

## 特 別 講 演

### 酸素上吹法の冶金\*

ヘルムート・クライナー\*\*

(翻訳) 赤 沢 正 久\*\*\*

#### Zur Metallurgie der Sauerstoffaufblasverfahren.

Von Helmut KRAINER

溶鋼—鋼滓浴に酸素を上吹きする製鋼法は、最近急速に普及して来たがこれは経済的な根拠からだけでなく、良質な鋼を溶製出来るからである。

約15年前オーストリーのリンツにあるVÖESTとドーナヴィッツのAlpineで開発された固定式転炉による酸素上吹製鋼法が最も重要な意義を有している。(LD法)スウェーデンで開発された急速に回転する炉によるKaldo製鋼法も今日多くの国で採用されて成功している。通常のLD法よりも屑鉄を多く使用出来ることは経済的に注目すべきものである。

日本では酸素上吹製鋼法は急速に重要性を増しており、この製鋼法の冶金と技術に関する重要な貢献が日本においてなされた。西ヨーロッパでは、問題は日本の場合と部分的に様相を異にしている。日本がは磷分の少ない溶銑を使用しているが、西ヨーロッパでは磷が約1.8%のトーマス銑を装入している。トーマス銑の吹装のためにLD法の特殊な吹製法である2回鋼滓法が開発され、これには粉石灰および篩分けされた塊石灰が用いられる。

世界各国で目下製鋼法の自動化が研究されている。従来適用されている数学的モデルは本質的には静的なものであり、多くの機能上の関連は目下のところ統計的な処理によってのみ得ることが出来る。したがって製鋼法をさらに発展させ、“動的数学的モデル”のための基礎を徐々に確立するために、酸素上吹法の冶金的基礎が多くの所で研究されている。

反応速度が大きいことがもちろんこの製鋼法の溶製時間を短かいものにしてしているのであるが、そのためにこの製鋼法では他の製鋼法よりも平衡からのずれが大きいことが観察されており、その結果急速に流れるプロセスの研究がしばしばかなり困難なものとなっている。

ここには、われわれがクルップの研究所で最近数年間に実施したいくつかの研究について報告する。これは総合的な概観であるが、われわれの研究がいくらかでも皆

様の興味を引くものであることを希望する。

われわれの研究の出発点となつているのは次の点である。酸素上吹転炉は複合リアクターであつて、そこでは相互に関連のある、つまりそれぞれの間に物質と熱の交換がある、一連の反応相のなかで同時反応が起つており、それら反応のマクロの速度論は本質的には輸送現象によつて決まり、相互に熱力学的な平衡状態にはない。

われわれが行なつた研究の対象として次の反応領域を考えた。

- 1) 気 相
- 2) 気体—金属領域
- 3) 気体—鋼滓領域
- 4) 金属浴
- 5) 金属—鋼滓領域
- 6) 鋼滓相

われわれは、これら個々の反応領域で起つている過程を実験と理論的計算によつて明らかにし、一つのまとまつた像をつくることを試みた。

以下には重要な結果を説明するが、その際ある程度の重複は避けられない。

#### 1. 気 相

ノズルから酸素が転炉廃ガス中に吹込れると自由噴流が形成され、そのなかでは、酸素は高温の一酸化炭素を含有するガスと激しく混合され反応する。“燃焼している”噴流は次に溶接バーナーの焰のように鋼浴表面に衝突する。ガス量、噴流中のガスのImpulsdichte(単位面積当り運動量)、組成および温度によつて噴流の機械的効果、化学反応および火点における熱移動が調節され、これにより本製鋼法の冶金が大きな影響をうける。

\* 昭和39年11月6日東京都プリデストン・ホールにおける特別講演

\*\* クルップ社研究所長

\*\*\* 富士製鉄株式会社中央研究所

自由ガス噴流の最も重要な要因は、Impulsstrom (単位時間当り運動量) でこれは直角に水平面上を吹き出すときの噴流の圧力に相当する。Impulsstrom は、周囲のガスとのすべての混合プロセスおよび化学反応に無関係で全長にわたって一定である。0.8 atü 以上では、Impulsstrom は、

$$I = f(P_0) \cdot d_s^2$$

ここに  $d_s$  はノズルの最狭断面の直径、

$f(P_0)$  は圧力  $P_0$  とノズル形状のみによつて決まる大きさである。すなわち幾何学的に類似のノズルで入口圧力が等しい場合には  $I$  は  $d_s^2$  に比例する。ノズルから噴出する酸素量  $G$  はノズル形状には無関係で次式に表わされる。

$$G = K \cdot P_0 \cdot d_s^2$$

ここに  $K$  は圧縮酸素の温度のみにより決まる量であり  $P_0$  が一定のときは  $G$  はやはり  $I$  と同様に  $d_s^2$  に比例する。

自由噴流はノズルから離れるにしたがつて広がり、円錐形となる。この円錐形はノズルの直径と形および入口圧  $P_0$  によって狭い範囲で変化するだけである。圧力エネルギーがガスの Impulsstrom になる変化だけはラバルノズルで最大であつて、他のノズル形ではそれより小さい。

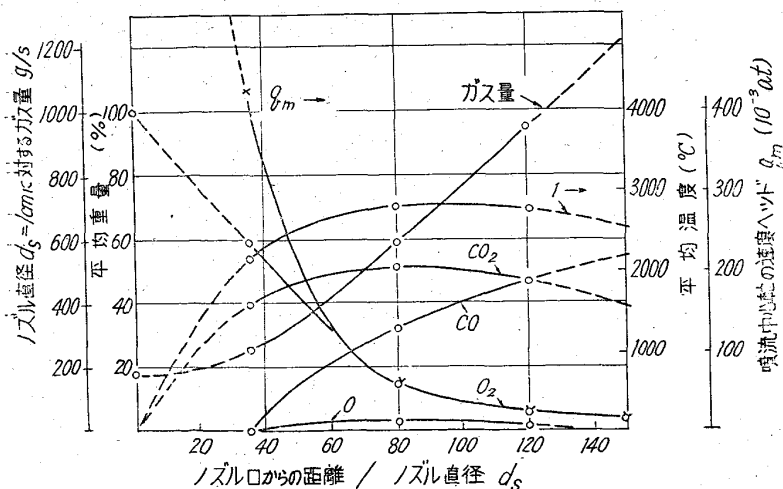
噴流の広がりに応じて Impulsstrom は、次第に大きくなる断面に分布してゆき、単位面積当りの力すなわち圧力は、噴流長さとともに小さくなる。噴流断面における圧力は噴流の軸で最大  $q_m$  であり、これは例えば模型実験で容易に測定出来るし、断面内ではほぼガウスの誤差曲線によつて低下する。浴面へ衝突するときの噴流の Impulsstrom は、衝突領域で押しのけられた液体の容

積の目安であり、Impulsstromdichte (単位面積と時間当り運動量) は浸入深さと溶鋼・鋼滓のスプラッシュに対する目安である。この比較的簡単な法則によつて実験条件の適用が容易になる。

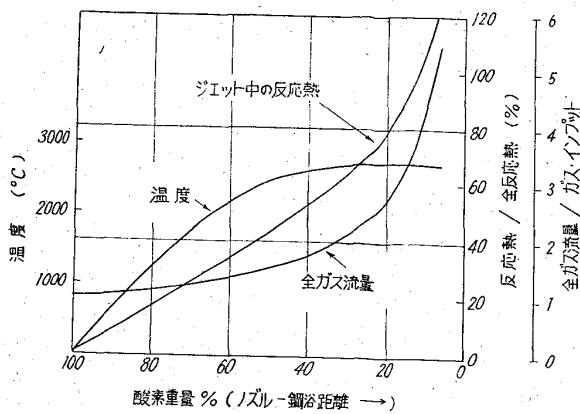
すべての長さをノズル直径  $d_s$  を単位として測定すれば、入口圧が同じで、ノズルが幾何学的に相似であり、ガスが同じ場合、自由噴流中の本質的な特性値、たとえば中心圧、平均化学組成および温度は噴流の到達距離に関して同じ値となる。

この規則性と実操業での測定、モデル実験とによつて J. MAATSCH<sup>1)</sup> は、簡単に測定出来る量たとえば酸素圧、転炉廃ガスの組成、温度と噴流条件との間の関係を数式化することに成功した。第1図には  $O_2$ 、 $O$ 、 $CO_2$ 、 $CO$  含有量、平均温度、ガス量および噴流中心  $q_m$  における速度ヘッドを、噴流長さの函数として示した。この場合酸素圧は9気圧で、1500°C の高温廃ガスは90%  $CO$ ・10%  $CO_2$  としている。噴流が長くなるにつれて、ガスのうち  $CO_2$  含有量次いで  $CO$  含有量が増加し、温度が高くなるが、 $O_2$  含有量が減少し、噴流中心の速度ヘッドが低下する。短い噴流では、火点で低温において主として酸素が発熱反応し、噴流が長くなると主として高温に加熱された  $CO_2$  が鋼浴ないし鋼滓と吸熱反応する。

後に再度触れるが、特定の反応を行なわせる場合には鋼浴と鋼滓に特定の条件で酸素が供給されるように噴流を調節しなければならない。したがつて火点を一定の大きさとしなければならない。また普通は約 0.5~3 kg  $O_2$  /m<sup>2</sup>/sec である火点での酸素流を任意に増加することは出来ないで、大型転炉ではランス高さを高くすることになる。第2図に示しているように、ランスが高くなるとガス室の熱負荷が非常に大きくなり、他種の炉と同様に操業法の経済性に決定的な影響を与える炉内張りの寿命の低下をもたらすことになる。噴流長さが短い場合に十分大きい火点は多孔ノズルを使用すれば得られる。J. MAATSCH<sup>2)</sup> が 1961 年に報告したように、酸素供給が共通な多孔ノズルで分岐して流出するとき個々の噴流が相互に少なくとも 18° 離れておれば、それぞれが影響し合うことはない。3孔ノズルではこの角度は多孔ノズルの軸に対して 10~12° となる。相互にまたノズル軸に対して適当な角度のノズル溝をつけ、ノズル軸に直角な開口面を持つ多孔ノズルだけでなく、軸に平行なノズル溝で斜の開口面を有するノズルを応用することも出来



第1図 自由噴流中におけるガス含有量、温度および速度ヘッド (1500°C, 入口圧, 90容量%のCO, 10容量%のCO<sub>2</sub>)



第 2 図 1500°C の排ガス中に吹込んだ酸素自由噴流

る。MAATSCH はさらに、Impulsstromdichte が同じで、噴流の化学的熱的性状が同じ、すなわち同じ噴流で冶金的效果が同じ場合にランス距離を  $1/\sqrt{n}$  に短縮出来ることを示した。たとえば 4 孔ノズルでは半分に出来る。多孔ノズルの別の利点は噴流が鋼浴に斜めに衝突することである。多孔ノズルはその後になつて標準技術と見られている。

多孔ノズルは、大型転炉で高燐銑を処理するとき特に重要になつてくる。トーマス銑は 2 回鋼滓法で吹製しなければならぬから平炉銑を吹製する場合よりも耐火内張に対する負荷は非常に大きい。したがつてこの操業法では 70~90 t の中型炉ですでに（経済的な寿命を得るためには）多孔ノズルを使用しなければならない。

たとえばラインハウゼン製鉄所では多孔ノズルの使用により寿命が倍以上となつた。

2. 気体-金属領域

自由ガス噴流の液体表面への浸入についてのプロセスはやはり J. MAATSCH<sup>3)</sup> によつて研究された。彼は、排除された液体量と噴流から単位時間内に与えられた運動量の間に比例関係があることを見付けた。液体の密度、ガス入口圧、ノズル直径、形およびランス高さから彼は最高可能浸入深さを計算した。この結果はその後外国の特にベルギーの研究者<sup>4)</sup> によつて確認された。浸入の深さと形は、酸素流の鋼滓および鋼浴に対する分布に本質的な影響をおよぼし、このプロセスの経過にとつて特に重要である。

ここで酸素流というのは噴流中の自由酸素と CO<sub>2</sub> として存在しているものを含むと理解されたい。

その後の研究は、衝突する噴流による鋼浴の動きの問題について行なわれた。J. MAATSCH<sup>5)</sup> は、鋼浴に自由ガス噴流が衝突する領域の液体の運動は、反射した部分たとえば液体表面の摩擦によつてのみ Impulsstrom を与

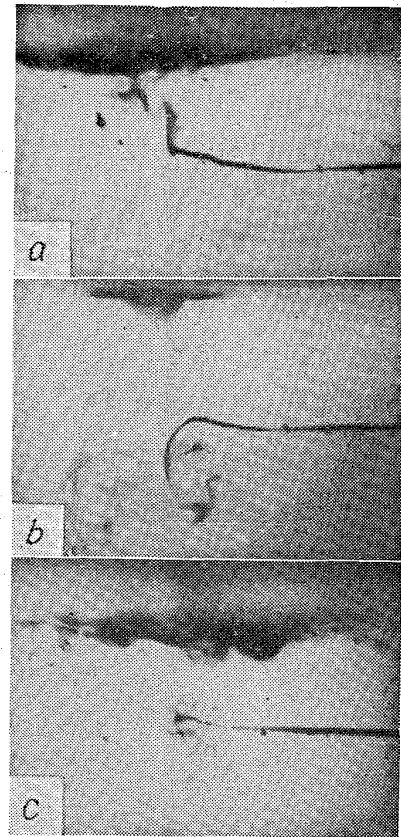
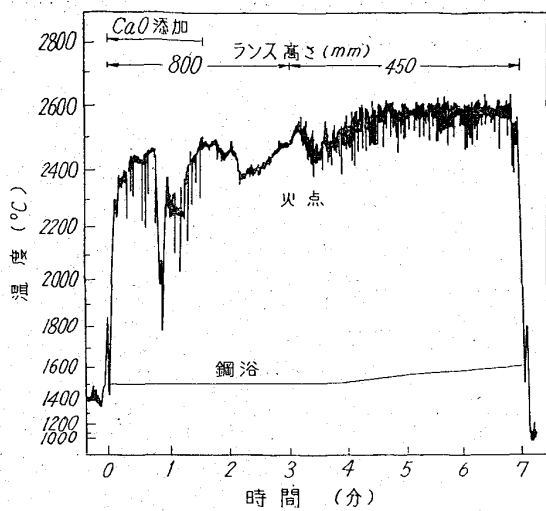


写真 1 垂直に吹付けた噴流の衝突点下の流れ

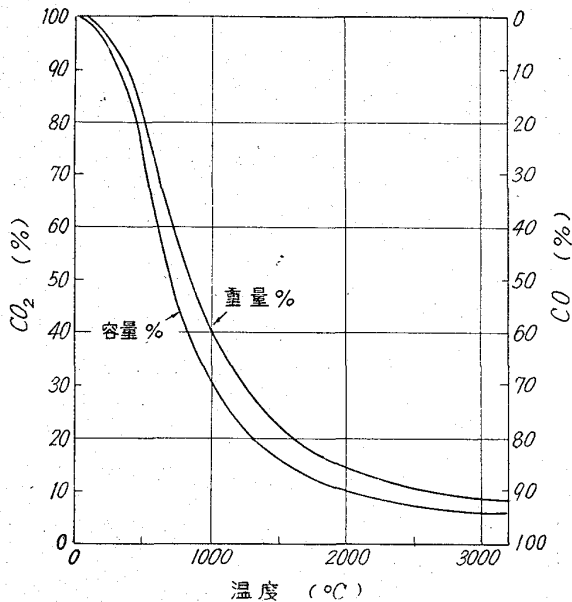
え、それによつて上昇運動を起す CO と、直接吸収された部分たとえば下降運動を起す自由酸素の比の関数であることを見付けた。写真 1 はモデル実験での上昇流と下降流および両者の流れの境界条件を示すものである。適用される吹製条件によつて酸素上吹法の場合にはあらゆる流動状況が現出し得る。

この流れに気泡の生成によつて消滅する鋼浴の運動が重なり合う。鋼浴中のこの流れは、濃度分布たとえば鋼浴中の酸素量、それに伴う鋼浴領域での反応に影響を与える。

特にわれわれの興味を引いた問題は炭素の燃焼が火点でどのように起るかである。一連の観察結果によると CO の大部分は気泡の形で鋼浴を去るのではないことを暗示している。たとえば沸騰期の鋼浴容積は観察されたよりも非常に大きくなければならぬであろうし、全 CO とした場合の CO の攪拌効果は、吹込まれた攪拌空気の効果よりもはるかに小さいか、または脱燐反応を考慮した場合タルボット法で鋼浴中に発生した CO の効果より小さいのである。また鋼浴の酸素含有量は、このような大きい脱炭速度に対しては低過ぎるように思われる。これらの証拠から、少くとも CO の 2/3 おそらくはそれ以上のものが鋼浴領域で生成したのではないと結論出来る。



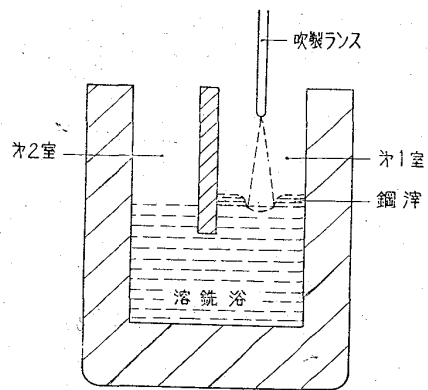
第3図 鋼浴および火点温度  
(3t 試験転炉でトーマス銑を吹製する場合の第2期)



第4図  $Fe + CO_2 = FeO + CO$  ( $a_{Fe} = a_{FeO} = 1$ )  
の反応における  $CO_2-C$  含有量

そのような多量の CO が鋼滓カバーの直下で生成するとは考えられないので CO の大部分はいわゆる火点領域で生成したに相違ない。火点の温度が高いことと乱流のためにそこでは実効反応速度が異常に高いことが予想される。第3図に示したわれわれの実験では火点温度を吹製ランスを通して光高温計で測定したが、火点における表面温度はおおよそ 2000°C ないし 2600°C であった。この温度測定は非常に正確というわけではないが、われわれの考察において火点領域の平均温度を約 2400 ないし 2500°C と見なすには十分なるものである。

この温度範囲では熱力学的平衡はほとんど外挿によつてのみ導かれている。鉄中の酸素の溶解度は高温では急



第5図 2室を有する上吹容器の断面

激に増加する。第4図には  $Fe + CO_2 = FeO + CO$  の反応の平衡を図示した。CO<sub>2</sub> は 2000°C 以上では非常に強力な酸化剤であることがわかる。

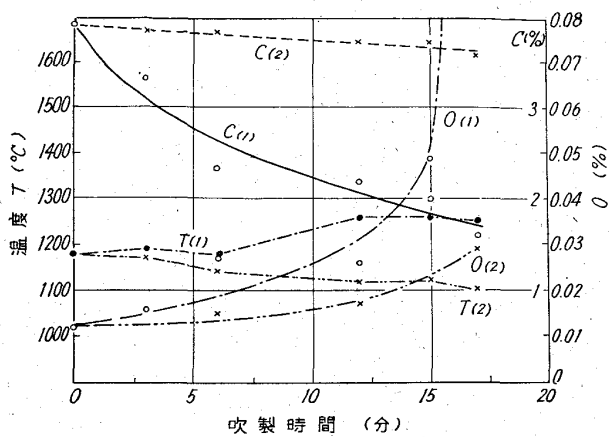
CO の大部分が火点領域で発生するという仮定に対する根拠を得るため、第5図に示す2室容器で実験を行なった<sup>6)</sup>。一方の室で酸素を 7atü の入口圧力で 1.5mm ノズルから上吹きした。この酸素量は、容器の内容積を約 60kg とすると、2.5 Nm<sup>3</sup>/t となる。

両方の室の間へ隔壁を深さ 200mm の鋼浴中に約 50mm の深さまで差し込んだ。この隔壁は、両室の鋼浴間の輸送プロセスを出来るだけ妨害しないようにし、鋼滓が溢れ出たり、火点で吹上げられたスプラッシュが第2室の鋼浴表面へ飛び込まないようにするものである。吹製中の炭素、珪素、酸素の分析のために、吹製側と第2室の両方で鋼浴表面下約50mmの所から試料を採取した。試料採取は石英管に溶鋼を吸上げ、銅板で蓋をした鋳型で行なった。試料採取中には酸素供給を短時間停止した。その後の実験では吹製中第2室の開口部を密閉し、ガスは周囲の圧力とわずか数mm水柱の圧力差でパイプを用いて採取し、塩水を満したガス捕集容器に捕集した。

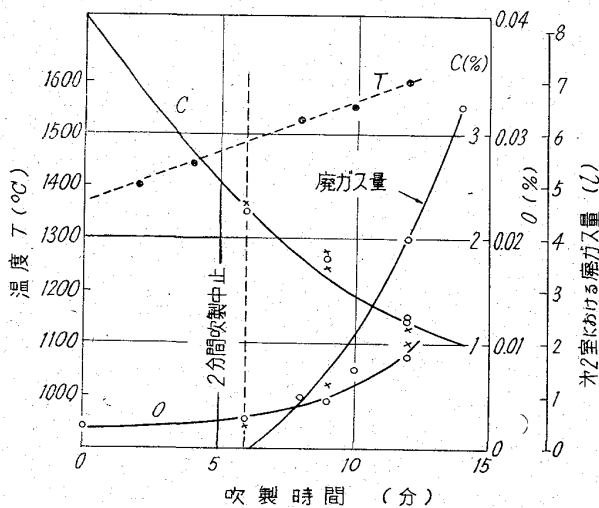
2.1 実験結果

2, 3 の特徴的な実験結果を第6図と第7図に示した。第1の実験では溶鋼の温度は比較的低く、吹製中もその温度上昇はわずかであった。第1室(吹製側)と第2室の分析値には大きな差がある。炭素含有量は第2室の方が、はるかに高く、第1室では酸素含有量と温度が高い。

(第6図)。低温のため両方の室の間の物質移動は明らかに妨害されている。この実験を操業条件下でのプロセスに対応するものと見なすことは出来ない。その後の実験では容器を予熱し溶銑は 1500°C 以上で装入した。この吹製中に第2室でほとんど鋼滓におおわれていない表面が泡立つのが認められた。このことから、そこでガスが発生していると結論出来る。



第 6 図 第 1 室(吹製側)と第 2 室における温度, C および O 含有量



第 7 図 第 1 室(X)と第 2 室(O)における温度, C および O 含有量第 2 室における廃ガス量

鋼浴に石英管を突込んでも、第 1 室では酸素分析のためのキルドされた試料を採取することはほとんど不可能であった。これは石英管中で直ちに激しい沸騰が起るからである。鋼製鑄型を用いると試料採取はややうまく行ったが、この場合にも強い沸騰が観察された。第 2 室では試料採取時の沸騰ははるかに弱かった。第 7 図に分析値を示している通り、酸素と炭素の分析値は両方の室でほぼ等しい。

第 7 図に、第 2 室において 6 分目から 14 分目までの吹製中に生成した廃ガスを記入した。この時間中に鋼浴の炭素含有量は約 2.25% から 1% にまで減少している。これは 55 kg 装入の場合炭素の燃焼が 0.688 kg で、1.28 Nm<sup>3</sup> の CO と CO<sub>2</sub> に相当する。このうちから 7 リットルすなわち 0.55% が第 2 室で捕集された。このガスの分析値の平均は 71.5% CO, 12.7% CO<sub>2</sub>, 13.3% H<sub>2</sub>, 0.3% O<sub>2</sub>, 残り (N<sub>2</sub>) 2.2% の組成であった。水素含有量が高いのは、廃ガス中に湿分を含む気密用ト

ロからの水蒸気が出るためであろう。この実験結果はガス量についても平均組成についても良好な近似で再現性がある。

2.2 実験結果の考察

吹製側である第 1 室では第 2 室よりも炭素と酸素の含有量が平衡からはなれていると定性的には言える。このことは試料採取時の沸騰が異なることから明らかである。分析値自身にはほとんど差はない。第 8 図に炭素と酸素パーセントの積を示したが、たとえば 12 分目には VACHER-HAMILTON の平衡値の 4~5 倍となっている。この値は吹製中の鋼浴の実際の条件よりもむしろ沈静せずに試料採取を行なったことを特徴づけるものである。

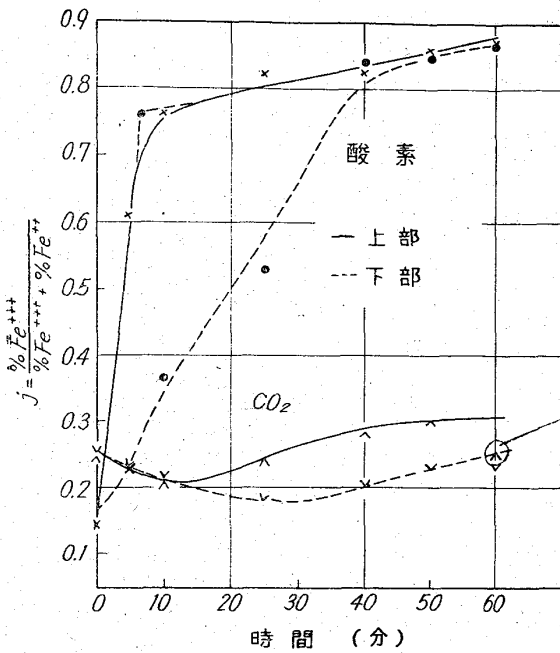
第 2 室で捕集したガス量は、全ガス量に、比較して著るしく少ない。鋼浴の約 35% は第 2 室に、約 10% は隔壁領域に、約 55% が第 1 室にある。第 1 室で鋼浴と接触している全壁面積は約 1020cm<sup>2</sup> で、第 2 室への開口部の面積は約 210cm<sup>2</sup> である。すなわち壁面で優先的に気泡が発生するとすれば、第 2 室への開口部分に対応してガスの約 17% が第 2 室で発生しなくてはならない。実験によれば、ガスの 90% 以上が火点領域と第 1 室の鋼浴表面下 50mm までの鋼浴上部すなわち鋼浴-ガス境界面で発生したことを示している。

これによつて、火点領域で炭素燃焼の大部分が起ることが証明されたと考えられる。火点領域からまた酸素が鋼浴に与えられ、そこで反応することが出来る。

3. 気体—鋼滓領域と鋼滓領域

気体—鋼滓領域でも反応が起っている。酸化鉄を含有する鋼滓は、平炉法の場合によく知られているように酸素と CO<sub>2</sub> により酸化される。鋼滓上に酸素を上吹きすると Fe<sup>++</sup> は Fe<sup>+++</sup> に酸化される。直径 4.5cm のルツボで鋼滓高さを 8cm として SIEBERT と MIKULLA<sup>7)</sup> は第 8 図に示すような実験を行なった。特に目立つことは上部と下部で鋼滓の *j* 値に大きな差があることである。与えられた条件ではほとんど鋼浴の運動はないから移動は大部分拡散によつて起る。CO<sub>2</sub> による酸化では *j* 値は約 0.3 である。鋼滓表面から鋼浴表面への酸素移動の大部分は、鋼滓層中に適当な運動がある場合にのみ起る。第 9 図と第 10 図に示すように CO により鋼滓は還元される。

CO はその際 CO<sub>2</sub> に酸化される。この場合にもまた鋼滓層内部で大きな成分差が認められる。WAHLSTER と REICHL の研究報告<sup>8)</sup>から第 11 図を示した。彼らは *j* 値の高い鋼滓に CO を吹込んだが、0.3 以上の *j* のとき



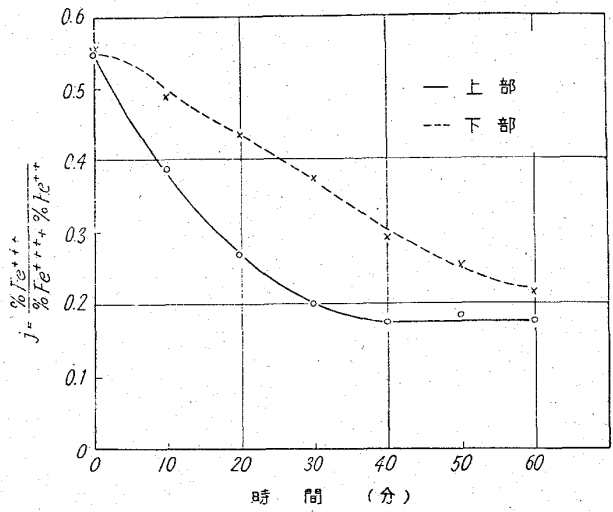
第8図 鋼滓中  $j$  値

CO は實際上完全に CO<sub>2</sub> に変化した。

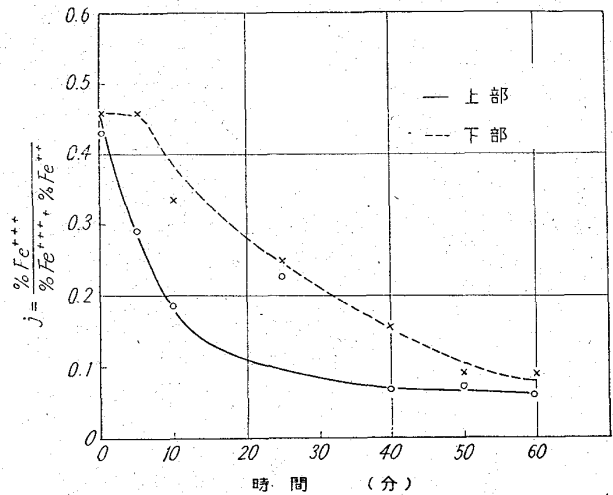
このことは鋼滓加熱の一方法を示すものであり、これは筆者の知る限り、ガスと鋼浴からの熱移動のように従来重視されていなかった。Fe<sup>+++</sup> は鋼滓表面で Fe<sup>+++</sup> に酸化され、これは CO により還元されて Fe<sup>++</sup> となり、CO は CO<sub>2</sub> に燃焼する。発生する熱が対流と輻射により鋼滓に伝達されねばならない気相での CO の燃焼よりもこの方が効果的であるに違いない。

K. Borowski<sup>9)</sup> は、3 トン試験転炉で、鋼滓上に酸素流を普通に分布させたり幅広く分布させた一連の比較溶製試験を実施した。廃ガスの組成はこれらの試験で同じであつた。予期されたように第 12 図によれば、鋼滓に対する酸素負荷が大きいときには、出鋼温度が平均して若干高く、溶解屑鉄量をはるかに多くなる。このプロセスがカルドー法の場合に一役買っているものと筆者は考える。

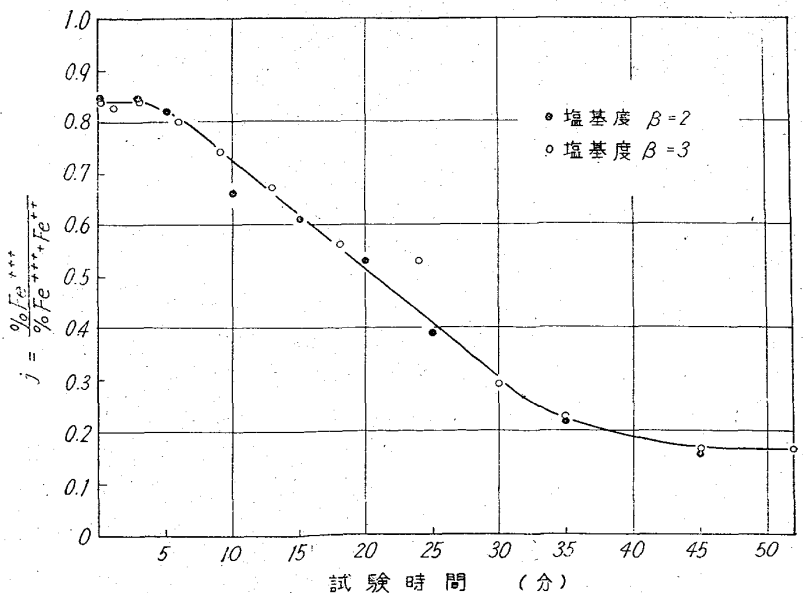
特にトーマス鉄の脱磷の場合に考慮しなければならない気体—鋼滓領域での一つのプロセスについて述べる。十分な脱磷を行なうために適当であることが証明された特定の条件下で、鋼滓は上昇して来る一酸化炭素によつて膨張し泡立つ。泡立鋼滓の生成を十分早く知りそれに吹製条件を合わせなければ、鋼滓が容易に膨れて炉口から溢れることになる。模型実験<sup>10)</sup>で泡立つ液体と自由噴流との相互作用を研究した。



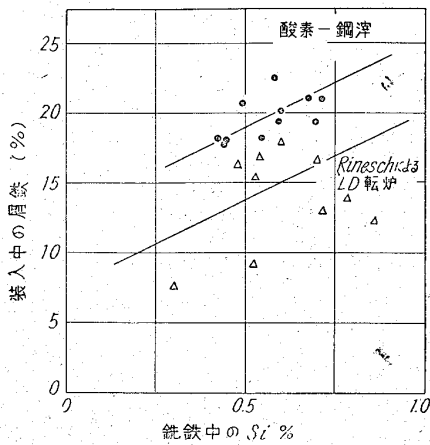
第9図 CO による鋼滓の還元



第10図 CO による鋼滓の還元



第11図 CO による鋼滓の還元 (WAHLSTER & REICHL)



第12図 K. BOROWSKI による 3 t 試験転炉での実験

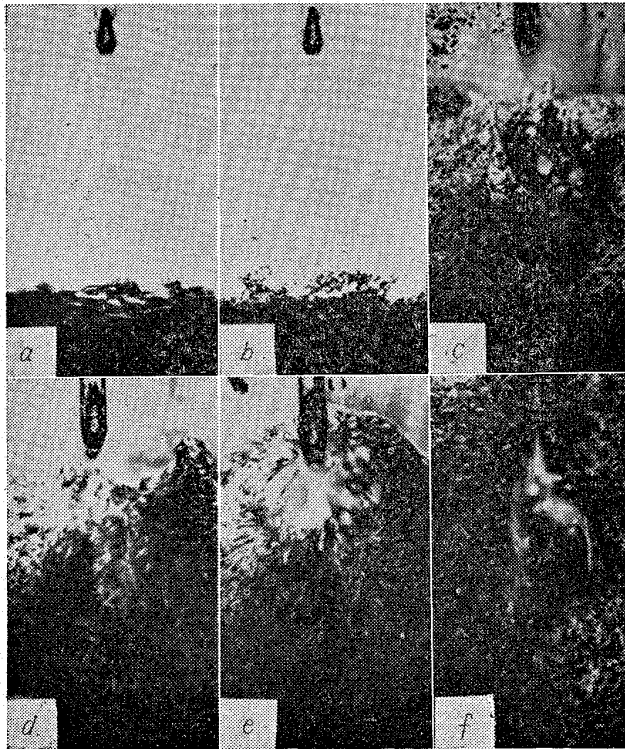


写真2 模型実験

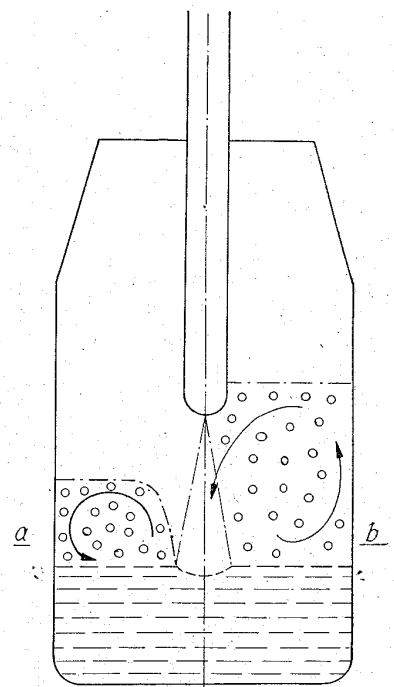
(写真2の模型実験). 泡立限界よりも上部に吹製用ノズルがあるときにはごくわずかの液体だけが噴流中に達する(写真 a から d まで). しかし泡が吹製ノズルに届くと自由噴流はその全長にわたって泡のなかにあり自由噴流は泡に対する噴流ポンプのように作用する. この結果を実操業の条件に適用すると, あまり膨張しない鋼滓については第13図の a に示したような鋼滓内の流れとなる. 泡立鋼滓が吹製ノズルに届くと, この場合も自由噴流は噴流ポンプのような作用をする. 鋼滓全部は短時間(約 1 min) で火点に吸い込まれ, 鋼浴表面で外側に向かいそこで再び膨張して吹製ノズルの近くで噴流中に吸いこまれる(第13図 b). 鋼滓は噴流のなかで酸素を含むガス

と接触するので激しく酸化加熱され, 鋼浴表面に非常に反応性に富む鋼滓が衝突し, これは脱磷に対する有利な条件となる. このように鋼滓の泡立ちは, トーマス銑を処理するとき脱磷を十分行なうための必要現象なのである.

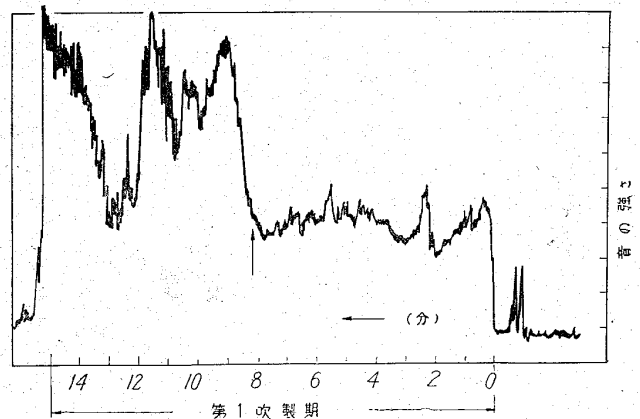
すでに述べたように, 泡立鋼滓によって転炉内における流れと自由容積が決定的な影響をうける.

流動状況と自由容積

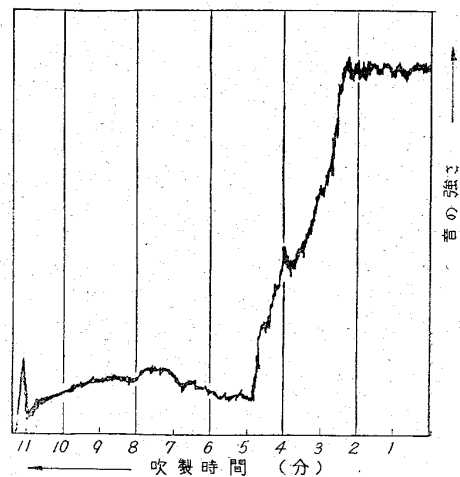
は転炉の騒音に対する本質的な条件であるから, 音響測



第13図 鋼滓の泡立ち



第14図 音響測定 (70Hz)



第15図 音響測定

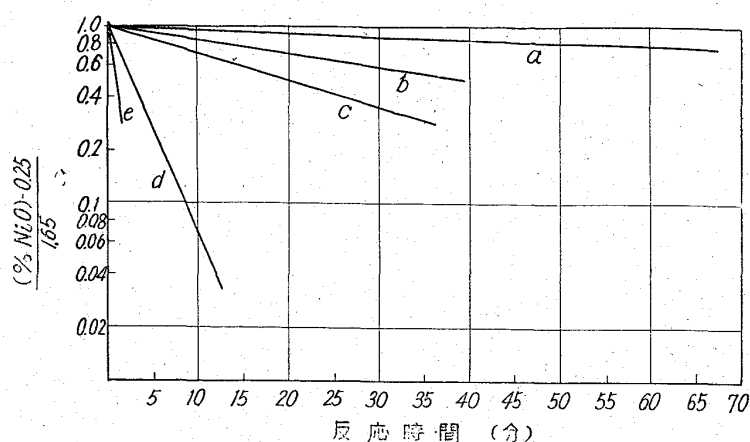
定を実施して、転炉騒音の音の強さあるいは振動数分布と転炉の冶金的状態、たとえば鋼滓の高さとの間に関連があるかどうかを調査することは重要であると考えられる。第14図は3トン試験炉で、第1吹製期の中に70Hzの周波数範囲で測定した音の強さである<sup>11)</sup>。矢印は吹製開始からおよそ8分目を示しており、ここで目下試験中であるランスの実効高さを測定するための電気的位置測定器が、泡立鋼滓の生成開始を示した。音の強さは泡立鋼滓が増加するにつれて急激に大きくなる。第15図の実操業転炉での音響測定では周波数範囲が約650Hzで音の強さが低下することにより泡立鋼滓が示されている。これと同様のことが他にも報告されている<sup>12)</sup>。

#### 4. 金属—鋼滓領域

一連の反応に対して金属—鋼滓領域で起る過程が決定的である。ここで金属—鋼滓領域とは、金属と鋼滓が接触し反応が起っている領域のことである。たとえば純粋な金属—鋼滓間反応として、脱磷、金属浴から気相へという過程を経ない脱硫、鋼浴と鋼滓間の酸素交換、そして部分的にはマンガンの反応があげられる。また境界層での3価の鉄の反応も注目すべきである。このような系での過程についてC. WAGNER<sup>13)</sup>は理論的に研究したが彼の理論をわれわれは脱硫と脱磷について応用した。正確な数学的取扱に関する詳細については文献<sup>14)</sup>にゆずるが、ここではただ根本的な考え方のみを述べることにする。

2つの液相が1つの界面で反応し、さらに化学反応自体が界面で起ると仮定すれば、そのような反応のマクロな速度論は、移動現象すなわち界面への反応パートナーの移動と、界面からの反応生成物の移動によつて決定的な影響をうける。界面への移動は、熱伝達の場合と同様に物質交換係数 $\beta$ によつて説明出来る。すなわち物質の流れがこの値と濃度勾配に比例する。形式的には境界層のモデルを利用出来る。 $\beta$ を決定する際の困難さは境界層の厚みを決めることだけにしぼられる。この境界層の場合には単に形式的に説明しているだけであることを見逃してはならない。

実効反応速度  $K_{eff}$  は、式としては、熱伝達の場合と似た取扱をすることが出来る。 $K_{eff}$  の逆数は、化学反応速度  $K$  の逆数と物質交換係数の逆数の和に等しい。われわれの実施したすべての実験で、化学反応速度は物質交換係数に比して非常に大きく、後者を無視出来る。したがつて  $K_{eff}$  は本質的には物質交換係数によつてきま



第16図 交換反応  $NiO_2 + Fe = Ni + FeO$  における鋼滓中の  $NiO$  濃度と時間の関係

る。物質交換係数があるプロセス、あるいは個々のプロセスの一段階について一定と出来るならば、そのような反応のマクロ速度論では、境界面における化学反応の次数には関係なく一次反応とすることが出来る。したがつて液相における濃度差が境界面に対する物質移動に使用される。化学反応自体の速度が非常に大きいので、境界層での濃度条件について平衡を基礎とすることが出来る。個々の場合について、境界層のどちらの側で物質交換係数が全反応速度に対して決定的であるかを調査しなければならぬ。われわれの観察結果をまとめると、大部分の場合に金属浴での移動が反応速度を決定するものであるといえる。たとえば脱硫反応、マンガン反応、および鋼浴中のP含有量が非常に高くFeの少ない鋼滓で脱磷する場合を除いた脱磷反応がそれである。

物質交換が各種の対策によつていかに影響をうけるかを示すために、鋼滓における  $NiO$  の物質交換反応について行なつたわれわれの実験を述べたい(第16図)。

静止浴で  $K_{eff}$  は  $0.002/\text{min}$  と測定された。揺動することによりその値は約8倍になり、一酸化炭素によつて気体攪拌を行なうと約100倍になり、また混合実験(ペラン法)によるとついに200倍にもなつた。浴が深いときにはこの差はもつと大きくなるであろう。Th. Kootz および彼の協力者の揺動転炉での結果によれば、マクロの速度論に対する混合プロセスの影響がさらに明瞭にわかる。物質移動係数が脱炭速度にほぼ比例するように、混合振動を第2次のプロセスたとえば脱炭反応と関連づけると、炭素燃焼と問題の反応の間の簡単な関係を見つけることが出来る。この関係はしかし純粋に速度論上の性格を持つもので、平衡そのものとは関係がない。これらの反応は移動プロセスに関連しているので、境界層における同時反応は相互に平衡状態にはない。文献<sup>14)</sup>に詳細に示されているが、半減期  $t_{1/2}$  かあるいは反応



が  $1/e$  になるまでの時間  $\tau$  が反応の経過を示すのに適している。この量は測定可能であり、それから物質交換係数  $\beta$  を求めることが出来る。 $t_{1/2}$  は酸素上吹法の場合多くの反応 (S, P など) で 1 ないし 4 min の範囲にある。

金属-鋼滓間反応の経過は、反応時間と関係があるから、鋼滓中での石灰の溶解時間により決定される鋼滓生成時間も、影響を与えるに違いない。

W. SCHLEICHER, H. LUTZ と H. GRAF<sup>16)</sup> はシャフト炉石灰 5~40mm, シャフト炉石灰 5~20mm, および硬焼と軟焼の回転炉石灰 5~20mm の粒度のものの影響を調べた。35トンの LD 転炉 2 基で、2 種の石灰について、それぞれ約 200 チャージ吹製し、石灰の影響を統計的に掴むことが出来た。第 17 図に示すように脱硫は 5~40mm の粒度の場合よりも、5~20mm の方が良好で、回転炉石灰の方が優秀であった。第 18 図からわかるように、脱磷についても石灰が細粒で軟かく焼いてある方が結果は良好であった。

脱硫プロセスについて、われわれは統計的<sup>17)</sup>にも、また分析によっても評価している。

気相が関与していない鋼滓脱硫について多要因関係でわれわれは次式を利用している。

$$[S] = f_1(\Sigma S) + f_3(m_s) + f_4(FeO) + f_5(T) + f_2(b) \dots \dots \dots (1)$$

$\Sigma S$  = 全硫黄 (鋼浴に換算して)

$b$  = 塩基度,  $b' = W. L. KERLIE$  による塩基度

$m_s$  = 金属量に対する鋼滓の FeO 含有量

$T$  = 鋼浴の温度

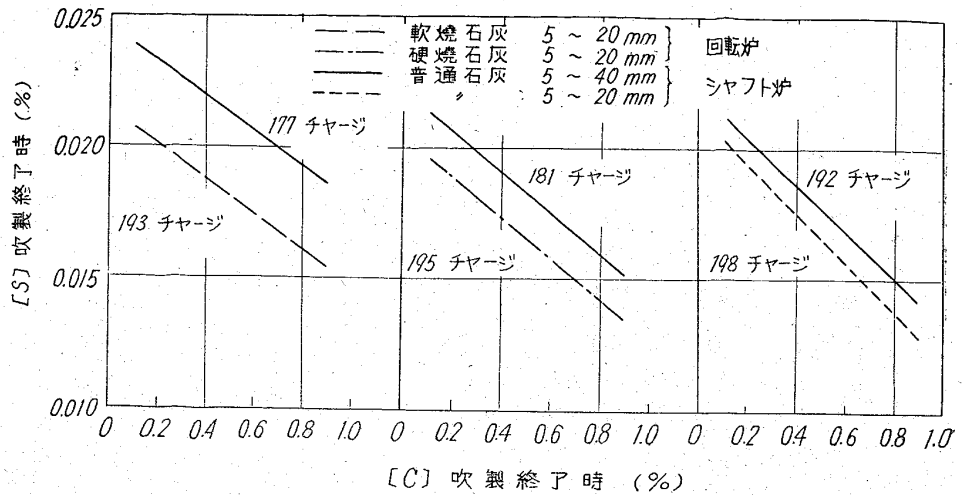
分析による方法は、次の物質バランスから行なう。

$$m_M[S_0] + m_s(S_0) = m_M[S] + m_s(S) \dots \dots (2)$$

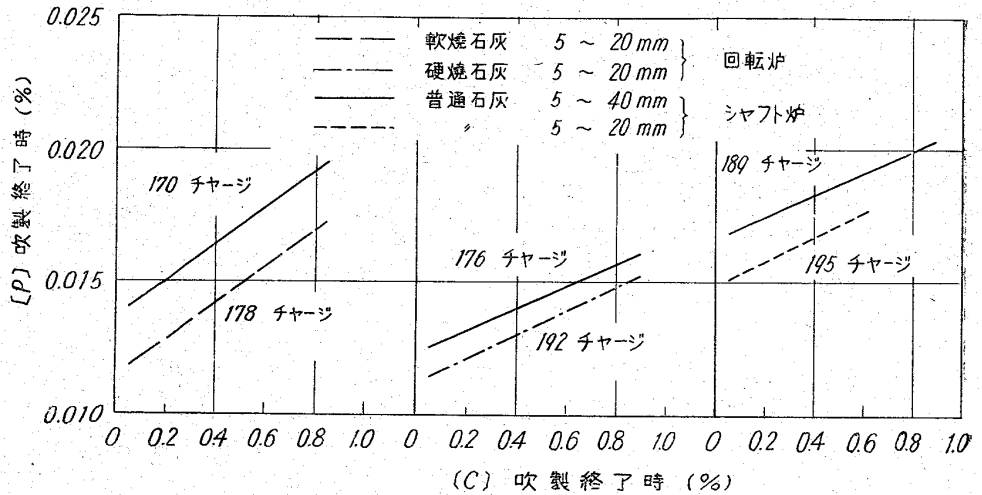
$S_0$  = 初期含有量

$m_M$  = 金属量

$m_M = \text{const}$ ,  $m_s/m_M = m'_s$  とすると、この式から



第 17 図 吹製終了時における S と C の関係



第 18 図 吹製終了時における P と C の関係

$$[S] = \frac{[S_0] + m'_s(S_0)}{1 + m'_s(S)/[S]} = \frac{\Sigma S}{1 + m'_s(S)/[S]} \dots \dots \dots (3)$$

$K_s = (S_{G1}/[S_{G1}])$  の平衡状態については

$$[S_{G1}] = \frac{\Sigma S}{1 + m'_s K_s} \dots \dots \dots (3a)$$

$K_s$  は、同じ定義された鋼浴状態すなわち酸素含有量  $[O]$  が等しく、 $[S]$  の活量係数が等しい場合にのみ鋼滓組成の関数として示し得る。この条件は、しかし上吹酸素法でプロセスが進行中のときは満足されない。しかしながら吹製終了時に到達しているような等しい鋼浴状態については、相互に比較出来る。脱硫の式を積分する場合の困難を次のようにして避けることが出来る。

文献 14) によれば、脱硫式は

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{F}{m_M} \beta_M \frac{K_s + m'_s}{K_s + \beta_M/\beta_s} ([S] - [S_{G1}]) \dots (4)$$

$F$  = 幾何学的反応面積

$\beta_M$  = 金属中の物質移動係数

$\beta_S$  = 鋼滓中の物質移動係数

この式は次のように書ける。

$$\frac{d[S]}{dt} = K_{\text{eff}}\{[S] - [S_{G1}]\} \dots\dots\dots(4a)$$

これから

$$\ln \frac{[S] - [S_{G1}]}{[S_0] - [S_{G1}]} = -K_{\text{eff}} \cdot t = -\frac{t}{\tau} \dots\dots\dots(5)$$

したがって反応時間を  $[S_0], [S], (S_0), m'_S$  と  $K_S$  から計算出来る。

最終状態についての  $m'_S$  と  $K_S$  を入れると,  $t/\tau$  がプロセスの経過に対しての特性値となる。これはプロセスの全期間にわたって  $m'_S$  と  $K_S$  が等しいようなプロセスに対する換算時間である。

$(S)/[S]$  が平衡に達しないで  $\eta \cdot K_S = (S)/[S]$  とするとき,  $\eta$  を鋼滓効率と定義することが出来る。すでに示したようにその値は平衡恒数, 鋼滓量, 反応時間, 鋼浴-鋼滓間の初期硫黄分布に関係がある。

式(3a)に  $\eta$  を入れると

$$[S] = \frac{\Sigma S}{1 + \eta \cdot K_S \cdot m'_S} \dots\dots\dots(3b)$$

函数  $[S]$  を Taylor 系で展開するとわずかな差に対しては

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0; \Delta K_S = K_S - K_{S0}$$

$$\Delta m'_S = m'_S - m'_{S0}$$

$$[S] = \frac{\Sigma S}{1 + P_0} \left[ 1 - \frac{P_0}{1 + P_0} \left( \frac{\Delta\eta}{\eta_0} + \frac{\Delta K_S}{K_{S0}} + \frac{\Delta m'_S}{m'_{S0}} \right) \right] \dots\dots\dots(6)$$

ここに  $P = \eta K_S m'_S$

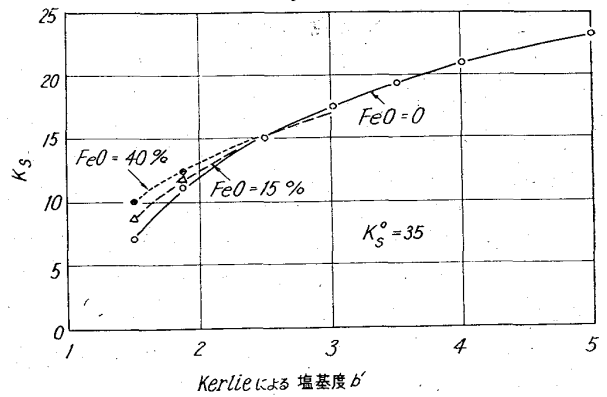
この式は統計的な式と同一であり  $\frac{\Delta X}{X} \leq 0.2$  の差については利用出来る。

差が大きい場合には複雑な式となるが, これについて若干触れることにする<sup>14)</sup>。

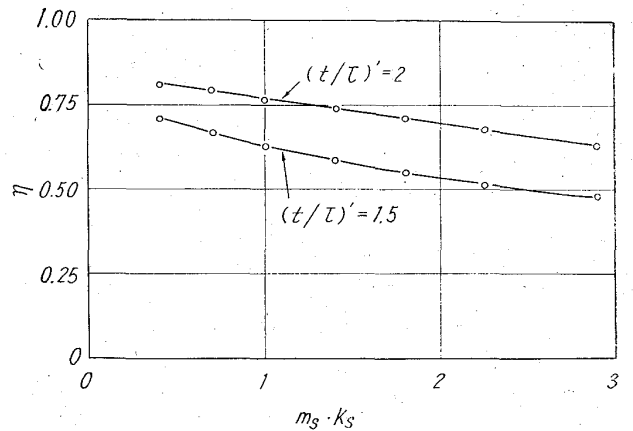
式を利用出来るためには, 鋼滓量, 硫黄分布, 鋼滓効率を知らなければならない。鋼滓量と塩基度  $b'$  は鉄鉄の組成および媒溶剤から計算出来る。恒数  $K_S$  を調べると<sup>15)</sup>

$$K_S = \frac{f_s}{[a_0]} K_{S0}^{0.7} \left[ \frac{b'-1}{b'+1} \left( \frac{100 - (\text{FeO})}{100} \right) + 0.004\% (\text{FeO}) \right] \dots\dots\dots(7)$$

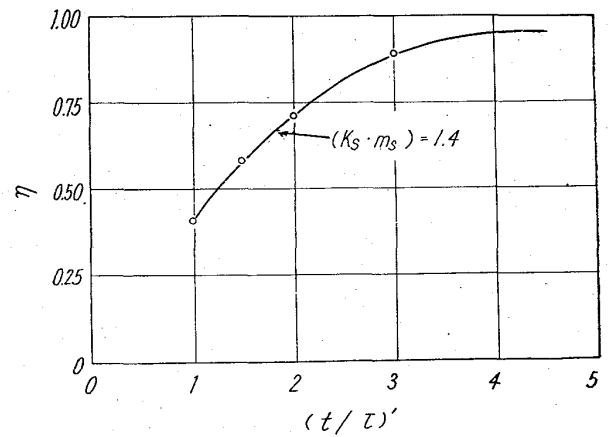
$K_{S0}^0$  は  $(a_0) = 1$  としての値



第19図 鋼滓の FeO 含有量が異なる場合の  $K_S = (S)/[S]$  と塩基度の関係



第20図 鋼滓効率  $\eta$  と  $m_S \cdot K_S$  の関係



第21図 鋼滓効率  $\eta$  と  $t/\tau$  の関係

$$b' = \% \text{CaO} / 0.93\% \text{SiO}_2$$

第19図は, 例として鋼浴炭素が1%の場合  $\frac{f_s}{[a_0]} \cdot K_{S0}^0$

に対する  $K_S$  の値を示している。

第20図は, 計算で得た  $\eta$  と  $m_S \cdot K_S$  の間の関係を示すもので, 第21図は,  $t/\tau$  の  $\eta$  に対する影響を示す。

すでに述べたように, 迅速に溶解する石灰を使用すれば, 反応時間は長くなり鋼滓効率はよくなる。

われわれは統計的評価と計算法を比較し非常によく一

第 1 表 初期 S 含有量が 0.06% の場合の脱硫 (鋼中 S 含有量, 10<sup>-3</sup>%)

鋼滓量 塩基度 b'	WAHLSTERによる			本計算法による		
	10%	14%	18%	10%	14%	18%
1.5	39	35	33	39	36	33
2.0	34	31	29	35	31	29
2.5	33	29	27	33	29	27
3.0				31	28	25

第 2 表 初期 S 含有量が 0.06% の場合の脱硫 (比(S)/[S]の値)

鋼滓量 塩基度	WAHLSTERによる			本計算法による		
	10%	14%	18%	10%	14%	18%
1.5	5.1	5.0	4.5	5.4	4.9	4.6
2.0	7.1	6.4	6.0	7.3	6.7	6.2
2.5	8.2	7.5	6.8	8.3	7.4	6.9
3.0				9.6	8.4	7.7

致していることを見つけた。第 1 表と第 2 表は鋼浴の初期硫黄含有量が 0.06% の場合の統計的方法 (WAHLSTER)<sup>17)</sup> と計算法による脱硫の結果を示している。

このことから、石灰添加量を脱硫について検討することの出来る次式を得ることが出来た。

$$[S] =$$

$$\frac{[S_0] + S\% \cdot 10^{-3} \text{ kg 石灰} / \text{ t 鉄鉄}}{1 + a_1(\text{CaO}\% \text{ kg 石灰} / \text{ t 鉄鉄}) + a_2 \text{Mn}\% - a_3 [\text{Si}\%] - a_4 [\text{P}\%]} \times [1 - f_{gs}] \dots \dots \dots (8)$$

気相脱硫については、その詳細は明らかになつていないが、これについてもある程度のことがいえる。

H. KRAINER, K. BOROWSKI と J. MAATSCH<sup>14)</sup> によれば、気相に硫黄が全く含有されていないならば、気相脱硫の速度は鋼滓の硫黄含有量に比例する。気化した硫黄量は、鋼滓の硫黄含有量、気化面積および時間の関数である。さらに鋼滓の気相脱硫は、界面における酸素分圧、塩基度、温度、鋼滓界面での物質移動、および界面一気相での物質移動にも関係がある。われわれの実験を検討した所、アレニウスの式によつて活性化エネルギーの 1~2 kcal/kmol に相当する温度依存性があることが分つた。このことは、気相脱硫が物質移動プロセスによつて決定的な影響を受けることを示している。

気相脱硫は、一次近似で次の単純化した仮定をもとにして説明出来る。

i) 気相脱硫は、本質的に、吹製噴流が衝突する鋼滓と鋼浴の表面の部分に限られる。

ii) 気相脱硫は SO<sub>2</sub> によつて起り、気相中の SO<sub>2</sub> の

分圧は、液相の硫黄分圧、気相の酸素分圧の関数となる。平衡状態では鋼浴と鋼滓は等しい蒸気圧を有する。

鋼滓の硫黄含有量が遊離石灰の含有量 (正しくは a<sub>0</sub>) と要因 [f<sub>s</sub>][S]/[O] に比例すると置けば、p(SO<sub>2</sub>) ≈ [f<sub>s</sub>][S]/[O] となる。1 次近似では、したがつて鋼滓の塩基度を考慮する必要はなく、いろいろの吹製条件で、p(O<sub>2</sub>) は噴流が衝突する鋼滓表面に分布していると仮定すれば、気相脱硫の速度として次式を得る。

$$\frac{d(S_0)}{dt} \approx \frac{F_B}{m_M} \cdot \frac{[f_s]}{[O]} \cdot [S] \cdot f(T) \dots (9)$$

F<sub>B</sub> = 噴流が衝突する鋼滓面

この式も統計的評価によつて確認された。吹製条件と気相脱硫の関係に対して、次のヒントがあげられる。

i) 気相脱硫は、吹製圧が等しいとき、ランス高さの 2 乗にほぼ比例する。

ii) 同じランス高さのとき、ノズル内での人口圧 (絶対圧) にほぼ反比例する。

iii) 硫黄インプットに対する気相脱硫の割合は、標準偏差とともに平均値として個々の操業に対する計算に取り入れることが出来る。

通常は、成分の平均値を守るようなことはしないで、限界値が規定され、硫黄の場合には大部分上限のみが定められる。

目標である平均値 [S]<sub>m</sub> は、限界値 [S]<sub>g</sub> と標準偏差 σ、および限界値を超過するチャージの割合により決められる。

標準偏差が大きくなるほど、また外れチャージの割合が小さくなるほど、限界値と平均値の差は大きくなる。

$$[S]_m = [S]_g - A\sigma$$

まず、ばらつき σ<sup>2</sup> について

$$\sigma^2 = \sigma_{[S]}^2 + \sigma_a^2$$

$$\sigma_{[S]}^2 = \text{鋼中硫黄含有量のばらつき}$$

$$\sigma_a^2 = \text{分析のばらつき}$$

硫黄含有量のばらつきに対しては、

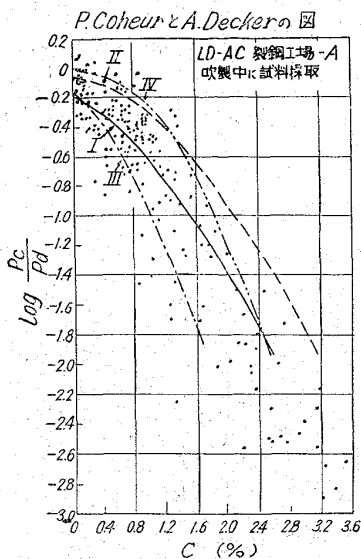
$$\sigma_{[S]}^2 = f_1^2(\sigma_{S_{RE}}^2 + \sigma_{S_{CaO}}^2) + f_4^2 \cdot \sigma_{m_S}^2 + f_3^2 \sigma_{K_S}^2 + f_2^2 \sigma_{\gamma}^2 + f_5^2 \cdot \sigma_{GE}^2 \dots \dots \dots (10)$$

ここで f<sub>1</sub>~f<sub>4</sub> は式(11)に導入されたもので、式(6)から計算出来る。

σ<sub>RE</sub> = 金属装入物中の硫黄頻度分布の標準偏差 (鋼 1 t 当り)

σ<sub>CaO</sub> = 造滓剤と添加物中の硫黄頻度分布の標準偏差 (鋼 1 t 当り)

σ<sub>m<sub>S</sub></sub> = 鋼滓量の標準偏差



第22図 脱磷の速度論

式1:

$$K_{C,P} = \frac{1}{[P]-[P]_{Gl}} \cdot \frac{dP}{dt} \bigg/ \frac{dC}{dt}$$

式2:

$$\log \frac{[P_2]-[P]_{Gl}}{[P]-[P]_{Gl}} = -K'_{C,P} [C_1-C_2]$$

$K_{C,P}$  の曲線 I は、鋼滓の早期生成による優先脱磷におよぼす過度に高い炭素含有量の影響を示し、曲線 III と IV は、 $K'_{C,P} = 1.25 (K'_{C,P}$  から脱炭速度  $t_{1/2}$  が既知の場合簡単に計算出来る) で物質的移动が激しい場合の影響を示す。

式2から、 $[P_{Gl}]$  が  $[P]$  に比して小さい場合には、 $[P_{Gl}]$  の影響は小さいことがわかる。このことから、よく知られている平衡図と関連して、鋼浴の含有量が高ければ脱磷速度におよぼす鋼滓組成の影響は少ないことが判明する。

最終磷含有量を低くするには界面への物質移動を有利にする吹製条件のほかに、出来るだけ早期に反応性に富んだ鋼滓を十分に生成させるべきであり、その鋼滓の磷平衡値は  $[P_{Gl}]$  が  $[P]$  に対して小さくないときには、組成を適当に変えることによつて小さくなる。

### 5. 金属浴

金属浴自体のなかでのプロセスを把握することはやや難しいが、それは火点、鋼浴—鋼滓界面および鋼浴自身でのプロセスを把握しなければならないからである。鋼浴の  $[O]$  含有量あるいは脱炭反応を考察すれば、多分最も簡単にこの点について見通しがつけられる。酸素は火点を通じても鋼浴に達する。この酸素流の大きさは火点における熱力学的、動力学的条件（鋼浴運動）によつてきまる。鋼滓—鋼浴の界面で、酸素は鋼滓→鋼浴の方向にもまたその反対の方向にも移動する。最後に酸素は鋼浴で一連の反応たとえば脱炭に消費される。われわれはこの過程を模型実験で示すことを試みた。（第23図）

ここでは、タンマン炉で、酸素を、鋼滓上に上吹きする実験、鋼浴と鋼滓の界面に吹込む実験、および鋼浴中に吹込む実験を行なった。この曲線から、酸素を上吹きするとき、鋼滓中の鉄含有量がどのように増加するか明瞭にわかる。脱炭速度が比較的小さい時には、鋼滓に結合した酸素の割合が多いことがわかる。これに対して酸素が鋼浴中に導入されると、発生する  $CO$  によって激しく攪拌され鋼滓は還元される。脱炭速度は大きい。炭素含有量が小さくなって初めて鋼滓中の鉄含有量が再び増加し、それに必要な酸素は鋼浴から鋼滓に移動する。さらに脱炭速度自体は鋼浴の炭素含有量に関係があることがわかる。これは第26図が示している。この図には、われわれとジューメンスの共同研究による自動計器にあらわされた脱炭速度と、3トン炉の鋼浴炭素含有量との関係を示した。特に炭素含有量が低い場合に、脱炭速度と鋼浴炭素含有量との関係が明瞭になっているが、これは火点に

$\sigma_{K_S} = K_S$  の標準偏差（塩基度と  $[F_S]/[O]$  の関数）

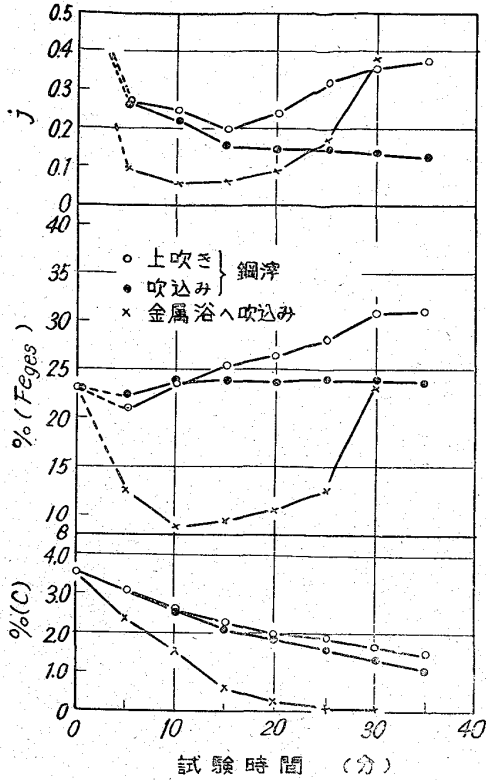
$\sigma_\eta = \eta$  の標準偏差（作業法のばらつきの尺度として）

$\sigma_{GE}$  = 気相脱硫の割合の標準偏差

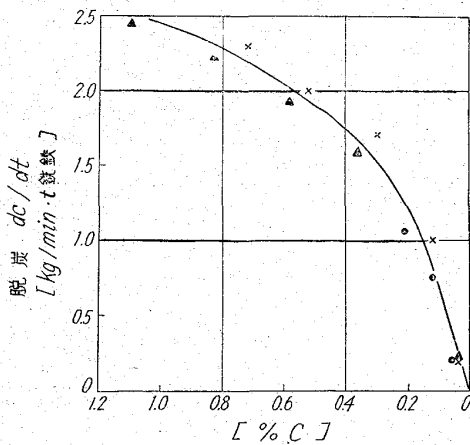
ばらつきを分析してみると、金属装入物と鋼滓生成物の硫黄含有量の頻度分布が著しい影響をおよぼすことがわかるだけでなく、鋼中硫黄含有量のばらつきを効果的に小さくするために、プロセス・コントロールのどの段階を改善し、あるいは平均化しなければならないかのヒントが得られる。

最後に、与えられたチャージ数の硫黄限界値を維持するための最低コストを見つけることは経済的最適条件をきめる問題である。そのために、鋼中硫黄含有量の平均値を低下させるコストと、鋼中硫黄頻度分布の標準偏差を小さくするためのコストを同時に考慮する必要がある。

KRAINER, BOROWSKI と MAATSCH<sup>14)</sup> は脱磷の説明のための式1（第22図）を利用したが、その場合、金属浴が溶融脱磷鋼滓で覆われており、物質移動に効果のある攪拌運動は本質的には鋼浴中に生成する  $CO$  によつて起されるということが前提となつている。これは、反応容器の形、鋼浴中に生成し鋼滓—鋼浴の界面を通過する  $CO$  の割合に、関係がある。火点で生成する  $CO$  は、攪拌ガスとして作用しない。またこれは吹製条件にも関係する。 $K_{C,P}$  と  $[P_{Gl}] = \text{const.}$  とを用いて式1を積分すると式2となり、これは速度論的考慮を基礎にした脱磷と脱炭の関係を示している。COHEUR と DECKER<sup>4)</sup> の図に、この式から計算したいくつかの曲線を示した。 $K'_{C,P} = 0.9$  の曲線 I は、およそ平均値を示しており、同



第23図 タンマン炉における酸素吹製実験



第24図 鋼浴中のC含有量の関数としての $dc/dt$

における脱炭では、CO 発生速度が主として  $([O]-[O]_{gl})$  によりきまる鋼浴脱炭に対して、火点への炭素の移動が律速段階になるからである。脱炭速度を酸素流に関係づけるとき、脱炭速度はプロセスコントロールの貴重な補助手段である。

完全な酸素バランスを作成してみれば非常に多くのことが明らかになる。われわれは目下適当なる計算機を備えた測定システムを検討しており、これでは  $dc/dt$  のほかに転炉内で CO から CO<sub>2</sub> への酸化に消費される酸素量が計算される。吹込まれた酸素量との差は、鋼浴—鋼滓系に蓄積されるか、あるいは放出された酸素量である。

鋼浴に蓄積された酸素量は無視出来るから、この酸素量は酸素流から鋼滓中に蓄積された酸素量を示している。Si, Pなどを酸化するための酸素量および鉱石とともに吹込まれた酸素を考慮すると、鋼滓中で Fe と Mn に結合する酸素量ないし酸素流がわかる。Mn と結合する酸素量は計算で推定出来、また鋼滓のなかの Fe と結合した酸素量も求められるので、鋼滓量に対する結論が得られる。鋼滓の Fe 含有量は、Le Touquet で桂, 中村<sup>20)</sup>が発表したように鋼浴の炭素含有量, ノズルでの酸素入口圧力, ランス高さの関数である。酸素入口圧力とランス高さは、浴表面に対する噴流の浸入についての実験から直接導かれるように、直接鋼浴かあるいは鋼滓に供給される酸素の比に影響をおよぼす。電気的なランス高さ測定器を用いてランス高さを測定し、これと酸素分布との関係を調査するための測定機と計算機を用いて静的すなわち統計的の評価に基づく数学的モデルを、動的モデルに発展させられるかどうかを目下検討している。動的モデルは静的モデルに比して、プロセスの進行中に調整出来るというわれわれにとって非常に重要と考えられる利点がある。動的モデルすなわち純粹のプロセス計算機に対する別の補助手段として、上述のフィードバックされるプロセス因子のほかに鋼浴の連続温度測定がある。これについてはわれわれはマックスプランク鉄鋼研究所の方法にしたがつて試験転炉で実験しているが、大型転炉での連続操業にはいまだ導入していない。

このように動的プロセス・コントロールが要望されているのが当然であるが、今後も解決しなければならない測定技術上の困難さについてはなお見通しがつけられない。測定が十分に満足出来る場合にのみプロセスコントロールは機能を発揮する。そしてまた静的モデルの能力を過小評価すべきではない。静的モデルの基礎となっている統計的評価を十分に注意して行ない、インプットされたデータが十分な正確さで把握されることが確実ならば、使用する計算手段、たとえば電子計算機、ノモグラフあるいは計算尺などに関係なく、相当な能力をあげるであろう。非常に幅広い品質プログラムを有するわれわれの LD 転炉で、試料採取と温度測定後に後吹きしなければならないチャージの割合は明らかに 10% 以下である。

与えられた時間内ではわれわれの研究について概観するだけで詳細については触れなかつた。われわれは、酸素上吹法の冶金的プロセスを正確に知ることが、この製鋼法を完成し、適中率と能率を向上させてその経済性を高める上に貢献するものであると信ずる。

## 文 献

- 1) J. MAATSCH, 未発表報告
- 2) MAATSCH: Der freie Gasstrahl in Luft. Techn. Mitt. Krupp 19 (1961) S. 17~31
- 3) J. MAATSCH: Techn. Mitt. Krupp 20(1962) S. 1~9
- 4) P. COHEUR, u. A. Decker: Congrès international sur les aciéries à l'Oxygene, Le Touquet, Sept. (1963) S. 196~209
- 5) J. MAATSCH: Techn. Mitt. Krupp 21 (1963) S. 1~4
- 6) K. BOROWSKI und J. MAATSCH: Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte 22 (1964) S. 63~64
- 7) G. SIEBERT und W. MIKULLA: 未発表
- 8) M. WAHLSTER u. H. H. REICHL: 未発表 (Dipl. Arb. Reichl)
- 9) K. BOROWSKI: 未発表
- 10) K. H. KLUTH und J. MAATSCH: Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte に近日中に発表される.
- 11) J. MAATSCH, K. BOROWSKI u. H. KRAINER: 近日中に発表.
- 12) A. E. PARSONS und D. SHEWRING: Iron and Steel (1964) S. 401~405
- 13) C. WAGNER: The Physical Chemistry of Steelmaking. J. F. ELLIOT, New York (1959) S. 237~5
- 14) H. KRAINER, K. BOROWSKI u. J. MAATSCH: Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) S. 809~816
- 15) H. KRAINER: Techn. Mitt. Krupp, Forschungsberichte 21 (1963) S. 37~42
- 16) Th. KOOTZ, H. Maas u. P. BAUMGARTEN: Vortrag vor dem Ausschuss für metallurgische Grundlagen am 15. Juli 1964, Düsseldorf, Stahl-Eisen に近日中に発表される.
- 17) W. SCHLEICHER, H. LUTZ und H. GRAF: Techn. Mitt. Krupp Forsch.-Ber. 21 (1963) S. 139~146
- 18) E. PLÖCKINGER u. M. WAHLSTER: Techn. Mitt. Krupp 19 (1961) S. 40~50
- 19) M. WAHLSTER: Techn. Mitt. Krupp 21 (1963) S. 44~56
- 20) C. BODSWORTH: Physical chemistry of iron and steel manufacture. London (1963) S. 423 以降.
- 21) K. BOROWSKI, J. MAATSCH u. H. RÖHM: 近日中に発表.
- 22) Kan-ichiro KATSURA u. Sho-hei NAKAMURA: Congrès international sur les aciéries à l'Oxygene, Le Touquet, Sept. (1963) S. 415~420
- 23) W. A. FISCHER: Stahl u. Eisen 82 (1962) S. 797~808