

通電による溶融酸化物の粘性変化

岡澤 健介*・山根 政博*²・福田 由佳*³

Viscosity Change of Molten Oxides by Electric Current Imposition

Kensuke OKAZAWA, Masahiro YAMANE and Yuka FUKUDA

Synopsis : Viscosity measurements of the molten oxides and the mold powders during the electric power supply are conducted by the rotational cylinder method in order to examine the viscosity change by the electric power. It is derived from the measurement that the viscosity increases by AC power supply and that viscosity change is increase or decrease in DC power supply. It is cleared by the MD analysis that growing network is the main mechanism of viscosity change in AC power supply. On the other, it is found that the viscosity change is occurred by electrolysis in DC power supply. These results indicate the possibility of the viscosity control of the mold powder by the electric power.

Key words : molten oxide; slag; viscosity; molecular dynamics.

1. 緒言

連铸パウダーには多くの機能が要求されている。例えば鑄型-鑄片間の潤滑、浮上した介在物の捕獲、溶鋼の保温、などがあげられる¹⁾。これらすべての機能を強化するにはパウダーに多くの物性を求めることになる。この場合、相反する物性が要求され設計不可能に陥るといった障害も起こりえる。例えば溶融パウダーの粘性に関する障害は特に深刻で、巻き込みを防止するには高粘性が^{2,3)}、鑄型-鑄片間へのパウダー流入量を増加させるには低粘性が有利であり^{4,5)}、この相反する物性を一つのパウダーで満足することは不可能に近い。ここで、溶融パウダーの粘性についての新しい特性が見出されれば、困難な連铸パウダー設計も容易になる可能性がある。

そこで筆者等は通電という粘性制御の可能性をもったファクターに着目した。Andrade等⁶⁾は、いかなる液体も通電により粘性が変化すると報告している。また、電圧をかけると粘性が変化する流体はER流体(Electro Rheological Fluid)として知られている⁷⁾。もし溶融パウダーが通電により粘性が顕著に変化するならば、連铸パウダー設計に通電という新しい制御因子が導入される可能性がでてくる。

本報では連铸パウダーの簡易的な例として3元系の溶融酸化物を用い、通電による粘性の変化の可能性、変化のメカニズムを粘性測定実験結果に基づき詳細に議論する。さらに連铸パウダーについても同様の測定実験を行い、通電による粘性変化の傾向について述べていく。

2. 通電したときの3元系溶融酸化物の粘性測定実験

2.1 実験の概要

2.1.1 実験方法

ルツボ内の溶融酸化物中にロッドを浸漬する (Fig. 1 参照)。粘性は、ルツボを一定回転数で回転しロッドにかかるトルクから測定する (回転円筒法^{8,9)})。ここでロッドとルツボには白金が90%、ロジウムが10%の材質を使用した。通電は、ロッドを一方の電極、ルツボを他方の電極として行った。広い領域で同等の電場が作用するようにロッドは寸胴にし、ルツボとロッドの距離が底付近を除くすべての深さで等しくなるようにした (Fig. 1 参照)。

2.1.2 実験条件

一つの試料の測定 (以後1チャージと記述) では、炉温を1400°Cから1600°Cまで上昇させ、1600°Cから1400°Cまで下降させるサイクルを3回繰り返した。粘性測定は1サイクルあたり5~7つの温度で行った。また1つの温度で3回の粘性測定を行い結果はその平均値を用いた。測定時間は1分で、その間温度は一定に保持した。1サイクル目は通電せず、2サイクル目は通電し、3サイクル目は通電しなかった。直流2Vの場合と交流2V、周波数60Hzの場合について実施した。試料に用いた酸化物は3元系であり、その組成は40%CaO-50%SiO₂-10%Al₂O₃、50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃、40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃の三種類である。それぞれの酸化物について2~3チャージの測定を実施した。以上の実験条件をTable 1に示した。

平成14年10月28日受付 平成15年1月22日受理 (Received on Oct. 28, 2002; Accepted on Jan. 22, 2003)

* 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

* 2 九州工業大学 (Kyushu Institute of Technology)

* 3 新日鉄ソリューションズ (株) 君津支社鉄鋼システムセンター (Steel Industry Systems Engineering, Kimitsu Regional Office, NS Solutions Corp.)

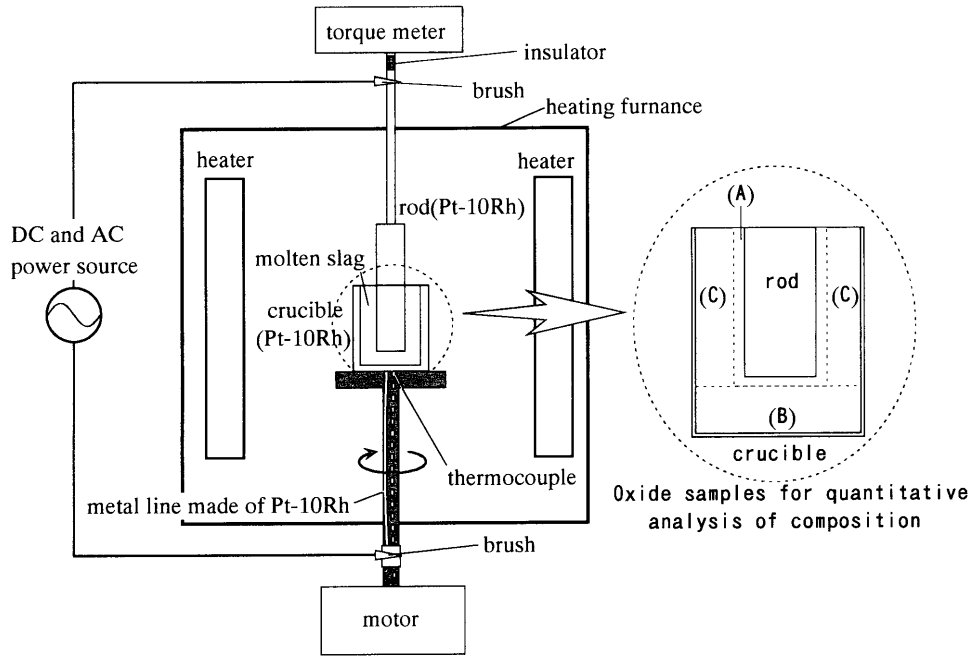


Fig. 1. Experimental apparatus for molten oxides viscosity measurement.

Table 1. Experimental conditions.

composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
	40wt%	50wt%	10wt%
	50wt%	40wt%	10wt%
	40wt%	40wt%	20wt%
charge number	2-3		
temperature range	1400-1600(°C)		
electric voltage	2 (V)		
frequency in AC	60 (Hz)		
number of crucible revolution	1 (rps)		
rod diameter	0.01(m)		
crucible inner diameter	0.03(m)		
crucible depth	0.03(m)		

2.2 実験結果

直流通電では測定後に取り出したロッドが変形し、円柱形状の底が半球状に丸みをおびていることが観察された。そのため粘性は測定できなかったと判断した。一方、交流通電ではルツボ、ロッドに形状の変化はなく測定できた。このとき、ルツボおよびロッドの粘性測定前後での質量変化のないことを確認した。

実験の結果、得られた交流での通電中と通電前後の粘性と温度との関係を Fig. 2 に示した。各組成に対して1チャージの測定結果を示した。最小二乗法で得られた直線を図中に載せた。ただし、通電を開始してから幾つかの測定点は通電による一定の状態に達するまでの遷移状態と考え省略した。詳しくは Fig. 5 のところで述べる。

2.3 考察

直流通電ではロッド形状が変化したことから、ロッドが反応に参与する電気分解が発生したと考えられる。以下では交流通電の結果について考察する。

2.3.1 粘性変化の可能性

Fig. 3 には通電による粘性変化を示した。粘性変化の指

標として、

$$\delta\eta = \frac{\eta_{on} - \eta_b}{\eta_b} \dots\dots\dots (1)$$

を Fig. 3 の縦軸として使用している。ただし、 η_b は通電前の、 η_{on} は通電時の熔融酸化物粘性を示している。Fig. 3 での η_b , η_{on} の値は Fig. 2 で示したアレニウスの直線を各チャージごとに使用した。前述したように1つの温度で3回の測定を行ったが、その3回の平均値 $\bar{\eta}$ と $\bar{\eta}$ から1番離れている測定値 η' から以下に示す測定誤差 e_r を定義する。

$$e_r = \frac{\eta' - \bar{\eta}}{\bar{\eta}} \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 4 に示すように測定誤差 e_r は 90% 以上が 0.03 以内であった。よって、 η_b , η_{on} それぞれの誤差が 0.03 と考えると Fig. 3 における粘性変化の誤差はグラフ中に示したようにそれぞれの和である 0.06 と考えることができる。このことを考慮すると 40%CaO-50%SiO₂-10%Al₂O₃ と 50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃ の通電による粘性変化は測定誤差範囲内であり、変化がなかったと言える。一方、40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ の通電による粘性変化は3チャージの測定の結果、2チャージの測定値では粘性変化は誤差の範囲を超えており、残る1チャージも 1500°C より高い領域で誤差の範囲以上の変化をしており、通電によって粘性が変化したと考えられる。

2.3.2 交流通電による粘性変化の特徴

2.3.1 の結果から 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ は通電によって粘性が高くなる傾向にあり 40%CaO-50%SiO₂-10%Al₂O₃, 50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃ の通電による粘性変化はないと考えられる。また後で述べる連鑄パウダーでの交流通電の3つの測定例においても、1例は粘性が変化

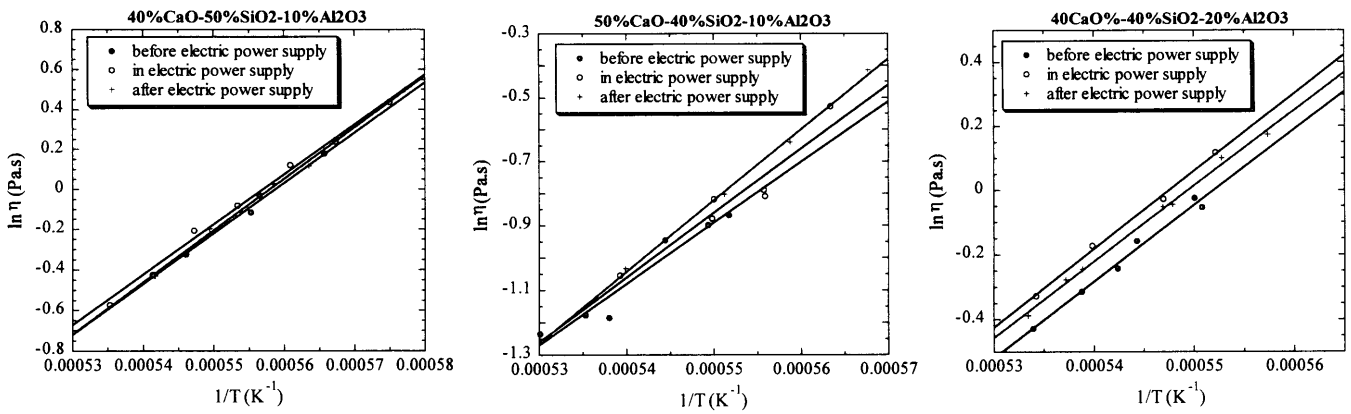


Fig. 2. Measurement results of viscosity in AC power supply.

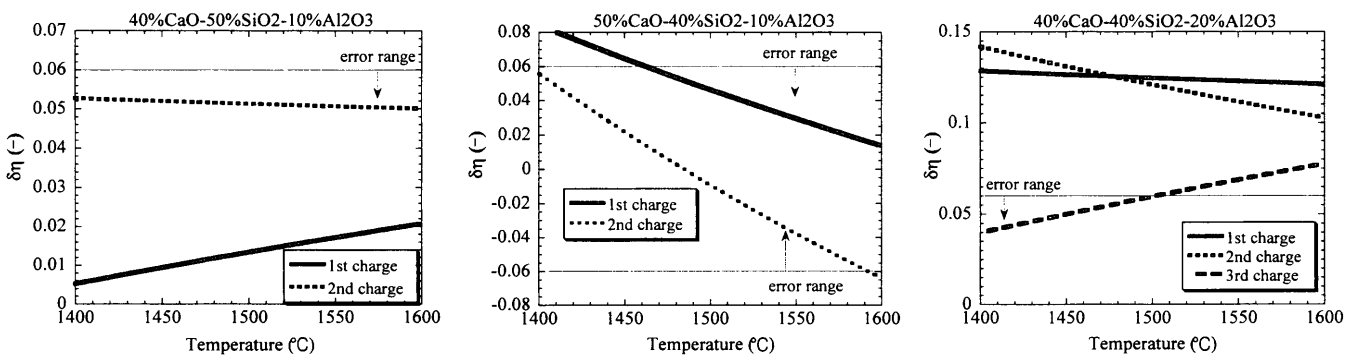


Fig. 3. Increase rate of viscosity by electric power.

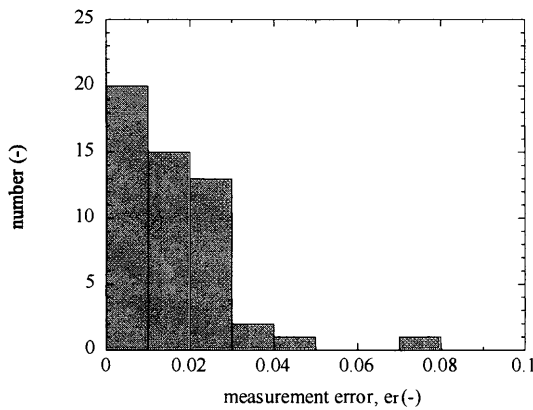


Fig. 4. Distribution of measurement error.

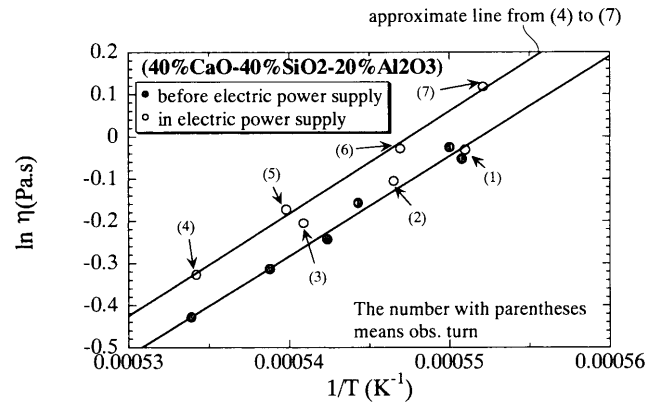


Fig. 5. Time dependence of viscosity increase.

しなかったものの2例は粘性の上昇が認められた。以上の結果では、交流通電による粘性変化は高くなるか変化しないかのいずれかである。

Fig. 5には40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃の測定結果の一例で測定の順番を示した。通電を開始してから1番目から3番目までの測定点と4番目から7番目までの測定点では傾きが異なる。4番目から7番目までの測定の方が通電してからの時間が長いので、通電による変化が一定に達した状態であり、1番目から3番目までの測定は一定状態に達するまでの遷移状態と考えられる。このことからFig. 2では遷移状態と考えられる測定点は省略した。またFig. 5よ

り通電による粘性変化は瞬時に起こらず明らかにタイムラグのあることがわかる。測定間隔は約10分なので、通電してから粘性が変化するまでにかかる時間も10~30分のオーダーであると言える。一方、Fig. 2での40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃の通電後の粘性は、通電中に比べ低くなるものの通電前に比べると高い。通電前の値に戻るところを、通電終了から測定までの時間が十分でなく、通電前と通電時の中間の値になったと考えることができる。

2・3・3 粘性変化のメカニズム

(1) 電気分解の影響

測定で使用した周波数60Hzは電気分解の影響を無視で

きる周波数 (1 kHz程度) よりもはるかに低く¹⁰⁾, 電気分解する可能性がある。電気分解の発生状況を調べるために測定前後の酸化物組成の定量分析を実施した。分析方法はCa, Si, AlについてはICP発光分析法¹¹⁾を, Oについては不活性ガス融解赤外線吸収法¹²⁾を用いた。また, 測定後の酸化物は大まかに(A)ロッド周囲, (B)ルツボ底付近, (C)ルツボ側壁部の3箇所に分けて回収し (Fig. 1参照), それぞれの領域について定量分析を行った。分析結果を40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃の場合についてTable 2に示した。(B)の領域と(C)の領域の組成は測定前の組成とほぼ同等であるのに対し, (A)の領域の酸化物組成は測定前の組成に比べてCaOが増加し, SiO₂が減少している。また前述したように, ルツボおよびロッドは測定前後で質量の差はなかった。以上のことから, ロッドやルツボの酸化物への溶出はなかったものの明らかにロッド近傍の組成は変化しており, 電気分解している。直流通電だけでなく交流通電においても電気分解が発生していたことになる。ここで確実に言えることはロッド壁付近で組成が変化したことのみであるが, 他電極であるルツボ壁付近でも組成が変化した可能性は大きい。そして, ロッド, ルツボ壁近傍の局所領域の粘性変化により, ロッド-ルツボ間のせん断応力が変化し, 見かけ上粘性が変化した可能性は十分に考えられる。この現象が連鑄パウダー機能にどのような影響を与えるかは不明であるが何らかの影響を与える可能性は大きい。よって, この後もこの現象を粘性が変化したと記述することにする。

この現象の特徴は電気分解の反応によって, 粘性測定値が大きくなることも小さくなることも考えられることである。

(2) 分子運動の影響

通電のミクロな現象への影響について考察する。考察す

Table 2. Results of quantitative analysis of composition.

position	CaO(%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
(A)	44.3	37.0	18.7
(B)	40.4	39.8	19.8
(C)	40.4	39.9	19.8
before measurement	40.4	39.9	19.8

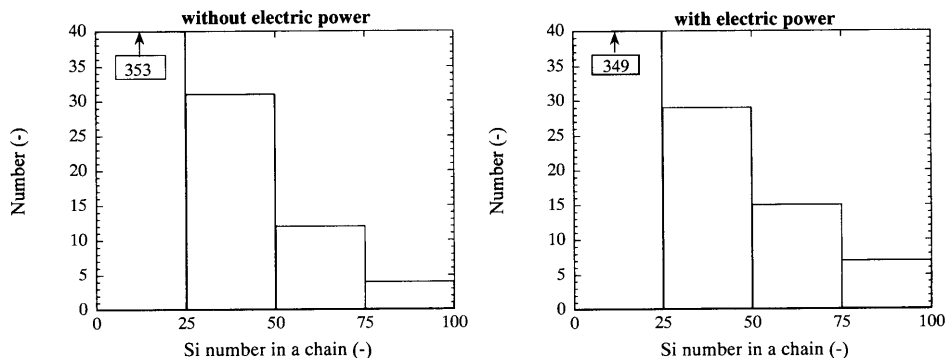


Fig. 6. Distributions of network size.

る方法として molecular dynamics (以後MD解析と記述する)を用いた。

(2-1) MD解析の概要

計算機容量の制約からAlを省略しCa, Si, Oの3原子系の解析を実施した。Ca, Si, Oの各原子数は400, 400, 1200の計2000で行った。また, 分子間相互作用には一般的に用いられているBron-Mayer型イオンポテンシャル¹³⁾を使用した。ただし, CaはすべてのCaに対してCa²⁺として存在し, Oは1.8 Å以内にSiがないときO²⁻, あるときはO⁻として存在するとした¹³⁾。

粘性測定では電場E (=200 V/m)が印加されていた。この状態をMD解析で再現するために, 各分子のイオン化した部分は, イオン価数n, 電気素量eとすると

$$F = neE \dots \dots \dots (3)$$

と表される力Fを電場方向(z方向)に受けるとした。

解析時間は2×10⁻¹¹(s)とした。実験では, 60 Hzの交流周波数なので解析時間は交流の半周期よりもはるかに短く交流の電場の向きの変化を再現しえない。この解析では, 電場が一定方向のときの傾向を把握することにし, 電場の向きが変わるときの現象はこの解析結果を基に推定する。

(2-2) 通電による分子運動の変化

Fig. 6に解析の結果得られたSiとOによって構成される1分子中のSiの数を示した。Fig. 6より通電すると大きなネットワークが多くなることがわかる。解析した時間は極めて短い, 解析時間を長くすると通電した場合としない場合の差はより顕著になると予測される。このことから通電すると粘性が大きくなると言える。Fig. 7に示すようにMD解析の結果から, 自由酸素O²⁻やCa²⁺は通電しないときに比べて移動する範囲が狭まることが確認できる。この原因は明らかではないものの, 解析における通電したときとしないときの違いはクーロン力がO²⁻やCa²⁺に作用するかしないかであることから, このクーロン力が何らかの影響を及ぼしたものと考えられる。この移動範囲が狭まることに起因して, O²⁻やCa²⁺のネットワークモディファイアー⁷⁾としての働きが弱ったと推測できる。このことから,

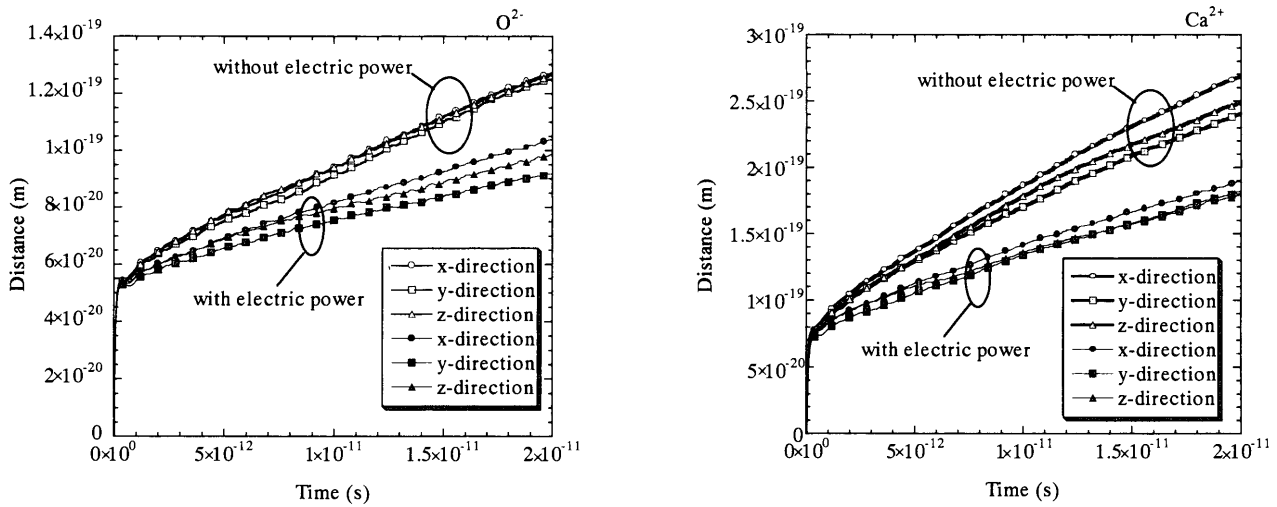


Fig. 7. Average moving distance of O^{2-} and Ca^{2+} ions.

通電するとネットワークが大きくなったと考えられる。ここまでの議論は直流についてであり、この考え方は直流通電に適用できる。ただし、自由酸素 O^{2-} や Ca^{2+} が通電しないときに比べて移動する範囲が狭まる傾向は交流での電場が向きを変える場合でも同様であるので、ネットワークが大きくなるという考え方は交流にも適用可能である。また連鑄パウダーなどの CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とした溶融物でも O^{2-} や Ca^{2+} が分子運動しており、このシミュレーション結果と同様に通電によりその移動範囲が狭くなると推測できる。このことから CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とした溶融物のいかなる組成に対してもここで述べた粘性変化のメカニズムが適用できると考えられる。よってこのメカニズムは電気分解によるメカニズムと異なり、いかなる組成についても粘性が大きくなると考えられる。

また、通電による粘性変化が上述したようにネットワークの大きさの変化に起因するのであれば、組成の違いにより粘性変化幅に違いが生じる可能性もある。

ただし、通電開始からネットワークが最終的な大きさになるまでの時間、逆に通電停止後、ネットワークがもとの大きさに戻るまでの時間についてはMD解析の計算時間が短かったために不明である。

(3) 粘性変化のメカニズムのまとめ

ここまでの議論から(A)電気分解による組成変化、(B)ネットワークの大型化、の二つの現象が進行し交流通電による粘性が変化した可能性のあることがわかった。また、直流通電においても(A)と(B)の現象が起こっているであろうこともわかった。組成により粘性変化幅が異なることは(A)、(B)いずれの現象にも共通した特徴である。また粘性変化は(A)の現象では増加も減少もあり得るが(B)の現象では増加するのみである。ここで筆者らは、交流通電による粘性変化の主原因は(B)の現象であると考えた。2・3・2で述べたように、これまでの測定結果では交流通

Table 3. Comparison of two phenomena induced by electric power supply.

	(A) composition change by electrolysis	(B) growing network
composition dependence of viscosity	large	large
viscosity change by electric power application	increase or decrease	increase
time lag of viscosity change by electric power supply	unknown	long

電による粘性変化は大きくなるか変化しないかのいずれかであるからである。ただし、調査した組成の数が少なくこの傾向が正しいとは断定できない。しかし、正しいとして議論を進めることにする。

また、交流通電で主に(B)の現象が進行するならば通電開始後、通電終了後の粘性変化のタイムラグも(B)の現象が主原因であると考えられる。ただし、(A)の現象でのタイムラグの大きさについては不明である。

(A)、(B)の現象の特徴をTable 3にまとめた。

3. 通電したときの連鑄パウダーの粘性測定実験

3.1 実験の概要

3元系溶融酸化物と同様の測定実験を実施した。使用した連鑄パウダーは3種類 (Table 4参照) で、低粘性から高粘性のものまでを選択した。ただし、この実験では黒鉛ルツボを使用し、ルツボは動かず、ロッドが回転する方式で測定した。異なる5~6水準の回転数 w でロッドにかかるトルク k を計測し、粘性 η は

$$\eta = K \frac{dk}{dw} \dots\dots\dots (4)$$

で求めた。 K は定数であり、あらかじめ粘性のわかった液体の測定から求めた。また測定では、交流通電しその後直流通電した。すなわち測定条件は、通電無し→交流通

電→通電無し→直流通電→通電無し、の順番である。測定に要した時間は3~4分、測定間隔は10分、通電時、通電後の測定は通電開始後、通電終了後、10分で行った。また各通電後、歳差運動をとまなう500rpm程度のロッド回転で溶融物を攪拌した。装置の概要および実験条件をFig. 8, Table 5に示した。

Table 4. Mold powder data.

	main composition			viscosity(1300°C)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
powder A	30~35wt%	30~35wt%	5~10wt%	0.13 Pa·s
powder B	35~40wt%	35~40wt%	0~5wt%	0.4 Pa·s
powder C	35~40wt%	40~45wt%	5~10wt%	1.05 Pa·s

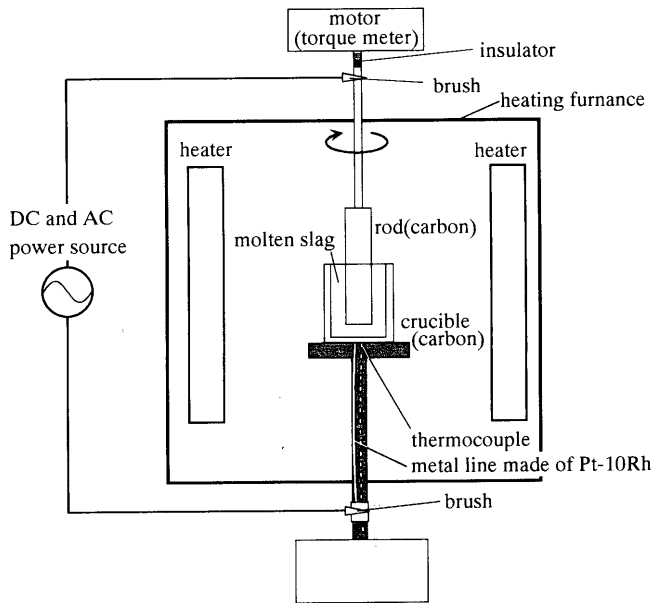


Fig. 8. Experimental apparatus for mold powder viscosity measurement.

Table 5. Experimental conditions.

temperature	1400(°C)
electric voltage	2.3-4 (V)
frequency in AC	50 (Hz)
number of rod revolution	0.085-0.7(rps)
rod diameter	0.036(m)
crucible inner diameter	0.044(m)
crucible depth	0.150(m)

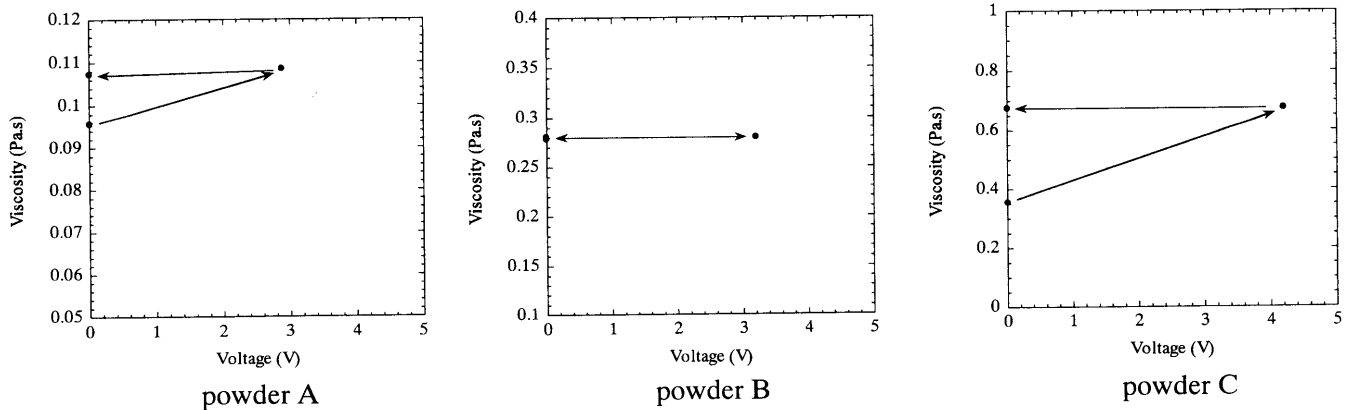


Fig. 9. Results of measurements for mold powder viscosity in AC electric power.

3.2 実験結果

実験の結果、得られた粘性変化をFig. 9, Fig.10に示した。Fig. 9には交流、Fig.10には直流を通電した場合の結果を示した。図中の→は測定の順番を示している。ただしこの実験では、直流通電においてルツボやロッドの形状が変化することなく測定できた。第2章の実験ではルツボやロッドの形状が変化したのに対して、この実験では変化しなかったのはルツボとロッドの材質の違いと考えられる。

3.3 考察

粘性は(4)式に示したようにwに対するkの傾きから求めた。異なるw数水準の測定を行い、最小二乗法で傾きを出している。傾きの誤差e_r(%)は

$$e_r = \frac{100}{r} \left(\frac{1-r^2}{n} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(5)$$

ただし

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k})(w_i - \bar{w})}{\left(\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k})^2 \sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})^2 \right)^{1/2}}$$

と表わされる¹⁴⁾。nは水準数を表す。すべてのケースでe_rは1.5%以下であったので、以後の議論では粘性変化が1.5%を超える場合に粘性が変化したということにする。

第2章の考察から交流、直流いずれにおいても通電するとTable 3に示した(A)電気分解による組成変化、(B)ネットワークの大型化が発生すると考えられる。

Fig. 9から、交流を通電すると粘性が増加し、通電を停止しても粘性が元にもどらないという結果が得られた。この傾向は交流を通電した溶融酸化物の結果と同様であるので(B)の現象が主原因であると考えられる。ただし、溶融酸化物の測定では通電停止後、粘性は若干小さくなった。溶融酸化物の測定では通電停止後、1時間かけて測定しているの対し、この測定では測定間隔が10分間と短かったた

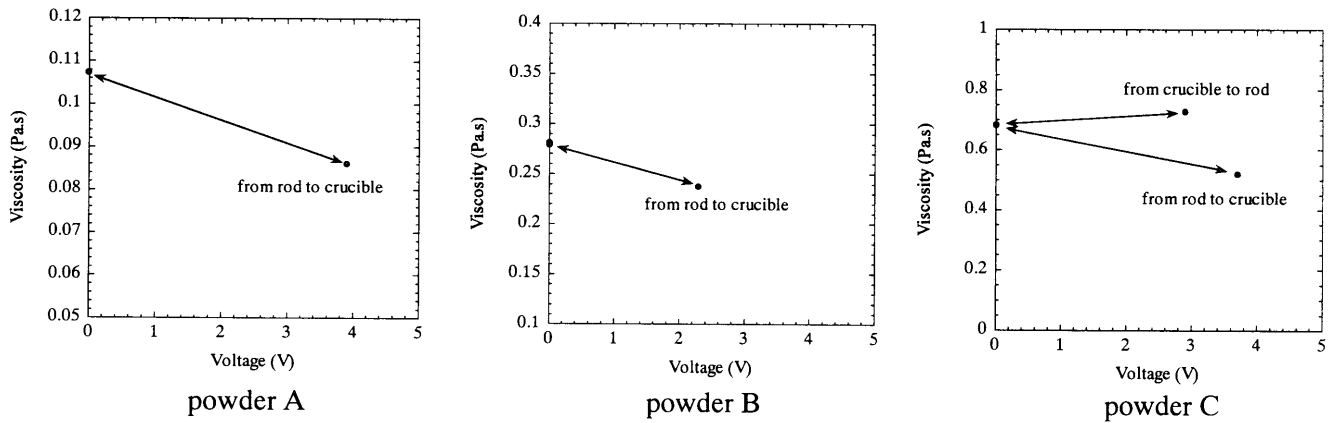


Fig. 10. Results of measurements for mold powder viscosity in DC electric power.

め、通電時とほぼ同じ値になったと推定できる。ただしこの測定では、通電後攪拌を行っている。このことから、(B)の現象は通電後攪拌しても粘性が変化しないことになる。

一方、ロッドからルツボ向きに直流電流を流すと粘性が減少し、通電後の粘性値は通電前の値に戻ることがわかる (Fig.10)。この測定は交流通電後に行った。交流通電後の攪拌でも粘性は変化しなかったので(B)の現象は保持されたまま (ネットワークは大きいまま) であると考えられる。よって、この状態で直流通電しても (B)の現象の進行は小さいと考えられる。また通電により粘性が減少していることを考え合わせると直流通電での粘性変化の主原因は(A)の現象であると考えられる。また(A)の現象が主原因であるならば、通電終了後、粘性が通電前の値に戻る現象は、通電終了後の攪拌により電気分解した組成が混合されたためと考えることができる。

この直流での測定では、通電開始後、通電終了後の粘性変化のタイムラグは10分以内ということしかわからなかった。すなわち、(A)の現象での粘性変化のタイムラグは10分以内ということであり、その時間のオーダーはわからなかった。ただし通電終了後は攪拌による混合で粘性が通電前の値に戻ったと考えられるので、タイムラグは攪拌時間のオーダー、すなわち、数秒のオーダーであると推定できる。

パウダーCについては、ルツボからロッドへ直流電流を流した測定実験も行った。この場合、通電すると粘性は増加する (Fig.10)。この現象も、通電後に元の粘性値に戻るもので、(A)の現象が主原因と考えられる。ただし、電流の向きにより粘性変化の増減が異なるが、この理由については非常に定性的ではあるが以下のように考えている。ロッドからルツボへ電流を流した場合、 O^{2-} はロッド壁付近に多くなり、ルツボ壁付近では少なくなると推定できる (Fig.11参照)。このとき粘性は、ロッド壁付近では低く、ルツボ壁付近では高くなる。ただし、ルツボ壁付近に比べ電流密度はロッド壁側の方が大きいのでロッド壁付近での

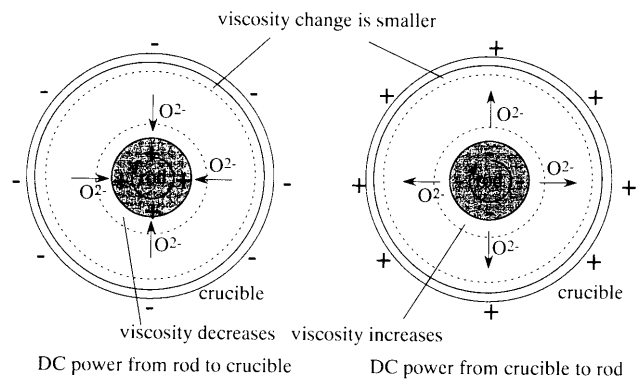


Fig. 11. Illustration of phenomena in DC electric power.

粘性変化幅の方が大きいことになり、測定結果は粘性が低くなると考えられる。また、ルツボからロッドに電流を流した場合は、逆の現象が起こるので測定結果は粘性が高くなると考えられる。

4. 結言

通電による連鑄パウダーの粘性変化を調べる目的で簡易組成酸化物 (CaO, SiO₂, Al₂O₃三元系) および連鑄パウダーの粘性測定実験を行った。

実験の結果、簡易組成酸化物では交流通電により、連鑄パウダーでは直流、交流ともに粘性の変化が認められた。また交流を通電すると、CaO, SiO₂, Al₂O₃を主成分とする溶融物は常に粘性が高くなると仮定するならば粘性変化のメカニズムは交流ではネットワークが大きくなること、直流では電気分解により組成が変化することが主原因であると推測できた。

以上の結果は、連鑄パウダーが通電による粘性制御を行う上での基本特性を持っていることを示している。ただし、CaO, SiO₂, Al₂O₃を主成分とする溶融物に交流通電すると常に粘性が高くなるという仮定は、今後多くの組成で確認する必要がある。また、連鑄パウダーの通電による粘性制御が可能であるかの評価には、適度な粘性変化幅の評価、

そのための組成の探索など、今後多くの検討を行っていく必要がある。また直流による粘性の変化は、局所的な粘性の変化によりせん断応力が変化する現象である。現在、パウダー粘性に関わりのある連続鑄造の課題、例えば、パウダー巻き込み、パウダー流入、などはこの直流の場合での局所的粘性変化によってどのような影響を受けるのかなども検討すべき対象である。

文 献

- 1) 第3版鉄鋼便覧II、日本鉄鋼協会編、丸善、東京、(1979)、637.
- 2) H.Tanaka, H.Sukitori and H.Miyamura: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1260.
- 3) Y.Ohtuka, H.Yuyama, S.Kasio and M. Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1225.
- 4) H.Anzai, T.Andou, T.Sigesumi, J.Ikeda and T.Nakano: *Seitetsu Kenkyu*, **324** (1987), 30.
- 5) I.B.R.Risteski: *Steel Met. Magazine*, **28** (1990), 661.
- 6) E.N.Da C.Andrade and C.Dodd: *Nature*, **143** (1939), 26.
- 7) W.M.Winslow: U.S. Patent 2,417,850, (1947).
- 8) A.Koniger and M.Thile: *Rheological Acta*, **1** (1958), 32.
- 9) W.D.Kingery: *Property Measurements at High Temperature*, John Wiley & Sons, New York, (1959), 216.
- 10) 溶鉄・溶滓の物性値便覧、日本鉄鋼協会編、東京、(1972)、250.
- 11) 原口紘氣：ICP発光分析の基礎と応用第1版、廣濟堂、東京、(1986)、57.
- 12) K.Ban and H.Yamada: *Met. Technol.*, **57** (1987), 73.
- 13) T.Matsumiya, A.Nogami and Y.Fukuda: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 210.
- 14) D.York: *Can. J. Phys.*, **44** (1966), 1079.