

論 文

UDC 669.046.582 : 669.787 : 541.123.4 : 546.46-31

MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと
溶鉄間の酸素の分配沈 載 東*・萬 谷 志 郎*²The Distribution of Oxygen between Liquid Iron and Fe_tO-SiO₂-
CaO-MgO Slags Saturated with MgO

Jae-Dong SHIM and Shiro BAN-YA

Synopsis :

The equilibria of oxygen distribution between liquid iron and the Fe_tO-MgO, Fe_tO-SiO₂-MgO and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags saturated with MgO have been measured in the temperature range from 1550° to 1650°C. The results obtained are as follows :

1) The oxygen content of metal in equilibrium with Fe_tO-MgO slags saturated with MgO is expressed by the following equation.

$$\log[\text{wt}\%O] = -5520/T + 2.276 \dots\dots\dots (5)$$

2) The iron oxide activity in Fe_tO-SiO₂-MgO and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags was determined at a temperature of 1600°C, and the maximum value of the iron oxide activity was found along a line joining the orthosilicate composition with Fe_tO apex. The substitution of CaO with MgO in the slag increases the iron oxide activity.

3) In view of ionic theory, the approximate validity of regular solution model for cations were examined to formulate the thermodynamic properties of complex slag containing MgO. It was confirmed that the regular solution model was applicable to the wide range of slag composition over basic to acidic slag. The values of the interaction energy concerning MgO are as follows :

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Fe}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= +3070 & \alpha(\text{Fe}^{3+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= -5620 \\ \alpha(\text{Si}^{4+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= -30500 & \alpha(\text{Ca}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}) &= +4500 \quad (\text{cal}) \end{aligned}$$

1. 緒 言

スラグ-メタル間の酸素の分配平衡は、製鋼過程の基礎反応として、これまで多くの研究がなされて来た。その代表的なものとして、FETTERS and CHIPMAN¹⁾, TAYLOR and CHIPMAN²⁾, TURKDOGAN and PEARSON³⁾などの研究が挙げられる。これらの研究では、スラグ-メタル間の酸素の分配平衡の測定より、メタル中の酸素含有量を基にして、Fe_tO-SiO₂-(CaO+MgO) 擬三元系図上に酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を表示しているが、その測定の多くは比較的 MgO 濃度の低い範囲で行われている。

ところが、最近の転炉操業では炉内耐火物の保護を目的として、MgO 系造滓剤を積極的に添加するため、スラグ中の MgO 量は飽和に近い状態で操業が行われている。

しかし、MgO の物理化学的性質や炉内反応に及ぼす影響については不明な点が多く、これまでの研究では CaO と等価の塩基として取り扱うのが普通である。

一方、溶融スラグの熱力学的挙動を取り扱うモデルと

しては、溶融スラグがイオン性溶体であるという考え方より、HERASYMENKO and SPEIGHT のモデル⁴⁾, FLOOD, FØRLAND, and GROJOTHEIM のモデル⁵⁾, TOOP and SAMIS のモデル⁶⁾, MASSON のモデル⁷⁾などが提案されて来た。しかし、これらのモデルは、特定のスラグ系、あるいは塩基性スラグの限られた組成範囲でしか適用できず、製鋼スラグのような多元系スラグまで拡張して適用することができない状態である。

本研究は、製鋼スラグの熱力学的挙動として、スラグ-メタル間反応に及ぼす MgO の影響を明らかにすることを目的として、1550~1650°C の温度範囲で、MgO で飽和した Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO 系、及び Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡について測定した。さらに、これらの結果を定量的に取り扱う方法として、LUMSDEN により提唱された正則溶液モデル⁸⁾⁹⁾ の適用を試みたものである。

2. 実験方法

著者らは先に、Fe_tO-MgO 系、Fe_tO-SiO₂-MgO

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1980)

* 韓国科学技術研究所 工博 (Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramai Sendai 980)

系, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグの MgO 飽和溶解度と $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡につき報告¹⁰⁾したが, 本報告は同じ測定結果を酸素の分配について検討したもので, 実験方法については前報で詳細に説明したので, 本報告ではその要点のみを簡単に述べる.

2.1 実験装置

実験装置は溶解雰囲気用アルゴン精製装置, アルミナ製反応管および溶解炉よりなる. 加熱炉としては 8 kVA の KERAMAX 電気抵抗炉を, 反応管は Degussa 製焼結アルミナ管 (42×53×1000 mm) を用いた. 温度測定は 2 対の 20%Rh-Pt-40%Rh-Pt 熱電対によつた. 溶解用試料として, 電解鉄を再溶解した純鉄 ($\text{C}<0.003$, $\text{Si}<0.007$, $\text{S}<0.005$, $\text{P}<0.004$, $\text{O}<0.005$ wt%) 25 g と, 予備溶解した合成スラグ 5.5~7 g を内径 20 mmφ の焼結マグネシヤるつぼに入れ, 反応管内均熱帯に静置した. 溶解雰囲気のアルゴン流量は 100 ml/min である.

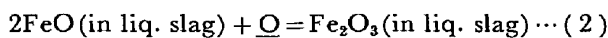
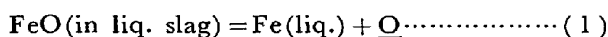
2.2 実験操作

メタルおよびスラグを装入したマグネシヤるつぼを Mo 線で吊り下げ, 反応管上部より静かに反応管内に挿入し, 均熱帯に静置する. 次にアルゴンを流して炉温を昇温し, 測定温度でスラグ-メタル間反応が平衡に達するまで一定に保持する. 測定温度は大部分 1550~1650°C であり, 平衡到達時間は, スラグ中の MgO 含有量が飽和値に達するまで, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系では 5 h, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系および $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグでは 3 h とした. 平衡到達後は, マグネシヤるつぼを炉外に取り出し急冷したのち, スラグおよびメタルの試料を採取し, 各成分につき組成分析を行う. 鉄中の酸素分析はアルゴン送気電量法と真空溶融法を併用したが, 両者の分析値はよく一致していた.

3. 実験結果

本研究では, MgO で飽和したスラグ系の測定を対象としており, それぞれのスラグ系における MgO 溶解度は著者らの前報¹⁰⁾に示した. またスラグとメタル間の酸素の分配平衡に関する測定結果も前報¹⁰⁾の Table 中に詳細に記述している.

溶鉄中の酸素とスラグ中の酸化鉄の間には次の 2 式で示す平衡関係が同時に成立している.



したがつて, スラグ中の溶融酸化鉄は, 化学量論的な純粋な FeO ではなく, (2) 式で示されるように FeO と Fe_2O_3 の均一混合溶体であり, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比は, 温度, 雰囲気中の酸素ポテンシャルおよび共存酸化物の種類に

よつて変化する^{11)~14)}. 本測定条件では, Fe_2O_3 が最も多い場合でも 5 mol% 以下であるので, 溶融酸化鉄は $N_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ として処理した. これに対し, FeO , Fe_2O_3 の表示は化学量論的組成の FeO と Fe_2O_3 を表す. また本報告中 N_i は成分のモル分率を, X_i は陽イオン分率を表示することにする.

溶融酸化鉄の活量の基準として, 純溶鉄と平衡する純粋な溶融酸化鉄を取ると, 酸化鉄の活量 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は次式より求められる.

$$a_{\text{Fe}_t\text{O}} = [a_{\text{O}}]/[a_{\text{O}}]_{\text{sat.}} \cdots \cdots (3)$$

$[a_{\text{O}}]$ は溶鉄中の酸素の活量であり, $[a_{\text{O}}]_{\text{sat.}}$ は純粋な Fe_tO と平衡する溶鉄中の酸素の活量で, 既報の測定より次式によつて求められる.

$$\left. \begin{aligned} \log[\% \text{O}]_{\text{sat.}} &= -6320/T + 2.734^{2)} \\ \log f_{\text{O}} &= (-1750/T + 0.76)[\% \text{O}]^{15)} \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (4)$$

以下に上記の関係式を基にして, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系および $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系スラグに関する酸素の分配と, $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ に関する測定値について示す.

3.1 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系スラグ

測定温度 1530~1660°C における $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系スラグ中の MgO の溶解度は 8~13% である. このスラグ系と平衡する溶鉄の酸素溶解度の温度変化を Fig. 1 に示す. $\log[\% \text{O}]$ は温度上昇によつて増加し, その温度依存性は次の実験式で示される.

$$\log[\text{wt}\% \text{O}] = -5520/T + 2.276 \cdots \cdots (5)$$

同図には, 純粋な Fe_tO スラグによる TAYLOR and CHIPMAN²⁾の結果を併記したが, 本結果は $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 2 元系スラグによる測定なので彼らの値よりは低い.

(5) 式より, 1600°C では $[\text{wt}\% \text{O}] = 0.21\%$ であるが, これは本研究と同じく, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系スラグより測定した SCHENCK と PFAFF¹⁶⁾の値とよく一致する.

スラグ-メタル間の酸素の分配比を $L_{\text{O}} = N_{\text{Fe}_t\text{O}}/[\% \text{O}]$ とおき, $\log L_{\text{O}}$ と温度の関係を図示したのが Fig. 2 である. 同直線の勾配より, 分配比の温度関数として次式が得られる.

$$\log L_{\text{O}} (= N_{\text{Fe}_t\text{O}}/[\% \text{O}]) = 6680/T - 2.985 \cdots \cdots (6)$$

同図の点線は MgO が 4% 以下の, ほぼ純粋な Fe_tO スラグによる FISCHER と ENDE¹⁷⁾の結果であるが, 直線の勾配は本研究とほぼ一致する. $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系スラグが理想溶液であれば, $a_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ となり, $a_{\text{O}} = [\% \text{O}]$ であるので, L_{O} は前記 (1) 式で示される分配反応の平衡定数に相当する. しかし, Fig. 2 のごとく L_{O} の値が純粋な酸化鉄の場合と異なることから, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}$ 系スラグは理想溶液ではないことがわかる. 実際 $[\% \text{O}]$

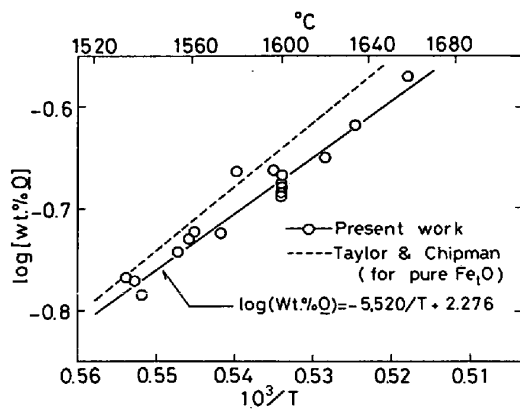


Fig. 1. Solubility of oxygen in liquid iron in equilibrium with Fe_tO-MgO slag saturated with MgO.

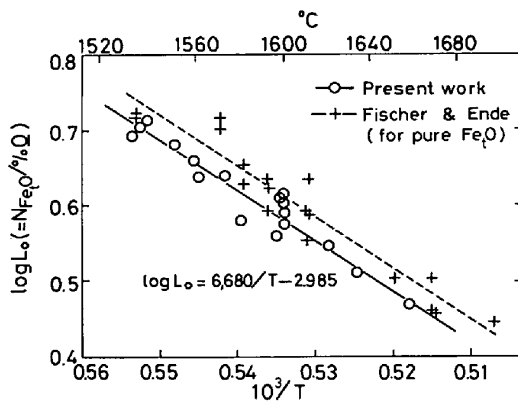


Fig. 2. Effect of temperature on the distribution of oxygen between liquid iron and Fe_tO-MgO slag saturated with MgO.

の実測値より a_{Fe_tO} を計算すると, Raoult's law より大きく正に偏倚する. これは Fe_tO-CaO 2元系スラグの a_{Fe_tO} が負に偏倚する事実¹²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾ と対照的である. これまで, 多元系スラグにおいては, MgO を CaO と等価の塩基として扱う例が多いが, Fe_tO に関しては両者の挙動ははつきり異なっている. 多元系スラグにおける MgO と CaO の挙動については後で詳しく述べる.

3.2 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグ

MgO 飽和の Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグと溶鉄間の酸素の分配比と Fe_tO 濃度の関係を Fig. 3 に示す. MgO 飽和のスラグ組成は, Fe_tO の増加にともない, MgO/SiO₂ のモル比がだいたい 1.6 から 3.0 まで連続的に変化するので, L_o は Fe_tO の増加によつてほぼ直線的に増加する. 同直線を縦軸まで外挿すると, 1600 °C の純粋な Fe_tO スラグによる分配比として, $L_o = 4.5$ が得られるが, これは(4)式より与えられる 1600 °C の酸素飽和溶解度, 0.23% の逆数 4.4 とよく一致する.

a_{Fe_tO} と組成の関係を調べるためには, 等活量線を Fe_tO-SiO₂-MgO 3元系上に表す必要があるが, MgO 飽和では測定点の全ては MgO の飽和度を示す曲線上

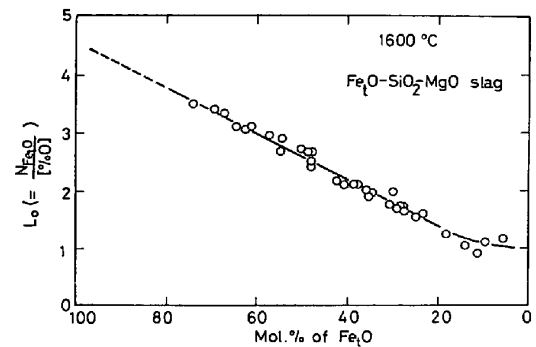


Fig. 3. Relation between oxygen distribution and Fe_tO content in Fe_tO-SiO₂-MgO slag in equilibrium with liquid iron.

に集中するので, 等活量線を 3元系上に表示することが困難である. それ故, 本研究とは別に, 純鉄をつばを用い, スラグと H₂O/H₂ 混合ガスとの平衡より, 任意組成の Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグに対する a_{Fe_tO} を 1400 °C で測定した結果¹⁹⁾, および TAYLOR と CHIPMAN²⁾ による高 MgO 濃度の測定値を組み合わせて, Fig. 4 に Fe_tO の等活量線を Fe_tO-SiO₂-MgO 3元系上に表示した. a_{Fe_tO} の温度による変化は, 1550~1650 °C では実験誤差の範囲でほぼ一定であるので, この関係が 1400 °C においても大体成立するとして計算した. なお, 等活量線の Fe_tO-SiO₂ 2元系への外挿は, 萬谷ら¹²⁾ の測定値を適用して行つた. 測定点は少ないが, orthosilicate 組成 (2MgO·SiO₂) で a_{Fe_tO} の最大値が予想される. 坂輪, WHITEWAY, and MASSON²⁰⁾ は浮遊溶融法によつて, Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグの a_{Fe_tO} を測定したが, 本研究は彼らの等活量線と同様な傾向を示しており, 後述する Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系のそれとも似ている.

3.3 Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグ

本節で扱うスラグ系は, MgO を 5~32% まで含む MgO 飽和の Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグである. 便宜上 (CaO+MgO) を 3成分系の一つの成分と見なし, 溶鉄間の酸素の等分配比線を Fe_tO-SiO₂-(CaO+MgO) 擬 3元系に表示したのが Fig. 5 である. MgO の溶解度が比較的大きいため, (CaO+MgO)/SiO₂ のモル比が 1.8 以下の酸性範囲では測定値がない. この組成における分配比は, 後述する Fe_tO の等活量線より推定した結果である. 酸素の分配比は orthosilicate ((Ca, Mg)₂SiO₄) と Fe_tO 頂点を結ぶ直線を中心として対称的に変化する. 酸素の分配比は, SiO₂ あるいは CaO 飽和のスラグでは, 温度一定で一定値を示すことがよく知られており, これは FETTERS と CHIPMAN¹⁾ による多元系スラグでも同様に成立している. FISCHER と ENDE¹⁷⁾

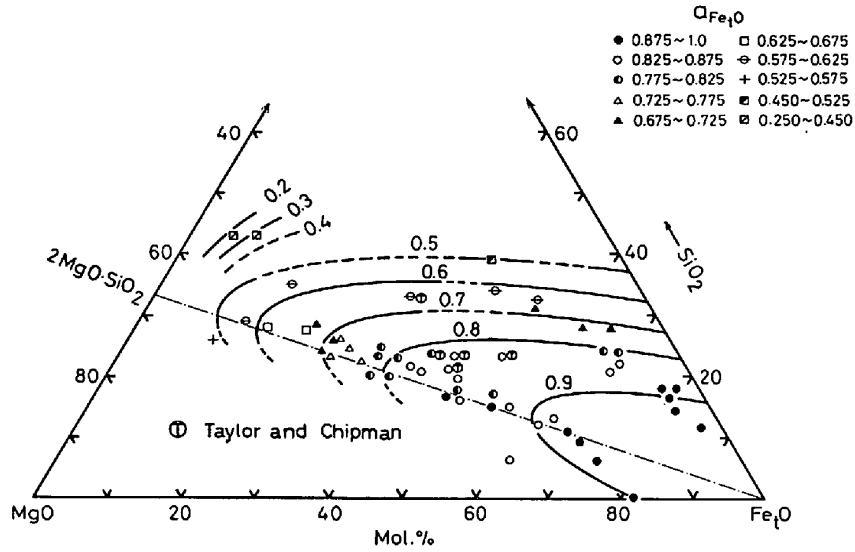


Fig. 4. Iso-activity lines of Fe_tO in Fe_tO-SiO₂-MgO slags at 1600°C.

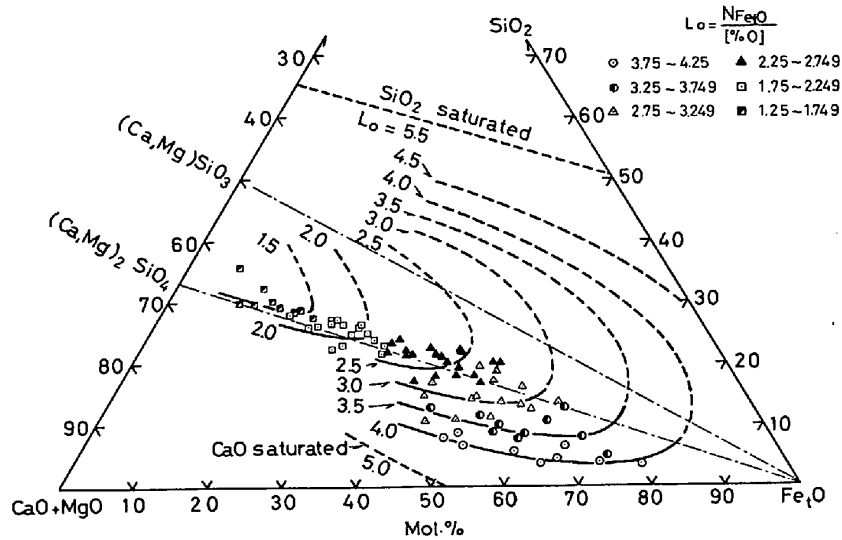


Fig. 5. Oxygen distribution between liquid iron and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags saturated with MgO at 1600°C.

によると, SiO₂ 飽和の Fe_tO-SiO₂ スラグおよび CaO 飽和の Fe_tO-CaO スラグにおける L₀ は次式で示される。

$$\left. \begin{aligned} \text{SiO}_2 \text{ 飽和スラグ: } \log L_0 &= 4906/T - 1.877^{17)} \\ \text{CaO 飽和スラグ: } \log L_0 &= 5014/T - 1.930^{17)} \end{aligned} \right\} \dots (7)$$

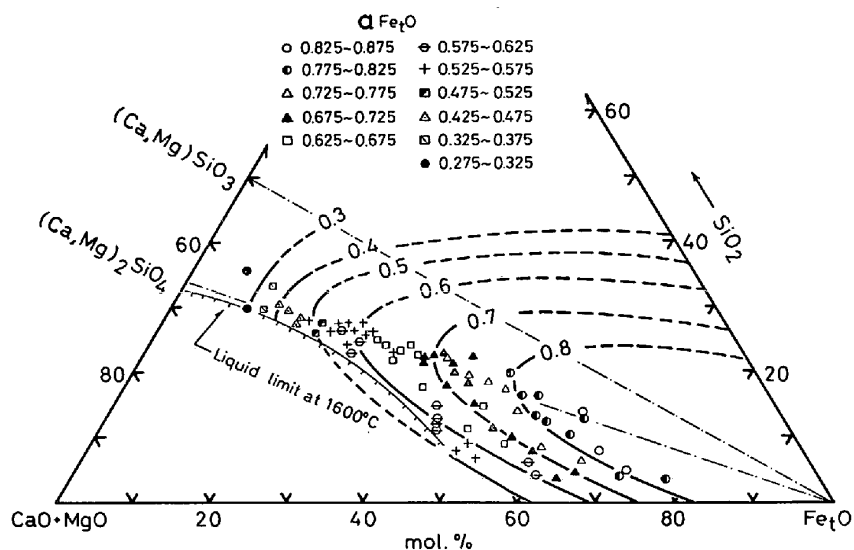
上式を適用すると, 1600°C における L₀ の値は, SiO₂ 飽和では L₀=5.5, CaO 飽和では L₀=5.0 となるが, これは Fig. 5 で示すように, 本研究による等分配比線の傾向と一致する。

Fig. 6 は Fe_tO の等活量線を同一の擬三元系上に表示した結果である。酸性範囲における点線は Fe_tO-SiO₂ 二元系¹²⁾に外挿した推定値である。Fe_tO-(CaO+MgO) 擬二元系における外挿値は, dolomite 飽和で測定した FISCHER と SPITZER²¹⁾の結果とだいたい一致す

るが, a_{Fe_tO}=0.6 以下の場合には FISCHER らの値が少々高い。Fe_tO-SiO₂-(CaO+MgO) 系は製鋼関係の基本スラグであるため, このスラグ系における a_{Fe_tO} については, 多くの報告がなされている¹⁾⁻³⁾。本研究結果は, a_{Fe_tO} が orthosilicate 組成と Fe_tO 頂点を結ぶ直線の近傍で最大値となり, orthosilicate 組成より高塩基度範囲では, 一定の Fe_tO 濃度で SiO₂ の増加とともに a_{Fe_tO} が増加するなど, これまでの報告と同様な傾向を示している。しかし, orthosilicate 組成の近傍における a_{Fe_tO} の極値は, 本研究の方が少々低い。a_{Fe_tO} に及ぼす温度の影響については, 1550~1650°C の温度範囲ではほとんど認められなかった。

3.4 Fe_tO の活量におよぼす MgO の影響

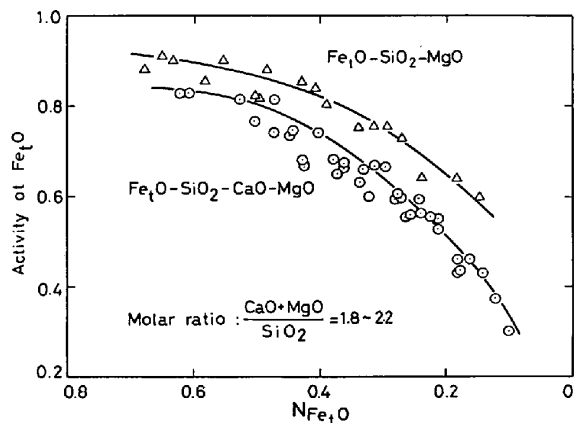
多元系スラグにおける MgO の添加効果を調べるた

Fig. 6. Iso-activity lines of Fe_tO in Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags at 1600°C.

め、Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグと Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を Fe_tO の関数として Fig. 7 に比較した。Fe_tO が一定の場合でも、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は塩基度によつて異なるので、Fig. 7 に表示したのは (CaO+MgO)/SiO₂ のモル比が 1.8~2.2 の範囲にある測定値である。同図から明らかなように、一定の Fe_tO では、Fe_tO-SiO₂-MgO 系の $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ が CaO を含む 4 元系より大きい値を示し、これより Fe_tO-SiO₂-CaO 系の CaO を MgO で置換することによつて、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は増加すると考えられる。BISHOP ら¹⁸⁾ は CaO あるいは 2CaO·SiO₂ 飽和の Fe_tO-SiO₂-CaO 系スラグの $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は、MgO 飽和の Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグの $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ より 15~30% 低いと報告している。本測定結果より、MgO の添加効果を、スラグ系あるいは組成に応じて定量的に表すことは困難である。このためには、溶融スラグの挙動をモデル化して、各成分間の相互作用を定量的に比較する必要がある、これについては後で考察する。

4. 考 察

スラグ-メタル間反応を定量的に取り扱うモデルとしては、スラグのイオン説的立場から HERASYMENKO と SPEIGHT のモデル⁴⁾、TEMKIN のモデル²⁰⁾、FLOOD らのモデル⁵⁾ などが提案されている。しかし、これらのモデルは錯陰イオンを SiO₄⁴⁻、PO₄³⁻ に固定して考えているので、強塩基性の限られた範囲にしか適用できない欠点がある。これに対し、FINCHAM と RICHARDSON²³⁾ は silicate 中の酸素、すなわち (O⁰)、(O⁻) と (O²⁻) 間の平衡関係を仮定しており、TOOP と SAMIS⁶⁾、KAPOOR と FROHBERG²⁴⁾、横川と丹羽²⁵⁾ などはその一般解を求め、錯陰イオンの存在割合や、成分の活量を計算するこ

Fig. 7. Comparison of Fe_tO activity between Fe_tO-SiO₂-MgO and Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO slags at 1600°C.

とを試みた。また、MASSON⁷⁾ はスラグ中シリケートイオンの重合に高分子重合理論 (polymer theory) を導入し、スラグ組成に応じて錯陰イオンを想定し、シリケートスラグの熱力学的性質を導いている。しかし、これらのモデルは、イオン種やイオン平衡に関する資料が十分ではない現状では、特定のスラグ系を説明するに止まつており、多元系スラグまで一般的に適用できるまでには至っていない。

そこで、本研究では LUMSDEN の正則溶液モデル⁸⁾⁹⁾ を適用して、スラグ-メタル間反応を定量的に取り扱うことを試みた。このモデルは、スラグ中のすべての酸化物は単純陽イオンと、陽イオンに共通な単純 O²⁻ イオンよりなり、陽イオンは O²⁻ イオンのマトリックスに無秩序配置していると考え、各陽イオン間には正則溶液関係が成立するというものである。このモデルの適用例としては、萬谷ら¹¹⁾¹²⁾²⁶⁾ の研究があり、特に萬谷は Fe_tO-

SiO₂-CaO 3元系まで拡張して応用し¹²⁾, スラグ-メタル間の酸素の分配反応をよい精度で計算できることを示した。したがって, 本研究では, MgO を含むスラグについて, その適用性を検討してみた。

多元系正則溶液における成分の活量係数は, 正則溶液では次式のように濃度の関数として示すことができる²⁶⁾。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \dots \dots \dots (8)$$

α_{ij} : 陽イオン間の相互作用エネルギー (cal)

X_i : 陽イオン分率, $X_i = n_i(\text{陽イオン}) / \sum n_i$ (陽イオン)

ただし, 成分の順は i, j, k の順である

以下に, この関係を FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MgO 系および FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO 系に適用し, スラグ-メタル間の酸素の分配平衡について考察する。

4.1 FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MgO 系 (①-②-③-⑤ 系) への適用

溶融酸化鉄中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡と酸素圧の関係を, 陽イオン1個当たりの反応に置きかえて考えると, 次式のように示される。

$$\text{FeO}_{1.5}(\text{in liq. slag}) = \text{FeO}(\text{in liq. slag}) + 1/4\text{O}_2(\text{g}) \dots \dots \dots (9-1)$$

$$\Delta G_1^\circ = 30\,310 - 12.67T^\circ \dots \dots \dots (9-2)$$

$$RT \ln K = RT \ln (X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}}) + RT \ln (\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}) + 0.25RT \ln P_{\text{O}_2} \dots \dots \dots (9-3)$$

FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MgO スラグ系における γ_{FeO} , $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ は(8)式より次式のように示される。

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = \alpha_{12} X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + \alpha_{13} X_{\text{SiO}_2}^2 + \alpha_{15} X_{\text{MgO}}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) X_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot X_{\text{SiO}_2} + (\alpha_{12} + \alpha_{15} - \alpha_{25}) X_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot X_{\text{MgO}} + (\alpha_{13} + \alpha_{15} - \alpha_{35}) X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{MgO}} \dots \dots \dots (10-1)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = \alpha_{12} X_{\text{FeO}}^2 + \alpha_{23} X_{\text{SiO}_2}^2 + \alpha_{25} X_{\text{MgO}}^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{13}) X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{SiO}_2} + (\alpha_{12} + \alpha_{25} - \alpha_{15}) X_{\text{FeO}} \cdot X_{\text{MgO}} + (\alpha_{23} + \alpha_{25} - \alpha_{35}) X_{\text{SiO}_2} \cdot X_{\text{MgO}} \dots \dots \dots (10-2)$$

$$\alpha_{12}(\text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}) = -4\,460 \text{ cal (LUMSDEN}^8)$$

$$\alpha_{13}(\text{Fe}^{2+} \sim \text{Si}^{4+}) = -10\,000 \text{ cal (LUMSDEN}^8), \text{ 萬谷}^{12)}$$

$$\alpha_{23}(\text{Fe}^{3+} \sim \text{Si}^{4+}) = 7\,800 \text{ cal (萬谷}^{12}) \dots \dots \dots (11)$$

(9-1)から(11)式を組み合わせ, 未知項を左辺に, 既知項を右辺に移して整理すると次式が得られる。

$$X_{\text{MgO}}(\alpha_{15} - \alpha_{25}) = 4\,460(X_{\text{FeO}} - X_{\text{FeO}_{1.5}}) + 17\,800 X_{\text{SiO}_2} - 1.144T \log P_{\text{O}_2}$$

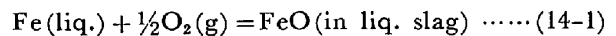
$$-4.576T \log (X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}}) - 30\,310 + 12.67T = Y_a \dots \dots \dots (12)$$

(12)式の右辺は, スラグ組成および平衡酸素圧の測定値より計算可能な量である。もし, このスラグ系が正則溶液関係を満足するならば, X_{MgO} と Y_a の関係は原点を通る直線関係で示される。これを図示したのが Fig. 8 である。 $X_{\text{FeO}} + X_{\text{FeO}_{1.5}} < 0.5$ の範囲では, X_{MgO} と Y_a の間により直線関係が成立しており, 同直線の勾配から ($\alpha_{15} - \alpha_{25}$) の値として次式を得る。

$$(\alpha_{15} - \alpha_{25}) = 8\,690 \text{ cal} \dots \dots \dots (13)$$

酸化鉄濃度の高い組成で正則溶液関係が成立しないことは, 萬谷らによる Fe_tO-P₂O₅ 系¹¹⁾, Fe_tO-CaO 系¹²⁾ においても指摘されているが, これについては, 溶融 Wüstite が半導体的な性質を持ち, 完全解離していないのが原因として挙げられる。

次に, 溶鉄と平衡するスラグ系と酸素圧の関係は次式で示される。



$$\Delta G_{14}^\circ = -58\,391 + 12.90T \dots \dots \dots (14-2)$$

$$RT \ln K = RT \ln X_{\text{FeO}} + RT \ln \gamma_{\text{FeO}} - 0.5RT \ln P_{\text{O}_2} \dots \dots \dots (14-3)$$

(10-1)式, (14-2)式と(14-3)式を組み合わせ, これまでの既知数を入れて式を整理すると次のようになる。

$$\alpha_{15} X_{\text{MgO}}^2 + (\alpha_{15} - \alpha_{35}) X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} = 4\,460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + 10\,000 X_{\text{SiO}_2}^2 + 22\,260 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} - 4\,230 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MgO}} + 10\,000 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} - 4.576T \log X_{\text{FeO}} + 2.288T \log P_{\text{O}_2} + 58\,391 - 12.90T = Y_b \dots (15-1)$$

上式において, 左辺は未知項, 右辺は Fe_tO-SiO₂-MgO 系の測定値より求めることができる既知項である。しか

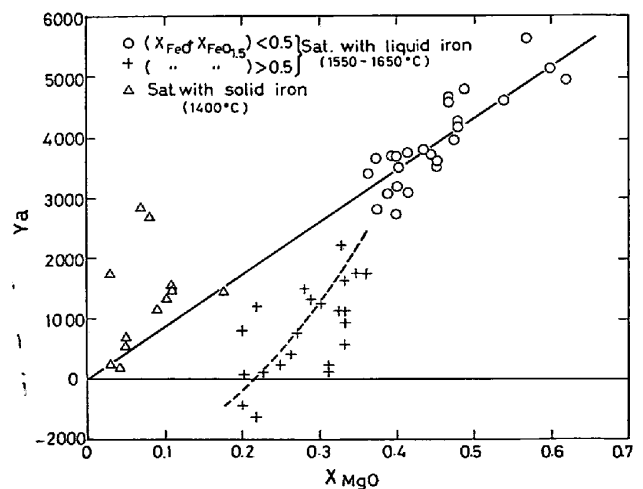


Fig. 8. Application of regular solution model to the Fe³⁺/Fe²⁺ equilibrium in Fe_tO-SiO₂-MgO slags.

し、左辺未知項は 2 つの未知定数を含むため、これまでのよう¹¹⁾¹²⁾に解析的に求めることができない。それ故、未知定数 2 々の最小自乗法により、測定値を基にして計算すると次の結果が得られる。

$$Y_b = 3070X_{MgO}^2 + 33600X_{SiO_2}X_{MgO} \dots (15-2)$$

(15-2)式で得られた式が、測定値に対してどの程度のばらつきを示すかを見るため、X軸に(15-2)式の値を、Y軸に測定値より計算した(15-1)式右辺既知項の値をとつて Fig. 9 に図示した。両者は極めてよく一致しており、ばらつきも少なく(15-2)式の妥当性を示している。

以上の(13)式、(15-1)式および(15-2)式の関係より、MgO に関係する相互作用エネルギーの値として次の値が得られる。

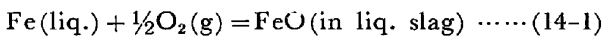
$$\alpha_{15}(Fe^{2+} \sim Mg^{2+}) = 3070 \text{ cal} \dots (16)$$

$$\alpha_{35}(Si^{4+} \sim Mg^{2+}) = -30500 \text{ cal} \dots (17)$$

$$\alpha_{25}(Fe^{3+} \sim Mg^{2+}) = -5620 \text{ cal} \dots (18)$$

4.2 FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO 系 (①-②-③-④-⑤ 系) への適用

最後に、FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO 系 (①-②-③-④-⑤系) スラグへの正則溶液モデルの応用として、溶鉄の酸化反応を考えると、(14-1)、(14-2)、(14-3)式と同様に次式のようなのである。

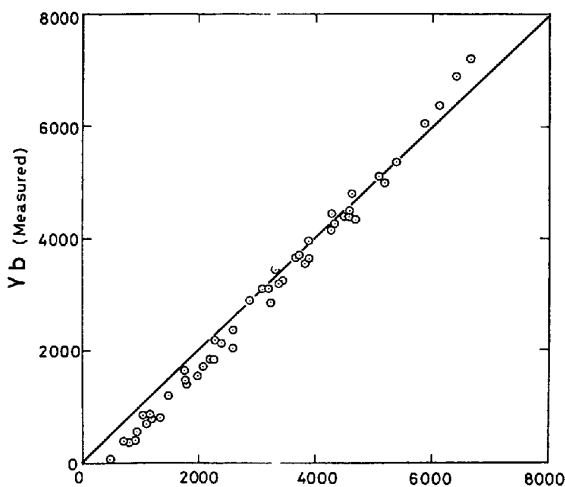


$$\Delta G_{14}^0 = -58391 + 12.90T \dots (14-2)$$

$$RT \ln K = RT \ln X_{FeO} - 0.5RT \ln P_{O_2} + RT \ln \gamma_{FeO} \dots (14-3)$$

上記の関係に、これまでの測定値⁸⁾¹²⁾を代入して、式を整理すれば次式のようなになる。

$$\alpha_{45}X_{CaO}X_{MgO} = -4460X_{FeO_{1.5}}^2 - 10000X_{SiO_2}^2$$



$$Y_b = 3070X_{MgO}^2 + 33600X_{SiO_2}X_{MgO} \text{ (Calculated)}$$

Fig. 9. Comparison of calculated results by the least square method with those of experimental data in Fe_tO-SiO₂-MgO-slugs.

$$\begin{aligned} & -12000X_{CaO}^2 + 3070X_{MgO}^2 \\ & -22260X_{FeO_{1.5}}X_{SiO_2} + 10940X_{FeO_{1.5}}X_{CaO} \\ & + 4230X_{FeO_{1.5}}X_{MgO} + 43000X_{SiO_2}X_{CaO} \\ & + 23570X_{SiO_2}X_{MgO} - 8930X_{CaO}X_{MgO} \\ & + 4.575T \log X_{FeO} - 2.288T \log P_{O_2} - 58391 \\ & + 12.90T = Y_c \dots (19) \end{aligned}$$

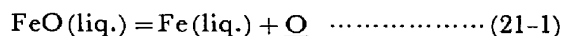
すなわち未知定数は $\alpha_{45}(Ca^{2+} \sim Mg^{2+})$ のみである。Fig. 10 に実測値より求めた Y_c の値を $X_{CaO}X_{MgO}$ に対して図示した。測定値にはかなりのばらつきがあるが、これは、5元系ではすべての測定誤差がこの結果に集積されることと、縦軸の目盛が比較的大きいことに原因する。測定誤差より考えると、原点を通る直線を仮定することは十分妥当性があり、それより次の値が得られる。

$$\alpha_{45}(Ca^{2+} \sim Mg^{2+}) = 4500 \text{ cal} \dots (20)$$

以上の結果より、本研究で取り扱った FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MgO 系および FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO 系スラグは、極端に FeO 濃度が高い範囲を除けば、正則溶液の関係をよく満足していることがわかる。これまで求められた相互作用エネルギーの値を総括して Table 1 に示した。Table 1 の結果より、Fe²⁺ イオンに対する Ca²⁺ イオンと Mg²⁺ イオンの関係を比較すると、 $\alpha_{14}(Fe^{2+} \sim Ca^{2+})$ の値は -12000 cal で、Fe²⁺ と Ca²⁺ イオン間には引力が働いているのに対して、 $\alpha_{15}(Fe^{2+} \sim Mg^{2+})$ は +3070 cal で、Fe²⁺ と Mg²⁺ イオン間に弱い斥力が働いていることがわかる。これより、従来のように、メタル-スラグ間の酸素の分配に対して、CaO と MgO を同等として取り扱うことは、MgO の高い範囲では近似の程度を著しく悪くすることが推定できる。また、Si⁴⁺ イオンと塩基性酸化物を作るカチオン間の相互作用エネルギーを比較すると、これら塩基性酸化物が orthosilicate を作る時の自由エネルギーの値とよく対応している。このように相互作用エネルギーと他の熱力学的性質がよく対応することは興味ある事実であり、また、これらの値に十分合理性のあることが推測できる。

4.3 酸素の分配反応への適用

以上で述べた正則溶液モデルを、スラグ-メタル間の酸素の分配反応に適用すると、これまでの結果より、酸素の分配反応は次式で示すことができる。



$$\Delta G_{21}^0 = 30615 - 13.86T \dots (21-2)$$

$$\log K (= a_O/a_{FeO}) = -6692/T + 3.030 \dots (21-3)$$

$$RT \ln K = RT \ln a_O - RT \ln X_{FeO} - RT \ln \gamma_{FeO} \dots (21-4)$$

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4460X_{FeO_{1.5}}^2 - 10000X_{SiO_2}^2$$

$$-12000X_{CaO}^2 + 3070X_{MgO}^2$$

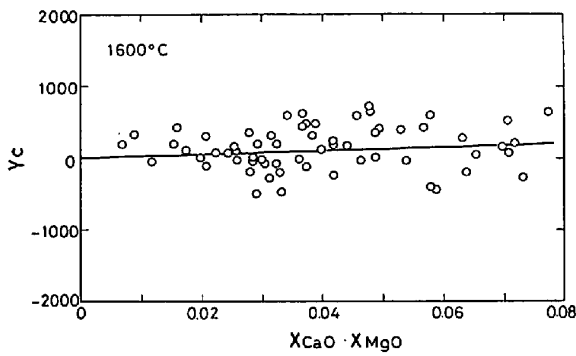


Fig. 10. Application of regular solution model to the oxidation of liquid iron in equilibrium with Fe₂O-SiO₂-CaO-MgO slags.

Table 1. Interaction energy between cations, (α_{ij}).

ion~ion	α_{ij} (cal)	References
Fe ²⁺ ~Fe ³⁺	- 4 460	LUMSDEN ⁸⁾
Fe ²⁺ ~Si ⁴⁺	-10 000±2 000	LUMSDEN ⁸⁾ ,
Fe ²⁺ ~Ca ²⁺	-12 000±3 000	BAN-YA et al. ¹²⁾
Fe ²⁺ ~Ti ⁴⁺	- 9 000±2 000	BAN-YA et al. ¹²⁾
Fe ²⁺ ~P ⁵⁺	- 7 500±1 000	BAN-YA et al. ¹¹⁾
Fe ³⁺ ~Si ⁴⁺	+ 7 800±4 000	BAN-YA et al. ¹²⁾
Fe ³⁺ ~Ca ²⁺	-27 400±5 000	BAN-YA et al. ¹²⁾
Fe ³⁺ ~Ti ⁴⁺	+ 300±4 000	BAN-YA et al. ¹²⁾
Fe ³⁺ ~P ⁵⁺	+ 3 500±1 600	BAN-YA et al. ¹¹⁾
Ca ²⁺ ~Si ⁴⁺	-65 000±2 000	BAN-YA et al. ¹²⁾
Fe ²⁺ ~Mg ²⁺	+ 3 070±2 000	Present work
Fe ³⁺ ~Mg ²⁺	- 5 620±2 000	Present work
Si ⁴⁺ ~Mg ²⁺	-30 500±2 000	Present work
Ca ²⁺ ~Mg ²⁺	+ 4 500±2 000	Present work

$$\begin{aligned}
 & -22\,260X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{SiO}_2} + 10\,940X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{CaO}} \\
 & + 4\,230X_{\text{FeO}_{1.5}}X_{\text{MgO}} - 23\,570X_{\text{SiO}_2}X_{\text{MgO}} \\
 & - 13\,430X_{\text{CaO}}X_{\text{MgO}} \dots\dots\dots (21-5)
 \end{aligned}$$

なお上式で示されている酸化鉄の活量 a_{FeO} の基準は、実際には存在しない化学量論的組成の熔融純 FeO に取られており、先に(3)式で示した $a_{\text{Fe}_2\text{O}}$ とは活量の基準が異なる。また(21-3)式は、先に示した(14-2)式、坂尾と佐野ら¹⁵⁾による H₂/H₂O-Q 間の平衡測定、それに最近の熱力学データを組み合わせて求めたものである。

Fig. 11A) に 1600°C について (21-3)式, (21-4)式と (21-5)式によつて本測定値を補正した $\log K (=a_{\text{O}}/a_{\text{FeO}})$ の値を塩基度に対して図示したが、 $\log K$ の値は当然のこととして、組成に関係なく一定値を示す。それに対して、Fig. 11B) に実測値による $\log K' (=a_{\text{O}}/N_{\text{FeO}})$ の値を図示したが、 $\log K' (=a_{\text{O}}/N_{\text{FeO}})$ は orthosilicate 組成 (Mg, Ca)₂SiO₄ で最大値を示した。これらの結果から見て、このモデルを用いると、溶鉄中の酸

素量もよい精度で計算できることが期待される。これを試すため、実測値と計算値の比較を Fig. 12 に示した。同図からわかるように、[%O] の計算値と実測値は対角線の左右に均一に分布しており、ばらつきの極端に大きいわずかの測定点を除けば、両者は非常によい精度で一致する。スラグ-メタル間反応に関する他の諸家ら²⁾²⁰⁾²⁷⁾²⁸⁾の測定結果につき、同様な計算を行つたが、計算値と実測値は ±10% 以内の精度で一致し、酸性範囲のスラグ系まで拡張して応用できることが明らかになった。

現実の製鋼スラグは前記 5 成分以外の成分も含まれているが、その他の成分には a_{FeO} に大きな影響を及ぼすと考えられるものは、特別の場合を除いては含まれておらず、また、その含有量も少ない。さらに、多元系正則溶液における活量係数は、既述のように 2 乗形式で表示されるため、微量の成分に関する項は極めて小さい値になり、無視できる。したがつて、上記の関係式は、現実の製鋼スラグに適用しても十分な精度があると考えられる。また α_{ij} の値を(8)式に適用して、スラグの他成分の活量も計算できるが、この場合の活量の基準は、いずれも純粋な液体にとられている。

4.4 Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡への適用

従来製鋼スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡は、スラグ組成により複雑な変化をするため定量的に表示できず、 $A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値を図式表現して来た。しかし、多元系正則溶液の関係より、 A の値は次のように定量的に表示できる。

すなわち、熔融スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡と酸素圧

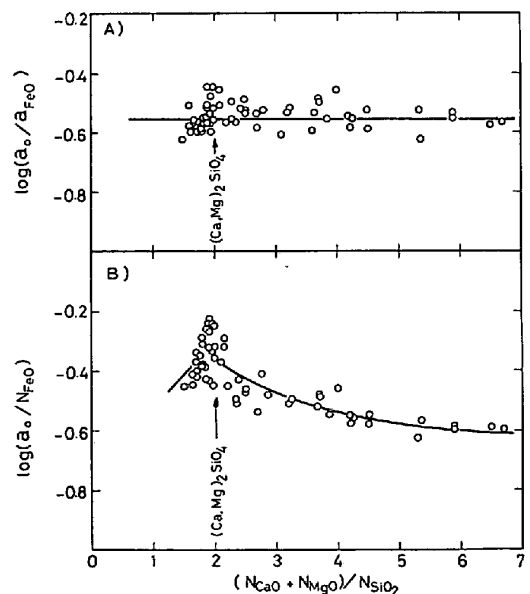


Fig. 11. Distribution of oxygen between slag and metal at 1600°C.

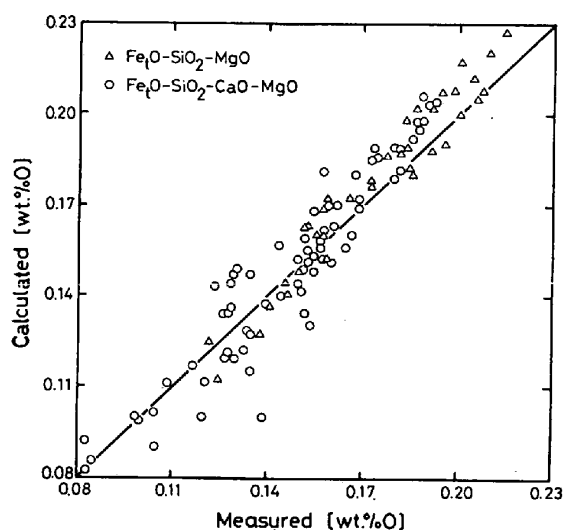
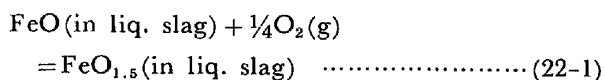


Fig. 12. Relationship between measured and calculated oxygen contents in liquid iron.

の関係は、前述の (9-1), (9-2), (9-3) 式と同様に次のように書ける。



$$\Delta G_{22}^\circ = -30310 + 12.67T \quad (22-2)$$

$$RT \ln K = RT \ln (X_{\text{FeO}_{1.5}}/X_{\text{FeO}}) - 0.25RT \ln P_{\text{O}_2} + RT \ln (\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}/\gamma_{\text{FeO}}) \quad (22-3)$$

上式からわかるように、活量係数が同じ条件では、 $A = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値は酸素分圧の 1/4 乗に比例する。また FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO-MgO 系における $RT \ln \gamma_{\text{FeO}}$ の値は、すでに (21-5) 式で示されており、 $RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ の値は、これまでの結果より次式のようになる。

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = -4460X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + 7800X_{\text{SiO}_2}^2 - 27400X_{\text{CaO}}^2 - 5620X_{\text{MgO}}^2 + 13340X_{\text{FeO}}X_{\text{SiO}_2} - 19860X_{\text{FeO}}X_{\text{CaO}} - 13150X_{\text{FeO}}X_{\text{MgO}} + 45400X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CaO}} + 32680X_{\text{SiO}_2}X_{\text{MgO}} - 37520X_{\text{CaO}}X_{\text{MgO}} \quad (22-4)$$

以上の関係式より $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の値は次式より計算できる。

$$\log (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 6625/T - 2.77 + 0.25 \log P_{\text{O}_2} + (RT \ln \gamma_{\text{FeO}} - RT \ln \gamma_{\text{FeO}_{1.5}})/4.575T \quad (23)$$

上式を用いて計算した値と実測値を比較したのが Fig. 13 である。酸化鉄濃度が高い組成では、前述のように正則溶液モデルの適用性がよくないため、Fig. 13 には $N_{\text{Fe}_t\text{O}} < 0.5$ の測定値のみを選んでプロットした。実測値と計算値の間には、ややばらつきがあるが、 Fe^{2+} と T·Fe の分析精度などの測定誤差を考えれば、実測値と比較的一致する結果と言える。

なお、本研究で熱力学数値の換算に使用した数値をまとめて Table 2 に示した。

5. 結 論

Fe_tO-MgO 系, Fe_tO-SiO₂-MgO 系および Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系の MgO 飽和スラグと溶鉄間の酸素の分配平衡を 1550~1650°C で測定し、次の結果を得た。

(1) Fe_tO-MgO 系スラグと平衡する溶鉄の酸素量および酸素の分配比は次の実験式で示される。

$$\log [\text{wt. \%O}] = -5520/T + 2.276$$

$$\log L_{\text{O}} (= N_{\text{Fe}_t\text{O}}/[\%O]) = 6680/T - 2.985$$

(2) MgO 飽和 Fe_tO-SiO₂-MgO 系スラグと溶鉄間の酸素の分配比は、Fe_tO の増加にともない、ほぼ直線的に増加する。Fe_tO の等活量曲線を 3 元系上に表示したが、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は orthosilicate 組成で最大値を持つ曲線で示される。

(3) Fe_tO-SiO₂-CaO-MgO 系スラグと溶鉄間の酸素の等分配比線、および Fe_tO の等活量線を Fe_tO-SiO₂-(CaO+MgO) 擬似 3 元系上に表示した。 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は従来の報告と同様に、orthosilicate 組成で最大値を示し、また CaO を MgO で置換することによって $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は増加することがわかった。

(4) 上記の測定結果に Lumsden の正則溶液モデルを適用した結果、正則溶液関係が近似的に成立しており、陽イオン間の相互作用エネルギーとして次の値が得られた。

$$\alpha_{15}(\text{Fe}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}) = 3070 \text{ cal}$$

$$\alpha_{25}(\text{Fe}^{3+} \sim \text{Mg}^{2+}) = -5620 \text{ cal}$$

$$\alpha_{35}(\text{Si}^{4+} \sim \text{Mg}^{2+}) = -30500 \text{ cal}$$

$$\alpha_{45}(\text{Ca}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}) = 4500 \text{ cal}$$

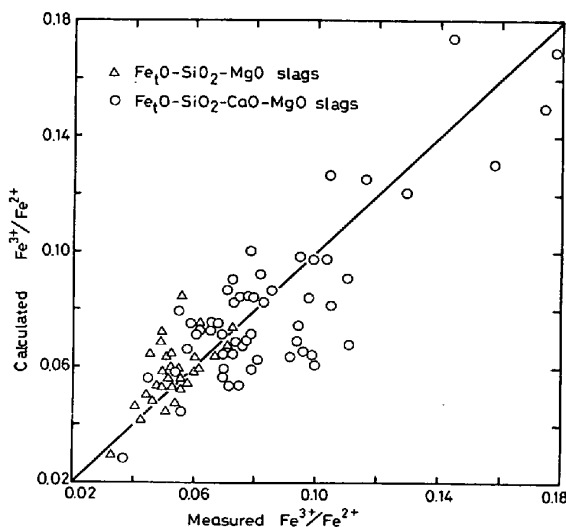


Fig. 13. The ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ measured and calculated by the regular solution model.

Table 2. Standard free energy of the reactions

Reactions	ΔG° (cal)	Temperature range	References
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$ $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$	$\Delta G^\circ = -59\,986 + 13.79T$ $\Delta G^\circ = -27\,997 + 20.17T$ $\Delta G^\circ = -94\,728 + 0.04T$	1 500~2 000°K 1 500~2 000°K 1 500~2 000°K	29), 30) 29), 30) 29), 30)
$FeO_{1.5}(l) = FeO(l) + \frac{1}{4}O_2(g)$ $Fe(s) + CO_2(g) = FeO(l) + CO(g)$	$\Delta G^\circ = 30\,310 - 12.67T$ $\Delta G^\circ = 11\,970 - 9.32T$		8) 8)
$Fe(\alpha) = Fe(\gamma)$ $Fe(\gamma) = Fe(\delta)$ $Fe(\delta) = Fe(l)$	$\Delta G^\circ = 225 - 0.19T$ $\Delta G^\circ = 260 - 0.16T$ $\Delta G^\circ = 3\,630 - 2.01T$	1 184°K 1 665°K 1 809°K	31) 31) 31)
$O + H_2(g) = H_2O(g)$	$\Delta G^\circ = -32\,210 + 14.75T$ $\log f_O = (-1\,750/T + 0.76)[\%O]$	1 823~1 923°K 1 823~1 923°K	15) 15)

(5) 正則溶液モデルを、スラグ-メタル間の酸素の分配反応に適用して、溶鉄の酸素量を $\pm 10\%$ 以内の精度で計算できることを明らかにした。また、このモデルは、酸性スラグ範囲まで拡張して応用できることを確かめた。

(6) 正則溶液モデルを、 Fe^{3+}/Fe^{2+} の平衡関係に適用した結果、 $N_{Fe_2O} < 0.5$ の範囲では、計算値と実測値が比較的一致する結果を得た。

本研究の遂行に当たり、御協力をいただきました国生秀美、五十嵐英二、三森弘之の各工学士、および東北大学工学部金属工学科助手丸山信俊氏、同前技官小倉勝広氏、御指導を賜りました東北大学名誉教授不破祐氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 2) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 154 (1943), p. 228
- 3) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 173 (1953), p. 217
- 4) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169
- 5) H. FLOOD, T. FØRLAND, and K. GROJOTHEIM: JISI, 171 (1952), p. 64
- 6) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 878
- 7) C. R. MASSON: JISI, 210 (1972), p. 89
- 8) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1, (1961), p. 165 [Interscience Publishers N. Y.]
- 9) J. LUMSDEN: Thermodynamics of Molten Salt Mixture, (1966) [Academic Press London]
- 10) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735
- 11) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 12) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 13) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 197 (1953), p. 1089
- 14) E. T. TURKDOGAN and P. H. BILLS: JISI, 186 (1957), p. 329; 187 (1958), p. 143
- 15) 製鋼反応の推奨平衡値: 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 日刊工業新聞 (1968); 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 38 (1960), p. 1
- 16) H. SCHENCK and W. PFAFF: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 741
- 17) W. A. FISCHER and H. ENDE: Arch. Eisenhüttenw., 23 (1952), p. 21
- 18) H. L. BISCHOP, N. J. GRANT, and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 185
- 19) 萬谷志郎, 沈 載 東: 未発表
- 20) 坂輪光引, S. G. WHITEWAY and C. R. MASSON: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 176
- 21) W. A. FISCHER and H. SPITZER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 611
- 22) M. TEMKIN: Acta Physicochimica, USSR, 20 (1945), p. 411
- 23) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., 203 (1954), p. 40
- 24) M. L. KAPOOR and M. G. FROBERG: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 1035
- 25) T. YOKOGAWA and K. NIWA: Trans. JIM, 10 (1969), p. 3, p. 81
- 26) 萬谷志郎: 第42回西山記念技術講座, p. 67, 日本鉄鋼協会 (1976), 東京
- 27) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 145 (1941), p. 95
- 28) E. GÖRL, F. OETERS, and R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 441
- 29) Nat. Bur. Std. (US), Tech. Note No. 270-1, (1960)
- 30) K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mines, Bull. No. 584, (1960)
- 31) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960) [Addison Wesley Pub. Co. Ltd.,]