

金属鉄生成以前におけるウスタイトの COガス還元の混合律速モデルによる速度解析

稲見 隆*・鈴木 鼎*

Kinetic Analysis on CO Reduction of Wustite Prior to Iron Metal Formation by Mixed Control Model

Takashi INAMI and Kanae SUZUKI

Synopsis : Dense wustite plates have been reduced at 1273K with CO-CO₂ gas mixture which has a chemical potential to form metallic iron. In early stage of the reduction, no formation of metallic iron was observed and only the composition of the wustite changed. The composition change was followed by the changes of the lattice parameter and the mass of the sample. A mixed chemical reaction/solid state diffusion limited model was applied to the reduction rate. The reduction rate r was expressed by the following equation,

$$r = k' \cdot (1 - \alpha / K_s) \cdot P_{CO} \text{ (kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s)}$$

where K_s and α are the P_{CO_2}/P_{CO} ratio in the gas mixture in equilibrium with the surface wustite and that in the reducing gas mixture, respectively. The apparent chemical reaction rate constant k' changed with K_s and was expressed as follows,

$$k' = 1.18 \times 10^{-10} \cdot K_s^{0.34} \text{ (kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa)}$$

On the other hand, the inter-diffusion coefficient \bar{D} was independent of the iron ion vacancy concentration y and was estimated as $\bar{D} = 5.4 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}$ at 1273K. The iron ion concentration profile, estimated from the lattice parameter, and the mass change of the reduced wustite were explained reasonably by the model.

Key words : ironmaking ; wustite ; reduction ; reduction rate ; reaction rate constant ; inter-diffusion coefficient ; lattice parameter.

1. 緒言

著者らは、CO-CO₂混合ガスによる緻密な板状ウスタイトの還元において、初期にウスタイト相領域内の還元過程がかなりの長時間にわたって進行し、その後に金属鉄生成が始まることを前報¹⁾において明らかにした。さらに、多孔質金属鉄生成下の還元過程が界面化学反応律速であることを明らかにし、見かけの化学反応速度定数を求めた。

ウスタイトの還元において金属鉄の生成に先だって進行する相領域内の還元過程について、従来の報告では金属鉄を生成し得ない組成の還元ガスを用いた場合がほとんどである²⁾³⁾。金属鉄まで還元可能なガスを用いた研究では、この相領域内の還元過程が単純な質量変化測定によって観察される場合⁴⁾⁵⁾と明確にあるいは還元ガス組成によって観察されない場合⁶⁾⁷⁾とが報告されている。金属鉄生成以前の相領域内の還元速度について定量的に検討した例としてはGerlachら⁴⁾の報告がある。また、相領域内の還元過程において固相内に形成される鉄イオン濃度分布の状況が後に生成される金属鉄組織に関連するとして、表面化学反応および固相内拡散を考慮した理論的な研究⁸⁾⁹⁾が最近行われている。しかし、これらの研究で計算された還元途中のウスタイト

相内の鉄イオン濃度分布は実測値との比較がなされていない。

本研究では、ウスタイトの格子定数が組成に対応して大きく変化することに注目し、金属鉄への還元途中におけるウスタイト相の格子定数を測定することにより鉄イオン濃度分布を求めた。これを表面化学反応と固相内拡散の混合律速による解析結果および質量変化測定と比較し、ウスタイト相領域内の還元過程を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製および還元試験

本実験に用いたウスタイト試料の作製および還元実験は前報¹⁾と同様に行った。試薬ヘマタイト(99.9mass%)および電解鉄粉(99.9mass%)を十分に混合し、約0.1kgを純鉄坩堝につめ、Ar雰囲気中1673Kにて溶解し、鑄鉄製平底鑄型に鑄造した。これより鑄型に接した面に平行に10×10×1.2mmの板状試料を切り出し、格子欠陥濃度の調整のため1273Kにおいて所定のCO-CO₂混合ガス中で90ks保持した。調整に用いた混合ガスの混合比はCO/CO₂=65/35, 60/40, 45/55および30/70であり、それぞれの混合ガス中で調整した場合

の鉄イオン空孔濃度(以後, 初期空孔濃度 y_1 とする)は0.057, 0.065, 0.083および0.102となる¹⁰⁾¹¹⁾。還元実験は1273Kにおいて行い, 質量変化を測定する場合には歪ゲージを用いた熱天秤(最大感度 2×10^{-7} kg)を使用した。また, 試料の組成変化を調べる場合には, 天秤室の上部よりNi線で試料を直接吊り, 還元途中で炉上部の水冷却部分まで引き上げるにより急冷した。還元ガスとして十分に洗浄した純COおよびCO-CO₂-Ar混合ガスを用い, 流量は還元速度への影響がないことを確認し 2.5×10^{-5} m³/sとした。

2.2 ウスタイト格子定数の測定

作製したウスタイト試料は, 溶解鋳造時の急冷のため(100)面が試料表面に平行である方位をもつ結晶粒が厚さ方向にそろった組織状態を呈していた。したがって板状のままディフラクトメータによりX線回折を行うと, $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ のピークが明瞭に分離した400反射の強い回折ピークが得られるので, このピークよりウスタイトの格子定数を算出した。また, 還元後の試料について, その表面に対し平行に研磨しながら測定することにより, 試料内部の厚さ方向における格子定数変化を求めた。

3. 実験結果

3.1 還元曲線

還元に伴うウスタイト試料の質量変化 ΔW (kg-oxygen/m²)の経時変化の例をFig. 1に示した。ウスタイト相領域内の還元過程は質量変化が小さい初期の領域において進行する。この還元過程における試料の質量変化が曲線的に推移しているため, 還元速度 r を微小時間 dt における単位表面積当たりの質量変化 dW として式(1)により定義した。

$$r = -dW/dt \text{ (kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s)} \dots\dots\dots (1)$$

図からわかるように, r は初期が最も大きく還元の進行と

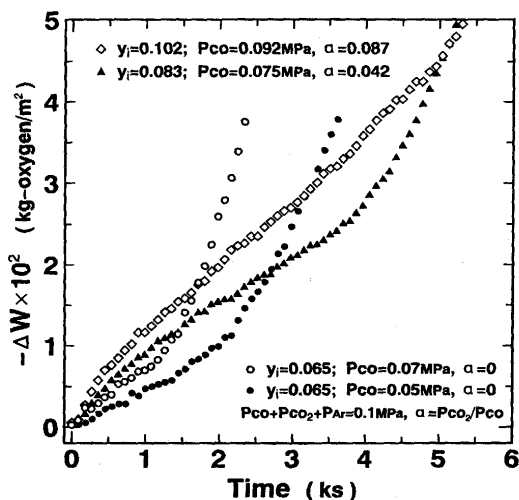


Fig. 1. Reduction curves within the wustite phase field with CO-CO₂-Ar gas mixtures at 1273K.

もに徐々に小さくなった。また, 初期の r は試料の y_1 とともに大きくなり, y_1 が同じであれば還元ガスのCO分圧(P_{co})の増加およびここでは示していないが分圧比 α (= P_{co_2}/P_{co})の減少とともに増大した。さらに, この還元過程は y_1 が大きいほど長時間進行し, その間の質量変化も多くなった。なお, 長時間側での r の増大は部分的な金属鉄生成のためである。

3.2 格子定数の測定

種々のCO-CO₂混合ガスと平衡させた後急冷したウスタイト試料の格子定数と酸素濃度の関係をFig. 2に示した。なお, ウスタイトの酸素濃度は y_1 より算出した。図において, 実線はLevinとWagner¹²⁾が求めた格子定数 a と酸素濃度の関係式(2)を示している。

$$a = 4.96296 - 2.81429 \times (\text{mass\% oxygen}) \text{ (\AA)} \dots\dots (2)$$

本研究の測定値はこの関係式およびJetteとFoote¹³⁾の測定値とよく一致した。格子定数と酸素濃度の関係が式(2)により示されたのでウスタイトの格子定数変化を鉄イオン濃度変化に直接対応づけることができる。なお, 図に点線で示した金属鉄およびマグネタイトと平衡するウスタイトの酸素濃度はDarkenとGurry¹⁴⁾の値である。以後, ウスタイトと金属鉄およびマグネタイトとの境界値は全てDarkenとGurryの値を示した。

つぎに, 還元途中で急冷した試料について内部の格子定数変化を測定した。試料表面からの距離 x と a の関係をFig. 3に示した。 a の測定は各 x において5回行い, その平均値とばらつきを図に示した。ここで, 還元前後の試料内部の格子定数変化から式(2)を考慮して算出した酸素減少量は試料の質量変化の実測値とよい一致を示した。Fig. 3の結果は, (1)試料表面の a は還元開始と同時に金属鉄との平衡値 a_e (= 4.311 \AA)¹²⁾に達するのではなく, 還元時間とともに徐々に大きくなること, (2)試料内部における a は x とともに小

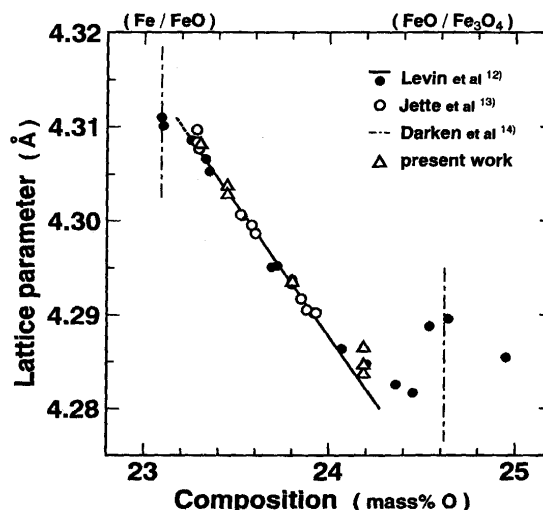


Fig. 2. Lattice parameter of wustite as a function of oxygen content.

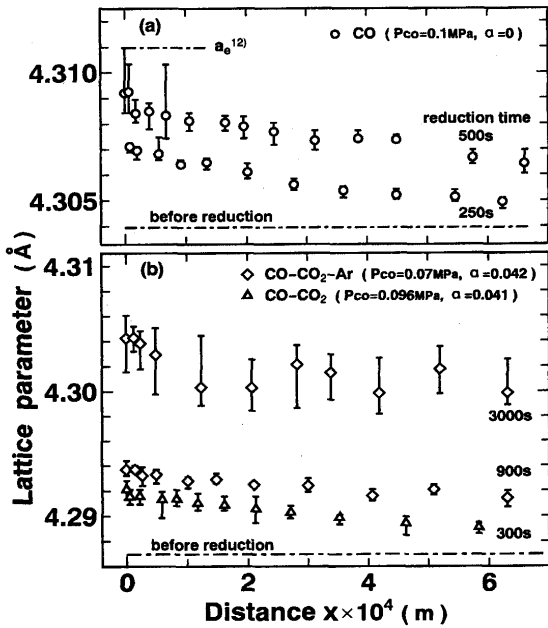


Fig. 3. Depth profiles of lattice parameter in wustite plates reduced with CO-CO₂-Ar gas mixture at 1273K; (a) y₁=0.065, (b) y₁=0.102.

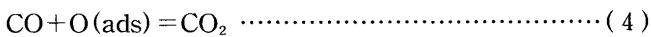
さくなることを示している。したがって、試料表面の鉄イオン濃度は還元の進行とともに徐々に上昇し、内部には鉄イオンの濃度分布が形成されていることがわかった。このような鉄イオン濃度分布はLandlerとKomarek⁹⁾がウスタイト相領域内におけるH₂-H₂O混合ガス還元において仮定した状況とほぼ同じである。

4. 考察

4.1 反応機構および解析

前報⁹⁾において、金属鉄生成下における緻密ウスタイトのCO還元ではガス側の物質移動抵抗が本実験と同じ条件で無視できることを明らかにした。ウスタイト相領域内の還元速度は、Fig. 1において明らかなように金属鉄生成下の還元速度に比較してかなり遅いので、この還元過程においてもガス側の物質移動抵抗は無視できるものとした。また、3・2に示したようにウスタイト表面の鉄イオン濃度は還元進行とともに徐々に上昇し、内部には鉄イオンの濃度分布が形成されている。したがって、本反応系はウスタイト表面における化学反応とウスタイト相内における鉄イオンの拡散の混合律速として取り扱う必要がある。

ウスタイト表面における還元反応(3)の律速過程は素反応(4)であることが報告されている¹⁵⁾。



ここで |Fe²⁺|'' は Fe²⁺ の空格子点、|e|• は正孔、および |Fe²⁺| Fe²⁺ は格子点位置における Fe²⁺、そして O(ads) は

ウスタイト表面に吸着した酸素原子を示す。この場合、表面からの酸素の除去速度は式(5)により与えられる⁹⁾¹⁶⁾。

$$\frac{dW_o}{dt} = k' \cdot (1 - \alpha/Ks) \cdot P_{co} (\text{kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s}) \dots (5)$$

ここで k' は見かけの化学反応速度定数および P_{co}, α はそれぞれ反応ガスのCO分圧および分圧比 (P_{CO₂}/P_{co}) である。また、Ks は表面のウスタイトと平衡する混合ガスの分圧比 ((P_{CO₂}/P_{co})_s) で、ウスタイト表面の組成によって変化する。

ウスタイト表面で酸素が除かれると相対的に鉄イオン濃度が増加し、結果的に鉄イオンはウスタイト相内部へ拡散し、濃度分布を形成する。表面の鉄イオン濃度は初期濃度から金属鉄との平衡濃度へと徐々に上昇する。この拡散過程は拡散方程式(6)と式(7)の初期および境界条件により表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots (6)$$

$$\left. \begin{aligned} t = 0, \quad 0 \leq x \leq 2L : C = C_0 \\ t > 0, \quad x = 0, \quad 2L : -\tilde{D} \cdot (dC/dx) \\ = (M_{Fe}/M_O) \cdot (dW_o/dt) \end{aligned} \right\} \dots (7)$$

- C : ウスタイトの鉄イオン濃度 (kg/m³)
- C₀ : ウスタイトの初期鉄イオン濃度 (kg/m³)
- x : 試料表面からの距離 (m)
- 2L : 試料の厚さ (m)
- t : 還元時間 (s)
- \tilde{D} : ウスタイトにおける相互拡散係数 (m²/s)
- M_{Fe}: 鉄のモル質量 (kg/mol)
- M_O: 酸素のモル質量 (kg/mol)

式(7)の境界条件は表面において過剰となった鉄イオンが内部へ拡散する場合の物質バランスを示す。

解析において、(1)還元反応は表面において均一に進行する、(2)還元に伴う試料の厚さ変化は小さく無視できる、(3)拡散は厚さ方向においてのみ起こる、および(4)相互拡散係数は一定であり濃度に依存しないことを仮定した。まず、短時間の還元を行った試料について検討した。これらの試料では表面の組成変化が少ないので、還元時間を通して k' が一定であると仮定して、式(5)により酸素除去量を求め、拡散方程式(6)を式(7)の初期および境界条件の下で解くことにより試料内部の鉄イオン濃度分布を求めた。得られた濃度分布が格子定数測定より求めた分布と一致するように k' および \tilde{D} を決定した。種々の y₁ の試料について得られた結果を組成に対して整理し、k' および \tilde{D} のウスタイト組成依存性を確認した。これらの結果をもとに、長時間還元した試料についても鉄イオン濃度分布を求め、格子定数測定結果と比較検討した。拡散方程式の解法にはCrank-Nicolson法¹⁷⁾を用いた。なお、Ksと反応界面におけるウスタイト組成との関係を、鉄イオン空孔濃度 y₁ により整理された式(8)¹⁰⁾を用いて考慮した。

$$K_s = 9.29 \times 10^2 \frac{y^3}{(1-3y)^2} + 0.28 \dots\dots\dots (8)$$

4・2 鉄イオン濃度分布とk'およびD̄の組成依存性

前述のように、ウスタイトの格子定数変化を直接鉄イオン濃度の変化に対応づけることができるので、Fig. 3に示した250および300s還元した試料の格子定数測定結果を式(9)により無次元化し、鉄イオン濃度Cと試料表面からの距離Xの関係としてFig. 4に示した。

$$\left. \begin{aligned} C &= (a - a_0) / (a_e - a_0) \\ X &= x / L \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

ここでa₀は還元前のウスタイトの格子定数である。このようにして求めた鉄イオン濃度分布には、還元に伴う試料の表面形状変化および体積変化が影響すると考えられる。還元を中断した試料表面にはJohnとHayes¹⁸⁾と同様に微細なピットの生成が観察され、これに伴う表面形状変化が予想された。しかし、aの測定値におけるばらつきは小さく、短時間還元ではこの影響は少ないものと考えられた。また、Fig. 3 (b)の3ks還元した試料においても還元前後の厚さ変化は約1.2×10⁻⁵mと試料の厚さの約1%にすぎず、酸素除去に伴って起こるとされる試料の体積変化¹⁹⁾は無視できることがわかった。

また、k'およびD̄が一定であるとして算出した鉄イオン濃度分布をFig. 4に実線で示した。図には算出した分布が実測値と最もよく一致する場合に用いたk'およびD̄の値をそれぞれ示した。y₁=0.065と0.102の試料において比較するとD̄はほぼ一定となったが、k'には約30%の差が認められた。そこで解析においてk'およびD̄の違いが濃度分布に与える影響について検討した。y₁=0.102の試料について、結果をFig. 5に示した。図には算出した分布が実測値と最もよく一致し

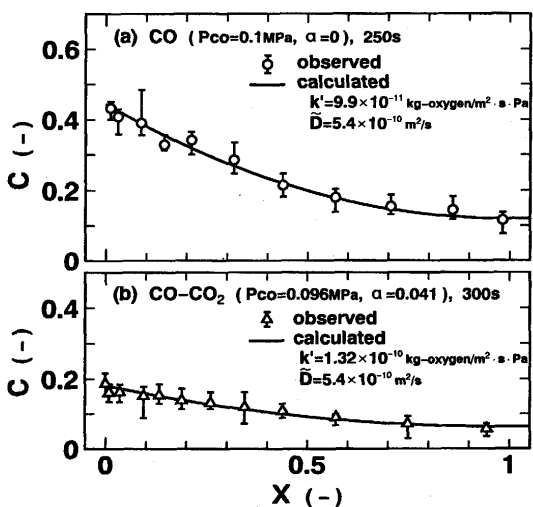


Fig. 4. Comparison of the observed iron ion concentration profiles in wustite plate with those calculated from a mixed-control model; (a) y₁=0.065, (b) y₁=0.102, reduced at 1273K.

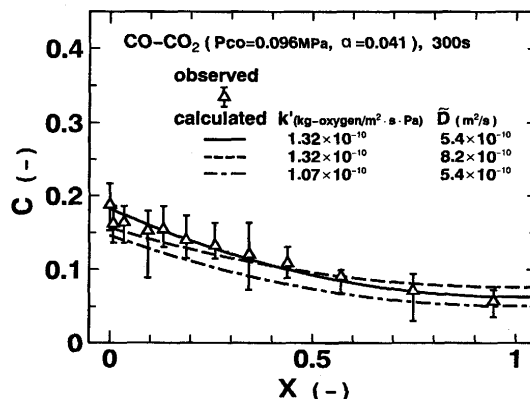


Fig. 5. Effects of apparent chemical reaction rate constant k' and inter-diffusion coefficient D̄ on the calculated iron ion concentration profile in wustite plate (y₁=0.102) reduced at 1273K.

たk'およびD̄の場合のほか、k'のみを20%小さくした場合およびD̄のみ50%大きくした場合について示した。k'およびD̄を変化させた場合にはともに実測値とかなり異なった分布となり、y₁=0.065と0.102について得られたk'には有意差があることがわかった。したがって、k'はウスタイトのyに依存して変化すること、およびD̄はyによらずほぼ一定であることが確認できた。

このようにして求めたk'はウスタイト表面のyが初期値からそれぞれの還元時間における値に変化するまでの平均的な値と考えられる。そこで、種々のy₁の試料を短時間還元した場合について、初期および還元中断時の試料表面のyよりそれぞれK_sを求め、その間に得られたk'との関係としてFig. 6に示した。図において白丸および黒丸はそれぞれ初期および還元中断時の値を示す。測定値が少ないものの、ほぼ直線関係が認められ式(10)により整理できた。

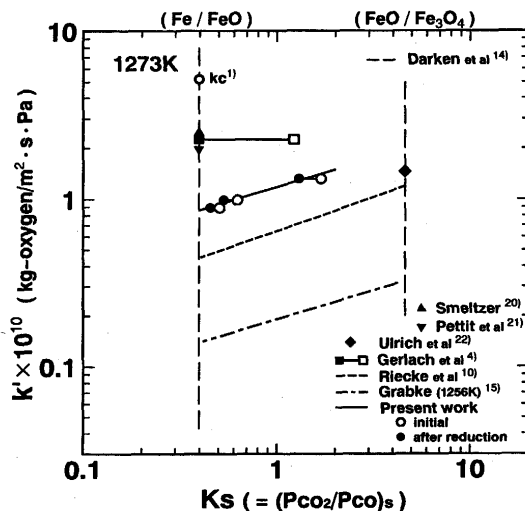


Fig. 6. Apparent chemical reaction rate constant k' as a function of K_s(=(Pco₂/Pco)_s). The apparent chemical reaction rate constant k_c, under the condition of metallic iron formation, is also represented.

$$k' = 1.18 \times 10^{-10} \cdot Ks^{0.34} \text{ (kg-oxygen/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa)}$$

..... (10)

Fig. 6 には従来報告されている k' 値も合わせて示してある。このうち、Grabke¹⁵⁾ は C の同位体を用いて、平衡状態にある CO-CO₂ 混合ガスとウスタイト間の酸素の交換反応より k' を求め、また Riecke と Bohnenkamp¹⁰⁾ はウスタイト相領域内で雰囲気ガスの P_{CO_2}/P_{CO} 比を変化させて求めている。本研究で用いた還元ガス組成はウスタイト相領域を外れ金属鉄の生成する範囲であるが、表面組成がまだ領域内にある場合の解析結果である。このように実験条件がかなり異なっているにもかかわらず k' の Ks 依存性はほぼ一致している。また、Riecke と Bohnenkamp による結果が本研究で得られた k' 値に近い。図中の k_c については後述する。

相互拡散係数 \tilde{D} について、本研究ではウスタイトの y によらず一定であり、 $5.4 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}$ と見積もられた。Fig. 7 に示したように、ウスタイトにおける \tilde{D} については種々の測定方法により多くの研究が行われている。このうち、CO-CO₂ および H₂-H₂O 混合ガスによる還元実験²³⁾ から得られた \tilde{D} ではいずれも y の増加とともに小さな値となっている。これらの場合には、ウスタイト表面における鉄イオン濃度が還元時間とともに増大することを考慮して解析を行う必要があるが、このような取り扱いを行っているのは Landler と Komarek³⁾ のみである。その他に表面反応の影響がないとされる電気化学的手法²³⁾ およびマグネタイトの還元に伴うウスタイトの成長速度の測定²⁴⁾ が用いられ、これらの結果では \tilde{D} の y 依存性はみられない。本研究では表面反応の影響が除かれており \tilde{D} の y 依存性はみられず、電気化学的手法を用いた Millot と Berthon²³⁾ の測定値とほぼ一致している。これにより、解析において仮定した (1) ~ (4) の条件が全て満足されたことになる。

以上のように、 k' のウスタイト組成依存性を式 (10) により、

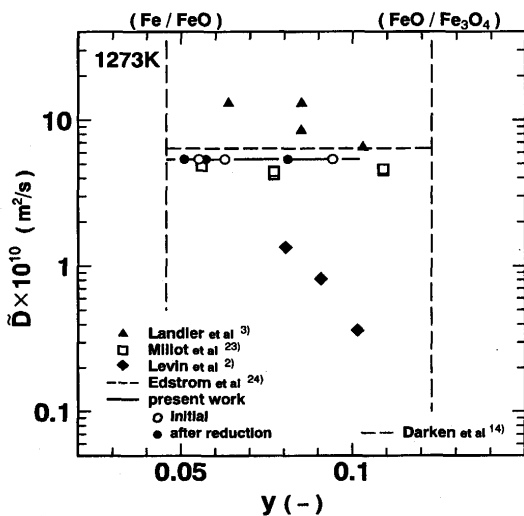


Fig. 7. Inter-diffusion coefficient \tilde{D} as a function of iron ion vacancy concentration y .

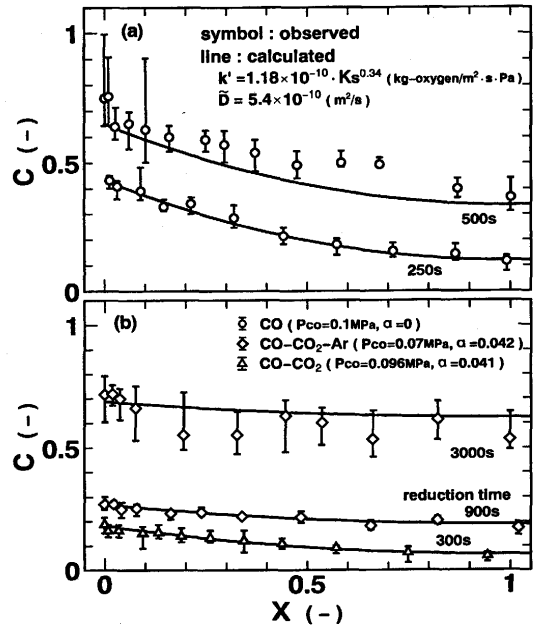


Fig. 8. Comparison of the observed iron ion concentration profiles in wustite plate with those calculated from a mixed-control model; (a) $y_1 = 0.065$, reduced with CO at 1273K; (b) $y_1 = 0.102$, reduced with CO-CO₂-Ar gas mixture at 1273K.

また相互拡散係数を $\tilde{D} = 5.4 \times 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}$ 一定と見積もることができたので、これらを用いて長時間還元した試料も含めて鉄イオン濃度分布を求めた。得られた分布は Fig. 8 に実線で示したように格子定数測定結果とよく一致した。したがって、ウスタイトの y が 0.1 から金属鉄との平衡値の範囲において式 (10) により k' と Ks の関係を表わせることが確認できた。なお、長時間還元においては実測値と計算値の間に大きな差が出る場合も観察された。これは前述の表面形状変化が著しく見かけ上還元速度を増大させたためと考えられる。

4.3 還元曲線の実測値と計算値の比較

前述のように、還元の進行に伴って徐々に起こるウスタイト表面の組成変化は表面化学反応速度とウスタイト中の鉄イオンの拡散速度により決定される。還元時間にわたって、これらを考慮して k' および Ks を見積もり、微小時間内の酸素除去量を式 (5) により計算した。得られた酸素除去量を還元時間に対して積算することにより試料の質量減少を見積もった。Fig. 1 に還元曲線を示した試料について、結果を実線で Fig. 9 に示した。質量減少の計算は試料表面が鉄との平衡組成に達するまで行った。図からわかるように各試料において両者はほぼ一致している。また、計算で求められた表面が平衡組成に達する時間は、実測の還元曲線においてその傾きが増加し始める時期とほぼ一致することから、金属鉄生成下の還元過程への移行時期とほぼ対応している。以上のように、還元の進行に伴って変化するウスタイト表面組成を考慮して k' および Ks を見積もり、これらを用いて式 (5) により還元速度を表わせることが確認でき

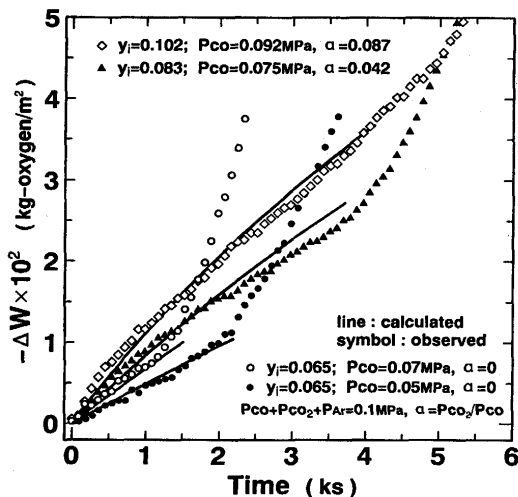


Fig. 9. Comparison of the observed reduction curves with those calculated from Eq.(5) by using a mixed-control model.

た。

著者らは、前報¹⁾において緻密なウスタイトの金属鉄生成下における還元速度を式(4)(金属鉄生成下では $K_s = K_e (= (P_{CO_2}/P_{CO})_{Fe/FeO})$)により検討し、1273Kにおいて見かけの化学反応速度定数 $k_c = 5.2 \times 10^{-10} (\text{kg-oxygen}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ を得た(Fig. 6)。一方、金属鉄と平衡するウスタイトについて式(10)より $k' = 8.6 \times 10^{-11} (\text{kg-oxygen}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ と求められる。両者の比較から、1273Kにおいて見かけの化学反応速度定数は金属鉄の生成により約6倍大きくなることがわかった。

つぎに、ウスタイト相領域内の還元に要する時間が試料の大きさによりどのように変化するか、内部に生成される鉄イオン濃度分布を見積もることにより検討した。Fig. 4 (a)に示した250s還元試料について、他の条件を同じにして厚さのみを1/10(約0.12mm)に変化させ鉄イオン濃度分布を算出すると、約60s還元によってFig. 4 (a)とほぼ同じ表面濃度に達した。さらに1/50の厚さにすると約25sで金属鉄との平衡値まで上昇することがわかった。したがって、微細な酸化鉄粒子あるいは微小なペレット状試料を用いた場合および小さな y_1 の試料を用いた場合には表面鉄イオン濃度がごく短時間で平衡値に達し、金属鉄生成下の還元過程へ移行すると考えられる。このような試料を用いた場合⁶⁾にはウスタイト相領域内の還元過程が見かけ上観察されないことが推測できる。

5. 結言

緻密な板状ウスタイトを金属鉄まで還元可能なCO-CO₂混合ガスにより1273Kにて還元した。初期に進行するウスタイト相領域内の還元過程について、格子定数測定およびモデル解析により検討し、次の結論を得た。

(1)還元進行に伴うウスタイト表面の鉄イオン濃度上昇は比較的遅く、ウスタイト内部にはゆるやかな鉄イオン濃度分布が形成される。したがって、還元過程は表面化学反応と固相内拡散の混合律速と考えられる。

(2)格子定数測定および混合律速を仮定したモデル解析より求めた還元途中のウスタイト相内の鉄イオン濃度分布を比較し、 k' および \bar{D} を見積もった。得られた k' はウスタイト組成に依存し、 K_s との関係は式(10)により表わせる。 \bar{D} についてはウスタイトの y によらず一定と考えられる。

(3)還元の進行に伴うウスタイト表面の組成変化を考慮して k' および K_s を見積もり、これらを用いて式(5)により還元速度を表わすことができる。

終わりに、本研究の遂行において適切なお指導をいただいた東北大学工学部(現在：秋田高専)萬谷志郎博士、同工学部日野光元工学博士および長坂徹也工学博士、並びに実験に協力していただいた本学の加賀山実技官および卒研究生の田中毅君、都築敦君、鈴木輝美さんに深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 稲見 隆, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, **80** (1994), p.699
- 2) R. L. Levin and J. B. Wagner, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p.159
- 3) P.F.J. Landler and K.L.Komarek: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p.138
- 4) J. Gerlach, H. Probst and D. Neuschütz: Arch. Eisenhüttenwes., **36** (1965), p.543
- 5) R. Piepenbrock, K. Koch and G. Tromel: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p.141
- 6) S. E. Khalafalla and P. L. Weston, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p.1494
- 7) A. A. El-Geassy and V. Rajakumar: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p.449
- 8) R. Nicolle and A. Rist: Metall. Trans. B, **10B** (1979), p.429
- 9) A. M. Watts, D. H. St. John and P. C. Hayes: Metall. Trans. B, **14B** (1983), p.753
- 10) E. Riecke and K. Bohnenkamp: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p.717
- 11) B. Swaroop and J. B. Wagner, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p.1215
- 12) R. L. Levin and J. B. Wagner, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p.516
- 13) E. R. Jette and F. Foote: J. Chem. Phys., **1** (1933), p.29
- 14) L. S. Darken and R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., **67** (1945), p.1398
- 15) H. J. Grabke: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69** (1965), p.48
- 16) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: Metall. Trans., **3** (1972), p.1561
- 17) 坂野匡弘: 数値計算法入門, (1982), p.197 [オーム社]
- 18) D. H. St. John and P. C. Hayes: Metall. Trans. B, **13B** (1982), p.117
- 19) 岩瀬正則, 一瀬英爾: 鉄と鋼, **72** (1986), p.720
- 20) W. W. Smeltzer: Acta Metall., **8** (1960), p.377
- 21) F. Pettit and J. B. Wagner, Jr.: Acta Metall., **12** (1964), p.35
- 22) K. H. Ulrich, K. Bohnenkamp and H. J. Engell: Arch. Eisenhüttenwes., **36** (1965), p.611
- 23) F. Millot and J. Berthon: J. Phys. Chem. Solids, **47** (1986), p.1
- 24) J. O. Edstrom and G. Bitsianes: Trans. Metall. Soc. AIME, **203** (1955), p.760