

^{埼玉大学大学院} 理工学研究科 主任技師 Misa Kato

加藤美佐 ^{埼玉大学大学院} ^{理工学研究科}

^{玉大字大字院} 洗川雅美 ^{理工学研究科} 教授 Masami Shibukawa

先端技術研究所

新日鐵住金 (株) 解析科学研究部 相本道宏 主幹研究員 Michihiro Aimoto

し はじめに

製鉄の過程で年間1,000万トン以上の鉄鋼スラグが、副産 物として生産されている¹⁾。鉄鋼スラグは、有用なリサイク ル材料として、その約70%が路盤材やセメント原料として 使われ、それ以外にも肥料や海藻の生育基盤²⁾、土壌の改質 剤³⁾として広く利用されている。土木・路盤材として利用す る場合、精錬過程で投入され、スラグ中に残存した遊離酸化 カルシウム (フリーCaO) が環境中の水と反応して水酸化物 となるときに2倍近い体積膨張が起き、亀裂や路面隆起の原 因となることが知られている。一方、マグネシア系耐火物保 護などを目的に投入された酸化マグネシウムの残存物であ る遊離酸化マグネシウム (フリーMgO) も遅延型の水和膨張 を起こし⁴⁾、フリーCaOと同様に路面隆起等の原因となるこ とがわかっている。フリーCaOの定量法については、さまざ まな研究がなされ⁵⁻¹¹⁾、エチレングリコールでフリーCaOを 抽出した後、Ca量をICP-AES等で測定する方法が推奨法と して確立されている¹²⁾。一方、フリーMgOの定量法について も、これまでに硝酸アンモニウム水溶液を用いてスラグ中の フリーMgOを抽出し、EDTAによる滴定で定量する方法¹³⁾、 酢酸-酢酸メチル溶媒で抽出する方法¹⁴⁾、エチレングリコー ルとヨウ素によりスラグ中のフリーMgOを抽出し、ICP-AES で定量する方法¹⁵⁾、固体NMR¹⁶⁾やX線回折 (XRD) による定 量法、オートクレーブでスラグ中のMgOを水和処理してMg (OH)₂に変換後に熱重量分析法 (TG) で定量する方法¹⁴⁾ な どが提案されている。しかし、それぞれ、MgOと同時にMg (OH)₂など他のMg化学種が抽出される、測定に数日を要す る、MgOの水和反応が十分に行われないなど、さまざまな問

題点があり、鉄鋼スラグ中のフリーMgOを正確に定量でき る方法はいまだ開発されていない。そこで、日本鉄鋼協会で は研究会Ⅱ「鉄鋼スラグ中フリーMgO分析法の開発と標準 化」を立ち上げ、この問題の解決に取り組んだ。

これまでに報告されている上記の方法のうち、スラグ中の MgOを水和処理してMg (OH)₂に変換し、それをTGで定量し て間接的にフリーMgO含有量を求める方法は、水和反応を示 すMgOのみを定量できるという点で優れている。しかし、オー トクレーブを用いた水蒸気による方法では、数日を要しても水 和処理が不完全である。従って、迅速かつ完全にフリーMgOを Mg (OH)₂に変換する方法を見つけることが重要である。そこ で、硬質材の粉砕¹⁷⁾や乾燥¹⁸⁾、セメントの水和促進¹⁹²¹⁾などに 利用されているマイクロ波加熱処理に注目し、この技術を用い て100 ℃以上の高温水により水和処理を行い、TGを組み合わ せて、鉄鋼スラグ中のフリーMgOを定量する方法を開発し、合 成スラグと実試料のスラグ中のフリーMgOを定量した²²⁾。

一方、鉄鋼スラグ中のフリーMgOは、フリーCaOと同様 に、FeO、MnOなどの二価金属酸化物が固溶しやすく、マグ ネシア相固溶体を形成することが多い。マグネシア相固溶体 では純粋なMgOと比べて水和反応性が低下する。そこで、マ グネシア相固溶体Mg_{1x}Fe_xO(0 < x < 1)を合成して、固溶度 と格子定数の関係を調べ、XRDの結果から固溶体中のMgO を分析した²³⁾。また、鉄鋼スラグ中のMg化学種分析に、ア モルファス状態の分析が可能なX線吸収微細構造分光法 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)の利用を試みた。

この他、ヨウ素-エタノール溶液及びクエン酸溶液を用いた フリーMgO抽出法や固体NMRなどについても検討した。本 稿では、このうち、マイクロ波加熱水和処理/熱重量分析、マ グネシア相固溶体のXRDによる分析、XAFSを利用したMg化 学種分析を中心に、4年間に渡る研究成果について報告する。

マイクロ波加熱水和処理/ 熱重量分析によるフリーMgOの分析

2.1 マイクロ波加熱水和処理法の確立

鉄鋼スラグ中のフリーMgOを完全に水和する方法とし て、マイクロ波加熱を検討した。まず、純度99.9%の試薬の MgOに純水を加え、200℃、30分の条件でマイクロ波加熱 処理を行ったところ、MgOが完全にMg(OH)₂に変換され ることが、XRDパターンより明らかとなった。このことか ら、スラグ中のフリーMgOについても同様の水和反応が期 待できると考え、マイクロ波加熱による水和処理を行うこ ととした。Fig.1に、220℃、80分の条件でマイクロ波(出力 500W)加熱水和処理を行った後の合成スラグAのTG曲線 を、水和処理前のものと比較して示す。すべての試料におい て観察される400℃と650℃付近の重量減少は、それぞれCa (OH)₂とCaCO₃の熱分解によるものである。水和処理後のス ラグでは、350℃付近にフリーMgOの水和により生じたMg (OH)₂の熱分解に由来する重量減少が見られる。

また、空気中で水和処理を行った場合のTG曲線(b)では、 650℃付近のCaCO₃の重量減少量も増加している。これは、ス ラグ中のCaOがCO₂と反応してCaCO₃が生成したことを示し ている。このことは、フリーMgOのMgCO₃への変換も起こり うることを示唆している。MgCO₃の熱分解は多段階であり、 Mg(OH)₂とMgCO₃が混在すると連続的でなだらかな重量減 少を示すため^{24,25)}、TGによるMg(OH)₂の定量が困難となる。 そのため、水和処理では脱気水を使用し、マイクロ波加熱水



Fig.1 TG curves for slag A: (a) raw,(b) hydrated in air, and (c) hydrated in N₂. Heating rate : 10 °C min⁻¹. (Reproduced with permission from Fig.2 in reference 22.)

和処理や水和処理後のスラグの乾燥を窒素雰囲気下で行い、 MgCO₃の生成を抑えることとした。その結果、TG曲線(c)の ように、CaCO₃の重量減少量が減り、Mg(OH)₂の重量減少 量が増加した。すなわち、窒素雰囲気下で操作を行うことによ り、フリーMgOのMgCO₃への変換を抑制することができた。

さらに、鉄鋼スラグ中のフリーMgOの水和に及ぼすマイ クロ波加熱温度および加熱時間の影響について調査し、最適 条件を求めた。その結果、水和処理条件はスラグ1gに脱気 水10 mLを加え、220 ℃、80 分のマイクロ波加熱を行うこと とした。試薬のMgOは、200 ℃、30 分のマイクロ波加熱条件 で完全にMg (OH)₂に変換されたが、スラグ中のフリーMgO では、より高温かつ長時間の加熱条件が必要であることがわ かった。これは、鉄鋼スラグには様々な金属化合物や固溶体 が混在し、複雑な構造をとっているため、フリーMgOの水和 が純粋なMgOのように容易ではないことを示している。

2.2 マイクロ波加熱水和処理前後のスラグの分析2.2.1 TG

2.1で得た条件に従い、6種類のスラグに対してマイクロ波 加熱水和処理を行い、TGでフリーMgOを定量した。Fig.2に 合成スラグC_tと実試料スラグS1の水和処理前後のTG曲線の 例を示す。未処理のスラグは、スラグ表面の付着水を除くため 105 ℃で2 時間乾燥したのち、TGを行った。 いずれのスラグに おいても、水和処理後に350 ℃付近のMg (OH)2の熱分解によ る重量減少量の増加が確認でき、マイクロ波加熱水和処理に よりスラグ中のフリーMgOがMg (OH)。に変換されたことが わかる。また、水和処理の前後でCaCO3含有量に大きな変化 は見られなかったことより、フリーMgOからMgCO3への変換 は起こっておらず、フリーMgOの定量値に対するMgCO3の影 響はないと考えられる。Fig.2 (b) に見られるように、実試料の TG曲線では温度範囲すべてにおいて連続的な重量減少が観察 された。そのため、Mg (OH)2の重量減少について、補正を行っ た。Table1に6種類のスラグについて得られた、フリーMgOの 定量値C_{fMg0}を示す。A、B、Cは合成スラグであり、S1は通常 エージング処理を行った転炉スラグであり、S2はS1をさらに 加圧状態で水蒸気処理(強制エージング)したものである。こ れらのスラグはCaO 30~40%、SiO₂ 20~30%、FeとAl₂O₃を それぞれ10%前後含んでいる。Table1に示したように、繰り返 し精度よく定量できたことより、マイクロ波加熱水和処理/熱 重量分析法がスラグ中のフリーMgOの定量法として有効であ ることが示された。この方法の分析手順をFig.3にまとめる。

2.2.2 XRD

マイクロ波加熱処理による、鉄鋼スラグ中のフリーMgO の変化を確かめるために、未処理のスラグ、マイクロ波加熱



Fig.2 TG curves of thermal decomposition of a synthetic slag and an actual product before and after microwave assisted hydration in N₂. (a) slag C_t(b) slag S1. Heating rate : 10 °C /min. The solid and broken lines are the TG curves of the raw and hydrated slag samples, respectively. The arrow represents the mass loss due to the thermal decomposition of Mg(OH)₂. (Reproduced with permission from Fig.5 in reference 22.)



Fig.3 Procedure for determination of f-MgO in a steelmaking slag sample by microwave-assistedhydration/TG. (Reproduced with permission from Fig.6 in reference 22.)

Table1	Quantification results of f-MgO in steelmaking slag samples
	(n=3) .
	$(D_{result},result)$

alaa	Cf-MgO	
siag	%	
А	4.58 ± 0.36	
В	1.03 ± 0.04	
$\mathbf{C}_{\mathbf{f}}$	1.02 ± 0.05	
\mathbf{C}	0.86 ± 0.06	
$\mathbf{S1}$	0.36 ± 0.04	
$\mathbf{S2}$	0.17 ± 0.03	

水和処理後のスラグ、さらにTG後のマイクロ波加熱水和処 理スラグについてXRDで分析した。Fig.4に合成スラグAに ついての分析結果を示す。鉄鋼スラグは、さまざまな固溶体 や化合物から構成されるため、XRDのパターンは非常に複雑 である。MgOおよびMg (OH)₂の回折ピークについて調べ てみると、次のことが観察された。

(1) 水和処理により 43 °付近のMgOのピークが消え、18 °と
 38 °付近のMg (OH)₂のピークが現れる

(2) 水和処理後にTGをおこなったスラグでは、18°と38°付近のMg (OH)2のピークが消えて、再び43°付近にMgOの ピークが現れる

これらは、マイクロ波加熱処理によりスラグ中のフリーMgO がMg (OH)₂に変換され、TGにおける熱分解によりMg (OH)₂が再びMgOになったことを明確に示している。XRD を用いてスラグ中のフリーMgOやMg (OH)₂の定性分析は可 能であるが、多くの成分の共存により複雑なパターンとなっ ていること、および目的のピークが小さくノイズとの差を見



Fig.4 The XRD patterns of a raw slag (a) a slag treated by microwave assisted hydration (b), and a slag sample submitted to TG after microwave assisted hydration (c). Sample: slag A.

Table 2	The concentrations of Mg and Ca in the filtrate solutions after the microwave
	hydration treatment of the slag samples and pH values of the solutions.
	(Reproduced with permission from Table 5 in reference 22.)

	Mg	Ca	p	Н
siag	μg/10 mL H ₂ O	mg/10 mL H ₂ O	measured	calculated
Α	0.04	4.9	12.4	12.4
В	0.05	1.7	11.9	11.9
C_{f}	0.27	4.2	12.4	12.3
С	0.12	5.5	12.4	12.4
S 1	0.38	2.6	11.5	12.1
S2	0.69	2.7	11.7	12.1

きわめにくいことなどにより、定量は難しいと判断される。

2.2.3 水和処理水へのMgの溶出

鉄鋼スラグ中のフリーMgOの含有量を、1%とすると、マ イクロ波加熱処理に用いた鉄鋼スラグ1g中では、10mgと なる。一方、MgOの水への溶解度は0.62 mg/100 g H₂O²⁶⁾と 小さいため、スラグ中のフリーMgO の水和処理水への溶出 の影響は、MgOの定量において少ないと考えられる。しか し、実試料の場合、フリーMgO含有量が0.5%以下である こと、マイクロ波加熱処理では、220℃という高温で水和反 応を行うことから、水へのフリーMgOの溶出による定量値 への影響が懸念される。そこで、水和処理水について、ICP-AESを用いてMgおよびCaの濃度を測定するとともに、pH を測定して、フリーMgOの溶出について調べた。結果を Table2に示す。いずれのスラグ試料においても水和処理水 のpHは11以上であった。また、水和処理水中のMg濃度は、 MgOの水への溶解度の100分の1以下であり、Mgがほとん ど溶けていないことがわかった。従って、フリーMgO の水 和処理水への溶出はMgOの定量に影響しないことが明らか

となった。一方、Ca濃度は高く、水溶性であるスラグ中のCa (OH)₂が水和処理中に溶出したことが考えられる。水和処理 水中のCaがすべてスラグ中のCa (OH)₂の溶解に由来する と仮定してpHを計算したところ、実測値とほぼ等しい値と なった。これらの結果は、スラグ中のCa (OH)₂が溶出して 水和処理水がアルカリ性になることで、フリーMgO の溶出 を抑える働きをしたことを示している。

以上のことより、マイクロ波加熱を用いてフリーMgOを Mg (OH)₂に変換する水和反応処理とTGを組み合わせた方 法は、鉄鋼スラグ中のフリーMgOの定量法として有効であ ることがわかった。

3 マグネシア相固溶体のXRDによる 固溶体中のMgO分率の測定

3.1 合成マグネシア相固溶体の格子定数と固溶度の関係

粉末試薬のMgOとFeOを仕込み値MgO:FeO = 1-x: x ($x = 0.1 \sim 0.7$)の各物質量比で混合し、ジルコニア製ポットにジルコニアボールとともに入れてアルゴン雰囲気下で、 ミリングした。その後、アルゴン雰囲気下、1000 °Cで3~4時間加熱し、粉砕してXRD測定により生成物の確認と格子定数の決定を行った。Fig.5に合成した固溶体のXRDパターン を原料試薬のFeO、MgOのパターンとともに示す。固溶度 (仕込み値) xが大きくなるほど、各回折角が低角側にシフト しており、岩塩型構造の置換型固溶体の生成が確認できた。 この固溶体は全率固溶することが知られており、すべての組 成範囲で単相の固溶体となった。各固溶体について、強度が 強く、K α_1 、 α_2 の分裂のない111、200および220の回折線の 回折角2 θ からCu Kā の波長を用いて格子定数 α を決定し た。Fig.6は、固溶度xと格子定数 α を、過去に報告された格 子定数 α の間には、概ね直線性があり、本研究で求めた9点



Fig.5 XRD patterns of Mg_{1x}Fe_xO solid solutions. The y-axes were shifted by 500 counts for each pattern for ease of viewing. Impurities \bigcirc : YSZ, \triangle : α -Fe(Reproduced with permission from Fig.1 in reference 23.)



Fig.6 Relationship between the lattice constant a and the mole fraction x of Mg1-xFexO solid solution. Values taken from ●: This work, △: A. H. Jay²⁷⁾, □: M. Boiocchi²⁸⁾, ▽: M. Merll²⁹⁾, ◇: A. A. Yaremchenko³⁰⁾ (Reproduced with permission from Fig.2 in reference 23.)

の格子定数を基に最小二乗法によって図中の破線で示される 直線が得られた。しかし、この直線はx=0 (MgO) における 格子定数との乖離が大きく、スラグ中のフリーMgOで予想 されるような、固溶度が小さい場合には適当ではないため、 $x=0\sim0.3$ の4点から最小二乗法により求めた以下の式(1) を、固溶度xと格子定数 α の関係式とし、固溶度の推定に用 いることにした。

$$a = 0.0124 x + 0.42159 \dots (1)$$

3.2 スラグ試料中のフリーMgOの分析

Fig.7は、S1及びS2のXRDパターンである。両方のス ラグにおいて、Merwinite (Ca₃Mg (SiO₄)₂) やGehlenite (Al₂Ca₂O₇Si)、Spinel (MgAl₂O₄) などが確認され、S2では Mg (OH)₂とMgCO₃の回折強度がわずかに強くなっていた。 MgO の111回折線 (37°付近) や220回折線 (62°付近) には、 SpinelとMg (OH)₂の回折線がそれぞれ重なっているので、 200回折線 (43°付近)を用いてフリーMgOの分析を行った。 Fig.8は、バックグラウンドを除去し、ガウス関数によるピー クフィッティングを行った、S1及びS2のマグネシア相200回 折線プロファイルである。S1及びS2の回折線はMgOの回折 線より低角側にわずかにシフトしていることより、Mg_{1x}Fe_xO 固溶体を形成していることを示している。ここで得た格子 定数と上述の固溶度の式 (1) から、S1とS2の固溶度はそれ ぞれ、0.06、0.07と導き出された。固溶度がそれほど大きく



Fig.7 XRD patterns for slag samples S1 and S2. The y-axes were shifted by 200 counts for S2.

	•	
o f-MgO	□ f-CaO	Larnite(β·Ca ₂ SiO ₄)
• Mg(OH) ₂	■ Calcite(CaCO ₂)	♦ Calcio-olivine(y·Ca2SiO4)
• MgCO _o	• Merwinite(CasMg(3(0,)))	• Bassanite(Ca(SO_)(H_2O)_2)

- Bassanite(Ca(SO₄)(H₂O)_{0.5})
 Quartz(SiO₂)
- Doromite(CaMg(CO₃)₂)
 Srebrodolskite(Ca₂Fe₂O₃)
- MgFe₂O₄
 Srebrodolskite(Ca₂Fe₂O
 Spinel(MgAl₂O₄)
 Gehlenite(Al₂Ca₂O₇Si)

(Reproduced with permission from Fig. 7 in reference 23.)

△ Fe₃O₄

ないにも関わらずフリーMgOが水和しにくいことから、フ リーMgOの固溶体を形成する元素、分布の状態、スラグ中 での共存物質との関係などを、詳細な分析により明らかにす ることが今後の課題である。

4.1 XAFS 測定

XAFSは、X線による対象元素の内殻電子の励起に起因し て得られる吸収スペクトルであり、吸収端近くの狭いエネル ギー範囲を対象としたXANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)と、吸収端から約1000 eVまでのエネルギー範囲 を持つEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) とに大別できる。鉄鋼スラグ中のMgの化学種分析において は、K吸収端 (1303 eV付近)の近くに、スラグに含まれるAl やSiの吸収端 (Al: 1559 eV、Si: 1838 eV)が存在するため、



Fig.8 Magnesia-phase 200 diffraction line profiles of slags S1 and S2. The dashed lines represent fits to Gaussian curves. The vertical dotted line is the diffraction angle of simple MgO. The y-axes were shifted by 100 counts for S2.(Reproduced with permission from Fig.8 in reference 23.)

EXAFS解析が行えない。そのため、強制エージング前後の実 試料の鉄鋼スラグD1及びD2について、XANES解析を行っ た。測定は、分解能を向上させるために、分光結晶としてチ タンリン酸カリウム KTP (011) (2*d* = 1.0954 nm)を使用し、 蛍光法を用いた。

4.2 スラグの XAFS 測定結果

スラグD1とD2のMgのK吸収端のXANESと、Mg-Fe-O およびMgO、Mg (OH)₂の標準化合物の合成データをFig.9 に示す。この標準化合物の合成データをもとに、線形フィッ ティング解析によりTable3に示す組成を得た。強制エージ ングにより、MgOの減少に伴いMg (OH)₂が増加するが、同 時にMg-Fe-O種も増加することがわかった。XAFSは、蛍光 法における自己吸収のスペクトルへの影響やスラグに含まれ る化合物の組成による微細構造の変化など、定量化にむけて 多くの課題を持っているが、測定の簡便さや構成元素の配位 構造についての詳細なデータが得られるため、測定や解析手 法の改良を進めることで、スラグ中のフリーMgO 定量の有 力なツールとなりうると期待される。



当研究会は、4年間におよぶ研究の成果として、上記のマ イクロ波加熱水和処理/熱重量分析、マグネシア相固溶体の XRDによる分析、XAFSを利用したMg化学種分析の他、ヨ ウ素-エタノール溶液及びクエン酸溶液を用いたフリーMgO

Table3 The compositions of magnesium species (wt%) in slag samples evaluated by Mg K-edge XANES spectra.

slag	MgO	Mg(OH) ₂	Mg _{0.8} Fe _{0.2} O
D1	0.33	0.67	0.00
D2	0.02	0.81	0.17



Fig.9 Mg K-edge XANES spectra of slags D1 (a) and D2 (2) measured with KTP crystal monochrometer.

162

抽出法や固体NMRなど多角的なアプローチで鉄鋼スラグ中 フリーMgOのキャラクタリゼーション法の開発について検 討を行い、一定の成果を得た。

当研究会は、渋川雅美主査(埼玉大学)、相本道宏副主査(新 日鐵住金)、一國伸之(千葉大学)、上原伸夫(宇都宮大学)、 江場宏美(東京都市大学)、大窪貴洋(千葉大学)小熊幸一(千 葉大学)、加藤美佐(埼玉大学)、平井昭司(東京都市大学)、 松宮弘明(名古屋大)、乾道春(コベルコ科研)、猪瀬匡生(JFE スチール)、小野嵜学(日鉄住金テクノロジー)、儀賀義勝(大 同分析リサーチ)、當房博幸(JFEスチール)、飛松敬寛(大同 分析リサーチ)、半田章太郎(日鉄住金テクノロジー)、藪田 和哉(JFEスチール)によって構成された。

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ統計年報, 鐵鋼スラグ協会編, (2017), 2.
- 2) M. Yamamoto, M. Fukushima, E. Kiso, T. Kato, M. Shibuya, S. Horiya, A. Nishida, K. Otsuka and T. Komai : J. Chem. Eng. Jpn., 43 (2010), 627.
- 3) X. Gao, T. Ito, H. Nasukawa and S. Kitamura : ISIJ Int., 56 (2016), 1103.
- 4) S.Chatterji : Cem. Concr. Res., 25 (1995), 51.
- 5) M.P.Javellana and I.Jawed : Cem. Concr. Res., 12 (1982), 399.
- 6) N.P.Kakurkin, A.D.Kirillow and V.V.Scherbakov : Russ. J. Appl. Chem., 80 (2007), 722.
- 7)西之原一平,加瀬直樹,丸岡敬和,平井昭司,江場宏美: 鉄と鋼,99 (2013),552.
- 8) J. Vaverka and K. Sakurai : ISIJ Int., 54 (2014), 1334.
- 9)加藤美佐, 波理竜也, 齋藤伸吾, 渋川雅美: 鉄と鋼, 100 (2014), 340.
- 10) 田仲圭, 成田正尚, 渡辺和典: 鉄と鋼, 100 (2014), 1386.
- 11) 路川小百合,小野篤史,江場宏美:鉄と鋼,102 (2016),623.
- 12) 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、日本鉄鋼協会生産技術部門分析技術部会・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 標準化研究会編、(2013)、88.
- 13) P.Arjunan and A.Kumar : Cem. Concr. Res., 24 (1994), 343.

- 14) 横幕豊一, 水渡英昭, 井上亮, 高橋愛和:東北大学選鉱製 錬研究所彙報, 34 (1979), 144.
- 15) 花田一利, 猪瀬匡生, 佐藤栄, 渡辺圭児, 藤本京子: 鉄と 鋼, 102 (2016), 24.
- 16) 金橋康二, 相本道宏: 鉄と鋼, 99 (2013), 543.
- Y.Chen, E.Ishizuka, N.Yoshikawa and S.Taniguchi : ISIJ Int., 47 (2016), 193.
- 18) N. Akata, M. Tanaka, S. Takayama, H. Kakiuchi, T. Tamari and S. Sano : Plasma Fusion Res., 11 (2016), 2405017-1.
- P. Rattanadecho, N. Suwannapum, B. Chatveera, D. Atong and N. Makul : Mater. Sci. Eng. A, 472 (2008), 299.
- 20) I. B. Topcu, M. U. Toprak and D. Akdag : Can. J. Civ. Eng., 35 (2008) 349.
- 21) T. Pheeraphana, L. Caylianib, M. I. Dumangas Jr. and P. Nimityongskul : Cem. Concr. Res., 32 (2002) 521.
- 22) M.Kato, K.Tsukagoshi, M.Aimoto, S.Saito and M.Shibukawa: ISIJ Int., 58 (2018), 1834.
- 23) 江場宏美, 小野篤史, 庭本研太郎, 小島初音, 笠井茜里: J. Soc. Inorg. Mater., Jpn., 25 (2018), 269.
- 24) N. Khan, D. Dollimore, K. Alexander and F. W. Wilburn : Thermochim. Acta, 367 (2001), 321.
- 25) J.Formosa, J.M.Chimenos, A.M.Lacasta and L.Haurie : Thermochim. Acta, 515 (2011), 43.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics 61th Edition, CRC Press, Florida, (1980), B-116.
- 27) A.H.Jay and K.W.Andrews : J. Iron. Steel Inst. (London), 152 (1946), 15.
- 28) M. Boiocchi, F. Caucia, M. Merli, D. Prella and L. Ungaretti : Euro. J. Mineral., 13 (2001), 871.
- 29) M. Merli, A. Pavese and M. Ranzini : Phys. Chem., Min., 29 (2002), 455.
- 30) A.A. Yaremchenko, A. V.Kovalevskyab, E.N. Naumovicha, V.V. Khartona and J. R. Fradea : Solid State Ionics, 192 (2011), 252.

(2018年12月11日受付)