

鉄鉱石溶融還元プロセスにおけるメタル成分の 挙動と、それを制御する条件

小川 雄司¹⁾, 北村 寿宏²⁾, 片山 裕之³⁾

¹⁾ 新日本製鉄(株) プロセス技術研究所

²⁾ 新日本製鉄(株) 八幡技術研究部

³⁾ 島根大学 総合理工学部 材料プロセス工学科

Behaviour of metal compositions and condition determining them in smelting reduction of iron ore

Yuji OGAWA (*Nippon Steel Co.*), Toshihiro KITAMURA (*Nippon Steel Co.*),
Hiroyuki KATAYAMA, (*Interdisciplinary Faculty of Science & Engineering*)

(Received December 31, 1996)

Synopsis:

The behavior of impurities (carbon, phosphorus, sulphur and nitrogen) in a smelting reduction process was investigated by 5 ton and 100 ton scale experiments.

(1) In the case of almost carbon-saturated iron, the phosphorus content in the metal can be reduced below 0.02% (min.0.004%) by controlling the (T. Fe) content in the slag above 4-5% and the bath temperature below 1450°C.

(2) More than 60% of input sulphur evaporated during smelting reduction, most of which were captured into the dust as FeS. The distribution of the remaining sulphur between slag and metal can be expressed as follows.

$$\log (S)/[S] = -3032/T - 0.343 \log (\% \text{ T. Fe}) \\ + 0.660 \{ [(\% \text{ CaO}) + (\% \text{ MgO})] / [(\% \text{ SiO}_2) + (\% \text{ Al}_2\text{O}_3)] \} + 1.431$$

(3) The carbon content in the metal depends on the sort of carbonaceous materials and operational conditions such as the intensity of bottom stirring. The change in carbon content can be explained by the balance between carburization (which is determined by the distribution of carbonaceous materials and metal droplets in the slag layer) and decarburization (that is, reduction rate of iron ore by carbon in the metal).

(4) In order to improve the removal of impurities in the smelting reduction process, it is desirable to operate at more than 3% of carbon content. There are two typical operational methods, one of which is concentrated in dephosphorization and another is in desulphurization.

1. 緒 言

りん、硫黄、窒素などの不純物除去が製鋼プロセスおよびその操業条件を支配する大きな要因になってきたことは周知の通りである。近年、鋼材の高級化要求とともに、精錬に伴う発生物（スラグ、ダスト）について環境面からの規制も厳しさの度を加えており、それに対

応しつつ経済的にも有利なプロセスを開発するためには、鉬石から溶鋼までの全工程を通して、不純物はどのように分離し、かつ安定化するかを見直すことが必要と思われる。

これまでは高炉法で製造される溶銑を前提としていたので、炭素が飽和値に近く、また鉬石製錬工程では脱りんはほとんど行えないものとされていた。しかし、現在、研究が進められている鉄鉬石溶融還元法では、得られるメタルの成分が高炉銑と大幅に変わる可能性がある。すでに、Si 濃度は0.1%以下になることが報告されている¹⁻³⁾ が、その他の成分の挙動については、これまでほとんど報告がなされていない。

そこで、本報では、多量スラグ-多量炭材共存を特徴とする溶融還元方式における不純物各成分の挙動と、それを支配する操業要因についてまとめ、鉬石から溶鋼までを通してみたときの精錬システムを検討した。

2. 鉄溶融還元での不純物成分の挙動

2.1. 試験方法

鉄鉬石溶融還元試験は 100 t 規模の大型試験炉を用いて行われた。設備および操業方法はさきに報告されているもの³⁾ とほぼ同じであるが、今回の試験に用いた原料条件は Table 1 に、また、主要な試験条件は Table 2 に示されている。

スラグ成分は CaO/SiO_2 については、ほぼ高炉法と同じく1.1~1.3の範囲にある。温度は、メタル温度の測定値を用いているが、スラグ内の各部位ともほとんど差がないことが知られている。底吹きガスは N_2 である。

着目したメタル成中不純物成分は、炭素、りん、硫黄、窒素であるが、サブランスによってメタル試料を採取して、発光分光法で分析した。一方、スラグは、同じくサブランスでサンプリングし、蛍光 X 線法で分析した。

2.2. 炭素飽和に近い条件での成分挙動

上吹き酸素ジェットとメタル浴を遮断するために多量のスラグを炉内に存在させ、スラグが炉から溢れ出すような異常フォーミングをおこさせないで安定操業するためには、炉内に十分な量の炭材を共存させておくことが必須条件である。攪拌浴で炭材が共存していて加炭が順調に進むとすれば、メタル炭素濃度は飽和に近い値を推移することが予想される。実際に、炭材としてコークスを用いた場合には、他の操業条件に拘わらず、メタル炭素濃度は4~5%の範囲にある。

このように炭素飽和に近い条件下での、メタルのりん濃度におよぼす(% T. Fe) および操業温度の影響を Fig. 1 に示す。(% T. Fe) が高いほど、また温度が低いほどりん濃度が低下することは熱力学データから予想される通りであるが、Fig. 2 に示すように (T. Fe) が5%以上の場合、1450°C 以下では、P; 0.02%以下にできる。すなわち、高炉銑を予備脱りんしたレベルまで低下できることが注目される。スラグ塩基度が低いので、 $[\text{P}]/(\text{P})$ では20程度であるが、脈石に起因する 350 kg/t 程度の多量スラグを利用しているので脱りん率は大きくできる。なお、インプットの90%以上がスラグ、メタルなどに捕捉されており、

Table 1 Experimental conditions.

		100 ton furnace	5 ton furnace	
Smelting reduction furnace	Type	Top-and-bottom blowing converter		
	Height	8900 mm	3100 mm	
	Inner diameter	5400 mm	1450~2100 mm	
	Lining	Al ₂ O ₃ -C	MgO-C	
Operation	Amount of metal	50~100 ton	3~5 ton	
	Amount of slag	20~45 ton	2~4 ton	
	Top blowing	O ₂ : 20000 Nm ³ /hr	O ₂ : 900 Nm ³ /hr	
	Bottom blowing	N ₂ : 1400 Nm ³ /hr	N ₂ : 80~180 Nm ³ /hr	
	Temperature of metal bath	1355~1540°C	1450~1510°C	
	Slag	CaO	30~36%	33~40%
		MgO	9~12%	12~15%
		SiO ₂	27~30%	29~34%
		Al ₂ O ₃	12~22%	4~7%
		T. Fe	0.3~7.1%	4~6%
* Post combustion (%)		38~45% (coal) 49~55% (coke)	41~47% (coal) 50~58% (coke)	

$$*) \text{ Post combustion} = \frac{(\text{CO}_2 + \text{H}_2) \times 100\%}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}}$$

Table 2 Composition and size of raw materials.

(a) Iron ore (mass %)

T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₂	P ₂ O ₅	S	H ₂ O	Size
68.0	0.96	0.57	0.15	0.01	0.15	6.3~30 mm (95 mass %) (100 ton furnace) 5~15 mm (90 mass %) (5 ton f.)

(b) Carbonaceous material (mass %)

	F. C.	UM	Ash	S	P	N	H ₂ O	Size
Coal	55.2	36.5	8.3	0.07	0.006	1.65	4~12	5~25 mm (85 mass %) (100 ton f.) 5~20 mm (95 mass %) (5 ton f.)
Coke	87.3	0.6	12.1	0.36	0.050	0.81	1~3	5~25 mm (90 mass %) (100 top f.) 10~15 mm (95 mass %) (5 top f.)

(c) Lime (mass %)

CaO	MgO	S	P	Size
95	0.42	0.011	0.003	5~30 mm (85 mass %) (100 ton f.) 5~20 mm (95 mass %) (5 ton f.)

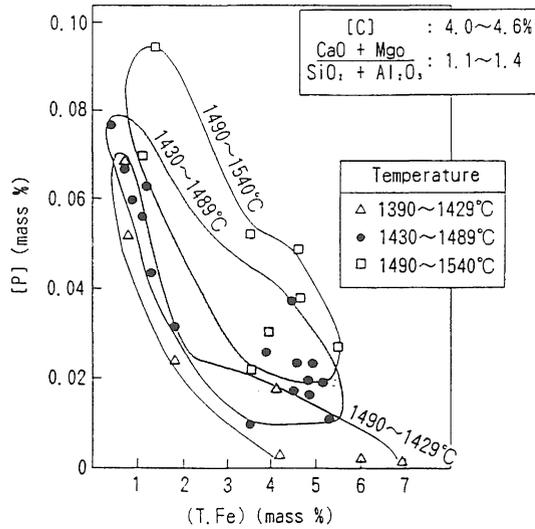


Fig. 1 Influence of (% T. Fe) and temperature on phosphorus content of metal bath (100 ton furnace)

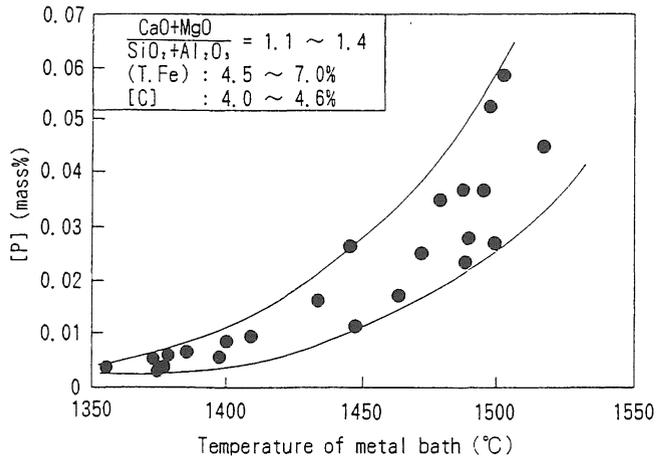


Fig. 2 Influence of temperature on phosphorus content of metal (100 ton furnace)

気化などの不明分は無視できるほどに小さい。

溶融還元1ヒートの硫黄のバランスの例を Fig. 3 に示す。この表示では、炉内のスラグ、メタルに固定されたもの以外（一旦、気化したと考えられる）の比率は約30%であるが、溶融還元操業を残し湯をして繰り返して操業するとすれば、種湯分ははずして考えることができるので、気化率は60%にのぼる。

気化したものの行き先は操業条件によって異なると考えられるが、湿式除塵した場合には、系外への排ガスに含まれるものは一旦気化したもののうちの5%以下で、集塵ダストの中に不

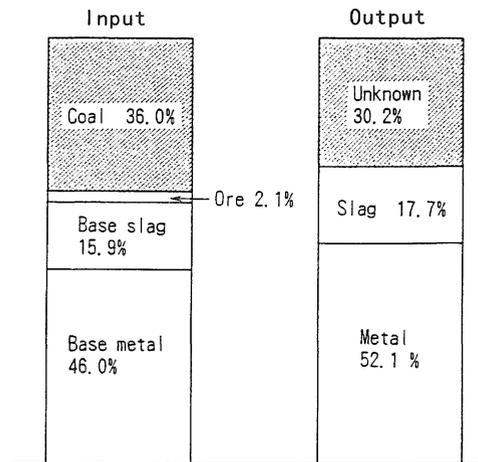


Fig. 3 An example of sulfur balance in a batch of smelting reduction (100 ton furnace)

明分の約80%が捕捉されていた。炉内に残留した S についての分配関係は、(1)式で表される。

$$\log (S) / [S] = -3,032 / T - 0.343 \log (\% T. Fe) + 0.660([\% CaO) + (\% MgO)] / [(\% SiO_2) + (\% Al_2O_3)] + 1.431 \quad (1)$$

脱硫と脱りんにおよぼす (T. Fe) と温度の影響は相反している。そこで試験結果にもとづいて、各温度、(% T. Fe) の条件に対して、メタル中のりん、硫黄濃度の関係を示すと Fig. 4 のようになる。高炉銑並の硫黄レベルを得ようとすれば、(T. Fe) を1%以下にすることが必須条件である。また、脱りんのための1工程を省略する程度に脱りんを進めるとすれば、例えば T. Fe \geq 5%, 温度 \leq 1450°C の組み合わせが必要である。なお、ダストをリサイクル使用する場合を考えると、もし系外にガスとして持ち出される硫黄分がないとすればメタル硫黄濃度は点線で示すように計算され、高炉銑に比べてかなり高い値になる。

底吹きに窒素ガスを用いたにも拘わらず窒素レベルは高炉溶銑よりも低いレベルにある。炉内に供給される窒素量(内訳は、底吹き窒素ガスから約70%、石炭から約30%)と発生ガス量から炉内平均の窒素分圧を求め、それとメタル窒素との関係を示すと、ほぼ Sieverts の法則で整理できる (Fig. 5)。

2.3. メタル中炭素濃度の挙動

スラグが多量に存在している操業では炭材とメタルがスラグによって遮断され、メタルへの加炭のおくれが問題になることが予想されたが、炭材としてコークスを用いる限りはどの場合にもメタル炭素濃度は4%以上が保たれていた。しかし、100 t 規模試験炉で温度上昇のためにコークスを加えて吹錬した後、炭材を石炭に切り替えて数時間の吹酸を行うと、Fig. 6 に示すようにメタル炭素濃度が低下する現象が認められた。炭素濃度が低下した後でもコークスを加えると炭素濃度が飽和値近くまで戻った。

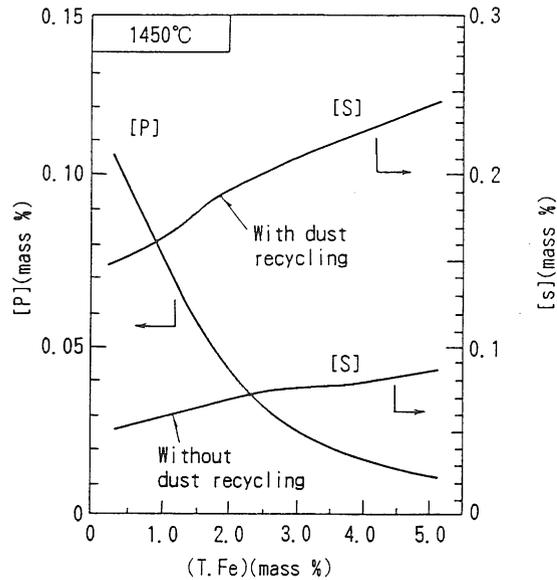


Fig. 4 An example of calculated relationship between [%P], [%S] and (%T, Fe)

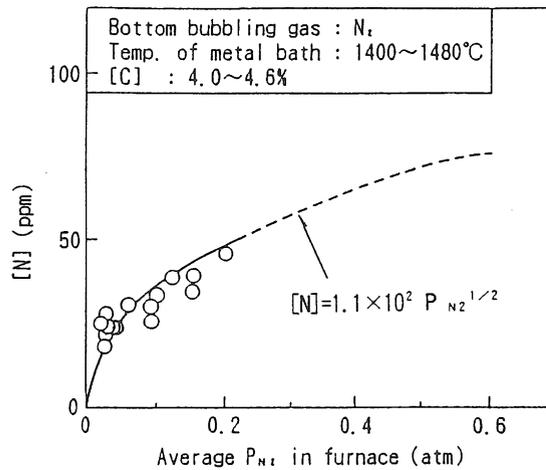


Fig. 5 Relation between average P_{N_2} in furnace and nitrogen content of metal (100 ton furnace)

Fig. 7 は 5 t 規模試験炉で、石炭だけを用いて操業した時の炭素濃度の挙動におよぼす炉内の炭材存在量と底吹き条件の示している。縦軸は、 $C = 4\%$ 付近での炭素濃度低下速度である。炉内の炭材量が多く、また底吹きガス量が多いと、炭素濃度低下速度が小さくなっている。

このように、操業条件（炭材種類、量、底吹きガス条件など）次第では、炉内に炭材が共

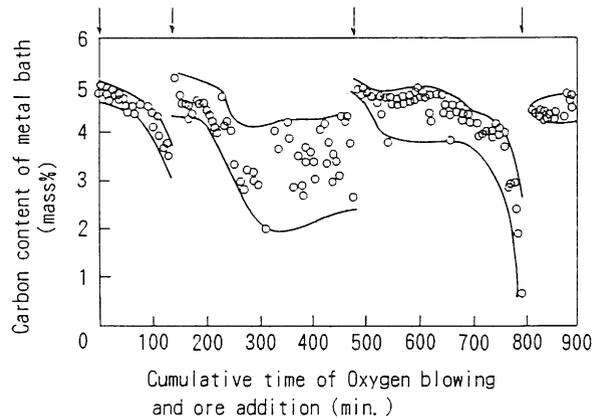


Fig. 6 Behavior of C content of metal bath during smelting reduction with bath during smelting reduction with high volatile coal. (At the time shown by mark ↓, oxygen blowing and ore addition were stopped for about 60 min. Coke was added and oxygen was blown without supplying ore before starting up for temperature control.)

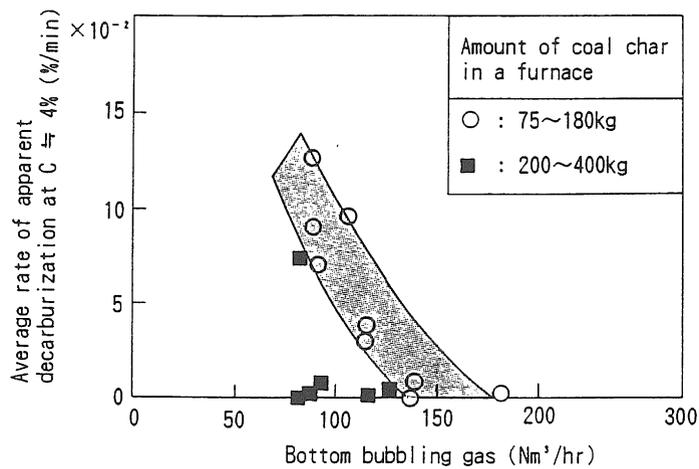


Fig. 7 Influence of the amount of bottom bubbling gas and that of coal char on the behavior of carbon content at about 4% (5 ton furnace)

存していても、メタル炭素濃度は必ずしも飽和値に近い値に保たれるわけでないことがわかった。

3. 考 察

3.1. メタル中炭素濃度決定の機構

定常状態では、メタル浴の炭素濃度は、次の2つのバランスによって決まる。

(I) メタル中炭素によるスラグ中酸化鉄の還元 (すなわち脱炭)

(II) 炭材と溶融メタルの接触による加炭

まず、脱炭速度を支配する要因について考える。溶融還元操業においては溶融物の温度がほぼ一定に保たれるように原料鉱石の供給速度が調整される。スラグ中の酸化鉄量と温度が一定に保たれる定常状態では、酸化鉄供給速度と酸化鉄還元速度は等しく、全体の還元速度は熱供給速度で決められることになる。全体の還元のうち溶融メタル中の炭素による還元の比率は、小型炉では約80%、大型炉では約60%であることが知られている。したがって、メタルの脱炭速度は、ほぼ熱供給に関連する操業条件(吹酸速度、炭材種類、2次燃焼率着熱効率など)によって決められる。熱供給速度、すなわち鉱石の還元速度が増加すると、脱炭速度は増加することになる。

一方、加炭速度は、炭材と溶融メタル粒の接触確率に依存する。スラグ層内の全メタル粒の約 85 mass %以上は底吹きガスによってメタル浴から吹き上げられたものである。したがって、メタル粒は下方からスラグ層に入ってくる。その量を支配する最大の要因は底吹き条件である。

加炭を支配するもう1つの要因はスラグ層内の炭材の分布である。スラグ層内の炭材の分布は、サンプリング・炭素分析と併せて、計算によって求めた。

スラグ層内の炭材の運動は、スラグの流動による力と、炭材にかかる浮力と重力のバランスによって決まると考え、定常状態の炭材の分布を計算した。スラグ層の形状は 100 t 炉を想定し、酸素ジェットによるくぼみを Fig. 8 のように仮定した。スラグの流動は、底吹き攪拌ガス(炉の底部中心に羽口があると仮定した)によって起こると考え、還元によって発生するガスの影響は無視した。なお、スラグ層外側、上部の隅の部分の炭材濃度を1.0とおき、スラグの粘性としては、スラグが泡立っていることを考慮して 10 poise と仮定した。実際には炭材は時間とともに消耗し、それを補うように追加されるが、計算では消耗、追加のない定常状態を想定した。計算方法の詳細は別論文⁴⁾に示す。

コークスおよび石炭を用いた場合の計算結果の例を Fig. 8 に示す。

粒鉄が多く存在するのはスラグ層下部30%の部分であるが、この部分の炭材の平均相対存在量を Fig. 8 の結果より計算すると Table 3 のようになる。基準位置、すなわちスラグ層の外側上部の炭材濃度が同じ(1.0)であっても、コークス使用の場合の方が石炭使用の場合よりも炭材濃度は高くなる。

さらに、基準位置の炭材濃度は、コークス使用の場合の方が高いと考えられる。何故ならば、石炭から生成したチャーの方がコークスより密度が小さいこと、また、スラグに濡れにくい炭材がスラグへに巻き込まれる確率は、炭材サイズが小さい石炭の方が比表面積が大きいので、低下するからである。

したがって、石炭を用いた場合には、スラグ層下部30%の部分に存在する炭材量がコークス使用の場合に比べると低くなる。その結果、炭材とメタルの接触確率が低下してメタル炭素濃度の低下がおりやすくなったと考えられる。このように、メタル炭素濃度に及ぼす炭材種類、炭材量、底吹き攪拌強さの影響が説明できる。

以上のことから、溶融還元の炭材が過剰に存在する条件でも、スラグ層内の炭材とメタル

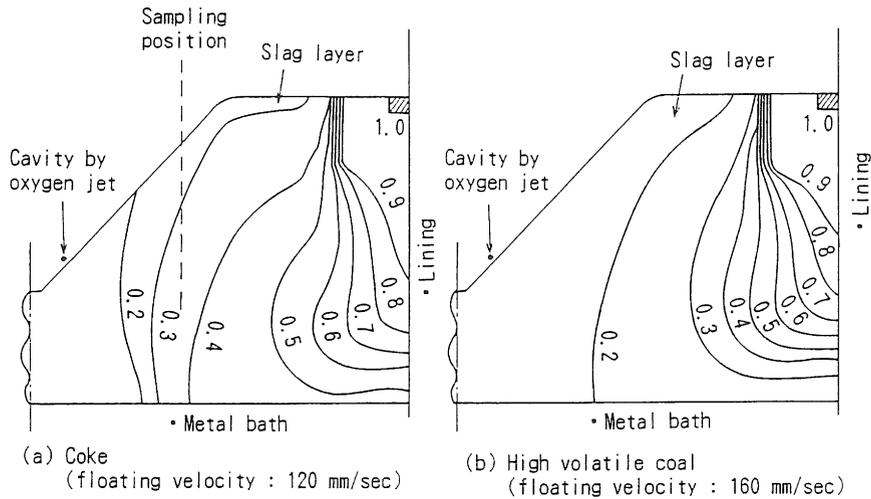


Fig. 8 Calculated distribution of carbonaceous materials

Table 3 Calculated relative carbon content in lower 30% of slag layer from Fig. 8

	Floating velocity	Relative average carbon content in lower 30% part of slag layer
Coke	120 mm/sec	0.51
Caal	160 mm/sec	0.30

の分布を調整すれば、メタル浴の炭素濃度を飽和に近い値から2%以下まで広い範囲に変えられることになる。

3.2. 溶融還元法における不純物除去方式

メタル炭素濃度がどのレベルで溶融還元操作を行うのが最も有利であるかを検討してみる。

FeO を7.3%含む典型的な溶融スラグと Fe-C 系メタルの間のりんと硫黄の分配平衡について熱力学的計算を行った。この際、酸素の活量は、スラグ中の FeO の活量で決まると仮定した。1490°C での計算結果を Fig. 9 に示す。試験結果は、この計算結果を比較すると、りん分配比はやや小さく、硫黄分配比はやや大きかった。この差が平衡計算における酸素活量の見積り方に起因するものと考え、新しい酸素活量として、FeO 活量から計算されたものに0.68をかけたものを用いると、りん、硫黄とも計算結果と試験結果をほぼ一致させることができた。このように試験結果から得られた酸素の活量は、FeO を含むスラグと Fe-C メタルの攪拌接触状態での動的な平衡を示していると思われる。

このように求められた酸素の活量を用いて、りんと硫黄の分配に及ぼす温度と炭素濃度の影響を計算した結果を Fig. 10 に示す。りんの分配比は温度が低いほど高くできるが、温度の下限は、C: 3%以下では、液相線温度プラス 1000°C、C: 3%以上ではスラグの融点

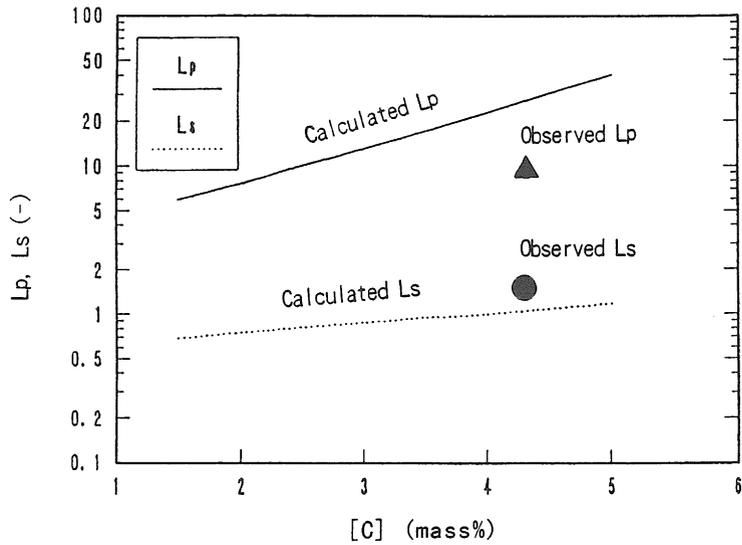


Fig. 9 Comparison of calculated L_P and L_S with experimental results (Activity of oxygen was calculated from the activity of FeO in slag)

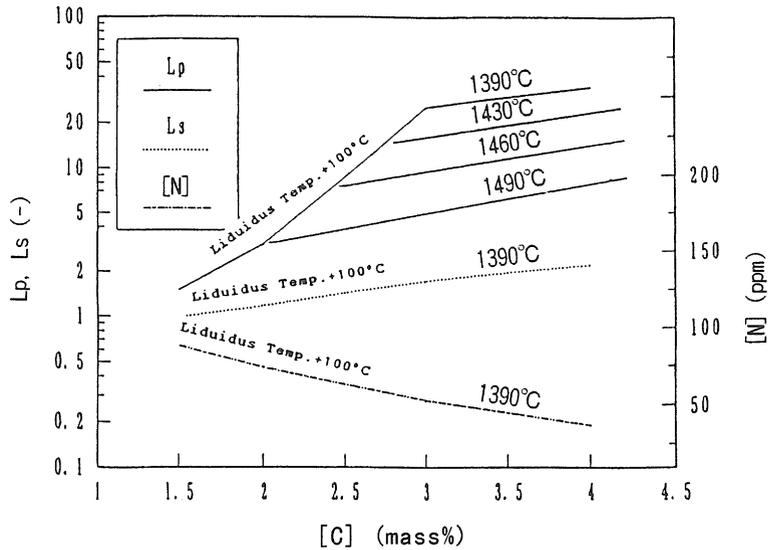


Fig. 10 Calculated influence of the carbon content of the hot metal on the behavior of the impurities in smelting reduction process (At FeO=7.3 mass%, Activity of oxygen is 68% of one determined by the FeO activity)

である 1390°C 一定とした。硫黄の場合には、C：3%以上では1390°C の場合だけを示しているが、温度の影響は比較的小さい。また、硫黄と同じ温度条件での窒素濃度の計算結果

も示している。ただし、見かけの窒素濃度は 0.1 atm とおいている。りん、硫黄、窒素とも炭素濃度が低くなるとメタル中に残留する量はふえることになる。

最終的には溶鋼を作ることを考えると、溶融還元段階でできるだけ炭素濃度が低い状態で操業する方が近道のように思われるが、操業温度上昇による不純物（とくにりん）濃度の増加、および耐火物損耗への悪影響などを考えると C；3%以下で操業することは好ましくないと思われる。

溶融還元の生産速度を上げてゆく場合、すなわち、必然的にメタルの脱炭速度が大きくなる場合に、メタル濃度を高く保つためには、加炭速度を大きくすることが必要である。本報で述べた試験方法の範囲内では、加炭速度を大きくしようとするれば、炭材とメタルの接触確率を高く保つ必要がある。底吹き攪拌を強くしてスラグ層内のメタル量を増やすことは1つの方法であるが、その場合には、2次燃焼率低下、ダスト発生量増加の副作用を伴うことになる⁴⁾ ので限度がある。したがって、スラグ層内の炭材分布を調整することを考える必要がある。炭材そのものの性状によってこれを行おうとすれば、溶融還元炉に装入・加熱されたあとの粒度、および見かけ比重を大きくする必要がある。石炭の場合、400～800°C の範囲での加熱速度が、生成するチャーの粒度、比重に大きな影響を及ぼすことから、著者の1人は、石炭の予備加熱（700～900°C）を行うことを提唱している⁵⁾。

溶融還元で得られるメタルの炭素濃度が高い場合、不純物除去についての2つの典型的な方式を Table 4 に示す。Case-1 は Fe₂O₃ が高い状態でスラグとメタルを分離する方法である。操業温度を低く保つことを併せて行えば、低りん銑を製造できる特徴がある。ただし、実用のために解決すべき問題点としては

- (i) 高炉スラグと同じようにスラグを有効利用するには (T. Fe) が高過ぎること
- (ii) ダストをリサイクル使用するとメタルの硫黄濃度が高くなること

がある。これについて、著者の1人は、溶融スラグとダストを炉外で反応させてスラグを還元し、硫黄をその中に保持させる方法を提案している⁶⁾。

一方、Case 2 は、(T. Fe) 濃度を下げてからスラグとメタルを分離する方法である。高炉と同じ (T. Fe) まで下げると、現行高炉と同じ長所（スラグ還元、脱硫促進）と同じ欠点（復りん）を持つことになる。

以上のように、溶融還元法では、脱りに重点をおいた操業法と、高炉法に近いメタル、スラグ成分にするという2つの典型的な操業法を選択することができる。

4. ま と め

多量スラグ型鉄溶融還元で製造されるメタルの炭素、硫黄、りん、窒素などの不純物成分の挙動とその制御法を 100 t および 5 t 規模試験結果にもとづいて検討した。

- (1) メタル炭素濃度が飽和値に近い条件では、温度が 1450°C 以下、T. Fe が 5% 以上であれば、りんは 0.02% 以下まで低下できる。
- (2) 溶融還元工程での主として炭材によって持ち込まれる硫黄分の 60% 以上が気化する。
- (3) 底吹きガスとして窒素ガスをを用いても、メタルの窒素レベルは炉内の平均窒素分圧を

Table 4 Typical patterns of removing impurities in iron and steelmaking process with smelting reduction process

	Smelting reduction	Pretreatment of pig iron and steel making															
Case 1	<table border="1"> <tr><td>Smelting reduction</td></tr> <tr><td>$C \geq 4\%$</td></tr> <tr><td>$P \leq 0.02\%$</td></tr> <tr><td>$S \approx 0.1\%$</td></tr> <tr><td>Temp. $\leq 1450^\circ\text{C}$</td></tr> <tr><td>T. Fe $> 5\%$</td></tr> </table>	Smelting reduction	$C \geq 4\%$	$P \leq 0.02\%$	$S \approx 0.1\%$	Temp. $\leq 1450^\circ\text{C}$	T. Fe $> 5\%$	<ul style="list-style-type: none"> • Desulfurization • Decarburization • (Dephosphorization) 									
Smelting reduction																	
$C \geq 4\%$																	
$P \leq 0.02\%$																	
$S \approx 0.1\%$																	
Temp. $\leq 1450^\circ\text{C}$																	
T. Fe $> 5\%$																	
Case 2	<table border="1"> <tr> <td>Smelting reduction</td> <td>⇒</td> <td>Finishing reduction</td> </tr> <tr> <td>$C \geq (3\sim 4)\%$</td> <td></td> <td>$C \geq (3\sim 4)\%$</td> </tr> <tr> <td>$P \leq 0.05\%$</td> <td></td> <td>$P \approx 0.1\%$</td> </tr> <tr> <td>$S \approx 0.1\sim 0.3\%$</td> <td></td> <td>$S \leq 0.03\%$</td> </tr> <tr> <td>T. Fe $\geq 5\%$</td> <td></td> <td>T. Fe $\leq 1\%$</td> </tr> </table>	Smelting reduction	⇒	Finishing reduction	$C \geq (3\sim 4)\%$		$C \geq (3\sim 4)\%$	$P \leq 0.05\%$		$P \approx 0.1\%$	$S \approx 0.1\sim 0.3\%$		$S \leq 0.03\%$	T. Fe $\geq 5\%$		T. Fe $\leq 1\%$	<ul style="list-style-type: none"> • Dephosphorization • Decarburization
Smelting reduction	⇒	Finishing reduction															
$C \geq (3\sim 4)\%$		$C \geq (3\sim 4)\%$															
$P \leq 0.05\%$		$P \approx 0.1\%$															
$S \approx 0.1\sim 0.3\%$		$S \leq 0.03\%$															
T. Fe $\geq 5\%$		T. Fe $\leq 1\%$															

用いた Sieverts の式で近似でき、30 ppm 程度の値が得られた。

(4) 炭材としてコークスを用いるとメタル炭素濃度は飽和値に近いが、石炭チャーに置き換えると、操業条件によってはメタル炭素濃度が低下する現象がみられた。この現象を、スラグ層内の炭材分布を計算して、石炭チャーの場合にはスラグ層下部に存在する炭材量が少なくなって、メタルへの加炭速度が低下することによって説明した。スラグ層内の炭材と粒鉄の分布を調整することによって、メタル炭素濃度を調整できる可能性がある

(5) 不純物の除去、耐火物負荷軽減などを考えると熔融還元時のメタル炭素濃度を高くし、極力、低温操業する方が有利である。

(6) メタル炭素濃度が高いことを前提として不純物の除去に重点をおいた熔融還元操業法として、脱りんに重点をおく方式と高炉法に近いメタル、スラグ成分にする方式の2つの選択肢がある。

文 献

- 1) 山内雅夫, 茨城哲治, 金本通隆, 松尾充高, 平田浩; 稲谷捻宏; 材料とプロセス, 3 (1990) 107
- 2) 福島裕法, 菊地一郎, 高橋謙治, 長谷川輝之; 材料とプロセス, 5 (1992) 4, 1181.
- 3) 茨城哲治, 片山裕之, 山内雅夫, 松尾充高, 金本通隆; 材料とプロセス 5 (1992) 4, 1180
- 4) H. Katayama, T. Ibaraki, T. Ohono, M. Yamauchi, H. Hirata & T. Inomoto; ISIJ International, 33 (1993) 124.
- 5) 片山裕之, 河村隆文, 平田浩, 大野剛正, 小林勝明, 山内雅夫; 鉄と鋼, 78(1992), 1353
- 6) I. P. Rachev, H. Katayama; 材料とプロセス, 5(1992) 4, 1012