

二次精錬工程における介在物組成構成変化

Constitution Change of the Inclusion Composition during the Secondary Refining Process

吉岡 孝宜¹ 中畑 憲一郎² 河村 崇紀³ 大場 康英⁴

Takanori YOSHIOKA, Kenichiro NAKAHATA, Takanori KAWAMURA and Yasuhide OHBA

Synopsis: A study was carried out to observe inclusions during the secondary refining process of case-hardening steel to understand the factors to determine inclusion compositions. During the LF refining, inclusions changed from the primary deoxidation product of Al_2O_3 to $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ and the $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ system. At the end of LF refining, the compositions were placed on the line connecting the areas of $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ liq in the $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{MgO}$ diagram. This change took place by the composition evolution targeting the thermodynamic equilibrium states. After the RH treatment, the inclusion compositions changed mainly to Al_2O_3 and the $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ system because $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ inclusions were removed, while the $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ system inclusions, the most stable oxide, were remained. This behavior could be described by the interfacial properties between the oxides and the molten steel. Al_2O_3 inclusions were considered to be newly generated during the RH treatment. It was confirmed that three factors of (1) equilibrium state (2) removal and (3) generation of inclusions dominated to determine the inclusion compositions.

Key words: secondary refining; alumina; $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel; calcium aluminate; non-metallic inclusion; generation; removal; evolution; thermodynamics; interfacial energy; wettability; case-hardening steel.

1. 緒言

非金属介在物は鋼材の製品品質および製造プロセスに影響するため、鋼の高清浄度化は一層望まれている。一般的に、介在物は鋼材の機械的特性に悪影響を及ぼすことが知られており、例えば介在物は軸受鋼、肌焼鋼の疲労破壊寿命を低下させると言われている。これまで、清浄度向上への取り組みとして、介在物の総量や大きさを低減するべく total O を減らす製造技術が発展してきた^{1,2)}。今日では、例えば高炭素軸受鋼にて total O を 5ppm のレベルで安定的に製造する技術が確立されている^{1,2)}。さらに、鋼材のさらなる高清浄度化を目指し、介在物を悪影響が少ない組成へと制御するという研究も大きく成果を上げてきた³⁾。介在物が及ぼす製品品質やプロセスへの影響は、その組成ごとに特徴が報告されている。特に Al_2O_3 や $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は溶鋼内で凝集し易く、鋼材の中でクラスターを形成し易いため、この観点からこれらの介在物は疲労破壊寿命に対し悪影響を及ぼすと言える^{2,4,5)}。

これまで、Alキルド鋼における介在物形成挙動を解明す

べく多くの研究が行われており、Alキルド鋼の精錬時にいて一般的に確認される介在物は $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物である³⁻¹⁹⁾。これらの報告によると、例えば $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は製鋼温度域において固体状態であり、かつ高い焼結性を持つためタンディッシュの浸漬ノズルに付着し易く、鑄造安定性に悪影響を及ぼすとされている³⁾。さらに、ノズル内面に焼結した介在物の塊がノズルから剥離した際には、製品の肌欠陥に繋がりが得ることも言われている^{3,9)}。さらにこれらの研究に加え、Al脱酸後の溶鋼中に存在する介在物の組成変化挙動についても多くの研究がなされており、 Al_2O_3 から $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系への組成変化⁶⁾ や、 Al_2O_3 から $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ さらに一部は MgO への組成変化⁷⁻¹⁰⁾、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ から $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系あるいは $\text{CaO}\text{-}\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系への組成変化¹¹⁻¹⁶⁾ など詳細に報告されている。ただし、これらの研究は実験室規模によるものが多く、実操業における測定は少なかつたと言える。つまり、実操業の精錬条件下における介在物形成挙動については未だ研究が不足していると考えられる。実操業では脱酸材等の添加やガスフロア、攪拌、再酸化やスラグ巻き込みなどの影響が考えら

*1 研究・開発センター 製鋼プロセスグループ (現：人事・労政部 人事グループ付 スウェーデン王立工科大学留学中)
 *2 技術企画管理部 製鋼グループ
 *3 製鋼部 製鋼課
 *4 研究・開発センター 製鋼プロセスグループ長 博士 (工学)

れ、今なお実操業製鋼工程に着目したデータの収集は非常に重要と考えられる。実際の製鋼工程、特に二次精錬工程においては、溶鋼の高い品質を確保するために脱酸、脱硫が行われる。この工程こそが、鋼の製品品質を決定する工程と言っても過言では無い。Alなどの脱酸材が適宜CaO等のフラックスと共に投入されスラグを生成するこの工程にて、初期脱酸生成物から始まる溶鋼中介在物変化に着目することは、介在物の総量や組成をコントロールする上で重要となる。つまり、実機における介在物変化は上記したような介在物の組成変化を考慮するのみでは不十分であり、介在物の生成^{2,19)} および溶鋼からの除去挙動²⁰⁻²⁴⁾ も同時に考慮がなされるべきと考えられる。しかしながら、これらの要因をすべて考慮した報告は筆者の知る限り見られない。この観点から、肌焼鋼製鋼工程における介在物の組成変化、生成、および除去のすべてに焦点を当てた、溶鋼中介在物組成の決定要因を明確にすることを狙い研究を実施した。後述するように介在物はCaO、MgOおよびAl₂O₃で組成が構成されるため、実験ではLF-RH工程において溶鋼サンプルを採取し、検出された介在物の組成をCaO-MgO-Al₂O₃系三元系図へ投影していくことにより溶鋼中に複合酸化物が存在する状態を捉えた。この工程毎の変化を定量的に解析することにより、溶鋼中に存在する介在物組成の変化に及ぼす介在物の生成、除去、組成変化の影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1. 試験操業を実施した製鋼プロセスと精錬の概要

本研究は実製鋼工程において肌焼SCM鋼（JIS SCM 420）を対象として実施した。製造プロセスは、溶解工程である150tEAF（Electric Arc Furnace）に続き、二次精錬工程であるLF（Ladle Furnace）とRH（RH vacuum degasser）、最後にCC（Continuous Caster）により鑄込むEAF-LF-RH-CCプロセスを採用している。プロセスの概要をTable 1に示す¹⁹⁾。溶鋼を取り扱う取鍋はMgO-Cライニングを施してある。当該対象鋼種の化学成分値をTable 2に示す。LF工程は主に脱酸と溶鋼の成分および温度の調整を目的としている。また、還元精錬である脱酸および脱硫を促進すべくスラグは比較的高塩基度組成を採用しており、その組成はCaOとMgOの2重飽和点に位置する。RH工程の主な目的は脱ガス（N、Hの除去）であり、次いで脱酸や介在物の分離除去を狙いとしている²⁾。

2.2. 試験方法および評価方法

LF精錬時およびRH処理時に取鍋から介在物組成測定用の溶鋼サンプルを採取した。溶鋼サンプルの採取時期は、LF精錬時についてはLF初期（約15分）、LF中期（約30分）およびLF終了時（約45分）とし、RH処理時についてはRH

Table 1 Process overview.

Process	Time	Function	Remarks	Stirring gas
EAF	70min/heat	1) Scrap melting 2) Steelmaking	1) Oxidation Refining 2) Only carbon deoxidation	N ₂
LF	50min/heat	1) Complete slag-off 2) Reduction refining 3) Raising temperature	1) Al deoxidation 2) Slag-making CaO,MgO sat. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F system slag 3) Composition adjustment 4) Temperature adjustment	N ₂ and/or Ar
RH	20min/heat	Degassing	1) Degassing (H,N) 2) Deoxidation 3) Flotation separation of inclusions	Ar
CC	70min/heat	Shrouded atmosphere casting	Flotation separation	-

Table 2 Chemical composition of SCM420 (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Mo
0.20	0.26	0.83	1.02	0.15

終了時（約20分）とした。サンプリングによって得た試料より試験片を作製し、介在物組成の測定にはASPEX Explorer²⁵⁾を用いた。ASPEX Explorerは、BSEDシグナル強度の異なる部位を検出することによって介在物を自動で検出し、さらにその組成を自動で分析する装置である。ASPEXの走査面積は100mm²とし、測定対象とする介在物は大きさ1μm以上のものとした。検出した介在物の個数は試料毎に異なり、LF精錬中は約1500個、RH終了時は約800個であった。RH処理時に認められた介在物検出個数の減少は、RH処理による介在物の分離除去（total Oの減少）に起因することが示唆された。介在物の組成同定は、

検出された組成を本報にて着目するCaO-MgO-Al₂O₃系状態図²⁷⁾に当てはめることで行った。但し、Sが検出された場合にはMn→Caの順に割り振り、残ったCaをCaO分として換算した¹⁹⁾。以上の測定をLF～RHサンプリング試料で実施し、介在物組成の変化を捉えた。介在物の形状、組成分析には適宜、日本電子製走査型電子顕微鏡（SEM-EDS-6400型）とそれに付属するOXFORD製エネルギー分散型分光器（EDS）を用いた。なお、鋼中Al濃度の分析にはスパーク放電発光分光分析法を、Mg濃度およびCa濃度の分析にはICP-MS法を、total O分析には不活性ガス溶解赤外線吸収法を用いた。

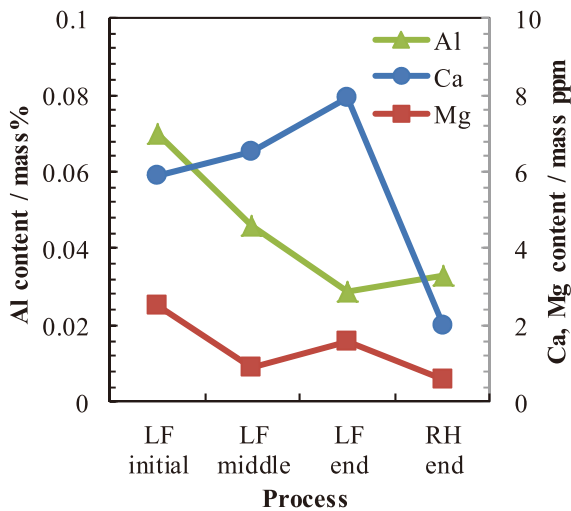


Fig.1 Variation of Al, Ca and Mg content during secondary refining process.

3. 実験結果

3.1. 鋼中微量成分の変化

AlやMg, Caといった微量成分の挙動が介在物の組成や形、大きさに影響することは一般的に知られている⁶⁻¹⁹⁾。本実験での二次精錬工程における上記鋼中微量成分推移をFig.1に示す。AlはLF開始以降で継続的に低下した。Al値はLF終了からRH終了時にかけて増加しているが、これはRHでのAl添加によるものであり、実質的にはRH中においてもAlは若干消費された。このAlの減少にはスラグ中低級酸化物との反応や雰囲気からの酸素供給、また脱硫反応の寄与が考えられる^{2,19,27)}。

既報の知見^{7,9,19)}によると、CaやMgはスラグ中に含まれるCaOやMgOのAlによる還元により溶鋼中へ溶出するとされている。本実験において、Ca, MgはLF初期でそれ

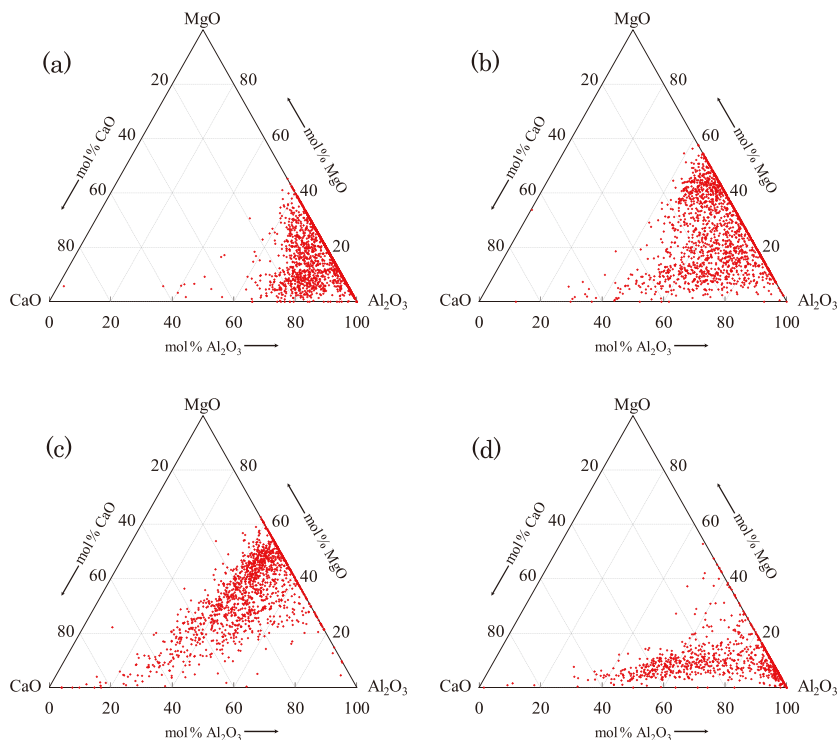


Fig.2 Composition of inclusions at each stage (a) LF initial; (b) LF middle; (c) LF end; (d) RH end.

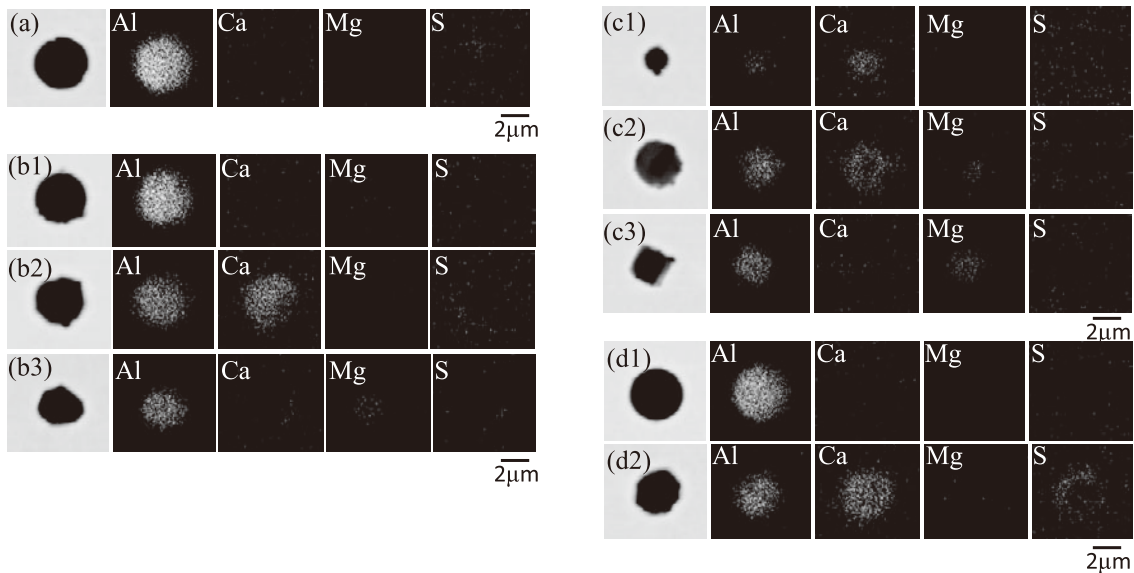


Fig.3 Elemental mappings of typical oxide at each stage (a) Al_2O_3 at LF initial; (b1) Al_2O_3 at LF middle; (b2) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ at LF middle; (b3) $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ at LF middle; (c1) Al_2O_3 at LF end; (c2) $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at LF end; (c3) $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ at LF end; (d1) Al_2O_3 at RH end; (d2) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ at RH end.

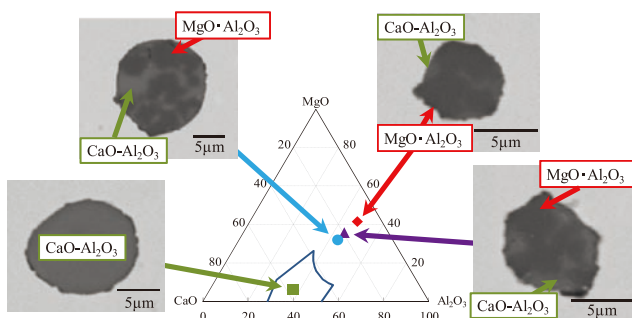


Fig.4 Morphology and composition of inclusions at LF end.

それぞれ5.9ppm, 2.5ppmであり, LF中期以降でのCaは6.5~7.9ppmまで上昇し, その一方でMgは僅かに減少し0.9~1.6ppmとなった。RH処理後, Caは2ppm以下, Mgは1ppm以下まで低減した。RH処理後のCa, Mgの減少にはRH処理中の蒸発ロス^{28,29)}の寄与が考えられる。以上の微量成分の挙動は, 二次精錬中の介在物の組成変化を理解するにあたり非常に重要である。total OはLF精錬中では増減がほぼなく約25ppm一定であったのに対し, RH処理後には10ppm以下まで減少した。

3.2. 二次精錬工程における溶鋼中介在物組成

二次精錬工程の溶鋼中に存在する介在物組成の変化をFig.2 (a) から (d) に示す。LF初期の介在物組成は Al_2O_3 近傍であり, これらの介在物は還元精錬初期のAl脱酸により生じた¹⁵⁾と考えられる (Fig.2 (a))。その後介在物組成は, LF中期に $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系へと同時に変化した (Fig.2 (b))。続くLF終了時, 介在物組成は

$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の領域を結ぶライン上に位置し, そのうちの多くは $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 側に位置した (Fig.2 (c))。RH終了時で $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は依然として検出された一方で, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 付近の介在物が検出されなくなっており, また Al_2O_3 組成の介在物が再度検出された (Fig.2 (d))。

二次精錬工程で確認された典型的な介在物の成分マッピング結果をFig.3 (a) ~ (d) に示す。LF初期 (Fig.3 (a)) で Al_2O_3 が生成していることは明らかである。LF中期 (Fig.3 (b)) の介在物には3種類の介在物が確認され, それぞれ組成が異なる Al_2O_3 , $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系であった。またLF終了時 (Fig.3 (c)) では, 組成が異なる $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系とともに, MgOが中心に偏在した $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が確認された。RH終了時 (Fig.3 (d)) では, 組成が異なる $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に加え, Al_2O_3 が確認された。以上のFig.3に示した結果は, Fig.2で示した介在物組成変化を明確に表している。

LF終了時に確認された, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の領域を結ぶライン上組成の介在物について, 介在物を構成する酸化物の相を特定すべく介在物形態の詳細な観察を行った。結果をFig.4に示す。図中にはFactsageを用いて計算した1873Kでの完全液相組成領域を併示した。LF終了時の介在物は $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の2相もしくは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の単相で構成されていた。この $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は, 組成が液相線の領域内に位置することから二次精錬の溶鋼内にて液体状態であったことは明らかである。この観察より, 固体の $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と液体の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の共存していたことが確認された。この結果は既報の研究結果¹¹⁻¹⁶⁾と同様である。

Table 3 First and second order interaction coefficients used in the present study.

i \ j	C	Si	Mn	Cr	Al	Ca	Mg	O
Ca	-0.34 ³¹⁾	-0.096	-0.0156	0.014	-0.072	-	-	-780 ³⁵⁾
Mg	-0.31	-0.096	-	0.022	-0.27	-	-	-430 ³⁸⁾
Al	0.091	0.056	-0.004	0.0096	0.043	-0.047	-	-1.98 ³⁶⁾
O	-0.45	-0.131	-0.021	-0.052	-1.17 ³⁶⁾	-310 ³⁵⁾	-280 ³⁸⁾	-0.17

* All data without notation are from Ref. 30

$$r_{\text{O}}^{\text{Mg,Al}} = -150, r_{\text{O}}^{\text{Ca,Al}} = 0, r_{\text{O}}^{\text{Ca,Mg}} = 0, r_{\text{Mg}}^{\text{O,Al}} = -120, r_{\text{Al}}^{\text{O,Mg}} = -260 \dots (\text{ref.32})$$

$$r_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -18000, r_{\text{Ca}}^{\text{O}} = -650000, r_{\text{Ca}}^{\text{Ca,O}} = -520000, r_{\text{O}}^{\text{Ca,O}} = -90000 \dots (\text{ref.35})$$

$$r_{\text{O}}^{\text{Mg}} = -350000, r_{\text{Mg}}^{\text{O}} = -20000, r_{\text{Mg}}^{\text{Mg,O}} = -61000, r_{\text{O}}^{\text{Mg,O}} = -462000 \dots (\text{ref.38})$$

$$r_{\text{O}}^{\text{Al}} = 40, r_{\text{Al}}^{\text{O}} = -0.01, r_{\text{Al}}^{\text{Al,O}} = -0.0284, r_{\text{O}}^{\text{Al,O}} = 47.4 \dots (\text{ref.36})$$

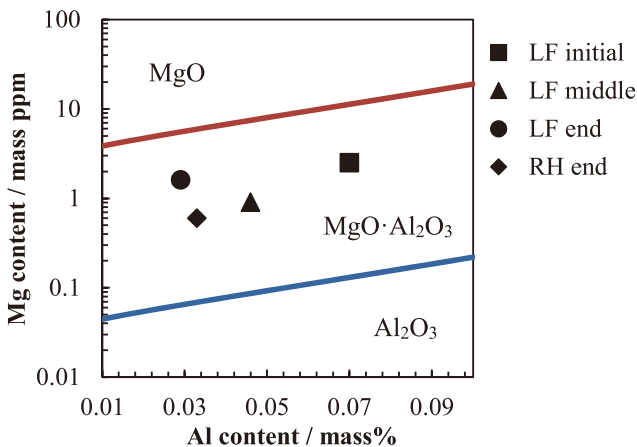


Fig.5 Phase stability diagram of MgO/MgO·Al₂O₃/Al₂O₃.

4. 考察

以上にLF精錬からRH処理にかけて介在物の組成が変化することを述べた。つまり、LFにおける介在物組成はAl₂O₃を起点とし、MgO·Al₂O₃、CaO-Al₂O₃系へと同時に変化していく挙動が確認された。RH終了時においてはAl₂O₃や組成が一般的なCaO-Al₂O₃系が確認された。この介在物組成の変化メカニズムを明らかにすべく、平衡論的観点ならびに介在物と溶鋼との濡れ性の観点から以下に考察を進める。

4.1. 平衡論的解析

今回実験対象とした鋼種、操業条件での介在物の安定組成を熱力学的に計算した。計算に際しAl, Ca, Mgは実測値を用い、その他の成分値は当該測定チャージの実績成分値を考慮してTable 2の値を用いた。計算にはTable 3に示す相互作用助係数³⁰⁻³⁵⁾を考慮した。ここで、各成分活量に及ぼす溶鋼中Moの影響は報告値が少ないため無視した³⁾。溶鋼温度は操業温度を考慮し1873Kと置いた。本測定結果

Table 4 Activities of CaO and Al₂O₃ in various boundaries of CaO-Al₂O₃ system at 1873K.

Boundary	a(CaO)	a(Al ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ /CaO·6Al ₂ O ₃	0.0049	1.0
CaO·6Al ₂ O ₃ /CaO·2Al ₂ O ₃	0.010	0.88
CaO·2Al ₂ O ₃ /CaO·Al ₂ O ₃	0.10	0.29
CaO·Al ₂ O ₃ /CaO-Al ₂ O ₃ liq	0.17	0.18
CaO-Al ₂ O ₃ liq/CaO	0.99	0.0089

において確認された介在物形態に考慮し、(1) MgO-Al₂O₃系、(2) CaO-Al₂O₃系および(3) CaO-MgO-Al₂O₃系の3つの系に対して熱力学的計算を行い、それぞれ安定相図を作成した。

4.1.1. MgO-Al₂O₃系の安定組成

MgO-Al₂O₃系の安定組成の計算には式(1)および式(2)を用いた³²⁾。MgOとMgO·Al₂O₃の境界には式(1)を用い、その際MgOの活量は1、MgO·Al₂O₃の活量は0.80とした³³⁾。MgO·Al₂O₃とAl₂O₃の境界には式(2)を用い、MgO·Al₂O₃の活量は0.47、Al₂O₃の活量は1とした³³⁾。溶鋼中の各元素の活量は希薄溶液を基準としており、単位はmass%である。また、各酸化物の活量は純固体を基準に採っている。



$$\log K_{\text{MgO/MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -23.856 + 32,280/T \dots \dots \dots (1)^{32)}$$

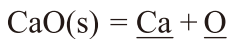


$$\log K_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3} = -26.274 + 27,950/T \dots \dots \dots (2)^{32)}$$

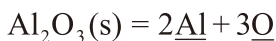
ここでKは平衡定数であり、 T (K) は温度を示している。計算結果をFig.5に示す。図中には、測定したチャージのAl, Mg濃度実測値を時期ごとにシンボルを変更して示した。これより、MgO, MgO·Al₂O₃, Al₂O₃の中で、本鋼種、操業条件における安定介在物組成はMgO·Al₂O₃であることが示され、これはLF中期～終了時に検出された介在物組成と一致した。従って、微量成分のうちMgとAl濃度のみを考慮した場合、安定な組成であるMgO·Al₂O₃が生成することが平衡論的に妥当であることが確認された。

4.1.2. CaO-Al₂O₃系の安定組成

計算にはTaguchiらの手法³⁴⁾を参考とし、式(3)³⁵⁾および式(4)³⁶⁾を用いてCaO-Al₂O₃系の安定組成を計算した。各相境界でのCaO, Al₂O₃それぞれの活量値は、Factsageから得たTable 4に示す値を用いた。



$$\log K_{\text{CaO}} = -3.29 - 7,220/T \quad \dots\dots\dots (3)^{35)}$$



$$\log K_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 11.62 - 45,300/T \quad \dots\dots\dots (4)^{36)}$$

計算結果をFig.6に示す。図中には、測定したチャージのAl, Ca濃度実測値を時期ごとにシンボルを変更して示した。これより、CaO-Al₂O₃系介在物について、本鋼種、操業条件における安定な組成領域は液体CaO-Al₂O₃系であることが示され、これはLF終了時およびRH終了時に検出された介在物組成と一致した。つまり、微量成分の中でCa, Alのみを考慮した場合、液体CaO-Al₂O₃系介在物の生成が平衡論的に妥当であることが示された。

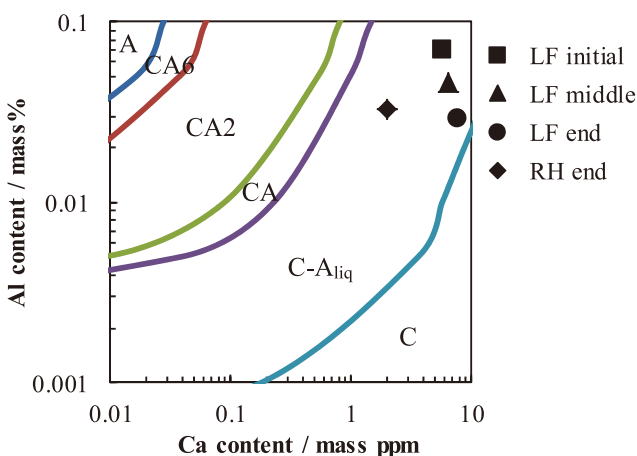


Fig.6 Phase stability diagram of various CaO-Al₂O₃. (*Al₂O₃ is abbreviated as A, CaO·6Al₂O₃ as CA6, CaO·2Al₂O₃ as CA2, CaO·Al₂O₃ as CA, liquid CaO-Al₂O₃ as C-Aliq and CaO as C.)

系の自由度を考慮すると溶鋼の化学成分により介在物組成は1種類に収束するはずであるが、上記の2つの安定領域図と測定値の照合結果から、準安定的にMgO·Al₂O₃および液体CaO-Al₂O₃系介在物が共存し得る状態が構成されたものと考察される。この準安定状態の構築には、介在物組成変化過程の過渡期における、共に非常に微量であるCa, Mgの局所的な濃度不均^{3,7)}の影響が考えられる。例えばスラグ直下ではCa, Mg濃度は溶鋼バルク内よりも高いことが考えられる。この2相の共存状態は、熱力学的に最も安定な介在物組成へ変化する過渡期において構築されたものと推察される。

4.1.3. CaO-MgO-Al₂O₃系の安定組成

上記した通り、2種類の介在物組成が共存し得たことは準安定状態が構築されたと考えられることから、最も安定な相を特定する必要があると考えられる。そこで(1) Al₂O₃, (2) MgO-Al₂O₃系および(3) CaO-Al₂O₃系の中で最も安定な組成を決定すべく、CaO-MgO-Al₂O₃三元系の中での安定組成をDengら¹⁵⁾の手法を参考にして計算した。

Dengら同様CaO-Al₂O₃系酸化物としてはCaO·Al₂O₃を選んだ。各安定組成境界の計算についてAl₂O₃/MgO·Al₂O₃境界には式(2)を用い、Al₂O₃/CaO·Al₂O₃境界には式(3), (4)および(5)³⁷⁾を組み合わせて導いた式(6)を用いた。また、MgO·Al₂O₃/CaO·Al₂O₃境界には式(3), (5), (7)³⁸⁾および(8)³³⁾を組み合わせて導いた式(9)を用いた。本計算にて酸化物の活量はすべて1と仮定し、Al濃度は0.035 mass%と置いた。

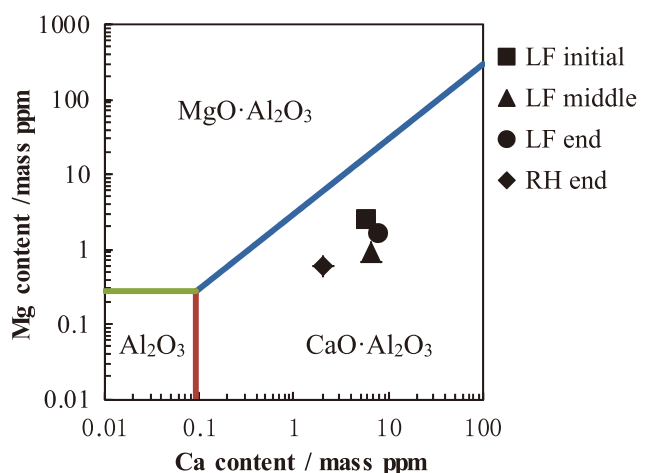
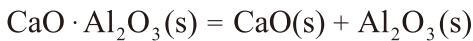


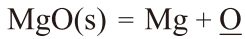
Fig.7 Phase stability diagram of MgO·Al₂O₃/CaO·Al₂O₃/Al₂O₃.



$$\Delta G_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 17,910 + 17.38T \dots\dots\dots (5)^{37)}$$



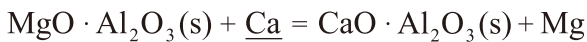
$$\Delta G_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -398,934 + 463.64T \dots\dots\dots (6)$$



$$\log K_{\text{MgO}} = -4.28 - 4,700/T \dots\dots\dots (7)^{38)}$$



$$\Delta G_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = 20,682 + 11.57T \dots\dots\dots (8)^{33)}$$



$$\log K_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -0.689 - 2,360/T \dots\dots\dots (9)$$

計算結果をFig.7に示す。図中には、測定したチャージのMg, Ca濃度実測値を時期ごとにシンボルを変更して示した。これより、本鋼種、操業条件で熱力学的に安定な介在物組成は、LF-RH全工程でCaO・Al₂O₃であることが示された。二次精錬中におけるCaO-MgO-Al₂O₃三元系酸化物の熱力学的安定組成については数多くの報告があり、それらによると、溶鋼中の僅か1ppmのCaの存在によってCaO-Al₂O₃系が最も安定な相となることが示されている^{7,8,11)}。本研究で鋼中Ca濃度はLF精錬中にて6ppm前後であり、RH処理後も2ppm程度であったことから、CaO-Al₂O₃系が平衡論的に安定であるという計算結果は十分に妥当であると考えられる。

以上の平衡論的解析より、今回対象とした鋼種および操業条件での介在物組成変化は以下のようにまとめられる。LF初期の介在物組成はAl脱酸直後の脱酸生成物であるAl₂O₃近傍に存在し、これはLF中期から終了時にかけて準安定的にMgO・Al₂O₃、CaO-Al₂O₃系それぞれへと変化した。RH処理後に確認されたCaO-Al₂O₃系介在物は、CaO-MgO-Al₂O₃三元系で熱力学的に安定な組成であることが示された。しかしながら、RH終了時に検出されたAl₂O₃は熱力学的に安定な組成ではないことも確認された。このことは、これらAl₂O₃は溶鋼内部に存在した介在物の組成変化によって生成したものではないことを示す結果であり、理由については後述する。

4.2. 介在物組成決定要因

二次精錬中における介在物の組成変化に及ぼす要因としては、介在物の生成^{2,19)}と除去²⁰⁻²⁴⁾、および平衡組成へ向かう介在物の組成変化⁶⁻¹⁸⁾が考えられる。そこで以降に続く考察では、それぞれの要因が及ぼす各工程での介在物組成への影響を、前述した平衡計算結果と照らし合わせなが

ら考察した。

4.2.1. LF精錬中の介在物の生成と除去

LF精錬中における介在物生成原因の可能性としては、一つはスラグや雰囲気からの局所的な酸素供給起因であり、これは向井ら³⁹⁾の研究にあるようにFeOやMnO, SiO₂を経由するAl₂O₃の生成に繋がると考えられる。また別の可能性として、ガス攪拌に起因したスラグの巻き込みも挙げることができる。しかしLF精錬中の介在物は、LF終了時(Fig.2 (c))でAl₂O₃近傍組成の介在物が認められず、加えてLF初期(Fig.2 (a))でスラグ組成と対応するCaO, MgO飽和領域近傍の組成の介在物は認められなかった。従って、LF精錬中の介在物組成の変化には、局所的な酸素の供給やスラグの巻き込みの影響は小さかったと考えられる。前述したように、本実験条件であるCaO, MgO飽和組成においてFactsageによって得られるスラグ中Al₂O₃活量は約0.005であったため、このAl₂O₃活量と溶鋼中Alとの平衡溶存酸素値を式(4)から計算⁹⁾すると2ppmとなる。つまりLF精錬を通じて、溶存酸素値は2ppmとほぼ一定であったと考えられる¹⁵⁾。加えて、LF精錬中でのtotal Oにも大きな変化が見られなかったことから、LF精錬を通じて溶鋼中の酸化物系介在物量はほぼ一定と考えられる。以上のことは、LF精錬中で酸化物の除去は顕著には生じていなかったことを示している。

従って、LF精錬中の介在物組成には、新たな酸化物系介在物の生成、スラグの巻き込みおよび介在物の除去の影響は小さかったと考えられる。LF精錬中のAlの減少(Fig.1)は、溶鋼中でのAl₂O₃生成を意味する^{2,27)}ものであったが、この反応はスラグ/メタル界面近傍にて生じたため、生成したAl₂O₃は速やかにスラグへ吸収されたと考えられる。

4.2.2. LF精錬中の介在物組成変化

前述の熱力学計算結果から、MgO・Al₂O₃およびCaO-Al₂O₃系はAl₂O₃よりも安定な組成であるため、本測定で確認されたAl₂O₃→MgO・Al₂O₃、Al₂O₃→CaO-Al₂O₃系の組成変化は溶鋼中のMg, Caと介在物との反応により自発的に起こり得る。溶鋼中に生成したAl₂O₃の組成変化については多くの機構が提案されており、特にTodorokiら⁷⁾、Jiangら¹²⁾、Dengら¹⁵⁾によれば、溶鋼中のMgの活量がCaの活量よりも高いとき、Al₂O₃はCaO-Al₂O₃系よりも先にMgO・Al₂O₃へと変化すると報告している。そこで本報でもそれらの報告と同様に、溶鋼中Al₂O₃の組成変化挙動へ及ぼすMg, Ca活量の影響の評価を行った。なお、MgおよびCa活量の計算にはTable 3に示した相互作用助係数を用いた。

MgおよびCa活量の推移をFig.8に示す。これより、本研究のMg活量はCa活量の1/2~1/5の値を示した。仮に既報のメカニズムの通り活量の大小がAl₂O₃の組成変化の方向を決めるのであれば、LF工程にてAl₂O₃→MgO・Al₂O₃の

組成変化は生じ難く、対して $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成変化が顕著に確認されたはずである。しかしながら、実際の測定結果からは $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系と $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が同時に確認された。つまり、Ca, Mg活量の大小が溶鋼中 Al_2O_3 の組成変化に対する優位性を決定するのではなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系と $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の変化は独立に進行し、進行に必要な駆動力がそれぞれの反応に存在することが示された。

前述したように、Caが僅か1ppmでも存在する条件下では $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成変化が熱力学的に起こり得ると考えられるが、実操業二次精錬にて介在物組成変化に必要な駆動力は、熱力学的に計算される値よりも高く必要であると言われている¹⁶⁾。そこで、以下ではLF精錬中の $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成変化⁶⁾に必要な条件を、既報の研究結果^{7,8,12,15-18)}と比較検証することで推定した。各報告で対象としている鋼種や実験条件が様々であったため、ここでは単純にCa濃度で整理することとし、本報のLF中期

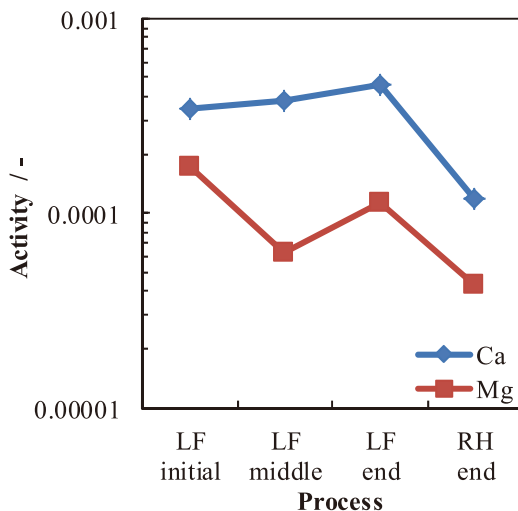


Fig.8 Variation of Ca and Mg activity in molten steel during secondary refining process.

の条件と同等となるLF精錬30分付近またはLF中期のデータを用いて各操業条件と $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系への変化挙動とを比較した。但し、論文中で値が範囲により示されていたものはその中央値を用い、また、成分値の記載が無いものは論文中に示されている図から読み取った。なお、Jingら¹⁷⁾の論文には着目する時期での成分値および図表も報告が無かったが、スラグ組成より本報告に近いCa濃度を有していたと推測された。比較結果をTable 5に示す。これより、Alキルド鋼の溶製時には、溶鋼中Ca濃度が概ね4ppmを閾値として $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の変化が報告されており、従ってFig.1から本実験のCa濃度はこの反応の進行に対して十分高かったと考えられる。以上から、本実験条件は $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系という2つの組成変化が同時に進行するのに十分な駆動力を満たしていたと考えられた。

Fig.7に示したように、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系よりも熱力学的に不安定な組成であるため $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成変化も進行していたと考えられる¹¹⁻¹⁸⁾。つまりこの組成変化挙動が、Fig.2 (c) で示した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と液体 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成領域を結ぶラインを形成したと考えられる。これまで、多くの研究¹¹⁻¹⁸⁾の中で $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ から $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系への組成変化は遅く時間を要すると報告されている。本研究でもそれら報告と同様に、Fig.3 (c2) に示した介在物の組成マッピング結果から $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物の中心に $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が確認された。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系への介在物組成変化挙動は既報のメカニズム¹²⁻¹⁸⁾と同様であり、熱力学的安定組成に向かって介在物内部でMg原子の外側への拡散とCa原子の内側への拡散が生じていたと考えられる。そして十分な反応時間があれば、LFにおける介在物組成は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系へと収束したと考えられる。

以上より、LF精錬時における介在物組成変化の主要因は介在物の生成や除去ではなく、熱力学的に定まる平衡組成

Table 5 Comparison with the previous studies of molten steels deoxidized with Al at the middle of LF refining.

Slag composition		Steel composition		Inclusion evolution	Ref.
C/S	C/A	Al / mass%	Ca / mass ppm	A → C-A	
18	2.0	0.046	6.5	observed	Present work
3.9	1.6	0.035	0.1	not observed	15
no silica	6.4	0.06	1	not observed	7
5.0	6.2	0.11	1	not observed	8
6.5	1.1	0.038	3	not observed	12
5.8	2.2	0.045	4	observed	16
7.8	2.7	0.062	6	observed	16
15.7	1.9	-	-	observed	17
5.5	1.3	0.052	9	observed	18
5.5	1.3	0.052	7	observed	18

* CaO is abbreviated as C, SiO_2 as S, Al_2O_3 as A and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ as C-A.

Table 6 Interfacial energy and contact angle of various oxides.

Oxide	Interfacial Energy / $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Contact Angle / deg.
Al_2O_3 (solid)	2050 (at 1873K) ⁴²⁾	140 (at 1873K) ⁴²⁾
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (liquid)	1600 (at 1853K) ⁴³⁾	54-65 (at 1873K) ⁴⁴⁾
$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (solid)	3700 (at 1823K) ⁴⁵⁾	134 (at 1823K) ⁴⁵⁾

に向かった介在物の組成変化であり、その組成変化の方向や速さは鋼中成分値に影響されることが示された。

4.2.3. RH処理中における溶鋼中介在物組成の変化

RH処理は鋳造までに行う最後の精錬プロセスであることから、鋼の高精度化のためには非常に重要な工程である。Fig.2に示したように、RH処理によって介在物組成は $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ を結ぶライン上の組成から、そのほとんどが Al_2O_3 および $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系近傍へと変化した。この変化について、介在物の生成および除去が及ぼす影響について考察を行った。

RH処理によってtotal O値が低減していることから、溶鋼中から溶鋼外へと介在物の分離除去が起こったことは明らかである。Mikiら²¹⁾はRH処理での介在物の分離除去について、介在物の気泡への付着挙動が重要な役割を担うことを報告している。新井ら²⁴⁾はガス吹き込みによる水中粒子の除去挙動へ及ぼす接触角の影響を評価しており、接触角が大きい粒子は気泡に付着し易く、液内から除去され易いことを定量的に示している。Yinら⁴⁰⁾およびWikströmら⁴¹⁾はガス/メタル表面に浮遊する介在物の挙動を研究しており、溶鋼と濡れ難い固体介在物は介在物同士に引き合う力が生じ凝集体が速やかに起こるが、溶鋼と濡れやすい液体状態の介在物同士には引き合う力が見られないことを報告している。このことは、RH処理時のガス付着後の介在物について、溶鋼と濡れ難い介在物は介在物同士の凝集体が進行し易く、その一方で溶鋼と濡れやすい液体介在物は合体せず、分離したままとなる傾向を示唆している。以上より、RHにおける介在物の除去挙動には介在物と溶鋼との濡れ性が大きく影響し、つまり、溶鋼と濡れ難い介在物ほど気泡への付着やガス/溶鋼界面での介在物の凝集体が進行し易く、溶鋼内から分離除去され易いと考えられる。

そこで、今回着目している各酸化物について、溶鋼との接触角および界面エネルギーの観点から考察を行った。Table 6⁴²⁻⁴⁵⁾より、精錬時の温度域にて固体状態の $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は溶鋼と濡れ難く、液体状態の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系は溶鋼と濡れやすいことが見て取れる。4.1.3.にて行った熱力学的安定相の計算結果より $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ はRH処理中でも $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系への組成変化が徐々に進んでいたことが示された。従って、RH処理中で $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系へ組成変化だけでなく溶鋼内からの分離除去も進行し、

その一方で $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系介在物は溶鋼と濡れやすいため、溶鋼内に残留する傾向があったと考えられる。以上のことがRH処理前後に検出される溶鋼中介在物組成の変化に寄与したと考えられる (Fig.2 (c) ~ (d))。溶鋼の脱酸という観点からは溶鋼中の介在物の数を減らしてtotal Oを低減することが重要であり、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物の分離除去はこのtotal O低減に寄与すると考えられる。

Fig.4から、LF終了時の溶鋼中には $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系とが共存状態の介在物が認められた。これら介在物の溶鋼との界面は、溶鋼と濡れ易い $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の影響が表れるため、介在物としての被除去性は $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 単相よりも低いと言える。このことがFig.2 (d) に MgO を若干含む介在物が検出された原因として示唆される。

RH終了時には Al_2O_3 介在物も確認された。4.1.に行った熱力学的計算結果からRH処理中のAl、MgおよびCa濃度の条件では Al_2O_3 は不安定な組成である。既報の報告において、RH処理中においてもスラグや耐火物等からの酸素の供給があるため Al_2O_3 が生成し²⁾、これはRH処理中でのtotal Oの減少速度に影響する²⁷⁾ことが確認されている。従って、検出された Al_2O_3 はRH処理中に生成したものと考えられる。 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の分離除去が Al_2O_3 の生成よりも顕著に進行したことが、RH処理中でのtotal Oの減少に寄与したと考えられる。

4.3. 介在物組成変化メカニズム

以上の実験結果と考察から、二次精錬工程における介在物組成の変化挙動は以下の3段階に分類される。

- 1) LF精錬初期では溶存酸素のAlによる脱酸により、溶鋼中に存在する介在物の組成は Al_2O_3 近傍となる。
- 2) LF精錬中期から終了にかけて、 Al_2O_3 は $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ 平衡および $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 平衡それぞれの安定組成領域へと同時に変化する。これはAl、MgおよびCaの濃度に起因した準安定状態の構築により生じる。 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系の中で最も熱力学的に安定な介在物組成は液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ であるため、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ から液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ へ組成変化が進行する。この組成変化挙動によって、介在物は $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ から液体 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ を結ぶライン上の組成を呈する。
- 3) RH処理にて、 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は溶鋼と濡れ難いため分離除去が速やかに進行する。 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は熱力学的に

準安定相であるため最も安定な相であるCaO-Al₂O₃系への組成変化が進み、CaO-Al₂O₃系と共存状態のMgO·Al₂O₃は小径化していく。その一方でCaO-Al₂O₃系は溶鋼と濡れやすいため残留する傾向がある。また、RH処理中の局所的な酸素供給によってAl₂O₃の生成が起こる。以上のMgO·Al₂O₃の分離除去、CaO-Al₂O₃系の残留およびAl₂O₃の生成が、RH処理後の介在物組成を決定する。

5. 結言

二次精錬工程の溶鋼中に存在する介在物組成の決定要因を解明すべく、肌焼鋼を対象として研究を行った。介在物の生成と除去および組成変化の観点から考察を行うことで以下の知見を得た。

- 1) LF精錬期における介在物組成は初期脱酸生成物であるAl₂O₃からMgO·Al₂O₃およびCaO-Al₂O₃系へと変化した。LF終了時には、介在物組成はMgO·Al₂O₃と液体CaO-Al₂O₃を結ぶライン上に位置した。この変化は、熱力学的に定まる平衡組成に向かった介在物の組成変化に起因したと考えられた。
- 2) RH処理により、介在物組成はそのほとんどがAl₂O₃およびCaO-Al₂O₃系近傍へと変化した。MgO·Al₂O₃は溶鋼から分離除去され易い一方で、CaO-Al₂O₃系は残留する傾向が認められた。これは、それぞれ酸化物と溶鋼との界面特性の違いに起因したと考えられた。RH処理後に検出されたAl₂O₃は、RH処理中で新たに生成したものと考えられた。
- 3) 熱力学的に定まる平衡組成に向かった介在物の組成変化、介在物の除去、および介在物の生成という3つの要因により、LF-RH工程における溶鋼中介在物の組成が決定されることが確認された。

参考文献

- 1) Y. Kato: *Sanyo Tech. Rep.*, **2** (1995), 15.
- 2) K. Kawakami: 182nd and 183rd Nishiyama Memorial seminar, ISIJ, Tokyo, (2004), 159.
- 3) H. Todoroki, F. Kirihara, Y. Kanbe and Y. Miyazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **100** (2014), 539.
- 4) H. Nishimori, T. Masuda, K. Kawakami, K. Furumura and K. Hashizume: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1993), 441.
- 5) J. Monnot, B. Heritier and J. Y. Cogne: ASTM STP987, Philadelphia, (1988), 149.
- 6) G. Ye, P. Jönsson and T. Lund: *ISIJ int.*, **36** (1996), S105.
- 7) H. Todoroki and K. Mizuno: *ISS Trans., I&SM*, **30** (2003), 60.
- 8) H. Todoroki and K. Mizuno: *ISIJ int.*, **44** (2004), 1350.
- 9) J. H. Park and H. Todoroki: *ISIJ int.*, **50** (2010), 1333.
- 10) A. Galindo, G. Irons, S. Sun and K. Coley: Proc. CTSSC-EMI Symp., CTSSC-EMI, Tokyo, (2015), 22.
- 11) Y. Kang, F. Li, K. Morita and D. Sichen: *Steel Res.*, **77** (2006), 785.
- 12) M. Jiang, X. Wang, B. Chen and W. Wang: *ISIJ int.*, **50** (2010), 95.
- 13) S. Yang, Q. Wang, L. Zhang, J. Li and K. Peaslee: *Metall. Mater. Trans. B*, **43B** (2012), 731.
- 14) X. Wang, M. Jiang, B. Chen and W. Wang: *Adv. Steels*, **6** (2011), 485.
- 15) Z. Deng and M. Zhu: *ISIJ int.*, **53** (2013), 450.
- 16) W. Yang, L. Zhang, X. Wang, Y. Ren, X. Liu and Q. Shan: *ISIJ int.*, **53** (2013), 1401.
- 17) G. Jing, C. Shu-Sen and C. Zi-Jian: *ISIJ int.*, **53** (2013), 2142.
- 18) D. Zhao, H. Li, C. Bao and J. Yang: *ISIJ int.*, **55** (2015), 2115.
- 19) K. Kawakami, T. Taniguchi and K. Nakashima: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 743.
- 20) S. Takeuchi: 182nd and 183rd Nishiyama Memorial seminar, ISIJ, Tokyo, (2004), 72.
- 21) Y. Miki, Y. Shimada, B.G. Thomas and A. Denissov: *Iron Steelmaker*, **24** (1997), 31.
- 22) T. Murai, H. Matsuno, E. Sakurai and H. Kawashima: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 13.
- 23) H. Arai, S. Nakamura, A. Okayama, K. Matsumoto and S. Taniguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 6.
- 24) H. Arai, N. Iida, K. Matsumoto, S. Taniguchi, T. Nakaoka, K. Kunii and K. Sakamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 1.
- 25) M. Harris, O. Adaba, S. Lekakh, R. O'Maller and V. Richards: Proc. AISTech, Warrendale, (2015), 3315.
- 26) Slag Atlas 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 104.
- 27) Y. Higuchi, Y. Shirota, T. Obana and H. Ikenaga: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 266.
- 28) G. G. Mikhailov and E. P. Baibulenko: *Steel in the USSR*, **11** (1981), 443.
- 29) X. Zhang, Q. Han and D. Chen: *Metall. Trans. B*, **22B** (1991), 918.

- 30) 19th committee Steelmaking of JSPS :
Steelmaking Data Sourcebook, 19th committee
Steelmaking of JSPS, Tokyo, (1984) .
- 31) M.Hino and K.Ito, Ed.,: Thermodynamic Data for
Steelmaking, Tohoku University Press, Sendai,
(2010) .
- 32) H. Itoh, M. Hino and H. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*,
84 (1998) , 85.
- 33) K. Fujii, T. Nagasaka and M. Hino: *ISIJ int.*, **40**
(2000) , 1059.
- 34) K. Taguchi, H. Ono-Nakazato, T. Usui, K.
Marukawa, K. Katogi and H. Kosaka: *ISIJ int.*, **45**
(2005) , 1572.
- 35) H. Itoh, M. Hino and H. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*,
83 (1997) , 695.
- 36) H. Itoh, M. Hino and H. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*,
83 (1997) , 773.
- 37) K. Nagata, J. Tanabe and K. Goto: *Tetsu-to-*
Hagané, **75** (1989) , 2023.
- 38) H. Itoh, M. Hino and H. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*,
83 (1997) , 623.
- 39) K. Mukai, H. Sakao and K. Sano: *J. Jpn. Inst.*
Met., **11** (1968) , 1155.
- 40) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: *ISIJ*
int., **37** (1997) , 946.
- 41) J. Wikström, K. Nakajima, H. Shibata, A. Tilliander
and P. Jönsson: *Ironmaking Steelmaking*, **35**
(2008) , 589.
- 42) K. Nogi and K. Ogino: *Can. Met. Quart.*, **22**
(1983) , 19.
- 43) K. Ogino, S. Hara, T. Miwa and S. Kimoto:
Tetsu-to-Hagané, **65** (1979) , 2012.
- 44) A. W. Cramb and I. Jimbo: *Steel Res.*, **60**
(1989) , 157.
- 45) N. Zouvelou, X. Mantzouris and P. Nikolopoulos:
Int. J. Adhes. Adhes., **27** (2007) , 380.

■ 著者



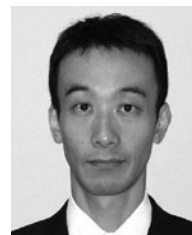
吉岡 孝宜



中畑 憲一郎



河村 崇紀



大場 康英