

ステンレス鋼脱炭反応におよぼすスラグの影響

中尾 隆二*・田中 重典*・高野 博範*²

Effect of Slag on Decarburization Reaction of Stainless Steel Melt

Ryuji NAKAO, Shigenori TANAKA and Hironori TAKANO

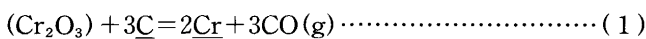
Synopsis : During the refining of stainless steel melt, changes of slag condition and composition, especially with chromium oxide, affect the decarburization rate. The experiments were carried out to evaluate the effect of top slag state (liquid and/or solid), and composition on the decarburization of stainless steel melt using 15kg induction furnace. Results were as follows :

1. In the range of high carbon content of melt of more than 0.5mass%, decarburization rate depends on (Cr_2O_3) content in slag, but is unaffected by addition of (MgO) and (Al_2O_3) less than 20mass%.
2. While, for the melt of carbon content less than 0.5mass%, decarburization rate becomes less than 1/4 of that in high carbon range ($>0.5\text{mass}\%$) and is not affected by slag composition.
3. With increase of the activity of (Cr_2O_3) in slag, the lower decarburization limit of carbon content by slag is decreased.

Key words : stainless steel ; decarburization reaction ; decarburization rate ; slag condition ; slag composition ; activity of (Cr_2O_3) ; final carbon content.

1. 緒言

ステンレス鋼脱炭では溶鋼中に供給された O_2 ガスにより溶鋼中[Cr]が酸化され、生成したCr酸化物が[C]と反応して、COガスを発生することで進行すると考えられる^{1)~3)}。反応式および平衡定数Kは総括的には生成Cr酸化物を Cr_2O_3 と仮定して、(1)、(2)式で表される⁴⁾。



$$\log K = \log(a_{\text{Cr}}^2 P_{\text{CO}}^3 / a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} a_{\text{C}}^3) \\ = -40,560/T + 25.43 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 a_{Cr} 、 a_{C} は溶鋼中[Cr]および[C]の活量、 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ は生成酸化物中 Cr_2O_3 の活量、 P_{CO} は雰囲気中のCOガス分圧(atm)、Tは溶鋼温度(K)を示す。

また脱炭反応の進行にともない[Cr]の酸化が避けられないために、スラグ中(Cr_2O_3)濃度が増大しスラグは液体から固体状態に変化する。この場合、脱炭反応におよぼすスラグの組成あるいは量の影響があると考えられるが、[C]濃度0.5mass%以上の高炭域に関するデータは示されていない。普通鋼での吹錬ではレススラグ化することで脱炭効率が向上することが報告されている⁵⁾⁶⁾、ステンレス鋼精錬では十分なデータはない。

[C]濃度0.2mass%以下の低炭域については大気圧下のデータとして鍋島ら⁷⁾はMgOフリースラグとして $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

スピネルの生成を防止し、Cr酸化量を低減できることを報告している。また減圧下に関しては、岩岡ら⁸⁾はスラグ中(Cr_2O_3)濃度を低下させることで、石原ら⁹⁾は(Cr_2O_3)濃度を10mass%程度にすることで脱炭速度を向上させることを報告している。著者ら¹⁰⁾もスラグ-メタルの強攪拌下でCaO-SiO₂系スラグで塩基度1.5~1.8で(Cr_2O_3)濃度を15~20mass%とすることで脱炭速度が向上する知見を得ている。また田岡ら¹¹⁾は Al_2O_3 、 CaF_2 の添加によりスラグの流動性を確保することで脱炭速度が向上することを示している。

しかし、これらの組成はいずれも低炭域のデータであり、かつ定性的な知見であることから、スラグによる脱炭を促進するための知見となっていない。したがって、ステンレス鋼精錬での脱炭速度の向上をはかるスラグ条件の検討が必要である。

そこで、ステンレス鋼脱炭反応におよぼすスラグ組成の影響およびスラグの液体、固体状態の影響を調査する目的で実験を実施した。本報ではこれらの実験結果をまとめ、脱炭反応を促進するスラグの条件について検討した結果を述べる。

2. 実験装置および実験方法

実験には15kg高周波誘導溶解炉を用いた。Fig. 1に実験装置の概略図、Table 1に実験条件、Table 2に実験に使用

平成5年4月19日受付 平成5年9月10日受理 (Received on Apr. 19, 1993; Accepted on Sep. 10, 1993)

* 新日本製鉄(株)光技術研究部 (Hikari R & D Lab., Nippon Steel Corp., 3434 Oaza-Shimata Hikari 743)

* 2新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)

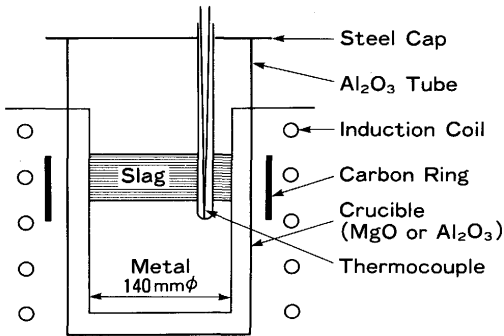


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Item		Conditions				
1. Metal	weight	15 kg				
	composition (mass%)	C	Si	Mn	Ni	Cr
		0.25~0.40	0.1	0.4	8.5	19.0
0.70~1.10	0.1	0.4	8.5	19.0		
2. Weight of slag addition	1000, 1500 g					
3. Temperature	1953~1993K					
4. Atmosphere	Air or Ar					
5. Reaction time	60~300 min (3600~18000 sec.)					

Table 2. Initial slag compositions for experiments.

		Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
A	mass %	10~70	10~50	10~35	0, 15~20	0, 15~20	1.1~1.4
	mol %	2~40	20~40	10~30	0, 20~35	0, 10~15	—
B	—	100	0	0	0	0	—

したスラグ組成を示す。本実験では従来の知見をカバーする領域を選び、Cr₂O₃-CaO-SiO₂系でCaO/SiO₂=1.1~1.4を基本組成とし、融体化を促進する組成としてAl₂O₃の添加、固化を促進する組成としてMgOの添加を行った。またCr₂O₃濃度の影響についての調査も行った。用いたスラグは合成スラグで、予め黒鉛ルツボを用いてプリメルト後、1mm径以下に破碎して使用した。

メタルは0.1Si-0.4Mn-8Ni-19Cr(mass%)銅を基本組成とし、高炭域の脱炭では初期[C]濃度を0.7~1.1mass%、低炭域の脱炭では0.25~0.40mass%として2段階に分けて実験を行った。また使用したルツボは(Al₂O₃)添加スラグではAl₂O₃ルツボを、それ以外の実験ではMgOルツボ(いずれも市販品、ニッカトー(株)製)で内径140mmφのルツボを使用した。

実験はメタルを所定の温度、組成に調整した後、スラグを添加した。添加量は1000, 1500gの2水準で、スラグ添加時を時刻0とし、5~15min毎にサンプリングを行い分析に供した。分析はSi, Mn, Cr, Niは発光分光分析, C, Oは赤外線燃焼法により行った。

実験時間は100mass%Cr₂O₃添加実験では300min, それ以外の実験では60~120minで行い、また実験温度は1700°C

(1973K)一定狙いとしたが、実績は1680~1720°C(1953~1993K)の範囲であった。なお雰囲気は大気とArの2水準で行ったが、両者の差は認められなかった。

3. 実験結果

3.1 スラグによる脱炭反応挙動

Fig. 2に100mass%Cr₂O₃を添加した時のメタル中の[C], [Cr]の推移を示す。Cr₂O₃の添加直後より[C]の低下および[Cr]の上昇が認められる。本実験では酸素の供給がCr₂O₃からのみであり、前述の(1)式で表されるように、スラグより脱炭に必要な酸素が供給され、反応が進行すると考えられる。また図中の[Cr]の変化量は(1)式の反応より[C]変化量から計算される値より若干大きい。例えば20minでは脱炭量より上昇する[Cr]濃度は1.7mass%であるのに対し、実際には2.1mass%の増加であり、残りはCr₂O₃の解離による[O]濃度の増大およびFe, Mn等の酸化に使用されたことによると考えられる。

Fig. 3に3種類のスラグを用いた場合の[C]濃度とT.[O]濃度の関係を示す。いずれのスラグでも、[C]濃度の低下にともないT.[O]濃度は上昇し、[C]-T.[O]濃度の関係に差は認められず、両者の関係はほぼC+O=CO(g)の反応平衡に近似して変化する。

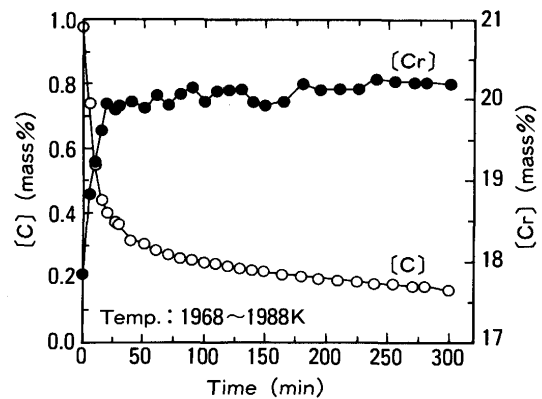


Fig. 2. Change of [C] and [Cr] contents by addition of 100mass%Cr₂O₃.

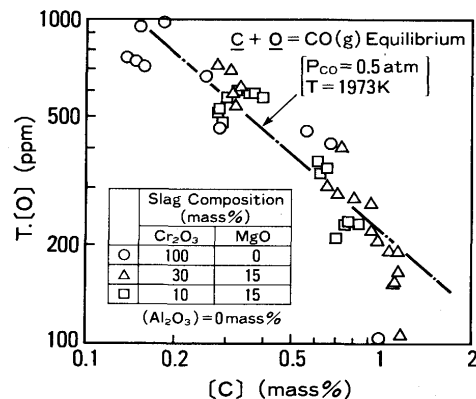


Fig. 3. Relation between [C] content and [Cr] content.

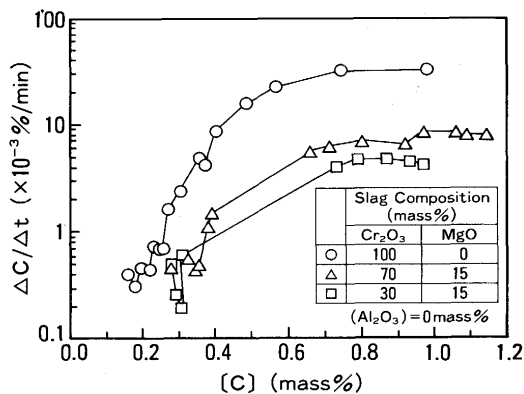


Fig. 4. Influence of slag composition on the relation between [C] content and decarburization rate.

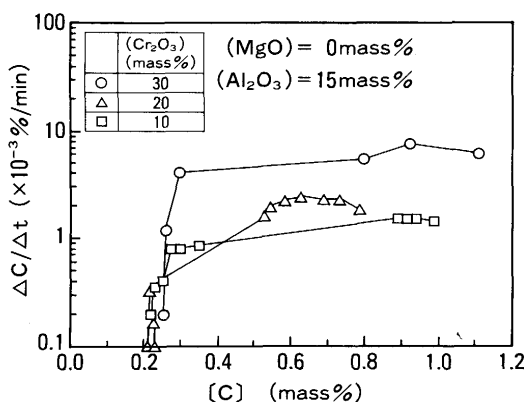


Fig. 5. Influence of slag composition on the relation between [C] content and decarburization rate.

Fig. 4, Fig. 5に[C]濃度と脱炭速度の関係におよぼすスラグ組成の影響を示す。なお $\Delta C/\Delta t$ は各サンプリング間の脱炭量を時間間隔で割った値であり、また図中のデータは同一組成のスラグを用いた場合の高炭域と低炭域の実験結果を結合して示す。図より脱炭反応は2段階に分けられる。つまり $[C] \geq 0.5 \text{ mass\%}$ の高炭域では脱炭速度は[C]濃度に依存せず一定レベルであり、0次の反応と考えられる。また $[C] \leq 0.4 \text{ mass\%}$ の低炭域では急激な脱炭速度の低下が認められ、かつ脱炭速度に対するスラグ組成の影響が小さくなる傾向にある。

3・2 脱炭速度におよぼすスラグ組成および[C]濃度の影響

Fig. 6, 7に脱炭速度におよぼす(Cr₂O₃), (MgO)濃度の影響を示す。なお脱炭速度は脱炭開始から60~90minの間で脱炭速度が安定し、ほぼ一定と見なされる範囲での平均脱炭速度である。

[C] $\geq 0.5 \text{ mass\%}$ の高炭域の脱炭速度は(Cr₂O₃)濃度の増加により大きくなる傾向があり、(MgO)濃度の影響は小さい。なお(Al₂O₃)濃度の影響も小さいことが確認された。またFig. 6よりMgO・Cr₂O₃スピネルを形成する組成(~75 mass%Cr₂O₃の△印)で他に比べ脱炭速度が小さくなる傾向がある。一方[C] $\leq 0.4 \text{ mass\%}$ の低炭域の脱炭速度は高炭域に比べ1/4以下と小さく、かつスラグ組成の影響はほとんど

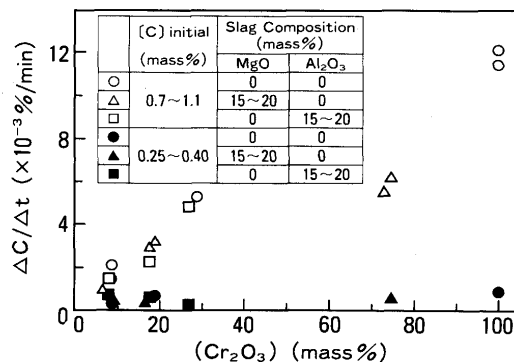


Fig. 6. Influence of (Cr₂O₃) content in slag on decarburization rate.

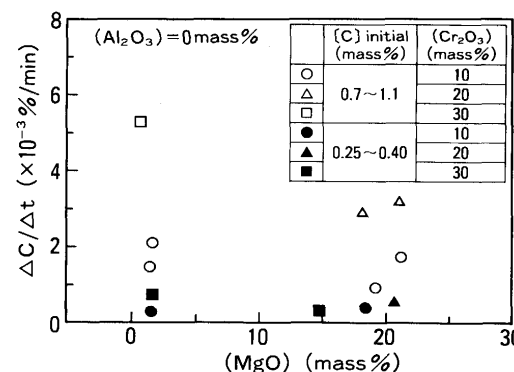


Fig. 7. Influence of (MgO) content in slag on decarburization rate.

認められない。

3・3 脱炭速度におよぼすスラグ量の影響

Fig. 8に脱炭速度におよぼす添加スラグ量の影響を示す。脱炭速度におよぼすスラグ量の影響は小さい。本実験ではスラグ添加量1000gにおいても完全に脱炭するのに必要な酸素量の2倍以上を有しており、かつ攪拌力が小さく、反応界面積がルツボ内径より決まるスラグーメタル界面積で決まると考えられることから、本実験条件下ではスラグ量の影響は小さいものと考えられる。

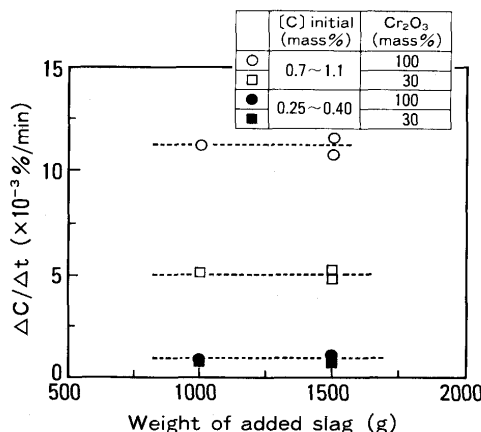


Fig. 8. Influence of weight of added slag on decarburization rate.

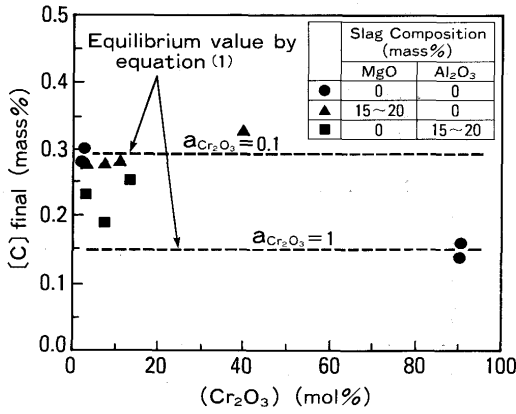


Fig. 9. Influence of (Cr₂O₃) content in slag on final carbon content.

3・4 脱炭到達値におよぼすスラグ組成の影響

Fig. 9に低炭域の脱炭実験での [C] 到達値におよぼす (Cr₂O₃) 濃度の影響を示す。図中には前述の (1), (2) 式より a_{Cr₂O₃} = 0.1, 1.0 として算出した [C] 到達値を示す。なお P_{CO} は Fig. 3 の結果より 0.5atm とした。

図より同一 (Cr₂O₃) 濃度では (MgO) 添加スラグに比べ、(Al₂O₃) 添加スラグの方が到達値が低下する傾向にある。また本実験の到達値は (2) 式のほぼ a_{Cr₂O₃} = 0.1~0.5 の範囲にある。

4. 考察

4・1 脱炭速度におよぼすスラグ状態の影響

Fig.10に脱炭速度におよぼすスラグの計算固相率¹²⁾の影響を示す。スラグの計算固相率は熱力学データベース¹³⁾を基に SOLGASMIXを用いた平衡計算¹⁴⁾より算出した値である。高炭域では計算固相率の増大とともに、脱炭速度も大きくなる傾向を示す。また低炭域の脱炭速度におよぼす計算固相率の影響は小さい。前述したように高炭域の脱炭速度は (Cr₂O₃) 濃度の増大とともに大きくなり、計算固相率も大きくなることから、見かけ上脱炭速度におよぼす固相率の影響が出たと考えられる。

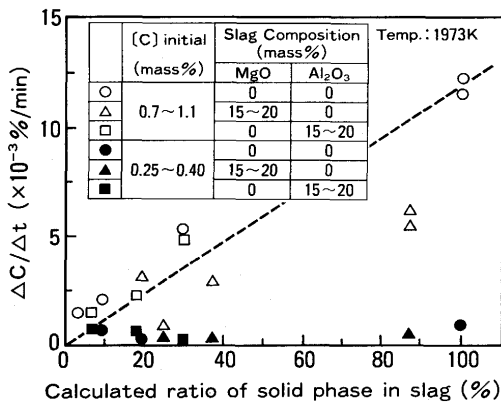
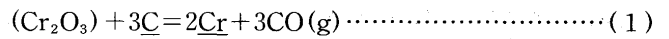


Fig. 10. Influence of calculated ratio of solid phase in slag on decarburization rate.

したがって、本実験より高炭域のスラグによる脱炭速度はスラグの液体、固体の状態に影響されず (Cr₂O₃) 濃度の影響が大きいこと、および低炭域ではスラグ状態、スラグ組成の影響は非常に小さいことが確認された。なお (MgO) 含有スラグで脱炭速度が他に比べ小さくなるのは、(MgO) が MgO-Cr₂O₃ スピネルを形成し (Cr₂O₃) の活量を低下させることによると考えられる。

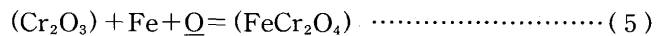
次に、Fig. 4 で示した 100mass% Cr₂O₃ を用いた脱炭で [C] ≤ 0.5mass% で次第に脱炭速度が低下する傾向が認められた。この要因に (Cr₂O₃) 表面への二次酸化物の生成が考えられる。そこで二次酸化物として FeCr₂O₄ を考え、平衡計算より生成の可否を検討した。

本実験のスラグによる脱炭は (1) 式、FeCr₂O₄ の生成反応は (5) 式で与えられ、標準自由エネルギー変化 ΔG° および生成自由エネルギー変化 ΔG はそれぞれ (3), (4) 式および (6), (7) 式で与えられる⁴⁾。



$$\Delta G^\circ = 776.6 - 0.487T \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{ a_{Cr}^2 \cdot P_{CO}^3 / a_{Cr_2O_3} \cdot a_C^3 \} \dots\dots\dots (4)$$



$$\Delta G^\circ = -179.5 + 0.067T \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{ a_{FeCr_2O_4} / a_{Cr_2O_3} \cdot C_{Fe} \cdot a_O \} \dots\dots\dots (7)$$

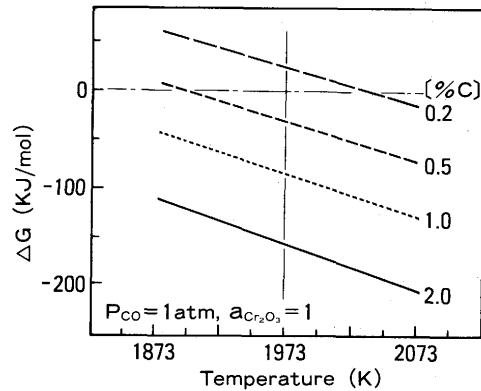


Fig. 11. Relation between temperature and ΔG for decarburization reaction by Cr₂O₃.

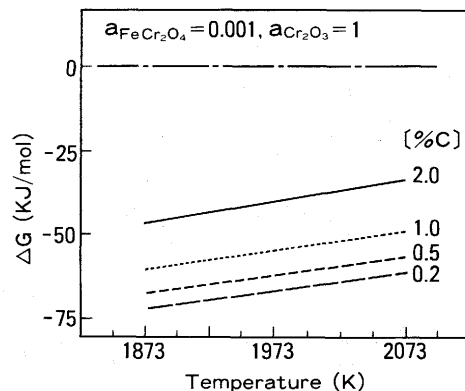


Fig. 12. Relation between temperature and ΔG for decarburization reaction by FeCr₂O₄.

ここで、メタル組成を0.1Si-0.3Mn-8Ni-18Cr-0.05O (mass%)として、 $T-\Delta G$ の関係を求める計算を行った。計算結果をFig.11およびFig.12に示す。(Cr₂O₃)による脱炭反応は1700°C、 $a_{Cr_2O_3}=1$ 、 $P_{CO}=1atm$ では[C]=0.3mass%まで可能である。また $a_{FeCr_2O_4}=0.001$ の条件では[C]濃度に関係なくFeCr₂O₄の生成が可能である。したがって、脱炭処理時にFeCr₂O₄が生成し、脱炭反応の進行を遅滞させる可能性があるかと推察される。なお100mass%Cr₂O₃添加実験時のスラグ-メタル界面のCMA観察でメタル側界面にCr, Fe, Mnの酸化物層が形成されていることが確認された。

4・2 脱炭到達値についての平衡論的検討

Fig. 9 に示した[C]到達値についてCr酸化物活量の影響を検討した。Fig.13に $a_{Cr_2O_3}$ と[C]到達値の関係を示す。図中の点線は(1)式より $P_{CO}=0.5, 1.0atm$ として算出した値である。なお $a_{Cr_2O_3}$ の値は実験後スラグ組成より計算熱力学的手法にて算出した値¹²⁾である。

図より本実験の[C]到達値は(Cr₂O₃)の活量の増大により低下することがわかる。また $P_{CO}=0.5atm$ より上側にあるデータが多い理由は、1)脱炭速度が遅いため本実験時間内では脱炭反応が完全に平衡に達していないこと 2)反応界面であるスラグ-メタル界面にFeやMn等の二次酸化物が生成したこと等が考えられる。

4・3 スラグによる脱炭反応モデル

含クロム溶鋼の脱炭反応は本実験のような温度一定の条件下では一般に、[C]≤0.5mass%の高炭域では酸素供給律速、[C]≤0.3mass%の低炭域では[C]移動律速とされている¹⁵⁾。本実験でもその傾向が認められた。つまり脱炭速度は高炭域では(Cr₂O₃)濃度に依存し、低炭域では(Cr₂O₃)濃度に依存せずほぼ一定である。

そこで高炭域の脱炭について本実験条件に合わせて解析を試みた。Fig.14に本実験のスラグによる脱炭モデルを示す。脱炭反応はスラグ-メタル界面で進行すると考えられ、また反応が酸素供給律速とすれば、メタル側界面での移動はスラグ側界面に比べ非常に大きいと考えられるので、図に示すようなスラグ側界面での濃度勾配が考えられる。この

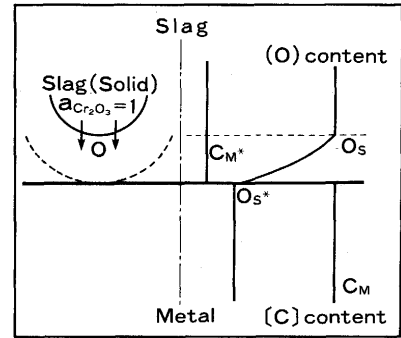


Fig. 14. Model of decarburization reaction by slag.

濃度勾配より脱炭速度式として(8)式が成り立つ。

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot \frac{12}{16} (O_s - O_s^*) \dots\dots\dots (8)$$

ここで、Cは[C]濃度、tは時間、kは脱炭反応速度定数、 O_s はスラグ中bulkのO濃度、 O_s^* はスラグ側反応界面のO濃度を示す。

次に脱炭反応式は(9)式で与えられ、反応界面では平衡が成り立つと考えられ、反応平衡定数 K_{CO} について(10)式が成り立つ。また反応界面のO濃度 O_s^* がOの活量に等しいとすれば本実験条件下では(11)式が導出される。

$$\underline{C} + \underline{O} = CO(g) \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_{CO} = \log \frac{P_{CO}^*}{a_{C^*} \cdot a_{O^*}} = 1160/T + 2,003 \dots\dots\dots (10)$$

$$O_s^* = a_{O^*} = \frac{P_{CO}^*}{K_{CO} \cdot a_{C^*}} = \text{一定} \dots\dots\dots (11)$$

また本実験のスラグはFig.13に示したように(MgO)含有スラグを除き $a_{Cr_2O_3} \approx 1$ と近似できることから、bulkスラグ中のO濃度 O_s をスラグ中(Cr₂O₃)の活量 $a_{Cr_2O_3}$ に比例すると考えることができる。したがって、(Cr₂O₃)をスラグ中(Cr₂O₃)濃度、Sをスラグの固相率とすれば、本実験のスラグでは(12)式が成り立つと考えられ、(13)式が導出される。

$$O_s \propto (Cr_2O_3) \propto S \dots\dots\dots (12)$$

$$-\frac{dC}{dt} \propto O_s \propto (Cr_2O_3) \propto S \dots\dots\dots (13)$$

上記解析より本実験のようにスラグから酸素を供給し、脱炭を進行させる場合には、高炭域では酸素供給律速が成り立ち、脱炭速度はスラグ中(Cr₂O₃)濃度に比例することが理解される。また低炭域ではメタル内の[C]移動律速となるために、スラグ組成の影響が小さいものと考えられる。なお脱炭反応モデル、律速段階については、さらに検討を加える必要がある。

4・4 スラグによる脱炭反応の促進

前述の解析でスラグ中の酸化物形態により脱炭速度および脱炭限界値が変化することが確認された。

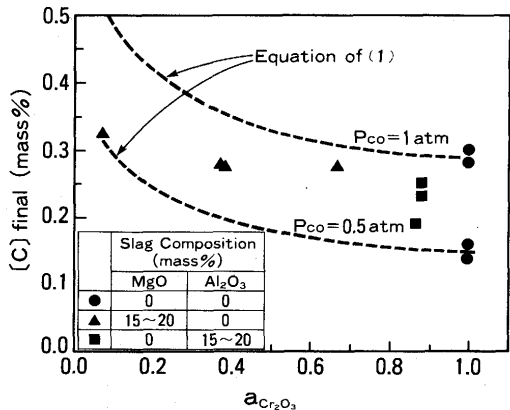
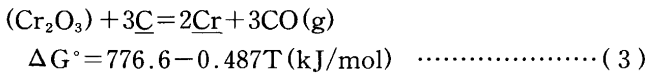
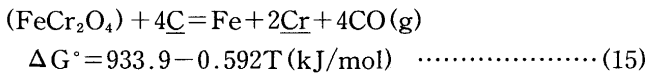
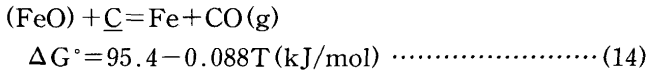


Fig. 13. Influence of activity of (Cr₂O₃) in slag on final carbon content.

そこで脱炭限界におよぼす酸化物形態の影響を平衡計算により検討した。ステンレス鋼の脱炭で酸化物として存在の可能性のあるFeO, FeCr₂O₄, およびCr₂O₃の3種類について算出した。各酸化物による脱炭反応およびΔG°は(14), (15)および(3)式で表される⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。



(14), (15), (3)式を用いて, 各脱炭反応のΔGを算出して比較評価を行った。計算ではメタル組成を0.1Si-0.3Mn-8Ni-18Cr-0.05O(mass%)とし, P_{CO}=1atm, T=1973Kの条件で酸化物の活量1.0として, [C]濃度の関係で算出した。計算結果をFig.15に示す。

図よりFeO, FeCr₂O₄, Cr₂O₃の順でΔGが負から正へ変わる[C]濃度が低く, この順で酸化物による脱炭を低炭素濃度まで行うことが可能であると考えられる。そこでFeOを用いた脱炭実験を行った。

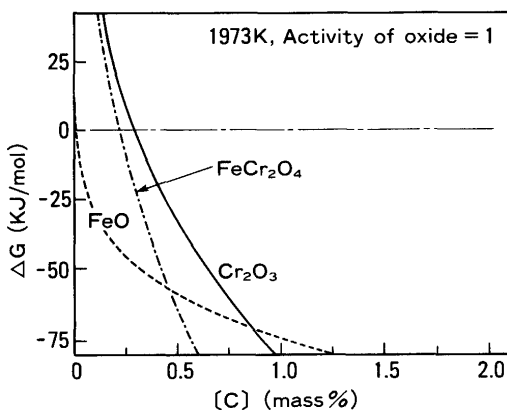


Fig. 15. Relation between [C] content and ΔG at activity of oxide = 1.

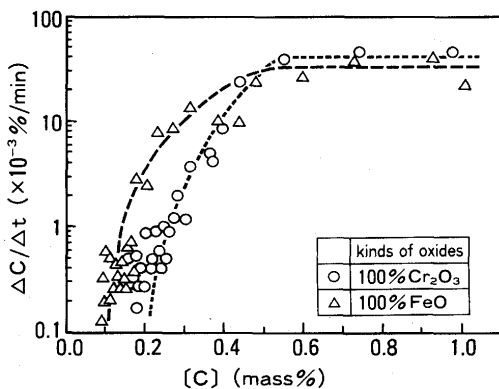


Fig. 16. Influence of kinds of oxides on the relation between [C] content and decarburization rate.

Fig.16にFeOを用いた実験について[C]濃度と脱炭速度の関係でCr₂O₃を用いた場合と比較して示す。なお実験条件はCr₂O₃の実験と同一の条件で行った。図より[C]≥0.5mass%の高炭域ではFeOとCr₂O₃による脱炭速度に大きな差はないが, [C]≤0.4mass%の低炭域ではFeOの方がCr₂O₃の場合より脱炭速度が大きく, かつ低炭素濃度側まで脱炭が進行している。

この結果は平衡計算結果に一致しており, 酸化物の形態制御あるいはFeO等の酸化物の添加によって, 低炭域の脱炭速度を向上させる可能性があることがわかる。

5. 結言

ステンレス溶鋼の脱炭反応におよぼすスラグの影響を調査する目的で15kg高周波誘導炉を用いて, 含(Cr₂O₃)スラグ添加, 静置実験を行い, 下記結果を得た。

(1)スラグによる脱炭は2段階に分けられ, 高炭域([C]≥0.5mass%)では脱炭速度は[C]濃度によらず一定レベルであり, 低炭域([C]≤0.4mass%)では急激な脱炭速度の低下が認められる。

(2)高炭域の脱炭速度はスラグの固体, 融体の状態に関係なく, (Cr₂O₃)の増加により大きくなり, (MgO)(Al₂O₃)濃度の影響は小さい。

(3)低炭域の脱炭速度は高炭域の1/4以下であり, スラグ組成の影響も小さい。またスラグによる脱炭の限界値は(Cr₂O₃)活量の増大により低下する。

(4)高炭域の脱炭反応は酸素供給律速を仮定した反応モデルにより説明でき, 酸素の供給速度がスラグ中(Cr₂O₃)濃度に比例するものと考えられる。

文 献

- 1) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, 63(1977), p.2094
- 2) 竹田誠一, 沢村栄男: 鉄と鋼, 63(1977), S531
- 3) 中西恭二, 大井 浩, 住田則夫: 鉄と鋼, 59(1973), p.1523
- 4) 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), (1984)
- 5) 喜多村実, 伊藤修三, 松井秀雄, 木村雅保: 鉄と鋼, 67(1981), S880
- 6) 栗栖 敏, 田代 清, 恵藤文二, 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二, 大久保静夫: 鉄と鋼, 65(1979), S735
- 7) 鍋島直樹, 野村 寛, 馬田 一, 江本寛治: 鉄と鋼, 72(1986), S175
- 8) 岩岡昭二, 大谷尚志, 垣内博之, 江島彬夫, 小口征夫, 矢野修也: 鉄と鋼, 63(1977), A1
- 9) 石原和雄, 阪根武良, 小玉 宏, 森重光之, 真目 薫: 鉄と鋼, 66(1980), S836
- 10) 中尾隆二, 竹内英麿, 有吉春樹: 鉄と鋼, 72(1986), S299
- 11) 田岡啓造, 野村 寛, 駒村宏一, 江本寛治, 数土文夫, 藤井徹也: 川崎製鉄技報, 17(1985), p.202
- 12) 山田 亘: 私信
- 13) G.Erikson: Acta. Chem. Scand., 25(1971), p.2651
- 14) H.Gaye, J.Lehmann, T.Matsumiya and W.Yamada: Proc. 4th Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, (1992), p. 103
- 15) 例えば, 第3版鉄鋼便覧II(日本鉄鋼協会編)(1979), [丸善]など
- 16) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1977), [日刊工業新聞社]