

溶鉄中亜鉛の蒸発速度

日野 光兀*・王 社斌*²・長坂 徹也*・萬谷 志郎*³

Evaporation Rate of Zinc in Liquid Iron

Mitsutaka HINO, Shei-bin WANG, Tetsuya NAGASAKA and Shiro BAN-YA

Synopsis : The evaporation rate of Zn from liquid iron has been observed at 1873K for the fundamental study on mechanism of tramp element removal from remelted steel scrap. In the present work, iron containing Zn was inductively melted and Zn was evaporated by impinging argon gas onto the surface.

The evaporation rate of Zn was found to be first order with respect to Zn content in the metal. No measurable effects of the argon flowrate and carbon or sulfur content in the metal on the rate were observed under the condition of argon flowrate above 5 l/min, but the evaporation rate was strongly affected by stirring condition of the melt. Therefore, it was concluded that the evaporation rate of Zn was controlled by the mass transfer in the liquid phase. The mass transfer coefficient in the liquid phase was estimated as 0.032 cm/s at 1873K. The removal rate of Zn in the vacuum treatment was also discussed based on the present result.

Key words : tramp element ; kinetics ; evaporation ; steel scrap ; dezincinization ; recycling of coated steel scrap.

1. 緒言

近年省資源、省エネルギー、環境保全に関する観点から、有価資源リサイクルに対する強い関心が寄せられており、鉄鋼蓄積量が10億トンに迫るわが国でも、鉄スクラップの再資源化は急務の課題である¹⁾。鋼材はそれ自体の機能向上のため、用途に応じて多くの合金成分の添加や、表面処理が施されているので、スクラップを再溶解すると、As, Bi, Cu, Pb, Sb, Sn, Znなどのいわゆるトランプ元素が混入する。中でもCu, Sn, Znは電気配線や表面処理層などから、再溶解した鉄スクラップ中に最も容易に混入する元素である。従って、鉄スクラップの再資源化においては、トランプ元素の除去という大きな精錬技術上の課題が残されている。

溶鉄からのこれら不純物元素の工業的除去法はいまだ確立されていないが、As, Cu, Sb, Snは、経済性を考慮しなければ、Ca系^{2)~4)}及びFeS系特殊フラックス^{5)~7)}を用いて処理すれば低減可能であると報告されている。一方、溶鉄からのトランプ元素の蒸発に関する基礎研究例は、これまで幾つか報告されている。しかしながら、研究の対象はCu, Sn, Sbなど^{8)~15)}であり、製鋼温度で蒸気圧が大きく、工業的に蒸発除去が可能と思われるZn, Pb, Biなどについては研究がほとんど行われておらず⁸⁾¹⁶⁾、蒸発速度、機構については不明な点が多い。

そこで本研究では、溶鉄からのトランプ元素の蒸

発除去に関する基礎研究の一環として、1気圧のアルゴン送気下における溶鉄からのZnの蒸発速度を1873Kにおいて測定し、Zn除去速度に及ぼすアルゴン流量、添加元素、溶鉄の攪拌状態の影響について検討した。

2. 溶鉄中のトランプ元素の蒸気圧

溶鉄からのトランプ元素の蒸発除去を考える際には、まず溶鉄中の不純物*i*の蒸気圧 P_i を知ることが重要である。溶鉄中の不純物濃度が希薄な場合、 P_i は無限希薄溶液におけるRaoult基準の活量係数 γ_i^0 と、*i*の純粋状態における蒸気圧 P_i^0 を用いて(1)式で表される。

$$P_i = \gamma_i^0 P_i^0 X_i \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 X_i は溶鉄中*i*のモル分率である。溶鉄中のトランプ元素の γ_i^0 は十分整備されている状態ではないが、Table 1にこれまで公表されている1873Kにおける γ_i^0 と P_i^0 の文献値^{17)~23)}を一括して示す。またFig. 1は、これらの値と(1)式から得られる P_i と鉄中濃度の関係である。なお P_{As} , P_{Bi} , P_{Sb} は、多量体²⁰⁾を考慮した全蒸気圧である。Fig. 1よりわかるように、製鋼温度で高い蒸気圧を示す元素はBi, Zn, Pbであり、工業的に達成可能な 10^{-3} atm程度でも、数mass ppm程度まで除去可能と考えられる。Cu, Sb, Snは、特に低濃度では蒸発除去は難しいと予想されるため、活量係数を大幅に増加させるC, Siの添加や、SnSなどの揮発性

平成5年9月3日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Sep. 3, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994)

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

* 2 東北大学大学院生 (現:三菱自動車テクノメタル) (Graduate Student, Tohoku University, now Mitsubishi Automotive Techno-metal Co. Ltd.)

* 3 東北大学工学部 (現:秋田工業高等専門学校) (Faculty of Engineering, Tohoku University, now Akita National College of Technology)

Table 1. γ^0 in liquid iron and P^0 of tramp elements at 1873K.

element	$\gamma^{0\#}$	ref.	P^0 (atm)	ref.
Ag	200	17	0.0224	18
As	0.0065	19	8044.9	20
Bi	1339*	21	1.25	20
Co	1.07	17	0.000031	20
Cr	1.14	17	0.00025	18
Cu	8.58	17	0.00104	18
Mn	1.3	17	0.0529	18
Ni	0.66	17	0.000034	18
Pb	1400	17	0.446	18
Sb	0.15**	22	1.11	20
Sn	2.58	17	0.00119	18
Zn	4.08	23	70.0	23
Fe	—	—	0.000051	18

: standard state Cr: pure solid, others: pure liquid
 * : estimated value based on the Free Volume theory.
 ** : extrapolated from 1423K by the present authors based on the regular solution assumption.

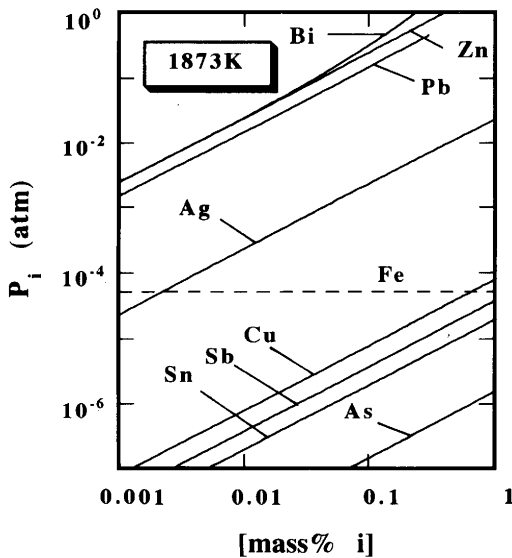


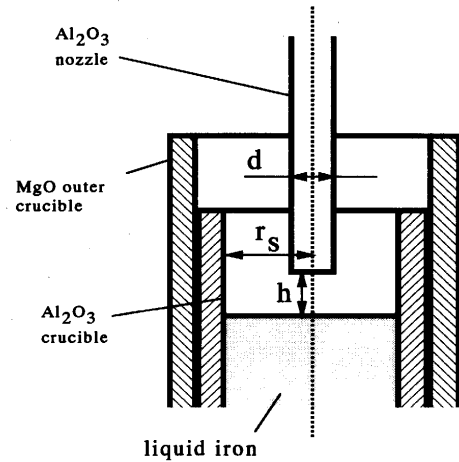
Fig. 1. Vapor pressure-composition diagram of impurities in liquid iron at 1873K.

物質として蒸発除去させる^{7(13)~(15)}など、何等かの2次的手段を講じる必要がある。

以上の結果より、Bi, Pb, Zn, 特に表面処理層から鉄スクラップに高頻度で混入する可能性が高いZnは、積極的に真空処理やアルゴン吹き込み操作を適用することにより、十分蒸発除去が可能と思われる。従って、本研究の目的とした溶鉄からのZnの蒸発除去機構を明らかにすることは、工業的にも十分意義があると考えられる。

3. 実験装置および方法

鉄試料の溶解には、主に高周波誘導加熱炉(10kW, 150 kHz)を使用した。試料溶解用つばには、緻密質アルミナるつばを用いた。Fig. 2に、装置内でのるつばの設置状況を模式的に示す。ガス吹き付けノズルはアルミナ製であり、溶鉄表面直上1 cmの位置に設置した。溶鉄温度は、鉄の融点で補正した光温度計により測定した。本実験では、Fig. 2



	Case A	Case B
A/V	0.221	0.086
r_s	2.0	1.25
d	1.0	0.58
h	1.0	1.0

(unit: cm)

Fig. 2. Experimental set up of the crucible.

中に示すようにガス吹き付けノズル径d, るつば半径 r_s を2条件(Case A, B)変化させた。

実験方法は以下の手順によった。約400gの電解鉄をアルミナるつばに入れ、更にマグネシア保護るつばに入れて不透明石英製反応管内に設置する。反応管内部を精製アルゴンで置換した後、高周波加熱装置により試料を加熱、昇温する。鉄試料が融解し、温度が1873Kに到達した後、溶鉄の脱酸を主目的に黒鉛を添加し、C濃度を0.2から1.2mass% (大部分の実験で0.2mass%)に調整する。溶鉄温度が安定した事を確認した後、所定量のFe-Zn合金を溶鉄に投入し、ただちにノズルより一定流量のアルゴンを溶鉄表面に吹き付ける。この時点を実験開始時間とし、以後所定時間経過ごとに不透明石英管で約5 gの鉄試料を吸引採取し、分析に供した。実験によっては、Zn投入前にFeSを添加して、S濃度を調整した。アルゴン流量はテーパ管式フローメーターを用いて制御した。Zn定量はICP発光分光法、C, S定量はLECO法を用いて行った。

予備実験では、溶鉄に粒状の純Znを投入して初期Zn濃度を調整することを試みたが、Znが溶鉄表面に到達すると同時に激しく蒸発、飛散し、実験の継続が不可能となった。そこで、添加するZnの活量を低下させることを目的に、 Γ_2 化合物相²⁴⁾(Fe-75mass% Zn)を作成し、実験に供した。すなわち、Zn粉末試薬と電解鉄粉計約15gを所定組成に均一混合し、石英製アンプルに真空封入して、約625Kで300hr, 925 Kで50hr保持した。このように、あらかじめFe-Zn化合物としておくことで、溶鉄への添加時の激しい蒸発飛散はかなり低減できたが、初期Zn濃度を高い値で一定に揃える事は依然として困難であった。

4. 実験結果

4.1 Znの蒸発速度における反応次数

実験結果の一例として、気-液界面積Aと溶鉄体積Vの比、A/Vを0.086cm⁻¹一定 (Case B) として測定された溶鉄中Zn濃度の経時変化をFig. 3に示す。前述のような実験の困難性のために、初期Zn濃度は200から800mass ppmの間で異なっているが、いずれの場合も実験開始後1500s程で、溶鉄中のZnは数ppmのオーダーまで蒸発除去されていることがわかる。Znの蒸発速度、すなわち各脱Zn曲線の勾配は、Zn濃度の低下に伴って小さくなっており、明らかに脱Zn速度はZn濃度に依存している。

アルゴン送気下における溶鉄からのZnの蒸発速度が、Zn濃度の1次に比例すると仮定すれば、(2)式が与えられ、積分すれば(3)式が得られる。

$$-\frac{V}{A} \frac{d[\% \text{Zn}]}{dt} = k_a [\% \text{Zn}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$-\ln \frac{[\% \text{Zn}]}{[\% \text{Zn}]_0} = \frac{A}{V} k_a t \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $[\% \text{Zn}]_0$ は、溶鉄中のZnの初期濃度 (mass%) であり、 k_a は見掛けの1次速度定数 (cm/s) である。Fig. 4は、Fig. 3に示した実験結果を(3)式に基づいて整理した結果である。いずれの場合も両者の間には良好な直線関係が成立していることがわかる。本実験で得られた全ての場合で同様に(3)式の関係が満足されていることを確認した。この結果より、本実験条件下では、Znの蒸発速度のZn濃度に関する反応次数は1次であることが明らかになった。従って、これらの直線の傾きより得られる見かけの1次速度定数 k_a を用いて結果を整理することにする。

4.2 ガス流量の影響

Fig. 5は、Case A, B両者の下で測定された k_a のガス流量依存性を示したものである。ガス流量 V_g (l/min) が小さい領域では、 k_a は V_g に依存しており、ガス側物質移動過程の寄与が無視できないことを示している。しかしながら、約5 l/min以上のガス流量域では、 k_a は V_g に依存せず、一定値を示す結果が得られた。

4.3 CとSの影響

Fig. 6は、Znの蒸発速度が V_g に依存しない条件、すなわち $V_g > 5$ l/minの条件下で測定された k_a に及ぼす溶鉄中のCとS濃度の影響を示したものである。PlusckellとJanke²³⁾は、Cは溶液中のZnの活量を増加させると報告している。一方、Sは溶鉄に対して強い界面活性を示し、気-液界面化学反応速度を著しく遅滞させることがよく知られている。しかしながら、Fig. 6によれば、CとSは全く k_a に影響を及ぼしていない。従って、これらの結果は、この実験条件下では溶鉄表面におけるZnの自由蒸発過程などの化学反応は支配的ではなく、液側物質移動過程が律速段階である可能性を強く示唆している。

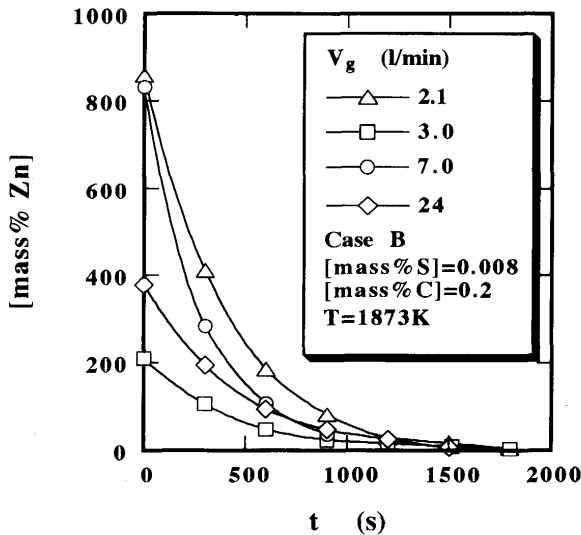


Fig. 3. Variation of Zn content in liquid iron with time.

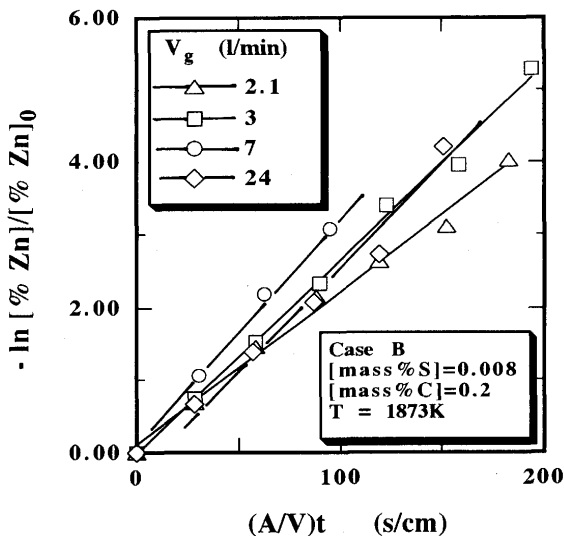


Fig. 4. $\ln [\% \text{Zn}] / [\% \text{Zn}]_0$ vs $(A/V)t$.

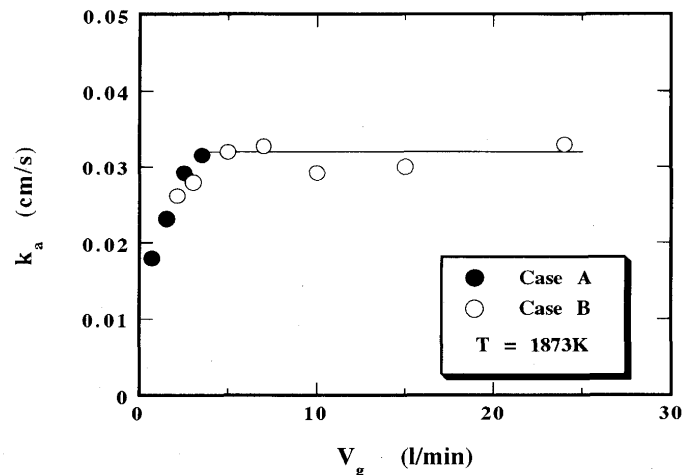


Fig. 5. Effect of gas flowrate on k_a .

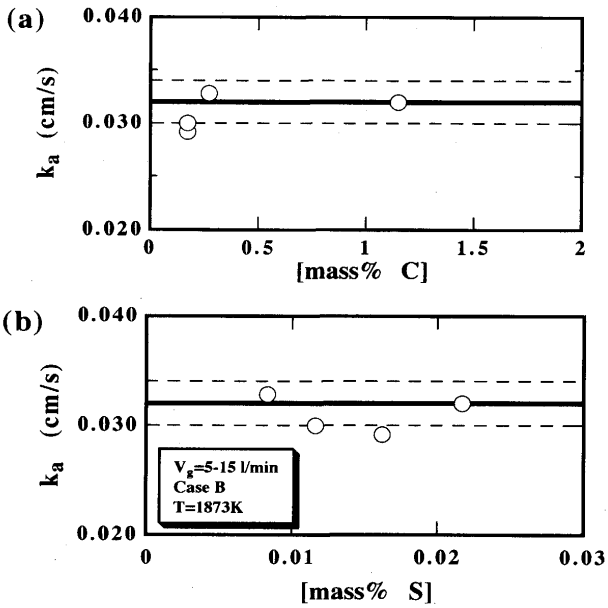


Fig. 6. Effect of carbon or sulfur content in liquid iron on k_a .

4・4 溶鉄の攪拌状態の影響

もし液側物質移動過程が律速するならば、Znの蒸発速度は溶鉄の攪拌状態に依存して変化する。そこで、縦型LaCrO₃電気抵抗炉を用いて実験を行い、ほぼ静止浴とみなせる溶鉄からのZnの蒸発速度を測定して、高周波炉による結果と比較した。装置条件はCase Bとし、 V_g はFig. 5の結果を参考にして7 l/minとした。実験手順は高周波炉による実験と同じである。溶鉄温度は、Pt-6%Rh/Pt-30%Rh熱電対をるつぼ底部に設置して測定した。

抵抗炉を用いて得られた測定値を(3)式に従って整理した結果をFig. 7に示す。図中には、比較のために同じガス流量条件で測定した高周波炉における結果を同時に示してある。図より明らかなように、抵抗炉においてもZn蒸発速度

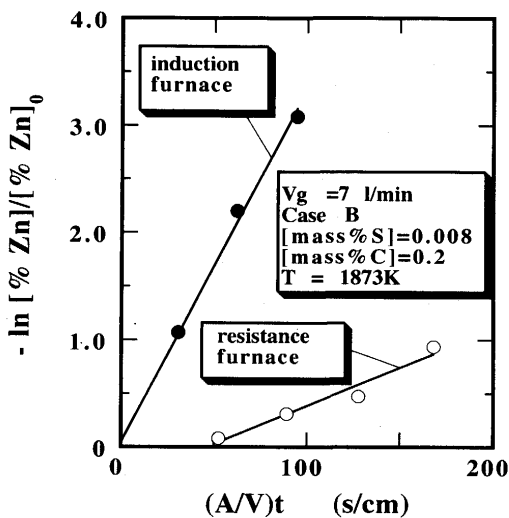


Fig. 7. $\ln[\% \text{Zn}]/[\% \text{Zn}]_0$ vs $(A/V)t$ in the experiments using induction furnace and resistance furnace.

はZn濃度に関して1次である。しかしながら、この直線の傾きより得られる k_a は0.008cm/sとなり、 V_g が同じであるにもかかわらず、高周波炉を用いた結果より大幅に小さな値が得られた。この結果よりZnの蒸発速度は溶鉄の流動状態に依存することが明らかである。

5. 考察

5・1 溶鉄からのZnの蒸発速度の律速段階

本系のような高温気-液反応系では、その過程を1)ガス側物質移動、2)溶鉄表面におけるZnの自由蒸発などの化学反応、3)液側物質移動、の3つの過程に大別できる。本実験の結果、低ガス流量の条件では、Znの蒸発速度は V_g に依存していたが、高ガス流量域ではZnの蒸発速度は V_g に独立であり、CやSなどの添加元素の影響も認められず、溶鉄の攪拌状態にのみ影響された。これらの実験事実から推測すると、本実験条件では、溶鉄からのZnの蒸発速度は、ガス側及び液側の両物質移動過程が支配的になっているものと考えられる。

5・2 ガス側物質移動過程の影響

本系のガス側物質移動速度は(4)式²⁵⁾により与えられる。

$$N_{Zn} = \frac{P^T}{RT} k_g \ln \frac{P^T - P_{Zn}^s}{P^T - P_{Zn}^b} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 N_{Zn} は気相中のZnのモル流束(mole/cm²・s)、 P^T は全圧(atm)、 R は気体定数(82.05cm³・atm/mole・K)、 T は温度(K)、 k_g はガス側物質移動係数(cm/s)である。添字のsは気-液界面、bは気相本体における値を意味する。本実験では、十分な量のアルゴンを流しているので P_{Zn}^b は0とみなせる。また $P^T \approx 1$ であり、 P_{Zn}^s は、本実験条件では(1)式より最大で約0.2atmと見積もられるが、ほとんどの測定では0.1atm以下の低い値と考えられるので、(4)式は(5)式のように近似できる。

$$N_{Zn} = k_g P_{Zn}^s / RT \dots\dots\dots (5)$$

N_{Zn} と P_{Zn}^s を溶鉄中のZn濃度(mass%)を用いて表せば、次式を得る。

$$-\frac{V}{A} \frac{d[\% \text{Zn}]}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{M_{Fe} \gamma_{Zn}^0 P_{Zn}^0}{\rho_{Fe}} k_g [\% \text{Zn}]_s \dots\dots (6)$$

ここで、 M_{Fe} は鉄の原子量(55.85g/mole)、 ρ_{Fe} は溶鉄の密度(6.9g/cm³)である。(6)式を積分すると次式を得る。

$$-\ln \frac{[\% \text{Zn}]_s}{[\% \text{Zn}]_0} = k_g' \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (7)$$

$$k_g' = \frac{M_{Fe} \gamma_{Zn}^0 P_{Zn}^0}{RT \rho_{Fe}} k_g \dots\dots\dots (8)$$

本式より、溶鉄からのZnの蒸発過程におけるガス側物質移

動速度は、Zn濃度に関する1次反応速度式で表されることがわかる。

ところで、本実験で用いたようなつぼ型反応器におけるガス側物質移動特性は、谷口と菊池らによる一連の研究^{26)~29)}によって明らかにされている。すなわち、 k_g を用いて定義されるSherwood数は、(9)式により表される。

$$Sh = (0.27 \pm 0.07) (r_s/d)^{-1.5} Re^{0.78} Sc^{0.5} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 Sh はSherwood数($\equiv k_g d / D_{Ar-Zn}$)、 Re はReynolds数($\equiv \rho u d / \mu$)、 Sc はSchmidt数($\equiv \mu / \rho D_{Ar-Zn}$)、 D_{Ar-Zn} はAr-Zn相互拡散係数(cm^2/s)、 u はノズル先端ガス流速(cm/s)、 ρ はガスの密度(g/cm^3)、 μ はガスの粘度($g/cm \cdot s$)である。この式を用いれば、各実験条件下における k_g を知ることができる。 k_g が既知となれば、(7)、(8)式より $[Zn]_s$ を計算することができ、ガス側物質移動の影響を取り除くことが可能となる。(9)式より k_g を求めるに当たり、 D_{Ar-Zn} 、 μ はHirshfelderの式²⁵⁾より、また ρ は理想気体を仮定して1873Kにおける値を求めた。なお、本実験範囲内においては、 Re および Sc を計算する上でZn蒸気の影響は無視できるほど小さいことを確認したので、 ρ および μ は純アルゴンの値を用いて以後の計算を行った。

5・3 液側物質移動速度の解析

本実験条件下における液側物質移動速度は(10)式で表される。

$$-\frac{V}{A} \frac{d[\%Zn]}{dt} = k_l ([\%Zn]_b - [\%Zn]_s) \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 k_l は液側物質移動係数(cm/s)である。上式を積分すると(11)式を得る。

$$-\ln \frac{[\%Zn] - [\%Zn]_s}{[\%Zn]_0 - [\%Zn]_s} = k_l \frac{A}{V} t \dots\dots\dots (11)$$

(11)式より、もし液側物質移動過程が支配的であるならば、 $[\%Zn]_s$ は0とみなすことができ、この場合(11)式は(3)式や(7)式と等価になる。

(3)、(7)および(11)式を連立させて解けば、総括Zn蒸発速度定数、すなわち k_a は(12)式で与えられる。

$$k_a = \frac{1}{1/k_l + 1/k_g'} \dots\dots\dots (12)$$

前述のように、 k_g' は(8)、(9)式から計算できるので、測定された k_a から k_l を求めることができる。本研究で高周波炉を用いて得られた全ての実験結果について、(11)、(12)式より k_l を計算したところ、その平均値として(13)式の値が得られた。

$$k_l = 0.032 cm/s \dots\dots\dots (13)$$

この値は、高周波溶解された溶鉄の吸窒や脱炭反応実験で

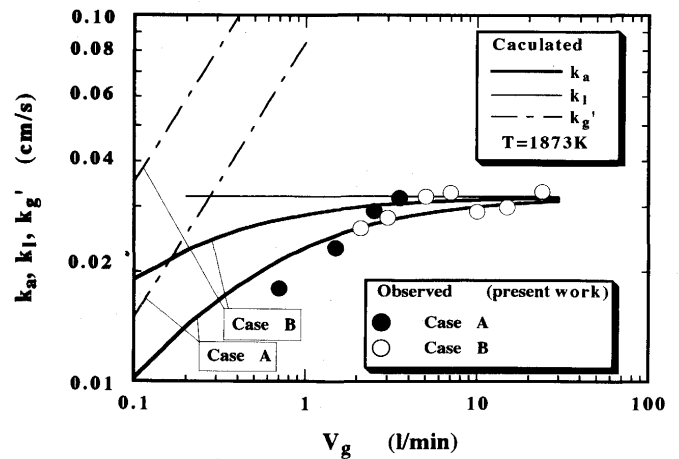


Fig. 8. Overall rate of Zn evaporation from liquid iron vs V_g .

得られる、溶鉄中のC、Nの液側物質移動係数³⁰⁾($k_l = 0.03 \sim 0.04 cm/s$)とよく一致している。

Fig. 8は、(8)、(9)、(12)、(13)式を組み合わせ与えられる k_a と V_g の関係の計算値を全ての実験結果と比較して示したものである。両者は大略一致している。

佐野¹⁶⁾は、本実験と同様の実験手法を用いて、溶鉄からのZnの蒸発速度を測定した。その結果、Znの蒸発速度はZn濃度の1次に比例し、液側物質移動が律速であるとして、1853Kで $k_l = 0.037 cm/s$ を得ている。両者における k_l を厳密に比較することは困難であるが、本実験結果は佐野の結果とはほぼ一致している。

5・4 減圧処理による溶鉄からの脱Zn速度の予測

Ward⁹⁾は、高周波溶解した溶鉄からの真空下におけるMnの蒸発速度を測定した。その結果、Mnの蒸発速度はMn濃度の1次に比例し、測定された1次速度定数は(14)式で与えられる溶鉄表面でのMnの自由蒸発速度、すなわちHertz-Knudsen-Langmuirの式と一致する事を示した。

$$k_e = \frac{C M_{Fe} \gamma_i^0 P_i^0}{\rho_{Fe} (2\pi M_i RT)^{1/2}} \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 k_e はi成分の自由蒸発速度定数(cm/s)、 C は単位換算定数($1006.5 g^{1/2}/cm^{1/2} \cdot atm^{1/2} \cdot s$)、 M_i はi成分の分子量($g/mole$)である。後にWardとAurini¹⁰⁾、OhnoとIshida¹¹⁾、FischerとJanke¹²⁾は、減圧下における溶鉄からのCr、Cu、Mn、S、Snの蒸発速度を測定し、同様に各成分の自由蒸発速度が(14)式によってよく表される事を示した。

Table 1に示した数値を(14)式に代入して得た、1873Kにおける溶鉄からの無限希薄の諸元素の k_e を原子番号との関係としてFig. 9に示す。なお図中には参考のために、活量の実測値⁷⁾³¹⁾から計算した、炭素飽和溶鉄におけるCu、Sn、Sb及びSnSの k_e を同時に示した。SnSの k_e を計算するにあたっては、溶鉄中のS濃度を0.1mass%とした。

Fig. 9よりわかるように、同族元素では、 k_e は原子番号が

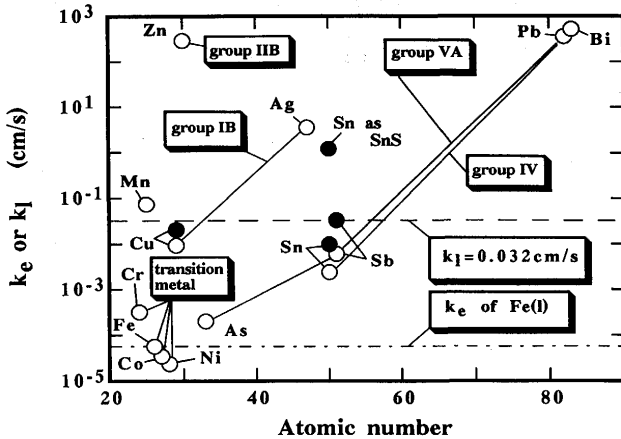


Fig. 9. Evaporation rate constant of the elements in liquid iron (open circle) and Fe-C_{sat} melts (closed circle) at infinite dilution at 1873K.

大きい元素ほど高い値を示し、Bi, Pb, Znでは、 k_e は約100 cm/s以上の値をとる。また、炭素飽和とすることで活量が大幅に増加する結果、炭素飽和溶鉄のCu, Sn, Sbの k_e は炭素を含まない溶鉄のそれより数倍大きな値となる⁷⁾。更に炭素飽和溶鉄にSを0.1mass%添加してSnをSnSとして揮発除去させる場合には、Sn単独で蒸発させる場合より約2桁大きな k_e が期待できる⁷⁾。

Fig. 9によれば、本研究で対象としたZnの k_e は280cm/sと見積もられ、これは $k_l=0.032\text{cm/s}$ と比較すると4桁近く大きな値である。すなわち、水素を除けば多くの元素の k_l も約0.03cm/s程度であるというこれまでの研究報告³⁰⁾をもとにすれば、ZnをはじめAg, Bi, Pb, SnSの蒸発は、ガス側もしくは液側の物質移動過程によって律速されると思われる。実際、本実験条件では、Znの蒸発速度はガス側と液側の両物質移動過程により支配されており、大部分の実験条件下では、液側物質移動律速であった。しかしながら、真空下では k_e は非常に大きくなるので、溶鉄を減圧処理した場合には、溶鉄の攪拌強度を大きくして k_l を増加させればさせるほど、溶鉄中のこれらのトラップエレメントを迅速に蒸発除去できる可能性が高く、理論的にはFig. 9に示した溶鉄表面からのZnの自由蒸発速度まで除去速度を高められることを示唆している。

6. 結言

溶鉄からのトラップエレメント除去に関する基礎研究の一環として、アルゴン吹き付けによる溶鉄からのZnの蒸発速度を1873Kで測定し、以下の結論を得た。

1) 溶鉄からのZnの蒸発速度は、Zn濃度に関する1次反応式で表され、見掛けの1次反応速度定数は、5 l/min以上のアルゴン流量では、ガス流量や溶鉄中のC, S濃度に依存せず、溶鉄の攪拌状態のみの影響を受ける。

2) Znの蒸発速度は、アルゴン流量が5 l/min以上では液

側物質移動が律速であり、液側物質移動係数として $k_l=0.032\text{cm/s}$ が得られた。

3) 減圧処理工程における溶鉄からのトラップエレメントの蒸発除去速度について考察した。

本研究の遂行にあたり、有益な御助言と御協力を賜った石井不二夫博士(東北大学工学部)に深く感謝します。

文 献

- 1) 坂田直起: 第23回白石記念技術講座(日本鉄鋼協会編), (1992), p.19
- 2) 中村 泰: 日本金属学会会報, **15**(1976), p.389
- 3) 北村和夫, 竹之内朋夫, 岩波善幸: 鉄と鋼, **71**(1985), p.220
- 4) T.Isawa, T.Wakasugi, K.Noguchi and N.Sano: Steel Research, **58**(1987), p.296
- 5) T.Imai and N.Sano: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28**(1988), p.999
- 6) I.Jimbo, M.S.Sulsky and R.J.Fruehan: Iron & Steelmaker, **15**(1988) Aug., p.20
- 7) C.Wang, T.Nagasaka, M.Hino and S.Ban-ya: ISIJ Int., **31**(1991), p.1300, 1309, 1336
- 8) 出向井登, 杉浦三朗, 池田雅宣, 藤田宣浩: 材料とプロセス, **1**(1988), p.1169
- 9) R.G.Ward: J.Iron Steel Inst., **201**(1963), p.11
- 10) R.G.Ward and T.D.Aurini: J.Iron Steel Inst., **204**(1966), p.920
- 11) R.Ohno and T.Ishida: J.Iron Steel Inst., **206**(1968), p.904
- 12) A.W.Fischer and D.Janke: Arch. Eisenhüttenw., **45**(1974), p.509
- 13) R.Morales D. and N.Sano: Ironmaking Steelmaking, **9**(1982), p.64
- 14) X.Liu and J.H.E.Jeffes: Ironmaking Steelmaking, **15**(1988), p.21, 27
- 15) 伊藤桂祐, 岸本 誠, 森 克巳: 鉄と鋼, **78**(1992), p.1441
- 16) 名古屋大学(私信) 1993年1月
- 17) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: Metal Sci., **8**(1974), p.298
- 18) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed., (1979) [Pergamon Press, Oxford UK.]
- 19) J.Botor, A.Zajaczkowski, L.Dziewidek and G.H.Siderov: Z. Metallkde., **82**(1991), p.304
- 20) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelly and D.D.Wagman: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, Am. Soc. Metals, Metals Park, OH USA, (1973)
- 21) 田中敏宏, 飯田孝道: 第108回日本金属学会講演概要, (1991), p.328
- 22) K.Itagaki, Y-H.Lee and A.Yazawa: Erzmetall, **37**(1984), p.179
- 23) W.Pluschkell and D.Janke: Steelmaking Conference Proceedings, Iron & Steel Society, Warrendale, PA USA, **75**(1992), p.717
- 24) Alloy Phase Diagrams, ed. by H.Baker, ASM Handbook Vol. 3, (1992), [ASM International, Materials Park, Oh, USA]
- 25) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, (1960), [John Wiley & Sons, Inc., New York]
- 26) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, **62**(1976), p.191; **63**(1977), p.1071
- 27) A.Kikuchi, S.Taniguchi, T.Tadaki and S. Maeda: Proc. Int. Union "Theoretical and Applied Mechanics", Cambridge, UK, (1982), p.79
- 28) 菊池 淳, 谷口尚司, 荒井克彦: 第95回日本金属学会講演大会概要集, (1984), p.474
- 29) 別所永康, 谷口尚司, 菊池 淳: 日本金属学会誌, **55**(1991), p.860
- 30) 例えば, R.J.Fruehan and L.J.Martonik: Metall. Trans., **12B**(1981), p.379
- 31) P.J.Koros and J.Chipman: Trans. Metall. Soc. AIME, **206**(1956), p.1102