

技術報告

UDC 669.187.26-982

25t 真空精錬炉の設備と操業*

鈴本 禎一**・高橋 徹***
辛島 一生**・河合 重徳***

Outline of 25t Vacuum Refining Furnace

Teiichi SUZUMOTO, Tōru TAKAHASHI,
Kazuo KARASHIMA, and Sigenori KAWAI

Synopsis:

A vacuum induction melting process is one of the most useful process for high-grade special steel production.

Yasugi Works of Hitachi Metals Ltd. have installed 25 t 'Vacuum Refining Furnace', which is a type of vacuum induction furnace possible to charge a vacuum vessel with molten metal. This facility is effective for quality-improvement of tool steels, super alloys and others.

The facility has been operated satisfactorily since May, 1970 and showed excellent results in high-grade tool steels, super alloys, ultra low carbon stainless steels and other products. This paper is described the outline of the system and the operation on the 25 t 'Vacuum Refining Furnace'.

1. 緒 言

近年、産業の高度化により、各種材料に対する特性、信頼性への要求¹⁾は、ますます厳しくなつてきている。これに対応して、高級鋼の製造法として各種の真空脱ガス法、真空誘導溶解法、真空アーク再溶解法、エレクトロスラグ再溶解法などが適用され、エレクトロンビーム溶解法²⁾³⁾、プラズマ溶解法⁴⁾⁵⁾も実用化されている。

航空機、原子力など新産業分野で先駆的役割を果たした米国では、主にジェットエンジン用高温合金の需要を背景に、1950年代より、真空誘導溶解法、真空アーク再溶解法が急速に発展し普及^{6)~8)}した。とくに真空誘導溶解法の発展はめざましく、1950年代初の最大炉容は、500 kg にすぎなかつたものが、1964年 Latrobe Steel 社の 'Therm-I-Vac' 炉の開発⁶⁾⁷⁾により、27 t (60 000 L^b) まで拡大し、さらに 1967年 Special Metals 社の Dual Chamber 炉⁷⁾、1969年 Universal Cyclops 社の高出力炉⁸⁾¹⁰⁾、Airco Temescal 社の 'Combined Refining Furnace'⁹⁾¹¹⁾¹²⁾へと発展している。

一方我国では、真空精錬法として各種真空脱ガス¹³⁾¹⁴⁾法、真空アーク再溶解法¹⁴⁾が広く普及しているに比べ、真空誘導溶解炉は、100~1 000 kg 容量の半連続タ

イプ炉が主体¹⁰⁾¹⁵⁾で、3 t 以上の大型炉は少数^{15)~17)}にとどまつている。

日立金属(株)安来工場は、工具鋼の品質向上および超耐熱合金、特殊ステンレス鋼などの高品質材料の製造のため、従来の真空脱ガスおよび再溶解設備に加えて、種々の優れた機能をもつ 25 t 真空精錬炉 (Hot Charge, Cold Charge 兼用真空誘導溶解炉) を建設した。本設備は、1970年5月稼動以来、順調に稼動を続けている。

本稿は、およそ6年間の筆者らの経験を取りまとめて報告する。

2. 設 備

2.1 設備上の特徴

25 t 真空精錬炉は、米国 Latrobe Steel 社と Stokes 社とで協同開発された、'Therm-I-Vac' 炉を原形として設計建設したもの¹⁵⁾で、真空脱ガスから真空溶解まで広範柔軟な利用ができるよう以下の特徴⁶⁾をもつものである。

(1) 減圧下で 25 t 容量の誘導炉内に溶湯を流滴注入できる。このため上蓋に 914 mm ϕ の大型バルブと、タンク内に油圧で操作できる spray sleeve 機構 (注流制御のため3段の耐火物スリーブおよび支持アームより

* 昭和 52 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1977)

** 日立金属(株)安来工場 (Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd., 2107-2 Yasugi-cho Yasugi 692)

*** 日立金属(株)特殊鋼事業部 (Special Steel Div., Hitachi Metals Ltd.)

なる)をもつ。

(2) 溶湯を誘導加熱, 攪拌しながら, 十分な真空脱ガス, 成分および温度調節ができる。このため 60Hz 低周波電源を有し, 25 t 炉で最大 2 500 kW の加熱能力をもっている。

(3) 冷材を装入することにより, 通常の真空誘導溶解炉として利用できる。炉としては主に 6 t 炉を用い, 1.5~2.0 t/h の溶解能力をもつ。

(4) 真空下での取鍋への出鋼およびタンデッシュによる真空下での直接鋳造ができる。このため取鍋, タンデッシュの支持機構および鋳造台車を附設してある。

(5) 炉体の交換により, 炉容量を 25 t, 6 t に変更できる。

(6) ルツボは 25 t, 6 t 炉ともに, 塩基性耐火レンガによつて構築し, 耐火物による汚染が少ない。

(7) 6 段 スティーム エジェクターにより, およそ 400 m³ のタンクを 15 min 以内で急速排気でき, 操業中の真空度を約 0.01 Torr に保持できる。

2.2 設備の概要

本設備の概念図を Fig. 1 に, 主な装置の諸元を, Table 1 に示す。

2.2.1 真空タンク

真空タンクは, 上部炉室と下部のモールド室からなり炉室およびモールドトンネル上部は水冷ジャケット構造になっている。上蓋は電動で水平移動でき, 中心部に, 914 mmφ の大型バルブを附設し, これを通して溶湯の装入および合金などの装入を行う。

2.2.2 誘導炉

炉は, 25 t 炉の断面図を Fig. 2 に示すとおり, 二重のレンガで構築されたルツボをもつ無鉄心型誘導炉である。コイル系は, 真空下での放電防止のため, 低電圧大電流 (最大 475 V × 6 000 A) 設計とし, 充電部はすべてシリコンワニス焼付けおよびシリコンゴム被覆を施している。

給電は水冷ケーブルにより, フランジでコイル系と接合し, 給電, 給水を行つている。

炉体は 25 t, 6 t 炉共同架台上に固定され, 油圧シリンダーによつて, 前方 95 度, 後方 15 度の揺傾動ができる。

3. 操業プロセス

本設備は前述したが, 電弧炉で溶解した溶湯を, 減圧

Table 1. Main specifications of the vacuum refining furnace.

Melting chamber			
Diameter × height			6.7 mφ × 7.3 m
Tank cover			5.5 mφ, with water jacket
Top valve			914 mmφ, Electric
Mould tunnel			
Width × height × length			2.4 m × 5.5 m × 12.0 m
Mould cart			2.3 m × 7.5 m
Mould			max. 20 t Weight, 3 000 mm Height
Auxiliary equipment			
Bulk charger			Over melt on rail
			Bucket : 0.6 m ³ , Bottom open
			Valve : 914 mmφ, Pneumatic
			6 t and 20 t, Pneumatic
			3 sections high alumina sleeve
Tundish			
Spray sleeve			
Furnace			
Crucible	Diameter × height		1 690 mmφ × 2 502 mm
	Capacity		25 t (min. 12.5 t)
	Lining		Work Lining 'Magnet' 114 mm t
			Backup lining 'Coral BP' 114 mm t
Coil	Diameter × height		2 170 mmφ × 2 651 mm
Power supply			
Coil voltage			475 V ~ 220 V, 8 Taps
Furnace power			max. 2 500 kW, 125°C/h
Transformer			3 000 kVA (3 300 V, 3 phase → 1 phase)
Vacuum pump			
Steam ejector			6 stages with an exoster and 3 stages
			Condensers
			2 100 kg Air / h at 2 Torr
			and ≥ 3.5 kg Air / h at 0.01 Torr
Capacity			≤ 0.005 Torr at blank and ≤ 0.01 Torr in
Attainable pressure			Operating condition

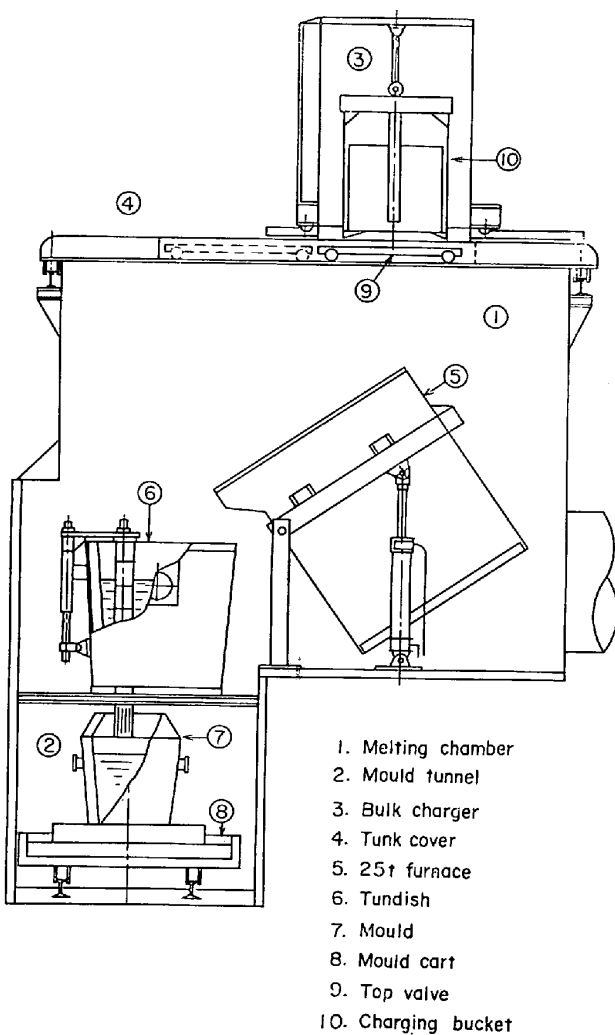


Fig. 1. Schematic view of 25 t vacuum refining furnace.

下または、大気下で誘導炉内に装入し、真空精錬を行う Hot charge 方式と、冷材を装入し、真空下で溶解精錬を行う Cold charge 方式の両方式を対象に応じ選択できる。前者は主に 25 t 炉、後者は 6 t 炉に適用する。

3.1 Hot charge 方式真空精錬法

電弧炉で溶解および予備精錬を行った溶湯を装入するため、従来の真空誘導溶解法の欠点であった装入材料にたいする不純物および形状上の制約¹⁵⁾¹⁸⁾は大幅に改善され、生産性も向上する¹⁶⁾。また、真空精錬中の誘導加熱により、真空脱ガス法に共通した欠点であった処理中の温度降下はなく、高度の脱ガスおよび多量の合金添加ができる。このため、工具鋼の真空精錬から、多量の活性元素を含む超耐熱合金まで広範に適用できる。また極低炭素ステンレス鋼などの脱炭精錬など、特殊精錬も可能である。

3.1.1 弧光炉予備精錬

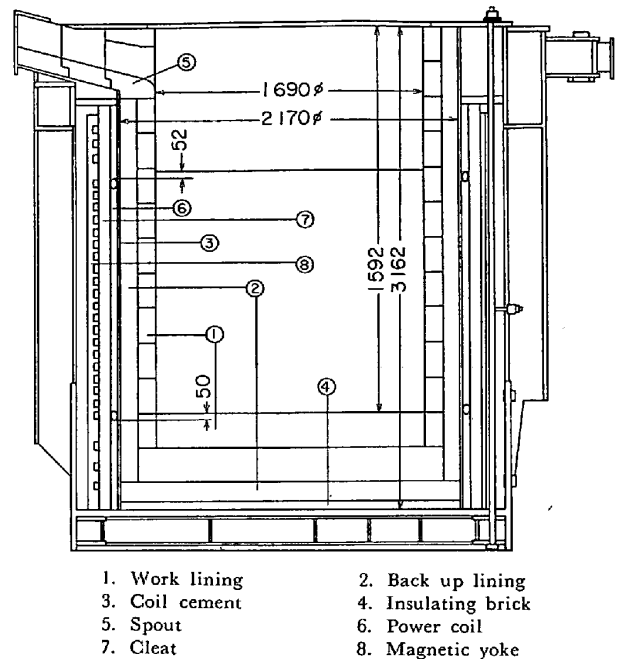


Fig. 2. Cross section of 25 t induction furnace.

Table 2. Analytical results of cold charge vacuum refining process (Inconel 700 grade).

	Cr	Al	Ti	Zr
Chemical (%) composition	13.0 -17.0	1.75 -2.75	2.50 -3.50	0.01 -0.15
Deviation (%)	0.19	0.06	0.07	0.016

弧光炉での予備精錬は、脱磷、脱硫を主に行い、未脱炭状態で出鋼する。温度はリレードルによる降下を考慮して 50~70°C 高目とする。またスラグは真空炉へのリレードルを行うため除滓を要しない。

3.1.2 真空精錬

溶湯装入は、Fig. 3 に脱酸素挙動を示すように、およそ 0.5 h 程度でおおむね完了するが、その後の成分調整および温度調整のため、全操業時間は、1~1.5 h 程度である。精錬電力は約 150kWh/t 程度である。

3.2 Cold charge 方式真空精錬法

本方式は、通常の真空誘導溶解法と同様の方法であり原材料上の制約はあるが、合金ロスがほとんどなく、原料配合を適確に行うことにより、厳密な成分コントロールができる。このため、とくに高度の成分コントロールおよび脱ガスを要する電磁気材料や超耐熱合金などに有利である。成分変動の一例を Table 2 に示す。

4. 操業結果

Hot charge 方式による操業事例として、脱ガス挙動真空脱炭および真空中鑄造の効果を以下に示す。

4.1 脱酸素

真空精錬を行つた中、高炭素鋼 (0.3~1.0% C) の脱酸素挙動を Fig. 3 に示す。

この結果、酸素は初期 O および炭素に依存せず、脱ガス開始後おおよそ 20~30 min 間で 10~25 ppm (酸素活量 $a_O=10\sim20$ ppm 相当) 程度のほぼ一定値に達する。到達 O は、 C には関係するが、初期 O には依存しない。また炉内観察の結果、脱酸が急速に進行する時期はボイリング期に相当し、20~1 Torr の間で激しい沸騰現象が認められる。脱ガス開始後約 30 min 以降は、約 0.01 Torr まで高真空排気しても、ほぼ鎮静し、ルツボ壁でわずかに泡立ちが認められるにすぎない。この結果は、COWEN¹⁹⁾ らによるボイリング終了期に関する実験結果とおおむね一致する。

到達 $[O]$ について、見掛け上 C-O 平衡に達しているものとして、C-O 平衡式

$$K_C = P_{CO} / a_C \cdot a_O \quad K_C = 428^{20)}$$

$$a_C = [\% C] \cdot \sum e_i^C [\% i]^{21)}$$

から見掛け上の CO 分圧 P_{CO} を求めてみると 0.1~0.3 atm 程度で、タンク内圧力 1~0.01 Torr ($10^{-3}\sim 10^{-5}$

atm) にくらべ、いちじるしく大きい。また見掛け上の $a_C \cdot a_O$ 積 $3\sim 7 \times 10^{-4}$ は、DH 脱ガス法の場合の 10×10^{-4} ²²⁾、RH 脱ガス法の場合の 3×10^{-4} ²³⁾ と同等または小さい。この現象は、ボイリングの鎮静により脱酸速度が減少し、ルツボ壁 (90% MgO-10% Al₂O₃ レンガ) からの酸素供給と見掛け上平衡したためと推察される。WARD²⁴⁾ らは、マグシアルツボによる実験で同様の結論をえており、OLEN²⁵⁾ も 70% Al₂O₃ レンガを用いた実験で同様な報告をしている。さらに Table 3 にタンク内付着ダストの組成を示すが、溶鋼中には含まれない Mg が多量に含まれていることから MgO の解離が推察される。

4.2 脱窒素

真空精錬による脱窒素効果は、Fig. 4 に示すごとく、500~200 ppm 程度の初期 N にたいし、ほぼ 45% まで低下する。この値は RH 脱ガスの脱窒率²⁷⁾ にくらべると、かなり効果が大きい。また精錬後 N に対応する N₂ 分圧 (P_{N_2}) は、0.01~0.02 atm 程度で、かならずしも平衡に達していないことを考慮すれば、タンク内圧力との差は小さいと考える。

脱窒速度の測定例として、25Cr-20Ni 鋼について Fig. 5 に示す。脱窒が液側物質移動により律速されるとした場合の脱窒速度式 $-dN/dt = A/V \cdot k_M (N - K_N \sqrt{P_{N_2}})$ によつて求めた見掛け上の物質移動容量係数 $k_a (= A/V \cdot$

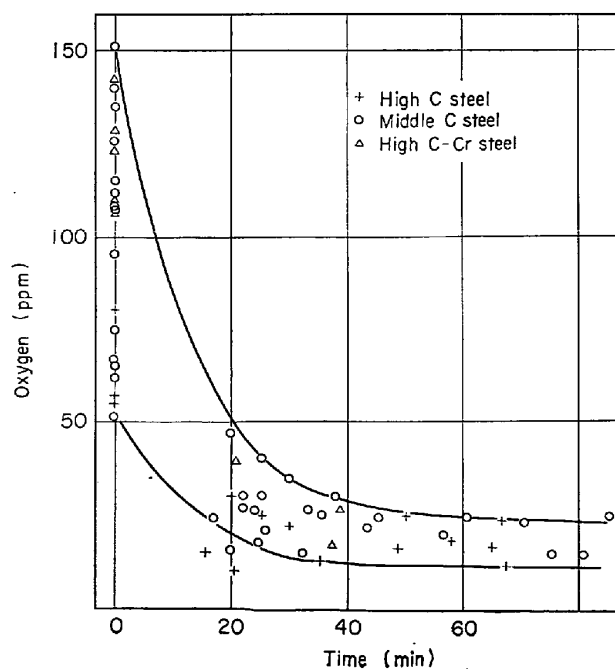


Fig. 3. Relation between oxygen reduction and refining time during vacuum refining process.

Table 3. Composition of dust deposits on the wall of vacuum vessel.

	Mn	S	Cr	Mg	Zn	Fe
Dust (%)	12.80	0.052	8.40	3.72	0.024	59.16
Melt (%)	0.95	0.015	1.50	0.0005	—	Bal.

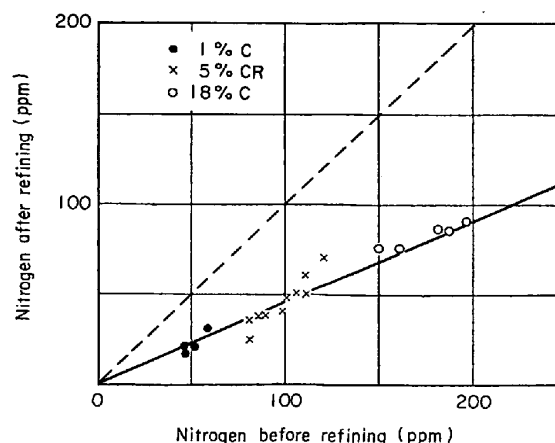


Fig. 4. Nitrogen reduction by vacuum refining process.

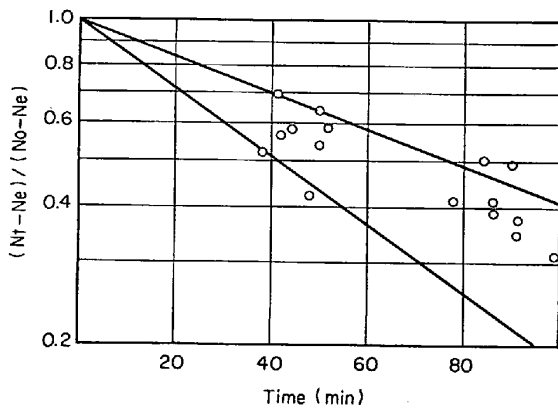


Fig. 5. Effect of time on nitrogen removal during vacuum refining, process (25 Cr-20Ni).

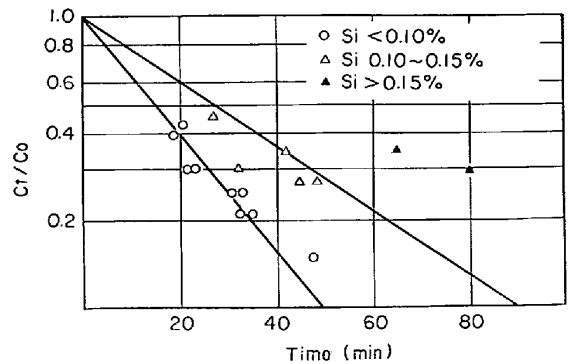


Fig. 7. Effect of time on carbon removal during vacuum decarburization process.

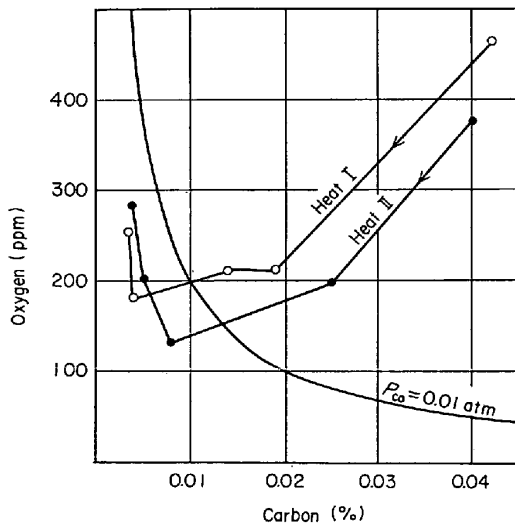
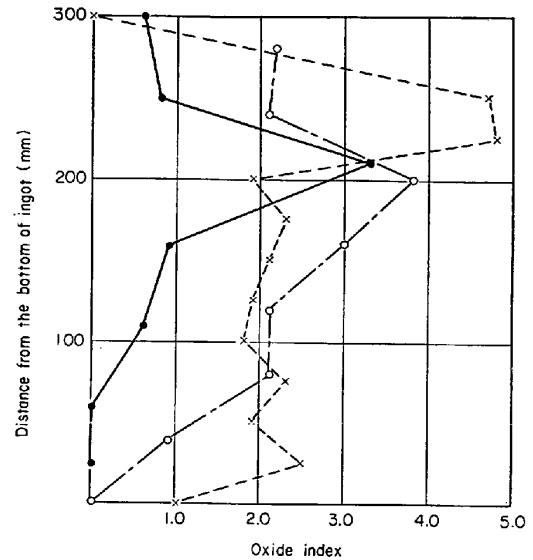


Fig. 6. Correlation of oxygen and carbon during vacuum decarburization process (SUS 308).



● Vacuum refined and casted in vacuum
○ Vacuum refined and casted in air
× Arc furnace refined and casted by Bochumer Verein process

Fig. 8. Distribution of oxide inclusions in the bottom of ingots casted under various conditions.

k_M) は、 $0.3 \sim 0.15 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ の程度で、文献報告値 $1 \sim 0.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ²⁷⁾ とほぼ同程度である。

4.3 ステンレス鋼の脱炭

ステンレス鋼の脱炭については、HILTY ら²⁵⁾ による基礎理論の応用として、 P_{CO} を下げる脱炭限の低下を狙って、AOD 法^{29)~31)}、VOD 法^{32)~34)} のほか各種の真空設備を利用した多種多様な方法^{35)~38)} が提案されている。

極低炭素ステンレス鋼 ($C \leq 0.009$) の安定生産のため、弧光炉での予備脱炭 ($C 0.06 \sim 0.10\%$) および真空精錬過程での酸素富化により、低炭素域での脱炭を基本とする固体酸化物添加による真空脱炭法およびその促進法を開発した。

適用例として、19Cr-10Ni ステンレス鋼 (SUS 308 級) の例を Fig. 6 に示す。脱炭反応は初期 C および

初期 Q が化学量論的に進行する過程と酸素富化による平衡論的過程およびその遷移過程に分けられる。初期の化学量論的過程は、ボイリングをともなつた比較的速い反応で、約 30 min で終了する。その後は酸素源の供給による Q 富化により脱炭が進行し、その際の対応する P_{CO} は $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ atm}$ に相当する。初期の脱炭速度は、Fig. 7 に示すように、液相物質移動速度式 $-dC/dt = A/V \cdot k_M \cdot (C - C_e)$ $k_a = A/V \cdot k_M$ を適用した場合の k_a は、 $0.44 \sim 0.80 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ [$k_M = 47 \sim 86 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$] 程度であり、文献値^{39)~41)} とおおむね一致する。これにたいし、平衡論的脱炭過程では、 $k_a = 0.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ で、この過程では拡散以外に酸素供給過程が関係しているものと推察される。

4.4 真空下での casting

真空下での casting は、鑄型、押湯などへの水分吸着の影響⁴²⁾ 真空下での冷却の遅延⁴³⁾ などにより望ましくないとされているが、鑄型などの予熱および casting 条件の適切な選択を行うことにより、ブローホールなどの表面欠陥は防止しうる。また押湯保温については、高発熱性の保温ボードを用いることにより解決しうる。

マクロ偏析は、通常造塊の場合と同一凝固プロセスであるため、冷却条件が適切である場合に、ガス成分の減少による効果が若干認められる程度で、大幅な改善効果はない。一方非金属介在物に起因する欠陥、とくに大型

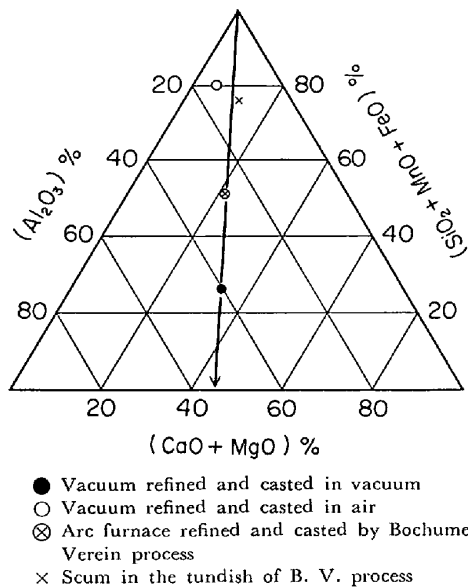


Fig. 9. Electron probe micro analysis of typical oxide in the bottom of ingots.

鋼塊底部の沈殿晶部における酸素量および大型非金属介在物の濃化現象⁴⁴⁾ については、その改善効果は大きい。一例として 0.5% C 低合金鋼の 10 t 鋼塊底部の大型非金属介在物の分布測定例を Fig. 8 に示すが、真空精錬後大気下で casting した場合に比較して大幅に改善されている。酸素についても同様な傾向を示し、真空下で casting した場合が約 20 ppm であるに比し、大気 casting の場合 40 ppm と増加しこの結果は梶岡⁴⁵⁾ の再酸化についての推定値とおおむね一致する。また非金属介在物の代表組成を Fig. 9 に示すが、真空処理により、 $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{MgO})$ がほぼ一定のまま低級酸化物である SiO_2, MnO が減少するにたいし、大気下での casting では、 MgO が減少し、 MnO, SiO_2 が増加する。

5. 耐火物

真空誘導炉用耐火物としては、200 kg 炉以下では焼成マグネシアルツボ、300 kg 炉以上では高純度マグネシアのドライスタンプが一般的¹⁵⁾ であるが、大型炉の場合には、安定性、反応性、耐熱衝撃性などの点でスタンプ法では問題がある。このため、'Therm-I-Vac' 炉の開発にあたり、SIMKOVICH ら⁶⁾ は、組織的安定性に優れた焼成レンガによるルツボ構築を採用し、耐火物メーカーである Habison Walker Refractory 社と協同で、ムライトボンドアルミナレンガ 'Korundal X D' ($90\% \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) およびスピネルボンドマグネシアレンガ 'Magnet' ($90\% \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) を開発した。

本設備の築炉にあたつても、当初は米国における標準築炉法⁴⁶⁾ にしたがって、高アルミナ質レンガを外張に、

Table 4. Specifications of the bricks used 25ton vacuum refining furnace.

	Magnet Spinel bond magnesia	Coral BP High alumina	Test brick Direct bond Magnesite-chrome
Classification	Spinel bond magnesia	High alumina	Direct bond Magnesite-chrome
Apparent porosity	17~21%	13~16%	16.5%
Bulk density	2.80~2.88	2.89~2.95	3.08
Cold crushing strength	211~352 kg/cm ²	492~703 kg/cm ²	655~730 kg/cm ²
Modulus of rupture at room temperature	63.3~112.5 kg/cm ²	190~246 kg/cm ²	—
Thermal expansion	0.93% at 1000°C		0.86% at 800°C
Refractoriness under load	1.77 kg/cm ² 1705°C		T ₂ 1655°C
Chemical composition			
SiO ₂	0.7%	8.5%	4.0%
Al ₂ O ₃	8.3%	87.4%	9.5%
Fe ₂ O ₃	0.3%	1.2%	6.3%
MgO	89.8%	—	65.5%
Cr ₂ O ₃	—	—	13.0%
	Work lining	Back up lining	Work lining

スピネルボンドマグネシアレンガを内張りに採用した。Fig. 2 に築炉法を Table 4 に耐火レンガの特性値を示す。

5.1 使用上の問題点

耐火物使用上の問題は、溶湯装入を行う 25 t 炉で主に経験した。その大半は、内張レンガ 'Magnet' の熱的特性に起因するものであった。問題となつたことは、

(1) 'Magnet' は 1000°C 以上の高温域での熱膨張が大きく、1000°C で 0.9%、1400°C では 1.8~1.9% に達する。

(2) このため溶湯装入前の予熱不足および長時間高温保持により、ルツボ内壁のスポーリングを引起こす。

(3) レンガの膨張代が不適切な場合、コイルおよび炉殻の変形を引起こす。

(4) スラグにたいする耐蝕性が劣り、くりかえし稼動中に厚い変質層を形成し、構造的スポーリングを起こす。

これらの問題のうち、コイル、炉殻の変形については膨張代の適正化により解決しえたが、耐熱衝撃および変質については、'Magnet' の特性によるものと考えられ、材質の検討を行なつた。

5.2 材質の検討

真空下での耐火物-溶鋼反応は、平衡論的には MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 も起こりうる⁴⁷⁾とされており、耐火物の反応にたいする安定性は、耐火物組成、とくに SiO_2 の有無⁴⁸⁾のほか気孔率、結合の粗密⁴⁹⁾などの物理的特性にもよるとされている。

AOD 炉、VOD 炉に多用されているマグクロ系ダイレクトボンドレンガは、組成的には chromite ($FeO \cdot Cr_2O_3$) を含むが、物理特性上は、真空高温下での組織変化が少なく、開放気孔が少なくスラグの浸透が少ない。熱間強度が大きく、亀裂発生への感受性が弱い。また熱膨張も比較的小さい⁵⁰⁾などの利点があるため、Table 4 に示すダイレクトボンドマグクロレンガをテストに用いた。この結果、スラグの浸透による稼動面の変質層は約 5 mm (約 30 h 稼動) と 'Magnet' の場合の 30~50 mm にくらべ大幅に改善された、また熱的スポーリングにたいしても良好であつた。到達 O も 1% C 鋼で 20~25 ppm 程度で、Fig. 3 に示した値と大差なかつた。

6. 結 言

(1) 日立金属(株)安来工場では、1970 年 Hot charge 真空精錬のできる 25 t 真空誘導加熱精錬炉を設置し、稼動以来 6 年を経て、順調に高級特殊鋼の生産を行つて

(2) 本設備の特徴である Hot charge 真空精錬は非常に有効な方法であり、10~25 ppm の到達 $[O]$ および 50~60% の脱窒素率をうるることができる。

(3) 真空脱炭に利用することにより、 $C < 0.009\%$ の極低炭素ステンレス鋼の安定生産ができる。

(4) 耐火物については、化学組成のほか、物理特性とくに熱膨張特性およびスラグ浸透性を配慮する必要がある。

文 献

- 1) L. ENGNELL and J. BRIT: Nuclear Energy Soc., 13 (1974) 4, p. 375
- 2) J. LOWE, et al.: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1969), p. 589
- 3) H. STEPHAN: Metall, 29 (1975) 9, p. 905
- 4) H. FIEDLER, et al.: Indust. Heat., 42 (1975) 6, p. 30
- 5) 大同製鋼(株): 特殊鋼部会資料, 特 40-5-共 3
- 6) R. SCHLATTER and A. SIMKOVICH: Blast Furn. Steel Pl., Nov. (1966)
- 7) R. SCHLATTER: Trans. Inst. Vac. Met. Conf., (1968) p. 333
- 8) C. P. MUELLER and D. W. COATE: Trans. Int. Vac. Met. Conf. (1969) p. 629
- 9) P. R. DEHAVEN: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1969) p. 533
- 10) F. M. RICHMOND: Blast Furn. Steel Pl., 57 (1969) 8, p. 660
- 11) R. SCHLATTER: J. Metals, (1970) 4, p. 33
- 12) C. d'A. HUNT, H. R. SMITH, Jr. and B. C. COAD: Trans. Int. Vac. Met. Conf., (1969), p. 567
- 13) 遠藤勝治郎, 長谷川正義: 鉄と鋼, 49 (1963) 5, p. 797
- 14) 「鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩」(1969) p. 174~187, 日本鉄鋼協会
- 15) 日本真空技術(株), カタログ N3113 (1975)
- 16) 川崎製鉄(株): 特殊鋼部会資料, 特 49-12-自 1
- 17) 日立金属(株): 特殊鋼部会資料, 特 40-14-共 2
- 18) 林 主税, 村松宏司: 「真空冶金」(1965) p. 75 日刊工業
- 19) A. G. COWEN, and J. A. CHARLES: JISI, (1971) 1, p. 37
- 20) 学振製鋼 19 委員会: 「製鋼反応の推奨平衡式」(1968) 日刊工業
- 21) 大谷正康: 「鉄冶金熱力学」, p. 218, 日刊工業
- 22) 「鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩」, (1969) p. 140, 日本鉄鋼協会
- 23) 同上, p. 162
- 24) R. G. WARD, et al.: JISI, 195 (1960) 6, p. 174
- 25) K. R. OLEN: The Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 7, No. 6, p. 149
- 26) H. KNÜPPEL and F. OESTERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 729
- 27) 「鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩」, (1969), p. 68
- 28) D. C. HILTY, et al.: J. Metals, 5 (1953) 5, p. 649

- 29) T. H. MALIN: *Iron Age* (1968) July, p. 53
- 30) J. M. SACCOMANO, et al.: *J. Metals*, 21 (1969) 2, p. 59
- 31) C. J. LABEE: *Iron Steel Eng.*, 47 (1970) 6, p. 112
- 32) O. ETTERICH, et al.: *Stahl u. Eisen*, 88 (1968) 4, p. 153
- 33) H. BAUER, O. ETTERICH, et al.: *Stahl u. Eisen*, 90 (1970) 14, p. 725
- 34) 川崎製鉄(株): 特殊鋼部会資料, 特 43-12-共10
- 35) 恵藤文二: 特殊鋼, 23 (1974) 6, p. 46
- 36) H. L. BISHOP, Jr.: *Metal Prog., Ang.* (1974) p. 57
- 37) L. STARELHANG: *Electric Furnace Proceeding*, Vol. 28 (AIME)
- 38) C. d' A. HUNT and H. R. SMITH: *J. Metals*, (1966) May, p. 570
- 39) L. Von DOGDANDAY and W. DICK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958), p. 329
- 40) N. KNÜPPEL and d' F. OESTERS: *Arch. Eisenhüttenw.*, 331 (1962), p. 729
- 41), 42) 「鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩」 p. 70, p. 44
- 43) R. C. LEINBACH: *J. Metals*, 18 (1966) 2, p. 219
- 44) 浅野鋼一, 松永 久: 鉄と鋼, 56 (1970) p. 1916
- 45) 梶岡博幸: 第4回西山記念講座テキスト, 日本鉄鋼協会
- 46) 実用新案公報, 昭 43-15928 (Habison Walker Refractories Company)
- 47) 林 主税, 松村宏司: 真空冶金, (1965), p. 67 日刊工業
- 48) 池田雅宣: 日特技報, 4 (1968) 1, p. 3
- 49) E. SNAPE, et al.: *Modern Casting*, 54 (1968) 6, p. 159
- 50) 岡本数馬: 東窯技報, No. 1 (1974) p. 7