

解 説

研究会成果報告－1

鉄鋼スラグ中のフリーCaO 分析方法の標準化

Standardization of Analytical Methods of Free-CaO in Steel Slag

(株)コベルコ科研 高砂事業所
分析技術室 室長

乾 道春
Michiharu Inui

東京理科大学 工学部
工業化学科
嘱託教授

田中龍彦
Tatsuhiko Tanaka

(株)コベルコ科研 加古川事業所
分析室 スタッフ

織田正和
Masakazu Oda

1 はじめに

鉄鋼プロセスにおいて多量に生成する鉄鋼スラグの多くは、リサイクル材として有効に利用され、省資源や社会基盤形成の重要な役割を担っている。しかしながら、製鋼スラグについては、スラグ中に残留するフリーCaOに起因する膨張特性やアルカリ溶出特性により、製鋼スラグの利用先に大きな制約が生じている。製鋼スラグの利用拡大を一層推し進めるためには、鉄鋼スラグ協会、日本鉄鋼連盟などで取り組んできたスラグの利用技術だけではなく、利用しやすい製鋼スラグを作り込む技術を確立することが重要になってきている。これに対応するため、日本鉄鋼協会では生産技術部門直轄（分野横断）でスラグ技術検討WGを設立し、スラグの技術課題を抽出検討してきた。各社アンケート調査においてフリーCaOに関する懸念が多く示され、現状把握などを行った結果、スラグの膨張特性を支配し、かつアルカリ溶出の根幹となるスラグ中フリーCaOの分析技術の確立が急務との結論に至った。

そこで、鉄鋼スラグ中のフリーCaO分析方法を標準化し、スラグ供給元がスラグ中のフリーCaO定量値を正確に把握することで、含有率レベルに応じたりサイクル用途の細分化、エージング操業の効率化、製品品質の向上につながる。よって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、未滓化CaOおよび晶出CaOの分離分析技術を開発することを目的に、研究会を設立して活動を開始した。本稿は、鉄鋼スラグ中のフリーCaO分析方法に関する4年間（平成21～24年度）の研究会成果の一部をまとめたものである。

2 現行分析法の評価

2.1 鉄連統一法（暫定法）

1981年（昭和56年）、日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会・製鋼スラグ専門委員会によりまとめられた「製鋼スラグの安定性評価方法に関する試験報告書」¹⁾にフリーCaO分析試験鉄連統一法（暫定法）が記載されている。その試験方法として、エチレングリコール法（EG法）およびトリブromフェ

表1 製鋼スラグ中のフリーCaO分析方法（EG法：暫定法）

試料の調製・ひょう量	⇒	抽 出	⇒	ろ過分離	⇒	測 定
試料粒度	200 mesh 以下					
試料量	0.5 g					
抽出溶媒・量	エチレングリコール 20 mL					
抽出容器	100 mL 三角フラスコまたは相当品					
抽出温度	70 ℃					
抽出時間	30 分					
抽出液ろ過材	耐有機溶媒性フィルター（0.2 μm）またはろ紙（5 種 C）					
測定方法	原子吸光分析法					

ノール法 (TBP法) を対象として調査が実施された。フリーCaO暫定分析要領を定め、19社の参加を得て再現性試験が行われた結果、両方法ともに鉄連統一法として採用可能な分析方法であることが確認されている。試験結果を総合して決定されたEG法の分析条件を表1に、またその操作手順の概要を以下に示す。

- ①200 mesh以下に粉碎したスラグ試料0.5 gを100 mL三角フラスコにはかりとり、エチレングリコール20 mLを加え、70℃で30分間加熱かくはんする。
- ②その後、吸引ろ過し、抽出液中のCaを原子吸光分析法 (アセチレン・一酸化二窒素フレーム) により測定する。

2.2 暫定法による共同分析実験

研究会活動に先立ち行った「製鋼スラグ中のフリーCaO分析方法実態調査」の集計結果では、全ての事業所でEG法が採用されていることから、研究会ではEG法について検討した。分析精度の現状を把握するため、鉄鋼スラグ中フリーCaOの共同分析実験を行った。表2に示したスラグ (−0.074 mm 粉碎) を供試材に用い、チャック付アルミニウム製袋に入れた後、できる限り空気を抜き密封して配布した。分析は、各事業所で常用している方法で実施し、常用方法がない事業所は暫定法によった。分析は、独立に2回行った。共同分析実験結果を表3に示す。室間相対標準偏差 (変動係数) は20 % 以上となり、極めて悪い精度であった。

3 EG法の改良

3.1 分析値ばらつきの原因抽出

EG法における分析値のばらつき原因として、スラグ試料 (粒度、保管方法など)、エチレングリコール抽出条件 (容器、試料量対エチレングリコール量比、温度、時間、かくはんなど)、分離方法および測定方法などが考えられる。そこで、室

間精度の向上を目標に、EG法操作に起因する分析値のばらつきを調べ、それらに対する改良を試みた。

3.1.1 Ca化合物のエチレングリコールへの抽出挙動

CaO、Ca(OH)₂およびCaCO₃の純試薬を用いてエチレングリコールへの溶解率について、溶解時の温度と時間による影響を調べた。CaO試薬を用いた溶解率の結果では、溶解温度70℃以上、溶解時間60分間でCaOは100 %溶解できた。Ca(OH)₂試薬では、温度および時間の変化による溶解率の増減はみられず、エチレングリコールによって完全に溶解した。CaCO₃試薬では、温度と時間に比例して溶解率は増加したが、その値は小さく (0.1 %以下) 無視できた。

No. 4スラグ試料を用いて、試薬と同様の調査を行った。その結果、CaOの完全抽出には、70℃以上の温度と60分間の加熱時間が必要であった。しかし、この条件下では、スラグ中のCa(OH)₂の抽出は不完全であった。

ホットマグネチックスターラーを使用して加熱を行った場合、熱板上の温度分布により液温が変動しやすいので、温度制御が容易な温浴加熱が望ましい。手動かくはんは、スターラーかくはんに比べ温度変化による影響を受けやすいため、スターラーかくはんが望ましい。

3.1.2 分離方法の検討

抽出後、エチレングリコール抽出液と残さを分離するため

表3 暫定法による共同分析実験結果

試料	No. 2	No. 4	No. 6
事業所数	10	11	11
Ca 平均値 [% (質量分率)]	0.047	5.87	5.44
室間標準偏差 (%)	0.037	1.46	1.82
室間相対標準偏差 (%)	79.0	24.9	33.4

表2 鉄鋼スラグ共通試料の種類および化学成分

		% (質量分率)							
試料 No.	種類	T・Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO
2	溶銲予備処理スラグ	27.26	25.30	21.90	3.54	1.90	3.696	1.57	8.86
4	転炉スラグ(エージング前)	16.72	14.61	48.91	2.19	2.96	2.574	0.24	1.86
6	転炉スラグ(エージング後)	19.51	12.48	45.08	2.43	3.40	2.754	0.17	2.17
A	溶銲予備処理スラグ	27.93	20.96	24.73	3.73	2.69	4.258	1.15	8.23
B	転炉スラグ(エージング前)	21.30	13.14	41.00	2.65	5.78	2.298	0.45	3.21
C	転炉スラグ(エージング後)	16.86	12.56	48.98	1.66	3.37	2.814	0.10	1.49
A・S	転炉スラグ(エージング後)	17.7	9.9	39.1	2.0	10.6	2.5		3.9
B・S		17.6	13.1	45.6	3.6	4.8	1.7		5.7
C・S		—	15.5	40.5	9.3	4.8	—		—

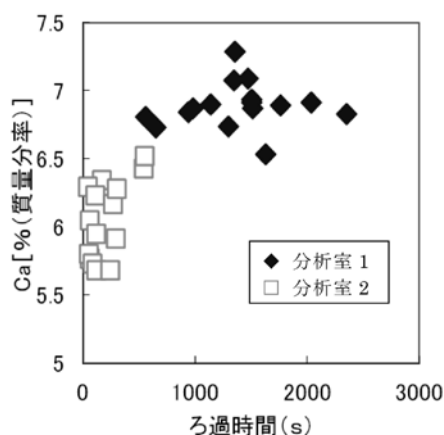


図1 ろ過時間とCa定量値との関係

に吸引ろ過が利用されるが、ろ過操作におけるろ紙孔径および抽出液温度が分析値ばらつきの原因になり得ることが考えられる。そこで、No. 4 スラグ試料を用い、抽出を70℃、30分間で行って検討した。ろ紙孔径の違い(5種Aと5種C)について調べたところ、5種Cが若干高いCa定量値を示したが有意差はなかった。また、抽出液温度が20℃(水冷有)と70℃(水冷無)によるろ過では、20℃のほうがわずかに高値を示した。

ろ過(エチレングリコール洗浄を含む。)に要する時間は分析室間で大きく異なり、長いろ過時間を要した分析室のCa定量値は高く、分析値のばらつきが小さい安定な結果が得られた(図1)。この結果は、エチレングリコール抽出時間が30分間と短いため、抽出されずに残っていたCa(OH)₂がろ過中に抽出されてくることを示唆している。そこで、ろ過時間を短く、かつ一定にすることにより、未抽出Ca(OH)₂に起因する分析値のばらつきが低減するか確認を行った。

まず、抽出液を、回転速度2500 rpmで5~60分間遠心分離した。遠心分離時間を変化させても、上澄み液中のCa定量値はほぼ一定であった。また、遠沈管からの分取位置によらずCa定量値は一定であった。

次に、シリンジフィルターろ過法について検討した。抽出液約3 mLを分取し、4種類の孔径フィルター(0.1, 0.2, 0.45, 1.0 μm)を用いてろ過した。ろ過の際、約3 mL中1 mLは洗浄用として廃棄し、残りをろ液に用いた。ろ液1 mLを分取し、測定液とした。シリンジフィルターの孔径の違いによらずCa定量値は一定であった。

分離方法による分析値のばらつき調査でCaの挙動が異なっていたことより、Caの形態は違う可能性がある。遠心分離法およびシリンジフィルターろ過法ではろ過時間の一定化が図られ、Ca定量値のばらつきを抑制することができた。シリンジフィルターろ過法のほうが作業時間は短く、かつ簡便

なため、分離方法にはシリンジフィルター(0.45 μm)ろ過法を採用した。

3.2 エチレングリコールによるCaO以外に由来するCa抽出成分

3.1.1の結果より、CaO以外にCa(OH)₂に由来するCaがエチレングリコールに抽出される可能性のあることがわかった。スラグ中に他のCa形態として、カルシウム・シリケート(2CaO・SiO₂)系、カルシウム・フェライト(2CaO・Fe₂O₃)系などのCa鉱物が存在する。そこで、Ca鉱物由来のCaが高値の原因とならないかを確認するため、エチレングリコール抽出液の定性分析およびエチレングリコール抽出前後の転炉スラグ試料の化合物状態分析を実施した。なお、1981年の報告書¹⁾には、これら鉱物中のCaはほとんど抽出されないと記述されている。

3.2.1 エチレングリコール抽出液の定性分析

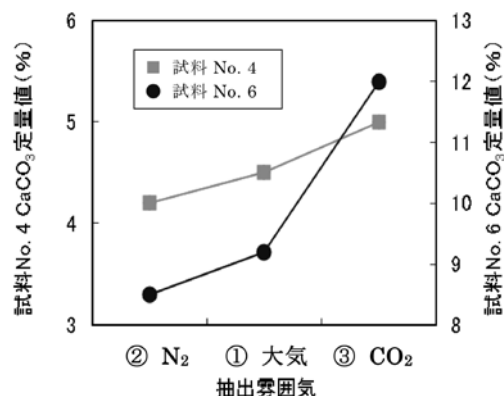
転炉スラグ試料(No. 4, No. 6)からエチレングリコールで抽出される0.01%(質量分率)以上の元素は、Ca、Mn、Fe、AlおよびSiであった。表2の各化学成分濃度(Fe、SiO₂、CaO、Al₂O₃、MnO)から抽出率を算出すると、CaO:20%、MnO:10%、Fe:1%、Al₂O₃:1%、SiO₂:1%未満が抽出されることになる。

3.2.2 エチレングリコール抽出前後の化合物状態分析

スラグ試料のエチレングリコール抽出前および抽出後の残さをX線回折測定した。抽出前後の結果を比較すると、抽出前に検出されたCa(OH)₂および(Ca_xFe_{1-x})O[CaOとCaFeO₂の中間位置に検出されたピークを示し、(Ca_xFe_{1-x})O≡CaOである。]は抽出後に消失した。これは、転炉スラグ中のCa(OH)₂および(Ca_xFe_{1-x})Oの全てがエチレングリコールに溶解したと考えられる。その他の化合物に顕著な変化は認められなかった。

3.2.3 スラグ中のCaCO₃量増加の原因

3.2.2のエチレングリコール抽出前後の比較で、抽出後にCaCO₃が増加していた。そこで、大気中のCO₂が影響する、すなわちエチレングリコール抽出時にCaCO₃が析出するか検証した。エージング前後の転炉スラグ試料(No. 4, No. 6)0.5 gにエチレングリコール25 mLを加え、大気、N₂またはCO₂中70℃で60分間抽出した。抽出後、孔径0.2 μmのフィルターでろ別し、残さは20 mLのエチレングリコールを用いて洗浄した。フィルター上の残さはN₂雰囲気内で保管し、残さ中のCO₂を容量法で測定した。また、残さの一部をX線回折法で同定した。


図2 エチレングリコール抽出残さ中のCaCO₃量と抽出雰囲気との関係

残さ中のCaCO₃定量結果を図2に示す。残さ中のCaCO₃濃度は、(N₂雰囲気) < (大気雰囲気) < (CO₂雰囲気)の順に高くなる傾向が認められた。原因として、スラグから溶出したCa²⁺が、雰囲気中のCO₂と反応して析出したと考えられる。したがって、CO₂影響によるCaOに由来するCaの低値傾向を避けるため、抽出中は三角フラスコに栓を取り付けることにした。

3.3 試料量対エチレングリコール量比

分析値のばらつきを抑えるためにはエチレングリコールでCa(OH)₂を完全に抽出すればよいことから、Ca(OH)₂を完全抽出できる条件を検討した。

エチレングリコール量を20 mL一定にして、エージング前の転炉スラグ試料 (No. 4) 量を0.05~0.50 gの範囲で100 mL共栓付三角フラスコにはかりとり、加熱かくはん (70 ℃、30分間) した後シリンジフィルターろ過し、抽出されたCaをICP発光分光分析法により測定した。結果を図3に示す。試料採取量が0.05~0.15 gではCa定量値はほぼ一定であったが、0.15 g以上の試料量ではCa定量値が減少したことから、暫定法 (試料0.5 g/エチレングリコール20 mL) ではCa(OH)₂に由来する未抽出Ca量変動し、分析値ばらつきの主因になると考えられる。

そこで、未抽出Ca成分としてCa(OH)₂に着目し、試料量/エチレングリコール量を変化させて抽出残さを回収し、残さ中のCa(OH)₂を熱重量測定法 (昇温速度: 10 ℃/min) により測定した。図4から明らかなように、0.25 g/10 mL (条件②) では、400 ℃付近でCa(OH)₂の熱分解が認められるが、0.1 g/25 mL (条件①) ではCa(OH)₂の熱分解は確認できず、抽出残さ中にCa(OH)₂は存在していないことがわかる。以上の結果から、試料0.1 gに対してエチレングリコール25 mLを採用することにした。

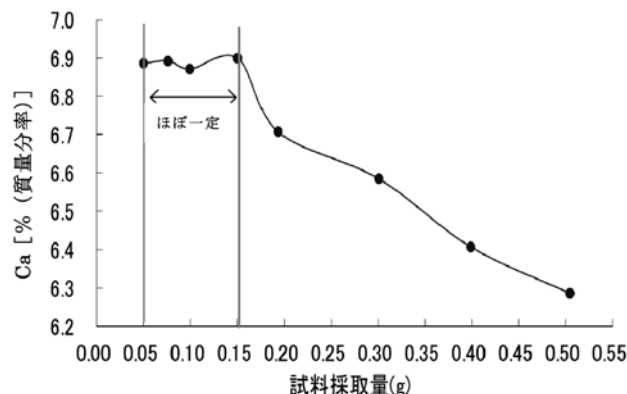


図3 採取試料量とCa定量値との関係

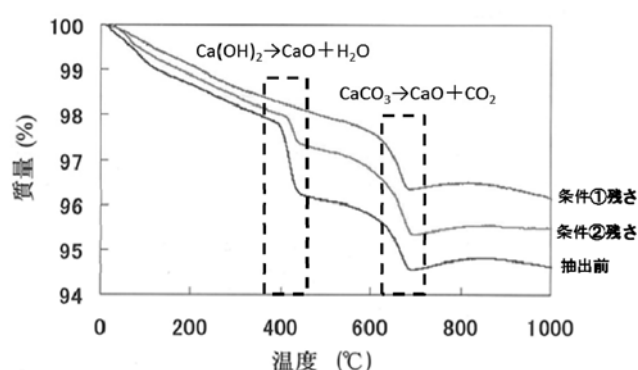


図4 エチレングリコール抽出残さの熱重量測定結果

3.4 試料の粉碎と保管

スラグ試料No. Bをディスク型振動ミル装置または乾式アトライター装置を用いて-0.074 mmに粉碎後、EG法でCaを測定したときの分析値のばらつきを調べた。抽出の温度および時間は70 ℃、60分間とした。その結果、ディスク型振動ミル粉碎に比べ乾式アトライター粉碎のほうが粒度の幅は広く、また粒度平均値もわずかに大きかった。試料粒度が不均一であれば、Ca定量値のばらつきが発生するおそれがある。以上より、乾式アトライター装置による粉碎は不均一になりやすいため除外し、均一粒度試料が得られるディスク型振動ミル装置による粉碎を採用した。

粉碎した試料は、室内に大気暴露下で放置またはチャック付アルミニウム製袋に封入して室内若しくはデシケーター内に保管した。保管したNo. Bスラグ試料についてEG法によりCaを測定し、その経時変化を調べた。その結果、室内に70日間放置した試料中のCa定量値は約70 %減少し、スラグの炭酸化が顕著であることがわかった。一方、アルミニウム製袋に封入した試料では、保管日数の経過とともにCa定量値は漸減し、100日後においても約3 %の減少に抑えられることがわかった。したがって、粉碎後のスラグはチャック付アルミニウ

表4 エチレングリコール抽出の最適操作条件

粉碎方法	ディスク型振動ミル粉碎
試料粒度	0.074 mm (200 mesh) 以下
試料量	0.1 g
抽出溶媒	エチレングリコール 25 mL
抽出容器	100 mL 共栓付三角フラスコ
抽出温度	(80±5) °C
抽出時間	60 分間
かくはん方法	マグネチックスターラー
抽出液ろ過方法	シリンジフィルター (0.45 μm) を用いるろ過
測定方法	ICP 発光分光分析法または原子吸光分析法

表5 改良法による共同分析実験結果

試 料	No. A	No. B	No. C
事業所数	20	33	33
Ca 平均値 [% (質量分率)]	0.058	3.18	7.73
室間標準偏差 (%)	0.048	0.44	0.91
室間相対標準偏差 (%)	82.7	13.7	11.7

表6 Ca(OH)₂回収率とCa(OH)₂測定およびMg(OH)₂熱分解の温度域

Ca(OH) ₂ : Mg(OH) ₂ (質量比)	Ca(OH) ₂ 回収率 (%)	Ca(OH) ₂ 測定温度域 (°C)	Mg(OH) ₂ 熱分解温度域 (°C)
9 : 1	93.9	368~450	275~331
8 : 2	97.9	366~450	276~340
6 : 4	107.7	368~446	271~348
4 : 6	93.9	368~450	271~355
2 : 8	105.1	375~426	268~371
1 : 9	91.7	373~421	267~370

μ製袋に封入して保管するのがよいが、サンプリング・粉碎後は速やかに分析することが望ましい。

3.5 改良法による共同分析実験

以上の結果から、最適化した操作条件を表4にまとめた。抽出温度は、70 °C以上であればスラグ中のCaOおよびCa(OH)₂を100 %抽出できるが、温浴の温度変動を考慮して(80±5) °Cに設定した。チャック付アルミニウム製袋に封入したスラグ試料を、表4の条件に基づく方法(改良法)を用いて共同分析した。得られた結果を表5に示す。これらの値には、ピペット類に起因する補正を施した。改良法により、Ca含有率が微量のNo. Aを除く試料で室間相対標準偏差を目標の10 %程度まで小さくすることができた。

4 Ca(OH)₂による補正方法の検討

改良法ではフリーCaOとともにCa(OH)₂もエチレングリコールに完全抽出されるため、フリーCaOを評価するにはCa(OH)₂量を補正する必要がある。そこで、エージング前後の転炉スラグ試料(No. 4、No. 6)を用いてCa(OH)₂定量方法の開発を試みた。具体的には、Ca(OH)₂の熱分解[→ CaO + H₂O]により生成するH₂Oを定量する間接方法を採用した。

まず、佐々木らの方法²⁾に従い、カールフィッシャー法によるCa(OH)₂の間接定量を試みた。カールフィッシャー法

では、スラグ試料を事前に加熱する温度(前処理温度)の設定が重要となる。前処理温度を検討したところ、350 °Cにすることで、他法(熱重量測定法、スキマー形示差熱天秤および光イオン化質量分析)での分析値とほぼ一致することがわかった。しかしながら、実際のスラグでは熱履歴および試料量によりCa(OH)₂の熱分解温度が変化することがある。カールフィッシャー法は試料ごとに臨機応変に前処理温度を設定することが困難であり、Ca(OH)₂の正確な定量のためには熱重量測定法が有利であることがわかった。

熱重量測定法は、加熱温度とそのときの重量変化のデータをとることが可能で、Ca(OH)₂に由来するH₂O挙動を追跡できる。Ca(OH)₂の熱分解温度付近でMg(OH)₂の熱分解が起こり、Ca(OH)₂定量に影響を与える可能性がある。そこで、Ca(OH)₂試薬とMg(OH)₂試薬を混合し、昇温速度5 °C/minでCa(OH)₂の回収率および測定温度を調べた。表6から明らかのように、Ca(OH)₂の回収率は90 %以上で、熱重量測定法によるCa(OH)₂定量は有効であった。Mg(OH)₂の熱分解開始温度は、Mg(OH)₂の混合比に関係なくほぼ一定であった。しかし、Mg(OH)₂の混合比が80 %以上になると、Mg(OH)₂の熱分解終了温度は370 °Cに達してCa(OH)₂の測定開始温度に近づくため、Ca(OH)₂定量の誤差要因となる。

表7 Ca(OH)₂に由来するH₂O定量結果への熱重量測定条件の影響

試料		不活性ガス(N ₂ またはAr) 雰囲気		大気雰囲気	
		5 ℃/min	10 ℃/min	5 ℃/min	10 ℃/min
No. A-S	H ₂ O[% (質量分率)]	2.10	2.08	1.57	—
	測定温度域 (℃)	366～413	382～431	386～424	—
No. B-S	H ₂ O[% (質量分率)]	1.83	1.85	1.07	1.05
	測定温度域 (℃)	373～407	374～407	382～431	395～430
No. C-S	H ₂ O[% (質量分率)]	1.29	1.37	1.00	—
	測定温度域 (℃)	390～421	398～437	421～436	—

次に、3種類の転炉エージングスラグを用いて熱重量測定条件を最適化した。試料量 (30 mg)、測定温度 (室温～600 ℃) およびガス流量 (200 mL/min) を固定し、雰囲気と昇温速度を変化させたときのCa(OH)₂に由来するH₂Oへの影響を調べた。得られた結果を表7に示す。雰囲気を不活性ガス (N₂またはAr) と大気で比較すると、大気下のほうがH₂O量は低値を示した。これは、Ca(OH)₂熱分解後にCaOの炭酸化が起こって重量が増加し、Ca(OH)₂重量減少は不十分となって低値を示したと考えられる。昇温速度 (5 ℃ /minまたは10 ℃ /min) によるCa(OH)₂量の変化は認められなかった。以上より、測定雰囲気は不活性ガスに限定し、昇温速度は5 ℃ /minまたは10 ℃ /minとした。

Ca(OH)₂熱分解温度前後になだらかな重量減少がみられ、スラグ試料によりCa(OH)₂熱分解温度は異なることがわかる。他の水和物などによるバックグラウンド補正の必要性があることから、エチレングリコール抽出残さを回収し、Ca(OH)₂除去後の重量変化を観察してバックグラウンド補正の有無を調べた。補正には次の二通りの方法を検討した。

- 補正①：エチレングリコール抽出前後の試料を熱重量測定し、抽出前の測定値から抽出後の測定値を差し引いて補正する。
- 補正②：2種類の試料のCa(OH)₂熱分解開始温度直前がX軸と平行になり、かつ他の水和物などの熱分解と重ならない350～370 ℃の傾きを算出し、元のピークに対して傾き分を補正する (図5)。

バックグラウンド補正の有無によるCa(OH)₂に由来するH₂Oの定量結果を表8に示す。バックグラウンド補正無しでは重量はなだらかに減少したが、補正①および補正②では減少は認められなかった。また、補正方法間に差は認められなかった。抽出残さの熱重量測定結果より、Ca(OH)₂のバックグラウンドである重量減少は室温～600 ℃で終始起っていることがわかる。

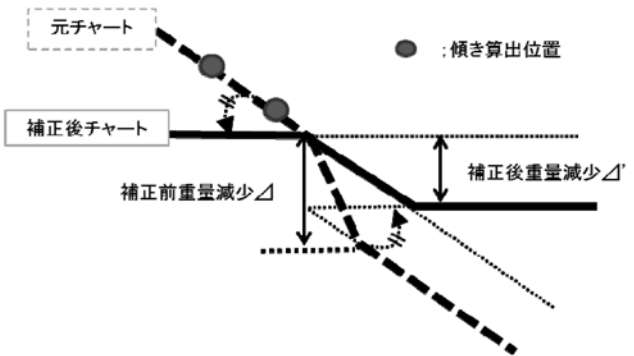


図5 バックグラウンド補正②の方法の概略図

表8 Ca(OH)₂に由来するH₂O熱重量測定バックグラウンド補正

試料	バックグラウンド 補正無	% (質量分率)	
		バックグラウンド補正有 補正①	補正②
No. A-S	1.47	0.84	0.84
No. B-S	0.76	0.37	0.34

5 おわりに

鉄鋼スラグ中のフリーCaOとCa(OH)₂を完全にエチレングリコール抽出できる条件を見出してその含量を精確に定量する方法を開発した。また、熱重量測定によりCa(OH)₂を定量する方法を開発し、両方法の定量値の差からフリーCaO量を求める推奨法を確立した (図6)。構築した推奨法を用いてフリーCaO量と水浸膨張試験値との相関について検討し、推奨法の有効性を明らかにした。紙数の都合で、後者に関する成果については割愛した。詳細については研究会最終報告書³⁾等を参照されたい。

研究会は、田中龍彦主査 (東京理科大)、乾道春副主査 (コベルコ科研)、上原伸夫 (宇都宮大)、江場宏美 (東京都市大)、小熊幸一 (千葉大)、渋谷雅美 (埼玉大)、柘植明 (産総研)、平井昭司 (東京都市大)、平出正孝 (名古屋大)、森田一樹 (東京

大)、相本道宏(新日鐵住金)、織田正和(コベルコ科研)、成田正尚(大同分析リサーチ)、半田章太郎(日鉄住金テクノロジー)、藤本京子(JFEスチール)、水上和実(新日鐵住金)、安原久雄(JFEスチール)によって構成された。鉄鋼スラグ協会スラグ技術検討WG 藪田和哉主査(JFEスチール)にはアドバイザーとしてご支援をいただいた。

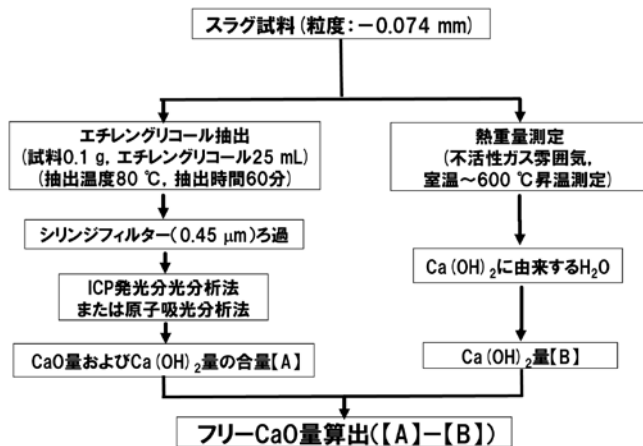


図6 鉄鋼スラグ中のフリーCaO分析方法(推奨法)

参考文献

- 1) 製鋼スラグの安定性評価方法に関する試験報告書, 日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会・製鋼スラグ専門委員会編, 日本鉄鋼連盟, 東京, (1981) 35.
- 2) 佐々木稔, 新井田有文, 大槻孝, 土屋桂, 長尾由一: 鉄と鋼, 6 (1982) 641.
- 3) 鉄鋼スラグ中フリーCaOのキャラクタリゼーション技術の標準化研究会最終報告書, 日本鉄鋼協会, 東京, (2013). [最終報告書は、田中龍彦 (ttanaka@ci.kagu.tus.ac.jp) から入手できる。]

(2014年4月28日受付)