

論 文

酸化鉄を含むスラグ融体の泡立ち現象

原 茂太*・生田昌久*²・北村光章*³・荻野和巳*

Foaming of Molten Slags Containing Iron Oxide

Shigeta HARA, Masahisa IKUTA, Mitsuaki KITAMURA, and Kazumi OGINO

Synopsis :

Foaminess and foam life were measured by gas injection into molten slags containing iron oxide. The results obtained in this work are as follows : (1) Foams observed in iron oxide slag melts are essentially unstable, and the foaminess of the slag melts depends on the rate of foaming by gas injection and decay rate of the foams. So the foam height at constant gas flow rate increases with increasing foam life. (2) The foaminess and foam life of the slags increase rapidly by decreasing O/Si ratio of the slags below 3.5. (3) Foam life has a relation to the surface tension of the slags, and the decrease of the surface tension of the slags contributes to the increase of the foam life. (4) Foaminess and foam life with Ar+3% H_2 gas are higher than with Ar gas. It can be explained by lowering the coalescing rate of foams caused by reduction of foam size and existence of metal particle on the foam surface during the injection of the gas containing hydrogen. (5) Addition of P_2O_5 , Na_2O or CaF_2 to the FeO-CaO-SiO₂ slags contributes to increase in the foaminess and foam life. It may be shown that the Maragoni effect is responsible for the increase in foam stability by those additions. While the addition of MgO has no effect on foam stability.

1. 緒 言

スラグの泡立ち現象は古くは平炉操業において、スラグの泡立ちが鋼浴への熱伝達を阻害することから調べられている¹⁾。現在の転炉製鋼プロセスにおいても、スラグの泡立ちは見られ、泡立つたスラグが、ときとしては、炉口より逸出し、鉄歩留りの低下や作業性の悪化の原因となつている。転炉での脱炭プロセスでは泡立つたスラグと溶鉄との反応が重要な役割を演ずると言われている。この観点からもスラグの泡立ち現象は調べられている^{2)~10)}。さらに、最近、溶銑の脱ケイプロセスが注目されており、操業条件によつては激しいスラグの泡立ちが作業を困難にする場合も見られている¹¹⁾。これに対し、スラグの泡立ち現象を積極的に利用して鉍石から金属鉄を還元回収する新プロセスの提案もある¹²⁾。高温冶金プロセスにおけるスラグの泡立ち現象は重要性を増している。

泡立ち現象には多くの因子が関与しているが、COOPER らによれば²⁾ CaO-SiO₂ 系融体はあまり泡立たず、1~2% の P_2O_5 の添加によつて泡の安定性が増すことを見出した。したがって泡の安定には P_2O_5 のスラグ表面への吸着による表面弾性の増加が寄与し、泡を維持する

ためには融体の粘度が高いことが必要であることを示した。SWISHER らは³⁾ CaO-SiO₂ 系融体への Cr_2O_3 の添加による泡立ち性の増加はこの系に見られる二液相分離領域の存在とかかわつており、このことが泡の表面における粘弾性の増加に寄与すると考えた。粘弾性の発生にはマラゴニ効果が主として関与しており、泡の安定性と粘性との間には直接的な関係がないと指摘した。

KOZAKEVITCH は⁴⁾ 製鋼過程で観察される事実と泡立ち現象に関する従来の研究結果に基づいて泡の安定因子として、スラグの高粘度、泡の表面への固体粒子の付着、また、SiO₂、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、TiO₂ などスラグ表面に吸着する物質の存在を考えている。YABOISKII は¹⁾ スラグの泡立ちに取つて重要なスラグの物理化学的性質について考察した。それによると、 SiO_4^{4-} 、 SiO_6^{6-} 、 PO_4^{3-} などの比較的大きなそして表面活性なイオンが気泡面に吸着すると膜厚が薄くなつた場合、それらイオン間に働く反発力が膜の破壊の抵抗力となる、いわゆる「クサビ効果」と「マラゴニ効果」が泡の安定化に寄与すると考えた。したがって融体の表面粘性と表面張力の表面活性成分の活量による変化の大きさが重要であると指摘した。

このように、スラグの泡立ちを大きく支配しているのは泡の表面性質であり、表面活性物質の吸着や固体粒子

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 10 月 20 日受付 (Received Oct. 20, 1982)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学工学部(現: (株)西島製作所) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Torishima Pump Mfg. Co., Ltd.)

*³ 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)

の泡表面への付着などが泡の表面性質に影響し、泡の合体や破壊を妨げて、泡の安定化に寄与することが考えられる。

それではいかなるスラグ成分が泡の表面性質に影響するかを知ることは重要であるが、水溶液系におけるように、泡の表面粘性、表面弾性などの測定による泡立ち現象の解析という手法¹³⁾は高温スラグ系においては適用が困難である。そこで、本研究では、スラグ融体中にガスを送入して、スラグが泡立つ、または泡立たない条件を系統的に調査し、その結果によつて泡立ちに寄与する因子について考察した。

2. 実 験

スラグの泡立ち性はつぎの二つの因子の総合された結果であると考えられる。すなわち、スラグの起泡力と生成された気泡の安定性(寿命)である。そこで本研究ではスラグの泡立ち性の尺度として、一定流量でガスを融体中に吹き込んだ場合の泡立ち層の高さ(Foam heightと呼ぶ)を採用し、泡の安定性の尺度として、スラグを泡立たせた後にガスの送入を止めて泡の上面が標点間(20 mm)を降下するに要する時間の半分(Foam lifeと呼ぶ)を採用した。

2.1 実験装置

実験には黒鉛を発熱体とする高周波誘導炉を用いた。その概略を Fig. 1 に示す。

測温には Pt-Pt13%Rh 熱電対を用い、るつぼ内の温度変化は 1250°C において、るつぼ底部から上方向 100

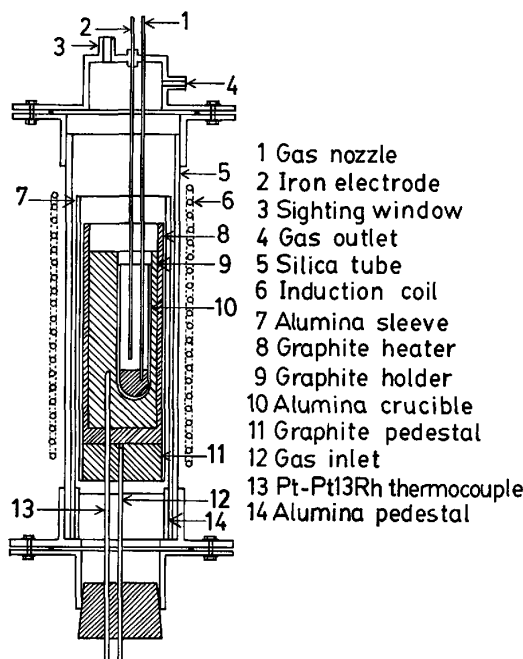


Fig. 1. Experimental furnace

mm まで $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内にあつた。測定はアルゴン気流中で 1250° および 1300°C で行つた。スラグ容器は内径 20 mm ϕ のアルミナ製タンマン管(日本化学陶業製 SSA-H, 長さ 120 mm)である。ガス吹き込み管として 6 mm ϕ のステンレス鋼管を用い、その一端には 0.2 mm ϕ のステンレス細線を一定数だけ束ねて挿入し、一定の圧力で圧縮し、固定した。ガス吹き込み管は一本ごとに標準となる吹き込み管と比較し、一定流量のガスによつて生ずる先端での圧損失を測定し、標準の吹き込み管による圧損失とほぼ等しいもののみを実験に使用した。これによつて非常に良好な実験の再現性を得た。

吹き込みガスとしては主としてアルゴンを使用した。一部の実験では 3% 水素を含むアルゴンをも用いた。

2.2 泡立ち高さの測定

スラグの泡立ち高さはスラグ中に一定流量でガスを送り込んだ場合のガス吹き込み前後の浴面の位置の差として示された。スラグ面の位置は Fig. 2 に示す鉄電極を上下して電氣的に検出した。ガス流量は流量計を用いて測定し、管内圧力も同時に測定して、一気圧に換算して示した。

泡の安定性の評価のためにはガスによつて所定の位置までスラグを泡立たせた後、ガスの流入を止めてその位置より 20 mm 下方まで泡の上面が降下するに要する時

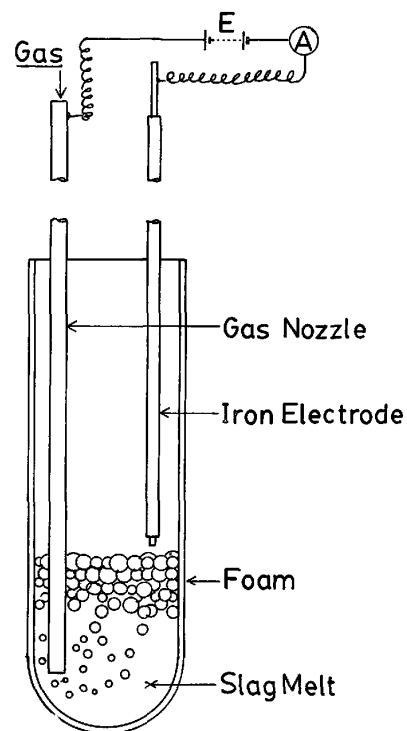


Fig. 2. Apparatus for the measurement of foam height.

間を測定する方法を採用した。この場合も、泡の上面の位置は鉄電極を用いて決定した。

2.3 スラグ

本実験に用いたスラグ組成を Table 1 に示す。酸化鉄を含むスラグは化学試薬を原料として配合し、鉄るつぼで溶製した。P₂O₅, Cr₂O₃ を少量含むスラグは、基本となる FeO-SiO₂-CaO 系スラグに対し、リン酸カルシウムおよび酸化クロムを添加し、鉄るつぼを用いて再溶解して作製した。比較のために用いた Na₂O-SiO₂ スラグは同じく化学試薬を原料としてアルミナるつぼで溶製した。

スラグは浴の深さが 30 mm になるように融体の密度を考慮して、実験ごとに秤量し、使用した。

3. 結果ならびに考察

3.1 FeO-SiO₂-CaO 系融体の泡立ち

FeO-SiO₂-CaO 系スラグ融体にアルゴンガスを吹き込んだ場合のガス流量と泡立ち高さの関係を Fig. 3 に示す。泡立ち高さはガス流量とスラグ組成に依存する。

Table 1. Slag composition.

No.	FeO	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	CaF ₂
1	65	35	—	—	—	—
2	55	30	15	—	—	—
3	70	30	—	—	—	—
4	40	30	30	—	—	—
5	80	20	—	—	—	—
6	60	25	15	—	—	—
7	30	45	25	—	—	—
8	40	40	20	—	—	—
9	45	40	15	—	—	—
10	40	45	15	—	—	—
11	26.5	41.9	32.5	—	—	—
12	60	30	—	10	—	—
13	50	30	—	20	—	—
14	40	30	20	10	—	—
15	40	30	20	—	10	—
16	30	30	30	—	10	—
17	30	30	30	—	—	10
18	20	30	30	—	—	20

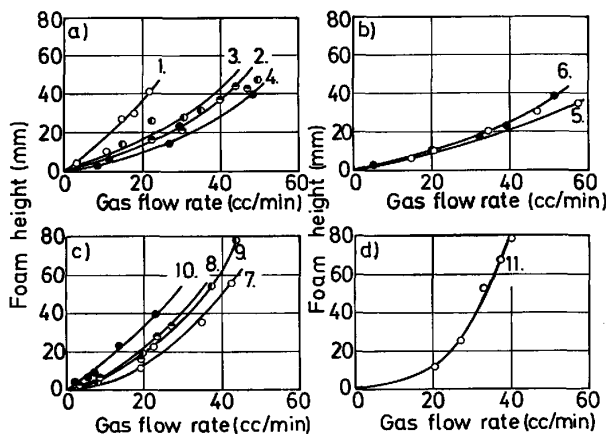


Fig. 3. Influence of Ar gas flow rate on foam height for FeO-SiO₂-CaO melts at 1250°C (Numbers in this figure correspond to those in Table 1.)

Fig. 4 にはガス流量を 30 cc/min で一定とした場合の 1250°C における泡立ち高さとスラグ組成との関係を示す。泡立ち高さはスラグ中の SiO₂ 含有量の増加と共に増す傾向を示す。そこでスラグ中の O/Si 比の関数として泡立ち高さを示すと Fig. 5 のように O/Si 比が 3.5 以下になると急激に泡立ち高さの増加が見られる。

転炉操業において SiO₂ 含有量の高いスラグで泡立ちが生じやすいと言われるが⁴⁾, COOPER らは SiO₂ 含有量とスラグの泡立ち性は関係があるが、スラグの粘性とは必ずしも対応しないとしている²⁾。この点について高粘度の 30%Na₂O-70%SiO₂ スラグ (1000°C で 1770 poise, 1300°C で 81 poise¹⁴⁾) で同様な実験を行い、こ

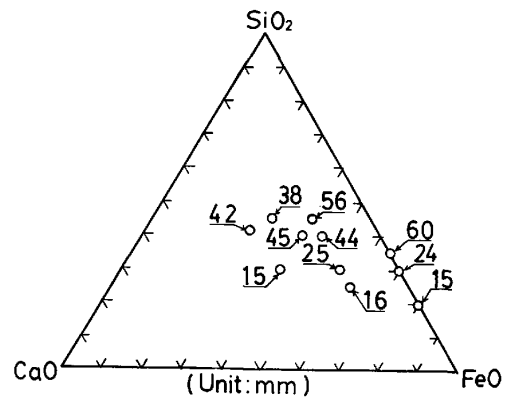


Fig. 4. Relationship between slag composition and foam height at 30 cc/min of Ar gas flow rate.

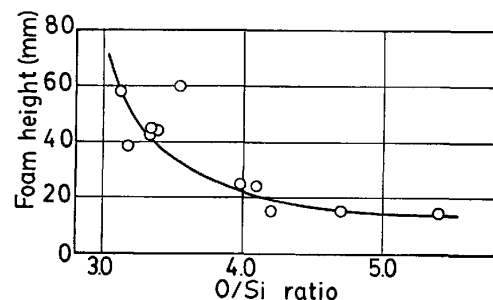


Fig. 5. Foam height as a function of Si/O ratio.

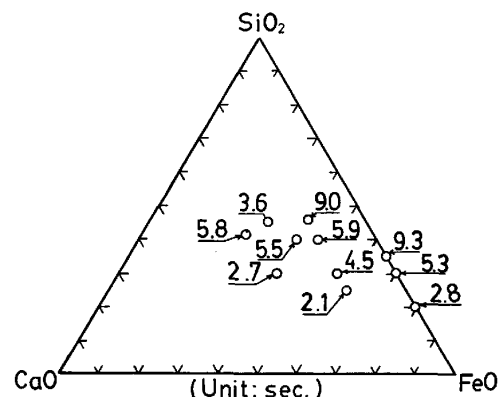


Fig. 6. Relationship between slag composition and foam life.

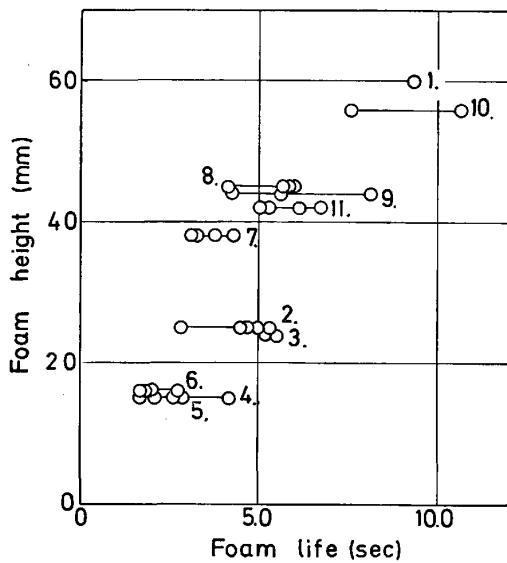


Fig. 7. Relationship between foam life and foam height (Numbers corresponds to those in Table 1).

の系のスラグはほとんど泡立ち性を有さないことを確認した。

気泡の寿命に関する測定結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の結果は Fig. 4 で示した泡立ち高さとの関係に類似している。そこで、気泡の寿命とスラグの泡立ち高さの関係を示すと、Fig. 7 のような良好な対応関係が得られた。泡立ちやすいスラグは気泡の寿命が長いことを示している。すなわち、気泡の寿命の増加がスラグの泡立ち性の増加と対応しており、酸化鉄系スラグは十分な起泡力を有しており、スラグの泡立ち性は気泡の寿命によつて主として支配されているものと推察さ

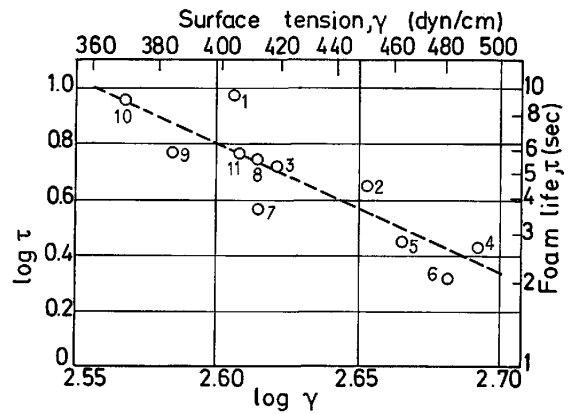


Fig. 8. Influence of surface tension on foam life for FeO-SiO₂-CaO melts at 1250°C (Numbers correspond to those in Table 1).

れる。

気泡の寿命を決定する因子については必ずしも明確ではないが、Fig. 8 に示すようにスラグの表面張力¹⁵⁾の低下と共に気泡の寿命は増加する傾向を示す。一定のノズルより生成される気泡の寸法は融体の表面張力の低いものほど小さくなる¹⁶⁾と考えられるから、表面張力の低下による気泡寸法の減少が、気泡の合体そして破壊に到る時間、すなわち、気泡寿命の増加に寄与するものと思われる。このことはガス吹き込みノズルを変化させて、非常に小さな気泡を生成させた場合、気泡寿命が増大しスラグの泡立ち性が増すという実験事実とも合致する。

これまでの結果は起泡ガスとしてアルゴンを用いた場合であるが、反応性を有する水素を 3% 含むアルゴンの場合スラグの泡立ち性は変化する。その結果を Fig. 9

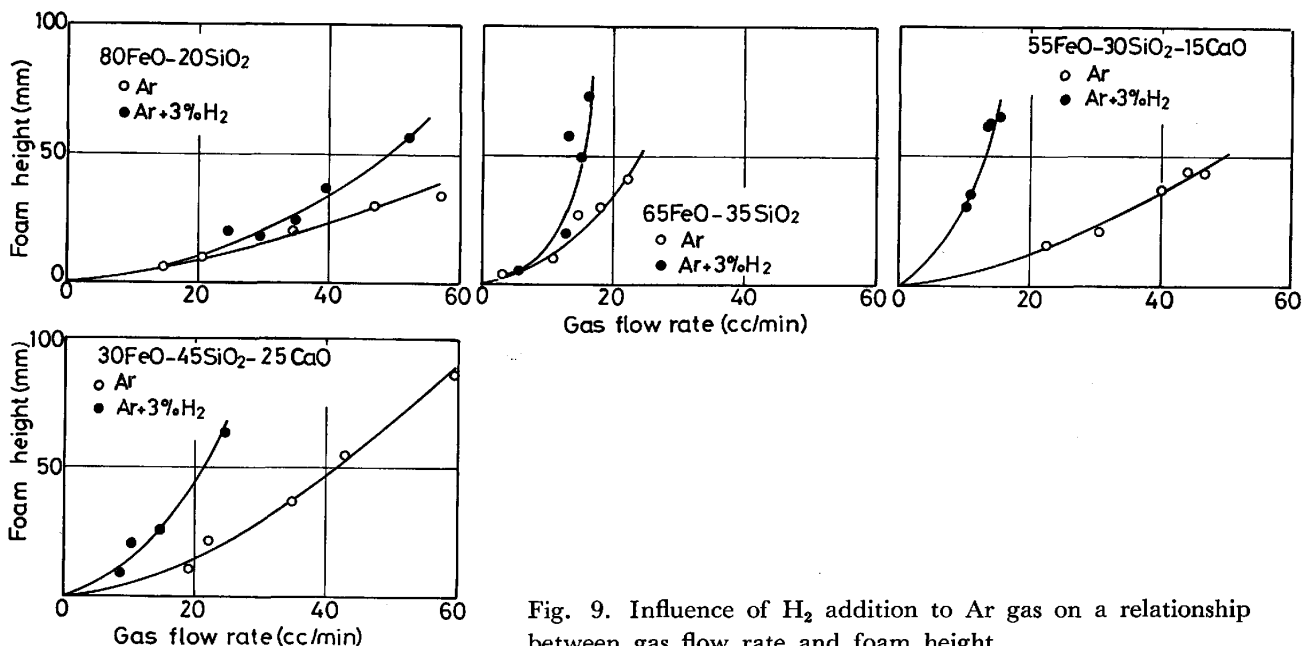
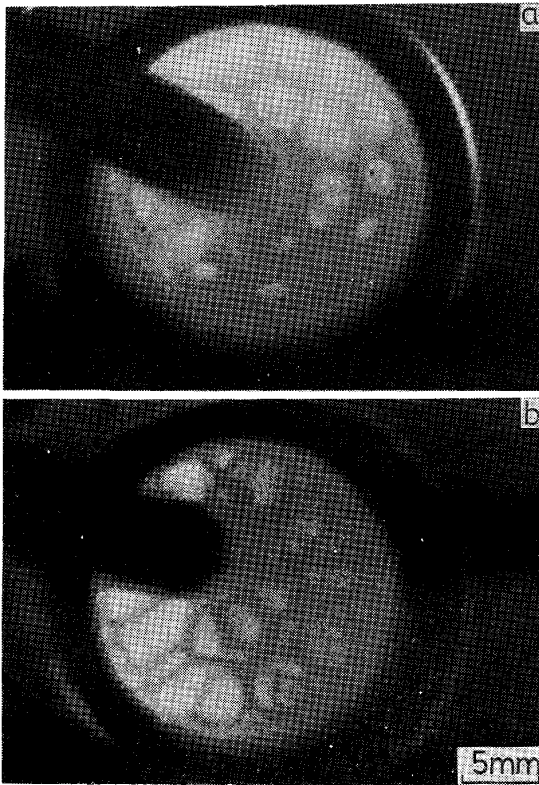


Fig. 9. Influence of H₂ addition to Ar gas on a relationship between gas flow rate and foam height.



a : Ar gas, foam height=12.3mm
b : Ar+H₂ gas, foam height=12.0mm

Photo. 1. Foams on the surface of 40%FeO-45%SiO₂-15%CaO melts.

Table 2. Comparison of foam life for Ar gas with that for Ar+3%H₂ gas.

Slag No.	FeO	SiO ₂	CaO	form life (s)	
				Ar	Ar+3%H ₂
1	65	35	—	9.3	9.9
5	80	20	—	2.8	5.4
7	30	45	25	3.6	5.6
2	55	30	15	4.5	8.8

に示す。いずれの場合も水素を含むことによつて泡立ち性は増加した。起泡ガスのみを変えて他の条件を一定とした場合の気泡の状態を Photo. 1 に示す。Photo. 1a はアルゴンのみ、Photo. 1b は水素を含む場合で、明らかに水素を含むことによつて気泡寸法は減少する。気泡寿命は水素を含むことによつて Table 2 に示すように増大する。このような水素による泡立ち性の増加は(1)生成される気泡寸法の減少に基づく、気泡の合体、消滅速度の低下および(2)気泡面における固体粒子の存在が気泡の合体を妨げる効果を持つ⁴⁾ことから、還元によつて生ずる金属鉄粒子の存在などによつて生じたものと推察される。

3.2 FeO-SiO₂-CaO 系融体の泡立ちに及ぼす添加物の影響

スラグの泡立ちに対し種々の添加物が影響を及ぼすこ

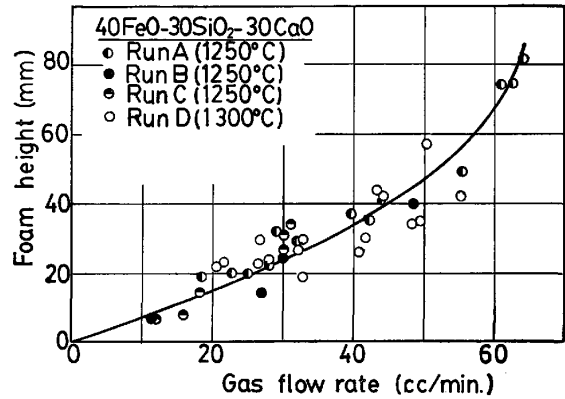


Fig. 10. Relationship between Ar gas flow rate and foam height for 40%FeO-30%SiO₂-30%CaO melt.

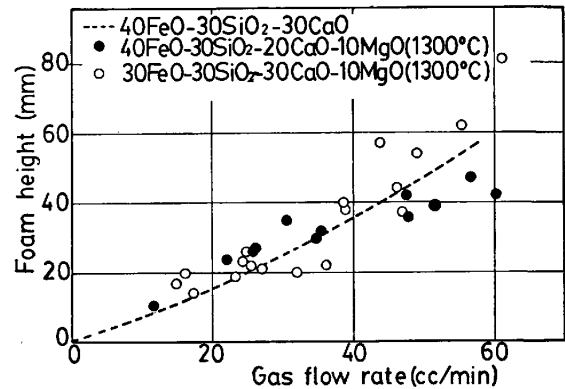


Fig. 11. Influence of MgO addition on relationship between Ar gas flow rate and foam height.

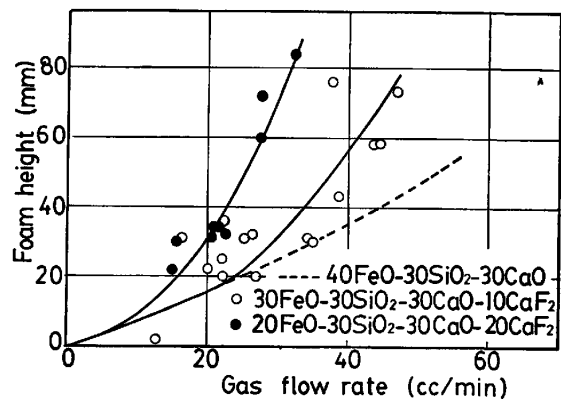


Fig. 12. Influence of CaF₂ addition on relationship between Ar gas flow rate and foam height.

とが知られている。そこで、基本スラグとして 40%FeO-30%SiO₂-30%CaO の組成のものを選び SiO₂ 含有量を 30% で一定として保持し、FeO または CaO の一部を種々の添加物で置換し、スラグの泡立ち性に及ぼす効果を調べた。基本スラグの 1250°C および 1300°C におけるガス流量と泡立ち高さの関係を Fig. 10 に示す。このスラグは泡立ち性の低いスラグに属し、実験温度範囲では実験精度を考慮すると温度による泡立ち性の相異

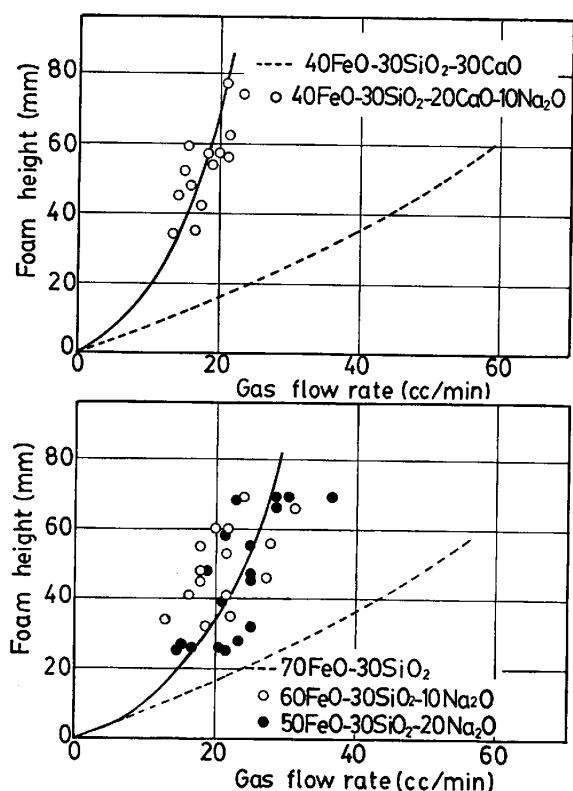


Fig. 13. Influence of Na₂O addition on relationship between Ar gas flow rate and foam height.

は見出せなかつた。CaO もしくは FeO を 10% だけ MgO で置換した場合の結果を Fig. 11 に示す。KORPACHEV ら¹⁷⁾、YABOISKII¹⁸⁾ は酸化鉄系スラグへの MgO の添加は泡の安定性に寄与すると述べているが、本実験ではこのような効果は認められなかつた。

つぎに、1300°C において基本スラグの FeO の一部を CaF₂ で置換した場合のガス流量と泡立ち高さの関係を Fig. 12 に示す。Fig. 13a には同じスラグで CaO の一部を Na₂O で、Fig. 13b には 70%FeO-30%SiO₂ スラグの FeO の一部を Na₂O で置換した場合の結果を示す。Fig. 14a には基本スラグに P₂O₅ を加えた場合、Fig. 14b には 70%FeO-30%SiO₂ スラグに対し P₂O₅ を加えた場合の結果を示す。CaF₂、Na₂O、P₂O₅ などの添加物はスラグの泡立ち性の増加に寄与することを示している。とくに、P₂O₅ は 1% 程度の添加によつて泡立ち性の著しい増加が見られる。いずれの場合も、スラグの泡立ち性の増加は泡の寿命の増加によつて生じており、たとえば、基本スラグ (40%FeO-30%SiO₂-30%-CaO) の泡の寿命は 2.0~2.2s であるのに対し、CaF₂ を 20% 含むものでは約 2 倍、1%P₂O₅ を含むものでは 7 倍以上泡の寿命が増加するのが見られた。

POPEL によれば¹⁹⁾ 本研究における基本スラグに近い CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系スラグの表面張力は P₂O₅、

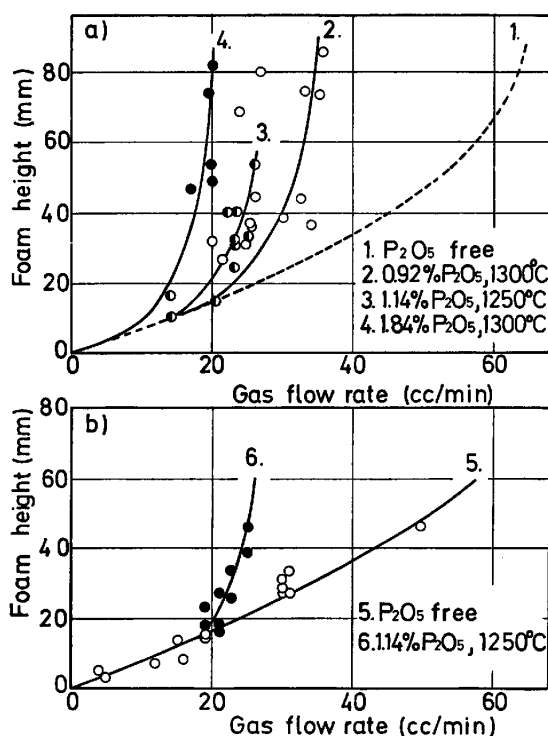


Fig. 14. Influence of P₂O₅ addition on relationship between Ar gas flow rate and foam height.

CaF₂、Na₂O の添加によつて減少する。このデータによつてギブスの等温吸着式を仮定してこれら添加物の表面過剰量を計算すると、P₂O₅ の場合 1~2% の添加でまた Na₂O と CaF₂ の場合、10% 程度の添加で 2×10^{-10} mol/cm² の表面過剰量が形成されると推測される。この表面過剰量は水溶液系の発泡剤について見られる値の 1/10 程度にすぎず¹³⁾、Na₂O や CaF₂ などが表面過剰を形成したとしてもスラグの表面粘性の増加に寄与するとは考えられないと思われる。したがつて、これら添加物による泡の寿命の増加は表面粘性の増加だけでは説明できない。

水溶液系において知られる他の泡の安定化機構としてマラゴニ効果がある¹³⁾²⁰⁾。これは気泡膜などの表面が有限の速度で引き伸ばされている場合、引き伸ばされている部分の表面張力は高く保持され、表面活性成分の流れが生じ、この流れが膜の変形の抵抗力となる現象である。したがつて、融体の表面張力の添加物による低下が大きく、表面活性成分の拡散係数が大きい (したがつて、粘性の低い) ものほどその効果は顕著に現れるものと考えられる。YABOISKII は¹⁾、この点に注目して、低粘度スラグでは P₂O₅、Na₂O、CaF₂ などの添加は泡の寿命の増加に寄与し、高粘性スラグでは Na₂O、CaF₂ は泡の寿命を低下させるものだと推論している。本研究結果はその見解を支持しているものと思われる。P₂O₅ につ

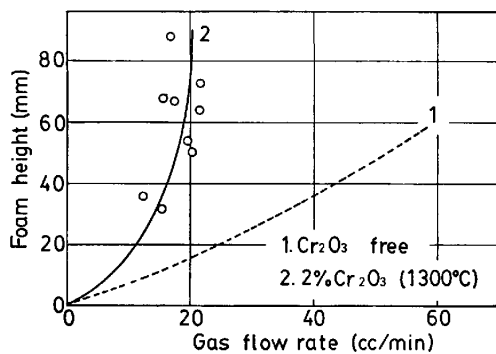


Fig. 15. Influence of Cr_2O_3 addition on relationship between Ar gas flow rate and foam height.

いては錯イオンの形成する傾向を有し、表面活性作用を有することからスラグの表面粘性の増大による泡の安定性の増加も無視し得えないものと考えられる。

Fig. 15 には基本スラグに Cr_2O_3 を添加した場合のスラグの泡立ち性の変化を示す。 Cr_2O_3 の添加は P_2O_5 の場合と類似した結果を示し、2% の添加によつてスラグの泡立ち性は著しく増大した。 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系状態図²¹⁾および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系状態図⁸⁾から推察して、 $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系状態図においても二液相分離領域の存在が予測される。SWISHER と McCABE は²⁾二液相分離領域を有する $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系におけるスラグの泡立ちは、 Cr_2O_3 がそれほど強力な表面活性作用を有していないので、ギブスの粘弾性効果というよりはむしろマラゴニ効果によるものであると結論をした。また最近の二液相分離領域を有し、表面活性成分を含む液体の泡立ちに関する研究によれば²²⁾、二液相分離領域の出現する直前の組成で液体の泡立ちは最大となることを示した。VANYKOV らの研究によれば²³⁾ Cr_2O_3 は $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ 系スラグに対し表面活性作用を有すると考えられる。したがつて本実験に見られる Cr_2O_3 添加のさいのスラグの泡立ち性の増加は Cr_2O_3 の有する表面活性作用と二液相分離傾向を有することから生じているものだと推察される。

3.3 精錬プロセスにおいて見られる泡立ち現象

精錬プロセスにおいて見られるスラグの泡立ち現象に関する報告は必ずしも多くないが、転炉における泡立ちについては、立川らの一連の研究がある⁵⁾。それによるとスラグの炉内での泡立ち高さ H_s の時間変化は(1)式によつて近似できるとしている。

$$dH_s/dt = Q - (H_s - H_{s,\infty})/\tau \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 Q 、 τ は操業条件で決まる定数であり、 Q は泡の生成速度、 τ は泡の崩壊速度定数、 $H_{s,\infty}$ は基準面

の高さである。いま、反応が定常状態 ($dH_s/dt=0$) であれば(1)式は(2)式に変形される。

$$\tau = (H_s - H_{s,\infty})/Q \equiv \Delta H/Q \dots\dots\dots (2)$$

(2)式は泡の生成速度したがつて起泡ガス流量が一定とすれば、泡立ち高さ ΔH は τ に比例することを示している。この結果は本実験で得られた泡立ち高さとの泡の寿命の関係 (Fig. 7) に対応している。また(2)式は泡立ち高さは流量に比例して増加することを示し、本研究結果からも第一近似としてはこの関係は成立する。しかし、非常に泡立ち性の高いスラグや起泡ガスに水素を含む場合には本研究結果は、泡立ち高さはガス流量の二乗に比例して増加する傾向を示した。転炉に粉コークスを投入した場合に見られる泡立ち高さの低下は⁵⁾ コークスがスラグによつて濡れないことから生じているものと考えられる。実際の精錬プロセスにおいては反応によつて生ずるガスが起泡ガスであり、ガスの発生速度とスラグの物性とが組み合わされて泡立ちが生じている。

須賀田らの固体炭素による酸化鉄融体の還元実験²⁴⁾においてもスラグの泡立ち現象は見られ、泡立ちやすいスラグは粘度と表面張力の大きなものであると指摘した。しかし、詳細を見ると、表面張力の大きなスラグは酸化鉄含有量の高いものであり、このようなスラグは反応によつて生ずるガス量も大きいものと推察される。したがつてスラグの表面張力と粘性の大小でスラグの泡立ち性を比較することは必ずしも適当でないと思われる。ここで、注目すべきは、 Na_2O を含むスラグに見られる激しい泡立ちである。これは本研究結果が示したようにスラグの物性と直接関係しているものだと考えられる。したがつて、スラグの泡立ちの制御にはスラグの反応性と物性の両面から検討を加えるべきであると思われる。

最近、伊藤ら¹⁴⁾によつて報告された溶脱ケイ処理中のスラグの泡立ち制御法(1)高 FeO 操業によるスラグの表面張力を高く保持、(2)スラグ層への空気の吹き込みはスラグの物性に関する知見を利用した巧妙なスラグの泡立ちの制御法として注目される。

4. 結 言

酸化鉄を含むスラグ融体にガスを吹き込んでスラグの泡立ち性と泡の寿命に関する測定を行い以下の結果を得た。

(1) 酸化鉄系スラグにおいて見られる泡は不安定泡沫であり、その泡立ち性はガスによる起泡速度と気泡の消泡速度によつて決まる。したがつて、一定流量のガスを吹き込んだ場合の泡立ち高さとの泡の寿命との間には良い相関々係がある。

(2) 泡立ち性と泡の寿命はスラグ中の O/Si 比が 3.5 以下になると急激に増大する。

(3) 泡の寿命はスラグの表面張力と良い相関があり、表面張力が低下すると急激に泡の寿命は増大する。

(4) 水素を含むガスで起泡した場合、アルゴンを使用した場合より泡の寿命は増大し、スラグの泡立ち性は増す。これは泡の寸法の減少と反応によつて生ずる金属粒子の存在による泡の合体速度の低下に基づくものだと考えられる。

(5) FeO-SiO₂-CaO 系スラグに対し、P₂O₅, Na₂O, CaF₂, Cr₂O₃ などを添加した場合、泡の寿命は増大し、スラグの泡立ち性も増加した。これら添加物による泡の安定性の増加にはマラゴニ効果が寄与しているものだと考えられる。MgO の添加は泡立ち性の増加に寄与しない。

文 献

- 1) V.I. YABOISKII (荻野, 森, 大森, 郡司訳): 鋼精錬過程の理論 (1971), p. 163 [日本学術振興会]
- 2) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: JISI, 193 (1959), p. 48
- 3) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1669
- 4) P. KOZAKEVITCH: J. Metals 21 (1969), p. 57
- 5) 立川正彬, 島田道彦, 石橋政衛, 白石惟光: 鉄と鋼, 55 (1969), S 92, 56 (1970), S 72, 60 (1974), A 19
- 6) 成田貴一, 尾上俊雄, 石井照朗, 植村健一郎: 鉄と鋼, 60 (1974), S 445
- 7) 足立 彰: 溶融塩, 13 (1970) 1, p. 81
- 8) S. I. POPEL, V. I. SOKOLOV and V. G. KORPACHEV: Fiz. Khimii. Metall. Lasplav. (1963), p. 24 [Metallyg]
- 9) V. V. PARAVIN and A. K. PETROV: Izv. AN SSSR. Met. (1976) 2, p. 79
- 10) W. KLEPPE and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes. 48 (1977), p. 193
- 11) 伊藤幸良, 伊藤秀雄, 河内雄二, 佐藤信吾: 鉄と鋼, 67 (1981), S 929
- 12) S. EKETORP: JISI, 206 (1972), p. 1
- 13) J. J. BIKERMAN: Foams (1973) [Springer-Verlag]
- 14) L. SHARTSIS, S. SPINNER and W. CAPPS: J. Am. Cerm. Soc., 35 (1952), p. 299
- 15) P. KOZAKEVITCH: Rev. Metall. 46 (1949), p. 572
- 16) 気泡・液滴工学 (化学工学協会編) (1969), p. 83 [日刊工業新聞]
- 17) V. G. KORPACHEV, S. I. POPEL and O. A. ESIN: Izv. VUZ Chern. Metall., (1962) 1, p. 4
- 18) Yu. M. NECHKIN, B. A. KYDRIN and V. I. YABOISKII: Izv. VUZ Chern. Metall., (1964) 3, p. 53
- 19) S. I. POPEL: Izv. VUZ Chern. Metall (1958) 10, p. 51
- 20) J. T. DAVIES and E. K. RIDEAL: Interfacial Phenomena (1963), p. 395 [Academic Press]
- 21) A. ムアン, E. F. オズボン (宗宮重行訳): 製鉄製鋼における酸化物の相平衡 (1971) [技報堂]
- 22) S. ROSS and G. NISHIOKA: Foams (ed. by R. J. AKERS) (1976), p. 17 [Academic Press]
- 23) C. B. YAKOBASHIBILI: Surface Properties of Welding Fluxes and Slags (1970) [Tekhnika]
- 24) 須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1363