

© 1987 ISIJ

Ca 添加連铸铸片における MnS 及び Ca 系介在物の晶出挙動

技術報告

北村 信也*・宮村 紘*・福岡 功博*

The Precipitation Behavior of MnS and Ca-containing Inclusions in Ca-added CC Slabs

Shin-ya KITAMURA, Ko MIYAMURA and Isahiro FUKUOKA

Synopsis:

Distribution of Ca-oxide, Ca-sulfide and MnS in Ca-added CC slabs has been investigated by new X-ray microanalyser (CMA). Although the relation between the amount of MnS and ACR and ESSP which had been proposed as parameters indicating the degree of shape control was found, it was not quite satisfactory since MnS formation was observed to be suppressed by Ca addition even in the slab in which oxygen content was too high to form CaS according to the ACR or ESSP concept.

On the other hand, calcium-aluminate inclusions were found to be classified into the following two types:

- i) Ca+O type; Calcium-aluminate covered by thin S enriched zone.
- ii) Ca+S type; Calcium-aluminate enriched by S in the whole region.

The Ca+S type inclusions were mainly observed in the segregated area.

A thermodynamical consideration as well as the above experimental results revealed that the desulfurization by calcium-aluminate during the solidification had the dominant importance in the shape controlling mechanism. This desulfurization mechanism by calcium-aluminate inclusions qualitatively explains the above described deviation of the experimental results from the prediction by ACR or ESSP concept.

Key words: Ca-added steel; MnS precipitation; calcium-aluminate inclusion; shape controlling mechanism; solidification; solute segregation; X-ray microanalyser.

1. 緒 言

鋼中に含まれる S は凝固時の偏析により濃化されやすく、連铸铸片の中心偏析部のような強度の偏析が生じるところにおいて、MnS の晶出を引き起こすことは広く知られている。この MnS は、製品の靱性に著しく有害なため、近年では、MnS の晶出を抑制するために Ca を添加することが一般的となりつつある¹⁾²⁾。

鋼の Ca 処理に関しては、MnS の晶出を防止するための適正な添加条件の検討³⁾⁴⁾の他に、介在物が低融点のカルシウムアルミネートへ変化し形態が球状化するという利点から、形態制御機構に関する検討⁵⁾や、Ca-Al-O 間の平衡関係に関する研究⁶⁾⁷⁾など、数多くの報告がある。

一方、最近、耐水素誘起割れ鋼に代表される材質要求の厳格化により、従来にも増して微細な MnS の晶出を抑制する必要性が強調されつつある⁴⁾。これに対応して、精錬技術の進歩により極低 S 鋼の溶製が可能となり、さ

らに、分析技術の進歩にともない、従来は光学顕微鏡観察によりおこなわれていた铸片での MnS 晶出量の測定も、新 X 線マイクロアナライザー (CMA) の開発⁸⁾により、定量的な解析が可能となった。この、CMA による分析結果では、従来の MnS 晶出抑制条件を満たしている铸片でも、中心偏析スポットの大きさによつては、MnS が存在することが指摘されており⁹⁾、凝固中の反応をも考慮した¹⁰⁾新しい MnS 晶出抑制機構の解明が望まれている。

このようなことから、本研究においては連铸铸片の中心偏析部の MnS 晶出状態を CMA により分析し、従来知見との比較をおこなうとともに、Ca の酸化物や硫化物の铸片内での分布状態の調査等により、Ca 添加による MnS 晶出抑制機構に関する検討をおこなった。

2. 実験方法

調査をおこなった铸片は、八幡製鉄所第 1 製鋼工場の垂直型スラブ連铸機で铸造されたもので、Ca は、DH

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 5 月 23 日受付 (Received May 23, 1986)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahata-higashi-ku Kitakyushu 805)

による脱ガス処理後に取鍋内へ Ca-Al ワイヤーを用いて添加している。鑄造された各鑄片の鑄造方向に垂直な断面を切断し、スラブの偏析状態をエッチプリント法¹¹⁾により調査した後、中心偏析の最も強い場所から CMA 分析用の試料を採取した。また、1 部の試料については表層下約 30 mm の位置からも試料を採取し、Ca 添加による MnS 晶出抑制機構の調査に供した。これと同時に、中心偏析部から、 $\phi 5$ mm のドリルを用いて分析試料を採取した。その結果を、本研究に用いた全試料について、Table 1 に示す。

CMA 分析条件を Table 2 に、介在物の判定基準を Table 3 に示す。CMA による 2 次元濃度分布の測定においては、介在物が精度良く検出でき、かつ、できうる限り広面積にわたる情報が得られるという条件から、最適な X 線ビーム直径と分析面積とを決める必要がある。まず、分析面積について考えると、連鑄スラブの中心偏析部にある偏析スポットは、エッチプリント観察によると約 1 mm 以上の円相当径を持つ場合があり、また、電磁攪拌により生じた粒状晶部にあるネット状凝固組織は、約 2 mm の円相当径を持つ場合があること¹²⁾ から、少なくとも、5 mm $\times$ 5 mm 以上は必要であると思われる。一方、ビーム径について考えると、ビーム径が小さいほど微小な介在物まで検出できる利点はあるものの、必要面積内を分析するために長時間を要し現実的ではない。そこで、本研究においては、約 2 μ m 以上の MnS が検

出できるとされている¹³⁾ 10 μ m のビーム径を用いて、5 mm $\times$ 5 mm の面積を分析することとした。

次に、各測定点において、各元素の濃度がある値以上になった場合に、その点を介在物と判定するための基準濃度を定義する必要がある。本来、この値は熱力学的に決定される溶解度積で定義されるべきであるが、ビーム径よりも小さな介在物の場合には適用できなくなる。そこで、まず、Ca 及び S については、後述するように、介在物に対応する位置に高い濃度ピークが明瞭に認められるため、各分析点における X 線強度を、全測定面積に対して統計処理して得られる平均値 ($\bar{x}$) と、標準偏差値 (σ) とを用い、(1) 式で示される値 (x) を基準濃度とした。

$$x = \bar{x} + 5\sigma \quad \dots\dots\dots (1)$$

また、Mn については、EPMA を用いた中心偏析部の分析結果で得られている最大偏析度が約 2 であることから¹⁴⁾、偏析スポットと分離するため、平均濃度の 2.25 倍を基準濃度とした。

なお、O については、精度上の問題から分析はおこなわなかった。

以後、Mn と S の濃度が、同時に基準濃度をこえた位置を Mn+S、Ca と S が基準濃度をこえた位置を Ca+S、Ca のみがこえた位置を、酸化物と仮定し、Ca+O と称することにする。

3. 実 験 結 果

3.1 各介在物の実態調査結果

分析結果の 1 例として、中心偏析部において、Mn が平均濃度の 1.3 倍以上に濃化した領域を表したものを、Photo. 1 に示す。Fig. 1 は、Photo. 1 の A-A 部について、1 ライン分のデータを抽出して描いた 10 μ m ビームでの線分析に相当する結果であり、図中の水平線は、前章で述べた各元素の介在物を判断する際の基準濃度である。これより、Ca、S、Mn のいずれにおいても、介在物に相当する位置には明瞭なピークが見られることがわかる。このようにして、Mn+S、Ca+S、Ca+O と判断された位置についての、代表的な各元素の特性 X 線像を Photo. 2 に示す。Mn+S について見ると、その位置に約 10 μ m 程度の MnS が認められるが、Table 1 に示したすべての試料において、観察された MnS は中心偏析部にのみ存在し、その形態は、Ca を添加していないものも含めて SIMS の分類¹⁵⁾ による I 型、もしくは III 型であり、II 型のものは認められなかった。一方、Ca+S の位置には、主に、カルシウムアルミネート中に S が共存している型の介在物があり、Ca+O の位置

Table 1. Composition of samples.

No.	C	Si %	Mn	P	S ppm	O	Ca	Al %
1	0.11	0.37	1.50	40	18	35	36	0.027
2	0.13	0.25	0.85	180	28	47	20	0.057
3	0.12	0.29	0.82	20	6	12	0	0.065
4	0.06	0.22	1.07	20	6	15	36	0.032
5	0.08	0.26	1.49	50	28	35	27	0.029
6	0.13	0.46	1.41	20	23	14	38	0.025
7	0.06	0.25	1.20	17	4	13	21	0.028
8	0.08	0.27	1.47	20	23	35	0	0.049
9	0.08	0.29	1.12	20	9	12	30	0.029

Table 2. Conditions for CMA measurement.

Beam diameter	10 μ m
Measured area	5 $\times$ 5 mm
Measured elements	Mn, S, Ca
Integration time	80 ms

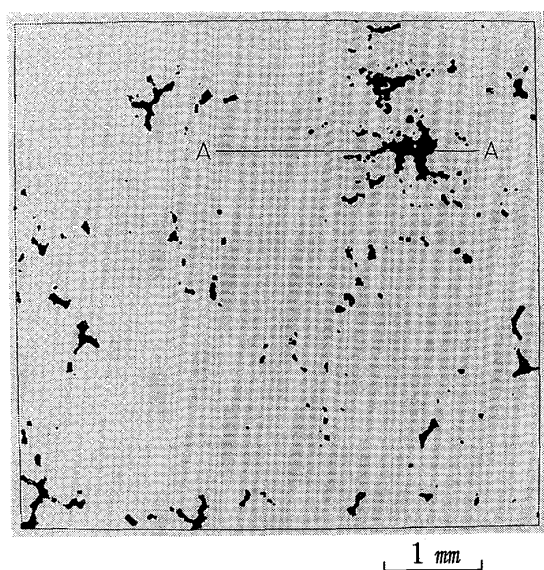
Table 3. Threshold level for Mn, S, and Ca to classify inclusions.

	Threshold level
Mn	$\geq 2.25 \text{ Mn}^0$
S	$\geq X_S + 5\sigma_S$
Ca	$\geq X_{Ca} + 5\sigma_{Ca}$

Mn⁰: Average Mn concentration

X_i: Average X-ray intensity for element i

σ_i : Standard deviation of X_i



Black region indicates Mn segregates over 1.3 times of average concentration

Photo. 1. Example of CMA analysis.

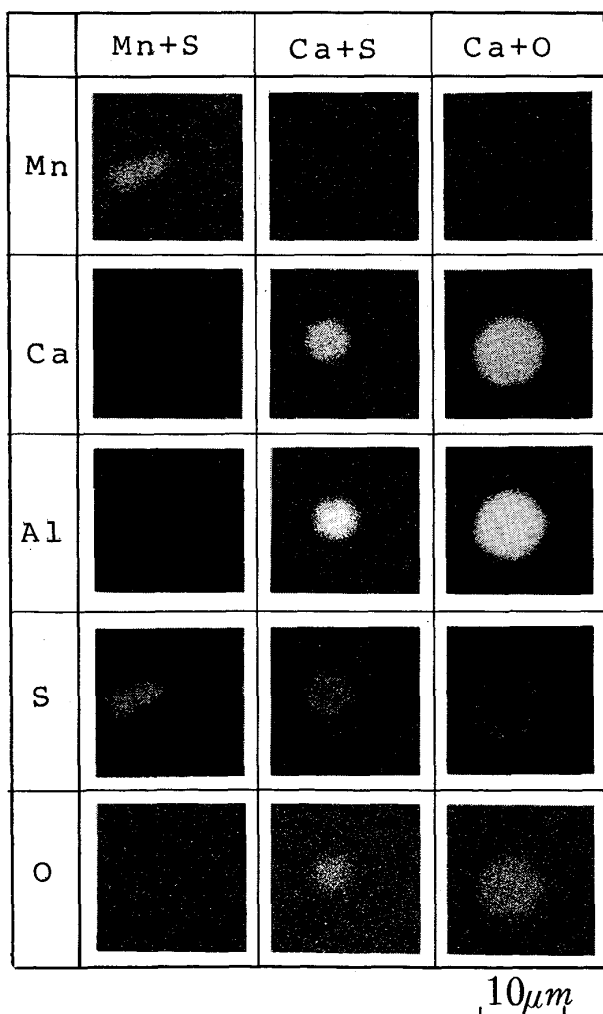


Photo. 2. Typical X-ray image of the three types of inclusion.

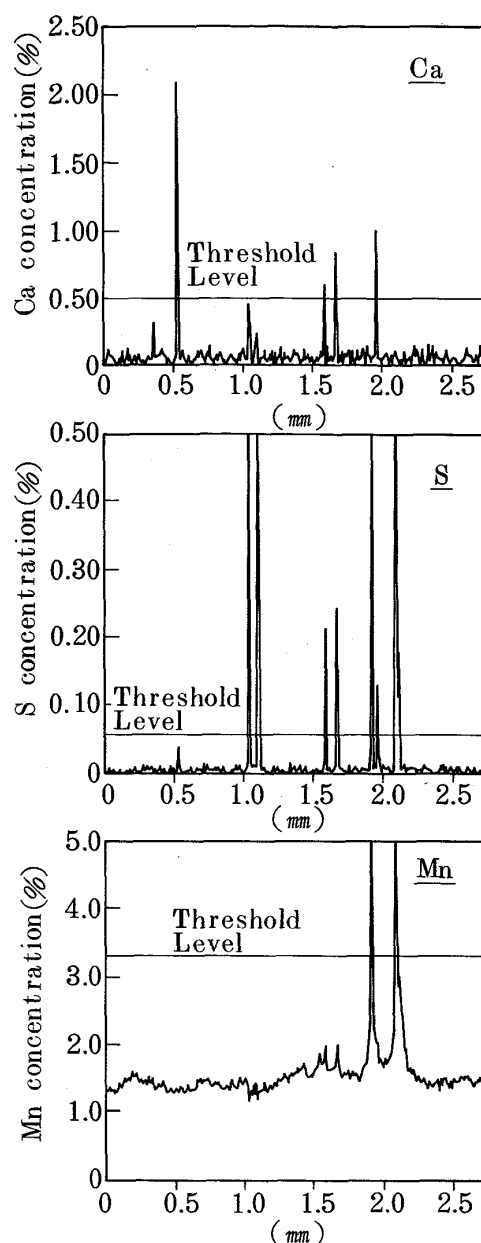


Fig. 1. Line analysis of A-A line in Photo. 1.

には、周囲をS濃化層がうすく取りかこんだ型のカルシウムアルミネートが存在していることがわかる。Table 4は、各介在物の定量分析結果の1例であるが、Ca+S型介在物の組成は、Ca+O型のものの周囲の部分と類似した組成となつていようである。

また、定性的な傾向としては、低S、低O鋼には、主にCa+S型が多く認められたが、純粋なCaSは見出せなかった。

3.2 中心偏析部の MnS 晶出調査結果

以上のような結果より、まず、中心偏析部におけるMnSの晶出に関する調査をおこなつた。試料は、Table 1に示したものすべてを用い、中心偏析部において、

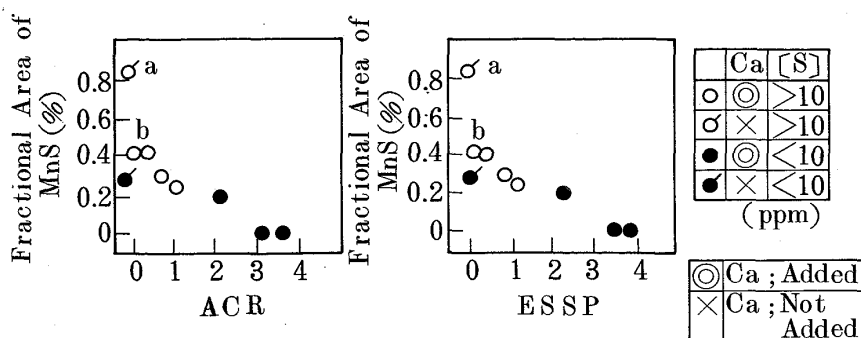


Fig. 2. Relation between ACR, ESSP and fractional area of MnS.

Table 4. Composition of typical inclusions.

Type	Sample No.	Analysis site*	Composition of Inclusion (wt %)				
			Mn	S	Ca	Fe	Al
Mn+S	5	C	62.29	36.15	0.12	2.57	0.002
Ca+O	5	C	0	0	33.21	1.63	26.15
	5	E	1.63	8.27	21.40	14.53	20.76
Ca+S	5	C	2.17	7.52	18.91	12.10	23.33
	7	C	0.06	17.05	31.42	7.22	8.31

* C : Center of the inclusion
E : Fringe of the inclusion

Mn が平均濃度の 1.1 倍以上に濃化した部分を偏析部とした場合、円相当直径が約 1 mm の偏析スポットに注目し、その偏析スポット中における Mn+S 型介在物の占有面積率を測定した。調査結果を、従来、Ca 添加による MnS 晶出制御に関して提唱されている代表的パラメーターである ACR³⁾ と ESSP⁴⁾ により整理したものを Fig. 2 に示す。

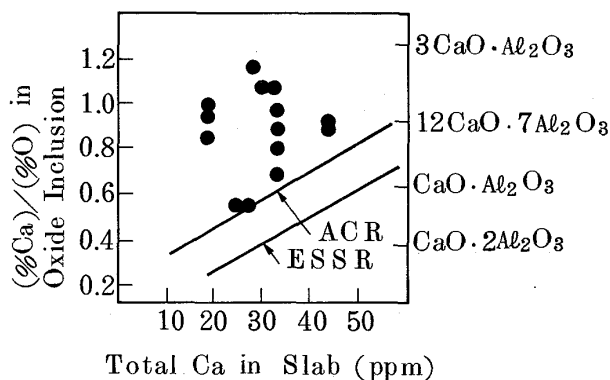
$$ACR \equiv ([\%Ca] - (0.18 + 130[\%Ca]))[\%T.O.] / (1.25[\%S]) \quad (2)$$

$$ESSP \equiv ([\%Ca](1 - 124[\%T.O.] / (1.25[\%S])) \quad (3)$$

これより、ACR や ESSP が増すほど MnS の面積率が低下する傾向が認められ、従来の実験結果と、定性的には対応していることがわかる。しかし、拜田らの結果では³⁾、ACR が 1 以上であれば鋼板の A 系介在物が、ほぼ無くなっているのに対し、本実験結果で MnS 占有面積率が 0 となる ACR は、約 3 となつている。この点に関しては、測定したスラブのマクロ偏析レベルや、各元素の分析精度等の問題があり、今後の研究課題であろう。

ところで、この他にも、次の 2 点が十分には説明できないようである。

i) ACR や ESSP が 0 の鋼片であつても、Ca を添加していないものに比べて、全酸素濃度が高いために 0 となつたものの方が、同程度の [%S] でも MnS 晶出量が少ない (Table 1 の No. 8 に対応する Fig. 2 の a

Fig. 3. Composition of CaO-Al₂O₃ inclusions.

点と、No. 2 に対応する b 点の比較)。

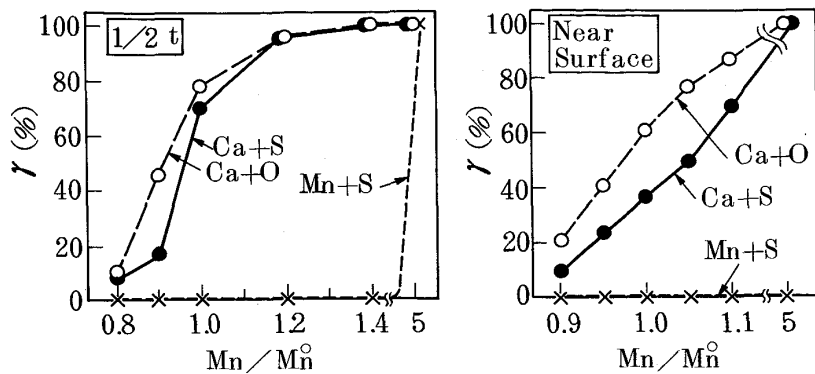
ii) Ca を添加していないものでも、[%S] を 6 ppm まで低下させることにより、[%S] が 15~30 ppm で ACR や ESSP が 0~1 のものと同程度の MnS 量になる。

ACR と ESSP は、基本的には同一の考え方をもち、全 Ca 量から、O と結びつく Ca 分を除いたものと、反応する S 量とのモル比に対応する値であり、両者の差は仮定したカルシウムアルミネートの組成によるものでしかない。そこで、本調査材におけるカルシウムアルミネートの組成を CMA で定量分析した結果を Fig. 3 に示すが、ほぼ Ca₁₂Al₁₄O₃₃ に相当し、図中に示した ACR や ESSP が仮定した組成とは、大幅に異なつてることがわかる。

3.3 Ca 系介在物の存在位置に関する調査結果

次に、Table 1 の No. 5 と No. 7 の鋼片を用い、各介在物の存在位置を調査した。Fig. 4 に、No. 5 スラブにおける中心偏析部と表層部の分析結果を示す。ここで、縦軸及び横軸の表示方法を以下に示す。

まず、各介在物について、全分析領域 (A) の中で測定された介在物、個々のサイズを求め、その総和を計算する (a)。次に、ある Mn 偏析度 (α) 以下の濃度を持つ領域 (P) のみに視野を限定し、その中に含まれる介



$$\gamma \equiv \frac{\text{Area of each inclusion in the area under the threshold segregation level}}{\text{Total area of each inclusion in the total measured area}} \times 100$$

Fig. 4. Relation between Mn segregation ratio and γ for center and near surface samples.

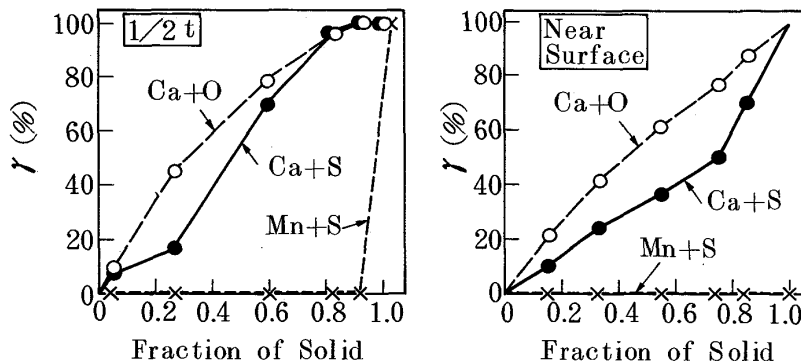


Fig. 5. Relation between γ and fraction of solid.

在物の個々のサイズを求め、その総和を計算する(b)。これより得られる a と b の比を γ で表し ((4)式)、それを縦軸とし、一方、 α の値を横軸として表示したものが Fig. 4 である。

$$\gamma \equiv (b/a) \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

一方、ここにおいて、 P の領域が、Mn の固相内拡散が遅いため凝固時の固相部分に相当する、つまり、Mn の等濃度分布曲線が凝固フロントの進行の履歴を表していると仮定し、(5) 式により、縦軸を固相率 (f_s) 変換したものが、Fig. 5 である。

$$f_s = (P/A) \dots \dots \dots (5)$$

これより、Mn+S 系晶出物は、中心偏析部で、かつ、Mn が非常に濃化した凝固最終部にのみ存在していることがわかり、一方、Ca+S 系介在物について見ると、中心偏析部においても表層部においても、Ca+O 系のものに比べて Mn 偏析度の高い部分に存在している割合が高いことがわかる。この傾向は、全酸素濃度が低い No. 7 スラブでも同じであり、また、最近報告されている福田らの調査結果⁹⁾ や、松宮らの理論検討結果¹⁰⁾ とも対応している。

このことを確認するため、No. 5 スラブの表層部の試料について、任意の球状介在物約 30 個について特性 X 線像を撮影した後、同一表面を腐食し凝固組織を現出させ、それらの晶出位置を調査した。結果を Table 5 に

Table 5. Fraction of inclusions observed by etching.

	Type A	Type B
Dendrite arm	42%	16%
Interdendrite zone	6%	36%

Type A : Ca+O in Photo. 2

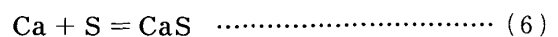
Type B : Ca+S in Photo. 2

示すが、Fig. 5 に対応し Ca+S 系のものはデンドライト樹間に存在し、Ca+O 系のものはデンドライト幹部に存在する割合が高いことがわかった。

4. 考 察

以上の結果に基づき、以下で、Ca 添加鋼の MnS 晶出抑制機構についての考察をおこなうが、MnS の晶出抑制条件に対しては、マクロ的な成分濃化や偏析スポットサイズを考慮する必要がある、本研究結果のみから議論することは不十分であると考えられる。そこで、ここでは、主に 3・2 章における i) に対する検討をおこなうことにする。

従来、Ca 添加による MnS の晶出抑制機構としては、溶鋼中や凝固中に (6) 式の反応により CaS が晶出し、凝固末期の残溶鋼中での $[\%S]$ が低下するためとされており、そのため、いわゆる溶解 Ca や溶解 S の量が重要な因子となつている^{3)~5)}。



そこで、まず、本調査材について、溶鋼中での反応に対する熱力学的検討を加えた。考慮した反応と ΔG^0 を Table 6 に示す¹⁸⁾。

計算は、最初に各元素がすべて溶解したと仮定し、各反応の ΔG を求め、最も ΔG の小さい反応を微量量進行させることにより、各成分の活量を変化させ、再び ΔG を計算する、という手順を、すべての反応の ΔG が 0 になるまで続けるという方法でおこなった。ただし、実際には、計算時間の制約より ΔG の絶対値が 2 kJ/mol 以下となつたところで計算をうちきつた。ここで、各元素の活量は重量パーセントを用い、各介在物の活量は、MnS を除いた介在物が互いに固溶しあうと仮定し、そのモル分率で表すこととした。また、MnS の活量は 1 とした。

No. 5 スラブに対する計算結果を Table 7 に示すが、Fig. 4 に見られるように、カルシウムアルミネートの周囲や内部に S が濃化しているものが認められたにもかかわらず、計算によれば、溶鋼中での CaS の生成はほとんど起こらず、また、溶解 Ca 量が非常に少なくなるため、凝固中の偏析濃化による CaS の生成も量的に期待できないことになり、調査結果を説明することはできない。このことは、凝固過程での (6) 式の反応による溶解 Ca 量や溶解 S 量の変化といった従来の考え方は、Ca 添加鋼における MnS の晶出に関して、不十分なものであることを示していると思われる。

ところで、本調査結果と熱力学計算結果とを合わせると、No. 5 スラブのような例においては、溶鋼中にあつた溶解 S は凝固中にカルシウムアルミネートへとり込まれていくことを示していると考えられる。もし、凝固中の脱 S 反応にカルシウムアルミネートが、直接、寄与するならば、量的に見ても残溶鋼中の溶解 S を低下させ、

Table 6. Reactions included in the precipitation mechanism consideration.

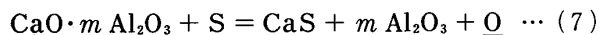
	(J/mol)
$\text{Ca} + \text{O} = \text{CaO}$	$\Delta G^0 = -639\,280 + 149.19\,T$
$\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$	$\Delta G^0 = -530\,319 + 118.61\,T$
$\frac{2}{3}\text{Al} + \text{O} = \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G^0 = -402\,190 + 130.61\,T$
$\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$	$\Delta G^0 = -131\,807 + 79.20\,T$

Table 7. Result of calculation for No. 5 slab.

	Concentration (%)	
	Total	Dissolved
S	0.0028	0.00215
O	0.0035	0.000132
Al	0.029	0.0261
Ca	0.0027	5.754×10^{-8}
Mn	1.49	1.49

MnS の晶出抑制にも十分な効果を持つことが期待できる。そこで、次に、カルシウムアルミネートと S との反応の可能性を検討する。

カルシウムアルミネートと S との反応としては、(7) 式で示される脱 S 反応が考えられる。



この反応は、通常、溶鋼中では、あまり大きな脱 S 能は持たないとされているが⁷⁾、凝固時の成分変化を考慮した場合についての報告はない。そこで、No. 5 スラブに対して、凝固の進行に伴う (7) 式の反応の ΔG の変化を試算した。ここで、まず、各成分の凝固前の溶鋼中における溶解量を前記の手法により求め、その値を基準にして、(8) 式により¹⁶⁾ 偏析による濃度変化を計算した。

$$\frac{C_L}{C_0} = \left\{ 1 - \left(1 - \frac{\beta k}{1 + \beta} \right) f_s \right\}^{\frac{k-1}{1+\beta}} \cdots \cdots (8)$$

$$\beta = 4 D_s t_f / L^2$$

ここで、 C_L は液相濃度、 D_s は固相内拡散係数、 k は平衡分配係数、 f_s は固相率を示し、部分凝固時間 (t_f : s) と、デンドライト 1 次アーム間隔 ($2L$: cm) との関係は (9) 式を用いた¹⁷⁾。また、 L は CC スラブ 1/2 厚部に相当する値として 1 mm とした¹⁹⁾。

$$(2L \times 1000) = 265 \times t_f^{0.49} \cdots \cdots (9)$$

計算に使用した物性値を Table 8 に示すが、Ca は、Table 7 よりわかるように、ほとんど溶解量がなく、また、物性値も明確ではないので、計算はおこなわないこととした。また、溶解 O 濃度は、偏析濃化した Al との平衡値として定めた。さらに、(7) 式の反応をカルシウムアルミネート中の CaO による脱 S と考えて書きかえると (10) 式のようになり、カルシウムアルミネート組成の影響は、CaO の活量におきかえることができるため、(10) 式の反応について、CaO の活量を変化させて計算をおこなうことにより、(7) 式の反応を推定することにした。



計算結果を Fig. 6 に示すが、いずれの場合においても、凝固の進行に伴い ΔG は正から負に変化し、カルシウムアルミネートによる脱 S 反応が起こりうることを

Table 8. Physical properties used in the segregation calculation.

	$k(-)$	D_s	
		$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	$Q(\text{kcal/mol})$
Al	0.60	5.9	57.7
S	0.05	4.56	51.3
O	0.03	0.037	23.05

Temperature: 1 520 °C, L: 1 mm

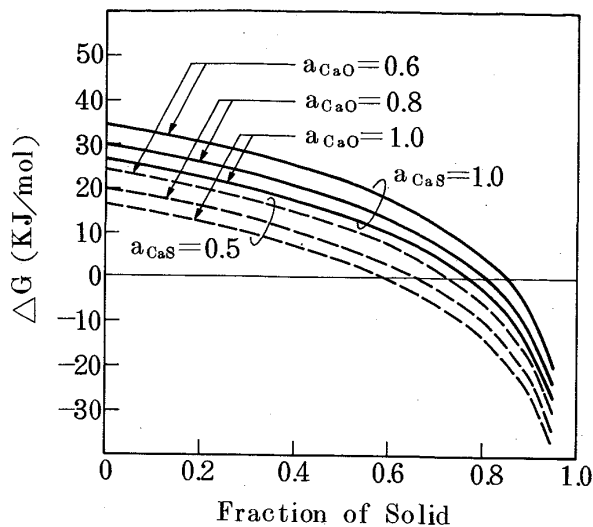


Fig. 6. Decrease of ΔG for reaction (10) by increasing fraction of solid.

示している。これは、凝固偏析により濃化したOが、残溶鋼中に十分にあるAlにより脱酸され低下するのに対し、Sは溶解Caが少ないため凝固偏析による濃化が、そのまま保たれるために生じる結果である。このことは、たとえ、溶鋼中でOとの反応によりCaが消費されるために、溶解Ca量が非常に少ない成分系であつても、凝固中に(7)式の反応により溶解S量が減少することを示唆しており、3・2章のi)の問題点や、Fig. 5, Table 5の結果を定性的にはあるが説明することができる。また、(7)式により生成されたCaSは、カルシウムアルミネートへ溶解することができるため⁶⁾¹⁵⁾、単体のCaSとしては存在せず、Photo. 2のような形態をとるものと考えられる。しかし、定量的対応を得るためには、Ca-Al-O-S間の反応に対する熱力学データ等を十分に検討した上で、凝固偏析を解析する方法と組み合わせることが必要であり、さらに、その結果をもとに、MnSの晶出を完全に抑制するための指標を確立しなければならないと考えられる。

5. 結 論

Ca添加をおこなった連铸铸片のMnS晶出挙動、及びCaの酸化物、硫化物の铸片内分布状態を、新X線マイクロアナライザー(CMA)を用いて調査した。その結果次の点が明らかとなった。

i) MnSの晶出量は、ACRやESSPといった、従来、提案されている指標と相関はあるものの、十分には整理できない。

ii) 酸素濃度が高く、溶鋼中でのCaSの生成が期待できない铸片であつても、カルシウムアルミネートの周囲や内部にSの濃化層があり、また、MnSの晶出量も、Caを添加していない場合よりも少ない。

iii) Sが内部まで濃化しているカルシウムアルミネートは、デンドライト樹間のように、偏析度の高い部分に多い。

この結果をもとに、熱力学的考察をおこなったところ、カルシウムアルミネートによる脱S反応が、凝固の進行に伴い起こりやすくなることがわかり、前記の調査結果と定性的な対応が得られた。

文 献

- 1) 音谷登平, 形浦安治: カルシウム鋼, 清浄化と介在物制御 (1981) [丸善]
- 2) 介在物の形態制御 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会介在物の形態制御部会編) (1984)
- 3) 拜田 治, 江見俊彦, 河西悟郎, 内藤雅雄, 森脇三郎: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 354
- 4) 中杉 甫, 松田浩男, 杉村重幸, 村田朋美: 製鉄研究, **297** (1979), p. 72
- 5) 池田隆果, 藤野允克, 市橋弘行: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 2040
- 6) 坂尾 弘, 鰐部吉基, 藤沢敏治: 介在物の形態制御 (日本鉄鋼協会編) (1984), p. 11
- 7) B. OZTURK, E. T. TURKDOGAN: Metal Science, **18** (1984), p. 299
- 8) 田口 勇, 浜田広樹, 谷誠一郎: 製鉄研究, **313** (1984), p. 93
- 9) 福田義盛, 溝口庄三, 梶岡博幸, 有原和彦: 鉄と鋼, **71** (1985), S218
- 10) 松宮 徹, 大橋徹郎: 鉄と鋼, **71** (1985), S1069
- 11) 北村信也, 宮村 紘, 磯辺隆一, 福岡功博, 平居正純: 鉄と鋼, **68** (1982), S217
- 12) K. MIYAMURA, S. KITAMURA, S. SAKAGUCHI, C. HAMAGUCHI, M. HIRAI: Trans. ISIJ, **24** (1984), p. 718
- 13) 福田義盛, 溝口庄三: 私信
- 14) 土田 裕, 中田正之, 宮原 忍, 村上勝彦, 田口喜代美: 鉄と鋼, **69** (1983), A209
- 15) R. A. SHARMA, F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **198** (1961), p. 386
- 16) 大中逸雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S913
- 17) H. JACOBI, K. SCHWERTFEGER: Metall. Trans., **7A** (1976), p. 811
- 18) E. T. TURKDOGAN: BOF Steelmaking, (1975), p. 1 [AIME]
- 19) 大橋徹郎: 鉄鋼の凝固 (日本鉄鋼協会編) (1977), p. 145