初期融液生成領域における酸化鉄の還元挙動と塩基度の影響

小西 宏和^{1)*}・加藤 謙吾¹⁾・小野 英樹²⁾・川端 弘俊¹⁾・小泉 雄一郎¹⁾

Reduction Behavior of Iron Oxide and Influence of Basicity in Initial Melt Formation Zone

Hirokazu KONISHI, Kengo KATO, Hideki ONO, Hirotoshi KAWABATA and Yuichiro KOIZUMI

Synopsis : In order to estimate the influence of initial melt on reduction behavior of iron oxide, heating-up reduction and isothermal reduction were carried out. Samples (FCSA4) were composed of Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 and Al_2O_3 . Four kinds of samples of different composition (basicity: $\text{C/S} = \text{CaO/SiO}_2 = 1.0, 1.5, 1.8, 2.0$) were prepared. The reduction rate of FCSA4 with $\text{C/S} = 1.0, 1.5$ was lower than that rate of FCSA4 with $\text{C/S} = 1.8, 2.0$ due to the initial melt formation at the isothermal reduction of 1473 K. The overall reduction rate k_a increased with increasing C/S and decreasing of amount of melt. The SEM analysis indicated the influence of melt formation on pore structure of sample. The porosity was estimated by image analysis technique. Defining k_a and closing pore ratio ε_c , the relational equation between k_a and ε_c represents as follow:

$$k_a = (-0.36 \varepsilon_c + 18.67) \times 10^{-5}$$

In the reduction from 1273 K to 1473 K with 21 vol% $\text{CO} - 9 \text{ vol}\% \text{H}_2 - 70 \text{ vol}\% \text{N}_2$ gas mixture, the rates of all samples didn't decrease. The pore wasn't closed by the effect of H_2 addition. Moreover, the rate of FCSA4M2 with the addition of 0.2 mass% MgO also didn't decrease. The initial melt formation temperature shifted to higher temperature by the addition MgO .

Key words: ironmaking; iron oxide; reduction rate; basicity; melt formation.

1. 緒言

近年、発展途上国の急激な成長により、化石燃料を主とするエネルギーが大量に消費され、それに伴い CO_2 が排出し続けている。2015年、世界の CO_2 排出量（その他の温室効果ガスは含まない）は約329億トンであった。日本の CO_2 排出量は、2013年度で約13億1,600万トン、2014年度で約12億6,600万トン、2015年度で約12億2,600万トン（2013年度比で7%削減）であり、 CO_2 排出量削減を継続的に行っている。また、日本は2015年7月17日の地球温暖化対策推進本部において、国内の温室効果ガス排出量を2030年度までに2013年度比で26.0%減の水準にすると削減目標を含む、「日本の約束草案」を決定し、国連気候変動枠組条約事務局に提出した¹⁾。この大きな CO_2 削減目標の達成のためには、さらなる努力が必要となる。ここで、鉄鋼業に着目すると、2015年度の CO_2 排出量の約14%は鉄鋼業から排出されており²⁾、そのため、さらなる製鉄プロセスの効率化や、発生する副生ガスや排熱の有効活用による省エネルギー対策を進める必要がある。

一方、主原料である鉄鉱石価格の上昇、高品位鉄鉱石の枯渇化などから、 Al_2O_3 や SiO_2 などの脈石成分を多く含む低品位鉄鉱石を多量に使用する必要性も高まっている。高炉において低品位鉄鉱石の比率を上げた場合、通常よりも低い温

度領域から融液が生成するため、軟化融着帯の肥大による通気性の悪化、それに伴う圧損の増加が懸念される³⁾。焼結鉱の荷重軟化試験では軟化による圧損の上昇が報告されている^{4,5)}。これらが生じた場合、高炉の生産性の低下と共に操業の不安定性につながる。一方、脈石の融点が高く外殻が還元鉄に覆われたものほど、滴下開始温度が高温側にシフトし、還元率が高くなることが報告されている⁶⁾。また、Matsumuraらは MgO の添加によって焼結鉱の収縮開始温度が上昇し、軟化収縮温度域が狭くなること⁷⁾、Kimuraらは酸化鉄の還元率が軟化開始温度や融液生成量に影響することを報告している⁸⁾。このように高炉の軟化融着帯を模擬した充填層実験については多く報告されているが、単一試料の融液生成と被還元性の関係についての報告は比較的少ない。単一焼結試料を用いてNakamotoらは融液が FeO 内の気孔に浸透することによって、還元ガスの拡散に必要な気孔が減少すること、還元速度は融液量とともに低下することを報告した^{9,10)}。さらに、筆者らは単一焼結試料の昇温還元実験（1273～1523 K）において塊成鉱中の Al_2O_3 濃度が上昇すると融液量が増加し、1423 K以上では還元速度が低下することを確認した^{11,12)}。このような背景から本論文では、高炉内の通気性確保と被還元性向上を目指し、単一焼結試料を用いて融液生成と被還元性の関係を詳細に明らかにするために、初期融液生成領域における FeO -

2019年4月5日受付 2019年8月19日受理 (Received on Apr. 5, 2019; Accepted on Aug. 19, 2019)

1) 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita Osaka 565-0871)

2) 富山大学都市デザイン学部 (Faculty of Sustainable Design, University of Toyama)

* Corresponding author: E-mail: konishi@mat.eng.osaka-u.ac.jp

DOI: <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-040>

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 焼結試料の還元速度に及ぼす塩基度 (CaO/SiO₂) の影響について調査した。

2. 実験

2・1 模擬焼結鉬の作製

CaCO₃ (和光純薬工業 (株), 純度 (分析値) : 99.5 mass%) を MgO 坩堝に入れ, 大気雰囲気下の BOX 炉にて 1323 K で 10 h 焼成し, CaO を作製した。

“FeO” まで予備還元したときの試料の組成が Table 1 で示す組成 (塩基度 C/S = CaO/SiO₂ (質量比), Al₂O₃ = 4 mass%) となるように, Fe₂O₃ (和光純薬工業 (株), 純度 (分析値) : 99.1 mass%), CaO, SiO₂ (和光純薬工業 (株), 純度 (分析値) : 99.9 mass%), Al₂O₃ (和光純薬工業 (株), 純度 (分析値) : 99.9 mass%) およびバインダーとしてベントナイト

Table 1. Chemical composition of FCSEA4 samples after pre-reduction. (Online version in color.)

C/S	Composition (mass%)			
	“FeO”	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1.0	80.0	8.0	8.0	4.0
1.5		9.6	6.4	
1.8		10.3	5.7	
2.0		10.7	5.3	

粉末 (和光純薬工業 (株)) を 3 mass% 添加して乳鉢内で十分混合した。以下, 上記試料を FCSEA4 と記載する。本論文では還元に及ぼす融液の影響を比較的低温で確認できるようにするため, 試料中 Al₂O₃ 濃度を現在使用されている焼結鉬の 4 倍に設定し, 試料組成を調整した。

その後, 混合粉末約 3 g を内径 15 mm の SUS 製圧力容器内に移し 20 MPa で 3 min 間圧力を加えタブレットを作製した。作製したタブレットの寸法は直径 15 mm, 高さ 7 mm で, それを Ni 製の箱型容器に入れ, 大気雰囲気, 1573 K に昇温した炉に Ni 容器ごと装入し焼成した後, 炉外に取り出して Ni 容器ごと耐熱ウールで覆い, 大気中で急冷した。焼結時間は 10 min に設定した。

2・2 模擬焼結鉬の還元実験

等温還元については Fig.1 に模式図を示した還元実験装置を用いた。ムライト (HB) 反応管 (内径 52 mm) が垂直となるように還元炉に設置し, 反応管内に導入するガスを予め予熱・整流するため, 反応管底部にはアルミナボールを充填した。反応管上部に設置した熱天秤は, 初期荷重 (未還元試料 + Pt チェーン) を天秤で釣り合わせるにより, ひずみゲージ型荷重変換器 (Type LVS-10GA, CAP. 100 mN : 共和電業 (株)) で試料の質量変化を測定する。質量変化による動歪計の出力を, データロガー (midi LOGGER GL220 : (株) GRAPHTE) により記録した。精密電子天秤とノギスを用いて試料の質量と寸法 (高さと直

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for reduction of samples. (Online version in color.)

径)を測定した後、天秤に取り付けたPtチェーン先端のPt網に試料を吊るし、反応管内の均熱帯まで下ろした。その後、動歪計のゼロ点調整および検定用おもり(Pt)を用いて、動歪計の出力検定を行った。CO-N₂混合ガスの等還元実験のヒートパターンをFig.2に示す。炉内をN₂ガス(0.5 L/min (s.t.p.))で十分置換した後、1173 Kまで10 K/minで昇温を開始した。天秤室内には冷却および還元ガスの流入を防止するために、常にN₂ガス(0.5 L/min (s.t.p.))を流し続けた。1173 Kに到達後、炉底から流すガスをN₂ガスから50 vol%CO-50 vol%CO₂混合ガス(1.5 L/min (s.t.p.))に切り替えて“FeO”まで予備還元した。Fe-O-C平衡状態図¹³⁾から1173 Kにおいて上記CO-CO₂混合ガスで予備還元したときの純“FeO”はFeO_{1.08}となり還元率は約28%に到達するが、脈石を含む試料を用いた場合、還元率は少し低下する可能性がある。予備還元終了後、各試料の還元開始時の還元率をほぼ同じに揃えるため、CO-CO₂混合ガスから再びN₂(0.5 L/min (s.t.p.))ガスに切り替え、1473 Kまで5 K/minで昇温した。1473 Kでの還元実験のガス雰囲気は30 vol%CO-70 vol%N₂混合ガス(2.3 L/min (s.t.p.))で、ガスを流し続け、試料の質量変化を測定した。その後N₂ガスに切り替え降温した。それぞれのガス流量はマスフローコントローラーを用いて制御した。

昇温還元についても同様にFig.1の還元実験装置を用いた。30 vol%CO-70 vol%N₂混合ガス昇温還元実験のヒートパターンをFig.3に示す。炉内をN₂ガス(0.5 L/min (s.t.p.))で十分置換した後、1173 Kまで10 K/minで昇温を開始した。1173 Kに到達後、等温還元実験と同じ雰囲気50 vol%CO-50 vol%CO₂混合ガスで“FeO”まで予備還

元した。予備還元終了後、CO-CO₂混合ガスから再びN₂(0.5 L/min (s.t.p.))ガスに切り替え、1273 Kまで5 K/minで昇温した。その後、ガスを30 vol%CO-70 vol%N₂混合ガス(2.3 L/min (s.t.p.))および21 vol%CO-9 vol%H₂-70 vol%N₂混合ガス(2.3 L/min (s.t.p.))に切り替えて、昇温速度5 K/min(高炉内昇温速度程度)で1473 Kまで“FeO”→Fe段階の昇温還元実験を行った。

3. 結果と考察

3・1 模擬焼結鉱FCSA4の融液生成予測と等温還元挙動

FCSA4試料の融液生成温度・生成量に及ぼす塩基度の影響を予測するために、熱力学計算ソフトFactSage 6.0を使用した。その結果をFig.4に示す。実際の高炉の条件とは異なるが、本論文では酸化鉄はすべての設定温度でFeO(80 mass%)として計算した。また雰囲気条件は、Ar雰囲気でFeOの安定なO₂分圧に設定した。すべての試料で塩基度C/Sの上昇とともに初期融液生成温度も上昇している。また、C/S=1.0では、1350 K付近で初期融液が生成することがわかる。これらの計算の予測結果を踏まえて、C/S=1.0~2.0の試料の被還元性へのC/Sの影響を調査した。1473 Kで行った等温還元実験の結果をFig.5に示す。ここでの還元率=0は予備還元での各試料の最終到達還元率の約28%(又は少し低い値)を0%としている。得られた還元曲線から、C/Sの上昇とともに、試料の被還元性が向上することがわかる。ここでFig.4に示した結果を考慮すると、C/S=1.5以下の試料では1473 K以下で融液量がC/S=1.8, 2.0よりも多いため、気孔が閉塞され、還元停滞が起き

Fig. 2. Heat pattern of a reduction experiment (“FeO”→Fe step) at 1473 K. (Online version in color.)

Fig. 3. Heat pattern of reduction experiments (“FeO”→Fe step) under heating up from 1273 K to 1473 K. (Online version in color.)

たことが示唆された。特に、 $C/S = 1.0$ の試料では気孔閉塞によって還元初期から反応が停滞することがわかった。一方、融液生成による気孔閉塞を確認するため、“FeO”のCO

還元前後の各試料の中心部（未反応領域）の断面組織を観察した。結果をFig.6, 7に示す。どの試料においても還元後の断面組織から、融液による気孔閉塞が観察できる。特

Fig. 4. Change of the amount of melt for FCSA4 samples calculated by Fact Sage 6.0 with temperature. (Online version in color.)

Fig. 5. Reduction behaviors of FCSA4 samples from wustite to iron stage at 1473 K with 30 %vol CO-70 vol% N_2 gas mixture. (Online version in color.)

(a) $C/S=1.0$

(b) $C/S=1.5$

(c) $C/S=1.8$

(d) $C/S=2.0$

Fig. 6. Cross-sectional SEM images of FCSA4 samples after pre-reduction at 1173 K with 50 %vol CO-50 vol% CO_2 gas mixture.

に $C/S = 1.0$ ではその現象が顕著であることがわかった。融液による気孔閉塞を数値化するために、各試料の還元前後の断面写真を二値化処理して気孔率を導出し、その値を利用して新たな気孔閉塞率というパラメーターを定義した。気孔閉塞率 ε_c とは還元時に閉塞した気孔の割合であり、

$$\varepsilon_c = 1 - (\text{還元後の気孔率 } \varepsilon_b / \text{還元前の気孔率 } \varepsilon_a) \quad \text{..... (1)}$$

に設定した。気孔閉塞率に及ぼす塩基度 C/S の影響を Fig.8 に示す。最も C/S が小さい $C/S = 1$ では47%, 最も C/S が大きい $C/S = 2$ では32%であり、 C/S の上昇とともに気孔閉塞率が減少することが確認できる。さらに、Fig.5の1473 Kで得られた各試料の還元曲線から総括反応速度を算出し、気

Table 2. Porosity of FCSA4 samples estimated by SEM images analysis. ε_a : Porosity after pre-reduction, ε_b : Porosity after reduction, ε_c : Closing pore ratio. (Online version in color.)

C/S	ε_a (%)	ε_b (%)	ε_c (%)	k_a (1/s)
1.0	28	15	46	2.2
1.5	27	17	37	5.1
1.8	30	19	36	6.6
2.0	31	21	32	7.1

孔閉塞率との関係を Table 2 と Fig.9 に表した。ここで、総括反応速度は初期融液生成の段階で還元が大幅に停滞しない還元初期25 min までの質量変化を1 sあたりに換算した数

Fig. 8. Influence of basicity (C/S) on the closing pore ratio (ε_c) of FCSA4 samples after reduction at 1473 K with 30 vol% CO-70 vol% N₂ gas mixture. (Online version in color.)

(a) $C/S=1.0$

(b) $C/S=1.5$

(c) $C/S=1.8$

(d) $C/S=2.0$

Fig. 7. Cross-sectional SEM images of FCSA4 samples after reduction at 1473 K with 30 %vol CO-70 vol% N₂ gas mixture.

値として定義した。Fig.9から総括反応速度と気孔閉塞率は直線で近似できることがわかる。得られた直線式を下記の(2)式に示す。

$$\text{総括反応速度 } k_a = (-0.36 \varepsilon_c + 18.67) \times 10^{-5} \dots\dots\dots (2)$$

以上の結果を踏まえると、1473 K以上の融液生成領域では酸化鉄の還元速度は気孔閉塞率の減少とともに高くなる

Fig. 9. Relationship between total reduction rate (k_a) and the closing pore ratio (ε_c) of FCSA4 samples after reduction at 1473 K with 30%CO-70%N₂ gas mixture. (Online version in color.)

ことが明らかになった。

一方、現在、融液生成領域の還元反応モデルの報告例がなく筆者らも確立できていないため、本論文では試料の見かけの界面化学反応速度定数 k_c 、生成物層内有効拡散係数 D_e をすでに気体-固体反応で確立されている一界面未反応核モデル¹⁴⁻¹⁶⁾を用いて算出し、塩基度の影響について調査した。各パラメータの数値をTable 3に、数値のプロットをFig.10に示す。ここで得られた k_c 、 D_e は見かけの数値であり、他の論文の数値と比較することはできない。

得られた結果から、塩基度C/S=1.8まではC/Sの上昇とともに試料の見かけの界面化学反応速度定数 k_c 、生成物層内有効拡散係数 D_e ともに大きくなるが、C/S=2.0では D_e のみ小さな値となった。このことは、生成物層の鉄膜が一部焼結することによって、鉄膜中のガス拡散速度が低下したことが考えられるが、今後根拠となる試料表面の組織観察が必要である。また、C/S=1.0では D_e は0.064になることがわかった。Fig.8, 9の気孔閉塞率 ε_c の結果を踏まえると、C/S=1.0の試料では融液が生成することによって未反応部分のガス拡散に寄与する気孔が閉塞し、被還元性を低下させることが明らかになった。

Table 3. Rate parameters (k_c , D_e) of 30%CO-70%N₂ gas reduction from “FeO” to Fe at 1473 K. (Online version in color.)

C/S	$k_c (\times 10^{-3}, \text{m/s})$	$D_e (\times 10^{-5}, \text{m}^2/\text{s})$
1.0	0.25	0
1.5	0.81	1.2
1.8	2.3	2.1
2.0	4.7	0.4

Fig. 10. Influence of basicity (C/S) on rate parameters (k_c (a), D_e (b)) of 30%CO-70%N₂ gas reduction from “FeO” to Fe of iron oxide at 1273 K.

3・2 模擬焼結鉱FCSA4の昇温還元挙動

予備還元終了後、 N_2 ガスに切り替え1273 Kまで5 K/minで昇温し、30 vol%CO-70 vol% N_2 混合ガスおよび21 vol%CO-9 vol%H₂-70 vol% N_2 混合ガスで、昇温速度5 K/minで1473 Kまで“FeO”→Fe段階の昇温還元を行った。COガスによる昇温還元の結果をFig.11に示す。塩基度C/Sが小さいほど、被還元性が低下することがわかる。このことはFig.5で示した1473 Kにおける等温還元実験の結果と一致している。特に、C/S = 1.0の試料では還元曲線の傾きが1400 K付近で急激に小さくなり、還元反応が停滞

Fig. 11. Reduction behaviors of FCSA4 samples from wustite to iron stage from 1273 K to 1473 K at 5 K/min with 30%vol CO-70 vol% N_2 gas mixture. (Online version in color.)

したことが示唆された。Fig.4で示した熱力学計算ソフトFactSage 6.0の融液予測の結果を踏まえると、1400 Kでは融液が生成し一部の気孔が閉塞することが推測できる。一方、H₂を添加した昇温還元の結果をFig.12に示します。還元停滞はほとんど確認できなかった。この結果から、H₂添加によって融液生成温度において被還元性の悪化を抑制することができた。そのメカニズムを解明する知見を得るために、各試料の昇温還元後の“FeO”-Fe界面付近の断面組織の観察を行った。COガス還元後、H₂混合ガス還元後の結果をFig.13, 14にそれぞれ示す。図中の白色がFe、黒色が

Fig. 12. Reduction behaviors of FCSA4 samples from wustite to iron stage from 1273 K to 1473 K at 5 K/min with 21 vol% CO-9 vol% H_2 -70 vol% N_2 gas mixture. (Online version in color.)

(a) C/S = 1.0

(b) C/S = 1.5

(c) C/S = 1.8

(d) C/S = 2.0

Fig. 13. Cross-sectional SEM images of FCSA4 samples after reduction from wustite to iron stage from 1273 K to 1473 K at 5 K/min with 30 vol%CO-70 vol% N_2 gas mixture. (P: pore, W: wustite). (Online version in color.)

気孔, 暗灰色がスラグ (融液), 白灰色が“FeO”を示している。Fig.13では塩基度C/Sが小さいほど, 融液によって気孔が閉塞されていることが確認できる。特に被還元性が停滞したC/S=1.0では気孔がほとんど確認できなかった。一方, Fig.14でも, 同様に塩基度C/Sが小さいほど, 融液による気孔閉塞を確認できたが, COガス還元時より気孔が閉塞されていないことがわかった。ここで, C/S=1.0の結果を比較してみると, COガス還元では1373 Kで還元率20%程度, H₂混合ガスでは30%まで上昇している。このことか

ら, H₂混合ガス還元の場合, 低温から還元速度が大きいため, 試料中のFeO量が減少し, 融液の全体量が少なくなることが示唆された。以上のことから, 高温還元時の融液量の低減が気孔閉塞を抑制し, その効果によって還元停滞が生じないことが示唆されたが, 今後, 詳細な組織観察, 開・閉気孔率の測定を踏まえて, 上記の考察の妥当性を評価することが必要となる。

一方, 被還元性が悪かったC/S=1.0の試料を用いて同様の30 vol%CO-70 vol% N₂混合ガスで等温還元実験を行

Fig. 14. Cross-sectional SEM images of FCSA4 samples after reduction from wustite to iron stage from 1273 K to 1473 K at 5 K/min with 21 vol%CO-9 vol%H₂-70 vol%N₂ gas mixture. (P: pore, W: wustite). (Online version in color.)

Fig. 15. Reduction behavior of FCSA4, FCSA4M1, FCSA4M2 samples from wustite to iron stage from 1273 K to 1523 K at 5 K/min with 30 vol%CO-70 vol%N₂ gas mixture. (Online version in color.)

Fig. 16. Cross-sectional SEM images of FCSA4 and FCSA4M2 samples after reduction from wustite to iron stage from 1273 K to 1473 K at 5 K/min with 30 vol%CO-70 vol%N₂ gas mixture. (P: pore, W: wustite). (Online version in color.)

い、脈石成分の一つであるMgOの被還元性への効果について検討した。還元実験の結果をFig.15に示す。ここで、FCSA4M1はMgOを1 mass%添加したもの、FCSA4M2はMgOを2 mass%添加したものを表している。また、試料を1323 K、2 hで焼成した。得られた結果から、FCSA4M2の被還元性が最も高く、還元停滞も生じなかった。一方、FCSA4ではこれまでの結果と同様に1473 K以下で還元停滞が起きた。MgO添加の効果を考察するために、FCSA4とFCSA4M2の還元後の断面組織の観察を行った。結果をFig.16に示す。FCSA4M2では気孔が多く残存することがわかった。このことから、MgOの添加による多孔質組織の形成が還元停滞を抑制したが、今後、詳細にメカニズムの明確化するためには状態図から融液生成のことを踏まえた議論が必要となる。

以上の結果をまとめると、初期融液生成領域において試料の塩基度、MgO量、H₂量によって形成する組織の気孔構造や融液量を制御し、還元停滞を抑制できることが示された。

4. 結論

本研究では、高炉内の通気性確保と被還元性向上を目指し、高炉プロセスの劣質鉄鉱石の有効利用に関する要素研究として融液生成領域における酸化鉄の還元挙動と塩基度(CaO/SiO₂)の影響について調査したところ、以下の結論が得られた。

- (1) FCSA4試料を用いた場合、C/Sの上昇は初期融液生成温度を高温側へシフトさせ、1473 Kにおける還元反応ではC/S = 2.0の被還元性が最も高いことがわかった。
- (2) FCSA4試料を用いて、1473 Kにおける総括反応速度 k_a と気孔閉塞率 ε_c の相関性を明らかにした。

$$k_a = (-0.36 \varepsilon_c + 18.67) \times 10^{-5}$$
- (3) FCSA4試料を用いた昇温還元実験において、H₂混合ガス還元の場合、低温から還元速度が大きく、高温でのFeO量が減少したため、融液による気孔閉塞が生じな

かった。また、MgO添加によって多孔質組織が形成し、気孔閉塞を抑制したことが示唆された。

謝辞

本研究は、一般社団法人日本鉄鋼協会「第25回鉄鋼研究振興助成」によって行われた。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) The Government of Japan: Japan Submits its Intended Nationally Determined Contribution (INDC), Ministry of Foreign Affairs of Japan, https://www.mofa.go.jp/press/release/press4e_000811.html, (accessed 2019-3-26)
- 2) National Greenhouse Gas Inventory Report of Japan 2017, Ministry of Environment, Japan, (2017), 49, 212.
- 3) S.Ueda, T.Miki, T.Murakami, H.Nogami and T.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **99**(2013), 1 (in Japanese).
- 4) K.Ono, Y.Hida, A.Shigemi and K.Kodama: *Tetsu-to-Hagané*, **61**(1975), 777 (in Japanese).
- 5) K.Ono, K.Yamaguchi, A.Shigemi, N.Nishida and K.Kanbara: *Tetsu-to-Hagané*, **65**(1979), 505 (in Japanese).
- 6) K.Mori, R.Hidaka and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **66**(1980), 1287 (in Japanese).
- 7) M.Matsumura, M.Hoshi and T.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), 865 (in Japanese).
- 8) H.Kimura, S.Endo, K.Yajima and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 2040.
- 9) M.Nakamoto, H.Ono-Nakazato, H.Kawabata and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), 1 (in Japanese).
- 10) M.Nakamoto, H.Ono-Nakazato, H.Kawabata, T.Usui and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 2100.
- 11) H.Konishi, H.Kawabata, H.Ono and E.Takeuchi: *Adv. Exp. Mech.*, **1**(2016), 251.
- 12) H.Kawabata, Y.Iwaki, H.Konishi, H.Ono, T.Usui, E.Takeuchi, M.Naito, T.Nishimura and K.Higuchi: *J. Jpn. Soc. Exp. Mech.*, **16**(2016), 20 (in Japanese).
- 13) M.Tokuda, H.Yoshikoshi and M.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **56**(1970), 1899 (in Japanese).
- 14) T.Usui, M.Naito, T.Murayama and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 431 (in Japanese).
- 15) T.Murayama, T.Usui, M.Naito and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 493 (in Japanese).
- 16) M.Naito, T.Murayama and Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 581 (in Japanese).