

オキサイドメタラジー—5
—介在物利用による組織制御—

酸化物系介在物の微細分散および組成制御技術 —製鋼におけるオキサイドメタラジー技術—

Control of the Size and the Composition of Oxide Inclusions for Oxides Metallurgy

若生昌光
Masamitsu Wakoh

新日本製鐵 (株) 大分技術研究部
主幹研究員

1 緒言

これまで鋼中の非金属介在物は製品特性にとって有害であるとして、その除去に多大の努力がなされてきた。これらの有害な介在物は、一般に $50\mu\text{m}$ 以上の大きさである場合が多い。しかしながら、1990年に、数 μm サイズの鋼中酸化物の分布や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、製品特性を向上させようとする考え、いわゆるオキサイドメタラジー (Oxides Metallurgy) が提案¹⁻⁶⁾され、その応用技術が開発されてきた。本稿は、オキサイドメタラジー技術紹介の連載第5回目であり、キイテクノロジーのひとつである、製鋼工程における酸化物系非金属介在物 (本稿では、酸化物粒子または介在物と略す場合あり) の制御技術について、物理化学的な観点から紹介する。

2 オキサイドメタラジーにおける酸化物系非金属介在物の役割

2.1 MnS析出核

鋼中の酸化物粒子が析出物に大きな影響を与える典型例として、脱酸法を変えたラボ実験サンプルのEPMA解析で得られたMnS分布の変化⁷⁾をFig.1に示す。酸素濃度が9ppm以下と非常に低く、酸化物が殆ど存在しない真空溶解材 (a) の場合には、MnSを示す白い点が灰色のネットワーク領域、つまりMnの偏析部に偏在している。一方、Mn-Si-Zr複合脱酸材 (b) では、白い点がMn偏析の有無にかかわらず均一に分散している。この白い点は酸化物粒子を表す点 (原画では青色) とMnSを示す点 (原画では黄色) が合成されたもので、酸化物粒子上に析出したMnSを表している。また、Al脱酸材 (c) では酸化物粒子を示す小さな白色の点は見られるが、MnSが析出した酸化物粒子を表す点の個数は非常に少ない。このように、脱酸方法によりMnSの析出分布状態が大きく異なる。

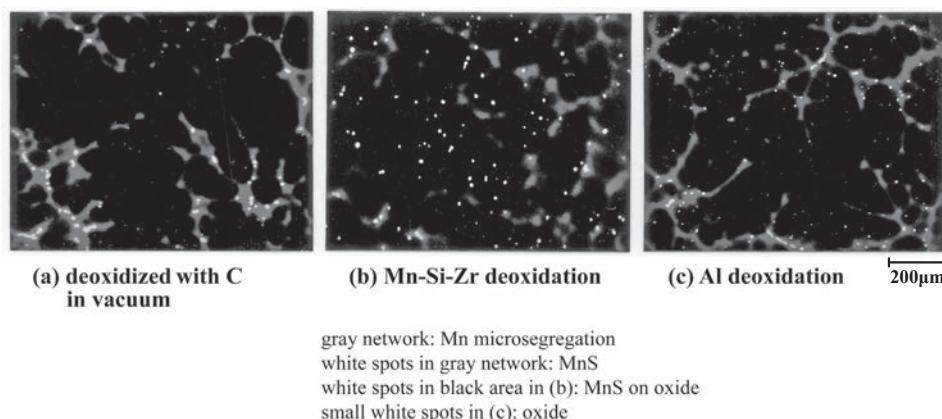


Fig.1 Effect of deoxidizing elements on MnS distribution⁷⁾

2.2 粒内フェライト変態核

Fig.2には、粒内フェライト変態核の例⁸⁾を示す。酸化物粒子はTi系であり、その上にMnSとTiNが析出している。粒内フェライト変態核に関しては種々のものが報告され^{9,10)}、変態機構についても既に紹介されている¹¹⁾ので、詳細については割愛するが、Fig.2に示した変態核の場合は、以下のように考えられる⁸⁾。核はTi(-Mn)酸化物、MnS、TiNで構成されている。このTi(-Mn)酸化物はMnSやTiNの析出核となるだけでなく、粒界からのフェライト形成を抑制するために添加するBを酸化物内に吸収することにより、粒内フェライト変態に対する抑制作用を軽減する。また、MnSはMn欠乏層の形成によりAr₃変態点を下げ、TiNはその格子整合性によりフェライトの生成を容易にすると考えられる。いずれの構成元素も極端に低減させると粒内変態率が大きく低下することから、これは有力な仮説のひとつである。

2.3 組織微細化

微細な凝固組織を得るために、核発生しやすい基質を探索する研究は、オキサイドメタラジー以前に古くから数多く行われてきた^{12,13)}。Bramfittは種々の窒化物や炭化物を溶鋼中に分散させ、 δ 鉄との格子整合性が良い物質の場合に凝固時の過冷度が小さくなることを示し、この観点からTiNが適していることを報告している。また、大橋らは酸化物について同様の実験を行い、Fig.3¹⁴⁾に示したように、 δ 相との格子不整合度の小さいREM酸化物が過冷度低下、すなわち δ 鉄の核生成に有効であることを明らかにした。また、塗ら¹⁵⁾も、REM添加による微細化およびREM酸化物と δ フェライトの格子整合性の研究を行い、同様な結果を得ている。更

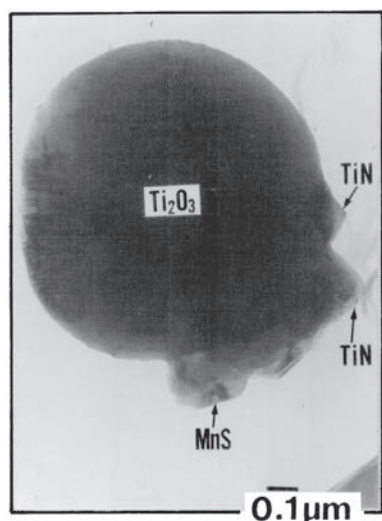


Fig.2 Example of the transformation site of intragranular ferrite (TEM)⁸⁾

に、小関ら¹⁶⁾はTiNが溶接部での微細な凝固組織形成に非常に有効であること、およびその機構を説明している。

凝固後の結晶粒成長の抑制手段として、微細粒子によるピンニング効果は古くから知られており、Zenerの式¹⁷⁾が有名である。この観点から、溶接ボンド部 (fusion line 近傍) 靱性改善のためにTiNを用いた結晶粒微細化について多くの研究が行われた^{18,19)}。また、溶接熱影響部 (HAZ) の更なる靱性改善のために、高温でも安定な酸化物や硫化物の微細な粒子を分散させた鋼が開発された^{20,21)}。

このように、析出核や変態核または結晶粒成長のピン止めとして作用する微細な粒子を単独で分散させる、または酸化物-硫化物-窒化物-炭化物のようにシーケンシャルに析出制御することにより、複雑な材質制御を可能ならしめることができると考えられる²²⁾。

3 酸化物系介在物の制御

3.1 酸化物へのMnS析出機構

酸化物粒子を析出物の核として利用する場合には、まず大事なのは、核となりやすい酸化物の条件を見い出すことである。著者らは、特に多くの材質に影響を与えるMnS析出物について検討し、MnS析出核としてS溶解度を持った溶融酸化物が適していることを示した。ここでは、この考え方について説明する。

(1) MnSの析出核となりやすい酸化物条件

Fig.4には、脱酸元素とS濃度を変えた場合の鋼中酸化物粒子へのMnS析出率について、1kg溶鋼を用いたラボ実験で解析した結果を示す²³⁾。ここで析出率は、測定視野内の全酸化物粒子個数を分母とし、MnSが析出した酸化物粒子の

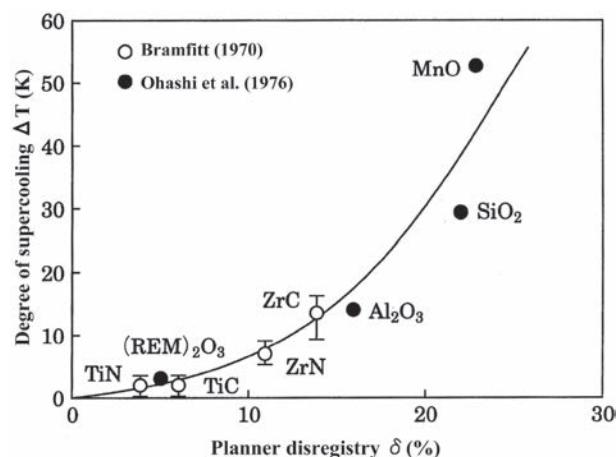


Fig.3 Effect of planner disregistry between particles and δ Fe on the degree of supercooling at solidification¹⁴⁾

個数を分子にその比をとったものであり、酸化物粒子のうちの何割が MnS 析出の核として作用したかを表す。また、Mn 濃度は 1.0mass% と一定である。Al や Zr 脱酸の場合には、MnS 析出率は S 濃度が 100ppm 未満で、S 濃度の低下とともに急激に低下する。一方、Mn-Si 脱酸の場合には、S 濃度が低くても高い MnS 析出率が維持されている。このように、S が 100ppm 以上では MnS が酸化物の種類によらず酸化物粒子を核として析出するが、S が 100ppm 未満では MnS の析出は酸化物の種類に大きく依存することが判る。Fig.5 には、MnO-SiO₂ 系での MnS 溶解度と酸化物への MnS 析出率を示す²⁴⁾。両者の傾向は良く一致しており、MnS 析出率は MnO が 53% 以上で増加し 65% で最大となる。なお、MnO が 80% 以上で MnS 析出率が低下するのは、酸化物の融点が高いため、著者らの実験では後述する鋼の凝固後の酸化物による MnS 吸収が起こらなかったためである。

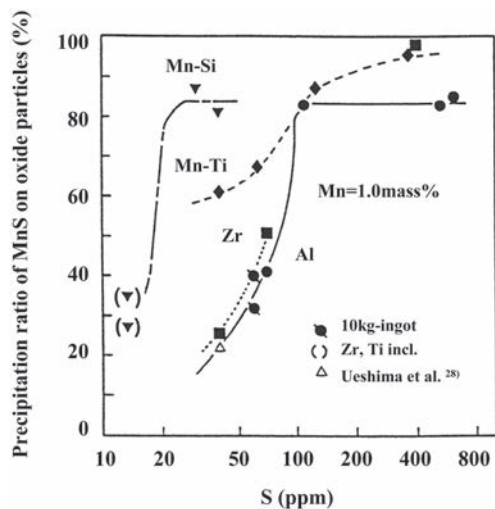


Fig.4 Effect of deoxidation elements on the MnS precipitation ratio on oxide particles²³⁾
 ▼ : Mn-Si, ◇ : Mn-Ti, ■ : Zr, ●○△ : Al

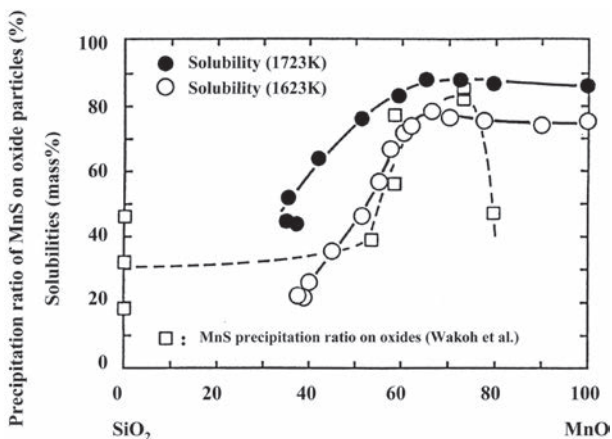


Fig.5 Solubility of MnS and precipitation ratio of MnS in MnO-SiO₂²⁴⁾

(2) 酸化物への MnS 析出機構

Fig.6 には、Mn-Si 脱酸した低硫鋼中の析出物の形態を SEM で解析した例を示す⁷⁾が、Mn-Si 酸化物に MnS が析出している。酸化物と MnS が共存して観察された例として、古くは Sims が鉄-Mn シリケートの表面に MnS の存在を観察している²⁵⁾。低 S 濃度におけるこのような MnS の析出挙動は、格子整合や界面エネルギーからは十分な説明ができず、Fig.7 に示す機構が考えられる⁷⁾。まず、Mn の添加により Mn 系溶融酸化物粒子が生成し、サルファイドキャパシティの高いこれらの酸化物粒子と溶鋼との間で S が分配される。溶融酸化物の MnS 溶解度が高い場合には、鋼の凝固後でも固体鉄中の Mn と S が溶融酸化物表面に拡散して溶解が進行する。すなわち、酸化物が MnS のシンクとなり MnS が蓄積されることになる。これが、酸化物が固体となった時に酸化物表面に晶出し、その後の MnS 析出のエンブリオの役割を果たすと考えられる。冷却が更に進んで今度は鋼中の Mn と S の濃度積が平衡溶解度積を越えた時に、非常に小さな過飽和度で MnS 析出を促進させる。更に温度が下がれば、鋼中の Mn と S の拡散により MnS が成長する。

このように低 S 濃度の場合でも MnS の析出核となりやすい酸化物として、Mn-Si 酸化物の他に Mn-Al 酸化物や Mn-

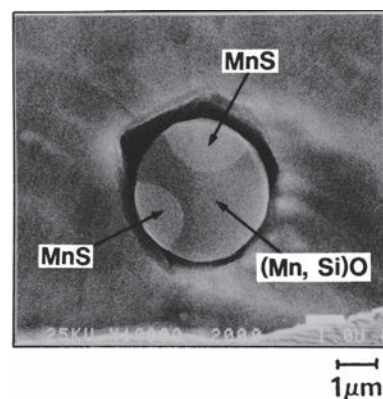


Fig.6 MnS precipitated on oxide particles (SEM)⁷⁾

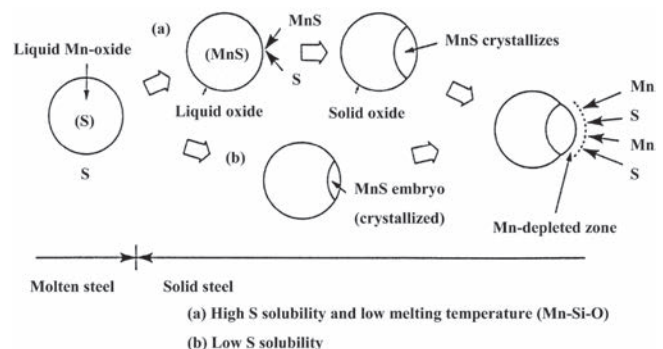


Fig.7 Mechanism of MnS precipitation on oxide particles⁷⁾

Ti 酸化物も考えられる。森岡ら²⁶⁾は Ti-Mn 酸化物の状態図を出しており、比較的低融点の相が存在することが判った。恐らく硫化物の溶解度も高いものと思われる。以上述べた酸化物と硫化物との関係は、MnS 以外の硫化物、例えば CaS と CaO-Al₂O₃ の間でも成り立つと考えられる。北村ら²⁷⁾は、CaS の生成機構を検討し、CaO-Al₂O₃ 介在物に溶解した CaS が影響していることを示した。ただし、CaS の場合には凝固後の固相からの拡散成長の寄与は小さい。

なお、Fig.4 に示したように、S 濃度が 100ppm 以上では MnS 析出率は酸化物の種類に関わらず高い値となるが、これは、Mn×S 濃度積が大きくなって析出の過飽和度が高くなったためだと考えられる²²⁾。

3.2 微細分散しやすい酸化物の選択

酸化物を MnS の分散に利用するためには、析出核となる酸化物粒子そのものを微細に分散させる条件を見いだすことも重要である。酸化物系介在物の個数を減少させる研究は数多く行われているが、鋼中に微細なまま残そうという試みは殆ど見られない。微細分散のためには、以下に示す 3 つの技術がキイとなると考えている。

(1) クラスター化しにくい強脱酸元素の利用

上島らは、脱酸元素を種々変えた 1kg 溶鋼を用いてラボ実験を行ない、Fig.8 に示すように、鋼中の酸化物粒子個数が Ti < Al < Y < Zr < Ce < Hf の順で増加することを報告した²⁸⁾。また、Zr には既に溶鋼中に存在する酸化物を微細にしたり、酸化物の比重が大きいため分散しやすい効果もある²⁹⁾。一般に使用されている Al は強脱酸元素であるが、クラスター化しやすいために微細分散には向かない。一方、Kimura et al.³⁰⁾ は共焦点レーザー顕微鏡による溶鋼表面での

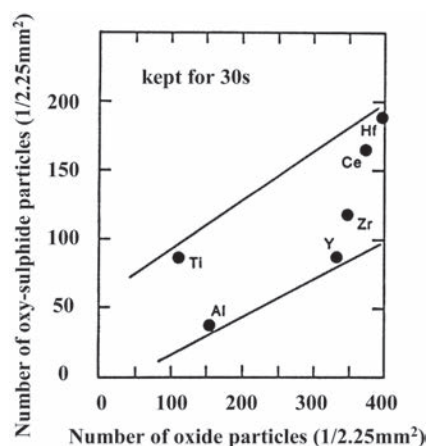


Fig.8 Relationship between the number of oxide particles and the number of oxy-sulfides²⁸⁾

観察結果として、MgO が Al₂O₃ に較べて凝集しにくく、その理由として溶鋼と MgO の接触角が小さいためだと報告している。酸化物粒子の凝集挙動に関しては、酸化物の種類以外に、溶鋼酸素濃度や生成した酸化物粒子の個数、更に脱酸から凝固までの経過時間も影響する。Al₂O₃ に較べてクラスター化しにくい ZrO₂ の場合でも、Zr を多量に添加した場合や、凝固までの経過時間が長くなった場合には、クラスター化する傾向にある。

(2) 凝固中に晶出する酸化物の利用

実際の製造プロセスでは、脱酸材の添加から凝固までの時間が長いこと、そして注入による乱流場のために、クラスター化しにくい酸化物粒子でも、凝集体として個数が減少する。一方、Ti のように脱酸力がそれほど強くないために、鋼の凝固中に晶出する酸化物は、凝集体の時間が非常に短いので微細に分散しやすい。しかしながら、凝固中に晶出する酸化物は冷却速度の影響を強く受けるために、冷却速度が速い鋳片表面では数 μ m サイズの微細な酸化物粒子が多数得られるのに対して、冷却速度の遅い鋳片中心部では個数が少なくなるという現象³¹⁾がある。

(3) 弱脱酸元素と強脱酸元素の組み合わせ

上記の弱点を補うためには、(1) で述べた強脱酸元素と組み合わせるのが有効である。例えば Ti 脱酸後に Zr を添加すると、Ti 酸化物分布の冷却速度依存性を小さくすることが出来る³²⁾。

3.3 脱酸初期の酸化物粒子のサイズ制御

微細な酸化物粒子を制御するためには、脱酸初期の酸化物粒子サイズを支配する因子を明らかにすることが重要であるが、核生成直後の状態を凍結することは困難であったため、これまでは、脱酸後の時間が経過した試料で観察された酸化物粒子サイズを基に、短時間側に外挿して推定する方法が採られていた。著者らはラボ実験手法と解析方法の工夫により、Al 脱酸 1 秒後のアルミナ粒子の観察を行った³³⁾。Fig.9 には、脱酸 1 秒後のアルミナ粒子の分布状態の変化を、脱酸前の溶鋼酸素濃度が異なる試料について示す。脱酸前の溶鋼酸素濃度によって、生成したアルミナのサイズおよび個数が大きく異なることが判る。

脱酸初期の酸化物粒子 (介在物) 成長機構として、一般にブラウン運動、溶質拡散、ストークス浮上の差動凝集、乱流凝集が考えられるが、著者らの解析の結果、酸素の拡散が支配的であることを見出した。Fig.10 にはモデルによる計算結果と実際の介在物半径の範囲を示すが、酸素濃度 26ppm での拡散成長として計算した結果が実測と合った。従って、脱

酸前の溶鋼酸素濃度を制御することが重要である。なお、本実験はAl脱酸を対象としたが、他の脱酸元素でも同様なことが成り立つ。

3.4 複合酸化物の組成制御

例えば、MnSの析出核として鋼中の微細な酸化物粒子を利用するためには、MnSの析出核になりやすい性質と、核そのものが微細に分散しやすい性質の両方を兼ね備えた酸化物であることが望ましい。しかしながら、析出核となりやすい酸化物は、溶鋼中では液相を含むために流動下では凝集体しやすい傾向にあり、逆に微細に分散しやすい酸化物では、低S濃度の場合のMnS析出能が小さい。従って、MnSの微細分散のためには、それぞれの特徴を持った酸化物を共存させることが重要となる。

このためには、精緻な実験に裏づけされた熱力学モデルが有効である。Fig.11には、Yamada et al.³⁴⁾が開発した酸化物生成モデルのアルゴリズムを示す。これは、溶鋼中の元素と酸化物との間の平衡についてSOLGASMIX³⁵⁾と呼ばれる多相多成分系の熱力学平衡解析ソルバーを利用するもので、

各相の活量計算に使うモデルとして本モデルでは、溶鋼中の活量計算にはWagnerの方法を、また溶融酸化物に対しては、Gaye and Welfinger³⁶⁾の取り扱いによるセルモデルを用いている。セルモデルのパラメータは、種々の二元系状態図を基にフィッティングで求めている。更にこのモデルでは、凝固偏析モデルと組み合わせることにより、凝固中の酸化物品出挙動の予測も可能である。

これを用いて、酸化物の組成制御を行った例を示す³²⁾。Fig.12は、MnS析出能と微細分散を両立させたMn-Si-Ti-Zr脱酸で、MnSの核となりやすいMn-Si酸化物が還元されないで残るようなTiとZrの濃度範囲をモデル計算結果で示している。図中の黒丸のTi、Zr成分条件で得られた複合酸化物をFig.13に示すが、予測通りMnO-SiO₂-Ti₂O₃-ZrO₂複合酸化物が生成しており、MnO-SiO₂の部分にMnSが析出している。

計算モデルを用いる場合は、使用する熱力学データが非常に重要である。伊藤らは、Mg、Ca、Alの脱酸平衡を新たに測定して報告している³⁷⁻³⁹⁾。また、Ti脱酸に関しては、車ら⁴⁰⁾、吉川ら⁴¹⁾の研究がある。今後は、複合脱酸系の熱力

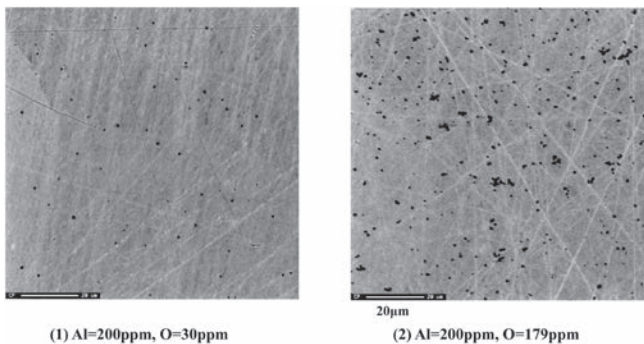


Fig.9 Alumina inclusions 1s after deoxidizing with Al³³⁾

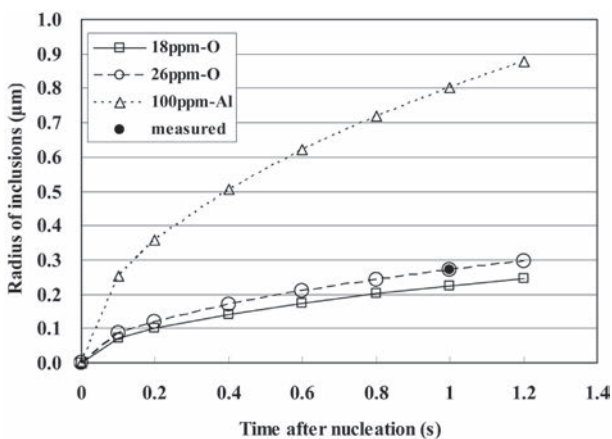


Fig.10 Calculated and observed radii of alumina inclusions 1s after deoxidation³³⁾

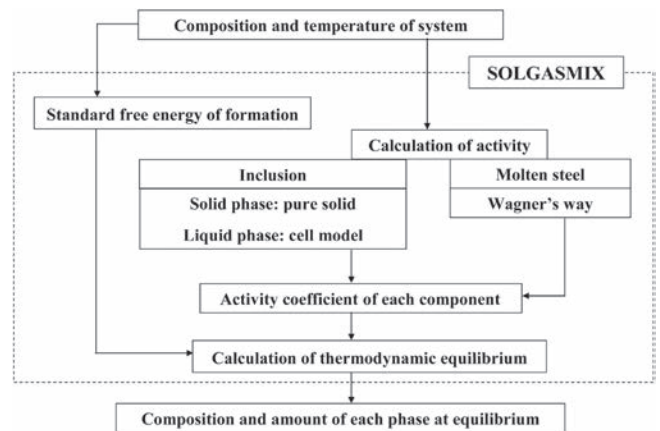


Fig.11 Algorithm of the model for calculation of oxide formation³⁴⁾

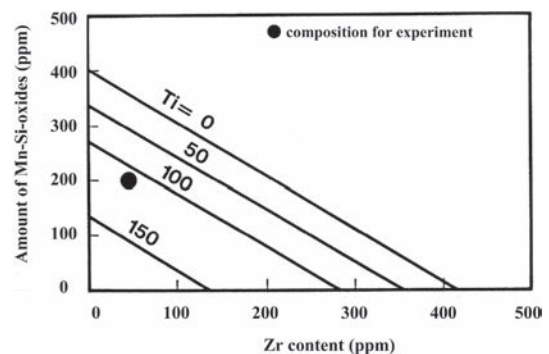


Fig.12 Change in the amount of Mn-Si oxide calculated with Ti and Zr addition (Ti : ppm)³²⁾

学データ構築が望まれる。

3.5 硫化物制御

脱酸元素の組み合わせが材質に影響するものとして、古くから Al と Ca の併用脱酸が鋼の機械的性質向上に有益である⁴²⁾といわれていた。これは、融点が低い球状の Ca アルミネートや加工時に変形しにくい CaS の生成が、鋼の機械的性質の異方性を解消するためである。Ca 添加による形態制御は厚板やラインパイプ向けの高級鋼製造にとって非常に有用であるために、Ca 量と介在物組成の関係⁴³⁾や CaO-Al₂O₃-CaS 系の熱力学⁴⁴⁻⁴⁶⁾などの多くの研究が行われてきた。また、REM を利用した硫化物の形態制御^{47,48)}も研究されてきた。

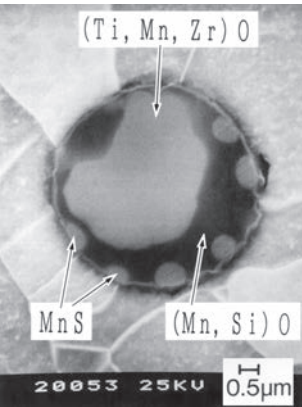


Fig.13 Oxide particle and MnS in the steel with Mn-Si-Ti-Zr-deoxidation (SEM)³²⁾

この場合には、酸化物の組成制御だけではなく、酸化物－硫化物の相平衡が重要となる。複合酸化物や酸化物－硫化物の熱力学データ、そして正確な熱力学データをベースとした計算モデルは、今後のオキサイドメタラジー技術の応用先拡大に益々不可欠なものと思われる。

また、硫化物については、近年ナノサイズの硫化物 (CuS、Cu_{2-x}S 等) の生成が確認されており^{49,50)}、材質制御への活用が期待される。

3.6 実操業における酸化物系介在物制御

実操業における介在物挙動は、机上での検討やラボ実験での結果とは異なり、非常に多くの複雑な要因が絡み合った結果として決定される。Table 1 には、実操業における鋼中介在物への影響因子を列挙したものである。特に影響の大きいものとしては、前述した脱酸前溶鋼酸素濃度、脱酸材の添加方法、過飽和度、添加順序、スラグの巻き込み、再酸化、取鍋やタンディッシュ、モールドでの凝集・浮上が挙げられる。このように、介在物挙動に対しては非常に多くの因子が関わっており、これらの挙動を要素ごとに物理化学的にきちっと説明することが重要である。オキサイドメタラジーにおける数μm 以下の微細介在物を均一に分散させる技術は、数十μm あるいは数百μm の有害な介在物を極限まで除去する高澄清化技術があって初めて成り立つ。

ここでは一例として、高澄清化技術の一環として検討した、取鍋スラグの巻き込みが溶鋼中のアルミナ粒子に与える

Table 1 Factors of oxide inclusion behavior in steel

converter	oxygen concentration in molten steel components (activity, interfacial energy) slag particles for the site of heterogeneous nucleation
ladle	deoxidation (way and order of addition, degree of supersaturation) nucleation-growth-agglomeration rising up in molten steel entrainment of slag upside re-oxidation by slag agglomeration in ladle nozzle
CC-tundish	agglomeration and rising up re-oxidation by air entrainment of slag upside or slag attached and reacted with refractory mixing of ladle slag into molten steel at the end of pouring reaction of ladle slag inclusions and alumina inclusions agglomeration in tundish nozzle attaching to the nozzle wall and abrasion
CC-mold	rising up with Ar gas bubbles and by upstream molten steel flow going down in strand pool by downstream flow entrainment of mold flux pushing out or entrainment by growing solidified shell phase separation by solidification
reheating furnace & heat treatment	crystallization
rolling & processing	elongating or breaking

影響⁵¹⁾について示す。Fig.14には、二次精錬処理後の溶鋼中の介在物について調査した結果と凝集・浮上計算モデルで計算した結果の対比を、アルミナ系とスラグ系に分けて示したものである。この計算モデルは、脱酸生成物であるアルミナ粒子と巻き込まれたスラグ粒子の二種粒子の衝突・凝集を考慮したものであるが、このように計算結果を実測に一致させるためには、計算条件として比較的多量の取鍋スラグの巻き込みを導入する必要がある(図中: after modified の条件)。従って、二次精錬での鋼中介在物の粒径分布に、巻き込みスラグが大きく影響していることが判る。

なお、介在物制御に関する産学連携の大きな研究活動が二つの研究会として9年にわたって行われた。これらの活動結果は報告書^{52,53)}に纏められているので、参考にされたい。また、介在物に関する最近の主なレビューとして、竹内⁵⁴⁾や著者⁵⁵⁾の報告がある。

4 今後の展望と課題

オキサイドメタラジーの概念は非常に幅広いものであり、今後とも硫化物のみならず窒化物、炭化物といった多くの析出物制御を経由して材質制御に適用されていくものと考えられる。そのためには、酸化物とMnSの間で明らかにされた関係を個々の析出物間で求めることが重要であり、例えば、及川ら⁵⁶⁾は、TiN-MnSの関係を求めている。また、今後の技術として、サブミクロンサイズの酸化物制御が必要になってくるが、このような制御は、凝固中の酸化物品出を積極的に利用した急冷凝固や凝集体を抑えるための酸化物界面制御、更には流動を制御する強力な電磁力の適用により実現していくものと考えられる。

鋼中酸素量が数ppmのレベルに達した現在、介在物量を更に低減するよりは、組成制御によって介在物を無害化す

る、あるいは積極的に利用するほうが、製造コスト的にも有利になると考えられる。また、逆に高純度化を追求した場合にも、牧⁵⁷⁾が述べているように、組織を微細にする新たな手段が必要となってくる。更に、リサイクル促進やエコマテリアルの観点から、今後は合金元素の使用を極力減らした材質制御が望まれる。このような場合にも、酸化物を利用した組織制御が有望であると考えられる。従って、オキサイドメタラジーは多方面への展開の可能性を秘めており、更には鉄以外の金属への発展も期待できる。

参考文献

- 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: まてりあ, 35 (1996), 1311.
- 7) 若生昌光, 澤井隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, 78 (1992), 1697.
- 8) 山本広一, 高村仁一, 長谷川俊永: 鉄と鋼, 79 (1993), 1169.
- 9) D. J. Abson: Welding in the World, 27 (1989) 3/4, 11.
- 10) T. Koseki and G. Thewlis: Materials Science and Technology, 21 (2005), 867.
- 11) 植森龍治: ふえらむ, 14 (2009), 472.
- 12) B. Bramfitt: Metall. Trans., 1 (1970), 1987.
- 13) 大橋徹郎, 広本健, 藤井博務, 塗嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, 62 (1976), 614.
- 14) 大橋徹郎, 為広博, 高橋学: まてりあ, 36 (1997), 159.

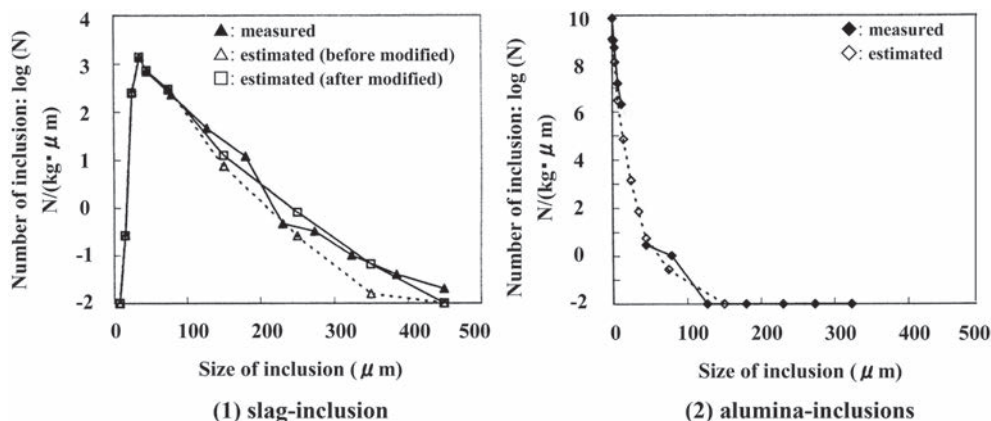


Fig.14 Comparison of calculated and observed numbers of inclusions after secondary refining treatment⁵¹⁾

- 15) 塗嘉夫, 大橋徹郎, 広本健, 北村修: 鉄と鋼, 66 (1980), 628.
- 16) 小関敏彦, 井上裕滋: J. Jpn. Inst. Met.: 65 (2001), 644.
- 17) C. Zener, quoted by S. Smyth: Trans. AIME, 175 (1948), 15-51.
- 18) 金沢正午, 中島明, 岡本健太郎, 金谷研: 鉄と鋼, 61 (1975), 2589.
- 19) 松田正一, 奥村直樹: 鉄と鋼, 62 (1976), 1209.
- 20) 児島明彦, 植森龍治, 皆川昌紀, 星野学, 市川和利: まてりあ, 42 (2003), 67.
- 21) 児島明彦, 清瀬明人, 植森龍治, 皆川昌紀, 星野学, 中島隆雄, 石田浩司, 安井洋二: 新日鉄技報, 380 (2004), 2.
- 22) 高村仁一: 私信
- 23) M. Wakoh, T. Sawai and S. Mizoguchi: ISIJ Int., 36 (1996), 1014.
- 24) 小山徳寿, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 79 (1993), 1334.
- 25) C. E. Sims: Basic Open Hearth Steelmaking, Chap.12, 459, ed. by G. Derge, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, (1964).
- 26) 森岡泰行, 森田一樹, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 81 (1995), 40.
- 27) 北村信也, 宮村紘, 福岡功博: 鉄と鋼, 73 (1987), 677.
- 28) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 75 (1989), 501.
- 29) 澤井隆, 若生昌光, 溝口庄三: 鉄と鋼, 82 (1996), 587.
- 30) S. Kimura, K. Nakajima and S. Mizoguchi: Metall. Trans. B, 32B (2001), 79.
- 31) 後藤裕規, 宮沢憲一, 山口紘一, 荻林成章, 田中和明: 鉄と鋼, 79 (1993), 1082.
- 32) 若生昌光, 澤井隆, 溝口庄三: 鉄と鋼, 82 (1996), 593.
- 33) M. Wakoh and N. Sano: ISIJ Int., 47 (2007), 627.
- 34) W. Yamada, T. Matsumiya and A. Ito: Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congress, 1 (1990), 618.
- 35) G. Errikson: Acta Chem. Scand., 25 (1971), 2651.
- 36) H. Gaye and J. Welfringer: Second Int. Sympo. on Metallurgical Slags and Fluxes, ed. by H. A. Fine and D. R. Gaskell, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1984), 357.
- 37) 伊藤裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 623.
- 38) 伊藤裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 695.
- 39) 伊藤裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 773.
- 40) 車雨烈, 長坂徹也, 三木貴博, 佐々木康, 日野光元: 材料とプロセス, 18 (2005), 1032.
- 41) 吉川健, 森田一樹: 材料とプロセス, 18 (2006), 81.
- 42) 例えば, A. P. Gagnebin: Trans. Am. Foundrymen's Assoc., 46 (1938), 133.
- 43) 例えば, 玉本茂, 佐々木寛太郎, 梨和甫, 杉田宏, 森明義: 鉄と鋼, 63 (1977), 2110.
- 44) R. A. Sharma and F. D. Richardson: JISI, 198 (1961), 386.
- 45) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 63 (1977), 1653.
- 46) 藤澤敏治, 井上茂, 高木茂義, 鰐部吉基, 坂尾弘: 鉄と鋼, 71 (1985), 839.
- 47) L. Lyckx, J. R. Bell, A. McLean and M. Korchynski: Metall. Trans., 1 (1970), 3341.
- 48) 桜谷敏和, 江見俊彦, 垣生泰弘, 江島柳夫, 三本木貢治: 鉄と鋼, 62 (1976), 1653.
- 49) 山本研一, 柴田浩幸, 中島敬治, 溝口庄三: 鉄と鋼, 90 (2004), 788.
- 50) 小林能直, 長井寿: まてりあ, 43 (2004), 730.
- 51) 淵上勝弘, 若生昌光, 遠藤公一, 今村尚近, 清瀬明人, 沢田郁夫: 鉄と鋼, 85 (1999), 368.
- 52) 学振非公開資料 1994 年 9 月
- 53) 超清浄鋼研究の最近の展開, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会 超清浄鋼研究会, (1999.5.20)
- 54) 竹内秀次: 極低炭素鋼製造プロセスにおける高清浄度化と介在物制御技術, 第 182・183 回西山記念技術講座, (2004), 63.
- 55) 若生昌光: 非公開資料 2009 年 1 月
- 56) 及川勝成, 大谷博司, 石田清人, 西沢泰二: 鉄と鋼, 80 (1994), 623.
- 57) 牧正志: 鉄と鋼, 81 (1995), N547.

(2009 年 9 月 16 日受付)