部分乾留木炭内装ペレットにおける酸化鉄の還元挙動

Reduction Behavior of Iron Oxide in Semi-charcoal Composite Pellets

小西 宏和*・藤森 士朗**・碓井 建夫*

Hirokazu KONISHI, Shiro FUJIMORI and Tateo USUI

(Received October 22, 2008)

Biomass has a novel advantage, i.e., no CO₂ emissions, because of carbon neutral. We proposed semi-charcoal composite iron oxide pellets in order to decrease reducing agent at blast furnace and CO₂ emissions. Japanese cedar were carbonized partly at maximum carbonization temperatures ($T_{C, \max}$ = 823, 1073 and 1273 K) in order to obtain semi-charcoal with residual volatile matter (V.M.). It was found that the semi-charcoal retained much V.M., mainly H₂, at $T_{C, \max}$ = 823 K and that the semi-charcoal with some residual V.M. could be prepared by controlling $T_{C, \max}$ in the carbonization. Composite pellets using such semi-charcoal have been prepared and reduced at reduction temperature (T_R) in N₂ gas atmosphere. Fractional reductions $F(\%)$ of the semi-charcoal composite pellets at $T_{C, \max}$ = 823, 1073 and 1273 K were 17 ~ 24 % for 60 min at T_R = 1073 K. Moreover, fractional reduction $F(\%)$ of the semi-charcoal composite pellet at $T_{C, \max}$ = 823 K was 62 % for 60 min at T_R = 1173 K and was higher than the pellet at $T_{C, \max}$ = 1273 K by about 30 %. When $T_{C, \max}$ was lower, namely the pellet had more residual V.M., the reduction of iron oxide was more accelerated at T_R = 1073 and 1173 K. Fractional reductions $F(\%)$ of all the semi-charcoal composite pellets were about 100 % for 50 ~ 60 min at T_R = 1273 K. These reducibility of semi-charcoal composite pellets were higher than those of semi-coal-char composite pellets at T_R = 1273 K.

Key Words: Biomass, Ironmaking, Volatile Matter, Semi-charcoal, Reduction of Iron Oxide

1. 緒 言

我が国では地球温暖化への対応として、2005 年 2 月に発効した京都議定書に示されるように 2008 年度から 2012 年度までの 5 年間 1990 年比 6 % の温室効果ガス排出削減を目標としているが、2004 年度の温室効果ガス総排出量は 13 億 2900 万トンであり、1990 年に比べて 7.4 % も増加している¹⁾。このような状況の中、鉄鋼業はすでに自主行動計画によって 10.5 % の CO₂ 排出量の削減を目指して様々な技術開発を進めているが、粗鋼生産量の増大も相まって、目標達成には至っていない²⁾。一方、石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料を代替する資源としてバイオマスが注目を集めている。バイオマスとは「エネルギーや素材として利用される再生可能な生物由来の有機性資源」、すなわちカーボンニュートラルであるため、その使用に際して排出される CO₂ は大気中の CO₂ 濃度を増加させないという利点を有している。また、バイオマス資源の量は膨大であり、その年間生成量の 10% のエネルギーが利用可能だとしても、その量は世界の年間一次エネルギー消費量にほぼ匹敵する³⁾。

とりわけ、我が国では未利用の木質系バイオマスが年間約 4270 万トンも発生しており、その有効利用が課題とされている⁴⁾。

また、我が国の鉄鋼業を取り巻く環境の変化として、2002 年以降、世界の粗鋼生産量は中国をはじめとする生産拠点の拡大により、2004 年 10 億トン台に、2005 年には 11 億トンを超え、さらに 2006 年度末には 13 億トンを超える情勢にある。この急速な増大に連動して鉄鉱石の世界的な需給環境も大きく変化し、鉱山会社の合併と寡占化、良質なヘマタイト鉱の枯渇、高結晶水鉱石の増加など鉱石資源の安定確保が厳しくなっている。石炭資源においても高品位炭の需給は逼迫しており、こうした原料事情の悪化の中で鉱石や強粘結炭の価格はこれまでにない上昇に直面している⁵⁾。このような問題を解決するため、鉄鋼業では新たな高炉装入物として粘結性が低い劣質炭でも使用できる炭材内装塊成鉱の開発に取り組み始めている。炭材内装塊成鉱は鉄鉱石、石炭、ダスト、スラッジ等をペレットやブリケット状に塊成化したもので、従来コールドボンド法で製造され回転炉床炉を中心に使用されてきたが、近年高炉

* 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871 Japan)

** 大阪大学 工学部学生 現 日新製鋼㈱

Undergraduate Student, School of Engineering, Osaka University, now NISSHIN STEEL CO., LTD.

Table 1 Analyses of Japanese cedar and Newcastle blend coal used in this study (mass%).

	F.C.	V.M.	Ash	S	C	H	O	N
Japanese cedar	12.05	87.38	0.57	0.01	52.52	6.76	40.4	0.03
Newcastle blend coal	53.4	41.3	5.3	0.55	74.7	1.49	12.9	5.13

Table 2 Chemical analysis of Bentonite used in this study (mass%).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
58.79	14.27	2.99	0.70	1.28	0.70	3.42

をはじめとする一部の堅型炉でも使用され始めている。高炉での使用量は少量であるが、使用上の問題点として、結晶水や付着水の影響によるシャフト上部での昇温・還元遅れ、セメントなどのバインダーに由来するスラグ比の増加や冷間強度不足による炉頂排出ダストの増加などが指摘されている⁶⁾。さらに、製造面の課題として、輸送や装入等に必要の強度を得るための養成に長い時間と広大な用地を要する点が挙げられる。

炭材内装塊成鉱の還元挙動に関しては還元反応機構の解明、還元速度および金属化率の向上を目的とした基礎的な研究が精力的に実施され、その還元反応は塊成鉱内の伝導伝熱律速であり、還元速度の向上には石炭と鉱石の接触面積の増加、すなわち塊成鉱の密度向上が有効であるということが報告されている⁷⁾。また、その還元反応機構は外部からの還元ガスの拡散によって支配される通常のペレットや焼結鉱とは異なり、高温加熱によって内部で生成されたCOガスが還元とガス改質を繰り返しながら粒子内で連鎖反応的に還元に参加するため、ペレット内部での炭材のガス化反応（カーボン・ソリュージョン・ロス反応）に大きく依存するという報告もされている⁸⁾。さらに、炭材内装塊成鉱の還元反応は炭材と酸化鉄の固体-固体間反応が起点となるため、低温から反応を開始させるためには、炭材と酸化鉄を微粉碎・混合すること⁹⁾、石炭と鉄鉱石を熱間成形することなどの特殊な処理が必要であり¹⁰⁻¹²⁾、一般的な処理方法では非常に難しいことがわかっている。

本研究では、高炉内における熱保存帯温度低下と還元材比低減、さらには製鉄プロセスにおけるCO₂排出量の削減を計るため、部分乾留チャー内装塊成鉱の開発を進めている。ここで、部分乾留チャーとは、石炭の昇温乾留時に乾留最高温度 $T_{c, \max}$ を制御することによって、チャーに揮発分を一部残留させたものである。このような部分乾留チャー内装ペレット中の残留揮発分は、昇温過程で $T_{c, \max}$ 付近から徐々に発生し始め、酸化鉄の還元反応ならびに連鎖的に内装炭材のガス化反応に大きく参加することが期待される。この効果により、従来の炭材内装塊成鉱よりもより低温からの気体-固体反応の開始を起点として、気相を

介して固体-固体反応をも促進する可能性がある。これまでに、部分乾留したチャーと酸化鉄を混合して炭材内装酸化鉄ペレットを作製し、その還元挙動を検討してきた¹³⁾。本報では、木質系バイオマスを炭材として用いた新規「部分乾留木炭内装塊成鉱」の開発を目的とした。具体的には、乾留最高温度 $T_{c, \max} = 823, 1073, 1273 \text{ K}$ で部分乾留した木炭を酸化鉄と混合して部分乾留木炭内装ペレットを作製し、N₂ガス雰囲気下で等温還元実験を行い、その還元挙動を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

木質系バイオマスの試料として市販のスギ木材を、酸化鉄試料としてFe₂O₃試薬（95.0%：和光純薬工業㈱）を用いた。スギ木材の分析値と、比較試料としてニューキャッスルブレンド炭の分析値をTable 1に示す。スギ木材の方が水素、酸素量が多く、硫黄、窒素量が少ない。木材乾留実験の後、得られた木炭は64μm以下に粒径を揃えた。整粒した木炭とFe₂O₃試薬を、炭材中の固定炭素モル量と被還元酸化鉄中の酸素モル量が等しくなるように、質量比約1:4の割合で、遊星型ボールミル（ステンレス鋼製）を用いて30 min混合した。ペレット強度を保持するため、バインダーとしてベントナイト（和光純薬工業㈱）を1.0 mass%添加し、イオン交換水を加えてハンドローリング法によって直径約15 mm、質量約2 gの木炭内装ペレットを作製した。ベントナイトの組成をTable 2に示す。その組成より酸化鉄の還元反応にはほとんど影響しないと考えられる。その後、表面付着水を除去するためにペレットをオーブンで378 K、24 h以上保持した。

2.2 木材乾留実験

木炭内装ペレットに用いる部分乾留木炭を得るため、木材乾留実験を行った。木材乾留装置をFig. 1に示す。木材充填層は、プログラム温度制御式のシリコニット電気炉を用いて加熱した。ここで、各ガス流量の定量（いわゆる内部標準法）のため、一定流量 $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (s.t.p.) のN₂ガ

Fig. 1 Schematic draw of experimental apparatus for carbonization; dimensions in mm.

Fig. 2 Changes of carbonization temperature with time.

スを乾留ガスに付加した¹⁴⁾。N₂ガスはFig. 1の乾留反応管上部のパイプから流入し、乾留反応管内部の木材充填部を通過し、ここで揮発分と混合した後、タールフィルター（グラスウール）によりタールを除去した。得られたガス成分については20 min毎にガスクロマトグラフ（株式会社：GC14B）によって分析した。乾留実験に用いた木材は200 gである。木材乾留の昇温パターンをFig. 2に示す。室温から乾留最高温度 $T_{C,max}$ = 823, 1073, 1273 Kまで200 K/hで昇温し、 $T_{C,max}$ 到達後、乾留時間 $t = 360$ minまで $T_{C,max}$ で保持した。その後、同一流量のN₂ガス流通下で放冷した。

2.3 木炭内装酸化鉄ペレットの等温還元実験

作製した試料をアルミナ坩堝に入れ、N₂ガス雰囲気下で還元温度 $T_R = 1073, 1173, 1273$ Kに昇温した炉内に瞬時に

Fig. 3 Variations of gas flow rate with carbonization time using Japanese cedar at $T_{C,max} = 1273$ K.

設置し、等温還元実験を行った。生成ガスはガスバッグで捕集し、ガスクロマトグラフによりガス組成を求め、還元率 F を算出した。還元時間は60 min、生成ガスのサンプリング間隔とN₂ガスの流量は $T_R = 1073, 1173$ Kで10 min、 1.67×10^{-6} m³/s (s.t.p.)、 $T_R = 1273$ Kで5 min、 3.33×10^{-6} m³/s (s.t.p.)とした。

3. 結果と考察

3.1 木材乾留ガスの発生挙動

$T_{C,max} = 1273$ Kで乾留した際のスギ木材1 kg当たりの生成ガス流量の経時変化をFig. 3に示す。約500 KからCO、CO₂が生成し始め、673 K付近でその生成量は最大となる。その後、CO₂は873 K以上でほとんど生成しなくなる。一方、COは873 K付近から生成量がなだらかに減少する。CH₄および高次の炭化水素系ガスは673 K付近から生成し始め、約773 ~ 873 Kで生成量が最大となった後、減少した。H₂は873 Kから生成し始め、生成量は1073 K付近で最大となり、その後、なだらかに減少していった。すべてのガスについて1273 Kではその生成量が非常に小さくなったため、 $T_{C,max} = 1273$ Kの木炭の残留揮発分は少ないことが示唆される。

$T_{C,max} = 1073$ Kで乾留した際のスギ木材1 kg当たりの生成ガス流量の経時変化をFig. 4に示す。 $T_{C,max} = 1273$ K乾留の際と同様な傾向を示している。しかし、H₂の生成ピーク付近1073 Kで昇温を止めたため、それ以降のH₂生成量は急激に減少する。ここで得られた $T_{C,max} = 1073$ Kの木炭には、CO、CH₄、H₂などの還元性ガスが揮発分として $T_{C,max} = 1273$ Kの木炭よりも多量に残存していることが示唆される。

$T_{C,max} = 823$ Kで乾留した際のスギ木材1 kg当たりの生

成ガス流量の経時変化を **Fig. 5** に示す。823 K で昇温を止めたため、 H_2 はわずかししか生成しなかった。ここで得られた $T_{C, \max} = 823$ K の木炭には、 $T_{C, \max} = 1073$ 、1273 K の木炭よりもさらに多量の揮発分が残存していることが示唆される。

Fig. 4 Variations of gas flow rate with carbonization time using Japanese cedar at $T_{C, \max} = 1073$ K.

Fig. 5 Variations of gas flow rate with carbonization time using Japanese cedar at $T_{C, \max} = 823$ K.

3.2 乾留ガス組成分析および石炭との比較

得られた部分乾留木炭および比較試料である部分乾留石炭チャーの工業分析値および化学分析値を **Table 3** に示す。 $T_{C, \max} = 823$ K の木炭の揮発分は 22 % と、 $T_{C, \max} = 1073$ K よりも 12 % 以上高かった。石炭チャーも同様に、 $T_{C, \max} = 823$ K の揮発分が、 $T_{C, \max} = 1073$ K よりも 11 % 以上高かった。木炭と石炭チャーの揮発分をそれぞれの $T_{C, \max}$ で比較すると木炭の方が 5 ~ 6 % 程度高かった。残留揮発分量の結果を踏まえると、木炭の方が還元により有利であることが示唆される。

さらに、スギ木材の乾留により生成したガス成分の総体積を **Fig. 6** に示す。比較データとして石炭乾留時に得られた値¹³⁾も示す。スギ木材乾留では $T_{C, \max}$ が低いほど生成ガスの量は少ない。ここで H_2 以外のガス成分の生成量の変化は小さかったが、 H_2 は $T_{C, \max}$ の低下とともに大きく減少した。このことから $T_{C, \max} = 823$ K の木炭には多量の H_2 が残存していることが示唆される。一方、石炭とスギ木材を $T_{C, \max} = 1273$ K で比較すると、石炭では CH_4 および高次の炭化水素系ガス、 H_2 が 2 倍以上生成した。このことから石炭は揮発分として H をスギ木材よりも多く含有しているので、酸化鉄の還元に対する H の寄与は木炭より大きいこと

Fig. 6 Total gas volumes generated by carbonization of charcoal and coal as a function of maximum carbonization temperature $T_{C, \max}$.

Table 3 Analyses of charcoal and char obtained by carbonization of Japanese cedar and Newcastle blend coal.

	Component	F.C.	V.M.	Ash	C	H	O	N	S
Charcoal	$T_{C, \max} = 823$ K	76.02	22.09	1.29	84.23	2.52	11.95	-	0.01
	$T_{C, \max} = 1073$ K	88.62	9.45	1.93	91.90	0.91	5.20	-	0.06
	$T_{C, \max} = 1273$ K	90.13	7.66	2.21	92.16	0.92	3.91	0.69	0.11
Char	$T_{C, \max} = 823$ K	72.17	15.93	11.9	75.33	2.87	7.31	2.06	-
	$T_{C, \max} = 1073$ K	82.7	4.43	12.87	81.52	1.54	1.91	1.74	-
	$T_{C, \max} = 1273$ K	83.21	2.51	14.28	81.69	0.9	1.34	1.27	-

Fig. 7 Variations of gas flow rate of carbon composite pellets using semi-charcoal during reduction at $T_R = 1073$ K in N_2 gas atmosphere.

Fig. 8 Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K at $T_R = 1073$ K in N_2 gas atmosphere.

が示唆される。

3.3 木炭内装ペレットの還元挙動の検討

3.3.1 $T_R = 1073$ Kにおける等温還元実験

部分乾留木炭内装ペレットを $T_R = 1073$ K で等温還元した際の生成ガス流量の経時変化を Fig. 7 に示す。酸化鉄の還元により多量の CO_2 が生成していることがわかる。また、その生成量は $T_{C,max}$ が低いほど多くなった。一方 $T_{C,max} = 823$ K では H_2 , CO が発生していたが、 $T_{C,max} = 1073, 1273$ K では生成しなかった。ここで、部分乾留木炭内装ペレットの還元におけるガス流量から還元率を計算した。得られた還元曲線を Fig. 8 に示す。還元初期 10 min では $T_{C,max} = 1073$ K の還元率が高い値を示した。一方、 $T_{C,max} = 1273$ K の試料では 20 min まで還元率は急激に高くなるが、それ以降は緩やかに上昇した。60 min 経過時点の還元率は 17 ~ 24 % で、 $T_{C,max}$ の低いものほど高かった。これらの結果から、 $T_R = 1073$ K 等温還元では 60 min 以降に揮発分による酸化

Fig. 9 Variations of gas flow rate of carbon composite pellets using semi-charcoal during reduction at $T_R = 1173$ K in N_2 gas atmosphere.

Fig. 10 Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K at $T_R = 1173$ K in N_2 gas atmosphere.

鉄の還元効果が確認されたが、還元初期 10 min においては揮発分による還元効果が確認できなかった。

3.3.2 $T_R = 1173$ Kにおける等温還元実験

部分乾留木炭内装ペレットを $T_R = 1173$ K で等温還元した際の生成ガス流量の経時変化を Fig. 9 に示す。生成ガスは主に CO_2 であったが、 $T_R = 1073$ K 還元するときより CO 生成量が増加した。40 min 以降では H_2 , CO , CO_2 の生成量が一定の割合で平衡した。ここで生成した H_2 は木炭中の水分とカーボンとのソーリュションロス反応により生成した可能性がある。 $T_R = 1173$ K における還元曲線を Fig. 10 に示す。60 min 経過時点での還元率は 30 ~ 62 % で、 $T_{C,max}$ が 823 K $>$ 1073 K $>$ 1273 K の順で還元率が高いことがわかった。ここでも $T_{C,max}$ が低いほど、すなわち揮発分量が多い試料ほど 20 min 以降において揮発分の還元反応に対する効果が現れた。また $T_{C,max} = 823$ K と 1273 K の還元率の差は 60 min で約 30 % であり、揮発分の還元反応に対する

Fig. 11 Variations of gas flow rate of carbon composite pellets using semi-charcoal during reduction at $T_R = 1273$ K in N_2 gas atmosphere.

Fig. 12 Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K with time at $T_R = 1273$ K in N_2 gas atmosphere.

効果は、 $T_R = 1073$ K よりも 1173 K の等温還元において顕著な差が生じた。これらの結果を踏まえると、 $T_R = 1173$ K では揮発分中の H_2 が FeO から金属 Fe への還元反応、さらには炭材のガス化反応を促進させた可能性がある。

3.3.3 $T_R = 1273$ K における等温還元実験

部分乾留木炭内装ペレットを $T_R = 1273$ K で等温還元した際の生成ガス流量の経時変化を Fig. 11 に示す。生成ガスはすべての試料で同じような経時変化を示した。各ガス成分は $T_{C,max} = 823$ K では 55 min、 $T_{C,max} = 1073$ K では 50 min、 $T_{C,max} = 1273$ K では 60 min で生成しなくなり、還元反応が終了したことがわかった。

$T_R = 1273$ K における還元曲線を Fig. 12 に示す。この温度では還元反応は非常に速く進み、 $T_{C,max}$ 、すなわち揮発分による還元率の差はほとんど生じなかった。このことから高温域では還元反応に対する揮発分の効果が小さいことが示された。

Fig. 13 Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal and semi-coal-char at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K at $T_R = 1073$ K in N_2 gas atmosphere.

Fig. 14 Reduction curves of carbon composite pellets using semi-charcoal and semi-coal-char at $T_{C,max} = 823, 1073, 1273$ K at $T_R = 1273$ K in N_2 gas atmosphere.

3.4 炭材種による還元性の比較

$T_R = 1073$ K における木炭内装ペレットと比較データ¹⁵⁾として石炭チャー内装ペレットの還元曲線を Fig. 13 に示す。石炭チャー内装ペレットでは揮発分量の差による還元率の違いが明らかとなっている。木炭内装ペレットは3条件とも $T_{C,max} = 823$ K の石炭チャー内装ペレットより還元率が低いことがわかった。これらの結果から、石炭チャーの方が水素を多く含有しているため、酸化鉄の還元がより速く進行したことが示唆された。さらに、 $T_R = 1273$ K 還元における木炭内装ペレットと石炭チャー内装ペレットの還元曲線を Fig. 14 に示す。ここでは木炭内装ペレットの還元が非常に速く進行しており、全ての試料において木炭内装ペレットの方が還元率が高い値を示した。これらの結果から、

$T_R = 1273\text{ K}$ の高温域では、残留揮発分量に関係なく、非晶質な構造を持つ木炭の方が結晶性の良い石炭よりも還元性が高いことがわかった。

4. 結論

乾留最高温度 $T_{C, \max} = 823, 1073, 1273\text{ K}$ で部分乾留した木炭（スギ）を用いて、部分乾留木炭内装酸化鉄ペレットを作製し、その還元挙動を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) $T_{C, \max} = 823\text{ K}$ で乾留することで、 $T_{C, \max} = 1073\text{ K}$ で乾留した木炭よりも、12 % 以上多くの揮発分が残留した。また、残留揮発分は主に H_2 であった。乾留ガス成分の総体積において、スギ木材は石炭と比べて H_2 の割合は小さいことがわかった。
- (2) 1073 K 等温還元では 60 min 経過時点の還元率は 17 ~ 24 % で、 $T_{C, \max}$ の低いものほど高かった。
- (3) 1173 K 等温還元でも $T_{C, \max}$ の低いものほど還元率は高く、 $T_{C, \max} = 823\text{ K}$ と 1273 K の還元率の差は 60 min で約 30 % であった。
- (4) 1273 K 等温還元ではすべての $T_{C, \max}$ の試料で、50 ~ 60 min で還元反応が終了した。どの試料の還元率もほぼ同じ値を示し、還元に対する揮発分の効果は小さかった。また 1273 K ではすべての $T_{C, \max}$ の試料で石炭チャーの試料よりも高い還元率を示した。

引用文献

- 1) 環境省ホームページ (2005).
- 2) 有山達郎、佐藤道貴、石井純：一貫製鉄所における CO_2 削減の

課題と今後の展望、 CO_2 削減シンポジウム CO_2 削減に向けての鉄鋼技術の進展、(社)日本鉄鋼協会 高温プロセス部会、(平成 18 年 1 月)、23-24.

- 3) 文部科学省科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター 編著：水素エネルギー最前線、工業調査会、2003, 160.
- 4) 井熊均 編著：図解よくわかるバイオエネルギー、日刊工業新聞社、2004, 42.
- 5) M. Shimizu and M. Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 694-702.
- 6) A. Kasai, M. Naito, Y. Matsui and Y. Yamagata: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1212-1219.
- 7) A. Kasai, Y. Matsui, F. Noma, H. Iwakiri and M. Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 313-319.
- 8) 小野陽一、井口義章、碓井建夫、高橋礼二郎、葛西栄輝、山口一良、内藤誠章、清水正賢、川口尊三、上城親司：酸化鉄の炭素還元の基礎と応用、(社)日本鉄鋼協会 高温プロセス部会還元反応研究グループ、(平成 12 年 3 月)、19.
- 9) J. Vahdati Khaki, Y. Kashiwaya, K. Ishii and H. Suzuki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 13-22.
- 10) Y. Ueki, T. Maeda, M. Shimizu, Y. Matsui and A. Kasai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1205-1211.
- 11) A. Kasai, M. Naito, Y. Matsui and Y. Yamagata: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1212-1219.
- 12) Y. Matsui, M. Sawayama, A. Kasai, Y. Yamagata and F. Noma: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1904-1912.
- 13) H. Konishi, T. Usui and K. Azuma: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 802-808.
- 14) T. Usui, N. Inoue, T. Watanabe, T. Yokoyama, T. Oyama and Z. Morita: *Ironmaking and Steelmaking*, **31** (2004), 479-484.
- 15) H. Konishi, A. Yamashita and T. Usui: *Journal of JSEM*, **8** (2008), 142-146.