鋼中アルミナ粒子のクラスタリングに及ぼす不安定な非平衡液体酸化鉄の影響

溝口 利明¹⁾・上島 良之^{2)*}・杉山 昌章²⁾・水上 和実²⁾

Influence of Unstable Non-equilibrium Liquid Iron Oxide on Clustering of Alumina Particles in Steel

Toshiaki MIZOGUCHI, Yoshiyuki UESHIMA, Masaaki SUGIYAMA and Kazumi MIZUKAMI

Synopsis : Alumina clusters extracted from molten steel and a cast slab at our plant were analyzed by SEM and TEM. It was found that a small amount of liquid FeO could accelerate the clustering of alumina inclusions in aluminum-killed steel because of the strong liquid-capillary negative pressure of liquid FeO. The sources of the FeO are most likely oxygen contamination from ferroalloy additives, residual steel adhering to the refractory surfaces of ladles and vessels, and air entrainment.

Key words : Alumina; clustering; coagulation; FeO; capillary.

1. 緒言

清浄鋼の溶製は鋼材製造における最重要課題の一つであり、2次精錬と連铸工程の改善に注力されてきた。脱酸に関する熱力学的知見、介在物除去の化学工学的な知見、さらに電磁流体力学解析手法が進歩し¹⁾、その結果、LFや真空処理などの2次精錬の改善、タンディシュの高度設計、連铸モールドの電磁攪拌や電磁ブレーキなどの実用技術が着実に進展している。また、清浄性を保証するための介在物の検出方法も進歩した²⁾。工程の最適化のために、溶鋼中の脱酸生成物の核生成と成長に関する基礎的知見¹⁴⁻²³⁾はもちろん、生成した介在物の凝集体と浮上分離に関する数値流体モデル計算は非常に有用で、広く行われている³⁻¹³⁾。このような数値計算から、アルミナ粒子同士の衝突合体係数は、粒子径が1μm以上のとき介在物の成長速度に大きな影響を与える重要なファクターの一つであることが知られている。2次精錬あるいはタンディシュにおける実際の溶鋼中の介在物量に基づき数値計算で評価されたアルミナ粒子の衝突合体係数は、研究者により相当異なり、0.03~0.7と報告されている^{3-5,8-11,21)}。これらのモデル計算では、ブラウン運動、ファンデアワールス力、および、流体力学的な引力と斥力が考慮されており、解析結果は貴重である。しかし、同じアルミナ粒子同士の衝突現象にも拘わらず、衝突時の合体頻度が、報告によって相当な差異があることから、溶鋼中のアルミナ粒子のクラスタリング機構

に関する理解は未だ不十分と思われる。そこで、著者らは実際の取鍋溶鋼と連铸鋳片から採取したアルミナクラスタの形態観察を行い、アルミナクラスタの生成過程を改めて検討した。観察の結果、溶鋼中におけるアルミナ粒子衝突時の合体現象に対して、上記の力以外に、液体酸化物FeOによるアルミナ粒子間の液体架橋力が無視できないこと、すなわち、アルミナによく濡れる液体酸化鉄が溶鋼中に極く少量存在すると、これが溶鋼攪拌時にアルミナ粒子に衝突した時に強力な液体架橋力を生む“バインダー”として作用して、アルミナ粒子の凝集体を著しく促進することが分かった。以下に、今回調査したアルミナクラスタの実態を示し、その生成過程およびクラスタリングに対する液体酸化鉄の影響について報告する。

2. アルミナクラスタの観察方法

実操業におけるアルミナクラスタを観察するために、RH処理後の270t取鍋の溶鋼から採取した鋼試料と、連铸鋳片の1/4厚部から採取した鋼試料を用意した。採取重量は各々1kgである。化学成分は、0.001mass%C-0.01mass%Si-0.3mass%Mn-0.015mass%Ti-0.015mass%Nb-0.03mass%Alである。アルミナクラスタの観察は以下の3つの方法で行った。すなわち、(i) 通常のスライム法^{24,25)}で20μm以上のサイズの介在物を抽出し形態をSEMで観察する方法、(ii) コールドクルーシブル再溶解²⁶⁾により鋼試料90gを

原著論文: ISIJ Int., Vol.53 (2013), No.4, pp.639-647

平成25年5月13日受付 平成25年5月27日受理 (Received on May 13, 2013; Accepted on May 27, 2013; originally published in ISIJ Int., Vol.53, 2013, No.4, pp. 639-647)

1) 新日鐵住金(株) 技術開発本部名古屋技術研究部 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Technical Research & Development Bureau, Nagoya R&D Lab.)

2) 新日鐵住金(株) 技術開発本部 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Technical Research & Development Bureau, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

* Corresponding author: E-mail: ueshima.br4.yoshiyuki@jp.nssmc.com

DOI: http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.601

Table 1. Methods for the extraction and observation of alumina clusters for each case.

Case	Sampling	Alumina extraction	Observed size	Observed area	Apparatus
I	Molten steel	Slime	> 20 μ m	Outer surface	SEM
II	Cast slab	Slime	> 20 μ m	Outer surface	SEM
III	Molten steel	Cold crucible remelting	< 20 μ m	Outer surface	SEM
IV	Cast slab	Cold crucible remelting	< 20 μ m	Outer surface	SEM
V	Molten steel	Slime	> 20 μ m	Cross section	TEM
VI	Cast slab	Slime	> 20 μ m	Cross section	TEM

Ar-2vol%H₂ ガス雰囲気下で1550℃において5分間溶解したのち電源を切って急冷して、主として20 μ m以下の介在物を鋼試料表面に集積させて形態をSEMで観察する方法、(iii) スライム法で抽出したアルミナクラスターを、Ga イオンFIB法²⁷⁾により切断して薄膜を作り、その内部をTEMで観察する方法の3つである。上記の鋼試料の採取方法と、介在物の抽出と観察方法をCase I～VIに分類してTable 1に示した。介在物の観察には日本電子製JSM-7001F (FE-SEM, 20kV) と日立製作所製HF-2000 (FE-TEM, 200kV) を、薄膜作製には日立製作所製FB-2000A (FIB) を用いた。

3. 結果

3・1 スライム法で抽出したアルミナクラスターの形態

溶鋼試料 (Case I) と連铸鋳片試料 (Case II) から採取したアルミナクラスターのSEM像とEDX法で測定したAl, O, Feの特性X線強度の線分析結果を、それぞれFig.1と2に示す。溶鋼から採取したアルミナクラスターは、粒子径が0.2～3 μ mで、特定の晶癖面は現れず球形や棒状あるいは樹枝状の種々の形状を呈するアルミナ粒子から成っていた。また、アルミナ粒子同士は多くの箇所で、鉄酸化物で架橋していた (Fig.1の矢印1と2を参照)。アルミナ粒子間が濡れて架橋しているこの形態から、この鉄酸化物は、融点が1371℃³⁵⁾で溶鋼中で液体になるFeOと判断した。また、Fig.1 (a) に示したアルミナクラスター中央の50×50 μ m²の視野におけるEDX分析結果から、この溶鋼中のアルミナクラスターの平均FeO濃度は7mass%であった。

鋳片中のアルミナクラスターは、角張った形状で晶癖面を呈するアルミナ粒子から成っており、個々の粒子径は1～15 μ mで、アルミナ粒子間に鉄酸化物は全く観察されなかった (Fig.2の矢印1と2を参照)。アルミナ粒子同士は強固に結合しており、また粒子表面には α -アルミナの晶癖面のテラスとレッジが多くの箇所で観察され興味深い。この鋳片中のアルミナクラスターの平均FeO濃度はEDXの分析限界の0.2mass%以下であった。

Case IとIIのそれぞれ20箇所のアルミナ粒子についてEDX線分析を行った。粒子結合部における最大Fe強度の測定結果をFig.3に示す。溶鋼中のアルミナクラスターの

Fe強度最大値は鋳片から採取したものよりも明らかに大きく、この鋳片中のクラスター結合部のFe強度最大値は、純アルミナ平板 (ニッカトール製SSA-S, 99.6mass% Al₂O₃-0.1mass%SiO₂) と同程度のバックグラウンドレベルであった。溶鋼と鋳片のアルミナ粒子結合部のFeO濃度には明確な差があることが分った。

3・2 コールドクルーシブル再溶解法で抽出したアルミナクラスターの形態

コールドクルーシブル再溶解法により、溶鋼試料 (Case III) と連铸鋳片試料 (Case IV) から抽出したアルミナクラスターをSEMで観察した。その結果をFig.4に示す。溶鋼から抽出したアルミナクラスターは、粒子径0.1～3 μ mの晶癖面を示さない種々の形状のアルミナ粒子から成り、これらが微量のFeOで架橋して結合した形態が多数観察された (Case III)。短時間のコールドクルーシブル再溶解のあと直ちに急冷してアルミナクラスターを鋼試料表面に固定したので、このようなわずかな量のFeOの架橋まで明瞭に観察できた。鋼試料表面の影響を避けるために、十分アルミナクラスターで鋼試料表面が被覆された部分を選んでEDX分析を行った結果、アルミナクラスター中の平均FeO濃度は4～8mass%であった。

鋳片から抽出したアルミナクラスターは、個々の粒子径1～15 μ mのアルミナ粒子同士が強固に焼結した形態であり、結合部にFeOは検出されなかった (Case IV)。また、多くの部位でアルミナ晶癖面のテラスやレッジが観察された。クラスター中の平均FeO濃度は、EDXの分析限界の0.2mass%以下であった。本結果は、前述のスライム法で抽出したクラスター介在物の観察結果とほぼ一致している。

3・3 アルミナクラスターの内部構造

溶鋼試料 (Case V) と連铸鋳片試料 (Case VI) からスライム法で抽出したアルミナクラスター断面のTEM像をFig.5に示す。FIB切断箇所をSEM写真のA-A'とB-B'で示す。ここで、溶鋼からスライム抽出したクラスターの多くは結合部が細くて非常に脆くFIB切断中に壊れるので、切断に耐える太い結合部を持つクラスターを選び観察試料とした。TEM観察の結果、このようなアルミナクラスターは、1～2 μ mの粒径の多結晶アルミナから成り、その内部に直径10～500nmの微細な金属鉄粒子が分散しており、特に

Fig. 1. SEM images and line analyses of alumina clusters extracted from molten steel using a slime method (Case I); images (b)-(e) are enlargements of the center part of (a); graphs (d2)-(d5) and (e2)-(e5) are profiles of X-ray intensity, I , taken at lines A-A' in (d1) and line B-B' in (e1), respectively; x represents the distance from A toward A' or from B toward B'; Fe peaks were distinctly found between the alumina particles (See arrows↓ in (d2)-(d5) and (e2)-(e5)).

Fig. 2. SEM images and line analyses of alumina clusters extracted from a cast slab using a slime method (Case II); images (b)-(e) are enlargements of the center part of (a); graphs (d2)-(d5) and (e2)-(e5) are profiles of X-ray intensity, I , taken at lines A-A' in (d1) and line B-B' in (e1), respectively; x represents the distance from A toward A' or from B toward B'; no Fe peaks were found between the alumina particles (See arrows $\downarrow$ in (d2)-(d5) and (e2)-(e5)).

アルミナ結晶粒界に多数存在することが分った (Case V)。前述のアルミナクラスター外観のSEM観察結果と合わせて、この金属鉄粒子はアルミナ粒子に付着したFeOが、クラスター周囲の鋼中溶存Alにより還元されてできたものと推定している。

一方、鋳片から抽出したアルミナクラスターは、結晶粒径が5~10 μm に鋳造中に成長した多結晶アルミナから成り、金属鉄粒子は全く検出されなかった (Case VI)。3・1章と3・2章で述べた観察結果と合わせて、溶鋼中および鋳片中のアルミナクラスターの特徴をTable 2にまとめた。

4. 考察

4・1 アルミナクラスターの形成

Al脱酸溶鋼におけるアルミナクラスターの形成機構を考察する。前述の溶鋼および鋳片から採取したアルミナクラスターの観察結果から推定したアルミナクラスターの生成機構をFig.6に示す。アルミナクラスターは以下の4段階を経て生じる。

(i) Al脱酸溶鋼において、1550 $^{\circ}\text{C}$ で0.2mass%以上の酸素汚染が局所的に発生すると、Fe-O状態図³⁵⁾から、(1)式と(2)式に示すとおり固体アルミナと液体FeOの両方が生成する。

(ii) 溶鋼攪拌によりFeO粒子がアルミナ粒子と衝突したとき、濡れ性が良いためFeO粒子はアルミナ粒子に容易に付着する。この液体FeO粒子は一種の“バインダー”として作用し、アルミナ粒子の凝集体を促進する。

(iii) このFeOはAl脱酸溶鋼では熱力学的に不安定であるので、速やかに溶鋼中の溶存Alにより還元され((3)式)、生成した微細な金属鉄粒子がアルミナクラスター内部に残留する。

(iv) この微細な金属鉄粒子は、鋳造中にアルミナクラスター内部から外へ粒界拡散により排出され、鋳片中のアルミナクラスターには、もはやこの金属鉄粒子は存在しない。

4・2 液体酸化物が付着したアルミナ粒子間の引力

一般に、静止媒体中に置かれた粒子間には3つの力、即ち、ファンデアワールス力、クーロン力、および、液体架橋力が働く²⁹⁾。溶鋼中に浮遊するアルミナ粒子は電氣的に中性でクーロン力はゼロであるので、ファンデアワールス力と液体架橋力を考察する。単純化のために、Fig.7に示したとおり、球形で同一半径の隣接する2個のアルミナ粒子を考える。

(i) ファンデアワールス力

溶媒の溶鋼 (物質2) の中に置かれた同一半径 r の2個のアルミナ粒子間 (物質1) のファンデアワールス力 F_v と換算圧力 P_v は、(4)式と(5)式で表される²⁹⁾。

$$F_v = A_{121} / (12z^2) \cdot r \dots\dots\dots (4)$$

$$P_v = F_v / (4\pi r^2) = A_{121} / (48\pi r z^2) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 A_{121} は溶鋼中におけるアルミナ粒子間のハーマー係数で、 z は原子スケールの表面凹凸を含めた粒子間隔である³⁰⁾。さらに、 A_{121} は、(6)式で示される³¹⁾。

$$A_{121} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \dots\dots\dots (6)$$

A_{11} と A_{22} は真空中におけるアルミナと鉄のハーマー係数で、それぞれの報告値 $A_{11} = 15.5 \times 10^{-20}\text{J}$ と $A_{22} = 21.2 \times 10^{-20}\text{J}$ ³²⁾を(6)式に代入すると、 $A_{121} = 0.45 \times 10^{-20}\text{J}$ となる。粒子間距離として、 $z = 1 \sim 10\text{nm}$ と仮定した。これは、 α -アルミナの(0001)底面間隔の1~10層分の表面凹

Fig. 3. Peak values of I_{Fe} observed by X-ray line analyses for alumina clusters extracted from the molten steel (Case I) and the cast slab (Case II); the number of measurements was 20 in each case; the pure alumina sample was a flat plate with a composition of 99.6mass% Al_2O_3 -0.1mass% SiO_2 .

Table 2. Characteristics of the alumina clusters before and after casting.

Sampling	Individual alumina particle size (μm)	Surface morphology	Neck diameter (μm)	Neck materials	Case
Molten steel	0.1 – 4	Non-faceted	0.1 – 3	FeO, Fe*, Al_2O_3	I, III, V
Cast slab	1 – 15	Faceted	1 – 8	Al_2O_3	II, IV, VI

* Metallic Fe particles were most likely created by reduction of FeO with dissolved Al in steel.

Fig. 4. SEM images and line analyses of the alumina clusters extracted from molten steel and a cast slab through the use of a cold crucible remelting method; images (b) and (c) are enlargements of (a); graphs (d) are X-ray intensity profiles taken at line A-A' in (c); X represents the distance from A toward A'; Fe peaks were found between the alumina particles in the molten steel (Case III), whereas no peaks were found in the cast slab (Case IV); see arrows↓ in (d).

Fig. 5. SEM images of the surface of alumina clusters and TEM images of their cross sections taken along lines A-A' and B-B' in (a); images (ii) are enlargements of (i) shown in (b); many metallic iron particles were found at the alumina grain boundaries and also on the inside of the grains in the molten steel (Case V); on the other hand, no such metallic iron particles were found in the alumina clusters in the cast slab (Case VI).

Fig. 6. Schematic drawings and an explanation of the formation of the alumina clusters; they arise through four steps: (i) suspension, (ii) coagulating, (iii) sintering, and (iv) coarsening; the step (ii) was observed in Case I and III, the step (iii) was observed in Case V, and the step (iv) was observed in Case II, IV, and VI, respectively.

Fig. 7. Schematic drawings of alumina particle attraction in molten steel by (a) van der Waals force F_v and (b) liquid-capillary force F_L .

凸に相当するものである。これらの条件のもとで、ファンデアワールス力と換算圧力は、それぞれ $F_v = 1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ N}$ および $P_v = 1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ atm}$ となる (Fig.8中の細い実線)。また、溶鋼中のアルミナ粒子の浮力も図中に合わせて示す (Fig.8中の破線)。両者を比較して、溶鋼中のアルミナ粒子間のファンデアワールス力は、せいぜい、半径 $r = 10 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子の浮力と同程度であることが分った。

(ii) 液体架橋力

アルミナ粒子間のFeOの濡れにより発生する液体架橋力 F_L と換算圧力 P_L は、(7) 式と (8) 式のヤングーラプラスの式で表される²⁹⁾。

$$F_L = \pi r_2^2 \cdot \sigma \cdot (1/r_1 - 1/r_2) + 2\pi r_2 \cdot \sigma \text{ (7)}$$

$$P_L = \sigma \cdot (1/r_1 - 1/r_2) \text{ (8)}$$

σ はFeOと溶鉄間の表面張力 ($250 \text{ mN/m}^{28)}$), r_1 と r_2 はFeOの直交する2つの主曲率半径で r_1 はいわゆる“負のネック半径”であり、ここでは引力を正の値で示した。

Fig.1のCase IとFig.4のCase IIIに示したSEM観察結果に基づき、 $r_1 = 0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、且つ、 $r_2 = r/2$ とすると、溶鋼から抽出したアルミナクラスターで観察した個々の構成アルミナ粒子半径 $r = 1 \sim 10 \mu\text{m}$ において、液体架橋力と換算圧力は、それぞれ $F_L = 1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ N}$ および $P_L = 2 \sim 20 \text{ atm}$ となる (Fig.8中の太い実線)。従って、もし、少量のFeOで濡れたアルミナ粒子が溶鋼中で衝突するとFeOの液体架橋力により直ちに $2 \sim 20 \text{ atm}$ の負圧が発生して、粒子同士が強力に付着することになる。この値は、前述のファンデアワールス力はもちろん、通常の操業状態における溶鋼静圧や動圧よりも大きい。従って、Al脱酸溶鋼におけるアルミナクラスターの生成は溶鋼中に懸濁するFeOにより著しく促進され、FeOの量がクラスター化の度合を決めているものと考えられる。

溶鋼中の液体介在物による固体介在物の凝集体促進については、すでに種々の場合で報告されている。例えば、Si脱酸鋼の場合、液体マンガンシリケートによる固体シリカ介在物の凝集体の促進^{5,12,14,17,18)}、Al脱酸鋼の場合、実操業の解析から液体スラグの巻き込みによる固体アルミナ介在物の凝集体の促進³³⁾、液体FeOによる連铸ノズル付着増加のラボ検討³⁴⁾ が知られている。今回の観察結果は、液体介在物による固体介在物の凝集体促進という点はこ

Fig. 8. Attractive forces between alumina particles in molten steel and their buoyancy forces; the calculated forces and the corresponding pressures are shown in (a) and (b), respectively.

れまでの報告と一致しているが、Al脱酸溶鋼の中では、当然、液体FeOは熱力学的に不安定であり、固体アルミナ介在物の凝集体促進作用は限られた短い時間だけ現れる点が重要である。このFeOの発生源として、合金原料中の残留酸素、取鍋や真空槽の耐火物表面に付着した地金の酸化物、および、空気の巻込が考えられる。従って、鋼の清浄性と製品品質を保証する上で、このような酸素汚染は最大限防が必要がある。

なお、本研究では、鋼中の溶存Alによるアルミナ粒子間の架橋FeOの還元速度と、アルミナクラスター内部から溶鋼への金属鉄粒子の排出速度について、定量的な考察を行わなかった。また、中間化合物の FeOAl_2O_3 は、融点が 1780°C と高く³⁶⁾、溶鋼中ではアルミナ粒子間で液体架橋力を発生する酸化物ではないので触れなかったが、アルミナ粒子の凝集体後の焼結段階で過渡的に生成していた可能性がある。これらの点について速度論的な観点で理解を深めるためには、更なる検討が必要である。

5. 結論

実操業におけるAl脱酸溶鋼とその連铸铸片から採取した介在物の観察結果に基づき、溶鋼中のアルミナクラス

ターの生成機構を検討した。その結果、Al脱酸溶鋼中に懸濁する少量の液体FeOが2~20atmの強い液体架橋力を発生させ、アルミナ粒子のクラスタリングを促進することが明らかになった。このFeOの発生源として、合金原料中の残留酸素、取鍋や真空槽の耐火物表面に付着した地金の酸化物、および、空気の巻込が考えられる。従って、鋼の清浄性と製品品質を保証する上で、このような酸素汚染は最大限防が必要がある。

文 献

- 1) Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, ed. by N.Sano, W.-K.Lu, P.Riboud and M.Maeda, Academic Press, London, (1997).
- 2) L.Zhang and B.G.Thomas: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 271.
- 3) K.Nakanishi and J.Szekely: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15**(1975), 522.
- 4) K.Shirabe and J.Szekely: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**(1983), 465.
- 5) Y.Miki, H.Kitaoka, T.Sakuraya and T.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), 431.
- 6) I.Sawada, K.Okazawa, E.Takeuchi, K.Shigematsu and H.Tanaka: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **67**(1995), 7.
- 7) K.Umetsu, K.Fujisaki, K.Wajima, S.Nishi, K.Sawada and T.Ueyama: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **67**(1995), 13.
- 8) W.Yamada, T.Matsumiya, S.Fukumoto, M.Wajima and H.Tanaka: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **67**(1995), 21.
- 9) Y.Miki, Y.Shimada, B.G.Thomas and A.Denisov: *Iron Steelmaker*, (1997), 31.
- 10) K.Fuchigami, M.Wakoh, N.Imamura, K.Endoh, A.Kiyose and I.Sawada: *Tetsu-to-Hagané*, **85**(1999), 368.
- 11) L.Zhang, S.Taniguchi and K.Cai: *Metall. Trans. B*, **31B**(2000), 253.
- 12) K.Lei, D.-Q.Geng and J.-C.He: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1575.
- 13) K.Yamamura, S.Matsuzaki, T.Toh, W.Yamada and J.Nakagawa: *Shinnittetsu Giho (Nippon Steel Tech. Rep. in Japanese)*, **391**(2011), 143.
- 14) N.Sano, S.Shiomi and Y.Matsushita: *Tetsu-to-Hagané*, **51**(1965), 19.
- 15) U.Lindeborg and K.Torssell: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), 94.
- 16) H.Knuppel, K.Brotzmann and N.W.Förster: *Stahl Eisen*, **5**(1965), 675.
- 17) N.F.Grevillius: *Jernkont. Ann.*, **153**(1969), 547.
- 18) S.Linder: *Scand. J. Metall.*, **3**(1974), 137.
- 19) K.Higashitani, K.Ogawa, G.Hosokawa and Y.Matsuno: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **15**(1982), 299.
- 20) A.Nicholson and T.Gladman: *Ironmaking Steelmaking*, **13**(1986), 53.
- 21) S.Taniguchi and A.Kikuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), 527.
- 22) H.Yin, H.Shibata, T.Emi and S.Suzuki: *ISIJ Int.*, **37**(1997), 936.
- 23) W.Lin and K.Shimme: *Tetsu-to-Hagané*, **84**(1998), 7.
- 24) K.Morinaga, A.Oba and Y.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **49**(1963), 1663.
- 25) H.Hoff, H.Lessing and G.Masing: *Stahl Eisen*, **76**(1956), 1442.
- 26) H.Kondo, T.Toh, R.Uemori, T.Suzuki, T.Chiba, H.Yamamura, M.Wakoh and E.Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 1000.
- 27) M.Sugiyama and G.Shigesato: *J. Electron Microsc.*, **53**(2004), 527.
- 28) SLAG ATLAS, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 504.
- 29) J.N.Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Academic Press, Waltham, (2011), 456.
- 30) J.Czarnecki and T.Dąbros: *J. Colloid Interface Sci.*, **78**(1980), 25.
- 31) J.Gregory: *Advances Colloid Interface Sci.*, **2**(1969), 396.
- 32) J.Visser: *Advances Colloid Interface Sci.*, **3**(1972), 331.
- 33) L.Zhang, B.Rietow, B.G.Thomas and K.Eakin: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 670.
- 34) K.Sasai and Y.Mizukami: *CAMP-ISIJ*, **14**(2001), 76, CD-ROM.
- 35) SLAG ATLAS, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 32.
- 36) SLAG ATLAS, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995), 40.