

# 溶鉄のCa脱酸平衡

伊東 裕恭\*・日野 光兀\*<sup>2</sup>・萬谷 志郎\*<sup>3</sup>

Deoxidation Equilibrium of Calcium in Liquid Iron

*Hiroyasu ITOH, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA*

**Synopsis :** The previous literature thermodynamic values for deoxidation equilibrium relation shows a loop of reciprocal  $\Omega$  shape in the figure which shows the relation between calcium and oxygen dissolved in liquid iron. This means one concentration of calcium corresponds to two or more concentration of oxygen and vice versa. This discrepancy between predicted and measured results is due to an incomplete expression of the activities of dissolved calcium and oxygen in current literature. It causes by use of only 1st order interaction parameters to express the activities of calcium and oxygen. In the present work, the deoxidation equilibrium of calcium was studied to develop values for the 1st and 2nd order interaction parameters including cross products too. As the result, the thermodynamic values of calcium deoxidation obtained was in good agreement with the observed values.

**Key words :** secondary steelmaking ; calcium deoxidation ; equilibrium constant ; activity ; interaction parameter.

## 1. 緒言

近年高纯净鋼の溶製が広く行なわれるようになり、Caによる介在物形態制御の研究<sup>1-7)</sup>、あるいはCaO系スラグ精錬の基礎的な反応の一つとして信頼性のあるCa脱酸平衡に関する熱力学諸数値が要求されている。

Ca脱酸平衡の研究は、常圧または加圧下でCaと溶鉄との反応実験<sup>8-21)</sup>、スラグと溶鉄の平衡実験<sup>22,23)</sup>などがあり、さらに熱力学的計算<sup>24-27)</sup>によるいくつかの平衡諸数値が提出されている。しかしながら、これらは研究者によって大きく異なり、それらの報告値を使用してCa脱酸平衡における[ $\text{mass \% Ca}$ ]-[ $\text{mass \% O}$ ]の関係を描くと、Fig. 1のように、実験値を満足しないばかりか閉曲線を描くものが多い。若杉ら<sup>28)</sup>は、Ca脱酸平衡の解析に二次の相互作用助係数を導入したが、上記の矛盾を解消できなかった。

本研究でも著者によるMg脱酸平衡<sup>29)</sup>と同じ解析手法を用い、自己の実験値ばかりでなく他の研究者の実験値を含めて検討し、適用濃度範囲の広いCa脱酸平衡の熱力学諸数値を製鋼温度において明らかにした。

## 2. 実験方法

実験装置、操作方法、並びに分析方法は前報<sup>29)</sup>とほとんど同じであり、ここでは概略を述べる。

試料の溶解には、高周波誘導炉を用いる。溶解用試料と

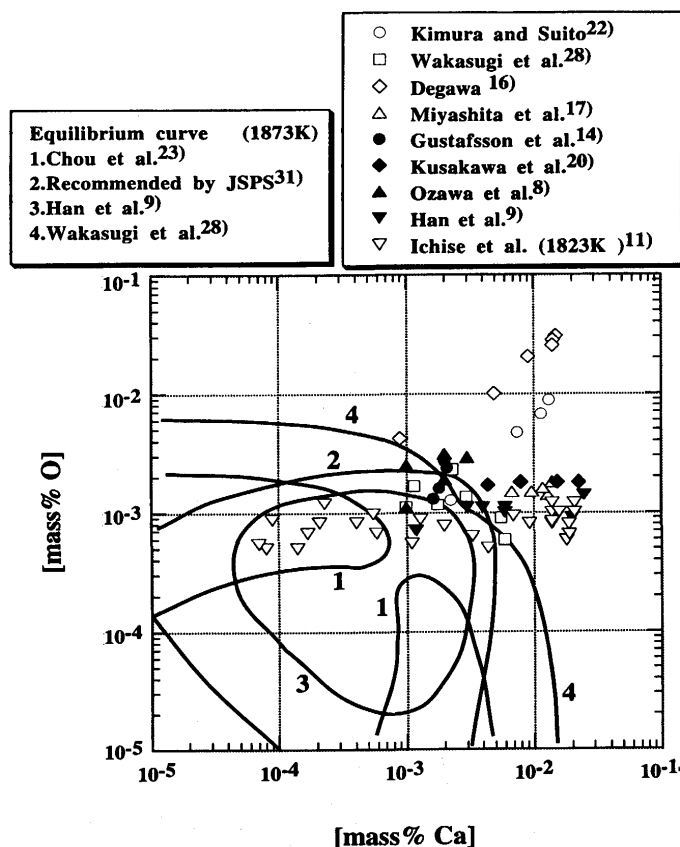


Fig. 1. Relation between concentration of [Ca] and that of [O], and the various proposed equilibrium curves concerning Ca deoxidation in liquid iron at 1873K.

平成9年3月13日受付 平成9年6月26日受理 (Received on Mar. 13, 1997; Accepted on June 26, 1997)

\* 東北大学研究生 (現: 吉澤石灰工業(株)) (Research Student, Tohoku University, now Yoshizawa Lime Industry)

\* 2 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

\* 3 東北大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tohoku University); 秋田工業高等専門学校 (Akita National College of Technology)

Table 1. Equilibrium data list concerning Ca deoxidation in liquid iron at 1873K and 2023K.

No.	Temp.(K)	Concentration (mass%)x10 <sup>4</sup>		No.	Temp.(K)	Concentration (mass%)x10 <sup>4</sup>	
		[Ca]	[O]			[Ca]	[O]
1	1873	1.7	3.7	17	2023	1.6	3.5
2	1873	1.6	4.5	18	2023	2.6	3.5
3	1873	0.5	7.1	19	2023	17.0	3.4
4	1873	4.4	8.4	20	2023	0.5	7.6
5	1873	9.0	2.9	21	2023	17.7	3.3
6	1873	5.1	4.2	22	2023	22.1	6.5
7	1873	38.1	3.9				
8	1873	71.2	4.1				
9	1873	1.9	13.1				
10	1873	0.4	12.1				
11	1873	0.3	14.5				
12	1873	0.7	14.8				
13	1873	53.3	4.3				
14	1873	29.6	4.2				
15	1873	18.1	1.9				
16	1873	0.4	5.5				

しては高純度電解鉄を用い、一回の溶解量として約75g使用した。溶解用つぼとしては緻密質石灰るつぼ(22<sup>0.D.</sup>×18<sup>1.D.</sup>×50<sup>mm</sup>)を使用した。200ml/minの(1:1)Ar-H<sub>2</sub>混合ガス中で昇温し、試料が完全に溶融した後、H<sub>2</sub>雰囲気中で4hr脱酸を行なった。脱酸剤は市販の金属Ca(純度99%)を溶解用鉄試料重量に対して1mass%の量を鉄箔に包んで添加した。脱酸剤投入後、所定の時間、溶鉄を1873Kまたは2023Kの等温に保持し、高周波炉のスイッチを切って試料を急冷した。

分析用試料は急冷試料から、脱酸生成物が密集しているつぼ界面や引け巣付近を避け、中央部から切出した。Caの定量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法で、酸素の定量は不活性ガスインパルス融解赤外線吸収法で行なった。

### 3. 実験結果

Table 1に本実験で得られたデータを示す。本実験では溶鉄中のCa濃度の対数値は脱酸剤投入後の時間と共に直線的に減少し、Mg脱酸平衡実験<sup>29)</sup>と同様の傾向を示した。純Caの蒸気圧は、1873Kで約0.2MPaであり溶鉄中のCaは蒸発する。よって平衡を確認する方法として前報<sup>29)</sup>と同様、溶鉄中のCa濃度をパラメータにとり溶鉄中の酸素濃度の経時変化を調べた。その結果、本研究で得られた酸素濃度はCa添加後、実験温度が安定した1分以降はCaと平衡に達していると判断できた。Fig. 2に本実験で得られたCa脱酸平衡実験結果を他の研究者のデータと共に示す。

### 4. 考察

#### 4.1 脱酸反応の平衡式

Ca脱酸平衡式は(1)式で表され、その平衡定数K<sub>Ca</sub>は

No.	logK <sub>Ca</sub>	e <sub>O</sub> <sup>(Ca)</sup>	e <sub>Ca</sub> <sup>(O)</sup>	e <sub>O</sub> <sup>(O)</sup>	r <sub>Ca</sub> <sup>(Ca)</sup>	r <sub>Ca</sub> <sup>(O)</sup>	r <sub>O</sub> <sup>(Ca,O)</sup>	r <sub>Ca</sub> <sup>(Ca,O)</sup>
1	-8.93	-1460	-3,660	-0.17	-	-	-	-
2	-8.93	-1460	-3,660	-0.17	74,000	1,288,000	1,030,000	365,000
3	-7.15	-310	-780	-0.17	-	-	-	-
4	-7.15	-310	-780	-0.17	-18,000	650,000	520,000	-90,000

○ Kimura and Suito <sup>22)</sup>	● Gustafsson <sup>14)</sup>	▽ Ichise et al.(1823K) <sup>11)</sup>
□ Wakasugi et al. <sup>28)</sup>	◆ Kusakawa et al. <sup>20)</sup>	■ Present Work 1873K
◇ Degawa <sup>16)</sup>	▲ Ozawa et al. <sup>8)</sup>	▣ Present Work (2023K)
△ Miyashita et al. <sup>17)</sup>	▼ Han et al. <sup>9)</sup>	

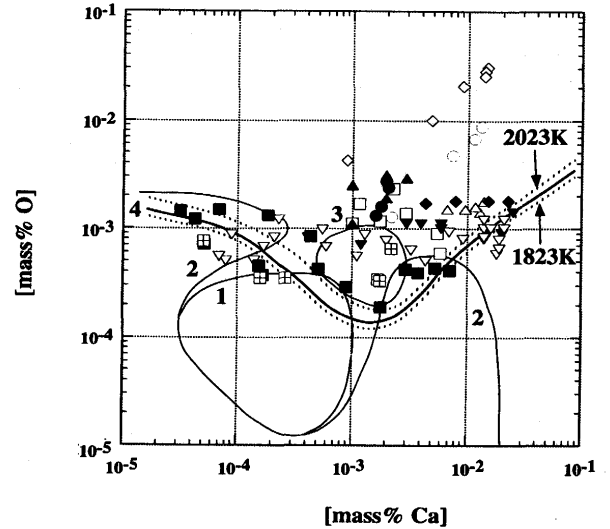
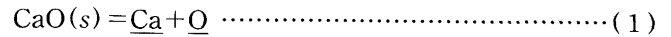


Fig. 2. Relation between [mass % Ca] and [mass % O], and various deoxidation equilibrium curves with Ca in liquid iron at 1873K.

(2)式で表される。



$$K_{\text{Ca}} = a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{CaO}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、Ca, Oの溶鉄中における濃度単位はmass%とし、a<sub>Ca</sub>, a<sub>O</sub>はCaと酸素の無限希薄溶液を基準にとったそれぞれの溶鉄中の活量である。また、本研究の場合、石灰るつぼを用いているためa<sub>CaO</sub> = 1とすることができ、(2)式は(3)式に書換えられる。

$$K_{\text{Ca}} = a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{O}} = f_{\text{Ca}} [\% \text{Ca}] \cdot f_{\text{O}} [\% \text{O}] \dots\dots\dots (3)$$

ここで、f<sub>Ca</sub>, f<sub>O</sub>はCa, Oの活量係数である。見掛けの平衡定数K'<sub>Ca</sub> = [%Ca][%O]を導入し、両辺の対数をとると(4)式を得る。

$$\log K_{\text{Ca}} = \log f_{\text{Ca}} + \log f_{\text{O}} + \log K'_{\text{Ca}} \dots\dots\dots (4)$$

活量係数にLupis<sup>30)</sup>による関係を適用すると<sup>29)</sup>(5)式となる。

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Ca}} = & \log K'_{\text{Ca}} + e_{\text{O}}^{(\text{Ca})} [\% \text{Ca}] + e_{\text{Ca}}^{(\text{O})} [\% \text{O}] \\ & + e_{\text{O}}^{(\text{O})} [\% \text{O}] + e_{\text{Ca}}^{(\text{Ca})} [\% \text{Ca}] + r_{\text{O}}^{(\text{Ca})} [\% \text{Ca}]^2 \\ & + r_{\text{Ca}}^{(\text{O})} [\% \text{O}]^2 + (r_{\text{O}}^{(\text{Ca,O})} + r_{\text{Ca}}^{(\text{Ca,O})}) [\% \text{Ca}] [\% \text{O}] \\ & - \{ (M_{\text{O}} - M_{\text{Ca}}) / 230 M_{\text{O}} \} [\% \text{O}] \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

ここで、M<sub>O</sub>, M<sub>Ca</sub>はO, Caの原子量である。また各係数間の変換はLupisの変換式<sup>29,30)</sup>により、(6)-(8)式で示される。

$$e_{Ca}^{(O)} = 2.51e_{O}^{(Ca)} - 6.54 \cdot 10^{-3} \dots\dots\dots (6)$$

$$r_{Ca}^{(Ca,O)} = 0.80r_{Ca}^{(O)} + 0.01e_{O}^{(Ca)} - 0.01e_{Ca}^{(O)} - 3.27 \cdot 10^{-5} \dots\dots (7)$$

$$r_{Ca}^{(O)} = 5.01r_{Ca}^{(Ca)} + 0.01e_{Ca}^{(O)} - 0.0251e_{O}^{(Ca)} \dots\dots\dots (8)$$

なお、Ca-Ca間、O-O間の相互作用力はCa-O間の相互作用力に比較して十分に小さいことが予想されること、さらに $r_{Ca}^{(O)}$ は酸素飽和溶解量の学振推奨値<sup>31)</sup>評価の基となったLarson & Chipmanのデータを解析した結果、酸素飽和溶解量までの高濃度まで、0としてよいことを確認したので、(5)式で、二次の自己相互作用助係数の内 $r_{Ca}^{(Ca)}$ 、 $r_{Ca}^{(O)}$ は実測値の[Ca]および[O]共に低濃度のため省略した。

4・2 Ca脱酸平衡諸定数導出方法の検討

従来の脱酸平衡のデータ処理法のように、(5)式を一次の係数のみを取り出して(9)式に書換える。

$$\log K_{Ca} = \log K'_{Ca} + e_{O}^{(O)}[\%O] + e_{Ca}^{(Ca)}([\%Ca] + 2.51[\%O]) \dots\dots\dots (9)$$

ここで、上記と同様の理由により $e_{Ca}^{(Ca)}$ は省略した。

この式に基づき、横軸に $([\%Ca] + 2.51[\%O])$ 、縦軸に $\log K'_{Ca} + e_{O}^{(O)}[\%O]$ をとって、本実験値および他の研究者の実測値を整理しFig. 3に示したが、ほとんど全てのデータは滑らかな曲線で結ばれていることがわかる。(9)式より $([\%Ca] + 2.51[\%O])$ を0に外挿した切片が $\log K_{Ca}$ であり、その傾きが $-e_{O}^{(O)}$ となるはずである。本研究で得られたデータの内、横軸の値が最少となる実験点を通る接線(No. 1)を引き導出される平衡定数及び相互作用助係数は1873Kで、 $\log K_{Ca} = -8.93$ 、 $e_{O}^{(O)} = -1,460$ である。

上記の値をY切片および傾きとする直線をFig. 3中に示した。またこれらの値を用いた平衡濃度曲線(No. 1)をFig. 2中に書き加えたが、この方法で得られた曲線では実測値と

の対応が取れていない。そこでFig. 3に示した直線より偏倚する $Ca > 10 \times 10^{-4} \text{mass\%}$ の濃度に相当するデータを補正するため(7)、(8)式を(5)式に代入して、二次の相互作用助係数 $r_{Ca}^{(Ca)}$ 、 $r_{Ca}^{(O)}$ を独立変数として、データを正規式処理し、二つの係数を(10)式により同時に算出した。

$$\frac{(\log K_{Ca} - \log K'_{Ca}) - e_{O}^{(O)}([\%Ca] + 2.51[\%O]) - 0.0351[\%Ca][\%O] - e_{O}^{(O)}[\%O]}{[\%Ca]^2 + 5.01[\%Ca][\%O]} = r_{Ca}^{(Ca)} + r_{Ca}^{(O)} \frac{[\%O]^2 + 0.80[\%Ca][\%O]}{[\%Ca]^2 + 5.01[\%Ca][\%O]} \dots\dots\dots (10)$$

また、(7)、(8)式よりクロスプロダクト項も同様に求めた。その結果、1873Kで、 $r_{Ca}^{(Ca)} = 74,000$ 、 $r_{Ca}^{(Ca,O)} = 365,000$ 、 $r_{Ca}^{(O)} = 1,288,000$ 、 $r_{Ca}^{(O,O)} = 1,030,000$ となった。これらの係数を用いたところ、偏倚するデータのCa濃度は高濃度側で $70 \times 10^{-4} \text{mass\%}$ 以上となり、この濃度範囲までは上記の係数を適用することができることがわかった。しかし $Ca < 1 \times 10^{-4} \text{mass\%}$ の濃度域に相当するデータはこの係数で表現することができなかった。これらの平衡諸定数を用いた平衡濃度曲線(No. 2)をFig. 2に書き加えたが、やはりこの曲線は実測値と一致していなかった。そこで、各濃度域で各活量値に一番影響を及ぼす相互作用係数の項は異なってくるはずであるという観点に立ち、前報<sup>29)</sup>と同様、データを濃度別に区分して係数を導出することを試みた。

まず $[\%Ca]$ と $[\%O]$ の値が近いデータを選び、(9)式より最小二乗法にて平衡定数および相互作用助係数を求めたところ1873Kで次の値を得た。

$$\log K_{Ca} = -7.15 (\pm 1.04), e_{O}^{(O)} = -310 \text{ at } 1873\text{K} \dots\dots (11)$$

従って、(6)式より、次の値も求まる。

$$e_{Ca}^{(O)} = -780 \text{ at } 1873\text{K} \dots\dots\dots (12)$$

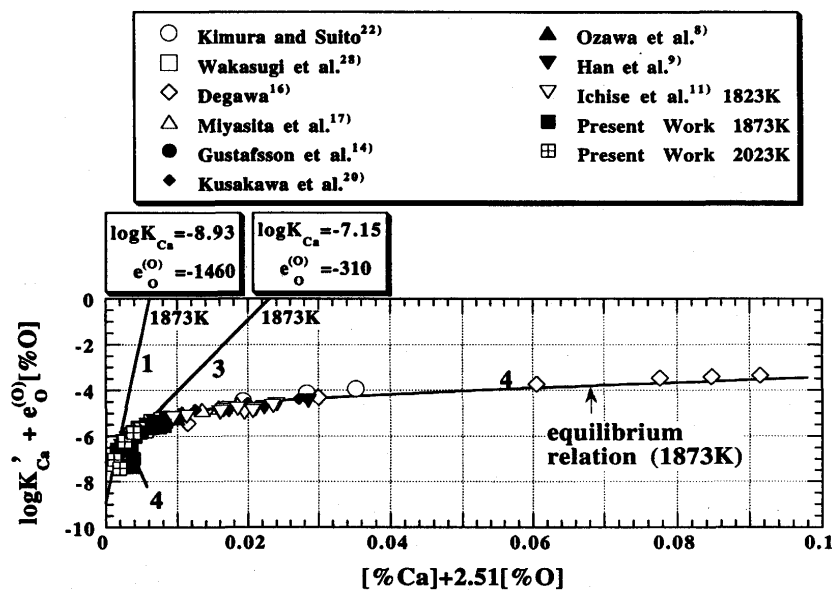


Fig. 3. Relation between  $[\%Ca] + 2.51[\%O]$  and  $\log K'_{Ca}$  added the 1st order interaction parameters' terms at 1873K. No. shows curve number in Fig. 2.

Fig. 3にその関係(No. 3)を,  $\log K_{Ca}$ をY切片,  $-e_{Ca}^{(Ca)}$ を傾きとして示した。これらの数値を決定した領域でのCa濃度は, せいぜい $10 \times 10^{-4}$ mass%と小さいため,  $e_{Ca}^{(Ca)}$ に関する項の影響は大きくないと考え $e_{Ca}^{(Ca)} = 0$ とした。本測定結果のうち, Caの中間濃度域では直線関係が得られたが, 全測定値との整合性は不十分であり, これらの係数を用いた平衡濃度曲線(No. 3)もFig. 2に見られるように従来の矛盾を解消していない。そこでこの点を二次の係数で補正した。

上記の方法で得られた $\log K_{Ca}$ および $e_{Ca}^{(Ca)}$ を基に, (5)および(6)-(8)式を組み合わせて得た(10)式により,  $r_{Ca}^{(O)}$ ,  $r_{Ca}^{(Ca)}$ の二係数を傾きとY切片となるようにし, Fig. 4に示すように, 同時に決定した。その結果, 二次の相互作用助係数として1873Kで以下の値が得られた。

$$r_{Ca}^{(Ca)} = -18,000, \quad r_{Ca}^{(O)} = 650,000 \quad \text{at } 1873\text{K} \quad \dots\dots(13)$$

また(7), (8)式より次の値も求まった。

$$r_{Ca}^{(Ca,O)} = 520,000, \quad r_{Ca}^{(O,O)} = -90,000 \quad \text{at } 1873\text{K} \quad \dots\dots(14)$$

これらの値は30%程度の誤差を含んでいる。ここで脱酸平衡値を整理し, 横軸に $[\%Ca] + 2.51[\%O]$ , 縦軸には $\log K'_{Ca}$ に相互作用助係数の項を加算した値をとると, Y切片は $\log K_{Ca}$ , 傾きは $-e_{Ca}^{(Ca)}$ の直線となるはずである。測定結果を本研究結果得られた数値から描いた直線と比較するとFig. 5のようになった。本実験並びに他者の実測値は, Caの高濃度域におけるKimura and Suito<sup>22)</sup>とTano *et al.*<sup>11)</sup>の実験値を除き, この直線と良く一致した。これらの係数をもとにして1873Kの平衡濃度曲線(No. 4)をFig. 2に描いたが, この曲線で本実験はもちろん, 他者の実験データのかなりの結果と一致し, 脱酸素濃度に対応する酸素濃度が一義的に定まるようになった。Fig. 2およびFig. 5より, 本研究で求めた係数は, Ca濃度が $0.3 \sim 200 \times 10^{-4}$ mass%の広い濃度域のデータに適用できることがわかった。

Fig. 3に本研究で最終的に求めた係数を基にした平衡濃度関係(No. 4)を示すと, 実験値が低Ca濃度域でY軸から離れていく傾向と符合する。この結果よりCaのような強脱酸素元素の平衡定数などを求める際, Mg脱酸平衡<sup>29)</sup>と同様に, 一次の相互作用係数のみで処理する従来方法では, 藤沢<sup>26)</sup>が指摘しているように真の平衡値を求めることは不可能であることが明らかとなった。

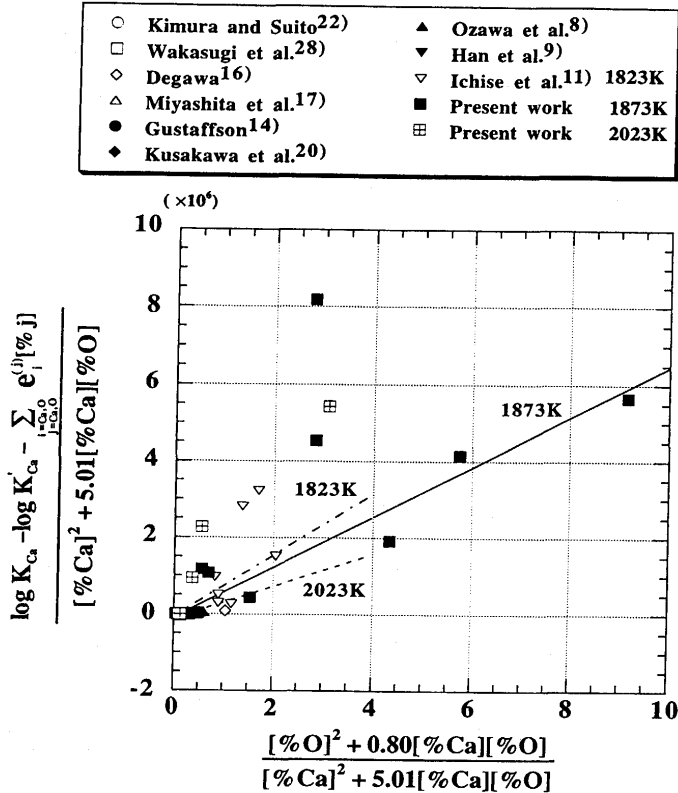


Fig. 4. Determination of  $r_{Ca}^{(Ca)}$  as intercept, and  $r_{Ca}^{(O)}$  as slope.

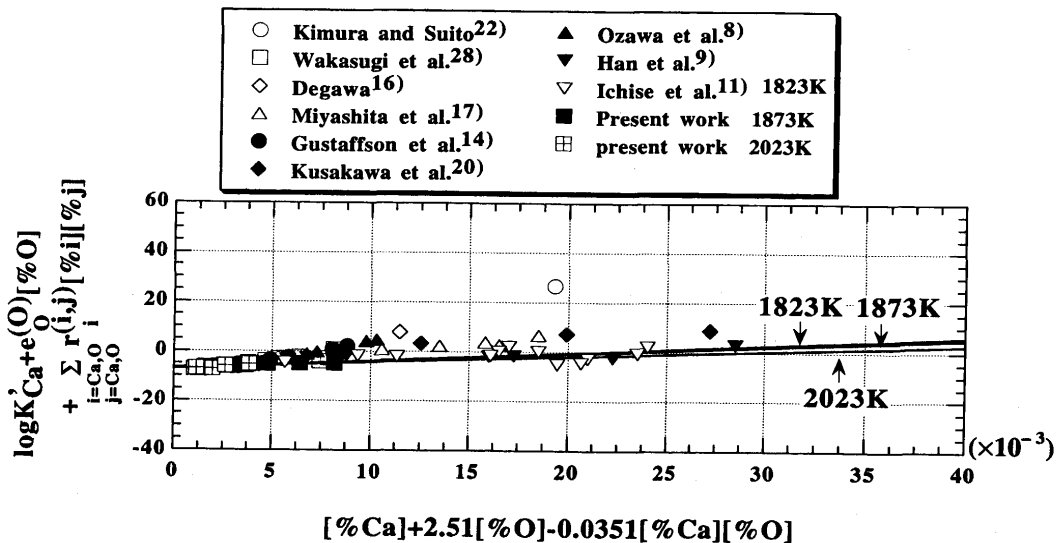


Fig. 5. Relation between  $[\%Ca] + 2.51[\%O] - 0.0351[\%Ca][\%O]$  and  $\log K'_{Ca}$  added the 1st and 2nd order interaction parameters' terms.

4・3 熱力学的諸数値の温度依存性

Ca脱酸平衡の温度依存性に関する従来の報告は、その平衡定数に関してはFig. 6 に示すようにいくつかの報告があるが、相互作用助係数に関する報告はわずかにKulikov<sup>24)</sup>が $e_0^{(Ca)}$ について(15)式を提示している程度である。

$$\log(-e_0^{(Ca)}) = 11,949/T - 3.761 \quad (15)$$

本研究では平衡に関する諸係数の温度依存性については、1873Kと2023Kの二水準で実測を行ない、さらに1823KでのTano *et al.*の実験値<sup>11)</sup>も参考にして、上記の方法を適用して、以下の温度依存性式を決定した。その導出過程の図面はFig. 4, Fig. 5 に記してある。

$$\log K_{Ca} = -3.29 - 7,220/T \quad (16)$$

$$e_0^{(Ca)} = 627 - 1.76 \cdot 10^6/T \quad (17)$$

$$e_{Ca}^{(O)} = 1,570 - 4.40 \cdot 10^6/T \quad (18)$$

$$r_{Ca}^{(O)} = 2.60 \cdot 10^6 + 6.08 \cdot 10^9/T \quad (19)$$

$$r_{Ca}^{(Ca)} = 36,100 - 1.01 \cdot 10^8/T \quad (20)$$

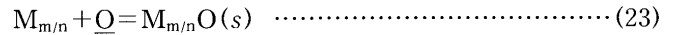
$$r_{Ca}^{(Ca,O)} = -2.08 \cdot 10^6 + 4.86 \cdot 10^9/T \quad (21)$$

$$r_{Ca}^{(Ca,O)} = 1.81 \cdot 10^5 - 5.08 \cdot 10^8/T \quad (22)$$

4・4 他元素との脱酸力比較

本研究で得られたCa脱酸力を他の脱酸元素<sup>29,31-34)</sup>と比較した。各元素の脱酸力の比較を明確にするため、Ellingham図と同様の考えに立ち、同一酸素濃度を脱酸するための脱

酸元素濃度で比較した。すなわち(23)式に示す形の反応式により比較した。

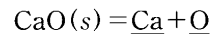


ここで、Mは脱酸元素である。その結果をFig. 7 に示す。Fig. 7では、縦軸に[mass % O]の対数値、横軸に単位[mass % O]濃度に対応する脱酸元素濃度の対数値をとって示した。相互作用係数の影響が小さい領域では、各曲線の傾きは一定になるはずである。しかしCa, Mgの場合は相互作用係数が他の脱酸元素に比べて格段に大きいため、二次の相互作用係数を用いる必要があり、このため他の脱酸平衡濃度線には平行になっていない。

図より、相互作用係数の影響が少なく、脱酸元素濃度の増加にともない酸素濃度も減少する濃度範囲では、脱酸力はCa>Mg>Zr>Al>Hf>Y>Siとなり、Caが強力な脱酸元素であることが明らかである。

5. 結論

溶鉄のCa脱酸の実験結果および従来提出されている他の研究者の実験結果を用い、以下の値を導出した。



$$\log K_{Ca} = -3.29 - 7,220/T \quad r_{Ca}^{(Ca)} = 36,100 - 1.01 \cdot 10^8/T$$

$$e_0^{(Ca)} = 627 - 1.76 \cdot 10^6/T \quad r_{Ca}^{(O)} = -2.60 \cdot 10^6 + 6.08 \cdot 10^9/T$$

$$e_{Ca}^{(O)} = 1,570 - 4.40 \cdot 10^6/T \quad r_{Ca}^{(Ca,O)} = -2.08 \cdot 10^6 + 4.86 \cdot 10^9/T$$

$$r_{Ca}^{(Ca,O)} = 1.81 \cdot 10^5 - 5.08 \cdot 10^8/T$$

これらの諸定数は、1823K-2023Kの温度域、並びにCa濃度が0.3~200×10<sup>-4</sup>mass%までの広範囲で有効である。

本実験に多大な協力を頂いた鈴木裕之工学士(現中央発条(株))及び鈴木毅裕工学士(現MEMC)、さらに有益な御助

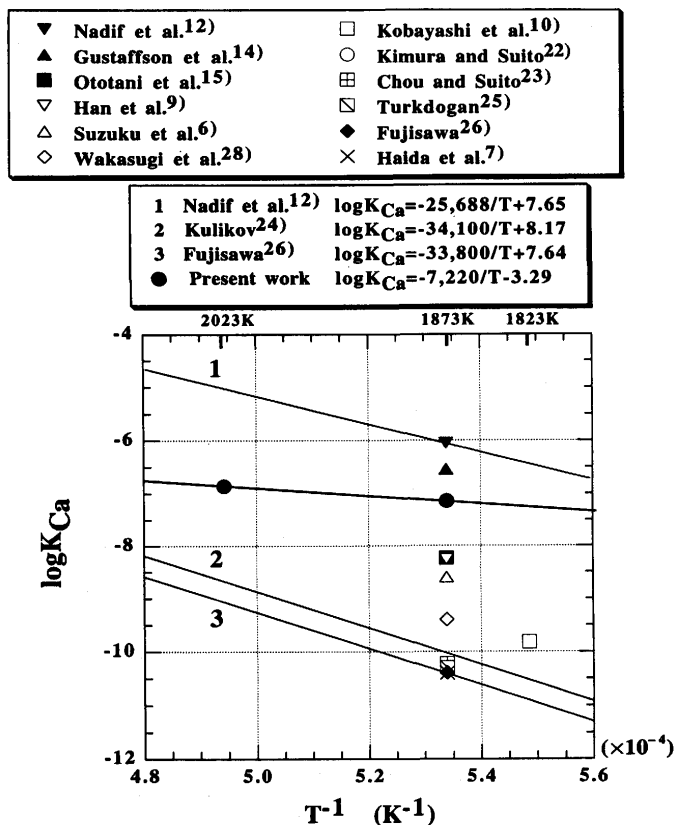


Fig. 6. Relation between  $\log K_{Ca}$  and  $1/T$ .

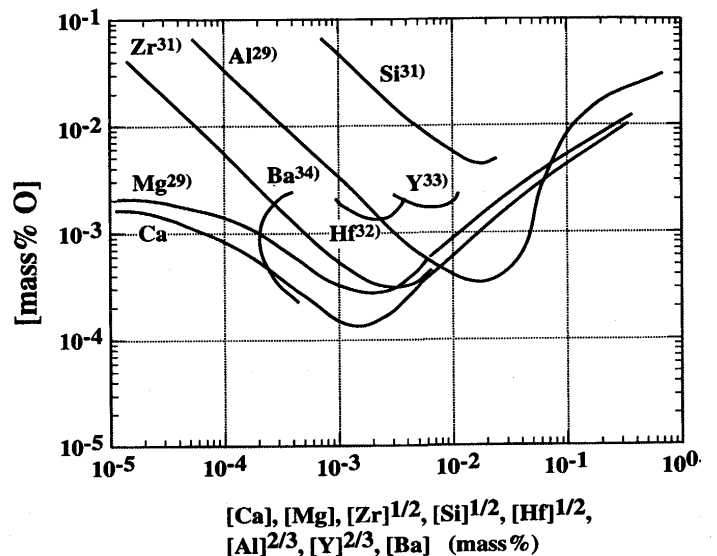


Fig. 7. Deoxidation equilibria with various elements in liquid iron at 1873K.

言を頂きました東北大学講師石井不二夫工学博士，また石灰るつぽを提供して下さいました吉澤石灰工業(株)と(株)カルシードに感謝致します。本研究は(社)日本鉄鋼協会鉄鋼平成6，7年度研究振興資金による助成テーマ研究として補助を受けた。謝意を表します。

## 文 献

- 1) K.Larsen and R.J.Fruehan: Iron Steelmaker, **17** (1990) July, 45.
- 2) G.H.W.Kor: International Calcium Treatment Symposium, The Inst. of Metals, London, (1988), 1.
- 3) 小川兼広, 福崎良雄, 小山伸二: 鋼中非金属介在物小委員会資料(介19), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1991), 11.
- 4) 松本洋, 小川兼広, 福崎良雄: 鋼中非金属介在物小委員会資料(物化-5), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1992), 1.
- 5) V.Presern, B.Korousic and J.W.Hastie: Steel Res., **62** (1991), 289.
- 6) 鈴木健一郎, 江島彬夫, 仲村秀夫, 三本木貢治: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料 (No.10057), (1997), 1.
- 7) 拝田 治, 松野淳一, 江見俊彦, 今井卓雄, 内藤雅夫, 江本寛治, 関根稔弘: 鉄と鋼, **65** (1979), A21.
- 8) 小沢三千晴, 大塚幸男, 堀 隆一, 盛 利貞: 製鋼反応協議会資料(No.9839), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1975), 1.
- 9) Q.Han, X.Zhang, D.Chen and P.Wang: Metall.Trans.B, **19B** (1988), 617.
- 10) 小林三郎, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, **56** (1970), 998.
- 11) M.Tano, H.Fujiwara and E.Ichise: The 8th Japan-Germany Seminar, ISIJ, Tokyo, (1993), 113.
- 12) M.Nadif and C.Gatellier: Rev.Métall., Cah. Inf. Tech., **83** (1986), 377.
- 13) D.L.Sponseller and R.A.Flinn: Trans.Metall.Soc.AIME, **230** (1964), 876.
- 14) S.Gustafsson and P.O.Mellberg: Scand.J.Metall., **9** (1980), 111.
- 15) 音谷登平, 形浦安治, 出川 通: 鉄と鋼, **61** (1975), 2167.
- 16) 出川 通: 東北大学工学博士論文, (1985).
- 17) 宮下芳雄, 西川勝彦: 鉄と鋼, **57** (1971), 1969.
- 18) V.G.Mizin, Y.A.Agejev, A.Y.Zaslavsky and Y.A.Danilovich, S. A.Archugov and N.A.Tulyan: The 9th Japan-USSR joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, ISIJ, Tokyo, (1983), 92.
- 19) M.Kohler, H.J.Engell and D.Janke: Steel Res., **56** (1985), 419.
- 20) 草川隆次, 松井和幸: 製鋼反応協議会資料(No.9959), 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1976), 1
- 21) M.Breitzmann, H.J.Engell and D.Janke: Steel Res., **59** (1988), 289.
- 22) T.Kimura and H. Suito: Metall.Trans. B, **25B** (1994), 33.
- 23) S.W.Chou and H.Suito: ISIJ Int., **34** (1994), 265.
- 24) I.S.Kulikov: Izv. Akad. Nauk Metally, **6** (1985), 9.
- 25) E.T.Turkdogan: Steel Res., **62** (1991), 379.
- 26) 藤沢敏治: 第126・127回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1988), 91.
- 27) A. P. Gorobetz: Metall. Koksokhim., **69** (1980), 34.
- 28) 若杉 隆, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **75** (1989), 2018.
- 29) 伊東裕恭: 東北大学工学博士論文, (1996); 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **83** (1997), 623.
- 30) C.H.P.Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, North Holland, (1983), 254; 256.
- 31) 製鋼反応の推奨平衡値 改訂増補, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1984).
- 32) 萬谷志郎, 石井不二夫, 大瀧大悟郎: 鉄と鋼, **78** (1992), 1449.
- 33) 石井不二夫, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **80** (1994), 359.
- 34) 加藤周一, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **78** (1992), 253.