

技術資料

UDC 669.046.5 : 532.72 : 669.15-404

溶融鉄および鉄合金中の拡散*

小野 陽 一**

Diffusion in Liquid Iron and Its Alloys

Yoichi Ono

1. はじめに

鉄鋼製錬反応はいずれも異相間の不均一反応であり、反応は界面における化学反応と相本体・界面間の物質移動からなるいくつかの部分過程を経て進行する。したがって、製錬反応の速度論を正しく理解するには個々の部分過程について詳しく掘り下げて研究することが必要である。

相本体・界面間の物質移動は基本的には拡散によつて起こるが、溶鉄や溶滓中の成分の拡散速度とそれに及ぼす温度、組成および界面付近の流動状況の影響を明確に理解することが必要である。また、界面反応についても、界面化学や電極反応速度論の助けによつて、界面を通じた異相間の物質や電荷の授受のメカニズムとその速度に関する理解を深めなければならない。

ここでは、溶鉄中の拡散現象の定量的取扱いに必要な溶鉄中における拡散係数に関して、最近の研究の進展を概観し、鉄鋼製錬の速度論の発展のための一助としたい。

2. 溶鉄の自己拡散係数

溶融純鉄の自己拡散係数は製錬反応の解析などに直接使われることはないが、それは鉄という種類の粒子のみからなる最も単純な融体中における粒子の動きやすさの尺度であり、純鉄はもとより鉄合金における拡散理論の構築の基本となるものである。また、それは鉄合金中のいろいろな溶質元素の拡散係数について比較検討する際の基準となるものであり、その意味でも重要である。

2.1 自己拡散係数の実測値

まず、純鉄の自己拡散係数の測定データを見てみよう。図1は純鉄の自己拡散係数の従来の文献値を検討して得られた平均的な値¹⁾で、固体鉄から溶鉄までの広い温度範囲に対して示してある。図に見るように、自己拡散係数は固体鉄では温度に大きく依存し、たとえば500°Cで $D=3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ のものが、温度の上昇にともなつて ARRHENIUS の式

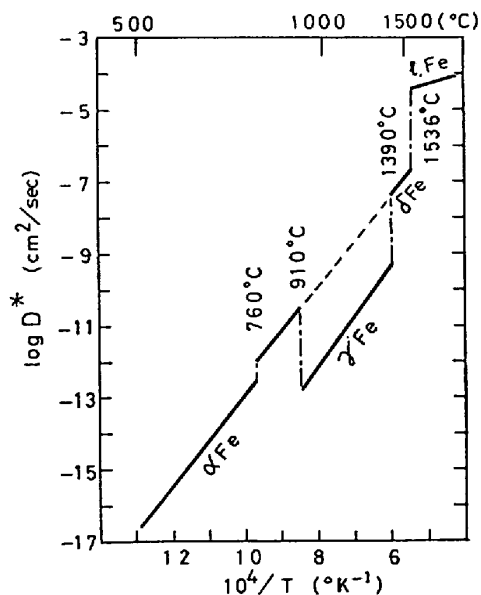


図1 純鉄の自己拡散係数

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (1)$$

に従つて急激に増大し ($\alpha, \delta\text{Fe}$: $Q \approx 57.2 \text{ kcal/mol}$, γFe : $Q \approx 68.2 \text{ kcal/mol}$), 途中変態点で不連続な増減を示すが、融点 (1536°C) では $D=2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ になる。そして、融解の際にやはり不連続的に増大して液体では $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ になる。

もつとも、溶融純鉄の自己拡散係数の実測値の報告はいまだなされておらず、溶融 Fe-C 合金中の Fe の自己拡散係数の測定結果が YANG ら²⁾によつて報告されているだけである。その結果を図2に示す。測定は2.5% C および 4.6% C の Fe-C 合金についてそれぞれ 1340~1400°C および 1240~1360°C の温度範囲で行なわれたものである。ARRHENIUS の式に従うものとして純鉄の融体域まで外挿してみると、たとえば 1550°C ではそれぞれ $D=1.3 \times 10^{-4}$ および $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。

2.2 拡散理論による推算値

溶鉄の自己拡散係数に関する実験的研究は上述のよう

* 昭和51年11月西山記念技術講座にて発表 昭和52年1月24日受付 (Received Jan. 24, 1977)

** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

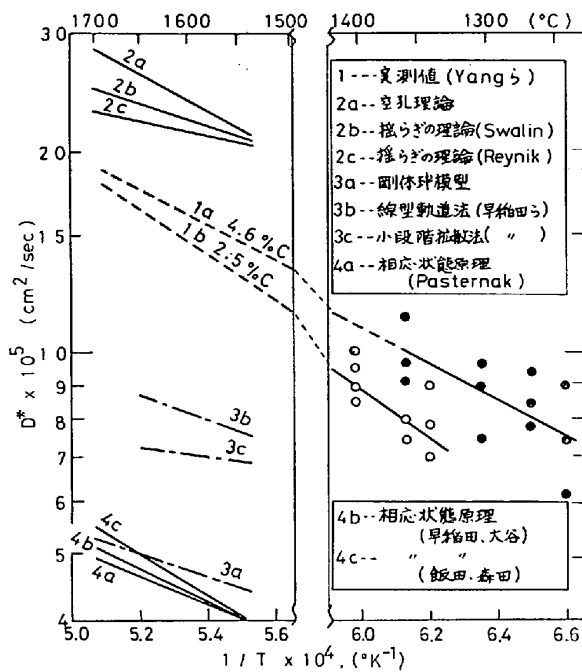


図2 溶融純鉄の自己拡散係数

に非常に立ち遅れているが、それでは理論的な研究はどうであろうか。すなわち、溶鉄の自己拡散係数の正確な値を理論的に推算することができるであろうか。

液体における拡散に関して現在までに提案された理論は EYRING の空孔理論³⁾、COHEN らの自由体積理論⁴⁾⁵⁾、SWALIN の揺らぎの理論⁶⁾のような液体の構造と拡散のメカニズムに関して比較的簡単なモデルを考えて組み立てられた理論と液体中の原子分布と原子間相互作用の知識にもとづいて統計力学によつて組み立てられた動力学的理論 (分布関数理論、BORN らの理論⁷⁾⁸⁾に大別される。また、相応状態の原理を応用して、多くの液体金属の拡散データを整理し、その結果にもとづいて任意の金属の拡散係数を推算しようとする試みもなされている⁹⁾¹⁰⁾。これらの理論については今日いくつかのすぐれた解説⁷⁾⁸⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾が利用できるので、ここではその詳しい説明は省略し、溶鉄の自己拡散係数の推算へのこれらの理論の応用例を簡単に紹介しよう。

EYRING は液体は多数の空孔をもつた準結晶構造を有すると考え、原子がその隣りにある自分と同じ大きさの空孔に活性化状態を経て跳び移ることによつて拡散が起こるとして、絶対反応速度論を適用して

$$D = (e\lambda^2 k_B T / h) \exp(\Delta S^* / R) \exp(-Q / RT) \dots (2)$$

を導いた。ここで、 λ は原子のジャンプ距離、 k_B はボルツマン定数、 h はプランクの定数 ΔS^* は活性化エントロピー、 Q は ARRHENIUS の式から実験的にえられる見掛けの活性化エネルギーを表わす。 Q は原子のジャンプのための活性化熱 Δk だけでなく空孔の生成熱 ΔH_n を含み、液体ではむしろ後者の割合の方が大きいと考えられている。EYRING は液体の粘性流動も拡散の場合と同

様に原子が空孔を介して移動することによつて起こると考えて粘度 η の理論式を導いた。その式と (2) 式から D と η の間に次の関係式が得られる。

$$D = k_B T / (V / N_0)^{1/3} \eta \dots (3)$$

ここで、 V は原子容 ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{atom}$)、 N_0 はアボガドロ数を表わす。LUCAS による溶鉄の粘度¹⁵⁾と密度¹⁶⁾の測定値を使つて (3) 式によつて溶鉄の自己拡散係数を計算すると、図2の直線の 2a ようになる。

一方、SWALIN は液体における拡散は多数の原子の位置が相互に少しずつ変動することによつて起こると考えた。すなわち、熱運動による局所的な密度の揺らぎによつて void ができ、その void に原子で移行することによつて拡散が起こると考えて次式を導いた。

$$D = Z k_B^2 T^2 / 8 h K \dots (4)$$

ここで、 Z は配位数、 K は力定数を表わす。溶鉄について、 $Z=10.6$ ¹⁷⁾、 $K=6 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ ¹⁸⁾として、(4)式によつて D を計算してみると、図2の直線 2b のようになる。また、直線 2c は REYNIK¹⁹⁾によつて修正された揺らぎの理論によつて計算したものである。

この外にも COHEN らの自由体積理論が有名であるが、ここでは省略する。

上に述べた理論はいずれも直観的で分かりやすいが、液体構造ならびに拡散のメカニズムに関してあまりにも単純化されたモデルの上に立っているのが、これらの理論の弱点である。

これに対して動力学的理論は、特殊なモデルを考えずに液体中で原子間に働く相互作用の知識に基づいて統計力学によつて拡散係数などの諸物性値を計算しようとするもので、原理的には最もオーソドックスで優れた方法である。ただ、この理論では原子分布と原子間ポテンシャルに関する正確な知識を必要とし、またその計算も非常に煩雑である。しかし、近年、X線や中性子線回折の技術の進歩と高速計算機の普及からこの方面の研究もようやく活発になつてきた。

自己拡散係数 D は摩擦係数 ζ を使つて

$$D = k_B T / \zeta \text{ (EINSTEIN の式)} \dots (5)$$

で表わされる。この理論によると、 ζ は剛体部摩擦係数 ζ^H 、柔軟部摩擦係数 ζ^S および交錯効果摩擦係数 ζ^{SH} の3つに分けられる。

$$\zeta = \zeta^H + \zeta^S + \zeta^{SH} \dots (6)$$

このうち、 ζ^H は原子間の衝突による効果を表わすもので

$$\zeta^H = \frac{8}{3} \rho_0 g(\sigma) \sigma^2 (\pi m k_B T)^{1/2} \dots (7)$$

で与えられる。ここで、 m は原子の質量、 ρ_0 は原子の数密度、 σ は剛体球直径、 $g(\sigma)$ は $r=\sigma$ における二体相関関数を表わす。次に、 ζ^S は原子同志がやや離れた状態で働く比較的弱い相互作用による効果を表わすもので、その計算には HELFAND²⁰⁾によつて提案された線型

軌道法と RICE ら²¹⁾によつて提案された小段階拡散理論の 2 つがあり、それぞれ次式によつて与えられる。

$$\zeta_{Lr}^S = -\frac{\rho_0}{12\pi^2} \left(\frac{\pi m}{k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty K^3 \tilde{u}^S(K) \tilde{G}(K) dK \dots\dots\dots (8)$$

$$\zeta_{Ss}^S = \left[-\frac{m\rho_0}{3} \int_0^\infty 4\pi r^2 \tilde{V}_r^S u^S(r) g(r) dr \right]^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $g(r)$ は二体相関関数、 $u^S(r)$ は原子間ポテンシャル $u(r)$ のうち $r \geq \sigma$ ではたらく柔軟部ポテンシャルを表わし、 $\tilde{u}^S(K)$ 、 $\tilde{G}(K)$ はそれぞれ $u^S(r)$ 、 $[g(r)-1]$ をフーリエ変換したものである。一方、 ζ^{SH} は DAVIS ら²²⁾によると、次式で与えられる。

$$\zeta^{SH} = -\frac{1}{3} \rho_0 g(\sigma) (m/\pi k_B T)^{1/2} \int_0^\infty [K\sigma \cos(K\sigma) - \sin(K\sigma)] \tilde{u}^S(K) dK \dots\dots\dots (10)$$

図 2 中の直線 3b と 3c は早稲田ら²³⁾が 1560~1650°C の温度範囲で溶鉄の X 線回折実験を行ない、その結果より上述の方法で算出した溶鉄の自己拡散係数である。早稲田、大谷²⁴⁾は、同様の方法で Li, Na, K, Rb, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sn, Pb など多くの液体金属の自己拡散係数を算出したが、その結果は実測値と比較的よい一致を示した。なお、この研究によると $\zeta^S > \zeta^H + \zeta^{SH}$ で、金属融体の自己拡散に対しては衝突の効果だけでなく、原子間の相互作用が重要な役割をしていることが指摘された。

ところで、(6) 式において ζ^S と ζ^{SH} を無視したいわゆる剛体球模型において、液体が高密度流体であることに起因する効果を考慮に入れて補正すると、次式が得られる²⁵⁾。ここで、 γ は $\gamma = \frac{1}{6} \pi \sigma^3 \rho_0$ で定義される充填率である。

$$D = 0.0206 \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \left(\frac{6}{\pi \rho_0 \gamma^6} \right)^{1/3} \cdot \frac{(1-\gamma)^3}{\left(1-\frac{1}{2}\gamma\right)} \dots\dots\dots (11)$$

この式は実測値と比較的よく一致することが知られている¹⁴⁾。(11) 式によつて溶鉄の自己拡散係数を計算すると、図 2 の直線 3a のようになる (γ は LUCAS による密度の測定値¹⁶⁾と $\sigma = 2.25 \text{ \AA}$ ¹⁷⁾を使つて求めた)。

さて、相応状態原理によると

$$\frac{D^*}{(V^*)^{1/3}} = \frac{N_0^{1/2} M^{1/2} D}{V^{1/3} (R\epsilon/k_B)^{1/2}} \dots\dots\dots (12)$$

で定義される無次元量は定圧の下では無次元温度 $T^* = k_B T/\epsilon$ のみの関数であることが示される²⁶⁾⁹⁾。ここで、 ϵ はエネルギーを表わすパラメータ、 M は原子量を表わす。融体の粘度に対しても同様の関係が得られる。PASTERNAK⁹⁾ および早稲田ら¹⁰⁾は多くの液体金属の実測データを整理して、 $D^*/(V^*)^{1/3}$ と T^* との間の相関式

を求めた。たとえば、早稲田らの結果によると

$$\log [D^*/(V^*)^{1/3}] = -0.28 - 0.91/T^* \dots\dots\dots (13)$$

$$\epsilon/k_B = 1.41 T_m \quad (T_m = \text{融点 (K)}) \dots\dots\dots (14)$$

となる。PASTERNAK も同様の関係を見いだした。PASTERNAK および早稲田らに従つて溶鉄の自己拡散係数を計算すると、それぞれ図 2 の直線 4a, 4b のようになる。

飯田ら²⁷⁾はこれとは多少異なつた方法で D の推算式を求めた。融点における自己拡散係数 D_m および活性化エネルギー Q について、多数の液体金属の実測データを整理して、次の関係式を得た。

$$D_m = 3.5 \times 10^{-6} (T_m/M)^{1/2} V_m^{1/3} \dots\dots\dots (15)$$

$$Q = 2.50 T_m^{1.15} \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 V_m は融点における原子容を表わす。 D の温度依存性が ARRHENIUS の式に従うものとする、それに上式を代入すれば D_0 が求まる。この関係を使つて計算した溶鉄の自己拡散係数も図 2 に示した (直線 4c)。

さて、図 2 を見ると計算値および実測値は互にかなり食い違つている。しかし、現状ではどれが最も確からしいかを判定することはできない。実測値は Fe-C 合金について低温域で測定されたもので、しかもかなりばらつきが大きいので、これを高温まで外挿してきて、それを基準にして計算値の妥当性を論じることはできない。溶鉄の自己拡散係数の高温における実測が切に望まれる。

3. 溶融鉄合金中における相互拡散係数

溶融鉄合金中における相互拡散係数の測定研究は 1932 年の HOLBROOK らの報告²⁸⁾ (Fe-C 系の D および炭素飽和溶鉄中の Si, Mn, P, S の D の測定) および 1935 年の PASCHKE らの報告²⁹⁾ (Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn 系における D の測定) にまでさかのぼることができる。しかし、当時は試料の純度、耐火物毛細管の製造技術や炉の温度制御などの実験技術に問題があり、結果は著しくばらついていた。

信頼できる測定データが得られるようになったのは 1950 年代になつてからで、MORGAN ら ('54)⁵⁶⁾ (Fe-C 中の D_{Fe}^* , Fe-Co 中の D_{Co}^* の測定)、斎藤、丸谷 ('53~'56)³⁰⁾ (Fe-C_{sat} 中の Mn, Si の D の測定)、川合 ('56)³¹⁾ (Fe-S 系の D , Fe-C_{sat} 中の S の D の測定)、GRACE ら ('58)⁴⁷⁾ (Fe-C 系の D , Fe-C_{sat} 中の Ti, Mn, Ni, Si, P, S の D の測定) らによつて本格的な測定研究が開始されたと言つてよいであろう。

以来今日までかなり多くの測定データが報告されているが、黒鉛製の容器が使用できて技術的に比較的測定が容易な炭素飽和溶鉄中の諸元素の拡散係数の測定が多い。Fe-j2 成分系における相互拡散係数の測定が本格的に行なわれるようになったのはごく最近である。また、多成分系拡散の本格的研究としては、筆者の知る限りでは坂尾ら ('75)³²⁾⁶⁰⁾による Fe-Cr-Cu 系についての測定結果の報告があるのみである。

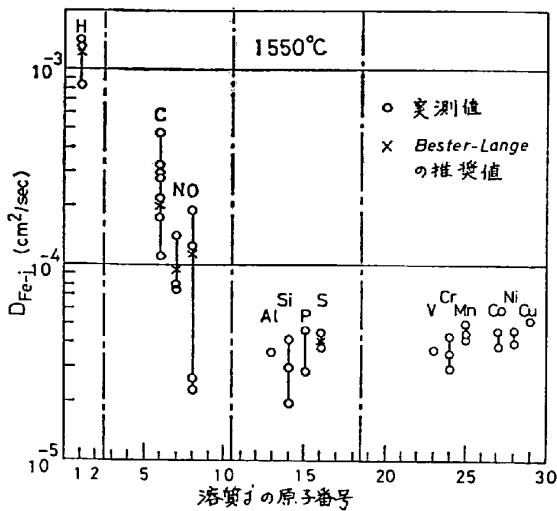


図3 溶鉄中の諸元素の拡散係数と原子番号の関係

3.1 相互拡散係数の実測値

従来の測定データはたとえば「溶鉄・溶滓の物性値便覧」(’72, 鉄鋼協会)³³⁾に1970年までのほとんどすべての文献が集録されており、またBESTERら(’72)⁵³⁾がFeとC, H, O, Sとの各2成分系の拡散係数の1970年までの文献を集録、評価して推奨値を提出している。そこで、ここではそれ以後の文献に重点をおいてFe-j 2成分系における相互拡散係数の測定データをまとめて表1に示した(1970年以前のデータは主なものだけ示した)。

各系における相互拡散係数は温度と組成によつて変化するが、組成の影響に関する研究は非常に少なく、Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn系などに測定結果の報告⁵⁰⁾⁵⁴⁾⁶⁵⁾⁷⁵⁾⁷⁶⁾があるが、広い濃度範囲にわたる系統的な研究は行なわれていない。表1に見るように、従来の測定はほとんどが溶質元素jの低濃度範囲に限られている。

表1には測定結果の内挿あるいは外挿で求めた1550°Cにおける拡散係数の値を示してあるが、それらを図3に溶質元素jの原子番号に対して図示した。この図から分かるように、Fe-C系, Fe-O系のような最も基本的な系においても、まだ研究者によつて測定値がかなり食い違っている。また、Ti, Zr, Nb, Sn, La, Ceなどのような鉄鋼製錬において非常に重要な元素の拡散係数についても信頼できる測定値がない(La, Ce³⁴⁾とTi, Zr³⁵⁾³⁶⁾については報告はあるが、信頼性に問題がある)。図3によると、Feとの2成分系の相互拡散係数は1550°C付近で、Hは10⁻³cm²/sのorder、CとNは10⁻⁴cm²/sのorderである。Oは研究者によつて食い違つていて(2~3)×10⁻⁵cm²/sと(1~2)×10⁻⁴cm²/sの2種類の値が報告されている。その他の元素はいずれも10⁻⁵cm²/sのorderである。Oの拡散係数について付言すると、前述のBESTERらの集録⁵³⁾によれば、δ-Fe中のOの拡散係数はFeの融点で5.8×10⁻⁵cm²/sで、もし溶鉄についての低い方の測定値が正しいとすると、Fe中

のOの拡散係数はFeの融解の際に減少することになる。この系についてはさらに実験的な検討が必要である。

2成分系についての研究と並んで、最近、溶鉄中のNやHの拡散係数に対する合金元素の影響に関する研究がかなり盛んに行なわれるようになった。拡散元素をj、添加合金元素をX₁, X₂, ……とすると、これはFe-j-X₁-X₂, ……の多成分系における拡散であるが、結果は

$$J_i = -D_j \partial C_j / \partial y \dots\dots\dots (17)$$

として、X₁, X₂, ……のクロス効果を無視して解析しているの、得られたD_jは多成分系の相互拡散係数とは性格が異なり、jの有効拡散係数とも呼ぶのが妥当であろう。この方面の文献一覧を表2に示す(具体的なデータについては原論文を参照されたい)。炭素飽和溶鉄中の諸元素の拡散係数もこの範ちゅうに入るものと思われるが、これについては前述の「物性値便覧」にほとんどすべてのデータが集録されているので、ここでは省略する。

さて、拡散係数の測定結果について議論したり、それを各種の計算に利用する際に、それがどのような方法で得られたものであり、どの程度の信頼性があるものかについて知っておくことが必要である。そこで、表1には各データについてその測定法も記した。拡散係数の測定法についても、やはり「物性値便覧」に詳しく紹介してあり、そこには各測定法における技術上の問題点についても述べられている。個々の文献について、そこに報告されているデータの信頼性に関して正確な評価を行なうことは非常に難しい。そこで、ここでは筆者らが行なつた実験の結果を参考までに簡単に述べておこう。筆者ら⁵⁷⁾⁵⁹⁾は、拡散対法によつてFeとV, Cr, Mn, Co, Ni, Moの各2成分系における相互拡散係数を1550°と1600°Cで測定した。実験操作ならびにデータの解析は十分に慎重に行ない、精度向上のための可能なかぎりの対策を講じたが、得られたデータの精度は相対標準誤差で4.9~22.1% (平均14.6%)であつた。筆者ら³⁷⁾³⁸⁾は、またキャピラリー・リザーバー法によつて炭素飽和溶鉄中のSi, P, S, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cuの(有効)拡散係数を1350~1550°Cで測定した。測定データのArrhenius plotに最小自乗法を適用して求めた相対標準誤差をデータ数に対して図示すると図4のようになる。誤差は5~14% (平均9.2%)で、上述の拡散対法による2成分系の測定の際の誤差とあまり違わない。また、図から分かるように、データ数が多くなるにつれて当然のことながら誤差が小さくなる傾向があり、精確な測定が難しい高温実験ではできるだけ実験回数を多くすることが望ましい。

3.2 実測値に基づいた二、三の考察

相互拡散係数は一般に温度および組成に依存するが、溶融鉄合金では前述のように測定温度範囲、組成範囲、ともに小さいので、実測値にもとづいて拡散係数の温度

表1 溶融 Fe-j 合金における相互拡散係数

系 (Fe-j)	組成 (wt% j)	温度 (°C)	D (cm ² /s)		D × 10 ⁵ (cm ² /s) at 1550°C	測定法*	研究者	文献 番号
			D ₀ (cm ² /s)	Q (kcal/mol)				
Fe-Al	0~1.5	1600	D = 3.5 × 10 ⁻⁵			D-C	FÖRSTER, RICHTER ('68)	46
Fe-C	1.63~sat.	1410~1600	1.6 × 10 ⁻²	14.0	33	C-R	GRACE, DERGE ('58)	47
	2.53~sat.	1340~1505	3.9 × 10 ⁻²	16.0	47	"	"	
	2.55~sat.	1350~1500	8.27 × 10 ⁻³	12.0	30	C-R	HEISTERKAMP, LÖBERG ('66)	48
	0~2.5	1350~1600	1.74 × (1 + 0.52[%C]) × 10 ⁻³	11.3	1% C : 12 2.5% C : 18	文献評価	野村, 森 ('68)	49
	0.5~sat.	1400~1500	(1.2 + 1.7[%C]) × 10 ⁻³	13.8 (±0.8)	3.5% C : 16	C-R	KAIBICHEV, LEPINSKIKH ('70)	50
	4.15	1190~1510	1.76 × 10 ⁻²	15.0	28	D-R (固体鉄)	小坂, 斎藤ら ('70)	51
	2.96	1430~1600	1.1 × 10 ⁻²	15.0	18	C-R	SAVELEV ら ('72)	52
	希薄	m.p.~1700	5.2 × 10 ⁻³	11.7	20	文献評価	BESTER, LANGE ('72)	53
	0~飽和	1560	D = 1.1 × (1 + [%C] 5.3) × 10 ⁻⁴ (±0.2 × 10 ⁻⁴)		3.5% C : 18	C-R (CO/ CO ₂) D-R (黒鉛)	GOLDBERG, BELTON ('74)	54
	1.73~飽和	1350~1550	2.5 (±1.7) × 10 ⁻³	8.8 (±2.3)	22 (±3)	C-R	小野, 江崎 ('76)	55
Fe-Co		1568 1638	D = 4.7 × 10 ⁻⁵ 5.3 " Q = 12		4.6	プレーン ・ソース 法 (Co ⁶⁰)	MORGAN, KITCHENER ('54)	56
	0~3.9	1550 1600	D = 3.93 (±0.53) × 10 ⁻⁵ 4.15 (±0.62) " Q = 7		3.9	D-C	小野, 重松 ('76)	57
Fe-Cr	0~2.1	1566 1612 1650	D = 3.51 × 10 ⁻⁵ 4.20 4.56		3.5	D-C	SUBRAMANIAN, PURDY ('73)	58
	0~4.2	1550 1600	D = 3.04 (±0.37) × 10 ⁻⁵ 3.42 (±0.40) " Q = 16		3.0	D-C	小野, 松本 ('74)	59
	0~4.5 0~8.3 4.5~8.3	1550 " "	D = 5.9 × 10 ⁻⁵ 3.0 " 4.1 "		4.3	D-C	坂尾ら ('76)	60
Fe-Cu	1.0~1.7	1550	D = 5.3 × 10 ⁻⁵		5.3	D-C	坂尾ら ('76)	60
Fe-H		1547~1726	3.2 × 10 ⁻³	3.3 (±1.8)	129	C-R	EL-TAYEB, PARLEE ('67)	61
		1550~1720	2.57 × 10 ⁻³	4.1 (±2.2)	83	C-R	SOLAR, GUTHRIE ('71)	62
		1550~1680	4.37 × 10 ⁻³	4.1 (±1.0)	140	C-R	DEPUYDT, PARLEE ('72)	63
		m.p.~1700	3.39 × 10 ⁻³	3.71	122	文献評価	BESTER, LANGE ('72)	53

* C-R=capillary-reservoir 法, D-C=diffusion-couple 法, D-R=溶解速度の測定

系 (Fe-j)	組成 (wt% j)	温度 (°C)	D (cm ² /s)		D × 10 ⁵ (cm ² /s) at 1 550°C	測定法*	研究者	文献 番号
			D ₀ (cm ² /s)	Q (kcal/mol)				
Fe-Mn	0~15	1 550~1 700	1.8 × 10 ⁻³	13.0	5.0	D-C	CALDERON ら('68)	64
	0~10		4.6 × 10 ⁻³	16.8	4.5	D-C	MAJDIĆ ら('69)	65
	0~5.4	1 550 1 600	D = 4.37(±0.36) × 10 ⁻⁵ 4.96(±0.61) " " Q = 17		4.4	D-C	小野, 松本('74)	59
Fe-Mo	0~1.04	1 560 1 600	D = 3.75(±0.24) × 10 ⁻⁵ 3.97(±0.13) " " Q = 10		3.8	D-C	小野, 重松('76)	57
Fe-N		m.p.~1 700	2.586 × 10 ⁻³	12.0	9.4	文献評価	BESTER, LANGE('72)	53
		1 550 1 600 1 650 1 700	D = 13.68 × 10 ⁻⁵ 14.89 " " 16.14 " " 17.41 " "		14	C-R	KUNZE('73)	66
		1 550~1 680	log D = -3 801/T -2.01 Q = 17.5		8.0	C-R	井上ら('73)	67
	(O < 0.007) (O = 0.075)	1 600 "	D = 7.5(±0.3) × 10 ⁻⁵ 6.5(±1.9) " "			C-R	SVJAZIN, GAMMAL('75)	68
Fe-Ni	0~2.2	1 576 1 600	D = 4.08 × 10 ⁻⁵ 4.83 " "			D-C	SUBRAMANIAN, PURDY (73)	58
	0~8.1	1 650 1 650	5.10 " " 4.91 " "					
	0~4.2	1 550 1 600	D = 4.67(±0.45) × 10 ⁻⁵ 5.59(±0.34) " " Q = 24		4.7	D-C	小野, 松本('74)	59
Fe-O		1 550~1 680	3.34 × 10 ⁻³	12.0(±2.0)	12.0	D-R (SiO ₂)	NOVOKHATSKII, ERSHOV (67)	69
		1 610	D = 12(±3) × 10 ⁻⁵			C-R	SCHWERDTFEGER('67)	70
		1 560 1 600	D = 2.3(±0.3) × 10 ⁻⁵ 2.7(±0.5) " "		2.3	C-R	McCARRON, BELTON('69)	71
		1 560~1 660	5.59 (±0.80) × 10 ⁻³	19.5(±0.75)	2.6	C-R	鈴木, 森('71)	72
		m.p.~1 700	3.18 × 10 ⁻³	12.0	11.6	文献評価	BESTER, LANGE('72)	53
		1 620 ± 5	D = 15(±1) × 10 ⁻⁵			電気化学的	OEBERG ら('72)	73
		1 550	D = 19(±7) × 10 ⁻⁵		19	電気化学的	川上, 後藤('75)	74
Fe-P	1.1	1 400~1 600	1.34 × 10 ⁻²	23.7	1.9	D-C	MAJDIĆ ら('69)	65
Fe-S		m.p.~1 700	4.33 × 10 ⁻⁴	8.52	4.1	文献評価	BESTER, LANGE('72)	53
Fe-Si	2.59~2.78	1 575~1 680	5.0 × 10 ⁻⁴	10.2	3.0	D-C	斎藤ら('60)	75
	0~30at%	1 600	Dは Si% とともに増大					
	0~4.4 8.0~17.0 17.0~23.0	1 550~1 725 " "	5.1 × 10 ⁻⁴ 2.1 × 10 ⁻³ 2.8 × 10 ⁻³	9.15 13.20 11.90	4.1 5.5 10.5	D-C	CALDERON ら('69)	76

* C-R=capillary-reservoir 法, D-C=diffusion-couple 法, D-R=溶解速度の測定

系 (Fe-j)	組 成 (wt% j)	温 度 (°C)	D (cm ² /s)		D × 10 ⁵ (cm ² /s) at 1 550°C	測定法*	研 究 者	文 献 番号
			D ₀ (cm ² /s)	Q (kcal/mol)				
Fe-Si	1.0	1 500~1 690	1.4 × 10 ⁻²	23.7	2.0	D-C	MAJDIČ ら ('69)	65
Fe-V	0~1.42	1 550 1 600	D = 3.69 (±0.33) × 10 ⁻⁵ 4.41 (±0.50) " Q = 24		3.7	D-C	小野, 重松 ('76)	57

* C-R=capillary-reservoir 法, D-C=diffusion-couple 法, D-R=溶解速度の測定

表 2 溶融 Fe-j-X 合金中の j の有効拡散係数 (文献一覧)

拡散元素 j	測定された系 (Fe-j-X)	研 究 者	文 献 番号
C	Fe-C-(S or Si)	HEISTERKAMP, LÖBERG ('66)	48
	Fe-C-(Si, Mn, or V)	SAVELEV ら ('72)	52
Cr	Fe-Cr-Ni	SUBRAMANIAN, PURDY ('73)	58
H	Fe-H-Ni	前川, 谷口 ('70)	77
	Fe-H-Ni	鈴木 ('72)	78
	Fe-H-(Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, Sn, V, or W)	DEPUYDT, PARLEE ('72)	63
	Fe-H-(Cr, O, or Ti)	GAVRILIN ら ('73)	79
	Fe-H-(B, Cr, Nb, Ni, or V)	長, 井上 ('75)	80
N	Fe-N-(Cr, Mn, or Si)	ERSHOV, KOVALENKO ('72)	81
	Fe-N-(Al, Cr, Co, Mo, Nb, Ni, O, Sn, Si, V, or W)	LEE, PARLEE ('72)	82
	Fe-N-(Co or Ni)	BENNER, PARLEE ('73)	83
	Fe-N-(Co, Cr, Mn, Mo, Ni, or W)	KUNZE ('73)	66
	Fe-N-(Co or Ni)	小島ら ('73)	84
	Fe-N-(Cr or Ni)	CHESNOKOV ら ('75)	85
Ni	Fe-Ni-Cr	SUBRAMANIAN, PURDY ('73)	58

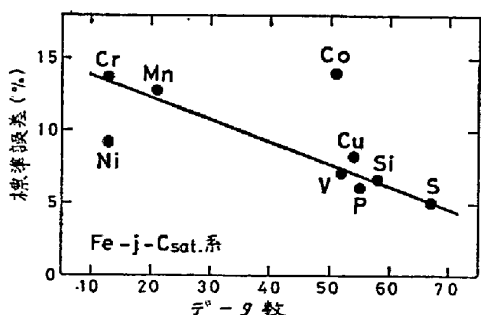


図 4 炭素飽和溶鉄中の諸元素の拡散係数の測定 (capillary-reservoir 法, 1 350~1 550°C) における誤差

および組成への依存性を議論することはできない. 一方自己拡散の理論を相互拡散に拡張することは原理的には可能であるが⁸⁾¹⁴⁾, 合金の場合, 特に溶融鉄合金では,

その構造と原子間相互作用に関する情報が非常に乏しいので¹⁷⁾, 拡散理論にもとづく相互拡散係数の検討は現状では不可能に近い.

ところで, 相互拡散係数の濃度依存性については, 現象論的に得られた DARKEN の式

$$D = (D_j^* x_{Fe} + D_{Fe}^* x_j) \cdot (1 + \partial \ln \gamma_j / \partial \ln x_j) \dots \dots \dots (18)$$

が比較的よくあてはまることが知られている³⁹⁾⁴⁰⁾. いま, 溶質 j の十分に希薄な溶液では, 上式より

$$D \approx D_j^* = B_j RT \quad (x_j \approx 0, x_{Fe} \approx 1) \dots \dots \dots (19)$$

となり, 相互拡散係数 D は溶質成分の易動度 B_j に比例するものとなる. この状態では, 溶液中で溶質原子同志が隣り合う確率は非常に小さく, 溶質原子はほとんどの場合溶媒原子だけに取り囲まれている. したがって, 溶質原子同志の相互作用は無視でき, 溶質原子は周囲の溶媒原子だけとの相互作用の下で拡散する. このような

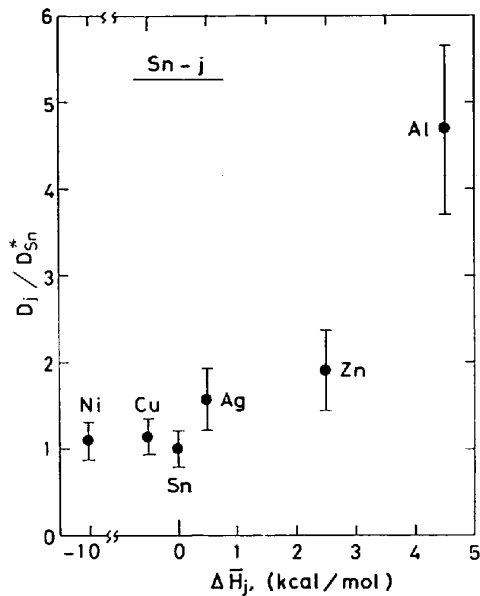


図5 溶融 Sn 中の諸元素の拡散係数と $\Delta\bar{H}$ との関係 (MA, SWALIN)

拡散を不純物拡散あるいは溶質拡散といい、2成分系における拡散としては最も単純なケースである。表1に示した2成分系の相互拡散係数のうち、比較的low濃度における値は近似的に上述の不純物拡散に対応するものとみなすことができる。

不純物拡散においては、溶質元素による拡散係数の相違は溶質・溶媒間の相互作用の相違や溶質原子の大きさや質量の違いと関係があると考えられる。このような立場から自己拡散の理論を不純物拡散に拡張しようとする試みもなされており、測定結果を定性的に説明することに部分的に成功しているが、測定値との定量的に満足できる一致は見いだされていない⁸⁾¹⁹⁾⁴¹⁾⁴²⁾。

このような理論的研究と並んで、最近、液体金属中の溶質元素の拡散係数とその熱力学的性質との間に相関関係があることが実験的に見いだされている。以下、この方面の研究を簡単に紹介しよう。

MAら⁴³⁾は溶融 Sn 中の Al, Zn, Ag, Cu, Ni の不純物拡散係数 D_j と Sn の自己拡散係数 D_{Sn}^* の比を溶質元素の Sn 中への溶解の部分モルエンタルピー $\Delta\bar{H}$ に対してプロットし、両者の間に図5に示すような相関関係があることを見出し、次のように説明している。SWALIN が提唱した揺らぎの理論⁶⁾によると、液体における拡散は原子の熱運動による局所的な密度の揺らぎによつて生じる小さな void に原子が移行することによつて起こる。ところで、 $\Delta\bar{H}$ が正のときは溶質と溶媒の間に反撥的相互作用がはたらき、 $\Delta\bar{H}$ が負のときは吸引相互作用がはたらく。したがつて、 $\Delta\bar{H}$ が正の大きな値をとるときは、 $\Delta\bar{H}$ が小さい値あるいは負の値をとる場合にくらべて、溶質原子と溶媒原子との結びつきが弱く、溶質原子のまわりで密度の揺らぎが起こりやすく、その

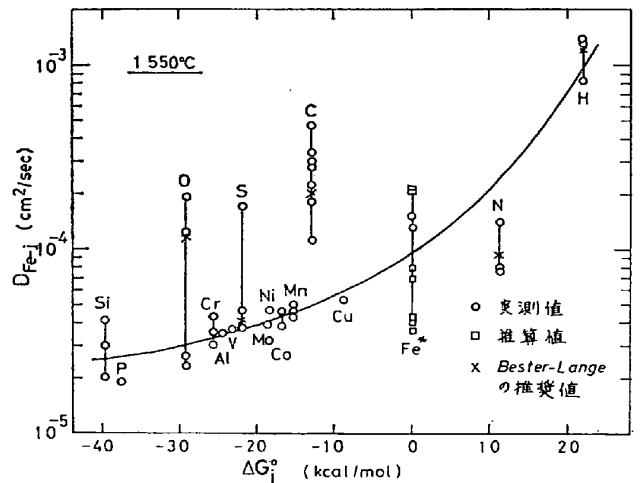


図6 溶鉄中の諸元素の拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの関係

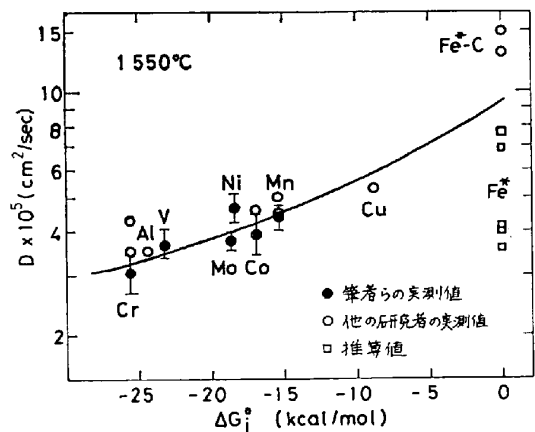


図7 溶鉄中の諸元素の拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの関係

ために拡散係数が大きくなる。MAらは拡散係数と熱力学的相互作用との関係をこのように説明している。

この考えを溶鉄中の拡散に応用したのは鈴木、森⁷²⁾である。彼らは溶鉄中の諸元素の拡散係数に関する従来の測定データを整理して、これをまず MA らにならつて溶質元素の溶鉄への標準溶解熱 ΔH_j^0 に対してプロットしたが、両者の間に相関は見いだされなかつた。そこで溶質元素の溶鉄への標準溶解自由エネルギー ΔG_j^0 をとつて、それと拡散係数との関係を調べ、図6に示すように両者の間に相関関係があることを見いだした。この図には最近の新しいデータも記入してある。この相関は溶鉄中の溶質元素の拡散係数は単なる溶質-溶媒間の相互作用のエネルギーよりはエントロピー項も含めた溶質元素の溶鉄中における安定度と密接な関係があることを示している。すなわち、 $(-\Delta G_j^0)$ は溶鉄中における溶質元素 j の安定度を表わす尺度と考えられるが、 $(-\Delta G_j^0)$ の値が大きいほど、その元素は溶鉄中に安定に存在し、その動きもにぶく拡散係数は小さくなると考えられる。

筆者ら⁵⁷⁾⁵⁹⁾は鈴木、森の主張した相関を実験的に確かめるために前述のように溶鉄中の諸元素の拡散係数を測定した。その結果は図7にも記入してあるが、その部分を拡大してみると、図のように、 D_j と ΔG_j° との間に確かに明瞭な相関関係が認められる。図6、図7にはFeの自己拡散係数もプロットしてある。自己拡散係数をこの図に記入することに意味があるかどうかは議論のあるところであるが、自己拡散係数の実測値および計算値が不純物拡散係数と ΔG_j° との関係を表わす相関線からそれほど離れていないことは興味深い。

さて、さきに Fe-j-X₁-X₂……系における j の有効拡散係数 D_j を

$$J_j = -D_j \partial C_j / \partial y \dots\dots\dots (17)$$

で定義したが、 J_j は正しくは多成分系の相互拡散係数を使って

$$J_j = -D_{jj} \partial C_j / \partial y - D_{jx_1} \partial C_{x_1} / \partial y - D_{jx_2} \partial C_{x_2} / \partial y \dots\dots\dots (20)$$

のように表わすべきである。もつとも、多成分系に拡張された DARKEN の式³⁹⁾によると j の濃度が十分に希薄なときは

$$D_{jj} \approx D_j^*, D_{jx_i} \approx 0 \quad (i=1, 2, \dots) \quad (x_j \approx 0) \dots\dots (21)$$

となるので (20)

$$J_j \approx -D_j^* \partial C_j / \partial y \dots\dots\dots (22)$$

となり、これを (17) と比較すると

$$D_j \approx D_j^* = B_j RT \dots\dots\dots (23)$$

となり、有効拡散係数 D_j は溶媒 Fe-X₁-X₂……中の溶質 j の易動度 B_j に比例するものであることが分かる。溶融鉄合金中の N や H の溶解度は非常に小さいので、それらの元素の有効拡散係数については (23) が成り立つものと考えられる。また、炭素飽和溶鉄中の溶解元素の拡散係数についても、その元素の濃度が小さいときはやはり近似的に (23) が成り立つとみなすことができる。そこで、これら 2 種類の $D_j \approx D_j^*$ のデータについても 2 成分系の場合と同様な考察を行なってみよう。

筆者ら³⁷⁾³⁸⁾が測定した炭素飽和溶鉄中の諸元素の拡散係数 D_j をその元素の溶鉄への標準溶解自由エネルギー ΔG_j° に対してプロットしてみたが、両者の間にあまりよい相関は認められなかった。そこで、これは、この場合溶媒には炭素が含まれており、それが溶質・溶媒間の相互作用に元素によつて異なつた影響を与えるためと考へて、この炭素の影響に対する補正を加えた ΔG_j^* なる量に対してプロットしてみると、図8に示すように明瞭な相関が認められた。ここで使つた ΔG_j^* なる量は

$$\Delta G_j^* = \Delta G_j^\circ + RT \ln f_j^{C_0} \dots\dots\dots (24)$$

で定義される³⁷⁾。ただし、 $f_j^{C_0}$ は成分 j に対する飽和炭素の相互作用係数、すなわち

$$f_j^{C_0} = \left(\frac{f_j(\text{Fe-j-C}_{\text{sat}})}{f_j(\text{Fe-j})} \right)_{[\% j] \rightarrow 0} \dots\dots\dots (25)$$

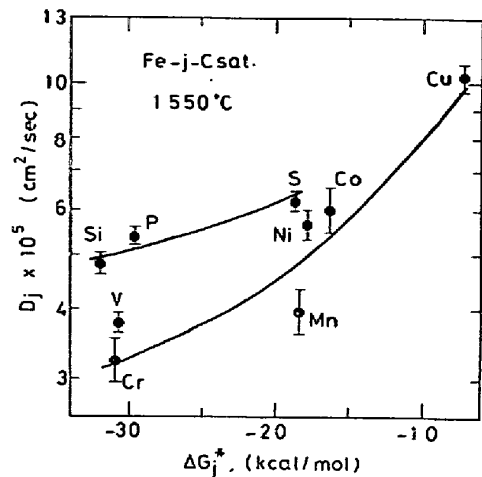


図8 炭素飽和溶鉄中の諸元素の拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの関係

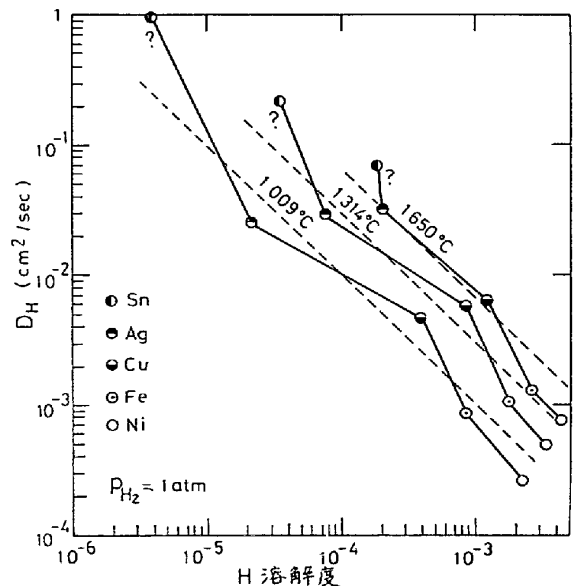


図9 溶融金属中の H の拡散係数と溶解度との関係 (SACRIS, PARLEE)

で、 $RT \ln f_j^{C_0}$ は ΔG_j° に対する炭素の影響を表わす修正項と考えられ、 ΔG_j^* は炭素飽和溶鉄中における成分 j の安定度を表わす尺度とみなすことができる。ふたたび図8をみると、第3周期に属する Si, P, S および第4周期の V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu の 2 つのグループごとに、 ΔG_j^* の値の増加にともなつて拡散係数の値も増大し、炭素飽和溶鉄中で溶質元素の安定度が小さくなるにつれその元素は動きやすくなることが分かる。

今まで述べてきたのと同じ系統に属する研究が溶融鉄合金中の H や N の拡散について行なわれている。まず、図9は SACRIS ら⁴⁴⁾による溶融 Sn, Ag, Cu, Fe, Ni 中の H の拡散係数とそれらの金属中の H の溶解度との関係を示したものである。一定の温度では H の溶解度が大きいほど拡散係数は小さくなつていく。溶解度が大きいほどその金属中で H は安定で動き難く拡散係数が小さく

なるものと考えられる。なお、拡散係数と溶解度の積をとると、例えば 1650°C で

$$D_H \cdot [\%H] = (3.3 \sim 9.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{wt}\%$$

とほぼ一定値になる。すなわち、 D_H は溶解度 [%H] に逆比例する。また、KUNZE⁶⁶⁾ は溶鉄中の N の拡散係数を測定しこれと溶鉄中の N の溶解度の積をとると、1600°C で $D_N \cdot [\%N] = 6.55 \times 10^{-6}$ となり、上述の H に対する積の値とほぼ一致することを見出した。

さて、溶鉄中の H_2 の溶解度 [%H] とその標準溶解自由エネルギー ΔG_H° との間には

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}H_2 &= H \\ \Delta G_H^\circ &= -RT \ln K \\ &= -RT \ln \frac{f_H [\%H]}{p_{H_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

の関係がある。 $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ では

$$\Delta G_H^\circ = -RT \ln f_H [\%H] \dots\dots\dots (27)$$

となる。Fe-H 2成分系では、 $f_H \approx 1$ であるので

$$\Delta G_H^\circ = -RT \ln [\%H] \dots\dots\dots (28)$$

の関係が得られる。従つて

$$D_H \cdot [\%H] = \text{const.}$$

のときは、これに (28) を代入すると

$$RT \ln D_H = \Delta G_H^\circ + \text{const.} \dots\dots\dots (29)$$

となる。Nについても同様な関係式が得られる。したがつて SACRIS らの見出した拡散係数が溶解度に逆比例するという関係は、鈴木らの見出した拡散係数が標準溶解自由エネルギーとともに増大するという関係と同等であることがわかる。

次に、DEPUYDT ら⁶³⁾ は Fe と V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Nb, Mo, Sn, W との各 2元合金融体中の H の拡散係数を測定し、これらの合金中についても H の拡散係数と溶解度の間に逆比例の関係があることを見出した。また、KUNZE⁶⁶⁾ は Fe と Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W との各 2元合金融体中の N の拡散係数を測定し、て、N の溶解度との間に同様な関係を見出した。

ところで、Fe-H-X 系では、 $f_H \approx f_H^X$ であるから $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ のときは (27) より

$$\Delta G_H^\circ = -RT \ln f_H^X [\%H] \dots\dots\dots (30)$$

となり、

$$\begin{aligned} -RT \ln [\%H] &= \Delta G_H^\circ + RT \ln f_H^X \\ &\equiv \Delta G_H^\ddagger \dots\dots\dots (31) \end{aligned}$$

を得る。従つて、この場合も D_H が [%H] に逆比例するとき

$$RT \ln D_H = \Delta G_H^\ddagger + \text{const.} \dots\dots\dots (32)$$

の関係が成り立つはずである。Nについても同様な関係が成り立つ。よつて、上述の H や N の拡散の場合にも、合金元素の影響を考慮に入れて補正した標準溶解自由エネルギー ΔG^* に対する相関をとることができる。DEPUYDT ら⁶³⁾ および KUNZE⁶⁶⁾ のデータにもとづいてこの相関をとつてみると、図10、図11のようになる。図

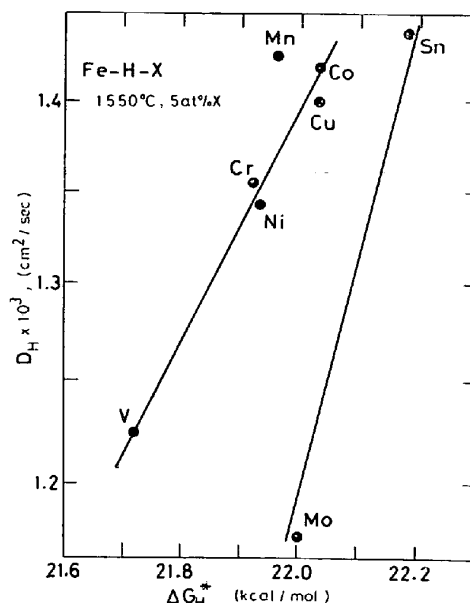


図10 溶融 Fe-X 合金中の H の拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの関係 (DEPUYDT, PARLEE のデータによる)

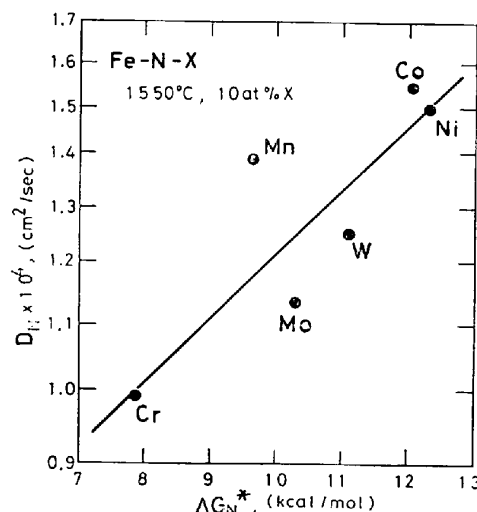


図11 溶融 Fe-X 合金中の N の拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの関係 (KUNZE のデータによる)

に見るように D_j と ΔG^* との間には明瞭な相関関係が成り立つ。すなわち、 $j(j=H, N)$ を含んだ溶鉄に合金元素 X を添加するとき、 ΔG^* の大きい元素ほど、それを添加することによつて、溶鉄中での j の安定度が悪くなつて拡散係数 D_j が大きくなると解釈することができる。

さて、図 6, 7, 8, 10, 11 を比較すると、図 8 では第 3 周期に属する Si, P, S と第 4 周期の V, Cr, …… , Cu とはデータ点が別々の曲線の上に乗っている。同様に図 10 では第 4 周期の V, Cr, …… , Cu と第 5 周期の Mo, Sn が別の相関線の上に乗っている。このことは熱力学的相互作用のほかにも拡散係数に影響をおよぼす因子があることを示唆している。しかし、一方、図 6, 7, 11 では

異なる周期に属する元素のデータ点も大体において1本の曲線の上に乗っている。もつとも、図6においてもCは曲線から大きくはずれており、Oについては前述のようにデータに問題がある。図11はデータ数が少なく、第5周期はMoだけ、第6周期はWだけしか測定されていない。この溶質元素の周期律表における位置との関係については、さらに測定精度の向上をまつて検討しなければならない。

このように細部においては問題を残しているが、Fe-j 2成分系、Fe-j-C_{sat.}系、Fe-H-X系、Fe-N-X系における不純物拡散のデータが全て拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの相関という形で一応統一的に説明できることがわかった。このような関係の拡散理論からの導出は今後の課題であるが、これが合金における拡散理論の展開のための一つの手懸りになることが期待される。最近、大塚ら⁴⁵⁾は上述の相関関係を剛体球模型にもとづいて説明することを試みているが、そのような理論的研究の進展を期待したい。

4. おわりに

熔融鉄および鉄合金中の拡散係数について、主として実験的研究の現状について述べてきたが、今後

(i) できるだけ多種類の溶質元素について、拡散係数の正確な測定を行ない、上述の熱力学的性質との相関を含めて系統的な検討を行なう。このことは実用上からも、拡散理論の進展の上からも重要である。(ii) 重要な基本系について、広い濃度範囲にわたって相互拡散係数と自己拡散係数の測定を行ない、DARKENの式の適用性の検討を含めて拡散係数の濃度依存性を調べる。(iii) 多成分系の拡散の研究に本格的に取り組む。以上の3点を当面する今後の課題としてあげて、むすびの言葉としたい。

文 献

- 1) J. ERIDBERG, L.-E. TÖRNDAHL, and M. HILLERT: *Jernkont. Ann.*, 153 (1969), p. 263
- 2) L. YANG, M. T. SIMNAD, and G. DERGE: *Trans. AIME*, 206 (1956), p. 1577
- 3) S. GLASSTONE, K. J. LAIDER, and H. EYRING: *The Theory of Rate Processes*, (1941), p. 516 [Mc Graw-Hill]
- 4) M. H. COHEN and D. TURNBULL: *J. Chem. Phys.*, 31 (1959), p. 1164
- 5) D. TURNBULL and M. H. COHN: *J. Chem. Phys.*, 34 (1961), p. 120
- 6) R. A. SWALIN: *Acta Met.*, 7 (1959), p. 736
- 7) 丹羽貴知蔵, 中島弘司: 日本金属学会会報, 9 (1970), p. 786
- 8) 下地光雄: 日本金属学会会報, 13 (1974), p. 255
- 9) A. D. PASTERNAK: *Physics and Chemistry of Liquids*, 3 (1972), p. 41
- 10) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 46
- 11) 江島辰彦: 日本金属学会会報, 3 (1964), p. 689
- 12) J. B. EDWARDS, E. E. HUCKE, and J. J. MARTIN: *Met. Rev.*, 13 (1968), p. 1
- 13) 江島辰彦: 液体金属の構造と物性, (金属学会セミナーテキスト), (1971), p. 91 [金属学会]
- 14) 下地光雄, 北島正弘: 学振冶金物質の高温物性第140委員会資料 (1976, 6, 23)
- 15) L. D. LUCAS: *Compt. Rend.*, 259 (1964), p. 3760
- 16) L. D. LUCAS: *Compt. Rend.*, 250 (1960), p. 1850
- 17) 早稲田嘉夫: 金属物理セミナー, 1 (1976), p. 305
- 18) J. WASSER and L. PAULING: *J. Chem. Phys.*, 18 (1950), p. 747
- 19) R. J. REYNIK: *Trans. AIME*, 245 (1969), p. 75
- 20) E. HELFAND: *Phys. Fluids* 4 (1961), p. 681
- 21) S. A. RICE and J. G. KIRKWOOD: *J. Chem. Phys.*, 31 (1959), p. 901
- 22) H. J. DAVIS and J. A. PALLYVOS: *J. Chem. Phys.*, 46 (1966), p. 4043
- 23) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 東北大学選研彙報, 30 (1974), p. 1
- 24) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 日本金属学会会誌, 36 (1972), p. 1016
- 25) T. E. FABER: *An Introduction to the Theory of Liquid Metals*, (1972), p. 162, [Cambridge Univ. Press]
- 26) E. HELFAND and S. A. RICE: *J. Chem. Phys.*, 32 (1960), p. 1642
- 27) 飯田孝道, 森田善一郎: 学振冶金物質の高温物性第140委員会資料 (1976. 6. 23)
- 28) W. F. HOLBROOK, C. C. FURNAS, and T. L. JOSEPH: *Ind. Eng. Chem.*, 24 (1932), p. 993
- 29) M. PASCHKE and A. HAUTTMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 9 (1935), p. 305
- 30) 斎藤恒三, 丸谷和夫: 東北大学選研彙報, 9 (1953), p. 271; 10 (1954), p. 167; 12 (1956), p. 27
- 31) 川合保治: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 514, 517
- 32) 高木隆行, 鰐部吉基, 坂尾弘: 鉄と鋼, 60 (1974), s. 416; *Arch. Eisenhüttenw.*, 46 (1975), p. 561
- 33) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (鉄鋼基礎共研溶鋼溶滓部会編), (1972), [日本鉄鋼協会]
- 34) D. YA. POVOLOTSKII, V. E. ROSHCIN, and A. N. KEIS: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (1972), No. 5, p. 84
- 35) D. YA. POVOLOTSKII, V. E. ROSHCIN and A. N. KEIS: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (1972), No. 5, p. 222
- 36) I. V. GAVRILIN, G. S. ERSHOV, and V. M. BYCHEV: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (1974), No. 3, p. 116
- 37) 小野陽一, 石飛精助: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1533
- 38) Y. ONO and T. YAGI: *Trans. ISIJ*, 11 (1971), p. 275
- 39) L. S. DARKEN: *Trans. AIME*, 175 (1948), p. 184
- 40) H. W. SCHADLER and R. E. GRACE: *Trans.*

- Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 559
- 41) 飯田孝道, 上田満, 森田善一郎: 鉄と鋼, 62 (1976), s. 469
 - 42) M. Y. SOLAR and R. I. L. GUTHRIE: Met. Trans., 3 (1972), p. 2097
 - 43) C. H. MA and R. A. SWALIN: Acta Met., 8 (1960), p. 388
 - 44) E. M. SACRIS and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 1 (1970), p. 3377
 - 45) 大塚伸也, 幸塚善作: 鉄と鋼, 62 (1976), s. 468
 - 46) E. FÖRSTER and H. RICHTER: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 595
 - 47) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 212 (1958), p. 331
 - 48) F. HEISTERKAMP and K. LÖHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 813
 - 49) 野村宏之, 森一美: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1134
 - 50) A. V. KAIBICHEV and B. M. LEPINSKIKH: Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally, (1970), No. 6, p. 72
 - 51) 小坂岑雄, 斎藤恒三: 東北大学選研彙報, 26 (1970), p. 105
 - 52) Tu. A. SAVELEV, B. M. LEPINSKIKH, and A. V. KAIBICHEV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1972), No. 4, p. 97
 - 53) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 207
 - 54) C. D. GOLDBERG and G. R. BELTON: Met. Trans., 5 (1974), p. 1643
 - 55) 小野陽一, 江崎雅文: 学振冶金物質の高温物性第140委員会資料 (1976, 6, 23); 鉄と鋼, 63 (1977) p. 409
 - 56) D. W. MORGAN and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 50 (1954), p. 51
 - 57) 小野陽一, 重松辰彦: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 63
 - 58) S. V. SUBRAMANIAN and G. R. PURDY: Can. Met. Quart., 12 (1973) No. 4, p. 455
 - 59) 小野陽一, 松本修二: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 752
 - 60) 坂尾弘, 鰐部吉基, 高木隆行: 学振冶金物質の高温物性第140委員会資料 (1976, 6, 23)
 - 61) N. M. EL-TAYEB and N. A. D. PARLEE: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1345
 - 62) M. X. SOLAR and R. I. L. GUTHRIE: Met. Trans. 2 (1971), p. 457
 - 63) P. J. DEPUYDT and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 3 (1972), p. 525
 - 64) F. P. CALDERON. 佐野信雄, 松下幸雄: 54 (1968) s, 400; Met. Trans., 2 (1971), p. 3325
 - 65) A. MAJDIČ. D. GRAF, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 627
 - 66) H. D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., (1973), p. 71. p. 173
 - 67) 井上道雄, 小島康, 長隆郎, 上川清太, 山田幸永: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 205
 - 68) A. G. SVJAZIN and T. E. GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 181
 - 69) I. A. NOVOKHATSKII and G. S. ERSHOV: Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally. (1967), No. 2. p. 43
 - 70) K. SCHWERDTFEGER: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 134
 - 71) R. L. McCARRON and G. R. BELTON: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1161
 - 72) 鈴木鼎, 森一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
 - 73) K. E. OEBERG, L. M. FRIEDMAN, R. SZWARG, M. BOORSTEIN, and R. A. RAPP: JISI, 210 (1972), p. 359
 - 74) 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, 61 (1975), s. 74; Trans. ISIJ, 16 (1976), p. 204
 - 75) 斎藤恒三, 川合保治, 丸谷和夫: 東北大学選研彙報, 16 (1960), p. 15
 - 76) F. P. CALDERON. 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 55 (1969), s. 61; Met. Trans., 2 (1971), p. 3325
 - 77) 前川静弥, 谷口晃造: 鉄と鋼, 56 (1970), s. 446
 - 78) 鈴木是明: 学振19委製鋼反応協議会, 物性グループ (1972, 1, 27)
 - 79) I. V. GAVRILIN, G. S. ERSHOV, and V. M. BYCHEV: Izv. VUZov. Chern. Met., (1973), No. 6, p. 12
 - 80) 長隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 61 (1975), s. 498
 - 81) G. S. ERSHOV and A. M. KOVALENKO: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1972), No. 2, p. 79
 - 82) J. Y. LEE and N. A. D. PARLEE: High Temp. Sci., 4 (1972), No. 2, p. 147
 - 83) B. R. BENNER and N. A. D. PARLEE: Met. Trans., 4 (1973), p. 370
 - 84) 小島康, 山田幸永, 井上道雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 195
 - 85) V. P. CHESNOKOV, A. B. SHALKEVICH, and B. V. LINCHEVSKII: Izv. VUZov. Chern. Met., (1975), No. 9, p. 13