

論 文

UDC 669.18-932

金材技研式連続製鋼法の装置と最近の操業結果について*

中川龍一**・吉松史朗**・上田卓弥**・三井達郎***

福沢 章***・佐藤 彰**・尾崎 太***

Studies of NRIM Continuous Steelmaking Process

Ryuichi NAKAGAWA, Shiro YOSHIMATSU, Takuya UEDA,
Tatsuro MITSUI, Akira FUKUZAWA, Akira SATO, and Tsuyoshi OZAKI

Synopsis:

The fundamental aspect of the development of the NRIM multi-stage trough type continuous steelmaking process and the results of its recent operations are presented in this paper. Though the scale of the plant used was small (hot metal flow rate 7.8 t/hr), a suitable separation of the steelmaking reactions to each stage of the continuous steelmaking furnace and the know-how of its operation were satisfactorily obtained. The industrialization of this process is confirmed to be feasible. As the result of the separation, that is, silicon and phosphorus were mostly removed in the first stage so that the final carbon level was controlled mainly in the second stage, the product with phosphorus as low as 0.005% (dephosphorization ratio 96%) was obtained with comparable amount of lime to that of the conventional batch type steelmaking processes.

(Received July 29, 1972)

1. 緒 言

連続製鋼法の最も大きな特徴の一つは、製鋼反応の計測、制御が容易なプロセスであるという点にある。一般に連続操作は回分操作に比べて技術的な困難をとまなうけれども、

- 1) 大量生産が可能
- 2) 建設費、ランニングコストの低減
- 3) 製品品質の均一化
- 4) 工程の管理ならびに制御が容易(省力化)

などのメリットがあることはよく知られたところである。従来のあらゆる技術上の進歩改善のための試験研究は、多かれ少なかれこれらのメリットを目的としたものであり、究極的には連続操作につながるものである。

製鉄体系を考えてみても高炉、連続鑄造、ストリップミル、表面処理などいたるところに連続工程が採用されつつある。

ただ製鋼過程については、製鋼反応そのものが非常に高温でしかも複雑な反応であるという技術的な面から、電気炉、平炉あるいは転炉での回分操作で行なっており、また純酸素転炉法が非常に高い生産性を有しているので、これが製鋼の主流を占めている。しかし溶銑を

連続的に処理して鋼を製造しようとする努力は古くから行なわれており、非常に多くの文献がみられる^{1)~10)}。

そして最近の計測、制御、耐火物などの技術的進歩により、全製鉄体系の連続化が可能になつてきている。

多くの連続製鋼法の研究のなかで、技術的に可能であるとの結論をもつて発表されているものは、

- 1) BISRA (英国)における噴霧製鋼法^{11)~13)}。
- 2) IRSID (フランス)における転炉型製鋼法^{14)~16)}。
- 3) CRA (オーストラリア)における単段樋型連続製鋼法(WORCRA法)^{17)~20)}。
- 4) Bethlehem Steel Co. (米国)における単段樋型連続製鋼法²¹⁾。
- 5) MISIS (ソ連)における単段多室型連続製鋼法²²⁾。
- 6) 金材技研(日本)における多段樋型連続製鋼法^{23)~29)40)}。

などである。

金属材料技術研究所において、将来の全製鉄体系の連続化の一環として、連続製鋼法の基礎的知識を得るため昭和39年より研究を開始した。

* 昭和47年7月29日受付

** 金属材料技術研究所 工博

*** 金属材料技術研究所

製鋼過程の連続化のメリットをさらに生かすには多段型式が優れているとの判断から、昭和 42 年金材技研式三段樋型連続製鋼実験装置を設計、試作した。以来、本装置の基礎的操業法の把握、装置の改良および各段の製鋼反応の持分の決定などを目的として実験を行なってきた。最近一応の成果が得られ、特に脱磷率について好結果が得られるようになったのでここに報告する。

2. 金材技研式連続製鋼実験装置

2.1 実験装置開発の基本概念

本実験装置の設計は、複雑な製鋼反応をできるだけ分離せしめ、これに関する計測、制御を単一槽内において行なえる機能を持ち、かつ溶湯の輸送が最も単純な形で行なえるような製鋼炉を実現させるという観点から行なわれ、種々の試作の結果、現用の単位炉および全体のレイアウトが決定されている。

まず単位炉として備えるべき条件として、

- 1) 定常状態が容易に得られること
- 2) 炉内の混合特性が可変であること
- 3) 計測部が容易に得られること
- 4) スラグ・メタルの分離が容易であること
- 5) スラグの滓化時間が短いこと
- 6) スラグ・メタルの向流操作が可能であること

などが考えられた。つぎの理由から炉内の混合特性について特別の考慮が払われた。すなわち、反応の制御応答性と反応生成物の成分の安定性は反応炉として重要な因子であるので、製鋼過程の複雑多様性を考慮すると、炉内の混合特性を任意の水準に設定できる単位炉が必要になると考えられる。

製鋼プロセスを連続化するためにはいくつかの型式が考えられ、オーソドックスな考え方から出発すると、転炉型（槽型）と樋型の二種類に大別される。槽型炉は完全混合型装置に属し、製鋼反応に重要な役割を果たす炉内の混合とエマルジョン生成に対して非常に適した炉であると思われる。しかしながら、連続操作の場合にインプットの諸変動に対して単位炉内での修正はかなり困難であり、また前述の条件、たとえば計測部の設定、スラグ・メタルの分離を行なうことは不可能に近く、別個の炉を必要とする。一方、樋型炉は押し出し流れ型装置に属し、製鋼反応の計測制御を重視する立場から見ると、反応を場所の因子で押えられる可能性が高く、この面で大きな魅力を持っている。しかしながら、炉が長方形となるために築炉および熱損失の面などで問題点もいくつか指摘される。このようにそれぞれ一長一短があり、その優劣は速断できない。

単位炉の設計に際しては、溶湯流量と酸素吹精条件によつて影響を受ける炉内の混合特性を、ランスの設置条件によつて幅広く変化させて、同一炉内における完全混合要素と押し出し流れ要素との比率、もしくは混合拡散係数が変化できるような形状の炉が考慮された。この結果、単位炉として樋型が最も適しているとの結論が得られた。さらに押し出し流れ部が存在することによりスラグ・メタル分離が可能となり、また同一炉内で溶湯の沈静する部分が得られるために炉内での計測部の設定が可能となる。その他、造滓剤の滓化をはかるために酸素造滓剤同時供給方式が考慮された。ランス設置条件は広範囲に変化できるためスラグ・メタルの向流操作が可能であり、高磷銑の処理の場合に有利となろう。

このようにして単位炉の形状が決定されたのであるが、さらに連続製鋼を効果的に行なうためには、つぎのような条件が必要であると考えられた。

- 1) 連続反応装置特有の反応効率減少を最小限にとどめること
- 2) 指定の反応を指定の場所で行なわせること
- 3) 鋼種の切り換えが容易であること
- 4) 耐火物原単位の減少をはかること
- 5) 補修が容易なこと

以上の条件を満たすには、理想的な押し出し流れ型炉であるべきであるが、これらの条件を単一の炉で実現することは不可能である。

反応工学においてよく知られているように多段化により全体の反応効率が向上するとともに、全体が押し出し流れに近づき、指定する反応を指定の場所（炉）で行なうことができる。したがって計測、制御が容易となり、反応の種類と温度により適材適所の耐火物を用いることができるので耐火物についても大きなメリットが生まれる。たとえば脱磷には塩基性耐火物を用い、脱炭には安価な酸性レンガを用いることができるであろう。これらの理由により多段式を採用することにした。

以上の検討の結果、製鋼反応を脱珪・脱磷-脱炭-成分調整といつた三区分を想定して、前記単位炉を三段にカスケード配列することに決定した。

また、連続装置であるためには、原料銑、酸素、造滓剤、その他の副材料の定量供給技術、溶湯の流量、温度、成分の計測制御技術などが伴わなければならないが、そのうちのあるものは現用の技術で十分であり、あるものは今後さらに開発されなければならないものである。

以上、実験装置開発の基本概念について述べたが、現用の装置は、いくつかの改造を経て以下に述べる仕様となつており、これを金材技研式連続製鋼装置 16-2 型と

呼んでいる。

2.2 装置の構成

実験装置としては、反応にたいする影響因子をできるだけ忠実に求めるものでなくてはならないが、生産装置より見ればはるかに小規模であるために、いくつかの不確定因子が入り込んでくる。すなわち、スケール効果を十分念頭において装置を構成しなければならない。とくに小規模の製鋼実験装置の場合には、適切な耐火物構成をとり難いこと、全体の熱容量が小さいことなどが問題となる。実験全体の精度を上げるために制御の可能な因子はできるだけ押えておかななくてはならない。

2.2.1 溶銑供給装置 (混銑炉)

溶銑供給装置は建屋の制限内で 15 t とした。内径 1.4 m、高さ 1.6 m で炉壁はシャモットレンガと断熱レンガで構成した。1400°C の溶銑 12 t を LPG 加熱によりほとんど温度低下なく保持できる。

初期の実験に用いた混銑炉は最大容量 9 t の横型円筒形の炉であつた。この炉による溶銑供給量の調整はあらかじめ計算された傾斜角と貯銑量との関係を用いて行なわれていた。この方法によれば、溶銑流量の変動は出銑口がスラグによつてせばめられたときおよび炉の内張耐火物が溶損して内容積が変わつた場合に起こり、溶銑流量の調整にはかなりの誤差を伴つていたと推測される。そこで、混銑炉を最大 15 t に改造したのを機会に、歪計により総重量を測定し、重量の減少速度があらかじめ決められた一定の値となるように、混銑炉の油圧による傾動の速度を手動で調整する方式の溶銑供給量調整法を採用した。この方式によると、手動調整のために瞬時的

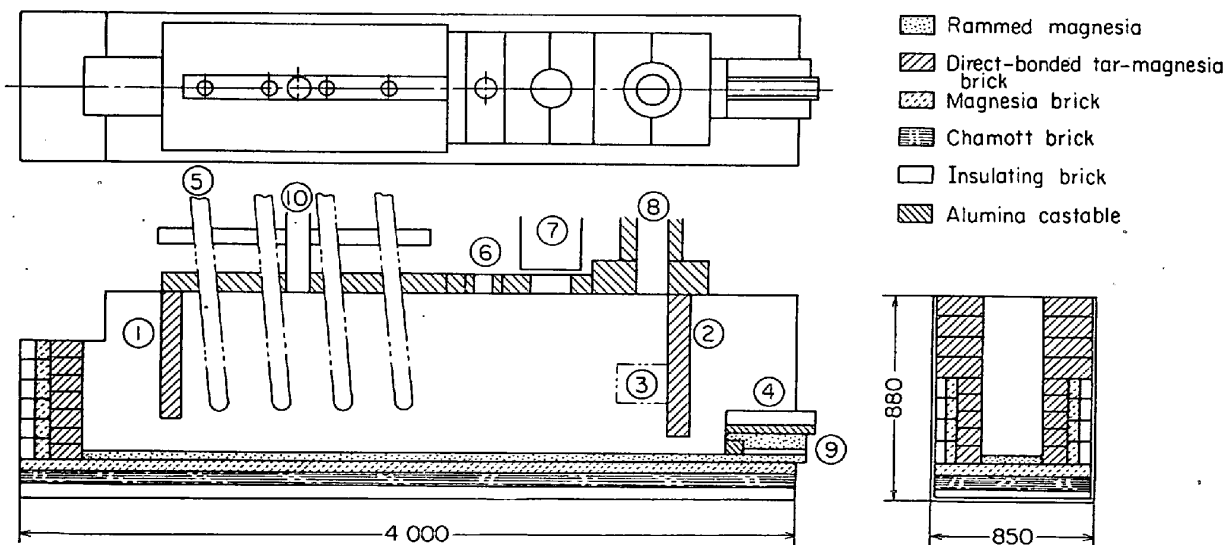
変動はかなり大きく、記録されたチャートより見ると、130 kg/min の流量にたいして瞬時的変動は ± 50 kg/min に達するが、10 min の平均流量では、規制流量を $\pm 10\%$ の範囲内で保ちえた。さらに瞬時的変動を小さくして溶銑流量の精度向上をはかるために、タンディッシュノズルを使用することにした。タンディッシュからの溶銑流量はノズル径と溶銑のヘッドによつて定められ、この監視には ITV を使用している。

流れの動特性の検討の結果、溶銑流量 130 kg/min でノズル口径を 14 mm ϕ としたとき、溶銑流量の変動が $\pm 10\%$ 以内となるよう寸法と容量を持つタンディッシュを設計した。この結果、実用上使用しうる精度を保つことができた。

2.2.2 連続製鋼炉

転炉では約 20 min の吹精で反応を終結させていることから、連続製鋼炉では全平均滞留時間を 20 min とし、三段の炉に均分すると、一つの炉あたりの平均滞留時間は約 7 min となる。2.2.1 においても述べたごとく、溶銑流量を 130 kg/min とすれば、単位炉の滞留量は約 900 kg となる。

予備実験で得られた知見²³⁾に基づいて、約 900 kg の溶湯を収める単位炉の炉内寸法は長さ 3 m、幅 0.30 m、高さ 0.85 m とし、タール浸漬マグネシアレンガで内張りし、外側は断熱レンガで築炉されている³⁰⁾³¹⁾。その概略を Fig. 1 に示す。炉の上方には、酸素、造滓剤を吹き込むための銅製水冷ランスが取り付けられ、その位置、吹精角度、高さを任意に設定可能であり、油圧駆動により昇降が行なえる。ランスは炉の入口側に集中的に配列



1. Inlet skimmer 2. Outlet skimmer 3. Slag-off port 4. Overflow dam
5. Lances 6. Gas sampling hole 7. Burner 8. Flue 9. Tap hole 10. Coolant feeding chute

Fig. 1. Construction of NRIM continuous steelmaking furnace (unit furnace).

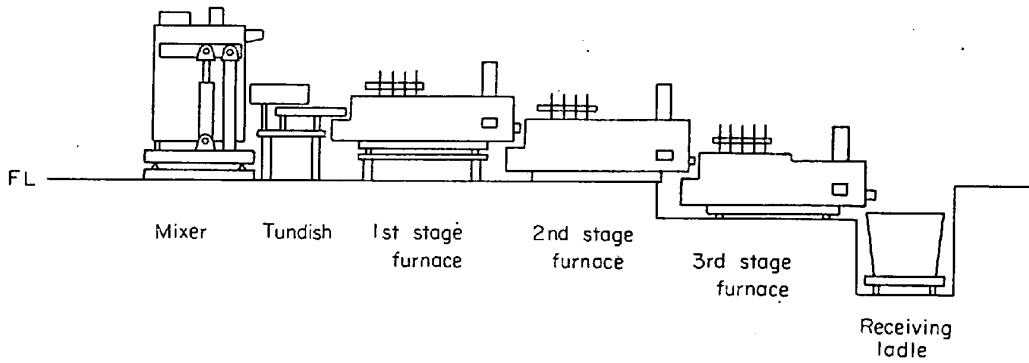


Fig. 2. Multi-stage continuous steelmaking equipment.

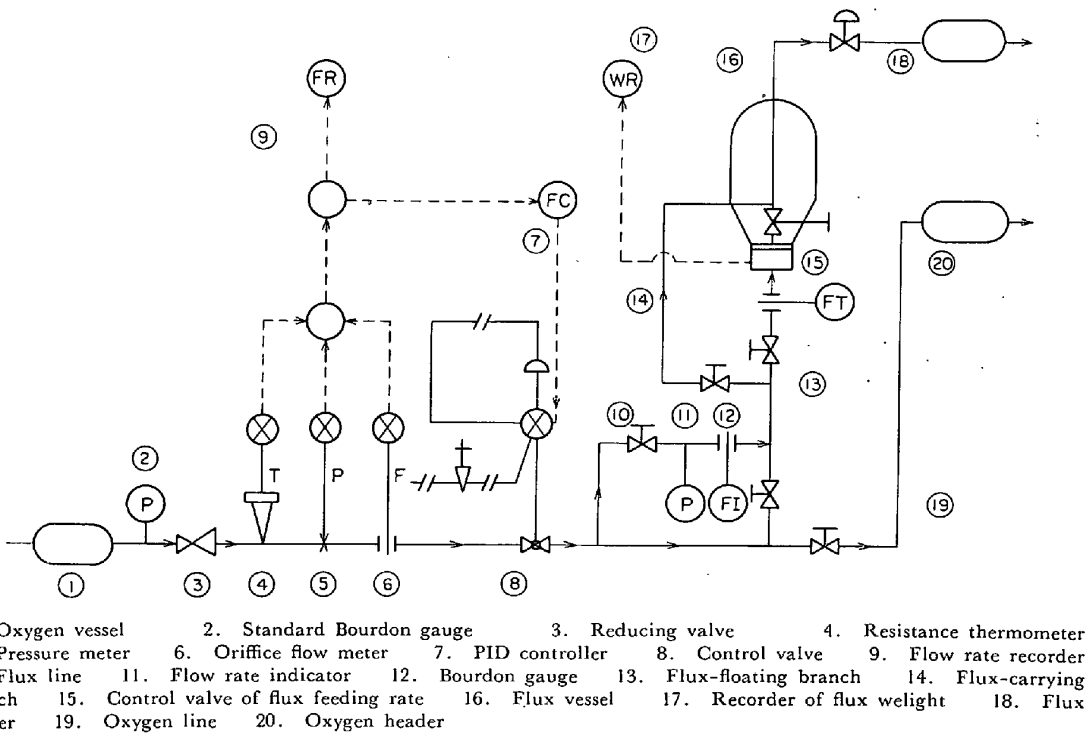


Fig. 3. Feeding system of oxygen and flux.

されており、炉内は吹精部（反応部）と非吹精部（沈静部）とに分けられる。炉の両端付近にはスキナーが設けられ、入湯口付近のスキナーはスラグおよび排ガスの逆流を防止し、出湯口付近のスキナーはメタルとスラグを分離するためのもので、分離されたスラグは側面に設けられた排滓口から排出される。溶湯はスキナーの下部を通つて炉端部の溢流壁より溢流する。炉内の溶湯滞留量は溢流壁の高さによつて規定され、現在は約1,000 kg にしている。溢流壁の下部にはタップホールが設けられている。炉体は油圧により傾動可能となつている。

その他、予熱バーナー、排ガス孔、副原料装入シュート、排ガス分析サンプリング孔が設けられている。

混銑炉、タンディッシュ、連続製鋼炉（三段の各炉と

も同一仕様）、受鍋を配列した概略図を Fig. 2 に示す。

2.2.3 酸素、造滓剤および冷材供給装置

(1) 酸素供給系

酸素系は酸素専用系と造滓剤輸送系とに分かれている。初期の実験ではロータメーター流量計を使用し、酸素流量の手動調節を行なつていたため、精度は良好とはいえなかつた。中期以後の実験では、圧力と温度とを自動補正する差圧式流量調節計に変更した。造滓剤輸送系へのふりわけは差圧式単純指示流量計を用いた。酸素カードルの圧力減少を標準圧力計で測定した結果と比較して、実測誤差は $\pm 1.5\%$ 以下であつた。その1ユニットの系統図を Fig. 3 に示す。

(2) 造滓剤供給系

セメントのような微粉体の大量輸送に使用されている

気流輸送装置を、少量の定量輸送用に改装して使用することにした (Fig. 3). 造滓剤系にふりわけられた酸素はさらに二方向にわかれ、粉体の浮揚と搬送とに用いられる。そして、タンク内で造滓剤がブリッジをつくらないように、バイブレーター、エアレーション装置など種々の工夫を加えてある。造滓剤流量の調節は、タンク全体を歪計で重量を測定し、その重量減が時間に比例するように設定して行なう。輸送管内を輸送される造滓剤は分岐管を経てランスに供給される。全作業時間の平均をとれば、設定値にたいする誤差は $\pm 10\%$ 以内である。粉体特有のフラッシュ現象はどうしても避けられないので瞬間値の変動はかなり大きい、炉内スラグの平均滞留時間などから実用上問題ないと考えている。造滓剤タンクは 1 m^3 1 基、 0.5 m^3 2 基である。

(3) 吹精用ランス

酸素、造滓剤の吹精に使用されるランスは Fig. 4 に示すように、銅製ノズルチップをろう付けしたステンレス製内管と銅製の冷却用外管との組み合わせよりなる。ノズルは $5\text{ mm}\phi$ のいわゆるストレートノズルで、とくに造滓剤用は内面に 50μ 厚の硬質クロムメッキをほどこして耐摩耗性を持たせた。

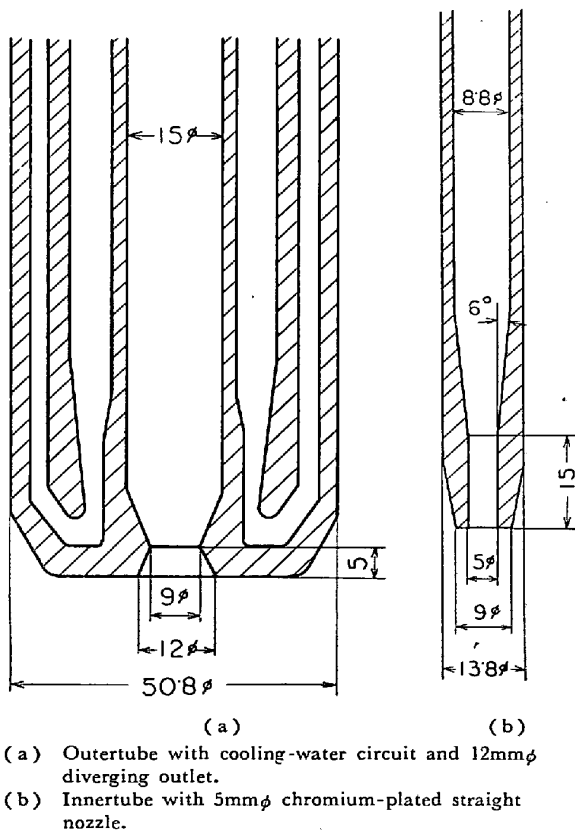


Fig. 4. Construction of the outlet of blowing lance.

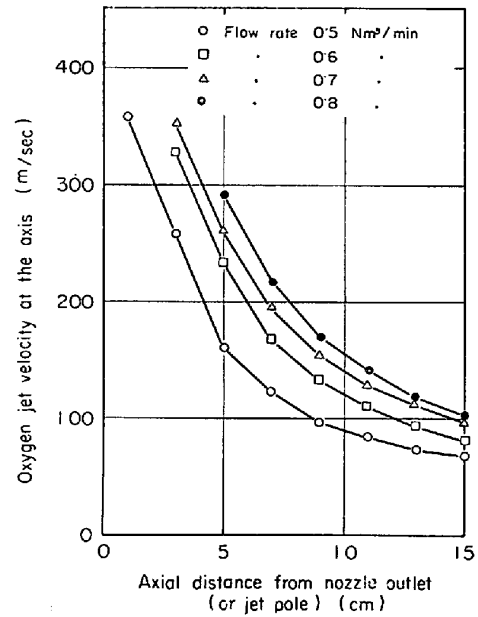


Fig. 5. Variation of jet velocity along axis.

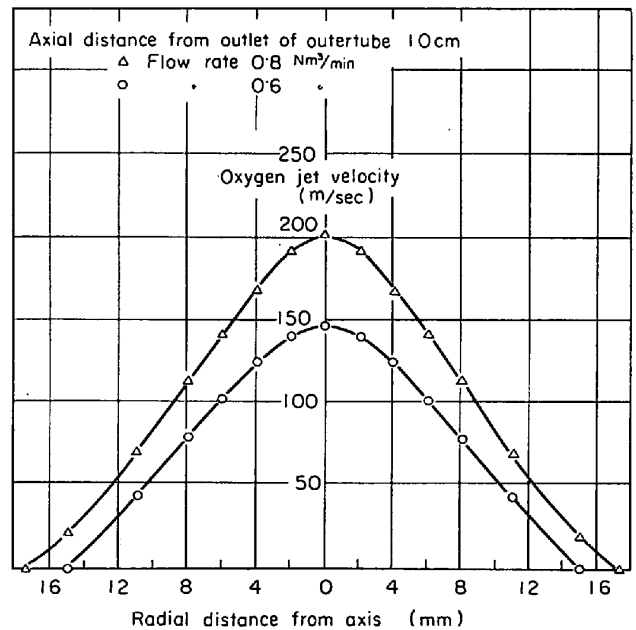


Fig. 6. Jet velocity profiles in radial section at different flow rates.

ノズルの特性を正確に知るために、細孔ピトー管 ($0.5\text{ mm}\phi$) を用いて種々の流量における酸素の流速を求めた。ノズルよりの軸距離と軸流速との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 6 に半径方向の拡がりや流速との関係を示す。ランスの高さは浴面での流速が $100\sim 120\text{ m/sec}$ になるように設定している。

(4) 冷材供給系

脱磷率の向上および鋼浴温度の調節を目的として、酸素吹精部あるいは出湯ロスキンマー直前に設けた装入孔に、あらかじめ秤量した冷材 (鉄鉱石、スクラップ、還

元ペレットなど)を一定時間間隔で装入した。初期は手装入、最近は冷材供給装置を使用し自動化をはかっている。冷材供給装置は2基あり、最大 7.2 kg/min、誤差 ±10%である。

2.2.4 計測設備

さきに、溶銑、酸素、造滓剤および冷材流量の計測については、おのおのの設備のところでも述べたので、ここでは測温と分析とについて記す。

(1) 溶湯の測温

溶湯温度測定には消耗型浸漬熱電対を用いて間欠的に行ない、これを標準にしている。なお将来の連続測温法として二色高温計および浸漬熱電対の結果について検討している。測温は出口側スキマーと溢流壁との間で行なわれている。

(2) 分析装置

排ガスの分析は赤外線式ガス分析計を三基設置してCOとCO₂とを測定記録し、その誤差は指示値の±2%となつている。なお排ガス流量の測定は行なっていない。

溶湯およびスラグの分析は実験終了後湿式および発光分光法で行なっている。なお実験中の炭素迅速分析は熱

分析法を採用している。

2.2.5 その他の設備

(1) 冷却系と予熱系

冷却水系は 9 m³/min、7 kg/cm²-G のポンプおよび 50 m³ の貯水槽よりなり、循環水によりランス、ダクト、製鋼炉炉体の一部などの冷却を行なっている。

また予熱には主としてLPGが使用され、ペーパーライザーにより最大 200 kg/hr まで気化可能である。混銑炉用バーナーは最大 60 kg/hr で 1500°C まで、製鋼炉用バーナーは各炉最大 30 kg/hr で 1400°C まで予熱可能である。

(2) 溶解炉と集塵機

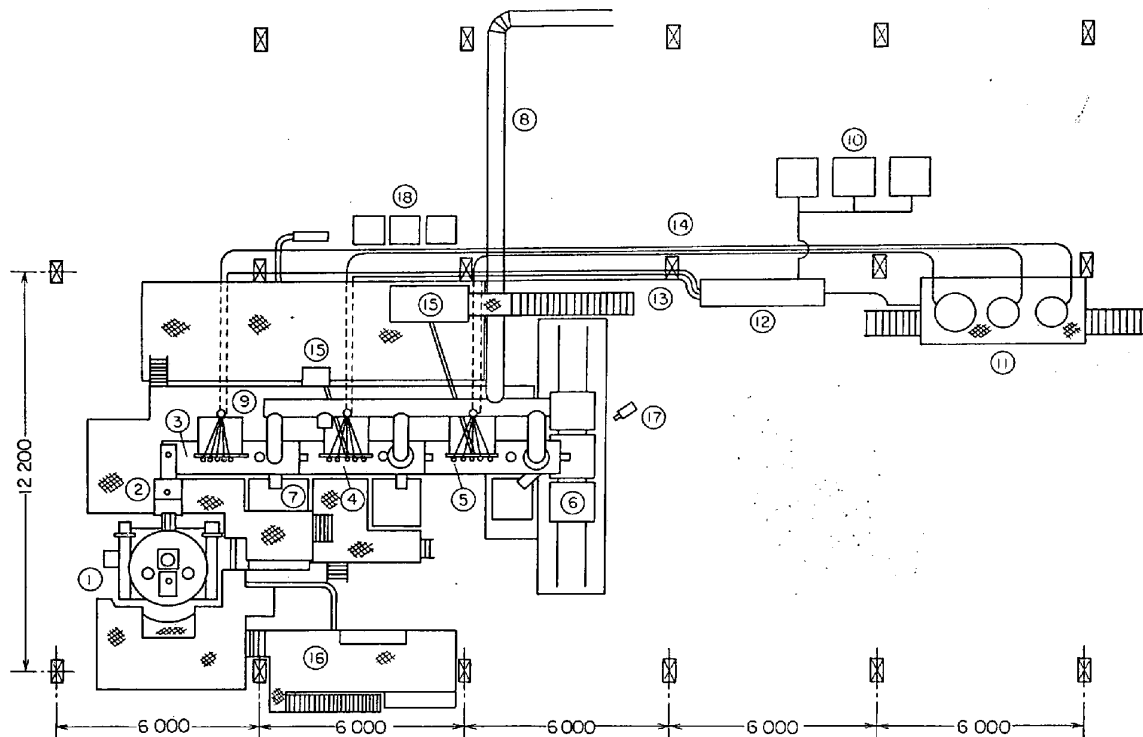
溶解炉は 1500 KVA のエルー式電気炉(溶解量: 銑鉄 3 t)である。集塵機は処理風量 150°C で 360 m³/min、沝過面積 370 m² のバッグフィルター式である。

2.2.6 装置のレイアウト

以上に基づいて、現在の主要装置、機器のレイアウトを Fig. 7 に示す。

3. 操業実験および結果の考察

3.1 実験目的



1. Holding furnace 2. Tundish 3. Continuous steelmaking furnace (1st stage) 4. Continuous steelmaking furnace (2nd stage) 5. Continuous steelmaking furnace (3rd stage) 6. Receiving ladle 7. Slag bucket 8. Flue 9. Lance assembly 10. Oxygen vessels 11. Flux vessels 12. Controller of oxygen and flux 13. Oxygen line 14. Flux line 15. Coolant feeder 16. Platform (oil hydraulic system, recorder etc.) 17. Two-colour pyrometer 18. Gas analyzer

Fig. 7. Layout of NRIM experimental plant.

操業実験における主な目的は、まず上記装置の操業に関するノウハウを得ることはもちろんであるが、多段の特長を生かして複雑な製鋼反応を分割して、指定の反応を指定の炉で行なわしむるところにある。すなわち具体的には、第一段炉において溶銑に含有される Si のすべてを除去し、P をできうるかぎり除去すること、さらに第二段炉において残りの P を除去し、C を目標値まで除去して溶湯温度を所定の値にすることを目標としている。第三段炉においては成分と温度の調整を考えているが、ここでは第二段炉までの実験を行なっている。この実験の結果から純酸素転炉においてもまだ十分に解明されていない複雑な製鋼反応に関する情報を収集できる可能性も期待できる。得られた結果の解析にあたっては、連続炉の一つの重要な問題点であるスタートアップ、シャットダウンの範囲には小型実験の規模であるためにふれず、定常状態におけるデータの検討のみを行なっている。

3.2 実験方法および条件

3.2.1 実験方法

エルー電気炉で溶解された溶銑は、予熱された混銑炉に 12 t 保持される。

各製鋼炉の予熱は定常状態を早く得るために重要である。初期の実験では予熱が不十分なため、溶湯温度に影響を及ぼすこともあったので、その後実験開始 6 hr 前の炉内温度を 1350°C に保持し、これを解決している。

実験開始にあたっては、まず混銑炉を傾動して溶銑をオーバーフローさせ、タンディッシュに供給する。

混銑炉からタンディッシュノズルを経た溶銑は、樋によつて第一段炉に導かれる。各炉ともスタートアップを短くするため、流入開始と同時に吹精ランスより酸素を 0.1 Nm³/min で予備吹精しておき、滞留量の半量に達すると設定流量の酸素、造滓剤で吹精する。さらにスタートアップ時のスラグの滞留量を確保するため、あらかじめ実験開始前の予熱時に造滓剤 (石灰: ホタル石 = 3:1) を 20 あるいは 40 kg 炉内に投入する。このことは製鋼反応はもとより、実験初期におけるランスおよび炉内上部へのスプラッシュ防止にも効果があるものと思われる。

実験開始後、連続あるいは一定間隔において各種の計測により解析に必要なデータを収集する。溶湯温度が設定以上に上昇した場合には冷材を供給して調整する。各製鋼炉において目的とする操作の終了した溶鋼は最後に受鍋に分注し、各炉で生成したスラグは付帯するスラグ受鍋に処理する。混銑炉からの供給が完了すると、各炉内の残湯を処理するため最終段より順次タッピングを行

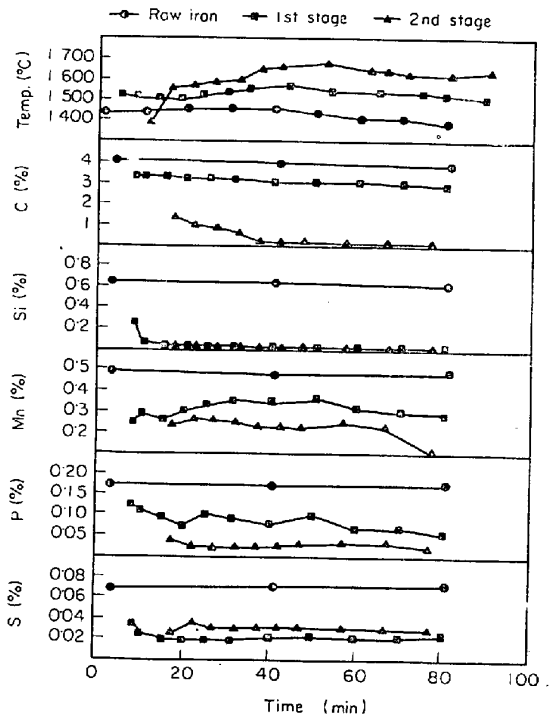


Fig. 8. Results of operation (No 51).

なつて実験を終了する。

3.2.2 実験条件

Table 1 に実験条件を示した。各実験とも溶湯の平均滞留時間を等しくするために、溶銑流量を 125 kg/min または 130 kg/min に設定した。

酸素吹精と造滓剤吹込は第一段炉では全ランス均等に、第二段炉では 2 本を造滓剤同時供給で、残りのランスを酸素専用とした。造滓剤は CaO と CaF₂ の重量比を 5 対 1 に配合し、ケイ砂、鉄鉱石などをスラグの性質改善のために CaO に一部代えて添加した。

3.3 結果および考察

Fig. 8 は経過時間に対する溶湯の各炉出口での成分と温度の関係を示す一例である。Fig. 8 からスタートアップ時における成分および温度の円滑な変化と、多段種型炉の特長である定常状態における極めて安定した濃度と温度が得られていることがわかる。

Table 2 は定常状態における実験結果を示す。定常状態としては実験開始後 40 min から 70 min までをとり、この間の平均値を示している。以下に述べる反応率などについてはすべてこの値を用いた。

第一段炉における脱磷率を確認することが本研究の重要な目的の一つである。たとえば No. 57 実験においては、スラグの塩基度が 3.3 で、3.07% C という高い炭素濃度にもかかわらず、磷濃度 0.019%，脱磷率 77.7% が得られた。したがって本法は高炭素域における脱磷率

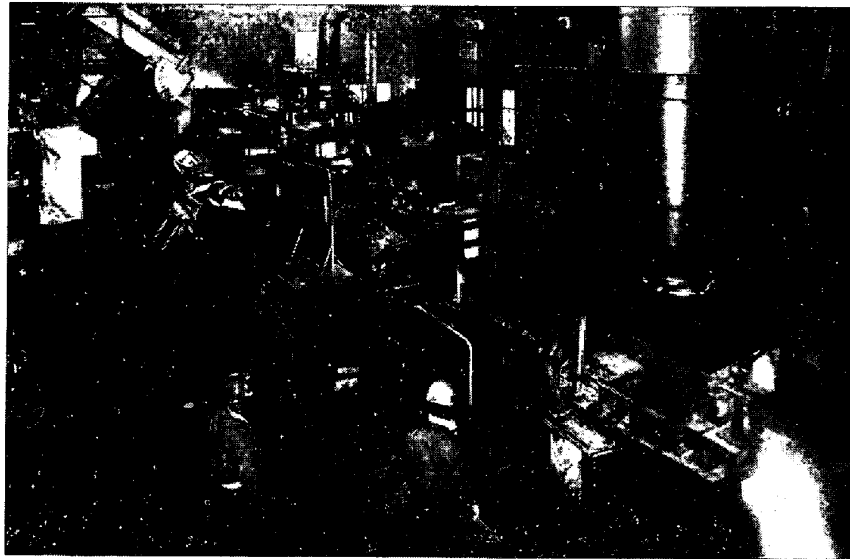


Photo. 1. NRIM experimental plant in operation.

がきわめて高いということが確認されたといえる。さらに第二段炉の出湯成分は、0.38% C, 0.005% P が得られており、したがって本法は脱磷に非常に有利であるといえよう。

なお、実験操業の状況を Photo. 1 に示す。

3.3.1 脱珪反応

第一段炉において脱磷を行なうことを目標としているので、3.3.4 で述べるように、Si をすべて除去してなおかつ溶湯温度をなるべく上昇させないことが重要である。すなわち Si が溶湯中に残存すると P の酸化の程度が減少し、また溶湯温度が上昇すると脱磷率が低下する。したがって溶銑に含有される Si をすべて酸化するのに必要な酸素量を知る必要がある。さらに、Si がすべて酸化除去された際に付随して酸化される炭素量とマンガン量とを知ることができれば、溶湯温度の上昇の予測が可能となろう。溶湯に Si が存在しているときの溶銑単位重量当たりの吹精酸素量と Si, C, Mn の酸化除去量との実験結果から求めた関係を Fig. 9 に示す。

Fig. 9 においては、Fe, P, S などの酸化および C の二次燃焼に用いられる酸素量の補正はしておらず、これまでのところ、Table 1 に示されるような狭い実験条件の範囲内であつて、プロット数も少ないために十分な精度とは言いがたいが次式で表わされる。

$$C_{Si} = 0.059Q_{O_2} - 0.40 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$C_C = 0.12Q_{O_2} - 1.4 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$C_{Mn} = 0.054Q_{O_2} - 0.65 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Q_{O_2} : 酸素供給量 (Nm³/T_{HM})

C_{Si}, C_C, C_{Mn} : それぞれ Si, C, Mn の酸化除去量 (%)

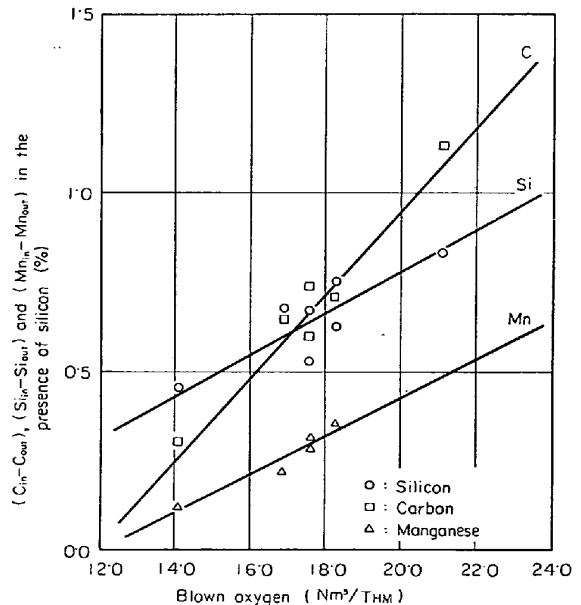


Fig. 9. Relation between the blown oxygen and the removal of silicon, carbon and manganese in hot metal with above 0.01%Si.

これらの式の比例定数から酸素は Si, C, Mn がほぼ 1 対 2 対 1 の割合で酸化除去されるように分配されることがわかる。また定数項はおもに Fe の酸化に要する酸素量を示すものであろう。

Si をすべて酸化除去するのに必要な酸素量を吹き込んだ際に付随して酸化される C と Mn の量は、(1), (2), (3) 式において Q_{O_2} を消去することによって求められる。

$$C_C = 2.0C_{Si} - 0.59 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$C_{Mn} = 0.91C_{Si} - 0.28 \quad \dots\dots\dots (5)$$

(4), (5) 式の定数項が負であることは Si は C と Mn

Table 1. Conditions

Number of operation		48		49		50	
Stage of furnace		1	2	1	2	1	2
Pig iron	Total (t)	12		12		12	
	Flow rate (kg/min)	125		125		125	
Blowing rate of oxygen (Nm ³ /min)		2.2	3.1	2.2	3.1	1.76	4.4
Flux	Feeding rate (kg/min)	4	2.5	5	4	6	4
	CaO : CaF ₂ : SiO ₂	5 : 1 : 0	17 : 3 : 5	5 : 1 : 0	*	5 : 1 : 0	*
Ore (kg/min)		—	—	—	—	—	—
Scrap (kg/min)		—	—	—	—	—	—
Lances	Number of total	5	7	5	7	4	7
	Number of oxygen only	3	6	3	5	—	5
	Angle (°)	5	5	5	5	5	5
	Height (min)	100	100	100	100	100	130

* Slag from BOF, ** Reduced pellet

Table 2. Results

Number of operation		48		49		50	
Stage of furnace		1	2	1	2	1	2
Temp.	Pig iron (°C)	1 360		1 410		1 380	
	Steel (°C)	1 620	1 680	1 600	1 660	1 520	1 700
Composition of pig iron	C (%)	3.92		3.88		3.80	
	Si (%)	0.55		0.70		0.70	
	Mn (%)	0.74		0.79		0.47	
	P (%)	0.15		0.14		0.16	
	S (%)	0.067		0.072		0.080	
Composition of hot metal at discharge	C (%)	3.18	1.12	3.28	1.16	3.49	0.29
	Si (%)	0.02	<0.01	0.037	<0.01	0.25	<0.01
	Mn (%)	0.46	0.42	0.47	0.37	0.35	0.35
	P (%)	0.090	0.060	0.079	0.057	0.13	0.18
	S (%)	0.043	0.034	0.033	0.033	0.039	0.040
Composition of slag at discharge	CaO (%)	42.3	39.8	56.5	47.7	58.5	47.7
	SiO ₂ (%)	24.0	22.8	22.5	22.5	18.8	29.8
	P ₂ O ₅ (%)	3.5	1.8	2.5	4.0	2.5	1.5
	FeO (%)	7.7	4.3	5.2	6.3	8.3	3.2
	Fe ₂ O ₃ (%)	3.5	1.5	5.0	8.8	3.0	1.0
	T.Fe (%)	8.3	4.3	6.3	12.6	8.1	4.0
	MnO (%)	6.5	3.8	4.0	8.2	2.1	4.3
	MgO (%)	11.2	17.8	2.5	7.8	7.5	12.5
	CaF ₂ (%)	7.1	7.4	7.5	2.6	5.8	1.8
CaO/SiO ₂	1.7	2.0	2.6	2.1	3.2	1.6	
Rate of removal	C (%)	18.9	52.5	15.5	54.6	8.2	84.2
	Si (%)	96.5	1.8	94.8	3.9	64.3	34.2
	Mn (%)	37.8	5.4	40.5	12.7	25.5	—
	P (%)	42.0	19.3	43.6	15.7	21.2	—
	S (%)	36.8	19.1	52.8	—	51.3	—
Oxygen efficiency*		65.5	86.0	59.8	81.7	34.1	90.6

* $\frac{\text{Oxygen for CO}}{\text{Oxygen for CO and CO}_2} \times 100$

of operations.

51		52		53		56		57	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
12 130		12 130		12 130		12 130		12 130	
2·2	4·4	2·2	4·4	2·6	3·2	2·2	3·2	2·2	3·6
8 5:1:0	4 *	8·45 5:1:0	4·51 5:1:0	9 5:1:0	4 5:1:0	9 5:1:0	4 4:1:1	9 5:1:0	4 4:1:1
0·5	—	1·0	—	1·0	—	1·0	—	1·0	—
—	2·0**	—	2·0	1·0	—	—	—	—	—
4 — 5 150	7 5 5 130	4 — 5 150	5 3 5 160	4 — 5 150	5 3 5 130	4 — 2·5 150	5 3 5 130	4 — 5 150	5 3 2·5 140

of experiments.

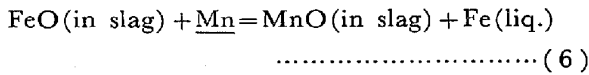
51		52		53		56		57	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1 430		1 420		1 420		1 400		1 410	
1 550	1 650	1 550	1 710	1 590	1 640	1 560	1 600	1 520	1 590
3·85 0·61 0·50 0·17 0·070		3·89 0·77 0·61 0·15 0·060		3·84 0·92 0·43 0·14 0·059		3·87 0·52 0·63 0·16 0·065		4·02 0·51 0·63 0·12 0·059	
3·05 <0·01 0·33 0·080 0·022	0·06 <0·01 0·24 0·031 0·030	3·24 0·09 0·38 0·084 0·023	0·14 <0·01 0·30 0·054 0·027	2·96 <0·01 0·25 0·059 0·021	0·64 <0·01 0·26 0·056 0·025	3·03 <0·01 0·35 0·034 0·040	1·02 <0·01 0·20 0·012 0·035	3·07 <0·01 0·32 0·019 0·025	0·38 <0·01 0·17 0·005 0·025
62·5 23·0 3·7 2·6 1·2 2·3 2·5 8·7 5·8 2·7	47·0 23·7 4·7 12·6 5·7 12·3 9·1 5·5 2·2 1·9	50·7 18·4 2·6 6·1 5·5 8·6 3·5 7·2 6·9 2·7	43·9 22·0 3·2 11·3 2·6 10·7 9·2 7·9 2·1 2·0	50·3 18·5 2·4 4·0 1·7 4·1 2·3 1·0 6·2 2·7	40·0 20·5 2·2 7·6 2·7 7·8 5·2 12·0 2·8 1·9	51·5 17·7 3·8 2·6 0·8 2·6 5·2 3·0 9·1 2·9	50·1 20·4 1·9 7·8 2·4 7·8 4·2 3·2 10·0 2·4	57·7 17·3 2·7 4·3 1·2 4·2 3·5 2·7 5·7 3·3	48·5 19·1 0·8 5·7 2·6 6·3 3·8 6·8 6·2 2·5
20·4 98·4 32·7 52·8 69·0	72·6 — 18·4 28·9 —	11·7 88·3 37·7 45·8 61·6	79·7 10·4 13·1 19·4 —	22·8 99·0 41·2 59·3 64·5	60·5 — — 2·8 —	21·7 98·0 44·4 78·8 38·5	52·0 — 23·8 13·7 7·7	23·4 92·6 45·6 77·7 59·6	65·7 — 22·1 10·8 —
66·0	87·9	62·5	90·6	67·3	91·2	70·4	81·5	78·0	94·7

より優先酸化され、C と Mn の酸化とともに Si はほぼ 0.3% 酸化されてから開始されることを示すものと考えられる。

最近の実験では Si をすべて除去するに要する酸素量より 10% 多く吹き込むことによつて、第一段炉においては Si を全部酸化除去してなおかつ溶湯温度を約 1550 °C に保持することが可能で、この結果きわめて良好な脱磷率を得ている。純酸素転炉においても 0.5% の Si を酸化除去するには約 15 Nm³/T_{HM} の酸素量を要している³²⁾ので、Si の除去に要する酸素量は純酸素転炉法と同じであると言えよう。

3.3.2 脱マンガン反応

製鋼反応における Mn の酸化反応基本式は次式で表わされると言われている³³⁾。



$$\log K = \log \frac{(\text{MnO})}{[\% \text{Mn}] \cdot (\text{FeO})_t} = \frac{6440}{T} - 2.95 \quad \dots\dots\dots (7)$$

(MnO), (FeO)_t: モル分率
(FeO)_t = (FeO) + 1.35(Fe₂O₃)

Fig. 10 は第一段炉における log K と 1/T との関係を示す。Si が存在すると、3.3.1 で述べたように Si の優先酸化が起こるため平衡に達しないと考えられたので、溶湯中に 0.01% 以上の Si が存在するものを除外して、つぎの見掛けの式が得られた。

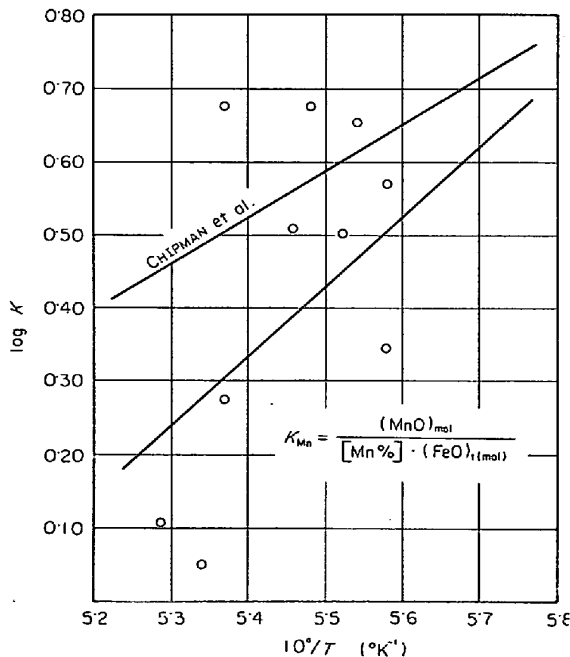


Fig. 10. Apparent equilibrium of manganese in the first stage furnace.

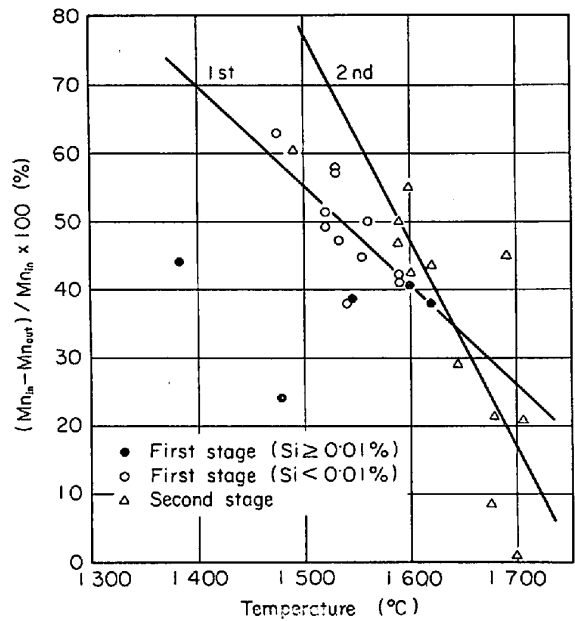


Fig. 11. Relation between the demanganesization and temperature of molten metals.

$$\log K = 13000/T - 6.6 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\gamma = 0.58$$

Fig. 10 に示されるように第一段炉での脱マンガン率は (7) 式に示される値より低く、温度の影響が大きい。

Fig. 11 は各段炉での脱マンガン率と温度との関係を示す。各段炉での脱マンガン率は次式で表わされる。

$$D_{\text{Mn}}(1) = 280 - 0.15 t \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\gamma = -0.60$$

$$D_{\text{Mn}}(2) = 530 - 0.30 t \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\gamma = -0.78$$

$D_{\text{Mn}}(1), D_{\text{Mn}}(2)$: それぞれ第一段, 第二段炉の脱マンガン率 (%)
 t : 温度 (°C)

Fig. 11 には第一段炉において溶湯中に Si が 0.01% 以上存在する場合の脱マンガン率も示しているが、この場合には脱マンガン率が低いことが確かめられる。(9), (10) 式における温度依存性の相違は、炭素量と温度の領域の相違の結果もたらされたものと考えられる。

3.3.3 脱炭反応

脱炭反応は溶銑を用いる製鋼法において最も基本的な反応であり、純酸素吹精によつて迅速に進行する。純酸素転炉での脱炭反応は三期、すなわち珪素吹き、炭素吹き、追吹きと区別され、とくに炭素吹きでは酸素供給速度に影響されるといわれている³⁴⁾。本報の第一段炉は珪素吹きに相当し、第二段炉は炭素吹きに相当する。Fig. 12 は各段炉および全体の酸素供給量と脱炭量との関係

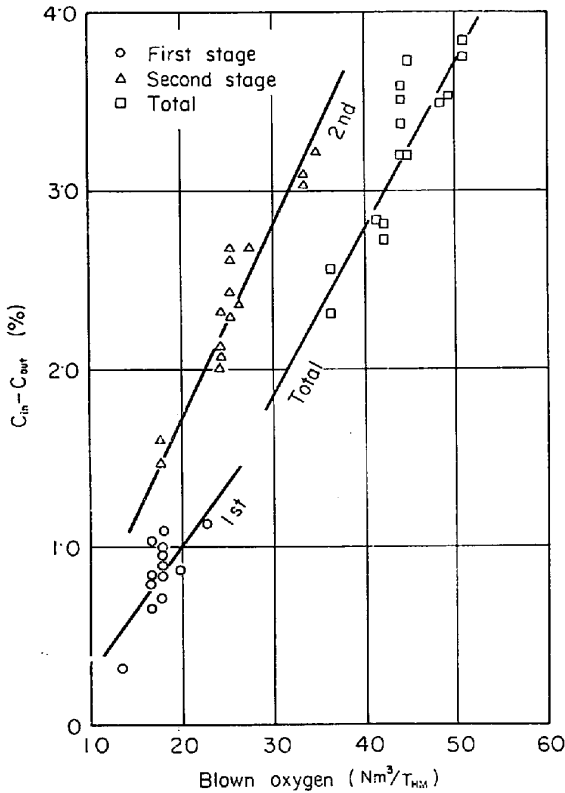


Fig. 12. Relation between carbon removal and blown oxygen of each stage furnace and total.

を示し、次式で表わされる。

$$C_C(1) = 0.072Q_{O_2} - 0.45 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\gamma = 0.63$$

$$C_C(2) = 0.111Q_{O_2} - 0.50 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\gamma = 0.96$$

$$C_C(z) = 0.096Q_{O_2} - 1.0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\gamma = 0.87$$

$C_C(1), C_C(2), C_C(z)$: それぞれ第一段, 第二段炉, 全体の酸化除去炭素量 (%)

Q_{O_2} : 酸素供給量 (Nm^3/T_{HM})

これらの式の定数項はC以外の諸元素の酸化に用いられる酸素量を示し、比例定数はCの酸化反応と同時に起こる他の元素の酸化およびCの二次燃焼に要する酸素量によって影響されるものと考えられる。1.0%/T_{HM}のCをCOとして酸化除去するには9.33 Nm³/T_{HM}の酸素を要するので比例定数は0.107になる。第一段炉においては3.3.1で示されるようにSi, Mnなどの同時酸化反応が起こるために比例定数が小さいものと考えられるのに対して、第二段炉においては脱炭反応が主であるためほぼ理論値を示すものであろう。またこれらの比例定数および定数は浴温度, スラグ量, スラグ組成, ランス

条件(ランスの本数, 配列, 高さおよびノズルの種類, 形状, 孔数など), 溶湯の平均滞留時間および炉内の混合特性などによって影響されると考えられる。現在までのところ影響因子が多すぎるため変化させた因子としてはスラグ量, ランス本数, ランス高さであるがその影響は認められない。Fig. 12から明らかなように第二段炉においては吹精酸素量と酸化除去炭素量とはきわめて緊密な関係にあるので, 第一段炉よりの出湯炭素量を知ることができれば, 正確な炭素濃度の制御が可能となると考えられる。全体として4.2%Cの溶銑を0.1%Cの鋼に精錬するに要する酸素量は約53 Nm³/T_{HM}であり, これは純酸素転炉の場合³²⁾とほぼ同等であるといえる。

将来の炭素濃度制御の一手段として連続排ガス分析を検討している。しかし現在は排ガス流量を測定していないので, 排ガスからのCの定量はできない。分析法の検討として, 吹精酸素量とSi, Mn, P, Feの酸化酸素量およびCOとCO₂の組成比より脱炭量を推算し, メタル分析値より求めた脱炭量とを比較した。その結果をFig. 13に示す。本法による誤差の原因として, サンプルングプローブの閉塞, 空気の混入, 集塵機ダンパーの作動による排ガス流量のダンピングなどが考えられる。

3.3.4 脱磷反応

第一段炉においては溶湯温度が低いこと, 優先脱珪の結果スラグ中のSiO₂含有量が高くスラグの流動性と発泡性が優れていること, さらにここで排滓するため次段炉において復磷しないことなどの脱磷に有利な特徴を有する。他方炭素含有量が高いこと, 優先脱珪によるSiO₂のためにスラグの塩基度が低下すること, 温度が低いた

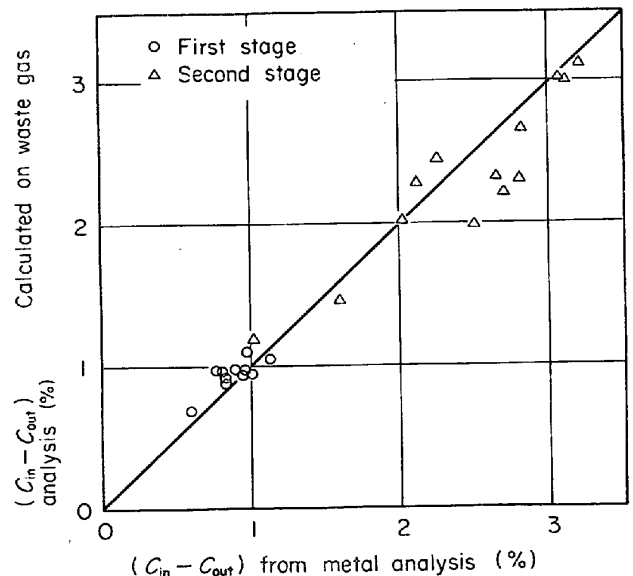


Fig. 13. Comparison of decarburization between the calculated and the observed.

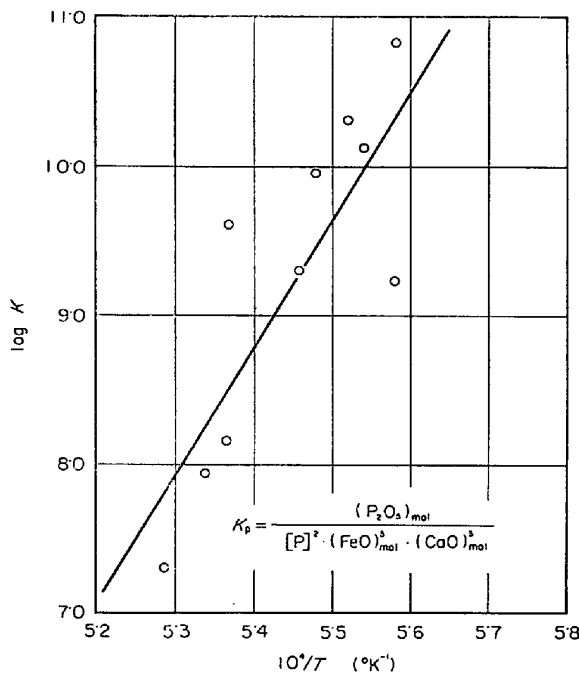
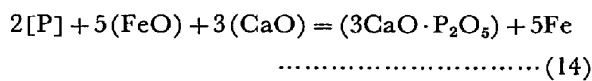


Fig. 14. Apparent equilibrium of phosphorus in the first stage furnace.

め滓化時間が長いことなどの脱磷に不利な点もある。しかしながら本法によつて高炭素鋼を溶製する場合には、第一段炉の高炭素領域において脱磷することが必要であり、また製鋼反応を分割する意味からも第一段炉で脱磷することが望ましいと考えられた。そこで第一段炉における脱磷率をできるだけ高くすることを本研究の重要な目的の一つとした。

まず得られた結果から、第一段炉における脱磷条件の検討を行なうためつぎの式により見掛けの平衡定数を求めた。



$$K = \frac{(3CaO \cdot P_2O_5)}{[P]^2 \cdot (FeO)^5 \cdot (CaO)^3} \approx \frac{(P_2O_5)}{[P]^2 \cdot (FeO)^5 \cdot (CaO)^3} \quad (15)$$

[P] : (%)
(P₂O₅), (FeO), (CaO) : スラグ中のモル分率

Fig. 14 は第一段炉における log K と 1/T との関係を示す。この図では Si が溶湯中に 0.01% 以上存在するものは除いてある。log K と 1/T との関係は次式によつて表わされる。

$$\log K = 89000/T - 39 \quad (16)$$

$\gamma = 0.81$

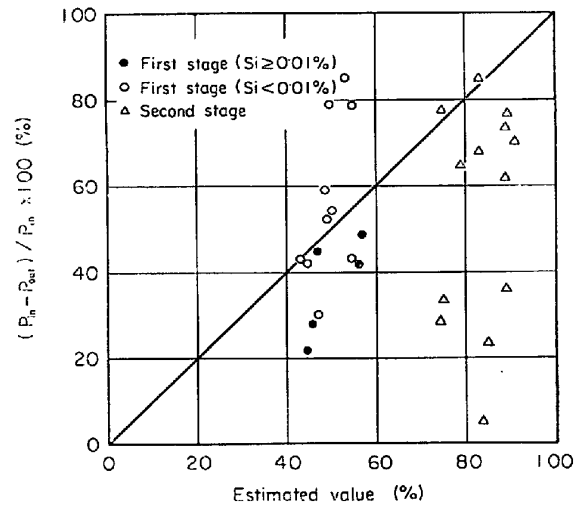


Fig. 15. Comparison of dephosphorization between BOF and continuous steel making : Calculated from the equation (17) for BOF.

現在までのところ第一段炉における脱磷については (15), (16) 式で説明できるものと考えられる。すなわち脱磷率を増大するには、スラグ中の (FeO), (CaO) を上昇させ、温度を低くする必要がある。

Fig. 15 は本実験で得られた脱磷率と純酸素転炉で高炭素鋼を溶製したときの実験式¹⁰⁾から求めた計算脱磷率との関係を示す。

$$Z = 149 \cdot 2 - 0 \cdot 156 X^{**} - 0 \cdot 0336 Y^{**} \quad (17)$$

Z : 脱磷率 (%)
X : 終点炭素量 (C% × 10²)
Y : 終点温度 (°C)

第一段炉での脱磷率は、溶湯中に Si が 0.01% 以上存在しているときは低く、純酸素転炉と同等であるが、Si が 0.01% 以下の場合には、純酸素転炉より高い値を示す傾向にある。第二段炉での脱磷率は純酸素転炉より低いが、これはスラグの塩基度が低いためと考えられる。純酸素転炉のスラグの塩基度は 4.5~5.0 であるのに対して、第二段炉の塩基度は 3.0 以下が多いからである。脱磷率とスラグの塩基度との関係を Fig. 16 に示す。各段炉での脱磷率は次式で表わされる。

$$D_p(1) = 21(CaO/SiO_2) + 8 \cdot 0 \quad (18)$$

$\gamma = 0.83$

$$D_p(2) = 9 \cdot 9(CaO/SiO_2) + 24 \quad (19)$$

$\gamma = 0.56$

D_p(1), D_p(2) : それぞれ第一段、第二段炉の脱磷率 (%)

CaO/SiO₂ : スラグの塩基度

Fig. 16 から第一段炉での脱磷率はスラグの塩基度が

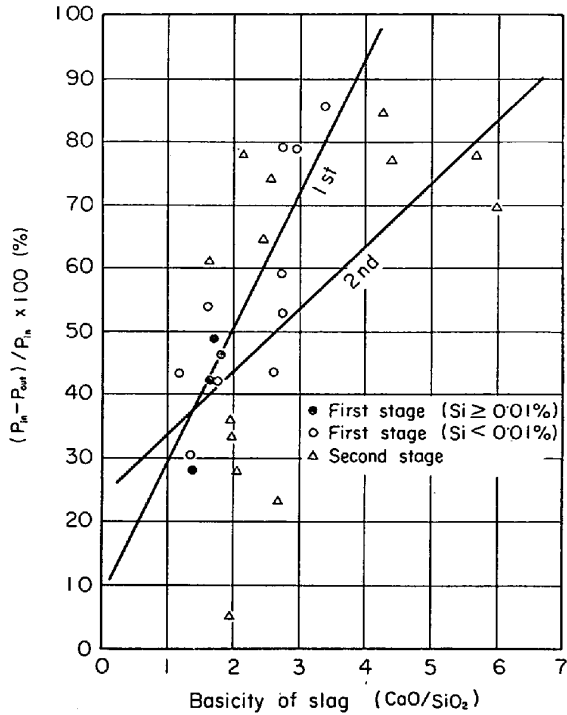


Fig. 16. Relation between dephosphorization and slag basicity of each stage furnace.

3.5 以上になると 80% 以上になることがわかる。また第二段炉については明確な関係が得られていないが、スラグの塩基度が約 4.5 の場合には脱磷率はほぼ 70% に達するものと考えられる。第二段炉に供給される溶湯には Si がほとんど含有されていないのでスラグの塩基度を高くするのに少量の CaO 添加でよい。したがって第一段炉で 80% 以上、第二段炉で 70% 以上脱磷することによつて、たとえば 0.165% P の溶銑から 0.010% P 以下の溶鋼を容易に製造することが可能となる。

3.3.5 脱硫反応

純酸素転炉での脱硫はスラグによるものと気相によるものの二つの反応がある³²⁾³⁶⁾。気化脱硫は純酸素転炉での脱硫の約 10% 程度と考えられること³²⁾から、脱硫反応はスラグによるものが重要である。スラグによる脱硫には塩基度、FeO 量、溶湯温度などが影響するという報告もあるが、その反応機構については解明しつくされていない³²⁾。

Fig. 17 に各段炉での脱硫率とスラグの塩基度との関係を示す。各段炉での脱硫率は次式で表わされる。

$$D_S(1) = 25(\text{CaO}/\text{SiO}_2) - 14 \dots\dots\dots (20)$$

$$\gamma = 0.75$$

$$D_S(2) = 4.6(\text{CaO}/\text{SiO}_2) + 6.1 \dots\dots\dots (21)$$

$$\gamma = 0.46$$

$D_S(1)$, $D_S(2)$: それぞれ第一段, 第二段炉の脱

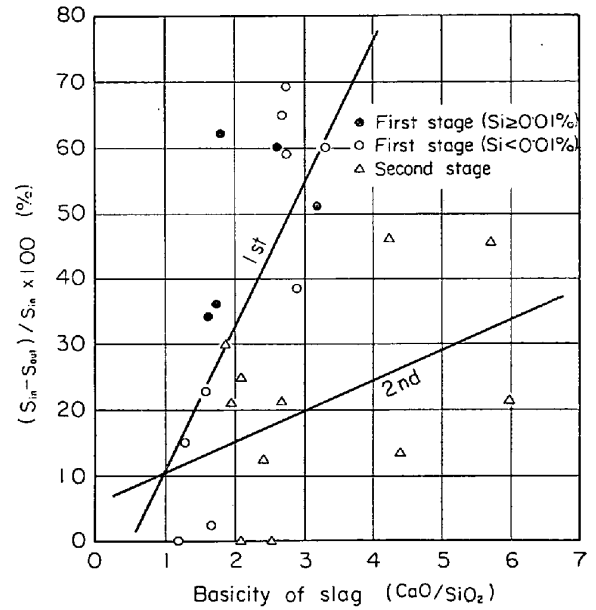


Fig. 17. Relation between desulphurization and basicity of slag.

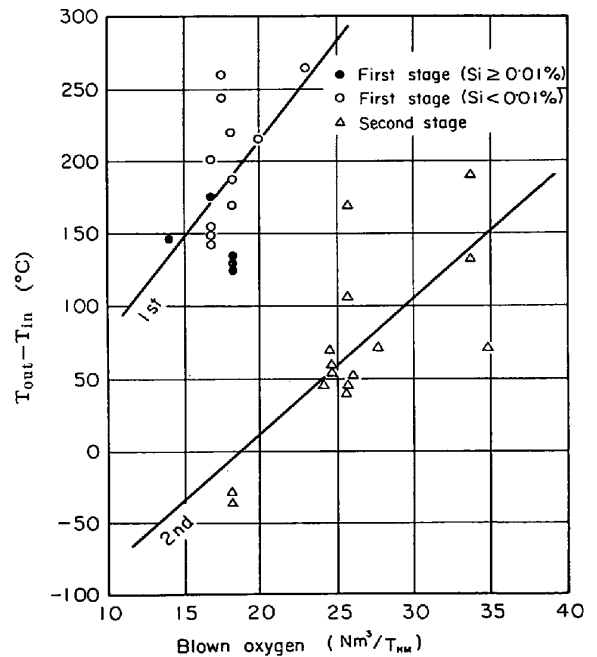


Fig. 18. Relation between the increment of temperature and the blown oxygen in each furnace.

硫率 (%)

CaO/SiO₂ : スラグの塩基度

第一段炉ではスラグの塩基度が増加すると脱硫率も明らかに増加し、塩基度が 3.5 で 60% 以上の脱硫率を示す。純酸素転炉での脱硫率は 60% が限度であると言われていたことを考えると³⁷⁾³⁸⁾、第一段炉だけで同等の脱硫率を達成する本法は、脱硫に有利な製鋼法であるとい

えよう。第二段炉では脱硫率とスラグの塩基度との間に強い相関は認められないが、(21)式の定数が正であることは、第二段炉においては気化脱硫が起こることを暗示するものと考えられる。なお極低硫鋼の製造には溶銑の連続予備脱硫が必要と考えている。溶湯温度およびスラグのFeO量と脱硫との相関関係は認められなかつた。

3.3.6 溶湯温度

Fig. 18 は溶湯の温度上昇と吹精酸素量との関係を示しており、各段炉での溶湯の温度上昇は次式で表わされる。

$$I_t(1) = 13Q_{O_2} - 51 \dots\dots\dots (22)$$

$$\gamma = 0.60$$

$$I_t(2) = 9.4Q_{O_2} - 180 \dots\dots\dots (23)$$

$$\gamma = 0.73$$

$I_t(1), I_t(2)$: それぞれ第一段, 第二段炉での溶湯温度上昇 (°C)

Q_{O_2} : 吹精酸素量 (Nm³/T_{HM})

小規模実験装置のため相関関係が小さいので明確に言えないが、第一段炉ではSiが燃焼するため第二段炉に比べて温度上昇率が高いものと考えられる。第二段炉の定数項が第一段炉のものより大きいのは、溶湯温度が高いため炉の放熱が大きいことを示すものであろう。

3.3.7 耐火物

耐火物は経済性に影響を与える因子の一つとして重視されており、現在開発中の各連続製鋼法の研究においても築炉法・耐火物選定などに配慮がなされている¹⁴⁾¹⁷⁾²¹⁾²²⁾³¹⁾。しかしながら小規模、短時間の実験によつてその経済性を検討するのは困難であり、いずれの場合においてもその解答は将来に待たなければならない。

本報告においても簡単に現状について述べるにとどめる。

耐火物の選定は実験を確実にこなえることを第一に考えてなされている³⁰⁾³¹⁾。このため吹精部炉壁のような苛酷な条件の場所には最高級レンガ、また実験ごとに再築造の必要がある場所には不定型耐火物などが用いられている。また築炉法については従来あまり例をみない型の製鋼炉のため、種々の試行錯誤を経て現在のような安定したものになつている。現在用いられている耐火物構成を Fig. 1 に示す。

製鋼炉の特色として吹精部と非吹精部にわかれていることがあげられる。吹精部における耐火物の侵食は高温でのげしい湯の動きによる物理的なものと、エマルジョン化したスラグによる化学的なものなどが考えられる³⁹⁾。また非吹精部においてはスラグ-メタルの分離が行なわれ、スラグの接触部分の化学的な侵食が考えられる。

参考までに Photo. 2 に 5 回操業後の吹精部および非吹精部の炉壁の侵食状況を示す。現在の施行法では使用回数が増すと内張レンガの内部への張り出しが起り真のレンガ消耗量は求めがたいが、吹精部がもつとも苛酷な条件下にあるといえる。

スラグと溶湯を分離するために 2 カ所にもうけられたスキンマーも内張レンガと同様のことがいえるが、内張りとは異なる点は溶湯もしくはスラグに両面が浸漬されるためにより苛酷な条件下にある。現在ではこれらの場所に高温焼成タール浸漬マグネシアレンガを使用することによつて問題はあまり生じていない。

溢流壁部は溶湯のみが接触しかつその動きも静かであ



Blowing zone ← | → Settling zone

Photo. 2. The erosion of the sidewall.

るため、侵食にたいしてあまり問題はない。しかしながらトップホールが下部に設置されるなど、全体として強度的に不利な構造であるため、過去において炉全体の熱膨張が集約されるような形の亀裂発生が見られたが、Fig. 1 の構造により解決されている。

耐火物の面から連続製鋼法の特長をみると、定常状態においては一定場所の耐火物にたいして温度・塩基度の変動がないことがあげられるが、各段炉の反応の持分によつてそれぞれ最適の築炉がなされてはじめてこの特長が生きることになり、ひいては耐火物原単位の低減につながる。

本法においてはここで述べた方式によつて一応実験操業をおこなうのに支障のない築炉がなされているが、全炉同一の方式によつており、各段炉の耐火物の最適化については今後検討すべき問題として残されている。

4. 結 言

金材技研式三段桶型連続製鋼実験装置の設計の基本概念および最近の実験結果について報告した。小規模実験装置であり、また約 100 min の操業実験ではあるが、各段炉における反応の持分の決定および操業法について満足すべき結果が得られ、十分実用化が可能と確信している。

特に脱磷に関しては 0.005% P の溶鋼が得られ（脱磷率 96%）、また脱炭に関しては主として第二段炉で考慮すればよいなど、この多段型式の連続製鋼法の特徴が把握できた。

今後この実験装置でさらに検討すべき事項としては、

- 1) 連続予備脱硫
- 2) 炭素量の制御精度の向上
- 3) 冷材供給
- 4) スケールアップ因子

などがある。これらの諸点についてできるだけ解明し、この多段連続製鋼法の基礎データの集積をはかり、将来の発展に努力したい。

終わりに本研究を行なうにあたり、有益なご討議をいただいている日本鉄鋼協会連続製鋼研究委員会の方々に深甚な謝意を表す。また工業化研究部溶圧室をはじめ実験に協力された諸氏に深い感謝の念を述べたい。

文 献

- 1) N. N. DOBROKHOV: *Teoriya i Praktika Metallurgii*, 10(1939), p. 7
- 2) M. T. THRING: *J. Inst. Fuel*, 22(1950), p. 178
- 3) J. F. ELLIOTT: *Sobremennice Provlemie Metallurgii*, (1958), [Izd. An SSSR]

- 4) B. A. FUKLEV: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1960), p. 60
- 5) G. B. ALEXANDROVSKY: *J. Metals*, 15(1963), p. 585
- 6) G. B. ALEXANDROVSKY: *J. Metals*, 15(1963), p. 651
- 7) M. W. THRING: *Iron Steel*, 37(1964), p. 506
- 8) B. A. FUKLEV: *Teoriya i Praktika Intensifikatzii Protzessob b Konberterah i Martenobskih Pechah*, (1965), p. 198 [Izdatel'stbo Metallurgija]
- 9) M. W. THRING, C. MARSDEN, and T. W. JENKINS: *Iron Steel*, 39(1966), p. 166
- 10) N. K. LEONIDOB, A. N. POGBISNOB, and M. A. GLINKOB: B. A. Kudritt: *Proizbodstvo Chuguna; Stali*, (1969), [Itogi Nauki; Tehniki]
- 11) D. R. G. DAVIES, M. J. RHYDDERCH, and L. J. SHAW: *JISI*, 205(1967), p. 810
- 12) M. J. RHYDDERCH: *JISI*, 205(1967), p. 814
- 13) *Iron Steel*, 40(1967), p. 374
- 14) A. BERTHET, J. ROUANET, P. VAYSSIERE, and B. TRENTINI: *JISI*, 207(1969), p. 790
- 15) A. BERTHET, J. C. KRUG, J. ROUANET, and P. VAYSSIERE: *Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 11(1971), p. 272
- 16) A. BERTHET, J. BLUM, M. GIRARD, and D. MARTIN: *Proceedings of the Meeting "Alternative routes to steel"*, *Iron Steel Inst., London*, (1971), p. 107
- 17) H. K. WORNER: *J. Aus. Inst. Metals*, 6(1961), p. 167
- 18) H. K. WORNER, F. H. BAKER, I. H. LASSAM, and R. SIDONS: *J. Metals*, 21(1969), p. 50
- 19) H. K. WORNER and F. H. BAKER: *Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ*, 11(1971), p. 277
- 20) F. H. BAKER and H. K. WORNER: *Proceedings of the meeting "Alternative routes to steel"*, *Iron Steel Inst., London*, (1971), p. 99
- 21) E. M. RUDZKI, H. L. GILLS, B. K. PEASE, and G. E. WIELAND: *J. Metals*, 21(1966), p. 57
- 22) M. A. GLINKOV: *Proceedings of the Meeting "Alternative routes to steel"*, *Iron Steel Inst., London*, (1971), p. 88
- 23) 中川, 上田, 吉松, 三井, 上原, 福沢, 中村: *金属材料技術研究所研究報告*, 10(1967), p. 557
- 24) 中川, 上田, 吉松, 三井, 上原, 福沢, 中村: *鉄と鋼*, 54(1968), S481
- 25) 中川, 吉松, 三井, 上原, 福沢, 中村: *鉄と鋼*, 56(1970), S65
- 26) 中川, 上田, 渡辺, 齋藤: *鉄と鋼*, 56(1970), S65
- 27) 中川, 上田, 吉松, 三井, 佐藤, 福沢, 上原, 尾崎: *鉄と鋼*, 57(1971), S400
- 28) R. NAKAGAWA, T. UEDA, S. YOSHIMATSU, A. SATO, T. MITSUI, I. UEHARA, and A.

- FUKUZAWA: *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 13 (1971), p. 54
- 29) R. NAKAGAWA, T. UEDA, S. YOSHIMATSU, A. SATO, T. MITSUI, I. UEHARA, and A. FUKUZAWA: *Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans, ISIJ*, 11 (1971), p. 290
- 30) 上原, 三井, 中村, 中川, 吉松: 金属材料技術研究所研究報告, 13(1970), p. 363
- 31) I. UEHARA, T. MITSUI, Y. NAKAMURA, R. NAKAGAWA, and S. YOSHIMATSU: *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, 13(1971), p. 254
- 32) 加藤, 若林, 財前, 東: 製鉄研究, (1969) 266, p. 8781
- 33) J. CHIPMAN, J. B. GERO, and T. B. WINKLER: *Trans. AIME*, 188(1950), p. 341
- 34) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 53(1967), p. 973
- 35) 永見, 松永, 中谷: 鉄と鋼, 50(1964), p. 218
- 36) 土居: 転炉製鋼法, (1969), p. 108, [日刊工業新聞社]
- 37) 飯浜, 塩飽: 鉄と鋼, 53(1967), p. 271
- 38) 成田, 富田, 広岡, 佐藤: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1101
- 39) J. H. CHESTERS: Eighth Sir Julius Wernker, Memorial Lecture, *Inst. Mining Metallurgy*, (1971), p. 1
- 40) 中川龍一: 日本特許第 626913 号, 第 653978 号