

CaO粉による溶銑の脱硫効果に及ぼす添加酸化物の影響

下田 勲*・佐藤 崇*²・中須賀 貴光*³・中島 邦彦*⁴・森 克巳*⁵

Effect of Oxide Additives on Desulfurization Efficiency of Hot Metal by CaO-based Powders

Isao SHIMODA, Takashi SATO, Takamitsu NAKASUGA, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

Synopsis : Utilization of CaO–CaF₂ fluxes provides an efficient and inexpensive method for the desulfurization of hot metal and has been used extensively. However, it is an urgent necessity to develop an effective desulfurization treatment without CaO–CaF₂ fluxes from the environmental point of view. Experiments were carried out mainly at 1400°C to clarify the effect of oxide additives on the desulfurization behavior of hot metal by using CaO-based powders and synthesized CaO–Al₂O₃ slags. The desulfurization efficiency of CaO-based powders increased by the addition of Al₂O₃ and Na₂CO₃. However, as the amount of Al₂O₃ addition increased up to 30 mass%, the initial desulfurization rate was decreased, although the formation of liquid slag at the early stage of reaction was promoted. CaO–Al₂O₃–TiO₂ fluxes were found to have the largest promoting effect on the desulfurization, due to low melting point and low viscosity of such slags. According to the EPMA mapping analysis, it was found that the flux powders near the slag-metal interface were sintered or partly melted, and that the sulfur removed was concentrated in this flux. As the result, the desulfurization rate was considered to be considerably accelerated by Ar blowing into the metal bath. Consequently, CaO–Al₂O₃–TiO₂ fluxes was regarded to be very useful for hot metal treatment.

Key words : hot metal treatment; desulfurization; CaO; flux; Fe–C–S alloy; reaction rate.

1. 緒言

硫黄は鋼材にとって有害元素であり、脱硫効率の向上は製鋼工程の重要な課題として基礎および実用の両面から数多くの研究がなされてきた¹⁻³⁾。この反応系は還元反応であり、溶鋼よりも溶銑の段階で行う方が有利であるため、実操業では主に溶銑予備処理段階で実施されている。その際、脱硫剤としては取り扱いが簡便で安価なCaOとCaF₂の混合物が一般に利用されているが、近年のフッ素の排出規制によりCaF₂を用いない脱硫処理法の確立が要望されている。近い将来、フッ素に対する環境規制はますます厳しくなることが予想されるため、CaO–CaF₂系に代わる脱硫フラックスの開発は急務である。

固体石灰の脱硫能は、溶銑に対して十分大きいことが知られているが、脱硫速度はCaO表面に生じる脱硫反応生成物含有層を通してのSの物質移動で律速されるため、脱硫速度は遅く、CaOの利用効率は低い¹⁾。したがって、実操業に応用するためには、短時間で所定の脱硫量を達成できる効率的脱硫処理技術の確立が必要である。また、CaO–Al₂O₃系に注目した研究結果が報告されているが^{4,5)}、低温の溶銑予備処理工程ではフラックスの溶融が困難であるため、固体状態でのフラックスと溶銑間の脱硫反応が問題となり、必ずしも十分な成果が得られているとは言い難

い。

そこで、本研究では、溶銑予備処理段階でのCaO–CaF₂系に代わる高効率の脱硫フラックスの開発を目的として、CaO粉による溶銑の脱硫効果に及ぼす添加酸化物の影響を調べ、反応現象、それに及ぼす各種要因の影響を把握した上で、CaO系フラックスの脱硫能の評価および効果的脱硫条件の選定を試みた。

2. 実験方法

加熱には電気抵抗炉を使用した。Fig. 1に実験装置の概略図を示す。溶解するつぼは、CaOとの反応が少ないMgOるつぼを用いた。また、完全熔融フラックスによる脱硫実験では、フラックスのるつぼへの浸透を防ぐ目的で、再結晶MgOるつぼを用いた。内径は30 mmである。测温はるつぼ直下に挿入したB type熱電対によった。

120 gの鉄試料を入れたMgOるつぼを炉内に設置し、Ar雰囲気中で加熱溶解した。実験温度1400°Cあるいは1350°Cで保持した後、初期鉄試料を石英細管で吸引採取した。次に、炉口より10 gのフラックス試料を粉末状態で溶銑表面に一括添加した。この時を実験開始時間とし、以後適当な時間間隔で鉄試料を採取し、反応時の溶銑中S濃度の経時変化を調べた。反応界面の観察により添加フラッ

平成15年9月30日受付 平成15年12月15日受理 (Received on Sep. 30, 2003; Accepted on Dec. 15, 2003)

* 九州大学大学院生 (現: JFE スチール (株)) (Graduate Student, Kyushu University, now JFE Steel Corp.)

* 2 九州大学大学院生 (現: 昭栄化学工業 (株)) (Graduate Student, Kyushu University, now Shohei Chemical Inc.)

* 3 九州大学大学院工学研究院 (現: (株) 神戸製鋼所) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Kobe Steel Ltd.)

* 4 九州大学大学院工学研究院 (Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

* 5 九州大学名誉教授 (Professor Emeritus, Kyushu University)

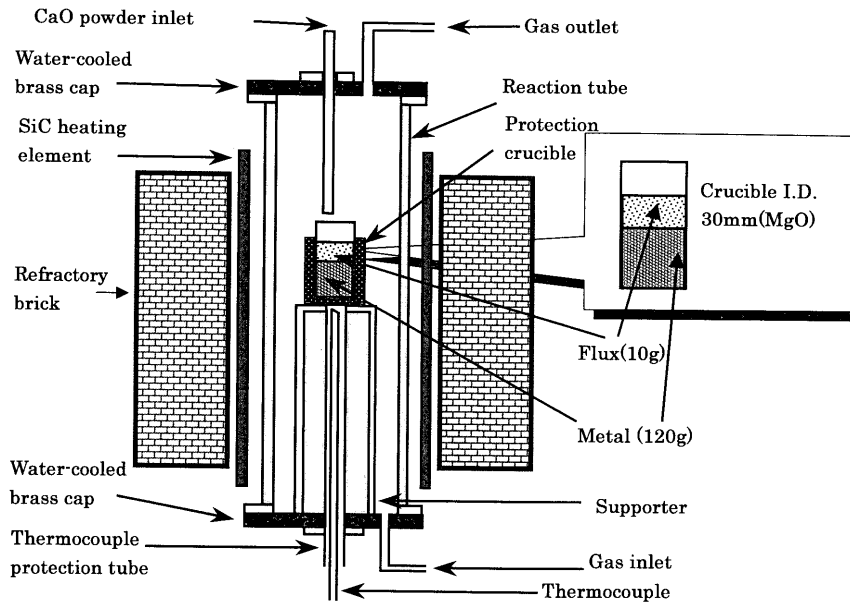


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Item		Condition
Metal	Weight	120 g
	Composition	Fe-4.5C-0.1S (in mass%)
Flux	Weight	10 g
	Particle size	-150 μm
Temperature		1400, 1350 °C
Atmosphere		Ar
Crucible		MgO
Reaction time		1800 s

クスの熔融状態および反応機構を明らかにするために、実験終了時につぼごと水冷して採取したメタル、スラグ試料はEPMA分析に供した。また、溶鉄中へのArガス吹込みの実験では、実験前に内径4mmのMgO製導入管を溶鉄中に浸漬し、つぼ底から約5mmの位置に固定して、Arガスを一定流量で吹き込んだ。

鉄試料は電解鉄、黒鉛、硫化鉄を所定割合に配合し、高周波誘導溶解炉で溶製したものを使用した。その基本組成は、溶鉄予備処理を想定してFe-4.5C-0.1S (in mass%)とした。フラックス試料は、特級試薬のCaOを粉砕して粒度を150 μm以下に揃えたもの、また、CaO粉と特級試薬の添加酸化物をめのう乳鉢で十分に混合したものを使用した。用いた添加剤はAl₂O₃、TiO₂、BaO、Na₂CO₃あるいは比較のためのCaF₂で、それぞれをCaO粉と10~50 mass%の範囲で置換した。

鉄中のS分析はJISの燃焼容量法によった。また、実験後の反応界面近傍の試料はEPMAによる組織観察および主にCa, Sに関してのマッピング分析を行った。

実験条件をTable 1に示す。また、各実験の反応初期と

Table 2. Experimental conditions, sulfur content of initial and final metals, and reaction rate, k_s , for hot metal desulfurization obtained from plots of $\ln([S]_i/[S])$ vs. t .

Run No.	Temp. (°C)	Metal (mass%)		Kind of flux (in mass%)	Ar blowing (Nml/min)	$k_s \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
		[S] _i	[S] _f			
1	1400	0.100	0.063	CaO	-	2.4
2		0.099	0.049	CaO-10CaF ₂		3.6
3		0.100	0.055	CaO-10Al ₂ O ₃		3.4
4		0.090	0.068	CaO-10TiO ₂		1.4
5		0.098	0.059	CaO-10BaO		2.9
6		0.096	0.051	CaO-10Na ₂ CO ₃		3.5
7		0.101	0.018	CaO-30CaF ₂		9.6
8		0.090	0.006	CaO-50CaF ₂		20.2
9		0.105	0.075	CaO-30Al ₂ O ₃		1.9
10		0.980	0.070	CaO-50Al ₂ O ₃		2.4
11		0.101	0.036	CaO-10Al ₂ O ₃ -10TiO ₂		5.6
12		0.091	0.040	CaO-20Al ₂ O ₃ -10TiO ₂		4.3
13		0.103	0.021	CaO-30Al ₂ O ₃ -10TiO ₂		8.9
14		0.094	0.058	CaO-40Al ₂ O ₃ -10TiO ₂		2.7
15		0.109	0.064	CaO-10Al ₂ O ₃ -5TiO ₂		3.0
16		0.107	0.057	CaO-30Al ₂ O ₃ -5TiO ₂		3.5
17		0.100	0.071	Aslag		2.0
18		0.113	0.015	Aslag-6MgO		11.4
19		0.113	0.025	Aslag-6SiO ₂		8.7
20		0.104	0.061	Aslag-6BaO		2.9
21		0.110	0.068	CaO-10Bslag		2.6
22		0.106	0.059	CaO-30Bslag		3.2
23	1400	0.093	0.025	CaO	50	7.0
24		0.089	0.008	CaO-50CaF ₂		36.9
25		0.100	0.012	CaO-30Al ₂ O ₃ -10TiO ₂		15.5
26	1350	0.980	0.070	CaO	-	1.8
27		0.100	0.057	CaO-10CaF ₂		2.9
28		0.100	0.039	CaO-30Al ₂ O ₃ -10TiO ₂		5.3

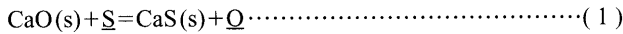
Aslag is 54CaO-46Al₂O₃.
Bslag is 51CaO-43Al₂O₃-6MgO, namely Aslag-6MgO.

最終の溶鉄中S濃度、および後述する脱硫反応に関する見かけの速度定数をTable 2に示す。

3. 結果および考察

3.1 固体石灰と溶鉄間の脱硫平衡

固体石灰による溶鉄脱硫反応およびその平衡定数(K)は基本的には次式で表される^{6,7)}。



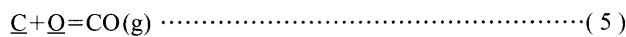
$$\log K_{\text{CaO-S}} = \log \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{S}}} = \frac{5690}{T} + 1.528 \cdots \cdots (2)$$

$$\log f_{\text{S}} = 0.111[\text{C}] - 0.046[\text{S}] \cdots \cdots (3)$$

$$\log f_{\text{O}} = -0.421[\text{C}] - 0.133[\text{S}] \cdots \cdots (4)$$

ここで、 a, f はHenry基準での活量、活量係数である。

1400°CでCaOとFe-4.5C-0.1S溶鉄を反応させた場合を考えると、(3)、(4)式より $f_{\text{S}}=3.1$ 、 $f_{\text{O}}=0.012$ となり、 $[\text{S}]=0.30[\text{O}]$ が得られる。また、溶鉄中のCと平衡するO濃度は、(5)、(6)式で表されるC-O反応⁷⁾により $P_{\text{CO}}=1\text{atm}$ の下では $[\text{O}]=0.0028$ が求められる。



$$\log K_{\text{C-O}} = \log \frac{P_{\text{CO}}}{a_{\text{C}}a_{\text{O}}} = \frac{1160}{T} + 2.003 \cdots \cdots (6)$$

C-O反応速度は比較的遅い⁸⁾ので多少過剰なO濃度になっていると考えられる。そこで、 $[\text{O}]=0.005$ と仮定しても、 $[\text{S}]=0.0015$ まで脱硫が進むことになる。すなわち、理論的には十分に脱硫が可能な条件下にある。

3.2 固体石灰およびCaO-CaF₂系フラックスによる脱硫挙動

Fig. 2に固体石灰および実操業で広く使用されているCaO-CaF₂系フラックスによる脱硫挙動を示す。ここで、横軸は反応時間、縦軸は初期S濃度に対する比率である。固体石灰へのCaF₂添加量の増加に伴い、脱硫反応は促進され、脱硫速度および脱硫量は増大することがわかる。炉内の観察から、添加したCaOは粉末状態で存在しており、脱硫反応に伴うCOガスの発生により多少の動きはあるものの、基本的には反応に寄与するのは界面近傍のCaOのみであること、また、反応生成物中のSの拡散速度が遅いことから、固体石灰単味による脱硫速度は遅いと考えられる。一方、CaO-CaF₂系フラックスを用いた場合には、50 mass% CaF₂は完全溶解、10、30 mass% CaF₂でも大部分が溶解していることから、フラックス中のSの拡散速度は増大し、CaO-CaF₂系フラックスによる脱硫速度は速いと考えられる。

川合⁹⁾によれば、脱硫反応の律速段階は固相内のSの拡散と考えられたが、溶鉄中S濃度の経時変化は溶鉄中S濃度の一次反応式で表すことができ、その場合、(7)式が得られる。

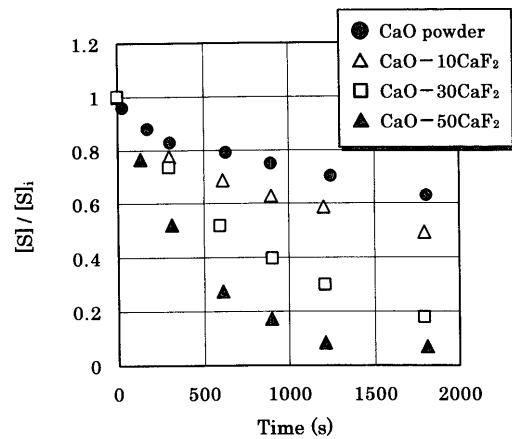


Fig. 2. Variation of desulfurization ratio by addition of CaO-CaF₂ fluxes onto metal surface with reaction time at 1400°C.

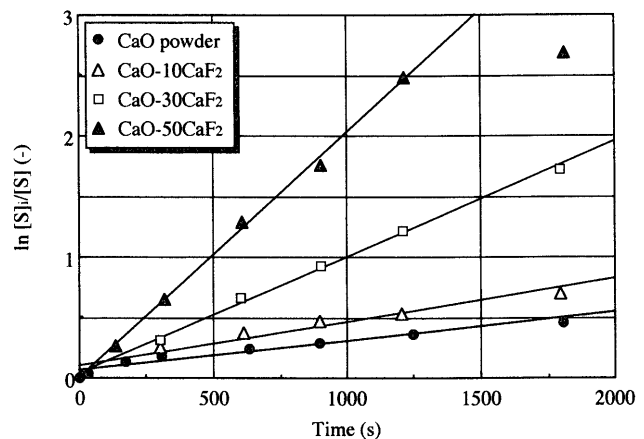


Fig. 3. Relation between $\ln([\text{S}]_i/[\text{S}]_o)$ and reaction time in runs with and without CaF₂ addition to CaO powder at 1400°C.

$$\ln \frac{[\text{S}]_i}{[\text{S}]_o} = k_5 t \cdots \cdots (7)$$

ここで、 k_5 は見かけの速度定数であり、得られた値はTable 2に示してある。

Fig. 3に一次反応プロットの一例として、CaO-CaF₂系フラックスの実験結果を示す。50 mass% CaF₂のように脱硫量が多い場合には、反応後期に脱硫速度の低下が認められるが、いずれの場合にも反応初期には良好な直線関係が成り立ち、各直線部分の傾きから k_5 の値を求め、脱硫効果の評価に用いた。CaF₂添加量により k_5 の値は著しく増大することからも、脱硫反応の促進にはCaOの融体化が有効であることがわかる。

3.3 固体石灰への酸化物添加の影響

実操業では処理時間の短縮が求められるので、脱硫剤の重要な性質としては溶解性が高いことが挙げられる。そこで、固体石灰の融点降下を目的としてAl₂O₃、TiO₂、Na₂CO₃、また、Sとの親和力の強いBaO等を添加することにより、

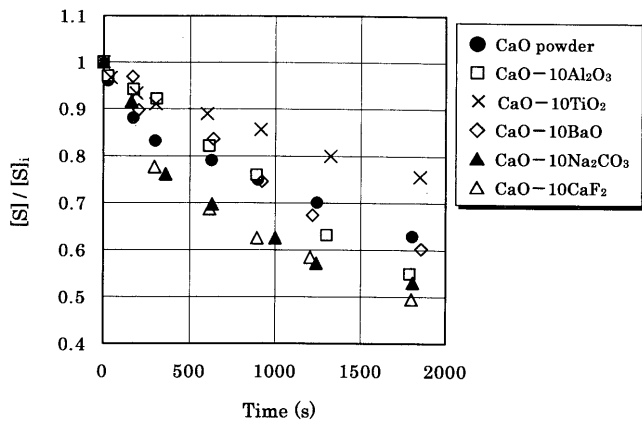


Fig. 4. Comparison of desulfurization behavior of hot metal by addition of various additives to CaO powder at 1400°C.

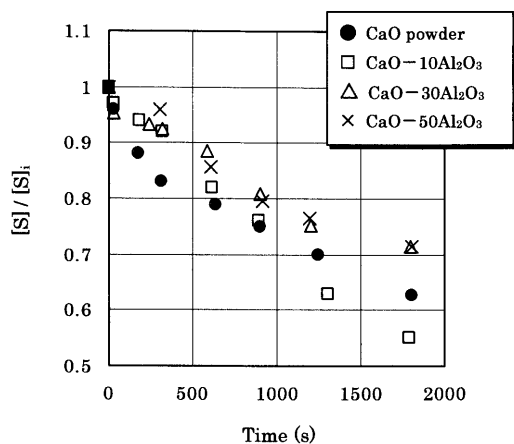


Fig. 5. Effect of amount of Al₂O₃ addition on the desulfurization behavior of hot metal by CaO-Al₂O₃ fluxes at 1400°C.

CaOの利用効率の向上を図った。Fig. 4に脱硫挙動に及ぼす添加剤の種類の影響を示す。添加量はいずれも10mass%である。固体石灰単味と比較して脱硫反応が促進されたのはAl₂O₃、Na₂CO₃添加の場合のみである。Na₂CO₃の使用に関しては、耐火物侵食の問題が指摘されているので、CaO-Al₂O₃系フラックスに注目して、さらに脱硫実験を行った。Fig. 5に固体石灰へのAl₂O₃添加量の影響を示す。添加量の増加に伴いCaOの熔融は促進されるが、初期の脱硫速度および最終の脱流量は30mass%以上では低下することがわかる。すなわち、フラックスの融体化が直接、脱硫反応の促進につながらないことがわかる。CaO-Al₂O₃系融体ではAl₂O₃は酸性酸化物として挙動することが知られており、それに伴うフラックスの塩基度、また、サルファイドキャパシティの低下に起因すると考えられる。よって、CaO-Al₂O₃系フラックスによる脱硫はあまり期待できないと言える。

3.4 CaO-Al₂O₃-TiO₂系フラックスによる脱硫挙動

Al₂O₃およびTiO₂の単独添加では、添加量の増加により脱硫反応は抑制される結果となったが、複合添加により脱

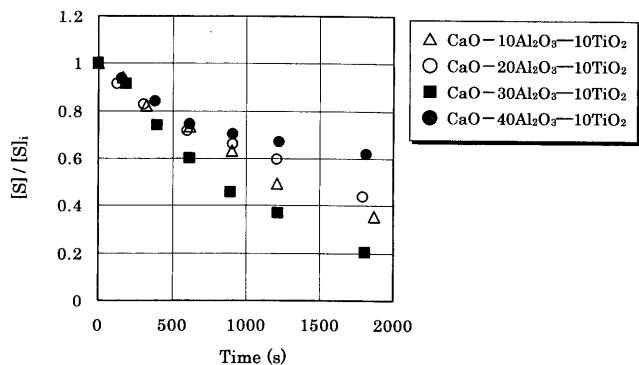


Fig. 6. Effect of amount of Al₂O₃ addition on the desulfurization behavior of hot metal by CaO-Al₂O₃-TiO₂ fluxes at 1400°C.

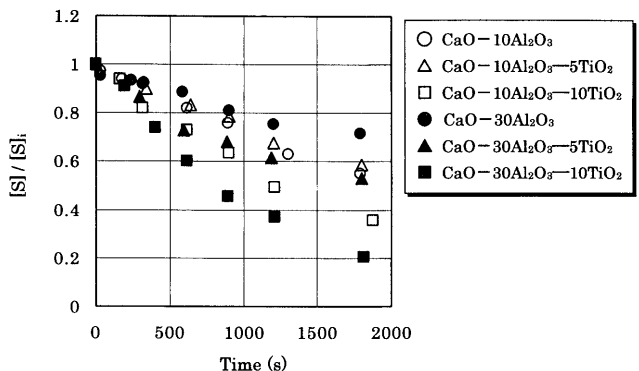


Fig. 7. Effect of amount of TiO₂ addition on the desulfurization behavior of hot metal by CaO-Al₂O₃-TiO₂ fluxes at 1400°C.

硫反応の促進が確認された。Fig. 6にTiO₂添加量を10mass%と固定した場合のAl₂O₃添加量の影響、Fig. 7にAl₂O₃添加量を10mass%あるいは30mass%と固定した場合のTiO₂添加量の影響を示す。Fig. 6からAl₂O₃添加量が30mass%の場合に脱硫反応が最も促進されることがわかる。また、Fig. 7からTiO₂添加量が10mass%の場合に脱硫反応が最も促進されており、Al₂O₃添加量が30mass%の場合にその傾向は顕著になることがわかる。Al₂O₃、TiO₂の添加量をこれ以上増加すると、脱硫速度の低下が認められたので、最適組成はCaO-30Al₂O₃-10TiO₂となる。ここで、CaO-30Al₂O₃-10TiO₂に関して、反応時は固液共存状態であり、CaO-Al₂O₃系フラックスの場合と比較して液相の粘性は低いことが予想されたので、フラックス中のSの拡散速度の増大があったと考えられる。なお、TiO₂添加の場合には、溶鉄中炭素によるTiO₂の還元がわずかに進行するため、30~45ppmのTiの溶解が見られた。

Fig. 8に固体石灰およびCaO-30Al₂O₃-10TiO₂による脱硫実験後のスラグ-溶鉄界面のEPMAによる分析結果を示す。なお、CaO-30Al₂O₃-10TiO₂フラックスによる実験後の試料はスラグとメタルの分離が容易であったため、界面近傍、すなわち、溶鉄と接触していたスラグ相のみを分析に用いた。CaO-30Al₂O₃-10TiO₂の場合、スラグ相は連続

CaO powder

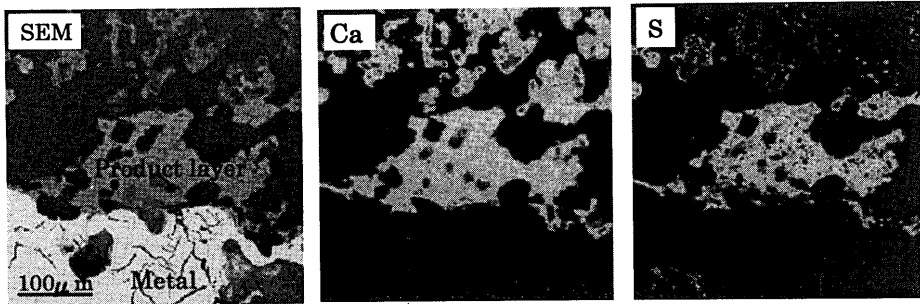
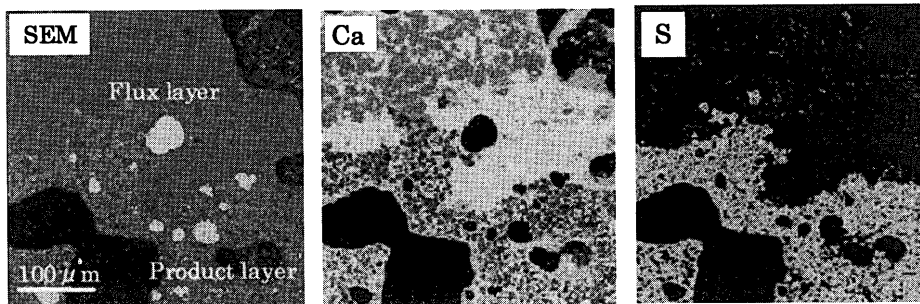
CaO-30Al₂O₃-10TiO₂

Fig. 8. EPMA mapping analysis images at the slag-metal interface after a run using CaO and CaO-30Al₂O₃-10TiO₂ fluxes at 1400°C.

化しており、溶融していたこと、また、反応生成物の量が全体的に多いことが認められる。Sは両方とも主に界面近傍に存在しているが、その周辺部分でもわずかに認められ、界面近傍のフラックスには流動性があったと考えられる。従って、フラックスの攪拌混合を強化し、反応界面積を増大させることにより、さらなる脱硫反応の促進が予想される。

3.5 溶鉄中へのArガス吹込みの影響

これまでの実験結果から、フラックス組成を制御することにより脱硫反応の促進が認められた。しかし、固体石灰による脱硫平衡から計算されるSの平衡濃度までは到達していないことから、未反応のCaOがフラックス中に多く存在すると考えられる。そこで、溶鉄へArガスを吹き込むことにより、溶鉄およびフラックスを攪拌して、CaOの利用効率の向上を図った。Fig. 9に固体石灰、CaO-30Al₂O₃-10TiO₂およびCaO-50CaF₂フラックスの実験結果を示す。Arガスの流量は50 Nml/minである。溶鉄の攪拌による影響とフラックスの攪拌による影響の大小は不明であるが、Arガス吹込みにより、脱硫速度はいずれの場合も増大することがわかる。また、CaO-30Al₂O₃-10TiO₂ではCaO-50CaF₂と同等の脱硫速度が得られており、実操業フラックスとして十分に期待される。

3.6 溶融フラックスによる脱硫挙動

CaO-30Al₂O₃-10TiO₂のように固液共存状態であっても、比較的粘性の低い液相が生成する場合は脱硫に有効であった。ここでは、固体フラックスとの比較を目的に、

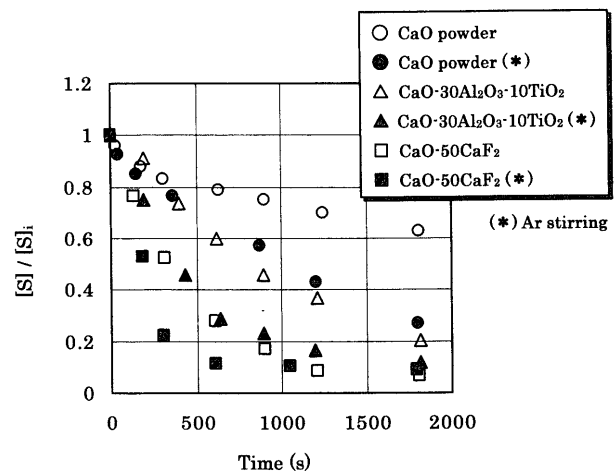


Fig. 9. Effect of Ar blowing into metal bath on the desulfurization behavior of hot metal by CaO-based fluxes at 1400°C.

1400°Cで完全に溶融するフラックスによる脱硫挙動を調べた。フラックスの基本組成としては、CaO-Al₂O₃系の共晶組成である54CaO-46Al₂O₃ (以後、Aslagと呼ぶ)とし、それに各種酸化物を添加したものをを用いた。脱硫実験を行う前にHot-thermocouple法により各フラックスの融点を測定した結果、MgO、SiO₂、BaOを6mass%添加した場合に1320~1340°Cの低融点であった。なお、3.4節で脱硫に効果的であったCaO-30Al₂O₃-10TiO₂の融点は1434°Cであった。よって、脱硫実験にはこれらの低融点フラックス組成となるように、あらかじめ予備溶製したものをを用いた。

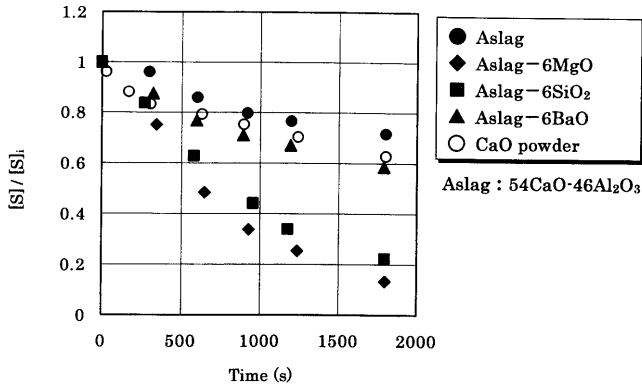


Fig. 10. Comparison of desulfurization behavior of hot metal by addition of various additives to Aslag powder at 1400°C.

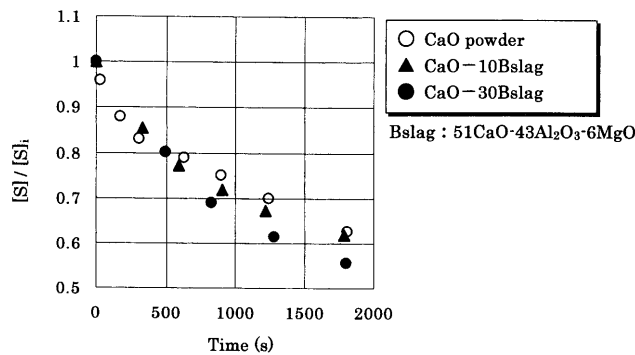


Fig. 11. Effect of amount of Bslag addition on the desulfurization behavior of hot metal by CaO-Bslag fluxes at 1400°C.

Fig.10に Aslag-6MO_x (M=Mg, Si, Ba)系フラックスの実験結果を示す。Aslagのみによる脱硫はあまり期待できないが、6mass%のMgOおよびSiO₂添加により、脱硫反応は促進されることがわかる。BaO添加に関しては、実験時の鉄試料採取の状況から、フラックスの粘性が非常に高いと推定されたので、それに伴うSの拡散速度の低下が原因で、固体石灰単味の場合と同等の脱硫速度であったと考えられる。

ところで、CaO-Al₂O₃-MgO系およびCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグのサルファイドキャパシティについて、日野ら⁴⁾はNCaO/NAI₂O₃比が一定の時、CaO-Al₂O₃系スラグの脱硫能は、MgOが混入するとやや増加するが、SiO₂が混入すると大幅に減少すると報告している。脱硫平衡によるSの到達濃度は、脱硫能の大きいフラックスを利用することで低い値を示すが、反応初期の脱硫速度では、MgOおよびSiO₂添加によりフラックスの融点降下、粘性低下に起因してフラックス中のSの拡散速度が増加して、脱硫速度が向上したと考えられる。

低融点で最も脱硫速度が大きかったAslag-6MgO（以後、Bslagと呼ぶ）を固体石灰に添加して脱硫反応の促進を試みたが、Fig.11に示すように、30mass%添加の場合にわずかに促進されるのみで、あまり効果的ではなかった。実験

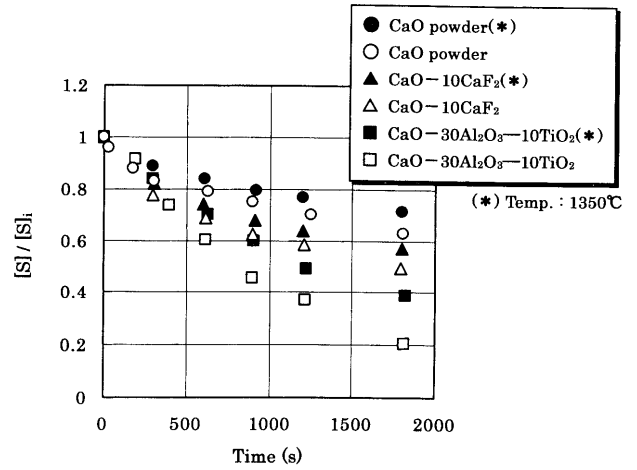


Fig. 12. Comparison of desulfurization behavior of hot metal by CaO-based fluxes at 1350°C and 1400°C.

中、液相の生成が確認されなかったことから、固体石灰のBslag中への溶解により、添加フラックスが固体化したためと考えられる。

3.7 CaO-CaF₂系に代わる脱硫フラックスの検討

実操業での脱硫処理は1300~1350°Cで行われているので、本研究での脱硫実験で最も有効であったフラックス組成、CaO-30Al₂O₃-10TiO₂に関して低温での脱硫挙動を調べた。各種フラックスを用いた場合の温度の影響をFig.12に示す。温度の低下に伴い、脱硫速度はいずれの場合も減少することが認められるが、1350°CにおいてもCaO-30Al₂O₃-10TiO₂は液相が生成しており、実操業の脱硫フラックス組成に最も近いCaO-10CaF₂と同等以上の脱硫速度が得られていることがわかる。

以上より、CaO-Al₂O₃-TiO₂系フラックスはCaO-CaF₂系フラックスに代わる環境規制を考慮した新たな脱硫剤として十分に期待できると言える。

4. 結言

CaF₂を用いない溶銑予備処理段階での高効率の脱硫フラックスの開発を目的として、CaOおよびそれに所定量の酸化物を添加した混合粉末を用いて、溶銑脱硫挙動に及ぼす各種要因の影響を調べ、CaO系フラックスの脱硫能の評価および効果的脱硫条件の選定を試みた。得られた結果は以下の通りである。

(1) CaO-CaF₂系において、CaF₂添加量の増加に伴い脱硫速度は増大し、50mass%添加で最大の脱硫速度が得られたことから、工業用フラックスにとって溶融性の高いことは重要である。

(2) 固体石灰にAl₂O₃およびNa₂CO₃を添加することにより、脱硫速度の向上が認められる。反応生成物は主に界面近傍に存在するため、フラックスの効果的な攪拌により、

さらなる脱硫反応の促進が期待される。

(3) CaO-Al₂O₃系において、Al₂O₃添加量の増加に伴いCaOの溶融は促進されるが、初期の脱硫速度および最終の脱流量は30mass%以上では低下する。

(4) CaO-Al₂O₃-TiO₂系は脱硫に有効であり、特にCaO-30Al₂O₃-10TiO₂は低温でも液相が生成するため、CaO-CaF₂系に代わる脱硫剤として十分に期待される。

(5) CaO-Al₂O₃系の溶融フラックスによる脱硫速度は遅いが、少量のMgO、SiO₂添加により脱硫反応は促進される。

文 献

- 1) Y.Kawai, K.Mori and Y.San-nomiya: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 29.
- 2) E.Takeuchi, M.Kishimoto, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 1704.
- 3) J.Choi, D.Kim and H.Lee: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 216.
- 4) M.Hino, S.Kitagawa and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 34.
- 5) K.Kimura, I.Kikuchi, S.Kodaira, Y.Komatsu, J.Fukumi and T.Toyada: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 105.
- 6) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 154.
- 7) Recommended Equilibrium Value of Steel-Making, Japan Society for Promotion of Science and Technology 19th Committee on Steelmaking, Tokyo, (1984), 49, 255, 256, 259, 260.
- 8) T.Sato, K.Nakashima and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 643.