

© 1991 ISIJ

## 論文

FeS-Na<sub>2</sub>S 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅の分配平衡王 潮\*・長坂徹也\*<sup>2</sup>・日野光元\*<sup>2</sup>・萬谷志郎\*<sup>2</sup>Copper Distribution between FeS-Na<sub>2</sub>S Flux and Carbon Saturated Liquid Iron

Chao WANG, Tetsuya NAGASAKA, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

## Synopsis:

Copper distribution between FeS-Na<sub>2</sub>S flux and carbon saturated liquid iron has been studied at 1673 K. Copper distribution ratio,  $L_{Cu} = (\text{mass\%Cu})_{\text{flux}} / [\text{mass\%Cu}]_{\text{iron}}$ , was about 9 when FeS only was used as sulfide flux. The addition of Na<sub>2</sub>S to FeS increased the copper distribution ratio. The  $L_{Cu}$  showed the maximum value of about  $L_{Cu} = 24$ , at around  $X_{Na_2S} = 0.4$ , and became nearly constant at the range of higher Na<sub>2</sub>S content than 0.4 of Na<sub>2</sub>S. The addition of Na<sub>2</sub>S also lowered sulfur content in liquid iron from 1.9 mass% at  $X_{Na_2S} = 0$  to 0.04 mass% at  $X_{Na_2S} = 0.8$ . Cu<sub>2</sub>S dissolved in flux decreased  $L_{Cu}$  at high concentration range of Na<sub>2</sub>S.

In order to discuss the effect of Na<sub>2</sub>S and Cu<sub>2</sub>S on the copper distribution, the activity coefficient of Cu<sub>2</sub>S in flux was evaluated. It was found that Na<sub>2</sub>S decreased the activity coefficient of Cu<sub>2</sub>S in flux, so that the  $L_{Cu}$  increased in spite of the significant decrease of sulfur potential in the system by the addition of Na<sub>2</sub>S.

**Key words:** tramp-elements; recycling of steel scrap; flux; copper removal; refining; steelmaking; sulfide; physical chemistry.

## 1. 緒 言

日本における鉄スクラップ発生量は年間約 4 000 万 t に達しようとしており、今後増加の一途をたどると予想されている<sup>1)</sup>。鉄スクラップには、その発生経緯により、従来の製鉄過程ではあまり問題にされなかったトランプエレメントと呼ばれている除去困難な不純物が混入する。このような不純物の代表格が銅である。従って、大量に発生する鉄スクラップを鉄原として再利用するためには、溶鉄からの脱銅法を早急に開発する必要がある。

溶鉄の脱銅法に関しては、これまで種々の検討<sup>2)</sup>がなされてきた。このうち、硫化物フラックスによる脱銅法は、工業的な大量スクラップ処理に適していると考えられる。この方法は、Fe-C-S 合金と FeS 間の二液相分離現象を利用し、硫黄に対する親和力が鉄より強い銅を FeS 相へ濃縮除去しようというものである。本法に関しては、Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系フラックスを用いた速度論的、

現象論的研究<sup>3)~8)</sup>がいくつか行われているが、溶鉄中の最終銅濃度を知る上で重要な平衡論的研究は、最近井と佐野<sup>9)</sup>、JIMBO ら<sup>10)</sup>が FeS-Na<sub>2</sub>S 系フラックス-炭素飽和溶鉄間の銅分配を測定しているのみである。

本研究の目的は、硫化物フラックスによる溶鉄からの脱銅限界を熱力学的に明らかにすることにある。前報<sup>11)</sup>では、本平衡を理解する上で基本系となる Fe-S-C 三元系融体の熱力学的性質について研究し、脱銅のためには炭素飽和の条件が最も望ましいことを示した。そこで本研究では、黒鉛るつばを用いて、熔融 FeS-溶鉄間の銅の分配平衡、及びそれに及ぼす FeS 中への Na<sub>2</sub>S 添加の影響について測定した。さらに、熱力学的考察の際に基礎となる炭素飽和熔融 Fe-S 合金中の銅の活量を実測した。また、FeS-Na<sub>2</sub>S 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の Sn, Sb, Ni, Cr, Mn, Mo の分配も同時に測定した。

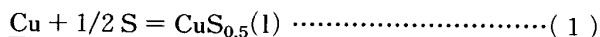
平成元年 4 月・2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 7 月 19 日受付 (Received July 19, 1990)

\* 東北大学選鉱製鉄研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

## 2. 銅分配比を支配する熱力学的因子

硫化物系フラックスによる溶鉄からの銅の除去反応は、銅の硫化反応であり、(1)式のように示される。



$$\Delta G_1^\circ = 6966 - 6.74 T^{(12)(13)} \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

$$K_1 = a_{\text{CuS}_{0.5}} / a_{\text{Cu}} a_{\text{S}}^{1/2} \\ = \gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}} / \gamma_{\text{Cu}} X_{\text{Cu}} a_{\text{S}}^{1/2} \quad (3)$$

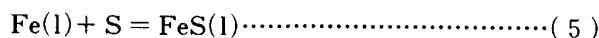
ここで、CuS<sub>0.5</sub>、銅は Raoult 則、硫黄はモル分率表示の Henry 則に活量基準をおいている。硫化物はカチオン 1 個あたりを基本単位として表記し、フラックス中の硫化物濃度はそのカチオン分率と等しいとおいた。

(3)式を変形し、銅濃度単位をモル分率から mass% に換算すると、銅分配比  $L_{\text{Cu}}$  は(4)式のように与えられる。

$$L_{\text{Cu}} = (\text{mass\% Cu})_{\text{flux}} / [\text{mass\% Cu}]_{\text{iron}} \\ = CK_1 a_{\text{S}}^{1/2} (\gamma_{\text{Cu}} / \gamma_{\text{CuS}_{0.5}}) \quad (4)$$

ここで、C は銅の濃度変換項である。

溶鉄中の硫黄活量は(5)式の反応で決定され、本実験条件では鉄の活量はほぼ一定<sup>11)</sup>なので、硫黄活量とフラックス中の FeS の活量は比例する。



$$\Delta G_5^\circ = 9665 - 24.06 T \text{ (J/mol)}^{(11)(14)} \quad (6)$$

$$K_5 = a_{\text{FeS}} / a_{\text{Fe}} a_{\text{S}} \quad (7)$$

(4)式と(7)式より、 $L_{\text{Cu}}$  は(8)式で表すこともできる。

$$L_{\text{Cu}} = C' a_{\text{FeS}}^{1/2} (\gamma_{\text{Cu}} / \gamma_{\text{CuS}_{0.5}}) \quad (8)$$

$\gamma_{\text{Cu}}$  は溶鉄組成で決定される値であり、ほぼ一定とみなせるので、(8)式より、系の硫黄ポテンシャル、すなわち  $a_{\text{FeS}}$  が大きく、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  が小さいほど  $L_{\text{Cu}}$  は大きくなる。しかし、いうまでもなく溶鉄中の硫黄濃度は低いほど望ましいので、 $a_{\text{FeS}}$  をあまり大きくすることは実用的ではない。従って、フラックス中の  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  をいかに小さくするかが、重要な点である。

## 3. 実験

### 3.1 炭素飽和溶鉄-硫化物フラックス間のトランプエレメント及び合金元素の分配実験

鉄及び FeS 母試料は、電解鉄、試薬の硫黄、黒鉛粉末と、分配を測定する銅などの純金属試薬を目的組成に配合し、前報<sup>11)</sup>と同じ手法で作製した。Na<sub>2</sub>S は、試薬の Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O を鉄るつばに入れ、H<sub>2</sub> 気流中 800 K でか焼して作製した。試料溶解用黒鉛るつばは、市販の黒鉛棒を加工 (O. D. 35 × I. D. 20 × H. 40 mm) して作製し、るつば壁部に内径 7 mm の熱電対挿入孔を設けた。

鉄母合金、及び FeS と Na<sub>2</sub>S を所定量配合したフラッ

クス試料を 10 g ずつ黒鉛るつばに入れて黒鉛のふたをし、これらに Pt-Pt13%Rh 熱電対を装入したアルミナ保護管を取り付けた後、不透明石英製反応管内に設置する。この試料を精製 Ar 気流中で水銀間隙火花放電式高周波炉によって溶解、平衡させる。試料温度は手動で目標温度の ±10 K に制御した。平衡到達は、予備実験より溶融 FeS の場合は 4 h、Na<sub>2</sub>S を含むフラックスでは 1 h で十分であることを溶鉄側、またはフラックス側から不純物元素を分配させて確認した。平衡後、炉の電源を切り、He を吹き付けてるつばごと冷却し、両相中の成分を分析した。

鉄中の硫黄は硫酸バリウム重量法、フラックス中の鉄は重クロム酸カリ滴定法、ナトリウムは原子吸光法、両相中の Cu, Sn, Sb, Ni, Cr, Mn, Mo は ICP 発光分光法で定量した。また鉄中の炭素濃度は、3.2 で述べる実験結果 (Table 3) を参考にし、すべて計算によって求めた。

### 3.2 炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の銅の活量測定

#### 3.2.1 実験原理

溶鉄からの脱銅反応を考える上で、溶鉄中の銅の活量を知ることは重要であるが、1673 K における炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の銅の活量は不明である。そこで本実験では、相互溶解度がない鉄-銀 2 相間における分配平衡法によって溶鉄中の銅の活量を直接測定した。

溶融銀への炭素溶解度はなく、本実験条件では鉄、硫黄の溶解量も微量である<sup>11)(15)</sup>と考えられる。溶鉄と銀の間で実質的に銅のみが分配平衡している場合、両相中の Raoult 基準の銅の活量は等しく、次式が成立する。

$$a_{\text{Cu}}^{\text{Fe-C}} = a_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} \quad (9)$$

$$\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Fe-C}} = \gamma_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} (X_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} / X_{\text{Cu}}^{\text{Fe-C}}) \quad (10)$$

従って、 $\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Ag}}$  が既知ならば  $\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Fe-C}}$  を決定できる。

Ag-Cu 合金では正則溶液の関係がほぼ成立すること<sup>16)(17)</sup>が知られている。そこで Ag-Cu 系の活量に関する 1423 K における HULTGREN ら<sup>16)</sup>の推奨値から、正則溶体近似によって 1673 K における  $\gamma_{\text{Cu}}^{\text{Ag}}$  を(11)式のように求めた。

$$\ln \gamma_{\text{Cu}}^{\text{Ag}} = 8.81 \times 10^{-5} (1 - X_{\text{Cu}}^{\text{Ag}})^2 \quad (11)$$

#### 3.2.2 実験方法

銀母合金は、試薬粒状の銀と銅を所定量配合し、黒鉛るつば中で溶解して作成した。るつばは、外径 21 mm、高さ 50 mm の黒鉛棒に内径 8 mm、深さ 40 mm の穴を四つ開けて作成し、各穴に銀母合金と 2.1 で作成した鉄合金を 2 g ずつ装入した。実験装置及び操作は前報<sup>11)</sup>と同じである。平衡到達は、予備実験より 4 h で十分であることを確認した。両相中の銅及び鉄中の硫黄は

ICP 発光分光法, また鉄中の炭素は燃焼重量法で分析した。

#### 4. 実験結果及び考察

##### 4.1 熔融 FeS-炭素飽和溶鉄間の平衡銅分配比

まず, 鉄を硫化する際生成する FeS を単独で用い, この基本フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅分配比を 1573 から 1773 K の温度範囲で測定した。実験結果を Table 1 に示す。Fig. 1 は, 銅分配比  $L_{Cu}$  とフラックス中の  $CuS_{0.5}$  濃度の関係を示したものである。本実験範囲内では  $L_{Cu}$  に及ぼすフラックス中の  $CuS_{0.5}$  濃度の影響は非常に小さく, 温度一定では  $L_{Cu}$  は大略一定である。1673 K での分配比は約 9 である。すなわち, 銅

Table 1. Experimental results of copper distribution between FeS melt and carbon saturated liquid iron.

| Run No. | Temp. (K) | Iron phase |           |           | Flux phase |            | $L_{Cu}$ |
|---------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|------------|----------|
|         |           | [mass %Cu] | [mass %S] | [mass %C] | (mass %Cu) | (mass %Fe) |          |
| Fe-14   | 1573      | 0.09       | 1.93      | 4.74      | 0.82       | 71.67      | 9.11     |
| Fe-17   | 1573      | 0.21       | 2.07      | 4.68      | 1.75       | 71.23      | 8.33     |
| Fe-23a  | 1573      | 0.87       | 2.35      | 4.61      | 6.52       | 64.32      | 7.49     |
| Fe-23b  | 1573      | 1.01       | 2.01      | 4.79      | 8.68       | 62.40      | 8.59     |
| Fe-30a  | 1573      | 1.26       | 2.43      | 4.68      | 9.17       | 63.80      | 7.28     |
| Fe-30b  | 1573      | 0.88       | 2.54      | 4.39      | 6.34       | 66.89      | 7.18     |
| Fe-31a  | 1573      | 0.61       | 2.40      | 4.50      | 4.42       | 69.13      | 7.25     |
| Fe-31b  | 1573      | 0.34       | 2.45      | 4.84      | 2.50       | 72.31      | 7.46     |
| Fe-3    | 1673      | 0.14       | 1.80      | 4.70      | 1.25       | 70.77      | 8.93     |
| Fe-4    | 1673      | 0.14       | 1.80      | 4.82      | 1.24       | 70.88      | 8.86     |
| Fe-22   | 1673      | 0.86       | 1.64      | 4.85      | 8.91       | 62.69      | 10.36    |
| Fe-22b  | 1673      | 0.65       | 1.64      | 4.70      | 6.79       | 64.35      | 10.45    |
| Fe-24a  | 1673      | 0.29       | 2.01      | 4.81      | 2.39       | 70.28      | 8.24     |
| Fe-24b  | 1673      | 0.50       | 1.89      | 4.85      | 4.47       | 67.47      | 8.94     |
| Fe-27a  | 1673      | 0.17       | 1.95      | 4.69      | 1.49       | 70.17      | 8.76     |
| Fe-27b  | 1673      | 0.05       | 1.78      | 4.81      | 0.45       | 70.89      | 9.57     |
| Fe-28a  | 1673      | 1.13       | 1.76      | 4.78      | 10.04      | 62.46      | 8.88     |
| Fe-28b  | 1673      | 0.74       | 1.89      | 4.70      | 6.49       | 65.71      | 8.77     |
| Fe-29a  | 1673      | 0.64       | 1.93      | 4.30      | 5.50       | 67.18      | 8.59     |
| Fe-29b  | 1673      | 0.64       | 2.08      | 4.39      | 5.15       | 67.81      | 8.05     |
| Fe-13   | 1773      | 0.08       | 1.70      | 4.70      | 0.77       | 72.40      | 9.63     |
| Fe-19   | 1773      | 0.06       | 1.80      | 4.81      | 0.54       | 70.37      | 9.00     |
| Fe-20   | 1773      | 0.89       | 1.87      | 4.85      | 8.05       | 64.08      | 9.04     |
| Fe-25a  | 1773      | 1.00       | 1.45      | 4.69      | 11.08      | 60.03      | 11.08    |
| Fe-25b  | 1773      | 0.58       | 1.46      | 4.81      | 6.47       | 64.59      | 11.16    |
| Fe-26a  | 1773      | 0.43       | 1.60      | 4.78      | 4.32       | 67.15      | 10.05    |
| Fe-26b  | 1773      | 0.24       | 1.60      | 4.70      | 2.40       | 69.28      | 10.00    |

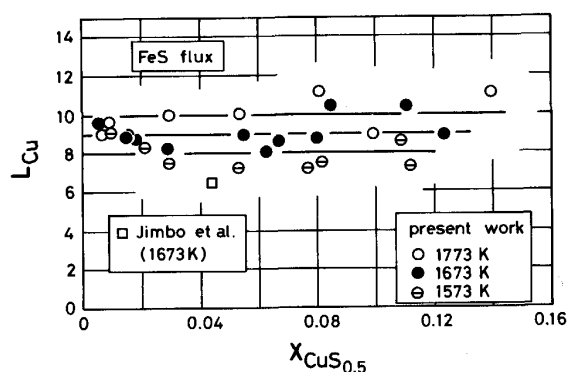


Fig. 1. Effect of  $CuS_{0.5}$  on  $L_{Cu}$  between FeS flux and carbon saturated liquid iron.

は FeS 相へ濃縮していることがわかる。また, 高温ほど  $L_{Cu}$  は増加する。FeS 系フラックスを用いた場合に問題となる溶鉄中の硫黄濃度は, 前報<sup>11)</sup> 及び Fig. 3 に示すように, フラックス中  $CuS_{0.5}$  濃度の増加とともにやや減少するが, 1673 K で約 1.9 mass% と高い値になっている。

このように, 純 FeS をフラックスとして用いた場合, 系の硫黄ポテンシャルが高いにもかかわらず  $L_{Cu}$  は 10 程度と低い値である。従って,  $L_{Cu}$  をこれ以上に向上させるためには, (8)式からわかるように, 脱銅生成物である  $CuS_{0.5}$  の活量係数を小さくする以外方法はない。

##### 4.2 銅分配に及ぼすフラックス中の $Na_2S$ 及び $Cu_2S$ の影響

$Na_2S$  は FeS や  $Cu_2S$  と多数の化合物を作ることが知られている。従って, FeS 中へ  $Na_2S$  を添加することによって, 系の硫黄ポテンシャルは低下するが, 同時にフラックス中の  $CuS_{0.5}$  の活量係数を低下できると考えられる。

FeS- $NaS_{0.5}$  系フラックスによる溶鉄からの脱銅平衡は, 1473 K で今井と佐野<sup>9)</sup> によって主として  $NaS_{0.5}$  濃度が高い条件で, 1673 K で JIMBO ら<sup>10)</sup> によって  $NaS_{0.5}$  濃度が低く,  $CuS_{0.5}$  濃度がかかなり高い条件で測定されている。そこで本研究では, FeS- $NaS_{0.5}$  擬 2 元系とみなせるような  $X_{CuS_{0.5}}$  が 0.02 以下の領域と,  $X_{CuS_{0.5}}$  が 0.03 から 0.11 とやや高い領域の二つに分けて実験を行

Table 2. Experimental results of copper distribution between FeS- $NaS_{0.5}$  flux and carbon saturated liquid iron at 1673 K.

| Run No. | Metal phase |           |           | Flux phase |            |            | $L_{Cu}$ |
|---------|-------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------|
|         | [mass %Cu]  | [mass %S] | [mass %C] | (mass %Cu) | (mass %Fe) | (mass %Na) |          |
| Na-1    | 0.068       | 1.69      | 4.33      | 0.92       | 66.74      | 2.20       | 13.53    |
| Na-2    | 0.082       | 1.54      | 4.37      | 0.88       | 65.04      | 3.28       | 10.73    |
| Na-3    | 0.069       | 0.44      | 4.74      | 1.57       | 40.11      | 19.58      | 22.75    |
| Na-4    | 0.046       | 0.63      | 4.68      | 1.08       | 43.50      | 18.58      | 23.48    |
| Na-5    | 0.047       | 0.85      | 4.61      | 1.12       | 49.29      | 15.99      | 23.83    |
| Na-6    | 0.082       | 0.28      | 4.79      | 1.82       | 34.21      | 25.35      | 22.20    |
| Na-9    | 0.046       | 0.62      | 4.68      | 1.23       | 52.17      | 11.16      | 26.74    |
| Na-10   | 0.057       | 1.49      | 4.39      | 0.89       | 59.92      | 5.48       | 15.61    |
| Na-11   | 0.049       | 1.18      | 4.50      | 1.04       | 56.85      | 8.22       | 21.23    |
| Na-12   | 0.047       | 0.15      | 4.84      | 1.06       | 28.24      | 32.12      | 22.55    |
| Na-13   | 0.050       | 0.04      | 4.87      | 1.09       | 21.85      | 38.06      | 21.80    |
| Na-14   | 0.35        | 0.49      | 4.70      | 7.55       | 36.67      | 18.43      | 21.57    |
| Na-15   | 0.26        | 0.14      | 4.82      | 5.14       | 26.62      | 29.05      | 19.77    |
| Na-16   | 0.16        | 0.09      | 4.85      | 3.24       | 24.45      | 32.51      | 20.25    |
| Na-17   | 0.36        | 0.49      | 4.70      | 7.52       | 36.96      | 18.95      | 20.89    |
| Na-18   | 0.28        | 0.18      | 4.81      | 5.21       | 26.55      | 30.01      | 18.61    |
| Na-19   | 0.17        | 0.08      | 4.85      | 3.15       | 23.67      | 36.50      | 18.53    |
| Na-20   | 0.34        | 0.50      | 4.69      | 7.67       | 38.33      | 16.83      | 22.56    |
| Na-21   | 0.25        | 0.18      | 4.81      | 5.18       | 30.32      | 24.46      | 20.72    |
| Na-22   | 0.55        | 0.17      | 4.78      | 9.88       | 27.44      | 27.43      | 17.96    |
| Na-23   | 0.47        | 0.46      | 4.70      | 10.14      | 36.98      | 15.25      | 21.58    |
| Na-24   | 0.88        | 1.55      | 4.30      | 8.97       | 56.52      | 2.77       | 10.15    |
| Na-25   | 0.67        | 1.34      | 4.39      | 9.16       | 52.84      | 5.09       | 13.67    |
| Na-26   | 0.34        | 0.79      | 4.60      | 8.58       | 43.33      | 10.51      | 25.54    |
| Na-27   | 0.32        | 0.87      | 4.57      | 7.04       | 44.98      | 12.73      | 22.00    |
| Na-28   | 0.27        | 1.10      | 4.50      | 5.53       | 50.58      | 7.69       | 20.56    |
| Na-29   | 0.29        | 1.40      | 4.40      | 4.91       | 57.20      | 4.24       | 16.76    |

い、今井ら、及び JIMBO らの研究結果と共に検討し、脱銅平衡に及ぼすフラックス中の NaS<sub>0.5</sub> 及び CuS<sub>0.5</sub> 濃度の影響を広い組成範囲で明らかとした。

FeS-NaS<sub>0.5</sub> 系フラックスによる脱銅実験結果を Table 2 に示す。Fig. 2(a), (b) は、銅分配比とフラックス中 CuS<sub>0.5</sub> 濃度の関係を NaS<sub>0.5</sub> と FeS の濃度比、 $R = X_{\text{NaS}_{0.5}}/X_{\text{FeS}}$  をパラメーターとして示したものである。なお傾向を明確にするために、実験結果を  $R =$

4/6 以下(a)とそれ以上(b)に分けて図示した。 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$  一定のところと比較すると、 $R$  の値が大きくなると、すなわちフラックス中への NaS<sub>0.5</sub> 添加量が増加すると、 $L_{\text{Cu}}$  は始め徐々に大きくなり、 $R$  が 3/7 から 4/6 の間で最大値に達する。すなわち、期待されたように、FeS への NaS<sub>0.5</sub> の添加は  $L_{\text{Cu}}$  を向上させる。しかし、これ以上 NaS<sub>0.5</sub> 濃度を増加させても、 $L_{\text{Cu}}$  は逆にやや減少する傾向が認められる。また、 $R$  一定の条件で比較すると、 $R = 0/10$  の場合を除き、フラックス中の CuS<sub>0.5</sub> 濃度が増加するほど  $L_{\text{Cu}}$  は低下する。この傾向は、 $R$  が大きいほど顕著になる。なお図中には、今井ら<sup>9)</sup> 及び JIMBO ら<sup>10)</sup> の結果も同時に示した。後に Fig. 7 でも比較して示すように、実験温度は異なるが、3 者の間で傾向はよく一致していると思われる。

Fig. 3 は、 $R$  をパラメーターとして溶鉄中硫黄濃度とフラックス中の CuS<sub>0.5</sub> 濃度の関係を示したものである。 $R$  一定のところと比較すると、 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$  の増加とともに溶鉄中の硫黄濃度は低下する。この傾向は  $R$  が小さいほど、すなわち  $X_{\text{FeS}}$  が高いほど顕著である。また、 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$  一定の条件で比較すると、溶鉄中の硫黄濃度は  $R$  の増加とともに減少し、 $X_{\text{CuS}_{0.5}} \rightarrow 0$  の場合、 $R = 0/10$  で約 1.9 mass% から  $R = 8/2$  では 0.04 mass% まで低下する。このように、フラックス中の CuS<sub>0.5</sub>, NaS<sub>0.5</sub> 濃度の増加とともに溶鉄中の硫黄濃度が減少する理由は、CuS<sub>0.5</sub>, NaS<sub>0.5</sub> によって FeS の活量が低下したためと思われる。

以上のように、フラックス中の CuS<sub>0.5</sub> 濃度を極端に高くしなければ、NaS<sub>0.5</sub> の添加によって、系の硫黄ポテンシャルが減少するにもかかわらず、銅分配比を向上させることができる。この理由は、NaS<sub>0.5</sub> の添加によってフラックス中の CuS<sub>0.5</sub> の活量係数が大幅に減少して

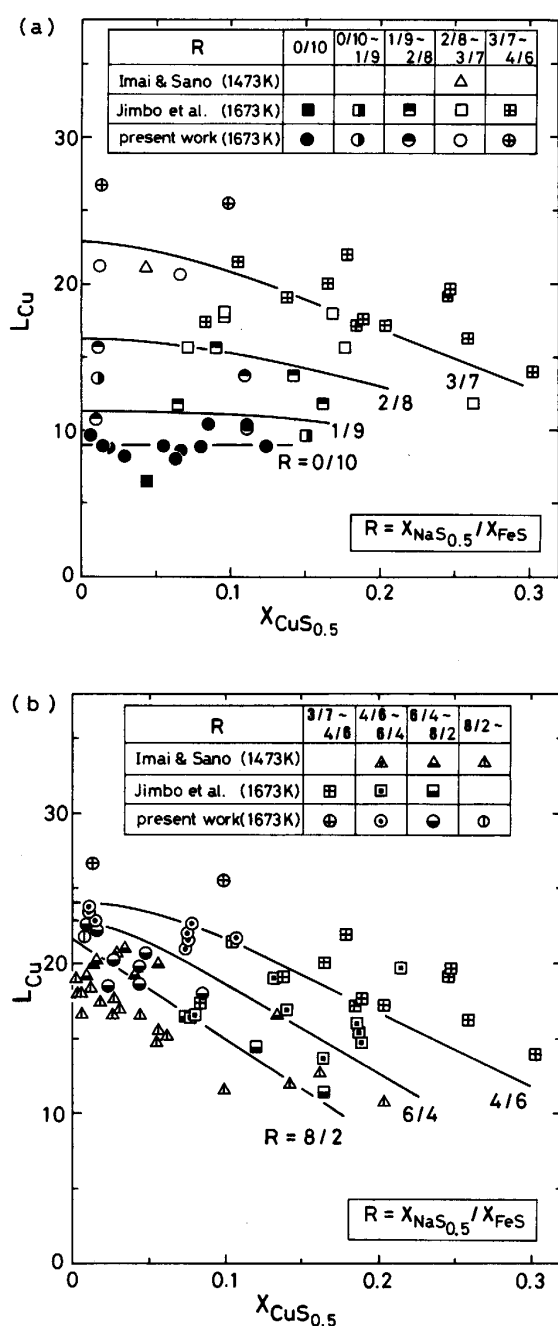


Fig. 2. Effect of  $\text{CuS}_{0.5}$  on  $L_{\text{Cu}}$  between FeS-NaS<sub>0.5</sub> flux and carbon saturated liquid iron at 1673 K.

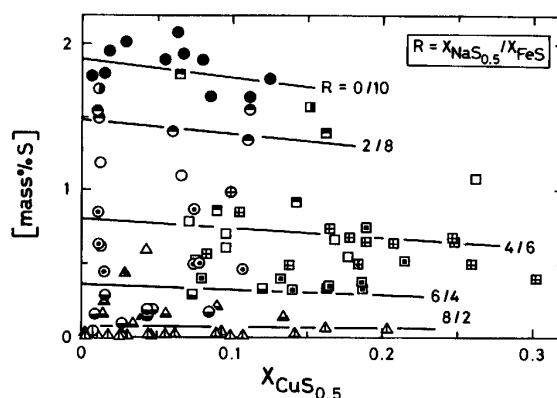


Fig. 3. Effect of  $\text{CuS}_{0.5}$  in FeS-NaS<sub>0.5</sub> flux on sulfur concentration in carbon saturated liquid iron at 1673 K. Keys as in Fig. 3.

Table 3. Experimental results of copper distribution between liquid silver and carbon saturated iron melts at 1673 K.

| Run No. | Silver phase |                    | Iron phase |           |           |                      |
|---------|--------------|--------------------|------------|-----------|-----------|----------------------|
|         | (mass %Cu)   | $\gamma_{Cu}^{Ag}$ | [mass %Cu] | [mass %S] | [mass %C] | $\gamma_{Cu}^{Fe-C}$ |
| ACu-1   | 0.788        | 2.75               | 0.138      | 0.00      | 4.95      | 35.65                |
| ACu-2   | 2.536        | 2.60               | 0.456      | 0.00      | 4.78      | 32.16                |
| ACu-3   | 1.626        | 2.68               | 0.297      | 0.00      | 4.85      | 32.91                |
| ACu-4   | 2.688        | 2.58               | 0.475      | 0.00      | 4.87      | 32.62                |
| ACu-5   | 4.345        | 2.45               | 0.750      | 0.00      | 4.72      | 31.16                |
| ACu-6   | 5.925        | 2.34               | 0.999      | 0.00      | 4.88      | 30.23                |
| ACu-7   | 9.009        | 2.14               | 1.455      | 0.00      | 4.83      | 28.29                |
| ACu-8   | 10.589       | 2.05               | 1.638      | 0.00      | 4.79      | 28.00                |
| ACu-S5  | 0.794        | 2.75               | 0.142      | 0.48      | 4.85      | 34.63                |
| ACu-S6  | 1.116        | 2.72               | 0.202      | 0.52      | 4.79      | 34.04                |
| ACu-S7  | 2.964        | 2.56               | 0.499      | 0.55      | 4.68      | 33.72                |
| ACu-S8  | 4.496        | 2.44               | 0.760      | 0.51      | 4.69      | 31.55                |
| ACu-S9  | 5.372        | 2.37               | 0.935      | 0.57      | 4.75      | 29.85                |
| ACu-S10 | 7.214        | 2.25               | 1.198      | 0.44      | 4.55      | 28.98                |
| ACu-S11 | 8.525        | 2.17               | 1.337      | 0.48      | 4.56      | 29.44                |
| ACu-S12 | 9.617        | 2.11               | 1.551      | 0.52      | 4.57      | 27.54                |
| ACu-S1  | 2.884        | 2.57               | 0.527      | 0.92      | 4.52      | 31.04                |
| ACu-S2  | 0.979        | 2.73               | 0.189      | 1.06      | 4.86      | 31.85                |
| ACu-S3  | 2.256        | 2.62               | 0.417      | 1.02      | 4.62      | 31.59                |
| ACu-S4  | 0.675        | 2.76               | 0.125      | 0.99      | 4.60      | 33.51                |
| ACu-S13 | 4.433        | 2.44               | 0.792      | 0.92      | 4.72      | 29.86                |
| ACu-S14 | 6.348        | 2.31               | 1.037      | 1.04      | 4.43      | 30.62                |
| ACu-S15 | 6.890        | 2.27               | 1.201      | 0.93      | 4.54      | 27.81                |
| ACu-S16 | 8.472        | 2.17               | 1.500      | 0.99      | 4.47      | 25.95                |
| ACu-S17 | 0.710        | 2.76               | 0.135      | 1.33      | 4.40      | 32.44                |
| ACu-S18 | 1.236        | 2.71               | 0.241      | 1.38      | 4.50      | 30.97                |
| ACu-S19 | 2.171        | 2.63               | 0.422      | 1.41      | 4.53      | 29.86                |
| ACu-S20 | 2.792        | 2.57               | 0.524      | 1.44      | 4.42      | 30.27                |
| ACu-S25 | 3.990        | 2.48               | 0.740      | 1.40      | 4.38      | 29.24                |
| ACu-S26 | 5.429        | 2.37               | 0.989      | 1.47      | 4.55      | 28.16                |
| ACu-S27 | 6.483        | 2.30               | 1.200      | 1.35      | 4.19      | 26.66                |
| ACu-S28 | 8.657        | 2.16               | 1.501      | 1.36      | 4.23      | 26.18                |
| ACu-SS1 | 8.320        | 2.18               | 1.730      | 1.95      | 4.23      | 21.87                |
| ACu-SS2 | 6.967        | 2.27               | 1.442      | 1.93      | 4.22      | 23.03                |
| ACu-SS3 | 4.634        | 2.43               | 0.985      | 2.05      | 4.20      | 24.43                |
| ACu-SS4 | 2.463        | 2.60               | 0.538      | 2.05      | 4.26      | 26.01                |
| ACu-SS5 | 1.952        | 2.65               | 0.425      | 2.03      | 4.25      | 26.59                |
| ACu-SS6 | 1.566        | 2.68               | 0.334      | 2.00      | 4.15      | 27.56                |
| ACu-SS7 | 1.098        | 2.72               | 0.243      | 1.87      | 4.20      | 27.13                |
| ACu-SS8 | 0.538        | 2.78               | 0.124      | 1.99      | 4.19      | 26.73                |

いるためと予想される。

#### 4.3 炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の銅の活量

フラックス中の  $CuS_{0.5}$  の活量係数を求めるにあたっては、次節で述べるように溶鉄中の銅の活量を知る必要がある。炭素飽和溶融 Fe-S 合金と溶銀間の銅の分配実験結果を Table 3 に示す。Table 3 の結果より(10)、(11)式を用いて計算される  $\gamma_{Cu}$  と溶鉄中銅のモル分率の関係を溶鉄中硫黄濃度をパラメーターとして Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、銅無限希薄の炭素飽和溶鉄中における銅の活量係数  $\gamma_{Cu}^{inf}$  は 35.5 であり、Raoult 則から大きく正に偏倚していることがわかる。また  $\gamma_{Cu}$  は、溶鉄中の銅及び硫黄濃度の増加と共に減少する。Fig. 4 の関係を統計処理し、炭素飽和溶鉄中の  $\gamma_{Cu}$  を次式のように表した。

$$\log \gamma_{Cu} = 1.55 - 8.60 X_{Cu} - 0.429 X_S \\ + 4.536 X_S^2 - 3.228 X_S^3 \\ (X_{Cu} < 0.014, T = 1673 K) \quad \dots\dots\dots(12)$$

炭素飽和溶鉄中銅の活量は、KOROS ら<sup>17)</sup>、SCHENCK ら<sup>18)</sup>、CHOUDARY ら<sup>19)</sup> が 1873 K において測定しており、 $\gamma_{Cu}^{inf}$  として、それぞれ 19.1, 31.1, 16.1 を得ている。また、

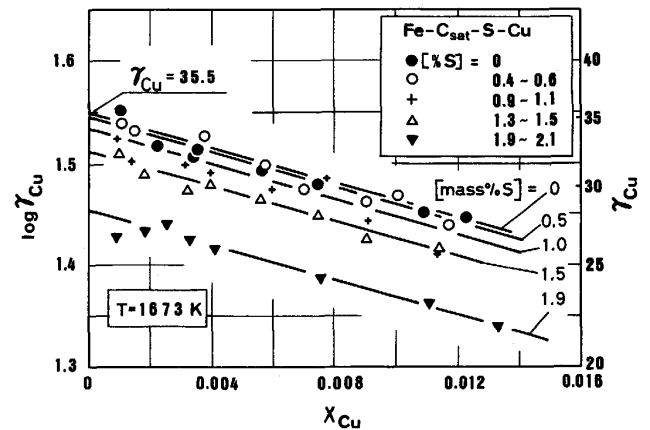


Fig. 4. Relation between activity coefficient of copper and copper content in carbon saturated liquid Fe-S alloy at 1673 K.

今井と佐野<sup>9)</sup> は 1473 K において  $\gamma_{Cu}^{inf}$  として 48.4 という値を報告している。本実験で得られた 1673 K における  $\gamma_{Cu}^{inf}$  は 35.5 であり、前述の KOROS らと今井らの測定値のほぼ中間の値となった。

#### 4.4 フラックス中の $CuS_{0.5}$ の活量係数

(8)式に示したように、 $L_{Cu}$  は主としてフラックス組成で決まる  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  と  $a_{FeS}$  の二つの因子に支配されており、これらの挙動を知ることによって、 $L_{Cu}$  に及ぼすフラックス組成の影響を定量的に説明することができる。

フラックス中の  $CuS_{0.5}$  の活量係数は(3)式を変形することによって、(13)式で与えられる。

$$\gamma_{CuS_{0.5}} = K_1 a_{Cu} a_S^{1/2} / X_{CuS_{0.5}} \quad \dots\dots\dots(13)$$

溶鉄中の硫黄の活量は、前報<sup>11)</sup>で示したように侵入型溶体モデルより計算することができる。また、溶鉄中の銅の活量は本研究で実測したので、溶鉄、フラックス両相の分析値より  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  を評価することができる。なお、硫黄の活量を算出するにあたり、硫黄と銅の間の相互作用係数、 $\theta_{S^{Cu}}^{Cu}$  として、BAN-YA と CHIPMAN<sup>13)</sup> の結果を再整理して得た値、 $\theta_{S^{Cu}}^{Cu} = 2.20$  を用いた。

フラックス中の  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  と  $X_{CuS_{0.5}}$  の関係を  $R$  をパラメーターとして Fig. 5 に示す。図中 JIMBO ら<sup>10)</sup> の結果は、前述の方法を用いて本研究で再計算したものである。また参考のために、今井ら<sup>9)</sup> の結果を  $RT \ln \gamma_{CuS_{0.5}}$  一定と仮定して 1673 K に換算し、Fig. 5 中に同時に示した。  $R$  が 0/10 から 4/6 の範囲では、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$  は  $X_{CuS_{0.5}}$  の増加と共に減少するが、 $R$  が増加するにつれて  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  に対する  $CuS_{0.5}$  の影響は小さくなる。そして、 $R = 6/4$  以上では  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  に及ぼす  $CuS_{0.5}$  の影響は逆転し、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$  は  $X_{CuS_{0.5}}$  が高くなるほど増加する傾向が認め

められる。

硫化物フラックスによる溶鉄の脱銅処理における工業

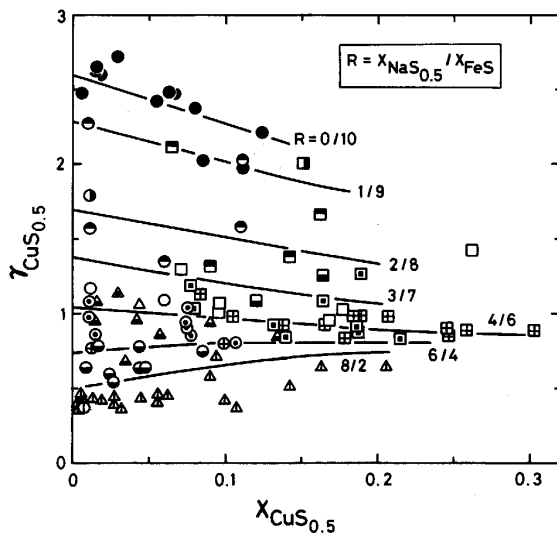


Fig. 5. Relation between the activity coefficient of CuS<sub>0.5</sub> and CuS<sub>0.5</sub> content in FeS-NaS<sub>0.5</sub> flux at 1673 K. Keys as in Fig. 3.

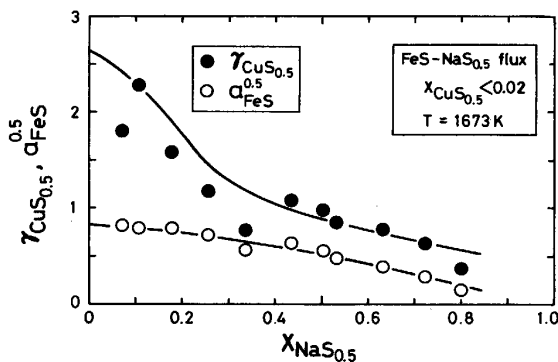


Fig. 6. Variations of the square root of FeS activity and activity coefficient of CuS<sub>0.5</sub> with NaS<sub>0.5</sub> content in FeS-NaS<sub>0.5</sub> flux.

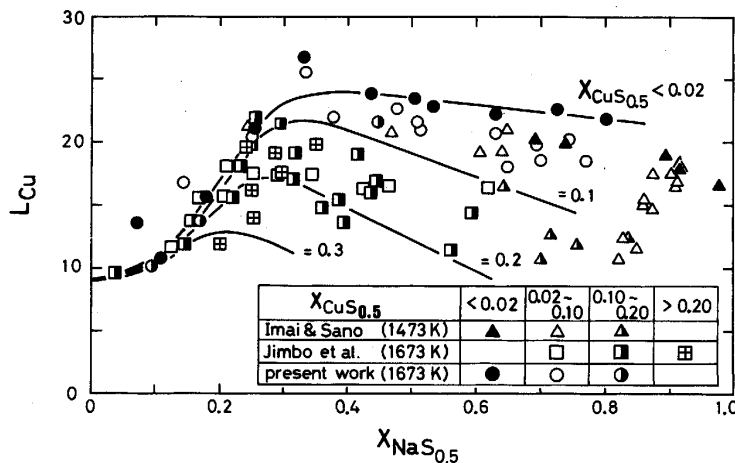


Fig. 7. Effect of NaS<sub>0.5</sub> on the  $L_{Cu}$  in FeS-NaS<sub>0.5</sub> flux at 1673 K.

的状況を考慮して、 $X_{CuS_{0.5}}$  が 0.02 以下の本実験結果のみを取り上げ、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$  とフラックス中 NaS<sub>0.5</sub> 濃度の関係を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。なおこの CuS<sub>0.5</sub> 濃度範囲では、Fig. 5 に示したように  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  は  $X_{CuS_{0.5}}$  によらずほぼ一定である。Fig. 6 によると、 $\gamma_{CuS_{0.5}}$  は  $X_{NaS_{0.5}}$  が 0.4 以下では  $X_{NaS_{0.5}}$  の増加にともなって急減するが、 $X_{NaS_{0.5}}$  が 0.4 以上ではゆるやかに減少し、やがて  $\gamma_{CuS_{0.5}} = 0.5$  付近に漸近する傾向が認められる。

#### 4.5 フラックス中の FeS 活量

(7)式を変形すると(14)式が得られる。

$$a_{FeS} = K_5 a_{Fe} a_S \dots\dots\dots (14)$$

鉄、硫黄の活量は侵入型溶体イオンモデル<sup>11)</sup>より計算できるので、これらと(6)、(14)式を組み合わせればフラックス中の FeS の活量を見積もることができる。

Fig. 6 に、先の  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  の場合と同様に、 $X_{CuS_{0.5}}$  が 0.02 以下の本実験結果で得られた、 $a_{FeS}$  の平方根とフラックス中の NaS<sub>0.5</sub> 濃度の関係を  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  と共に示した。Fig. 6 より、 $a_{FeS}^{1/2}$  は  $X_{NaS_{0.5}}$  に対してほぼ単調に減少しており、NaS<sub>0.5</sub> は FeS の活量を低下させることがわかる。このために、FeS 中への NaS<sub>0.5</sub> の添加によって溶鉄中の硫黄濃度は減少したものと結論できる。

#### 4.6 銅分配比に及ぼすフラックス中 FeS の活量と CuS<sub>0.5</sub> の活量係数の影響

Fig. 7 は、Fig. 2 に示した結果を再整理し、CuS<sub>0.5</sub> 濃度をパラメーターとして銅分配比とフラックス中の NaS<sub>0.5</sub> 濃度の関係を示したものである。Fig. 5, Fig. 6 と Fig. 7 の結果を比較することにより、 $L_{Cu}$  に及ぼすフラックス組成の影響を熱力学的に理解することができる。すなわち、フラックス中の  $X_{CuS_{0.5}}$  が 0.02 以下の場合、Fig. 6 より明らかなように、 $X_{NaS_{0.5}}$  が 0.4 以下では  $X_{NaS_{0.5}}$  の増加による  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  の減少割合は  $a_{FeS}^{1/2}$  の

減少割合より大きい。その結果、 $L_{Cu}$  は Fig. 7 に示すように増加する。しかし  $X_{NaS_{0.5}}$  が 0.4 以上では、 $X_{NaS_{0.5}}$  の増加により  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  と  $a_{FeS}^{1/2}$  はほぼ等しい割合で減少するので、 $L_{Cu}$  は  $X_{NaS_{0.5}} = 0.4$  付近で最大値、約 24 を示した後大略一定値を示すようになる。一方 Fig. 5 に示したように、 $R = 6/4$  以上では  $R$  が大きくなるほど、すなわちフラックス中の  $NaS_{0.5}$  濃度が高いほど  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  は  $X_{CuS_{0.5}}$  の増加と共に大きく上昇する。これが主な原因となり、Fig. 7 に示すように  $NaS_{0.5}$  濃度が高いほど  $L_{Cu}$  は  $CuS_{0.5}$  濃度の増加と共に大きく低下する。従って、 $CuS_{0.5}$  濃度が高いほど、 $L_{Cu}$  が  $X_{NaS_{0.5}}$  に対して極大値を示す傾向が明瞭に現れる。また、その極大値は Fig. 7 に示すように  $CuS_{0.5}$  濃度が高くなるほど低い値になる。なお、Fig. 7 中には Fig. 3 と同様に 1473 K における今井ら<sup>9)</sup> と本実験温度と同じ 1673 K での JIMBO ら<sup>10)</sup> の結果を比較して示した。ややばらつきは大きいが 3 者の傾向はよく一致していると思われる。同一の  $NaS_{0.5}$  濃度で比較すると、本研究で得られた  $L_{Cu}$  は今井らの結果よりやや大きくなっている

Table 4. Experimental results of distribution of Sn, Sb, Ni, Cr, Mo or Mn between FeS- $NaS_{0.5}$  flux and carbon saturated liquid iron at 1673 K.

| Run No. | Metal phase |           | Flux phase |            |            | $L_{Me}$ |
|---------|-------------|-----------|------------|------------|------------|----------|
|         | [mass %Me]  | [mass %S] | (mass %Me) | (mass %Fe) | (mass %Na) |          |
| Me=Sn   |             |           |            |            |            |          |
| T-Sn4   | 0.11        | 1.94      | 0.13       | *          | 0.00       | 1.15     |
| T-Sn5   | 0.24        | 1.79      | 0.29       | *          | 0.00       | 1.20     |
| T-Sn6   | 0.94        | 0.48      | 0.73       | 42.19      | 17.79      | 0.78     |
| T-Sn7   | 0.82        | 0.54      | 0.66       | 43.72      | 18.38      | 0.81     |
| T-Sn8   | 0.76        | 0.89      | 0.56       | 50.02      | 11.20      | 0.73     |
| T-Sn9   | 0.78        | 1.21      | 0.51       | 58.65      | 7.68       | 0.66     |
| Me=Sb   |             |           |            |            |            |          |
| T-Sb1   | 0.09        | 1.93      | 0.15       | *          | 0.00       | 1.65     |
| T-Sb2   | 1.00        | 1.88      | 1.62       | *          | 0.00       | 1.62     |
| T-Sb6   | 1.09        | 0.83      | 0.064      | 45.85      | 16.59      | 0.06     |
| T-Sb7   | 0.91        | 0.65      | 0.034      | 41.95      | 21.52      | 0.04     |
| T-Sb8   | 0.92        | 0.87      | 0.057      | 46.48      | 15.60      | 0.06     |
| T-Sb9   | 0.73        | 1.40      | 0.28       | 59.86      | 7.39       | 0.39     |
| T-Sb10  | 0.87        | 0.94      | 0.19       | 54.96      | 9.72       | 0.22     |
| Me=Ni   |             |           |            |            |            |          |
| T-Ni1   | 1.12        | 1.74      | 1.30       | *          | 0.00       | 1.16     |
| T-Ni5   | 0.55        | 0.71      | 0.12       | 47.90      | 14.73      | 0.22     |
| T-Ni6   | 0.54        | 1.26      | 0.27       | 56.50      | 7.98       | 0.50     |
| T-Ni7   | 0.52        | 1.14      | 0.20       | 55.03      | 10.22      | 0.39     |
| Me=Cr   |             |           |            |            |            |          |
| T-Cr1   | 1.07        | 1.92      | 3.62       | *          | 0.00       | 3.38     |
| T-Cr5   | 0.52        | 1.74      | 1.72       | *          | 0.00       | 3.31     |
| T-Cr6   | 0.21        | 1.26      | 0.76       | 56.50      | 7.98       | 3.62     |
| T-Cr7   | 0.19        | 1.14      | 0.64       | 55.03      | 10.22      | 3.37     |
| T-Cr8   | 0.22        | 0.71      | 0.55       | 47.90      | 14.73      | 2.50     |
| Me=Mo   |             |           |            |            |            |          |
| T-Mo1   | 2.42        | 1.44      | 0.101      | *          | 0.00       | 0.042    |
| T-Mo2   | 1.10        | 1.40      | 0.043      | *          | 0.00       | 0.039    |
| T-Mo3   | 4.33        | 1.28      | 0.166      | *          | 0.00       | 0.038    |
| T-Mo4   | 1.59        | 0.88      | 0.051      | 58.60      | 6.19       | 0.032    |
| T-Mo5   | 1.79        | 0.73      | 0.005      | 53.03      | 9.61       | 0.003    |
| Me=Mn   |             |           |            |            |            |          |
| T-Mn1   | 0.006       | 1.78      | 1.80       | 67.98      | 0.00       | 286      |
| T-Mn2   | 0.010       | 1.70      | 4.04       | 65.61      | 0.00       | 388      |
| T-Mn3   | 0.018       | 1.34      | 10.90      | 57.32      | 0.00       | 623      |
| T-Mn4   | 0.014       | 1.52      | 6.38       | 63.12      | 0.00       | 456      |
| T-Mn5   | 0.011       | 1.04      | 6.56       | 49.08      | 9.47       | 581      |
| T-Mn6   | 0.015       | 0.59      | 9.17       | 39.12      | 18.76      | 607      |
| T-Mn7   | 0.009       | 0.79      | 6.45       | 44.89      | 12.09      | 694      |

\* Not analyzed

が、これは  $L_{Cu}$  の温度依存性によるものと考えられる。

以上のように、 $L_{Cu}$  はフラックス中の  $a_{FeS}$  と  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  の兼ね合いで決定され、両者の挙動を知ることにより Fig. 7 の結果を定量的に説明できた。なお本研究では、 $Na_2S$  以外に、 $Li_2S$ 、 $K_2S$ 、更にアルカリ土類金属硫化物の影響についても測定したが、これらの結果については次報<sup>20)</sup>で報告し、本論文の結果とあわせて硫化物フラックスによる溶鉄からの脱銅限界について検討する。

#### 4.7 FeS- $NaS_{0.5}$ フラックスと炭素飽和溶鉄間の諸元素の分配

硫化物系フラックスによる溶鉄の処理に際して、脱銅反応にとまなうその他の不純物や合金元素の挙動を知ることが興味深い。Table 4 と Fig. 8 に、1673 K において測定した FeS- $NaS_{0.5}$  フラックスと炭素飽和溶鉄間の Sn, Sb, Ni, Cr, Mn, Mo の分配比とフラックス中の  $NaS_{0.5}$  濃度の関係を示す。有害不純物である Sn, Sb の分配比は、純 FeS フラックスを用いた場合それぞれ 1.1, 1.6 であるが、FeS へ  $NaS_{0.5}$  を加えると、これらの分配比は低下する。特に、 $L_{Sb}$  は  $X_{NaS_{0.5}}$  の増加とともに著しく減少する。Sn, Sb は硫黄との親和力が鉄よりも弱い元素である。このことから予想されたとおり、FeS- $NaS_{0.5}$  系フラックスによる脱 Sn, 脱 Sb はほ

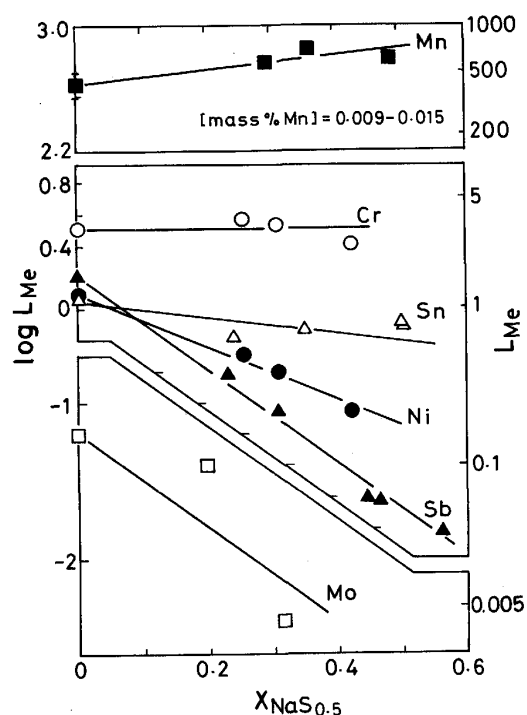


Fig. 8. Effect of  $NaS_{0.5}$  content on the distribution ratio of Sn, Sb, Ni, Cr, Mn and Mo between FeS- $NaS_{0.5}$  flux and carbon saturated liquid iron at 1673 K.

とんど起こらない。なお、これら Sn 及び Sb の熱力学的挙動については次報<sup>21)</sup>で詳しく考察する。

合金元素に注目すると、純 FeS と炭素飽和溶鉄間の Cr, Ni, Mo 分配比は、それぞれ 3, 1.2, 0.04 と非常に低いことがわかる。L<sub>Cr</sub> は、FeS 中への NaS<sub>0.5</sub> の添加によってもあまり変化しないが、L<sub>Ni</sub>, L<sub>Mo</sub> は、X<sub>NaS<sub>0.5</sub></sub> の増加とともに低下する。従って、硫化物フラックスを用いる場合、これら合金元素の損失はほぼ無視できると思われる。これらに対して、Mn の分配比は FeS フラックスを用いると約 400 であり、これに NaS<sub>0.5</sub> を添加するとますます増加し、溶鉄からの Mn 損失は避けられないものと思われる。

## 5. 結 論

溶融 FeS-Na<sub>2</sub>S 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅、及び Sn, Sb, Ni, Cr, Mo, Mn 分配を主に 1673 K で測定し、以下の知見を得た。

1. FeS を単独でフラックスとして用いた場合、溶鉄中の平衡硫黄濃度は約 1.9% と高いにもかかわらず、銅分配比 L<sub>Cu</sub> は 10 程度と低い値である。

2. フラックスへの Na<sub>2</sub>S の添加は、L<sub>Cu</sub> を最大約 24 まで向上させ、かつ溶鉄中の硫黄濃度を著しく低下させる。Na<sub>2</sub>S が L<sub>Cu</sub> を向上させる主な理由は、Na<sub>2</sub>S がフラックス中の CuS<sub>0.5</sub> の活量係数を大きく減少させるためである。

3. 1673 K における炭素飽和溶融 Fe-S 合金中の銅の活量を銀を用いた分配平衡法によって実測した。

4. FeS-Na<sub>2</sub>S フラックスを用いた場合、溶鉄からの脱 Sn, 脱 Sb は期待できない。また、鉄中の合金元素である Ni, Cr, Mo のロスは無視できるのに対し、Mn 分配比は約 400 以上と非常に大きく、そのロスは避けられない。

本研究の遂行に当たり、有益な御助言、御協力をいただいた住友金属工業姉崎正治博士、東北大学工学部石井不二夫博士、本津 正氏、平間 潤工学修士（現日新製鋼）、喜多川進（現東北大学院）、大瀧康宏（現リクルー

ト）両工学士に感謝します。なお本研究は文部省科学研究費補助金（昭和 63 年度奨励研究（A）、平成元年度、2 年度一般研究（C））のご援助を受けた。付記して謝意を表します。

## 文 献

- 1) 鉄鋼統計要覧（日本鉄鋼連盟編）（1989）
- 2) 片山裕之：第 122・123 回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会編）（1988），p. 91
- 3) F. C. LANGENBERG, R. W. LINDSAY and D. P. ROBERTSON: Blast Furnace and Steel Plant, **43** (1955), p. 1142
- 4) H. V. MAKER and B. W. DUNNING, Jr.: J. Metals, **21** (1969), p. 19
- 5) Y. A. TOPKAYA and W.-K. LU: International Symposium on Metal-Slag-Gas Reaction and Processes (1975), p. 111 [The Electrochem. Soc.]
- 6) X. LIU and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 293
- 7) T. OKAZAKI and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 295
- 8) 松尾 亨, 乾 静雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S233
- 9) 今井 正, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 640
- 10) I. JIMBO, M. S. SULSKY and R. J. FRUEHAN: Proc. W. O. Philbrook Mem. Sympo. (1988), p. 133 [Iron Steel Soc.]
- 11) 王 潮, 平間 潤, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 353
- 12) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 10 [Academic Press]
- 13) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p. 940, **245** (1969), p. 133
- 14) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking II (1963), p. 621 [Addison Wesley]
- 15) 武津典彦, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 1263
- 16) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973), p. 48 [American Society for Metals]
- 17) P. J. KOROS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **206** (1956), p. 1102
- 18) H. SCHENCK and W. SPIEKER: Arch. Eisenhüttenwes., **30** (1959), p. 641
- 19) U. V. CHOUDARY, J. A. SERKIN and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 399
- 20) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77** (1991) 5, 掲載予定
- 21) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 116, **4** (1991), p. 16