

取鍋内溶鋼の酸素上吹き昇熱時の Al, Si, Mn の酸化反応モデル

樋口 善彦*・城田 良康*²・黒川 伸洋*³
戸崎 泰之*³・藤原 清人*⁴

Oxidation Behavior of Al, Si and Mn during Oxygen Top Blowing for Rising of Steel Temperature in Ladle

Yoshihiko HIGUCHI, Yoshiyasu SHIROTA, Nobuhiro KUROKAWA,
Yasuyuki TOZAKI and Kiyoto FUJIWARA

Synopsis :

Studies were carried out on the oxygen gas blowing process of molten steel in an argon gas stirring ladle. It was aimed to increase the bath temperature rapidly and to improve the steel cleanliness by minimizing oxidation losses of silicon and manganese.

A mathematical model, describing oxidation behaviors of [Al], [Si] and [Mn], was developed by considering reaction and mixing zones, and was compared with the measurement.

Results obtained were as follows :

(1) The model can reasonably explain the heating speed and oxidation behavior of solute elements in molten steel. All parameters used in the model can be determined from operating conditions.

(2) In order to minimize oxidation of [Si] and [Mn] and to promote oxidation of [Al], it is necessary to increase circulation rate of molten steel and velocity of oxygen gas blown to molten steel, and to shorten the distance between top blowing lance and surface of molten steel.

Key words : secondary steelmaking; ladle metallurgy; oxygen blowing; rising of molten steel temperature; oxidation of aluminium; oxidation of manganese; oxidation of silicon.

1. 緒 言

近年、鋼品質の高級化要求が高まるにつれて二次精錬の処理時間および処理工程が増加し、そこでの溶鋼温度低下を補うために転炉出鋼温度の上昇傾向が見られる。しかしながら、転炉炉寿命は出鋼温度の上昇に伴い低下するため、出鋼温度を高めずに二次精錬において温度補償を実施する必要にせまられている。

二次精錬の温度補償として従来から知られているものに、アーク加熱法・RH-OB 法¹⁾などがある。前者は溶鋼の清浄性を悪化させずに加熱できるという利点があるものの設備費が高いという欠点がある。後者は既設の RH 設備改造という簡便さがあり、10°C 程度の溶鋼加

熱については適している一方、加熱量が大きい場合には真空槽内耐火物溶損や清浄性の悪化が無視できないほど大きくなるという欠点がある²⁾。

これらの問題点を補う方法として、バブリングのような簡易な取鍋精錬装置に送酸機能を付与し、温度調整や高温溶製鋼種の転炉の温度負荷を軽減する例が報告されている^{3)~5)}。

これらの報告例は、取鍋内溶鋼を不活性ガスによって攪拌し、上吹きランスから酸素を高速に供給することによって従来法以上の溶鋼加熱速度が得られることを示している。

その際、問題となるのは酸素供給速度の増加にともなう [Al] 以外の成分変動であり、[Si] の酸化はスラグ

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1989)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashimamachi Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*⁴ 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

の塩基度の低下を, [Mn] の酸化はスラグの酸素ポテンシャルを上昇させ溶鋼の清浄性の悪化を招く可能性がある. これについて, 高橋ら⁴⁾ は酸素供給量に対する Al 供給量の比率 (Al 過剰指数) を増加させることにより [Al] の酸化効率を高め, [Si], [Mn] の酸化を抑制できると報告している.

しかし, 実際の操業では, 昇熱中の冶金反応過程は Al 過剰指数だけでは整理できず, 溶鋼成分系 [Al], [Si], [Mn] の影響や溶鋼攪拌力, 酸素上吹き条件の影響が大きいことがわかっている. それにもかかわらず, こういった操作因子の影響を定量的に取り扱った報告は少ない.

わずかに RH-OB での冶金反応について, 溶鋼環流速度や成分系の影響が調査されているが¹⁾, 定量化は不十分であると考えられる.

そこで, 本報告では酸素供給条件・溶鋼攪拌・成分系といった操作因子を考慮した反応モデルを検討し, 酸素上吹き昇熱時の Al 優先酸化条件について考察した.

2. 実験方法

設備の概要を Fig. 1 に示す. 従来のバブリング設備に酸素供給機能を付与したものでバブリングランスと酸素上吹きランスが独立に昇降可能となっている.

溶鋼の攪拌力はバブリング用アルゴン流量で調整し, ガス流量は $0.003 \sim 0.015 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$ の範囲で実験を行った.

酸素上吹きランスは, 2重管ランスと消耗型の単管ランスの2種類を使用し, ランス湯面間距離を $0 \sim 500 \text{ mm}$ の範囲で変えた.

酸素供給速度は $0.1 \sim 0.2 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$ の範囲に設定し, 通常は処理の前後で溶鋼のサンプリングおよび測温を行ったが, 必要に応じて酸素供給中でもサンプリング・測温を行った.

通常の昇熱処理では, 取鍋内の転炉スラグを除いた後,

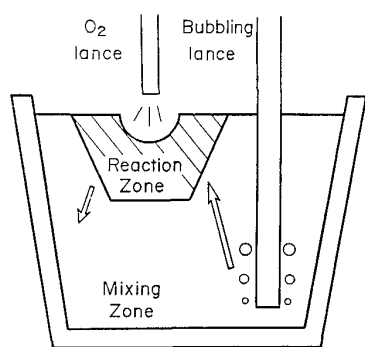


Fig. 1. Schematic view of Model.

溶鋼に合成スラグを添加し, 処理後目標温度に応じた量の Al をあらかじめ投入し, [Al] 濃度を高めた状態から酸素を供給した.

3. 実験結果

3.1 溶鋼昇熱処理中の成分変動

処理中の [Al], [Si], [Mn] の成分推移の代表例を Fig. 2 に示す. 処理条件は酸素供給速度 $0.18 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$, ランス湯面間距離 300 mm , 攪拌アルゴン流量 $0.015 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$ である. 初期のアルミニウム酸化速度は, ほぼ一定で酸素供給速度と化学量論的に対応するが, 中期から徐々に低下し末期には [Si], [Mn] の酸化が著しくなった. [Si], [Mn] が酸化を開始するときの溶鋼中の [Al] 濃度は 0.1% 以上あり, 単純に熱力学的考察だけではこの現象は説明できない.

また, 処理前後の [Si], [Mn] の成分変化を Fig. 3

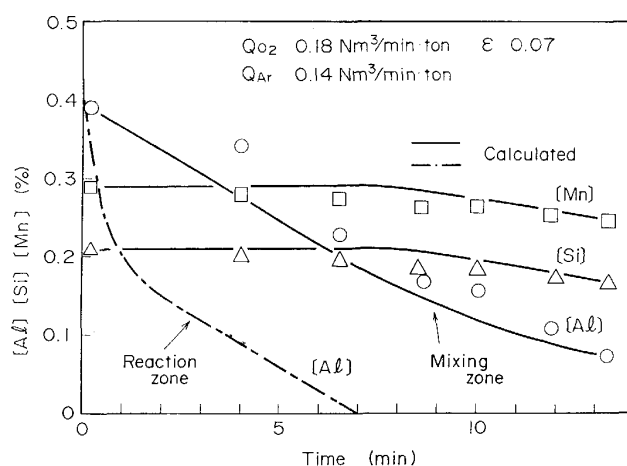


Fig. 2. Composition change of molten steel during oxygen blowing.

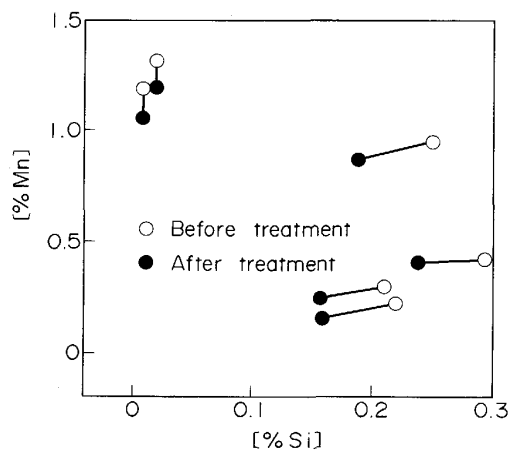


Fig. 3. Composition change during oxygen blowing.

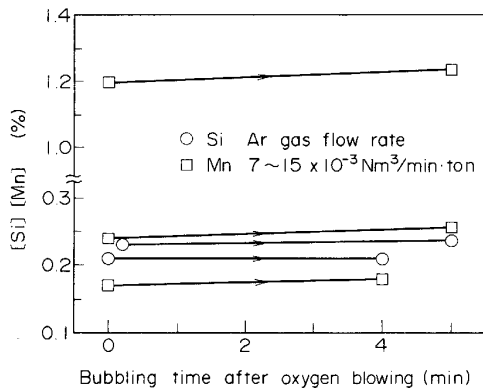


Fig. 4. Composition change of molten steel during bubbling.

に示す。[Si] と [Mn] の酸化比率は、一定値ではなく [Si] と [Mn] の濃度に応じて変化した。すなわち、[Si] が低い場合には [Mn] の酸化ロスがおおきく、[Si] が高い場合には [Mn] の酸化ロスが小さくなった。

3.2 昇熱後のバブリング中の成分変動

酸素吹込み後には昇熱によって生じたアルミナ介在物を浮上させ、溶鋼の清浄性を確保するため 3~4 min のバブリングを行っており、その時の成分推移例を Fig. 4 に示す。酸素供給後にはスラグ中に SiO_2 および MnO が増加しているため、バブリングによってスラグから還元され、[Si], [Mn] が増加すると予想された。しかし、本条件では 3~4 min 程度のバブリングを行っても、[Si], [Mn] の成分変動はほとんど認められなかった。この理由としては、酸素供給後の溶鋼中の Al 濃度が低くスラグを還元する力が小さいこと、バブリングによるスラグとメタル間の物質移動速度があまり大きくないこと、が考えられる。

4. 反応モデルと考察

4.1 反応モデル

溶鋼昇熱を目的に上吹きランスより供給する酸素は大部分が Al の酸化反応に使用されるが、火点への Al 供給速度が上吹き酸素供給速度よりも低くなると、酸素との親和力が低い [Si], [Mn] の酸化が生じると予想される。そこで、成分、温度挙動の把握を定量化するために酸化反応モデルを展開し、溶鋼攪拌や酸素上吹き供給条件等の諸条件の影響を考察した。

転炉については、浅井ら⁶⁾ および岸本ら⁷⁾ によって酸化反応モデルが提案されており、今回はそれを参考にして、取鍋溶鋼昇熱での反応モデルを組み立てた。

酸素ランス直下の反応領域・それ以外の混合領域という二つの領域を想定し、各領域について完全混合を仮定

して物質収支をとると、(1)~(4)式を得る。

(反応領域)

$$\begin{aligned} \text{(物質収支)} \quad dC_R^i/dt = \varepsilon \cdot W \cdot (C_M^i - C_R^i)/V_R \\ - N^i \cdot K^i \cdot a \cdot Q \quad \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(熱収支)} \quad dT_R/dt = \varepsilon \cdot W \cdot (T_M - T_R)/V_R \\ + b^i \cdot K^i \cdot a \cdot Q/C_p \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

(混合領域)

$$\begin{aligned} \text{(物質収支)} \quad dC_M^i/dt = \varepsilon \cdot W \cdot (C_R^i - C_M^i)/V_M \\ \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(熱収支)} \quad dT_M/dt = \varepsilon \cdot W \cdot (T_R - T_M)/V_M - f \\ \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ただし、 V : 溶鋼重量 (t), C : 濃度 (—), T : 温度 ($^{\circ}\text{C}$), W : 溶鋼循環速度 (t/min), Q : 酸素供給速度 ($\text{Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$), N^i : i 成分 1 mol 当たりの重量 (t/mol), K^i : 酸素 1 mol と反応する i 成分 mol 数 (—), a : 酸素の単位体積当たりの mol 数 (mol/Nm^3), b^i : i 成分 1 mol 当たりの酸化反応熱 (kcal/mol), f : 放熱速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), C_p : 溶鋼比熱 ($\text{kcal}/\text{t} \cdot ^{\circ}\text{C}$),

ε : 反応領域の取鍋内全領域に対する体積比,

添え字 R : 反応領域, M : 混合領域, i : 成分 (Al, Si, Mn)

(1)~(4)式の連立微分方程式を前進差分法により解いた。

4.1.1 反応領域の大きさ

反応領域の体積比 (以下 ε で示す) は、上吹きランスの酸素吹付け強さによって決まり、溶鋼へこみ深さ (L/L_0) すなわち上吹き攪拌動力の関数であると考えた。本報告では L/L_0 の関数として取り扱い、実験データと適合するようにパラメーターフィッティングした。なお、 L/L_0 は運動エネルギー収支式⁸⁾ (5)と取鍋内溶鋼深さ (L_0) を用いて整理した。

$$\begin{aligned} (L/H) \cdot 20 \{ (L+H)/H \}^2 = k^2 \cdot M_j / (2 \cdot \pi \cdot g \cdot \rho \cdot H^3) \\ \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

ただし、 L : 上吹きガスによる溶鋼へこみ深さ (m),

L_0 : 取鍋内溶鋼深さ (m),

H : ランス湯面間距離 (m),

k : 定数 (—),

M_j : ノズル出口での上吹きガスの運動量 (kgm/s^2),

g : 重力加速度 (m/s^2),

ρ : 溶鋼密度 (kg/m^3)

4.1.2 反応領域への [Al], [Si], [Mn] の供給速度

バブリングの溶鋼攪拌によって反応領域へ [Al], [Si], [Mn] の供給が促進される。その供給速度は混合領域での [Al], [Si], [Mn] と溶鋼循環速度の積として計算することができる。すなわち、その供給速度を計

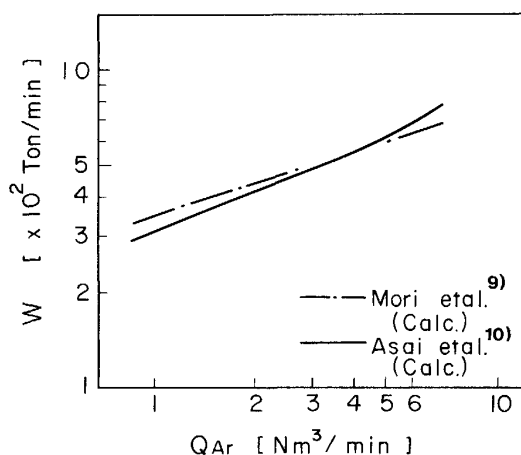


Fig. 5. Relationship between circulation rate and stirring gas flow rate.

算するためには溶鋼循環速度 (W) を評価する必要がある。ガス攪拌時の溶鋼循環速度の理論的導出は森ら⁹⁾、浅井ら¹⁰⁾ によって行われており、実機条件に合わせ計算を行った。森ら・浅井らの理論式に基づいた計算結果を Fig. 5 にしめすが、両者はほぼ一致しており、ここでは森らの (6), (7) 式を用いて、溶鋼循環速度を推定した。

$$W = 0.06 \cdot \rho \cdot 1.17 \cdot \{Q_{Ar} \cdot g \cdot H_L \cdot (\pi \cdot D^2/4)\}^{0.339} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$D = 0.37 \cdot H_L \quad \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 W : 溶鋼循環速度 (t/min)

Q_{Ar} : 溶鋼攪拌アルゴンガス流量 (Nm³/s)

H_L : アルゴンガス吹込み深さ (m)

D : 円筒プラムゾーン径 (m)

ここで、取鍋内で循環する溶鋼のすべてが酸化反応領域を通過するわけではないと考えた。そこで、循環溶鋼の反応領域への供給割合は反応領域の取鍋内全領域に対する体積比 (ϵ) と等しいとし、反応領域の溶鋼循環量は $\epsilon \cdot W$ で表すことができると仮定した。

4.1.3 [Al], [Si], [Mn] の酸化反応割合

反応領域での各成分の酸化反応割合を計算するために以下の二つの仮定を置いた。

(1) 反応領域では、以下の (8)~(10) 式で示す平衡条件にそって反応が生じており、鉄の酸化反応は無視できるほど小さいとした。

$$\log [\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3 = -64900/T + 20.63^{11)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\log (a_{\text{SiO}_2}/[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2) = -30410/T + 11.59^{11)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\log (a_{\text{MnO}}/[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}])$$

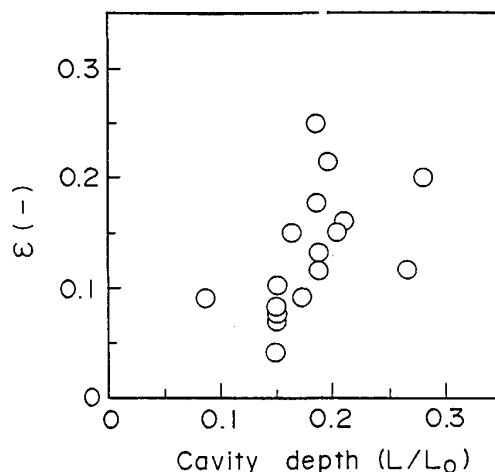


Fig. 6. Effect of cavity depth on volumetric fraction of reaction zone in ladle.

$$= 12760/T - 5.64^{11)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(2) 反応領域での [Al], [Si], [Mn] から (8)~(10) 式を用い平衡酸素を計算し、三つの平衡酸素濃度 (O_{Al} , O_{Si} , O_{Mn}) のうち最小値を示す成分が、優先的に供給酸素と反応するとした。

[Al] より酸素との親和力の小さい [Si] または [Mn] の酸化反応が進む理由は、取鍋内溶鋼の混合領域の [Al] が低下し、反応領域への [Al] 供給速度が酸素供給速度を下回った結果、反応領域での [Al] がトレースとなり、 O_{Al} が O_{Si} , O_{Mn} よりも大きくなるためと考えられる。

ところで、[Si] と [Mn] との酸化順位は O_{Si} と O_{Mn} の大小で決められると仮定したので、Mn に対する Si の優先酸化条件は (11) 式となる。

$$O_{Si} < O_{Mn} \quad \dots\dots\dots (11)$$

これを、(9)(10) 式を使って変形すると (12) 式を得る。

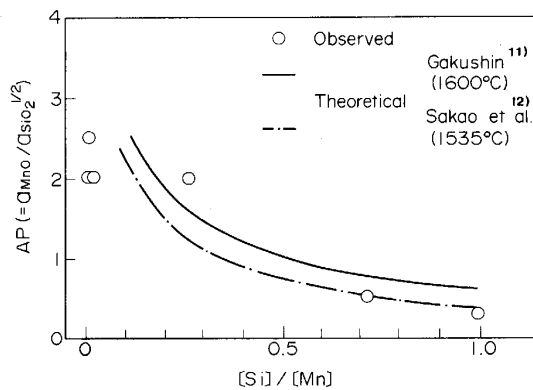
$$a_{\text{MnO}}/(a_{\text{SiO}_2})^{1/2} > f(T) \cdot [\% \text{Mn}]/[\% \text{Si}]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $f(T)$ は (9), (10) 式の温度関数項の変形式である。

(12) 式の左辺 $a_{\text{MnO}}/(a_{\text{SiO}_2})^{1/2}$ を活量パラメーター (AP) と定義した。AP は [Si], [Mn] の関数であり実機での [Si], [Mn] の酸化挙動と適合するようにパラメーターフィッティングした。

4.1.4 パラメーターと操業条件との関係

AP は主に [Si], [Mn] の酸化挙動を支配し、[Al] の酸化挙動に与える影響は小さい。ここではじめに AP を一定とおき、酸素吹込み後の [Al] 濃度の実測値とモデル計算値とが一致するように、 ϵ を試行錯誤的に変え、各操業条件での最適値を得た。つぎに、得られた ϵ を

Fig. 7. Relationship between AP and $[Si]/[Mn]$.

用いて酸素吹き込み後の $[Si]$, $[Mn]$ 濃度の実測値とモデル計算値が一致するように AP の最適値を同様に求めた。

このようにして求めた ε は Fig. 6 にしめすように L/L_0 で整理でき、 L/L_0 とともに増加した。

ここで、同一 L/L_0 に対して ε のばらつきが大きいのは、溶鋼昇熱処理中の上吹き酸素ランスの溶損およびバブリングによる湯面の揺動によりランス湯面間距離の見積りに誤差が生じたためと考えられる。

また、 AP (活量パラメーター) は Fig. 7 に示すように $[Si]$ と $[Mn]$ の濃度比で整理でき、 $[\% Si]/[\% Mn]$ とともに減少した。また、熱力学的に計算された $[Si]$ の $[Mn]$ に対する優先酸化条件式である (12) 式 (1600°C での計算値) とほぼ一致した。また、 $[Al]$, $[Si]$, $[Mn]$ の複合脱酸についての坂尾ら¹²⁾ の報告 (1535°C) も図中にプロットしたが、本研究結果とほぼ同じ傾向を示すことがわかる。

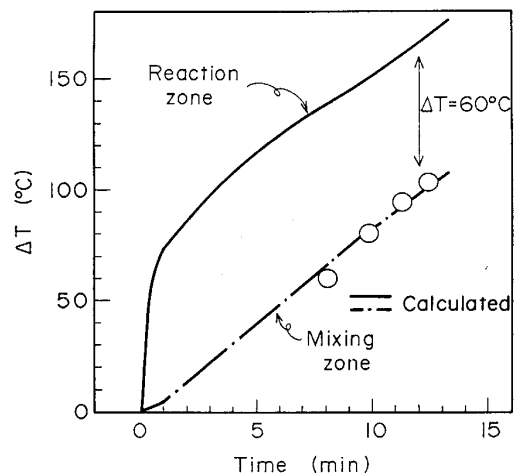
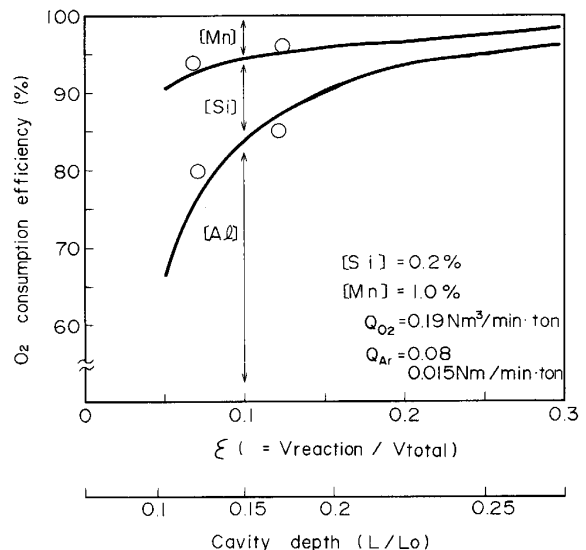
また、 AP が高い値をとるときに計算値からずれるのは、 $[Si]$ 濃度が低いところでは AP の変化が大きくなり誤差が生じやすいこと、 $Si-Mn$ 平衡から $Fe-Mn$ 平衡への移行が一部生じていることが原因と考えられる。

以上の結果、計算に必要なパラメーターが操業条件で推定することができた。

4.2 実験結果とモデル計算結果との対応

昇熱中の溶鋼成分の測定値をプロットした Fig. 2 に計算値の一例を示すが、反応領域の $[Al]$ は 7 min 後にゼロとなり、それ以後混合領域で $[Si]$, $[Mn]$ の酸化が開始されており、本モデルで酸化反応挙動が説明できることがわかった。

また、Fig. 2 の試験時に測定した温度と放熱速度 $f = 2.5^\circ C/min$ としたときの計算値を Fig. 8 に示す。測温結果と混合領域での計算結果とはよく一致した。また、

Fig. 8. Temperature increase of molten steel (ΔT) during oxygen blowing.Fig. 9. Effect of oxygen blowing condition on O_2 consumption efficiency.

反応領域と混合領域の温度差は本条件下では約 $60^\circ C$ あることがわかる。

4.3 $[Al]$, $[Si]$, $[Mn]$ の酸化反応割合と操業条件との関係

4.3.1 上吹き酸素供給条件の影響

上吹き酸素供給条件が $[Al]$, $[Si]$, $[Mn]$ の酸化反応割合に与える影響を計算した結果を Fig. 9 にしめす。 $[Al]$ の酸化反応割合 (以下、 Al 反応割合と略す) を高めるには、 L/L_0 を大きくすればよいことがわかる。

(5) 式を用いて L/L_0 を計算しランス湯面間距離とノズル径の両者が L/L_0 に与える影響を Fig. 10 に示した。酸素ランスの溶損を考慮すると、ランス湯面間距離を短くするよりもノズル径を絞ってガス線流速を高めた

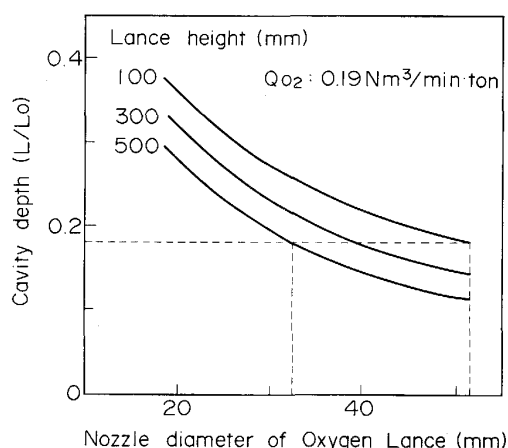


Fig. 10. Relationship between cavity depth and nozzle diameter.

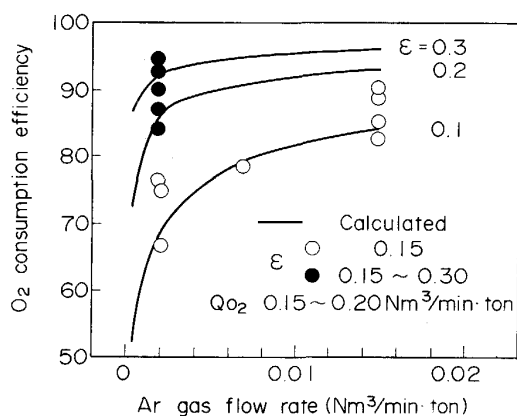


Fig. 11. Effect of Ar gas flow rate on O₂ consumption efficiency by Al.

ほうが効果的と考えられる。

Fig. 10 で酸素ガス配管の圧力に制約がないと仮定すると、ランス湯面高さが 500 mm のときに、100 mm と同じ上吹き効果を得るにはノズル径を約 2/3 にすればよいことになる。

4.3.2 攪拌アルゴン流量の影響

処理中の攪拌アルゴン流量は反応領域への [Al] の供給速度を決定する。そのため、反応領域で過酸化状態にならないようにするには、アルゴンガス流量を増やす必要がある。しかし、ガス流量を必要以上に増やすと溶鋼のあふれやスプラッシュの増加による地金付の増大、あるいはランス溶損量の増加をひきおこすため、必要最小限度のガス流量を決める必要がある。

(6)式に示したように、溶鋼循環速度は攪拌アルゴン流量の約 (1/3) 乗に比例するため、ガス流量向上による効果はあるものの小さいと予想された。

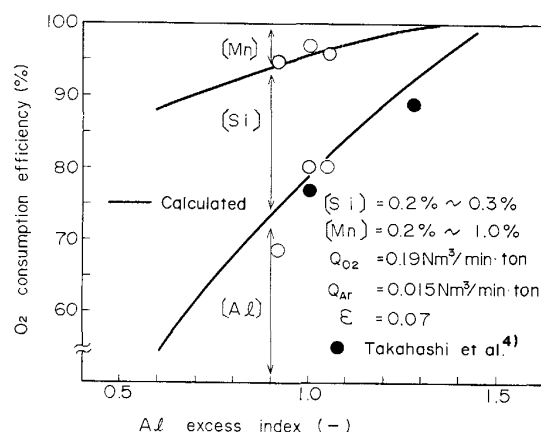


Fig. 12. Effect of Al excess index on O₂ consumption efficiency.

そこで、実際に攪拌ガス流量によって Al 反応割合の変化を実験データと反応モデルを用いた計算結果とを Fig. 11 に示した。

攪拌ガス流量が 0.002 Nm³/min·t 以下では攪拌ガス流量の増加させたときの効果が大きい。しかしながら、0.002 Nm³/min·t 以上では Al 反応割合は攪拌ガス流量とともにわずかに増加するが、むしろ酸素上吹き条件、すなわち ε により支配されるといえる。

4.3.3 Al 過剰指数の影響

高橋ら⁴⁾は Al 過剰指数を、処理中に Al を連続投入したときの Al と酸素の供給速度の化学量論比として定義している。しかし、本報告では、Al を処理前に一括投入するため、処理直前の溶鋼中の [Al] 量と全酸素供給量との化学量論比を Al 過剰指数として定義した。

Al 過剰指数によって [Al] との反応割合がどのように変化するかを反応モデルを用いた計算によって求めその結果を Fig. 12 に示した。ここで ε は試験条件から求めた L/L₀ の値と Fig. 6 から 0.07 とした。図中に高橋らのデータもプロットしたが、実験結果と計算値はよく一致し、Al 過剰指数を上げることによって [Al] 反応割合を高められることを本モデルを用いて説明することができた。

ただし、Al 過剰指数を高めた場合、処理後の [Al] が高くなることから、処理する鋼種の成分規格によって制限を受ける。

5. 結 言

取鍋内溶鋼の酸素上吹き昇熱時の [Al], [Si], [Mn] 優先酸化反応に着目して、実操業規模の実機テストを行った。そのテスト結果にもとづいて、酸化反応モデルを作成し、溶鋼攪拌用ガス流量や酸素上吹き条件による

[Al], [Si], [Mn] 酸化反応挙動を定量的に検討した。
それによって得られた知見は以下のとおりである。

(1) 本報告で構築した酸化反応モデルは実操業データをうまく説明でき、酸素上吹き昇熱時の [Al], [Si], [Mn] の酸化挙動を定量的に説明できることが明らかになった。

(2) 酸素上吹き条件は溶鋼のへこみ深さ (L/L_0) で評価できる。 L/L_0 が大きいほど [Al] の酸化が促進される。

(3) 溶鋼攪拌ガス流量は、溶鋼の循環速度を高めることによって、[Al] の酸化を促進することができた。[Si] [Mn] の酸化を抑制するために必要な最低攪拌ガス流量 (本試験条件では $0.002 \text{ Nm}^3/\text{min}\cdot\text{t}$) が存在し、それ以上のガス流量ではむしろ (2) の酸素上吹き条件の方が強く影響する。

文 献

- 1) 小舞忠信, 水上義正, 伊賀一幸, 楠 隆, 鈴木 真: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 238
- 2) 手塚英男, 星野東司, 米中栄三, 宮部修一: 鉄と鋼, **73** (1987), S 936
- 3) 青木裕幸, 武田欣明, 中島睦生, 迫村良一, 笹川正智, 半澤和文: 鉄と鋼, **71** (1985), S1086
- 4) 高橋稔昌, 中島睦生, 稲富俊隆, 笹川正智: 鉄と鋼, **72** (1986), S 244
- 5) 戸崎泰之, 黒川伸洋, 松村禎裕, 藤原清人, 樋口善彦: 鉄と鋼, **73** (1987), S 960
- 6) 謝 裕生, 渡辺吉夫, 浅井滋生, 鞭 巖: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 596
- 7) 岸本康夫, 竹内秀次, 仲村秀夫, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **72** (1986), S173
- 8) J. SZEKELY and N. J. THEMELIS: Rate Phenomena in Process Metallurgy (1971), p. 726 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 9) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2451
- 10) 赫 冀成, 浅井滋生, 鞭 巖: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1590
- 11) 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) (1968)
- 12) 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1494