

## 論 文

UDC 669.046.582 : 532.614.3 : 546.72-31

# 溶鉄と CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ間の界面張力におよぼす 酸化鉄の影響\*

向井 楠宏\*\*・古河 洋文\*\*\*・土川 孝\*\*\*\*

## Effect of Iron Oxide in CaO-SiO<sub>2</sub> Slag on Interfacial Tension between Liquid Dilute Fe-Si-O Alloys and the Slag

Kusuhiro MUKAI, Hirofumi FURUKAWA, and Takashi TSUCHIKAWA

## Synopsis:

Interfacial tensions between liquid dilute Fe-Si-O alloys and CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slags were determined using the sessile slag drop on the surface of the metal. This drop was maintained by a basket of thin Pt and PtRh(20%) wires, which enabled to obtain both equilibrium and nonequilibrium interfacial tensions, preventing the two liquids from the contamination from the container. Results obtained are as follows:

- (1) As a whole, an increase in oxygen content of the metal substantially lowers the equilibrium interfacial tension  $\sigma_{m,s}^0$  and also nonequilibrium one  $\sigma_{m,s}^0$ .
- (2) Dependencies of  $\sigma_{m,s}^0$ , a nonequilibrium value obtained at the beginning stage of iron transfer from the metal to the slag, on the oxygen content of the metal and temperature differ from those of  $\sigma_{m,s}^0$ . These differences increase in magnitude with an increase in the oxygen content of the metal.
- (3) An increase in FeO content of the slag substantially lowers  $\sigma_{m,s}^0$ , a nonequilibrium value obtained at the beginning stage of iron transfer from the slag to the metal. This effect of FeO increases markedly with an increase in the oxygen content of the metal.

## 1. 結 言

鋼の精錬過程においては、溶鋼-スラグ間の界面現象が重要な役割を果す現象が多くある<sup>1)</sup>。現実の精錬過程は溶鋼-スラグ系が非平衡の状態にある場合が多いので、非平衡状態における界面張力や接触角などの界面の諸性質の解明、および非平衡状態における界面の諸性質と精錬過程の諸現象との関連の解明が重要になる。

すでに非平衡状態のスラグ-溶鉄間の界面張力については、諸家の研究により<sup>1)</sup> 平衡状態での値より小さくなること、脱硫反応時などにおいて明らかにされており、接触角についても非平衡状態の値が平衡状態での値と異なることが報告されている<sup>2)</sup>。しかし鋼精錬過程で重要な溶鋼-スラグ間の Fe の移行反応時の界面張力、接触角の挙動については、定量的にはほとんど明らかにされていない。このような Fe の移行反応時の界面張力や接触角が関与すると考えられる現象としては、たとえば、回

転ルツボ法におけるスラグ滴の拡がり、転炉吹錬反応時のメタル-スラグエマルジョンの生成、空気酸化による介在物の生成などを挙げることができる。さらに上記脱硫反応時の界面張力の低下には S と同時にスラグ中に移行する Fe すなわち非平衡状態の (FeO) が重要な役割を果たすともいわれている<sup>3)</sup>。

著者らは、界面張力の測定法の一つである“溶鉄表面のスラグ滴の形状より求める方法”に改良を加え、スラグ滴を白金かご (2.1 参照) で保持することによつて、容器によるスラグと溶鉄の汚染を少なくできる状態で、平衡および非平衡状態での接触角 (visible angle) と界面張力を測定できる装置を製作した。そして鋼精錬の基本スラグである CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグと Fe-Si-O 系溶鉄 (以下溶鉄と略す) を測定系に選び、Fe の移行反応に関して両相が非平衡および平衡状態にある場合について、両相間の界面張力、接触角におよぼすスラグ側の酸化鉄の影響を調べたものである。

\* 昭和 46 年 10 月, 47 年 10 月, 49 年 4 月, 50 年 4 月本会講演大会にて発表  
昭和 51 年 11 月 29 日受付 (Received Nov. 29, 1976)

\*\* 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\*\*\* 九州工業大学大学院 (現 三菱重工業(株)) (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology)

\*\*\*\* 九州工業大学 (現 三菱化成工業(株)) (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology)

## 2. 実験方法

### 2.1 測定原理

Fig. 1 に示すように Pt 線と PtRh(20%) 線 (0.5mm 径) とからなる円錐台形のかご (以下白金かごと略す) の中で溶融したスラグ (約 0.7 g) を, その直下でマグネシヤ皿 (内径 34 mm, 深さ 2 mm) 内で大滴の状態に溶融している溶鉄 (約 65 g) に接触させる. 接触後の接触角  $\alpha$  を測定すれば, 次式より界面張力  $\sigma_{ms}$  が求まる.

$$\sigma_{ms}^2 = \sigma_{mg}^2 + \sigma_{sg}^2 - 2\sigma_{mg}\sigma_{sg} \cos \alpha \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\sigma_{mg}$  と  $\sigma_{sg}$  はそれぞれ溶鉄とスラグの表面張力.  $\sigma_{mg}$  は著者らの 1 人が以前に報告したのと同様<sup>4)</sup>, スラグを接触させる直前の溶鉄滴の形状より PORTER の式<sup>5)</sup> を用いて求めた. その際必要な溶鉄の密度は BENEDICKS<sup>6)</sup> の Fe-Si 系の測定値を用いた.  $\sigma_{sg}$  は懸滴法による測定結果を用いた (3.3 参照).

### 2.2 実験装置

実験装置は測定用加熱炉, 写真撮影装置, ガス精製装置 (Ar および H<sub>2</sub>) に大別できる. 測定用加熱炉 (Fig.

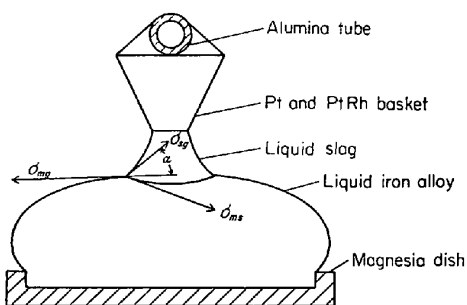


Fig. 1. Shape of sessile slag drop supported by Pt and PtRh(20%) basket on the surface of liquid iron alloy and the relation of tensions between the slag and the metal.

2) は Mo 線を内径 50 mm, 外径 60 mm, 長さ 700 mm のアルミナ炉心管に巻いた電気抵抗炉である. 炉心管の両端は真鍮製のキャップをシリコンゴムのパッキンを介してスプリングにより押しつけて, 炉心管内の気密性を保持した. キャップを介しての外部との連結部は, サンプリング用の孔 20(6 mm 径) をゴム栓で封じた以外はすべて Oリングシールを行なった. 測温は PtRh(6%)-PtRh(30%) 熱電対を用いて行ない, 熱電対の先端が溶鉄滴の中心部の直下に位置するように定めた. この測温位置と溶鉄滴との温度差は, 後述のように溶製した電解鉄試料を用いて, その滴の融解凝固温度を測定することによって補正した. 炉の軸方向の温度分布は 40 mm の範囲で  $\pm 3^\circ\text{C}$  以内であった. 測定中の温度は自動調節により測定温度に対して  $\pm 2^\circ\text{C}$  以内に調節できた.

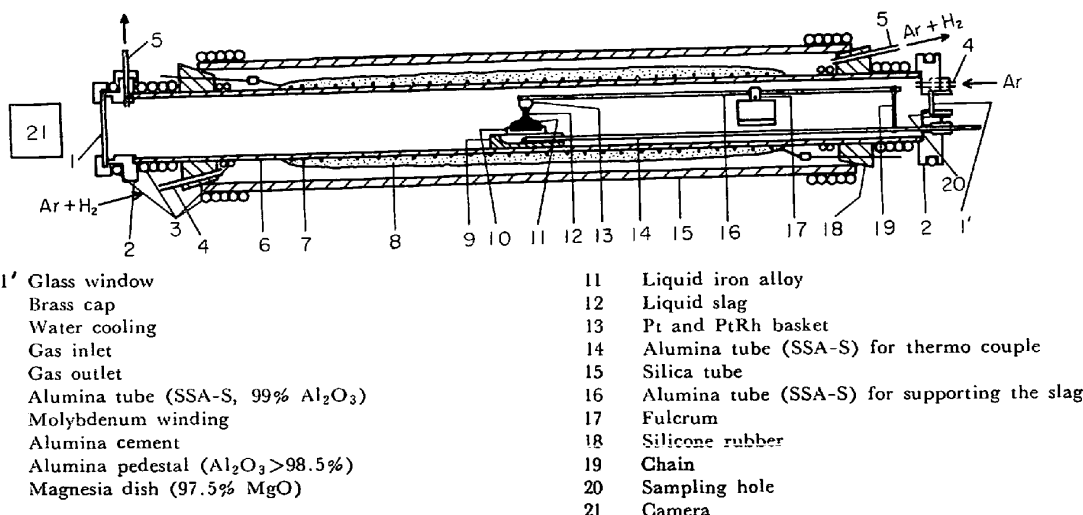
スラグ試料を保持する円錐台形の白金かご (高さおよび上底, 下底の直径がそれぞれ約 5 mm, 5 mm, 10 mm) はアルミナ管に固定されて吊されている. そのアルミナ管の他端は鋼製の鎖で熱電対保護管に結ばれているので熱電対保護管を炉の外側で回転させることによって, 支点 17 を介して白金かごを降下させて白金かごのスラグを溶鉄面に接触させることができる.

スラグおよび溶鉄滴の写真撮影は光学的に歪みのない透明石英板の窓 1 をとおして, 135 mm 望遠レンズにベローズを装着したモータードライブカメラを用いて行なった. 撮影倍率は溶鉄滴と同じ位置で撮影した鋼球 (JIS 規格上級) の像から求めた.

### 2.3 試料

#### 2.3.1 鉄試料

電解鉄 (Fe > 99.9%) を精製 Ar + H<sub>2</sub> 混合気流中で高周波溶解し O 濃度を調整したものを, 約 65 g の円板状



- |       |                                                           |    |                                              |
|-------|-----------------------------------------------------------|----|----------------------------------------------|
| 1, 1' | Glass window                                              | 11 | Liquid iron alloy                            |
| 2     | Brass cap                                                 | 12 | Liquid slag                                  |
| 3     | Water cooling                                             | 13 | Pt and PtRh basket                           |
| 4     | Gas inlet                                                 | 14 | Alumina tube (SSA-S) for thermo couple       |
| 5     | Gas outlet                                                | 15 | Silica tube                                  |
| 6     | Alumina tube (SSA-S, 99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 16 | Alumina tube (SSA-S) for supporting the slag |
| 7     | Molybdenum winding                                        | 17 | Fulcrum                                      |
| 8     | Alumina cement                                            | 18 | Silicone rubber                              |
| 9     | Alumina pedestal (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 98.5%) | 19 | Chain                                        |
| 10    | Magnesia dish (97.5% MgO)                                 | 20 | Sampling hole                                |
|       |                                                           | 21 | Camera                                       |

Fig. 2. Sketch of a furnace for the measurement.

に切り出して試料とした。Si 濃度が高い試料については、上記円板試料に所定の Si ( $\text{Si} > 99.999\%$ ) 量を加え、Fig. 2 の測定炉内で再溶製して用いた。

### 2.3.2 スラグ試料

CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ：CaO は試薬特級の CaCO<sub>3</sub> を加熱分解して、また、SiO<sub>2</sub> は透明石英 (99.99% SiO<sub>2</sub>) を粉砕し、洗浄、乾燥して得た。上記 CaO, SiO<sub>2</sub> を目標組成に調合し、円柱状に焼き固めたものをプラズマジェットボタン溶解炉で約 0.7 g のボタン状に溶製し、測定に供した。

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ：シュウ酸第一鉄を精製 Ar 気流中鉄ルツボ内で加熱分解して得たものを FeO 成分とし、この FeO 片と上記のボタン状 CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ (重量比で CaO:SiO<sub>2</sub>=54:46) を高純度 Ar ガスを作動ガスとしてプラズマ溶解し、約 0.7 g のボタン状に溶製した。プラズマ溶製後のスラグ試料中の W, Cu 濃度は 1 ppm 以下であり、プラズマトーチおよび銅ルツボからの汚染がほとんどないことを確認した。

### 2.4 操作

鉄試料およびスラグを入れた白金かごを Fig. 2 のようにセットし、マグネシヤ皿の上端面を水平に調節した。炉内を精製 Ar ガスで置換後、流量 120cc/min にて昇温し、測定温度に到達後炉況の安定等を考慮して 15 min 間その温度に保持し、その間  $\sigma_{mg}$  の測定のための写真撮影を行なった。Photo. 1 の (a) にその 1 例を示す。15 min 経過後、軟鋼棒をストッパーとして入れた石英管をサンプリング孔 20 より挿入して溶鉄試料を吸引採取し、この試料を分析して接触直後の  $\alpha$ , Si 濃度とした。試料採取後炉内ガスの出口のコックを閉じて、反応管中を貫通する Ar ガスの流れを止め、白金かごを降下させてスラグを溶鉄に接触させた (Photo. 1 の (b))。Photo. 1 の (a) に示すように接触前の熔融スラグは白金かごの下端より下に垂れ下がっているため、白金かごがじかに溶鉄に接触しない状態で、スラグと溶鉄を接触させることができる。したがって本法は従来の測定法に比して測定中における両相の容器による汚染を非常に少なくできる利点を持っている。両相が接触後、 $\alpha$  の測定のための写真撮影を時間の経過とともに行ない、撮影の終了後ただちに冷却した。凝固後の鉄合金、スラグの両試料を分析して反応後の両相の組成とした。溶鉄滴 ( $\text{Si} \leq 0.5\%$  の場合) は炉冷によつて測定温度から約 4 min 以内に凝固した。撮影したネガフィルム上の像の形状 (寸法) の測定は工場顕微鏡 (1/1 000 mm まで読取可能) を用いて行ない、 $\alpha$  の測定は、その工場顕微鏡に装着された分度器 (2' まで読取可能) を用いて行なった。

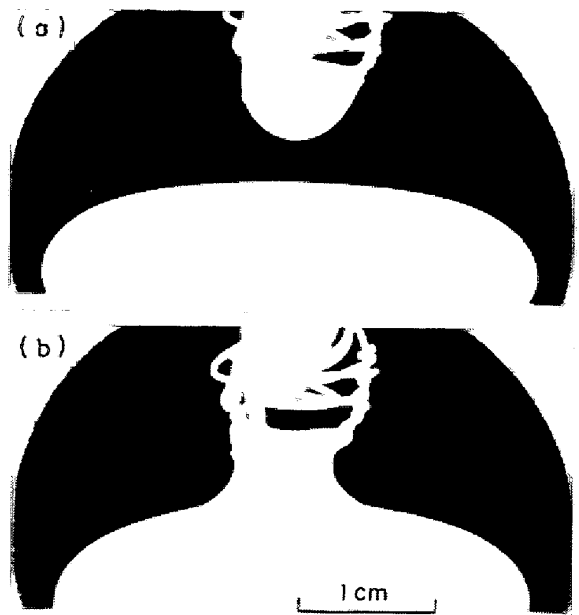


Photo. 1. Spapes of liquid slag and iron alloy before (a) and after (b) the mutual contact.

鉄試料の Si は、Si 濃度に応じてモリブデン青吸光光度法あるいは重量法により分析した。鉄中の酸素は真空融解法により分析した。スラグ試料の分析は、少量の試料しか得られないため、各成分を系統的に分析して SiO<sub>2</sub>, FeO\*, CaO 組成を定めた。SiO<sub>2</sub>, FeO, CaO 成分の分析値の合計は 97~101% の範囲内にあり、これを 100% に換算して各成分の組成とした。

### 3. 測定法に関する検討

本測定法で求める接触角  $\alpha$  の (1) 式への適用性、および (1) 式によつて  $\sigma_{ms}$  を求めるために必要となる  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{sg}$  の値の信頼性の検討を行なった。

#### 3.1 接触角 $\alpha$ について

$\alpha$  の (1) 式への適用性を検討する上での主要な点は、1) スラグへの白金かごの拘束力がおよぼす  $\alpha$  への影響と、2)  $\alpha$  の減少 (あるいは増加) 速度におよぼす動的過程の影響、この場合では主にスラグの粘性の影響の 2 点である。1) については、次の実験結果より本測定条件下では拘束力の影響が無視できる程度のものであることがわかる。すなわち a) スラグと溶鉄が平衡状態に到達後白金かごを上下させても、 $\alpha$  はその直後に約 1° 変化するだけで、数分後にはもとの値に復帰する。b) 白金かごからすべり落ちた直後の溶鉄表面上のスラグ滴の

\* この分析で得られる FeO は (FeO)<sub>T</sub> であるが、測定炉中で溶融凝固させたスラグ中の (FeO)<sub>T</sub>, (FeO) の分析例 (それぞれ 3.02%, 2.96%) から (FeO)<sub>T</sub> と (FeO) はほぼ等しいとしてよい結果が得られた。以下 FeO は T.FeO を酸化物の形で表わした (FeO)<sub>T</sub> を意味する。

接触角は、すべり落ちる前の白金かごによつて拘束された状態のスラグの接触角と 2~4° の範囲で一致した。2) については、CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグを用いて行なつた測定結果より、(SiO<sub>2</sub>) 濃度が高くなるほどすなわち粘性が高くなるほど接触初期の α の減少速度が大きくなることから、減少速度への粘性の影響は小さいとしてよい。また、MINAYEV<sup>7)</sup> は溶鉄とスラグが回転している状態、本測定系よりも高粘度のスラグ滴の拡がり速度に対して、粘性の直接的な影響を否定しており、拡がりの過程は σ<sub>ms</sub> の変化の速度で決まるとしている。以上の結果より α への 1), 2) の影響は無視できる程度のものであることがわかる。ネガフィルム上の α の測定の際には、主観による個人的な誤差が入りやすいが、それを考慮しても ±1° 以内にあり、この誤差による σ<sub>ms</sub> の変化は本研究の範囲内では ±8 dyn/cm 以内にあるものと推定できる。したがつて、σ<sub>mg</sub>, σ<sub>sg</sub> が一定とみなせる条件のもとでの σ<sub>ms</sub> に 16 dyn/cm 以上の差がある場合、その差は有意な差とみなせることになる。

3.2 大滴法による σ<sub>mg</sub> の測定について

静滴法による表面張力の測定には、BASHFORTH<sup>8)</sup> らの式と表が一般的に用いられるが、本測定では大滴の形状がその表の範囲外にあるので、PORTER の式<sup>5)</sup>を用いた。PORTER の式<sup>5)</sup>を用いて得られた大滴法による σ<sub>mg</sub> の値を、本測定装置を用いて同一実験条件のもとにおいて BASHFORTH ら<sup>8)</sup>の式と表から求めた(鉄合金試料 3.5~5g) σ<sub>mg</sub> の値と比較したところ、Fig. 3 に示すように両者はよく一致した。この結果は PORTER の式<sup>5)</sup>を用いた大滴法が、本測定条件のもとでの σ<sub>mg</sub> の測定に精度よく適用できることを示す。大滴が測定温度に到達後の σ<sub>mg</sub> の経時変化はほとんど認められなかつた。

3.3 スラグの表面張力 σ<sub>sg</sub> について

(FeO)濃度が 20% 以下の範囲の CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグの σ<sub>sg</sub> については信頼しうる値が見当らない<sup>9)</sup>。そこで Fig. 2 の測定用加熱炉を用いて懸滴法により、(2)式から表面張力 σ<sub>sg</sub> を求めた。

$$\sigma_{sg} = \rho_s g (de)^2 F \dots \dots \dots (2)$$

ここで ρ<sub>s</sub> はスラグの密度、g は重力加速度、F は de/ds (Fig. 4 参照)の函数で FORDHAM<sup>10)</sup> の表から求めた。スラグの密度については LEE ら<sup>11)</sup>の ρ<sub>s</sub> の測定値のなかの本研究の組成に近い値をもとにして、理想混合の仮定のもとに ρ<sub>s</sub> を求めた。このようにして得られる ρ<sub>s</sub> は他の組成においても LEE ら<sup>11)</sup>の実測値と、本研究の組成付近のものではよく一致した。Fig. 4 に測定装置の概要を示す。スラグ滴は PtRh(20%) 製容器の細管(内径 2.9 mm, 外径 3.5 mm) の先端から垂れ下がり、滴の

大きさはスラグ上面に接触させた PtRh (20%) コイルを上下させて調節した。その滴を写真撮影して、de, ds を工場顕微鏡で測定した。Fig. 5 に σ<sub>sg</sub> の測定結果を示すが、σ<sub>sg</sub> は 1 600°C と 1 550°C でほとんど差はなく、(FeO) 濃度の増加とともにほぼ直線的に増加する。図中の実線は、σ<sub>sg</sub> v.s. (%FeO) の関係を直線とみなして最小自乗法により求めたもので次式で示される。

$$\sigma_{sg} = 4.6(\%FeO) + 485 \quad (1\ 550 \sim 1\ 600^\circ C) \dots (3)$$

低 (FeO) 濃度におけるこのような σ<sub>sg</sub> の (FeO) 濃度による変化は、同様のスラグ系における諸家の測定結果<sup>12)13)</sup>からも推定でき、低 (FeO) 濃度の他のスラグ系においてもほぼ同様の傾向が認められる<sup>14)15)</sup>。しかし(3)式は、(FeO)濃度が 1.6% までの測定結果であるので、本研究の上限である 8% までの系への適用式としては不十分である。ところで、BONI ら<sup>16)</sup>の表面張力因子から表面張力を求める方法は、種々の多成分系において実測値とかなりよく一致することが知られている。この計算方法によれば、本測定系の (%FeO) の係数は 1.0 dyn

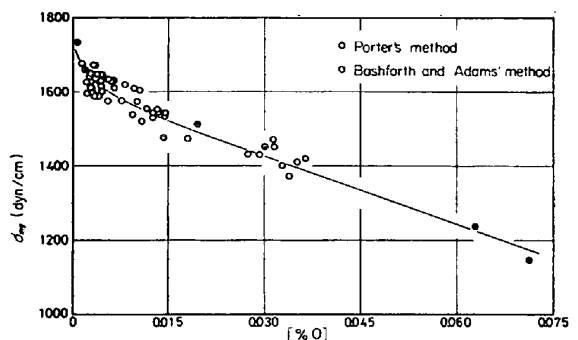


Fig. 3. Comparison between Bashforth and Adams' method<sup>8)</sup> and the large drop method using Porter's equation<sup>5)</sup> for measuring the surface tension of liquid iron alloy at 1 600°C.

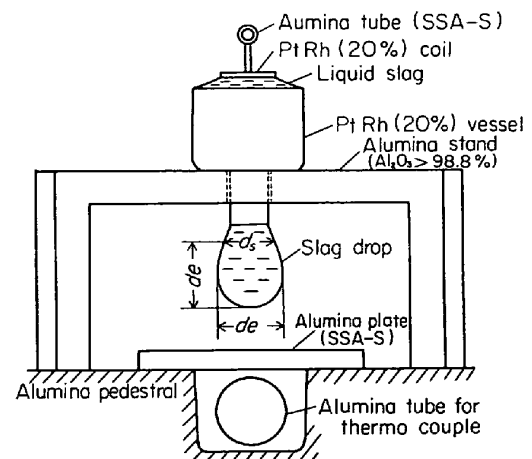


Fig. 4. Schematic drawing of the arrangement for the measurement of surface tension of liquid slag by use of pendant drop method.

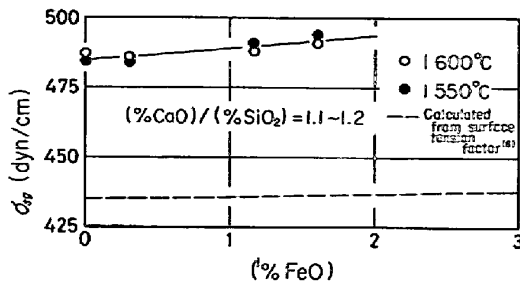


Fig. 5. Relation between surface tension and FeO content of CaO-SiO<sub>2</sub> slag.

/cm(%FeO)となる。本測定で取扱う (FeO) 濃度の範囲は、実質的には6% 以内であるので 4.6 と 1.0 dyn/cm(%FeO) のいずれを採用しても、両者の差に基づく  $\sigma_{ms}$  の相対誤差は 2% 以下となる。しかも本研究の主目的である  $\sigma_{ms}$  の Q 濃度、温度などに対する相対的な値の変化を調べることににおいては、いずれの値を採用しても結果に全く影響しない。しかし、1.6%以上の (FeO) 濃度の範囲をこの表面張力因子を用いた計算法で補足するという意味において、1.0 と 4.6 dyn/cm(%FeO) との平均値 2.8 dyn/cm(%FeO) を (%FeO) の係数とするのがより妥当であると考え、(4)式を本研究で用いるスラグの表面張力として採用した。

$$\sigma_{sg} = 2.8(\%FeO) + 485 \quad (1550 \sim 1600^\circ C) \dots (4)$$

#### 4. 実験結果

測定は、スラグに関しては接触前の組成がすべてCaO: SiO<sub>2</sub> 比 (重量比) で 54 : 46 の場合について行なった。そして、平衡 (FeO) 濃度にして最高 5.8% までの範囲において、接触直後から平衡状態に至るまでの接触角  $\alpha$  の経時変化を測定した。しかし一般に、接触直後の Q, (FeO) 濃度が増加するに従って、接触中に  $\alpha$  が零になり、スラグが溶鉄面を流れ落ちる現象の観察されるものが増え、その上白金かごがスラグ滴で侵食されて切断することもある。これらのものについては平衡状態に至るまで接触状態を保つことができなかつた。このようなスラグ滴の流れ出しは、たとえば回転ルツボ法においても、(FeO), Q 濃度が高い非平衡状態の場合には予測でき、これがスラグ滴の安定保持の困難な原因の一つになっているものと推察できる。

接触後の非平衡状態の界面張力は、(1)式から明らかのように  $\alpha, \sigma_{mg}, \sigma_{sg}$  の経時変化が与えられないと求めることができない。しかし実験結果より、接触前後の Q 濃度の変化は小さく (Table 4 参照),  $\sigma_{sg}$  の (FeO) 濃度による変化も小さいので、接触初期では、接触直後の  $\sigma_{mg}, \sigma_{sg}$  の値と  $\alpha$  の実測値より  $\sigma_{ms}$  を求めること

ができる。このようにして求める接触初期の  $\sigma_{ms}$  は、Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合 (5. 参照) には、時間の経過とともに減少するものが大部分であり、Fe の移行方向がその逆の場合には、反対に上昇する。また、このようにして求める  $\sigma_{ms}$  は、接触直後の値が最も信頼性が高いとみなすことができ、しかもその時点では、溶鉄スラグの組成も明らかである。そこで、非平衡状態の界面張力の代表例として接触直後の界面張力をとりあげた。この値は両相が接触直後に撮影した最初の 1 コマまたは 2 コマ目のフィルムから測定したもので、接触後約 0.5 sec 以内に測定された値とみなすことができ、これを  $\alpha^0, \sigma_m^0$  で示す。これに対して平衡状態での界面張力は  $\sigma_m^e$  で示す。以下、スラグ、溶鉄の各成分の濃度も、接触直後、平衡状態に対応してそれぞれ添字 0, e で表わす。

#### 4.1 非平衡状態 (接触直後) の界面張力 $\sigma_m^0$

##### 4.1.1 CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間の $\sigma_m^0$

Table 1 に  $\alpha^0$  の測定値を、Fig. 6 に 1600°C と 1550°C における  $\sigma_m^0$  と溶鉄の酸素濃度との関係を示す。なお 4.1.2 の場合を含めて、 $\sigma_m^0$  は 1550°C, 1600°C とともに本研究で求めた  $\sigma_{mg}$ -[O] 曲線 (1600°C の場合を Fig. 3 に示す) から求めた。 $\sigma_m^0$  は Q<sup>0</sup> が 0.005 %程度までは Q<sup>0</sup> 濃度の増加とともに著しく減少するが、それ以上では減少の割合がゆるやかになる。1600°C と 1550°C の場合の比較から Q<sup>0</sup> 濃度の増加とともに  $\sigma_m^0$  の温度による相違は大きくなり、温度の上昇に対する  $\sigma_m^0$  の減少割合は大きくなる傾向にある。

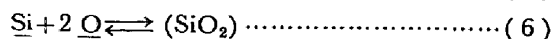
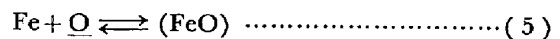
##### 4.1.2 CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ-溶鉄間の $\sigma_m^0$

種々の (FeO) 濃度における  $\alpha^0$  の測定値を Table 2 に、また  $\sigma_m^0$  と Q<sup>0</sup> 濃度との関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 で \* 印の測定値は、接触直後の  $\alpha$  が零になり、大部分のものはスラグが溶鉄面を流れ落ちてしまったもので、 $\alpha^0 \leq 0$  とみなせる値である。したがって \* 印の  $\sigma_m^0$  は、Fig. 7 に示す値より実際にはさらに低い値である可能性がある。Fig. 7 より同一 Q<sup>0</sup> 濃度の場合の  $\sigma_m^0$  はごく少量の (FeO) の存在によっても著しく低下することがわかる。

#### 4.2 平衡状態の界面張力 $\sigma_m^e$

##### 4.2.1 熱力学的平衡状態の確認

本測定系の熱力学的平衡状態の確認のためには、次の (5), (6) 反応に関する平衡を調べればよい。



ほぼ同一の (FeO), (SiO<sub>2</sub>) 濃度をもつスラグ系では平衡状態においてそれぞれ (%FeO)/[%O] (= K<sub>1</sub>), (%

Table 1.  $\alpha^\circ$  for the CaO-SiO<sub>2</sub> slag-liquid iron alloy system.  
(%CaO<sup>o</sup>)/(%SiO<sub>2</sub><sup>o</sup>) = 1.2

Temp. (°C)	[%O <sup>o</sup> ]	$\alpha^\circ$	Temp. (°C)	[%O <sup>o</sup> ]	$\alpha^\circ$
1 600	0.0027	39°30'	1 600	0.0125	27°05'
	0.0027	35°15'		0.0125	33°40'
	0.0027	38°10'		0.0132	35°30'
	0.0032	31°40'		0.0133	24°30'
	0.0033	31°50'		0.0144	27°30'
	0.0038	33°00'	1 550	0.0010	45°30'
	0.0042	21°20'		0.0014	43°10'
	0.0045	15°40'		0.0017	33°15'
	0.0049	36°50'		0.0029	31°15'
	0.0054	22°05'		0.0061	18°10'
	0.0058	13°40'		0.0075	27°40'
	0.0081	20°30'		0.0084	34°35'
	0.0082	35°10'		0.0171	42°05'
	0.0095	11°50'		0.0188	41°10'
	0.0101	26°10'			
	0.0115	23°15'			

Table 2.  $\alpha^\circ$  for the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag-liquid iron alloy system at 1 600 °C.  
(%CaO<sup>o</sup>)/(%SiO<sub>2</sub><sup>o</sup>) = 1.2

(%FeO <sup>o</sup> )	[%O <sup>o</sup> ]	$\alpha^\circ$
3	0.0031	29°40'
〃	0.0034	21°45'
〃	0.0053	24°00'
〃	0.0057	10°00'
〃	0.0107	20°00'
5	0.0029	22°30'
〃	0.0036	0°
〃	0.0047	9°10'
〃	0.0055	4°50'
〃	0.0059	10°25'
〃	0.0063	13°55'
〃	0.0065	0°
〃	0.0093	0°
〃	0.0104	0°
〃	0.0149	0°
8	0.0044	0°
〃	0.0044	0°
〃	0.0052	0°

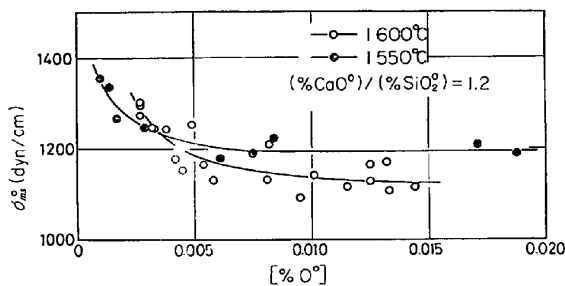


Fig. 6. Relation between  $\sigma_{ms}^o$  and [%O<sup>o</sup>] for the CaO-SiO<sub>2</sub> slag-liquid iron alloy system.  $\sigma_{ms}^o$ : Interfacial tension measured within 0.5 second after contacting the two liquids. <sup>o</sup>: Quantities at initial stage.

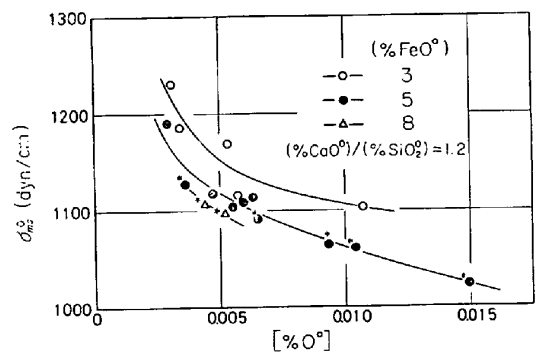


Fig. 7. Relation between  $\sigma_{ms}^o$  and [%O<sup>o</sup>] at 1 600 °C for the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag-liquid iron alloy system. The plots with asterisk arc with  $\alpha^\circ \leq 0$ .

SiO<sub>2</sub>)/[Si][%O]<sup>2</sup>(=K<sub>2</sub>')が一定になる。(FeO<sup>o</sup>)濃度が0と3%の場合、両相が接触後の両者のK<sub>1</sub>'は時間の経過とともにそれぞれ増加あるいは減少し、約30min後にほぼ一致し、その後は一定値を保つ。(FeO<sup>o</sup>)濃度が零の場合については1600°CでのK<sub>2</sub>',1550°CでのK<sub>1</sub>',K<sub>2</sub>'についても調べたがいずれも30~40min経過後、K<sub>1</sub>',K<sub>2</sub>'は分析誤差内で一定とみなせる結果を得た。気相に関しては溶鉄中の酸素との平衡が問題になると思われる。しかしすべての測定において接触角 $\alpha$ は30min以後ほぼ一定値を示すこと、および、1550°Cで大滴を3h保持した例では、表面張力は1450から1470dyn/cmの間にありほぼ一定値を示したことから溶鉄中の酸素の増減は小さく、溶鉄と気相との酸素の分配に関する反応速度は本測定系の場合、溶鉄とスラグとの反応速度に比して非常に遅いものと推察できる。以上の結果より、K<sub>1</sub>'あるいはK<sub>2</sub>'が一定値に到達後の溶鉄-スラグ系は(5)あるいは(6)反応に関してそれぞれ平衡状態に到達

しているものとみなすことができる。

以上の結果をもとに、各測定条件のもとでK<sub>1</sub>'およびK<sub>2</sub>'が一定値に到達する時間以上に接触保持した両相の凝固後の成分を分析し、得られたO, Si濃度と(5),(6)反応の平衡定数から、スラグ中のFeO, SiO<sub>2</sub>の活量 $a_{FeO}$ ,  $a_{SiO_2}$ を求めた。このような分配平衡からの活量の算出に必要なSi, Oの活量係数,(5),(6)反応の平衡定数などの熱力学的数値はすべて学振の推奨値<sup>17)</sup>を用いた。 $a_{FeO}$ はその組成単位がモル分率、純粋熔融状態が標準状態であり、 $a_{SiO_2}$ は組成単位がモル分率、固体SiO<sub>2</sub>が標準状態になる。Fig. 8に $a_{FeO}$ と(FeO)濃度との関係を示した。 $a_{FeO}$ は(FeO)のモル分率 $N_{FeO}$ とほぼ原点を通る直線関係にあり、1600°Cと1550°Cでほとんど差はないが、1550°Cの方がわずかにその勾配が低い。最小自乗法でその直線の勾配すなわち活量係数 $\gamma_{FeO}^o$ を求め次の結果を得た。

$$\gamma_{FeO}^0 = 2.08, 1600^\circ C$$

$$\gamma_{FeO}^0 = 1.72, 1550^\circ C$$

Taylor ら<sup>18)</sup>の測定結果の図から推定される  $\gamma_{FeO}$  は 1600°C で 3.0 ( $N_{FeO}=0.1$ ) であり, 本測定結果より,  $\gamma_{FeO}^0$  がほぼこの推定値に近いものであることが確認できる.  $a_{SiO_2}$  については, CaO-SiO<sub>2</sub> 系の従来の測定結果と比較する意味で,  $N_{FeO} < 0.01$  のものについて  $N_{SiO_2}$  と  $a_{SiO_2}$  の関係を調べた. その結果本測定結果は三本木ら<sup>19)</sup>と, FULTON ら<sup>20)</sup>の結果に近いが, 比較の後者によく一致した. このように FeO, SiO<sub>2</sub> の活量の測定結果が妥当な値を示すことから, 両相間の平衡は十分に成立しているとみなすことができる.

4.2.2 平衡状態の界面張力  $\sigma_{ms}$

接触角  $\alpha$  はすべての測定において, 接触後 30 min 以上経過すれば, ほぼ一定値を保つことが確認された. したがって 4.2.1 の結果とあわせて考えれば, 30 min 以後の  $\alpha$  は平衡状態の接触角  $\alpha^e$  に等しいとしてよく,  $\alpha^e$  から (1) 式によつて  $\sigma_{ms}^e$  を求めることができる.  $\sigma_{mg}^e$  には, 1550°C, 1600°C とともに, すでに述べた  $\sigma_{mg}$ -[%O] 曲線 (4.1.1 参照) から求められる  $O^e$  濃度に対応する  $\sigma_{mg}$  の値を  $\sigma_{mg}^e$  として用いた. Table 3 に  $\alpha^e$ ,  $\sigma_{ms}^e$  の測定値を, Fig. 9, 10 にそれぞれ 1600°C, 1550°C での  $\sigma_{ms}^e$  と  $O^e$  濃度との関係を示す. 同時に示した  $N_{FeO}^0$  目盛は 4.2.1 で得た  $a_{FeO}$  (Fig. 8) と (5) 反応の平衡定数など学振の推奨値<sup>17)</sup>をもとにして算出したものである.  $O^e$  濃度の増加とともに  $\sigma_{ms}^e$  は急激に低下

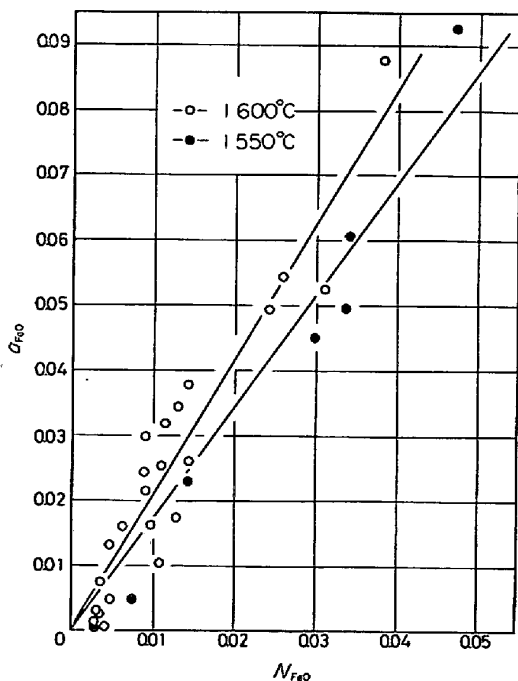


Fig. 8. Activity of iron oxide in the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag.

する. また  $\sigma_{ms}^e$  は,  $O^e$  が 0.003% 以上では 1600°C と 1550°C でほとんど差がなく,  $\sigma_{ms}^e$  の温度による変化は非常に小さい.

4.3  $\sigma_{ms}, \sigma_{mg}$  に対する Si 濃度の影響

すでに述べたように  $\sigma_{ms}, \sigma_{mg}$  の測定結果と溶鉄の組成との対応は  $O$  のみについて行なつてきた. しかし Table 4 から明らかなように Si 濃度は  $O$  濃度の増加とともに減少するので, Si の影響も考慮しなければならない. ところで Fig. 11 に示すように, 低  $O$  濃度範囲ではあるが同一  $O$  濃度における  $\sigma_{ms}, \sigma_{mg}$  は Si 濃度によつてほとんど変化しないことがわかる. また Fig. 6, 7, 9, 10 に示した  $\sigma_{ms}$  についても, ほぼ同一  $O$  濃度で Si 濃度が異なるもの同志を比較したが, Si 濃度の系統的な影響は全く認められなかった. したがってこれらの  $\sigma_{ms}$ ,

Table 3.  $\alpha^e$  and  $\sigma_{ms}^e$  for the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag-liquid iron alloy system.

1600°C, (%CaO <sup>e</sup> )/(%SiO <sub>2</sub> <sup>e</sup> ) = 1.1 (mean)				
(%FeO <sup>0</sup> )	(%FeO <sup>e</sup> )	[%O <sup>e</sup> ]	$\alpha^e$	$\sigma_{ms}^e$ (dyn/cm)
0	0.60	0.0013	40°20'	1342
0	0.45	0.0016	36°40'	1309
0	0.70	0.0028	32°00'	1252
0	0.76	0.0035	34°00'	1253
0	0.90	0.0036	22°00'	1187
0	1.10	0.0044	22°30'	1177
0	1.11	0.0052	33°20'	1225
0	1.55	0.0062	22°30'	1156
0	1.61	0.0073	34°50'	1213
0	4.07	0.0079	23°10'	1137
0	3.54	0.0110	21°20'	1100
0	3.25	0.0114	30°30'	1149
0	3.50	0.0133	32°30'	1147
0	4.66	0.0185	23°15'	1057
3	0.57	0.0029	35°55'	1274
3	1.21	0.0033	35°10'	1263
3	1.13	0.0046	30°30'	1216
3	1.12	0.0063	29°20'	1191
3	2.98	0.0104	26°00'	1133
5	1.33	0.0023	36°40'	1288
5	0.87	0.0033	34°10'	1257
5	1.59	0.0037	31°30'	1235
5	1.36	0.0054	28°55'	1197
5	1.79	0.0055	28°50'	1194
5	1.43	0.0068	29°10'	1183
5	1.90	0.0073	22°35'	1146
1550°C, (%CaO <sup>e</sup> )/(%SiO <sub>2</sub> <sup>e</sup> ) = 1.0 (mean)				
(%FeO <sup>0</sup> )	(%FeO <sup>e</sup> )	[%O <sup>e</sup> ]	$\alpha^e$	$\sigma_{ms}^e$ (dyn/cm)
0	0.94	0.0011	36°15'	1289
0	0.57	0.0014	31°30'	1259
0	1.77	0.0040	30°10'	1229
0	2.75	0.0068	24°15'	1174
0	3.68	0.0077	20°00'	1145
0	4.11	0.0085	32°20'	1202
0	3.60	0.0089	23°30'	1152
0	4.20	0.0105	22°55'	1135
0	5.80	0.0160	20°30'	1079

$\sigma_{mg}$  に対する Si 濃度の影響は O 濃度に比して無視できる程度に小さいものとみなしてよく、これまでに示した  $\sigma_{ms}$ ,  $\sigma_{mg}$  と O 濃度との対応結果は Si 濃度の影響を考慮しないで、ほとんど O 濃度のみの影響と解釈してよいものと思われる。上記の結果はまた、 $\sigma_{ms}^0$  の挙動がほぼ O と Fe の移行反応のみから整理できることを示しており、以後の考察においては  $\sigma_{ms}^0$  への両相間の Si の移行のみの影響に関しては無視した。

### 5. $\sigma_{ms}^e$ と $\sigma_{ms}^0$ との比較

以下に O, (FeO) 濃度, 温度との関係について比較す

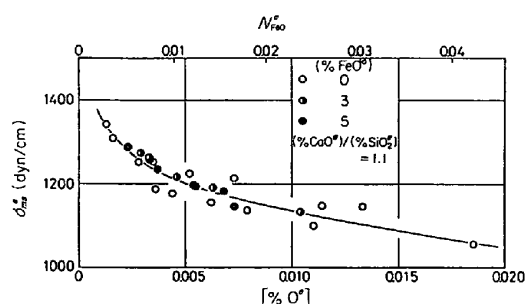


Fig. 9. Relation between interfacial tension at equilibrium,  $\sigma_{ms}^e$ , and [%O<sup>e</sup>] at 1600°C for the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag-liquid iron alloy system.  $N_{FeO}^e$  was calculated from the equilibrium relation between the two liquids. e: Quantities at equilibrium.

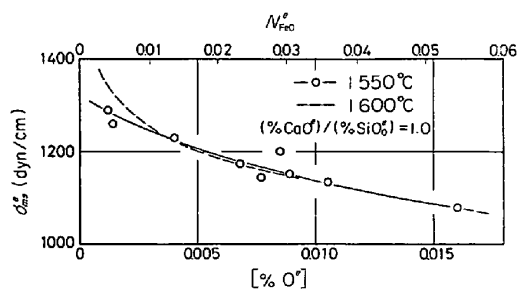


Fig. 10. Relation between  $\sigma_{ms}^e$  and [%O<sup>e</sup>] at 1550°C for the CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO slag-liquid iron alloy system.

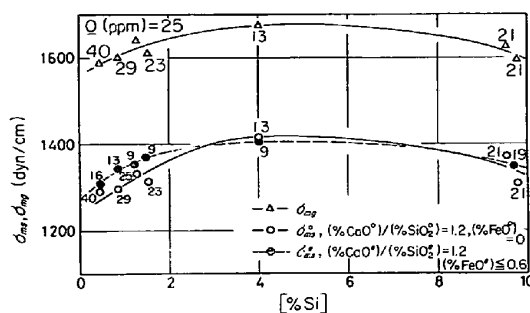


Fig. 11. Relation between  $\sigma_{ms}$ ,  $\sigma_{mg}$  and silicon content of liquid iron alloy at 1600°C.

る。Fig. 12 に 1600°C における  $\sigma_{ms}^e$ -[%O] 曲線と、種々の (FeO<sup>0</sup>) 濃度における  $\sigma_{ms}^0$ -[%O] 曲線との比較を示す。 $\sigma_{ms}^0$ -[%O] 曲線は全般に  $\sigma_{ms}^e$ -[%O] 曲線よりわん曲の度合いが強い。(FeO<sup>0</sup>)=0 の場合を比較すれば、 $\sigma_{ms}^0$  は曲線の両端で  $\sigma_{ms}^e$  より高く、中央部付近では低い傾向を示す。高 O 濃度側での  $\sigma_{ms}^0 > \sigma_{ms}^e$  の場合には Fig. 6 と Fig. 10 の比較から明らかのように、1550°C でこの傾向はより顕著になる。このように  $\sigma_{ms}^0$  の挙動が温度によつて著しく異なることは、この  $\sigma_{ms}^0$  の挙動に速度論的因子が関与していることが推察できる。すなわち、(FeO<sup>0</sup>)=0 の場合、Table 4 に示すように (FeO<sup>e</sup>) 濃度は必ず零より大になり接触前より増加しているので、この系は全体として Fe が溶鉄からスラグ中へ移行する非平衡の状態にある。したがつて、1600°C 付近の高温では  $\sigma_{ms}^0$  の測定時でもこの反応が少なくとも界面付近ではすでに始まっていることが十分に考えられる。4.1.2 で示したように、非平衡状態ではスラグ側の微量の FeO の存在が界面張力を著しく低下させる。したがつて 1550°C では 1600°C よりも、溶鉄からスラグ中への Fe の移行速度が遅くなる結果、O 濃度の高い範囲では  $\sigma_{ms}^0$  が  $\sigma_{ms}^e$  より高くなる傾向が大になると考えることができる。このような現象は界面張力の温度による差、 $\Delta\sigma_{ms}^{(e)} = \sigma_{ms}(1600^\circ\text{C}) - \sigma_{ms}(1550^\circ\text{C})$  を O

Table 4. Comparison of metal and slag compositions before and after contacting the two liquids. (%CaO<sup>0</sup>)/(%SiO<sub>2</sub><sup>0</sup>)=1.2

Temp. (°C)	Slag composition (%)			Metal composition (%)			
	(FeO <sup>0</sup> )	(FeO <sup>e</sup> )	(CaO <sup>e</sup> )/(SiO <sub>2</sub> <sup>e</sup> )	[O <sup>0</sup> ]	[O <sup>e</sup> ]	[Si <sup>0</sup> ]	[Si <sup>e</sup> ]
1600	0	0.78	1.09	0.0033	0.0035	0.16	0.16
1600	0	4.07	1.11	0.0115	0.0079	0.04	0.04
1550	0	1.77	1.00	0.0030	0.0040	0.10	0.08
1550	0	3.68	1.04	0.0075	0.0077	0.02	0.01
1600	5	1.33	1.04	0.0029	0.0023	0.21	0.20
1600	5	1.36	1.06	0.0055	0.0054	0.09	0.07
1600	3	0.57	1.10	0.0031	0.0029	0.18	0.17
1600	3	2.98	1.17	0.0107	0.0104	0.03	0.02



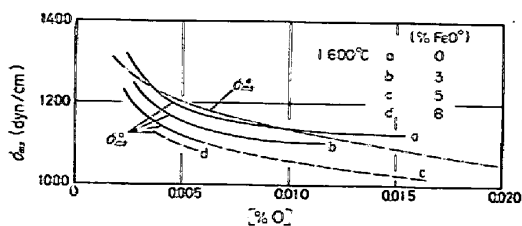


Fig. 12. Comparison of the relations between  $\sigma_{ms}$  and [%O].

濃度に対して示せばより明瞭になる。Fig. 13 は、Fig. 6 および Fig. 9, 10 の  $\sigma_{ms}$ -[%O] の関係を示す実線に基づいて、 $\Delta\sigma_{ms}^{(f)}$  を [%O] に対してプロットしたものである。Fig. 13 より O 濃度が 0.0035% 以上では平衡状態の界面張力の差  $\Delta\sigma_{ms}^{(f),e}$  は O 濃度にほとんど依存せず、値も零に近いが、非平衡状態の界面張力の差  $\Delta\sigma_{ms}^{(f),0}$  は O 濃度の増加とともに低下し、 $\Delta\sigma_{ms}^{(f),e}$  に比べてその絶対値は非常に大きくなるのがわかる。なお、以上の結果はまた溶鉄-スラグ間の界面張力の温度変化が平衡状態と非平衡状態で非常に異なる挙動を取る可能性のあることを示すものである。しかし Fig. 12 に見られるような  $\sigma_{ms}^0$  が  $\sigma_{ms}^e$  より小さくなる傾向とか、Fig. 13 にみられるような、O 濃度が 0.0035% 以下ではそれ以上の O 濃度の場合とは逆に、 $\Delta\sigma_{ms}^{(f),e}$  が  $\Delta\sigma_{ms}^{(f),0}$  より小さくなる現象などは、上記の Fe の移行速度の大小からだけでは説明がむずかしい。このような非平衡状態における界面張力の全体的な挙動を定量的に把握するには、他の別の面からの考察たとえば ZHUKHOVITSKII ら<sup>21)</sup>のように界面張力を物質の流れと界面の流れの連結現象としてとらえるなどの非平衡の効果を十分に考慮した取扱いを進めることが必要であろう。また 0.0035% O 以下で  $\Delta\sigma_{ms}^{(f),e}$  が正であるのは、本測定系のような多成分系では温度上昇に伴う表面活性成分の脱着によると考えられないこともないが、この問題については低酸素濃度での上記  $\Delta\sigma_{ms}^{(f),0} > \Delta\sigma_{ms}^{(f),e}$  の結果も含めて今後より豊富なデータをもとに検討すべきものであると考えて

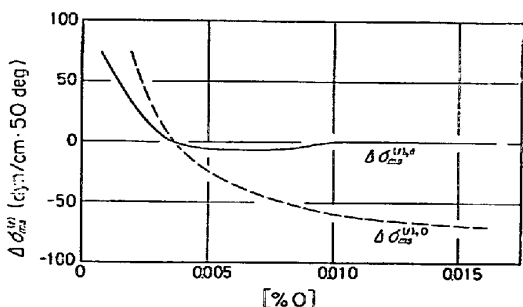


Fig. 13. Relation between  $\Delta\sigma_{ms}^{(f)}$  and oxygen content of liquid iron alloys.  
 $\sigma_{ms}^{(f)} = \sigma_{ms}(\text{at } 1600^\circ\text{C}) - \sigma_{ms}(\text{at } 1550^\circ\text{C})$ .

いる。

次に接触前のスラグが FeO を含む場合について述べる。(FeO)<sup>e</sup>濃度は Table 4 に示すようにすべて (FeO)<sup>0</sup>濃度より低くなっており、測定に用いたスラグの (FeO)<sup>0</sup>濃度は接触する前の溶鉄との酸素の分配平衡値より高い値にあることが確認できる。したがってこの系は全体としてスラグ中の Fe が溶鉄側へ移行する非平衡状態にある。この非平衡状態における界面張力  $\sigma_{ms}^0$  と同一 O 濃度における平衡状態での界面張力  $\sigma_{ms}^e$  との差  $\sigma_{ms}^e - \sigma_{ms}^0$  をそれに対応する (FeO) 濃度の差 (%FeO)<sup>0</sup> - (%FeO)<sup>e</sup> に対してプロットしたのが Fig. 14 である。全体として (%FeO)<sup>0</sup> - (%FeO)<sup>e</sup> の増加に対する  $\sigma_{ms}^e - \sigma_{ms}^0$  の増加は非常に大きく、しかも O 濃度の増加とともに著しく増加する。すなわち、平衡濃度よりも高い (FeO) 濃度をもつスラグが溶鉄と接触した場合、界面張力は著しく低下し、その程度は溶鉄中の酸素濃度の増加とともに著しく増大する。界面張力の低下はスラグ、溶鉄相互間の乳化を促進させる因子の一つであるから、高 O 濃度と平衡値を越える (FeO) 濃度が同時に存在する状態は、両相の乳化にとって好条件であるといえる。したがって、たとえば注湯時などにおける溶鋼の空気酸化による FeO に富む介在物の巻き込みやあるいは、転炉反応において火点付近で生成した FeO に富むスラグが他の部分の溶鋼と接触した場合にはスラグ中への Fe 滴の乳濁が容易に生じることなどが以上の結果より推察できる。また平衡値を越える微量の (FeO) が、このように  $\sigma_{ms}$  を著しく低下させることは、緒言で述べた脱硫時の  $\sigma_{ms}$  の低下に対する (FeO) の影響<sup>3)</sup>が、実際に重要な役割を果たしていることを示唆する。

### 6. 結 言

スラグ滴を白金かごで保持することによつて、容器によるスラグと溶鉄の汚染を少なくできる状態で、反応が生起している非平衡状態および平衡状態での両相間の接

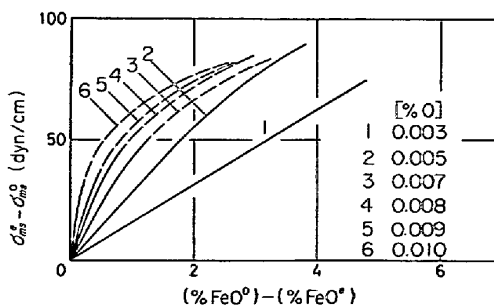


Fig. 14. Relation between  $(\sigma_{ms}^e - \sigma_{ms}^0)$  and  $(\%FeO^0) - (FeO^e)$  for various oxygen contents of liquid iron alloys at  $1600^\circ\text{C}$ .

触角と界面張力を測定できる装置を製作し、Fe-Si-O 系溶鉄と CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ((%CaO<sup>0</sup>)/(%SiO<sub>2</sub><sup>0</sup>)=54:46) 間の界面張力の測定を 1600°C と 1550°C で行なつた。得られた結果を以下に示す。

(1) 本法での界面張力  $\sigma_{ms}$  の算出に必要な接触角  $\alpha$ 、溶鉄の表面張力  $\sigma_{mg}$ 、スラグの表面張力  $\sigma_{sg}$  のおのおのについて検討した。その結果  $\alpha$  は(1)式に十分適用できる条件で測定されていること、 $\sigma_{mg}$  は大滴法を用いることにより  $\alpha$  の測定と同一実験過程において精度よく測定できること、 $\sigma_{sg}$  は同一測定炉で懸滴法を用いて得られる値をもとにして信頼性のある値が得られること、の諸点を確かめた。

(2) 平衡 (FeO) 濃度にして最高 5.8% までの範囲において、非平衡状態の界面張力  $\sigma_m^0$  (接触後 0.5 sec 以内) とともに平衡状態の界面張力  $\sigma_m^e$  を測定した。しかし  $\underline{O}$ 、(FeO) 濃度が増加するに従つて、接触中にスラグ滴が溶鉄表面に流れ出すなどの現象の観察されるものが多くなり、これらのものはそのためスラグ滴の保持が困難になり、 $\sigma_m^e$  の測定はできなかつた。平衡状態にまで保持できたものについてはスラグ-溶鉄間の分配平衡から SiO<sub>2</sub>、FeO の活量を求めた。FeO の活量はほぼヘンリーの法則に従い、理想溶液から正に偏倚した。

(3)  $\sigma_m^0$  と  $\sigma_m^e$  は  $\underline{O}$  濃度の増加とともに著しく減少した。しかし Fe が溶鉄からスラグへ移行する非平衡状態にある場合の  $\sigma_m^0$  は  $\underline{O}$  濃度の高い範囲では  $\sigma_m^e$  より大きい傾向を示し、しかも、温度の低い場合の方がその傾向は顕著であつた。Fe がスラグから溶鉄へ移行する非平衡状態においては、平衡値をこえる (FeO) の存在が界面張力  $\sigma_m^0$  を著しく低下させた。このような (FeO) の作用は  $\underline{O}$  濃度の増加とともに著しく増大した。

(4) 1600°C と 1500°C 間の界面張力の温度変化は  $\underline{O}$  濃度に対して  $\sigma_m^e$  と  $\sigma_m^0$  ((%FeO<sup>0</sup>)=0) の場合とで異なる挙動を示した。0.0035% $\underline{O}$  以上では、 $\sigma_m^e$  の温度変化量は常に零に近い値であるのに対して、 $\sigma_m^0$  では  $\underline{O}$  濃度の増加とともに増大し、0.015% $\underline{O}$  付近では、-70dyn/cm, 50deg となつた。

終りに本実験に協力された吉田博, 井上巧, 秋満健治

の諸君に深く感謝する。なお本研究の一部は昭和 48 年度文部省科学研究費補助金を使用して遂行された。

## 文 献

- 1) 坂尾 弘, 向井楠宏: 鉄と鋼, 63(1977), p. 513
- 2) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL' and V. G. BARYSHNIKOV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1973) 6, p. 67
- 3) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL' and L. N. SABUROV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1968) 5, p. 51
- 4) 向井楠宏, 加藤時夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 59(1973), p. 55
- 5) A. W. PORTER: Phil. Mag., 15(1933), p. 163
- 6) C. BENEDIKS, N. ERICSSON, and G. ERICSON: Arch. Eisenhüttenw., 3(1930), p. 473
- 7) Yu. A. MINAYEV and K. S. FILIPPOV: Izv. VUZov, Chern. Met., (1971) 7, p. 12
- 8) F. BASHFORTH and J. C. ADAMS: An Attempt to Test the Theories of Capillary Action, (1883), [Cambridge Univ. Press]
- 9) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No. 12, (1972), p.130~131 [日本鉄鋼協会]
- 10) S. FORDHAM: Proc. Roy. Soc., 194A(1948), p. 1
- 11) Y. E. LEE and D. R. GASKELL: Met. Trans., 5(1974), p. 853
- 12) P. KOZAKEVITCH and A. F. KONONENKO: Zhur. Fiz. Khim., 14(1940), p. 118
- 13) 川合保治, 森 克己, 白石博章, 山田 昇: 鉄と鋼, 62(1976), p. 53
- 14) S. I. POPEL', A. A. DERYABIN and O. A. ESIN: Izv. VUZov, Chern. Met., (1963) 12, p. 5
- 15) R. A. SAIDULIN, A. A. DERYABIN and S. I. POPEL': Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1971) 5, p. 79
- 16) R. E. BONI and G. DERGE: Trans. AIME, 206(1956), p. 53
- 17) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), [日刊工業新聞社]
- 18) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154(1943), p. 228
- 19) 三本木貢治, 大森康男: 日本金属学会誌, 21(1957), p. 296
- 20) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 200(1954), p. 1136
- 21) A. A. ZHUKHOVITSKII, V. A. GRIGORYAN and E. MIKHALIK: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155(1964), p. 392