



Title	脱リンスラグ中に析出した結晶の成長過程と結晶-液相間のリン分配挙動
Author(s)	柏谷, 悦章; ファン, カンスン
Citation	鉄と鋼, 95(3), 251-257 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.251
Issue Date	2009-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75635
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 95(3)_ 251-257 (2009).pdf



脱リンスラグ中に析出した結晶の成長過程と 結晶－液相間のリン分配挙動

柏谷 悦章*・ファン カンスン*²

Growing Process of Crystal Precipitated in the Dephosphorization Slag and Phosphorous Partition between Crystal and Liquid
Yoshiaki KASHIWAYA and Khanh Son PHAM

Synopsis : To reduce the amount of steelmaking slag and the free CaO, it is necessary to increase the reaction efficiency of CaO. Several investigations have been carried out to clarify the reaction of solid CaO in a molten slag. The process of dissolving CaO is quite complicated, because the melting point changes in accordance with the CaO content.

In the previous study, using the Hot Thermocouple Technique (HTT), the twelve kinds of artificial dephosphorization (de-P) slag have been melted and quenched. The effects of basicity and Fe_2O_3 content on the crystallization behavior of the de-P slag have been investigated at the initial stage of solidification.

In the present study, the growing process of the precipitated crystal until 10000 s was investigated and the change of the phosphorous distribution between the crystal and the liquid in slag was clarified. The growth of a crystal can be expressed by Johnson-Mehl type equation, while the number of crystal decreases through a coalescence of each crystal and the equation of half-life for atomic disintegration was applied to the coalescence of crystals in the initial stage of crystal growth process. Total volume of the precipitated crystal increased within the initial stage of crystal growth, on the other hand, the total volume of crystal was a constant within the later stage of crystal growth.

The $L_p (= (\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{cry}}/(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{liq}})$ was obtained at different temperatures (1550°C and 1350°C). The maximum value of L_p at 1550°C was 6.5 to 9.5 in the time range from 5 s to 15 s, while the equilibrium value was 2.0 to 2.2. On the other hand, at 1350°C, the maximum L_p was 4.0 to 4.5 around 5 s and the equilibrium value was 2.6 to 3.0 which is higher than that at 1550°C.

Key words: dephosphorization slag; crystallization; phosphorous partition; crystal growth.

1. 緒言

現在、鋼の高純度化・高機能化による高級鋼の生産は日本の鉄鋼産業において重要な割合を占めている。その中で重要なプロセスである脱リン反応は、反応効率を上げるためにこれまで過剰のCaOを投入する事によって行われてきた。

しかし、CaOの投入量が多くなると大量のスラグを生成するだけでなく、free-CaOも多くなるため、スラグの再利用を妨げているのが現状である。一方、 CaF_2 を融剤として使用する場合には環境に悪影響を与えることが懸念されるため、 CaF_2 を使用しない有効な添加剤の開発やCaOの反応効率の高い脱リン技術が必要となっている。

脱リン過程において過剰なCaOを投入する目的は短時間で、高効率の脱リンを行うためであるが、結果として生成する高塩基度のスラグは融点が高く未溶融相の割合が多い。そのため多量の Fe_2O_3 を共存させることで、融点を下げ、脱リン効率を上げているのが現状である。

従って、CaOの反応効率を高め、脱リンプロセスにおける塩基度と Fe_2O_3 濃度の役割の解明が必要となっている。本研究では、前報¹⁾において、Hot thermocouple法を用い、反応初期における脱リンスラグの結晶化挙動におよぼす塩基度および Fe_2O_3 濃度の影響を調査してきた。本報告では、さらに析出した結晶がどのような過程で成長し、それに伴ってリン分配がどのように変化するかを明らかにした。

2. 実験

2.1 供試料

本研究において前報¹⁾では、Table 1に示すように、 P_2O_5 を5 mass%一定として塩基度(C/S)が1.0から2.5に対して、 Fe_2O_3 の濃度を10から20 mass%と変化させた12種類のスラグを用意した。これらの試料の化学組成は、C/S=1の試料が、モノカルシウムシリケート($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$: CS)の領域、C/S=1.5以上の試料はダイカルシウムシリケート($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$: C_2S)の領域に存在する。

前報¹⁾では、上記12種類の試料の凝固初期（溶解直後）

平成20年8月19日受付 平成20年10月17日受理 (Received on Aug. 19, 2008; Accepted on Oct. 17, 2008)

* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku Kita 13-jo Nishi 3-chome Sapporo 060-8628)

* 2 北海道大学大学院工学研究科修士課程 (現：三菱重工(株)) (Student of Graduate School of Engineering, Hokkaido University, now Sumitomo Metal Co., Ltd.)

の結晶析出挙動とスラグ中における液相-結晶間のリン分配(L_p)について報告した。本報では、特に、Sample-4の試料($C/S=1.5$, $Fe_2O_3=10\%$, $P_2O_5=5\%$)を用い、 1600°C で溶解した後、 1550°C および 1350°C にそれぞれ急冷し、保持して析出した結晶の成長過程およびリン分配挙動を調査した。

2・2 実験方法

本実験ではHot Thermocouple法を用いて、スラグの溶解および冷却を行なった^{2,3)}。実験の詳細については、前報¹⁾と同様である。

試料は、 1600°C で溶解された直後に、上記2つの温度で保持され、それぞれ、 $5\sim 10000\text{ s}$ の予め決められた時間で急冷された。その後、断面を研磨し、(i)結晶粒の成長過程、(ii)リン分配、(iii)結晶の C/S の変化などを、SEM-EDSによって観察・分析した。また、本実験における 0 s は、 1600°C で溶解した直後に急冷したものに对应する。前報で報告したように、本実験の冷却初期(1 s 以内)の冷却速度は 500°C/s である。そのため、 1600°C から 1550°C への冷却時間は、計算上 0.1 s となる。

Table 1. Composition of slag used in the present study in comparison with the previous ones.

Samples	CaO/SiO ₂ (C/S)	FeO	P ₂ O ₅
1	1	10%	5%
2	1	15%	5%
3	1	20%	5%
4 (present study)	1.5	10%	5%
5	1.5	15%	5%
6	1.5	20%	5%
7	2	10%	5%
8	2	15%	5%
9	2	20%	5%
10	2.5	10%	5%
11	2.5	15%	5%
12	2.5	20%	5%

3. 結果と考察

3・1 1550°C および 1350°C における結晶成長過程

Fig. 1(b)は、 1600°C で溶解し、その直後に急冷した試料の断面である。

熱電対(TC)に接する側の試料には、白っぽいデンドライトが生成し、試料の中心部には $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒状の結晶が存在している。これらはこれまでの研究から、アモルファス(液相) $\rightarrow$ デンドライト $\rightarrow$ 粒状結晶へと変化することが分かっており、脱リンスラグなど塩基度の高いスラグではその過程は非常に速い($\leq 0.1\text{ s}$)のものと思われる。したがって、実験条件の微妙なズレ(冷却速度に影響する、試料量・組成など)によって得られる結果は変わり、Fig. 1(b)に観察される比較的狭いデンドライト領域(TCに接触した領域)は、実験によっては、アモルファス領域(1)、アモルファス+デンドライト領域、または狭いデンドライト領域と変化するものと思われる。本実験における 0 s は、上述のように、 1600°C から急冷した状態とし、Fig. 1(a)に示されるように、 0.5 s (1350°C)以内にあるものと思われる。

これらのデンドライトは、Fig. 1(c)に示すように、冷却過程で液相から析出したもの(i) Dendrite 1および(iii) Dendrite 3と、実験温度保持状態にある結晶成長の極く初期段階に析出したもの(ii) Dendrite 2に分けられるものと思われる。Fig. 1(b)に見られるデンドライトは、 1600°C からの冷却時に液相中に析出したデンドライト((i) Dendrite 1)であると考えられる。

Fig. 2(a)~(d)には、 1550°C に保持した試料を、 5 s 、 800 s 、 1800 s および 10000 s で急冷し、断面観察した結果である。

Fig. 2(a)は、 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒状結晶が全面に生成しているのがわかる。Fig. 2(b)は、 800 s 保持した試料の断面組織で

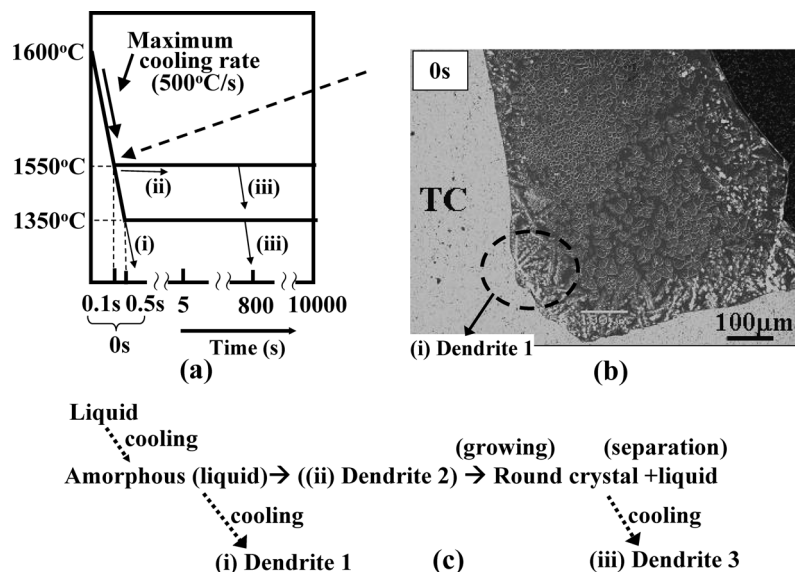


Fig. 1. Precipitated crystals at 0 s in the De-P slag melted at 1600°C ($C/S=1.5$, $10\% Fe_2O_3$, $5\% P_2O_5$).

ある。析出した結晶は、成長しながら中心部に集まっていることがわかる（中心部に大きな気泡が残留している。この時間帯までの試料では、気泡が残留している確率が高いが、それ以降はほとんど残留した気泡は観察されなかった）。

800 sでは、中心部における結晶は、25~50 μm の範囲へと成長し、その結晶領域の周辺部には、微細なデンドライトが残留している。これは、結晶の成長に伴って、 Fe_2O_3 が周辺部に排出され、周辺部の融点が低下すると考えられる（後述）。この時期にこの領域に生成したデンドライトは、0 s (Fig. 1) で見られるものとは異なり、微細な構造をしている。実験温度では、均一な液相として存在し、冷却時に微細なデンドライト ((iii) Dendrite 3) が生成したものと考えられる。

したがって、アモルファス領域およびデンドライト領域は、凝固極く初期(<5 s)と後期(>100 s)で、液相の組成そのものが違っていることから、別のものであると考えられる。

Fig. 2(d)は、1800 s経過後の断面組織である。中心部に集まった結晶は、約40 μm の粒状のものと、ほぼ同様の直径で、70~90 μm の長い形状を示すものに成長している。これは、800 s (Fig. 2(b))で見られる、結晶の中にも、いく

ぶん長い楕円形のものが見受けられており、1800 sまで成長を続けているものと思われる。

この時間になるとアモルファス領域にはもはやデンドライト状の組織は見られなくなり、また、結晶領域における結晶数は少なくなっていることから、成長につれて結晶間で反応し、合体しているものと思われる。

Fig. 2(c)は、10000 s経過後の試料断面のSEM像である。結晶は、幅70~120 μm 、長さ170 μm へと成長している。また、この段階の特徴は、結晶間の距離が非常に狭くなり、結晶境界となっていることである。結晶の長さ方向のサイズは、試料そのものの大きさに左右されるものと思われ、大きな試料では、さらに大きな結晶となるものと予想される。結晶の成長はこの状態が最終的に安定なものとなり、各元素の分布もそれぞれの結晶内で、安定で均一なものとなっていることが分かった (Fig. 3)。

Fig. 3は、Fig. 2(c)で示される結晶の一つを液相領域からline分析した結果である。液相では、 Fe_2O_3 が高く8~10%であり、結晶近傍で若干高くなっているが、この傾向は全ての試料で観察された。粒界（結晶領域内の結晶間）では、 Fe_2O_3 と CaO が高いのが分かる。結晶内では、上述のようにほぼ均一に各元素が分布し、 Fe_2O_3 の濃度が1%以下である。 P_2O_5 は、周りの液相や粒界より高く、6~7%である。

Fig. 4(a)~(d)は、1350°Cで試料を、10000 sまで保持した結果である。Fig. 4(a)に示される5 sまでの保持時間では、比較的広いアモルファス（液相）領域に冷却時に生成したデンドライト組織が観察される。結晶領域の中心部には、丸い粒状の結晶が集まり、その大きさは8~20 μm である。結晶領域の外周部には、細長い結晶が存在しており、その幅は8~20 μm であるが、長さは20~50 μm である。この領域を詳しく観察すると、Fig. 5に示されるようにデンドライトからの成長途中のものと考えられる形状のものが多く見られる。細長い形状の結晶は、1550°Cでも観察されているが、同様の機構で成長したものと考えられる。しかしながら、初期に生成するデンドライトは、冷却過程で析出するものもあり、Fig. 1(c)に示した、(i) Dendrite 1と(ii) Dendrite 2の状態は区別し難い。

Fig. 4(b)は、400 s保持した試料の断面である。結晶はすべて丸い粒状のもので10~25 μm の大きさである。1800 s

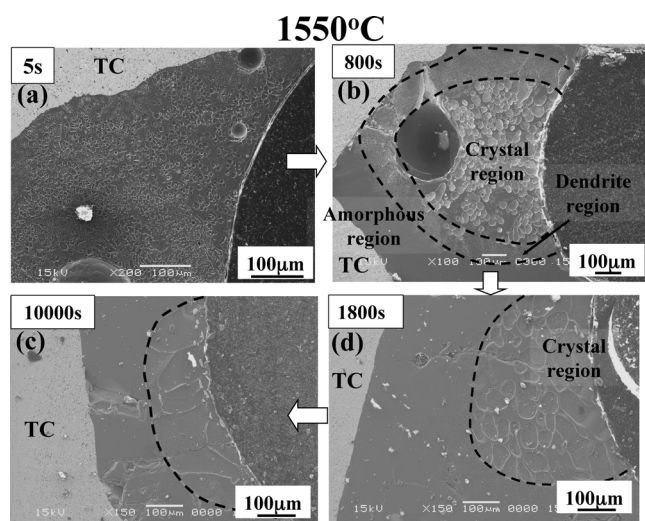


Fig. 2. Process of crystal growth at 1550°C (C/S=1.5, 10% Fe_2O_3 , 5% P_2O_5).

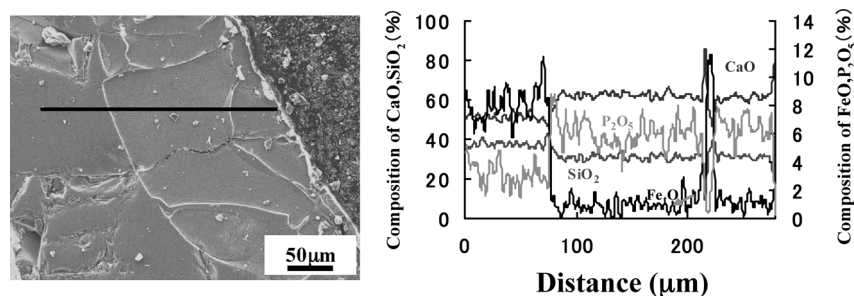


Fig. 3. Morphology of crystals precipitated at 1550°C, 10000 s and results of EDS analysis (C/S=1.5, 10% Fe_2O_3 , 5% P_2O_5).

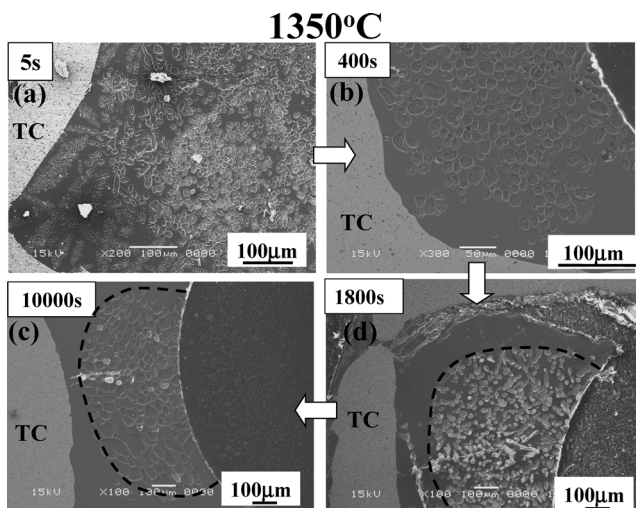


Fig. 4. Process of crystal growth at 1350°C (C/S=1.5, 10% Fe₂O₃, 5% P₂O₅).

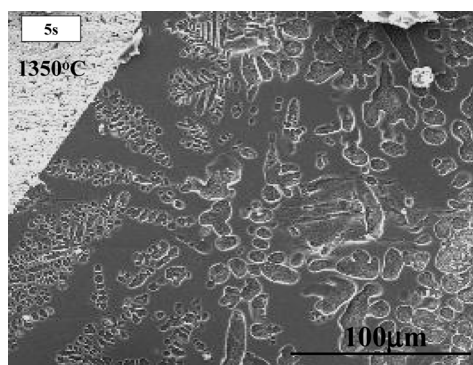


Fig. 5. Initial crystal growth at 5 s, 1350°C (C/S=1.5, 10% Fe₂O₃, 5% P₂O₅).

になると (Fig. 4(d)), 結晶領域は試料の中心部に集まり、外側の液相領域と分離する傾向が強くなってきている。結晶の大きさはさらに成長し、丸いものと長いもの (50~80 μm) とが共存するが、三次元的には全て長い形状である可能性があり現在のところ、詳細は不明である。10000 s (Fig. 4(c)) になると、細長い結晶は 100~200 μm と成長し、結晶の数は逆に減少している。本実験の試料における結晶成長メカニズムは、結晶粒が合体しながら、その数を減らし粒子径が増加していくものであり、詳細な考察は以下に示した。

3・3 結晶成長過程の速度論的解析

1550°C および 1350°C における結晶の成長過程を時間に対してプロットしたものが、それぞれ Fig. 6(a) および (b) である。本研究では、メカニズムの詳細が明確に分かっていないため、まずこれまで報告されている種々の速度式を検討し、実験データに合わせることを試みた。その結果、Johnson-Mehl (J-M) 型の式が最も適合することが分かった。得られた成長速度を、J-M 型式で表し、図中に示した。また、それぞれ、以下のように定式化された。

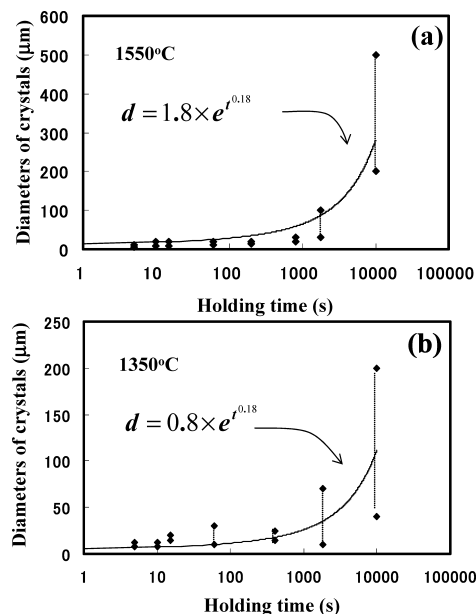


Fig. 6. Variation of crystal diameter vs. time.

$$d = 1.8e^{t/\tau^{0.18}} \quad (1550^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$d = 0.8e^{t/\tau^{0.18}} \quad (1350^\circ\text{C}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 d は結晶の直径 (μm) であり、 t は時間 (s) である。結晶の形状を球に近似して、体積 (V (μm³)) の成長速度に変換すると次のようになる。

$$V = A_1 e^{\left(\frac{t}{\tau}\right)^n} \quad (A_1 = 1.8 \text{ (at } 1550^\circ\text{C}), 0.8 \text{ (at } 1350^\circ\text{C}), \\ n = 0.18, \tau = 0.002235) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 n は、反応機構に依存する値と考えられているが⁴⁻⁸⁾、 $n=0.18$ に対応するメカニズムはこれまで考えられておらず、さらなる解析が必要である。また、 τ は、平均寿命である。上述のように、結晶粒の成長は、結晶の数を減少させながら成長するものであり、粒子間の合体が主な反応機構と考えられる。

結晶の数を 100 μm × 100 μm の領域の中で計測しプロットしたものが Fig. 7 である。結晶の数は、1350°C の方が多い。これは、核生成と成長の理論から考えると温度が低い方が核生成頻度が大きく、成長速度は小さいことに対応する。粒子の数を減少させながら成長していくメカニズムは、原子核の半減期を記述する速度式が適用出来る。

$$N_C = N_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{T}} = N_0 e^{\frac{t}{T \ln 2}} = N_0 e^{\frac{-t}{T \ln 2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 T は半減期に対応する周期であり、 N_0 は、初期の粒子数である。この式を Fig. 7 に適用する場合、反応前期 (1000 s at 1550°C, 4000 s at 1350°C) にのみ当てはまることが分かった。これは、試料の量が少ないことから反応後期で

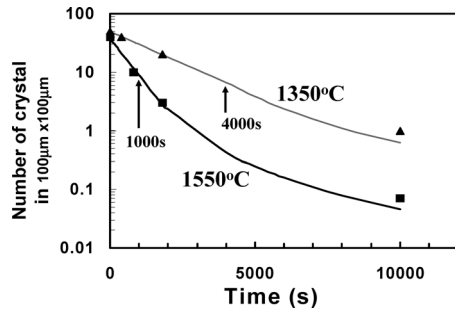


Fig. 7. Variation of the number of crystal vs. time.

は単純な粒子間の合体から、限られた体積のなかでの緻密化に変化することに対応する、異なるメカニズムへの移行に関係するためと考えられる。反応前期の式は、それぞれの温度に対して以下のように表される。また、以下の式が適応できるのは、1550°Cで1000 s、1350°Cで4000 sまでである。

$$N_C = 36.88 \exp(-0.001433 t) \quad (\text{at } 1550^\circ\text{C}, \leq 1000 \text{ s}) \quad \cdots \cdots (5)$$

$$N_C = 49.62 \exp(-0.000506 t) \quad (\text{at } 1350^\circ\text{C}, \leq 4000 \text{ s}) \quad \cdots \cdots (6)$$

(4)式と比較することで、粒子の数が半分になる周期 T が得られる。その結果、それぞれの温度に対して、 T (at 1550) = 483.7 s および T (at 1350) = 1369 s である。反応後期での粒子の数は、上記の式に従わないことが分かった。それぞれ、以下のように表される。

$$N_C = 2.946 \times 10^8 \cdot t^{-2.4534} \quad (\text{at } 1550^\circ\text{C}, > 1000 \text{ s}) \quad \cdots \cdots (7)$$

$$N_C = 1.619 \times 10^{12} \cdot t^{-3.1138} \quad (\text{at } 1350^\circ\text{C}, > 4000 \text{ s}) \quad \cdots \cdots (8)$$

この段階の結晶成長は、上述のように限られた試料体積の中での結晶成長であるため反応のメカニズムが異なっているものと考えられる。

(3)式で表される結晶の体積 V (μm^3) と (5)式~(8)式で表される結晶数 (N_C) の積は、析出した結晶の総体積 V_T を表す。

$$V_T = V \times N_C \quad \cdots \cdots (9)$$

1550°C および 1350°C それぞれの温度において結晶の総体積を (9)式で計算した結果が、Fig. 8 および Fig. 9 である。それぞれの図中でプロットされている結晶数は、Fig. 7 に示されている結晶数の時間変化と同じであり、参考のため示した。

Fig. 8 に示されるように、1550°C では結晶の総体積は 1000 s を過ぎると一定になる。これが、反応後期で結晶析出メカニズムが変化する理由であると考えられる。つまり、析出する結晶は飽和に達し、後は結晶間の反応により表面積を最小にする方向で粒子数を減少させているものと考えられる。また、1350°C では Fig. 9 に示されるように、約 4000 s 以降で体積が一定になる。最終的な結晶の総体積を

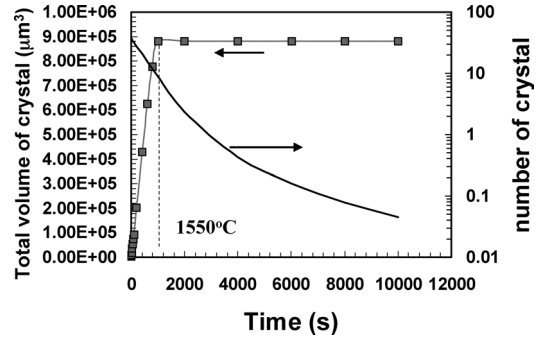


Fig. 8. Variation of the total crystal volume vs. time.

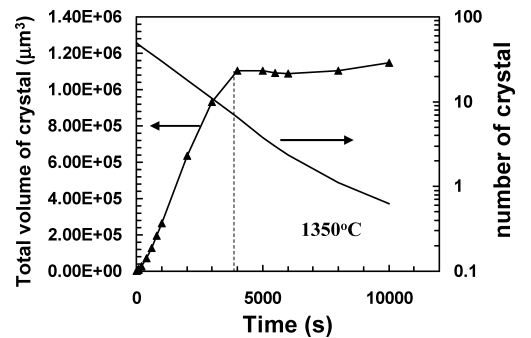


Fig. 9. Variation of the total crystal volume vs. time.

両温度で比較すると、1350°C で、 $11 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ と 1550°C の $9 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ に対して大きい。これは、状態図上で低温ほど固相率が上昇することに対応していることを意味している。

3・4 結晶中および液相中の各種元素濃度の時間変化

Fig. 10 および Fig. 11 は、それぞれ 1550°C および 1350°C における CaO, SiO₂, Fe₂O₃ および P₂O₅ の濃度変化を、それぞれ結晶中と液相中において示している。1550°C (Fig. 10) において、結晶中および液相中の濃度変化は、5~15 s において大きな変化を示している。この時間範囲で CaO の濃度と P₂O₅ の濃度が結晶中で相対的に上昇しており、SiO₂ の濃度が減少している。このためこの時間範囲では結晶中の塩基度 C/S はかなり大きくなっていると考えられる。一方 Fe₂O₃ の濃度は、低いままであり結晶化の極く初期段階では、CaO, P₂O₅ の濃度が先行し、ほぼ同時に Fe₂O₃ がその場所から排出されていくものと思われる。20 s 以降では、SiO₂ が結晶中に濃化し、C₂S の組成に戻る。これらの動きは、比較的遅い SiO₂ の拡散を反映しているものと考えられる。この時の液相側（結晶近傍）の濃度変化は、Fig. 10(b) に示されるように Fe₂O₃ の濃化によって特徴付けられる。これは、結晶領域から排出された Fe₂O₃ がその周辺で大きく濃化するためであり、結果的に CaO および SiO₂ は相対的に低下しているものと思われる。反応後期になると結晶中および液相中の濃度はほぼ安定化し、結晶中の P₂O₅ の濃度は、6~7% の範囲であり、液相中では 2~3% である。また、Fe₂O₃ は結晶中で約 2%、液相中で 10~12% で

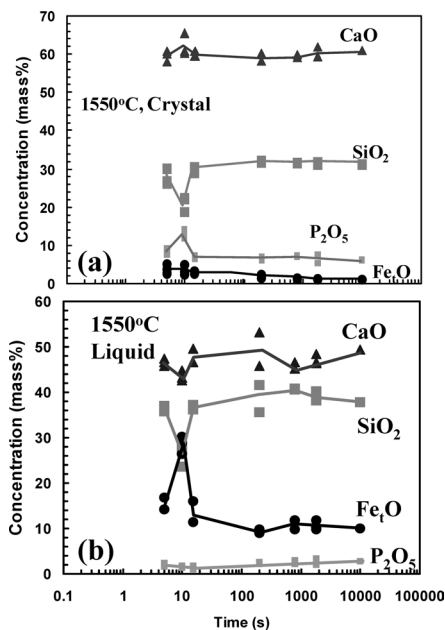


Fig. 10. Variations of the chemical compositions in liquid and crystal phase vs. time.

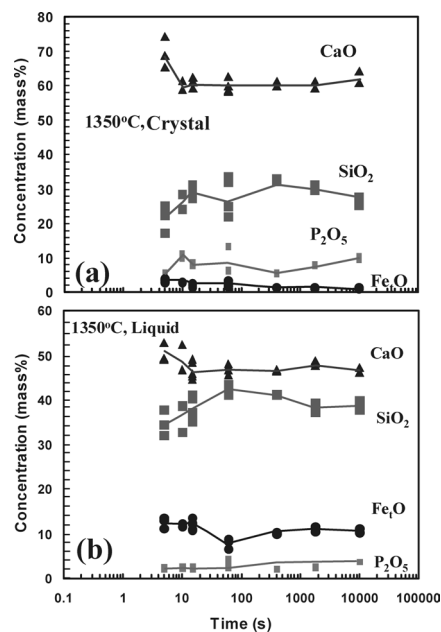


Fig. 11. Variations of the chemical compositions in liquid and crystal phase vs. time.

ある。

Fig.11は、1350°Cにおける結晶中および液相中の濃度変化である。1350°C温度が低くなると、濃度が安定化するのに比較的長い時間がかかり、50~100sまで濃度変動が大きい。CaOの濃度が高い時間帯は1550°Cに比較して速く、5s以前であると考えられる。

これらのデータを用いて結晶と液相間の P_2O_5 の分配 L_p を計算した((10)式)。

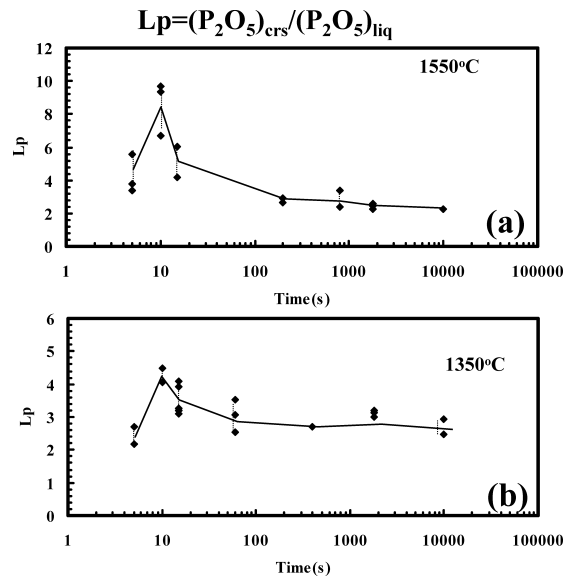


Fig. 12. Relationship between the holding time and phosphorous partition (L_p) between crystal and liquid in slag.

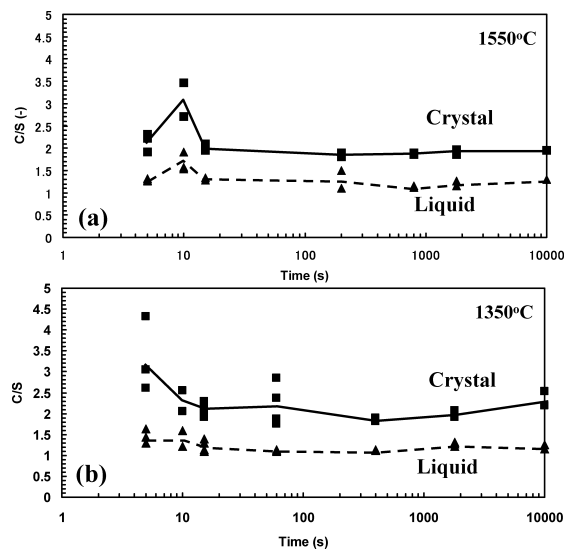


Fig. 13. Variations of basicities (C/S) in the crystal and liquid at 1350°C and 1550°C vs. time.

$$L_p = \frac{(P_2O_5)_{\text{cryst}}}{(P_2O_5)_{\text{liq}}} \dots\dots\dots (10)$$

Fig.12(a)および(b)に、それぞれ1550°Cと1350°Cにおける L_p の時間変化を示している。1550°Cの L_p は、5~15sの間で大きく増加している。これは、上述のように比較的速いCaO、 P_2O_5 の結晶化と逆方向への FeO の拡散を反映している。 L_p の値は最大で、6.5~9.5程度である。また、最終的には、2.0~2.2程度に安定化する。

一方、1350°C (Fig.12(b))では遅い拡散速度(絶対値は、不明であるが1550°Cと比較して小さいことは自明)を反映して、 L_p が安定化するのに約100sまで時間がかかる。また、 L_p の最大値は、4.0~4.5の範囲で、1550°Cの値より

低い。さらに、 L_p の値は、最終的に2.6~3.0の間に安定化しており、これは1550°Cの値より高い値である。

Fig.13(a)および(b)は、同様に塩基度C/Sの時間変化を示している。最大値は、1550°Cで約10sの位置にあり、結晶中で3.0前後である。1350°Cでは、5sのところに最大値があり、結晶中での値は2.5~4.3と比較的高い値を示している。しかし、結晶中のC/Sが安定化するには、100sを過ぎなければならないように思われる。しかしながら、C/Sの値は最終的には結晶中で、2.0、液相中で1.2と温度の違いはほとんど無かった。

4. 結言

ホットサーモカップル法を用いて、脱リンスラグの結晶化過程とその時のリン分配の変化を明らかにした。得られた結果は以下のである。

(1) 脱リンスラグ中の結晶の成長過程は、合体を繰り返しながらその数を減少させて行く様式で成長して行くことが分かった。

(2) 一つの粒子の体積 V は、J-M式で、また、反応前期における合体による粒子数 N_C の減少は半減期の速度式を適用して表すことが出来、それぞれ以下のように表される。

$$V = A_1 e^{\left(\frac{t}{\tau}\right)^n} \quad (A_1 = 1.8 \text{ (at 1550°C)}, 0.8 \text{ (at 1350°C)}, \\ n = 0.18, \tau = 0.002235)$$

$$N_C = N_0 e^{\frac{-t}{T/\ln 2}} \quad (N_0 = 36.88, T = 484.7 \text{ (at 1550°C)}, \\ N_0 = 49.62, T = 1369 \text{ (at 1350°C)})$$

(3) 析出する結晶の総体積 V_T は、1550°Cでは約1000s

まで、1350°Cでは約4000sまで増加するが、その後一定となる。反応後期の成長機構は試料量が限られているためであり、異なる反応系の実験では異なるものと思われる。

(4) 1550°Cにおける L_p の値は、初期の5~15sにおいて最大で6.5~9.5である。また、最終的には、2.0~2.2程度に安定化する。一方、1350°Cでは、5s前後の早い段階で最大値4.0~4.5を示し、最終的には2.6~3.0の間に安定化する。

(5) 塩基度C/Sは、1550°Cで約10sのところに最大値を示し、結晶中で3.0前後である。1350°Cでは、5sのところに最大値があり、結晶中で2.5~4.3と比較的高い値を示している。C/Sの値は最終的に安定化する値は、結晶中で2.0、液相中で1.2と温度の違いはほとんど無かった。

本研究は、日本鉄鋼協会の「マルチフェーズフラックスによる新精錬反応研究会」において行われたものである。著者らは、主査 月橋文孝 東京大学教授をはじめ、幹事および委員の方々の有益な御議論・御意見を戴いたことに心から感謝します。また、鉄鋼協会からの貴重な研究費の補助を戴いたことに記して感謝致します。

文 献

- 1) P.K.Son and Y.Kashiwaya: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 1165.
- 2) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti, A.W.Cramb and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **38** (1998), No. 4, 348.
- 3) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti and A.W.Cramb: *ISIJ Int.*, **38** (1998) No. 4, 357.
- 4) 山本 悟著:「新しい反応速度論の試み—絶対反応速度論を越えて—」昭和堂, (1979), 178.
- 5) M.Avrami: *J. Chem. Phys.*, **7** (1939), 1103.
- 6) M.Avrami: *J. Chem. Phys.*, **8** (1940), 212.
- 7) W.A.Johnson and M.F.Mehl: *Trans. AIME*, **135** (1939), 416.
- 8) 榎本正人, 金属の相変態 (材料学シリーズ), 内田老鶴圃, (2000), 186.