

# 溶融 Fe-O-S 合金の表面張力

論文

荻野 和巳\*・野城 清\*<sup>2</sup>・細井 千秋\*<sup>3</sup>

## Surface Tension of Molten Fe-O-S Alloy

Kazumi OGINO, Kiyoshi NOGI, and Chiaki HOSOI

### Synopsis :

The effect of coexistence of a plural surface active elements, oxygen and sulphur, on the surface tension of molten iron has been studied. Measurements of the surface tension of molten iron have been carried out with the sessile drop method at 1 600°C.

The surface tension of molten Fe-O-S alloy is represented by the following equation.

$$\gamma = 1\,910 - 825 \log(1 + 210 \text{wt}\% \text{O}) - 540 \log(1 + 185 \text{wt}\% \text{S}) \text{ (dye/cm)} \quad (0 \leq \text{wt}\% \text{O} / 0.0160 + \text{wt}\% \text{S} / 0.0300 \leq 1)$$

The validity of the equation has been confirmed by an application of this equation to data of other investigators.

The average occupied area in the coexistence of oxygen and sulphur is smaller than that in the individual existence of oxygen or sulphur in molten iron. This fact implies that oxygen and sulphur are more closely packed when they coexist.

### 1. 緒 言

溶鉄の表面張力に対する O, S, Se, Te などの表面活性元素の影響については、これら元素が溶鉄中に単独に存在する場合は、その測定値にはかなりの相違はあるものの多くの研究者によつて報告されている<sup>1)~8)</sup>。

実際の製鉄プロセスではこれら元素、特に O, S, が共存しており、多くの製鉄反応が溶鉄の表面あるいは溶鉄-スラグ界面を介して進行するため、これら複数の表面活性元素が共存する際の溶鉄の表面性質に関する情報は非常に重要なものである。

しかし複数の表面活性元素が共存する場合の溶鉄の表面張力についての報告はわずかに POPEL ら<sup>9)</sup> による溶融 Fe-O-S 系があるに過ぎない。また溶鉄以外の金属融体についてはいまだ報告されていない。

著者らはすでに溶鉄中に O, S, Se, Te が単独に存在する際の溶鉄の表面張力について報告してきた<sup>5)10)~13)</sup>。本研究においては溶鉄の表面張力をいちじるしく減少させる O と S に注目し、静滴法によつて溶融 Fe-O、溶融 Fe-S 系の表面張力をさらに精度よく測定するとともに、溶鉄中にこれら元素が共存する際の表面張力を測定し、検討を行つた。

### 2. 実 験

本研究で用いた炉は以前に報告したものと同一のものである。測定は静滴法によつて行い、雰囲気は所定の O, S のポテンシャルを与えるため Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S 混合ガスとし、測定温度は 1 600°C で行つた。支持台は高純度焼結アルミナ板 (25 mmφ×5 mm t) の表面を入念に研磨したものをを用いた。

いずれの測定においても表面張力は溶鉄滴の滴下直後から減少し、いずれの場合にも 30~40 min 後には一定の値をしめした。したがつて溶融 Fe-O-S 合金の表面張力の値としては溶鉄滴が気相と平衡したと考えられる溶鉄試料を滴下後 60~90 min 経過後の値を採用した。

### 3. 結果および考察

静滴法は液体の表面張力の測定法のみでなく密度の測定法としても確立されたものであるにもかかわらず、静滴法による従来の溶融 Fe-O、Fe-S 合金の表面張力に関する報告の多くは他の測定者による密度の値を採用しており、問題を含んでいる。本研究における密度の値としては溶鉄滴の体積と凝固後の試料重量とから求めた 7.17 g/cm<sup>3</sup> を採用した。

#### 3.1 溶鉄の表面張力におよぼす S の影響

Fig. 1 に溶鉄の表面張力におよぼす S の影響を著者

昭和 57 年 11 月 11 日受付 (Received Nov. 11, 1982)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*<sup>2</sup> 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 562)

\*<sup>3</sup> 大阪大学工学部 (現: 光洋精工(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Koyo Seiko Co., Ltd.)

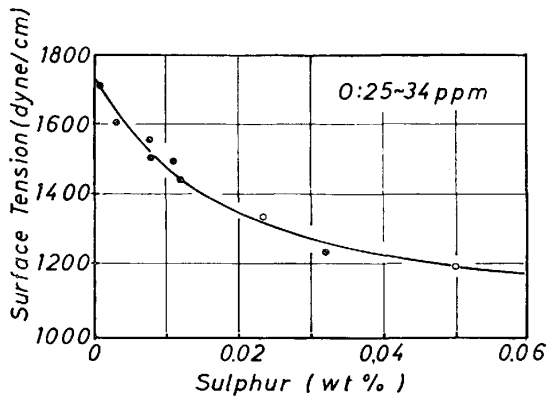


Fig. 1. Effect of sulphur on the surface tension of molten iron at 1600°C.

らの一部が以前に報告した結果<sup>11)</sup>とともにしめす。今回の測定値は Table 1 にしめた結果のうちO量が 25~34 ppm のものを採用し●印でしめしている。この程度のO量の相違が溶鉄の表面張力に与える影響は最大でも 40 dyn/cm 程度であり、本研究における誤差(±30 dyn/cm) にほぼ対応している。

本研究で得られた結果は以前に報告されている結果<sup>11)</sup>と類似の傾向をしめし、溶鉄中の S は表面活性元素として作用する。本研究で得られた結果をもとに Gibbs の吸着式 (1) から S の表面過剰量を求め Fig. 3 にしめす。

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\Gamma$  : 表面過剰量 (mol/cm<sup>2</sup>),  $\gamma$  : 表面張力 (dyn/cm),  $a$  : 表面活性成分の活量,  $R$  : 気体定数 (8.2056 × 10<sup>7</sup> erg/K·mol),  $T$  : 絶対温度 (K)

本研究で得られた S の飽和吸着量, 14.9 × 10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup>, から溶鉄表面における S の占有面積は 11.2 Å<sup>2</sup> と計算される。この値は従来の報告値, 12.8 Å<sup>2</sup> <sup>3)</sup>, 14.4 Å<sup>2</sup> <sup>1)</sup>, 15.6 Å<sup>2</sup> <sup>7)</sup>, よりも小さいが FeS の稠密面における S の占有面積が 11.8~12.2 Å<sup>2</sup> <sup>14)</sup>, S がイオンで存在するとした時の占有面積が 10.6 Å<sup>2</sup> であることを考えると、本研究結果は妥当な値であると考えられる。

3.2 溶鉄の表面張力におよぼす O の影響

Fig. 2 に溶鉄の表面張力におよぼす O の影響を著者の一部が以前に報告した結果<sup>5)</sup>とともにしめす。今回の測定値は●印でしめしている。溶融 Fe-O 系の表面張力は多くの研究者によつて報告されているが、F. A. HALDEN ら<sup>1)</sup>, P. KOZAKEVITCH ら<sup>3)</sup>の結果は多くの文献で引用されており、その信頼性も評価されているようである。本研究の結果は彼らの報告<sup>1)3)</sup>よりも O の影響が大きく、特に O 濃度の高い領域での相違がいちじるしい。このような相違がみられる原因としては主として次

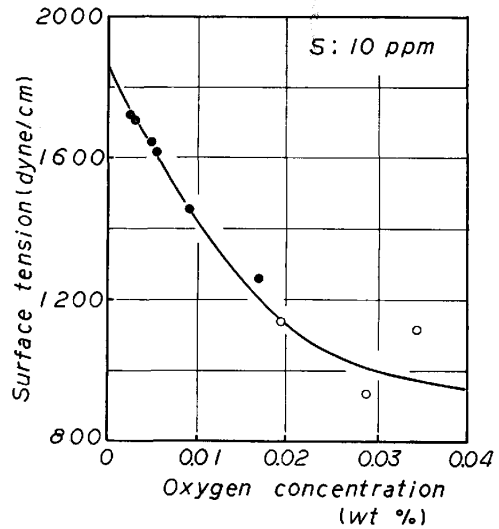


Fig. 2. Effect of oxygen on the surface tension of molten iron at 1600°C.

の 2 点が考えられる。彼らの測定では、

1) 雰囲気中の O ポテンシャルと溶鉄中の O 量との間の平衡が達成されていない。

2) 溶鉄試料の凝固過程において O の離脱が生じ、凝固試料の O 分析値が溶鉄中の O 量に対応しない。

F. A. HALDEN ら<sup>1)</sup>は浄化した不活性雰囲気中でしかも 0.5 atm の減圧下で測定を行なつたために溶鉄内部から表面に吸着した O が脱離していく過程で表面張力を求めた可能性が考えられる。この場合には表面張力の値は平衡状態におけるよりも高くなる<sup>15)</sup>。また KOZAKEVITCH ら<sup>3)</sup>は不活性雰囲気中、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 雰囲気中のいずれにおいても表面張力に相違がみられないとしているが、彼らのデータをみる限りにおいては H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 雰囲気中での値の方が不活性ガス雰囲気中での値よりも低い傾向がある。さらに F. A. HALDEN ら<sup>1)</sup>の報告における溶鉄中の O 量は測定前に分析されたものであることも表面張力を本来の値よりも高く算出させる原因となると考えられる。本研究においてはこれらに起因する誤差を可能な限り除くために測定は H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 雰囲気中で行い、測定終了後の炉の降温も迅速に行つた。

Fig. 3 に (1) 式によつて求めた O の表面過剰量をしめす。O の溶鉄表面における飽和吸着量, 23.0 × 10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup>, から溶鉄表面における O の占有面積は 7.2 Å<sup>2</sup> となる。この値は以前に報告されている値, 7.1 Å<sup>2</sup> <sup>8)</sup>, 7.6 Å<sup>2</sup> <sup>1)</sup>, と良い一致をしめしている。また FeO の稠密面における O の占有面積は 8.4 Å<sup>2</sup> <sup>14)</sup>, O がイオンで存在するとした時の占有面積は 6.8 Å<sup>2</sup> であり、本研究の結果はこれらのほぼ中間にあり、本研究結果からのみでは溶鉄表面における O の存在形態については判断でき

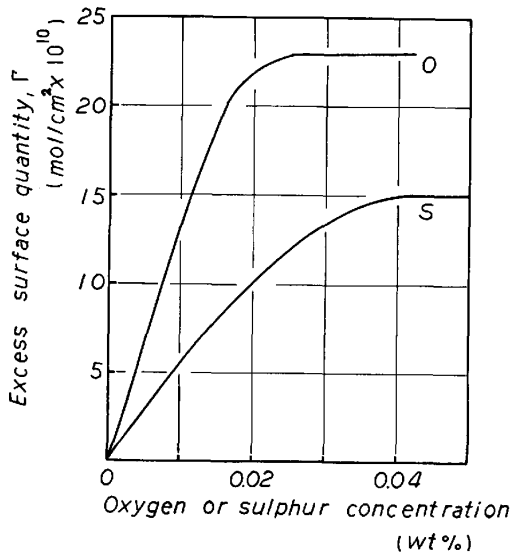


Fig. 3. Excess surface quantity of oxygen and sulphur at 1600°C.

ない。

### 3-3 OとSが共存する際の溶鉄の表面張力

溶鉄中にOとSが共存する際の表面張力の値を Table 1 にしめす。

表面活性な溶質の吸着による溶鉄の表面張力の低下は (2) 式で表される<sup>16)</sup>。

$$\gamma^p - \gamma = RT\Gamma_i^\ddagger \log(1 + k_i \cdot a_i) \quad (\text{dyn/cm}) \dots\dots (2)$$

ここで  $\gamma^p$ : 溶融純鉄の表面張力 (dyn/cm),  $\gamma$ : 表面活性成分 i を含む溶鉄の表面張力 (dyn/cm),  $\Gamma_i^\ddagger$ : i の溶鉄表面における飽和吸着量 (mol/cm<sup>2</sup>),  $k_i$ : i の吸着係数,  $a_i$ : 溶鉄中の成分 i の活量

(2) 式は Szyszkowski の式として表面活性物質の希薄水溶液の表面張力をよく記述することが知られており、近年多くの研究者<sup>17)</sup>によつて溶融鉄合金系にも適用され、その表面張力をよく表すことがあきらかにされている。OおよびSの飽和吸着量は Fig. 3 からそれぞれ  $23.0 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>,  $14.9 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> である。 $a_i = \text{wt}\%i$  とし、Fig. 1 および Fig. 2 の結果から(2)式における  $\gamma^p, k_i$  の値を求めると溶融 Fe-O 系については (3) 式、溶融 Fe-S 系については (4) 式で表される。

$$\gamma = 1870 - 825 \log(1 + 210 \text{ wt}\%O) \quad (\text{dyn/cm}) \dots\dots (3)$$

$$\gamma = 1760 - 540 \log(1 + 185 \text{ wt}\%S) \quad (\text{dyn/cm}) \dots\dots (4)$$

(3), (4)式からあきらかなように溶融 Fe-O 系から求められた溶融純鉄の表面張力の値と溶融 Fe-S 系から求められた溶融純鉄の表面張力の値とは一致してい

ない。これは (3) 式でしめされる Fe-O 合金中にはいづれのO濃度の試料中にも 0.001 wt% のSが不純物として含まれ、(4) 式でしめされる Fe-S 合金中には 0.0025~0.0034 wt% のOが不純物として含まれていたことによる。

(2) 式は単一の表面活性成分 i を含む場合の表面張力を表す式であり、複数の表面活性成分 i, j を含む溶液の表面張力を満足に表す式は現在のところ与えられていないようである。

今、二種類の表面活性成分 i, j を含む場合の溶液の表面張力は (5) 式で表されると仮定する。

$$\gamma = \gamma^p - RT\Gamma_i^\ddagger \log(1 + k_i \cdot a_i) - RT\Gamma_j^\ddagger \log(1 + k_j \cdot a_j) \quad (\text{dyn/cm}) \dots\dots (5)$$

溶融 Fe-O-S 系の  $\gamma^p$  の値は Fe-O 合金中に含まれる S (0.001 wt%), Fe-S 合金中に含まれる O (0.0025~0.0034 wt%) の溶融純鉄の表面張力への寄与を (5) 式によつてそれぞれ 40 dyn/cm, 150~190 dyn/cm と見積ると S を含まない Fe-O 合金から求めた溶融純鉄の表面張力は (3) の  $\gamma^p$  に 40 dyn/cm を加算した 1910 dyn/cm, O を含まない Fe-S 合金から求めた溶融純鉄の表面張力は (4) 式の  $\gamma^p$  に 150~190 dyn/cm を加算した 1910~1950 dyn/cm となる。したがつて本研究では O, S を含まない溶融純鉄の表面張力として 1910 dyn/cm を採用した。さらに  $\Gamma_i^\ddagger, \Gamma_j^\ddagger, k_i, k_j$  の値として (3), (4) 式の値を用いると溶融 Fe-O-S 系の表面張力は (6) 式で表すことができる。

$$\gamma = 1910 - 825 \log(1 + 210 \text{ wt}\%O) - 540 \log(1 + 185 \text{ wt}\%S) \quad (\text{dyn/cm}) \dots\dots (6)$$

(6)式の適用範囲は次のように考えることができる。表面層がたとえばOで飽和しているとすると、Sが添加されたとしても表面層における吸着座はすべてOによつて占められているためSは表面に吸着することはできない。Sが表面に吸着するためにはそれに対応する量のOがバルク中に戻らなければならない。したがつて(6)式は表面がOとSの両方で飽和するまでの濃度で成立する。すなわち  $0 \leq (\text{Oの吸着率}) + (\text{Sの吸着率}) \leq 1$  (但し吸着率=吸着量/飽和吸着量) が (6) 式の適用範囲と考えられる。Fig. 3 からあきらかなように O, S のバルク濃度がそれぞれ 0.0250 wt%, 0.0400 wt% で飽和吸着に到達する。一方、バルク濃度と吸着量とがほぼ直線関係を満足するのは O, S の濃度がそれぞれ 0.0160wt%, 0.0300 wt% までである。したがつて溶鉄中の O, S 濃度の関数として (6) 式の適用範囲を考えると  $0 \leq \text{wt}\%O / 0.0160 + \text{wt}\%S / 0.0300 \leq 1$  とするのが妥当であろう。

(6) 式を用いて各々の O, S 濃度に対応する表面張

力を計算した結果を Table 1, Fig. 4 にしめす. 本研究における表面張力の測定誤差が  $\pm 30$  dyn/cm であることを考えると (6) 式による計算値は測定値と良い一致をしめしていることは Table 1, Fig. 4 からあきらかである.

熔融純鉄の表面張力については現在までに多くの研究者によつて報告されている<sup>1)2)7)18)~25)</sup>が, 研究者による差異は大きい. Table 2 に現在までに報告されている溶

Table 1. The surface tension of molten Fe-O-S alloy.

Concentration (wt%)		Surface tension (dyn/cm)	
oxygen	sulphur	experimental	calculation
0.0025	0.001	1720	1719
0.0035	0.001	1700	1673
0.0050	0.001	1640	1613
0.0034	0.003	1610	1613
0.0056	0.001	1610	1592
0.0022	0.008	1560	1561
0.0030	0.008	1510	1522
0.0025	0.011	1500	1499
0.0053	0.006	1480	1467
0.0092	0.001	1450	1485
0.0027	0.012	1450	1475
0.0100	0.002	1380	1431
0.0085	0.006	1360	1368
0.0058	0.015	1320	1314
0.0169	0.001	1260	1328
0.0034	0.032	1240	1264

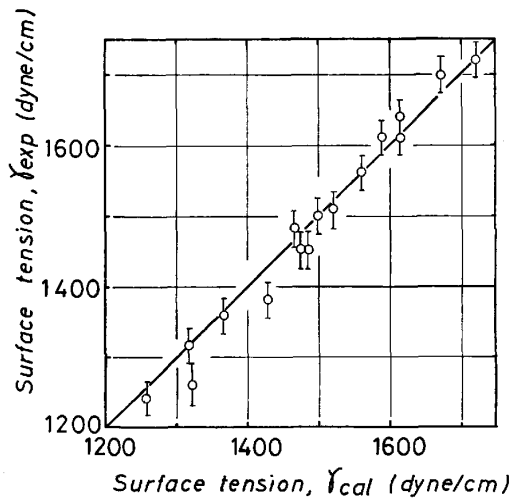


Fig. 4. Comparison of the experimental values with the calculated values of the surface tension of molten Fe-O-S alloy.

Table 2. The surface tension of molten pure iron.

Investigator	Year	Temp. (°C)	Oxygen (wt%)	Sulphur (wt%)	$\gamma$ exp. (dyn/cm)	$\gamma$ cal. (dyn/cm)	Ref.
F. A. HALDEN et al.	1955	1550	0.0006	0.005	1717	1714	1
W. ESCHE et al.	1956	1550	0.007	0.004	1591	1456	2
P. KOZAKEVITCH et al.	1957	1550	0.0008	tr.	1835	1854	18
L. BOGDANDY et al.	1958	1550	0.001	0.005	1670	1688	19
S. I. POPEL et al.	1961	1600	0.0042	0.004	1710	1553	20
B. C. ALLEN	1963	1534	0.00006	tr.	1880	1910	21
V. N. EREMENKO et al.	1963	1550	0.0008	0.002	1830	1781	22
B. F. DYSON	1963	1600	0.001	0.001	1754	1764	7
K. MUKAI et al.	1967	1560	0.0014~0.0024	(0.001)	1680	1724~1778	23
M. E. FRASER et al.	1971	1600	<0.001	<0.001	1813	1801	24
K. MORI et al.	1975	1600	≈0.001	≈0.001	1735	1801	25
Present Work	1979	1600	0.0025	0.001	1720	1719	

融純鉄の表面張力の値のうち, 試料中の O, S 量が与えられているものについて (6) 式を用いて表面張力を算出した結果をしめす. 測定の多くは 1550°C で行われており, (6) 式は 1600°C における表面張力を表す式であるが, 溶鉄の表面張力の温度係数は  $-0.02 \sim -0.50$  dyn/cm°C であるとされており<sup>8)22)26)~29)</sup>, 50°C の温度差は表面張力の値に 1~25 dyn/cm の相異を生ずるのみである. したがつて W. ESCHE ら<sup>2)</sup>, S. I. POPEL<sup>20)</sup>らの結果を除けば, Table 2 の測定値と本研究で求めた計算値とは良い一致をしめしている. W. ESCHE ら, S. I. POPEL らの値と本研究で求めた値との相異の原因としては O, S の分析精度が考えられる.

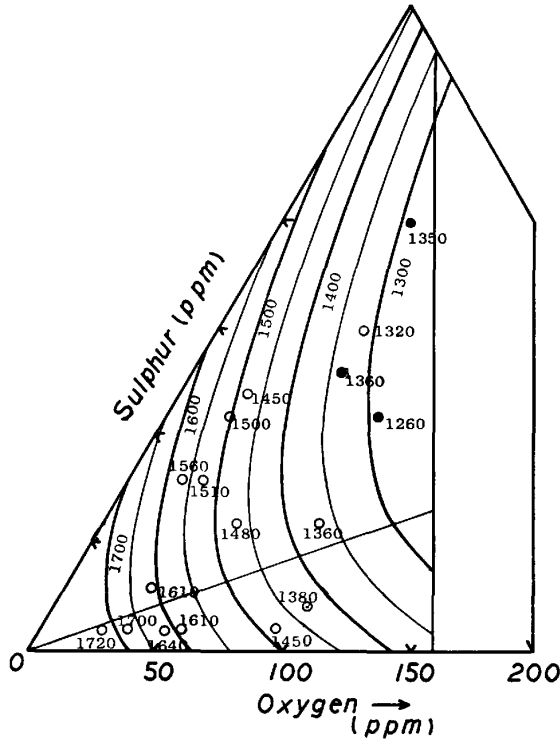
P. KOZAKEVITCH はこれら元素の分析誤差は 20% にも達するとしている<sup>31)</sup>. 今, W. ESCHE らの分析値 (O : 0.007 wt%, S : 0.004 wt%) が 20% 高く評価されているとすると, 1600°C における表面張力の計算値は 1530 dyn/cm (O : 0.0056 wt%, S : 0.0032 wt%) となる. 表面張力の温度係数を考慮すれば, 1550°C における表面張力は 1531~1555 dyn/cm となり測定値 (1591 dyn/cm) とは測定誤差を考慮すれば良い一致をしめしていると考えられる. また S. I. POPEL らの分析は測定前の試料についてなされたものであり, 分析誤差以外に測定時における O, S 量の変化をも考慮しなければならず, ここでは評価できない. このように溶鉄中の O, S 量の正確な値が与えられたならば, 溶鉄の表面張力は (6) 式で表すことが可能である. ただし溶鉄中の O, S 量については (6) 式では wt% を濃度規準として採用しているが他の元素, 特に鉄中に通常含まれる C の S の活量におよぼす影響は大きく, その表面張力も C 量によつて大きく変化する<sup>3)</sup>. したがつてこのような場合には (6) 式は O, S の活量で表さなければならないことは言うまでもない.

熔融 Fe-O-S 系の表面張力については以前に S. I. POPEL ら<sup>20)</sup>によつて報告されている. 彼らは O 濃度 (at%) と S 濃度 (at%) の和が一定の条件では溶鉄の表面

Table 3. The surface tension of molten Fe-O-S alloy.

Oxygen (wt%)	Sulphur (wt%)	Surface Tension (dyn/cm)		
		$\gamma$ exp.	$\gamma$ cal.*	$\gamma$ cal.**
0.0017	0.0020	1 810	1 750	1 727
0.0059	0.0130	1 360	1 340	1 334
0.0050	0.0200	1 350	1 375	1 290
0.0082	0.0110	1 260	1 300	1 290

\*; Calculated by S.I. Popel<sup>9)</sup>  
 \*\*; Calculated by Authors



● Popel et al.<sup>9)</sup> ○ Present work  
 Fig. 5. Iso-surface tension curves of molten Fe-O-S system at 1600°C.

張力は  $O/(O+S)$  の濃度比に対して曲線的に変化し  $O/(O+S)=0.5$ , すなわち  $O/S=1$ , において表面張力の極小値が存在することを見出している。

Table 3 に彼らの結果のうち (6) 式の適用範囲を満足するものについて表面張力を算出した結果をしめす。

(6) 式による結果は彼らの測定結果ともかなり良い一致をしめしていることがわかる。

ところで複数の表面活性元素, A, B, を含む溶液の表面張力を表す式としてマーカム-ベントン式<sup>30)</sup> がよく知られている。この式は多くの水溶液の表面張力の値をかなり良く表すことが知られている。しかしこの式は吸着点の数,  $N^s$ , は A, B のいずれについても同じであるという仮定のもとで成り立っている式であり, 本研究の O, S のように飽和吸着量に大きな相違がある場合には適用は困難である。

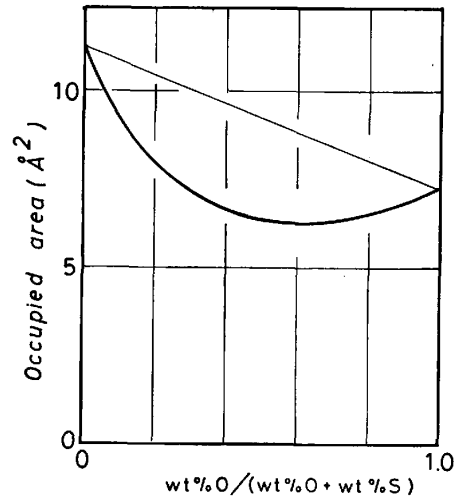


Fig. 6. Relation between occupied area of absorbed oxygen and sulphur and  $O/(O+S)$ .

Fig. 5 に (6) 式を用いて求めた等表面張力曲線と本研究結果および S.I. POPEL<sup>9)</sup> の結果のうち (6) 式の適用範囲を満足するものをまとめてしめす。S.I. POPEL らの結果は ● でしめしている。Fig. 5 において直線は  $wt\%S/wt\%O=1/2$  を表している。Fig. 5 からあきらかなように溶鉄の表面張力は  $wt\%O+wt\%S$  が一定であれば  $wt\%S/wt\%O=1/2$  で極小値をとることがわかる。

(6) 式を適用して  $S/O=const.$  のもとでの占有面積を求めた結果を Fig. 6 にしめす。ただし (6) 式は表面層が O, S で飽和するまで成立する式であるので (6) 式の適用限界における  $d\gamma/dlnC$  から得られる吸着量を飽和吸着量とし占有面積を求めた。したがって実際の飽和吸着量はここで求めた値よりも幾分か大きく, その結果占有面積もここでの値よりも幾分か小さくなると考えられるがその傾向は変わらない。

Fig. 6 からあきらかなように熔融 Fe-O-S 系の占有面積は下に凸な傾向をしめしている。表面層において O と S が占有している割合についてはあきらかではないが表面層において O と S が共存する場合にはそれぞれが単独に存在する場合よりも密に詰まっていることをしめしていると考えられる。

#### 4. 結 言

静滴法によつて 1600°C における熔融 Fe-O-S 合金の表面張力を測定し, 溶鉄中の O, S 濃度と表面張力との関係を求めた。

1) 熔融 Fe-O-S 合金の表面張力は  $\pm 30$  dyn/cm の誤差内で次式で表わすことができる。

$$\gamma = 1910 - 825 \log(1 + 210 \text{ wt}\%O)$$

$$-540 \log(1+185\text{wt}\%S) \text{ (dyn/cm)}$$

(但し  $\text{wt}\%O/0.0160 + \text{wt}\%S/0.0300 \leq 1$ )

2) 溶鉄表面においてOとSが共存する際の占有面積は、これらの元素が単独に存在する際の占有面積よりも小さい値をとる。すなわち、OとSが共存する際にはそれぞれが単独に存在する場合よりもより密に詰まっていると考えられる。

#### 文 献

- 1) F.A. HALDEN and W.D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 2) W. ESCHÉ and O. PETER: Arch. Eisenhüttenwes., 27 (1956), p. 355
- 3) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961), p. 517
- 4) 向井楠宏, 加藤時夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 55
- 5) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1380
- 6) S.I. POPEL and G.F. KONOVALOV: Izv. VUZ. Chern. Metall. (1959), p. 3
- 7) B.F. DYSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1098
- 8) V.T. TAN, R.A. KARASEV, and A.M. SAMARIN: Izv. AN SSSR Otd. (1960), p. 20
- 9) S.I. POPEL, B.V. TSAREVSKII, V.V. PAVLOV, and E.L. FURMAN: Metalli (1975), p. 54
- 10) 荻野和巳, 足立 彰, 野城 清: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1237
- 11) 荻野和巳, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 179
- 12) K. OGINO, A. NISHIWAKI, K. NOGI, and T. KURACHI: Proc. of 4th int. conf. on vacuum metallurgy (1974), p. 47
- 13) K. OGINO, A. NISHIWAKI, and K. NOGI: The 6th Japan-USSR joint symp. on phys. chem. of metallurgical processes (1977), p. 1
- 14) P. KOZAKEVITCH: Surface Phenomena of Metals, ed. by J.B. COTTON (1968), p. 223 [Soc. of Chem. Ind., (London)]
- 15) 荻野和巳, 野城 清, 倉智哲馬: 鉄と鋼に投稿予定
- 16) SZYSKOWSKI: Z. Phys. Chem., 64 (1098), p. 385
- 17) たとえば G.R. BELTON: Metall. Trans., 7B (1976), p. 35
- 18) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: JISI, 186 (1957), p. 167
- 19) L. BOGDANDY, R. SCHMOLKE, and G. WINZER: Arch. Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 231
- 20) B.V. TSAREVSKII and S.I. POPEL: Fiziko-Khimicheskie Osnov Proizvodstva Stali (1961) Moskva, 97
- 21) B.C. ALLEN: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1175
- 22) V.N. EREMENKO, Yu.N. IVASHCHENKO, and B. B. BOGATYRENKO: in The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, ed. by V.N. FREMENKO (1963), p. 37 [Consultants Bureau Enterprises (New York)]
- 23) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 923
- 24) M.E. FRASER, W.K. Lu, A.E. HAMIELEC, and R. MURARKA: Metall. Trans. Soc. AIME, 2 (1971), p. 817
- 25) 森 克巳, 岸本 誠, 下瀬敏憲, 川合保治: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 1301
- 26) G. BECKER, F. HARDERS, and S. KORNFIELD: Arch. Eisenhüttenwes., 20 (1949), p. 363
- 27) B.C. ALLEN and W.D. KINGERY: Trans. Metall. Soc. AIME, 215 (1959), p. 30
- 28) P.P. PUGACHEVITCH and V.L. YASHIKICHEV: in The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, ed. by V.N. EREMENKO (1963), p. 49 [Consultants Bureau Enterprises (New York)]
- 29) A.A. KUPRIYANOV and S.I. FILIPPOV: Izv. VUZ. Chern. Metall., (1968), p. 16
- 30) E.C. MARKHAM and A.F. BENTON: J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), p. 497