

溶鋼の吸窒素, 脱窒素速度に及ぼす 圧力, 酸素, 硫黄, 窒素濃度の影響

務川 進*・水上 義正*²・上島 良之*

The Effect of Pressure and Oxygen, Sulfur and Nitrogen Content on the Rate of Nitrogen Absorption and Desorption of Liquid Steel

Susumu MUKAWA, Yoshimasa MIZUKAMI and Yoshiyuki UESHIMA

Synopsis : The study was made on the rate of nitrogen absorption and desorption by means of vacuum induction furnace to reveal the effect of pressure on the rate of desorption of nitrogen and the effect of oxygen, sulfur and nitrogen content on the chemical reaction rate at gas-metal interface. Nitrogen desorption rate was decreased with increase in total pressure of atmosphere, which was controlled by argon gas. The apparent chemical reaction rate of nitrogen adsorption and desorption under the condition of which the mass transfer resistance in gas phase is negligible, was evaluated. Adsorption constant of oxygen, sulfur and nitrogen at 1873K was evaluated from the dependence of apparent chemical reaction rate constant on the oxygen, sulfur and nitrogen. With these values, some previously reported results of investigations on the chemical reaction rate of nitrogen are consistently concluded in the following equation.

$$k_r = 15.9f_N^2 / (1 + 173a_o + 52a_s + 17a_N^*)^2$$

Calculated surface tension of liquid iron was also consistent with observed data by P.Kozakevitch et al.

Key words : steelmaking ; ladle metallurgy ; nitrogen ; mass transfer ; chemical reaction.

1. 緒言

鋼材使用環境の厳格化, 一貫製造コスト低減の観点から鋼の高純度化に対する要求は絶えることが無い。窒素は炭素とならび侵入型元素として鋼材中に留まれば鋼材特性を悪化させる有害元素であり, 鋼の精錬工程においては溶鋼中の窒素濃度は低く抑えることが望ましい。溶鋼からの脱窒素反応はガス-溶鋼界面における化学反応が主たる律速過程となり, その除去速度に限界があることから, 二次精錬における真空脱ガス工程でも十分に低減することが困難であると考えられており, 転炉以降の吸窒防止が重要であるとされている¹⁾。一方, 吸窒防止対策を十分講じた上で, 多量のガスを吹き込んだ場合には脱窒素処理も可能であるとの報告も幾つかなされており²⁻⁴⁾ガス-溶鋼間における吸窒素, 脱窒素反応速度の支配因子をより明確にすることは重要である。従来, ガス-溶鋼界面における化学反応速度に及ぼす酸素, 硫黄濃度の影響については多くの研究がなされている⁵⁻¹⁷⁾が, 圧力の影響^{10,14)}, および窒素濃度の影響についての検討は少ない。また, 界面における化学反応速度定数についても報告者間で必ずしも良い一致を示しているとは言えない。そこで, 本研究ではこれらの影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

2・1 実験方法

実験はFig. 1に示す高周波溶解炉を用いて行った。本装置は内容積約4.5m³のタンク内部に高周波溶解炉が設置されている。実験に用いたるつばは内径0.23mのマグネシア製である。電解鉄80kgを0.08kgの黒鉛とともに溶解する。溶解中のタンク内はアルゴンガス雰囲気とし, 圧力は4.0×10⁴Paである。溶解を完了した後, 真空ポンプにてタンク内を排

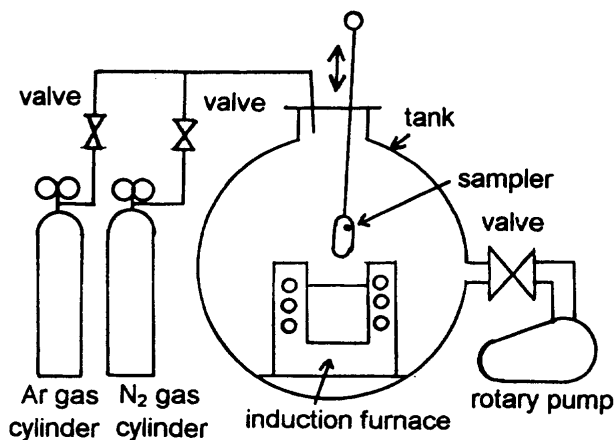


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

平成9年10月8日受付 平成10年2月13日受理 (Received on Oct. 8, 1997; Accepted on Feb. 13, 1998)

* 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476-0015)

* 2新日本製鐵(株)名古屋技術研究部 (現:(財)金属系材料研究開発センター) (Nagoya R&D Labs., Nippon Steel Corp., now Japan R&D Center for Metals.)

Table 1. Target composition of steel melt. (mass%)

C	Si	Mn	O	S
<0.0010	<0.0001	<0.0001	0.024~0.048	0.0003~0.013
0.05	0.20	<0.0001	0.008~0.012	0.0003~0.030
0.10	0.25	0.50	0.001~0.005	0.0003~0.030

気しつつ、30min間、脱酸処理を施した。次に、Table 1の組成を目標に必要な元素を溶鋼に添加する。この時、タンク内には吸窒素実験の場合はアルゴンガスを、脱窒素実験の場合は窒素ガスを 4.0×10^4 Paまで導入した。均一化のため1~2min経過した後にタンク内圧力が133Pa以下となるまで排気した。その後、吸窒素実験の場合には窒素ガスをタンク内に目的の圧力まで導入した。脱窒素実験の場合にはタンク内を排気しつつ133Pa以下の圧力に保った。ただし、脱窒素速度に及ぼす圧力の影響を調査する目的の実験では所定の圧力までアルゴンガスをタンク内に導入した。吸窒素、脱窒素処理中には所定の時間間隔にて溶鋼試料を採取して分析を行い、溶鋼組成の経時変化を調査した。吸窒素、脱窒素処理中は溶鋼温度を 1873 ± 10 Kに調整した。

2.2 反応モデル

本研究においては反応モデルを用いて解析を進めた。脱窒素および吸窒素の反応速度は溶鋼側の物質移動、ガス-溶鋼界面における化学反応、およびガス側の物質移動の三過程を考慮すると(1)式で表される。更に、窒素濃度の変化速度は(2)式で表される。なお、 n_{N_2} は溶鋼側からガス側へ向かう方向を正とする。また、反応界面積Aはるつぼの幾何学的断面積を用いた。

$$\begin{aligned}
 n_{N_2} &= k_m A ([\%N] - [\%N]^*) \rho_{Fe} / 100 M_{N_2} \\
 &= k_r A ([\%N]^* - E_{N_2} P_{N_2}) \rho_{Fe} / 100 M_{N_2} \\
 &= k_g A (P_{N_2} - P_{N_2}^*) \dots \dots \dots (1) \\
 -d[\%N]/dt &= n_{N_2} (100 M_{N_2}) / W_m \dots \dots \dots (2)
 \end{aligned}$$

(1)式の第3項は窒素のガス側の物質速度を表す近似式であるが純窒素ガスの吸収反応の場合はこの過程は十分速いとして無視し得る²⁵⁾。また133Pa以下での脱窒実験の場合にも後述する理由からこの過程を十分速いとしてすることができる。

考察においては時刻t=0における窒素濃度を実験値として(1)、(2)式をオイラー法を用いて数値解析することによって計算上の窒素濃度の経時変化を求めた。

3. 実験結果

3.1 低酸素、低硫黄溶鋼の吸窒挙動

Fig. 2に低酸素、低硫黄濃度溶鋼と 4.0×10^4 Pa, 6.7×10^4 Paの窒素ガスを反応させた時の窒素濃度の経時変化を示す。窒素濃度は初期20min間でほぼ変化が見られず一定値を示した。この値は窒素分圧から計算される平衡窒素濃度と良い

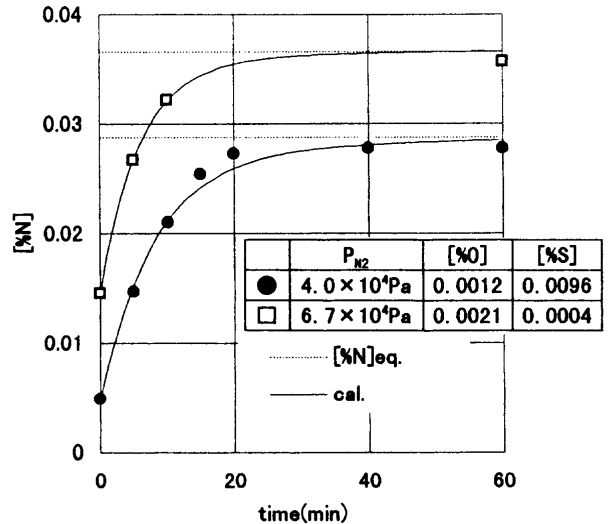


Fig. 2. Behavior of nitrogen content of liquid steel during contacting with nitrogen gas.

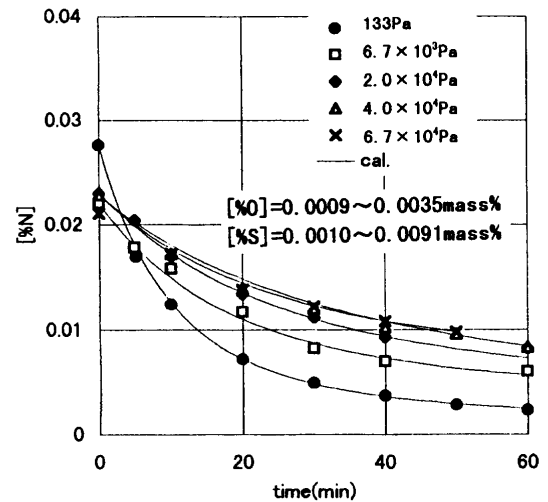


Fig. 3. Change in nitrogen content of liquid steel under reduced pressures with time.

一致を示し、タンク内の窒素分圧はほぼ全圧に等しいと推定され、未排気でタンク内に残ったアルゴンガスの影響は無視し得るものと考えられる。なお、平衡窒素濃度の算出に必要な諸数値は文献²⁶⁾によった。Fig. 2には後述のモデル計算の結果もあわせて実線で示す。

3.2 脱窒素速度に及ぼす圧力の影響

Fig. 3にタンク内にアルゴンガスを導入して圧力を一定条件とした下で脱窒素処理を行った時の窒素濃度の経時変化を示す。タンク内圧力の上昇とともに脱窒速度の低下がみられる。Fig. 3には後述するモデル計算の結果も実線で示す。

3.3 高酸素濃度における吸窒素、脱窒素実験結果

Fig. 4に酸素濃度を变化させて行った吸窒素実験結果を示す。ここでは酸素濃度の高い実験で明らかに吸窒素速度が低下している。また脱窒素実験において硫黄濃度を变化させた場合の窒素濃度の経時変化をFig. 5に示すが、脱窒素速度は明らかに高硫黄濃度の方が小さい。

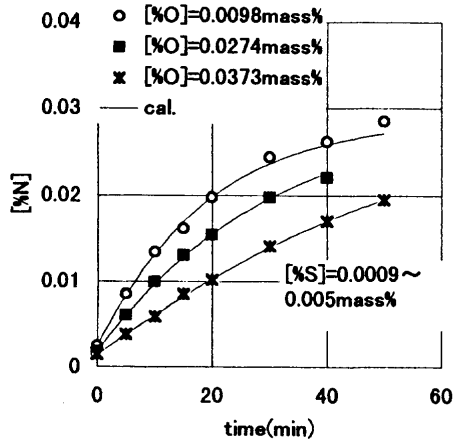


Fig. 4. Change in nitrogen content of liquid steel with high oxygen content during contacting with nitrogen gas.

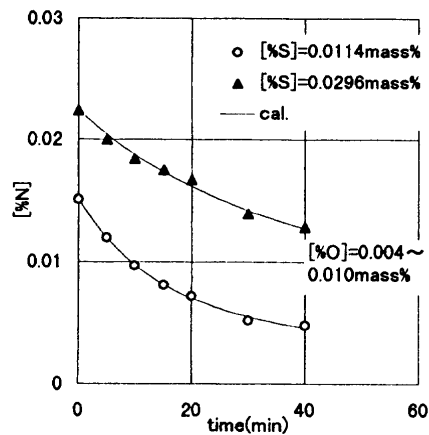


Fig. 5. Change in nitrogen content of liquid steel under a reduced pressure. ($P_t = 133\text{Pa}$)

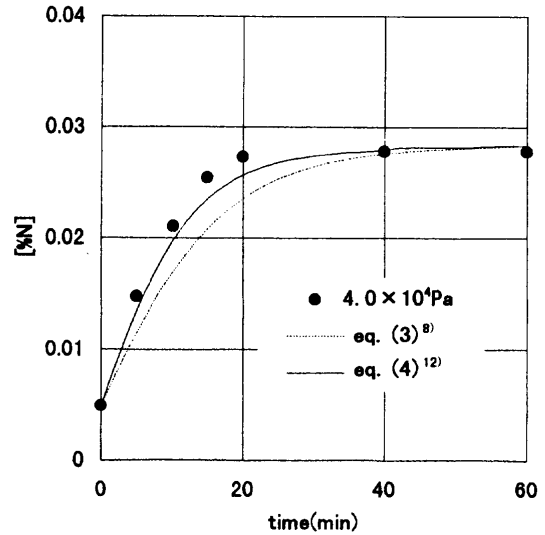


Fig. 6. Change in nitrogen content with time during contacting with nitrogen gas.

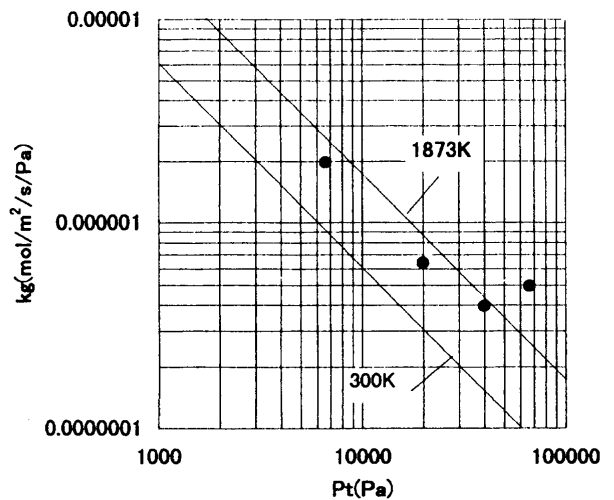


Fig. 7. Relationship between pressure and mass transfer coefficient in gas phase.

4. 考察

4.1 溶鋼側の物質移動係数の推定

純窒素ガスの吸収反応はガス側の物質移動過程は無視して良いと考えられ、 k_r を既知とすれば実験結果が最も良く再現できる溶鋼側の物質移動係数 k_m を求めることができる。 k_r の値については従来より多くの値が報告されているがここでは萬谷らの(3)式⁸⁾、門口らの(4)式¹²⁾、原島らの(5)式¹⁴⁾を用いて本実験結果との整合性を検討した。ただし、(3)、(4)、(5)式は酸素、硫黄、窒素の活量係数を1と仮定した式であり本実験のように炭素、珪素、マンガンを含む溶鋼の場合には厳密ではない。

$$k_r = 0.974f_N^2 / (1 + 28.4[\%O] + 5.34[\%O])^2 \quad \dots\dots (3)^8)$$

$$k_r = 3.16 / \{1 + 286([\%O] + [\%S])/2\} \quad \dots\dots (4)^{12)}$$

$$k_r = 15.0f_N^2 / (1 + 161[\%O] + 63.4[\%S])^2 \quad \dots\dots (5)^{14)}$$

Fig. 6に、Fig. 2に示した吸窒素の実験結果を(3)、(4)式を用いて再現を試みた結果を示すが(3)、(4)式では $k_m = \infty$ として化学反応律速のみを仮定しても実験結果の方

が大きな吸窒速度を示し、実験結果を再現し得なかった。

更に、(5)式を用いた時の実験結果と計算結果の対応状況をFig. 2に示した。この場合には $k_m = 0.0009\text{m/s}$ とした時に最も良い対応が得られた。(4)式を用いたFig. 6の実線は $k_m = \infty$ としたにもかかわらず特に初期の窒素濃度変化を再現し得ず界面化学反応速度定数 k_r の値としてこれら3式の中では(5)式が最も妥当と考えられ、 k_m の値は 0.0009m/s 程度と考えられる。

4.2 脱窒速度の圧力依存性

アルゴンガスでタンク内圧力を上昇させた脱窒実験結果を最も良く再現する k_g の値を求めた。計算結果と実験結果の対応状況はFig. 3に示した。この様にして求めた k_g とタンク内圧力 P_t の関係をFig. 7に示す。ここで、 P_t が $4.0 \times 10^4\text{Pa}$ 以下で k_g と P_t に反比例の関係が見られたがこれ以上の圧力ではこの関係より大きくなる傾向が見られた。なお、実験は複数回行った。また、界面化学反応速度定数として後述の(12)式を用いてもほぼ同じ結果となった。原島ら¹⁴⁾は本

実験装置より小さな装置での実験結果から k_g が圧力に反比例し、(6)式の関係があると述べている。また、 δ として溶鋼表面からつば上端までの距離とした¹⁴⁾。

$$k_g = D_{N_2-Ar} / (\delta RT) \dots\dots\dots (6)$$

D_{Ar-N_2} を推定¹⁷⁾して k_g を計算した結果を実線で示した。雰囲気ガスの温度が正確には知れないため計算は300Kと1873Kの二つの場合を想定して行ったが、実験結果はこれら計算値の中間にあり、実験から得られた k_g の値は(6)式の関係と良く一致することがわかる。これはガス側の物質移動が流動の影響が無視し得る静的な条件で δ の厚みを持つガス境膜内の拡散現象と考えると説明し得ることを示す。 P_t が $4.0 \times 10^4 Pa$ 以上で(6)式の関係が満たされなくなる理由は例えば熱対流の影響が大きくなることが考えられるが詳細は不明である。

一方、4・3で求めた化学反応速度定数および k_m を用い、酸素、硫黄濃度を零と仮定し、窒素濃度を0.02mass%とした時の脱窒素反応での全物質移動抵抗に占める溶鋼側、界面、ガス側の抵抗の寄与率に及ぼす圧力の影響をFig. 8に示す。本実験条件では133Pa以下の圧力では脱窒素反応においてほぼガス側の物質移動抵抗が無視し得ると推定され、真空排気下にて133Pa以下に保った脱窒素実験においてはガス側の物質移動抵抗は無視し得る条件であったことになる。

4・3 酸素、硫黄、窒素の影響

脱窒素、吸窒素反応におけるガス-溶鋼界面における見かけの化学反応速度に及ぼす酸素、硫黄の影響についてはこれらの元素の溶鋼表面への化学吸着現象と関連付けられる²⁴⁾。ここでは界面における化学反応過程を更に以下のような素過程に分解して考える¹⁴⁾。

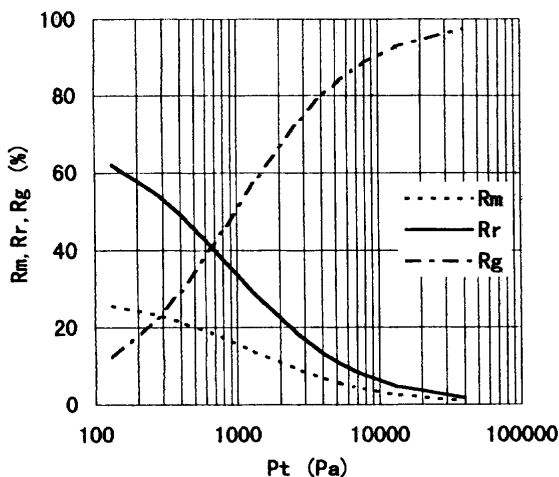
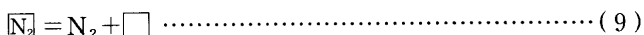
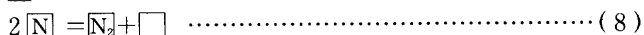
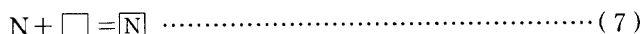


Fig. 8. Distribution of each rate determining step on overall mass transfer resistance.

ここで、 \square は溶鋼表面の空の吸着座を表しており、 \square などは窒素原子の化学吸着状態を表す。これらの過程の中で最も遅い過程が界面化学反応速度をきめていることになる。原島ら¹⁴⁾は(8)式の過程が律速段階であるとし、界面化学反応速度定数 k_r を(5)式で表した。ただし(5)式は酸素、硫黄、窒素の活量係数を1とした式であり本実験条件では厳密には次の(10)式となる。

$$k_r = k_{r0} f_N^2 / (1 + \kappa_o a_o + \kappa_s a_s)^2 \dots\dots\dots (10)$$

溶鋼の表面張力に及ぼす窒素濃度の影響は酸素、硫黄に比べれば弱いものの、表面張力は窒素濃度の増加とともに減少し、窒素も溶鉄中では表面活性を示すことが知られている²⁰⁾。従ってより厳密には窒素による悪影響も考慮した次式で表すべきであると考えられる。

$$k_r = k_{r0} f_N^2 / (1 + \kappa_o a_o + \kappa_s a_s + \kappa_N a_N^*)^2 \dots\dots\dots (11)$$

なお、(11)式において、本実験では窒素自体が移動成分であるため、窒素の活量は溶鋼バルクと界面では異なると考えられ、界面での値であることを表すために*を付して表した。ここで、ガス側の物質移動抵抗が無視し得る純窒素ガスの吸収、および133Pa以下で行った脱窒素実験の結果を最も良く再現し得る k_m , k_{r0} , κ_o , κ_s , κ_N の値を決定した。まず、酸素濃度0.02%、および硫黄濃度0.01%以上で行った各実験毎に実験結果と計算結果の差の二乗和が最小となる k_m , k_{r0} , κ_o , κ_s , κ_N の値を求める。次に各実験毎に求められたそれらのパラメータの平均値を求める。その結果、界面反応速度定数は次の(12)式で表される。

$$k_r = 15.9 f_N^2 / (1 + 173a_o + 52a_s + 17a_N^*)^2 \dots\dots\dots (12)$$

(12)式の右辺の分母と k_r との関係をFig.9に示す。ただし、(12)式によると k_r は溶鋼の窒素濃度に応じ、刻々変化するがFig.9およびFig.10の k_r は定数として実験結果を最も再現する値を求めた。同図中には原島ら¹⁴⁾、および小野ら¹⁶⁾の結

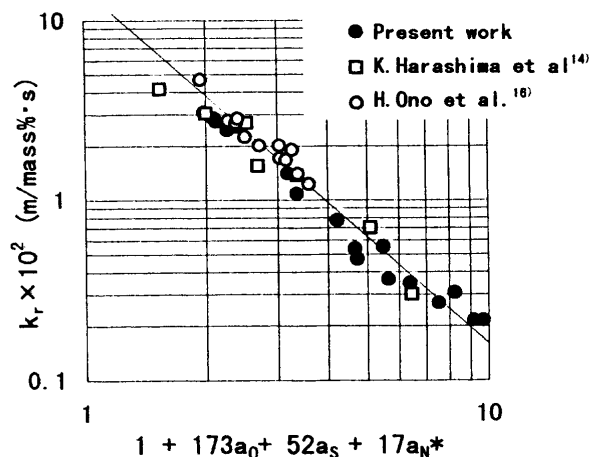


Fig. 9. Relationship between $1 + 173a_o + 52a_s + 17a_N^*$ and k_r .

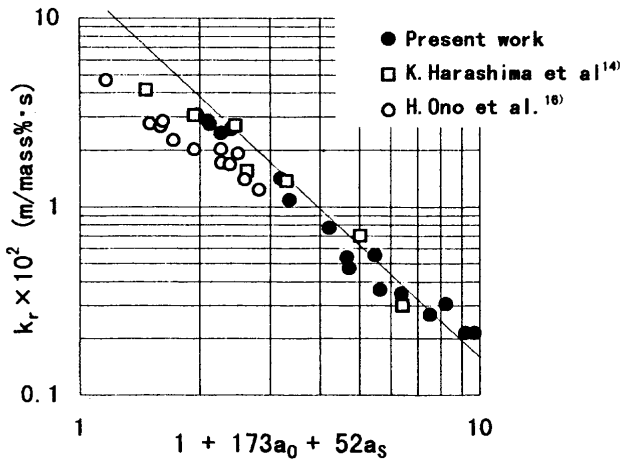


Fig. 10. Relationship between $1+173a_0+52a_s$ and k_r .

果をあわせてプロットしたが、これらの間では非常に良い一致を示す。ただし、小野らの実験結果は同位体交換反応を用いた大気圧下での実験結果であり、 a_N^* は 1.01325×10^5 Paの窒素ガスと平衡する窒素活量とした。また、彼らの実験結果は本実験より100K高い1973Kでの実験結果であり直接比較することはできないので活性化エネルギーとして成田ら⁷⁾の161KJ/molを用いて1873Kに換算した値をプロットした。また、原島らの実験は特に窒素濃度が0.0060mass%以下の低濃度領域での実験結果であるため $a_N^*=0$ と仮定した。Fig.10は(12)式で $x_N=0$ 、即ち窒素の影響を考慮していない場合の(12)式右辺の分母と k_r の関係を示すがこの場合には小野らの結果は若干小さな値となる。また低酸素、低硫黄濃度での本実験結果から得られた k_r のばらつきが大きくなり界面における窒素の影響を考慮した方がより妥当であると考えられる。

4・4 表面張力との関係

熔融鉄の表面張力はGibbsの吸着式である(13)式で表される。ここで4・3で求めた κ_0 、 κ_s 、 κ_N の値を用いて計算される表面張力とKozakevitchら^{19,20)}による測定値をFig.11, 12, 13に示す。ただし(13)式で計算値を求めるに際しては温度を1823Kと仮定し、純熔融鉄の表面張力 σ_0 、および酸素の飽和吸着量 Γ_0^0 をそれぞれ1.788N/m¹⁹⁾、 1.8×10^{-5} mol/m^{2 21)}とした。さらに Γ_1^0 については硫黄、窒素の場合も酸素と同一の値と仮定した。

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_1^0 RT \ln(1 + \kappa_1 a_1) \dots\dots\dots (13)$$

ここで実測値として引用した、Kozakevitchらの測定値は1823Kの値であって、1873Kにおける本実験から求めた κ_0 、 κ_s 、 κ_N の値をそのまま用いて厳密な比較をすることはできない。そこでFe-O系、Fe-S系については κ_0 、 κ_s についてBeltonら³⁾が求めた温度依存性^{22,23)}により1823Kに換算し、 $\kappa_0=254$ 、 $\kappa_s=59$ とした計算値も併せて示した。Fe-O系、Fe-N系で計算値と実測値は良く一致している。Fe-S系でも特に0.1

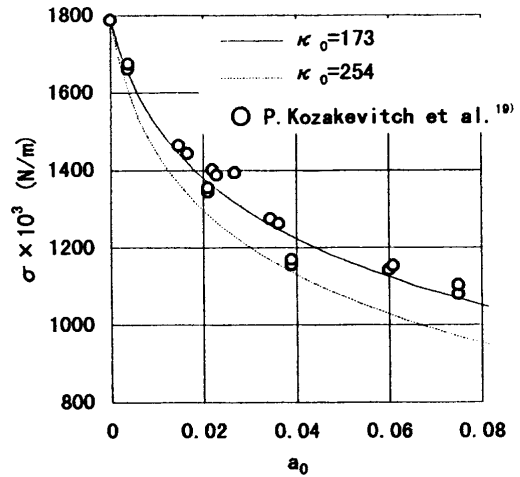


Fig. 11. Relationship between oxygen content and surface tension of liquid Fe-O system.

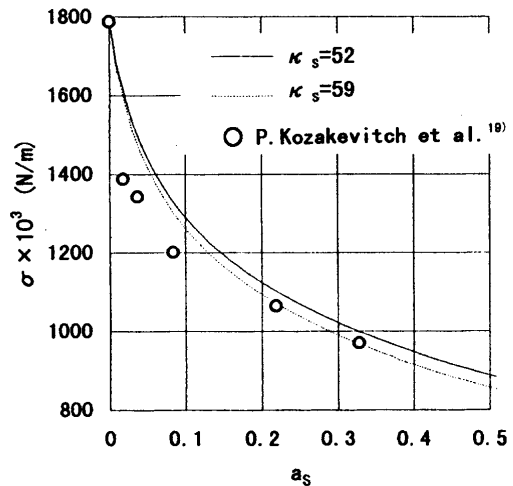


Fig. 12. Relationship between sulfur content and surface tension of liquid Fe-S system.

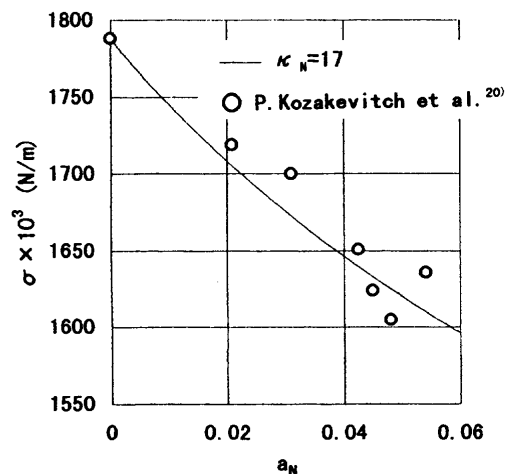


Fig. 13. Relationship between nitrogen content and surface tension of liquid Fe-N system.

mass%以下の低硫黄濃度の領域を除いて比較的良く一致するが、低硫黄濃度側では差異が大きくなっている。またOnoら²⁷⁾は κ_N として1.11と本結果の17に比べて小さな値を報告し

ている。これらの理由は現時点では明らかではない。

5. 結言

酸素、硫黄を含む溶鋼の吸窒素、脱窒素速度について検討を行い以下の結果を得た。

(1) $6.7 \times 10^3 \sim 6.7 \times 10^4$ Pa 下での脱窒素速度は圧力の影響を受け、ガス側の物質移動抵抗が大きいと思われる。本実験条件下では 4.0×10^4 Pa 以下でガス側の物質移動係数は圧力と反比例の関係が得られた。

(2) ガス側の物質移動抵抗が無視し得る条件、即ち、純窒素ガスの吸収、あるいは 133 Pa 以下の圧力下における脱窒素速度に及ぼす酸素、硫黄、窒素濃度の影響について特にガス-溶鋼界面における窒素活量を考慮してその影響を定量化し、(12) 式を得た。

(3) 酸素、硫黄、窒素の吸着平衡定数を 1873 K において各々 173, 52, 17 と推定した。これらの値を用いて計算される Fe-O 系, Fe-S 系, Fe-N 系での表面張力は Fe-S 系の硫黄濃度 0.1 mass% 以下の領域を除いて比較的良く一致した。

記号

A	: 反応界面積 (m ²)
a _i	: 溶鋼中の元素 i の活量
D _{N₂-Ar}	: 窒素, アルゴンガスの相互拡散係数 (m ² /s)
E _{N₂}	: 1/2 N ₂ = N 反応の見かけの平衡定数 (= [%N]/P _{N₂} ^{1/2})
f _N	: 窒素の活量係数
k _g	: ガス側の窒素分子の物質移動係数 (mol/(s·m ² ·Pa))
k _r	: 界面反応速度定数 (m/(mass%·s))
k _{r0}	: 純溶鉄の化学反応速度定数 (m/(mass%·s))
k _m	: 溶鋼側の窒素の物質移動係数 (m/s)
M _{N₂}	: 窒素の分子量 (kg/mol)
n _{N₂}	: 窒素分子のモル流束 (mol/s)
P _t	: タンク内圧力 (Pa)
P _{N₂}	: ガスバルクの窒素分圧 (Pa)
R	: ガス定数 (J/mol/K)
R _m	: 溶鋼側物質移動抵抗の割合 (%)
R _r	: 化学反応抵抗の割合 (%)
R _g	: ガス側物質移動抵抗の割合 (%)
T	: 温度 (K)
W _m	: 溶鋼重量 (kg)
[%i]	: 成分 i の溶鋼中濃度 (mass%)
Γ _i ⁰	: 元素 i の飽和吸着量 (mol/m ²)
δ	: ガス側濃度境界厚み (m)

x _i	: 元素 i の吸着平衡定数
σ	: 溶鉄の表面張力 (N/m)
σ ₀	: 純溶鉄の表面張力 (N/m)
ρ _{Fe}	: 溶鋼の密度 (kg/m ³)

文 献

- 1) 例えば, 阿部泰久, 西村光彦, 片山裕之, 高橋利徳: 鉄と鋼, **68** (1982), 1955.
- 2) 池田正文, 宮脇芳治, 半明正之, 石川 藤, 田辺良治, 碓井 努: 鉄と鋼, **69** (1983), S881.
- 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), 138.
- 4) 務川 進, 水上義正, 小野山修平: 材料とプロセス, **6** (1993), 1036.
- 5) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, **54** (1968), 19.
- 6) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と鋼, **57** (1971), 1109.
- 7) 成田貴一, 小山伸三, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, **57** (1971), 2207.
- 8) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, **60** (1974), 1443.
- 9) 鈴木 鼎, 森 一美, 北川 融, 柴山卓真: 鉄と鋼, **62** (1976), 354.
- 10) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, **64** (1978), 701.
- 11) M.Byrne and G.R.Belton: Metall. Trans.B, **14B** (1983), 441.
- 12) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **71** (1985), 70.
- 13) P.C.Glaws and F.J.Fruehan: Metall. Trans.B, **16B** (1985), 551.
- 14) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 板倉勝利: 鉄と鋼, **73** (1987), 1559.
- 15) A.Kobayashi, F.Tsukihashi and N.Sano: ISIJ Int., **33** (1993), 1131.
- 16) 小野英樹, 森田一樹, 佐野信雄: 材料とプロセス, **8** (1995), 300.
- 17) H.Ono, K.Morita and N.Sano: Metall. Trans.B, **26B** (1995), 991.
- 18) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons Inc., New York, (1960), 510.
- 19) P.Kozakevitch and G.Urbain: Mem. Sci. Rev. Metall., **58** (1961), 517.
- 20) P.Kozakevitch and G.Urbain: Mem. Sci. Rev. Metall., **58** (1961), 931.
- 21) P.Kozakevitch and G.Urbain: Mem. Sci. Rev. Metall., **60** (1963), 143.
- 22) D.R.Sain and G.R.Belton: Metall. Trans.B, **9B** (1978), 403.
- 23) A.W.Cramb and G.R.Belton: Metall. Trans.B, **12B** (1981), 699.
- 24) 例えば, G.R.Belton: Metall. Trans.B, **7B** (1976), 35.
- 25) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons Inc., New York, (1960), 520.
- 26) 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).
- 27) H.Ono, K.Iuchi, K.Morita and N.Sano: ISIJ Int., **36** (1996), 1245.