

東北大学  
多元物質科学研究所  
基盤素材プロセッシング研究分野

活動報告書 第6号

2010.4.1 ~ 2011.3.31



2011.3.31

北村研究室

## 2010年度の活動について

北村信也

本年度における人の動きとしては、4月から照井敏勝さんが研究補佐として各種実験に協力していただくことになった。また、マテリアル開発系の修士課程1年として、石井康太郎君、竹内寛宗君、武川隼君、宮野学君の4名が配属された。10月からは6ヶ月間にわたり中国・北京科技大（修士課程）の王茂君が、9月にはスウェーデン・王立工科大学（博士課程）のKristofer Malmberg君が滞在した。3月には、石川瑛君、高橋浩一君、寺床拓也君の3名が卒業し新たな世界へと羽ばたいて行った。また、ポスドクとして3年間在籍したFarshid Pahlevaniさんは3月末で退職しSingapore Institute of Manufacturing Technologyで新しい研究に従事することになった。3月11日に起こった東北地方太平洋沖地震と、それに伴う東日本大震災は、仙台市にも大きな被害をもたらしたが、幸いにも全員無事で、建物や実験装置にも大きな損傷はなかった。

多元研は今年度から物質・デバイス領域共同研究拠点（ネットワーク型共同利用・共同研究拠点）となり、全国の研究機関と間で共同研究を開始することになった。当研究室では、岩手大学・山口勉功教授（白金族金属のスラグ溶解度とスラグ損失の抑制）、茨城大学・太田弘道教授（珪酸塩融体のネットワーク構造と熱物性）、岡山大学・加藤嘉英教授（ガスおよびインペラー攪拌時の液-液間反応操作の最適化）、一関高専・埜上洋准教授（直接接触式潜熱蓄熱層内の熱媒液泡の熱流動特性）との間で共同研究を開始した。

研究テーマは以下に示すようなものを実施した。

## **1. マルチフェーズフラックスを利用した反応効率の向上**

溶銑脱燐や溶銑脱硫の反応効率を大きく向上させ、スラグ発生量低減や劣質鉍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等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。

### **1.1 液相スラグ / 固相酸化物間の不純物移動速度 [ 高橋(M2) ]**

固体生石灰による脱硫反応に着目し、CaO 焼結体、各種スラグ、溶銑との間の S の移動について、界面生成相の違いを考慮して解明し、脱硫反応に対する固体 CaO、液相スラグの寄与について明らかにした。

### **1.2 溶銑脱燐プロセスシミュレーション [ Farshid(PD) ]**

スラグ中の固相や滓化速度を考慮したシミュレーションモデルをブラッシュアップし、固液間の燐酸分配に当研究室の実験結果を組み込み、また、滓化剤の効果も計算できるようにした。さらに、Nb や V を含む溶銑への脱リンに対しても適用可能にした。

### **1.3 溶銑脱リン時のNb、Vの挙動 [ Farshid(PD) ]**

Nb や V を含む鉄鉍石を用いた場合に生成される溶銑を脱リンした場合の挙動について、実験とモデル計算の両方から研究を行い、P と Nb, V を分離する可能性を検討した。

### **1.4 スラグ飽和固相の溶銑脱リン挙動に及ぼす影響 [ 竹内(M1) ]**

溶銑脱リンはダイカルシウムシリケート飽和スラグで実施されているが、この固相の寄与を明確にするため、他の固相で飽和したスラグを用いた脱リン実験に着手した。

## **2. 製鋼副産物からの有価金属元素の分離回収**

### **2.1 硫化処理による製鋼スラグからのマンガン回収 [ 金(D1) ]**

製鋼スラグに含まれるマンガンを燐と分離して回収することを目的に、MgO飽和SiO<sub>2</sub>-FeO-MnO系スラグとFeS-MnS系マット間の平衡分配の測定を行い燐はマットには混入しない事を確認した。また、マット中の{Mn}/{Fe}に対する硫黄分圧、酸素分圧の影響を明らかにした。

### **2.2 FeS-MnSマット中の各硫酸化物の活量測定 [ 武川(M1) ]**

マット中の{Mn}/{Fe}を向上させるには、その熱力学的特性を把握する必要がある。そこで、酸化物との平衡を利用して硫化物相の活量測定を試みている。

### **2.3 C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P固溶体組成と水溶性の関係 [ 寺床(M2) ]**

マンガンを硫化分離したスラグから燐を回収するため、C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P固溶体の水溶液への溶解試験を行い、pHを制御することで固溶体が選択的に溶解できる事を確認した。

## **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**

### **3.1 底吹きガスによるメタルエマルジョン生成条件の定量化 [ 宋(D2) ]**

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ため、

低融点金属と溶融塩での実験を行っているが、Pb系に引き続きAl-5%Cu系で測定を行った。Al系は密度差が小さいため懸濁量は多くなるが、Pb系と同様にあるガス流量で懸濁量が最大になることが明らかになった。

### 3.2 溶融金属/溶融塩, スラグ間の界面張力の測定 [石井(M1)]

メタルエマルジョン挙動を解明するため、Pb,Al-5%CuとKCl-LiCl-NaCl系溶融塩との間の界面張力測定に着手した。

### 3.2 溶融スラグに対する各種酸化物(精錬剤,耐火物,介在物)の溶解速度 [石川(M2)]

精錬反応は添加した塊状フラックスの溶融・滓化速度に大きく影響されるが、実際の溶融速度を測定した例は非常に少ない。そこで、溶融スラグの組成変化からそれを測定することを試み、CaOやMgOの溶解速度に対する、スラグ組成(界面生成層)や見掛け密度、ガス発生などの影響を評価した。

## 4. 非金属介在物の組成制御による高機能鉄鋼材料の開発

### 4.1 加工熱処理による酸化物への硫化物の析出挙動 [王(研究生)]

Cr含有鋼では脱酸生成物であるマンガンシリケートが加熱によりマンガンクロマイトへ組成変化する現象を見出しているが、脱酸前酸素濃度の影響を評価した。

### 4.2 スラグ/溶鋼間反応による介在物組成変化 [北村、宮野(M1)]

スラグとの反応により溶鋼にCaやMgが供給され、その結果、脱酸生成物組成が変化するとされている。これを定量的に検討するため、競合反応モデルに立脚したシミュレーションモデルを構築した。その基礎データを採取するための実験を準備した。

## 5. 無機材料の熱物性評価法の開発と測定

### 5.1 珪酸塩融体のネットワーク構造と熱物性 [柴田]

珪酸塩として $R\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$  ( $R=\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ )系融体を選び、熱伝導率測定を行い、特に珪酸塩のネットワーク構造との関係について考察した。本研究は物質・デバイス領域共同研究拠点の共同研究として茨城大学・太田弘道教授と共同で実施した。

## 6. グリーン製鉄技術の開発

### 6.1 水素を利用した酸化鉄の還元に関する基礎実験 [丸岡]

水素還元時に酸素ポテンシャルを制御し不純物含有量の少ない固体鉄を得る条件を明らかにするため、燐の固体鉄-スラグ間分配の測定を継続した結果、FeOが5%で塩基度が1.0であっても燐分配は50程度になり、十分に低いP濃度の鉄が得られた。

講演会等では、9月にカナダMcGill UniversityのDr. In-Ho Jungを、11月にオーストラリアUniversity of New South WalesのOleg Ostrovski教授を、2月にスウェーデンRoyal Institute of TechnologyのSeshadri Seetharaman名誉教授を、それぞれおむかえして、ベースメタル研究ステーションワークショップを開催した。

受賞関係では、9月の日本鉄鋼協会講演大会学生ポスターセッションで、M2の石川瑛君、高橋浩一君が優秀賞を受賞した。さらに、3月には日本鉄鋼協会から、柴田浩幸准教授が西山記念賞を、丸岡伸洋助教が研究奨励賞の表彰を受けた。



また、2010.5月から日本鉄鋼協会会誌である「ふえらむ」に「鉄鋼精錬プロセス工学概論」という入門講座を10回に渡って連載した。これは、これまで企業研究者として活用していた様々な知見を整理したもので、この分野でプロセス研究を行う場合に必ず役に立つ内容であると確信している。

外国出張を以下に示す。

・ AISTech 2010 ; 5/3~6, Pittsburg, USA ; 丸岡

アメリカの鉄鋼協会(AIST)主催の国際会議に参加し、“Influence of Plume Eye Area on Surface Reaction Rate of Oxygen-water System Under Bottom Bubbling Condition”について発表した。

・ Seetharaman Conference ; 6/14 ~ 15 , Stockholm , スウェーデン ; 北村

Royal Institute of TechnologyのSeshadri Seetharaman教授のご退任を祝う国際会議に参加し、“Fundamental researches on the high-speed and high-efficiency steelmaking reaction”について発表した。

・ Katholieke Universiteit Leuven訪問 ; 10/15, Leuven, ベルギー ; 北村

共同研究の可否についての打ち合わせで訪問した。併せて“Development of the Japanese steel refining technology in these 15 years”等について講演した。

・ National Center for Metallurgical Investigation訪問 ;

10/19 , Madrid , スペイン ; 北村、金

今後の連携を探るためマドリッドにあるスペインの国立研究機関を訪問した。ここは我が国の産総研のような組織の一部で60名程度の研究者がいるが製鋼関係は6,7名。応用研究が主でアクティビティは高くない。

・ EUROSLAG2010 ; 10/20 ~ 22, Madrid, スペイン ; 北村、金

鉄鋼スラグ利用技術に関する最大の国際会議に参加し、“Fundamental research to produce ferro-manganese alloy from steelmaking slag”について金が発表した。各地域で状況に差があるため直接参考になる事は少ないものの、各国から多様な利用法が紹介され興味深かった。

・ High Temperature Processing Symposium 2011 ;

2/7 ~ 8 , Melbourne , 豪州 ; 北村、宋

Key note として北村が “ Improvement of Dephosphorization Reaction by Using Multiphase Slag”を発表し、一般講演で宋が” Influence of Density Difference on Metal Emulsion Formation by Bottom Bubbling Condition”について発表した。

・ オーストラリアの関係大学訪問 ; 2/9 ~ 14 , 豪州 ; 北村、( 宋 )

これまで当研究室と関係が浅かったオーストラリアの各大学を訪問し今後の連携を議論した。訪問先と対応者は、University of New South Wales, Sydney, Prof. Oleg Ostrovski, University of Wollongong, Wollongong, Prof. Rian Dippenaar, University of Queensland, Brisbane, Prof. Peter Hayes. 豪州での製鋼研究は衰退しており、直接的な連携は難しいが、原料と精錬といった関係等で今後も接触を続ける。

・ National University of Singapore訪問 ; 2/16 , Singapore ; 北村

ここでは2007.4月から工学部に Minerals, Metals and Materials Technology Centre (M3TC)を発足させているため、今後の連携を議論するため訪問した。ターゲットは東アジアであるがスタッフ数、専門性とも十分とは言えない状況であった。

本年度に設置した設備を以下に示す。

- 熱力学平衡計算プログラムライブラリ (RCCM ChemApp)  
FactSage のデータベースを C 言語で使用するためのライブラリ。既存の脱 P モデルは物性値を固定して計算していたが、本ライブラリと組み合わせることによりスラグ・メタル組成に応じた物性値を随時計算し、モデルに反映させ、高精度化が可能になる。
- 高性能マッフル炉 (AsOne HPM-1N)  
最高温度 1280 度、炉内寸法 150×215×170mm のマッフル炉。スラグ分析においてガラスビード作成、濾紙灰化、アルカリ溶融を行う。
- X 線透過炉  
カンタルスーパー炉と医療用 X 線透過撮影装置を組み合わせたシステムで、1600 度以上のガス雰囲気制御下で炉内の可視化が行える。溶融スラグ中の熔鉄挙動の可視化、界面張力測定などに使用する。
- マスフローコントローラー (SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Ar)  
各種高温炉の炉内雰囲気を制御 (O<sub>2</sub>分圧、S<sub>2</sub>分圧) するため、マスフローコントローラーを増設した。
- サイリスタ  
北村研究室が発足して 6 年が経過し、高温炉部品が経年劣化してきている。カンタルスーパー炉の電源内のサイリスタを更新した。
- 集中排気システム  
スラグや鉄の組織を観察する際、試料を樹脂に埋め込む。埋め込み樹脂使用時の有機溶媒を排気するため集中排気システムを導入した。
- 粒子解析ソフトウェア  
既存のデジタルマイクロスコープは電動 Z 軸を移動させることで 3D イメージを合成できる。今年度は X, Y 軸を連続移動させることで、試料全視野の高倍率 ( ~ 1000 倍 ) 3D イメージを合成するソフトウェア ( 特注 ) を導入した。濾過後のエマルジョン粒子や、介在物の計測に使用する。
- セサイルドロップ  
カンタル線抵抗炉、石英管、両端フランジ、ビューポート、ガスライン、ホルダ、照明、デジタルカメラ、ステージで構成されており、溶融塩中の溶融金属 ( Pb, Al など ) の界面張力を測定する。

運営交付金以外の研究費として、以下の資金を獲得した。

採択者	制度	交付機関	課題	役割
北村信也	科研費 (継続)	学術振興会	鉄鋼添加元素リサイクルシステムの 基盤研究	代表
北村信也	科研費 (継続)	学術振興会	鉄鋼製造プロセスを利用したレア メタルの分離回収	分担(代表； 井上亮)
北村信也	共同研究 (継続)	新日本製鉄	精錬高速反応に関する研究	代表
北村信也	共同研究 (延長)	JFE スチール	溶銑予備処理に関する研究	代表
北村信也	共同研究 (継続)	住友金属	溶銑予備処理に関する研究	代表
北村信也	寄附金 (継続)	鉄鋼協会	マルチフェーズフラックス利用に よる溶銑脱磷プロセスシミュレー ション	代表
北村信也	寄附金	鉄鋼環境基金	鉄鋼スラグに含まれる有価金属の 回収技術	代表
北村信也	研究助成 (継続)	学振 19 委	溶鋼 - 酸化物間の競合反応による 介在物組成の予測モデル	代表
柴田浩幸	研究助成	鉄鋼協会	酸化物の相変化を利用した新しい 鉄鋼材料組織制御	代表
柴田浩幸	共同研究 (延長)	JFE スチール	非金属介在物に関する研究	代表
柴田浩幸	共同研究 (新規)	新日本製鉄	酸化物の物性に関する研究	代表
柴田浩幸	多元研プロジェクト	多元研	高機能鉄鋼材料を支える高純度合 金鉄の精製技術	代表
丸岡伸洋	センター プロジェクト	多元研	溶融スラグへの固体酸化物溶解モ デル	代表
丸岡伸洋	科研費	学術振興会	固体鉄 - 溶融酸化物間の不純物元 素平衡分配の熱力学	代表
丸岡伸洋	旗野奨学 金	多元研	第 4 回多元物質科学研究奨励賞	代表



**【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野** (2010.4~2011.3)

教 授 : 北村信也  
 准 教 授 : 柴田浩幸  
 助 教 : 丸岡伸洋  
 助教(研究) : Farshid Pahlevani  
 技術補佐員 : 小原 恵、照井敏勝  
 大 学 院 生 :  
     博士課程 宋 徳鏞、金 宣中  
     修士課程 横山結花、石川 瑛、高橋浩一、寺床拓也  
               石井康太郎、竹内寛宗、武川隼、宮野学  
 研究員 : 王 茂(2010.10~2011.3)、Kristofer Malmberg (2010.10)

鉄鋼に代表されるベースメタル製造プロセスは、人類社会の発展を支える基盤素材として、その立場はゆるぎないものがあるが、環境調和社会に向けて新たな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。

本年は技術補佐員として照井敏勝さんに加わっていただいた。また、3月に博士前期課程を終えた3名の卒業生を送り出し、4月から新たに4名の博士前期課程の学生が配属された。さらに研究員として北京科技大学から王茂君が、スウェーデン、王立工科大学から Kristofer Malmberg 君がそれぞれ滞在した。2010年の研究活動は以下のように概括される。

**1. マルチフェーズフラックスを用いた精錬プロセスシミュレーションモデルの構築**

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(C<sub>2</sub>S)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C<sub>2</sub>S相へ磷酸を移動させ、スラグ液相中の(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)濃度を低く維持することが重要である。これまで、スラグ内の固相を考慮した精錬反応のシミュレーションモデルを開発し、すでに計算結果と実験室規模での実験値とが良く一致する事を示している。この溶銑脱磷反応モデルが日本鉄鋼協会「マルチフェーズ利用による溶銑脱磷プロセスシミュレーション研究会」の基本モデルとして採用され、各社から提供された様々な操業結果への適用を行った。例えば図1は物質移動係数を操業条件の関係を整理したものであ

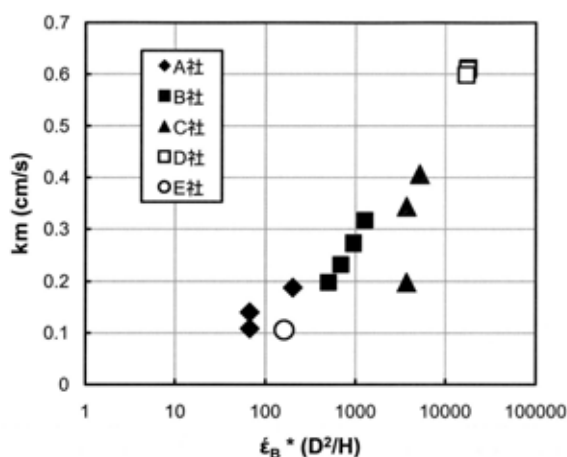


図1 各社操業データから得られた物質移動係数と攪拌エネルギーとの関係

るが、このような結果に基づきプログラムを修正し最適な操業条件を検討している。

## 2. 固体酸化物と液体スラグとの界面現象に関する研究

製鋼プロセスでは精錬剤として各種の固体酸化物を溶融スラグに添加している。反応を正しく理解し反応効率を高めるには、固体酸化物の溶解挙動と、それに伴う界面現象を把握することが重要である。本研究では、溶銑脱硫を対象に、固体酸化物(CaO)、液体スラグ、溶銑間の物質移動速度と、その律速過程を解明することを目的としている。その結果、(S)をスラグ含むスラグにCaO焼結体を浸漬してもCaO焼結体内にはSは濃化せず、また図2のように溶銑にCaOを浸漬しただけでは脱硫は起こらず、液相スラグとCaOが共存した場合の方がスラグだけの場合よりも脱硫速度は大きかった。これより、脱硫反応は液相スラグで起こり、固体CaOは液相スラグの脱硫能を高く保つ役割を持つと考えられる。

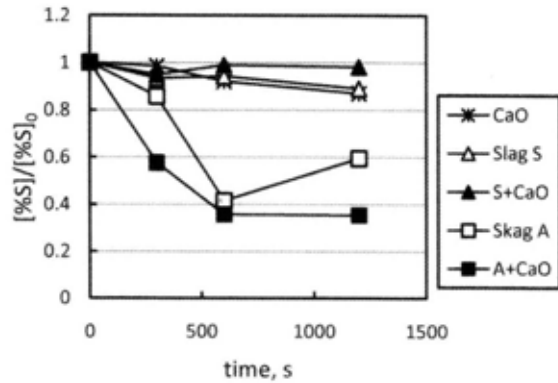


図2 溶銑脱硫挙動 (SlagA, Sは  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  飽和系,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  飽和系である)

## 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に関する研究

スラグ-メタル間反応を高速化出来れば鋼の高度清浄化だけでなく、生石灰使用量およびスラグ排出量の削減が可能である。本研究ではメタルエマルジョンに着眼し、スラグ中に溶銑微粒子を懸濁することにより反応界面積増大化させることを目的とし、エマルジョン生成能の底吹きガス流量および各種物性値の寄与を検討した。電気炉内で低融点金属および低融点スラグ(塩化物系溶融塩)を溶解し、下部からガス攪拌することでスラグ中のメタル懸濁粒子の評価を行った。本年は密度差の影響を明らかにするためAl-Cu合金での実験を行い、Pbとの差を調べた。その結果、Pb系に比べて懸濁粒子数は非常に大きくなるものの、図3のように類似したガス流量依存性があることが明らかになった。

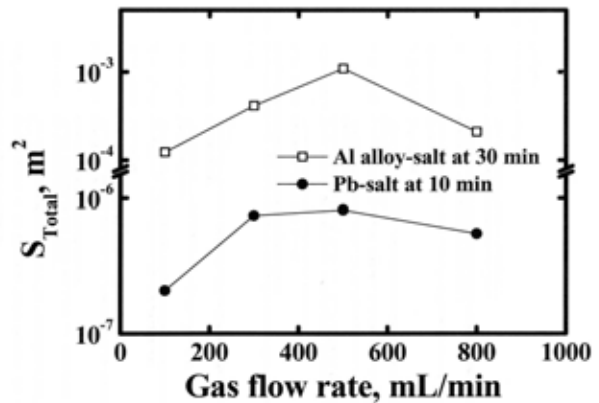


図3 Pb系とAl-Cu系での懸濁粒子総表面積のガス流量依存性

## 4. 硫化物を利用した製鋼スラグからの有価元素リサイクル技術の研究

製鋼スラグにはMnに代表される有価元素が多く含まれているものの、それらは全く有効利用されていない。本研究は、スラグを資源と認識し、金属製錬技術を適用して有価元素を分離・回収する可能性を見極めることを目的としている。スラグから還元により有価金属を回収する場合、スラグに含まれるPとの分離が大きな課題となる。本研究ではFeやMnは硫化物を形成するがPは硫化物を形成しないという化学的特性に着目し、非鉄製

錬でマットと称される溶融硫化物相を生成させてPとMnを完全に分離するものである。すでにPがマットに分配されないことは明らかにしたが、本年は、スラグとマット間でのMnの分配平衡測定を行った。その結果、図4のようにマット中のMn/Fe比は $\log P_{S_2} > -3$ の条件では $P_{S_2}$ が高いほど $\{Mn\}/\{Fe\}$ が増加することを明らかにした。

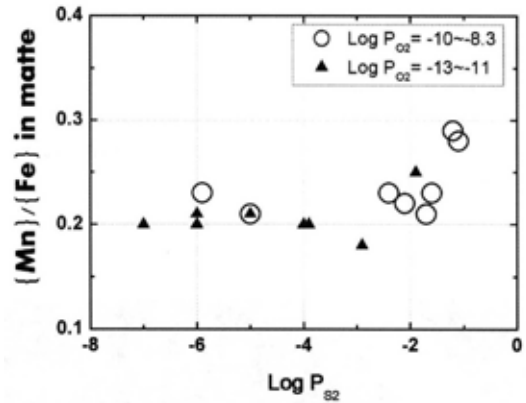


図4 マット中のMn/Feに対する硫黄分圧の影響

### 5. 水処理による製鋼スラグからの燐の分離除去

製鋼スラグは、まだ十分な精錬能を有しているにもかかわらずPが含まれているためリサイクルが制限されている。スラグ中の $P_2O_5$ は $2CaO \cdot SiO_2$ と $3CaO \cdot P_2O_5$ の固溶体として存在しており、その他のマトリックス相の濃度は低い。本研究では、両相間の水に対する溶解度差を利用してスラグからPを分離除去しようとするものである。本年は、その基礎実験を行い、pHを適正にすることで溶解度差が十分に大きくなることを見出した。

### 6. 固体酸化物のスラグに対する溶解速度

生石灰やドロマイトといった精錬剤や、耐火物、リサイクルスラグなど、固体酸化物をスラグに添加して溶解させることは、ごく普通におこなわれている。しかし、必要な固体酸化物を適正なタイミングで溶解させるといった制御はできていない。本研究では、この律速過程を明らかにすることで精錬制御性を向上させることを目的としている。実験はガス攪拌された坩堝内でスラグを溶解させ、そこに固体酸化物を添加し、スラグ組成変化から溶解速度を測定した。焼結体CaOを各種スラグへ溶解させた結果を、スラグ中物質移動律速と仮定して比較した結果を図5に示す。界面に $2CaO \cdot SiO_2$ 層や $3CaO \cdot Al_2O_3$ 層が生成するスラグ系に比べて、界面生成層がないホウ酸系スラグへの溶解速度が極めて大きく、界面生成層が溶解を阻害していることが明確になった。

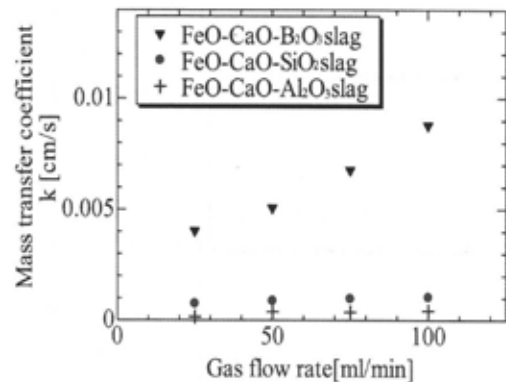


図5 スラグ組成によるCaO焼結体の溶解速度の差

### 7. 非金属介在物の固相内組織組成制御に関する研究

鋼の最終製品としての特性には、鋼中に存在する非金属介在物が影響を与える。これまでは、鋼のas cast材における脱酸素生成物としての非金属介在物の生成反応あるいは最終製品段階での非金属介在物の機械的特性に与える影響に重きが置かれて研究が行われてきた。実際の製造プロセスでは鋼は再加熱および圧延されて製造されることが多いが、この再加熱が非金属介在物に与える影響についてはほとんど検討されてこなかった。これまでの研究で、オーステナイト系ステンレス鋼、Fe-Cr-Mn-Si合金、Fe-V-Mn-Si合金、Fe-Nb-Mn-Si合金において熱処理により非金属介在物の組成および形態が変化することが明らか

になった。そこで、Fe-V-Mn-Si 合金、Fe-Nb-Mn-Si 合金について非金属介在物の変化の機構を明らかにする目的で、メタル相と非金属介在物に相当する酸化物を用いた拡散対を用いて、界面における反応を調査した。また、鋼中の O 濃度の非金属介在物の組成変化に与える影響については知見が得られていなかった。本年はさらに、Fe-Cr 合金において溶鋼段階での酸素濃度の制御を試み、非金属介在物の組成および形態変化に与える影響を調査した。

#### 8. 種々の非金属介在物の溶鋼表面における凝集挙動の直接観察

鋼の製錬プロセスにおいて生成する非金属介在物は溶鋼中で凝集・合体し粗大化する場合がある。粗大化した非金属介在物は、連続鋳造プロセスの浸漬ノズルを閉塞させたり、製造プロセスを阻害することや鋼の表面品質に重大な悪影響を与える。このような観点から非金属介在物の凝集の機構を研究することは重要である。種々の条件で Al と Ti と Ca を用いて脱酸素処理を行った鋼を用いて、非金属介在物の凝集挙動の直接観察を行った。Ti 濃度の異なる 2 種類の極低碳素鋼を用いて観察を行なった。溶鋼表面では非金属介在物の組成により、球状、針状、塊状、不規則形状の 4 種類のものが観察され、それぞれの介在物粒子間での凝集挙動が観察された。2 つの介在物が凝集するときの凝集力に形状により差が認められた。

#### 9. Nb, V 含有溶銑の脱リンに関する研究

Nb や V は鋼の特性向上に欠かせない元素であるが、資源の偏在が著しい。一方、鉄鉱石には Nb や V の含有量が固い銘柄があり、これを既存の間接還元プロセスを利用して回収できれば、資源戦略として大きな効果がある。Nb や V は製銑工程で還元され溶銑に入るため、製鋼でのスラグ・メタル間分配を明らかにする必要があるため、低塩基度高酸素ポテンシャル条件での溶銑脱リン時の挙動を調査した。実験結果に基づき、Nb, V を考慮できるように改良した反応シミュレーションモデルで計算した結果、塩基度により多少に差異はあるものの、P とほぼ類似した挙動を示すことがわかった。

#### 10. 珪酸塩融体のネットワーク構造と熱物性

珪酸塩融体は金属の精錬あるいは凝固プロセスにおいて重要な役割を担っている。珪酸塩の伝熱特性は金属の精錬工程において不可欠であり、構造と伝熱機構の関係を明らかにする事は重要である。熔融珪酸塩は  $Al_2O_3$ 、CaO、 $SiO_2$  といった酸化物で構成され、その伝熱特性は溶鉄の温度など高炉の状態を支配する重要な要因である。高温での融体の構造と伝熱特性の関係を明確にすることは工業的な見地からも重要な課題である。珪酸塩として R- $Na_2O$ - $SiO_2$  (R= $Al_2O_3$ , CaO) 系融体を選び、熱伝導率測定を行い、特に珪酸塩のネットワーク構造との関係について考察した。なお、本研究は物質・デバイス領域共同研究拠点の共同研究として茨城大学 太田弘道教授と共同で実施した。

#### 11. 水素還元雰囲気下における熔融酸化物からの固体鉄の生成および燐分配

現行の炭素を用いた鉄還元法(高炉)は炭素飽和のため酸素ポテンシャルが低すぎ、PやSiなどの不純物元素までもが還元されている。これに対し水素還元では酸素ポテンシャルを高く制御可能で、不純物含有量の少ない鉄を生成出来る可能性がある。炭素を含有しないため鉄相の融点は高く、温度によっては固体鉄が得られる。本研究では溶融酸化物に鉄箔を浸漬・平衡させ、塩基度( $C/S = \%CaO / \%SiO_2$ )および酸素分圧のPの固体鉄 - 溶融酸化物間分配におよぼす影響を調査した。高塩基度、高酸素分圧(高%FeO)ほどP分配は高く、溶鋼 - 溶融スラグ間のP分配よりも遙かに高い値を持つことが明らかになった。(図6)。

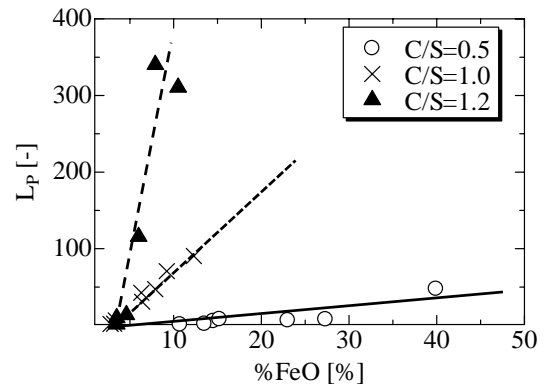


図6 溶融スラグと固体鉄間の磷分配

## 活動記録 [論文]

### 一般論文

**Farshid Pahlevani, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata and Nobuhiro Maruoka**

Simulation of Steel Refining Process in Converter

*Steel Research International*, 81(2010), pp.617-622

**Shin-ya Kitamura**

Importance of Kinetic Model in the Analysis of Steelmaking Reactions

*Steel Research International*, 81(2010), pp.766-771

**Farshid Pahlevani, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata and Nobuhiro Maruoka**

Distribution of  $P_2O_5$  between Solid Solution of  $2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$  and Liquid Phase

*ISIJ International*, 50(2010), pp.822-829

**Nobuhiro Maruoka** and Tomohiro Akiyama:

Development of PCM Reactor for Methane Steam Reforming

*ISIJ International*, 50(2010), pp. 1305-1310.

**Nobuhiro Maruoka** and Tomohiro Akiyama:

Exergy Analysis of Methane Steam Reformer Utilizing Steelmaking Waste Heat

*ISIJ International*, 50(2010), pp. 1311-1318.

**Hiroyuki Shibata, Tomoko Tanaka, Koichiro Kimura, Shin-ya Kitamura**

Composition Change in Oxide Inclusions of Stainless Steel by Heat Treatment

*Ironmaking & Steelmaking*, 37(2010), pp.522-528

Sergey V. KOMAROV, **Hiroyuki SHIBATA**, Naohito HAYASHI, Eiki KASAI

Numerical and Experimental Investigation on Heat Propagation through

Composite Sinter Bed with Non-Uniform Voidage: Part I Mathematical Model and Its Experimental Verification

*Journal of Iron and Steel Research, International*, 17(2010)10, pp.1-7

Sergey V. KOMAROV, Hiroyuki SHIBATA, Naohito HAYASHI, Eiki KASAI  
Numerical and Experimental Investigation on Heat Propagation through  
Composite Sinter Bed with Non-Uniform Voidage: Part II Prediction of Process  
Efficiency  
*Journal of Iron and Steel Research, International*, 17(2010)11, pp.1-6

Duk-Yong Song, Nobuhiro Maruoka, Toshiaki Maeyama, Hiroyuki Shibata and  
Shin-ya Kitamura  
Influence of Bottom Bubbling Condition on Metal Emulsion Formation in Lead-Salt  
System  
*ISIJ International*, 50(2011), pp.1539-1545

Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Takashi Nemoto, Shun Nagayama, Yoshio  
Waseda, Katsushi Fujii, K.Thomas Jacob  
Measurement for Thermal Effusivity of  $Al_xGa_{1-x}N$  Alloys Using Thermoreflectance  
with Periodic Heating.  
*High Temperature Materials and Processes*, 29(2011), pp.515-522

北村信也  
溶鋼脱硫における溶鋼 / スラグ / 耐火物間の反応モデル  
*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, 第 66 巻, 第 1,2 号(2010), pp.1-6

丸岡伸洋, 小野慎平, 柴田浩幸, 北村信也  
固体鉄 / 溶融スラグ間での不純物分配平衡  
*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, 第 66 巻, 第 1,2 号(2010), pp.15-20

原田晃史, 柴田浩幸, 北村信也  
Fe-Mn-Si-Nb 系合金中における脱酸生成物の熱処理による組成および形態の変化  
*東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, 第 66 巻, 第 1,2 号(2010), pp.28-32

Nobuhiro Maruoka, Felicia Lazuardi, Toshiaki Maeyama, Kim Sun-joong, Alberto N.  
Conejo, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura  
Evaluation of bubble eye area to improve gas/liquid reaction rates at bath surfaces,  
*ISIJ International*, 51(2011), pp.236-241.

## **国際会議論文集**

**N. Maruoka, F. Lazuardi, H. Shibata, S. Kitamura**

Influence of Plume Eye Area on Surface Reaction Rate of Oxygen-water System Under Bottom Bubbling Condition

*AIST Proceedings Vol.I*, AIST, Pittsburgh, USA (2010.4), pp.1231-1241

M.K.Mondal, **N.Maruoka, S. Kitamura** and G.S. Gupta

Enhancement in Bath Mixing and Plume Area in a New Degassing Process – a Computational Fluid Dynamic Study

*Proceedings of the Workshop on Utilization of steelmaking slags with by-product recovery*, AGH Univ. Sci. & Tech. Krakow, Poland, (2010.5), pp.189-198,

**S.Kitamura**

Fundamental researches on the high-speed and high-efficiency steelmaking reaction

*Proceedings of Seshadri Seetharaman Conference*, KTH, Stockholm, Sweden, (2010.6), to be published

**S. Kim, T. Hotta, H. Shibata, S. Kitamura** and K. Yamaguchi

Fundamental research to produce ferro-manganese alloy from steelmaking slag

*Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Slag Conference*, UNESID, Madrid, Spain, (2010.10), to be published

**A.N. Conejo, S. Kitamura, N. Maruoka** and J.S. Kim

Effect of Top Layer, Nozzle Arrangement and Gas Flow Rate on Mixing Time in Agitated Ladles by Bottom Gas Injection

*Proceedings of 15<sup>th</sup> International Metallurgy and Materials Congress*, UCTEA, Istanbul, Turkey, (2010.11), to be published

**S. Kitamura, F. Pahlevani, N. Maruoka and H. Shibata**

Improvement of Dephosphorization Reaction by Using Multiphase Slag

*Proceedings of High Temperature Processing Symposium 2011*, Swinburne Univ., Melbourne, Australia, (2011.2), pp.11-13



**D. Song, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura** N. Sasaki, Y. Ogawa and M. Matsuo  
Influence of Density Difference on Metal Emulsion Formation by Bottom Bubbling  
Condition  
*Proceedings of High Temperature Processing Symposium 2011*, Swinburne Univ.,  
Melbourne, Australia, (2011.2), pp.69-71

## **解説記事等**

### **北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 1

ふえらむ, 15(2010), pp.270 - 279

### **北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 2

ふえらむ, 15(2010), pp.333 - 339

### **北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 3

ふえらむ, 15(2010), pp.448 - 453

### **北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 4

ふえらむ, 15(2010), pp.504 - 512

### **北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 5

ふえらむ, 15(2010), pp.554 - 561

### **北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 6

ふえらむ, 15(2010), pp.605 - 610

**北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 7

ふえらむ, 15(2010), pp.697 - 701

**北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 8

ふえらむ, 16(2011), pp.18 - 22

**北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 9

ふえらむ, 16(2011), pp.83 - 89

**北村信也**

鉄鋼精錬プロセス工学概論 10

ふえらむ, 16(2011), pp.233 - 238

**北村信也**

反応プロセス研究会の進め方

日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会,19 委-12478, 反応プロセス 1, 2010.5

**Duk-Yong Song, 丸岡伸洋, 前山敏明, 柴田浩幸, 北村信也**

Influence of Bottom Bubbling Condition on Metal Emulsion Formation in Lead-Salt System

日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会,19 委-12480, 反応プロセス 3, 2010.5

**柴田浩幸, 北村信也, 鍋島誠司, 岸本康夫**

低炭素鋼の固液界面における多元系非金属介在物の挙動の直接観察

日本学術振興会製鋼第 19 委員会凝固プロセス研究会,19 委-12488, 凝固プロセス 2, 2010.5

**北村信也, 柴田浩幸, 金宣中, 山口勉功**

硫化を利用した製鋼スラグからのマンガン回収の試み

日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会,19 委-12515, 反応プロセス 11, 2010.10

## 活動記録 [国内学会発表]

### 一般講演

#### 北村信也

過去 15 年間における我が国の精錬技術の発展

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

材料とプロセス, 23(2010), 527

柴田浩幸, 北村信也, K.J.Malmberg, P.G.Jönsson, 鍋島誠司, 岸本康夫

低炭素鋼の凝固界面における非金属介在物粒子の挙動の支配因子

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

材料とプロセス, 23(2010), 537

#### N. Maruoka, F. Lazuardi, H. Shibata and S. Kitamura

Influence of Bath Height on Surface Reaction Rate of Oxygen-Water System

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

材料とプロセス, 23(2010), 807

#### D.Y. Song, N. Maruoka, T. Maeyama, H. Shibata and S. Kitamura

Investigation on Metal Emulsion Formation in Lead-Salt System

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

材料とプロセス, 23(2010), 811

#### 金宣中, 堀田哲朗, 柴田浩幸, 北村信也, 山口勉功

Fe-Mn 系硫化物 / 酸化物液相間での Fe、Mn、P の分配挙動

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

材料とプロセス, 23(2010), 897

#### F. Pahlevani, H. Shibata, R. Inoue and S. Kitamura

Influence of Vanadium on the Kinetic of Hot Metal Dephosphorization

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

材料とプロセス, 23(2010), 952

長谷川裕樹、古渡貴也、太田弘道、柴田浩幸

ケイ酸塩融体の熱伝導率に及ぼす酸化物、フッ化物組成の影響

第 31 回日本熱物性シンポジウム, 九州, (2010.11), 17

柴田浩幸、北村信也、原田晃史

Fe-Mn-Si-(V,Nb)系合金中における脱酸生成物の熱処理による組成および形態の変化

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 116

寺床拓也、丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也

$(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot(3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体の溶出挙動に及ぼす固溶体組成比及び水溶液 pH の影響

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 154

金宣中、柴田浩幸、北村信也、山口勉功

溶融スラグ / FeS-MnS 系溶融硫化物間における Fe, Mn の分配に及ぼす  $\text{P}_{\text{S}_2}$  及び  $\text{P}_{\text{O}_2}$  の影響

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 155

高橋浩一、丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也、菊池直樹、岸本康夫

溶銑脱硫における溶銑/マルチフェーズフラックス間での硫黄の移動挙動

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 214

石川瑛、丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也

溶融スラグに対する固体フラックスの溶解速度

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 216

Kristofer J. Malmberg, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura, Pär G. Jönsson, Seiji Nabeshima and Yasuo Kishimoto

High Temperature In-situ Observations of Agglomerations of Various Oxide Inclusions

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 465

Anders Tilliander, Keiji Nakajima, Andrey Karasev, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura and Pär G Jönsson

A decade of collaboration between KTH and Tohoku University

– examples from CSLM studied to increase the metallurgical knowledge

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 529

Duk-Yong Song, Nobuhiro Maruoka, Shin-ya Kitamura, Naoto Sasaki, Yuji Ogawa

Influence of Bottom Bubbling condition on Metal Emulsion Formation in Al-Cu alloy and Molten salt system

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 160

北村信也, Farshid Pahlevani, 柴田浩幸, 丸岡伸洋, 宮田政樹, 田村鉄平, 樋口善彦

溶鉄脱燐モデルの $Al_2O_3$  含有スラグへの適用

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 159

丸岡伸洋

固体鉄-溶融スラグ間の平衡リン分配

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

材料とプロセス, 24(2011), 136

## ポスターセッション

### 石川瑛

溶融スラグに対する固体酸化物溶解速度

**優秀賞**

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

### 高橋浩一

溶銑脱硫における溶銑/マルチフェーズフラックス間での硫黄の移動挙動

**優秀賞**

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

### 寺床拓也

$(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体の水溶液中への溶出挙動

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 札幌 (2010.9.25-2010.9.27)

### 王茂

Effect of Oxygen Content on Formation and Change of Oxide Inclusions in Fe-8%Ni-18%Cr by Heat Treatment

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (震災により中止)

## 活動記録 [ 修士論文 ]

### 石川瑛

溶融スラグに対する固体酸化物の溶解速度

### 高橋浩一

溶銑脱硫における溶銑/マルチフェーズフラックス間での硫黄の移動挙動

### 寺床拓也

$(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ - $(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  系酸化物の水溶液中への溶出挙動

**第3回 ベースメタル研究ステーションワークショップ**

平成 22 年 9 月 24 日, 於 東北大学多元物質科学研究所事務棟 2 階大会議室, 参加者数: 15 名

**主題 : 鉄鋼精錬プロセスのモデル化**

企画担当; 北村信也教授(基盤素材プロセッシング分野)

- (1) FactSage thermodynamic database and applications to steelmaking process.

Dr. In-Ho Jung McGill University, Canada

計算熱力学ソフト“FactSage”の基本的な考え方と, それを応用した製鋼反応解析例について紹介された。介在物組成, 溶鋼脱硫反応などで多くの研究がなされており, 今後は $P_2O_5$ 系のデータを蓄積し脱磷反応への適応を図る。

- (2) Kinetic Model of Dephosphorization in Converter

Prof. Shin-ya Kitamura IMRAM, Tohoku University

固相を考慮した溶銑脱磷反応のシミュレーションプログラムが紹介された。液相スラグと溶銑間の反応だけでなく, スラグ中での固溶体の晶出と, それに伴う $P_2O_5$ の固液間分配を考慮した結果, 最適な脱磷操業条件を計算することが可能になった。

#### 第4回ベースメタル研究ステーションワークショップ

平成22年10月29日, 於 東北大学多元物質科学研究所材料物性総合研究棟大会議室, 参加者数: 34名

#### 主題 : 材料工学のための先端X線構造解析

企画担当: 鈴木茂 (機能材料微細制御研究分野)

柴田浩幸 (基盤素材プロセッシング分野)

佐藤成男 (金属材料研究所)

##### (1) ランダム系物質の微視的構造解明及びX線異常散乱の材料工学への応用

東北大学 名誉教授 早稲田 嘉夫

金属融体構造解析のために考案、開発したX線異常散乱法の原理、応用について概説され、金属融体の局所構造の特徴とそれに基づく熱化学特性との相関について紹介された。

##### (2) 表面X線回折によるナノデバイス構造の断面イメージング

株式会社リガク X線研究所 表 和彦

デバイス上に作製されるナノスケールのグレーティング構造に対し、特定の条件下でX線を入射、検出すると、特徴的なX線干渉現象が生ずることを見いだした。この現象をX線の動力的回折理論に基づくシミュレーションからグレーティング構造の3次元モデリングを構築することに成功した例が紹介された。

##### (3) 鉄製造プロセスの中で利用する鋳物の構造

東北大学 金属材料研究所 杉山 和正

焼結塊成鋳連結鋳物である多成分カルシウムフェライト相(SFCA相)の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶限界、および還元性状の理解には、その結晶構造の解明とその知見に基づく熱力学的考察が必要となる。本講演では、いくつかの条件のもと生成されたSFCA相に関する構造解析を行い、その構造発現メカニズムについて報告がなされた。



**第5回ベースメタル研究ステーションワークショップ**

平成22年11月15日, 於 東北大学多元物質科学研究所事務棟 2F 大会議室, 参加者数: 23名

**主題 : 製鋼プロセス反応の高効率化**

企画担当: 柴田浩幸 (基盤素材プロセッシング分野)

- (1) Can silicomanganese be produced at 1200°C?

University of New South Wales

Australian Research Council Professor and Visiting Professor at The University of Tokyo

Oleg Ostrovski

鉄鋼精錬において脱酸素剤あるいは合金元素として使用されるシリコマンガンを低温でガス還元により作製するための基礎的な検討が紹介された。

- (2) 同位体交換反応法を用いたスラグ - ガス間反応の研究

東京大学 松浦宏行、月橋文孝

炭素と酸素の同位体を用いて、スラグとガスの界面における反応速度を評価する同位体交換反応が紹介された。

- (3) Dephosphorization in steel Refining Process- Simulation and experimental study

IMRAM, Tohoku university Farshid Pahlevani

鉄鋼の精錬プロセスのシミュレーションについて紹介し、実験結果をシミュレーションが説明できることが示された。

**第9回ベースメタル研究ステーションワークショップ**

平成23年2月22日, 於 東北大学多元物質科学研究所事務棟 2F 大会議室, 参加者数: 27名

**主題 : High Temperature Interfacial Phenomena and Reactions  
Related to Steelmaking Process**

企画担当: 柴田浩幸 (基盤素材プロセッシング分野)

(1) Interfacial Phenomena in Slag/Iron Molten System

Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

. Professor Seshadri Seetharaman

製錬反応において重要であるスラグと熔融金属の界面における反応と特性の測定のための新規な実験手法が紹介された。

(2) Influence of Density Difference on Metal Emulsion Formation by Bottom Bubbling Condition

IMRAM, Tohoku University D.-Y. Song, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura

製錬反応の効率化のために反応界面積を増大させることが重要であり、その基礎研究として熔融塩中への鉛あるいはアルミ合金粒子のエマルジョン生成に与えるガス吹き込み条件や熔融金属の性質との関係が紹介された。

(3) Fundamental Research to Produce Ferro-Manganese Alloy from Steelmaking Slag

IMRAM, Tohoku university S.J.Kim, H.Shibata and S. Kitamura

Iwate University K.Yamaguchi

鉄鋼の重要な合金元素であるマンガンのスラグからの硫化処理を介した回収サイクルプロセスの基礎実験が報告された。

(4) Influence of Oxygen Activity on Surface Tension of Liquid Iron

IMRAM, Tohoku university K.Morohoshi, M.Uchikoshi, M.Isshiki, H.Fukuyama

熔融鉄の表面張力にあたるガス中酸素ポテンシャルと温度の影響について、レピテーション法により計測した結果が報告された。

## [Research Activities]

### **KITAMURA LABORATORY (2010.4–2011.3)**

#### **Base Materials Processing Research Field Research Center for Sustainable Materials Engineering**

The production process of base metals, such as steelmaking process, has an extremely important role in supporting the development of an eco-friendly human society and it becomes to an age of technical innovation toward an eco-friendly society. For the research and development of this field, we have to consider the following points on four different scales: 1) Giga scale: Consider the global impact of the extraction process of base metals from the earth's resources. 2) Mega scale: Enhance the performance and efficiency of reactors to establish eco-friendly production processes. 3) Micro scale: Identify the physical and chemical factors that control the reaction rate and material characteristics. 4) Nano scale: Control the mass transfer rate of molecules among different phases to increase the reaction rate or produce ultrafine structures.

At Kitamura laboratory, the following researches based on the above four points are being carried out in the field of steelmaking, which is a core process used to produce high-quality steel.

- Development of eco-friendly process using byproduct of process.
- Development of a process simulation model.
- Study on the kinetics of chemical reactions in steelmaking.
- Direct observation of micro scale phenomena at high temperature.

In April, four new master course students— Mr. Koutaro Ishii, Mr. Jun Takekawa, Mr. Hiromune Takeuchi, and Mr. Gaku Miyano —joined us. In addition, Mr. Toshikatu Terui started to work with us. His long time carrier as a technician is very useful to carry out the experiments. From August, Mr. Mao Wang studied with us for six months as a student researcher. He is a master course student at USTB, China. In March, three of our students—Mr. Akira Ishikawa, Mr. Kouichi Takahashi, and Mr. Takuya Teradoko—graduated and started their new careers. Also, Dr. Farshid Pahlevani, he worked with us for three years as a post doctoral fellow, left Japan and started new research at Singapore Institute of Manufacturing Technology.

On March 11, mega scale earthquake has attacked this area. Fortunately, all academic staffs and students are fine. As it was prospected in this area that a large earthquake would occur, most of the furniture and equipments were fixed to the wall or floor. By this preparation, damage of the laboratory was not serious.

This was the sixth year since the opening of the laboratory, and active research has been carried out this year. The research activities carried out this year are summarized as follows.

## 1. Improvement in Reaction Efficiency by Use of Multiphase Slag

[Dr. Shibata & Prof. Kitamura]

This research was aimed at establishing a highly efficient dephosphorization and desulfurization process that can be used to decrease slag generation by increasing the reaction efficiency to a maximum level. Further, the result of this research can satisfy the requirements to develop an efficient refining process by using low-quality raw materials in the future.

### 1.1 The influence of solid CaO on the hot metal desulfurization (Mr. Takahashi; M2)

As a flux of hot metal desulfurization by mechanical stirring process, solid lime is added. To clarify the role of solid CaO and liquid slag on the reaction kinetics, the sintered solid CaO bar was immersed into hot metal with or without molten slag and measured the desulfurization rate. By the immersion of CaO into hot metal, the reaction rate was very low. On the other hand, by the immersion of CaO into hot metal with slag, the reaction rate became high depending on the sulfide capacity of the liquid slag (Fig.1). After the experiments, sulfur was not observed in the sintered solid CaO phase by EPMA analysis of the interface between CaO and liquid slag. By these results, it was clarified that the reaction was carried out by the liquid phase of slag and the effect of solid CaO was to keep the liquid slag in high sulfide capacity composition.

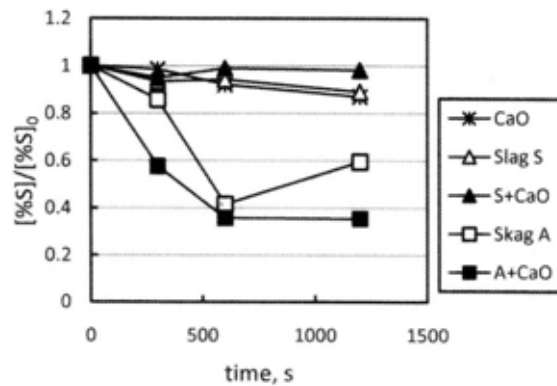


Fig.1 Change in sulfur content in hot metal, where Slag A, S denote the  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  saturated  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  saturated slag, respectively.

### 1.2 Simulation Model of Hot Metal Dephosphorization by Multiphase Slag (Dr. Pahlevani; PD)

Most dephosphorization slag is saturated with  $\text{C}_2\text{S}$  phase in which  $\text{P}_2\text{O}_5$  can dissolve. A kinetic model of dephosphorization that considers the effect of the solid phase in the slag has been developed. This simulation model was adopted as the basic model in a research project of the Iron & Steel Institute of Japan (ISIJ). This project commenced in April 2008, with the aim of producing an industry-applicable model. To shorten the calculation time, the program was rewritten using visual C++, and an operation manual was made. This simulation model was applied to the experimental results which carried out by many steelmaking companies. By using the results, the empirical equations which show the mass transfer parameters of the calculation were obtained. For example, Fig.2 shows the mass transfer coefficient of

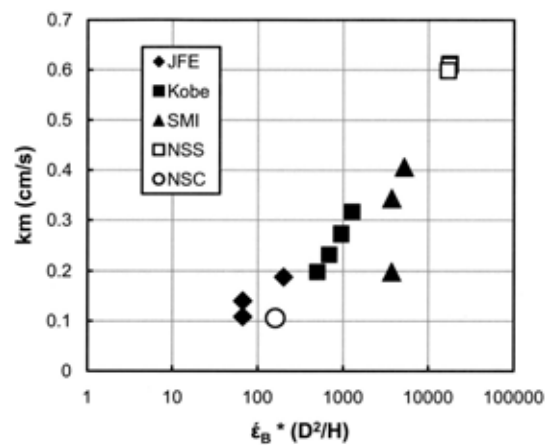


Fig.2 Relation between mass transfer coefficient and the operation parameters based on the industrial data.

metal phase ( $k_m$ ) as a function of stirring energy ( $\dot{E}_s$ ), depth and width of the bath (D, H).

### 1.3 Behavior of V and Nb during hot metal dephosphorization. (Dr. Pahlevani; PD)

V and Nb are key elements for the production of high-grade steel. Some types of iron ore that contain V and Nb can be used as sources of these elements. This study clarified the possibility of extracting V and Nb by means of a conventional hot metal dephosphorization process without using  $\text{CaF}_2$  as a flux and the results were summarized as follows: (1) The decreasing rate of the elements (K) by the flux addition can be expressed as  $\text{Nb} > \text{Mn} > \text{P} > \text{V}$ , and these decreasing rates increase as the basicity increases (Fig.3). (2) The simulation results for the behavior of P and V or Nb are in good agreement with the experimental results; that is, the decreasing rate for Nb is greater than that for P, and the separation of Nb leaving P in the hot metal is easier than the separation of V.

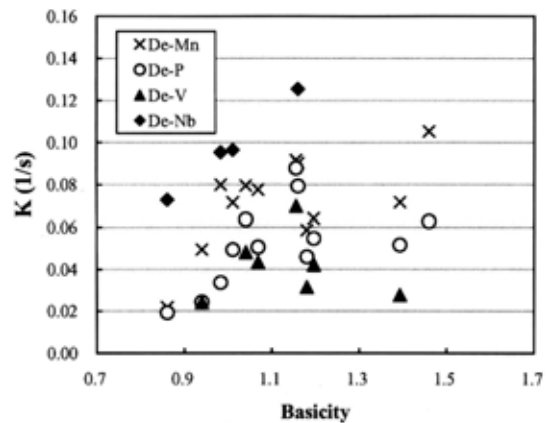


Fig. 3. Effect of basicity on the decreasing rate of each component.

## 2. Separation and Recovery of Rare Metals from the By-product of Steelmaking Process

[Dr. Shibata & Prof. Kitamura]

### 2.1 Recovery of Manganese from Steelmaking Slag using Sulfidation [Mr. Kim (D2)]

Mn is necessary to produce high-grade steel and is designated as one of the national stockpile elements. However, Mn has not been recycled and there are no strategies to obtain a stable Mn resource. Steelmaking slag can be a resource of Mn. Although Fe-Mn alloy can be produced via the simple reduction of steelmaking slag, the P content is too high and the Mn content too low. From thermodynamic consideration, separation of P from Mn and enrichment of the Mn/Fe ratio is possible via the formation of liquid sulfide (matte). Therefore, Fe, Mn, and P distributions between FeS-MnS matte and the slag system were investigated. In experiments on the equilibrium between FeS-MnS matte and FeO-MnO-SiO<sub>2</sub>-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slag, P was not distributed in the matte. The activity coefficient was evaluated assuming that the activity of oxide was able to be calculated by regular solution model and it was found that the activity coefficient of MnS is two to three times larger than that of FeS (Fig.4).

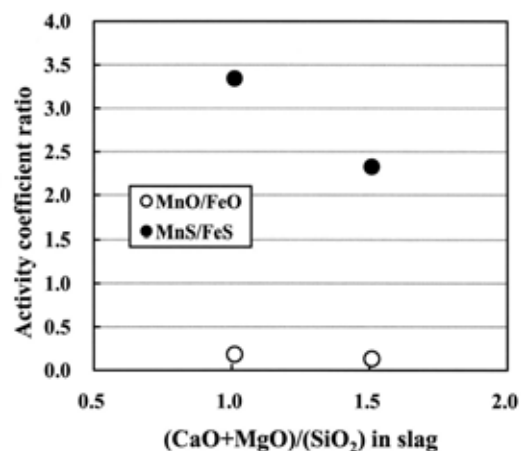


Fig.4 Activity coefficient ratio of Mn and Fe as sulphide and oxide.

## 2.2 Water Solubility of Solid Solution of $C_2S$ and $C_3P$ [Mr. Teradoko (M2)]

The  $C_2S$ - $C_3P$  solid solution in steelmaking slag, which has high phosphorus content, can be considered an alternative source of phosphorus. To use the steelmaking slag as a source of phosphate ore, it is important to separate the solid solution from the slag. Although  $C_2S$  is known as a water-soluble material, the behavior of the solid solution is unclear. In this research, about 1 g of the powdered sample was immersed in 0.4 L of water, which was stirred by an impeller under Ar bubbling condition, at room temperature. The results show the possibility that the solid solution may be selectively dissolved in water, although further investigations are necessary.

## 3. Process Design of Highly Efficient Reactors by Enlargement of Reaction Interface

[Dr. Maruoka & Prof. Kitamura]

An improvement in the reaction rate can increase the productivity of high-grade steel and decrease heat loss during treatment. The rate-controlling step of the reaction is different in each treatment. In this research, technologies for increasing the interfacial area of the reaction and the dissolution rate of lumpy materials in slag were investigated.

### 3.1 Condition for Forming Metal Emulsion by Bottom Bubbling [Mr. Song (D2)]

In steel refining, an increase in the interfacial area has the potential to intensify the reaction rate when metal/slag droplets are emulsified in a molten slag/metal phase (the so-called metal emulsion). In this study, the influence of metal density on the formation of metal emulsion was investigated using lead and aluminum alloy as the metal phase, respectively, and chloride salt (KCl-LiCl-NaCl) as the slag phase. The metal and salt were melted in the bottom bubbling condition. The salt was sampled and the metal droplets were separated from the salt using a membrane filter after dissolution in water. The metal droplets on the filter were observed using a digital microscope. The results showed that the number and surface area of the metal droplet in the Al alloy-salt system were much larger than those in the Pb-salt system; this is because the density of Al-alloy is lower than that of Pb. In contrast, despite the density differences of the metal phases, the local maximum values of the total surface area as a function of gas flow rate could be observed at a similar gas flow rate in both systems.

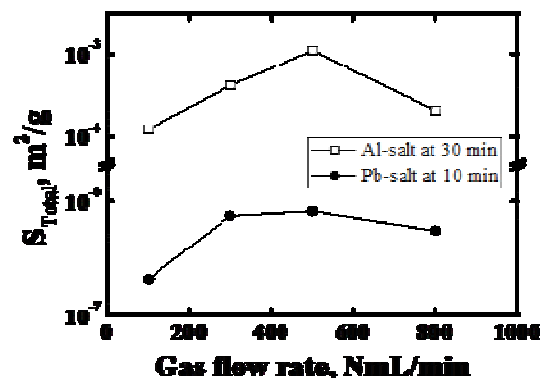


Fig.5 Comparison of total surface area of metal droplets as a function of gas flow rate comparing between Pb-salt and Al-salt system.

### 3.2 Dissolution Rate of Solid Fluxes into Molten Slag [Mr. Ishikawa (M2)]

In steelmaking process, lumpy solid oxides (i.e. lime, dolomite, recycled slag, used refractory etc) are

commonly used as refining fluxes. The control of the dissolving rate of these oxides is very important to promote the effective refining. The purposes of this research are to clarify the rate controlling step of the dissolution and to improve the controllability of the refining process. In this research, various oxides are melted in the gas stirring molten slag bath and evaluate the dissolution rate by the measurement of change in slag composition. From the dissolution rate, mass transfer coefficient was estimated assuming that rate controlling step is the mass transfer in slag phase.

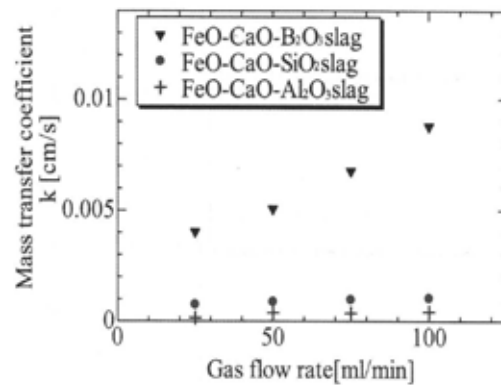


Fig.6 Change in dissolution rate of CaO by the slag composition.

The mass transfer coefficient in FeO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system is much higher than the other system (Fig.6). Compare with the other systems in which 2CaO·SiO<sub>2</sub> or 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer is formed at the interface of CaO and slag, the interfacial layer is not formed in FeO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Therefore, it is clarified that the formation of the interfacial layer has a negative effect on the dissolution.

#### **4. Control of Nonmetallic Inclusions for Clean Steel Production**

[Dr. Shibata & Prof. Kitamura]

##### **4.1 Change in Oxide Composition by Heat Treatment [Mr. Wang (Visiting Student)]**

We have already found that the composition of Si-Mn deoxidized products in Fe-Cr alloy changed with heat treatment, and the conditions and mechanisms of the composition change have been clarified. In addition, we clarified that in Fe- Mn-lowSi-V alloy, the chemical composition of the inclusions changed from MnO·SiO<sub>2</sub> oxides or two-phase oxides of MnO·SiO<sub>2</sub> and MnO·V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to MnO·V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides after heat treatment at 1473 K. To clarify the influence of oxygen content, the oxygen content in molten Fe-Cr alloy before the addition of Mn and Si was controlled. Before the heat treatment, the number of inclusion was changed depending on the oxygen content. The behavior after the heat treatment will be observed.

##### **4.2 Observation of Nonmetallic Inclusions at Solid-Liquid Interface**

[Mr. Malmberg (Visiting Student)]

The aim of this study is to understand the behavior of nonmetallic inclusions at the interface between a growing solid phase and liquid phase. The effect of Ti and Ti-oxide compositions on the behavior was investigated in low carbon steels deoxidized by different combinations of Al, Ca, and Ti. A direct observation was made using a confocal scanning laser microscope equipped with an infrared gold image furnace. Four types of inclusions were observed on the steel surface, i.e. spherical, needle shape, granular and irregular, and the different behavior of pushing out or engulfment was found. It was clarified that the cohesive force depends on the inclusion shape.

#### 4.3 Prediction of Inclusion Composition by Reaction Kinetic Model. [Dr. Kitamura]

Composition of the inclusions in the ladle is not uniform and in some case, undesired element i.e. MgO or CaO is observed. As the origin of these elements is slag, inclusion composition would change during the treatment by the reaction between molten steel and slag. The coupled reaction model is applied for the ladle treatment to clarify the kinetics of the change in inclusion composition. The outline of the model is shown in Fig. 7. In this model, the reaction by the addition of deoxidizing elements, reaction between molten steel, molten slag and refractory, circulation of metal and slag, floatation and agglomeration of inclusions and the entrapment of slag into molten steel are considered. By this model, desulfurization behavior of LF is well estimated.

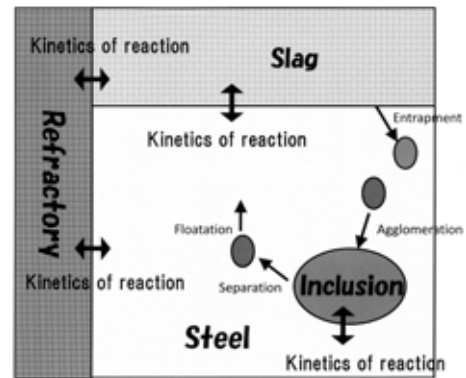


Fig.7 Schematic figure of the reaction model for desulfurization by ladle furnace.

#### 5. Network Structure of Silicate Melts and Thermophysical Properties [Dr. Shibata]

Silicate melts plays an important role in solidification and refining processes of metals. Relationship between structure and heat transfer properties of the silicate melts at high temperature should be investigated to clarify heat transfer mechanism in the silicate melts. An accurate measurement of thermal conductivity of the silicate melts is difficult because of thermal radiation and convection in the silicate melts during course of measurement. The short-time front-heating front-detection laser flash method, which is able to overcome these difficulties, was used to measure the thermal conductivity. The relationship  $NBO/T$  and measured thermal conductivity of  $R-Na_2O-SiO_2$  ( $R=Al_2O_3, CaO$ ) melts was discussed. This research was carried out as a collaboration subject of “Network Joint Research Center for Materials and Devices” with Prof. Hiromichi Ohta, Ibaraki University.

#### 6. Direct Formation of High-Purity Solid Steel Using Hydrogen Gas. [Dr. Maruoka]

In the conventional iron making process, oxygen potential in the hearth of blast furnace is determined only by temperature due to carbon saturated condition. In consequence, impurities such as phosphorous are reduced and existed in iron phase due to excessively low oxygen partial pressure. Oxygen partial pressure can be controlled by using gas reductant such as hydrogen and carbon monoxide. In this condition, Solid iron is obtained due to not carbon saturated condition. In this study, equilibrium distribution of

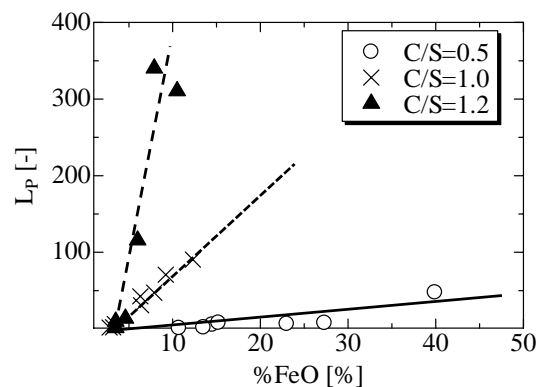


Fig.8 Partition ratio of phosphorous between molten slag and solid iron.



impurities between solid iron and molten oxide was simulated and investigated experimentally at 1350 . The experimental results showed that the phosphorous content in solid iron is enough low under the experimental condition (Fig.8).

### **Awards**

Nishiyama Memorial Award, ISIJ	Dr. Hiroyuki Shibata
Research Encouragement Award, ISIJ	Dr. Nobuhiro Maruoka
Outstanding Performance Award, Student Poster Session, ISIJ	Mr. Akira Ishikawa Mr. Koichi Takahashi

## Organized Conferences

### 1. 3<sup>rd</sup> Base metal research station workshop

Organizer: Prof. Kitamura

Sept. 24, 2010. IMRAM Tohoku University

**Subject: Modeling of steel refining process**

Speakers: Dr. In-Ho Jung, McGill University, Canada

Prof. Shin-ya Kitamura, IMRAM, Tohoku University

### 2. 4<sup>th</sup> Base metal research station workshop

Organizer: Prof. Shibata

Oct. 29, 2010. IMRAM Tohoku University

**Subject: Advanced X-ray Crystallography for material science**

Speakers: Prof. Emeritus Yoshio Waseda, Tohoku University

Dr. Kazuhiko Omote, Rigaku Corp.

Prof. Kazumasa Sugiyama, IMR, Tohoku University

### 3. 5<sup>th</sup> Base metal research station workshop

Organizer: Prof. Shibata

Nov. 15, 2010. IMRAM Tohoku University

**Subject: Improvement of Refining Efficiency of Steelmaking Reaction**

Speakers: Prof. Oleg Ostrovski, University of New South Wales, Australia

Prof. Hiroyuki Matsuura, University of Tokyo

Dr. Farshid Pahlevani, IMRAM, Tohoku University

### 4. 9<sup>th</sup> Base metal research station workshop

Organizer: Prof. Shibata

Feb. 22, 2011. IMRAM Tohoku University

**Subject:**

**High Temperature Interfacial Phenomena and Reactions Related to Steelmaking Process**

Speakers: Prof. Seshadri Seetharaman, Royal Institute of Technology, Sweden

Mr. D.-Y. Song, IMRAM, Tohoku University

Mr. S.J.Kim, IMRAM, Tohoku University

Mr. K.Morohoshi, IMRAM, Tohoku University

## **Business Trips to Foreign Countries**

· **AISTech 2010** May 3-6, 2010, Pittsburg , USA; Dr. Maruoka

*“Influence of Plume Eye Area on Surface Reaction Rate of Oxygen-water System Under Bottom Bubbling Condition”* by Dr. Maruoka

· **Seetharaman Conference** June 14-15, 2010, Stockholm, Sweden ; Prof. Kitamura

*“Fundamental researches on the high-speed and high-efficiency steelmaking reaction”*

by Prof. Kitamura

· **Katholieke Universiteit Leuven** Oct.15, 2010, Leuven, Belgium; Prof. Kitamura

Discuss with Prof. Blanpain and Dr. Guo about the collaboration in the field of clean steel.

*“Development of the Japanese steel refining technology in these 15 years”* by Prof. Kitamura

· **National Center for Metallurgical Investigation** Oct.19, 2010, Madrid, Spain,

Prof. Kitamura & Mr. S.J.Kim

Discuss with Prof. Francisco J. A. Priego and Prof. J. Mochon about the future collaboration.

· **EUROSLAG2010** Oct.20-22, 2010, Madrid, Spain; Prof. Kitamura & Mr. S.J.Kim

*“Fundamental research to produce ferro-manganese alloy from steelmaking slag”* by Mr. S.J. Kim

· **High Temperature Processing Symposium 2011** Feb.7-8, Melbourne, Australia; ,

Prof. Kitamura & Mr. D.Y. Song

*“Improvement of Dephosphorization Reaction by Using Multiphase Slag”* by Prof. Kitamura

*” Influence of Density Difference on Metal Emulsion Formation by Bottom Bubbling Condition”*

by Mr. D.Y. Song

· **University of New South Wales,** Feb.10 Sydney, Australia; Prof. Kitamura & Mr. D.Y. Song

Discuss with Prof. Oleg Ostrovski about the future collaboration.

*“Development of the Japanese steel refining technology in these 15 years”* by Prof. Kitamura

· **University of Wollongong** Feb.11, Wollongong, Australia; Prof. Kitamura & Mr. D.Y. Song

Discuss with Prof. Rian Dippenaar about the future collaboration.

*“Development of the Japanese steel refining technology in these 15 years”* by Prof. Kitamura

· **University of Queensland** Feb.14, Brisbane, Australia; Prof. Kitamura

Discuss with Prof. Peter Hayes about the future collaboration.

· **National University of Singapore** Feb.16 , Singapore ; Prof. Kitamura

Visit “Minerals, Metals and Materials Technology Centre (M3TC)” and discuss with Prof. Arun Sadashiv Mujumdar about the future collaboration.

## 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 (Assistant Professor)**

- 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)

**Dr. Farshid PAHLEVANI (Assistant Professor (Research))**

- 2001 Graduated from Department of material and metallurgy Faculty of engineering, University of Tehran, Iran.
- 2003 Completed Master's Degree Program, Graduate School of Engineering, University of Tehran, Iran.
- 2007 Completed Doctoral Degree Program, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ., and awarded Doctoral Degree of Engineering (Tohoku University), Japan.
- 2007 Postdoctoral fellow, Graduate School of Engineering, Tohoku University.
- 2008 Assistant Professor (Research), Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University.

Academic Societies: The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), Japan foundry society (JFS).

**Students**

**Doctor course students**

**2<sup>nd</sup> year**

**Mr. Duk-yong Song**

**Mr. Sun-joong Kim**

**Master course students**

**2<sup>nd</sup> year**

**Mr. Akira Ishikawa**

**Mr. Kouichi Takahashi**

**Mr. Takuya Teradoko**

**Ms. Yuka Yokoyama**

**1<sup>st</sup> year**

**Mr. Koutaro Ishii**

**Mr. Jun Takekawa**

**Mr. Hiromune Takeuchi**

**Mr. Gaku Miyano**

## ***Research Articles***

### **Farshid Pahlevani, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata and Nobuhiro Maruoka**

Simulation of Steel Refining Process in Converter  
*Steel Research International*, 81(2010), pp.617-622

### **Shin-ya Kitamura**

Importance of Kinetic Model in the Analysis of Steelmaking Reactions  
*Steel Research International*, 81(2010), pp.766-771

### **Farshid Pahlevani, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata and Nobuhiro Maruoka**

Distribution of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> between Solid Solution of 2CaO·SiO<sub>2</sub>-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Liquid Phase  
*ISIJ International*, 50(2010), pp.822-829

### **Hiroyuki Shibata, Tomoko Tanaka, Koichiro Kimura, Shin-ya Kitamura**

Composition Change in Oxide Inclusions of Stainless Steel by Heat Treatment  
*Ironmaking & Steelmaking*, 37(2010), pp.522-528

### **Nobuhiro Maruoka** and Tomohiro Akiyama:

Development of PCM Reactor for Methane Steam Reforming  
*ISIJ International*, 50(2010), pp. 1305-1310.

### **Nobuhiro Maruoka** and Tomohiro Akiyama:

Exergy Analysis of Methane Steam Reformer Utilizing Steelmaking Waste Heat  
*ISIJ International*, 50(2010), pp. 1311-1318.

### **Hiroyuki Shibata, Tomoko Tanaka, Koichiro Kimura, Shin-ya Kitamura**

Composition Change in Oxide Inclusions of Stainless Steel by Heat Treatment  
*Ironmaking & Steelmaking*, 37(2010), pp.522-528

### Sergey V. KOMAROV, **Hiroyuki SHIBATA**, Naohito HAYASHI, Eiki KASAI

Numerical and Experimental Investigation on Heat Propagation through Composite Sinter Bed with Non-Uniform Voidage: Part I Mathematical Model and Its Experimental Verification  
*Journal of Iron and Steel Research, International*, 17(2010)10, pp.1-7

Sergey V. KOMAROV, Hiroyuki SHIBATA, Naohito HAYASHI, Eiki KASAI  
Numerical and Experimental Investigation on Heat Propagation through Composite Sinter Bed with  
Non-Uniform Voidage: Part II Prediction of Process Efficiency  
*Journal of Iron and Steel Research, International*, 17(2010)11, pp.1-6

**Duk-Yong Song, Nobuhiro Maruoka, Toshiaki Maeyama, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura**

Influence of Bottom Bubbling Condition on Metal Emulsion Formation in Lead-Salt System  
*ISIJ International*, 50(2010), pp.1539-1545

**Shin-ya Kitamura**

Kinetic model of desulfurization considering the reactions between steel, slag and refractory.  
(Japanese)

*Bulletin of the Advanced Materials Processing Building*, IMRAM, Tohoku University, 66(2010),  
pp.1-6

**Nobuhiro Maruoka, Shinpei Ono, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura**

Equilibrium distribution of impurities between solid iron and molten oxide. (Japanese)

*Bulletin of the Advanced Materials Processing Building*, IMRAM, Tohoku University,  
66(2010), pp.15-20

**Akifumi Harada, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura**

Change in Chemical Composition and Morphology of De-oxidation Products in Fe-Mn-Si-Nb Alloy by  
Heat Treatment. (Japanese)

*Bulletin of the Advanced Materials Processing Building*, IMRAM, Tohoku University,  
66(2010), pp.28-32

**Nobuhiro Maruoka, Felicia Lazuardi, Toshiaki Maeyama, Kim Sun-joong, Alberto N. Conejo,  
Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura**

Evaluation of bubble eye area to improve gas/liquid reaction rates at bath surfaces,

*ISIJ International*, 51(2011), pp.236-241.

\*\*\*\*\*

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 1(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.270 - 279

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 2(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.333 - 339

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 3(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.448 - 453

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 4(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.504 - 512

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 5(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.554 - 561

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 6(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.605 - 610

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 7(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 15(2010), pp.697 - 701

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 8(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 16(2011), pp.18 - 22

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 9(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 16(2011), pp.83 - 89

**Shin-ya Kitamura**

Introduction of Refining Process Engineering 10(Japanese)

*Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan*, 16(2011), pp.233 - 238



## *Proceedings of International Conferences*

**N. Maruoka, F. Lazuardi, H. Shibata, S. Kitamura**

Influence of Plume Eye Area on Surface Reaction Rate of Oxygen-water System Under Bottom Bubbling Condition

*AIST Proceedings Vol.I*, AIST, Pittsburgh, USA (2010.4), pp.1231-1241

M.K.Mondal, **N.Maruoka, S. Kitamura** and G.S. Gupta

Enhancement in Bath Mixing and Plume Area in a New Degassing Process – a Computational Fluid Dynamic Study

*Proceedings of the Workshop on Utilization of steelmaking slags with by-product recovery*, AGH Univ. Sci. & Tech. Krakow, Poland, (2010.5), pp.189-198,

**S.Kitamura**

Fundamental researches on the high-speed and high-efficiency steelmaking reaction

*Proceedings of Seshadri Seetharaman Conference*, KTH, Stockholm, Sweden, (2010.6), to be published

**S. Kim, T. Hotta, H. Shibata, S. Kitamura** and K. Yamaguchi

Fundamental research to produce ferro-manganese alloy from steelmaking slag

*Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Slag Conference*, UNESID, Madrid, Spain, (2010.10), to be published

**A.N. Conejo, S. Kitamura, N. Maruoka** and **J.S. Kim**

Effect of Top Layer, Nozzle Arrangement and Gas Flow Rate on Mixing Time in Agitated Ladles by Bottom Gas Injection

*Proceedings of 15<sup>th</sup> International Metallurgy and Materials Congress*, UCTEA, Istanbul, Turkey, (2010.11), to be published

**S. Kitamura, F. Pahlevani, N. Maruoka and H. Shibata**

Improvement of Dephosphorization Reaction by Using Multiphase Slag

*Proceedings of High Temperature Processing Symposium 2011*, Swinburne Univ., Melbourne, Australia, (2011.2), pp.11-13

**D. Song, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura** N. Sasaki, Y. Ogawa and M. Matsuo

Influence of Density Difference on Metal Emulsion Formation by Bottom Bubbling Condition

*Proceedings of High Temperature Processing Symposium 2011*, Swinburne Univ., Melbourne, Australia, (2011.2), pp.69-71

### ***International Session of ISIJ Annual Meeting***

**N. Maruoka, F. Lazuardi, H. Shibata and S. Kitamura**

Influence of Bath Height on Surface Reaction Rate of Oxygen-Water System

*CAMP-ISIJ* , 23(2010) , 807

**D.Y. Song , N. Maruoka, T. Maeyama, H. Shibata and S. Kitamura**

Investigation on Metal Emulsion Formation in Lead-Salt System

*CAMP-ISIJ* , 23(2010) , 811

**Kristofer J. Malmberg, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura**, Pär G. Jönsson, Seiji Nabeshima and Yasuo Kishimoto

High Temperature In-situ Observations of Agglomerations of Various Oxide Inclusions

*CAMP-ISIJ* , 24(2011) , 465

Anders Tilliander, Keiji Nakajima, Andrey Karasev, **Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura** and Pär G Jönsson

A decade of collaboration between KTH and Tohoku University

– examples from CSLM studies to increase the metallurgical knowledge

*CAMP-ISIJ* , 24(2011) , 529

## ***Master Theses***

**Akira Ishikawa**

Dissolution Rate of Solid Oxides into Molten Slag

**Kouichi Takahashi**

Transfer behavior of sulfur between hot metal and multi-phase flux in hot metal desulfurization

**Takuya Teradoko**

Dissolution behavior of  $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  solid solution into aqueous solution