

論 文

クロムを含む溶鋼の酸化脱りん法

水上 義正*・堤 直人*・嶋 宏*²
堀 利男*²・小舞 忠信*³・高石 昭吾*⁴

Oxidation Dephosphorising Method of Molten Steel Containing Chromium

Yoshimasa MIZUKAMI, Naoto TSUTSUMI, Hiroshi SHIMA,
Toshio HORI, Tadanobu KOMAI and Shogo TAKAISHI

Synopsis :

Conventional oxidation dephosphorising process has a shortcoming that when applies to chromium-containing molten steel it oxidizes the chromium as well. This study is aimed at developing a technique to produce low-phosphorus steel while preventing the chromium oxidation.

It has been found that the desired dephosphorization can be achieved while inhibiting the oxidation of chromium if the oxygen potential in the molten steel is controlled using chromium oxide, rather than iron oxide as an oxidizing source. The preferential oxidation of phosphorus depends on the equilibrium relation between chromium, phosphorus and oxygen. It has also been made clear that the slagging of flux is important from the viewpoint of kinetics.

Another study made on the mechanism of dephosphorization by the slag particles in molten steel has revealed that a film of chromium oxide is formed over the surface of slag particles to inhibit dephosphorization when iron oxide is used. Also, it has been confirmed that the addition of calcium fluoride and calcium chloride to dephosphorizing flux is conducive to the acceleration of the dephosphorizing reaction.

On applying the above finding to the dephosphorization of molten steel with an initial chromium concentration of 1 to 2 percent, as high a dephosphorization ratio as 80 percent was obtained while preventing the oxidation of chromium using a flux comprising 40% CaO, 20% CaF₂, 20% CaCl₂ and 20% Cr₂O₃.

Key words : secondary steelmaking; ladle metallurgy; dephosphorization; chromium-containing molten steel; preferential oxidation; flux; slagging additive.

1. 結 言

近年、鋼材の使用環境や施工方法の多様化に伴い、鋼材にも高度な品質特性が要求されており¹⁾、クロム-モリブデン鋼 (以下 Cr-Mo 鋼と略す) に代表される化学反応容器用厚板材についても、耐応力腐食割れや耐使用中脆化の点から、りん、いおうといった鋼中の不純物を可能な限り除去する高純化の要求が高い^{2)~5)}。

この要求に対し、溶銑や溶鋼段階での脱りんにより鋼中りん濃度 50 ppm 以下の溶製が可能とされてきた^{6)~11)}。

しかし、Cr-Mo 鋼については、合金からの復りん量

を抑制するため、純度の高い高価な合金の使用を余儀なくされ、溶製コストが高くなるという欠点があった。

このクロムを含む溶鉄の脱りんに関し、炭素含有量の高い (1~6%) 場合には、酸化脱りん法として数多くの報告^{12)~17)}があるが、炭素含有量の低い溶鋼については、クロムの酸化反応が脱りん反応よりも優先してしまい、脱りん率が低下して¹²⁾¹⁵⁾¹⁸⁾ しまう。

一方、クロムの酸化を抑制するため、数多くの還元脱りん法がステンレス鋼を主に開発されてきた^{19)~25)}が、スラグの後処理等の点²¹⁾²⁵⁾から普及に至っていない。

そこで、極低りん低合金鋼の溶製コスト削減と、一層の極低りん化の要求を満たすために、クロムの酸化を抑

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1987)

* 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

*² 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 工博 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)中央研究本部 (現: (社)日本鉄鋼連盟) Dr. Ing. (Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp., Now The Japan Iron & Steel Federation)

制した溶鋼の酸化脱りん条件を検討したので報告する。

2. 実験方法

ASTM A-387-78 グレード 11 クラス (C:0.15 wt%, Si:0.01 wt%, Mn:0.55 wt%, S:0.002 wt%, Cr:1.35 wt%) の鋼 400~500 g を 30 kg 高周波溶解炉の内側にカーボンるつぼを介して設置した電融マグネシアるつぼで溶解し、一定温度で 10 min 保持した後、酸化カルシウム 33~60 wt% に酸化源として酸化クロム 0~33 wt% ないし酸化鉄 0~33 wt%, 反応促進の添加剤としてふつ化カルシウム 0~25 wt% および塩化カルシウム 0~25 wt% を混合した各種組成のフラックス 40~50 g を溶鋼表面に静置し脱りん挙動を調べた。実験装置の外観を Fig. 1 に、フラックス成分の組成比を Table 1 に示す。実験中の炉内は Ar 雰囲気とし、溶解温度は 1600°C, 反応時間は 20~30 min とした。メタルサンプルはフラックス添加時から 5 min 間隔に石英管に吸い上げ、またスラグサンプルは反応終了後に採取し分析に供した。なお、脱りん前の初期鋼中りん濃度は 0.10%, 0.01% の 2 水準とし、また脱りんにおよぼす鋼中クロム濃度の影響をみるため、初期のクロム濃度を 3% まで高めた実験も行つた。

また、本方法における脱りん反応の機構を調査するためにフラックスを入れ置きしたるつぼに溶鋼を注ぎ、フラックスが溶鋼中を浮上する途中で溶鋼を急冷して、溶鋼内フラックス滴の組成を調査した。

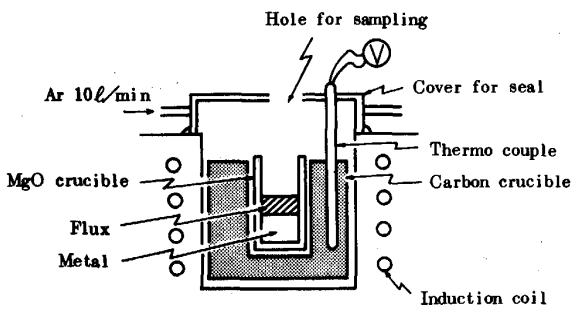


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Flux compositions used (wt%).

CaO	Oxidizer*	CaF ₂	CaCl ₂	CaO	Oxidizer*	CaF ₂	CaCl ₂
67	33	0	0	54	26	0	20
60	30	10	0	50	25	25	0
60	30	0	10	50	25	12.5	12.5
54	26	20	0	50	25	0	25
54	26	10	10	40	20	20	20

* Fe₂O₃, Cr₂O₃ and Fe₂O₃-Cr₂O₃ (1/1 wt%)

3. 実験結果

3.1 クロム酸化と脱りんに及ぼす酸化剤の影響

フラックスの酸化剤成分として、Fe₂O₃ ないし Cr₂O₃ を用いた場合の、鋼中のクロムならびにりんの経時変化の一例を Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれ示す。また、酸化剤の違いによる、脱りん率とクロム酸化率の関係を

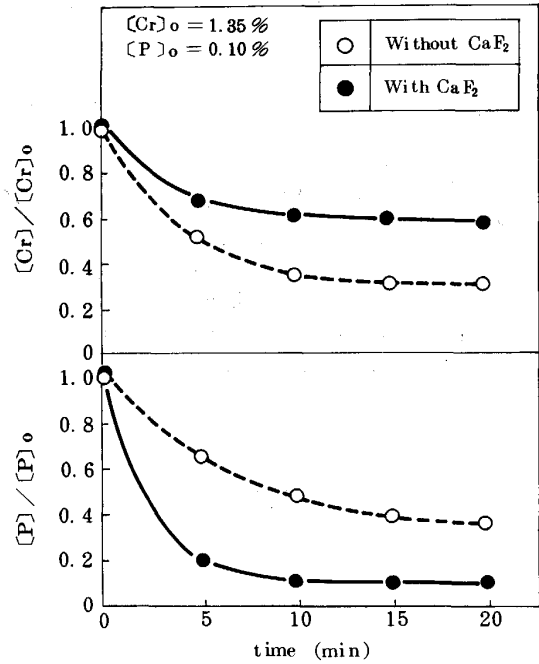


Fig. 2. Behavior of chromium and phosphorus contents using Fe₂O₃ as oxidizer at 1600°C.

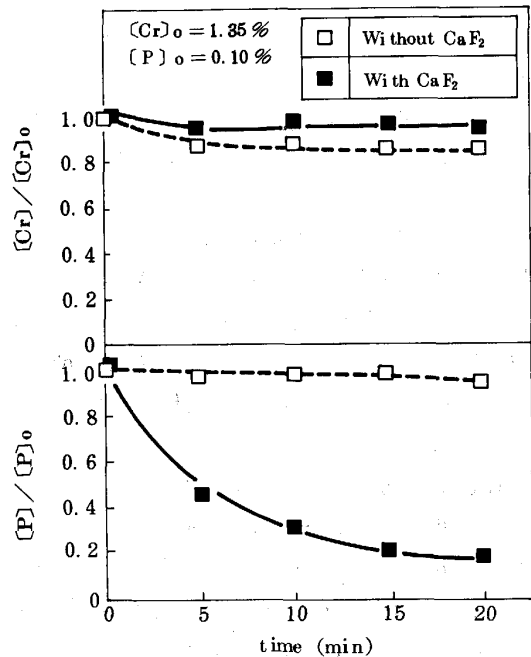


Fig. 3. Behavior of chromium and phosphorus contents using Cr₂O₃ as oxidizer at 1600°C.

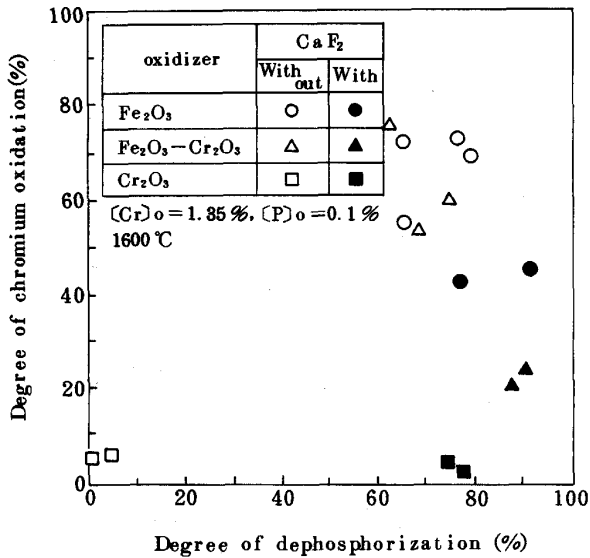


Fig. 4. Relation between degree of dephosphorization and that of chromium oxidation using several oxidizers and additives.

Fig. 4 に示す. 酸化剤として Fe₂O₃ を用いた場合, 脱りん率は最大 65% で, この際のクロムの酸化は 70% と大きい. しかし, CaF₂ を添加すると, クロムの酸化は 50% まで抑制され, かつ脱りん率は 90% に増加した. Fe₂O₃ に Cr₂O₃ を混合した酸化剤の場合も, Fe₂O₃ のみの場合と同様の傾向を呈したが, CaF₂ の添加によりクロムの酸化は 20% まで抑制された.

一方, Cr₂O₃ だけを酸化剤として用いると, このフラックスは 1600°C においてはスラグが固体状であるため, クロムの酸化および脱りん反応はほとんど進行しなかつた. しかし, これに CaF₂ を添加すると, フラックスの滓化が促進され, クロムはほとんど酸化することなく, 反応時間 20 min で脱りん率として 80% を得ることができた.

3.2 脱りん能に及ぼす添加剤の影響

前節の結果から酸化剤として Cr₂O₃ を用いた CaO 系フラックスに, 種々の添加剤を加え, これらが脱りん能に及ぼす影響について調べた. 種々の添加剤による脱りん挙動を Fig. 5 に, 処理後の脱りん率に及ぼす添加剤の影響を Fig. 6 に示す. 添加剤を含まぬ場合は Fig. 4 にも示したように脱りんはほとんど進まないが, CaCl₂ を添加すると 20 min の処理時間で 60% まで脱りん率が増加し, また CaF₂ を添加した場合には, CaCl₂ の場合よりも脱りん速度の増加により同一時間内に到達する脱りんレベルが下がり, 80% と高い脱りん率を示した.

CaCl₂ と CaF₂ を等量に混合添加すると, それぞれ単

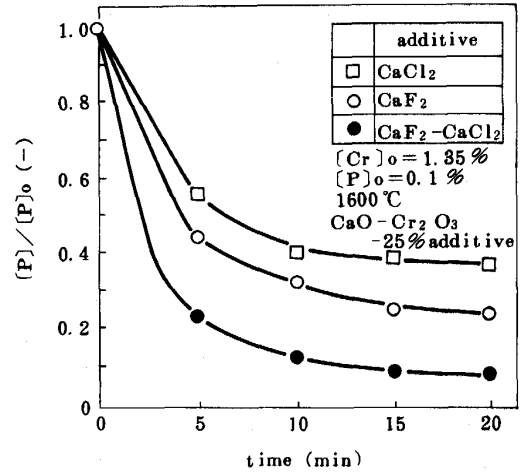


Fig. 5. Effect of additives on dephosphorous behavior.

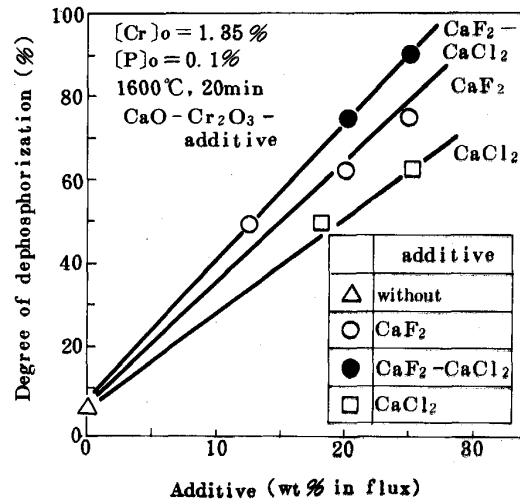


Fig. 6. Effect of additives on degree of dephosphorization.

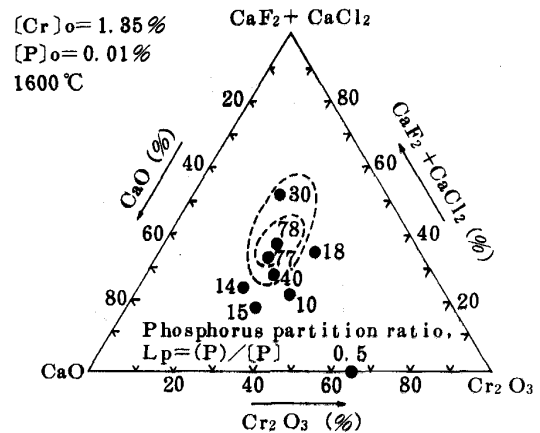


Fig. 7. Relation between slag compositions and phosphorus partition ratio.

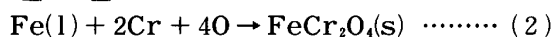
独に添加した場合に比べ、さらに脱りん速度が増大し、20 min 後に 90% 程度の脱りん率が得られた。Fig. 7 に、本実験から得られた脱りん処理後の擬三元系でのスラグ組成とりん分配比の関係を示した。この図から、本状態図の中央部分で高いりん分配比が得られたことがわかる。本実験条件である初期クロム濃度 1.35%，溶鋼温度 1600°C に対し、本実験の範囲内では、40%CaO-20%CaF₂-20%CaCl₂-20%Cr₂O₃ からなるフラックスが最も良好な結果であり、りん分配比 ($L_P=(P)/[P]$) として 80 という高い値が得られることがわかった。

4. 考 察

4.1 クロムを含む溶鋼の脱りんに関する検討

クロムの酸化を抑制し、りんの酸化を優先的に進行させる条件について、以下熱力学的に検討する。

りんおよびクロムの酸化反応は次式で表される。



([Cr] < 3% の場合)

上式についての平衡式はそれぞれ次のように与えられる。

$$\log K_P = \log (a_{P_2O_5} / a_P^2 a_O^5) = 36580/T - 29.07^{26}) \dots\dots\dots (1')$$

$$\log K_{Cr} = \log (a_{FeCr_2O_4} / a_{Cr}^2 a_O^4) = 54300/T - 23.44^{27}) \dots\dots\dots (2')$$

Fig. 8 に、CaF₂ を添加剤とし各種酸化剤を用いた場合の鋼中クロム濃度と全酸素量の経時変化 (5 min 間隔) を示す。

酸化剤として Fe₂O₃ を用いた場合は、スラグ-メタル

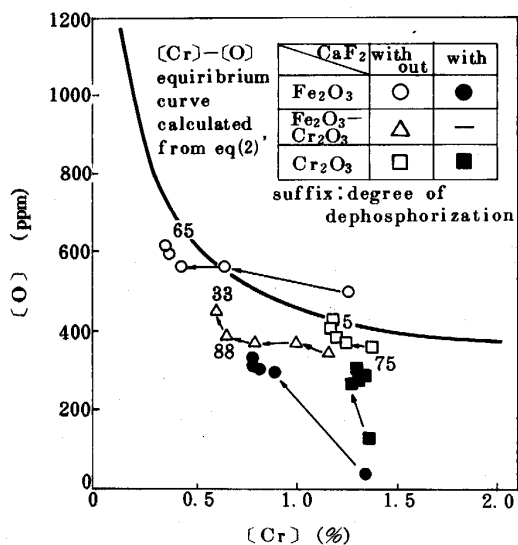


Fig. 8. Behavior of chromium and oxygen contents during dephosphorization using several oxidizers.

反応界面の酸素濃度が(2)'式のクロム-酸素の平衡曲線²⁷⁾よりも高いことから、スラグから供給される酸素は主にクロムの酸化に消費され、クロムの酸化反応が進行する。この際、鋼中の酸素濃度は、クロム-酸素間の平衡曲線に沿って推移していくことがわかる。

この結果、スラグ中の Cr₂O₃ 濃度が増加してスラグは固化状態となり、スラグ中での CaO による P₂O₅ の固定反応 ($mCaO \cdot nP_2O_5$) が停滞するため、見掛け上脱りんは進行しにくい。しかし Fe₂O₃ を用いた場合でも、フラックスに CaF₂ を添加してスラグの滓化を促進すると、遊離の Fe₂O₃ が減少しスラグ側の酸素ポテンシャルが低下することによりクロムの酸化は減少し、かつ CaO の融化が進み P₂O₅ の固定反応が進行し、P₂O₅ の活量減少の効果とあいまって脱りんが進行する。

一方、Cr₂O₃ のみを用いた場合は、スラグ-メタル反応界面が(2)'式の平衡状態となるまでスラグから酸素の供給がおこるが、CaF₂ が未添加の場合には初期からスラグ中に Cr₂O₃ が存在するためスラグは固化状態であり、CaO による P₂O₅ の固定反応が非常に遅いため、見掛け上脱りんはほとんどおこらない。しかし、上述の Fe₂O₃ の場合と同様、CaF₂ を添加しスラグの滓化を促進させるとスラグ側の Cr₂O₃ の存在により、鋼中クロムの酸化反応はおこらず、供給される酸素はりんの酸化に消費され、スラグ中の CaO による P₂O₅ の固定反応速度が大幅に向上するために脱りんが進行するものと推察する。

従つて、スラグが十分に滓化していれば、鋼中のクロム濃度に対して(2)'式から求まる酸素濃度を(1)'式に代入し、スラグ中の P₂O₅ の活量を変数とすることで、到達しうるりん濃度を算出することができる。

本実験で得られた最適組成のフラックスを用いた場合および酸化剤に Fe₂O₃ を用いた場合の、1600°C に

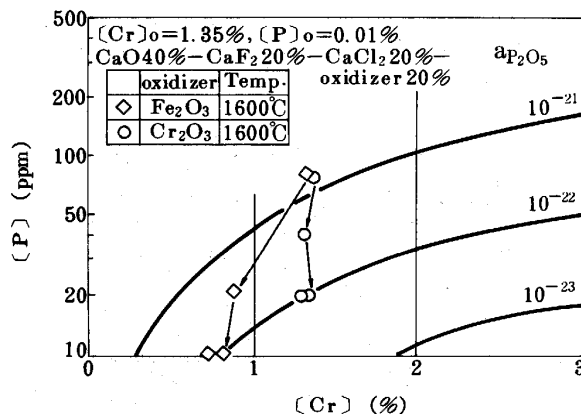


Fig. 9. Behavior of chromium and phosphorus contents using several oxidizers.

けるクロムとりんの経時変化を Fig. 9 に示す. 本図中には, 先に述べた鋼中クロム濃度に対して, スラグ中 P_2O_5 の活量を変数とした際に推定される 1600°C での平衡到達りん濃度を実線で示したが, CaF_2 と $CaCl_2$ を添加したフラックスの場合, 酸化剤の種類にかかわらず, スラグ中の P_2O_5 の活量を 10^{-22} とした場合のりんの値に収束してくることがわかる.

(1)', (2)' 式から鋼中のクロム, りんならびに酸素の関係を 1600°C , クロム濃度 $1\sim 3\%$ に対して求めた結果を Fig. 10 に示す. 活量係数としては, $\log f_{\text{Cr}}^{\text{O}} = 0.083[\text{Cr}]$, $\log f_{\text{O}}^{\text{Cr}} = -0.055[\text{Cr}]$ を用いた²⁷⁾.

ここで, 例えば鋼中クロム濃度 2% , またスラグ中の P_2O_5 の活量を, Fig. 9 に示した各実験結果が見掛け上平衡に達する $a_{P_2O_5} = 10^{-22}$ とすると, りん濃度 0.004% までは脱りんが可能と推定され, 今回の実験結果とはほぼ一致する. Fig. 10 中で, A 点よりも酸素濃度が高い領域では, クロムもりんも同時に酸化され, また A 点よりもりん濃度が低い領域では, りんの酸化は不可能である. 従って, さらに脱りんを進行させるためには, 図中斜線

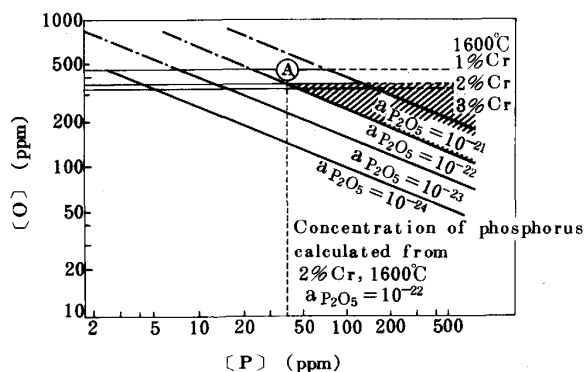


Fig. 10. Relation between phosphorus and oxygen contents in the presence of chromium (in the case of chromium content under 3%).

で示した部分, すなわちクロムを酸化しないような酸素ポテンシャルの低い状態を拡大するために, スラグ中の P_2O_5 の活量を一層低下させるフラックスを用いなければならないことがわかる.

4.2 クロム酸化を抑制した脱りん反応機構の検討

酸化剤として Cr_2O_3 を用いた場合, Fe_2O_3 を用いた場合と比べ, クロムの酸化が抑制され脱りんが進行することが確認されたが, この Cr_2O_3 を含むフラックスによる脱りん反応機構を検証するため, フラックスとメタルの接触時間を約 10 s となるように急冷したサンプル中のスラグ滴を, EPMA で定性分析した結果を Photo. 1 に示す. 用いたフラックスは $CaO-CaF_2-CaCl_2-Cr_2O_3$ である.

Photo. 1 において, A で示すスラグ滴には, Ca, F, Cl と共に P の均一な分布が見られ, また Cr の存在は見られない. 一方, B のスラグ滴には, Ca, F, Cl の他に Si が均一に分布し, Cr, Mn が残存する部分も見られる. また, A のスラグ滴に比べ, P の濃度が少ないこ

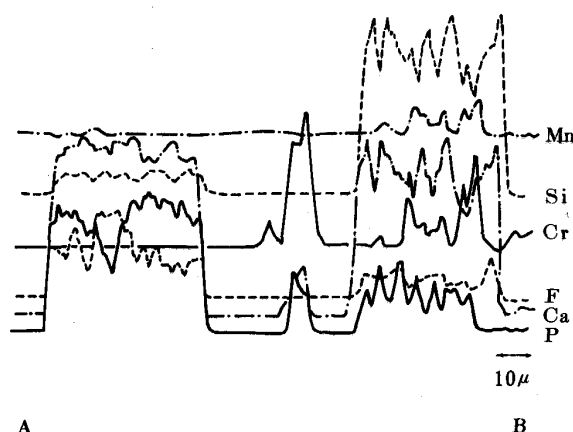


Fig. 11. Result of line analysis by EPMA for slag-droplet in metal.

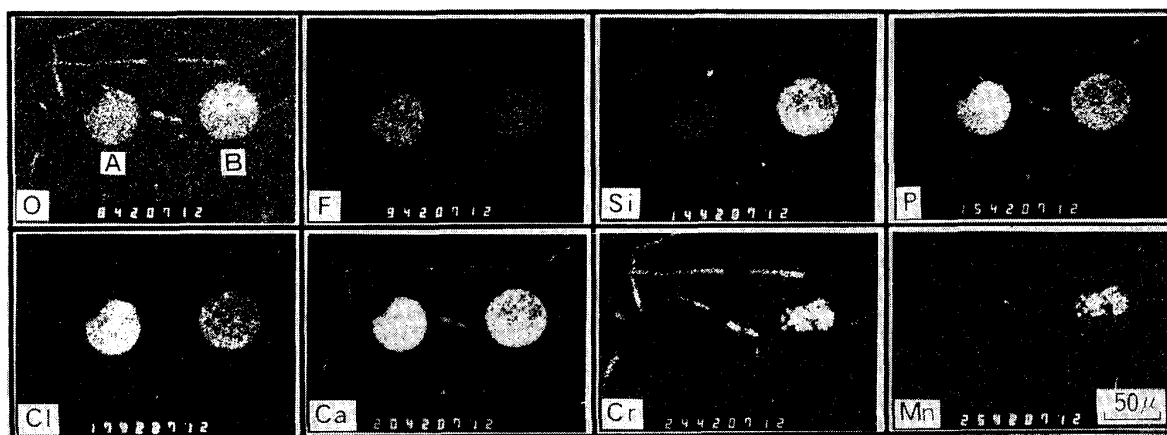


Photo. 1. Example of characteristic X-ray image by EPMA for slag-droplet using Cr_2O_3 as oxidizer.

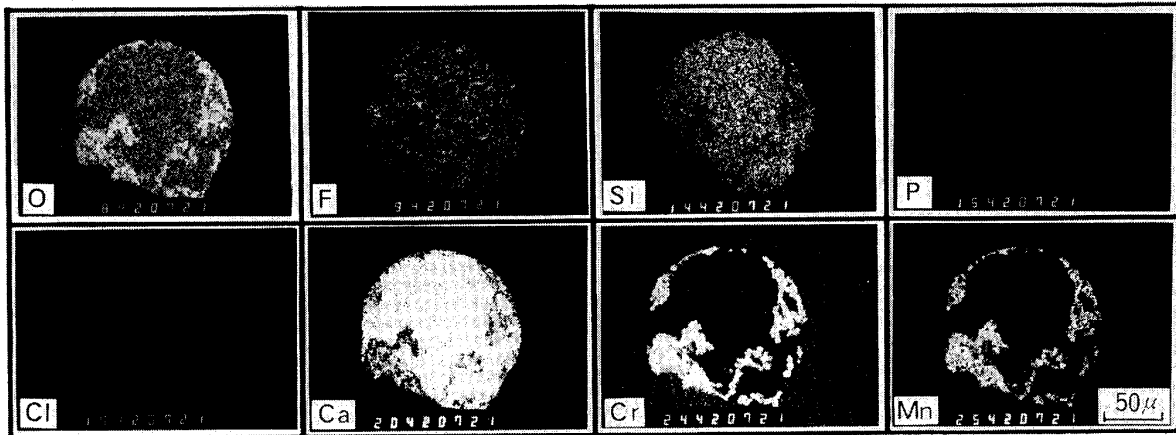


Photo. 2. Example of characteristic X-ray image by EPMA for slag-droplet using Fe_2O_3 as oxidizer.

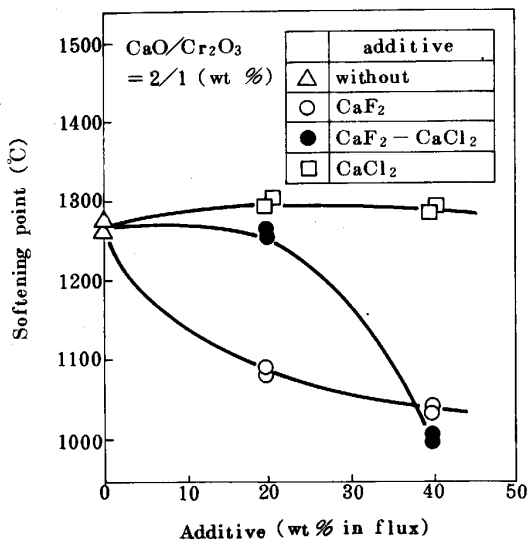


Fig. 12. Effect of additives on softening point of flux containing chromium oxide.

ともわかる。Photo. 1 のスラグ滴を EPMA により線分析した結果を Fig. 11 に示すが、二つの酸化物のうち B のスラグのほうがりんの濃度が低い。これは、融体中の SiO_2 の濃度が高く、カルシウムシリケート ($CaO \cdot SiO_2$) の生成により、りんの固定に有効な CaO が減少したためである。

一方、A のスラグは、 SiO_2 の存在もなく、EPMA で定量分析を行った結果、ほぼ $3CaO \cdot P_2O_5$ に近い組成からなっていることが確認され、理想に近い形で脱りんが進行したものと考えられる。

さらに、ゼーゲルコーンを用いて、このフラックスの溶融点（軟化度）を測定した結果を Fig. 12 に示す。この図において、 CaF_2 を含むフラックスは、約 $1100^\circ C$ という低溶融点を示すことから、脱りん反応が短時間

に起きる可能性は大きいと考えられる。

次に、 $CaO-CaF_2-CaCl_2-Fe_2O_3$ をフラックスとして用いた場合のスラグ粒を同じく EPMA で定性分析した結果を Photo. 2 に示す。この写真から、Ca, F, Si は粒内に均一に分布するが、Cr と Mn が粒の外周にリング状に分布し、また P は全く濃化していないことがわかる。すなわち、 CaO が滓化していても融体の外側に環状の Cr_2O_3 が生成し、りんの酸化および固定を阻害している。

以上のことから、酸化源として Cr_2O_3 を用いた CaO 系フラックスによつて、クロム酸化を抑制しながら、脱りんが十分に進行しうることが推察される。

4.3 脱りん反応速度に関する考察

前節で示した添加剤の滓化性の効果は見掛けの脱りん速度にも大きく影響している。

著者らは既に、溶鋼中にクロムの存在しない場合での $CaO-Fe_2O_3$ -添加剤系フラックスによる脱りんの場合に、反応温度が $1600^\circ C$ であれば、フラックス自体の滓化が速いため、フラックスに添加する添加剤としては、スラグ中の FeO の活量を高め、同時に P_2O_5 の活量を低下させる機能が高い $CaCl_2$ の方²⁸⁾ が、 CaF_2 よりも脱りん反応速度が早くなることを報告¹⁰⁾ した。

しかし、今回の $CaO-Cr_2O_3$ -添加剤系フラックスの場合は、Fig. 5 にも見られるように CaF_2 の方が $CaCl_2$ よりも脱りん反応が速いという結果を得た。これは、上記の平衡論的な結果と異なり、一般に言われているようなスラグ中のりんの物質移動律速では説明できない。そこで、以下フラックスの滓化速度を考慮した脱りん速度について検討する。

今、脱りんフラックスが一定速度 $v(g/min)$ で滓化すると仮定すると、各時刻 $t(min)$ での滓化したスラグ

量 $W_s(g)$ は (3) 式となる。

$$W_s = vt \dots\dots\dots (3)$$

また, Photo. 1 に見られたように, CaO の滓化が進んだ状態であれば, 脱りん反応は速やかに進行することから, 各時刻で滓化したスラグとメタルの間のりんの酸化反応は常に平衡であると仮定する。さらに, メタル, スラグはともに均一混合であり, 初期脱りんフラックスにりんは含有されていないと仮定すると, りんに関する物質収支は (4) 式で示される。

$$[P] W_m + (P) W_s = [P]_0 W_m \dots\dots\dots (4)$$

W_m : メタル量 (g)

$[P]_0$: メタル中初期りん濃度 (%)

$[P]$: メタル中りん濃度 (%)

(P) : スラグ中りん濃度 (%)

また, りんの平衡分配係数は (5) 式で示される。

$$L_P = (P)/[P] \dots\dots\dots (5)$$

L_P : 平衡りん分配比

ここで (3), (5) 式を (4) 式に代入すると (6) 式を得る。

$$[P]_0/[P] = ((L_P v)/W_m)t + 1 \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 5 で示した添加剤の違いによる各脱りん挙動を, (6) 式に基づき時間に対して示すと, Fig. 13 が得られる。

この図から, 各実験データは 15 min までは直線関係を示し, (6) 式を満足することがわかる。ここで, 各フラックスが示す直線の傾きが, (6) 式中の $L_P v/W_m$ に相当するが, 本実験では溶鋼重量 W_m を一定としていることから $L_P v$, すなわちフラックスの平衡りん分配比と滓化速度の積が, 15 min まではそれぞれのフラックスによつてある一定値を有していることになる。

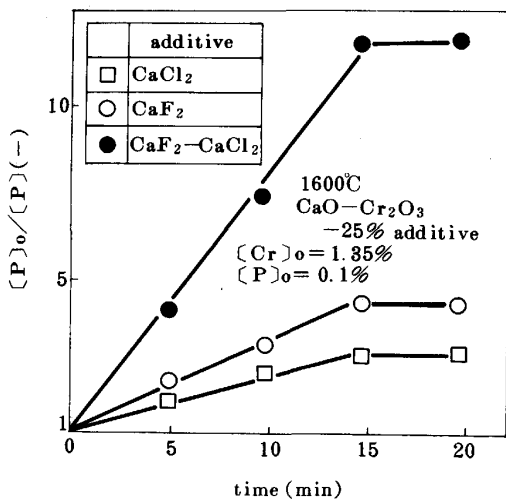


Fig. 13. Effect of additives on dephosphorization rate.

今回の実験結果から, CaF_2 を添加した場合, $CaCl_2$ を添加した場合よりも約 1.5 倍ほど傾きが大きい。

一方, クロムを含有しない溶鋼の脱りん実験¹⁰⁾ 結果から, スラグ中の P_2O_5 の活量係数の比 $\gamma_{P_2O_5}^{CaCl_2}/\gamma_{P_2O_5}^{CaF_2}$ を求めると, フラックス中の添加剤量が 25% の場合には約 0.04 となる。これは, スラグ中の P_2O_5 のモル分率が等しい場合に, $CaCl_2$ の方が CaF_2 よりも平衡りん分配比で 25 倍ほど大きいことを意味する。

ここで, この CaF_2 と $CaCl_2$ が有するスラグ中の P_2O_5 の活量を減少させる効果のみを用いて, 先の脱りん反応速度の傾きから, スラグ量の比較を行うと, CaF_2 は $CaCl_2$ に比べて, 脱りに有効な滓化したスラグの量が 35 倍ほど多い結果となる。

添加剤は, このスラグ中の P_2O_5 の活量低下と同時に, スラグ中 FeO の活量を増加する効果を有するため, 今回の実験の場合にもスラグ中の Cr_2O_3 の活量への影響を求めないと厳密な議論はできず, この点に関しては, 今後さらに詳細な検討が必要である。

しかしながら, CaF_2 の有する滓化促進の効果は, 先に Fig. 12 で示した, フラックスの溶融温度測定結果において, CaF_2 を含むフラックスが, $CaCl_2$ を含むフラックスに比べてはるかに低い溶融点を示した結果と定性的に一致する。 $CaCl_2$ を含むフラックスが, 1600°C の実験においてなかなか滓化しにくい現象とあわせると, 上記の結果は十分に推定できる。

CaF_2 と $CaCl_2$ を同時に添加した場合には, 傾きはより急激に増加するが, これは CaF_2 の有するスラグ滓化性の効果と $CaCl_2$ の有する熱力学的な効果が相乗の寄与をもたらしたためであると推定され, 先のクロムを含有しない溶鋼の脱りん実験¹⁰⁾ 結果と同じ傾向を示す。

5. 結 言

クロムを含む溶鋼の酸化脱りんにおいて, 脱りん時のクロム歩留りの向上と極低りん化を目標に, クロムの酸化を抑制した酸化脱りん条件について基礎実験ならびに考察を行い, 以下の結果を得た。

(1) 初期クロム濃度 1~2% の溶鋼を脱りんする際に 40% CaO-20% CaF_2 -20% $CaCl_2$ -20% Cr_2O_3 のフラックスを用いれば, クロムの酸化を抑制し, 脱りん率 80% の処理が可能であることを確認した。

(2) フラックスの酸化源として, 酸化クロムを用い, スラグの酸素ポテンシャルを制御すれば, クロムの酸化を抑制しつつ脱りんが可能であることが, りん, クロム, 酸素の平衡関係から説明される。

(3) 溶鋼中スラグ粒の観察から、 Cr_2O_3 を酸化源とした CaO 系のスラックスでも、添加剤を加えることで十分に脱りん反応は進行し、かつこれらのフラックスの溶融点測定結果から、上記反応は比較的短時間の内に進行しうることが推察される。

(4) 反応速度論的にはスラグの滓化が重要な因子であり、 CaF_2 のスラグの溶融点を低下させる効果が、 CaCl_2 のスラグ中 P_2O_5 の活量を低下させる冶金的效果と相乗的に作用し、脱りんを促進する。

文 献

- 1) 例えば、第 90・91 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983)
- 2) 中村 泰, 阿部征三郎: 製鉄研究, (1976), 1289 p. 85
- 3) 宮野樺太男: 圧力技術, 12 (1974), p. 23
- 4) E. D. HONDROS and M. P. SEAH: International Metals Reviews (1977) Dec., p. 262
- 5) 星野和夫: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 659
- 6) 川上公成, 高橋謙治, 菊地良輝, 碓井 務, 海老沢勉, 田辺治良: 鉄と鋼, 69 (1983), A33
- 7) 小口征男, 藤井徹也, 野村宏一, 数土文男, 難波明彦, 大西正之: 鉄と鋼, 69 (1983), A37
- 8) 大西保之, 直川博俊, 小舞忠信, 水上義正, 小林 功, 藤野伸司: 鉄と鋼, 69 (1983), A41
- 9) 田辺治良, 松田安弘, 半明正之, 宮脇芳治, 碓井 務, 宮下芳雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S864
- 10) 小舞忠信, 村田裕信, 水上義正, 堤 直人, 伊賀一幸, 藤野伸司: 鉄と鋼, 69 (1983), S997
- 11) 山崎 勲, 田中雅章, 青木信秀, 江草 弘, 渡辺吉夫, 興紹昌平: 鉄と鋼, 70 (1984), S140
- 12) M. KAWAKAMI: Scand. J. Metall., 5 (1976), p. 113
- 13) 金子恭二郎, 佐野信雄, 小野田初男, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2095
- 14) T. YAMAUCHI and S. MARUHASHI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 23 (1983), p. 752
- 15) 鉄と鋼, 72 (1986), A21, A25, A29, A33, A37, A41
- 16) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔: 鉄と鋼, 72 (1986), S1004
- 17) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 700
- 18) 沢 繁樹, 渋谷正吾, 金原 茂: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1183
- 19) 中村 泰: 金属学会会報, 15 (1976), p. 387
- 20) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2287
- 21) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1167
- 22) 北村和男, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 66 (1980), S894
- 23) 北村和男, 竹之内朋夫, 鈴木是明, 舟崎光則, 渡辺雅英, 岩波義幸: 鉄と鋼, 69 (1983), S257
- 24) 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1511
- 25) 荒戸利昭, 内田哲郎: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 2232
- 26) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 398
- 27) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振第 19 委編) (1968) [日刊工業新聞社]
- 28) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 307