

ZrO₂-CaO-C質連続铸造浸漬ノズルの介在物、溶鋼の付着機構

辻野 良二*・田中 新*・今村 晃*²・高橋 大定*³・溝口 庄三*

Mechanism of Deposition of Inclusions and Metal on ZrO₂-CaO-C Immersion Nozzle in Continuous Casting

Ryoji TSUJINO, Arata TANAKA, Akira IMAMURA, Daijyo TAKAHASHI and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : Conditions of deposition of alumina and metal on ZrO₂-CaO-C refractory has been investigated in comparison of Al₂O₃-C refractory by laboratory scale test. The results are summarized as follows.

(1) When high aluminum and alumina inclusions were contained in the molten steel, ZrO₂-CaO-C refractory was easier to be deposited than Al₂O₃-C one.

(2) The deposition may be composed of two steps.

The first is the formation of fine oxide layer (the network alumina) in the hot face during very short time after immersion.

The second is the deposition of non-metallic inclusions on the fine oxide layer.

(3) The generation of the fine oxide layer is due to the following reactions. Direct reaction of aluminum in the molten steel with silica and zirconia contained in the refractory. Suboxide gases (SiO, ZrO) reduced by graphite in the refractory react with aluminum in the molten steel.

Key words : continuous casting ; immersion nozzle ; nozzle clogging ; zirconia-lime-graphite nozzle.

1. 緒言

鋼の連続铸造において、浸漬ノズルの閉塞は、連々铸時の操業阻害の他、ノズル付着物の脱落または偏流による铸片品質への影響が大きい¹⁾。これまで、Al₂O₃-C(以下、AG)質ノズルを中心にして付着機構および防止対策の検討が種々行われ^{2)~6)}、その一貫としての材質面からの対策としてZrO₂-CaO-C(以下、ZCG)が開発、薄板用のAlキルド鋼の実铸造に適用され効果をあげている^{7)~10)}。また、ZCGの介在物の付着防止機構に関しても詳細な検討がなされている⁸⁾¹¹⁾¹²⁾。

筆者らは、ZCG質浸漬ノズルの適用鋼種拡大を狙いとして、小型溶解炉実験により、主として溶鋼中 [Al] 濃度および介在物量の水準を変え、AG質との比較をしながら、付着防止効果の評価を行った。その結果、溶鋼中 [Al] 濃度および介在物量の水準によっては必ずしも効果がみられないことがわかった。そこで、本研究では、ZCG質浸漬ノズルに関する介在物の付着有無の条件および付着機構に関して検討した。

2. 実験方法

実験装置の概要をFig. 1に示す。実験は、100kg大気溶解

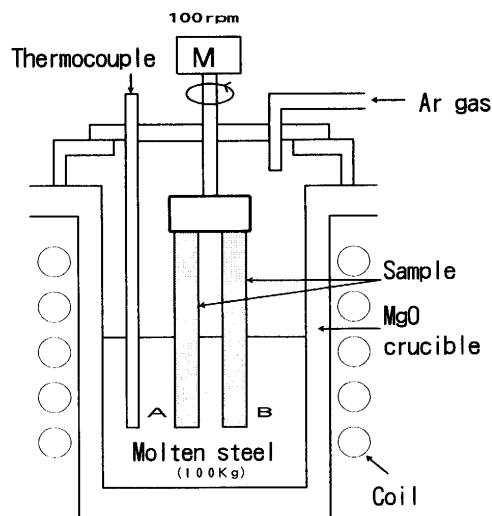


Fig. 1. Experimental apparatus.

炉にてTable 1に示す成分組成の耐火物試片(25mm×25mm×200mm)、ZCG質2種類(%SiO₂:1.4~1.8または12.7)の中1個とAG質1個を対にして浸漬し、100rpmにて回転させ、15秒~30分後の試片表面の付着状況を調査した。100rpmは回転周速度として約2 m/minに相当し、浸漬ノズル内溶鋼流速¹³⁾にほぼ対応している。

実験水準として、Table 2に示すように、主として溶鋼中

平成6年1月24日受付 平成6年7月8日受理 (Received on Jan. 24, 1994; Accepted on July 8, 1994)

* 新日本製鉄八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

* 2 新日本製鉄八幡技術研究部 (現: 設備技術センター) (Yawata R&D Lab., now Plant Engineering & Technology Center, Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鉄八幡製鉄所 (Yawata Steel Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Compositions of test specimens. (mass%)

Material		C	ZrO ₂	CaO	SiO ₂	SiC	Al ₂ O ₃
ZCG	LS	17.6 20.7	59.0 60.0	20.9 21.7	1.4 1.8	—	—
	HS	19.8	41.0	26.3	12.7	—	—
AG		24	7	—	18	8	40

(LS:Low-SiO₂, HS:High-SiO₂)

Table 2. Chemical compositions of molten steel. (mass%)

Grade	C	Si	Mn	Al
L-Al-K	0.04 0.06	0.007 0.01	0.24 0.28	0.015 0.026
	M-Al-K	0.004 0.027	0.01 0.04	0.23 0.28
H-Al-K		0.01 0.03	0.23 0.28	0.29 0.37

[Al]濃度を0.015~0.026%, 0.040~0.085%, 0.21~0.28%の3種類(以後おのおの, L-Al-キルド, M-Al-キルド, H-Al-キルドと称する)とし, 各溶鋼に対して清浄度を2種類の所定の基準値: 25μm以上アルミナクラスター個数>5個/cm², 全酸素量>40ppmとアルミナクラスター個数<2個/cm², 全酸素量<25ppm(以後, おのおの非清浄鋼, 清浄鋼と称する)に変化させた。

なお, 介在物量の調整のため, 実験は溶鋼に所定量のショットAlを添加した後, 保定し(非清浄鋼では2分間, 清浄鋼では10分間), ついで耐火物を浸漬し実験を開始した。実験途中はば, 10分おきにAlを添加し介在物量を極力一定になるように調整した。実験中の介在物量のばらつきは, 初期にやや高く非清浄鋼で10~5個/cm²(全酸素量55~40ppm), 清浄鋼で2~0.5個/cm²(全酸素量25~20ppm)であった。上記溶鋼中介在物量は実製造のレベルにはほぼ相当している。

また, 炉上部からArガスを20l/minで吹き込み雰囲気酸素濃度を0.1%以下に制御した。溶鋼温度は1560~1580°C一定とした。

耐火物稼働面近傍のマイクロ調査を, 光学顕微鏡観察, EMPA分析によって行った。

3. 実験結果

3.1 介在物付着厚みに及ぼす溶鋼組成, 溶鋼清浄度の影響

3.1.1 30分浸漬後の付着

30分浸漬後の介在物, メタル付着厚みの測定結果をFig. 2に, AG質, ZCG質2種類について, 溶鋼清浄度別に示す。清浄鋼では, M-Al-キルド, H-Al-キルド鋼ではAG質の

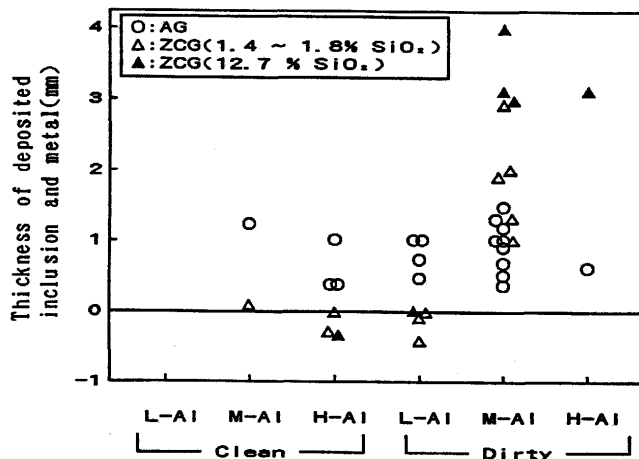


Fig. 2. Influence of steel grade and cleanliness on Al₂O₃ deposition (dip time=30 min).

場合, 付着が見られるのに対し, ZCG質では付着が認められずZCGの効果⁸⁾が確認された。

一方, 非清浄鋼ではL-Al-キルド鋼については, AG質に付着が見られるが, ZCG質では付着が認められず上記と同様な傾向であるのに対し, M-Al-キルド, H-Al-キルド鋼では, ZCG質に付着が認められ, しかもAG質より付着厚みが大きかった。このように, 条件によっては, ZCG質がAG質より付着しやすいことはこれまで認められていない。また, 耐火物中SiO₂含有量が高い方がZCG質の付着が進行している。これはZCG質に適量のSiO₂を含有させることによって付着防止効果があるとする報告¹⁴⁾と異なっている。

3.1.2 付着の経時変化

ZCG質に付着が認められた非清浄鋼でM-Al-キルド, H-Al-キルド鋼の場合に関してAG質と比較しながら15秒から30分までの浸漬実験を行い, 介在物付着の経時変化を調査した。その結果をFig. 3に示す。ZCGへの付着は非常に短時間で進行し, 30秒~1分の浸漬で30分浸漬後付着厚みの約4割の厚みに達していることがわかる。AG質も同様な傾向

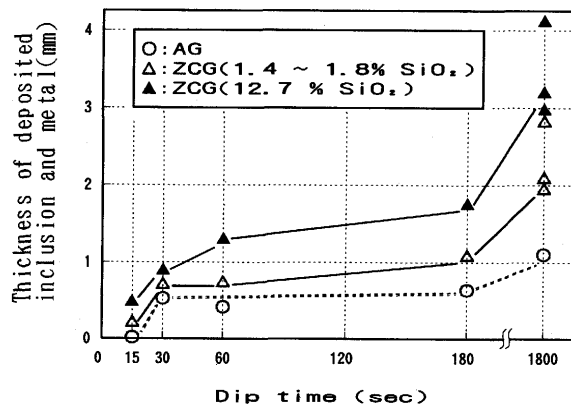


Fig. 3. Relationship of dip time and thickness of deposits at ZCG materials in M-Al-Killed dirty steel.

にある。また、耐火物中SiO₂含有量が高い方が付着が早期に進行している。

3・2 ZCG質耐火物稼働面のマイクロ組織調査結果

3・2・1 L-Al-キルド鋼

非清浄鋼でも介在物付着が見られないL-Al-キルド鋼の30分浸漬実験後の稼働面のマイクロ組織を観察すると、稼働面の近傍（反応層内）まで原煉瓦配合組成（約30%CaO-70%ZrO₂）の未反応ZrO₂-CaO粒が存在している。また、原煉瓦のままの未反応層に比べ反応層ではSiO₂成分のX線強度は減衰しているものの、約30%CaO-20%SiO₂-50%Al₂O₃のSiO₂を含む低融点相が存在している。

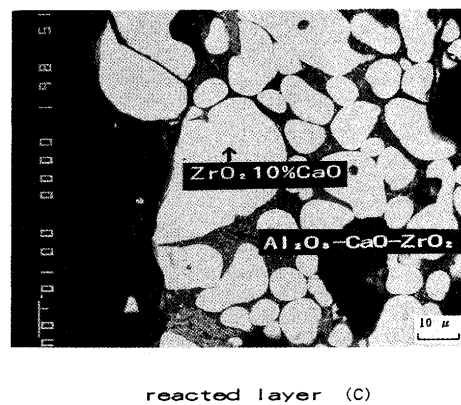
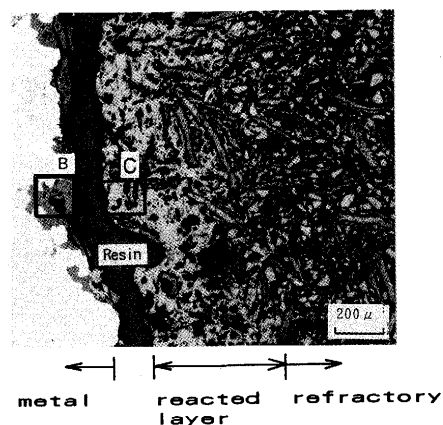
このSiO₂成分は、原煉瓦中には2CaO・SiO₂の組成で約30%CaO-70%ZrO₂粒の周囲または他相の間に存在している。

3・2・2 M-Al-キルド鋼

非清浄鋼の場合、介在物付着の認められるM-Al-キルド鋼に関して、30分浸漬実験後の耐火物稼働面のマイクロ組織をFig. 4に示す。

稼働面近傍の耐火物反応相中には、鋳物相として、原煉瓦配合組成のZrO₂-CaO粒はほとんど残存せず、約10%CaO-90%ZrO₂の粒が多数存在している。また、原煉瓦に含有されていたSiO₂成分はほとんど残存せず、約50%Al₂O₃-30%CaO-20%ZrO₂の低融点層が存在している。この低融点相はL-Al-キルド鋼の場合とは組成が異なっている。

一方、稼働面近傍の溶鋼側には、介在物を含んだ地金が付着しており、さらに地金と耐火物との間には微細な酸化物層（Fig. 4, B部）が見られる。EPMA観察の結果、Fig. 5に示すように樹枝状3次元組織でありAl₂O₃、CaO・6Al₂O₃相から成っていることがわかった。また、一部、地金が含まれており、地金中にはSi、Zr成分が濃化していることが確認できた。15秒~60秒浸漬実験後の1.4~1.8%SiO₂入りZCG質の稼働面近傍を観察した結果、この微細酸化物層は30秒以上の段階で介在物を含んだ地金とともに存在することが確認された。



Fe particle (mass%)		
Si	Zr	Fe
6.9	0.2	93.0

Fig. 5. EPMA image of fine oxide layer in Fig. 4B.

これら微細酸化物層は形態から判断してAG質で確認されている「網目状アルミナ」²³⁾に相当すると考えられる。ただし、AG質の場合、純粋なAl₂O₃のみから成っているのに対し、ZCG質の場合、Al₂O₃とCaO・6Al₂O₃相から成っているのが異なる。

一方、清浄鋼の場合、前述のように介在物を含んだ地金の付着および微細酸化物層は見られず、稼働面近傍の耐火物中には、非清浄鋼の場合と同様に約10%CaO-90%ZrO₂相と約50%Al₂O₃-30%CaO-20%ZrO₂の低融点相が存在している。

3・2・3 H-Al-キルド鋼

M-Al-キルド鋼同様、非清浄鋼の場合、介在物付着の認められるH-Al-キルド鋼に関して、30分浸漬実験後の耐火物稼働面のマイクロ組織をFig. 6に示す。

稼働面近傍の耐火物中にはM-Al-キルド鋼と同様、約10%CaO-90%ZrO₂の粒と約50%Al₂O₃-30%CaO-20%ZrO₂の低融点相が存在している。

一方、稼働面近傍の溶鋼側には、M-Al-キルド鋼で認め

Fig. 4. Microstructure near hot face of ZCG (Low-SiO₂) material in M-Al-Killed dirty steel (dip time=30 min).

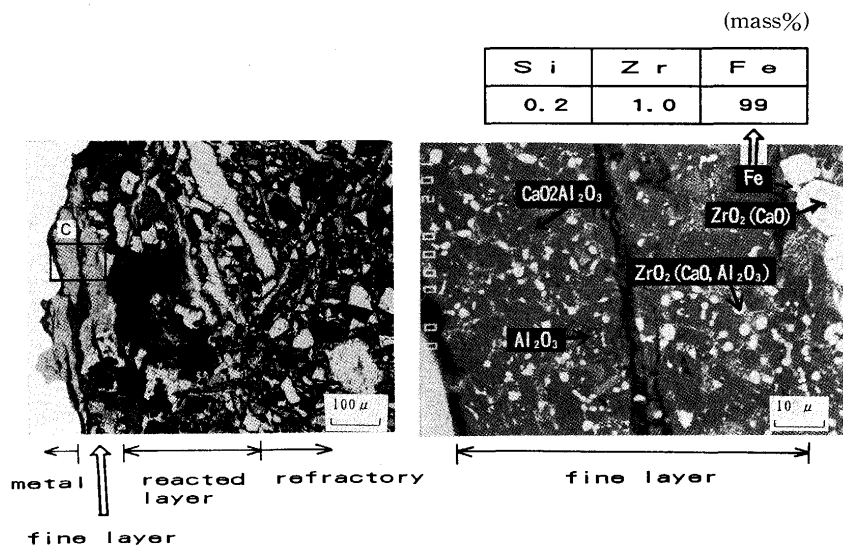


Fig. 6. Microstructure near hot face of ZCG (High-SiO₂) material in H-Al-Killed dirty steel (dip time=30 min).

られた、介在物を含んだ地金と微細な酸化層が同様に認められている。この酸化層は、樹枝状の3次元組織であることはM-Al-キルド鋼の場合と同様であるが、構成成分が若干異なっておりAl₂O₃, CaO·2Al₂O₃, 一部CaO·6Al₂O₃相と約85%ZrO₂-10%CaO-5%Al₂O₃の粒からなっている。さらに、一部見られる地金中にはZr, Si成分が濃化していることが確認できた。

また、清浄鋼の場合、稼働面近傍には介在物を含んだ地金の付着は見られないものの、微細酸化層は見られ、M-Al-キルド鋼と異なっている。反応層、微細酸化層の構成成分、存在状態は非清浄鋼の場合と同様である。

4. 考察

4.1 ZCG質浸漬ノズルの付着機構

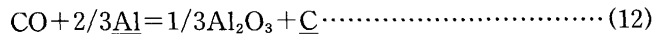
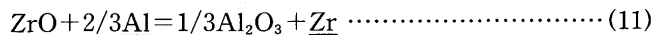
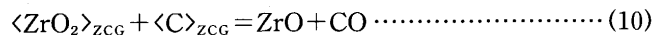
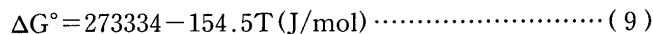
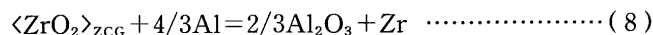
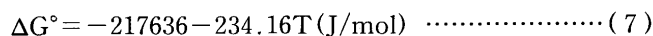
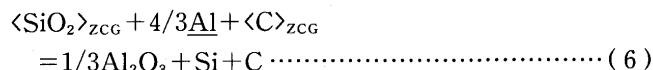
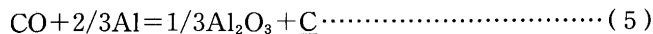
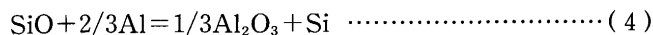
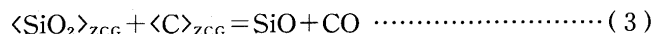
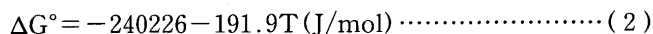
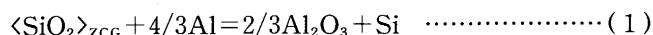
3.1で述べた実験結果からZCG質浸漬ノズルにおいて、介在物・地金が付着するためには溶鋼中の[Al]濃度および介在物量がある値以上であることが必要条件であることがわかった。

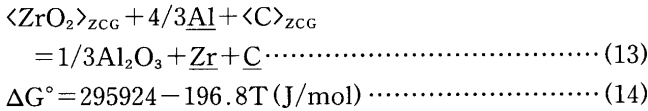
すなわち、付着の過程として、第1段階として微細酸化層(網目状アルミナ)の生成、第2段階として微細酸化層を媒介として溶鋼中介在物(メタル)付着、が推定される。これはAG質でこれまでいわれている考え方²⁾³⁾と同様である。これは、微細酸化層が生成すると、組織表面が凹凸を有しているため溶鋼流の淀みを生じ付着が進行しやすくなるためと考えられる¹⁵⁾。ZCGの場合、AG質と異なるのは微細酸化層が生成しても溶鋼中介在物量が少ない場合、介在物、地金付着が進行しないことであり、これはCaイオンのノズルおよび微細酸化層内の拡散により付着した溶鋼中介在物と反応し低融点化することによって、付着が防止されている⁸⁾¹¹⁾¹²⁾と推定される。ただし、AG質と異なる

り鋼中介在物量が多い場合に、[Al]濃度が高い場合、介在物(メタル)付着があるのに対し、[Al]濃度が低い場合、介在物(メタル)付着がないことは、ZCGへの付着防止が上記のCaイオンの拡散、介在物低融点化⁸⁾¹¹⁾¹²⁾のみでは説明がつかず[Al]との反応の結果生成される微細酸化層の存在も関与していることを示している。

4.2 ZCG質の微細酸化層相(網目状アルミナ)組織の生成機構

次に微細酸化層(網目状アルミナ)の生成機構については次のように考えられる。まず、微細酸化層が生成される反応としては以下のような物質による溶鋼中[Al]との反応の可能性が考えられる。①耐火物中SiO₂((1)式)、②耐火物中SiO₂とCとの反応により生成したSiO, COガス((3)~(6)式)、③耐火物中ZrO₂((8)式)、④耐火物中ZrO₂とCとの反応により生成したZrO, COガス((10)~(13)式)。なお、(2), (7), (9), (14)式の標準生成自由エネルギー変化ΔG°は文献¹⁶⁾によった。





これらの反応の可能性について以下に平衡論的に検討する。検討の前提条件としての耐火物内鋳物相および反応生成物の組成, 活量は次の通りとした。

(1) 式の反応: $a_{\text{SiO}_2} = 0.008^{17)}$ ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ (純粋 Al_2O_3 が生成する場合), $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.016^{18)}$ (平衡的, 化学量論的に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する場合)

(3)~(6) 式の反応: (1) 式と同じく $a_{\text{SiO}_2} = 0.008$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ (純粋 Al_2O_3 が生成)

(8) 式の反応: $a_{\text{ZrO}_2} = 0.92^{18)}$ (約30% CaO -70% ZrO_2 , 約10% CaO -90% ZrO_2 とも), $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ (純粋 Al_2O_3 が生成する場合), $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.46^{18)}$ (平衡的, 化学量論的に約30% CaO -70% ZrO_2 から $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する¹⁹⁾場合), $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1^{18)}$ (平衡的, 化学量論的に約10% CaO -90% ZrO_2 から $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する¹⁹⁾場合)

(10)~(13) 式の反応: (8) 式の反応と同じく $a_{\text{ZrO}_2} = 0.92$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ (純粋 Al_2O_3 が生成)。なお, (8) 式および (13) 式での $[\text{Zr}]$ 濃度は0.001%である。

以上の活量データを基に求めた, 各反応式の反応が右側に進む $[\text{Al}]$ 濃度の条件は (15)~(18) 式で表わされる。これらをTable 2と比較すると各鋼種の実際の $[\text{Al}]$ 濃度は (15)~(18) 式をすべて満足していることがわかる。

(1) 式の反応:

$$[\text{Al}] > 1.6 \times 10^{-2} [\text{Si}]^{0.75} \quad (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1) \\ \approx 3.8 \times 10^{-4} \sim 6.2 \times 10^{-3} \dots \dots \dots (15)$$

$$[\text{Al}] > 2.0 \times 10^{-3} [\text{Si}]^{0.75} \quad (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.016) \\ \approx 4.8 \times 10^{-5} \sim 7.7 \times 10^{-4} \dots \dots \dots (15)'$$

(3)~(6) 式の反応:

$$[\text{Al}] > 5.6 \times 10^{-5} [\text{Si}]^{0.75} \approx 1.4 \times 10^{-6} \sim 2.2 \times 10^{-5} \dots \dots (16)$$

(8) 式の反応:

$$30\% \text{CaO} - 70\% \text{ZrO}_2 \text{ および } 10\% \text{CaO} - 90\% \text{ZrO}_2 \text{ の場合} \\ [\text{Al}] > 0.61 [\text{Zr}]^{0.75} \quad (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1) \\ \approx 3.4 \times 10^{-3} \dots \dots \dots (17)$$

$$30\% \text{CaO} - 70\% \text{ZrO}_2 \text{ の場合} \\ [\text{Al}] > 0.42 [\text{Zr}]^{0.75} \quad (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.46) \\ \approx 2.3 \times 10^{-3} \dots \dots \dots (17)'$$

(10)~(13) 式の反応:

$$[\text{Al}] > 3.6 \times 10^{-3} [\text{Zr}]^{0.75} \approx 2.0 \times 10^{-5} \dots \dots \dots (18)$$

以上, 上記諸反応は平衡論的にはすべて起こり得, 鋼種 ($[\text{Al}]$ 濃度) による差は平衡論的には説明がつかず, 速度論的な差であると考えられる。

(1) 式の反応はAG質で指摘されており²⁾, ZCG質の場合, (8) 式に関しても同様に耐火物成分と溶鋼との直接接合反応で生成する可能性がある。

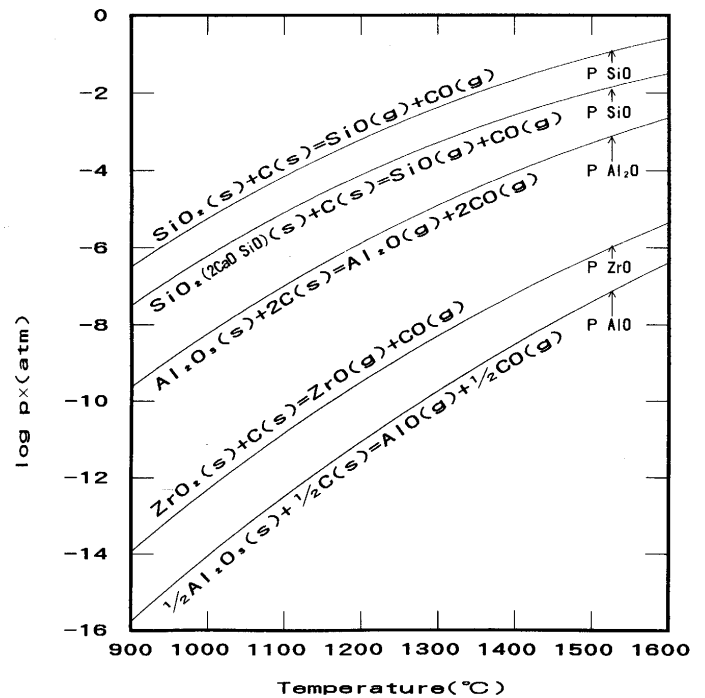


Fig. 7. Relationship between equilibrium pressure of SiO , Al_2O , ZrO and AlO .

次に (3) 式, (10) 式の反応の可能性に関して, 笹井⁶⁾らと同様の方法で平衡分圧の検討を行った。結果を笹井らの図中にFig. 7として示す。ZCGでの(3)式の反応による P_{SiO} は, AGの場合の約1/10と低いが, さらに分圧の低い Al_2O の反応がAGの場合に認められている³⁾ことから SiO は十分, ガス化すると考えられる。

一方, P_{ZrO} に関しては P_{SiO} の約1/10⁴以下であるが, 地金中にSi成分とともにZr成分が濃化していることからこの反応の可能性も考えられる。

なお, (1) 式と(3)式の反応の寄与を考えた場合, (3) 式の反応では耐火物の反応層, 未反応層にかかわらず, SiO_2 成分が一定濃度で減少すると考えられるが, 実際には各鋼種で, 原煉瓦のままの未反応層に比べ反応層内で SiO_2 成分が減少していることから(3)式の反応だけではなく, (1) 式の反応も寄与していると考えられる。また, ZrO_2 に関しても, 少なくともH-Al-キルド鋼で耐火物中で上記傾向が認められ, (8) 式, (13) 式の両者の反応の寄与が考えられる。

以上, ZCG質の微細酸化物層生成は全鋼種について(1), (3), (8), (13) 式のすべての反応の寄与が考えられる。

4.3 ZCG質の微細酸化物層(網目状アルミナ)組織の付着性への影響

M-Al-キルド, H-Al-キルドの非清浄鋼では, ZCG質の方がむしろAG質より付着する傾向がみられた。これは, 上述のように微細酸化物層がAG質では純粋な微細 Al_2O_3 から構成されている²⁾のに対し, ZCG質の場合, M-Al-キルドで Al_2O_3 , $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 相から, H-Al-キルドでは Al_2O_3 , $\text{CaO} \cdot$

2Al₂O₃, 一部CaO・6Al₂O₃相と約85%ZrO₂-10%CaO-5%Al₂O₃の相からなっていることに原因していると考えられる。すなわち, CaO・2Al₂O₃相はAl₂O₃に比べて低融点化しており付着しない相であるが, CaO・6Al₂O₃相はAl₂O₃に比べ14%体積増加しており, 一般にノズル付着を増加することが知られている⁴⁾。また, Al₂O₃の融点が³2043°Cに対し, 約85%ZrO₂-10%CaO-5%Al₂O₃の相は約2200°Cの融点¹⁹⁾であり付着を助長することが推定される。

すなわち, ZCGの場合, Al₂O₃単体より強固な微細酸化物層を形成することがむしろAGより付着を促進している原因であると考えられる。

5. 結言

ZCG質浸漬ノズルの適用鋼種拡大を狙いとして, 小型溶解炉実験によりZCG質浸漬ノズルに関する介在物, 溶鋼の付着有無の条件および付着機構に関して検討した。(1)ZCG質浸漬ノズルは, [Al]濃度が高く, かつ鋼中介在物量が多い水準の場合, むしろAG質より付着する傾向が認められ, 付着の過程として①耐火物稼働面近傍の微細酸化物層の生成②鋼中介在物の堆積が考えられる。(2)微細酸化物層組織の生成機構として, 耐火物中のSiO₂成分またはZrO₂成分と耐火物中Cとの反応によって生成するSiO, ZrOと[Al]と反応, 耐火物中のSiO₂成分またはZrO₂と[Al]との直接接触反応が関与していると考えられる。

文 献

- 1) 山口紘一, 荻林成章, 辻野良二, 中村浩一: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1216
- 2) 金子敏行, 大野剛正, 溝口庄三: 鉄と鋼, **66** (1980), S868
- 3) Y.Fukuda, Y.Ueshima and S.Mizoguchi: ISIJ Int., **32** (1992), p.164
- 4) G.M.Fauling, J.W.Farrell and D.C.Hilty: Iron & Steelmaker (1980)February, p.14
- 5) 大西稔泰, 若杉 勇, 倉園幸男, 土屋五郎, 大神正彦, 鈴木康夫: 鉄と鋼, **68** (1982), S909
- 6) 笹井勝浩, 水上義正, 山村英明: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1067
- 7) 川崎守男, 中島敬治, 笠井宣文, 佐藤 敦: 鉄と鋼, **73** (1987), S998
- 8) 内村光雄, 荻林成章, 山口紘一, 本間博行, 山口福吉: 材料とプロセス, **3** (1991), p.219
- 9) 田中和明, 丸木保夫, 三原寛信, 荻林成章, 内村光雄: 材料とプロセス, **3** (1991), p.220
- 10) 高岡隆司, 水岡誠史, 高杉英登, 田中 久, 奥村尚丈: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1287
- 11) 内村光雄, 荻林成章, 清瀬明人, 水越大二郎: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1231
- 12) S.Ogibayashi, M.Uchimura, Y.Maruki, D.Mizukoshi and K.Tanizawa: Proceeding of Steelmaking Conf. AIME, (1992), p.337
- 13) 今村 晃, 草野昭彦, 森玉直徳: 鉄と鋼, **78** (1992), p.439
- 14) 笠井宣文, 川崎守夫, 林 安茂, 河合和秀: 住友金属技報, **42** (1990), p.1
- 15) 松本 洋, 植村健一郎, 高橋正光: 学振製鋼第19委員会鋼中介在物小委員会 (平成4年6月)
- 16) 鉄鋼便覧 (日本鉄鋼協会編), (1971), p.14 [丸善]
- 17) Chemical Properties of Molten Slags (学振製鋼第19委員会ISIJ編), (1991), p.43
- 18) 永田和宏: 学振製鋼第19委員会鋼中介在物小委員会 (平成3年11月)
- 19) 永田和宏, 林 幸, 岸田経哉: 学振製鋼第19委員会鋼中介在物小委員会 (平成5年3月)