

論 文

UDC 669.049.582 : 541.127 : 532.61 : 669.1

Fe 移行時の溶鉄-スラグ間の界面張力に関する一考察*

向井 楠宏**・古河 洋文***・土川 孝****

A Consideration on the Interfacial Tension between Metal and Slag with Iron Transfer through the Interface

Kusuhiro MUKAI, Hirofumi FURUKAWA, and Takashi TSUCHIKAWA

Synopsis:

An approach based on the thermodynamics of irreversible processes has been applied to the study of the interfacial tension σ'_{ms} between liquid dilute Fe-Si-O alloys and CaO-SiO₂-FeO slags of nonequilibrium state during iron transfer through the interface. Behaviours of the σ'_{ms} obtained by experiments could be explained reasonably from the phenomenological equation, which describes the coupling phenomena between surface flow and mass flow. Surface transfer coefficients M and phenomenological coefficients, L₂₂ and L₂₁(=L₁₂) were evaluated from the experimental results of σ'_{ms} . Relations between the iron transfer rate and the values, M, L₂₂, and L₁₂ could be explained reasonably from the movements of the metal-slag interface and the direction of the iron transfer by considering the physicochemical properties of the system. The values, M and L₁₂ in the case of the iron transfer from the metal to the slag in steady state indicate the possibility of the actual increase in the iron transfer rate by the interfacial movements.

1. 緒 言

前報¹⁾で著者らは、非平衡状態の界面張力である溶鉄と CaO-SiO₂ 系スラグ間の接触直後の界面張力 σ_{ms}^{0*} が平衡状態の界面張力 σ_{ms}^0 と O 濃度、温度に対して異なる挙動を示すことを報告した。そしてこの σ_{ms}^{0*} の挙動の一部については、Fe の移行速度の相違によつてスラグ中の界面活性な FeO 濃度が異なるためであるとして定性的な説明を行なつた。しかしまた、このような説明だけでは、 σ_{ms}^{0*} が σ_{ms}^0 より小さくなる現象などを含む実験結果全体を定性的にも、十分には説明できないことを指摘した。

σ_{ms}^{0*} は Fe の移行をともなう非平衡状態の界面張力 σ'_{ms} であるが、Fe の移行に限らず、脱硫、脱リン、あるいは溶鉄中の溶質成分によるスラグの還元反応などの溶鉄-スラグ間反応がある場合にも、諸家の研究により

σ'_{ms} が非常に小さくなることが知られている²⁾。このような非平衡状態の界面張力 σ'_{ms} の低下は反応が生起している限り続く。 σ'_{ms} の上記特性は、いわゆる動的表面張力とは異なるものであり、動的表面張力に対して行なわれている従来の解析法³⁾は、この点からしても、 σ'_{ms} に対しては有効なものにはなりえないと考えられる。

ところで ZHUKHOVITSKII ら⁴⁾は、不可逆過程の熱力学を用いて、化学反応が生起している非平衡状態の界面張力を、物質の流れと界面の流れの連結現象とみなして取扱つた。この種の連結現象には、マランゴニ効果などによる界面の動きが物質移動係数に影響を与えるという、不均一反応にとつて重要な現象例²⁾が含まれる。それゆえ、彼らの取扱いがメタル-スラグ系に対しても有効であれば、非平衡状態の界面張力 σ'_{ms} についてだけでなく、このような界面の動きとメタル-スラグ間反応という鉄鋼製錬にとつて重要な問題の解明にも役立つことが期待できる。本研究はそこでこの ZHUKHOVITSKII ら⁴⁾の取扱いを用いて、前報¹⁾に報告した Fe 移行時の非平衡

* 以後 0 印の量はすべてスラグと溶鉄が接触した直後 (0.5sec 以内) の量を示し、 σ 印の量は両相が平衡状態にある場合の量を示すものとす。詳しくは前報¹⁾ 参照。

* 昭和 47 年 10 月、49 年 4 月、50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1977)

** 九州工業大学 工博 (The Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

*** 九州工業大学大学院 (現 三菱重工業(株)) (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology, Now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

**** 九州工業大学大学院 (現 三菱化成工業(株)) (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology, Now Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.)

状態の界面張力 σ'_{ms} の実験結果を整理し、新たに接触角および界面積の経時変化を資料に加えることによって、 σ'_{ms} の定量的把握を試み、その結果をもとに界面の動きと Fe の移行速度との関係についても考察を加えたものである。

2. 現象方程式

メタル-スラグ間反応の生起によって、界面張力 σ'_{ms} が変化する場合、観察結果によれば、界面積も同時に変化する。そこで ZHUKOVITSKII ら⁴⁾は不可逆過程の熱力学の立場から、反応と界面張力との関係を物質の流れと界面の流れの連結現象とみなして、現象方程式から次のようにして界面張力と系の化学ポテンシャルとの関係式を導いた。すなわち、両相間に成分 1 の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu_1$ がある場合 ($\Delta\mu_1$ を X_1 とする)、それによって界面を通しての成分 1 の流れ I_1 が生じる。これに対応して表面の流れ $I_2 (=dA/dt, A$ は界面積) が生じる。これと共役な力を X_2 とすれば、 X_2 は次のようにして求めることができる。すなわちエントロピーの生成速度 θ_2 は、

$$\theta_2 = \frac{dA}{dt} \cdot \frac{1}{T} (-\Delta H_\sigma + T\Delta S_\sigma) \quad (1)$$

ここで T は温度 (K) H_σ, S_σ はそれぞれ表面エンタルピー、表面エントロピーである。 $\Delta H_\sigma, \Delta S_\sigma$ はそれぞれ (2), (3) 式で示される。

$$\Delta H_\sigma = \Delta\sigma - T\partial\Delta\sigma/\partial T \quad (2)$$

$$\Delta S_\sigma = -\partial\Delta\sigma/\partial T \quad (3)$$

一方、

$$T\theta_2 = I_2 X_2 \quad (4)$$

であるから、(1)~(4) 式より $X_2 = -\Delta\sigma$ が得られる。(1)~(4) 式の Δ は $\Delta\mu_1$ に対応する。以上より ON-SAGER の現象方程式は次式で示される。

$$\begin{cases} I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{cases} \quad (5)$$

$L_{ij} (i, j=1, 2)$ は現象係数である。 $\Delta\mu_1$ を拘束した定常状態では $I_2=0$ となり

$$\Delta\sigma = \frac{L_{21}}{L_{22}} \Delta\mu_1 \quad (6)$$

$\Delta\mu_1=0$ のもとで、界面積を増加させた場合、 I_1 と I_2 の関係は (5) 式より、

$$(I_1/I_2)_{\Delta\mu_1=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (7)$$

$L_{12}/L_{22}=M$ とおけば、(7) 式より、 M は $\Delta\mu_1=0$ において、界面の流れ(増加)によって運ばれる単位界面積あたりの成分 1 の質量となり、surface transfer coefficient⁴⁾

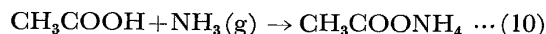
と呼ぶことができる。ON-SAGER の相反定理 $L_{21}=L_{12}$ を用いれば (6) 式は、次式で与えられる。

$$\Delta\sigma = M\Delta\mu_1 \quad (8)^{4)}$$

非定常状態では (5) 式より次式が得られる。

$$\Delta\sigma = M\Delta\mu_1 - \frac{1}{L_{22}} \frac{dA}{dt} \quad (9)$$

ROI と MIKHALIK⁵⁾は酢酸溶液の中和反応



が生起しているときの表面張力 $\Delta\sigma$ が (8) 式で示されることを実験的に明らかにした。メタル-スラグ間反応と界面張力との関係についてもすでに、上記の諸式に基づいて $\Delta\sigma_{ms}$ と反応との定性的な関係⁶⁾、あるいは物質移動係数と $\Delta\sigma_{ms}$ との関係が論じられている⁷⁾⁸⁾。しかし溶鉄-スラグ系の $\Delta\sigma_{ms}$ と反応との関係に現象方程式を適用して $\Delta\sigma_{ms}$ の定量的な把握を試みた例は、現在著者の知る限りにおいては見当たらない。

3. 実験結果に対する考察

3.1 Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合

Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合の界面張力としては、前報¹⁾で述べた CaO (54wt%)-SiO₂ (46wt%) 系スラグを溶鉄に接触させた場合の接触直後の界面張力

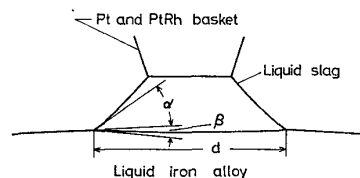


Fig. 1. Angles α and β between the metal and the slag.

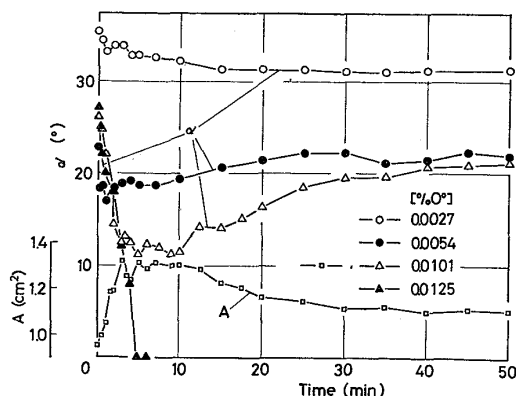


Fig. 2. Variations of contact angle α and interface area A between the metal and the slag with time after the mutual contact at 1600°C. (%CaO) = 54, (%SiO₂) = 46. ○: Quantities at initial stage.

* 以後煩雑さをさけるため wt% を単に%と略す。

σ_m^0 がこの場合に相当する。本研究では、この σ_m^0 とともに、さらに、接触角 α (visible angle, Fig. 1 参照) が、時間の経過に対して最小値 $\alpha_{\min}$ をとる状態 (Fig. 2 参照) での界面張力 $\sigma_{ms}^{\min}$ をとりあげることとする。 $\sigma_{ms}^{\min}$ をとりあげるのは、後述するように、この時点での界面張力が定常状態の取扱いができるからである。前報¹⁾で述べたように、本測定系では σ_{ms} の経時変化の形は α のそれと同様の傾向を示すものとみなせるので、 $\sigma_{ms}^{\min}$ も σ_{ms} の経時変化における最小値とみなすことができる。 α , σ_{ms} の経時変化が最小値を示す形は、Fig. 2 に示す α の経時変化の代表的な 3 つのタイプの例から明らかなように、本測定範囲においては、 $\underline{O}$ 濃度の低い側と高い側の両端を除く中間の範囲で得られる。

3.1.1 接触直後の界面張力 σ_m^0 について

σ_m^0 は非定常状態にあるので、(9) 式を適用する。(9) 式の $\Delta\mu_1$, $\Delta\sigma$ は本系では次のようになる。すなわち、前報¹⁾で示したように、本系の界面張力の挙動に対しては FeO 成分に関する反応のみを考慮すればよいので、 $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{FeO}$ とできる。 $\underline{O}$ の活量 a_0 を、 $a_0 = [\%O]$ とすれば $\Delta\mu_{FeO}$ は

$$\Delta\mu_{FeO} = \Delta G_{FeO}^0 + RT \ln [\%O] - RT \ln a_{FeO}^0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで R は気体定数、 a_{FeO} は (FeO) の活量、 ΔG_{FeO}^0 は (FeO) $\rightleftharpoons$ Fe + $\underline{O}$ 反応の標準自由エネルギー変化である。(11) 式の $\Delta\mu_{FeO}$ に対応する $\Delta\sigma_{ms}$ は $\Delta\sigma_{ms}^0 = \sigma_{ms}^e - \sigma_m^0$ となる。 σ_{ms}^e は、溶鉄と a_{FeO}^0 の活量の CaO-SiO₂ 系スラグとが平衡している場合の界面張力である。(9) 式に上記の $\Delta\mu_{FeO}$, $\Delta\sigma_{ms}^0$ を代入すれば、

$$\sigma_m^0 = -MRT \ln [\%O] + \frac{1}{L_{22}} (dA/dt)^0 + C \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$C = \sigma_{ms}^e - M(\Delta G_{FeO}^0 - RT \ln a_{FeO}^0) \quad \dots\dots\dots (13)$$

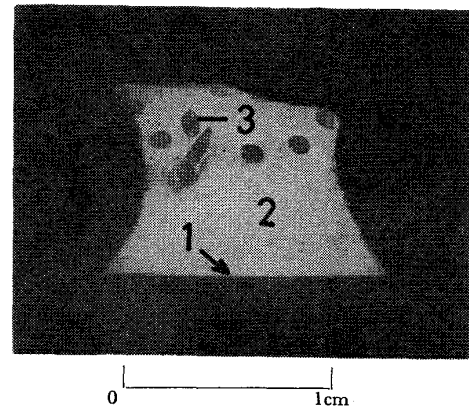
(12) 式の中で σ_{ms}^e , $[\%O]$ は前報¹⁾で実測されており、 C は温度一定で定数とみなせる値である。 $(dA/dt)^0$ は次のようにして求めることができる。すなわち、Fig. 1 に示す β を次式より見積ると β^0 は $0^\circ \sim 15^\circ 30'$ の間にある。

$$\cos \beta = (\sigma_{mg}^2 + \sigma_{ms}^2 - \sigma_{sg}^2) / 2\sigma_{mg}\sigma_{ms} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで σ_{mg} , σ_{sg} はそれぞれ溶鉄、スラグの表面張力である。しかも溶鉄面が完全な水平面でないことを考慮すると $A = \frac{\pi}{4} d^2$ (Fig. 1 参照) と近似できる。実際に、溶鉄とスラグを接触した状態で急冷した両相界面は Photo.

1 に示すように平面に近い。 $A = \frac{\pi}{4} d^2$ とみなして求めた A の接触初期の経時変化の代表的な例を Fig. 3 に示

す。このような $A-t$ 曲線 (Fig. 3 参照) より、接触直後 ($0 \sim 0.5$ sec 間) の値 $(dA/dt)^0$ を求めることができる。Fig. 4, 5 にこの $(dA/dt)^0$ と $\log [\%O]$ との関係を



1: Slag-metal interface. 2: Slag drop.
3: Pt and PtRh basket.

Photo. 1. Shape of the metal-slag interface.

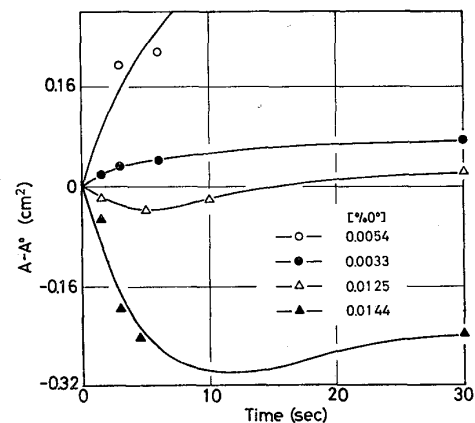


Fig. 3. Variation of interface area A between the metal and the slag with time after the mutual contact at 1600°C . ($\%CaO^0$) = 54, ($\%SiO_2^0$) = 46.

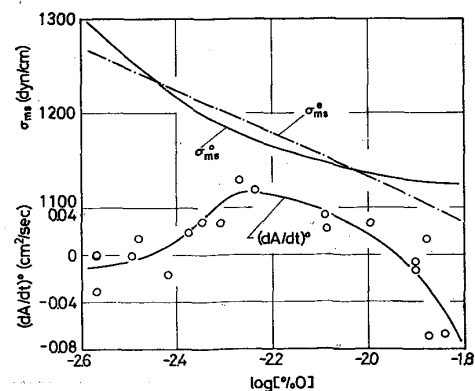


Fig. 4. Relations between $(dA/dt)^0$, σ_{ms} and $\log [\%O]$ for the metal-slag system at 1600°C . ($\%CaO^0$) = 54, ($\%SiO_2^0$) = 46. σ_{ms} : Interfacial tension between the metal and the slag. e : Quantities at equilibrium.

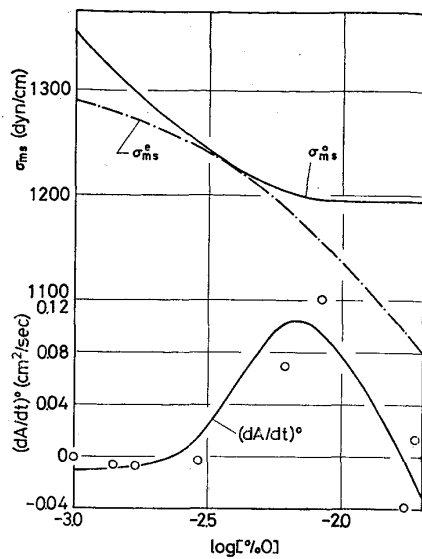


Fig. 5. Relations between $(dA/dt)^0$, σ_{ms}^0 and $\log [\%O]$ for the metal-slag system at 1550 °C. ($\%CaO$)=54, ($\%SiO_2$)=46.

σ_{ms}^0 , σ_{ms}^e とともに示す. $(dA/dt)^0$ は $\log [\%O]$ に対して上に凸な曲線を示し, O^0 濃度の大きい側と小さい側の両端では負の値を示す. $(dA/dt)^0$ を σ_{ms}^0 と対応させると, $(dA/dt)^0$ の大きいところで $\sigma_{ms}^0 - \log [\%O]$ 曲線のへこみが大きくなる傾向が見出される. このような両者の対応関係は, 後述する定常状態の界面張力 σ_{ms}^{min} の挙動と比較することによって, 定量的に関係づけることができる. なお $(dA/dt)^0$ の誤差は, Fig. 3 あるいは Fig. 12 に示すように, 主に, 測定値のばらつきと, 測定点に沿う滑らかな曲線のひき方によると考えられるが, それによつて予想される誤差は最大 $\pm 20\%$ 程度になる. また接触直後の界面積 A^0 は 1600°C の場合 0.82 から 1.38 cm², 1550°C の場合 0.82 から 1.22 cm² の間にあつた.

3.1.2 定常状態の界面張力 σ_{ms}^{min}

α が最小値をとる状態においては, すべての場合について A は最大値をとり $dA/dt (=I_2) = 0$ となる. Fig. 2 にその 1 例を示す. それゆえ α_{min} に対応する界面張力 σ_{ms}^{min} に対しては定常状態における取扱いすなわち (8) 式の適用が可能になる. α_{min} が出現する時間帯は, 接触後数分内という比較的反応の初期にあたるので, $[\%O^{min}] \approx [\%O^0]$ と近似できる. その結果 (8) 式は (15), (16) 式で与えられる.

$$\sigma_{ms}^{min} = -MRT \ln [\%O^0] + C'' \quad (15)$$

$$C'' = \sigma_{ms}^{e''} - M(\Delta G_{FeO}^0 - RT \ln a_{FeO}^{e''}) \quad (16)$$

$a_{FeO}^{e''}$ は α_{min} におけるスラグ相内部の (FeO) の活量, $\sigma_{ms}^{e''}$ はこの $a_{FeO}^{e''}$ の活量のスラグと溶鉄が平衡している場合の界面張力である. したがつて C'' は $a_{FeO}^{e''}$ が一

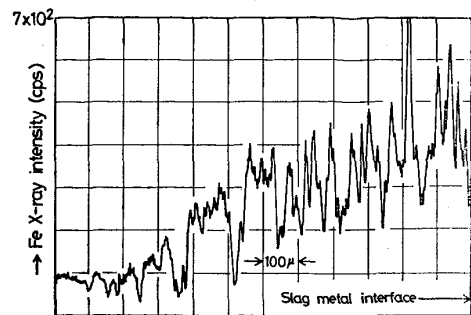


Fig. 6. Line scanning of Fe, K_{α} intensity for the slag contacted with the metal for one minute at 1600 °C.

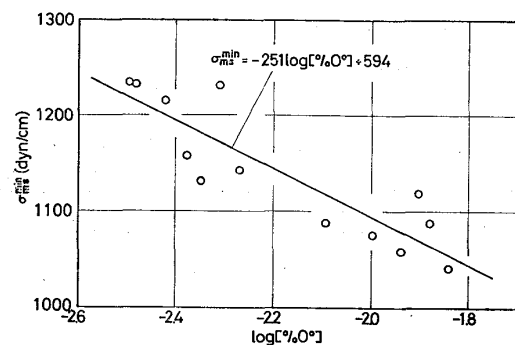


Fig. 7. Relation between σ_{ms}^{min} and $\log [\%O^0]$ for the metal-slag system at 1600 °C. ($\%CaO$)=54, ($\%SiO_2$)=46. σ_{ms}^{min} : Interfacial tension corresponding to α_{min} , the minimum value of contact angle α (see Fig. 2).

定の場合一定となる.

σ_{ms}^{min} は次のようにして求めた. $[\%O^{min}] = [\%O^0]$ より, $\sigma_{mg}^{min} = \sigma_{mg}^0$ となる. 溶鉄からスラグへの Fe の移行では, Fig. 6 に示すように界面付近で Fe の濃度勾配が明瞭に観察されるのでスラグ側での Fe の拡散抵抗が大きいことがわかる. したがつて界面付近での (FeO) 濃度は (FeO^e) 濃度に等しいとして $\sigma_{sg}^{min} = \sigma_{sg}^e$ と近似できる. ただし $\sigma_{sg}^{min} = \sigma_{sg}^0$ としても, σ_{sg} の (FeO) 濃度による変化が小さいので σ_{ms}^{min} の値はほとんど変わらない. 以上の σ_{mg} , σ_{sg} の値から次式によつて σ_{ms}^{min} を求めることができる.

$$\sigma_{ms}^2 = \sigma_{mg}^2 + \sigma_{sg}^2 - 2 \sigma_{mg} \sigma_{sg} \cos \alpha \quad (17)$$

このようにして求めた σ_{ms}^{min} と $\log [\%O^0]$ との関係を図 7 に示す. σ_{ms}^{min} は $\log [\%O^0]$ の増加とともにあるばらつきの幅をもつて直線的に減少する傾向を示す. この結果は M , C'' が一定の場合の (15) 式で説明できる. Fig. 7 の直線は, σ_{ms}^{min} と $\log [\%O^0]$ との間に直線関係を仮定して最小自乗法で求めたものであり, (15) 式との対応から, $M = 7.0 \times 10^{-10}$ mol/cm² を得た.

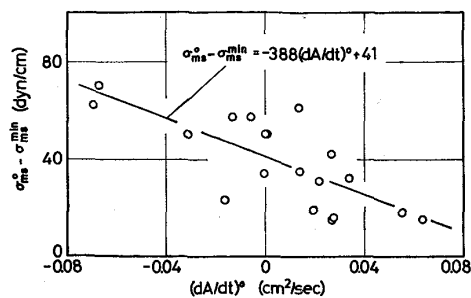


Fig. 8. Relation between $(\sigma_m^0 - \sigma_m^{\min})$ and $(dA/dt)^0$ for the metal-slag system at 1600°C. (%CaO)=54, (%SiO₂)=46.

(12)式-(15)式より次式が得られる.

$$\sigma_m^0 - \sigma_m^{\min} = \frac{1}{L_{22}} (dA/dt)^0 + (C - C'') \quad \dots\dots (18)$$

Fig. 8 に $\sigma_m^0 - \sigma_m^{\min}$ と $(dA/dt)^0$ との関係を示す。 $\sigma_m^{\min}$ は Fig. 7 の直線上の値から求めた。 $(\sigma_m^0 - \sigma_m^{\min})$ は $(dA/dt)^0$ の増加とともに、あるばらつきの幅をもつて直線的に減少する傾向を示す。この結果は $1/L_{22}$, $(C - C'')$ が一定の場合の(18)式でよく説明できる。Fig. 8 の直線は $(\sigma_m^0 - \sigma_m^{\min})$ と $(dA/dt)^0$ との間に直線関係を仮定して最小自乗法で求めたものであり、(18)式との対応から、 $L_{22} = -0.19 \text{ cm}^2 \text{ sec/mol}$ を得た。また $L_{21} (=L_{12}) = M \times L_{22}$ より $L_{21} = -1.3 \times 10^{-10} \text{ sec}$ を得た。なお以上のような L_{22} の求め方とは別に、(12)式より、 $\sigma_m^0 + MRT \ln [\%O^0]$ と $(dA/dt)^0$ をプロットしてその傾きから L_{22} を求めることもできるが、結果的には全く同じことである。

1550°C では、 $\alpha_{\min}$ は 1600°C ほど顕著には観察されず、しかも酸素濃度の低い $[\%O^0] = 0.0017$ ($\sigma_m^{\min} = 1250 \text{ dyn/cm}$), $[\%O^0] = 0.0029$ ($\sigma_m^{\min} = 1219 \text{ dyn/cm}$) でしか観察されなかつた。上記 2 点の測定結果より、 $[\%O^0] = 0.0017 \sim 0.0029$ 間の平均の M の値として $3.8 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ を得た。一方、(12)式より、 $(dA/dt)^0$ が $\log [\%O^0]$ に対して最大値を示す点での $\sigma_m^0 - \log [\%O^0]$ 曲線の接線の勾配は $-2.303MRT$ に相当する。Fig. 5 よりその勾配から $M = 2.3 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ を得た。以上二つの方法による M の値は少し異なるが、後者の M の値は $\underline{O}^0 = 0.0065\%$ 付近の値であり、 $\underline{O}^0$ 濃度によって M が変化するとも考えられる。しかし、 M が $\underline{O}^0$ 濃度によらず一定になるという 1600°C の結果および上記二つの方法による M の求め方の精度の粗さを考慮すれば、両者はむしろかなりの一致を示すものとも考えることができる。そこで、両者の平均値をとつた値、 $3.1 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ を 1550°C での M の値とした。

得られた M の値を用いて、 $\sigma_m^0 + MRT \ln [\%O^0]$ と $(dA/dt)^0$ とをプロットしたのが Fig. 9 である。両者の

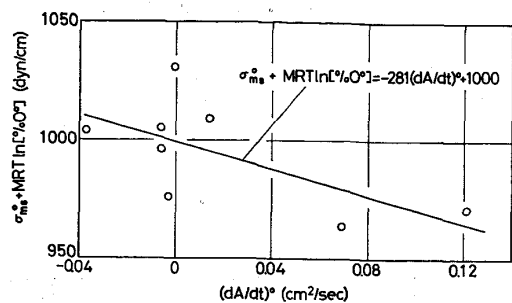


Fig. 9. Relation between $(\sigma_m^0 + MRT \ln [\%O^0])$ and $(dA/dt)^0$ for the metal-slag system at 1550°C. (%CaO)=54, (%SiO₂)=46.

間には Fig. 8 ほどの明瞭な直線関係は認められないが、 $(dA/dt)^0$ の増加とともに $\sigma_m^0 + MRT \ln [\%O^0]$ が直線的に減少する傾向は認められる。両者の間に直線関係を仮定して最小自乗法で求めたのが Fig. 9 の直線であり、(12)式との対応から、 $L_{22} = -0.26 \text{ cm}^2 \text{ sec/mol}$ 、また $L_{21} (=L_{12}) = -0.81 \times 10^{-10} \text{ sec}$ を得た。これらの値を 1600°C の値と比較した場合 (Table 1 参照)、1550°C では M が 1/2 以下に減少しているが、 L_{22} , L_{12} についてはあまり明瞭な変化は認められない。

前報¹⁾に示した σ_m^0 の温度に対する挙動すなわち、 $\underline{O}^0$ 濃度の低い場合に $\sigma_m^0(1600^\circ\text{C}) > \sigma_m^0(1550^\circ\text{C})$ となり $\underline{O}^0$ 濃度の高い場合に $\sigma_m^0(1600^\circ\text{C}) < \sigma_m^0(1550^\circ\text{C})$ となるのは、基本的には $M(1600^\circ\text{C}) > M(1550^\circ\text{C})$ の関係から現われたものと理解することができる。また同一 $\underline{O}$ 濃度において $\sigma_m^0 < \sigma_m^{\min}$ となる現象も、1600°C における $M > \Gamma_{\underline{O}} + \Gamma_{\text{FeO}}$ (Table 1 参照) に、 $L_{22} < 0$ の場合の界面の流れの影響が加わって現われたものと理解することができる。ここで $\Gamma_{\underline{O}} + \Gamma_{\text{FeO}}$ は $\underline{O}$ と (FeO) の界面過剰濃度の和である。

3.1.3 surface transfer coefficient M について

ZHUKHOVITSKII ら⁴⁾, MIKHALIK⁹⁾は、化学反応過程をとまなう系の M には界面活性な中間化合物の生成、分解あるいは吸、脱着速度が関係すると述べているが、メタル-スラグ系における M と反応速度との関係については、まだ明らかになっていない。ところで本測定結果より得られる 1550~1600°C 間の M の平均の活性化エネルギー E_M は 110 kcal/mol となり、非常に高い値になる。一方、 $\text{Fe} + \underline{O} \rightarrow \text{FeO}(l)$ 反応の活性化エネルギーは最大 88 kcal/mol と見積られる¹⁰⁾、スラグ中の $\underline{O}$, Fe の拡散の活性化エネルギーはそれぞれ 85 kcal/mol¹¹⁾ 程度、37~38 kcal/mol¹¹⁾ という高い値である。それゆえ、110 kcal/mol という高い E_M の値は、 M とこれらの諸過程との関連において、注目されるが、この関連の解明には、 M の物理的意味の解明、すなわち各種の反

Table 1. Values of several parameters in eqs. (12) and (19). $L_{12}=L_{22}M$.

Temp. (°C)	$M \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	L_{22} (cm ² ·sec/mol)	$L_{21}(=L_{12}) \times 10^{10}$ (sec)	$(\Gamma_O + \Gamma_{FeO}) \times 10^{10}$ (mol/cm ²)
1600	7.0	-0.19	-1.3	6.5
1550	3.1	-0.26	-0.81	1.5~8.0

応機構に基づく M と化学反応あるいは拡散過程との関係の導出が必要であり今後の問題として残される。

平衡状態の界面張力 σ_{ms}^e と $\log[\%O^e]$ との関係は本測定系においては次式で示される。

$$d\sigma_{ms}^e = -2.303RT(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})d\log[\%O^e] \quad (19)$$

Fig. 4 と Fig. 5 に σ_{ms}^e と $\log[\%O^e]$ の実験結果を示す。1600°C では σ_{ms}^e と $\log[\%O^e]$ は、測定濃度範囲内ではほぼ直線関係にあり、その勾配より $\Gamma_O + \Gamma_{FeO} = 6.5 \times 10^{-10}$ mol/cm² を得た。1550°C では $\underline{O}^e$ 濃度の増加とともにその勾配の絶対値は増加するが、 $\underline{O}^e$ が 0.0080% 以上になると一定の勾配になる。1600°C と同じ $\underline{O}^e$ 濃度範囲で比較すれば、1550°C では $(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})$ は $\underline{O}^e$ 濃度の増加とともに 1.5 から 8.0×10^{-10} mol/cm² に増加する。Table 1 には 3.1 で得られた種々の値をまとめて示した。 M と $(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})$ の値を比較すると、1600°C ではそれぞれ 7.0×10^{-10} mol/cm², 6.5×10^{-10} mol/cm² となり、かなり近い値である。(15) 式と (19) 式を対応させれば明らかのように、Fe の移行がスラグ側の拡散律速で、 $Fe + \underline{O} \rightleftharpoons (FeO)$ 反応に関し界面付近で平衡が成立している場合には M と $(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})$ は互いに近い値になる可能性がある。 M と $(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})$ がこのようになり近い値をとることは、Fe の移行がスラグ側の拡散律速であることを示唆するものであり、すでに述べた XMA 分析による界面付近の Fe の濃度勾配の観察結果とも一致する。1550°C においては $(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})$ は $\underline{O}^e$ 濃度により変化するが、Table 1 から明らかのように、 M はこの $(\Gamma_O + \Gamma_{FeO})$ の値の範囲内にある。

3.2 Fe がスラグから溶鉄へ移行する場合

Fe がスラグから溶鉄へ移行する場合の界面張力としては、前報¹⁾で述べた CaO-SiO₂-FeO 系スラグ ($(\%CaO^0)/(\%SiO_2^0)=1.2$) を溶鉄に接触させた場合の接触直後の界面張力が、この場合に相当する。

接触角 α の経時変化は、Fig. 10 に示すように、接触後数分間に急激に上昇し、その後はほとんど変化しないか、あるいは非常にゆっくりと変化して、ある一定の値に近づく。3.1 の Fig. 2 の結果と比較した場合、 α

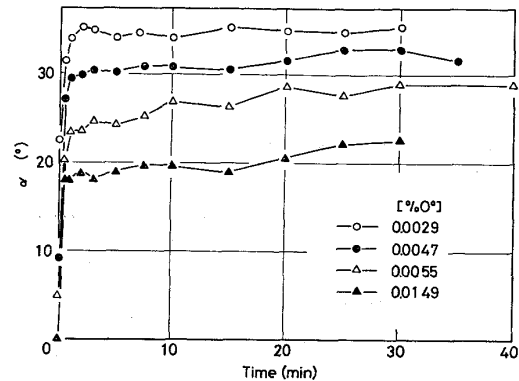


Fig. 10. Variation of contact angle α between the metal and the slag with time after the mutual contact at 1600°C. $(\%CaO^0)/(\%SiO_2^0)=1.2$, $(\%FeO^0)=5$.

の経時変化は逆の方向に変化するが、3.1 の α の最小値 α_{min} に対応するような明確な α の最大値、あるいは極大値は認められない。それゆえ、この場合の非平衡状態の界面張力については、3.1.2 のような定常状態の取扱いはできない。そこで本項では接触直後の界面張力 σ_{ms}^0 だけを (9) 式を用いて解析した。

本測定系は、 (FeO) が還元されて Fe が溶鉄中に移行する状態にある。そこで $\Delta\mu_{FeO}$ を $\Delta\mu_{FeO} = \mu_{FeO}^0 - \mu_{FeO}^e$ とすれば、これに対応して $\Delta\sigma_{ms}^0$ は $\Delta\sigma_{ms}^0 = \sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e$ となる。 μ_{FeO}^e は $\underline{O}^e$ 濃度の溶鉄と平衡するスラグ中の FeO の化学ポテンシャルであり、 σ_{ms}^e は平衡している両相間の界面張力である。前報¹⁾によれば本測定系の (FeO) の活量はヘンリーの法則に従うので、(9) 式に $\Delta\sigma_{ms}^0$, $\Delta\mu_{FeO}$ を代入すれば次式が得られる。

$$\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e = -MRT \ln\{(\%FeO^0)/(\%FeO^e)\} + \frac{1}{L_{22}} (dA/dt)^0 \quad (20)$$

Fig. 11 に $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ と $\log\{(\%FeO^0)/(\%FeO^e)\}$ との関係を示す。なお $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ は前報¹⁾で得た $\sigma_{ms} - [\%O]$ 曲線上の値より得たものである。 σ_{ms}^0 と $[\log\{(\%FeO^0)/(\%FeO^e)\}] (= \phi)$ は直線関係を示さず、上に凸な曲線を描く。そこで 3.1 の結果を参考にして、この σ_{ms}^0 の挙動を (20) 式の $(dA/dt)^0$ との関連においてとらえ、以下の考察を行なった。

本測定系においても、 β° は $0^\circ \sim 11^\circ 30'$ と小さく、

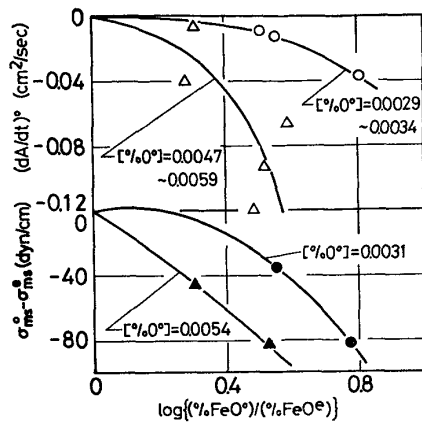


Fig. 11. Relations between $(dA/dt)^0$, $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ and $\log\{(\%FeO^0)/(\%FeO^e)\}$ for the metal-slag system at 1600°C. $(\%CaO^0)/(\%SiO_2^0) = 1.2$.

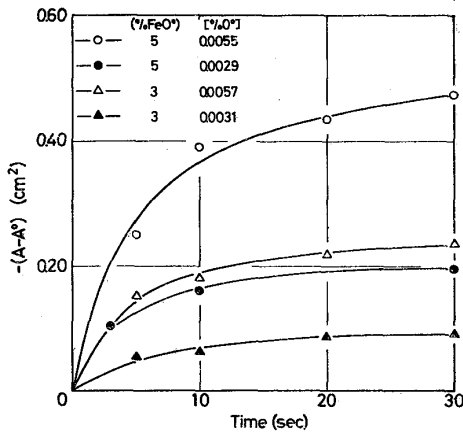


Fig. 12. Variation of interface area A between the metal and the slag with time after the mutual contact at 1600°C. $(\%CaO^0)/(\%SiO_2^0) = 1.2$.

しかも(14)式から、接触後の β の増加量も小さいものと見積ることができて、 $A = \frac{\pi}{4} d^2$ と近似できる。 $A = \frac{\pi}{4} d^2$ として求めた A の経時変化の代表例をFig. 12に示す。 $A-t$ 曲線(Fig. 12参照)より $(dA/dt)^0$ を求め、 ϕ との関係 $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ とともにFig. 11に示した。なお、 A^0 の値は、 $\underline{O}^0 = 0.0029 \sim 0.0034\%$ の場合で1.1から1.4 cm^2 、 $\underline{O}^0 = 0.0047 \sim 0.0059\%$ の場合で1.1から1.9 cm^2 の間にあつた。Fig. 11から明らかなように

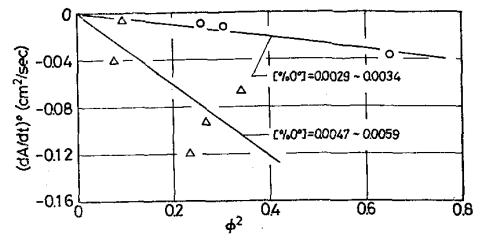


Fig. 13. Relation between $(dA/dt)^0$ and ϕ^2 for the metal-slag system at 1600°C. $\phi = \log\{(\%FeO^0)/(\%FeO^e)\}$, $(\%CaO^0)/(\%SiO_2^0) = 1.2$.

ϕ に対する $(dA/dt)^0$ の変化は $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ の ϕ に対する変化と同様の傾向を示す。

$(dA/dt)^0$ を ϕ^2 に対してプロットすると、Fig. 13に示すように、両者の関係は直線に近いことがわかる。 $(dA/dt)^0 = a\phi^2$ (a は定数、Table 2参照)とすれば、 $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ は次式で表わされる。

$$(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e) = -MRT\phi + \frac{a}{L_{22}}\phi^2 \quad (21)$$

M , L_{22} が一定の場合、 σ_{ms}^0 と ϕ との関係は放物線になる。そこで次式、

$$(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e) = b\phi + c\phi^2 \quad (22)$$

を仮定してFig. 11に示す $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e)$ 、 ϕ の測定結果から定数 b , c を定めた(Table 2参照)。Fig. 11に示す実線はこの b , c の値から得られたものである。(21)式とTable 2の b , c の値を対応させることによつて、本測定系の M , L_{22} , $L_{21}(=L_{12})$ が得られる。それらの結果をまとめてTable 2に示した。このようにして得たTable 2の M , L_{22} , L_{21} の値は、Table 1の1600°Cの場合の値ほど信頼性の高いものではない。しかし、Table 2に示されるような M , L_{22} , L_{21} の $\underline{O}^0$ 濃度による顕著な変化などについてはこれらの値の変化の定性的な傾向は明らかであるとみなせる。

溶鉄-スラグ間の非平衡状態の界面張力とスラグ組成との関係については、これとは別に荻野ら¹²⁾によつて電気化学的立場からの解析が試みられている。すなわち、鉄の示す単極電位がメタル-スラグ間の界面電位に等しいとすれば、

$$\phi = \frac{RT}{2F} \ln\{(\%FeO^0)/(\%FeO^e)\} \quad (23)$$

Table 2. Values of several parameters in eqs. (20), (21), and (22). $L_{12} = L_{22}M$.

$[\%O^0]$	b (dyn/cm)	$M \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	c (dyn/cm)	a (cm ² /sec)	L_{22} (cm ² ·sec/mol)	$L_{21}(=L_{12}) \times 10^{10}$ (sec)
0.0029~0.0031	43	-1.2	-192	-5.2	1.9	-2.3
0.0047~0.0059	-143	4.0	-29	-31	75	300

ϕ は電位の基準を, 両相が平衡状態にあるときの $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$ 反応が示す標準単極電位にとつた場合の値であり, F は Faraday 定数である. メタルの表面電荷密度 Q は次式で与えられる.

$$Q = -(\partial \sigma_{ms} / \partial \phi) \dots \dots \dots (24)$$

(23), (24) 式より Q は, Fig. 11 の $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e) - \phi$ 曲線の接線の勾配 M' と $Q = -M' \times \frac{2.303 F}{R T}$ の関係で示される. この関係式を用いて Fig. 11 の M' から Q を求めると, Q は $[\% \text{O}^0] = 0.0031$ では, ϕ が零近くでほとんど零に近い値であるが, ϕ の増加にしたがつて増加し, $\phi = 0.8$ では $3.8 \times 10^{-4} \text{ coulomb/cm}^2$ となる. $[\% \text{O}^0] = 0.0054$ では $\phi = 0 \sim 0.5$ において $2.0 \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ coulomb/cm}^2$ となる. 荻野ら¹²⁾は炭素飽和溶鉄と $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系スラグにおいて同様の解析法で $1.3 \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ coulomb/cm}^2$ を得ている. 本測定による Q は電気毛管極大付近の値を除けば荻野ら¹²⁾の値に比較的近い. しかし, 接触直後の本測定系は界面を通しての Fe の移行によつて (FeO) 濃度が時間とともに変化し, 界面も激しく動きつつある非平衡状態にあるので, (24) 式の適用条件である平衡状態は満たされていない恐れがある. それゆえ, このような条件下の σ_{ms}^0 に, (23), (24) 式を形式的に適用して Q の値を求めたとしても, この値を単純に表面電荷密度とみなすことには問題があり, 本測定系のような非平衡状態にある非分極性電極の系には, 化学ポテンシャルの変化, その他の非平衡の因子を考慮した解析が必要になるものと思われる.

3.3 現象係数と界面の動きとの関係

L_{12} は界面の流れが物質流におよぼす影響を特徴づける連結係数であり, L_{21} は物質流が界面の流れにおよぼす影響を特徴づける連結係数である. したがつて L_{12} , L_{21} は $\Delta \sigma_{ms}$, あるいは $\Delta \mu_{\text{FeO}}$ に起因する界面の動き, たとえば界面攪乱とか, 界面運動の抑制などが関係するものと考えることができる. L_{22} は, 流体力学的な因子に関係するものであり, 滴の形状, 粘性あるいは界面積 A などが関係するはずである. しかし, MINAYEV と FILIPPOV¹³⁾ がスラグ滴の拡がり速度に対する粘性の直接的な影響を否定していることから, 本系においても粘性の影響は小さいものと考えべきであろう. そこで, このような現象係数と溶鉄-スラグ界面の動きとの関係を Table 1, 2 に得られた値をもとにして 2, 3 考察する.

Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合 (3.1 参照): Fig. 14 a に示すように, スラグ滴の拡がりによつて界面付近は矢印の方向に動く. この場合には新しい界面が生成されるので, すでに述べたように Fe の移行反応が

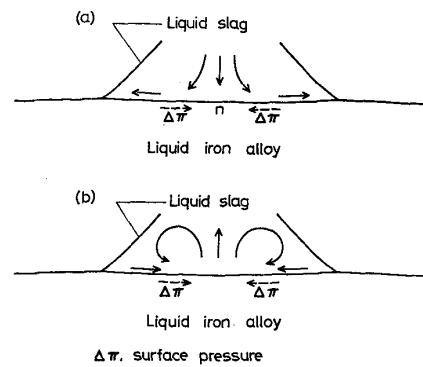


Fig. 14. Movements of the slag in the vicinity of the interface between the metal and the slag. a) iron transfer from the metal to the slag, positive spreading. b) iron transfer from the slag to the metal, negative spreading.

スラグ側の拡散律速とすれば, この動きによつてスラグ側界面での FeO の濃度勾配は急になり, Fe の移行は促進される. そしてこの動きが支配的になれば L_{12} は (5) 式より負の値をとり, $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e) < 0$ のもとでの I_1 を増加させることになる. もしこれにともなつて界面攪乱が生ずれば, L_{12} の絶対値はさらに大きくなるはずである. しかし以下の状況から推察すれば本系においては, 界面攪乱が生じる可能性は少ない状況にある. 1) Fig. 14 a に示すように n 点付近において渦流のきつかけとなるような局部的に新しい面が出る流れがおきたとしても, そこは (FeO) 濃度が低いのでまわりに比べてより高い界面張力を持つことになるから, まわりのより低い界面張力の面を引っぱつて破線の矢印で示すような界面の動きとは逆の方向の力 $\Delta \pi$ が働くことになり, 渦流を生じるような界面の動きを抑制する. 2) 反応によつてスラグ相は (FeO) 濃度の高いすなわちスラグの密度の高い重い層が下になり, (FeO) 濃度の小さい軽いスラグ層が上にくるから, 垂直方向の密度の差による対流も生じにくく, 渦流などの界面が動くきつかけも生じにくい. 以上の理由で L_{12} は負の, しかも, Table 2 の L_{12} の絶対値と比較しても, 小さな値をとるものと考えられる. L_{22} が Table 2 の値より小さい傾向を示すのは, Table 2 の場合にくらべて接触角 α° , β° が大きく, 界面積 A^0 が小さいことによるものと考えられる. 1600°C と 1550°C で L_{22} に大きな差がないのは, この系では L_{22} が接触角にあまり影響がない (Fig. 8 でほぼ一定) ことに加えて, 両温度において α° , A^0 に一定の明瞭な変化が認められないことに対応していると考えられる. α° は, O^0 濃度が低い場合 1600°C の方が大きく, O^0 濃度の高い場合は 1550°C の方が大きい傾向を示し, 中間

の濃度ではほぼ等しい。 L_{12} にも大きな変化はないが、 1600°C の方がその絶対値が大きい傾向を示すのは、温度の上昇による粘性の低下などによつて界面の動きに伴う界面付近のスラグの動きが活発になることに対応していると考えることができる。

Fe がスラグから溶鉄へ移行する場合 (3.2 の場合) : Fig. 14b に示すように、溶鉄-スラグ滴界面の収縮によつて界面付近は矢印の方向に動く。したがつて Fe の移行反応がスラグ側の拡散律速であるとすればこの場合にも次のようにして L_{12} と界面の動きとの関係を説明することができる。すなわち、収縮によつて界面積は減少するから、界面層は相内部に向かつて移動し、(FeO) の濃度勾配は緩やかになる。したがつて界面の動きは界面への (FeO) の供給を妨げる方向に働く。この作用が強い場合、 L_{12} は正の値をとり $(\sigma_{ms}^0 - \sigma_{ms}^e) < 0$ のもとでの I_2 を減少させることになる。 O^0 濃度が高い場合の $L_{12} = 3.0 \times 10^{-8} \text{ sec}$ という値がこの場合に相当すると思われる。 O^0 濃度がそれより低く ($0.0029 \sim 0.0031\%$) なると L_{12} は減少する傾向を示す。 L_{12} の O^0 濃度によるこのような減少傾向は次のように説明できる。まず、 O^0 濃度が減少すると界面の減少速度が小さくなり、上記の妨害効果が小さくなる。しかしこの系ではもつと積極的に Fe の移行を促進する状況にあることが期待できる。すなわち、この系では Table 1 の場合に比較して界面攪乱が生じやすい条件のもとにある。なぜなら、1) 界面での反応によりスラグ界面付近には (SiO_2) 濃度の高い、軽い層ができ、その上には (FeO) 濃度の高い重いスラグ相があるため、密度に関して界面付近は不安定になり、いわゆるレイリー効果の生起が期待できることと、2) 1) のきつかけなどにより矢印のような渦流が発生した場合、局所的な界面張力の差による力 $\Delta\pi$ も矢印と同じ方向に働きいつそうその動きを促進させるからである。このようにして、もし界面攪乱が生じた場合、この現象の発達とともに、 L_{12} は減少する。 O^0 濃度が小さくなると、 α^0 、 β^0 が大きくなり先端でのスラグ滴が厚くなり渦流の生成に必要な大きさの場所が得られやすくなり、渦流に伴う界面への (FeO) の供給は増大する可能性が生じる。以上の結果、 L_{12} は O^0 濃度の減少とともに減少する傾向が生じると解釈できる。

L_{22} が O^0 濃度の大きい場合に大きくなる傾向は、おもに接触角 α^0 、 β^0 が小さくなり、また A^0 が大きくなるためであると考えられる。また、この値が大きいことによつても L_{12} が大きくなると考えることができる。

3.4 現象係数と物質移動係数との関係

不均一反応系においては、すでに、界面攪乱などの界

面現象が物質移動係数に影響を与えることが知られている²⁾。しかしその関係の定量的な把握は非常に困難であり、メタル-スラグ系においても、MINAYEV と GRIGORYAN⁷⁾ の研究以外にほとんど見当たらない。彼らは不可逆過程の熱力学の立場から物質移動係数と界面張力の関係を導いたが、定常状態と非定常状態の区別がなされていないなど、関係式の誘導に疑問が残る。しかしこのような界面の動きを物質移動係数との関係で評価することは (5) 式の L_{12} で直接にその影響を評価するよりも、一般性があり、実際上も便利である。

Fe の移行がスラグ側の拡散律速で、しかも、定常状態の場合に (5) 式を本測定系に適用すれば、物質移動係数と現象係数 L_{12} 、 M との関係式 (28) が導かれる。すなわち (5) 式はこの場合、

$$I_1 = A'' k \Delta C_{\text{FeO}}'' + L_{12} \Delta \sigma_{ms}'' \dots \dots \dots (25)$$

$$\Delta \sigma_{ms}'' = -MRT \frac{\Delta C_{\text{FeO}}''}{C_{\text{FeO}}''} \dots \dots \dots (26)$$

ここで k は界面の流れがない場合の物質移動係数であり k はすべて定常状態における量を示し、 $\Delta C_{\text{FeO}}''$ は表面と相内部の濃度との差である。 C_{FeO}'' は Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合には、スラグ相内部の濃度であり Fe の移行方向が逆の場合には、溶鉄と平衡するスラグ表面の濃度である。(25)、(26) 式より、

$$I_1 = A'' \left(k - RT \frac{L_{12} M}{A'' C_{\text{FeO}}''} \right) \Delta C_{\text{FeO}}'' \dots \dots \dots (27)$$

$$\therefore k' = k - \frac{RT}{A''} \frac{L_{12} M}{C_{\text{FeO}}''} \dots \dots \dots (28)$$

したがつて、Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合は、Table 1 に示す $L_{12} < 0$ 、 $M > 0$ より $k' > k$ となり、界面張力に基づく界面の流れの影響によつて Fe の移行速度は大きくなる。次に (28) 式の右辺の各項の値を比較する。 k について : Fig. 6 から Fe の境界層厚さを、 $\delta_{\text{Fe}} = 0.1 \text{ cm}$ とすれば、Fe の拡散係数 $D_{\text{Fe}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹⁴⁾ より、酸素の拡散の寄与を無視した場合 ($D_{\text{O}} > D_{\text{Fe}}$ ¹⁴⁾ ゆえ)、 $k = 1 \times 10^{-44} \text{ cm/sec}$ が得られる。この値は界面の動きの影響を受けた状態での δ_{Fe} を用いているが、 k の桁数を見積る上では問題はないであろう。右辺第 2 項について : $A'' = 1 \text{ cm}^2$ と Table 1 の L_{12} 、 M の値より 1600°C で $(1.4/C_{\text{FeO}}'') \times 10^{-8} \text{ cm/sec}$ となる。したがつて $C_{\text{FeO}}'' < 2.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ の場合、 k' は k の 1.5 倍以上の値に増加することになる。 $C_{\text{FeO}}'' = 2.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ は $1.1 \times 10^{-2}\%$ に相当する。 $(\% \text{FeO}) \sim 0$ であることと、Fig. 6 の Fe の濃度分布 (両相が接触後凝固までに 5 min 程度接触したもの) から推察して、定常状態の時点においても、 C_{FeO}'' が $2.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 以下

である可能性は十分にある。

4. 結 言

溶鉄-スラグ系の非平衡状態の界面張力 σ'_{ms} の特性を理解するための一つの方法として、不可逆過程の熱力学の立場から、界面の流れと物質の流れの連結現象として σ'_{ms} の挙動を把握することを試み、Fe 移行時の溶鉄-スラグ系の界面張力に関する実験結果を整理して、以下の結果を得た。

(1) σ'_{ms} は、現象方程式をもとにすれば、 Q 濃度、(FeO) 濃度、および界面積の時間的な変化 (dA/dt) の函数として表わすことができる。これらの3つの変数を含む関係式によつて σ'_{ms} に関する実験結果を合理的に説明することができ、その結果をもとに Table 1, 2 に示す surface transfer coefficient M 、現象係数 L_{22} 、 $L_{21}(=L_{12})$ の値を得た。

(2) Fe が溶鉄からスラグへ移行する場合、 1600°C における M 、 L_{22} 、 L_{21} は平衡状態における界面の吸着量 ($\Gamma_{\text{O}} + \Gamma_{\text{FeO}}$) とともに実験範囲内において Q 濃度によらずほぼ一定とみなせる値であつた。 M はまた 1600°C において ($\Gamma_{\text{O}} + \Gamma_{\text{FeO}}$) と数値的には近い値となり、 1600°C と 1550°C の間の M の平均の活性化エネルギーは 110 kcal/mol という高い値になつた。

(3) 現象係数 L_{12} の値より、界面張力に起因する界面の動きは、i) 溶鉄からスラグへの Fe の移行の場合、Fe の移行を速くし、ii) Fe の移行がその逆の場合、 $[\%O] = 0.005$ 付近では遅くすることが示される。この現象を含めて、 L_{12} 、 L_{22} の値と界面の動きおよび Fe の移行速度との関係は、系の物理化学的特性を考慮した界面の動きと Fe の移行方向との関係から合理的に説明できた。

(4) 定常状態において、Fe が溶鉄からスラグへ移

行する場合、この界面の動きによつて Fe の物質移動係数が増加する程度は、界面の動きがない場合の物質移動係数の大きさ程度には十分になりうるものと推察した。

本研究の一部は昭和 48 年度文部省科学研究費補助金を使用して遂行された

文 献

- 1) 向井楠宏, 古河洋文, 土川 孝: 鉄と鋼, 63 (1977) 9, p. 1484
- 2) 坂尾 弘, 向井楠宏: 鉄と鋼, 63(1977), p. 513
- 3) R. DEFAY and G. PETRE: Surface and Colloid Science, vol 3, ed. by E. Matijevic, (1971), p.27~81 [Wiley-Interscience]
- 4) A. A. ZHUKHOVITSKII, V. A. GRIGORYAN, and E. MIKHALIK: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 155 (1964), p.392
- 5) D. L. ROI and E. MIKHALIK: Zh. Fiz. Khim., 39(1965), p.510
- 6) A. A. DERYABIN, S. I. POPEL', and L. N. SABUROV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1969) 1, p. 129
- 7) Yu. A. MINAYEV and V. A. GRIGORYAN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971) 11, p. 9
- 8) K. S. FILIPPOV and Yu. A. MINAYEV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1974) 3, p. 5
- 9) E. MIKHALIK: Zh. Fiz. Khim., 40 (1966) 3, p. 725
- 10) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, (1974), p. 499 [Academic Press]
- 11) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No. 12, (1972), p.109 [日本鉄鋼協会]
- 12) 荻野和巳, 原 茂太, 足立 彰, 桑田 寛: 鉄と鋼, 59(1973), p. 28
- 13) Yu. A. MINAYEV and K. S. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1971)7, p. 12
- 14) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書No. 12, (1972), p. 111 [日本鉄鋼協会]