

## 溶銑予備処理における物理化学の発展と課題



徳田昌則\*

## A Brief History and Some Topics of the Physical Chemistry in the Pretreatment of Hot Metal

Masanori TOKUDA

金属を酸化物鉱石から還元して得るためには大量のエネルギーを要し、一方、目的とする製品の質は多岐にわたる。したがって、製鉄法が粗金属を得る製錬工程と所要の質の製品を得る精錬工程とに分離し、エネルギー・ミニマムの追求と製品に対する要求を独立して達成させる間接製鋼法として発展したのは自然であつた。溶銑予備処理法は精錬工程の機能を強化するためにさらに追加されたプロセスであり、その歴史は遠くコークス高炉の揺籃期にまでさかのぼることができる<sup>1)</sup>。

本稿では、いくつかの教科書<sup>2)~4)</sup>を参考にして、とくに脱りん処理について流れ<sup>1)</sup>を追いつつその底流をなす物理化学的概念の発展を跡づけ、その上で、現状の知見と問題点の整理を試みた。

## 1. 溶銑脱りん法小史

溶銑中のりんを意図的に炭素に優先して除去するという意味での溶銑脱りんの歴史はそれ程古くはないが、溶銑もしくは高炭素鉄を酸化処理する過程で、かなりの脱炭が進行する以前に、りんが結果的に除去されるという意味での溶銑脱りんプロセスは、かなり古くまでさかのぼることができる<sup>1)</sup>。

## 1.1 前史—スラグの役割についての認識の発展

14世紀以前のレン炉やスティックオーフェン炉に代表される直接製鉄法では、FeO分の高いファヤライト系スラグを作ることにより、スラグを低融点化して金属鉄とガング成分を分離していた。低温還元、木炭の使用により、PやSは比較的少なかつた(鉱石を選んで製錬した)。

水車等の使用により送風技術が発展し、送風が強化されるにつれ炉内は高温になり、FeOの還元が進んでスラグ融点が高くなるため、FeOを一部代替する何らかの溶剤がくふうされるに至つた。アグリコラ著「デ・レ・メタリカ」(1556年)によれば、レン炉などの操業に関連して「必要があれば、溶剤として石灰石を添加する」と記述され、石灰石の効果が注目されていたとみられる。

## 1.2 高炉法(間接法)の確立期

15世紀前半に出現した高炉法は16~17世紀に広く定着したが、高炉法による銑鉄の製造を円滑に行うには、強力な送風技術の確立と共に、スラグを低融点化するための装入物配合法の普及が不可欠であり、溶剤としての石灰石もしくは焼石灰の役割が確立されていった。

スウェーデンボルグは最古の鉄冶金教科書といわれる「De Ferro」(1734年)の中で、高炉作業に関連して、スラグの役割、石灰石の役割、鉱石種に応じた配合比、炉況とスラグの性質(流動性、色調、凝固時の挙動など)の関係などに言及している。高炉の高温還元のために粗金属としての溶銑は原料に応じて多様な不純物を含むようになり、その中で冷脆鉄が注目されるようになる。

高炉で作られた銑鉄は精錬炉へ送られた。ここでは、スラグで裏張りされた炉床部に木炭を積み重ね、銑鉄を装入して空気を吹き込み半溶銑をこねまわしながら徐々に脱炭を行いつつ、ルッベや鋼を得た。この作業でスラグの性質と量は重要であり、溶剤、不純物除去剤および保護層として役立った。また冷脆鉄と熱脆鉄で用いるスラグの種類が使い分けられた。

1730年代にダービー父子によるコークス高炉技術が確立すると、脱硫がますます重要な課題となり、石灰石の高炉における脱硫効果が議論されるに至っている(1760)。

硫黄と熱脆性との関連は、18世紀1780年代に至つて明らかにされた。

## 1.3 バドル法と予備精錬炉—溶銑脱りんの第1期

18世紀には、コークス高炉法は確立されたが、精錬炉では鉄と炭材を直接接させて処理するために、炭材としては木炭が不可欠で、コークスを用いた精錬法は硫黄を除去できずすべて失敗した。

精錬炉にコークスを使う試みは反射炉法の採用により発展し、ヘンリー・コートのバドル法の発明につながつた。バドル法は木炭精錬炉からの解放と、より大量生産を可能とした。

昭和58年6月10日受付 (Received Jun. 10, 1983) (依頼解説)

\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

一方、高炉では、硫黄のより少ない鉄を作るには、ねずみ銑を作るべきことが広く認識され、その結果、精錬炉では、 $\text{Si}$  増のために粘性の高いスラグを大量に処理せざるを得なくなり、精錬に長時間を要して、製鋼屋は頭を痛めた。

パドル炉での精錬時間の短縮と精錬作業の軽減をはかるために、ねずみ銑を予備精錬炉で酸化性雰囲気中で溶解し、白鉄化する方法が普及した<sup>5)</sup>。この予備精錬の段階で脱珪が行われると同時に脱りんが一部進行した。

19 世紀の初めには、スラグの分析の重要性が指摘されベルツェリウスによる酸・塩基概念の発展、カルステンによる高  $\text{FeO}$  スラグと低  $\text{FeO}$  スラグの役割の解明が進んだ。一方、経験的にパドル炉における反応促進剤の開発が種々試みられ、1830 年代には、陶土、酸化性スラグ  $\text{NaCl}(\text{+K}_2\text{CO}_3\text{+CaO})$ ,  $\text{NaCl}+\text{CaCO}_3+\text{KNO}_3$ ,  $\text{MnCl}_2+\text{CaCl}_2$  などの特許が現れている。これらはガス発生による精錬促進が主体であるが、間接的には脱りん効果も期待されていたようである。

なお、パドル法においては、「脱りんは主として銑鉄が溶け終わって、これを攪拌し始めるときに進行し、その後のプロセスでは逆に再びスラグからりんが還元される」という現象が認識されるに至った。

#### 1.4 ベッセマー転炉の発明—溶銑脱りんの第 2 期

ベッセマー転炉の発明により、溶鋼の大量生産の時代が幕を開けたが、脱硫、脱りんを行うことができないために、その適用は低硫、低りん銑石に制約されていた。そのため、転炉へ装入する以前に  $\text{P}$  や  $\text{S}$  を除く試みが、ベッセマー法の発明からトーマス法の発明に至るほぼ 20 年間に極めて精力的に行われた。

$\text{P}$  を選銑法で除去する試みは一部の銑石については成功を収めた。

つづいて、 $\text{P}$  を高炉の段階で除く試みが、螢石や塩化物などを羽口から吹き込むなどの方法により、種々検討されたが、すべて失敗に帰し、低りん銑石を用いるしか方法のないことが確認された。この間、 $\text{Mn}$  を含む溶剤と塩基度の高いスラグが高炉での脱硫に有効であることも確認された。

こうして、 $\text{P}$  を除く試みは溶銑の段階に集中した。一つの流れは、溶銑の一般的な予備精錬法で、種々の添加物を溶銑と接触させ、 $\text{P}$  や  $\text{S}$  を除去するものであった。酸化鉄や圧延スケールと塩化物の混合物、螢石と酸化鉄粉、螢石と氷晶石、 $\text{KCl}+\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CaO}$ ,  $\text{KI}$ , などの予備精錬用添加物がくふうされ、特許が取られている。これらの添加物を細粉状にして溶銑中に吹き込み、あるいは、それらの混合物で作られた層の中や上に溶銑を流すという方法で反応を行わせた。高炉に直結した走行式炉床に空気あるいは過熱水蒸気を吹き込む処理法も検討されている。しかし、これらの方法はほとんどの場合コストが高く、広く

工業化されるまでには至らなかった。

もう一つの流れは、溶銑の脱りに狙いを集中した予備精錬法で、これは一定の工業化に成功した。

Lowthian BELL は、1877 年に、脱炭の起こる前の低温で酸化鉄により  $\text{P}$  が除去されるというパドル法でよく知られていた経験に基づいて、溶銑脱りん法を開発した。溶銑を揺り籠式の揺動槽にハンマースケール、精錬滓、鉄銑石などとともに装入、加熱し、60~80 回/min の振り子運動により反応させた。その後、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を含むスラグは排滓され、浄化銑はパドル炉に移された。 $\text{P}$  は 1.5→0.22%,  $\text{Si}$  が 1.8→0.05% に低下した。

一方、フリードリッヒ・クルップ商会も 1877 年に溶銑脱りん法の特許を取った。これは、鉄の壁の内側を  $\text{Mn}$  の豊富な鉄銑石で内張りしたペルノー旋回炉に、高炉から  $\text{Mn}$  の高い溶銑 5~8 t を装入し、炉が施回する間、酸化鉄に富んだ物質 (たとえば、銑鉄 100 に対して、石灰 1, 鉄銑石+圧延滓 14) を添加するもので、1 回の脱りん作業には 15~20 min かかった。脱りんされたメタルは  $\text{Si}$  の多い銑鉄と配合して、ベッセマー転炉またはシーメンス・マルチン炉で精錬した。12 基の SM 炉に対して、浄化炉は 1 基で十分であった。この方法は工業化後 2 年で、ドイツではトーマス法に駆逐されてしまったが、北アメリカに導入されたものは、クルップの洗浄法 (Wasch Prozess) と呼ばれ、1890 年においても操業されていた。脱りん率は 70~85% で 0.1~0.5% の  $\text{P}$  が 0.02% まで除去された。

その他にもいくつか脱りん法の提案があつたが、いずれも 1878 年のトーマス転炉法、それに続く塩基性平炉法という、塩基性耐火物の使用により脱りん、脱硫の問題を脱炭とともに同一炉内で処理するという方法の出現により駆逐されてしまった。

#### 1.5 LD 転炉の導入期—溶銑脱りんの第 3 期

塩基性平炉法が隆盛の時期には、脱珪は別にして、溶銑脱りん介入の余地は無かつた。それは、平炉操業では、装入→溶解→溶け落ちに至る比較的低温の期間に石灰を加え、脱珪、脱りんを優先的に進めることができる上に、溶け落ち後脱炭期に入る前に、除滓 (flushing) が容易にできたためである。このため、溶銑中  $\text{P}$  が 0.3% 以上でも、溶け落ち時の  $\text{P}$  は 0.1% 以下になり、なお精錬期に十分な脱りんを行い得た。

こうして、LD 転炉導入期には、平炉滓の高炉への回収使用もあつて、平炉銑の  $\text{P}$  は 0.2% をはるかに越えていた。その上、先行きはいつそう高りんとなることが予測されたために、LD 炉での脱りん能力にはかなりの不安があつた。

このため、導入に先立つて、試験転炉による脱りん法の検討とともに、予備脱りんの試験も行われた<sup>6)</sup>。取鍋に酸素と石灰、螢石を吹き付け、 $\text{P}$  を 0.35→0.07% 程度にすることができたが、操作が複雑なこと、 $\text{Si}$  が完

全に消耗するなどの問題により、日の目を見るに至らなかった。

現実には、LD 炉の操業努力と平炉および転炉滓の高炉への回収使用の中止により、0.18~0.15% P を維持しさらに原料鉱石の低りん化による溶銑中 P のいつそうの低下により、溶銑脱りんの必要性は無くなった。

1.6 溶銑処理プロセスの確立期

高度成長期の末期、転炉スラグの廃棄場所の確保難が予想されるに至り、その対策が重要な課題となつた。その最も簡明な解決策は転炉スラグ発生量の低減であつた。一方では、転炉の計算機制御による的中率がスラグ量の圧縮により大きく向上し得ること、脱ガス処理比や連銑比率の増大に伴う出鋼温度上昇によつて復りんや炉壁損傷などが深刻な問題になつたことなどにより、スラグ量の低減は焦眉の課題となつた。こうして、脱珪と脱りんを目的とする予備処理が、溶銑処理プロセスとして、高品質と制御性を重視する新しい製鋼体系の中で明確に位置付けられるに至つた。

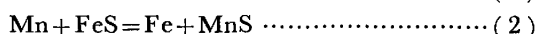
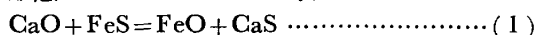
このような、新しい製鋼体系への編成に向けての動きは、基礎研究面にも大きな刺激を与え、物理化学的研究の対象や手法は従来とは異なる方向にも拡大され、多彩な成果をもたらしつつある。

2. 物理化学的概念の発展

約 100 年前に著された Lowthian BELL の教科書<sup>2)</sup> をみると、溶銑に空気を吹き付ける予備処理により、90% 以上の脱珪と 50% 程度の脱炭を行つて、パドリング・プロセスの操業時間を短縮すると同時に、効果的な脱りんが可能となることが記述されている。化学反応式は示されていないが、スラグ、メタル、ガス各相の化学分析と物質収支に基づいて反応経過の考察がなされている。

19 世紀の後半に熱力学の諸法則や基本的概念が確立され、19~20 世紀にかけては技術の各分野でその適用が試みられた。その鉄冶金における輝かしい成果が、30 を過ぎたばかりの少壯の H. SCHENCK により、ほぼ 50 年前に刊行された<sup>3)</sup>。

この著書で脱硫と脱りん反応がどのように扱われているかをみてみよう。脱硫については、スラグ中の S の主な存在形態を CaS と MnS と考え、



の各反応の平衡を基礎に S の平衡分配比と到達分配比を比較している。製鋼炉での脱硫に有利な条件として、スラグ中の Fe と SiO<sub>2</sub> が少ないこと、また有効な CaO ( $\Sigma \text{CaO}' = (\Sigma \text{CaO}) - 1.57(\Sigma \text{P}_2\text{O}_5)$ ) と MnO が高いことを挙げている。また脱りんについては、最新の成果として、次の平衡定数の式を紹介している。

$$\log K = [\Sigma \text{P}]^2 (\Sigma \text{Fe})^5 B'^3 / (\Sigma \text{P}_2\text{O}_5) = -24000/T + 11.62 \dots\dots (3)$$

ここに

$$B' = 0.01 [(\Sigma \text{CaO}) - 0.93(\Sigma \text{SiO}_2) - 1.18(\Sigma \text{P}_2\text{O}_5)] \dots\dots (4)$$

[ $\Sigma \text{P}$ ] は溶銑中の % P, ( $\Sigma \text{Fe}$ ) はスラグ中の T.Fe である。[ $\Sigma \text{P}$ ] は溶銑中の P が元素状 P と化合物 Fe<sub>3</sub>P の 2 形態で存在し、その総和であることを示す。

現在、脱硫脱りん反応における分配比の総括的表現を次のように与えることができる。

$$\log L_S = \log C_S^{2-} / K_S + \log f_S - 1/2 \log (P_{O_2}) \dots\dots (5)$$

$$\log L_P = \log C_{\text{PO}_4^{3-}} / K_P + \log f_P + 5/4 \log (P_{O_2}) \dots\dots (6)$$

ここに、C<sub>S</sub><sup>2-</sup>、または C<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> はサルファイド、またはフォスフェート・キャパシティ (2.4 で詳述)、K<sub>S</sub>、K<sub>P</sub> はおのおの 1/2S<sub>2</sub>=S、1/2P<sub>2</sub>=P の平衡定数、f<sub>S</sub>、f<sub>P</sub> は S、P の活量係数でこれらはすべて温度の関数である。(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) はスラグ-メタル界面の酸素分圧である。</sub>

以下に(5)、(6)のような表現に至る過程をふり返つてみたい。

2.1 塩基の主役の交替

酸性および塩基性酸化物の規定は元素記号を初めて導入したといわれる BERZELIUS によつてなされた<sup>7)</sup>。SiO<sub>2</sub> が代表的な酸で、これと容易に結合して低融点を作る酸化物が塩基であり、FeO が代表的塩基と考えられた。

パドル法では鉄鉱石で内張りした炉中で銑鉄を溶かしスケールを加えて Si、P、C を酸化除去する。スラグは高 FeO で Si と P を酸性化 (acidify) する。SiO<sub>2</sub> が 30% を超えると P の酸性化は困難になるので、脱珪を目的にした予備処理が普及することになつた。表 1、2 に、予備処理を含めたパドル法におけるメタルとスラグの成分変化の例を示した<sup>8)</sup>。パドル法のスラグは高 FeO、低 CaO で脱りんが進んでいること、M.Fe の混入度が極めて高いことが理解できる。

ベッセマー転炉法と Mn 脱酸法が開発されて、良質の鋼の量産の道が開かれたが、脱りんが出来ないため

表 1 メタル組成の変化の例<sup>8)</sup>

	%C	%Si	%S	%P
冷 銑 (Bowling 製鉄所)	3.656	1.255	0.033	0.565
予 備 精 錬 後	3.342	0.130	0.025	0.490
パドリング後(可鍛鉄)	0.226	0.109	0.012	0.064

表 2 スラグ組成の例<sup>8)</sup>

%	予備処理炉シンダー		パドル炉シンダー		ベッセマー法
	Clarence*	Bowling*	人力**	機械力**	
SiO <sub>2</sub>	26.41	33.33	16.53	14.17	80.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.47	5.75	1.04	1.76	3.40
CaO	2.20	1.19	0.70	0.25	1.32
MgO	0.24	0.50	—	0.42	—
FeO	57.85	55.11	66.23	59.14	8.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.57	—	—	20.94	—
MnO	3.90	2.71	4.90	1.21	6.04
S	0.05	0.17	2.48	0.33	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.14	2.26	3.80	1.20	~0
計	99.83	101.02	100	99.42	99.86
M.Fe	42.28	42.86	55.83	60.65	—

\* 工場名 \*\* パドリングの方法

に、その適用は低りん低硫の高価な鉱石に限られた。表2にみるように、パドル法とベッセマー法のスラグ組成が大幅に異なることが注目され、ベッセマー法では、 $P_2O_5$  を容易には生成し得ないことが理解された。スラグ中の  $FeO$  を高めるために、溶融  $FeO$  をあらかじめ装入して行つた吹錬法は、強力なスロッピングと炉壁侵食により放棄せざるを得なかつた。パドル法の条件に近づけるための残された方法は低温にすることであり、溶銑を鉄鉱石を主体に、石灰あるいは  $Mn$  鉱石を加えた裏張りの回転炉（ペルノー炉）等で攪拌処理を行うことにより、 $C$  を 3% 台に維持しつつ、 $P$  を 0.1% 前後に下げることができた。

$FeO$  が塩基の主役であり得た理由は、それが鉄鉱石あるいは製品鉄よりも大量に副生したシムダー（高  $FeO$  スラグ）の形で常に手元にあつたことと低温処理が考えられる。溶銑炉操業の経験により、 $CaO$  が  $FeO$  よりも高温で安定な塩基であることは知られていたが、高炉スラグが  $P_2O_5$  を固定し得ていなかつたために、脱りん力は評価されていなかつた。パドル法で脱硫を目的に  $CaO$  添加の試みがあつたが、製品鉄中に混入して鍛造加工時の破断の原因となることがしばしば経験され、パドル法での  $CaO$  添加はむしろ有害と評価されていた<sup>4)</sup>。

しかし、ベッセマー転炉で脱りんを行うには炉内に塩基を確保する必要があり、炉壁侵食を防止する観点からは高温でより安定な塩基である  $CaO$  を使用すべきことは、ベッセマー転炉の開発当初から指摘されてはいた<sup>4)</sup>。1872年に SNELUS は  $CaO$  裏張りした小形炉で吹錬実験に成功し、その際、脱りんが予想以上に進行しているのを見出した<sup>8)</sup>。この結果は最終的にトーマス法の成功に結実し、これ以降、 $CaO$  が塩基の主役を占めることとなつた。

20世紀に入ると合金系ばかりでなく、スラグ系でも状態図の研究が盛んに行われ、急速にデータの蓄積が進む。スラグ系の融点と組成の関係を記述するには、珪酸度の概念が便利だつたようで、1926年の大石のスラグに関する解説でも盛んに珪酸度を用いている<sup>9)</sup>。

これに対して、SCHENCK の著書では、1930年前後に種々の形での塩基の提案があつたことを紹介しており、脱硫や脱りんなどの化学的作用を表すには、塩基度の概念の方が有効という認識の変化をうかがわせる。そして、塩基度として過剰塩基や遊離石灰の概念を用いることが大石を含め何人かで提案され、(3)式のような脱りん反応平衡式が得られている。 $CaO$  を主体とする塩基性スラグでは、この表示の有効性が広く認められた。CHIPMAN らによる脱硫平衡の過剰塩基を用いた記述や脱りん平衡に関する考察はその最も典型的な仕事となつた<sup>10)11)</sup>。

## 2.2 活量係数

19世紀の後半に Henry の法則や Raoult の法則が見出され、20世紀初頭には、GIBBS により理想溶液に関する理論は集大成された。1923年に LEWIS と RANDALL<sup>12)</sup> は活量の概念を導入し、理想溶液からの偏倚を示す溶液の取り扱いを可能とし、溶液論の世界が拡大された。

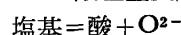
活量の鉄冶金への導入は若干遅れ、たとえば、(3)式にみられるように、SCHENCK の著書にも適用されてはいないが、それは同書でも断わつているように、活量係数の実測値の蓄積が無かつたためである。その後、1934年に CHIPMAN<sup>13)</sup>、つづいて的場<sup>14)</sup>がこの概念を  $C-O$  平衡に適用し、1936年には佐野<sup>15)</sup>による解説が試みられるに至つている。その後は溶融スラグも含め活量測定は広範に行われ、1952年 WAGNER により多成分希薄溶液における活量係数に関する極めて見通しの良い理論にまとめあげられた<sup>16)</sup>。この後の溶液論の発展には萬谷<sup>17)</sup>の詳しい解説がある。

## 2.3 スラグのイオン論

X線 (1895) と X線による回折現象 (1912) の発見以後、固体結晶の構造解析の実験が広く行われ、1932年には BRAGG による珪酸塩などの構造に関する著書が出版される程に<sup>18)</sup>知識の蓄積が進んだ。これと平行して、LEWIS の原子価理論 (1916) を足場に、化学結合の理論が進展し珪酸塩におけるイオン結合と共有結合の特徴の理解も深められた。これらは PAULING により集大成された<sup>19)</sup>。

このような成果を基礎に、HERASYMENKO は<sup>20)</sup>、溶融スラグについて構成酸化物がイオン解離していることを前提にしたイオン溶液モデルを提案 (1938) し、脱硫反応の解釈に有用であることを示した。

Lux<sup>21)</sup> は酸塩基反応を次のように表し、

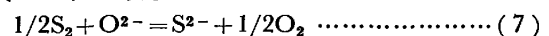


$O^{2-}$  の供与体を塩基、受容体をそれに共役な酸と定義した。こうして、 $O^{2-}$  の活量は塩基度と結び付くことで、スラグの性質を把握する上での重要な概念となつた。さらに、DIETZEL<sup>22)</sup> がイオン結晶におけるクーロン場の強さの尺度として酸素イオンとの引力を表す指数を導入し、それが珪酸塩溶液の挙動や塩基度の解釈に適用されるにおよび、スラグ構造の面からも  $O^{2-}$  のイメージは明確にされた。

## 2.4 キャパシテ

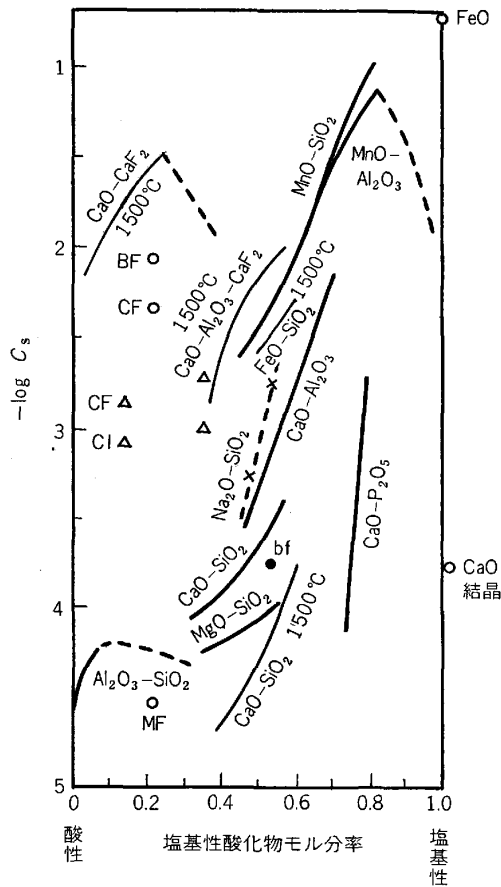
スラグ中の  $S$  としての溶解度や活量は個々の硫化物の溶解度や活量では表現できない。(1)、(2)式のような組み合わせを考えてもそれが正しいという保証は得られない。

そこで、RICHARDSON らは、(S)としての溶解反応を次式のように考えた<sup>23)</sup>。



ここで、この式の平衡定数を  $K_7$  とすると

$$K_7 = a_{S^{2-}} \cdot P_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}} \cdot P_{S_2}^{1/2}$$



太線は 1650°C, 細線, bf は 1500°C<sup>24)</sup>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (1350°C)<sup>26)</sup>, 他は CaO と BF(BaF<sub>2</sub>), CF(CaF<sub>2</sub>), MF(MgF<sub>2</sub>), Cl(CaCl<sub>2</sub>) との各二元系<sup>25)-b)</sup>, ○ 1400°C, △ 1350°C

図 1 各種スラグのサルファイド・キャパシティ

$$= f_{S^{2-}} (\%S^{2-}) P_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}} P_{S_2}^{1/2} \dots \dots \dots (8)$$

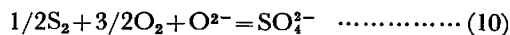
$f_{S^{2-}}$  は (%S) についての Henry 基準の活量係数である。今、次式により  $C_{S^{2-}}$  を定義する。

$$C_{S^{2-}} (= K_7 a_{O^{2-}} / f_{S^{2-}}) \equiv (\%S^{2-}) P_{S_2}^{1/2} / P_{O_2}^{1/2} \dots \dots (9)$$

$C_{S^{2-}}$  はサルファイド・キャパシティと名付けられ、スラグの S<sup>2-</sup> としての溶解能力を与える量として、第 3 項の関係を用いて実測できる。物理的内容は ( ) 内の第 2 項により理解することができる。すなわち、(7) 式の平衡定数と酸素イオン活量に比例し、S<sup>2-</sup> イオンの活量係数に反比例している。

$C_{S^{2-}}$  は RICHARDSON ら以後、多くの系で測定されている。図 1 に彼らの結果を中心に示した<sup>24)~26)</sup>。

スラグと接する気相の酸素分圧が高い場合には、S は次式のように酸化体で溶解すると考えられる。

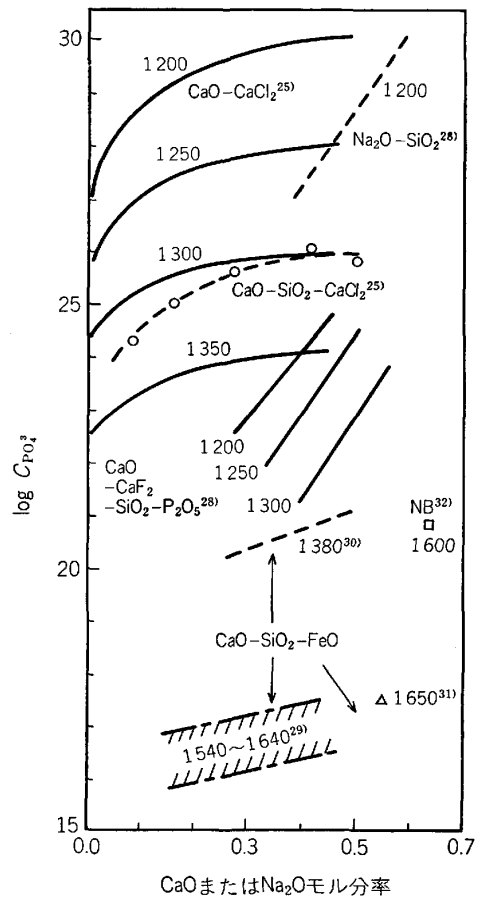


この時、

$$C_{SO_4^{2-}} (= K_{10} a_{O^{2-}} / f_{SO_4^{2-}}) \equiv (\%SO_4^{2-}) / P_{S_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \dots \dots \dots (11)$$

$C_{SO_4^{2-}}$  はサルフェイト・キャパシティである。

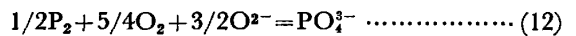
このように、キャパシティはその中に酸素イオン濃度すなわち塩基度の寄与を含むために、塩基度の尺度とな



CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系 (CaO/SiO<sub>2</sub>=3~4), CaO-CaF<sub>2</sub>-15%SiO<sub>2</sub>-5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NB: CaO-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 系

図 2 各種スラグのフォスフェート・キャパシティ

る可能性をもっている。かかる見地から、C. WAGNER はキャパシティの概念を後述のように拡張して、塩基度の尺度の測定法を提案した<sup>27)</sup>。その中で、WAGNER はフォスフェート・キャパシティを次式で定義している。



$$C_{PO_4^{3-}} (= K_{12} a_{O^{2-}} / f_{PO_4^{3-}}) \equiv (\%PO_4^{3-}) / P_{O_2}^{5/4} P_{P_2}^{1/2} \dots \dots \dots (13)$$

これらの式と以下の式を組み合わせれば、

$$1/2P_2 = \underline{P} \dots \dots \dots (14)$$

$$K_P = f_P [\%P] / P_{P_2}^{1/2} \dots \dots \dots (15)$$

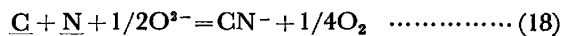
$$\underline{P} + 5/4O_2 + 3/2O^{2-} = PO_4^{3-} \dots \dots \dots (16)$$

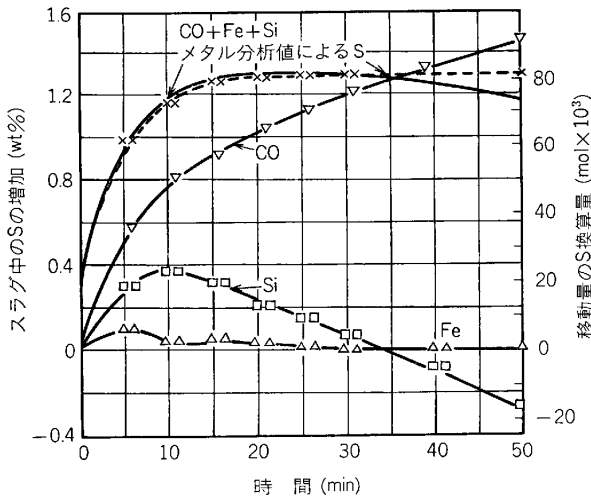
$$C'_{PO_4^{3-}} \equiv (\%PO_4^{3-}) / P_{O_2}^{5/4} f_P [\%P] \dots \dots \dots (17)$$

スラグ-メタル反応の平衡より  $C'$  を求め、フォスフェート・キャパシティが計算できる。図 2 に、各種の測定値より算出した  $C_{PO_4^{3-}}$  の値を総括した<sup>25)28)~32)</sup>。

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系では  $C_{PO_4^{3-}}$  は比較的小さいが、SiO<sub>2</sub> を CaF<sub>2</sub> や CaCl<sub>2</sub> で置き換えた系の  $C_{PO_4^{3-}}$  は極めて大きいこと、ならびにそれらの温度依存性も非常に大きいことが特徴的である。

このようなキャパシティの概念は他にも、たとえば、





Run K, 温度 1505°C, スラグ 48%CaO, 21%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31%SiO<sub>2</sub>, 初期[Si]0.16%, 平衡[Si]0.5%

図 3 メタルからスラグへ移動した S, Fe および Si と発生した CO の S 換算モル量<sup>5)</sup>

などの式により, サイアノイドあるいはクロメイト・キャパシティなどに拡張することができる。

このようなキャパシティの概念を用いることについてはサルファイドやナイトライドのようなアニオンの溶解度を与えるという点で前述のような利点を認めることができる。しかし, たとえば P や Cr などカチオンになるものについては, それらの酸化物の活量を使うことに対して, どのような利点があるか議論の余地があろう。たとえば, 水渡らは, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量係数を, 次のように求めている<sup>31)</sup>。

$$2P + 5O = P_2O_5(1) \dots\dots\dots (20)$$

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -26300/T + 11.2 - 1.01(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) \dots (21)$$

これらの式に (13), (17) の定義式と (15) 式を組み合わせると, フォスフェート・キャパシティが求められる。

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 53200/T - 18.56 + 11.6N_{CaO} + 8.6N_{MgO} + 4.0N_{FeO} \dots\dots\dots (22)$$

したがって (21), (22) の比較では, とくにキャパシティを採用すべき大きな利点はない。しかし, CaF<sub>2</sub> や CaCl<sub>2</sub> あるいはほう酸塩など特殊なアニオンを含む系でも, 見通しの良い比較を与えてくれる上に, 後述 (3.1.3) するように, キャパシティのデータの蓄積は, 塩基度に関する普遍的な尺度を提供する可能性も持っている。

2.5 電気化学的概念

スラグのイオン構造論を基礎に, スラグの電導度や輸率など電気化学的測定法の適用が, スラグの構造解明に寄与した。さらに進んで, スラグ-メタル反応を電気化学的に解釈することにより, スラグ-メタル反応の多元反応としての特徴の理解が深められた。

たとえば, 溶銑の脱硫反応は

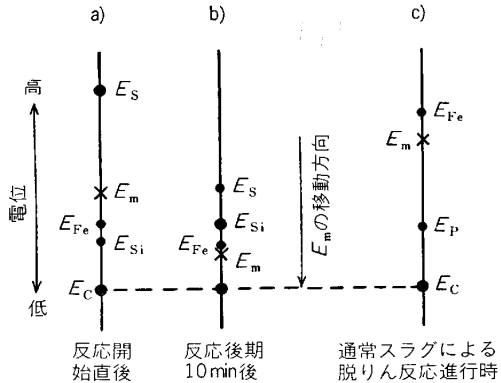


図 4 脱硫 (a, b) および脱りん (c) 反応進行時の界面における各電位の位置関係模式図

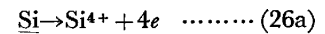
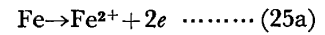
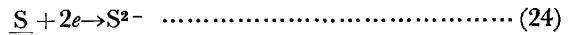


のように記述される。ところが, KING ら<sup>33)</sup> は高硫黄の Fe-C-Si 融体とスラグを接触させた時, 図3のような反応経過を見出した。すなわち, 初期の急速な脱硫反応に伴って, 本来還元されるはずの Si とさらに Fe が酸化を受け, その後, 脱硫反応速度の鈍化につれ, Si と Fe は再び還元されている。

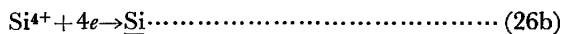
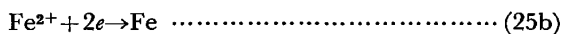
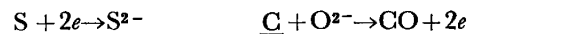
それらの成分の動きは次のような酸化還元反応の組み合わせで進行すると解釈された。

カソード反応 (還元反応) アノード反応 (酸化反応)

初期:



後期:



各単位反応について, 次のような単極電位 E<sub>i</sub> が与えられる。

$$E_i = E_i^0 + (RT/zF) \cdot \ln [Oxd]_i / [Red]_i \dots\dots (28)$$

$$E_i^0 = \Delta G_i^0 / zF \dots\dots\dots (29)$$

E<sub>i</sub><sup>0</sup> は標準電位で (29) 式により標準自由エネルギー変化と結びつけられる。z は荷電数, F はファラデー定数, [Oxd]<sub>i</sub> および [Red]<sub>i</sub> はおのおの i 成分の酸化体 (S, Fe<sup>2+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> など) の活量積および還元体 (S<sup>2-</sup>, Fe, Si, O<sup>2-</sup> など) の活量積である。

酸化体の濃度が高ければその反応の電位は高く, より低い電位の反応と組み合わせれば, カソード反応を進行させて, 酸化体の濃度を減らす。非平衡状態にある界面で注目する反応がカソードもしくはアノードのどちらの方向へ進行するかは, その反応の電位 E<sub>i</sub> と反応系の実際の電位 E<sub>m</sub> との関係で決まる。電気化学の世界では E<sub>m</sub> は混成電位あるいは腐食電位と呼ばれる。

$$\eta_i = E_m - E_i < 0 \text{ ならばカソード反応, } \eta_i = E_m - E_i > 0$$

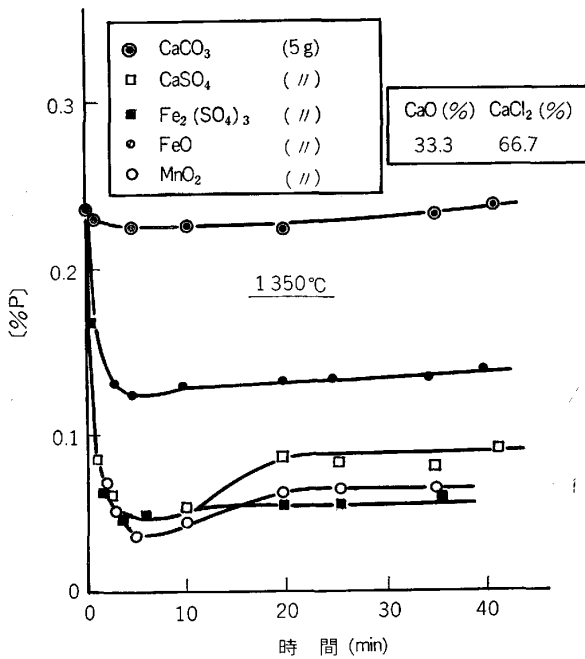
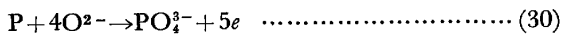


図 5 各種酸化剤による脱りん挙動

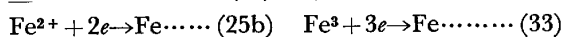
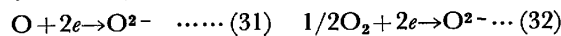
ならばアノード反応として進行し、 $\eta_i = E_m - E_i = 0$  の時は見掛け上反応は停止しているが、 $E_m$  の変化に追従して、 $E_i$ 、つまり濃度比が調節される、いわば部分平衡†の状態にある。図3に対する  $E_m$  と各  $E_i$  の位置関係を模式的に示すと図4のようになる<sup>36)37)</sup>。

反応初期は  $a_S/a_{S^{2-}}$  が極めて大きいため  $E_S$  が高く、それに伴って  $E_m$  が  $E_{Si}$  や  $E_{Fe}$  よりも高くなるため、(25a) や (26a) のごとく、 $Si$  や  $Fe$  が酸化される。脱硫が進行し  $E_S$  が低下すると  $E_m$  も下がり、カソード反応として (24), (25b), (26b) が進行することになる。通常の溶鉄処理条件では、図にみるように、 $E_c$  が圧倒的に安定なために  $E_m$  は常に下向きへの変化を強いられる。 $E_c$  が  $E_m$  に一致した時、全平衡状態<sup>34)</sup>が達成されたことになる。

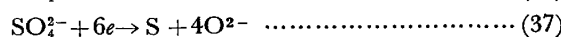
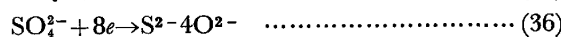
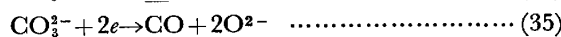
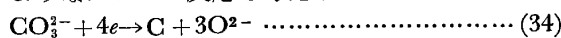
次式のように表される脱りん反応を進めるには、図4cのように、



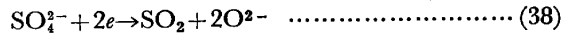
$E_m$  を  $E_p$  に対して高く維持すると同時に  $E_p$  自身は酸化体の活量を下げて低位に維持する必要がある。 $E_m$  を高くするには、次のようなカソード反応と組み合わせる。



次のようなカソード反応も考えられる。

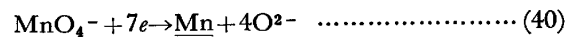
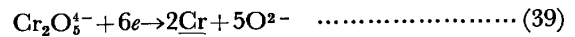


† 移動平衡という表現もあるが、ここでは KOCH<sup>34)</sup> や TURKDOGAN<sup>35)</sup> の表現にならう。



炭酸塩や硫酸塩を用いる場合、(34)や(36)の反応を利用できれば効率は高いが、(35)や(38)のように直接ガス発生を伴うような反応条件では効率が悪くなる。図5に、このような反応による脱りんの例を示した<sup>38)</sup>。(37)が進行すれば著しい加硫が伴うはずであるが、図の結果では溶鉄中のSの上昇は認められず、(36)により脱りんが進行していると考えられる。

さらに、目的に応じては、次のような反応の利用も考えられる。



### 3. いくつかの話題

#### 3.1 塩基度の評価法

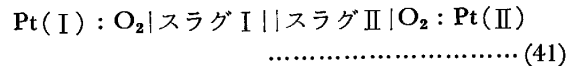
塩基度はスラグの基本的な物性であり、その評価は実用的にも重要なため、測定法あるいは表示法については古くから多数の提案がある。

CaO/SiO<sub>2</sub>比や過剰塩基の概念は先に述べた。ここでは、各種の評価法について概観する。なお塩基度の化学的基礎については横川の極めて要を得た解説<sup>39)</sup>があり、他に電気化学における総説に詳しい<sup>40)</sup>。

##### 3.1.1 電気化学的方法

塩基度は酸素イオン活量  $a_{O^{2-}}$  で表示できる。

DIDTSCHENKO ら<sup>41)</sup> は次のような液間接続を有する電池を組んで珪酸スラグ中の相対的な  $a_{O^{2-}}$  の測定を試みた。



しかし、イオンの活量自身を直接熱力学的量として測定することはできない。(41)で測定される起電力  $E_{41}$  はたとえば、両スラグ相における  $Ca^{2+}$  の輸率が1である場合に

$$E_{41} = (RT/zF) \cdot \ln(P_{O_2} II / (P_{O_2} I \cdot a_{CaO} I / a_{CaO} II) \quad \dots\dots\dots (42)$$

したがって、 $P_{O_2} I = P_{O_2} II$  でかつ、 $a_{Ca^{2+} I} = a_{Ca^{2+} II}$  という仮定が成立する時のみ、

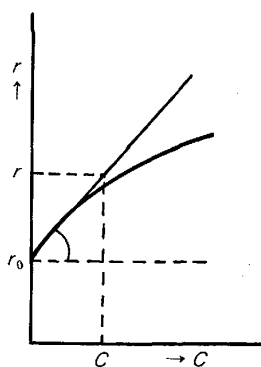
$$E_{41} = -RT/zF \ln a_{O^{2-} II} / a_{O^{2-} I} \quad \dots\dots\dots (43)$$

となり、起電力を酸素イオンの相対活量を与えるものとみなすことができる<sup>42)</sup>。

このような電気化学的測定による  $a_{O^{2-}}$  比の決定は酸化物以外の溶媒では有用な結果を与えているが、スラグ系では推奨されてはいない<sup>27)</sup>。

##### 3.1.2 森の提案

森は酸化鉄を含むスラグでは、 $Fe^{3+} / \Sigma Fe$  の比がスラグの塩基度によつて顕著に変わるというよく知られた事実に基づき、この比の変化を塩基度の尺度に用いることを考えた<sup>43)</sup>。すなわち、 $r$  を  $Fe$  イオンの比、 $C$  を陽イオンのみを考えたイオン分率として

図 6  $r$  と  $C$  の関係図<sup>43)</sup>

$$r = \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = \text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe} \dots\dots\dots (44)$$

$$C = \Sigma M / (\Sigma \text{Fe} + \Sigma M) \dots\dots\dots (45)$$

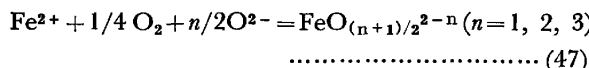
$$\text{ただし, } \Sigma M = \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \dots \dots (46)$$

とすると,  $r$  は  $C$  の関数として, 図6のような曲線を描く。故に  $C \rightarrow 0$  での接線を求めると, その勾配は  $C$  によらず一定となるはずである。実験的には  $P_{\text{O}_2}$  を一定にして  $\text{FeO}$  融液に目的のスラグを少量ずつ添加し  $C$  が小さく  $r$  の変化が直線的な範囲で

$(dr/dC)_{C \rightarrow 0} = r - r_0 / C = B'$  による塩基度  $B'$  が得られる。

森は  $\text{CaO-SiO}_2$  を中心にこれに  $\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  の入った系で  $B'$  を求め, 実験式を得ている。

ここで得られた塩基度が酸素イオン活量  $a_{\text{O}^{2-}}$  とどのように関係しているかを考えてみる。通常のスラグ中では  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{O}^{2-}$  を配位しているとみなされるが, その配位状態はスラグの塩基度や共存イオン種によつて変わる。故に,  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の反応を次のように考える。



この時

$$K_{47} = a_{\text{FeO}_{(n+1)/2}^{2-n}} / a_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{O}_2}^{1/4} (a_{\text{O}^{2-}})^{n/2} \dots (48)$$

$$X_{\text{FeO}_{(n+1)/2}^{2-n}} / X_{\text{Fe}^{2+}} = K_{47} P_{\text{O}_2}^{1/4} (a_{\text{O}^{2-}})^{n/2} \rho \dots\dots\dots (49)$$

ただし,  $\rho = \gamma_{\text{Fe}^{2+}} / f_{\text{FeO}_{(n+1)/2}^{2-n}}$  は, 活量係数の比で  $X_{\text{Fe}^{2+}} \rightarrow 1$  の時  $\gamma \rightarrow 1, X_{\text{FeO}_{(n+1)/2}^{2-n}} \rightarrow 0$  で  $f \rightarrow 1$  である。

今, 式の単純化のために  $\text{Fe}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+}$  となるように  $P_{\text{O}_2}$  を十分に小さくとれば,

$$r = \text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe} \sim \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = K_{47} P_{\text{O}_2}^{1/4} (a_{\text{O}^{2-}})^{n/2} \rho \dots\dots\dots (50)$$

故に

$$B' = r - r_0 / C = K_{47} P_{\text{O}_2}^{1/4} [(a_{\text{O}^{2-}})^{n/2} \rho] / (\Sigma \text{Fe} + \Sigma M) / \Sigma M \dots (51)$$

ここに,  $((a_{\text{O}^{2-}})^{n/2} \rho)_0$  は添加スラグ量=0の時の  $a_{\text{O}^{2-}}$ ,  $\rho$  および  $n$  であることを示す。スラグの添加はこれら3つの量の全てに一定の変化を引き起こす。 $n$  と  $\rho$  は酸化鉄融体に固有の因子であるから,  $C \rightarrow 0$  の時に

$a_{\text{O}^{2-}}$  のみが大きな変化を起こすという保証が得られる時に限り  $B'$  は普遍的な塩基度の尺度となり得る。

森は鉄イオンを指示イオンに用いたが, 価数のかわる遷移金属イオンはいずれも同様な意味での指示イオンになり得る。任意のスラグ中に微量の指示イオンを加え, その比を塩基度と結びつけることは可能であるが, その場合でも(47)式における  $n$  に相当する数値の評価は残ることになる。

### 3.1.3 WAGNER の提案

WAGNER は塩基度の定量的尺度として, 実測可能な量について検討し, カーボネイト・キャパシティを塩基度の定量的表現とすることを提案した<sup>27)</sup>。

$$B_{\text{carb}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} / C_{\text{CO}_3^{2-*}} \dots\dots\dots (52)$$

ここに,  $C_{\text{CO}_3^{2-*}}$  は基準スラグのカーボネイト・キャパシティである。

任意のスラグについて,  $\text{CO}_2$  の吸収反応を考えると



$$K_{53} = a_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2} a_{\text{O}^{2-}} \dots\dots\dots (54)$$

ここでカーボネイト・キャパシティを次式で定義する。

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} \equiv (\% \text{CO}_3^{2-}) / P_{\text{CO}_2} (= K_{53} a_{\text{O}^{2-}} / f_{\text{CO}_3^{2-}}) \dots\dots\dots (55)$$

$f_{\text{CO}_3^{2-}}$  は Henry 基準の値である。

(55)式の第3項に示したキャパシティの物理的内容から推論できるように, (52)が酸素イオンの相対活量に比例した量を与えるには, 基準スラグと対象とするスラグ中の  $f_{\text{CO}_3^{2-}}$  の比が一定となる必要がある。

(52)式のような塩基度の定義は他のキャパシティ (たとえば  $B_{\text{sulfr}} = C_{\text{S}^{2-}} / C_{\text{S}^{2-*}}$ ) を用いても可能であるが, WAGNER がとくに  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  を選んだ理由は, カーボネイト・イオンがもつとも他のスラグ成分との相互作用が弱く, したがつて,  $f_{\text{CO}_3^{2-}} / f_{\text{CO}_3^{2-*}}$  のスラグ組成による変化が小さいと考えたためである。

こうして,  $C_{\text{CO}_3^{2-}}$  に関するデータが蓄積されれば, 他のキャパシティをたとえば

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} = C_{\text{PO}_4^{3-*}} \cdot B_{\text{carb}}^{3/2} \dots\dots\dots (56)$$

のように推定することが可能となる。

ただし, そのためには,  $(C_{\text{PO}_4^{3-}}) / (C_{\text{CO}_3^{2-}})^{3/2}$  がスラグ組成に対して一定とおけるかどうかなどの実験的検証が必要であり, このためにも, 多くのスラグ系で各種のキャパシティ・データの蓄積が望まれる。

### 3.1.4 鉄イオンの酸素配位数からの評価

珪酸塩の構造解析によると塩基である  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{O}^{2-}$  が構成する8面体格子の中心に位置し6個の  $\text{O}^{2-}$  を配位する。一方  $\text{Si}^{4+}$  は  $\text{O}^{2-}$  との結合が強く酸素4面体格子の中心に位置し4個の  $\text{O}^{2-}$  を配位する。 $\text{Si}^{4+}$  と  $\text{O}^{2-}$  の距離はかなり近接して, 共有結合の性格が強く  $\text{SiO}_4^{4-}$  として見える。

熔融状態でも基本的にはこのような構造が維持されていると考えられる。熔融珪酸塩を急冷し, ガラス化した



試料について、メスパウワー効果 ( $\gamma$ 線吸収スペクトル) を測定したところ、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンのアイソマー・シフトが溶媒の塩基度に対応して変化することが認められた<sup>44)45)</sup>。溶媒の塩基度が高く、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  との結合が相対的に強くなれば、その結果として6から4へと配位数が変化すると推定された。森永ら<sup>46)</sup>は、このような観点から各種の2元系珪酸塩に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加し、空气中で溶融後急冷したガラス化試料について、メスパウワー・スペクトルを測定し、 $\text{Fe}$  イオンの配位数について考察した。その結果を要約すると、

1.  $\text{Fe}^{3+}$  のアイソマー・シフトは溶媒中のカチオンが  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  となる順に小さくなり、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  との共有結合性が強まってくる。

2. 塩基度の高くなる程  $\text{Fe}^{2+}$  の吸収ピークは急激に低下し、 $\text{Fe}^{3+}$  のピークが強くなる。LUPIS らの認めたごとく<sup>45)</sup>アルカリ珪酸塩中では  $\text{Fe}^{2+}$  のピークはほとんどない。

3.  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{SiO}_2$  量の多い範囲では8面体位置を占めるが、塩基度の増加により、4配位4面体位置の存在割合が増加する。

4. T. $\text{Fe}_3$  イオンの増大は、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (4面体位置) の低下をもたらし、 $\text{Fe}^{3+}$  (8面体位置) が増大する。

従来の測定はガラス化試料で金属酸化物( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$ )/ $\text{SiO}_2$  比は1までに限られているが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /( $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ) 比を一定にして、 $\text{Fe}^{3+}$  の酸素配位数を決定すれば塩基度が評価できるという点で今後のデータの蓄積により塩基度評価法の1つとして利用し得ると期待される。

### 3.1.5 光学的塩基度

これまで、塩基とは酸素イオンを放出しやすい酸化物で塩基度とはそのように放出された  $\text{O}^{2-}$  の活量で表現できるという立場から、物理的に  $a_{\text{O}^{2-}}$  と対応するような表現形式を対象に評価法を検討してきた。応用面からいえば、それらの評価法が脱硫、脱りん能などの実際的なスラグの化学的性質を定量的に記述できれば、十分に使用に耐える。逆に言えば、たとえ塩基度として理論的な表現が完璧でも、スラグの化学的性質を記述する上で従来の塩基度の概念と矛盾するようでは、実用的には意味が無いことになる。

この点から見ると、 $a_{\text{O}^{2-}}$  で記述する塩基度は脱硫、脱りんなどの化学反応の記述に当たっては十分な成果を与えているが、その定量的尺度を与えるという点では、それ自身が熱力学的測定対象になり得ないという点で欠陥を有している。

ところで、この  $\text{O}^{2-}$  の活量とは、 $\text{O}^{2-}$  の反応のしやすさを表し、結合論的にみると、 $\text{O}^{2-}$  のもっている電子対をどれだけ共有結合を作るために提供し得るかということになる。このような電子対の供与を受けると、イオ

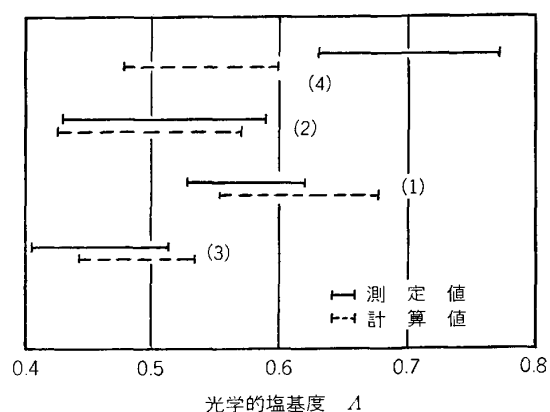


図7 (1)珪酸塩, (2)ほう酸塩, (3)りん酸塩, (4)ゲルマニウム酸塩の各光学的塩基度の測定値の範囲および計算値との比較

ンによってはその中の電子のエネルギー準位が影響を受け、その変化が吸収スペクトルに現れる。すなわち、「塩基とは電子対供与体である」とした LEWIS の酸塩基の定義にしたがう塩基度が直接分光学的に測定し得ることになる。

DUFFY と INGRAM<sup>47)</sup>は、 $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  などのイオンが敏感に上述のような影響を受けることに着目し、これらのイオンを指示薬として対象とする酸化物溶液に加え、その紫外部の吸収スペクトルの位置からその溶液の塩基度を決定する方法を提案し、光学的塩基度 (Optical basicity) と名付けた。各構成イオンについての分光学的測定値を集積することにより、溶液としての理想的塩基度を求め得ることを示した。更に、このような電子状態を反映する測定値は、たとえば Pauling の電子陰性度とも明確に対応することを DUFFY らは指摘した。

実際に、GASKELL<sup>48)</sup>は  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系スラグの P 分配に関する実測データの解析に電子陰性度より求めた光学的塩基度を適用し、その有用性を検討している。

これに対し、SUMITA ら<sup>49)</sup>は、各種の2元酸化物溶液のガラス化試料に対して、光学的塩基度自身を実測し、DUFFY らの方法による理論的塩基度の推定値と比較した。図7はそれを総括したもので、ほう酸塩系は実測値に対して推定値とほぼ一致しているが、珪酸塩とりん酸塩系では実際よりも塩基度を高目に推定し得ることを、ゲルマニウム系では逆に実測値ははるかに高いことを示している。塩基性酸化物の濃度はほぼ同様の範囲にあるので、図より、りん酸塩は珪酸塩よりはるかに酸性度の強いことが明らかである。

この光学的塩基度は定量性の高いことで極めて魅力的であるが、高温融体の直接測定が困難なこと、不透明あるいは着色体には適用し難いことなど現状では制約が多い。精練の分野で関心の高い高塩基側への拡張に対しても、新しい指示イオンや測定法など今後の開発が期待さ

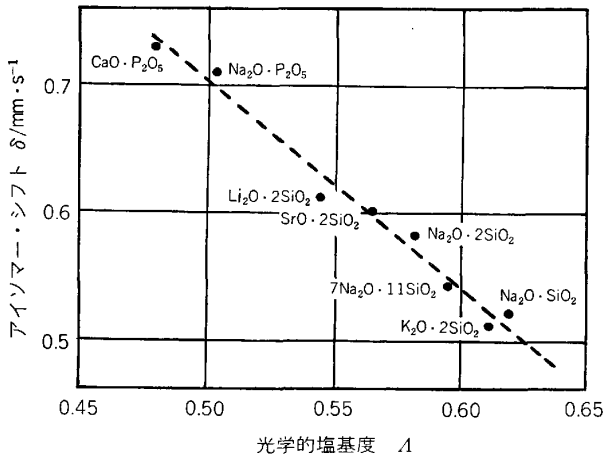


図 8 光学的塩基度とメスパワー効果における Fe<sup>3+</sup> のアイソマー・シフトとの関係

れるが、SUMITA らは、不透明あるいは着色体への対策としては、前節のメスパワー効果の測定と関連付けることを提案している。

すなわち、図 8 に示すごとく、Fe<sup>3+</sup> のアイソマー・シフトは光学的塩基度の実測値と良い直線性を持っており、このような関係を蓄積することで、塩基度の定量的な評価をより普遍的に行うことが期待される。

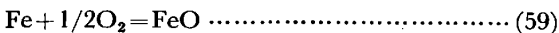
3.2 界面酸素分圧

2.5 で述べたように、スラグ-メタル反応は電子を媒介にして進行し、界面における混成電位が各反応の進行状態を支配している。この混成電位の把握が肝要で、そのためには、2つの方向がある。1つは実測することであるが、後述のようにスラグ-メタル系では理論的、実験の問題点が多く、実測例は乏しい。そこで、混成電位を代替する便法を考える<sup>50)</sup>。

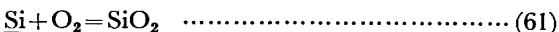
3.2.1 界面酸素分圧の導入

2.5 のアノードおよびカソード反応の各式と次式を  
 $1/2O_2 + 2e = O^{2-}$  ..... (57)

組み合わせれば、たとえば、



などが得られる。ここで、各単位反応について、単極電位に対応する酸素分圧を求めるために、(58)、(59)に対しては次式を考える。



電位の場合と同様に、各単位反応について、おのおの酸素分圧 P<sub>O<sub>2</sub></sub>(Fe), P<sub>O<sub>2</sub></sub>(Si), P<sub>O<sub>2</sub></sub>(P) を考えると、それらは次のようにして求められる。

$\log P_{O_2}(Fe) = \Delta G(Fe)^{\circ}_{59} / 2.3RT + 2 \log a_{FeO}$  ..... (62)

$\log P_{O_2}(P) = \Delta G(P)^{\circ}_{60} / 2.3RT + 4/5 \log a_{PO_{2.5}}$

$\log a_{PO_{2.5}} / a_P$  ..... (63)

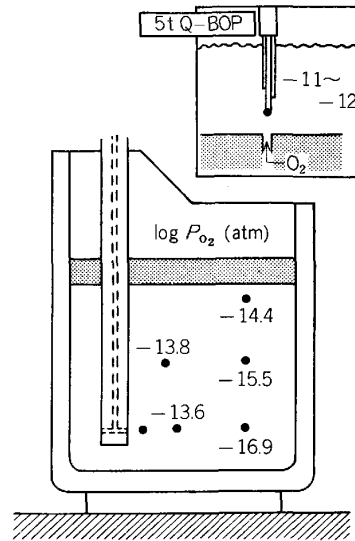


図 9a) 溶鉄中の P<sub>O<sub>2</sub></sub> 分布

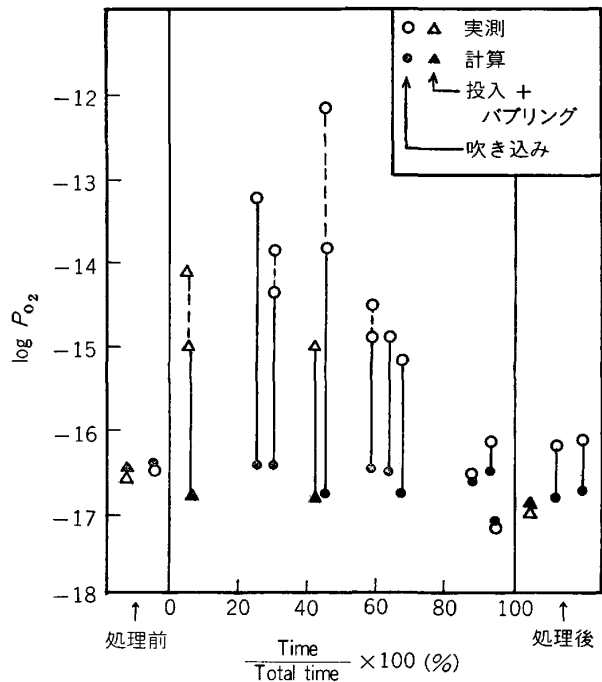


図 9b) 処理前後および処理中のトップスラグ/溶鉄界面近傍の P<sub>O<sub>2</sub></sub>

$\log P_{O_2}(Si) = \Delta G(Si)^{\circ}_{61} / 2.3RT + \log a_{SiO_2} / a_{Si}$  ..... (64)

混成電位に対してはスラグ-メタル界面の酸素分圧 ((P<sub>O<sub>2</sub></sub>) と表わす) を対応させる。

図 9 a) は、O<sub>2</sub> 吹き込みによる予備脱りの時期に酸素濃淡電池で測定したメタル中の P<sub>O<sub>2</sub></sub> の分布およびスラグ-メタル界面近傍の P<sub>O<sub>2</sub></sub> の変化の例を示す<sup>51)</sup>。処理中でもノズルより離れたメタル内では、P<sub>O<sub>2</sub></sub>(C) (C + 1/2O<sub>2</sub> = CO, a<sub>C</sub> = 1, P<sub>CO</sub> = 1 atm で与えられる) に近い。しかし、処理中のスラグ-溶鉄界面の (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) は図 9b) のように P<sub>O<sub>2</sub></sub>(C) よりは大きく離れ、P<sub>O<sub>2</sub></sub>(Fe) に近いと考えられる。石黒ら<sup>52)</sup>は図 10 のように、転炉内で攪拌の

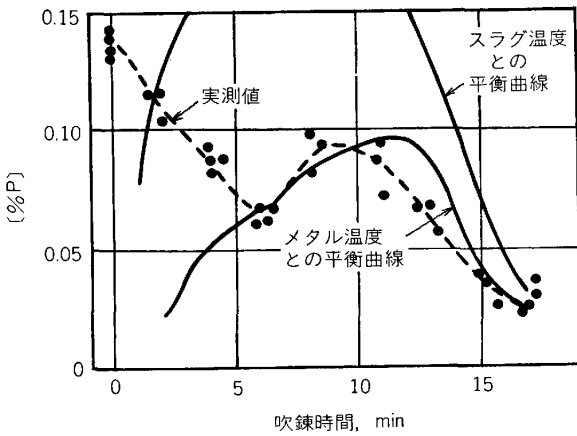


図10 転炉吹錬中のPの挙動

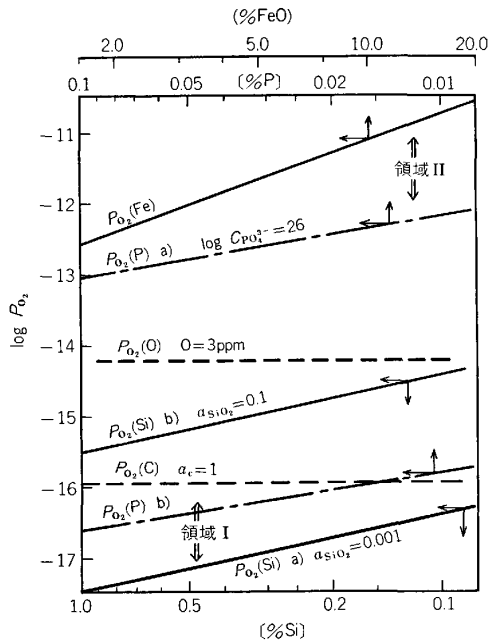
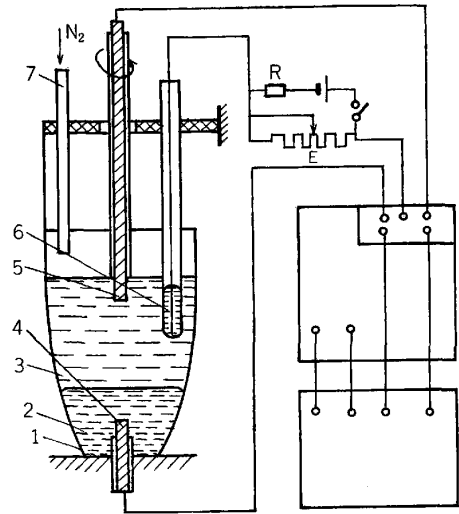


図11 FeO/Fe, SiO<sub>2</sub>/Si, PO<sub>2.5</sub>/P, CO/C の示す酸素分圧と成分濃度の関係

強化される中期以後、刻々のPの分配比がその時々スラグ中 FeO 濃度の与える酸素分圧で決まる値を示しつつ推移することを見出した。この現象は部分平衡の状態とみなされ、スラグ-メタル界面の酸素分圧(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)はP<sub>O<sub>2</sub></sub>(Fe)に近いことを予想させる。

また、高炉の炉床反応の解析でも、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)は炉内のコークス大過剰の状態から期待されるP<sub>O<sub>2</sub></sub>(C)よりはかなり高いことが推定されている<sup>58)</sup>。このように、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)がP<sub>O<sub>2</sub></sub>(C)からずれる傾向を示すのは、CO ガス発生反応が核発生を伴うため、他のスラグ-メタル反応に比べ遅いことに起因しているようである<sup>54)</sup>。

これらの関係をより定量的に表現する目的で、図11に(62)~(64)などの式を用いて、1450°Cにおける各反応のP<sub>O<sub>2</sub></sub>を濃度の関数として示した。CaOを主体とする高塩基スラグ ( $\gamma_{FeO}=2$ ,  $\log C_{PO_4^{3-}}=26$ ,  $a_{SiO_2}=$



1 アルミナ管 2 Fe-C 作用極 3 スラグ 4 黒鉛リード 5 黒鉛対極 6 基準極 7 アルミナ管

図12 セルと回路模式図

0.001 とした)を用いた場合、図中の直線a)に見るように、通常の溶銑濃度範囲ではP<sub>O<sub>2</sub></sub>(Si)はP<sub>O<sub>2</sub></sub>(C)よりもかなり低い。したがって、このような条件ではスラグ-メタル界面の(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)はP<sub>O<sub>2</sub></sub>(Si)の影響を受けてその近くまで低下し(図中領域I)。平衡論的にもCに対するSiの優先酸化が進行する。

Siの濃度がかなり下がってくると、P<sub>O<sub>2</sub></sub>(Si)の(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)に対する支配力は弱まって、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)はP<sub>O<sub>2</sub></sub>(Fe)の方へずれていくと考えられる。実際に、溶銑中のa<sub>0</sub>を固体電解質を用いて測定した結果では、多くの場合、平衡値よりも過剰の酸素の溶解が認められている<sup>55)</sup>。このことは、溶銑のP<sub>O<sub>2</sub></sub>がCで決まるP<sub>O<sub>2</sub></sub>(C)ではなくて、a<sub>0</sub>に対応するP<sub>O<sub>2</sub></sub>(O) (1/2O<sub>2</sub>=Oより求める)の値まで、引き上げられていることを示している。その結果、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)はたとえば、図の破線(a<sub>0</sub>=3 ppm)付近に位置して、直線b)のような中性スラグ(a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>=0.1)によつても、脱珪が優先的に進行することになる。

一方、P<sub>O<sub>2</sub></sub>(P)は一点鎖線a)にみるように、更に高い。したがって、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)がいつそうP<sub>O<sub>2</sub></sub>(C)から離れ、P<sub>O<sub>2</sub></sub>(Fe)に近い領域IIに至つて初めて、脱りんが進行する。しかし、C<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>が極めて大きい(この温度では、 $\log C_{PO_4^{3-}}$ が31以上、 $f_{P_2O_5}$ にして $5 \times 10^{-29}$ 以下)フラックスであれば、鎖線b)にみるようにP<sub>O<sub>2</sub></sub>(P)をP<sub>O<sub>2</sub></sub>(C)より下げることができ、平衡論的にもPの優先酸化が進み得る。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>単味の場合、この条件が満足されている可能性がある<sup>56)</sup>。

### 3-2-2 界面電位の測定

反応が進行中のスラグ-メタル界面の電位、すなわち、上述の(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)が実測できれば、反応経過を知るためのモニターとして有用であろう。

ESINらは図12のようなセルを組んで脱硫反応の経過を測定している<sup>57)</sup>。

表 3 図 13 の計算に用いたパラメータの数値

番号	スラグ (CaO/SiO <sub>2</sub> )	温度 (°C)	log C <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>	log C <sub>S<sup>2-</sup></sub>	log K <sub>P</sub>	log K <sub>S</sub>	f <sub>P</sub>	f <sub>S</sub>
①	高炉スラグ (1.0)	1400	18	-4.0	4.8	3.0	3.0	4.2
②	LD転炉スラグ (4.0)	1400	21	-2.5	4.8	3.0	3.0	4.2
③	LD転炉スラグ (4.0)	1650	17	-2.5	4.3	2.4	1.0	1.2
④	30CaO-70CaCl <sub>2</sub>	1400	23	-1.0	4.8	3.0	3.0	4.2

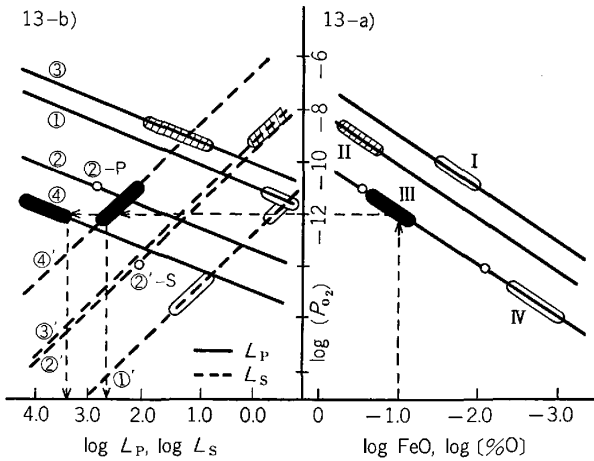


図 13 分配比と (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の関係

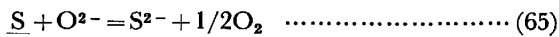
最近、永田らは<sup>59)</sup>らは固体電解質を組みこんだセルで (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) 測定を試みており、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いた脱りん反応に適用し、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) が炭素飽和溶鉄中の P<sub>O<sub>2</sub></sub> よりも低くなる現象を観察している。これと図 11 の鎖線 b) などの関係が明らかになることにより、スラグ-メタル反応機構の解明がいつそう進展することが期待される。

3.3 分配比

3.3.1 同時脱硫脱りん反応の平衡論的条件

C<sub>S<sup>2-</sup></sub> や C<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> が既知のスラグを用いた場合について脱硫および脱りん反応の同時的進行を可能とする平衡論的条件について考察する<sup>60)</sup>。その場合の前提条件は次のようなものである。

1) 脱りん反応は(16)式、脱硫反応は次式で記述できる。



2) したがって脱りん反応の分配比 L<sub>P</sub> はスラグ-メタル界面の酸素分圧 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の 5/4 乗に、脱硫反応の L<sub>S</sub> は (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の -1/2 乗に比例し、おのおの(6)および(5)式で表現できる。

3) (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) は原則として(62)式で与えられる。これらの前提のもとに分配比 L<sub>P</sub> および L<sub>S</sub> と (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の関係を求めると図 13b) が得られる<sup>60)</sup>。

図において、たとえば LD スラグ (C/S=4) を用いて溶鋼の脱りん脱硫を行う場合 (1650°C), log L<sub>P</sub>, log L<sub>S</sub> と log (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の関係は表 3 の数値と(5), (6)式

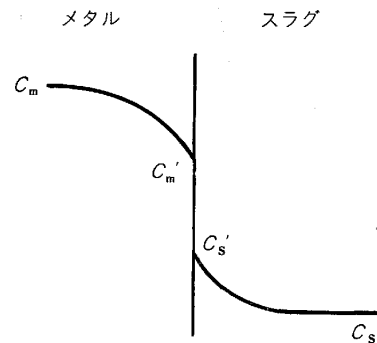


図 14 スラグ-メタル界面の二重境膜モデル

より③および③'の直線で表される。スラグ中の FeO 濃度が 10~30% に対応する a<sub>FeO</sub> が 0.2~0.6 の場合、相当する log P<sub>O<sub>2</sub></sub> は図 a) の領域 II で、その時実現され得る分配比の範囲が直線 ③, ③' 上で で示されている。これによれば、脱りんは十分に進行し得るが、脱硫は期待できないことになる。

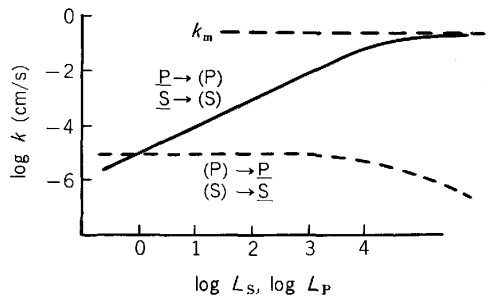
一方、たとえば、CaO-CaCl<sub>2</sub> フラックスを用いた場合は、図中に矢印の点線で示したごとく、図 a) の領域 III と図 b) の④および④' の上の黒ぬりの範囲で示され、L<sub>P</sub>, L<sub>S</sub>、ともに高い値の得られる可能性がある。すなわち、C<sub>S<sup>2-</sup></sub>、C<sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> のともに高いスラグを用いれば、同時に脱りん脱硫反応を進めることは平衡論的に容易である。

他方、現実の炉内を考えると、炉内全域にわたって、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) が一様である場合は少なく、反応条件に応じて炉内には (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の分布がある。したがって、この (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の分布を利用して、たとえば ②, ②' の系で言えば、②-P の領域で脱りん反応を②'-S の領域で脱硫反応を進行させることができれば、同一処理時に脱りん脱硫を同時に進行させることが可能であろう。

これは反応装置の機能分化を意味し、(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) の異なる ②-P, ②'-S の領域を独立に制御し得る反応装置の設計により、キャパシティの極端に大きくはないスラグによつても平衡論的には十分な精錬効果が期待できることを示している。

3.3.2 総括反応速度に対する効果

i) 総括物質移動係数; スラグ-メタル反応の総括的な速度過程を図 14 のような二重境膜モデルで表現すると、その総括速度は次式で表される。



実線は脱りん，脱硫方向の速度係数  
点線は復りん，復硫方向の速度係数

図15 総括物質移動係数に及ぼす分配比の影響

表4 各種スラグの粘性値例

温度 (°C)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粘度 μ (poise)	文献
1500	40	40	20			9.2	(61)
1500	50	10	40			5.0	(61)
1500	50	50				4.0	(61)
1500	44		36	20		1.5	(62)
1500	50	30		20		0.5	(62)
1500	30				70	0.22	(61)
1500	23	10			67	0.25	(61)
1450	20	20		60		0.4	(62)
1450	36	10		54(CaCl <sub>2</sub> )		<0.1	(63)
1400	40	20			40(FeO)	4.0	(61)
1400	23	10			67	0.30	(61)

$$d[\%i]/dt = kA/V_m \cdot ([\%i] - (\%i)/L(\%)) \dots (66)$$

ここに、 $L(\%) = (\%i)/[\%i]$  は % 表示による分配比である ( $i = P$  の場合、 $(\%i)$  は  $PO_4$  として算出している)。  $V_m$  は溶鋼の体積、 $A$  はスラグ-メタル界面積である。  $k$  は総括物質移動係数で、図 14 のモデルの場合、次式で表される。

$$k = 1/(1/k_f + 1/k_m + 1/k_s L) \dots (67)$$

ここに  $k_f$  は化学反応速度係数、 $k_m$ 、 $k_s$  はおのおののメタル、スラグ相における物質移動係数、 $L$  はモル濃度で表現した分配比 ( $L = \rho_s/\rho_m \cdot M_1^{(m)}/M_1^{(s)} \cdot L_1(\%)$ ) である。

分配比に対して、(5)、(6) 式の一般的表現

$$L_1 = C_1 \cdot f_1 \cdot (P_{O_2})^n \dots (68)$$

を用いると、 $k_f \gg k_m$ 、 $k_s$  とみなせる条件では、

$$d[\%i]/dt = kA/V_m \cdot ([\%i] - (\%i)/C_1 f_1 (P_{O_2})^n) \dots (69)$$

$$k = 1/(1/k_f + 1/k_m + 1/k_s C_1 f_1 (P_{O_2})^n) \dots (70)$$

(70) 式は、スラグ-メタル反応系の総括物質移動係数はスラグ、メタル両相の物性に直接依存する  $k_m$  や  $k_s$  ばかりでなく、分配比 (刻々の駆動力に対応する) 自身によつても影響されることを示している。とくに、 $k_m \gg k_s \cdot L$  であるために、

$$k \sim k_s \cdot L = k_s \cdot C_1 \cdot f_1 (P_{O_2})^n \dots (71)$$

とみなせる条件 (反応速度が比較的小さい条件) では、総括物質移動係数が分配比の影響をまともに受けて、スラグの物性とは直接関係のない界面の酸素分圧に大きく依存することになる (たとえば、脱りん速度が  $(\%FeO)$  に直接依存する場合)。

図 15 に、総括物質移動係数  $k$  と分配比および  $(P_{O_2})$

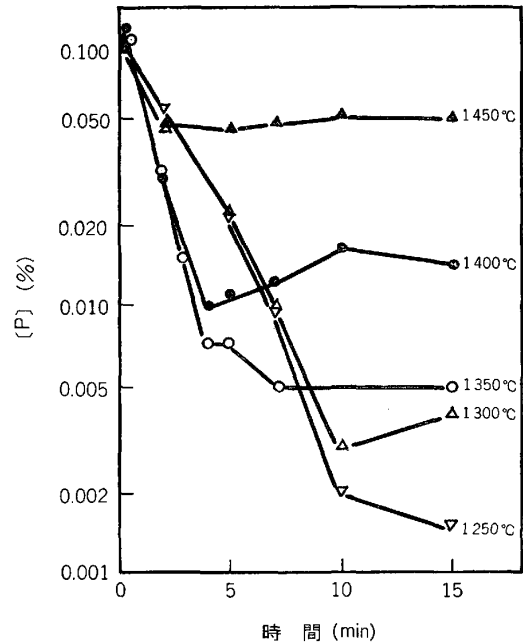


図16 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> による脱りん速度に対する温度の影響 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>30kg/t・溶銑, Si=0.15%)

の関係を模式的に示した。分配比増大につれ、 $k_s \cdot L$  が相対的に大きくなって混合律速領域に入り、分配比が十分に大きくなる条件を選べば、総括物質移動係数は  $k_m$  で飽和し、溶銑側の物質移動が全過程を律速することになる<sup>32)</sup>。

ii) 総括物質移動係数に対する粘性の効果; 物質移動係数は定常状態における境膜モデルでは、

$$k = D/\delta \dots (72)$$

で表現される。ここに、 $D$  は拡散係数、 $\delta$  は境膜厚さであり、粘性係数の関数になる。

さらに、回転円板などの固体からの液体中への物質移動では、次式のような関係が成立する。

$$Sh = \alpha \cdot Sc^a \cdot Re^b \dots (73)$$

ここに、 $Sh = kl/D$  (シャ-ウッド数)、 $Sc = \mu/\rho D$  (シュミット数)、 $Re = lu/D$  (レイノルズ数)、 $\mu$ : 粘性係数であり、(73) 式中で、 $a = 1/3$ 、 $b = 1/2$  となる場合が多い。この時は、

$$k \propto D^{2/3} \cdot \mu^{1/6} \dots (74)$$

このように、物質移動係数は  $D^a$  に比例、 $\mu^b$  に反比例し、 $a$ 、 $b$  は流体力学的条件により変わるが、一方、 $D$ 、 $\mu$  は液体の構造を直接反映する。とくにスラグの  $\mu$  は、表 4 にみられるように、組成により大幅に異なる。SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高い系では粘性は高く、CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> の多い系では低い。とくに、後者の場合は、メタル相に匹敵する程低い粘性を有する。温度の効果は、 $\mu = \mu_0 \exp(E_\mu/RT)$  で表現されるように大きいので一般に融点を下げる添加物は粘性低下に有効である。

図 16 は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> による溶銑の脱りん速度に対する温度の影響を示している<sup>64)</sup>。温度上昇は  $C_{PO_4^{3-}}$  に大

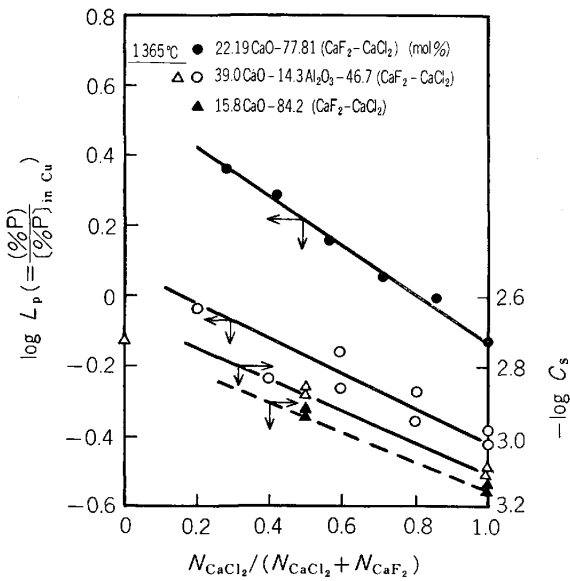


図17  $L_P$  および  $C_{S^{2-}}$  におよぼす  $CaF_2$  と  $CaCl_2$  の混合比の影響

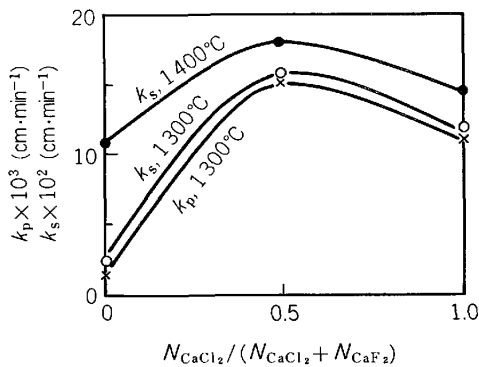


図18 脱硫および脱りんの速度係数におよぼす  $CaF_2$  と  $CaCl_2$  の混合比の影響

大きく影響し、(70)式により  $k$  を下げるが、他方、粘性も大幅に低下して  $k_s$ ,  $k_m$  の増大をもたらす。図では、初期の脱りん速度は温度の高い方が大きくなっており、 $k_s$ ,  $k_m$  の増大効果が  $C_{PO_4^{3-}}$  への減少効果を上回っていることを示している。

また、図17は、 $CaO$  に対して  $CaF_2$  または  $CaCl_2$  を添加した時の分配比  $L_P$  (溶融銅に対する) とサルファイド・キャパシティ増大効果を比較している<sup>25b)</sup>。脱硫、脱りんのいずれの場合も、 $CaF_2$  の方が優位であることを示している。それにもかかわらず、 $CaF_2$  のある量を  $CaCl_2$  に置換した方が、総括反応速度は高くなることを図18は示している。 $CaCl_2$  の添加は、融点を大幅に下げ、粘性の低下効果は  $CaF_2$  の場合よりはるかに大きく、物性面での優位性が発揮された例と言える。

iii) 総合的效果の検討; 現実の反応系では、攪拌などの流体力学的要因が反応の促進に大きく寄与している。そのような系で、分配比や物質移動係数などの物理化学的要因がどのように影響するかを、単純なモデルを

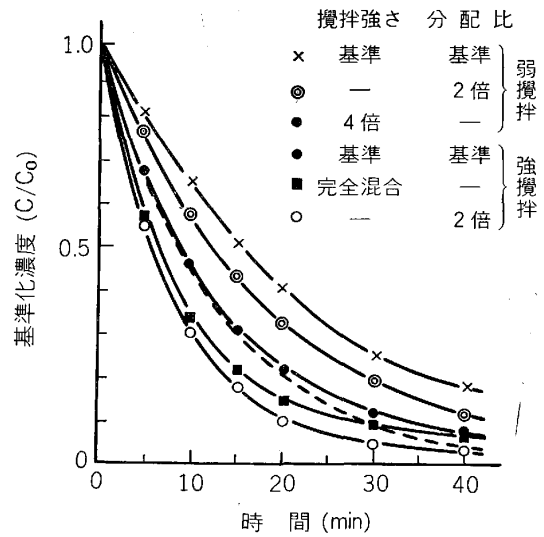


図19 総括反応速度に及ぼす攪拌条件と分配比の関係の一例

用いて検討した。その結果を図19に示した<sup>50)</sup>。

攪拌の弱い状態 (x) では、攪拌を強化する方 (→●) が分配比を2倍にする (→○) よりも反応促進効果の大きいことが分かる。一方、攪拌の強い状態 (●) では、更に攪拌を強化 (完全混合) する (→■) よりも、分配比を2倍 (→○) にする方が促進効果は大きい。

また、図中、点線は、基準条件 (●) に対して、スラグを2倍量用いた場合で、それによる反応界面積の増加が無ければ、初期速度には影響せず、到達反応率のみが向上することを示している。

このように、反応条件と目的に応じて、変更すべき操業因子の優先度と選択範囲が変わり、とくに攪拌が強いほど、総括反応速度に対する分配比の効果が顕著になるので、スラグの選択や  $FeO$  濃度など分配比への影響度の大きな因子の制御が重要な意味をもってくる。

#### 4. おわりに

溶銑処理の流れを追い、その底にある物理化学的概念の発展を追求することで、現状の把握と将来の課題の抽出を意図したが、筆者の力不足で、極めて一面的な流れの記述に止まった。しかし、確実に言えることの一つは、溶銑処理に関する基本戦略は、スラグ-メタル反応に関しては十分に確立されているということであろう。

今後は、①たとえば本稿ではほとんど触れることができなかったが、溶銑処理プロセスでは最大の関心事の一つである  $Na_2CO_3$  などを含む特殊な系に関する状態図や熱力学データの蓄積、充実、②粘性などの物性データの蓄積を行い、③目的に応じた組成を設計し得るような予測式を得るためのデータ・バンク機能の強化と理論的研究を進展させること、更に、④耐火物との反応など、溶銑処理プロセスのハードの面での制約要因に対して、物理化学的研究手法を進展させることが重要であろう。

## 文 献

- 1) L. BECK, 中沢護人訳: 鉄の歴史(1968~) [たたら書房]
- 2) I. Lowthian BELL: Principles of the Manufacture of Iron and Steel (1884) [George Poutledge & Sons, London]
- 3) H. SCHENCK: Physikalische Chemie der Eisenhuttenprozesse. Bd. 2, (1932) [Verlag Julius Springer, Berlin]
- 4) T. TURNER: The Metallurgy of Iron, 4th ed. (1915) p. 47 [Charles Griffin & Co., London]
- 5) 文献 1). IV. No. 2, p. 179
- 6) 「わが国における酸素製鋼法の歴史」鉄鋼科学・技術史委員会, 製鋼ワーキンググループ, (1981) p. 350 [日本鉄鋼協会]
- 7) 文献 1). IV. No. 1, p. 250
- 8) 文献 2). p. 360, p. 395
- 9) 大石源治: 金属の研究, 3 (1926), p. 377
- 10) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p. 111
- 11) N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 167 (1946), p. 134
- 12) G. N. LEWIS and M. RANDALL: Thermodynamics, 1923, [McGraw-Hill Co.]
- 13) J. CHIPMAN: Trans. ASM, 22 (1934), p. 385
- 14) 的場幸雄: 鉄と鋼, 20 (1934), p. 837
- 15) 佐野幸吉: 金属の研究, 13 (1936), p. B39
- 16) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys (1952), [Addison-Wesley]
- 17) 萬谷志郎: 第42回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1976. 11), p. 69
- 18) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1974) p. 292 [Acad. Press]
- 19) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond (1938); 小泉正夫訳: 化学結合論 (1942) [共立出版]
- 20) P. HERASYMENKO: Trans. Faraday Soc., 34 (1938), p. 1246
- 21) H. LUX: Z. Elektrochem., 45 (1939), p. 303
- 22) A. DIEZEL: Z. Elektrochem., 48 (1942), p. 9
- 23) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., A 223 (1954), p. 40
- 24) 鉄鋼便覧(日本鉄鋼協会編)基礎編 (1981), p. 61
- 25) a) 的場幸三: 東北大学工学修士論文 (1978);  
b) 橋本雅弘: 東北大学工学修士論文 (1983);  
c) 橋本雅弘, 井上博文, 大谷正康, 寺島清隆: 鉄と鋼, 68 (1982), S. 959
- 26) R. INOUE and H. SUITO: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 514
- 27) C. WAGNER: Metall. Trans., 6 B (1975), p. 405
- 28) 伊藤公久: 東京大学工学博士論文 (1983)
- 29) 川合保治, 土居定雄, 森 克巳: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 391
- 30) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 31) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1982), p. 2645
- 32) 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, 64 (1978) p. 1133
- 33) T. B. KING and S. RAMACHANDRAN: The Physical Chemistry of Steelmaking, MIT Symposium (1958), p. 125 [Wiley]
- 34) K. KOCH, G. TROMEL, and G. HEINZ: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), S. 83
- 35) E. T. TURKDOGAN, G. T. KOR, and R. J. FRUEHAN: Ironmaking and Steelmaking, 6 (1980), p. 268
- 36) M. TOKUDA and M. OHTANI: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proc. Internat. Symp. Met. Chem. (1971), Sheffield
- 37) 徳田昌則: 金属学会会報, 15 (1976), p. 6
- 38) H. INOUE, Y. SHIGENO, M. TOKUDA, and M. OHTANI: SCANINJECT II. (1980), No. 19
- 39) 横川敏雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 26
- 40) 内藤圭爾, 野村真三: 電気化学, 35 (1967), p. 319; 増子 昇: 同, p. 508; 後藤和弘, 松下幸雄: 同, p. 514
- 41) R. DIDTSCHENKO and E. G. ROCHOW: J. Am. Chem. Soc., 76 (1954), p. 3291
- 42) M. TOKUDA and OHTANI: Proc. Int. Conf. Sci. Tech. Iron Steel, Suppl. Trans. ISIJ. vol. II (1971), p. 575
- 43) 森 一美: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466
- 44) G. H. FRISCHAT and G. TOMANDL: Glastechn. Ber., 42 (1969), p. 182
- 45) C. H. P. LUPIS, L. PARGAMIN, and P. A. FLIN: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2093
- 46) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 480
- 47) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Non-Cryst. Solids, 21 (1976), p. 373
- 48) D. R. GASKELL: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 997
- 49) S. SUMITA, Y. MATSUMOTO, K. MORINAGA, and T. YANAGASE: Trans. JIM., 23 (1982), p. 360
- 50) 大谷正康, 徳田昌則, 井上博文: 学振 19 委-No. 10378 (昭和 56 年 10 月)
- 51) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎 務, 江見俊彦, 大久保雅一, 大谷尚史: 鉄と鋼, 68 (1982), p. S 1026
- 52) 石黒守幸, 宮下芳雄, 根本秀太郎: 鉄と鋼, 57 (1971), S 267
- 53) N. TSUCHIYA, M. TOKUDA, and M. OHTANI: Metall. Trans., 7 B (1976), p. 315
- 54) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals (1953) [McGraw-Hill Co.]
- 55) 山田健三, 岩崎克博, 中村博巳, 山瀬 治, 栗山伸二, 小倉英彦: 鉄と鋼, 68 (1982), S 955
- 56) 中島義夫, 向坂 登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 954
- 57) V. S. SHANTARIN, O. A. ESIN, and V. N. BORONENKOV: IZV. AN SSSR, Met., (1968) 5, p. 18
- 58) G. A. TOPORISICHEV, A. S. CHYRKIN, V. N. BORONENKOV, and O. A. ESIN: IZV. AN SSSR, Met., (1969) 4, p. 3
- 59) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 17
- 60) M. TOKUDA: Reprints of Germany-Japan Seminar (1982) p. 83 [Ver. Deut. Eisenh.]
- 61) 溶鉄, 溶滓の物性値便覧 (1971) [日本鉄鋼協会]
- 62) Schlackenatlas (1981) [Verlag Stahleisen M.B.H.]
- 63) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 210
- 64) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1896