

Desulphurization Treatment of Hot Metal
in Torpedo Car

中戸 参

Hakaru Nakato

鉄鋼研究所 銑鋼プロセス研究部水島銑鋼研究室 主任研究員(課長)・工博



相沢 完二

Kanji Aizawa

水島製鉄所 設備部設計室 主査(掛長)



松谷 淳

Atsushi Matsutani

水島製鉄所 製鋼部製鋼技術室



佐藤 道夫

Michio Sato

水島製鉄所 製鋼部製鋼技術室



高柴 信元

Nobuyoshi Takashiba

水島製鉄所 設備部設計室 主査(課長)



藤井 徹也

Tetsuya Fujii

鉄鋼研究所 銑鋼プロセス研究部 水島銑鋼研究室長(部長補)・工博

要旨

脱りん後の溶銑にソーダ灰をインジェクションすることを特徴とする当社のトピードカーにおける溶銑の脱硫処理プロセスに関して、ソーダ灰原単位と予備処理コストの低減を目的として行った50 kg 溶銑を用いた実験による速度論的検討、水島製鉄所予備処理センターでのソーダ灰の脱硫反応効率向上実験、ソーダ灰ダストの再利用プロセスの確立について述べた。脱硫反応はソーダ灰浮上時のトランジトリー反応の寄与が大きい。ソーダ灰の反応効率向上にはランス1本当りのインジェクション速度の減少、気泡共存域へのインジェクション、先端らせんランスの使用が有効である。ソーダ灰ダストを新たに製作したディスペンサーにより未処理で直接に再利用するプロセスを確立した。

Synopsis:

Desulphurization process in Kawasaki Steel Corp. which has been characterized by soda ash injection into molten pig iron after dephosphorization with CaO-based flux in torpedo car is investigated in regard to the following subjects to reduce the soda ash consumption and resulting cost for hot metal pretreatment. Reaction kinetics is studied by use of 50-kg molten pig iron in laboratory. Desulphurization rate of molten pig iron is affected significantly by transitory reaction during floating of the injected soda ash to the surface of molten pig iron. Desulphurization efficiency of the injected soda ash increase with the decrease of injection rate per lance, the injection into two-phase region of gas bubbles with molten pig iron, and the injection by use of the lance with a spiral tip. Reutilization process of the soda ash dust discharged from the hot metal pretreatment has been established by the installation of an originally designed system for injecting the dust into the desulphurization treatment.

1 緒 言

精錬機能の最適分化による高純度綱量産体制の確立を目指した水島製鉄所の溶銑予備処理設備は1985年3月に稼働し、低りん鋼の溶製と精錬コストの削減に大きく寄与してきた¹⁾。さらに、一般鋼への予備処理溶銑の適用拡大を図るべく、全量予備処理を目的とした設備増強を行い1988年10月に完成した。水島製鉄所の溶銑予備処理プロセスは、低りん・低硫溶銑を用いた転炉吹錬に対応するため、脱珪後と脱りん・脱硫後のスラグを除滓する除滓センターの設置、トピードクリーニングセンターでのトピードクリーニング体制の確立、脱りん用固体酸化物の高速吹込みおよびソーダ灰による脱硫処理を特徴としている²⁻⁵⁾。

ソーダ灰を用いた溶銑脱りん並びに同時脱りん・脱硫に関する工業化の研究は数多く行われており⁶⁻¹⁵⁾、これらの研究成果に関して

は井上と水波¹⁶⁾、井上ら¹⁷⁾の報告に詳しい。しかしながら、処理コストおよび耐火物寿命の点からライム系フラックスを用いた脱りん、脱硫処理をしのぐに至っていない¹⁸⁾。一方、当社ではソーダ灰が比較的低い溶銑温度でも高い脱硫能を有する点に着目し、ソーダ灰のインジェクション方式によるトピードカー内容銑脱硫を水島および千葉両製鉄所で工程化した。

本報では、ソーダ灰インジェクションによる溶銑脱硫の速度論的検討、操業改善効果とソーダ灰の脱硫反応効率向上対策について述べる。

* 平成2年5月8日原稿受付

2 ソーダ灰インジェクションによる溶鉄脱硫の速度論的検討

2.1 実験方法

脱硫速度に及ぼす溶鉄温度と、インジェクション条件の影響を明らかにするため、脱りん後を想定して目標組成が C/4.20, Si/0.03, Mn/0.10, P/0.020, S/0.030 (重量%) の溶鉄 50 kg を高周波誘導溶解炉にて溶製し、小型インジェクター (回転フィーダー方式、容量 10 l) を用いて L 型ランスにより溶鉄中にソーダ灰をインジェクションした。浴深は 200 mm, L 型ランスは内径 8 mm で、浸漬深さは 100 mm である。実験条件を Table 1 に示す。実験に用いたソーダ灰は Na_2CO_3 が 99.2%, 平均粒径 100 μm のライト灰である。インジェクション終了後の溶鉄を保持してガス吹込みのみを行い、脱硫速度を調べる実験も併せて行った。

Table 1 Experimental conditions used in desulphurization of molten pig iron by soda ash injection

Metal temp.	($^{\circ}\text{C}$)	1 215~1 360
Injection rate	(g/min)	52~184
Injection time	(min)	2.5~10
Injection gas		N_2 or Air (30 Nl/min)
Metal weight	(kg)	50
Total amount of soda ash	(g)	500

2.2 実験結果

2.2.1 溶鉄温度の影響

インジェクション速度 104~120 g/min, 搬送ガス N_2 での S 濃度変化を Fig. 1 に示す。インジェクション時の脱硫速度は 1 215 $^{\circ}\text{C}$ では低下するが、1 270~1 360 $^{\circ}\text{C}$ の範囲ではほぼ等しく、温度依存性が認められないのが特徴である。

2.2.2 インジェクション速度の影響

溶鉄温度 1 270 $^{\circ}\text{C}$, 搬送ガス N_2 での S 濃度変化を Fig. 2 に示す。インジェクション時の脱硫速度はインジェクション速度に依存する。インジェクション速度が 184 g/min では、52 あるいは 102 g/min に比べて、同じソーダ灰原単位での脱硫量が減少した。インジェクション速度が増すにつれて、インジェクション終了時の脱硫率とソーダ灰の脱硫反応効率 η_s は Fig. 3 に示すように低下した。

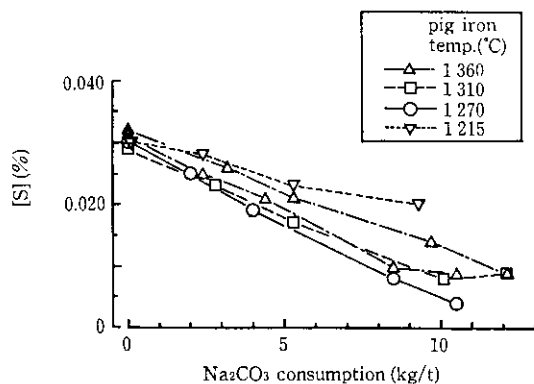


Fig. 1 Effect of temperature on desulphurization rate of molten pig iron

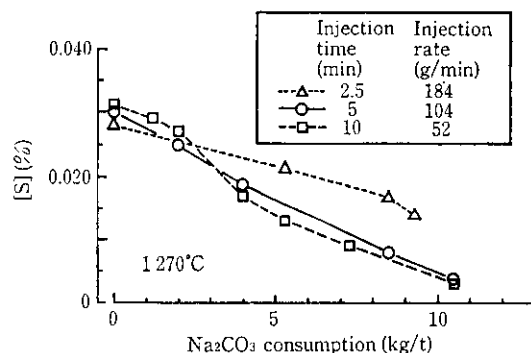


Fig. 2 Effect of soda ash injection rate on desulphurization of molten pig iron

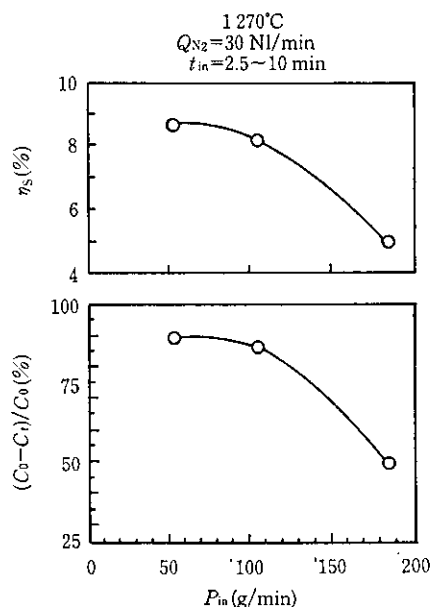


Fig. 3 Effect of soda ash injection rate on desulphurization efficiency of soda and desulphurization ratio of molten pig iron

Fig. 3 で C_0 は初期 S 濃度, C_t は時間 t での S 濃度, Q_{N_2} は搬送 N_2 ガス流量, t_{in} はインジェクション時間を表す。

2.2.3 搬送ガス種の影響

搬送ガスに N_2 を用いた方が Air を用いた場合に比べて脱硫速度、インジェクション終了時の脱硫率とソーダ灰の脱硫反応効率のいずれもやや優れるが著しい差はない。

2.3 ソーダ灰による溶鉄脱硫の速度論的検討

Ohguchi and Robertson¹⁹⁾によれば、インジェクション脱硫における総括反応速度は、permanent-contact reaction および transitory reaction の速度の和として (1) 式で表される。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = K_p \left\{ [\%S] - \frac{(\%S)}{L} \right\} + P_{\text{in}} \frac{(\%S)_{\text{pow.e}}}{W_m} \quad \dots (1)$$

$$K_p \equiv A_p k_p / V_m$$

ここで、

$[\%S]$: 時間 t における溶鉄中の S 濃度 (%)

$(\%S)$: スラグ相中の S 濃度 (%)

$(\%S)_{\text{pow.e}}$: トップスラグ中に溶融する直前のフラックス粒子の S 濃度 (%)

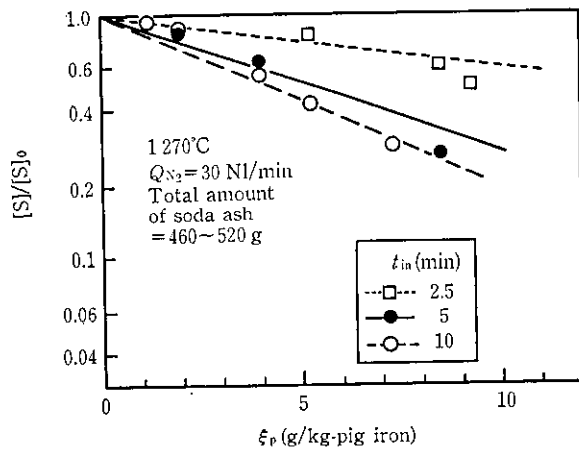


Fig. 4 Relation between soda ash consumption and desulphurization ratio of molten pig iron

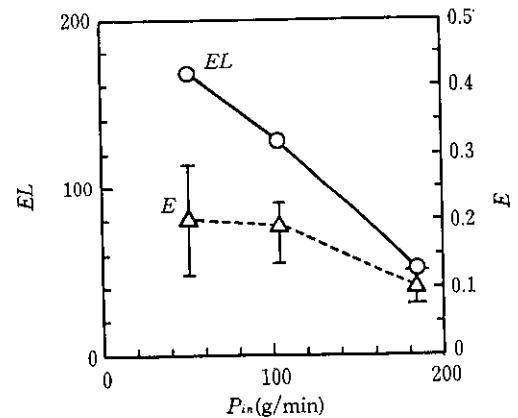


Fig. 5 Effect of soda ash injection rate on parameter for efficiency of transitory reaction

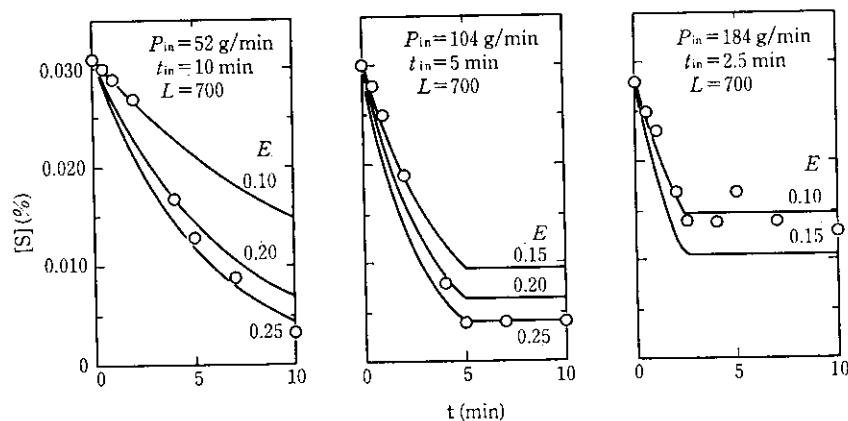


Fig. 6 Calculated desulphurization curves with time compared with observed values

P_{in} : ソーダ灰のインジェクション速度 (kg/s)

W_m : 溶鉄の重量 (kg)

t : 時間 (s)

A_p : permanent-contact reaction の反応界面積 (m^2)

k_p : permanent-contact reaction の反応速度定数 (1/s)

V_m : 溶鉄の体積 (m^3)

L : 重量分率比で表した S の平衡分配係数

インジェクションされたソーダ灰粒子が S で飽和しておらず十分に脱硫能を有する場合 ($(\%S) < (\%S)_{sat.}$) には, transitory reaction の脱硫速度式は次の (2), (3) 式のように表される。

$$\frac{[S]}{[S]_0} = \exp\left(-\frac{P_{in}EL}{W_m}t\right) \quad (2)$$

$$= \exp(-\varepsilon_p EL) \quad (3)$$

ここで,

$[S]_0$: 溶鉄中の初期 S 濃度 (%)

E : transitory 反応の効率を表すパラメータ

ε_p : 単位溶鉄重量当りのソーダ灰使用量

(3) 式は $[S]/[S]_0$ の対数と ε_p の間に直線関係が成り立つことを示している。ソーダ灰のインジェクション速度のみを 52~184 g/min の範囲で変えた実験結果について (3) 式の関係を示したのが Fig. 4 である。Fig. 4 の勾配より求めた EL の値と P_{in} の関係を Fig. 5 に示す。 P_{in} が増すにしたがい EL の値は低下する。ソーダ灰インジェクション終了直後のスラグと溶鉄の分析結果から得られた分配係数 $L=700$ を用い、 E をパラメータとして溶鉄中 S 濃度の

時間変化を計算し実測値と比較した。Fig. 6 に示すように、 $P_{in}=52\sim184$ g/min、インジェクション時間 $t_{in}=2.5\sim10$ min に変えても $E=0.10\sim0.25$ に取ればソーダ灰インジェクションによる脱硫挙動 (実測値○印) を transitory reaction のみでシミュレート可能である。Fig. 6 から求めた E と P_{in} の関係を Fig. 5 に併せて示した。 P_{in} が増すにしたがい E は小さくなる。 $P_{in}=52$ g/min の場合、特に脱硫初期に $E=0.10$ と中期以降の $E=0.20\sim0.25$ に比べて E が小さな値となるが、 P_{in} が小さく S 濃度が高い場合には、インジェクションされたソーダ灰が sulphide で飽和していることが理由として考えられる。このように、本実験条件下ではソーダ灰浮上時の脱硫反応が支配的であり、インジェクションされたソーダ灰粒子の溶鉄中での分散状態に関係している。インジェクション時の脱硫速度に及ぼす溶鉄温度の影響が小さいのは、transitory reaction が主であることによる。

3 トピードカーでのソーダ灰インジェクションによる溶鉄脱硫の反応効率に及ぼす操作条件の影響

3.1 ランス浸漬深さ、溶鉄量の影響

前報¹⁾で詳述したように、水島製鉄所では従来の脱りん・脱硫同時処理を行う方法から脱りん処理期と脱硫処理期に分離する方法に変更し、予備処理コストの著しい低減、処理後 P および S 濃度の中

率向上などの成果を取めた。最近、目標 $S \leq 0.003\%$ の低硫溶銑の要望が増加しつつあり、なお一層のソーダ灰脱硫反応率向上が必要である。

3.1.1 ランス浸漬深さの影響

1/10のトビード水モデル実験装置(水量 67 l, 水深 250 mm)を用いてトビード内水浴の混合状況に及ぼすランス浸漬深さの影響を調べた。トレーサーとして塩化ナトリウム水溶液をトビード模型の側端部から添加して、もう一方の側端部のトレーサー濃度を電気伝導度の変化として測定し、これより水浴の均一混合時間 τ を求めた。内径 5 mm の斜め吹きインジェクションのガス流量 112 l/min, スラッグを想定した浴面の流動パラフィン量 5 および 10 l の条件で、ランス浸漬深さを 30~220 mm (トビード底面からの距離 $H_M = 220 \sim 30$ mm) の範囲で変えた。 τ に及ぼす H_M の影響を Fig. 7 に示す。 τ は H_M によって著しく変化し、(4) 式の関係がある。

$$\log \tau \propto H_M \dots \dots \dots (4)$$

トビード内容銑の攪拌と混合を促進するには、ランスをトビード底部耐火物面近くの深い位置に浸漬する必要がある。

ソーダ灰粒子の比表面積を a (m^2/kg)、溶銑中の浮上速度を u_0 (m/s)、ランス浸漬深さ(ランス吐出口から湯面までの距離)を H

(m) とすれば、脱硫反応界面積 A (m^2) は近似的に (5) 式で表される。 A を増すには H を大きく取るとよい。

$$A = C_1 P_{in} a H / u_0 \dots \dots \dots (5)$$

C_1 : 定数

水島製鉄所の溶銑予備処理センターにて、ソーダ灰インジェクション速度 80~100 kg/min, 搬送ガス流量 13 Nm^3/min , トビードカー内容銑重量 180~210 t の条件でランスのストロークを変えてソーダ灰の脱硫反応効率に及ぼすランス浸漬深さの影響を調べた。浸漬ランスのストロークを 5.1 m (トビード底部の耐火物面より約 0.7 m) から 5.4 m 以上に増してインジェクションを行うと、Fig. 8 に示すように、平均約 3% の脱硫反応効率向上が認められた。Fig. 8 で示した平均 S 濃度 $S_{av.}$ (%) は脱りん処理前の S 濃度と脱硫処理後の S 濃度の算術平均値である。

3.1.2 溶銑量の影響

ソーダ灰インジェクション速度 60~80 kg/min, 搬送ガス流量 10~13 Nm^3/min , ランスストローク 5.0~5.2 m の条件でソーダ灰の脱硫反応効率に及ぼす溶銑量の影響を調べた。溶銑量が増すと、Fig. 9 に示すように脱硫反応効率 η_s が向上し、 $S_{av.} = 0.015 \pm 0.003\%$ の範囲で η_s (%) と溶銑重量 W_m (t) の間に次の回帰式が得られた。

$$\eta_s = -2.227 + 0.0587 W_m \quad (n=36, r=0.65) \dots \dots \dots (6)$$

本実験条件では W_m を増すと H が大きくなるだけでなく、溶銑の攪拌が強くなり、ソーダ灰粒子の溶銑中での分散の促進と滞留時間

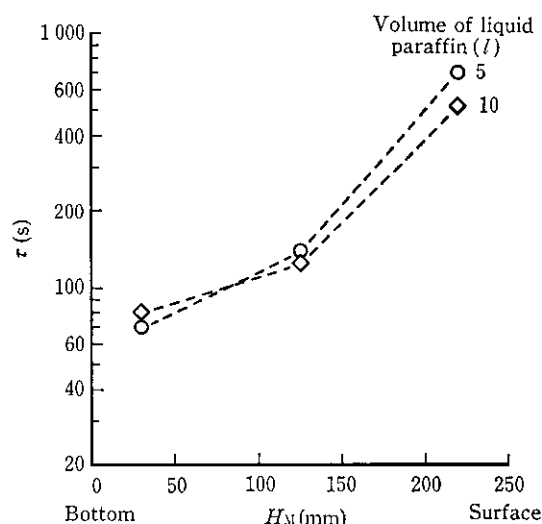


Fig. 7 Effect of submerged depth of injection lance in molten pig iron on perfect mixing time

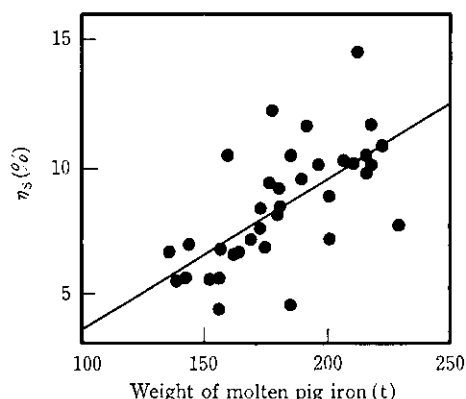


Fig. 9 Effect of molten pig iron weight on desulphurization efficiency of injected soda ash

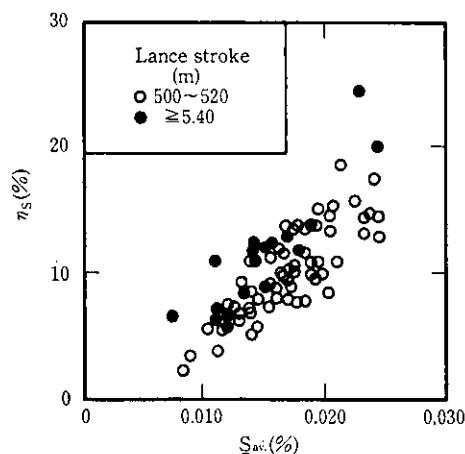


Fig. 8 Effect of submerged depth of injection lance on desulphurization efficiency of injected soda ash

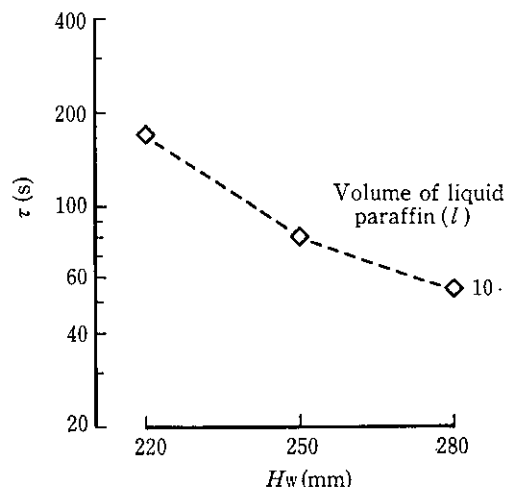


Fig. 10 Effect of bath depth in torpedo car on perfect mixing time of NaCl solution

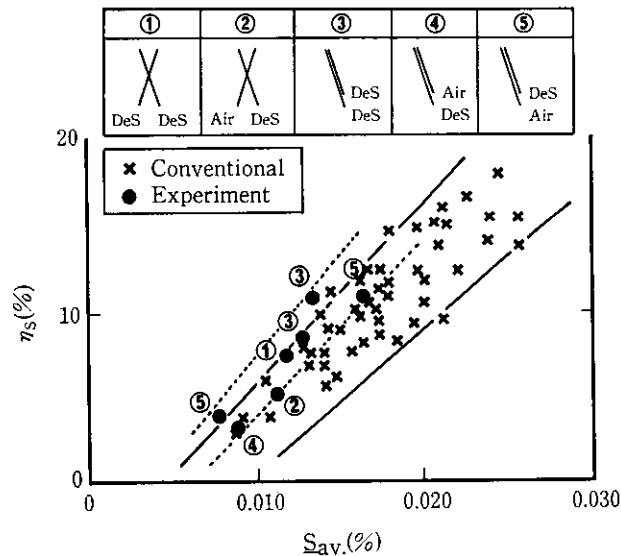


Fig. 11 Effect of injection condition by submerged lance on desulphurization efficiency of soda ash

の増加が図られたので脱硫反応効率が向上したと考えられる。3.1.1で述べたトビード水モデル実験装置を用いて水量を変化させて浴深を220~280 mmの範囲で変化させ、均一混合時間に及ぼす影響を調べた。ランスはトビード底面から30 mmに固定し、浴面の流動パラフィン量は10 lとした。に及ぼす浴深 H_w の影響を Fig. 10に示す。 H_w が増すと τ は減少する傾向が認められる。これは、インジェクションされたガスの体積膨張と浮上によるエネルギーに加えて、トビードの場合には周壁面への衝突によって生じた反転流も浴の攪拌に寄与しているためと考えられる。

ランス浸漬深さの改善（ランスストローク5.4 m以上）と溶鉄重量の増大（195 t以上）を図ることにより、ソーダ灰原単位が約1 kg/t 減少した。

3.2 ソーダ灰インジェクション条件の影響

ソーダ灰による脱硫反応効率は10%前後であり、改善の余地が残されている。ここでは、2本のインジェクションランスを用いた実験および先端形状を改善した粉体高分散ランスによる実験の結果を述べる。

3.2.1 交叉ランス、2段ランスの影響

水島製鉄所予備処理センターに容量3 Nm³のディスペンサーを仮設し、工程とは別系統のソーダ灰インジェクションを可能とした。この設備を併用して次のような実験を行った。

実験①：交叉状に浸漬した2本のランスを用い、ソーダ灰を2分割してインジェクションする（1本のランス当りのインジェクション速度を現工程の1/2とする）。

実験②：交叉状に浸漬した2本のランスを用い、1本のランスからソーダ灰を他の1本のランスから空気をインジェクションする。

実験③：同じ方向に2段に浸漬したランスを用い、ソーダ灰を2分割してインジェクションする（1本のランス当りのインジェクション速度を現工程の1/2とする）。

実験④：同じ方向に2段に浸漬したランスを用い、下段からソーダ灰を、上段から空気をインジェクションする。

実験⑤：同じ方向に2段に浸漬したランスを用い、下段から空気を、上段からソーダ灰をインジェクションする。

①と③はソーダ灰インジェクション速度の減少、②は溶鉄の攪拌の強化、④はソーダ灰の溶鉄中への分散、⑤は気泡を含む領域へのソーダ灰のインジェクションによる分散²⁰⁾を目的としたものである。交叉状ランスのトビードへの浸漬角度は水平面に対して70度、左右同角度で対称とした。新たに設置した工程とは別系統のインジェクションランス（補助ランス）は、工程ランスに比べて浸漬深さが約400 mm浅い。他の実験条件を揃えてインジェクション条件の影響を調べた結果を Fig. 11に示す。ソーダ灰を分割してインジェクションする方法（①および③、インジェクション速度80 kg/min × 1本→40 kg/min × 2本）、および気泡を含む領域へインジェクションする方法（⑤）は脱硫反応効率が向上する傾向が認められる。

3.2.2 先端らせんランスの影響

ランスの先端300 mmに厚さ約3 mmのらせん状仕切り板を挿入したインジェクションランス（先端らせんランス）を試作した。浸漬ランスのストローク、トビードカーの溶鉄量、ソーダ灰のインジェクション速度を揃えて、通常のランスを用いた場合と先端らせんランスを用いた場合を比較した。先端らせんランスの脱硫反応効率は工程ランスに比べて平均3%向上した。ランスの先端吐出口近くにらせん状仕切り板を挿入すると、ランス内を通るソーダ灰に遠心力を与えるので、ソーダ灰の搬送空気気泡からの分離と溶鉄中への分散が促進されたと考えられる。この先端らせんランスはさらに実験を継続中である。

4 ソーダ灰ダストの有効利用

4.1 ソーダ灰ダストの発生状況とその特性

水島製鉄所の溶鉄予備処理では生石灰と焼結返し鉱を用いて脱りんし、その後ソーダ灰で脱硫を行う。脱硫処理時のソーダ灰バランスを Fig. 12に示す。用いたソーダ灰の28%が蒸発によって失われている²¹⁾。乾式集塵機で捕集されたダストは、その化学組成を Table 2に示すように、約60%のNa₂CO₃を含んでいる。X線回折の結果、Na₂CO₃・H₂OとNa₂CO₃の形で存在していることが明らかになった。集塵ガスは間接冷却している²²⁾ので水分は1%未満である。このダストは1 μm以下の微細な粒子と針状結晶から構

From de-Si slag 5%	
Injected soda ash 95%	Other 37%
	De-Si 5%
	De-S 11%
	De-P 19%
	Vaporization 28%
Input	Output

Fig. 12 Mass balance of soda ash in hot metal pretreatment

Table 2 Chemical compositions of exhaust dust during hot metal pretreatment

(wt. %)					
Na ₂ CO ₃	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	H ₂ O
61.3	24.6	6.7	4.8	1.1	0.22

成されており、かさ比重は 0.22~0.24 と非常に小さい。また、圧密されやすく吸湿しやすい。水分が増すと固化する。このようにソーダ灰ダストは取扱いに注意を要するだけでなく、産業廃棄物として処分する場合にも輸送、発塵防止に多大の労力と費用を要する。

4.2 ソーダ灰ダストの有効利用プロセス

4.1 で述べたソーダ灰バランスから明らかなように、蒸発によるダスト発生率が高く、かつダスト中の Na₂CO₃ 濃度も高いのでダスト処理費用の低減、ソーダ灰の回収を目的にダストの有効利用技術を開発した。

4.2.1 ソーダ灰ダスト利用法の検討

50 kg 高周波誘導溶解炉で上置き法によってソーダ灰ダストの脱

硫能を調べた結果、ソーダ灰純分当りの脱硫率は未使用ソーダ灰と同等であることがわかった。

ソーダ灰ダストを乾燥、造粒などの処理をしたのちに溶鉄脱硫剤として再利用する方法²³⁾が知られている。水島製鉄所では、より低コストで再利用するために、ソーダ灰ダストを未処理のままを使用することを検討した。

ソーダ灰ダストは微細で若干の加圧によって容易に圧密するので、ディスペンサー内で棚吊り状態となり、安定した粉体輸送およびインジェクションができないことが実験の結果明らかになった。この問題を解決するために種々の検討を行った。

4.2.2 ソーダ灰ダストの再利用プロセス

ソーダ灰ダストの再利用プロセスの概要を Fig. 13 に示す。ダストの吸湿、圧密、凝集および付着を防ぐ工夫のほか、ダスト捕集後すみやかに抜き取ってインジェクションすることにより未処理のまままで使用することを可能にした。特徴は以下のとおりである。

- (1) 間接冷却方式のガスクーラーの導入によって排ガス冷却時の水分混入を防止し、冷風ガス量を制御してダストの過冷却を防止した。
- (2) 貯蔵中の冷却、凝集および付着を防ぐため貯蔵ホッパーは設置せずインジェクションの直前に集塵機から抜き取り、直接タンクに運び入れる方法とした。
- (3) インジェクションタンクはソーダ灰ダストに適したものを新規に設計、製作し集塵機械側に設置した。
- (4) ダストの集塵機からの抜き取りと輸送は空気輸送方式とし、抜き取りからインジェクションまでの運転を全自動化した。

4.3 ソーダ灰ダストを用いたインジェクション脱硫

予備処理センターで行ったトビードカーでのソーダ灰ダストを用いた脱硫実験結果を Fig. 14 に示す。ソーダ灰ダストの添加量はソーダ灰純分に換算しているが、Fig. 14 から明らかなように、集塵機で捕集したソーダ灰ダストはバラツキが大きいもののソーダ灰と同等の脱硫率が得られ、低硫域でも十分脱硫できることがわかった。

本プロセスは 1990 年 7 月に稼働し、予備処理コストの低減に寄与している。

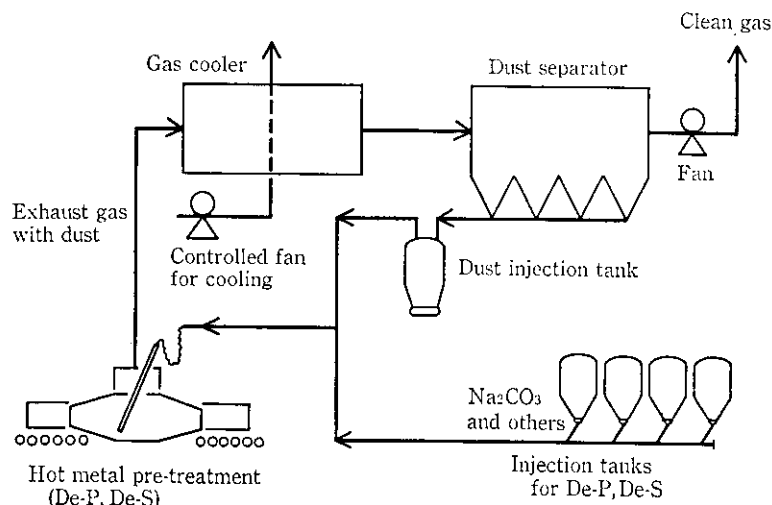


Fig. 13 Dust reutilization process for hot metal pretreatment at Mizushima Works

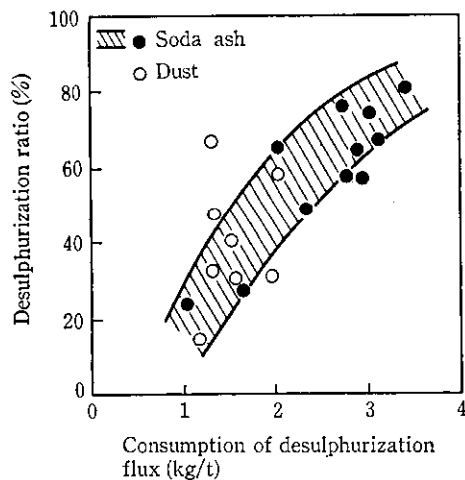


Fig. 14 Effect of flux consumption on desulphurization ratio of molten pig iron

5 結 言

脱りん後の溶鉄にソーダ灰をインジェクションすることを特徴とする当社の溶鉄脱硫処理プロセスに関して、ソーダ灰原単位と予備処理コスト低減を目的に行った 50 kg 溶鉄を用いた実験による速度論的検討、水島製鉄所予備処理センターでのソーダ灰の脱硫反応効率向上実験、ソーダ灰ダストの再利用プロセスの確立について述べた。得られた結果を以下に要約する。

- (1) ソーダ灰インジェクションによる溶鉄脱硫反応は、ソーダ灰浮上時の transitory reaction の寄与が大きい。
- (2) ソーダ灰の脱硫効率を向上させるには、インジェクション条件を改善する必要がある、ランス 1 本当りのソーダ灰インジェクション速度の減少、ソーダ灰の溶鉄中への分散を促進する気泡共存域へのインジェクション、先端らせんランスを用いたインジェクションが有効である。
- (3) ソーダ灰脱硫時には、約 30% が蒸発で失われておりダストを生成する。
- (4) 発生したソーダ灰ダストを乾式集塵機で捕集し、新たに設計・製作したディスペンサーに直接運び入れる方式の採用により、ソーダ灰ダストを未処理再利用するプロセスを確立した。

参 考 文 献

- 1) 水藤政人, 大宮 茂, 日和佐章一, 北川伸和, 上田 新, 武 英雄: 川崎製鉄技報, 19 (1987) 4, 222
- 2) 数土文夫, 山本武美, 水藤政人, 有吉政弘, 相沢完二, 永井亮次: 材料とプロセス, 2 (1989) 1, 104
- 3) 数土文夫, 山本武美, 水藤政人, 永井亮次, 山根弘郷, 秋本圭一: 材料とプロセス, 2 (1989) 1, 105
- 4) 久米田隆弘, 高柴信元, 大西 廣, 有吉政弘, 水藤政人: 材料とプロセス, 2 (1989) 1, 106
- 5) 佐藤道夫, 久米田隆弘, 横山康雄, 水藤政人, 奥田治志, 武 英雄: 材料とプロセス, 2 (1989) 4, 1076
- 6) 森谷尚玄, 藤井正信: 日新製鋼技報, 41 (1979), 1
- 7) 山本里見, 吉井正孝, 梶岡博幸, 小久保一郎, 中村 泰: 製鉄研究, (1979) 229, 52
- 8) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, 323
- 9) 岡野 忍, 小沢三千晴, 野崎 努: 日本金属学会報, 21 (1982) 7, 546
- 10) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, 68 (1982) 14, 1896
- 11) 山田健三, 碓井 務, 岩崎克博, 小倉英彦, 栗山伸二, 山瀬 治: 鉄と鋼, 69 (1983) 15, 1841
- 12) 半明正之, 小倉英彦, 栗山伸二, 山瀬 治, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, 69 (1983) 15, 1849
- 13) 丸川雄浄, 姉崎正治, 山崎 勲: 鉄と鋼, 69 (1983) 15, 1856
- 14) 中島義夫, 向 政登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 69 (1983) 15, 1863
- 15) J. J. Pak and R. J. Fruehan: Met. Trans., 17B (1986), 797
- 16) 井上 亮, 水渡英昭: 選研集報, 40 (1984) 1, 103
- 17) 井上 亮, 水渡英昭, 大谷正康: 選研集報, 40 (1984) 2, 199
- 18) 野崎 努: 第122, 123回西山記念技術講座, 207, [日本鉄鋼協会]
- 19) S. Ohguchi and D. G. C. Robertson: Ironmaking and Steelmaking, 11 (1984) 5, 262
- 20) 李 正吉, 徳田昌則: 鉄と鋼, 73 (1987) 12, S 945
- 21) 大島健二, 佐藤道夫, 松谷 淳, 相沢完二, 浅野孝志, 奥田治志, 中戸 参: 材料とプロセス, 3 (1990) 1, 89
- 22) 住友金属(株): 特開昭 61-227116