論文

鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 90 (2004) No. 9

高稼働率操業におけるコークス炉炭化室内のカーボン付着

上坊 和弥*・國政 秀行*2・須山 真一*3

Carbon Deposition in a Coke Oven Chamber at High Productivity Operation

Kazuya UEBO, *Hideyuki* KUNIMASA and *Shinichi* SUYAMA

Synopsis: SCOPE21 process uses thin oven wall of high thermal conductivity dense brick and pre-heated coal charging to achieve high coking rate. This suggests critical trouble by the increase of carbon deposits. Carbon deposition in a coke oven at high coking rate of SCOPE21 process was investigated in this study. The influences of temperature, fine coal and water existence on carbon deposition were studied in laboratory tests. Carbon deposition in coal charging and after charging was investigated in the pilot plant oven using test brick pieces.

Carbon deposition rate in top space after charging was mainly affected by temperature and was little affected by fine coal briquetting. This is supported by the laboratory test. However, considering no moisture content, the rate was smaller than the one expected by the laboratory test. The amount of carbon deposits in top space in one carbonization period was small by means of the shorter coking time and the lower top space temperature. The amount of carbon deposits in coal charging was larger than the one after charging at ordinal operation of the pilot plant oven. The deposits in the top space derived from coal had been reduced by about one-half due to the fine coal briqetting.

By applying the relationship between the carbon deposition rate in the top space and the temperature it was estimated that carbon deposits on chamber wall are not so large.

From these results, it was concluded that the carbon deposition of SCOPE21 process is not such a serious problem.

Key words: coke oven; carbon deposition; high coking rate; fine coal.

1. 緒言

コークス炉炭化室内の炉壁や天井部，上昇管内壁には操業によりカーボンが付着し，付着量が多くなるとコークス炉の円滑な操業に支障をきたすことがある。天井部や上昇管内のカーボン付着が増加してガス道が閉塞すると発生ガスを吸引できなくなる。また，炉壁のカーボン付着が多くなったり偏って付着したりすると，押出し抵抗が増加して押し詰まったり，炉壁を損傷したりする原因となる。

石炭乾留時に発生する乾留ガスからのカーボンの生成は高温になるほど増加することがいくつかの研究[1,2]で示されている。さらに，最近ではNakagawaら[3]が空間に存在するキャリーオーバー等の微粉体がカーボン付着速度を増加させることを指摘している。

次世代コークス製造プロセスを目指したSCOPE21[4,5]の開発では生産性の大幅向上を目標として，高熱伝導性薄壁炉壁，高燃焼室温度および予熱炭の装入等による高速乾留が志向されている。これらは経済性の大幅な向上をもたらすものの，炭化室壁や上部空間温度の上昇あるいは発生水分の減少やキャリーオーバーの増加等が懸念され，これらに起因する炭化室へのカーボン付着量増大が予想される。一方，SCOPE21のプロセスに含まれる微粉成形工程にはキャリーオーバーの増加抑制効果の面も期待される。

本報告ではSCOPE21で志向する高速乾留プロセスによる高稼動率操業における炭化室内のカーボン付着について，基礎試験にて特徴となる温度，微粉炭，水分の影響を調査した結果と，パイロット試験炉にて付着量を測定・評価を行った結果を述べる。

2. 試験方法

2・1 基礎試験方法

基礎試験装置の概略をFig. 1に示す。乾留炉にはTable 1に示す性状の乾燥石炭500gを装入して300°Cに加熱，約1時間保持した後，900°Cまで5°C/minで加熱して乾留ガスを発生させた。この時，必要に応じて所定量の水，窒素ま

平成16年1月8日受付 平成16年5月8日受理 (Received on Jan. 8, 2004; Accepted on May 8, 2004)
* 住友金属工業（株）総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16–1 Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314–0255)
*2 住友金属工業（株）鋼材・建材カンパニー (Steel Sheet, Plate, Titanium & Structural Steel Company, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
*3（社）日本鉄鋼連盟 SCOPE21開発統括部（現：住友金属工業（株）総合技術研究所）(SCOPE21 R&D Department, The Japan Iron and Steel Federation, now Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

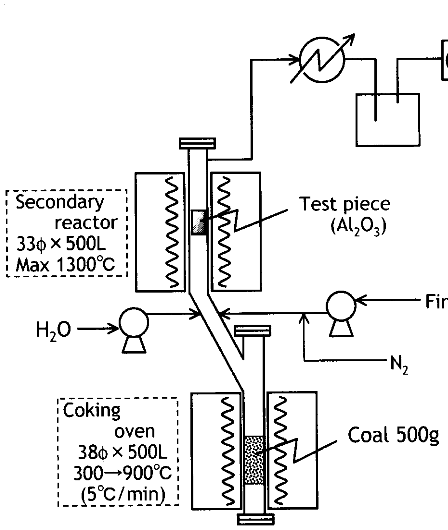

Fig. 1. Experimental equipment for carbon deposition laboratory tests.

Table 1. Properties of coal used for laboratory tests.

Proximate analysis (wt% dry)			Ultimate analysis (wt% d.a.f.)				
Ash	VM	F.C.	C	H	N	S	Odiff.
8.9	30.6	60.5	81.5	5.5	2.0	0.6	10.4

たはキャリーオーバーを模擬した100 mesh以下に粉砕した微粉炭を二次分解炉の下部に供給した。微粉炭は，調湿炭操業におけるキャリーオーバー測定量[6]から予熱炭では更に増加すると想定して，標準状態基準で55 g/m^{3}の微粉濃度（8.8 kg/h·m^{2}の微粉流束）になるように0.5 L/minの窒素をキャリアガスとして導入した。

また，水や窒素の供給量の影響を調査した試験では，供給しない場合の発生ガス量をもとに，所定の濃度となるように水や窒素の供給量を数分毎に調整した。発生乾留ガス量と窒素供給量の例をFig. 2に示す。

二次分解炉には30 mm径，20 mm高さのアルミナ磁性管を設置してカーボンを付着させた。試験後の磁性管を樹脂に埋め込み，高さ中央の管内面に付着したカーボンの厚みを光学顕微鏡で測定した。

2・2　パイロット試験方法

パイロット試験炉の炭化室上部の構造をFig. 3に示す。炭化室は平均炉幅450 mm，炉高7.5 mで，炉長は実規想定大半分の8 mである。天井部には1つの装炭口と上昇管のほかに，計測孔が3つ設けられている。これらの計測孔から，煉瓦片（シャモット質，20×20×50 mm）を炭化室上部空間の天井から175 mm，幅方向中央に吊り下げ，付着したカーボンの重量を測定した[7]。また，同時に熱電対を上部空間に投入して煉瓦片近傍の空間温度を測定した。

煉瓦片を装炭直後に吊り下げて押出し前に取り出すことで1回の乾留中の付着量を測定したほか，装炭前から吊り下げることにより装炭時を含む付着についても調査した。

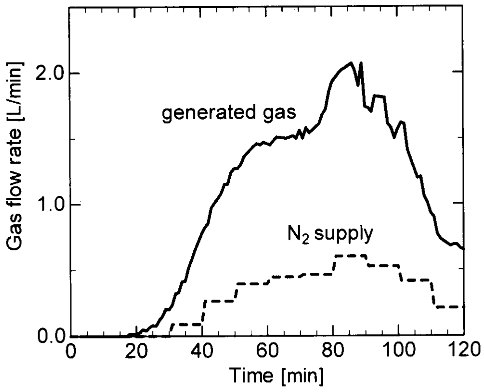

Fig. 2. Example of carbonization gas generation rate and supplied gas flow rate at the laboratory test.

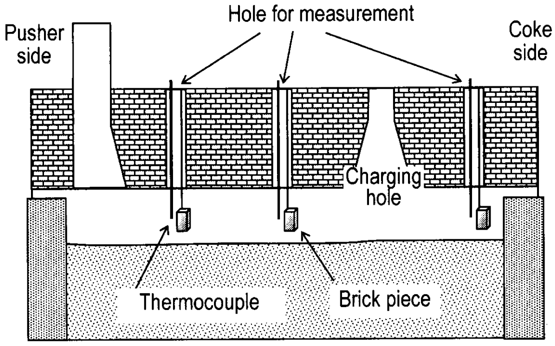

Fig. 3. Schematic illustration for carbon deposition measurement in pilot plant coke oven.

また，適宜偏光顕微鏡により付着物の組織を観察した。

試験は1100°C程度の炉温で操業した1次操業と1250°Cで操業した2次操業において微粉成形を行う標準的な操業で行ったほか，微粉を成形しない操業や装炭量を減らした軽装入操業で行った。

また，上昇管基部で装炭後1時間毎に発生ガスを20 L/minで15分間吸引し，凝縮分離したタール中のトルエン不溶分量を測定し，発生ガス中の平均粉塵量を求めた。

3. 結果および考察

3・1　基礎試験結果

3・1・1　温度および微粉の影響

カーボン付着厚みに対する温度と微粉の影響をFig. 4に示す。微粉炭を供給する場合と供給しない場合のいずれも同量のキャリアガス（窒素）を導入した条件での結果である。微粉炭の有無にかかわらず温度の上昇とともに付着厚みは急激に増大する。アーレニウスプロット(Fig. 5)から求めた微粉炭の無い場合の活性化エネルギーは145 kJ/molで，Nagataら[1]と同程度の値が得られた。また，微粉炭が存在する場合にはカーボン付着が増加するものの，試験した微粉量では大幅に付着を増大させるほどではなかった。

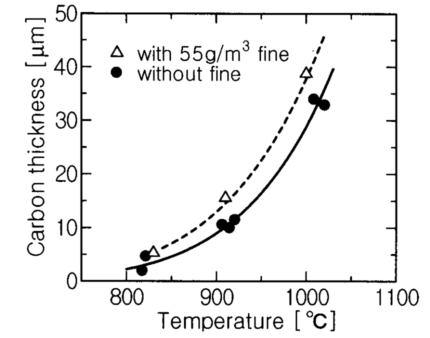

Fig. 4. Effect of temperature and the existence of coal fine on carbon deposition.

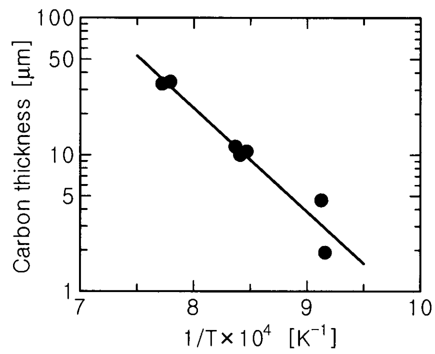

Fig. 5. Arrhenius plots for carbon deposition without coal fine.

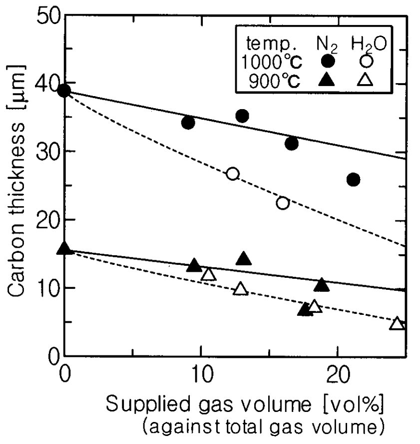

Fig. 6. Effect of H_2O and N_2 supply on carbon deposition.

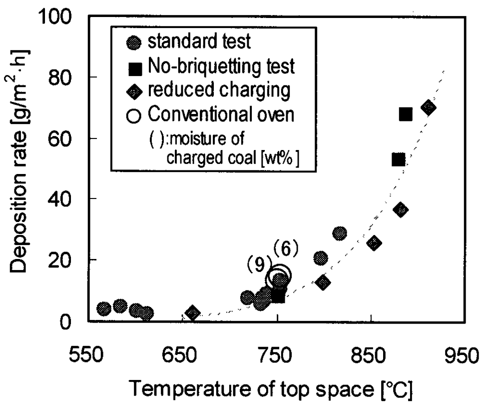

Fig. 7. Influence of top space temperature on the carbon deposition rate.

3・1・2　水分の影響

水分減少の影響については，水性ガス化反応によってカーボンが消費・消滅する効果とともに，乾留ガスの分圧が低下し，カーボン生成そのものが抑制されている効果も考えられる。Fig. 6には発生ガスに水を添加した場合および窒素ガスを導入した場合の付着量を示す。窒素導入した場合にも乾留ガスの希釈率に比例して付着量が低減しており，分圧低下の効果がみられる。また，水添加試験と窒素導入試験のカーボン付着低減量の差が反応の効果と考えられる。付着低減への寄与は900°Cで分圧効果と反応効果が半分であり，1000°Cでは反応効果が大きくなる傾向がみられる。

6 wt%の装入炭水分は全発生ガスに対して約20 vol%に相当するので，予熱炭装入では，カーボン付着量を半分近くに抑える水分の効果を失うものと推察された。

3・2 パイロット試験結果

3・2・1　乾留中の付着

装炭直後～乾留末期までの各測定点の付着速度を空間温度との関係でFig. 7に示す。付着速度は煉瓦片上に付着したカーボンの単位面積あたりの重量を吊り下げてから回収するまでの時間で割ったもので，乾留中の平均的な付着速度を表す。また，空間温度も煉瓦を吊り下げた期間の平均温度を表す。

基礎試験結果と同様に空間温度が高くなるとカーボン付着速度が急激に増加した。両者の関係は標準操業条件のみならず，軽装入の場合や，成形を行わない場合も含め，いずれの試験条件の結果もひとつの関係で表された。この温度上昇に対するカーボン付着速度の増加割合は基礎試験における温度上昇に対するカーボン付着厚みの増加割合と同じであった。

また，図中には鹿島2コークス炉において装入炭水分6 wt%および9 wt%，炉温1140°C，稼働率95%の操業で測定した上昇管に近い装炭口下のカーボン付着速度も示した（図中○印）が，同じ関係上で表された。また，装入炭水分5.6 wt%の操業でカーボン付着速度を測定したNakagawaら[6)]の結果では，装炭時の付着と考えられるキャリーオーバーの効果を除くと，上昇管基部や上昇管に最も近い装炭口下の空間で約860°Cの空間温度に対してそれぞれ25および35 $g/m^2 \cdot h$と換算され，ほぼ同じ関係で表される。

従って，同一の空間温度であれば，SCOPE21プロセスの高稼働率操業でもカーボン付着速度は湿炭操業あるいは調湿炭操業の既設炉におけるカーボン付着速度と同等であるといえる。また，乾留中のカーボン付着速度に対しては成形の影響は小さいといえる。

湿炭装入や調湿炭装入と比較すると予熱炭装入では装入

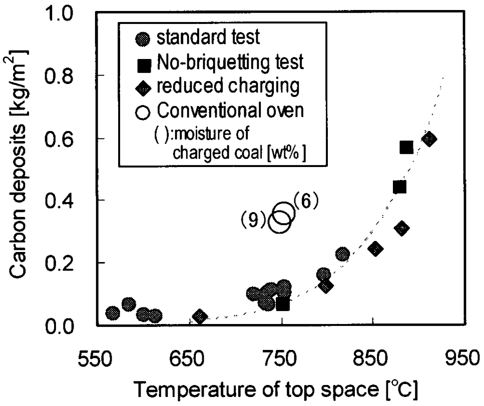

Fig. 8. Amount of carbon deposits in one coking period.

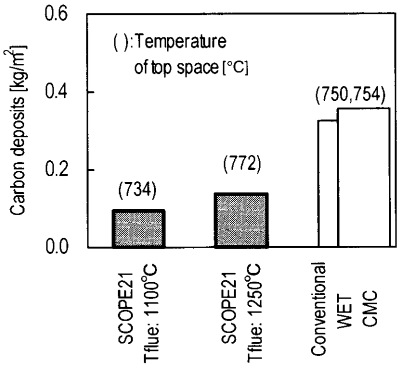

Fig. 9. Carbon deposits of SCOPE21 standard operation in one coking period comparing with the conventional wet charging (WET) and coal moisture control (CMC) process at 95% working rate.

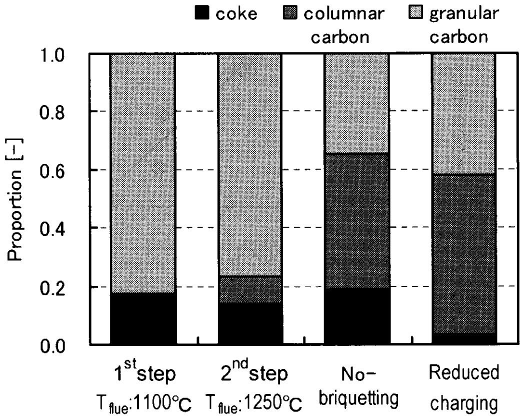

Fig. 10. Texture composition of carbon deposits on test brick piece measured by point count on a microscope.

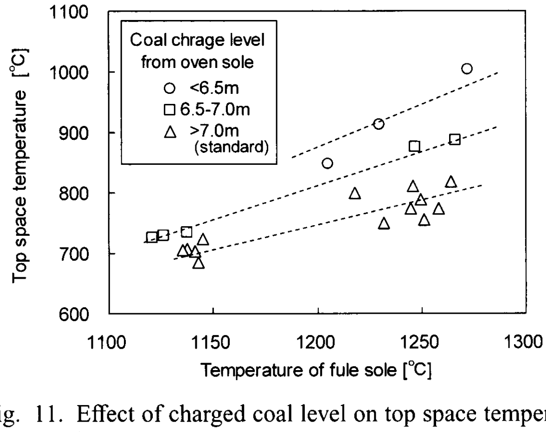

Fig. 11. Effect of charged coal level on top space temperature.

炭水分がなくカーボン付着速度の速くなることが懸念されていた。基礎試験結果では6 wt%程度の装入炭水分により，カーボン付着厚みが半分近くに減少すると推定された。したがって，パイロット試験のカーボン付着速度は，水分の影響に相当する分だけ遅いことになる。その要因は明確にできなかったが，気相からの熱分解カーボンの生成過程では気相中で高分子化が進むと考えられているが[8]，高速乾留のために単位時間あたりのガス発生量が多くなり炭化室内の滞留時間が減るため，気相中での高分子化反応が進みにくく，カーボン付着速度が遅くなったのではないかと推察した。

付着したカーボンの除去対策をとることを考えると1乾留あたりの付着量が重要になる。そこで，試験結果を1乾留あたりの付着量で表すとFig. 8が得られた。カーボン付着速度は湿炭操業や調湿炭操業の既設炉と同程度なので，乾留時間が大幅に短いSCOPE21操業のほうが同一空間温度で比較すると1乾留での付着量は少なくなる。パイロット試験炉の通常操業では，既設炉における低稼働率の湿炭操業や調湿炭操業と比較してもカーボン付着量は少なかった(Fig. 9)。稼働率114～135%，炉温1200～1250°Cの調湿炭操業で測定したFurusawaら[9]の結果と比べると空間温度もSCOPE21の操業のほうが低い。

微粉を成形しない場合には発生ガス中の微粉量が増えることでカーボン付着量が増加することが予想されたが，カーボン付着量と空間温度との関係は成形する場合と同様であった。Fig.10に煉瓦片付着物を偏光顕微鏡で観察し，ポイントカウントによって組織の割合を求めた結果を示す。いずれの場合も熱分解反応によって生成する円錐状カーボンや微粒状カーボン[1,10]が大半を占め，石炭由来であるコークス比率は多くて2割にとどまった。このことからも，成形しない場合でも乾留中のカーボン付着に対する石炭由来物の寄与は少ないものと考えられる。

さらに，上昇管基部で採取した発生ガス中に含まれる粉塵量は成形しない場合でも標準状態基準で17 g/m³，流束で約3 kg/h·m²であった。この濃度や流束は前述の基礎試験の設定よりも少なく，微粉影響の小さいことが裏づけられた。

3・2・2　上部空間温度

ここで，乾留中のカーボン付着に影響する空間温度についてさらに解析，考察を加える。

上部空間温度は，Fig.11に示すように炉温が高いほど高くなった。さらに石炭装入レベルによって層別され，軽装

入試験時のように石炭レベルが低いと空間温度が高くなった。炉温1250°Cで十分な装入レベルでは空間温度は800°C以下となるが，装入レベルを1m下げると900°Cを超えるようになる。したがって，石炭レベルを標準の装炭レベルに維持することが，空間温度上昇とそれによるカーボン付着増大を防止する上で非常に重要であると考えられる。

一方，炭化室の天井とフリュートップとの位置関係も空間温度に大きく影響すると考えられる。パイロット試験炉のフリュートップは炭化室天井より冷間寸法で995mm下側に位置する。このフリュートップと天井間の距離は既存炉の平均的な距離よりも大きい。フリュートップを下げ，装入石炭レベルとの相対位置を低くしたことが，パイロット試験炉において高稼働率操業にもかかわらず空間温度を低く抑えることに有効であったと思われる。

3・2・3　装炭時の付着

煉瓦片によるカーボン付着試験において煉瓦片を装炭前から吊り下げることにより，装炭時を含む1乾留期間の付着量を測定した結果をFig.12に示す。装炭前から吊り下げた煉瓦片への付着量は装炭後から吊り下げた煉瓦への付着量に比べてはるかに多く，装炭時における付着の大きいことがわかる。

図中のコークスおよび熱分解反応物の量は，付着物を偏光顕微鏡で観察しポイントカウントにより求めた存在比率に従い，付着量を分配したものを示す。装炭直後に吊り下げた煉瓦片には熱分解由来のカーボンが多かったのに対して，装炭前に吊り下げた煉瓦片では石炭由来のコークスがほとんどであった。このことは装炭時にキャリーオーバーが要因となる石炭の付着が多く発生していることを示すものである。

Furusawaら[7,9]は，調湿炭操業の上昇管基部において煉瓦片挿入により装炭前から装炭後1ないし3時間までのカーボン付着を調査した結果から，乾留初期にキャリーオーバーによるカーボン付着が急激に起こることを指摘しているが，本結果はこれを支持するもので，初期のなかでも装炭時にキャリーオーバーによる付着がおこることを示している。

また，Furusawaら[7,9]によると調湿炭操業におけるキャリーオーバー由来の付着量は約0.2 kg/m^{2}であり，本試験における装炭時の付着量はその数倍にあたる。しかし，上昇管基部ではガス流れに直交する面は底面であるが，計測孔下の空間では側面であり，ガス流れ方向に対する煉瓦片断面積に約3倍の差があるため，プロセスの違いによる装炭時の付着量差は単純な比較ほど大きくはないと考える。

Fig.12には微粉を成形する標準条件に対して成形しない条件の装炭時を含む付着量も併記した。ただし試験時の空間温度が同一ではなかったために，付着物の組織比率から割り出した熱分解由来の付着量を，前節で述べた乾留中の付着量の温度依存性にしたがって標準条件試験の空間温度

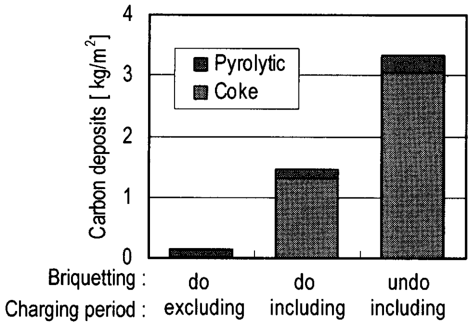

Fig. 12. Carbon deposits including charging period, amount of pyrolytic texture of no-briquetting test is revised for the temperature of standard operation (772°C).

Table 2. Solid content in decanter tar and its texture composition by point count on microscope.

operation	TI in tar (wt% dry)	Texture composition (%)		
		Soot	Coke	Coal
Standard	8.4	63	10	27
No-briquetting	18.9	57	11	32

(TI:Toluen insolves)

772°Cに相当する付着量に補正した。

成形しない条件での石炭由来物の付着は，成形を行う通常操業である標準条件に比べておよそ2倍であった。このことから，石炭微粉を分級，成形することによりカーボン付着を抑制する効果のあることが確かめられた。

また，熱分解由来の付着カーボン量についても装炭後に煉瓦片を吊り下げた場合よりも装炭前に吊り下げた場合のほうが多く，成形しない条件ではさらに多くなっている。これは，装炭時に煉瓦表面に石炭が付着することによって被付着表面積が増加し，その後の乾留中の熱分解反応によるカーボンの付着量が増加したためと考えられる。

成形によるキャリーオーバーの抑制は，タールデカンタで採取したタール中の固形分の挙動からも確かめられた。すなわち，Table 2に示すように，成形を行う場合には成形しない場合に比べてタール中のトルエン不溶分が半減する。顕微鏡観察で測定した組織存在比率はほとんど同じであるので，成形を行う場合のタール中の石炭由来物量も成形しない場合に比べて半減すると考えられ，カーボン付着結果と対応した。

Fig.13は軽装入条件での装炭前吊り下げ試験の付着量を成形の有無で比較したものである。比較にあたって前述と同様に空間温度を772°Cに補正した。ここでも成形しない場合には成形を行う場合と比較してカーボン付着量，あるいはその中の石炭由来物が多く，成形による効果が認められる。軽装入条件での成形の有無による石炭由来物量の差はFig.12で示した通常装入条件での差よりも顕著になっている。軽装入の場合には炭化室上部の空間が広く発生ガスの流速が低下する。成形を行うと完全には成形されない

一部の微粉も擬似粒子となり，発生ガス流速が低下したときに発塵しにくくなったものと推察される。これも成形の効果と考えられる。

以上のように，SCOPEプロセスでは石炭微粉の成形により，装炭時に起こる微粉に由来するカーボン付着を抑制する効果が確認された。

3・2・4　天井部カーボン観察状況

押出し時の炭化室上部の状況を撮影した写真をFig.14に示す。成形を行う標準操業で装入レベルも十分であるとき(Fig.14-a)には，炭化室天井や炉壁上部の煉瓦表面を識別できる程度のカーボン付着しか認められず，操業の支障になることは全くなかった。

これに比べて成形を行わない操業(Fig.14-b)では，天井部の煉瓦表面をみることができず，カーボン付着が非常に多いことがわかる。これらの観察からも，微粉成形によりカーボン付着が抑制されることが確かめられた。

炭化室天井部に付着したカーボンを回収して組織を観察し，その割合を求めた結果をTable 3に示す。組織は石炭が主体で，煉瓦片付着試験で装炭前から吊り下げた場合の付着物の構成と酷似しており，装炭前吊り下げ試験の煉瓦片付着物が，実際の炭化室上部の付着カーボンに対応すると考えられた。

装炭前から吊り下げた煉瓦片への付着試験結果では，標準操業におけるカーボン付着は1回の乾留で十mm前後であった。この厚みの付着が繰り返して蓄積すれば数回の乾留で操業の阻害になると思われるが，実際はFig.14-aのように成長の跡はみられなかった。装炭前からの煉瓦片吊り下げ試験で得られた付着物は気孔が多く，脆くて壊れやすかったことから，天井部の付着カーボンは，押出しラムに設置されたエアノズルからのスカーフィング等でその多くが吹き飛ばされ，厚く成長しなかったものと推察される。

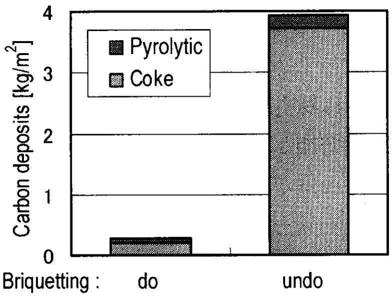

Fig. 13. Carbon deposits including charging period in the condition of reduced charging, amount of pyrolytic texture is revised for the temperature of standard full charging operation (772°C).

3・2・5　炉壁部のカーボン付着推定

炉壁カーボンについては，直接的な測定ができなかったので次のように考察した。

既設炉の炉壁付着カーボンは大半が熱分解反応由来の組織であることから[1]，パイロット試験炉でも同様に熱分解反応由来の組織が多く，装炭時の発塵の影響はないと仮定した。そして，炉壁カーボン付着速度の温度依存性に対しては，上部空間のカーボン付着速度について得られたFig. 7の関係を適用した。

パイロット試験炉の炉壁は既存炉より高熱伝導率で薄壁であるので炭化室壁面の温度が既存炉よりも高くなり付着速度は大きくなると考えられる。そこで，1次元の伝熱モデル[11]により炭化室炉壁温度を推定し，炉壁カーボンの付着量を推算した。なお，既存炉の炉壁煉瓦とパイロット試験炉の炉壁煉瓦の熱伝導率はそれぞれ1.7および2.3 kcal/m·h·Kとした。

炭化室壁面温度はFig.15に示すように，パイロット試験炉では既存炉よりも100°C程度高くなると推定された。この炉壁温度上昇によりカーボン付着速度は増加するが高速乾留による乾留時間短縮効果のため1乾留の炉壁カーボン付着量は湿炭操業の約1.3倍であり，大幅なカーボン付着の増加にはならないと推算された。

Table 3. Comparison of texture composition measured by point count between carbon formed on the pilot oven upper wall and that on the test brick including charging period.

Operation	Test brick / oven wall	Texture composition (%)		
		Coke	Columnar	Granular
Standard	Test brick	92	1	7
	Oven wall	94	3	3
No-briquetting	Test brick	38	40	22
	Oven wall	30	40	30

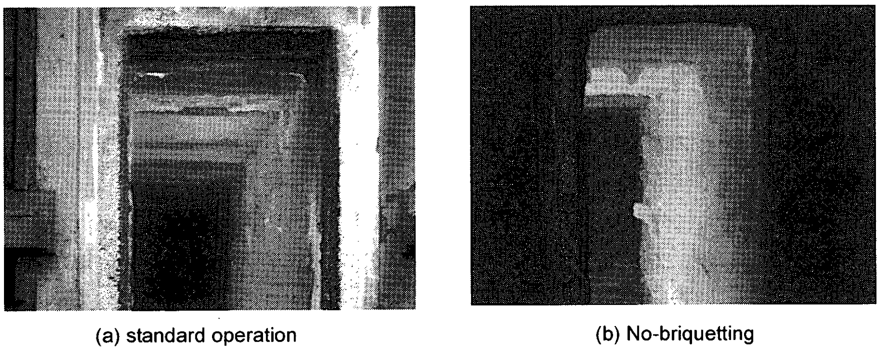

Fig. 14. Ceiling and upper wall of pilot coke oven chamber immediately after pushing.

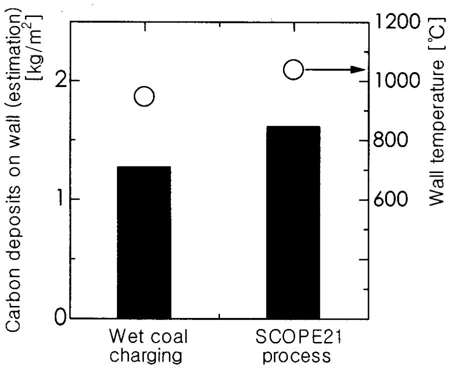

Fig. 15. Estimation of oven wall temperature and carbon deposits on the wall in one coking period.

実際のパイロット試験炉の操業でも，押出し時に炭化室内の炉壁を観察するとカーボン付着が目視で認められたものの，押出し中に炭化室内に流入する空気により消失するものが多く，明確な成長はみられなかった。

このように炉壁カーボンの推定付着量やパイロット試験炉のカーボン付着状況から，SCOPE21プロセスの高稼働率操業でも極端に炉壁カーボンが増加することはないと考えられる。

4. 結言

SCOPE21プロセスによる高稼動率操業におけるカーボン付着量の評価を目的にラボ試験およびパイロット試験を行い，次の結果を得た。

（1）炭化室上部空間における乾留中のカーボン付着速度は空間温度で整理でき，微粉成形の影響は小さかった。また，予熱されて水分がないが，湿炭や調湿炭装入の既設炉と同一空間温度で比較して同程度のカーボン付着速度であった。そして，乾留時間が短いことにより，1乾留あたりの付着量は少なかった。

（2）装炭時に石炭微粉に由来した付着カーボンが多く生成すること，および，装炭時のカーボン付着に対して微粉成形による抑制効果のあることを確認した。

（3）炉壁カーボンの付着量についても，湿炭操業と比較して大幅に増加することはないと推算された。

これらの結果からSCOPE21プロセスによる高稼動率操業においてカーボン付着が根本的な支障になることはないと評価された。

最後に，本研究は石炭生産・利用技術振興費補助金の石炭燃焼技術開発（石炭高度転換コークス製造技術）に係る研究の一環として実施されたものであり，ここに関係各位に感謝の意を表します。また，既設炉の空間カーボン付着量について議論していただいた新日本製鐵株式会社殿に感謝します。

文　献

1）M.Nagata, K.Nishioka and S.Yoshida: Ironmaking Conf. Proc., Vol. 44, ISS, Warrendale, (1985), 355.
2）Y.Jomoto, H.Matsuoka and S.Ota: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **48** (1969), 732.
3）T.Nakagawa, T.Suzuki, A.Furusawa, Y.Maeno, I.Komaki and K.Nishikawa: *Fuel*, **77** (1998), 1142.
4）K.Nishioka: Proc. 3rd Int. Cokemaking Cong., CRM, Liege, (1996), 285.
5）H.Taketomi, K.Nishioka, Y.Nakashima, S.Suyama and M.Matsuura: Proc. 4th Int. Cokemaking Cong., ATS, Paris, (2000), 278.
6）T.Nakagawa, T.Suzuki and I.Komaki: 1998 ICSTI/Ironmaking Conf. Proc., Vol. 57, ISS, Warrendale, (1998), 1041.
7）A.Furusawa, Y.Maeno and T.Nakagawa: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 160.
8）大谷杉郎，真田雄三：炭素化工学の基礎，オーム社，東京(1980)，54.
9）A.Furusawa, T.Nakagawa, Y.Maeno and I.Komaki: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1320.
10）K.Uebo, T.Chikata and S.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 69.
11）K.Nishioka, S.Yoshida and M.Hariki: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 358.