

鉄鉱石の造粒に及ぼす添加水分量と濡れ性の影響

前田 敬之*・福元 千恵子*²・松村 俊秀*³・西岡 浩樹*・清水 正賢*

Effect of Adding Moisture and Wettability on Granulation of Iron Ore

Takayuki MAEDA, Chieko FUKUMOTO, Toshihide MATSUMURA, Koki NISHIOKA and Masakata SHIMIZU

Synopsis : As the fundamental study for determining the optimum moisture content for granulated particle, the contact angle between iron oxide and water was measured by the sessile drop method using reagent hematite samples that have different porosity and five kinds of iron ores. The granulation experiment was conducted by using five kinds of iron ores and the effects of adding moisture and wettability on the granulation property were investigated. The contact angle of reagent hematite sample and iron ore became large as the surface roughness becomes large. Therefore, the wettability between iron oxide and water greatly influenced the surface roughness of iron oxide. When iron ore with high wettability was used for nuclei particles, it can be granulated under all conditions in this study. On the other hand, when iron ore with low wettability was used for the nuclei particles, it was remained some fine iron ore particles without granulating. Therefore, when iron ore with low wettability was used for the nuclei particles, it was necessary to increase the adding moisture in order to improve the granulation property of fine particles. The fracture strength increased with decreasing the contact angle without regard to the kind of iron ore using for nuclei particles. Consequently, It was necessary to increase the adding moisture in order to improve the fracture strength.

Key words : contact angle; wettability; granulation; limonite iron ore; iron ore sinter.

1. 緒言

現在、良質の赤鉄鉱が減少し、赤鉄鉱より劣質で難焼結性原料である褐鉄鉱が増加している。褐鉄鉱は微粉比率が高く造粒性も悪い。さらに結晶水を多く含むため、焼結の際に亀裂を生じやすい等の欠点がある。しかしながら、褐鉄鉱は安価であるため、焼結鉄製造時に多量使用が可能であればコスト削減につながるものと考えられる。

ところで、粉鉄鉱を造粒して得られる擬似粒子構造には、バインダーとしての水と鉄鉱石の吸水性や濡れ性、水分量さらには鉄鉱石の表面形状が大きく影響し、また、擬似粒子の強度にも水と鉄鉱石の吸水性や濡れ性、水分量さらには鉄鉱石の表面形状が大きく影響することも知られている¹⁻¹⁵⁾。

そこで本研究では、まず微粉粒子と核粒子を擬似粒子化する際の最適水分を決定するための基礎研究として、鉄鉱石や副原料と水の濡れ性について調べる事を目的とし、試薬ヘマタイトを使用して気孔率を変化させた試料および銘柄の異なる5種類の鉄鉱石を用い、静滴法により酸化鉄と水との接触角を測定した。次に、5種類の鉄鉱石を用いて造粒実験を行ない、鉄鉱石の物理性状、特に鉄鉱石と水の濡れ性および添加水分量と造粒特性との関係を調べた。

2. 酸化鉄および鉄鉱石と水との接触角

2.1 試料および実験方法

静滴法による接触角の測定用試料は、まず、試薬ヘマタイトを直径約2 cm、高さ約1 cmのブリケットに加圧成形後、種々の温度で30分間焼成し、焼成温度と気孔率との関係を調べた。その結果をFig. 1に示す。この結果より、1370°C、1175°C、1115°C、1095°Cで焼成することにより、気孔率5%、10%、15%および20%の試料を作製した。ところで、鉄鉱石の表面は必ずしも平坦でスムーズではないので、接触角に及ぼす表面粗さの影響を調べた。表面粗さ

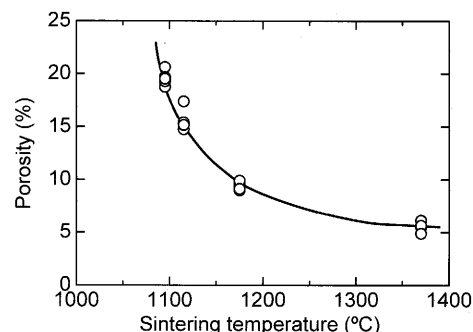


Fig. 1. Relationship between sintering temperature and porosity of samples.

原著論文：ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 4, pp. 477-484

平成18年3月16日受付 平成18年5月9日受理 (Received on Mar. 16, 2006; Accepted on May 9, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, No. 4, pp. 477-484)

* 九州大学大学院工学研究院 (Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

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

*3 (株) 神戸製鋼所 加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of iron ores (mass%).

Iron Ore	T·Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CW
A	67.7	1.17	1.19	0.84	0.01	1.50
B	63.3	0.10	3.28	1.88	0.04	3.06
F	68.6	0.56	1.08	0.57	-	0.48
J	59.3	0.12	4.75	0.81	0.03	8.52
K	57.3	0.05	5.46	2.66	0.36	8.10
L	61.9	0.33	3.15	1.96	0.03	5.53

の異なる試料を作製するために、焼成試料をエメリー紙の0番、3/0番、6/0番およびダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした試料を作製し、測定用試料とした。また、5種類のヘマタイト塊鉱石を直径約2cmあるいは2.5cm、高さ約1.0cmに切り出した試料を同様の処理を行なって測定用試料とした。使用した鉄鉱石の化学組成を、Table 1に示す。ここで、A鉱石、B鉱石、F鉱石は赤鉄鉱系、J鉱石、K鉱石、L鉱石は褐鉄鉱系の鉱石である。なお、L鉱石については接触角の測定は行っておらず、3章の造粒実験でのみ使用した。

接触角の測定は、ヘマタイト基盤上にマイクロピペットより蒸留水を0.1cc滴下し、滴下直後を0分として以後5分毎に20分まで写真撮影を行ない、得られた写真より接触角を測定した。また、試料の表面粗さをレーザ顕微鏡で測定し、接触角と表面粗さの関係を調べた。

2.2 結果および考察

Fig. 2, 3に結果の一例として、それぞれ気孔率5%および15%の試薬ヘマタイト試料の接触角の経時変化を示す。これらの図から分かるように、研磨方法に関係なく接触角は時間とともに小さくなるのが分かる。この傾向は、全ての試薬ヘマタイトおよび鉄鉱石試料で観察された。Fig. 2と3より、試料の気孔率が大きくなると時間の経過と共に水滴が試料中に浸透し、水滴を試料表面に保持できなくなることが分かる。気孔率15%の試料の研磨なし、0番研磨およびダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした試料は15分以内に浸透し、ここには示していないが、気孔率20%の全試料は10分以内に水滴が試料中に浸透した。また、研磨方法の違い、すなわち試料の表面粗さが異なると接触角も異なることも分かる。全体的な傾向としては、表面粗さが小さくなるに従って接触角が小さくなっていることが分かる。

Fig. 4は接触角と気孔率の関係の一例を示したもので、この図は試薬ヘマタイト試料の保持時間0分における接触角と気孔率の関係を示してある。

この図から、試薬ヘマタイト試料の時間0分における接触角は、気孔率10%、5%、15%、20%の順で接触角が小さくなっていることが分かる。また、上述したように、試料の気孔率が15%以上になると水滴が試料中に浸透し、水滴を試料表面に保持できなくなる。したがって、酸化鉄

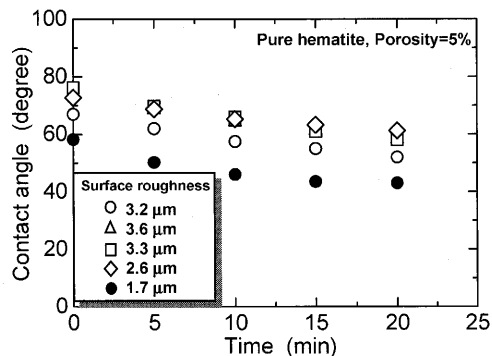


Fig. 2. Relationship between contact angle and time for pure hematite with 5% porosity.

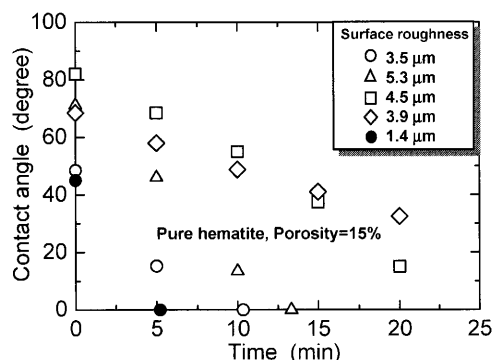


Fig. 3. Relationship between contact angle and time for pure hematite with 15% porosity.

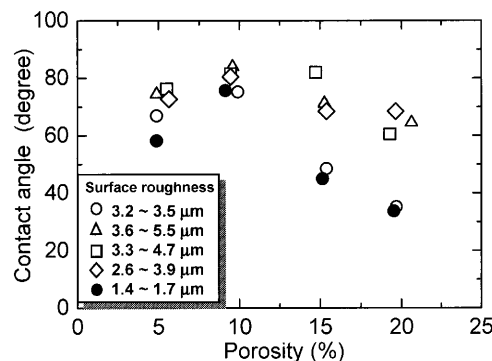


Fig. 4. Relationship between contact angle 0 minute of retention time and porosity for pure hematite.

と水との濡れ性に関しては、気孔率の影響が大きいことが分かる。

Fig. 5にレーザ顕微鏡で測定した表面粗さと保持時間0分の接触角の関係を示す。なお、気孔率20%の試料は気孔が多いために正確に表面粗さを測定することができなかった。この図から、気孔率に関係なく試料の表面粗さが粗くなるほど接触角は大きくなる傾向にあることが分かる。また、気孔率10%の試料の接触角が気孔率5%の試料のそれよりも大きくなっているのも、表面粗さの違いによるものと考えられる。したがって、試薬ヘマタイト試料の場合は、試料の表面粗さが大きくなるほど接触角は大きくなる傾向にあり、酸化鉄と水との接触角に関しては表面粗

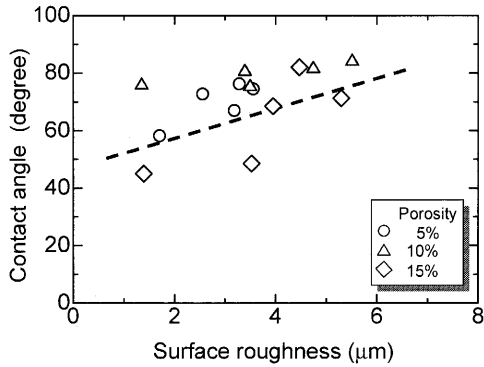


Fig. 5. Relationship between contact angle at 0 minute of retention time and surface roughness of pure hematite.

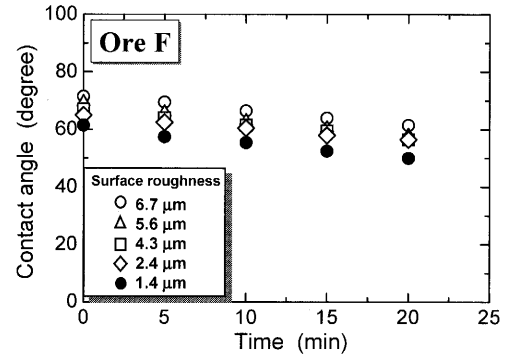


Fig. 8. Relationship between contact angle and time for iron ore F.

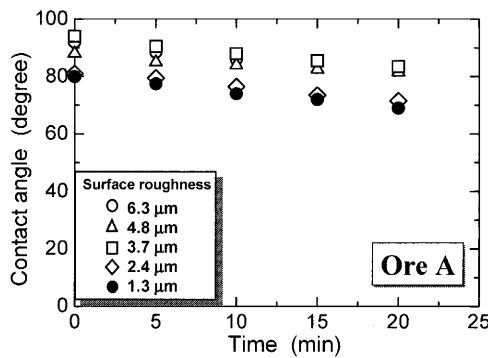


Fig. 6. Relationship between contact angle and time for iron ore A.

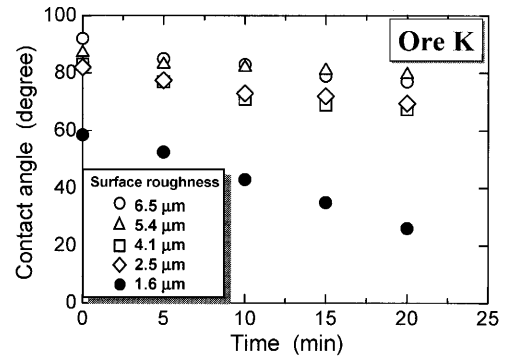


Fig. 9. Relationship between contact angle and time for iron ore K.

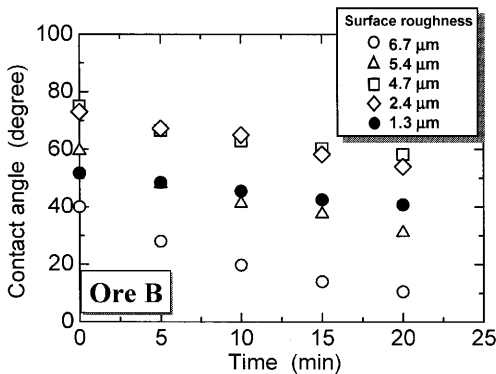


Fig. 7. Relationship between contact angle and time for iron ore B.

さが大きく影響することが分かった。

以上の試薬ヘマタイトを用いた実験結果より、酸化鉄と水との接触角に関しては気孔率だけでなく、酸化鉄の表面性状も大きく影響を及ぼすことが分かった。

Fig. 6~8は赤鉄鉱系鉱石（A鉱石、B鉱石、F鉱石）、Fig. 9は褐鉄鉱系鉱石（K鉱石）試料の接触角の経時変化を示したものである。なお、鉄鉱石Jの場合は、水滴を滴下した直後から試料中に水が浸透するため、接触角の測定ができなかった。

この結果から、鉄鉱石の銘柄によって接触角が大きく

異なり、鉄鉱石AとKの接触角が大きく、鉄鉱石FとBの接触角が小さいことが分かる。なお、本研究と測定方法は異なるが、従来の研究によるとヘマタイト鉱石と水との接触角は60~75°程度であると報告^{1,4)}されている。したがって、測定方法、鉱石銘柄の違いや表面性状の違い等を考慮に入れば、本研究で得られた保持時間0分の接触角の値は従来の結果と大きく変わらないものと考えられる。また、接触角と研磨方法、すなわち表面粗さとの関係は、鉄鉱石Bを除くと、全体的な傾向として表面粗さが小さくなるに従って接触角が小さくなっていることも分かる。そこで、試薬ヘマタイトの場合と同様に、レーザ顕微鏡で表面粗さを測定し、接触角との関係を調べた結果をFig.10に示す。

Fig.10の結果より表面粗さが大きくなるほど接触角は大きくなる傾向にあり、この傾向は鉄鉱石Bを除くと、鉱石の銘柄が異なっても同じ傾向が得られた。したがって、鉄鉱石の場合の表面粗さと接触角の関係は、試薬ヘマタイトの場合と同じである。

以上の結果から、試薬ヘマタイトおよび鉄鉱石の水との接触角は表面が粗くなるほど大きくなる傾向にあることが分かった。したがって、酸化鉄と水との接触角に関しては表面粗さが大きく影響することが分かった。

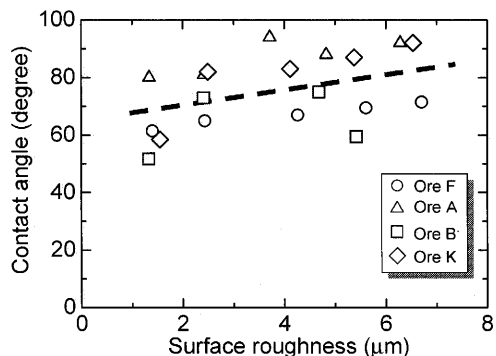


Fig. 10. Relationship between contact angle at 0 minute of retention time and surface roughness of iron ores.

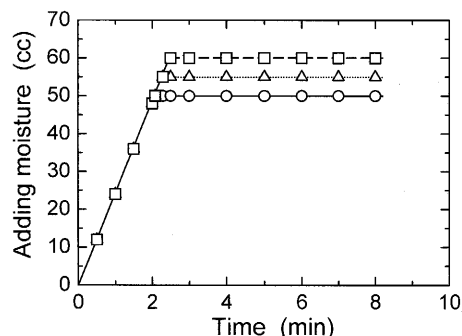


Fig. 11. Relationship between adding moisture and time during granulation experiment.

3. 鉄鉱石の造粒特性

造粒するためにバインダーとして水を使用しているので、鉄鉱石の造粒特性に対しては添加水分量及び鉄鉱石と水の濡れ性が影響するものと考えられる。さらに、2章で示したように、鉄鉱石の銘柄が異なると水との接触角も異なるので、接触角の異なる鉱石AとFを核粒子として、造粒実験を行った。なお、本研究では接触角が最も大きい鉱石Aを濡れ性の悪い鉱石、接触角が最も小さい鉱石Fを濡れ性の良好な鉱石と定義する。

3.1 試料および実験方法

試料としてはTable 1に示した赤鉄鉱系鉱石 (A 鉱石, B 鉱石, F 鉱石), 褐鉄鉱系鉱石 (K 鉱石, L 鉱石) の5種類を用いた。造粒実験にはA 鉱石およびF 鉱石の2~4mmを核粒子, 全ての鉱石の-0.15mmを微粉粒子とし, タイヤ型ペレタイザーを用いて造粒実験を行った。その時の回転数は20, 30, 40 rpm, 造粒時間は8分とした。なお, 核粒子と微粉粒子の混合比は, それらの体積比が一定になるように核粒子195 cc, 微粉粒子180 ccとした。さらに, 添加水分量も核粒子に対して体積比で一定になるように50, 55, 60 ccとした。添加方法は噴霧器を用いて3秒毎に試料に吹きつけた (一回につき約1.2 cc)。Fig.11に添加水分量と造粒時間の関係を示す。造粒時間中, 水分を添加している時間は2分から2分30秒で, その後は8分まで水分添加なしで造粒していることになる。造粒後の擬似粒子の評価法について様々な報告^{5,7-9,11,12)}がなされているが, 本研究では擬似粒子の評価を(1)および(2)式で行った。ここで, (1)式は擬似粒子(+4mm)中の付着微粉割合(A.R.)を示している。(2)式は核粒子に付着した微粉鉄鉱石の破壊強度(F.S.)を示しており, 次のようにして測定した。+4mmの擬似粒子1個を高さ50cmのところから落下させ, それが破壊するまでの落下回数を測定した。この操作を12個の擬似粒子について行い, 最大値と最小値を除いた10個の平均値を破壊強度と定義した。

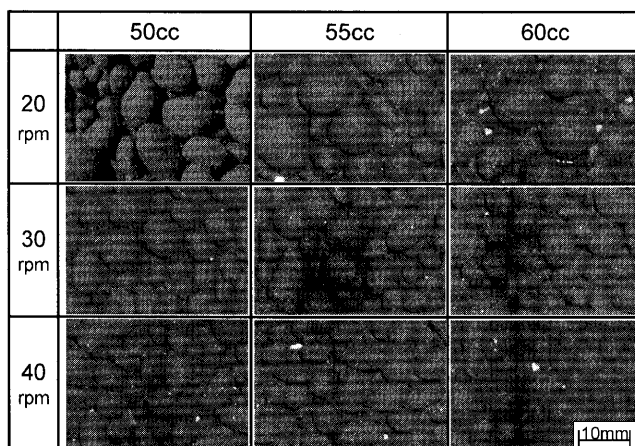


Fig. 12. Overall view of granulated particles (nuclei and fine particles: iron ore F).

$$A.R. = \frac{B}{A+B} \quad (一) \dots\dots\dots(1)$$

A : 乾燥後の擬似粒子(+4mm)中の核の体積(cm³)
 B : 乾燥後の擬似粒子(+4mm)中の粉の体積(cm³)

$$F.S. = \frac{\sum (i \times m_i)}{\sum m_i} \quad (\text{number}) \dots\dots\dots(2)$$

i : 落下させた回数
 m_i : i回目に壊れた擬似粒子の個数
 Σm_i : 10 (iの最少回数と最大回数時の試料を除くため)

3.2 結果および考察

付着微粉割合や破壊強度は添加水分量, 濡れ性, 吸水性, 脈石, 鉱石の表面性状や気孔率等の様々な要因に影響を受けるものと考えられる。全ての要因について実験することは不可能であるので, 本研究では主に添加水分量および接触角と付着粉割合や破壊強度の関係について調べた。

Fig.12は核粒子, 微粉粒子ともに赤鉄鉱系のF 鉱石を使用した場合, Fig.13は核粒子, 微粉粒子ともに赤鉄鉱系のA 鉱石を使用した場合の造粒実験後の造粒粒子を示したものである。

これらの図から, F 鉱石を使用した場合は本実験条件下

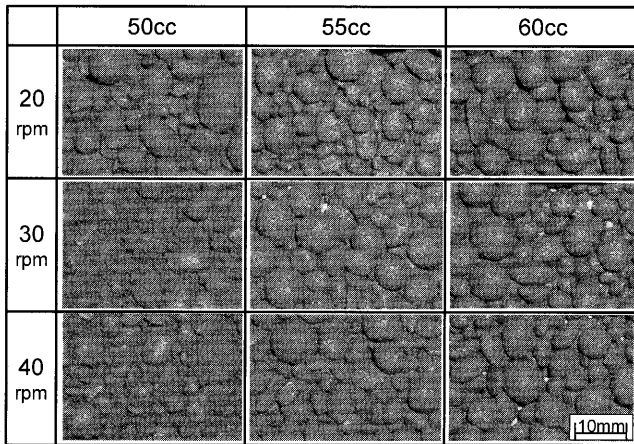


Fig. 13. Overall view of granulated particles (nuclei and fine particles: iron ore A).

では添加水分量および回転数に関係なくほぼ造粒できていることが分かる。また、添加水分量 60 cc (13.8 vol%) の場合は造粒粒子の表面に水分が一部染み出し、また擬似粒子同士が合体する傾向があった。添加水分量 50 cc (11.8 vol%) の場合は、造粒に寄与していない粉鉱石が擬似粒子の表面に存在していた。したがって、F 鉱石の造粒水分の最適値は 55 cc (12.8 vol%) 付近に存在するものと考えられる。一方、A 鉱石を使用した場合は、添加水分量 50 cc (11.8 vol%) の 30 および 40 rpm で一部微粉粒子が造粒されずに残っており、この鉱石の造粒水分の最適値は 60 cc (13.8 vol%) 付近に存在するものと考えられる。

このように同じ赤鉄鉱系の鉱石で最適水分値が異なる原因の一つとして、水との濡れ性の違いが考えられる。前述したように、F 鉱石と A 鉱石の水との接触角はそれぞれ 61.5° と 80.0° であり、この違いにより造粒特性も異なったものと考えられる。なお、本実験条件下では造粒特性に及ぼす回転数の影響は小さいものと考えられる。

Fig.14, 15 はそれぞれ微粉粒子に褐鉄鉱系の L 鉱石を使用し、核粒子に赤鉄鉱系の F 鉱石および A 鉱石を使用した場合の造粒実験後の造粒粒子を示したものである。

Fig.14 から分かるように、核粒子として水との濡れ性が良好である F 鉱石を使用した場合は全ての条件で造粒可能であり、添加水分量 60 cc (13.8 vol%) の場合は造粒粒子の表面に水分が一部染み出し、造粒水分の最適値は 55 cc (12.8 vol%) 付近に存在するものと考えられる。一方、Fig.15 から分かるように、水との濡れ性が悪い A 鉱石を使用した場合は添加水分量 50 cc (11.8 vol%) で一部微粉粒子が造粒されずに残っており、F 鉱石と同程度の造粒粒子を得るためには添加水分量を核粒子として F 鉱石を使用した場合よりも多くする必要があり、造粒水分の最適値は 60 cc (13.8 vol%) 付近に存在するものと考えられる。したがって、核粒子として鉱石 F を使用した場合は、微粉粒子の造粒性を改善するためには添加水分量を多くする必要が

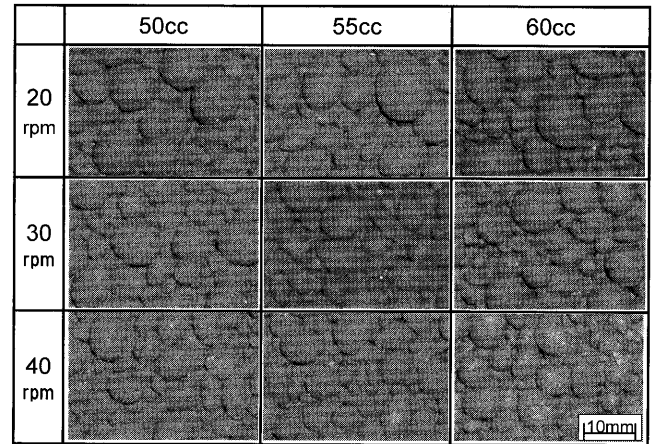


Fig. 14. Overall view of granulated particles (nuclei particles: iron ore F, fine particles: iron ore L).

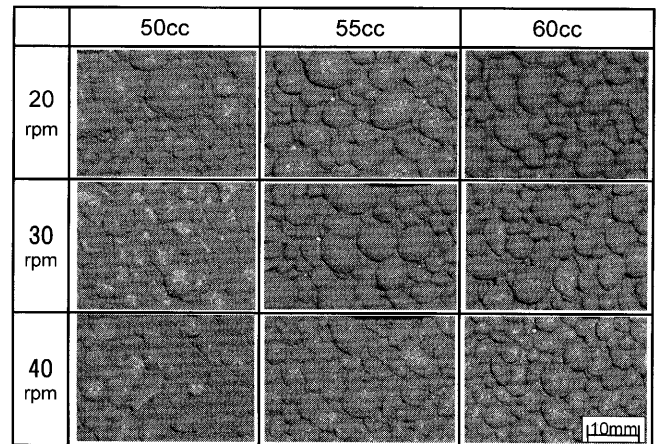


Fig. 15. Overall view of granulated particles (nuclei particles: iron ore A, fine particles: iron ore L).

ある。なお、この場合も造粒特性に及ぼす回転数の影響は小さいものと考えられる。

Fig.16, 17 に回転数が 30 rpm の場合の (1) 式で定義した付着微粉割合と添加水分量の間を示す。Fig.16 は核粒子として濡れ性の良好な F 鉱石を、Fig.17 は核粒子として濡れ性の悪い A 鉱石を使用した場合である。

Fig.16 より、濡れ性の良好な F 鉱石を核粒子として使用した場合は、添加水分量を増加するにつれて若干付着微粉割合も増加する程度で、水分添加量の影響が小さいことが分かる。Fig.17 より、濡れ性の悪い A 鉱石を核粒子として使用した場合は、図中一点鎖線で囲んだ微粉として A および L 鉱石を用いた場合を除くと、付着微粉割合に対する水分添加量の影響が小さいことが分かる。また、微粉として A および L 鉱石を用いた場合は水分添加量を増加させると他の鉱石と同等の付着微粉割合が得られることが分かる。したがって、核粒子として濡れ性の悪い A 鉱石を使用し、微粉鉱石として A および L 鉱石を用いた場合は、添加水分量が増加するにつれて造粒性も良好になることから造粒性に及ぼす添加水分量の影響は大きいものと考えられる。こ

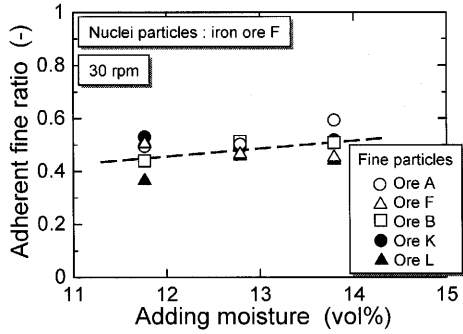


Fig. 16. Relationship between adherent fine ratio and adding moisture.

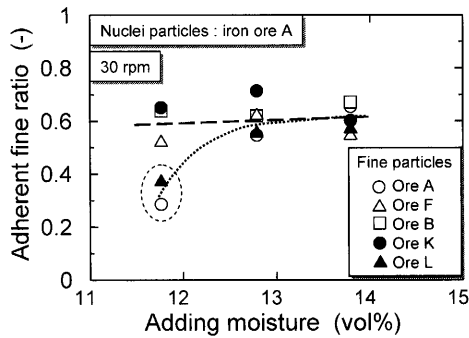


Fig. 17. Relationship between adherent fine ratio and adding moisture.

これらの図より全体的な傾向として、添加水分量が少ない場合は、微粉としてL鉱石およびA鉱石を使用した場合の造粒性が悪いが、添加水分量が増加するにつれて造粒性が改善され、鉱石間の差が小さくなる。

Fig.18, 19に回転数が30rpmの場合の(2)式で定義した破壊強度と添加水分量の関係を示す。

Fig.18より、F鉱石を核粒子として使用した場合は、微粉としてB鉱石、K鉱石を使用の方が破壊強度が大きく、F鉱石≧L鉱石>A鉱石の順に強度が弱くなり、A鉱石を使用した場合が最も強度が小さくなっていることが分かる。Fig.19より、A鉱石を核粒子として使用した場合は、微粉としてK鉱石を使用した場合が最も破壊強度が大きく、B鉱石>A鉱石>L鉱石>F鉱石の順に強度が弱くなり、F鉱石を使用した場合が最も強度が小さくなっていることが分かる。また、これらの図から、全体的傾向として添加水分量が増加すると破壊強度も大きくなり、核粒子として濡れ性の良好なF鉱石を使用した方が破壊強度も大きいことが分かる。なお、ここには示していないが、破壊強度と回転数の関係は、回転数が大きくなるにつれて破壊強度も大きくなる傾向にあった。

Fig.20, 21に回転数が30rpmの場合の破壊強度と各鉄鉱石の水との接触角との関係を示す。これらの図で縦軸は微粉鉱石の接触角を表している。本研究で測定した接触角から微粉鉱石の接触角を推測する方法がなかったため、これらの図の接触角は、表面粗さをもっとも小さい鉱石の保持

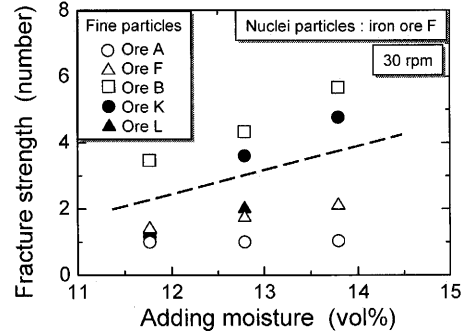


Fig. 18. Relationship between fracture strength and adding moisture.

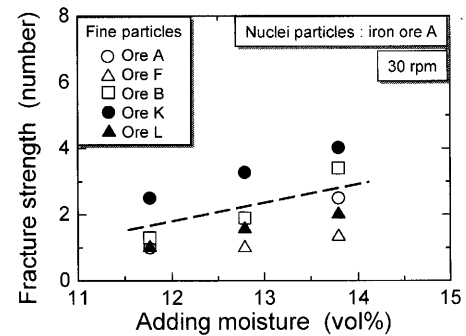


Fig. 19. Relationship between fracture strength and adding moisture.

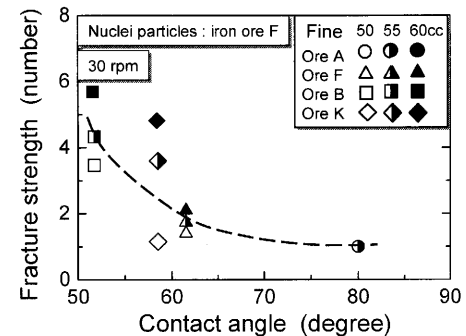


Fig. 20. Relationship between fracture strength and contact angle.

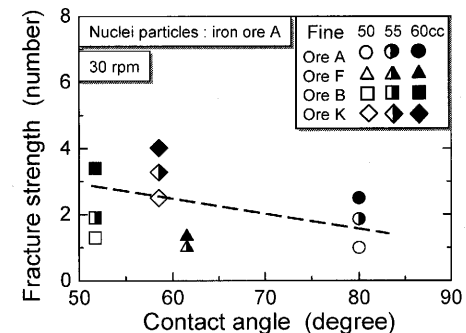


Fig. 21. Relationship between fracture strength and contact angle.

時間0分の場合の接触角を使用している。これらの図から、本実験条件下および使用した鉱石の範囲では、核粒子の鉱石種に関係なく水との接触角が小さくなるにつれて、すなわち水との濡れ性が良くなるに従って破壊強度も大きくなっていることが分かる。さらに、破壊強度を改善するためには、添加水分量を増加させればよいことも分かる。

ところで、液体と固体間の付着仕事¹⁶⁾は静滴法で測定した接触角を用いて、(3)式で計算することができる。

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \dots \dots \dots (3)$$

W_a : 付着仕事 (J/m²)

γ_{lv} : 液体の表面張力 (N/m)

θ : 接触角 (degree)

さらに、液体架橋の半径が粒径に比べて非常に小さい場合、液体架橋による粒子間の付着力^{17,18)}は(4)式で表すことができる。

$$F_c = -2 \pi \gamma_{lv} d_p \cos \theta \dots \dots \dots (4)$$

F_c : 付着力 (N)

d_p : 粒径 (m)

これらの式から、接触角が小さくなると逆に付着仕事および付着力は大きくなることを示している。したがって、これらのことが接触角が小さくなるにつれて破壊強度が大きくなった理由の一つと考えられる。

本研究で得られた結果より、核粒子として濡れ性の良好なF鉱石、微粉粒子としてB鉱石を使用した場合、付着微粉割合が良好で破壊強度が最も大きい擬似粒子が得られた。さらに、核粒子として濡れ性の良好なF鉱石、微粉粒子としてA鉱石を使用した場合、付着微粉割合は良好であるが破壊強度は最も小さい擬似粒子が得られた。一方、核粒子として濡れ性の悪いA鉱石、微粉粒子としてK鉱石を使用した場合、付着微粉割合が良好で破壊強度が最も大きい擬似粒子が得られた。さらに、核粒子として濡れ性の悪いA鉱石、微粉粒子としてL鉱石を使用した場合、付着微粉割合が最も悪く破壊強度も小さい擬似粒子が得られた。

4. 結言

試薬ヘマタイトを使用して気孔率を変化させた試料および銘柄の異なる5種類の鉄鉱石を用い、静滴法により酸化鉄と水との接触角を測定し、さらに鉄鉱石の物理性状、特に鉄鉱石と水との濡れ性および添加水分量と造粒特性との関係を調べ、以下のことが分かった。

(1) 試薬ヘマタイト試料の場合、試料の表面粗さが大きくなるほど接触角は大きくなる傾向がある。また、試

料の気孔率が15%以上になると水滴が試料中に浸透し、水滴を試料表面に保持できなくなる。したがって、酸化鉄と水との濡れ性に関しては、気孔率の影響も大きいことが分かった。鉄鉱石の場合も鉄鉱石Bを除くと試薬ヘマタイト試料の場合と同様に、表面粗さが大きくなるほど接触角は大きくなる傾向があった。

(2) 核粒子に水との濡れ性が良好であるF鉱石を使用した場合は全ての条件で造粒可能であるが、水との濡れ性が悪いA鉱石を使用した場合は一部微粉粒子が造粒されずに残り、F鉱石と同程度の造粒粒子を得るためには添加水分量をF鉱石を使用した場合よりも多くする必要がある。

(3) 核粒子の鉱石種に関係なく水との接触角が小さくなるにつれて、すなわち水との濡れ性が良くなるに従って破壊強度も大きくなる。また、破壊強度を改善するためには、添加水分量を増加させる必要がある。

(4) 本研究の実験条件下では、核粒子として濡れ性の良好なF鉱石、微粉粒子としてB鉱石を使用した場合、付着微粉割合が良好で破壊強度が最も大きい擬似粒子が得られた。一方、核粒子として濡れ性の悪いA鉱石、微粉粒子としてK鉱石を使用した場合、付着微粉割合が良好で破壊強度が最も大きい擬似粒子が得られた。

文 献

- 1) M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Suiyokwai-Shi*, **18** (1977), 561.
- 2) S.Sato, M.Yoshinaga, M.Ichidate and T.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2174.
- 3) Y.Hida, K.Ito, J.Okazaki, M.Sasaki and Y.Umezu: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2166.
- 4) S.M.Iveson, S.Holt and S.Biggs: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **166** (2000), 203.
- 5) M.Fujimoto, K.Sugawara, T.Furui and R.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), S48.
- 6) F.Ryou, M.Kawazu, K.Sugawara, T.Fujihara, M.Kagawa, A.Sacamura and S.Uno: *Seitetsu Kenkyu*, **288** (1976), 11979.
- 7) S.Tarumoto, F.Shimoshige, H.Ishii and T.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S759.
- 8) Y.Yamaoka, M.Nagano, S.Ozaki and K.Furukawa: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S674.
- 9) F.Aratani, T.Kodama and K.Nakanishi: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S717.
- 10) N.Sakamoto, Y.Iwata, H.Fukuyo and H.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S44.
- 11) R.Yamamoto, R.Nakashima, H.Taninaka, M.Hattori, O.Komatsu, M.Nagano and A.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S56.
- 12) T.Yamamoto and Y.Hida: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1054.
- 13) Y.Sassa, H.Ishii, S.Tarumoto and M.Kawano: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **59** (1988), 68.
- 14) Y.Sassa, H.Ishii, K.Tanaka and M.Hasegawa: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1096.
- 15) J.Okazaki and Y.Hida: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1085.
- 16) K.Nogi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 1.
- 17) R.H.Fisher: *J. Agric. Sci.*, **16** (1926), 492.
- 18) S.Sakashita: *Funtai Process Sekkei*, Kogyochosakai, Tokyo, (1999), 42.