

## 論 文

酸素上吹き溶銑精錬時の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグの特性

© 1983 ISIJ

山本里見\*・原島和海\*<sup>2</sup>Characteristics of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Slag in the Refining of Hot Metal with Oxygen Top-blowing

Satomi YAMAMOTO and Kazumi HARASHIMA

## Synopsis :

Change in chemical composition of slag during the refining of hot metal with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  under the condition of top-oxygen blowing in the temperature range from 1280 to 1450°C was studied.

Violent decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the presence of [C] was observed at the beginning of experiments. However, total amount of Na evaporated from slag during the experiment was not conspicuous. Rate of vaporization of Na was found to decrease with decreasing reaction temperature and with increasing contents of acidic compounds in the slag, such as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Judging from material balance calculation for S, some part of charged S was considered to be transferred to waste gas. Chemical analysis of the dust and slag indicated that the preferential vaporization of S and Na from the slag occurred. Vaporization loss of P was not detected by chemical analysis of dust and slag. However, the study with thermal-balance showed that  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  reacted readily with graphite and converted to CO, P and Na above 1000°C.

## 1. 結 言

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  による溶銑の精錬で、脱りん、脱硫反応が同時に進行することが知られ<sup>1)</sup>、最近同反応に関する研究<sup>2)~5)</sup>およびこの反応特性を利用した新しい精錬方式が報告されている<sup>6)~8)</sup>。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグは、溶銑-スラグ間の P, S 分配比が大きいことだけでなく、精錬時のスラグ自体の挙動も CaO スラグの場合と異なっている。すなわち、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の熔融温度は 845°C<sup>9)</sup> と低く、しかも、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  などと分解反応をとめないながら反応する<sup>10)</sup>。他方、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  または  $\text{Na}_2\text{O}$  は、黒鉛もしくは [C] と反応し容易に還元されるため<sup>2)10)</sup>、装入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のうち揮発するものの比率を無視できず、これによるスラグ組成の変化で [P]、[S] の挙動が規制されている。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグによる精錬反応を理解するうえで、スラグの物理的、化学的特性を十分に理解していなければならぬが、同スラグの特性に関する報告はすくない。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグの主成分である  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系融体の物理化学的特性については、古くから検討されている。一般用ガラスは  $\text{Na}_2\text{O}$  15~23%、 $\text{SiO}_2$  60~70% の組成をもっているため、同二元系を基本にした低  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度域での実験結果が、多く報告されている。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  は 1300~1400°C でも熱的には安定であるが、黒鉛もしくは [C] により還元されやすいことを、井上ら<sup>2)</sup>が見出した。中村ら<sup>10)</sup>は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の分解速度が小さいことを 1200°C 以上で測定するとともに、その値を理論的に説明した。また、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は  $\text{SiO}_2$  と反応して  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  を生成することおよび黒鉛もしくは [C] により還元されることを、物質収支から確認している。

スラグ構成成分の活量測定結果も報告されている。荒戸ら<sup>11)</sup>は、 $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{FeO}$  融体の酸化鉄活量を測り、同活量はスラグ ( $\text{Na}_2\text{O}$ )/( $\text{SiO}_2$ ) に依存することを確かめた。佐野<sup>12)</sup>は広範囲な組成のスラグについて、 $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{FeO}$  の活量を 1300°C で測定し、 $\text{FeO}$  の等活量線図を作製している。

このような報告により、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグの物理化学的特性があきらかにされてきている。しかし、溶銑精錬時の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグ挙動について、系統的に調査された例はない。筆者らは前報<sup>6)</sup>で、P, S および Mn の溶銑-スラグ間分配比が、スラグ塩基度に依存していることを報告した。本報告は、精錬時のスラグ組成、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のスラグ化機構およびスラグの主成分である Na, P, S の揮発現象について調査することを目的として、おこなったものである。

昭和 57 年 1 月 6 日受付 (Received Jan. 6, 1982)

\* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

## 2. 実 験

本報告の実験は、るつぼ内の溶銑に純酸素を吹きつけながら、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> スラグで精錬する実験と、試料重量変化を熱天秤で測定する実験とからなる。

### 2.1 るつぼ実験

#### 2.1.1 実験装置および実験法

前報<sup>5)</sup>でのスラグ分析値を検討の対象とした。実験装置および実験法は前報と同一である。

高周波溶解炉で溶解し所定温度に保持した溶銑(4 kg, アルミなるつぼ使用)に、副材料を装入し酸素上吹きで浴を酸化しながら、溶銑・スラグ試料を採取し分析に供した。副材料として、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のみを用いる実験を主にしたが、一部には Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) を併用する実験もおこなった。実験条件をまとめると Table 1 のようになる。

溶銑試料は石英管吸上げ法で、スラグ試料は棒鋼に付着させて採取し、直ちにデシケーターに保存した。一部の試験では、上吹き用水冷ランスに付着した付着物(白色粉末と黒色粒との混合物)も分析試料とした。

#### 2.1.2 分析法

溶銑試料の「C」は燃焼法、その他の成分は湿式法で分析した。スラグは粉碎・磁選後 110°C で 1 h 乾燥したのち、粉碎スラグ 0.5 g と融解剤 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 5 g とを混合し、950°C でガラスビードにした。蛍光 X 線分析装置で Na, Si, Fe, Mn, P, S, V, Al を定量した。付着物の分析は、スラグでの方法と同一にした。スラグ(S)の態別定量は、S<sup>2-</sup> はメチレンブルー吸光光度法、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> はヨウ素滴定法、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 沈殿法によった。Fe<sup>++</sup> の定量は重クロム酸カリ滴定法によった。

### 2.2 熱天秤による減量測定実験

黒鉛による Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の還元反応を調査した実験<sup>10)</sup> と同一の実験装置(熱天秤)、実験方法を用いた。試料を

Table 1. Experimental conditions.

Chemical compositions of hot metal	[Si]	0.03~0.20 (%)
	[Mn]	0.30~0.60
	[P]	0.10~0.28
	[S]	0.030~0.060
Reaction temperature	1250~1450 °C	
Consumption of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20~50 g/kg·HM	
Chemical compositions of flux	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Oxygen blowing conditions	flow rate	5Nℓ/min
	lance nozzle	1mmφ×3
	lance height	50mm

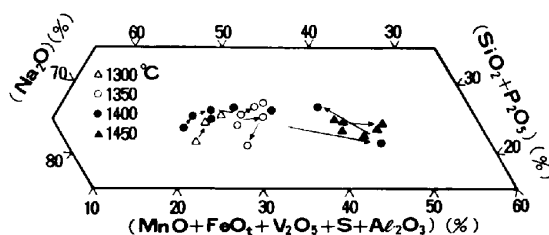


Fig. 1. Changes in chemical composition of slags during the experiments. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 30g/kg·HM)

Table 2. Examples of chemical compositions of slags. (at the end of experiments)

Reaction temperature (°C)	(%)								
	Na	SiO <sub>2</sub>	T.Fe	MnO	P	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V	C
1350	32.1	15.0	2.5	6.9	3.38	0.856	3.7	2.0	1.55
1400	29.4	16.0	4.2	10.5	3.66	1.059	5.0	2.1	1.05
1450	26.5	16.4	6.7	11.1	2.74	0.770	11.3	1.9	0.25

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30g/kg·HM  
Hot metal 4% C, 0.15% Si, 0.50% Mn,  
0.10% P, 0.040% S, 0.05% V

黒鉛るつぼに装入して Ar 雰囲気下で 1400°C まで昇温し、さらに同温度に保定して重量変化を測定した。試料は化学試薬の Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> と Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> とを混合し、あらかじめ大気中 (1200°C) で溶解して作製した。Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> は黒鉛により還元されにくいことがすでに確かめられているので<sup>10)</sup>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の融点 (1583°C<sup>13)</sup> を低下させるために用いた。

## 3. 実 験 結 果

### 3.1 実験時のスラグ組成変化

実験温度 1350°C 以下で Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を初装入した場合、実験開始後 5~15 min にスラグ組成に大きな変動はみられない。

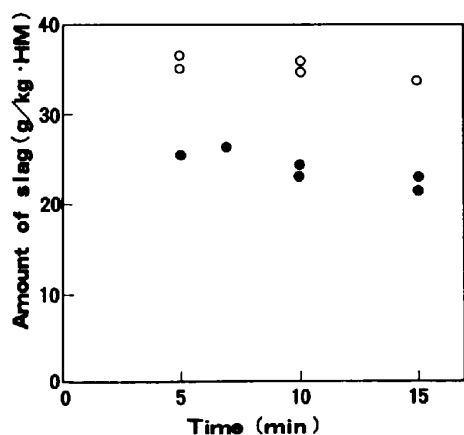
実験時のスラグ成分推移をまとめて示すと、Fig. 1 のようになる。実験温度が高いほど (Na<sub>2</sub>O) が低くなり、(MnO), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (FeO) なども高くなるのがみられるが、(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) はほぼ一定値を示している。温度の異なる実験でのスラグ組成の例を示すと、Table 2 のようになる。

### 3.2 精錬時の Na, P, S 挙動

#### 3.2.1 SiO<sub>2</sub> を添加した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> による実験

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 装入直後に、白煙、黄炎が激しく発生する。この原因は、装入時に SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの酸化物の生成量が少ないので、「C」による還元反応で飛散する Na の比率が大きいと考えられる。これを確認するため

† スラグには、Fig 1 に示した成分の他に C が含まれているが、同図にはこれを除いて表示してある。



● : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 30g/kg·HM, [Si]<sub>HM</sub> : 0.15% [P]<sub>HM</sub> : 0.10%  
 ○ : (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 30 + SiO<sub>2</sub> : 3.5)g/kg·HM, [Si]<sub>HM</sub> : 0.02%  
 [P]<sub>HM</sub> : 0.02% 1350°C

Fig. 2. Effect of flux composition on amount of slags during the experiments.

Table 3. Comparison of chemical composition of slags and dusts.

Experimental condition	Sample	(%)					
		Na	SiO <sub>2</sub>	T. Fe	MnO	P	S
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 120g	Slag	25.35	11.3	12.9	8.3	1.51	9.59
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96g 1350°C	Dust	24.75	5.1				8.37
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 120g	Slag	33.8	14.99	4.37	3.11	3.99	0.15
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30g 1350°C	Dust	35.6	14.17	3.60	2.15	3.75	0.17

に、あらかじめ SiO<sub>2</sub> を添加した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用い、低 [Si] 銑の精錬実験をおこなった。副材料装入直後の白煙が減るのを確認した。本実験で生成されるスラグ量(計算値)を、通常の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 初装入の場合のスラグ量(計算値)と比較すると、Fig. 2 のようになる。実験初期から SiO<sub>2</sub> を共存させると、スラグ量が増大するのが確かめられた。

### 3.2.2 ランス付着物化学組成

上吹きランスに付着した付着物(ダスト)を実験終了時に採取し、秤量、分析をおこなった。P, S の挙動が明瞭になるように、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加し、(P), (S) をそれぞれ 7, 11% まで高めた。付着物量は、実験温度 1300°C 以下では 2g/ヒート以下と少ないが、実験温度 1400°C 以上では 15~20g/ヒートと多く、スラグ中への Na 残留量に対応する量関係になっている。

実験終了時のスラグと付着物の化学組成例を示すと、Table 3 のようになり、ダスト中には Na, S の他に P, Si, Fe も検出されている。

### 3.2.3 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の黒鉛による還元実験

実験時の P 物質収支計算から、P の一部分が系外に揮発したと仮定しないと、収支が成立しないことが報告さ

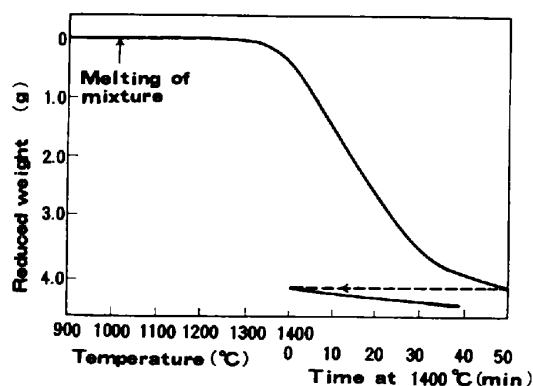
れている<sup>3)4)</sup>。スラグ中の P は、分子論的には 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の存在で説明できる。3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の融点は 1583°C と高いので、同化合物自体の揮発は考えられない。水渡らは<sup>3)</sup>、1250°C の炭素飽和溶鉄上に 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加すると、[P] が上昇することを確認し、その原因を [C] による還元反応と推定している。3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の黒鉛による還元反応の観認を、熱天秤を用いておこなった。

あらかじめ大気中で溶融した 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> との融体試料を、黒鉛るつぼ内で 1400°C まで加熱して Fig. 3 に示すような重量変化を測定した。スラグが溶融するとともに減量をはじめ、激しい黒煙が発生した。1400°C に昇温後同温度に長時間保定しても、減量がつづいた。同温度に 90 min (Fig. 3 では 50 min 以降を再び時間軸 0 から示している。) 保定し、その減量速度が Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> のみを黒鉛るつぼ内で加熱した際の値になつた時点で、Ar 雰囲気のまま冷却した。スラグおよび黒鉛るつぼの減量を測定し、それぞれ 3.3303 g, 0.8838 g となつた。

### 3.3 スラグ構成成分とその挙動

スラグを構成する元素として Na, Si, P, S, Fe, Mn, V, C, Al などがあげられ、その含有量は溶鉄組成、実験温度、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 原単位などにより異なる。以下に各元素の含有量について述べる。成分含有量は実験開始後 10 min 時、1350°C での分析値を対象とした。

(1) (Na) : [Si] = 0.15~0.20%, [P] = 0.10% を精錬 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 30 g/kg·HM) する際には、(Na) は 35~37% 以下となる。しかし、高 [Si], 高 [P] 銑を精錬する際には、45% にも達することがある。(たとえば溶鉄 [P] = 0.20%, [Si] = 0.12%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 g/kg·HM)



Weight of mixture. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 2.4092g + Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> : 4.025g  
 Results of experiment.  
 Reduced weight of mixture : 3.3303g  
 Reduced weight of crucible : 0.8838g

Fig. 3. Change in weight of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> mixture in a graphite crucible during heating in Ar atmosphere.

(2) (Si) : 溶銑 [Si] の酸化により生成した  $\text{SiO}_2$  に相当する. その含有量は溶銑 [Si] に依存し, [Si] = 0.20% 前後の溶銑を精錬する際には, ( $\text{SiO}_2$ ) は 15~20% となる.

(3) (P) : 溶銑 [P] の酸化により生成したりん酸化物に相当する. 固体スラグ中のイオンとして  $\text{PO}_4^{3-}$  が分析により検出されている. その含有量は溶銑 [P] に依存し, [P] = 0.10% の場合には (P) = 3~5% となり, [P] = 0.20% では (P) = 6~7% となる. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 30 g/kg·HM)

(4) (S) : 溶銑の脱硫により含有されるもので, 溶銑 [S] = 0.040% を精錬する際は (S) = 1% となる. ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 30 g/kg·HM) 固体スラグ中のイオンとして,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  が分析により検出された<sup>5)</sup>. スラグからの S の揮発が, S 物質収支計算から推定されている.

(5) (Fe) : 溶銑の酸化により含有されるもので, その含有量は (T. Fe) 1~24% と大幅に変動している. 溶銑の酸化を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  でおこなった場合 (T. Fe) は 1~3% 程度となり, 鉄鉱石で酸化した場合でも (T. Fe) は 1% 程度と低い. 酸素により浴を酸化していることが, (T. Fe) を高くする理由と考えられる.

(T. Fe) は (Na) に依存し, (Na) が高いほど (T. Fe) が低くなる. スラグ中  $(\text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+})$  は 0.3~1.0 の間で変動し, (Na) が高いほど値は大きくなる. (Fig. 4) これらの結果は, 佐野<sup>12)</sup>の結果と同じ傾向を示している.

(6) (Mn) : 溶銑 [Mn] の酸化により含有されるもので, (MnO) = 1~15% と変動する. 前報<sup>5)</sup> に述べたように, (MnO) はスラグ塩基度が大きくなるほど低くなる. (MnO) は (Na) と同様の関係がみられ, それを示すと Fig. 5 のようになる.

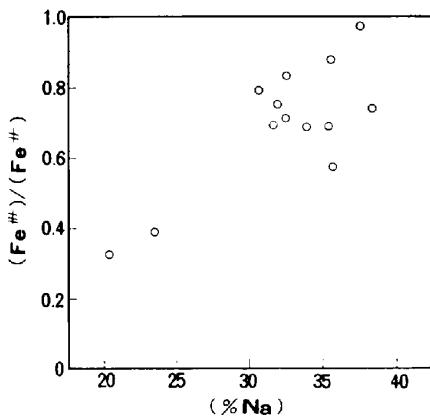


Fig. 4. Relation between  $(\text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+})$  concentration ratio of slag and (%Na). (1350°C)

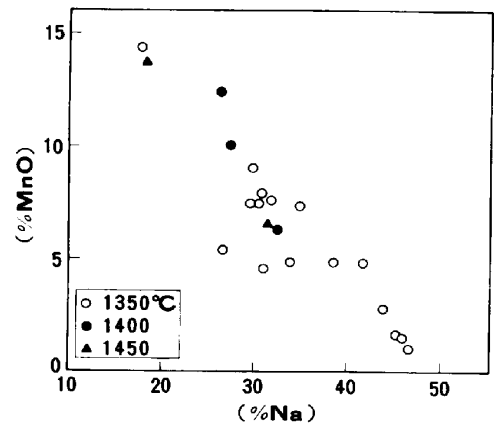


Fig. 5. Relation between (%MnO) and (%Na) in slag.

(7) (V) : 溶銑 [V] の酸化により含有されるもので, その含有量は溶銑 [V] に依存する. 溶銑 [V] = 0.05% 前後では, (V) = 1~3% となる.

(8) (C) : スラグ中には (C) = 0.5~5.0% 含有されており, スラグの水溶液に酸を添加すると  $\text{CO}_2$  が発生することから,  $\text{CO}_3^{2-}$  として存在すると考えられる. スラグ ( $\text{SiO}_2$ ), ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) が高くなるにしたがい, (C) は低下する.

(9) (Al) : アルミナるつぼの溶損による混入がその起源であり, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : 1~11% と変動している. 実験温度が高いほど, 含有量は高くなる傾向がある.

## 4. 考 察

### 4.1 スラグの構成成分と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 洋化機構

スラグの主要構成成分おのこの含有量について, 前章で述べた.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグは Na 含有率が高いので, 溶融している状態では構成成分はイオンとして存在すると考えられる. しかし, ここでは構成成分を推定するために, 存在すると想定される化合物組成を, 分子論的立場から検討した.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  スラグは非晶質物質の占める比率が高く, X線回折により構成化合物を同定することはむずかしい. 回折結果の 1 例を示すと Fig. 6 のようになり, 同

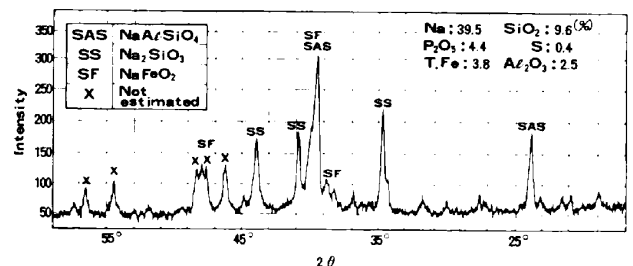


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of slag.

定できた化合物は  $\text{NaAlSiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{NaFe}_2\text{O}$  の 3 種にしかすぎない。

スラグ中の Na, Si, P 酸化物のモル数をもとに, 重回帰分析により構成化合物の推定をおこなった. スラグ中の  $\text{Na}_2\text{O}$  のモル数 ( $n_{\text{T.Na}_2\text{O}}$ ) からスラグ中 C のモル数 ( $n_{\text{C}}$ ) を差し引いた  $n'_{\text{Na}_2\text{O}}$  と, スラグ中  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  のモル数 ( $n_{\text{SiO}_2}$ ,  $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$ ) との関係性を求めると, 1) 式となる.

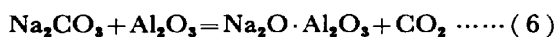
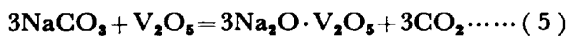
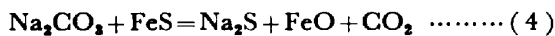
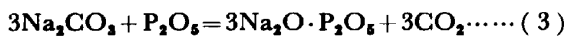
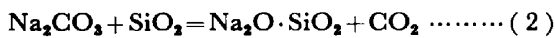
$$n'_{\text{Na}_2\text{O}} = 1.01 n_{\text{SiO}_2} + 3.12 n_{\text{P}_2\text{O}_5} + 0.16 \dots \dots (1)$$

$$\gamma = 0.87$$

$$(n'_{\text{Na}_2\text{O}} = n_{\text{T.Na}_2\text{O}} - n_{\text{C}})$$

$n_{\text{SiO}_2}$  および  $n_{\text{P}_2\text{O}_5}$  にかかる係数の値から判断して, スラグ中では  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  に相当するモル比で, 各元素が存在することがわかる. また, 重回帰式中の最後の定数項はスラグ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S,  $\text{V}_2\text{O}_5$  が, Na 塩 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ) として存在した場合の平均  $\text{Na}_2\text{O}$  モル数に近い.

以上述べた諸調査結果をもとにすると, 装入された  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の挙動は次のように説明される.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は融点が高い (845°C) ため, 溶銑上でただちに溶融する.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の熱分解の速度は小さいが, [C] により容易に還元され Na として気化する<sup>2)10)</sup>.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  装入直後は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の生成量が少ないので, [C] との反応が激しく還元されて揮発する量が多い. 溶銑の酸化により  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  が生成されると,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  はこれらと反応し安定な塩を生成する. 溶銑成分の酸化は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  によってもおこることが知られているが<sup>2)4)</sup>, 本実験では酸素ガスとして供給される酸素量が  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のそれよりも 10 倍以上大きいので, 溶銑成分の酸化は酸素ガスによると考えられる.



これらの化合物を生成する必要量以上に装入された  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は, スラグ中に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  もしくは  $\text{Na}_2\text{O}$  として存在する. この  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の一部は, 実験温度, スラグ組成に依存して揮発する.

このような  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の挙動を図式化すると, Fig. 7 のようになる. 同図に示した挙動は, 極低 [Si] 銑を精錬する際に, 短時間でスラグがなくなる現象からも理解できる. これらの説明から,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  による精錬は酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  など) 共存のもとでおこなうのが, スラグ中への Na 残留率を高くして  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の反応効率

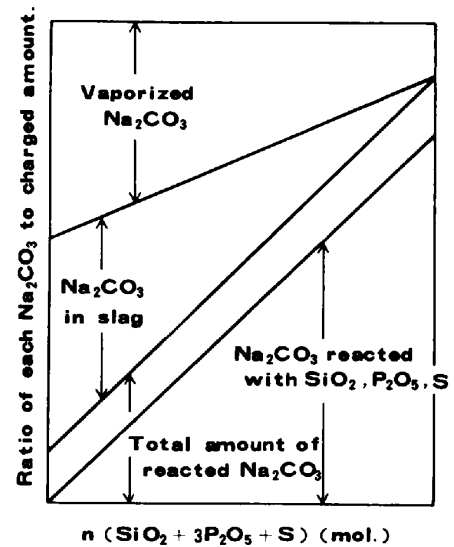


Fig. 7. Schematic illustration of slugging process of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

を高くするうえで, 適切であるといえる.

#### 4.2 装入 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の挙動

装入された  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  はスラグ成分としてスラグ中に留まり, 一部は揮発して排ガスとともに系外に出る. スラグ中への Na 残留率を高くすることが, 精錬の安定性, 熱収支の改善の面から重要である.

前節で述べた  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のスラグ化機構をもとにすると, 装入された  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の挙動は次の 2 段階に分けられる.

(1) 溶銑表面上で溶融し,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  などの酸化物と反応して, 安定な溶融スラグとなる. 一部の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は [C] による還元反応の結果揮発する.

(2) 溶融スラグとして, 溶銑と反応する. この点から装入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の挙動を, 装入後 5 min までのスラグ化するまでの時期と, 5 min 以降のスラグ化した時期の 2 期間にわけて調査した.

##### 4.2.1 装入後 5 min までの挙動

[Si] 酸化が終了し, かつスラグ成分の変動がおさまる  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  装入後 5 min までが, スラグ化する時間に相当するとした.

5 min 時点で, Si, P 物質収支から求めたスラグ量をもとにしたスラグ中への Na 残留率と, 実験温度との関係を示すと Fig. 8 のようになる. 実験温度が高いほど, Na 残留率が低くなっている. 同期間の平均 Na 減量速度  $\langle k_{\text{Na}-1} \rangle$  ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) を求め, 実験温度,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  装入量との関係で示すと, Fig. 9 のようになる. 実験温度が高いほど,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  装入量が多いほど,  $\langle k_{\text{Na}-1} \rangle$  が大きくなっている. Fig. 9 に示した実験結果を重回帰分析すると, 7) 式のようになる.

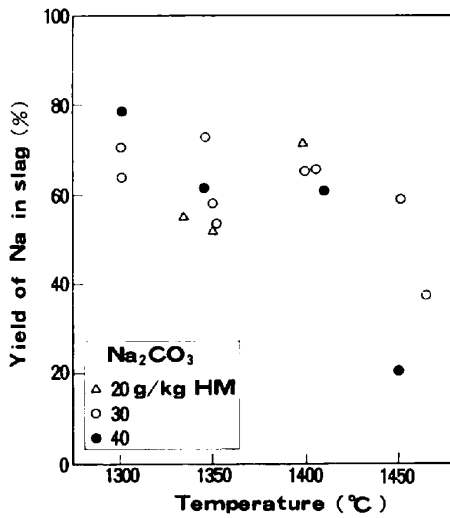
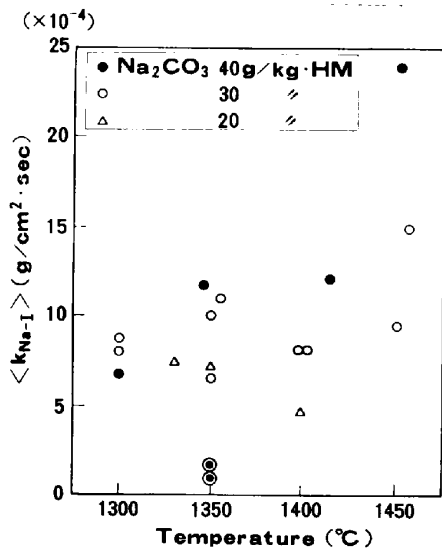


Fig. 8. Relation between yield of Na in slag and reaction temperature. (5 min. after Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> charging)



● shows the result obtained by charging (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>) to 0.02% [Si] hot metal. (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 30+SiO<sub>2</sub>: 3.5)g/kg·HM.

Fig. 9. Relation among rate of Na vaporization <k<sub>Na-I</sub>>, reaction temperature and consumption of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

$$\begin{aligned} \langle k_{Na-I} \rangle (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot 10^{-4}) &= -13.64(1/T \cdot 10^4) \\ &+ 0.075(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 装入量: g}) + 83.83 \dots\dots (7) \\ \gamma &= 0.76 \end{aligned}$$

中村ら<sup>10)</sup>は、Ar 雰囲気中での Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 減量速度 <k> を測定し、さらに理論的にその速度を求めている。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 減量過程の律速段階を、分解生成物の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 融体表面からつば上端までの拡散とすると、減量速度は理論的に 8) 式となる。

$$\langle k \rangle (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}) = 2.68 \times 10^3 / l \exp(-60790/RT) \dots\dots\dots (8)$$

l : 拡散距離 (cm)

本実験では、スラグ面に波がみられる。その波高 (1 mm) が、中村らの実験での拡散距離に相当するとし、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の熱分解のみにより Na が減量するとすれば、その速度は 3) 式から、<k>=1.75×10<sup>-4</sup>(Na 換算にすると 0.77×10<sup>-4</sup>) (g/cm<sup>2</sup>·s) となる。一方、本実験でのつば単位面積当たりの Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 装入量を、中村らの実験と同じにして、7) 式から <k<sub>Na-I</sub>> を求めると 11.3×10<sup>-4</sup>(g/cm<sup>2</sup>·s) となり、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 減量速度の理論値よりも 1 桁以上大きい値となる。装入直後の黄炎・白煙などの現象を考えあわせると、

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2C=2Na+3CO で示される反応の比率が高いため、<k<sub>Na-I</sub>> がみかけ上大きくなったと推察される。

上記の結果は、実験初期は SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の生成が Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の溶融速度に比較して遅いため、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と [C] との反応が激しくなることによると考えられる。

この推定を確認するため、[Si]<0.03%, [P]<0.02% の低 [Si] 銑に、あらかじめ SiO<sub>2</sub> ([Si] 酸化量 0.16% に相当する) を混合した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を装入する実験をおこなった。(Fig. 2) <k<sub>Na-I</sub>> を算出し、Fig. 9 に併記した。Fig. 2 に示した実験条件と 7) 式とから求められる <k<sub>Na-I</sub>>=8.8×10<sup>-4</sup>(g/cm<sup>2</sup>·s) に対して、実測値は 1.0, 1.5×10<sup>-4</sup>(g/cm<sup>2</sup>·s) と小さい。

以上の実験から、<k<sub>Na-I</sub>> が大きいのは SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの生成が遅れるため、とした前記推定の妥当性が確かめられた。

4.2.2 5 min 以降の挙動

実験開始 5 min 以降は、スラグ組成の変動は 5 min までよりも小さく、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> スラグ挙動の特性がみられる。

前記と同様の方法で、5~10 min, 10~15 min の平均 Na 減量速度 <k<sub>Na-II</sub>> を求め、特性値として用いた。同時期での Na 減量は、各酸化物と結合していない Na<sub>2</sub>O、すなわち Free Na<sub>2</sub>O が揮発すると仮定した。Free Na<sub>2</sub>O (mol) = n<sub>T,Na<sub>2</sub>O</sub> - (n<sub>SiO<sub>2</sub></sub> + 3n<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> + n<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> + n<sub>S</sub> + 3n<sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>) (n : 各成分のモル数) と定義し、平均 Na 減量速度と実験温度、5, 10 min 時点での Free Na<sub>2</sub>O 量との関係を示すと、Fig. 10 のようになる。5 min までの減量速度 <k<sub>Na-I</sub>> と比較して、小さい値となっている。Fig. 10 に示した実験結果から、両要因の影響が (9) 式で示される。

$$\begin{aligned} \langle k_{Na-II} \rangle (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot 10^{-4}) &= -3.66(1/T \cdot 10^4) \\ &+ 0.1085(\text{Free Na}_2\text{O: g}) + 22.45 \dots\dots\dots (9) \\ \gamma &= 0.86 \end{aligned}$$

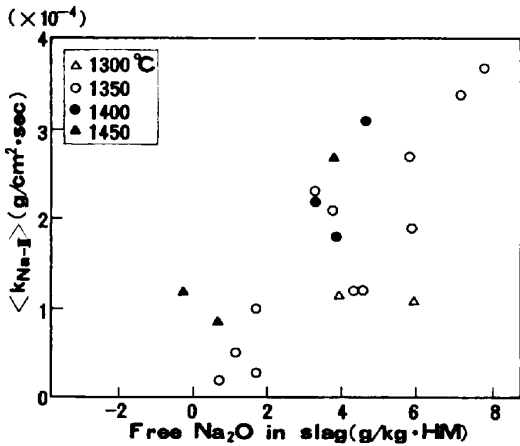


Fig. 10. Relation among rate of Na vaporization  $\langle k_{Na-II} \rangle$ , reaction temperature and amount of free Na<sub>2</sub>O in slag.

同式から、1350°C、Free Na<sub>2</sub>O : 20 g (本実験結果での中央値) での  $\langle k_{Na-II} \rangle$  を求めると  $2.07 \times 10^{-4}$  (g/cm<sup>2</sup>·s) となり、前出の  $\langle k_{Na-II} \rangle = 9 \sim 11 \times 10^{-4}$  (g/cm<sup>2</sup>·s) と較べて 1/5 の小さい値となる。

中村らは<sup>10)</sup>、各種モル比に混合した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 混合物を、白金るつぼ内で昇温した際の減量曲線を示している<sup>12)</sup>。同図から、1300~1400°C 間の減量は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 揮発によると仮定し、B=4, 3 の試料について反応時間 3 min として減量速度を算定すると、 $0.97 \sim 1.21 \times 10^{-4}$  (g/cm<sup>2</sup>·s) となり、前記  $\langle k_{Na-II} \rangle$  に近い値となる。これらの点から、5 分以降すなわち熔融スラグからの Na 減量には、[C] との反応の寄与は小さく、そのほとんどがスラグからの揮発によると推定できる。

以上に述べた Na 挙動をもとに、スラグ中に残留する Na 量を推定してみる。井上らは<sup>2)</sup>、黒鉛るつぼ内の溶銑に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加する実験で、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加量が大きいほど、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が小さいほど、Na 揮発量が大きいと報告している。残留 Na 量は、多くの操業因子の影響をうけて揮発した Na の残量を示すので、揮発量を支配する因子を求めなければならない。前記のように、実験初期は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 原単位、中期以降はスラグ中の Free Na<sub>2</sub>O 量および実験温度が、Na 減量速度に関与している。

Free Na<sub>2</sub>O 量は算定が複雑なので、その補数として SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と結合した、いわゆる安定な Na<sub>2</sub>O 量を特性値とすると、その量を化学量論的に  $4[Si] + 1.364[P]$  (おのおの精錬時の酸化量：%) で表示することができる<sup>13)</sup>。この指標を用いて、実験 15 min 時までの Na 揮

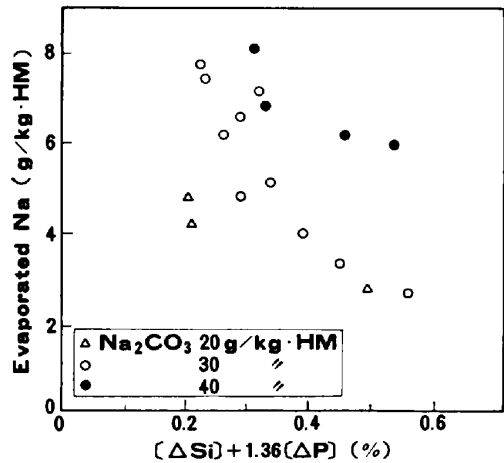


Fig. 11. Relation among amount of evaporated Na during experiment, consumption of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and amount of oxidized [Si], [P].

発量との関係を示すと Fig. 11 のようになり、両者の間に相関がみられる。

これらの関係から、実験 15 min 時点までの Na 揮発量 ( $W_{Na}$  : g/kg·HM) と前記操業要因との関係を、重回帰分析で求めると (10) 式のようになる。

$$W_{Na} \text{ (g/kg·HM)} = -5.93(1/T \times 10^4) + 0.198 \text{ (Na}_2\text{CO}_3 \text{ 原単位 : g/kg·HM)} \\ - 10.9(48Si) + 1.364[P] \text{ (%) } + 39.7 \dots \dots (10) \\ \gamma = 0.84$$

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 原単位、溶銑 [P] 酸化量の影響は、井上ら<sup>2)</sup>の結果と同様の傾向となつている。同式から、精錬温度が約 40°C 高く、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 原単位が 5 g/kg·HM 大きく、 $4[Si] + 1.364[P]$  が 0.09% 小さくなると、Na 揮発量が 1 g/kg·HM 増大することがわかる。

前報で<sup>9)</sup>、 $(Na_2O)/1.03(SiO_2) + 1.31(P_2O_5)$  で示されるスラグ塩基度、実験温度と、P, S および Mn 分配比が直線的な関係にあることを述べた。実験温度が低く、スラグ塩基度が大きいほど、P, S 分配比は大きくなる。実験温度が低いと、 $\langle k_{Na-I} \rangle$ ,  $\langle k_{Na-II} \rangle$  とともに小さくなることから、スラグ塩基度を高く保持しやすくなる。実験温度は、スラグ-溶銑間のみかけの平衡関係だけでなく、スラグ塩基度保持の効果を通じても分配比に関与しているといえる。

4.3 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> スラグ精錬での S, P 物質収支

実験時の S, P 物質収支を知ることは、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> スラグでの脱硫、脱りん反応機構および精錬能評価などに不可欠といえる。

4.3.1 S 物質収支

Si, P の物質収支から求めたスラグ量と、(S), [S] とから S 物質収支を算定すると不明 S (反応系外に放出

<sup>12)</sup> 文献 (10) の Fig. 5

<sup>13)</sup> 溶銑酸化により生成される SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が、Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, 3Na<sub>2</sub>O·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> になるように Na<sub>2</sub>O と反応するとして、[Si], [P] 変化量から算出される。

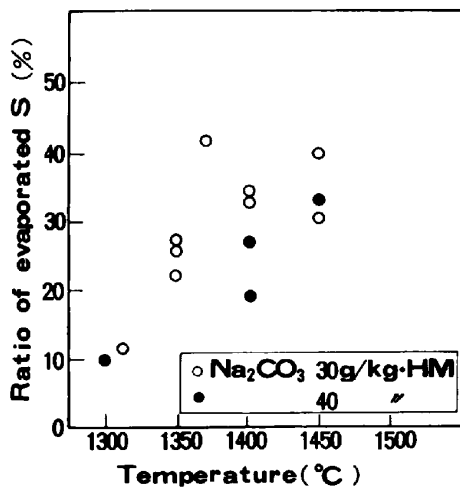


Fig. 12. Relation among ratio of evaporated S to charged S, reaction temperature and consumption of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

されたと考えられる。)がある。その量は実験時間とともに直線的に増大し、実験 15 min 時点では装入 S 量の 1/3 程度が、不明分になっている。井上<sup>2)</sup>らは、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を副材料とした実験で、物質収支から不明 S のあることを見出している。[C]、[P] による  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の還元反応で  $\text{SO}_2$  が生成するのがその原因で、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のみを使用した場合に不明 S 量は、総量の 12% にもなると報告している。

不明 S 量の装入 S 量に対する比率を不明 S 率とし、実験条件との関係で示すと Fig. 12 のようになる。実験温度が高いほど、不明 S 率が高くなる。このように各実験に不明 S があり、しかもその量が実験温度の影響をうけることから、反応系外への S 損失がおこっていると推定できる。

この現象を検討するために、ダスト組成を調査した。水冷している送酸用ランス表面に、発生ダストの一部が付着するので、それをダストの代表組成とした。付着物は、白色粉に黒色粒状物が少量共存している。付着量と発生ダスト量との関係はあきらかでないが、実験温度が高いほど付着量が多くなるので、発生量に対応した量が付着していると推定できる。しかし、付着物を考慮した S 物質収支でも大きな不明 S 量があり、付着した量は発生量のごく一部であることを示している。

付着物には Na, S の他に  $\text{SiO}_2$ , P も検出されている。 $\text{SiO}_2$  はスラグ滴が飛散、付着して、スラグ ( $\text{SiO}_2$ ) が検出されたと仮定し、 $\text{SiO}_2$  含有量を基準にして Na, S の揮発状況を調査した。付着物は実験終了時に採取するので、実験全期にわたって揮発したものの平均組成を示している。対比するスラグ組成も実験時変動して

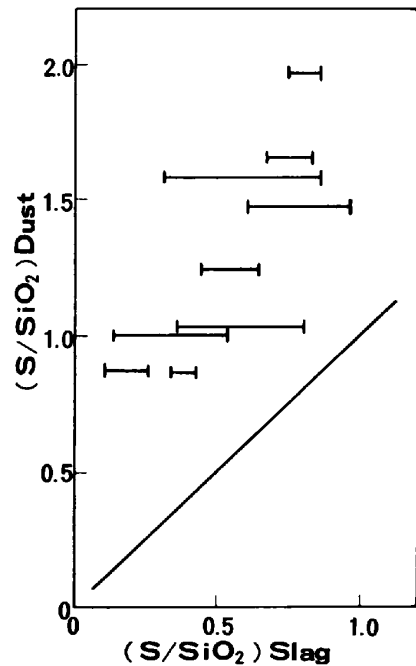


Fig. 13. Comparison of  $(\text{S})/(\text{SiO}_2)$  between slag and dust. (1350°C)

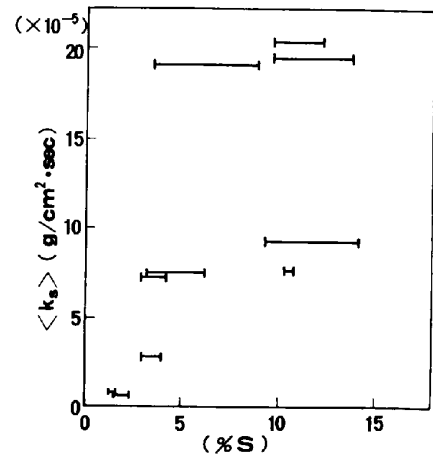


Fig. 14. Relation between rate of S vaporization  $\langle k_s \rangle$  and  $(\%S)$ . (1350°C)

るので、実験全期にわたる変動幅を対象とし、スラグ  $(\text{S})/(\text{SiO}_2)$  と付着物のそれとを対比すると Fig. 13 のようになる。付着物中に S が濃縮されている。Na についても同様の現象がみられ、しかも  $(\text{S})/(\text{Na})$  比は両者でほぼ等しい。Na, S が選択的にスラグから揮発しているのが確かめられた。

スラグ中 S 量が時間とともに直線的に低下するので、みかけの S 減量速度  $\langle k_s \rangle$  ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) を求め、これを特性値として実験条件との関係を調査した。 $\langle k_s \rangle$  と  $(\text{Na})$  および  $(\text{S})$  との関係を見ると、Fig. 14 のようになり  $(\text{S})$  が大きくなると  $\langle k_s \rangle$  も大きくなる。また、実験温度との関係をみると Fig. 15 のようになり、 $\langle k_s \rangle$  に



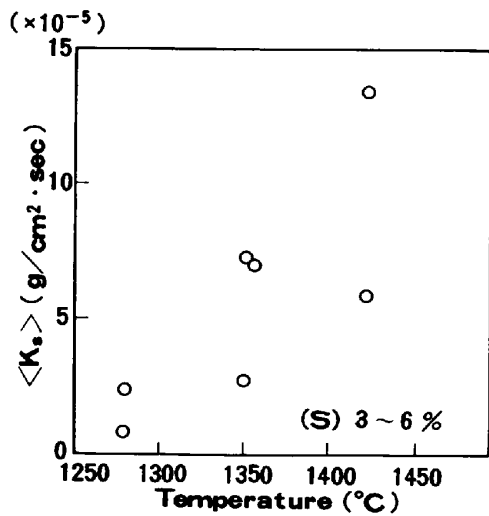


Fig. 15. Relation between rate of S vaporization  $\langle k_s \rangle$  and reaction temperature.

温度依存性があり、1400°C を超えると急激にその値が大きくなる。

以上の実験から、スラグからの S もしくは含硫化合物の揮発現象のあることが確かめられた。送酸しながら  $Na_2CO_3$  のみを用い、通常 [S] 組成の溶銑を精錬した場合に (S) は 1% 前後となるから、同スラグからも S 揮発がおこることが、Fig. 14 からわかる。また、実験温度が高いほど不明 S 量が大きくなる傾向 (Fig. 12) は、Fig. 15 に示した結果と一致する。

これらの検討結果は、次のような実験結果とも一致した傾向となつている。中村らは、Ar 雰囲気下での  $Na_2S$  の減量速度を、既報<sup>10)</sup> と同一の実験装置で測定した。 $Na_2S$  の減量速度は  $Na_2CO_3$  のそれとほぼ等しいこと、および  $Na_2CO_3$  が共存すると両者の減量速度が大きくなる、などの知見を得ている<sup>14)</sup>。

以上の検討から、実験中に反応系外に放出されたとみられる不明 S は、スラグからの S 揮発によると説明される。

#### 4.3.2 P 物質収支

各実験ヒートについて、P 物質収支を算定すると、装入 P の 10~30% に相当する部分が不明分となる。(スラグ量は Si 物質収支をもとに算定した。) 実験温度が低いほど、不明 P 量が増大する傾向があつた。しかし、低 [Si] 銑を用いた実験で、Si 物質収支のみからスラグ量を求めているので、その算定精度は十分でないと判断すべきであり、実験時に P 揮発があるとは結論できない。

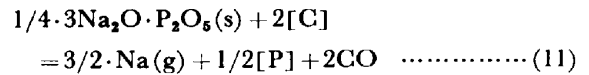
水渡らは<sup>3)</sup>、黒鉛るつぼ内の溶銑に  $Na_2CO_3 + Na_2SO_4$  (または  $Fe_2O_3$ ) を添加し、反応させたのちのるつぼ内の全 P 量 (溶銑およびスラグ) を分析し、P の気化現象

のあることを確認した。その量は 0.10% [P] 溶銑を精錬した場合に、装入 P 量の 38~56% にも達すると報告している。一方、KATO<sup>15)</sup>らは、白金るつぼ内の Sodium Phosphate ( $Na_2O/P_2O_5=1.0\sim 1.4$ ) を酸素気流中で加熱すると、980°C 以上で揮発による減量があると報告している。また、丸川ら<sup>4)</sup>も P の気相への移行があるとしている。

このように、本実験結果のみでなく他報告でも、P もしくはりん化合物の気化が想定されているので、その現象の確認をこころみた。

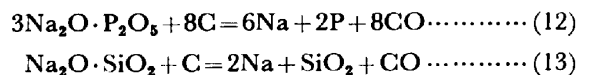
前項の S 物質収支で述べたと同様に、ランス付着物とスラグとの組成対比から挙動推定を行った。両者の (P)/(SiO<sub>2</sub>) に差はみられず、同調査では P の気化現象は確認できなかった。

水渡ら<sup>3)</sup>は、 $3Na_2O \cdot P_2O_5$  を炭素飽和溶銑に添加すると [P] が増加する現象を見出し、(11)式に示した [C] による還元反応を推定している。



これを確認するために、 $3Na_2O \cdot P_2O_5$  の黒鉛による還元反応を行わせ、その重量変化を熱天秤で測定した (Fig. 3)。同実験でのスラグおよび黒鉛るつぼの重量減は、それぞれ 3.3303 g, 0.8838 g であつた。るつぼ内での反応を次のように仮定し、化学量論的に消費される黒鉛量と、実測値とを比較した。

装入した  $3Na_2O \cdot P_2O_5$  の全量が黒鉛により還元され、さらに  $Na_2O \cdot SiO_2$  の一部も還元されると仮定し、おのおのの反応式を次のように想定した。



スラグ減量に対応する黒鉛るつぼ重量減を、化学量論的に計算すると 0.8838 g となり、実測値とよく一致した。これにより、 $3Na_2O \cdot P_2O_5$  が黒鉛により還元されて気化する現象が確認された。

上記実験結果および水渡らの実験結果とから、スラグ中の  $P_2O_5$  の一部が溶銑 [C] によつて還元され、揮発して不明 P になるとその機構が説明される。しかし、揮発した P によるダスト中への P の濃化を検出できなかったので、精錬時の P 物質収支を解明するにいたらなかった。

## 5. 結 言

純酸素を吹き付けながら、溶銑を  $Na_2CO_3$  で精錬する実験の、スラグ組成変化およびスラグ中 Na, S, および P の挙動について調査し、次項があきらかになつた。

## 文 献

(1) スラグは Na, Si, P, S, Fe, Mn, V, C, Al および O で構成されている。(Na) が高くなると、(Fe), (Mn) が低下する傾向がある。

(2) スラグからの Na 揮発がある。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  装入直後の Na 揮発速度は、スラグが生成されたあとの揮発速度の 10 倍以上大きい。装入直後は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の生成量が少ないので、[C] によつて還元される比率が大きいと推定される。また、揮発 Na 量は実験温度が低く生成  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  量が多いほど、小さくなることを確かめた。

(3) S 物質収支から、実験時に反応系外に出たと考えられる不明 S があり、その量は装入 S 量の 1/3 にもおよぶことがある。水冷ランスに付着したダストの化学組成をスラグ組成と比較して、ダスト中に S が濃縮していることを見出し、スラグからの揮発を確かめた。S 揮発速度は、実験温度が高いほどおよび (S) が高いほど大きくなる。

(4) P 物質収支から不明 P も認められる。スラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  が黒鉛、[C] により還元されることが、スラグからの P 揮発の機構と考えられる。ダスト組成の検討からは、P 揮発の有無を確認できなかった。

- 1) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes., 12 (1965), p. 861
- 2) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 3) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 4) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 323
- 5) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1896
- 6) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 7) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と鋼, 66 (1980), A 145
- 8) 山田健三, 宮下芳雄, 栗山伸二, 中島龍一, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980), A 141
- 9) O. KUBASCHEWSKI and E. L. EVANS: Metall. Thermochem. (1956) [Pergamon Press Ltd.]
- 10) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2033
- 11) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 901
- 12) 佐野信雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S 904
- 13) E. T. TURKDOGAN and W. R. MADDOCKS: JISI, 171 (1952), p. 1
- 14) 中村 泰: 私信
- 15) A. KATO, R. NISHIBASHI, M. NAGANO, and I. MACHIDA: J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972), p. 183