

論 文

取鍋底吹法による溶銑の脱硫実験*

成田貴一**・富田昭津***・広岡和峰***・佐藤義智***

Desulphurization of Molten Pig Iron by Means of the Ladle Porous Plug Method

Kiichi NARITA, Akitu TOMITA, Yasuo HIROOKA, and Yoshitomo SATOH

Synopsis:

A fundamental study on preliminary desulphurization of molten pig iron has been carried out by means of cold and hot model experiments.

The results are as follows;

1) The ladle porous plug method is one of the effective pretreatment processes of molten pig iron, and by application of this method, sulphur content in molten pig iron can be reduced easily and effectively, for example, from 0.04% to 0.006% under the selected condition.

2) Desulphurization of molten pig iron by this method runs satisfactory when desulphurizing agent with proper size (CaC_2 particles, about 3 mm) that does not cause the slag build-up phenomenon is used, and when the flow rate of nitrogen is as large as possible without iron loss. The most suitable arrangement of the porous plugs is the three-plugs setting which their plugs are set on the vertex of regular triangle on the concentric circle having a half radius of the ladle bottom.

(Received Aug. 14, 1970)

1. 緒 言

鉄鋼材料中の硫黄は特別な場合を除き、一般に機械的性質劣化の原因となることはよく知られており、鉄鋼精錬における脱硫は重要な精錬課題の一つである。最近、低硫鋼溶製を目的とした精錬、とくに転炉炉内での脱硫についてさかんに研究されている。しかしながらこのような酸化性精錬での脱硫率はほぼ 50% でそれ以上の効果を上げるには現在の精錬技術ではかなり困難である。一方、高炉ではスラグ量の低減および低塩基度による操業に結びつくコークス比の低下への努力がなされており、むしろ高炉出銑時の溶銑 [S] はふえる傾向にある。

したがつて最近、脱硫に関する研究は高炉出銑後から製鋼炉装入前の過程で溶銑 [S] を除去するいわゆる炉外脱硫に移行する傾向にあり、溶銑の炉外脱硫法に関してすでに数多くの実験あるいは工業化がおこなわれている。^{1)~6)}

前報⁶⁾では浸漬ランプによつて脱硫剤 (CaC_2) を溶銑中に吹き込む上吹き injection 法について報告したが、本報ではひきつづいて取鍋の底に多孔質の耐火材プラグ (ポーラスプラグ) を取りつけ、取鍋内湯面に添加した

脱硫剤を取鍋底部のプラグを通して気泡のバーリング⁷⁾で溶湯とともに攪拌する取鍋底吹き法をとりあげ、脱硫効果におよぼす気体吹き込み条件の影響について、水模型実験と小型溶銑実験の両者から検討をおこなつた。

2. 模型実験による取鍋内溶液の攪拌現象の観察

気体吹き込みによる脱硫反応(溶湯-脱硫滓反応)の促進には、あらかじめ攪拌現象に対する気体吹き込み条件の影響を模型実験的に確かめておく必要がある。

2.1 実験方法

実験にもちいた取鍋模型はFig. 1 に示したとおりであり、実物の 1/15 縮尺である。底部に中心その他計 7 カ所の相異なる位置にポーラスプラグをとりつけ、溶銑の粘性(動粘性係数 7.0 CP, 1400°C)を考慮した 45% グリセリン溶液を入れ、気体の吹き込み条件下での取鍋内における液流の観察、脱硫剤の液面被覆状況の観察、

* 昭和45年4月日本会講演大会にて発表

昭和45年8月14日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

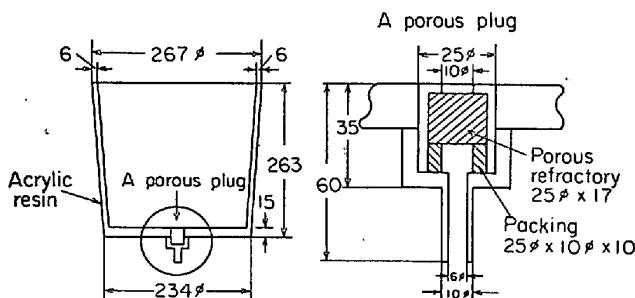


Fig. 1. Ladle model (cold model experiment).

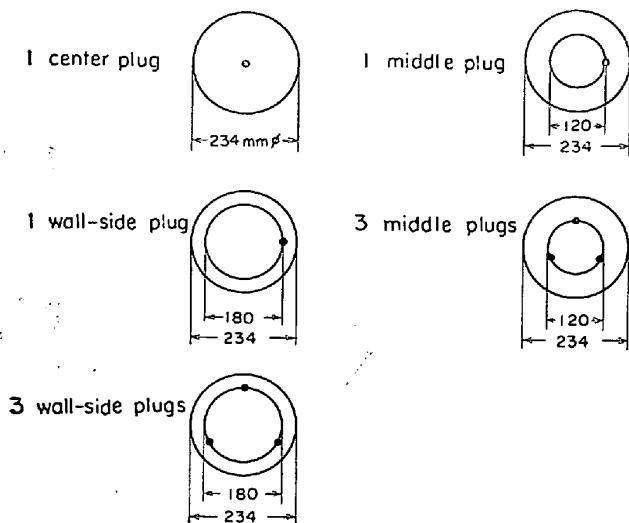


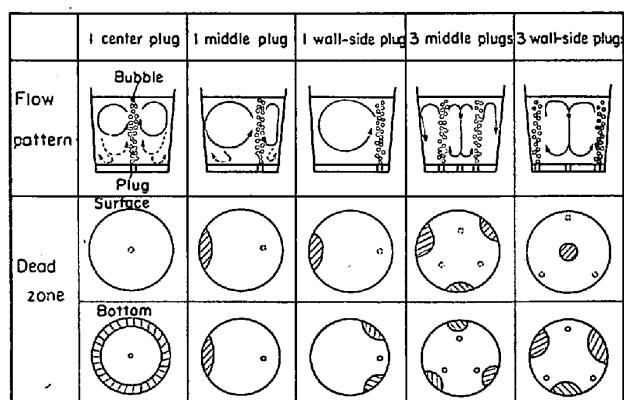
Fig. 2. Various positions of porous plug at the ladle bottom.

攪拌度の測定を成田らの方法⁹⁾と同じ要領でおこなつた。なお脱硫剤の被覆状況の観察には、静的には被覆面積を反応面積とする考え方すなわち、脱硫剤の溶湯への強度の巻き込みをともなわない状態で反応が主として浮遊脱硫剤/湯面界面でおこるとする考え方、動的には液面裸面積の大きさを脱硫剤の巻き込み強さにほぼ近似する攪拌強度とする考え方の両者が含まれている。

実験は取鍋底部に取り付けたポーラスプラグ（多孔アルミナ）をとおして窒素を吹き込み、吹き込み後しばらく時間をおいて液流が定常状態になる時点ですべての観察と測定をおこなつた。実験条件はつぎに示すとおりである。

実験条件

- ポーラス・プラグ口径………10 mmφ
(ポーラスプラグは Al_2O_3 (>98%) で気孔率 60~70%, 嵌比重 1.40)
- 窒素吹き込み流量…0.5, 1.0, 1.5, 3.0 l/min
- 取鍋底部におけるポーラスプラグの位置……5種類 (Fig. 2)



cf. ○ Relative faster flow ↗ Weak flow // Dead zone

Fig. 3. Flow patterns of liquid solution by nitrogen blowing through the porous plug (1.5 l/min).

2.2 実験結果

2.2.1 取鍋内における液流の観察

グリセリン溶液中に着色ポリウレタンスポンジの小片を懸濁させ、その流動状態を肉眼的に追跡することによって液流を観察した。気体吹き込み流量が 1.5 l/min の場合の各ポーラスプラグ位置における取鍋内液流の観察結果を Fig. 3 に示す。プラグ位置中心 1 孔のときは取鍋内の液面よりほぼ 1/2 深さまでは図に示すような壁から中心の上昇気泡に向かう強い流れが認められ、それより底部側では同じ流れ方向の弱いものとさらに最底部付近では比較的弱い主流とは逆の流れを認めた。中間 1 孔では中心 1 孔のときよりも同じく壁から上昇気泡に向かう主流は比較的底部まで強い流れを示し、最底部付近で比較的弱い逆の流れを認めた。壁寄り 1 孔、中間 3 孔および壁寄り 3 孔の場合はいずれも取鍋内全域にそれぞれの上昇気泡に向かうほぼ均等な強い環流を認めた。これらの場合底部での乱流の現象は認められなかつた。

以上は気体吹き込み流量が 1.5 l/min の場合の観察であるが、流量が変化しても流れの強さの分布が変わるだけで流れの方向には変化がなかつた。

2.2.2 脱硫滓の液面被覆状況の観察

45%グリセリン溶液の液面に適当な比重差と流動性をもつ油を脱硫滓の代わりとして約 5 mm 厚さで層状に浮かせそれぞれの攪拌条件での液面被覆状況を写真撮影によつて調べた。(Photo. 1)

Photo. 1 からもとめた脱硫滓の被覆面積を示すと Fig. 4 のとおりである。ここで被覆面積とは取鍋内液面を油層が全部覆つている状態を 100 とした面積率であらわしたものである (Photo. 1 において液面上で白く見える部分が裸湯面で、黒くみえる部分は油である)。

いずれの条件においても吹き込みの気体流量が増すほ

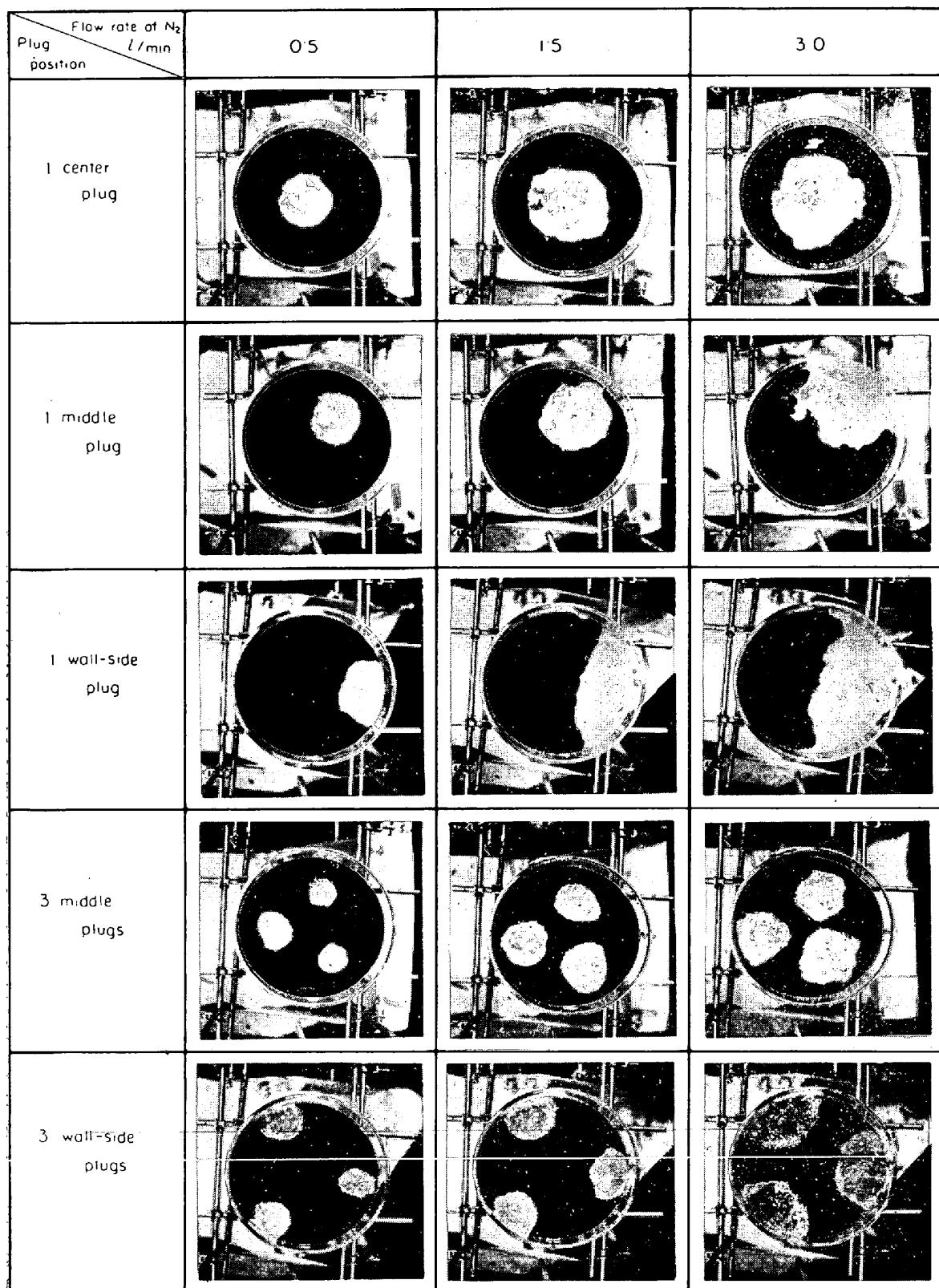


Photo. 1. Behavior of oil layer (black) nitrogen gas blowing through the porous plug at the surface of ladle model (up side scene).

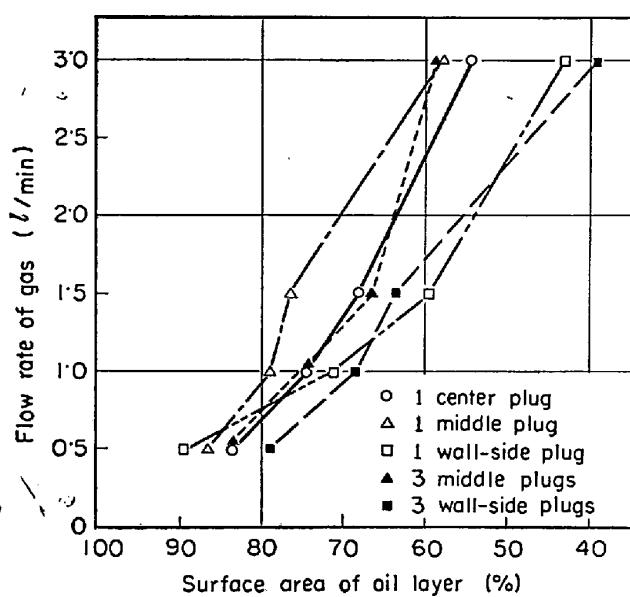


Fig. 4. Effect of the flow rate of gas and the plug position on the surface area of oil layer.

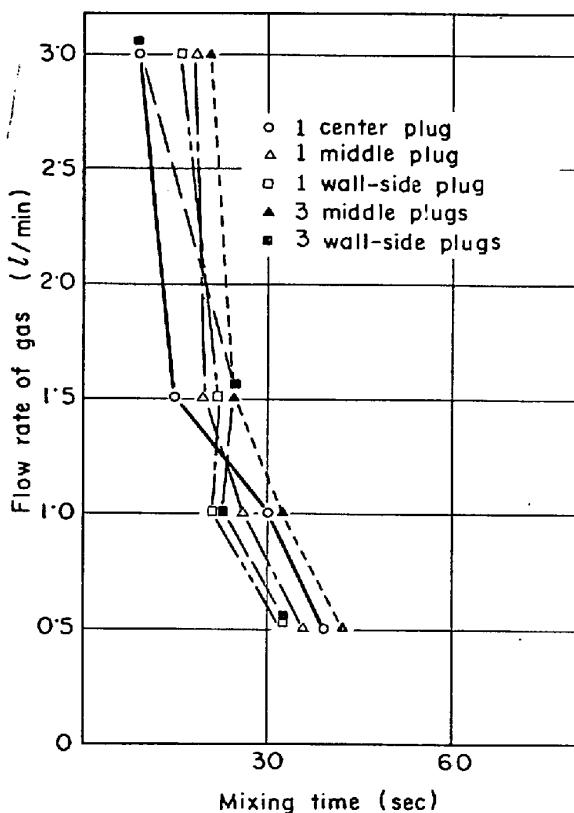


Fig. 5. Effect of the flow rate of gas and the plug position on the mixing time.

ど液面の被覆面積は小さくなり、油層はプラグ位置によつて周囲の壁、反対側の壁あるいは中心などに偏在するようになる。気体吹き込み流量が少ないと被覆面積に対するプラグ位置とその個数の影響は小さいが、吹き込み量が増すほどその影響は大きくなり、 $1.5 \text{ l}/\text{min}$ 以

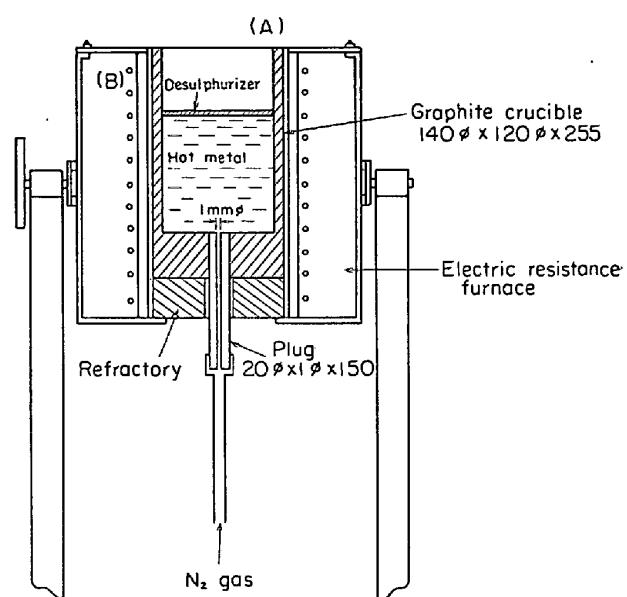


Fig. 6. Experimental apparatus of desulphurization (for example: 1 center plug).

上では中心1孔、中間1孔および中間3孔の場合が壁寄り1孔および同3孔の場合よりも被覆面積は小さくなる傾向を示した。すなわち、この結果から溶湯-脱硫剤反応が脱硫剤の被覆湯面で主としておこると仮定する条件では中心1孔、中間1孔および中間3孔が有利であり、また被覆面積の小さい条件のときを逆に脱硫剤の巻き込みに有利と仮定する場合は壁寄り1孔と壁寄り3孔が好ましいと言える。

2.2.3 取鍋内溶液の攪拌度の測定

溶液の攪拌度をあらわす代用尺度として本実験では混合時間を使用した。混合時間とは第1成分溶液である45%グリセリン溶液に第2成分(10% kcl水溶液)を添加してから取鍋内の溶液が均一に混合するまでに要する最少時間であると定義し、取鍋内溶液の濃度差による電気伝導度の変化を調べることによつて混合時間を測定した。各実験条件下の測定結果を示すとFig. 5のとおりである。

Fig. 5からあきらかかなように、プラグ位置およびその個数のいかんにかかわらずいずれの場合も気体吹き込み流量が増すにつれて混合時間は短くなる傾向にある。しかしながら $1.5 \text{ l}/\text{min}$ 以上になると流量の増加による混合時間への影響は比較的に小さくなる傾向が認められた。

したがつて混合時間の短縮を目的として $1.5 \text{ l}/\text{min}$ 以上を攪拌に必要な吹き込み流量とするとき、これらの混合時間におよぼすプラグ位置および個数の影響は、取鍋中心、中間および壁寄りの各1孔が中間および壁寄りの各3孔にくらべて溶液の混合均一化に必要な時間が相対的にや

や速いかあるいはほとんど変わらないことを示した。

3. 溶銑による脱硫実験

模型実験の結果を参考にして溶銑(10 kg)による取鍋底吹法の脱硫実験をおこなつた。脱硫剤は代表的に CaC_2 を使用し、溶銑の脱硫効果におよぼすプラグ位置、プラグ個数、気体流量および CaC_2 粒度の影響について検討をおこなつた。

3.1 実験方法

実験装置はFig. 6に示すとおりであり、取鍋にかわる炭素ルツボ(A)をルツボの予熱および受銑後の溶湯の保熱を目的としたニクロム抵抗炉(B)内に保持し、ルツボ底部の細孔プラグから窒素を溶湯内に吹き込む。

溶銑は別の100 kVA高周波誘導溶解炉で実験温度より高目の温度に保持しておき、炉前に設置したFig. 6の実験装置にあらかじめ2~3回移注することによってルツボと炉体をさらに高温に予熱しておく。じゅうぶん予熱後実験用の10 kg溶銑をルツボの底から窒素の吹き込みを開始しながらルツボ内に移注しPt-Pt·Rh熱電対で測温、所定の温度になつた時点で湯面に所定重量の CaC_2 を一時に添加、窒素流量を調節して実験を開始する。実験中の試料採取はいずれも吹き込み開始後1 min間隔で石英管吸い上げ法によつてルツボ底部から採取した。

脱硫剤は工業用炭化カルシウム(CaC_2 約77%)を使用し、溶銑は製鋼用銑(4.25~4.51%C, 0.49~0.60%Si, 0.73~0.80%Mn, 0.160%P, 0.043~0.052%S, 2N 47~81ppm)を使用した。

このときの実験条件はつぎに示すとおりである。

実験条件	溶銑量	10 kg
	プラグ径	1 mm ϕ
	脱硫剤添加量	CaC_2 100 g
	脱硫剤粒度	$<0.3 \text{ mm}$, $>3.0 \text{ mm}$
	プラグ1孔	$3.0 l/\text{min}$, $5.0 l/\text{min}$
	プラグ3孔	$5.0 l/\text{min}$, $9 l/\text{min}$, $10 l/\text{min}$, $14 l/\text{min}$
	窒素吹込流量	
	プラグ位置	中心1孔, 壁寄り1孔, 中間3孔, 壁寄り3孔

3.2 実験結果

3.2.1 脱硫効果におよぼす気体吹き込み流量およびプラグ位置の影響

各実験条件における溶銑[S]の処理時間に対する経時変化はFig. 7に示すとおりであり、それぞれの処理後における脱硫率を吹き込み窒素流量とプラグ位置との関係でまとめるとFig. 8のとおりである。Fig. 8の結果から脱硫効果にもつとも大きく影響を与えているのは吹き込み窒素流量であり、流量が多くなるほど脱硫効果は大きいことがわかる。たとえばプラグ位置中間3孔で窒素流量14 l/minのとき、溶銑[S]値は処理前0.043%から処理後0.006%に低下し、脱硫率86%がえられた。またプラグ個数、すなわち窒素吹き込み口1孔あるいは3孔ではそれぞれ脱硫率と窒素流量との間にほぼ直線関係が成立する。一方プラグ個数を1孔と3孔のグル

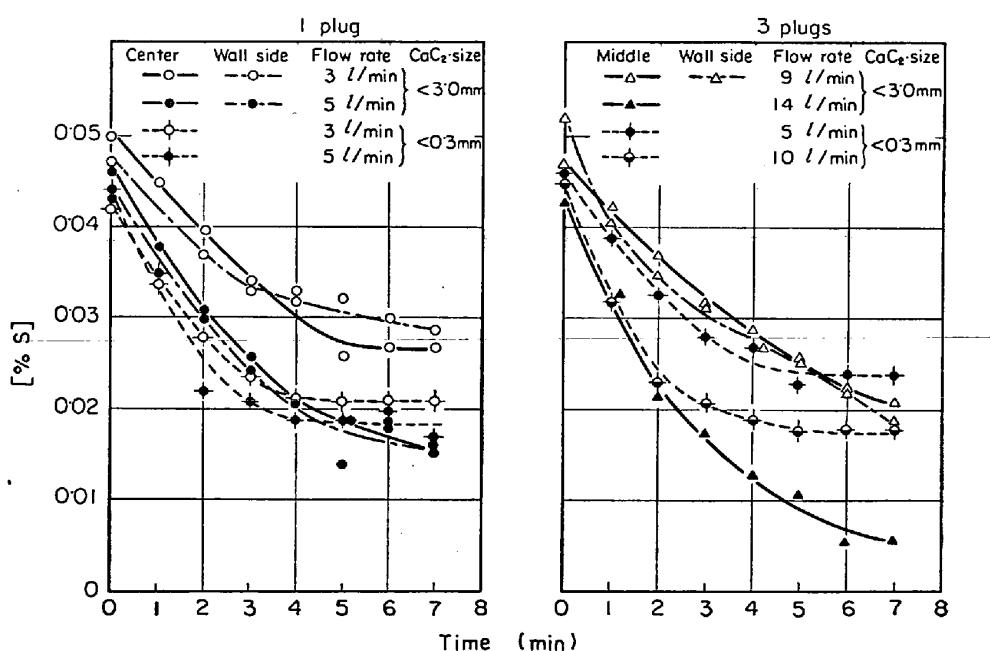


Fig. 7. Relations between [%S] and time (CaC₂ 100g/10 kg HM).

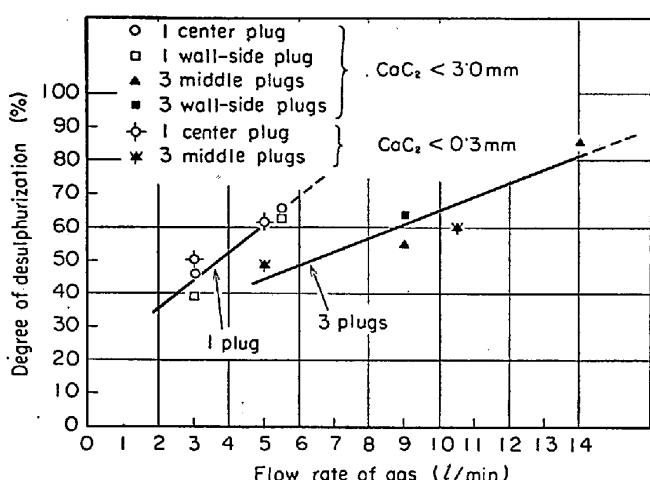


Fig. 8. Effect of the flow rate of gas on the degree of desulphurization (treatment time 7 min, CaC_2 consumption 100 g/10 kg HM).

一孔内におけるプラグ位置による脱硫効果の差はほとんど明らかではない。1孔と3孔によるプラグ個数の脱硫効果におよぼす影響については窒素流量を5 l/minとして、同じ条件で比較したとき（したがつて3孔の場合1孔当たりの流量は単一孔のときよりも少なくなる）、3孔よりも1孔のほうが脱硫率は大きい。しかしながら、この場合1孔の脱硫率の値は約60%であり、脱硫効果としてはじゅうぶんではない。本実験条件のもとでは窒素流量は1孔の場合送気系の口径の制限から5.0 l/min以上送り込めず、一方3孔の場合流量の上限は溶銑の飛散から14 l/minであった。したがつて5.0 l/min以上での1孔と3孔の脱硫効果に関する正しい比較はできないが、1孔での気体流量の増加は送気系の口径からの制約および溶銑飛散防止からの制約が3孔の場合にくらべ大きいので、脱硫率を上げるには3孔で流量を増す方が好ましいと言える。

3.2.2 CaC_2 粒度の影響

Fig. 8から処理開始7 min後の脱硫率については窒素流量一定の条件では、中心1孔あるいは中間3孔の場合、いずれも CaC_2 粒度による差はほとんどみられない。しかしながら、Fig. 7から明らかなように処理中における溶銑 [%S] の経時変化をみると、 CaC_2 粒度の差（実線は粒度<3.0 mm、点線は粒度<0.3 mm）による脱硫曲線に差が認められる。たとえば中間3孔で窒素流量9~10 l/minの条件のとき CaC_2 粒度が小さい<3.0 mmの場合には処理開始4 minまでの脱硫は CaC_2 粒度の大きい<3.0 mmの場合にくらべて容易に進行するが、4 min以後脱硫反応の進行がきわめて遅くなる傾向にある。一方、 CaC_2 粒度の大きい場合には処理開始7 min後でも脱硫曲線はなお下降の傾向にあり、処理時間を延

長すればさらに脱硫効果の向上が期待できる。

3.2.3 溶銑の窒素の変化および溶銑の温度降下

底吹法における吹き込み気体の種類としては価格と取り扱いの点で窒素がよく使用されている。この場合に問題となるのは窒素吹き込みによる溶銑の温度降下と窒素吸収である。溶銑の温度降下は処理時間7 minでは窒素流量に関係なく約200°Cで、これは主として小型実験炉による炉体の放熱の影響にもとづくものと考えられる。実際の工場規模での脱硫処理では、溶銑量40 t以上の取鍋の炉外脱硫処理による溶銑の温度降下は比較的に小さく、平均約25°C¹⁰⁾と報告されていることから溶銑の温度降下は大型取鍋処理では問題は少ないと考えてよい。一方、溶銑の窒素吸収の問題であるが、窒素量の変化は約20 ppmであり、とくに窒素吹き込み量の増加に比例した窒素量の増加は認められなかつた。以上、本実験結果をまとめるとTable 1に示すとおりである。

4. まとめと考察

取鍋における溶銑の脱硫処理を目的として底吹法について模型実験での気体吹き込みによる取鍋内溶液の攪拌現象の調査、さらにその結果にもとづく10 kg溶銑での脱硫効果への対応について実験をおこなつた。実験結果についてまとめと考察をおこなうとつぎのとおりである。

4.1 脱硫効果に対する気体吹き込み流量の影響

模型実験における脱硫剤の被覆面積および攪拌度におよぼす気体流量の影響は被覆面積に対しては流量が増すほど小さくなり、攪拌度に対しては流量が増すほど混合時間は短くなるがある流量(1.5 l/min)以上では流量の増加による影響は比較的小さくなる。したがつて模型実験の結果ではスラグ・メタルの静的な浮遊接触面積の見地から脱硫反応の促進には流量を可及的に増すことは不利であるという推定が成り立ち、一方、溶銑実験の結果からは、たとえばプラグ位置を一定にとれば流量と脱硫効果とはほぼ直線関係にあり、流量が増すと脱硫効果は大きくなる。

このように、吹き込み流量に関しては模型実験の結果を溶銑実験の脱硫効果にそのまま適用できないことがわかつた。これは模型実験の段階で、実際の溶銑中の[S]の拡散を考慮した必要最少限の攪拌状態のもとではむしろ脱硫渕の湯面における被覆面積の大小が溶銑での脱硫効果に影響を与えると考えていたが、実際溶銑を対象とした実験からじゅうぶんに脱硫効果を上げるには窒素流量を可及的に増して湯面の脱硫剤を強制的に溶銑中に混合させるような攪拌が必要であることがわかつた。すな

Table 1. Results of desulphurization of 10 kg hot metal.
Plug dia 1.0mm ϕ , Desulphurizing time 7 min, CaC₂ Consumption 100g

Heat No	Plug position	CaC ₂ size	Flow rate of N ₂ (l/min)	[% S]		Degree of desulphurization (%)	Degree of utilization* of CaC ₂ (%)	Temp. of HM		ΣN ppm	
				Before	After			Before	After	Before	After
1	1 Center Plug	< 0.3 mm	3.0	0.042	0.021	50	5.4	1400	1250	74	97
2	1 Center plug		5.0	0.044	0.017	61	7.0	1400	1185	55	71
3	3 Middle plugs		5.0	0.046	0.024	48	5.7	1400	1215	58	80
4	3 Middle plugs		10.0	0.045	0.018	60	7.0	1350	1200	49	65
5	1 Center plug		3.0	0.050	0.027	46	6.0	1400	1170	47	71
6	1 Center plug		5.0	0.046	0.016	65	7.8	1400	1210	57	77
7	1 Wall-side plug		3.0	0.047	0.029	39	4.7	1400	1200	53	65
8	1 Wall-side plug		5.0	0.043	0.016	63	7.0	1400	1230	81	88
9	3 Wall-side plugs		9.0	0.052	0.019	63	8.6	1400	1170	50	80
10	3 Middle plugs		9.0	0.047	0.021	55	6.8	1400	1170	61	68
11	3 Middle plugs		14.0	0.043	0.006	86	9.6	1400	1190	58	70

* The term "degree of utilization of CaC₂" was calculated on a stoichiometric basis assuming the reaction $CaC_2 + S = CaS + 2C$ and allowing for CaC₂ of 77% purity.

わちこの理由としては、CaC₂による溶銑の脱硫反応の律速段階は溶鉄側の界面におけるSの輸送にあるといわれており¹¹⁾、したがつて溶銑の脱硫速度を大きくするためには溶銑中のSの移動速度を高めることが必要である。すなわち窒素吹き込み流量を増すことは溶銑の流速を大きくし、ひいてはSの移動を促すものと考えられる。また、実際操業においてCaC₂を使用して溶銑を脱硫する場合、溶銑の脱硫速度は温度上昇とともに大きくなることが一般によく知られている。溶銑を用いて脱硫をおこなつた本実験条件下においても模型実験の場合におけるように溶銑表面を被覆するCaC₂の温度はそう高くないと考えられるが、窒素吹き込み量をあげて溶銑を激しく攪拌した場合には、溶銑自体の攪拌とともに溶銑とCaC₂とがよく混合接触するので、脱硫剤の温度はかなり高く、たんに脱硫剤によって湯面が被覆されている場合と非常に異なると考えられる。したがつて窒素流量をあげることによってCaC₂の温度をあげることは、Sの移動速度を高めるだけでなく、CaC₂粒子の凝着による反応界面積の減少を避けることができると考える。

4.2 脱硫効果に対する気体吹き込み位置（プラグ位置）の影響

模型実験における混合時間および被覆面積の両者の測定結果から推察すると、プラグ位置としては壁寄りよりは中心あるいは中間の位置が望ましい。溶銑実験の場合プラグ1孔の場合、中心、壁寄りの位置による脱硫効果の差はあきらかでなく、プラグ3孔の場合も同じように中間、壁寄りの差は明らかではない。1孔と3孔とを同一流量における脱硫効果でくらべると、比較的にその流量が小さい場合(5 l/min)、1孔のほうが効果は大きいが、脱硫率約60%で脱硫効果としてはじゅうぶんで

はない。一方、流量をじゅうぶんに多くすれば、本実験条件の制約上プラグ孔の場合5 l/min以上の窒素を吹き込めなかつたが、外挿するとプラグ個数およびプラグ位置による差はほとんどなくなる傾向にある。

以上に述べた模型実験と溶銑実験との結果をまとめると脱硫効果をじゅうぶんに上げるためににはプラグ位置としては中心1孔および中間3孔が適している。ここで中心1孔の場合、流量が少ないところで溶銑の脱硫効果は中間3孔より大きいけれども、むしろ4.1項の考察より流量は可及的に多くした方が脱硫効果に有利であると考えられるので、流量にみあう窒素ガスを単位時間内に容易に吹き込むことの可能な位置としてはむしろ中間3孔の方が適当である。

4.3 CaC₂粒度の影響

10 kgの溶銑実験をおこなつた結果から、7 min処理の時点での脱硫効果としてはCaC₂粒度の差は明らかではないが、Fig. 7にみられるように溶銑不の[% S]の経時変化に差が認められる。

粒度の小さなCaC₂を使用した場合、処理開始4 minまでは脱硫は比較的に進むが4 min以後の脱硫はほとんど進行しない。このような粒度の小さなCaC₂をもちいたときは、いずれの場合も、脱硫滓のビルドアップが観察された。すなわち湯面に一時添加した粉末のCaC₂が気体吹き込みとともに湯面のもり上がりによつて、ルツボの壁側に押しやられ、ルツボ壁に付着し、スラグビルドアップと呼ばれる約10 mm高さのCaC₂の山がルツボのスラグライン周壁に形成された。この山はCaC₂添加後比較的早期に形成され、その後脱硫処理中溶湯の動搖によつても容易に崩れないので、このような状態で溶銑の脱硫をおこなうと、脱硫剤のビルドアップによ

つて未反応の CaC_2 が溶銑との接触を妨げられ脱硫反応が遅れる。したがつて粒度の小さな CaC_2 を使用する場合にみられる 4 min 以後の脱硫の停滞は微粉の CaC_2 によるビルドアップ現象によるものと考えられる。

一方、粒度の大きな $\text{CaC}_2 (<3.0 \text{ mm})$ をもちいた場合、粒度の増大とともに単位重要あたりの見かけの反応表面積の減少により、初期の脱硫速度は粒度の小さい場合に比較して小さいが、 CaC_2 のビルドアップがおこらないため、溶銑 [% S] はほぼ直線的に低下する傾向にある。

以上、気体吹き込み流量を大きくして、じゅうぶんな攪拌状態のもとではむしろ粒度の大きな CaC_2 を使用するほうが脱硫効果の向上を図ることができる。

5. 結 言

取鍋底吹き法による溶銑の脱硫について水模型実験および小型 10 kg 溶銑実験の両者から基礎的な検討をおこなつた。その結果、底吹き法における溶銑の脱硫効果をじゅうぶんにあげるために、脱硫剤として CaC_2 を用いた場合 ビルドアップを形成しないような粒度の CaC_2 粉末を使用し、窒素吹き込みによる溶銑の飛散損失をおこさないような範囲で、窒素吹き込み流量を可及的に增量して溶銑と脱硫滓を強制的に混合攪拌させる必要がある。したがつて、気体吹き込み口位置としては中

間 3 孔がもつとも適している。脱硫効果におよぼす各条件の影響については小型実験炉のむずかしさも多分に含まれており、ひきつづいて大型実験をおこなつてさらに検討する。

終わりに臨み本研究の発表を許可された中央研究所、工博西原守所長に謝意を表する。

文 献

- 1) 若林、外園、黒岩、八木: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1797
- 2) 大黒、友松、飯浜、林、矢倉、自在丸: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, p. 120
- 3) R. FORNANDER: J. Metals, 3 (1951) 9, p. 739
- 4) J-E. ÖSTBERG: Giesserei, 53 (1966) 24, p. 816
- 5) S. KRAEMER, J. MOTZ, and K. RÖHRIG: Giesserei, 55 (1968) 7, p. 145
- 6) H. POHL and W. MASCHLANKA: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 4, p. 190
- 7) S. T. PLISKANOVSKII, et al.: Stal', (1967) 5, p. 481
- 8) E. J. WHITTENBERGER, A. J. DEACON, and L. C. HYMES: Blast Furn. Steel Pl., 44 (1956) p. 664
- 9) 成田、富田、広岡、佐藤: 鉄と鋼, 56 (1970) 13, p. 1602
- 10) H-P. SCHULZ: Stahl u. Eisen, 89 (1969) 6, p. 249
- 11) 大井、小口、南: 鉄と鋼, 56 (1970) 8, p. 991