

上吹き送酸による減圧下での溶鋼脱炭挙動

鷲見 郁宏*・岸本 佑*²・鍋島 誠司*・松野 英寿*・岸本 康夫*

Decarburization Behavior of Molten Steel Using Top-blown Oxygen Jet under Reduced Pressure

Ikuhiro SUMI, Tasuku KISHIMOTO, Seiji NABESHIMA, Hidetoshi MATSUNO and Yasuo KISHIMOTO

Synopsis : In steelmaking, the top-blown oxygen jet is used in refining processes and its behavior is therefore an important factor for decarburization and spitting behavior of molten metal in steel refining. Numerous studies have been conducted on decarburization and spitting behavior with top-blown oxygen under atmospheric pressure conditions; however, the behavior under reduced pressure for vacuum refining processes is still not fully understood.

In this study, decarburization and spitting behavior with top-blown oxygen under reduced pressure was investigated by small-scale experiment. Decarburization rate in oxygen supply-controlling region increased as the ambient pressure decreased. Also, total amount of spitting in decarburization increased as the ambient pressure decreased. These results can be explained by the attenuation rate parameter, AR, calculated from the top-blown oxygen and ambient pressure conditions.

Key words: steelmaking; RH; VOD; supersonic; jet; model; vacuum; reduced; pressure; Decarburization; spitting; oxygen; top-blown.

1. 緒言

上吹きノズルによる酸素噴流は種々の製鋼精錬プロセスで用いられており、安定かつ高効率な操業への重要な操作因子となっている。このようなプロセスでは、上吹きノズルを介して、大量の酸素を溶鉄表面へ供給する必要があるため、ノズルからの噴流は超音速で噴出される。このとき、ラバールノズルと呼ばれる超音速ノズルを用いることが一般的である。超音速酸素噴流の主な適用先としては、転炉での脱炭吹錬が挙げられる。転炉で用いられる酸素噴流は大気雰囲気下で用いられることから、大気雰囲気下での噴流挙動、それによる脱炭挙動については従来から種々の研究が行われている¹⁻⁵⁾。例えば、今井ら⁶⁾は、ラバールノズルからの超音速噴流について、小型実験により速度減衰挙動の実験式を求め、脱炭反応へ及ぼす噴流の影響をモデル化している。また、伊東ら⁷⁾は、数学的モデルにより噴流挙動を検討し、雰囲気温度、雰囲気成分の影響などを詳細に考察している。炉体への地金付着など操業の観点からは、上吹き噴流による溶鉄の飛散、すなわちスピットングの挙動についても種々の報告がなされており^{2,8)}、上吹き噴流による物理的なスピットングの飛散について調査し、脱炭反応がスピットングの生成挙動に大きな影響を及ぼしているとしている。

近年ではRHなどの真空精錬プロセスにおいても、高炭域の脱炭処理について上吹き酸素噴流が適用されてい

る⁹⁾。このとき、前述の転炉と異なり、酸素噴流は減圧下において用いられることになる。減圧下では、雰囲気密度などの物性値が変化し、ノズルからの噴出挙動のみならず、噴出後の減衰挙動についても大気圧下のそれとは異なる挙動を示す。減圧下での超音速噴流挙動についてはいくつかの研究がなされているが^{10,11)}、定量的な評価には至っていない状況であり、減圧下での脱炭反応に及ぼす上吹き送酸条件の影響^{12,13)}についても低流速域の検討にとどまっているのが現状である。

一方で、最近のめざましい数値解析技術の進歩により、種々の噴流について定量的な評価が可能になりつつある。大気圧下においては、超音速噴流や、噴流の相互干渉をも考慮した多孔噴流の挙動解析も行われており¹⁴⁻¹⁶⁾、著者らも減圧下での噴流について数値解析技術の利用を試み、実験結果との比較により数値解析の妥当性を確認している^{17,18)}。

このような背景のもとで本研究では、高炭域、すなわち酸素の供給律速域における減圧下での脱炭挙動およびスピットング生成挙動に及ぼす上吹き送酸条件の影響を、50 kgスケールの小型実験により調査した。同時に、上吹き酸素噴流については、数値解析による挙動評価を行った。

2. 実験および数値解析

実験装置および実験条件をそれぞれFig. 1, Table 1に示

平成18年9月13日受付 平成18年11月16日受理 (Received on Sep. 13, 2006; Accepted on Nov. 16, 2006)

* JFEスチール(株)スチール研究所製鋼研究部(Steelmaking Research Dept., Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kohan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 JFEスチール(株)西日本製鉄所製鋼部(福山地区)(Steelmaking Dept. (Fukuyama), West Japan Works, JFE Steel Corporation)

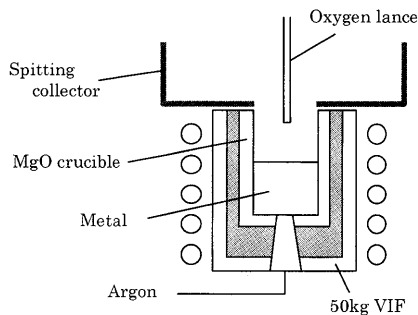


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Furnace	: 50kg VIF
Metal	: 40kg, 0.1 mass%C
Temperature	: 1873 – 1893 K
Oxygen flow rate	: 6.0 NL/min
Lance height	: 50 – 300 mm
Nozzle	: 1 hole, Straight nozzle
Nozzle diameter	: 1.5 mm
Ambient pressure	: 1.3, 5.3, 13.3, 26.7 kPa
Bottom blowing	: Ar, 0.3 NL/min

す。定格溶解量が50kgの真空溶解炉にて、内径200mm、深さ340mmのMgO坩堝内で溶鋼40kgを昇温・溶解し、1873~1893Kに温度調整したのち、炭素濃度が0.1mass%になるよう成分調整を施した。そして、上吹きランスを用いて浴面に酸素を6NL/minで供給することにより脱炭吹錬を行った。本実験では、上吹きランスとして、ノズル径 $d=1.5$ mmのストレートノズルを用いた。また、溶鋼表面のFeOの蓄積を抑制するため、ポーラス羽口によりArでの底吹きを行った。雰囲気気圧 P_a は1.3~26.7kPaに調整し、ランス高さ L は50~300mmの範囲で設定した($L/d=33\sim 200$)。雰囲気気圧5.3kPaにおける実験中の火点近傍を目視した結果、ランス高さ50mmにおいては、やや火点の凹みが観察されたが、それ以上のランス高さ水準では明瞭な凹みは目視できず、浴面での動圧は非常に小さい状況であった。

送酸時間は25分間とし、実験中は随時、溶鋼サンプリング、温度および酸素活量の測定を実施した。サンプルは炭素の分析に供した。また、スピットング挙動を評価する目的で、Fig. 1に示す、0.55(W)×0.65(D)×0.30(H)mの耐火ボード製スピットングコレクターを坩堝上部にセットした。溶鋼面からコレクターの距離は約250mmであり、約25分間の吹錬全期でコレクターの内部に集積したスピットング、すなわち粒鉄を回収し、その全重量を測定することによって、スピットング発生量を評価した。

上吹き噴流については、これまで著者らが用いてきた数値解析手法^{17,18)}により、その挙動を求めた。解析は汎用熱流体解析ソフトであるFLUENT6を用い、2次元軸対象の乱流モデル(Reynolds Stress Model)にて噴流減衰挙動を求

Table 2. Conditions for numerical simulation.

Software, Model	: Fluent 6, RSM, 2D-model
Medium	: Oxygen, 300K
Domain	: 150mm ϕ × 300mm
Nozzle	: 1 hole, Straight nozzle
Nitrogen flow rate	: 6.0 NL/min
Nozzle diameter	: 1.5 mm
Ambient pressure	: 1.3, 5.3, 13.3, 26.7 kPa

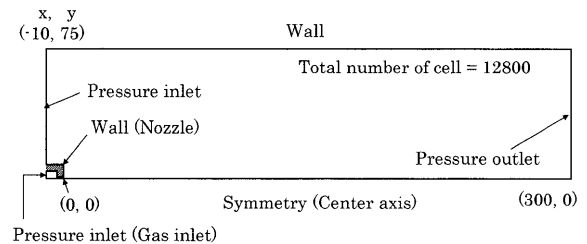


Fig. 2. Domain and boundary conditions.

め、後の考察に使用した。数値解析条件をTable 2に、解析領域および境界条件をFig. 2にそれぞれ示す。

3. 実験結果

3.1 脱炭挙動に及ぼす噴流条件の影響

脱炭挙動に及ぼす雰囲気気圧の影響について調査した。ランス高さ150mmにおける、浴中炭素濃度 $[C]$ の経時変化、実験中の $[C]$ と酸素活量 a_o の関係をFig. 3, 4にそれぞれ示す。いずれの雰囲気気圧においても高炭域ではほぼ0次の反応で脱炭が進行し、低炭域では脱炭が停滞する傾向にある。脱炭速度については雰囲気気圧による影響が見られた。雰囲気気圧が1.3kPaの場合、約5分以降で $[C]$ の低下に伴う脱炭速度の低下が見られるが、26.7kPaの場合は脱炭速度が低下するまでに10分以上要しており、雰囲気気圧が低くなるほど初期の脱炭は速く進行する傾向にあった。一方、 a_o については、雰囲気気圧の影響が明瞭に見られ、雰囲気気圧が低いほど a_o も低く推移している。実験結果から $C+O=CO$ 反応による $C-Q$ 平衡値¹⁹⁾のCO分圧 P_{CO} をパラメーターとして求め、図中に同時に示すが、雰囲気気圧が低いほど、過酸化状態、すなわち、雰囲気気圧に対する平衡CO分圧の値が大きい状態で推移していることがわかる。

次に、脱炭挙動に及ぼすランス高さの影響について調査した。雰囲気気圧5.3kPaにおける、浴中炭素濃度 $[C]$ の経時変化、実験中の $[C]$ と酸素活量 a_o の関係をFig. 5, 6にそれぞれ示す。いずれのランス高さにおいても初期の脱炭はほぼ0次の反応で進行し、約10分で脱炭が停滞する傾向にあった。停滞するまでの初期の脱炭についてはランス高さの影響が見られ、ランス高さが低いほど脱炭の進行が速い傾向にあった。一方、 a_o については、CO分圧が5.3kPaにおける $C-Q$ 平衡値¹⁹⁾を図中に同時に示すが、いずれの

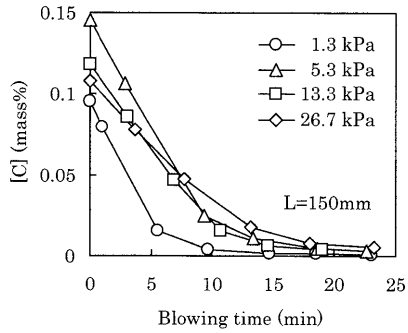


Fig. 3. Effect of ambient pressure on change of carbon content with time.

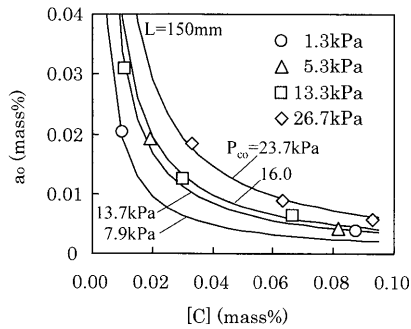


Fig. 4. Effects of ambient pressure and [C] on a_o .

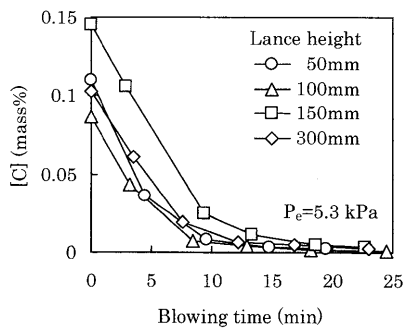


Fig. 5. Effect of lance height on change of carbon content with time.

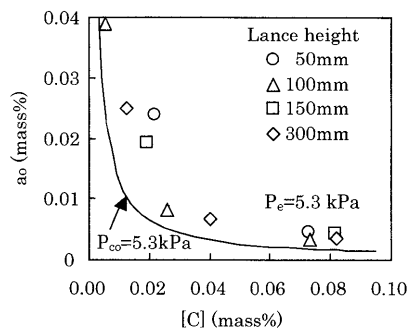


Fig. 6. Effects of lance height and [C] on a_o .

水準においても過酸化状態で推移していることがわかる。ランス高さの影響は不明瞭な結果であったが、浴面動圧の高いランス高さ 50 mm の条件では a_o が高く推移する傾向が見られた。

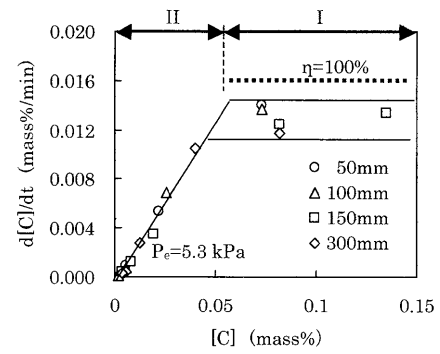


Fig. 7. Effects of lance height and [C] on decarburization rate.

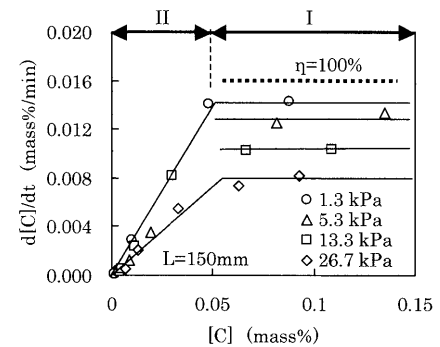


Fig. 8. Effects of ambient pressure and [C] on decarburization rate.

3.2 脱炭速度に及ぼす噴流条件の影響

得られた実験結果から脱炭速度を求め、比較を行った。雰囲気気圧 5.3 kPa での浴中炭素濃度と脱炭速度の関係を種々のランス高さについて Fig. 7 に示す。図に示すように、脱炭速度の挙動は従来の報告^{12,13)}と同様に、酸素の供給が律速し一定値を示す高炭域の I 期、浴中炭素の移動が律速し一次で減少する低炭域の II 期の 2 つに分けられる傾向にあり、その境界は浴中炭素濃度およそ 0.05 mass% であった。ランス高さの影響は I 期で見られ、ランス高さが低い、すなわち浴面動圧が高いほど脱炭速度は大きく、酸素が有効に脱炭に使われている。一方、II 期においては大きな相違は見られない。浴中炭素の移動が律速するため、上吹き噴流の影響を受けていないものと考えられる。

ランス高さ 150 mm での浴中炭素濃度と脱炭速度の関係を種々の雰囲気気圧について Fig. 8 に示す。同様に、I 期、II 期の 2 領域に分かれる傾向が確認された。I 期、II 期とも、雰囲気気圧が低いほど、脱炭速度は大きい傾向にあった。

真空脱炭処理における上吹き送酸は、主に高炭素領域にて使用され、その際の送酸条件最適化が重要な課題となる。そのため、I 期での脱炭挙動に焦点を絞り、以降、述べていくこととする。

I 期の挙動について、脱炭酸素効率 η (脱炭速度/最大理論脱炭速度) を求め、ランス高さと雰囲気気圧の影響について Fig. 9 に示す。ここで、最大理論脱炭速度とは、上吹

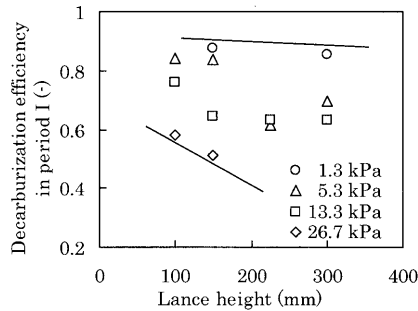


Fig. 9. Effect of oxygen blowing conditions on decarburization efficiency.

きにより供給された酸素がすべて $C+O \rightarrow CO$ による脱炭に使用された時の理論脱炭速度である。雰囲気圧が低い場合、脱炭酸素効率が高く、ランス高さの影響は小さい。一方、雰囲気圧が高くなるほど、脱炭酸素効率は低下する。また、ランス高さの影響が明瞭になり、ランス高さが低くなるほど脱炭酸素効率は増大している。このことから、高い雰囲気圧の領域では脱炭酸素効率に及ぼすランス高さの影響が大きく、ランス高さの制御が重要な項目になりうる事がわかる。

3.3 スピットング挙動に及ぼす噴流条件の影響

スピットングに及ぼす脱炭反応の影響を確認するため、予備実験にて、送酸条件と同じ流量の Ar を上吹きした。しかしながら、今回のランス高さ条件ではスピットングの発生は全く見られなかった。梶井ら²⁰⁾の式を用いてスピットングを物理的に発生させるために必要な臨界 Ar および酸素流量を求めると 100 NL/min 以上となり、本実験条件の 6 NL/min ではスピットングが物理的に発生する領域ではない。しかしながら、本実験にて酸素を上吹きした際には、臨界流量より明らかに小さいにも関わらずスピットングの発生が観察された。よって、本実験で発生するスピットングは、従来の報告⁸⁾と同様に脱炭反応の影響を大きく受けていることが考えられる。

実験中のスピットング挙動を観察した結果、いずれの水準においても、実験開始直後からスピットングの発生は激しかったが、ある時期を境にスピットングの発生は急激に減少した。この減少が見られた時期は、前述の脱炭速度が減少していく領域（脱炭Ⅱ期）とほぼ一致した。そのため、スピットング発生量と脱炭速度は相関があり、本スピットングは脱炭起因であると考えられる。本研究では、スピットングの評価として、25分間に発生した総量を用いたため、スピットングは脱炭のⅠ期、Ⅱ期双方の発生量として評価されることになる。Ⅰ期、Ⅱ期のスピットングについてはさらなる検討が必要であるが、スピットングの発生は上記のようにⅠ期が主であると考えられるため、総量のデータを用いてⅠ期のスピットング発生量を評価することとした。

また、雰囲気圧の違いによりスピットングは異なる発

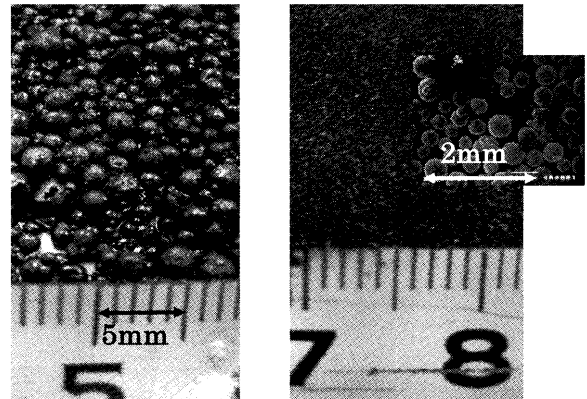


Fig. 10. Photographs of spitting particles generated in blowing.

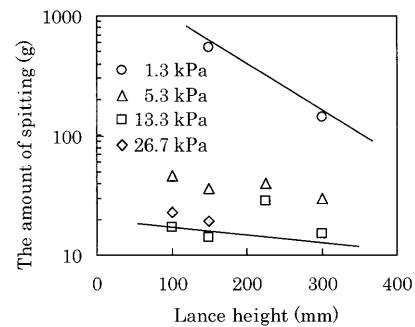


Fig. 11. Effect of oxygen blowing conditions on spitting generation.

生挙動を示した。雰囲気圧が 26.7 kPa と高い水準では、酸素が浴面に当たっている領域、すなわち火点近傍から発生しており、火点以外の浴面からのスピットング発生は少なかった。一方、1.3 kPa と低い雰囲気圧水準では、送酸開始まもなくして溶鋼表面全体から激しいボイリングが生じ、浴面全体からスピットングの発生が見られた。

回収したスピットングの外観を一例として Fig. 10 に示す。主となるスピットングは 1~2 mm 以下の粒径をなし、いずれも球形の粒鉄であった。また、粒鉄内部から脱炭反応が生じたと考えられる中空状態の粒鉄が観察された。スピットング発生量に及ぼすランス高さ、雰囲気圧の影響について Fig. 11 に示す。スピットングの発生は雰囲気圧が低いほど激しいことがわかる。また、ランス高さについては、高くなるほどスピットングの発生が抑制される傾向であるが、雰囲気圧が高い場合にはその影響は不明瞭となっている。すなわち、発生量の激しい低雰囲気圧の条件ではランス高さの制御がスピットングの制御に有効であることがわかる。

4. 考察

4.1 脱炭反応に及ぼす上吹き噴流の影響

Fig. 9 に示すように、脱炭酸素効率には、ランス高さ、

雰囲気圧の影響が大きく現れ、上吹き酸素噴流の影響が大きいことが考えられる。そこで、上吹き酸素噴流の火点への酸素到達挙動について検討し、脱炭酸素効率へ及ぼす影響について考察を試みた。

大気圧下における1期の脱炭速度については、上吹き酸素の供給、すなわちガス側移動律速であると考えられ^{13,21)}、脱炭速度は噴流の浴面流速を用いて(1)式で記述されることが報告されている¹²⁾。

$$-\frac{d[C]}{dt} = K \cdot S \cdot U \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 t ：時間(s)、 K ：反応速度定数(mass%/m²・s)、 S ：反応界面積(m²)、 U ：噴流の流速(m/s)である。

上記知見を、本研究での減圧下における上吹き噴流の場合に適用する。上吹き噴流は拡散による水平方向の速度分布を持つため(1)式の U は浴面位置によって変化するが、本研究では簡単化のために、中心軸状の流速を火点における代表流速として用いることとする。ここで、噴流が浴面に供給される面積、すなわち火点面積を反応界面積とし、噴流の流速をマッハ数 M (-)で表すと、(1)式から、噴流の火点でのマッハ数 M (-)と火点面積 S (m²)の積、 $M \times S$ が脱炭速度を決定するパラメーターになると考えられる。ここで、マッハ数は、代表値として中心軸上のマッハ数とする。

これを、初期値、すなわちノズル出口での値である噴出マッハ数 M_0 (-)とノズル出口断面積 S_0 (m²)で無次元化すると、パラメーターとして $(M \cdot S)/(M_0 \cdot S_0)$ が得られる。これを減衰パラメーター AR (Attenuation Rate)とする。ノズルの出口では $AR=1$ であり、 AR が大きいほど減衰が大きい、すなわち雰囲気圧の巻き込みが多くなることを定性的に意味する。

ここで、 AR の算出には、噴流の火点面積およびマッハ数を求める必要がある。まず、火点面積について述べる。噴流の半径方向の分布は、ガウス分布で近似できる²²⁾。そこで、中心軸での最大流速に対し、 σ を標準偏差としたときにガウス分布の 2σ までの領域を噴流の断面積すなわち火点面積とする。著者らは減圧下での噴流について半径方向の広がりを調査し、雰囲気圧によって異なることを見出すとともに(2)式を提案している¹⁷⁾。そこで本解析では、(2)式により噴流の広がり角度 θ (deg.)を求め、火点面積 S (m²)を(3)式で求めた。

$$\theta = 2.143 \times P_e^{0.383} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$S = \pi \times \{L \tan(\theta)\}^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 P_e ：雰囲気圧(kPa)、 L ：ランス高さ(m)である。

次に噴流のマッハ数について述べる。本実験ノズル(ストレートノズル)の噴流挙動は前述の数値解析によって求め、Fig.12に示す噴流マッハ数を得た。噴流の減衰は雰囲気

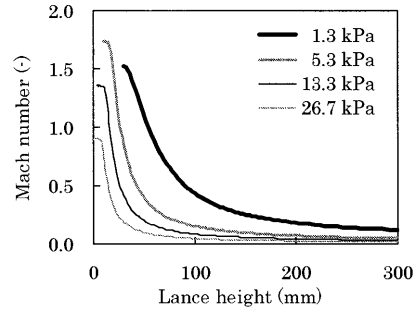


Fig. 12. Mach number distribution in the axial direction calculated with numerical simulation method.

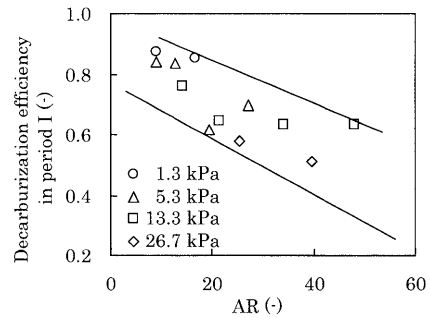


Fig. 13. Relationship between decarburization efficiency and parameter AR .

気圧が低いほど抑制され、高いマッハ数が得られている。これは従来の知見と一致する^{13,18)}。

このようにして求めた減衰パラメーター AR と脱炭酸素効率の関係を図.13に示す。種々の雰囲気圧、送酸条件(ランス高さ)で得られたデータであるが、 AR で統一的に整理できる傾向にあった。いずれの水準でも AR が大きいほど雰囲気圧の巻き込みが増加し噴流が減衰するため、浴に到達した酸素が反応せずに雰囲気中に随伴される割合が多くなることで説明される。

ここで、上吹き酸素噴流の浴中への供給度合いを脱炭反応の CO 分圧にて検討する。各々の実験結果から、 $C+O=CO$ 反応の平衡 CO 分圧 $P_{CO}(eq)$ (Pa)を求め¹⁹⁾、雰囲気圧 P_e (Pa)を用いて(4)式の過酸化度 ΔP_{CO} (Pa)を求めた。 ΔP_{CO} が大きいことは、浴中 a_o が大きく、上吹き酸素が効率的に浴中に供給されていることを意味する。

$$\Delta P_{CO} = P_{CO}(eq) - P_e \quad \dots\dots\dots(4)$$

AR と ΔP_{CO} の関係を図.14に示すが、同様な傾向で整理できており、 AR が小さいほど過酸化度が大きい。すなわち、酸素減衰が少なく、効率的に浴中へ酸素が供給されていると考えることができる。このように、真空下の脱炭反応について、種々の上吹き送酸条件において AR を用いることで定性的に整理でき、減圧下においても、噴流挙動が脱炭反応に大きく影響を及ぼしている可能性があることがわかった。

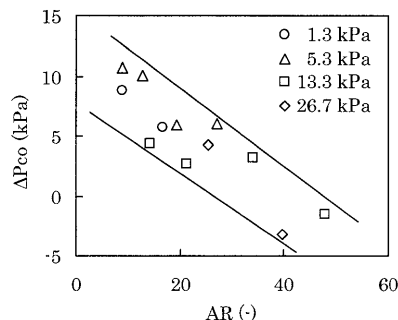


Fig. 14. Relationship between ΔP_{CO} and parameter AR .

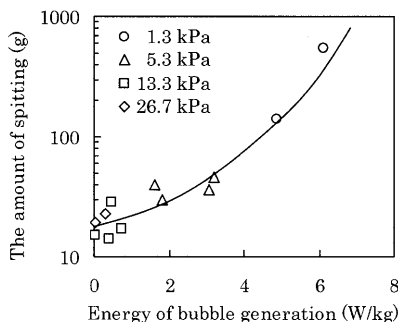


Fig. 15. Effect of bubble generation energy on spitting generation.

4.2 スピットングに及ぼす上吹き噴流の影響

最後に、脱炭反応によるスピットング発生挙動について考察を試みる。スピットングの発生は上吹き噴流による物理的な要因ではなく、前述のように脱炭反応によって生じるものと考えられる。また、雰囲気気圧が低くなるにつれスピットングの発生は激しくなり、火点のみならず浴面全体から発生していることから、脱炭による内部からのボイリング起因であることが推測される。

そこで、本研究では内部脱炭エネルギーを用いてスピットングの発生を考察する。古典的な核生成理論に従えば、脱炭によるCO気泡生成の限界深さ h (m)は(4)式の過酸化度を用いて(5)式で与えられる²³⁾。ここで、気泡径は10mmとした。また、CO気泡発生速度 V (m³/s)を送酸速度を用いて(6)式と仮定し、内部脱炭エネルギー E (W/kg)を、限界深さからのCO気泡発生による攪拌動力、すなわちCO気泡発生エネルギーとすると、 E は(7)式で求められる²⁴⁾。

$$\rho gh = \Delta P_{CO} - 2\gamma/d \dots\dots\dots (5)$$

$$V = Q \times \eta \times 2 \dots\dots\dots (6)$$

$$E = 370.8 \frac{VT}{W} \left[1 - \frac{273}{T} + \ln \left(1 + \frac{68600h}{P_e} \right) \right] \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 ρ ：溶鉄の密度(kg/m³)、 g ：重力加速度(m/s²)、 γ ：表面張力(N/m)、 d ：気泡径(m)、 Q ：送酸速度(m³/s)、 η ：I期の平均脱炭酸素効率(-)、 T ：溶鋼温度(K)、 W ：溶鋼量(kg)である。

求められた E とスピットングの発生量の関係をFig.15に示すが、雰囲気気圧の低下に伴いCO気泡によるエネルギーは急激に増加し、スピットング発生量を定性的によく整理できる傾向にあった。

5. まとめ

上吹き送酸による減圧下での脱炭挙動およびスピットング挙動について50kgスケールの小型実験により調査し、以下の知見を得た。

- (1) 脱炭酸素効率は、雰囲気気圧が高いほど低く、ランス高さの影響が大きい。
 - (2) また、スピットングの発生は、雰囲気気圧が低いほど大きく、ランス高さの影響が大きい。
 - (3) 脱炭酸素効率に及ぼす上吹き条件の影響は、減衰パラメーター AR により統一的に整理できた。
 - (4) スピットング発生量は、内部脱炭による攪拌動力によって整理できる傾向にあった。
- 以上のように、減圧下における脱炭速度、スピットング発生量に及ぼす上吹き噴流の影響を明確化する指針を見出した。

文 献

- 1) M.Shimada, M.Ishibashi and H.Morise: *Seitetsu-Kenkyu*, **266** (1969), 8855.
- 2) T.Kai, K.Okohira, M.Higuchi and M.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 228.
- 3) T.Kai, K.Okohira, M.Hirai, S.Murakami and N.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1946.
- 4) K.Naito, Y.Ogawa, T.Inomoto, S.Kitamura and M.Yano: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 23.
- 5) I.Sumi, R.Kawabata, Y.Kikuchi, H.Igarashi, H.Nakabayashi and N.Kobayashi: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 876.
- 6) R.Imai, K.Kawakami, S.Miyoshi and S.Jinbo: *Nippon Kokan Tech. Rep. Overseas*, **8** (1968), 9.
- 7) S.Ito and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 1152.
- 8) S.Kitamura and K.Okohira: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 199.
- 9) K.Kameyama, H.Nishikawa, M.Aratani, R.Asaho, N.Tamura and K.Yamaguchi: *Kawasaki Steel Giho*, **23** (1991), 136.
- 10) Y.Kotani, T.Ikeda and K.Ishihara: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1795.
- 11) K.Naito, K.Miyamoto and S.Kitamura: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 164.
- 12) K.Ito, K.Sano and S.Arino: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 13.
- 13) K.Nakanishi, H.Ooi, N.Sumida and T.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1523.
- 14) I.Sumi, R.Kawabata, T.Ishii and Y.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 970.
- 15) I.Sumi, R.Kawabata, Y.Kikuchi, S.Kohira and T.Isawa: *Steel Res.*, **74** (2003), 14.
- 16) Y.Tago and Y.Higuchi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 209.
- 17) G.Okuyama, I.Sumi, S.Nabeshima, H.Matsuno and Y.Kishimoto: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 938.
- 18) I.Sumi, G.Okuyama, S.Nabeshima, H.Matsuno and Y.Kishimoto: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 939.
- 19) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会編, 日本学術振興会, 東京, (1984), 49.
- 20) A.Masui, W.Wenzel and F.R.Block: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), S404.
- 21) H.Nomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 1603.
- 22) H.Ishigaki: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B*, **48-433** (1982), 1692.
- 23) F.D.Richardson: *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Academic Press, London, (1974), 455.
- 24) Y.Sundberg: *Scand. J. Metall.*, **7** (1978), 81.