

© 1992 ISIJ

## 技術報告

熱起電力法による溶鋼中 Mn 迅速測定  
技術の開発米澤 公敏\*・原田 俊哉\*・田淵 敏\*  
高本 久\*<sup>2</sup>・小倉 敏弘\*<sup>3</sup>・藤原 龍次\*<sup>3</sup>Development of On-line Analysis of Manganese in Molten Steel by  
EMF (Electromotive Force) MethodKimitoshi YONEZAWA, Toshiya HARADA, Satoshi TABUCHI,  
Hisashi TAKAMOTO, Toshihiro OGURA and Ryuji FUJIWARA

## Synopsis :

Many of experimental works for developing a suitable probe or sensor have widely been made with different methods in great demand for a rapid analysis of specific elements in molten steel.

The author had ever developed Si sensor of which measuring principle was based on the EMF method, and obtained the possible application of same principle to the rapid analysis of manganese in molten steel with foundational experiments.

After the affirmative conclusion on the examination, a new manganese sensor was built into a commercial substance probe and evaluation tests were made to determine the end point value of manganese in the molten steel of the converter.

It is believed with the test results that this newly developed probes are well applicable to on-line analysis of manganese during the less-slag refining process of the converter.

**Key words :** on-line analysis ; manganese sensor ; EMF method ; substance probe ; measurement ; process control.

## 1. 緒 言

転炉での終点成分の制御性向上を目的とした迅速測定技術の開発が盛んに行われている。なかでも溶銑脱りん処理による低りん溶銑が得られるようになったことで転炉での熱的余裕が生じレススラグ吹錬が可能となり、Mn 鉱石の大量使用による吹止 [Mn] 歩留り向上が計られ、Fe-Mn 合金添加量削減が積極的に行われている状況下では<sup>1)2)</sup>吹止 [Mn] の終点制御性を向上させることが特に重要となってきている。そして、吹錬中の [Mn] 値を迅速に把握したダイナミック制御を行うためのオンライン、リアルタイム測定技術開発<sup>3)~5)</sup>がさまざまな方法により行われている。

本報では、Seebeck 効果による熱起電力変化と [Mn] 濃度変化の関係を用いて [Mn] の迅速測定の可能性を検討した。

さらに、その測定原理を用いた Mn センサーをサブランスプローブ内に組み込み、実機転炉への適用実験を行った。その結果、[Mn] の迅速測定が可能であり、実機化の可能性を得たので以下に報告をする。

## 2. 測定原理

2 種の異なる導体の両端を Fig. 1 に示すように接合して回路を構成した時の両接点の温度を  $T_1$ ,  $T_2$  とする。2 接点  $T_1$ ,  $T_2$  を異なる温度に保つ時、この回路内には

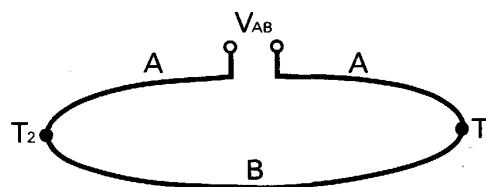


Fig. 1. Principle of the Seebeck effect.

平成元年9月本会講演大会にて発表 平成3年3月18日受付 (Received Mar. 18, 1991)

\* 新日本製鉄(株)大分製鉄所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)大分製鉄所 (現:新日本製鉄(株)エレクトロニクス・情報通信事業本部) (Oita Works, Now Electronics & Information Systems Divisions Group, Nippon Steel Corp.)\*<sup>3</sup> 山里エレクトロナイト(株)研究所 (Research Laboratories, Yamari Electronite Co., Ltd., 16-16 Minamibefu Settsu 566)

温度差に応じた熱起電力 (TEMF) が生じ熱電流が流れる (Seebeck 効果). この効果は, Peltier 効果と Thomson 効果によるもので, 両接点間の温度差が  $T_2 > T_1$  の時, この両接点間に生じる熱起電力:  $V_{AB}$  は, Peltier 係数 ( $\pi_{AB}$ ) と Thomson 係数 ( $\sigma_A, \sigma_B$ ) の項の和で与えられる.

$$V_{AB} = [\pi_{AB}]_{T_1}^{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_A - \sigma_B) dT \quad \dots\dots\dots(1)$$

熱起電力の温度変化の割合, つまり熱電能 (TEMF/ $dT$ ) は, 絶対熱電能の差 ( $S_A - S_B$ ) として与えられ, 導体 AB の  $\pi_{AB}$  は次式で与えられる.

$$\pi_{AB} = T(S_A - S_B) \quad \dots\dots\dots(2)$$

絶対熱電能は, 物質固有のものであり, Thomson 効果の小さい Pb を基準にした熱起電力から求められる. また  $\sigma_A, \sigma_B$  は, それぞれ次式で与えられる.

$$\sigma_A = T\delta S_A / \delta T, \quad \sigma_B = T\delta S_B / \delta T \quad \dots\dots\dots(3)$$

Seebeck 効果を用いた例として, 白金-白金ロジウムなどの熱電対が, 金属組成と熱起電力との良い相関関係から, 精度の良い高温用温度センサーとして広い分野において用いられている.

金属組成と熱起電力との関係に関する研究はかなり古くから行われており, 文献<sup>6)</sup>によれば, 鉄の熱起電力におよぼす各種金属の影響は, Fig. 2 のように示される. この図は, 温度差 100°C の時の純鉄の鉛に対する起電力 1.4 mV を基準として, 鉄中に Si, Al, Mn を微量に添加した時, 熱起電力が著しく影響を受けることを示唆している. 鉄中の Si については, 多くの研究<sup>7)-10)</sup>が

行われ, 著者らも溶鉄中の [Si] 量測定方法を確立<sup>11)</sup>し, 迅速かつ精度の良い溶鉄中 [Si] 濃度の推定を可能にした.

そこで, この測定方法を溶鋼用の成分センサーとして適用できるか検討した. まず, 転炉吹錬末期では, [Si] [Al] 濃度はトレースなので, 鉄の熱起電力への影響は少なく, 次に転炉での成分変化として重要である [Mn] は, Fig. 2 から [Mn] 濃度に対する熱起電力の依存性は大きいことが示され, 溶鋼用 Mn センサーの可能性が示されている.

また, 転炉内では, 変化の大きい [C] については, Fig. 2 に示すように熱起電力への影響が見逃せないことがわかるが, 実機操業においては, すでに実用化されている凝固温度測定 (Carbon determinator) による迅速測定を併用することで把握可能である.

### 3. 基礎実験

#### 3.1 方法

供試材料として, Table 1 に示す Fe-Mn, Fe-C, Fe-P 2元系と, Table 2 に示す Fe-C-Mn 3元系成分に調整をした棒状試料を用いた.

Table 1. Chemical analysis values of bar-type samples at Fe-Mn, Fe-C, Fe-P system (wt%).

System	No.	C	Si	Mn	P	S
Fe-Mn	S-1	0.017	tr.	0.07	0.004	0.003
	S-2	0.018	0.001	0.38	0.004	0.003
	S-3	0.017	0.002	0.75	0.004	0.003
	S-4	0.017	0.005	1.28	0.004	0.003
Fe-C	S-5	0.010	tr.	tr.	0.006	0.006
	S-6	0.030	tr.	tr.	0.006	0.006
	S-7	0.200	tr.	tr.	0.006	0.006
	S-8	0.540	tr.	tr.	0.006	0.006
	S-9	0.690	tr.	tr.	0.100	0.008
Fe-P	S-10	0.005	0.030	tr.	0.049	0.004
	S-11	0.005	0.030	tr.	0.130	0.004
	S-12	0.006	0.030	tr.	0.230	0.004
	S-13	0.006	0.030	tr.	0.320	0.004

Table 2. Chemical analysis values of bar-type samples at Fe-C-Mn system (wt%).

No.	C	Mn	P	S	Si
S'-1	0.055	0.33	0.038	0.015	tr.
S'-2	0.075	0.31	0.041	0.017	tr.
S'-3	0.144	0.34	0.043	0.017	tr.
S'-4	0.291	0.35	0.044	0.019	tr.
S'-5	0.486	0.35	0.044	0.018	tr.
S'-6	0.690	0.37	0.047	0.020	tr.
S'-7	0.608	0.76	0.047	0.021	tr.
S'-8	0.193	0.51	0.044	0.020	tr.
S'-9	0.484	0.51	0.050	0.023	tr.
S'-10	0.850	0.51	0.055	0.024	tr.
S'-11	0.640	0.09	0.052	0.025	tr.
S'-12	0.099	0.66	0.043	0.018	tr.
S'-13	0.096	0.84	0.047	0.020	tr.
S'-14	0.075	0.90	0.047	0.020	tr.
S'-15	0.715	0.83	0.044	0.023	tr.

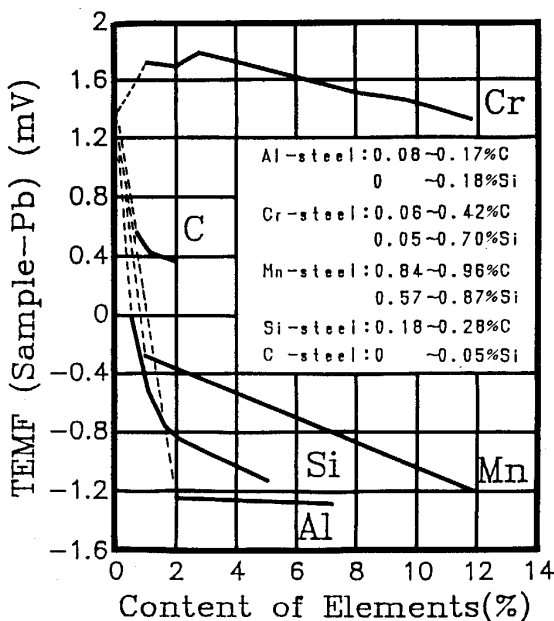


Fig. 2. Effect of alloying elements on TEMF of annealed iron alloy, 100°C.

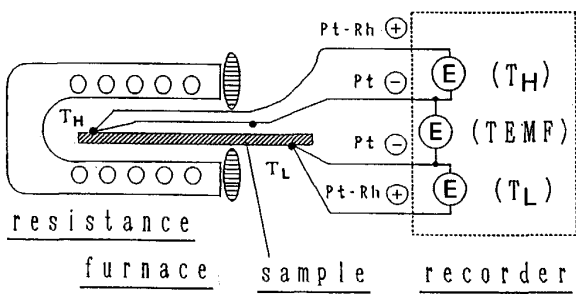


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

各試料の成分調整は、高周波誘導炉にて約 35 kg の電解鉄を溶解し、炭素粉、金属マンガン、フェロリンを添加することにより行った。試料の作製は、内径 4 mm の石英管に吸引採取し、直ちに水中急冷し、長さ 150~200 mm をサンプルとして用いた。

また、事前の Fe-Ti2 元系での試験から、熱起電力に影響を与えない金属チタン箔約 0.1 wt% を試料採取にあたり脱酸材として用いた。

熱起電力測定実験の概略図を Fig. 3 に示す。図に示すように、サンプルの両端にそれぞれ熱電対 (Pt-Pt13% Rh) をスポット溶接し、一方 ( $T_L$ ) を室温 30°C で保持し、他方 ( $T_H$ ) を抵抗炉で 1000°C まで加熱し、両接点間に生じた熱起電力 (TEMF) を一側の白金線をリード線として測定した。加熱時の昇温速度および冷却時の降温速度を十分遅くし、組織変態による熱起電力への影響をなくした。その結果、昇温時と降温時は同じ起電力特性を示し、良好な再現性が得られることを確認した。

3.2 結果

3.2.1 Mn 依存性について

[Mn] 濃度を 0.07%~1.28% に変化させたサンプル (S-1~4) の熱起電力特性を Fig. 4 に示す。この図は、横軸に  $T_L$  が 30°C の時の  $T_H$  を示し、縦軸にその温度での  $T_L, T_H$  両接点間に生じる TEMF を示している。熱起電力への Mn 濃度依存性は、図中の右下に示す傾きによって表される。すなわち、

$$\Delta T = T_2 - T_1 \dots\dots\dots(4)$$

$$\Delta \text{TEMF} = \text{TEMF}_2 - \text{TEMF}_1 \dots\dots\dots(5)$$

(4)(5)式から求められる、 $\Delta T$  と  $\Delta \text{TEMF}$  の関係から求められる傾きが、[Mn] 濃度の増加とともに大きくなっている。このことを、より明瞭に表すために Fig. 5 に、横軸に [Mn] 濃度を、縦軸に  $T_1$  を 200°C または 300°C に固定し、 $\Delta T$  を 200°C にした時の  $\Delta \text{TEMF}$  の変化を示す。この図から、明らかに広い [Mn] 濃度領

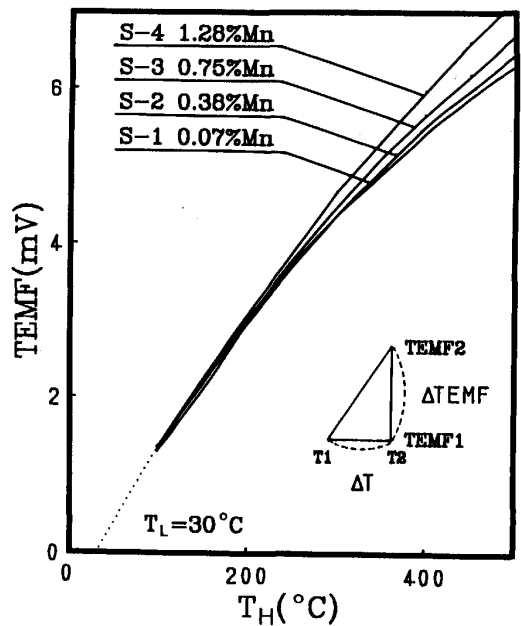


Fig. 4. Effect of [Mn] content TEMF between sample and platinum.

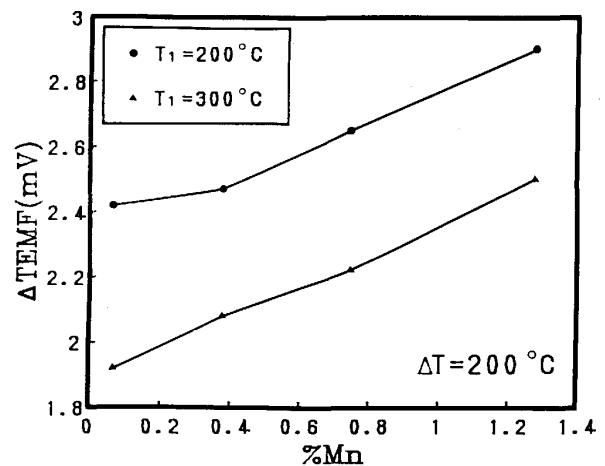


Fig. 5. Relationship between [Mn] content and  $\Delta \text{TEMF}$  at  $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ .

域において [Mn] の増加が熱起電力を上昇させることがわかる。また、 $T_1$  が 200°C の時と 300°C の場合の測定温度領域の違いでは、熱起電力の値は違うものの傾きはほぼ一致した。

3.2.2 他成分の影響について

熱起電力への他成分の影響について検討するために、Fig. 6 に横軸に [C], [P] 濃度を示し、縦軸に  $\Delta T$  を 200°C とした時の  $\Delta \text{TEMF}$  を示す。

$T_1$  が 200°C では、[C] および [P] の濃度増加とともに、 $\Delta \text{TEMF}$  が減少する傾向がみられるが、 $T_1$  が 300°C では、ともに熱起電力への影響はほとんどみられ

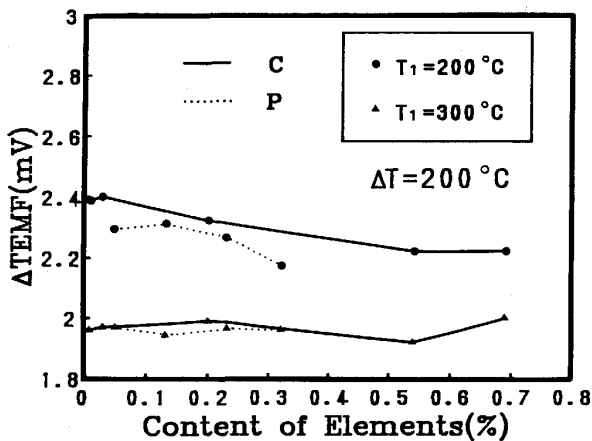


Fig. 6. Relationship between [C], [P] content and  $\Delta\text{TEMF}$  at  $\Delta T = 200^\circ\text{C}$ .

ない。

この結果は、前出の Fig. 2 の [C] の傾向とは異なっているが、測定温度領域の違いによるものと思われる。また、実機操業では、[P] 濃度の範囲が 0.02% 以下と非常に少なく、影響は無視できうるものと考えられる。

$T_1$  の温度により傾向が異なることの原因については、明確ではないが、実機への適用を考慮する場合、測定温度領域を 300~500°C とすることで、[C]、[P] の影響を小さくすることが可能と推定できる。

### 3.2.3 Fe-C-Mn 3 元系について

実機操業の状態により近い成分系での検討として、Table 2 の Fe-C-Mn 3 元系サンプルの加熱実験を行った。測定結果の一例として、[C] 濃度が 0.608~0.690% の範囲で [Mn] 濃度を 0.37%~1.09% と変化させたサンプル (S'-6.7.11) の熱起電力特性を、Fig. 7 に示す。 $T_H$  と TEMF の関係から、Fig. 4 に示した結果と同様の、[Mn] 濃度依存性が明確にみられる。

次に、[C] 濃度が 0.075~0.099% の範囲と、0.608~0.690% の範囲で、 $\Delta T$  を 200°C とした時の [Mn] 濃度と  $\Delta\text{TEMF}$  の関係を Fig. 8 に示す。図から、[Mn] 濃度依存性を示す傾きは大きく、また [C] 濃度範囲が異なることによる傾きの差は小さく、実機測定においても [C] 濃度で補正することで熱起電力から [Mn] 濃度測定が可能であると考えられる。

### 3.2.4 実機適用への可能性

これまでの基礎実験の結果をまとめる。

(1) Fe-Mn 2 元系において、熱起電力への [Mn] 濃度依存性がある。

(2) [C] は測定温度範囲を選択することにより熱起電力への影響を避けることができる。

(3) [P] は実機操業の範囲 0.02% 以下では無視でき

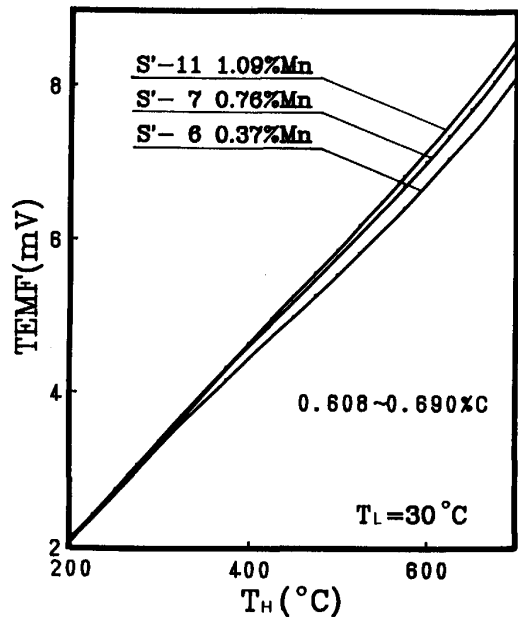


Fig. 7. Effect of [Mn] content on TEMF between sample with 0.608~0.690%C and platinum.

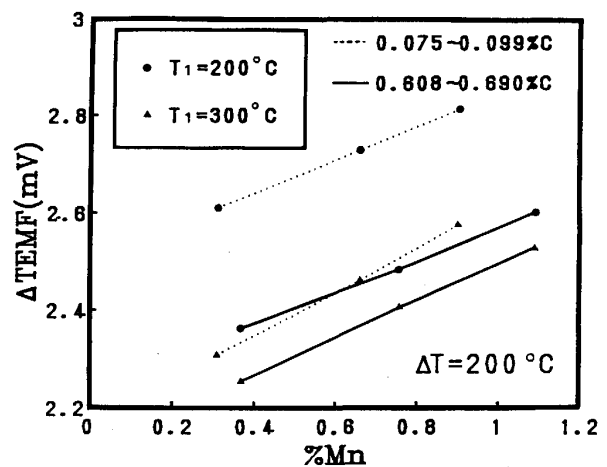


Fig. 8. Effect of [C] content on the relationship between [Mn] content and  $\Delta\text{TEMF}$ .

る。

(4) Fe-C-Mn 3 元系において、[C] の領域によらず、熱起電力への [Mn] 濃度依存性は大きい。しかし、[C] 濃度の影響は、補正による対応が可能である。

## 4. 実機試験

### 4.1 プローブ構造

Mn センサーの基本的な構造図を Fig. 9 に示す。プローブ内に流入した溶鋼が、冷却の際に適度な温度勾配を持ちながら凝固するように鉄製の冷却材採取室を設け、その内部に 2 対の熱電対を設置した。本方式の特

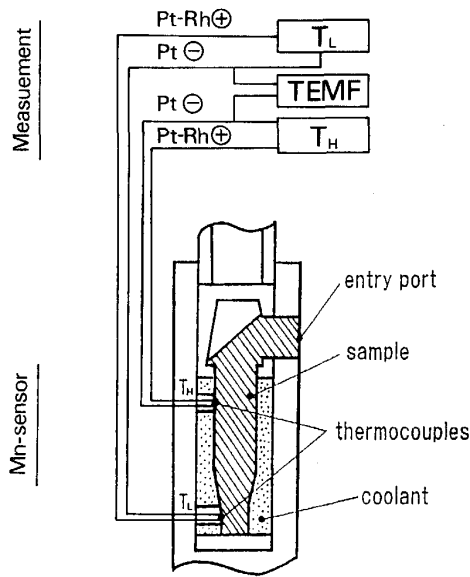


Fig. 9. Schematic diagram of [Mn] measurement system.

徴は、[Mn] 濃度測定を迅速に行うため、採取サンプルを取り出して測定することを避け、採取サンプルの冷却過程を用いて [Mn] 濃度を定量化することにある。冷却過程において、低温側温度 ( $T_L$ ) と高温側温度 ( $T_H$ ) を測定し、また、両接点間の温度差 ( $\Delta T = T_H - T_L$ ) によって生じた熱起電力 (TEMF) は両熱電対のマイナス側の白金線をリード線として測定を行った。

4.2 採取管およびサンプル形状

測定接点周辺のサンプル組織は熱起電力値に影響することが考えられるので、熱起電力測定 of サンプルの冷却速度を制御することで組織の均一化をはかった。Table 3 は、測定に使用した冷却材採取室の冷却速度を変化させるための試験水準を示す。 $T_L$  側、 $T_H$  側接点周辺の採取管内径を変化させ、タイプ D (内径 8 mm) を基準として、 $T_L$ ,  $T_H$  が約 500°C の時の冷却速度を相対的に比較して矢印で示し、最適形状の評価を行った。

4.3 試験方法

実機 340 t 転炉での測定装置の構成図を Fig. 10 に示し、また、Table 4 に測定条件を示す。

Mn センサー本体は、図に示すようにサブランスプローブ先端に組み込み、サブランス測定時は通常測定の溶鋼温度 (Metal temperature) と凝固温度測定 (Carbon determinator) に加えて、 $T_L$ ,  $T_H$ , TEMF を測定する。溶鋼中の浸漬時間は 5 s と通常測定と同様で、サブランス引き上げ後の測定時間は約 20 s で、測定タイミングは、吹錬末期および吹錬終了後に行った。

Table 3. Several types of sampling chambers.

Type	Sketches of sampling Chambers	Diameter(mm)		Cooling Speed	
		D <sub>L</sub>	D <sub>H</sub>	S <sub>L</sub>	S <sub>H</sub>
A		6	10	↑	↓
B		6	6	↑	↑
C		6	9	↗	↘
D		8	8	Base	
E		8	8	→	↗
F		11	11	↓	↓

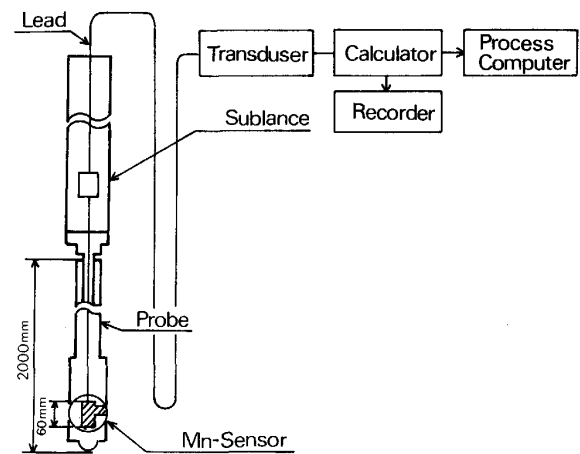


Fig. 10. Schematic diagram of measurement system.

Table 4. Measurement conditions of sublance probe.

Measuring parameter	M. T., C. D., $T_L$ , $T_H$ , TEMF
Measurement time	15~20 s
Immersion depth	900 mm
Immersion time	5 s

4.4 実験結果および考察

典型的な測定波形例を Fig. 11 に示す。図は、 $T_L$ ,  $T_H$  の変化とその温度差に対する TEMF の経時変化を示している。特徴として、400~500°C 付近で  $T_L$ ,  $T_H$  の冷却曲線に変曲点が見られ、その前後で TEMF の変曲部が表れる。

この変曲点は、Fig. 12 に示すように、[C] 濃度の減少とともに、特に  $T_L$  の経時変化に顕著に見られる。

Fig. 13 に  $T_L$  の変曲点温度と [C] 濃度との関係を示す。 $T_L$  の変曲点温度と  $M_s$  点との間には、良い対応が

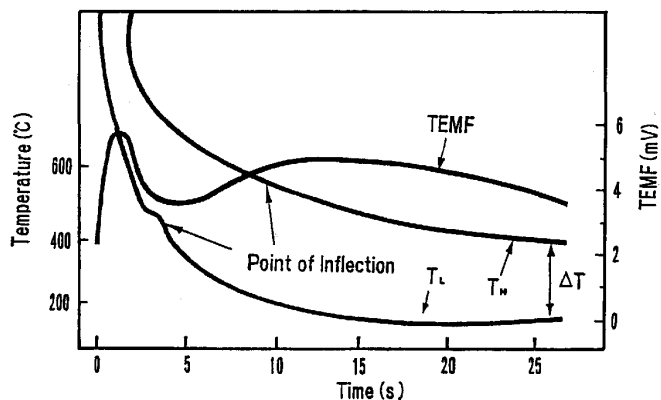


Fig. 11. Typical output traces of  $T_L$ ,  $T_H$  and TEMF.

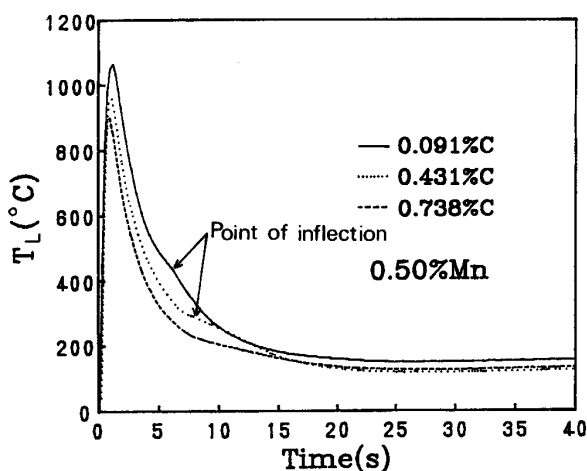


Fig. 12. Typical output traces of  $T_L$ .

みられ、サンプル組織は、マルテンサイト変態を起こしているものと思われる。このことから、安定した起電力を得るためには、サンプル組織の均一化は不可欠な要素で、[C] の低濃度域で起こるマルテンサイト変態量を把握し制御する冷却速度の決定が測定精度に大きく影響することがわかる。

Fig. 14 は、[C] が 0.13% の亜共析鋼と 0.8% の過共析鋼の CCT 図 (Continuous Cooling Transformation diagrams) を示す。[C] 濃度より、組織変態の様相が異なり、亜共析鋼では、フェライト、パーライト、ベーナイトなどが析出し複雑な系の組織となるが、過共析鋼では、初晶フェライト以外はパーライト変態のみの単純な組織となる。

そこで、Table 3 のそれぞれのテストサンプルの冷却速度と  $T_L$  温度の関係を Fig. 15 に示す。冷却速度は、単に  $T_L$  における採取管の内径が大きくなるにつれ遅く

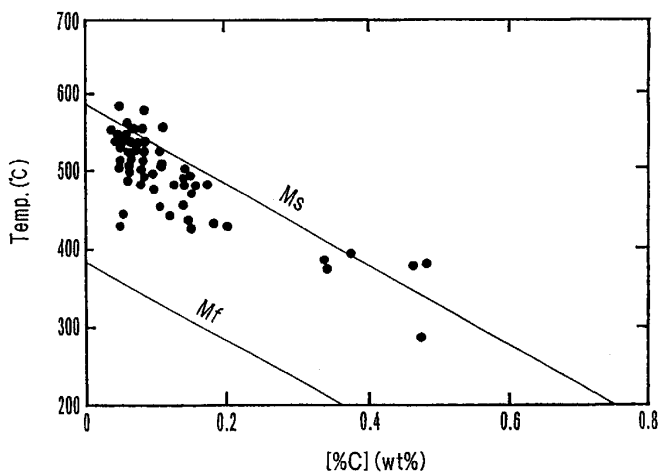
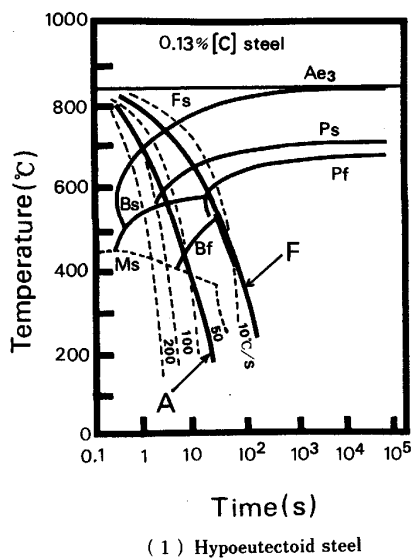
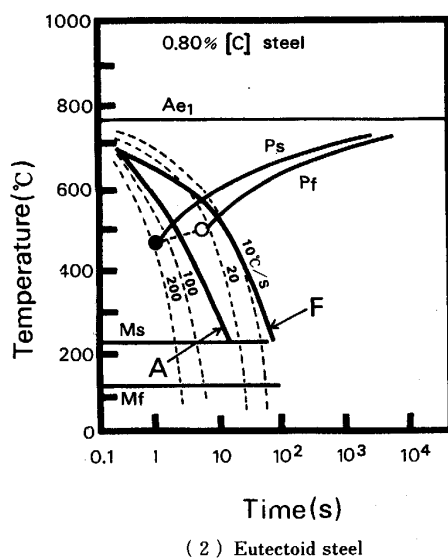


Fig. 13. Relation between  $T_L$  at inflection point and [C] content.



(1) Hypoeutectoid steel



(2) Eutectoid steel

Fig. 14. Continuous cooling transformation diagrams.

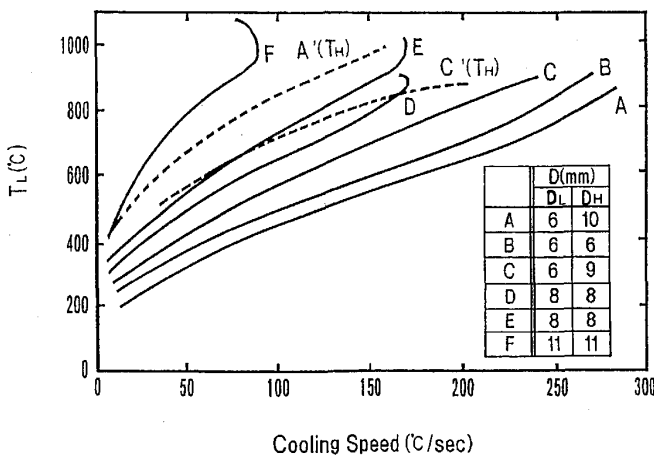


Fig. 15. Cooling speed at several types of samples.

Table 5. Optimum conditions of measurement for [C] content.

[C] range	[C] ≤ 0.2%	0.5% ≤ [C] ≤ 1.0%
Cooling speed (at 500°C)	≤ 20°C/s	≤ 30°C/s
Temperature range (T <sub>L</sub> , T <sub>H</sub> )	300~600°C T <sub>H</sub> < P <sub>f</sub> T <sub>L</sub> > M <sub>s</sub>	200~500°C T <sub>H</sub> < P <sub>f</sub> T <sub>L</sub> > M <sub>s</sub>

なっている。点線で示す A, C の T<sub>H</sub> の冷却速度の比較でも、サンプルの容量つまりサンプル外径により冷却速度を把握できることがあきらかである。

これらの結果から、サンプル組織の予測が Fig. 14 の CCT 図により可能である。

亜共析鋼では、Fig. 14 (1) に示すように、タイプ A (負冷タイプ) は、フェライト、パーライト、ベーナイト、マルテンサイトの複雑な組織になり、タイプ F (徐冷タイプ) は、フェライト、パーライト組織になる。

過共析鋼では、Fig. 14 (2) に示すように、タイプ A (急冷タイプ) は、パーライト、マルテンサイト組織となり、タイプ F (徐冷タイプ) は、均一なパーライト組織になる。

これらの、サンプル組織を均一化するための [C] 濃度レベルによる最適条件を Table 5 に示す。組織を均一化するためには、測定温度範囲が、T<sub>H</sub> ではパーライト変態が終了し T<sub>L</sub> がマルテンサイト変態を開始しないことが必要となり、それにはこの領域を広くとれる、徐冷タイプが有利であるという知見を得て、Table 4 に示すタイプ F を採用することにした。

そこで、実機でのタイプ F の測定例を Fig. 16 に示す。[C] 濃度のレベルを 0.68~0.73% C としたときの、

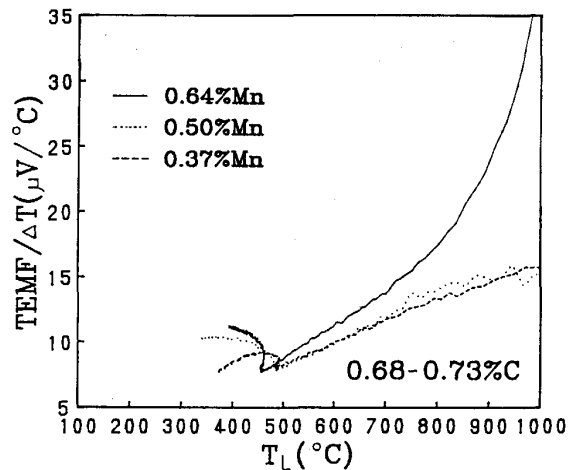


Fig. 16. Effect of [Mn] content at 0.68~0.73% C relation between TEMF/ΔT and T<sub>L</sub>.

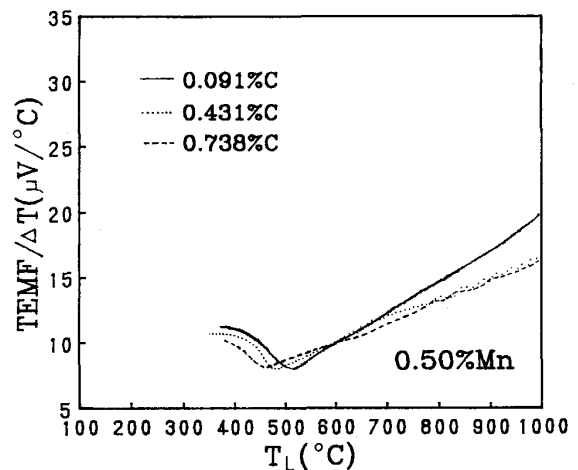


Fig. 17. Effect of [C] content at 0.50% Mn relation between TEMF/ΔT and T<sub>L</sub>.

T<sub>L</sub> 温度の変化と熱電能 (TEMF/ΔT) の関係を示しているが、明らかに 400°C 付近で [Mn] 濃度の熱電能への依存性が示されている。

次に、同様に F タイプの実機測定結果から、[Mn] 濃度を 0.50% で [C] 濃度が 0.091~0.738% と変化したときの T<sub>L</sub> 温度と熱電能 (TEMF/ΔT) の関係を Fig. 17 に示す。

[C] 濃度のレベルの増加により、熱電能は減少している。しかし、凝固温度測定による [C] 濃度測定を同時に行い [C] の熱起電力への影響は、補正可能である。

そこで、熱電能およびサンプル組成に影響を及ぼすと考えられる各要因について主成分解析を行った結果、鋼中 [Mn] 濃度は、(6) 式の形で精度良く推定可能であることがわかった。

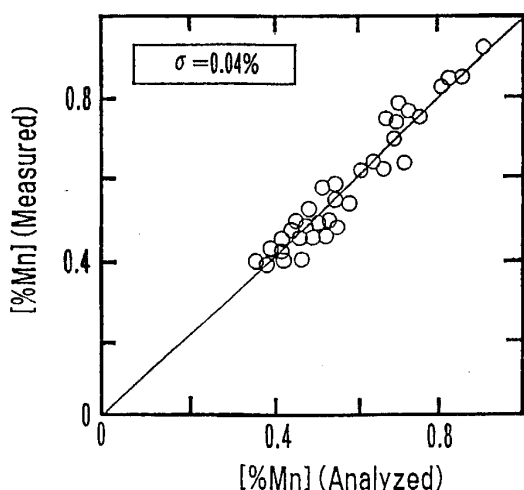


Fig. 18. Relation between measured [Mn] and analyzed [Mn] by Q. V..

$$[\text{Mn}] = f \{ \text{TEMF}/\Delta T, (\text{TEMF}/\Delta T)^2, [\text{C}], T_L, T_H, \Delta T, \Delta T^2 \} \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 18 に、Mn センサーと同時にサンプリングした試料の分析値と、(6)式より推定した [Mn] 値との関係を示す。広い [Mn] 範囲にわたり、[Mn] 測定精度は  $\sigma=0.04\% \text{Mn}$  となり、実用可能なレベルである。

## 5. 結 言

棒状試料による基礎実験により、熱起電力への [Mn] 濃度依存性と [C], [P] 濃度の影響を確認し、その結果

をもとに、迅速測定可能な Mn センサーをサブランス本体に組み込んだプローブを開発し、冷却速度と組織の関係、[C] 補正の必要性を検討した。その結果、実機測定において、 $\sigma=0.04\% \text{Mn}$  の測定精度から本測定方法が、実機転炉に適用可能で、吹錬中および吹止後の [Mn] 測定および [Mn] の終点制御に有効であることを確認した。

## 文 献

- 1) 稲葉東實, 高本 久, 殿村重彰, 田淵 敏: 鉄と鋼, 73 (1987), S1012
- 2) 服部正幸, 稲葉東實, 高本 久, 遠藤公一, 釘宮貞二, 米澤公敏: 材料プロセス, 2 (1989), p. 246
- 3) 山内雅夫, 金本通隆, 大野剛生, 千葉光一, 小野昭絃: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 151
- 4) 橋 克彦, 河井良彦, 長谷川輝之, 古田周良, 松重晴彦, 雀部 実: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1135
- 5) 新井 学, 村木靖徳, 長谷川輝之, 寺田 修, 辻 猛志, 石橋輝一: 材料とプロセス, 3 (1990), p. 291
- 6) International critical tables of numerical data physics, chemistry, and technology, New York, 6 (1929), p. 213
- 7) F. SATADTLER: Giesseri, tech.-wiss. Beih., 16 (1956), p. 853
- 8) G. BIERWIRTH: Giesseri, 19 (1958), p. 546
- 9) 茨木正雄, 杉本孝一, 森下太一郎: 鋳物, 31 (1959), p. 922
- 10) 茨木正雄, 杉本孝一, 福留信男: 鋳物, 33 (1961) 10, p. 718
- 11) M. MATSUOKA, K. URATA, R. FUJIWARA and, T. OGURA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 814