

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ中へのアルミナの溶解速度

平 章一郎*・中島 邦彦*²・森 克巳*²

Dissolution Rate of Alumina into Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags

Shoichirou TAIRA, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

Synopsis : Dissolution rates of sintered alumina into molten CaO-SiO₂-9mass%Al₂O₃-10mass%MgO slags were measured by rotating specimen method. Experiments were conducted at various revolution speeds, temperatures, and CaO/SiO₂ ratios, and the microstructures of specimens after experiments were examined by EPMA. Based on these results, the dissolution mechanism was discussed.

The dissolution rate of alumina increased with increasing revolution speed and rising temperature. These results suggested that the dissolution rate was controlled by mass transport in the boundary layer of molten slags.

The dissolution rate of alumina decreased rapidly as increasing CaO/SiO₂ from 0.64 to 0.80, and then increased rapidly as increasing CaO/SiO₂ from 0.80 to 1.00. According to the EPMA analysis, a compact deposition of MgO·Al₂O₃ spinel particles in slag and a formation of CaO·6Al₂O₃ compounds in alumina were confirmed in the specimen immersed into the slag of CaO/SiO₂=0.80. It was estimated that these reaction products suppressed the flow of slag components to decrease the dissolution rate. However, MgO·Al₂O₃ spinel particles observed in the specimen immersed into other slags were scattered, and might not disturb the flow of slag component, so that the dissolution rate was not retarded.

Key words : refractory ; slag ; dissolution rate ; dissolution mechanism ; alumina ; CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO system ; MgO·Al₂O₃ spinel.

1. 緒言

アルミナ (Al₂O₃) セラミックスは、化学的安定性、耐食性、強度などに優れた特性を持っており、しかも安価であることから多くの分野で使用されている最も代表的なセラミックスである¹⁾。鉄鋼業においては、主に耐火物として使用されており、また製鋼過程においては、Al脱酸により溶鋼中に生成する非金属介在物として存在する。このため、アルミナセラミックス-スラグ間の反応は、耐火物の溶損現象およびスラグによるアルミナ介在物の吸収除去に関連した知見を与える重要な反応である。

この反応の速度論的評価の指標としては、溶解速度がしばしば用いられており、多くの研究者により溶融スラグ中へのアルミナの溶解速度の測定結果が報告されている。例えば、Cooperら^{2)~4)}は、CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中へのアルミナの溶解速度を測定し、その律速段階が溶質の拡散過程であり、高CaO濃度のスラグとアルミナの反応では、CaO·2Al₂O₃、CaO·6Al₂O₃の化合物の生成が見られたと指摘している。また、Sandhagerら^{5)~7)}は、回転円板試料を用いてCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系スラグ中への多結晶サファイアの溶解速度を測定し、反応生成物のスピネルがサファイア表面で連続層を形成することによりアルミナの溶解速度が減少す

ることを報告しているが、MgO濃度とCaO/SiO₂を同時に変化させたスラグを用いており、個々の因子の影響が明瞭でない。

著者ら⁸⁾は先に、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3成分系スラグ中へのアルミナの溶解速度を測定し、高CaO/SiO₂のスラグの場合、アルミナ-スラグ界面で生成した化合物が剥離する現象が生じるため溶解速度が急激に増加することを報告した。本研究では、前述のスラグに鉄鋼スラグの基本成分の1つであるMgOを添加したCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4成分系スラグを用い、多成分系に拡張したスラグ中へのアルミナの溶解速度を測定し、前報の結果⁸⁾と比較し、その溶解機構について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 アルミナ試料

純度99.8%、平均粒径0.40μmのアルミナ粉末(住友化学製、ALS-11)に、成形助剤として2mass%の有機バインダーを加え、アセトン溶媒としたナイロン製ボールミルにより4時間湿式混合した後、噴霧乾燥し造粒粉末を得た⁹⁾。得られた粉末は、前報⁸⁾と同様の方法で焼結し、φ17mm×32mmの試料を得た。試料のかさ密度は3.87g/cm³、気孔率

平成6年6月21日受付 平成6年10月14日受理 (Received on June 21, 1994; Accepted on Oct. 14, 1994)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 1. Chemical composition of slags(mass%).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
A	31.5	49.5	9.0	10.0	0.64
B	36.0	45.0	9.0	10.0	0.80
C	40.5	40.5	9.0	10.0	1.00
D	45.0	36.0	9.0	10.0	1.25

は3%以下であった。

2.2 スラグ

本研究で使用したスラグ組成をTable 1に示す。実験には、Al₂O₃を9 mass%, MgOを10mass%と一定とし、CaO/SiO₂を0.64から1.25まで変化させた4種類のスラグを用いた。スラグは、前報⁹⁾と同様の方法で溶製したものを粉碎した後、実験に供した。

2.3 実験操作

実験装置の詳細は、前報⁹⁾と同様であるので省略する。予備溶製したスラグ約350gを黒鉛るつぼ(内径50mm, 高さ130mm)に入れ、タンマン炉中で、所定の温度まで加熱溶解した。その後、回転軸に接続した試料をスラグ直上の位置まで下げ、約5分間予熱した後、所定の回転数を与えてスラグ中に浸漬した。所定時間浸漬した試料は、スラグ直上まで回転を続けたまま引き上げ、大部分のスラグを落とした後、炉外に引き上げ空冷した。

試料に付着したスラグは温塩酸中で溶解除去した後、マイクロメーターを用いて試料の直径を測定し、浸漬直後の試料直径の差から半径減少量を算出した。

また、一部についてはスラグを付着させたままの試料を作製し、EPMA観察およびX線回折を行うことにより、スラグの浸透状況の観察と化合物の生成の有無を調査した。なお、EPMA観察には、九州大学工学部材料工学科IMA室の日立製作所製X-650型を用いた。

3. 実験結果および考察

実験では、アルミナの溶解速度に及ぼす回転数、温度、CaO/SiO₂の影響について調べた。いずれの場合においても、試料の半径減少量と浸漬時間との間に良好な直線関係が得られたので、直線の傾きを最小二乗法を用いて求め、(1)式に示すように溶解速度 V (cm/s)を試料の半径減少速度として定義した。

$$V = -dr/dt \quad \dots \quad (1)$$

(1)式により得られた溶解速度 V の測定誤差は、全ての測定において、 $\pm 0.80 \times 10^{-6}$ (cm/s)程度であった。

なお、以後の本文中においては、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系はCSAM系、CaO-SiO₂-Al₂O₃系はCSA系と省略して表記する。

3.1 溶解速度に及ぼす回転数の影響

温度を1823Kと一定にし、試料の回転数を100, 200, 400

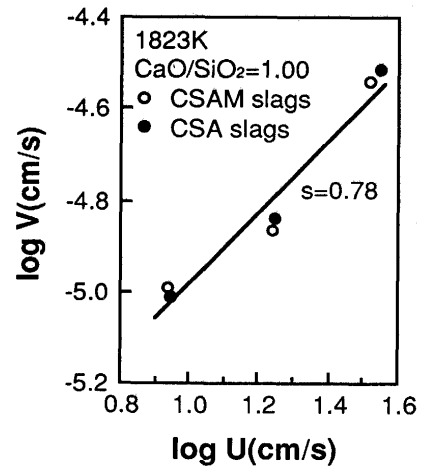


Fig. 1. Relationship between periphery velocity and dissolution rate of alumina into CSAM and CSA slags.

rpmと変化させ、CaO/SiO₂=1.00のスラグC中へのアルミナの溶解速度を測定したところ、回転数の増加に伴い溶解速度が増加する傾向を示していた。このことから、CSAM系スラグ中へのアルミナの溶解は液相側境界層内の溶質の拡散過程が律速段階であると推定される。一般に、溶質の拡散過程が律速段階である場合には、(2)式が成立することが知られており、指数 S の値としては0.5~1.0が報告されている¹⁰⁾。

$$V = A \cdot U^s \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $U (= \pi dn/60)$, ただし d : 試料の平均直径 (cm), n : 回転数 (rpm))は相対速度 (cm/s), A は定数である。そこでCaO/SiO₂=1.00のスラグC中へのアルミナの溶解速度に及ぼす回転数の影響について測定した結果を、溶解速度 V と相対速度 U の関係で両対数プロットしたものが、Fig. 1である。図中には、比較のために、CaO/SiO₂=1.00のCSA系スラグの場合の結果⁹⁾についてもプロットした。図より、両者の間に直線関係が成立すると仮定して直線の傾きを求め、指数 S の値を計算したところ $S=0.78$ が得られた。この値は、CSA系スラグの場合の指数 $S=0.81 \sim 0.82$ ⁹⁾とほぼ一致しており、しかも前述の報告値の範囲内に入っていることから、溶質の拡散過程が律速段階であるとした本研究での仮定を支持しているものと考えられる。

3.2 溶解速度に及ぼす温度の影響

上記の回転数の影響から、CSAM系スラグ中へのアルミナの溶解速度は溶質の拡散過程が律速段階であると推定されたので、本研究においては物質移動の観点から溶解速度の解析を行った。境界説に基づき、単位時間・単位面積あたりの溶質の移動量 J (g/cm²・s)は(3)式で表される。

$$J = (D/\delta) \times (n_s - n_b) \quad \dots \quad (3)$$

ここで、 D は溶質の拡散係数 (cm²/s), δ は境界層の厚さ (cm), n_s は飽和濃度 (g/cm³), n_b は液相濃度 (g/cm³)

である。

一方、溶質の移動量と半径減少速度との間には(4)式が成立する。

$$\rho \cdot A(-dr/dt) = A \cdot J \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 ρ は固体試料の密度 (g/cm^3)、 A は界面積である。

界面とバルクでのスラグの密度が等しいと仮定すると、(3)、(4)式より溶解速度 V は、近似的に(5)式のように表すことができる。

$$V \approx k\rho_b/100\rho \times \Delta(\%Al_2O_3) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $k (=D/\delta)$ は物質移動係数 (cm/s)、 ρ_b は液相の密度 (g/cm^3) である。(5)式をもとに物質移動係数 k を計算する際に、必要な ρ については実測値を用い、 ρ_b については文献値¹¹⁾を用いた。また、 $\Delta(\%Al_2O_3)$ については、5%~35%の範囲で Al_2O_3 濃度を一定としたOsbornら¹²⁾による $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系状態図より CaO, SiO_2, MgO の各成分比を一定とした条件下でのスラグの融点を読み取り、それをもとに Al_2O_3 の飽和濃度を外挿し、バルクスラグとの Al_2O_3 の濃度差の値を求めて使用した。Table 2 には、外挿により求めた Al_2O_3 の飽和濃度の値を示した。

試料の回転数を200rpmと一定にし、温度を1773K~1823Kと変化させ、 $CaO/SiO_2=1.00$ のスラグ中へのアルミナの溶解速度を測定したところ、温度の上昇に伴い溶解速度が増加する傾向を示した。そこで、この結果をもとに、(5)式を用いて計算した物質移動係数 k の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしたものをFig. 2に示す。図中には比較のために、 $CaO/SiO_2=1.00$ のCSA系スラグの場合の k の値⁹⁾についてもプロットした。

一般に、物質移動係数 k には(6)式に示すようなArrhenius型の温度依存性があることが知られている。

$$k = A \cdot \exp(-E_k/RT) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 E_k は見掛けの活性化エネルギー (J/mol)、 A は定数である。

Fig. 2より、両者の間に良好な直線関係が成立していることから、直線の傾きから見掛けの活性化エネルギーを計算したところ、440kJ/molの値が得られた。この値は、CSA系スラグの場合と比較すると約1.3倍程大きい値である。

ところで、本研究のような強制対流条件下での固体と液

Table 2. Estimated values of saturation contents of Al_2O_3 in CSAM slags.

CaO/SiO ₂	T(K)	(%Al ₂ O ₃)
0.64	1823	38.6
0.80	1823	35.9
	1773	30.3
1.00	1823	34.3
	1873	38.3
1.25	1823	34.3

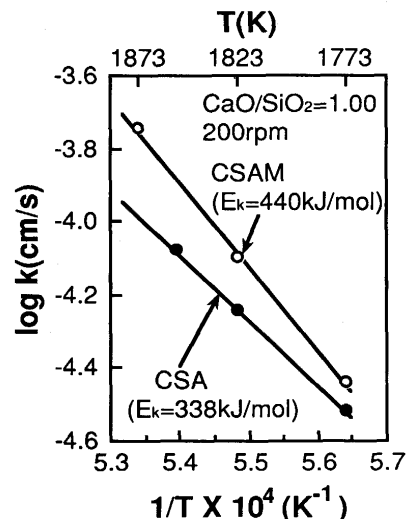


Fig. 2. Arrhenius plots of the mass transfer coefficient for CSAM and CSA slags.

Table 3. Activation energies E_η, E_D for CSAM and CSA slags.

	$E_\eta(\text{kJ/mol})$	$E_D(\text{kJ/mol})$
CSAM	190 ¹³⁾	—
CSA	214 ¹⁵⁾	240 ¹⁶⁾ ~356 ¹⁷⁾

体間の物質移動に関しては、物質移動の活性化エネルギーと粘性および拡散の活性化エネルギーの間には、近似的に(7)式に示すような関係が成立する。

$$E_k \approx E_D + E_\eta \dots\dots\dots (7)$$

Table 3にCSAおよびCSAM系の E_η, E_D の値を示したが、 E_η の値は両者の間に差は見られない。一方、CSAM系の E_D の値は報告されていないため、明確なことは分からないが、両者の間に差はないものと推測される。このことから、CSAM系における物質移動の活性化エネルギーがCSA系よりも大きい値を示した原因として、後に述べるように溶解機構に差が生じているためであると推測される。

3・3 溶解速度に及ぼすCaO/SiO₂の影響

Fig. 3に、溶解速度 V と CaO/SiO_2 の関係を示す。図中には、比較のために、前報のCSA系スラグ中へのアルミナの溶解速度⁹⁾についても示した。図より、CSAM系スラグ中へのアルミナの溶解速度は、 $0.64 < CaO/SiO_2 < 0.80$ で一度急激に減少し、その後 $0.80 < CaO/SiO_2 < 1.00$ で急激に増加する傾向を示していることが分かる。前述した溶解速度の測定誤差と比較すると、この変化は非常に大きく、 $CaO/SiO_2=0.80$ のスラグ組成でアルミナの溶解速度が急激に減少していることが分かる。また、CSA系と比較すると、アルミナの溶解速度は $CaO/SiO_2=0.64$ では大きな値を示しているが、その他の CaO/SiO_2 ではほぼ一致していることが分かる。

Fig. 4に、CSAM系スラグの場合の物質移動係数 k の対数、

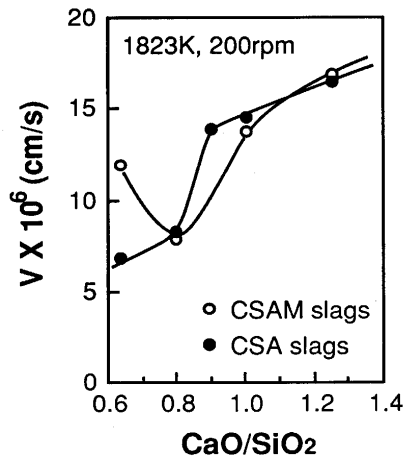


Fig. 3. Effect of CaO/SiO₂ on the dissolution rate of alumina into CSAM and CSA slags.

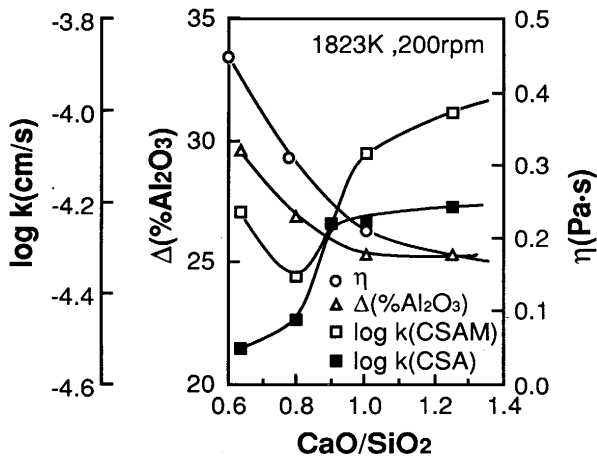


Fig. 4. Variation of slag viscosity (η), Δ (%Al₂O₃) and mass transfer coefficient (k) with CaO/SiO₂ for CSAM slags.

スラグ粘度 η ¹³⁾¹⁴⁾, Δ (%Al₂O₃) をCaO/SiO₂に対してプロットしたものを示す。図中には、比較のためにCSA系スラグの場合の k の値⁹⁾についてもプロットした。図より、ほぼ全CaO/SiO₂域において、CSAM系スラグの場合の k の値は、CSA系スラグの場合の k の値と比較して大きい値を示している。CSAM系スラグの粘度は、CSA系スラグの粘度の約1/2程度である^{13)~15)}ことを考慮すると、CSAM系の k がCSA系よりも大きい値を示したのは、粘度の低下に起因するものと推定される。また、CSAM系スラグの場合の k の値は0.64 < CaO/SiO₂ < 0.80で一度急激に減少し、その後0.80 < CaO/SiO₂ < 1.00で急激に増加しており、Fig. 3に示した溶解速度 V と同様の傾向を示している。スラグ粘度および Δ (%Al₂O₃)は、CaO/SiO₂の増加とともになだらかに減少する傾向を示しており、急激な変化は見られない。このことから、CSAM系スラグ中へのアルミナの溶解速度がCaO/SiO₂により急激な変化を示した原因として、スラグの物性値の変化に加え、溶解機構に変化が生じていることが考えられる。

3・4 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ中へのアルミナの溶解機構

CSAM系スラグ中へのアルミナの溶解機構のCaO/SiO₂による変化を検討するために、CaO/SiO₂=0.64, 0.80, 1.25のスラグA, B, Cに1823K, 200rpmで60min浸漬した試料について試料-スラグ界面のEPMA観察を行った。Fig. 5に試料-スラグ界面の吸収電子像および各元素のX線像を示す。図より、いずれのスラグに浸漬した場合においても、界面付近のスラグ中にはMgOとAl₂O₃の化合物が確認された。この化合物は、スラグAの場合にはかなり粗な分布をしているのに対して、スラグBの場合には密な集合体を形成していることが分かる。一方、スラグCの場合には他のスラグの場合と比較して、この化合物は、非常に小さくなっている。

また、スラグB, Cの場合には、アルミナ試料側界面にCaOとAl₂O₃の針状の化合物が生成していることが分かる。この化合物は、スラグBの場合にはアルミナ試料を保護するように生成しているのに対して、スラグCの場合にはスラグBの場合ほど形が明瞭ではなく、また界面でスラグ部分であるCaの分布が多く見られることから、スラグと反応しているものと推定される。

そこで、EPMA観察を行った3種類のスラグに浸漬した試料について試料表面のX線回折を行ったところ、いずれの試料においても α -Al₂O₃のピークの他にMgO \cdot Al₂O₃スピネルのピークが確認された。このことから、全ての試料でEPMA観察により確認されたMgOとAl₂O₃の化合物はMgO \cdot Al₂O₃スピネルであると推定される。また、X線回折の結果より、スラグBに浸漬した試料表面に生成していたCaOとAl₂O₃の化合物はCaO \cdot 6Al₂O₃であると推定されたが、スラグCに浸漬した試料表面に生成していたCaOとAl₂O₃の化合物は同定することはできなかった。

一方、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4元系状態図¹²⁾によると、本研究で用いたいずれのスラグ組成の場合においても、1823KでのAl₂O₃飽和液相と平衡する固相はMgO \cdot Al₂O₃スピネルであると推定され、EPMA観察によりアルミナ-スラグ界面でMgO \cdot Al₂O₃スピネルの生成が確認されたことと一致する。しかし、CaO/SiO₂=0.80, 1.00のスラグB, Cに浸漬した試料表面に観察されたCaOとAl₂O₃の化合物は、状態図上には認められず、X線回折により同定できなかったスラグCに浸漬した場合の化合物については推定することができなかった。

以上のことから、スラグBに浸漬した場合、界面で生成したMgO \cdot Al₂O₃スピネルとCaO \cdot 6Al₂O₃の化合物が密な集合体を形成し、アルミナ表面近傍で拡散通路としてのスラグ層の面積が減少し、アルミナの拡散が抑制された結果、0.64 < CaO/SiO₂ < 0.80で k が急激に減少したものと推定される。一方、スラグCに浸漬した場合には、界面で生成したMgO \cdot Al₂O₃スピネルが他のスラグに浸漬した試料と比較すると非

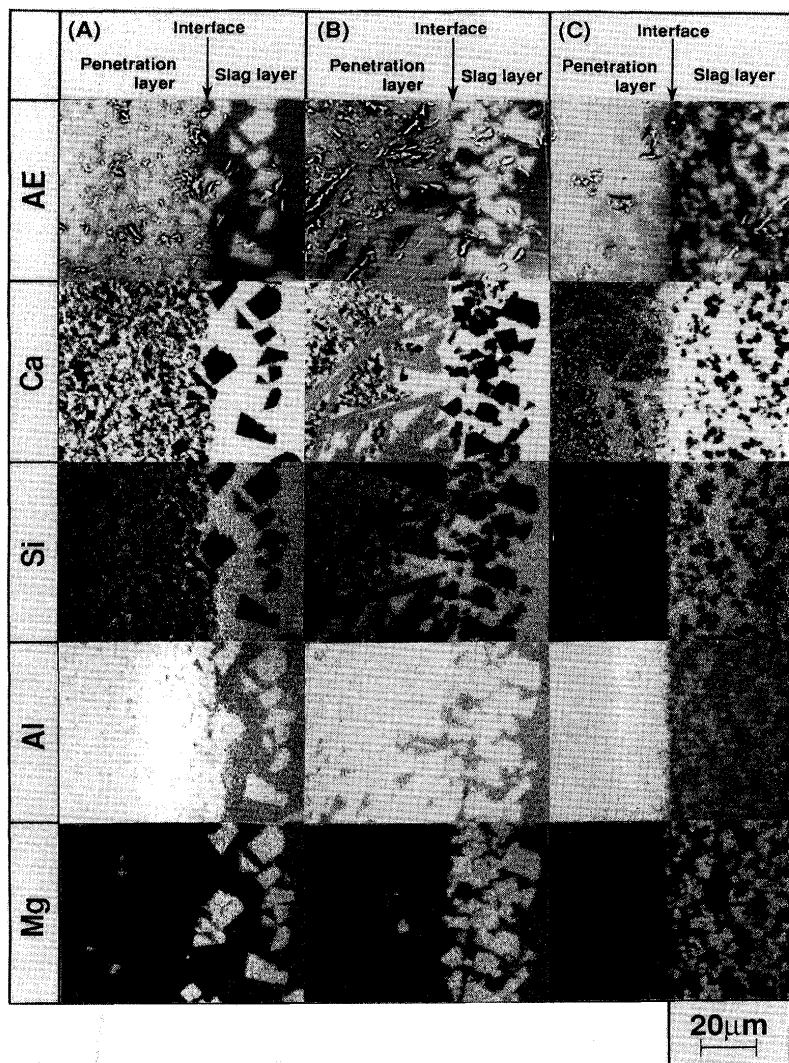


Fig. 5. EPMA analysis of the specimen after immersion into slags at 1823K and 200rpm, for 60min.

- (A) : Immersing slag A ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.64$)
- (B) : Immersing slag B ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.80$)
- (C) : Immersing slag C ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.00$)

常に小さいため、アルミナの拡散が抑制されず、この結果、 $0.80 < \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1.00$ で k が急激に増加したものと推定される。

また、特に界面で生成していた化合物が密なスラグBの場合について、温度1823Kで、試料回転数を400rpmと増加させた場合について同様にEPMA観察を行ったところ、界面には $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの分布が観察され、一部の界面では200rpmの場合と同様に $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の針状組織が確認された。しかし、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルは、200rpmの場合のFig. 5 (B)に示したような密な集合体は形成しておらず、むしろFig. 5 (A)に示したスラグAの場合のような粗な分布形態が観察された。また、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ は、非常に小さくしかも部分的にしか認められず、Fig. 5 (B)のように試料を保護するような生成形態は観察されなかった。このように、回転数の増加により界面で生成した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルや $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ が減少する傾向を示したことから、これらの化

合物は試料の回転数の増加により表面からバルクスラグ中へ分離していくものと推定される。しかし、回転数の増加によるスラグB中へのアルミナの溶解速度の変化については、測定しておらず不明であるため、今後検討する必要があるものと考えられる。

同様のスラグ系への多結晶サファイアの溶解現象を考察しているSandhageら^{5)~7)}は、本研究と同じ $\text{MgO}=10\text{mass}\%$ のスラグの場合、1723Kにおいて回転数の増加に伴い $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの緻密な連続層が確認されたと報告している。一方、1823Kにおいてはアルミナが侵食されやすいために、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの連続層が形成されにくくなるとも報告している。回転数の増加により $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの連続層が形成される現象は本研究結果と異なるが、彼らの用いたスラグは $\text{Al}_2\text{O}_3=20\text{mass}\%$ と比較的高 Al_2O_3 濃度であり、前述したように温度も1723Kと低いことから、この差は主に実験条件の差によるものであると考えられる。また、本系

スラグの場合の物質移動の活性化エネルギーが大きい値を示したのは、彼らも指摘しているように、温度によりMgO・Al₂O₃スピネルの形成形態が異なり、溶解機構に差が生じたためであると考えられる。

本研究で得られた界面での反応生成物の分離現象は、先に行ったCSA系においても観察されている⁸⁾。いずれのスラグ系の場合も、アルミナの溶解現象を系統的に評価するために境膜説による速度解析を行った。しかし厳密には、化合物の分離の影響をも考慮した解析を行う必要があると考えられる。

5. 結言

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ中へのアルミナの溶解速度を測定し、その溶解機構について考察した。CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ中へのアルミナの溶解は、液相側境界層内における溶質の拡散過程が律速段階であると推定されたが、その溶解機構はCaO/SiO₂により変化することが分かった。本系スラグ中へのアルミナの溶解速度は、 $0.64 < \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0.80$ で急激に減少し、その後 $0.80 < \text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1.00$ で急激に増加する傾向を示した。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.80$ のスラグに浸漬した場合には、アルミナ-スラグ界面に生成したMgO・Al₂O₃スピネルとCaO・6Al₂O₃が密な集合体を形成し、界面近傍のスラグ層の面積が減少し、アルミナの拡散が抑制されたため、溶解速度が急激に減少するものと推定された。一方、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.00$ のスラグに浸漬した場合には、アルミナ-スラグ界面で生成したMgO・Al₂O₃スピネルが非常に

小さく、アルミナの拡散が抑制されないため、溶解速度が急激に増加するものと推定された。

文 献

- 1) 斎藤安俊, 守吉佑介: 工業材料, **38** (1990), 14, p.46
- 2) A.R.Cooper, JR. and W.D.Kingery: J.Am.Ceram.Soc., **47** (1964), p.37
- 3) B.N.Samaddar, W.D.Kingery and A.R.Cooper, JR.: J.Am.Ceram.Soc., **47** (1964), p.249
- 4) Y.Oishi, A.R.Cooper, JR. and W.D.Kingery: J.Am.Ceram.Soc., **48** (1965), p.88
- 5) K.H.Sandhage and G.J.Yurek: J.Am.Ceram.Soc., **71** (1988), p.478
- 6) K.H.Sandhage and G.J.Yurek: J.Am.Ceram.Soc., **73** (1990), p.3633
- 7) K.H.Sandhage and G.J.Yurek: J.Am.Ceram.Soc., **73** (1990), p.3643
- 8) S.Taira, K.Nakashima and K.Mori: ISIJ International, **33** (1993), p.116
- 9) 林 浩一: 九州大学博士論文, (1991), p.69
- 10) 例えば, 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯業協会誌, **82** (1974), p.546
- 11) H.Winterhager, L.Greiner and R.Kammel: Investigation of the Density and the Electrical Conductivity of Metals of the Systems CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, (1966), [Westdeutscher Verlag, Cologne, FRG]
- 12) Phase Diagrams for Ceramists, Vol. II ed. by M.K.Reser, (the Am.Ceram.Soc.Inc.), (1969), p.184
- 13) J.S.Machin, Tin Boo Yee and D.L.Hanna: J.Am.Ceram.Soc., **28** (1945), p.310
- 14) J.S.Machin, Tin Boo Yee and D.L.Hanna: J.Am.Ceram.Soc., **35** (1952), p.322
- 15) J.S.Machin, Tin Boo Yee and D.L.Hanna: J.Am.Ceram.Soc., **31** (1948), p.200
- 16) H.Sugawara, K.Nagata and K.Goto: Metall. Trans. B, **8B** (1977), p.606
- 17) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(日本鉄鋼協会編), (1972), p.108