鉄鋼製錬に関する化学熱力学的研究*

三 本 木 貢 治**

1. 緒 言

鉄鋼製錬における化学熱力学的研究は 1930 年代初頭以来活発に進められ、輝かしい成果が蓄積されている。これらの成果は、製鉄、製鋼プロセスの基礎反応の把握と体系化、プロセスの改良、新プロセスの開発に大きく貢献している。

『大古以来、長年経験に依存してきた鉄鋼製錬に、近代化学の成果にそって理論的基盤を与えようとする試みは今世紀初頭に始められた。その貴重な一石は 1920 年代初頭、英国鉄鋼協会と Faraday Society によって開催された「製鋼法の物理化学」という主題の討論会である。これを契機として 1933 年には各国の研究が軌道に乗り、数々の業績が公表された。

国内では、ほぼ同時期に全く独立に故大石博士によって先鞭がつけられた鉄鋼製錬の研究が、その後の場博士、故柴田博士により継承された。

この間、故伊国一先生により設置された日本学術振興会製鋼第 19 委員会が中心となり、活発な研究活動が進められ、現在に及んでいる。最近では、反応動力学、溶鉄、溶滓の物性、反応工学などの観点に立った研究も行なわれ、製鋼第 19 委員会のみならず、日本鉄鋼協会、日本金属学会などのシンポジウム、鉄鋼基礎共同研究会などもこの分野の研究推進の大きな力となっている。

筆者は 1941 年本格的に鉄冶金学の研究に従事して以来、本分野の研究に最も精力を傾注し、したがって本分野の研究に関する研究論文が最も多い。しかし測定法や測定装置などの著しい進歩により、筆者らの研究のうちその後の研究によって訂正されるべきものも少なくない。この点を考慮して本稿では、筆者らの研究に加えて

現在までの本分野の妥当な研究成果を引用しつつ、鉄鋼製錬における化学熱力学的研究の進歩を概観するとともに、その成果の応用として鋼中硫化物制御技術を示し、今後の研究の指針とすることを企てたものである。

2. 酸化鉄の還元平衡

(1) 還元反応式と Fe-O 系状態図

高炉内における酸化鉄の CO あるいは C による還元反応は式 (1)～(5) などにより段階的に進行する。

しかし、FeO(s) は Wüstite と呼ばれる非化学量論的化合物†であるため⁽¹⁾、FeO の関与する反応を式 (2)～(4) のように単純に表現することはできない。

(2) Wüstite と CO₂/CO 混合ガスの平衡

次式で与えられる本系の平衡測定は筆者により 1940 年初めて行なわれた⁽²⁾。

700～1200°C の温度範囲における測定結果から、固体 Wüstite 相の熱力学的数値を導出した。測定結果の一例(図 1)より、(1) Wüstite の安定存在域は例えば 900

** 東北大学名誉教授、川崎製鉄株式会社常勤顧問
* 1981 年 4 月 3 日、東京大学工学部において講演
Chemical Thermodynamics of Ironmaking and Steelmaking Reactions; Koji Sanbongi (Professor Emeritus of Tohoku University and Adviser of Kawasaki Steel Corporation)
1981 年 4 月 30 日受理

† Wüstite はイオン結晶であり、イオン比、Fe²⁺/O²⁻ は 1 より小さい。O²⁻ の濃度に応じて Fe²⁺ の格子点に空孔と Fe³⁺ が生じて電気的中性条件が満たされる。

°C では 22.9~23.4%O の範囲であり、(2) 両端の 2 相共存域 (Fe + Wüstite, Wüstite + Fe₃O₄) の平衡 CO 濃度は Schenck らの測定値⁽³⁾ とほぼ一致することが明らかとなった。

Wüstite が仮想的な化学量論的化合物 FeO, Fe₃O₄ との理想固溶体であると仮定する。この場合 Fe₃O₄ と FeO のモル分率の比, $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/N_{\text{FeO}}$ と分圧比, $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ の間に成り立つと予想される直線関係は認められず (図 2), 分圧比はモル比の指数関数で表わされることがわかった†。

$$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = a \exp(b N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/N_{\text{FeO}}) \quad (7)$$

$$\text{そこで Fe}_3\text{O}_4, \text{ および FeO の 活量係数, } \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \gamma_{\text{FeO}} \\ \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1, \quad \gamma_{\text{FeO}} = 1 \quad (N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \rightarrow 0) \quad (8)$$

を導入した。式 (6) の反応の平衡定数, K は例えば図 2

図 1 1173 K における Wüstite の O% とガス中の CO% の関係。

図 2 1173 K における $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ と $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/(N_{\text{FeO}})^3$ の関係。

† その後の統計熱力学的検討により理論的には次式

$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} = \frac{x^3}{(1-3x)^2} \alpha(T) + \beta(T)$$

が導かれている⁽⁴⁾。

ここに n_{CO_2} , n_{CO} はそれぞれ CO, CO₂ の分子数, $\alpha(T)$, $\beta(T)$ は温度の関数, x は N_h を空孔子点数, N_0 を原子数として次式 $x = (\text{Wüstite 中の空孔子点数}) / (\text{Wüstite 中の原子数}) = N_h / (N_0 + N_h)$ で与えられる。

中の曲線に対する $x=0$ における接線の傾きに一致し次式

$$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = a + K \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/a_{\text{FeO}} \quad (9)$$

が導かれる。また、平衡定数 K および標準自由エネルギー変化, ΔG° は次式のように定めた。

$$\log K = 433/T + 6.35 \times 10^{-3} \log T + 4.49 \times 10^{-5} T - 0.0175 \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -1983 - 0.0290 T \log T - 2.05 \times 10^{-4} T^2 + 0.0801 T \quad (11)$$

さらに、式 (7), (9) より $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ を消去して得た次式

$$\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/\gamma_{\text{FeO}} = (a/K) \{ \exp(b N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/N_{\text{FeO}}) - 1 \} / (N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/N_{\text{FeO}}) \quad (12)$$

を基に Gibbs-Duhem 積分を行ない、 $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, a_{FeO} を求めた⁽⁵⁾。

溶融 Wüstite 相の関与する次式

の反応の平衡についても筆者が初めて測定した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。なお、反応容器は式 (13) の反応に対して鉄るつば、式 (14) の場合は自家製マグネシアるつばである。測定結果を要約すれば次のとおりである。

$$\log K = \log p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 7680/T - 5.37 \quad (\leq 1763 \text{ K}) \quad (15)$$

$$= 4160/T - 3.24 \quad (\leq 1793 \text{ K}) \quad (16)$$

以上の測定結果ならびに従来の研究結果を総括して酸化鉄の CO による還元平衡図、図 3 を与えた⁽⁸⁾。図中 OB, OC, OJ はそれぞれ式 (3), (2), (5) の平衡関係の測定によりすでに決定されていたものであるが、Wüstite 相の安定範囲, OBC ならびに等酸素分圧曲線やそれぞれ式 (13), (14) に対応する曲線 BD, DE は本研究により初めて決定されたものである。また、CF の Fe₃O₄-溶融酸化鉄-CO/CO₂ 平衡線および FCBDE 域の等酸素分圧曲線は Darken らの研究⁽¹⁾ などより著者が算出したものである。

これらの研究は焼結鉄の基礎系の Fe-Ca-O 系におけ

図 3 Fe-C-O 系における還元平衡図。

る酸素濃淡電池によるポテンシャルダイアグラムの測定⁽⁹⁾に拡張されている。

3. 溶融状態の基礎反応の平衡および成分の活量

基礎反応の平衡の測定結果に活量を導入する試みは1940年頃より注目され、製錬作業によるべき根拠を与えた。その後溶体中の成分の活量に関するWagnerの理論的展開が発表され⁽¹⁰⁾、その結果とあいまって、溶鉄中の成分の活量測定ならびに平衡定数の決定のため活発な研究が行なわれた。

(1) 多成分系溶鉄中の成分の活量に対する理論的基礎

溶鉄が多成分系であり、溶鉄1に溶質2, 3, 4, ……を含むとすれば、溶鉄中の成分2の活量はほかの共存成分3, 4, ……の影響を受ける。成分2, 3, ……が希薄な場合についてはWagnerなどにより活量表現の近似式が求められており⁽¹⁰⁾、その結果を以下に簡単に示す。

Raoult 基準の場合

$$\ln \gamma_2(X_2, X_3, \dots) = \ln \gamma_2^2 + \ln \gamma_2^3 + \dots \quad (17)$$

$$\varepsilon_2^{(j)} \equiv \partial \ln \gamma_2 / \partial X_j (X_2, X_j) \rightarrow 0 \quad (18)$$

Henry 基準では

$$\log f_2(\%X_2, \%X_3, \dots) = \log f_2^{(2)} + \log f_2^{(3)} + \dots \quad (19)$$

$$e_2^{(j)} \equiv \partial \log f_2 / \partial \%X_j (\%X_2, \%X_j) \rightarrow 0 \quad (20)$$

ここで、 γ, f は活量係数、 $\varepsilon_2^{(j)}, e_2^{(j)}$ はそれぞれ相互作用母数、相互作用助係数と呼ばれ、成分jの成分2の活量に対する補正項としての意味を持つ。 $\varepsilon_1^{(j)}, e_1^{(j)}, e_j^{(i)}$ の間の関係は、無限希薄溶液の場合

$$e_1^{(j)} = (0.2425/M_j) \cdot \varepsilon_1^{(j)} + (M_j - 55.85)/230 M_j \quad (21)$$

$$e_1^{(j)} = M_1/M_j \cdot e_j^{(i)} + (M_j - M_1)/230 M_j \quad (22)$$

$$\varepsilon_1^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)} \quad (23)$$

となり、相互に変換できる。

式(21)～(23)は窒素、水素などのように、溶鉄中への溶解度が小さい場合にはそのまま適用できるが、濃厚溶液たとえば炭素の溶解度などについての議論に誤差が大きく、さらに一般的な記述をした関係式が必要となる⁽¹¹⁾。

式(21)～(23)の関係は、 f_1 または $e_1^{(j)}, \varepsilon_1^{(j)}$ などの値の決定により、無限希薄状態の多元系溶液中の成分iの活量係数、したがって活量、 a_i を求めうる有益な手法であり、筆者らの行なった研究を中心として測定方法別に研究成果の概要を示す。

(2) 化学反応の平衡より求める方法

Fe-i, Fe-i-j系などの溶液中のi成分の活量係数を化学平衡の測定により求める方法は最も一般的であり、たとえば、Q, Sについては式(24), (25)の反応の平衡が多

くの研究者により測定されている。

たとえば式(24)でFe-O-j系溶鉄の平衡を測定する場合、平衡定数Kは次式で与えられる。

$$\log K = \log p_{H_2O}/p_{H_2} - \log a_O = \log p_{H_2O}/p_{H_2} - \log [\%O] - \log e_O^{(O)} [\%O] - e_O^{(j)} [\%j] \quad (26)$$

したがって、Fe-O系に対する $\log K$ とFe-O-j系に対する $\log K$ の差が $e_O^{(j)} [\%j]$ に相等しいとして $e_O^{(j)}$ が決定される。表1はFe-O-j系についての筆者らの測定結果^{(12)～(19)}を一括したもので、図4には妥当と考えられる相互作用助係数と $\log f_O^{(j)}$ におよぼす $[\%j]$ の影響⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾を示す。

Fe-S-j系についても同様の手法によって種々のj成分について研究されている⁽²¹⁾。このような手法により測定された多数の蓄積データの中からShenckとSteinmetzは $e_i^{(j)}$ の推奨値を選定している⁽²²⁾。なお、複雑な炉内反応を個々の基礎反応に分解して実験室的に平衡関係を求め、活量の概念を導入しつつ解析する手法は化学熱力学的研究の主流であったことはいうまでもなく、筆者らもCaO, 4CaO·P₂O₅共存下の脱磷平衡⁽¹⁸⁾、Alや特殊元素による脱酸に関する一連の研究を行なっている^{(14)～(17)(19)(23)}。

表1 著者らによるFe-Q-j系の平衡測定結果。

反 応	平衡定数	温度範囲(K)	$e_O^{(j)}, e_j^{(O)}$
$Q + H_2 = H_2O$	$7440/T - 3.428$	1823 ～1923	$e_O^{(O)} = -3890/T + 15.68$
$Q(Fe-P) + H_2 = H_2O$		1858 ～1898	$e_O^{(P)} = 0.05 \sim 0.07$
$Q(Fe-P-Cr) + H_2 = H_2O$		1883	$e_O^{(P)} = 0.02 (Cr < 5\%)$
$Al_2O_3(s) + 3H_2 = 2Al + 3H_2O$		1973 ～2073	$e_O^{(Al)} = -19 (1973 K)$ $e_{Al}^{(O)} = -62 (1973 K)$
$Q(Fe-Cr) + H_2 = H_2O$		1883	$e_O^{(Cr)} = -0.050$ $e_{Cr}^{(O)} = -0.171$
$Q(Fe-V) + H_2 = H_2O$		1873	$e_O^{(V)} = -0.140$ $e_V^{(O)} = -0.455$
$NbO_2(s) = Nb + 2Q$		1873	$e_O^{(Nb)} = -0.06$
$4CaO(s) + 2P + 5H_2O = 4CaO \cdot P_2O_5(s) + 5H_2$	$61300/T - 26.7$	1813 ～1853	$e_O^{(P)} = 0.03$ $e_P^{(O)} = 0.05$ $e_P^{(P)} = 0.03$
$Ce_2O_3(s) = 2Ce + 3Q$	4.0×10^{-15}	1923	
$TiO_2(s) = Ti + 2Q$	$-30900/T + 10.0$	1873 ～1973	$e_O^{(Ti)} = -0.158$

図4 Fe-O-j系の $f_O^{(j)}$ と $[\%j]$ の関係, 1873 K.

(3) 溶解度による測定

溶鉄中のN, H, Cなどの溶解度からその活量を求める方法も広く用いられている。Cの場合活量と濃度の関係は図5に示すようにRaoultの法則より正に偏移しているため希薄溶液では原理的に正確さを欠くが, N, Hについては溶解度も小さく希薄溶液における直線関係が成立している。

溶融 Fe-C-j 系において, 炭素飽和条件下では次式

$$\varepsilon_C^{(j)} = \frac{\partial \gamma_C}{\partial X_C} = \left(-\frac{\partial X_C}{\partial X_C} \right)_{a_C=1} \quad (27)$$

が成立し, 筆者たちの測定したC溶解度とj成分濃度の関係および $\varepsilon_C^{(j)}$ (飽和)⁽²⁴⁾を図6に示す。

なおj元素の炭化物が析出する場合にはj元素の溶解度が求まるが, その例として高炉炉床におけるTiCの析出に関する筆者たちの研究⁽²⁵⁾がある。

Nについては一定の N_2 分圧, p_{N_2} を持つガス相と溶融 Fe-N-j 系中のNが平衡している場合, 平衡定数は

$$K = a_N^2 / p_{N_2}, \quad a_N = [\text{質量}\%N]^{Fe-N-j} \cdot f_N^{Fe-N-j} \quad (28)$$

したがって Fe-N 系, Fe-N-j 系の溶解度の比,

図5 Fe-C系における a_C と N_C の関係。

図6 著者らによる Fe-C-j 3 元系の C 溶解度におよぼす成分 j の影響と $\varepsilon_C^{(j)}$ (飽和)の測定結果。

$$f_N^{(j)} = [\text{質量}\%N]^{Fe-N} / [\text{質量}\%N]^{Fe-N-j} \quad (29)$$

から活量係数が求められている⁽²⁶⁾ ($f_N^{(N)}=1$)。

(4) 可逆電池を利用する方法

筆者たちの行なった測定例はかなり多いが, 濃淡電池と生成電池を利用したものに大別される。

濃淡電池の構成例を式(30)~(34)に示した。

(30)~(32)の電池によって溶融 Fe-C, Fe-Cr, Fe-Mn 系の各成分の活量が広範囲にわたり決定されており, 図5はCについての測定例である。なお, 式(30)~(32)において電解質中の電荷担体はそれぞれ, C^{+2} , Cr^{+2} , Mn^{+2} であることが確かめられている。

式(34)の濃淡電池の場合, 基準極は一定温度で一定酸素分圧を示すものであればよく⁽³⁰⁾, 筆者たちは最初基準極として Fe-C(飽和), C 粉を, 電解質としては MgO , $ZrO_2\text{-CaO}$ などを用いた。この電池の起電力と a_O の関係は図7のようなのである⁽²⁹⁾。その後, この種の電池は溶鋼酸素の活量, a_O を瞬間的に, また連続的に測定するのに有効であることが確められており, 代表的な基準極としては Cr/Cr_2O_3 がある。酸化物系固体電解質中の電荷担体は O^{2-} 空孔, 正孔および電子があり, 酸素イオン輸率が1となる理想的な固体電解質の開発のため Wagner などが電気化学的に精密な研究を行なった⁽³¹⁾。その結果, $ZrO_2\text{-CaO}$ (85/15), $ThO_2\text{-Y}_2O_3$ (85/15)などの固体電解質は CaO や Y_2O_3 の固溶量が O^{2-} 空孔濃度を規定し, 電解質固有の酸素分圧範囲内では電子や正孔の伝導が無視されることが明らかになった。また鋼中溶解酸素用センサーとしてのオキシジェンプローブの技術的側面

I : Fe-C_{sat}-O/MgO/Fe-C-O
 II : C(graphite powder)/O/MgO/Fe-C-O
 III : Fe-C_{sat}-O/CaO-ZrO₂/Fe-C-O

図7 酸素濃淡電池による Fe-C-O 融液の a_O 測定結果.

はほぼ確立され⁽³⁰⁾, 現在では転炉出鋼時の脱酸素剤添加量の決定やリムド鋼, セミキルド鋼, キルド鋼⁽³⁰⁾や RH 環流脱ガス中のステンレス鋼の脱酸調整や Q の測定^{(30)(32)~(34)}などに半定常的に使用されている. また最近では溶融スラグの酸素分圧測定にも用いられている⁽³⁵⁾. しかし厳密には, 極端な低酸素域での使用に際しては電子伝導の寄与が無視できない. ZrO₂ 基電解質に対する, 溶鋼酸素の測定下限については各研究者の見解が必ずしも一致しないが, 筆者たちは 15 ppm 程度と考えている⁽³²⁾. 一方, イオン電導度と電子伝導度が等しくなる酸素分圧 p_O の電気化学的測定により, Saife らは次式を与えている⁽³⁶⁾.

$$\log p_O = 15.9 - 58600/T \quad (\text{ZrO}_2\text{-}4.5\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{固溶体}) \quad (35)$$

ここで, 標準極, 被検極の酸素分圧をそれぞれ p_I , p_{II} とすれば電池の起電力は次式

$$EF/RT = \ln \{ (p_O^{1/4} + p_I^{1/4}) / (p_O^{1/4} + p_{II}^{1/4}) \} \quad (36)$$

で与えられる. 1873 K の鋼浴温度で Cr/Cr₂O₃ 標準極に対して $p_I = 10^{-12.32}$ ⁽³²⁾を用い, 電池の起電力が電子伝導のない場合の 99% まで低下する p_{II} を求める. これを次式

$$1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{O}, \log K (= a_O/p_{\text{O}_2}^{1/2}) = 5730/T + 0.38 \quad (37)$$

により酸素活量に換算すれば測定限界の目安として 20 ppm と筆者たちの見解と大略一致する値が得られる. このタイプの酸素濃淡電池は, 鉄鋼製錬のみならず金属製錬全般にわたって, 酸化物の熱力学的数値決定の有力な手法として使用されている. 一例として, 筆者たちの Fe-Ti-O 系に対する研究結果⁽³⁷⁾の一部を紹介する. すなわち筆者たちは固体電解質として ThO₂ 基固溶体, 標準極として Cr/Cr₂O₃, Ta/Ta₂O₅, TiO/Ti₂O₃, Mn/MnO

などを使用し, Ti-O 系のはほぼ全域 (O/Ti 比 0.6~2) について 1073~1873 K における平衡酸素分圧を測定し⁽³⁷⁾, (1) O/Ti 比 1.6 以上における一連の Magneli 相酸化物間の 2 相共相域の範囲, (2) TiO 均一相の存在域, などを明らかにした. ついで, Fe-Ti-O 系における脱酸平衡決定を志向して, 種々のチタン酸化物をつとと Fe-Ti 合金との平衡実験, Fe-Ti-O 溶体を被検極とする電池の起電力測定などを行なった.

実験結果(図8)より下記の諸点が明らかである.

- (1) $[\% \text{Ti}] < 0.01$ の溶体では Fe を含む O/Ti 比 1.7 ~ 1.87 のチタン酸化物が溶鉄相と平衡しその組成は $[\% \text{Ti}]$ に応じ変化する.
- (2) $[\% \text{Ti}] > 0.01$ では 0.013 ~ 0.25% Ti で Ti₃O₅, 0.25 ~ 4.8% Ti で Ti₂O₃, 4.8% 以上では TiO が平衡相となり $[\% \text{Ti}]$ の濃度に対応する酸化物組成の微少変化

図8 溶融 Fe-Ti-O 系における平衡関係, 1873 K, $[\% \text{Ti}] > 0.01$.

が認められる. また脱酸生成物への Fe の固溶限は O/Ti 比とともに増加し最大 13% (O/Ti 比 1.87) となる.

- (3) 溶融 Fe-Ti 合金中の平衡酸素濃度は次式

$$\log [\% \text{O}] = -0.60 \log [\% \text{Ti}] - 3.22 \quad ([\% \text{Ti}] \text{ 0.013} \sim 0.25, 1873 \text{ K})$$

で近似できるが, $[\text{Ti}]$ の増加にともない Ti, O 間の相互作用により増加する.

なお, 表 2 に酸素濃淡電池を用いて決定された $e_O^{(j)}$ を一括して示す^{(37)~(40)}.

一方, スラグ成分の活量測定については式(38), (39)のような生成電池を基本とする複電池により, 高炉スラグの基本系である CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の活量測定が筆者らにより行なわれた⁽⁴¹⁾.

表 2 酸素濃淡電池により決定された $e_O^{(j)}$.

j	Al	B	C	Cr	Mo	Nb	O	P	S	Ta	Ti	V	W
$e_O^{(j)}$	-1.0, -3.90	-0.40, -2.6	-0.65	-0.043	-0.007	-0.066	-0.30	-0.14	0.12	-0.009	-0.31, -1.12	-0.14	0.011

図 9 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系における SiO₂ の等活量線, 1903 K.

ここで式(38)は SiO₂ の活量, 式(39)は Al₂O₃ の活量測定用の電池であり, CaO の活量は SiO₂, Al₂O₃ の活量と Gibbs-Duhem 積分により決定された(図 9)。

(5) 分配平衡による測定

分配平衡は 2 液分離系や熔融金属-スラグ系において 1 相の活量が既知の場合に他相の活量を測定する手法として用いられる。例示すれば Ag-Si, Ag-Al 溶融合金による溶融 Fe 合金中の Si や Al の活量測定⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾, 溶融 Fe-O 系と FeO を含むスラグを組合せた FeO の活量測定^{(44)~(48)}がある。後者では Fe-O 浴中の酸素濃度と FeO 飽和に対応する酸素濃度の比から a_{FeO} が決定される。筆者らも FeO-CaO-SiO₂ 系スラグの a_{FeO} を求めているが⁽⁴⁴⁾, 最近では溶解用るつば素材のスラグへの溶出を避けるため, るつばの回転により生じた鉄浴の凹みにスラグを配する手法が一般化している⁽⁴⁶⁾。

(6) その他の測定方法

筆者らの測定例はないが, 蒸気圧による活量測定は活量の定義自体に基づくもので, 種々の測定法が蒸気圧の大小により使い分けられている⁽⁴⁹⁾。最近の実験手法の進展には注目すべきものがあり, とくに Knudsen Cell-Mass Spectrometry は測定が困難であった P, V, Ti, S などを含む Fe 基 2 元合金へと拡張されている^{(49)~(51)}。

(7) 溶鉄中における活性金属元素の挙動

今後の鉄鋼材料開発の動向のひとつに Micro-Alloy-

ing がある。これは省資源と原価低減の要請に答え, O, S, N, C など不純物の濃度を低めた溶鋼に Ti, Zr, RE (稀土類元素), Ca, Nb, B などの特殊元素を微量添加し, 不純物に起因する鋼材特性の劣化を改善する手法であって, 筆者も以前から注目していたものである。とくにこれらの元素の脱硫平衡は後述する Sulfide Shape Control の技術の理論的基礎となるもので, 測定法は前述の手法のいずれかに属するが, 添加元素が活性なため特殊な実験上の配慮を必要とするのでとくにここで述べることにする。

筆者らは Ti, Zr, RE, Ca による脱硫反応への O の介入を避け, るつば素材として脱硫生成物を用いるなどの配慮のもとに脱硫反応, 式(40)の平衡定数, K_J を求めた⁽⁵²⁾。

$$j_x S_y(S) = x_j + y_S \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \log K_J &= \log a_j^x a_S^y = \log K_J' + x \log f_j + y \log f_S \\ &= \log K_J' + x(e_j^{(j)}[\%j] + e_j^{(S)}[\%S]) \\ &\quad + y(e_S^{(j)}[\%j] + e_S^{(S)}[\%S]) \end{aligned} \quad (41)$$

相互作用助係数の簡略式, 式(42)および式(43)を仮定して式(41)を整理して式(44)を得る。なお, ここで, $\log K_J' = \log [\%j]^x [\%S]^y$ である。

$$e_j^{(j)} \doteq e_1^{(j)} M_j / M_i \quad (42)$$

$$\begin{aligned} e_S^{(S)} &= -0.037^{(20)}, e_{Ti}^{(Ti)} = e_{Zr}^{(Zr)} = 0.042^{(37)}, \\ e_{RE}^{RE} &= e_{Ca}^{Ca} = 0 \end{aligned} \quad (43)$$

$$\log K_J' = \log K_J - e_S^{(j)}([\%j] + M_j / M_S [\%S]) \quad (44)$$

式(44)による実験点を整理し, 例えば図 10, 11 における低濃度域の回帰直線の切片から K_{Ce} および K_{Ca} , 傾きから $e_S^{(Ce)}$ および $e_S^{(Ca)}$ が定まる。このように, 間接法により異相平衡を測定した報告^{(52)~(60)}とオキシジェ

図 10 溶融 Fe-Ce-S の濃度積, $K_{Ce}' = [\%Ce][\%S]$.

図 11 溶融 Fe-Ca-S, Fe-Ca-O 系における平衡濃度積と濃度項の関係。

表 3(a) マイクロアロイイング元素による溶鉄の脱硫平衡。

(b) マイクロアロイイング元素による溶鉄の脱酸平衡。

(a)

反応生成物	$\log K_j^S$	$e_S^{(j)}$	r_j^O
TiS(s)	-0.24 ⁺ 0.32	-0.18 ⁺ -0.082	
Zr ₃ S ₄ (s)	-4.05 ⁺ -2.0	-0.21 ⁺ -0.067	
CeS(s)	-4.62 ⁺ -2.82 -3.1	-9.1 ⁺ -0.231	0.32
LaS(s)	-5.37 ⁺ -3.0	-19 ⁺ -0.212	9.2
CaS(s)	-7.10 ⁺ < -5.52 -8.73 ⁺	-100 ⁺ -110 ⁺	

(b)

反応生成物	$\log K_j^O$	$e_O^{(j)}$	r_j^O
Ti ₃ O ₅ (s)	-16.1 ⁺ * -18.7 -18.9	-0.31 ⁺ -1.12*	0.016 ⁺ 0.033 0.038
ZrO ₂ (s)	-7.45 -9.72* -9.87 -8.67	-3 -0.44 -2.1	
Ce ₂ O ₃ (s)	-14.4 ⁺ -19.0*		0.026
La ₂ O ₃ (s)	-12.6 -19.6*	-5	0.136
CaO(s)	< -6.0 -9.82 -10.30	-535 -445	

* オキシジェンプローブを用いた研究
(+は筆者らの測定結果)

ンプローブを用いて a_O , ついで平衡定数を測定した研究結果⁽³⁷⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾の概要を表 3(a), (b) に示す。

急冷凝固試料中の微量成分の分析により決定された平衡定数は研究者間でかなり異なっている。これは、活性元素の脱硫、脱酸力が強いため、(1) S, O の分析精度、(2) 溶鋼中に懸濁した反応生成物粒子の存在、(3) S, O が互いに平衡関係に影響することなどが、平衡定数に直接影響する可能性が大きいためである⁽⁵²⁾。具体的には表 3(a)において筆者らの K_{CaS}^S がその他の研究者の K_{CaS}^S に比較して著しく小さいのは、(1), (3) に関する実験技術の改善と $e_S^{(Ce)}$ を適正に評価したためと考える。

また、表 3(b)において K_{La}^O が Fruehan と Janke and Fischer で著しく異なる主因は(2)にあると推定される。すなわち、Fruehan は再溶解を行なっているが直接法を用いたのに対して Janke and Fischer はオキシジェンプローブにより溶解酸素を測定している点は K_{La}^O の相違に関し注目すべきであろう。なお、Janke and Fischer が $e_O^{(La)}$ を決定しえなかった原因は鋼浴の酸素分析値が著しく高く変動したためと思われる。したがって、懸濁粒子の分離と 10 ppm 程度の S, O 濃度を溶体中で定量する方法を開発する必要がある。

(8) 相互作用係数の規則性

筆者らは Fe-H-j 系, Fe-N-j 系, Fe-O-j 系における相互作用係数と j 元素の原子番号の間に一定の規則性があることを見出した⁽²⁴⁾⁽⁶²⁾。これと同時期の Neuman and Schenck⁽⁶³⁾のほか、坂尾ら⁽⁶⁴⁾、Weinstein and Elliott⁽⁶⁵⁾、古川と加藤⁽⁴⁹⁾、Ejima ら⁽⁵²⁾によっても同様の規則性が認められている。図 12 は筆者らの提示した $e_O^{(j)}$ と j 元素の原子番号の関係であり、図 13 は Neuman らの報告した $e_N^{(j)}$ と j の原子番号の関係である。

一方、 $e_C^{(j)}$, $e_N^{(j)}$ などは式(21)より明らかのように、原子量の増大により絶対値が減少する傾向があるから $e_C^{(j)}$, $e_N^{(j)}$ と原子番号の関係では直線的な関係は消失し双曲線関数的な縮小が行なわれる。

このような現象は Co-C-X, Ni-C-X, Mn-C-X 系における C においても Schenck and Froberg によって確認されている⁽⁶⁶⁾。相互作用母係数、 $\epsilon_C^{(j)}$, $\epsilon_N^{(j)}$ などの値が j 元素の原子番号との間で規則性を有することは j 元素の quasi-free な伝導電子が Fe-(C or N)-j 系融体において重要な役割を果たしている結果と考えられる。すなわち、溶鉄中に溶解した i 原子は電子を放出あるいは捕獲して、ある程度イオン化した状態で存在する。C, N, H は電子放出のため、プラスイオンの形で存在し、溶鉄中の伝導電子の密度を増大させることが知られている。j 成分が溶鉄中に導入された場合には、i 原子と比較した j 原子の電子の放出、あるいは捕獲能力が溶質原子 i(C, N, H) の溶解度に影響する。すなわち、電

図 12 Fe-Q-j 系の $e_0^{(j)}$ と j 元素の原子番号の関係.

図 13 Fe-N-j 系溶体における $e_N^{(j)}$ と j 元素の原子番号の関係, 1873K, $p_{N_2}=10^5$ Pa (1 atm).

図 14 $e_H^{(j)}$ と有効自由電子数の関係.

子放出原子は鋼中の C, N, H を追出し、プラスイオンとして鋼中に存在する傾向を示し、電子捕獲原子では、これと全く逆の傾向を示す可能性がある。図 14 は Weinstein and Elliot により与えられた $e_H^{(j)}$ と j 原子の有効電子数, n_{eff} の関係であって、前述の考え方に対する定性的説明となるものである。

4. 鋼中硫化物の形態制御

鋼材中に MnS 系の非金属介在物が存在すると圧延時に伸展し、鋼材の低温靱性に異方性を生ずることはよく知られている。硫化物の形態制御とは異方性を低減するため Mn よりも S との親和力の強い元素を溶鋼に添加し、圧延時に展伸しない硫化物とする操作で、この目的には RE, Ca などが用いられる。最近の研究により $[\%RE]/[\%S] > 3$, $[\%Ca]/[\%S] > 0.5$ が硫化物形態制御の必要条件であることが判明している。しかしながら、

実用鋼の製造に際しては介在物集積などに対する配慮も不可欠である。

筆者らは前述した溶鋼中の RE あるいは Ca と S の平衡測定⁽³²⁾を基礎として、実用鋼塊ならびに連铸錠片内硫化物の形態制御のための必要十分条件 - 硫化物形態制御技術を確立した^{(67)~(69)}ので、以下その概要を述べる。

(1) RE, Ca および S の適正濃度について - 原子濃度比の導入

Ca あるいは RE 添加時の形態制御元素とイオウの濃度比の統一的解釈を可能とすべく次式

$$ACR = (W_S/W_{Ca} \text{ または } W_{RE}) [\%Ca_{eff}] \text{ または } [\%RE_{eff}]/[\%S] \quad (45)$$

で与えられる原子濃度比 (Atomic Concentration Ratio) を導入した。ここで W は原子量, $[Ca_{eff}]$, $[RE_{eff}]$ はそれぞれ Ca, RE の有効濃度を示す。有効濃度とは硫化物として存在する Ca や RE の濃度を考慮して求めた硫化物生成に参与する Ca あるいは RE 濃度を意味する。Al フルキルド鋼の Ca-アルミニウム系介在物の組成や鋼中 RE の状態分析に基づき大型鋼塊および連铸スラブの有効濃度は次式

$$[\%Ca_{eff}] = [\%Ca] (1 - 98[\%O]) \quad (46)$$

$$[\%RE_{eff}] = [\%RE] - 0.008 \quad (47)$$

により表わされることが判明している。ACR を用いると原子量の異なる Ca および RE の形態制御を統一的に説明できる利点がある。

(2) 鋼塊および連铸スラブにおける硫化物の集積と成分偏析

(i) 大型鋼塊における硫化物の集積

十分 Al で脱酸した溶鋼を 23t 下底扁平鋼塊に下注する直前に Ca あるいは RE を添加し、鋼塊の内部性状を

写真 1 RE 添加鋼塊底部への RES 集積.

調査した。写真 1 は RE を添加した鋼塊の縦断面の S プリントであり、 $[\%RE] \cdot [\%S] = 49 \times 10^{-5}$ では底部に硫化物の多層状集積があるが $[\%RE] \cdot [\%S] = 5 \times 10^{-5}$ では集積は認められない。Ca 添加鋼においても濃度積、 $[\%Ca] \cdot [\%S]$ が高い場合には底部集積が観察されるが層状集積は観察されない。RE, Ca 添加鋼塊の軸心上の RE, Ca, S および O の濃度分布 (図 15) から介在物集積は鋼塊底部より 100~800 mm に存在する。また鋼塊頭部には S の濃厚偏析がみられ、V 偏析、逆 V 偏析部では S, RE, Ca とも負偏析を示し、樹枝状晶 1 次枝には S スポットが連っている。

このような成分偏析や介在物集積は濃度積が一定値より低くなると逆転し介在物集積が消失し、V, 逆 V の負偏析は正偏析へと逆転する。筆者らはこれを“S-Reversal”と名付け、実験結果よりその限界条件を次式のように定めた。

$$\begin{aligned} [\%RE] \cdot [\%S] &= 10 \sim 15 \times 10^{-5} \\ [\%Ca] \cdot [\%S]^{0.28} &= 1.0 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (48)$$

したがって硫化物形態制御のためには濃度積を式 (48) 以下に保った上で目的に応じて ACR を適正範囲に調整することが肝要である。

(ii) 鋼塊凝固時の硫化物析出

凝固中の 1 次 dendrait の樹間には大型硫化物系介在物が観察され、Dendrait の軸方向で RE, S が周期

図 15 RE あるいは Ca を添加した鋼塊軸心上の RE, Ca, O, S の濃度分布.

的に濃化している。これらの実験事実を基に dendrait 先端で RE, S が析出に必要な見かけの過飽和度に達すると周期的に RES が析出し、下方に向う溶鋼流により鋼塊底部に運ばれ、底部に層状に集積すると考え、図 16 に示す析出モデルを考案した。

図16 鋼塊底部マッシーゾーンへのRES集積機構。

(iii) 連铸材の中心偏析

RH 攪拌処理した Al フルキルド鋼に対し Ca-Si 合金のタンディッシュ添加あるいは鉄皮 RE 線のモールド添加により Ca あるいは RE 濃度を調整し、垂直曲げ型連铸機にて铸造した連铸スラブの硫化物形態制御程度と幅中央部の中心偏析を調べた。Ca 添加スラブの代表的な中心偏析状況を図 17 に示す。S の中心偏析比は ACR の増加とともに減少し $ACR \geq 0.5 \sim 0.7$ では負偏析となる。これは RE 添加, Ca+RE 添加の場合も同様である。

連铸铸片では最終凝固域での形態制御と中心偏析が問題となる。例えば $ACR=0.5$ の場合のデンドライト樹間濃縮を Ca の平衡分配係数を RE と同じく 0.10 と仮定して Pfann の式により評価すれば固相率 g が 0.6 に達するまでに ACR は 0.45 まで低下し、さらに CaS 析出により ACR は 0.3 程度まで低くなると予想され

図17 ACR 0.21および0.79のCa添加連铸スラブ厚み中心付近の成分偏析。

る。このような残溶鋼の ACR 低下は残溶鋼の集合により形成される中心偏析部における MnS の析出と関連してとくに注目される現象である。中心偏析が特定の固相率範囲の残溶鋼の移動により形成され、平衡関係を満たしつつ CaS の析出が起ると仮定して算定した中心偏析位置の ACR はバルク溶鋼の ACR の約 $\frac{1}{2}$ に過ぎないこと、また Ca と RE を複合添加した場合の ACR には加成性があることが確認された。

(3) 形態制御の効果

(i) 形態制御と ACR の関係

連铸スラブより製造した鋼板 (6.3~27.4 mm^T, 圧下比 4~21) の A 系介在物の面積率は ACR 0.4 まで急激に減少し、以後低値にとどまる。鋼塊より製造した厚板の $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{2}$ 厚位置における介在物面積率と ACR の関係 (図中点線) も同様である (図 18)。

図18 A系介在物面積率, S_A と ACR の関係。

介在物形態と ACR の関係を図 19 にまとめた。ACR 0.2 では形態制御は不十分、ACR 0.4 で部分的に不完全な個所が残るが ACR 1.8 では完全に形態制御されることがわかる。

(ii) 形態制御による水素誘起割れの防止

ラインパイプ用鋼板で問題となる MnS による水素誘起割れ (C スキャン UT にて検出) と ACR の関係は図 18 と同様であるが、 $ACR \geq 1.8$ で初めて水素誘起割れが消失する点が注目される。

(4) Ca 領域について

上述の一連の研究結果より Ca による形態制御を適正に行なうための、いわゆる Ca 領域を示したのが図 20 である。硫化物系介在物の底部集積を防止するためには $[\%Ca][\%S]^{0.28} \leq 1 \times 10^{-3}$ が必要であり、さらに靱性確保のためには $[\%Ca]/[\%S] 0.65 \sim 1.7$, $[\%S] \leq 0.007\%$ が、また水素誘起割れ防止には $[\%Ca]/[\%S] \geq 1.3$ お

図 19 Ca, RE 添加大型鋼塊の硫化物形態制御条件.

図 20 Ca 領域.

よび $[\%S] \leq 0.004$ が要請される。RE についても同様な図が決定されている。

5. むすびと今後の展望

鉄鋼製錬における化学熱力学的研究の進展について概説した。この方面の研究が始められた頃に比べ、実験手法、実験装置の進展については隔世の感がある⁽⁷⁰⁾。

しかし、本文中に述べたように化学熱力学的研究の分野においても、今後の検討すべき問題が以下に示すように多数残されている。

- (1) 活性元素の活量とその反応の平衡
 - (2) 低級酸化物気体 (SiO , PO_x , SiS , SO_x) の関与する反応の平衡
 - (3) スラグ中の酸素イオン活量と塩基度の統一的表現
 - (4) 脱磷平衡
 - (5) 熔融金属、スラグの構造と構成成分の活量の表現
- 化学熱力学的研究の成果を、プロセスの設計や現プロセスによる操業の解析に有効に活用する上でとくに望まれるのは、測定温度範囲を高温固体中域から転炉内火点温度域まで拡張する努力であり、この意味では既存データの補完も必要と考える。

文 献

- (1) L.S.Darken and R.W.Gurry: J. Am. Chem. Soc., **67**(1945), 1938; **68**(1946), 799.
- (2) 三本木 貢治: 鉄と鋼, **33**(1947), No.7-9, 9; 東北大学選研彙報, **4**(1948), No.1, 20.
- (3) R.Schenck und Th.Dingman: Z.anorg.allgem. Chem., **166**(1927), 113.
- (4) 竹内 栄, 井垣謙三: 日本金属学会誌, **14**(1950), 23.
- (5) 三本木 貢治: 鉄と鋼, **33**(1948), No.7-9, 9; 東北大学選研彙報, **5**(1949), No.1, 53.
- (6) 三本木 貢治: 鉄と鋼, **34**(1948), No.1-3, 2; 東北大学選研彙報, **6**(1950), No.1, 65.
- (7) 三本木 貢治: 鉄と鋼, **34**(1948), No.1-3, 4.
- (8) 三本木 貢治: 東北大学選研彙報, **8**(1952), No.1, 39.
- (9) K.Sanbongi and H.Inoue: Proc.Int'l.Conf.on Science and Technology of Iron and Steel, ISIJ, Tokyo Suppl.(1971).
- (10) C.Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison Wesley Press, Cambridge, (1952).
- (11) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清: 冶金物理化学, 丸善, 東京, (1970).
- (12) 大森康男, 鈴木健一郎, 荒谷復夫, 三本木 貢治: 東北大学選研彙報, **23**(1967), 85.
- (13) 三本木 貢治, 小泉秀雄: 鉄と鋼, **48**(1962), 1729; 東北大学選研彙報, **20**(1964), 23.
- (14) 小林啓三, 大森康男, 三本木 貢治: 鉄と鋼, **53**(1967), 323.
- (15) 大森康男, 三本木 貢治: 東北大学選研彙報, **23**(1967), 129.
- (16) 鈴木健一郎, 大森康男, 三本木 貢治: 東北大学選研彙報, **23**(1967), 137.
- (17) 佐藤雄孝, 鈴木健一郎, 大森康男, 三本木 貢治: 鉄と鋼, **54**(1968), 330.
- (18) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木 貢治: 鉄と鋼, **54**(1968), 143.
- (19) 石川遼平, 井上博文, 三本木 貢治: 東北大学選研彙報, **29**(1973), 193.
- (20) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値: 日刊工業新聞社, 東京, (1968); 鉄と鋼, **58**(1972), 1350.
- (21) S.Ban-ya and J.Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 940; **245**(1969), 133.
- (22) R.Schenck und E.Steinmetz: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssigen Eisenlösungen und ihre gegenseitige Beziehungen. 2 Aufl., Düsseldorf, (1968), Stahleisen-Sonderberichte. H.7.

- (23) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, **56** (1970), 998.
- (24) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 東北大学選研彙報, **12** (1956), 97.
- (25) 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部俠児, 三本木貢治: 鉄と鋼, **66** (1980), 1066.
- (26) R.D.Pehlke and J.F.Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 1088.
- (27) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **39** (1953), 438; **39** (1953), 683.
- (28) 大谷正康: 鉄と鋼, **42** (1956), 1095; **43** (1957), 1211; 日本金属学会誌, **20** (1956), 96.
- (29) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, **49** (1963), 22.
- (30) K.Suzuki and K.Sanbongi: *Applications of Solid Electrolytes*, JEC Press, Tokyo, (1980), p.164.
- (31) K.Kiukkola and C.Wagner: J.Electrochem. Soc., **104** (1957), 379.
- (32) K.Suzuki, A.Ejima, M.Kato and K.Sanbongi: Trans. ISIJ, **17** (1977), 477.
- (33) 熊井 浩, 平岡照祥, 浅野鋼一, 佐伯 毅: 製鉄研究, **272** (1971), 9807.
- (34) Y.Oguchi, T.Suzuki, S.Yano and T.Emi: 3rd Intl. Meeting on Solid Electrolytes—Solid State Ionic and Galvanic Cells, A-319, p.326, The Soc. of Solid State Ionics and Galvanic Cells. Sept. 15-19, Tokyo, (1980).
- (35) 永田和宏, 後藤和弘, 中西恭二, 教士文夫: 鉄と鋼, **67** (1981), S 252.
- (36) P. H. Saife, D. A. J. Swinkels and S. R. Richards: High Temp. Science, **8** (1976), 31.
- (37) K.Suzuki and K.Sanbongi: Trans. ISIJ, **15** (1975), 618.
- (38) W.A.Fischer und W.Ackermann: Arch. Eisenhüttenw., **36** (1965), 643, 695; **37** (1966), 779.
- (39) W.A.Fischer und D.Janke: Arch. Eisenhüttenw., **42** (1971), 691, 695; **47** (1976), 147, 195.
- (40) R.J.Fruehan: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1215; Met. Trans., **1** (1970), 2033, 3403.
- (41) 三本木貢治, 大森康男: 日本金属学会誌, **21** (1957), 296; **22** (1958), 316; **25** (1961), 136, 139.
- (42) T.C.Wilder and J.F.Elliott: J.Electrochem. Soc., **107** (1960), 628.
- (43) 村上昌三, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, **56** (1970), 536.
- (44) 三本木貢治, 渡辺司郎: 東北大学選研彙報, **13** (1957), 83.
- (45) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **54** (1968), 359; **55** (1969), 77, 249; **56** (1970), 830; **57** (1971), 891.
- (46) J.Taylor and J.Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, **155** (1943), 228.
- (47) H.Knüppel und F.Oeters: Arch. Eisenhüttenw., **32** (1961), 799.
- (48) E.T.Turkdogan and J.Pearson: Trans. JISI, **173** (1953), 217.
- (49) 加藤栄一: 第 42 回西山記念講座, 日本鉄鋼協会, (1976).
- (50) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, **61** (1975), 3050, 3060.
- (51) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, **65** (1979), 264, 273.
- (52) A.Ejima, K.Suzuki, N.Harada and K.Sanbongi: Trans. ISIJ, **17** (1977), 349.
- (53) Z.Buzek: Chem. Met. Iron and Steel, ISI, London, (1973), p.173.
- (54) F.C.Langenberg and J.Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 290.
- (55) 小沢三千晴, 大塚幸男, 堀 隆一, 盛 利貞: 学振 19 委 9839, 1957・6 月.
- (56) 鈴木健一郎, 江島彬夫, 仲村秀夫, 三本木貢治: 学振 19 委 10057, 1977・9 月.
- (57) 拝田 治, 松野淳一, 江見俊彦, 今井卓雄, 内藤雅治, 江本寛治, 関根 稔: 鉄と鋼, **65** (1979), A 21.
- (58) 千野博孝, 中村 泰, 常富栄一: 鉄と鋼, **52** (1966), 959.
- (59) R.J.Fruehan: Met. Trans., **5** (1974), 345.
- (60) O.Kitamura, S.Ban-ya and T.Fuwa: 2nd Japan-USSR Joint Symp. Phys. Chem. Met. Process, ISI, Tokyo, (1969).
- (61) D.Janke und W.A.Fischer: Arch. Eisenhüttenw., **49** (1978), 425.
- (62) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, **47** (1961), 841.
- (63) F.Neuman und R.Schenck: Arch. Eisenhüttenw., **30** (1959), 477.
- (64) 坂尾 弘, 伊藤公允, 鰐部吉基: 鉄と鋼, **57** (1971), 1863.
- (65) M.Weinstein and J.F.Elliott: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 382.
- (66) R.Schenck and M.G.Frohberg: Proc. Conf. Phys. Chem. Steelmaking (The Chipman Conf.), MIT Press, Mass, (1965).
- (67) 桜谷敏和, 江見俊彦, 垣生泰弘, 江島彬夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, **62** (1976), 1653.
- (68) 拝田 治, 江見俊彦, 三本木貢治, 白石利明, 藤原昭敏: 鉄と鋼, **64** (1978), 1538.
- (69) 拝田 治, 江見俊彦, 河西悟郎, 内藤雅夫, 森脇三郎: 鉄と鋼, **66** (1980), 354.
- (70) 三本木貢治: 第 38 回西山記念講座, 日本鉄鋼協会, (1976).