溶銑脱りん速度に及ぼす攪拌力、酸素供給速度の影響

務川 進*・水上 義正*

The Effect of Stirring Energy and the Rate of Oxygen Supply
on the Rate of Hot Metal Dephosphorization

Susumu MUKAWA and Yoshimasa MIZUKAMI

Synopsis : Study was made on the desiliconization and dephosphorization reaction kinetics at various size equipments. Coupled reaction model was employed to analyse the rate determining step of desiliconization and dephosphorization reaction.

By model calculations, the rate determining step of desiliconization reaction is the mass transfer process in the hot metal and mass transfer both in hot metal and slag for dephosphorization reaction. The mass transfer coefficient in hot metal k_m proportionally increased with 0.7 power of parameter ϵ/d_c^2 , independently on the equipment size, where, ϵ , d_c is the stirring energy of hot metal and the diameter of vessel, respectively.

Apparent rate constant of dephosphorization $k_p' = \ln ([\%P]_i / [\%P]_f) / t_r$ increased from 0.10 min^{-1} to 0.33 min^{-1} , when stirring energy ϵ' and the rate of oxygen supply V_{O_2} was increased under the optimum relationship between ϵ' and V_{O_2} which is predicted by the model calculations, where $[\%P]_i$ and $[\%P]_f$ is initial and final phosphorus content and t_r , refining time. This optimum relationship was expressed as the empirical equation, $\epsilon' = 1.51 V_{O_2}^2 + 3.31 V_{O_2}$ under the condition of this study.

Key words : hot metal pretreatment ; dephosphorization of hot metal ; desiliconization of hot metal ; coupled reaction model ; reaction kinetics ; rate of dephosphorization ; mass transfer coefficient ; rate determining step.

1. 緒言

溶銑予備処理技術は単に低温を利用した効率的な脱りんを行って生石灰原単位を低減するだけでなく、転炉の生産性向上、Mn鉱石の還元によるフェロマンガ合金削減による精錬コスト低減に大きな寄与をし得ることが明らかとなってきた¹⁾。それゆえ、近年、高級鋼のみならずすべての溶銑を対象としたいいわゆる全量溶銑予備処理技術の進展が著しい。全量溶銑予備処理技術確立のためには反応速度向上による生産性の確保が重要な課題である。

操業の最適化を行う上では反応速度論的な検討を行い最適な攪拌条件、酸素供給速度を明らかにする必要がある。しかし、従来、実験室規模での検討はなされているものの^{2)~4)}、実機規模での十分な検討はなされていない。

そこで、本報告は、種々の規模での脱りん実験と反応モデル解析によって、プロセスの最適化について検討したので報告する。

2. 実験方法

2・1 0.5kg規模脱りん実験

溶銑脱りん反応の律速段階について検討することを目的とし、0.5kg規模での溶銑脱りん実験を行った。

あらかじめ黒鉛るつぼで電解鉄を溶解し一旦凝固させて作成した銑鉄0.5kgを抵抗加熱炉内で内径0.04mのマグネシアるつぼ内に溶解後、合金を添加してTable 1の目標値に調整し、600~1200s保持した。次にTable 2に示す脱りんフラックスを上方から添加して脱りん処理を開始した。脱りんフラックスは100mesh以下のCaO、Fe₂O₃、SiO₂、CaF₂粉末試薬をあらかじめ機械的に混合したものであり、CaO添加量は最終スラグのCaO/SiO₂重量パーセント比(以下塩基

Table 1. Initial composition of hot metal for laboratory scale experiments (mass %).

Scale	C	Si	Mn	P	S
0.5kg	4.5	0.0	0.10	0.10	0.04
	4.5	0.3	0.10	0.10	0.04
170kg	4.5	0.3	0.10	0.10	0.02
	4.5	0.8	0.10	0.10	0.02

Table 2. Composition and wight of fluxes used at laboratory scale experiments.

Scale	Aimed [%Si]	Flux composition (mass%)				Total amount (kg)	Aimed basicity	Run No.
		CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂			
0.5kg	0.0	27.0	13.5	48.5	11.0	0.0438	1.93	1-1
	0.3	20.5	3.2	72.2	4.1	0.0487	1.76	1-2
170kg	0.8	17.0	—	76.2	6.8	10.0	0.6	2-1,2,3
	0.3	20.5	—	78.6	0.9	10.7	2.0	2-4

平成5年7月6日受付 平成5年11月12日受理 (Received on July 6, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476)

Table 3. Experimental condition of 0.5kg scale experiments.

Temperature	1350°C
Weight of hot metal	0.50kg
Atmosphere	Ar
Crucible	MgO, 0.040m ϕ

度と略す)が1.7~2.0となるようにした。溶銑組成の経時変化を調べるため、石英サンプラーを用いて溶銑を吸い上げ採取し分析に供した。2400s経過後、スラグを鉄製棒に付着させて採取し、分析を行った。実験中、炉内にArガスを $1.7 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ の流量で流した。その他の実験条件をTable 3に示す。

2・2 170kg規模実験

物質移動係数に及ぼすガス攪拌の影響を明らかにすることを目的に170kg規模での脱りん実験を行った。実験はFig. 1に示す高周波溶解炉を用いて行った。実験水準はTable 2に示すように、初期珪素濃度を0.8%の場合と0.3%の場合の2水準とし、珪素濃度0.8%の実験では吹き込みAr量を変えて攪拌力の異なる実験も行った。銑鉄170kgを内径0.33mのつぼ内で溶解し1350°C一定に保ちながら120sから180s保持した後珪素を添加し、りん0.1%、硫黄0.04%となるよう合金添加を行った。脱りん処理は上方からアルミナ製ランスを表面から0.15mの深さに浸漬しArガス攪拌を行った。フラックスは初期に120sごとに10回に分割添加した。反応時間は3000sとし、溶銑組成の経時変化を調査するため、所定の時間間隔で溶銑試料を採取し分析に供した。また、3000s経過後、スラグを鉄製スプーンで汲み上げ採取し、分析を行った。その他の条件はTable 4に示す。

Fig. 1. Experimental apparatus for 170kg scale experiments.

Table 4. Experimental condition of 170kg scale experiments.

Temperature	1350°C
Weight of hot metal	170g
Injection gas	Ar
Gas flow rate	$0.83 \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$
Crucible	MgO, 0.33m ϕ

Fig. 2. Schematic view of the reactor for 110t scale experiments.

Table 5. Experimental condition of 110t scale experiments.

Temperature	1275°C~1350°C
Weight of hot metal	$110 \times 10^3 \text{kg}$
Injection gas	$\text{N}_2, 0.11 \text{Nm}^3/\text{s}$
Injection powder	$\text{CaCO}_3, 0.35 \sim 2.87 \text{kg/s}$ or $\text{CaO}, 1.01 \sim 1.65 \text{kg/s}$
Top blow lance	8 hole type
Oxygen flow rate	$1.11 \sim 4.72 \text{Nm}^3/\text{s}$

2・3 110t規模実験

実機規模で脱珪、脱りん速度に及ぼす攪拌力の影響を検討し、更に脱りん速度を高めるための最適な攪拌力、送酸速度を求めるための実験を行った。

実験はFig. 2に示す粉体底吹き転炉¹⁵⁾を用いて行った。高炉溶銑約110tを転炉に移し換え、塊状生石灰、鉄鉍石、螢石を所定量上方より添加し、ランスより酸素ガスを吹き付けて精錬を行った。ランス高さは溶銑面から2m一定とした。炉底には二本の単管羽口が設けられ、窒素ガスにより生石灰粉、あるいは石灰石粉を底吹きする。攪拌力の調整には窒素流量を増減させること、あるいは底吹きされる石灰石粉の流量を調整し、熱分解で生じる炭酸ガス量を調節することによって行った。

添加するCaOは上方から初期上方投入される塊状生石灰と底吹き羽口から吹き込まれる生石灰粉または石灰石粉から供給されるが、炉底から吹き込まれるCaOの割合は全CaO量の10~30%であった。また、酸素は初期上方投入される鉄鉍石による固体酸素と上吹きランスから溶銑面に吹き付けられる気体酸素により供給される。気体酸素ガスの割合は全供給酸素量の62~100%であった。また、一部、気体酸素吹き付けを行わず、酸素源として鉄鉍石のみを使用する実験も行った。実験条件はTable 5に示す。

2・4 反応モデル

本報告で用いた溶銑脱りん反応解析モデルについては大田ら⁶⁾、北村ら⁷⁾が詳細な報告を行っておりここではその結果について簡潔に述べる。

(1)式の反応で表される溶銑中のある成分Xの酸化速度 n_x (mol/s)は(2)式で与えられる。

$$\underline{X} + n\underline{O} = (\underline{XO}_n) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$n_X = k_m A ([X] - [X]^*) \rho_{Fe} / (100 M_X) \\ = k_s A ((XO_n)^* - (XO_n)) \rho_s / (100 M_{XO_n}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、界面でのみかけの平衡定数 E_X を用いると(2)式中の界面濃度 $[X]^*$ 及び、 $(XO_n)^*$ は E_X を用いて(3)式で関係付けられる。ここで、 a_o^* は界面における酸素活量である。

$$E_X = (XO_n)^* / ([X]^* a_o^*) \quad \dots\dots\dots (3)$$

E_X をスラグ中の活量係数 γ_{XO_n} と反応の平衡定数 K_X を用いて表現し直すと(4)式を得る。従って、スラグ成分の活量係数 γ_{XO_n} がスラグ組成と温度の関数として、平衡定数 K_X が温度の関数として求められている系ではその値を予想できることになる。

$$E_X = 100 C_f K_X / (\rho_s \gamma_{XO_n}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 γ_{XO_n} は萬谷らの正則溶液モデル⁸⁾を用いて求め、 K_X は標準生成自由エネルギー⁹⁾から求め、 E_X を求めた。ただし、脱炭反応についてはCOガスの発生速度がスラグー溶銑界面でのCO分圧の過飽和度 $(P_{CO}^* - P_1) / P_1$ に比例するという仮定を設け、比例定数を G_{CO} として(5)式で表す。

$$n_C = k_m A ([C] - [C]^*) \rho_{Fe} / (100 M_X) \\ = G_{CO} A (P_{CO}^* / P_1 - 1) \quad \dots\dots\dots (5)$$

モデルに含まれる k_m 、 k_s 、 G_{CO} の値は実験値に合わせるべきパラメータとなる。0.5kg規模、170kg規模の実験では反応サイトはトップスラグー溶銑界面のみである。一方、実機転炉を用いた実験で酸素上吹きを行った場合にはトップスラグー溶銑界面のみならず、酸素ジェットが火点を形成して溶銑と接触するため、反応サイトを二つ考慮する必要がある。火点の反応界面積については酸素ジェットが自由噴流として10.5°の角度で広がる¹⁰⁾とし、酸素ジェットが溶銑と当たる円錐の断面積に等しいと考え、円断面積から火点の面積を引いた面積をスラグー溶銑間反応の界面積とした。一方、火点の温度を測定することが困難であったため、大野らの実機転炉での実測値¹¹⁾を参考にモデル計算においては2350°C一定と仮定した。

3. 実験結果

3・1 0.5kg規模実験結果

Fig. 3に0.5kg規模で行った溶銑脱りん時の溶銑組成の経時変化の一例を示す。初期珪素濃度0.3%の実験では、りん濃度は約1200s後に最低値を示した後、復りん反応に転じる。同図中の実線は溶銑成分の経時変化を最も良く再現できる k_m 、 k_s 、 G_{CO} を用いてモデル計算を行った結果を示す。計算結果は、脱りん反応の生じている1200s後までの実験結果を

Fig. 3. Behavior of elements of hot metal. Solid lines indicate the calculated result (0.5kg scale experiment).

Fig. 4. Behavior of elements of hot metal. Solid lines indicate the calculated result (170kg scale experiment).

良く再現している。しかし、1200s以降はスラグが固体状を呈しており、一定の k_s で再現できないものと考えられる。

3・2 170kg規模実験結果

一例として初期珪素濃度を0.3%とし目標塩基度を2.0としたTable 2のRun No. 2-4の溶銑成分の経時変化をFig. 4に示すが珪素濃度の対数値は時間に対して直線となった。最低のりん濃度は0.033%であった。同図中の実線は反応モデルによる計算結果を示すが計算値は実験値を良く再現した。

3・3 110t規模実験結果

Fig. 5に酸素上吹きを実施した実験における溶銑組成の経時変化の代表例を示す。図中の実線は反応解析モデルによる計算結果を示しているが、脱りん挙動を正確に再現出来ていない。この理由は、上方より添加される塊状生石灰の滓化速度の影響と考えられたため、精錬中の溶銑と同時にスラグを採取して分析し、生石灰の滓化の進行状況を調べた。その結果をFig. 6に示すが、精錬時間の経過とともに生石灰の滓化が進行していることが明らかとなった。そこで、この結果から、滓化率を時間の関数として与え、以後のモデル計算に使用することとした。計算結果を破線でFig. 5中に示しているが、生石灰の滓化速度を考慮することにより

Fig. 5. Behavior of elements of hot metal with oxygen top blow. Solid and dotted lines indicate the calculated result (110t scale experiment).

Fig. 6. Behavior of rate of lime dissolution with time during dephosphorization.

の挙動が良く再現できる。

4. 考察

4・1 スラグー溶鉄間反応の律速段階

酸素ガス上吹きを伴わない実験結果のみから得られたパラメータ, k_m , k_s , G_{co} の値をTable 6に示す。 k_m , k_s は装置サイズ, 攪拌力によって変化している。一方, k_m/k_s の値

Table 6. Parameters obtained from model calculations.

Scale	Aimed basicity	Initial [%Si]	$k_m \times 10^3$ (m/s)	$k_s \times 10^3$ (m/s)	k_m/k_s (—)	$G_{co} \times 10^8$ (mol/(m ² ·s·Pa))
0.5kg	1.93	0.00	0.12	0.011	11	0.37
	1.76	0.38	0.18	0.018	10	0.37
170kg	0.58	0.89	0.23	0.035	6.5	0.1
	2.00	0.30	0.54	0.057	9.5	0.99
110t	1.70	0.51	1.09	0.109	10	0.49

は塩基度1.7から2.0の範囲ではほぼ10となり装置サイズ, 攪拌力に依存しない。塩基度0.58の場合はスラグ物性値の差異が現れているものと考えられる。これらの速度論的パラメータが求められたので, (6)式で表される総括反応速度に及ぼすスラグ及び, 溶鉄側移動抵抗の寄与について検討した。総括物質移動係数 k_t , 見かけの平衡濃度 $[X]_e$ をそれぞれ(6), (7)式で定義すると総括反応速度は(8)式で表される。

$$1/k_t = 1/k_m + M_{Xon} \rho_{Fe} / (k_s E_X a_o^{*n} M_X \rho_s) \quad (6)$$

$$[X]_e = (XO_n) / (E_X a_o^{*n}) \quad (7)$$

$$n_X = k_t A ([X] - [X]_e) \rho_{Fe} / (100 M_X) \quad (8)$$

(6)式において右辺第一項は, 溶鉄側物質移動抵抗を表し, 右辺第二項はスラグ側物質移動抵抗を表すことになる。ここではそれぞれの項を R_m , R_s と表すこととする。0.5kg規模の高珪素濃度条件での実験結果を代表例として, 脱りん反応, 脱珪反応について溶鉄側物質移動抵抗, スラグ側物質移動抵抗を計算した結果をFig. 7に示す。脱珪反応はスラグ側物質移動抵抗が常に無視し得る条件であったことが推定される。さらにTable 6に示したように, 塩基度1.7から2.0の範囲内では k_m/k_s の値はほぼ一定値をとるので, 脱珪反応の律速段階はこの塩基度の範囲内では装置サイズ, 攪拌力によらず溶鉄側物質移動律速であったと考えられる。脱りん反応は R_s に対して, R_m の方が常に大きい条件にあるが, スラグ側の抵抗も常に無視できず, 特に珪素の酸化が

Fig. 7. Change in calculated resistances for dephosphorization and desiliconization and oxygen activity.

起きている初期、及び Fe_2O 濃度の低下する末期は a_0^* が低いためにスラグ側の抵抗が大きくなる傾向にある。さらに、スラグバルクの Fe_2O と平衡する酸素活量 $a_0(s)$ は脱りん反応が生じている間は a_0^* に比べて大きく、反応は常に非平衡の状態で進んでいることがあきらかである。

4・2 溶銑側物質移動係数に及ぼす攪拌力の影響

4・1で、高 a_0^* の条件下では脱珪反応の律速段階は溶銑側物質移動律速と考えられたので170kg規模実験と110t規模の実験で初期の珪素濃度の経時変化から k_m を求めて攪拌力の影響を評価した。

平沢ら¹²⁾は、ガス攪拌浴のスラグ-メタル間反応におけるメタル側物質移動係数について乱流理論に基づき、物質移動係数とガス吹き込み条件について詳細な検討を行い、比較的浴が浅い場合として(9)式を導いている。本実験では(9)式のメタル側の物性値である D_M 、 ρ_M 、 σ はほぼ一定と考えられるので、メタル側物質移動係数 k_m は $(\epsilon/d_c^2)^{1/2}$ に比例することが期待される。

$$k_m \propto [D_M \rho_M \epsilon / (\sigma d_c^2)]^{1/2} \quad (9)$$

Fig. 8 に示す k_m と ϵ/d_c^2 の関係は実験規模によらずほぼ一本の直線で表される。ただし、ここで、直線の傾きは約0.7という値が得られた。

梅沢ら¹⁴⁾は、KR攪拌による溶銑脱りん速度が $\epsilon^{0.68}$ に比例するとの報告を行っている。本実験結果は、梅沢らの結果とよく一致しているが、平沢ら¹²⁾、沢田ら¹³⁾によって示された0.5乗則とは異なっている。この理由は、定性的には溶銑-スラグ系反応ではスラグ滴の溶銑への巻き込み、あるいは溶銑滴のスラグへの巻き込みが多く、界面積増加の効果を k_m の増加として評価しているためとも考えられるが詳細についてはなお検討を要する。

4・3 送酸速度と底吹き攪拌の最適化

スラグ中の FeO 濃度の高い条件で、 k_m/k_s がほぼ一定に保たれることは、更に強攪拌とすることにより、 k_m と k_s が同時に増加し、脱りん速度の向上が期待される。しかし底吹

Fig. 8. Influence of stirring energy on mass transfer coefficient in hot metal.

き攪拌力のみを増加することはスラグの Fe_2O の還元を促進し、 Fe_2O 濃度が確保出来なくなり、 a_0^* の低下を招きスラグ側の抵抗を増加させ、脱りん速度を低下させることが考えられる。一方、底吹き攪拌の弱い条件で酸素供給速度を増加させても、りんの溶銑側物質移動が律速となり脱りん速度は向上しないと考えられる。従って、定性的には底吹き攪拌力と送酸速度に最適関係があるものと考えられる。

この関係を確認することを目的に、更に実機規模での実験を行った。ここで、マクロ的な脱りん速度を表す指標として kp' を(10)式で定義して送酸速度、底吹き攪拌力の影響を評価する。

$$kp' \equiv \ln([P]_i/[P]_f)/t_f \quad (10)$$

また、総送酸速度 V_{O_2} を(11)式で定義し酸素供給速度を表すマクロ的な指標とする。

$$V_{O_2} \equiv N_{O_2}/t_f \quad (11)$$

kp' に及ぼす V_{O_2} 、 ϵ' の影響をFig. 9 に示すが、マクロ的には V_{O_2} と ϵ' を同時に大きくすることにより kp' は大きくなるが、 ϵ' を4kW/t以上に増加した場合には V_{O_2} の増加にともなって高い kp' が得られる。 V_{O_2} が2.8Nm³/(t・min)、 ϵ' が15kW/tの場合で、本実験の範囲内での kp' の最大値として0.33min⁻¹が得られ、脱りん時間は5.2minとなった。Fig. 9 中には実線で反応モデルで予想される等脱りん速度線を示しているが、例えば $V_{O_2}=1\text{Nm}^3/(\text{t} \cdot \text{min})$ で $\epsilon'=20\text{kW/t}$ と低 V_{O_2} が小さな領域で極端に ϵ' を大きくした場合、 $\epsilon'=4\text{kW/t}$ で $V_{O_2}=3.0\text{Nm}^3/(\text{t} \cdot \text{min})$ と ϵ' の小さな条件下で極端に V_{O_2} を大きくした場合、各々スラグの過還元状態、りんの移動律速となりどちらかを単独で大きくしても kp' は大きくならないことが示される。実操業においては脱炭反応抑制、溶銑の酸化損失抑制も望まれることから、脱りん速度向上の手段としては底吹き攪拌力を強化し、酸素供給速度を適正に保つこ

Fig. 9. Influence of stirring energy for molten bath and rate of supplied oxygen on dephosphorization rate.

とが重要であると考えられる。Fig. 9 には一点鎖線で V_{O_2} と ϵ' の最適関係を示しているが、本装置条件下では次式が得られた。

$$\epsilon' = 1.51V_{O_2}^2 + 1.31V_{O_2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

5. 結論

溶銑予備処理における高効率な脱りん処理技術を確立するため、脱珪処理と脱りん処理を同時に行う方法について反応速度論的検討を行った。

脱珪反応は溶銑側物質移動律速と考えられ、攪拌力と溶銑側物質移動係数との関係は300kg規模、110t規模実験ともに $(\epsilon/d_c^2)^{0.70}$ に比例して増加した。本結果は梅沢らの結果と良い一致を示したが、平沢ら、沢田らの0.5乗則とは一致しなかった。

脱りん反応はスラグおよび溶銑側物質移動の混合律速であり、 k_m/k_s は塩基度1.7~2.0の範囲で10前後の値となり装置サイズ、攪拌力には依存しなかった。

攪拌力、酸素供給速度を適正な関係で増加することは脱りん速度向上の上で有効な方法であることを溶銑脱りん実験とモデル解析から示し、本装置における最適関係として $\epsilon' = 1.51V_{O_2}^2 + 1.31V_{O_2}$ を得た。

記 号

A	: 反応界面積(m ²)
a_o^*	: スラグー溶銑界面での酸素活量
a_o (s)	: スラグのFe ₂ Oと平衡する酸素活量
C	: スラグのモル密度(mol/m ³)
d_c	: 反応容器内径(m)
D_M	: メタル中成分の拡散係数(m ² /s)
E_X	: みかけの平衡定数
f_X	: 溶銑中X成分の活量係数
G_{CO}	: 脱炭反応速度定数(mol/(s·cm ² ·atm))
H	: メタル浴の深さ(m)
K_X	: (1)式の反応の平衡定数
k_t	: 総括物質移動係数(m/s)
k_m	: 溶銑側物質移動係数(m/s)
k_s	: スラグ側物質移動係数(m/s)
kp'	: マクロ的な脱りん速度定数(min ⁻¹)
M_X	: Xの分子量(kg/mol)

M_{XO_n}	: XO_n の分子量(kg/mol)
N_{O_2}	: 単位溶銑重量あたりの付与酸素量(Nm ³ /t)
$[P]_i$	: 処理前りん濃度(mass%)
$[P]_f$	: 処理後りん濃度(mass%)
R_t	: 総括反応抵抗(s/m)
R_m	: 溶銑側物質移動抵抗(s/m)
R_s	: スラグ側物質移動抵抗(s/m)
t_f	: 処理時間(min)
V_{O_2}	: 総送酸速度(Nm ³ /(t·min)) (= N_{O_2}/t_f)
$[X]$	: 成分Xの溶銑中濃度(mass%)
$[X]^*$	: スラグー溶銑界面におけるXの溶銑側濃度(mass%)
$(XO_n)^*$	: スラグー溶銑界面における XO_n のスラグ側濃度(mass%)
(XO_n)	: XO_n のスラグ側濃度(mass%)
γ_{XO_n}	: スラグ成分 XO_n の活量係数
ρ_{Fe}	: 溶銑密度(kg/m ³)
ρ_M	: メタルの密度(kg/m ³)
ρ_s	: スラグ密度(kg/cm ³)
ϵ	: 溶銑に付与した攪拌力(W)
ϵ'	: 溶銑単位重量あたりの攪拌力(kW/t)

文 献

- 1) 北村信也, 水上義正, 金子敏行, 山本利樹, 迫村良一, 相田英二, 小野山修平: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1801
- 2) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, **63** (1977), p.391
- 3) 土居定雄, 森 克巳, 川合保治, 近藤 明: 鉄と鋼, **72** (1986), p.1560
- 4) 潘 偉, 大谷美智浩, 平沢政広, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1488
- 5) 森 正, 小林 功, 吉田学史, 三瓶 清, 石井光嗣: 鉄と鋼, **72** (1986), S171
- 6) S.Ohguchi, D.G.C.Robertson, Deo, P. Grieveson and J.H.E. Jeffes: Ironmaking Steelmaking, **11** (1984), p.202
- 7) S.Kitamura, T.Kitamura, K.Shibata, Y. Mizukami, S.Mukawa and J.Nakagawa: ISIJ International, **31** (1991), p.1322
- 8) 萬谷志郎: 第122・123回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), (1988), p.1
- 9) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第19委員会編), (1984), [日刊工業新聞社]
- 10) 田中 努, 岡根幸司: 鉄と鋼, **74** (1988), p.1593
- 11) 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 山内雅夫, 金本通隆: 鉄と鋼, **77** (1991), p.805
- 12) 平沢政広, 森 一美, 佐野正道, 岡中朝夫, 島谷祐司, 岡崎義光: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1343
- 13) 沢田郁夫, 大橋徹郎, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **70** (1984), S160, S161
- 14) 梅沢一誠, 松永 久, 有馬良士, 殿村重彰: 鉄と鋼, **69** (1983), p.1810