

CH₄ ガスに随伴された球状ウスタイト 輸送還元反応の速度論的解析

竹内 直幸*・野村 要平*²・大野 光一郎*³・前田 敬之*³・西岡 浩樹*³・清水 正賢*³

Kinetic Analysis of Spherical Wüstite Reduction Transported with CH₄ Gas

Naoyuki TAKEUCHI, Yohei NOMURA, Ko-ichiro OHNO, Takayuki MAEDA, Koki NISHIOKA and Masakata SHIMIZU

Synopsis : Rapid in-flight reduction of fine iron ore transported with CO, H₂ and/or CH₄ gas has been studied for direct use of fine iron ore in iron-making process. In this work, the mechanism and the kinetic of the reduction by CH₄ gas were accurately investigated with spherical wüstite fine particles. The spherical wüstite fine particle as fine iron ore was prepared to simplify the reduction rate analysis. Reduction temperature was varied from 1373 to 1573K. As the result, fractional reduction of spherical wüstite by CH₄ gas reached over 80% at 1573K within 1 sec. From the cross section observation of the particle after reduction, it was found that the periphery of the wüstite particle was metallized by reducing reaction and un-reacted wüstite core remained inside. Therefore, it was indicated that the reduction progressed topochemically in this experimental condition. In the reduction rate analysis, it was found out that the reduction rate by CH₄ was higher than that by H₂ or CO. From the carbon concentration analysis, it was found that the phase of the metallic shell during reduction was not only solid state but also liquid state. From the above-mentioned kinetic analysis, it was concluded that the reduction rate determining-step by CH₄ was chemical reaction on Fe-FeO interface and the reduction of wüstite was preceded by the carbon dissolved into metallic shell from CH₄ gas.

Key words : iron-making; in-flight reduction; CH₄ gas; spherical wüstite; reduction rate; reduction mechanism.

1. 緒言

製鉄プロセスにおけるCO₂排出と消費エネルギー削減のためには、鉄鉱石還元反応の高速化および低温化技術の確立が必要不可欠である。近年、製鉄プロセスでは鉄鉱石の還元速度向上という観点から、高速飛翔還元法に多くの研究者の注目が集まっている。高速飛翔還元法¹⁻³⁾は、粉鉱石をH₂, CO又はCH₄等の混合ガスに随伴させ、僅か1s以内で鉄まで還元することが可能なプロセスである。過去に月橋⁴⁾は、CO-CO₂混合ガスによる微粉ウスタイトの高速飛翔還元を行い、還元温度1873Kにおいて1.3sで70%の還元率まで到達したと報告している。また、H₂-N₂混合ガスを用いた飛翔還元については、林と井口²⁾が同様に微粉ウスタイトを用いた還元実験を行い、1823Kにおいて0.5sで還元率約80%にまで到達したと報告している。

これまで著者らは、還元剤にCH₄ガスを用いた飛翔還元について調査・検討を行ってきた。CH₄ガスは773K以上で容易に炭素と水素に分解するため、鉱石粒子と伴に高温領域を通過する際に粒子表面で分解した炭素は、高速還元

の担い手として寄与すると考えられ、同時に生成したH₂の還元への寄与は、還元速度向上とともにCO₂削減に効果的であると期待されている。既報³⁾において我々は、CH₄-N₂ガスによる粉鉱石還元挙動の調査を行った。結果として粉鉱石は、還元温度1573Kにおいて1s以内で90%以上の還元率に到達することを確認し、CH₄による還元がH₂よりも高速であることを確かめている。しかしながら、粒子内部に複雑に形成された気孔の影響等により、正確な還元反応速度解析は非常に困難であった。よって本研究では還元速度解析を簡潔化するため、粉鉱石として球状ウスタイト微粉粒子を用い、球状微粉ウスタイトのCH₄ガスによる還元機構と還元速度の調査を行った。

2. 実験方法

試料として球状ウスタイトを採用することは、反応界面積の見積もりを容易にするという利点があるといえる。また、還元反応自体も鉱石を用いた場合のFe₂O₃からFeへの段階的な還元反応と比較すると、FeOからFeと単純に捉え

原著論文: ISIJ Int., Vol. 47 (2007), No. 3, pp. 386-391

平成19年11月12日受付 平成19年12月17日受理 (Received on Nov. 12, 2007; Accepted on December 17, 2007; originally published in ISIJ Int. Vol. 47, 2007, No. 3, pp. 386-391)

* 九州大学大学院生 (現: JFE スチール (株) スチール研究所) (Graduate Student, Kyushu University, now Steel Research Lab., JFE Steel Corp., 1 Kokan-cho Fuku-yama 721-8510)

* 2 九州大学大学院生 (現: 福岡県産業・科学技術振興財団) (Graduate Student, Kyushu University, now Fukuoka Industry, Science & Technology Foundation)

* 3 九州大学大学院工学研究院 (Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University)

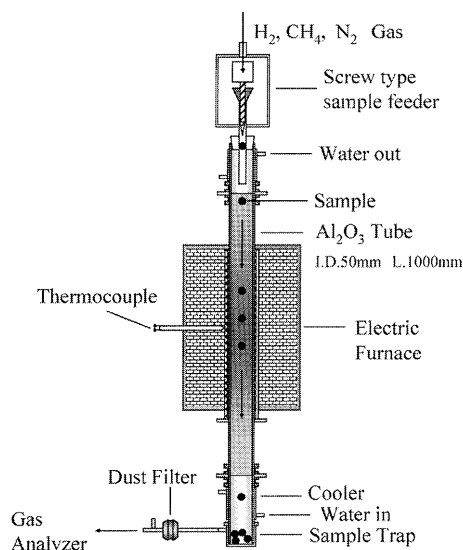


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

ることができる。球状ウスタイト微粉粒子は以下の手順で作製した²⁾。ヘマタイト試薬より作製した生ペレットを1273Kにおいて68vol%CO-CO₂混合ガスによって予備還元した後、ウスタイトを緻密化させるためAr雰囲気下のアーク溶解炉にて溶解し、得られたウスタイト片を粉碎、分級した。さらに、得られた緻密なウスタイト微粉粒子を、N₂雰囲気下の縦型炉内で再溶解し、球状化させた。このようにして得られたウスタイト粒子を32~45 μmの粒度に分級して実験に用いた。球状ウスタイト粒子の初期組成は化学分析により、Fe_{1-y}O, y=0.08793であることを確認した。

Fig. 1に実験装置図を示す。実験装置は、スクリー式の試料供給装置、電気炉、反応管、冷却型捕集容器から構成されている。反応管はアルミナ製（内径0.05 m、長さ1 m）で、縦型に配置した。均熱帯は実験条件を模した上方から下方へのガス流下で±15Kの範囲と定め、その長さLは約0.17 mであった。還元温度は1373~1573Kの範囲で変化させた。混合ガス組成は1.3~11vol%CH₄-N₂の範囲で変化させた。試料の均熱帯滞在時間は反応管に導入するガス流量によって制御し、ガス流量は0.25×10⁻⁴~1.50×10⁻⁴ m³・s⁻¹の範囲で変化させた。試料の供給にはスクリー式試料供給装置を用いた。試料の均熱帯滞在時間 t_p は(1)式より算出した。

$$U_p = U_g + U_s, \quad U_g = Q/S, \quad U_s = 2(\rho_p - \rho_g)gr_0^2/9\mu, \quad t_p = L/U_p \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、混合ガスの粘度 μ はWilkeの式⁴⁾より算出し、また、 U_p は反応管壁に対する試料粒子の相対速度である。

Fig. 2には還元温度1573Kにて20vol%H₂-N₂と、それと同等のH₂分圧である11vol%CH₄-N₂を用いて、それぞれ還元実験を行った際のO/H〔供給された試料中酸素量(mol)/

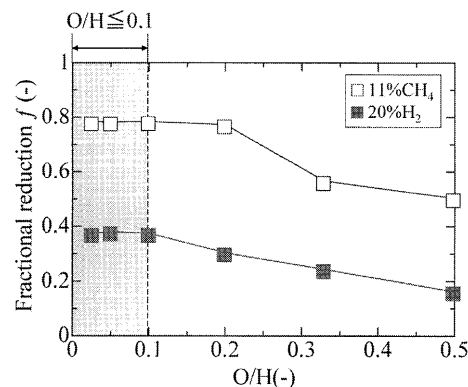


Fig. 2. Relationship between O/H and fractional reduction at 1573K.

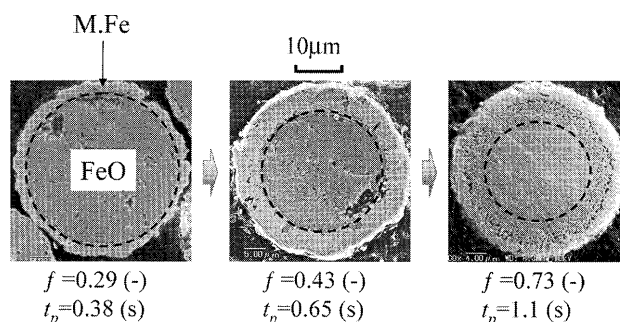


Fig. 3. Cross sectional micrograph of partially reduced sample by 2.6vol%CH₄-N₂ at 1573K (f : fractional reduction (-), t_p : resident time (s)).

混合ガス中水素量(mol)〕と還元率の関係を示した。Fig. 2よりO/Hを0.1以下とすれば、CH₄, H₂還元共にO/Hは還元率に影響しないことがわかる。それゆえ試料に対してCH₄ガス供給不足とならないように、試料供給量を8.2×10⁻³ g・s⁻¹以下に定めた。

還元実験後の、試料の還元率 f は(2)式によって算出した。ここで、(O/Fe)_iと(O/Fe)_fは還元前と還元後の試料中酸素量(mass%)と鉄量(mass%)の割合であり、それぞれ化学分析により決定した。

$$f = \frac{(O/Fe)_i - (O/Fe)_f}{(O/Fe)_i} \quad \dots\dots\dots(2)$$

試料内部の還元挙動を調査するため、SEMを用いて還元後の試料の断面観察を行った。また、併せてEPMAを用いて還元鉄中の炭素濃度分布測定を行った。

3. 実験結果

3・1 球状ウスタイトの還元形態

Fig. 3にSEMによる還元後の試料断面写真を示す。断面観察から、粒子周辺部は還元反応によって金属鉄となっており、内部に未反応のウスタイトが残っている様子が観察された。この傾向は全ての実験条件で確認された。同一のCH₄濃度条件で比較すると、均熱帯滞在時間 t_p が長くなる

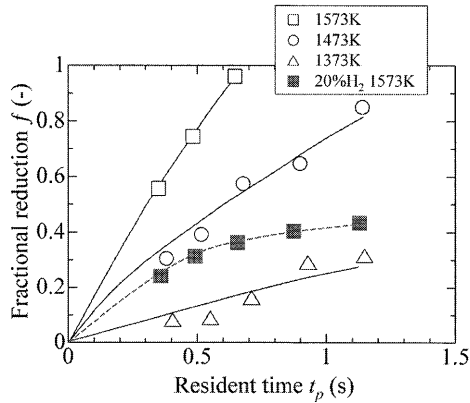


Fig. 4. Relationship between the resident time of wüstite particles reduced by 11vol%CH₄-N₂ and the fractional reduction at the temperatures of 1373–1573K.

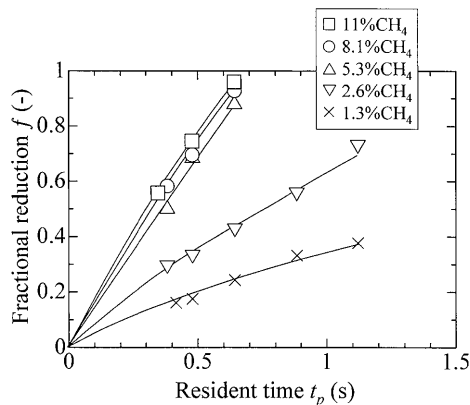


Fig. 5. The effect of CH₄ concentration in the mixture gas on the fractional reductions at 1573K.

に伴い粒子内部の残留ウスタイトは縮小していた。それゆえ 1373~1573Kにおける還元反応は、トポケミカルに進行していたと推察される。

3・2 還元率

Fig. 4には 11vol%CH₄-N₂ (H₂分圧で、1573K, 20vol%H₂-N₂における相当)における還元率曲線を示した。還元温度の上昇に伴い、還元率は上昇していた。また、比較のため、1573K, 20vol%H₂-N₂における還元率を図中にプロットした。CH₄還元では0.65 s以内に還元率がほぼ100%に到達したのに対し、H₂還元では1.1 sを越えたあたりで、約40%の還元率で停滞していた。この結果は、CH₄還元とH₂還元の還元機構が根本的に異なることを示唆している。Fig. 5に1573Kにおける還元率への混合ガス中のCH₄濃度の影響を示した。その結果、還元率はCH₄濃度の上昇に伴い徐々に増加する傾向を示した。還元率に関するこれらの傾向は全ての実験条件で確認された。

3・3 形成されたメタリックシェル中炭素濃度

既報³⁾では、CH₄の分解により生じた炭素が、微粉鉾石の高速還元主に寄与していると推定された。そこで本研究ではEPMAを用いて、還元により粒子周辺部に生成した

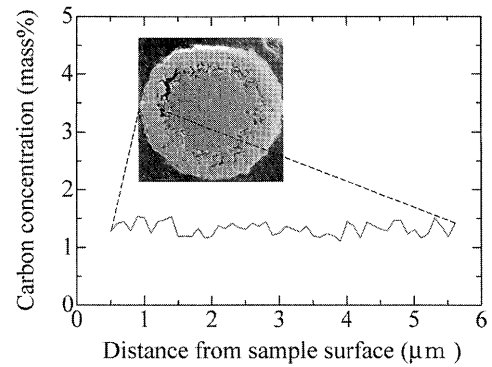


Fig. 6. Carbon concentration profile in the metallic shell of the partially reduced sample by 2.6vol%CH₄-N₂ at 1573K ($f=0.73$ ($t_p=1.1$ s)).

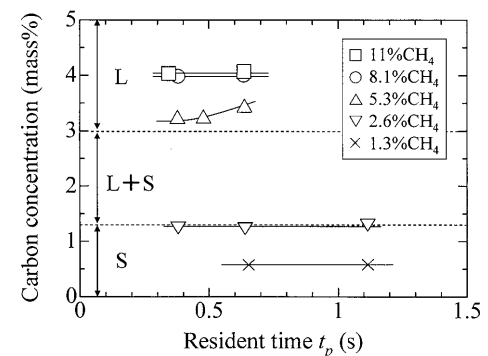


Fig. 7. Relationship between the resident time of wüstite particles and the carbon concentration in metallic shell at 1573K.

メタリックシェル中の炭素濃度分布を測定した。1573Kで還元した試料の代表的な測定結果をFig. 6に示す。メタリックシェル中の炭素濃度はほぼ一定の値を示しており、濃度勾配は存在していなかった。この傾向は全ての実験条件で確認された。この結果から、メタリックシェル中の炭素の拡散が非常に速いことが示唆された。

Fig. 7には1573Kで還元した試料のメタリックシェル中平均炭素濃度と、均熱帯滞在時間との関係を示した。図中にはFe-C系の1573Kにおける鉄側固相線炭素濃度と液相線炭素濃度も併記した。本図より、この温度でのメタリックシェルの相は、ガス組成が2.6vol%CH₄-N₂以下で固相、5.3vol%CH₄-N₂以上では液相であったことがわかった。

4. 考察

4・1 還元プロセス

CH₄還元における試料の非常に高い還元率と還元速度は、CH₄の分解により生成したH₂のみの寄与では説明することはできない。1373~1573KにおけるCH₄ガスによるウスタイトの還元機構では、次の4つの還元過程が生じると考えられる。

(a) 粒子表面に析出した炭素によるウスタイトの還元

- (b) CH_4 より分解した H_2 によるウスタイトの還元
 (c) (a)の反応により生じた CO によるウスタイトの還元
 (d) メタリックシェル中に浸炭し、 Fe-FeO 界面まで拡散した炭素によるウスタイトの還元

還元過程(a)は、形成されたメタリックシェルが析出炭素と FeO の接触を妨げるため、反応の初期段階でのみ、還元進行に寄与する。Fig. 4の結果より、 H_2 による還元の還元率は約40%で停滞していた。この停滞は H_2 ガスの反応界面への供給が、還元進行に伴う緻密なメタリックシェルの形成により妨げられたためだと推察される。その一方で、同等の条件下での CH_4 による還元では、その還元率は、停滞せずにほぼ100%まで到達していた。またFig. 3から、 CH_4 還元の反応初期から緻密なメタリックシェルが形成されていることを確認している。これらのことから H_2 の反応界面への供給はこのシェルで妨げられると考えられる。それゆえ還元過程(b)の還元反応への寄与は大きくない。還元過程(c)については、過去多くの研究者達によって CO による還元への寄与は、 H_2 による還元よりも更に小さいと報告されており^{5,6)}、また H_2 と同様に、 CO ガスの反応界面への供給も緻密なメタリックシェルによって妨げられることが推察される。よって以下の考察では還元(d)に注目することとした。

4・2 還元反応速度解析

1373~1573Kの還元反応速度解析では、未反応核モデルを採用した。こうした場合、律速段階を明確にする必要があり、本実験条件においては次に示す(A)~(E)を考え得る律速段階として仮定した。

- (A) 還元ガスに対する試料の供給
 (B) ガス境膜から粒子への物質移動と伝熱
 (C) CH_4 ガスの分解
 (D) メタリックシェル中での炭素の拡散
 (E) 粒子内部の Fe-FeO 界面における炭素による化学反応

2章で言及したように、本実験条件下では(A)は律速段階になりえない。過去の研究者らの報告^{1,2)}によると、試料粒径が微小である場合はガス境膜内での伝熱と物質移動は非常に速やかであるため(B)は律速段階とならない。既報³⁾において、 CH_4 ガスの分解は温度と反応管に流し込むガス流量に依存することが報告されているが、それを基にすれば、本実験条件下では高温領域を通過する CH_4 ガスは速やかに分解される。よって、(C)も律速段階とはなりえない。(D)については3・3節の結果より、メタリックシェル中の炭素の拡散は十分速く、還元速度を律速しないことがわかる。以上を踏まえて、1373~1573Kにおいては(E)が律速段階であると仮定した。

(E)を律速段階と仮定すると、未反応核モデルの反応速度式は次の式で表される。

$$n = 4\pi r_i^2 k_c \left(C_{\text{ave},s \text{ or } l} - \frac{C_{\text{CO}}}{K} \right) \dots\dots\dots (3)$$

熱力学的計算より、本研究の実験条件では平衡定数 K [$\text{FeO(s)} + \text{C(s)} = \text{Fe(s)} + \text{CO(g)}$]は $1.45 \times 10^5 \sim 8.14 \times 10^5$ と非常に大きい値である。それゆえ(3)式は(4)式で近似することができる。

$$n = 4\pi r_i^2 k_c C_{\text{ave},s \text{ or } l} \dots\dots\dots (4)$$

試料の酸素除去速度及び還元率は、それぞれ(5)、(6)式で表される。

$$n = -\frac{d}{dt_p} \left(\frac{4}{3} \pi r_i^3 d_0 \right) \dots\dots\dots (5)$$

$$f = 1 - \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 \dots\dots\dots (6)$$

(4)式に(5)式、(6)式を組み合わせると、(7)、(8)式が導出される。メタリックシェルの相が固相の場合、境界条件は $r_i = r_0$ において $t_p = 0$ 、 $r_i = r_i$ において $t_p = t_p$ となる。

$$1 - (1 - f)^{1/3} = \frac{k_c C_{\text{ave},s}}{r_0 d_0} t_p \quad (\text{固相メタリックシェル}) \dots\dots (7)$$

メタリックシェルが液相の場合、時間 t_p の間に生成鉄の溶融と還元反応が同時に進行する。メタリックシェルが溶融するのに必要な見掛け上の時間を t'_i とすると、還元反応が進行する正味の時間は $t_p - t'_i$ で表される。この場合の境界条件は $f = 0$ において $t_p = t'_i$ 、 $f = f$ において $t_p = t_p$ となる。

$$1 - (1 - f)^{1/3} = \frac{k_c C_{\text{ave},l}}{r_0 d_0} (t_p - t'_i) \quad (\text{液相メタリックシェル}) \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 8は1573Kにおける $1 - (1 - f)^{1/3}$ と t_p の関係を示している。図に示す様に、メタリックシェルが固相、液相どちらの場合も共に良い直線性を示していた。同様の傾向は他の実験温度でも確認された。各温度で、良い直線関係が得られたことから、 Fe-FeO 界面化学反応が律速段階である

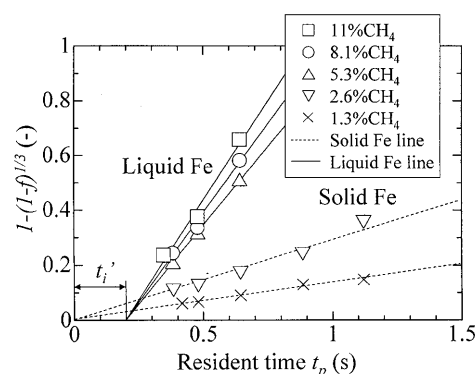


Fig. 8. Relationship between $1 - (1 - f)^{1/3}$ and t_p at 1573K.

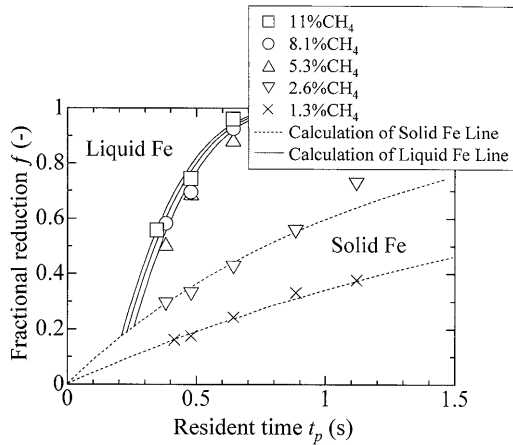


Fig. 9. Relationship between the resident time of wüstite particle reduced by 1.3–11 vol% CH₄–N₂ and the fractional reduction at 1573K.

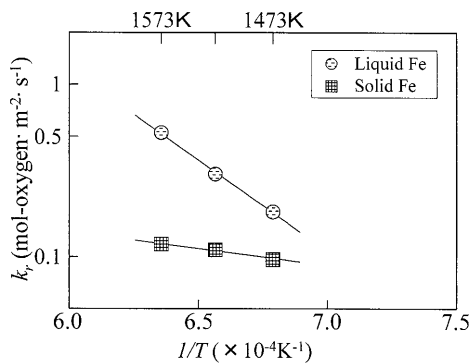


Fig. 10. Temperature dependence of the apparent chemical reaction rate constant k_r .

という推察が裏付けられた。

Fig. 9には1573Kにおいてメタリックシェルがそれぞれ固相、液相の場合における還元率の計算値を示した。還元率曲線の計算値と実験値は良く一致していた。

メタリックシェルが溶融する条件では、時間 t_i' の間にメタリックシェルの溶融だけではなく、固相FeとFeO間での還元反応も同時に進行する。それゆえFig. 9中において、FeOの還元は反応初期の t_i' まではFeが固相として計算された還元率曲線に沿って進行するが、 t_i' より後はFeが液相として計算された曲線に従って還元反応が進行する。

Fig. 8の直線の傾きより見掛けの化学反応速度定数 k_c が得られる。得られた k_c [m · s⁻¹]は(9)式によって k_r [mol-oxygen · m⁻² · s⁻¹]に変換できる。

$$k_r = k_c C_{\text{ave},s \text{ or } l} \quad \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 10は還元ガス組成が11 vol% CH₄–N₂の場合の k_r のアレニウスプロットである。

k_r の温度依存性は(10), (11)式で表される。

$$k_{r,s} = 1.21 \exp(-112.2 \times 10^3 / RT) \quad \text{(固相メタリックシェル)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

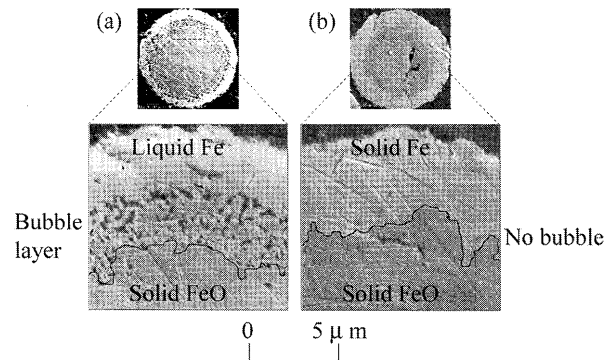


Fig. 11. Cross sectional macrophotographs of reaction interface at 1573K. (a) 2.6 vol% CH₄–N₂, $f=0.73$ (–), $t_p=1.1$ (s), (b) 1.3 vol% CH₄–N₂, $f=0.37$ (–), $t_p=1.1$ (s).

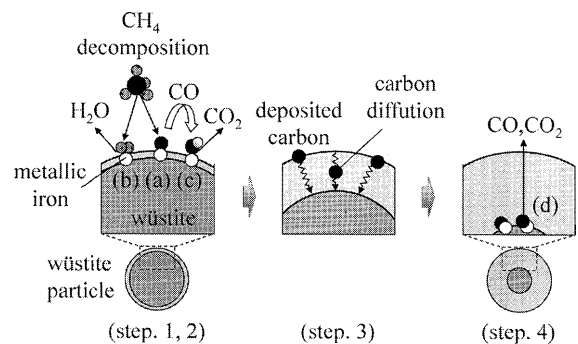


Fig. 12. Illustration of iron-making mechanism by CH₄ at the temperatures of 1373–1573K.

$$k_{r,l} = 1.84 \times 10^3 \exp(-214.3 \times 10^3 / RT) \quad \text{(液相メタリックシェル)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

これらの式より、メタリックシェルが固相の場合112.2 kJ/mol、液相の場合は214.3 kJ/molという活性化エネルギーが得られる。既報³⁾の活性化エネルギー(192.5 kJ/mol)は、今回の結果の中間の値であった。これらの値に差異が生じたのは、既報ではメタリックシェルの相変化を考慮していなかったためと考えられる。

一般的に反応の活性化エネルギーは、液相–固相間反応の方が固相–固相間反応よりも小さい値であるのに対して、本研究では液相メタリックシェルが固相ウスタイトと反応した場合の活性化エネルギーの方が、固相メタリックシェルの場合よりも約2倍程度も高いという結果を示した。Fig. 11に見られる様にメタリックシェルが溶融する場合は、Fe–FeO界面近傍にCO又はCO₂の気泡によって形成されたガス層の痕跡が確認された一方で、メタリックシェルが溶融しない場合は、そのガス層の痕跡を確認することはできなかった。メタリックシェルが液相の場合、活性化エネルギーが高いのは、このガス層の存在が界面でのFeとFeOの接触を妨げていたためであると推察される。このガス層が活性化エネルギーに与える影響については、今後の研究課題である。

4・3 還元鉄生成メカニズム

Fig.12は本研究における還元鉄生成過程の概念図である。速度論解析により推察された還元過程とメタリックシエルの形成過程を次に示す。

- (step. 1) CH_4 が炭素と水素に分解し、球状ウスタイト表面において析出炭素、 H_2 , CO による還元が進行する。(4・1節の還元(a)~(c))。
- (step. 2) 還元鉄が生成し、メタリックシエルとして球状ウスタイト表面を覆う。
- (step. 3) メタリックシエルが固相、液相どちらの場合もメタリックシエル中に炭素が浸炭しメタリックシエル中を炭素がFe-FeO界面へ向けて拡散する。(4・1節の還元(d))
- (step. 4) 拡散してきた炭素とウスタイトの反応が進行し、同時にメタリックシエルがトポケミカルに成長する。

5. 結言

1373~1573Kにおいて高速飛翔還元法を用いて、球状ウスタイト粒子の CH_4 ガスによる還元機構の調査と速度解析を行ない、以下の結果を得た。

- (1) 1373~1573Kにおいてウスタイトの還元は、 CH_4 を用いた方が H_2 を用いるよりも効果的に進行した。
- (2) 還元後の粒子の断面観察結果より、 CH_4 還元はトポケミカルに進行していた。
- (3) ウスタイトの還元反応はメタリックシエル中に浸炭した炭素によって進行し、律速段階はFe-FeO界面における化学反応である。

記 号

C_{CO} : 炭素によるウスタイトの還元で生じたCO濃度 ($\text{mol}\% \cdot \text{m}^{-3}$)

$C_{\text{av},s}$	: 固相メタリックシエル中の平均炭素濃度 ($\text{mol}\% \cdot \text{m}^{-3}$)
$C_{\text{av},l}$	: 液相メタリックシエル中の平均炭素濃度 ($\text{mol}\% \cdot \text{m}^{-3}$)
$C_{\text{av},s \text{ or } l}$	: 固相又は液相メタリックシエル中の平均炭素濃度 ($\text{mol}\% \cdot \text{m}^{-3}$)
d_0	: 試料中の酸素濃度 ($\text{mol} \cdot \text{oxygen} \cdot \text{m}^{-3}$)
f	: 還元率 (-)
g	: 重力加速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
K	: 平衡定数 (-)
k_c	: 見掛けの化学反応速度定数 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_{r,s}$	: 固相メタリックシエルの見掛けの化学反応速度定数 ($\text{mol} \cdot \text{oxygen} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_{r,l}$	: 液相メタリックシエルの見掛けの化学反応速度定数 ($\text{mol} \cdot \text{oxygen} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_r	: 見掛けの化学反応速度定数 ($\text{mol} \cdot \text{oxygen} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
L	: 均熱帯長さ (m)
n	: 酸素除去速度 ($\text{mol} \cdot \text{oxygen} \cdot \text{s}^{-1}$)
$(\text{O}/\text{Fe})_f$	: 還元後の試料中の鉄量 (mass%) に対する酸素量 (mass%) の割合 (-)
$(\text{O}/\text{Fe})_i$	: 還元前の試料中の鉄量 (mass%) に対する酸素量 (mass%) の割合 (-)
Q	: 混合ガス流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
R	: 気体定数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
r_0	: 試料の平均半径 (m)
r_i	: 未反応核の半径 (m)
S	: 反応管断面積 (m^2)
T	: 温度 (K)
t_p	: 試料の均熱帯滞在時間 (s)
t'_i	: メタリックシエルが溶融するのに必要な見掛けの時間 (s)
U_p	: 粒子速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
U_g	: ガス流速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
U_s	: 粒子終端速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
y	: ウスタイトの鉄の欠陥濃度 (-)
μ	: 混合ガス粘度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
ρ_g	: 混合ガス密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_p	: 試料密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

文 献

- 1) F.Tsukihashi, K.Kato, K.Otsuka and T.Soma: *Tetsu-to-Hagané*, **7** (1982), 750.
- 2) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 555.
- 3) Y.Nomura, H.Nakagawa, T.Maeda, K.Nishioka and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 521.
- 4) C.R.Wilke: *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 517.
- 5) S.Ban-ya, Y.Iguchi and T.Nagasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1689.
- 6) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 204.