

連続铸造浸漬ノズルの介在物付着機構

辻野 良二*・向井 楠宏*²・山田 亘*³・瀬々 昌文*・溝口 庄三*

Mechanism of Inclusion Deposition on Immersion Nozzle in Continuous Casting and the Role of Generated Inclusion by Reaction between Refractory and Molten Steel

Ryoji TSUJINO, Kusuhiko MUKAI, Wataru YAMADA, Masafumi ZEZE and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : The mechanism of alumina buildup on immersion nozzles in continuous casting was studied by considering both inclusions suspended in the molten steel such as deoxidation products (suspended inclusions) and inclusions generated by chemical reaction in refractory and molten steel (reacted inclusions).

(1) Two kinds of generation mechanism of reacted inclusions are considered as follows.

- a) alumina generated by the reaction at the interface between refractory and molten steel (interfacial reacted inclusions).
- b) alumina generated by nucleation when $[Al]^2[O]^3$ exceeds critical supersaturation degree in the concentration film layer near the interface between the refractory and molten steel (nucleation reacted inclusions).

(2) The deposition rate of reacted inclusions is evaluated to be smaller than that of suspended inclusions. Therefore, inclusions deposited on the immersion nozzles may mainly originate from suspended inclusions.

(3) At the early stage of alumina buildup, the network alumina is formed by deposition of interfacial reacted inclusions, nucleation reacted inclusions and suspended inclusions. Inclusions in the concentration film layer nucleation reacted inclusions and suspended inclusions are forced to move to the refractory due to the interfacial tension gradient formed by the concentration gradient of silicon etc.

When the reaction in the refractory proceeds and oxygen feeding rate decreases, mainly suspended inclusions are deposited on the network alumina because the generation rate of reacted inclusions decreases.

Key words : immersion nozzle; nozzle clogging; alumina-graphite; high alumina; continuous casting.

1. 緒言

浸漬ノズルへの介在物の付着機構に関してはこれまでも種々研究されてきている¹⁻⁵⁾。

Singh⁶⁾は溶鋼中の懸濁介在物がノズル壁に付着し堆積するとし、筆者らは前報⁷⁾でこの説に加えて濃度境界層に侵入したある臨界径以下の介在物が成分の濃度勾配による界面張力勾配の作用で耐火物に付着し堆積するとして介在物の付着速度を定量的に解析した。

一方、介在物の付着形態については金子ら¹⁾、Fukudaら²⁾は耐火物の溶鋼との接触面(以後、稼働面と称する。)に網目状 Al_2O_3 が生成し、それを起点として溶鋼中懸濁介在物が付着堆積する(以後、堆積物をその形態、組成から粉末状 Al_2O_3 と称する。)という説を提出している。実際に、粉末状 Al_2O_3 と耐火物稼働面との間には、網目状 Al_2O_3 が一般的に認められる。

金子ら¹⁾は、網目状 Al_2O_3 は耐火物中 SiO_2 と溶鋼中Al(Ti)との反応によって生成されると述べ、また、さらにFukudaら²⁾は耐火物中 SiO_2 または Al_2O_3 とグラファイトと

の反応による SiO_2 、 Al_2O_3 ガスと溶鋼中AlまたはOとの反応によることを実験で明らかにした。

しかし、網目状 Al_2O_3 の生成機構、および網目状 Al_2O_3 と粉末状 Al_2O_3 の生成順序等の両者の関係については依然不明なことが多い。すなわち網目状 Al_2O_3 が粉末状 Al_2O_3 の起点であるという上記の説は、網目状 Al_2O_3 の表面が凹凸を有するため溶鋼中懸濁介在物が付着しやすいことから一見、可能なように思われる。しかし、いったん網目状 Al_2O_3 の表面に溶鋼中懸濁介在物が付着した後は溶鋼側界面は網目状 Al_2O_3 ではなくなっており、上記の考えではその後の粉末状 Al_2O_3 層を付着形成する機構は説明できない。

そこで、本研究ではノズル耐火物と溶鋼との反応によって生成する Al_2O_3 の生成機構について考え、前報⁷⁾の溶鋼中懸濁介在物の挙動と合わせノズル付着機構について検討した。

平成9年3月11日受付 平成9年9月10日受理 (Received on Mar. 11, 1997; Accepted on Sep. 10, 1997)

* 新日本製鐵(株)八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8501)

* 2 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology)

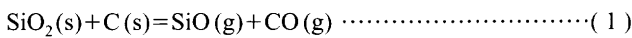
* 3 新日本製鐵(株)君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

2. ノズル耐火物と溶鋼との反応によって生成する Al₂O₃ の生成機構

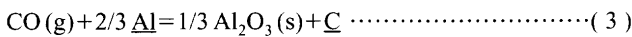
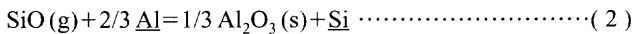
2.1 計算モデル

アルミナグラファイト（以後、AGと称する。）質ノズルとアルミキルド溶鋼との反応は笹井ら⁵⁾によれば次のごとくである。耐火物稼働面近傍で(1)式で示される反応によってSiO、COのガスが生成する。これらのガス種はノズル中を溶鋼側に移動し、(2)、(3)式で示される反応によって溶鋼中の[Al]を酸化しAl₂O₃を生成する。このAl₂O₃生成機構に基づき、以下に示すようなAl₂O₃生成反応のモデル化を行い、Al₂O₃生成速度の評価を行った。

耐火物内部



耐火物/溶鋼界面



まず、耐火物稼働面の溶鋼側に(2)、(3)式の反応によって生じる濃度境界層を考え、各種溶質元素の拡散を計算する。濃度境界層をN個の微小セルに分割すると、第i番目のセルのj成分の微小時間Δt後の濃度は、差分式として(4)式で与えられる。

$$C_j(i, t + \Delta t) = C_j(i, t) + \frac{\Delta t D_j}{\Delta x^2} \{C_j(i+1, t) - 2C_j(i, t) + C_j(i-1, t)\} \quad \dots\dots\dots(4)$$

本研究では、その際、[Al]²[O]³の値が臨界値（臨界過飽和度：S_{Al₂O₃}^c）に達した領域では[Al]と[O]を2:3の原子比で消費させる。よって、[Al]と[O]の物質収支の差分式としては以下のように表現できる。

([Al]の場合)

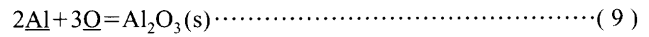
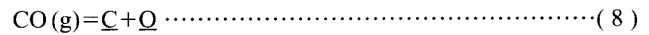
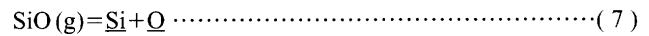
$$C_{\text{Al}}(i, t + \Delta t) = C_{\text{Al}}(i, t) + \frac{\Delta t D_{\text{Al}}}{\Delta x^2} \{C_{\text{Al}}(i+1, t) - 2C_{\text{Al}}(i, t) + C_{\text{Al}}(i-1, t)\} - \frac{2\Delta M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{T_{\text{MOL}}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

([O]の場合)

$$C_{\text{O}}(i, t + \Delta t) = C_{\text{O}}(i, t) + \frac{\Delta t D_{\text{O}}}{\Delta x^2} \{C_{\text{O}}(i+1, t) - 2C_{\text{O}}(i, t) + C_{\text{O}}(i-1, t)\} - \frac{3\Delta M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{T_{\text{MOL}}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

つぎに、耐火物内でも同様に(4)式で各種成分の拡散を計算する。耐火物/溶鋼の反応界面では(7)~(9)式に示すよ

うな反応が生じているが、これらはいずれも平衡に達していると考え、反応界面での濃度を(10)~(12)式で計算した。



$$\frac{{}^*C_{\text{Si}} \cdot {}^*C_{\text{O}}}{{}^*C_{\text{SiO}}} = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ[\text{SiO}(\text{g})]}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$\frac{{}^*C_{\text{C}} \cdot {}^*C_{\text{O}}}{{}^*C_{\text{CO}}} = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ[\text{CO}(\text{g})]}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\frac{{}^*C_{\text{Al}}^2 \cdot {}^*C_{\text{O}}^3}{{}^*C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \exp\left(\frac{\Delta G^\circ[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})]}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここで、耐火物から溶鋼側へ排出される酸素の速度をF_O（以後、酸素供給速度と称する。）とすると、耐火物に接した溶鋼側セル（i=1番目のセル）の[O]の物質収支の差分式としては以下のように表現できる。

$$C_{\text{O}}(1, t + \Delta t) = C_{\text{O}}(1, t) + \frac{\Delta t D_{\text{O}}}{\Delta x^2} \{C_{\text{O}}(2, t) - C_{\text{O}}(1, t)\} + \frac{\Delta t F_{\text{O}}}{T_{\text{MOL}}} - \frac{3\Delta M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{T_{\text{MOL}}} \quad \dots\dots\dots(13)$$

2.2 計算条件

Table1に今回の計算で対象とした溶鋼組成を示した。Table1中の[O]濃度は[Al]濃度に対して(9)式のAl₂O₃(s)のΔG°の値((14)式)から計算した値である。ここで、温度は1500°Cとした。

$$\Delta G^\circ = -1225000 + 393.8T \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots(14)$$

また、Table 2に耐火物の成分組成を示した。溶鋼側濃度境界層厚さδは100μmとし、境界層内は10等分した。また耐火物の反応層は溶鋼接触前にすでに100μm形成されているものとした。これは耐火物の予熱処理においてあらかじめ反応が生じていることを想定したものである。耐火物と溶鋼との接触開始時（時間t=0）では100μmの反応層内は^{*}C_{SiO}のSiOガス、^{*}C_{CO}のCOガスが充満している

Table 1. Chemical compositions of molten steel. (mass%)

C	Si	sol.Al	sol.O
0.005	0.009	0.105	0.00009

Table 2. Chemical compositions of refractory. (mass%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	SiC
49	24	21	6

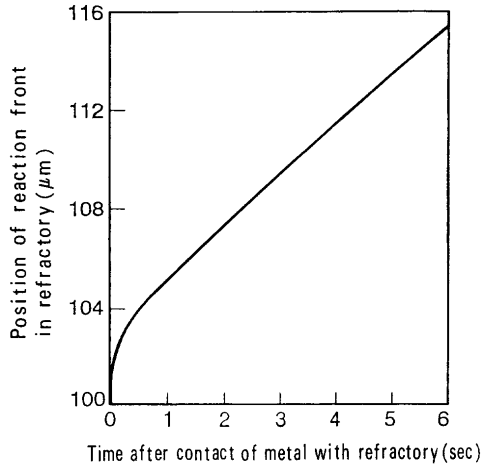


Fig. 1. The outer position of reacted zone inside the refractory.

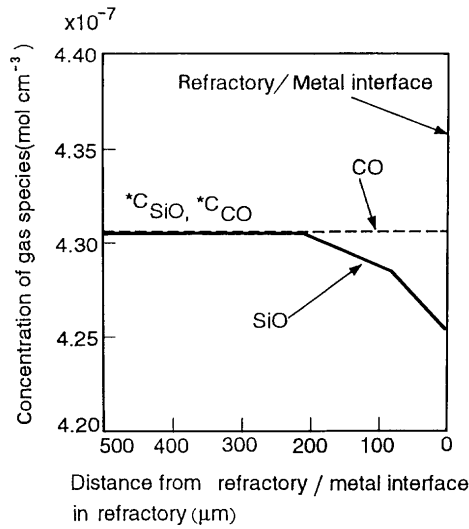


Fig. 2. Concentration profile of gas species in the reacted zone in the refractory.

と仮定した。また、溶鋼側濃度境界層内で Al_2O_3 が核生成する臨界過飽和度は田村らの研究⁸⁾を参考にして $S_{Al_2O_3}^c = 1000$ とした。

2・3 計算結果

2・3・1 耐火物浸漬の初期段階

Fig. 1 に耐火物を溶鋼と接触させた直後から 6 秒後までの耐火物内での反応層と未反応層の界面位置の計算結果を示す。ここで、接触前の界面位置は前述のように耐火物内 $100 \mu m$ とした。最初にはやい速度で反応が進行しているのは、溶鋼中の $[Si]$ 濃度が低いことと耐火物内の溶鋼界面近傍での SiO ガス濃度が大きいことに起因する。約 1 秒後に定常状態となり、界面の移動速度は 0.12 mm/min となった。

Fig. 2 に 6 秒後の耐火物内でのガス成分の濃度分布を示す。 SiO に関しては稼働面近傍で勾配が生じているが勾配は非常に小さく、また、 CO に関しては全く勾配がない。このことは、全体の反応が耐火物内のガスの拡散によって

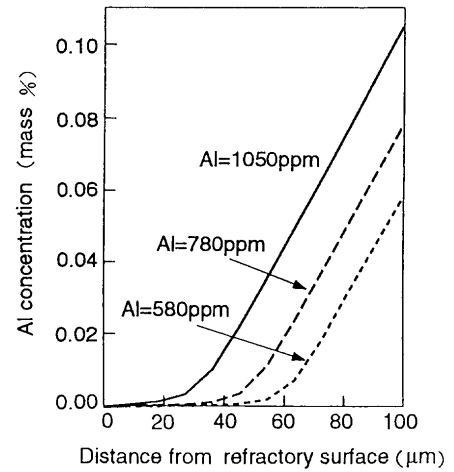


Fig. 3. Calculated concentration of Al in the boundary layer. ($F_O = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

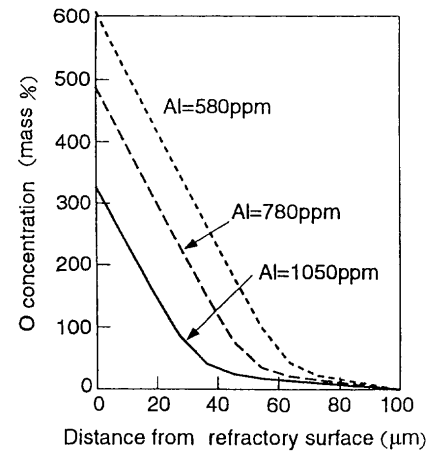


Fig. 4. Calculated concentration of O in the boundary layer. ($F_O = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

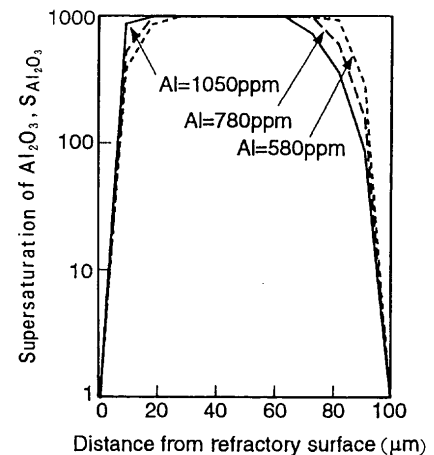


Fig. 5. Supersaturation of Al and O in the boundary layer. ($F_O = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

律速されているのではなく、溶鋼濃度境界層における Si, O, C のいずれかの拡散が律速していることを示している。

また、耐火物稼働面から溶鋼側へ排出される酸素の速度の時間変化を求めたが、ほぼ定常状態に達する 1 秒後から酸素供給速度 F_O は $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と一定となる。

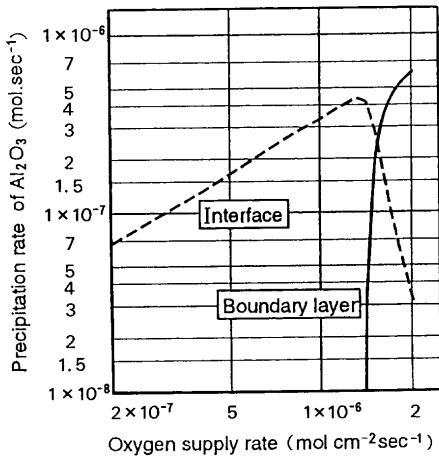


Fig. 6. F_0 dependence on the precipitation rate of Al_2O_3 at surface and inside the boundary layer. (Al=1050 ppm)

Fig. 3, 4, 5 に各[Al]濃度の溶鋼の耐火物稼働面近傍における [Al] 濃度分布, [O] 濃度分布, Al_2O_3 核生成の過飽和度の分布の結果をそれぞれ示す。Fig. 5より溶鋼側の濃度境界層内約20~80 μm ([Al]濃度により変化)の範囲では臨界過飽和度より大きくなり Al_2O_3 の核生成が可能である。

さらに, Fig. 6に濃度境界層内での Al_2O_3 の生成反応(以後, 過飽和析出速度と称する)および稼働面すなわち耐火物-溶鋼界面での反応(2)および(3)による Al_2O_3 の生成速度(以後, 界面反応析出速度と称する)と耐火物からの酸素供給速度 F_0 との関係の一例を示す。Fig. 6より Al_2O_3 過飽和析出速度および界面反応析出速度に及ぼす耐火物からの酸素供給速度 F_0 の影響は大きいことがわかる。耐火物からの酸素の供給は, Fig. 2からわかるようにSiOガスの拡散によるものが支配的である。

2.3.2 耐火物と溶鋼の反応が進んだ段階

笹井ら⁹⁾はアルミナグラファイト耐火物の加熱実験(1100~1600°C)と1600°Cでの溶鋼への浸漬実験を行った結果, 総括反応速度は加熱実験の場合, 耐火物内で生成したSiOおよびCOガスの気孔内拡散律速であり, 浸漬実験の場合, SiOおよびCOガスの拡散速度が小さいことから, 耐火物稼働面に生成した酸化膜内の拡散律速であると報告している。彼らの結果より酸素供給速度 F_0 を見積もると耐火物加熱実験の開始後約5分までは $F_0=1.6 \times 10^{-6}$ mol/cm²·sec, 耐火物内反応が進む10分~30分では $F_0=3.2 \times 10^{-7}$ mol/cm²·secであり, 耐火物浸漬実験ではほぼ実験開始直後から $F_0=1.1 \sim 1.5 \times 10^{-7}$ mol/cm²·secとなる。耐火物加熱実験の初期の酸素供給速度 F_0 は本研究での2.3.1の解析の場合にほぼ相当する。耐火物加熱実験の初期を除き一桁小さい値となっているのは実験の進行につれ, 耐火物内の気孔または酸化膜が拡散の抵抗となることによると考えられている。

そこで耐火物と溶鋼の反応が進んだ段階での酸素供給速

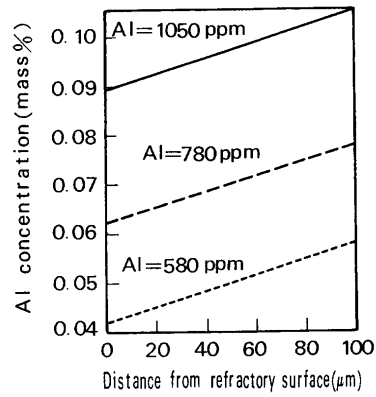


Fig. 7. Calculated concentration of Al in the boundary layer. ($F_0=2 \times 10^{-7}$ mol/cm²·sec)

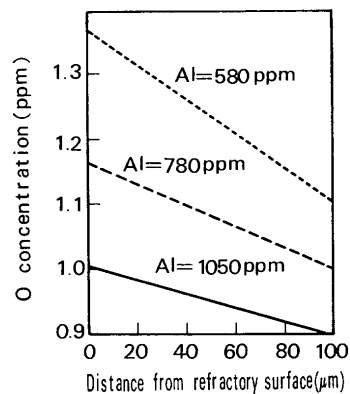


Fig. 8. Calculated concentration of O in the boundary layer. ($F_0=2 \times 10^{-7}$ mol/cm²·sec)

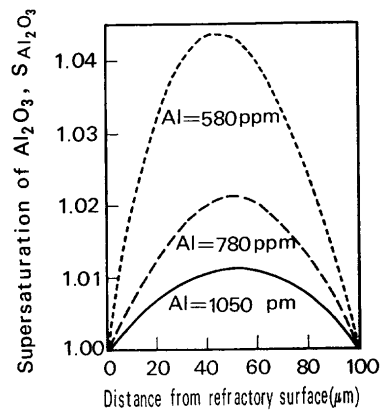


Fig. 9. Calculated concentration of Al_2O_3 in the boundary layer. ($F_0=2 \times 10^{-7}$ mol/cm²·sec)

度 F_0 を 2×10^{-7} mol/cm²·secとして計算を行った。Fig. 7, 8, 9に各[Al]濃度の溶鋼の耐火物稼働面近傍の[Al]濃度分布, [O]濃度分布, Al_2O_3 核生成の過飽和度の分布の結果を示す。Fig. 9からこの段階では Al_2O_3 の核生成はみられず, したがって, 稼働面での反応すなわち界面反応による介在物の生成のみが起こることがわかる。

また, Fig.10に稼働面近傍の溶鋼側濃度境界層での[Si]の濃度分布の計算結果を示す。酸素供給速度 F_0 が 2.0×10^{-6} mol/cm²·secの耐火物浸漬初期の場合と比べ, 酸素供

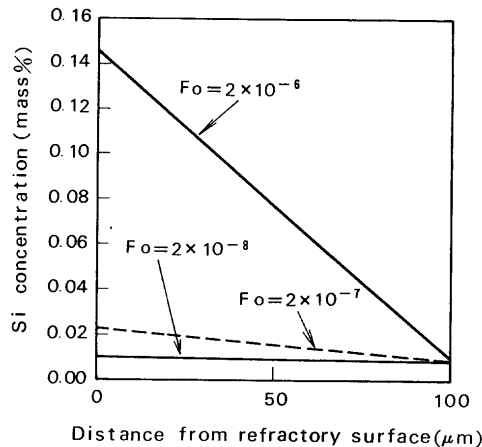


Fig. 10. Calculated concentration of Si in the boundary layer.

給速度 F_0 が $2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の耐火物と溶鋼の反応が進んだ段階での [Si] の絶対値は小さいが、濃度勾配は耐火物浸漬初期の場合と同様に形成されている。

2.4 AG質ノズル稼働面への反応生成 Al_2O_3 の堆積速度

酸素供給速度が $F_0 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の場合と $F_0 = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の場合における耐火物稼働面上への界面反応析出 Al_2O_3 と過飽和析出 Al_2O_3 の堆積速度の和を見積もると前者がすべて付着すると堆積速度は $4.0 \mu\text{m/min}$ 、後者が $0.5 \mu\text{m/min}$ となる。

すなわち、反応によって生成する介在物の付着速度は溶鋼中懸濁 Al_2O_3 の付着速度⁷⁾ に比し、非常に小さいことがわかる。

3. AG質ノズルの付着機構

耐火物稼働面近傍の濃度境界層に溶質成分の濃度勾配が存在すると、筆者ら⁷⁾ が検討した溶鋼中懸濁 Al_2O_3 と本研究での反応生成 Al_2O_3 の両者がノズルに付着する。本研究での解析および溶鋼中懸濁 Al_2O_3 の挙動の検討と解析より懸濁 Al_2O_3 を含む溶鋼中に耐火物を浸漬させた場合、 Al_2O_3 付着機構は次のように考えられる。

① 耐火物浸漬初期の段階 (酸素供給速度 $F_0 = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

前記 (1)~(3) 式の反応が起こり、耐火物稼働面近傍の濃度境界層に [Si], [C], [Al] の濃度勾配が生じることによって介在物-溶鋼間の界面張力勾配が発生する。この時、耐火物稼働面では界面反応で生成した Al_2O_3 が成長すると同時に濃度勾配層に侵入した懸濁 Al_2O_3 および過飽和析出反応によって生成した Al_2O_3 が界面張力勾配によって耐火物稼働面に堆積する。これら反応生成 Al_2O_3 (界面反応生成 Al_2O_3 , 過飽和析出反応生成 Al_2O_3) と懸濁 Al_2O_3 によって緻密な網目状 Al_2O_3 層が形成されていく。

② 耐火物と溶鋼との反応がさらに進行した段階 (酸素供給速度 $F_0 = 1.1 \sim 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$ およびそれ

以下)

耐火物内の反応が進み網目状 Al_2O_3 が発達すると、稼働面からの酸素供給速度 F_0 は低下するため、上記①において過飽和析出反応介在物は生成しえなくなると考えられる。この段階では網目状 Al_2O_3 層の形成は徐々に続いているが、さらに反応が進行し、標記酸素供給速度 F_0 以下になると反応生成介在物による Al_2O_3 の付着層の成長は検鏡的には観察できないほど小さくなる。そして懸濁介在物のみが網目状 Al_2O_3 層にさらに付着していき、見かけ上網目状 Al_2O_3 層の溶鋼側に懸濁 Al_2O_3 が観察されることになる。

なお、懸濁 Al_2O_3 に地金が巻き込んだ状態も認められる場合が多いが、これについては萩林¹⁰⁾ は付着介在物からの溶鋼排出条件を検討している。本研究での検討結果から考えると、付着層厚みに遍在がいったん生じると各場所に遍在した介在物層から供給された SiO, CO ガスによる [Si], [C] の濃度勾配が形成され、付着が助長されることにより各場所の介在物層が溶鋼を取り囲むという機構も考えられるが^{11,12)}、今後の検討課題として残される。

前報⁷⁾ で報告した高 Al_2O_3 ノズルに介在物の付着が観察されない理由として、

- ① 耐火物内の反応がなく、SiO, CO ガスが発生しないため、反応で生成する Al_2O_3 が存在しないこと、
 - ② さらに耐火物稼働面近傍の成分元素の濃度勾配がなく、付着の駆動力がないため、溶鋼中懸濁介在物の付着が抑制される
- があげられる。

4. 結言

AG質浸漬ノズル耐火物と溶鋼との反応によって生成する介在物の機構および生成速度を数値シミュレーションし、前報での溶鋼中懸濁介在物に関する検討結果を加え、浸漬ノズル付着の機構について検討した。

(1) 浸漬ノズル耐火物と溶鋼との反応によって生成する介在物は、耐火物稼働面に反応式 (2), (3) による界面反応で生成する Al_2O_3 と稼働面近傍の濃度境界層内約 20~80 μm の範囲において臨界過飽和度を越えて核生成析出する Al_2O_3 の2種類がある。これらが生成し得る条件は耐火物からの酸素供給速度 F_0 と溶鋼中 [Al] の濃度に依存する。

(2) 耐火物を溶鋼に浸漬させた初期の段階では酸素供給速度 F_0 が大きく、反応生成 Al_2O_3 は浸漬直後を除いて過飽和析出する Al_2O_3 が主体である。一方、耐火物と溶鋼の反応が進んだ段階では耐火物内または耐火物稼働面の析出 Al_2O_3 による抵抗によって酸素供給速度 F_0 が小さく、耐火物稼働面に界面反応で生成する Al_2O_3 が主体となる。

(3) 反応の進行段階にかかわらず稼働面近傍の濃度境界層内に [Si], [O], [Al] の濃度勾配が存在する。

(4) しかし、上記2種類の反応によって生成する Al_2O_3 の堆積速度は $0.5\sim 4.0\ \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であり、溶鋼中懸濁介在物の付着速度⁷⁾に比し、非常に小さく、浸漬ノズルに付着する Al_2O_3 の主体は、稼働面近傍に形成された濃度境界層に基づく界面張力勾配によって、稼働面に移動し付着した溶鋼中懸濁介在物とみなせる。

(5) AG質ノズルの付着機構

耐火物稼働面に界面反応による Al_2O_3 が付着すると同時に濃度境界層に侵入した懸濁 Al_2O_3 および過飽和析出反応によって生成した Al_2O_3 が界面張力勾配によって耐火物稼働面に堆積する。これら介在物によって緻密な網目状 Al_2O_3 層が形成される。さらに耐火物内の反応が進み、酸素供給速度 F_0 が低下すると上記2種類の反応による生成 Al_2O_3 の成長付着速度は非常に小さくなり懸濁 Al_2O_3 のみが網目状 Al_2O_3 層にさらに付着していき、見かけ上網目状 Al_2O_3 層の溶鋼側に懸濁 Al_2O_3 が付着した層が成長していくことになる。

記 号

$C_j(i, t)$: 溶鋼中 j 元素および耐火物中 j ガス種の要素 i 、時刻 t におけるモル分率 (mol%)
 $*C_j$: 耐火物/溶鋼界面での j 成分の平衡濃度 (mol%)

D_j : j 成分の拡散係数 (cm^2/s)
 $\Delta G^\circ [X]$: x の標準生成自由エネルギー (J/mol)
 $\Delta M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: 要素内での時間 Δt での析出 Al_2O_3 モル数
 T_{MOL} : 要素内の全成分のモル数
 $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: 溶鋼中での Al_2O_3 の過飽和度
 $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^c$: Al_2O_3 析出における臨界過飽和度 (=1000)
 Δt : 時間ステップ (=0.001 sec)
 Δx : 要素長さ (cm)

文 献

- 1) T.Kaneko, T.Ohno and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S868.
- 2) Y.Fukuda, Y.Ueshima and S.Mizoguchi: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 164.
- 3) G.M.Fauling, J.W.Farrell and D.C.Hilty: *Iron Steelmaker*, **7** (1980), Feb., 14.
- 4) T.Ohnishi, I.Wakasugi, Y.Kurasono, G.Tsuchiya, M.Ohgami and Y.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), S909.
- 5) K.Sasai, Y.Mizukami and H.Yamamura: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1067.
- 6) S.N.Singh: *Metall. Mater. Trans.*, **5** (1974), 2165.
- 7) K.Mukai, R.Tsujino, I.Sawada, M.Zeze and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 307.
- 8) F.Tamura, A.Nagatani and H.Suito: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 21.
- 9) K.Sasai and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 395.
- 10) S.Ogibayashi: *Taikabutu*, **46** (1994), 166.
- 11) K.Ichikawa, O.Nomura and M.Nakamura: *Taikabutu*, **46** (1994), 195.
- 12) K.Ichikawa, O.Nomura, M.Nakamura and T.Kiwada: *Shinagawa Tech. Rep.*, **38** (1995), 33.