



UDC 669.046.5 : 669.1

取鍋精錬技術の進歩

飯 田 義 治*

On the Progress of Ladle Metallurgy

Yoshiharu IDA

1. 緒 言

水素に起因する鍛鋼品の白点あるいは毛割れ欠陥が明確にされてから、製造工程において長時間の脱水素処理が行われてきたが、1952年にBochumer Verein 真空鑄造法が開発されてこれらの問題を一挙に解決した。これが端緒となってDH 真空吸上式脱ガス法（以下DH法）RH 環流式真空脱ガス法（以下RH法）のように、今日製鋼工程で不可欠ともいべき主要設備となつている溶鋼の大量処理が可能な真空脱ガス方式が開発されてきた。

これらの脱ガス法によれば、脱水素のみならず、脱酸に対しても極めて有効であり、さらに化学成分の精密調整も可能である。このことは、原理的に攪拌の重要性を認識させたという点で大きな意義をもち、攪拌方式を異にする各種の溶鋼処理方法が開発され、今日取鍋精錬という一つの大きな技術分野をなす原動力となつている。

最近では、製鋼の各分野にわたり攪拌の重要性が認識され、その利用技術が急速に進められているが、LDとQ-BOPとの対比はその好例といえよう。

本報では、取鍋精錬という一つのプロセスが形成されるに至った経緯をたどりながら、各種取鍋精錬の原理に言及し、さらに最近の進歩について述べる。

2. 取鍋精錬の定義

取鍋内溶鋼処理法は、今や百花繚乱の感があるが、取鍋精錬という言葉が生まれたのはおそらくASEA-SKF法の開発以来ではないかと思われる。

このプロセスは別名Ladle Furnaceと呼ばれており、川崎製鉄ではこれをLadle Refinig Furnace(略称LRF)と呼んでいる。最近では、Ladle Metallurgy¹⁾²⁾、Secondary Steelmaking³⁾、Secondary Refinig⁴⁾、などの術語が見られ、さらに粉粒体吹き込み技術について

Injection Metallurgy⁵⁾ という呼称まで使われている。

Secondary Steelmaking には凝固後の再溶解法であるVARやESRが含まれるので、取鍋精錬技術を包括して表現する言葉としては、“Ladle Metallurgy”¹⁾が適切のように思われる。そこでE. Spire et al.の“Ladle Metallurgy”の定義を実情に合わせて、つぎのように修正する。

“あらかじめ粗精錬された溶鋼を別の精錬装置へ導き経済的に高い品質を付与するために行う冶金操作”

そして、取鍋精錬にはつぎのような冶金操作が含まれる。

- (1) 脱水素
- (2) 脱酸（非金属介在物の除去）
- (3) 成分調整
- (4) 脱炭
- (5) 硫化物の形態制御
- (6) 溶鋼温度および成分の均一化
- (7) 脱磷および脱硫
- (8) 脱窒素

3. 発展経緯

図1⁶⁾に取鍋精錬の発展経過を原理図を添えて年譜により示す。真空鑄造法が開発されてから、すでに28年が経過し、真空処理法は爛熟期を迎えているが、真空によらない処理技術がいまなお展開されつつあることは、減圧処理によつてもたらされた溶鋼の攪拌操作が鉄鋼業に与えた影響の大きさを物語っている。

Bochumer Vereinで真空鑄造法が開発された目的は、大型鍛造用鋼塊の水素性欠陥（白点あるいは毛割れ）の発生防止にあり、鍛造工程における脱水素焼鈍の省略、時間短縮ならびに品質の向上と安定化に大きく貢献したのが大量生産鋼種には適用できなかった。

1956年DH法による取鍋内溶鋼処理法が開発されるにおよんで、その処理能力の大きさが一貫製鉄所の要求

昭和55年6月26日受付 (Received June 26, 1980) (依頼技術資料)

* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushima kawasakidori Kurashiki 712)

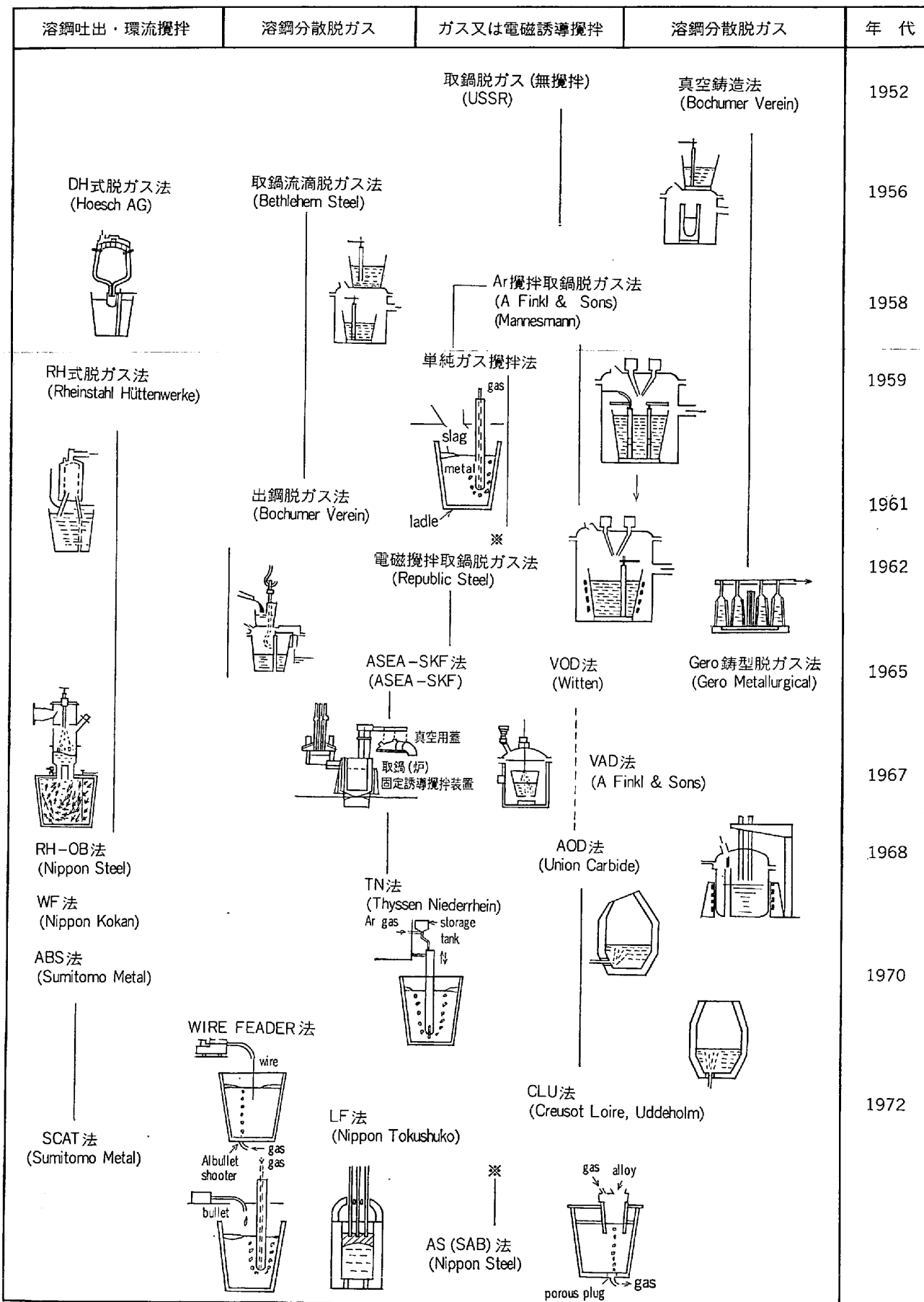


図1 取鍋精錬の展開

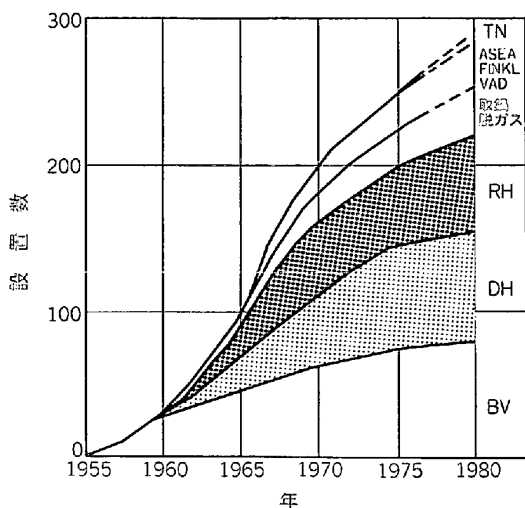


図 2 世界における二次精錬法の発展³⁾

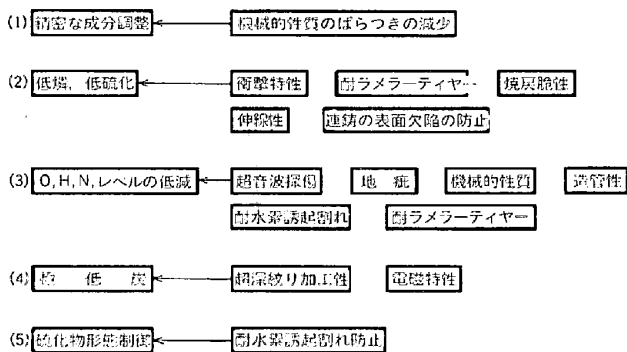


図 3 鋼材の品質要求

とよく合致して各所に急速に普及し始めた。

一方、溶鋼の流動形態を異にする RH 法が 1959 年に開発されるにいたって、真空処理法は一段と普及の速度を速めている。図 2³⁾ よりその後の展開の主役が DH 法と、RH 法であることが明瞭であり、これらが主として厚板製品の超音波探傷成績の向上に果たした役割は大きなものであった。

その後、各種の脱ガス精錬装置が開発され今日にいたっているが、いずれの脱ガス装置も攪拌方法に特色があり、一時脱ガス効果が小さいことから、かえり見られなかつた取鍋脱ガス法が Ar バブリング、電磁攪拌の採用によつて見直され、さらに溶鋼温度降下を補償できるアーク加熱装置を備えることにより、ASEA-SKF 法、VAD 法などとして一分野をなすにいたっている。また、最近では、優先脱炭を利用したステンレス鋼の精錬法として VOD 法、AOD 法などの画期的な開発がなされた。

近年、各工業分野の発展に伴つて、鋼材に対する品質要求がしだいに苛酷になり、今までにない特性を要求されるようになった。図 3 は、鋼材の要求特性と製鋼における冶金操作との関連を概念的に示したものである。

鋼に対する品質要求としては、

(1) 機械的性質を狭い許容範囲に合致させるための精密な成分調整、

(2) 衝撃特性、耐ラメラティア特性、焼もどし脆性の改善および連铸材の表面欠陥防止などに対処するための P, S レベルの低減、

(3) 酸素、水素、および窒素含有量の低減-超音波探傷欠陥、地疵などの低減、造管性の向上と安定化

(4) 各種の特殊な要求、たとえば水素誘起割れに対処するための硫化物形態制御を含む清浄鋼の溶製技術、また超深絞り加工性、電磁特性改善のための極低炭素域までの脱炭。

などに集約される。

これらの要求を満たすために、取鍋精錬技術が大きく寄与し得ることは論をまたないが、製造側では当然起こってくるコスト上昇に対して、より低コストの精錬法の開発ニーズが生じてくる。また、その工場の生産鋼種構成によつては適当でないプロセスである場合もあり、Local condition により最適プロセスを選択する必要がある。

図 1 に示した各種取鍋精錬技術は、このような要請、歴史的な背景のもとに開発されたものである。

前述のように、真空鑄造法はその方法から明らかなように、鍛造用鋼塊に適しているため、あわせ湯により、500 t 鋼塊まで製造され、鑄鍛鋼工場に逐次採用されて今日にいたり、独立した歩みを続けてきた。また、DH 法および RH 法はそれぞれ溶鋼の流動形態に特徴があり、優劣が論じられながらも、いずれも独自に力強い展開を見せ、今なお新設されており、今後もさらに部分的な改良を加えながら、新しく建設される製鉄所に永く採用されつつけるであろう。

ここで注目されるのは取鍋脱ガス法の発展である。取鍋内の溶鋼を減圧されたタンク内に置いて脱ガスする単純な取鍋脱ガス法は、電磁誘導攪拌あるいは不活性ガス攪拌機能が加えられて大きく進展した。

高級鋼の溶製を目的に開発された Republic Steel の電磁攪拌による取鍋脱ガス法⁷⁾は、非金属介在物の低減に著しく効果的であることが認められたが、温度降下を補償する機能を備えていなかった。ASEA-SKF 法は、加熱設備を併設することによつて、この欠点を補い、その精錬機能はいわば万能化した。

これに対して、攪拌方法として不活性ガス気泡を利用する方法は、その簡便さから汎用され、多くの支流技術を生んだ。すなわち、低真空下でアーク加熱を行えるようにした VAD 法を筆頭に、加熱攪拌機能だけを備えた LF 法があり、より簡便な方法として単純ガス攪拌が普及している。DH 法および RH 法は、槽加熱装置を保有しているものが多いが、その電力は小さく積極的に溶鋼を昇温できるレベルではないのに対して、ASEA-SKF 法、および VAD 法は大容量の変圧器を備え、多量の

合金鉄添加を可能にした点に進歩があり、これが取鍋脱ガス法の精錬機能を著しく拡大した。狭義には、このように熱の授受を自由に行いうる装置を取鍋精錬炉と呼ぶべきであろうが、いずれにしろ現在一般に言われるようになってきた取鍋精錬という言葉の発祥はこのあたりにあり、その源流は単純取鍋脱ガス法に求めることができよう。

これらの減圧を利用する方法は、別の見方をすれば攪拌方法、すなわち溶鋼の流動形態に特色がある。カーボン脱酸を別にすれば、脱水素を特に必要としない鋼種に対しては大気あるいは不活性ガス雰囲気下で攪拌する方法が多く開発されてきた。多くの冶金操作において“攪拌”は重要な要素であるが、かつて非金属介在物の浮上、分離のために Stokes 則が重視され、取鍋内溶鋼に“Killing”という操作が行われていたことを思えば、隔世の感があるが、これは脱酸反応の速度論的研究に裏づけられた合理的な方向転換であつたといえる。このように攪拌技術の進歩が取鍋精錬の展開に果たした役割は大きく“減圧”とともに取鍋精錬プロセスを構成する基本原理のひとつといつてもよいであろう。

諸工業の高度化とともに鋼に対する機械的性質の要求がきびしくなつていつたのは当然であるが、とくに“ぼらつき”を少なくする信頼度の向上も一つの要素である。取鍋精錬装置はいずれも精密な成分調整のできる機能を備えている。しかし、単純な成分調整のみのために設備費の高い真空脱ガス装置を利用することは得策ではなく、その工場のニーズに応じて、とくに Al などの脱酸元素を添加する各種の方法が考案されている。CAS⁸⁾ (Capped Argon Bubbling), SAB⁹⁾ (Sealed Argon Bubbling) Al 弾投射法¹⁰⁾, SCAT¹¹⁾, Wire feeder法¹²⁾ および Al 迅速添加法¹³⁾ などの一群がそれである。

一方、脱硫や非金属介在物の低減に対して合成フラックスが有効であることは、古くから知られており、多くの研究がなされているが、その源流はペラン法と考えられる。この方法は、原理的には優れた方法であるが、経済性に難点があり、フラックスと溶鋼をより簡便に接触させる方法として粉粒体を不活性ガスによつて吹き込む、いわゆる Injection Process が開発された。粉粒体の吹き込みは、取鍋内溶鋼へのランス浸漬深さが増すほど困難になり、吹き込みにはかなり高度の技術を要するが、Thyssen-Niederein ではこれを TN 法¹⁴⁾ として完成させた。溶銑の予備処理に対する利用なども含めて、この技術はまだ多くの可能性を秘めており、将来各工場のニーズに応じて広く利用される技術に発展するであろう。

一方、取鍋精錬の分野で最大の革新はステンレス鋼溶製における優先脱炭技術の開発である。減圧下において酸素吹精を行い、Cr の酸化に優先して脱炭する VOD 法 (Vacuum Oxygen Decarburization) は、ステンレ

ス鋼溶製を大きく変革させ、低炭素 FeCr 使用量の減少、Cr 歩留りの向上、電気炉の炉寿命、生産性向上などに対する寄与とともに脱炭限界の壁を破つた。ほぼ時を同じくして発表された Union Carbide の AOD 法 (Argon Oxygen Decarburization) は、取鍋と異なり精錬容器が注入の用に供されないという点では取鍋精錬の範疇に入れるのは問題であろうが、発展過程から見れば一つの流れの中にある。ステンレス鋼の脱炭技術としては上述の VOD 法と AOD 法が二大分野をなしているが、このほかにも RH-OB 法、ASEA-SKF 法、および CLU 法、さらに VOD 法を取鍋と真空槽を一体にして転炉に置換した VODC 法などが発表されている。

取鍋精錬の進歩について見落せないのは、注入時のノズル開閉装置が従来の取鍋内溶鋼中に浸漬されるストッパー方式に替わつて、スライディングゲート方式が開発され、長時間の精錬操作に対してストッパー切断などの懸念がなくなり、著しく時間的制約を緩和したことである。取鍋精錬に限らず、冶金技術の進歩の蔭には必ず耐火物の進歩がともなう。ある一つの精錬装置が開発された時、初期にはたいていの場合、耐火物の問題が起こり、プロセスの経済性が懸念されるが、歴史を振り返つて見るとほとんどの場合、耐火物およびその使用技術が追従し、プロセスの完成を見ている。取鍋精錬についても、高アルミナ質耐火物からマグクロ、あるいはマグドロ系耐火物への移行が見られ、寿命は逐次向上してきた。耐火物の進歩とともに、DH 法、RH 法などの槽内電気抵抗加熱あるいは取鍋の含熱量管理などの努力も見逃せない進歩要因の一つである。

上述の取鍋精錬の発展過程に関する考察から、その進歩要因を抽出すれば、次のような項目が挙げられるであろう。

(1) 減圧

真空ポンプ、とくに大容量蒸気エジェクターの設計、製作技術の進歩。

(2) 攪拌

不活性ガス吹き込み耐火物とその利用技術、電磁誘導攪拌、ならびに DH 法、RH 法などに見られる特殊な攪拌方式の開発。

(3) 新しい反応原理

とくにステンレス鋼における優先脱炭、合成フラックスの利用など。

(4) ノズル開閉装置の取鍋外部への移行

スライディングゲートの開発。

(5) 耐火物

とくに塩基性耐火物の進歩。

4. 精錬機能

取鍋精錬装置を加熱、攪拌、減圧というように機能的に見た場合、具備すべき条件として E. SPIRE et al. は

つぎのような項目をあげている。

- (1) 真空, 不活性, あるいは制御された雰囲気
- (2) 反応速度および成分, 温度の均一化に必要な攪拌, (経済的な攪拌方法)
- (3) 溶鋼の温度損失が少ないこと (経済性と時間の確保)
- (4) 合成滓, 耐火物などの処理効果に影響する付加的条件
- (5) 取鍋精錬を有効にするための外的条件, たとえば取鍋の最高限度までの予熱, 合金鉄添加に必要な入熱 (あるいはその入熱を最小にするための経済的加熱方法), 溶鋼温度降下の予測, 合金鉄投入, 分析操作などが最短時間で確実に実行しうること, 注入過程における精錬された溶鋼の再汚染を最小限にあるいは完全に食いとめる手段,

などが必要である。

(1) の条件

溶鋼の脱水素は, 減圧が最も有効であり, 攪拌の形態にもよるが, 操作真空度は 0.5 Torr 以下が望ましい。最近では大容量蒸気エジェクターによつて, 0.1~0.3 Torr の真空度が容易に得られるようになった。

脱酸に対しては, 減圧は必須の条件ではなく, 不活性ガス雰囲気と攪拌あるいは合成フラックス, 耐火物などの付加条件の方が重要であろう。

(2) の条件

攪拌が取鍋精錬の進歩を促した最大の要因といつても過言ではないが, 精錬効果と攪拌強度の関係について最近の研究文献^{(16)~(18)}によつてかなり明確に把握されている。

中西ら⁽¹⁹⁾は, 溶鋼に与えられるエネルギーによつて取鍋内容鋼の均一混合時間が整理されることを述べ, 図4に示すように,

$$\tau = K \dot{\epsilon}^{-0.4} \dots\dots\dots (1)$$

- τ : 均一混合時間
- $\dot{\epsilon}$: エネルギー供給速度
- K : 定数

(1)式で表されることを見出した。ここで $\dot{\epsilon}$ の算出にあ

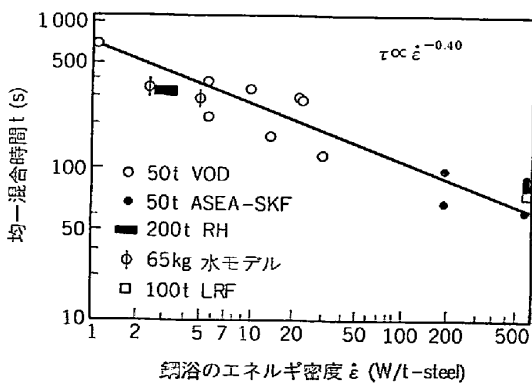


図4 各種プロセスの均一混合時間と攪拌力⁽¹⁹⁾

たつて各装置によつて次のような計算式を用いている。

(a) 電磁攪拌の場合 (ASEA-SKF 法)

$$\rho_{\epsilon} = \frac{1}{2} \frac{H_{Z0}^2 \omega^2}{\pi a^2} \int_0^a 2\pi \left\{ \frac{\sigma^2 \mu^2 \omega^2}{\xi^2} \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{E}{2\gamma^2} \right) \left(\frac{I_1(\xi_r)}{I_0(\xi_a)} \right)^2 + \frac{\mu}{2} \left[\left(\frac{I_1(\xi_r)}{I_0(\xi_a)} \right)^2 + \frac{\lambda^2}{\xi^2} \left(\frac{I_1(\xi_r)}{I_0(\xi_a)} \right)^2 \right] \right\} dr \dots\dots\dots (2)$$

- ρ_{ϵ} : エネルギー密度
- H_{Z0} : 取鍋壁におけるZ方向の電磁力
- a : 取鍋内径
- σ : 比抵抗
- μ : 溶鋼の透磁率
- ω : 磁場の角速度
- ξ^2 : $\lambda^2 - k^2$
- E : 誘電率
- I_0, I_1 : 0次, 1次の変形ベッセル関数
- λ^2 : $2\pi/H$ (H : 鋼浴高さ)
- K^2 : $\omega^2 E \mu - j \omega \sigma \mu$ ($j^2 = -1$)

(b) Ar ガスバブリングの場合 (VOD法, AOD法, VAD法など)

$$\dot{\epsilon} = 0.0285 Q T \log[1 + H/14.8] / W_g \dots\dots\dots (3)$$

- Q : ガス流量
- T : 溶鋼温度
- H : 鋼浴高さ
- W_g : 溶鋼重量

(c) 取鍋内に溶鋼を吐出する場合 (RH法, DH法など)

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{2} U^2 W / W_g \dots\dots\dots (4)$$

- U : 下降管の線速度
- W : 環流量
- W_g : 溶鋼重量

現在, 取鍋精錬に应用されている攪拌方式はおおよそ上述の3種類に大別されるが, 精錬時間の短縮に対しては攪拌速度の上昇がひとつの大きな要因である。設備費が高価であることを除けば, 電磁誘導攪拌は, 精錬中, 常時攪拌しても電力原単位は 5 kWh/t (100t 取鍋の場合) であり, 強い攪拌力で再現性にすぐれ, 操作が簡単であることを考えれば, すぐれた攪拌方法といえよう。

(3) の条件

出鋼から注入までの過程における取鍋内容鋼は通常冷却の一途をたどる。このためASEA-SKF法やVAD法のように, 大容量の加熱装置を備えていない取鍋精錬法は, できるだけ温度損失が少ないようにくふうを施さなければ, 精錬時間を十分確保できないまま, 注入に移行しなければならなくなる。上述の二つのプロセスは, 合金鉄を大量添加することを含めて, この要求に応じたものであるが, コスト上昇は避け難い。

DH法, RH法ともに電気抵抗加熱装置を備え, 処理中における温度降下を少なくするくふうがなされているが, 投入電力は比較的小さく, 温度降下を完全に補償するまではいたっていない。

図5は LRFを除いて, 加熱装置を持たない各種のプ

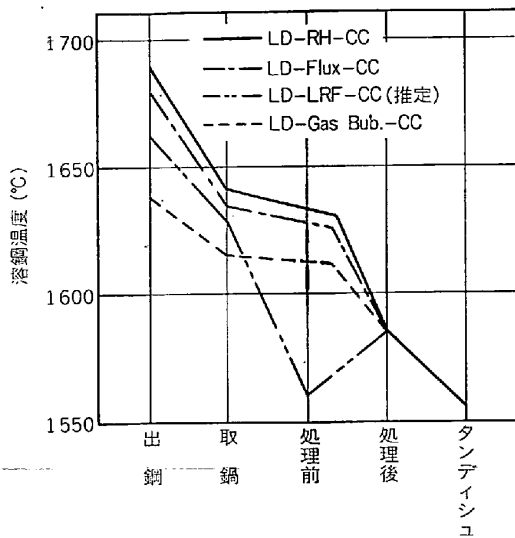


図5 各種プロセスにおける温度推移

プロセスにおける温度推移を示しており、単純なガスバブリング法および LRF を除けば、転炉の出鋼温度は 1680°C 近くなるのが普通である。転炉の炉寿命は近年急速に伸びたが、高温出鋼の比率増大が炉寿命延長の阻害因子になっており、今後は取鋼を事前に十分予熱したり、取鋼精錬中の温度降下を軽減するように努力し、転炉出鋼温度の低下をはかる必要がある。

5. 最近の進歩

取鋼精錬は、製鋼工程の中では、溶解あるいは転炉吹錬工程と、連铸、造塊の凝固工程との中間工程ともいうべきものであるが、その役割は第一に溶鋼をより清浄にし、かつ各種成分を要求されるレベルに到達せしめることにある。したがって、これまでの努力も酸素や水素、その他の不純物をどこまで低下できるか、その極限への挑戦に向けられてきたといつてよい。

しかし一方では、取鋼精錬は、コスト上昇を避けることができず、いかにしてコスト削減をはかるかという努力も併せて続けられてきた。RH 法や DH 法は最も低コストの処理技術として汎用されてきたが、耐火物、用役を使用する限り、コストには自ら限界があり、これらの多様な冶金操作が可能な設備を機能的に、あるいは目的によつて単能化することによりコストダウンを図ろうとする動きがでてきた。インジェクションメタラジーも、その一つの動きと見ることができる。以下これらの観点から、最近の進歩を概括してみることにする。

5.1 RH および DH 脱ガス法

最近稼動を始めた大型脱ガス設備は、合金鉄ハンドリングの自動化ならびに大量添加システム、Ar ガスの大量吹き込みまた DH 方式における高速昇降装置など、大容量、高能率のものが多い^{20)~22)}。操業面では、RH 方式における電極加熱による槽内地金付着防止、耐火物の

吹付補修²³⁾、あるいは DH 方式での Ar 吹き込み²⁴⁾ など RH, DH 法、相方の技術が互に移行され操業技術の向上が計られ、極低 C, O 鋼が得られるようになった。耐火物の面でも従来 DH 法にくらべ不利であるとされていた RH 法で著しい向上が見られる²⁵⁾。

RH 法の溶鋼環流速度は反応速度を決定するので、操業上最も重要なパラメータである。環流速度は上昇管からの不活性ガスの吹き込み量、RH 槽内鋼浴表面からガス吹き込み位置迄の距離、浸漬管の内径などに影響される。これらの定量的な関係については水モデル²⁶⁾、あるいは小型装置の結果が大部分であつたが²⁷⁾²⁸⁾、最近、大型装置 (180 t~280 t) の環流速度が詳細に測定、解析され図 6, 7, 8²⁹⁾に示すように操業諸因子の関係が明確になつた。

すなわち

(1) ガス流量は 800 l/min まで環流量 Q (t/min) を上昇させ、それ以上でも漸増している。この値は、田中²⁶⁾らの結果に比べ高流量側に偏っており高流量ほど有利である。

(2) 槽内の鋼浴深さ H が深い程、環流速度 Q は上昇する。これは従来にない知見であり、 H が浅いと溶鋼と槽底面間の摩擦抵抗が大きくなり、環流量が低下するものと推定される。

(3) 浸漬管径 D と環流量 Q とは $Q \propto D^2$ の関係がある。

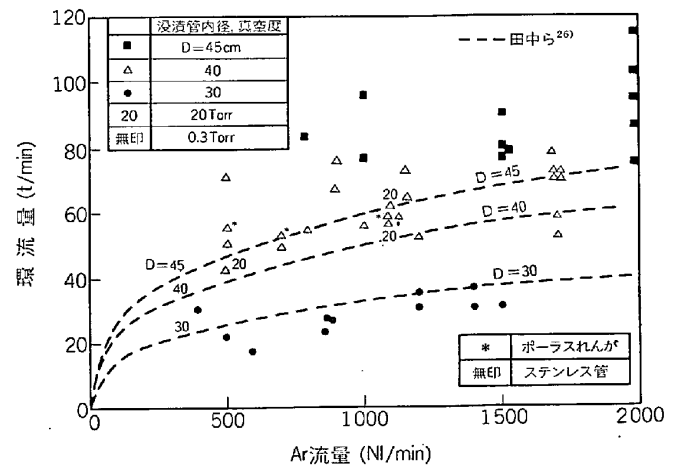


図6 Ar 流量と環流速度の関係 (RH脱ガス)²⁹⁾

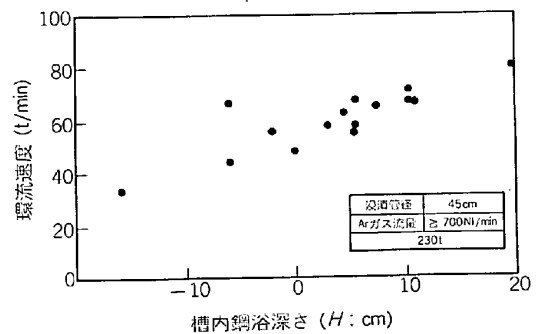


図7 槽内鋼浴深さと環流速度 (RH脱ガス)²⁹⁾

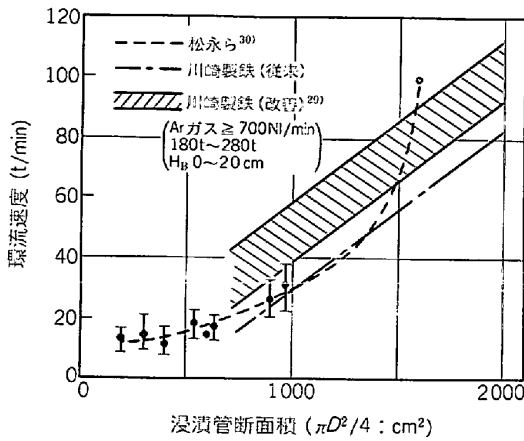


図8 浸漬管断面積と環流速度 (RH脱ガス)

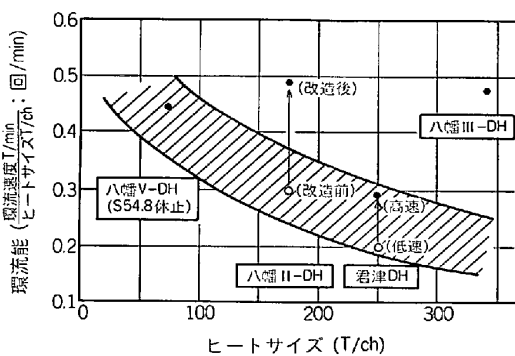


図9 ヒートサイズと環流能 (DH脱ガス)²⁴⁾

(4) 真空度 20 Torr で処理を行っても環流量Qは高真空と変わらない。

これらの結果を種々の容量のRH脱ガス装置に適用した結果は図8に示すとおりであり、環流速度は従来の水準³⁰⁾より著しく増大している。

一方、DH脱ガス法は一回の溶鋼吸上量と槽の昇降回数によって循環量が決まるので、脱ガス速度を上げるため昇降速度を高速化する方法が採られている。最近稼動した新日鉄八幡製鉄所の330tDH設備²⁴⁾では昇降速度を15m/minとし循環量を155t/min(吸い上げ量31T/回×5回/min)に上昇させた結果、図9に示すように循環能(単位時間に1ヒートの溶鋼が循環する回数)は0.5回/minとなり、同社の従来のDH法に比べ著しく増大したことが報告されている。

このようにRH法、DH法とも環流速度が増大したため、脱ガス、脱炭速度が向上している。

RH法で、環流速度を二水準としたシリコンキルド鋼(0.22%C, 0.25%Si, 0.50%Mn, 0.005%>Al)の酸素の挙動を図10に示す²⁹⁾。浸漬管内径D=40cm(環流速度≒60t/min)のときの見かけの脱酸速度定数 $K_0 = -d \ln[\%O]/dt (\text{min}^{-1})$ はD=30cm(環流速度≒40T/min)にくらべ約1.3倍となり、15min間の脱ガス処理で、 $O \leq 20 \text{ ppm}$ が容易に得られる。その他、取鍋耐火物を中性(ハリアルミナ、ジルコン)、あるいは塩基

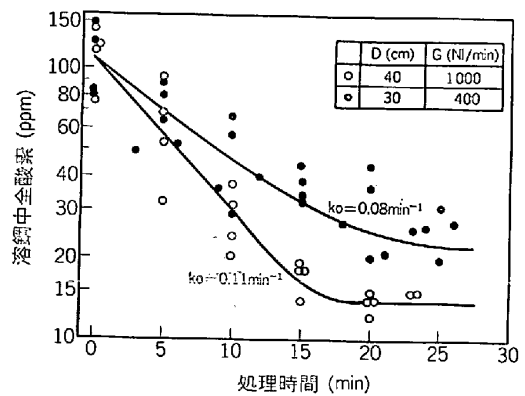


図10 RH脱ガス中の酸素の挙動²⁹⁾

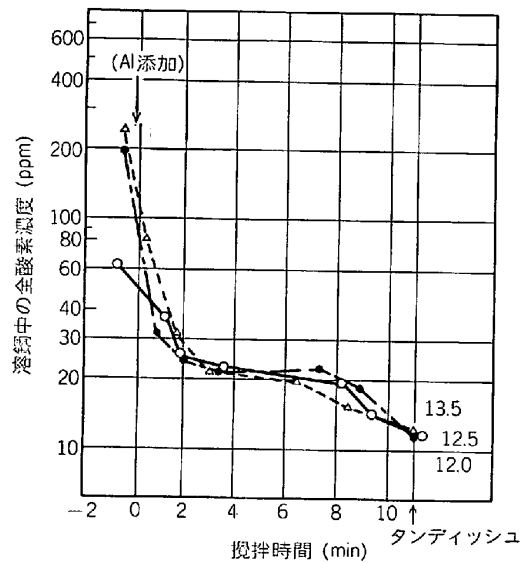


図11 Al-Si キルド鋼の全酸素推移 (DH脱ガス)²⁴⁾

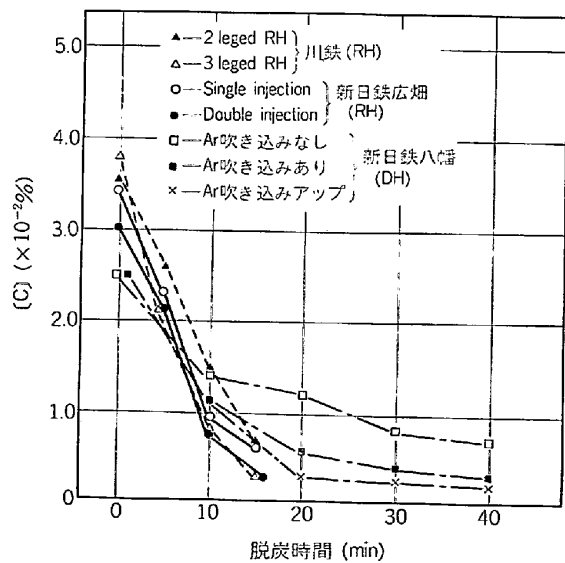


図12 真空処理中のC濃度変化³¹⁾

性(マグドロ等)とし、取鍋内スラグコントロールを行えば酸素レベルは安定して $O \leq 15 \text{ ppm}$ に到達する。DH法でも前述の方策を採つた場合 図11²⁴⁾に示すよう

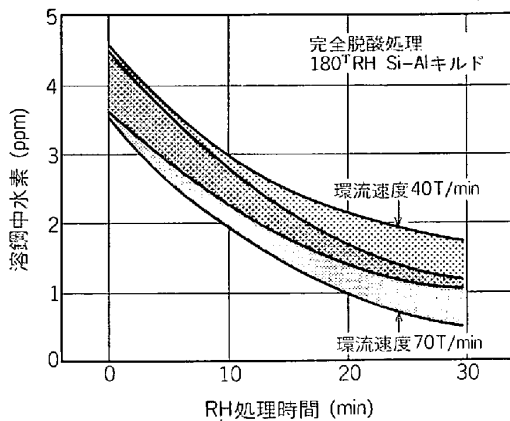


図13 RH脱ガス中の水素の挙動

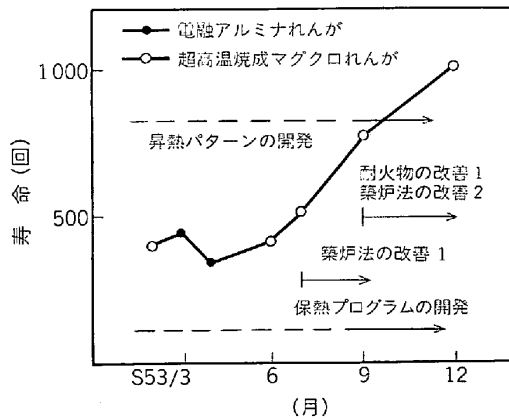


図14 RH真空槽寿命の推移²⁵⁾

に、RH法と同様、短時間で低酸素値が得られている。

脱炭速度も環流速度に比例して上昇する。図12³¹⁾に極低炭素鋼の脱炭曲線を示す。RH法における3legged法、Ar二段吹き込み法、DH法でのAr吹き込みなどにより環流量を増大させ、脱炭速度を従来のおよそ1.3倍(脱炭速度定数 0.23~0.26 min⁻¹)とし、処理時間の短縮、到達値の低減を計っている。これらの対策により、通常の処理時間(20~40 min)では困難とされていたC≤30 ppmの極低炭鋼の溶製が可能となつている。

脱水素速度も図13に示すように環流速度増大の効果が明らかである。

耐火物については、RH法はDH法に比べ、溶鋼の環流方式の違い、吹き付け補修の困難さなどから槽の寿命、原単位ともやや劣つていたといえるが、図14²⁵⁾に示すように槽保熱方法の改善などにより塩基性れんが(ダイレクトボンドマグクロれんが等)の採用が可能となり、寿命は著しく向上した。川鉄水島では図15に示すれんが積み仕様により寿命1000回、全耐火物原単位0.5 kg/tが達せられ、DH法と同等の成績を得るに到つた。また最近では新日鉄広畑で1200回以上の寿命が得られたと報ぜられている。

以上のような技術改善の他に特殊操業法によりコスト

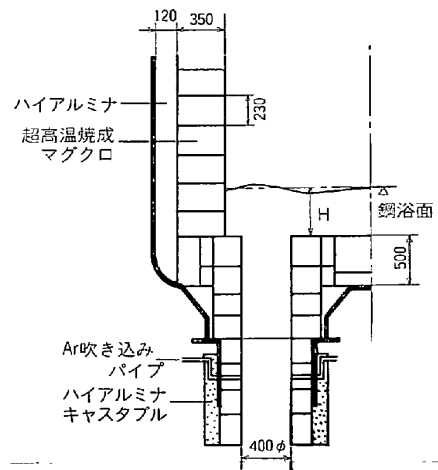


図15 RH下部槽築炉仕様

表1 酸素底吹法(RH-OB-FD)のメリット²³⁾

プロセス	RH	RH-OB-FD
項目		
吹き止め温度(°C)	*	-40.9
〃 C(10 ⁻² %)	5.9	8.7
〃 P(10 ⁻³ %)	14.9	13.5
溶鋼歩留り(%)	*	+0.84
生石灰原単位(kg/t)	*	-8.1
酸素原単位(Nm ³ /t)	(*, 0)	(-4.5, +1.2)
(LD, RH)		
Al原単位(kg/t)	(*, 0)	(-0.1, +1.0)
(RD, RH)		

(N=100 ch's)

ダウン、あるいは不純物の極限までの低減を行おうとする試みがある。

新日鉄大分の軽処理法³²⁾は、CO脱炭後真空槽内に合金鉄を添加することにより、合金鉄(特にAl)歩留りの向上、転炉出鋼Cの上昇などのコストメリットを目的とする他、連铸向溶鋼の温度制御と品質向上を意図したものであり、最近稼動したRHおよびDH脱ガス設備²⁴⁾は大量の合金鉄添加システム、大容量の排気設備を有し、軽処理を可能にしたものが見られる。

一方、RH法に昇熱機能を持たせ、冶金操作をより多様化しようとする試みに、新日鉄名古屋で開発された酸素底吹き法²³⁾(RH-OB-FD)がある。本法は、下部槽の下部側壁から二重管羽口を用いて酸素ガスを吹き込み、溶鋼中Alの酸化熱により昇温させ、特に合金添加量の多い鋼種の転炉出鋼温度を下げ、低磷鋼の溶製を容易にすることを目的としたもので、従来法に比べ表1に示すメリットがあるとされている。また、昇熱が可能のため槽内でのフラックスによる精錬も可能で、生石灰と螢石を等量混合したフラックスを9 kg/t溶鋼に添加し、図16³⁴⁾に示すように、10 ppmの極低硫鋼が得られている。

以上のようにRH法およびDH法は脱ガス能力、コ

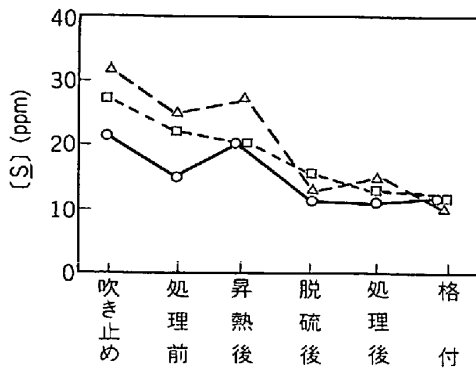


図 16 RH 処理中の S の変化³⁴⁾

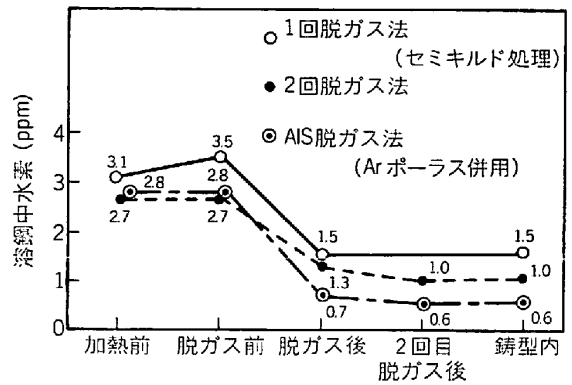


図 18 LRF における溶鋼中水素の推移

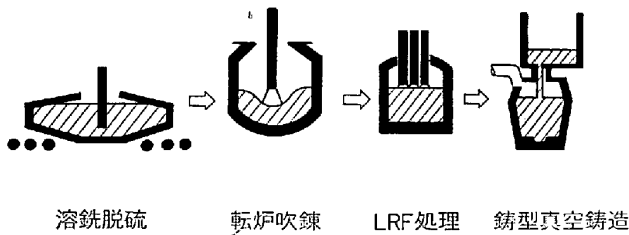


図 17 極低 P, S プロセス (転炉-LRF)

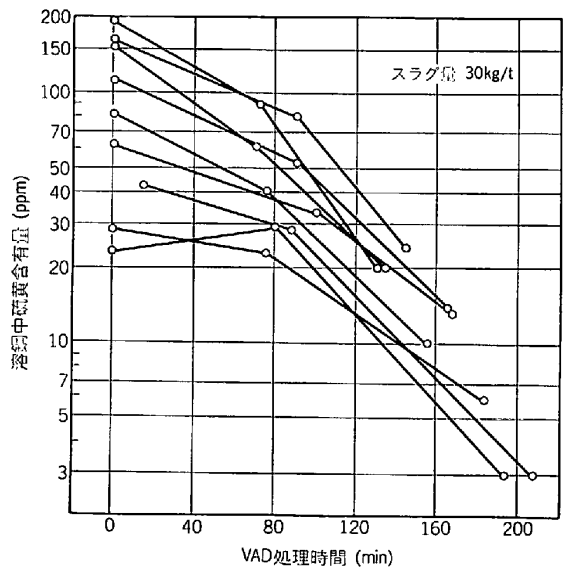


図 19 脱硫処理チャージの硫黄の挙動 (VAD)³⁶⁾

スト削減の両面にわたって著しく向上している。特に脱ガス能力は設備の大型化と併行して向上しているので、一回の処理溶鋼量が增大しても処理時間はおおむね 15 min 間を維持しており、さらに到達値についても従来得られなかつたような極限值が可能となつている。

このように本法は経済的に脱酸素、脱水素、脱炭を行うには最も適したプロセスであるといえるが、脱酸のみを考えた場合、必ずしも経済的とはいえず、より単能化を指向した代替プロセスの開発の動きも見られる。

5.2 ASEA-SKF 法および VAD 法

本プロセスは、いずれもアーク加熱装置を有しているので多様な冶金操作が可能である。

川鉄水島の 100 t LRF (ASEA-SKF) では、高級化する鍛造用鋼塊の高度な品質要求を満たすため、各種の特殊操業法が開発されている。図 17 に、発電機用ロータシャフトの溶製プロセスを示すが、本法は転炉における低温吹錬、リムド出鋼、脱 P フラックスの採用など LRF の機能をフルに利用し 1 回吹錬法で極低 P 鋼 ($P \leq 0.002\%$) の溶製が可能である。また溶鋼の大气による再汚染を防止するため、LRF 鍋と鋳型間をシールすることにより鋳型真空鋳造を行うものである。鋼塊の酸素レベルは表 2 に示すように低 Si にもかかわらず

15~24 ppm に達しており、水素値も 0.4~0.9 ppm が得られている。P, S は合金鋼でのほぼ極限值にまで下がっている。

LRF は浴面脱ガス法のため、他の脱ガスプロセスとくらべ脱水素には不利とされていたが図 18 に示すように、取鍋に Ar ポーラスプラグをとりつけ鋼浴表面を攪拌すれば、水素値は 0.6 ppm まで容易に低減することができる。

この他、低酸素鋼を溶製する目的で、ASEA-SKF 法の特徴である電磁攪拌装置を用いて軸受鋼で従来の Ar パプリング+脱ガス法に比べ 4~5 ppm 低い 9 ppm の酸素値が得られている³⁵⁾。

VAD 法では、フラックスによる精錬機能を利用し、

表 2 ローターシャフトの化学成分 (%) (転炉-LRF 法)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	O	H
ヒート A	0.24	0.07	0.50	0.002	0.002	2.89	0.68	0.50	0.10	15ppm	0.4ppm
ヒート B	0.20	0.06	0.30	0.003	0.002	3.95	1.86	0.39	0.10	24ppm	0.9ppm

図 19³⁶⁾ に示すように 30 kg/t のフラックスを添加し、スラグ組成を適切にコントロールすることにより処理前 $S=50 \text{ ppm}$ を 3 ppm にまで低減可能としている。

5.3 AOD 法および VOD 法

本プロセスは現在ではステンレス鋼の精錬に不可欠の設備として発展してきたが、AOD 法では、Armco Steel 175 t 炉の稼動に見られるように、ますます大型化、高能率化が計られ、経済性の追究が行われている。一方、VOD 法では、真空によりガス分圧を下げ、同時にガスバブリングで強攪拌し、電子ビーム溶解法をしのぐ極低碳素、窒素鋼の溶製を可能としている³⁸⁾。

フェライト系ステンレス鋼を極低碳素、窒素 ($C \leq 30 \text{ ppm}$ $N \leq 50 \text{ ppm}$) にすれば、耐錆性が飛躍的に向上するので、これを工業規模で大量生産するという要求は強いが、高 Cr 鋼においては、このようなレベルにまで脱炭、脱窒するのは困難であり、生産は電子ビーム溶解法や真空誘導溶解法によらざるをえなかつた。

川崎製鉄、西宮工場では、このようなニーズに応えるため VOD 法により工業規模で $C \leq 10 \text{ ppm}$ 、 $N \leq 50 \text{ ppm}$ を製造しうる技術を開発した³⁸⁾ (SS-VOD 法)。図 20 に従来法と比較した脱炭曲線を示す。16~18%Cr で、 $C \leq 10 \text{ ppm}$ の超極低碳素鋼が得られ、電子ビーム溶解法の到達 $C=20\sim 50 \text{ ppm}$ よりも低い値が得られている。図 21 は攪拌ガス流量と到達 C の関係を示すが、10 NI/min·t の大量ガス吹き込みで溶鋼を強攪拌することによって $C \leq 10 \text{ ppm}$ が実現される。窒素についても炭素と

同様、極限まで低減可能で、図 22 に示すように、処理前の C を 1.0% 程度にし、同様に高真空下で強攪拌を行えば $N \leq 50 \text{ ppm}$ が容易に得られる。このように取鍋内溶鋼を強攪拌するために図 23 に示すようなガス吹込用特殊ノズルを開発した。本ノズルはステンレスパイプによりガスを吹き込む方式で、ポーラスレンガに比べガスの漏洩や耐火物の溶損による洩鋼もなく、容易に大流量

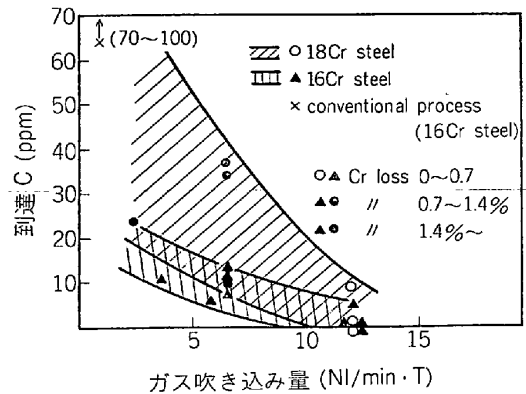


図 21 ガス吹き込み量と到達 C の関係

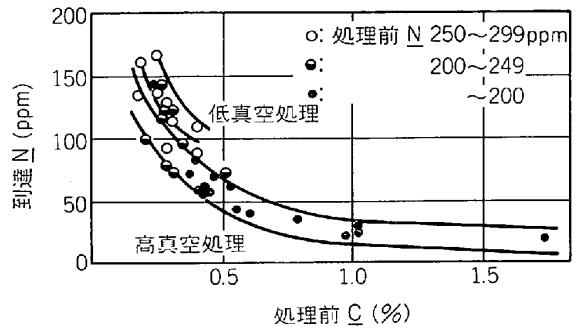


図 22 処理前 C と到達 N の関係 (VOD)³⁸⁾

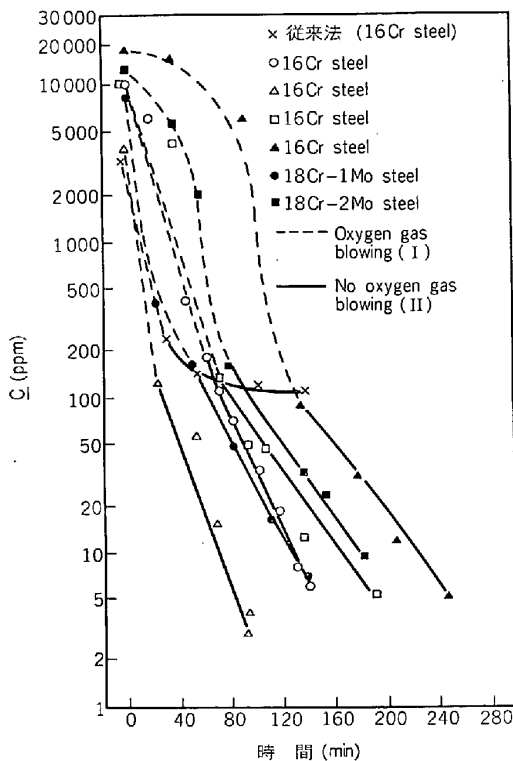


図 20 VOD法における脱炭曲線³⁸⁾

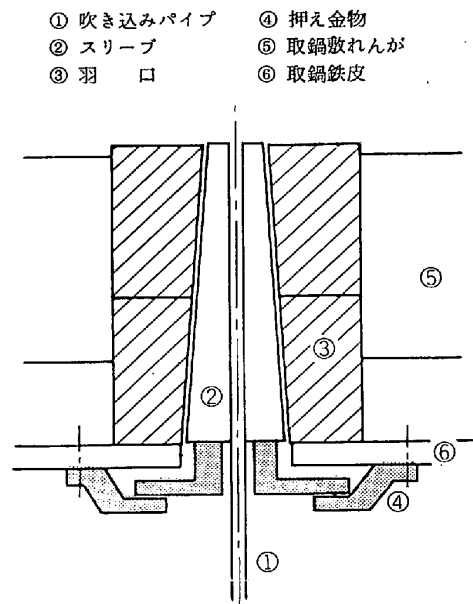


図 23 ガス吹き込みノズル (VOD)

表 3 AOD 耐火物の品質

種 類	Mg-Cr 系	Mg-Dolo 系			
見掛気孔率 (%)	14.5	9.6	11.3	13.1	12.3
崇 比 重	3.15	3.07	3.04	2.96	3.01
冷間圧縮強度 (kg/cm ²)	932	1587	800	600	400
化学成分 (%)					
MgO	71.3	63.3	57.3	51.7	66.1
CaO	1.0	34.1	38.7	45.5	32.6
Al ₂ O ₃	6.2	0.2	0.3	0.2	0.1
SiO ₂	1.3	0.7	1.6	0.7	0.3
Fe ₂ O ₃	2.8	1.4	1.5	1.7	0.6
Cr ₂ O ₃	16.9	—	—	—	—
適用場所	壁, 羽口	壁, 羽口	壁	羽口	羽口

のガスを吹き込むことが可能である。このノズルは取り扱いが容易なうえ、漏鋼の懸念がないので、他の取鍋精錬、あるいは転炉、などの溶鋼攪拌手段としても利用可能である。

一方、AOD 法では耐火物原単位は著しく向上してきた。

AOD 炉の内張り耐火物は、高温下で低塩基度スラグに強い高温焼成のマグクロ系れんがが多く用いられ、国内での寿命実績は 100 回程度に達していたが、最近では、マグドロ系れんがの開発が進み、寿命延長と原単価の低減が計られ寿命 222 回、原単位 6kg/t という記録が報告³⁹⁾されている。AOD 炉に使用されているマグクロおよびマグドロ系れんがの物性を表 3 に示す。

AOD 法では、この他、転炉-AODプロセス⁴⁰⁾、複合吹錬⁴¹⁾など高能率、省エネルギーを目的とした技術開発が行われている。

以上のように AOD 法は高生産性と経済性の追究に、また VOD 法は不純物の極低化という点でおのおの進歩が見られる。

5.4 フラックスインジェクション

硫化物の形態制御、脱硫及び脱酸を目的として、Ca 合金を溶鋼中に吹き込むため TN 法⁴²⁾が開発された。その後も各種の Ca 合金添加法が開発され、添加技術および Ca 利用技術は確立されたと考えられる。

一方、これらの粉体吹き込み技術を応用し、RH 法および DH 法などに替るより経済的なプロセスとして、また Ca 合金に比べより安価に極低硫鋼を得るため、フラックスを溶鋼中に吹き込む、フラックスインジェクション法¹⁵⁾⁴²⁾⁴³⁾がある。本法は吹き込み剤および大気からの水素侵入による鋼中水素の上昇は避けられないが特に低水素が要求されない鋼種を対象に、RH 代替プロセスとして試みられている。図 24¹⁵⁾に示すように 40% CaO, 6% SiO₂, 40% Al₂O₃, 14% CaF₂ の組成のフラックスを 2 kg/t 以上溶鋼中に吹き込み、RH 法と同等の酸素

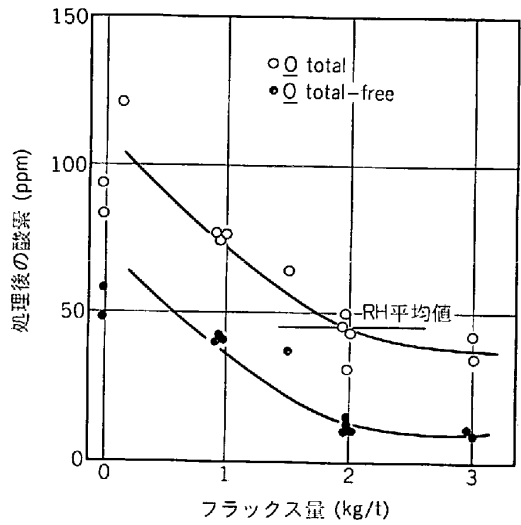


図 24 フラックスインジェクションの効果¹⁵⁾

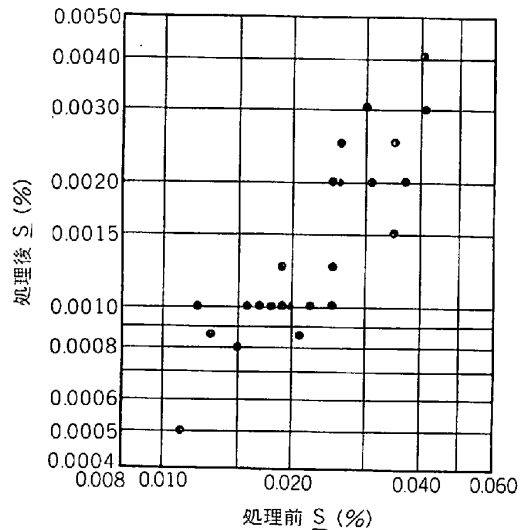


図 25 処理後 S におよぼす処理前 S の影響 (TN 法)⁴⁴⁾

値を得ることができる。このような合成フラックス処理は非金属介在物の低減という単一冶金操作で品質要求を満足できる鋼種については一つの有力な方向であろう。さらに、フラックスの組成、量などの操業条件を適切に制御すれば、フラックスのみにより 90% 以上の高い脱硫率が得られ、従来、高価な REM, Ca 合金でしか達成し得なかつた S ≤ 10 ppm の超極低硫鋼を得ることができる。

Mannesman の 150t 取鍋の例では⁴⁴⁾、スラグ組成が CaO/SiO₂ : Al₂O₃ = 0.3~0.4 になるように生石灰 3.5 kg/t, 螢石 0.35 kg/t の合成フラックスをインジェクションすることにより、図 25 に示すように、処理前の S ≤ 0.020% のとき、S ≤ 10 ppm に達することが報告されている。

フラックスによる脱硫反応は Reinhart BRUDER⁴⁵⁾らによれば、図 26 に示すように次の 4 項目に整理される。

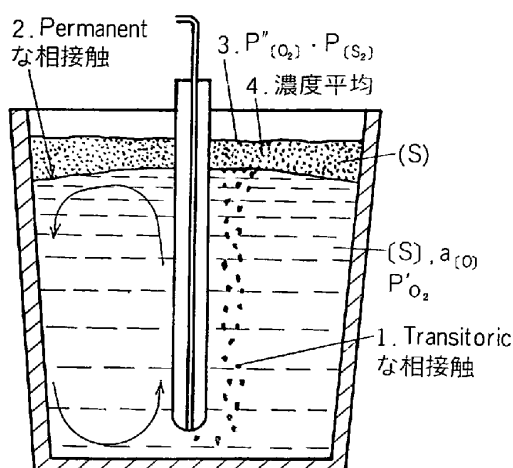


図26 フラックスインジェクションにおける脱硫プロセスのモデル⁴⁴⁾⁴⁵⁾

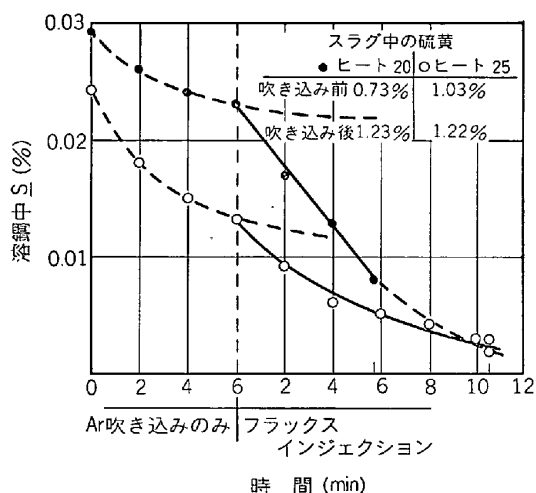


図27 フラックスインジェクション中のSの挙動⁴⁴⁾

- (1) インジェクションされたフラックスとの transitoric phase contact による脱硫。
- (2) 取鍋内スラグとの Permanent Phase Contact による脱硫。
- (3) 取鍋内スラグのS溶解能におよぼす雰囲気の影響。
- (4) 取鍋内スラグにおけるS局部濃化の防止。

図27に示す結果から Transitoric 反応と Permanent 反応の寄与率を考察しているが、他の例⁴⁶⁾にも見られるように、そのいずれが多く寄与していても、 $S \leq 10$ ppm の超極低硫鋼を得るためには、組成を適正制御した酸化度の極めて低い取鍋内スラグで溶鋼を被覆するとともに再酸化を防止するためスラグ上の雰囲気も非酸化性とすることが必要である。

最近の日本鋼管 250t 取鍋の例⁴⁶⁾では、図28に示すように、CaO-SiO₂-Al₂O₃系フラックスを用い浸漬ランスにより、Arガスを2 Nm³/min吹き込み、強攪拌することによりスラグと溶鋼の混合を強化して、 $S = 6.9$

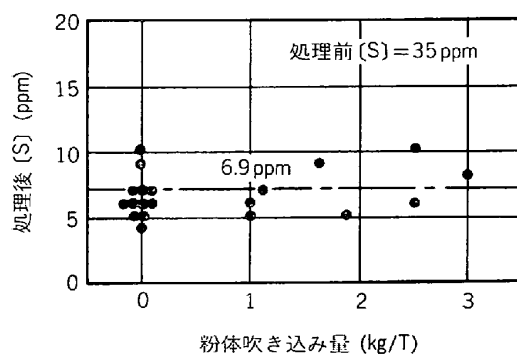


図28 溶鋼脱硫に及ぼす粉体吹き込みの影響⁴⁶⁾
(粉体-CaO 65%, CaF₂ 15%, Al₂O₃ 20%)

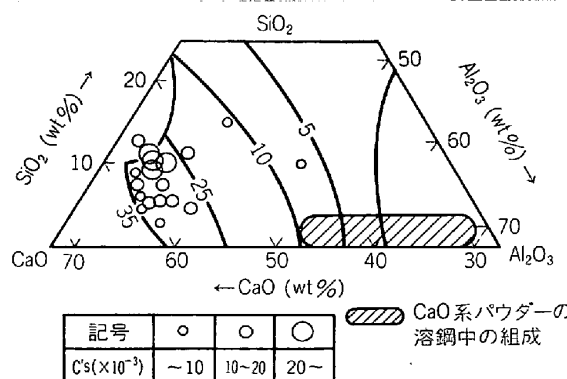


図29 実操業の C'S (x 10⁻³) と平衡値³⁾
C'S (x 10⁻³)⁴⁶⁾

ppm という実績を得ている。この場合、図29に示すように粉体吹き込みを行わなくても大きな脱硫能が得られている。

このように、フラックスインジェクションは、コストダウンを目的とした脱酸プロセスとして、また、極低硫鋼を経済的に得る方法として注目される。本法において取鍋内スラグ組成の重要性があらためて認識されたが、少量のフラックスで目標とする組成、酸化度のスラグを得るためには転炉出鋼におけるスラグカット、あるいは取鍋での除滓を経済的に行い得る技術を完成する必要がある。

5.5 噴流式攪拌法

この他、RH法、DH法のように大量の用役を使わずにそれと同等の攪拌エネルギーを溶鋼に与え、脱酸と成分調整を経済的に行なう新しい攪拌方式の一例として、噴流式攪拌による取鍋内溶鋼精錬法⁴⁷⁾を示す。図30に本法の原理図を示す。

本法はRH法などに比べ内容積が極めて小さいので、わずかなエネルギーで大きな溶鋼吐出速度が得られ、100t取鍋の場合で(5)式で計算される攪拌エネルギーは、500 watt となり100t RH設備と同程度の攪拌力が得られる。

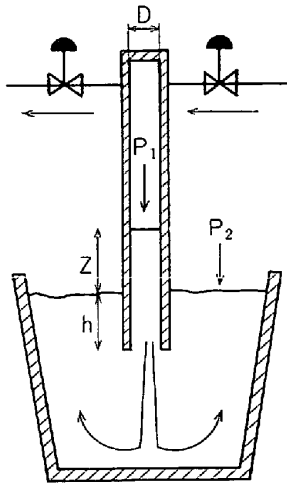


図30 噴流式攪拌法概念図

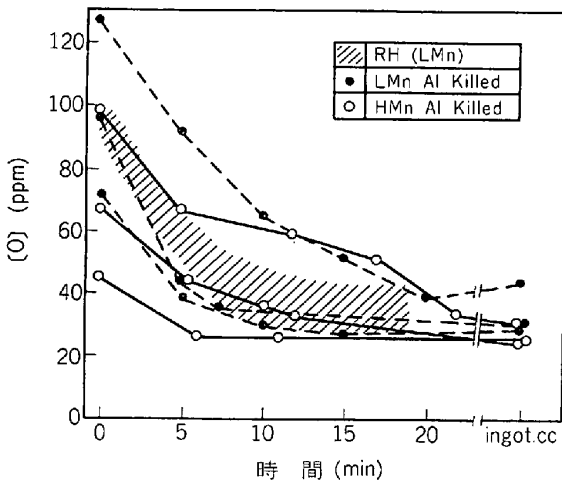


図31 処理中のO濃度変化⁴⁷⁾

$$\epsilon = \frac{1}{2} \int_0^t \frac{1}{2} \left(\frac{dz}{dt} \right)^3 A \rho \eta dt \dots\dots\dots (5)$$

ただし $\frac{dz}{dt} > 0$ で $\eta = 0$

$\frac{dz}{dt} \leq 0$ で $\eta = -1$

ここで A : 円筒断面積 ρ : 溶鋼密度
 z : 液面位置 (取鍋浴面からの距離)
 ε : 攪拌エネルギー

100t 取鍋の場合の均一混合時間は、1.5~3.0 min で RH 法, DH 法と同程度であり、また脱酸速度も、図31 に示すように同等である。

本プロセスはエネルギー、耐火物原単位、処理中の温度低下とも RH 法, DH 法にくらべ優れており、脱酸と成分調整のみを目的とすれば、これらに替わる経済的なプロセスとして有力な手段となろう。

以上、主なプロセスについて概説したが、いずれもコストダウンと、極低酸素、炭素、硫黄などの極限化が指向されている。また、インジェクションメタラジーや噴

流式攪拌法などのように脱酸という単一機能をもたせ経済性を上げる努力も行われており、今後の展開が注目される。

6. 経 済 性

従来の溶解から注入という単純な製鋼プロセスに取鍋精錬という一つの工程が介在することによつて製品品質の向上と安定化がより可能となつたが、その結果製鋼から製品まで一貫した総合コストがそれに見合っているか、否かについてよく見極める必要がある。すなわち、鉄鋼製品に要求される品質は千差万別であり、その要求度に応じて経済的なプロセスを選択しなければならない。

処理コストについては“円/t steel” の形で報告されている例はほとんどないので、一般論としてプロセス間のコスト比較を行うことは厳密にはできない。いま、脱酸、成分調整、温度の均一化の機能のみを考えた場合、筆者の操業経験と諸文献に散見される数値から、諸プロセスを比較すれば、次のようになるのであろう。

- (1) 最も単純な不活性ガス攪拌、あるいは電磁攪拌
- (2) フラックスインジェクション
- (3) RH 法, DH 法などの減圧処理
- (4) アーク加熱を有する攪拌処理
- (5) アーク加熱を有する減圧処理

脱酸に関する限り、減圧は必ずしも必要ではなく、到達酸素のレベルの低さ、あるいは耐火物原単位の低さなどを考えれば (2) のフラックスインジェクションは有力なプロセスとなり得る可能性をもっている。その他 (3) の代替プロセスとしての噴流式攪拌法やさらに電磁攪拌による溶鋼攪拌法も今後考えられる方法の一つであろう。

表4に川崎製鉄における種々のプロセスの出鋼温度、処理費(指数)を比較して示したが、これらから明らかなように取鍋精錬は従来にもまして、温度損失をより少なく、処理時間をより短く、処理方法をより単純化する方向を志向すべきことが痛感される。

7. 今後の展望

Bochumer Verein 法を源流とする取鍋精錬法は、鋼材の品質要求の高度化、多様化、各工場におけるニーズ

表4 操業コストの比較

プロセス	LRF	RH	Flux	Gas Bub
処理時間	90	30	16	8
出鋼温度(°C)	1680	1695	1690	1655
操業コスト比	7.5	1.4	1.0	0.1

注) (1) 出鋼温度の差異による影響は含まれている。
 (2) 固定費は除いている。

(ローカルな条件), などによつて実に多様な展開を見せている. そして, 品質の向上, 安定化が計られ現段階で鋼に要求される諸性質, 品質レベルはほぼ満足されていると言つても過言ではないであろう. しかし, 転炉や連続鑄造が鉄鋼業の生産性, 歩留り, 省エネルギーなどに果たした役割に比較すれば, プロセスの経済性という点で問題が残る.

一般的にいつてプロセスの追加はコストの上昇を招く. すなわち, 取鋼精錬には,

- (1) 高温出鋼
- (2) 溶鋼の取鋼内滞留時間の延長

が不可避であり, 取鋼精錬のコスト以外に転炉, 取鋼耐火物原単位の上昇, 歩留りの低下などの2次的なコスト上昇も考慮しなければならない. したがつて, 経済性という観点から見た場合, 今後の方向として次のようなことが考えられる.

- (1) 溶鋼温度降下を最小限に抑える技術
- (2) 経済的な加熱源
- (3) 品質要求に応じた経済的なプロセスの選択 (装置の単能化)
- (4) 処理時間の短縮 (攪拌方法の改善, 経済的な攪拌法)
- (5) スラッグカット技術

すでに開発されたプロセスに対して, 上述の改良を積み重ねるとともに, より簡易なプロセスの開発に取り組む必要がある.

文 献

- 1) E. SPIRE, L. NEMETHY, M. MCLEAN: *Electric Fur. Proc.*, (1974), p. 222
- 2) E. PLÖCKINGER: *Berg-u. Hüttenmännische Monatshefte*
- 3) T. BISHOP: *Iron & Steelmaking*, (1977) 4, p. 3
- 4) J. C. C. LEACH: *Iron Steel*, (1971) 4, p. 105
- 5) 森 一美: *鉄と鋼*, 64(1978) 2, p. 348
- 6) (1) 日本鉄鋼協会特殊鋼部会特別報告 No. 8「鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩」
(2) 青山芳正: *鉄と鋼*, 63 (1977) 5, p. 561
(3) 梅田洋一, 丸川雄浄, 城田良康: *鉄と鋼*, 63 (1977) 13, p. 2054
などから引用
- 7) T. E. PERRY: *Iron Steel Eng.* (1965) 10, p. 89
- 8) 原口 博, 大河平和男, 森 久, 薄本宗雄: *鉄と鋼*, 61 (1975) 4, S135
- 9) 満尾利晴, 高島 靖, 尾野 均, 有馬廣治: *鉄と鋼*, 60 (1974), S397
- 10) 梅田洋一, 安蔵泰夫, 末安正信, 青木健郎: *鉄と鋼*, 58 (1972) 4, S88
- 11) 玉本 茂, 植村卓郎, 梨和 甫, 森 明義, 永幡勉, 佐々木寛太郎: *鉄と鋼*, 61 (1975) 12, S787
- 12) 根本秀太郎, 川和高穂, 笹島保敏, 佐藤秀樹: *鉄と鋼*, 56 (1970) 11, S430
- 13) 江本寛治, 山本武美, 飯田義治, 大井 浩, 西岡武三郎: *鉄と鋼*, 63 (1977) 13, p. 2043
- 14) E. FÖRSTER, W. KLAPDAR, H. RICHTER, H. ROMMERSWINKEL, E. SPETZLER, and J. WENDORFF: *Stahl u. Eisen*, 94 (1974) Nr. 11, p. 474
- 15) 飯田義治, 江本寛治, 難波明彦, 日名英司: *鉄と鋼*, 63 (1977), S539
- 16) H. SANDBERG, T. ENGH, J. ANDERSON, and R. OLSSON: *Japan-Swedish Symposium* (1971), May
- 17) R. OLSSON: *Soviet-Swedish Symposium in Sandviken* (1971) Mar.
- 18) S. LINDER: *ASEA-J.* 44 (1971) 4, p. 83
- 19) K. NAKANISHI, T. FUJII, and J. SZEKELY: *Ironmaking and Steelmaking*, (1975) 3, p. 193
- 20) H. D. PFLIPSEN, D. HAMBORN, and R. A. WEBER: *Stahl u. Eisen*, 98 (1978) Nr. 15, p. 747
- 21) H. M. DELHEY, L. FIEGE and H. VORWERK: *Stahl u. Eisen*, 99 (1979) Nr. 1 p. 18
- 22) 王寺睦満, 工藤和也, 平野真吾, 沖森真弓, 小管俊洋, 武田欣明: *鉄と鋼*, 66 (1980), S250
- 23) 杉山信明, 滑石直幸, 為広泰造, 鈴木 孝: *耐火物*, 31 253, p. 89
- 24) 新日鉄八幡製鉄所: 第 75 回製鋼部会資料 (鋼75-1)
- 25) 守脇宏治, 吉田光雄, 山本武美, 上田 新: *鉄と鋼*, 65 (1979), S190
- 26) 田中英雄, 榊原路昭, 林 順一: *製鉄研究*, (1978), 293, p. 49
- 27) 松井一美, 中山正時, 有馬良士, 山崎信行, 浅野鋼一: *富士製鉄技報*, 13 (1964), p. 597
- 28) 大槻直樹, 服部正幸: *富士製鉄技報*, 16(1967), p. 224
- 29) 住田則夫, 斎藤健志, 小口征男, 駒村宏一, 山本武美: *鉄と鋼*, 66 (1980), S130
- 30) 松永 久, 富永忠男, 王寺睦満, 田中英夫: *鉄と鋼*, 63(1977), p. 1945
- 31) 松永 久: 第 54, 55 回西山記念講座 (日本鉄鋼協会編) p. 81
- 32) 新日鉄大分製鉄所: 第 66 回製鋼部会資料 (鋼66-テ1)
- 33) 新日鉄名古屋製鉄所: 第 71 回製鋼部会資料 (鋼71-2)
- 34) 高石昭吾, 小舞忠信, 水上義正, 小林 功, 楠隆: *鉄と鋼*, 66(1980), S131
- 35) 日本高周波(株): 第 61 回特殊鋼部会資料 (特61-自3)
- 36) 日本鋼管京浜製鉄所: 第 74 回製鋼部会資料 (鋼74-3)
- 37) D. E. TODD: *Electric Furnace Proceedings*,

- (1977), p. 294
- 38) 岩岡昭二, 大谷尚史, 垣内博文, 江島彬夫, 小口征男, 矢野修也: 鉄と鋼, 63 (1977) 2, A1
- 39) 杉田 宏, 八木重器: 耐火物 30, 242, p. 162
- 40) 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 杉村公正, 西前年: 鉄と鋼, 66(1980), S211
- 41) 安田卓司, 矢島忠正, 北川修三, 畑 浩己: 鉄と鋼, 66(1980), S214
- 42) 和田 要, 荻林成章, 辻野良二, 中村皓一, 武田哲雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S263
- 43) H. GRUNER, F. BARDHEUER, H. W. ROMMERSWINKEL, and H. SCHULTE: Stahl u. Eisen, 96 (1976) 20, p. 960
- 44) E. SCHÜRMANN, C. ZELLERFELD, R. BRUDER, K. NÜRNBERG, and E. SCHULZ: Stahl u. Eisen, 99 (1979) 5, p. 181
- 45) R. BRUDER, H. P. HAASERT, H. RICHTER, E. SCHULZ: Proc. Ladle treatment of carbon steel Symposium. (May 23, 24, 1979, Canada Ontario)
- 46) 田辺治良, 平野 稔, 広瀬 猛, 田口喜代美, 碓井 務, 今井察一郎: 鉄と鋼, 66 (1980), S258
- 47) 藤井徹也, 住田則夫, 小口征男, 江見俊彦, 石坂邦彦, 加藤雅典, 駒村宏一, 千野達吉: 鉄と鋼, 66 (1980), S128
-