

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ中への アルミナの溶解速度に及ぼすMgO濃度の影響

平 章一郎*・町田 明博*・中島 邦彦*²・森 克巳*²

Effect of MgO Contents on the Dissolution Rate of Alumina into Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags

Shoichirou TAIRA, Akihiro MACHIDA, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

Synopsis : Dissolution rates of sintered alumina into molten CaO-SiO₂-9mass%Al₂O₃-MgO(CaO/SiO₂=0.80) slags were measured by a rotating specimen method. The dissolution rates into slags containing 5, 10, and 15mass% MgO were measured at 1773, 1823 and 1873K, and the revolution speed varied from 100 to 600 rpm. The microstructures of specimens after experiments were examined by an electron probe microanalyzer(EPMA), and the dissolution mechanism was discussed.

The dissolution rate of alumina increased with increasing revolution speed and temperature. The dissolution rate of alumina into the slags containing more than 10mass% MgO were increased more rapidly with increasing revolution speed and temperatures, compared with that into the slag containing 5mass% MgO.

The dissolution rate of alumina decreased with increasing MgO content up to 15mass%. According to the EPMA analysis, a deposition of MgO · Al₂O₃ spinel particles was observed in slag adjacent to the alumina specimen. The spinel particles formed a layer in slags containing more than 10mass% MgO, and the thickness of the layer was increased with increasing MgO content in slags. These morphological differences of the spinel layers suggest that the spinel layers suppress the flow of slag components, and the dissolution rate decreases with increasing MgO content. Moreover, the morphology of spinel layer was changed with revolution speed, this morphological change is considered to be the reason why the dependence of the dissolution rate on revolution speed differs by the MgO content in slag.

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

1. 緒言

鉄鋼製錬をはじめとする高温プロセス工業において、耐火物は必要不可欠なものであり、その特性は炉の寿命を支配するのみでなく、最終製品の性状にまで影響を及ぼす。従来より、主として用いられてきた耐火物のほとんどは、MgO, Al₂O₃などに代表される酸化物系セラミックスであるが、近年では、耐熱衝撃性などの熱的特性に優れている点で、SiC, Si₃N₄などの非酸化物系セラミックスや、MgO+C, Al₂O₃+Cなどの複合セラミックスが注目され¹⁾、使用される耐火物は多様化する傾向にある。

これらのセラミックスを鉄鋼用耐火物として利用するためには、溶鋼・溶融スラグなどの高温融体との反応機構について十分な理解が必要である。特に、溶融スラグ-セラミックス間の反応は、スラグの組成が多様多様であるのに加え、反応機構が複雑であるため、多くの研究者により、種々の観点から、溶融スラグ-セラミックス間の反応機構に関する研究が行われている。例えば、Chungら²⁾は、連続鑄造用の浸漬ノズルとして広く用いられている部分安定化

ジルコニアとCaO-FeO-SiO₂系スラグとの反応に着目し、添加された助剤の種類及びスラグの塩基度により、侵食の形態が異なることを報告している。また、Sandhageら³⁻⁵⁾は、最も代表的なセラミックスであるアルミナとCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系スラグとの反応に着目し、反応生成物のスピネルがアルミナ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確でない。

著者らは、前報⁶⁾において、CaO-SiO₂-9mass%Al₂O₃-10mass%MgO系スラグ中へのアルミナの溶解速度に及ぼすCaO/SiO₂の影響について測定し、CaO/SiO₂=0.80のスラグの場合には、他の組成の場合と比較すると、アルミナ-スラグ界面で生成するMgO · Al₂O₃スピネルが密な形態で存在するため、溶解速度が急激に減少することを報告した。そこで本研究では、このCaO/SiO₂=0.80のスラグに着目し、アルミナの溶解速度に及ぼすMgO濃度の影響、及び律速段階について検討することを目的とした。

平成7年7月17日受付 平成7年11月29日受理 (Received on July 17, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 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	38.2	47.8	9.0	5.0	0.80
B	36.0	45.0	9.0	10.0	
C	33.8	42.2	9.0	15.0	

2. 実験方法

2.1 アルミナ試料

アルミナ試料は、純度99.8%、平均粒径0.40μmのアルミナ粉末(住友化学製, ALS-11)を用い、前報⁶⁾と同様の方法により造粒、焼結したものをを用いた。なお、焼結後のアルミナ試料は、φ17mm×32mm程度であり、かさ密度は3.87 g/cm³、気孔率は3%以下の緻密なものであった。

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9mass%、CaO/SiO₂を0.80と一定とし、MgO濃度を5mass%~15mass%と変化させたものをを用いた。スラグは、前報⁶⁾と同様の方法で溶製したものを粉砕した後、実験に供した。

2.3 実験操作

用いた実験装置、方法は前報⁷⁾と同様であるので、その詳細についての説明は省略する。予備溶製したスラグ約350gを黒鉛るつば(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し溶解した。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、浸漬前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、アルミナ-スラグ界面の電子線マイクロアナライザー(EPMA)観察を行うことにより、スラグの浸透状況及び化合物の生成の有無について調査した。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

実験では、アルミナの溶解速度に及ぼす回転数、温度、スラグ中MgO濃度の影響について調べた。測定結果の一例として、MgO=5mass%のスラグAに浸漬した場合の試料の半径減少量を浸漬時間に対してプロットしたものをFig. 1に示す。図より分かるように、試料の半径減少量と浸漬時間との間には良好な直線関係が得られていることから、直線

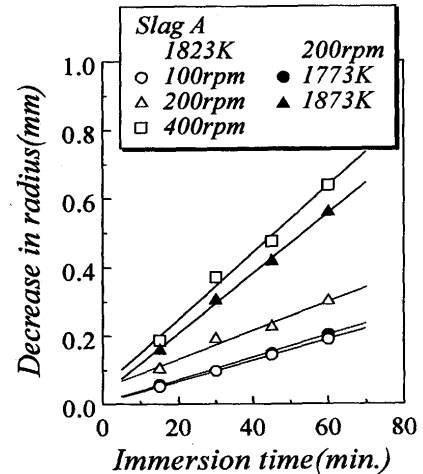


Fig. 1. Effect of revolution speed and temperature on the dissolution rate of alumina into slag A (MgO=5mass%).

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。

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

なお、(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。

図より、スラグA中へのアルミナの溶解速度は、回転数の増加及び温度の上昇に伴い増加することが分かる。この傾向は、MgO=10mass%のスラグBの場合においても確認された。なお、MgO=15mass%のスラグCの場合、1823K、200rpmの条件では試料の半径減少が確認されず、むしろ試料半径が増加していた。付着スラグを温塩酸で除去した後の試料について、EPMA観察を行ったところ、後述のFig. 6及びFig. 7に示すように、アルミナ-スラグ界面にMgOとAl₂O₃の化合物が確認された。前報の結果⁶⁾より、この化合物はMgO·Al₂O₃スピネルであり、このスピネル層の厚さと試料半径の増加量とはほぼ一致していたことから、この場合の溶解速度は $V=0$ とした。

4. 考察

4.1 溶解速度に及ぼす回転数の影響

前述したように、本系スラグ中へのアルミナの溶解速度は、回転数の増加及び温度の上昇に伴い増加する傾向を示していたことから、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、境界層厚さと流動条件との無次元相関より、溶解速度は浴の攪拌速度の指数乗に比例し、(2)式が成立することが知られている。この際の指数 S の値としては0.5~1.0が報告されている⁸⁾。

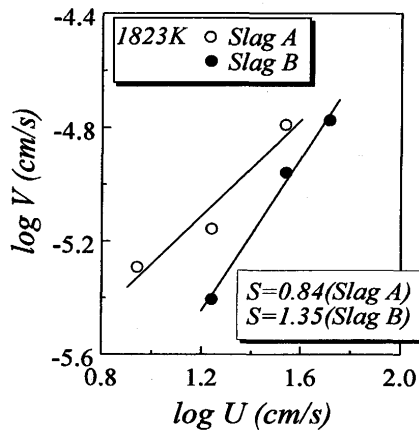


Fig. 2. Relationship between periphery velocity and dissolution rate of alumina into CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags.

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

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、MgO=5mass%、10mass%のスラグA、B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より、溶解速度 V と相対速度 U の関係を両対数プロットしたものをFig. 2に示す。なお、MgO=15mass%のスラグCの場合、前述したように200rpmでは試料半径の増加が確認され、また500rpm以上では試料が均一に溶解しておらず半径減少量が測定できなかったため、図中にはプロットしなかった。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、スラグAの場合には $S=0.84$ 、スラグBの場合には $S=1.35$ の値が得られた。スラグAの場合の S の値は、前述の報告値の範囲内に入っており、また前報⁶⁾のCaO/SiO₂=1.0、MgO=10mass%のスラグについて得られた指数 $S=0.78$ とほぼ一致しているが、スラグBの場合の S の値は、これらの値と比較すると1.5倍程度大きい値を示していることが分かる。このことから、スラグAの場合には溶質の拡散のみが溶解速度を支配するものと考えられるのに対して、スラグBの場合には溶質の拡散に加え、後述するようなMgO・Al₂O₃スピネルの生成形態が溶解速度に影響を及ぼすものと考えられる。

4・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、スラグB、Cに対しては、溶解速度を溶質の拡散のみで説明することはできなかったが、溶解速度の比較を容易にするために、前報⁶⁾と同様の解析方法に統一し、物質移動律速の観点から速度解析を行った。前報⁶⁾で示したように、境界膜説に基づくと、溶解速度 V は近似的に(3)式のように表すことができる。

$$V \approx k\rho_b/100\rho \times \Delta (\%Al_2O_3) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $k (= D/\delta)$ 、ただし D : 溶質の拡散係数 (cm²/s)、

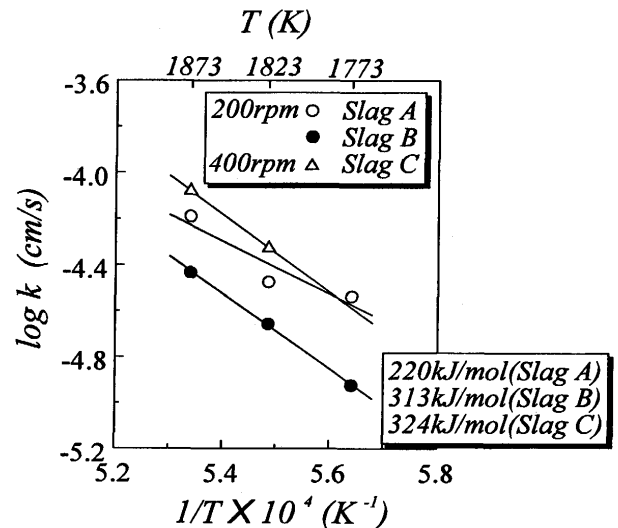


Fig. 3. Arrhenius plots of the mass transfer coefficient for CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags.

δ : 境界層の厚さ (cm) は物質移動係数 (cm/s)、 ρ_b は液相の密度 (g/cm³)、 ρ は固体試料の密度 (g/cm³) である。また、 $\Delta (\%Al_2O_3)$ は、各実験温度におけるスラグ中のAl₂O₃飽和濃度とバルクスラグ中のAl₂O₃濃度の差である。(3)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⁹⁾を用いた。また、 $\Delta (\%Al_2O_3)$ については5mass%~35mass%の範囲でAl₂O₃濃度を一定としたOsbornら¹⁰⁾によるCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系状態図より、CaO、SiO₂、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Al₂O₃の飽和濃度を外挿し、バルクスラグとのAl₂O₃の濃度差の値を求めて使用した。

本系スラグ中へのアルミナの溶解速度に及ぼす温度の影響について測定した結果をもとに、(3)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. 3に示す。なお、MgO=15mass%のスラグCの場合、1773Kでは試料が均一に溶解しておらず、半径減少量を測定することができなかったため、1823K及び1873Kの2点の測定値を示した。

一般に、物質移動係数 k には(4)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。

$$k = A \cdot \exp(-E_k/RT) \quad \dots\dots\dots (4)$$

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。

そこで、Fig. 3より $\log k$ と $1/T$ の間に直線関係が成立すると仮定して、直線の傾きから見掛けの活性化エネルギーを計算した結果を、図中にまとめて示す。図より、スラグB、Cの場合の見掛けの活性化エネルギーはほぼ同程度の値であるが、スラグAの場合の見掛けの活性化エネルギーと比べると、1.5倍程度大きい値を示していることが分かる。

Table 2. Activation energies of mass transport and viscosity E_k , E_η for CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags.

	E_k (kJ/mol)	E_η (kJ/mol) ^{11,12)}
A	220	204
B	313	204
C	324	179

本研究のような強制対流条件下での固体と流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 E_k と粘性及び拡散の活性化エネルギー E_η , E_D との間には、近似的に(5)式に示すような関係が知られている。

$$E_k \approx E_D + E_\eta \dots\dots\dots (5)$$

Table 2 にスラグA, B, Cにおける E_η ^{11,12)}の値を示す。表より、 E_η の値はいずれのスラグについてもほとんど差が見られない。一方、本系スラグの場合の E_D の値は報告されていないが、スラグ組成が似通っていること、及び拡散係数が粘性係数と密接な関係があることを考慮すると、いずれのスラグにおいても E_D の値には差はないものと推定される。このことから、スラグAの場合とスラグB, Cの場合とで物質移動の活性化エネルギーに差が生じたのは、後述するように、アルミナスラグ界面近傍に生成するMgO·Al₂O₃スピネルの分布形態の温度による変化が寄与しているものと考えられる。

4・3 溶解速度に及ぼすMgO濃度の影響

1823Kにおいて、アルミナの溶解速度に及ぼすスラグ中MgO濃度の影響について測定した結果をもとに、溶解速度 V とMgO濃度の関係を、各回転数に対してプロットしたものをFig. 4に示す。なお、MgO=0mass%の場合の溶解速度については、以前測定したCaO/SiO₂=0.80のCaO-SiO₂-10mass%Al₂O₃系スラグ中へのアルミナの溶解速度の値⁷⁾をプロットした。図より、いずれの回転数においても、本系スラグ中へのアルミナの溶解速度はMgO濃度の増加とともに減少することが分かる。また、100rpmではMgO=10mass%のスラグで、200rpmではMgO=15mass%のスラグで $V=0$ となっており、回転数が小さいと、低MgO濃度でもアルミナの溶解の進行が抑制されることが推定される。

そこで、Fig. 4の結果をもとに、回転数が200rpmの場合について物質移動係数 k を計算し、 k 及びスラグ粘度 η ^{11,12)}, $\Delta(\%Al_2O_3)$ をMgO濃度に対してプロットしたものをFig. 5に示す。図より、物質移動係数 k は、MgO濃度の増加とともに減少しており、Fig. 4に示した溶解速度 V と同様の傾向を示している。一方、スラグ粘度 η , 及び $\Delta(\%Al_2O_3)$ は、MgO濃度の増加とともになだらかに減少する傾向を示している。一般に、液体の粘度が減少すると、溶質の拡散係数が増加する傾向にあることを考慮すると、物質移動係数 k はMgO濃度の増加により増加する傾向を示すことが予想されるが、本研究により得られた物質移動係数の値はこれに反

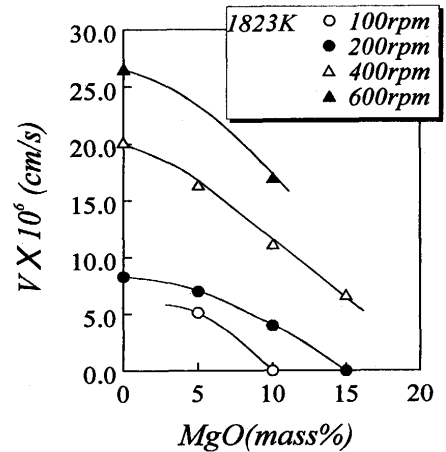


Fig. 4. Effect of MgO contents in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags on the dissolution rate of alumina.

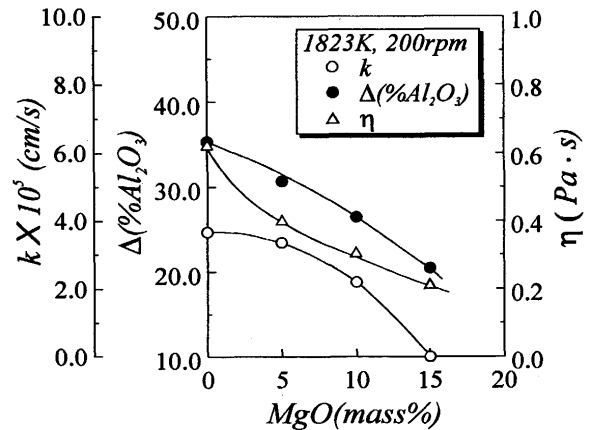


Fig. 5. Variation of slag viscosity(η), driving force($\Delta(\%Al_2O_3)$) and mass transfer coefficient(k) with MgO contents in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags.

する結果となっている。以上のことから、本系スラグ中へのアルミナの溶解機構は、後述するように、アルミナスラグ界面で生成するMgO·Al₂O₃スピネルの生成形態により変化しているものと考えられる。

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

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系スラグ中へのアルミナの溶解機構に対するスラグ中のMgO濃度の影響について検討するために、MgO=5mass%, 10mass%, 15mass%のスラグA, B, Cの3種類のスラグに1823K, 200rpmの条件で60min浸漬した後の試料について、試料-スラグ界面のEPMA観察を行った。Fig. 6に、試料-スラグ界面の吸収電子像及び各元素のX線像を示す。図より、いずれのスラグに浸漬した試料の場合においても、スラグ中にはMgOとAl₂O₃の化合物が生成していることが分かる。また、試料側界面ではCaOとAl₂O₃の化合物が生成していることが確認された。

EPMA観察を行ったこれらの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、前報⁹⁾

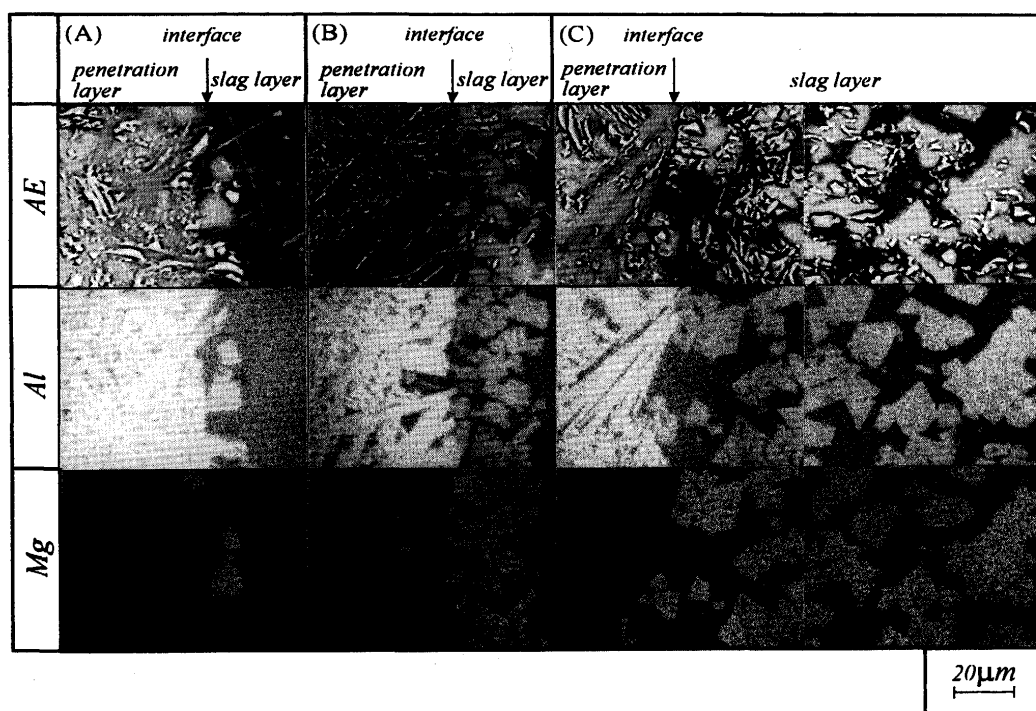


Fig. 6. EPMA analysis of the specimen after immersion into CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags at 1823K, 200rpm for 60min.

(A): Immersing into slagA (MgO=5mass%). (B): Immersing into slagB (MgO=10mass%).
 (C): Immersing into slagC (MgO=15mass%).

のCaO-SiO₂-9mass%Al₂O₃-10mass%MgO系スラグの場合と同様に、 α -Al₂O₃の他にMgO·Al₂O₃スピネル、及びCaO·6Al₂O₃のピークが確認されたことから、試料-スラグ界面では、これらの化合物が生成していたものと推定される。

スラグ中に生成しているMgO·Al₂O₃スピネルに着目すると、スラグAに浸漬した試料の場合にはほとんど生成していないのに対して、スラグB、Cの場合にはかなり密な分布形態をしている様子が確認される。また、スラグBに浸漬した試料におけるMgO·Al₂O₃スピネル層の厚さは約30 μ mであるのに対して、スラグCに浸漬した試料におけるMgO·Al₂O₃スピネル層の厚さは約90 μ mであり、スラグBの場合よりも約3倍程厚く生成しているのが確認された。さらに、スラグCの場合には、MgO·Al₂O₃スピネル粒の大きさが、スラグBの場合よりもかなり大きく成長していることがFig. 6より分かる。Fig. 6に示したような、MgO濃度に対するアルミナ-スラグ界面組織の変化は、1823K, 200rpmの同様の条件で10min浸漬した試料の場合でも確認されたことから、MgO·Al₂O₃スピネル及びCaO·6Al₂O₃は、溶解の初期段階で生成しているものと推定される。

以上のことから、MgO濃度が5mass%をこえると本系スラグ中へのアルミナの溶解速度が急激に減少する傾向を示していたのは、試料-スラグ界面のスラグ中に生成するMgO·Al₂O₃スピネルが密な分布形態で生成するため、アルミナの拡散が抑制されることに起因するものと推定される。また、

MgO=10mass%以上では、生成するMgO·Al₂O₃スピネルが大きく、しかも生成層の厚さが厚くなるため、さらにアルミナの拡散が抑制され溶解速度が減少したものと推定される。

また、溶解速度に及ぼす回転数の影響を大きく受けていたスラグBの場合に、1823K, 400rpmの条件で60min浸漬した後の試料について、試料-スラグ界面のEPMA観察を行った結果をFig. 7に示す。Fig. 7 (A), (B)に示すように、アルミナ-スラグ界面ではスラグ中にMgO·Al₂O₃スピネルの生成が確認されたが、一部の界面ではFig. 7 (A)のように試料側にCaO·6Al₂O₃の生成が確認されない所も存在した。図より、スラグ中に生成しているMgO·Al₂O₃スピネルは、Fig. 6 (B)の200rpmの場合と比較すると、粗な分布形態をしていることが分かる。このことから、スラグBの場合には、試料-スラグ界面で生成したMgO·Al₂O₃スピネルが、回転数の増加により試料付近からスラグ中に分離する傾向を示すため、アルミナの溶解速度が回転数の増加とともに急激に増加し、Fig. 2において、指数Sの値がスラグAの場合と比較して大きい値を示したものと推定される。

一方、前報⁶⁾で示したCaO/SiO₂=1.0のCaO-SiO₂-9mass%Al₂O₃-10mass%MgO系スラグの場合には、CaO-SiO₂-10mass%Al₂O₃系スラグの場合と比較して、物質移動の活性化エネルギーが大きい値を示しており、これはアルミナ-スラグ界面で生成するMgO·Al₂O₃スピネルの形や分布形態が温度により変化するためであると推定された。こ

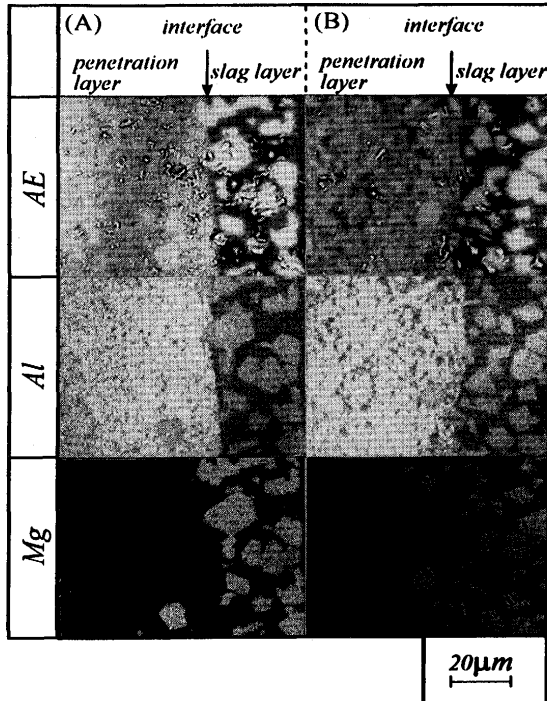


Fig. 7. EPMA analysis of the specimen after immersion into slag B (MgO=10mass%) at 1823K, 400rpm for 60min.

このことから、アルミナ-スラグ界面で $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルが多く存在していたスラグ B, C の場合には、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの存在がほとんど確認されなかったスラグ A の場合と比較して、見掛けの活性化エネルギーが大きい値を示していたのは、温度により $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの生成形態に変化が生じるためであると推定される。

本研究で得られた $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルは、大部分がスラグ中で生成しており、アルミナ試料中にはほとんど確認されなかったことから、試料から溶解してきた Al_2O_3 とスラグ中の MgO が反応し、スラグ中に $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルを生成したものと推定される。Osbornら¹⁰⁾による $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系状態図によると、本系スラグの Al_2O_3 飽和組成は、液相と $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの平衡組成となっていることから、この推定は妥当であると考えられる。また、スラグ組成により $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの大きさ及び存在形態が変化していたのは、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの生成に必要なバルクスラグ内からの MgO の供給量が、 MgO 濃度により変化することに起因するものであると推定される。

以上を総括すると、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系スラグ中へのアルミナの溶解速度は、境界層内の溶質の拡散過程に加え、試料-スラグ界面で生成する $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル化合

物の生成形態に依存していることが分かった。

5. 結言

$CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 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。 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系スラグ中へのアルミナの溶解速度は、回転数の増加及び温度の上昇に伴い増加する傾向を示していたが、 $MgO=10\text{mass}\%$ 以上のスラグの場合には、 $MgO=5\text{mass}\%$ 以下のスラグの場合と比較すると、回転数及び温度の影響を大きく受けることが分かった。この現象は、試料-スラグ界面で生成する $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルの分布形態が、回転数及び温度により変化することに起因するものであると推定された。また、アルミナの溶解速度は、 MgO 濃度が増加するとともに減少する傾向を示していた。試料-スラグ界面の EPMA 観察の結果、 $MgO=10\text{mass}\%$ 以上のスラグの場合には、試料-スラグ界面で生成した $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルが密な分布形態を示し、また MgO 濃度が増加するとともに生成層の厚さが厚くなっていたことから、この $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルがアルミナの拡散を抑制するため、溶解速度が急激に減少したものであると推定された。

以上のことから、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系スラグ中へのアルミナの溶解速度は、試料-スラグ界面で生成する $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル化合物の生成形態に強く依存していることが分かった。

文 献

- 1) 木村 守弘: 鉄と鋼, **76** (1990), 1403.
- 2) Yau-Don Chung and Mark E.Schlesinger: J.Am.Ceram. Soc., **77** (1994), 611.
- 3) K.H.Sandhage and G.J.Yurek: J.Am.Ceram. Soc., **71** (1988), 478.
- 4) K.H.Sandhage and G.J.Yurek: J.Am.Ceram. Soc., **73** (1990), 3633.
- 5) K.H.Sandhage and G.J.Yurek: J.Am.Ceram. Soc., **73** (1990), 3643.
- 6) 平章一郎, 中島邦彦, 森 克巳: 鉄と鋼, **81** (1995), 16.
- 7) S.Taira, K.Nakashima and K.Mori: ISIJ International, **33** (1993), 116.
- 8) 例えば, M.Eisenberg, C.W.Tobias and C.R.Wilke: Chem. Eng. Progress, Symp. Ser., **51** (1955) 16, 1.
- 9) H.Winterhager, L.Greiner and R.Kammel: Investigation of the Density and the Electrical Conductivity of Metals of the Systems $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ and $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ West-deutscher Verlag, Cologne, FRG, (1966)
- 10) Phase Diagrams for Ceramists vol.II, The Am.Ceram. Soc. Inc., (1969), 184.
- 11) J.S.Machin, Tin Boo Yee and D.L.Hanna: J.Am.Ceram. Soc., **28** (1945), 310.
- 12) J.S.Machin, Tin Boo Yee and D.L.Hanna: J.Am.Ceram. Soc., **35** (1952), 322.