

# CaO-MnO-CaF<sub>2</sub> 系フラックスによる溶銑の 同時脱珪脱硫および[Mn]上昇

花尾 方史\*・松尾 亨\*

Desiliconization, Desulfurization and [Mn] Increase of Hot Metal with CaO-MnO-CaF<sub>2</sub> Flux

Masahito HANAIO and Tohru MATSUO

**Synopsis** : Experiments were conducted on the hot metal treatment by adding CaO-MnO-CaF<sub>2</sub> flux to 2kg carbon-saturated iron at 1350°C.

- (1) By adding CaO-MnO-CaF<sub>2</sub> flux, desiliconization, desulfurization and [Mn] increase of carbon-saturated iron occurred simultaneously.
- (2) From the equilibrium oxygen partial pressure determined by [Si] - (SiO<sub>2</sub>) and that by [Mn] - (MnO), the reaction : [Si] + 2(MnO) = 2[Mn] + (SiO<sub>2</sub>) is considered to have almost reached equilibrium state.
- (3) By comparing L<sub>s</sub> (= (%S)/[%S]) observed and that calculated using the numerical values of the sulfide capacity of CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag and the equilibrium oxygen partial pressure, desulfurization is also considered to be in equilibrium state.

**Key words** : hot metal treatment ; desiliconization ; desulfurization ; manganese ore smelting reduction.

## 1. 緒言

現下の製鋼プロセスにおいて、コスト合理化の観点から生石灰系造滓剤およびマンガ合金鉄の節減が望まれている。

特に、転炉精錬の前処理として溶銑脱りん処理を実施する際<sup>1-3)</sup>、溶銑中[%Si]が高い場合には、スラグの脱りん能を確保するために造滓剤添加量を増加させることが必要になる。更に、スラグ量の増大にともない、マンガ歩留が低下するため、後の転炉処理後のマンガ合金鉄添加量の増加が必要になる。

脱りん処理時のスラグ量増大を抑制するためには、事前に脱珪処理が必要になる。脱珪には従来、CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系フラックスが主に使用されているが、今回は、酸化剤としてマンガ鉱石を利用した予備脱珪処理を考えた。即ち、この方法により、脱珪反応(発熱反応)の熱源を有効に利用して溶銑中[Mn]の上昇を安価に実施することが期待できるからである。更に、この予備脱珪および[Mn]上昇処理と同時に溶銑脱硫処理を実施することができれば、工程の簡略化が可能となる。

本研究では、CaO-MnO-CaF<sub>2</sub>系フラックスを用いた、脱珪、脱硫および[Mn]上昇の同時処理法を2kgのつば実験により検討し、精錬反応挙動について考察した。

## 2. 実験方法

実験にはタンマン炉を用いた。Arを5Nl/minの供給速度で炉内へ導入して、つば上方開口部から自然放出する程度の簡易Ar雰囲気下で、1350°Cにて溶銑2kgをMgOのつば内(内径77mm)で溶解し、所定のフラックスを添加して、MgOチューブからのAr吹き込み(0.3Nl/min)により溶銑を攪拌した。時間経過とともに溶銑および生成したスラグのサンプル採取を実施し、成分変化を調査した。

溶銑にはTable 1に組成を示すように、通常の高炉溶銑を想定したものを使用した。

今回の検討に用いたフラックスはCaO-MnO-CaF<sub>2</sub>系である。脱珪のための酸化剤として酸化マンガを用いた。酸化マンガは、主としてMnO<sub>2</sub>試薬とし、一部にマンガ鉱石または鉄マンガ鉱石を用いた。脱珪剤の添加量はΔ[%Si]=0.20~0.30の脱珪量を想定して決定した。これは、通常の高炉溶銑[%Si](=0.4程度)から溶銑脱りん処理時の適正[%Si](=0.1~0.2)への脱珪量に相当する。スラグ塩

Table 1. Metal compositions(%).

C	Si	Mn	P	S
4.4/4.6	0.35/0.45	0.20/0.30 0.70/0.80	0.095/0.105	0.030/0.050

平成9年3月11日受付 平成9年8月27日受理 (Received on Mar. 11, 1997; Accepted on Aug. 27, 1997)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashima 314)

Table 2. Flux compositions(%)

	T.Mn	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	CaF <sub>2</sub>
Mn ore	54.4	1.9	1.7	0.5	—	0.01	—
Fe-Mn ore	33.4	21.4	3.6	3.4	5.7	—	—
lime	—	—	—	>99	—	—	—
fluorspar	—	—	10.6	0.3	—	—	87.8

基度((%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>))調整を目的としてCaO試薬(または生石灰)を添加して、(MnO)還元反応および脱硫反応に及ぼす影響を調査した。また、スラグ滓化の促進を目的としてCaF<sub>2</sub>試薬(または螢石)を配合した。これらはすべて粉状で、添加前に混合して一括添加した。

マンガン鉱石、鉄マンガン鉱石、生石灰および螢石の成分をまとめてTable 2に示す。

### 3. 実験結果

#### 3.1 実験状況

溶銑へ添加したフラックスは徐々に滓化し、5分間程度経過した時点でほぼ全量が、見かけ上完全な溶融状態を呈した。また処理時間中、フォーミングはほとんど観察されなかった。

#### 3.2 溶銑成分推移

フラックス添加後、[%Si]、[%Mn]および[%S]の経時変化の一例をFig. 1に示す。フラックス(CaO:10.7kg/t, CaF<sub>2</sub>:4.5kg/t, MnO<sub>2</sub>:12kg/t)添加と同時に[%Si]が減少して、[%Mn]が上昇した。また同時に[%S]も減少した。添加後15分経過した時点で反応がほぼ終了して定常状態となり、このときの[%Si]は0.16, [%Mn]は0.88, および[%S]は0.003であった。処理後のスラグ成分はTable 3に示した通りである。また、添加量をCaO:12.3kg/t, CaF<sub>2</sub>:7.0kg/t, MnO<sub>2</sub>:12.0kg/tとしたヒートにおいて、[%S]は0.001まで減少した。なおこの間、[%C]は約4.5, [%P]は約0.10で変化せず、ほぼ一定であった。

以下、溶銑およびスラグの成分推移が定常状態になったデータを用いて議論を進める。

#### 3.3 生石灰および螢石の総添加量と[%Mn]上昇量との関係

生石灰および螢石の総添加量と[%Mn]上昇量との関係をFig. 2に示す。ここで、同時に添加した鉄マンガン鉱石は18(kg/t)で一定量とし、生石灰と螢石との配合は4:1の一定比率とした。また、同図には処理後の(%MnO)および(%FeO)も示した。生石灰および螢石の総添加量が増加するとともにΔ[%Mn]は増加し、処理後(%MnO)は減少した。これは、MnOが塩基性酸化物であり、生石灰の添加量の増加によりスラグ塩基度((%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>))が増加すると、(MnO)の活量係数が増大して(MnO)還元反応が促進された

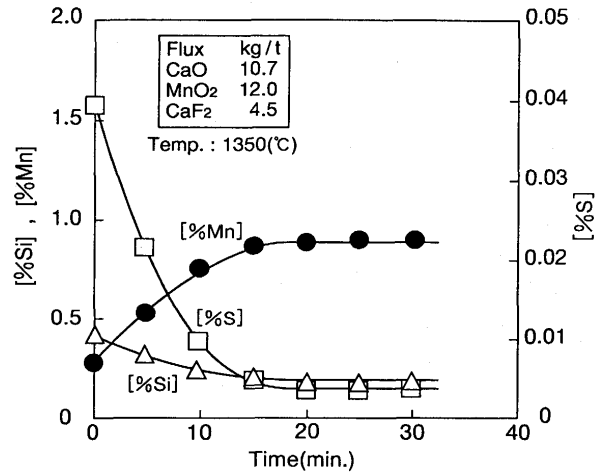


Fig. 1. Change in [%Si],[%Mn] and [%S] with time.

Table 3. Slag compositions(%)

CaO	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MnO	FeO	MgO	S
48.1	29.1	22.4	0.6	0.3	3.4	1.49

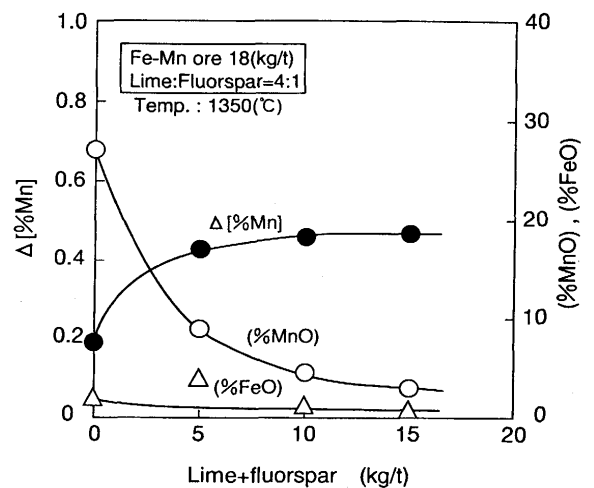


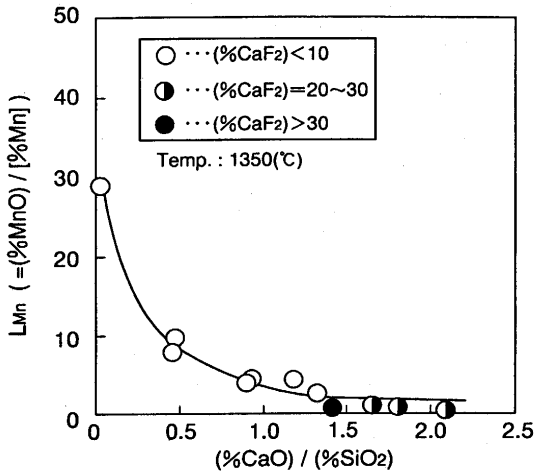
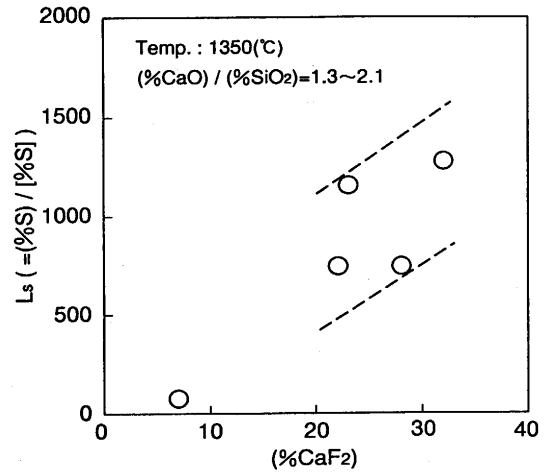
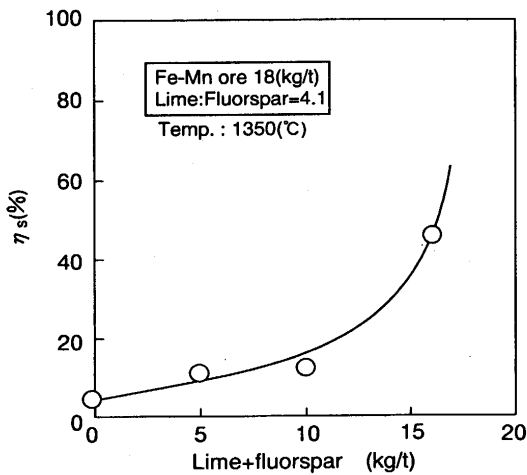
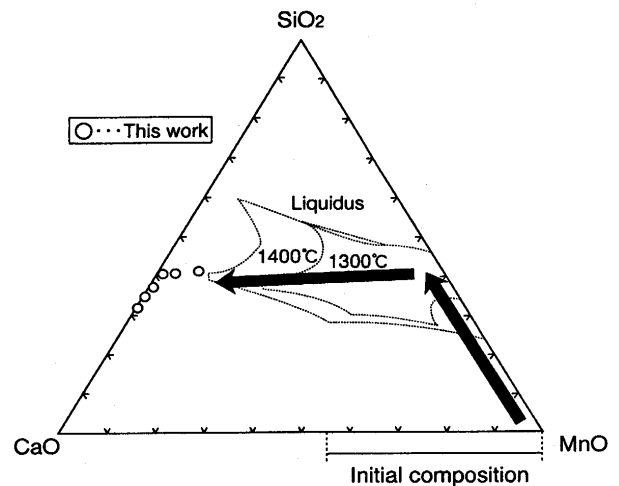
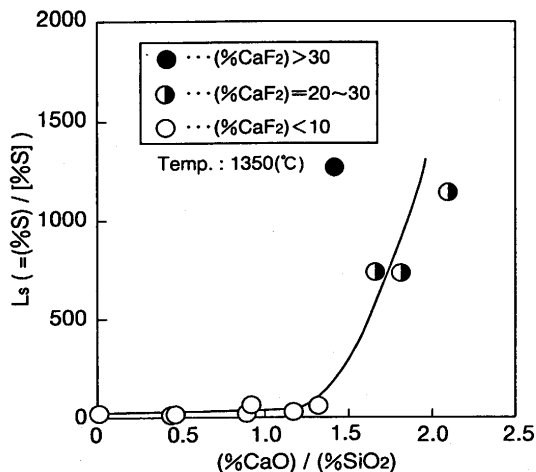
Fig. 2. Relation between lime + fluorspar and Δ[%Mn].

ことが考えられる。

そこで、スラグ塩基度とマンガン分配比( $L_{Mn} = (\%MnO) / (\%Mn)$ )との関係をFig. 3に示す。各ヒート間において(%CaF<sub>2</sub>)の相違はあるが、スラグ塩基度の増加とともに $L_{Mn}$ は減少した。

#### 3.4 生石灰および螢石の総添加量と脱硫率との関係

生石灰および螢石の総添加量と脱硫率( $\eta_s = \Delta[\%S] / [\%S]_{initial} \times 100$ )との関係を、Fig. 2と同じヒートについて、Fig. 4に示す。生石灰および螢石の総添加量が増加するとともに脱硫率は向上した。これは、生石灰添加量の増加により(CaO)の活量が増大して脱硫反応が促進されたためであると考えられる。そこで、スラグ塩基度と硫黄分配比( $L_s = (\%S) / [\%S]$ )との関係をFig. 5に示す。スラグ塩基度が

Fig. 3. Relation between  $(\%CaO)/(\%SiO_2)$  and  $L_{Mn}$ .Fig. 6. Relation between  $(\%CaF_2)$  and  $L_S$ .Fig. 4. Relation between lime+fluorspar and  $\eta_s$ .Fig. 7. Change in slag composition (CaO-SiO<sub>2</sub>-MnO system)Fig. 5. Relation between  $(\%CaO)/(\%SiO_2)$  and  $L_S$ .

0~約1.3の範囲では、 $L_S$ は約5から約50まで、スラグ塩基度増加とともに徐々に増加したが、スラグ塩基度が約1.3以上に増加すると、 $L_S$ は急激に増加した。これは、スラグ塩基度が1.3程度以上で(CaO)の活量が急激に増大する<sup>5)</sup>ため、

およびスラグ/溶銑界面の酸素分圧が低下したためと考えられる。

スラグ塩基度が1.4付近において、 $L_S$ が1200程度の結果が得られた(図中●表示)。このヒートにおいて $(\%CaF_2)$ が30程度であり、 $(\%CaF_2)$ の増加とともに $L_S$ は増加したことが考えられる。

### 3・5 $(\%CaF_2)$ と硫黄分配比との関係

Fig. 5 中のスラグ塩基度が約1.3以上のデータについて、 $(\%CaF_2)$ と $L_S$ との関係をFig. 6に示す。データに多少のばらつきがあるものの、 $(\%CaF_2)$ の増加とともに $L_S$ は増加した。スラグの脱硫能に及ぼす $(\%CaF_2)$ の影響に関する考察については後述する。

## 4. 考察

### 4・1 (MnO)還元反応にともなうスラグ組成変化

CaO-MnO-CaF<sub>2</sub>系フラックスを溶銑に添加した場合のスラグ組成変化概略をFig. 7<sup>4)</sup>に示す。[Si]とフラックス中

MnO<sub>2</sub> (および分解生成したMnO) とが酸化還元反応を起こしてSiO<sub>2</sub>を生成する。反応が進行するにつれて、MnO-SiO<sub>2</sub>系の低融点スラグが形成され、その低融点スラグへフラックス中CaOが徐々に溶解していき、CaO-SiO<sub>2</sub>-MnO(-CaF<sub>2</sub>)系のスラグを形成する(図中矢印)。さらに、(%MnO)が十分に減少すると、スラグはほぼCaO-SiO<sub>2</sub>(-CaF<sub>2</sub>)系となる。

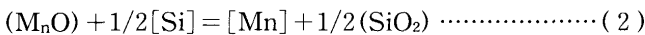
(MnO)の還元反応を迅速に進行させるためには、スラグをできるだけ低融点で、流動性の良い状態に保つことが必要となる。(CaF<sub>2</sub>)は、CaO-SiO<sub>2</sub>-MnO系スラグの、ある一定温度下における液相の組成範囲を拡大する<sup>5)</sup>ことにより、(MnO)還元反応を促進する効果があると考えられる。

4・2 MnO<sub>2</sub>の還元反応

添加した酸化マンガンの還元反応としては、(1)式がまず考えられる。



また、1350°CにおいてMnO<sub>2</sub>は容易にMnOに熱分解するため<sup>7)</sup>、(2)式の反応も考えられる。



実験によって得られた脱珪量と[Mn]上昇量の関係をFig. 8に示す。同じ脱珪量に対する[Mn]上昇量は(1)式より(2)式の方が有利であるが、添加したMnO<sub>2</sub>のうち、30%程度がMnOとして(2)式により反応していたと考えられる。なお、反応の間にスラグフォーミングがほとんど観察されず、[%C]はほぼ一定で脱炭反応はほとんど起こっていなかったことから、脱珪反応に寄与しなかった酸素はMnO<sub>2</sub>からMnOへ熱分解する際に雰囲気中へ放出されたものと考えられる。

添加した酸化マンガンのうち一部はつぼへ付着するなど、還元反応に関与していなかったことも考えられるが、実際のスラグ中に存在する(MnO)および溶銑中へ還元され

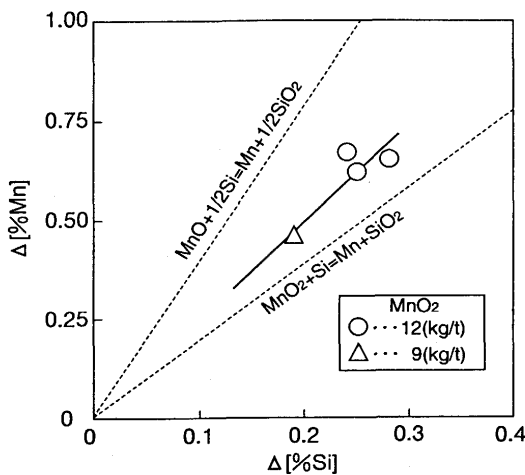


Fig. 8. Relation between Δ[%Si] and Δ[%Mn].

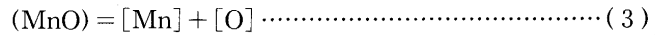
た[Mn]とのバランスから計算すると、還元歩留まりは98%程度と計算された。

(2)式の反応の反応熱を計算<sup>8)</sup>すると約1560[kcal/ton-steel]の発熱であった。従って、実際の処理工程に適用した場合にも熱的に不利にならないことがわかる。

4・3 スラグ/溶銑間反応界面の酸素分圧

4・1節に述べた様に、CaO-MnO-CaF<sub>2</sub>系フラックスを溶銑に添加した場合、スラグは、(%MnO)が大きい酸化性から、(MnO)の還元とともに還元性へと変化していく。従って、(MnO)還元反応進行の程度は、脱硫反応へも影響を持つ。そこで、(MnO)還元反応および[Si]酸化反応の平衡酸素分圧を計算した。そして両者を比較して、定常状態になった時点での(2)式の酸化還元反応の平衡到達度を検討した。

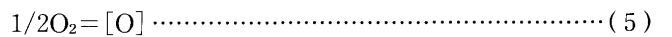
(MnO)の分解反応、およびその平衡定数K<sub>Mn</sub>は(3)および(4)式で表される。



$$K_{(3)} = \frac{a_{Mn} \cdot a_o}{a_{MnO}} = \frac{a_{Mn} \cdot a_o}{\gamma_{MnO} \cdot N_{MnO}} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、a<sub>i</sub>、γ<sub>i</sub>およびN<sub>i</sub>はそれぞれ、i成分の活量、活量係数およびスラグ中モル分率である。[Mn]および[O]の活量は溶銑中1 mass%基準、(MnO)の活量は純粋固体MnO基準とした。

酸素の気相から溶銑への溶解反応、およびその平衡定数K<sub>O</sub>は(5)および(6)式により表される。

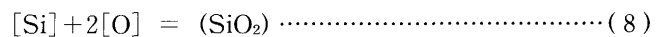


$$K_{(5)} = \frac{a_o}{P_{O_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (6)$$

(4)および(6)式より、(3)式の平衡酸素分圧は(7)式で表される。

$$P_{O_2} = \left[ \frac{\gamma_{MnO} \cdot N_{MnO} \cdot K_{(3)}}{a_{Mn} \cdot K_{(5)}} \right]^2 \dots\dots\dots (7)$$

一方、[Si]の酸化反応、およびその平衡定数K<sub>Si</sub>はそれぞれ(8)および(9)式で表される。



$$K_{(8)} = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a_o^2} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、[Si]の活量は溶銑中1 mass%基準、(SiO<sub>2</sub>)は純粋固体SiO<sub>2</sub>基準とした。

(6)および(9)式より、(8)式の平衡酸素分圧は(10)式で表される。

$$P_{O_2} = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot K_{(8)} \cdot K_{(5)}^2} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、[Si]および[Mn]の活量 $a_{Mn}$ 、 $a_{Si}$ は、分析値および(12)式により示される相互作用助係数を用いて求めた。計算に用いた平衡定数及び標準自由エネルギー変化を(13)~(16)式に示す。

$$a_i = f_i [\%i] \quad i: \text{Si, Mn} \dots \dots \dots (11)$$

$$\log f_i = \sum e_i^j [\%j]$$

$$i: \text{Si, Mn} \quad j: \text{C, Si, Mn, P, S} \dots \dots \dots (12)$$

$$\log K_{(8)} = 30110/T - 11.47 \dots \dots \dots (13)$$

$$\log K_{(3)} = -12760/T + 5.627 \dots \dots \dots (14)$$

$$K_{(5)} = \text{EXP}(-\Delta G_{(5)}^\circ/RT) \dots \dots \dots (15)$$

$$\Delta G_{(5)}^\circ = -117600 - 2.90T \quad (\text{J/mol})^8) \dots \dots \dots (16)$$

相互作用助係数は、高炭素濃度における1350°Cでの報告がないため、学振の推奨値<sup>7)</sup>をそのまま用いた。また、(MnO)の活量係数 $\gamma_{MnO}$ は、Abraham等によるCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の測定結果(1650°C)<sup>9)</sup>における(%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=0の値を採用した。更に、算出した $a_{MnO}$ を、(17)式の反応における自由エネルギー変化(:(18)式<sup>10)</sup>)を用いて1650°Cの純粋液体MnO基準に変換し、それが1350°Cでも同値として、1350°Cにおいて再び純粋固体MnO基準に戻すという換算により、1350°Cの $a_{MnO}$ を求めた。また、 $a_{SiO_2}$ はSommervilleらの1450°Cにおける報告値<sup>12)</sup>を採用し、(19)式の反応における自由エネルギー変化(:(20)式<sup>11)</sup>)により、 $a_{MnO}$ の場合と同様にして、1350°Cの値に換算した。

$$\text{MnO}_{(s)} = \text{MnO}_{(l)} \dots \dots \dots (17)$$

$$\Delta G_{(17)}^\circ = 43900 - 21.71T \quad (\text{J/mol}) \dots \dots \dots (18)$$

$$\text{SiO}_{2(s)} = \text{SiO}_{2(l)} \dots \dots \dots (19)$$

$$\Delta G_{(19)}^\circ = 15900 - 7.95t \quad (\text{J/mol}) \dots \dots \dots (20)$$

(7)および(10)式より計算される平衡酸素分圧 $P_{O_2}$ をスラグ塩基度に対して整理した結果をFig. 9に示す。平衡酸素分圧 $P_{O_2}$ はスラグ塩基度の増加とともに低下した。これは、スラグ塩基度とともに(SiO<sub>2</sub>)の活量が低下したことによると考えられる。(MnO)還元反応の平衡酸素分圧 $P_{O_2}$ は、若干

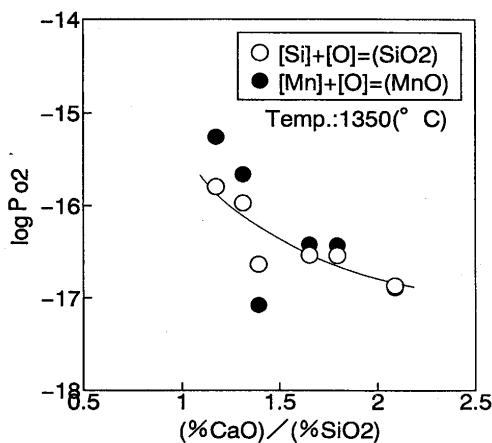


Fig. 9. Relation between (%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) and log P<sub>O<sub>2</sub></sub>.

ばらつきはあるものの、[Si]酸化反応の平衡酸素分圧と同程度の値を示しており、定常状態において、(2)式の酸化還元反応はほぼ平衡に到達していたと考えられる。なお、スラグ中にCaF<sub>2</sub>が存在することにより、 $\gamma_{MnO}$ が増大している<sup>13)</sup>可能性が考えられるが、今回はその効果は考慮していない。この点については、今後検討が必要である。

#### 4.4 脱硫反応の平衡到達度

前節で評価した平衡酸素分圧および既に報告されているサルファイドキャパシティーのデータを用いて硫黄分配比を計算し、今回の実測値と比較して平衡到達度を評価した。 $C_s$ は(21)式のように定義される<sup>14)</sup>。

$$C_s = (\%S^{2-}) \cdot (P_{O_2}/P_{S_2})^{-1/2} \dots \dots \dots (21)$$

硫黄の気相から溶銑への溶解反応、およびその平衡定数 $K_{(18)}$ はそれぞれ(22)および(23)式で表される。

$$1/2S_2 = [S] \dots \dots \dots (22)$$

$$K_{(18)} = \frac{a_s}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{f_s \cdot [\%S]}{P_{S_2}^{1/2}} \dots \dots \dots (23)$$

( $a_s$ は溶銑中1mass%基準の活量)

$$K_{(18)} = \text{EXP}(-\Delta G_{(18)}^\circ/RT) \dots \dots \dots (24)$$

$$\Delta G_{(18)}^\circ = -132400 - 22.1T \quad (\text{J/mol}) \dots \dots \dots (25)$$

(17)および(19)式より

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = C_s \cdot \left[ \frac{f_s}{K_{(18)}} \right] \cdot P_{O_2}^{-1/2} \dots \dots \dots (26)$$

今回のスラグ系であるCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグの $C_s$ はSusaki等が既に報告<sup>15)</sup>しており、1350°Cにおける値をFig.10に示す。図には今回得られたスラグ組成を併せて示す(図中○表示)。4点のうち、ほぼ液相線上に位置する2点の $C_s$ は、報告値をそのまま引用した。液相線上にない2点については、その組成において、2CaO·SiO<sub>2</sub>(図中●表示)と平衡す

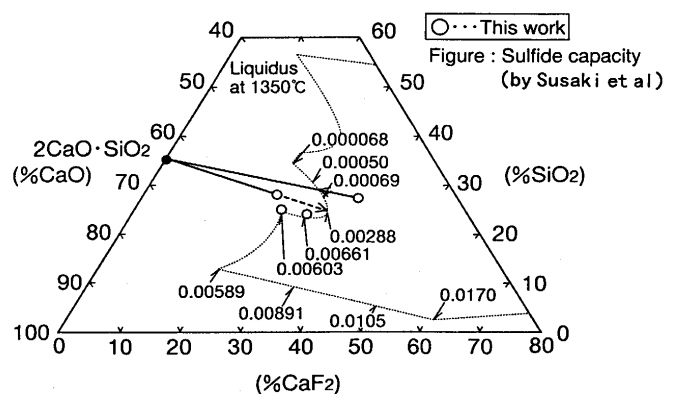


Fig. 10. Slag compositions after treatment and sulfide capacity of CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag at 1350°C (by Susaki et al.)

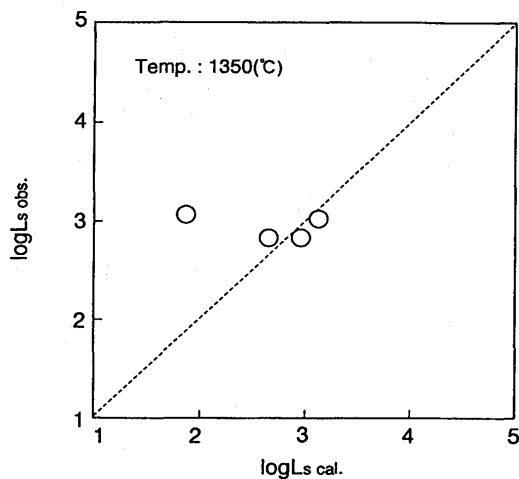


Fig. 11. Relation between  $L_{S_{cal.}}$  and  $L_{S_{obs.}}$ .

る液相線上組成の $C_s$ 値と同じと仮定した。

今回の $L_s$ の実測値を、(26)式により算出した $L_s$ に対してFig.11に示す。 $L_s$ の実測値と計算値は概ね同程度であり、脱硫反応も平衡状態近くまで進行していたことが考えられる。なお、同図中の、 $\log L_{S_{cal.}} = 2$ 付近において、実測値が計算値より大きくなった点が1点あったが、この理由は以下の様に考えられる。

Susaki等<sup>15)</sup>、またはBronson等<sup>16)</sup>によると、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグにおいて、(%CaF<sub>2</sub>)の増加とともに $C_s$ が増加する。Fig.11において $L_s$ の実測値が計算値より大きくなったヒートにおいて、スラグの組成はFig.10に示した中で完全な液相に位置していることから、Susaki等の測定した液相線上の組成から更に(%CaF<sub>2</sub>)が大きいため、 $C_s$ が大きくなっているものと考えられる。

以上の様に、MnOを含む酸化性のスラグから(MnO)還元を促進させて、最終的にCaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系の還元性スラグへ組成を推移させることにより、脱硫反応の促進が可能となるのである。

## 5. 結言

(1) CaO-MnO-CaF<sub>2</sub>系フラックスを溶銑に添加することにより、溶銑の同時脱珪脱硫および[Mn]上昇が可能である。

(2) CaO-MnO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系フラックスを添加した場合に起こる[Si]-(SiO<sub>2</sub>)と[Mn]-(MnO)間のそれぞれの平衡酸素分圧から、[Si] + (MnO) = [Mn] + (SiO<sub>2</sub>)の反応はほぼ平衡に到達していたと考えられる。

(3) CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系スラグにおけるサルファイドキャパシティの報告値および[Si]と(MnO)との平衡酸素分圧とを用いて計算した硫黄分配比とほぼ同じレベルまで脱硫反応が進行した。また、(%CaF<sub>2</sub>)の増加により、脱硫反応がより進行したことが考えられる。

## 文 献

- 1) 松尾 亨, 増田誠一, 池田隆果: 鉄と鋼, **72** (1986), S1000.
- 2) 松尾 亨, 増田誠一: 鉄と鋼, **76** (1990), 1809.
- 3) 松尾 亨, 深川 信, 池田隆果: 鉄と鋼, **76** (1990), 1831.
- 4) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Schlackenatlas, Verlag Stahleisen, Dusseldorf, (1981), 72.
- 5) 内田 晋, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **77** (1991), 490.
- 6) O.Kubaschewski, and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, London, (1979), 381.
- 7) 製鋼反応の推奨平衡値改訂増補, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984), 114; 131; 255.
- 8) J.F.Elliott, M.Gleiser, and V.Ramakrishana: Thermochemistry for Steelmaking volume II, ed. by AISI, Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts, (1963), 515; 596.
- 9) K.P.Abraham, M.W.Davis, and F.D.Richardson: J.Iron Steel Inst., **83** (1960), 196.
- 10) H.Schenck, N.G.Schmalh and A.K.Biswas: Arch. Eisenhüttenwes., **28** (1957), 517.
- 11) Chemical Properties of Molten slags, ISIJ, Tokyo, (1991), 19.
- 12) I.D.Sommerville and D.A.R.Key: Metall.Trans., **2** (1971), 1727.
- 13) P.N.Smith, and M.W.Davis: Trans.Inst.Min., **C87** (1971), 80.
- 14) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson: Proc.R.Soc., **A223** (1954), 40.
- 15) K.Susaki, M.Maeda and N.Sano: Metall.Trans.B, **21B**, (1990), 121.
- 16) A.Bronson and G.R.St.Pierre: Metall.Trans.B, **10B** (1979), 375.