製鋼プロセスにおける液／液系の混相現象*

Multi-phase Flow of Liquid/Liquid System in Steelmaking Process

北 村 信 也**
KITAMURA Shin-ya瀬々昌文***
ZEZE Masafumi中 島 潤 二***
NAKASHIMA Junji

Abstract Steelmaking process consists of refining and solidification. In refining process, the impurity elements are removed by chemical reaction between slag and molten steel, mainly. To improve the reaction rate, the emulsion of fine steel droplets in slag is a useful measure. Solidification is mostly conducted by continuous casting process. In this process, lubrication between the solidification shell and mold is important and the molten oxide (mold flux) is added on the surface of molten steel. However, the entrainment of the mold flux causes the defects of the products. Many researches have been conducted in this field to clarify the multi-phase flow between molten oxide and steel. In this paper, the emulsion phenomena of molten metal in slag and entrainment of oxide in continuous casting processed are reviewed.

Keywords: Steelmaking, Slag and metal reaction, Continuous casting, Entrainment of mold flux

1. 緒 言

製鋼プロセスでは、高炉で鉄鉱石を還元して生成された溶銑から、炭素、硫黄、りん等の不純物を精錬除去し、次工程で圧延しやすい形状の中間成品として凝固させている。精錬は、主に転炉と称される反応炉を用いた酸化反応で、酸素ガスを上方から吹き付けるか、炉底から吹き込むとともに、生石灰や鉄鉱石等を添加してスラグを生成させている。また、転炉だけでは高純度化に対応できないため、転炉精錬の前後で、様々な方式の溶銑予備処理や2次精錬が広く用いられている。いずれの反応炉においても、スラグと溶鋼間の不純物分配が主な反応になるため、液／液系の混相現象が生じている。特に、スラグ／溶鋼界面を通過する気泡によるエマルジョンの形成は反応界面積の拡大につながるため、多くの研究がある。一方、凝固は、ほとんどの場合が連続 casting でおこなわれているが、割れ等の欠陥がない鋳片を高速で

铸造するために様々な工夫がなされている。特に、薄い凝固殻と鋳型との間の潤滑は重要で、そのためモールドフラックスと呼ばれる酸化物を鋳型内溶鋼表面に添加・溶解させている。このフラックスが溶鋼内に巻き込まれると鋳片欠陥になるため、それを抑制する研究が多く行われているが、これも液／液系の混相現象である。本稿では、製鋼プロセスにおける代表的な液／液系混相現象である、底吹きガスによるエマルジョンの形成（執筆担当：北村信也）と、モールドフラックスの巻き込み（執筆担当：瀬々昌文、中島潤二）について解説する。

2. 底吹きガスによるエマルジョンの形成

反応界面積を増加させる有効な手段にエマルジョンの形成があり、攪拌羽根による機械攪拌や、インジェクションによりフラックス（スラグ）をメタルに懸濁させる技術が用いられている。しかし、溶鉄に懸濁したスラグは容易に浮上分離され、

* 2016.8.19 受付

** 東北大学多元物質科学研究所 〒980-8011 仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: (022)217-5144 FAX: (022)217-5144 E-mail: kitamura@tagen.tohoku.ac.jp

*** 西日本工業大学工学部 総合システム工学科

安定したエマルジョンを形成するのは困難である。一方、転炉、溶銑予備処理、溶融還元などではスラグに多くの粒鉄が懸濁している事が良く知られており、非鉄製鉄ではスラグに懸濁したスパイス（地鉄）の分離に多大な努力がなされている。つまり、溶融金属粒がスラグへ懸濁した場合は非常に分離され難く、これを反応界面積向上のシーズに利用する事が考えられている。

製鋼分野でも、気泡通過時のメタルのスラグへの懸濁については、いくつかの研究があり、液滴生成機構や物性の影響、懸濁量の推定式等に関する知見がある。Fig. 1[1]はスラグ／メタル界面を気泡が通過する時の現象を整理したものであるが、気泡周囲に生成したメタル液膜の破裂や、気泡の下部に生成したメタル柱の破壊によってエマルジョンが生成すると考えられている。

Fig. 1 Schematics of emulsion formation mechanism by rising gas bubble [1].

メタルエマルジョンは、気泡が界面を通過する時に、その周囲にメタル膜を伴ってスラグ相に侵入するために生成されるが、Minto ら[2]は、マット／スラグ系でのエマルジョン生成に対してフィルム係数 (Θ ; 式(1))、浮上係数 (Φ ; 式(2))を定義し、フィルム係数 Θ が 0 以下で、浮上係数 Φ が 0 以上の場合に、界面でメタル膜が崩壊して生成した粒子の一部が、気泡に付着したまま浮上しエマルジョンを生成するとしている。

$$\Theta = \gamma_s - \gamma_m - \gamma_{ms} \quad (1)$$

$$\Phi = \gamma_s - \gamma_m + \gamma_{ms} \quad (2)$$

Gammal ら[3]はこれを溶鋼／スラグ系で検討し、 Θ はすべての組成で 0 以下であり、 Φ も表面活性成分である硫黄をスラグやメタルに添加しても 0 以上であるため、ほとんどの場合はエマルジョンが形成されるが、Ti と TiO_2 の濃度が高い場合に 0 以下になる可能性もあるとしている。

一方、Reiter ら[4,5]は水／水銀／油を組み合わせたモデルでビデオ観察により気泡が界面で破裂した時に発生する液滴に関して研究している。この実験では、上下相の密度比、粘度比や界面張力を変化させ、決められた大きさの気泡を浮上させ、界面通過時の気泡や液滴の軌跡を詳細に調べている。その結果を、平均液滴径と気泡径の比 (r_d^*)、1 個の気泡により発生した液滴総体積と気泡体積の比 (V_d^*) で整理し、各物性値と気泡エトベス数 (EO_b : 式(5)) を用いた無次元を導出した。

$$r_d^* = 1.4 \left(\frac{\gamma_{ms}}{\gamma_m} \right)^{1.6} \left(\frac{\rho_s}{\rho_m} \right)^{1.2} EO_b^{-0.15} \quad (3)$$

$$V_d^* = 0.13 \left(\frac{\rho_s}{\rho_m} \right)^{1.7} EO_b \quad (4)$$

$$EO_b = \frac{g \rho_s r_b^2}{\gamma_m} \quad (5)$$

Lin ら[6]も ZnCl_2 を添加して比重を変えた水溶液とシリコン油系で実験を行い、1 個気泡から発生する液滴総体積 (V_d^0 ; m^3) に対して式(6)を得ている。

$$V_d^0 = 1.04 \times 10^{-6} \left(\frac{\mu_m^2}{\rho_s^2 g} \right) \left(\frac{\rho_s^2 g d_b^3}{\mu_m^2} \right)^{0.66} \left(\frac{\mu_s}{\mu_m} \right)^{-0.34} \left(\frac{\rho_s}{\rho_m - \rho_s} \right)^{1.66} \quad (6)$$

この式に基づき各系での気泡径と液滴発生量の関係を計算すると、スラグ／メタル系では水モデルよりもエマルジョンは発生しにくい事がわかる。

この他、様々な研究者がコールドモデルで液滴の発生挙動を検討しているが、いずれの研究でも、

分解能の問題もあり比較的大きなサイズの液滴を観察対象としている。これに対して、Uemura ら[7]は高分解能の高速度カメラを用いて破泡時に発生する微細液滴の挙動を観察している。これらの研究で用いられた水／油系は、物性値を大きく変化させられる利点があるが、粘性や密度が溶銅／スラグと大きく異なるため、定性的な理解を深めるものに過ぎない。

一方、Han ら [8,9] は溶鉄／スラグの界面を X 線透過法で観察し、また、発生した液滴を界面に仕切り版を入れて回収し総質量を測定している。X 線透過観による観察では、液滴発生機構は液膜の後退により気泡中心部から発生する液滴ジェットによるとしている。また、スラグ組成や界面活性元素濃度を変化させることで、Fig. 2 のように界面張力が大きいほど、スラグ粘度が大きいほど液滴総質量は低下しエマルジョンが生成しにくくなる事を示した。これらの結果から、1 個の気泡により発生した液滴総体積と気泡体積の比 (V_d^*) を気泡エトベス数とモートン数を用いて式(7)で表した。

この方法は、実際の系を用いた実験であるという大きな利点があるが、分解能の制約から液滴の

大きさや発生頻度については測定できない。

$$V_d^* = 0.29 \left(\frac{d_b^{2.5} g^{1.5} \mu_m \rho_m}{\gamma_{ms}^2} \right) \left(\frac{\mu_m}{\mu_s} \right)^{0.4} \quad (7)$$

これに対して、Poggi ら[10]は Pb と溶融塩 (KCl—LiCl—NaCl) を用いた実験を考案している。この方法の大きな特徴は溶融塩が水溶性であるため、上相中の液滴粒子を抽出し、粒径分布を測定できる点にあり、数 μm から数 mm の Pb 粒子を抽出し、底吹きガス流量の依存性等を論じているが、詳細な粒径分布等には触れられていない。この方法を発展させ、Song ら[11-13]は溶融金属を Pb、Sn 合金、Al 合金に変化させ、ガス攪拌中に溶融塩相から 4 mm 直径の管で溶融塩試料を採取し、懸濁している液滴の粒径分布を測定した。抽出された液滴粒子は 100 μm 以下で、特に 10 μm 以下の微細な粒子が非常に多く観察された。また、ガス攪拌開始から定常に達するまでの液滴総体積の時間変化や、ガス攪拌終了後の時間変化（沈降速度）も示し、それらのデータから、液滴発生速度は時間に依らずに一定であり、液滴沈降速度は上相中の液滴濃度に比例するという仮定を設けて、液滴発生速度 (V_f ; g/(min·g-salt)) を評価している。その結果、Fig. 3 のように、ガス流量に対して最大値を持つ傾向が Al と Pb では見られた。定常状態の液滴総質量を比較すると Al が最も大きく、Sn と Pb は比重差から予想されるほどの大きな差は見られなかったが、これらの差は Fig. 4 のように気泡の破泡頻度で整理できる事を示している（ここで Mode-A、B は Fig. 1 で示した気泡破泡時にメタル柱が生成しない場合 (Mode-A) と、生成する場合 (Mode-B) に対応する）。

最近、Yoshida ら[14,15]は溶融 Sn に Te を添加する事で界面張力の影響を調べるとともに、上記のサンプリング法では捉えられない、100 μm 以上の粒子の発生状況を高解像度の高速度カメラを用いて評価している。その結果、界面張力の低下は、破裂時の気泡径が小さくなるためと、メタル柱が安定化するためにメタルエマルジョンの発生が抑制される事を示した。さらに、サンプリング法で評価した 100 μm 以下の液滴粒子と、解像度が異なる 2 種類のカメラで観察した、100 μm ～

Fig. 2 The influence of interfacial tension and slag viscosity on the metal emulsion [9].

1mm、1mm 以上の液滴粒子の発生速度を比較し、微細粒子の方が発生個数が多いが、総体積では粗大粒子の方が大きい事を示している。

Fig. 3 Influence of stirring gas flow rate on the formation rate of metal emulsion in Al-Cu/salt system [12].

Fig. 4 The relation between total mass of droplets in the salt phase and bubble rupture frequency [13].

Liu ら[16-18]は、上相を熔融塩の代わりに、粘性が製鋼スラグに近く、かつ低融点で水溶性であるとともに透明である $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ として Song らと同様の実験を行っている（この場合、サンプラーを 14 mm 直径の管にして多量の上相を採取している）。その結果、Fig. 5 に示すように熔融塩に比べて大きな液滴が観察されている。これは液滴の沈降速度が粘性に大きく依存するためと考えられる。また、Song らと同様な方法で液滴発生速度 (V_f' ; $\text{g}/(\text{min} \cdot \text{g-oxide})$) を評価して、同一の観察粒径範囲 (100 μm ~ 1 mm) で、高解像度カメラで観察された熔融塩系での値と比較した結果、

粘性の大きい酸化物系の方が液滴発生速度は小さいという結果を得た。

Fig. 5 Size of the sampled droplets in oxide comparing with those in salt [16].

さらに、上記粒径範囲を対象として、1 個の気泡により発生した液滴総体積と気泡体積の比 (V_d^*) を、物性値とエトベス数で整理し式(8)を導出した。

$$V_d^* = 2.9 \times 10^{-5} \left(\frac{\gamma_{ms}}{\gamma_m} \right)^{-1.89} \left(\frac{\mu_s}{\mu_m} \right)^{-1.34} Eo_b^{1.27} \quad (8)$$

以上のように、多くの製鋼プロセスを対象にしたエマルジョンの研究が報告されている。エマルジョンの形成には密度比、粘性（特に上相）、界面張力の影響が大きいと考えられるが、すべてを実際のスラグ／溶鋼系に合わせる事はできないため、実験結果の適用範囲は十分に注意を要する。

このうち、粘性の影響については Han ら[9]、

Lin ら[6]、Liu ら[17]のいずれもが粘性が低下する方がエマルジョンの生成速度は増加するとしている。界面を気泡が通過する時の粘性力の影響と考えられているが、粘性が小さい場合には逆に液滴の沈降速度が大きくなるため、定常状態でのエマルジョン量を最大にする、粘性の適正值が存在する可能性がある。一方、界面張力の影響については、Han ら[9]と Liu ら[17]では反対の結論になっている。界面張力はエマルジョン生成だけでなく、破泡時の気泡径にも大きな影響を与えるため、今後の検討が必要である。

ところで、1 個の気泡で生成した液滴全体積と気泡体積の比に対しては、式(4)、(6)、(7)、及び式(8)が提示されている。これをスラグ／溶鋼の物性で計算した結果を Fig. 6 に示すが、大きな差がある（ここで、式(6)に対しては気泡径を 8.5cm とし計算した）。これは、それぞれの実験式で適用できる液滴や気泡のサイズ範囲や物性値範囲が違うためである。

Fig. 6 Comparison of dimensionless equation, which estimates the ratio of total volume of droplets and bubble volume.

このように、精錬プロセスにおけるエマルジョンの生成は、多くの研究があるものの未解明の部分も多く、「制御して利用する」までには至っていない。

3. モールドフラックスの巻き込み

モールドフラックス（パウダー）は初期凝固殻と鋳片との間の潤滑の他にも様々な役割を担っているが、溶鋼中に巻き込まれて鋼材中に残存すると、有害介在物として鋼材品質を大幅に損ねる

ことになる。とくに生産性の向上を目的として高速鋳造を志向した場合には、鋳型内の溶鋼流動が大きくなるとともに不安定にもなるため巻き込みやすくなり、鋼材品質への影響は顕著になる。

溶鋼中に懸濁し浮上除去されことなく鋼材中に残存したモールドフラックスは Ca、Si、Al を主成分とし Na、F を含有する酸化物である。種々の原因で巻き込まれたモールドフラックスが初期凝固殻に捕捉された場合、鋼材が圧延されるにしたがって、製品表層に露出して線状の疵となる。また、鋳型下部に向かう流れに従って粗大なモールドフラックスが鋼材内部に捕捉された場合、製品表層には露出せず、製品が加工される段階、例えば薄板のプレス成型時に割れの起点となり、孔が空く等の不具合が発生する場合がある。一般に、問題となる巻き込まれたモールドフラックスの大きさは製品の加工度が大きいほど小さくなる傾向があり、許容限界となる大きさは鋼材の用途により異なる。

モールドフラックスの巻き込み機構については従来から多くの研究[18-20]がなされており、井口ら[19]は以下のように分類している。

- ①定常反転流による削り込み(1)
- ②カルマン渦による巻き込み(2)
- ③上昇するアルゴン気泡が湯面を擾乱することによる巻き込み(3)
- ④急激なせん断流による巻き込み(4)
- ⑤浸漬ノズル表面での非定常圧力差による巻き込み(5)
- ⑥浸漬ノズルに沿って上昇するアルゴン気泡の湯面への衝突による巻き込み
- ⑦浸漬ノズルに沿って下降するモールドフラ

Fig. 7 Previously proposed mechanisms of mold flux entrapment [19].

ックスの巻き込み

Fig.7 に主な機構である①～⑤を模式的に示す。このうち①、②、③、④、⑥は湯面すなわちモールドフラックス／溶鋼界面で巻き込みが起こるため湯面での溶鋼流動と密接な関係を持つ。

浅井[21]は、モールドフラックス（スラグ）／溶鋼界面でスラグが巻き込まれる際の慣性力、浮力、界面張力とのエネルギーバランスを式(9)のように考え、巻き込まれたスラグ滴の半径が実数値をとる条件から、巻き込み限界流速 V_{cr} として式(10)を導出している。

$$\frac{1}{2}\rho_s\left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)V_{scr}^2 = 4\pi r_s^2\gamma_{sm} + g(\rho_m - \rho_s)\left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)r_s \quad (9)$$

$$V_{cr} = \sqrt[4]{\frac{48g\gamma_{sm}(\rho_m - \rho_s)}{\rho_s^2}} \quad (10)$$

巻き込み限界流速は、界面張力と密度差が大きくなるほど大きくなり、巻き込まれ難くなることからわかる。しかし、式(9)にはスラグ（モールドフラックス）の粘度に関する項がなく、粘度の影響を評価することはできない。

大塚ら[22]は、浅井の式を基にモールドフラックスが巻き込まれる際の界面での粘性摩擦力を考慮した式(11)を導出している。

$$\frac{1}{2}\rho_s\left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)V_{scr}^2 + gH\rho_s\left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right) = 4\pi r_s^2\gamma_{sm} + g(\rho_m - \rho_s)\left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)r_s + \frac{4\pi r_s^2}{2}\mu_s\left(\frac{\Delta V_s}{\Delta z}\right) \quad (11)$$

ここで、 V_s はスラグの速度、 z はスラグ／溶鋼界面からの距離、 H はスラグが巻き込まれるときの湯面変動、 $\Delta V_s / \Delta z$ はモールドフラックス中の速度勾配である。式(11)よりモールドフラックスの粘度を増大させると巻き込み限界流速が大きくなることからわかる。大塚ら[22]の他にも巻き込み対策としてモールドフラックスの高粘性化を指向する研究は多い。しかし、巻き込み限界流速に及ぼすモールドフラックスの粘度の影響に

ついて系統的に調査した研究はほとんどない。

そこで、井口ら[19]は水（溶鋼）－シリコンオイル（モールドフラックス）系の実験装置を用い、1～350 mm²/s(cSt)の6種類の動粘度のシリコンオイルの巻き込み限界流速を調査し Fig. 8 のような結果を得ている。巻き込み限界流速の実験値と式(9)の浅井のモデルによる計算値はほぼ一致しているが、細かくみると低粘度域では実験値は計算値よりもやや小さく、高粘度域では逆転しシリコンオイル粘度の影響が現れていることが推察される。瀬々ら[23]は10～1000 mm²/s(cSt)の6種類の動粘度のシリコンオイルを用いた同様の実験を行い Fig. 9 のような結果を得ている。井口ら[19]の結果よりも巻き込み限界流速に及ぼすシリコンオイル粘度の影響が大きく表れている。また、水側に界面活性剤を添加することで、シリコンオイル／水間の界面張力を小さくした実験も行っており、界面張力が小さくなると巻き込み限界流

Fig. 8 Critical entrapment velocity [19].

Fig. 9 Effect of oil viscosity and oil/water interfacial tension on critical entrapment velocity [23].

速が小さくなることも示されている。両者の差はシリコンオイル上面の拘束条件であり、モールドフラックス上面の拘束条件や溶融厚みの影響に関しても詳細な検討が必要と思われる。また、モールドフラックス／溶鋼系のように密度の異なる流体が積み重なったいわゆる密度成層流体では、流体間に相対速度差が生じるとケルビン-ヘルムホルツ不安定と呼ばれている界面の不安定現象が起こる。これは④のせん断流による巻き込みと関連付けられ、界面が不安定になる限界速度は式(12)で表される。

$$(V_r - V_r)_{cr}^4 = \frac{4\gamma_{sm}g(\rho_m - \rho_s)(\rho_s + \rho_m)^2}{\rho_s^2 \rho_m^2} \quad (12)$$

ここで、 $V_s \approx 0$ とおけるので、巻き込み限界流速は、主に界面張力と密度差に依存することになる。

一方、Fig. 7②に示したカルマン渦による巻き込みについては、渦の発生頻度と渦の深さの観点から研究された例[24, 25]があり、渦の深さ D は渦の周速度 V_a から求めたエネルギーバランスより式(13)で表される。

$$D = \frac{\rho_m}{(\rho_m - \rho_s)} \frac{V_a^2}{g} \quad (13)$$

渦の深さは溶鋼流速の2乗に比例する。

以上のようにモールドフラックスの巻き込みには、鋳型内の溶鋼流動とくに湯面(メニスカス)での溶鋼流動の影響が大きい。鋳型内の溶鋼流動の制御については、鋼材品質、操業性、生産性等を総合的に考慮して最適解を求めることが重要であり、高谷[26]が総説しているように多くの研究がなされている。

一方、通常、鋼の連続鋳造では浸漬ノズル内壁への介在物付着を防止するためにノズル内にアルゴンガスが吹込まれる。このアルゴンガス気泡が巨大化して湯面から離脱する際に界面を擾乱してモールドフラックスを巻き込むのが③の巻き込み機構である。鋳型内のアルゴンガスによる巻き込み挙動については、様々な研究がなされており、難介在物付着ノズルを用いて低アルゴン流量操作を行いモールドフラックスの巻き込みを

抑制する方法も提案されている[27]。

また、⑤、⑥、⑦の巻き込み機構は、浸漬ノズル耐火物とモールドフラックス、アルゴンガス、溶鋼との間の濡れが大きく関与する機構であり、製造現場での実態調査を始めとした今後の更なる研究が期待される。

3. 結 言

製鋼プロセスで重要な液／液系の混相流現象として、スラグ／メタル精錬におけるエマルジョンの形成と、連続鋳造でのモールドフラックスの巻き込みについて整理した。いずれの現象も、単純系での要素実験は数多く行われており、数値解析によるシミュレーションも多く報告されている。しかし、実際の工業プロセスの中では、様々な要因がからんでいるため、いまだに完全に制御できている訳では無く、今後も継続して研究がなされていくものと思われる。

謝 辞

本論文の作成に対する、物質・デバイス領域共同研究拠点の支援に、感謝の意を表する。

Nomenclature

D	: depth of vortex	[m]
d_b	: diameter of bubble	[m]
r_b	: radius of bubble	[m]
r_s	: radius of entrained slag droplet	[m]
g	: acceleration of gravity	[m/s ²]
H	: movement of interface	[m]
V_a	: peripheral velocity of vortex	[m/s]
V_{cr}	: critical velocity of entrainment	[m/s]
V_s	: velocity of slag	[m/s]
z	: distance from interface	[m]
γ	: interfacial or surface tension	[mN/m]
μ	: viscosity	[Pa·s]
ρ	: density	[kg/m ³]

Subscripts

m	: metal phase
s	: slag phase
ms	: slag/metal interface

参考文献

- [1] Kochi, N., Ueda, Y., Uemura, T., Ishii, T and Iguchi, M., Numerical Simulation on Penetration Stage of a Rising Bubble through an Oil/Water Interface, ISIJ Inter., Vol.51(6), 1011-1013

- (2011).
- [2] Minto, R., and Davenport, W. G., Entrapment and Flotation of Matte in Molten Slag, *Trans. IMM*, Vol. 81(1), C36-42 (1972).
 - [3] Gammal, T. E., Hinds, G. and Schoneberg, U., Influence of Alloying Elements and Metalloids on the Emulsion and Separation Behavior of Steel and Slag, *Steel Res.*, Vol. 62(4), 152-156 (1991).
 - [4] Reiter, G. and Schwerdtfeger, K., Observation of Physical Phenomena Occuring during Passage of Bubbles through Liquid/Liquid Interfaces, *ISIJ Inter.*, Vol.32(1), 50-56 (1992).
 - [5] Reiter, G. and Schwerdtfeger, K., Characteristics of Entrainment at Liquid/Liquid Interfaces due to Rising Bubbles, *ISIJ Inter.*, Vol.32(1), 57-65 (1992).
 - [6] Lin, Z. and Guthrie, R.I.L., Modelling of Metallurgical Emulsions, *Metal. Mater. Trans.B*, Vol. 25B(12), 855-864 (1994).
 - [7] Uemura, T., Ueda, Y. and Iguchi, M., Visualization of Ripples on the Surface of a Rising Bubble through an Immiscible Oil/Water Interface, *Journal of Visualization*, Vol.15(2), 119-121 (2012).
 - [8] Han, Z. and Holappa, L., Formation of Metal Droplets from Gas Bubbles Bursting on Iron Melt, *Steel Res.*, Vol.72(11), 434-438 (2001).
 - [9] Han, Z. and Holappa, L., Characteristics of Iron Entrainment into Slag due to Rising Gas Bubbles, *ISIJ Inter.*, Vol.43(11), 1698-1704 (2003).
 - [10] Poggi, D., Minto, R. and Davenport, W.G., Mechanisms of Metal Entrapment in Slags, *J. Metals*, Vol.21(11), 40-44 (1969).
 - [11] Song, D.Y., Maruoka, N., Maeyama, T., Shibata, H. and Kitamura, S., Influence of Bottom Bubbling Condition on Metal Emulsion Formation in Lead-Salt System, *ISIJ Inter.*, Vol.50(11), 1539-1545 (2010).
 - [12] Song, D. Y., Maruoka, N., Gupta, G. S., Shibata, H., Kitamura, S., Sasaki, N., Ogawa Y. and Matsuo, M., Influence of Bottom Bubbling Rate on Formation of Metal Emulsion in Al-Cu Alloy and Montel Salt System, *ISIJ Inter.*, Vol.52, 1018-1025 (2012).
 - [13] Maruoka, N., Song, D. Y., Gupta, G. S., Shibata, H. and Kitamura, S., Behavior Comparison of (Al, Pb, Sn) - Molten Salt Emulsion Involving Gas Bubbling, *J. JSEM*, Vol.14, s200-204 (2014).
 - [14] Yoshida, H., Liu, J., Kim, S. L., Gao, X., Ueda, S., Maruoka, N. and Kitamura, S., Direct Observation of Formation Behavior of Metal Emulsion in Sn/Salt System, *Metal. Mater. Trans. B*, Vol.47B(8), 2498-2508 (2016).
 - [15] Yoshida, H., Liu, J., Kim, S. J., Gao, X., Ueda, S. and Kitamura, S., Influence of the Interfacial Tension on the Droplet Formation by Bubble Rupture in Sn(Te) and Salt System, *ISIJ Inter.*, Vol.56, (2016), (in press).
 - [16] Liu, J., Maruoka, N., Ueda, S. and Kitamura, S., Metal Emulsion by Bubbling in Molten Tin - Oxides System, *Proceedings of International Congress on Steelmaking (ICS2015)*, 862-865, (2015).
 - [17] Liu, J., Gao, X., Ueda, S., Kitamura S. and Kim, S. J., Influence of Viscosity and Interfacial Tension on the Formation of Metal Emulsion by Rising Gas Bubble, *CAMP-ISIJ*, Vol.29 (2016), (in press).
 - [18] Yoshida, J. and Iguchi, M., Mold Powder Entrapment in Continuous Casting Process, *Fluid Flow in Continuous Casting Mold and Behavior of Non-metallic Inclusions*, 155-239, *ISIJ*, Tokyo (2002).
 - [19] Iguchi, M., Nakahata, Y., Zeze, M., Yamamura, H. and Tani, M., Water Model Study of Viscosity Effect on Mold Powder Entrapment, *Tetsu-to-Hagané*, Vol.101(11), 559-565 (2015).
 - [20] Swartz, K., Hibbeler, L., Joyce, B. and Thomas, B., Numerical Investigation of Slag Entrainment, *Iron & Steel Technology*, Vol.12(7), 79-90 (2015).
 - [21] Asai, S., Fluid Flow and Mass Transfer in Metallurgical Processes Where Stirring is Utilized, 100th and 101st Nishiyama Memorial Lecture, 65-100, *ISIJ*, Tokyo (1984).
 - [22] Otsuka, Y., Yuyama, H., Kashio, S. and Suzuki, M., Influence of Powder Viscosity on Powder Entrainment in Mold, *CAMP-ISIJ*, Vol.3, 1225 (1990).
 - [23] Zeze, M., J. Nakashima and M. Iguchi, Water Model Study of Viscosity and Interfacial Tension Effect on Mold Powder Entrapment, *CAMP-ISIJ*, Vol.28, 122(2015).
 - [24] Tanaka, H., Kuwatori, H. and Nishihara, R., Analysis of Continuous Casting Powder Entrapping Phenomena by Water-model Experiments, *Tetsu-to-Hagané*, Vol.78(5), 761-766 (1992).
 - [25] Kasai, N. and Iguchi, M., Water-model Experiment on Melting Powder Trapping by Vortex in the Continuous Casting Mold, *Tetsu-to-Hagané*, Vol.92(9), 544-550 (2006).
 - [26] Takatani, K., Transition of Steel Flow Control Technology in a Continuous Casting Mold, *Tetsu-to-Hagané*, Vol.90(10), 751-757 (2004).
 - [27] Mukai, K., and Zeze, M., Motion of Fine Particles under Interfacial Tension Gradient in Relation to Continuous Casting Process, *Steel Res.*, Vol.74(3) 131-138 (2003).