

論文

強攪拌浴におけるクロム鉱石ペレットの溶融還元反応

藤田 正樹^{*}・片山 裕之^{*2}・桑原 正年^{*3}
斎藤 力^{*3}・石川 英毅^{*2}・梶岡 博幸^{*2}

Smelting Reduction of Chrome Ore Pellet in Stirred Bath

Masaki FUJITA, Hiroyuki KATAYAMA, Masatoshi KUWABARA,
Chikara SAITOU, Hidetake ISHIKAWA and Hiroyuki KAJIOKA

Synopsis:

Reduction behavior of partially reduced chrome ore pellet and other types of chrome ore pellet in a stirred bath was investigated by two experiments, the first one being a 70 kg scale one for fundamental understanding and the second one with 550 kg scale top and bottom blowing converter.

(1) The change of total chromium content in slag, (T.Cr) is expressed by the combination of the rate equation of the zeroth order and that of first order.

(2) Dissolved chromium content was estimated from analysis of state of chromium existence in slag. The change of (T. Cr) is expressed through all the region by following equation:

$$-\frac{d(T. Cr)}{dt} = K \cdot (\text{Dissolved chromium content in slag})$$

(3) When the value of (% MgO) + (% Al₂O₃) is higher than 45% at 1600°C, solution of chrome ore is disturbed by the formation of MgO·Al₂O₃ phase around chrome spinel.

(4) Slag foaming is prevented by sufficient amount of coke ($\frac{\text{coke}}{\text{slag}} \geq 10\text{wt\%}$) in top and bottom blowing converter.

(5) Soft blowing of oxygen, and sufficient amount of slag and coke enable the compatibility of high combustion ratio

$$\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}\right) : \text{Max. } > 0.8 \text{ of atmosphere and low chromium content in slag ((T. Cr) : 0.2-0.4\%).}$$

It is possible to promote stably the smelting reduction of chrome ore or pre-treated materials in top and bottom blowing converter, by utilizing the large amount of slag formed.

Key words: smelting reduction; ferro-chrome; chrome ore pellet; converter; top and bottom blowing; foaming.

1. 緒言

ステンレス鋼溶製時の主原料の一つである高炭素フェロクロムは、これまで低シャフト型電気製錬炉を用いて製造されてきた。もし、熱源として電力のかわりに石炭系燃料の燃焼熱を直接利用して、クロム鉱石あるいはその半還元物を溶融還元できれば、電気代が高い我が国においては従来法よりコスト的に有利になることが期待される。

電気製錬炉にかわりうる炉形式の一つとして、強攪拌によって還元反応を促進することに着目して上底吹転炉方式を考え、そのための基礎実験を行った。

クロム鉱石の還元反応については、これまで種々の研究結果^{1)~28)}が報告されているが、本報では「強攪拌と上底吹酸との組合せ」というプロセス条件下における

- (i) クロム酸化物の還元反応過程の解明
- (ii) 生成する多量のスラグ(鉱石中の脈石分に起因してスラグ生成量は 1.0~1.3 t/フェロクロム t に達する)

昭和 59 年 4 月・昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年学振 19 委員会第三分科会にて発表
昭和 61 年学振 19 委員会製鋼反応協議会にて発表 昭和 62 年 4 月 7 日受付 (Received Apr. 7, 1987)

* 日本重化学工業(株)技術部 (Ferro Alloy Div., Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.)

*2 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*3 新日本製鉄(株)製鋼研究センター (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

が製錬過程に及ぼす影響とその制御法（フォーミング（Foaming）抑制など）の検討に着目して行つた実験結果について述べる。

2. 実験方法

吹酸を行わない 70 kg 規模基礎実験は、Fig. 1 に示すように高周波誘導溶解炉を用いて行つた。炉底のポラスプラグから吹き込まれる Ar ガスで攪拌されている炭素飽和溶湯 ([Cr] : 3~60%) 上に半還元クロム鉱石ペレットなどのクロム原料、フラックス、コークスを投入して、以後のスラグ、メタルの成分挙動を調べた。な

お、スラグと耐火物の接触を断つために黒鉛筒を挿入している。

主要な試験条件を Table 1 に、クロム原料の成分分析値を Table 2 に示す。

吹酸を行う実験には、550 kg 規模の誘導保熱型装置²⁹⁾(Fig. 2) を用いた。別の溶解炉で溶製した約 500 kg の種湯をこの装置に移し温度調整した後、クロム鉱石ペレット、フラックス、コークスを一括投入して、以後のスラグ、メタルおよび炉内ガスの成分挙動を調べた。主な試験条件を Table 3 に示す。ただし、メタルの初期 Cr% は、実験設備上の制約から約 20% とした。

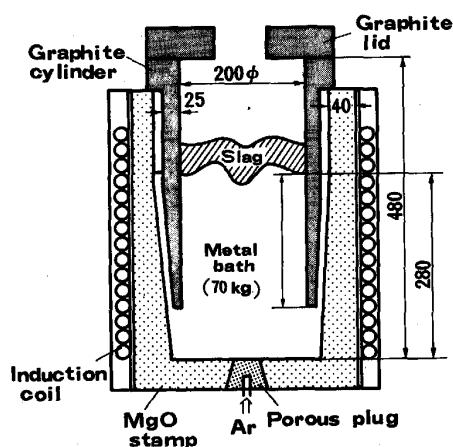


Fig. 1. Experimental apparatus (70 kg capacity).

Table 1. Experimental condition of chrome oxide reduction.

		Standard	Variation
Metal bath	Amount [%Cr] Temperature	70 kg 40% 1600°C	0~55% 1540~1650°C
Pellet	Sorts Amount $\frac{M. Cr}{T. Cr} \times 100$	Partially reduced pellet 6 kg 55%	C-bearing dry pellet, oxide pellet 6~15 kg 0%
Coke	Amount Size	500 g 5~10 mm	100~700 g
Slag composition	Al ₂ O ₃ % MgO% CaO/SiO ₂	17% 17% 1.0	15~30% 15~30% 0.2~1.7
Slag/Metal ratio (wt.)		0.08	0.02~0.15
Ar flow rate		6Nl/min	2~10Nl/min

Table 2. Composition of chrome ore pellets. (%)

	T. Cr	T. Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P	S	C	$\frac{M. Cr}{T. Cr} \times 100$	$\frac{M. Fe}{T. Fe} \times 100$
Pre-reduced pellet (standard)	30.3	16.9	1.2	10.3	13.5	11.8	0.015	0.371	6.0	55.8	88.6
C-bearing dry-pellet	23.4	13.1	1.1	8.1	9.8	9.6	0.017	0.292	15.5	—	—
Oxide pellet	29.9	15.6	1.1	7.3	11.8	13.3	0.005	0.098	—	—	—

Blend of chrome-ore : South African 46% Madagascar 25% Indian H/G 29%

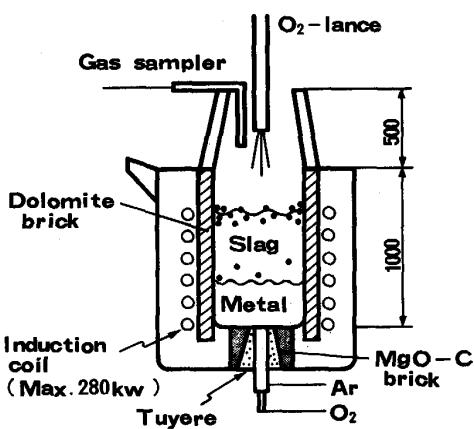


Fig. 2. Experimental apparatus (550 kg capacity).

Table 3. Experimental condition.

Metal	Amount Composition Temperature	550 kg Cr : 20% C : 7% ~1600°C
Slag	Amount Composition	200 kg Al ₂ O ₃ : 13~16% MgO : 28~32% CaO / SiO ₂ : 1.0
Pellet	Amount $\frac{M. Cr}{T. Cr} \times 100$	100 kg 55%
Coke	Amount Size	100~170 kg/hearth 15~25 mm
Top-blowing	Nozzle type Lance hight Oxygen	3 holes 600 mm 800 Nl/min
Bottom-blowing	Oxygen Argon	180 Nl/min 70 Nl/min

いずれの実験の場合にも、スラグ試料は鉄棒に付着させて採取し、粗碎して肉眼で識別できる異物(メタル粒やコークス粒)を除去した後、分析した。分析方法は、(T.Cr), (T.Fe), (SiO₂), (MgO), (Al₂O₃), (CaO)についてガラスピート・螢光X線法、(メタリックCr)と(メタリックFe)については酸溶解-原子吸光光度法である。なお、(T.Cr)の分析精度は絶対値として±0.05%以内である。このほかに銅ブロックをスラグ中に挿入して急冷、採取したスラグ試料は研磨して、反射および透過検鏡、EPMA, EDAXを用いて組織観察、成分濃度測定を行つた。メタル試料は金型で汲み取り、3mm以下に粗碎後、トップグラインダーで80メッシュ以下に粉碎し、[Cr], [Si]はアルカリ融解滴定法、[C]は電気伝導度法により分析した。

3. 実験結果

3.1 70kg規模基礎実験(吹酸なし)

スラグ中のT.Crの挙動は、次の二つの領域に分けて考えることができる(Fig. 3)。

(イ)第1期:ペレット投入直後の数分間を除き、(T.Cr)の変化が直線で近似でき、見かけ上、0次反応式:

$$-\frac{d(T.Cr)}{dt} = k_0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

で整理できる領域。

(ロ)第2期:見かけ上、1次反応式

$$\log \frac{(T.Cr) - (T.Cr)_f}{(T.Cr)_0 - (T.Cr)_f} = -k_1(t - t_0) \dots \dots \dots (2)$$

で整理できる領域。

ただし、(T.Cr)は時間tでのスラグ中のクロム濃度、(T.Cr)₀はt=t₀でのスラグ中のクロム濃度、(T.Cr)_fはペレット投入後70~80min経過して(T.Cr)の値が

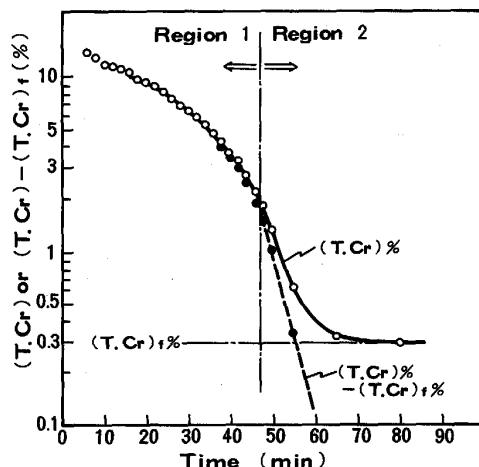


Fig. 3. Typical behaviour of chromium content in slag.

ほとんど変化しなくなつた時点でのスラグ中のクロム濃度で、見かけの平衡値に相当するもの、k₀とk₁はそれぞれ0次反応、1次反応の見かけの速度定数を示す。

見かけの平衡値:(T.Cr)_fは、コークスが共存している場合には、0.2~0.4%程度である。その中には0.1~0.2%のメタリックCrが含まれている。後者はスラグ試料中に認められる数μm径のメタル粒と対応している。したがつて、スラグ中に酸化物として平衡的に存在するクロム量は0.2~0.4%よりもさらに低いと考えられるが、ここでは到達可能なスラグ中の全クロム濃度という意味で、前記のような方法で求めた(T.Cr)_fの値を用いることとする。

(1), (2)式により求められた速度定数:k₀, k₁に及ぼす主要因の影響は次のとおりである。

(a)温度が高いほどk₀, k₁とも大きくなる。見かけの活性化エネルギーはそれぞれ73kcal/mol, 120kcal/molである。

(b)Fig. 4に示すように[Cr]≤20%では[%Cr]の増加とともにk₁は小さくなるが、[Cr]>20%ではほぼ一定となる。

(c)Fig. 5に示すように、スラグ量一定でコークス量をふやすとk₁は大きくなる。一方コークス量/スラグ量の比一定としてコークス量を増加させた場合はk₁はわずかに減少する。

クロム原料の形態を変えた場合の還元挙動をFig. 6に示す。内装炭ペレットでは予備還元有無の影響は小さい。酸化ペレットでは0次反応域のみ反応に遅れが認められた。

(T.Cr)として分析されたスラグ中のクロム分を形態別に分けた1例をFig. 7に示す。見かけ上0次反応として整理される領域(第1期)では、時間とともに減少

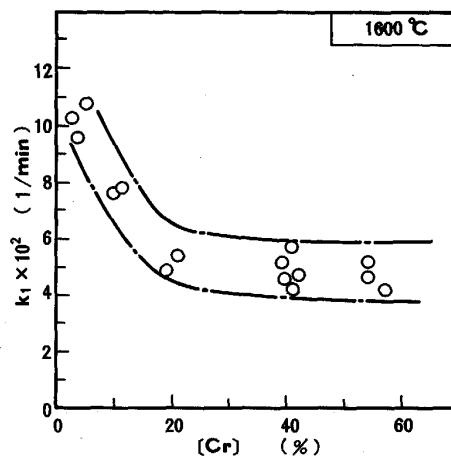


Fig. 4. Effect of chromium content of metal bath on the rate constant: k₁.

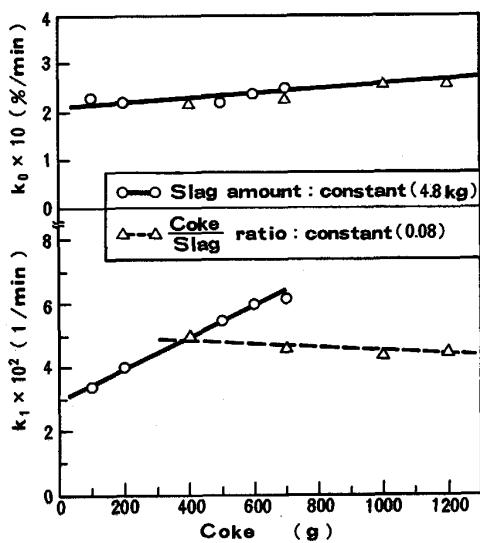


Fig. 5. Effect of amount of coke and slag on the rate constants (k_0, k_1).

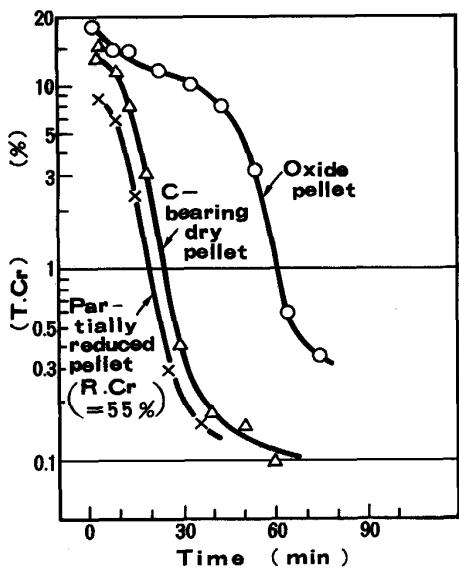


Fig. 6. Effect of the sort of chrome ore pellet on the behaviour of chromium content in slag.

するのはスピネル粒として存在するクロム分であり、シリケートスラグ中に溶存したクロム酸化物（以下では、スラグ中溶存クロムと呼ぶ）はほぼ一定に保たれている。一方、見かけ上1次反応として整理される領域（第2期）は、未溶解スピネル粒の量が少なくなつてから始まり、時間経過とともにスラグ中溶存クロム量が減少していく。したがつて、クロム還元挙動は全期間を通して(3)式であらわせることになる。

$$-\frac{d(T.Cr)}{dt} = K \cdot (\text{スラグ中溶存クロム量}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

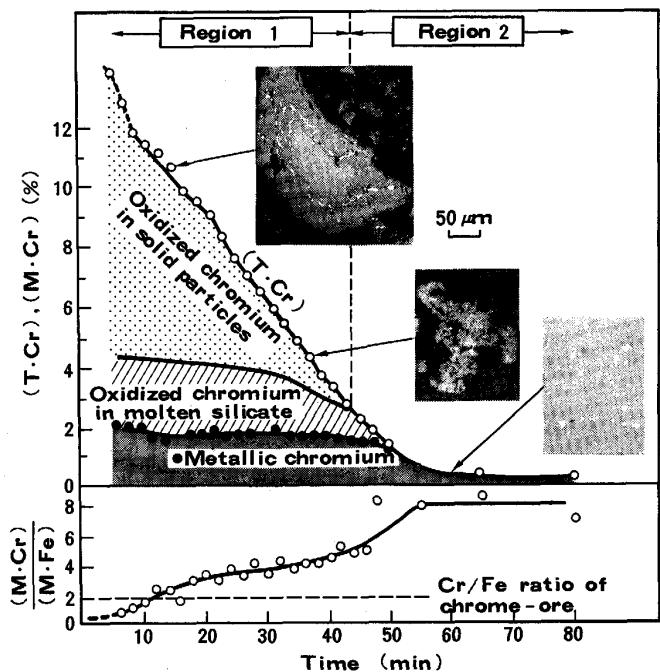


Fig. 7. Morphology of chromium in slag during reduction.

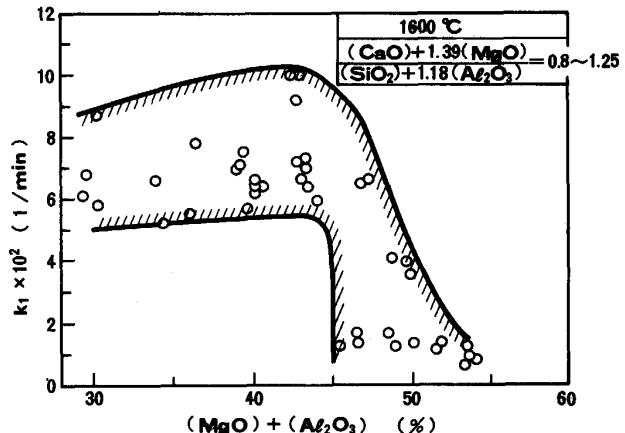
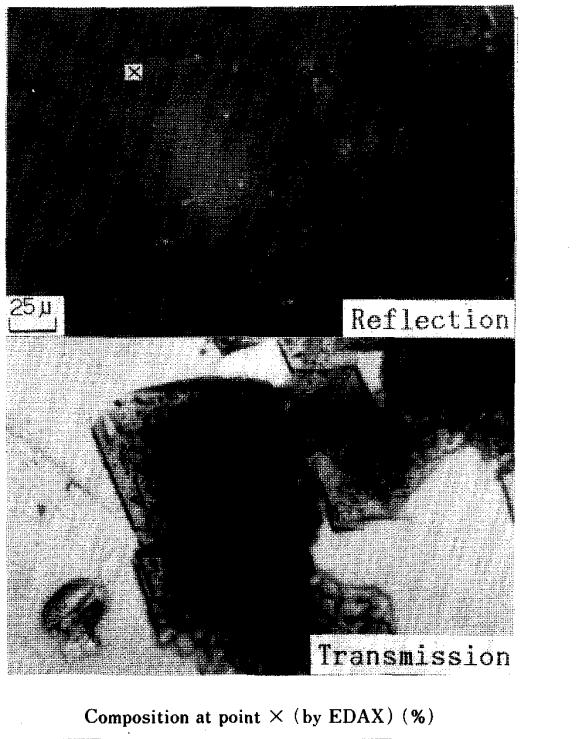


Fig. 8. Relationship between $(MgO) + (Al_2O_3)$ and the rate constant : k_1 .

なお、Fig. 7 の下段に、スラグ中に存在するメタル（還元反応によって生成し、まだ沈降していないもの）の成分の経時変化を示す。時間の経過とともに $(M.Cr)/(M.Fe)$ の比が大きくなつており、鉄に比してクロムの還元がおくれることがわかる。

スラグの各成分 (Al_2O_3, MgO, CaO, SiO_2) を変化させて速度定数 (k_1) におよぼす影響を調べたところ、Fig. 8 に示すように $(%MgO) + (%Al_2O_3)$ の値により整理できることができた。速度定数が小さい $(%MgO) + (%Al_2O_3) > 45\%$ ($1600^\circ C$ の場合) の領域では、時間が十分に経過した後でも、急冷されたスラグ試料中にク



Composition at point X (by EDAX) (%)

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO	TiO ₂
28.9	57.5	0.7	0.3	12.2	0.1	0.3

Photo. 1. Formation of MgO-Al₂O₃ phase around chrome spinel ((Al₂O₃)=25%, (MgO)=24%).

ロムスピネル粒が残存しており、かつ、その表層部に $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ 層が形成されているのが観察された (Photo. 1). なお、 $(\% \text{MgO}) + (\% \text{Al}_2\text{O}_3) \leq 45\%$ の領域で、 k_1 とスラグの粘度の間に

の関係がある。ただし、粘度の値としては 1500°C での測定値³⁰⁾ を用いている。

このように、スラグ組成は

- (i) クロムスピネルの溶解のしやすさ
 - (ii) スラグの粘度

の二つを通して速度定数に影響をおよぼしている。

3・2 550 kg 規模上底吹酸実験

多量のスラグが存在している場合、スラグのフォーミング (Foaming) 状況は炉内に共存するコークス量の影響を顕著に受ける (Fig. 9). コークス/スラグ重量比が 0.1 以上の時は、スラグ層の見かけのかさ比重 (まき込まれているコークス粒も含む) は 2.0~2.2 で、実質的にフォーミングはおこしておらず、スラグ状況は安定している。コークス量がそれ以下に減少すると徐々にスラグはフォーミング気味になり、特にコークス量がゼロに近づくと激しくフォーミングすることが観察された。

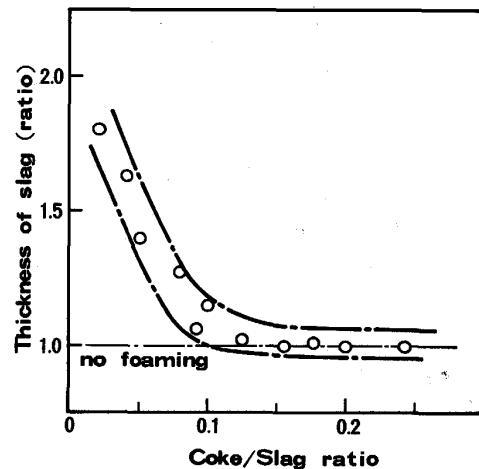


Fig. 9. Effect of coke/slag ratio on slag foaming.

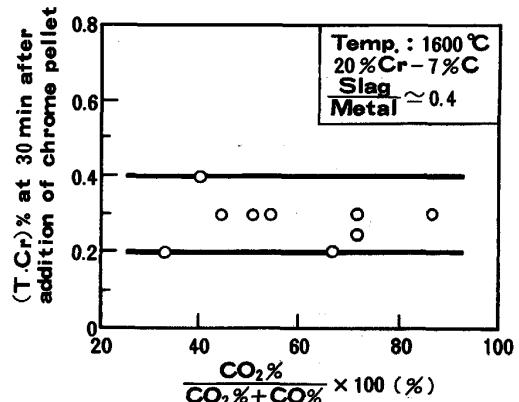


Fig. 10. Effect of combustion ratio of CO on the chromium content in slag.

min における (T. Cr) と炉内ガスの二次燃焼率
 $(\frac{CO_2}{CO+CO_2} \times 100\%)$ の関係を示す。次の 2 条件
 (i) スラグ量が十分に多いこと

(ii) コークスが共存していること
が満足されていると、二次燃焼率には関係なく (T.Cr)
は 0.2~0.4% という、吹酸なしの基礎実験で得られた
レベルとほぼ同一の、低い値が得られている

なお、スラグ量が少ないと、飛散したメタルが壁に付着し成長する現象（いわゆる、地金付き）が見られるが、スラグ量が多くなると全く地金付きを生じない。これは、底吹ガスによつて飛散したメタルスプラッシュが溶融スラグ層内で減速されてしまい、雰囲気中にとび出さないことを伺せる。このように強攪拌されているメタルが、コークスが共存する多量スラグによつて雰囲気およびソフトブローされる上吹酸素ジェットから安定して遮断されていることが、Fig. 10 に示したように (T, Cr) を低くできた理由と考えられる。

Fig. 10 は、クロム鉱石ペレット（半還元）添加後 30

4. 考察

4.1 クロム鉱石の溶融還元反応機構

鉱石中のクロム分は、難溶性のクロムスピネル：
 $(\text{FeO}, \text{MgO}) \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ として存在する。これが
 還元されてメタル浴に移るまでの過程は Fig. 11 のよう
 に考えられる。

まず、クロムスピネルの溶解過程(I)については、 $(\% \text{MgO}) + (\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ の値が大きな影響を及ぼすことを Fig. 10 で示した。溶融スラグ中でクロムスピネル粒の表層部から Fe, ついで Cr の溶出や還元がおこるが

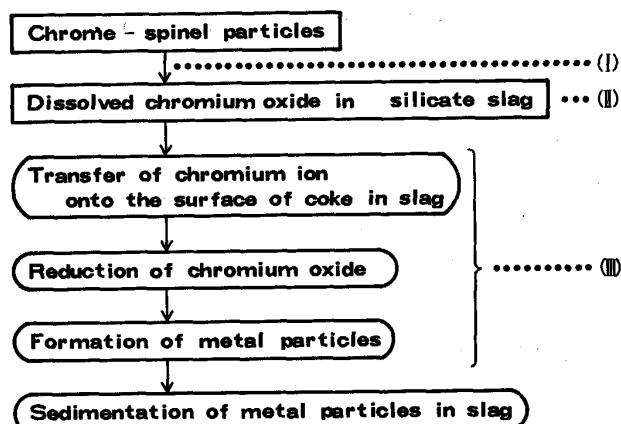


Fig. 11. Steps of smelting reduction of chrome ore.

	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	SiO_2 (%)	Liquidus temperature
A	15	13	35	35	1400 °C
B	20	15	35	24	1500 °C
C	22	18	34	26	1560 °C

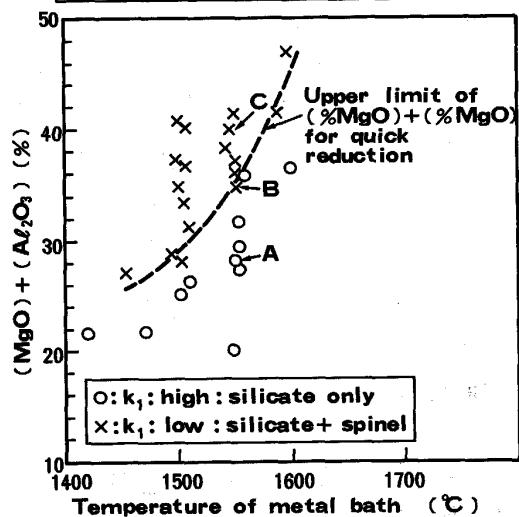


Fig. 12. Influence of temperature and slag composition on slag morphology and the rate constant : k_1 .

(Fig. 7), $(\% \text{MgO}) + (\% \text{Al}_2\text{O}_3)$ の値が高いとスピネル中の MgO , Al_2O_3 の溶解が遅れ、結果的にクロムスピネルの溶解が阻害される。これは、固相還元過程で片山ら¹⁰⁾が見出している「 MgO 濃縮層形成による還元反応遅滞現象」と本質的には同一と推定される。

実験温度を変えて (%MgO) + (%Al₂O₃) の許容上限値を調べた結果、1600°C では約 45%，1550°C では約 35%，1500°C では約 29% であることがわかつた (Fig. 12). そのスラグ組成と液相線温度を図上部に示した。これは、MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO 4 元系状態図³¹⁾ より読み取った値で、MgO·Al₂O₃ が析出する温度を意味している。この実験条件ではスラグ層中に Fig. 13 に示すような温度勾配があつたことを考慮すると、クロムスピネルの溶解が阻害されるかどうかは、スラグ組成と温度の関係が MgO·Al₂O₃ の析出をおこす条件であつたか否かに依存するといえる。

次に、(3)式によつてクロム還元速度を決定する重要な要因であるスラグ中溶存クロム量(II)は、以下に示す三つの要因の組合せによつてきまる。

- (i) 溶融スラグのクロム酸化物溶解度
 - (ii) クロムスピネルの溶解速度
 - (iii) スラグ中溶存クロムの減少速度 (すなわち、クロム還元速度)

スラグ中のクロム酸化物溶解度については森田ら²⁵⁾が系統的な研究を行つている。そのデータから本研究で対象としたスラグ組成での溶解度を推定すると、溶存クロム量として1~2%となる。

クロムスピネルの溶解速度(ii)が、スラグ中溶存クロムの減少速度(iii)に比して十分に大であれば、スラグ中

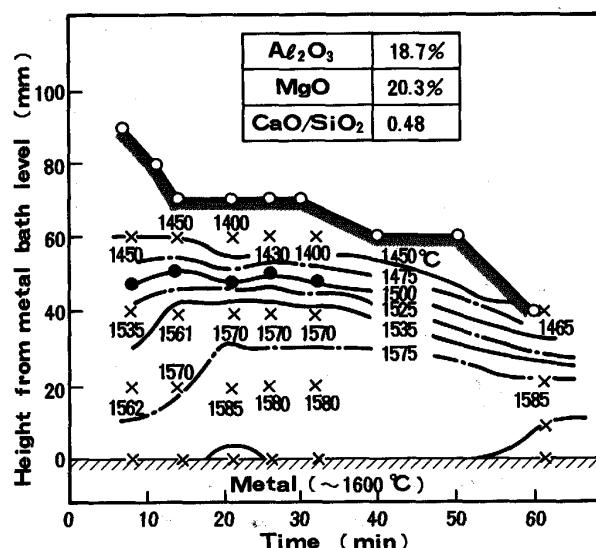


Fig. 13. Temperature gradient in slag.

溶存クロム量はクロム酸化物溶解度(*i*)にはほぼ等しくなるが、実際には

(スラグ中溶存クロム量) < (クロム酸化物溶解度) の状態で反応が進行しているはずである。溶解しうるクロムスピネルが多量に存在する時期では、還元反応によつて減少したスラグ中溶存クロムが直ちにクロムスピネルの溶解によつて補われるので、スラグ中溶存クロム量はほぼ一定に保たれる。その結果、クロム還元挙動は(3)式により0次反応式で近似されることになる。一方、クロムスピネル量が減少したり、あるいは残つているクロムスピネルがPhoto. 1に示したように溶けにくい状態になつている場合には、還元によつて減少するスラグ中溶存クロム量をクロムスピネルの溶解によつて補うことが追いつかなくなり、溶存クロム量が時間とともに減少し、反応は1次反応として近似されるようになる。

0 次反応域での速度定数 : k_0 と、1 次反応域での速度定数 : k_1 は、スラグ中溶存クロム量がほぼ一定に保たれる最小の (T. Cr) 量 : $(T. Cr)^*_{min}$ を用いると、

$$k_0 \approx 2.3 k_1 [(\text{T}, \text{Cr})^*_{min} - (\text{T}, \text{Cr})_f] \quad \dots\dots (5)$$

で結びつけられる。この $(T, Cr)^*_{min}$ の値は前記(i)～(iii)の要因の組合せによってきまるので、種々の実験条件に対して一定であるとは限らない。しかし、70 kg 規模試験で得られた k_0 と k_1 の値の間には

の関係があることから、 $(T \cdot Cr)^*_{min}$ の値は $\pm 17\%$ の範囲内ではほぼ一定と考えられる。

クロム酸化物の還元反応がおこる場所(Ⅲ)について
は、Fig. 14 より、 $[Cr] > 20\%$ では主としてコークス
などの炭材と溶融スラグの界面であると推定される。し
たがつて、攪拌を強化することは、スラグ側の拡散境膜
層を薄くするとともに、スラグ中に巻き込まれる炭材量

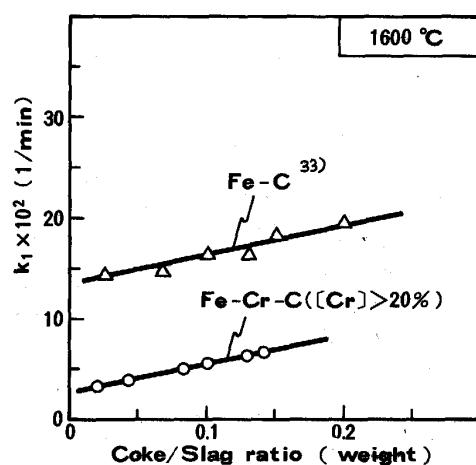


Fig. 14. Influence of coke/slag ratio on the rate constant : k_1 .

をふやして接触界面積をひろげることによって還元反応を促進する。

以上のように、クロム酸化物の溶融還元反応の律速段階になりうるものとしては

(イ) クロムスピネルの溶解過程

(口)スラグ中溶存クロムの移動および還元反応過程
および、本研究の実験条件では明瞭になつてないが、
(ハ)還元反応熱の供給過程

の三つが考えられる。実際の工程では、条件によって(イ)～(ハ)のいずれか、あるいはそれらの組合せによって、還元反応速度が決定されることになる。

4・2 スラグフォーミングの抑制

クロム鉱石には多量の脈石分が含まれている。さらに、クロムスピネル溶解のために石灰などのフラックスを添加する必要があることから、生成するスラグ量は 1.1~1.3 t スラグ/t-メタルと多くならざるを得ない。もし、このスラグがフォーミングをおこすとすれば操業が不安定になることが懸念された。しかし、コークスが共存していれば、 $[Cr] > 20\%$ ではほとんどフォーミングをおこさないことがわかつた (Fig. 12)。

上記のような条件下ではフォーミングをおこさない理由としては、次のようなことがあげられる。

(i) 還元反応（すなわち、COガス発生反応）が主としてスラグ中のコーチクス粒表面でおこるため、発生したガスがスラグから抜けやすいこと。

(ii) 生成したスラグ自体が組成的にフォーミングしにくいこと

クロム鉱石の脈石分である MgO , Al_2O_3 の影響で相対的に ($\% SiO_2$) が低下して表面張力が大きくなっているので、スラグはフォーミングはしにくく³²⁾

なお、[%Cr] が 20% より低くなると、徐々にフォーミングしやすくなる。それを抑制するには、Fig. 9 に示したよりも多量のコークスを共存させることが必要になる。

5. 附 と め

70 kg 規模基礎実験および 550 kg 規模上底吹酸実験により、クロム鉱石ペレット（主として半還元ペレット）の溶融還元挙動と、その時に生成する多量スラグの影響について調べた。

(1) クロム酸化物の溶融還元挙動は、見かけ上0次反応域と1次反応域の組合せとして整理できる。各領域の速度定数： k_0 , k_1 に及ぼす諸条件の影響を明らかにした。

(2)スラグ中のクロムの存在形態を分析することによ

り、溶融還元反応は全期間を通して

$$-\frac{d(T.Cr)}{dt} = K \cdot (\text{スラグ中溶存クロム量})$$

.....(3)

であらわせることを示した。スラグ中溶存クロム量は、スラグのクロム酸化物溶解度、クロムスピネルの溶解速度およびクロム酸化物還元速度の組合せとしてくる。

(3) (%MgO) + (%Al₂O₃) > 45% (1600°C の場合) だと、クロムスピネルの溶解が MgO·Al₂O₃ 層の形成によって阻害されるため、還元速度が小さくなる。

(4) $[Cr] > 20\%$ では、クロム酸化物の還元反応は主としてコークスなどの炭材とスラグの界面でおこる。したがつて、 $[Cr] > 20\%$ では速度定数などの溶融還元挙動はほぼ一定となる。

(5) [Cr] > 20% では、多量スラグ共存下で上底吹酸しても、コークス重量/スラグ重量 > 0.1 の条件が満足されている限り、スラグはフォーミングをおこさず炉況は安定している。

(6) 多量のスラグが存在していること、上吹酸素がソフトブローされること、およびコークスが共存していることの3条件が満足されていると、炉内ガスの二次燃焼率を高めること (Max. 80% 以上) と、スラグ中 T. Cr を 0.2~0.4% までに下げることを両立させることができる。

以上のように、クロム鉱石あるいはその半還元物を溶融還元する時に生成する多量クラグを利用して、上底吹酸・攪拌条件下で安定してクロム酸化物の還元を進めることができることを明らかにした。

本研究をまとめるにあたって、東京大学工学部金属工学科佐野信雄教授と、東北大学選鉱製錬研究所徳田昌則教授から有益な示唆と御指導をいただきました。

文 献

- 1) A. N. MOROZOV, S. S. LISNYAK and A. M. BELIKOV: Stal 2 Feb. (1963), p. 119
 2) N. A. BARCZA, P. R. JOCHENS and D. D. HOWAT: Electric Furnace Proceedings (1971), p. 88
 3) V. Ya. BELOGUROV, L. M. IZRAILEV, V. S. KUDRYAVTSEV, V. V. PONOMARENKO and S. A. PCHELKIN: Steel in the USSR Jul. (1972), p. 511

31) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking (1965), p. 130 [Addison-Wesley].
 32) 平田 浩, 松尾充高, 片山裕之, 石川英毅, 梶岡博幸, 德光直樹: 鉄と鋼, 72 (1986), S 971
 33) 平田 浩, 松尾充高, 片山裕之, 石川英毅, 梶岡博幸, 德光直樹: 鉄と鋼, 72 (1986), S 970