

特別講演

UDC 669.1.046.54/.58

鉄 冶 金 学 研 究 室 の 三 十 四 年*

松 下 幸 雄**

Research Activities on Ferrous Metallurgy for 34 Years in the Author's Laboratory

Yukio MATSUSHITA

1. 緒 言

たまたま、現在東京大学では百年史編纂が進行中であり、著者も鉄冶金学講座の研究史をまとめるため少々勉強する機会に恵まれた。講座名称として“鉄冶金学”が確立されたのは大正8年(1919)8月で、故俵国一先生が他の講座からここに配置換えになられた時点に当たる。以来60年余に亘り、工学部および第二工学部(現在では、生産技術研究所)において、この学問体系にかかわる教育と研究が行われてきたが、幸い著者も昭和20年(1945)9月から昭和55年(1980)4月の34年余、後継者の一員としてなにかしらの責務を果たしたものと考える。その期間を大別すると、研究内容では、スラグ融体の性質を中心とする昭和20年(1945)~昭和33年(1958)ごろ、鋼の脱酸、酸素濃淡電池の応用、溶鉄と固相または気相との反応などを中心とする昭和34年(1959)ごろ~昭和45年(1970)ごろ、鉄鋼スラグの再利用、高クロム鋼の精錬などを中心とする昭和46年(1971)ごろより以降の3期になるかと思う。本稿では、それらを研究方向ごとに再分類し、著者の研究室でどのような目的で、いかなる基礎研究を行ってきたかをまとめておきたい。

2. スラグ融体の性質

2.1 電導度

製鋼スラグは、酸化精錬の建前からいつてFeの酸化物を伴う。単純な例として、FeO-SiO₂ 2元系の比電導度を、組成と温度を変えて測るとFig. 1)のごとくである。すなわち、融体の比電導度は温度とともに大きくなるので、Fe²⁺ によるイオン電導であると考えてよいが、一方FeOが増加すると比電導度が急激に大きくなるので、電子電導(Feの酸化物はpまたはn型の半導

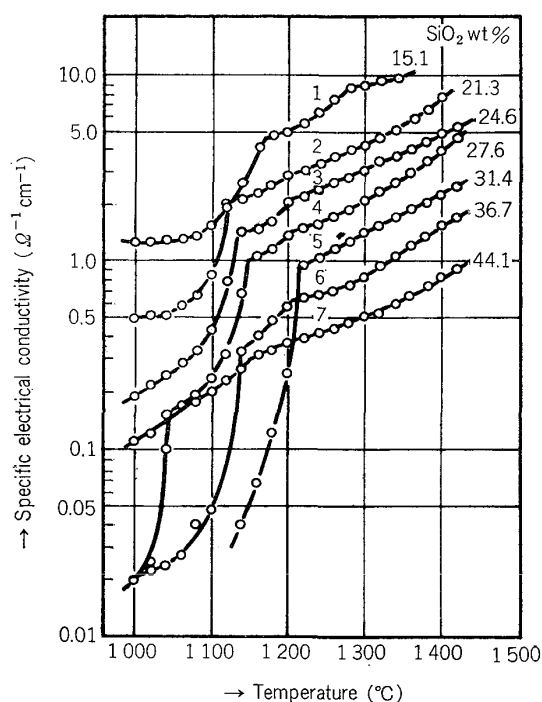


Fig. 1. Dependence of specific electrical conductivity on temperature. (FeO-SiO₂ system)

体である)も寄与するようになると思われる。なお、試料5はほぼFayalite組成であり、その前後で、曲線上に相変化による2つの折点が認められる。

この2元系で、FeOを1部MnOで置き換えると、等比電導度の曲線はFig. 2)のごとくである。すなわち、これはSiO₂ mol%一定の線にほぼ平行であり、SiO₂が増加すると比電導度は急激に小さくなる。また、同一SiO₂において、FeOをMnOで置き換えると、比電導度は減少する。これは、陽イオンの半径でみるとMn²⁺の方が大きく、さらに塩基としての働きも

* 昭和55年4月3日 本会講演大会における西山賞受賞記念

** 東京大学工学部(現: 日本鋼管(株)技術研究所) 工博 Dr. Eng. (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now at Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki Kawasaki 210, Dr. Eng.)

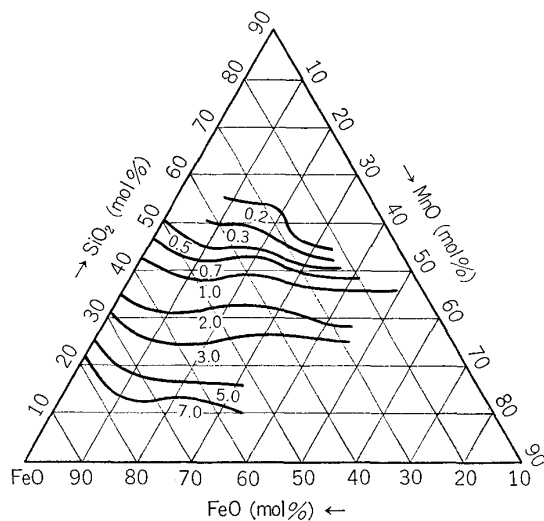


Fig. 2. Iso-conductivity ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) curves for the system FeO-MnO-SiO₂ at 1350°C.

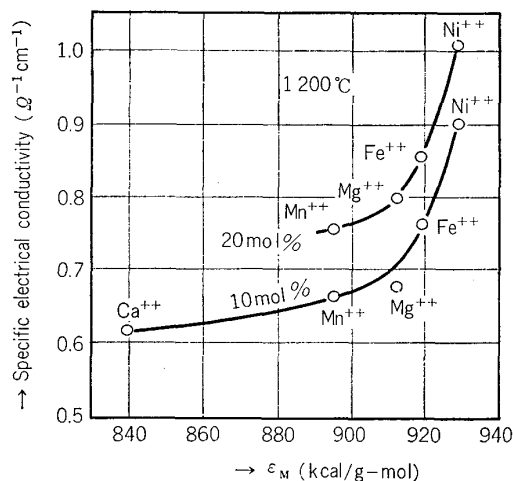


Fig. 3. Relation between specific electrical conductivity and ϵ_M in the binary silicate system.

MnOの方が強いので、網目構造を構成しているSi-O結合の酸素に対する引力が弱く、その結合を緩める作用も弱いのでMn²⁺の易動度が小さくなるからである。このような酸化物の性質は、たとえば珪酸ソーダに等モルになるように酸化物を添加して、その比電導度を比較すると理解しやすい。その例はFig. 3¹⁾のごとくで、横軸の ϵ_M は金属イオンM²⁺とO²⁻の結合の強さ(すなわち、 ϵ_M が小さいほど塩基としての働きが強い)に対応する。これによつて、金属イオンの易動度は、それ自身の大きさと、それが移動する媒体との作用(換言すれば、酸と塩基との作用)の組み合わせでできる。

Fig. 3では、実験手法の都合でAl₂O₃の性質が明らかでないので、別にCaO-Al₂O₃系の比電導度を測つた結果がFig. 4¹⁾である。これによると、比電導度は5CaO·3Al₂O₃に相当する組成で極大値を示し、また次

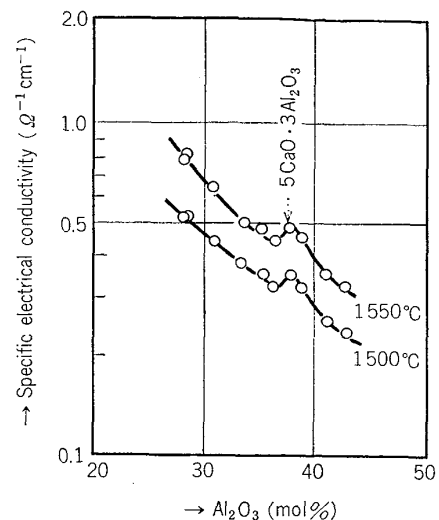


Fig. 4. Dependence of specific electrical conductivity on compositions. (CaO-Al₂O₃ system)

式による Q と B についても同様のことがいえる。

$$\log \kappa = -(Q/RT) + B \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 κ : 比電導度、 Q : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 B : 定数である。

また、この極大は粘度の極小とも対応しており、実験事実としては興応深い、Al₂O₃が酸または塩基としていかなる微視構造を示すのかよく分かつていない。

2.2 酸と塩基

この概念を実験的に明確にするため、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3元系について、そのイオン電導性を利用して黒鉛と炭化珪素を両電極とする可逆電池をつくり、その起電力からSiO₂およびCaOの活量(それぞれ a_{SiO_2} 、 a_{CaO} とする)を求めた。その結果を、 a_{SiO_2} について等活量線で示したものがFig. 5²⁾である。これによると、

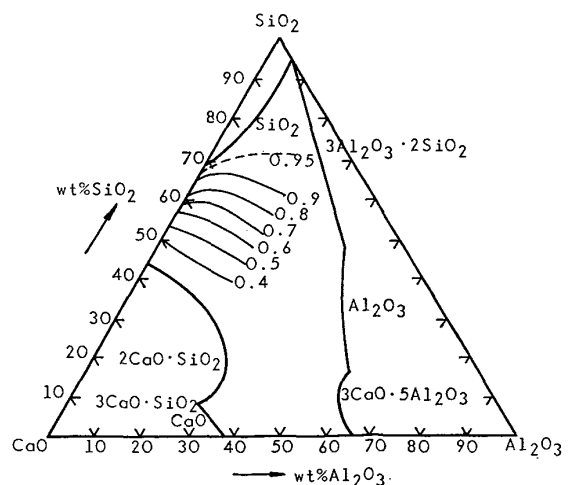


Fig. 5. Iso-activity curves of a_{SiO_2} in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃ at 1540°C. (Liquidus curves are illustrated at 1600°C)

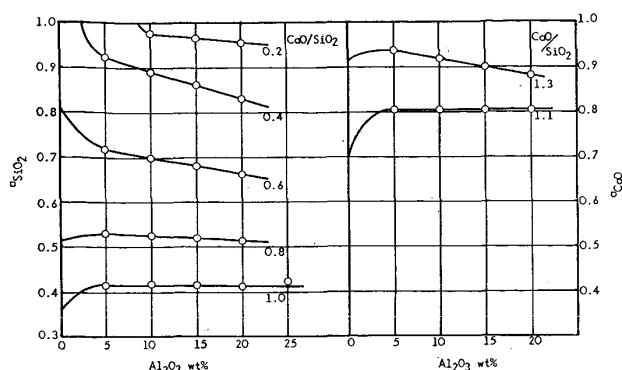


Fig. 6. Influence of Al_2O_3 content on a_{SiO_2} and a_{CaO} at each basicity for the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1540°C .

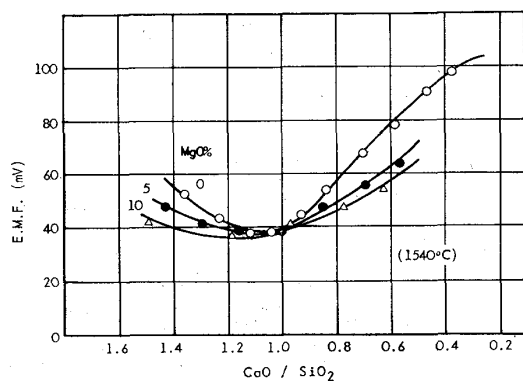
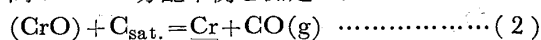


Fig. 7. E.M.F.-basicity relationship at constant content of Al_2O_3 (15wt%) for the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

その線群は低濃度 Al_2O_3 において、 CaO/SiO_2 (重量比) ≈ 1.1 の中性点の周りに放射状に広がっており、 a_{SiO_2} の増減からみて、 Al_2O_3 は高塩基度側で酸、低塩基度側で塩基として働くことが分かる。これは、 a_{SiO_2} と a_{CaO} におよぼす Al_2O_3 の影響を示す Fig. 6²⁾ によってさらに明らかであり、また MgO を添加しても Fig. 7²⁾ のごとく同様のことがいえる。ただし、Fig. 7 の起電力は、高塩基度側で a_{CaO} 、低塩基度側で a_{SiO_2} に対応する。それ故、酸化物は一般に CaO/SiO_2 の大小に応じて両性の働きをするといえる。

つぎに、この高炉型スラグを基本として、共存する Cr や Ti などの多原子価元素がどのような働きをするか調べてみたい。第1に、含 Cr 低品位鉄鉱石の試験高炉による恒温酸素吹精法に関連して、次式による溶鉄とスラグ間の Cr の分配平衡を測定した。



ここで、 $\text{C}_{\text{sat.}}$ は溶鉄の飽和 C であり、スラグの Cr については、低酸素分圧で溶製したスラグの急冷ガラスから透明プレパラートを切り出し、スペクトロフォトメータで可視光に対する最大透過率を測る手法により、本実験条件では Cr^{2+} の形態をとると推定している³⁾。

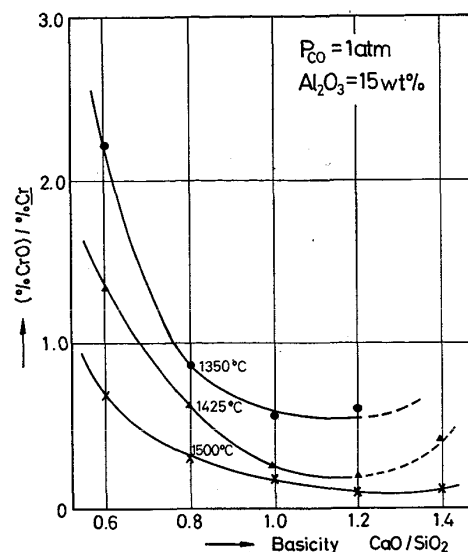


Fig. 8. Effect of temperature and slag basicity on the chromium distribution between slag and metal.

その結果は Fig. 8⁴⁾ のごとくで、 Cr は約 1 wt% と一定であるから、活量係数 f_{CrO} が $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1.1 \sim 1.2$ を境として、低塩基度側になるほど減少し (すなわち、塩基の働き)、一方高塩基度側になるほど同じく若干減少する (すなわち、酸の働き) 傾向がある。ただし、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ wt}\%$ と固定している。これを溶鉄の脱 Cr 反応からみれば、低温度、低塩基度であることが必要条件である。

第2に、低炭素フェロクロムスラグからの Cr の還元回収に関連して、ほぼ前項同様の実験を行つている。ただし、この場合は $\text{Cr} = 39 \text{ wt}\%$ としているので、 $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, 1500°C の条件では C と $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が共存しており、 SiO_2 の還元も同時に進行しているので、厳密な平衡とはいえないが、 $(\% \text{Cr})$ の等濃度線を3元系ス

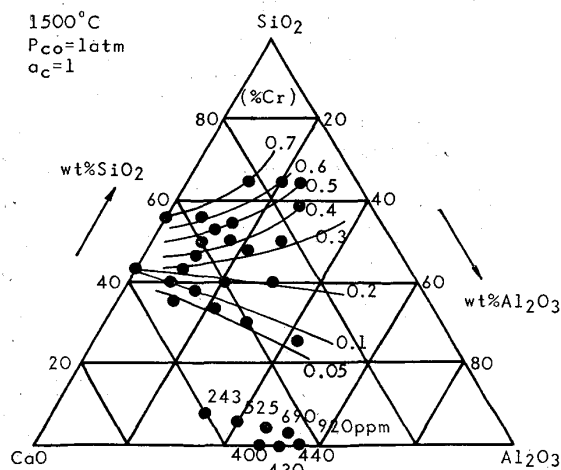
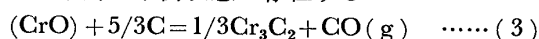


Fig. 9. Iso-concentration curves of chromium in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag.

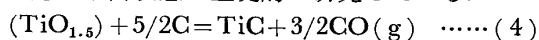
ラグ組成図中に示すと Fig. 9⁵⁾ のとおりである。すなわち、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 1.2$ では、($\% \text{Cr}$) が Al_2O_3 にはほぼ無関係であり、それより酸性側では Al_2O_3 が増加するとともに ($\% \text{Cr}$) が減少し、逆に強塩基性側では Al_2O_3 の増加とともに ($\% \text{Cr}$) が増加するので、 Al_2O_3 は両性の作用をするといえる。

また、スラグの Cr を炭化物として固定する下記の反応では熱力学的な平衡状態が存在する。



この結果の 1 例は Fig. 10⁵⁾ のごとくで、これまでの事実と同様のことがいえる。

第 3 に、高炉内の Ti の挙動を明確にするため、まずつぎの反応の平衡状態を基礎的に研究している。



その実験手法は、Cr の場合と同様であるが、 Ti^{3+} と Ti^{4+} がほぼ 4:1 の割合で共存するとともに、反応の進行が極めて遅いので、TiC が析出し始める時点で ($\% \Sigma \text{Ti}$) を 3 元組成図に等濃度線で示すと Fig. 11⁶⁾ のごとくである。

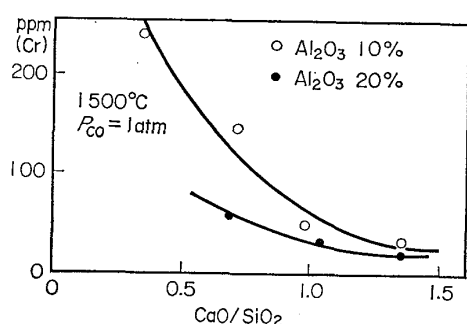


Fig. 10. Effect of slag basicity and Al_2O_3 content on ($\% \text{Cr}$).

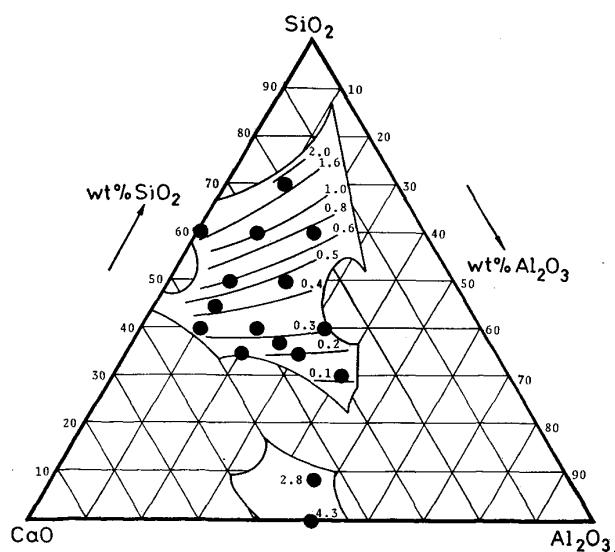


Fig. 11. Iso-concentration contour lines of titanium oxides as ΣTi (wt%) at 1500°C .

くである。すなわち、この場合も Cr に関することと同様の傾向をみることができる。

以上に述べた珪酸塩の酸と塩基の概念に関連して、Si-O または Al-O 結合の不飽和状態を EPR (電子磁気共鳴吸収スペクトル) 信号でとらえる手法で、 R_2O ($\text{R} : \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$)- Al_2O_3 - SiO_2 系の微視構造を考察する研究も行つたが、近年の物理化学的な測定手法の進歩によつて、この方面はなお一層進展していくであろう。

3. 転炉スラグの脱りん

これまで、鉄鋼の製錬という冶金学的な観点でスラグを眺めてきたが、製鉄体系の大枠で考えれば、その再利用の方策も併せて確立してゆかねばならない。この基礎研究の一環として、高炉スラグ中硫化物の硫酸塩化と転炉スラグの脱りんに関する研究を実施したが、ここでは後者について要点を述べる。

3-1 Si による Fe-C-P 合金の脱りん⁸⁾⁹⁾

転炉スラグを C で熔融還元すると、FeO が優先的に還

Table 1. Chemical compositions (wt%) of mother alloys (Fe-Si-P).

Elements	P	Si	C
Sample No.			
1	4.450	28.80	0.103
2	0.931	15.04	0.823
3	1.122	32.56	0.253
4	1.019	49.22	0.288

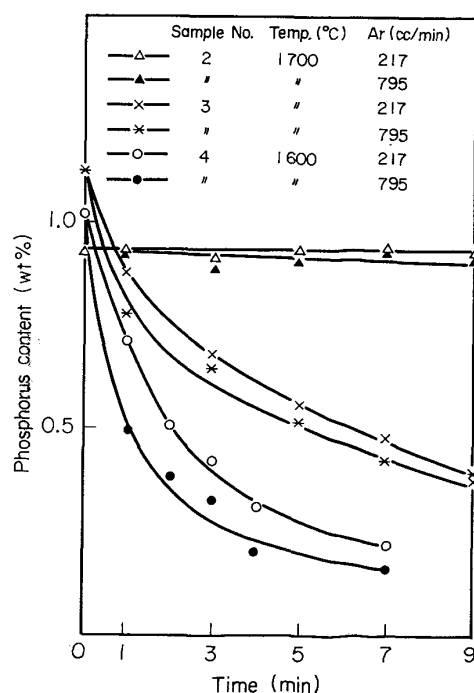


Fig. 12. Relation between phosphorus content in slag and time in Ar atmosphere.

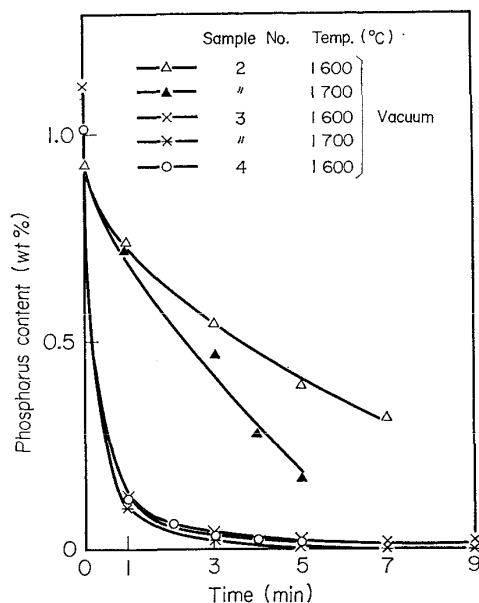


Fig. 13. Relation between phosphorus content in slag and time under vacuum.

元され、それが約 6% になると P_2O_5 の還元が始まる。したがって、スラグの Fe の約 60% は、ほとんど P を含まない Fe-C 合金として回収できよう。一方、両者が還元された Fe-C-P 合金から P を除くには、Si を添加して P の活量を増加させればよいと思われる。そのため、Table 1 に示す 4 種の母合金 (Fe-Si-P) 約 0.7 g を Ar 気流中または真空中 (~ 1.8 Torr) で浮遊溶解し、P を P_2 ガスとして蒸発除去することを試みた。初期 P がとくに高い試料 1 でも十分脱 P されるが、以下試料 2~4 の結果を示せば、Ar 気流中の脱 P が Fig. 12, 真空中の脱 P が Fig. 13 である。前者で、試料 2 は Fe の蒸発が激しく P の変化が認められない。しかし、たとえば試料 4 では、 1600°C , Ar 流量 795 cc/min の条件で、7 min 後に $P=0.16\%$ まで低下している。また、後者でも、たとえば試料 3 では、 1700°C で $P=0.005\%$ まで減少している。

なお、試料 1 も含めて脱 P 反応を解析すると、P の濃度について 2 次反応であり、 P_2 ガスとして脱 P されると考えてよい。また、Si の少ない試料 2 (真空中) では、 $2P \rightarrow P_2(g)$ の化学反応が律速し、その他の試料では気相中の P_2 ガスの拡散律速であると思われる。

3.2 Sn による Fe と P の分離回収¹⁰⁾

この考え方は、転炉スラグを C で熔融還元するに当たって、炭化物を生成するおそれのある Si に代わり Sn を併用すれば、P の活量上昇に同様の効果があることを予想している。試料は 100 メッシュ以下に粉碎し、 SiO_2 を加えて C 還元後もスラグが熔融状態を保つようにする。実験の要領は、相互の比較を含めて Fig. 14 のごとくである。スラグは 4 g, Sn は 2 g を使用し、黒鉛粉末は $0.02\sim 0.2\text{ g}$ としている。その結果、黒鉛粉末を

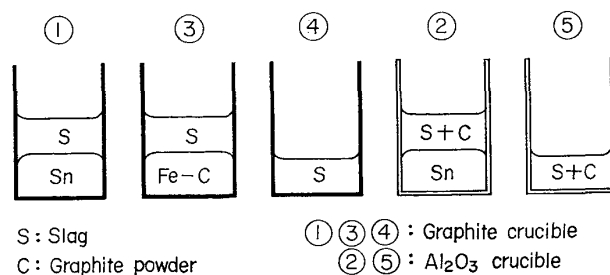


Fig. 14. Schematic illustration of reduction conditions of BOF slag.

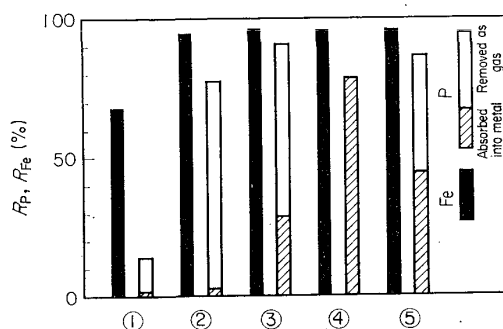
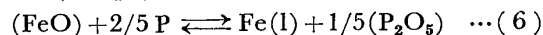


Fig. 15. Mass balance of phosphorus and iron in BOF slag after reduction.

0.2 g 用い (実験②, ⑤), 15 min 処理した後の脱 Fe 率と脱 P 率は Fig. 15 のごとくである。

これによると、実験②では、脱 Fe 率 95.1%, 脱 P 率 77.8% であり、しかも気化脱 P の比率は 96.8% となっている。この理由は、熔融還元に伴って発生する CO 気泡が P_2 ガスを運び去るとともに、還元された P が溶鉄に吸収される過程を Sn が抑制しているからであり、またスラグと還元剤の接触面積を十分大きくしているので、Fe と P の同時還元反応の進行に基づく下式による規制 (すなわち、Fe の還元が優先して P の還元が抑制されること) が緩和されることによる。



なお、スラグから分離された Fe は Sn を含むが、これに Si 20~30% を添加すると、Sn の溶解度は 2~3% に減少し、さらに浮遊溶解すれば 0.005% まで減少する。

以上、2 つの研究成果は、これをスラグ処理の技術として考えると、処理後スラグの活用法も含めてなお一層系統的な研究が必要とされる。

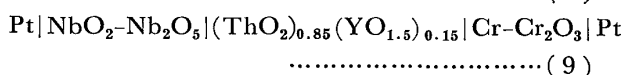
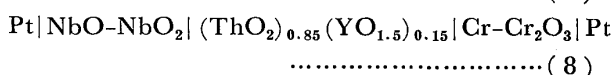
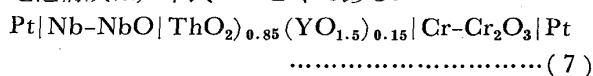
4. 固体電解質を用いる酸素濃淡電池の応用

1957 年 K. K. KIUKKALA, C. WAGNER が ZrO_2 基あるいは ThO_2 基の固体電解質を開発して以来、高温固体電気化学は急速に発展し、製鉄や製鋼の物理化学分野でも、基礎および応用の両面にわたって研究成果には著しいものがある。著者らも、早くより主として ZrO_2

基固体電解質を用いる酸素濃淡電池によつて、その高温冶金学または冶金に関する熱力学分野への応用を試みており、それらを総合研究報告として発表している¹¹⁾¹²⁾。以下は、それに続く2, 3の研究に限定して要旨を述べることにする。

4.1 酸化物の標準生成自由エネルギー¹³⁾

この1例は、Nb 酸化物を扱っており、鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会における研究の一環である。Nb 酸化物には、NbO, NbO₂, Nb₂O₅ の3つ形態があり、この ΔG° (標準生成自由エネルギー) を電気化学的に求めるには、平衡酸素分圧が大変小さいので、固体電解質として ZrO₂ 基を用いるより ThO₂ 基の方が望ましい。その電池構成は、下式のごとくである。



ここで、Cr-Cr₂O₃ 混合物は標準電極であり、固体電解質は、おおよその酸化物を、85 : 15 のモル比に高温で焼成した 12 mm ϕ $\times$ 4 mm の円板である。この場合、電池の実験的な構成には細心の注意が肝要であり、被検電極側と標準電極側との相互のガス気密性を確保しなければならない。その結果は Fig. 16 のごとくで、同種またはその他の方法で求められた値と比較しても、十分信

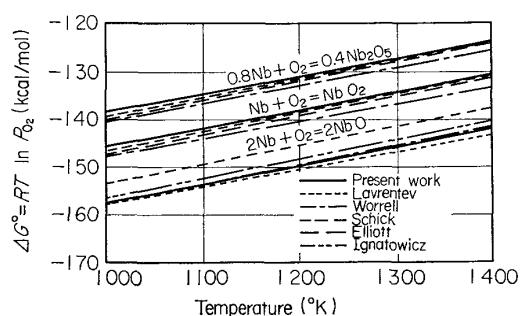


Fig. 16. The standard free energy of formation of niobium oxides.

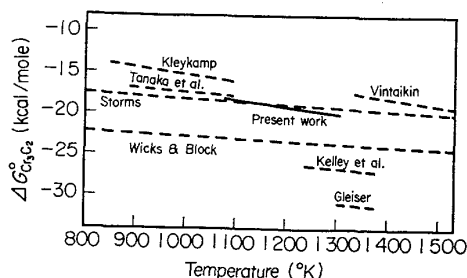
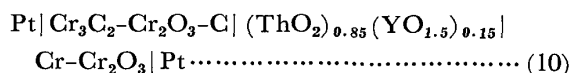


Fig. 17. The standard free energy of formation of Cr₃C₂.

頼度が高いと考えている。

4.2 炭化物の標準生成自由エネルギー¹⁴⁾

前項の方法は、酸化物のみでなく炭化物の熱力学的性質を知るためにも利用できる。たとえば、前項と同じような手続きによつて、下記の電池をつくり、その平衡起電力を測定する。



ここで、Cr-Cr₂O₃ 混合物は同じく標準電極であつて、双方の反応は下式である。

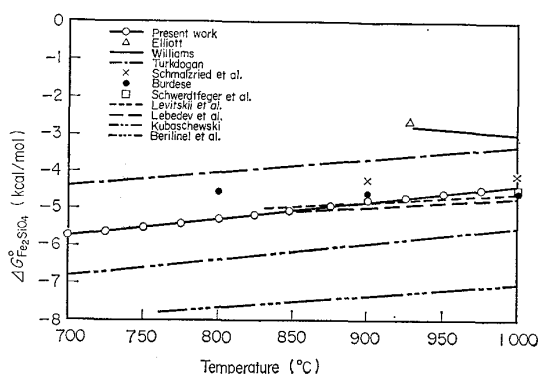
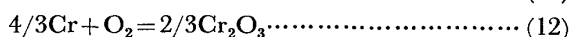
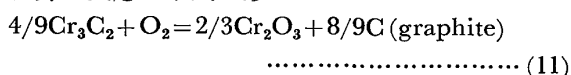


Fig. 18. The standard free energy of formation of Fe₂SiO₄.

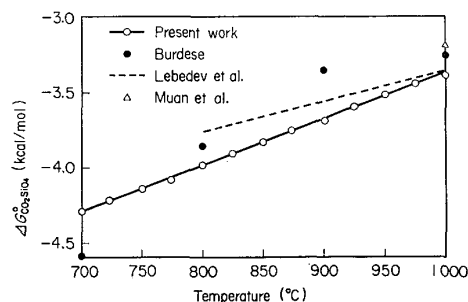


Fig. 19. The standard free energy of formation of Co₂SiO₄.

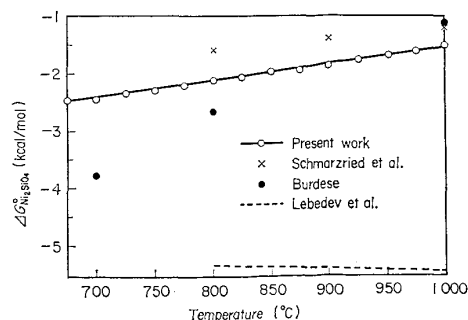
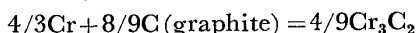


Fig. 20. The standard free energy of formation of Ni₂SiO₄.

Table 2. Experimental conditions for diffusion couple at 1600°C.

Experimental run	Initial content of oxygen in Fe-O alloy (wt%)	Initial contents of silicon and manganese in alloys (wt%)		Initial Mn/Si ratio in alloys	Holding time (sec)	Cooling condition
		Si	Mn			
1	0.031	10.41	—	—	120	Cooling outside furnace
2	0.153	8.07	—	—	410	Furnace cooling
3	0.019	4.24	5.66	1.3	410	Furnace cooling
4	0.153	4.24	5.66	1.3	410	Furnace cooling
5	0.153	2.18	11.6	5.3	410	Furnace cooling

すなわち、全体としての反応は次式となる。



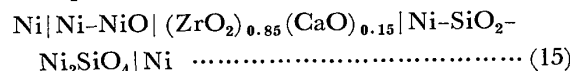
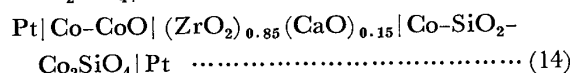
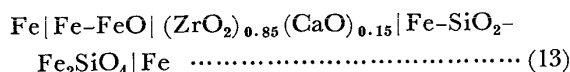
したがって、平衡起電力から求められる自由エネルギーを ΔG とすれば、次式によつて Cr_3C_2 の ΔG° を求めることができる。

$$\Delta G = 4/9 \Delta G^\circ_{\text{Cr}_3\text{C}_2}$$

この結果を、他の測定値または計算値とともに示すと Fig. 17 のごとくであり、本実験では、電池構成で過剰の C を使用しているの、微量 O_2 のために Cr_3C_2 の組成が化学量論組成からずれるおそれはなく、信頼度の高いデータであると思われる。

4.3 珪酸塩の標準生成自由エネルギー¹⁵⁾

本項は、Fe, Co, Ni のオルト珪酸塩を対象としており、従来のデータが比較的少ないか、または相互によく一致しないなどの点に注目して、 ZrO_2 基固体電解質を用い、つぎの電池によつて各珪酸塩の熱力学数値を求めた。



なお、式(14)で導線に Pt を使用しているが、Co の固溶による影響は両極で相殺され、誤差は無視できることを確認している。これらの結果を、おのおの図示すれば Fig. 18, 19 および 20 のごとくで、他の測定値または計算値と比較して十分妥当なデータであると考えている。

5. 溶鉄の脱酸生成物の生長と変化¹⁶⁾

Si と Mn による複合脱酸は、溶鋼脱酸操作の基本であり、脱酸生成物の組成、形態、性状、ひいては非金属介在物の分離、除去という観点から最適条件に従うことが要請される。本項は、拡散対の手法により、Si と Mn が拡散していかなる過程で脱酸生成物が生ずるかを研究したものである。

その実験条件は Table 2 のごとく、Ar 気流中で内径 5 mm のアルミナ管内に、下部に Fe-O 合金、上部に

Fe-Si または Fe-Si-Mn 合金を全長約 50 mm にわたつて熔融状態で接触させている。試料は、凝固後鏡面仕上げして、元素の拡散方向に沿い XMA により 500 μ ごとに濃度分布を求めるとともに、それぞれの脱酸生成物の組成も併せて決定する。

その結果、実験 1, 2 のように Si の単独脱酸では、初期 O の 0.031%, 0.153% に応じて、核生成時の介在物組成は、それぞれ FeO 約 81%, 75% を含む鉄珪酸塩である。すなわち、これらは極めて小さい過飽和度で容易に核生成するが、やがて Si によつて還元され、固体の SiO_2 粒子となる。実験 3, 4 は Si と Mn の複合脱酸であるが、核生成時の Mn/Si は 1~2 であるので、その介在物組成は、初期 O の 0.019, 0.153% に応じて、それぞれ MnO 約 7%, 20% を含む鉄マンガン珪酸塩であるとしても、これらは実験 1, 2 と同じく、間もなく Si によつて還元されるので固体 SiO_2 粒子に変化する。これを、溶鉄と FeO-MnO- SiO_2 スラグの平衡図中に示すと、Fig. 21 のごとく、実験 3, 4 の介在物組成変化は、おのおの a および b である。

つぎに、実験 5 は Si と Mn の複合脱酸であるとともに、核生成時の Mn/Si が 25 と十分大きいので、介在物は常に液状の鉄マンガン珪酸塩であり、その組成変化

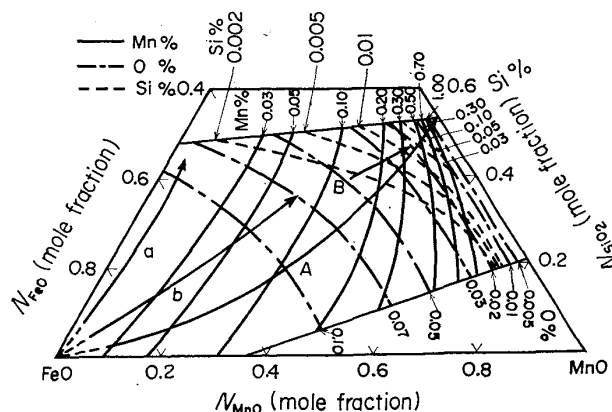


Fig. 21. Change in chemical composition of non-metallic inclusions illustrated in the equilibrium diagram between liquid iron and FeO-MnO- SiO_2 slags at 1560°C.

は Fig. 21 の A のごとくである。ここで、溶鉄と FeO-MnO-SiO₂ 系介在物の間に平衡が成立するとして、溶鉄の Si と Mn の濃度から介在物組成を求めて Fig. 21 に併記すると、B のごとくである。すなわち、核生成時の介在物組成は、時間とともに、溶鉄の組成に平衡するような向きに変化するといえる。

6. 溶鉄中の元素の拡散係数¹⁷⁾

溶鉄中の Mn と Si の拡散係数は、鉄冶金学にかかわる基本物性であり、その既存データが広い組成領域におよんでいないので、前項と全く同じ拡散対法で、両元素の拡散係数を全組成にわたって測定した。おのおのの元素の拡散に伴う濃度変化は XMA によつて決定し、Fick の法則に基づく微分方程式の解から拡散係数を求め、それに試料の凝固収縮に伴う補正を加えている。

Mn についての結果は Table 3 のごとくで、拡散係数 $D_{\text{Fe-Mn}}$ は組成に対して、わずかに極小値を示す。その曲線は、1600°C において式 (16) のごとくである。

$$D_{\text{Fe-Mn}} = \{5.48 - 0.0137(\% \text{Mn}) + 0.000276(\% \text{Mn})^2\} \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (16)$$

また、その温度依存性は、1550°C~1700°C においてつぎのごとくである。

$$D_{\text{Fe-Mn}} = 1.8 \times 10^{-3} \exp(-13000/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (17)$$

ここで、 R : 気体定数、 T : 絶対温度である。

また、Si についての結果は Table 4 のごとくで、拡散係数 $D_{\text{Fe-Si}}$ は組成に対して、かなり著しい極大値を示す。なお、その温度依存性は、1550°C~1725°C においてつぎのごとくである。

$$D_{\text{Fe-Si}} = 2.9 \times 10^{-3} \exp(-11900/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (20\% \text{Si}) \quad (18)$$

$$D_{\text{Fe-Si}} = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-13200/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (12.5\% \text{Si}) \quad (19)$$

$$D_{\text{Fe-Si}} = 5.1 \times 10^{-4} \exp(-9150/RT) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.2\% \text{Si}) \quad (20)$$

これらの結果は、それぞれの溶液が理想溶液から偏移している度合いに対応する。

7. 溶鉄と固相または気相との反応

製錬の基本形態は、液-液、固-液、気-液など、またはその組み合わせによる相変化であり、目的と内容に応じて多岐にわたるが、ここでは以下の3例についての研究成果を述べる。

7.1 揺動鉄浴における脱硫¹⁸⁾

近年、溶鉄の予備処理として各種の炉外脱硫技術が開発実施されているが、本項は、固体脱硫剤として CaC_2 を使用するほか、鉄浴に揺動を与えて脱硫を促進することを目的とした実験研究である。

Table 3. Manganese diffusivity (concentration range, 0~100%; temperature range, 1550 to 1700°C)

Specimen No.	Couple			Diffusivity $\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$, Temperature, °C		
	Range Pct	Mean Pct				
S-7	0 to 1.5	0.75		6.0 $\pm$ 0.8(1600)		
S-19, S-6, S-15, S-14	0 to 15	7.5	4.6 $\pm$ 1.7(1550)	5.1 $\pm$ 1.4(1600)	5.5 $\pm$ 0.7(1650)	6.0 $\pm$ 1.7(1700)
S-2	0 to 30	15.0		5.1 $\pm$ 0.7(1600)		
S-1	0 to 77	38.5		5.3 $\pm$ 0.7(1600)		
S-20	30 to 65	47.5		5.7 $\pm$ 1.1(1600)		
S-22	30 to 65	47.5		5.6 $\pm$ 0.7(1600)		
S-23	65 to 84	74.5		5.3 $\pm$ 1.2(1600)		
S-18	65 to 100	82.5		6.3 $\pm$ 0.7(1600)		

Table 4. Silicon diffusivity (concentration range, 0~49%; temperature range, 1550~1725°C)

Specimen No.	Couple			Diffusivity $\times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$, Temperature, °C		
	Range Pct	Mean Pct				
1, 2, 3, 4	0 to 4.4	2.2	3.9 $\pm$ 0.4(1565)	4.3 $\pm$ 0.6(1600)	4.6 $\pm$ 1.0(1675)	5.1 $\pm$ 0.5(1725)
7	4.4 to 8.0	6.2	—	5.3 $\pm$ 1.0(1600)	—	—
8, 9, 10, 11	8.0 to 17.0	12.5	5.5 $\pm$ 0.5(1550)	6.2 $\pm$ 0.5(1600)	6.9 $\pm$ 2.4(1650)	8.4 $\pm$ 1.6(1710)
12, 14, 15, 16	17.0 to 23.0	20.0	10.4 $\pm$ 3.0(1550)	11.5 $\pm$ 2.0(1600)	13.0 $\pm$ 6.0(1650)	13.8 $\pm$ 4.0(1710)
18	23 to 39	31.0	—	8.0 $\pm$ 1.7(1600)	—	—
19	33 to 49	41.0	—	6.2 $\pm$ 2.3(1600)	—	—

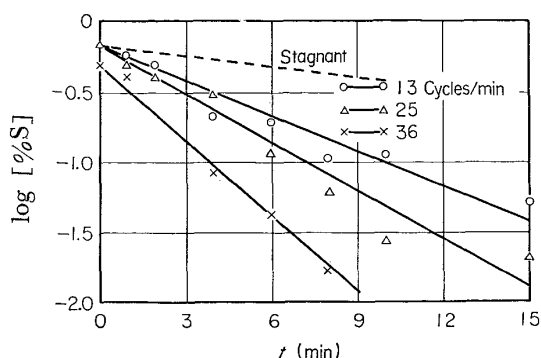


Fig. 22. Relation between $\log [\%S]$ and time at 1350°C for various rocking speeds.

ロッキング炉は、炉室が $200\text{ mm } \phi \times 300\text{ mm}$ で、これにライニングとして黒鉛スリーブが挿入され、円筒の中心軸に設けた黒鉛電極で被加熱体を溶融するとともに、黒鉛電極を中心として左右に 60° ずつ回転させることができる。溶鉄はC飽和であり、初期Sは $0.5 \sim 0.7\%$ として 4 kg を溶解する。ついで、 CaC_2 粉末 240 g ($14 \sim 30$ メッシュ: 150 g , $30 \sim 48$ メッシュ: 90 g) を鉄浴に散布するとともに、ロッキング運動を与え、一定間隔で試料を採取して脱硫の進行を測定する。その1例は Fig. 22 のごとくで、揺動の効果が明らかであり、36 サイクルでは約 98% の脱硫率を示し静止状態の約2倍に当たる。また、鉄浴温度は 1250 , 1350 および 1450°C に変えているが、当然それが高いほど脱硫速度は大きい。

この場合、溶鉄と平衡するS量は極めて小さいことを考慮し、また脱硫生成物 CaS が CaC_2 粒子を被覆してしまわない 15 min 以内では、次式が成立している。

$$2.3 \log (\%S) / [\%S]_i = -K \cdot t \dots\dots\dots (21)$$

ここで、添字 i は初期値、 t は時間、 K は見掛けの脱硫速度定数である。脱硫の機構については、溶鉄側境界のSの拡散律速なのか、または化学反応律速であるのかを断定することは困難で、実験結果によつて解析すると K は次式で与えることができる。

$$K = (1/V) (1.6 \times 10^{10} \times R_C + 1.1 \times 10^{10})^{1/2} \times \exp(-40000/RT) \dots\dots\dots (22)$$

ただし、 V : 溶鋼体積 (cm^3)、 R_C : ロッキング速度 (s^{-1})、 R : 気体定数、 T : 絶対温度である。

7.2 SiO ガスを介した溶鉄へのSiの移動¹⁹⁾

高炉内反応で、溶鉄へのSiの吸収は、スラグ中 SiO_2 の還元その他 SiO ガスを媒介とした過程も併行して起こることが知られているので、それを Fig. 23 のようなモデルで解析した結果を述べる。

すなわち、内径 15 mm 、深さ $15 \sim 25\text{ mm}$ の黒鉛るつぼまたは高純度アルミナるつぼ中に鉄を溶解し、焼結した SiC の円板 (初期の厚さ: r_0) をるつぼのふたとする。その周囲に CO ガスを流すと、次式によつて SiO

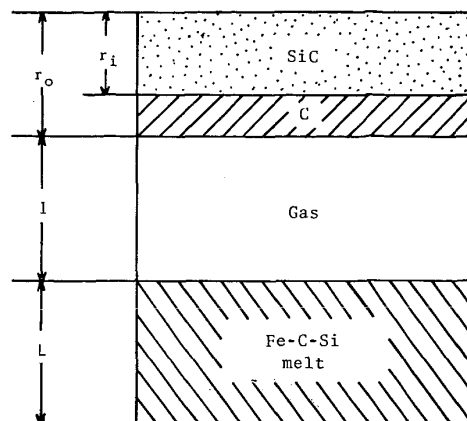


Fig. 23. Schematic diagram for the chemical transport reaction of silicon from SiC to Fe-C melt.

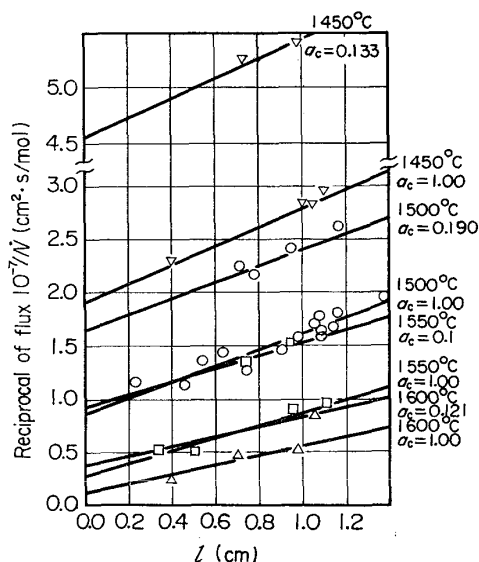
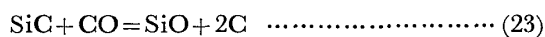


Fig. 24. Dependence of $1/\dot{N}$ on the gas space length (l), carbon activity (a_c) and temperature.

ガスが発生し、同時にCが析出して SiC と置き換わり、その厚さは r_1 となる。



この SiO ガスは、炭素層中を拡散し、さらに気相内を拡散してつぎの反応により Si が溶鉄に吸収される。



その結果、 Si の溶鉄への吸収速度は数時間以内では一定であり、そのフラックスを $\dot{N}$ ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) として、その逆数と l (気相の厚さ) をプロットすると、温度と a_c (溶鉄中のCの活量) ごとに Fig. 24 のような直線関係が得られる。すなわち、温度が高いほど、また a_c が大きいほどフラックスが大きくなることが分かる。

以上を、式(23)の進行にトポケミカル反応と未反応殻モデルを適用し、混合律速モデルによつて解析すると次式を与えることができ、分母各項の抵抗は実験条件によ

つて変わるので、特定の段階が律速過程であるとはいえない。

$$\dot{N} = \frac{[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}}{RT \left[\left(\frac{K_{eq}^{(1)}}{1 + K_{eq}^{(1)}} \right) \frac{1}{k_f^{(1)}} + \frac{l}{D_{SiO}^c} + \frac{r_0 - r_i}{D_{SiO}^c} + \frac{1}{k_f^{(2)} \cdot a_c} \right]} \quad (25)$$

ここで、 $[P_{SiO}]_{eq}^{(1)}$ ：式(23)における SiO ガスの平衡分圧 (atm)， R ：気体定数， T ：絶対温度， $K_{eq}^{(1)}$ ：式(23)の平衡定数， $k_f^{(1)}$ ：式(23)の SiO ガス発生の反応速度定数 (cm/s)， D_{SiO}^c ：気相中の SiO ガスの拡散係数 (cm²/s)， D_{SiO}^c ：炭素層中の SiO ガスの拡散係数 (cm²/s)， $k_f^{(2)}$ ：式(24)の Si 吸収の反応速度定数 (cm/s) であり、実験結果から次式が求められている。

$$k_f^{(1)} = 3.47 \times 10^{14} \exp(-131\,000/RT) \quad (26)$$

$$k_f^{(2)} = 4.14 \times 10^{11} \exp(-84\,900/RT) \quad (27)$$

$$D_{SiO}^c = 6.49 \times 10^{-11} (T)^{3.31} \quad (28)$$

$$D_{SiO}^c = 0.346 D_{SiO}^g \quad (29)$$

7.3 CO ガスを介した黒鉛から溶鉄へのCの移動²⁰⁾

前項に述べたごとく、SiO ガスを媒介とする溶鉄への Si の移動は、C の濃度に強く依存しているので、高炉内で溶鉄が十分 C を吸収しているかどうか知る必要があり、その機構も把握しておかねばならない。そのうち、溶鉄とコークスの直接接触による C の吸収は当然考えられるが、溶鉄と CO ガスの気-液反応も考慮してよいと思われる。本項では、この後者を Fig. 25 に示すモデルにより定量的に解析している。すなわち、前項とほぼ同じ要領で、内径 16 mm、深さ 8~30 mm の高純度アルミナるつばに鉄を溶解し、22 mm φ、厚さ 5 mm の黒鉛円板でふたをしておいて周囲に CO ガスを流す。

この場合の吸炭過程は、(1) 溶鉄表面での C の吸収反応 ($2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$)、(2) 溶鉄表面から黒鉛表面への CO₂ ガスの気相内拡散、(3) 黒鉛表面での CO 生成反応 ($C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$) の 3 段階であつて、0.5 h 以内では吸炭速度が一定であるので、C が 0.13% の点でフラ

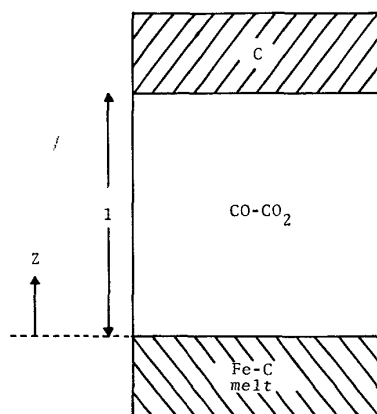


Fig. 25. Schematic diagram for the chemical transport reaction of carbon from gasified C to Fe-C melt.

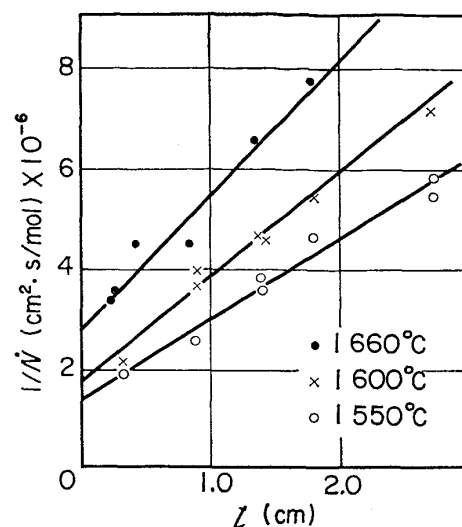
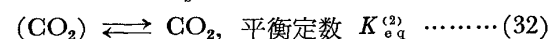
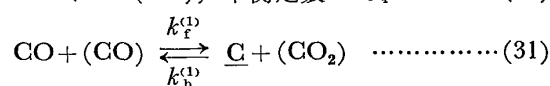
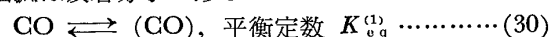


Fig. 26. Dependence of $1/\dot{N}$ on the gas space length (l) and temperature.

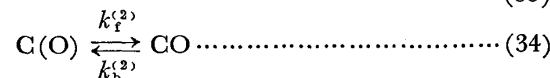
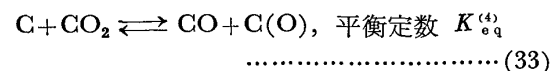
ックス $\dot{N}$ (mol/cm²·s) を求め、その逆数と l (気相の厚さ) との関係を示せば Fig. 26 の直線関係が得られる。すなわち、この実験条件では、温度が高いほど逆に吸炭速度が小さくなっている。 $\dot{N}$ は、前項と同じく混合律速モデルによつてつぎのように求める。

まず、段階(1)は以下の 3 つの素過程に分ける。ただし、括弧は吸着分子である。



ここで、 $k_f^{(2)}$ および $k_b^{(2)}$ はそれぞれ正逆反応速度定数である。なお、段階(1)の平衡定数を $K_{eq}^{(3)}$ とし、溶鉄中の C の活量を a_c とする。

つぎに、段階(2)については、CO-CO₂ の相互拡散係数を D とし、さらに段階(3)はつぎの素過程に分ける。



ここで、 $k_f^{(2)}$ および $k_b^{(2)}$ はそれぞれ正逆反応速度定数である。この結果、 $\dot{N}$ は次式によつて与えられる。

$$\dot{N} = \frac{\frac{K_{eq}^{(3)}}{a_c} - K_{eq}^{(3)}}{a_c \cdot k_f^{(1)} \cdot K_{eq}^{(1)} + \frac{RTL}{D} + \frac{1}{k_f^{(2)} \cdot K_{eq}^{(4)}}} \quad (35)$$

また、実験結果からつぎの数値が求められている。

$$k_f^{(1)} \cdot K_{eq}^{(1)} = 2.76 \times 10^{-17} \exp(89\,800/RT) \quad (36)$$

$$k_b^{(1)}/K_{eq}^{(2)} = 8.04 \times 10^{-9} \exp(54\,200/RT) \quad (37)$$

$$D = 1.85 \times 10^{-6} \times T^{1.98} \quad (38)$$

なお、式(35)分母の各段階の抵抗を比率で示せば

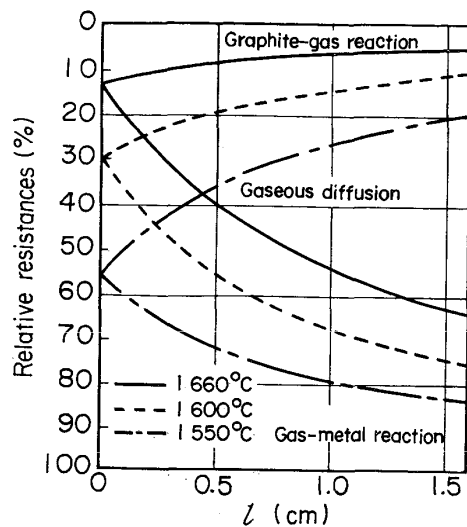


Fig. 27. Relative resistances of three steps at various temperatures.

Fig. 27 のごとくで、温度が高くなると黒鉛表面での反応抵抗は小さくなり、逆に溶鉄表面での反応抵抗が大きくなる。また、気相の厚さが小さくても拡散抵抗を無視することができない。

8. H_2 -Ar プラズマによる高クロム鋼の精錬

近年、資源節約と応力腐食割れを回避するという観点から、フェライト系ステンレス鋼が注目され、しかも溶接部の靱性を増すとともに粒界腐食を防止するため C と N を極力低下させる (16~18%Cr 鋼で $C+N \approx 23$ ppm, 26%Cr 鋼で $C+N \approx 48$ ppm) ことが要望されており、たとえば SS-VOD 法などがわが国で開発実施されている。また、オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れには、N とともに P が極めて悪い作用をおよぼすので、50 ppm を目標に低 P 化することが要求され、併せて前 7.1 項に述べたごとく炉外脱硫を組み込んで、S を 50 ppm 以下に低水準化することが要請される鋼種もある。本項は、これらを背景に実験室規模で、 H_2 -Ar プラズマにより、高クロムの鉄合金から C, N, P および S を除くことを研究した結果を述べている。

8.1 鉄および鉄-クロム合金の脱炭と脱窒素²¹⁾

この研究に H_2 -Ar プラズマを利用した理由は、反応の界面でプラズマ中の水素原子(H), すなわち再結合して水素分子 (H_2) になっていない状態が熱力学的に有利であること、高温であるため反応が加速されること、還元性雰囲気であるため Cr の損失が軽減できることなどである。実験装置は、プラズマ・アーク溶接機と同様の原理により、プラズマ・トーチが陰極、溶鉄が陽極の移行型である。整流器の最大出力は 40 kVA であるが、常時は 12~22 kVA (H_2 の分圧によつて異なる) である。

溶鉄は 2~3 kg で、MgO るつぼ中に溶解するが、

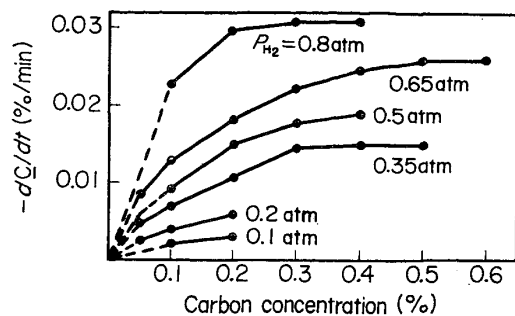


Fig. 28. Plots of the measured decarburization rates of iron against carbon concentration with various hydrogen partial pressures.

低水準の N を達成するには水冷銅モールド中で溶解する。この場合は、溶鉄プールは深さ約 20 mm, 約 1 kg である。 H_2 -Ar の流量は 8 l/min で、プラズマ柱は 6 mm ϕ $\times$ 20~30 mm がもつとも安定であり、鉄浴のジェット直下部に“くぼみ”ができることから、その運動エネルギーが浴の攪拌に寄与していることが分かる。

まず、Fe-C 合金の脱炭挙動は Fig. 28 であつて、 $d[C]/dt$ は $[C]: 0.3\%$ 前後で次式のように異なる。

$$[C] > 0.3\% : d[C]/dt \propto p_{H_2} ([C] \text{ に依存しない}) \quad (39)$$

$$[C] < 0.3\% : d[C]/dt \propto [C] (p_{H_2} \text{ に依存する}) \quad (40)$$

脱炭の機構については、生成するガス種が問題となるが、熱力学的考察によるともつとも確からしいのは、C と H 原子の反応による CH_4 である。したがつて、式 (39) ではガス側における H の移動律速が支配的で、生成する CH_4 が抵抗として働いている。また、式 (40) では液側における C の移動律速も考慮する必要があるので、

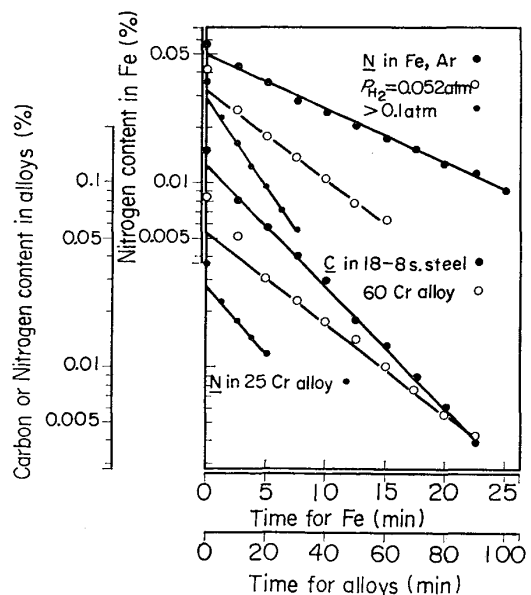


Fig. 29. Logarithms of the carbon and nitrogen concentrations against the refining time.

いわゆる混合律速と考えるのが妥当である。

つぎに、Fe-Cr-C 合金では Fig. 29 のごとく、18% Cr(Ni を含むステンレス鋼) と 60%Cr について、 p_{H_2} ($=0.3, 0.5, 0.7$ atm) に拘わらず $\ln[C]$ が時間に比例しており、その勾配は Cr が増すとゆるやかになる。この律速段階は、液側における C の拡散であると思われる、また Cr が増すと C の拡散係数が小さくなるので、 $d[C]/dt$ も減少する。

いずれにしても、プラズマ化した H_2 -Ar 混合ジェットは溶鉄の脱炭に有効であり、Cr を多量に含む場合でも、その損失を軽減しながら、100~130 min の吹精で約 20 ppm まで脱炭することができる。

脱窒素については、通常の MgO るつぽを使用した場合、Fe と 25%Cr-Fe については Fig. 29 に併記したごとくであり、60%Cr-Fe については Fig. 30 が得られている。Cr を含まない純 Fe では、Ar プラズマのみでも脱窒素できるが、 H_2 を加えると一層容易になる。また、 p_{H_2} が 0.1 atm を超えると $d[N]/dt$ は p_{H_2} に依存しなくなる。25%Cr-Fe では、Ar プラズマに H_2 を混合しないと脱窒素できない。 $d[N]/dt$ は $p_{H_2} \geq 0.3$ atm で変わらないが、純 Fe に較べて Cr の増加分だけゆるやかに脱窒素される。60%Cr-Fe では、再び p_{H_2} への依存性がみられ、 $d[N]/dt$ も大変小さくなっている。

脱窒素の詳細な機構については、なお一層の検討を必要とするが、純 Fe では $N \rightarrow N_2(g)$ が主反応であるが、25%Cr-Fe では $N_2(g)$ とともに $NH_3(g)$ も生成するようであり、60%Cr-Fe では主として $NH_3(g)$ として脱窒素される。なお前述のように、低水準の N にするには、始め MgO るつぽ内でプラズマ処理した後、再度水冷銅モールド中で吹精すると、 $p_{H_2}=0.75$ atm におい

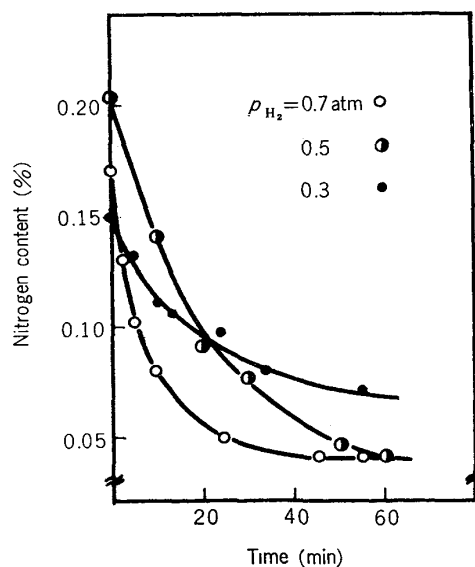


Fig. 30. Denitrogenization curves of 60% Cr-Fe alloy by hydrogen-argon plasma with various partial pressures.

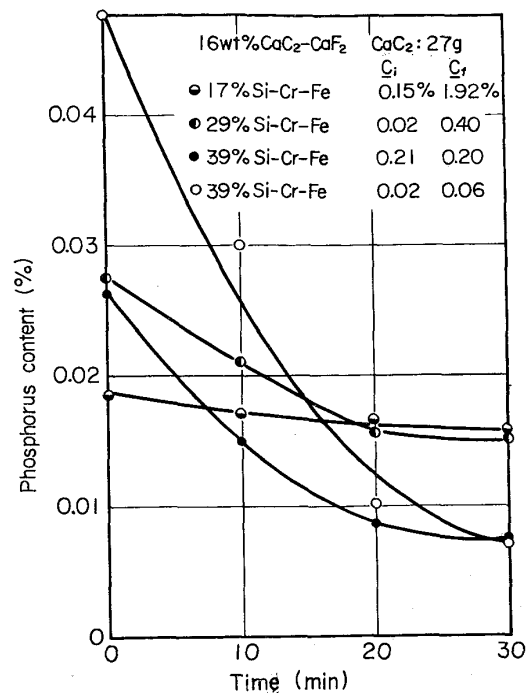


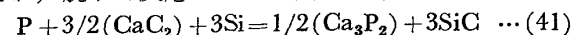
Fig. 31. Dephosphorization of Si-Cr-Fe alloys with different Si contents using CaC_2 - CaF_2 flux.

て、Fe で 15 ppm, 25%Cr-Fe で 65 ppm まで低下させることができる。

8.2 シリコンクロム合金の脱りんと鉄-クロム合金の脱硫⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾

第1は、ステンレス鋼のクロム源である低炭素フェロクロムの低りん化を目的に、その中間成品である Fe-Cr-Si 合金の脱りんを研究している。すなわち、Si が P の活量を増大する性質を利用することができるし、 CaC_2 - CaF_2 系フラックスをプラズマに併用すれば高い脱りん能が期待できるからである。前記の水冷銅モールドを使用し、フラックスを3回に分け等量ずつ添加したバッチの試験結果をまとめると、その1例は Fig. 31 のごとくである。

ここでは、Cr/Fe=2 として Si 量を変えているが、それが脱りに強く影響し、約 40%Si では 80 ppm まで脱りんされている。また、初期と末期の C 量 (それぞれ C_i , C_f) が併記してあるが、1部 SiC の懸濁が予想され、脱りん反応としては次式が考えられる。



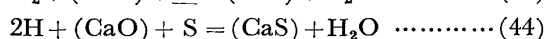
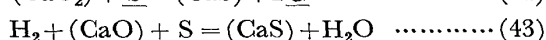
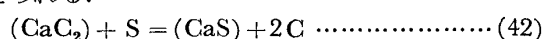
第2は、25%Cr-Fe 合金について、先の脱炭と脱窒素に続き脱硫を試みている。 H_2 -Ar プラズマのみでも、原子状の H が作用して $H_2S(g)$ として脱硫することができるが、さらに効果的なのは、 CaC_2 - CaF_2 または CaO - CaF_2 系フラックスを併用することである。たとえば、その結果をフラックスの種類と添加法ごとに示すと Table 5 が得られているが、その基本反応は次式である

Table 5. Sulphur contents in calcium bearing fluxes and 25% Cr-Fe alloy, and the sulphur distribution ratios.

Calcium Bearing Fluxes	(S) _{initial} in Flux	(S) _{final} in Flux	S _{final} in Metal	(S) _{final} /S _{final}
12 wt%CaC ₂ -CaF ₂ *	0.067%	1.58%	0.0022%	718
12 wt%CaC ₂ -CaF ₂ **	0.067	1.00	0.0013	769
6 wt%CaC ₂ -CaF ₂ *	0.013	2.00	0.0013	1538
18 wt%CaO-12 wt%CaC ₂ -CaF ₂ *	0.067	2.59	0.0021	1233
20 wt%CaO-CaF ₂ *	0.006	0.48	0.0007	685

* Supplied with plasma jet, ** Supplied separately from plasma jet

と考えられる。



すなわち、プラズマ・ジェットにのせてフラックスを供給すると、1 200~1 500 のごとく高い(S)/[S]が得られている。ただし、 $p_{\text{H}_2}=0.1\sim0.25$ atm の範囲がよく、これが高過ぎると Ca 蒸気が飛散して脱硫効率が低下する。また、CaC₂ を使用する場合、プラズマ中の H が働いて溶鉄への吸炭を防止することができる。

9. 結 言

以上に述べた研究の歩みは、“鉄鋼製錬におけるスラグと製錬反応の冶金学的研究”に集約されるが、ここでその重点項目ごとに、若干展望を述べてみたい。まず、その要点は下記のとおりである。

- (1) スラグ融体の性質（電導度および酸と塩基の概念）
 - 広範な物性の測定と構造解析
 - 反応性の高いフラックスの開発
- (2) 転炉スラグの脱 P
 - 有効利用，再資源化（民生と産業の調和）
 - 製鉄体系の合理化（経済性とのバランス）
- (3) 固体電解質を用いる酸素濃淡電池の応用
 - 新しい計測技術の開発→プロセス・コントロール
- (4) 溶鉄の脱酸生成物の生長と変化
 - 非金属介在物の制御→鋼質の安定化と向上
- (5) 溶鉄と固相との反応
 - 溶鉄の炉外処理技術，粉体吹込技術
- (6) 溶鉄と気相との反応
 - 冶金反応の制御
- (7) H₂-Ar プラズマによる高 Cr 鋼の精錬
 - 含 Cr 鉄鉱石の熔融還元（たとえば，ステンレス鋼の製造）

(1)については、スラグ融体の諸物性をさらに広く測定するとともに、その微視構造を解析することにより、反応性の高いフラックスが開発されることを期待する。

(2)については、いうまでもなく、製鋼スラグの用途拡大を計ることであり、ひいては経済性とのバランスにおいて、製鉄体系の合理化につながることを期待される。また、(3)~(6)については、上記に要約したとおりであり、(7)については、H₂-Ar プラズマを併用した含 Cr 鉄鉱石の熔融還元により、たとえばステンレス鋼を製造するなどの技術開発が期待できよう。

なお、本稿においては、内容構成の手続きもあつて、すべてを網羅するわけにゆかず、割愛した研究成果も若干残されている。幸いにして、引用文献に挙げたごとく、著者は多くの勝れた研究協力者に恵まれ、鉄冶金学分野でなにがしかの貢献をなし得たものと考えており、著者を育成していただいた本学の諸先生方、ことにこの分野の先覚者であられる故俵国一、故吉川晴十、故田中清治、故金森九郎、故雀部高雄および故芥川武の各先生方に心からお礼申上げる次第である。また、引用文献の各論文ごとに、その謝辞に掲げたごとく、研究時期のそれぞれに応じて数多くの諸氏にお世話になつている。併せて、それら諸氏に深く感謝しつつ本稿を閉じる。

文 献

- 1) 松下幸雄，森 一美：東京大学生産技術研究所報告，3 (1953) 4
- 2) R. SAKAGAMI and Y. MATSUSHITA: Report of the Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7 (1958) 4
- 3) 松下幸雄：鉄と鋼，42 (1956) 10, p. 945
- 4) 金森九郎，松下幸雄，新実稔生：鉄と鋼，40 (1954) 9, p. 842; 松下幸雄，新実稔生：生産研究，6 (1954) 9, p. 244
- 5) 前田正史，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，64 (1978) 11, S 597; 同誌，65 (1979) 11, S 668
- 6) 伊藤公久，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，65 (1979), 4, S 5
- 7) M. KAYASHIMA, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: J. Amer. Ceram. Soc., 61 (1978) 7-8, p. 311
- 8) 塩見純雄，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，63 (1977) 9, p. 1520
- 9) S. SHIOMI, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Proceedings, The 3rd International Iron and Steel Congress, Iron and Steel Soc. of AIME

- and ASM, (1978), p. 352
- 10) 塩見純雄, 前田正史, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 14, p. 2032
 - 11) Y. MATSUSHITA and K. S. GOTÔ: J. Faculty of Engineering, University of Tokyo (B), 27 (1964) 1
 - 12) Y. MATSUSHITA and K. S. GOTÔ: Thermodynamics, IAEA, Vienna, Proceedings of a Symposium, Vienna, 22-27 July (1965)
 - 13) 平岡照祥, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 55 (1969) 6, p. 470; T. HIRAOKA, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Trans. ISIJ, 11 (1971) 2, p. 102
 - 14) H. MABUCHI, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Met. Trans., 2 (1971) 5, p. 1503
 - 15) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 61 (1975) 2, p. 177
 - 16) H. HOSODA, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Trans. ISIJ, 16 (1976) 2, p. 115
 - 17) F. P. CALDERON, N. SANO, and Y. MATSUSHITA: Met. Trans., 2 (1971) 12, p. 3325
 - 18) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 56 (1970) 1, p. 14; Trans. ISIJ, 11 (1971) 1, p. 49
 - 19) 縫部 綴, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 55 (1969) 12, p. 965
 - 20) 梶原義雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 58 (1972), 9, p. 1193
 - 21) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62 (1976) 1, p. 43; Trans. ISIJ, 16 (1976) 12, p. 680
 - 22) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 8, p. 1244
 - 23) 金子恭二郎, 佐野信雄, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 14, p. 2292
 - 24) K. KANEKO, N. SANO, H. TAKEUCHI, and Y. MATSUSHITA: Proc., The 3rd International Iron and Steel Congress, Iron and Steel Soc. of AIME and ASM, (1978) p. 583