

.....  
論 文  
.....

UDC 669.046.58 : 532.72 : 546.31-128

## Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系溶融酸化物中の Na イオンの自己拡散\*

雀 部 実\*\*・金子 憲 一\*\*\*

### Self-Diffusion of Sodium in Sodium Germanate Liquids

Minoru SASABE and Kenichi KANEKO

#### Synopsis:

The self diffusion coefficients of sodium in sodium germanate melts with two different compositions were measured in the temperature range from 1 000°C to 1 200°C by the instantaneous plane source method. Radio active <sup>24</sup>Na was used as the tracer.

The results are as follows:

for 30 mol% Na<sub>2</sub>O-70 mol% GeO<sub>2</sub> :  
 $D = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-14\,200 \pm 5\,000/RT)$

for 40 mol% Na<sub>2</sub>O-60 mol% GeO<sub>2</sub> :  
 $D = 1.2 \times 10^{-3} \exp(-10\,500 \pm 3\,000)$

(Received Apr. 26, 1972)

## 1. 緒 言

鉄鋼製錬における溶融スラグの性質に関する研究の重要性については以前から指摘されてきたところであるが、高温で実験しなければならないこと、スラグの反応性が高いため容器に制限があること、などから研究のしにくい分野である。近年、これらの困難を克服して数多くの研究がおこなわれており、その成果を集録できるほどになつてきたり。しかし溶融スラグの研究はまだ不十分であり、とくに精度のよい研究をおこなうことが各方面から望まれている。

本研究は溶融スラグの物性研究の中では比較的研究数の少ない拡散をとりあげた。溶融酸化物中の拡散に関する従来の研究を大別すると、1) 現場で使用されるスラグの研究、2) 溶融酸化物の一般的性質を解明するための研究、に分類できる。本研究は後者に属するもので、従来研究のなかつた Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系中の <sup>24</sup>Na の自己拡散係数を測定した。

本研究はネットワーク構造を持つ溶融酸化物中の 1 価の陽イオンの自己拡散係数の測定であるが、類似の研究として Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 中の <sup>24</sup>Na<sup>2)</sup> あるいは <sup>22</sup>Na<sup>3)</sup> の自己拡散係数の測定が 1 例ずつある。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

拡散試料の組成は融点と粘性を考慮して、30 mol%

Na<sub>2</sub>O-70 mol% GeO<sub>2</sub> および 40 mol% Na<sub>2</sub>O-60 mol% GeO<sub>2</sub> とした。Na<sub>2</sub>O は試薬特級 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を熱分解したもの、GeO<sub>2</sub> はトランジスタ原料の高純度 GeO<sub>2</sub> を使用した。粉末の各試薬を所定量秤量し、乳鉢中でよく混合してからアルミナルツボに入れ 1 200°C にて真空溶解した。真空溶解した試料は銅板上に急冷し、再度粉碎したものを拡散試料として使用した。

粉末試料は、内径 4 mm、深さ 100 mm の白金管に深さ 60 mm あるいは 40 mm 充填する。この際試料中に気泡が巻き込まれないようにするため、試料粉末を充填した白金管を真空中の共晶温度直下に 20~30 min 保持し、その後液相線温度より 100~200°C 高い温度に 20~30 min 保持し、その後真空を破ることによつて溶融試料を加圧してから冷却する。冷却した白金管にさらに粉末試料を補充して、再度前記の操作をくり返す。この操作を数回くり返すことによつて必要な長さの拡散試料を得た。

放射性試料は前出の粉末試料を原子炉で照射することによつて得た。Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> の形で原子炉照射をおこなつたばあい、比較的長寿命の放射性核種として得られる可能性のあるものは、<sup>24</sup>Na (半減期 15 hr)、<sup>71</sup>Ge (半減期 11.4 day) および <sup>77</sup>Ge (半減期 12 hr) であるが、<sup>77</sup>Ge

\* 昭和 47 年 4 月本会講演大会にて発表  
昭和 47 年 4 月 26 日受付

\*\* 東京工業大学工学部

\*\*\* 東京工業大学大学院、現 川崎製鉄(株)

は <sup>76</sup>Ge の存在比と放射化断面積がどちらも小さいので、ほとんど生成しないはずである。<sup>71</sup>Ge の生成量は最大見積もつても <sup>24</sup>Na の約 10% であり、また発生する放射線は電子吸収による X 線であり、本研究に用いた GM 計数管では <sup>71</sup>Ge からの X 線を非常に大きく見積もつても 10% を測定するのがせいぜいである。したがって計算上からは測定された放射線強度の 99% が <sup>24</sup>Na からのものとして行うことができる。放射線のほとんどが <sup>24</sup>Na からのものであることを実験的に証明するため、照射した試料の半減期を測定し 15.0 hr を確認したので、試料からの放射能はすべて <sup>24</sup>Na のものである。

## 2.2 拡散方法

拡散は Instantaneous Plane Source 法で行なった。この方法は、1) 使用する放射能が少量ですむこと、2) 拡散物質の総量を知る必要がないこと、などが特長である。拡散装置の概略を Fig. 1 に示した。発熱体にはらせん型炭化ケイ素抵抗体を用い、拡散試料と発熱体とは内径 30 mm、長さ 1000 mm のアルミナ製反応管で隔離した。アルミナ管の下端はシリコンゴムで閉じたが、上端は大気に開放したままである。拡散試料を充填した白金管はさらにアルミナ保護管に入れて炉の所定位置につるした。拡散試料は対流による影響をふせぐために、上端が下端よりも約 15°C 高い温度になるようにした。温度測定は白金-白金ロジウム熱電対で行ない、試料の中央部の温度をもつて実験温度とした。

白金管に充填した放射能を持たない室温の試料の上に化学組成がそれと等しく放射能を有する室温の試料を約 20mg (厚さ約 0.5 mm) をのせ、すでに拡散温度に昇

温してある炉に装入して拡散を開始する。試料を炉内に装入すると約 3 min で試料温度は所定温度に安定する。試料温度が安定した時刻をもつて拡散開始時刻とした。2 hr あるいは 5 hr の拡散時間が経過した後、試料は静かにできるだけ手早く炉外にとり出して空冷する。所定位置からとり出して試料が凝固するまでに要する時間は約 20 sec である。冷却した試料は深さ方向に 5 mm 間隔で切断し放射能を測定する。試料の切断にはダイヤモンドカッターを使用した。切断に際しカッターの刃からの放射能汚染がないように十分に注意を払った。

放射能の測定は GM 計数管で切断した全試料について行ない、白金管の底付近の放射能はバック・グラウンドに等しいことを確認した。また、測定時間のずれにより放射能が減衰することからくる誤差は、測定をまず白金の底部から上部へ、ついで上部から底部へという方向で行なう往復くり返し測定を行なつて、その平均値をとることにより避けることができた。

放射能測定後、各試片の長さや重量を測定し、RIE-BLING<sup>5)</sup> が測定した密度を用いて溶融状態への補正を行なった。

なお、使用した放射線量は、測定時に全放射能が 30 μCi になるようにした。

## 3. 実験結果

Instantaneous Plane Source 法による拡散では Fick の第 2 法則の解は (2) 式で示される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{FICK の第 2 法則}) \dots\dots\dots (1)$$

初期条件

$$x > 0 \text{ にて } C = 0$$

$$x = 0 \text{ にて } \int_0^{\infty} C dx = M$$

境界条件

$$x = \infty \text{ にて } C = 0$$

$$x = 0 \text{ にて } \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

$$C = \frac{M}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで

$D$ : 拡散係数

$C$ : 拡散物質の濃度

$M$ : 拡散物質の総量

$x$ : 拡散距離

$t$ : 拡散時間

(2) 式を用いて拡散係数を求めるには、濃度  $C$  が放射線測定量 (cpm) と比例関係になければならない。<sup>24</sup>Na は

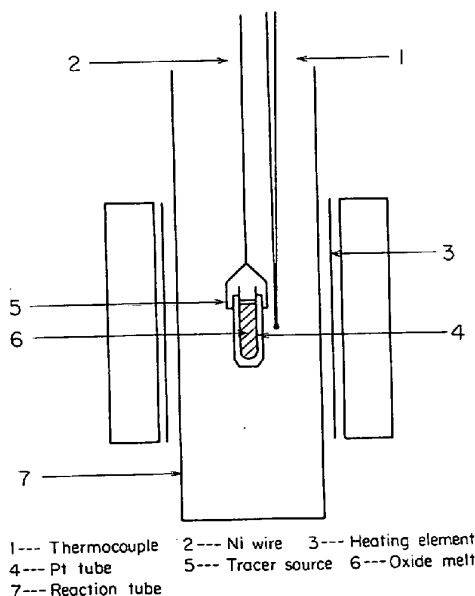


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

$\beta$ 崩壊が主体で  $\gamma$ 線の発生は少なく、また、一般に GM 計数管は  $\gamma$ 線に対する感度が悪いとされているので、本研究で測定した放射線強度は  $^{24}\text{Na}$  からの  $\beta$ 線強度であるとしてさしつかえない。 $^{24}\text{Na}$  からの  $\beta$ 線は自己しやへい効果により  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  中での最大飛程は 1.8 mm と計算されるので、本研究方法で測定された放射線量は試料表面付近の  $^{24}\text{Na}$  濃度に比例するものとみなせる。そこで、濃度と放射線強度との関係は(3)式で示される。

$$(cpm) = k \cdot C \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $k$  は測定器固有の定数である。

(2)式と(3)式から、Instantaneous Plane Source 法の拡散条件が満足されていれば、 $\ln(cpm)$  と  $x^2$  とは一次の関係にあり、その傾斜は  $-1/4Dt$  に相当する。30 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-70$  mol%  $\text{GeO}_2$  の 1200°C における測定例を  $\log(cpm)$  と  $x^2$  の関係の一例として Fig. 2 に示した。Fig. 2 の傾斜から拡散係数  $D$  を求めたが、ほかの測定値もすべて Fig. 2 と同様のよい直線性を示している。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  系の測定を行なう前に、Instantaneous Plane Source 法で求めた拡散係数が他の拡散方法で求められた拡散係数と比較できるかどうかを確認するため、GUPTA および KING<sup>3)</sup> がキャピラリー・リザーバー法ですでに拡散係数を求めている 34 wt%  $\text{Na}_2\text{O}-66$  wt%  $\text{SiO}_2$  中の  $^{24}\text{Na}$  の自己拡散係数を測定した。その結果得られた測定値は 1100°C にて  $2.8 \pm 0.8) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であり、GUPTA および G の測定値  $2.48 \times 10^{-5}$

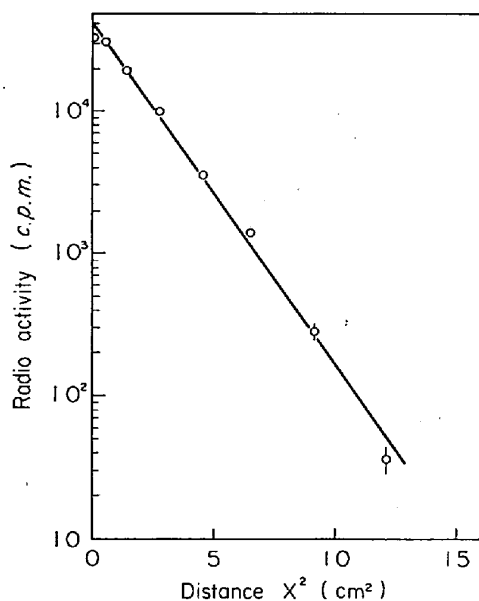


Fig. 2. Distribution of  $^{24}\text{Na}$  in 30 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-70$  mol%  $\text{GeO}_2$  at 1250°C.

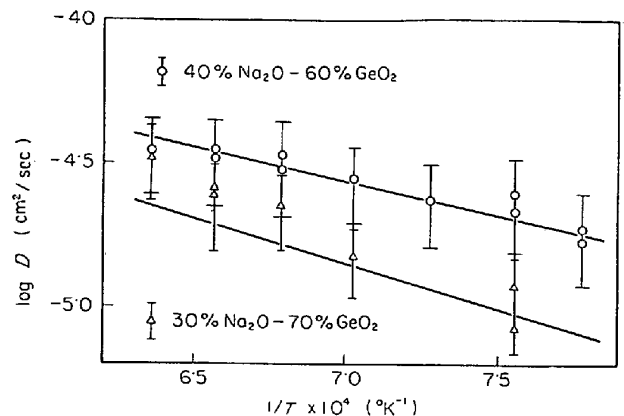


Fig. 3. Temperature dependence of self diffusion coefficient of sodium in sodium germanate melts.

$\text{cm}^2/\text{sec}$  にほぼ一致することが認められたので、Instantaneous Plane Source 法で求めた拡散係数と他の方法で測定した拡散係数は等しくなることがわかった。

自己拡散係数と温度の関係を Fig. 3 に示す。40 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-60$  mol%  $\text{GeO}_2$  については最小二乗法によって線をひいた。30 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-70$  mol%  $\text{GeO}_2$  について最小二乗法で線をひくと振動因子が 40 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-60$  mol%  $\text{GeO}_2$  のばあいにくらべて 1桁大きい値となる。拡散の機構が両系で同じものであるとすると、振動因子はほぼ等しい値になるはずであるから、30 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-70$  mol%  $\text{GeO}_2$  については、測定点が多くしかもバラツキの少ない 40 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-60$  mol%  $\text{GeO}_2$  とほぼ同じ振動因子をとり、しかも測定点が直線上なるべく乗るような線をひいた。この振動因子については、考察のところでもう一度ふれることにする。

拡散は 40 試料について行なつたが、Fig. 2 の関係を満足する結果はそのうちの 18 試料から得られた。残りの試料はほとんどが気泡を巻き込んでいた。このような試料はとくに研究の初期に多く、研究に慣れるにしたがつて失敗数は減少した。したがって、失敗は内在する気泡が液体スラグを乱すことによるものと考えられる。

得られた  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  中の  $^{24}\text{Na}$  の自己拡散の活性化エネルギーは、40 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-60$  mol%  $\text{GeO}_2$  では  $10.5 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$ 、30 mol%  $\text{Na}_2\text{O}-70$  mol%  $\text{GeO}_2$  では  $14.2 \pm 5.0 \text{ kcal/mol}$  であり、 $\text{Na}_2\text{O}$  の含有量が増加すると自己拡散の活性化エネルギーは減少することが示された。

## 4. 考 察

### 4.1 実験誤差の推定

拡散係数に含まれる誤差は、温度( $T$ )、拡散距離( $x$ )、

拡散時間 ( $t$ ), 放射線強度 ( $cpm$ ) のそれぞれの誤差から生ずるものである. 今, 実験誤差  $dD$  を(4)式で定義する.

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial D}{\partial t}\right)dt + \left(\frac{\partial D}{\partial (cpm)}\right)d(cpm) \dots\dots\dots (4)$$

次に各項の誤差を求める.

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)dT = \pm 10\%$$

すなわち, 温度の測定誤差は  $\pm 1\%$  であり, アレニウス・プロットを行なったとき温度が  $\pm 1\%$  変動することに対応する  $D$  の変動は  $\pm 10\%$  である.

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)dx = \pm 10\%$$

すなわち, 拡散距離  $x$  の測定誤差は, 固体から液体への補正を含めて  $\pm 5\%$  であり, この誤差が  $\log(cpm)$  と  $x^2$  のグラフの傾斜に与える誤差が  $\pm 10\%$  である.

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t}\right)dt = \pm 5\%$$

すなわち, 拡散時間の測定誤差はほぼ 0 であるが, 試料の溶解および凝固に要する時間を考えると,  $-1/4Dt$  に与える誤差は  $\pm 5\%$  である.

$$\frac{\partial D}{\partial (cpm)}d(cpm) = \pm 10\%$$

すなわち, 放射線強度測定値の誤差は  $\pm 1\%$  であり, この誤差が  $\log(cpm)$  と  $x^2$  のグラフの傾斜に与える誤差が  $\pm 10\%$  である.

以上の誤差から  $dD = \pm 35\%$  となる.

#### 4.2 電気伝導度との比較 および 自己拡散係数の振動因子について

イオンの自己拡散の機構と電気伝導の機構が同じばあいには NERNST-EINSTEIN の式が成立する.

$$\kappa = \sum_{r=1}^r n_r (ze^2) \frac{D_T}{fkTt_r} \dots\dots\dots (5)$$

ここで

- $\kappa$ : 溶融酸化物の全電気伝導度
- $n_r$ : 単位体積中の  $r$  イオンの数
- $z$ :  $r$  イオンの電荷数
- $e$ : 単位電荷量
- $k$ : ボルツマン定数
- $T$ : 絶対温度
- $t_r$ :  $r$  イオンの輸率
- $D_T$ : トレーサーで測定した自己拡散係数

$f$ : 相関係数

(5)式が成立するには自己拡散の活性化エネルギーと

電気伝導の活性化エネルギーは等しくならなければならない. 本研究で測定したトレーサーでの拡散係数を 齋藤<sup>4)</sup> の測定した電気伝導度と比較すると両者の活性化エネルギーはほぼ等しい. しかし電気伝導度から計算した拡散係数は, トレーサーで測定した拡散係数よりも大きくなった. Table 1 に本研究のトレーサーによる自己拡散係数  $D_T$  および活性化エネルギー  $Q_T$ , と齋藤の測定した電気伝導度の活性化エネルギー  $Q_\kappa$  および電気伝導度から計算した拡散係数  $D_i$  の比較を示した. ただし(5)式を用いるにあたっては, 相関係数を  $f = 1.0$  とした. また, Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 中の Na の輸率の測定はないが Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 中では 1.0 なので<sup>10)</sup>, ここでも  $t_r = 1.0$  とした.

溶融酸化物の自己拡散係数と電気伝導を比較できるだけの研究が従来十分行なわれているとはいえないが, 現在手に入る拡散のデータ<sup>8)12)13)15)16)</sup> と電気伝導度のデータ<sup>8)~12)14)17)~19)</sup> を比較すると活性化エネルギーはほぼ等しいとみなすことができる. また, (5)式を用いて,  $f = 1.0$  としたときに電気伝導度から種々の溶融酸化物系の自己拡散係数を計算したところ, 程度に差はあるがすべての系について電気伝導度から計算した拡散係数はトレーサーで測定した拡散係数よりも大きいことが示された\*. この結果は本研究のばあいと同じ傾向であり, 本研究で測定した拡散係数がほぼ妥当であることを間接的に示しているものと考えられる. ただし電気伝導と自己拡散の比較を行なう際に, 電気抵抗測定の際の周波数依存性<sup>22)23)</sup>, 液体の相関係数を固体と同じように扱うことができるかどうか, なども含めていくつかの問題が残されているが, この点に関しては今後の検討をまたねばならない.

EYRING の絶対速度論<sup>24)</sup>によれば, 拡散係数の振動因子  $D_0$  はつぎのように示される.

$$D_0 = \lambda^2 e^{\frac{kT}{h}} \exp \frac{\Delta S^*}{R} \dots\dots\dots (6)$$

- $\lambda$ : ある平衡位置からもう一つの平衡位置へ拡散するときの平均のジャンプ距離
- $e$ : 自然対数の底
- $h$ : Plank 定数
- $k$ : Boltzmann 定数
- $T$ : 絶対温度
- $R$ : ガス定数
- $\Delta S^*$ : 活性化状態を形成するのに伴うエントロピー変化

\* この具体例は, 鉄と鋼, 58 (1972)<sup>28)</sup>, p. 1734 第1表を参照されたい. なお同表中の Ca<sup>2+</sup> の相対誤差がプラスになっているが, これはミスプリントでマイナスである.

Table 1. Tracer diffusion coefficient of sodium ( $D_T$ ), self diffusion coefficient of sodium estimated from electrical conductivity ( $D_i$ ) and activation energy of tracer diffusion ( $Q_T$ ) and electrical conduction ( $Q_\kappa$ ) in sodium germanate.

Composition	Temp. (°C)	$D_T$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_i$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$Q_T$ (kcal/mol)	$Q_\kappa$ (kcal/mol)
40 mol % Na <sub>2</sub> O -60 mol % GeO <sub>2</sub>	1 200	$3.9 \times 10^{-5}$	$13.3 \times 10^{-5}$	10.5	9.6
	1 100	$2.4 \times 10^{-5}$	$7.3 \times 10^{-5}$		
	1 000	$1.7 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$		
30 mol % Na <sub>2</sub> O -70 mol % GeO <sub>2</sub>	1 200	$2.3 \times 10^{-5}$	$13.3 \times 10^{-5}$	14.2	10.5
	1 100	$1.2 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-5}$		
	1 000	$0.8 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-5}$		

(Correlation factor ( $f$ ) was taken to be unity.)

今, Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 中の Na イオンの自己拡散における平均ジャンプ距離  $\lambda$  をイオンの直径程度であると仮定して PAULING<sup>25)</sup> のイオン半径と実測された  $D_0$  とから活性化エントロピー  $D_0$  を計算した. その結果, 40 mol % Na<sub>2</sub>O-60 mol % GeO<sub>2</sub> および 30 mol % Na<sub>2</sub>O-70 mol % GeO<sub>2</sub> とともに  $\Delta S^* = 0$  であることが計算された.

従来の溶融ケイ酸塩中のイオンの拡散の研究について同様の仮定を用いて活性化エントロピーを算出すると, 1 価の陽イオン (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) が拡散する場合には  $\Delta S^* = 0$ , Ca<sup>2+</sup> イオンが拡散する場合には  $\Delta S^* = 10$  cal/mol·deg, Al<sup>3+</sup> が拡散する場合には  $\Delta S^* = 20$  cal/mol·deg, Si<sup>4+</sup> が拡散する場合には  $\Delta S^* = 25$  cal/mol·deg, O<sup>2-</sup> の場合には  $\Delta S^* = 35$  cal/mol·deg と計算された. この計算結果は, ネットワーク構造を持つ溶融酸化物中のイオンの拡散の振動因子は, 拡散するイオンを決めればある程度決まることを示しており, 本研究もこれらの傾向の中に入っていることがわかった.

#### 4.3 組成と拡散係数および活性化エネルギーの関係

Fig. 3 および Table 1 に示したように, <sup>24</sup>Na の拡散係数は Na<sub>2</sub>O の含有量が少ないと小さく, 拡散の活性化エネルギーは Na<sub>2</sub>O 含有量が多いと小さい. これは GUPTA および KING<sup>3)</sup> による Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 中の Na イオンの自己拡散と同じ傾向である. RIEBLING は Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> の組成と密度<sup>5)</sup> および粘性<sup>26)</sup> の関係をしらべ, Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> は 30~60 Na<sub>2</sub>O の領域ではシリケートと同様に環状および鎖状の網目構造を有している, と推定している. したがって本研究結果も, シリケートでの解釈を適用できると考える.

ここで斎藤, 後藤, 染野<sup>27)</sup> が溶融 PbO-SiO<sub>2</sub> 中の種々のイオン分率を計算するとき用いた考え方をほぼそのまま本研究に適用すると, 本研究に用いた組成範囲では, 遊離している Na<sup>+</sup> イオン, および Na<sub>2</sub>O の活量から存在量を計算することができる O<sup>2-</sup>, GeO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, 鎖状陰イ

オンおよび環状陰イオンが溶融 Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 中に存在することになる. そして, Na<sub>2</sub>O 添加量が多くなれば, 環状および鎖状イオンのイオン分率は小さくなる. Na<sup>+</sup> イオンが Na<sup>+</sup> イオンよりはるかに大きい陰イオンと陰イオンの間を通過して拡散するとすれば, 環状あるいは鎖状のイオンが小さくなるということは, Na<sup>+</sup> イオンの拡散径路の数が増加することを意味する. また, Na<sup>+</sup> は陰イオンからの電気的引力を常に受けており, この引力に抗して拡散しなければならないが, Na<sub>2</sub>O 含有量が少ないと鎖状イオンは重合するので, 鎖状陰イオン 1 個当たりの価電数を増加させる. したがって, Na<sub>2</sub>O 含有量が多いと Na<sup>+</sup> イオンの拡散係数が大きくなるのは, Na<sup>+</sup> イオンが通過できる陰イオン-陰イオン間のすきまが多くなることと, 陽イオン-陰イオン間の電気的引力が小さくなることによるものと考えられる. また, Na<sub>2</sub>O 含有量が小さいと拡散の活性化エネルギーが大きくなるのは, 陽イオン-陰イオン間の引力が大きくなるためと考えられる.

#### 5. 結 言

溶融酸化物 Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 中の <sup>24</sup>Na の自己拡散係数を Instantaneous Plane Source 法で測定し, つぎの結果を得た.

40 mol % Na<sub>2</sub>O-60 mol % GeO<sub>2</sub> では

$$D = 1.2 \times 10^{-3} \exp(-10\,500 \pm 3\,000/RT)$$

30 mol % Na<sub>2</sub>O-70 mol % GeO<sub>2</sub> では

$$D = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-14\,200 \pm 5\,000/RT)$$

本研究をおこなうにあたりいろいろのご指導と励ましをいただいた東京工業大学教授工学博士染野檀氏, 東京工業大学助教授工学博士後藤和弘氏に感謝いたします.

また, 放射線技術にかんするご指導をいただいた東京工業大学助教授 (現, 大阪大学教授) 理学博士池上栄胤

氏, 東京工業大学助手理学修士森信俊平氏および科学技術庁金属材料技術研究所技官新妻主計氏にお礼申し上げます。

また, 未公表の電気伝導度の資料を利用して下さった東京工業大学助手工学修士斎藤宏氏にお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 溶鉄, 溶滓の物性値便覧: 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編, 日本鉄鋼協会 (1972)
- 2) V. I. MALKIN, S. P. KHOKLOV, and L. A. SHVARTSMANN: Radioisotopes in physical Science and Industry, p. 169. International Atomic Energy Agency, Vinna (1962)
- 3) Y. P. GUPTA and T. B. KING: AIME, 239 (1967), p. 1701~1707
- 4) 斎藤宏: 私信 (1972)
- 5) E. F. RIEBLING: J. Chem. Phys., 39 (1963), p. 3022~3030
- 6) W. JOST: Diffusion in Solid, Liquid and Gases, Academic Press, New York (1952)
- 7) ラジオアイソトープ便覧: 日本放射線同位元素協会, 丸善 (1970)
- 8) 松下幸雄, 森一美: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 283~288
- 9) J. R. HUCHINS III: Sc. D. thesis, M. I. T. (1959)
- 10) J. O'M. BOCKRIS, J. A. KITCHNER, S. IGNATOWICZ, and W. TOMLINSON: Trans. Faraday Soc.
- 11) K. ENDELL and H. HELLBRUGGE: Naturwiss., 30 (1962), p. 421
- 12) 斎藤恒三, 丸谷和夫: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 728~732
- 13) H. TOWERS, M. PARIS, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1455~1458
- 14) A. E. MARTIN and G. DERGE: Trans. AIME, 154 (1943), p. 104~115
- 15) 丹羽貴知蔵: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 304~308
- 16) E. S. VORONTSOV and O. A. YESIN: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, (1958) 2, p. 152
- 17) R. KAMMEL and H. WINTERHAGER: Erzmetall., 18 (1965), p. 9
- 18) 加藤誠, 蓑輪晋: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 580
- 19) P. P. EVSEEV and A. F. FILIPPOV: Izvest. VUZov, ch Met., (1967), p. 55
- 20) T. B. KING and P. J. KORROS: Kinetics of High Temperature Process, ED. W. D. Kingery, John Wiley and Sons, New York, (1959), p. 80~85
- 21) K. COMPAAN and Y. HAVEN: TRANS. Faraday Soc., 52 (1956), p. 786~801
- 22) 芦塚正博, 大谷正康: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 498~503
- 23) 籠橋亘, 後藤和弘: 鉄と鋼, 58 (1972), S 111
- 24) S. GLASSTONE, K. LAIDLER and H. EYRING: The Theory of Rate Process, McGraw Hill Book, New York, (1951)
- 25) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond, Cornell Press, 3rd Ed., (1959)
- 26) E. F. RIEBLING: J. Chem. Phys., 39 (1963), p. 1889~1895
- 27) 斎藤宏, 後藤和弘, 染野檀: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 539~549
- 28) 後藤和弘: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1729~1745