CaO-SiO₂-R₂O (R=Li, Na and K)系マルチフェイズ フラックスの粘性評価

齊藤 敬高*・吉村 慎二*²・春木 慎一郎*³・山岡 由宗*³・助永 壮平*⁴・中島 邦彦*⁴

Viscosity Evaluation of CaO-SiO₂-R₂O (R=Li, Na and K) Based Multi-phase Fluxes

Noritaka SAITO, Shinji YOSHIMURA, Shinichiro HARUKI, Yoshinori YAMAOKA, Sohei SUKENAGA and Kunihiko NAKASHIMA

Synopsis : Viscosity of CaO-SiO₂-R₂O system at elevated temperature has been systematically evaluated with a rotating-crucible viscometer over the wide range of temperature, which includes the region of solid-liquid coexistence, so called “multi-phase”. It was found that the viscosities of CaO-SiO₂-R₂O melts increased with temperature decrease, and were described with Arrhenius type temperature dependence between 20–100°C range of temperature below the liquidus. The rheological characterization of CaO-SiO₂-R₂O melts had a transition from Newtonian to non-Newtonian fluid at a given temperature, which was classified as Bingham fluid according to the relationship between the shear rate and the shear stress calculated based on the experimental condition and the viscosity data. It was unveiled that the crystallization behavior controlled the changes in the Bingham yield stress τ_B of CaO-SiO₂-K₂O multi-phase fluxes with temperature decrease. The gradual increase of τ_B was attributed to the crystallization of the super-cooled melt with the dispersed fine grains. The devitrification with the coarse dendritic crystals caused the steep increase of τ_B .

Key words : viscosity; shear stress; shear rate; crystallization; non-Newtonian fluid.

1. はじめに

熔融フラックス・スラグは、鉄鋼およびその他金属の精錬用の材料、連続鋳造用の潤滑剤あるいは押し出し用の潤滑剤として不可欠な液体材料である。金属精錬プロセスの効率化、高精度化を目指すにあたり炉内のスラグの流れ、非金属介在物の凝集、耐火物へのスラグ浸透およびスラグと金属の分離等の観点から機能性の高いスラグを用いる必要があるが、これらのスラグの機能性はスラグ融体の物理的性質（粘度、表面張力、密度等）により支配されている。中でも熔融スラグの粘度は表面張力、密度等と比べて温度および組成により大幅に変化するため特に重要な物性値である。また、スラグの粘度は、融体の構造を反映し変化するためスラグ融体の構造を推測する上でも重要な物性値である。そのため従来から、二元あるいは三元系の基本組成のスラグに対する粘度測定は数多く行われてきた¹⁾。

しかしながら、これらの測定はスラグの液相線温度以上で均一熔融した状態、すなわち、スラグの流動がニュートン性を示す温度範囲での測定がほとんどであり、液相線温度以下の固液相共存領域における高温融体の粘度測定例は非常に少ない²⁻¹⁰⁾。一方で、鉄鋼精錬プロセスで扱うスラ

グ・フラックスは、全てが液相線温度以上で使用されている訳ではなく、脱磷や脱硫プロセスに用いられる石灰系フラックスや連続鋳造用のモールドフラックスなどは、固液相共存つまりマルチフェイズ状態で用いられることが知られている^{11,12)}。

そこで本研究では、CaO-SiO₂-R₂O系融体の高温粘性を均一融体から固液相共存領域にいたる幅広い温度範囲において評価し、その結晶化挙動とともに系統的に調査した。

2. 実験方法

Table 1に粘度測定を行った試料組成を示す。用いたアルカリ金属はイオン半径の小さい順にLi, NaおよびKである。試料作製にはLi₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃および

Table 1. Chemical compositions (mol%) of sample for viscosity evaluation.

CaO	SiO ₂	R ₂ O
50	50	0
47.5	47.5	5
45	45	10

R = Li, Na and K

平成20年6月30日受付 平成20年8月5日受理 (Received on June 30, 2008; Accepted on Aug. 5, 2008)

* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (現: カリフォルニア大学バークレー校) (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, now Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720-1760, USA)

* 2 九州大学大学院大学院生 (現: 愛知製鋼 (株)) (Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, now Aichi Steel Corporation)

* 3 九州大学大学院大学院生 (Graduate Student, Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University)

* 4 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University)

SiO₂ (いずれもシグマアルドリッチジャパン社製) の特級試薬を用いた。50CaO-50SiO₂ mol%の組成に秤量したCaCO₃, SiO₂ 混合粉末をPtるつぼ中、大気雰囲気、1600°Cの条件下において1h溶融した後、銅板上に急冷した。粉碎したCaO-SiO₂ 粉末に対して、所定の組成になる様に各種アルカリ金属炭酸塩を添加した混合粉末を粘度測定用試料とした。

飯田ら¹³⁾は高温下において融体中に固体の微粒子が分散した系(懸濁系もしくは分散系)の粘度、すなわちサスペンションの粘度を高精度で測定するためには以下の4点の条件を満たす必要があるとしている。(1)ずり速度を大幅に変えることができる。(2)大きいずり応力に対しても測定することができる。(3)測定可能な粘度範囲が広い。(4)非ニュートン流体の流動曲線を求めることができる。また、飯田らは以上の条件を満たす粘度計は、内筒と外筒の間に試料融体を入れ、一方の円筒を一定の速度で回転させ、そのときに生じる粘性トルクを測定して粘度を求める共軸二重円筒回転粘度計以外に見当たらないとしている。そこで、本研究では共軸二重円筒回転粘度計の一種であるるつぼ回転法粘度測定装置を用いて高温サスペンションの粘度を評価する。ここで、装置の詳細は既に報告¹⁴⁾しているので省略する。

測定用試料粉末を充填したPt-20 mass%Rh製るつぼを炉内のるつぼ回転台に設置した。その後、1600°Cまで6.5°C/minで昇温し、1h保持することによって気泡の無い均一な融体にした。次に、測定系を降下させることによって、Pt-20 mass%Rh製ロッドを融体に正確に10 mm浸漬させ測定を開始した。1600°C以下、液相線温度以上の温度領域、つまり平衡状態図上で液相単相領域においては25~50°C間隔の各測定温度で30 min保持した後に測定を行った。また、液相線温度以下の固液相共存領域においては装置の測定上限まで5~10°C間隔の各測定温度で10 min保持した後に測定を行った。なお、得られた粘度値の標準偏差は均一融体領域において3%程度、固液相共存領域で5%程度であった。

ここで、酸化物融体のTTT図の概念に基づき厳密に論ずれば、液相線温度以下において過冷却融体は時間の経過にともなって結晶化が進行するため、融体中の結晶が粘度に影響を及ぼすならば、粘度値自体にも時間の依存性が生じるはずである。しかしながら、実際に高温下の粘度測定において上記の時間依存性を評価するのは非常に困難であるため、今回の測定においては前述の様な降温パターンを採用した。ここで、10 minの保持を行った後に検出された粘度はほぼ一定値を示しており、その時点の融体中における固液比は安定していたものと考えられる。

その他の実験条件は以下のとおりである。ロッドを懸垂するトーションワイヤーとしてはφ0.20および0.26 mm、長さ40 mmのピアノ鋼線を用いた。るつぼの回転数は10、

30および60 rpmの三水準とすることによって、粘度のずり速度依存性を評価することを可能とした。また、測定に際して粘度既知のシリコンオイルを用いて各回転数における検量線を作成した。なお、いずれの測定も大気雰囲気下で行った。

加えて同系融体の粘度測定中における結晶化挙動を調査するため、粘度測定と同様の攪拌を与え、同様の温度プロフィールで降温させた試料融体を、任意の温度から銅板に挟むことによって急冷した。急冷試料は樹脂埋めし、SiC耐水研磨紙およびダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を施した。研磨面にAuスパッタを施し、SEM観察およびEPMAによる結晶相の同定を行った。

3. 結果および考察

3.1 CaO-SiO₂-R₂O系マルチフェイズフラックスの広温度範囲における高温粘度

Fig. 1~7にCaO-SiO₂-R₂O系融体の粘度を均一融体から固液相共存領域に及ぶ広い温度範囲において、るつぼの回転数を変えながら測定した結果を示す。ここで、一般的に粘度の温度依存性はアレニウスプロットにより表記するが、本研究においては粘度のるつぼ回転数に対する変化を明示するため、通常のプロットによって温度依存性を表記した。また、図中の実線は液相線温度以上の粘度データをアレニウス型の温度依存式によって回帰し、液相線温度以下の温度範囲に外挿した結果を示している。

Fig. 1より、50CaO-50SiO₂ mol%融体の粘度はいずれのるつぼ回転数においても、温度の低下にともなって増加することがわかった。この傾向は液相線温度(1544°C)より低い温度においても同様であり連続的に粘度が増加することがわかった。また、1440°C近傍までは測定値と外挿値とがよく一致することが明らかになった。これは50CaO-

Fig. 1. Temperature dependences of apparent viscosity of 50CaO-50SiO₂ mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible. Solid line is the extrapolation based on Arrhenius type temperature dependence for the viscosity above liquidus.

Fig. 2. Temperature dependences of apparent viscosity of 47.5CaO-47.5SiO₂-5Li₂O mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible.

Fig. 5. Temperature dependences of apparent viscosity of 45CaO-45SiO₂-10Li₂O mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible.

Fig. 3. Temperature dependences of apparent viscosity of 47.5CaO-47.5SiO₂-5Na₂O mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible.

Fig. 6. Temperature dependences of apparent viscosity of 45CaO-45SiO₂-10Na₂O mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible.

Fig. 4. Temperature dependences of apparent viscosity of 47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible.

Fig. 7. Temperature dependences of apparent viscosity of 45CaO-45SiO₂-10K₂O mol% solid-liquid-coexistence melt on various rotational speed of crucible.

50SiO₂ mol% 融体において、液相線温度以上で求めたアレニウス型の温度依存式を用いて、液相線温度以下 100 °C 程度までの粘度を表現することができることを示している。

一方 Fig. 1 より、るつぼの回転数に対する依存性は 1600 ~ 1330 °C 辺りまでほとんど見られないが、それ以下の温度においては回転数によって粘度値に徐々に差が生じて

いるのがわかる。具体的にはるつぼの回転数が小さいほど、検出される粘度の値が大きくなることがわかった。これは、結晶の晶出によるものであると考えられるが、流体に加わるずり応力（るつぼ回転数）に応じて粘度が変化する非ニュートン流体の特徴を良く表していると考えられる。

Fig. 2~4より、47.5CaO-47.5SiO₂-5R₂O mol%系融体の粘度の温度依存性はベース組成である50CaO-50SiO₂ mol%とほぼ同様の傾向を示すことがわかった。しかしながら、液相線温度以下において融体粘度のアレニウス型温度依存式から外挿した値と測定値が一致する温度範囲が50~70℃とベース組成に比較して狭いことがわかる。また、陽イオン半径の大きいアルカリ金属を含む系ほど、粘度のるつぼ回転数に対する変化が大きいたことが明らかになった。Fig. 5~7より、45CaO-45SiO₂-10R₂O mol%系融体の粘度の温度依存性は、Fig. 1~4に示したベース組成およびR₂Oを5 mol%添加した系と比較して大きく異なることがわかった。温度の低下にともなう、また液相線温度以下の温度においても指数関数的に粘度が増加する点は類似しているものの、融体粘度のアレニウス型温度依存式から外挿した値と測定値が一致する温度範囲が10Li₂O mol%融体では80℃程度であるのに対して、10Na₂Oおよび10K₂O mol%融体では20℃程度と非常に狭いことが明らかになった。前述の様にFig. 1~4に示したベース組成およびR₂Oを5 mol%添加した系においては、温度の低下にともない回転数による粘度値の差が徐々に生じるが、Fig. 5~7に示すR₂Oを10 mol%添加した系では、ある一点の温度を境界に急激に粘度のるつぼ回転数依存性が生じることがわかる。これらの違いは結晶の晶出形態の際によるものと考えられるが、一連のデータは高温融体中においてニュートン流体から非ニュートン流体への遷移が急激に生じたことを示している。

3・2 ニュートン流体と非ニュートン流体

一般的にニュートン流体におけるずり応力とずり速度の関係は(1)式によって表される¹⁵⁾。

$$\tau = \eta \cdot \gamma \cdots \cdots (1)$$

τ , η および γ はそれぞれずり応力、粘度およびずり速度である。ここで、本研究における実験条件（るつぼの回転数およびるつぼの寸法）¹⁴⁾からロッド端面におけるずり速度を求め、実測定で得られた粘度値とともに(1)式に代入することによってロッドにかかるずり応力を算出した。その一例として、50CaO-50SiO₂ mol%および45CaO-45SiO₂-10K₂O mol%の結果をFig. 8および9にそれぞれ示す。なお、全ての測定温度における計算結果を図示すると煩雑になるため、特徴がわかり易い温度水準を選択し、プロットした。また、(1)式からもわかる様に直線の傾きは粘度を表す。Fig. 8より、50CaO-50SiO₂ mol%融体におけるずり速度とずり応力の関係はいずれの温度においても良好な直線

Fig. 8. Shear stress on Pt-Rh rod calculated from viscosity of 50CaO-50SiO₂ mol% melt as a function of shear rate estimated based on the dimension of Pt-Rh crucible.

Fig. 9. Shear stress on Pt-Rh rod calculated from viscosity of 45CaO-45SiO₂-10K₂O mol% melt as a function of shear rate estimated based on the dimension of Pt-Rh crucible.

関係を満たすことがわかる。また、温度の低下にともない直線の傾きが大きくなることがわかる。これは、温度が低下することによって粘度が増加することに対応する。次に、直線の切片に注目すると1600~1300℃の切片はほぼ0であるのに対して、1265℃の直線はわずかではあるが切片を有することがわかる。これは、Fig. 9に示した45CaO-45SiO₂-10K₂O mol%融体の場合にはより顕著であり、1600~1430℃の直線は原点を通過するのに対して、1400℃および1370℃の直線には明らかな切片が存在する。以上の様な切片を有する直線は(1)式では表すことができない非ニュートン流体の挙動を示しており、次の(2)式によって表現することが可能である。

$$\tau = \tau_B + \eta \cdot \gamma \cdots \cdots (2)$$

(2)式は小さなずり応力では流動を起こさず、ある一定の応力（ τ_B ：ビンガム降伏応力）が流体に生じた場合にのみ流動を開始する非ニュートン流体の一種、すなわちビ

ンガム流体の流動特性を表現する式である¹⁶⁾。以上のことから、本研究において高温粘度を実測定した固液相共存融体はビンガム流体として挙動することが明らかになった。

前述の様に、本研究においては任意の測定温度に対してつぼの回転数（ずり速度）を3水準変化させて粘度を測定しているため、各測定温度に対して(2)式を満たす直線が得られる。このようにして求めたビンガム降伏応力 τ_B （切片）を液相線温度と各測定温度の差に対してまとめたプロットを5 mol% R_2O および 10 mol% R_2O の系に分けてそれぞれFig.10およびFig.11に示す。これらの図において、ビンガム降伏応力 τ_B の値が0の温度領域はニュートン流体、 $\tau_B > 0$ の領域はビンガム流体であることを示している。

Fig.10より、いずれの組成においてもある温度を境界に緩やかに τ_B の値が上昇することは同様であるが、ベース

Fig. 10. Plot of shear stress at yield on Pt-Rh rod for 50CaO-50SiO₂ mol% and 47.5CaO-47.5SiO₂-5R₂O mol% melts versus temperature deviation from liquidus. Yield stress is estimated based on the liner intercept between shear rate and stress.

Fig. 11. Plot of shear stress at yield on Pt-Rh rod for 50CaO-50SiO₂ mol% and 45CaO-45SiO₂-10R₂O mol% melts versus temperature deviation from liquidus.

組成と5 mol% Li_2O 、また5 mol% Na_2O と5 mol% K_2O がそれぞれ似通った変化を示すことがわかる。つまり、ベース組成と5 mol% Li_2O は液相線温度以下200°C近傍までニュートン流体を保持し、その後ビンガム流体へ遷移するのに対し、5 mol% Na_2O と5 mol% K_2O は液相線温度から100°C程度低温側にその遷移温度が存在することが明らかになった。一方でFig.11より、10 mol% R_2O の系においては、いずれの系においてもある温度を境に急激に τ_B の値が上昇することがわかる。また、10 mol% Li_2O では-220°C近傍、10 mol% Na_2O および10 mol% K_2O ではそれぞれ-50°Cおよび-20°C近傍がニュートン流体から非ニュートン流体への遷移温度であることがわかった。Fig.10および11に示された挙動には融体中における固相の晶出が大きく関与しているものと考えられるが、次項では K_2O 系を一例として高温融体の結晶化挙動と非ニュートン挙動の関係について検討する。

3・3 結晶化挙動がマルチフェイズフラックスの粘性挙動に与える影響

Fig.12および13に種々の温度から急冷して得られた47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol%および45CaO-45SiO₂-10K₂O mol% ガラスのSEM像をそれぞれ示す。なお、図上の割合は画像解析により求めた結晶化率、括弧内の数字は液相線温度からの差である。Fig.12より、47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol%融体を1330°Cから急冷した場合、均一なガラスが得られていることがわかる。しかし、液相線温度以下であることから本研究において、この温度領域では過冷却状態の高温融体を評価していたものと考えられる。また、1290°Cから急冷した試料は微細なサブミクロンオーダーの $K_2Ca_3Si_6O_{16}$ 結晶（固相率8.3%）を含むことがわかる。なお、図中のクラックは急冷過程において生じたものである。また、Fig.10からもわかる様に、1290°Cの47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol%融体はニュートン流体を保っていることから、液相線温度以下の固液相共存領域においても晶出する結晶が微細であり、なおかつその固相率が低い場合は、融体はニュートン性を維持し、急激な粘度増加を示さないことが明らかになった。またFig.12より、1290°Cから急冷した試料は1~2ミクロンの $K_2Ca_3Si_6O_{16}$ 結晶が分散しており、その固相率は27.6%であることがわかった。以上のことから、Fig.10に示す様な緩やかにビンガム降伏応力 τ_B が上昇する現象は、微細に晶出した結晶が温度の低下にともなって成長していく過程を反映しているものと考えられる。

Fig.13より、45CaO-45SiO₂-10K₂O mol%融体を1410°Cから急冷した試料は均一なガラスであり、この温度が過冷却状態であったことを示している。一方、1370°Cから急冷した試料ではデンドライト状の粗大な Ca_2SiO_4 結晶が晶出していることがわかる。これらのことから、Fig.11に示す様な急激に τ_B の値が上昇する原因は、過冷却状態の高温

Fig. 12. SEM images of 47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol% glasses quenched from given temperature after viscosity measurements. Glasses quenched from 1250 and 1290 °C include different sized spherical K₂Ca₃Si₆O₁₆ particles, which degrees of crystallinity are 27.6% and 8.2% respectively. Negative value in parentheses are deviation from liquidus.

Fig. 13. SEM images of 45CaO-45SiO₂-10K₂O mol% glasses quenched from given temperature after viscosity measurements. Sample quenched from 1370 °C contains dendritic crystals of Ca₂SiO₄, which crystallinity is 27.3%.

融体から粗大な結晶が晶出するためであると考えられる。

サスペンションの粘度を固相率の関数として表現する式は数多く知られているが、本研究においては次の(3)式に示すEinstein-Roscoeの式の適用性を検討する。

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^{-n} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 η ：全体の粘度、 η_0 ：液相の粘度、 ϕ ：固相率、 ϕ_c ：臨界固相率（粘度が無大となる固相率）および n ：定数である。また、等径球状粒子のサスペンションの場合、 $\phi_c=0.74$ および $n=2.5$ であることが知られている¹³⁾。ここでは、粘度測定ならびにSEM観察によって得られたデータを用いて臨界固相率を算出した。なお、 η_0 の値はFig. 1~7の実線に示すアレニウス型温度依存性の外挿値を用い、 $n=2.5$ として計算した。その結果、臨界固相率は5 mol% K₂Oおよび10 mol% K₂Oについて、それぞれ $\phi_c=1.04$ および0.54であった。Wrightら⁵⁾はスピネル飽和のAl₂O₃-CaO-MgO-SiO₂スラグの粘度を調査し、同様の計算を行った結果、 ϕ_c は0.23であったと報告している。また、Seokら⁹⁾はCa₂SiO₄もしくはMgOが分散した

CaO-SiO₂-FeO-Al₂O₃-MgO系スラグの高温粘度を評価した結果、スラグの組成に応じて0.26~0.36の値を得ている。ここで、これらの報告では ϕ_c の逆数 a を $n=2.5$ として求めていることを記しておく。以上より、本研究においては文献値よりも大きい ϕ_c の値が得られたことがわかったが、5 mol% K₂Oの $\phi_c=1.04$ という値は、固相率の観点から矛盾している。したがって、物理的意味が明確である臨界固相率 ϕ_c の値を一定値とし、パラメータ n を算出した結果、5 mol% K₂Oおよび10 mol% K₂Oについて、それぞれ $n=1.2$ および2.9であった。ここで、 ϕ_c の値はMarshの提案¹⁷⁾に従って0.6を用いた。Lejeuneら³⁾は一部結晶化したMg₃Al₂Si₃O₁₂およびLi₂Si₂O₅融体の粘度を評価した結果 $n=1.3\sim 3.4$ の値を導き、 n 値は分散粒子の熱的および電気的相互作用や形状に依存する^{2,3)}としている。本研究の n 値は文献値と比較して良好な一致をみせたが、(3)式からもわかる様に、幅広い温度範囲において均一融体から固液相共存融体の粘度を評価した本研究のデータを再現するためには、過冷却融体中において温度に対して連続的に変化するであろう固相率 ϕ のデータが必要である。したがって、上記に関する詳細な考察には、同系融体についての系統的な結晶化挙動の詳細な調査が不可欠であると考えられる。

4. まとめ

るつば回転法を用いてCaO-SiO₂-R₂O系マルチフェイズフラックスの粘性を評価し、同系融体の結晶化挙動とともに系統的に調査した結果、得られた知見を以下に示す。

(1) CaO-SiO₂-R₂O系融体の粘度は温度の低下とともに増加し、液相線温度以下20~100 °Cの範囲においてもアレニウス型の温度依存性を満足することがわかった。

(2) 測定を行ったいずれの融体においても、液相線温度以下のある温度を境界にニュートン流体から非ニュートン流体へと流動特性が変化した。また、実験条件および粘度値から算出したずり速度およびずり応力の関係から、CaO-SiO₂-R₂O系マルチフェイズフラックスの示す非ニュートン性の流動はビンガム流動であることを明らかにした。

(3) CaO-SiO₂-K₂O系融体の結晶化挙動から、微細な結晶が晶出し成長する過程を経る融体は、緩やかにビンガム降伏応力 τ_B の値が上昇するが、粗大な結晶が晶出する融体では急激に τ_B 上昇し、その値も前者に比較して大きいことがわかった。

本研究は日本鉄鋼協会第16回鉄鋼研究振興助成によるものであり、ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) たとえば K.C.Mills: Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, (1995), 355.

- 2) D.J.Jeffrey and A.Acrivos: *AIChE J.*, **22** (1976), 417.
- 3) A.M.Lejeune and P.Richet: *J. Geophys. Res.*, **100** (1995), 4215.
- 4) N.Bagdassarov and A.Dorfman: *J. Geol. Soc.*, **155** (1998), 863.
- 5) S.Wright, L.Zhang, S.Sun and S.Jahanshahi: *J. Non-Cryst. Solids*, **282** (2001), 15.
- 6) S.Ji: *J. Geophys. Res.*, **109** (2004), B10207.
- 7) H.Sato: *J. Mineral. Petro. Sci.*, **100** (2005), 133.
- 8) J.M.Getson and A.G.Whittington: *J. Geophys. Res.*, **112** (2007), B10203.
- 9) S.H.Seok, S.M.Jung, Y.S.Lee and D.J.Min: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1090.
- 10) Y.Lavallee, K.U.Hess, B.Cordonnier and D.B.Dingwell: *Geology*, **35** (2007), 843.
- 11) M.Ueda, Z.Morita, T.Wada, M.Hayase, K.Nakai and T.Toshimori: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 135.
- 12) K.Watanabe, M.Suzuki, K.Murakami, H.Kondo, A.Miyamoto and T.Shiomi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 115.
- 13) 飯田孝道, 喜多善史, 上田 満, 森 克巳, 中島邦彦: 溶融スラグ・ガラスの粘性, アグネ技術センター, 東京, (2003), 105.
- 14) N.Saito, N.Hori, K.Nakashima and K.Mori: *Metall. Mater. Trans.*, **34B** (2003), 509.
- 15) 尾崎邦宏: レオロジーの世界, 工業調査会, 東京, (2004), 49.
- 16) 尾崎邦宏: レオロジーの世界, 工業調査会, 東京, (2004), 113.
- 17) B.D.Marsh: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **78** (1981), 85.