

研究会成果報告 - 38

「スラグ・介在物制御による 高純度クロム鋼溶製」研究会の活動報告

Activity Report of Research Group on
“Refining of Cr Steel by Slag and Inclusion Control”

三木貴博 東北大学
大学院工学研究科
Takahiro Miki 准教授

1 はじめに

クロムは優れた特性を引き出すことができることから多くの鉄鋼材料に使用されており、ステンレス、耐熱鋼、ハイテン材、工具鋼などの特殊鋼・高級鋼で必須の元素である。クロム鋼は我が国にとって重要なプロダクトであり、安定して不純物・欠陥の少ない製品を供給できることが我が国の大きな強みとなる。クロム含有鋼を溶製する際の挙動は、普通鋼の溶製と異なることが多く、高純度のクロム鋼を溶製するためには、精錬工程中の諸現象を理解し、プロセスを制御することが必要である。普通鋼に比べ、クロム鋼中の不純物(H, O, N, C, P, S)の活量係数が小さいため不純物除去は難しく、例えば、脱炭を行う際、同一C, O濃度条件下では13% Cr鋼のCO分圧は普通鋼の1/10である。また、脱炭速度に及ぼすスラグの流動性、溶融状態等の影響が非常に大きいことが報告されているが、基本となるCaO-SiO₂-CrO_x系状態図は酸素分圧によって大きく変化することが知られており、効率的に脱炭を行うために必要なCaO-SiO₂-CrO_x系スラグの熱力学データや物性・クロム価数等の情報大きく不足しているのが現状である。

普通鋼と比較すると生産量が少なく成分系が複雑となり、共通のプラットフォームを構築しにくいことから、高合金鋼・特殊鋼に関する日本鉄鋼協会における研究会活動・討論会活動は、1994年から2016年の間、行われてこなかった。このような背景のもと、2017年3月より、「スラグ・介在物制御による高純度クロム鋼溶製」研究会が設立され、3年間の活動を行った。本研究会の構成をTable1に示す。異動に伴う委員交代等があるが、期間を通じて大学委員11名、産業界委員10名の体制で精力的に研究会活動を行った。委員として韓国・朝鮮大学の金宣中先生に加わっていただき、小職の知

る限りでは日本鉄鋼協会の研究会では初めての海外委員である。本稿では、研究会成果の一部について紹介する。その他の成果や詳細については、鉄と鋼Vol. 108, No. 8に報告されているので、参照していただきたい。

2 研究成果

2.1 CrO_x含有スラグの熱力学的性質

クロムは複数の酸化数をとりうる遷移金属であり、強還元条件下では、クロムは二価および三価の状態が存在し、酸素分圧が10⁻¹⁰から10⁻¹³ atmの範囲に上昇すると、二価のクロムを含む化合物であるCaCrSi₄O₁₀および(Ca,Cr)Cr₂O₄は安定に存在せず、クロムは基本的に全て三価で存在すると考えられる¹⁾。化合物CaCr₂O₄の標準生成Gibbsエネルギー変化にはいくつかの報告例があるが^{2,7)}、値は一致しておらず、一部のデータは相平衡関係と整合していないことが知られている。さらに、化合物Ca₃Cr₂Si₃O₁₂の熱化学データは報告されていないのが現状である。そこで、Fig.1⁸⁾に示すような液相が存在せず、すべてのクロムが三価と仮定できる固相共存状態におけるCr₂O₃の活量を測定し、CaCr₂O₄およびCa₃Cr₂Si₃O₁₂の生成Gibbsエネルギー変化を導出し、Fig.1に示すように三相領域におけるCaO, SiO₂, Cr₂O₃活量を算出した。

これまで、溶融CaO-SiO₂-Cr₂O₃系スラグへの酸化Crの溶解度は、大気中または相対的に低い酸素分圧下でスラグとCr₂O₃ペレットを共存させる化学平衡法により広範囲に調査されてきた。しかし、低酸素領域における酸素分圧制御が困難であることおよびスラグ中にCr³⁺とCr²⁺が共存することから、10⁻¹¹ atm以下の酸素分圧下における測定については未だ報告されていない^{9,12)}。そこで、ジルコニア酸素センサーを用いて炉内の実際の酸素分圧を評価し^{13,14)}、COマト

Table1 研究会の構成

主査	東北大学	三木 貴博		
幹事	東京工業大学	小林 能直		
	富山大学	小野 英樹		
	日本製鉄(株)	浅原 紀史		
	JFE スチール(株)	藤井 勇輔	村井 剛	小笠原 太
	日鉄ステンレス(株)	福元 成雄		
	日立金属(株)	松本 祐治		
委員	東北大学	北村 信也		
	東京大学	森田 一樹		
	東北大学	篠田 弘造		
	東京大学	松浦 宏行		
	京都大学	長谷川 将克		
	産業技術短期大学	樋口 善彦		
	九州大学	齊藤 敬高		
	韓国・朝鮮大学	金 宣中		
	大同特殊鋼(株)	鈴木 寿穂	山本和巳	
	日本冶金工業(株)	轟 秀和		
	日本製鋼所 M&E(株)	深谷 宏		
	日鉄ステンレス(株)	江原 靖弘		
	(株)神戸製鋼所	石田 斉		
	日本高周波鋼業(株)	山名 寿		

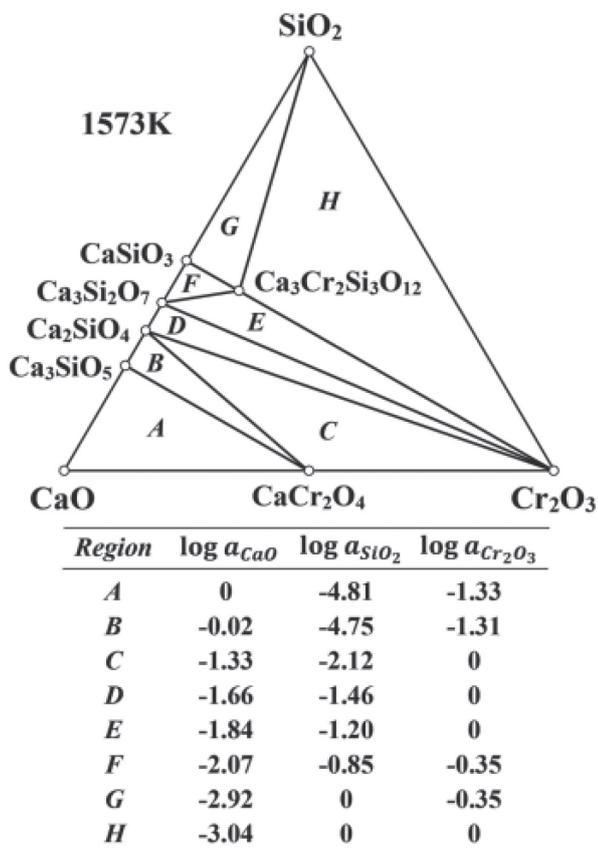


Fig.1 Activities of components in the three-phase regions at 1573 K⁸⁾.

リックスに溶解したCO₂により高いCO/CO₂比を実現するため、CO₂希釈システムを開発した¹⁵⁾。この開発した方法を用いて、Fig.2¹⁵⁾に示す通り、低酸素分圧下における1873 KのCaO-SiO₂-Cr₂O₃系スラグ中への酸化Crの溶解度を化学平衡法により測定した。高塩基度側において、酸素分圧はCrO_xの溶解度にあまり影響を及ぼさず、低塩基度側では、酸素分圧の変化により溶解度が顕著に影響した。したがって、Cr₂O₃やCaCr₂O₄などの固相形成がなく熔融状態が維持されている限り、塩基度の高いスラグはCrの酸化損失を抑制する好ましい状態を維持できると考えられる。

2.2 クロム鋼と平衡する酸化物系介在物

高品質の鋼を製造する上で脱酸による酸素濃度の制御は非常に重要であり、Alはその高い酸素親和力から脱酸材として広く用いられている。そのため、Fe-Cr合金¹⁶⁻¹⁹⁾およびFe-Ni合金²⁰⁻²⁷⁾のAl脱酸平衡については多くの報告がある。しかしながら、Fe-Cr-Ni合金のAl脱酸平衡については、Fe-Cr-Ni合金の重要性にも関わらず、Ohta and Suito¹⁷⁾による報告しかない。Fe-Cr-Ni合金について精錬温度と鑄造温度におけるAl脱酸平衡を予測または制御するためのAl脱酸平衡の定式化を目的として、Fe-10~40 mass% Cr-8 mass% NiおよびFe-18 mass% Cr-8~30 mass% Ni合金について1773 Kと1873 KでのAl脱酸平衡実験を行った。実験結果と既存の報告値を

用いて熱力学的解析を行って定式化に必要な相互作用パラメータを導出し、Figs. 3, 4²⁸⁾ に示すように精錬と鋳造の両方のプロセス温度でのAl脱酸平衡の計算が可能となった。

Al脱酸後に生成するAl₂O₃やMgO·Al₂O₃介在物は容易に凝集し、凝固プロセスにおいてノズル内壁に付着してノズル閉塞の原因となる。したがって、このような介在物は組成を制御することで無害化することが必要である。介在物は熱

力学計算により作成した相安定図に基づいて考察し、溶鋼組成の変化から説明できる。高Cr鋼におけるMgOおよびMgO·Al₂O₃の生成条件を明らかにするために、1873 KにおいてMgO, MgO·Al₂O₃の両相飽和のCaO-MgO-Al₂O₃スラグと平衡する溶融Fe-17 mass% Cr合金の組成を調査した。その結果、Fig.5²⁹⁾ に示すように高Cr鋼中では純鉄中よりもMgOが安定であり、高Cr鋼におけるMgOとMgO·Al₂O₃の

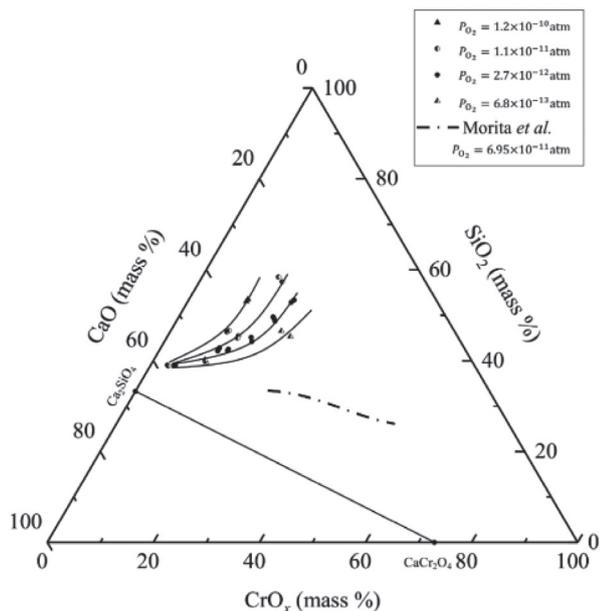


Fig.2 Solubility lines of CrO_x with saturation of Cr₂O₃ in the CaO–SiO₂–CrO_x slag system under various oxygen partial pressures at 1873 K¹⁵⁾.

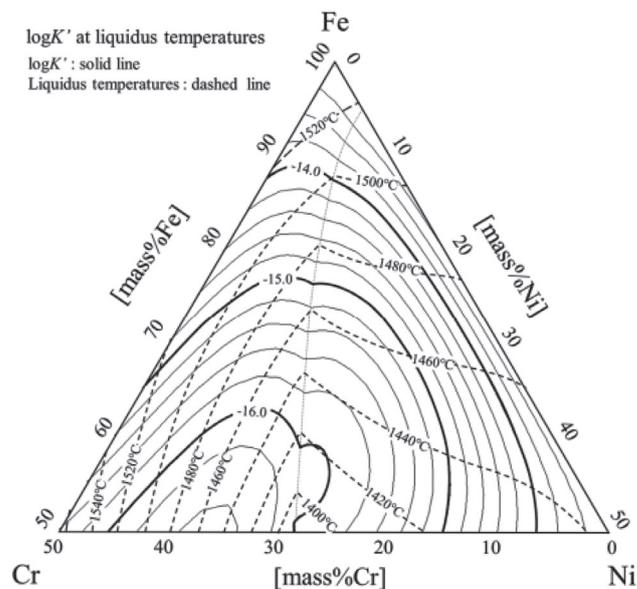


Fig.4 Calculated logK' of the Al deoxidation equilibrium of the Fe–Cr–Ni system at liquidus temperatures²⁸⁾.

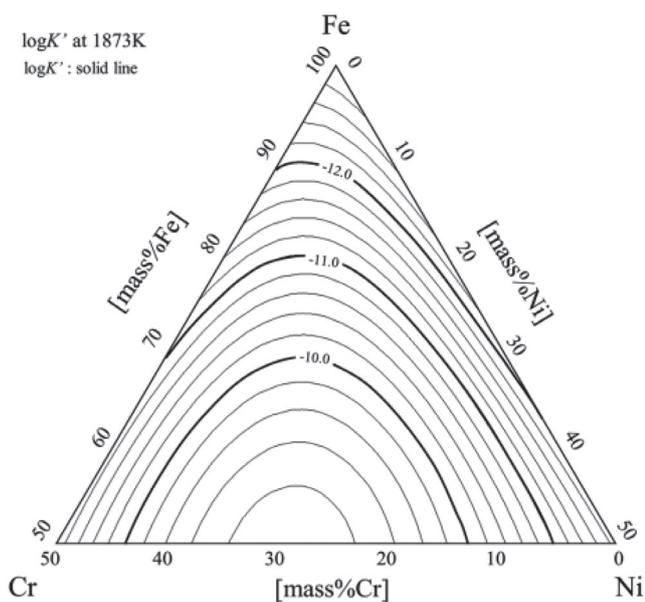


Fig.3 Calculated logK' of the Al deoxidation equilibrium of the Fe–Cr–Ni system at 1873K²⁸⁾.

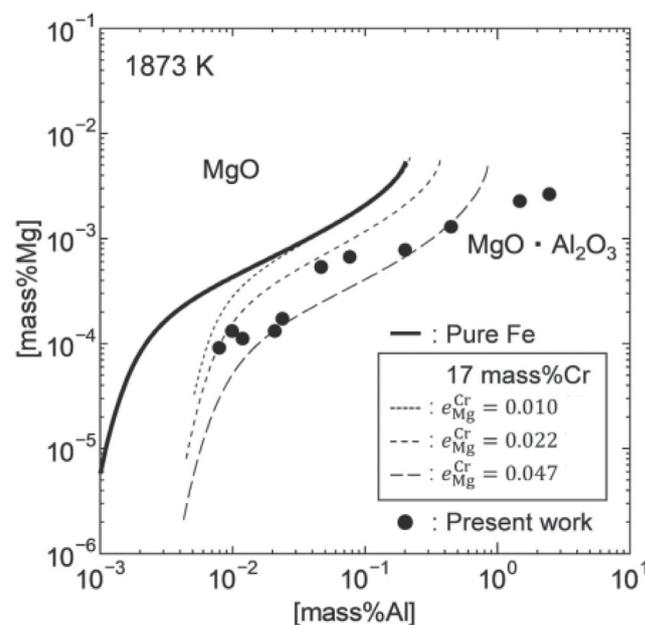


Fig.5 The composition of molten pure iron and Fe-17 mass% Cr alloy in equilibrium with CaO–MgO–Al₂O₃ slag doubly saturated with MgO and MgO·Al₂O₃ at 1873 K²⁹⁾.

安定領域の境界は純鉄よりも高Al濃度、低Mg濃度側にあり、これはCrとMg間の相互作用に起因する。

ドロマイト系耐火物は、鉄鋼精錬プロセスのライニング材料として広く使用されており、スラグとの反応については研究例があるものの³⁰⁻³²⁾、溶鋼との反応についてはほとんど研究されていない³³⁾。さらに、介在物組成の変化に対するドロマイト系耐火物の影響は報告されていない。したがって、ドロマイト系耐火物とAl脱酸溶鋼との反応を調査し、介在物の組成変化挙動を観察した。ドロマイトロッドを浸漬する事で、Fig.6³⁴⁾に示すように、介在物がAl₂O₃からMgO-Al₂O₃スピネルに変化した。低Al鋼の場合、介在物組成は徐々に変化し、Al₂O₃飽和スピネル介在物が浸漬時間を60分以上にすると観察された。これに対して高Al鋼の場合、介在物組成の変化は速く、MgO飽和スピネル介在物が浸漬時間を5分以上にすると観察された。しかし、いずれの場合もCaO含有介在物は検出されなかった。

2.3 クロム鋼と平衡する硫化物系介在物

クロム鋼では、MnS-CrS-FeSからなる硫化物が生成する^{35,36)}が、硫化物生成を理解するためには必要なMnS-CrS-FeS液相の熱力学的性質に関する知見は非常に限られている。熔融金属相と熔融硫化物相間の平衡により求めた1843 Kにおける熔融硫化物相中の成分活量をFig.7に示す³⁷⁾。また、硫化物相

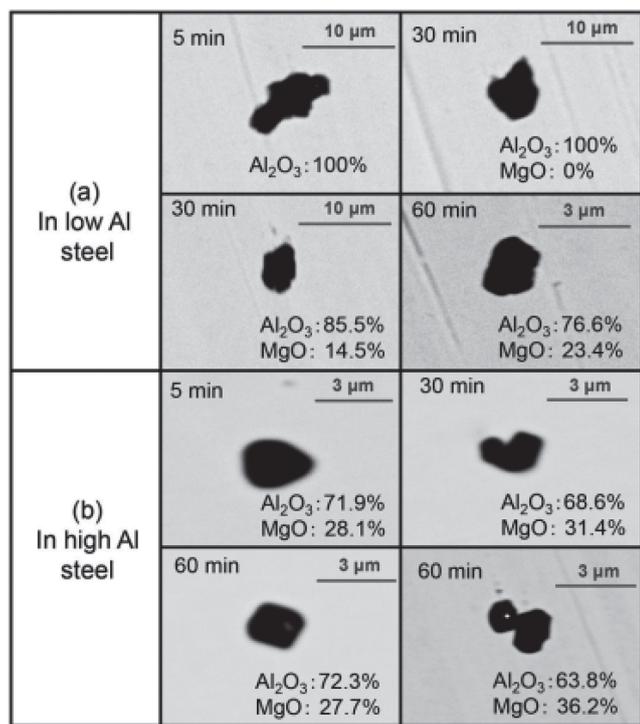


Fig.6 Change of inclusions when dolomite refractory is immersed into Al-killed Cr added steel³⁴⁾.

の熱力学的性質が明らかになったことから、Fig.8に示すようにクロム鋼中のCr, Mn濃度から生成する硫化物組成が予想できるようになった³⁸⁾。

SUS430F ステンレス鋼は被削性向上のためにS濃度を

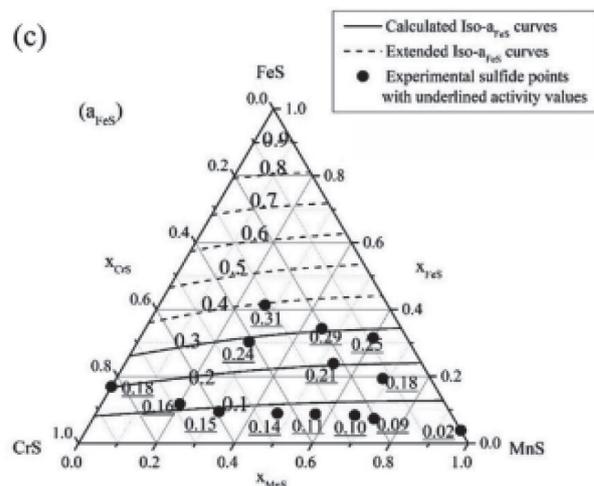
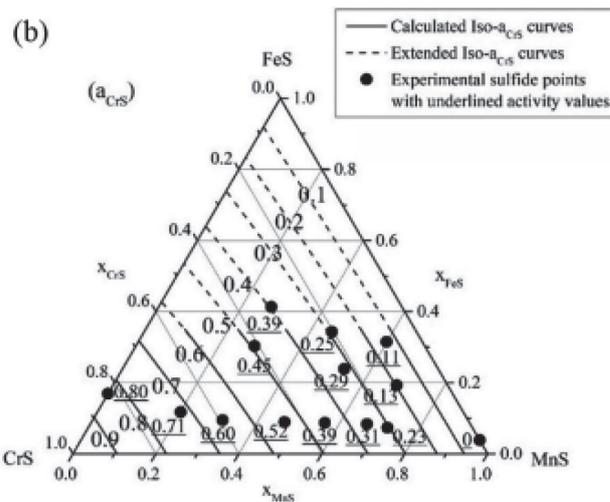
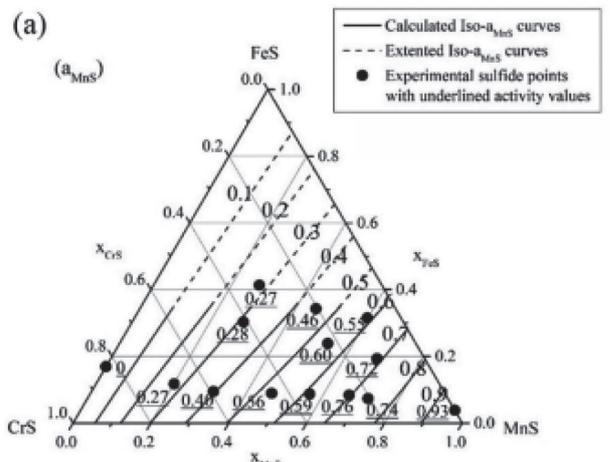


Fig.7 Iso-activity curves of MnS, CrS and FeS in MnS-CrS-FeS system at 1843K³⁷⁾.

0.15%以上含有させたフェライト系ステンレス鋼であり、電子機器部品などに幅広く使用されている。ステンレス快削鋼の被削性は硫化物量の増大によって向上するが³⁹⁻⁴¹⁾、硫化物の分布や形態にも影響される⁴²⁻⁴⁷⁾。また、快削鋼の切り屑処理性や工具摩耗は硫化物が大きく、アスペクト比が小さい場合に良好と言われている^{48,49)}。硫化物形態制御を図る上で、まず粒状の偏晶型硫化物を生成させることが必要と考えられる。そこで、本研究ではO濃度やMn/Sを変更したSUS430Fステンレス鋼・鋳造材の硫化物形態を調査し、偏晶型硫化物の生成機構についてFactSage⁵⁰⁾を用いることで酸硫化物の生成を考慮した熱力学的検討を行った。FactSageを用いた熱力学解析により、Si-Mn弱脱酸では偏晶型硫化物、Al脱酸では高Mn濃度で共晶型硫化物が生成し、Fig.9に示すように実験結果に対応することを確認した⁵¹⁾。また、Mn濃度とO濃度の関係において、偏晶型硫化物が熱力学的に安定な相として生成する範囲をFig.10に示す⁵¹⁾。

2.4 クロム鋼と酸化物間の界面エネルギー評価

非金属介在物の除去にあたっては、介在物同士の衝突および凝集体を促進し、浮上分離に有利な粗大介在物とすることが有効である^{52,53)}。介在物の凝集体の制御および見積りには、界面エネルギーや接触角といった介在物-溶鋼間の濡れ性を把握することが重要である^{52,54)}。介在物-溶鋼間の濡れ性評価に関する先行研究は既に多く存在する⁵⁵⁻⁶⁷⁾。しかし、先行研究内でも、温度、雰囲気、および結晶方位といった実験の諸条件が相互に異なり、界面エネルギーや接触角の各値を一元に比較することが難しい。例えば、荻野らの研究では、 Al_2O_3 -溶鋼間の接触角は H_2 雰囲気、1873 Kのもとで 128° と報告されている⁵⁸⁾。一方、中島らの研究では、同組合せの接触角はAr雰囲気、1873 Kのもとで 120° と報告されている⁵⁵⁾。これらのことから、異なる介在物-溶鋼間の濡れ性を相互に比較するためには、濡れ性の評価は同条件下で行われるべきものであることが分かる。そこで同条件下で、 Al_2O_3 、

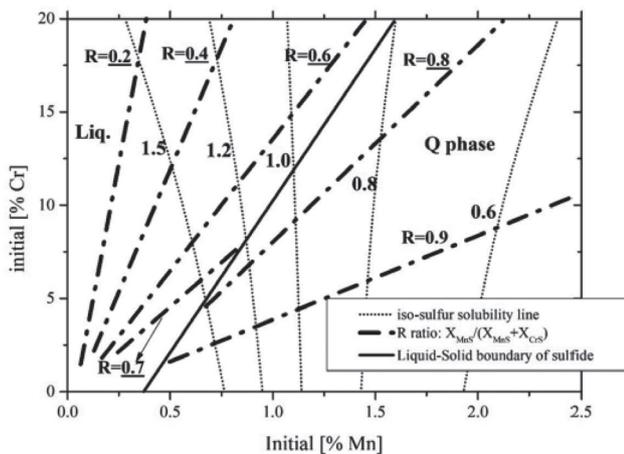


Fig.8 Iso- [% S] solubility lines equipped with iso- $X_{MnS}/(X_{MnS} + X_{CrS})$ lines at 1783 K together with initial Fe15Cr-xMn-S compositions³⁸⁾.

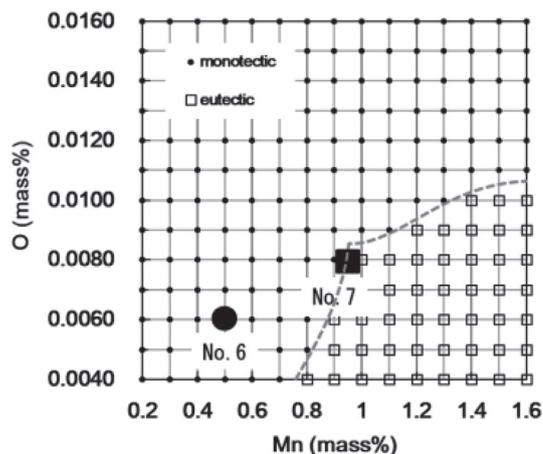


Fig.10 Effect of Mn and O contents on selection of sulfide morphology in SUS430F estimated by FactSage⁵¹⁾.

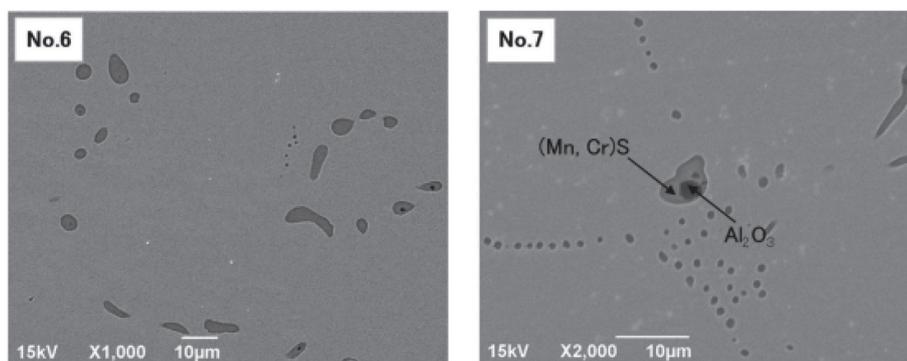


Fig.9 Composition of oxides and sulfides in ingots observed by SEM-EDS (30 mm from the surface)⁵¹⁾.

MgO、およびMgO・Al₂O₃の3種の非金属介在物基板と、溶鉄および溶融Fe-18mass% Cr-9mass% Ni合金として溶融SUS304合金間の濡れ性評価を行い、非金属介在物溶鋼間の接触角および界面エネルギーを評価し、界面状態を調査した。その結果の一部をFig.11に示す⁶⁸⁾。溶融FeとAl₂O₃、MgOおよびMgO・Al₂O₃基板間の接触角は、それぞれ、114°、111°、および117°であった。溶融Fe-Cr-Ni合金との接触角は、それぞれ、105°、103°、および103°であった。このことから、溶融Fe-Cr-Ni合金の方が、各基板間との濡れ性が良いことがわかった。溶融FeとAl₂O₃、MgOおよびMgO・Al₂O₃基板間の界面エネルギーは、それぞれ、1862、2388、および2781mN・m⁻¹であった。溶融Fe-Cr-Ni合金との界面エネルギーは、それぞれ、1513、2075、および2286 mN・m⁻¹であった。溶融Feと溶融Fe-Cr-Ni合金間の接触角の差は、界面エネルギー（界面張力）によって生じていると考えられた。Youngの式によって算出

された界面エネルギーの値は、いずれの基板においても、溶融FeCr-Ni合金の方が、溶融Feよりも小さくなった。

2.5 二次精錬工程における溶鋼、スラグ、介在物の経時変化

二次精錬工程においては、溶鋼、スラグ、介在物、介在物、添加元素間において複雑な反応が同時に進行する。溶製プロセス中の溶鋼、スラグ、介在物の経時変化を Coupled Reactionに基づいた動力学モデルを用い、スラグ組成が介在物生成に及ぼす影響を調査した。本モデルの概念図をFig.12⁶⁹⁾に示す。溶鋼/スラグ間反応、溶鋼/スラグ起因介在物反応、溶鋼・スラグへの耐火物溶解、添加元素による介在物生成、介在物の凝集・スラグへの取り込み・スラグの巻き込みを考慮したモデルとなっている。本モデルより、Fig.13⁶⁹⁾に示すように溶鋼中のAl₂O₃、MgAl₂O₄、MgO量の経時変化を予測することが可能となった。

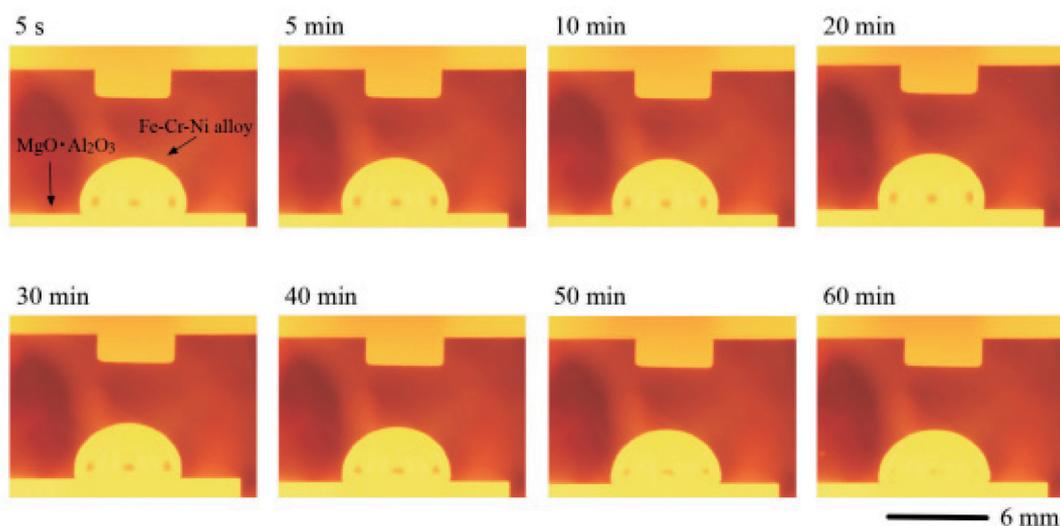


Fig.11 Sessile drop images of the Fe-Cr-Ni alloy/MgO・Al₂O₃ wetting couple⁶⁸⁾. (Online version in color.)

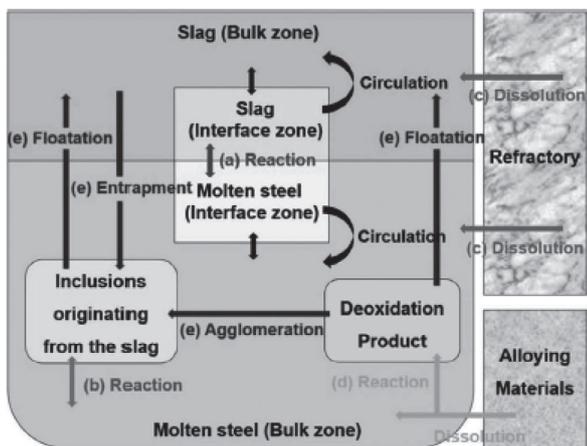


Fig.12 Schematic diagram of the enhanced kinetic model (coupled reaction model)⁶⁹⁾.

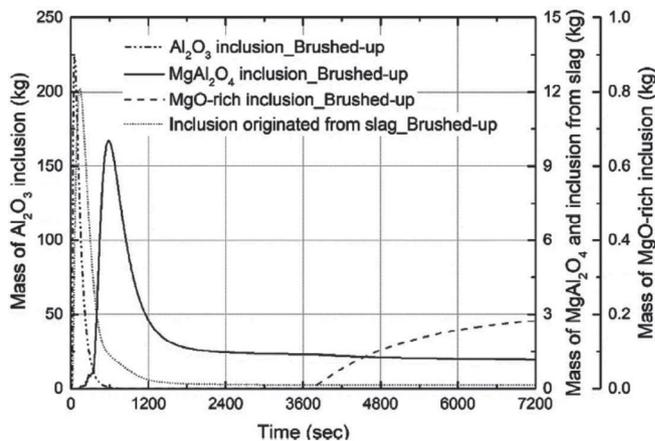


Fig.13 Content changes of Al₂O₃, MgAl₂O₄ spinel, MgO-rich inclusions, as well as the inclusions originating from slag⁶⁹⁾.

3 まとめ

本研究会では、高純度クロム鋼溶製のキーとなるスラグ、介在物をコントロールするために必要なデータを実験的に求め、それをプロセスモデルに反映させ、スラグ・介在物の組成変化を予測可能とすることを目的とした。本研究会の成果としては、クロム鋼の1. 酸化工程時間の短縮、最適化、2. スラグからのクロム還元時間の短縮・最適化、3. 脱酸・脱硫時間の短縮、最適化、4. 非金属介在物の制御に直結する基礎的データの整備があげられる。本研究会では、共通のプラットフォーム上での議論を行い、汎用性があるデータを収集し、経験的に行われていた操業を理論的に最適化するための指針を示すことができた。品質要求が益々厳格化された場合にも、すみやかに対応することができ、各企業のみならず我が国全体にとってインパクトが非常に大きいと言える。また、精錬研究者が団結して、高純度クロム鋼の溶製に取り組み、共同研究賞(山岡賞)を頂くことができた。本研究会をベースに発展した鉄鋼協会研究プロジェクト「サステナブル高純度クロム鋼溶製プロセス」の活動が2021年から開始されており、日本鉄鋼協会・日本およびアジア地域における一層の鉄鋼業発展につながることを期待したい。

研究会活動を進めるにあたり、研究会の構成メンバーに加えて、鉄鋼各社および高温プロセス部会の多くの方々にいただいたご支援、ご協力に感謝申し上げる。また、研究会の運営にあたり、日本鉄鋼協会事務局には多大なるご援助をいただいたことを、記して謝意を表す。

参考文献

- 1) J.P.R. de Villiers and A.Muan : J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 1333.
- 2) J.Havlica and Z.Panek : Silikaty, 21 (1977), 13.
- 3) J.Havlica and V.Ambrúz:Thermochim. Acta, 93(1985), 337.
- 4) 瀧口新市, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 74 (1988), 809.
- 5) M.L.Kovba, Y.Y.Skolis and S.G.Popov : Zh. Fiz. Khim., 64 (1990), 40.
- 6) A.Kaiser, B.Sommer and E.Woermann : J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 1463.
- 7) T.K.Inouye, H.Fujiwara and M.Iwase : Iron Steelmaker, 20 (1993) 5, 77
- 8) 岩橋広大, 橋本修志, 山内遼平, 齋藤啓次郎, 長谷川将克 : 鉄と鋼, 108 (2022), 440.
- 9) K.Morita, K.Tsukiashi, M.Kimura and N.Sano : Steel Res. Int., 76 (2005), 279.
- 10) K.Morita, M.Mori, M.Guo, T.Ikagawa and N.Sano : Steel Res. Int., 70 (1999), 319.
- 11) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 74 (1988), 632.
- 12) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 74 (1988), 999.
- 13) J.Li and Y.Kobayashi : ISIJ Int., 60 (2020), 1135.
- 14) M.Iwase, S.Miki and T.Mori : J. Chem. Thermodyn., 11 (1979), 307.
- 15) 李智, 加藤千聖, 小林能直 : 鉄と鋼, 108 (2022), 449.
- 16) M.Kishi, R.Inoue and H.Suito : ISIJ Int., 34 (1994), 859.
- 17) H.Ohta and H.Suito : ISIJ Int., 43 (2003), 1301.
- 18) S.-B.Lee, J.-H.Choi, H.-G.Lee, P.C.-H.Rhee and S.-M.Jung : Metall. Mater. Trans. B, 36 (2005), 414.
- 19) 小笠原洋介, 三木貴博 : 材料とプロセス, 23 (2010), 925.
- 20) 香月淳一, 山内隆 : 材料とプロセス, 7 (1994), 1076.
- 21) S.-W.Cho and H.Suito : Steel Res., 66 (1995), 237.
- 22) G.Li, R.Inoue and H.Suito : Steel Res., 67 (1996), 528.
- 23) F.Ishii, S.Ban-ya and M.Hino : ISIJ Int., 36 (1996), 25.
- 24) 藤原弘康, 服部篤, 一瀬英爾 : 鉄と鋼, 85 (1999), 201.
- 25) S.-B.Lee, S.-M.Jung, H.-G.Lee and C.-H.Rhee : ISIJ Int., 42 (2002), 679.
- 26) A.Hayashi, T.Uenishi, H.Kandori, T.Miki and M.Hino : ISIJ Int., 48 (2008), 1533.
- 27) H.Fukaya, K.Kajikawa, A.Malfliet, B.Blanpain and M.Guo : Metall. Mater. Trans. B, 49 (2018), 2389.
- 28) H.Fukaya, S.Nakajima, J.Gamutan, S.Suzuki, K.Kajikawa, K.Saito and T.Miki : ISIJ Int., 61 (2021), 2331.
- 29) K.Okumoto, K.Kato, H.Ono and Y.Higuchi : ISIJ Int., 61 (2021), 2370.
- 30) M.Umakoshi, K.Mori and Y.Kawai : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 24 (1984), 532.
- 31) N.Godan, G.A.Brooks and M.A.Rhamdhani : ISIJ Int., 49 (2009), 1474.
- 32) M.Debure, P.Andreaza, A.Canizarès, S.Grangéon, C.Lerouge, P.Mack, B.Madé, P.Simon, E.Veron, F.Warmont and M.Vayer : ACS Earth Space Chem., 1 (2017), 442.
- 33) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, 84 (1998), 85.
- 34) Y.Ren, C.Liu, X.Gao, L.Zhang, S.Ueda and S.Kitamura : ISIJ Int., 61 (2021), 2391.
- 35) C.W.Kovach, R.G.Wells and A.Moskowitz : Trans. Am. Soc. Met., 61 (1968), 575.

- 36) K.Oikawa, S.-I.Sumi and K.Ishida : J. Phase Equilib., 20 (1999), 215.
- 37) Y. Lu and T. Miki : ISIJ Int., 61 (2021), 2355.
- 38) Y. Lu and T. Miki : ISIJ Int., 61 (2021), 2360.
- 39) 宮川哲夫, 山本俊郎, 加藤敏 : 鉄と鋼, 60 (1974), S500.
- 40) 米田辰夫, 岡島只幸 : 鉄と鋼, 60 (1974), S501.
- 41) 川端義則, 田中康弘, 若宮辰也 : 鉄と鋼, 61 (1975), S287.
- 42) 香月学, 田中義和, 田中旻, 高瀬信男 : 鉄と鋼, 60 (1974), S187.
- 43) 川内昌, 山田凱朗, 佐藤一雄, 松田茂男, 西村強, 生駒和彦 : 鉄と鋼, 71 (1985), S1530.
- 44) 菊池正夫, 渡辺陽一, 榎原瑞夫, 村田亘 : 材料とプロセス, 3 (1990), 732.
- 45) 中間一夫, 春名靖志, 磯本辰郎 : 山陽特殊製鋼技報, 5 (1998), 55.
- 46) 清水哲也, 長島友孝, 古賀猛, 岡部道生 : 電気製鋼, 70 (1999), 197.
- 47) 日笠裕也, 高野光司 : 材料とプロセス, 25 (2012), 1063.
- 48) 速石正和, 狩野隆, 紅林豊 : 電気製鋼, 73 (2002), 5.
- 49) 松井直樹, 岡山敦, 加藤徹, 長谷川達也, 藤原順介 : まてりあ, 50 (2011), 73.
- 50) C.W.Bale, P.Chartrand, S.A.Decterov, G.Eriksson, K.Hack, R.B.Mahfoud, J.Melançon, A.D.Pelton and S.Petersen : Calphad, 26 (2002), 189.
- 51) 境沢勇人, 金子農, 江原靖弘, 福元成雄 : 鉄と鋼, 108 (2022), 552.
- 52) K.Sasai : ISIJ Int., 54 (2014), 2780.
- 53) 笹井勝浩 : 鉄と鋼, 104 (2018), 417.
- 54) M.Nakamoto, T.Tanaka, M.Suzuki, K.Taguchi, Y.Tsukaguchi and T.Yamamoto : ISIJ Int., 54 (2014), 1195.
- 55) 中島邦彦, 滝平憲治, 森克巳, 篠崎信也 : 日本金属学会誌, 55 (1991), 1199.
- 56) 瀧内直祐, 谷口貴之, 田中泰邦, 篠崎信也, 向井楠宏 : 日本金属学会誌, 55 (1991), 180.
- 57) 瀧内直祐, 谷口貴之, 篠崎信也, 向井楠宏 : 日本金属学会誌, 55 (1991), 44.
- 58) 荻野和巳, 野城清, 越田幸男 : 鉄と鋼, 59 (1973), 1380.
- 59) H.Shibata, Y.Watanabe, K.Nakajima and S.-y. Kitamura : ISIJ Int., 49 (2009), 985.
- 60) C.Xuan, H.Shibata, S.Sukenaga, P.G.Jönsson and K.Nakajima : ISIJ Int., 55 (2015), 1882.
- 61) M.Shin, J.Lee and J.-H.Park : ISIJ Int., 48 (2008), 1665.
- 62) P.Shen, L.Zhang, H.Zhou, Y.Ren and Y.Wang : Ceram. Int., 43 (2017), 7674.
- 63) N.Fukami, R.Wakamatsu, N.Shinozaki and K.Wasai : Jpn. Inst. Met., 74 (2010), 650 (in Japanese) .
- 64) J.Choe, H.G.Kim, Y.Kang and J.Lee : Metall. Mater. Trans. B, 45 (2014), 1589.
- 65) E.Gao, G.Zou, W.Wang, F.Ma and X.Luo : Metall. Mater. Trans. B, 48 (2017), 1014.
- 66) K.Mukai, Z.Li and M.Zeze : Mater. Trans., 43 (2002), 1724.
- 67) J.Lee, M.Shin, J.H.Park and S.Seetharaman : Ironmaking Steelmaking, 37 (2010), 512.
- 68) 古川友貴, 齊藤敬高, 中島邦彦 : 鉄と鋼, 108 (2022), 560.
- 69) J-I.Kim and S-J.Kim : ISIJ Int., 60 (2020), 691.

(2022年12月16日受付)