

低硫鋼でのMnS析出におよぼす鋼中Zr酸化物の影響

澤井 隆*・若生 昌光*²・溝口 庄三*³

Effect of Zr-oxide Particles on the MnS Precipitation in Low S Steels

Takashi SAWAI, Masamitsu WAKOH and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : Combination of deoxidation, Zr addition after Mn-Si deoxidation, was applied for the dispersion of fine Mn-Si oxides which provide sufficient nucleation sites of MnS. It was revealed that Zr addition led to decrease in diameter and increase in specific gravity of oxides by forming MnO-SiO₂-ZrO₂ complex oxides, resulting in the suppression of floatation. Thus, higher number of oxides and MnS is obtained in Mn-Si-Zr deoxidation than in Mn-Si deoxidation. Both model calculation and experiments were conducted to clarify the upper limit of Zr amount for the formation of MnO-SiO₂-ZrO₂ complex oxides, without complete reduction of MnO-SiO₂ by Zr, and calculated results yielded in good agreement with experimental ones. Moreover, both results indicate that Zr addition has wider range of amount than Al addition for obtainig complex oxide : MnO-SiO₂-X.

Key words : low carbon steel ; inclusion ; precipitation ; manganese silicate ; zirconia ; manganese sulphide ; deoxidation.

1. 緒言

近年、鋼中酸化物の粒径や分布、組成を制御することにより、鋼の凝固後に析出物の析出核として作用させ、材質を向上させようとする考えが、著者らを含むグループから提案されている¹⁻⁵⁾。

このなかで、著者らは特に酸化物がMnSの不均質核生成の析出核として作用することに着目し、酸化物とMnS析出の関係について検討してきた。前報⁶⁾では、酸化物へのMnS析出機構を検討し、低硫鋼においてMnSの析出核となりやすい酸化物は、Mn-Si複合酸化物やMn-Al複合酸化物であることを示した。

一方、MnSの析出核として有効に作用する酸化物の組成を明確にした後は、析出核となる酸化物そのものを微細に分散させる条件を見いだす必要がある。上島ら⁷⁾は、脱酸元素を種々変えた小型溶解実験を行ない、鋼中の酸化物個数が、同一添加脱酸元素濃度で比較すると、Ti<Al<Y<Zr<Ce<Hfの順で増加することを報告している。しかしながら、この理由については詳しく検討されていない。また、MnS析出核となりやすいMn-Si酸化物等は、凝集体しやすい傾向にあり、微細分散には不適である。したがって、MnSの微細分散のためには、MnS析出核となりやすい酸化物と微細分散しやすい酸化物を、複合脱酸により複合酸化物と

して分散させることが有効であると予想される。

本研究では、上島ら⁷⁾の実験結果に基づき、まず酸化物が微細に分散しやすい脱酸元素としてZrを取り上げ、微細分散の機構を明らかにすることを目的とした。更に、MnSの析出核となりやすいMn-Si酸化物と微細分散しやすいZr酸化物(ZrO₂)を共存させるための組成制御技術について、熱力学計算と実験の両面から検討した。

2. 試験方法

2・1 酸化物分散におよぼす脱酸元素の影響

2・1・1 インゴット中の酸化物個数

まず、1 kgの高純度電解鉄をAr雰囲気下で、30kHz、30 kWの高周波誘導溶解炉で溶解した。坩堝はマグネシア製を用いた。1570°Cで炭素、硫黄成分を調整後、酸素源として酸化鉄(Fe₂O₃)を添加した。その後、Mnと必要に応じてSiを添加し、更にZr、TiまたはAlを添加してから30s間保持した後、炉内で冷却した。Zr、TiまたはAl添加量は50から500 ppmまで変化させた。成分の分析結果をTable 1に示す。炉内で冷却した直径50mm×高さ70mmのインゴットの下端より20mmの位置の中心部から15mm四方のサンプルを切り出し、鏡面研磨後、二次元X線マイクロアナライザー(以後、CMAと略す)で解析した。測定・解析条件は前報⁶⁾と同じで

平成8年1月8日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Jan. 8, 1996; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所(現:君津技術研究部)(Process Technology Research Laboratories, now Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

* 2 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所(現:大分技術研究部)(Process Technology Research Laboratories, now Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所(現:八幡技術研究部)(Process Technology Research Laboratories, now Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of specimens for the deoxidation experiments with various elements.

	(mass%)								
	C	Si	Mn	S	Ti	Zr	Al	N	O
T-1	0.12	0.19	0.95	0.0050	0.0100	0.	0.	0.0019	0.0013
T-2	0.12	0.19	0.95	<0.001	0.0090	0.	0.	0.0024	0.0012
T-3	0.10	0.18	0.92	0.0070	0.0072	0.	0.	0.0008	0.0030
T-4	0.11	0.18	0.91	0.0013	0.0085	0.	0.	0.0010	0.0027
T-5	0.10	0.18	0.90	0.0069	0.0061	0.	0.	0.0027	0.0028
T-6	0.11	0.18	0.91	0.0013	0.0075	0.	0.	0.0023	0.0033
T-7	0.11	0.001	0.91	0.0069	0.0402	0.	0.	0.0007	0.0067
T-8	0.10	<0.001	0.92	0.0063	0.0420	0.	0.	0.0022	0.0056
Z-1	0.12	0.19	0.96	0.0050	0.	0.0110	0.	0.0028	0.0034
Z-2	0.10	0.19	0.94	<0.001	0.	0.0110	0.	0.0021	0.0034
Z-3	0.11	0.18	0.90	0.0013	0.	0.0054	0.	0.0018	0.0042
Z-4	0.11	0.18	0.90	0.0014	0.	0.0051	0.	0.0028	0.0042
Z-5	0.12	0.012	0.97	0.0060	0.	0.0482	0.	0.0035	0.0031
Z-6	0.10	<0.001	0.91	0.0068	0.	0.0354	0.	0.0009	0.0069
Z-7	0.10	<0.001	0.91	0.0068	0.	0.0355	0.	0.0020	0.0082
A-1	0.07	0.011	0.99	0.0070	0.	0.	0.0290	0.0023	0.0009
A-2	0.08	0.011	0.98	0.0110	0.	0.	0.0290	0.0021	0.0016

Table 2. Chemical compositions of specimens for Mn-Si-Zr and Mn-Si-Al deoxidation experiments.

	(mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Zr	Al
A	0.066	0.21	0.94	<0.01	0.005	—	—
B	0.047	0.20	0.98	<0.01	0.007	0.012	—
C	0.047	0.18	0.91	<0.01	0.005	0.077	—
D	0.056	0.20	0.95	<0.01	0.004	—	0.0310

Table 3. Chemical compositions of specimens for the experiments changing Zr amount.

	(mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Zr	O
E	0.086	0.21	0.95	0.009	0.008	0.003	0.0046
F	0.073	0.21	0.93	0.008	0.008	0.021	0.0098
G	0.087	0.22	0.96	0.010	0.008	0.040	0.0050
H	0.110	0.27	0.98	0.032	0.009	0.091	0.0150

ある。

2・1・2 溶鋼中の酸化物個数変化

同様な実験方法で、Mn-Si脱酸後にZrやAlを添加した場合の溶鋼中Mn-Si酸化物個数の経時変化を、内部に銅製チルを挿入した不透明石英管を用いて溶鋼の急冷試料を採取することにより求めた。冷却速度は、凝固組織解析から約200°C/secである。成分の分析結果をTable 2に示す。

2・2 MnS析出におよぼすZrの影響

強脱酸元素添加によりMn-Si酸化物が還元されない限界の条件と、酸化物組成の変化がMnS析出におよぼす影響を調査する目的で、Mn-Si脱酸後に添加するZr量を変化させた実験を行なった。

実験方法は前節と同じであり、1kgの高純度電解鉄を、高周波誘導溶解炉で溶解した。Mn=1, Si=0.2mass%一定として、Zr添加を行なった。1570°Cで炭素、硫黄成分を調整後、酸素源として酸化鉄(Fe₂O₃)を1g添加した。その

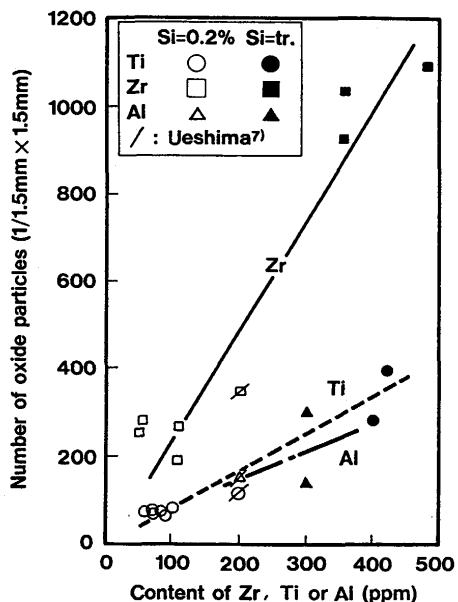


Fig. 1. Number of oxide particles in the steels for the deoxidation experiments with various elements.

後Mn, Siを添加し30s間保持した後、Zrを添加し、溶鋼からの急冷サンプリングを行なった後、炉内で冷却した。成分分析の結果をTable 3に示す。

得られたインゴットおよび急冷サンプルから試料を切り出し、鏡面研磨後、CMAを用いて酸化物とMnSの分布、複合化の程度を解析した。

3. 実験結果

3・1 酸化物分散におよぼす脱酸元素の影響

Fig. 1には、炉内で冷却したインゴット中の酸化物個数と脱酸元素濃度の関係を示す。Si濃度が異なるとTiおよびZr添加前の溶鋼酸素濃度に影響するので、図中では、Si=0.2

mass%の場合とほぼゼロ(厳密には10~120ppm含有)の場合とで分けて示してあるが、ラインを引く場合には、同じデータ群として扱った。図より、酸化物の個数は脱酸元素の濃度が増加するに従い多くなっているが、TiやAlに較べてZrの場合の増加が著しい。図中には、本実験とほぼ同じ実験条件で上島ら⁷⁾が行なったZr, Ti, Al脱酸の場合の酸化物個数も示してあるが、傾向としては、本実験結果と良く一致している。

また、Fig. 2には、1 mass%Mn-0.2mass%Si含有鋼に200ppmのZrを添加した場合のZr添加前後のMn-Si酸化物粒径の変化について、1 μ m径の電子線ビームを用いてCMAで解析した結果を示すが、Zr添加により平均粒径が4.55 μ mから3.02 μ mに小さくなっており、更に1 μ mサイズの個数が増加するとともに10 μ m以上の大きな酸化物が無くなっている。このことは、Zr添加によりMn-Si酸化物が細かくなったことを示している。

Fig. 3には、急冷サンプルのCMA解析で得られた、Zr添加時のMn-Si酸化物個数の経時変化を示す。比較のために行なったAl添加の場合も示す。Zrを200ppm添加した場合には、無添加に較べてMn-Si酸化物の個数減少が著しく少ない。更に、Zr添加直後にMn-Si酸化物の個数が増加しているが、これは、Fig. 2に示したように微細なMn-Si酸化物が増加したことによる。

一方、Zr添加量が1000ppmの場合には、Zr添加直後にMn-Si酸化物は完全に還元された。更にAl添加の場合には、200ppmの添加量でもMn-Si酸化物が完全に還元された。

3・2 MnS析出におよぼすZrの影響

Fig. 4には、脱酸直後の溶鋼から採取した急冷試料において、CMAで測定したZr濃度と酸化物個数の関係を示す。ZrO₂は、Zr添加量が増加するに従い増加しているが、Mn-Si酸化物は逆に減少しており、Zr濃度が400ppm以上で、非常に小さな値となっている。また、図中には、Mn-SiとZrの複合酸化物の個数も示しているが、Zr濃度が200ppmの場合に

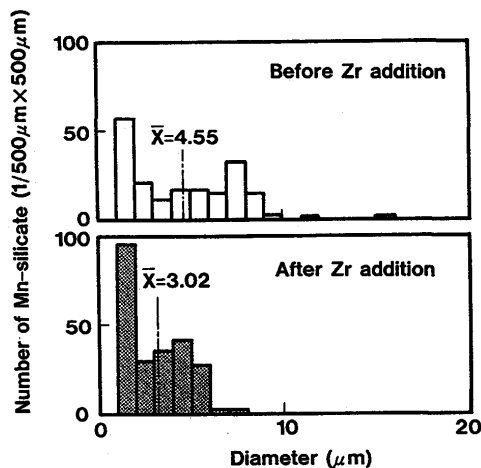


Fig. 2. Change in size distribution of Mn-silicate in the molten steel by Zr addition.

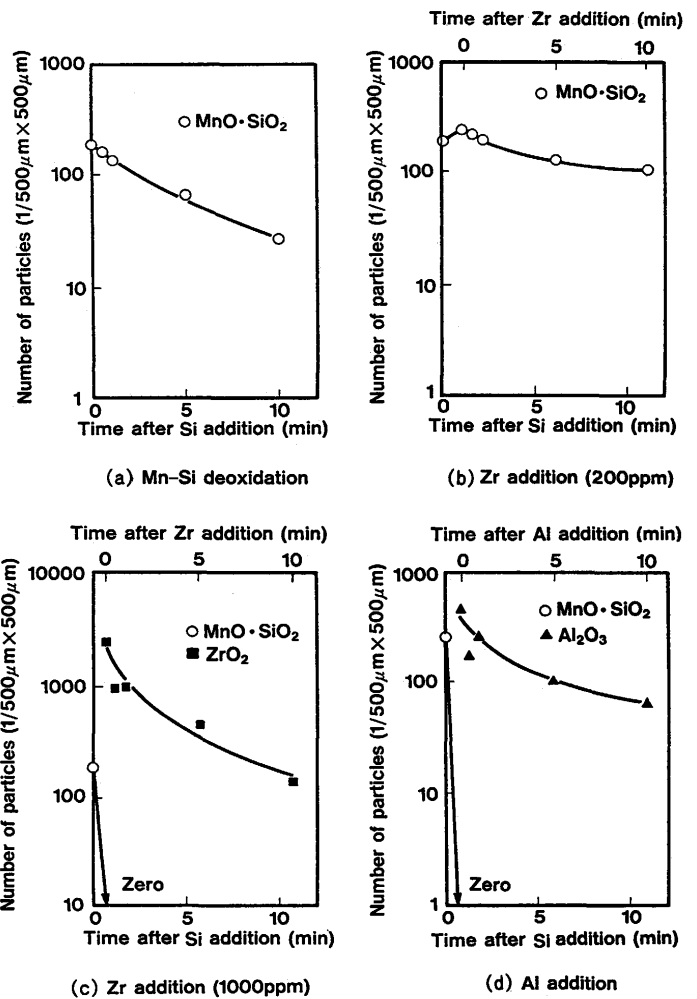


Fig. 3. Change in number of oxide particles by the deoxidation with various elements.

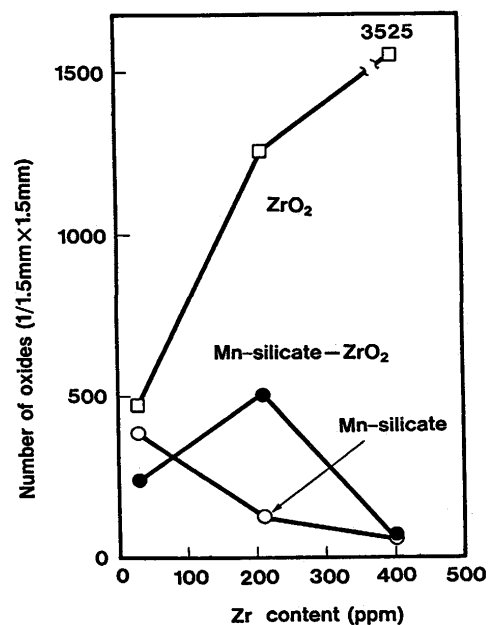


Fig. 4. Change in number of oxide particles in molten steel with the amount of Zr addition.

最大となっている。

Fig. 5には、炉内で冷却したインゴットから採取した試料についてのCMA測定結果を示す。200°C/sで急冷した試料の場合ではMnSは観察されなかったが、平均冷却速度が35°C/minのインゴットの場合にはMnSが観察された。単独のMn-Si酸化物に析出したMnSの個数は、Zr濃度が増加するに従い減少し、Zr濃度が400ppmでゼロになっている。一方、Mn-Si-Zr酸化物に析出したMnS個数は、Zr濃度が増加するに従い増加し、Zr添加量が200ppmで最大となり、400ppm以上では非常に少なくなっている。なお、図中には単独のZrO₂上に析出したMnSの個数も示したが、これはZr添加量が400ppm以上で非常に多くなっている。前報⁶⁾から、ZrO₂へのMnS析出率は50%程度であるので、ZrO₂個数が圧倒的に多ければ、析出するMnS個数も多くなることは十分考えられる。

MnS析出形態の違いを見るために、SPEED法⁸⁾でエッチングした後、SEMで観察した。結果をFig. 6に示すが、Zr添加量が200ppmの場合には、球形のMn-Si酸化物の上に、数個の白い球状のZrO₂の集合体が見えている。またMnSは、

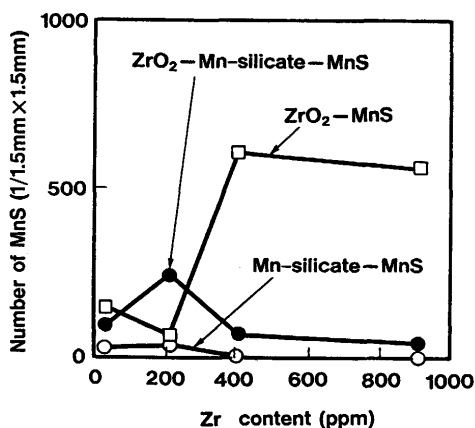


Fig. 5. Change in number of oxides and sulphides after solidification with the amount of Zr addition. (Oxide-MnS: MnS precipitated on an oxide)

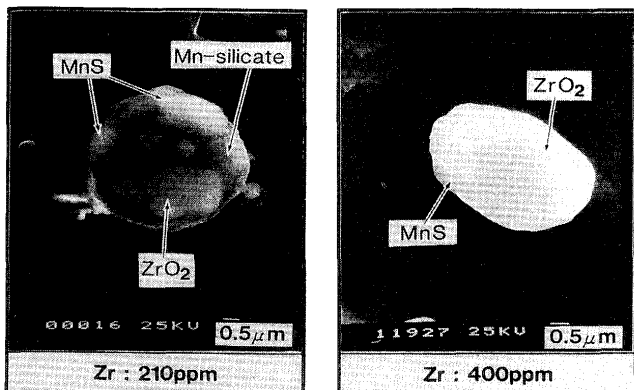


Fig. 6. Morphological change of oxides and MnS with Zr amount. (SEM)

これまでの観察結果⁶⁾と同様にMn-Si酸化物上に析出している。一方、Zr添加量が400ppmの場合には、Mn-Si酸化物は検出されず、ファセット状のZrO₂が観察された。MnSはZrO₂に直接析出しているように見えるが、その量はわずかである。このような微量のMnSが粒内フェライトの核として作用するかどうかは疑問である。

4. 考察

4.1 Zrによる酸化物の微細分散機構

Zr添加の場合に、鋼中の酸化物個数が他に較べて、非常に多かった理由について、以下に示す二つの観点から考察する。

4.1.1 高比重による上浮速度の低下

脱酸生成物が溶鋼から分離する機構として、Stokes則による上浮と坩堝壁への付着が考えられるが、ここでは、上浮速度におよぼす脱酸元素の影響について検討した。

まず、溶鋼中での酸化物の凝集・成長と溶鋼攪拌の影響を無視すると、酸化物の上浮速度Uは、以下の式で表される。

$$U = \frac{2g(\rho_{Fe} - \rho_{ox})r^2}{9\eta} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、g：重力加速度、 ρ_{Fe} ：溶鋼の比重、 ρ_{ox} ：酸化物の比重、r：酸化物の粒子半径、 η ：溶鋼の粘性係数

以下の物性値を(1)式に代入して得られた結果をFig. 7に示す。

$$\rho_{Fe} = 7.0 \text{ g/cm}^3, \quad \eta = 0.048 \text{ poise}^9, \\ g = 980 \text{ cm/s}^2$$

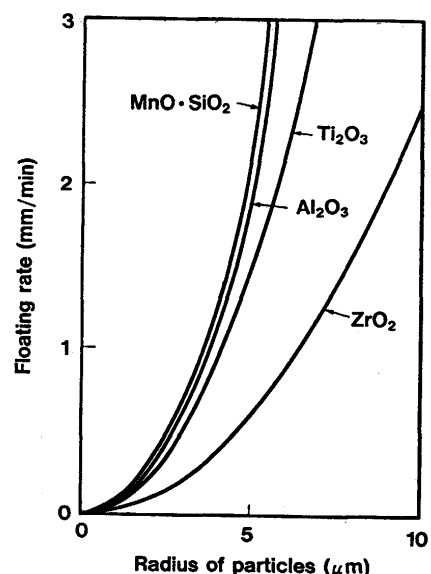


Fig. 7. Calculated floatation rate of various oxide particles in molten steel.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Ox}} : \rho_{(\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2)} &= 3.70 \text{g/cm}^3 \text{ }^{10)}, \\ \rho_{(\text{ZrO}_2)} &= 6.10 \text{g/cm}^3 \text{ }^{11)}, \\ \rho_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} &= 3.97 \text{g/cm}^3 \text{ }^{12)}, \\ \rho_{(\text{Ti}_2\text{O}_3)} &= 4.60 \text{g/cm}^3 \text{ }^{13)} \end{aligned}$$

図より、同一粒径で比較すれば、 ZrO_2 の浮上速度は他の酸化物の浮上速度の約1/3であり、浮上による酸化物個数の減少が小さいと考えられる。したがって、比重の大きな ZrO_2 と複合化したMn-Si酸化物は、単独の場合に比べて比重が大きくなり、浮上速度が小さくなる。

4.1.2 Mn-silicateの還元

Fig. 2で、Zr添加により溶鋼中のMn-Si酸化物が微細になるという現象が見られた。これは、ZrによるMn-Si酸化物の還元作用と考えられる。すなわち、まず、Mn, Si脱酸により溶鋼中にMn-Si酸化物が生成する。そこにZrを添加すると、Zrはまず溶鋼中に溶解し、まわりの溶鋼中酸素と反応して ZrO_2 を生成させ、その近傍の溶鋼酸素濃度が低下する。するとMn-Si酸化物が溶鋼酸素に平衡しようとして溶鋼中へ一部溶解し、サイズが小さくなる。Mukaiら¹⁴⁾は、Mn-Si-Al脱酸の場合の介在物組成の変化について、介在物中のFeOとMnOの溶鋼中への溶解が関与することを示唆しており、このような機構は妥当と考えられる。なお、Zr添加後のMn-Si酸化物は、ほとんどが ZrO_2 と複合化していたので、 ZrO_2 が生成する際にMn-Si酸化物を核として生成した、または過度に溶解したMn-Si酸化物が、更に平衡にむけて再晶出する際に、 ZrO_2 を核として生成した等が考えられる。

以上の検討から、Zr添加の場合に酸化物が微細分散したのは、 ZrO_2 の比重が大きいために浮上による個数減少が抑制される効果と、ZrがMn-Si酸化物を還元し微細にする効果によるものと考えられる。

4.2 熱力学計算モデルによる酸化物組成の計算

前報⁶⁾で示したように、鋼中の硫黄濃度が100ppm未満の場合に、Mn-Si酸化物はMnS析出の核として最も適した酸化物のひとつである。したがって、この酸化物に、微細分散しやすい強脱酸元素の酸化物を共存させれば、微細なMnSの均一分散が期待できるが、強脱酸元素の添加量が多すぎれば、Mn-Si酸化物をすべて還元してしまい、MnSの析出核としての効果が消失してしまう恐れがある。そこで、熱力学モデルによる計算を行ない、Mn-Si酸化物と強脱酸元素酸化物が共存できる条件を検討した。

使用した計算モデルは、多成分系の脱酸平衡モデル¹⁵⁾でSOLGASMIX¹⁶⁾と呼ばれる解析プログラムをサブルーチンに用いている。なお、モデルでは凝固中の酸化物品出も考慮しているが、ここでは溶鋼温度1570°Cにおける酸化物組成を求めた。

計算時の基本成分はC=0.1, Mn=1.0, Si=0.2mass%とし、そこに強脱酸元素の量を変えて添加することを考えた。強脱酸元素としては、酸化物が微細に分散しやすいZrを選び、また比較としてTiとAlについても計算した。なお、Tiについては、Ti脱酸鋼における黒沢¹⁷⁾のX線回折測定結果をもとに、 Ti_2O_3 とした。この場合にMn-Si酸化物との混合融体は考慮せず、純粋な Ti_2O_3 として取り扱った。また、Mn, Si添加前の溶鋼中初期酸素濃度は200ppmとした。使用した熱力学データをTable 4¹⁸⁻²⁰⁾に示す。なお、相互作用助係数は、学振推奨値²¹⁾を用いた。

計算した結果を、Fig. 8に示す。Zr添加の場合には、 ZrO_2 の量はZr添加量が多くなるに従い増加している。一方、Mn-Si酸化物の量は、Zr添加量が多くなるに従い減少しており、Zr添加量が400ppmでゼロとなる。つまり、Mn-Si酸化物がZrにより完全に還元されたことを示す。このことは、Fig. 4に示した、ほぼ同一条件で行なった実験の結果、すなわち、

Table 4. Standard free energies of formation of oxides in steel.

Species	A	B	Ref.	Species	A	B	Ref.
SiO_2 (l)	-566887	213.42	18), 19)	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	-891456	349.6	18), 19)
Al_2O_3 (l)	-1113965	346.03	18), 19)	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	-1214223	489.37	18), 19)
Fe_2O_3 (l)	-394788	103.31	18), 19)	$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-1561092	534.83	18), 19)
CaO (l)	-550482	116.71	18), 19), 20)	$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	-4812293	1591.4	18), 19)
FeO (l)	-109467	45.65	18), 19)	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1284450	359.8	18), 19)
MgO (l)	-555206	125.67	18), 19)	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-3248885	858.4	18), 19)
MnO (l)	-244300	107.6	18)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1918120	472.6	18), 19)
MnO (s)	-288200	129.3	19)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-2584455	630.1	18), 19)
FeO (s)	-135560	60.2	19), 20)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-3141254	794.8	18), 19)
CaO (s)	-630930	144.99	19)	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-1878975	519.9	18), 19)
Al_2O_3 (s)	-1225000	393.8	19)	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-3103975	906.6	18), 19)
Fe_2O_3 (s)	-481689	239.4	20)	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-8003556	2476.0	18), 19)
SiO_2 (s)	-57644	218.2	19)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-3125312	841.6	18), 19)
MgO (s)	-632721	150.73	20)	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-3022637	919.9	18), 19)
ZrO_2 (s)	-1090000	417	21)	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-1863838	518.6	18), 19), 20)
Ti_2O_3 (s)	-1071900	345.8	19)	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-1250474	373.1	18), 19)
Standard state: hypothetical Henrian 1% sol. (iron: pure liquid)				$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-1892874	510.0	18), 20)
$\Delta G = A + BT$ (J/mol)				$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-2492223	702.4	18), 19), 20)
				$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	-1923430	497.8	18), 19), 20)
				$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-3176597	834.8	18), 19), 20)
				$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-3883701	990.3	18), 19), 20)

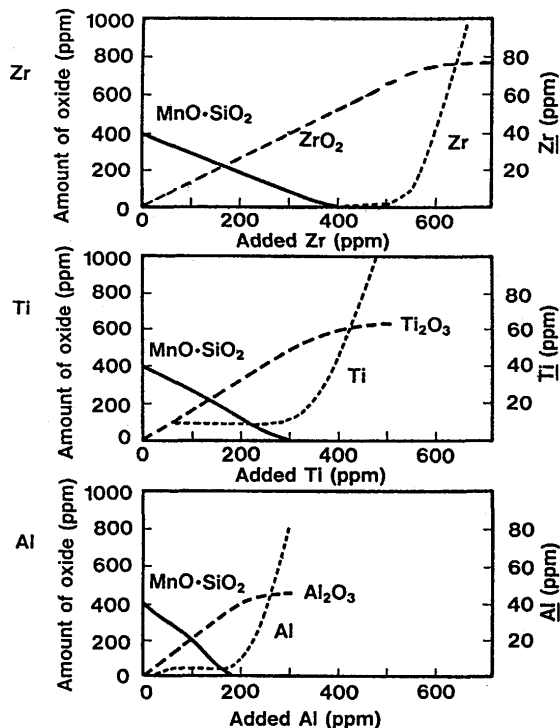


Fig. 8. Change in oxide compositions in steel with the amount of deoxidation elements. (Calculated by thermodynamical model)

Zrを200ppm添加した場合にはMn-Si酸化物とZrO₂が共存しているという結果、および400ppm以上のZr添加でMn-Si酸化物が完全に還元されるという結果やFig. 6のSEM観察写真と一致している。

Ti添加の場合にも同様な傾向を示すが、Mn-Si酸化物が完全に還元されるTi添加量の限界値は300ppmである。一方、Al添加の場合には190ppmであり、このことは、脱酸元素として広く用いられているAlでは、Mn-Si酸化物が共存出来る範囲が狭く、目的とする酸化物組成への制御が難しいことを意味している。

以上の結果は、MnSを微細分散させるためには、MnSの析出核となりやすいMn-Si酸化物と微細に分散しやすいZrO₂を共存、複合化させるための酸化物組成制御が重要であることを示すものである。

5. 結言

鋼中の酸化物をMnS析出核として利用する観点から、酸化物を鋼中に微細分散させる条件、およびMnSの析出核となりやすい酸化物と微細分散しやすい酸化物を共存させるための組成制御技術について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) Zr添加の場合には、TiやAl添加の場合に較べて、鋼中の酸化物個数が非常に多かった。これは、ZrO₂の比重が大きいために浮上による個数減少が小さい効果と、Zrが溶鋼中の弱脱酸元素酸化物を還元して微細にする効果だと考えられる。

(2) Mn-Si脱酸後にZrを添加する実験を行なった結果、Zr添加量が少ない場合には、Mn-Si酸化物とZrO₂の共存が見られた。また、Mn-Si酸化物が完全に還元される限界添加量は、本条件においては400ppmであった。

(3) 熱力学モデルにより、Mn-Si脱酸後にZrまたはTi、Alの添加量を変えた計算を行なった結果、Mn-Si酸化物とこれらの酸化物の共存する添加量範囲は、Zrの場合が一番広く、Alの場合は狭い。また、Mn-Si酸化物が完全に還元される限界添加量は、実験で得られた結果とほぼ一致した。

本研究は、いわゆるオキサイドメタラジー研究の一環であり、元新日鐵顧問京都大学名誉教授故高村仁一博士と元新日鐵顧問東北大学名誉教授不破祐博士、そして新日鐵顧問梶岡博幸博士の御指導に深く感謝します。

文 献

- 1) 高村仁一, 溝口庄三: 材料とプロセス, **3** (1990), 276.
- 2) 溝口庄三, 高村仁一: 材料とプロセス, **3** (1990), 277.
- 3) J. Takamura and S. Mizoguchi: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), 591.
- 4) S. Mizoguchi and J. Takamura: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), 598.
- 5) T. Sawai, M. Wakoh, Y. Ueshima and S. Mizoguchi: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), 605.
- 6) 若生昌光, 澤井 隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, **78** (1992), 1697.
- 7) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **75** (1989), 501.
- 8) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), 1068.
- 9) A. Silverman: "Data on Chemicals for Ceramic Use", National Research Council, National Academy of Science, Washington, (1949).
- 10) 成田貴一: 鉄と鋼, **52** (1966), 62.
- 11) L. D. Lucas: Compt. Rend., **259** (1964), 3760.
- 12) C. D. Hodgman: "Handbook of Chemistry and Physics", 34ed., Chemical Rubber Publishing Co., (1952, 1953).
- 13) "Index to the X-ray powder data file", American Society for Testing Materials.
- 14) K. Mukai, H. Sakao and K. Sano: Trans. ISIJ, **9** (1969), 203.
- 15) W. Yamada, T. Matsumiya and A. Ito: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, **1** (1990), 618.
- 16) G. Errikson: Acta Chem. Scand., **25** (1971), 2651.
- 17) 黒沢文夫(日鐵テクノリサーチ): 私信
- 18) H. Gaye and J. Welfringer: "Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes", ed. by H. A. Fine and D. R. Gaskell, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1984), 357.
- 19) 第3版鉄鋼便覧 I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1981).
- 20) I. Barin and O. Knacke: "Thermodynamical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1973).
- 21) "Steelmaking Data Source Book", ed. by the 19th Committee on Steelmaking in the Japan Society for Promotion of Science, Gordon and Breach, (1988), 168.