

## 特 別 講 演

### 製鋼の基礎的研究と実際作業\*

前 川 静 弥

#### Relation between Fundamental Researches and Practical Process in Steelmaking.

Shizuya MAEKAWA

#### I. 緒 言

最近における製鋼作業は転炉の採用、各種真空溶解ならびに造塊法の確立、大型電気炉の稼働および連続鑄造法の実用化などによつて大きく変動しつつある。一方鋼材のコストの低減、品質の向上に対する要求がさらに高度となり、その結果として普通鋼材や単純な低合金鋼は従来の塩基性平炉に替つて高炉と転炉の組合せによる製造方式へ、構造用鋼、合金鋼などは酸性平炉に替つて大型電気炉と真空造塊方式の組合せによる製鋼方式へ、また高合金鋼、特殊材料などは真空溶解方式の実用化へとそれぞれ移行しつつある。

したがつて製鋼に関する研究問題の傾向も、平衡論的取扱いから非平衡における反応状態の究明、製鋼反応に対する速度論的研究、溶鋼、鋼滓の物理的、化学的諸性質の研究、実際作業中の各種現象把握方法の研究および低圧における諸反応の研究などが挙げられる。

ここでは製鋼に関する基礎研究のうち、化学冶金的分野で現在までに得られている2, 3の研究結果と実際作業解析との間の問題点、ならびに基礎的研究に要求される1, 2の事項について述べる。

#### II. 製鋼の化学冶金的研究遂行上の諸問題

製鋼の化学冶金的研究を進めるうえに多くの難点がある。すなわち実際の炉内の状態が適確に把握されておらず、かつ複雑な諸因子の影響度合も不明であつて、極く単純化した実験は可能であるが、実際作業に即応した実験を行うには多くの問題がある。

##### (1) 実際作業状態の把握

製鋼の実際作業状態を実験室において再現して追究するためには、まづその実態を把握することが必要であ

る。一般に製鋼炉内は炉床、鋼浴、鋼滓および雰囲気との四相に大別し得る。(この場合の相とは厳密な物理化学的意義を有しない。)

##### i) 炉 床

炉床は成分的には鋼滓の性質を決定し、形態的にはその表面状況は脱炭反応速度などに大きな影響を有することが知られている。しかし常温における化学組成および鉱物的性状の確認は可能であるが、精錬過程における変化、表面状況および温度などについては推定の域を脱し得ないでその状況を想定して基礎実験の条件を決めている状態である。

##### ii) 鋼 浴

鋼浴の状態を把握するためには化学組成、ガス成分、温度およびその時の物理的性質を明らかにする必要がある。しかし鋼浴中の各種成分の移動速度、拡散速度、鋼浴の対流粘性などさらに多成分系溶液の本質的問題については未だ明らかにされていない点が多い。

##### iii) 鋼 滓

鋼滓は製鋼作業において重要な意義を有している。この化学組成およびガス成分の確認は可能であるが、多種類の酸化物の集合溶融状態である鋼滓の物理化学的状态(その結合状態、粘性、拡散など)は明らかにされていない。

##### iv) 雰 囲 気

燃料、空気、酸素などの送入ガスおよび廃ガスの組成はほぼ明らかにされているが、鋼滓表面付近における雰囲気組成、鋼浴、鋼滓に対する反応性および精錬中の運動状態などについてはなお不明な点が多々ある。

\* 昭和37年4月本会第47回通常総会における渡辺三郎賞受賞記念特別講演

\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所, 理博

以上炉内各相の実態が明らかでないうえ、炉内全体としては鋼滓と鋼浴の温度差などに多くの問題があり、実際作業と全く同じ条件で実験を行うことは困難で、後述の実験技術上の問題と相まって実験条件は実際とはかなり異つたものとなる。

## (2) 基礎的研究技術の現状

製鋼における基礎的研究では、反応性の強い溶鋼や鋼滓を高温において取扱うため、研究技術上に多くの困難な問題を有している。

### i) 溶解炉

化学冶金的研究においては目的物を高温にしこれを保持することに問題がある。化学冶金研究では、古くより使用されているものに各種抵抗体による抵抗炉や高周波電気炉がある。前者には炭素材、炭化物系材料、金属などが抵抗体として用いられるが、炉管材料、雰囲気調整、抵抗体の消耗などの点でその使用に多くの難点を有している。後者は最近急速に技術的に進歩し、最高温度への到達、温度の調節などの点でも満足し得る段階にあるが、鋼滓などを高温にし得ない欠点を有している。しかしこれら実験炉の問題も逐次改善されつつあつて、目的に応じて各種の炉を使い分けることにより、現在の化学冶金研究の要求におおむね応じ得る状態にあると考えられる。

### ii) 坩堝

次に反応性の強い溶鋼や鋼滓を熔融状態で保持する容器に多くの問題がある。古くから溶鋼に対しては、マグネシヤ、アルミナ、シリカなどの耐火坩堝が用いられているが、条件によつてはこれらの材料と溶鋼との反応が行われる欠点を有している。最近ジルコニヤ、トリヤ、ベリリヤなどの坩堝が使用されているが、大部分は価格が高く実用化には問題がある。

一方鋼滓に対しては任意の組成の鋼滓を任意の坩堝で溶解することは不可能で、たとえば酸性鋼滓はシリカ坩堝、塩基性鋼滓はマグネシヤ坩堝などを用いているが、鋼滓の組成により大きく影響されてその使用範囲は極めて狭いものである。特殊酸化物を用いた坩堝は有効であるとされているが、確実な結果も少なく価格その他に難点がある。しかし最近容器を用いずに気中に浮遊せしめた状態で鋼を溶解し得る高周波電気炉の1種(浮游溶解炉)が発明され、米国などにおいて実験室的に実際に使用されており、溶解容器に関する問題はかなり好転しつつある。

### iii) 温度測定

第3の問題は溶鋼、鋼滓の温度測定方法である。この

ためには光高温計、輻射温度計、熱電対式温度計などが用いられ、補正方法の改善、優良熱電対の製造(イリジウム-ロジウムなどの新熱電対の利用)などにより前述の2問題よりはるかに進んだ状態にある。

また最近の真空技術の発達により高真空度が容易に得られ、また電子技術の開発による各種測定方法の向上は研究遂行上その精度、速度を著しく促進している。

## III. 化学冶金的研究と実際作業

(1) 実際作業状態の解明に必要な研究とその結果得られた2, 3の問題点

### i) 鋼浴中の酸素量

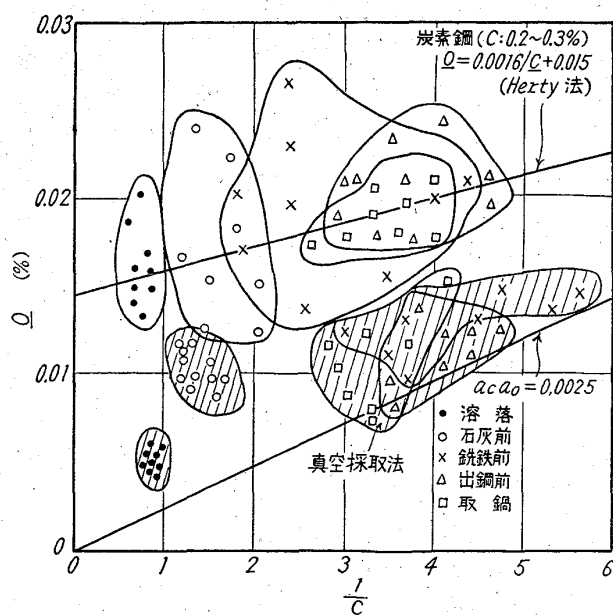
製鋼過程における鋼浴中の酸素を正確に知ることは作業状態の解明とその進歩のため極めて重要であり、このことは周知の通りである。従つてこれらに関する研究報告が多数発表されているが、従来の分析試料採取方法に不備のあることが判つた。

鋼浴中の各種ガス分析試料採取方法の得失を一括して第1表に示す。

そこで著者らは各種採取方法について種々検討した結果、炉内鋼浴中より直接溶鋼を真空石英管内に吸引するいわゆる真空採取法を確立した<sup>29)</sup>。

酸性平炉精錬過程における鋼浴中の酸素を、Herty法と真空採取法との両方式で行なつた場合の比較結果を第1図に示す。

「真空採取法—真空溶融法」方式による結果は採取法、分析法とも現在の段階では最も適確合理的と考えられる。これに対して「Herty法—化学分析」方式による



第1図 試料採取法が鋼浴の酸素定量値におよぼす影響

第 1 表

採取位置	採取形式	採取操作	分析値に対し予想される影響		その他利害得失	文献番号
			酸素	水素		
炉内	鑄型法 (ポンプ法)	1. 鋼浴中の直接鑄型を浸漬する。 ○浸漬前鑄型は適宜予熱する ○Al をあらかじめ鑄型内に納めておく。 2. 鑄型内への溶鋼の浸入。 ○鑄型の蓋は木、鉄、銅などである。 3. 鑄型を鋼浴中より取出しそのまま冷却する。	1. かなり鑄型が大きいため浸漬部附近鋼浴の局部的温度降下によりボイリングを起し減少する。 2. 鑄型内空気の溶鋼へ捲込、鋼滓の捲込みなどにより増加する。 3. 凝固過程中ガス放出により減少する。		1. 鑄型の製造困難。消耗甚だしい。 2. 試料内の偏析が大きい。 3. 分析試料調整に手数がかかる。 4. 理論的にかなり良法である。	(1) { (10) (18)
		1. 真空容器を鋼浴中に浸漬する。 ○容器中に Al を納めておく ○鋼滓除去のため蓋をかぶせる 2. 真空容器中への溶鋼の浸入。 3. 鋼浴より取出し冷却、凝固する。 ○水素試料の場合は急冷	1. 容器が大きければ同じようにボイリングを起し減少する。 2. 鋼滓の混入があれば増加する。 3. 凝固過程中放出ガスを捕集しなければ減少する。	1. 同 左 2. 同 左 3. 同 左	1. 採取器の製作困難 2. 採取操作に熟練を必要とする。	(11)
炉外	鑄込法	1. 杓子にて鋼浴より溶鋼を炉外に汲出す。 ○溶鋼は鋼滓で覆ってくる。 2. 鋼滓を除去して Al でキルし、次で鑄型へ注入する。 ○鑄型内にあらかじめ Al を入れておき、そこに溶鋼を注入する形式のものもある。 3. 鑄型内にて凝固、冷却する。 ○水素試料の場合は急冷する。	1. 上と同じ理由によるボイリングを起し減少する。 2. 空気中の酸素による溶鋼の酸化 Al による鋼滓還元物の混入により増加する。 3. 凝固冷却中にガスの放出があれば減少する。	1. 同 左 2. 裸の溶鋼が大気に接し、かつ Al 添加により逸出減少する。 3. 凝固、冷却中のガス放出により減少する。	1. 操作は簡単、確実に採取し得る。 2. 鑄型の形状によっては分析試料調整に手数がかかる。	(4) (11) (23)
		1. 杓子にて鋼浴より溶鋼を炉外に汲出す。 ○溶鋼は鋼滓で覆ってくる。 2. 真空容器あるいは注射器様のもの杓子内溶鋼を吸引する。 ○この場合あらかじめ吸引管内または杓子内に Al を入れることもある。 ○吸引試料は急冷または水銀中に保存する。	1. 上の鑄込み法と同じ理由により減少する。 2. 吸引管内に放出する凝固過程のガスを捕集しなければ減少する。	1. 同 左 2. 同 左	1. 操作比較的簡単 2. 吸引装置の製造がやや難かしい。	(4) (11) (24) { (28)

鋼浴中の酸素定量値はかなり高値を示している。

したがって BROWER & LARSEN<sup>30)</sup> らのいわゆる「過剰酸素」の定量的概念をかなり修正して考える必要のあることが明らかである。

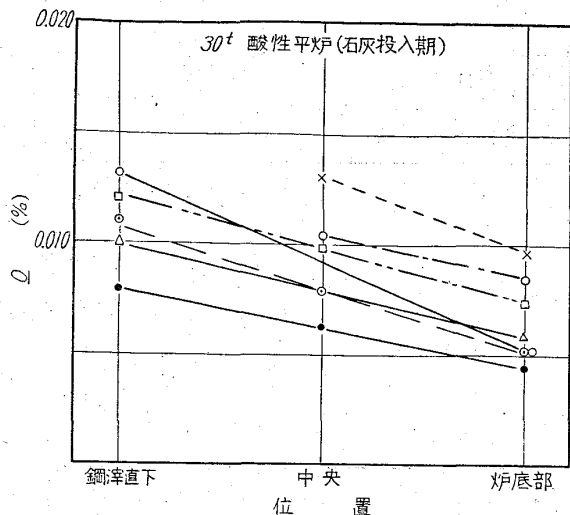
さらにまた酸性平炉石灰期 (鋼滓を通じて酸素が鋼浴に供給され、脱炭反応が進行している時期) における炉中央位置の鋼浴深さ方向の酸素分布状況を、真空採取法によつて分析試料を採取して調査した結果を第 2 図に示す。

すなわち、鋼滓直下の酸素量は一般に高く底部になる

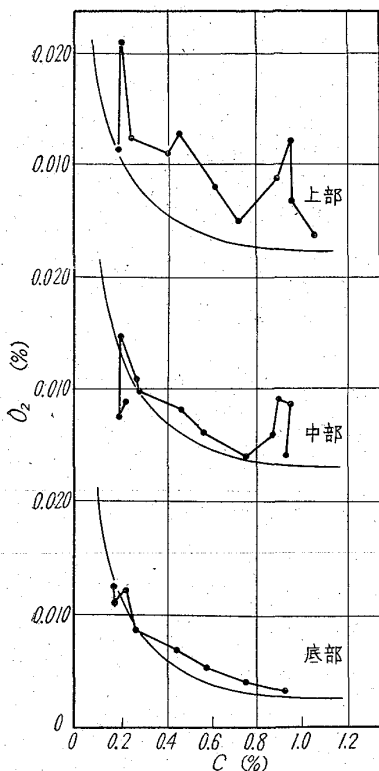
に従つて低値となる。また第 3 図のごとく底部の酸素量はその時共存せる C 量との平衡値に極めて接近している。

以上の結果は試料採取法の確立によつて明らかになつた訳であるが、作業の実態を考察するに当り、なお多くの問題を残している。一例として脱炭反応における CO 気泡発生位置について考察してみる。

従来 2, 3 の人々<sup>31)~33)</sup> によつて説明されているごとく、炉床がその発生位置であるとすれば多くの矛盾が生ずる。すなわち炉床附近における O 量が予想以上に低値



第2図 炉内鋼浴酸素の垂直方向の分布



第3図 鋼浴垂直方向各部に於けるC—O関係 (真空採取法による)

今鋼浴断面18×18 cm, 深さ 40cm(重量約 100 kg) の鋼浴を考え 1600°C において脱炭速度 0.003~0.006 C%/mn の場合 CO ガス発生量は 36~72 l/mn (100,000 (g) × (0.003~0.006)% × 22.4/12 × 6.5) となる。

この多量のガスがまづ底部に発生して通過する場合の攪拌は相当程度と推定される。従つて鋼浴内におけるOの偏析結果と気泡発生量から気泡発生位置が炉床であるとする考え方を再検討する必要がある。

ii) 鋼浴中の水素量

鋼浴中の水素を正確に定量することは酸素の場合より

であり、この程度のC—O関係(ほとんど平衡に接近している)では溶鋼の表面張力には勿論その静圧と大気圧との和に打勝つCO発生圧力が得られないこと、さらにこの時期における脱炭反応の程度(0.003~0.006 C%/mn)で炉床を気泡発生位置として脱炭が行われるとすると、溶鋼の攪拌によつてO量にかかる偏析を生ずることは不合理である。

今鋼浴断面18×18 cm, 深さ 40cm(重量約 100 kg) の鋼浴を考え

1600°C において脱炭速度 0.003~0.006 C%/mn の場合 CO ガス発生量は 36~72 l/mn (100,000 (g) × (0.003~0.006)% × 22.4/12 × 6.5) となる。

この多量のガスがまづ底部に発生して通過する場合の攪拌は相当程度と推定される。従つて鋼浴内におけるOの偏析結果と気泡発生量から気泡発生位置が炉床であるとする考え方を再検討する必要がある。

ii) 鋼浴中の水素量

鋼浴中の水素を正確に定量することは酸素の場合より

第 2 表

炉種	溶解No.	精錬時期	真空採取法* ppm	炉内 <sup>11)</sup> 吸引法 ppm	吸引法 <sup>26)</sup> ppm	鑄込法 <sup>15)</sup> (学振法) ppm	
酸性平炉 (80 t)	1	酸	15.0(9.7)	4.7	2.0	2.6	
	1		10.9(6.8)	3.3		2.2	
	1	化	5.4(1.8)	3.0	1.0	2.7	
	1		—	4.5	2.3	—	
	2		4.9(2.4)	3.7	3.0	3.7	
	3		6.6(1.8)	4.4	3.3	3.7	
	3	期	6.4(3.0)	4.0	3.1	3.5	
	4		6.0(1.9)	5.3	4.3	3.2	
	4	4.7(2.5)	3.2	3.2	2.7		
	塩基性平炉 (90 t)	1	仕	4.8(1.9)	3.8	3.0	3.7
		1		5.2(2.2)	4.8	3.4	3.7
		2	上	4.7(2.4)	3.8	3.0	3.2
2		4.7(3.0)		3.2	3.0	3.4	
3		5.1(1.8)		2.3	2.6	3.8	
3							
1	酸	4.0	4.0	2.7	3.7		
1		7.1(4.3)	4.2	3.3	4.1		
2	化	7.8(5.1)	3.8	3.0	3.7		
2							
塩基性平炉 (90 t)	1	仕	7.7(2.5)	4.3	3.7	4.6	
	2		5.2(2.9)	4.4	3.2	3.7	
	2	4.8(2.0)	4.4	3.6	3.7		

\* ( ) 採取管内への放出ガス量

はるかに困難である。次に酸素の場合と同様に真空採取法と他の従来の方法との比較結果を第2表に示す。

真空採取法が最も高値を示し、次いで炉内吸引法、鑄込法、吸引法の順となり、吸引法が最も低値を示している。

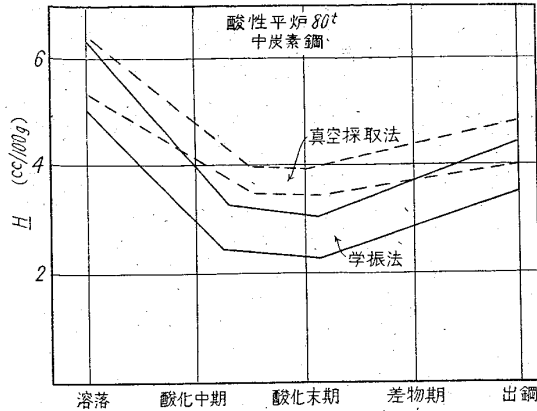
この理由として炉内吸引法は原理的には良い方法であるが、採取試料の凝固および冷却過程における水素の逸出、鑄込法は汲出しより鑄込過程、試料の凝固および冷却過程における水素の逸出、また吸引法は汲出し、吸引および凝固過程における水素の逸出に対する不備が挙げられる。

これに対し真空採取法<sup>29)</sup>は適確合理的で再現性もよく現在では最も欠陥の少ない採取法とされている。

かように鋼浴中の水素分析用試料採取法の確立により、精錬過程における水素の挙動を正確に知ることが出来るようになった。

そこで真空採取法と従来の学振法による鑄込み法とによつて、精錬過程における水素量の変化を比較調査すると第4図のごとくなる。

すなわち、従来脱炭速度を速くして脱水素効果をあげよう努力しているが、実際には酸化期のごとく沸騰状態にある鋼浴は従来得られたH量程低値ではなく、samplingの良否による影響を強く受けて、その際に逸出するH量が多かつたに過ぎない。従つて酸化期の主要



第4図 精錬過程における鋼浴水素定量値におよぼす試料採取法の影響 (各20溶解平均)

目的の一つである脱水素に対する考え方を再検討する必要がある。

例えば酸化期での脱水素にのみとらわれて必要以上の酸化を行い、かえって欠陥 (非金属介在物, 砂疵など) を惹起するおそれも多分にある。

以上のごとく炉内状況を明らかにするために必要な新しい研究はさらに作業状態を解明し、今後追求しなければならぬ問題を提起する。

(2) 基礎研究結果の実際作業への適用例とその問題点

最近製鋼反応の基礎的研究の一傾向として、従来の純粋系における化学平衡より多元系における平衡の問題を採りあげている。これは実際作業の解析に重要な意義を有している。

しかしこれらの研究結果は純理論的な厳密さでは実際作業に安易に適用し得ないが、その厳密さを犠牲にして大胆に現場の資料に適用して2, 3の考察を加えてみる。

i) 酸性平炉酸化期の鋼浴

酸化期におけるCとOとの関係を第5図に示す。

すなわちこの結果を括約すると

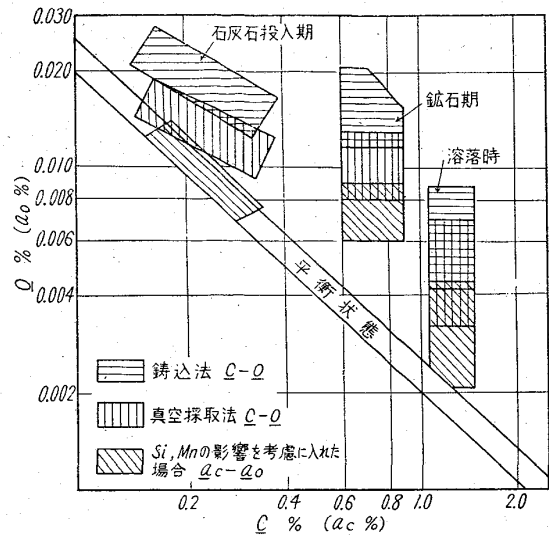
a) 鑄込法によるO分析値は高値を示している。

b) 真空採取法によるO値はかなり平衡に近いがCとの理論平衡値より多少高めである (鋼浴中のCおよびOの活動度が共存成分の影響をうける)

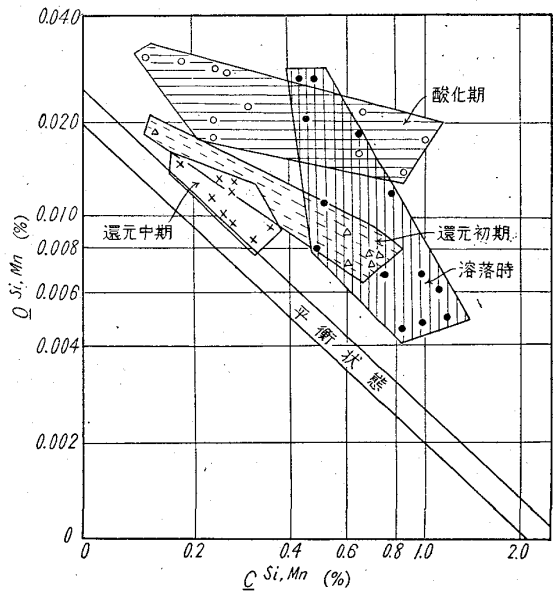
c) Si・Mnの共存による影響を考慮に入れば、酸化末期の鋼浴中の真空採取法によるO値はCとの理論平衡値とよく一致する。

これは酸性平炉酸化末期では殆んど平衡状態にあることを示している。

d) 鉬石期は平衡状態における活量に関する実験結果を適用することは妥当でなく、この時期においては特に



第5図 酸性平炉酸化期におけるC—Oの関係



第6図 Si・Mnの影響を考慮に入れた場合のC—O関係

反応速度論的な研究が必要であろう。

ii) 塩基性電気炉の鋼浴

塩基性電気炉におけるC—Oの活動度を酸性平炉の場合と同じ要領で求めて第6図に示した。ただし酸素量は真空採取法による試料によった。

結果を括約すると

a) 一般にO量はC量との理論平衡値よりかなり高目である。特に酸性平炉の場合に比較するとその程度は著しい。これは精錬方式の相異によるものと考えられる。しかし還元中期になるとかなり平衡値に近づく。

b) 塩基性電気炉精錬は酸性平炉のそれとは異り、特に還元中期以外は酸性平炉酸化期と全く異なることが推定

される。

以上のごとく理論的には多少厳密さを欠いても、基礎実験結果を実際作業に適用して考察を加えることにより、現場作業の進行状態がその作業方式によつては、ある場合はかなり平衡状態、また条件によつては平衡よりかなりはなれている状態で進行していることが推定できる。

また、これとは逆に基礎実験結果を現場作業に適用することによつて生ずる矛盾を、逆に解析することなどによつて炉内状況にさらに深い考察を加える手掛を得ることができると考えられる。

(3) 新作業方式と基礎研究

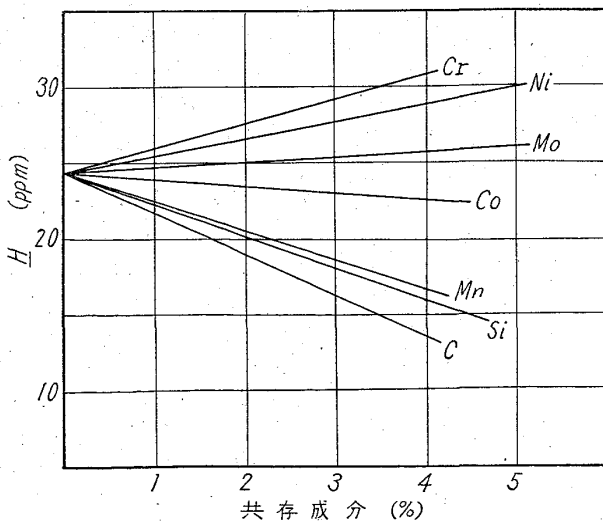
従来、製鋼作業は基礎的研究よりも現場技術的な面が先行した場合が多かつた。たとえば真空溶解、真空造塊方式などが大規模に採用され、主として脱水素、脱酸などの目的を果しているが、溶鋼に対する水素の溶解度、特に低圧におけるその変化、あるいは各種脱酸反応などについての基礎資料はほとんどない。従つて実際溶鋼に対する水素の溶解度、あるいは低圧における各種の反応状態などに関する基礎資料が必要となる。

i) 溶鋼の水素溶解度

溶鋼の水素溶解度については古くは SIEVERTS<sup>34)</sup>、矢島<sup>35)</sup>らの研究があるが、実験技術上に難点があつてほとんど行われていない。

著者らはガス分析の試料採取に用いた真空採取管で通常 sampling 法といわれる実験方式により水素の溶解度を測定したが、その結果を第7図に示す<sup>36)37)</sup>。

これらの結果から水素の活量におよぼす各種元素の水素に対する相互作用助係数を求め、WAGNER<sup>38)</sup>の式を用



第7図 溶鉄の水素溶解度におよぼす各種共存成分の影響 (1600°C)

いてたとえば C 0.5%, Si 0.30%, Mn 0.80%の1600°Cにおける溶鋼の水素溶解度Hを求めると

$$H = 20 \text{ ppm}$$

一方真空造塊時排気ガス組成中の水素量は30~40%である。そこで水素分圧を1/3とすると、真空造塊によるこの溶鋼の水素除去の限度はおおよそ次のごとくである。

真空圧	1/100気圧 (7.6 mmHg)	1/1000気圧 (0.76 mmHg)	1/10000気圧 (0.076 mmHg)
H	$1.14 \times 10^{-4}\%$	$0.36 \times 10^{-4}\%$	$0.114 \times 10^{-4}\%$

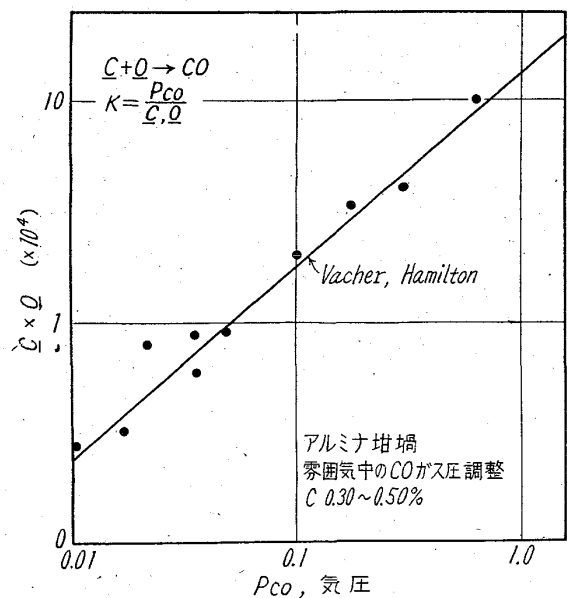
以上のごとく基礎的研究の結果によつて、真空製造時における溶鋼の水素最低値を予知し、その脱水素効果の理論的検討に有効な指針が得られる。また窒素の溶解度測定によつても、水素の場合と同様脱窒効果の確認、あるいは添加可能量の推定、さらに添加方法の決定などに活用されているが、ここでは省略する。

ii) 低圧における C + O → CO 反応

真空溶解または真空造塊において、酸素は主としてCと反応してCOガスとして除去される。しかし低圧におけるC + O → CO反応の研究は少なく、1気圧以上におけるこの反応の平衡恒数があるまま適用し得るかどうかが問題である。

この種の研究には藤井ら<sup>39)</sup>の発表もあるが、著者らも実験によつて低圧における上記反応の平衡恒数を求めた。その結果を第8図に示す。

すなわち以上の結果から1気圧以上で求められた平衡



第8図 低圧におけるCとOとの平衡

恒数をそのまま延長適用しても大なる過おのないことが判る。従つて真空溶解、造塊時においてCによる脱酸状況をあらかじめ推定し得るようになったが、今後はさらに共存成分の影響について実験を行なう必要がある。

#### IV. 結 言

製鋼における現場作業は複雑でその実体を科学的に完全に把握されていない面が多々残されていて、実際作業が基礎研究に先行した場合が多く、化学冶金分野においてその程度が甚だしかつた。従つて基礎研究結果を基盤として生産技術を確立し、実際作業をさらに一步前進させるためには、

a) 実際作業の解明に必要な研究を行なつてその状態を科学的に把握すること。

b) 現在までに得られている基礎的研究結果は、いたずらに理論的な完全さに捉われることなく、多少不備でも充分理解したうえで大胆に現場作業に適用してその解析を行い、逆に作業上の解明点や研究問題を提案すること。

c) 新作業方式、新計画に対しては、あらゆる面から基礎的研究を行い、科学的資料に立脚した作業を行うこと。

d) 現在の作業方式に満足することなく、将来の問題を採りあげて基礎研究を強力に推進すると同時に、化学冶金的研究面では一般の化学的研究結果や方法などをも製鋼の場合に適用して検討すること。

などが必要であると思ふ。

以上製鋼における基礎的研究と実際作業との関連性が極めて重要であることを、2, 3の例を挙げて述べた。

(昭和37年9月寄稿)

#### 文 献

- 1) K. C. McCUTCHEN & L. J. RAUTIE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 140 (1940), p. 133
- 2) N. RUDBERG: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 156 (1947), p. 526
- 3) 俵, 安田, 佐藤: 鉄と鋼, 28 (1942), p. 1051
- 4) T. E. BROWER & B. M. LARSEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 162 (1945), p. 712
- 5) D. J. GIRADI & D. C. HERTY: J. Metals, July (1952), p. 703
- 6) G. H. HULF, G. BAILEY & J. H. RICHARDS: J. Metals, Nov., (1952), p. 1162
- 7) S. GILBERT & G. R. BAILEY: J. Metals, Dec., (1954), p. 1383
- 8) 下瀬, 垣内: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 393
- 9) 日本製鋼: 学振資料 19 委 3991 (昭和30年)
- 10) 住友金属(株): 学振資料 19 委 4565 (昭和31年)
- 11) J. G. BASSETT, J. W. DOUGHERTY & G. R. FITTERER: Proc. Open-Hearth, 391 (1956), p. 44
- 12) C. H. HERTY: Blast Furn. & Steel Plant, (1930), p. 468
- 13) 日本製鋼(株): 学振資料19委 116(昭和14年)
- 14) 小林: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 745
- 15) 学振法: 鉄と鋼, 25 (1939), 付録学振19委4号, 2
- 16) W. H. HATFIELD & W. C. NEWELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1943), p. 407
- 17) G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 162 (1945), p. 375
- 18) J. E. WELLS & K. C. BARRACLONGH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 155 (1948), p. 27
- 19) G. E. SPEIGHT & R. M. COOK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 160 (1948), p. 397
- 20) C. E. SIMO & G. A. MOOR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 176 (1947), p. 254
- 21) 日本特殊鋼(株): 学振資料19委2323 (昭和26年)
- 22) 住友金属(株): 学振資料19委 2645 (昭和27年)
- 23) 住友金属(株): 学振資料 19 委 3090 (昭和28年)
- 24) W. HARE, L. PETERSON & G. SOLER: Trans. Amer. Soc. Metals, 25 (1937), p. 889
- 25) G. R. TAYLOR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 26) H. WENTRUP, H. FUCKE & O. REIF: Stahl u. Eisen, 69 (1949), p. 117
- 27) H. EPSTEIN, J. CHIPMAN & N. J. GRANT: J. Metals, 91 (1957), p. 597
- 28) H. SCHENCK, K. H. GERDON & K. G. SCHMITY: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 123
- 29) 前川, 中川: 学振資料 19 委 5401 (昭和34年), 6190 (昭和36年), 5405 (昭和34年)
- 30) T. E. BROWER & B. M. LARSEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., Iron & Steel Div., 172 (1947), 137
- 31) E. T. TURKDOGAN, L. S. DAVIS, L. E. LEAKE & C. G. STEVENS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 181 (1955), p. 122
- 32) P. VALLET: Iron & Steel, (1955), p. 463
- 33) 丹羽, 下地, 伊藤: 学振資料19委4668(昭和32年)
- 34) A. SIEVERTS, C. ZAPF & H. MORITZ: Z. Phys. Chem., 183 (1939), p. 19
- 35) 矢島: 鉄と鋼, 30 (1945), p. 221
- 36) 前川, 中川: 日本金属誌, 25 (1961), p. 573
- 37) " : " , 25 (1961), p. 577
- 38) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952)
- 39) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 285