

脱りん生石灰効率に及ぼす溶銑初期[Si]濃度の影響

佐々木 直人*・内藤 憲一郎*²・出本 庸司*³・北村 信也*⁴

Effect of Initial [Si] Content on the Lime Efficiency on the Dephosphorization

Naoto SASAKI, Kenichiro NAITO, Yoji DEMOTO and Shinya KITAMURA

Synopsis : Hot metal dephosphorization slag is in the state in which solid and liquid coexist. However, in the previous reaction analysis, the contribution of solid phase is not taken into consideration in many cases because of the lack of thermodynamic and kinetic theory understanding. In this research, dephosphorization examination was conducted. In this examination the solid phase existing during the reaction was changed by changing initial concentration of Si in the hot metal. And relationship between type of solid phase in slag and dephosphorization efficiency was investigated.

The results are summarized as follows: The range of $\Delta[\text{Si}]$ exists where dephosphorization efficiency is improved. The dephosphorization reaction in a solid and liquid coexistence slag is greatly influenced by the solid phase that precipitates in the slag. Dephosphorization efficiency improves in the $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ crystallizing range. This improvement can be explained by concentration of phosphorus in the solid phase.

Key words: hot metal treatment; slag; dephosphorization; solid phase; phase diagram; phase analysis.

1. 緒言

製鋼工程において生じるスラグは、鋼材品質要求の厳格化に伴い、発生量が増加傾向にある。一方、他産業の副産物や建築廃材などとの競合のなかでスラグの販売量が伸び悩み、なおかつ国内の埋立地も枯渇してきているのが現状である。このような理由から、製鋼スラグの発生量低減が強く望まれている。

製鋼工程のなかでも、脱りん工程でのスラグの発生量は他工程によって発生するスラグに比して多い。また、脱りん精錬では精錬材として主に石灰が用いられているが、この石灰が未反応のまま残るなど、石灰とりんとの反応効率は十分高いとは言えない。石灰のりんとの反応効率を向上させることができれば、より少ない石灰原単位で脱りん処理が可能となり、脱りんスラグの発生量も低減される。

反応効率を向上させる上で、石灰とりんとの反応機構を知ることが必要不可欠であるが、以下に述べるように、十分明らかになってはいないのが現状である。従来、スラグは均一融体として取り扱われることが多く、たとえば成分、温度といったマクロ的な指標による制御が行われてきた。しかし実際には、脱りん処理におけるスラグは多くの場合、固液共存の多相系スラグである。したがって、脱りん反応を正しく議論する上では、固液共存スラグを想定し、かつ、固相の影響を考慮しなければならない。ミクロ的にスラグ

を固液共存の多相系として捉えた上で脱りん反応挙動解析を行った例¹⁾は近年増えつつあるが、固相の影響はいまだ十分明らかにはされていない。固相を考慮することによって、固相へのりんの濃化や固相-液相間反応によって脱りん効率を向上できる可能性もあり、スラグを多相系として取り扱った研究は今後ますます重要となると考える。

生石灰 CaO と脱りん生成物である P_2O_5 は $n\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ($n=2, 3, 4$) といった複合酸化物を形成するが、製鋼スラグは多くの場合、脱珪によって生成した SiO_2 を含んでいるため、製鋼スラグ中では CaO は珪酸塩との複合酸化物や固溶体として存在することが多い。珪酸塩との複合酸化物には、 $n\text{CaOSiO}_2$ ($n=1, 2, 3$) (以下 C_nS と記す)、および $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (以下 C_3S_2 と記す) が存在する。なかでも $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (以下 C_2S と記す) は $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (以下 C_3P と記す) と全率固溶し (Fig. 1)²⁾、実際の脱りんスラグでの C_2S へのりんの固溶も、水渡ら³⁾、尾野ら⁴⁾によって報告されている。珪酸カルシウムでは C_2S のみが P を実用的な濃度にまで固溶できるため、反応中に存在するスラグ固相の種類の違いによって、全体の反応効率に影響が出ることが考えられる。

本研究では、反応中に存在する固相を変化させた脱りん実験を行い、スラグ中の固相の種類と脱りん効率の関係を調査した。

平成13年11月14日受付 平成14年2月27日受理 (Received on Nov. 14, 2001; Accepted on Feb. 27, 2002)

* 新日本製鐵 (株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futsu 293-8511)

* 2 新日本製鐵 (株) 大分技術研究部 (Oita R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵 (株) 君津製鐵所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

* 4 新日本製鐵 (株) 光技術研究部 (Hikari R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

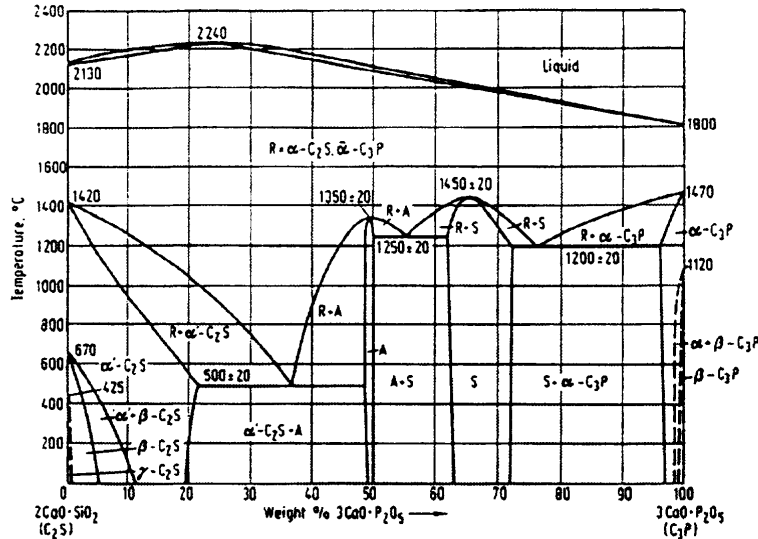


Fig. 1. Phase diagram for the system $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$.¹⁾

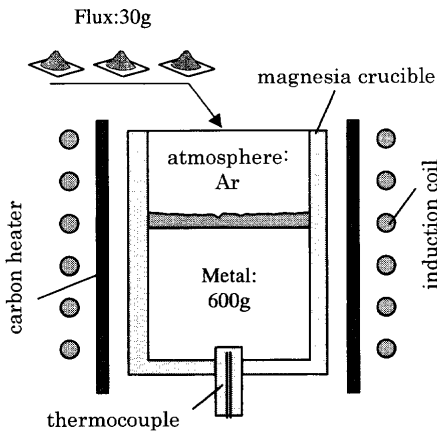


Fig. 2. Schematic illustration of experimental apparatus.

Table 1. Composition of the flux used in the present work (mass%).

CaO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	M.Fe
25.7	1.5	34.4	31.5	2.8	2.9

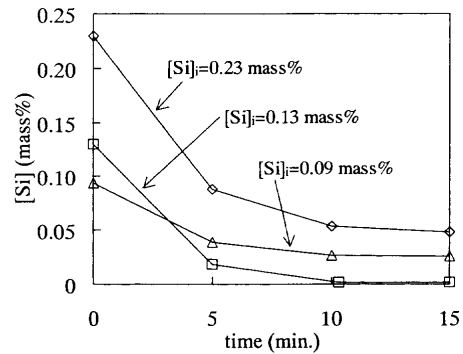


Fig. 3. Behavior of silicon content in hot metal.

2. 実験

2.1 実験方法

実験装置の模式図を Fig. 2 に示す。実験は高周波溶解炉を用いて行った。誘導コイル中心に黒鉛ルツボを設置し、この黒鉛ルツボを発熱体として MgO 稠密質のつぼ中の 600 g の溶鉄を 1400°C に保持し、温度一定になったところでフラックスを 2 分ごとに 10 g ずつ 3 回にわたり添加した。1 回目のフラックス添加時点を 0 分として、5 分ごとに 15 分までメタルサンプリングを石英管吸引上げ方式により行った。15 分のメタルサンプリング後に高周波電源を切り、そのまま坩堝ごと冷却した。一部の試験では、徐冷後のスラグを樹脂に埋め込み、切断、研磨し炭素蒸着した後、EPMA 分析の試料に供した。また、本実験で生成したスラグ量は少量であったため、EPMA 分析に供した後のスラグはほとんど残らず、成分分析は行えなかった。

本研究で用いた溶鉄は、電解鉄、黒鉛、Fe-P 合金および Fe-Si 合金を用いて作製した。初期組成は、すべての実

験において [C]=4.0 mass%, [P]=0.1 mass% を狙い、Fe-Si 合金の添加量により溶鉄中初期 Si 濃度を変更した。なお、Fe-Si 合金を添加しない場合の初期 Si 濃度は 0.005 mass% 以下であった。一方、フラックスはすべての実験において同じものを用いた。このフラックスは工業用の生石灰と鉄鉱石を熔融したものを粉碎して作製した。フラックスの組成を Table 1 に示す。

2.2 実験結果

2.2.1 脱りん挙動

溶鉄中 Si 濃度および P 濃度の経時変化の代表例を、それぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す ([Si]_i=tr. の Si の挙動は分析していないため図示しない)。いずれも 15 分までに反応が終了していることが確認できる。他の実験でも同様に 15 分で反応が終了していることが確認されたので、以降の解析では 15 分のサンプルの分析値を用いる。Table 2 に、溶

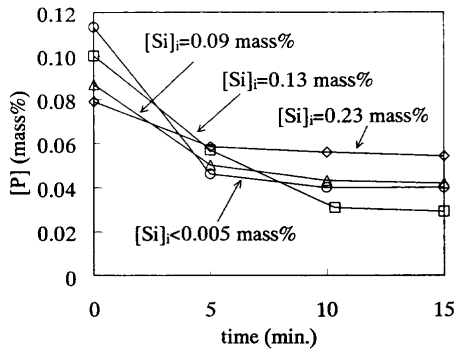


Fig. 4. Behavior of phosphorus content in hot metal.

Table 2. Initial metal composition and change of concentration in 15 min (mass%).

Run	[C] _i	[Si] _i	[P] _i	Δ[C]	Δ[Si]	Δ[P]
01	4.15	<0.005	0.110	0.44	-	0.070
02	4.11	<0.005	0.100	0.36	-	0.080
03	4.05	<0.005	0.113	0.41	-	0.073
04	3.61	0.05	0.110	0.42	0.04	0.059
05	3.85	0.09	0.087	0.19	0.07	0.045
06	3.95	0.10	0.100	0.21	0.08	0.046
07	4.05	0.23	0.100	0.36	0.11	0.034
08	4.00	0.13	0.100	0.25	0.13	0.071
09	4.09	0.15	0.100	0.08	0.14	0.063
10	4.10	0.19	0.108	0.33	0.16	0.065
11	4.31	0.17	0.110	0.37	0.16	0.056
12	4.17	0.20	0.110	0.42	0.17	0.052
13	4.07	0.23	0.079	0.34	0.18	0.025

鉄中の成分 M (M=C, Si, P)の初期濃度 $[M]_i$ (mass%)および0分と15分における濃度の差 $\Delta[M]$ (mass%)を示す。

今回の実験条件ではスラグ中の SiO_2 濃度は脱珪量によるため、 $\Delta[Si]$ と(1)式で定義される脱りん生石灰効率 η_{CaO}^P との関係を調査した。その結果を Fig. 5に示す。ここで、 η_{CaO}^P は、投入したCaOの内、 $3CaO \cdot P_2O_5$ として脱りん反応に寄与したCaOの割合を示す指標である。

$$\eta_{CaO}^P(\%) = \{ (3M_{CaO} \times \Delta[P] / 100) / (2M_P) \} / W_{CaO} / 1000 \times 100 \quad (1)$$

ただし、 $\Delta[P]$ は0分と15分における溶鉄中りん濃度の差(mass%)を、 M_i は成分*i*の分子量を、 W_{CaO} は生石灰原単位(kg/t)を表す。なお、本実験における η_{CaO}^P の絶対値が実操業と比較して高いとは言えない理由は積極的な攪拌をせず、フラックスを上置きしたのみの今回の実験方法のためと考えられる。

Fig. 5中の実線はそれぞれ、 $\Delta[Si]=0.15 \text{ mass\%}$ 近傍の点、およびそれ以外の点を対象とした線形の回帰式である。それぞれの線は、FeOがSiの酸化に、CaOが珪酸塩との複合酸化物の生成に消費されるため、脱珪幅の増加に伴い脱りん生石灰効率は減少し、単調減少挙動を示している。しかし、 $\Delta[Si]=0.15 \text{ mass\%}$ 近傍の点とそれ以外の点とを比較すると、 η_{CaO}^P が $\Delta[Si]$ に対して0.15 mass%近傍で極大値を示

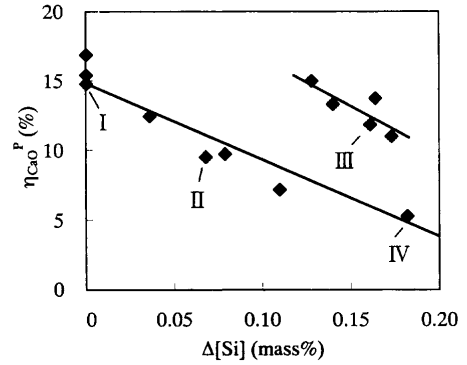


Fig. 5. Relationship between $\Delta[Si]$ and η_{CaO}^P .

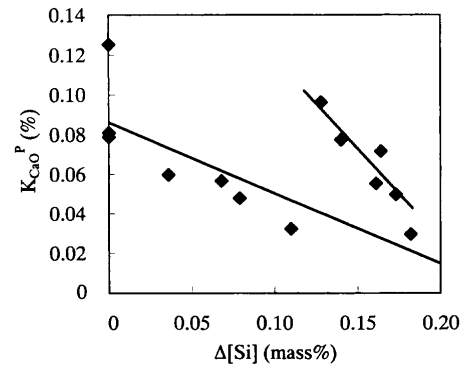


Fig. 6. Relationship between $\Delta[Si]$ and K_{CaO}^P .

している。このときの η_{CaO}^P は15%に達し、 $[Si]_i < 0.005 \text{ mass\%}$ の高塩基度の水準とほぼ同レベルの脱りん生石灰効率であった。

また、 $\Delta[Si]$ に対する脱りん反応効率 K_{CaO}^P の挙動を Fig. 6に示す。脱りん反応効率 K_{CaO}^P は、(2)式で定義される値であり、一次反応を仮定した場合の、初期りん濃度のばらつきが補正され規格化された脱りん効率を表す。

$$K_{CaO}^P(-) = \ln([P]_i / [P]_f) / W_{CaO} \quad (2)$$

ただし、 $[P]_i$ 、 $[P]_f$ はそれぞれ0分と15分における溶鉄中りん濃度(mass%)を、 W_{CaO} は生石灰原単位(kg/t)を表す。

一次反応を仮定し初期りん濃度のばらつきを補正した場合も、Fig. 5と同様の整理ができ、 $\Delta[Si]=0.15 \text{ mass\%}$ 近傍で脱りん効率が向上していることがわかる。

さらに Fig. 7に、計算塩基度 C/S_{cal} に対する K_{CaO}^P の挙動を示す。 C/S_{cal} は、添加したCaOの質量を、脱珪で生じた SiO_2 の質量で除した値であり、物質収支計算から求められた。この計算塩基度はフラックス中のCaOをすべて考慮して計算しているが、本実験はフラックスの添加方法が上置きであり、ガス攪拌などの積極的な攪拌を行っていないことを考えると、スラグの上部層まで均一となっていた確証はなく、したがって、メタル界面に近い反応領域での塩基度は上記計算塩基度より低いと考えられる。しかし定性的には、塩基度に対して脱りん効率が極大となる領域が存在

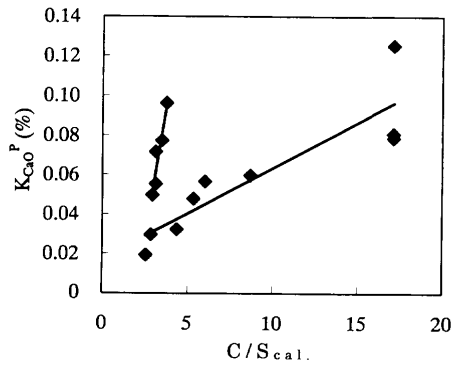


Fig. 7. Relationship between $C/S_{cal.}$ and K_{CaO}^P .

Table 3. Result of EPMA analysis of the slag.

Sample	Mark	Qualitative analysis				Phase
		Ca	Si	P	Fe	
i	A	○	×	○	×	$nCaO \cdot P_2O_5$
	B	○	×	×	×	CaO
	C	○	×	×	○	$nCaO \cdot FeO$
	D	○	×	×	×	CaO
ii	E	○	○	○	×	$(C_2S-C_3P)_{ss}$
	F	○	×	×	×	CaO
	G	×	×	×	○	m.Fe
	H	○	○	○	×	$(C_2S-C_3P)_{ss}$
iii	I	×	×	×	○	FeO
	J	×	×	×	○	m.Fe
iv	K	○	○	○	×	$(C_2S-C_3P)_{ss}$
	L	○	○	×	×	$3CaO \cdot 2SiO_2$

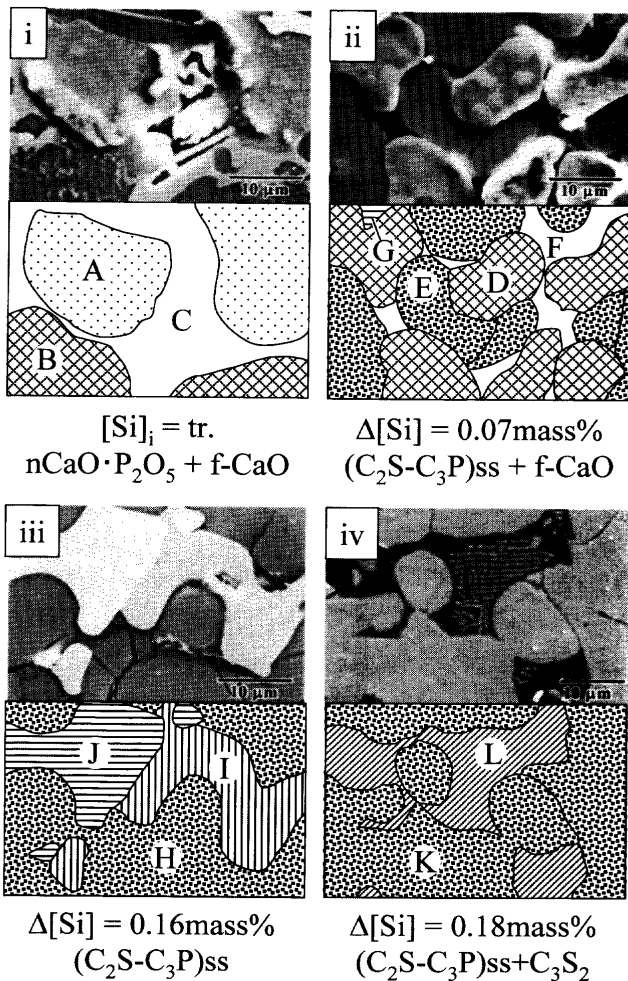


Fig. 8. Electron scanning image of the slag and result of the EPMA analysis.

存在することは確認できる。

2.2.2 スラッグの鉱物相解析

次に、実験終了後のスラッグに対しEPMAを用いて鉱物相解析を行った。その代表的な結果を示す。Fig. 8 I~IVは、上段がそれぞれFig. 5中にI~IVで示した点と対応するスラッグの二次電子像であり、下段はその特性X線像から組成的に同一の相と推定された相を示した図である。またTable 3には、上記の特性X線像および各相の定量分析からFig. 8

中のA~L相を推定した結果を示した。Table 3では、特性X線像および定量分析から、各相にそれぞれの元素が含まれている場合に○を、ほとんど含まれていない場合に×を示している。今回の実験で得られたスラッグの鉱物相は、微量元素が固溶するなど既知の鉱物相として知られる化学量論組成とは異なっている場合が多く、その場合 $nCaO \cdot FeO$ などという表記に留めた。

Iに代表される $[Si]_i < 0.005 \text{ mass\%}$ である領域（以下領域Iと記す）では、PはCaOと結合して存在し、かつ、反応に寄与していないと考えられる free-CaO が存在した。IIに代表される脱珪幅が $0.05\text{--}0.11 \text{ mass\%}$ の領域（以下領域IIと記す）では、PはCaOと SiO_2 との固溶体として存在したが、free-CaOの存在も認められた。一方、IIIに代表される脱珪幅が $0.13\text{--}0.17 \text{ mass\%}$ の領域（以下領域IIIと記す）では、PはCaOと SiO_2 との固溶体として存在し、かつ、free-CaOの存在は認められなかった。さらに、IVに代表される脱珪幅が 0.18 mass\% 以上の領域（以下領域IVと記す）に入ると、PはCaOと SiO_2 の固溶体として存在し、また、Pを固溶しない $3CaO \cdot 2SiO_2$ と推定される鉱物相が認められた。

3. 考察

3.1 競合反応モデルによる計算結果との対比

従来、固体中の物質移動は液相と比較して十分遅いことから、スラッグ中の反応に対して固相の影響は考慮されないという取り扱いがされてきた。そこで、均一液相を仮定した従来手法を用いて解析を試みた。Fig. 9に、各水準の実験条件を用いて競合反応モデル⁵⁾にて計算した結果を示す。このモデルは、各元素の反応速度をメタル側・スラッグ側移動速度の混合律速とし、界面平衡と電荷バランスを仮定したモデルで、同時進行する各種の反応によるメタル組成・スラッグ組成の変化が求められる。モデルにおけるフィッティングパラメータである、 k_m （メタル側物質移動係数：m/s）、 k_s （スラッグ側物質移動係数：m/s）、 G_{CO} （脱炭速度定数： $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ ）については $[Si]_i < 0.005 \text{ mass\%}$ の水準に合わせこみ、 $k_m = 0.13 \times 10^{-3}$ 、 $k_s = 0.33 \times 10^{-4}$ 、そして

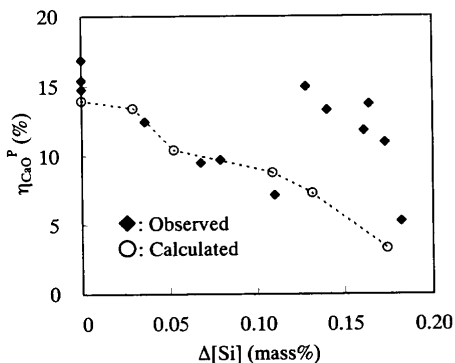


Fig. 9. Comparison of the calculated η_{CaO}^P with the observed η_{CaO}^P .

$G_{CO}=0.45$ を得たので、この値を他の水準の計算にも用いた。反応界面積は幾何学的なつぼ断面積とした。このモデルではスラグの活量は正則溶体モデルで計算され、固相は考慮されておらず、従来の均一液相を仮定した解析となる。

競合反応モデルにより、15分までの脱りん挙動を計算した結果から、この時点での η_{CaO}^P を求め、実績値との比較のためにグラフにプロットしたのが、Fig. 9において○で示したプロットである。計算結果は、領域I, IIおよびIVの挙動を再現しているが、 $\Delta[Si]=0.15$ mass%近傍の領域IIIの結果を説明できない。したがって、均一液相を仮定すると本実験結果を説明することはできないことがわかる。このことから、領域IIIの場合は、固相の反応への寄与が脱りん反応効率を向上させていると推定できる。

3.2 スラグ内固相の反応への寄与

前述の結果を踏まえ、スラグ内に存在する固相がスラグ全体の脱りん能に及ぼす影響を考察するため、鉱物相解析を行った。本実験で得られたスラグは反応終了後に冷却されたスラグであり、そのまま1400°Cにおける反応中のスラグの鉱物相と対応していない。反応への固相の寄与を考慮する上で、反応時にスラグ中に存在していた固相を推定することは重要であるが、本実験で得られたスラグは多成分系で、これらの組成に関する完全な状態図は報告されていない。そこで、簡便のためにまず、本実験のスラグの主成分でもあるCaO-SiO₂二元系の状態図から、この二元系における1400°Cの固相と室温の固相の関係を読み取り、この関係を多成分系に拡張することによって、本実験における反応中のスラグに存在した固相の推定を行った。Fig.10には、CaO-SiO₂二元系状態図⁶⁾の一部を示した。この図から、1400°Cで存在するC₃S相は室温では平衡相ではなく、1400°CではCaOとC₂Sは共存しないことがわかる。したがって室温でCaOとC₂Sとが存在する場合は、1400°CにおいてはC₃Sが存在していたと考えられる。

本実験で得られたスラグ中には主に、上記のCaOとSiO₂の2成分に加えて、FeOおよびP₂O₅が存在している。

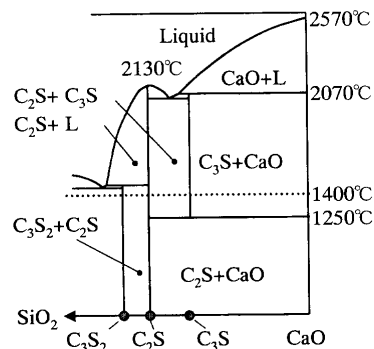


Fig. 10. Phase diagram for the system CaO-SiO₂.⁶⁾

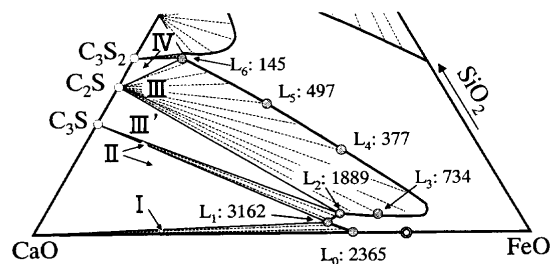


Fig. 11. Iso-thermal section of the system CaO-SiO₂-FeO at 1400°C.⁷⁾

収支計算から、スラグ中のP₂O₅濃度はたかだか数%であるため、CaO-SiO₂-FeOの三元系を考える。状態図⁷⁾から、1400°Cにおけるこの系の等温断面図はFig.11に示すようになる。この図を用いてスラグ内の液相の脱りん能と反応への固相の寄与を検討した。ここで、液相の脱りん能として、小川ら⁸⁾の実験式((3)式)をもとに状態図上の液相組成から求めた平衡りん分配(%P)/[%P]を用いた。Fig.11における数字はこの値を示す。低SiO₂濃度と高FeO濃度の一部で実験式の組成範囲を外れる組成でも、定性的な議論は可能と考え、(3)式が外挿できると仮定して計算した。

$$\log\left\{\frac{\%P}{[\%P]}\right\} = 2.5 \log\left\{\frac{\%FeO}{71.8 \times 55.8}\right\} + 0.0715\{(\%CaO) + (\%MgO)\} + 7710.2/T - 8.55 + (105.1/T + 0.0723)[\%C] \dots \dots (3)$$

ただし、(%MO), [%M]はそれぞれスラグ中MO成分およびメタル中M成分の濃度(mass%), Tは温度(K)で1673Kとし、[%C]は本実験の終点での平均値である3.7 mass%として計算した。

まず始めに、Fig. 8 IIに代表される $\Delta[Si]$ が 0.05~0.11 mass%の領域IIでは、前述の二元系に対する考察と鉱物相解析の結果から、スラグ内には少なくともC₃Sが存在していたと考えられる。したがって、このスラグはFig.11でIIと示した組成域にあると考えられる。この場合の液相の平衡りん分配は約2000~3000と高い。しかし、終点では収支計算からスラグ中FeOが15 mass%程度になるために、固相が8割程度存在する。この領域で存在するCaO固相と

C_3S 固相はどちらもPを固溶せず脱りに寄与しない。したがって、スラグ全体を考慮したりん分配は液相がもつ平衡りん分配値の2割程度となってしまう、脱りん効率も低いと考えられる。

同様に、Fig. 8 IIIに代表される $\Delta[Si]$ が0.13~0.17 mass%の領域IIIでは、スラグはFig.11でIIIと示した組成域にあると考えられる。スラグ中の固相は C_2S であり、この固相はPを全率固溶するため脱りん反応に寄与することができる。液相スラグ組成は図中 L_2 ~ L_6 で示した線上の組成となり、その平衡りん分配は100~2000程度までとなる。固相が存在してもその固相がPを含むため、領域IIのようにスラグ全体の平衡りん分配が低下することはない。固相中にPが濃縮されるため、液相中のP濃度は低位に保たれ、液相がもつ平衡りん分配値がある程度低い場合でも高い脱りん効率を得られる。しかし、低塩基度側（高脱珪幅）では液相の平衡りん分配が著しく低いため、脱りん効率もFig. 6およびFig. 7のように低下したと考えられる。ここで、反応中に C_2S と C_3S が存在するIII'と示した領域でも、 C_2S によってPが固溶され脱りん能が向上する可能性が考えられる。この領域のスラグを室温で観察した場合は C_2S - C_3P の固溶体とCaOが確認できると考えられる。しかし、脱りん能が向上した領域IIIのスラグからは、このような鉱物相は確認されなかった。Fig. 8 IIの例は、組織からCaO（記号D）が初晶として存在していると推測でき、 C_3S からの相分離のみでCaOが生成しているとは考えにくいので、III'の領域とは区別した。

同様に、Fig. 8 IVに代表される[Si]が0.18 mass%以上の領域IVでは、スラグはFig.11でIVと示した領域にあると考えられる。スラグ中には固相として C_2S に加え C_3S_2 が存在する。液相の脱りん能も低く、かつPを固溶しない C_3S_2 固相が存在するため、脱りん効率が低下したと考えられる。Fig. 5において領域IVの点を領域IIと同一の回帰式で整理したが、領域IVでは C_2S が存在するため、本来は異なる整理を行うべきであるが、ここではPを固溶しない相の存在という点で共通しているので同一の回帰式で整理できるとした。

最後に、Fig. 8 Iに代表される $[Si]_i < 0.005$ mass%の領域Iでは、鉱物相解析から、1400°Cにおいてスラグ内にはCaOと C_4P とが存在していたと考えられる。このスラグ組成はFig.11ではIで示したCaO+液相の2相領域に対応す

る。この場合の液相の平衡りん分配は2000~3000と高い。しかし、終点では収支計算からFeOが15~20 mass%程度になるために、Pを固溶しないCaO相が7~8割存在し、スラグ全体でのりん分配は2~3割程度となってしまう。したがって、領域IIIと同等の脱りん効率しか得られなかったと考えられる。

このように、反応中に存在する鉱物相によってスラグ全体での脱りん能が異なり、そのために最終的な脱りん効率にも差異が生じることがわかった。また、液相の平衡りん分配がそれほど大きくない場合でも、スラグ中に C_2S を存在させ、かつ、この固相にりんを固溶させることにより、スラグ液相中のりん濃度が低位に保持され、そのため脱りん効率が向上すると考えられる。

4. 結言

溶銑脱りん反応におけるスラグ中固相の寄与を明確にすることを目的に、1 kg規模の溶銑脱りん実験を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 初期Si濃度が低くスラグ塩基度が高いほど脱りん効率が向上したが、初期Si濃度0.005 mass%以下の場合と同程度に脱りん効率が向上する $\Delta[Si]$ 領域が存在した。

(2) 実験後のスラグの鉱物相解析の結果、脱りん効率が向上した領域ではPを固溶する $2CaO \cdot SiO_2$ 相が存在していたと推定された。 $2CaO \cdot SiO_2$ 相へのPの濃化により、液相中P濃度が低下し、脱りん効率が向上したと考えられる。

文 献

- 1) 務川 進：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編，日本鉄鋼協会，東京，(1999)，57.
- 2) W.Fix, H.Heyman and R.Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 347.
- 3) H.Suito, Y.Hayashida and Y.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1252.
- 4) H.Ono, A.Inagaki, T.Masui, H.Narita, T.Mitsuo, S.Nosaka and S.Gohda: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1317.
- 5) 伊藤公久，石川隆朗：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編，日本鉄鋼協会，東京，(1999)，75.
- 6) B.Phillips and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 414.
- 7) E.F.Osborn and A.Muan: *SLAG ATLAS*, 2nd ed., ed. by VDEH, Düsseldorf, (1995), 126.
- 8) Y.Ogawa, M.Yano, M.Matsuo and Y.Demoto: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1074.