

論 文

UDC 541.123.28 : 669.1-404 : 546.11-13 : 546.21-13

水蒸気からの溶鉄の酸素および水素同時吸収*

長 隆 郎**・井 上 道 雄**

Simultaneous Absorption of Oxygen and Hydrogen in Liquid Iron from Water Vapour

Takao CHOH and Michio INOUE

Synopsis:

On the assumption that water vapour should dissociate into gaseous oxygen and hydrogen at gas-metal interface and also their partial pressures are in equilibrium, the rates of absorption of oxygen in liquid iron from water vapour between 0.1 and 0.0032 atm p_{H_2O} is considered to be controlled by the activation process of adsorbed oxygen atom, namely chemical reaction, and be proportional to $(p_{H_2O}/p_{HI})^3$.

The hydrogen absorption of liquid iron may be also predicted by combining the dissolution process of dissociated hydrogen atom with the oxidization process of hydrogen in liquid iron by adsorbed oxygen atom.

It is generally estimated that the concentration of hydrogen in liquid iron increases at early period of reaction, and then decreases with increasing oxygen concentration in liquid iron as already shown in the carbon absorption from carbon dioxide, because of the simultaneous absorption of oxygen from water vapour. At higher partial pressure of water vapour, for example, 0.1 atm p_{H_2O} , liquid iron will contain less hydrogen than at lower partial pressure.

If the rate of absorption of oxygen is constant independent of partial pressure of water vapour, the concentration of hydrogen increases with increasing partial pressure of water vapour in gas phase. On the other hand, if the concentration of oxygen in liquid iron decreases, the hydrogen dissolution occurs more markedly.

(Received May 13, 1972)

1. 緒 言

製鋼造塊過程における水蒸気と溶鉄との反応という観点からすると、従来は水蒸気からの酸素吸収というよりも水素吸収が注目されている。しかしながら、水素が鋼材の機械的性質を損う比重はかなり高いにもかかわらず、結局のところ製鋼造塊過程における溶鉄内の水素の挙動は十分把握されているとはいえない。それは溶鉄内の水素の挙動を知るにも、他の諸成分の場合と同様に溶鉄試料の採取と水素分析を行なわなければならない。実際には水素分析もさることながら、試料内の水素の逸散を防止して試料採取を行なうこと自体きわめてむずかしいことに起因している。

最近、PEHLKE¹⁾は溶鉄の純水素からの水素吸収に関する動力学的研究を行ない、水素吸収速度は窒素吸収速度の数倍の速さであることを明らかにした。しかしながら、実際問題としては、気相中の水蒸気が溶鉄界面で解離し、水素吸収のみならず、同時に酸素吸収も生ずる

ので、この場合の水素吸収過程は酸素の挙動と密接に関係しているとみなされなければならない。

著者らは、さきに N_2-CO_2 あるいは $Ar-CO_2$ 混合ガスからの酸素吸収速度を測定し、このときには酸素以外にきわめて微量ではあるが、炭素吸収の進行をも認めた²⁾。すなわち炭素は初期にかなり急速に吸収されるが、その後酸素吸収の進行とともにしだいに炭素吸収速度が低下し、炭素濃度は極大値を経て低下することが認められた。ところで還元性ガスである CO から炭素が吸収されることについてはすでに明らかであるところである³⁾⁴⁾⁵⁾、酸化性の CO_2 からの炭素吸収は CO_2 の一部がまず気液界面で解離し、その後生成された CO から炭素が吸収されるとみることが最も現実的であり、この関係は水蒸気の場合にもあてはまるものとみなしてもよいであろう。

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表
昭和47年5月13日受付

** 名古屋大学工学部 工博

そこで本研究では N₂-H₂O 混合ガスからの酸素吸収速度に関する著者らの測定結果⁶⁾ について水蒸気は界面で H₂O(g) ⇌ 2H(g) + O(g) と解離するものとみなし、CO₂ の場合と同じ立場から酸素吸収速度を考察し、さらにまた CO₂ の考察で得た知見を利用し、水素吸収過程についても推測することにした。

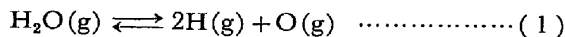
2. 水蒸気からの酸素および水素吸収

既往の水蒸気からの溶鉄の酸素吸収速度に関する測定結果⁶⁾ によれば、0.3~10% H₂O の吸収速度は気相 bulk 内の水蒸気分圧 p_{H₂O_b} の 5/4 乗に比例した。したがって、CO₂ の場合と同様に水蒸気からの酸素吸収は単純に気相内の H₂O の拡散あるいは溶鉄内の酸素の拡散速度により律速されるとは断定しがたく、H₂O の界面における反応によつて律速されると考えざるを得ない。

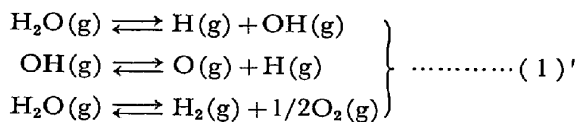
気相中の水蒸気は気液界面に達するとその一部が界面で解離すると考えられるので、界面の水蒸気分圧は厳密には気相 bulk 内と異なり、界面には解離によつて生じた水素あるいは酸素も存在すると思われる。そこで以下においては界面におけるこれら各ガス分圧を求め、これより酸素吸収速度および水素吸収速度について考察することにした。

(1) 気液界面における水蒸気の解離

水蒸気はまず界面で Eq (1) によつて解離酸素および水素を形成する。



しかしながら、水蒸気の解離反応としては Eq (1) 以外に主要な反応として Eq (1)' も考えられる。



ただ、実際問題として H₂O が溶鉄と反応する段階において Eq (1) を含めてこれらのいずれが主であるとは断定しがたく、解析を容易にするために H₂O を構成する各原子がすべて解離し、溶鉄の反応に同等に関与するものとみなし Eq (1) を用いることにした。

Eq (1) が平衡状態にあるならば、

$$K_1 = \frac{p_{O_i} \cdot (p_{H_i})^2}{p_{H_2O_i}} \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。ただし、p_{O_i}、p_{H_i} および p_{H₂O_i} は界面における解離酸素、解離水素、水蒸気分圧を表わす。いま気相 bulk の水蒸気分圧を p_{H₂O_b} とするとき、その値に対する界面分圧の比をとつて、これを

$$p_{H_2O_i} / p_{H_2O_b} = X \dots\dots\dots (3)$$

とする。また Eq (1) より

$$p_{H_2O_b} = p_{H_2O_i} + p_{O_i} \dots\dots\dots (4)$$

が成り立つことも明らかである。したがって、Eq (3) および Eq (4) より解離酸素および水素の分圧はそれぞれ

$$p_{O_i} = p_{H_2O_b} (1 - X) \dots\dots\dots (5)$$

$$p_{H_i} = 2p_{O_i} = 2p_{H_2O_b} (1 - X) \dots\dots\dots (6)$$

によつて与えられる。したがって、K₁ の値は Eq (2)、Eq (5) および Eq (6) より、

$$K_1 = \frac{4(p_{H_2O_b})^2(1-X)^3}{X} \dots\dots\dots (7)$$

となる。これより X の値は、

$$1 - X = \sqrt[3]{\frac{K_1}{2Y} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{2Y}\right)^2 + \left(\frac{K_1}{3Y}\right)^3}} + \sqrt[3]{\frac{K_1}{2Y} - \sqrt{\left(\frac{K_1}{2Y}\right)^2 + \left(\frac{K_1}{3Y}\right)^3}} \dots\dots\dots (8)$$

によつて求められる。ただし、Y = (2p_{H₂O_b})² とする。ところで H. ZEISE⁷⁾ によれば、K₁ = 1.6 × 10⁻¹⁴ なので (K₁/2Y)² ≫ (K₁/3Y)³ であり、Eq (8) は近似的に

$$1 - X = \sqrt[3]{\frac{K_1}{Y}} \dots\dots\dots (9)$$

とおける。このようにして求めた界面の水素分圧 p_{H_i} を気相 bulk の水蒸気分圧について示すと Fig. 1 のごとくなる。p_{H_i} の値は p_{H₂O_b} の増加とともに曲線的に増加し、CO₂ の解離と同様に低い p_{H₂O_b} での解離割合が大きいことがわかる。

(2) 水蒸気からの酸素吸収速度

前節で求めた解離分圧をもとに酸素吸収速度について考察する。この場合にも CO₂ の場合と同様に界面の吸着酸素量がかかなり初期から高く、単分子層形成の時間も速いと考えられるので次の過程を考える。

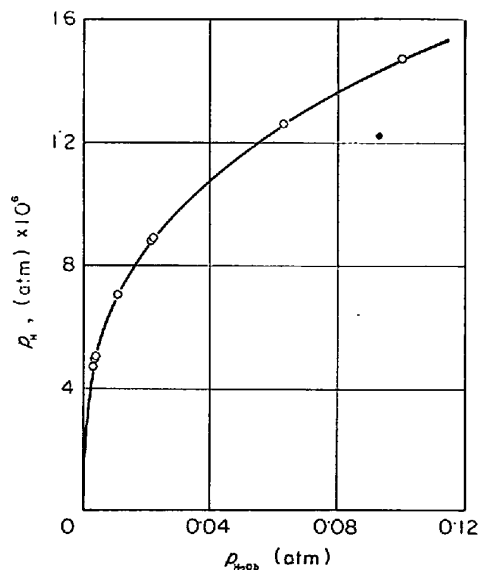
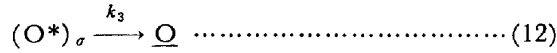
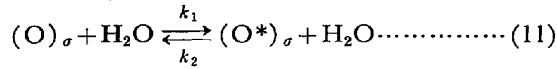
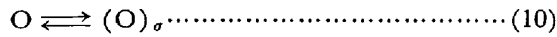
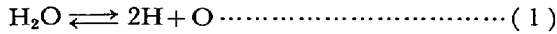


Fig. 1. Partial pressure of dissociated hydrogen at gas-metal interface.



すなわち Eq (1) で発生した解離酸素は Eq (10) の過程で溶鉄界面に吸着し、さらに Eq (11) において水蒸気の衝突を受けて活性化し、Eq (12) によつて溶鉄中に溶解することを表わす。

Eq (11) に示す吸着酸素はもちろん窒素の衝突も受けて活性化するが、CO₂ の場合にも説明したように、酸素吸収速度に及ぼすこの効果は事実上弱いものと考えられるので、水蒸気の衝突を取り上げることにした。すなわち吸着酸素に H₂O が衝突し、形成された site において H₂O が解離酸素を放出し、ただちにその解離酸素は吸着する。このとき衝突を受けた酸素は溶鉄 bulk 内に移行し、酸素吸収が生じる。

単分子層が形成された状態では Eq (10) は平衡状態にあると仮定すると、

$$K_1' = \Gamma_o / p_{oi} \dots\dots\dots (13)$$

をうる。ただし Γ_o は吸着酸素量を示す。

さて酸素吸収速度が Eq (11) の正方向の過程、つまり吸着酸素の活性化過程によつて律速される場合を Eq (2) および Eq (13) の関係を用いて示すと、

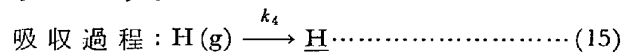
$$\begin{aligned} v_o &= (F/V) \cdot k_1 \Gamma_o p_{H_2O} \\ &= \frac{F}{V} \cdot k_1 K_1' K_1' \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{Hi}} \right)^2 \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

となる。すなわち吸収速度は界面の水蒸気分圧の 2 乗に比例し、水素分圧の 2 乗に反比例する。ここで N₂-H₂O

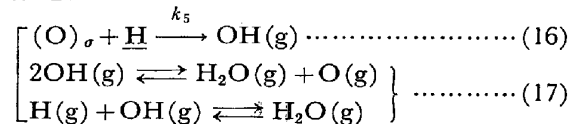
混合ガスからの酸素吸収速度に関する既報の測定結果⁶⁾ を Eq (14) にあてはめてみる。すなわち Eq (14) の吸収速度 v_o と $(p_{H_2O}/p_{Hi})^2$ との関係プロットすると、Fig. 2 に示すように両者はきわめてよい直線関係を示し、これより吸収速度が Eq (11) によつて律速されたとみなすことができる。なお Fig. 2 の直線の勾配は、 $(F/V)(k_1 K_1' K_1')$ の値であるが、これより $k_1 K_1' K_1' = 6.43 \times 10^{-13} \text{ cm/sec}$ をうる。

(3) 水蒸気からの水素吸収

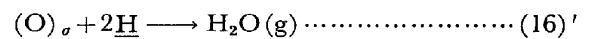
本節では (1) で求めた各ガス分圧を用いて酸素とともに同時吸収される水素の挙動を推算してみる。水蒸気からの水素吸収および脱水素過程をそれぞれ次のように表わすことにする。



脱水素過程 :



すなわち Eq (15) によつて水素は吸収されるけれども、溶鉄中の酸素が上昇し酸素の吸着単分子層が形成されるようになると、溶鉄中の水素は吸着酸素と結合し Eq (16) さらには Eq (17) の過程を経て脱水素されるものとみなした。Eq (16) のかわりにもちろん、



も考えられるが、2 コの水素が同時に吸着酸素に結合するいわゆる 3 重衝突の機会確率的にきわめて低いので、まず水素と酸素との結合が先行し、ついで Eq (17) の反応に移行すると考えた方がよい。

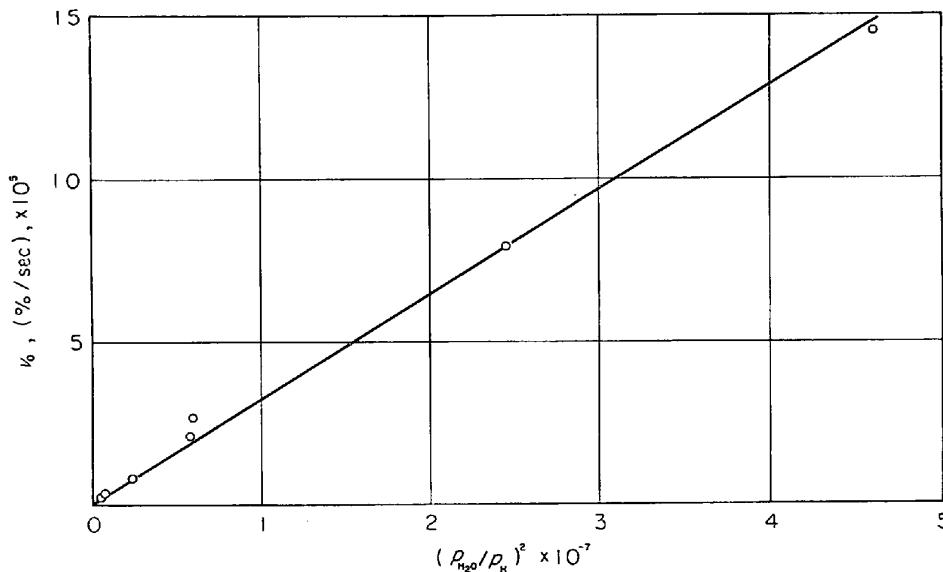


Fig. 2. Relationship between the rate of absorption of oxygen and $(p_{H_2O}/p_{Hi})^2$.

ここで Eq (15) および Eq (16) によつて水素吸収過程が決まるものと仮定し、水素吸収速度 v_H を表わすが、 CO_2 からの炭素吸収の場合と同様に水素吸収のための有効界面積 $F_{eff, H}$ を考慮する。すなわち、吸収速度 v_H は、

$$v_H = \frac{F_{eff, H}}{V} \cdot k_4 \cdot p_{Hi} - \frac{F}{V} k_5 \Gamma_O \cdot [\%H] \quad \dots\dots (18)$$

となる。ここで $F_{eff, H}$ の値は気液界面のうち吸着酸素、 O_{ad} の占めない site の総和とする。なぜなら吸着酸素の占める site では、たとえそこに解離水素が到着しても $(O)_s + H \rightarrow OH(g)$ さらには Eq (17) によつて水素が消費され、水素吸収にとつてその site は有効になりえないと考えられるからである。いま、酸素の吸着係数を $K_O = 300^9)$ とすると、Langmuir の吸着式から、

$$F_{eff, H} = F(1 - \theta_O) = F / (1 + 300[\%O]) \quad \dots\dots (19)$$

をうる。ただし、 θ_O は酸素の占める割合を表わす。ここで Eq (18) に Eq (2), Eq (13) および Eq (19) を代入すると、結局水素吸収速度 v_H は、

$$v_H = \frac{F}{V} \left[\frac{k_4}{1 + 300[\%O]} \cdot p_{Hi} - (k_5 K_I K_I') \cdot \frac{p_{H_2O_i}}{(p_{Hi})^2} \cdot [\%H] \right] \quad \dots\dots (20)$$

となる。Eq (20) において k_4 および $k_5 K_I K_I'$ の値に適當なる値を与え、さらに各気相 bulk 内の水蒸気分圧 $p_{H_2O_b}$ について (1) で示した方法によつて p_{O_i} , p_{Hi} および $p_{H_2O_b}$ を計算し、Eq (20) に代入するならば、任意の溶鉄内酸素濃度における水素吸収速度を示すことができる。しかしながら特別な脱酸過程が存在しない場合には水素と同時に水蒸気から酸素が吸収され、しだいに溶鉄内酸素濃度が増加し、また反対に、脱酸過程においては酸素濃度が低下する。そこで、溶鉄内酸素が時間に対して直線的に増減する場合をとりあげ、これを $[\%O] = a + bt$ によつて表わすとき、水素吸収速度 v_H は Eq (20) より、

$$v_H = \frac{A}{C + Dt} - B[\%H] \quad \dots\dots (21)$$

となる。ただし、

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{F}{V} k_4 p_{Hi} \\ B &= \frac{F}{V} (k_5 K_I K_I') \cdot \frac{p_{H_2O_i}}{(p_{Hi})^2} \\ C &= 1 + 300 a \\ D &= 300 b \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (22)$$

とする。ところで Eq (20) あるいは Eq (21) によつて水素の挙動を知るうえにおいては、水素吸収の速度定数 k_4 および脱酸素の物質移動係数 $k_5 K_I K_I'$ を決定すること

が重要である。そこでまず、 k_4 の値は次のようにして決定することにした。

PEHLKE ら¹⁾ によれば水素吸収速度は一般に、

$$v_H = \frac{F}{V} k_H (c_e - c) \quad \dots\dots (23)$$

によつて表わされることが明らかである。ただし、 c_e は水素分圧 p_{H_2} に平衡する溶鉄内水素濃度であり、 c は時間 t における濃度を表わす。いま比較的低い水素濃度、または初期を対象とするならば、Eq (23) は Eq (24) になる。

$$v_H = \frac{F}{V} k_H c_e \quad \dots\dots (24)$$

また、水素平衡濃度はいわゆる $c_e = K_H \sqrt{p_{H_2}}$ という、Sieverts の法則を満足するので、Eq (24) は、

$$v_H = \frac{F}{V} k_H K_H \sqrt{p_{H_2}} \quad \dots\dots (25)$$

となる。一方水素分子は、



と解離するので Eq (26) より、

$$K_{II} = \frac{p_H}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad \dots\dots (27)$$

をうる。したがつて v_H は Eq (25) に Eq (27) を代入することにより、

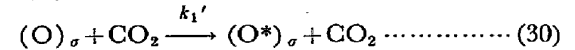
$$v_H = \frac{F}{V} k_H \cdot \frac{K_H}{K_{II}} \cdot p_H \quad \dots\dots (28)$$

となる。ここで Eq (28) と Eq (21) とを比較すると、 k_4 の値は、

$$k_4 = \frac{k_H \cdot K_H}{K_{II}} \quad \dots\dots (29)$$

によつて表わされる。なお、PEHLKE ら¹⁾ の測定によれば、 k_H の値は窒素吸収の場合の物質移動係数 k_N の数倍に相当するといわれているが、いまこれを 5 倍とみなし、 $k_H = 5k_N$ とする。一方、著者らの窒素吸収速度に関する従来の測定結果⁹⁾ によれば、溶鉄内酸素によつて窒素吸収が影響されない、いわゆる純鉄の k_N の値は $k_N = 0.05 \text{ cm/sec}$ と考えられ、したがつて $k_H = 0.25 \text{ cm/sec}$ となる。また $K_H = 0.00247^{10)}$ および $K_{II} = 6.7 \times 10^{-4}^{11)}$ とみなすことができるので、これらの値を Eq (29) に代入すると $k_4 = 1$ となる。

他方、 $k_5 K_I K_I'$ の値については、さきの CO_2 からの酸素および炭素吸収に関する解析結果²⁾ を応用し推定する。すなわち、 CO_2 からの酸素吸収過程は吸着酸素が CO_2 と衝突して活性化する。



の過程によつて律速されるとみなすことができた。しかもこのときの速度定数 k_1' の値は、吸収された炭素が再

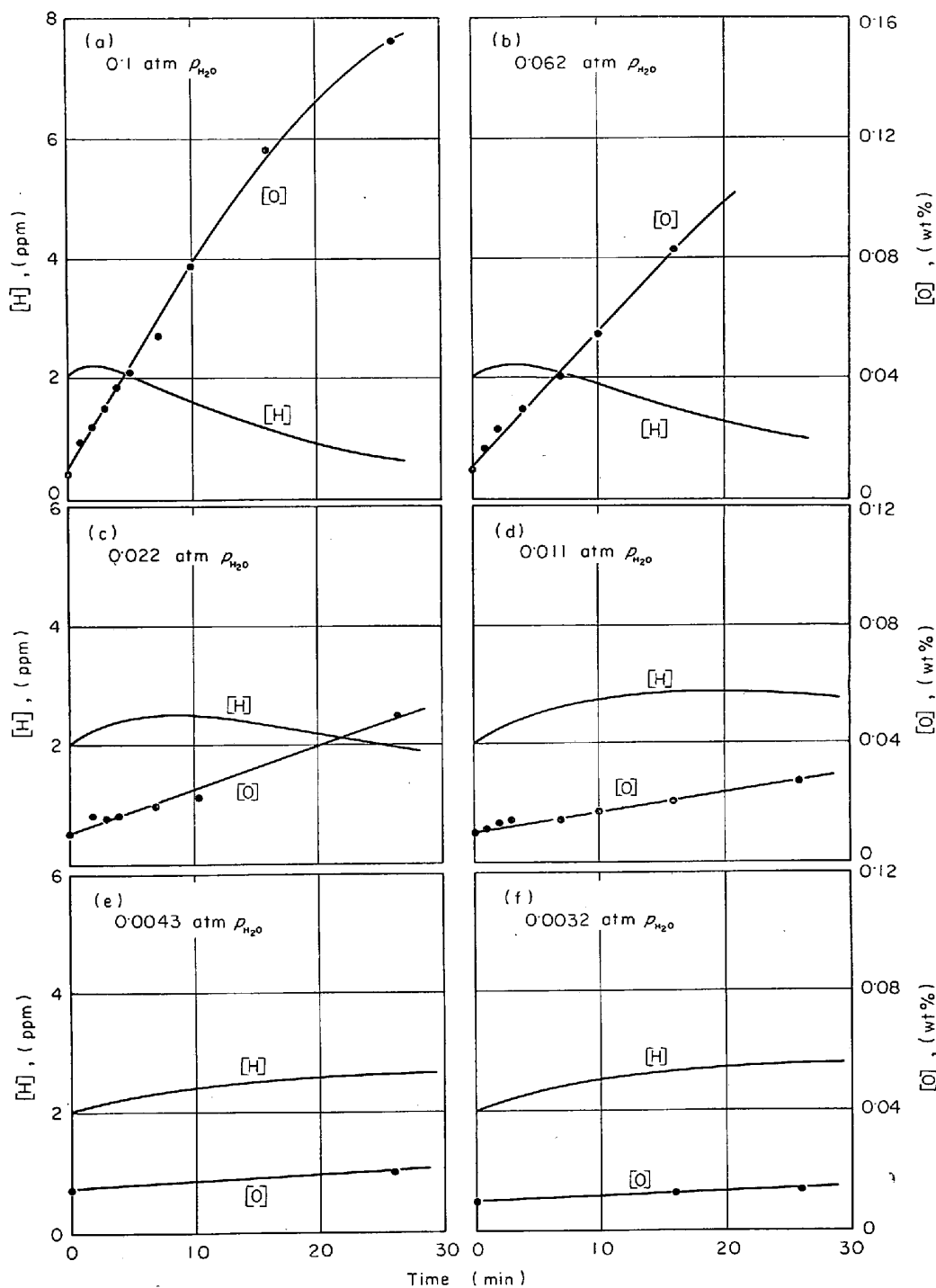
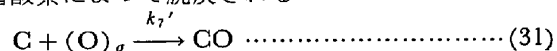


Fig. 3. Absorptions of oxygen and hydrogen from N_2 - H_2O gas mixtures. (a) $0.1 \text{ atm } p_{H_2O}$, (b) $0.062 \text{ atm } p_{H_2O}$, (c) $0.022 \text{ atm } p_{H_2O}$, (d) $0.011 \text{ atm } p_{H_2O}$, (e) $0.0043 \text{ atm } p_{H_2O}$, (f) $0.0032 \text{ atm } p_{H_2O}$

び吸着酸素によつて脱炭される



の過程における速度定数 k_7' の値にほぼ等しいという注目すべき関係を得た。そこでこの関係が水蒸気の場合の酸素吸収に関する Eq (11) の $k_1 K_1 K_1'$ の値と、脱水素に関する Eq (16) の $k_5 K_1 K_1'$ の間にも成立するものとみなし、 $k_1 \approx k_5$ と仮定し $k_5 K_1 K_1' = 6.43 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$

とする。

以上の方法で得た k_4 および $k_5 K_1 K_1'$ の値を用いるならば、Eq (21) より水素の挙動を計算によつて推測することができることになる。すなわち、酸素吸収に関する従来の測定結果⁶⁾ とともに、Eq (21) より計算した初期水素濃度 2 ppm のときの水素の挙動を示すと、Fig. 3 (a)~Fig. 3(f) のごとくになる。この計算結果によ

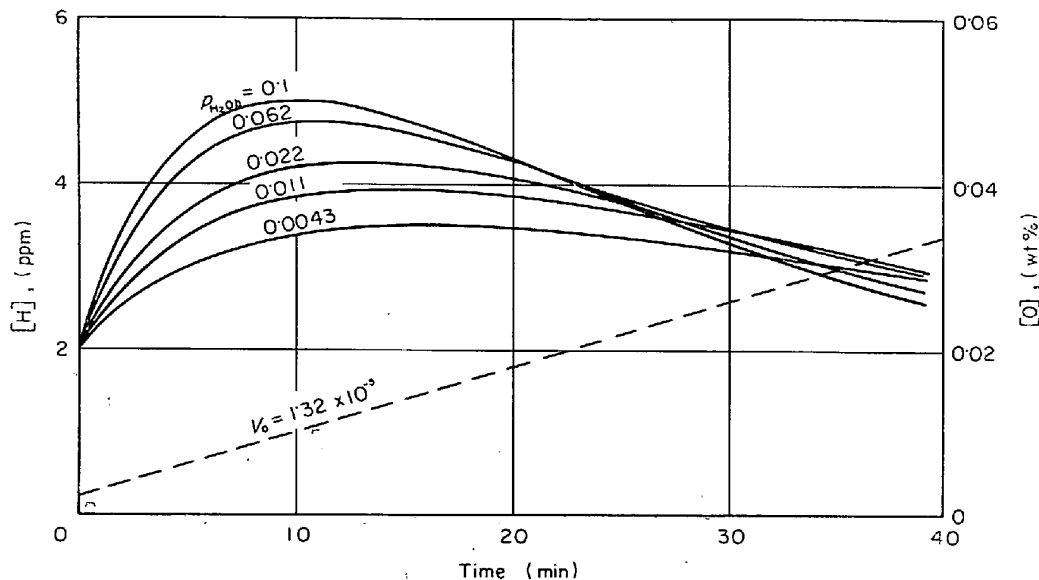


Fig. 4. Absorption of hydrogen of liquid iron from water vapour with oxygen absorption. ($v_0 = 1.32 \times 10^{-5}$ %/sec)

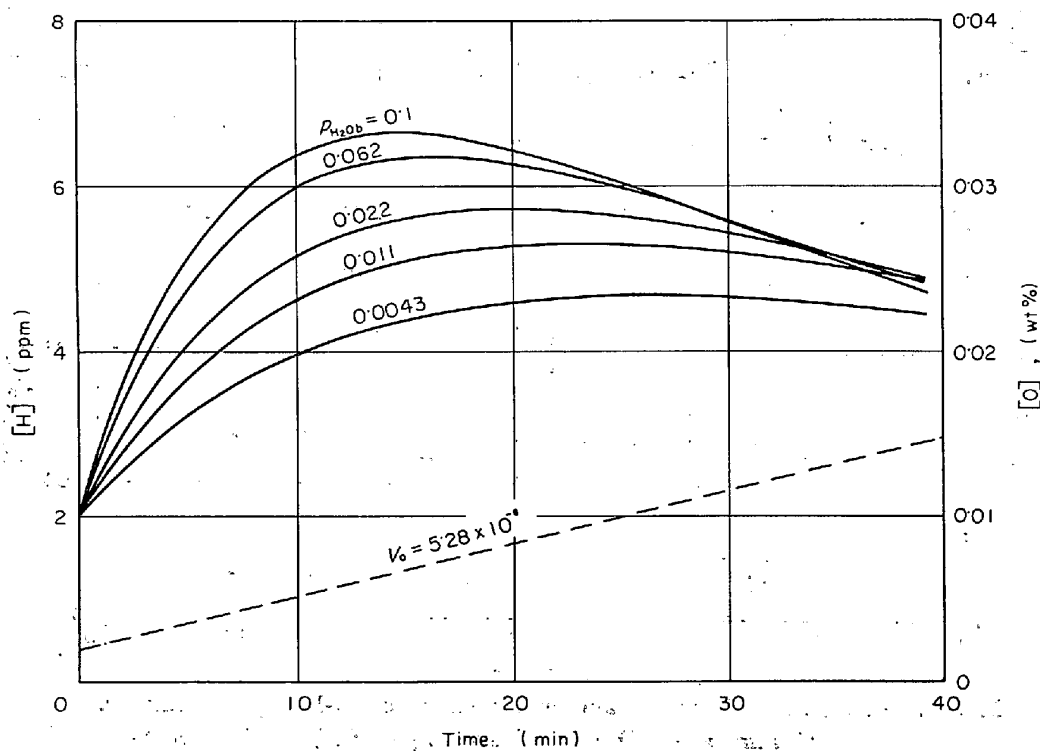


Fig. 5. Absorption of hydrogen of liquid iron from water vapour with oxygen absorption. ($v_0 = 5.28 \times 10^{-6}$ %/sec)

れば、気相内の水蒸気分圧が高い場合、たとえば 0.062 atm p_{H_2O} 以上では、酸素吸収速度が速いために、水素吸収が抑制され、水素濃度が低下する。しかしながら水蒸気分圧が低下するとともに酸素吸収速度も低下するため、水素濃度は高分圧の場合よりもむしろ高くなる。このように水蒸気分圧の上昇とともに解離水素分圧が上

昇し、むしろ水素吸収が促進されると考えられるにもかかわらず、計算結果が反対の傾向を示すことは一見矛盾するかのごとく思われる。しかしながら、吸収された酸素が脱炭反応によつて消費されるどうか、あるいは脱酸成分との結合によつて低下するならば、水素吸収速度が水蒸気分圧の上昇によつて増大することが予想され、事

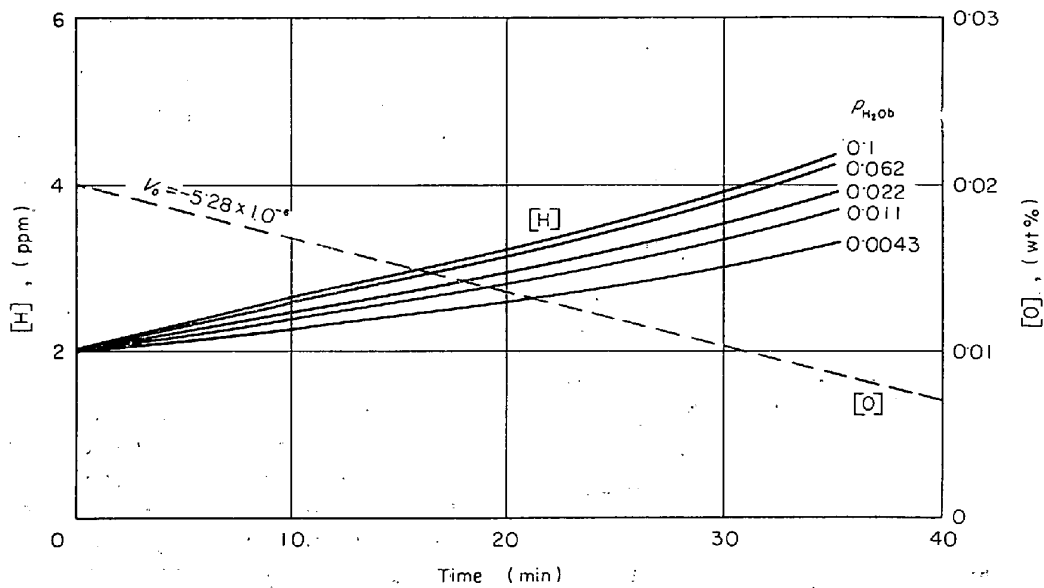


Fig. 6. Absorption of hydrogen of liquid iron from water vapour for decreasing oxygen in liquid iron. ($v_0 = -5.28 \times 10^{-6} \%$ /sec)

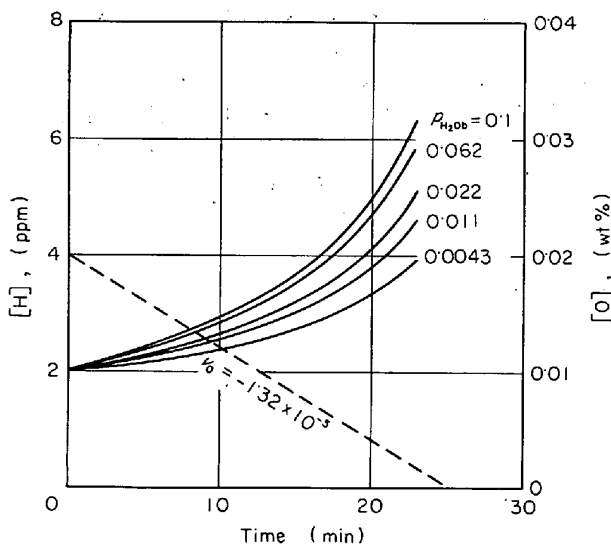


Fig. 7. Absorption of hydrogen of liquid iron from water vapour for decreasing oxygen in liquid iron. ($v_0 = -1.32 \times 10^{-5} \%$ /sec)

実、溶鉄中の水素濃度が脱酸後に著しく増大するということは従来よりしばしばいわれていることである^{12)~16)}。このことは逆に酸素濃度の増加が水素吸収速度を低下させるという Fig. 3 の結果をも証明することになる。

そこで、つぎに初期酸素濃度を $c_0 = 0.002\%$ とし、また酸素吸収速度を $v_0 = 1.32 \times 10^{-5} \%$ /sec, あるいは $v_0 = 5.28 \times 10^{-6} \%$ /sec と一定に保ち、水素濃度の挙動を求めた。計算結果をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示すが、いずれの場合にも初期にはかなり急激に水素吸収が行なわれるが、溶鉄内酸素濃度の上昇によってしだいに水素吸収速度が低下し、ついには水素濃度

が逆に低下するようになる。このことは CO_2 からの炭素吸収の経過とよく類似することである。また酸素吸収速度を一定に保持したために、水素吸収を抑制する溶鉄内酸素濃度がすべての場合に一定となるので、気相 bulk 内の水蒸気分圧の上昇とともに水素濃度は高くなり、しかも酸素吸収速度の遅い Fig. 5 の場合が高い。

また反対に、たとえば溶鉄中の酸素が脱酸成分と結合し、しだいに溶鉄内酸素濃度が低下するいわゆる脱酸過程中的溶鉄の水素吸収について推測してみる。すなわち、初期酸素濃度を $c_0 = 0.02\%$ とし、脱酸速度を $v_0 = -1.32 \times 10^{-5} \%$ /sec および $v_0 = -5.28 \times 10^{-6} \%$ /sec としたときの水素濃度の挙動を求めると Fig. 6 および Fig. 7 に示すごとくになる。これらの計算結果によれば、脱酸中の水素吸収速度はしだいに大きくなり、酸素吸収中の Fig. 4 および Fig. 5 に見るような水素濃度の極大値は存在しない。このような傾向は脱酸剤添加によつて水素濃度が増大するという従来の事実^{12)~16)}をよく説明するものである。いずれにしても Eq (20) あるいは Eq (21) を用いるならば、そのときの酸素の挙動と水蒸気分圧とを適確にとらえるのみで水素の挙動を知ることができる。

3. 結 言

水蒸気からの酸素および水素同時吸収について、溶鉄界面の水蒸気が $H_2O(g) \rightleftharpoons O(g) + 2H(g)$ と解離し、なおかつ平衡状態にあると仮定し考察した結果、次の結論を得た。

1) 水蒸気からの酸素吸収速度は吸着酸素が水蒸気と衝突して活性化する過程によつて律速されるとみなし化学反応律速の立場から考察した。その結果、吸収速度は $(p_{H_2O_i}/p_{H_i})^2$ に比例することになり、本研究の $0.1 \sim 0.0032 \text{ atm } p_{H_2O}$ における酸素吸収速度の測定結果をかなり適切に説明することができた。

2) 水蒸気からの水素吸収速度については解離水素の溶鉄への溶解反応と、吸着酸素と溶鉄内水素との脱水素反応とをともに考慮に入れることにより推測することができた。それによれば、 $0.062 \text{ atm } p_{H_2O}$ 以上の場合には酸素吸収速度が速いために、水素吸収というよりも脱水素過程がむしろ進行し、溶鉄内水素濃度は低下するが、その分圧以下では酸素吸収速度がしだいに低下するので、水素吸収が生ずる。

3) 一定酸素吸収速度の下では水素は水蒸気分圧の上昇によつて急速に吸収されるが、いずれの分圧の場合にも溶鉄内酸素濃度が上昇するとともに水素濃度が極大に達し、その後低下する。一方、脱酸過程中にはむしろ時間の経過とともに酸素が低下するので、水素吸収速度はしだいに大きくなることが明らかとなつた。

文 献

- 1) W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1843
- 2) 井上, 長, 久世: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S62
- 3) 植谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 231
- 4) T. B. KING, R. A. KARASEV, and P. DASTUR: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, 1970, p. 409
- 5) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE, and R. SCHUH-MANN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 132
- 6) T. CHOH, M. KURATA, and M. INOUE: Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Iron Steel Inst. Japan, Part I, 1971, p. 548
- 7) H. ZEISE: Zeit. Elektrochem, 48 (1942), p. 23
- 8) 盛, 伊藤: 鉄と鋼, 55 (1969), S69
- 9) 長, 井上: 鉄と鋼, 53 (1964), p. 1393, 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19
- 10) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 日刊工業新聞社, 1968, p. 147
- 11) Basic Open Hearth Steelmaking, Amer. Inst. Min Met. Eng., 1951, p. 571
- 12) 小林: 鉄と鋼, 25 (1940), p. 745
- 13) 太田, 小田, 大日方: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 223
- 14) 的場, 不破: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 362
- 15) 阿部: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 376
- 16) 田辺, 原, 福本: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1196