

スピネル系介在物に関する従来の知見と今後の技術課題

加藤 恵之^{*1}・塗 嘉夫^{*2}

Present State of Spinel Inclusions in Steel and Its Technological Issues
Yoshiyuki Kato and Yoshio Nuri

Synopsis: For production of ultra clean high-carbon chromium bearing steel, it is necessary to reduce MgO-Al₂O₃ spinel inclusions originated during ladle furnace treatment. In this paper, some characteristics such as morphology, kind, origin of the spinel inclusions and thermodynamics of the spinel formation in steel have been reviewed. Consequently its technological issues, attribution of slag and refractory, suitable slag composition, stirring power in molten metal, reduction of nitride and secondary deoxidation have been discussed.

Key words: spinel inclusion; crystal structure; thermodynamics; bearing steel; ladle furnace; continuous casting.

1. 緒言

電気炉 (EF) -取鍋精錬炉 (LF) -真空脱ガス炉 (RH) -連続 casting (CC) の工程で製造される軸受鋼の清浄性と疲労寿命を一層向上させるには、Fig.1に示したようにLF処理中に増加するスピネル系介在物 (MgO · Al₂O₃) を低減させることが解決すべき重要課題の一つである¹⁾。

本報ではスピネル系介在物に関する従来の知見を整理し、今後の技術課題について論述する。

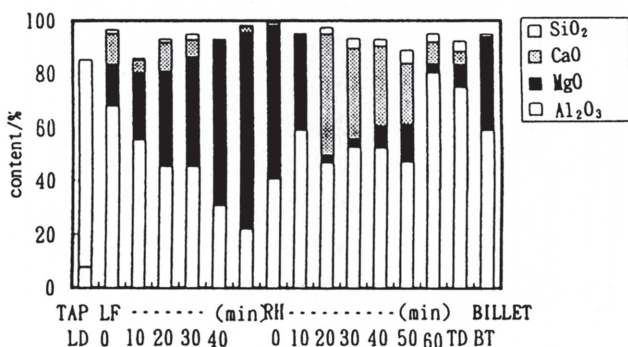


Fig.1. Chemical compositions of inclusion in high-carbon chromium bearing steel during refining period¹⁾. (Size of inclusion: <10μm)

2. スピネル系介在物に関する従来の知見

2.1 スピネルとは

スピネルの鉱物名を尖晶石ともいう。その化学組成は MgAl₂O₄であり、立方晶系に属する。八面体結晶が最も一般的で、まれに六面体や十二面体結晶も存在する。赤、青、

緑、茶色の透明結晶、また不透明結晶も存在する。赤色の美しいものはスピネルルビーという宝石になる。{111}を双晶面とするスピネル双晶をしばしば示す。へき開はないが裂開は見られる。モース硬度7.5~8、比重5~5.81である²⁾。

スピネル構造の骨格はイオン半径の大きいO²⁻の立方密充填配列からなり、その間にMg²⁺やAl³⁺が位置している。スピネルの単位立方格子には8分子のMgAl₂O₄が含まれているので、32個のO²⁻イオンは面心立方体の配列をなして詰まっている。したがってこの密充填構造中にはFig.2の模型図でわかるように、構造内には4個のOイオンで囲まれた64個の四面体間隙と6個のOイオンで囲まれた32個の八面

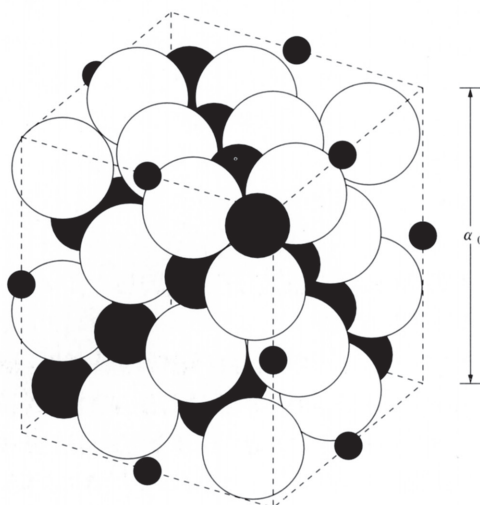


Fig.2. A model of ion arrangement in unit cell lattice of spinel type³⁾. Large white globe : Oxygen ion, Medium black globe : Octahedral interstitial cation (Al), Small black globe : Tetrahedral interstitial cation (Mg)

*1 技術研究所プロセス研究室
*2 技術研究所プロセス研究室, 工博

体間隙がある。普通のスピネル構造では8個の四面体間隙が Mg^{2+} イオンで、また16個の八面体間隙が Al^{3+} イオンで占められて、立方対称格子を形成している。このようにして出来上がった XY_2O_4 の結晶構造を一般に正常スピネル(normal spinel)構造と呼んでいる。 $Y[X, Y]O_4$ の逆スピネル(inverse spinel)構造、その中間など陽イオンの分布により多種多様な化合物がある³⁾。

なお、種々のスピネル系介在物のより詳しい結晶構造については成田の技術資料⁴⁾を参照されたい。

2・2 鋼中に見られるスピネル系介在物の種類と起源

鋼中に通常見られるスピネル系介在物には以下のようなものがある⁵⁾。これらは二価と三価の元素の酸化物が結合してできる複合酸化物である。

Spinel			
$MO \cdot R_2O_3$			
M ⁺⁺	R ⁺⁺⁺	$FeO \cdot Fe_2O_3$	Magnetite
Fe	Al	$FeO \cdot Al_2O_3$	Hercynite
Mn	Al	$MnO \cdot Al_2O_3$	Galaxite
Mg	Al	$MgO \cdot Al_2O_3$	Spinel
Fe	Cr	$FeO \cdot Cr_2O_3$	Chromite
Mn	Cr	$MnO \cdot Cr_2O_3$	Cr-Galaxite
Mg	Cr	$MgO \cdot Cr_2O_3$	Mg-Chromite

L.Luyckxら⁵⁾はその生成起源を次のように整理している。Magnetiteは上注ぎ時のメタルのスプラッシュ、均熱や圧延時の酸化によって形成される。スラグから介在物が発生するとき溶鋼が酸化され、発生した介在物が表面疵の原因になる。HercyniteとGalaxiteは通常はリムド、セミキルド鋼に見られアルミキルド鋼でも非平衡生成物として認められる事さえある。

Spinelは低合金鋼やステンレス鋼に見られCr, TiおよびVを含む。Mgを含有するスピネルはMg合金の添加、スラグのエントラップメント、耐火物の溶損、他の添加物中に含有される不純物などから発生する。このように従来の知見は普通造塊に関するものが多い事が判る。

しかしスピネル系介在物は最近の高清浄鋼、特に酸素量10ppm以下の低酸素鋼の溶製時に問題となっているにも関わらずその成因や生成経路などは不明な点が多いと言える。

なおスピネルの結晶構造については前述したが、CaとBaはイオン半径が大きすぎるためにスピネルを形成しないことは著名である。このことは介在物を形成する場合、MgとCaは同一場所に析出することは困難であることを意味することになり、介在物の組織を理解する上で重要な知見となる。

Fig.3は回転曲げ疲労試験の割れ起点になりやすい球状介在物のEPMAによる同定結果である。CaとMgの存在位置の異なる事が明瞭に分かる。またFig.4は軸受鋼溶製時の溶鋼から抽出された介在物のSEM像で、八面体結晶のスピネルである。

その他、スピネル系介在物の物理、化学的性質の詳細については成田⁴⁾、R.Kiesslingら⁶⁾の文献を参照されたい。

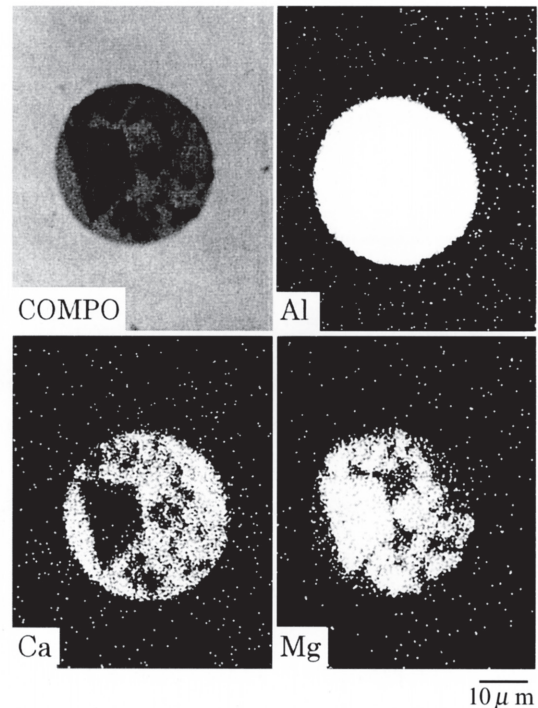


Fig.3. An example of globular spinel inclusion identified by EPMA.

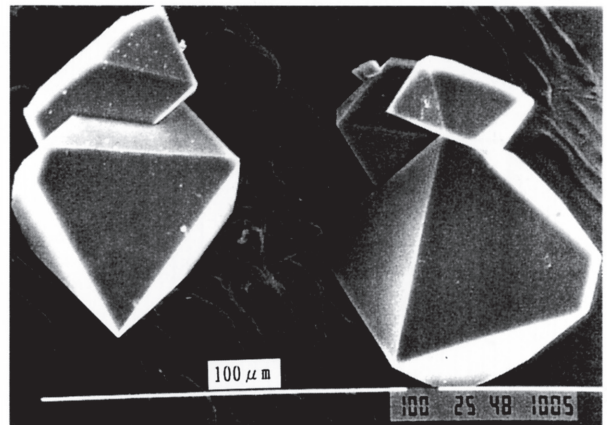


Fig.4. Octahedral spinel crystals extracted from high-carbon chromium metal steel during ladle refining.

2・3 熱力学的検討

スピネル系介在物生成の熱力学に関しては、最近その重要性が認識され二、三の研究が見られるようになった。

伊藤ら^{7, 8)}はスピネル平衡反応を熱力学的に解析するために、Mg, Ca脱酸平衡の熱力学的諸数値を、ドロマイトるつぼを用い1873~2023Kの温度範囲で溶鉄のアルミニウム脱酸平衡実験により求め、Al脱酸平衡については文献値の再検討を行った。その結果、二次の相互作用助係数までを用いることにより脱酸平衡実験の結果を説明した。また、[Mg]-[Al]グラフ上に、溶鉄にCaを含まない場合の

MgO-MgO · Al₂O₃-Al₂O₃ならびにCaを含む場合のMgO-MgO · Al₂O₃-CaO · 2Al₂O₃相境界を描き、脱酸剤濃度と脱酸生成物の関係を示した。Fig.5, 6がその結果である。

松野ら^{9, 10)}は、MgO系介在物の起源としてMgOるつぼとMgO含有スラグが考えられるので、CおよびAlがMgOを還元する反応を検討し、熱力学的に起こりうることを示している。

趙ら¹¹⁾はMnを含有する溶融Niや合金鋼の脱酸にAlおよびMgを用いる場合、MgAl₂O₄-MnAl₂O₄スピネル固溶体が生成することを示している。脱酸平衡の検討に必要な同固溶体の熱力学的性質を明らかにすることを目的とし、MnAl₂O₄の生成反応の標準自由エネルギー変化と1673Kと1873KにおけるMgAl₂O₄-MnAl₂O₄固溶体中のMnAl₂O₄の活量を測定している。

最近、水渡ら^{12~14)}は溶鋼-介在物相間の平衡が成り立つならば溶鋼組成、温度から熱力学的計算により介在物組成を予測することが可能であるとの考えにより、溶鋼およびトップスラグ組成との関係をさらに詳細に検討し始めている。

このように本項に引用した代表的文献から判るように、スピネル形成に関する熱力学的研究がここ数年の間に活発になってきたことは本問題の重要性が一層認識されてきたことに他ならないと思う。

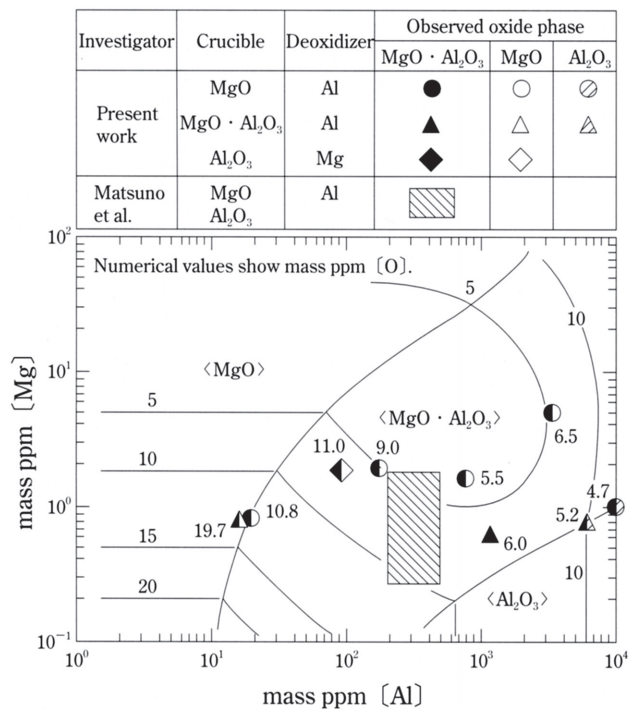


Fig.5. Phase stability of MgO, MgO · Al₂O₃ and Al₂O₃ and calculated iso-oxygen concentration line at 1873K with experimental data⁸⁾.

2.4 生成機構

MgO · Al₂O₃スピネル系介在物の生成の起源はMg脱酸を行わない限り、スラグ、耐火物が主要因子に挙げられる。

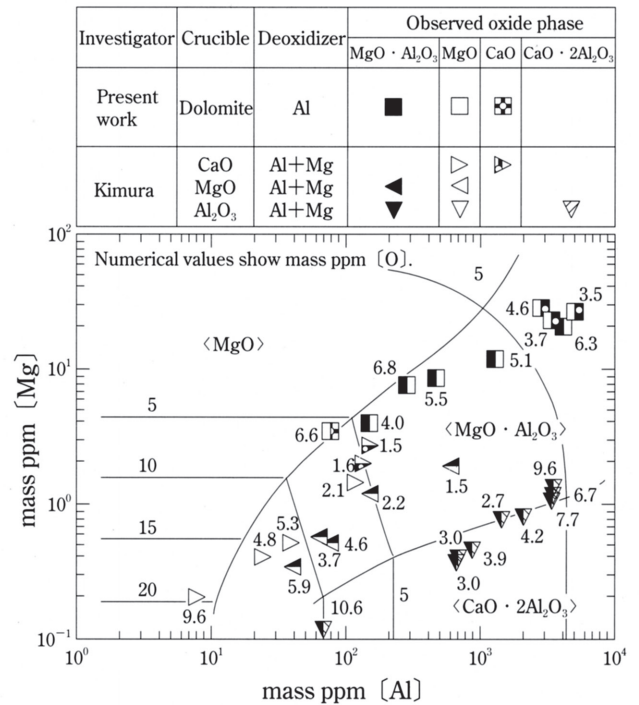


Fig.6. Phase stability of MgO, MgO · Al₂O₃ and CaO · 2Al₂O₃ and calculated iso-oxygen concentration line at 1873K with experimental data, where mass ppm [Ca]=1⁷⁾.

この中、耐火物は鉄鋼の生産性、品質、コストなどに重要な影響をおよぼすことから、耐火物の基礎理論、技術動向など幅広い視点から1977年には西山記念技術講座¹⁵⁾が、1983年には白石記念講座¹⁶⁾が開催された。これら耐火物の技術論については上記の資料にゆずることにして、本項では、1) 耐火物と溶鋼との反応、2) スラグと溶鋼との反応、3) 耐火物とスラグとの反応および耐火物の剥離、の3つの視点からスピネル生成に関する従来の知見を整理することにする。

2.4.1 耐火物と溶鋼との反応

耐火物と溶鋼との反応に関する研究のほとんどは実操作における個々の問題を対象としたものであり、基礎的な立場からの解明は少ない。本分野の先駆的研究としては鱈部らの研究が挙げられる^{17, 18)}。

鱈部らはFeOを含ませたマグネシアるつぼ中の溶鉄（電解鉄）をSiあるいはMnで脱酸した時の耐火物の変化を追求した。Si脱酸の場合、界面においてFeOの還元と熔融スラグ相の形成があり、その浸透により(Mg, Fe) SiO₄が析出する。Mn脱酸においては、界面に薄膜状に付着した(Fe, Mn) O固溶体が拡散して(Fe, Mg, Mn) O固溶体を形成する。このように得られた一連の研究の中でMgO耐火物からの溶鉄中へのMgの解離現象が起こることを指摘している。

吉野ら¹⁹⁾は溶鋼と耐火物との直接的な反応ではないが、マグカーボンレンガの耐用性を検討するため、Table 1に示した組成のMgOクリンカーとCの混合物を高温、非酸化雰囲気中で2時間加熱し、その際の重量変化を測定した。その

結果Fig.7に示したように、1650℃付近から重量減少が始まり、1700℃を越えるあたりから著しく減少した。この傾向はMgOクリンカーの化学組成、組織、Graphite源などによって異なると考えられるが、1650℃と1700℃との間にCriticalな温度があるようにみられる。この反応は化学量論的にも(1)式と良い一致を示しており、高温では(1)式の反応が起こっていると推測している。また、1800℃以上ではMgOとCが安定に共存し得る条件は存在しないだろうと述べている。



Table 1. Chemical analysis of MgO clinker as starting materials ¹⁹⁾.

Material	(mass%)				
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
A	0.26	0.15	0.22	0.51	99.22
B	0.02	0.09	0.09	0.41	99.36

K.Schwerdtfeger ²⁰⁾ はFig.8に示したように、Alキルド鋼の再酸化の一原因としてMgO耐火物のCによる分解反応を考え、生成したCOガスが耐火物と溶鋼の界面で分解し、Alを酸化させるとしている。この時Mgも当然溶鋼中に拡散しMgO介在物生成の起源になることは容易に考えられる。

上記の研究例は電解鉄や低炭素鋼を対象としたものであり、高炭素鋼の介在物についての研究例は少ない。

最近、松野ら ^{9, 10)} は軸受鋼を用いた1kgの小型炉実験でMgOるつば材質の影響を調査し、介在物中にMgOが0~24%含まれ耐火物はその起源の一部である事を明らかにしている。

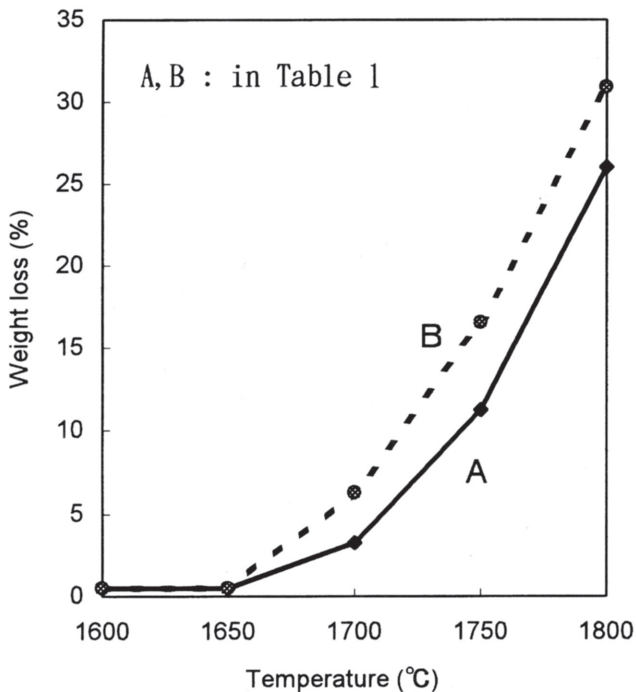


Fig.7. Weight loss after heated ¹⁹⁾.

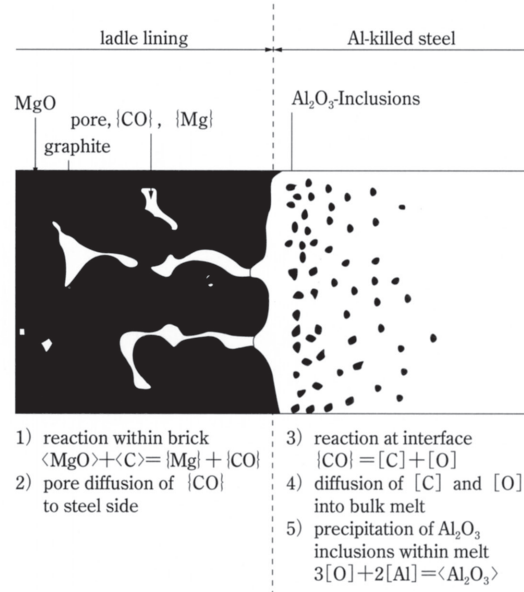


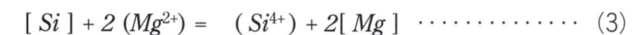
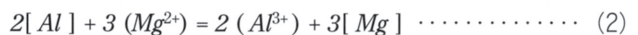
Fig.8. "Dry" region at refractory-steel interface with possible reaction scheme for reoxidation of steel by decomposition of MgO ²⁰⁾.

2・4・2 スラグと溶鋼との反応

超耐熱合金をはじめとするNi合金鋳塊の製造へのエレクトロスラグ再溶解法(ESR)の適用は近年増加の傾向にある。このNi基合金に微量のMgを添加すると、高温での機械的性質ならびに熱間加工性が著しく改善されることから、ESRなどの再溶解鋳塊中に安定した量のMgを含有させることが重要となる。

澤ら ²¹⁾ はこのような視点から、実験室的な小型ESR炉によりNi基合金(AMS 5754相当)のESR過程におけるMg, Al, Si, Oなどの挙動について検討し、スラグから適量のMgを安定して鋳塊に移行させることを可能としている。結果の一例としてスラグ-メタル間のMgの分配比(=Mg in slag / Mg in metal)におよぼすスラグ中のAl³⁺濃度の影響をFig.9に示した。

Al³⁺濃度が増加するに伴い分配比は大きくなり、Al³⁺濃度が2%以上に増加するとスラグからメタルへのMgの移動はおこなわれなくなる。彼らはこの研究の中で、Mgのスラグからメタルへの移行はスラグ中のMg²⁺が(2)、(3)式のようにAlあるいはSiなどによって還元されるためであると述べている。



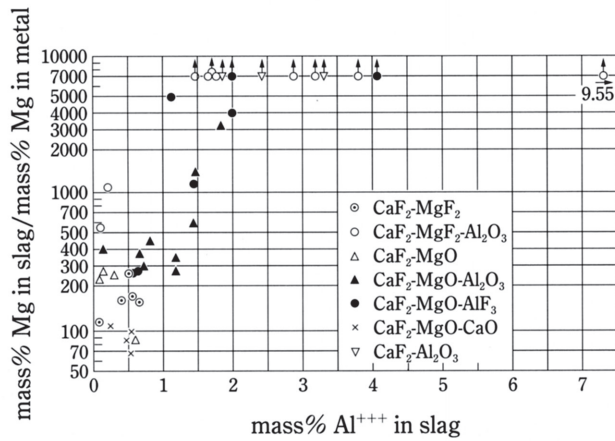


Fig.9. Influence of the concentration of Al³⁺ in slag on the distribution ratio of Mg between slag and metal²¹⁾.

また西ら²²⁾はMnを0.5%含有する溶融Fe-Ni合金にSiを添加すると15分経過した頃よりスラグと溶鋼との反応によりMgO・Al₂O₃スピネルが観察されることを示した。また反応の終点およびそこに至る反応速度は、脱酸剤量だけでなく塩基度を含むスラグ組成、耐火物および温度に大きく影響されるとしている。

以上の研究は主として、Mgを積極的に利用する技術分野であるが、逆に混入防止を必要とする鋼種もある。

中尾ら²³⁾は高Alステンレス鋼 (Al: 5mass%) の熱間加工性改善のために低[Mg]が要求されるが、通常の精錬法では200ppmと高くなる。20kg誘導溶解炉を用いた基礎実験により[Mg]はスラグより混入し、[Al]含有量と精錬温度および(MgO)と(Al₂O₃)の調整により低減できることを確認している。この基礎実験の結果を用い、60T AOD炉精錬において成品[Mg] = 12ppmを達成した。

彼らの結果の一例をFig.10に示す。[Mg]の上昇は前出の(2)式の反応が進行するためであると考えられ、(4)式で近似するとFig.10に示す結果が得られ[Mg]の低減には(MgO/Al₂O₃)を低下させればよいと考えられる。

$$[Mg] = K' \cdot \sqrt[3]{[Al]^2 \cdot (Mg^{2+})^3 / (Al^{3+})^2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

また[Mg]におよぼす温度の影響についてFig.11に示したようにlog K' と1/Tとの関係を得た。これより温度が高いほど(MgO)は還元されやすく、(5)式で近似している。

$$\log K' = -9580 \cdot 1/T + 2.825 \quad \dots \dots \dots (5)$$

また樋口ら^{24, 25)}は耐サワーガス用鋼のCa処理による介在物組成形態制御の研究においてCaSi添加直後、金属Mgを添加していないにもかかわらず[Mg]が上昇することを報告している。この上昇する理由はフラックス (MgO 6%含有)あるいはるつぼに含有されるMgOが[Ca]と反応して解離し、溶鋼中へ[Mg]として移行したためである。溶鋼中へ移

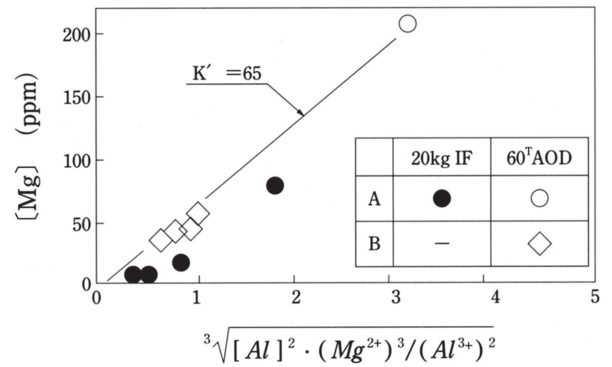
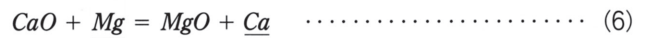


Fig.10. Effect of $\sqrt[3]{[Al]^2 \cdot (Mg^{2+})^3 / (Al^{3+})^2}$ on Mg content²³⁾.

行した[Mg]は介在物と反応し、介在物中のMgO濃度を上昇させる。ただし、介在物中にMgOが生成するのが添加後20分以降となるのはCaSi添加直後は鋼中Caが高く(6)式の反応が進みにくいためと考えられる。



(6)式からMgO生成条件を求め、実験結果とともにFig.12にプロットした。計算値と実験値との差はあるものの、MgOの生成-非生成の境界が存在することがわかる。また、フラックス中のSiO₂が0%の条件で介在物中MgOの濃度が高値(14%)を示したのは溶鋼中平衡酸素活量が低下し、(7)式によりフラックスあるいはるつぼに含有されるMgOの解離が促進されてT. [Mg]が最大で3ppmまで増加したためであるとしている。

$$MgO (in flux or Crucible) = Mg + O \quad \dots \dots \dots (7)$$

上野ら²⁶⁾は転炉→VAD (Vacuum Arc Degasser) →連続鋳造プロセスによる軸受鋼溶製時の介在物挙動を研究し溶鋼中に見られる介在物を2種類に分類した。

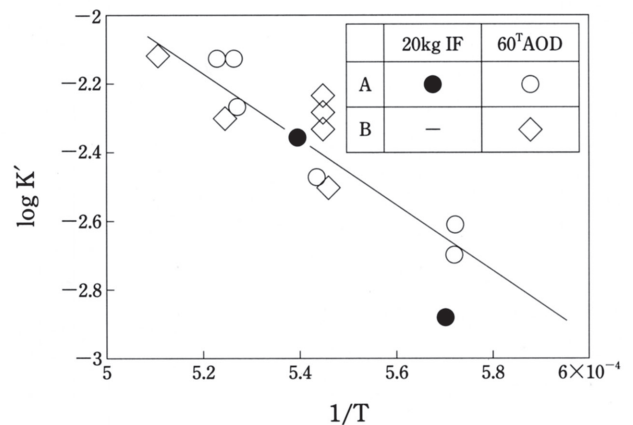


Fig.11. Effect of temperature on log K'²³⁾.

一つは、Al-Ca-O系の介在物中にMgO-Al₂O₃スピネルが晶出したものであり、もう一方は溶損Mgと固体Al₂O₃との反応により生成すると考えられる単体の塊状介在物である。前者の介在物（晶出型スピネル）の晶出に至るまでの機構はFig.13に示した通りであり、熔融スラグから晶出したことを示唆している。この形態的特徴は介在物の起源同様に、今後参考になる知見である。

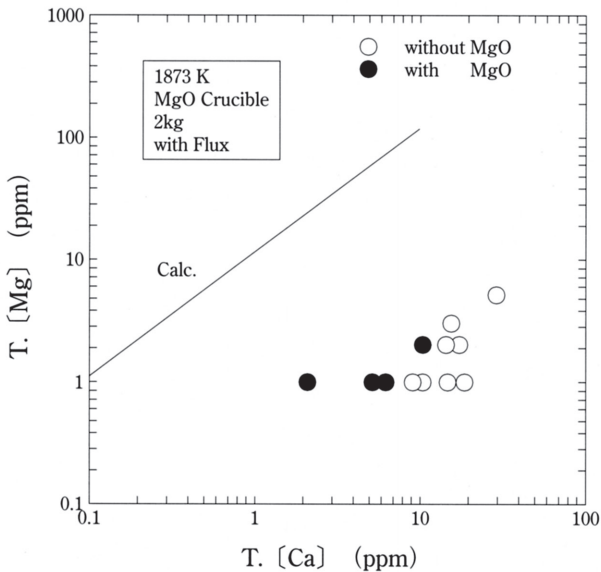


Fig.12. Critical condition for MgO formation in inclusion ²⁴⁾.

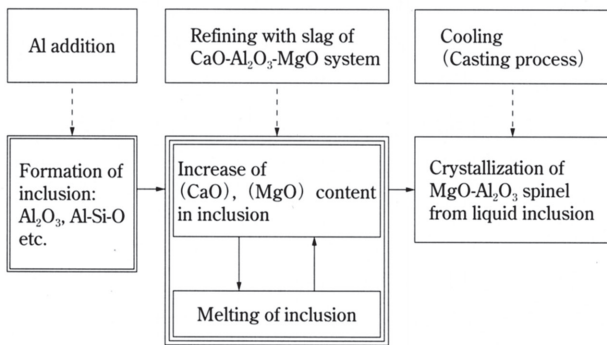


Fig.13. Mechanism of the crystallization of MgO-Al₂O₃ spinel ²⁶⁾.

2・4・3 耐火物とスラグとの反応，耐火物の剥離

スピネルを構成するMgOの起源としては、耐火物とスラグとの反応生成物から溶出するMg²⁺が当然考えられるが、現在までの所、これらがスピネル系介在物の生成起源であるとする研究は著者らの調査した範囲では見当たらない。また耐火物の剥離なども起源の一部になる可能性はあるものの、最近の耐火物技術の進歩からこれによる溶鋼汚染はほとんど起こらないものと思われる

2・5 ノズル閉塞

Alキルド鋼において、鍋からタンディシュ (TD)、TDからモールドへ溶鋼を供給する注入ノズルが閉塞する場合は

ある。鋏取ら ²⁷⁾ は鍋の上ノズルで閉塞が多発した低炭素高Al材の閉塞部地金内の非金属介在物調査を行った。その結果、1) 閉塞部地金内にはMgO-Al₂O₃スピネルが密集し、CaOを含む低融点非金属介在物をバインダとして互いに結び付き鎖状の集合体を形成していること、2) このスピネルはMgO-Cr₂O₃系耐火物と溶鋼中のAlの反応により生成したことが判明した。以上の結果より、この介在物のノズル壁面での堆積と鋼の凝固が繰り返され閉塞が進行したことを明らかにしている。

3. 今後の技術課題

3・1 スラグと耐火物の寄与率

以上に述べたように溶鋼中のMgの起源は、溶鋼のMg脱酸を行わない限り (2), (3) 式に示したようにスラグあるいは耐火物中のMgを溶鋼中のAlやSiによって還元される機構が支配的であると考えられる。

しかしながら、その起源として考えられるスラグや耐火物のMgO介在物生成におよぼす寄与率を明らかにした研究は見当たらない。もちろん、耐火物材質、溶鋼温度、反応時間、溶鋼組成などが寄与率に影響することからこれらの要因を考慮した寄与率解明のアプローチが必要であろう。

3・2 スラグ組成

超清浄軸受鋼を溶製するには熱力学的知見を一つの指標として活用することが重要である。

対象とする鋼種の $\sqrt[3]{[Al]^2 \cdot (Mg^{2+})^3 / (Al^{3+})^2}$ と[Mg]との関係、[Mg]量とMgO・Al₂O₃との相関、平衡定数の数式化などが実用上有効な指標になるものと思われる。これらをラボ実験で定量化するとともに、LFやRH操業のスラグ組成制御に適用しその効果を検証していく必要がある。また、LF操業において脱S時期と介在物の組成制御時期とでは好ましいスラグ組成が異なると推定されることから、操業前期と後期の、それぞれの適正スラグ精錬技術を確認することが重要と考えられる。

3・3 攪拌エネルギー

脱酸（介在物除去）率は溶鋼に与えられる攪拌エネルギー ²⁸⁾ の増加とともに大きくなり、あるエネルギー値で最大となり、それ以降はむしろ減少する傾向にある。攪拌が非常に強い場合には溶鋼から採取した試料にCaOやMgOを多く含有する介在物が数多く観察されるので、この減少はスラグの巻き込みやレンガの溶損に起因するという報告が見られる ²⁹⁾。

この現象は当然、スラグと耐火物の組成や物性、溶鋼温度に依存するはずである。また攪拌エネルギーは攪拌力と時間の積であるから、攪拌エネルギーが同じ値でも攪拌力を大きくして時間を短くした場合と、その逆の場合とでは同じ介在物除去効果が得られるかどうかは明らかにされていない。したがって、鋼種、反応容器の特性に応じた適正

値の解明は今後の課題であろう。

3・4 窒化物の低減

溶鋼の清浄性が向上し、鋼材に残存する酸化物系介在物が小さくなると、むしろTiNなどの窒化物³⁰⁾やベイナイト組織³¹⁾の大きさが酸化物のそれを上回るようになる。この結果、疲労寿命はこの窒化物やベイナイト組織の大きさに左右されることになる。

Tiはスクラップや合金鉄などの製鋼原料から不可避免的に入るものと思われるが、これらの品質管理とともに、連続鑄造の凝固時のTiN析出制御、完全焼入組織中のベイナイトの寸法制御の研究も今後、本分野の重要課題になってくるものと思われる。

3・5 熱力学と二次脱酸生成物

スピネル系の介在物量が減少すると鋼中の残存酸素量は、西暦2000年には2ppm台に到達すると予測されること、これを達成するための研究、技術開発課題については別報で論述した通りである³²⁾。ここでは2ppm台の酸素の意味について少し考えてみることにする。

全酸素量は溶存酸素（あるいは溶解酸素、フリー酸素などと呼ばれる）と介在物としての酸素との合計量である。工業生産規模では合金元素の含有量など鋼種によって多少の差はあるものの、このオーダーの酸素レベルを構成するのは最近の熱力学的研究からも推測されるように溶鋼中の金属元素、スラグなどと平衡する溶存酸素の領域の議論と思われる。

Fig.5, 6に示した熱力学的検討からも予測されるように、西暦2000年の予測値の2~3ppm台の酸素量は、脱酸平衡の領域に到達しているものと推測される。したがって、一次、二次などの脱酸生成物の定義^{33, 34)}は必ずしも明らかでないが^{*1)}、これらの酸素量は、二次、あるいは三次脱酸生成物となって鋼中に晶出、または析出すると考えられる。今後は二次、あるいは三次脱酸生成物の大きさ、形態制御およびこれらの材質におよぼす影響まで踏み込んだ研究や製造技術開発が重要な局面を迎えるのであろう。したがって、これらの技術開発の指針となる熱力学的研究の進歩がますます重要になってくると思われる。

*1) V.I.Yavoiskii (USSR)³⁴⁾は次のように分類している。一次介在物：メタルに脱酸剤添加後、直ちに形成されたもの。二次介在物：脱酸されたメタルの液相線温度までの冷却時に形成されたもの。三次介在物：脱酸されたメタルの液相線と固相線温度の二相領域の冷却時に形成されたもの。析出介在物： δ と γ 温度範囲の凝固点以下のメタルの冷却時に形成されたもの。

4. 結言

軸受鋼の疲労寿命は最近の高清浄鋼溶製技術の進歩により飛躍的に向上してきた。工業的規模で生産される軸受鋼の寿命を支配するのはCa-AluminateにMgO-Al₂O₃が析出した球状介在物、あるいはMgO-Al₂O₃のいわゆる塊状のスピネル系介在物であることから、これらに関する従来の知見を総括するとともに、今後の研究課題を抽出した。その結果、スラグと耐火物の寄与率、適正スラグ組成、攪拌エネルギー、窒化物などの制御技術の研究、ならびに熱力学的研究の進歩が重要であることを明らかにした。

最後に、本課題に対する重要文献は引用したつもりであるが、見落としている可能性があると思う。御教示いただければ幸いである。

文 献

- 1) 加藤恵之：山陽特殊製鋼技報，2（1995），15.
- 2) 大百科事典：平凡社，東京，8（1993），119.
- 3) 鋳物工学：技報堂，東京，（1963），507.
- 4) 成田貴一：鉄と鋼，53（1967），1024.
- 5) L.Luycks, B.N.Ferry and A.McLean：Journal of Metals，26（1974）6，35.
- 6) R.Kiessling and N.Lange：Non-Metallic Inclusions in Steel，I.S.I.Special Report 90，（1964），40.
- 7) 伊東裕恭，日野光元，萬谷志郎：CAMP-ISIJ，8（1995），75.
- 8) H.Itoh，M.Hino and S.Ban-ya：The First International Congress on Science and Technology of Steelmaking ICS' 96，April 22，The Iron and Steel Institute of Japan，24（1996），18.
- 9) 松野英寿，菊池良輝，河井良彦：CAMP-ISIJ，4（1991），1238.
- 10) 松野英寿，菊池良輝，河井良彦：19委介在物29，（1991），31.
- 11) 趙一紅，森田一樹，佐野信雄：CAMP-ISIJ，7（1994），889.
- 12) 太田裕己，水渡英昭：CAMP-ISIJ，9（1966），63.
- 13) 太田裕己，水渡英昭：CAMP-ISIJ，9（1966），64.
- 14) Jeong Do Seo，水渡英昭：CAMP-ISIJ，9（1966），65.
- 15) 第48・49回西山記念技術講座：鉄鋼業における耐火物の最近の進歩，日本鉄鋼協会，東京，（1977）.
- 16) 第3・4回白石記念技術講座：鉄鋼業における耐火物の進歩と展望，日本鉄鋼協会，東京，（1983）.
- 17) 鱈部吉基，下田達也，伊藤公允：鉄と鋼，69（1983），1280.
- 18) 鱈部吉基，坂尾弘，下田達也，伊藤公允：鉄と鋼，68（1982），936.
- 19) 吉野成雄，西尾英昭，原昌平：耐火物，33（1981），280.
- 20) K.Schwerdtfeger：Arch. Eisenhüttenwes.，54（1983），87.
- 21) 澤繁樹，渋谷正吾，金原茂：鉄と鋼，63（1977），2198.
- 22) 西隆之，真屋敬一，眞目薫：CAMP-ISIJ，5（1992），1321.
- 23) 中尾隆二，坪井晴己，竹内英磨，森重博明，三宅光雄：鉄と鋼，73（1987），941.
- 24) 樋口善彦，沼田光裕，眞目薫：CAMP-ISIJ，8（1995），67.

- 25) 樋口善彦, 沼田光裕, 深川 信, 眞目 薫: 鉄と鋼, 82 (1996), 671.
- 26) 西尾浩二, 上野明彦, 樋渡淳一, 内藤博之: CAMP-ISIJ, 6 (1993), 1039.
- 27) 鎌取英宏, 大河平和男, 土田宗弘: CAMP-ISIJ, 3 (1990), 1215.
- 28) Y.Sundberg: Scand.J.Metals, 7 (1978), 81.
- 29) 北村和夫, 竹乃内朋夫: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学, (1985), 291.
- 30) 小林一博, 西森 博, 濱田兼彰, 坪田一一, 古村恭三郎, 阿部 力, 清水史幸, 湯川康正: (社) 日本材料学会, フラクトグラフィ部門委員会提出資料, No.360, (1994) .
- 31) 鳥山寿之, 村上敬宜, 山下晃生, 坪田一一, 古村恭三郎: 鉄と鋼, 81 (1995), 1019.
- 32) 加藤恵之, 塗 嘉夫: 大量生産規模における不純物元素の精錬限界, (社) 日本鉄鋼協会高温プロセス部会精錬フォーラム, 日本学術振興会第19委員会反応プロセス研究会, (1996), 26.
- 33) 成田貴一: 第1回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 東京, (1968), 127.
- 34) V.I.Yavoiskiy: Transactions ISIJ, 15 (1975), 493.

