

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



275

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; desulphurization; 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、例えば溶銑の脱燐、 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。溶銑脱燐・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を溶融フラックスの一成分として扱う液-液反応が用いられてきた。脱燐・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燐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 脱燐・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 と溶鉄の間に溶融酸化物を介在させる必要がある。CaO と溶融酸化物は濡れるので,この溶融酸化物が脱燐能・脱硫能を持てば,燐や硫黄を含んだ溶融酸化物が固体 CaO の微細孔内に浸透して燐や硫黄は固体 CaO 微細孔壁に固定され,脱燐・脱硫反応が生じると考えられる。また,固体 CaO が溶融スラグと常に共存することによって,溶融スラグ中の 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CaCO₂ からCO,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

先ず最初に、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るつぼを設 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 るつぼ内 の固体 CaO (寸法:約10 mm×10 mm×10 mm)の上にアル ミナ粉末を塗布し、約100 minで1500°Cまで昇温し、 90 min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30 min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るつぼおよびCaOるつぼの代わり に, 炉内中央に設置したアルミナる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。アルミナるつぼの中に約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35 mass%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



Alumina crucible

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 て白金るつぼに入れ,加熱炉内で1600℃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℃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。黒鉛るつぼ内で、80g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5g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	SiO ₂ –CaO–
		MgO-Al ₂ O	D_3 slag equilib	rate	d with so	olid 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 $CaCO_3$ at $950^{\circ}C$ 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2~3µm程度の細孔と結晶粒内に0.1µm以下の大きさの 細孔を有していた。次にCaCO,を1250℃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5~10μm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℃で1時間焼成して得られたCaOは局所的に1µm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50µmから100µm 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を組成分析した結果を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 $\rm CaCO_3$ at 1250°C for 5 h.



Fig. 7. Fracture surface of CaO after burning $\rm CaCO_3$ at $1200^{\circ}\rm C$ 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, AI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-Al,O,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、この溶融カルシ 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。溶 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、溶融スラグの浸透 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、溶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溶 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 calciumaluminate.
- Table 2. EDX analysis of the chemical composition at a interface layer between CaO and liquid Fe in Fig. 8

	Са	AI	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.

	Са	AI	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1mm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20~50µm程度の厚さ のAI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,AIが5.2%程度であり,溶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℃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.

	Са	AI	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。



(a) Soft burned CaO

10mm

Fig. 12. External appearance of solid CaO after immersion test with molten SiO₂-CaO-MgO-35 mass% Al_2O_3 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-Al₂O₃4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。

 $\underline{S} + \underline{C} + CaO = CaS + CO(g) \cdots (1)$

上式において, Sと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。



(c) Medium burned CaO

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-Al₂O, 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 SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ 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 SiO₂-CaO-MgO-35mass%Al₂O₃ 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 SiO₂-CaO-MgO-35mass%Al₂O₃
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:ふぇらむ, 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).
- 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.