

東北大学 多元物質科学研究所
資源変換・再生研究センター
基盤素材プロセッシング研究分野

活動報告書 第2号

2006.4.1 ~ 2007.3.31



2007.3.31

北村研究室

2006年度の活動について

北村信也

多元物質科学研究所の組織変更に伴い、本年度から当研究室は資源変換・再生研究センターの基盤素材プロセッシング研究分野に名称が変更された。2005年3月で埜上洋博士（講師）が一関高等工業専門学校に助教授として転勤され、後任として4月から丸岡伸洋博士が助手として着任した。柴田浩幸博士は11月に助教授に昇格した。また、マテリアル開発系の修士課程1年として、栗山秀樹君、島内謙一君、渡部祐介君の3名が配属された。また、6月から3ヶ月間に渡って、スウェーデン・王立工科大学から Nikolas Kojola 君がリサーチフェローとして滞在した。

本年度は新体制での2年目であり、次第に研究活動も軌道に乗り始めた。

この2年間で以下の設備を設置した。

- ・ スラグプロセッシング炉：最高温度 1600 で上下2段の加熱装置を有する縦型炉で、最高 400 の温度勾配下を 1~0.01mm/sの速度で試料が下降でき、雰囲気制御下で急冷が可能である。本実験設備ではスラグ等の複合酸化物の凝固組織制御試験を行なう。
- ・ 縦型溶解炉（通称コバルト炉）：最高温度 1600 で内径が 600mmの比較的大きな炉心管を有する縦型炉で、雰囲気制御下での溶解実験が可能である。本実験設備では低放射化鉄鋼材料創製の基盤実験としてコバルトのスラグ/メタル分配平衡の測定を行なう。
- ・ PID式酸素分圧コントローラー：ジルコニア固体電解質を酸素ポンプとして用いた不活性ガス中の酸素分圧を制御できる装置で、酸素センサーを組み合わせ、不活性ガス中の酸素分圧をモニターしながら 1~10⁻³⁰atmの範囲で制御する。
- ・ 微小試料用レーザーフラッシュ型熱拡散率測定装置：標準的レーザーフラッシュ法では困難な小さな試料へ対応するため、室温において直径 2mm、厚さ 1mm程度の試料が計測可能な光学系を新たに設計し、表記装置を試作した。
- ・ 乾式研磨機：樹脂埋め試料を固定し手動で平滑に研磨できる装置を作製した。
- ・ 振とう機 レシプロシェーカー NR-10：土壌含有量調査に係る測定方法に準拠した溶出試験用振とう機で、本装置を用いてスラグの溶出試験を行う。
- ・ 恒温庫 インキュベートボックスM-230FN：振とう機 レシプロシェーカーNR-10 を格納し、一定温度の環境下で溶出試験を実施可能な恒温庫である。冷凍機を搭載しており、+3 ~+45 まで制御可能である。
- ・ イオンメーター TOA-DKK IM-55G：電極を交換することにより種々のイオン濃度が測定可能なイオンメーターで、溶出試験用溶液のpH調整、溶出試験後の溶液のフッ素イオン濃度の測定に使用する。

- ・ 日立レシオビーム分光光度計 U-1800:レシオビーム光学系を採用した分光光度計であり、溶出試験でられた溶液をジフェニルカルバジド試薬で呈色させ、六価クロムの定量分析を行う。

また運営交付金以外の研究費として、以下の資金を獲得した。

- ・ (社)日本鉄鋼協会 鉄鋼研究振興助成 「鉄鋼スラグの凝固組織制御による高機能無機材料の創製」 代表者;北村信也 H18Fy:370万円 (H19Fy:130万円)
- ・ (財)鉄鋼業環境保全技術開発基金 研究助成 「鉄鋼スラグの凝固組織制御によるバイオ資源の創製」 代表者;北村信也 150万円
- ・ (財)JFE21世紀財団 大学研究助成 「メタルエマルジョンによる高速精錬の基盤研究」 代表者;北村信也 200万円
- ・ 資源エネルギー庁 革新的実用原子力技術開発費補助事業 「クリアランスレベル以下にするための低放射化設計法に関する技術開発」 分担者;北村信也 H18Fy:総額21000万円 (鉄筋関係;1669万円)
- ・ 日本学術振興会科学研究費補助金 若手研究(スタートアップ)「斬新的なステンレススラグの再資源化および廃熱有効利用システムの開発」 代表者;丸岡伸洋 H18Fy:139万円 (H19Fy:139万円)
- ・ (社)日本鉄鋼協会 「マルチフェーズフラックスを利用した新精錬プロセス技術研究会」 分担者;北村信也 H18Fy:70万円 (H19Fy:50万円)
- ・ 日本学術振興会 製鋼第19委員会 テーマ応募式研究助成 「酸化物の分解・再析出を利用した新しい材料設計技術の基盤研究」 代表者;柴田浩幸 分担者;北村信也 (H17Fy:100万円), H18Fy:100万円
- ・ 日本学術振興会 特定領域研究金属ガラス 「金属ガラスのガラス・熔融状態における熱拡散率」 代表柴田浩幸 H18Fy:310万円 (H19Fy:310万円)
- ・ (社)日本鉄鋼協会 複合造粒・層設計焼結研究会 主査;葛西栄輝 分担;柴田浩幸 HFy18:50万円
- ・ 科学振興調整費マッチングファンド 「次世代照明をもたらす半導体基板結晶製造技術」 代表;斉藤文良、分担;早稲田嘉夫、鈴木茂、柴田浩幸 HFy18:450万円
- ・ 平成18年度資源変換再生センタープロジェクト助成 「ステンレススラグの再資源化および廃熱有効利用システムの開発」 代表者;丸岡伸洋 125万円

研究テーマは以下に示すようなものを実施した。

1. 環境調和型精錬プロセスの構築に向けた基盤研究 [柴田, 斎藤(M2)]

溶銑脱燐効率を大きく向上させ、スラグ発生量低減や劣質鉱石への対応を可能とする目的で、ダイカルシウムシリケート固相への燐酸の固溶を活用したマルチフェーズフラックス精錬技術を開発する。

2. ベースメタルスラグの組織・組成制御による新しい無機材料の創製 [柴田]

2.1 スラグの凝固組織制御による有価成分溶出促進効果の発現 [島内(M1)]

各種スラグへ凝固組織制御や熱処理を施すことで高い材料特性を生み出すことを目的に、スラグプロセッシング炉を利用してダイカルシウムシリケート固相への燐酸の固溶限界と濃縮に適した凝固条件を解明する。

2.2 微量クロム酸イオンの精密評価による複雑珪酸塩廃棄物の資源化 [丸岡]

ステンレススラグやダスト等に微量に含まれる場合がある Cr^{6+} をX線分光により定量評価する事を目的に、スラグ冷却時の Cr^{6+} の生成・還元挙動を併せて把握する。

3. 反応界面積の極大化による超高速精錬プロセスの追求 [丸岡]

3.1 気液反応界面積の定量化 [フェリシア(M2)]

気液反応界面積を最も効率的に拡大する攪拌条件を明らかにするため、水モデルにより各種底吹き条件での気液反応界面積を定量化する。

3.2 エマルジョン生成条件の定量化 [丸岡]

メタルのスラグ層へのエマルジョン挙動を把握し、液液反応の界面積増大を図る。

4. 鉄鋼材料の凝固、変態、析出の動力学 [柴田]

4.1 酸化物・硫化物の加工熱処理による組成変化 [田中(M2)]

ステンレス鋼で、脱酸生成物であるマンガンシリケートが加熱により消失する挙動をレーザー顕微鏡で その場 観察するとともに、その現象の発現機構を解明する。

4.2 鉄基合金系における不均質核生成制御因子の定量化 [渡部(M1)]

酸化物基盤と溶融鉄との界面張力を厳密に制御された酸素ポテンシャル下で測定し、不均一核発生サイトとして有効性を評価する。

5. 無機材料の熱物性評価法の開発と測定 [柴田]

レーザーフラッシュ法を用いて金属ガラス、窒化物半導体、焼結鉱等、無機材料の熱拡散率を測定する。

6. 低放射化鉄鋼材料の開発による放射性廃棄物の減量化 [北村, 栗山(M1)]

製鉄プロセスでの放射化元素の分配挙動を解明し低放射化材料製造指針を示すことを目的として、最も重要な放射化元素であるコバルトの現状プロセスでの混入源の把握と除去の可能性を追求する。

7. 産業間連携によるスラグクリーン化 [北村, 丸岡]

鉄鋼・非鉄産業が補完しゼロエミッションを実現するための基盤研究として、ステンレス鋼製造時に発生するスラグと非鉄製錬で発生するスラグを混合改質するプロセス

の検討を行なう。

講演会等では、恒例の素材工学研究懇談会・ベースメタル研究ステーション合同シンポジウムの幹事講座になり、「パイロメタラジーの新展開」という企画を行なった。関係者の支援もあり 100 名を大きく越える参加者となり、新しくできた片平さくらホールを満員にする事ができた。また、昨年度に引き続き、ベースメタル研究ステーションのインフォーマルミーティングとして鉄鋼プロセス懇談会を 7 回開催した。

秋の鉄鋼協会（新潟大学）では M2 の学生全員をポスターセッションに参加させた。残念ながら受賞はできなかったが学生にとって良い経験となったものと思う。

【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野 (2006.4 ~ 2007.3)

教 授 : 北村信也

助 教 授 : 柴田浩幸

助 手 : 丸岡伸洋

リサーチ フェロー : Nikolas Kojola (2006.6 ~ 8)

大 学 院 生 : 齋藤伸也, 田中智子, フェリシア・ラズアルディ
栗山秀樹, 島内謙一, 渡部祐介

鉄鋼に代表されるベースメタル製造プロセスは、環境調和社会に向けた技術変革の時にある。本研究分野では、このベースメタルプロセッシング技術の新展開を支える基盤技術に関する研究活動を行っている。本分野は2006年3月に塾上講師が一関高専へ転出し同年4月に丸岡助手が着任した。2006年度の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 環境調和型鉄鋼精錬プロセスの構築

本研究は溶銑脱磷処理の反応効率を極限まで向上させることにより、スラグ発生量の低減を図るとともに、将来の劣質原燃料使用時へも対応できる精錬プロセスを構築する事を目標としている。脱磷スラグには磷酸を固溶できるダイカルシウムシリケート固相(C₂S)が存在しているため、脱磷効率を上げるには、液相スラグからC₂S相へ磷酸を移動させ、スラグ液相中の(P₂O₅)濃度を低く維持することが重要である。本年は、脱磷反応におけるC₂S相の寄与を明確にするための研究を行なった。実験は1673Kで磷酸を含有するC₂S飽和液相スラグに、予め作成したC₂S焼結体を一定時間浸漬し、急冷後に界面を観察することで磷酸の移動挙動を調査した。その結果、磷酸の移動は単純な固相内拡散ではなく、図1に示すような界面変質層が成長する過程をとる事、バルク液相内のC₂Sに比べて変質層内C₂Sの磷酸濃度は著しく低い事を明らかにした。

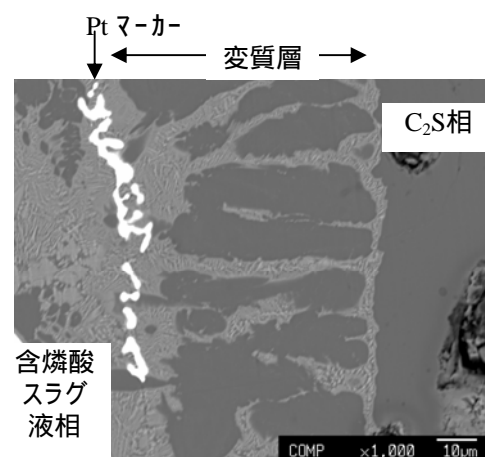


図1 60s 浸漬後の界面の状況

その結果、磷酸の移動は単純な固相内拡散ではなく、図1に示すような界面変質層が成長する過程をとる事、バルク液相内のC₂Sに比べて変質層内C₂Sの磷酸濃度は著しく低い事を明らかにした。

2. 鉄鋼材料の凝固、変態、析出の動力学に関する研究

酸化物を用いた鉄鋼材料の組織制御はオキサイドメタラジーと称して研究されてきたが、対象としている酸化物は凝固中の晶出物までであり、存在密度が高くないため材質設計への適用には限界があった。最近、凝固後のオーステナイト系ステンレス鋼中において加熱・圧延により晶出した酸化物が溶解し、新たに微細な酸化物が析出し鉄鋼材料の特性に寄与することが明らかになりつつある。そこで、本研究では前述の現象のメカニズムを解明しオキサイドメタラジーの新しい展開を図ることを目的としている。本年はオーステナイト系ステンレス鋼中のSi, Mn濃度を变化させ、脱酸生成物が加熱によりどのように変化するかを調査した。また、本現象の基礎的な理解を深めるためにMnO-SiO₂-Cr₂O₃系スラグの1273K ~ 1673Kの温度範囲で平衡実験を行い、これまでデータが報告されていない温度範囲での平衡関係を決定することができた。

3. ベースメタルスラグの組織・組成制御による新しい無機材料の創製

スラグの資源化を拡大するには、処理費用に応じた販価が確保できる付加価値が必要である。鉄鋼材料は化学組成範囲や金属組織を厳密に制御することで製品特性を創製し価値を生んでいるのに対して、スラグは化学組成も大きくばらつく上に冷却速度も冷却雰囲気もほとんど制御されない。つまり、スラグは生産量が鉄鋼の30%にも達するほどでありながら作り込みが不十分であり、これが付加価値向上の大きな妨げとなっていると言える。本研究は、スラグに対して凝固も含めた加熱冷却時の速度と雰囲気を制御したプロセッシングを与えることで材料特性を生み出す基本である組織を制御し、その特性を評価しようとするものである。本年は、最高温度が1880Kで、制御された温度勾配下を一定速度で試料が移動できる雰囲気制御炉(スラグプロセッシング炉；図2)を設置し研究を開始した

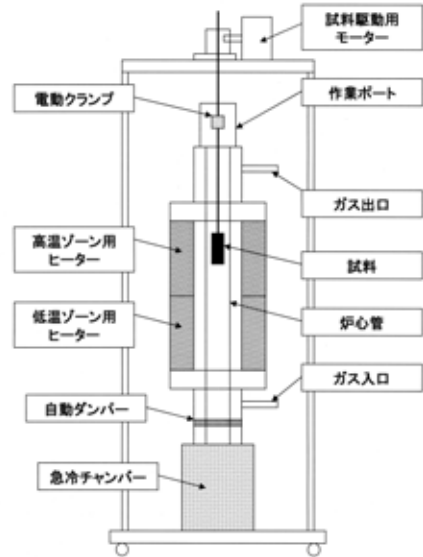


図2 スラグプロセッシング炉

4. 反応界面積の極大化による超高速精錬プロセスの追求に関する研究

鉄鋼2次精錬における真空脱炭・脱窒・脱水素プロセスの気液反応速度向上には、ガス攪拌場での自由表面における反応速度を定量化し、その支配因子を明確にする必要がある。本研究では最少のエネルギーで最大の精錬効果を得るための基本的条件を明確にするため、水モデルでの脱酸素速度を測定し気液表面反応速度に対する底吹き方法の影響を評価した。実験はアクリル円筒型容器に溶存酸素飽和水を入れ、底部ノズル(5種)からArガスを底吹きし溶存酸素濃度の経時変化より容量係数を求めた。その結果、図3のように表面反応容量係数は均一混合時間とは必ずしも対応しない事をあきらかにした。また、反応速度をブルームアイ、ブルームアイ以外に分離することでガス攪拌下における気液反応速度を表す新しい関係式の導出に成功した。

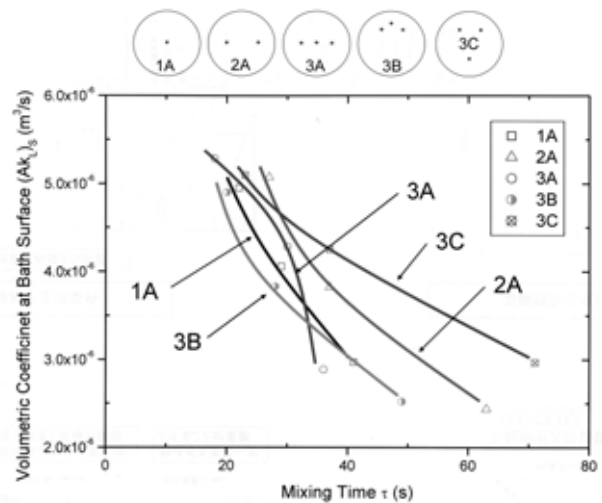


図3 表面反応速度と均一混合時間の対応

5. 鉄基合金系における不均質核生成制御因子に関する研究

鉄鋼の凝固組織を制御する上では、凝固中の固相の析出サイトを制御することが重要である。融体中において析出核となるのは、鉄鋼材料を例に取れば、非金属介在物が析出核となることが考えられる。非金属介在物が融体中に均一に数多く分散にしていれば、凝固組織の微細化を行うことができる。このような核生成現象を理解するための重要なパラメータは、析出核と凝固層の格子のミスフィットの程度、さらに核発生頻度には析

出核と融体層が接触したときの接触角が重要であることが定性的に知られている。本研究では、液滴法を用いて高純度鉄と各種酸化物単結晶間の接触角測定を行っている。接触角の値には、雰囲気ガス中の酸素分圧が影響を及ぼすので、同一の酸素分圧下での測定を行うために雰囲気ガスであるアルゴンガス中の酸素分圧 ($P_{O_2} = \sim 10^{-17} \text{atm}$) を積極的に制御した測定を実施中である。

6. 無機材料の熱物性評価法の開発と測定

各種無機材料の熱物性値はその重要性にもかかわらず、その測定法の困難さから熱力学データ等に比べて少ないのが現状である。レーザーフラッシュ法は熱拡散率を短時間で測定する手法として広く認知されており、室温から高温までの測定が可能である。本年度は室温近傍において、いままで困難であった小さな試料 (直径3mm程度) を簡便に測定可能な装置を開発した。また、次のようなプロジェクトを実施した。

- (1) 鉄鋼の原料の焼結プロセスにおける熱拡散率変化の測定
- (2) 金属ガラスのガラス形成能と熱拡散率
- (3) GaNの熱拡散率評価

7. 低放射化鉄鋼材料の開発による放射性廃棄物の減量化に関する研究

原子力発電所の廃炉時に発生する鉄鋼材料は、現状では低エネルギーレベル廃棄物であるため処分に多大の費用がかかる。鉄鋼中の放射化成分組成を制御しクリアランスレベル以下にすることで処分費用の大幅削減リサイクルが可能になる。本年は、製鉄工程での代表的な放射化元素である Co のマスバランスを調査した。その結果、通常の溶銑に含まれる Co は約 20ppm であり、図4のように主な混入源は蛇紋岩である事、鉄鉱石は銘柄により 1~4ppm の Co 濃度である事、スラグと溶銑間の溶銑間の Co 分配は 0.25 である事がわかった。さらに、蛇紋岩をドロマイトで置換した還元実験により、実験室では 10ppm の溶銑が得られた。さ

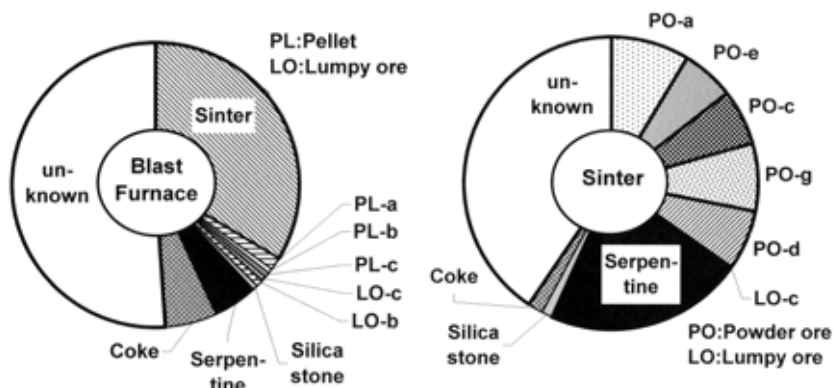


図4 製鉄プロセスにおける Co の物質収支

さらに、500kg 規模の転炉脱炭試験を実施し、製鉄工程では Co の汚染はなく、溶銑の含有量を低下させる事が重要であるという知見を得た。

8. 製鉄スラグと非鉄製錬スラグ混合時の分配に関する検討

ステンレス精錬スラグ (以下 SUS と略す) はダイカルシウムシリケート (C_2S) を含有量するため粉化しやすく、資源化の障害となっている。一方、非鉄精錬スラグ (以下 NFS と略す) は Pb, Zn などを含含有しており、一部に重金属除去の問題がある。そこで特殊鋼と非鉄金属製錬の産業間リンクによるスラグ利材化プロセスを提案した。本研究では両スラグを混合することによる粉化抑制、有害金属の除去・希釈の可能性についての基礎的な検討

を行った。その結果、SUSに重量比で 20%程度のNFSを混合することで粉化抑制の可能性を得た。また、混合することでNFS中のPb濃度が大きく低下することが判明した。

9. メタルエマルジョン精錬による高速反応の研究

製鋼精錬において反応効率の向上は歩留・原単位や生産性向上だけでなく環境・エネルギー問題への寄与にも直結する大きな課題である。一般に精錬反応速度はスラグ、メタル両相内物質移動の混合律速であり、それを増加させる方策は 反応界面積の増加、物質移動係数の増加、スラグ/メタル間分配比の向上である。このうち や については多くの研究があるが についての知見は少ない。反応界面積を増加させる有効な手段にエマルジョンの形成がありフラックス

ス(スラグ)をメタルに懸濁させる技術が用いられている。しかし、溶鉄に懸濁したスラグは容易に浮上分離され、安定したエマルジョンを形成するのは困難である。一方、スラグに多くの粒鉄が懸濁している事が良く知られている。つまり、熔融金属粒がスラグへ懸濁した場合は非常に分離され難く、これを反応界面積向上のシーズに利用する事が考えられる。本研究は、この視点に立脚しエマルジョンの安定性と反応にたいする寄与について調査・検討するものである。本年は文献調査と実験装置の設計に着手した。

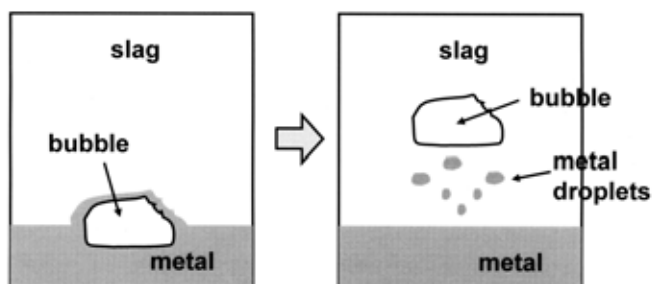


図5 メタルエマルジョンの生成機構

活動記録 [論文]

一般論文

Ji Hun Mun, Anis Jouini, Andrey Novoselov, Akira Yoshikawa, Tsuyoshi Kasamoto, Hiromichi Ohta, **Hiroyuki Shibata**, Minoru Isshiki, Yoshio Waseda, Georges Boulon, Tsuguo Fukuda

Thermal and Optical Properties of Yb³⁺-Doped Y₂O₃ Single Crystal Grown by the Micro-Pulling-Down Method

Japanese Journal of Applied Physics, **45**, 5885-5888(2006)

Andrey Novoselov, Yuji Kagamitani, Tsuyoshi Kasamoto, Yannick Guyot, Hiromichi Ohta, **Hiroyuki Shibata**, Akira Yoshikawa, Georges Boulon, Tsuguo Fukuda

Crystal growth and characterization of Yb³⁺-doped Gd₃Ga₅O₁₂

Materials Research Bulletin, **42**, 27-32(2006)

Margareta Andersson, Jesper Appelberg, Anders Tilliander, Keiji Nakajima, **Hiroyuki Shibata**, **Shin-ya Kitamura**, Lage Jonsson, Par Jonsson

Some Aspects on Grain Refining Additions with Focus on Clogging during Casting

ISIJ International, **46(6)**, 814-823(2006)

Martine E. Valdez, Pello Uranga, Katsuhiko Fuchigami, **Hiroyuki Shibata**, Alan W. Cramb

Controlled Undercooling of Liquid Iron In Contact with Al₂O₃ Substrates under Varying Oxygen Partial Pressures

Metallurgical and Materials Transactions B, **37B**, 811-821(2006.10)

Hiroshi Nogami, Jun-ichiro Yagi, **Shin-ya Kitamura**, Peter Richard Austin

Analysis on Material and Energy Balance of Ironmaking Systems on Blast Furnace Operation with Metallic Charging, Top Gas Recycling and Natural Gas Injection.

ISIJ International, **46(12)**, 1759-1766(2006.12)

Martin E. Valdez, **Hiroyuki Shibata**, Alan W. Cramb

Controlled Undercooling of Liquid Iron in Contact with ZrO₂ and MgO Substrates under Varying Oxygen Partial Pressures

Metallurgical and Materials Transactions B, **37B**, 959-965(2006.12)

北村信也, 丸岡伸洋

懸濁メタル粒子のスラグ中での安定性と反応への寄与

東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, 第 62 巻 第 1,2 号 - (2007.3)

北村信也, 柴田浩幸, 田中智子

Si-Mn 脱酸ステンレス鋼における脱酸生成物の安定性

東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, 第 62 巻 第 1,2 号 - (2007.3)

北村信也, 柴田浩幸, 斎藤伸也

製鋼スラグにおける燐酸の分配

東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, 第 62 巻 第 1,2 号 - (2007.3)

国際会議論文集

Shinya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Shinya Saito

Effect of Dicalcium Silicate on Hot Metal Dephosphorization.

Proceedings of Asia Steel International Conference 2006,448-452,Japan, Kitakyushu,
The Iron and Steel Institute of Japan(2006.5.9-2006.5.11)

Shinya Kitamura, Tooru Matsumiya, Hiroshi Nogami, Felicia Lazuardi

Evaluation of basic factors to enhance the vacuum decarburization reaction.

Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference,329-336,ドイツ,アーヘン,
Steel Institute VDEh(2006.6.26-2006.6.28)

Yoshio Waseda, **Hiroyuki Shibata**, Hiromichi Ohta

Thermal Properties of Bulk Glassy Alloys.

Sohn International Symposium, Advanced Processing of Metals and Materials, TMS 2006,1,649-658,USA,San Diego,(2006.8.28-2006.8.29)

解説記事等

北村信也

パイロメタラジーの新展開 特集にあたって

金属,76(11),1130(2006)

北村信也, 柴田浩幸, 田中智子

Si-Mn脱酸ステンレス鋼における脱酸生成物の安定性

日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス研究会, (2006.10.2-2006.10.2)

講座等

北村信也

製鉄製鋼概論 1,2

第32回鉄鋼工学セミナーテキスト, 鉄鋼材料応用・圧延編, p.439-469, 日本鉄鋼協会,
(2006.7.30 - 8.4)

活動記録 [国内学会発表]

一般講演

植田滋, **柴田浩幸**, **北村信也**, 山口勉功

固体鉄 - 酸化物融体間の濡れ性へのふっ化物の影響

日本鉄鋼協会第 151 回春季講演大会,(2006.3.21-2005.3.23)

Andrey Novoselov, 鏡谷勇二, **柴田浩幸**, 太田弘道, 吉川彰, Georges Boulon, 福田承生

Crystal growth, thermal and optical properties of Yb-doped $Gd_3Ga_5O_{12}$

第 53 回応用物理学関係連合講演会,日本,東京,(2006.3.23)

Mun Ji-Hun, Anis Jouini, Rayko Simura, Andrey Novoselov , Akira Yoshikawa,

Hirofumi Ohta, **Hiroyuki Shibata**, Yoshio Waseda , Georges Boulon, Tsuguo Fukuda

Yb-doped Lu_2O_3 single crystals - challenge for developing crystal growth technology for high-melting temperature materials

The Korean Association of Crystal Growth,KOREA,Changwon,(2006.6.8-2006.6.10)

篠田弘造, **柴田浩幸**, **北村信也**, 鈴木茂

ラボX線吸収分光装置を利用した廃棄物中の六価クロムその場分析技術

第 15 回環境化学討論会,日本,仙台,(2006.6.20)

Shin-ya Kitamura

Research and Development of Steel Products and Their Production Processes in the Aspect for a Sustainable Society

東北大学多元物質科学研究所 資源変換・再生研究センター国際シンポジウム International Symposium on Sustainable Materials Engineering, Sendai, Japan, (Aug. 4,2006)

志村玲子, ムンジフン, 吉川彰, 太田弘道, **柴田浩幸**, 福田承生

希土類セスキオキサイドの熱伝導率の組成依存性

第 67 回 応用物理学会学術講演会(秋季),滋賀県,草津市,(2006.8.29-2006.9.1)

篠田弘造, **柴田浩幸**, **北村信也**, 鈴木茂

廃棄物中微量クロム分析へのラボXAFSの適用

第 9 回XAFS討論会,日本,福岡,(2006.9.9)

篠田弘造, **柴田浩幸**, **北村信也**, 鈴木茂

廃棄物中の六価クロム定量分析への Labo-XAFSの適用

第9回XAFS討論会,日本,福岡,(2006.9.11)

柴田浩幸,太田弘道

非晶質物質の融体状態における熱伝導率

日本鉄鋼協会第152回秋季講演大会,日本,新潟,(2006.9.16-2006.9.18)

篠田弘造, **柴田浩幸**, **北村信也**, 鈴木茂

ラボX線吸収分光装置を利用した鉄鋼スラグ中の六価クロム分析

第152回日本鉄鋼協会秋季講演大会,日本,新潟,(2006.9.18)

金野正晴, 西田浩和, 藤倉祐介, 片寄哲務, 木村健一, 中田幹裕, 長谷川晃, 佐藤学, **北村信也**, 伊藤重, 上松幹夫, 林克己, 田野崎隆雄, 吉野亮悦, 佐藤満, 榊原瑞夫

クリアランスレベル以下にするための低放射化設計法に関する技術開発(13) - 電炉鉄筋の微量元素 -

日本原子力学会2005年秋の大会,(2006.9.27-2006.9.30)

榊原瑞夫, 佐藤満, 松島由香, 長谷川晃, **北村信也**, 伊藤重, 上松幹夫, 村松貴史, 中田幹裕, 金野正晴, 田野崎隆雄, 吉野亮悦

クリアランスレベル以下にするための低放射化設計法に関する技術開発(14) - 低放射化鉄筋の製造と定量分析

日本原子力学会2005年秋の大会,(2006.9.27-2006.9.30)

畑田寛隆, 篠田弘造, **柴田浩幸**, **北村信也**, 鈴木茂, 早稲田嘉夫

クロム含有廃棄物再利用適正評価のための非破壊分析

平成18年度資源・素材学会東北支部秋季大会,日本,仙台,(2006.12.1)

北村信也

製鋼技術の動向(ステンレス鋼製造技術)

NEDO 調査研究「資源と環境を考慮した素材戦略モデル開発に関する調査」 将来開発される素材関連技術(リサイクル技術を含む)に関するワークショップ, 仙台, (2007.2.20)

柴田浩幸, 孫相漢, 張延玲, 葛西栄輝, **北村信也**

鉄鉱石粉成型体の焼結過程における熱拡散率測定

日本鉄鋼協会第153回春季講演大会,日本,千葉,(2007.3.27-2006.3.29)

丸岡伸洋, 北村信也, 埜上洋, フェリシア・ラズアルディ

底吹条件の気液反応速度への影響

日本鉄鋼協会第 153 回春季講演大会, 日本, 千葉, (2007.3.27-2006.3.29)

北村信也, 長谷川晃, 埜上洋, 佐藤満, 金野正晴

鉄鋼材料中の Co 含有量の実態とその混入源, 低放射化鉄鋼材料の製造技術-1

日本鉄鋼協会第 153 回春季講演大会, 日本, 千葉, (2007.3.27-2006.3.29)

榊原瑞夫, 佐藤満, 湯川由香, 長谷川晃, **北村信也**, 伊藤重, 上松幹夫, 林克己, 中田幹裕,
金野正晴, 田野崎隆雄, 吉野亮悦

クリアランスレベル以下にするための低放射化設計法に関する技術開発(24) - 低Co鋼の機械的
性質に及ぼす微量成分及び圧延条件の影響 -

日本原子力学会2006年春の大会, (2006. 3.27-2006.3.29)

ポスターセッション

斎藤伸也

2CaO・SiO₂と溶融スラグ間におけるP₂O₅の分配挙動

第 152 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 日本, 新潟, (2006.9.16-2006.9.18)

田中智子

ステンレス鋼中酸化物の加熱による組成変化

第 152 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 日本, 新潟, (2006.9.16-2006.9.18)

フェリシア・ラズアルディ

気液反応速度に及ぼす底吹き方法の影響

第 152 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 日本, 新潟, (2006.9.16-2006.9.18)

活動記録 [修士論文]

齋藤伸也

ダイカルシウムシリケートへの燐酸の濃縮挙動

田中智子

Si-Mn 脱酸ステンレス鋼における脱酸生成物の安定性

フェリシア・ラズアリディ

気液反応速度に及ぼす底吹き方法の影響

活動記録 [講演会等]

1. 第15回素材工学研究懇談会 平成18年度ハイメタル研究ステーション合同シンポジウム

日時:平成18年11月30日~12月1日

場所:東北大学片平さくらホール

参加者数:140名

恒例の表記シンポジウムを今回は当研究室が世話役となり企画開催した。テーマとしては、近年、環境・エネルギーに隠れて顧みられる事が少なくなりがちな、パイロメタラジーそのものを取り上げたが、非常に盛会で大成功であった。

主題 : パイロメタラジーの新展開

[銅製錬の高温物理化学]

(1) 玉野自溶炉におけるコークス使用とマグネタイト制御 日比共同製錬 丸山恒夫

硫化銅精鉱の乾式製錬は酸化製錬であるが、自溶炉で補助燃料としての重油に代えてコークスを使用することにより、リアクションシャフトでは酸化反応を、セッターでは還元雰囲気を維持するという他に類を見ない操業を確立した。

(2) 三菱連続法C炉スラグの特性 三菱マテリアル 清水隆

銅製錬は鉱石を焙焼し、鉍、粗銅の順に精製していくが、これを連続的に行なう連続製銅法の開発に成功した。C炉でのカルシウムフェライトスラグの採用が、その大きな特徴であるが、Fe/CaOの管理によりマグネタイトトラブルを回避している。

(3) P.S. 転炉の高効率化と炉内反応 住友金属鉱山 黒川晴正

造鍍期と造銅期を2ステージに分割し2炉を交互に吹錬するセミステージ交互吹錬によりP.S. 転炉の高効率化を達成した。また、炉内各種熔体中の酸素分圧を精度良く測定する方法を確立し、得られた酸素分圧を用いて造鍍期と造銅期の反応を解析した。

(4) 溶銅中のガス成分の熱力学と脱ガス 関西大学 大石敏雄

今日の無酸素銅の純度は4-N以上であるが、その中に含まれるppmレベルの微量不純物の影響を把握し、個々のニーズに対応することが重要である。本講演では溶解・鑄造時に避けられないガス成分の熱力学的挙動及び高温化学反応を利用した乾式除去に関するデータを紹介した。

(5) 銅マット酸素溶錬の熱力学 東北大学 板垣乙未生

スラグ-マット間平衡実験の結果、銅のスラグ溶解は亜硫酸ガス分圧に依存しない、銀の分配係数は亜硫酸ガス分圧に依存しないが、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス等の分配係数は亜硫酸ガス分圧の増加とともに増大すること等が明らかになった。

[パイロメタラジーと資源循環]

(6) 非鉄原料(特にレアメタル)の動向 JOGMEC 馬場洋三

レアメタルは日本経済を支えるハイテク産業を中心に幅広く使用されているが、その資源を取り巻く状況は大きく変化しており、安定供給確保の重要性が増大している。ここでは、鉱物資源の偏在性、資源生産国の動向、及び、生産企業の動向について論じた。

(7) 電炉ダスト処理について 東邦亜鉛 今井 力, 竹内信登

電炉ダストに含まれる亜鉛は、国内地金消費量から見ても無視できない量であり、適正なりサイクルは亜鉛資源の有効活用、鉛等有害物質の拡散防止、廃棄物処分場の延命という意味で重要である。ここでは、現在の処理プロセスと新しい展開について紹介した。

(8) 電炉・特殊鋼の現状と将来課題 大同特殊鋼 芝田智樹

特殊鋼は旺盛な需要に支えられ活況を呈しているが、原料問題、環境問題や新興国の追い上げなど解決すべき問題も少なくない。本講演では、電気炉製鋼法について、省エネルギーの推進、スクラップ代替品使用技術の開発、環境規制強化という視点から概括した。

(9) 新鉄源プロセスの最近の動向 神戸製鋼 田中英年

新鉄源製鉄法は原料性状に対する制限が少なく、エネルギー消費も優れているため、期待が高まっている。ここでは、新鉄源プロセスの変遷を振り返り、ガスベース還元鉄製造法の Midrex と、石炭ベース還元鉄製造法の FASTMET, FASTMELT, ITmk3 についての開発動向を示した。

(10) 廃棄物処理分野におけるガス化溶融炉技術の展開 新日鉄エンジニアリング 芝池秀治

ガス化溶融炉は燃焼制御性に優れる上に、焼却残渣の代わりに再利用可能なスラグとメタルを産出するため、一般廃棄物(都市ゴミ)処理において最終処分量を大幅に低減できる。シャフト炉方式は直接溶融炉下部に高温のコークス充填層を形成することが特徴であるが、その最近の技術改善を紹介した。

[高炉転炉法の現状と課題]

(11) 鉄鉱石資源動向から見た技術課題 NSTR 肥田行博, HN-MRC 野坂庸二

新興途上国は急速な経済成長によって輸入鉄鉱石量の急激な増大となり、世界的な需給タイト感を惹起し、その結果、鉄鉱石価格の高騰を招いている。本講演では、今後の中国および世界主要鉄鉱石産出国である、豪州、ブラジル、インドなどの資源動向と技術課題について論じた。

(12) 地球温暖化問題に向けた製鉄技術 東北大学 有山達郎

鉄鋼業としてのCO₂削減は地球規模での実効性を考え、その技術力を生かし様々な角度から取り組むべきである。ここでは、高炉低還元材比操業を中心とした製鉄プロセスにおける有効な低減策の考え方と、欧州の動向にも触れながら将来における抜本的な低減策について述べた。

(13) 高炉数値シミュレーション技術の現状と課題 住友金属 稲田隆信

高炉はガス・固体・液体が存在する複雑な系で、個々の高炉の操業条件によって様々な様相を呈する。よりの確な操業操作を行なうための指針を提供する上で高炉数値解析技術の果たす役割も大きい。本報告では、数値シミュレーション技術の進展と現状、今後の課題について述べた。

(14) 製鋼精錬の現状と将来課題 JFEスチール 岸本康夫

製鋼技術の視点は、高純度鋼の大量溶製技術から、製品特性から要求される成分の鑄片を経済的に製造する技術と環境対応に移りつつある。精錬プロセスは、環境対策・スラグ極小化を目指して、ローカル条件毎に最適化が進められているが、ここでは、各プロセスにおける現状と将来の技術課題について概括した。

2. 鉄鋼プロセス談話会

国内の製鋼精錬プロセスに関する研究が低調となっている状況をブレークスルーするため、所内研究者同士の自由な議論の場を提供し、課題の発掘や研究の高度化を図ることを目的に、ベースメタル研究ステーションのインフォーマルミーティングとして開催した。

第1回 2006.6.6 [担当;北村研]

低放射化鉄鋼材料の創製に向けた製鉄工程での放射化元素の挙動 北村教授
ラボX線吸収分光装置を利用した鉄鋼スラグ中の六価クロムその場分析 篠田講師

第2回 2006.7.5 [担当;葛西研]

酸化鉄の熱炭素還元反応および製鉄プロセスへの適用課題 住金;川口尊三氏

第3回 2006.9.6 [担当;有山研]

鉄鋼技術の変遷と欧州鉄鋼企業の成立発展 有山教授
鉄鋼スラグ中のフッ素固定化技術 井上亮助教授

第4回 2006.10.4 [担当;北村研]

鉄鋼の過冷度の雰囲気ガス中酸素分圧依存性 柴田浩幸助教授
連続鑄造プロセスと界面張力勾配下の微粒子の挙動 新日鉄;瀬々昌文氏

第5回 2006.11.8 [担当;葛西研]

葛西研の研究概要 葛西教授

Study on Sonochemical Degradation of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment 梁氏

第6回 2006.12.22 [担当;有山研]

環境リサイクルに関する技術開発 有山教授
SO₂からの硫黄回収 植田助手

第7回 2007.1.9 [担当;北村研]

ダイカルシウムシリケート飽和スラグにおける磷酸の固相-液相間移動 北村教授
放射光を利用した金属合金の凝固過程観察 大阪大学;安田教授

[Research Activities]

KITAMURA Laboratory (2006.4–2007.3)

Base Materials Processing Research Field Research Center for Sustainable Materials Engineering

Base materials production processes such as iron- and steel-making processes belong to an age of technical innovation toward an eco-friendly society. To support this innovation, fundamental studies are being carried out in our laboratory. The research activities of this financial year are summarized in the following sections.

1. Fundamental Research to Establish an Eco-friendly Steelmaking Process

This research aims to establish a refining process that can decrease slag generation by increasing the reaction efficiency to the maximum level. Also, it can meet the efficient refining process to use the low quality raw materials in future. Most of the dephosphorization slag is saturated with dicalcium silicate (C_2S) phase in which P_2O_5 can be solved. To increase dephosphorization efficiency, it is important to keep the P_2O_5 content of liquid slag in low concentration by the transfer it from liquid slag to C_2S phase. In 2006^{FY}, a research which clarifies the contribution of C_2S to dephosphorization has been carried out. A sintered rod of C_2S was immersed into C_2S saturated liquid slag at 1673K in some period and quenched. By the observation of interface using EPMA, mass transfer of P_2O_5 was observed. As shown in Fig.1, transfer of P_2O_5 was not a simple diffusion into solid C_2S but the formation of an interfacial layer was observed. P_2O_5 content of C_2S in this layer was much lower than that in bulk liquid phase.

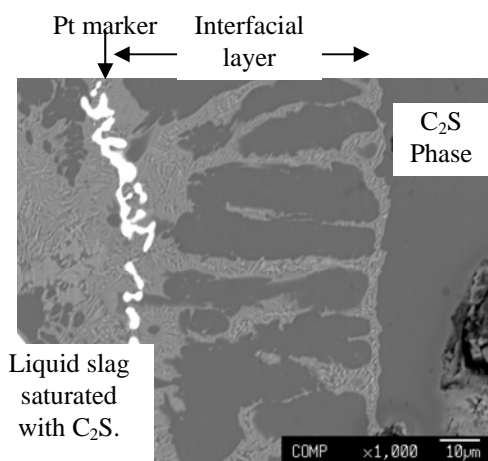


Fig.1 Appearance of interfacial layer after 60s immersion.

2. Kinetics of Solidification, Phase Transformation, and Precipitation in Steel.

Grain refinement technology that uses oxides is well known as oxide metallurgy. The application of this technology to material design is limited because the inter-particle spacing of the oxides, which formed during solidification, is not sufficiently small. Recently, it has been reported that the oxide composition and distribution are changed by annealing in austenitic stainless steel. This research aims to clarify the possibility to use this phenomenon on material design. In 2006^{FY}, a change of the oxide composition in austenitic stainless steel by annealing was observed. The contents of Si and Mn were changed. Oxides observed in the as cast samples were $MnO-SiO_2$ in every condition. On the contrary, in the annealed sample, $MnO-Cr_2O_3$ oxides were observed in low Si containing samples. Also, equilibrium phase relation was clarified at 1273 to 1673K in

MnO-SiO₂-Cr₂O₃ system.

3. Creation of New Materials by the Control of Solidification Structure of Steelmaking Slag

To utilize the steelmaking slag as inorganic materials, it is necessary to increase the products values, which can make more profit than its treatment cost. Steel products create their values by the precise control of composition and metallographic structure, but the composition of slag is varied widely and the mineralogical structure is hardly controlled. This is one of the disadvantages to enlarge the slag utilization. In this research, the influence of mineralogical structure, which is an essential factor to make values, on the performance of products, will be clarified by the control of solidification condition of slag. In 2006^{fy}, a slag processing furnace, in which maximum temperature is 1800K and the slag sample can move under the controlled speed, temperature gradient and atmosphere, was equipped (Fig.2) and the research has started.

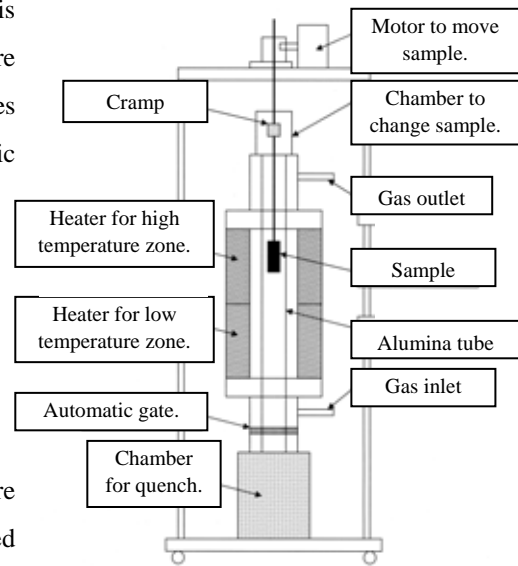


Fig.2 Slag processing furnace.

4. Process Design of Highly Efficient Reactors by the Enlargement of Reaction Interface.

To improve gas-liquid reaction rates of vacuum decarburization, nitrogen removal and hydrogen removal in secondary refining processes, it is necessary to find the ruling factors of reaction rate at free surface quantitatively. This research aims to clarify the basic conditions to obtain the maximum refining efficiency with minimum gas energy. In 2006^{fy}, the influence of bottom bubbling conditions on the surface reaction rate was evaluated by the measurement of oxygen removal rate in water model. Ar gas was injected into oxygen saturated water in the cylindrical vessel from bottom nozzles which were set in various configurations. As shown in Fig.3, it was found that the measured volumetric rate constants of surface reaction were not corresponding to the perfect mixing time. Surface reaction rate at plume eye area and that at other area were evaluated separately and a new equation which shows reaction rate at free surface can be formulated.

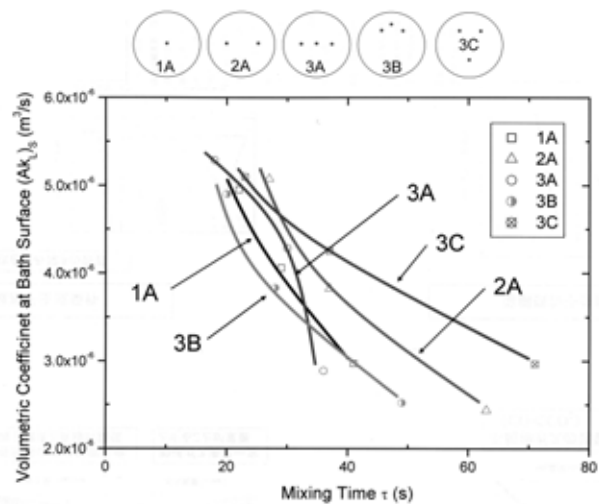


Fig.3 Relation between volumetric reaction rate at surface and perfect mixing time.

5. Heterogeneous nucleation of iron based alloy

It is of importance to control nucleation site of steel during solidification for obtaining a suitable structure of the steels. Non-metallic inclusions should be nucleants in the case of the steels. When the non-metallic inclusions are homogeneously dispersed in molten steels, a solidified structure of them will become a fine grained structure. The important subjects to understand the nucleation phenomena are summarized as follows;

- 1) a contact angle between the molten metal and nucleant particles.
- 2) an interface energy between the molten metal and the nucleant.
- 3) lattice disregistry between nucleant and solid lattices.

In this project, the contact angle between a pure molten iron and several single crystal oxides is measured by using a sessile drop technique under argon atmosphere. An oxygen partial pressure in the argon has an effect on the contact angle. The contact angle is measured under same oxygen pressure which is precisely controlled to investigate the effects of difference of the oxides on the measured contact angle.

6. Development of technique for measurement for thermal property of advanced materials

Thermal properties such as thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat are of importance. However, date of these properties is not sufficient at high temperatures due to experimental difficulties. A laser flash technique is well recognized as a versatile technique to measure thermal diffusivity from room temperature to high temperature. A new apparatus has been developed to measure thermal diffusivity of a small sample with 2-3 mm diameter and 1 mm thickness. The following projects have been carried out;

- 1) Measurement for thermal diffusivity of iron ore compact during sintering process
- 2) Relationship between thermal diffusivity and glass forming ability of metallic glass
- 3) Thermal diffusivity of GaN grown by HVPE method

7. Reduction in Radioactive Waste by the Development of Low Activation Steel.

At the time to shut down the nuclear power plant, large amount of steel scraps will come out. Since these scraps are radioactive waste with low energy levels, their disposal incurs a very high cost. Such scraps can be recycled and used by decreasing the amount of radioactive elements in the steel. In 2006^{ly}, behavior of cobalt, which is a main target element of

low activation steel, in iron- and steel making processes has been investigated. Cobalt content in normal hot metal was about 20ppm, and its main source was serpentine as shown in Fig.4.

Iron ore contained 1 to 4ppm of cobalt depending on the brand.

Distribution ratio between slag

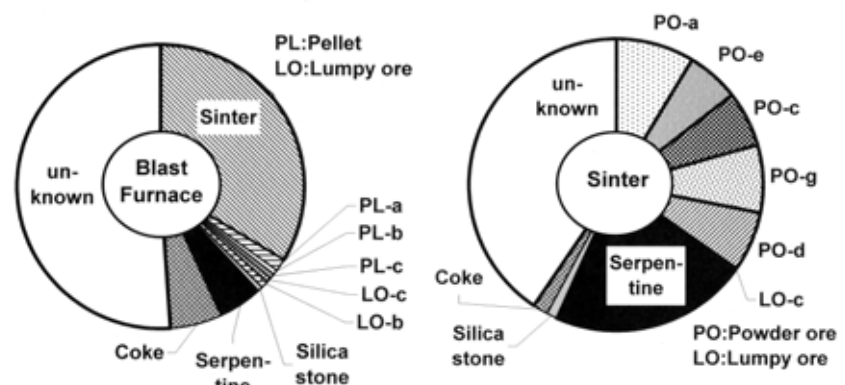


Fig.4 Mass balance of Co in iron making process.

and metal was 0.25. By laboratory experiments, hot metal containing 10ppm cobalt was obtained when serpentine was replaced by dolomite.

8. Utilization of Stainless Steelmaking Slag by the Mixing with Non-ferrous Metallurgy Slag.

Dusting behavior of slag generated by stainless steel refining process (SUS), which caused by the phase transformation of dicalcium-silicate during cooling, is one of disadvantages for the utilization. On the other hand, in some case, slag generated by non-ferrous metallurgy (NFS) contains Pb, Zn or the other heavy metals. The aim of this research is to develop a novel technology to utilize there slag by the industrial linkage of special steel and non-ferrous metallurgy. In 2006^{ty}, basic research about the dusting behavior of slag and distribution behavior of heavy metals between slag and metal phases were conducted. Dusting of SUS was suppressed by the mixing of NFS about 20% or more and Pb,Zn were able to be eliminated.

9. High Speed Refining by the Control of Metal Emulsion.

Improvement of reaction efficiency is the important subject which contributes not only to the yield and productivity, but also to the energy and environmental problems. Normally, rate controlling steps of reaction rate are mass transfer in slag and metal phases. The methods to increase it are 1) increase of interfacial area, 2) increase of mass transfer coefficient, and 3) increase of distribution ratio between slag and metal. Among them, there have been many researches about 2) and 3), but the knowledge about 1) is not enough. One of the effective methods to increase the interface is a formation of emulsion, and usually, measures to emulsify the slag (flux) into metal are tried. It is well known that many metal particles are emulsified into slag. This means that the metal particles in slag are very stable and difficult to be separated. The aim of this research is to find the technology to increase the reaction interface by the application of this metal emulsion phenomenon. In 2006^{ty}, the design of the experimental equipment has started.

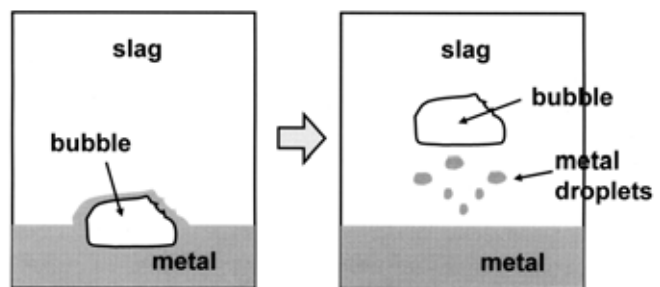


Fig.5 Formation mechanism of metal emulsion.

Academic Staffs

Dr. Shinya KITAMURA (Professor)

- 1978 Graduated from the Dept. of Material Science, Faculty of Eng. Tohoku Univ.
- 1980 Joined Nippon Steel Corp., Yawata R&D Lab.
- 1991 Awarded Dr. of Engineering from Kyushu Univ.
- 1993 Transferred to Steelmaking Process Research Lab., Technical R&D Div.
- 2001 Transferred to Hikari R&D Lab. (General manager)
- 2003 Joined Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp. (Head of R&D center)
- 2005 Joined Tohoku Univ. Institute of Multi-disciplinary Research for Advanced Materials.
(Professor)

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), The Japan Institute of Metals (JIM), The mining and Materials Processing Institute of Japan (MMIJ), Association for Iron & Steel Technology (AIST)

Dr. Hiroyuki SHIBATA (Associate Professor)

- 1987 Graduated from the Dept. of Material Processing, Faculty of Eng. Tohoku Univ.
- 1993 Completed Doctoral Degree Program, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., and awarded Doctoral Degree of Engineering (Tohoku University)
- 1993 Research Associate, Institute of Advanced Materials Processing, Tohoku University
- 2002 Visiting Researcher, Center for Iron and Steel Research, Carnegie Mellon University
- 2003 Promoted as a Lecturer, Tohoku University
- 2006 Promoted as a Associate Professor, Tohoku University

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), The Japan Institute of Metals (JIM)

Dr. Nobuhiro MARUOKA (Research Associate)

- 2001 Graduated from Osaka Prefecture University (Dept. of Chemical Engineering)
- 2003 Completed Master's Degree Program, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
- 2006 Completed Doctoral Degree Program, Graduate School of Engineering, Hokkaido University
- 2006 Awarded Doctoral Degree of Philosophy (Hokkaido University)
- 2006 Research Associate, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), The Society of Chemical Engineers, Japan (SCEJ), The Japan Institute of Energy (JIE)

Students

Master course students

2nd year

Mr. Shin-ya Saitou

Ms. Tomoko Tanaka

Ms. Felicia Lazuardi (from Indonesia)

1st year

Mr. Hideki Kuriyama

Mr. Ken-ichi Shimauchi

Mr. Yuusuke Watanabe

Research Articles

Ji Hun Mun, Anis Jouini, Andrey Novoselov, Akira Yoshikawa, Tsuyoshi Kasamoto, Hiromichi Ohta, **Hiroyuki Shibata**, Minoru Isshiki, Yoshio Waseda, Georges Boulon, Tsuguo Fukuda
Thermal and Optical Properties of Yb³⁺-Doped Y₂O₃ Single Crystal Grown by the
Micro-Pulling-Down Method
Japanese Journal of Applied Physics,**45**,5885-5888(2006)

Andrey Novoselov, Yuji Kagamitani, Tsuyoshi Kasamoto, Yannick Guyot, Hiromichi Ohta, **Hiroyuki Shibata**, Akira Yoshikawa, Georges Boulon, Tsuguo Fukuda
Crystal growth and characterization of Yb³⁺-doped Gd₃Ga₅O₁₂
Materials Research Bulletin,**42**,27-32(2006)

Margareta Andersson, Jesper Appelberg, Anders Tilliander, Keiji Nakajima, **Hiroyuki Shibata**, **Shin-ya Kitamura**, Lage Jonsson, Par Jonsson
Some Aspects on Grain Refining Additions with Focus on Clogging during Casting
ISIJ International,**46(6)**,814-823(2006)

Martine E. Valdez, Pello Uranga, Katsuhiro Fuchigami, **Hiroyuki Shibata**, Alan W. Cramb
Controlled Undercooling of Liquid Iron In Contact with Al₂O₃ Substrates under Varying Oxygen
Partial Pressures
Metallurgical and Materials Transactions B,**37B**,811-821(2006.10)

Hiroshi Nogami, Jun-ichiro Yagi, Shin-ya Kitamura, Peter Richard Austin
Analysis on Material and Energy Balance of Ironmaking Systems on Blast Furnace Operation with
Metallic Charging, Top Gas Recycling and Natural Gas Injection.
ISIJ International,**46(12)**,1759-1766(2006.12)

Martin E. Valdez, **Hiroyuki Shibata**, Alan W. Cramb
Controlled Undercooling of Liquid Iron in Contact with ZrO₂ and MgO Substrates under Varying
Oxygen Partial Pressures
Metallurgical and Materials Transactions B,**37B**,959-965(2006.12)

Shin-ya Kitamura , Nobuhiro Maruoka
Stability of Emulsified Metal Particles in Slag and their Contribution to Reaction
Bulletin of the Advanced Materials Processing Building, IMRAM, Tohoku University, 62(1,2),

13-17(2006.12)

Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Tomoko Tanaka

Stability of Oxide Inclusions in Si-Mn Killed Stainless Steel

Bulletin of the Advanced Materials Processing Building, IMRAM, Tohoku University, 62(1,2), 18-23(2006.12)

Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, shin-ya Saitou

Partition of Phosphorous Oxide in Steelmaking Slag

Bulletin of the Advanced Materials Processing Building, IMRAM, Tohoku University, 62(1,2), 24-29(2006.12)

Proceedings of International Conference

Shinya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Shinya Saito

Effect of Dicalcium Silicate on Hot Metal Dephosphorization.

Proceedings of Asia Steel International Conference 2006,448-452,Japan, Kitakyushu, The Iron and Steel Institute of Japan(2006.5.9-2006.5.11)

Shinya Kitamura, Tooru Matsumiya, Hiroshi Nogami, Felicia Lazuardi

Evaluation of basic factors to enhance the vacuum decarburization reaction.

Proceedings of the 5th European Oxygen Steelmaking Conference,329-336,Germany, Aachen, Steel Institute VDEh(2006.6.26-2006.6.28)

Yoshio Waseda, **Hiroyuki Shibata**, Hiromichi Ohta

Thermal Properties of Bulk Glassy Alloys.

Sohn International Symposium, Advanced Processing of Metals and Materials, TMS 2006,1,649-658,USA,San Diego,(2006.8.28-2006.8.29)

Master Theses

Shin-ya Saitou

Behavior of Phosphorous Transfer from Liquid Slag into $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Tomoto Tanaka

Stability of Deoxidation Products in Si-Mn Deoxidized Stainless Steel.

Felicia Lazuardi

Influence of Bottom Stirring Conditions on Gas-Liquid Reaction Rate.