

技術報告

カルシアるつぼ中溶鉄の Al 及び Al 合金
添加による脱硫挙動出 川 通*・音 谷 登 平*²Desulphurization Behaviour of Liquid Iron in CaO Crucible by Adding Al
and Al Alloys

Toru DEGAWA and Tohei OTOTANI

Synopsis:

Experimental studies have been conducted on the desulphurization of molten iron, with different initial contents of both oxygen and carbon, in CaO crucible after adding Al or Al alloys such as Al-B, Al-Si, Al-Ba, and Al-Zr.

Desulphurization rate is shown to be affected by initial oxygen and carbon concentrations and to be significantly accelerated by the addition of boron with Al. These experimental results are interpreted based on the slagging reaction on the crucible wall and by the thermodynamic equilibrium between the crucible wall and the iron melt.

Key words: iron making; low carbon steel; desulphurization; CaO crucible; alloying element.

1. 緒 言

固体 CaO の存在下での溶鉄中の Al による脱酸・脱硫は、近年基礎的及び工業的に研究がなされ非常に有効な精錬法であることが認められつつある¹⁾²⁾。しかしながら低炭素溶湯中の反応初期における急激な同時脱酸・脱硫挙動についての詳細な機構や溶湯中の初期酸素濃度や炭素濃度の影響の解釈は未解決であり、この分野の報告も見当たらない。さらに Al 添加後の脱硫挙動及びその安定性に対する Al 添加量の影響等についてもほとんど知られていない。本脱硫反応を基にした精錬法を工業的に用いる場合にはこれらの因子は重要であり実験的に明確にする必要がある。

一方、Al 以外の元素の共存下での CaO による溶鉄の脱硫挙動も実用上極めて興味深い。そこで本研究では Al と種々の元素を組み合わせることで CaO るつぼ壁を活性化することを試み、CaO-Al-S への第三元素添加の影響を速度論的及び平衡論的に考察した。とくに酸素を多く含む溶湯へ Al を添加した時にるつぼ壁に形成される CaO-Al₂O₃ 系スラグの脱硫反応について実験的に調べた。本論文はこれらのデータをもとにして、CaO るつぼを用いた、より脱硫効率の高い方法についての基礎的

知見を得ることを目的とする。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材料

電解鉄に一級試薬 FeS を添加して初期硫黄濃度を、また高純度黒鉛を添加して初期酸素濃度、炭素濃度を調整した溶鉄を用い添加剤として Al、アーク溶解をした Al-B, Al-Zr, Al-Si 合金、及び Ar 1 気圧中 CaO るつぼ中にて溶解した Al-Ba 合金を用いた。これらの合金の化学組成を Table 1 に示す。

使用した CaO るつぼは内径 50 mm、外径 70mm、高さ 160 mm であり、特級試薬の CaO を 20 メッシュ程度に粉碎後 CaCl₂ とエタノールの混合液をバインダーとして作成³⁾した。るつぼに成型後 950℃ で 2 h 保持した後、取り出しすみやかに使用した。

Table 1. Chemical composition of Al-X alloys.

Al-X Alloy	Content of X (wt%)*
Al-B	B: 36.18
Al-Si	Si: 49.12
Al-Ba	Ba: 44.13
Al-Zr	Zr: 50.8

* Al: Balance

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 17 日受付 (Received Sep. 17, 1986)

* 三井造船(株)機械事業本部 工博 (Machinery Headquarter, Mitsui Shipbuilding and Engineering Co., Ltd. 3-16-1 Tamahara Tamano Okayama pref. 706)

*2 (株)メタル・リサーチ・コーポレーション 工博 (Metal Research Corporation)

2.2 溶解方法及び試料の調整

溶解には出力 10 kW, 50 kHz の真空・Ar 雰囲気兼用の高周波誘導溶解炉を用いた。酸素、硫黄、炭素濃度をあらかじめ調整した 500 g~1 kg の溶湯へ、1600℃, Ar 1 気圧下にて添加元素を所定量表面添加した。その後、所定時間ごとに内径 5 mm 径の不透明石英管を用い、約 25 g の溶鉄を吸引採取し水中に急冷した。試験採取中は溶湯の温度を Pt 熱電対及び光高温計にて測定し±10℃ に保持した。

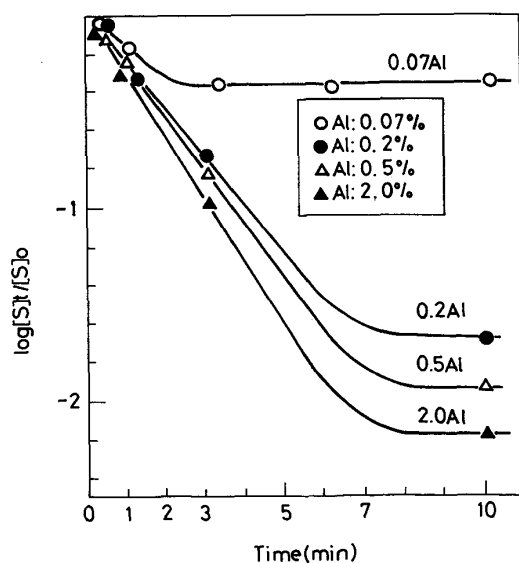
2.3 化学分析及び X 線回折法

吸引採取試料からガス分析並びに組成分析試料を削り出し残部について光学顕微鏡による非金属介在物の観察などを行った。また使用後のカルシアるつばの溶鉄と接していた内壁部を削り、粉末にして Cu ターゲットにて 30 kV, 12 mA の条件で、X 線構造解析に供した。

3. 実験結果

3.1 Al 添加量の影響

CaO るつば中の溶鉄に Al を添加したときの脱硫挙動は前報¹⁾に示したが基本的な各種の因子が脱硫に及ぼす影響については初期硫黄濃度以外はほとんど分かっている。最近 TURKDOGAN²⁾は、Al と CaO 共存時の脱硫反応平衡を熱力学的に計算し、両者の共用で非常に効果的な脱硫が期待できることを示したが実験的な検討はいまだ不十分である。そこでまず Al 添加時の脱硫挙動について、Al 添加量の影響を調べた。



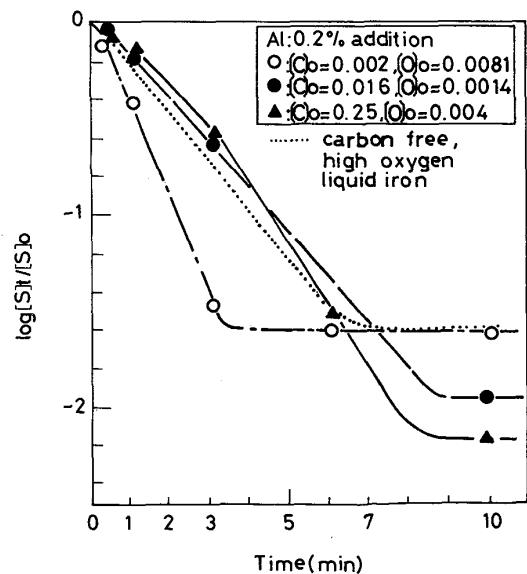
Under argon atmosphere at 1600°C

Fig. 1. Effect of the amount of Al addition on desulfurization rate of molten iron in calcia crucible.

Al 添加量を 0.07~2.0%, 初期酸素濃度 0.03%, 初期硫黄濃度 0.03% 程度の溶鉄の脱硫挙動を Fig. 1 に示した。同図より、Al 添加量が増えるに従い脱硫速度が増え見かけの平衡値が低下することがわかる。また同図により、脱硫初期反応は 1 次反応速度式に従うことがわかる。

3.2 炭素を含む低酸素溶鉄への Al 添加による脱硫

前報¹⁾において、Al 添加時の脱硫は脱酸生成物 Al_2O_3 の CaO るつば壁への付着が律速であると推測した。本報ではこの点を明確にするため真空炭素脱酸処理により初期炭素濃度 0.002~0.25%, 初期酸素濃度 0.001~0.008% 程度に調整した溶鉄中に Al を添加し脱硫挙動を調べた。Al 0.2% 添加後の硫黄濃度の経時変化を Fig. 2 に示した。特徴的なことは、初期炭素濃度が高いほど、初期脱硫速度は小さいが脱硫到達値は低いことである。すなわち平衡論的には炭素の存在で溶鉄中の硫黄の活量が上がり脱硫されやすくなることが予想されるのに対し、初期脱硫速度は相反する結果が得られた。初期脱硫速度の結果を前報の酸素を多く含む溶湯の脱硫速度 (Fig. 2 中の破線) と比べると初期炭素濃度が 0.002% 場合に脱硫速度が著しく大きくなっていることが特徴的である。また 10 min 後の硫黄到達値については脱硫速度とは逆に炭素含有量の高いほうからそれぞれ 3 ppm, 5 ppm, 6 ppm の値が得られた。これは炭素含有量の高いほうが、溶存酸素の除去が促進され、るつば壁面スラッグのサルファイドキャパシティの向上すること及び溶湯



$[C]_0$: Initial carbon content $[O]_0$: Initial oxygen content

Fig. 2. Effect of carbon content on desulfurization behaviour by adding Al in low oxygen molten iron.

中炭素より硫黄および Al 活量の増大することによって脱硫平衡に有利なためと考えられる。

これらの挙動をさらに検討するために、脱硫実験後のるつば壁の X 線回折を行った。実験後のるつば壁には低炭素溶鉄の場合 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が多く、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ も見られるのに対し高炭素溶鉄の場合には $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ のみで $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ がみられなかった。また庄司ら⁴⁾により報告されている FeO なども CaFeO_2 の形で確認された。このことは初期酸素量の多い溶湯に Al を添加した場合には $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を主体としたカルシウムアルミネートを形成するのにに対し脱酸生成物が形成されない場合には $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は形成されにくく $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ がるつば壁に形成されることを示している。

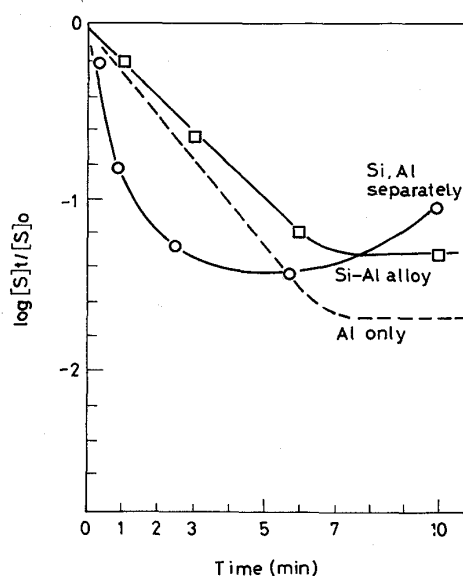
3.3 Al 2 元系合金添加による脱硫挙動

カルシアるつば中への Al 添加による脱硫作用はるつば壁におけるスラグ-メタル間反応によるものと推定されるが、ここではよりるつば壁を活性にするために Al に他の元素を加える複合脱硫を検討した。

複合添加元素として Al に B, Ba, Si, Zr を含む合金を添加したときの脱硫挙動を Fig. 3 に示した。Al 単独の場合に比較して Al-B 添加によって脱硫速度、到達値ともに向上するのに対して Al-Ba 合金添加の場合はほとんど差がない。また図には示してはいないが脱酸挙動は Al-B 合金添加, Al-Ba 添加ともに Al 単独の場合とほとんど差が無かった。一方 Al-Zr 添加は若干脱硫が良好であるが、Al-Si の場合には脱硫速度、到達値共

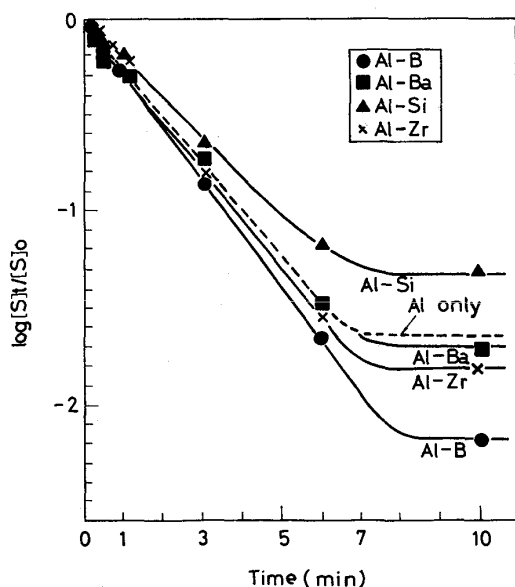
に悪化している。

これら元素の CaO るつば壁に対する挙動について更に詳しく知るために Si, B と Al の分割添加を行った結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。まず, Si または B を添加し, 10 min 後に Al を添加している。いずれも分割添加を行うことで Al を添加したときの脱硫速度は Al の単独添加よりも著しく速くなっている。しかしながら Si 添加の場合と B 添加の場合ではその後の明らかな脱



Additive: Each 0.2 wt% addition

Fig. 4. Desulphurization behaviour by different types of addition of Al, Si-Al alloy. In the case of separate addition Si followed by Al.



0.2 wt% Al addition at 1 600°C

Fig. 3. Behaviour of desulphurization by complex additives of Al and Al alloys.

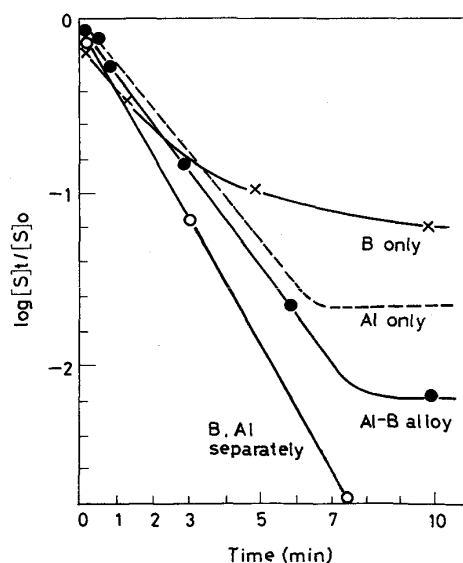
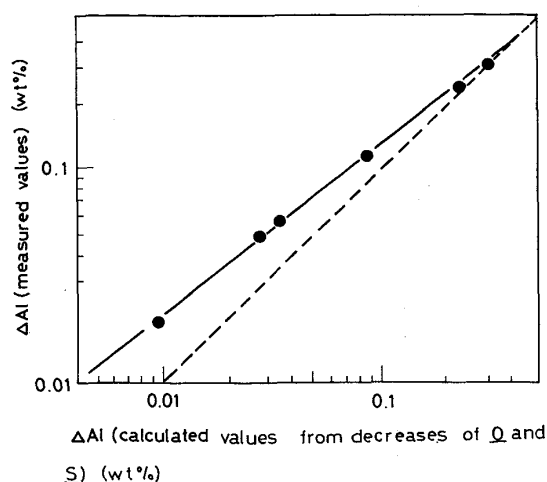


Fig. 5. Desulphurization behaviour by different types of addition of Al, B, Al-B alloy. In the case of separate addition, B followed by Al.



Under argon atmosphere at 1600°C

Fig. 6. Relation between calculated and measured values in decrease of Al in molten iron.

硫挙動の差がみられ、特に Si 添加の場合には添加 3 min 後ですでに脱硫はみられなく 6 min 以降では復硫する傾向にある。一方、B 添加の場合には復硫など見られず、脱硫効果が著しく平衡値も大きく低下している。これはるつば壁に形成されると推測される $X \text{CaO} \cdot Y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot Z \text{MmOn}$ 系スラグの融点低下に伴う流動性の増大による脱硫能の向上作用と生成したカルシウム・アルミネート系スラグの塩基度が原因していると思われる。また各実験に使用したるつば壁の X 線回折を行った結果、いずれもカルシウム・アルミネートを主体としているが、回折線の位置及びピーク値は異なっており添加元素の酸化物と CaO が結び付いて脱硫能になんらかの寄与をしていると推定される。

3.4 脱硫反応に伴う各種成分の変動

従来 CaO による脱硫挙動の解析は炭素飽和溶鉄または Si 含有溶鉄について多く行われてきた。その場合、脱硫反応の進行と共に CO ガスの発生、Si の減少などの現象が見られ電気化学的な解釈により反応機構の解明が行われている。一方著者らも CaO るつばでの酸素含有溶鉄への Al 添加実験において脱硫と同時に Al の減少を認めている¹⁾。

ここでは溶鉄中の Al、酸素、炭素及び Al と同時に添加した合金元素濃度の変化を硫黄濃度変化との関係において検討する。脱硫にともなう Al の減少量を Fig. 6 に示す。同図には酸素と結合して Al_2O_3 となった量及び反応式を $\text{CaO} + 3\text{S} + 2\text{Al} \rightarrow \text{CaS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ とした場合の硫黄の減少分をすべて Al に置き換えて求めた Al 減少量の計算値を実測値と比較した。また点線は 1:1 の対応を示している。この図から Al 減少量については全体

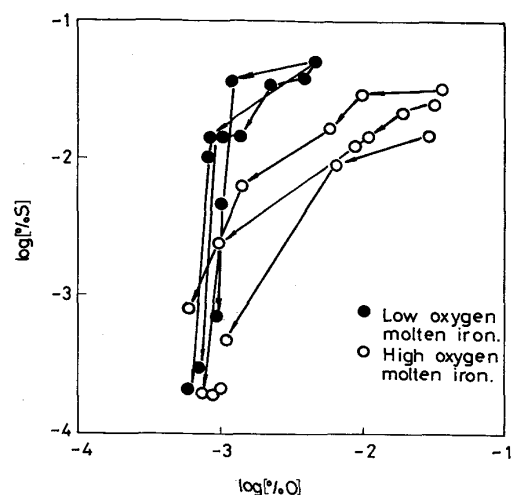


Fig. 7. Effect of initial oxygen content on the relation between [S] and [O] after adding Al in molten iron in calcia crucible at 1600°C.

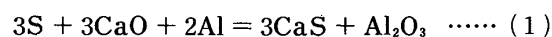
として良く一致している。これらのことからるつば壁界面においては Al_2O_3 の付着反応とともに Al の酸化に伴う減少が起こっているのが確認できる。

初期酸素濃度が高い場合と低い場合につき溶鉄中の酸素と硫黄の関係を Fig. 7 に示した。前者の場合には酸素濃度が $10^{-2}\%$ 程度から脱硫が始まっているが後者の場合には $10^{-3}\%$ まで酸素濃度が低下しないと脱硫は起らない。この原因は不明であるがるつば壁への Al_2O_3 の付着が影響していると推測される。また本実験におけるるつば壁の蛍光 X 線分析によると高酸素溶湯、低酸素溶湯どちらも鉄成分のカルシア中への溶込みが確認された。このことは Al の減少とカルシアによる脱硫反応に伴い、るつば壁界面で Fe も酸化されることを示している。

4. 考 察

4.1 CaO-Al 系, CaO-Al-C 系の脱硫平衡

FRUEHAN⁶⁾ は CaO と溶湯中の Al と硫黄の反応を Al_2O_3 生成反応(1)式と CaAl_2O_4 生成反応(2)式の 2 通りについて考察し CaAl_2O_4 生成反応のほうが実験値とよく合うことを示した。



また TURKDOGAN²⁾ も(1)式の反応として平衡関係を取り扱っている。

本実験結果においてはカルシウム・アルミネートの中でも $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (低炭素溶湯)、 $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ (高炭素溶湯)の存在が確認されているのでこの生成反応平衡を中心に検討する。

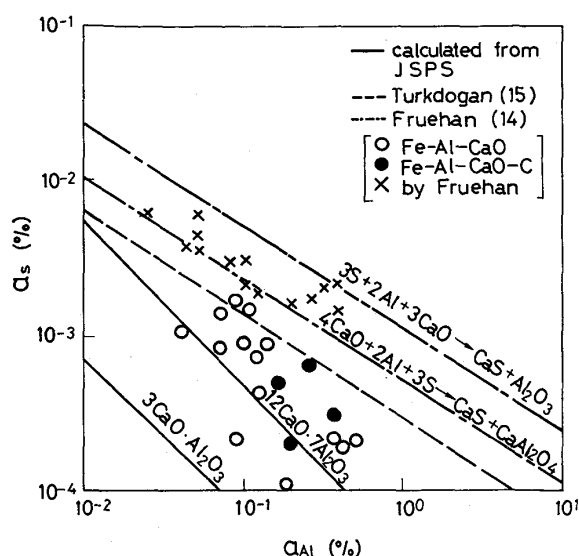


Fig. 8. Equilibrium relation between Al and sulphur in molten iron in calcia crucible at 1600°C.

スラブ反応を伴う脱硫において CaO と Al_2O_3 の活量の値によつて脱硫能は著しく異なることは良く知られている。ここでは脱硫平衡について 1600°C における熱力学的推奨平衡値⁷⁾を用いた計算結果と実験結果を比較する。

カルシウム・アルミネートによる脱硫平衡を求めるため 1600°C における CaO, Al_2O_3 の活量を REIN & CHIPMANN⁸⁾ による値を利用して $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合について計算した。この値を用いて a_S と a_{Al} の平衡関係を計算した結果を Fig. 8 に示す。なおこの計算で CaS 活量は 1 と仮定した。Fig. 8 には Al-CaO-S, Al-CaO-S-C 系の実験結果を併せて示した。実験結果から推定される酸化物組成はるつば壁の X 線回折結果によるカルシウム・アルミネート組成である Al-CaO-S (白丸) 系では $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 主体、Al-CaO-S-C 系 (黒丸) では $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 主体と比較的良く一致している。図中には TURKDOGAN⁶⁾ 及び FRUEHAN⁶⁾ らの計算値、実験値も併せて示したが今回の計算値及び実測値のほうが脱硫平衡が小さい結果が得られている。これは計算に用いた CaO, CaS の生成自由エネルギーの取りかたが異なること、CaO- Al_2O_3 系の各成分の活量の取りかたについても異なることによると思われる。また溶湯中 C が 0.01% 以下の低い濃度のとときと 0.1% 以上の高い濃度のとときの脱硫挙動が異なっていることは、 a_{Al} の大小に伴う平衡反応とるつば壁での反応において脱硫生成物の付着を伴う複雑な反応によるためと考えられるが詳細は不明である。

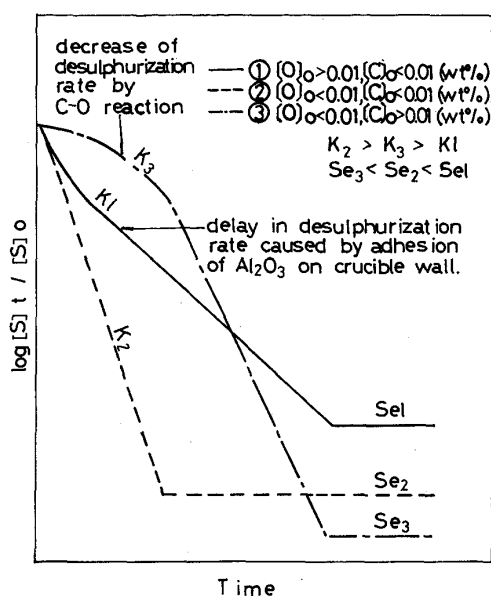


Fig. 9. Schematic diagram of effect of initial oxygen and carbon contents on desulphurization behaviour in molten iron in calcia crucible.

4.2 脱硫反応の律速段階と反応機構

炭素飽和溶鉄における CaO 系スラグによる脱硫の研究は数多くなされているが、炭素を含まない溶鉄の脱硫速度については竹内ら⁹⁾が $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグによつて検討し、Si 添加時の脱硫はスラグ側における S の移動律速であると結論しているのみである。

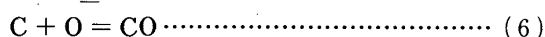
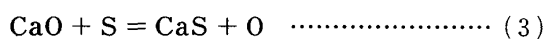
本実験においては CaO るつば壁に反応生成物としてカルシウム・アルミネート層が確認されるとともに前報¹⁾で示したように初期 S 濃度の違いによつて脱硫反応速度定数が異なっているので溶鉄中の S の移動律速であるとはいえず反応生成物層を通しての移動律速と考えられる。本実験結果における脱硫挙動は溶鉄中の初期酸素、炭素含有量の差により同一量の Al を添加した場合に下記 3 種の挙動に分類される。すなわち①高酸素、低炭素溶鉄、②低酸素、低炭素溶鉄、③低酸素、高炭素溶鉄でありこれをまとめてモデル化し Fig. 9 に示す。①を基準にして考えると低炭素、低酸素溶鉄においては脱硫加速側に、また高炭素、低酸素溶鉄においては炭素含有量が多くなるほど初期脱硫速度が減速側にずれる。

Fig. 9 の結果を溶鉄中への Al 添加により生成する Al_2O_3 のるつば壁への付着機構に基づいて検討する。溶鉄中の酸素は Al 添加によつて溶存酸素は急激に脱酸平衡値まで低下していると考え、初期酸素量による溶湯性状の差は脱酸生成物としての Al_2O_3 の量が多いか、少ないかで、Al 添加直後からの脱硫挙動はるつば壁での CaO- Al_2O_3 系スラグ反応が影響してくると思えられ

る。低炭素高酸素溶湯における脱硫初期の 1 次反応式からのずれについては Al 脱酸時の酸素減少量が Al_2O_3 としてるつば壁に付着したと考えると、初期酸素量の高い溶湯はるつば壁のカルシウム・アルミネート化によるスラグの生成に対して Al_2O_3 の付着量増加にともなう CaO 活量の低下により脱硫速度が低下したと考えると説明できる。

モデルによれば炭素によつてある程度脱酸が済んでいたほうが脱硫平衡値が低く脱硫速度も速いことが予想される。実際、Fig. 9 の②で示した低酸素、低炭素溶鉄中における脱硫速度がもつとも大きいことがわかる。

これまで脱硫反応を(1)式のようにマクロ的に扱ってきたが実際はるつば壁にて次のような反応が起こっていると推定される。



このような考えに基づけば溶鉄中初期酸素濃度の少ない場合でも脱硫挙動及びるつば壁におけるカルシウム・アルミネートの生成が脱酸生成物の付着がなくても説明できる。一方、炭素含有溶鉄において炭素濃度がふえると初期の脱硫速度が遅くなる現象 (Fig. 9 参照) はるつば壁界面における Al の酸化反応と並行して CO 反応が起こり CO 気泡が物理的に脱硫反応を妨害するためと推定される。

以上をまとめると①高酸素、低炭素では Al_2O_3 のるつば壁への付着により脱硫速度が低下し、②低酸素、低炭素溶鉄では CO 反応が関与しない反応であり、③低酸素、高炭素溶鉄では CO 反応が関与する脱硫挙動であるといえることができる。

4.3 Al-M 合金添加による脱硫

4.3.1 Al-Si 合金の添加による脱硫

Al-Si 添加によりるつば壁に $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の低融点スラグ層が形成されると期待される。しかしこの場合 SiO_2 を含む CaO の活量の低下も予想される。

この点をさらに詳しく検討するために溶鉄中への Si と Al の分割添加実験を行った。その結果は Fig. 4, Fig. 5 に示したが合金添加と分割添加では脱硫に著しい差が見られる。すなわち Si 添加後に Al 添加するとその直後に急激な脱硫するが到達値は比較的高いのに対して合金で添加すると初期の脱硫速度は速くないが到達値は低い。いずれの場合も到達値は Al 単独の場合より高い。分割添加の場合 Si の添加により SiO_2 の形成、付着によつてるつば壁の低融点化が起こりさらに Al を

添加することでスラグの流動性が向上し脱硫速度は増大するが、 SiO_2 がない場合よりも CaO の活量が低下するために到達硫黄濃度が増加すると考えられる。このように SiO_2 のるつば壁への付着により脱硫挙動は大きく異なることが認められた。

4.3.2 Al-B 合金による脱硫

CaO 系スラグの脱硫反応において B_2O_3 添加による低融点化にともなう脱硫能の向上が報告¹⁰⁾されている。また RICHARDSON¹¹⁾ らによる $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 系に関する活量及び融点の検討結果によると、本 CaO るつば溶解の場合にも B により Al 添加時の脱硫が促進される可能性がある。実際 Al-B 合金は脱硫速度、到達値とともに用いた合金のなかでは最も良い結果 (Fig. 3) が得られた。

4.3.3 B と Si の分割添加による脱硫

B による CaO るつば壁面の活性化をさらに促進するために溶鉄中に B と Al を分割して添加することでさらに著しい脱硫挙動が認められた (Fig. 5)。Al と B と共存によりるつば壁界面におけるスラグ組成に B_2O_3 が加わることに伴う低融点化により粘性の低下がおこる。またスラグ化した CaO 成分の増大が起こったことを示していると推定される。分割添加の効果は B を Al よりも先に添加することで $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ 組成物がるつば壁に形成され、Al-B 合金のときよりも B の効果が有効に作用したためと思われる。

4.3.4 Al-X 合金による脱硫

X 元素として上記の Si, B の他に Ba, Zr を Al と合金化して溶鉄中に添加したがいずれも著しい改善結果はなかつた (Fig. 3)。

まず Ba の添加については脱酸生成物として $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ が考えられるがこの化合物は X 線解析で確認できなかった。これは Al-Ba を溶湯へ添加すると、Ba のまゝに Al が酸素と反応し脱酸生成物として $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ が形成されなかつたためと思われる。仮に BaO を生成したとしても CaO-BaO 系状態図¹²⁾からもるつば壁のカルシウム・アルミネートの BaO による融点降下効果が見られないことより本実験結果においても脱硫作用への影響は少なかつたと推察される。

また Zr の共存の寄与がほとんどないのは CaO-ZrO_2 系では低融点の化合物を持たない¹²⁾ためるつば壁が低融点化しないためと考えられる。

5. 結 言

カルシアるつばを用いて溶鉄中に Al 添加することによつて生じる脱硫挙動について酸素、炭素、硫黄などの含有量および Al 添加量の影響を調べ、さらに Al と共同

添加元素として Si, B, Ba, Zr を選び合金または分割添加を行いその脱硫平衡関係および脱硫速度について検討した結果次のことが判明した.

(1) CaO るつば中, 酸素含有溶鉄への Al 添加による脱硫作用は CaO るつば壁のスラグ化反応が原因と考えられこの機構として酸素含有溶鉄中では脱酸生成物である Al_2O_3 の付着が見られることからこの反応がるつば壁のスラグ化を促進していると考えられる.

(2) 脱硫平衡関係はるつば壁に生じると予想される各種カルシウム・アルミネート組成をもとに計算した溶鉄中での Al と S の平衡に関する値と本報の実験結果はよく一致し, 生成酸化物組成が重要である.

(3) カルシアるつば中 Al 添加による脱硫速度は溶鉄中の初期酸素濃度及び炭素濃度に大きく左右され低酸素, 低炭素溶湯において最も速い. 脱硫反応機構は溶鉄中の酸素および炭素の濃度に依存する.

(4) Al と同時に添加する元素として B が最も脱硫促進効果があり, 特に B を Al に先行した場合に効果的であつた. これはるつば壁への B_2O_3 の先行付着によるカルシウム・アルミネート層の低融点化による脱硫速度の向上と平衡 S 濃度の低下が原因と推定される. 一方, Si 添加については脱硫到達値を上昇させ, Ba, Zr 添加による脱硫挙動の変化は小さい.

最後に本論文をまとめるにあたり御討論, 御指導下さいました, 東北大学 萬谷志郎教授に厚くお礼申し上げます.

文 献

- 1) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 1569
- 2) E. T. TURKDOGAN: Arch. Eisenhüttenwes., **54** (1983), p. 1
- 3) 佐藤 敬, 高橋利次, 松本 昇: 鑄物, **49** (1977), p. 162
- 4) 庄司武志, 満尾利晴, 八太好弘, 尾野 均, 森 久, 甲斐 幹: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 609
- 5) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1133
- 6) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 287
- 7) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補版) (日本学術振興会, 製鋼第 19 委員会編) (1984)
- 8) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 415
- 9) 竹内栄一, 岸本 誠, 森 克己, 川合保治: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1704
- 10) J. CHIPMAN: Physical chemistry of process metallurgy, **1** (1959) [Interscience Publishers]
- 11) F. D. RICHARDSON and C. J. FINCHAM: J. Iron Steel Inst. (1954) Sep., p. 4
- 12) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1979) [ASM]