

© 1984 ISIJ

# ステンレス鋼の高純度化精錬法と成品特性



丸 橋 茂 昭\*

## Refining Technology for High Purity Stainless Steels and Some Properties of Products

Shigeaki MARUHASHI

### 1. 緒 言

最近の AOD 法, VOD 法, RH-OB 法などのステンレス鋼の量産方式は, 酸素供給方法の改善, 攪拌効果の活用, 新しいフラックスの開発, 更には不活性雰囲気铸造法をはじめとする周辺技術の向上により, 不純物元素 C, N, O, S の低減に関しては電子ビーム精錬, 真空誘導溶解などの特殊溶解精錬法<sup>1)2)</sup> の水準に迫りつつある。

さらに, ステンレス鋼の脱りんについては, P, Cr が同時に酸化されやすいため脱りんはきわめて困難とされていたが, 新しい原理に基づく還元脱りん法, 新しいフラックスを用いる酸化脱りん法が研究され, 両方式とも量産方式における処理<sup>3)~6)</sup> がいくつか試みられている。

本稿では, ステンレス鋼量産方式におけるわが国の最近の高純度化技術について述べるとともに, それと同時に発展してきた高純度ステンレス鋼の性質に関する研究についても簡単に触れる。

### 2. ステンレス鋼の性質に及ぼす不純物元素の影響

ステンレス鋼の性質に及ぼす不純物元素の影響については, すでに多くの詳しい解説<sup>7)~10)</sup> があるので, ここでは最近の報告を主体に簡単に述べる。

#### 2.1 C, N の影響

フェライト系鋼の場合, 溶接部の耐食性, 靱性に難点があり, C, N の極低濃度化が特に要求される。各 Cr 濃度のフェライト系鋼の溶接材の耐食性および靱性に関する (C+N) 許容量は, 例えば表 1<sup>11)</sup> に示される。(C+N) 許容量は低 Cr 濃度では耐食性から, また高 Cr 濃度では靱性から限定される。安定化元素を添加せず, (C+N) 量の低下のみで高純度フェライト系ステンレス鋼を実用化するためには, (C+N) 量が 100~150 ppm 以下である必要がある<sup>7)12)</sup>。現在, 工業的に安定して得られる (C+N) 量は 100~300 ppm の水準である

ため, Ti, Nb の安定化元素を添加しなければ, 耐食性, 機械的性質ともに満足な特性は得られない。鋭敏化処理材の耐食性における Nb 量と (C+N) 量の関係は, 図 1<sup>13)</sup> に示される。Ti, Nb 添加により (C+N) 許容量は多少ゆるやかになるが, 過度の添加は耐食性, 靱性を損なうので好ましくない。

また, C, N の極低化は, フェライト系鋼の張り出し

表 1 Fe-Cr 合金溶接材の C+N 許容量, 板厚 2.5 mm<sup>11)</sup>

Cr レベル (%)	粒界腐食性*に対する許容量 (ppm)	延性に対する許容量** (ppm)
19	60~80	700 以下
26	100~130	200~500
30	130~200	80~100
35	~250	20 以下

\* 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 沸点

\*\* 5mm 径しん棒曲げ試験

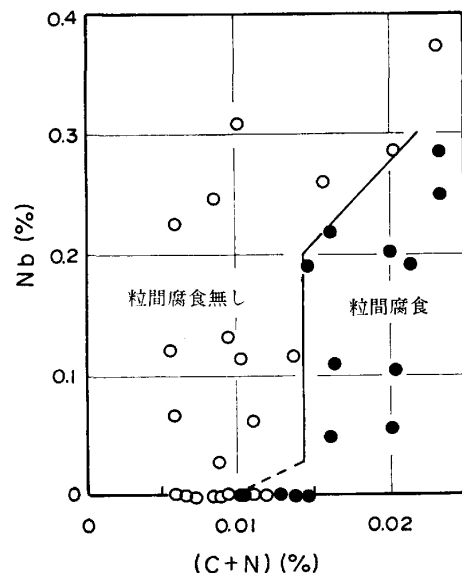


図 1 19Cr-2Mo 鋼の粒間腐食に及ぼす C, N, Nb の影響, 鋭敏化処理 1523K, 60 s (1250°C × 1 min) 後空冷 (Strauss 試験による)<sup>13)</sup>

昭和 59 年 3 月 12 日受付 (Received Mar. 12, 1984) (依頼技術資料)

\* 日新製鋼(株)呉研究所 工博 (Kure Research and Development Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd., 11-1 Showa-cho Kure 737)

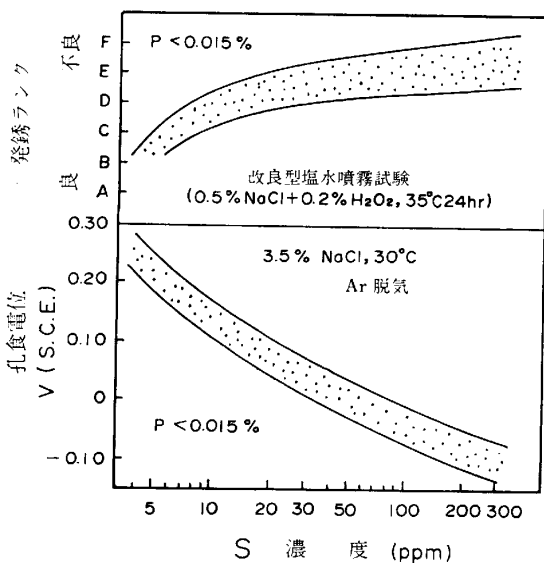


図 2 17Cr 鋼の耐食性に及ぼす [S] 濃度の影響<sup>21)</sup>

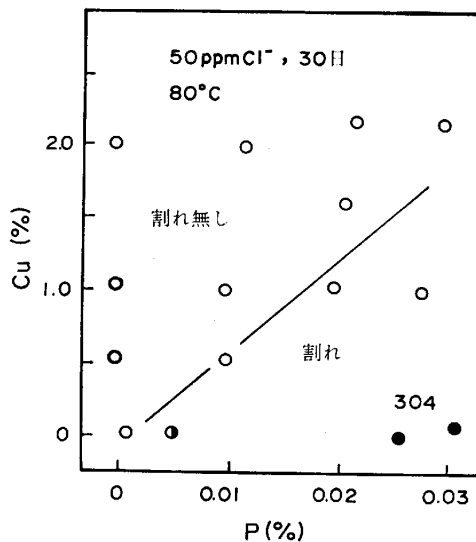


図 3 希薄 NaCl 水溶液中における 19Cr-9Ni 鋼スポット溶接試験片の応力腐食割れに及ぼす P と Cu の影響<sup>25)</sup>

成形性<sup>14)</sup>、および耐高温酸化性<sup>15)</sup>を向上させると報告されている。

## 2.2 O, S, P の影響

O ならびに S は非金属介在物を形成することにより、ステンレス鋼の耐食性に影響を及ぼす。特に孔食の起点となりやすいのは硫化物系および硫化物-酸化物複合介在物である<sup>16)~18)</sup>。[S] を低減することにより耐孔食性が改善されたという報告は多い<sup>15)19)~21)</sup>。その一例として、17Cr 鋼の耐孔食性および耐発錆性に及ぼす S の影響を、図 2<sup>21)</sup> に示した。[S] を低減することにより、耐孔食性のひとつの指標である孔食電位は貴になり、耐孔食性さらに耐発錆性が改善されることが示される。[S] を極低値とし、硫化物系介在物の悪影響を除いた場合には、酸化物系介在物の種類も耐孔食性に影響する

と報告<sup>22)</sup>されている。

さらに、オーステナイト系鋼の耐高温酸化性にも、極低硫化が有効であるといわれている<sup>15)</sup>。

P はオーステナイト系ステンレス鋼の欠点である塩化物応力腐食割れに、悪影響を及ぼす<sup>23)</sup>ことが古くから知られている。最近、温水環境における 18Cr-9~10Ni 鋼の溶接すきま部の応力腐食割れに及ぼす P の影響が報告<sup>24)25)</sup>されている。その結果は図 3<sup>25)</sup> に示されるように、[P] を低減することにより耐応力腐食割れ性が改善されている。また、P は高温高圧水中の粒界応力腐食割れ性にも悪影響を及ぼすという報告<sup>26)</sup>もある。

そのほか、[P] の低下はオーステナイト系鋼の耐時期割れ性<sup>27)</sup>や、フェライト系鋼の張り出し成形性<sup>14)</sup>も向上させる。

SUS 310S のような完全オーステナイト鋼の溶接高温割れにも、P, S は有害な作用をするといわれている<sup>28)29)</sup>。

## 3. 脱炭, 脱窒精錬

[C] < 100 ppm, [N] < 100 ppm のような極低炭素・窒素ステンレス鋼を得ようとする場合、特に脱窒の面で有利な条件を備える VOD 法が一般的に適用されるので、以下においては、VOD 法に関する記述としたい。

### 3.1 脱炭, 脱窒反応

Fe-Cr 溶融合合金中の [C], [N] を低濃度域まで効率よく低減することは、[C], [N] の活量低下に及ぼす [Cr] の影響が大きいことや、酸素吹錬によつて生じる Cr 酸化物が固体状スラグを形成しやすく、脱炭反応を阻害しがちであるなどの理由によつて溶鉄の場合に比べて必ずしも容易ではない。

VOD 法、AOD 法を問わず、十分な酸素供給下でのステンレス溶鋼の脱炭反応は、O<sub>2</sub> と [C] の直接脱炭よりも、むしろ O<sub>2</sub> が Fe, および [Cr] と反応することにより酸化物を形成し、これが [C] で還元されることによつて進行すると考えられている<sup>30)~35)</sup>が、[C] が比較的少量に存在する、いわゆる臨界 [C] 濃度 (真空脱炭の場合で [C] ≃ 0.1%)<sup>30)~32)</sup> 以上では、酸化物の還元速度は速く、脱炭反応はいずれにせよ O<sub>2</sub> の供給律速で進行する。一方、低炭素~極低炭素域においては、酸化物の還元反応に必要な反応界面への [C] の移動が律速段階となる<sup>35)</sup>ため、[C] の移動の促進が脱炭速度を大きくするうえで重要である。

Ar 攪拌を伴う Fe-Cr 溶融合合金の真空脱炭における脱炭反応機構の詳細について、特に極低炭素域: 約 0.01% [C] 以下ではいまだ検討すべきことが多いが、溶鉄の場合と比較して脱炭時に存在するスラグの性状、量の重要性が指摘されていることは、ひとつの特徴である。例えば、スラグ組成が脱炭速度に影響すること<sup>36)37)</sup>が知られており、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 濃度の影響について垣内ら<sup>36)</sup>

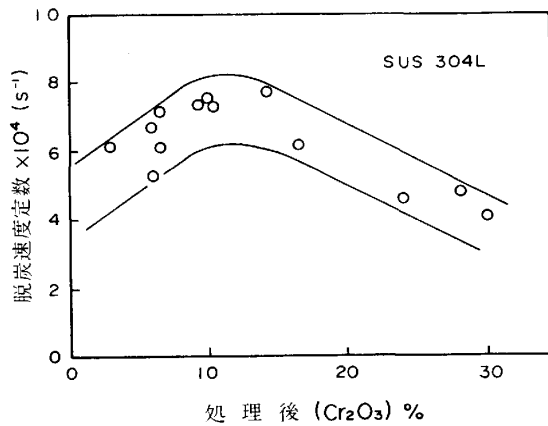


図4 脱炭速度定数に対する(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の影響<sup>37)</sup>

は、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が10%以上になると脱炭速度が低下すること、また、森重ら<sup>37)</sup>は図4に示すように、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が10%以下においても同様の現象があり、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)≒10%が最大の脱炭速度を与えることを報告している。さらに、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)以外のスラグ成分の影響については、岩岡ら<sup>38)</sup>が(SiO<sub>2</sub>)に富むスラグは脱炭を促進するとの見解を述べているのに対し、小林ら<sup>39)</sup>は実験室的調査において、むしろ高塩基性スラグが有効との結果を得た。

以上のごとく、脱炭促進に有効なスラグ組成について、現状においても一致した見解は得られていないが、これまでの実験室的、および実操業ヒートにおいて温度、吹酸条件、攪拌の不適切により(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に富むスラグが鋼浴表面に蓄積するような条件下では脱炭速度が著しく低下し、事実上、反応が停止することは共通して認められている<sup>36)40)41)</sup>。

スラグ量については、有効な攪拌のもとでは流動性を有するスラグが適量存在することが好ましいとされており<sup>41)42)</sup>、スラグを完全に除去するとかえつて脱炭が抑制された例が報告されている<sup>41)</sup>。

以上述べた脱炭工程中に脱窒が進行するが、これはCO気泡中への[N]の移動によつて進行すると考えられている。脱窒速度は二次式で示されるとの報告が数多くあり<sup>43)~49)</sup>、 $P_{N_2} \approx 0$ の条件下では速度式は(1)式で与えられる。

$$-d[N]/dt = k(A/V) \cdot [N]^2 \dots \dots \dots (1) \quad 44)48)49)$$

ここで、[N]；N濃度(%)

t；時間(s)

k；速度定数(cm/(%・s))

A；ガス/溶鋼表面積(cm<sup>2</sup>)

V；溶鋼の体積(cm<sup>3</sup>)

ステンレス溶鋼の脱窒速度は溶鉄のそれに比べて小さいことが知られているが<sup>47)</sup>、この現象は窒素活量の合金元素依存性によるものであり<sup>43)47)</sup>、例えば岡村ら<sup>43)</sup>は(1)式からkを求め、図5のごとくkが $f_N^{1/2}$ の増加とともに直線的に増大することを示している。

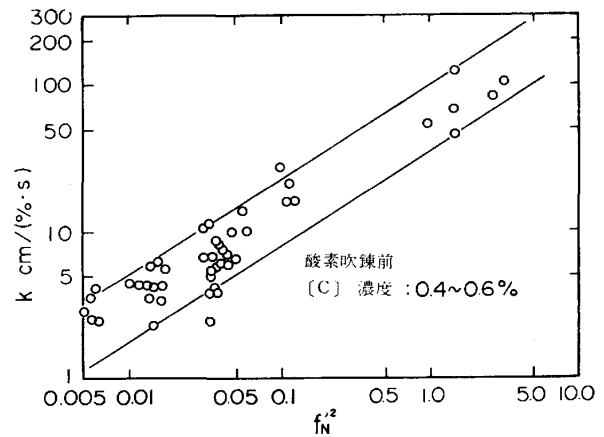


図5 種々の鋼種の脱炭速度定数と $f_N^{1/2}$ の関係<sup>43)</sup>

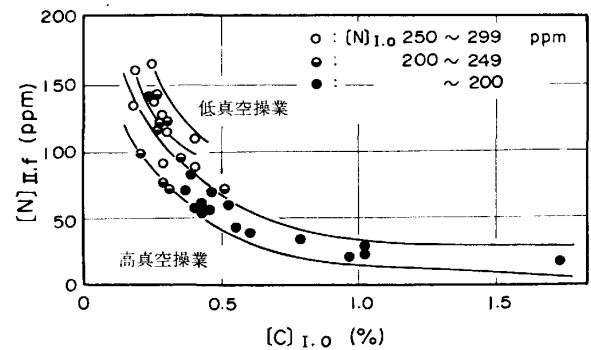


図6 処理前[C]<sub>I,0</sub>と到達[N]<sub>II,f</sub>の関係<sup>36)</sup>

脱炭速度の小さいステンレス溶鋼において低窒素化を計るためには、(1)式から明らかなようにAの増大が必須といえる。Aの増大については脱炭反応によるCO気泡発生が有効であり、脱炭速度は脱炭速度の増加とともに大きくなる<sup>49)</sup>。また、到達[N]値は図6に示すごとく酸素吹錬前の[C]濃度に依存すると同時に操業真空度にも影響されるが、脱窒開始時の[N]濃度の影響は小さい<sup>36)</sup>。

### 3.2 極低炭素・窒素ステンレス鋼の精錬法

極低炭素・窒素ステンレス鋼の精錬において特に重要なことは、その到達[C]、[N]のレベルはいうに及ばず、極低炭素、窒素化を達成するための精錬時間の延長を最小限に抑えることである。このためには攪拌の強化、温度、吹酸条件の適正化による酸化物の性状の制御、および特に極低窒素化のためには十分な脱炭量の確保が重要である。

種々の精錬法が検討<sup>50)</sup>、あるいは開発されているが、VOD法による工業的な精錬法の代表的なものとして、表2の方法が報告されている。基本的には酸素吹錬(I期)と後続の精錬(II期)の併用法であるが、特にII期の脱炭速度を向上させるため種々の方法が採用されている。

垣内、あるいは小口らの方法は複数個のポーラスプラグ<sup>36)</sup>、ないしはノズル<sup>51)52)</sup>を用いて強攪拌を行うもので

表 2 各精錬法の特徴と到達 [C], [N] 値 (16~19%[Cr])

	精 錬 方 法	Ⅱ 期 の 脱 炭 速 度		到 達 [C], [N] 値
		$k \times 10^3 (s^{-1})$	[C] <sub>1</sub> (ppm)	
新日鉄 <sup>40)</sup> (60 t)	酸素吹錬 (吹酸速度の適正化と Ar 攪拌流動の強化) + Ar 攪拌 [C] <sub>0</sub> : 0.3~0.8% t: <約 60min	不 明	不 明	[C]: 40~70 ppm [N]: 50~80 ppm
神鋼 <sup>43)</sup> (18 t)	酸素吹錬 + Ar 攪拌 [C] <sub>0</sub> : 0.4~0.6% t: 不明	3.3~3.9	0~5	[C]: 15~30 ppm [N]: 60~120 ppm
<sup>36) 51) 52)</sup> 川鉄 (50 t)	酸素吹錬 + Ar 攪拌 (複数個ポラスプラグないしはノズルによる強攪拌) [C] <sub>0</sub> : 0.2~1.7% t: >90 min	0.4~1.0	≤ 10	[C]: <10 ppm 達成 [N]: 15~25 ppm ([C] <sub>0</sub> >1% の場合)
住金 <sup>37)</sup> (50 t)	酸素吹錬 + スラグ組成コントロール下での Ar 攪拌 [C] <sub>0</sub> : 1.0~1.3% t: 不明	0.4~0.8 ([C] <sub>1</sub> =0 として計算)		[C]: 35~80 ppm [N]*: 55~82 ppm (ただし、いずれも成品)
日新 <sup>42)</sup> (45 t)	酸素吹錬 + Ar/O <sub>2</sub> 浸漬上吹きを伴う Ar 攪拌 [C] <sub>0</sub> : 0.2~0.3% t: <80 min	≈ 1.8	≈ 10	[C]: 30~70 ppm [N]: 40~100 ppm

[C]<sub>0</sub>: 吹錬前 [C], t: 精錬時間  
Ar 攪拌: 酸素吹錬を行わない Ar 攪拌下での真空脱炭

\*[C]<sub>0</sub>>0.3% で特殊脱炭精錬実施<sup>37)</sup>

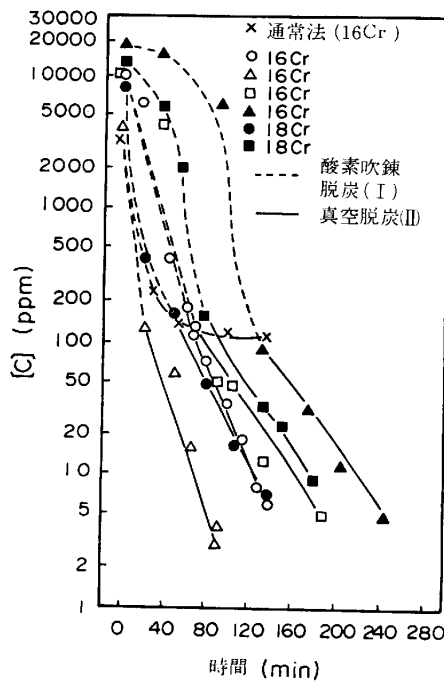
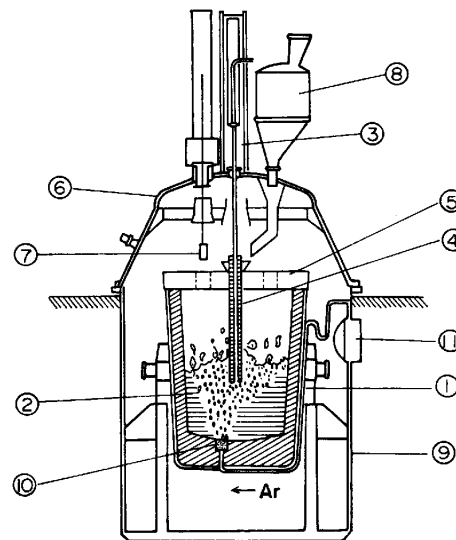


図 7 脱炭曲線<sup>36)</sup>



- ①取 鍋
- ②溶 鋼
- ③ランス
- ④耐火物コーティング
- ⑤取鍋蓋
- ⑥真空蓋
- ⑦サンプリング装置
- ⑧合金ホッパー
- ⑨ベッセル
- ⑩ポラスプラグ
- ⑪スチームエジェクター

図 8 45t-VOD 設備の概略図<sup>42)</sup>.

あり、例えば、図 7 に示すごとく初期 [C] 濃度 ≈ 1% から精錬時間 ≈ 160 min で [C] ≤ 10 ppm を達成している。また、到達 [N] 値については、脱炭量を 1% 以上にすることにより [N]; 15~25 ppm を得た。一方、著者らの方法<sup>42)</sup>は図 8 に示すごとく、Ⅱ期において酸素吹錬 (Ⅰ期) に用いたランスを鋼浴中に浸漬し Ar-O<sub>2</sub> を吹き込み、スラグ/メタル界面近傍を強攪拌することを

特徴としており、比較的高い脱炭速度とともに、[C]<sub>0</sub>; 0.2~0.3% と脱炭量が小さい条件下においても 40~100 ppm の低窒素鋼を得ることができる。

表 2 には、Ⅱ期の脱炭速度を次式、

$$d[C]/dt = -k([C] - [C]_1) \dots\dots\dots (2)^{36)}$$

ここで、[C]; C 濃度 (ppm), t; 時間 (s)

k; 脱炭速度定数 (s<sup>-1</sup>)

$[C]_i$ ; 見かけの平衡到達値 (ppm) で整理した場合の  $k$ , および  $[C]_i$  の値も各方法について示した. なお,  $[C]_i$  は脱炭曲線をマクロ的に一次反応式と見なして整理した場合に得られる単なる見かけ上の値であり, 真の平衡到達値は CO 発生量の減少につれて  $P_{CO}$  が極限まで低下することを考慮すれば, 究極的には  $\approx 0$  になると解釈することができる.

しかし, 工業的に実現される到達  $[C]$  値は, 脱炭速度はいうに及ばず, 溶鋼の初期温度や精錬中の温度降下速度などによつて決まる精錬可能時間により制限されている.

なお, 成品における極低炭素値を達成するためには, 脱炭精錬後から铸造完了後の間の C ピックアップを極力防止することが必要となるが, 低 C 合金鉄の使用, また取鍋保温剤の選定, さらに連続铸造の場合には適切なモールドパウダーを用いることにより, C ピックアップを 10~20 ppm に抑えることができる<sup>39)</sup>.

また, 極低窒素鋼精錬における問題点としては, 脱炭速度が低下する低炭素~極低炭素域での吸窒現象<sup>36) 40) 42)</sup>を挙げることができる. 吸窒の主たる原因は一般的には真空槽内へのエアーリーク<sup>36) 40) 53)</sup>と考えられているが, その防止策として片山ら<sup>40)</sup>は図 9 に示すごとく, 上蓋とビット上面間のメインパッキング部を二重シール構造とし, かつ, 中間の気密室に Ar を供給する方法を採用している. なお, VOD での真空開放後から成品間の  $[N]$  ピックアップ防止に関しては, スラグによる鋼浴のカバーリング<sup>39)</sup>, さらに铸造時の注入流のシールなどが重要となる.

以上, VOD 法における極低炭素・窒素ステンレス鋼の精錬法の概略, また一部操業の留意点について述べたが, 今後さらに極低炭素・窒素ステンレス鋼をより容易に, かつ安定して製造するためには以下の検討が必要と思われる.

まず, 脱炭反応については, 低炭素~極低炭素域での脱炭速度に及ぼすスラグ組成の影響の明確化である. す

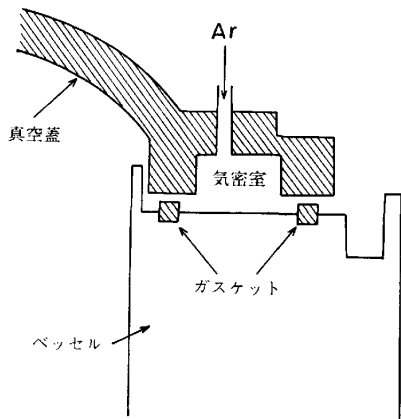


図 9 二重シール構造と Ar 充填<sup>40)</sup>

で述べたように,  $(Cr_2O_3)$  の影響についてはこれまでの研究により明らかになってきたが, その他のスラグ成分の影響についてはいまだ結論を得るに至つておらず, 基礎的な研究が望まれるところである.

つぎに脱窒反応については, これまで VOD 吹錬時の脱炭を強化することによつて極低窒素化を計る方法が一般的に行われてきたが, この目的のために VOD 吹錬前の  $[C]$  濃度を高くすることは, VOD での脱炭精錬時間の延長にもつながる問題であり, 現状の処理方法が必ずしも最良であるとはいいがたい. この点の改善を計るためには, 溶鋼中の O<sup>54)</sup>, S<sup>55)</sup>などの表面活性元素が脱窒に対して毒作用を有するといった理論に立脚した処理方法<sup>37) 56)</sup>も考えられるであろうし, また, 他方ではトータルの製造プロセスの中で極力低い  $[N]$  値を得る, たとえば, 溶銑段階でのフラックス処理による脱窒との組み合わせ<sup>57) 58)</sup>なども考えられる.

#### 4. 脱酸, 脱硫

ステンレス鋼は Cr を多量に含有するため,  $f_{Cr}^{[O]}$ ,  $f_{Cr}^{[S]}$  の値が小さくなり,  $[O]$  や  $[S]$ , とりわけ前者を極低値とすることは必ずしも容易でない.

ステンレス鋼の代表的精錬法の一つである VOD 法においては, 従来, いわゆる真空カーボン脱酸が実施されていた<sup>59) 60)</sup>. この方法は, 脱酸生成物の懸濁がないという点ですぐれた方法であつたが, 本法における通常到達真空度のもとでは,  $[O] \approx 70 \text{ ppm}$ <sup>60) 61)</sup>が限度であり, これ以下の  $[O]$  値を得たい場合には, Al などによる強制脱酸が併用された. しかしながら, 強制脱酸を併用する方法は, 脱酸前の鋼浴  $[O]$  値のばらつきや流入スラグ量の差異に対応し脱酸剤の添加量や鋼浴の攪拌条件をきめ細かく決定することが, 現実問題として困難であり, 問題を残していた. また, 本法は温度保障手段がないため, 脱硫を目的とした積極的なスラグ精錬も実施されなかつた.

しかし, VOD 操業法の習熟, あるいは品質に対する要求が厳しさを増すにつれ, 仕上げ期において脱硫を, 後には脱酸をも目的とした真空下でのスラグ精錬が行われるようになった<sup>61) ~ 63)</sup>.

RH 法に関しても, ほぼ同様の経緯をたどり技術的変遷がなされたように見られる<sup>64)</sup>.

一方, AOD 法の場合, Ar ガスによる強力な攪拌があること, 仕上げ期の鋼浴温度が高いことにより高塩基度スラグの調整が容易なこと<sup>65)</sup>など, 本来, 脱硫や脱酸に有利な条件が備わつており, このためか, 大きな技術的変革はない.

##### 4.1 脱酸, 脱硫挙動に及ぼす操業要因の影響

ステンレス鋼の Si 脱酸に関し, 古くは, 脱酸生成物の  $a_{SiO_2}$  が Si の脱酸能を支配し, スラグは脱酸能に影響しないとされていた<sup>66) ~ 68)</sup>. その後, 渡辺ら<sup>69)</sup>は, 実

験室的に 18-8 鋼浴の Si 脱酸平衡実験を行い、スラグ塩基度とるつば材質の強い影響を認めた。スラグの影響は EF においても確認された。

長谷川ら<sup>61)70)</sup>は、VOD 法において CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (または、CaF<sub>2</sub>) 系スラグとともに減圧下で鋼浴の Ar 攪拌を行い、到達 [O] 値が [Si] のみならず、スラグの塩基度と鋼浴温度に依存すること (図 10)、脱酸生成物の a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> にもとづく到達 [O] の推定値より低くなることを報告している。スラグ塩基度の影響は、この他にも VOD 法<sup>71)~75)</sup>、RH 脱ガス法<sup>76)</sup>あるいは AOD 法<sup>77)</sup>に関して指摘されており、塩基性スラグの存在が Si の脱酸能を増大すると考えるのが妥当であろう。なお、Al 脱酸においても、スラグ塩基度の影響が報告されている<sup>78)</sup>。ただし、対象はステンレス鋼ではない。

スラグ組成に関しては、塩基度の他、(FeO)、(MnO) や (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が影響するとの報告<sup>75)</sup>がある (図 11)。

減圧下あるいは強塩基性スラグの存在下では、取鍋耐火物より O が供給される<sup>61)78)79)</sup>。アルミナ耐火物の使用

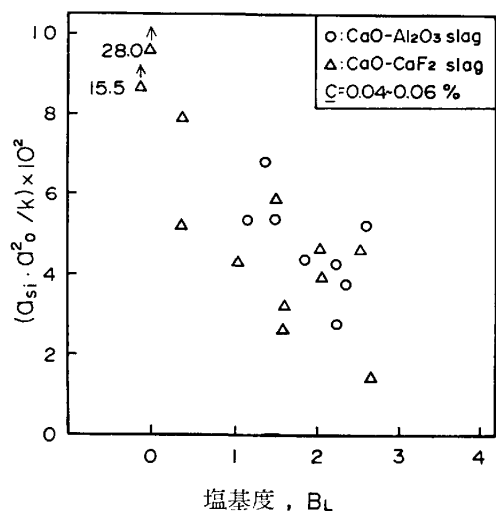


図10 [Si] と [O] の濃度積に及ぼすスラグ塩基度の影響<sup>61)</sup>

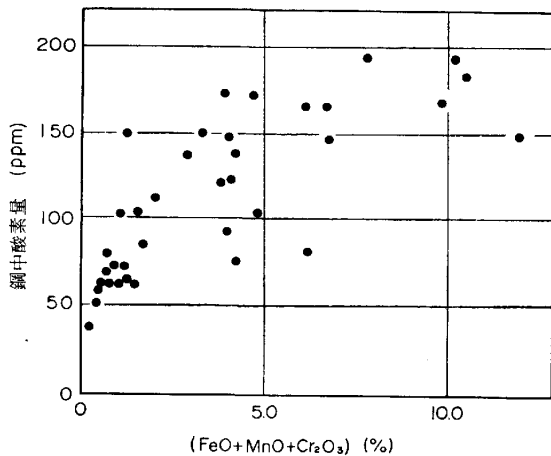


図11 VOD 法におけるスラグ中の易還元酸化物量と鋼中酸素値の関係<sup>75)</sup>

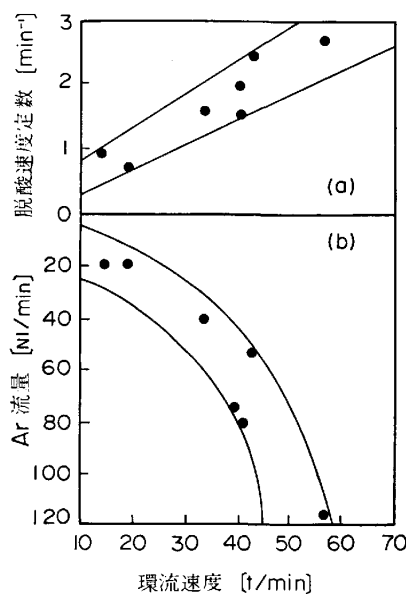
により、ジルコンの場合より低い [O] 値が得られている<sup>78)</sup>。

脱酸速度は攪拌強さに依存する<sup>71)80)81)</sup>。中西ら<sup>80)81)</sup>は VOD と ASEA-SKF 炉において、Al 脱酸速度に及ぼす攪拌の影響を放射性同位元素を用い調査し、脱酸速度定数、 $k$  が溶鋼の環流速度、 $u$ 、あるいは Ar 流量、 $Q$  の平方根に比例する、( $k \propto u \propto \sqrt{Q}$ ) との結果を得た (図 12)。

Si 脱酸速度の調査例<sup>71)</sup>では、物質移動容量係数、 $k_a$  が、Ar 流量約 7 Nl/(min·t) 以上で、流量に比例すると報告されている。また、到達 [O] 値に対する攪拌強さの影響も指摘されている<sup>78)82)</sup>。

大野ら<sup>83)</sup>は、AOD 法におけるスラグ/メタル間の S 分配が (3) 式で整理できることを報告している。

$$\log(\%S)/[\%S] = 1.148 \log N_{CaO}/a_O$$



(a) Al 脱酸速度に及ぼす環流速度の影響  
(b) Ar 流量の環流速度に及ぼす影響

図12 17%Cr 鋼の VOD 操業における環流速度、Ar 流量の影響<sup>80)</sup>

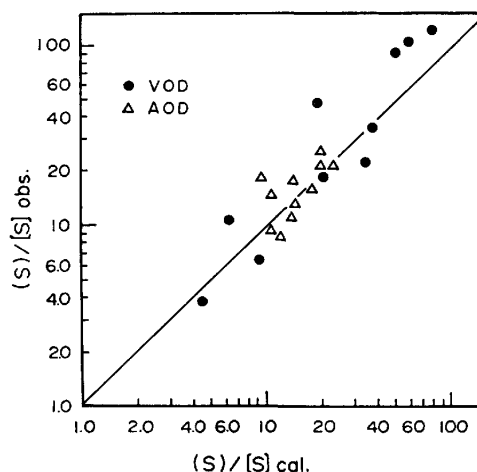


図13 脱硫分配比の計算値と実測値の比較<sup>72)</sup>

$$-0.553 \log N_{\text{MnO}} + \log f_S - 2985/T - 1.387 \dots\dots\dots (3)$$

図 13 に、VOD 法での S の分配比と (3) 式による計算値との比較<sup>72)84)</sup>を示すが、VOD 法の場合も良好な対応関係が認められる。

山田ら<sup>85)</sup>によれば、AOD 法での S の分配は過剰塩基の定義<sup>86)</sup>を用いた (4) 式で整理できる。

$$\log (\%S) / a_S - \log K_1 / a_O = 3.26 \cdot (\text{Excess Base}) - 1.35 \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $K_1 = (\%S) \cdot a_O / a_{\text{CaO}} \cdot a_S$

スラグ組成に関しては、(3) 式に示された (MnO) の他に、(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、(FeO) の分配比や脱硫の逆反応速度への影響が指摘されている<sup>72)78)87)88)</sup>。

脱硫速度に攪拌強さが影響する<sup>78)89)</sup>。ASEA-SKF 炉における検討結果<sup>90)</sup>によれば、脱硫速度は攪拌手段、すなわち電磁攪拌やガス攪拌によらず、攪拌エネルギーで整理できる。ただし、攪拌エネルギーの密度の推算方法は、研究者により異なっているのが現状であり<sup>91)</sup>、脱硫速度も含め反応速度と攪拌エネルギーの関係の定量化や攪拌強さの評価法については、今後の課題であろう。

以上述べてきたところから、低酸素値あるいは極低硫値を得るに必要な冶金の諸条件はほぼ同じであり、高塩基性で易還元酸化物の少ないスラグを造ること、攪拌の強化、適切な耐火物の選定、さらには可能な限りの処理時間の延長が必要といえる。

4.2 低酸素鋼、極低硫鋼の精錬法と実績

VOD 法が AOD 法と比べ脱酸や脱硫、特に後者に対し不利な点は、温度保障の問題のほか、鋼浴の攪拌力が劣ること、スラグオフが困難なこと<sup>77)</sup>である。図 14 には、各種プロセスの攪拌エネルギー密度、εと均一混合時間、τの関係を示す<sup>92)</sup>が、VOD 法の場合、τは 2～7 min である。これに対し、例えば 30 t AOD 炉の場合、図 14 において均一混合時間を計算した式<sup>92)</sup>にもとづき ε を計算すると約 8000 W/steel·t と見積られ<sup>93)</sup>、この値より、AOD 法は VOD 法と比べ格段に τ が短いこと

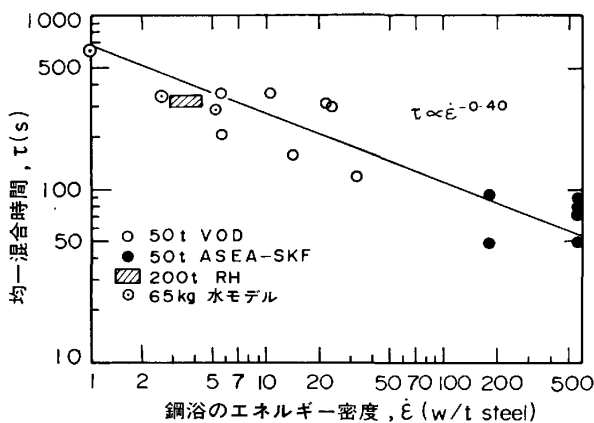


図 14 各種プロセスの攪拌エネルギー密度と均一混合時間<sup>92)</sup>

が推察される。この攪拌力の問題も含め、上記の不利な点を克服することに技術改善の努力がはらわれた。

青木ら<sup>94)</sup>は、特殊ランスを開発し、減圧下でフラックス粉体を上吹きし鋼浴中へ侵入させる方法を実施した。小林ら<sup>82)89)</sup>は、VOD で浸漬ランスによる Ar 攪拌を行った。この方法は、底吹き Ar 流量の量的限界を上吹きにより補ったこと、攪拌動力や再酸化防止という点での減圧の有利さを利用したことに特徴がある。これらの方法の場合、[S] ≤ 10 ppm<sup>89)94)</sup>、[O] ≈ 40 ppm<sup>95)</sup> が得られている。また、垣内ら<sup>51)</sup>は、単孔ノズルまたは複数個のポーラスプラグによる大流量の Ar ガス吹き込みにより、Si 脱酸でも [O] = 15～40 ppm を、あるいは (S+O) ≤ 50 ppm<sup>71)</sup>を得た。さらに VOD 法でも、Al の燃焼により温度保障を行いダブルスラグ法が実施されているが<sup>75)96)</sup>、[S] ≤ 10 ppm、[O] ≈ 30 ppm が得られている。精錬時間が長くなるのが難点である。なお、シングルスラグ法の場合、15～20 ppm の処理で [S] ≤ 30 ppm<sup>72)97)</sup>、[O] = 40～80 ppm<sup>61)72)</sup>が報告されている。

一方、AOD 法の場合、ダブルスラグ法で [S] ≤ 10 ppm が確実に得られる<sup>98)99)</sup>。シングルスラグ法では、[S] ≤ 20 ppm<sup>100)</sup>、あるいは [S] ≤ 30 ppm の実績<sup>99)</sup>がある。この他、[S] ≤ 10 ppm が可能との報告<sup>83)101)</sup>があるが、操業方法は不明である。また、脱酸は通常 Si により行われているようであるが、[O] = 40～60 ppm が得られている<sup>63)97)102)103)</sup>。

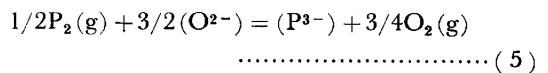
これらの他、上底吹き転炉 (K-BOP)-RH 脱ガス法によるステンレス鋼の溶製において、K-BOP+出鋼脱硫により [S] ≤ 10 ppm、約 25 min の RH 処理で [O] ≈ 45 ppm<sup>76)</sup> が、また、転炉-RH-OB 法において、RH の真空槽内にフラックスを添加する方法により、[S] ≤ 30 ppm が得られた<sup>64)</sup>。

以上の記述により明らかなごとく、脱硫に関しては、新しい技術開発や改善、特に VOD における進歩発展の効果は目ざましいものがある。しかしながら、脱酸に関しては、極低酸素化を達成したとはいいがたいのが現状である。今後、雰囲気あるいは耐火物よりの再酸化に関する研究や、再酸化防止技術のいつそうの検討も含め、より広範囲の研究開発が望まれるところである。

5. 脱りん精錬

5.1 脱りん法の原理

Fe-Cr 合金の脱りん法を原理的に分類すれば、金属中の P を P<sup>3-</sup>としてスラグへ移行させる還元脱りん法と、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>としてスラグへ移行させる酸化脱りん法に大別される。P は強還元性雰囲気下では (5) 式のようにスラグ中へ P<sup>3-</sup>として溶解し、酸性雰囲気下では (6) 式のように PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>として溶解する<sup>104)</sup>。



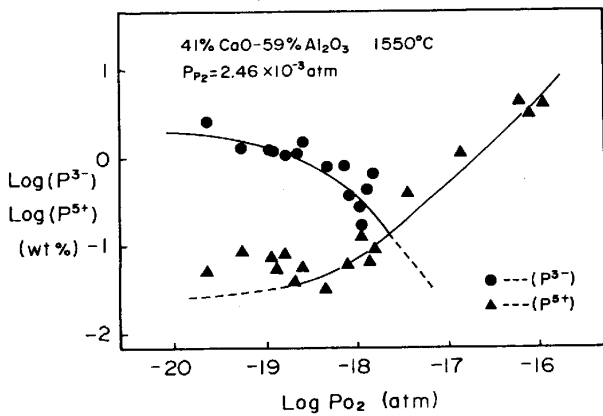
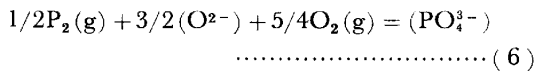
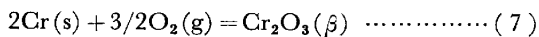


図15 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶体中の (P<sup>3-</sup>) および (P<sup>5+</sup>) 濃度の P<sub>O<sub>2</sub></sub> 依存性<sup>104)</sup>



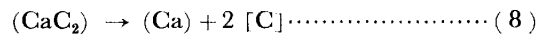
いずれの形態が優勢となるかは、主に系の酸素分圧に依存する<sup>104)</sup>。H. MOMOKAWA and N. SANO<sup>104)</sup>は 41% CaO-59%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フラックスと Fe-P-Al 合金を用いて 1550°C で平衡実験を行い、図 15 に示すように、スラグ中の P の形態として酸素分圧が 2.2 × 10<sup>-18</sup> atm 以上では P<sup>5+</sup> が主体であり、それ以下では P<sup>3-</sup> が主体であると報告している。また、スラグ中のトータル P 溶解度は、その酸素分圧付近で最小値を示した。スラグ組成、温度などにより異なるのでいちがいにはいえないが、還元脱りんと酸化脱りんの臨界酸素分圧は 10<sup>-18</sup>atm の近傍にあると考えられる。一方、(7)式の反応の平衡酸素分圧は 1550°C で 2 × 10<sup>-13</sup> atm<sup>105)</sup> であることから、還元脱りん法はもちろんのこと、酸化脱りん法でも適当な条件を選択すれば、Cr の酸化を少なくして脱りんが可能なことが示唆される。



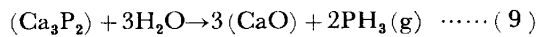
還元脱りん法と酸化脱りん法のほかにも、メタル中の P を P<sub>2</sub>(g) として気相へ移行させる気化脱りん法<sup>106)</sup>も報告されている。

5.2 各脱りん法の研究開発経緯と特徴

還元脱りん法として中村ら<sup>107)108)</sup>により発表された MSR 法は、Ca-CaF<sub>2</sub> 系フラックスを用いて ESR 炉で再溶解する二次精錬法であり、Cr の酸化ロスなしにステンレス鋼中の P, S, N, O などの M<sub>b</sub>, V<sub>b</sub>, M<sub>b</sub> 族の元素が除去できる。本方法はきわめて高純度なステンレス鋼が得られるという特徴を有するが、Ca-CaF<sub>2</sub> 系フラックスの電気抵抗が小さいため、通常の ESR 法より大電力を要するといわれている<sup>109)</sup>。MSR 法は低炭素フェロクロムの処理<sup>109)</sup>や Ca-CaCl<sub>2</sub> 系、Mg-MgCl<sub>2</sub> 系フラックスによる低炭素フェロクロム粉末の脱りん、脱窒<sup>110)</sup>などに応用された。さらに、中村ら<sup>111)</sup>、金子ら<sup>106)</sup>により(8)式の CaC<sub>2</sub> 分解反応を利用した CaC<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系フラックスによる方法が発表された。



この方法は耐火物を内張りした炉(取鍋)内での処理<sup>112)</sup>に応用され、フラックスのコストが安いことから、ステンレス鋼量産プロセスへも適用可能な技術として、その後、工業化をめざした多くの報告<sup>4)5)113)~119)</sup>をみるに至った。これらのうち片山ら<sup>4)</sup>および北村ら<sup>5)118)</sup>による報告には、工業的規模の結果も含まれており、特に後者は、表3に示すように、約 30 t の 28~45%[Cr] 溶鋼を CaC<sub>2</sub> 単味フラックスなどで脱りん処理し、別途脱りんした高 Ni 溶鋼と混合することにより、[P] ≒ 90 ppm の 18-8 鋼を得ている。しかし、還元脱りん法では脱りん後のスラグを放置すると、冷却時に(9)式の反応によりホスフィン(PH<sub>3</sub>)を発生するため、800°C 以上で脱りん後スラグを酸化処理する必要がある<sup>112)</sup>。



これが定常作業を考えた場合の未解決の問題として残されているといわれている<sup>4)</sup>。表4に工業的規模で実験された還元脱りん法について、それらの特徴をまとめて示した。

一方、酸化脱りん法の研究としては、1976年に M. KAWAKAMI<sup>120)</sup>により Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を含むいくつかのフラックスを用いてステンレス溶鋼の脱りんが試みら

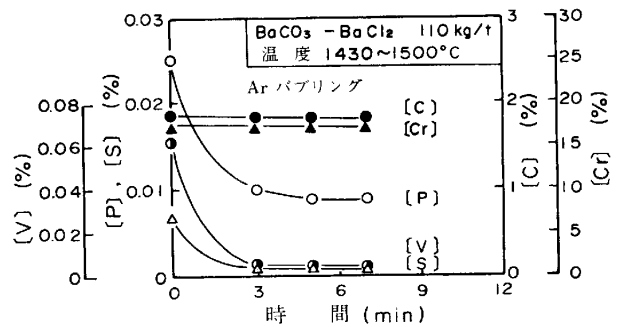


図16 AOD 炉におけるステンレス粗溶鋼の精錬挙動<sup>3)</sup> (BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> フラックス)

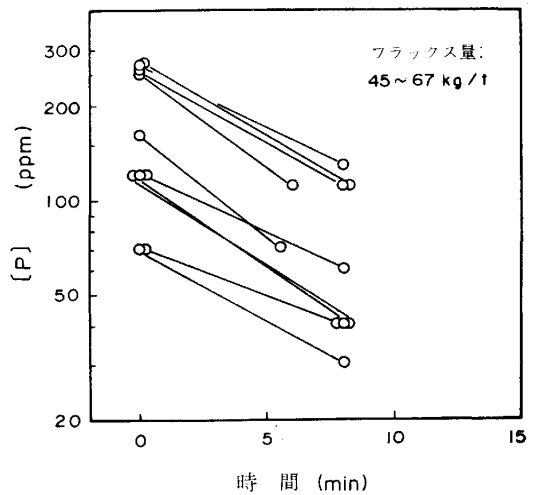


図17 AOD 炉での脱りん速度<sup>6)</sup> (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO フラックス)



表 3 工業規模実験の結果<sup>5)</sup>(CaC<sub>2</sub>(Ca)フラックス)

溶製 No.	溶鋼組成	a <sub>C</sub>	添加剤 (wt%)	浴温度 (°C)		[C] (wt%)		[P] (wt%)		η <sub>P</sub> * (%)
				処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	
1	35Cr-1.5C	0.18	1.75Ca	1480	1420	1.52	1.56	0.026	0.015	44
2	45Cr-1.2C	0.05	3.5CaC <sub>2</sub>	1575	—	1.20	1.84	0.039	0.023	42
3	28Cr-0.8C	0.13	3.5CaC <sub>2</sub>	1610	1520	0.80	1.37	0.032	0.016	50
4	40Cr-0.5C	0.024	4.0CaC <sub>2</sub>	1680	1585	0.46	1.56	0.034	0.015	50
5	40Cr-0.5C	0.024	4.7CaC <sub>2</sub>	1625	1560	0.51	1.66	0.034	0.015	56
6	42Cr-0.5C	0.021	4.7CaC <sub>2</sub>	1630	1530	0.50	1.64	0.034	0.017	50
7	42Cr-0.5C	0.020	4.7CaC <sub>2</sub>	1615	1515	0.53	1.75	0.029	0.010	66

\* 脱りん率

表 4 各脱りん法の特徴 (主に工業規模実験による)

原理	還元脱りん法		酸化脱りん法	
項目	還元脱りん法		酸化脱りん法	
フラックス	CaC <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> 系 <sup>4) 112)</sup>		BaO-BaCl <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系 <sup>3)</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -CaO-CaF <sub>2</sub> -FeO系 <sup>6) 124)</sup>
メタル成分の条件	[%C]: 0.5~1.8 (18Cr) [%Si]: 特に制限なし	a <sub>C</sub> : 0.02~0.3 [Cr]: 高いほど有利(~50Cr) 脱りん処理により加炭される Δ[P]/Δ[C]=0.015	[%C]: 1~5 [%Cr]=16 で D <sub>P</sub> =60% [%Cr]=23 で D <sub>P</sub> =30% [%Si]≤0.05 Cr 酸化≒0.3%	[%C]≥5 dL <sub>P</sub> /d[%Cr]=-3.9 L <sub>P</sub> =20~30 (18Cr) [%Si]≤0.10 Cr 酸化≒0.3%
スラグ不純物の影響	SiO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, CrO の酸化物としての酸素含有量が約 1.5% 以下		(wt% BaO) / (wt% SiO <sub>2</sub> ) ≥ 25	(%SiO <sub>2</sub> ) ≤ 9 (CaO)/(SiO <sub>2</sub> ) ≥ 3 (%MgO), (%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ≤ 10
処理温度	≤1500°C(インジェクション法) 1450°~1540°C(上置法)	1500°~1600°Cの範囲で高温ほど脱りん速度が大きい	≤1500°C	1460°~1640°C (MgO るつば)
フラックス原単位(kg/t)	CaC <sub>2</sub> : 10~20 CaF <sub>2</sub> : 約 5	CaC <sub>2</sub> : 40~47	BaCO <sub>3</sub> -BaCl <sub>2</sub> : 110 (BaO=40%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : 6 ホタル石: 29 CaO: 10 ミルスケール: 20 そのほか O <sub>2</sub> ガス
攪拌	上置法(誘導攪拌) フラックスインジェクション法(Ar)	鍋底から Ar 導入 CaC <sub>2</sub> 分割投入(浴表面)	AOD (Ar 単味)	AOD (Ar 単味)
D <sub>P</sub> (%)	50	50~65	60	50~67
雰囲気	非酸化性 (Ar シール, N <sub>2</sub> % ≤ 7)		大気下	
脱りん後スラグ	PH <sub>3</sub> 発生防止のため 800°C 以上で酸化処理必要			
耐火物	マグネシア, マグドロ, マグクロ可, アルミナ不可			MgO-C, マグクロ可

L<sub>P</sub>: りん分配比(=(P)/[P]) D<sub>P</sub>: 脱りん率

れたが、Cr の酸化が多く否定的な結果に終わった。しかし同報告において、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の生成エネルギーの違いから、アルカリ金属酸化物系フラックスによる脱りんの可能性が示唆された。また、金子ら<sup>121)</sup> は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> による高炭素フェロクロム粒の脱りんが可能であることを発表した。その後、炭素飽和に近い含 Cr 溶銑を CaO-FeCl<sub>2</sub> 系<sup>122)</sup>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 単味<sup>123)</sup> や Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系<sup>124)</sup>, および CaO-CaCl<sub>2</sub> 系<sup>125)</sup> フラックスによつて処理すれば、Cr の酸化を少なくして脱りんが可能なが示された。さらに、炭素含有量が通常のステンレス鋼用溶銑レ

ベル (1~4%) の場合にも、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KF 系、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCl 系<sup>126)</sup>, BaO-BaCl<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>127)</sup> 系および Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-NaF 系<sup>128)</sup> フラックスで処理すれば、脱りんが可能であることが報告された。酸化脱りん法のうち工業的規模で実験されたものは、松尾<sup>3) 127)</sup> らおよび著者ら<sup>6)</sup> の方法である。前者は図 16 に示すように、BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスを用いて 2% [C]-18% [Cr] 溶銑を 10 t AOD で処理し、60% の脱りん率を得ている。また後者は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加 CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO 系フラックスを用いて 5% [C] の SUS 304 用溶銑を 30 t AOD で処理し、図 17 に示すように、1 回の処理につき 50~67% の脱りん率を得

た. そして最終的には,  $[P] \approx 60$  ppm の SUS 304 鋼が得られた. これらの酸化脱りん法の特徴も表 4 に示した.

還元脱りん法, 酸化脱りん法とも,  $[C]$  濃度が重要である. 前者では  $[C]$  濃度が低いと  $CaC_2$  の分解速度が過大となり,  $[C]$  濃度が高いと分解速度が過小となる<sup>12)</sup>. 後者では  $[C]$  濃度が低すぎると, Cr 分配比の増大や  $a_P$  の低下のため, また  $[C]$  濃度が高すぎると系の酸素分圧が低下するため, 脱りに不利であるといわれている<sup>12)</sup>.

気化脱りん法として, 真空処理によりシリクロム中の P を  $P_2(g)$  として除去する方法が金子ら<sup>10)</sup>によつて発表された. これはフラックスを使用しない方法として興味深い, Si が 20% 以上含有されていない場合は Si が P の活量に及ぼす効果が顕著にならず, 脱りんがあまり生じない.

以上に述べたように, ステンレス鋼の脱りん技術の開発は, 現在緒についたばかりであり, 大部分の処理法において P の分配比は 2 桁のオーダーで, 脱りん率は 50~65% となつている. この脱りん率では, ステンレス鋼用溶銑の通常の  $[P]$  レベル (250~350 ppm) から, 1 回の処理で 100 ppm 以下のステンレス鋼を安定して製造することは困難であり, 低りんステンレス鋼溶製プロセスが複雑にならざるをえない. 今後, さらに脱りん能の大きいフラックスおよび経済的なプロセスの開発が望まれる.

## 6. おわりに

以上, VOD, AOD 法を主体としたステンレス鋼中の不純物元素低減法について最近の状況を紹介した. これまでの技術開発により, 現在の高度な品質要求に対して一応の対応が可能となつてはきているが, より経済的な高純度化処理技術の開発, さらには, 高純度レベルでの分析精度の向上, また, ピックアップ防止のための各種原料管理など残された問題点も多く, 今後いつその改善努力が必要である. また他方では, 工程の簡略化, 省エネルギーをねらつて今後開発されるであろう新しいプロセスに対応できる高純度化処理技術の研究が, 今後, 重要になつてくるに違いない.

### 文 献

- 1) T. H. HARRINGTON and R. B. PALMER: *Electric Furnace Proc.*, **28** (1970), p. 34
- 2) 例えば, 阿部良一, 佐藤昌男, 菊間征司: 神戸製鋼技報, **26** (1976) 2, p. 13
- 3) 池田隆果, 松尾 亨, 青木健郎, 亀川憲一: 学振 19 委-No. 10527 (昭和 58 年 10 月)
- 4) 梶岡博幸, 片山裕之, 桑原正年: 学振 19 委-No. 10529 (昭和 58 年 10 月)
- 5) 鈴木是明, 北村和夫, 竹之内朋夫, 舟崎光則, 岩波義幸: 学振 19 委-No. 10530 (昭和 58 年 10 月)
- 6) 丸橋茂昭, 山内 隆, 衣笠雅普, 山田桂三, 東洋幸, 檜山 猛, 西前 年: 鉄と鋼, **69** (1983), S 878
- 例えば, 7)~10)
  - 7) 小若正倫: 第 54-55 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編)
  - 8) 下平三郎: 日本金属学会会報, **16** (1977), p. 89
  - 9) 下平三郎: 日本金属学会会報, **16** (1977), p. 157
  - 10) 細井祐三: 日本金属学会会報, **16** (1977), p. 405
- 11) J. J. DEMO: *Metall. Trans.*, **5** (1974), p. 2253
- 12) J. J. DEMO and A. P. BOND: *Corrosion*, **31** (1975), p. 21
- 13) 阿部良一, 佐藤昌男, 菊間征司, 尾田秀樹, 藤原和雄: 神戸製鋼技報, **27** (1977) 2, p. 51
- 14) 宮楠克久, 植松美博, 星野和夫: 鉄と鋼, **69** (1983), A269
- 15) 諸石大司, 富士川尚男, 藤野允克: 鉄と鋼, **69** (1983), A265
- 例えば, 16)~18)
  - 16) P. POYET, A. DESESTRET, H. CORIOU and L. GRALL: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **72** (1975), p. 133
  - 17) N. KINOSHITA, N. OHASHI and M. TAKEDA: *Trans. ISIJ*, **16** (1976), p. 251
  - 18) S. YANO, K. NAKANISHI, H. OOI, K. FUJIMOTO, Y. MIHARA and S. IWAOKA: *Trans. ISIJ*, **16** (1976), p. 258
- 例えば, 19)~21)
  - 19) 遅沢浩一郎, 小野定雄, 根本力男, 藤原最仁: 鉄と鋼, **68** (1982), S607
  - 20) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男: 鉄と鋼, **68** (1982), S1483
  - 21) 上田全紀, 竹下哲郎, 中島浩衛: 鉄と鋼, **69** (1983), S 1382
- 22) 遅沢浩一郎, 小野定雄, 根本力男, 峠 竹弥, 藤原最仁: 鉄と鋼, **68** (1982), S606
- 23) 小若正倫, 富士川尚男: 日本金属学会誌, **34** (1970), p. 1047
- 24) 増尾 誠, 曾根雄二, 小野 寛: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 837
- 25) 渡辺治幾, 吉井紹泰, 藤井 敦, 神余隆義: 鉄と鋼, **69** (1983), S1502
- 26) 阿部征三郎, 小島政雄: 鉄と鋼, **62** (1976), S 655
- 27) 星野和夫: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 659
- 28) 川島節雄, 青山幸男, 福井 太, 井上章吾, 原田憲二: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1386
- 29) 大崎慶治, 金刺久義: 日新製鋼技報 (1982) 47, p. 13
- 30) 桑野知矩, 丸橋茂昭, 青山芳正: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 863
- 31) 峠 竹弥, 渡辺哲弥: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1224
- 32) 中西恭二, 大井 浩, 住田則夫, 鈴木 幸: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1523
- 33) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2094
- 34) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2100
- 35) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 53
- 36) 岩岡昭二, 大谷尚史, 垣内博之, 江島彬夫, 小口

- 征男, 矢野修也: 鉄と鋼, 63 (1977), A1
- 37) 石原和雄, 阪根武良, 小玉 宏, 森重光之, 真目薫: 鉄と鋼, 66 (1980), S836
- 38) 岩岡昭二, 大橋延夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 2097
- 39) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 未発表
- 40) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 田中英夫, 細田秀人: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2077
- 41) 小口征男, 垣内博之, 鈴木 幸, 江見俊彦, 村井高, 宮崎重紀, 岩岡昭二, 矢野修也: 川崎製鉄技報, 12 (1980), p. 561
- 42) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 日新製鋼技報 (1978) 39, p. 1
- 例えば, 43)~49)
- 43) 岡村正義, 松田 清, 村山義明, 八木直臣, 仲村和弘: 神戸製鋼技報, 33 (1983) 3, p. 37
- 44) 不破 祐, 萬谷志郎, 篠原忠広: 鉄と鋼, 53 (1967), S328
- 45) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 877
- 46) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1109
- 47) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1443
- 48) M. OKAMURA, K. MORIYA, F. KAWAGUCHI, S. KOYAMA and K. NARITA: Proc. of the 4th International Conference on Vacuum Metallurgy (1974), p. 67
- 49) S. MARUHASHI, T. KUWANO and Y. AOYAMA: Proc. of the 4th International Conference on Vacuum Metallurgy (1974), p. 91
- 50) 青木健郎, 松尾 亨, 真目 薫: 鉄と鋼, 69 (1983), S178
- 51) 垣内博之, 森本正興, 村井 高, 安斎繁男, 宮崎重紀, 小口征男, 矢野修也: 鉄と鋼, 66 (1980), S832
- 52) 垣内博之, 森本正興, 村井 高, 宮崎重紀, 小口征男, 鈴木 幸, 大沼啓明, 江見俊彦: 鉄と鋼, 66 (1980), S833
- 53) 長 隆郎, 竹部 隆, 井上道雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2665
- 54) 例えば, W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 215
- 55) 例えば, R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 844
- 56) 真目 薫, 多賀雅之, 須藤忠仁: 鉄と鋼, 66 (1980), S835
- 57) 小林芳夫, 長谷川守弘: 日本鉄鋼協会中国四国支部第 26 回講演大会 (1981), p. 10
- 58) 山内 隆, 澤重洗介, 丸橋茂昭: 日新製鋼技報 (1984) 50, p. 11
- 59) 中野良知, 福岡 浩, 南立憲一, 佐野泰弘, 高橋右治: 日新製鋼技報 (1973) 28, p. 1
- 60) 小谷良男, 池田隆果, 石原和雄, 阪根武良: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 3149
- 61) 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2087
- 62) C. J. BINGEL and C. B. GRIFFITH: Electric Furnace Proc., 30 (1972), p. 51
- 63) H. G. BAUER and H. J. FLEISCHER: Proc. of the 4th International Conference on Vacuum Metallurgy (1974), p. 95
- 64) 佐藤信吾, 井上 隆, 升光法行, 木下和宏: 鉄と鋼, 69 (1983), S180
- 65) 渡辺哲弥: 第 72-73 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編)
- 66) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Metall. Soc. AIME, 188 (1950), p. 245
- 67) R. A. WALSH, S. RAMACHANDRAN and J. C. FULTON: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 560
- 68) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1380
- 69) 渡辺哲弥, 峠 竹弥: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2126
- 70) 丸橋茂昭, 長谷川守弘: 日新製鋼技報 (1975) 33, p. 10
- 71) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 63 回特殊鋼部会 (1980 年 12 月) 川崎製鉄(株) (私信)
- 72) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 56 回特殊鋼部会 (1977 年 12 月) (株)神戸製鋼所 (私信)
- 73) 山内 隆, 丸橋茂昭: 日新製鋼技報 (1978) 39, p. 9
- 74) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 63 回特殊鋼部会 (1980 年 12 月) 日本ステンレス(株) (私信)
- 75) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 69 回特殊鋼部会 (1982 年 12 月) (株)日本製鋼所 (私信)
- 76) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 68 回特殊鋼部会 (1982 年 9 月) 川崎製鉄(株) (私信)
- 77) 池田隆果, 市橋弘行: 学振 19 委-No. 10447 (昭和 57 年 10 月)
- 78) 梅沢一誠, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2034
- 79) 岩岡昭二, 広瀬充郎, 垣内博之: 学振 19 委-No. 9363 (昭和 46 年 11 月)
- 80) K. NAKANISHI, T. FUJII, H. OOI, Y. MIHARA and S. IWAOKA: Proc. of the 4th International Conference on Vacuum Metallurgy (1974), p. 121
- 81) 三本木貞治, 中西恭二, 住田則夫, 藤井徹也, 川崎竜夫, 大井 浩, 川原康夫, 岩岡昭二: 学振 19 委-No. 9559 (昭和 48 年 2 月)
- 82) 小林芳夫, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 68 (1982), S937
- 83) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, 61 (1975), S113
- 84) 大熊多賀夫, 八木直臣, 永田弘之, 岡村正義, 松井邦昭: 鉄と鋼, 63 (1977), S528
- 85) 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 杉村公正: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2145
- 86) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking Vol. II (1963), p. 600 [Addison-Wesley]
- 87) 池田隆果, 多賀雅之, 増田誠一, 吉田圭治: 鉄と鋼, 64 (1978), S589
- 88) 石原和雄: 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部鉄鋼技術研究会 (1979 年 6 月)
- 89) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会: 第 11 回融体精錬反応部会 (1983 年 1 月) 日新製鋼(株) (私信)
- 90) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 69 回特殊鋼部会 (1982 年 12 月) 川崎製鉄(株) (私信)
- 91) 浅井滋生, 岡本徹夫, 赫 冀成, 鞭 敵: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 58
- 92) K. NAKANISHI, T. FUJII and J. SZEKELY: Iron-making Steelmaking, 2 (1975), p. 193
- 93) 山田桂三: 私信

- 94) 青木健郎, 真目 薫, 多賀雅之, 須藤忠仁, 山本庄平: 鉄と鋼, 68 (1982), S 245
- 95) 小林芳夫, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 未発表
- 96) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 69 回特殊鋼部会 (1982 年 12 月) 日本ステンレス (株) (私信)
- 97) 岡村正義, 八木直臣, 松田 清, 永田弘之, 大熊多賀夫, 宮脇哲彦: 鉄と鋼, 64 (1978), S 183
- 98) 石原和雄, 阪根武良, 服部基夫, 小玉 宏: 鉄と鋼, 64 (1978), S 182
- 99) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 56 回特殊鋼部会 (1977 年 12 月) 住友金属工業 (株) (私信)
- 100) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 50 回特殊鋼部会 (1974 年 10 月) 新日本製鉄 (株) (私信)
- 101) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 68 回特殊鋼部会 (1982 年 9 月) 日本冶金工業 (株) (私信)
- 102) 日本鉄鋼協会共同研究会: 第 54 回特殊鋼部会 (1976 年 10 月) 新日本製鉄 (株) (私信)
- 103) 沢村栄男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1953
- 104) H. MOMOKAWA and N. SANO: Metall. Trans., 13B (1982), p. 643
- 105) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking Vol. II (1963), p. 620 [Addison-Wesley]
- 106) 金子恭二郎, 佐野信雄, 竹内秀次, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2292
- 107) 中村 泰: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 387
- 108) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K. SEGAWA: Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 623
- 109) 中村 泰, 井藤三千寿, 原島和海: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 402
- 110) Y. NAKAMURA, M. ITO and M. UCHIMURA: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 768
- 111) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 112) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 113) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S 227
- 114) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S 894
- 115) 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 齊藤 力, 菊川蔵人: 鉄と鋼, 67 (1981), S 917
- 116) 桑原正年, 片山裕之: 鉄と鋼, 68 (1982), S 969
- 117) 山口國男, 杉浦三朗, 池田雅宣, 出向井登, 片桐英雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 970
- 118) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明, 舟崎光則, 渡辺雅英, 岩波義幸: 鉄と鋼, 69 (1983), S 257
- 119) 高橋市朗, 栄 豊幸, 須藤忠仁, 吉田修二: 鉄と鋼, 69 (1983), S 282
- 120) M. KAWAKAMI: Scand. J. Met., 5 (1976), p. 113
- 121) 金子恭二郎, 佐野信雄, 小野田初男, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2095
- 122) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, 65 (1979), S 739
- 123) T. YAMAUCHI and S. MARUHASHI: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 752
- 124) 山内 隆, 長谷川守弘, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1795
- 125) 星川郁生, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 68 (1982), S 972
- 126) 河原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 618
- 127) 阪根武良, 亀川憲一, 松尾 亨: 鉄と鋼, 68 (1982), S 971
- 128) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 69 (1983), S 186