The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水熱反応を利用したスラグの利材化の試み
Author(s)	田中, 敏宏; 吉川, 健; 平井, 信充
Citation	ふぇらむ. 2009, 14(6), p. 353-359
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26435
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

解 説

水熱反応を利用したスラグの利材化の試み

Trial for Recycling of Slag by Applying Hydrothermal Reactions

大阪大学　大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻　教授　田中敏宏　Toshihiro Tanaka

大阪大学　工学研究科
マテリアル生産科学専攻　助教　吉川　健　Takeshi Yoshikawa

大阪大学　工学研究科
マテリアル生産科学専攻　講師　平井信充　Nobumitsu Hirai

1 緒言

平成16年（2004年）4月に日本鉄鋼協会・社会鉄鋼工学部会の支援により「水熱合成による製鉄プロセス副生物の利材化研究会」（大阪大学：田中敏宏教授主査）が立ち上がり、平成20年（2008年）3月、4年間の研究活動を終了した。本研究会の主たる目的は、製鉄プロセスから排出されるスラグなどの副生物をできる限り環境負荷の小さな手法によって利材化ならびに無害化するための可能性を探り、その問題点と更なる展開に向けた課題を明確にすることにあった。本研究会の前身の「都市基盤整備のためのスラグ利用プレハブ構造研究会」（大阪大学：原茂太教授主査）において、橋田ら[1]がスラグ粉末からの固化体作製に対する水熱反応の有効性を報告しており、本研究会はその成果を踏まえて水熱反応のスラグ処理への適用の可能性をさらに深く探ることを目標とした。水熱反応条件下ではFig.1に示すように、200～300℃程度の「水」が存在し、この「水」とスラグなどを反応させて水和化合物やH_2O含有ガラスなどを生成させ、固化体・機能性素材の作製、重金属などの無害化などを行うことができる。

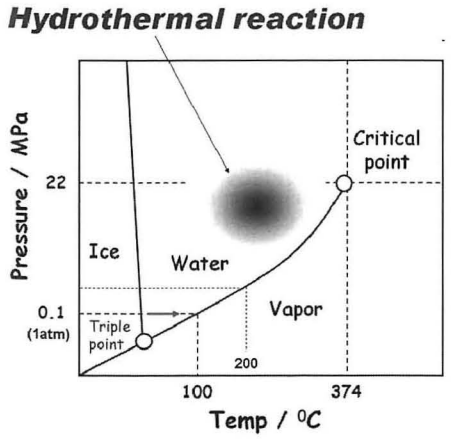

Fig.1　Phase diagram of H_2O

水熱反応に利用する助剤は基本的にH_2Oであり、また200～300℃程度の熱エネルギーについては熱力学的にはもはや利用価値が低いために製鉄プロセスにおいては廃熱として捨てられているエネルギーを利用できることから、水熱反応プロセスは低環境負荷材料プロセスとして持続的社会構築に大いに貢献できる可能性がある。そこで、Table 1に示す総勢18名の大学等公的機関ならびに製鉄会社5社の研究者からなる研究グループを構成し、4年間の研究活動を行った。主な研究課題は

1) スラグの固化体形成の可能性とその基礎反応の解明
2) 機能性付与の可能性の検討
3) 有害成分溶出抑制の可能性の検討
4) 他のプロセスとのハイブリッド化の可能性の検討

などであり、Table 1に示す各グループが相互に関与し、

Table 1　Lists of Participants in Research Group of "Application of Hydrothermal Reaction to Recycling of By-products from Iron and Steelmaking Processes"

・高機能スラグ水熱固化体創製グループ
　田中敏宏、山崎仲道、平井信充、吉川　健（大阪大学）

・重金属固定化・溶出抑制検討グループ
　水渡英昭、井上　亮（東北大学）、山崎友紀（法政大学）、森田一樹（東京大学）

・スラグからの新材料創製グループ
　中平　敦（大阪府立大学）、橋田　俊之（東北大学）、山下弘巳、勝山　茂（大阪大学）

・スラグ利用による水熱プロセス総合評価グループ
　秋山友宏（北海道大学）、藤澤敏治（名古屋大学）、原　茂太（福井工業大学）、中村光一、青木　睦（名古屋工業大学）、丸川雄浄（大阪大学）

・企業メンバー
　堤　直人（新日本製鐵（株））、當房博幸（JFEスチール（株））、石川　稔、西　隆之（住友金属工業（株））、遠山俊一（神鋼スラグ製品（株））、市原明恵（山陽特殊製鋼（株））

＊平成16年4月～平成20年3月の期間、研究会委員にご就任の方々（敬称略）

種々の課題に挑戦した。

本研究会では高炉スラグを主として対象としたが、その成果は製鋼スラグ、溶融ごみ処理スラグなどへも展開できる可能性がある。溶融状態のスラグは冷却速度によって、ガラス化ならびに結晶化するため、スラグを対象として得られた知見は一般のガラス材に対しても応用できる。そこで、スラグのみならずガラス材を対象とした基礎研究も行い、各種付加価値材創製の糸口を見出すことができた。

スラグやガラスを対象として水熱反応を行う際には、反応時ならびに反応後もガラス状態を保つ場合と、反応時に水和化合物が生成する場合の2つに大別できる。前者の場合にはガラスとH_2Oが相互溶解し、最終的にはガラス構造にH_2Oが溶解して「H_2O含有ガラス」が得られる。スラグを対象とする場合には一般に後者のように水和化合物が生成する。一般に溶融スラグはSiO_2基の微視的網目構造を有し、酸性酸化物のままでは粘度が高いため、精錬剤を兼ねてアルカリ土類金属酸化物やアルカリ金属酸化物を加えて網目構造を切断し粘度調整が行われている。このような分野はSlag Chemistryと呼ばれ、多くの研究活動が行われている。ここで、Fig.2に示すように周期律表を見ると、アルカリ金属酸化物の上部にH_2Oがあり、水熱反応は「H_2Oを利用したSlag Chemistry」と位置づけることもできる。そこで著者らはこの分野を新たに"Hydrothermal Slag Chemistry"と名づけ[2-5]、上述の研究会における基礎ならびに応用研究の成果に基づき、新たな学問分野の構築を目指した研究活動をいまなお行っている。溶融スラグが処理される1600℃程度の高温物理化学と水熱反応が生じる200～300℃程度の物理化学の分野はこれまで全く異質のものであったが、新たな鉄鋼工学研究の一分野としての接点を見出すことができたと考えている。

本稿では上記研究会の研究活動について主として著者らの研究室で得られた成果を紹介し、本稿の読者の方々に水熱反応に対する理解をさらに深めていただくとともに、種々のご批判・ご提案等をいただいて、この分野の新たな展開に繋がる糸口を見出せればと期待している。

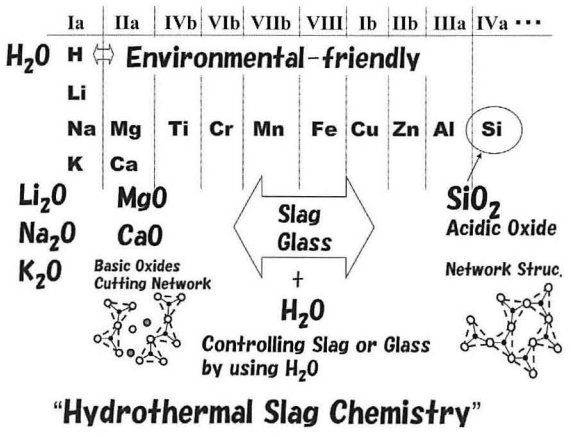

Fig.2 Hydrothermal Slag Chemistry

2 高炉スラグに対する水熱処理

水熱反応を利用したSiO_2-CaO-Al_2O_3系酸化物の水熱処理については一般にAl_2O_3の含有量が数%を超えると粉末材料から固化体が形成されないといわれているが、橋田らをはじめとし、すでに水熱反応を利用した高炉スラグの固化体作製については種々の報告がなされている[1,6-9]。著者らは、基礎実験を重ねる過程で、高炉スラグに含まれるMgOがAl_2O_3含有の状況においても水熱反応を促進する効果を有することを発見し[10]、水熱反応を利用した高炉スラグの利材化研究の新たな出発点を見出した。MgOはスラグ粒子と水熱条件下にある水との界面においてH_2Oのスラグ中への溶解を促し、界面においてスラグの構成成分であるCaやSiイオンの水中への溶解ならびに表面近傍での水和化合物の生成を促進する効果があると考えている[10]。ここで高炉スラグを利用した際に主として生成する水和化合物はCaOやSiO_2からなる化合物であり、$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$の組成を有するトバモライトや、さらに$Al_2O_3$を含有するHibschite ($Ca_3Al_2Si_2O_8(OH)_4$)である。これらの水和化合物は針状あるいは薄板状の形状をもち、原料スラグの粒子を互いに堅固に結合させてスラグ粉末から固化体を形成する役割を果たしている[10-12]。

高炉スラグから固化体を形成する場合、水熱反応条件下において機械的な圧縮を付加することによって短時間でセラミックス固化体を作ることができる[10-12]。この工程のために著者らは山崎らが考案した水熱ホットプレス法を利用している[13]。Fig.3に水熱ホットプレス機を用いた実験装置を示す。同装置においては原料粉末に水を適宜添加してスラリー状にした試料をステンレス製のシリンダーならびに2つのピストンからなるオートクレーブ中に装填する。このオートクレーブの特徴は、ピストンにテフロン製のパッキンを取り付け、ピストンを圧縮した際にテフロンの塑性変形により内部の気密性が得られるところにある。また同ピストンには水の逃げ空間と呼ばれる空隙部を設けているため、混錬した際の過剰の水が圧縮下で試料から圧搾されることにより、緻密化が得やすいという利点も備えている[10,12]。

高炉スラグを利用した固化体作製の例として、初期スラグ粉末の粒径変化による種々の微細孔を有する固化体の作製を試みた結果を紹介する[12]。Table 2に示す組成の高炉水砕スラグを所定の粒径に整粒し、水熱反応に供した。固化反応性を調査する際には、水熱反応条件を300℃、1時間保持とし、

多孔質固化体を作製する際には350℃、1時間保持とした。同固化体についてはレーザーフラッシュ法により、室温ならびに100℃にて熱伝導率を測定した。180μm以下に整粒した高炉水砕スラグ粉末に、300℃での水熱ホットプレス処理を施すことによって強固な固化体が得られた。Fig.4に示す水熱固化体のX線回折パターンにより、水熱処理後にHibschite ($Ca_3Al_2Si_2O_8(OH)_4$) 相の形成が確認されることから、同相がスラグ粒子の結合材として作用し、固化が進行したことが推察される。また、このスラグ固化体について抗折試験により曲げ強度を測定したところ、11～20MPaの強度を有することを確認している[11]。この値はレディミクストコンクリートの同許容値の4.5Mpa[14]よりも高い曲げ強度である。また高炉水砕スラグの初期平均粒径を変化させ、水熱処理を施した際、原料粒径が小さいほど緻密化が進行し(Fig.5)、粗い粒子のものほど多孔質となり固化体強度が低下する傾向が得られた[12]。作製した固化体の熱伝導度の測定結果をFig.6に示す[12]。初期粒径が16μmの場合を除き、熱伝導率は粒径の増加とともに減少する傾向を示した。これは粒径の大きい試料において、より多くの空隙が導入されたことによる。初期粒径の小さい試料の場合、固化体の熱伝導率は0.6～0.7W/mKであり、通常のガラスと同程度であった。一方、より多孔性が得られた平均粒径375μmのスラグでは熱伝導率が0.25W/mKであり、乾燥木材と同程度の低熱伝導性を呈した。このように高炉スラグを水熱処理する際、初期原料粒径の制御により堅固な固化体ならびに断熱材料に利

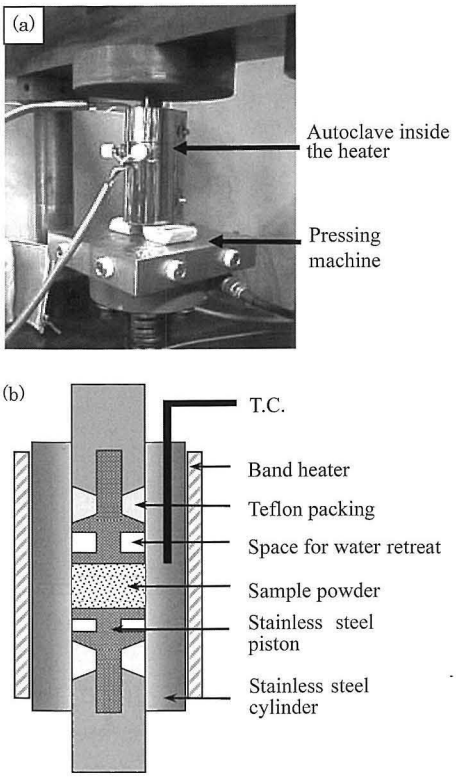

Fig.3 Apparatus for hydrothermal hot pressing (a), and schematic diagram of an autoclave (b)

Table 2 Chemical composition of water-cooled blast furnace slag (mass%)

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	T.Fe	S
41.5	35.8	15.3	5.48	0.28	1.58	0.79

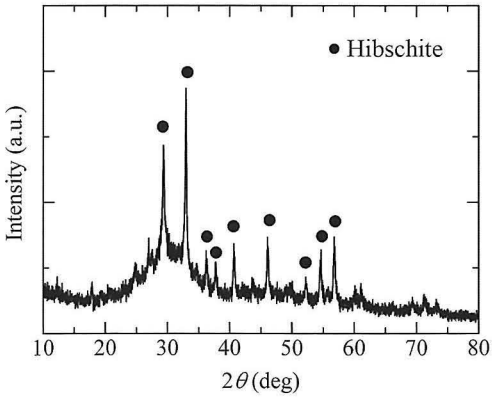

Fig.4 XRD pattern for solidified BF slag compact after the hydrothermal-hot-pressing at 573 K for 1 h

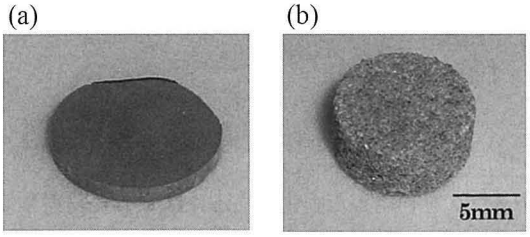

Fig.5 Solidified slag compacts after the hydrothermal hot pressing ; initial particle size (a) <15μm, (b) 250～500μm

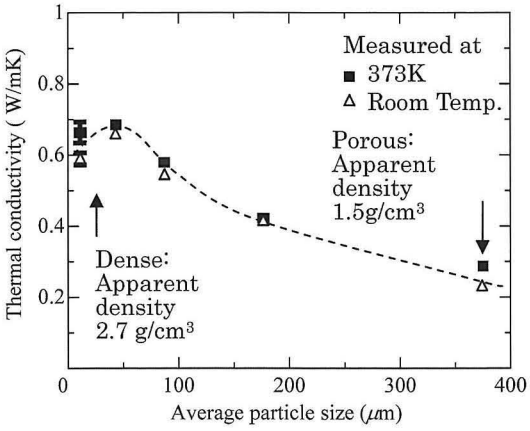

Fig.6 Change in the thermal conductivity of the solidified slag with the average particle size of original slag particles

用できる微細孔材の作製が可能であることが明らかとなった。なお、水熱ホットプレス機を用いずに、スラグ粉末を水とともに通常のオートクレーブに充填し、機械的圧縮を加えない状態でも高炉スラグ粒子間において上述の水和化合物を生成させて微細孔材料を作製する試みも行っている[11]。さらに同材料の応用例の一つとして、雨天時に水を吸収し、晴天時に蒸発・気化によって環境温度を低下させる保水材量としての機能性も検討している[11]。

著者らが微細孔材に着目した理由の一つとして、水冷スラグは多成分系の酸化物固溶体であり、エネルギー的に安定で、かつ混合のエントロピーが大きく、その結果としてエクセルギーが非常に小さな素材であるために、均一な素材として再資源化を試みた際には利用価値が高くないことが挙げられる。その際、微細孔構造として界面を増やしてエネルギーを高め（界面エネルギーは常にプラスの値をもつ）、さらに均一性を持たさずに系のエントロピーを低下させればエクセルギーを高めることができ、スラグの再資源化素材の付加価値を高めることができると考えている[3-5]。本稿では紙面枚数の制約上詳しく述べないが、井上や森田らによって水熱処理によって得られた水和化合物は重金属を固定化する機能を有することが明らかになっており[15-19]、重金属によって汚染された水資源や土壌などの改質にも応用できる可能性を秘めている。その際、粉末状の処理剤としての利用も可能であるが、微細孔材料として利用できれば応用範囲の拡大に貢献できると期待している。

3 ガラス材料に対する水熱処理

高炉スラグを利用した固化体あるいは微細孔材料作製の可能性を上で述べたが、ガラス材に水熱処理を適用した際には、H_2O がガラス素材に溶解し、水和化合物を作ることなくシリケート系酸化物の微視構造を H_2O によって制御できる可能性がある。すなわち、上述の Hydrothermal Slag Chemistry の取り組みの一つとして、シリケート酸化物の微視的網目構造の切断・制御を H_2O を利用して巧みに行うプロセスに展開できる可能性が考えられる。そこで、本章ではスラグの水熱処理と並行して行ったガラス材料に対する水熱処理の一例を紹介する[20-22]。

水熱反応によるガラスの改質を検討するために、125 μm 以下に整粒した 63mass% SiO_2-27mass% Na_2O-10mass% M_xO_y (M_xO_y ～ 0、Al_2O_3、B_2O_3、CaO、K_2O、Li_2O、MgO、V_2O_5) ガラス粉末に 40mass%の水を添加し、250℃で水熱ホットプレス処理を施し、得られた試料中の含水量ならびに常圧下での再加熱時の放水特性を調査した。Fig.7 には 250℃にて水熱処理を施した SiO_2-Na_2O 系ガラス中の含水量と、ガラス転移温度の関係を示す。同図に示すように、ガラス中への水の溶解に対してはガラスの構成成分が大きく影響することが明らかとなった[22]。そこで著者らは Fig.7 中で最も高い含水量ならびに低温ガラス転移の得られた SiO_2-Na_2O-B_2O_3 ガラスを実験試料に用いて種々の実験を行った。63 μm 以下に整粒した 63mass% SiO_2-27mass% Na_2O-10mass% B_2O_3 ガラスに 40mass%の水を添加し、250℃で水熱ホットプレス処理を施した。得られた水熱処理ガラス中含水量は 12mass%であり、ガラス転移温度は 180℃であった。この試料について組織観察を行うとともに、再加熱時の放水挙動の調査を行った。水熱処理により得られたガラス固化体を Fig.8 (a) に示す。透明かつ緻密質の成型体が得られている。同水熱処理ガラスについて SEM による微細組織観察を行ったところ、Fig.8 (b) に示すようにその組織は残存ガラス粒子と水熱反応相の二相で構成されていた。これらの二相に対する組成の EDX 測定結果を Fig.8 (c) に示すが、両者のガラス組成にほとんど相違はなく、水熱反応相に H_2O が溶解していると考えられる。水熱処理ガラスの常圧下での再加熱時の放水特性を調査するため、水熱固化ガラスより 6mm 程度の立方体を切り出し、これを常圧にて 150-400℃に設定した電気抵抗炉内に 5 分間保持した。試料の外観の変化を Fig.9 に示す[21]。180℃以下では試料の形状変化は認められなかったが、200℃以上では発泡による膨張が認められた。熱処理温度を高くするとより大きな膨張が得られ、400℃での熱処理後には見かけ密度が 0.25g/cm^3 の軽量特性が得られた。発泡後の試料の内部組織を Fig.10 に示すが、空隙を多量に含む繊維状組織を有しており、さらに X 線回折測定により、発泡後の試料は完全にガラス状態を維持していることから低温でも多孔質ガラスが得られることがわかった。特

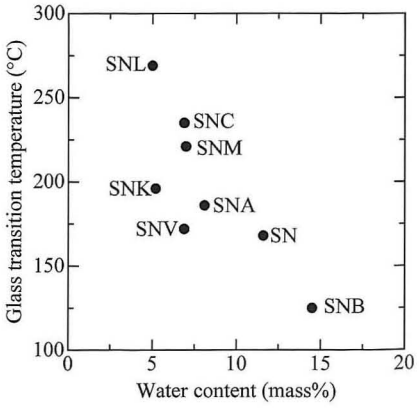

Fig.7 Relationship between glass transition temperature and water content of the glass after the hydrothermal treatment ; SiO_2-Na_2O-M_xO_y (M_xO_y ～ 0 (SN), Al_2O_3 (SNA), B_2O_3 (SNB), CaO (SNC), K_2O (SNK), Li_2O (SNL), MgO (SNM), V_2O_5 (SNV))

に、水熱処理ガラスの発泡性は、示差熱分析時の放水開始温度以上で得られることが明らかとなり、本研究では同温度を200℃まで低下させることができた。Matamoros-Velozaらは同様の方法で700℃程度に再加熱するとH_2O含有ガラスが膨張・発泡することを報告しているが[23,24]、H_2O含有ガラスを作製する水熱反応と同程度の低温でも微細孔ガラスを作製できることが明らかとなった。SiO_2-Na_2O-B_2O_3ガラスに水熱処理を施すことによって含水させた後、この試料を常圧にて再加熱するという非常に簡便な操作により多孔質ガラスが作製できることから著者らは本ガラスの種々の応用展開を考えている。その一例として水熱処理ガラスの再加熱による自発的な膨張特性を利用したフィルターの作製例を挙げる。Fig.11に示すように通常の耐熱ガラス管内に水熱処理ガラスの小塊を入れ、管を外部よりバーナーで加熱した際、小塊は膨張し管内を充填した[20]。水熱処理ガラスは加熱時に等方的に膨張する性質を有するため、複雑形状の容器内であっても多孔質ガラスを充填できる可能性が高い。

4 結言

本稿では、水熱反応を利用したスラグ・ガラスの利材化を検討した研究会の概要と成果の一部を紹介した。特に高炉スラグに対しては従来Al_2O_3の含有量が多い場合には固化体の生成が難しいとされていたが、スラグに含有されているMgOが固化体形成に対して有効に作用することを見出したことはスラグと水熱科学の適用の接点のひとつとなり、将来への展開の大きな糸口となった。また、スラグやガラスから微細孔材を作製できる可能性を見出したことも水和化合物が重金属イオンを吸着できる成果と併せて、機能性付与の可能性を見出した大きな成果であると考えている。さらに、森田らによってマイクロ波を利用してスラグ中のH_2Oとの反応を促進する水熱反応ーマイクロ波のシナジー効果を狙った試みも他に類をみない新たな挑戦であった[25]。本稿では紙面枚数の都合上、研究会のメンバーの業績をすべてご紹介できなかったことが大変残念であるが、学協会誌や国際会議に掲載された

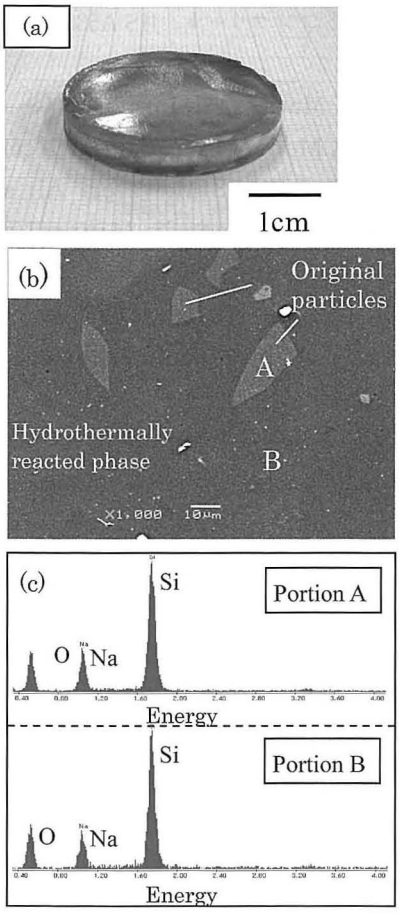

Fig.8 (a) Obtained compact of the 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass powder after the hydrothermal hot pressing at 523 K. (b) SEM micrograph of the hydrothermally treated 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass, and (c) EDX profiles for the portions A and B in (b)

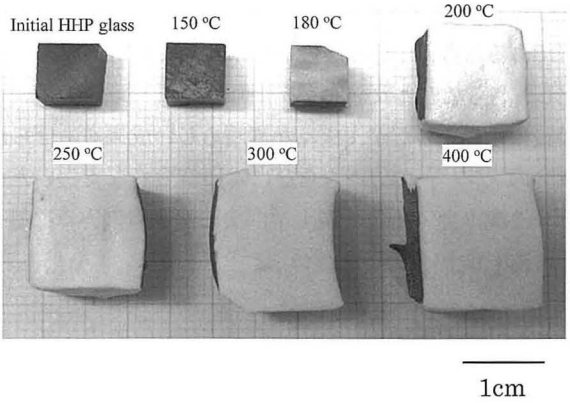

Fig.9 Change in macroscopic shapes of the hydrothermlally treated 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass after firing at 150-400℃

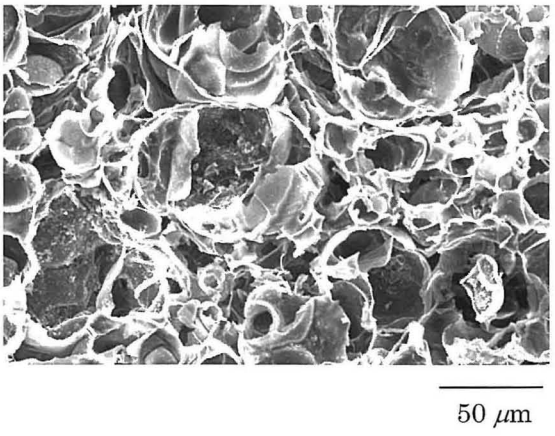

Fig.10 Microstructure of the glass after foaming at 400℃

に、水熱処理ガラスの発泡性は、示差熱分析時の放水開始温度以上で得られることが明らかとなり、本研究では同温度を200℃まで低下させることができた。Matamoros-Velozaらは同様の方法で700℃程度に再加熱するとH_2O含有ガラスが膨張・発泡することを報告しているが[23,24]、H_2O含有ガラスを作製する水熱反応と同程度の低温でも微細孔ガラスを作製できることが明らかとなった。SiO_2-Na_2O-B_2O_3ガラスに水熱処理を施すことによって含水させた後、この試料を常圧にて再加熱するという非常に簡便な操作により多孔質ガラスが作製できることから著者らは本ガラスの種々の応用展開を考えている。その一例として水熱処理ガラスの再加熱による自発的な膨張特性を利用したフィルターの作製例を挙げる。Fig.11に示すように通常の耐熱ガラス管内に水熱処理ガラスの小塊を入れ、管を外部よりバーナーで加熱した際、小塊は膨張し管内を充填した[20]。水熱処理ガラスは加熱時に等方的に膨張する性質を有するため、複雑形状の容器内であっても多孔質ガラスを充填できる可能性が高い。

4 結言

本稿では、水熱反応を利用したスラグ・ガラスの利材化を検討した研究会の概要と成果の一部を紹介した。特に高炉スラグに対しては従来Al_2O_3の含有量が多い場合には固化体の生成が難しいとされていたが、スラグに含有されているMgOが固化体形成に対して有効に作用することを見出したことはスラグと水熱科学の適用の接点のひとつとなり、将来への展開の大きな糸口となった。また、スラグやガラスから微細孔材を作製できる可能性を見出したことも水和化合物が重金属イオンを吸着できる成果と併せて、機能性付与の可能性を見出した大きな成果であると考えている。さらに、森田らによってマイクロ波を利用してスラグ中のH_2Oとの反応を促進する水熱反応ーマイクロ波のシナジー効果を狙った試みも他に類をみない新たな挑戦であった[25]。本稿では紙面枚数の都合上、研究会のメンバーの業績をすべてご紹介できなかったことが大変残念であるが、学協会誌や国際会議に掲載された

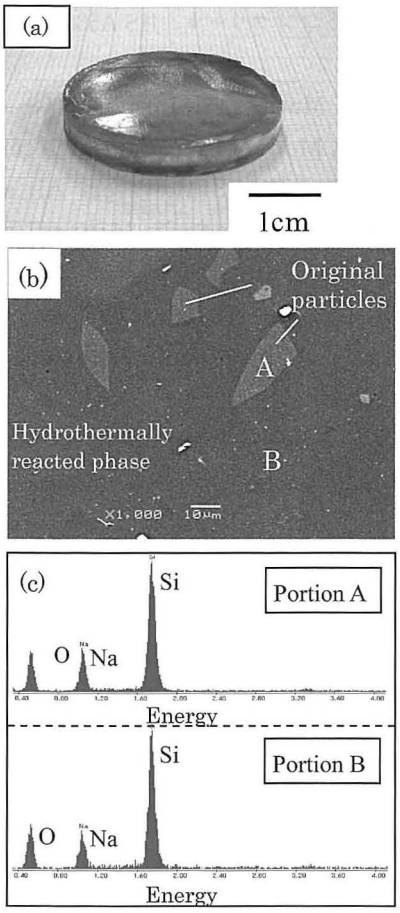

Fig.8 (a) Obtained compact of the 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass powder after the hydrothermal hot pressing at 523 K. (b) SEM micrograph of the hydrothermally treated 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass, and (c) EDX profiles for the portions A and B in (b)

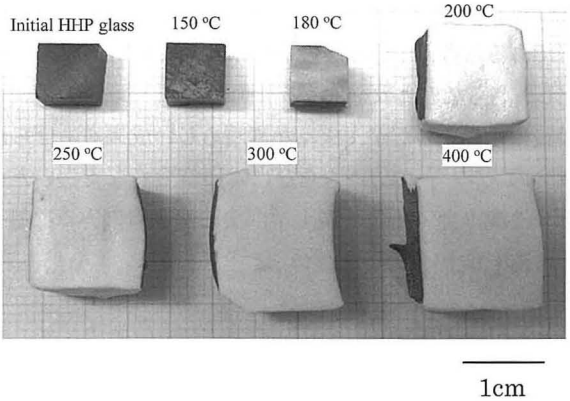

Fig.9 Change in macroscopic shapes of the hydrothermlally treated 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass after firing at 150-400℃

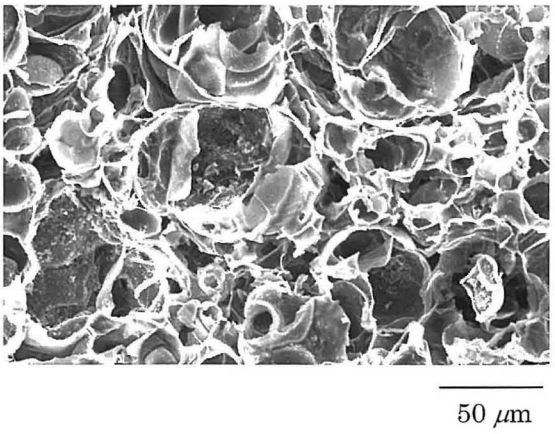

Fig.10 Microstructure of the glass after foaming at 400℃

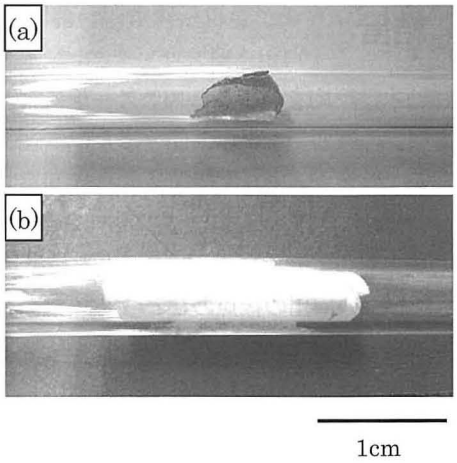

Fig.11 Change in shapes of the hydrothermally treated 63mass%SiO_2-27mass%Na_2O-10mass%B_2O_3 glass particles placed in the glass tube ; (a) before, (b) after firing by gas burner

論文の一部を参考文献として挙げさせていただいた[6-9,15-19,25-28]。詳細な内容についてはこれらの文献を是非ともご参照いただきたい。水熱反応を利用したスラグの利材化技術の開発については数々の問題点を残しながらも大いなる可能性を秘めた分野であると考えている。近い将来改めて研究グループを組織化し、さらなる挑戦を試みる計画である。

最後になりましたが、様々な素晴らしい成果をあげられた研究会のメンバーの方々ならびに本研究会をご支援いただいた日本鉄鋼協会・社会鉄鋼工学部会の関係者の方々に対し、厚く御礼申し上げます。

参考文献

1) 橋田俊之，景鎮子，劉麗輝：鉄鋼スラグの用途拡大に向けて，(社) 日本鉄鋼協会 社会鉄鋼工学部会都市基盤整備のためのスラグ利用プレハブ構造研究会 最終報告書，(2004)，24.
2) T.Tanaka, N.Hirai, S.Maeda, M.Nakamoto and M.Hosokawa：Proc.ICSTI2006, ISIJ, Osaka, Japan, (2006), 704-706.
3) T.Tanaka, S.Maeda, N.Takahira, N.Hirai and J.Lee：Mater.Sci.Forum 512, (2006), 305.
4) T.Tanaka, T.Yoshikawa and N.Hirai：Proc.of the 47th conference of metallurgists；WALSIM.Water, Air and Land：Sustaibablility Issues in Mineral and Metal Extraction, August 24-27, (2008), Winnipeg, Manitoba, Canada, Published by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada, 67-76.
5) T.Tanaka, T.Yoshikawa and M.Suzuki：Proc.of the VIII International Conf.On Molten Slag, Fluxes and Salts, ed.by M.Sanchez, R.Parra, G.Riveros & C.Diaz, Santiago, Chile, Jan. (2009), 555-564.
6) Z.Jing, E.H.Ishida, F.Jin, T.Hashida and N.Yamasaki：Ind.Eng.Chem.Res., 45 (2006), 7470.
7) Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and H.Ishida：J.Mater.Sci., 42 (2007), 8236.
8) Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and E.H.Ishida：J.Mater.Sci., 43 (2008), 2356.
9) Z.Jing F.Jin, T.Hashida, N.Yamasaki and E.H.Ishida：Cem.Concr.Res., 38 (2008), 976.
10) T.Yoshikawa, M.Hosokawa and T.Tanaka：ISIJ Int., 48 (2008), 564.
11) T.Yoshikawa, S.Hirano, N.Hirai and T.Tanaka：ISIJ Int., 48 (2008), 1322.
12) 平井信充，前田壮一郎，勝山茂，田中敏宏：鉄と鋼，95 (2009)，1.
13) N.Yamazaki, K.Yanagisawa, M.Nishioka and S.Kanahara：J.Mater.Sci.Lett., 5 (1986), 355.
14) レディミクストコンクリート，JIS A5308，日本工業標準調査会 (2003)
15) S-J.Tae and K.Morita：ISIJ Int., 48 (2008), 1311
16) S-J.Tae and K.Morita：Proc.of the 47th conference of metallurgists；WALSIM.Water, Air and Land：Sustaibablility Issues in Mineral and Metal Extraction, August 24-27, (2008), Winnipeg, Manitoba, Canada, Published by Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada,
17) R.Inoue T.Shouho, H.Mizukami and T.Ariyama：The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, Gifu, Japan, ISIJ, October 6-8, (2008)
18) R.Inoue：POSCO Symposium on Steelmaking, Pohan, POSCO, December 20, (2007)
19) R.Inoue and H.Suito：Advances in Metallurgical Processes and Materials, Dnipropetrovsk, Ukraine, May 27-30, 2 (2007), 315-325.
20) S.Sato, T.Yoshikawa, M.Nakamoto, T, Tanaka and J.Ikeda：ISIJ Int., 48 (2008), 245.
21) T.Yoshikawa, S.Sato and T.Tanaka：ISIJ Int., 48 (2008), 130.
22) M.Nakamoto, J.Lee, T.Tanaka, J.Ikeda and S.Inagaki：ISIJ Int., 45 (2005), 1567.
23) Z.Matamoros-Veloza, K.Yanagisawa, J.C.Rendon-

Angeles and N.Yamasaki : J.Mater.Sci.Lett., 21 (2002), 1855.

24) Z.Matamoros-Veloza, K.Yanagisawa, J.C.Rendon-Angeles and S.Oishi : J.Phys.Condensed Matter, 16 (2004), S1361.

25) S-J.Tae and K. Morita : Global Congress on Microwave Energy Applications, Otsu, Japan, (2008)

26) N.Maruoka, T.Mizuochi, H.Purwanto and T.Akiyama : ISIJ Int., 44 (2004), 257.

27) S-J.Tae and K.Morita : ISIJ Int., 47 (2007), 1813.

28) S-J Tae, T.Kuroki and K.Morita : The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, Gifu, Japan, ISIJ, October 6-8, (2008)

(2009年3月23日受付)