

論文

正則溶液モデルによる $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ 系スラグの成分の活量算出

萬 谷 志 郎*・日 野 光 元*

Calculation of Activities of the Constituents in $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ Slags by Regular Solution Model

Shiro BAN-YA and Mitsutaka HINO

Synopsis:

The chemical equilibria of gas-slag-metal reactions have been discussed to clarify the applicability of LUMSDEN'S regular solution model to oxygen distribution in steelmaking process. The slage studied are $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{P}_2\text{O}_5$ systems. The influence of slag composition on the activity of iron oxide and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio has been discussed.

It has been confirmed that the regular solution model is satisfied over wide composition range in above-mentioned steelmaking slags except for SiO_2 saturation and FeO rich region. In has been possible by the use of the model to calculate activities of the constituents in $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$, iso-activity lines for each component in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ slags and contours of $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ slags.

1. 緒 言

$\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 3 元系を主成分とする多元系製鋼スラグ中の酸化鉄活量は、製鋼過程における酸素分配はもちろん、炭素、珪素、マンガン、りん及び硫黄の除去反応とも関係する重要な基礎数値である。従来この値として TURKDOGAN と PEARSON¹⁾ 及び ELLIOTT²⁾ により整理された活量線図が広く利用されてきたが、その根拠となる実測値は FETTERS と CHIPMAN³⁾, TAYLOR と CHIPMAN⁴⁾ 及び WINKLER と CHIPMAN⁵⁾ によるものである。ところで Fig. 1 に $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 3 元系における $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和線上での、従来報告されている上述の a_{FeO} の 1600°C での推測値及び外挿値を示したが、これらはその後報告された GÖRL, OETERS と SCHEEL⁶⁾ による 1600°C での実測値や、TIMUCIN と MORRIS⁷⁾ による 1550°C での実測値と全く一致していない。これは TURKDOGAN らや ELLIOTT の推定値の基となった CHIPMAN らの測定では、酸化鉄活量に及ぼす影響につき CaO と MgO , SiO_2 と P_2O_5 をそれぞれ等価として取り扱っていること、及びその測定範囲の大部分は、実操業製鋼末期の組成、塩基度 $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)=2\sim 4$, $(\% \text{T.Fe})=10\sim 35$ とはかなり相違する低塩基度、高

MgO 、高 Fe_tO の組成範囲であることに起因する。従って製鋼スラグ組成範囲での TURKDOGAN らや ELLIOTT

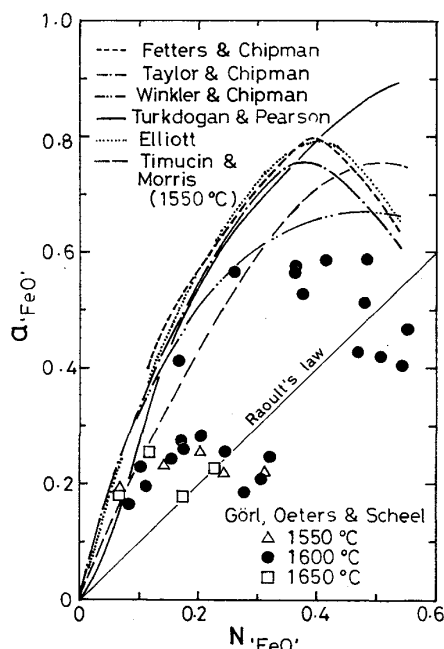


Fig. 1. Estimated values for $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ (1) by many investigators and the measured values by GÖRL *et al.* in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ slags equilibrated with $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and liquid iron in the vicinity of 1600°C .

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 7 月 14 日受付 (Received July 14, 1986)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

による酸化鉄活量の推定値は再検討が必要である。

著者らはこれまで多くのスラグ系について酸化鉄の活量測定を行い^{8)~18)}、LUMSDEN の提案した正則溶液モデル¹⁹⁾ の適用性について調べてきた。その結果は、測定系にもよるが、極端に FeO の高い範囲を除けば極めて整合性が良く、モデルにより各成分の活量を温度とスラグ組成の関数として表示できることを示し、酸化鉄活量に及ぼす SiO_2 と P_2O_5 の添加の影響が異なる¹⁵⁾ ことなどを明らかにしてきた。しかし本モデルを製鋼スラグに適用した場合、その適用範囲と CaO 及び MgO に関係する相互作用エネルギーなどに問題が残されていた¹⁰⁾¹²⁾。従つて本研究では製鋼過程への本モデルの利用を目標に、高塩基度、低 Fe_2O 組成範囲を中心にして、 $\text{Fe}_2\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ 系スラグに関する従来報告されている全データについて再検討を行った。その結果、極端に FeO の高い $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}} > 0.7$ を除く全範囲について、各成分の活量を推定する式を得た。

2. 熔融スラグの正則溶液モデル

LUMSDEN¹⁹⁾ は、熔融スラグは Si^{4+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} などの陽イオンと、これらに共通な陰イオンである O^{2-} イオンより成り、陽イオンは酸素イオンの間隙に無秩序配置していると仮定した。このような溶液では正則溶液の関係が満足される筈であり、陽イオンについて混合エントロピーは理想混合エントロピーとなり、混合熱 $\Delta\bar{H}_i$ と活量係数 γ_i との間には次の関係が成立する^{20)~22)}。

$$\Delta\bar{G}_i^E = \Delta\bar{H}_i = RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \text{ cal} \dots\dots\dots (1)$$

ここで X_i は陽イオン分率、 α_{ij} は (i イオン)- O -(j イオン) 間の相互作用エネルギーである。それゆえ熔融スラグが正則溶液の関係を全組成域で満足している場合

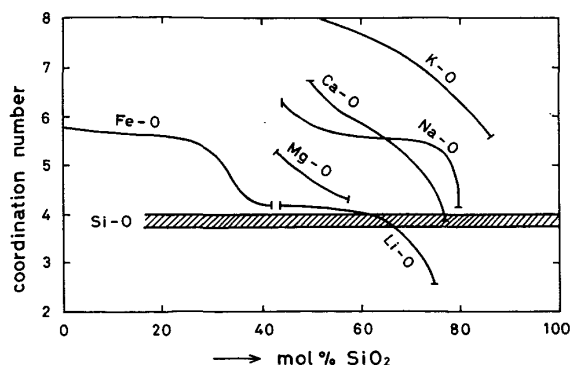


Fig. 2. Coordination number of cation in binary silicate melts.

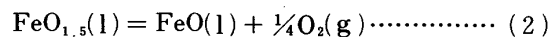
には、(1) 式により熱力学的諸性質を組成と温度の関数として表示できる。厳密には正則溶液でなく、全組成域で (1) 式が満足されていない場合でも、準正則溶液として範囲を限つて (1) 式を近似式として利用することもできる。また (1) 式は 2 乗形式で表現されているから、濃度が 5% 以下と低い成分はこれを無視してもかなりの精度で $RT \ln \gamma_i$ を推定可能である。このモデルで錯陰イオンの形態を考慮していないことはあまり問題にはならないが、陽イオンの配置の方法には問題がある。すなわち陽イオンはイオン種とスラグ組成により 4, 6 または 8 配位を取ることが知られているが、本モデルでは無秩序配置を仮定している。最近の早稲田らの研究²³⁾²⁴⁾ によると、Fig. 2 に示すように、多くの 2 元系珪酸塩中陽イオンの酸素配位数は中間組成域で 4~5 程度の値を示すことが報告されている。従つて本モデルの多元系スラグへの適用範囲は構造が類似している組成域に当然制限される。

3. 相互作用エネルギー値 α_{ij} の再検討

3.1 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグ

3.1.1 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡

スラグの正則溶液モデルでは陽イオン 1 個を濃度単位とする化学反応を考えるので、酸化鉄含有スラグ中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と酸素圧の間の平衡関係は次式で示される。



$$\Delta G^\circ = 30\,310 - 12.67 T \text{ cal}^{19)} \dots\dots\dots (3)$$

この時、活量の基準は正則溶液の関係が満足されていると仮定した化学量論組成の純熔融 FeO に採られている。本論文ではこれを α_{FeO} で表示する。(2) 式中各酸化鉄の活量係数を (1) 式で算出し、実測できる項と未知の項に分離し整理すると、 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系では (4) 式、 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系では (5) 式を得る。

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO} \text{ 系 } & (\alpha_{\text{Fe}^{2+}-\text{Ca}^{2+}} - \alpha_{\text{Fe}^{3+}-\text{Ca}^{2+}}) X_{\text{CaO}} \\ & = -30\,310 + 12.67 T + 4.576 T \log (X_{\text{FeO}_{1.5}}/X_{\text{FeO}}) \\ & - 4\,460 (X_{\text{FeO}} - X_{\text{FeO}_{1.5}}) - 0.25 \times 4.576 T \log P_{\text{O}_2} \text{ cal}^{19)} \\ & \equiv Y_A \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2 \text{ 系 } & (\alpha_{\text{Fe}^{2+}-\text{Ca}^{2+}} - \alpha_{\text{Fe}^{3+}-\text{Ca}^{2+}}) \times \\ & X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} = \{-30\,310 + 12.67 T + 4.576 T \log \\ & (X_{\text{FeO}_{1.5}}/X_{\text{FeO}}) - 4\,460 (X_{\text{FeO}} - X_{\text{FeO}_{1.5}}) - 0.25 \\ & \times 4.576 T \log P_{\text{O}_2}\} / X_{\text{SiO}_2} + 17\,800 \text{ cal}^{19)} \\ & \equiv Y_B \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

約 1600°C で $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系スラグ ($0.12 < X_{\text{CaO}} < 0.48$, $0.45 < X_{\text{FeO}_{1.5}} < 0.55$) と純 CO_2 との間の平衡を測定した GURRY ら²⁵⁾ の結果、また $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間の酸素分配を測定した FETTERS ら³⁾,

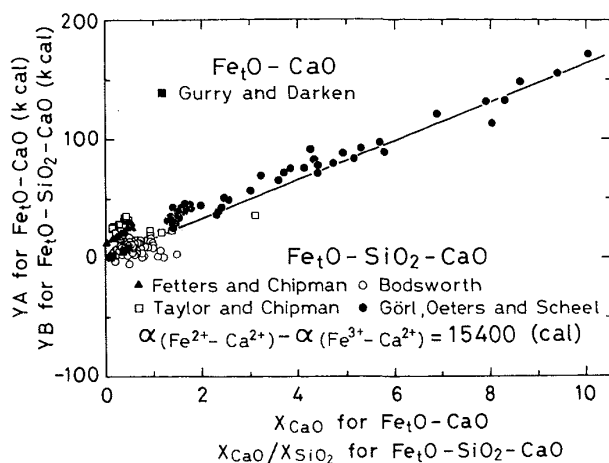


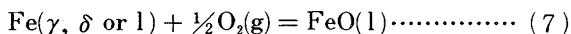
Fig. 3. Relation between YA and X_{CaO} in FeO-FeO_{1.5}-CaO slags under $P_{CO_2} = 1$ atm, and relation between YB and X_{CaO}/X_{SiO_2} in FeO-FeO_{1.5}-CaO-SiO₂ slags equilibrated with iron.

TAYLOR ら⁴⁾, GÖRL ら⁶⁾ の結果, 並びに同系スラグと固体鉄, H₂O/H₂ 間の平衡を測定した BODSWORTH²⁶⁾ の結果について, (4), (5) 式の関係を Fig. 3 に同時に示した. 大部分 $X_{CaO}/X_{SiO_2} < 0.67$ で $a_{FeO} > 0.7$ の測定である TAYLOR らの結果を除き, いずれの測定でも同一の勾配を持つ, 原点を通る直線関係が得られ, 正則溶液の関係を十分満足している. この勾配から, 前報⁸⁾ と同一の, 次の値が再確認された.

$$\alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}} = +15400 \text{ cal} \quad (6)$$

3.1.2 FeO/Fe 平衡

鉄と平衡する Fe₂O-CaO-SiO₂ 系スラグ中 FeO と酸素圧との間には (2), (3) 式と同時に, (7)~(10) 式の平衡関係がある.



$$\Delta G_7^\circ(\gamma) = -54501 + 10.73 T \text{ cal}^{[8]} \quad (8)$$

$$\Delta G_7^\circ(\delta) = -54761 + 10.89 T \text{ cal}^{[19]} \quad (9)$$

$$\Delta G_7^\circ(l) = -58391 + 12.90 T \text{ cal}^{[8]} \quad (10)$$

(7)~(10) 式に本モデルを適用し整理すると (11) 式を得る.

$$\begin{aligned} & \alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}}(1 + X_{CaO}/X_{SiO_2}) - \alpha_{Ca^{2+}-Si^{4+}} \\ &= \{-\Delta G_7^\circ - 4.576 T \log X_{FeO} + 0.5 \times 4.576 T \log P_{O_2} \\ &+ 4460 X_{FeO_{1.5}}(1 - X_{FeO}) + 10000 X_{SiO_2}(1 - X_{FeO}) + \\ &7800 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} - (\alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}}) X_{FeO_{1.5}} X_{CaO}\} / \\ &(X_{CaO} \cdot X_{SiO_2}) \text{ cal} \equiv YC \quad (11) \end{aligned}$$

(11) 式の右辺に (6) 式の値を代入し, YC と $1 + X_{CaO}/X_{SiO_2}$ との関係を, 上記の諸家の結果について整理して Fig. 4 に示した. TAYLOR らの結果を除き, いずれの測定でも良い直線関係が得られ, その直線の勾配と YC 切片から次の α_{ij} 値を得た.

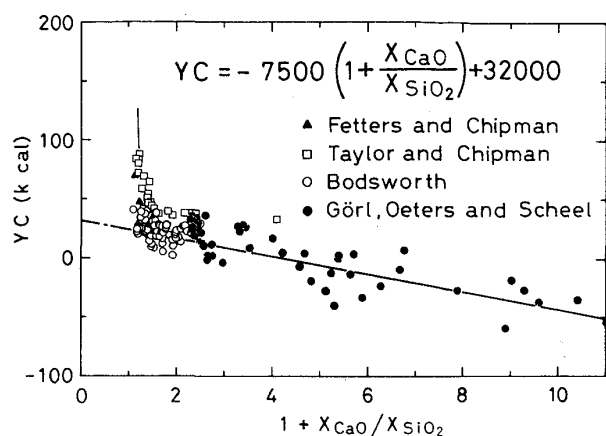


Fig. 4. Relation between YC and $1 + X_{CaO}/X_{SiO_2}$ in FeO-FeO_{1.5}-CaO-SiO₂ slags equilibrated with iron.

$$\alpha_{Fe^{2+}-Ca^{2+}} = -7500 \text{ cal} \quad (12)$$

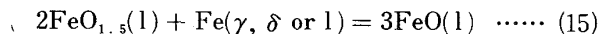
$$\alpha_{Ca^{2+}-Si^{4+}} = -32000 \text{ cal} \quad (13)$$

(6) 式と (12) 式から次の値を得る.

$$\alpha_{Fe^{3+}-Ca^{2+}} = -22900 \text{ cal} \quad (14)$$

3.2 Fe₂O-MgO-SiO₂ 系スラグ

鉄と共存するスラグでは次の平衡関係がある.



$$\Delta G_{15}^\circ(\gamma) = 6119 - 14.61 T \text{ cal}^{[13]} \quad (16)$$

$$\Delta G_{15}^\circ(\delta) = 5859 - 14.45 T \text{ cal}^{[13]} \quad (17)$$

$$\Delta G_{15}^\circ(l) = 2229 - 12.44 T \text{ cal}^{[13]} \quad (18)$$

鉄と平衡する Fe₂O-MgO-SiO₂ 系スラグに正則溶液モデルを適用し, (15)~(18) 式を整理すると (19) 式を得る.

$$\begin{aligned} & \alpha_{Fe^{3+}-Mg^{2+}}(1 + X_{MgO}/X_{SiO_2}) - \alpha_{Mg^{2+}-Si^{4+}} \\ &= (X_{FeO} - 3)(\alpha_{Fe^{2+}-Mg^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Mg^{2+}})/X_{SiO_2} \\ &+ \{-4460(2X_{FeO} - 3X_{FeO_{1.5}} + X_{FeO}X_{FeO_{1.5}}) \\ &- 10000(X_{FeO} - 3)X_{SiO_2} + 7800(X_{FeO_{1.5}} + 2)X_{SiO_2} \\ &- \Delta G_{15}^\circ - 4.576 T(3 \log X_{FeO} - 2 \log X_{FeO_{1.5}})\} / \\ &(X_{MgO} \cdot X_{SiO_2}) \text{ cal}^{[8][19]} \equiv YD \quad (19) \end{aligned}$$

上記式中 ($\alpha_{Fe^{2+}-Mg^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Mg^{2+}}$) の値は前報¹⁰⁾ で報告した次の値が十分妥当であることを再確認したので, (20) 式を代入すれば YD は既知項である.

$$\alpha_{Fe^{2+}-Mg^{2+}} - \alpha_{Fe^{3+}-Mg^{2+}} = +8700 \text{ cal} \quad (20)$$

固体鉄と平衡する本系熔融スラグ組成を測定した BOWEN ら²⁷⁾, 本系スラグと溶鉄間の酸素分配を測定した FETTERS ら³⁾, TAYLOR ら⁴⁾, 沈ら¹⁰⁾ の結果について, (19) 式の関係を検討した. 本系スラグは高温でも熔融組成域が高 Fe₂O 濃度域に限定されるため, 上記のいずれも大部分高 a_{Fe_2O} 域での測定となつている. そこで前述の正則溶液モデルの整合組成域を考慮して $a_{Fe_2O} < 0.7$ の測定値についてのみ考察した. 各測定値とも a_{Fe_2O} が小さくなると次式の直線に漸近した.

$$YD = -700(1 + X_{\text{MgO}}/X_{\text{SiO}_2}) + 16\,000 \dots (21)$$

(19), (21) 式の対応から次の値を得た.

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}-\text{Mg}^{2+}} = -700 \text{ cal} \dots (22)$$

$$\alpha_{\text{Mg}^{2+}-\text{Si}^{4+}} = -16\,000 \text{ cal} \dots (23)$$

(20), (22) 式から次の値を得る.

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}} = +8\,000 \text{ cal} \dots (24)$$

3.3 $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2$ 系スラグ

溶鉄と共存する $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2$ 系スラグの FeO/Fe 平衡に正則溶液モデルを適用し, 既報⁸⁾¹⁹⁾ と本論文で求めた α_{ij} 値を用いて整理すると (25) 式を得る.

$$\begin{aligned} & \alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}} X_{\text{CaO}} X_{\text{MgO}} \\ &= -58\,391 + 12.90T + 4.576T \log X_{\text{FeO}} \\ & - 0.5 \times 4.576T \log P_{\text{O}_2} - 4\,460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 \\ & - 10\,000 X_{\text{SiO}_2}^2 + 8\,000 X_{\text{MgO}}^2 - 7\,500 X_{\text{CaO}}^2 \\ & - 22\,260 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} + 4\,240 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MgO}} \\ & + 10\,940 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} + 14\,000 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} \\ & + 14\,500 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} + 500 X_{\text{MgO}} X_{\text{CaO}} \text{ cal} \equiv YE \dots (25) \end{aligned}$$

本系スラグと溶鉄間の酸素分配を測定した FETTERS³⁾, TAYLOR⁴⁾, WINKLER⁵⁾, 沈⁹⁾, 水渡²⁸⁾ の結果に関して, $a_{\text{FeO}} < 0.7$ の測定値について (25) 式の関係を Fig. 5 に示した.

FETTERS らの測定値にややばらつきが認められるが, 全測定で $X_{\text{CaO}} X_{\text{MgO}}$ と YE の間に原点を通る良い直線関係があり, この勾配から次の値を得た.

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}} = -24\,000 \text{ cal} \dots (26)$$

3.4 $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ

溶鉄と平衡する $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグの FeO/Fe 平衡について同様に正則溶液モデルを適用すると, 既報¹¹⁾¹⁹⁾ 及び本報で得た α_{ij} 値から次式を得る.

$$\begin{aligned} & \alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{P}^{5+}} X_{\text{CaO}}/X_{\text{MgO}} + \alpha_{\text{Mg}^{2+}-\text{P}^{5+}} = (-58\,391 + 12.90T \\ & + 4.576T \log X_{\text{FeO}} - 0.5 \times 4.576T \log P_{\text{O}_2} - 4\,460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 \\ & - 7\,500 X_{\text{P}_{2\text{O}_5}}^2 + 8\,000 X_{\text{MgO}}^2 - 7\,500 X_{\text{CaO}}^2 \\ & - 15\,460 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} + 4\,240 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MgO}} \\ & + 10\,940 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} + 500 X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} X_{\text{MgO}} - 15\,000 X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} X_{\text{CaO}} \\ & + 24\,500 X_{\text{MgO}} X_{\text{CaO}})/(X_{\text{MgO}} X_{\text{P}_{2\text{O}_5}}) \text{ cal} \equiv YF \dots (27) \end{aligned}$$

$\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグと溶鉄間の酸素とりんの分配平衡を測定した長林¹⁶⁾ の結果について, (27) 式の関係を調べると, $X_{\text{CaO}}/X_{\text{MgO}}$ と YF 間には直線関係が成立し, この直線の勾配と YF 切片より次の値を得た.

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{P}^{5+}} = -60\,000 \text{ cal} \dots (28)$$

$$\alpha_{\text{Mg}^{2+}-\text{P}^{5+}} = -9\,000 \text{ cal} \dots (29)$$

以上の本研究及び既報で得た α_{ij} 値を用いれば, $\text{Fe}_t\text{O}-(\text{CaO}+\text{MgO})-(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ 5 元系スラグ中での各成分の活量は, $a_{\text{FeO}} < 0.7$ の範囲で SiO_2 飽和濃度域

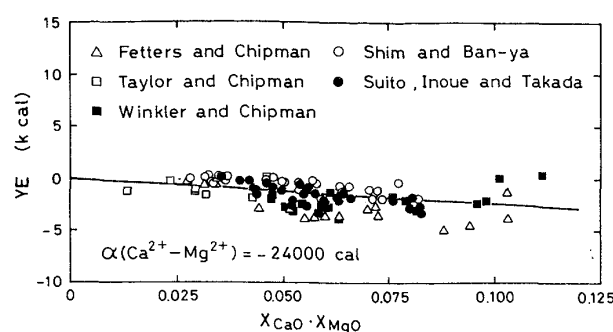


Fig. 5. Relation between YE and $X_{\text{CaO}} \cdot X_{\text{MgO}}$ in $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ slags equilibrated with liquid iron.

を除けば正則溶液モデルで算出できる. ところで正則溶液モデルでの活量基準は正則溶液を仮定した純溶体に採られているが, 一般には実験温度で安定な純物質に採られている. 両者間の換算値は, 1) 各基準状態での標準生成自由エネルギーから求める, 2) 同一組成の活量を比較する, 3) 複合酸化物の標準生成自由エネルギーを利用する, などより求められる¹³⁾¹⁵⁾. 一例として酸化鉄の活量を取り上げると, 酸化鉄の活量基準は従来より「金属鉄と平衡する純溶融ウスタイトを基準としてこれを 1 とする」ように採られてきた. $\text{Fe}-\text{O}$ 平衡状態図によるとウスタイトは化学量論組成の FeO ($\text{Fe}:\text{O}=1:1$, 原子比) ではなく, 鉄と平衡する組成で 10~11% の Fe_2O_3 を含む $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 均一溶体である. それゆえ本論文では化学量論組成 FeO を基準とする場合と区別するため, 従来のような活量の採り方をした場合 a_{FeO} で表示し, $N_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (または $N_{\text{FeO}} + 2N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ としている報告もある) を仮定している. $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ と a_{FeO} は活量基準が異なるから両者間の換算が必要であり著者は前報¹³⁾¹⁵⁾ で次式を与えた.

$$\text{Fe}_t\text{O}(l) + (1-t)\text{Fe}(s \text{ or } l) = \text{FeO}(R, S.) \dots (30)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{Fe}_t\text{O}}(l) &= RT \ln a_{\text{FeO}}(R, S.) \\ & - 2\,040 + 1.707T \text{ cal} \dots (31) \end{aligned}$$

従つて本 5 元系スラグ中の $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は次式で示される.

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{Fe}_t\text{O}}(l) &= RT \ln X_{\text{FeO}} - 4\,460 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 \\ & - 10\,000 X_{\text{SiO}_2}^2 - 7\,500 X_{\text{CaO}}^2 + 8\,000 X_{\text{MgO}}^2 \\ & - 7\,500 X_{\text{P}_{2\text{O}_5}}^2 - 22\,260 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} \\ & + 10\,940 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} + 4\,240 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MgO}} \\ & - 15\,460 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} + 14\,500 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} \\ & + 14\,000 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} - 37\,500 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} \\ & + 24\,500 X_{\text{CaO}} X_{\text{MgO}} + 45\,000 X_{\text{CaO}} X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} \\ & + 9\,500 X_{\text{MgO}} X_{\text{P}_{2\text{O}_5}} - 2\,040 + 1.707T \text{ cal} \dots (32) \end{aligned}$$

著者がこれまで求めた換算式を, 本研究で得た CaO 及び MgO に関する換算式と共に Table 1 に示す.

3.5 相互作用エネルギー値と他の物性値との関連

本研究で再検討した相互作用エネルギー値 α_{ij} と、これまで報告された値^{8)11)13)~19)29)~37)}を一括して Table 2 に示した。相互作用エネルギー値 α_{ij} は (i イオン)-O-(j イオン) 間の結合力と関連した値であるから、他の物性値との関連性があると考えられる。2 元系正則

Table 1. Conversion factors of activities.

Reactions	Free energy change (cal)	Reference
$\text{Fe}_2\text{O}(1) + (1-i)\text{Fe}(s \text{ or } l) = \text{FeO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = -2040 + 1.707T$	13)
$\text{SiO}_2(\beta\text{-tr}) = \text{SiO}_2(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = 6490 - 0.491T$	13)
$\text{SiO}_2(\beta\text{-cr}) = \text{SiO}_2(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = 6460 - 0.474T$	13)
$\text{SiO}_2(l) = \text{SiO}_2(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = 4170 + 0.674T$	13)
$\text{MnO}(s) = \text{MnO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = 10000 - 5.025T$	13)
$\text{MnO}(l) = \text{MnO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = -3000 + 1.292T$	13)
$\text{Na}_2\text{O}(l) = 2\text{NaO}_{0.5}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = -44230 + 5.465T$	14)
$\text{CaO}(s) = \text{CaO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = 4340 - 5.571T$	Present work
$\text{CaO}(l) = \text{CaO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = -9770 - 1.124T$	Present work
$\text{MgO}(s) = \text{MgO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = 8210 - 4.000T$	Present work
$\text{MgO}(l) = \text{MgO}(\text{R. S.})$	$\Delta G^\circ = -5570 + 0.438T$	Present work

Table 2. Interaction energies between cations.

ion-ion	Interaction energy, α_{ij} (cal)			
	BAN-YA <i>et al.</i>	Reference	Other investigators	Reference
$\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$			-4460 0	19) 31)
$\text{Fe}^{2+} - \text{Na}^+$	+4600	14)		
$\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	+8000	Present work		
$\text{Fe}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$	-7500	Present work	-11500 -3500	37) 30)
$\text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$	+1700	13)	0 -800	31) 32) 34) 36)
$\text{Fe}^{2+} - \text{Al}^{3+}$			-420	34)
$\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$	-9000	8)	-10000	32) 36)
$\text{Fe}^{2+} - \text{Si}^{4+}$	-10000	8)	-10000 -6700 -5200	19) 34) 31) 31)
$\text{Fe}^{2+} - \text{P}^{5+}$	-7500	11)		
$\text{Fe}^{3+} - \text{Na}^+$	-17900	14)		
$\text{Fe}^{3+} - \text{Mg}^{2+}$	-700	Present work		
$\text{Fe}^{3+} - \text{Ca}^{2+}$	-22900	Present work	-24500	30)
$\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+}$	-13500	13)	-3000	38)
$\text{Fe}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$	+300	8)	+4200	32) 33)
$\text{Fe}^{3+} - \text{Si}^{4+}$	+7800	8)	+3200 +5800	19) 31)
$\text{Fe}^{3+} - \text{P}^{5+}$	+3500	11)		
$\text{Na}^+ - \text{Si}^{4+}$	-26600	14)		
$\text{Na}^+ - \text{P}^{5+}$	-12000	15)		
$\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$	-24000	Present work		
$\text{Mg}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$	+14800	18)	-5700 +9300	38) 38)
$\text{Mg}^{2+} - \text{Si}^{4+}$	-16000	Present work		
$\text{Mg}^{2+} - \text{P}^{5+}$	-9000	Present work		
$\text{Ca}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$			-40000	37)
$\text{Ca}^{2+} - \text{Si}^{4+}$	-32000	Present work	-33100	31)
$\text{Ca}^{2+} - \text{P}^{5+}$	-60000	Present work		
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$	-22000	17)	-4000	37)
$\text{Mn}^{2+} - \text{Al}^{3+}$			-5000	34)
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$			-16000	34)
$\text{Mn}^{2+} - \text{Si}^{4+}$	-18000	13)	-15600 -18350 -24000 -26000	31) 34) 37) 38)
$\text{Mn}^{2+} - \text{P}^{5+}$			-12500	34)
$\text{Al}^{3+} - \text{Si}^{4+}$			+25000	36)
$\text{Ti}^{4+} - \text{Si}^{4+}$				
$\text{Si}^{4+} - \text{P}^{5+}$	+20000	15)		

溶液では積分混合熱は $\Delta H^M = \alpha_{ij}X_iX_j$ で示される。 ΔH^M についての正確な値がないことから、一定組成の 2 元系複合酸化物の標準生成エンタルピー ΔH_{298}° と α_{ij} を比較した結果は、既報のように両者間にはかなり良い相関性が見出された¹⁵⁾。また (i イオン)-O-(j イオン) 間の結合力は静電引力、イオン分極率及び LONDON 力などにより説明されると考えられるが³⁸⁾、3 次元空間に配列した酸化物については十分な理論式は提出されていない。しかしイオンの分極率と LONDON 力が大きい寄与をし、これらはイオン半径とイオン価に大きく支配されていると考えられる。従つて Fig. 6 には一例として $\alpha_{\text{Fe}^{2+}-\text{M}^{2+}}$ についてイオン半径とイオン価の関係を図示した。Fig. 6 で Ti^{4+} を除いて、各イオン価ごとに良い相関性が見出される。このことから本研究で求めた α_{ij} は単なる curve fitting によるパラメーターではなく、物理化学的に十分意味のある数値であることがわかる。

4. 正則溶液モデルによるスラグ成分活量の算出

4.1 CaO-SiO₂ 2 元系スラグの活量

$\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 3 元系で基本となる各 2 元系を考察すると、 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系は正則溶液モデルとの整合性の良いことを既に示したが^{13)~15)}、鉄飽和 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}$ 系はモデルとの整合性は不十分であつた⁸⁾。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の SiO_2 の活量は、 SiO_2 がイオン性溶液中に存在し、その溶液が正則溶液モデルに従う場合、(1) 式により次式で示された^{13)~15)}。

$$RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\text{R. S.}) = RT \ln X_{\text{SiO}_2} - 32000 X_{\text{CaO}}^2 \text{ cal} \quad (33)$$

ところで純 SiO_2 融体は共有結合性融体であることが知られているので、共有結合性溶液中での SiO_2 の活量値 $a_{\text{SiO}_2}(l, \text{cov.})$ と上記の活量値 $a_{\text{SiO}_2}(\text{R. S.})$ との間で活量の変換が必要となり、これは既報^{13)~15)}により次式で与えられた。

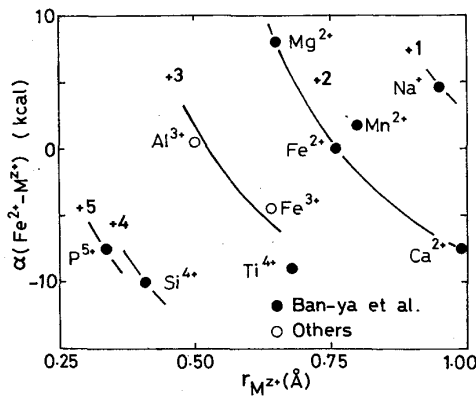
$$RT \ln a_{\text{SiO}_2}(l, \text{cov.}) = RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\text{R. S.}) + 4170 + 0.674T \text{ cal} \quad (34)$$

従つて SiO_2 の変態の ΔG_{tr}° 値を利用すれば、例えば $\beta\text{-cr}$ 基準の活量 $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr})$ は次式で示される^{13)~15)}。

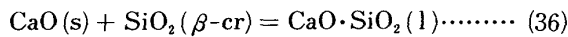
$$RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr}) = RT \ln X_{\text{SiO}_2} - 32000 X_{\text{CaO}}^2 + 6460 - 0.474T \text{ cal} \quad (35)$$

この結果を従来のデータ^{39)~46)}と比較した結果は Fig. 7 のようで KAY と TAYLOR の値⁴⁴⁾と極めて良く一致している。

一方モデルに整合する溶液組成域から算出される CaO の活量 $a_{\text{CaO}}(\text{R. S.})$ と $a_{\text{CaO}}(s)$ の活量基準の換算は次

Fig. 6. Relation between $\alpha_{\text{Fe}^{2+}-\text{M}^{2+}}$ and cation radii.

の $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(1)$ の生成の ΔG_f° から求められる。

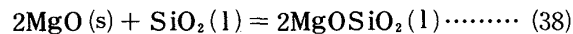


$$\Delta G_{36}^\circ = -5200 - 8.8T \text{ cal}^{(46)} \dots\dots\dots (37)$$

上式で $N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2} = 1$ の組成では $a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}(1) = 1$, $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr})$ は (35) 式で求まるので $a_{\text{CaO}}(s)$ を計算できる。これと (1) 式から求めた $a_{\text{CaO}}(\text{R. S.})$ を比較して Table 1 中に表した a_{CaO} の変換式を得た。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\beta)$ の ΔG_f° (46) を利用して a_{CaO} の変換も試みたがほぼ同一の結果を得た。この変換式を用いて 1600°C での $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の $a_{\text{CaO}}(s)$ を求め、Fig. 7 に $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr})$ と同時に示した。諸家^{(41)(44)~(48)} との比較の図は省略したが、本計算値は $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr})$ の場合と同様に KAY と TAYLOR の測定値⁽⁴⁴⁾ と極めて良く一致した。また CaO の融解の ΔH_m° (49) を利用して $a_{\text{CaO}}(\text{R. S.})$ と $a_{\text{CaO}}(1)$ との変換式を求め、Table 1 中に示した。

4.2 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 2 元系スラグの活量

(1) 式により、モデルに整合する溶液組成域から算出される MgO の活量 $a_{\text{MgO}}(\text{R. S.})$ と $a_{\text{MgO}}(s)$ の活量基準の換算は、上記の CaO の場合と同手法で、次式の $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2(1)$ 生成の ΔG_f° から求め、Table 1 に示した結果を得た。

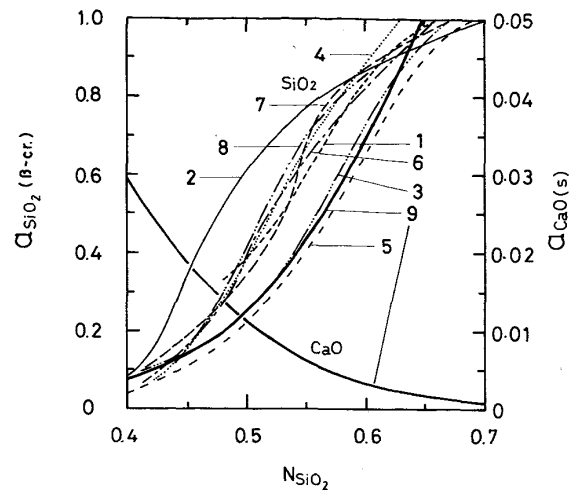


$$\Delta G_{38}^\circ = 9910 - 11.11T \text{ cal}^{(50)} \dots\dots\dots (39)$$

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2(1)$ の ΔG_f° (50), $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2(1)$ の ΔG_f° (51) を利用して a_{MgO} の変換も試みたがほぼ同一の結果を得た。また MgO の ΔH_f° (49) を利用して $a_{\text{MgO}}(\text{R. S.})$ と $a_{\text{MgO}}(1)$ の変換式を求めて Table 1 中に示した。なお本 2 元系での活量実測値の報告はない。

4.3 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 3 元系スラグの活量

$\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ スラグが溶鉄と 1600°C で平衡する場合の各成分活量を (1) 式、Table 2 の α_{ij} 値並びに Table 1 の活量の基準変換式を用いて、モデルから算出



1 CHANG & DERGE, 1600°C 2 YANG, MCCABE & MILLER 1600°C 3 KAY & TAYLOR, 1600°C 4 SHERMA & RICHARDSON 1500°C 5 SANBONGI & OMORI, 1630°C 6 REY, 1600°C 7 CARTER & MACFARLANE 1500°C 8 REIN & CHIPMAN 1600°C 9 Regular solution model, 1600°C

Fig. 7. Estimated values for $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr})$ and $a_{\text{CaO}}(s)$ by regular solution model and the measured values of $a_{\text{SiO}_2}(\beta\text{-cr})$ by many investigators in $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ slags.

し Fig. 8 に示した。

本系での諸家^{(3)(4)(6)(8)(26)(29)(52)~(55)} の $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1)$ の測定結果と (32) 式によるモデルからの計算値とを比較して Fig. 9 に示した。図中の各プロットは、本計算値との整合性が悪かった TAYLOR ら⁽⁴⁾ の測定値を除いた、すべての測定結果であり、実線で示した計算値と $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1) < 0.7$ の範囲で極めて良く一致した。なお同図中の各研究者の測定温度は異なっているが、既報⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾ で示したように過去報告された珪酸塩中の $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}} = RT \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}} / (1 - N_{\text{Fe}_2\text{O}})^2$ 値は温度に依存しないほど $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1)$ の温度依存性が極めて小さいので、本報告でもこれを仮定して各測定値を 1600°C での $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1)$ に変換した。

4.4 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 3 元系スラグの活量

4.3 と同様本系スラグが溶鉄と 1600°C で平衡する場合の各成分活量をモデルから算出した。一例として (32) 式による $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1)$ の計算結果を Fig. 10 に示し、諸家^{(3)(4)(8)~(10)(26)(28)(52)~(55)} の測定値と比較した。本計算値は $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1) \leq 0.8$ で全測定値と極めて良く一致した。

Fig. 9, 10 から、 $\text{Fe}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグ中の $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1)$ に及ぼす CaO と MgO 添加の影響は、従来取り扱われているのとは異なり、全く等価でないことがわかる。これは既報⁽¹⁵⁾ で明らかにした $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(1)$ に及ぼす SiO_2 と P_2O_5 添加の影響が全く等価でないことと並びたいへん興味深いことである。

4.5 酸素の分配平衡への正則溶液モデルの適用

スラグ-溶鉄間の酸素分配平衡は次式で示される。

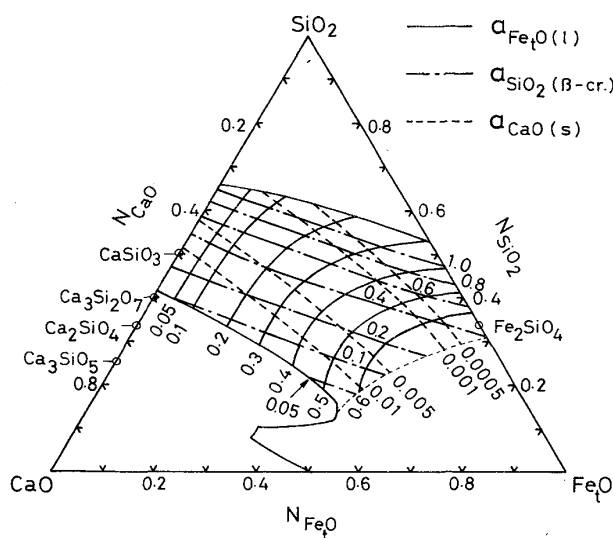


Fig. 8. Iso-activity curves of the components in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ slags equilibrated with liquid iron at 1600°C .

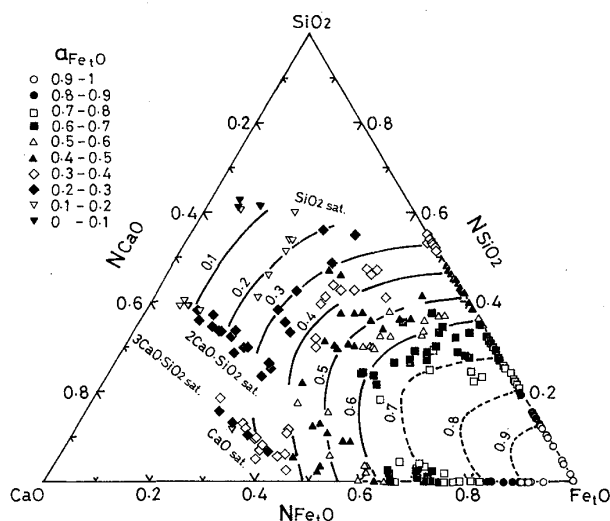


Fig. 9. Estimated values for $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(l)$ by regular solution model and the measured values in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ slags equilibrated with liquid iron at 1600°C .



$$\Delta G_{40}^\circ = 30615 - 13.86T \text{ cal}^{10)} \quad \text{..... (41)}$$

Fig. 9 で他と一致しなかった $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の TAYLOR ら⁴⁾の結果のみを除いて、同系並びに $\text{Fe}_2\text{O}-(\text{CaO} + \text{MgO})-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間の酸素分配を測定した諸家³⁾⁻⁶⁾⁹⁾²⁸⁾の $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(l) < 0.7$ の測定値につき、(1)式で正則溶液モデルから $a_{\text{FeO}}(\text{R. S.})$ を算出し、(40), (41)式で溶鉄中の平衡酸素濃度を求め実測値と比較して Fig. 11 に示した。計算値と実測値は良く一致し、本研究で修正した α_{ij} 値を用いた場合の、製鋼スラグ-溶鉄間の酸素分配への本モデルの整合性を確認した。

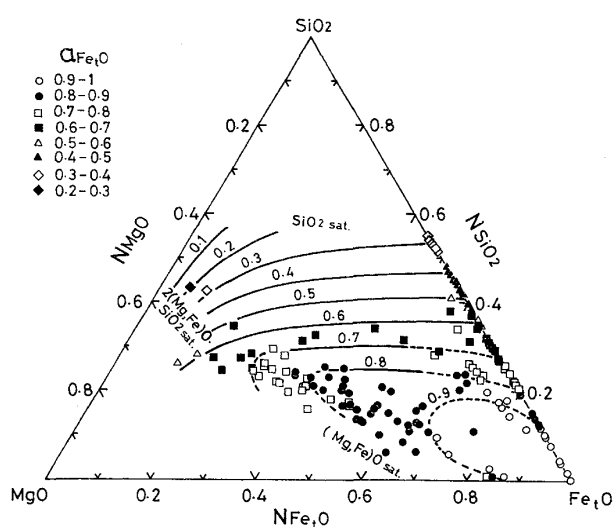


Fig. 10. Estimated values for $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(l)$ by regular solution model and the measured values in $\text{Fe}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ slags equilibrated with liquid iron at 1600°C .

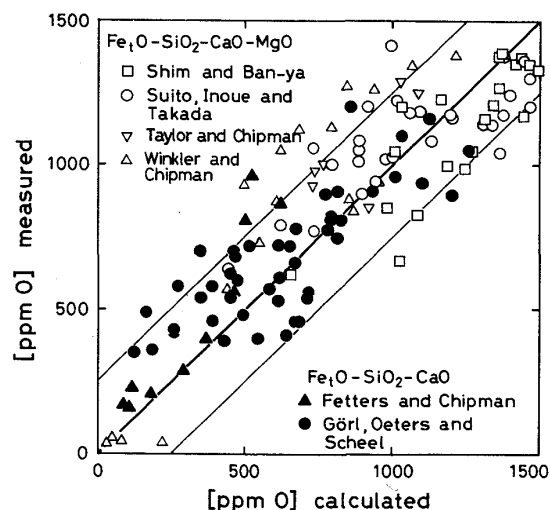


Fig. 11. Estimated values for oxygen contents by regular solution model and the measured values in liquid iron equilibrated with $\text{Fe}_2\text{O}-(\text{CaO} + \text{MgO})-\text{SiO}_2$ slags.

5. 結 言

陽イオンの酸素配位数の組成依存性を考慮し、 $a_{\text{Fe}_2\text{O}}(l) < 0.7$ の組成域に限って、各種製鋼スラグに正則溶液モデルを適用して陽イオン間の相互作用エネルギー値 α_{ij} を再検討した。

これらと既報の α_{ij} 値を用い、 $\text{Fe}_2\text{O}-(\text{CaO} + \text{MgO})-(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ 系スラグの成分活量を本モデルで算出した。またこれらの活量値と常用の活量値との変換式を求めた。更に本モデルを製鋼スラグと溶鉄間の酸素分配平衡に適用したところ、計算値は既存の測定値と良く一致した。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, **197** (1953), p. 217
- 2) J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, **203** (1955), p. 485
- 3) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **145** (1941), p. 95
- 4) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **154** (1943), p. 228
- 5) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **167** (1946), p. 111
- 6) E. GÖRL, F. OETERS and R. SCHEEL: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 441
- 7) M. TIMUCIN and A. E. MORRIS: Metall. Trans., **1** (1970), p. 3193
- 8) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo. (1980) [Aus. I. M. M.], Victoria (1980), p. 457, 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1484
- 9) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1735
- 10) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745, 萬谷志郎: 大韓金属学会誌, **20** (1982), p. 51, S. BAN-YA and J.-D. SHIM: Can. Metall. Quart., **23** (1983), p. 319, The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on Phy. Chem. of Metall. Process, Moscow (1983), p. 29
- 11) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1809
- 12) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 261, S. BAN-YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: Japan-United States Seminar (Advances in the Science of Iron- and Steelmaking), JSPS (1983), p. 27
- 13) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 853
- 14) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1765
- 15) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1903, Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 395, Trans. ISIJ, **25** (1985), p. 1122
- 16) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **71** (1985), S277, S903
- 17) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, **71** (1985), S933
- 18) 萬谷志郎, 日野光元, 江尻 満: 鉄と鋼, **72** (1986), S223
- 19) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I, N. Y. (1961), p. 165 [Interscience Publisher]
- 20) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, I, II, London (1974) [Academic Press]
- 21) E. T. TURKDOGAN: Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses, London (1983) [The Metal Society]
- 22) 萬谷志郎: 第 42 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1976), p. 67, シンポジウム予稿・熔融酸化物の物理化学 (日本金属学会編) (1983 年 4 月), p. 4
- 23) 早稲田嘉夫, 白石 裕, J. M. TOGURI: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1009
- 24) Y. WASEDA and J. M. TOGURI: Metall. Trans., **8B** (1977), p. 563
- 25) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: J. Am. Chem. Soc., **72** (1950), p. 3906
- 26) C. BODSWORTH: JISI, **193** (1959), p. 13
- 27) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Am. J. Sci. (5th Series), **29** (1935), p. 151
- 28) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645
- 29) 藤田春彦, 入谷喜雄, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 359
- 30) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 830
- 31) I. C. SMITH and H. B. BELL: Trans. Bull. Inst. Min. & Metall., **79** (1970), C253
- 32) I. C. SMITH and H. B. BELL: Trans. Bull. Inst. Min. & Metall., **80** (1971), C55
- 33) I. D. SOMMERVILLE, I. IVANCHEV and H. B. BELL: Chem. Metall. of Iron and Steel, The Iron and Steel Inst., Sheffield (1971), p. 23
- 34) E. MARTIN and H. B. BELL: Trans. Bull. Inst. Min. & Metall., **83** (1974), C193
- 35) E. MARTIN, O. I. H. ABDELKARIN, I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, ed. by Z. A. FOROULIS and W. W. SMELTZER, The Electrochem. Soc., Toronto (1975), p. 1
- 36) I. D. SOMMERVILLE and H. B. BELL: Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags, Can. Inst. of Min. Metall., Halifax (1980)
- 37) H. SUTO and R. INOUE: ISIJ, **24** (1984), p. 257, 鉄と鋼, **70** (1984), p. 533
- 38) J. LUMSDEN: Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, London and N.Y. (1966), [Academic Press]
- 39) L. C. CHANG and G. DERGE: Trans. AIME, **172** (1947), p. 90
- 40) M. REY: Disc. Faraday Soc., (1948) 4, p. 257
- 41) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: JISI, **185** (1957), p. 54
- 42) L. YANG, C. L. MCCABE and R. MILLER: Phy. Chem. of Steel-making, N.Y. (1958), p. 63 [John Wiley]
- 43) K. SANBONGI and Y. OMORI: Phy. Chem. of Metall. Solns. and Intermetall. Compounds, London **2**, (1959) 6D [N.P.L.]
- 44) D. A. R. KAY and J. TAYLOR: Trans. Faraday Soc., **56** (1960), p. 1372
- 45) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: JISI, **200** (1962), p. 373
- 46) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 415
- 47) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc. A, **223** (1954), p. 40
- 48) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **200** (1954), p. 1136
- 49) D. R. CHANG and R. A. HOWALD: High Temp. Sci., **15** (1982), p. 209
- 50) I. BARIN, O. KNACKE and O. KUBASCHESKI: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Suppl., Berlin, Heidelberg, N.Y. (1977) [Springer-Verlag]
- 51) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology N.Y., London, Toronto, Sydney, San Francisco (1980) [Academic Press]
- 52) L. S. DARKEN: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1948), p. 2046
- 53) R. SCHUHMAN, Jr. and P. J. ENSIO: Trans. AIME, **191** (1951), p. 401
- 54) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Arch. Eisenhüttenwes., **23** (1952), p. 21
- 55) E. J. MICHAL and R. SCHUHMAN, Jr.: Trans. AIME, **194** (1952), p. 723