



Title	固体CaOの毛細管現象を利用した溶鉄の脱硫反応の試み
Author(s)	田中, 敏宏; 小木曾, 由美; 上田, 満 他
Citation	鉄と鋼. 2009, 95(3), p. 275-281
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26368
rights	©日本鉄鋼協会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

固体CaOの毛細管現象を利用した溶鉄の脱硫反応の試み

田中 敏宏*・小木曾 由美*²・上田 満*³・李 俊昊*⁴

Trial on the Application of Capillary Phenomenon of Solid CaO to Desulfurization of Liquid Fe

Toshihiro TANAKA, Yumi OGISO, Mituru UEDA and Joonho LEE

Synopsis : In order to carry out the de-sulfurization of liquid Fe, solid CaO is usually used as a flux, but some of solid CaO particles are not melted into molten slag, and all CaO are not always used for the refining. We have investigated how to use the solid CaO directly and efficiently for the above refining processes. Solid CaO particles have small capillary tubes from their surface to inside. When a molten slag is wetted with solid CaO, the molten slag containing some impurities such as CaS and P₂O₅ is expected to penetrate into those capillary tubes. Although chemical reactions in solid phase are generally believed to be very slow due to slow diffusion in solid phase, those impurities are absorbed in solid CaO rapidly by capillary force and they are removed from molten steels. We named this refining process as Capillary Refining. In the present paper, we have tried to apply capillary refining to de-sulfurization of liquid Fe and carbon-saturated liquid Fe by using molten CaO–Al₂O₃ and CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ slags.

Key words: refining; desulfurization; capillary; molten slag.

1. 緒言

現在、鉄鋼プロセスにおいて大量に排出されるスラグの利材化が大きな課題となっている。排出されたスラグの大半は路盤材やコンクリート等の材料として再利用されているが、スラグは製鉄プロセスの副生物であり、根本的に排出量を削減することが極めて重要である^{1,2)}。特に、スラグの発生量の多い精錬過程にはスラグ量削減のための対策が求められている³⁾。そのためには、例えば溶鉄の脱磷、脱硫工程において精錬剤として用いられるCaOの反応効率の向上が不可欠である。一般に固体–液体間の反応は固体界面から内部への反応生成物の固体内拡散に律速された反応となるために反応は非常に遅い。溶鉄脱磷・脱硫においてもCaOを固体のまま用いると固体CaOの反応効率が悪いために、CaOを熔融フラックスの成分として扱う液–液反応が用いられてきた。脱磷・脱硫反応を進めるためには塩基度を高くすることが有効であるが、そのためにCaOを大量に添加すると固体CaOが滓化せずに残るためにスラグ量増加の一因となり、結果的にCaOの反応効率の低下を招くことになる。さらに、これまでCaO系のフラックスの塩基度を変化させることなく流動性を向上させる溶剤として大量に用いられてきた螢石CaF₂が環境問題への対応のためにほとんど使用できなくなっている³⁾。した

生じる場合には液体から不純物を除去し、固体中の細孔内に不純物を固定することが期待できる。固体CaOは石灰石CaCO₃を焼成して作製されるが、その焼成過程においてCO₂ガスが発生することによって微細孔が生じる。そのため、固体CaOには多くの微細孔が存在する。そこで毛細管現象によって微細孔中に磷や硫黄を含んだ液体を浸透させることができれば、固体のCaOを用いても効率の良い脱磷・脱硫反応が進む可能性がある。特に、浸透現象は液体が低粘度、高表面張力の場合には高速で生じ、固相内の拡散に律速されない反応プロセスが可能となる。

Capillary Refiningの概念図をFig. 1に示す。Capillary Refiningは毛細管現象による浸透を利用するために固体CaOと液体が濡れることが条件となるがCaOと溶鉄、特に炭素飽和溶鉄とは濡れないために、単純には毛細管現象は生じない。そこで固体CaOと溶鉄の間に熔融酸化物を介在させる必要がある。CaOと熔融酸化物は濡れるので、この熔融酸化物が脱磷能・脱硫能を持てば、磷や硫黄を含んだ熔融酸化物が固体CaOの微細孔内に浸透して磷や硫黄は固体CaO微細孔壁に固定され、脱磷・脱硫反応が生じると考えられる。また、固体CaOが熔融スラグと常に共存することによって、熔融スラグ中のCaOの活量は常に一定値を保ち、脱硫能を高く維持できること^{5,6)}も本手法の

平成20年7月14日受付 平成20年11月8日受理 (Received on July 30, 2008; Accepted on Nov. 8, 2008)

* 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

* 2 大阪大学大学院生 (現: 日本板硝子) (Graduate Student, Osaka University, now Nippon Sheet Glass Co., Ltd.)

* 3 中山石灰工業 (株) (Nakayama Lime Industry Co., Ltd.)

* 4 Division of Materials Science and Engineering, Korea University

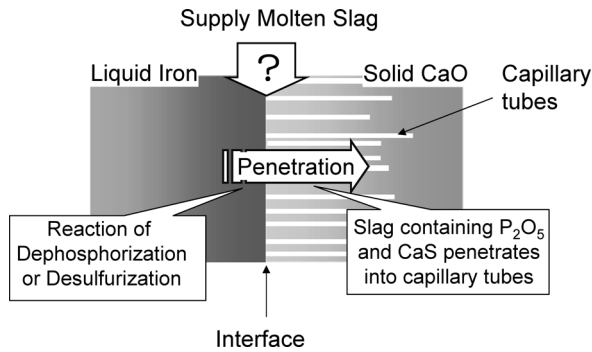


Fig. 1. Concept of capillary refining.

大きな特徴である。

3. 実験方法

3・1 固体CaOの作製

Capillary Refiningは毛細管現象による浸透を利用するために、固体CaOの持つ細孔の違いが大きく影響すると考えられる。そこで本研究では、軟焼⁵⁾のCaO、硬焼⁵⁾のCaO、およびこれらの中間の焼成条件によって得られるCaOの3種類の試料を実験に用いた。軟焼のCaOはCaCO₃からCO₂ガスの解離が起こった直後の細かな細孔が保たれているCaOである。硬焼のCaOは軟焼の状態からさらに高温で長時間焼成することによって焼き締まり、細孔の融合・消滅が進んだ比較的太い細孔を持つCaOである。現行の鉄鋼プロセスでは軟焼のCaOに近いものが用いられている。上述のCaOを得るために、本研究ではそれぞれCaCO₃を次の条件で焼成した。すなわち、CaCO₃を1) 950°Cで3時間の焼成(軟焼)、2) 1250°Cで5時間の焼成(硬焼)、および3)黒鉛坩堝中において1200°Cで1時間の焼成を行った。これらの条件で作製したCaOの微細組織をSEMによって観察した。

3・2 溶融カルシウムアルミネートを利用した溶鉄の脱硫実験

まず最初に、固体CaO基板上に溶融カルシウムアルミネート層を生成させ、その上に置いた炭素飽和溶鉄の液滴に対して脱硫実験を行なった。実験に用いた高周波誘導炉をFig. 2に示す。炉内中央に発熱体として黒鉛をつぼを設置した。脱硫実験に先立ち、CaO表面にカルシウムアルミネートを次のように生成させた。すなわちCaOをつぼ内の固体CaO(寸法:約10mm×10mm×10mm)の上にアルミナ粉末を塗布し、約100minで1500°Cまで昇温し、90min間保持した。このようにして表面にカルシウムアルミネートが生成したCaO試料の上に炭素飽和Fe-0.2mass% Sを約1~2g置き、1500°Cで30min間保持して脱硫反応を行わせた。脱硫実験はArガス雰囲気で行い、実験後試料を取り出してSEMによる断面観察およびEDXによる各元素の分析を行った。また、脱硫実験後の鉄試料は燃焼-赤

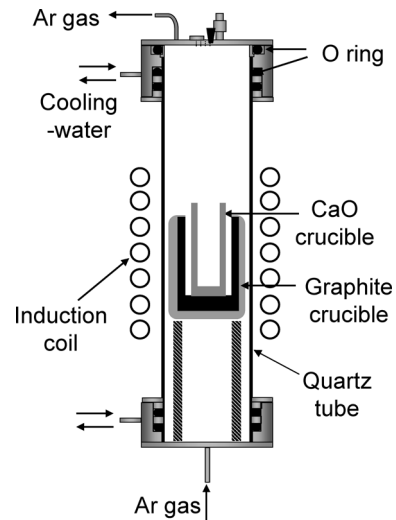


Fig. 2. Schematic diagram of the induction furnace.

外線吸収法によりS濃度を分析し、脱硫量を測った。

次に、カルシウムアルミネートの生成と脱硫反応が同時に起こる方法を用いてCapillary Refiningの実験を試みた。実験にはFig. 2の高周波誘導炉を用い、3・2節の実験で発熱体として用いた黒鉛をつぼおよびCaOをつぼの代わりに、炉内中央に設置したアルミナをつぼ内で溶鉄を融解させ、1450°C、Arガス雰囲気下で脱硫実験を行った。鉄試料は炭素飽和鉄とFeSをS濃度が0.2mass%程度になるように混合して予め溶製した。アルミナをつぼの中に約100gの鉄試料とアルミナ粉末を入れて加熱し溶解させた。Fig. 3にるつぼ内の試料の模式図を示す。アルミナ粉末を溶鉄試料の上部に浮かした状態で上部につるしておいたCaO棒(寸法:約5mm×10mm×50mm)を徐々に下ろし、溶融鉄試料中に浸漬させた。アルミナ粉末は鉄試料とCaO棒の間にできるメニスカス部分に集まり、このメニスカス部分でカルシウムアルミネートを生成させ、同時に脱硫反応を生じさせた。固体CaO試料は鉄試料中にゆっくりと浸漬させて5分間保持後引き上げた。実験後の固体CaO試料は切断・研磨した後、SEMによる断面観察およびEDXによる各元素の分析を行った。

3・3 固体CaOと平衡するSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系溶融酸化物を利用した溶鉄の脱硫実験

固体CaOと平衡する溶融酸化物として岩瀬ら⁶⁾はSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系スラグを報告している。Fig. 4にAl₂O₃を35mass%に固定した擬3元系の状態図の一部を示す。この状態図中の丸印の組成のスラグは1400~1450°C付近で固体CaOと平衡する。またこのスラグはサルファイドキャパシティが高く⁶⁾、粘度も低い⁷⁾ことが報告されており、Capillary Refiningに適していると考えられる。最初に、固体CaOと平衡する上記の溶融酸化物の固体CaO内部への浸透現象を確認するための実験を行った。実験に用いたスラグの組成をTable 1に示す。Table 1の組成にな

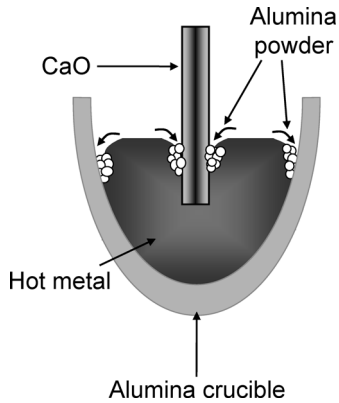


Fig. 3. Reaction of CaO with Al₂O₃ powders at the meniscus on liquid iron specimen.

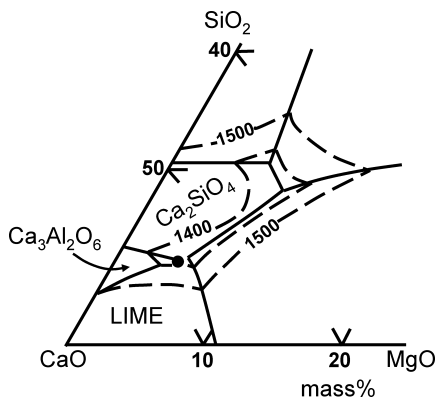


Fig. 4. Part of phase diagram in SiO₂-CaO-MgO-35 mass%Al₂O₃ system.

るように SiO₂, CaCO₃, MgO および Al₂O₃ の粉末を混合して白金のつぼに入れ、加熱炉内で 1600°C において 3 時間以上保持して均一な溶融酸化物とした。その後実験温度である 1450°C まで降温し、溶融酸化物中に CaO 棒の一部を 60 秒間浸漬させて取り出した。実験後の試料は切断・研磨した後、SEM による断面観察および EDX による各元素の分析を行った。

次に、上述の固体 CaO と平衡する SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4 元系溶融スラグを用いて脱硫実験を行った。Fig. 2 に示す高周波誘導炉を用い、1450°C、Ar ガス雰囲気下で脱硫実験を行った。黒鉛のつぼ内で、80 g の炭素飽和 Fe-0.1mass%S 試料の上部に Table 1 の組成の粉末状 SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4 元系スラグを 5 g のせて加熱し、鉄試料とスラグを溶解させた。1450°C で 30 分間保持後、上部に吊るしておいた CaO 棒（寸法：約 5 mm × 10 mm × 50 mm）を下ろし、スラグ中に一部を浸漬させてさらに 30 分間保持してから引き上げた。実験後の試料は断面を切断・研磨した後、SEM による観察および EDX による各元素の分析を行った。

Table 1. Chemical composition of molten SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ slag equilibrated with solid CaO.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
mass%	7.4	52.7	4.9	35.0

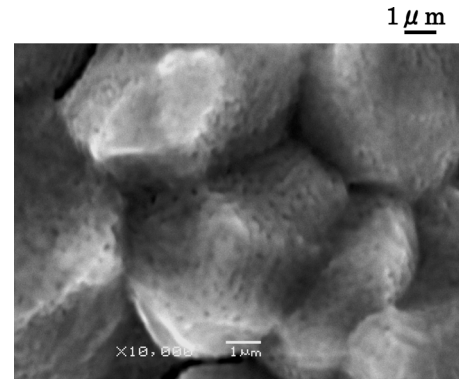


Fig. 5. Fracture surface of CaO after burning CaCO₃ at 950°C for 3 h.

4. 実験結果・考察

4.1 3種類の固体CaOの性状

実験に用いた 3 種類の CaO の破面を SEM で観察した結果を Fig. 5~Fig. 7 に示す。CaCO₃ を 950°C で 3 時間焼成して得られた CaO は Fig. 5 に示すように、CaO 結晶粒間にある 2~3 μm 程度の細孔と結晶粒内に 0.1 μm 以下の大きさの細孔を有していた。次に CaCO₃ を 1250°C で 5 時間焼成して得られた CaO の微細組織を Fig. 6 に示す。同図の倍率は上述の Fig. 5 とは異なっているが、焼成が進み粒子内の細孔がほぼ消失しているために CaO 粒子間に 5~10 μm 程度の細孔のみを有しており、硬焼状態であることがわかった。また、Fig. 7 に示すように、CaCO₃ を黒鉛坩堝中において 1200°C で 1 時間焼成して得られた CaO は局所的に 1 μm 程度の細孔が絡み合ったような構造を持つことがわかった。黒鉛に含まれる成分と CaCO₃ に含まれる不純物が反応し、揮発除去された可能性があるが詳細な機構を明らかにすることができなかった。CaO の微細孔制御とその機構解明についてはさらに検討を進める必要がある。

4.2 溶融カルシウムアルミネートを利用した溶鉄の脱硫実験

CaO の表面にアルミナ粉末を塗布して昇温し、溶融カルシウムアルミネートを生成させて脱硫を行うと、鉄試料の脱硫率は 70~90% の高い数値が得られた。実験後の固体 CaO 近傍の断面観察結果の一例を Fig. 8 に示す。Fig. 8 から、この試料の CaO と鉄試料の界面部分に 50 μm から 100 μm の厚さの Al と S の濃化層が存在することがわかった。またこの濃化層の部分組成分析の結果を Table 2 に示す。Table 2 より、この濃化層ではカルシウムアルミネートが存在するが、S が 45 at% 程度存在してほぼ CaS に近い組成であることがわかった。また、CaO 内部の Al が網目構造の

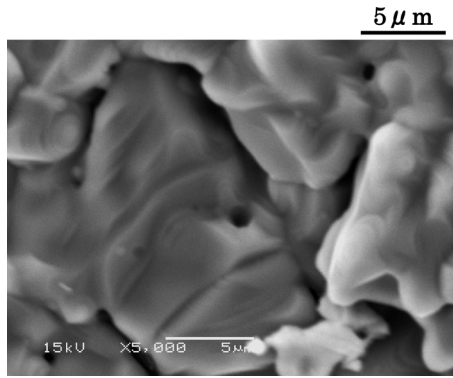


Fig. 6. Fracture surface of CaO after burning CaCO₃ at 1250°C for 5 h.

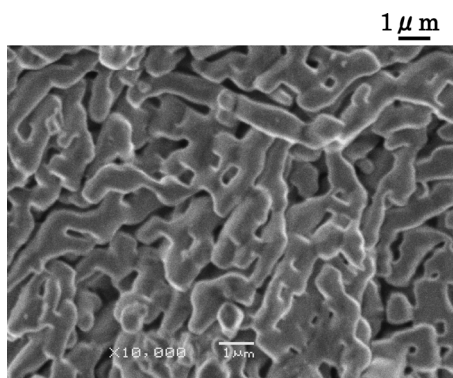


Fig. 7. Fracture surface of CaO after burning CaCO₃ at 1200°C for 1 h.

ように存在している部分も同様に組成分析を行った。その結果を Table 3 に示す。Table 3 より CaO 内部の網目構造部分では S はほとんど存在せず、Al に比べて Ca の存在割合が高いことがわかった。Fig. 9 に示す CaO-Al₂O₃ の二元系状態図より、1500°C 近傍の温度において液相と共存するカルシウムアルミネートは低融点の Ca:Al=1:1 近傍の組成で生成すると考えられる。したがって、この熔融カルシウムアルミネートは CaO 内部への浸透過程において徐々に CaO の割合が高い組成へと変化することわかった。熔融カルシウムアルミネート中の CaO の割合が高くなると、高融点の化合物である 3CaO·Al₂O₃ が析出したと考えられる。この 3CaO·Al₂O₃ の融点は 1540°C であるため、脱硫反応の際には CaO 内部のカルシウムアルミネートは固体として凝縮あるいは固液共存状態となり、熔融スラグの浸透を妨げたため、S が CaO の内部に浸透しなかったと考えられる。特に本実験では、脱硫実験を行なう前に、カルシウムアルミネートを固体 CaO 表面上に生成させており、その際、熔融カルシウムアルミネートが固体 CaO 中に浸透している可能性が高い。したがって、Capillary Refining によって脱硫を行い、S を CaO 内部へ浸透させるためには熔融カルシウムアルミネートの浸透と脱硫反応が同時に生じることが望ましいことがわかった。

次に、1500°C においてカルシウムアルミネートの生成

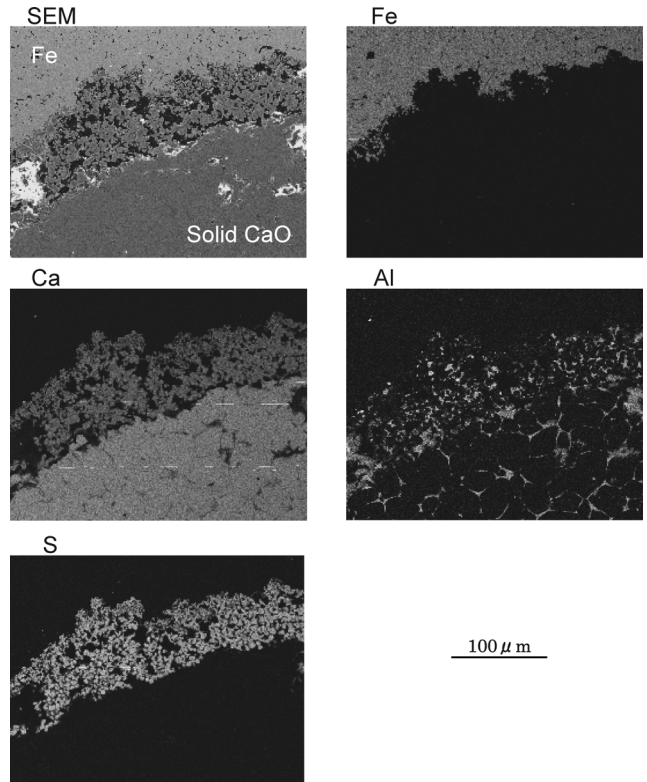


Fig. 8. SEM image and EDX mapping at the interface between CaO and liquid Fe after an experiment of desulfurization using molten calciumaluminat.

Table 2. EDX analysis of the chemical composition at a interface layer between CaO and liquid Fe in Fig. 8.

	Ca	Al	S	Fe
at%	49.2	5.2	44.5	1.1

Table 3. EDX analysis of the chemical composition at network structures appeared in Al EDX mapping of Fig. 8.

	Ca	Al	S
at%	63.4	33.8	2.7

と脱硫が同時に起こる方法で実験を行った結果について述べる。一例として軟焼の CaO 試料の実験後の外観および断面写真を Fig.10 に示す。同図に示す試料外観では、鉄試料に浸漬した部分まで外部が黒く変色していることが確認できた。また断面写真では、CaO と鉄試料の界面部分から CaO 内部に 1 mm 程度の黒い変色部分が確認できた。この試料断面を SEM および EDX で観察した結果を Fig.11 に示す。Fig.11 のそれぞれの図において右端が CaO と鉄試料の界面部分に相当する。界面部分では 20~50 μm 程度の厚さの Al と S の濃化層が確認できる。この濃化部で組成分析を行った結果を Table 4 に示す。Table 4 より S が 40% 程度存在し、この濃化部がほぼ CaS の層であることがわかった。また、Al が 5.2% 程度であり、熔融カルシウムアルミネートの生成量は多くないことがわかった。このように、本実

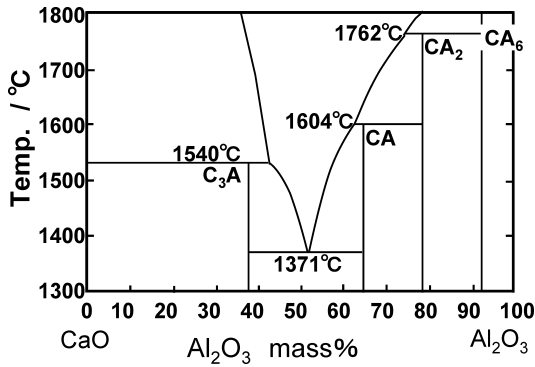


Fig. 9. Phase diagram in CaO-Al₂O₃ binary system.

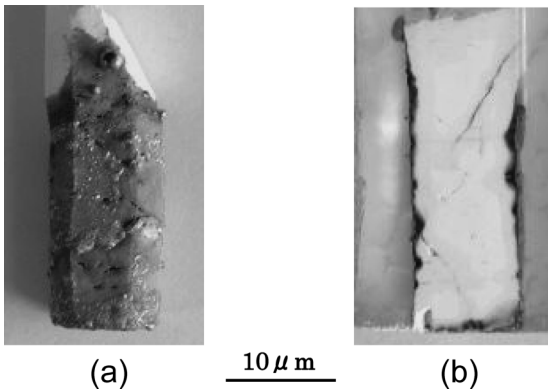


Fig. 10. External appearance (a) and cross section (b) of soft burned CaO after an experiment of desulfurization using molten calciumaluminate.

験条件下において溶融カルシウムアルミネートは脱硫反応を促進する働きはあるが、Sを含んでCaO内部に適切に浸透しなかったことがわかる。SがCaO内部に存在しない原因としては、溶融カルシウムアルミネートの生成量が少ないことが一因である。しかしながら、内部に浸透するために十分な量の溶融カルシウムアルミネートが生成したとしても、前節で述べたようにFig. 9に示す2元系状態図から、1500°Cの実験条件下ではCaO内部では溶融カルシウムアルミネートが高融点組成の3CaO·Al₂O₃へ変化して固相が析出することが予想される。したがって溶融酸化物が固体CaO内にSを含んで浸透していくためには、固体CaOと溶融酸化物が直接平衡共存する条件下にある溶融スラグを利用する必要があることが明らかとなった。

4・3 固体CaOと平衡するSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系溶融酸化物を利用した溶鉄の脱硫実験

前述のFig. 9から、1540°C以上では溶融カルシウムアルミネートは固体CaOと平衡共存できることがわかるが、本研究では1500°C以下の温度域においもCaO-Al₂O₃系に代替してCapillary Refiningを適用できるような溶融スラグの探索を行い、岩瀬ら^{5,6)}の提案しているSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系溶融酸化物に着目し、この溶融酸化物を用いた実験を試みた。

固体CaOと平衡共存するSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系溶

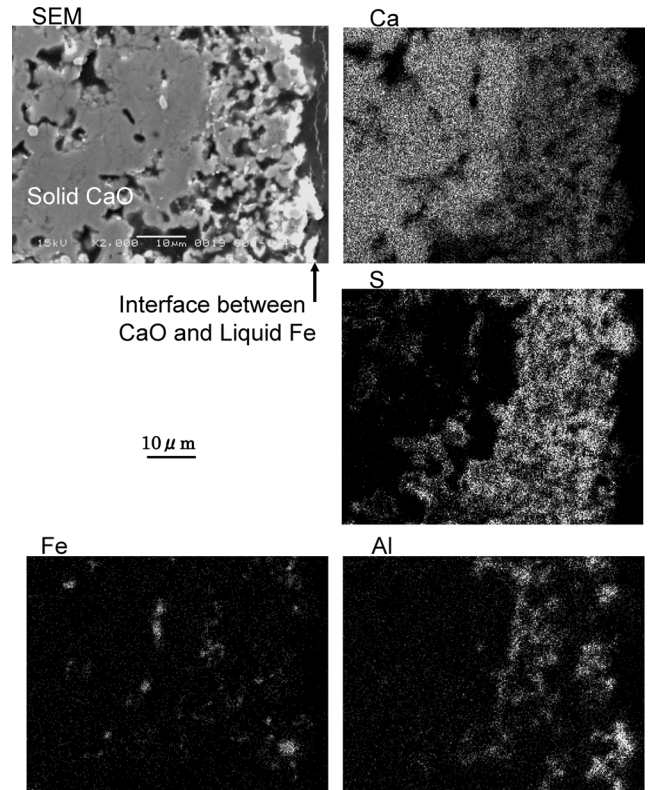


Fig. 11. SEM image and EDX mapping at the interface between CaO and liquid Fe in soft burned CaO after an experiment of desulfurization using molten calciumaluminate.

Table 4. EDX analysis of the chemical composition at a interface layer between CaO and liquid Fe in Fig.11.

	Ca	Al	S	Fe
at%	47.6	5.2	39.7	7.5

融スラグを用いた浸透実験後の試料外観写真をFig.12に示す。(a)軟焼のCaO、(b)硬焼のCaO、(c)中間焼成条件によるCaOに対する各図において、矢印はCaO試料がスラグに浸漬した際の液体表面の位置を示している。この外観写真より、各々のCaO試料において、液体表面の位置よりも上部にまで溶融スラグが浸透していることがわかる。また、溶融スラグは60秒で5mm以上浸透し、浸透速度は十分に速いことがわかった。さらに試料断面をSEMで観察した結果をFig.13に示す。Fig.13(a)の軟焼のCaOにおいて丸く見える部分がCaOの結晶粒であり、その周りにスラグが浸透していることが確認できた。Fig.13(b)の硬焼のCaOでは大きなCaOの結晶粒の間に黒いスラグが浸透していた。同図では灰色のCaOの結晶粒の周辺の黒い波上の組織が浸透したスラグを示している。また、硬焼のCaOでは結晶粒の成長や細孔の融合が進んでおり、スラグとCaOの界面が少ないことがわかった。Fig.13(c)の中間焼成条件で得られた試料では繊維状のCaOが一部残っていることが確認されたが、ほぼ全面にスラグが浸透していた。

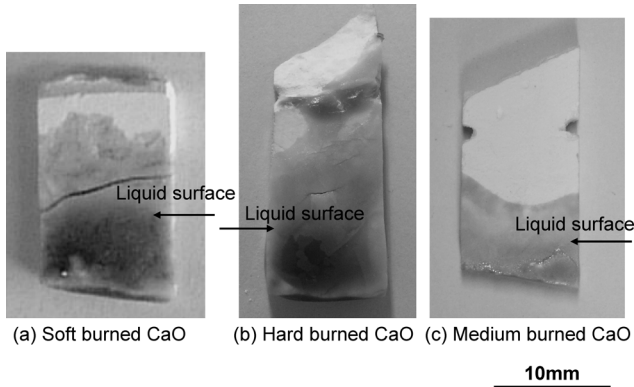
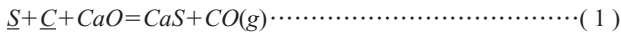


Fig. 12. External appearance of solid CaO after immersion test with molten SiO₂-CaO-MgO-35 mass% Al₂O₃ slag.

Capillary Refiningでは細孔内表面をできるだけ多く利用する必要があるが、硬焼のCaO試料では細孔内表面が少ないためにCapillary Refiningには適していないことがわかった。

SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系溶融スラグを用いた脱硫実験ではスラグが溶けた直後から、次式に従って生じると考えられる脱硫反応に伴うCOガスの発生が確認された。



上式において、 \underline{S} と \underline{C} はそれぞれ溶鉄中の硫黄と炭素、 CaO と CaS はそれぞれ溶融スラグ中のCaOとCaS、および $CO(g)$ はCOガスを表している。

COガスはスラグが溶解してから5~10分程度で徐々に発生量が減少し、ほぼ一定の割合になった。CaO棒を溶融スラグ中に浸漬させると、COガスの発生量が増加することが確認できた。これはCaO棒が溶融スラグに浸漬されると固体CaOと平衡する組成に変化するためにCaOが溶け出し、溶融スラグの塩基度が上昇して脱硫反応が進んだためと考えられる。実験後の試料の一例として軟焼のCaO試料の外観およびその断面写真をFig.14に示す。Fig.14の外観写真において試料下部の形状が丸みをおびている部分まで溶融スラグ中に固体CaO試料を浸漬した。CaO棒が溶融スラグに浸漬した液体表面の位置を図中に示した。この写真より液体表面の位置の上部まで溶融スラグが浸透している様子がわかる。また、断面写真においてもCaO棒の内部全体に溶融スラグが浸透していることが確認できた。さらに断面部の詳細をSEMおよびEDXを用いて観察した結果をFig.15に示す。ここでは一例として、中間焼成条件によって得られたCaO内部に溶融スラグが浸透した先端部分を観察した結果を示す。この試料ではスラグが浸透した先端部分をSEMによって明確に観察することができた。それぞれの図中に溶融スラグが浸透した先端部分を白線で表している。また、この溶融スラグの先端部分はAl, Mg, SiのEDXによる分析結果からも確認することができる。

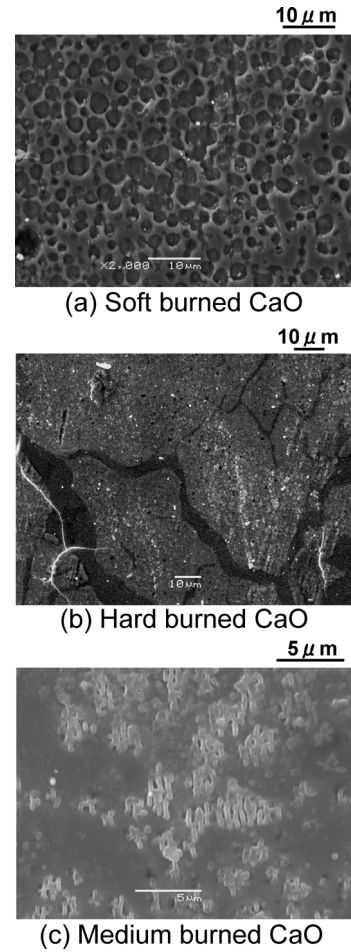


Fig. 13. SEM images of cross section of solid CaO after immersion test with molten SiO₂-CaO-MgO-35 mass% Al₂O₃ slag.

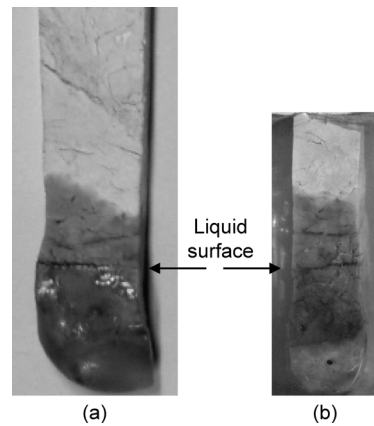


Fig. 14. External appearance (a) and cross section (b) of soft burned CaO after desulfurization using molten SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ molten slag.

さらにSもスラグの存在領域と同じ部分に存在し、溶融スラグの浸透先端部にまで到達していることがわかった。この結果はSが溶融スラグ中に含まれてCaO内の細孔領域中に運ばれてきたことを示している。以上の結果から、固体CaOと平衡するSiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 4元系溶融スラグを用いれば、1500°C以下の温度においてもCapillary Refining

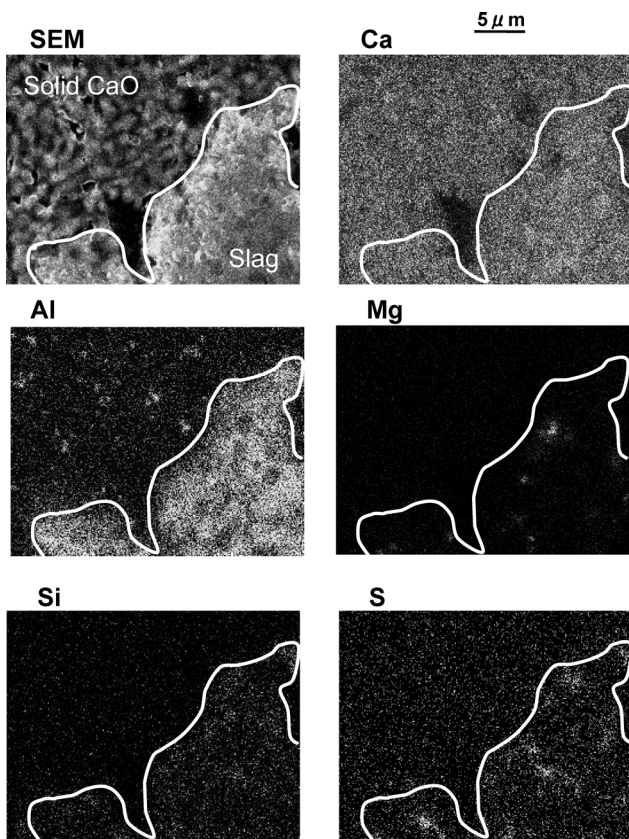


Fig. 15. SEM image and EDX mapping at the forefront of the penetration of molten $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slag in solid CaO after desulfurization.

による脱硫が可能であることがわかった。

5. 結言

本研究では固体CaOによる溶鉄ならびに溶融炭素飽和鉄の脱硫反応に対するCapillary Refiningの可能性を検討するための基礎的な実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) 溶融酸化物としてカルシウムアルミネートを利用する場合、高融点のカルシウムアルミネート化合物が生成する条件下では、固体CaO中の細孔内でカルシウムアルミネートが固化し、固体CaO内への溶融スラグの浸透が十分に生じないことがわかった。これより、溶融酸化物が固体CaO内にSと共に浸透するためには、固体CaOと溶融

酸化物が直接平衡共存する条件下にある溶融スラグを利用する必要があることが明らかとなった。

(2) 1450°Cにおいて固体CaOと平衡する $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-35mass\%Al}_2\text{O}_3$ 4元系スラグは固体CaO内部に高速で浸透した。

(3) 固体CaOと平衡する $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-35mass\%Al}_2\text{O}_3$ 4元系溶融スラグを用いた脱硫実験では、1450°CにおいてSを含んだ溶融スラグが固体CaO内部に浸透し、脱硫反応に対しても固体CaOを用いたCapillary Refiningが可能であることがわかった。

文 献

- 1) 藤原 稔：ふえらむ, **8** (2003), 883.
- 2) 藤原 稔：鉄鋼スラグの特性と新たな活用—地球環境保全に挑戦する鉄鋼スラグの明日を見つめる—, 第44, 45回白石記念講座, 日本鉄鋼協会, (2001), 1.
- 3) 製鋼スラグ極少化に向けての開発動向と課題, 日本鉄鋼協会, 製鋼部会・製鋼スラグ極少化研究会, (1999).
- 4) T.Tanaka, S.Hara, R.Oguni, K.Ueda and K.Marukawa: *ISIJ Int.*, **41** (2001),70.
- 5) 石灰ハンドブック, 日本石灰協会, (1992).
- 6) H.Hayakawa, M.Hasegawa, K.Oh-nuki, T.Sawai and M.Iwase: *Steel Research International*, **77** (2006), 14.
- 7) M.Nakamoto, T.Tanaka, J.Lee and T.Usui: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2115.