

# 減圧下脱炭による溶鋼からの蒸発脱銅・脱すずの促進

松尾 亨\*

Acceleration of Copper and Tin Removal from Molten Steel by Decarburization under Reduced Pressure

Tohru MATSUO

**Synopsis :** For accelerating the removal of copper and tin by evaporation under practical reduced pressure,  $1.3 \times 10^2$  Pa, decarburization by weak oxidizing agents such as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{MgO}$  has been investigated in laboratory scale experiments. The experimental results are as follows;

- (1) An effective removal of copper was obtained in the order of  $\text{MgO} > \text{SiO}_2 > \text{O}_2$  at a given amount of decarburization. The order is the same as that of oxygen potential of those oxidizers.
- (2) 50% of copper in iron melt was removed in 40 min in  $\text{MgO}$  crucible, which was reacted as an oxidizer. The rate of decopperization was 1.5~3 times higher than that without decarburization.
- (3) The reason why the acceleration of the removal of copper was achieved is assumed to be due to the increase in reaction interfacial area obtained by turbulence with decarburization. However, low oxygen content is preferable, because oxygen is the surface active element and is assumed to retard the evaporation reaction.
- (4) In high sulfur melt, 0.1 mass%, removal of copper was slightly lowered by suppression of decarburization. However, removal of tin was accelerated. The phenomenon is considered to be caused by preferential evaporation as  $\text{SnS}$ .

**Key words:** copper; tin; tramp element; evaporation; surface active element; steelmaking; ladle metallurgy.

## 1. 緒言

我国の鉄鋼蓄積量は社会資本の充実と共に年々増加し、既に10億tに達したと見積もられている。このレベルで増加すると、老廃スクラップ発生量は、1990年の年間2600万tから、2015年には4500万tまで増加すると予測されている<sup>1)</sup>。一方スクラップを再溶解して鉄を造る方法は、鉄鉱石を原料とする場合に比べエネルギーの消費量が1/3~1/6で済み、その分 $\text{CO}_2$ 発生量を少なくできることから、地球環境上好ましい<sup>1)</sup>。ところが最近製品の多様化からスクラップ中のCu, Snは増加傾向にある<sup>1)</sup>。このCu, Snは鋼の熱間加工性を阻害し、表面疵の原因となる等有害元素である。そこで脱銅法として $\text{Na}_2\text{S}$ あるいは $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 系スラグを用いる方法<sup>2-5)</sup>、Al浴浸漬法<sup>6)</sup>等が検討されているが分配比が小さい、あるいはプロセス化の課題が残されている。一方Cu, SnはFeに比べ蒸気圧が高い。従って、蒸発除去が原理的には可能である。たとえば、るつぼ実験では、 $0.13 \text{ Pa}$ <sup>7)</sup>あるいは $1.9 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ <sup>8)</sup>という超高真空処理を行うと、脱銅、脱すずが同時に進行すると報告されている。しかしながら、このような高真空は現在のVOD, RHといった工業規模の真空精錬炉では到達し得ないレベルである。その他、幾つかの蒸発除去法に関する研究がなされているがまだ実用化には至ったものは無い<sup>9-11)</sup>。

著者は、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ レベル(=1 Torr)の実用真空下で脱

銅、脱すずを促進させる方法として、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ を酸化剤として脱炭する方法について検討した。その結果、脱銅、脱すずが促進されることが判明した。本報では、るつぼ実験結果について述べる。

## 2. 減圧下脱炭による蒸発脱銅・脱すず促進法の考え方

これまでの報告によると、減圧下でのCuの蒸発は、真空度が13 Pa以下では蒸発と液側物質移動の混合律速<sup>12,13)</sup>、 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上では気相側物質移動律速<sup>10,12)</sup>とされており、その中間は混合律速と考えられる。これらを考慮し、 $10^2 \text{ Pa}$ 程度の実用真空下で脱銅速度を向上する方法として、真空下で脱炭する方法を検討した。すなわち、真空脱炭を行い、発生するCOガスを利用して、溶鉄の界面攪乱を行い、反応界面積を増大させると共に、液相側物質移動の促進および気相側物質移動の促進を図り、さらには発生するCOガスを利用してCu, Snの蒸気分圧を低下する方法である。この方法では、計測される真空度より低い圧力下での蒸発脱銅になる可能性があり、蒸発も律速過程になる可能性も考えられる。

ところで脱炭のために必要な酸素は、一方では界面活性元素であり、Cu, Snの蒸発に悪影響を及ぼすことが懸念される。そこで、これを回避すべく $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ と言った弱い

平成12年4月4日受付 平成12年8月22日受理 (Received on Apr. 4, 2000; Accepted on Aug. 22, 2000)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)

酸化力の酸化剤を用いる方法を検討した。これらの酸化物は一般には耐火物として使用されるものであり、エリンガムダイヤグラムからわかるように、大気圧下では脱炭用酸化剤として作用しない。しかしながら、減圧下では $P_{CO}$ の低下により、低い酸素ポテンシャル下でも脱炭が進行するので、脱炭用酸化剤として作用する。本法は、このことを利用し、界面活性酸素を低減した状態での脱炭によるCu, Snの蒸発促進効果を期待したものである。

### 3. 実験方法

Fig. 1に示す高周波真空溶解炉を用い、Table 1に示す成分の溶鉄1.5kgを、内径 $7 \times 10^{-2}m$ のつぼ(MgO, ZrO<sub>2</sub>)内で溶解し(溶鉄深さ $6 \times 10^{-2}m$ )、1600~1700°C(主として1650°C)、真空度 $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^3 Pa$ 下(主として $1.33 \times 10^2 Pa$ )で酸化剤を添加し、脱炭と共に進行する脱銅、脱すず挙動を調査した。真空度の測定は、水銀マンオメータを用いた。なお溶鉄の加熱はFig. 1に示すように黒鉛のつぼを加熱する方法であり、高周波による誘導攪拌はほとんど無いと判断される。用いた酸化剤はMgOとSiO<sub>2</sub>であるが、比較の為、O<sub>2</sub>も使用した。酸化剤条件と攪拌方法をTable 2に、添加方法をFig. 2に示す。

蒸発脱銅のためには自由表面の確保が必要であり、酸化剤でカバーされないことが重要である。また反応界面積増大のためには、COの小気泡生成が望ましい。そこで、自由表面確保のための実験として、MgOるつぼを用い、MgOパイプ(沸騰石的效果狙い)を添加する実験を実施した。また、COの小気泡生成を狙った実験としては、細

粒のSiO<sub>2</sub>, MgOを添加する実験を実施した。この場合、るつぼとしては酸化剤として作用しないZrO<sub>2</sub>を用いた。SiO<sub>2</sub>粒, MgO粒は5minごとに1~2gずつ分投すると共に少量Arバブリング攪拌を実施した。これは、添加したSiO<sub>2</sub>, MgOが逐次脱炭に消費され、これらの酸化剤で、溶鉄がカバーされることによる自由表面の減少を回避することを狙ったためである。(このような工夫をしたが、実際

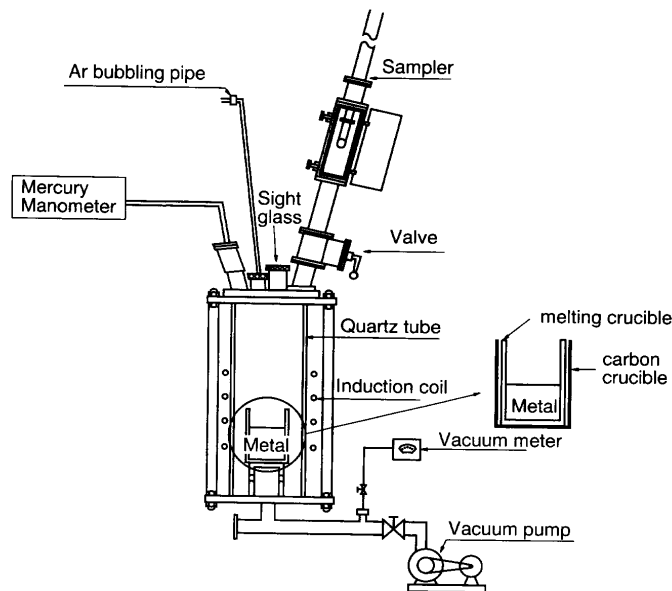


Fig. 1. Schematic profile of experimental apparatus.

Table 1. Composition of metal. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn
0.4~4.0	<0.05	<0.1	0.02	0.005~0.13	0.4	0.060

Table 2. Oxidizer and agitation method.

Oxidizer	Shape	Amount	Agitation	Crucible
MgO	Pipe $10^{-2}m\phi \times 10^{-1}m$	1 piece	—	MgO ZrO <sub>2</sub>
	Granule $1 \sim 5 \times 10^{-4}m\phi$	$1 \sim 2g/5min \times 10$	Ar: 0.025Nl/min	
SiO <sub>2</sub>	Granule $1 \sim 6 \times 10^{-4}m\phi$	$1g/5min \times 10 \sim 25$	Ar: 0.025Nl/min	ZrO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	Gas	0.1Nl/min	—	ZrO <sub>2</sub>

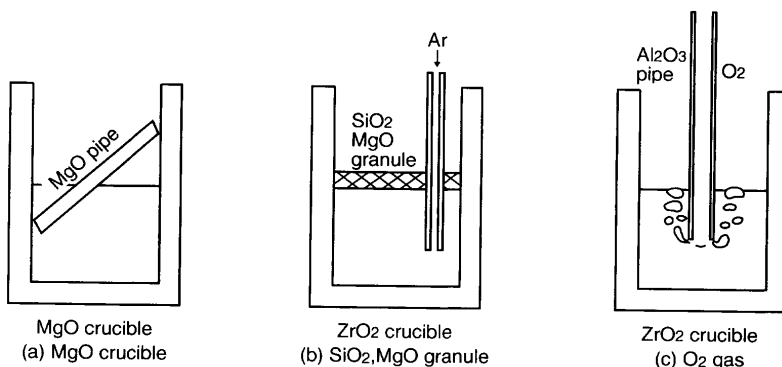


Fig. 2. Experimental image. (Combination of crucible and oxidizer)

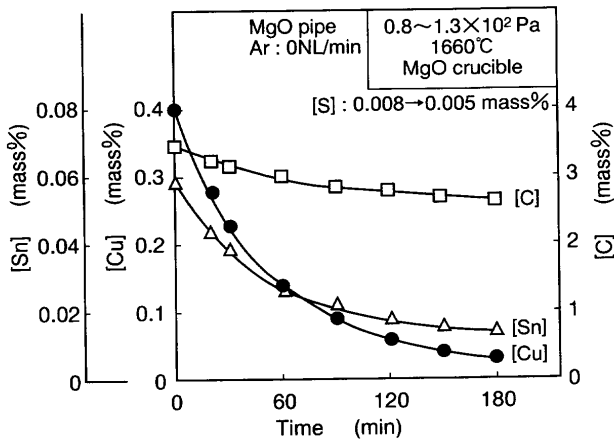


Fig. 3. Behaviour of removal of copper and tin with decarburization by MgO.

は酸化剤粒が堆積し、実験の後半では自由表面は断面積の1/2~1/4と少ない状態での脱炭となった。なおこの条件での、SiO<sub>2</sub>の脱炭利用効率は56~77%であった)酸化剤としてO<sub>2</sub>を用いる場合は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>パイプを用い溶鉄に吹き込んだ。実験中溶鉄サンプルは、いったん炉内を大気圧まで復圧し、シリカサンプラーを用い汲み上げ採取した。なおサンプル採取に要した時間は真空処理時間から除外した。

## 4. 実験結果

### 4.1 実験状況

MgOるつぼ内で真空溶解のみを実施した場合、見かけ上脱炭は進行しなかった。しかしながら、MgOパイプを1本添加すると、[C]=4mass%はもとより、[C]=0.5mass%の溶鉄でも脱炭が進行した。これによる自己攪拌はかなり大きかった。一方、SiO<sub>2</sub>粒を用いた場合、[C]=4mass%では脱炭が激しく、溶鉄の飛散が大きすぎ、実験が出来ない程であった。そこで[C]=0.5mass%の溶鉄のみを対象に実験を行った。なお、この場合、CO気泡の大きさは識別出来なかったが、溶湯の動きは、MgOるつぼを用いた場合より小さいように観察された。

### 4.2 精錬挙動

精錬挙動を知るために、実験結果の代表例として、MgOるつぼを用い、[C]=3.5mass%の溶鉄に、MgOパイプを添加し、約10<sup>2</sup>Paで脱炭処理した場合の結果をFig. 3に示す。約40minで50%の脱銅が進行し、3hで[Cu]は0.03mass%まで、[Sn]は0.014mass%まで低下した。

### 4.3 脱銅に及ぼす酸化剤の影響

酸化剤の影響を議論する場合、本来、脱炭速度および反応界面積を合わせることが必要である。しかしながら、本実験では、酸化剤により脱炭速度が変化し、粒状酸化剤の溶鉄表面への堆積状態も異なったので、これらを合わせることは出来なかった。そこで、脱炭量が界面攪乱等、上述の脱銅促進要因に大きく影響すると仮定し、同一脱炭量での

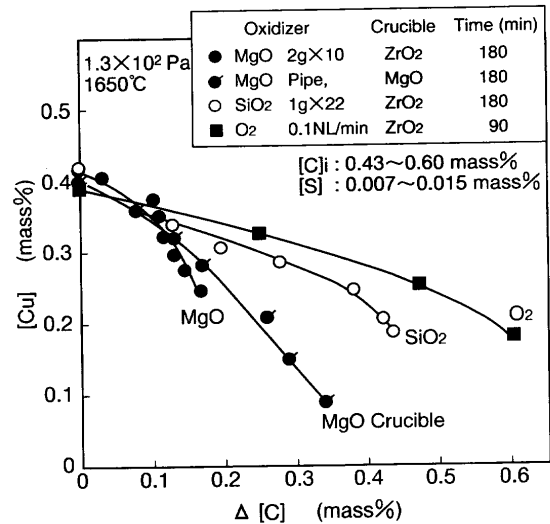
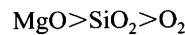


Fig. 4. Effect of oxidizer on removal of copper.

脱銅を比較した。結果をFig. 4に示す。なおFig. 4の横軸Δ[C]は脱炭量であるが、同時に期間の経過も示している。



の順に良好な脱銅が進行した。この順序は、酸化力の低さの順序と同じである。従って、MgO, SiO<sub>2</sub>では、界面活性[O]の影響が比較的低い状態で脱炭が進行し、これによって得られる界面攪乱により良好な脱銅が進行したものと推察される。またそれぞれの到達[Cu]レベルは、O<sub>2</sub>を用いた場合と大差無いようにも見えるが、MgO粒、SiO<sub>2</sub>粒を用いた場合、前述のように、処理時間と共に酸化剤が溶鉄上に堆積し、自由表面が断面積の1/2~1/4になっていたことを考慮すると、本来の脱銅能より見かけ上悪い結果になっていたものと推察される。実際、自由表面が確保されていたMgOるつぼ実験での脱銅は、粒状MgO添加時よりすぐれていた。なお、O<sub>2</sub>使用の場合、脱炭速度はSiO<sub>2</sub>使用時の2倍以上となったが、これは極めて少ない酸素の流量調整を行うことが困難という装置上の問題で、O<sub>2</sub>供給速度がSiO<sub>2</sub>のその1.3倍程度となったことによるが、さらに、上述のようにSiO<sub>2</sub>の脱炭利用効率が低くなったことより脱炭速度が遅くなったことにもよる。

### 4.4 脱銅に及ぼす処理温度の影響

133Pa下で[C]=0.5mass%の溶鉄にSiO<sub>2</sub>を添加し脱炭した場合の結果をFig. 5に示す。1600°Cでは脱炭そのものが進行し難くなり、脱銅の進行も悪かったが、1650°C、1700°Cと高い場合、脱銅の進行は改善された。なお、1700°Cの場合、1650°Cの場合より若干脱炭、脱銅が悪かったが、これは、処理温度がSiO<sub>2</sub>の融点1722°Cに近い場合粒状のSiO<sub>2</sub>が一部互いに融着し、反応界面積が小さくなったことによると推察される。

### 4.5 脱銅に及ぼす雰囲気圧力の影響

[C]=3.5mass%の溶鉄をMgOるつぼ内で脱炭した場合の

結果を Fig. 6 に示す。真空度が悪くなる程、脱炭そのものが進行しなくなると共に、同じ脱炭量での脱銅も悪化した。従って、効果的な脱銅を進行させるためには、可能な限り高真空下で処理することが重要である。

#### 4.6 脱銅・脱すずに及ぼす[S]の影響

MgO のつぼ内脱炭の場合の結果を Fig. 7 に、SiO<sub>2</sub> 粒脱炭の場合の結果を Fig. 8 にそれぞれ示す。いずれの酸化剤を用いた場合も、[S] が高い程脱炭は進行し難くなったが、同じ脱炭量での脱銅量は大きく変わらなかった。(なお、

Fig. 7 の脱銅は高 S の方が促進されたようにも見えるが、MgO の場合、高 S では脱炭の進行が極度に遅くなり、その結果、少ない脱銅量でも脱銅が促進されたように見えることによると考えられる) このように、[S] の上昇と共に脱炭が進行し難くなったのは、界面活性の [S] の影響と考えられる。一方、脱すずの場合、[S] が高い程同じ脱炭量での脱すず量が大きくなった。これは、片山ら<sup>14)</sup>、徳光ら<sup>15)</sup> が報告しているように、SnS としての蒸発が促進されたためと考えられる。なお、MgO を酸化剤とした場合に比べ、SiO<sub>2</sub> を用いた場合、[S] による脱 Sn 促進効果が小さくなった。この理由を知るために、[S] ≧ 0.04 mass% と高い場合の

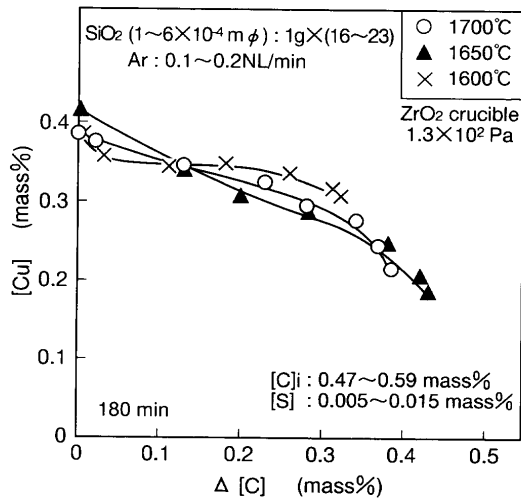


Fig. 5. Effect of temperature on removal of copper with decarburization by SiO<sub>2</sub>.

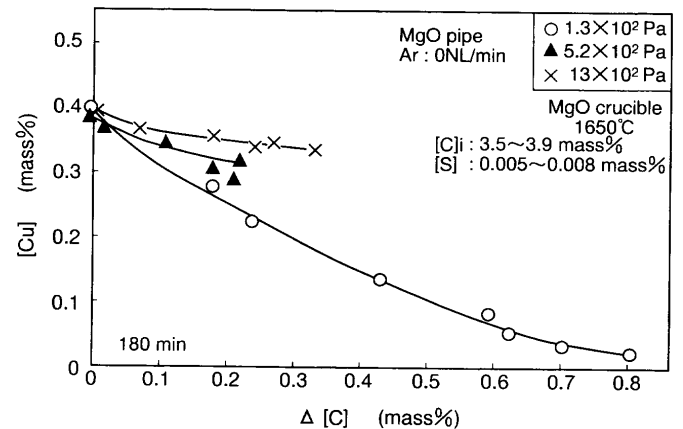


Fig. 6. Effect of atmospheric pressure on removal of copper with decarburization by MgO.

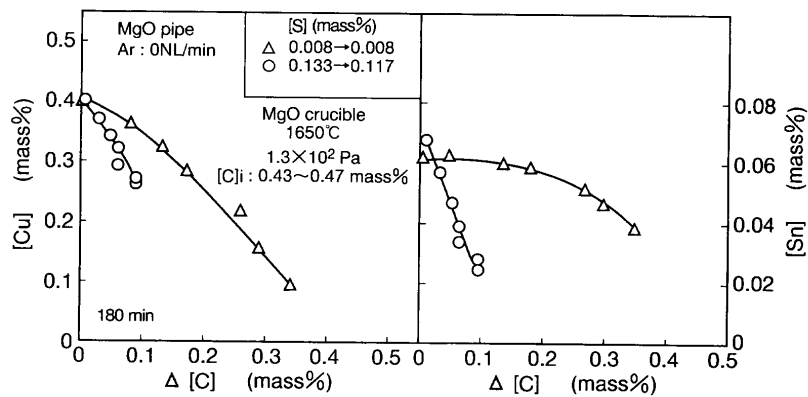


Fig. 7. Effect of [S] on removal of copper and tin with decarburization by MgO.

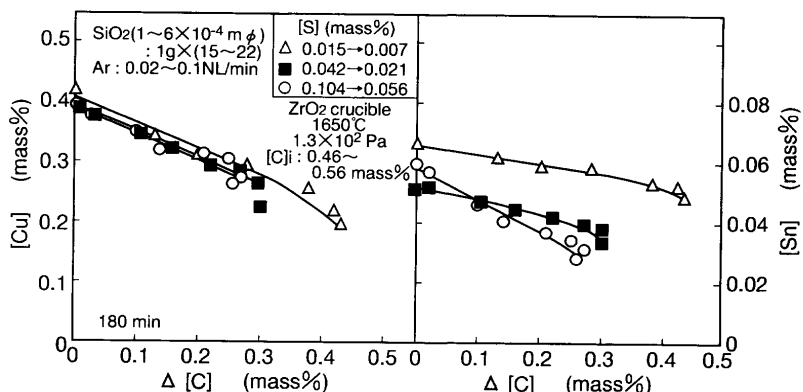


Fig. 8. Effect of [S] on removal of copper and tin with decarburization by SiO<sub>2</sub>.

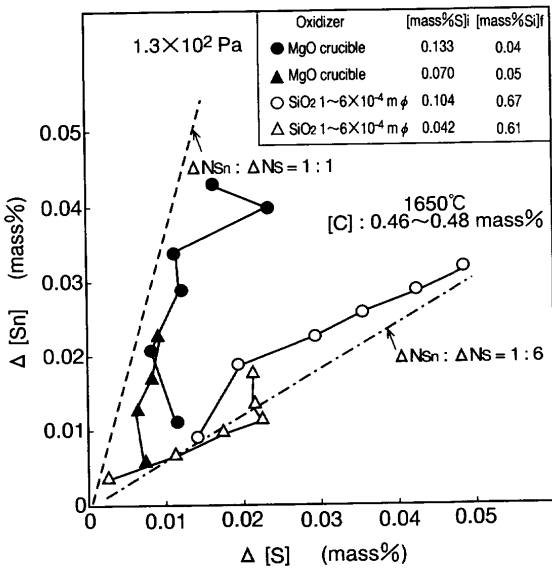


Fig. 9. Relationship between Δ[Sn] and Δ[S].

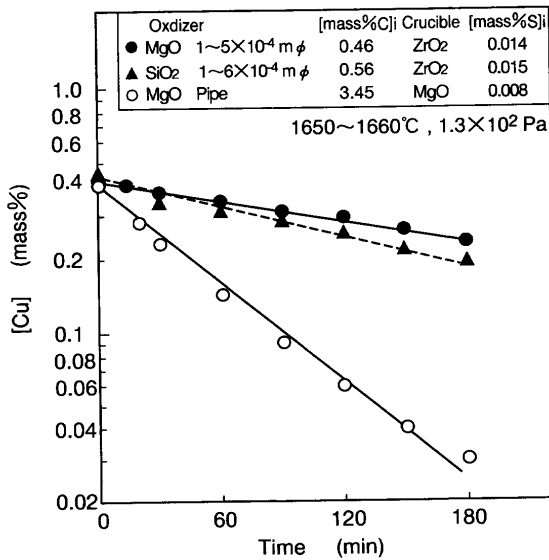


Fig. 10. Relationship between ln[mass%Cu] and time.

脱すず量と脱S量の関係を酸化剤の種類別に比較し Fig. 9 に示す。MgOを用いた場合、Δ[Sn]とΔ[S]のモル比はほぼ 1:1であり SnSとして除去されたことがわかる。一方、SiO<sub>2</sub>を用いた場合、モル比は1:6程度になった。これは、[S]がSnS以外の化合物を生成し除去されたものと推察される。この化合物としてはSiSが考えられるが、今後調査が必要である。

## 5. 考察

### 5.1 脱銅の律速段階

ln[mass%Cu]と時間tとの関係を Fig.10に示す。直線関係が見られ、本脱銅速度は(1)式のように、[Cu]濃度の一次式で示される。

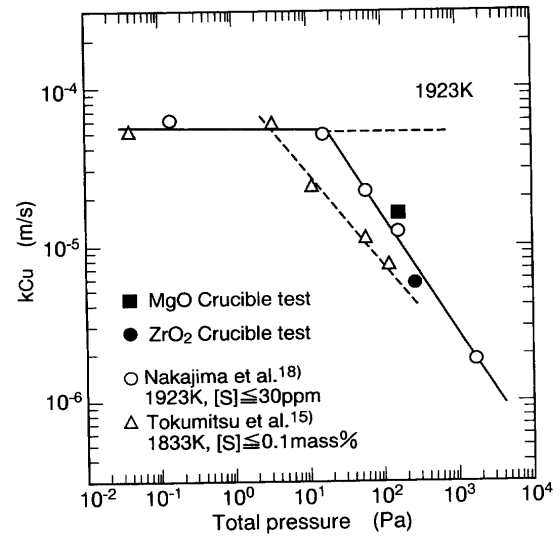


Fig. 11. Relation between apparent rate constant of copper evaporation and total pressure.

$$-\frac{d[\text{mass}\% \text{Cu}]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_{\text{Cu}} \cdot [\text{mass}\% \text{Cu}] = K_{\text{Cu}} \cdot [\text{mass}\% \text{Cu}] \dots \dots \dots (1)$$

ここでA：反応界面積(m<sup>2</sup>)、V：溶鉄体積(m<sup>3</sup>)、t：時間(s)、k<sub>Cu</sub>：Cuの蒸発反応速度定数(m/s)、K<sub>Cu</sub>：見かけの脱Cu容量係数(1/s)である。

従って、第1章で述べたように、本脱銅は、①気相側物質移動、②蒸発、③液側物質移動のそれぞれが律速段階になる可能性が考えられる。

まず、Fig. 6に示したように、本脱銅は真空度の影響が大きかったことから気相側物質移動が主たる律速段階と判断される。しかしながら、Fig. 4に示したように、133 Paといった比較的高真空では、MgO、SiO<sub>2</sub>といった弱酸化剤を用いた場合の方が、O<sub>2</sub>を用いた場合より、同じ脱炭量では良好な脱銅が進行した。この現象は、界面活性の酸素の影響と考えられ、蒸発も脱銅速度に影響したものと推察される。ただし、本実験のように粗い実験結果だけで決定は難しく、今後さらなる研究が必要である。

### 5.2 自由蒸発脱銅との速度比較

本法で得られた脱銅速度を、自由蒸発のそれと比較した。脱銅速度の議論をする場合、反応界面積とCuの蒸発反応速度定数k<sub>Cu</sub>を分けて整理する必要がある。本法の場合、脱炭反応により界面攪乱が激しく、反応界面積は判らないので、容量係数からつば断面積を用いて計算したみかけの速度定数k'<sub>Cu</sub>で比較した。用いたデータは、自由表面が確保されていた Fig. 3の MgOるつば実験のそれ(k'<sub>Cu</sub> = 1.7×10<sup>-5</sup> m/s)である。この値を、ZrO<sub>2</sub>るつばを用い、酸化剤を添加しない単純真空溶解実験で得られた値および Nakajimaらの自由蒸発実験結果<sup>16)</sup>と比較し Fig.11に示す。■印で示した本法のk'<sub>Cu</sub>の方が、●印で示した単純真空溶

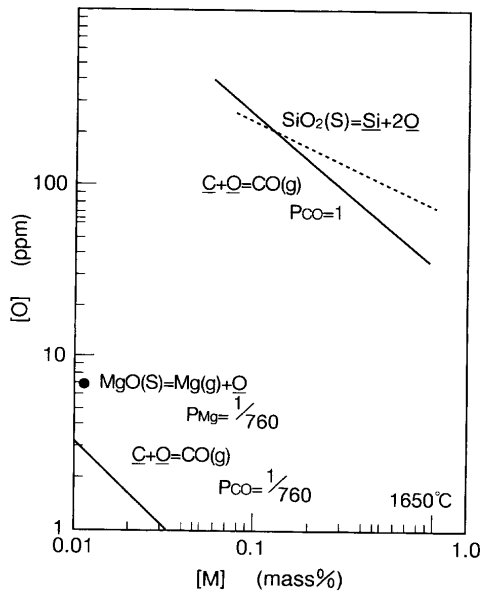


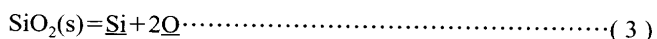
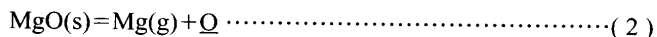
Fig. 12. Oxygen content in equilibrium with Mg(g), [Si], [C] under reduced pressure.

解時の $k_{Cu}$ より約3倍大きく、○印で示したNakajimaらのほぼ同じ真空度での $k_{Cu}$ より約1.5倍大きかった。本法でのCuの蒸発反応速度定数 $k_{Cu}$ が、脱炭による方法でも界面活性[O]の悪影響が小さく、自由蒸発の場合のそれと遜色無かったと仮定すると、本法で脱銅速度が速くなった理由は、脱炭による界面攪乱で反応界面積が断面積の約1.5~3倍になったことを意味しているものと考えられる。本実験の場合、MgOをつば自体による脱炭であり、微細気泡による高度の界面攪乱は見られなかったのでこの程度の効果しか得られなかったものと考えられる。すなわち、脱銅速度を向上するには、CO微細気泡を得ることが重要であると考えられる。

### 5.3 脱銅に及ぼす[O]の影響

前述のように、本脱銅法は、MgO、SiO<sub>2</sub>といった弱酸化剤を用いることにより、蒸発に及ぼす界面活性[O]の悪影響を抑制出来るという仮説に基づく。一方、Gibbsの吸着式によると、溶鉄の自由表面に過剰に存在する酸素原子による表面被覆率は[O]=300~500ppmの範囲でほぼ飽和し、およそ90~95%に達する<sup>17)</sup>。すなわちこの程度の[O]濃度で、表面の吸着サイトは酸素でほぼ占有されてしまうことになる<sup>18)</sup>。そこで本法での表面吸着酸素の被覆率を求めた。

まず、MgO、SiO<sub>2</sub>を用いた場合の平衡[O]値を(2)、(3)式を用い、133 Paの条件下で計算した。



ここで、MgOの標準生成自由エネルギー変化値( $\Delta G^\circ$ )は、O. Kubaschewski and C. B. Alcock<sup>19)</sup>の値を用い、(3)式の平

衡定数、および相互作用助係数は学振の値<sup>20)</sup>を用いた。得られた計算結果をFig.12に示す。MgOを用いた場合の平衡[O]は約7ppm、SiO<sub>2</sub>を用いた場合のそれは、[Si]: 0.1~0.6 mass% (SiO<sub>2</sub>を用いた場合処理後の[Si]は0.4~0.6 mass%程度であった)で100~200 ppmである。これらの値を用いて、Gibbsらの吸着式から求めた[O]と表面被覆率の関係の図より、被覆率を求めた。その結果、MgOの場合20%以下、SiO<sub>2</sub>の場合60~80%と読みとれた<sup>17)</sup>。このことから、MgO、SiO<sub>2</sub>を用いた場合、同じ脱炭量ではO<sub>2</sub>を用いた場合より良好な脱銅が進行したのは、界面活性酸素の悪影響が少なかったことによるものと推察される。

平賀ら<sup>18)</sup>は、蒸発脱銅に及ぼす[O]の影響を調査しており、53.2 Pa以下では、[O]: 400~800 ppmまでは、[O]の上昇と共に、いったん $k_{Cu}$ の低下が生じており、表面吸着酸素による蒸発阻害であろうと同様の考察をしている。しかしながら、蒸発脱銅に及ぼす界面活性酸素の影響については、今後、更に厳密な検討が望まれる。

### 5.4 脱銅処理法の選択

#### (1) 酸化剤

より低酸素濃度下での脱炭という観点からは、MgOが優れている。しかしながら、Fig. 4からわかるように、同じ粒状酸化剤と比較すると、MgOでは脱炭速度が遅く、短時間に、必要脱炭量を得難いことが問題である。一方SiO<sub>2</sub>の場合、脱炭速度が比較的速く、到達脱銅レベルも低い。従って、酸化剤としてはSiO<sub>2</sub>の方が現実的と考えられる。

#### (2) プロセス

前述のように、粒状酸化剤を分割上置きする方法では、未反応の酸化剤が溶鋼表面に浮遊堆積し、自由表面積が減少した。また微細気泡の発生も識別できなかった。従って、効率的脱銅を進行させる為には、微細CO気泡発生を伴う脱炭が促進でき、酸化剤の堆積も回避出来るように制御できる方法が必要である。例えば減圧下粉体上吹き法が挙げられる<sup>21)</sup>。

## 6. 結言

実用真空下(133 Pa=1 Torr)で蒸発による脱銅・脱すずを促進させる方法として、SiO<sub>2</sub>、MgOという大気圧下では脱炭用酸化剤として作用しない、弱い酸化剤を用いて脱炭する方法について、つば実験を行い検討した。

その結果、同じ脱炭量ではMgO>SiO<sub>2</sub>>O<sub>2</sub>の順に良好な脱銅が進行した。これは、酸素ポテンシャルが低い順序と一致しており、界面活性酸素の蒸発反応進行への悪影響が少ない状態で、脱炭による界面攪乱(反応界面積の増大)により、脱銅が促進されたものと推察される。

## 文 献

- 1) *The Tekko Kaiho*, No. 1659, (1995).
- 2) F.C.Langenberg, R.W.Lindsay and D.P.Robertson: *Blast Furnace and Steel Plant*, **43** (1955), 1142.
- 3) T.Matsuo and S.Inui: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S 233.
- 4) T.Imai and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 640.
- 5) C.Wang, T.Nagasaka, M.Hino and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 504.
- 6) M.Iwase, K.Tokinori and H.Ohsita: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 14.
- 7) G.M.Gill, E.Ineson and G.W.Austin: *J. Iron Steel Inst.*, **191** (1959) Feb., 172.
- 8) 出向井登, 池田雅宜, 杉浦三朗: 金属スクラップからの不純物の除去, 日本金属学会, 仙台, (1990).
- 9) T.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 82.
- 10) X.-Y.Chen, N.Ito, K.Nakashima and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 959.
- 11) K.Ono, E.Ichise, R.Suzuki and T.Hidani: *Steel Res.*, **66** (1995), 372.
- 12) W.A.Fischer and D.Janke: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **45** (1974), 509.
- 13) G.Ward and T.D.Aurini: *J. Iron Steel Inst.*, **204** (1966), 920.
- 14) H.Katayama, T.Momono and Y.Shimizu: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1186.
- 15) N.Tokumitsu and H.Hirata: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1184.
- 16) 中島義夫, 沖村利昭, 平間 潤: 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会中間報告書, vol. 2, 日本鉄鋼協会, 東京, (1994), 11.
- 17) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 103.
- 18) 平賀由多可, 平間 潤, 沖村利昭, 中島義夫: 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会中間報告書, vol. 2, 日本鉄鋼協会, 東京, (1994), 17.
- 19) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermo-chemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979).
- 20) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984), 131.
- 21) K.Shinme, T.Matsuo and M.Morishige: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 297.