

消耗電極式アーク溶解における精錬作用について*

(消耗電極式アーク溶解法の基礎研究—II)

西原 守**・八木芳郎**・成田貴一**・栗原正男***

Study on the Process of Refining by Consumable Electrode Arc Melting.

(Basic study on consumable electrode arc melting method—II)

Mamoru NISHIHARA, Yoshiro YAGI, Kiichi NARITA and Masao KURIHARA

Synopsis:

The process of refining by consumable electrode arc melting method is discussed based on the results described in the first report (idem, Tetsu-to-Hagané, 48 (1962) 13, p. 1654) and more experiments were successively performed.

1) Reduction of various oxides such as Al_2O_3 , SiO_2 and Cr_2O_3 reacting with carbon in molten metal might be possible in the range of temperature and pressure in which the melting was carried out. And a possibility of removal of Al_2O_3 and SiO_2 generating their gaseous suboxides was discussed. Generation of the former suboxide would be impossible by thermal decomposition, but possible by carbon reduction at high temperature. The SiO could be generated by thermal decomposition as well as by carbon reduction.

2) Floating refining process which was peculiar to the method was discussed; and the analyses of oxide inclusions floated up on the surface of an ingot confirmed that the process really took place.

3) Decrease of nitrogen and hydrogen was discussed.

I. 緒 言

前報¹⁾においては各種金属材料を消耗電極式アーク溶解し、その溶解前後の各種化学成分、ガス成分の含有量ならびに酸化物含有量を求めた。本報告においてはそれらの結果とインゴット表面に浮上した不純物の分析結果に基づいて消耗電極式アーク溶解中に生起する諸反応について考察を加えた。

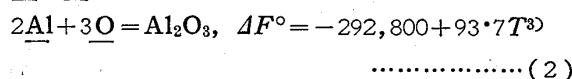
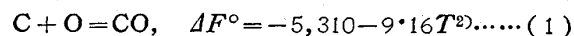
II. 実験結果ならびに考察

1) 酸素含有量について

前報に述べたごとく消耗電極式アーク溶解によつて酸素含有量がいちじるしく減少し、多少とも Al を含有する鋼種にあつてはその大部分が Al_2O_3 の減少に起因しており、Al をほとんど含有しない鋼種にあつては SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 などの減少に起因していることがわかつた。それゆゑ本節においては酸素含有量の減少する原因として各種酸化物の減少の機構について考察を加えることとする。

(i) Al_2O_3 減少の原因としては、まず溶鋼中の炭素による還元が考えられるので、その可能性について検討を行なつた。

溶鋼中における炭素ならびに Al と酸素との反応における標準自由エネルギー変化は次式で与えられる。



(1)式より、溶湯中の酸素、炭素の活量がそれぞれ近似的に [%C], [%O] にひとしいとして [%C]・[%O] を計算すれば、真空度が高くなるとともに溶解積はいちじるしく小さくなる。すなわち炭素の脱酸力はいちじるしく大となることがわかる。例えば 1600°C において $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ のとき [%C]・[%O] = 2.4×10^{-3} , $P_{CO} = 10^{-3} \text{ atm}$ のとき [%C]・[%O] = 2.4×10^{-6} , $P_{CO} = 10^{-5} \text{ atm}$ のとき [%C]・[%O] = 2.4×10^{-8} である。

したがつて真空度が高くなるとともに、炭素による Al_2O_3 の還元の可能性は増大するが、消耗電極式アーク溶解においてはアーク熱の高温を利用するためにさらに有利になると考えられる。

これらの関係を見るために、(1)式より炭素含有量 1%, 0.5%, 0.1%, 0.01% の場合の $RT \ln [\%O]$

* 昭和 36 年 10 月本会講演大会にて発表

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所, 工博

*** 株式会社神戸製鋼所中央研究所

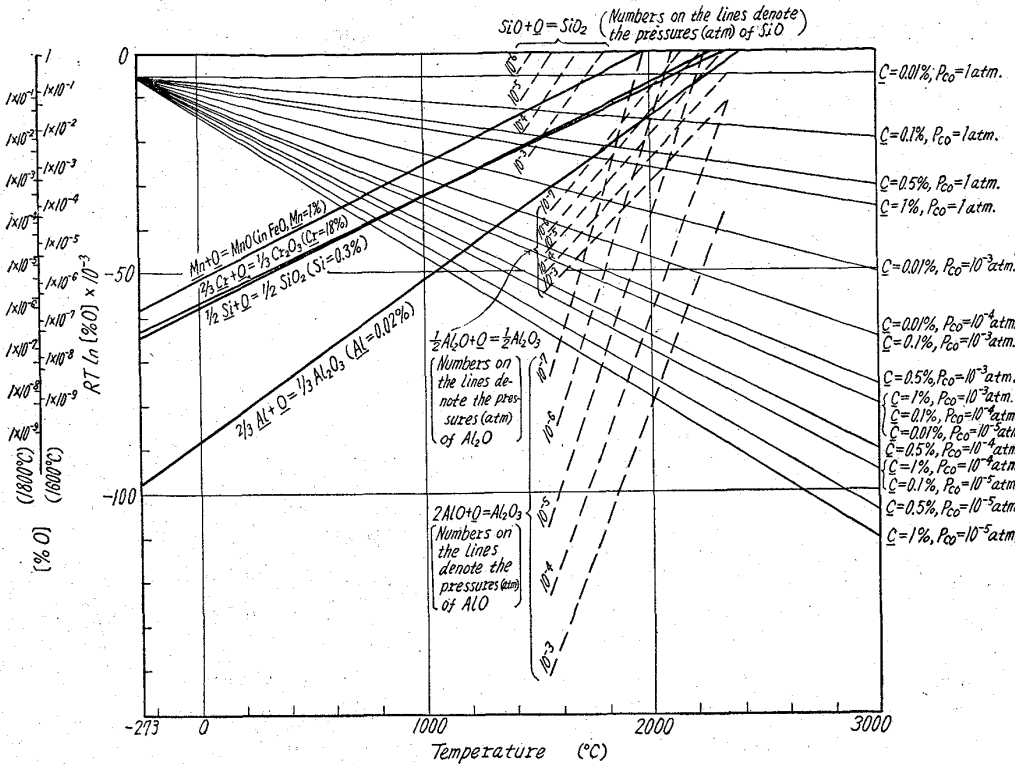


Fig. 1. Relations between $RT \ln [\%O]$ of various elements and temperature in molten steel.

と温度の関係を各種 CO 分圧において求め、また(2)式より Al 含有量をもつとも普通の値として 0.02% とし、かつ Al の活量がその重量 % にひとしいとして $RT \ln [\%O]$ と温度との関係を求め、Fig. 1 を作成した。この図において前者の直線群と後者の直線の交点以上の温度では Al_2O_3 が溶湯中の炭素により還元されることとなる。

消耗電極式アーク溶解時における溶湯の温度はこれまでに実測された例がないため明らかでないが、融点以上 200~300°C 以内と予想されている⁴⁾。したがって鉄鋼材料では大体 1600~1800°C と予想されるわけで、炭素含有量の少ない 0.01% の場合でも Fig. 1 よりみて 10^{-3} atm の CO ガス圧力のときは、1600°C 以上ならば炭素による還元はおこり得る。すなわち消耗電極式アーク溶解において、 Al_2O_3 の炭素による還元は十分可能と考えられる。

(ii) Al_2O_3 以外の酸化物、すなわち SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 などはいずれも Al_2O_3 よりも還元されやすいから、消耗電極式アーク溶解中に還元され得る。溶鋼中における Si, Mn, Cr と酸素との反応における標準自由エネルギー変化はそれぞれ

$$\underline{Si} + 2O = SiO_2, \Delta F^\circ = -129,440 + 48 \cdot 44T^3 \dots \dots \dots (3)$$

$$\underline{Mn} + O = MnO(\text{FeO中}), \Delta F^\circ = -58,440 + 25 \cdot 98T^3 \dots (4)$$

$$2\underline{Cr} + 3O = Cr_2O_3, \Delta F^\circ = -189,960 + 84 \cdot 33T^3 \dots \dots \dots (5)$$

Fig. 1 に、(3), (4), (5) 式より、一般的な値として $Si=0.3\%$, $Mn=1\%$, $Cr=18\%$ の場合について、それぞれの活量がそれらの重量%にひとしいとして $RT \ln [\%O]$ と温度の関係を算出して書き加えた。これらの関係から、消耗電極式アーク溶解時にこれら酸化物の炭素による還元の可能なことがわかる。

(iii) Al を少量でも含有する鋼種では Al_2O_3

が、Al をほとんど含有しない鋼種では SiO_2 が消耗電極式アーク溶解によりいちじるしく減少することは前述のごとくである。これらは溶湯中の炭素により還元されることの可能性についてはすでに論じたが、またこれらの亜酸化物は気体であるため、 Al_2O_3 , SiO_2 より Al_2O , AlO , SiO が発生すればこれらは真空ポンプにより引き去られて除去される。これらの亜酸化物生成には Al_2O_3 , SiO_2 の熱分解と炭素による還元の両者が考えられる。亜酸化物の熱力学的データは少ないが、ELLIOT らの表⁵⁾よりそれらの亜酸化物生成に関する標準自由エネルギー変化と温度の関係を求め、それらと従来より知られているデータ⁶⁾を用いて Al_2O_3 , SiO_2 が溶鋼中の酸素と亜酸化物に分解するときの標準自由エネルギー変化を算出した。

その結果はつぎのごとくである。ただし (g) は気体を示す。

$$Al_2O_3 = Al_2O(g) + 2O, \Delta F^\circ = 300,640 - 92 \cdot 7T \dots \dots \dots (6)$$

$$Al_2O_3 = 2AlO(g) + O, \Delta F^\circ = 381,000 - 105 \cdot 2T \dots \dots \dots (7)$$

$$SiO_2 = SiO(g) + O, \Delta F^\circ = 149,400 - 58 \cdot 4T \dots \dots \dots (8)$$

まず Al_2O_3 , SiO_2 の熱分解について考察する。

溶鋼中に固溶している酸素量は、ほぼ固溶している Al の量によつて規定される。Al を標準的な値として 0.02% とし、溶湯中の Al, 酸素の活量が [%Al], [%O] にひとしいと仮定すれば (2) 式より 1600°C では [%O] = 4 × 10⁻⁴, 1800°C では [%O] = 5 × 10⁻³ を得る。

すなわち溶湯中の酸素量はほぼ 10⁻² ~ 10⁻⁴% と考えられる。

一方(6), (7), (8)式より溶鋼中の酸素量を定めれば、その量と平衡する P_{Al₂O}, P_{AlO}, P_{SiO} が求められる。(6), (7), (8)式よりそれぞれ

$$\log P_{Al_2O} = -65,800/T + 20.3 - 2 \log [\%O] \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$\log P_{AlO} = -41,700/T + 11.6 - 1/2 \log [\%O] \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$\log P_{SiO} = -32,700/T + 12.8 - \log [\%O] \quad \dots\dots\dots(11)$$

が得られるから、これらの式に [%O] の値として 10⁻² ~ 10⁻⁴ を代入し、温度を 1600°C (T=1873), 1800°C (T=2073) の両者について亜酸化物の平衡圧力を計算した結果は Table 1 のごとくである。

これより、Al₂O₃ が熱分解して溶湯中の酸素と Al₂O または AlO 気体になる反応においては、生成する亜酸化物の平衡圧力はきわめて微小なことがわかる。したがつてこれらの反応が生じたとしても、その量はきわめて

Table 1. Equilibrium pressure of suboxides thermally decomposed from Al₂O₃ and SiO₂.

Reactions	Temperature (°C)	[%O]	Equilibrium pressure of (atm)
Al ₂ O ₃ = Al ₂ O + 2O	1600	1 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻¹¹
		1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻⁹
1 × 10 ⁻⁴		2 × 10 ⁻⁷	
	1800	1 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁻⁸
		1 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁶
		1 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃ = 2AlO + O	1600	1 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁻¹⁰
		1 × 10 ⁻³	8 × 10 ⁻¹⁰
1 × 10 ⁻⁴		3 × 10 ⁻⁹	
	1800	1 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁻⁸
		1 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻⁷
		1 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁷
SiO ₂ = SiO + O	1600	1 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻³
		1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻²
1 × 10 ⁻⁴		2 × 10 ⁻¹	
	1800	1 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻¹
		1 × 10 ⁻³	1
		1 × 10 ⁻⁴	10

微量であり、またそれらはただちに平衡圧力に達し、平衡圧力以下の圧力に真空度を保持することは難かしく、この反応は停止する。したがつて Al₂O₃ の熱分解による Al₂O, AlO の生成はほとんど無いと考えられる。

一方 SiO₂ が熱分解して SiO ガスを発生する場合は、その平衡圧力は比較的高いため真空溶解中にその圧力を平衡圧力以下に保持することは可能であり、したがつて SiO₂ が分解して亜酸化物すなわち SiO ガスを生成することによつて除去される可能性はあると考えられる。

つぎに炭素の還元による亜酸化物の生成を考えるに、(6), (7), (8) 式よりそれぞれの亜酸化物の分圧を 10⁻³ ~ 10⁻⁷ atm と仮定したときの RT ln [%O] と温度との関係を求め Fig. 1 に記入した。この図において、前述したとおり亜酸化物の生成式より計算した RT ln [%O] と温度との関係を示す直線群が、各種条件における (1) 式より求めた RT ln [%O] と温度との関係を示す直線群との交点より高温では亜酸化物が炭素の還元によつて生成する可能性がある。

Al の亜酸化物については、比較的低温側では Al₂O₃ が炭素により還元されて溶鋼中の Al と酸素に分解する反応の方が優先するが、高温になると亜酸化物の生成する可能性があると推定される。また SiO₂ より炭素の還元による SiO の生成は、1600°C 以上では SiO₂ が炭素により還元されて溶湯中の Si と酸素に分解する反応よりも優先し、SiO 生成により SiO₂ が除去される可能性が大きい。

なお、前報に述べたように Al₂O₃, SiO₂ 以外に減少の認められる酸化物に MnO が挙げられる。これは MnO なる分子状態のまま蒸発して除去されることは考えられず、したがつて熱分解によつて除去されるかまたは溶鋼中の炭素による還元である。前者については、各種温度における解離圧は Table 2 に示した J. CHIPMAN の値の、あるいは筆者らが最近のデータに基づいて算出した結果に示すごとくきわめて低い。したがつて MnO の熱分解による除去は考えられない。後者についてはすでに述べたが、No. 14, No. 15 (第 1 報. Table 1, 2) のごとく炭素含有量の低い場合でも十分可能性のあることが Fig. 1 からわかる。

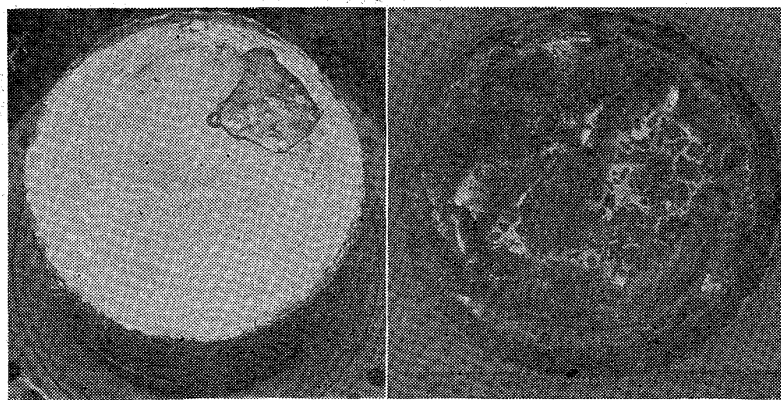
(iv) 消耗電極式アーク溶解においては溶湯が layer by layer に凝固するため、溶湯に比し比重の小さい不純物は上方に浮上して除去される可能性がある。これらの不純物には電極製作時に混入したスラグなどの比較的大きな混入異物と、砂疵、非金属介在物などの原因となる比較的微小な不純物とが考えられる。前者は電極の製

Table 2. Dissociation pressure of oxygen in MnO.

Temperature (°C)	Dissociation pressure of O ₂ (atm)	
	Calculated from Chipman's data	Calculated by the authors
1500	1.23×10^{-15}	2.75×10^{-15}
1600	2.22×10^{-14}	5.20×10^{-14}
1700	2.98×10^{-13}	7.29×10^{-13}
1800	3.12×10^{-12}	7.93×10^{-12}
2000	1.84×10^{-10}	5.00×10^{-10}
2500	3.74×10^{-7}	1.16×10^{-6}

作時の注意により大部分除去し得るにしても、アーク溶解時に除去し得ることは多くの事例によつて認められる所である。かかる不純物の溶湯表面に浮上した状況を Photo. 2 (a) に示した。後者に属すると考えられる不純物の浮上も溶解中に数多く観察される。この種の不純物の浮上したインゴットの表面状況を Photo. 2 (b) に示した。これらは前者と異なり薄層をなして浮上しており、溶解中は凝集して一体となつてはいるが、溶解を中止して溶湯表面が凝固するや否や直ちに写真に示すように分散してしまう。またこれらは金属地と固着し剝離することができない。溶解中に浮上した不純物は溶解が進行するにつれてその量が次第に減少し、溶解終了時まで残存する場合も残存しない場合もある。これは溶湯表面は最も温度が高く、かつ真空中に曝されるため各種の精練反応が活発におこり、溶解中に還元または分解されて除去されるものと解釈される。

浮場精練作用がとくに意味をもつのは電極内に不可避的に混入される比較的微細な不純物の場合と考えられるので、炭素鋼 S S-41 を真空中 (10^{-3} mmHg) 消耗電極式アーク溶解し、浮上不純物量が最も多量となつた時に溶解を中止してその表面の不純物の付着した部分と付着し



(a) Floated-up impurities of a Ni-Mo low-alloy steel ingot. (b) Floated-up impurities of a carbon steel SS-41 ingot.

Photo. 1. Floated-up impurities observed on the top surface of a consumable-electrode arc-melted ingot.

Table 3. Results of oxide inclusions analyses of the top surface and the inside of consumable-electrode arc-melted carbon steel ingots and that of electrodes.

Ex. 1

Composition (%)	Analysed part				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Top surface (a)	0.0236	0.0015	0.0023	tr	tr
Inside of ingot	0.0004	0.0003	0.0005	None	None
Electrode	0.0054	0.0003	0.0004	//	//

Ex. 2

Composition (%)	Analysed part				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Top surface (a)	0.0193	0.0007	0.0021	None	None
Inside of ingot	0.0006	0.0004	0.0005	//	//
Electrode	0.0066	0.0004	0.0005	//	//

Ex. 3

Composition (%)	Analysed part				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Top surface (b)	0.0010	0.0003	0.0016	None	None
Top surface (c)	0.0010	0.0004	0.0015	//	//

- (a) The place on which impurities adhere
 (b) The flat place to which impurities are not recognized
 (c) The same place as (b) otherwise than being rugged

ない部分、インゴットの内部および電極材の介在物分析を実施し、その不純物の種類と量を推定した。

Table 3 に示した介在物分析結果からインゴット表面の不純物付着部分は電極材、インゴット内部に比し明瞭に酸化物成分が多い。これらの不純物はインゴットの冷却時に、またはインゴットを取り出して空气中に曝した時に雰囲気中の酸素と化合して生成することも考えられるが、不純物の付着しない部分の介在物分析結果は Table 3 例 3 のごとくインゴット内部に比し Al₂O₃、FeO がやや多いが不純物付着部分に比較すればわずかな量にすぎない。このことから溶解後に表面がわずかに酸化することもあるが、不純物の大部分は溶解中に発生したものと考えて差支えない。

上記付着不純物はインゴットの表面に固着して剝離することができないので、不純物付着部分を約 5mm の厚さに切り出し、その部分全体をそのまま温硝酸法により不純物の無

Table 4. Quantities of floated-up impurities and of total removed impurities in the carbon steel SS-41 made by consumable-electrode arc-melting.

	Classification	Composition (%)				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO
Ex. 1	Quantities of floated-up impurities (g)	0.012	0.0007	0	0	0
	Total quantities of removed impurities in the melting (g)	1.2	0	0	0	0
Ex. 2	Quantities of floated-up impurities (g)	0.034	0.0006	0.0001	0	0
	Total quantities of removed impurities in the melting (g)	1.6	0	0	0	0

くなるまで溶解して介在物分析を実施している。したがってインゴット内部の不純物とわずかであるが冷却時の酸化による不純物も前記の分析結果には含まれている。そこで不純物付着部分と付着しない部分の介在物分析結果、分析時の全溶解重量、インゴット内部の介在物分析結果およびインゴット表面の不純物付着部分の全面積と分析を行なった付着部分の面積との比率から浮上不純物の全量を算出した。これらの結果を Table 4 に示すが、浮上不純物のほとんど大部分は Al₂O₃ で他に SiO₂ とごく少量の FeO を含む。一方電極材およびインゴット内部の介在物分析結果と全溶解重量より算出した溶解中に除去された不純物の総量中には SiO₂, FeO を含まないが、これはこれらの分析が局部的に採取した試料を用いて行なわれているので、電極中のいずれかの部分に含まれていた SiO₂ または FeO が溶解中に浮上したものと考えられる。

不純物中の大部分を占める Al₂O₃ については、浮上不純物は溶解中に除去された不純物より遙かに少量であるが、浮上不純物はさきにも述べたごとく溶解中にその量が変わるため、本実験より求めた浮上不純物量がその全量を示しているものとは考えられず、また不純物が還元されるとすればその組成も常に Table 4 示したものとは限らない。

消耗電極式アーク溶解において、不純物の浮上による除去精練と真空、高温による化学的精練のいずれが支配的であるかは、きわめて興味深い問題であるが、以上の理由からそれらを測定することは困難である。しかしいずれにせよ浮上精練の行なわれていることは事実であつて、従来よりその可能性は原理的には考えられ⁷⁾、また溶解中^{7b)}の観察あるいは特殊の化合物、たとえば TiN については確認されていたが⁹⁾、Al₂O₃ のごとききわめて通常の不純物が浮上精練されることを実験的に確認し得たことは本報告がはじめてで意義深いと考える。

2) 窒素および水素

(i) 前報¹⁾に示した多くの消耗電極式アーク溶解の

実例において、窒素は比較的減少することが少ない。

前報に取上げた鉄鋼材料の諸例においては、窒化物生成自由エネルギー・温度図¹⁰⁾よりわかるごとく、高温度においては窒化物の解離圧が高いため Ti, Zr など特別の場合以外は窒化物としては存在していないと考えられる。

溶鋼中に溶解した窒素は Sieverts の法則にしたがうと考えると大なる誤りはない¹¹⁾。すなわち

$$[\%N] = K\sqrt{P_{N_2}}$$

P_{N_2} : 溶鋼上の窒素の分圧

K の値は純鉄では 0.045 が与えられ¹¹⁾、温度の上昇とともにわずかに上昇する。また合金元素含有量によりかなり異なつた値を示すこともよく知られている¹¹⁾。しかし K の値をかなり大きく見積つても、アーク溶解材中の窒素含有量は平衡値よりいちじるしく大である。

この原因としては湯面の温度、真空度が明らかでないので明瞭ではないが、溶湯内部から湯面に到達する窒素原子の拡散が遅いこと、次報に述べるごとく消耗電極式アーク溶解においては溶湯保持時間が比較的短いこと、また Cr を多量に含有する鋼種では Cr によつて窒素の活量が低下することなどが挙げられよう。

また、脱ガス速度は溶鋼の沸騰の有無に大きく影響される。C-O 反応の比較的劇しいと考えられる高炭素鋼において、窒素量の減少が比較的多いのはこのためと推定される。

また安定な窒化物は前述の浮揚精練により除去されると考えられる。DYRKACZ らは A-286 合金においてその消耗電極式アーク溶解時チタンの窒化物が浮揚精練作用により除去されることを認めている⁹⁾。

(ii) 溶鋼中の水素の溶解度は Sieverts の法則にしたがうことが知られている¹²⁾。消耗電極式アーク溶解により水素は原材料中含有量の 50% 以下になるのが観察される。鉄鋼材においては本来その合金量が少ないため、減少はするがあまり目だたないが、チタンでは比較的その合金量が多く、150 ppm を越すと脆性を生ずる

ため含有量はできる限り低い方がよい。そのためチタンは真空溶解の方がアルゴン中溶解より有利である。第 I 報 Table 1, No. 16 は同一原料スポンジチタンを用いて行なつたアルゴン中溶解材と真空溶解材との比較であるが、真空溶解による水素の減少が明らかである。

III. 結 言

本報告においては第 I 報¹⁾に述べた多数の溶解例について得られた消耗電極式アーク溶解前後の化学成分、ガス成分および酸化物成分の分析結果とあらたに実施した試験結果に基づいて本溶解法における精練作用について考察を加えた。その結果を要約するとつぎのごとくである。

1) 酸素減少の原因としては Al を多少とも含有する鋼種では Al_2O_3 の減少が、Al をほとんど含有しない鋼種では MnO , SiO_2 などの減少が主要な役割を演じていることを述べたが²⁾、それらの減少する原因について考察した。

Al_2O_3 が溶湯中の炭素により還元されて溶湯中の Al と CO ガスになる反応は、溶解中の溶湯温度と推定されている $1600\sim 1800^\circ C$ あるいはそれ以上の温度においては可能である。また SiO_2 , MnO の炭素による還元は勿論可能である。つぎにこれらの亜酸化物 Al_2O , AlO , SiO 気体の生成について検討し Al_2O_3 の熱分解により Al_2O , AlO を生成する可能性はほとんどないと思われるが、溶湯中の炭素の還元によつては生成する可能性があり、 SiO は SiO_2 の熱分解、炭素による還元のみによつても生成する可能性が強いことがわかつた。

2) 消耗電極式アーク溶解に特有な浮揚精練作用は、溶解中しばしば観測することができるが、炭素鋼 S S-41 のアーク溶解中に浮上した部分の介在物分析を実施し、浮揚精練作用の実際に行なわれること、浮上不純物の大部分は Al_2O_3 で少量の SiO_2 などが存在することを確認した。しかしその分析結果より推定した浮上不純物量

は溶解中に除去された全不純物量よりはるかに少ない。浮上不純物は溶解中に精練作用を受けるために、量、成分が変化し、したがつて不純物除去に還元、浮揚精練のいずれが支配的であるかを決定することは困難である。

3) 窒素は消耗電極式アーク溶解によりやや減少するがあまり顕著ではない。これは溶湯中における窒素の拡散の遅いこと、溶湯状態に保持される時間の短いこと(次報に述べる)に起因すると考えられる。普通鋼、低合金鋼では $70\sim 80\%$ に低下するがステンレス鋼その他の合金では変化しない場合が多い。

水素は消耗電極式アーク溶解によりいちじるしく減少する。
(昭和37年2月寄稿)

文 献

- 1) 西原, 八木, 成田, 栗原: 鉄と鋼, 48(1962)13, p. 1654
- 2) 的場, 万谷: 学振19委, 5436号 (1959)
- 3) Basic Open Hearth Steelmaking: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1951), p. 672
- 4) P. C. ROSSIN, Vacuum Metallurgy, R. F. Bunshah ed., Reinhold Publishing Corp., New York (1958), p. 80
- 5) J. F. ELLIOTT & M. GLISER: Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Publishing Co., (1960), p. 161, 162, 197
- 6) J. CHIPMAN: 3) に同じ p. 573
- 7) 草道: 「神戸製鋼」, 8 (1958) 1, p. 3
- 8) 高尾, 草道, 八木: 鉄と鋼, 44 (1958) 11, p. 1294
- 9) W. W. DYRKACZ: Arcs in Inert Atmosphere and Vacuum, W. E. Kuhn ed., John Wiley & Son, New York, (1956), p. 97
- 10) J. PEARSON & URSULE T. C. ENDE: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953) 1, p. 52
- 11) ROBERT D. PEHLKE & JOHN F. ELLIOT, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 1088
- 12) 3) に同じ