式で置き換えられる。

$$D_X \partial^2 C_X / \partial x^2 - u \partial C_X / \partial x = 0 \dots \dots \dots (3)$$

ここで D_X は合金成分の拡散係数を示す。

BURTON¹⁾らはこれを次のような境界条件の下に解いた。

$$x = 0 \text{ のとき } (C_{X(O)}^L - C_X^S) + D_X dC_X / dx = 0 \dots \dots \dots (4)$$

$$x \geq 0 \text{ のとき } C_X = C \dots \dots \dots (5)$$

凝固速度 u が一様に進行する場合、その解は次式で与えられる。

$$(C_{X(O)}^L = C_X^S / (C_X^L - C_X^S) \exp(u\delta / D_X) \dots \dots \dots (6)$$

これが BURTON¹⁾らによつて与えられた定常状態における凝固速度と濃度の関係式である。そして固-液界面

で平衡が成立していると考えたと $C_X^S / C_{X(O)}^L$ は、平衡分配係数 K_X^* になるので(6)式を変形し凝固速度により、実効分配係数 K_X が平衡分配係数 K_X^* よりどのように変化するかを表わす次式が得られる。

$$K_X = \frac{K_X^*}{K_X^* + (1 - K_X^*) e^{-u\delta / D_X}} \dots \dots \dots (7)$$

すなわち(7)式において急冷条件 ($u = \infty$) では $K_X = 1$ で融液中での濃度がそのまま固体中の濃度となり、理想的徐冷 ($u = 0$) では $K_X = K_X^*$ となる。

なお K_X^* の値は合金成分の濃度が増加するにつれて変化するが、一般に HENRY の法則にしたがう稀薄溶液においては、ほぼ一定と見なしうる。したがつて本問題の場合も溶鉄中の合金成分濃度が小であるので一定として取扱つた。

III. 実験装置および方法

1. 実験装置

実験装置は Fig. 3 に示すように 10kW, 400kC 真空管式高周波溶解炉、内径 55mm, 高さ 350mm の透明石英反応管およびその中にセットされている高アルミナ坩堝で保護された内径 30mm, 長さ 150mm の高アルミナ坩堝、0.2~1.0mm/min の範囲で作動調整可能な高周波コイル昇降装置、ポンプから導入される Ar ガス、N₂ ガスおよび H₂ ガスの精製装置、ならびに測温装置からなる。

使用坩堝の特性は Table 1 に示すごとくであり P, S の場合には AD27, O, N の場合には CSP をそれぞれ使用した。また溶解材料は母材として電解鉄、付加剤として Fe-S, Fe-P, N₂ ガスを使用した。それらの化学成分を Table 2 に示す。

2. 実験方法

(1) 硫黄および磷の場合

電解鉄 500g をアルゴン気流中で溶解後 1550~1590°C で 40min 間水素ガスを通じ脱酸を行ない、終了後 Fe-S 0.85g (0.05% S) または Fe-P 2.2g (0.1% P) をそれぞれ添加し攪拌して均一にする。ついで高周波コイルをいろいろの速度で上昇せしめ、凝固速度を調整しながら溶鉄を坩堝の底部より凝固せしめる。その際溶鉄の温度は光高温計により表面温度を 1590°C に保持しながら調整する。しかし、この方法では凝固の進行にと

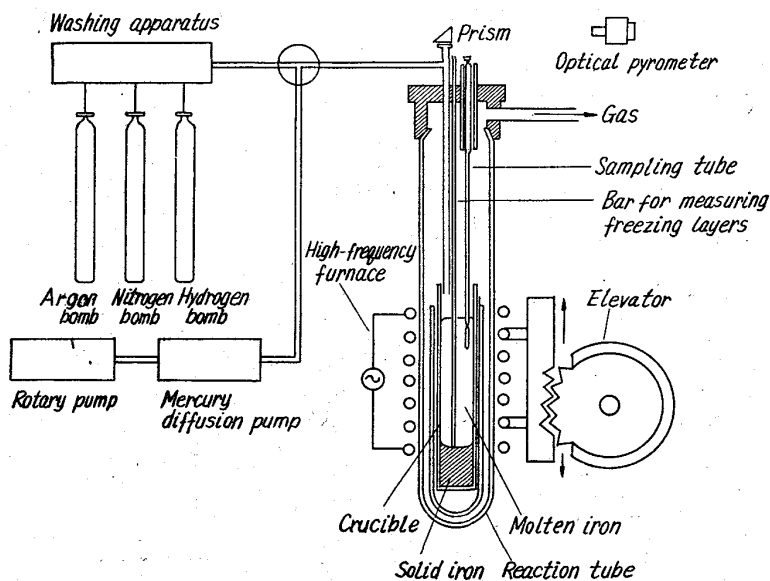


Fig. 3. Experimental apparatus.

Table 1. Properties of crucibles used.

Mark	Material	Specific character	Suction rate %	Apparent specific gravity	Compressible stress kg/cm ²	Bending stress kg/cm ²
AD-27	Alumina Al ₂ O ₃	Alundum porosity	16	3.3	800	200
CSP	Alumina Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , above 99%, Air-tight superior in heat-resistance and corrosion-resistance	0~0.02	3.8	25000	3000

Mark	Thermal expansion coefficient/°C 25~1000°C	Thermal conductivity Cal/cm·sec·°C	Volume eigenresistance Ω-cm		Chemical composition %	
			25°C	500°C	Al ₂ O ₃	SiO ₂
AD-27	7.0×10 ⁻⁶		>10 ¹⁴		85.71	12.56
CSP	9.2×10 ⁻⁶	0.04	>10 ¹⁴	>10 ¹¹	99.30	0.56

Table 2. Chemical composition of electrolytic iron and additions used.

	C	Si	Mn	P	S	O
Electrolytic iron	0.01	0.005	<0.01	0.009	0.01	0.05
Fe-S					32.9	
Fe-P				23.6		

もない温度勾配が大となり、問題があるのでその影響が少いと思われる全体の約1/3のところまで凝固が進行した時に冷却し実験を打ち切る。

凝固開始後 10min 間隔で径 3mm の不透明石英管により、凝固相尖端部の位置から 2g 程度の溶鉄を採取し、溶鉄中の硫黄または燐の分析試料とする。ついで同様の石英管を用いて凝固位置を測定する。

一方固体鉄中の硫黄または燐の分析試料は、得られたインゴットを縦断しサルファプリントと凝固位置の測定を参考にし、凝固が一樣な位置から採取する。

なお AD27 坩堝からの Si および Al の混入については、Si が 0.03% 混入する程度で、Al は混入せず実験には大した支障を来さなかつた。

(2) 酸素の場合

酸素の場合には坩堝、雰囲気ガスなどからの酸素の侵入が問題となる。そのため坩堝は SiO₂ をほとんど含まない CSP を用いた。この坩堝を用い、十分精製されたアルゴン気流中で電解鉄を 1600°C で溶解保持し溶鉄中の酸素量の変化を約 1 hr にわたって調べたところ著しい変化は認められなかつたが、使用後の坩堝を X線分析で調べた結果、ごく微量の FeAl₂O₄ が検出された。したがって多少は坩堝との反応により減少することが推定される。しかしこの程度の時間では酸素の放出および坩

堝との反応による減少は無視してもさしつかえないものと思われる。ただし CPS 坩堝は急熱に対して割れやすいので、坩堝との接触のない状態で加熱できるように母材を整形し、発振から溶解まで約 1hr 40min かけて徐熱した。一方雰囲気調整用アルゴンガスからの侵入に対しては、Ti 炉のみでは不充分で、さらに Mg 炉を加えると十分な精製が行われ、侵入を防止できることが確認された。

実験順序は、電解鉄 500g (約 500 ppm の酸素を含む) をアルゴン気流中で溶解し、1600°C で約 30min 保持した後、コイルを上昇させ凝固を開始させる。以下の過程は硫黄、燐の場合と同様である。

(3) 窒素の場合

窒素の場合一番問題になるのは溶鉄中からの放出である。雰囲気ガスがアルゴンのみで窒素分圧が 0 の場合、1590°C に保持された溶鉄中からの窒素の放出は Fig. 4 に示すごとく著しい。

そこでこの放出を防止するために雰囲気ガスとしてア

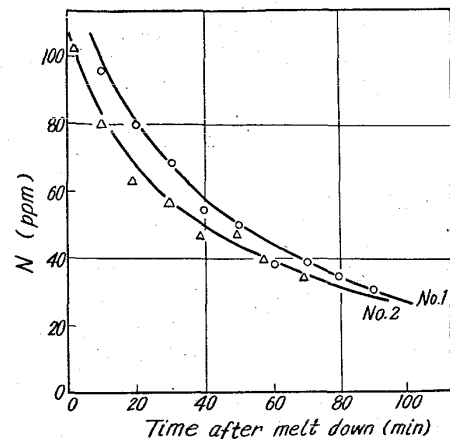


Fig. 4. Relation between nitrogen content and time after melt down.

ルゴンと窒素の混合ガス（約アルゴンガス500 ml/min, 窒素ガス 30 ml/min）を用いて放出を防止し，溶鉄中の窒素量が常に一定になるようにした。

実験順序は電解鉄 550 g を CSP 坩堝を用いアルゴン気流中で溶解後，約水素 500 ml/min, 窒素 30 ml/min の混合ガス雰囲気中で約 2 hr 保持して脱酸を行なう。その結果，溶鉄中の酸素は約 50 ppm 以下また窒素は約 100 ppm となる。ついで約アルゴン 500 ml/min, 窒素 30 ml/min の混合ガス気流中で 1 hr 保持し脱酸素を行ない，終了後コイルを上昇させ凝固を開始させる。以下の過程は硫黄，燐の場合と同様である。

IV. 実験結果および考察

上述の方法により鉄-硫黄，鉄-燐，鉄-酸素および鉄-窒素の各2元素についての測定を行なった。石英管による吸引試料から溶鉄中の合金成分量 C_X^L ，凝固後のインゴットからサンプリングによる固体鉄中の合金成分量 C_X^S ，石英管による凝固層の厚さの測定から平均凝固速度の各値が得られるので，合金成分の濃化の度合を示す実効分配係数 $K_X = C_X^S / C_X^L$ と u との関係が求まる。各系について得られた結果を示すと Fig. 5~8 のごとくで図中の各点は本実験から得られた値である。これらについては以下で考察を加える。

また，凝固後のインゴットの縦断面のサルファープリントおよびマクロ組織は Photo. 1, Photo. 2 のごとくである。

サルファープリントから明らかなように急冷部，徐冷部界面が凝固の進行方向に対して垂直である。これから推定し，凝固過程では攪拌が十分行われ，固液界面は凝固の進行方向に対して垂直に移動したと思われる。

1. 鉄-硫黄系について

Fig. 5 は硫黄の実効分配係数 K_S と凝固速度 u との関係を示す。

実験結果がバラツキいて K_S-u 曲線を求めることは困難なため，実験値の収まっている範囲について調べた。

いま硫黄の平衡分配係数 K_S を従来の研究から得られた値 $0.05^{20)}$ とし (7) 式を用いてその範囲を求めると，図中実線で示す $\delta/D_S = 1.6 \times 10^3 \text{ sec/cm}$ ，および $3.8 \times 10^3 \text{ sec/cm}$ としたときの2曲線の間収まっている。

これは FISCHER²⁰⁾ らにより求められた $\delta/D_S = 1.2 \times 10^3 \text{ sec/cm}$ としたときの曲線よりいづれも大きくなっている。

本実験結果から Fe-S 系における偏析を防止するための凝固速度を推定すると，実効分配係数が1に近い状態に対応した u を選べばよいから $u = 1.8 \text{ mm/min}$ 以上

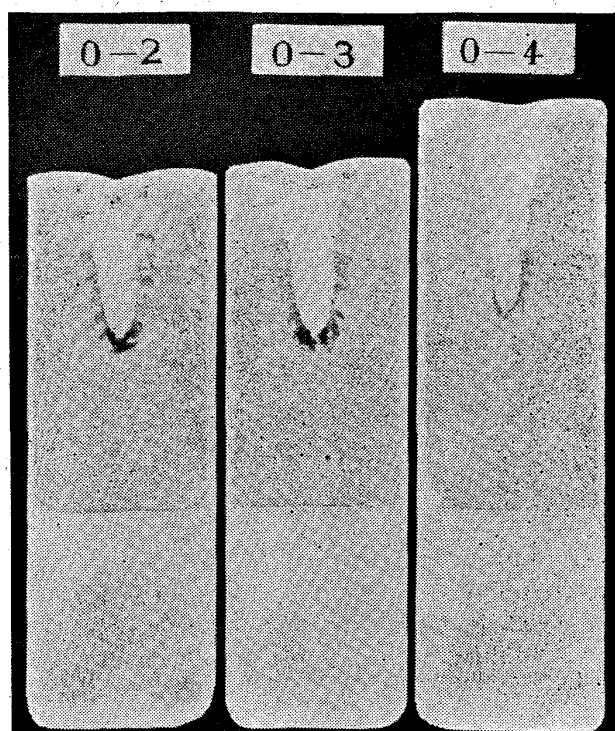


Photo. 1. Sulphur print of longitudinal section from ingot.

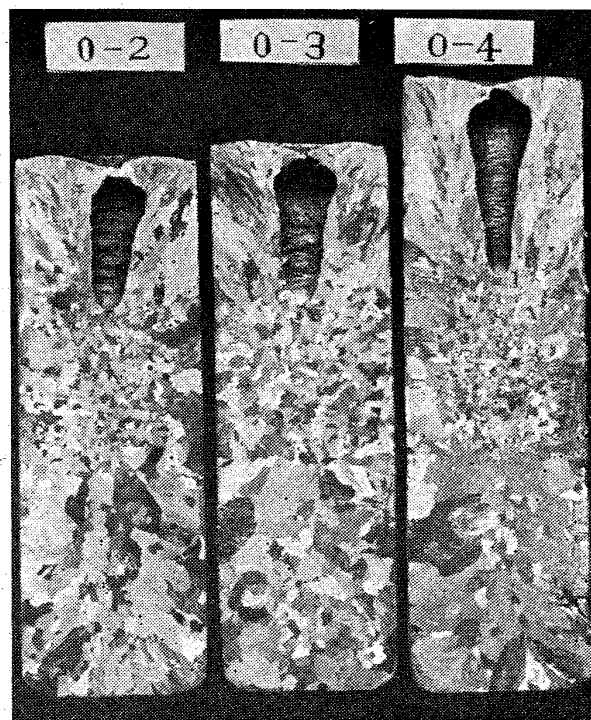


Photo. 2. Macro-structure of longitudinal section from ingot.

で凝固させることが必要と思われる。また δ/D_S の値は 10^3 のオーダーと思われる。

2. 鉄-燐系について

Fig. 6 は燐の実効分配係数 K_P と u との関係を示す。

この場合も硫黄の場合と同様，結果がバラツキている

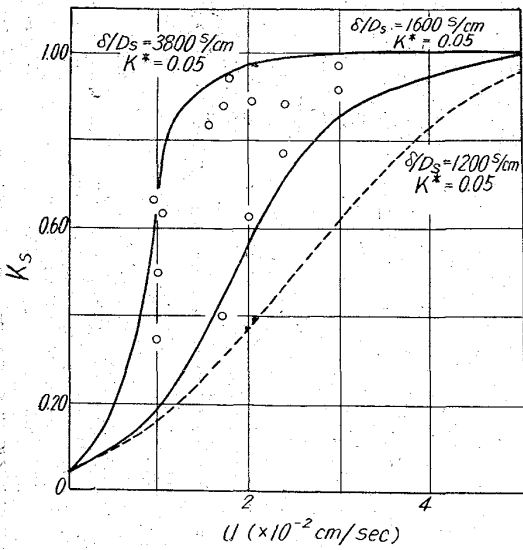


Fig. 5. Relation between the distribution coefficient of sulphur and freezing rate.

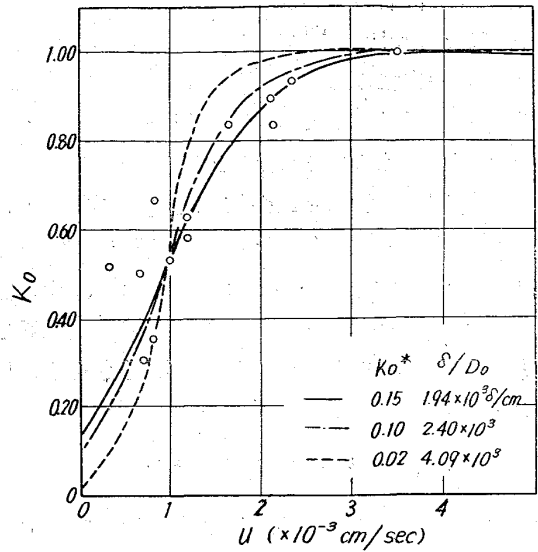


Fig. 7. Relation between the distribution coefficient of oxygen and freezing rate.

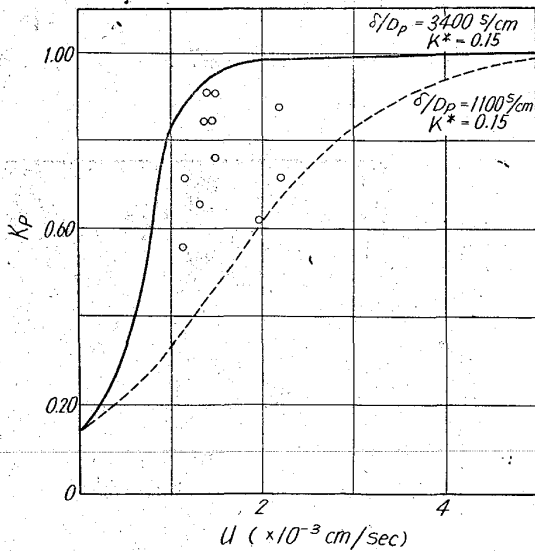


Fig. 6. Relation between the distribution coefficient of phosphorus and freezing rate.

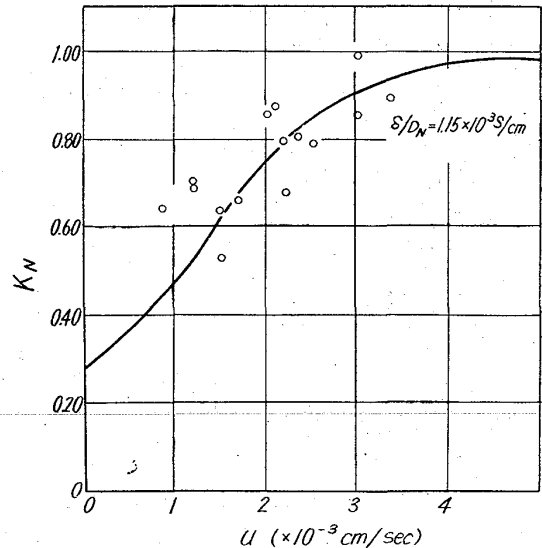


Fig. 8. Relation between the distribution coefficient of nitrogen and freezing rate.

ため収まる範囲を求めた。

磷の平衡分配係数 K_P としては従来の研究から $0.13^{2)}$ $0.18^{2)}$ $0.2 \sim 0.5^{4)}$ などの値が得られているが、この場合には 0.13 と 0.18 の平均をとり 0.15 を用いた。(7)式からその範囲を求めると FISCHER²⁾らにより求められた $\delta/D_P = 1.1 \times 10^3$ sec/cm としたときの曲線の間収まっている。

以上から鉄-磷系における偏析を防止するための凝固速度を推定すると、硫黄の場合と同様 1.8 mm/min 以上で凝固させることが必要と思われる。また δ/D_P の値は 10^3 のオーダーと思われる。

3. 鉄-酸素系について

Fig. 7 は酸素の実効分配係数 K_o と u との関係を示

す。

酸素の平衡分配係数 K_o^* としては従来の研究から $0.02^{2)}$ $0.10^{2)}$ などの値が得られている。しかしこれらの値を用い(7)式から実験結果を満足すると思われる曲線を求めると破線で示すごとくなり、本実験結果の関係曲線を見出すことは困難である。そこで実験結果が(7)式を満足するものとして、実験値を満たすような曲線を求めると実線で示すごとくなり K_o^* の値は 0.15 になる。これは従来の値のいずれよりも大である。つぎに δ/D_o の値を求めると 1.94×10^3 sec/cm となり、これも FISCHER²⁾らにより得られた値 4×10^{-2} sec/cm よりも大であ

る。なおこの点については、より詳細な検討が必要と思われる。

以上から鉄-酸素系における偏析を防止するための凝固速度を推定すると 1.2 mm/min 以上の速度で凝固させることが必要と思われる。また δ/D_0 の値は 10^3 のオーダーと思われる。

4. 鉄-窒素系について

Fig. 8 は窒素の実効分配係数 K_N との関係を示す。

窒素の平衡分配係数 K_N^* としては従来の研究から $0.28^{(5)}$ の値が得られている。この値を用い(7)式から実験結果を満足する曲線を求めると $\delta/D_N = 1.15 \times 10^3 \text{ sec/cm}$ としたときの曲線となる。

以上から鉄-窒素系における偏析を防止するための凝固速度を推定すると 1.8 mm/min 以上の速度で凝固させることが必要と思われる。また δ/D_N の値は 10^3 のオーダーと思われる。

以上の結果を総括すると Table 3 のごとくである。

V. 結 言

鉄-硫黄, 鉄-燐, 鉄-酸素および鉄-窒素の各2元系について凝固過程における硫黄, 燐, 酸素, 窒素の偏析が凝固速度とどんな関係にあるかを調べた。

その結果 Fig. 5~Fig. 8 に示すごとく偏析を防止するためには、凝固速度を酸素の場合は 1.2 mm/min , 硫黄, 燐, 窒素の場合には 1.8 mm/min 以上にせねばならぬことが示めされた。また K_0^* の値として従来の値より大きい 0.15 を得た。

一方実験結果にもとづき(7)式から δ/D_x の値を求めると $\delta/D_S = 1.6 \sim 3.8 \times 10^3 \text{ sec/cm}$, $\delta/D_P = 1.1 \sim 3.4 \times 10^3 \text{ sec/cm}$, $\delta/D_O = 1.94 \times 10^3 \text{ sec/cm}$, $\delta/D_N = 1.15 \times 10^3 \text{ sec/cm}$ となり、いずれも 10^3 のオーダーのものである。本実験方法には攪拌の問題, 凝固速度調整の問題が残されているので、今後はこれらを検討する一方、他の元素の場合、さらには多元系の場合についても行き、実際問題解明上の基礎を確立するよう努力したい。

Table 3. Summarization of results.

Element	K_x^*	δ/D_x
Sulphur	$0.05^{(3)}$ $0.02^{(6)}$ $0.04^{(6)}$ $0.05^{(2)}$	$1.2 \times 10^3 \text{ sec/cm}^{(2)}$ $1.6 \sim 3.8 \times 10^3 \text{ sec/cm}$ (Our data)
	Phosphorus	$0.13^{(3)}$ $0.2 \sim 0.5^{(4)}$ $0.18^{(2)}$
Oxygen		$0.10^{(3)}$ $0.02^{(6)}$ $0.03^{(2)}$ $0.02^{(2)}$ 0.15 (Our data)
	Nitrogen	$0.28^{(5)}$

終りに、この論文の発表を許可された株式会社日本製鋼所常務取締役役室蘭製作所長伊佐治勝利氏、同所取締役副所長鍵和田暢男氏ならびに御指導を賜わつた。同所研究所長下田秀夫博士、同所研究所副所長前川静弥博士に敬意を表するとともに、実験に協力された同所研究所藤森英一、畔越喜代治両君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) J. A. BURTON, R. C. PRIM, W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953) p. 1987
- 2) A. W. FISCHER, H. SPITZER, M. HISHINUMA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 365
- 3) A. HAYES, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1939), p. 85
- 4) R. L. SMITH, J. L. RUTHERFORD: J. Metals Trans., 9 (1957), p. 478
- 5) Basic Open Hearth Steelmaking, (1951)
- 6) M. HANSEN: Constitution of binary alloys, 2nd. Ed., (1958)
- 7) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, B. CHALMERS: Acta Metall, 1 (1953), p. 428
- 8) 丹羽, 下地, 新明: 学振資料19委 6765 (1962)
- 9) 前川, 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 49 (1963), 3, p. 459
- 10) 前川, 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 49 (1963), 10, p. 1431