

ガスの吸収および放出試験による 自由表面での気液反応速度の評価

北村 信也*・宮本 健一郎*²・辻野 良二*²

The Evaluation of Gas-Liquid Reaction Rate at Bath Surface
by the Gas Adsorption and Desorption Tests

Shin-ya KITAMURA, Ken-ichiro MIYAMOTO and Ryoji TSUJINO

Synopsis : The separated estimation of the reaction rate at bath surface (surface reaction) and at Ar bubble interface floating in the bath (bubble reaction) was achieved by the measurements of gas adsorption and desorption rate. The influence of various factors on the surface reaction rate of gas and liquid reaction under the gas stirring condition was investigated for water and molten steel systems. The following points were clarified :

- 1) The ratio of surface reaction rate to the bubble reaction rate for N₂-molten steel system is much larger than that for O₂-water system.
- 2) Most of the surface reaction occurs at the floating area of Ar gas bubbles at the bath surface (activated surface area).
- 3) The surface reaction rate increases in proportion to one-second power of Ar gas flow rate and in inverse proportion to two-third power of the pressure. In addition, it is strongly influenced by the gas injection depth.
- 4) The surface reaction rate well corresponds to the newly introduced parameter for the N₂-molten steel and O₂-water system, considering the activated surface area, gas flow rate, pressure and gas injection depth.

Key words : vacuum degasser ; reaction rate ; free surface ; gas-metal system ; gas injection ; pressure.

1. 緒言

最近、極低炭素鋼の需要が増大していることを受けて、RHに代表される真空脱ガス炉での脱炭反応効率を改善する技術開発が盛んに行われている¹⁾。一般に、RHの脱炭反応速度は、炭素濃度が高い領域に比べると低炭素濃度域で明確な低下が見られ²⁾、極低炭素鋼溶製の要求に対応するには、この停滞域での反応速度の改善が求められる。著者ら³⁾は、液相側、気相側の物質移動と界面化学反応の混合律速を仮定したモデルに基づく検討結果を報告している。その結果によれば、停滞域での脱炭速度を増加させるには、自由表面での反応(表面反応)を増大させることが必要であることになり、極低炭素鋼を効率的に溶製するには、表面反応速度を高めることが最も重要であると考えられる。

一方、ガス攪拌下での自由表面の気液反応速度を測定した例は極めて少ないが、最近、谷口と菊池⁴⁾は、雰囲気制御した水モデル実験で、表面反応の容量係数を、気泡反応の容量係数と分離して評価する方法を提案している。この方法により、表面反応速度を定量評価することは、真空脱

ガス炉での脱炭速度を向上させる上で極めて大きな意味を持つと考えられるが、溶鋼での研究は報告されておらず、雰囲気圧力やガス吹き込み深さの影響等についても明らかにはなっていない。

そこで、本研究では、この谷口と菊池の手法⁴⁾を発展させ、水モデル実験と、大気圧下、減圧下での小型溶解炉による溶鋼を用いた実験とを実施し、表面反応速度に対する諸因子の影響を評価した。

2. 実験方法、及び、表面反応と気泡反応の分離方法

水モデル試験は、従来、RHでの脱炭反応をモデル化する手法として広く用いられている、溶解酸素低下試験で実施した。まず、アクリル製円筒容器内にあらかじめ酸素を飽和した水道水(298K)を入れ、低部よりArガスを吹き込むとともに、上部空間に上方よりArガス、もしくは、空気を吹き付け、雰囲気酸素分圧を制御した。この状態で固体電解質を用いた溶解酸素計により水中の酸素濃度の経時変化

平成5年6月24日受付 平成5年12月3日受理 (Received on June 24, 1993; Accepted on Dec. 3, 1993)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部(現:プロセス技術研究所)(Yawata R&D Lab., now Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

* 2 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Experimental conditions of gas desorption and absorption experiments.

	Water Model	Induction Furnace	Vacuum Furnace
System	O ₂ -Water	N ₂ -Molten Steel	N ₂ -Molten Steel
Temperature	298K	1850K	1850K
Capacity of Liquid	2~6×10 ⁴ cm ³ (21~56kg)	10 ⁴ cm ³ (70kg)	3×10 ³ cm ³ (20kg)
Diameter of Vessel	300~500mm	250mm	150mm
Atmosphere	100kPa	100kPa	50~5kPa
Injection Gas Flow Rate	2~20NL/min	5~20NL/min	0.10~0.05NL/min
Injection Depth from Bath Surface	290~800mm	70~250mm	100mm

を測定した。実験条件をTable 1に示す。実験は、攪拌用Arガス流量(Q)、容器径(d)、浴深(L)、及び、吹き込み深さ(H)を変化させた。Arガスは、基本的には容器底に設けた多孔質煉瓦より吹き込んだが、底部から直径2mmのパイプを水中に挿入することで吹き込み深さを変化させた試験も行った。また、一部の試験では水表面を高粘性油(粘度：約250Pa・s)で被覆し、気泡浮上域以外での表面反応を抑制した実験も実施した。

いま、気泡反応、表面反応とも、水中の溶解酸素の物質移動律速で反応が進むと仮定した場合、吹き込まれたArガス気泡による気泡反応速度(J(B))は、酸素濃度をO(ppm)とすると(1)式で、上部雰囲気Arの場合の表面反応速度(J(S)^{Ar})は(2)式で表される。

$$J(B) = K(B) \cdot (O - O(B)^*) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$J(S)^{Ar} = K(S) \cdot (O - O(S)^{Ar*}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、Kは容量係数(1/s)、上添え字の*は界面での平衡濃度、Arは上部空間がAr雰囲気であることを示す。また、括弧内のSは表面反応を、Bは気泡反応を示す。

実際に測定される酸素濃度変化(J^{Ar})は、(1)式と(2)式の和であり、(3)式で表される。

$$J^{Ar} = - (dO/dt)^{Ar} = J(B) + J(S)^{Ar} \\ = K(B) \cdot (O - O(B)^*) + K(S) \cdot (O - O(S)^{Ar*}) \quad \dots (3)$$

一方、上部雰囲気が空気の場合には、気泡反応は(1)式で、表面反応速度(J(S)^{Luf})は(4)式で表される。

$$J(S)^{Luf} = K(S) \cdot (O - O(S)^{Luf*}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、上添え字のLufは上部空間が空気雰囲気であることを示す。

実際に測定される酸素濃度変化(J^{Luf})は、(1)式と(4)式の和であり、(5)式で表される。

$$J^{Luf} = - (dO/dt)^{Luf} = J(B) + J(S)^{Luf} \\ = K(B) \cdot (O - O(B)^*) + K(S) \cdot (O - O(S)^{Luf*}) \quad \dots (5)$$

従って、同一の条件で上部空間をArとした場合と空気とした場合とで脱酸素速度を測定し、その差を計算すれば、

Table 2. Composition of molten steel for nitrogen desorption and absorption tests.

(wt%)			
C	S	T・Al	Sol.O
0.60 ~0.65	0.002 ~0.005	0.020 ~0.040	0.0002 ~0.0005

(6)式により気泡反応が相殺されて表面反応の容量係数(K(S))が得られることになる。

$$J^{Ar} - J^{Luf} = K(S) \cdot (O(S)^{Luf*} - O(S)^{Ar*}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、Ar雰囲気での表面平衡濃度(O(S)^{Ar*})はゼロとし、空気雰囲気での平衡濃度(O(S)^{Luf*})は実測した飽和酸素濃度を用いた。また、気泡反応の容量係数(K(B))は、気泡界面での平衡濃度をゼロと仮定すれば、J^{Ar}とJ^{Luf}の和を計算することで、(6)式により得られたK(S)と(7)式の関係から求められる。

$$J^{Ar} + J^{Luf} = 2(K(B) + K(S)) \times O - K(S) \times O(S)^{Luf*} \quad (7)$$

大気圧下での溶鋼を用いた試験は、雰囲気を制御した高周波炉で実施した。約70kgの溶鋼に、炉底に設けたポーラス煉瓦よりArガスを吹き込み、かつ、上部空間を窒素雰囲気、もしくはAr雰囲気に調整し、吸窒素速度、もしくは、脱窒素速度を測定した。さらに、ガス吹き込み深さを変化させるため、先端にポーラス煉瓦を取り付けた不定形耐火物製のランスを浸漬しガスを吹き込んだ試験、及び、CaO-CaF₂-Al₂O₃系のスラグを添加し表面を被覆した試験も実施した。実験条件をTable 1に、溶鋼成分をTable 2に示すが、表面吸着元素による反応速度の低下を避けるため、酸素や硫黄濃度の低い溶鋼組成とした。表面反応と気泡反応の分離方法は、上記の水モデルの場合と同様である。

減圧下での溶鋼を用いた試験は、真空溶解炉で実施した。約20kgの溶鋼を溶解した状態で、浴内に挿入した不定形耐火物製ランスからArガスを吹き込み、かつ、上部空間を窒素雰囲気、もしくはAr雰囲気下で5~50kPaに減圧し、それぞれの場合での吸窒素速度、もしくは、脱窒素速度を測定した。実験条件をTable 1に示すが、溶鋼成分は大気圧下での試験と同一とした。また、溶鋼を用いた実験の解析に際しては、Ar雰囲気下での表面反応の界面平衡濃度はゼロとし、圧力がP(kPa)の窒素雰囲気下での表面反応の平衡濃度は0.045×(P/10²)^{1/2}%とした⁵⁾。

なお、以下において、上添え字のWは酸素-水系の実験を、SPは大気圧下での窒素-溶鋼系の、SVは減圧下での窒素-溶鋼系の実験であることを示す。

3. 実験結果

水モデルの代表的な実験結果をFig. 1に示すが、上部空間をArとした場合も空気とした場合も、酸素濃度に対して1

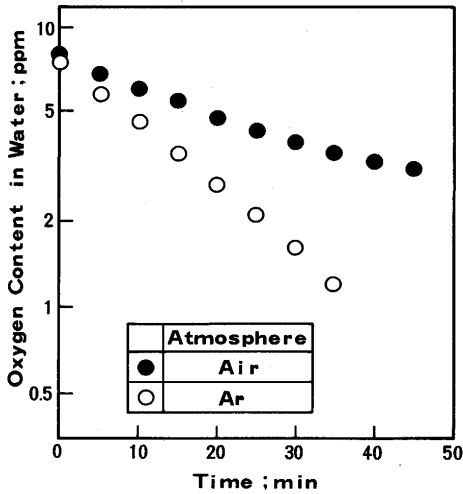


Fig. 1. Typical experimental result of oxygen desorption test in O_2 -water system. (D=500mm, H=550mm, L=550mm, Q=2NL/min)

次反応で整理でき、酸素の液側物質移動律速という前提が成り立つと思われる。このような結果に対して、前記方法に基づいて表面反応の容量係数($K(S)^w$)と気泡反応の容量係数($K(B)^w$)とを求めた。Fig. 2に、それらの値と底吹きガス流量との関係を示すが、いずれの値もガス流量の増加とともに大きくなるが、 $K(B)^w$ の方が $K(S)^w$ よりも10倍程度大きな値となっていることがわかる。さらに、 $K(S)^w$ はガス流量の約1/2乗に比例して増加しており、谷口らの結果とほぼ一致している。Fig. 3には、 $K(S)^w$ に対するガス吹き込み深さの影響を示すが、実験条件を大幅に変化させたため、吹き込み深さの影響が認められる。一方、Fig. 4には攪拌用ガス流量を一定とした実験で、表面を油で被覆した状態での $K(S)^w$ を、被覆面積比との関係として示すが、被覆面積比が小さい間は、 $K(S)^w$ はほとんど変化しないが、75%を超えると急激に低下することがわかる。これは、表面反応

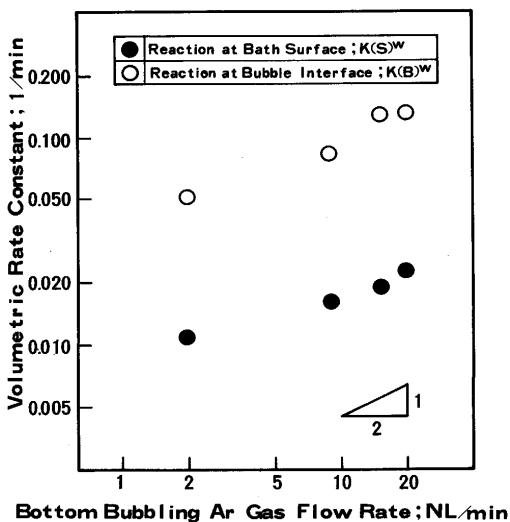


Fig. 2. Influence of bottom bubbling gas flow rate on volumetric rate constant in O_2 -water system. (D=300mm, H=550mm, L=800mm)

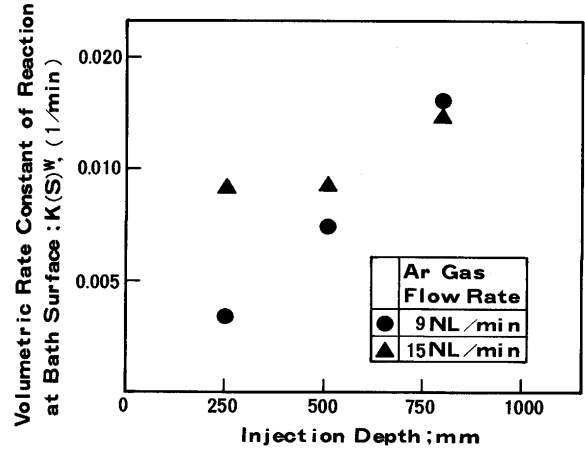


Fig. 3. Influence of gas injection depth on volumetric rate constant in O_2 -water system. (D=300mm, L=800mm)

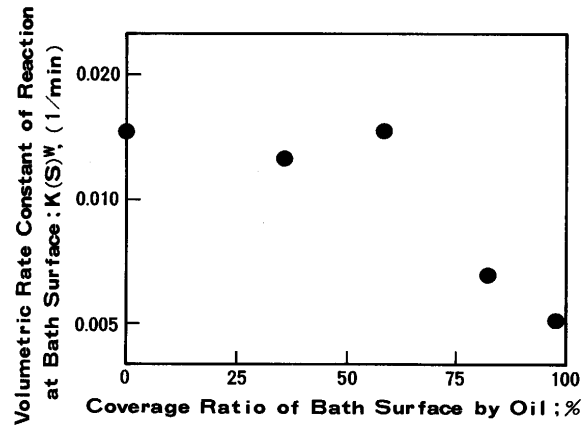


Fig. 4. Influence of coverage ratio of bath surface by viscous oil on volumetric rate constant in O_2 -water system. (D=500mm, H=550mm, L=550mm, Q=5NL/min)

の大部分が吹き込まれた気泡の浮上面領域(以後、気泡活性面と称することとする)で起こっていることを示していると思われる。ここで、被覆面積比は定常的に水面が油で被覆されている領域の面積と全断面積との比として定義した。また、被覆面積は、油の量を変化させることで調節した。

雰囲気を制御した大気溶解炉での窒素-溶鋼系の代表的な実験結果をFig. 5に示すが、上部空間をArとした場合には脱窒素が、窒素とした場合は吸窒素が起こっているが、いずれも、窒素濃度に対して1次反応で整理でき、窒素の液側物質移動律速という前提が、ほぼ成り立つことがわかる。Fig. 6に、前記方法に基づいて求めた表面反応の容量係数($K(S)^{sp}$)と気泡反応の容量係数($K(B)^{sp}$)に対する底吹きガス流量の影響を示す。水モデルと同様にガス流量の増加とともに両方の値とも大きくなるが、 $K(S)^{sp}$ の方が $K(B)^{sp}$ よりも大きく、水モデルとは大きく異なることがわかる。Fig. 7に、 $K(S)$ と $K(B)$ の和に対する $K(B)$ の比率を、酸素-水系の試験と大気圧下での窒素-溶鋼試験とを比較して示すが、溶鋼を用いた方が気泡反応の比率が低下し表面反応の比率

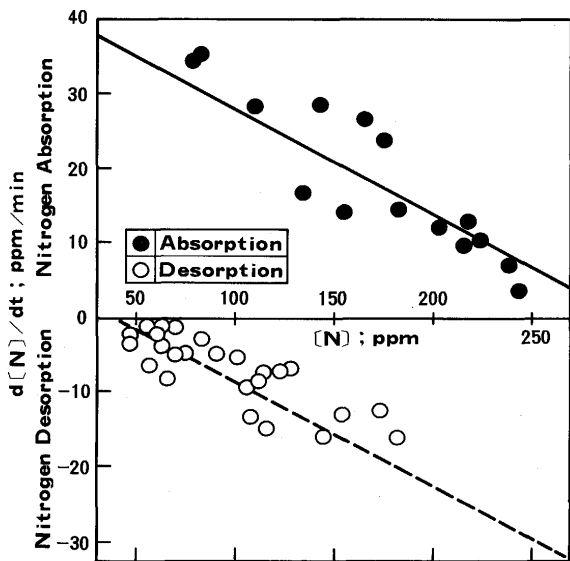


Fig. 5. Typical experimental result of nitrogen desorption and absorption test in N_2 -steel system under atmospheric pressure. ($Q=10NL/min$)

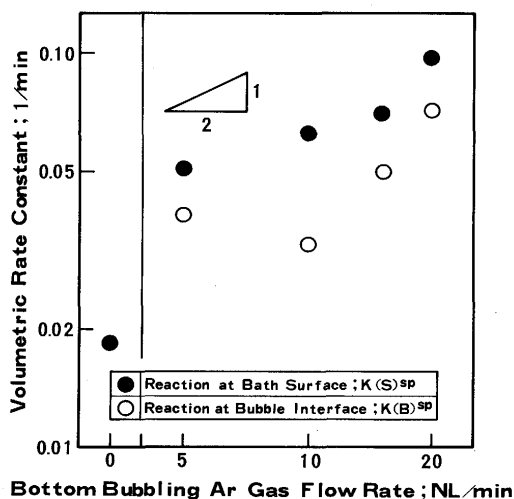


Fig. 6. Influence of bottom bubbling gas flow rate on volumetric rate constant in N_2 -steel system under atmospheric pressure.

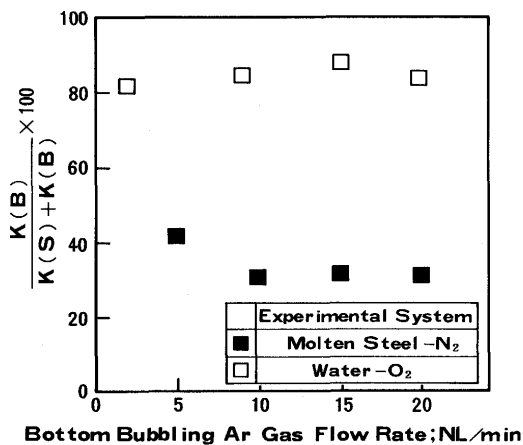


Fig. 7. Ratio of the reaction rate at bath surface to the total reaction rate in O_2 -water and N_2 -steel systems.

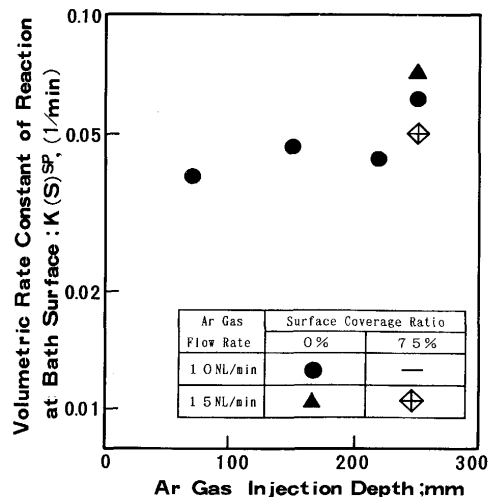


Fig. 8. Influence of gas injection depth and surface coverage ratio by slag on volumetric rate constant in N_2 -steel system.

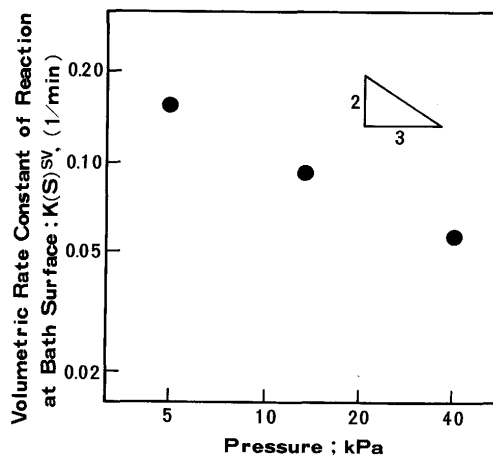


Fig. 9. Influence of pressure on volumetric rate constant in N_2 -steel system. ($Q=0.01NL/min$)

が大きくなっている。

また、Fig. 6 に示した $K(S)^{SP}$ のガス流量依存性は、水モデルと同様に、約 $1/2$ 乗の勾配を持っているが、攪拌用の Ar ガスを吹き込まない場合に比べると、少量のガスでも $K(S)^{SP}$ は大幅に増大しており、表面反応に対する気泡活性面の重要性を示していると思われる。Fig. 8 には $K(S)^{SP}$ に対する吹き込み深さの影響を示すが、水モデルと同様に深い位置から吹き込んだ方が増大することがわかる。また、図中にはスラグで表面の一部を被覆した試験結果も示してあるが、被覆により $K(S)^{SP}$ は、やや低下している。なお、この場合の被覆面積比は約 75% であった。

一方、減圧溶解炉での実験結果より求めた表面反応の容量係数 ($K(S)^{SV}$) を Fig. 9 に示すが、同一ガス流量でも圧力が低下することで、圧力の約 $2/3$ 乗に比例して増大することがわかる。

4. 考察

今回得られた、窒素-溶鋼系での実験結果を酸素-水系の実験結果と比較するため、以下の手法を用いた。

1) 窒素-溶鋼系の実験結果から化学反応抵抗を完全に排除するため以下の補正を行った。つまり、液側物質移動と界面化学反応の混合律速とした場合の脱窒素速度は(8)式で表される⁶⁾。

$$-d[\%N]/dt = \{A/(2V)\} \cdot k_L \cdot \{2[\%N] + \phi - (\phi^2 + 4 \cdot \phi \cdot [\%N])^{1/2}\} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、Aは反応界面積(m²)、Vは液体体積(m³)、φは物質移動係数(k_L: m/s)と化学反応速度定数(k_R: m/(%・s))の比を示す。

今回の実験では、脱窒素速度を1次式で近似したため、測定された容量係数は(9)式で表される。

$$-d[\%N]/dt = K \cdot [\%N] \dots\dots\dots (9)$$

k_Rを原島らの式⁷⁾で計算し、Aを幾何学的断面積、[%N]を各実験毎の平均窒素濃度として(8)式と(9)式を連立させることでk_Lが数値解として求まり、化学反応抵抗を除外し物質移動律速とした場合の速度定数が、近似的に計算できる。

2) 酸素-水系の場合には、酸素の液側物質移動律速と仮定し、測定された容量係数(K(S)^w)より、反応界面積を幾何学的断面積としてk_Lを求める。

3) 谷口らの解析と同様に、それぞれのk_Lを、溶鋼中の窒素と水中の酸素の拡散係数の1/2乗で補正する。

ところで、谷口と菊池⁴⁾は表面反応の容量係数を記述する実験式として、(10)式を提出している。

$$K(S) \cdot V = (A \cdot k_L) = 172 \cdot Q^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot (d/2) \dots\dots\dots (10)$$

ここで、Qはガス流量(Nm³/s)、Dは液体中の拡散係数(m²/s)、dは容器直径(m)を示す。

さらに、谷口らは、実験結果がEddy Cell Modelでの計算結果と対応することを示しているが⁵⁾、Eddy Cell Modelを計算するには表面直下の乱流特性を詳細に測定する必要がある。これに対して、(10)式のように、容器形状とガス流量で表面反応速度を記述する式は、操業解析等の実用上、極めて重要である。しかし、今回の実験結果を(10)式で整理すると、必ずしも十分な対応は得られなかった。そこで、ガス吹き込み深さや圧力の影響を考慮し、かつ、酸素-水系、窒素-溶鋼系に共通して使用できる、ガス攪拌下での自由表面の気液反応速度を表す新しい指標の数式化を試みた。

今回実施した、自由表面を油やスラグで被覆した実験によれば、表面反応の大部分が吹き込まれた気泡の浮上面領域(気泡活性面)で生じていることが示された。

今、ガス吹き込み位置から円錐状に片側12度の角度で気

泡浮上領域(ブルームゾーン)が広がる⁸⁾として、幾何学的に計算した気泡活性面積をS(m²)、幾何学的表面積から気泡活性面積を差し引いた領域の面積をG(m²)とする。また、被覆率が高く気泡活性面のみが露出していた場合のK(S)をK(S)^A、被覆せずに浴表面全体が露出していた場合のK(S)をK(S)⁰とし、気泡活性面以外の領域でのK(S) (K(S)^{NA})は、K(S)⁰とK(S)^Aの差で表されるとすると、幾何学的面積当りの容量係数である、κ^A、κ^{NA}が⁵⁾(11)式、(12)式で定義できる。

$$\kappa^A = K(S)^A/S \dots\dots\dots (11)$$

$$\kappa^{NA} = K(S)^{NA}/G \dots\dots\dots (12)$$

κ^Aとκ^{NA}の比を、容量係数の定義に従い変形し、k_L^Aとk_L^{NA}が同一とすると、(13)式が得られる。ここで、上添え字のAは気泡活性面を、NAはそれ以外の領域を示す。つまり、κ^Aとκ^{NA}の比は、気泡活性面と、それ以外の領域の幾何学的な面積比(S/G)と、有効反応表面積比(A^A/A^{NA})と比較した値であり、相対的な気泡活性面の界面積増加度に対応するものである。ただし、実際にはk_L^Aとk_L^{NA}とは異なるため、単なる界面積の増大ではなく活性化度に相当する因子と考えられる。

$$\begin{aligned} \kappa^A/\kappa^{NA} &= (K(S)^A/S)/(K(S)^{NA}/G) \\ &= \{A^A \cdot k_L^A/(S \cdot V)\} / \{A^{NA} \cdot k_L^{NA}/(G \cdot V)\} \\ &= (A^A/A^{NA})/(S/G) \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

これらの値を、Fig. 4と8の結果に基づき計算した結果をTable 3に示すが⁵⁾、κ^Aはκ^{NA}の約5~10倍となっている。これは、気泡活性面が他の自由表面に比べ、数倍に活性化されていることを示すものと考えられる。

この、気泡活性面積という概念を導入するとともに、実験的に得られた、ガス吹き込み深さ、雰囲気圧力の影響を以下のように考慮し、新しい指標を作成した。

1) 表面反応の物質移動係数は表面流速に比例すると考えられるが、表面流速を精度良く記述できる式は提案されていない。そこで、表面流速が、沢田ら⁹⁾が求めた底吹き円筒容器での気液2相域での液体の上昇速度(u(m/s))に比例すると仮定した。ところで、沢田の式でのuのガス流量依存性と、Fig. 2、Fig. 6の実験結果における、K(S)のガス流量依存性を比較すると、いずれもκ^{1/2}乗に比例している。したがって、Aを一定とした場合にk_LがQの1/2乗に比例するという実験結果と対応させるため、k_Lは沢田の式で記述さ

Table 3. Comparison of volumetric rate constant per unit area for the activated surface area by injection gas (κ^A) and for the other bath surface (κ^{NA}).

Experimental System	K _s ^A 1/min	K _s ⁰ 1/min	κ ^A min ⁻¹ /m ²	κ ^{NA} min ⁻¹ /m ²	κ ^A /κ ^{NA}
Water-O ₂	0.0083	0.0145	0.193	0.0404	4.78
Molten Steel-N ₂	0.0489	0.0700	5.515	0.525	10.51

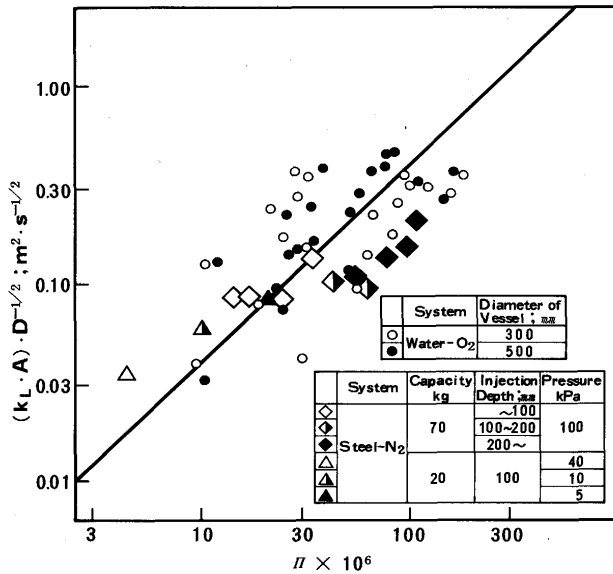


Fig. 10. Comparison of the reaction rate constant at bath surface to the parameter Π which was defined by equation (15).

れるuの1乗に比例することにした。

2) 吹き込まれたArガスの破泡による有効反応表面積に対する真空度の影響はFig. 9の結果を用い、また、前記の気泡活性面の効果を考慮し、反応界面積(A')を、 α 倍に活性化されている気泡活性面の面積(S)と、その他の表面の面積(G)とにより(14)式で表す。ここで、 α は(κ^A/κ^{NA})を、 P_0 は大気圧(kPa)を表す。

$$A' = (G + \alpha \times S) \cdot (P_0/P)^{2/3} \dots \dots \dots (14)$$

その結果、(15)式が得られる。尚、本来は、圧力やガス流量の依存性は、気泡活性面と他の領域とでは異なると考えられるが、今回の実験では分離できなかったため、このような取り扱いとした。

$$(A \cdot k_L) \propto (A' \cdot u) = (G + \alpha \times S) \cdot (P_0/P)^{2/3} \times u = \Pi \dots (15)$$

Fig.10は、(15)式の右辺で、酸素-水系と窒素-溶鋼系の実験結果を整理したものである。ここで、 α は、本来、実験条件毎に変化する値であるが、本実験では、その支配要因は定量化できなかった。そこで、今回は、Table 3に示した(κ^A/κ^{NA})の値の平均値を用いた。これより、酸素-水系と窒素-溶鋼系で、ガス流量や吹き込み深さを変化させた結果や、

窒素-溶鋼系で、雰囲気圧力を変化させた結果が、同一の傾向で整理でき、上記検討で得られるパラメータ(Π)が、表面反応速度に対して重要な要因であることがわかる。また、Fig.10の関係を整理することにより、ガス攪拌下での自由表面での気液反応速度を表す新しい指標が(16)式のように得られた。

$$(A \cdot k_L) = 40 \times \Pi^{1.0} \times D^{1/2} \dots \dots \dots (16)$$

5. 結言

ガスの吸収、及び、放出試験による表面反応と気泡反応の分離評価法を用いて、水モデル実験と、大気圧下、減圧下での小型溶解炉による溶鋼を用いた実験とを実施し、ガス攪拌下での自由表面の反応速度に対する諸因子の影響を評価した。その結果、以下の事項が明らかになった。

- 1) 気泡反応と表面反応の容量係数を比較すると、酸素-水系に比べて窒素-溶鋼系の方が表面反応の比率が大きい。
- 2) 表面反応の大部分は、吹き込まれた気泡の表面での浮上領域(気泡活性面)で生じており、大気圧下で実施した試験では、気泡活性面の単位面積当りの容量係数は、他の自由表面に比べて数倍に増大していた。
- 3) 本実験条件下での表面反応速度は、気泡活性面積、ガス流量、圧力、吹き込み深さ等を考慮した新しい指標(Π)を用いることで、酸素-水系、窒素-溶鋼系の結果とも、良く整理できる。

文 献

- 1) 東 和彦, 小野山修平, 梅沢一誠, 渡邊 久, 大貫一雄, 水上義正: 材料とプロセス, 3 (1990), p.168
- 2) T.Kuwabara, K.Umezawa, K.Mori and H.Watanabe: Transactions ISIJ, 28(1988), p.305
- 3) 矢野正孝, 東 和彦, 北村信也, 石渡信之, 原島和海, 尾花保雄: 材料とプロセス, 6 (1993), p.138
- 4) 谷口尚司, 菊池 淳: 学振19委-No.11206, 反応-742, (平成3年1月)
- 5) 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補(日本学術振興会製鋼第19委員会編), (1984)
- 6) 井上道雄: 鉄と鋼, 70(1984), p.1315
- 7) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 坂倉勝利: 鉄と鋼, 73(1987), p.1559
- 8) 沢田郁夫, 大橋徹郎: 鉄と鋼, 73(1987), p.669
- 9) 佐野正道, 牧野 浩, 小沢泰久, 森 一美: 鉄と鋼, 72(1986), p.1552