

酸化精錬による溶鋼の脱クロム

論文

真 屋 敬 一*・松 尾 亨*

Removal of Chromium from Molten Steel by Oxidation Refining

Keiichi MAYA and Tohru MATSUO

Synopsis:

Removal of chromium from molten steel is investigated with $(\text{CaO-MgO-MnO}_2) - (\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{Fe}_2\text{O}_3$ flux in a laboratory scale test.

By using the flux of about 50 kg/t, chromium 60 to 75% is removed from molten steel by oxidation refining, if (1) FeO activity is high, (2) slag basicity, $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ is 1.5 to 2.0, and (3) MgO is added to the flux as a component for accelerating removal of chromium.

In addition, manganese loss in this treatment is suppressed, if (1) MnO₂ is added to the flux or (2) carbon is added to the slag after removal of chromium.

Key words: removal of chromium; tramp element; oxidation refining; secondary refining; scrap.

1. 緒 言

鋼中のクロム含有量が多くなれば、冷間加工性および深絞り性などの加工特性の悪化を招くことが、一般に知られている。すなわち、自動車用冷延鋼板材のような良好な加工性の必要な炭素鋼を溶製する場合はもとより、厚板材などの炭素鋼を溶製する場合にも、溶鋼中のクロム含有量を 0.03~0.05% 以下に調整することが望まれている。

一方、電気炉における炭素鋼の溶製において、使用するスクラップ中にクロム含有鋼（例えばステンレス鋼、Cr-Mo 鋼など）が混入した場合には、突発的なクロム含有量の上昇が起こる可能性がある。また転炉における炭素鋼の溶製においても、溶銑中へスクラップの配合を行う場合あるいは高炉原料が悪い場合には、同様のクロムの問題が発生すると考えられる。

また近年、市中発生スクラップ（特に低品位スクラップ）は、より増加する気配を見せており、これら市中発生スクラップが大量にしかも低コストで入手できるようになる可能性がある。その場合炭素鋼溶製に際して、電気炉において市中スクラップを大量使用し、また転炉においては溶銑比を下げ、スクラップ比を上げる情勢となることも予想される。

このような背景から、転炉でスクラップを増配する方法、さらにはオールスクラップ溶解法について種々の検討が進められている^{1)~7)}。

このような状況になれば、スクラップ中クロムによる溶鋼のクロム含有量規格外れが、大きな問題となることが予想される。

そこで、今回、溶鋼からクロムを効果的に除去する方法として、強い酸化力を有し、かつ低塩基度のスラグと溶鋼を接触させる方法について基礎的に研究した。

2. 実験方法

タンマン炉を用い、マグネシアるつぼ（77 mm ϕ × 150 mm H）内で Table 1 に示す成分の溶鋼 2 kg を大気溶解し、所定の温度（1600°C）に調整した。

その後、脱クロムフラックス 50 kg/t を初期一括添加し、Ar ガス攪拌下（0.3 Nl/min）での脱クロム挙動を調査した。一部の実験については、アルミナるつぼ（77 mm ϕ × 150 mm H）を使用した。なお、脱クロムフラックスの成分は $(\text{CaO-MgO-MnO}_2) - (\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3) -$

Table 1. Composition of molten steel (wt %).

C	Si	Mn	P	Cr
0.05	tr.	0.15	0.015	0.10

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 7 月 13 日受付 (Received July 13, 1990)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

Fe_2O_3 系とした。ここで CaO , SiO_2 , Al_2O_3 は、塩基度調整剤として、また Fe_2O_3 は、溶鋼中のクロムの酸化剤として、また MnO_2 は、溶鋼中の有価成分であるマンガンの酸化損失を抑制する成分として、さらに MgO は、脱クロムを促進する成分および MgO 系耐火物の保護に効果のある成分として配合した。

また、一部検討を行った脱クロム処理時のマンガンの損失抑制実験では、脱クロム処理後、炭材 (C 粒 1~2 mm) 2 kg/t をスラグ上へ添加する方法により、復マンガンの挙動を調査した。

さらに、脱クロム処理後スラグ中の Cr_2O_3 および MnO の形態調査は、脱クロム処理後の溶鋼スラグを速やかに水冷銅板上にて急冷凝固させることにより、スラグ組成を高温の状態のまま凍結させ、その試料を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

なおフラックスは、試薬一級品 (粉末状) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 脱クロム処理時の精錬挙動

Fig. 1 に、脱クロム処理時の溶鋼中各成分の変化の一例を示す。

Fe_2O_3 を多配合したフラックス 50 kg/t 添加することにより、60% を超える脱クロムが進行した。

また、脱クロムと同時に、脱炭および脱マンガンの進行し、さらに塩基度 (本報では $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ と定義する) が 1 を超える場合には、脱りんも進行した。

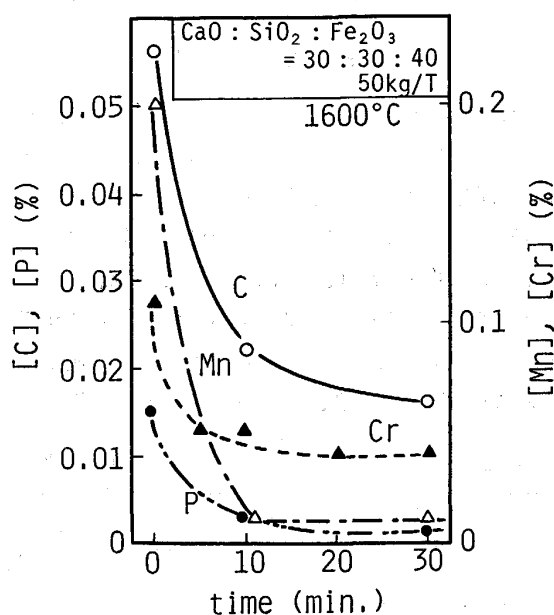


Fig. 1. Composition change of metal in treatment for removal of chromium.

3.2 クロム分配比に及ぼす酸化力の影響

クロム分配比に及ぼす (T. Fe) の影響を、Fig. 2 に示す。ここでクロム分配比は、脱クロム処理中における溶鋼中クロム濃度の値とスラグ中 (Cr_2O_3) 濃度の値が共に 10 min 以上、一定となった時、平衡に達したと仮定し (通常、脱クロム処理開始後、20~30 min 後)、その時の値を用いて算出した。スラグの (T. Fe) が高いほど、高いクロム分配比が得られた。

これは (1) 式に従って、(T. Fe) が高いほど (すなわち、溶鉄中の酸素濃度が高いほど) [Cr] の酸化が促進されたためである。



しかしながら、同 (T. Fe) であっても、クロム分配比にはばらつきがあった。これはスラグ組成 (スラグ塩基度, MgO 含有量など) により、

①クロム酸化物の活量係数, すなわちスラグ中のクロム酸化物の安定度

②酸化鉄の活量係数, すなわちスラグの酸素ポテンシャル (酸化力)

が変化するためと推察される。

3.3 クロム分配比に及ぼす塩基度の影響

種々の (T. Fe) レベルにおいて、クロム分配比に及ぼす脱クロム処理後のスラグの塩基度, $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の影響を Fig. 3 に示す。

塩基度が 1.5~2.0 の範囲でクロム分配比が高くなっ

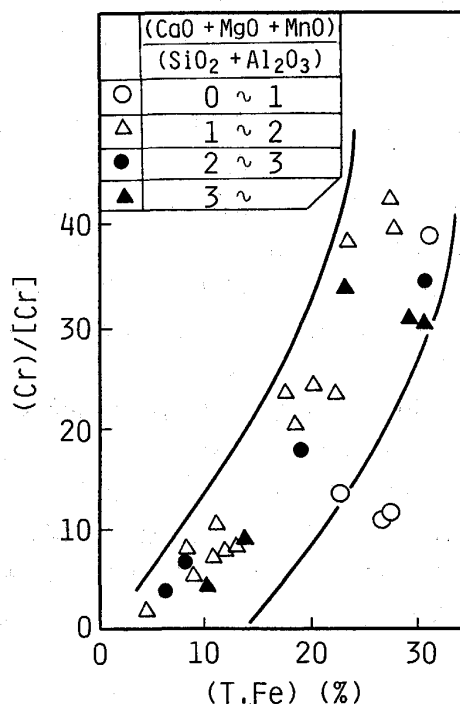


Fig. 2. Effect of (T. Fe) on chromium distribution ratio.

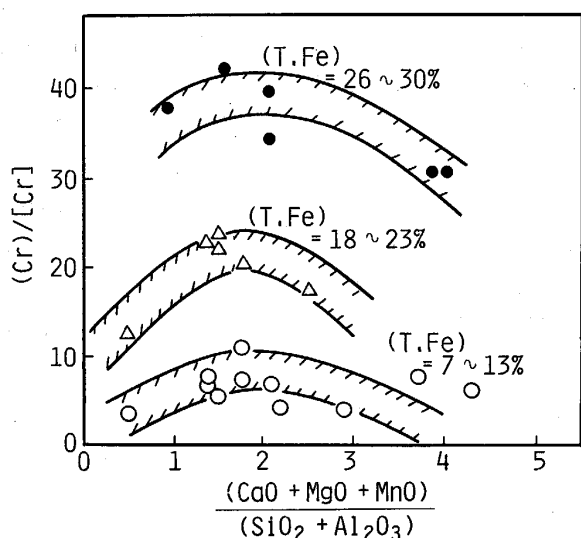


Fig. 3. Relation between chromium distribution ratio and slag basicity.

ている。これは以下に示す二つの要因により、この塩基度の範囲が高いクロム分配比が得られる条件になっているためであると考えられる。

まず第1点は、スラグの酸化力は同じ (T, Fe) でもスラグの塩基度が2付近の時最も高くなることが挙げられる。

すなわち TURKDOGAN & PEARSON による a_{FeO} の等活量曲線⁸⁾ からわかるように、スラグの塩基度が2付近の時、スラグの FeO の活量係数が大きくなるからである。

第2点は、スラグ中のクロム酸化物の安定性は、スラグの塩基度が低いほど良いことが挙げられる。すなわち、酸化物の塩基性と相関のあるクーロン力⁹⁾ によれば、 Cr_2O_3 は、 Fe_2O_3 の同程度の弱い塩基性酸化物であると推定できる。(また、酸性スラグでは、スラグ中のクロムの存在形態として Cr^{2+} , (CrO) が相対的に増加することが報告されている¹⁰⁾。CrO は Cr_2O_3 に比べ塩基性が強いと考えられ、(CrO) の活量係数は、スラグの塩基度が低いほど (SiO_2 飽和に近づくほど) 低下すると推定される。)

また、AOD によるステンレス鋼の精錬挙動においても、脱炭精錬後の還元仕上精錬期に、スラグ中の Cr_2O_3 を還元し、クロムを効率よく回収するためには、一般にはスラグ塩基度をあるレベル以上に確保する必要がある¹¹⁾。このことから考慮しても、 Cr_2O_3 は塩基性酸化物であると考えられる。

以上より、クロム酸化物は、スラグが低塩基性である程、スラグ中で安定化する (クロム酸化物の活量係数は小さくなる) と考えられる。

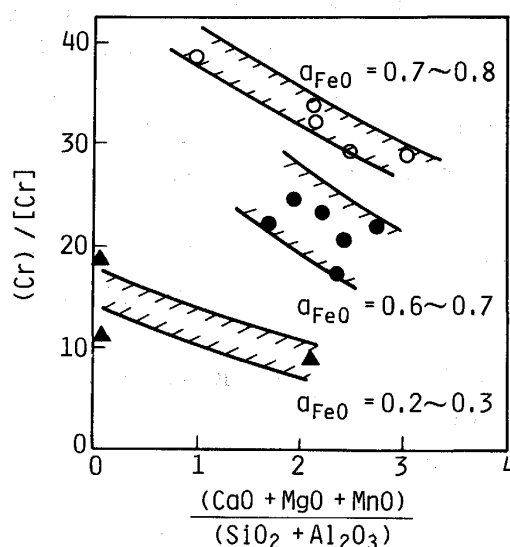


Fig. 4. Relation between chromium distribution ratio and slag basicity.

そこで、先に示したクロム分配比に及ぼす脱クロム処理後の塩基度の影響 (Fig. 3) について、スラグの酸化力を (FeO) ではなく、 a_{FeO} で整理した場合の結果を Fig. 4 に示す。

ここで、 a_{FeO} は、スラグ分析結果をもとに、萬谷らによる正則溶液モデル¹²⁾ により算出した。なお、脱クロム処理後のスラグ組成比は、フラックス配合比と比較して、以下の3点を除けば、ほぼ同等であった。

A. スラグ中の (FeO) は、配合比に比べ、若干低い値となった。

B. スラグ中の (MgO) は、マグネシアるつばを使用した際、増加する傾向があった。例えば、フラックスに MgO を配合しない場合、(MgO) は、全スラグ量の 10~20% まで増加したが、フラックスに MgO を 10~20% 配合した場合は、(MgO) の増加量は、数% 程度であった。また、脱クロム開始後、20~30 min における (MgO) の増加量は、比較的小さかった。

C. 脱クロム処理後の (Cr_2O_3) は、1.0~1.5% であった。

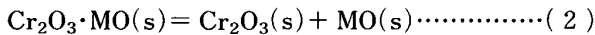
また、ここで Cr_2O_3 に関する相互作用エネルギー値が与えられていないので a_{FeO} に及ぼす Cr_2O_3 の影響は考慮しなかったが、(Cr_2O_3) 濃度が 1.0~1.5% であり、計算結果には大きな影響はないと考えた。Fig. 4 からわかるように、同一レベルの a_{FeO} で整理することにより、塩基度が低いほど、クロム分配比が高くなることがわかった。

3.4 MgO 配合による脱クロム向上効果

(CaO-MgO-MnO_2)-($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)-(Fe_2O_3 系脱クロ

ムフラックスを用いて脱クロム処理を行う場合、さらに脱クロム率を向上させるためには、脱クロム生成物である Cr_2O_3 をスラグ中で安定化させる成分、言い換えると (1) 式において Cr_2O_3 の活量, $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ をさらに低下せしめる成分を添加することが有効であると考えられる。

ここで脱クロム率を向上させる効果のある添加成分 (酸化物) を MO とし, (2) 式で示される反応を考え検討した。



脱クロム率を向上させるためには, (2) 式において $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}}$ を小さくできれば, (1) 式において $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ を低下せしめることができる。

(2) 式で表される熱力学データを Table 2 にまとめる。

Table 2 に示すように (2) 式で示される熱力学データ¹³⁾¹⁴⁾ が五種しか報告されていないが, これは, Cr_2O_3 と安定な化合物を作る酸化物がこれら五種以外には少ないことを意味するのかもしれない。

これらのデータを用いて 1600°C における $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}} / (a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{MO}})$ を計算した結果を Table 2 に併せて示す。なお $\text{M} = \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{Ni}$ については, 各熱力学データにおいて適用可能温度の範囲外であるが, ここではこれらの値を用いて推定値として計算した。

脱クロムを促進する成分として, これら五種の酸化物を検討すれば, CaO , FeO はすでに脱クロムスラグ中に含有されており, また Na_2O は, $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ という高い脱クロム処理温度では, 蒸発が激しく使用は困難であり, NiO は高価で実用的ではない。

従って, MgO が Table 2 において $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}} / (a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{MO}})$ が最も小さいことから考えても, 脱クロムを促進させる成分として有力であると考えられる。

また, MgO は Cr_2O_3 と天然にマグネシウム化合物として存在することから考えても, MgO と Cr_2O_3 の親和力が強いと考えられる。

以上より, 脱クロムフラックスに MgO を多配合した場合について脱クロム率, マンガン酸化ロス量 (詳細は後述) などに及ぼす影響を調査した。 CaO 配合 (全フラッ

Table 2. Thermodynamic data of $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$.

Reaction	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	$\frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{MO}}}$ at 1600°C	Reference
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s})$	240.2	-97.0	1470~1640	5.8×10^{11}	13)
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{FeO}(\text{l})$	97.9	35.0	1536~1700	8.0	14)
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{s})$	203.3	-5.8	55~1132	9.3×10^5	14)
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NiO}(\text{s})$	53.5	8.4	700~1200	11	14)
$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}(\text{s}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{MgO}(\text{s})$	42.9	7.1	25~1500	6.6	14)

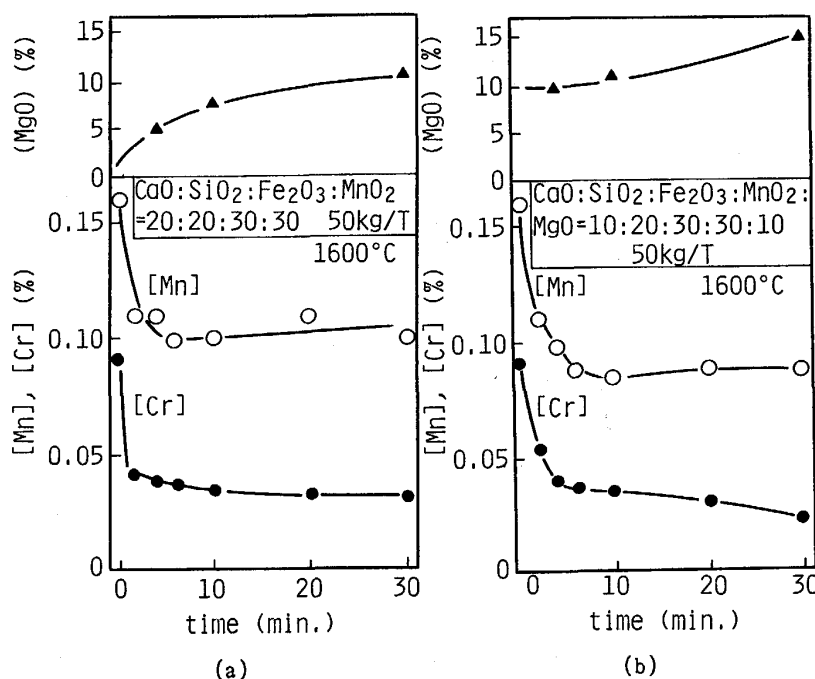


Fig. 5. Effect of MgO addition to flux on removal of chromium, $[\text{Mn}]$ loss, and (MgO) increase from MgO crucible.

クスの 20% 分) の一部 (全フラックスの 10% 分) を MgO に置き換えた場合の結果を、置き換えない場合と比較して Fig. 5 に示す。なお、Fig. 5 の比較において、 $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \approx 2$ の条件を統一するため、 $(\text{MgO}) + (\text{CaO})$ の配合量を一定とした。また、萬谷らが報告するように¹²⁾ a_{FeO} に及ぼす CaO および MgO の影響は異なるが、Fig. 5 においてはスラグ分析結果をもとに正則溶液モデルにより算出した a_{FeO} は 0.77 (Fig. 5(a)) および 0.79 (Fig. 5(b)) であり、誤差範囲であると考えた。

Fig. 5 より、以下のことがわかった。

(1) 脱クロム率

CaO を MgO に置換することにより、脱クロム率はわずかに向上した (脱クロム率; 65% → 75%)。

(2) マンガン酸化ロス

CaO を MgO に置換することにより、マンガン酸化ロスはわずかに増加した。

(3) MgO るつばからの MgO 溶損量

CaO を MgO に置換することにより、MgO るつばからの MgO 溶損量、すなわち (MgO) の増加量は、半分以上に抑えることができた ($\Delta(\text{MgO})$; +11% → +5%)。

従って、脱クロムフラックスにあらかじめ MgO を配合しておくことにより、脱クロムスラグによる MgO 系耐火物の溶損を抑えることができることが期待される。

さらに脱クロム率と MgO 配合量の関係を調査した。結果を Fig. 6 に示す。

MgO を 10% 配合することにより、脱クロム率は向上した。しかしながら、それ以上 MgO を配合すると逆に脱クロム率は低下した。

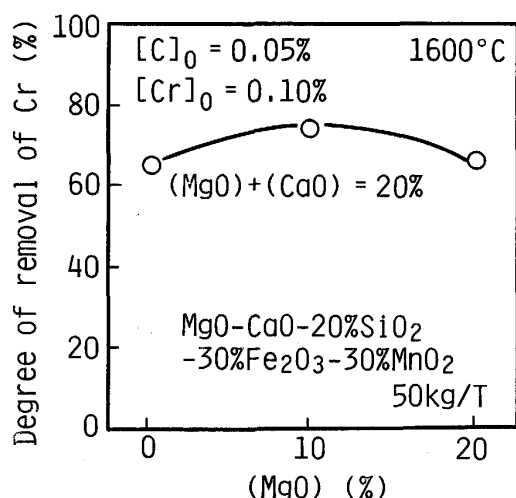


Fig. 6. Effect of (MgO) on degree of removal of chromium.

MgO を配合することにより、脱クロム率、マンガン酸化ロスが変化することについて、以下の 2 点が考えられる。

まず、第 1 点は MgO がクロム酸化物の活量係数を下げる効果をもっているためである。ここで本実験結果が平衡に達していると仮定し、先に示した(1)式において、スラグのクロム酸化物濃度、溶鉄中クロムの活量、および正則溶液モデルにより算出した a_{FeO} より導いた酸素ポテンシャルから、クロム酸化物の活量係数を算出した。ここで便宜上、クロム酸化物の活量係数を $\gamma_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ とした。

結果を Fig. 7 に示す。

この結果より、塩基度調整のための塩基性酸化物として CaO と MgO を $(\text{MgO})/(\text{CaO} + \text{MgO}) \approx 0.6 \sim 0.7$ となるように配合することにより、クロム酸化物の活量係数が低下したと推定される。

第 2 点として、MgO は CaO と同じく塩基性酸化物であるが、その塩基性の強さが異なることにより (MgO) の方が弱い塩基性酸化物であることより、本実験において $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が同一であっても、MgO を多配合した場合の方が真の塩基度は低い可能性がある。なお MgO を多配合の場合 ($(\text{MgO})/(\text{CaO} + \text{MgO}) > 0.6 \sim 0.7$)、脱クロム率が低下したのは、スラグの流動性が悪化したためであると推定される。

3.5 脱クロムに伴うマンガン損失とその防止

脱クロム処理では、強力な酸化力を有するスラグを使用するので、前述したように脱クロムに伴い、溶鋼中から有価成分であるマンガンも、酸化除去される。従って鋼種によっては、脱クロム処理後にマンガン系合金の添

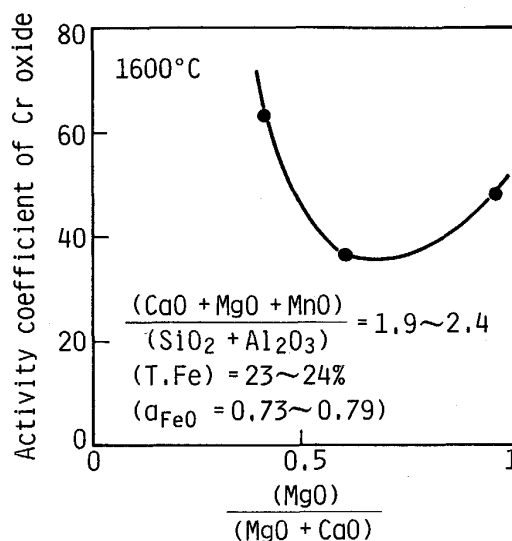


Fig. 7. Effect of (MgO) on activity coefficient of chromium oxide.

加が必要となり、コストアップを余儀なくされる。

従って脱マンガンを抑制しながら脱クロムを行う方法がより望ましい。その方法として

(1) 脱クロムフラックスへの MnO_2 配合

(2) 脱クロム処理後の炭材添加

について検討した。

(1) MnO_2 配合効果

MnO_2 を含む脱クロムフラックスによるマンガン低下抑制効果を調査した実験結果を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 に示すようにスラグ中の (MnO) を 20~30% に調整することにより、脱クロム率は若干低下する場合もあるが $[\text{Mn}] \approx 0.10\%$ を維持しながら脱クロムすることができた。

(2) 炭材添加効果

マンガン を 0.10% 以上を維持しながら (例えば初期

$[\text{Mn}] = 0.15\%$ を酸化損失せずに) 脱クロムを行うためには、スラグ中の (MnO) を 30% 以上にする必要があり、この場合、

A. Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 等の絶対配合量が減少し、本来の脱クロム機能が低下する。

B. スラグの流動性が低下する。

C. 耐火物の溶損が増大する。

などが考えられ、 (MnO) 増量のみによる方法では、問題点が多い。

ここで、脱クロム処理後のスラグ中の (MnO) が 20~30% であるのに対し、 (Cr_2O_3) はただか 1.0~1.5% であるので、脱クロム処理後に還元剤 (ここでは炭材) をスラグ中へ添加し、還元剤との物理的接触により、非平衡の状態 (MnO) を優先還元し、マンガン をさらに上昇させる方法を試みた。

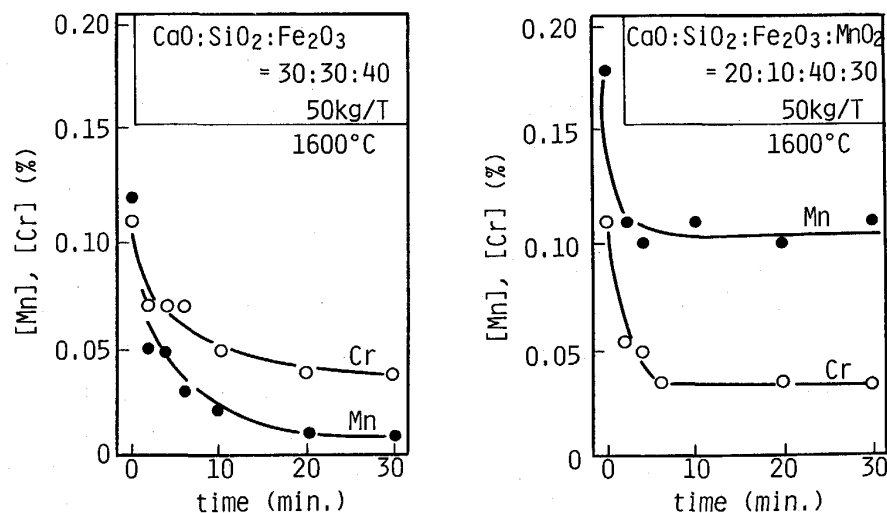


Fig. 8. Decrease of $[\text{Mn}]$ loss by MnO_2 addition to flux.

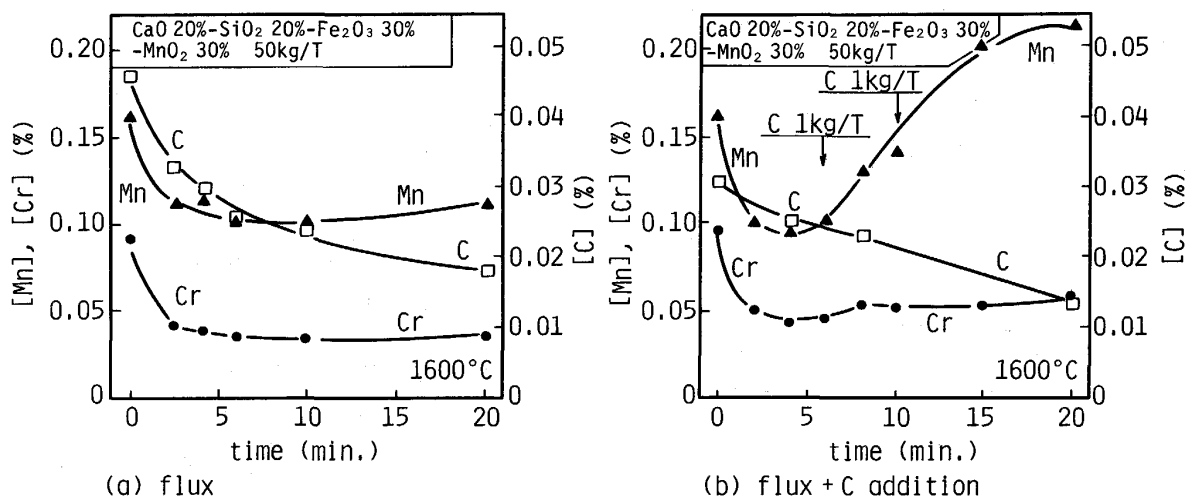


Fig. 9. Effect of carbon addition on $[\text{Mn}]$ loss.

この場合、炭材による (MnO) の還元反応が (Cr_2O_3) の還元 비해優先的に進行する原因のひとつとして、両者の濃度の違いによるスラグ-炭材間界面におけるスラグ側境膜内の物質移動速度の差があることによる¹⁵⁾¹⁶⁾と考えるからである。

実験結果を炭材を添加しない場合と比較して Fig. 9 に示す。

Fig. 9 の(b)に示すように、0~5 min までの脱クロム反応の進行に伴い、マンガンは 0.16% から 0.10% 以下に低下するが 5~10 min の C 粒の添加により、0.20% まで上昇させることができた。なお C 粒添加クロムは、平衡状態に達するまで徐々に上昇するが、脱クロム処理時間 (20 min) 内では、復クロム量は 0.005% 以内に抑えることができ、問題のないレベルであった。

前述したように MnO が Cr_2O_3 に 비해優先的に還元されるのは、物質移動速度の差であると考えられるが、脱クロムスラグ中の Cr_2O_3 および MnO の形態調査 (SEM 観察) の結果、以下のようなメカニズムも考えられる。

その SEM 像を Photo. 1 に示す。

Photo. 1 より、脱クロムスラグは島状の初晶と非晶質部 (マトリックス) に大きく分けることができる。定性分析の結果、初晶には、 MnO 、 FeO に加え、 MgO るつばから溶出した MgO および問題の Cr_2O_3 が含有されており、マトリックスには、 MnO 、 FeO にさらに CaO 、 SiO_2 が含有されていたが、 MgO と問題の Cr_2O_3 は検出されなかった。

これらの観察および分析結果から、以下のことが考えられる。まず、脱クロムスラグのうち、マトリックスは、脱クロム処理中に完全に溶解していたと考えられる。しかしながら、初晶は、脱クロム処理中にすでに晶出して

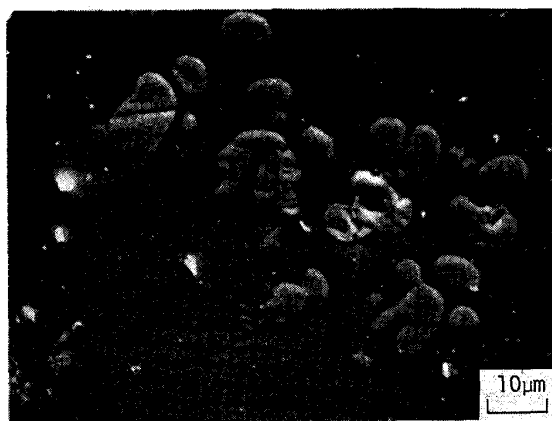


Photo. 1. Micro structure of quenched slag after removal of chromium.

いた可能性がある。

この初晶には、 MgO 、 Cr_2O_3 が含有されており、高融点のスピネル化合物である (Mg , Fe^{II} , Mn) (Al , Fe^{III} , Cr) $_2\text{O}_4$ が存在していた可能性がある。ここで、森田らによる $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系スラグへの空气中 1600°C における Cr_2O_3 の溶解度に関する報告¹⁷⁾では、 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)=1$ 、 $(\text{MgO})=10\sim20\%$ において、 Cr_2O_3 の溶解度は、約 0.5~4% である。本報告の脱クロムスラグは、 FeO 、 MnO を含有している系ではあるが、脱クロムスラグ中に存在する $(\text{Cr}_2\text{O}_3)=1.0\sim1.5\%$ の領域において、 Cr_2O_3 の溶解度に到達していた可能性がある。

(なお、X 線回折により上記化合物の同定を試みたが、濃度が低すぎる ($(\text{Cr}_2\text{O}_3)=1.0\sim1.5\%$) およびアモルファスのピークによる干渉により、上記スピネル化合物の存在の確認ができなかった。)

従って、脱クロム処理後に炭材を添加した場合、復クロムなくマンガンが上昇できるのは、溶融部にある MnO は、還元をうけやすいが、晶出部にある Cr_2O_3 は、固体 (初晶)-固体 (炭材) 反応であり、接触面積が少なく、反応速度が小さいため、還元をうけにくいと考えられる。

4. 結 言

転炉吹錬後および電気炉溶解後のクロム含有量規格外れの救済を目的として、溶鋼からクロムを効果的に除去する方法について基礎検討を行い、以下の知見を得た。

(1) (CaO-MgO-MnO_2) - ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) - Fe_2O_3 系フラックス 50 kg/t を溶鋼に添加することにより、60~75% の脱クロムが可能である。

(2) 脱クロムフラックスの適正条件として、以下のとおりである。

①スラグの酸化力、(T. Fe) は、高いほど脱クロムに有効である。

②スラグの塩基度は、比較的低目の 1.5~2.0 が適正である。

③脱クロム促進の成分として MgO の添加が効果的である。

(3) 脱クロム処理時のマンガンの酸化ロス防止方法として

① MnO_2 の配合

②脱クロム処理後の炭材添加が有効である。

文 献

- 1) A. CARLI: *Iron and Steel*, **40** (1967), p. 332
- 2) 宮崎富夫, 山岡秀行, 亀井康夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S129
- 3) 田中勝博, 下茂文秋, 河野正人, 丸橋茂昭: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1082
- 4) L. von BOGDANDY: *Iron Steel Eng.*, **61** (1984) May, p. 21
- 5) 岸本康夫, 高橋幸雄, 竹内秀次, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **73** (1987), A35
- 6) W. KORF: *Steel Survival Strategies II Forum*, New York (1987)
- 7) 出向井登, 湯浅悟郎, 林 清英, 杉浦三朗: 鉄と鋼, **70** (1984), S885
- 8) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: *J. Iron Steel Inst.*, **173** (1953), p. 217
- 9) R. G. WARD: *The Physical Chemistry of Iron and Steel Making* (1962) [Edward-Arnold Ltd.]
- 10) 小嶋 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 23, p. 1418, **51** (1965), p. 1589, **52** (1966), p. 1729
- 11) H. P. RASOBOCH and E. R. SAUNDERS: *J. Met.*, **5** (1953), p. 1009
- 12) 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 476
- 13) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 809
- 14) E. T. TURKDOGAN: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, London (1980), p. 1 [Academic Press]
- 15) 深川 信, 下田輝久: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 262
- 16) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 齊藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 17) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 632