

# 鉄スクラップ利用拡大のための溶鉄脱銅技術

## Removal of Copper from Molten Iron to Promote Utilization of Steel Scrap

松井 章敏 MATSUI Akitoshi JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員 (課長)  
内田 祐一 UCHIDA Yu-ichi 元 JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員 (副部長)・博士 (工学)  
高橋 幸雄 TAKAHASHI Yukio JFE スチール スチール研究所 製鋼研究部 主任研究員 (課長)

### 要旨

製鉄プロセスにおけるさらなる省エネルギーを実現するためには、鉄スクラップの利用推進が鍵となる。鉄スクラップの利用における大きな問題にトランプエレメントである銅の混入が挙げられる。本開発では、鉄スクラップ多量使用を念頭に置いた脱銅処理の工業化に資する知見を獲得することを目的に、溶鉄中の銅が優先的に硫化する性質を利用した硫化物系フラックスによる脱銅法について 10 kg 規模基礎実験および 3 t 規模パイロットプラント実験を行なった ( $\text{FeS}=2.6\sim 10.4 \text{ kg}/(\text{min}\cdot\text{t})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3=1.25\sim 5.00 \text{ kg}/(\text{min}\cdot\text{t})$  添加)。FeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 系フラックスを用いた溶鉄段階での脱銅処理により溶鉄中 Cu 濃度はおよそ 0.10 mass% 低減し、Cu 分配比は約 20 が得られた。鉄スクラップ中 Cu 濃度は将来 0.10 mass% 程度上昇すると予測されている。本研究の脱銅処理により鉄スクラップ中の Cu 濃度上昇影響を除外できる実用的な脱銅処理の可能性が確認された。

### Abstract:

In order to promote utilization of steel scrap procured in the market for iron-and steelmaking to achieve the minimum energy consumption, it is necessary to develop a practical method of Cu removal. In this study, Cu removal from hot metal by sulfidation of Cu was investigated in 10 kg-scale laboratory furnace and 3 t-pilot plant scale experiments using a combination of ferrous sulfide (FeS) and sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) as commercially-available fluxes. The reduction of Cu content in hot metal by the Cu removal method using FeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> flux was approximately 0.10 mass% and the Cu partition ratio between the slag and metal was 20. In the future, it is estimated that the Cu content in steel scrap will increase 0.10 mass%. It may be suggested that the increased Cu content in steel scrap can be eliminated by the sulfidation method as a feasible technique for Cu removal.

## 1. はじめに

高炉法による鉄鉱石からの製鉄と比較して、鉄スクラップを利用した製鉄は還元熱が不要なため、その省エネルギー効果は約 70%にも及ぶ。また、国内の鉄スクラップ発生量はスクラップ蓄積量にほぼ比例して増加している<sup>1)</sup>。製鉄プロセスの省エネルギー化と国内鉄源の再利用の双方の観点から、鉄スクラップの利用推進は重要な課題といえる。

鉄スクラップの利用に際して、トランプエレメントである銅の混入は主要な問題<sup>2)</sup>である。鉄スクラップ中の銅濃度に関して幾つかの調査や推算が報告されており<sup>3-6)</sup>、スクラップ中の銅濃度は 30 年後には現在の 1.5 倍に達する可能性がある<sup>3)</sup>とされている。したがって、鉄スクラップの利用推進には銅の除去技術の開発が必要である。

事前の機械的手段で分別できない銅を除去する方法として、固体状態での除去と溶鉄からの除去の 2 通りに大別で

きる。このうち、固体状態での除去<sup>7-9)</sup>は、スクラップ表面近傍に存在する銅しか除去できない。

一方、溶鉄からの除去については、混入するすべての銅に対処可能であること、既存の鉄鋼プロセスを応用できる可能性が高いことから、より実用的な手段と考えられる。ただし、いったん鉄中に取り込まれた銅を酸化精錬で除去することは熱力学的に困難である。そこで、酸化精錬以外の種々の原理で溶鉄から銅を除去することを目的とした研究が行なわれてきた<sup>10-13)</sup>が、その中でも、鉄中の銅が優先的に硫化する性質を利用した硫化物系フラックスによる脱銅法は比較的設計が容易であり、有望な方法と考えられる。硫化脱銅法の先行研究<sup>14-19)</sup>においては実験室規模で FeS を基本としたフラックスにアルカリ硫化物を添加している。しかし、アルカリ硫化物は反応性に富み、大気中の酸素や湿気と容易に反応するため、工業的規模で取り扱うのが困難である。

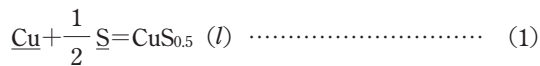
利用しうるアルカリ源としては炭酸塩が考えられ、中でも、炭酸ナトリウムは工業的にも多用されている。本開発では、ナトリウム源として炭酸ナトリウムを使用した FeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

2016 年 2 月 16 日受付

フラックスを用いた溶銑からの硫化脱銅法について、工業化に資する知見を獲得することを目的に、10 kg 規模実験による基礎検討と 3 t 規模のパイロットプラント実験を実施した。

## 2. 硫化脱銅の原理

溶銑中の銅の硫化反応は、溶銑中の銅および硫黄濃度が希薄であれば (1) 式で表される。



$$\Delta G^0 = -41\,980 + 50.1T \quad (\text{J/mol}) \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}}}{f_{\text{Cu}} [\% \text{Cu}] \times f_{\text{S}}^{1/2} [\% \text{S}]^{1/2}} \quad (3)$$

$$[\% \text{Cu}] = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}}}{f_{\text{Cu}} \times f_{\text{S}}^{1/2} [\% \text{S}]^{1/2} \times K_1} \quad (4)$$

ここで  $K_1$  は (1) 式の平衡定数<sup>15)</sup>、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$ 、 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$  はそれぞれスラグ中  $\text{CuS}_{0.5}$  のラウール基準の活量係数およびモル濃度、 $f_{\text{Cu}}$  および  $f_{\text{S}}$  はそれぞれ溶銑中の銅および硫黄のヘンリー基準の活量係数、 $[\% \text{Cu}]$  および  $[\% \text{S}]$  はそれぞれ溶銑中の銅および硫黄の質量濃度を表す。

(1) 式より、脱銅反応を促進させるための熱力学的条件として、溶銑中の銅の活量が高いこと、溶銑中の硫黄活量が高いこと、スラグ中 ( $\text{CuS}_{0.5}$ ) の活量が低いことが挙げられる。また (1) 式の反応は発熱反応であるため、低温ほど反応が促進される。溶銑中の炭素は銅および硫黄の活量係数を高めるため、高炭素・低温の溶銑段階で脱銅を行なうことが有利であると考えられる。プロセスフローの観点からも、溶銑段階での脱銅の後工程で溶銑脱硫を行なうのであれば、脱銅に有利な高硫黄条件を許容しうる可能性も考えられる。

## 3. 実験方法

既報<sup>20,21)</sup>にて 10 kg 規模および 3 t パイロットプラント規模の硫化脱銅実験を実施した。それぞれの主な実験条件を表 1 に示す。

試験炉内で高炭素溶銑を溶製し、所定の銅濃度および硫黄濃度となるよう調整した。十分なスラゲーマタル反応を確保するため、インペラを溶銑に浸漬して機械攪拌<sup>22)</sup>を与えつつ、上部から  $\text{FeS-Na}_2\text{CO}_3$  フラックスを連続的に添加して硫化脱銅処理を行なった。所定の時間間隔でメタルおよびスラグサンプルを採取して化学分析に供した。

表 1 実験条件 (a) 10 kg 規模, (b) 3 t 規模

Table 1 Experimental conditions of (a) 10 kg-scale and (b) 3 t-scale experiments

Experiment		(a)	(b)
Metal	Heat size (kg)	10	3 000
	Temperature (K)	1 507-1 677	1 452-1 723
	Initial [Cu] (mass%)	0.27-1.13	0.26-0.28
	Initial [S] (mass%)	0.070-0.300	0.005-0.021
Stirring device	Impeller blades	4	4
	Impeller width (mm)	50	175
	Impeller height (mm)	30	192
	Immersion depth (mm)	60	270
	Rotation speed (rpm)	600	140, 200
Flux	S Source	FeS	FeS
	Na Source	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Soda ash
Flux feeding rate	FeS (kg/(min·t))	2.6, 5.2, 10.4	5.2
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (kg/(min·t))	1.25, 2.5, 5.0	2.5

## 4. 実験結果

10 kg 規模および 3 t パイロットプラント規模実験における溶銑中銅濃度の変化挙動を図 1 に示す。0.27~0.31 mass% の銅濃度から、 $\text{FeS-Na}_2\text{CO}_3$  フラックス添加 ( $\text{FeS}=5.20 \text{ kg}/(\text{min} \cdot \text{t})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3=2.50 \text{ kg}/(\text{min} \cdot \text{t})$ ) により 0.18~0.20 mass% への低下が認められた。鋼材を鉄スクラップとして再利用する過程で銅が混入し、鋼材中の銅濃度が上昇するとされるが、一例として、形鋼では銅濃度が現状の 0.2 mass% 程度から、許容上限の 0.3 mass% 程度まで上昇するとの予想がある<sup>4)</sup>。本実験の結果は、 $\text{FeS-Na}_2\text{CO}_3$  フラックスによりこのような銅濃度の上昇分を除去する脱銅が行なえることを示しており、実用的な脱銅処理の可能性を与えるものである。

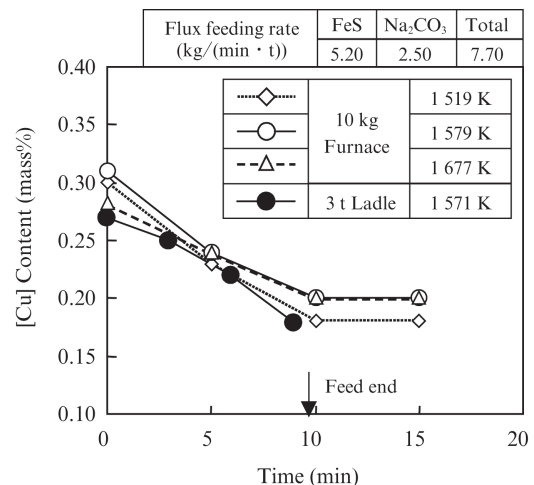


図 1 10 kg 規模および 3 t 規模実験における [Cu] 濃度変化  
Fig. 1 Change in [Cu] content in 10 kg and 3 t-scale experiments

図1の脱銅挙動に見られるように、フラックス投入中に脱銅が進行し、フラックス投入が終了すると脱銅が起こらなくなる事が分かる。FeS, Na<sub>2</sub>S, および脱銅生成物の Cu<sub>2</sub>S の融点は、それぞれ 1460 K, 1448 K, 1398 K であり<sup>23)</sup>、いずれも本研究の実験温度よりも低い。また、本実験のフラックスの初期配合組成に相当するモル比で 40% Na<sub>2</sub>S-60% FeS の二元系スラグの液相線温度は 973 K である<sup>23)</sup>。これらから、本実験では生成するスラグの融点が低く、フラックス投入と同時に速やかにスラグが形成されるため、脱銅の進行が速やかであると考えられる。すなわち今回の実験の範囲では、フラックス投入後には反応がほぼ完了して系が平衡に近い状態にあることが示唆される。

さらに、10 kg 規模実験において、1519 K および 1579 K での銅濃度の低下量は 1677 K のそれよりも大きい。銅の硫化反応が2節で述べたように低温ほど有利なことを反映しているといえる。

また、3 t 規模実験における処理後の銅濃度は、同程度の 1579 K の 10 kg 規模実験におけるそれよりも低位であった。

本実験の硫化脱銅処理においては、FeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> フラックスの投入に伴い、溶銑中の硫黄濃度が上昇する。図2に、図1で示したものと同一実験における溶銑中の硫黄濃度の変化を示す。いずれの温度においても、フラックスの投入に伴い溶銑中の硫黄濃度は上昇し、フラックス投入後は一定となった。また、10 kg 規模実験において、溶銑温度が高いほど、フラックス投入後の硫黄濃度は高くなった。

3 t 規模実験においては、FeS の添加速度は 10 kg 規模実験と同等であるにも関わらず、溶銑中の硫黄濃度の増加が大きい結果となった。図1において、3 t 規模実験で到達銅濃度が低位であったことも併せて考えると、3 t 規模実験においては、10 kg 規模実験よりも攪拌条件がより効果的であったために、FeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> フラックスからの溶銑への硫黄の溶解を促進した可能性が推定される。

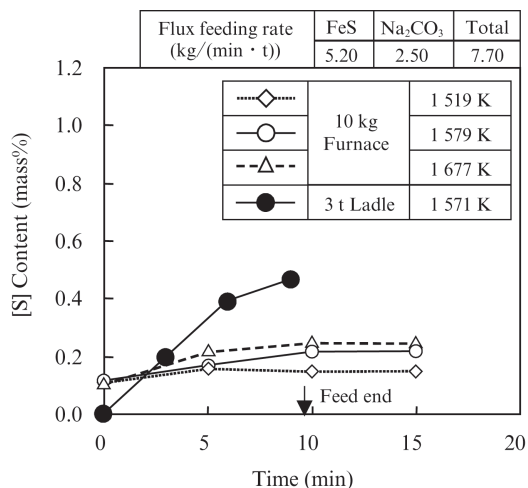


図2 10 kg 規模および 3 t 規模実験における [S] 濃度変化  
Fig. 2 Change in [S] content in 10 kg-and 3 t-scale experiments

## 5. 考察

本研究のスラグの代表的な X 線回折測定結果を図3に示す。非晶相の存在を示すブロードなピークの上に、Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> に由来する幾つかのピークが認められる<sup>24)</sup>。Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は Na<sub>2</sub>S と FeS の化学量論化合物ではないが、少なくとも本実験において Na-Fe-S を主要成分とする融体が形成され、スラグ試料を急冷した際に Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> が晶出したと考えられる。X 線回折結果には Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のピークもわずかに認められた。他の試料でも概ね同様の回折図形が得られた。Cu 化合物の回折ピークは、スラグ中の Cu 濃度が低いこともあり、いずれの試料でも確認されなかった。

本研究のスラグ系はこのように均一融体を形成すると考えられる。このため、Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>などの陽イオンと S<sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup>などの陰イオンからスラグが形成されていると考えることができるが、スラグ中の構成成分について便宜上、(1)式に表したような分子種を基に取り扱った。ここで、形成されたスラグの脱銅能を評価する指標の1つとして、(5)式に示すような、実験後のスラグ中の銅濃度 (Cu)<sub>f</sub> (mass%) と溶銑中の銅濃度 [Cu]<sub>f</sub> (mass%) の比である銅分配比 L<sub>Cu</sub> を用いる。

$$L_{Cu} = (Cu)_f / [Cu]_f \dots\dots\dots (5)$$

図4に L<sub>Cu</sub> の対数と実験後の溶銑中炭素濃度 [C]<sub>f</sub> (mass%) の関係を示す。図中のデータは、図中に表した溶銑中硫黄濃度の範囲で得られたものである。10 kg 規模実験において、L<sub>Cu</sub> は [C]<sub>f</sub> の増加に伴いだらかに増加した。溶銑中の炭素は溶銑中の銅の活量を高めるため、[C]<sub>f</sub> の上昇が脱銅反応の促進に寄与したことを反映している。Hui らは 1853 K において [Na<sub>2</sub>S-FeS] スラグによる溶銑および溶鉄からの脱銅を調査し、溶銑の場合に高い脱銅率を得ている<sup>25)</sup>。Matsuo は硫酸塩を用いた脱銅実験において、溶銑中炭素濃度の高いほど脱銅が促進されることを報告している<sup>26)</sup>。したがって、本研究を含め硫化脱銅反応に関して、一般的に

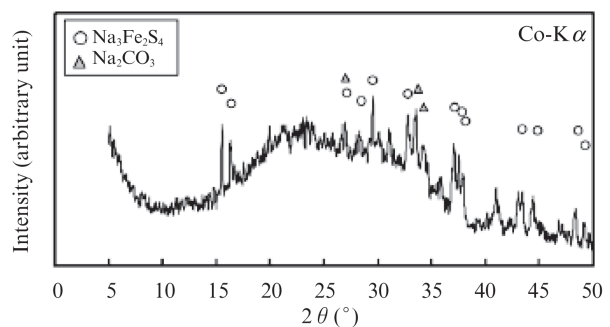


図3 実験後スラグの X 線回折結果の代表例 (10 kg 規模実験)  
Fig. 3 Typical results of X-ray diffraction pattern of slag after experiment (10 kg-scale)

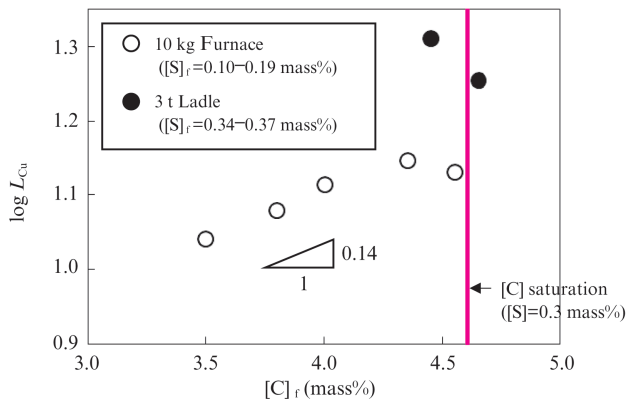


図4 脱Cu実験後の[C]濃度とCu分配比の関係

Fig. 4 Relationship between logarithm of Cu partition ratio and [C] content after Cu removal

炭素濃度を高くすることが脱銅の促進には有利といえる。

溶銑中炭素濃度が銅分配比に及ぼす影響を、成分の平衡関係を表す(3)式をもとに検討する。温度と溶銑中硫黄濃度が一定で、本研究のスラグ組成の範囲において $X_{\text{CuS}_{0.5}}$ がほぼスラグ中(CuS<sub>0.5</sub>)濃度に比例し、またスラグ中CuS<sub>0.5</sub>の活量係数 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$ は一定とするならば、(3)式は溶銑中炭素濃度の関数として次のように書き下すことができる。

$$\begin{aligned} \log L_{\text{Cu}} &= \log f_{\text{Cu}} + \frac{1}{2} \log f_{\text{S}} + A \\ &= \left( e_{\text{Cu}}^{\text{C}} + \frac{1}{2} e_{\text{S}}^{\text{C}} \right) [\% \text{C}] + A' \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

ここで、 $e_{\text{Cu}}^{\text{C}}$  および  $e_{\text{S}}^{\text{C}}$  はそれぞれ銅および硫黄に関する炭素の相互作用係数であり、 $A$  および  $A'$  は定数である。 $e_{\text{Cu}}^{\text{C}}$  および  $e_{\text{S}}^{\text{C}}$  は 1573 K においてそれぞれ 0.077 および 0.129 と見積もられるので<sup>27)</sup>、式(6)中の[%C]の乗数は0.141となる。0.141に相当する勾配を図4中に示したが、炭素濃度が3.5 mass%から4.3 mass%の範囲の実験データの傾きと近い。したがって、本実験における溶銑中炭素の影響は熱力学的な予想と合致しているといえる。

3 t 規模実験において高い銅分配比が得られた要因の1つに、溶銑中硫黄濃度が10 kg 規模実験と比較して高かったことが挙げられる。図5に $L_{\text{Cu}}$ と実験後の溶銑中硫黄濃度 $[\text{S}]_{\text{f}}$  (mass%)の関係を示す。図中のデータは、図中に表した溶銑温度の範囲で得られたものである。また、図5中には、Wangら<sup>17)</sup>により報告されている1673 KにおけるFeS-MS<sub>0.5</sub>系フラックス(M: Li, Na, K)における平衡実験値も併記した。

Na<sub>2</sub>S-FeS系スラグと溶銑間がほぼ平衡状態にあるとすると、溶銑中硫黄濃度の増加に伴いFeSの活量は増加し、脱銅反応に有利となると考えられる。10 kg 規模および3 t 規模の双方の本実験結果においても、脱銅処理後の溶銑中硫黄濃度の増加に伴い $L_{\text{Cu}}$ の増加が認められた。また、同一

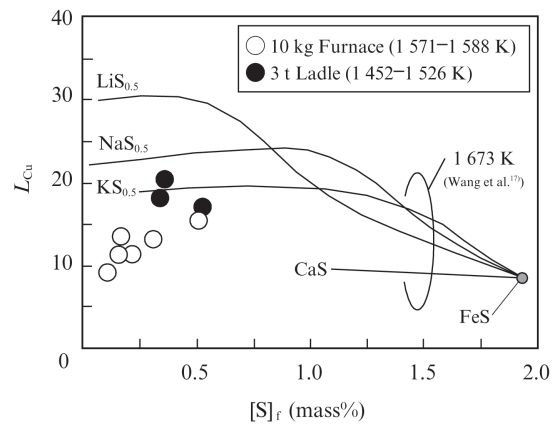


図5 脱Cu実験後の[S]濃度とCu分配比の関係

Fig. 5 Relationship between Cu partition ratio and [S] content after Cu removal

の溶銑中硫黄濃度において、10 kg 規模実験における $L_{\text{Cu}}$ よりも3 t 規模実験の $L_{\text{Cu}}$ が大きくなっているが、これは3 t 規模実験の溶銑温度が10 kg 規模実験よりも低かったことに起因するものである。

図5中のWangらによるNa<sub>2</sub>S-FeS系フラックスでの平衡 $L_{\text{Cu}}$ は、溶銑中硫黄濃度が0.37 mass%の条件でおよそ23程度である。本研究の3 t 規模実験で得られた $L_{\text{Cu}}$ は20程度であり、ほぼ平衡に近い値に到達していると考えられる。

炭素濃度が高く、比較的低温の溶銑段階において、工業的にも取扱いが比較的容易なFeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系フラックスを用いた硫化脱銅処理を施すことで、ほぼ平衡に近い脱銅能を確保することができ、実用的な脱銅処理の工業化に資する知見を獲得することができた。

## 6. おわりに

本稿では、製鉄プロセスにおける抜本的な省エネルギー化を実現するための技術課題の1つとしてトランプ元素である銅の除去に着目した研究を行なった。工業化のための知見を獲得することを目的とし、比較的に取扱いの容易なFeS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系フラックスを用いた硫化脱銅処理実験を10 kg 規模の実験室炉にて実施し、溶銑温度や溶銑成分の脱銅挙動に及ぼす影響を明らかとした。

さらに、3 t パイロットプラント規模へとスケールアップを図った結果、およそ0.10 mass%の脱銅量および、銅分配比=20とほぼ平衡に近い脱銅能を得ることができた。鉄スクラップ中Cu濃度は将来0.10 mass%の上昇が予測されている。本研究の脱銅処理により鉄スクラップ中のCu濃度上昇影響を除外できる実用的な硫化脱銅法の可能性を確認した。今後の本技術のさらなる開発・発展により、国内鉄スクラップの利用拡大、製鉄プロセスにおける省エネルギー化、地球環境保全への貢献を図っていく。



本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化技術戦略的開発/エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発/難利用鉄系スクラップの利用拡大のための先導的研究」に係る委託業務および、「省エネルギー革新技术開発事業/実用化開発/難利用鉄系スクラップの利用拡大のための研究開発」に係る助成事業の成果である。

## 参考文献

- 1) The Japan Ferrous Raw Materials Association. Iron and Steel Scrap, Domestic Supply and Demand. 2010.
- 2) Kajitani, T.; Wakoh, M.; Tokumitsu, N.; Ogibayashi, S.; Mizoguchi, S. Tetsu-to-Hagané. 1995, vol. 81, p. 185.
- 3) Daigo, I.; Fujimaki, D.; Matsuno, Y.; Adachi, Y. Tetsu-to-Hagané. 2005, vol. 91, p. 171.
- 4) 林誠一. 重要性を増す鉄スクラップ. 東京, 日鉄技術情報センター, 2005, p. 114.
- 5) Tekkokaiho. The Japan Iron and Steel Federation, 1995, no. 1659, p. 1.
- 6) Toi, A.; Sato, J.; Kanero, T. Tetsu-to-Hagané. 1997, vol. 83, p. 850.
- 7) Iwase, M.; Tokinori, K. Steel Res. 1991, vol. 62, p. 235.
- 8) Hartman, A.; DEN, L.; Davis, D. Ironmaking Steelmaking. 1994, vol. 21, p. 59.
- 9) Uchida, S.; Takemura, I.; Tokuda, M.; Osseo-Asare, K. ISIJ Int. 1996, vol. 36, p. 522.
- 10) Matsuo, T. Tetsu-to-Hagané. 1989, vol. 75, p. 82.
- 11) Hiraga, Y.; Hiramata, J.; Okimura, T.; Nakajima, Y. Fundamental Studies on Separation of Residual Elements from Steel Scraps-Interim Report. ISIJ. 1993, vol. 2, p. 17.
- 12) Ono, K.; Ichise, E.; Suzuki, R. O.; Hidani, T. Steel Res. 1995, vol. 66, p. 372.
- 13) Sasabe, M.; Sugiura, T. Project Report of Research Institute of C. I. T. 2008, p. 16.
- 14) Langenberg, F. C.; Lindsay, R. W.; Robertson, D. P. Blast Furnace and Steel Plant. 1955, vol. 43, p. 1142.
- 15) Imai, T.; Sano, N. Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 1988, vol. 28, p. 999.
- 16) Wang, C.; Nagasaka, T.; Hino, M.; Ban-ya, S. ISIJ Int. 1991, vol. 31, p. 1300.
- 17) Wang, C.; Nagasaka, T.; Hino, M.; Ban-ya, S. ISIJ Int. 1991, vol. 31, p. 1309.
- 18) Liu, X.; Jeffes, J. H. E. 5th Int. Iron and Steel Congress-Process Technology Proc. Washington, DC. 1986, vol. 6, p. 759.
- 19) Chen, X.; Nakashima, K.; Mori, K. CAMP-ISIJ. 1996, vol. 9, p. 684.
- 20) Uchida, Y.; Matsui, A.; Kishimoto, Y.; Miki, Y. Tetsu-to-Hagané. 2014, vol. 100, p. 55.
- 21) Takahashi, Y.; Nakase, K.; Kikuchi, N.; Uchida, Y.; Miki, Y. CAMP-ISIJ. 2012, vol. 25, p. 971.
- 22) Horiuchi, S.; Uddin, M. A.; Kato, Y.; Kikuchi, N. ISIJ Int. 2014, vol. 54, p. 82.
- 23) Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. Phase Diagram for Ceramists 1969 Supplement, Ohio, Amer. Ceram. Soc., 1969, p. 526.
- 24) Boller, H.; Blaha, H. Monatshefte für Chemie. 1983, vol. 114, p. 145.
- 25) Hui, K.; Jianjun, W.; Shangxing, G.; Li, Z.; Jie, L. High Temp. Mater. Process. 2009, vol. 28, p. 67.
- 26) Matsuo, T.; Fundamental Studies on Separation of Residual Elements from Steel Scraps-Interim Report. ISIJ. 1993, vol. 1, p. 19.
- 27) Hino, M.; Itoh, K., ed. Thermodynamic Data for Steelmaking. Sendai, Tohoku University Press, 2010.



松井 章敏



内田 祐一



高橋 幸雄