熔融酸化鉄中へのアルミナの溶解速度*

小林 弘 旺・尾 山 竹 滋

(鉄鋼短期大学)

The Rate of Dissolution of Alumina in Molten Iron Oxide

By

Hiroo KOBAYASHI and Takeji OYAMA

(Iron and Steel Technical College)

The rate of dissolution of polycrystalline alumina in molten iron oxide at 1500°C was studied under conditions of free and forced convection by rotating cylindrical alumina specimens in a stationary crucible containing the melt.

Alumina specimen was about 19.4 mm in diameter and 30 mm long of about 18 percent apparent porosity.

The specimens were rotated for 1~15 min at speeds from 0 to 700 rpm in the melt.

Then, the dissolution rates in molten iron oxide from 1400°C to 1600°C were studied at 100 rpm.

The dissolution rate was calculated with the change of radius of alumina specimens.

The dissolution rate was proportional to $U^{0.69}$, where U is the speed of rotation of specimen, and it was dependent on temperature of the melt.

Activation energy for the dissolution was about 55 kcal per mol.

The interdiffusion coefficient was estimated to be about $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-5}$ square cm per sec at 1400~1500°C.

Therefore, we obtained the findings that the process of dissolution of alumina in molten iron oxide within the range of this investigation is controlled by diffusion of aluminium ion in the liquid boundary layer.

[Received July 8, 1974]

1. 緒 言

製鉄、製鋼過程において熔融スラグ中への耐火物の溶解は単に耐火物の原単位の高低のみならず、造滓の問題や鋼塊中の非金属介在物の問題など鋼製品への影響が少なくなく、重要な問題である。

この溶解現象を解明するためには、耐火物のスラグ中への溶解速度、溶解限度、相平衡、スラグとのぬれ性などに関する知見が必要である。しかしながら、相平衡(状態図)を除き、これらに関する研究は一般に少なく、若干の報告をみるにすぎない。そこで、本研究はこれらの中で特に研究報告の少ない溶解速度に関して研究をおこなったものである。

著者らはさきに、ジルコンの熔融 FeO 中への溶解速度について報告した¹⁾が、その速度はきわめて大きかった。そこで、本報では耐火物として、一般的な耐火材料であるアルミナを取り上げ、その溶解速度について検討した。

熔融スラグ中へのアルミナの溶解速度に関する研究報告について見ると、製鉄用スラグ中への溶解速度については実験が比較的容易であるので、まだ多くの研究報告^{2~9)}が見うけられる。Cooper ら²⁾は CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中へのアルミナ単結晶の溶解速度について研究し、その速度はスラグ側の境界層中の拡散によって律速されることを示した。

しかしながら、FeO を含む製鋼用スラグ中へのアルミナの溶解速度に関する研究はわずかに R.G. Olsson ら¹⁰⁾の報告が見うけられるだけである。彼らは 1450°C の熔融酸化鉄中で再結晶アルミナ円板を回転させて溶解速度を求め、それは液相境界層での拡散によって律速されることを示した。しかしながら、これも 1450°C の一温度だけについて調べたものであり、また、詳細な検討が加えられていない。

そこで、今回、まずはじめに、以上のごとく研究例の稀少な製鋼スラグの成分である FeO 中へのアルミナの溶解速度および溶解機構の解明を試みた。

熔融 FeO 中へのアルミナの溶解速度は円柱状試料を熔融 FeO 中で回転させて求め、1500°C での試料の回転

* 製鋼スラグ中への耐火物の溶解速度に関する研究(第2報)
Studies on Dissolution Rate of Refractories in Molten
Slag for Steel Making (II)

数, および 100 rpm の熔融 FeO の温度による影響を研究した。

2. 状態図

FeO-Al₂O₃ 二成分系の状態図は W.A. Fischer ら¹¹⁾ によって研究され, 図-1 に示すように, FeO 中に Al₂O₃ が入ると液相温度は低下し, FeO 95%, Al₂O₃ 5% 組成の点に 1330°C で共融点が存在する。また, それ以上に Al₂O₃ 量が増加するにしたがって, 液相温度は著しく上昇することがわかる。

そこで, これらのことを考慮して, 1400°C から 1600°C の温度範囲で実験をおこなった。

Fig. 1. System FeO-Al₂O₃.

3. 実験方法

3.1 実験装置

実験装置は前報と同様である。ただし熔融した酸化鉄の重量は約 430 g で, 熔融後の坩堝中での深さは約 48 mm 程度であった。なお, この熔融酸化鉄は前報で検討したように FeO (Wüstite) 状態にある。

3.2 アルミナ試料

アルミナ原料は関東化学(株)製特級試薬をボールミルで粉碎した粒度が約 1~8 μ 程度の微粉を使用した。成形剤として 3% CMC 溶液を外掛けで 5 wt% 加え, 均一に混合後, 1 t/cm² で加圧成形し, 酸素-プロパン炉を

Table 1. Chemical composition of alumina used in this investigation (wt%).

Fe	Ti	CaO	MgO	SiO ₂	Na
0.001	0.005	0.002	0.0002	0.07	0.0007

Table 2. Physical properties of specimen.

Apparent porosity (%)	Water absorption (%)	Apparent specific gravity	Bulk specific gravity
18.81	5.90	3.92	3.19

使用して 1800°C で 1 h 焼成し, 炉中放冷したものを使用した。焼結後の寸法は 19.4 φ×30 mm であった。アルミナ原料の化学組成を表-1 に, また, アルミナ焼結試料の物理的性質を表-2 に示す。この円柱状のアルミナ試料は上部中心部でアルミナ管によって接合保持されている。

3.3 実験操作

アルミナ焼結試料はアルミナ管を経て速度可変の回転装置に連結されており, 熔融酸化鉄直上で約 10 min 予熱して温度降下をもどした後, 0~700 rpm で回転させながら, 熔融酸化鉄中に約 10 mm 浸漬した。所定時間浸漬後, 急速に炉外に引き上げ放冷した。溶解量は実験終了後の試料の平均直径を測定して半径の減少量で表わした。なお, 回転速度は回転速度計で測定し, その誤差は 2% 以内であった。

4. 実験結果

実験終了後の試料の外観の模式図を図-2 に示す。静止試料は不均一な溶解が見られ同心円的に溶解してない。また, 回転試料では同心円的な溝が試料表面に見られ, 平滑な溶解をしていない。この溝は, 前報では浸漬時間が極めて短かったためにほとんどわからなかったが, 浸漬時間および回転速度に比例して大きくなっている。Taylor によると, この溝は流体力学的な渦(Taylor の渦)のために出来ると報告している¹²⁾。

したがって, このような溶解後の試料から直径を測定することは誤差が大きく正確な溶解量は求められない。そこで, 溶解後の試料をグラインダーで研磨して直径を測定している報告も見うけられるが¹³⁾, 作為的になる恐れもあるので, 本報では平均直径から半径の減少量で溶解量を求めた。

Fig. 2. Alumina specimen after dissolution test.

4.1 溶解速度と試料の回転速度との関係

1500°C において試料の回転速度を 0~700 rpm に変化させて浸漬時間に対する溶解量を測定した。それらの結果を図-3 に示す。同図から, 溶解量は各回転数ともに浸漬時間に比例して増大しており, また, 回転数に比例して増大していることがわかる。しかしながら, この溶解量と浸漬時間との関係について調べて見ると, 測定

Fig. 3. Relation between decrease in radius for various speed of rotation and dipped time at 1500°C.

Fig. 4. Relation between decrease in radius and dipped time for 100 rpm at various temperature.

個数が少なく、また、誤差も大きいものと思われるために適当な関係が求められなかった。しかし、本実験のごとく回転試料の初期の溶解量は、一般的に浸漬時間とともに直線的に増加すると言われているので²⁾、本実験でも、同様に直線的に増加しているものと考えて、溶解速度を算出した。なお、溶解量が大きくなるにしたがって直線からはずれてくるが、これは前述の Taylor の渦による溶解量の測定誤差におもに起因するものと推測される。

4.2 溶解速度と熔融酸化鉄の温度との関係

静止試料では前述のごとく不均一な溶解が見られ、また、回転数に比例して同心円的な溝も大きくなり、測定誤差が大きくなる危険性があるので回転数を 100 rpm の一定条件のもとで、溶解速度の 1400~1600°C での温度依存性を調べた。図-4 に示すように温度上昇に比例し

Fig. 5. Relation between decrease in radius and dipped time for 100 rpm 1500°C.

て溶解速度も増大した。

4.3 溶解速度と試料の気孔率との関係

一般に耐火物のスラグによる溶解反応は A) 気孔内へのスラグの侵入、B) 耐火物自身の液相成分とスラグ成分との相互拡散、C) 耐火物固相成分とスラグ成分との間の相互拡散、などの過程を経てスラグ中へ溶解するといわれている。それらの中で特に A) は開口気孔割合の

Fig. 6. Microstructure of the interface with alumina under iron oxide over after dissolution at 1500°C, 100 rpm for 5 min and air quenching (polished section, unetched)

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the interface with alumina and iron oxide after dissolution and air quenching.

大小によって著しく影響を受ける。したがって、単結晶を用いればこの影響を考慮しなくてもよいが、本実験のごとく多結晶焼結体では問題になるものと思われる。すなわち、上述の実験結果は気孔率が 18% のアルミナ焼結体の溶解速度であった。そこで、気孔率の影響について、見掛気孔率が約 13% の試片の溶解速度も調べてみた。

その試片は 3.2 項と同様にして作成した成形品を高周波炉を使用してカーボン坩堝中で 1800°C, 1 h 焼成して作成した。その 1500°C, 100 rpm での結果を図-5 に示す。上述の見掛気孔率、約 18% 試片より溶解速度はわずかに小さいが、ほとんど差が見られなかった。

4.4 微構造観察

1500°C, 100 rpm における 5 min 溶解試験後のアルミナ試料の外周部分の顕微鏡写真を図-6 に示す。試料表面部に FeO が浸入し、薄い変質層が見られる。そこで、FeO の付着した試料表面部を粉末法により X 線回折したところ、図-7 に示すように α - Al_2O_3 , FeO, FeO $\cdot$ Al $_2\text{O}_3$ および空冷中に FeO の酸化により生成したものと思われる Fe $_3\text{O}_4$ のピークが認められた。したがって、図-1 に示した状態図および X 線回折結果から考えて、アルミナ試料表面に見られる変質層は hercynite (FeO $\cdot$ Al $_2\text{O}_3$) であるものと思われる。

5. 考 察

実験条件などについては前報¹⁾で検討を加えたので、重複する点は省略して簡単に考察を加えてみる。

5.1 溶解量におよぼす FeO 浴の組成変化の影響

アルミナ試料が溶解するにしたがって熔融 FeO 浴中に Al $_2\text{O}_3$ および坩堝材からの MgO が入ってゆき、FeO 浴は汚染されてくる。したがって、溶解量が大きくなるにつれて、溶解速度は減少していくものと考えられ、この FeO 浴の汚染による組成変化について補正せねば正確な溶解速度は求められない。

しかしながら、MgO の FeO 中への溶解速度は極端に小さく、1600°C においても、これらの実験条件ではほとんど溶解しなかった¹⁴⁾。なお、実験に使用したマグネシア坩堝の溶解速度は 0.02 cm/h 程度で、アルミナの溶解速度と比較すると著しく小さかった。

つぎに、溶解したアルミナ試料の影響について考えてみると、1500°C, 100 rpm において 15 min でも、アルミナは FeO 浴中を約 1.7% しか汚染していないことになり、この組成変化の割合だけ溶解量は影響を受けるとされる。しかしながら、実験時間が長く、平衡状態に近い場合は当然、影響を受けるが、本実験のごとく、短時間では、溶解したアルミナと FeO 浴との反応は不十分であり、実際にはこの組成変化の影響はほとんど無視してもよいものと思われる。

以上のように、溶解したアルミナおよびマグネシア坩堝の影響は、本実験ではほとんど無視できると思われるので、測定した溶解量をそのままアルミナの溶解量として近似的に求めた。

5.2 従来の研究結果との比較

R.G. Olsson ら¹⁰⁾は 1450°C でのアルミナの溶解速度は、直径 1 cm の円板試料を用いて 54~3270 rpm の範囲で、 $0.083 \sim 1.23 \times 10^{-3}$ cm/sec であると報告している。用いた試料形状や測定方法も異なるが、本実験でのアルミナの溶解速度は 1450°C, 100 rpm で 1.03×10^{-4} cm/sec 程度であるから、Olsson らの値と比較的よく類似している。また、前報¹⁾のジルコンの溶解速度と比較すると著しく小さかった。

5.3 一般的考察 (溶解の機構)

一般に固体が液体中に溶解する場合、定常状態では溶解速度は次の 3 つの内の 1 つによって支配されるといわれている。

- 1) 界面で溶質の固相から液相への移動 (溶解反応) — すなわち、表面反応律速
- 2) 液相中における溶質の拡散 — 拡散律速
- 3) 1) と 2) の複合

これらのいずれが律速段階であるかを知るためのもっとも簡単な方法は液相を攪拌してみることである。すなわち、1) が律速段階であるならば、溶解速度は液相の攪拌によりさほど影響を受けない。2) であれば、その攪拌効果は非常に大きく、3) はその中間であるものと考えられる。そこで、耐火物の溶解の機構を考察する上で、もっとも簡単な方法は上述の実験結果を比較的良好に説明されている拡散律速の場合にあてはめて考察してみることである。

すなわち、4.1 項で示したように、溶解速度は試料の回転速度に比例して大きく増大していることからして、本実験の範囲での溶解の機構は、液相中における溶質の拡散が律速段階であるものと推測される。

5.4 溶解速度と回転速度との関係

上述のごとく拡散律速であれば、本実験のごとく円柱状試料の溶解については

(溶解速度) $\propto$ (相対速度)^s (1)
の関係が成立するといわれており¹⁵⁾、指数 s の値として

Fig. 8. Relation between rate of dissolution V (cm/sec) and speed of rotation N (rpm) at 1500°C.

Fig. 9. Relation between rate of dissolution V (cm/sec) and temperature.

は、金属棒の熔融金属中への溶解に関して $0.64^{16)}$, $0.62^{17)}$, $0.5^{18)}$ などが報告されている。また、耐火物の熔融スラグ中への溶解に関しては、 $0.5 \sim 1$ の値が報告されている^{1), 6)}。

そこで、本実験での指数 s を求めてみた。

図-3 から求められた溶解速度を回転数に対して両対数プロットすると図-8 のごとく比較的よい直線関係が得られた。最小二乗法で求めた直線の勾配から、 $s=0.69$ であった。すなわち、溶解速度は試料の回転数の約 0.69 乗に比例して増大することがわかった。

5.5 溶解速度と温度との関係

また、溶解過程における律速段階を検討するには、温度との関係を解析することも試みられている。すなわち、溶解が拡散律速である場合には、温度依存性があり、広田は溶解の活性化エネルギーと拡散の活性化エネルギーとが同程度の大きさであることを報告している¹⁹⁾。そこで、これらについて考察してみることにする。

固体の液体への溶解速度 V については一般に Arrhenius の温度関係が成立する。

$$V = Ae^{-E_V/RT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\log V = \log A - \frac{E_V}{2.303 RT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで E_V は溶解の活性化エネルギー、 A は比例定数、 R は気体定数である。

(3) 式により図-4 から求められた溶解速度を $1/T$ に対して片対数プロットすると図-9 のごとくなる。同図から比較的よい直線関係が得られ、(3) 式によくあてはまることがわかる。常法により、最小二乗法で求めた直線の勾配から溶解の活性化エネルギーを求めると約 54.5 kcal/mol の値をえた。

多くの熔融スラグ中における各種成分の陽イオンの拡散の活性化エネルギーは $40 \sim 80$ kcal/mol 程度¹⁹⁾ であり、陰イオンの拡散による活性化エネルギーは幾分大きい。したがって、本実験での溶解の活性化エネルギーの算出結果はこの陽イオンの拡散の活性化エネルギーと同程度であり、ほぼ妥当な値であるものと推定される。

そこで、これらの結果と、4.4 項で前述したアルミナ試片の表面部に見られる hercynite の生成、および状態図などから、アルミナの熔融 FeO 中への溶解の全体の

プロセスについてまとめると、次のようなプロセスを経て溶解していくものと考察される。

- (1) Al_2O_3 試片中の開口気孔中へ FeO が侵入する。
- (2) 固相の Al_2O_3 と液相 FeO との相互拡散により、 Al_2O_3 試片の表面部および FeO の侵入域で $FeO \cdot Al_2O_3$ が生成する。
- (3) 固相の $FeO \cdot Al_2O_3$ と液相 FeO 浴との相互拡散により低融点の溶液が界面に生成する。
- (4) この界面に生成した低融点の液相が FeO 浴中に拡散して溶解していく。

その場合に、(3) の $FeO \cdot Al_2O_3 - FeO$ の反応により生成する低融点溶液の生成が溶解の律速段階になりしかもこの低融点溶液の生成速度は $FeO \cdot Al_2O_3$ 中の Al^{3+} の FeO 中への拡散が律速段階であり、したがって、全体を通して考えると、Al イオンの液相側境界層への拡散が律速段階であると考えるのが妥当である。

5.6 相互拡散定数の算出

以上のごとく、液相中での溶質の拡散が律速段階であると考えられる。そこで、拡散律速であれば、固体の溶解速度は単位面積について次式で表わすことができる²⁰⁾。

$$V = D \frac{C_{sat} - C_l}{\delta \cdot \rho} \quad \dots\dots\dots (4)$$

但し V : 溶解速度 [cm/sec]

D : 拡散定数 [cm^2/sec]

δ : 拡散境界膜厚さ [cm]

C_{sat} : 飽和濃度 [g/cm^3]

C_l : 溶液中の濃度 [g/cm^3]

ρ : 試料の密度 [g/cm^3]

ここに、拡散境界膜厚さ δ は、本実験のごとく円柱状試料の溶解について、一般に次式で表わされる²¹⁾。

$$\delta = f(d, Re, Sc) \quad \dots\dots\dots (5)$$

d : 試料の直径 [cm]

Re : レイノズル数 (dU/ν)

Sc : シュミット数 (ν/D)

U : 回転円柱の周速度 [cm/sec]

そして M. Eisenberg²²⁾ は安息香酸の回転円柱試料の水中への溶解速度の測定において、 $Re = 112 \sim 241,000$, $Sc = 835 \sim 11,490$ の範囲で次式が成立することを報告している。

$$V = 0.0791 \frac{U}{\rho} (Sc)^{-0.644} (Re)^{-0.30} (C_{sat} - C_l) \quad \dots\dots\dots (6)$$

すなわち、溶解速度は試料の回転数の 0.7 乗に比例することがわかる。

ところで、本実験では 5.4 項で示したように指数 s は 0.69 であり、上述の値によく近似している。したがって、(6) 式が適用できると考えて拡散定数 D を求めた。

Table 3. Diffusion coefficient for dissolution of alumina in molten iron oxide (II) at forced convection (100 rpm)

Temperature T ($^{\circ}\text{C}$)	Rate of dissolution $V \times 10^4$ (cm/sec)	Density of FeO ρ' (g/cm 3)	Viscosity of FeO μ (poise)	Kinematic viscosity $\nu(\mu/\rho')$ (cm 2 /sec)	Saturated concentration $[C_{sat}]$ (%)	Diffusion coefficient D (cm 2 /sec)
1400	0.583	4.55	0.45	0.0989	7.5	1.36×10^{-5}
1450	1.03	4.35	0.36	0.0828	11.0	1.77×10^{-5}
1500	1.57	4.25	0.30	0.0706	14.5	2.11×10^{-5}

 ρ : Density of specimen (g/cm 3)=3.19 d : Diameter of specimen (cm)= $[C]$: Concentration of solute in the bulk liquid (%) ≈ 0 U : Rotary speed (cm/sec)=10.467

計算に必要な物性値を表-3 に示す. なお, C_{sat} は図-1 の FeO-Al $_2$ O $_3$ 二元系状態図¹¹⁾ から求め, $C_l \approx 0$ とした. また, μ および ρ' の測定値が報告されていないために Schenck ら^{23,24)} および森ら²⁵⁾ の報告から推定した値を用いた. それらの数値を用いて行った算出結果を表-3 に示す. なお, (6) 式の適用条件から S_e が大きくはなされているが, Eisenberg ら²²⁾ の実験結果から推察するとさほど問題がないものと思われるので, そのまま (6) 式を用いて算出した.

熔融スラグ中における各種成分イオンの拡散に関する拡散定数は $10^{-7} \sim 10^{-5}$ cm 2 /sec 程度であり¹⁹⁾, Grievenson ら²⁵⁾ は 1550 $^{\circ}\text{C}$ の FeO の鉄と酸素の相互拡散定数は 5×10^{-5} cm 2 /sec と報告している. また, Olsson ら¹⁰⁾ はアルミナの 1450 $^{\circ}\text{C}$ における FeO 中への溶解に関する相互拡散定数を 3×10^{-5} cm 2 /sec と報告している. したがって, それらの値と比較して, 本実験結果からの算出値もほぼ妥当な値と考えられる.

6. 総括

熔融 FeO 中で円柱状試料を回転することによって, 熔融 FeO 中へのアルミナの溶解速度を測定した. 1500 $^{\circ}\text{C}$ での試料の回転数 (0~700 rpm), および回転数を 100 rpm と一定にした場合の FeO の温度 (1400~1600 $^{\circ}\text{C}$) による影響を研究した.

それらの結果の要約はつぎのようであった.

(1) 溶解量は浸漬時間に比例してほぼ直線的に増加し, 溶解速度は 1500 $^{\circ}\text{C}$ で $9.8 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ cm/sec 程度であり, 試料の回転速度の 0.69 乗に比例して増加した.

(2) 溶解速度はまた, 100 rpm, 1400~1600 $^{\circ}\text{C}$ の範囲では $5.8 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-4}$ cm/sec 程度であり, 熔融 FeO の温度にも比例して増加した.

(3) 溶解速度は試料の見掛け孔率の大小には, ほとんど影響を受けなかった.

(4) 溶解の活性化エネルギーは約 55 kcal/mol 程度であった.

(5) 溶解に対する相互拡散定数は 1400~1500 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で $1.4 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-5}$ cm 2 /sec 程度であった.

(6) それらを総合して考えると, 溶解の過程は液相側境界層でのアルミニウムイオンの拡散によって律速さ

れるものと思われる.

謝 辞 本研究を行うにあたり, 実験遂行に協力頂いた北田卯三郎氏に厚く感謝の意を表します. また, 種々の御援助を頂いた日本化学陶業(株) 梅田夏雄氏, 森内 一氏に厚く御礼申し上げます.

文 献

- 1) 小林弘旺, 尾山竹滋, 窯協 82 [10] 546-53 (1974).
- 2) A.R. Cooper, Jr., W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 [1] 37-43 (1964).
- 3) B.N. Samaddar, W.D. Kingery, A.R. Cooper, Jr., *ibid* 47 [5] 249-54 (1964).
- 4) G.S. Ershov, E.A. Popova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR otel. Tekh Met. G.D.* [5] 73-79 (1963).
- 5) L. Reed, L.R. Barrett, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 54, 671-76 (1955).
- 6) L. Reed, L.R. Barrett, *ibid* 63 [10] 509-34 (1964).
- 7) P.M. Shurygin, V.N. Boronkov, *Liteinoe Proizv.* [8] 22-24 (1963).
- 8) P.M. Shurygin, N.L. Barmin, O.A. Esin, *Izvest. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chernaya Met.* 5 [12] 5-19 (1962).
- 9) P.M. Shurygin, V.N. Boronkov, V.I. Rryuk, Sb. Nauchn. Tr., *Ural'sk. Politekh. Inst.* [126] 80-85 (1963).
- 10) R.G. Olsson, T.F. Perzak, V. Koump, *Trans. Metallurgical Soc. AIME* 242 [3] 776-79 (1968).
- 11) W.A. Fischer, A. Hoffman, *Arch. fur Eisenhuttenw.* 27 [5] 344 (1956).
- 12) G.I. Taylor, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 223 289-343 (1923).
- 13) 養輪晋, 小坂岑雄, 加藤 誠, 耐火物 [69] 255-59 (1962).
- 14) 小林弘旺, 尾山竹滋, 未発表
- 15) 広田鋼蔵, “反応速度” 共立出版 (1957) p. 148-150.
- 16) 養輪 晋, 小坂岑雄, 鉄と鋼 50 [10] 1424-31 (1964).
- 17) 養輪 晋, 小坂岑雄, 同上 51 [2] 218-25 (1965).
- 18) R.G. Olsson, V. Koump, T.F. Perzak, *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng.* 233, 1654 (1965).
- 19) 川合保治, “溶鉄・溶滓の物性値便覧” 日本鉄鋼協会 (1972) p. 107-113.
- 20) W. Nernst, *Z. Physik. Chem.* 47, 52 (1904).
- 21) H. Schlichting, “Boundary Layer Theory” 2nd Ed. Perg-Press (1960) p. 206.
- 22) M. Eisenberg, C. Tobias, C. Wilke, *Chem. Eng. Prog. Symp. Series* 51, No. 16 1-16 (1955).
- 23) H. Schenck, M.G. Froberg, K. Hoffman, *Arch. Eisenhuttenw.* 32 [8] 521-23 (1961).
- 24) H. Schenck, M.G. Froberg, K. Hoffman, *ibid* 33 [6] 369 (1962).
- 25) 森 一美, 鈴木 鼎, 鉄と鋼 54 [12] 1199-1203 (1968).
- 26) P. Grievenson, E.T. Turkdogan, *Trans. TMS-AIME*, 230, 1609-14 (1964).

(7/8/1974 受付)