

セルモデルによる溶融スラグの ハイドロオキシルキャパシティーの定式化

渡辺 雅俊*・井口 泰孝*

Estimation of Hydroxyl Capacity of Molten Slags by Cell Model

Masatoshi WATANABE and Yasutaka IGUCHI

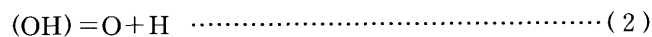
Synopsis : A statistical thermodynamic model, cell model, has been attempted to represent the hydroxyl capacities of some molten silicates and molten aluminates. The slag systems discussed were CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ binaries and CaO-SiO₂-MgO, CaO-Al₂O₃-MgO and CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternaries. The cell model is based on the description of the liquid in terms of cells composed of an oxygen anion surrounded by two cations (i, j). In addition to binary parameters, W_{ij} and E_{ij} a new parameter, W'_{HI} was introduced into the cell model for representing the hydroxyl capacity. Here, W'_{HI} is free energy of formation of dilute H-O-i cell. The hydroxyl capacities calculated by the model agreed with the experimental data over the wide range of slag composition and temperature. A good correlation between W'_{HI} and free energy of formation of hydroxide was confirmed. Therefore, the cell model with the new parameter W'_{HI} is considered to be applicable to predict the hydroxyl capacities of multicomponent slags.

Key words : hydroxyl capacity ; water vapor ; hydrogen ; solubility ; slag ; aluminate ; silicate ; cell model ; thermodynamics ; physical chemistry.

1. 緒言

鋼中の水素は微量でも白点, 毛割れ, 遅れ破壊などの脆化現象を引き起す有害元素である。精錬過程において水素は, 空気中の水蒸気, 造滓材, 耐火物中の水分などが直接あるいは溶融スラグ層を介して溶鋼中に入ると考えられる。また, 溶鋼からの脱ガス時においても, 溶鋼中の水素は溶融スラグ層を経て移動する事が考えられる。特に, 近年脱硫, 脱酸, 脱窒などの観点から二次精錬用フラックスとして注目されているカルシウムアルミネート等のフラックスは高い水蒸気溶解度を有する¹⁴⁾¹⁵⁾事から, フラックス中の水分が溶鋼中の水素濃度や, 脱ガス速度等に大きく影響すると考えられる。

水蒸気は(1)式のように溶融スラグ中の酸素と反応し, 水酸基あるいは水酸イオンの形態で溶融スラグ中に溶解すると考えられ, この水酸基あるいは水酸イオンと溶鋼中の水素および酸素との間には(2)式のような平衡関係が考えられる。



したがって, 鋼中の酸素および水素の濃度を的確に制御し高品位鋼を製造するためには溶融フラックス中への水蒸

気の溶解に関する物理化学的なデータが重要となる。

溶融酸化物のハイドロオキシルキャパシティーに関して従来著者らを含め多くの研究者によって報告されている^{1)~15)}が, 多元系の広い組成および温度範囲でのデータについて充分であるとは言い難い。したがって, 実測データの存在しない多元系フラックスのハイドロオキシルキャパシティーを予測したり, 精錬過程における水素の挙動について数値計算による予測を行なう等の必要性から, 広い組成および温度範囲で成立する多元系フラックスのハイドロオキシルキャパシティーの定式化が不可欠である。

モデルを用いたハイドロオキシルキャパシティーの定式化に関するこれまでの報告は萬谷ら²⁰⁾²¹⁾による, 正則溶体モデル¹⁸⁾¹⁹⁾を用いた溶融珪酸塩のハイドロオキシルキャパシティーの定式化に関する報告のみである。萬谷らのモデルでは, 珪酸塩については非常に良い整合性を持った結果が得られているが, CaO-SiO₂-Al₂O₃三元系のAl₂O₃濃度の高い組成では整合性が悪く, 二次精錬等で最も興味あるアルミネートについては実験結果を説明する事が困難である。

本研究では溶融酸化物の溶液モデルの一つであるセルモデルに着目し, 多元系フラックスのハイドロオキシルキャパシティーをモデルにより定式化する手法について提案し, 従来の研究を含めた実測値とモデルによる計算値を比較し, その妥当性について検討した。

2. 溶融酸化物のハイドロキシルキャパシティー

溶融酸化物中への水蒸気の溶解反応は(1)式で示され、酸化物中の平衡水蒸気濃度は水蒸気分圧の平方根に比例する事が知られている。この反応に基づく水蒸気の溶解度を表す指標としてハイドロキシルキャパシティー C_{OH} が³⁾(3)式のように定義¹⁶⁾¹⁷⁾されており、溶融酸化物の組成と温度のみの関数となる。

$$C_{OH} = (\%H_2O) / P_{H_2O}^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

また、ハイドロキシルキャパシティーが酸性および塩基性組成で増加し中性組成で極小値を示す事^{3)8)~10)}や、赤外線吸収スペクトルあるいはラマン分光法などの分光学的な研究^{4)~6)}の結果から、水蒸気は酸性酸化物中には主に水酸基(-OH)、塩基性酸化物中には主に水酸イオン(OH⁻)の形態で溶解する^{1)~3)}と考えられている。

このように、溶融酸化物中への水蒸気の溶解は酸性組成と塩基性組成での異なる機構の重ねあわせである事から、ハイドロキシルキャパシティーを単純に塩基度との相関関係で表現する事は不可能であり、モデルを利用した定式化の検討が必要となる。

3. セルモデルによるハイドロキシルキャパシティーの定式化

3.1 セルモデル

KapoorとFrohberg²²⁾によって提唱されたセルモデルは、溶融酸化物を構成する酸素イオンの分極の度合は隣接する陽イオンの種類によって決まるという考えに基づき、酸素イオン一つと隣接する二つの陽イオンからなるセルを考え、各種セル間の平衡を考えるモデルである。

その後このモデルはGaye, 山田, 松宮ら^{23)~28)}によって多元系の溶融酸化物に一般化され、さらに硫化物、フッ化物など酸素以外の陰イオンを含む系に拡張されている。本研究ではこのセルモデルを使用する。

セルモデルでは、以下に説明するように二種類の二元系のエネルギーパラメータ W_{ij}, E_{ij} を用いて多元系溶液中の各セルの量を算出する。

まず、次のように同種陽イオンから成るセルから異種陽イオンから成るセルを生成する自由エネルギーを W_{ij} と定義する。

$$\frac{1}{2}(M_i-O-M_i) + \frac{1}{2}(M_j-O-M_j) = (M_i-O-M_j) \dots\dots\dots (4)$$

次に、以下の仮定に基づきセルの間の相互作用について考える。

1. 同じ種類のセル間の相互作用は W_{ij} パラメータに含まれ

ると考え無視する。

2. 次のような加成性を仮定する。

$$E_{jj-ii} = 2E_{ij-ii}$$

$$E_{ij-kk} = E_{ik-kk} + E_{jk-kk}$$

ここで E_{ij-kk} は (M_i-O-M_j) と (M_k-O-M_k) の間の相互作用を表わす。

以上の仮定に基づくと、 E_{ij-ii} のタイプの相互作用で全ての相互作用を表わす事が出来る。以下、表現の簡潔化のためこのパラメータを E_{ij} と表記する。

ここで、 m 種の酸化物からなる多元系酸化物について考えると、各種セルの数の間には、物質収支から(5)式が成立する。また、分配関数 P_{ij} を最大にする条件として、(6)式の関係が成立する。ここで、 R_{ii} は溶液1モル中のセル (M_i-O-M_i) のモル数、 $2R_{ij}$ はセル (M_i-O-M_j) のモル数、 X_i は酸化物 $(M_i)_{u_i}O_{v_i}$ ($i=1$ to m)のモル分率である。

(5)式および(6)式を連立して解く事で各セルの数 R_{ij} を求める事ができる。

$$\sum_{j=1}^m R_{ij} = v_i \cdot X_i \quad (i=1 \dots m) \dots\dots\dots (5)$$

$$R_{ii} \cdot P_{ij} = \left(\frac{R_{ij}}{P_{ij}} \right)^2 \quad (i, j=1 \dots m) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 P_{ij} は以下のように定義される。 δ_{ij} はクロネッカのデルタである。

$$Q_i = \sum_{j=1}^m (1 - \delta_{ij}) \frac{v_j \cdot X_j}{\sum_{k=1}^m v_k \cdot X_k} \cdot \frac{E_{ij}}{RT} \quad (i=1 \dots m) \dots\dots\dots (7)$$

$$P_{ij} = \exp(Q_i + Q_j - \frac{W_{ij}}{RT}) \quad (i, j=1 \dots m) \dots\dots\dots (8)$$

セルモデルのエネルギーパラメータの値は、各二元系の活量の実測値や、状態図の液相線などのデータを用い、フィッティングによって求められる。

3.2 ハイドロキシルキャパシティーの定式化のための新パラメータの導入

セルモデルを溶融酸化物のハイドロキシルキャパシティーに適用する場合、まず H_2O を他の酸化物と同等に扱い、水素イオンを含んだセルに関するエネルギーパラメータを決める事で溶融酸化物中の H_2O の活量を求める事が考えられる。

しかしながら、高温では H_2O の液体が存在し得ず、酸化物- H_2O 二元系の熱力学データは H_2O 希薄側に関するものしか存在しないことから、エネルギーパラメータを求める事は困難である。

そこで、本研究では溶融酸化物中の水蒸気が希薄である事に着目し、次のようなパラメータを定義する事で取り扱う事とした。

まず、式(9)の反応を考え、この反応の自由エネルギー変化を W'_{H1} と定義する。ここで、 $H_2O(g)$ は1atmの水蒸気を

標準状態とし、 (M_i-O-M_j) は純粋な溶融酸化物、 $(H-O-M_i)$ は酸化物中の無限希薄のセルである。

$$\frac{1}{2}H_2O(g) + \frac{1}{2}(M_i-O-M_j) = (H-O-M_i) \text{ (dilute)} \quad (9)$$

W'_{HI} は $(M_i)_{u_i}O_{v_i}$ を溶媒とした時のヘンリー則を基準とした自由エネルギー変化であり、純粋な $(H-O-M_i)$ セルを基準とした W_{HI} との関係は以下のようになる。

$$\frac{1}{2}H_2O(g) = \frac{1}{2}(H-O-H) \cdots \Delta G_{(10)}^0 \quad (10)$$

$$W'_{HI} = W_{HI} - E_{HI} + \Delta G_{(10)}^0 \quad (11)$$

セル数の計算手順としては、まず、Table 1 に示したGayeらによるエネルギーパラメータの値²⁴⁾を使用して $(H-O-H)$ 、 $(H-O-M_i)$ 以外の全てのセルの量を計算し、次に以下の各式を用いて $(H-O-M_i)$ セルの量 $2R_{HI}$ を求める。

ここで溶融酸化物中の $(H-O-M_i)$ および $(H-O-H)$ の濃度は低く、他のセルの濃度に対する影響は小さいと考えられる事から、水蒸気の溶解にともなう Q_i の値の変化は無視する。

$$\begin{aligned} R_{HI} &= (R_{II} \cdot R_{HH})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(Q_i + Q_H - \frac{W_{HI}}{RT}\right) \\ &= (R_{II} \cdot P_{H_2O})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(Q_i + Q_H - \frac{W_{HI} + \Delta G_{(10)}^0}{RT}\right) \\ &= (R_{II} \cdot P_{H_2O})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(Q_i + Q_H - \frac{E_{HI} + W'_{HI}}{RT}\right) \\ &= (R_{II} \cdot P_{H_2O})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(Q_i + S_i - \frac{W'_{HI}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (i=1 \cdots m) \quad (12)$$

$$S_i = \frac{\sum_{j=1}^m v_j \cdot X_j}{\sum_{k=1}^m v_k \cdot X_k} \cdot \frac{E_{Hj} - E_{HI}}{RT} \quad (i=1 \cdots m) \quad (13)$$

また、 $(H-O-H)$ セルの数は $(H-O-M_i)$ セルに比べると少なく無視できると考えると、ハイドロキシルキャパシティー C_{OH} は以下のように表される。

$$C_{OH} = P_{H_2O}^{-1/2} \sum_{i=1}^m \frac{100 \cdot M_{H_2O} \cdot R_{HI}}{M_{(M_i)_{u_i}O_{v_i}} \cdot X_i} \quad (14)$$

ここで $M_{(M_i)_{u_i}O_{v_i}}$ は $(M_i)_{u_i}O_{v_i}$ の分子量である。

以上により、 W'_{HI} および各 $(M_i)_{u_i}O_{v_i} - (M_j)_{u_j}O_{v_j}$ 二元系に

Table 1. Energy parameters of cell model by Gaye and Welfringer.²⁴⁾

System	M_i	M_j	W_{ij}/kJ	E_{ij}/kJ
$SiO_2-Al_2O_3$	Si	Al	8.4	-12.6
SiO_2-CaO	Si	Ca	-52.3	$-18.8 + 31.4 \times X_{Si}$
SiO_2-MgO	Si	Mg	-33.5	$5.0 + 12.6 \times X_{Si}$
Al_2O_3-CaO	Al	Ca	$-35.6 + 12.6 \times X_{Al}$	$-23.0 - 20.9 \times X_{Al}$
Al_2O_3-MgO	Al	Mg	-14.6	-29.3
$CaO-MgO$	Ca	Mg	4.2	0

についての $(E_{Hj} - E_{Hi})$ の値を定める事で、セルモデルによりハイドロキシルキャパシティーを計算する事ができる。

ここで、(13)式中の $(E_{Hj} - E_{Hi})$ については、 E_{Hj} と E_{Hi} について個別の値を知る必要は無く、各二元系の両端についての差の値のみが必要となる。 $(M_i)_{u_i}O_{v_i} - (M_j)_{u_j}O_{v_j}$ 二元系のハイドロキシルキャパシティーを表現するために必要なパラメータは W'_{HI} 、 W'_{Hj} および $(E_{Hj} - E_{Hi})$ の3つという事になる。

4. モデルによる計算値についての検討

4.1 ハイドロキシルキャパシティーの実測値とセルモデルによる計算値の比較

Fig. 1, 2にはそれぞれ $CaO-Al_2O_3$ 系¹⁴⁾¹⁵⁾、 $CaO-SiO_2$ 系^{8)~10)}のハイドロキシルキャパシティーの実測値と、モデル式による計算値を比較して示す。ここでモデル式のパラメータは、二つの系の双方について最も満足するようにフ

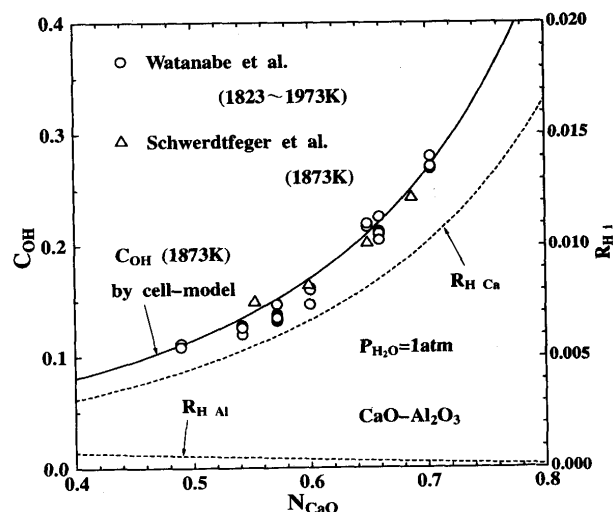


Fig. 1. Experimental¹⁴⁾¹⁵⁾ and computed hydroxyl capacities of the $CaO-Al_2O_3$ system.

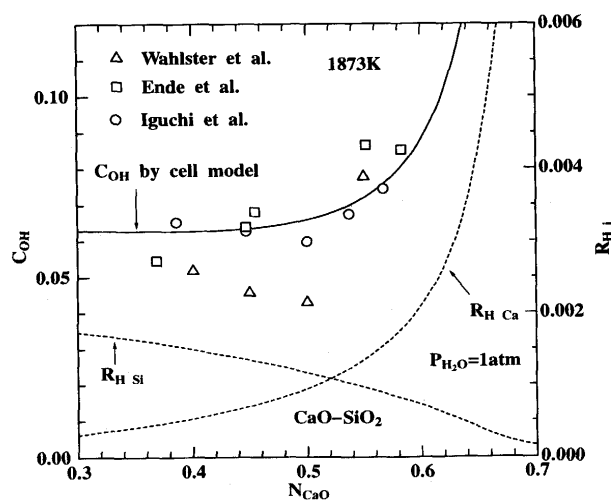


Fig. 2. Experimental⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ and computed hydroxyl capacities of the $CaO-SiO_2$ system.

フィッティングを行ない決定した。

また、図中にはモデルから計算された $P_{H_2O}=1\text{atm}$ における(H-O-Ca)セルと(H-O-Al)セルの濃度も同時に示している。ここで(H-O-Ca)セルは水酸イオンに相当し、(H-O-Al)セルはアルミン酸錯陰イオンに結合した水酸基に相当する。モデルによる計算結果から、CaO-Al₂O₃系において水素は大部分(H-O-Ca)セルとして存在する事がわかる。また、CaO-SiO₂系においてはCaOのモル分率が0.5の付近を境に塩基性組成では(H-O-Ca)セルの比率が、また酸性組成では(H-O-Si)セルの比率が高くなっており、従来の研究による予測と一致している。このように各イオン種毎の存在比を計算する事ができる事は本モデルの特徴である。

1823K, 1873K, 1923K, 1973Kの温度の実験データについて以上のようなフィッティングを行なう事で $W'_{H_{Ca}}$, $W'_{H_{Al}}$, $W'_{H_{Si}}$, $(E_{H_{Ca}} - E_{H_{Al}})$, $(E_{H_{Ca}} - E_{H_{Si}})$ の値を計算する事ができる。

1823KにおいてCaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂両二元系で得られたパラメータを使用し、同温度でのCaO-SiO₂-Al₂O₃三元系の hidrooksilkyapashitii を計算した結果をFig. 3に示す。また、Fig. 4には正則溶液モデルに基づいて萬谷らが計算したCaO-SiO₂-Al₂O₃系の hidrooksilkyapashitii²¹⁾を示す。これらをFig. 5に示した実測値¹²⁾と比較すると、正則溶液モデルによる計算結果はSiO₂濃度の高い領域では実測値に良く一致しているが、CaO-Al₂O₃二元系においては hidrooksilkyapashitii の組成依存性が実測値とは逆転している。一方、セルモデルによる計算値は、CaO-SiO₂二元系で hidrooksilkyapashitii が極小値を示す傾向はやや弱いだが、広い組成範囲で実測値と良く一致している。

Fig. 6, 7には、それぞれ1973K, 1723KにおけるCaO-MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-SiO₂系の hidrooksilkyapashitii の実測値と、モデルによりフィッティングを行なった結果を示す。ここで $W'_{H_{Ca}}$, $W'_{H_{Al}}$, $W'_{H_{Si}}$, $(E_{H_{Ca}} - E_{H_{Al}})$,

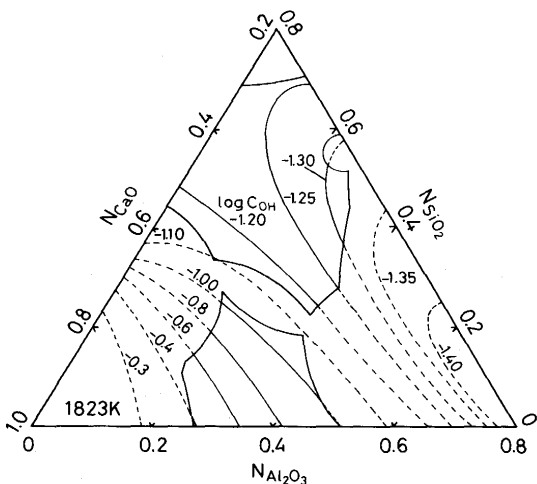


Fig. 3. Hydroxyl capacities calculated by the cell model in CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

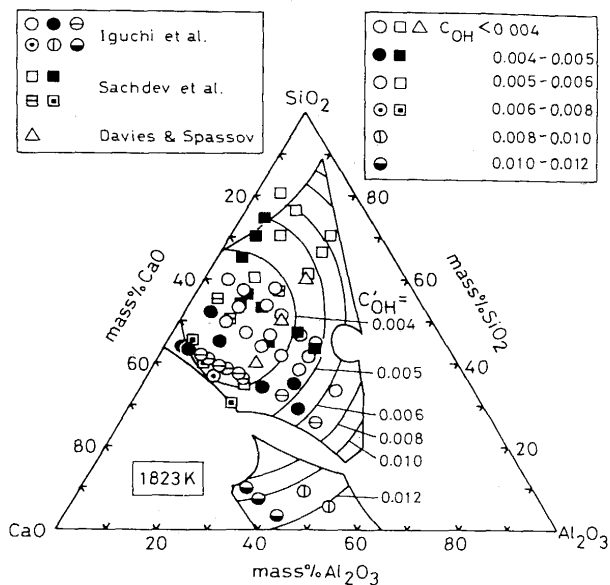


Fig. 4. Comparison of C'_{OH} calculated by the regular solution model²¹⁾ with C_{OH} measured in CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

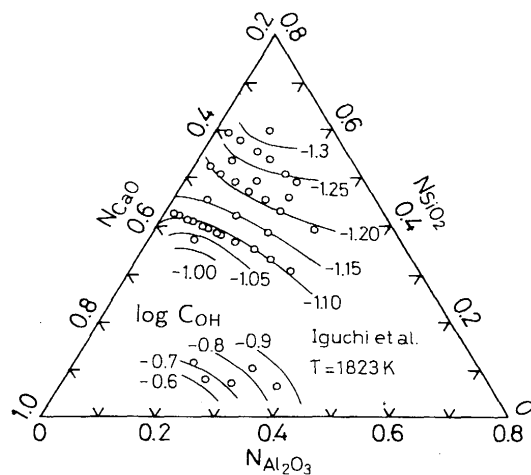


Fig. 5. Experimental hydroxyl capacities of the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.¹²⁾

$(E_{H_{Ca}} - E_{H_{Si}})$ についてはCaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂各二元系から求めた値を使用し、 $W'_{H_{Mg}}$, $(E_{H_{Ca}} - E_{H_{Mg}})$, $(E_{H_{Al}} - E_{H_{Mg}})$, $(E_{H_{Si}} - E_{H_{Mg}})$ をフィッティングにより求めた。

本研究で得られた hidrooksilkyapashitii に関するパラメータをTable 2, 3にまとめて示す。

Table 2で得た値から、 W'_{H_i} の値を温度に関する一次式としてTable 4に示す。なお $W'_{H_{Mg}}$ の温度依存性については、CaO-MgO-Al₂O₃での1723KとCaO-MgO-SiO₂系での1973Kという系の異なる二点のみから求めており、今後さらに検討が必要と考えられる。

Table 3およびTable 4のデータを使用する事で、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂四元系フラックスの任意の組成、温度における hidrooksilkyapashitii をセルモデルにより計算する事ができる。

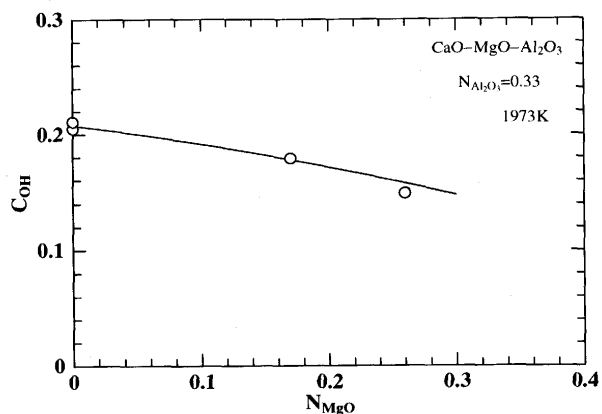


Fig. 6. Experimental¹⁴⁾ and computed hydroxyl capacities of the CaO-MgO-Al₂O₃ system.

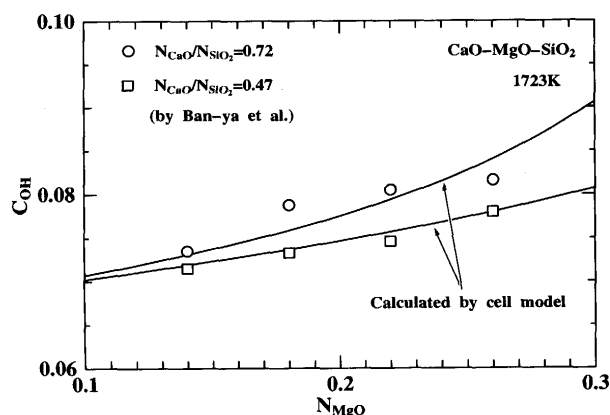


Fig. 7. Experimental¹³⁾ and computed hydroxyl capacities of the CaO-MgO-SiO₂ system.

Table 2. Energy parameters, W'_{HI} .

T/K	W'_{HI}/kJ			
	$W'_{H\ Si}$	$W'_{H\ Al}$	$W'_{H\ Ca}$	$W'_{H\ Mg}$
1973	—	117	50	100
1923	—	114	47	—
1873	102	111	45	—
1823	99	108	43	—
1723	93	—	37	54

Table 3. Energy parameters, $(E_{HI} - E_{Hj})$.

System	M_i	M_j	$(E_{HI} - E_{Hj})/\text{kJ}$
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Si	Al	-10
SiO ₂ -CaO	Si	Ca	-10
SiO ₂ -MgO	Si	Mg	-10
Al ₂ O ₃ -CaO	Al	Ca	0
Al ₂ O ₃ -MgO	Al	Mg	0
CaO-MgO	Ca	Mg	0

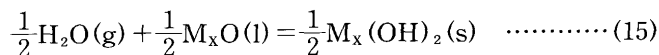
Table 4. Temperature dependency of energy parameters, W'_{HI} .

System	M_i	W'_{HI}/J
H ₂ O(g)-SiO ₂	Si	-10000+60T
H ₂ O(g)-Al ₂ O ₃	Al	-1000+60T
H ₂ O(g)-CaO	Ca	-49000+50T
H ₂ O(g)-MgO	Mg	-263000+184T

Table 3 からわかるように、 E_{HI} 、 E_{Hj} の値の差は小さく、大部分の*i, j*の組み合わせについては無視し得る程度であるが、 E_{HSi} は、他と10kj/molの差を有している。

4・2 熱力学的データを用いたハイドロオキシルキャパシティーの推定

W'_{HI} は純粋な溶融酸化物中に $(M_i - O - H)$ セルを生成するエネルギーである事から、これと類似した反応である水蒸気と酸化物から水酸化物を生成する反応(15)式の自由エネルギー変化^{29)~31)}との対応関係が予測される。



1873Kにおける W'_{HI} と(15)式の自由エネルギー変化の関係をFig. 8に示す。ここで、各水酸化物は高温では不安定で1873Kにおける熱力データは存在しないが、1873Kまで外挿した値を使用した。Si(OH)₄についてはNeumann-Kopp則による比熱の値を用いて高温におけるデータを推定した。また、 W'_{HMg} はTable 4の式による内挿値を使用した。

図より、本研究でハイドロオキシルキャパシティーの実測値へのフィッティングから求めた W'_{HI} と(15)式の自由エネルギー変化の間には良好な相関関係が認められる。図中の直線は、縦軸と横軸が等しいとした場合の関係を示すが、各プロットはほぼこの直線に沿っている事がわかる。直線からのずれは、水酸化物は固体であり溶融酸化物とは状態が異なる事と、水酸化物中では $(M_i - O - H)$ 濃度が高く相互作用の影響が無視できない事に起因すると考えられる。

Fig. 9, 10には、それぞれCaO-Al₂O₃系とCaO-SiO₂系について、 W'_{HI} の値として(15)式の標準生成自由エネルギーの値を用い、また、 E_{HI} の差を無視してセルモデルにより計算したハイドロオキシルキャパシティーの推定値は実測値と比較して示している。推定値と実測値は良く一致してお

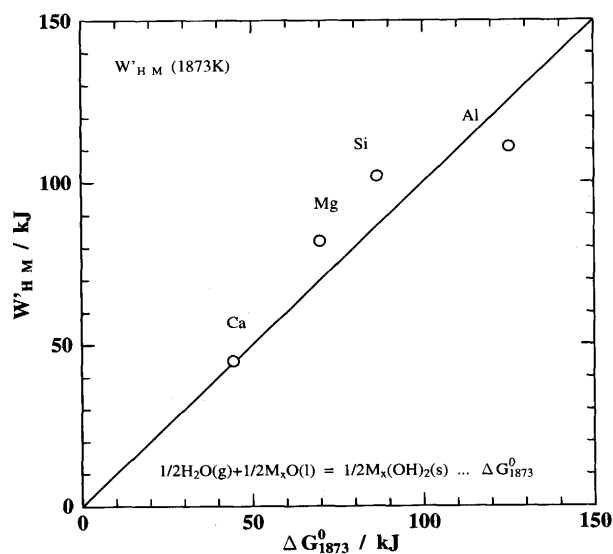


Fig. 8. Relation between energy parameter W'_{HI} and free energy change of reaction, $\frac{1}{2}H_2O(g) + \frac{1}{2}M_xO(l) = \frac{1}{2}M_x(OH)_2(s)$.

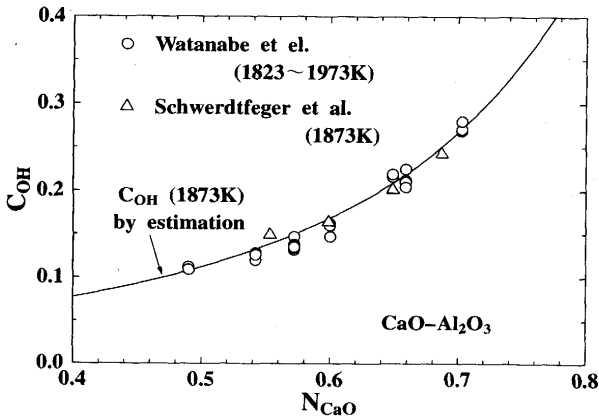


Fig. 9. Experimental⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ and estimated hydroxyl capacities of the CaO-Al₂O₃ system.

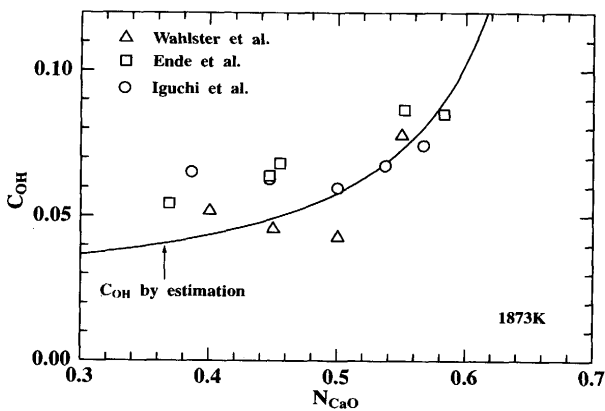


Fig. 10. Experimental⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ and estimated hydroxyl capacities of the CaO-SiO₂ system.

り、式(15)の標準生成自由エネルギーのデータから W'_{HI} を推定し、ハイドロオキシルキャパシティーを予測する事が可能と考えられる。

5. 結言

セルモデルに、水蒸気を含んだ希薄なセルを生成するエネルギーのパラメータ W'_{HI} を導入する事で、ハイドロオキシルキャパシティーを表現する手法を提案した。

モデル式を、CaO-Al₂O₃、CaO-SiO₂、CaO-MgO-Al₂O₃、CaO-MgO-SiO₂各系の実測値に対してフィッティングする事で W'_{HI} パラメータを求め、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂四元系のハイドロオキシルキャパシティーを1723~1873Kの温度範囲で定式化した。

また、パラメータ W'_{HI} と、各物質の水酸化物生成反応の自由エネルギー変化との間には明確な相関関係が認められた。この相関関係を用いる事で、実測が困難な系についても W'_{HI} の値を推定し、ハイドロオキシルキャパシティーを

予測する事が可能と考えられる。

文 献

- 1) J.W.Tomlinson: J.Soc. Glass Tech., **40** (1956), p.25
- 2) L.E.Russell: J.Soc.Glass Tech., **41** (1957), p.304
- 3) C.R.Kurkjian and L.E.Russell: J.Soc.Glass Tech., **42** (1958), p.130
- 4) H.Scholze: Glastechn. Ber., **32** (1959), p.81, p.142, p.278, p.314
- 5) 今井光雄, 大井 浩, 江見俊彦: 鉄と鋼, **48** (1962), p.111
- 6) T.Fukushima, Y.Iguchi, S.Ban-ya and T.Fuwa: Trans. ISIJ, **6** (1966), p.225
- 7) 不破 祐, 萬谷志郎, 福島 勤, 井口泰孝: 鉄と鋼, **53** (1967), p.91
- 8) Y.Iguchi, S.Ban-ya and T.Fuwa: Trans. ISIJ, **9** (1969), p.189
- 9) M.Wahlster and H.H.Reichel: Arch.Eisenhüttenwes., **40** (1969), p.19
- 10) E.Ende, K.Hagen and H.Trenkler: Arch.Eisenhüttenwes., **40** (1969), p.27
- 11) P.L.Sachdev, A.Majdič and H.Schenck: Metall. Trans., **3** (1972), p.1537
- 12) 萬谷志郎, 井口泰孝, 永田俊介: 鉄と鋼, **71** (1985), p.55
- 13) 萬谷志郎, 井口泰孝, 山本誠司: 鉄と鋼, **72** (1986), p.2210
- 14) 渡辺雅俊, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1672
- 15) K.Schwerdtfeger and H.G.Schubert: Metall. Trans., **9B** (1978), p.143
- 16) C.Wagner: Metall. Trans., **6B** (1975), p.405
- 17) E.T.Turkdogan: Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses, (1983), [The Metals Society, London]
- 18) J.Lumsden: Chem. of Process Metall., Part 1, ed. by G.R.St. Pierre, Metall. Cos. Conf., Vol. 7, Interscience, New York, (1961), p.165
- 19) S.Ban-ya: 42nd Nishiyama Memorial Seminar, ISIJ, Tokyo, (1976)
- 20) 萬谷志郎, 日野光元, 長坂徹也: 鉄と鋼, **79** (1993), p.26
- 21) S.Ban-ya, M.Hino and T.Nagasaka: ISIJ International, **33** (1993), p.12
- 22) M.L.Kapoor and M. G.Frohberg: Chemical Metallurgy of Iron and Steel, (1973), p.17 [The Iron and Steel Institute, London]
- 23) H.Gaye and D.Coulombet: Données thermodynamiques et cinétiques relatives à certains matériaux sidérurgiques, ECSC Report n° 7210-CF/301, Mars (1984)
- 24) H.Gaye and J.Welfringer: Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, (1984), p.357 [The Metallurgical Society of AIME]
- 25) H.Gaye, J.Lehman, P.V.Riboud and J.Welfringer: Mém. Sci. Rev. Mét., **86** (1989), p.237
- 26) H.Gaye, P.V.Riboud and J.Welfringer: 3rd International Conference on Molten Slags and Fluxes, (1988), p.259 [The Institute of Metals]
- 27) H.Gaye, J.Lehman, T.Matsumiya and W.Yamada: 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, (1992), p.103 [The Iron and Steel Institute of Japan]
- 28) W.Yamada, T.Matsumiya and N.Nakamura: 材料とプロセス, **1** (1988) 250, p.168
- 29) M.W.Chase, C.A.Davies, J.R.Downey, D.J.Frurip, R.A.McDonald and A.N.Syverud: JANAF Thermochemical Tables Third Edition, (1985), [American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards]
- 30) D.D.Wagman, W.H.Evans, V.B.Parker, I.Halow, S.M.Bailey and R.H.Schmm: NBS Technical Note 270-3, (1968), [U.S. Department of Commerce]
- 31) V.B.Parker, D.D.Wagman and W.H.Evans: NBS Technical Note 270-6, (1971), [U.S.Department of Commerce]