

論説



Paper

加圧雰囲気下における溶鋼の加窒挙動および鋼塊のブローホール生成挙動

杉山岳文*¹, 芝田智樹*²

Behavior of Nitrogen Dissolution into Molten Steels and Formation of Pore in Ingots under the Pressurized Atmosphere

Takefumi Sugiyama and Tomoki Shibata

Synopsis

High nitrogen stainless steels have got a lot of attention recently because of its high material performance. In Europe, high nitrogen steels are produced through PESR (Pressurized Electro Slag Remelting) process. Silicon or chromium concentration is increase because silicon nitride or chromium nitride are used as nitriding agent in this process. Gaseous nitriding during melting by pressurized induction furnace is a favorable method to avoid this problem. Clarifying the nitrogen dissolution rate in the steel melt and formation condition of pore in ingots is important for operation. However, behavior of nitrogen dissolution into molten steel and formation of pore during solidification under pressurized atmosphere have not been cleared in larger scale furnace. Therefore, authors have investigated it by the use of 500 kg pressurized induction furnace. The results are follows:

- (1) Nitrogen dissolution rate of the 500 kg furnace was slower than that of 50 kg furnace. It is thought that this comes from the difference of surface detention time of steel melt.
- (2) Nitrogen concentration is able to predict with using appropriate thermodynamic parameters.
- (3) Nitrogen limit is proportional to square root of nitrogen pressure. Pore formation condition is same for the both size ingots and sample that directly took from melt before casting.

1. 緒 言

窒素は、ステンレス鋼の強度や耐食性を向上させる効果を有することが知られており、従来から、窒素を活用した窒素含有ステンレス鋼の開発と実用化がされている。

近年においては、窒素添加時の雰囲気圧力を大気圧以上に高めることによって、同一組成においてもさらに多量の窒素が添加可能な製造プロセスについて、いくつかの手法が検討され^{1),2)}、欧州では1980年代半ばに加圧ESR(Electro Slag Remelting)法による高窒素鋼の製造が実用化されている。また、上記手法を用いて製造された高窒素鋼の諸性質についても、活発な研究がされている^{3),4)}。

高窒素鋼の製造法としての加圧 ESR 法は、製造装置が

コンパクトであり撹動箇所も少ないため、大型化が比較的容易である。しかし窒化珪素や窒化クロムといった窒化合金を用いて加窒を行うため、これらの窒化合金から、珪素やクロムなどの成分が同時に添加されてしまい、合金設計の制約が生じるとともに、窒化合金起因の不純物混入も懸念される製造方法である。また電極製造のための1次溶解が必須である。

一方、加圧雰囲気下での溶解が可能な IF (Induction Furnace, 誘導溶解炉) を用いた高窒素鋼の製造に関しても、いくつかの報告がある^{5),6)}。著者らのグループは、これまでに加圧雰囲気下での溶解が可能な炉容 50 kg の IF を用いて、高窒素鋼の試作を行い、雰囲気窒素ガスからの加窒挙動や、窒素ブローホールの発生条件に関する調査を

2006 年 12 月 7 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)星崎工場 (Hoshizaki Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

行ってきた^{7,8)}。その結果、本法により合金成分制約が無くかつ不純物レベルも低い、高窒素鋼の製造が可能であることが確認された。

本法の工業化を指向した場合に、炉容の大型化に伴う加窒挙動の変化や、窒素ブローホールの発生挙動の変化が極めて重要となるが、IF による高窒素鋼の製造に関する研究は、いずれも小容量の炉によるものであり、上記に関する知見は極めて乏しい。そこで、本報では、加圧 IF を用いた工業規模での高窒素鋼製造の可能性について検証するため、炉容を 500 kg と拡大した加圧 IF を新たに導入し、炉容拡大に伴う加窒挙動の変化および窒素ブローホール生成挙動の変化を調査した結果について報告する。また、調査過程において、高窒素域における平衡窒素濃度の計算値と実測値に大きな相違が認められたため、高窒素域における平衡窒素濃度に関する検討結果についても合わせて報告する。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

本研究では同型式で炉容の異なる2基の加圧誘導溶解炉を用いた。両炉の主な仕様を Table 1 に、鋼塊形状を Fig.1 に示す。いずれも加圧雰囲気に対応した誘導溶解鑄造炉であり、加圧溶解中の炉内観察、溶鋼の测温、サンプリング、

Table 1. Specification of experimental apparatus.

Furnace type	50 kg-F	500 kg-F
Max. weight of melting steel (kg/ch)	50	500
Max. pressure (MPa)	1.0	2.0
Power supply (kW)	60	600
Inner diameter of crucible (mm)	190	450

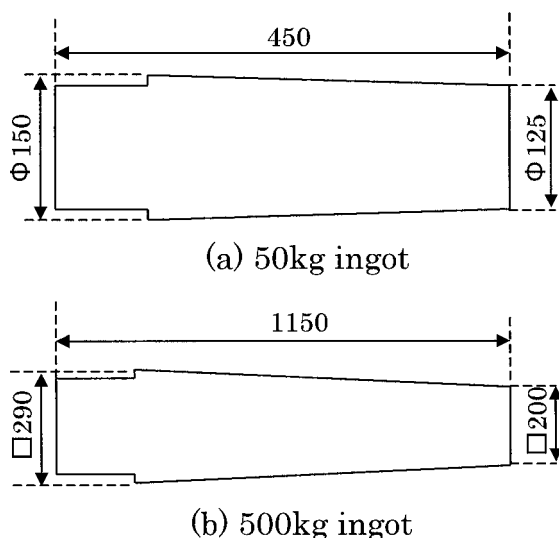


Fig.1. Schematic view of ingots.

合金添加が可能である。Fig.2 に炉容 500 kg の加圧溶解装置を示す。本装置では、十分な耐圧能力を備えた給電システムとするため、汎用品である可とう性の給電フィーダーに代えて、特殊構造の共軸導体によりコイルへの給電を行っている。

2. 2 実験方法

Table 2 に示す、合金 A, B, 2 種類のステンレス鋼を調査対象材として選定し、各々について、以下の実験によって、窒素吸収挙動およびブローホールの生成挙動の調査を行った。

2. 2. 1 窒素吸収挙動の調査

純鉄、純 Cr などを原料として、Table 2 の組成となるように配合し坩堝内に装入した後、炉を密閉し炉内空気を排気してから窒素ガスを導入し、炉内窒素分圧を 1 気圧として誘導加熱によって溶解した。装入した全原料の溶解を確認後、さらに窒素ガスを炉内へ導入し、所定の圧力まで加圧した。所定圧力に到達後圧力を維持し、内径約 35 mm、長さ約 80 mm の鋼製円筒容器を用いて溶鋼から順次、バルク状試料（以下本試料を炉中サンプルと称す）を採取し分析に供した。採取試料の窒素濃度は、JIS G1228 に定められた不活性ガス融解-熱伝導度法により定量した。実験条件を Table 3 に示す。なお溶解中は、溶鋼を所定の温度とするべく、出力制御に十分な注意を払った。

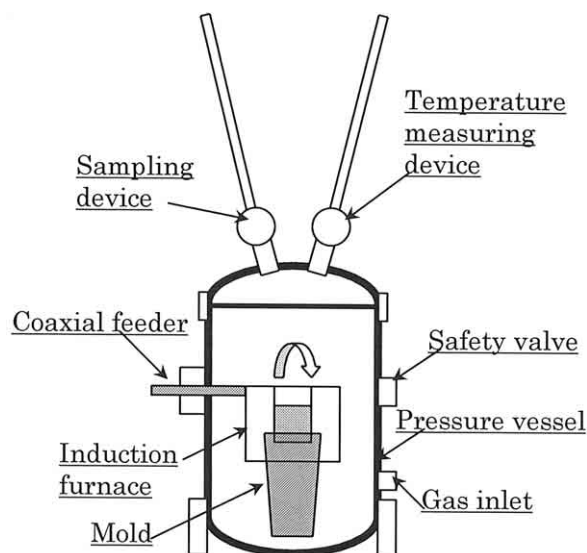


Fig.2. Schematic view of pressurized induction furnace.

Table 2. Target compositions of steel melt.

Alloy	(mass%)						
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
A	0.025	0.15	0.10	0.02	0.02	18.0	0.01
B	0.030	0.20	0.30	0.15	0.20	29.0	0.10

Table 3. Experimental conditions.

Alloy	Amount of melting (kg)	Nitrogen pressure (MPa)	Steel temperature (K)
A	45	0.25	1843
	500	0.39	1813
B	45	0.86	1813
	500	0.90	1843

2. 2. 2 ブローホールの生成挙動の調査

2.2.1 と同様の手順によって溶解，加圧，炉中サンプル採取した後，鑄造を行った．採取した炉中サンプル断面を切断し，その断面の目視観察によって，窒素ブローホールの有無を調査した．またサンプルは，断面観察の後分析に供した．鑄塊は縦断し，目視でのブローホール有無の調査を行った．

3. 実験結果

3. 1 窒素吸収挙動

3. 1. 1 合金 A

50 kg 炉と 500 kg 炉における窒素吸収挙動を Fig.3 に示す．また同図には各溶解条件での平衡窒素濃度も合わせて示す．平衡窒素濃度は，溶鉄と窒素の平衡反応式 (1)，平衡定数を示す式 (2)，式 (3)，平衡定数の温度依存性式⁹⁾(4)より導出された式 (5) によって求めた．なお，相互作用助係数については日本学術振興会 (JSPS:Japan Society for the Promotion of Science) 推奨値⁹⁾を用いた．

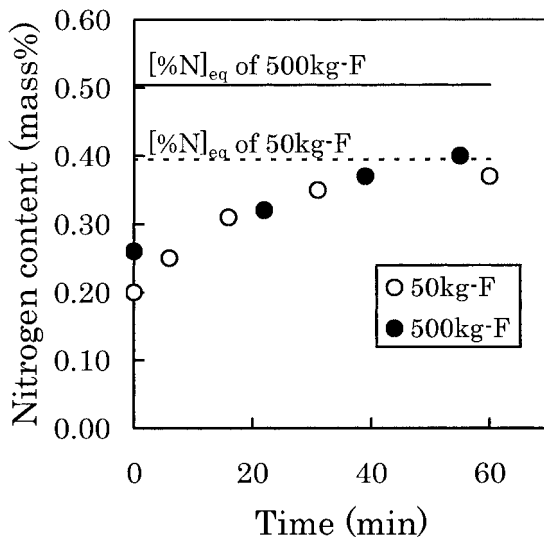


Fig.3. Changes in nitrogen content of alloy A.

$$\frac{1}{2} N_2(g) = \underline{N} (l-Fe) \cdots \cdots (1)$$

$$K = \frac{a_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{f_N [\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} \cdots \cdots (2)$$

$$\begin{aligned} \log K &= \log f_N + \log [\%N] - \frac{1}{2} \log P_{N_2} \\ &= \sum_j (e_N^j [\%j] + r_N^j [\%j]^2) + \log [\%N] - \frac{1}{2} \log P_{N_2} \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

$$\log K = -\frac{518}{T} - 1.063 \cdots \cdots (4)$$

$$\begin{aligned} \log [\%N] &= -\frac{518}{T} - 1.063 + \frac{1}{2} \log P_{N_2} - \\ &\quad \sum_j (e_N^j [\%j] + r_N^j [\%j]^2) \cdots \cdots (5) \end{aligned}$$

なお，数式中の記号の意味は以下のとおりである．

- K : 反応の平衡定数
- a_N : 溶鋼中の窒素の活量
- f_N : 窒素の活量係数
- P_{N_2} : 窒素分圧 (atm)
- e_N^j : 窒素に対する成分 j の相互作用助係数
- r_N^j : 窒素に対する成分 j の 2 次の相互作用助係数
- $[\%M]$: 溶鋼中の成分 M の濃度 (mass%)
- T : 溶鋼の温度 (K)

Fig.3 に示すとおり，50 kg 炉での窒素濃度の上昇は 60 分後にはほぼ一定となり，計算による平衡窒素濃度との乖離はわずか 0.02 mass% であった．これに対し 500 kg 炉では窒素分圧を高めることによって平衡窒素濃度を高めたにもかかわらず，50 kg 炉とほぼ同様の窒素濃度の推移を示し，60 分経過後も平衡窒素濃度とは 0.10 mass% の乖離があった．

3. 1. 2 合金 B

50 kg 炉と 500 kg 炉における窒素吸収挙動を Fig.4 に示す．50 kg 炉においては 60 分経過後に窒素濃度は 1.33 mass% で増加が止まり，平衡窒素濃度に達したものと考えられる．ただし，3.1.1 と同手法にて導出した本実験条件にお

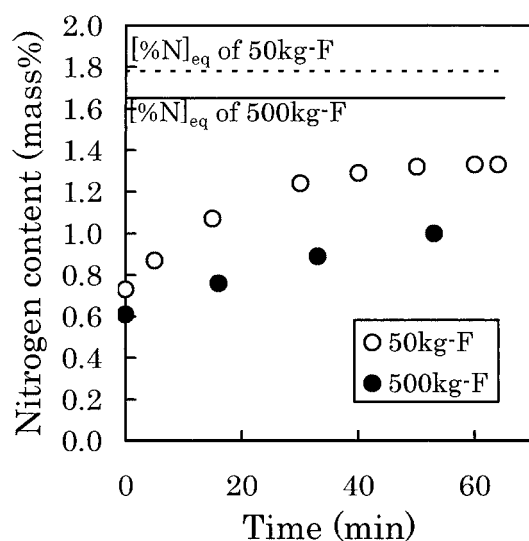


Fig.4. Changes in nitrogen content of alloy B.

ける平衡窒素濃度の 1.78 mass% からは, 0.45 mass% も低い値である. また 500 kg 炉においては, 55 分経過後の窒素濃度は 1.00 mass% であるが, 窒素濃度は上昇を続けており, 平衡に達していないものと思われる. なおこの時点での窒素濃度は, 算出した平衡窒素濃度とは 0.65 mass% の乖離があった.

3. 2 ブローホール生成挙動

3. 2. 1 合金 A

窒素濃度と鋳込圧力の異なる条件にて凝固させた試料について, ブローホール欠陥の有無を調査した結果を Fig.5 に示す. 同図には炉中サンプル, 50 kg インゴットおよび 500 kg インゴットの結果を併記した. また Fig.6 には典型的な炉中サンプルの縦断面を示し, Fig.7 には合金 A および B のブローホール欠陥の無い高窒素含有 500 kg インゴットを示す.

Fig.5 より, 凝固中の雰囲気圧力の増加に伴い, ブローホールを生成させずに添加しうる窒素濃度 (以下, この窒素濃度を加窒限界と称す) は増加し, その関係は圧力の平方根に比例することが認められる. また 50 kg インゴットおよび 500 kg インゴットのブローホールの生成状況は, データ点は少ないが, いずれも炉中サンプルの加窒限界と一致している.

3. 2. 2 合金 B

合金 A と同様に, 窒素濃度と鋳込圧力の異なる条件にて凝固させた試料について, ブローホール欠陥の有無を調査した結果を Fig.8 に示す. 本合金においても, 雰囲気圧力の平方根に比例して, 加窒限界は増加し, 50 kg インゴットおよび 500 kg インゴットの結果は, 炉中サンプルの加

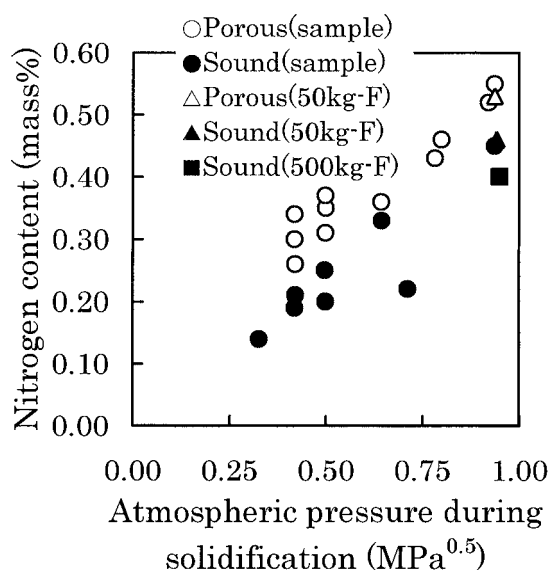


Fig.5. Effects of atmospheric pressure on pore formation of alloy A.

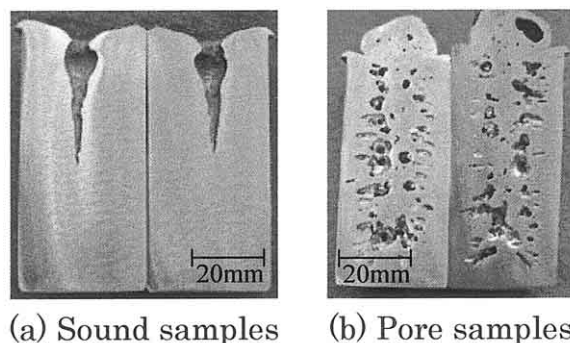


Fig.6. Cross section of drew samples.

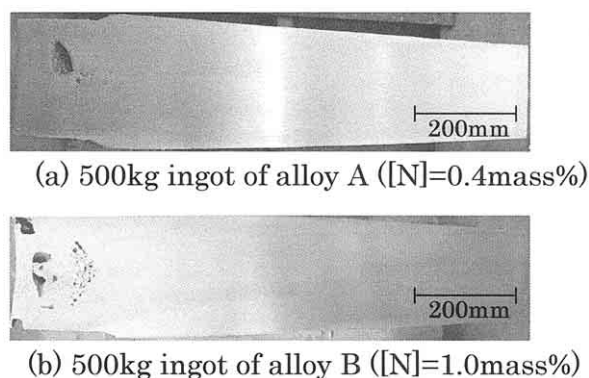


Fig.7. Cross section of ingots.

窒限界と一致している. 鋳塊の大型化に伴い, 凝固過程において, 偏析による窒素の濃化, あるいは凝固殻の増加による内部未凝固域に作用する圧力の低下によって, 加窒限

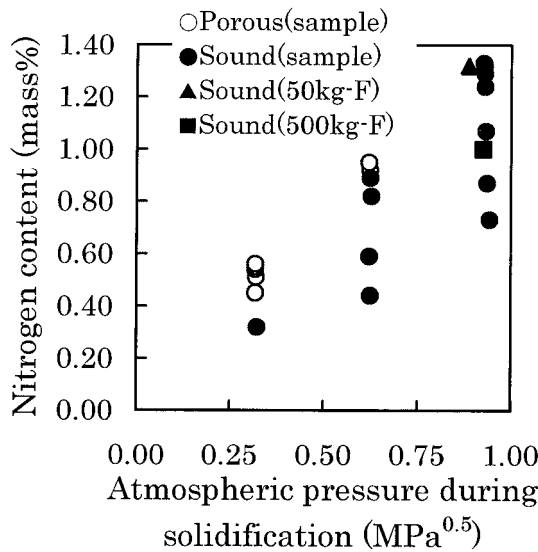


Fig.8. Effects of atmospheric pressure on pore formation of alloy B.

界の低下が懸念されたが、今回の実験条件においては、いずれの合金においても、加窒限界の相違は認められなかった。

4. 考 察

4. 1 窒素溶解度

3.1.2 で述べたように、合金 B の平衡窒素濃度は、実績値と計算値で大きな乖離がある。これにはいくつかの要因が考えられるが、高窒素濃度において乖離が大きくなることから、B のように極めて高濃度の窒素を含有した合金では、平衡窒素濃度に及ぼす窒素自身の影響について検討する必要がある。学振推奨値では窒素自身の相互作用助係数 (e_N^N) は 0 とされているが、Satir-Kolorz らは e_N^N の値として 0.13 を報告している¹⁰⁾。そこで、今回、一連の実験で得られたデータ⁶⁾ を用いて e_N^N の値の導出を行った。導出方法は以下のとおりである。すなわち、式 (5) に窒素自身の相互作用助係数を加え、変形し式 (6) を得るが、式 (6) において P_{N_2} などの実験条件と、平衡に達した時点での窒素濃度の実績値を代入し、左辺を縦軸に、右辺を横軸に作図したときの切片が e_N^N 、傾きが r_N^N である。

$$\frac{1}{[\%N]} \left\{ \frac{1}{2} \log P_{N_2} - \log [\%N] - \frac{518}{T} - 1.063 - \sum_j (e_N^j [\%j] + r_N^j [\%j]^2) \right\} = e_N^N + r_N^N [\%N] \quad \cdots \cdots (6)$$

結果を Fig. 9 に示す。Fig.9 より、 $e_N^N=0.058$ 、 $r_N^N=0.019$ を得た。これらの値を用いて計算した平衡窒素濃度、および実績窒素濃度を、これまでに報告されている e_N^N ¹⁰⁾ を用い

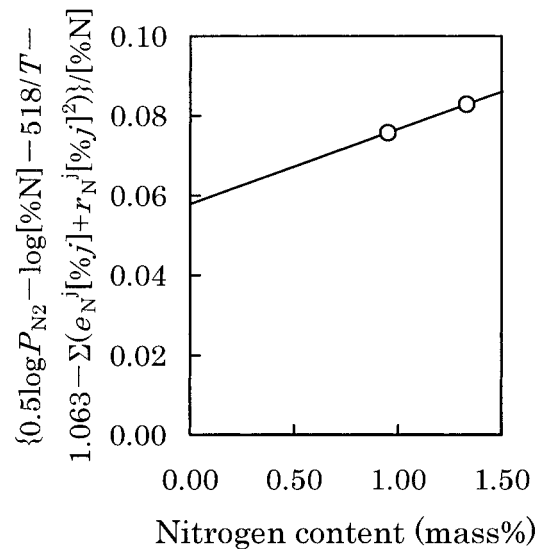


Fig.9. Correlation between right and left-hand side in equation (6).

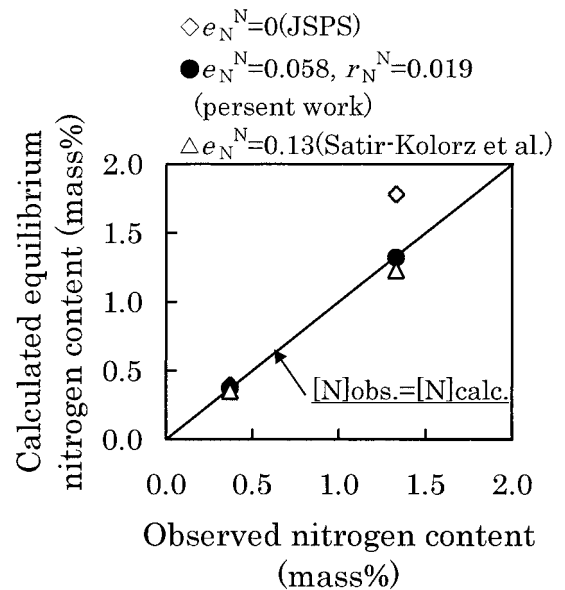


Fig.10. Calculated equilibrium nitrogen content for various e_N^N .

て算出した平衡窒素濃度とともに Fig.10 に示す。パラメータ導出に用いたデータ数は少ないものの、Fig.10 に示すとおり、本報告値が両合金とも実績値をよく表している。なお、Satir-Kolorz らの報告値は、 e_N^N あるいは r_N^N の温度依存性を考慮していないことが、本報告値との相違の要因となっているものと考えられる。いずれにしろ、高窒素域における平衡窒素濃度を精度よく予測するためには、窒素自身の相互作用助係数を考慮すべきであると考えられる。

4. 2 窒素吸収速度

本報告では炉容、合金成分、雰囲気圧力が異なる条件下

で実験を行っており、窒素吸収速度の単純な比較が困難なため、以下のように反応速度式を用いて評価した。溶鉄・溶鋼の窒素吸収速度については数多くの研究がされているが^{11), 12)}、ここでは、1次反応速度式(7)を仮定した。式(7)は初期条件によって式(8)となる。

$$\frac{d[\%N]}{dt} = k'S \frac{[\%N]_{eq} - [\%N]}{V} \dots\dots\dots(7)$$

$$\ln \frac{[\%N]_{eq} - [\%N]_0}{[\%N]_{eq} - [\%N]} = k' \frac{S}{V} t \dots\dots\dots(8)$$

数式中の記号の意味は以下のとおりである。なおSは溶鋼の盛り上がり形状を無視した溶鋼の表面積(=坩堝の横断面積)とした。

- k' : 見かけの物質移動係数 (cm/s)
- S : 溶鋼と窒素ガスとの反応界面積 (cm²)
- V : 溶鋼の体積 (cm³)
- t : 時間 (s)
- $[\%N]_{eq}$: 平衡窒素濃度 (mass%)
- $[\%N]_0$: 初期の溶鋼中窒素濃度 (mass%)

結果を Fig.11 に示す。いずれもおおむね直線関係にある。また各データについて切片0の直線近似を行い、求めた傾き k' を Fig.12 に示す。

加窒速度に及ぼす因子としては、窒素分圧、合金元素、表面活性成分、攪拌力の影響が報告されている^{13)~15)}。

ここで、Fig.12において、合金A、Bを比較すると、炉容に関らず、合金Bの k' が小さい、すなわち加窒速度が遅くなっている。窒素と親和力の強い合金ほど加窒速度を速

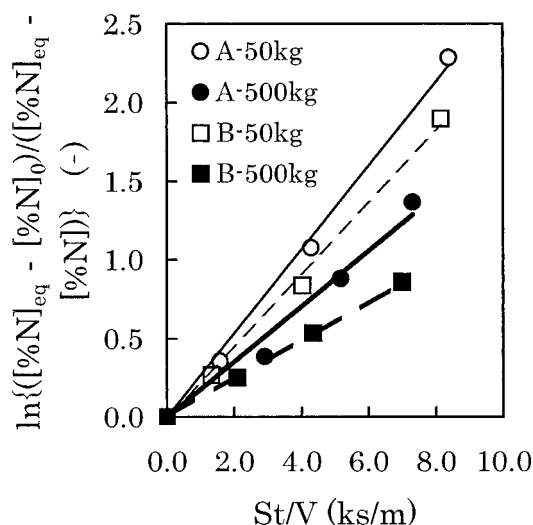


Fig.11. Evaluation of nitrogen dissolution rate based on equation (8).

くすると報告があるが、Table 2 に示したように、加窒速度の遅い合金Bが窒素と親和力の高いCrをより多く含んでおり、合金元素の影響からは本現象を説明できない。また、窒素分圧の高いほど加窒速度が高まるとの報告もあるが、Table 3 に示したように、加窒速度の低い合金Bが窒素分圧の高い条件で実験を行っており、窒素分圧からも本現象を説明できない。また、同一炉での比較でも同様の傾向のため、攪拌力の影響も考えにくい。

ここで、主要な表面活性元素の濃度を Table 4 に示す。なお、酸素、硫黄とともに、窒素も同様に表面活性成分であり¹⁶⁾、表中に併記した。Table 4 に示すとおり、酸素、硫黄濃度については相違が小さいが、合金Bは窒素濃度が高い合金設計になっている。このため合金Aに比べ合金Bの加窒速度が遅くなったものと考えられる。

また、Fig.12において、合金A、Bともに500kg炉の k' は50kg炉のそれに比べ小さな値となっており、加窒速度が遅くなっている。炉容拡大に伴う単位体積あたりの反応界面積の減少は、式(8)において S/V で考慮しており、 k' の相違を生じる他の要因を以下に検討した。

Table 4 に示したように、酸素、硫黄濃度の炉容による相違は小さく、むしろ加窒速度の遅い500kg炉において酸素濃度は低くなっており、また、窒素濃度は合金Aに

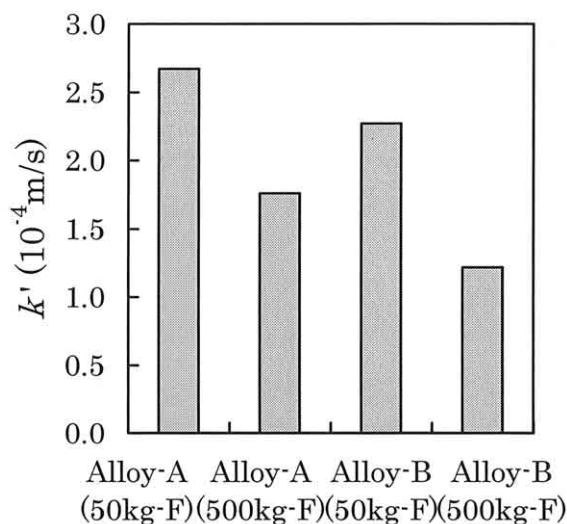


Fig.12. k' of 50 kg-F and 500 kg-F.

Table 4. Contaminations of steel melt.

Alloy	Amount of melting (kg)	O (mass%)	S (mass%)	N (mass%)
A	45	0.0028	0.002	0.37
	500	0.0019	0.002	0.40
B	45	0.0027	0.002	1.33
	500	0.0022	0.002	1.00

においてはわずかに 500 kg 炉が高いが合金 B においては逆に低く、本相違は表面活性成分の影響とは考えにくい。また、合金成分は各炉において同等であり、窒素分圧は加窒速度の違い 500 kg 炉において高いため、これらの影響も考えにくい。

そこで、本現象を明らかにするため、ガス吸収の反応モデルを用いて物質移動係数 k を求め、見かけの物質移動係数 k' との比較を行った。物質移動モデルは、浸透説を誘導炉における溶湯表面反応の解析に適用した Knüppel らの方法を用いた¹⁷⁾。本法によると、浸透説における表面滞留時間 t_d は、溶鉄表面中心から生成した表面成分が電磁力により流動し、ルツボ壁において消失するまでの時間であり、式 (9) で示される。

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{P \cdot t_d}} = 2\sqrt{\frac{D \cdot \bar{u}}{P \cdot r}} \dots\dots\dots (9)$$

k : 物質移動係数 (cm/s)
 D : 溶鉄中の窒素の拡散係数 (cm²/s)
 t_d : 表面成分の滞留時間
 \bar{u} : 溶鋼表面の平均流動速度 (cm/s)
 r : ルツボ半径 (cm)

ここで、溶鋼表面の流動速度は、電磁力によって生じる溶鋼の盛上がり高さを式 (10) より算出し¹⁸⁾、式 (11) を用いて求めた。なお、式 (10) における炉入力 P はコイルへの入力の 70 % とした。

$$h = 0.316\sqrt{\frac{\mu}{\rho f} \times \frac{P}{C\gamma}} \dots\dots\dots (10)$$

$$\bar{u} = \frac{1}{2}\sqrt{2gh} \dots\dots\dots (11)$$

数式中の記号の意味は以下のとおりである。

h : 盛上がり高さ (cm)
 μ : 被加熱材の比透磁率 (－)
 ρ : 被加熱材の抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 f : 周波数 (Hz)
 P : 誘導炉入力 (kW)
 γ : 溶湯密度 (kg/cm³)
 C : コイルに対面する溶湯の外周面積 (cm²)
 g : 重力加速度 (cm/s²)
 \bar{u} : 溶鋼表面の平均流動速度 (cm/s)

算出した盛り上がり高さ h 、平均流動速度 \bar{u} 、物質移動係数 k を、両合金の見かけの物質移動係数 k' とともに Table 5 に示す。 h および \bar{u} は両炉ともほぼ同様の値となったが、

Table 5. Embossment of steel melt and ratio of reactive interfacial area.

Furnace type	h(cm)	\bar{u} (cm/s)	k(cm/s)	k'(cm/s)	
				Alloy A	Alloy B
50 kg-F	1.66	28.5	0.018	0.027	0.023
500 kg-F	1.48	27.0	0.011	0.018	0.012

k は明らかに 500kg 炉において小さい。これは式 (9) より 500kg 炉のルツボ半径が大きく、表面滞留時間が長いためである。また k の絶対値は k' と相違がある。正確な原因は不明であるが、算出に用いた溶湯の抵抗率、密度や溶湯中の窒素の拡散係数などを純鉄の値を使用したことが一因と考えられる。

一方、50 kg 炉と 500 kg 炉の k の比は 1.58 であり、 k' の比は合金 A において 1.52、合金 B において 1.86 であり、同様の傾向を示す。したがって、炉容の拡大に伴う k' の低下は、ルツボ径の拡大により表面滞留時間が長くなったためであり、そのために加窒速度が低下したものと考えられる。

5. 結 言

本報では、最大 500 kg までの炉容の加圧雰囲気下での溶解および casting が可能な IF を用い、合金 A および B について、加圧雰囲気下における溶鋼の窒素吸収挙動および窒素ブローホールの発生条件を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 両合金ともに、50 kg 炉に比べ 500 kg 炉の加窒速度が遅かった。その原因として、500 kg 炉のルツボ径が 50 kg 炉に比べ大きく、表面滞留時間が長くなり物質移動係数が低下したことが考えられる。
- (2) 両合金ともに、平衡窒素濃度の計算値と実測値との相違は、窒素自身の相互作用助係数を考慮することによって低減した。高窒素域における平衡窒素濃度を精度よく予測するためには、窒素自身の相互作用助係数を考慮すべきであると考えられる。
- (3) 両合金ともに、炉中サンプルの加窒限界は凝固中の雰囲気圧力の平方根にほぼ比例した。また 50 kg 塊、500 kg 塊のブローホールの発生状況は炉中サンプルにおける加窒限界と矛盾が無かった。

なお、本報の知見を生かして試作した高窒素ステンレス鋼について、その優れた特性が明らかとなっている^{19), 20)}。

6. 謝 辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO 技術開発機構) から委託され、実施したものである。関係各位に感謝する。

(文 献)

- 1) P. Pant, P. Dahlmann, W. Schlump, G. Stein: Steel research, 58(1987),1,18.
- 2) G. Torkhov, Y. Latash, R. Fessler, A. Clauer, E. Fletcher, A. Hoffmann: J. Metals, 30(1978), 12,20.
- 3) M. O. Speidel: Proceed. of the HNS-conf., (1990), 128.
- 4) Y. Katada: Proceed. of the HNS-conf., (2006), 45.
- 5) 岡本正三, 田中良平, 藤本六郎, 内藤武志: 鉄と鋼, 48 (1962),123.
- 6) K. Mineura, I. Takahashi, K. Tanaka: ISIS International, 30(1990),3,192.
- 7) 田川直久, 鈴木寿男, 森広司: 電気製鋼, 70(1999),187.
- 8) 杉山岳文, 芝田智樹: 電気製鋼, 76(2005),5.
- 9) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値, (1984).
- 10) A. H. Satir-Kolorz, H. K. Feichtinger: Z. Metallkde, 82(1991),697.
- 11) 長隆郎, 山田哲夫, 井上道雄: 鉄と鋼, 62(1976),334.
- 12) 務川進, 水上義正, 上島良之: 鉄と鋼, 84(1998),411.
- 13) 井上道雄: 電気製鋼, 48(1977), 277.
- 14) 長隆郎: 名古屋大学工学部博士学位論文, 1967.
- 15) 中里英樹, 三木貴博: ふえらむ, 11(2006),641.
- 16) 鉄鋼基礎共同研究会編集, 日本鉄鋼協会発行: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 1972, 126.
- 17) H. Knüppel, F. Oesters: Arch. Eisenhütten., 33(1962), 729.
- 18) 佐野曙見, 高瀬真一: 工業加熱, 35(1998), 64.
- 19) 濱野修次, 清水哲也, 野田俊治: 電気製鋼, 77(2006), 107.
- 20) 成田修二, 濱野修次, 清水哲也: 電気製鋼, 77(2006), 171.