

酸素吹錬中の火点における発光スペクトル測定による溶鉄中マンガンのオンライン分析法の開発

大野 剛正^{*1}・千葉 光一^{*2}・小野 昭紘^{*2}
佐伯 正夫^{*3}・山内 雅夫^{*4}・金本 通隆^{*4}

On-line Analysis for Manganese in Molten Iron by Measurement of Emission Spectrum at Hotspot during Oxygen Blowing

Takamasa OHNO, Koichi CHIBA, Akihiro ONO,
Masao SAEKI, Masao YAMAUCHI and Michitaka KANEMOTO

Synopsis:

Recently, there are great demands for the development of direct analysis methods for molten iron in order to monitor the reactions of in steel making processes. In this paper, the new on-line analysis method for manganese in molten iron is developed and the theoretical background of the method is clarified. The analytical method realizes the real-time and continuous measurement of manganese concentration during the decarbonization process in a converter. This method is based on the measurement of atomic emission spectra of manganese and iron radiated at the high temperature zone called "hotspot", which is formed on the surface of molten iron when the oxygen gas jet impinges on it for decarbonization.

In the actual analysis, the emission intensity ratio of manganese to iron is measured in order to eliminate the influence of dusts and surface level fluctuation. The ratio has the adequate correlation to manganese concentration, which is represented as follows;

$$I_{(\text{Mn/Fe})} = K'(T) \cdot [\text{Mn}]^n$$

" $K'(T)$ " is a function of the hotspot temperature and " n " is a self-absorption factor. " $K'(T)$ " represents the effect of hotspot temperature on the ratio of the vaporization rate of manganese and iron from molten iron. There is the fairly good correlation between the manganese concentration obtained by this method and that obtained by the conventional sampling method, and the coefficient of their correlation is 0.942 in the concentration range from 0.26% to 1.09% of manganese.

Key words: on-line analysis; emission spectrometry; manganese; converter; hotspot.

1. 緒 言

転炉操業における生産性および溶鋼歩留りの向上、あるいは耐火物および副原料原単位の低減などを目的として、吹錬制御技術の向上に関して、種々の研究開発が行われてきた^{1)~5)}。

初期のスタティックモデルコントロールからサブランス・ダイナミックコントロールの導入により、吹止成分、吹止温度の的中率などは大幅に向上した。しかし、サブランスによって得られる情報は、サンプルの採取、搬送、

分析に時間を必要とするため、時間遅れのある間歇的なデータとなり、制御アクションが間に合わない場合がある。そのため、サブランスからの情報に、転炉排ガス成分分析などの連続的な情報を付加して吹錬制御モデルを組み立て、望ましい炉内反応推移をさせる吹錬制御技術が採用されてきた⁶⁾。

吹錬中の成分濃度を時々刻々検出し、炉内反応を直接モニターできれば、制御アクションの結果を直接把握しながら操業コントロールできるため、より精密な吹錬制御が可能になる。また、連続的な情報は、反応の推移を

昭和 63 年 3 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 9 月 21 日受付 (Received Sep. 21, 1990)

* 新日本製鉄(株)堺技術研究室 (Sakai R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Chikkoyahatamachi Sakai 590)

*2 新日本製鉄(株)解析科学研究センター 理博 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鉄(株)解析科学研究センター (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*4 新日本製鉄(株)堺製鉄所 (Sakai Works, Nippon Steel Corp.)

予測する場合に測定の際のばらつきに起因する誤りを修正し、より正確な予測が行える。

一方、溶融鉄合金の直接分析に関する研究は、1957年にアーク炉の光を直接分光した報告に始まり⁷⁾、その後、スパーク放電、アーク放電、レーザー光などを励起源とする直接発光分光分析法^{8)~11)}、不活性ガスにより溶融鉄合金を微粒子として回収する発光分光分析法^{12)~14)}、レーザー光により微粒子を生成させる発光分光分析法¹⁵⁾、反応性ガスによる化合物生成搬送法¹⁶⁾などが報告されている。しかし、これらの方法は溶融鉄合金より生成するダストやスラグ、溶融鉄合金表面レベルの変動などの影響を受けやすく、現在までのところ実用化されたものはない。

近年、溶鉄の脱りん予備処理の普及にともない、転炉吹錬は少スラグ量下での脱炭が主体となり、マンガン含有鉱石を吹錬中に投入、還元して吹錬終了時の溶鉄中マンガン濃度（以後、 $[Mn]$ と表す）を高くし、高価なマンガン含有合金の使用量を削減する吹錬制御が行われるようになってきた。その場合、 $[Mn]$ を直接分析しモニターすることは、最も効果的な吹錬制御を行う上で重要な技術開発課題である。

著者らは、転炉精錬工程における溶融鉄合金のオンライン分析技術として、上吹き酸素と溶融鉄合金の衝突部（以後、火点と表す）の発光に注目し、その発光を分光分析することにより $[Mn]$ が直接分析できることを実験室実験において明らかにした^{17)~19)}。

今回、170 tの実機転炉において、火点からの発光スペクトルを測定するこの分析方法により、オンライン・リアルタイムで $[Mn]$ を分析する直接分析技術を確認した。

2. 測定原理

上吹き酸素吹錬時に形成される火点は、その温度が2000°C以上の高温であることがよく知られている²⁰⁾。このような高温状態では、溶融鉄合金中の各元素は蒸発し、さらに原子化し、励起されて発光することが可能である。金属原子の発光強度は各原子の発光場における蒸気量と温度、各原子の励起エネルギーによって決まる。

しかし、一般的には測定される発光強度は光源における真の発光強度とは対応しない。特に、本実験のごとく転炉炉内にダスト等の飛散があり、その遮蔽によって光の透過性が大きく変動する場合、光ファイバーを用い、光の減衰に波長依存性がある場合、また、強いバックグラウンド発光が存在する場合には、測定される発光強度は真の発光強度から大きく異なってくる。そこで、本研究

では、マンガンと鉄の発光強度の比を測定することによりこれらの問題を回避できることに着目し、対象とするおのおのの元素において励起エネルギーが同程度でかつ波長の近い発光ラインを選ぶことで、発光源から測定器までの光路系での光の減衰における波長依存性を無視し得るようにした。その結果、測定される発光強度比は真の発光強度の比と等しいと考えられ、また、測定対象の物理的な変動、例えば、溶融鉄合金表面の変動による測光距離の変動も同時に相殺できる。

火点におけるマンガンおよび鉄の発光強度の比 I_0 (Mn/Fe) は、蒸気量、火点温度励起エネルギーを用いて、次式のように表される。

$$I_0 (Mn/Fe) = \frac{I_0(Mn)}{I_0(Fe)} \propto \frac{J_{Mn}}{J_{Fe}} \cdot \frac{A_{Mn} \cdot \exp(-E_{Mn}/kT)}{A_{Fe} \cdot \exp(-E_{Fe}/kT)} \dots\dots (1)$$

ここで、

I_0 : 金属原子の発光強度

k : ボルツマン定数

J : 金属原子の蒸気量

T : 火点温度

E : 金属原子の励起エネルギー

A : 元素の遷移確立に関する定数項

である。

鉄原子の蒸気量は次式で与えられる。

$$J_{Fe} = K_{Fe}^P(T) \cdot C_{Fe}^S \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $K_{Fe}^P(T)$ は蒸発反応律速の場合の蒸発速度係数であり、 C_{Fe}^S は溶融鉄合金表面における鉄の濃度を表し、ほぼ1に等しい。

マンガン原子の蒸発速度は、マンガン原子が溶融鉄合金中から溶融鉄合金表面を経て火点へ移動することから、マンガン濃度が低い場合は溶鉄中の拡散と溶鉄表面からの蒸発反応の両方の過程により支配されると考えられ²¹⁾、マンガンの蒸気量 J_{Mn} は次式で与えられる。

$$J_{Mn} = K_{Mn}'(T) \cdot [Mn] \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $K_{Mn}'(T)$ は拡散と蒸発の混合律速を仮定した場合の物質移動係数であり、 $[Mn]$ は溶融鉄合金中のマンガンの濃度である。

(2)式および(3)式を(1)式に代入すると(4)式が得られる。

$$I_0 (Mn/Fe) \propto \frac{K_{Mn}'(T) \cdot [Mn]}{K_{Fe}^P(T)} \cdot \frac{A_{Mn} \cdot \exp(-E_{Mn}/kT)}{A_{Fe} \cdot \exp(-E_{Fe}/kT)} \dots\dots (4)$$

前述のごとく、 Mn 、 Fe の真の発光強度比 $I_0 (Mn/Fe)$ は、測定されるネットの発光強度比 $I (Mn/Fe)$ と等しいと見なせるので、次の関係式が成り立つ。

$$I(\text{Mn/Fe})$$

$$= A \cdot \frac{K'_{\text{Mn}}(T)}{K'_{\text{Fe}}(T)} \cdot [\text{Mn}] \cdot \exp(\Delta E/kT) \dots \dots \dots (5)$$

(5)式から火点における Mn, Fe の発光強度比と [Mn] との間に相関関係があることがわかる。

測定される発光強度は、光路内に存在する同種の原子によって原子発光が吸収される、いわゆる「自己吸収」の影響を受ける場合がある²²⁾²³⁾。そこで、自己吸収の影響を考慮し、火点温度の変化範囲では $\exp(\Delta E/kT)$ は一定と仮定すると、(5)式は(6)式のごとく整理される。

$$I(\text{Mn/Fe})$$

$$= A' \cdot \frac{[K'_{\text{Mn}}(T)]^n}{[K'_{\text{Fe}}(T)]^m} \cdot [\text{Mn}]^n \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 m, n は自己吸収の程度を表す定数 ($m, n \leq 1$) であり、それぞれの測定系により一義的に決定される。

そこで、

$$K'(T) = A' \cdot \frac{[K'_{\text{Mn}}(T)]^n}{[K'_{\text{Fe}}(T)]^m} \dots \dots \dots (7)$$

とおくと、(6)式は以下のごとく整理される。

$$I(\text{Mn/Fe}) = K'(T) \cdot [\text{Mn}]^n \dots \dots \dots (8)$$

$$\log(I(\text{Mn/Fe})) = \log(K'(T)) + n \cdot \log([\text{Mn}]) \dots \dots \dots (9)$$

このように、鉄-マンガンの発光強度比は、火点温度に依存する項 ($K'(T)$) と、マンガン濃度に比例する項 ($[\text{Mn}]^n$) とに分離できる。すなわち、あらかじめ火点温度に関係する係数項 $K'(T)$ とマンガンの自己吸収係数 n を求めておけば、火点でのマンガンと鉄の発光強度比と温度を測定することによって、[Mn] を直接分析することができる。

3. 実験装置及び方法

Fig. 1 には、170 t 転炉において火点からの発光スペクトルを測定し、溶鉄中マンガンの直接分析を行うオンライン分析システムの模式図を示す。本システムは火点観測用光ファイバー、測光システム、二色温度計、制御およびデータ解析システムより構成される。

吹錬用酸素上吹きランスの内管内にステンレス鋼製のガイドパイプで保護された光ファイバーを設置し、主孔より火点を観測する。火点での発光を光ファイバーを介して測光システムおよび二色温度計に伝送し、火点着火直後より吹錬終了まで連続的に測定する。

測光システムは光ファイバーによる減衰を軽減させ、Signal-to-Background (S/B) 比のよい発光スペクトル

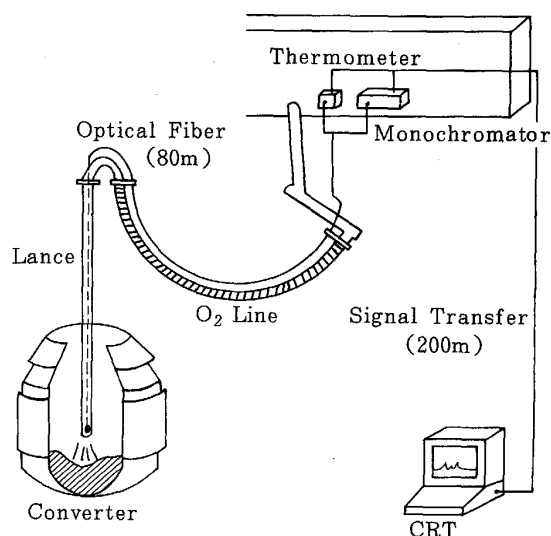


Fig. 1. Schematic diagram of online analysis system.

を測定するために転炉の近くに置き、測光システム制御用およびデータ解析用コンピューターは計器室内に設置して遠隔操作した。

測光システムには焦点距離 50 cm の分光器を使用し、偏光素子を用いて目的とする波長を中心とした $\pm 1 \text{ nm}$ の範囲のスペクトルが測定できるように改造した。分光器の分解能は 0.8 nm/mm である。

火点温度は二色温度計によりスペクトル測定と同時に測定した。二色温度計の指示値は Fe-C メルトで $1450 \sim 1750^\circ\text{C}$ の温度範囲で補正し、それ以上の温度に対しては外挿した関係が成り立つとした。

火点における各元素のスペクトルは、低温の熱媒体中でも効率よく発光する主共鳴線を用いて測定した。実際の測定波長には、 $\lambda_{\text{Mn}} = 403.4 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Fe}} = 386.0 \text{ nm}$ の二つの波長を選び、発光強度と火点温度を同時に測定した。

各元素の発光スペクトルは、溶鉄からの輻射に起因するバックグラウンドの連続発光の上に重なっているため、後の解析ではバックグラウンド発光を差し引いたネットのピーク高さを発光強度 I_{Mn} , I_{Fe} とし、その比を $I(\text{Mn/Fe})$ とした。各火点温度において、Mn, Fe のネットの発光強度の比と、その測定と同タイミングで採取したサブランスサンプルの [Mn] 分析値との相関を求め、(9)式との関係を検討した。

本システムでは、通常の吹錬に使用される酸素上吹きランスに光ファイバー系を設置し、遠隔かつ自動操作を行うことから、転炉操業に対してなんら影響を及ぼさなく火点からの発光を連続的に測定することができる。

4. 実験結果

4.1 Mn および Fe の発光スペクトル

Fig. 2 は本実験において測定された Mn および Fe の火点での発光スペクトルの例を示す。マンガンには 403.08, 403.31, 403.45 nm の三つのピークが、鉄には 386.00 nm に一つのピークが認められ、170 t 転炉においても火点で Mn 及び Fe の原子が発光していることを確認した。

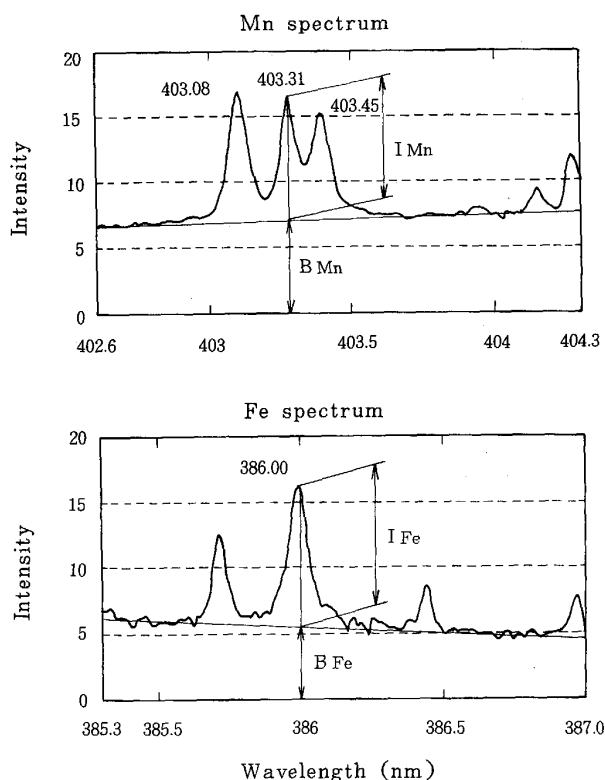


Fig. 2. Emission spectra of Mn and Fe radiating at hotspot.

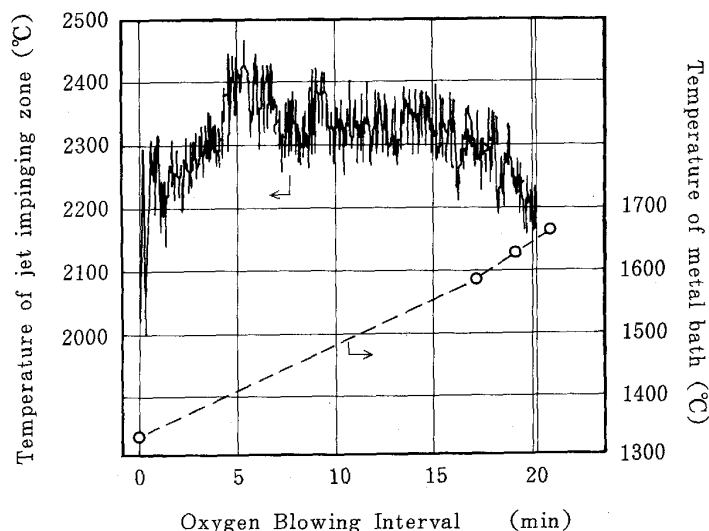


Fig. 3. Measurements of temperature of jet impinging zone called "hotspot".

4.2 火点温度

Fig. 3 に火点温度の測定結果の例を示す。溶鉄温度は吹錬時間の経過とともに約 1300°C から約 1700°C まで増加する。一方、火点温度は溶鉄温度と相関なく、着火と同時に 2000°C 以上のレベルに達し、吹錬時間中およそ 2100~2500°C の範囲で推移する。

4.3 発光強度比と溶鉄中マンガンの濃度の関係

Fig. 4 には、同一の火点温度において測定された発光強度比 $I(\text{Mn}/\text{Fe})$ と溶鉄中マンガンの濃度 $[\text{Mn}]_{\text{substance}}$ の関係を対数グラフの上に示した。

(9) 式から予想されるように、同一火点温度では $\log(I(\text{Mn}/\text{Fe}))$ と $\log[\text{Mn}]_{\text{substance}}$ の間に直線関係が存在する。また、その傾きは自己吸収の影響の程度を表し、本実験の測定系ではマンガンの自己吸収係数 n の値が 0.25 と求められた。これに対し、先に報告した実験室実験の測定系では、その傾きがほぼ 1 となり、自己吸収の影響は認められなかった¹⁸⁾。このように、自己吸収係数は各測定系により特定の値をとるが、1 より小さい値である。

Fig. 5 は本実験で得られた測定データより、(9) 式にしたがって求めた $K'(T)$ と火点温度の関係を示す。 $K'(T)$ と火点温度の間は一定の関係が認められ、温度が高くなるほど小さくなる。重回帰解析により、両者の間には次の関係式が得られた。

$$\log(K'(T)) = -41440/T - 40.555 \cdot \log(T) + 154.469 \cdots (10)$$

(10) 式で得られる重回帰式では、 $K'(T)$ が (7) 式に示したように Mn, Fe の蒸発速度係数 ($K_{\text{Mn}}'(T)$ および $K_{\text{Fe}}^P(T)$) と相関のある係数項であることを考慮し、その関数形が蒸発速度係数を表す関数と同じ形になるように整理した。

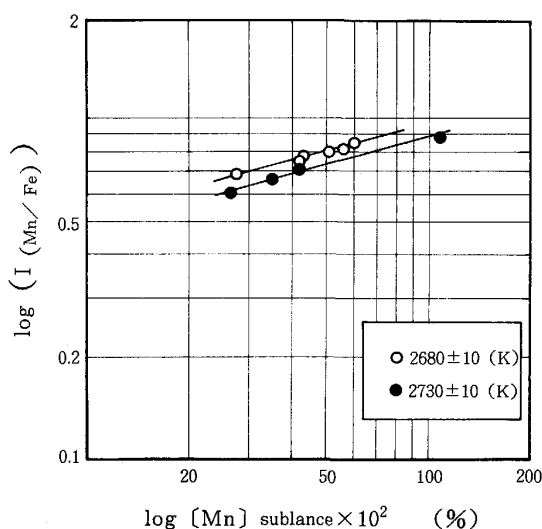


Fig. 4. Relation between $I(\text{Mn}/\text{Fe})$ and $[\text{Mn}]_{\text{substance}}$ at same temperature.

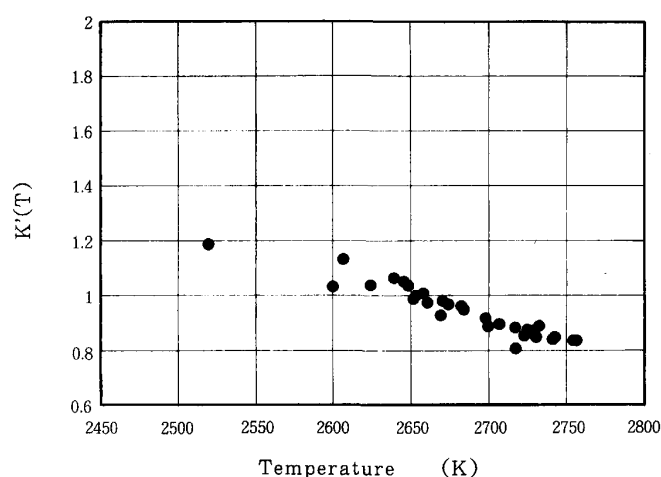


Fig. 5. Effect of jet impinging zone temperature on $K'(T)$.

Fig. 4 から求められた n 値と Fig. 5 から求められた (10) 式の関係を (8) 式に代入すると、測定される発光強度比 $I(\text{Mn}/\text{Fe})$ から $[\text{Mn}]$ を求める関係式 (11) 式が得られる。

$$[\text{Mn}] = \frac{1}{n} \cdot 10^{(\log(I(\text{Mn}/\text{Fe})) - (\log(K'(T))))} \dots\dots\dots (11)$$

Fig. 6 は $I(\text{Mn}/\text{Fe})$ 測定値から (11) 式によって求めた $[\text{Mn}]$ とサブランス採取サンプル分析値 $[\text{Mn}]_{\text{substance}}$ の関係を示したものである。両者の間の相関係数 R^2 乗値は 0.942 となり、良い相関が認められる。

Fig. 7 には転炉操作において本オンライン分析法で得られる $[\text{Mn}]$ の推移を示す。なお、●印はサブランス採取サンプルの分析値を示しており、オンライン分析法で得られる分析値はサブランス採取サンプルの分析値

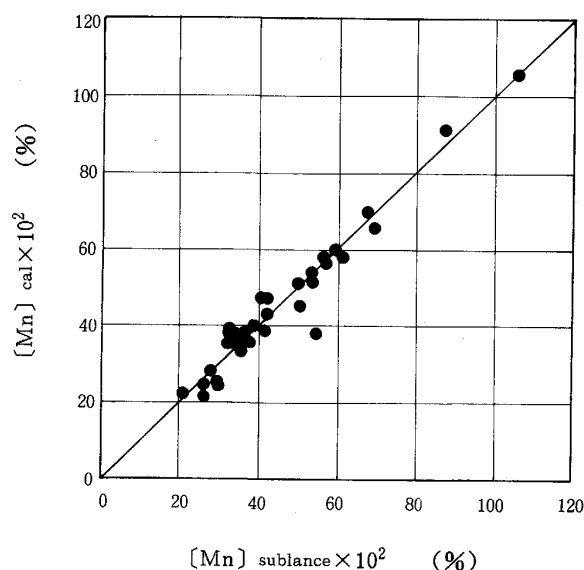


Fig. 6. Relation between $[\text{Mn}]_{\text{cal}}$ and $[\text{Mn}]_{\text{substance}}$.

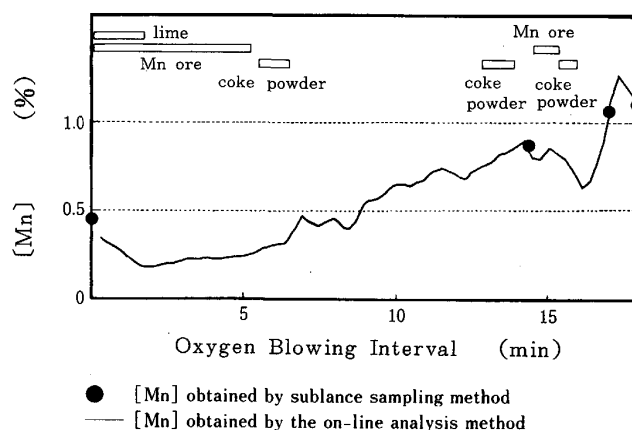


Fig. 7. Sequential determination of manganese.

と非常に良く対応している。

すなわち、本オンライン分析システムは転炉吹錬時の $[\text{Mn}]$ 推移をリアルタイムでの確に測定できる。

5. 考 察

本分析法の測定原理によると、(9) 式が示すようにに火点での鉄-マンガンの発光強度比は火点温度のみに依存する項とマンガン濃度のみに依存する項とに分離することができる。実際の測定では火点温度に依存する係数 $K'(T)$ と自己吸収係数 n をあらかじめ経験的に求めておき、オンライン分析を行う。

しかしながら、 $K'(T)$ は本来金属元素の蒸発速度の温度依存性に関係づけられるものである。ここでは、その $K'(T)$ の物理的意味と、火点近傍での原子の発光機構について考察する。

Fe の蒸発速度を表す (2) 式中の $K_{\text{Fe}}^P(T)$ は、R. G.

WARD らによれば次式で与えられる²⁴⁾²⁵⁾.

$$K_{Fe}^P(T) = \frac{\beta P_{Fe}}{\rho} \cdot \left(\frac{M_{Fe}}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (\text{cm/s}) \quad \dots\dots (12)$$

鉄の蒸気圧 (P_{Fe}) などは, 金属データハンドブックによれば, 下記のように与えられる²⁶⁾.

$$P_{Fe} = 10^{(-19710/T - 1.27 \log(T) + 13.27)} \quad (\text{mmHg}) \quad \dots\dots (13)$$

$$\rho = 8.34 - 7.76 \times 10^{-4} T \quad (\text{g/cm}^3) \quad \dots\dots (14)$$

$$\beta = 1333.22 \quad R = 8.314 \times 10^7$$

Mn の蒸発速度は, 大野らによれば, $[Mn]$ が約 1.5% 以下の場合, 溶融鉄合金中での拡散と湯面からの蒸発反応の両方の過程に支配され²⁰⁾, そのデータから Mn の蒸発速度係数 $K_{Mn}'(T)$ は次式で表される.

$$K_{Mn}'(T) = 10^{(-6145/T + 1.7241)} \quad \dots\dots (15)$$

一方, 前述の(7)式に Fig. 4 から求めた n 値 0.25 を代入すると, $K'(T)$ は以下のごとく表される.

$$K'(T) = A' \cdot \frac{(K_{Mn}'(T))^{0.25}}{(K_{Fe}^P(T))^m} \quad \dots\dots (16)$$

次に, (12)~(15)式の関係を(16)式に代入すると, 鉄の自己吸収係数 m のある値における未決定の比例定数 A' を含む $K'(T)$ と火点温度 T の関係が得られる. そこで, 実験式(10)の傾きと上記関係式の傾きを比較することにより, 鉄の自己吸収係数 m を評価することができる. その結果を Fig. 8 に示す. ただし, Fig. 8 ではおのおのの関数の傾きが比較しやすいように, 計算式の関数全体を平行移動させ, 火点温度 2750 K ですべての関数が一致するように表した.

Fig. 8 に示すように, 実験結果を示す傾きは $m = 0.4$ とした場合の計算式の傾きにはほぼ一致する. 鉄の自

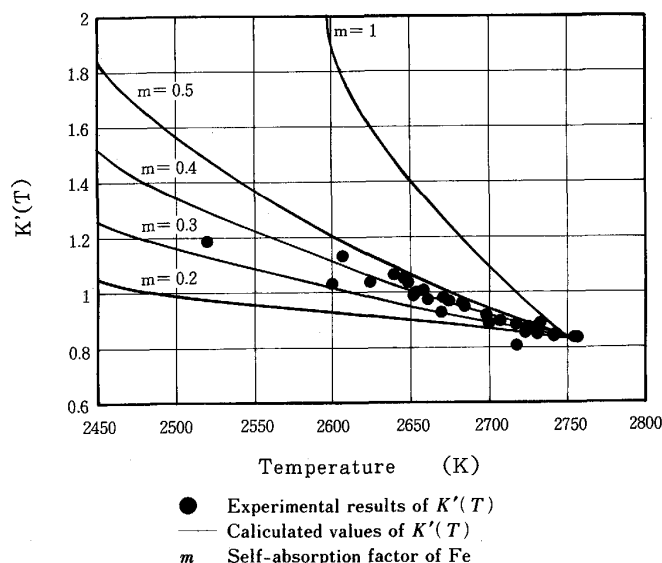


Fig. 8. Effect of self-absorption of iron on $K'(T)$.

己吸収係数として 1 より小さい値が得られたことは, この結果が物理的に矛盾していないことを示している.

以上の結果から, 火点近傍において蒸発した原子が発光し, その周囲には自己吸収を起こす励起されていない金属原子が存在する火点の発光機構が考えられる.

また, 50 kg 高周波炉を用いた実験室実験によれば, Cu, Cr, Pb, Ni のように鉄よりも蒸気圧の高い元素は Mn と同様に火点近傍において発光するが, 鉄よりも蒸気圧の低い Mo, V は発光しない²⁷⁾. この結果からも, 火点近傍の高温部において蒸発した原子が励起されて, 発光していることが裏付けられる.

すなわち, 本直接分析法は, 上述した発光機構に基づいて励起された金属原子の発光を測定しているものと結論される.

6. 結 言

1) 堺実機 170 t 転炉において, 火点からの発光強度と火点温度を測定して, 溶融鉄合金中マンガン直接分析を行うオンライン分析技術を確立した.

2) この方式で測定される Mn, Fe の発光強度から求められる $[Mn]$ 濃度とサブランス採取サンプルの分析値の間の回帰直線の相関係数 R^2 乗値は, $[Mn]$ 濃度 0.26~1.09% の範囲で 0.942 となり, よい対応を示した.

3) 本オンライン分析システムにより, 転炉において酸素吹錬にともなう $[Mn]$ 推移をリアルタイムに測定することができる.

4) 火点近傍における金属原子の蒸発, 励起, および発光の機構を明らかにし, 本直接分析法により得られる分析値の物理的意味を明確にすることができた.

文 献

- 1) 飯田義治, 江本寛治, 難波昭彦, 山田博右, 武 英雄, 増田康男: 鉄と鋼, **63** (1977), A83
- 2) 成田貴一, 富田昭津, 片桐 望, 喜多村実, 川崎正蔵, 金塚奉夫: 鉄と鋼, **63** (1977), A87
- 3) 梨和 甫, 杉田 宏, 池内祥晴, 栗林 隆, 加藤木健: 鉄と鋼, **63** (1977), A91
- 4) 田口喜代美, 尾関昭矢, 長谷川輝之, 白谷勇介, 坪井 勇, 松井邦雄: 鉄と鋼, **63** (1977), A95
- 5) 井上俊朗, 竹村洋三, 杉原弘祥, 久保田達之: 鉄と鋼, **63** (1977), A99
- 6) H. ISO, Y. JYONO, M. KANEMOTO, Y. UEDA, T. YOSHIDA and K. ISOGAMI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **27** (1987), p. 351
- 7) A. B. SCHAEVICH, S. B. SHUBINA and V. V. DANILEVOKAYA: Zavod. Lab., **31** (1965), p. 169
- 8) M. BONIC, J. B. BOURDIEN, D. TORR and G. BAVBER: Rev. Mey., **67** (1970), p. 237
- 9) 尾崎 太, 高橋 努, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: 鉄と鋼, **71** (1982), p. 872
- 10) 角山浩三, 谷本 亘, 久田秀穂, 浅川久夫: 鉄と鋼, **71**

- (1985), A133
- 11) BISRA Annual Report (1966), p. 78, (1967), p. 56, (1968), p. 35
- 12) 小野昭紘, 千葉光一, 佐伯正夫, 仁部晴美, 笠井茂夫: 鉄と鋼, **71** (1985), A129
- 13) A. ONO, K. CHIBA and M. SAEKI: 37th Pittsburgh Conference (1986), p. 233
- 14) A. GOLLOCH: Proc. 38th Chemists' Conference (1985), p. 31
- 15) R. JOWITT: Proc. 38th Chemists' Conference (1985), p. 19
- 16) A. GOLLOCH: Steel Research 57 (1986), p. 427
- 17) 千葉光一, 小野昭紘, 大野剛正, 山内雅夫, 山根博史: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 194
- 18) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 分析化学, **37** (1988), p. 365
- 19) 山内雅夫, 金本通隆, 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 151
- 20) 川上公成: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 831
- 21) 大野剛正, 尾野 均, 辻野良二: 鉄と鋼, **75** (1988), p. 910
- 22) 池田重良: 日本化学会誌, **78** (1957), p. 1232
- 23) 久保田正明, 石田良平: 分光研究, **23** (1974), p. 74
- 24) R. G. WARD and T. D. AURINI: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), p. 920
- 25) R. G. WARD: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), p. 11
- 26) 飯泉新吾: 金属データハンドブック (日本金属学会編) (1974), p. 73 [丸善]
- 27) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 鉄と鋼に投稿中