

論文

石灰系フラックスを用いた取鍋インジェクションによる溶銑脱りん

© 1983 ISIJ

斎藤 健志^{*}・中西 恭二^{*2}・三崎 規生^{*3}
中井 一吉^{*3}・大西 正之^{*3}

Dephosphorization of Hot Metal with Injection of Lime Bearing Fluxes in a Ladle

Kenji SAITO, Kyoji NAKANISHI, Norio MISAKI,
Kazuyoshi NAKAI, and Masayuki ONISHI

Synopsis :

Experiments have been made in a 270 t transfer ladle. The reaction of dephosphorization proceeds coupled with the oxidation of manganese; the lower the manganese content in the hot metal, the higher the rate of dephosphorization. Gaseous oxygen accelerates the removal rate of manganese and retards that of phosphorus. Although from the industrial point of view, some amounts of gaseous oxygen are required to suppress the temperature drop of hot metal, it should be kept at minimum during treatment. The preferential oxidation of manganese over phosphorus is interpreted in terms of the difference of free energy change of oxidation between the two. To suppress the manganese oxidation the basicity of the slag is a key factor and should be kept higher than 3.0. In comparison with gaseous oxygen, oxide source such as ore, mill scale, etc. provides a better dephosphorization. The rates of dephosphorization and demanganization are approximated as the first order reaction and the apparent rate constants have been experimentally obtained.

The apparent rate constants for dephosphorization were compared between Q-BOP, I.D., K-BOP and the present ladle injection. A comprehensive understanding has been made in terms of modified feeding rate of total oxygen.

1. 緒言

近年、溶銑の脱りん技術の開発が日本の各製鉄所で活発に行われている。脱りん剤としては主として Na_2CO_3 系および CaO 系フラックスが用いられている。前者に関しては既に多くの研究報告^{1)~6)}があるが、耐火物のコスト、 Na_2CO_3 の回収率など残された課題も少なくない。一方 CaO 系フラックスに関しては、Q-BOPにおける吹鍊初期の高脱りん能の知見から最近注目されるようになつた。

これまで CaO 系フラックスを用いた実用規模の脱りん処理として、佐々木ら⁷⁾、山広ら⁸⁾、成田ら⁹⁾、小野ら¹⁰⁾は取鍋による、中島ら¹¹⁾、小沢ら¹²⁾はトピードによる、永井ら¹³⁾は上吹き転炉、上底吹き転炉による、馬田ら¹⁴⁾、野崎ら¹⁵⁾は底吹き転炉による処理結果を報告している。しかし、これら種々の反応容器による脱りん特性の違いについて、統一的な議論はない。 CaO 系フラックスによる脱りんの反応機構について、拜田ら¹⁶⁾は浮上

中に生成するカルシウム-フェライトにより反応が進むとしている。脱りん処理には CaO に加えて酸化剤を必要とするが、これには鉄鉱石、ミルスケールなど、あるいは酸素が用いられている^{10)17)~20)}。しかしこれら酸素源と脱りん効率の関係を定量的に検討した報告はほとんどない。

著者らは溶銑鍋への CaO 系フラックス吹き込み実験を行い、従来十分に検討されていなかつた上述の諸点について考察した。

2. 実験装置と実験方法

実験装置の概略を Photo. 1, Fig. 1 に示す。主な設備は旋回式ランス昇降装置、7 m³ の貯槽を供えた粉体供給装置、集塵フード、浸漬ランスである。フラックス供給能力は最大 500 kg/min、気体酸素供給能力は 20 Nm³/min である。

270 t 取鍋を用いて、あらかじめ軽脱珪処理した約 200 t の溶銑を脱りん処理した用いた。フラックスの代表

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1983)
 * 川崎製鉄(株)技術研究所 水島研究部 (Mizushima Research Dept., Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushima-kawasaki-dori Kurashiki 712)
 *2 川崎製鉄(株)技術研究所 水島研究部 工博 (Mizushima Research Dept., Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)
 *3 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

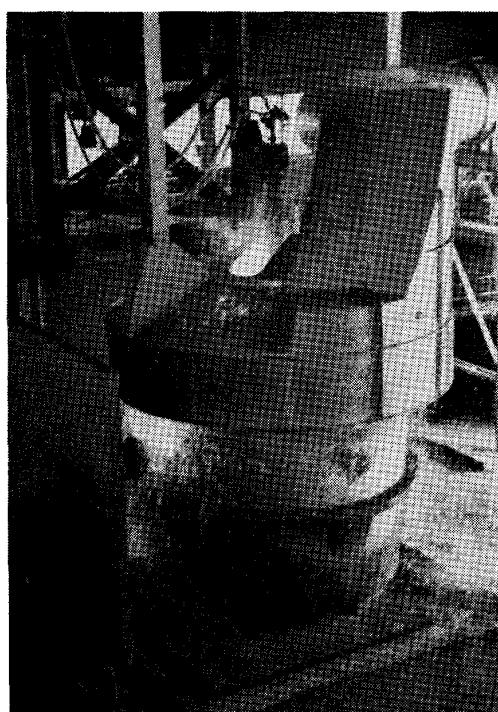


Photo. 1. View of ladle and hood during dephosphorization.

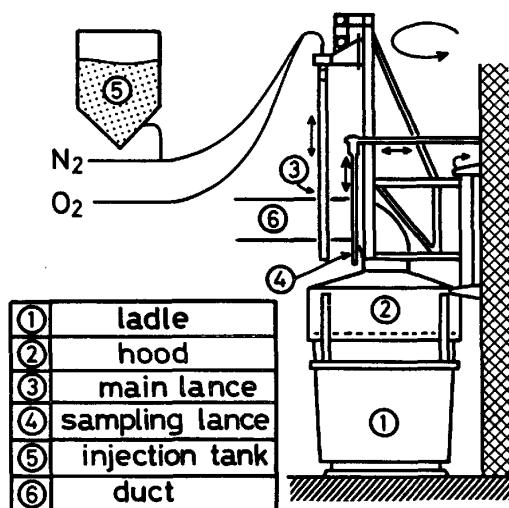


Fig. 1. Experimental set-up for dephosphorization.

Table 1. Changes of hot metal compositions and stoichiometric consumption ratio of oxygen.

No	C (%)		Si (%)		Mn (%)		P (%)		Ti (%)		Enriched oxygen ratio (%)
	initial	final	initial	final	initial	final	initial	final	initial	final	
1	4.50 50.2 (%)	4.48 0	0.13 24.2 (%)	0	0.36 2.3 (%)	0.31 0	0.129 20.0 (%)	0.034 0	0.03 3.3 (%)	0	0
2	4.48 50.3 (%)	4.24 0	0.15 27.0 (%)	0	0.31 2.2 (%)	0.26 0	0.142 21.3 (%)	0.037 0	0.03 2.1 (%)	0.01 0	0
3	4.50 59.5 (%)	4.13 0	0.14 19.3 (%)	0	0.32 3.4 (%)	0.22 0	0.115 13.6 (%)	0.028 0	0.04 3.3 (%)	0 0	24
4	4.48 37.3 (%)	4.32 0	0.17 34.0 (%)	0	0.36 6.6 (%)	0.23 0	0.112 10.8 (%)	0.064 0	0.03 2.4 (%)	0.01 0	32

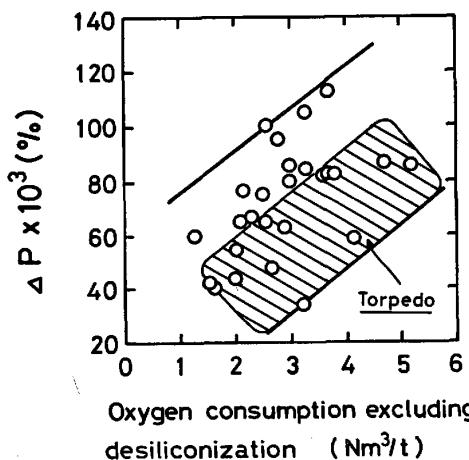


Fig. 2. Relationship between phosphorus change and oxygen consumption, where oxygen reacted with silicon in bath is excluded.

組成は(42% 鉄鉱石, 42%CaO, 16%CaF₂), でその平均粒径は200μである。フラックスはAl₂O₃-SiO₂系耐火物製逆T字型2孔ランス(30cmφ×6.4m)から溶銑中にインジェクションしたが、一部塩基度調整のためCaOを上置添加した。フラックス搬送ガスとして3~4Nm³/minの窒素を用い、酸素富化の場合には最大10Nm³/minの酸素をランス上端で混合し、フラックスと共にインジェクションした。

3. 結 果

脱りん処理結果をFig. 2に示す。消費酸素(鉄鉱石と吹き込み酸素の総和)のうち脱珪に消費される分を除いた酸素(以下脱珪外酸素と呼ぶ)量に対して脱りん量を示している。図中にはトピードによる脱りん処理で得られた結果の範囲も示した。脱りん量は脱珪外酸素量に比例して増加するが、同一の脱珪外酸素量であっても脱りん量にはばらつきがあり、この要因を明確にする必要がある。

3.1 富化酸素の影響

脱りん処理前後の成分変化の例とそれに消費した酸素

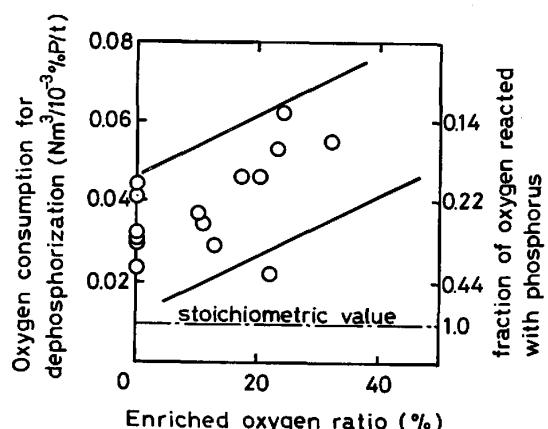


Fig. 3. Enriched oxygen ratio vs. oxygen needed for dephosphorization of 0.001%.

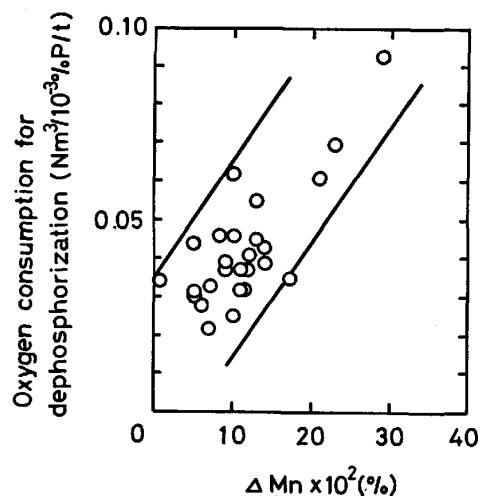


Fig. 4. Influence of manganese drop on total oxygen needed for dephosphorization of 0.001%.

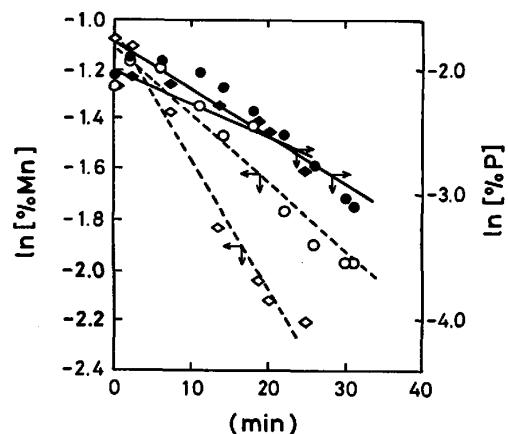


Fig. 5. Treatment time vs. semi-logarithmic plots of phosphorus and manganese contents.

割合を Table 1 に示す。酸素の内 40~60% が脱炭に、10~20% が脱りんに、2~7% が脱マンガンに消費される。酸素富化比率の増加とともに脱りんに消費される酸素の割合が減少し、脱マンガンに消費される酸素の割合が増加する傾向がみられ、供給する酸素の形態が脱

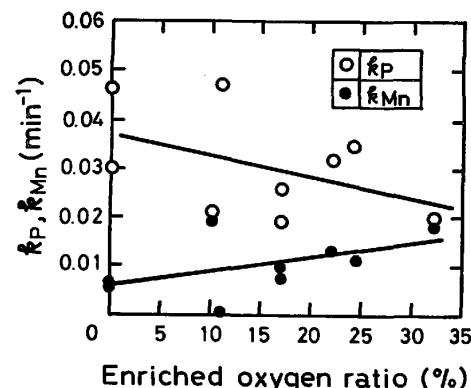


Fig. 6. Relationships between apparent rate constants (k_p , k_{M_p}) and enriched oxygen ratio.

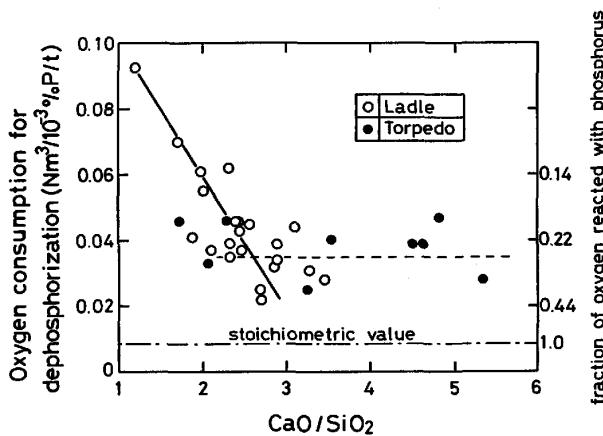


Fig. 7. Relation between slag basicity and total oxygen needed for dephosphorization of 0.001%.

りん効率に影響を与えていた。

脱りん効率の差を明確に表す指標として脱りん酸素原単位を次のように定義し、使用する。

脱りん酸素原単位 ($Nm^3/4[\%P] \cdot 10^3 \cdot t$)

$\equiv 1 \times 10^{-3}\%$ 脱りんする時に、溶銑 1 t 当たりに供給された酸素量

Fig. 3 に酸素富化率 (吹き込み酸素/総酸素 × 100) と脱りん酸素原単位との関係を示す。脱りん酸素原単位は酸素富化率に比例して増加する。すなわち酸素は鉄鉱石などに比べて、脱りん効率を低下させる。一方、Fig. 4 に示すように脱りん酸素原単位は脱マンガン量に比例して増加しており、りんとマンガンの挙動は密接に関係している。

脱りん処理時のりん、マンガンの反応は Fig. 5 に示すように一次反応として整理できるので、次の速度式を用いて検討する。

$$\frac{d[\% \text{Mn}]}{dt} = -k_{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

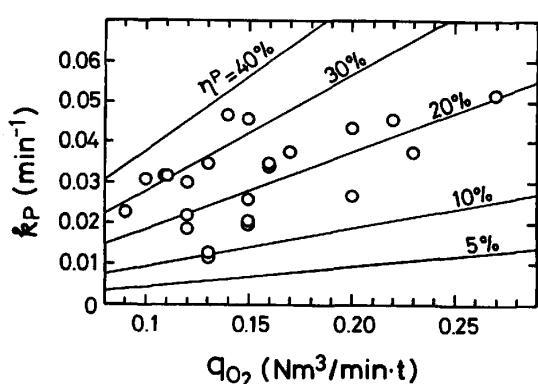


Fig. 8. Relationship between feeding rate of oxygen and apparent rate constant.

ここで, k_i : 成分 i の見掛けの速度定数 (min^{-1}),

Fig. 6 に酸素富化比率と脱りん、脱マンガン反応の見掛けの速度定数 k_p , k_{Mn} との関係を示す。酸素富化比率の増加とともに k_p は減少し, k_{Mn} が増加している。

3・2 スラグ塩基度の影響

りん、マンガン挙動はスラグ塩基度にも影響されると考えて、トップスラグの塩基度と脱りん反応について調査した。

Fig. 7 に脱りん酸素原単位とスラグ塩基度の関係を示す。図中には取鍋とトピードによる結果をあわせて示してある。脱りん酸素原単位はスラグ塩基度とともに減少し、塩基度が 3 以上で一定値となる。これらから脱りん効率を上げるためにスラグ塩基度を 3 度にして脱りん処理を行うのが望ましいことがわかる。

3・3 送酸速度の影響

脱りん処理を実操業へ適用するには迅速処理に留意せねばならない。処理時間の短縮をはかるため、送酸速度(フランクス供給速度)と脱りん速度の関係を調査した。

酸素の供給速度と速度定数 k_p の関係を Fig. 8 に示す。酸素供給速度の増加とともに、脱りん速度は大きくなるが脱りん効率 (η^P) はほぼ 10~40% の範囲にある。酸素は主に酸化鉄で供給したので酸素供給速度の増加はフランクス供給速度の増加を意味しており、フランクス供給速度の増加により処理時間短縮の可能性がある。本実験ではフランクスの供給速度は最大で 2 kg/min·t であったが、それ以上ではスピッティング現象、鍋の揺動現象が発生した。フランクス供給速度の増加は安定した処理の妨げとなるのでその対策が必要である。

4. 考察

脱りん反応をスラグ-メタル間での物質移動律速と考えると、その速度式は次式で与えられる。

$$\frac{d [\% P]}{dt} = \frac{A}{V} \bar{K} \left\{ [\% P] - \frac{(\% P)}{L_p} \right\} \quad \dots\dots (3)$$

ここで \bar{K} : 総括物質移動係数 (cm/min), A : 界面積 (cm²)

V : 溶銑体積 (cm³), L_p : りん分配比 (%P)/[%P],

(3)式から明らかなように脱りん速度は A/V , \bar{K} , L_p に依存して変化する。これらを変える因子として、フランクス粒度、供給速度、反応容器形状、反応機構に差を生じさせる供給酸素の形態、反応界面近傍での物質移動を支配する浴の攪拌強度、温度、フランクス種類、スラグ組成、他元素との相互反応などがある。

このように脱りん反応に影響を及ぼす因子は数多い。以下においては、今回の取鍋実験データに加えて、当社で行つた LD, Q-BOP および K-BOP (上底吹き複合転炉)などのデータを統一的に解析するが、これらに限れば、主たる変動因子はフランクス供給速度、酸素源の形態、攪拌強度、スラグ塩基度、りんとマンガンの反応などである。

4・1 脱りん反応と脱マンガン反応

脱りん反応は同時に起る他の元素の反応によって影響される。岩崎ら²¹⁾は溶銑処理温度におけるスラグ-メタル間のりんの分配を調べ、溶鋼精錬で得られた脱りん平衡式を外挿しても溶銑脱りんには適用できないこと、溶銑とスラグ界面の酸素ボテンシャルは溶銑中の炭素ではなく、スラグ中 FeO によって支配されていると報告している。しかし、著者らが行つた取鍋による脱りん実験ではスラグ中の酸化鉄量と脱りん挙動との間には明瞭な関係が見られなかつた。これは脱りん剤として添加した鉄鉱石の一部が未反応のままスラグ中に残留したためと考えられる。E. SCHÜRMANN ら²²⁾はマンガンの存在により、脱りん反応が抑制されることを明らかにし、実際の精錬ではりん-マンガンの相互反応を考えなければならないと述べている。

4・2 酸素形態による影響

本研究において、酸素は酸化鉄に比べてマンガンを優先的に酸化し、脱りん反応を抑制した。この理由について検討する。

酸素インジェクションの場合にはカルシウム-フェライトの生成と平行してマンガンの酸化があり、酸素は脱りん以外にも消費される。一方鉄鉱石などをインジェクションすると直接カルシウム-フェライトを生成しりんと反応することができる。T. GARE ら²³⁾は含酸化鉄スラグによる溶銑滴の脱炭を調査し、マンガンは脱炭にほとんど影響しないがりんは自身が酸化するために脱炭を

遅滞すると報告している。このように酸化鉄とマンガンの反応はりんに比べて遅く、酸化鉄のインジェクションではマンガンの酸化割合は少ない。

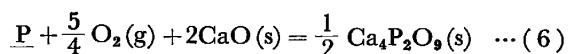
これは次のような考え方で説明できる。ここでは脱りん、脱マンガン速度は次式のように自由エネルギー変化に比例すると仮定する。

$$k_p \propto \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad \dots \dots \dots (4)$$

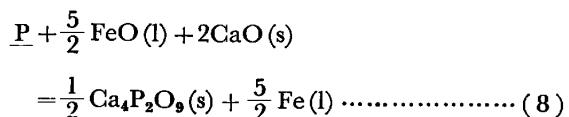
$$k_{Mn} \propto \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで R : 気体定数 (1.987 cal/mol·K), T : 絶対温度 (K),

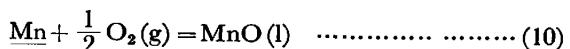
りん、マンガンと酸素、 $\text{FeO}(l)$ との反応の自由エネルギー変化は次のように与えられる。



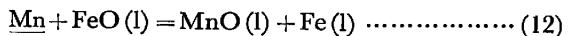
$$\Delta G^\circ (\text{cal/mol}) = -244\,550 + 74.45T \quad \dots \dots \dots (7)$$



$$\Delta G^\circ (\text{cal/mol}) = -102\,300 + 41.40T \quad \dots \dots \dots (9)$$



$$\Delta G^\circ (\text{cal/mol}) = -97\,550 + 30.33T \quad \dots \dots \dots (11)$$



$$\Delta G^\circ (\text{cal/mol}) = -20\,458 + 9.32T \quad \dots \dots \dots (13)$$

(4), (5)式から 1600K における脱りん、脱マンガン速度の比を計算し、次の結果を得た。

(i) 酸素との反応の場合

$$\frac{\ln k_p}{\ln k_{Mn}} = 2.56 \quad \dots \dots \dots (14)$$

(ii) FeO との反応の場合

$$\frac{\ln k_p}{\ln k_{Mn}} = 3.27 \quad \dots \dots \dots (15)$$

k_p/k_{Mn} 比は酸素との反応より酸化鉄との反応の方がより大きく Fig. 6 で示した関係を定性的に説明することができる。

これまで、今回行つた取鍋脱りん処理結果についてのみ検討してきた。ここで当社が既に実施した各種プロセスの脱りん処理結果^{13)~15)}を用いて酸素の形態と脱りん反応の関係について検討する。

Fig. 9 に各プロセスにおける脱珪外酸素量と脱りん量の関係を示す。プロセス間で脱りんに使われる酸素量に差がある。

この違いは供給酸素の形態により生じていると考えて、重回帰計算により、脱りんに対する酸化鉄、上吹き酸素、底吹き酸素の寄与を求めた。その結果、次の回帰

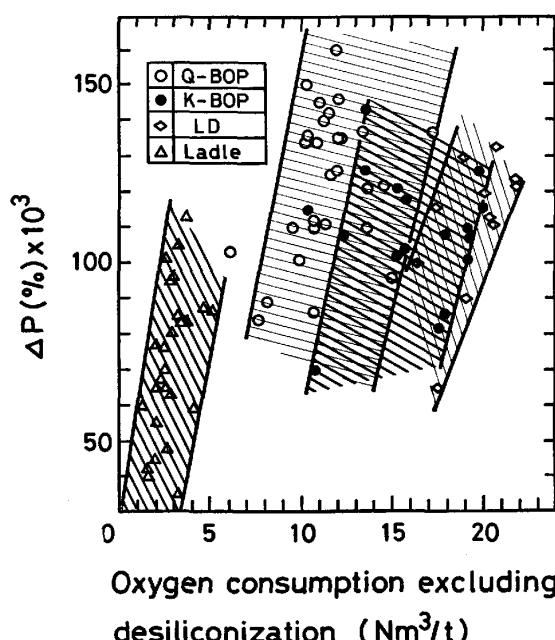


Fig. 9. Comparison among various process data of oxygen consumption excluding desiliconization vs. phosphorus drop.

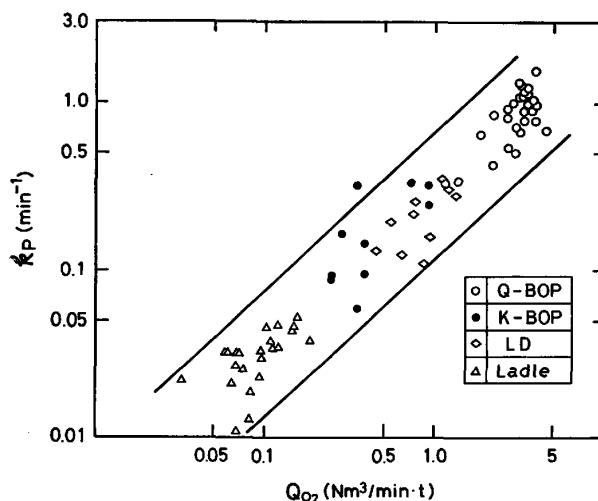


Fig. 10. Relationship of apparent rate constant, k_p and modified feeding rate of oxygen.

式を得た。

脱りん量 (% × 10³)

$$\begin{aligned} &= 46.44 + 86.4 \times \text{酸化鉄中酸素 (Nm}^3/\text{t}) \\ &+ 3.82 \times \text{底吹き酸素 (Nm}^3/\text{t}) \\ &+ 0.58 \times \text{上吹き酸素 (Nm}^3/\text{t}) \quad \dots \dots \dots (16) \\ &(R=0.764) \end{aligned}$$

これより酸化鉄中の酸素が脱りんに一番有効に作用し、次に底吹き酸素、上吹き酸素となることが明らかとなつた。なお、酸化鉄中の酸素として、上投入の鉄鉱石もインジェクションにおける鉄鉱石と同様に評価した。

Fig. 10 に送酸速度 Q_{O_2} と k_p の関係を示す。ここ

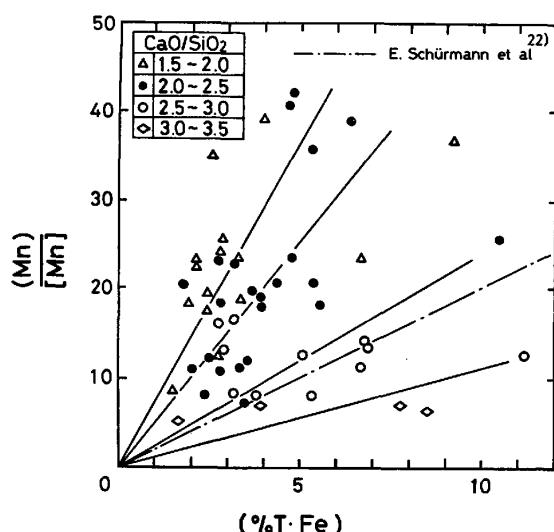


Fig. 11. Influence of (T.Fe) in slag on manganese distribution ratio.

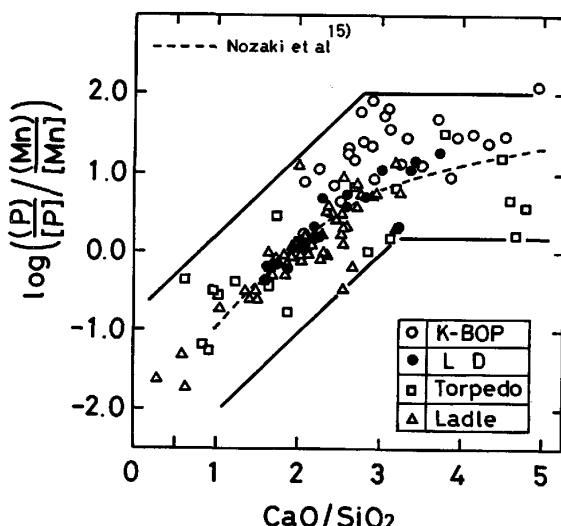


Fig. 12. Ratio of phosphorus distribution to that of manganese as function of slag basicity.

で Q_{O_2} は(19)式で得た係数から求めた比率で補正した送酸速度である。これらの係数を使用することによりプロセスの相違によらず同一基準で整理でき、送酸速度が $5 \text{ Nm}^3/\text{min} \cdot \text{t}$ までは送酸量に比例して脱りん速度も増加している。

4.3 スラグ塩基度

CaO による溶銑脱りん処理時のスラグ塩基度とりん分配の関係は中島ら²¹⁾、成田ら²⁴⁾、稻葉ら²⁵⁾、野崎²⁶⁾らによつて報告されており、いずれもスラグ塩基度が増加するといん分配は大きくなるとしている。

Fig. 11 に取鍋脱りん処理におけるマンガン分配とスラグ中 T.Fe の関係をスラグ塩基度で層別して示す。ばらつきがあるがマンガン分配はスラグ塩基度の増加とともに減少する。このばらつきは吹き込まれた鉄鉱石の

一部が未反応のままスラグにとりこまれたことにより生じたものと解釈される。図中には E. SCHÜRMANN²²⁾ が求めた関係を参考として示した。

脱りん反応を考える上でマンガンの反応を考慮する必要のあることはすでに述べた。りんとマンガンとの相互反応を次式で表す。



ここで [] は鉄中元素、() は酸化物を表す。

$$k = K \left(\frac{f_{(p)}}{f_{(Mn)}} \right) = \frac{(\% P)}{[\% P]} / \frac{(\% Mn)}{[\% Mn]} \quad \dots \dots \dots (18)$$

ここで K : 平衡定数, k : 見掛けの平衡定数, f : 活量係数

りん分配、マンガン分配はそれぞれスラグ塩基度に依存しているので見掛けの平衡定数 k もスラグ塩基度に依存すると考えられる。Fig. 12 に k と塩基度の関係を示す。すべての脱りんプロセスが同一領域で整理され塩基度が 3 までは塩基度の増加とともに k が増加し、3 以上で一定となる。このように溶銑脱りん処理では脱りん反応はスラグ塩基度と関係し、塩基度が高いほど脱マンガン反応が抑制され、脱りん反応が促進されることが明らかとなつた。これらから、脱りん酸素原単位が塩基度とともに減少し、塩基度が 3 以上で一定となる Fig. 7 の結果を説明することができる。野崎¹⁵⁾は底吹き転炉の脱りん平衡式にマンガンの項をとりいれ次の回帰式を求めている。

$$\log \frac{(\text{P})}{[\text{P}]} = \frac{10.773}{T} + 0.655 \log (\% \text{T.Fe}) \\ + 3.273 \log (\% \text{CaO}) + 1.133 \log (\% \text{MnO}) \\ - 0.822 \log [\% \text{Mn}] - 11.362 \dots \dots \dots \quad (19)$$

岩崎ら²¹⁾が述べたように(19)式を溶銑脱りんへ適用して

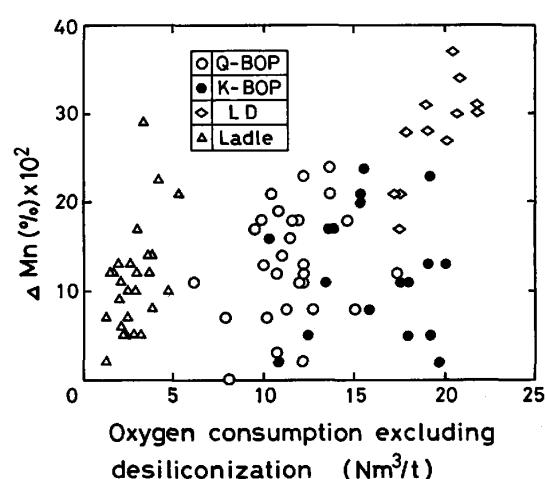


Fig. 13. Comparison among various process data of oxygen consumption excluding desiliconization vs. manganese drop.

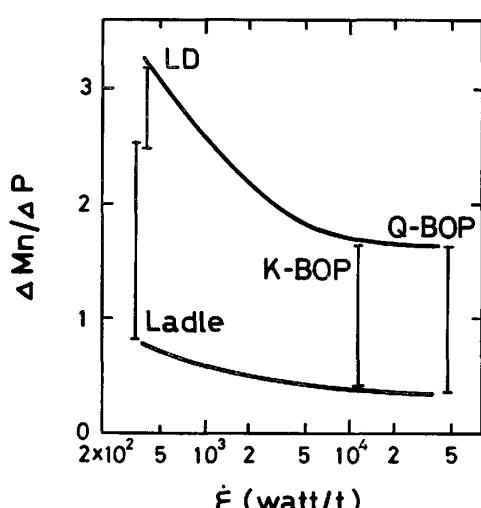


Fig. 14. Ratio of manganese drop to phosphorus drop as function of kinetic energy dissipation rate.

も実験結果との一致はみられなかつた。しかし、塩基度1での値を実験値と一致するようにパラメータを決め、 k と塩基度の関係を求めたところFig. 12中に示すように実験結果と良い対応がみられた。このように絶対値は異なるもののりん分配と塩基度の関係は溶鋼、溶銑とともに傾向を示している。

4.4攪拌エネルギー

取鍋以外のプロセスにおいては酸化剤の大部分は吹き込み酸素である。酸素を大量に使用するプロセスの脱マンガン挙動を明確にするため脱珪外酸素量と脱マンガン量の関係をFig. 13に示す。脱マンガン量は脱珪外酸素量に関係せず、各プロセスごとに分布している。底吹き転炉、上底吹き転炉の脱マンガン量は取鍋と同等であるが、上吹き転炉では他のプロセスに比べて脱マンガン量が多い。転炉精錬において、底吹き転炉、上底吹き転炉は上吹き転炉に比べて鋼浴の攪拌が大きいためマンガンの酸化損失が少ないことが知られている²⁷⁾。溶銑予備処理においても攪拌の強化により反応が改善されると考えられる。各プロセスの攪拌エネルギーを次式²⁸⁾により計算した。

底吹き転炉、取鍋の場合

$$\dot{\epsilon}(W/t) = \frac{28.5 \cdot Q^B \cdot T}{W} \log\left(1 + \frac{L}{1.48}\right) \dots\dots\dots (20)$$

上底吹き転炉の場合

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}(W/t) &= \frac{28.5 \cdot Q^B \cdot T}{W} \log\left(1 + \frac{L}{1.48}\right) \\ &+ \frac{0.0453 \cdot Q^T \cdot d \cdot u^2 \cdot \cos^2 \theta}{W \cdot \chi} \end{aligned} \dots\dots\dots (21)$$

上吹き転炉の場合

$$\dot{\epsilon}(W/t) = \frac{0.0453 \cdot Q^T \cdot d \cdot u^2 \cdot \cos^2 \theta}{W \cdot \chi} \dots\dots\dots (22)$$

ここで Q^B : 底吹きガス流量 (Nm^3/min), Q^T : 上吹きガス流量 (Nm^3/min), T : 温度(K), W : 溶銑量(t), L : 溶銑深さ(m), d : ノズル径(m), u : ノズル出ロガス速度 (m/s), θ : ノズル傾角($^\circ$), χ : ランス高さ(m)。

なお、取鍋の攪拌エネルギーの計算では L としてランス浸漬深さを用いた。

各処理プロセスの攪拌エネルギーと脱磷反応の関係をFig. 14に示す。脱りんと脱マンガンの割合をみるとため、縦軸に $\Delta Mn/\Delta P$ をとつている。酸化鉄を使用する取鍋では脱マンガン量が少ないので攪拌力とは関係なく $\Delta Mn/\Delta P$ は小さい。酸素を使用する上吹き転炉は攪拌力も取鍋と同程度に小さく、脱マンガン量が多いため $\Delta Mn/\Delta P$ が最大である。酸素を底吹きする底吹き転炉、上底吹き転炉では攪拌が激しいので $\Delta Mn/\Delta P$ は小さく脱磷効率が高い。特に短時間に多量の酸素をインジェクションする底吹きの効果が大きい。

これらの結果から望ましい脱りん処理プロセスは、処理時間も考慮するとフラックスインジェクション機能を有し、攪拌力の大きい底吹き転炉型のものとなる。また攪拌力の小さいプロセスで脱りん処理を行う場合には酸素富化は控えるべきである。またトップスラグの高塩基度化は脱りん効率を高めるのに有効である。

5. 結 言

取鍋を用いて 200 t 溶銑に CaO 系フラックスをインジェクションし、脱りん実験を行い、次のことを明らかにした。りんとマンガンの変化は密接に関連し反応が進行する。酸素インジェクションは鉄鉱石などに比べてマンガンを多く酸化し、脱りんへの寄与は少ない。

取鍋、上吹き転炉、上底吹き転炉、底吹き転炉の脱りん処理結果を解析し、脱りん処理に影響する因子は、酸化剤として供給する酸素の形態、トップスラグの塩基度、溶銑の攪拌強度の3つであることを明らかにした。回帰計算により求めた脱りんに対する酸化鉄中酸素、上吹き酸素、底吹き酸素の効果の比率は 1 : 0.067 : 0.442 であった。りん-マンガンの相互反応の見掛けの平衡定数はトップスラグの塩基度に比例して増加し、塩基度増加が脱りんを促進した。酸素を使用するプロセスの脱マンガン量は攪拌強度に依存し、攪拌の激しい上底吹き転炉、底吹き転炉では脱マンガン量が少なく、その結果脱りん効率を高めている。

文 献

- 1) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
 2) 丸川雄淨, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A 145
 3) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 60 (1980), A 141
 4) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
 5) 平原弘章, 丸川雄淨, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639
 6) 井上亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
 7) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡崎卓松尾享, 川見明: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1801
 8) 山広実留, 高島靖, 松永久, 有馬良士, 梅沢一誠, 殿村重彰: 鉄と鋼, 67 (1981), S 181
 9) 成田貴一, 牧野武久, 松本洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, 67 (1981), S 184
 10) 小野修二郎, 佐藤信吾, 井上隆, 名木稔, 木下和宏, 伊藤慶: 鉄と鋼, 68 (1982), S 967
 11) 中島啓之, 関博, 高崎義則, 盛田隆夫, 後藤裕規, 住田守弘: 鉄と鋼, 67 (1981), S 936
 12) 小沢三千晴, 岡野忍, 松野淳一, 野崎努, 大森尚, 橋林三: 鉄と鋼, 67 (1981), S 939
 13) 永井潤, 山本武美, 大森尚, 武英雄, 橋林三, 藤山寿郎: 鉄と鋼, 67 (1981), S 268
 14) 馬田一, 森下仁, 数士文夫, 今井卓雄, 三枝誠, 中西恭二: 鉄と鋼, 66 (1980), S 730
 15) 野崎努, 中西恭二, 森下仁, 山田純夫, 数士文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1737
 16) 拜田治, 竹内秀次, 野崎努, 江見俊彦, 数士文夫: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1744
 17) 金子敏行, 溝口庄三, 古川光興, 山田耕司, 足立生司, 大野剛正: 鉄と鋼, 67 (1981), S 933
 18) 金子敏行, 溝口庄三: 鉄と鋼, 68 (1982), S 963
 19) 桑原達朗, 稲葉東實, 吉田基樹, 金子敏行, 伊美哲生, 溝口庄三: 鉄と鋼, 68 (1982), S 964
 20) 尾野均, 榎井為則, 森久: 鉄と鋼, 67 (1981), S 964
 21) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
 22) E. SOHÜRMANN and N. BANNENBERG: Arch. Eisenhüttenwes., 52 (1981), p. 375
 23) T. GARE and G. S. F. HAZELDEAN: Ironmaking Steelmaking, 8 (1981), p. 169
 24) 成田貴一, 牧野武久, 松本洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, 67 (1981), S 185
 25) 稲葉東實, 吉田基樹, 金子敏行: 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部共催第50回学術講演討論会
 26) 野崎努, 竹内秀次, 原義明, 小沢三千晴: 同上
 27) K. NAKANISHI, K. SAITO, T. NOZAKI, Y. KATO, K. SUZUKI, and T. EMI: AIME 65th Steelmaking Conference Proceedings, 65 (1982), p. 101
 28) 中西恭二, 斎藤健志, 加藤嘉英, 仲村秀夫, 鈴木健一郎, 江見俊彦: 学振19委-No. 10303 (昭和55年9月)