



# 熔融スラグ, 溶鉄, 鋼材, 耐火物中の拡散係数

永田 和宏\*・佐多 延博\*<sup>2</sup>・後藤 和弘\*<sup>3</sup>

## Diffusivities in Molten Slag, Molten Iron, Steel and Refractories

Kazuhiro NAGATA, Nobuhiro SATA, and Kazuhiro GOTO

### 1. 緒 言

鉄鋼業においては熔融スラグ, 溶鉄, 凝固後の鋼材あるいは耐火物中のいろいろな元素の拡散係数が必要になることがある。それらの拡散係数測定にはそれぞれの物質において各種の実験上の困難が伴うため, スラグ中の拡散係数を測定する研究者はそれだけを行い, また鋼材中の拡散係数を研究する人はそれだけを行い, 別々の系統の専門誌に発表している。著者らも高炉スラグ, 製鋼スラグ, 耐火物の基本系の固体酸化物, その他の液体酸化物中の拡散係数を測定してきた。

一方, 鉄鋼業の生産現場からみると, スラグ, 溶鉄, 耐火物, 鋼材などの中のみならずさまざまな元素の拡散係数が同時に必要になることがあると考えられる。

そこで本報告ではスラグや耐火物の基本系については著者らの最近数年間の研究を中心に必要なデータを集めまた溶鉄, 鋼材などについては我が国における研究を中心にして集録した。そしてそれらのおおよその大きさや精度を調べた。紙面の都合上, 測定方法と理論的取り扱いについてはその概略のみを紹介したが詳細は文献<sup>1)2)</sup>を参照されたい。

### 2. 拡散係数の定義

拡散実験で得られる拡散係数は相互拡散係数である。フィックの第一法則によると容器の壁に設定した座標に対する 2 元系溶体の拡散フラックスはその位置における拡散成分の濃度勾配に比例する。

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -\tilde{D}(dC_1/dx) \\ J_1 + J_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで比例係数  $\tilde{D}$  は相互拡散係数と呼ばれている。

非定常拡散ではフィックの第二法則

$$\partial C_1 / \partial t = \partial / \partial x \cdot (\tilde{D} \partial C_1 / \partial x) \dots\dots\dots (2)$$

をさまざまな実験方法の境界条件を用いて解析解を求め<sup>3)</sup>, 実験で得た濃度分布曲線と合わせることにより拡散係数を得る。特に拡散係数が濃度の関数である場合は

解析解を得ることが困難であり, ボルツマン・マタノの方法が用いられる。

3 元系溶体中の拡散フラックスは 4 個の相互拡散係数を用いて表される。

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -\tilde{D}_{11}^3(dC_1/dx) - \tilde{D}_{12}^3(dC_2/dx) \\ J_2 &= -\tilde{D}_{21}^3(dC_1/dx) - \tilde{D}_{22}^3(dC_2/dx) \\ J_1 + J_2 + J_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \dots (3)$$

この非定常解析解は FUJITA と GOSTING<sup>4)</sup>が得ている。

いま成分 3 の濃度勾配が無視できる場合は 1 と 2 の相互拡散と考えてよく, この場合に得られる拡散係数は擬二元相互拡散係数と呼ばれる。この拡散係数は多元系の拡散フラックスを近似的に表すのに便利である。

成分 1 の無限希薄溶体では  $\lim_{C_1 \rightarrow 0} (dC_1/dx) = 0$ ,  $\lim_{C_1 \rightarrow 0} J_1 = 0$  となるので  $\lim_{C_1 \rightarrow 0} \tilde{D}_{12}^3 = 0$  である。したがって成分 1 の濃度が微量な場合, 近似的に

$$J_1 = -D_1(dC_1/dx) \dots\dots\dots (4)$$

で表される。特に, 成分 1 に同位体元素を用いると検出が容易となり, トレーサー拡散係数 ( $D^*$ ) と呼ばれる。微量成分とトレーサーによる拡散係数を含め自己拡散係数と呼ばれている。

相互拡散係数は (1) あるいは (3) 式から明らかのように, 初期の拡散対の接合面に対する拡散物質相互の相対速度を表す。一方カーケンダル効果で知られているように拡散対中に埋め込んだマーカーは試料中を移動する。このマーカーに座標を設定して定義される拡散係数は固有拡散係数と呼ばれ, 相互拡散係数とマーカーの速度から計算される。

以上の拡散係数の定義は電氣的に中性な成分の拡散についてである。スラグなどイオン性溶体の場合には電氣的中性条件

$$\sum Z_i C_i = 0 \dots\dots\dots (5)$$

と局部平衡, たとえば  $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{CaO}$  について

$$\mu_{\text{Ca}^{2+}} + \mu_{\text{O}^{2-}} = \mu_{\text{CaO}} \dots\dots\dots (6)$$

が成立する。ここで  $Z_i$  は  $i$  イオンの電荷数,  $\mu_i$  は化学

昭和 57 年 2 月 25 日受付 (Received Feb. 25, 1982) (依頼技術資料)

\* 東京工業大学 工博 (Tokyo Institute of Technology)

\*<sup>2</sup> 東京工業大学 (Tokyo Institute of Technology)

\*<sup>3</sup> 東京工業大学 Ph.D. 工博 (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

ポテンシャルである。したがって酸化物融体の場合は酸素アニオンが除去されて，カチオンだけの拡散として電気的に中性な成分の拡散と同様に各種の拡散係数が定義される。

### 3. 拡散係数の測定法

拡散係数の測定では，拡散後の濃度分布を測定する方法と拡散量を測定する方法に分類される。前者は実際に物質移動が拡散だけで律速されているかどうかを確認することができるので信頼性が高い。

濃度分布を測定する方法には，(1)拡散対法，(2)キャピラリー・リザーバー法，(3)インスタントニース・プレーン・ソース法がある。これらは非定常測定法である。

拡散量を測定する方法には，非定常測定では，(4)液体や固体から吸収や放出される気体成分の量，あるいは交換反応によつて変化する同位体の量を測定する方法，(5)電気化学的に拡散量を電流で測定する方法がある。定常測定法では，(6)固体や液体中を拡散する気体分子の透過量から求める方法，(7)固体の液体への溶解量か

ら求める方法がある。これらの測定方法の詳細は文献(1)を参照されたい。

濃度分布や拡散量は化学分析と EPMA で測定する場合が多いが，最近，固体表面をスパッタリングし，表面に垂直な方向の同位体の濃度分布を質量分析法の一種であるイオンマイクロアナライザーで測定する方法が開発された<sup>5)</sup>。TiO<sub>2</sub> 中の <sup>18</sup>O<sup>6)</sup>，CaS 中の <sup>34</sup>S<sup>7)</sup> の自己拡散係数の測定がある。

拡散係数測定における誤差に関して文献(1)に詳しく述べられているのでここで要約しておく。(1)拡散時間の誤差，(2)温度差や気泡発生に伴う対流や凝固収縮による濃度分布の乱れ，(3)試料保持容器の壁の不純物，あるいは容器の溶け出しによる試料濃度の変化などがおもなものである。これらの誤差の多くは濃度分布測定に伴うものであり，その点では電気化学的な方法など拡散実験を行つているその条件下で直接拡散量を知る方法は優れている。

### 4. 鋼材と溶鉄中の自己拡散係数

固体鉄中の自己拡散係数と相互拡散係数は平野が鉄鋼

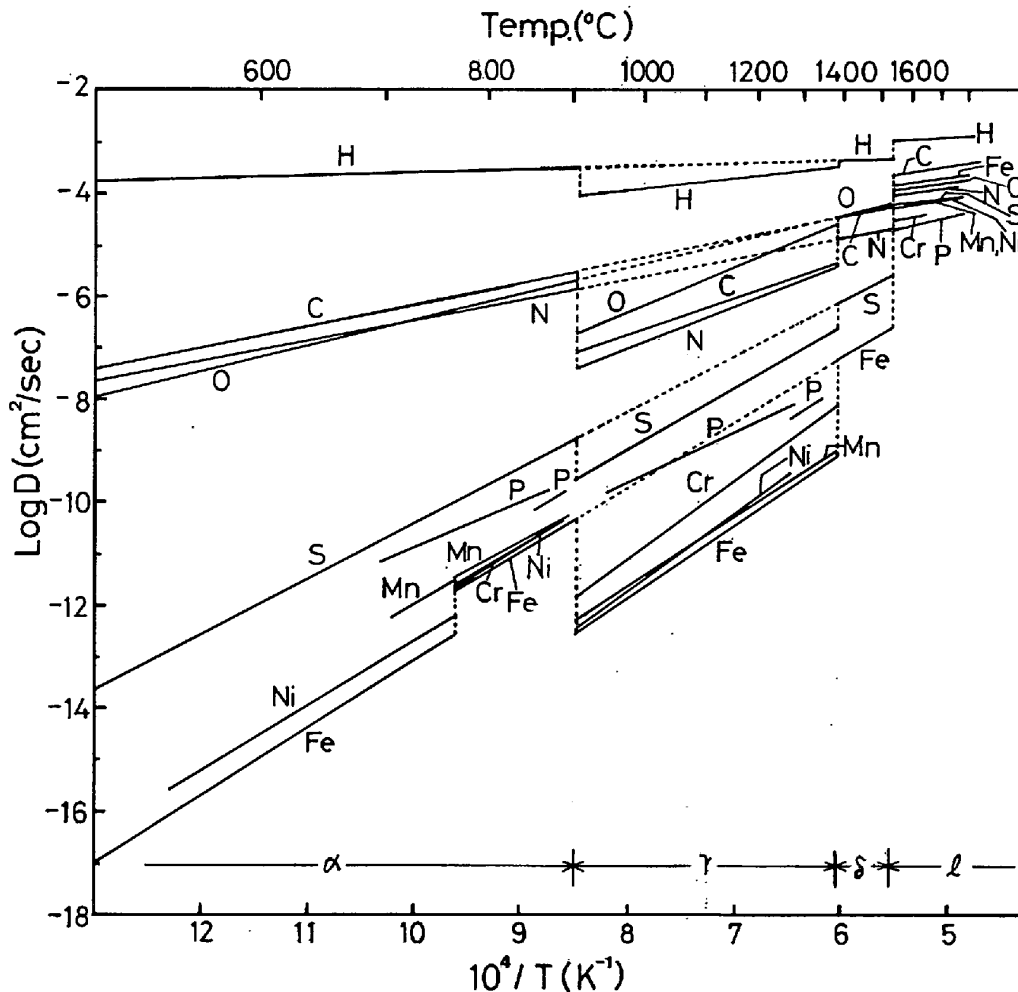


Fig. 1. Self-diffusivities of elements in solid and liquid iron.

Table 1. Self-diffusivities in Blast-furnace-type Slag.

Diffus. element	Composition(wt%)			Dx10 <sup>6</sup> at 1500°C	D=D <sub>0</sub> exp(-E/RT) D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	E(Kcal/mole)	Error (%)	Temperature(°C)	Method	Ref
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
Al	—	—	100		2.3x10 <sup>-3</sup>	21		2052-2302		11
<sup>45</sup> Ca	50.1	—	49.9	24.2	0.207	31.9		1400-1600	I.P.	12
	38.0	42.0	20.0	5.04	0.029	30.5		1300-1600	inert	
	23.5	62.0	14.5	6.47	1.64x10 <sup>-3</sup>	19.5		1200-1600	gas	
	35.0	65.0	—	1.79	3.7(±3.4)x10 <sup>-2</sup>	35±3		1500-1650	D.C. 95N <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	13
	39.6	60.4	—	2.45	9.2(±9.4)x10 <sup>-3</sup>	29±4		1560-1650		
	45.3	54.7	—	2.73	2.4(±2.7)x10 <sup>-2</sup>	32±4		1550-1700		
	49.5	50.5	—	2.96	4.6(±3.5)x10 <sup>-2</sup>	34±3		1550-1650		
53.5	46.5	—	4.01	2.0(±1.3)x10 <sup>-2</sup>	30±2		1500-1700			
<sup>31</sup> Si	35.0	65.0	—		D=3.2(+0.2,-0.1)x10 <sup>-7</sup>			1600	D.C.	14
	40.0	60.0	—		D=5.1(+0.3,-0.4)x10 <sup>-7</sup>			1600	95N <sub>2</sub> -	
	44.9	55.1	—		D=7.6(+0.3,-0.3)x10 <sup>-7</sup>			1600	H <sub>2</sub>	
	49.9	50.1	—		D=11.1(+0.9,-1.5)x10 <sup>-7</sup>			1600		
<sup>18</sup> O	39.8	41.1	19.7	4.14	92±2.2	59.6		1320-1540	G.E.PO <sub>2</sub>	15
						±2.7			=152mmHg	
	38	62		1.51	8x10 <sup>4</sup>	87±8	±50	1520-1650	C.R.Ar	16
	45	40	15	386	6.0	34		1335-1427		17
	40	40	20	357	13	37	±11	1300-1440	P.G.PO <sub>2</sub>	
O*	25	65	10	137	11.7	40		1513-1420	=1atm	
<sup>59</sup> Fe	39.6	39.6	19.8	1.0	D=1.9x10 <sup>-3</sup>			1450	P.G.PO <sub>2</sub> =1atm	18
	38.8	38.8	19.4	3.0	D=1.9x10 <sup>-3</sup>		±35	1450		
	38.0	38.0	19.0	5.0	D=2.1x10 <sup>-3</sup>			1450		
	36.0	36.0	18.0	10.0	D=2.2x10 <sup>-3</sup>			1450		
<sup>59</sup> Fe	38.0	42.0	20.0	12.1	6.59x10 <sup>-2</sup>	30.3		1300-1600	I.P.	12
Fe	40	40	20	41.4	7.11x10 <sup>3</sup>	66.8		1350-1450	D.C. air	19
P	40	40	20	1.91	11.5	55.0		1350-1450		
Ti	40	40	20	1.38	22.5	58.5	±10	1350-1450		
Mg	40	40	20	46.0	3.33x10 <sup>-2</sup>	23.2		1350-1450		
Mn	40	40	20	16.0	170	57.0		1350-1450		

I.P. = Instantaneous Plane Source, D.C. = Diffusion Couple, G.E. = Gas Exchange, C.R. = Capillary Reservoir, P.G. = Permeate of Gas. O\* is apparent diffusivity of oxygen.

便覧<sup>2)</sup> に詳しく集録している。溶鉄および熔融鉄合金中の拡散係数は「溶鉄・溶滓の物性値便覧」<sup>1)</sup> と小野<sup>8)</sup> の集録がある。また BESTER と LANGE<sup>9)</sup> は固体鉄と溶鉄中の炭素、酸素、水素、窒素、硫黄の自己拡散係数の推奨値を出している。Fig. 1 にはこれらの集録のうち鉄鋼製錬工程で重要と思われる元素の自己拡散係数を示した。

固体鉄中の鉄、ニッケル、クロム、マンガン、硫黄、

リン、炭素の自己拡散係数はトレーサーを用いて測定されている。窒素と酸素は透過法、水素は透過法の他、ガスの放出や吸収速度から求められている。

溶鉄中の鉄の自己拡散係数の実測値はないので熔融 Fe-C 合金中の値を溶鉄の温度範囲に外挿して示した。他の元素は低濃度の溶質による相互拡散係数である。

固体鉄中の金属元素の自己拡散係数の精度はスラグや

Table 2. Self-diffusivities in Steelmaking Slag.

Diffus. element	Composition(wt%)			Dx10 <sup>4</sup> at 1600°C	D=D <sub>0</sub> exp(-E/RT) D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	E(kcal/mole)	Error (%)	Temperature(°C)	Method	Ref			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>										
<sup>45</sup> Ca	40	33	27	0.124 <sup>**</sup>	0.1PO <sub>2</sub> <sup>1/12.5</sup>	28	±26	1360-1460	I.P.PO <sub>2</sub> =0.1-10 <sup>-8</sup> atm <sup>+</sup>	24			
<sup>59</sup> Fe	40	33	27	0.212 <sup>**</sup>	0.2PO <sub>2</sub> <sup>1/8.5</sup>	26	±26	1360-1460					
	70.5	—	29.5	6.02	6.46(±1.87)x10 <sup>-2</sup>	17.4±2.3		1250-1450	C.R.	25			
	38.3	29.8	31.9	1.80	14.5(±4.4)x10 <sup>-2</sup>	24.9±2.8							
O <sup>*</sup>	40.0	21.0	39.0	2.33	8.3x10 <sup>-3</sup>	13.3±1.0		1350-1550	T.G. PO <sub>2</sub> =10 <sup>-2</sup> atm (Ar-N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> )	26			
	40.0	29.0	31.0	4.28	1.7x10 <sup>-2</sup>	13.7±1.7		1350-1550					
	40.0	36.0	24.0	5.32	1.2x10 <sup>-2</sup>	11.6±1.6		1400-1550					
	30.0	24.5	45.5	2.12	0.2	25.5±2.5		1400-1500					
	30.0	34.0	36.0	3.12	6.0x10 <sup>-3</sup>	11.0±1.5		1350-1500					
	20.0	39.0	41.0		D=1.85x10 <sup>-4</sup>			1450					
	62.5	33.0	4.5		D=1.04x10 <sup>-3</sup>			1450					
	Fe <sub>x</sub> O 100					D=5.0(±1.0)x10 <sup>-5</sup>					1550	T.G. <sup>+</sup>	27
	Fe <sub>x</sub> O 100				3.72	6.60(±0.15)x10 <sup>-3</sup>	10.7±0.6				1430-1550	γ=0.12	28
	Fe <sub>x</sub> O 100				1.86	1.61(±0.11)x10 <sup>-2</sup>	16.6±0.2				1510-1550	γ=0.33	
	5.25	54	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.75		D=1.6x10 <sup>-4</sup>					1600	T.G. <sup>++</sup>	29
	19.7	28.0	52.3	2.50	100	47		1350-1600			P.G. PO <sub>2</sub> =1atm	30	
	29.3	24.7	46.0	3.01	120	47		1350-1600					
	37.8	21.7	40.5	2.50	100	47		1350-1600					
	51.8	16.8	31.4	1.45	58	47		1350-1600					
62.8	13.0	24.2	0.801	32	47		1350-1600						
6.4	48.4	45.2	2.96	118	47		1350-1600						
18.0	42.4	39.6	3.38	135	47	±25	1350-1600						
27.9	37.3	34.8	3.88	155	47		1350-1600						
36.6	32.8	30.6	3.38	135	47		1350-1600						
50.9	25.4	23.7	1.65	66	47		1350-1600						
62.3	19.5	18.2	1.18	47	47		1350-1600						
27.1	44.9	28.0	4.56	182	47		1350-1600						
35.9	39.5	24.6	3.88	155	47		1350-1600						
50.4	30.6	19.0	1.90	76	47		1350-1600						
61.9	23.5	14.6	1.40	56	47		1350-1600						
P	25	30	45	0.057	29.3	58		1350-1450	D.C. air	19			
Ti	25	30	45	0.083	1.6x10 <sup>4</sup>	80		1350-1450					
Mn	25	30	45	0.25	0.24	34	±10	1350-1450					
Mg	25	30	45	0.49	0.021	23		1350-1450					
Ni	25	30	45	0.41	28	51		1350-1450					

T.G.=Thermogravimetry. \*\*The values are at PO<sub>2</sub>=10<sup>-8</sup> atm. \*The atmosphere is CO-CO<sub>2</sub> mixture.  
 \*\*The atmosphere is Ar-O<sub>2</sub> mixture (PO<sub>2</sub>=1-10<sup>-6.7</sup> atm)

Table 3. Self-diffusivities in Soda-ash Slag.

Diffus. element	Composition(wt%)			Dx10 <sup>6</sup> at 1300°C	D=D <sub>0</sub> exp(-E/RT) D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	E(kcal/mole)	Temperature(°C)	Method	Ref		
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>									
<sup>24</sup> Na	34.0	66.0	—	40.0	1.8x10 <sup>-3</sup>	11.9	850-1210	I.P.	31		
	18.7	72.3	Li <sub>2</sub> O 9.0	33.5	2.8x10 <sup>-3</sup>	13.4	850-1210				
	15.6	60.6	K <sub>2</sub> O 23.8	36.5	6.3x10 <sup>-3</sup>	16.1	850-1210				
	13.6	52.7	BaO 33.7	33.6	2.3	34.8	850-1210				
	15.3	59.2	SrO 25.5	25.2	0.11	26.2	850-1210				
	17.3	67.1	CaO 14.4	20.6	1.2x10 <sup>-2</sup>	19.9	850-1210				
	18.1	70.1	MgO 11.8	22.7	1.6x10 <sup>-2</sup>	20.5	850-1210				
<sup>22</sup> Na	24.0	76.0	—	27.1	4.67(±0.72)x10 <sup>-3</sup>	16.10±0.65	850-1500	C.R.	32		
	34.0	66.0	—	13.3	2.29(±0.22)x10 <sup>-3</sup>	16.10±0.40	850-1500				
<sup>24</sup> Na	34.0	66.0	—	60.4	5.76x10 <sup>-4</sup>	7.05±0.35	1027-1417	C.R.	33		
	36.0	60.2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 3.8	69.9	2.77x10 <sup>-3</sup>	11.5±0.5	1097-1362				
	37.8	55.0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 7.2	72.3	1.56x10 <sup>-3</sup>	9.6±0.55	1067-1257				
	39.5	50.1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10.4	74.1	1.34x10 <sup>-3</sup>	9.05±0.3	1097-1402				
	41.1	45.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 13.4	58.9	2.19x10 <sup>-3</sup>	11.30±0.35	1107-1402				
	8.7	70.5	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1	9.53	1.7x10 <sup>-2</sup>	23.4	768-1469			I.P.	34
	CaO 11.6, K <sub>2</sub> O 7.7										
<sup>32</sup> P	36.0	60.2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 3.8	26.8	4.27x10 <sup>-3</sup>	15.85±0.75	1097-1362	C.R.	33		
	37.8	55.0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 7.2	40.1	5.20x10 <sup>-2</sup>	22.4±0.2	1067-1257				
	39.5	50.1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10.4	24.6	3.76x10 <sup>-4</sup>	8.4±0.4	1097-1402				
	41.1	45.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 13.4	24.5	9.27x10 <sup>-3</sup>	18.55±0.20	1107-1402				
<sup>45</sup> Ca	17.3	67.1	CaO 15.6	14.9	1.32x10 <sup>3</sup>	57.2		I.P.	35		
	16	72	CaO 12	0.616	0.62	43.2	1000-1400				
<sup>18</sup> O	16.1	71.1	CaO 12.1	0.195	4.5x10 <sup>-2</sup>	38.6	500-1470	G.E.	37		
Ni	34.0	66.0	—	0.637	1.96x10 <sup>-2</sup>	32.3	1150-1350	C.P.	38		
	16	72	CaO 12	0.181	3.91x10 <sup>-3</sup>	31.2	1250-1400				
Co	34.0	66.0	—	0.817	7.7x10 <sup>-2</sup>	35.8	1150-1350				
Fe	16	72	CaO 12	0.515	7.6x10 <sup>-2</sup>	37.2	1250-1400				
Zn	34.0	66.0	—	0.423	7.1x10 <sup>-2</sup>	37.6	1150-1350				
	16	72	CaO 12	0.111	3.3x10 <sup>-4</sup>	25	1250-1400				

C.P. = Chronopotentiometry

耐火物より良く、異なつた測定者による値も良く一致している。非金属元素の値は対数表示で ±10% のばらつきがある。一方、溶鉄では誤差が大きい。特に炭素と酸素の値は測定者により約 1 桁の差がある。

各元素の拡散係数を比較すると次のことがわかる。

(1) 水素、炭素、チッ素、酸素など鉄母相への侵入型元素の拡散係数は、ニッケル、マンガン、クロム、リン、

硫黄など置換型元素より大きく、鉄が一番小さい。活性化エネルギーは前者が約 30 kcal/mol で後者の 60 kcal/mol より小さい。(2) 鉄の自己拡散係数は変態点で不連続に変化しており、溶質元素の拡散係数もこの影響を受け不連続に変化する。(3) 溶鉄中の拡散係数は 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s を中心とした 1 桁内に集中している。

### 5. 溶融スラグ中の拡散係数

#### 5.1 製鉄系スラグ中の自己拡散係数

製鉄系スラグ中の自己拡散係数は文献(1)に1970年までの測定値のほとんどが集録されている。Table 1にはそれ以後測定された値を集録した。

40CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (重量組成)中のカルシウムの自己拡散係数は1950年代の複数の測定者の間で良く一致しており、川合<sup>10)</sup>は次式で表している。

$$D_{Ca}^{*2} = 6.26 \times 10^2 \exp(-68,600/RT) \quad (7)$$

(1623-1813 K)

$D$ の単位は  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $R$ は  $1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T$ は絶対温度である。最近のJOHNSTONら<sup>12)</sup>の値はこれより大きめの値である。

Fig. 2に文献(1)に集録されている測定値を含めて示した。

酸素の自己拡散係数はカルシウムより大きく、また測定者により2桁の差がある。KOROSとKING<sup>22)</sup>、上田と大石<sup>15)</sup>は同位体<sup>18</sup>Oと<sup>16</sup>Oの交換反応で測定しており、雀部、後藤、染野<sup>17)</sup>はO<sub>2</sub>の透過によるスラグ中の

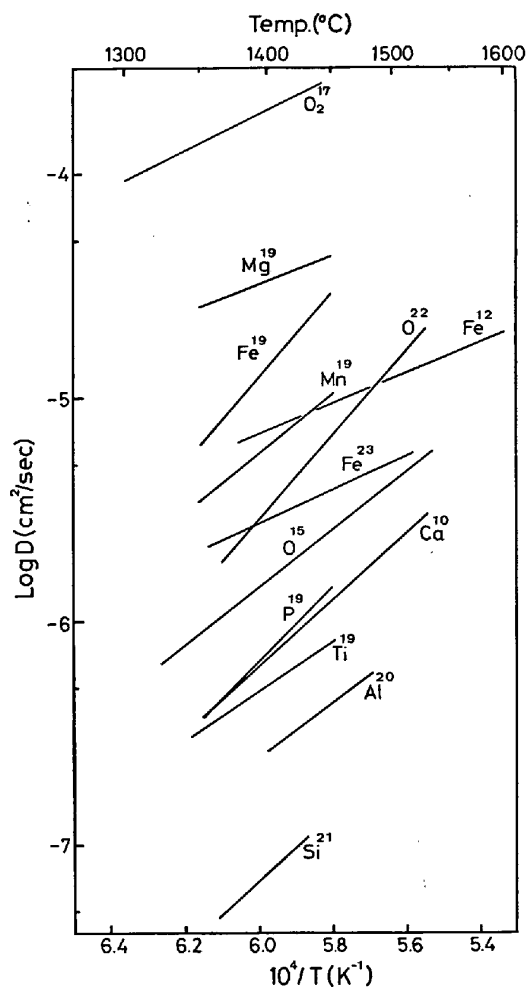


Fig. 2. Self-diffusivities of elements in molten slag for blast furnace (40CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt%)).

酸素分圧変化を酸素濃淡電池で非定常法で測定したものである。

鉄の自己拡散係数は測定雰囲気中の酸素分圧に依存すると考えられる。JOHNSTONら<sup>12)</sup>は不活性ガス中で、右京ら<sup>19)</sup>は空気中で、MUSIKHINら<sup>23)</sup>はクロノポテンシオメトリー法なので鉄と平衡する雰囲気中で測定したと考えられる。この自己拡散係数は酸素分圧が高いほど大きくなっている。

#### 5.2 製鋼系スラグ中の自己拡散係数

Table 2に製鋼系スラグ中の自己拡散係数を集録し、Fig. 3にはその一部を示した。製鉄系スラグより約1桁大きいことがわかる。

酸化鉄を含有する製鋼スラグでは拡散係数は酸素分圧に依存する。後藤、倉橋、雀部<sup>24)</sup>はカルシウムの自己拡散係数は酸素分圧の12.5乗分の一、鉄は8.5乗分の一に比例することを発見した。

酸素の拡散係数は酸化速度あるいは酸素の透過度から求めた値である。酸素は  $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} + (\text{正孔})$  の反応で化学的に溶解しており、酸素イオンが鉄イオンと相互拡散すると考えられる。したがってここでは見かけの拡散係数として示した。

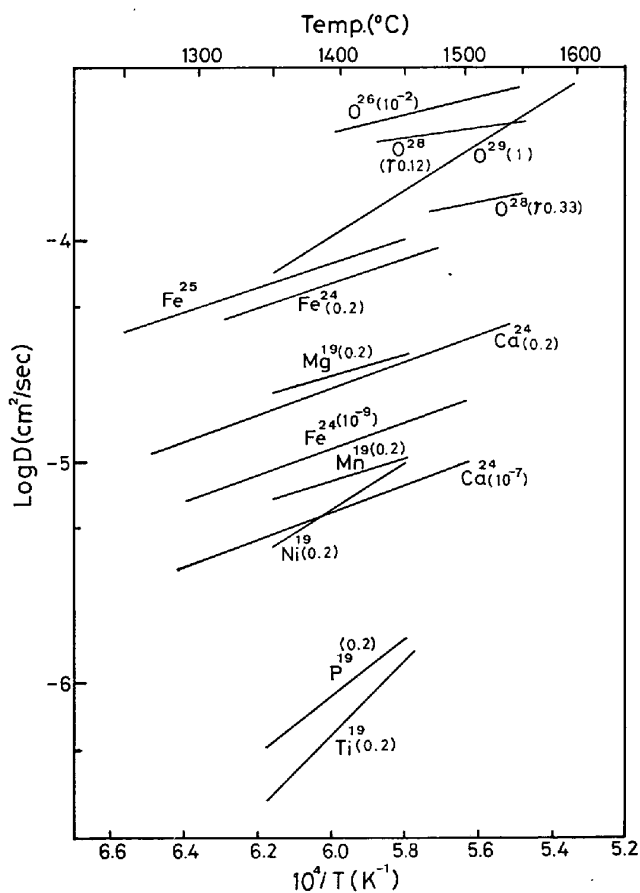


Fig. 3. Self-diffusivities of elements in molten slag for steelmaking ((25-40)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-40)CaO-SiO<sub>2</sub> (wt%)). ( ) is P<sub>O<sub>2</sub></sub>(atm) and  $\gamma = \text{Fe}^{3+}/\text{T.Fe}$ .

5.3 ソーダ系スラグ中の自己拡散係数

炭酸ナトリウムを用いた溶銑予備処理は脱リンと脱硫をおもな目的としているが、最初に脱珪が進行する。この場合スラグの基本系は  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  である。Table 3 にはソーダ系スラグ中の成分の自己拡散係数を示した。実操業では  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{SiO}_2$  が等モル比での値が重要であるが、測定は  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  で行われている。

Fig. 4 には Table 3 の一部を温度の関数で示した。ここで鉄の拡散係数は鉄るつぼの溶解速度から得られた結果で<sup>58)</sup>、相互拡散係数である。ソーダ系スラグではナトリウムやリンの自己拡散係数が鉄、ニッケル、コバルトなど遷移金属より2桁も大きいことがライム系と異なっている。

この他、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中の<sup>42</sup>Kの自己拡散係数の測定がある<sup>31)</sup>。

5.4 熔融スラグ中の相互拡散係数

Table 4 に製銑、製鋼、ソーダ灰系スラグ中の二元相互拡散係数と擬二元相互拡散係数を紙面の都合上、測定方法に関して示した。この他、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ <sup>50) 60)</sup>,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ <sup>61)</sup> の相互拡散係数の測定がある。

相互拡散係数は拡散対法、固体酸化物の熔融スラグへの溶解速度および定電流電解法で測定されている。

二元相互拡散は(1)式のように1個の相互拡散係数で表されるが、三元拡散を擬二元拡散として表すとそれぞれの成分の濃度分布から得られる拡散係数が存在する。このため表には複数の成分の濃度分布を示したのもあ

る。

相互拡散係数の大きさはだいたいカチオンの自己拡散係数の間程度である。たとえば  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  の相互拡散

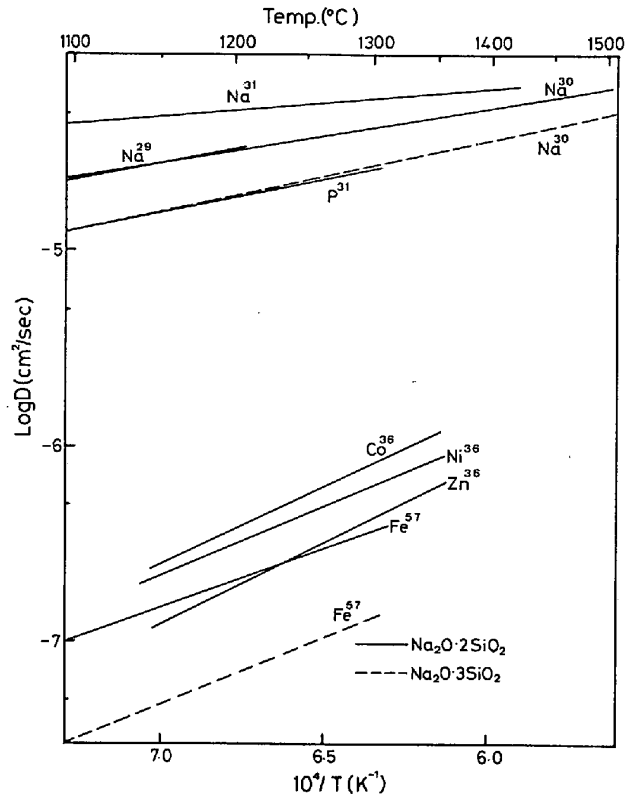


Fig. 4. Self-diffusivities of elements in molten sodium silicate slag.

Table 4. Binary or Quasi-binary Interdiffusivities in Slags.

Interdiffusivities	System	Method	Ref.
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	D.C., Penetration curve of Ca or Si	39
	$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	D.C., Penetration curve of Si; C.P.	40-42
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	C.P.	43
	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$	C.P.	44
$\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	Dissolution of $\text{Al}_2\text{O}_3$	45
$\text{Fe}_x\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_x\text{O}$	Dissolution of $\text{Al}_2\text{O}_3$	46, 47
$\text{Fe}_x\text{O}-\text{ZrO}_2$	$\text{Fe}_x\text{O}$	Dissolution of $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$	48
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Dissolution of $\text{SiO}_2$	49-53
$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Dissolution of $\text{SiO}_2$	54
$\text{SiO}_2-\text{Bulk}$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	C.R., Penetration curve of Si	55
$\text{Na}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5-\text{Bulk}$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	D.C., Penetration curve of <sup>24</sup> Na or <sup>32</sup> P	33
$\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$	D.C., Penetration curve of Fe	56
$\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{Fe}_x\text{O}-\text{Bulk}$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Dissolution of $\text{FeO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$ or $\text{Fe}_2\text{O}_3$	57
$\text{Fe}_x\text{O}-\text{Bulk}$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	Dissolution of Fe crucible	58
$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3-\text{Bulk}$	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	D.C., Penetration curve of Na or Al	59

係数は Ca と Si の自己拡散係数の中間程度の値である。

著者らは製鉄系<sup>62)</sup>と製鋼系スラグ<sup>63)</sup>の三元相互拡散係数を測定した。三元拡散では濃度差のない成分が拡散の進行に伴い，しだいに濃度差を生じてゆくといふいわゆるアプヒルデフュージョンが観察されるが，その程度はそれほど大きくなく後に述べる擬二元相互拡散の取り扱いが可能であることがわかる。

### 6. 耐火物中の自己拡散係数

耐火物の基本系として Fig. 5 から Fig. 7 にそれぞれ MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および酸化鉄 Fe<sub>x</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の自己拡散係数を示した。これらは「酸化物中の拡散」<sup>64)</sup>(1966), 「Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides」<sup>65)</sup>(1972), 「固体の関与する無機反応」<sup>66)</sup>(1975), 「最新酸化物便覧」<sup>67)</sup>(1978), 「酸化物中の格子欠陥の拡散係数」<sup>68)</sup>(1979), 「Bibliography. Self-diffusion and impurity diffusion in oxides」<sup>69)</sup>(1980) からおもに集録した。これらの値の誤差は活性化エネルギーで約 10% 程度である。また拡散係数は耐火物の気孔率によつても異なる。

酸化鉄中の成分の自己拡散係数は酸素分圧依存性がある。たとえば Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中の鉄，コバルト，クロム，アルミニウムは酸素分圧に対し極小値を持つ<sup>81)</sup>。Fig. 7 にはこれらの値の極小値を示した。酸素分圧依存性は MgO-Fe<sub>x</sub>O 相互拡散係数にもあることが報告されている<sup>82)</sup>。

### 7. 多元系相互拡散の近似的取り扱い

相互拡散係数は工程解析に重要な物性値であるがその測定は少ない。特に多元系になるとその解析は非常に複雑になる。そこで相互拡散係数を自己拡散係数で計算する方法が提案されているほか，多元拡散の近似的取り扱いが行われている。すなわち注目している拡散成分とそれ以外の成分との擬二元相互拡散係数で拡散フラックスを表す方法である。

金属中の二元相互拡散係数と自己拡散係数は DARKEN の式<sup>83)</sup>で関係づけられる。

$$\tilde{D} = (N_2 D_1 + N_1 D_2) (1 + \partial \ln \gamma_1 / \partial \ln N_1) \dots (8)$$

ここで  $\gamma_1$  は成分 1 の活量係数， $N_i$  はモル分率である。

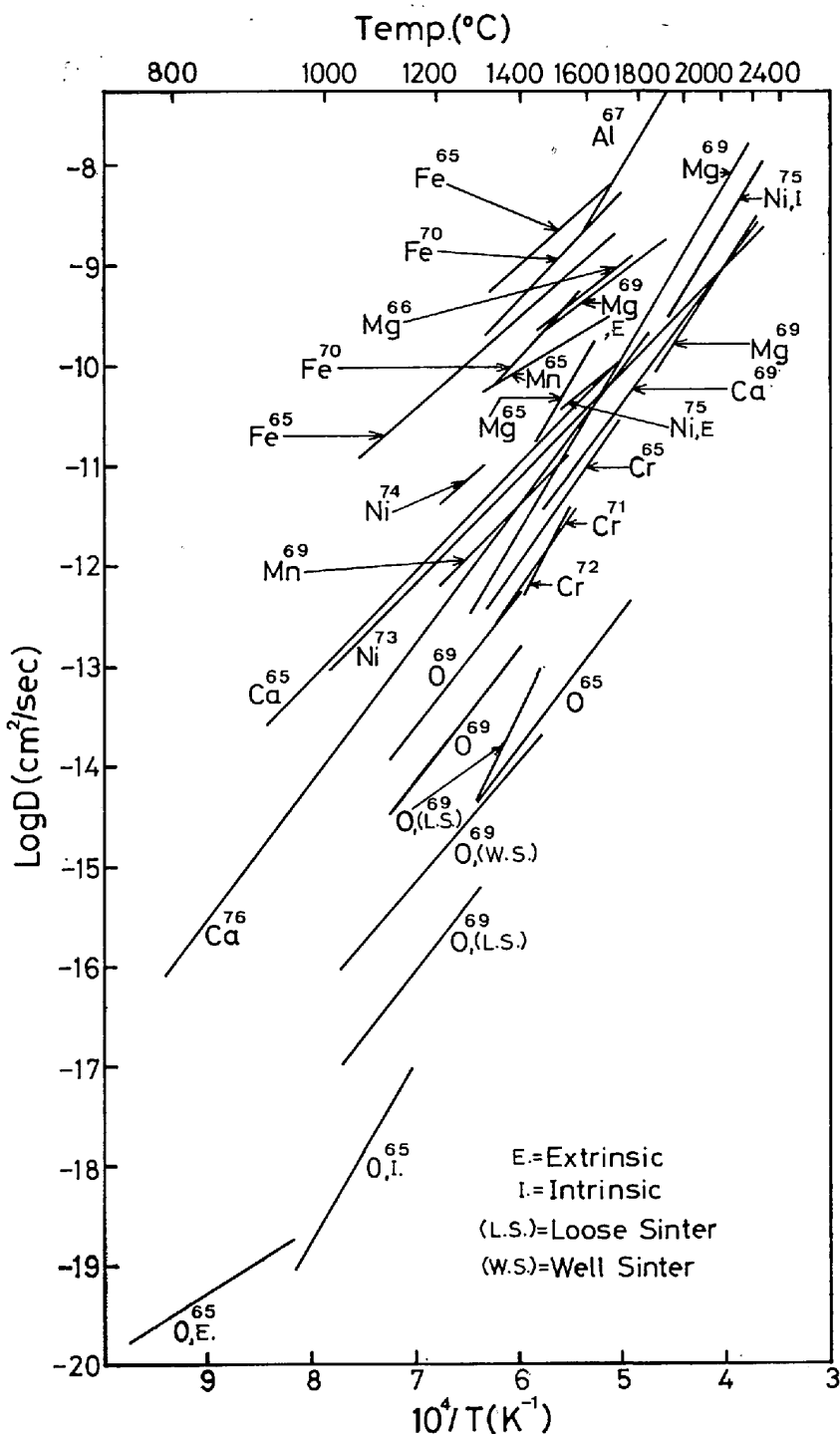


Fig. 5. Self-diffusivities of elements in MgO.

MANNING<sup>84)</sup>はこの式を空孔の流れを考慮して補正した。多元拡散では拡散フラックスは次式で表される<sup>85)</sup>。

$$J_i = -L_{11}X_1 - L_{12}X_2 - L_{13}X_3 - \dots \dots \dots (9)$$

ここで  $X_i$  は  $i$  成分の濃度勾配による力で化学ポテンシャル勾配で表される。  $L_{ik}$  ( $i \neq k$ ) はトランスポート係数のクロス項と呼ばれ力  $X_k$  が成分  $i$  の流れを起こす大きさを表す。 BARDEN と HERRING<sup>86)</sup>, LE CLAIRE<sup>87)</sup>, KIRKALDY ら<sup>88)89)</sup>, COOPER ら<sup>90)91)</sup>, および大石<sup>92)</sup>はこのクロス項が無視できると仮定して 4 個の三元系相互拡



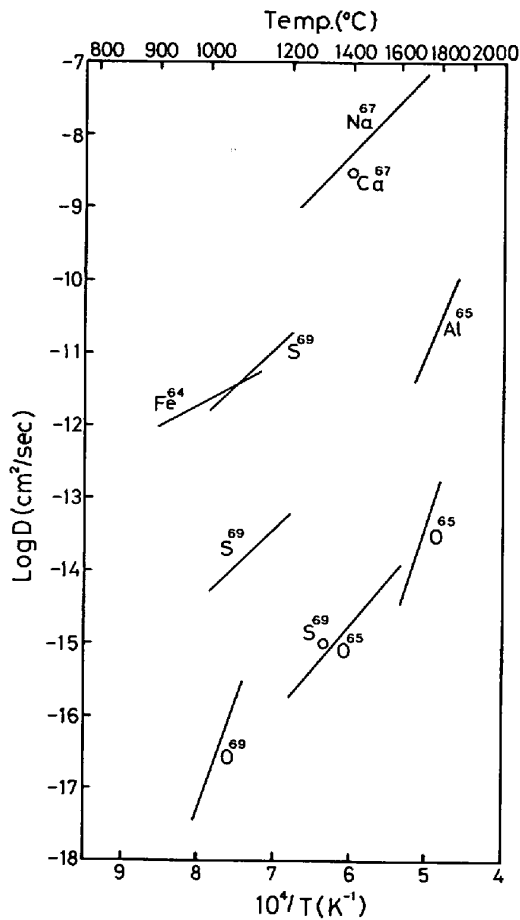


Fig. 6. Self-diffusivities of elements in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

散係数を各成分の自己拡散係数で表した。

酸化物中の相互拡散の取り扱いでは電気的中性条件、(5)式、と局部平衡の仮定、(6)式、が成立するとすると、共通アニオンである酸素イオンの力とフラックスが消去される。COOPER はこの場合でもクロス項が無視できると仮定して K<sub>2</sub>O-SrO-SiO<sub>2</sub> 固溶体中の相互拡散係数をカリウム、ストロンチウム、シリコンの自己拡散係数から計算した<sup>93)</sup>。一方、著者らはクロス項が自己拡散係数、イオン輸率、電気伝導度から計算できることを示し<sup>94)</sup>、製鉄系スラグの三元相互拡散係数を計算して実測値と良く一致することを示した<sup>95)</sup>。

酸化物中の二元相互拡散係数はクロス項を無視し、理想溶体を仮定すると次式で表される。

$$\tilde{D} = D_1 D_2 (Z_1 N_{10} + Z_2 N_{20})^2 / (Z_1^2 N_{10} D_1 + Z_2^2 N_{20} D_2) \dots \dots \dots (10)$$

ここで Z<sub>i</sub> は i イオンの電荷数である。多元相互拡散を擬二元相互拡散として表す場合 (10) 式を用いると便利である。たとえば CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> スラグで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度差が無視できる場合、 $\tilde{D}_{CaO-SiO_2}$  をカルシウムとシリコンの自己拡散係数より計算できる。Fig. 8 にはその計算値と実測値を比較した<sup>94)</sup>。Fig. 9 と 10 には (10) 式で計算した製鉄系、製鋼系溶融スラグ中の擬二元相互

拡散係数を示した<sup>96)</sup>。

このようにして自己拡散係数から相互拡散係数を推定することができるが、実験上の困難もあり自己拡散係数の実測値が欠落している場合がある。この場合粘性や電気伝導度から推定することができる。前者はストークス・アインシュタインの式とアイリングの式が、後者はネルンスト・アインシュタインの式が知られている。著者らはこれらの関係を溶融スラグについて検討した<sup>96)97)</sup>。アイリングの式は SiO<sub>2</sub> 濃度の比較的小さい範囲で成立する。またネルンスト・アインシュタインの式から計算した値は実測値より 28 から 70% 大きい。

耐火物間の反応ではスピネル生成反応がある。SCHMALZRIED<sup>98)</sup> はこの反応速度をスピネル中のイオンの自己拡散係数で推定する式を提案した。

$$k = (\gamma/RT) \int Z_i C_i D_i d\mu_{AO} \dots \dots \dots (11)$$

ここで C<sub>i</sub> はイオン i の濃度、μ<sub>AO</sub> はスピネル層 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中の AO の化学ポテンシャル、γ は律速となるイオンにより決まる定数である。この式は Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> には実測値と計算値が良く一致するが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スピネルではそれほど良く一致しない。著者ら<sup>99)</sup>はイオン間のクロス項を考慮した補正式を提案し、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成反応速度の計算に適用して良い結果を得ている。

### 8. 結 言

本稿では溶融スラグ中の拡散係数の集録に紙数を割いた。これは鉄や鉄合金、耐火物中の拡散に関する詳細なデータ集があるが、溶融スラグに関しては 1970 年以降の測定値の集録がないためである。また新しい精錬技術である溶銑予備処理用フラックスの基礎資料としてソーダ系スラグの拡散係数を集録した。ESR フラックスについては「エレクトロスラグ再溶解スラグの性質」<sup>100)</sup>を参照されたい。

相互拡散係数の推定にあたってはクロス項を無視できるかどうかという問題がある。CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶融スラグのクロス項は対角項と同程度の大きさだが、擬二元相互拡散係数の計算結果は実測値とそれほど変わらない。このことは単純化の過程でクロス項の影響が互いに相殺されるためである。一方、固体酸化物間のスピネル生成反応速度の推定ではクロス項が影響してくる場合もあるので注意を要する。

最後に、溶鉄中の微量な溶質元素の拡散係数の実測は少なくまた精度も低い。飯田と森田<sup>101)</sup> が鉄の融点近傍における興味深い推定法を提案していることを付記する。

### 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) (1972) [日本鉄鋼協会]
- 2) 鉄鋼便覧 (第3版) 第1巻基礎 (日本鉄鋼協会編)

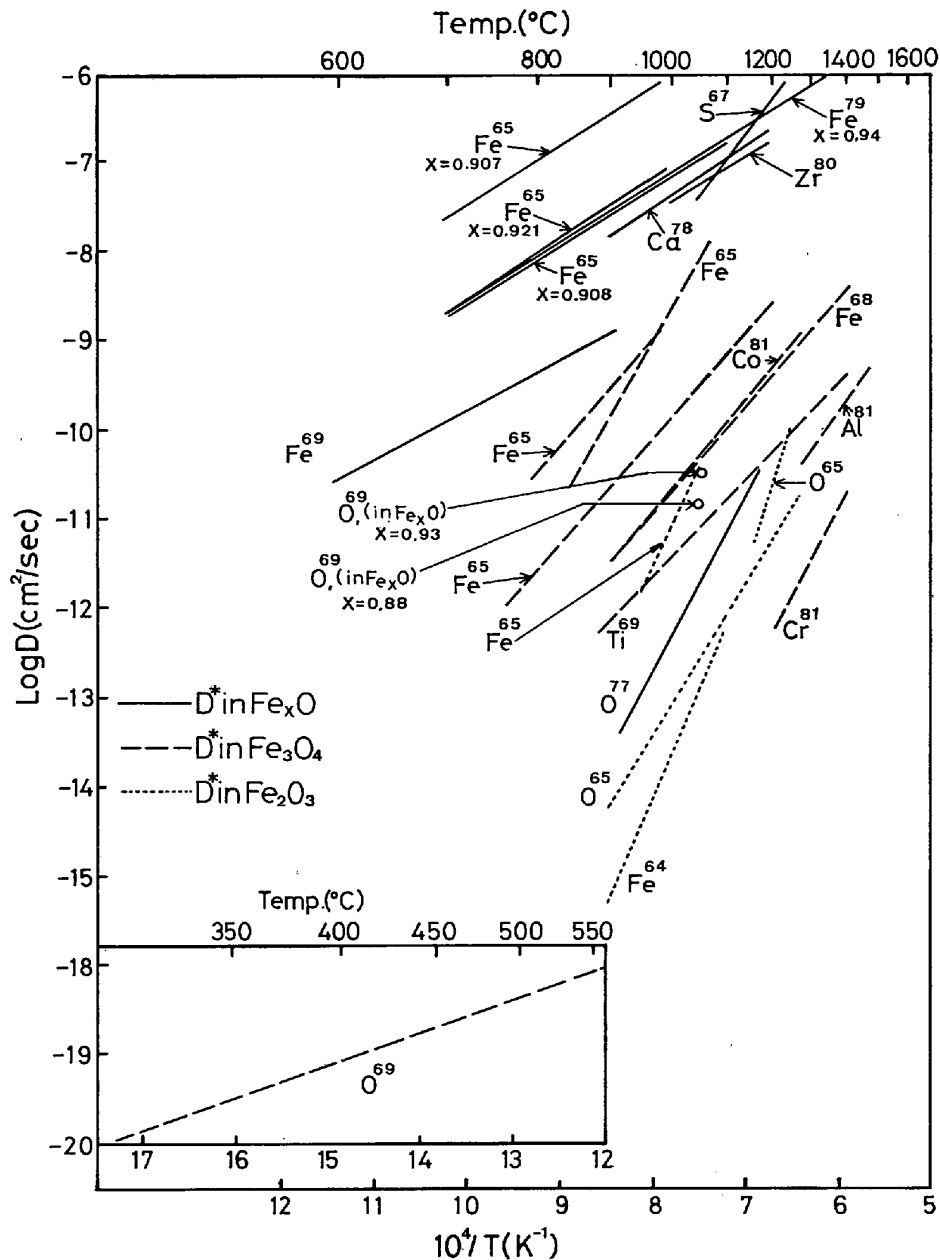


Fig. 7. Self-diffusivities of elements in  $\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

- (1981), p. 37, p. 343 [丸善]
- 3) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, 2nd ed. (1979) [Clarendon Press]
- 4) H. FUJITA and L. J. GOSTING: J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956), p. 1099
- 5) 染野 檀, 後藤和弘, 小林陸弘: 金属物理セミナー, 4 (1980), p. 195
- 6) M. ARITA, M. HOSOYA, M. KOBAYASHI, and M. SOMENO: J. Amer. Ceram. Soc., 62 (1979), p. 443
- 7) 音羽 卓, 小林陸弘, 後藤和弘, 染野 檀: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1181
- 8) 小野陽一: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1350
- 9) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 207
- 10) 川合保治: 金属物理セミナー, 1 (1976), p. 63
- 11) Yu. S. ANISIMOV and B. S. MITIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 13 (1977), p. 1442
- 12) R. F. JOHNSTON, R. A. STARK, and J. TAYLOR: Ironmaking and Steelmaking (1974) 4, p. 220
- 13) H. KELLER, K. SCHWERDTFEGER, and K. HENNESEN: Met. Trans. B, 10B (1979), p. 67
- 14) H. KELLER and K. SCHWERDTFEGER: Met. Trans. B, 10B (1979), p. 551
- 15) 上田 弘, 大石行理: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 16 (1970), p. 201
- 16) T. SAITO, Y. SHIRAIISHI, N. NISHIYAMA, K. SORIMACHI, and Y. SAWADA: The 4th Japan-USSR Joint Symp. on Physical Chemistry of Metallurgical Process (1973), p. 53 [ISIJ]
- 17) 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 715
- 18) 雀部 実, 木下 豊: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1727
- 19) 右京良雄, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982) 14 掲載

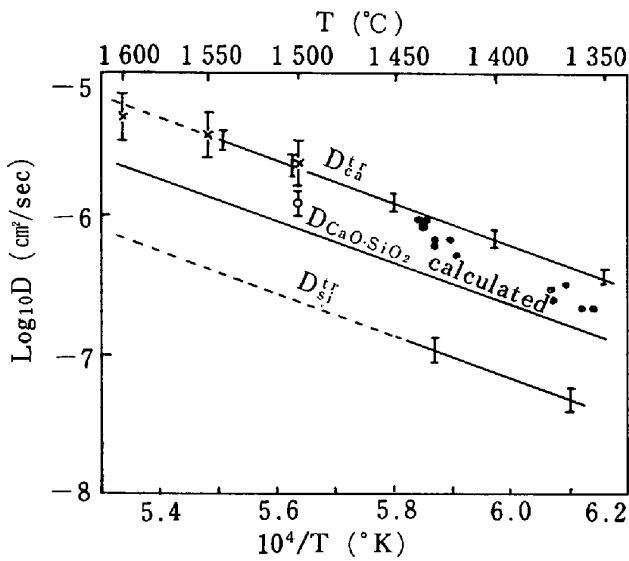


Fig. 8. Comparison between the measured and calculated quasibinary interdiffusivities of CaO and SiO<sub>2</sub> in molten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag (4:4:2 by weight)<sup>94)</sup>.

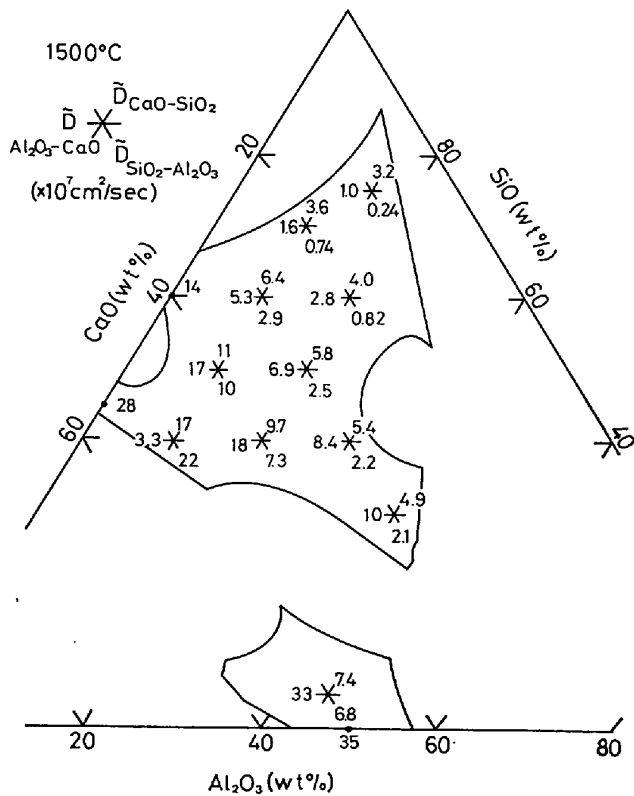


Fig. 9. The quasibinary interdiffusivities of CaO-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten slag at 1500°C<sup>96)</sup>.

予定

20) J. HENDERSON, L. YANG, and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 56  
 21) H. TOWERS and J. CHIPMAN: J. Metals, 9 (1957), p. 769  
 22) P. J. KOROS and T. B. KING: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 299

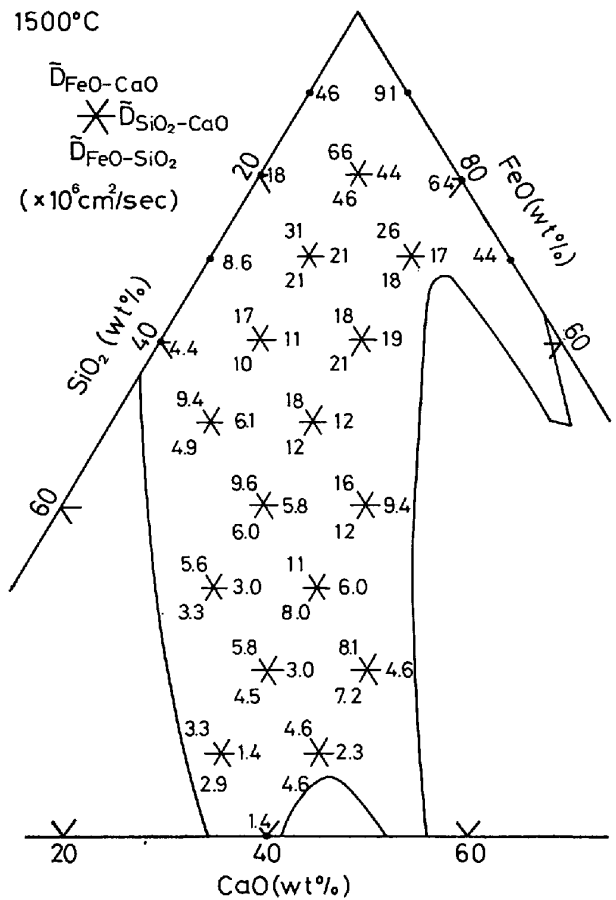


Fig. 10. The quasibinary interdiffusivities of CaO-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-FeO and FeO-CaO in CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO molten slag equilibrated with iron at 1500°C<sup>96)</sup>.

23) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: Doklad. Akad. Nauk SSSR, 141 (1961), p. 388  
 24) K. S. GOTO, T. KURAHASHI, and M. SASABE: Met. Trans. B, 8B (1977), p. 523  
 25) D. P. AGARWAL and D. R. GASKELL: Met. Trans. B, 6B (1975), p. 263  
 26) H. GAYE, and P. RIBOUD: Comp. Rend. Seances Acad. Sci., C, 280 (1975), p. 1165  
 27) P. GRIEVESON and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1609  
 28) 森一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1199  
 29) V. SESHADRI and K. SCHWERTDFEGER: Iron-making and Steelmaking, (1975) 1, p. 56  
 30) 雀部 実, 地曳正美: 鉄と鋼, 67 (1982), p. 767  
 31) V. I. MALKIN and B. M. MOGUTNOV: Doklad. Akad. Nauk SSSR, 141 (1961), p. 1127  
 32) Y. P. GUPTA and T. B. KING: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1701  
 33) P. O. PERRON and H. B. BELL: Trans. Brit. Ceram. Soc., 66 (1967), p. 347  
 34) P. WINCHELL: Phys. Chem. Glasses, 11 (1970), p. 115  
 35) V. I. MALKIN, S. P. KHOKLOV, and L. A. SHVARTSMAN; Radioisotopes in Physical Sciences and Industry, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna (1962), p. 169  
 36) H. WAKABAYASHI: J. Non-crystalline Solids,

- 24 (1977), p. 427
- 37) R. TERAJ and Y. OISHI: *Glastech. Ber.*, 50 (1977), p. 68
- 38) K. TAKAHASHI and Y. MIURA: 12th Intern. Cong. on Glass (1980), p. 527
- 39) A. MAJDIC and H. HENNING: *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 47 (1970), p. 53
- 40) N. McCALLUM and L. R. BARRETT: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 51 (1952), p. 523
- 41) E. W. SUCOV and R. R. GORMAN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48 (1965), p. 426
- 42) K. NAGATA and K. S. GOTO: *Ironmaking and Steelmaking*, (1977) 1, p. 23
- 43) 川上正博, 永田和宏, 雀部 実, 後藤和弘: *鉄と鋼*, 62 (1976), p. 1159
- 44) L. N. BARMIN, M. I. ZINIGRAD, A. A. FLYAGIN, K. K. ZHDANOVICH, and A. V. ZAITSEV: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chern. Metall.* (1976) 7, p. 59
- 45) A. MITCHELL and B. BUREL: *Met. Trans. B*, 1B (1970), p. 2553
- 46) R. G. OLSSON, T. F. PERZAK, and V. KOUMP: *Trans. AIME*, 242 (1968), p. 776
- 47) 小林弘旺, 尾山竹滋: *窯業協会誌*, 83 (1975), p. 97
- 48) 小林弘旺, 尾山竹滋: *窯業協会誌*, 82 (1974), p. 546
- 49) P. M. SHURYGIN, L. N. BARMIN, and O. A. YESIN: *Izv. Vyssh. Uchebn. zaved. Chern. Metall* (1962) 5, p. 5
- 50) K. SCHWERDTFEGER: *J. Phys. Chem.*, 70 (1966), p. 2131
- 51) M. TRUHLAROUA and O. VEPREK: *Glastechn. Ber.*, 40 (1967), p. 257
- 52) J. HLAVAC and H. NADEMLYNSKA: *Glass Techn.*, 10 (1969), p. 54
- 53) R. RÖTTENBACHER and H. ENGELKE: *Glastechn. Ber.*, 49 (1976), p. 257
- 54) M. CABLE and D. MARTLEW: *Glass Techn.*, 12 (1971), p. 142
- 55) J. H. CLELAND and D. J. FRAY: *Met. Trans. B*, 9B (1978), p. 539
- 56) M. L. PEARCE and J. F. BEISLER: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966), p. 547
- 57) M. P. BOROM and J. A. PASK: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51 (1968), p. 490
- 58) 小坂岑雄, 齊藤恒三: *東北大学選鉱製錬研究所彙報*, 29 (1973), p. 17
- 59) K. HUNOLD and R. BRÜCKNER: *Glastech. Ber.*, 53 (1980), p. 207
- 60) H. B. MAY and R. WOLLAST; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57 (1974), p. 30
- 61) M. KAWAKAMI, K. NAGATA, and K. S. GOTO: *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978), p. 395
- 62) H. SUGAWARA, K. NAGATA, and K. S. GOTO: *Met. Trans. B*, 8B (1977), p. 605
- 63) Y. UKYO and K. S. GOTO: *Met. Trans. B*, 12B (1981), p. 449
- 64) 平野賢一: *窯業協会誌*, 74 (1966), p. 215
- 65) P. KOFSTAD: *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary in Binary Metal Oxides* (1972) [Wiley-Interscience]
- 66) 固体の関与する無機反応 (日本化学会編) (1975) [学会出版センター]
- 67) 最新酸化物便覧, サムソノフ監修 (1978) [日ソ通信社]
- 68) 笛木和雄, 北澤宏一, 松川敬三: *窯業協会誌*, 87 (1979), p. 146
- 69) R. FREER: *J. Mater. Sci.*, 15 (1980), p. 803
- 70) 田賀井秀夫, 岩井津一, 井関孝善: *窯業協会誌*, 74 (1966), p. 366
- 71) G. W. WEBER, W. R. BITLER, and V. S. STUBICAN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60 (1977), p. 61
- 72) G. W. WEBER, W. R. BITLER, and V. S. STUBICAN: *J. Phys. Chem. Solids*, 41 (1980), p. 1355
- 73) B. J. WUENSCH and T. VASILOS: *J. Chem. Phys.*, 54 (1971), p. 1123
- 74) J. MIMKES and M. WUTTIG: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54 (1971), p. 65
- 75) B. C. HARDING: *Phys. Status Solidi B*, 50 (1972), p. 135
- 76) B. J. WUENSCH and T. VASILOS: *Spec. Publ. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 296 (1968), p. 95
- 77) S. YAMAGUCHI and M. SOMENO: *Trans. JIM*, 23 (1982), p. 259
- 78) 小西康夫, 井上道雄, 井口義章: *鉄と鋼*, 66 (1980), S 50
- 79) W. K. CHEN and N. L. PETERSON: *J. Phys. Chem. Solids*, 36 (1975), p. 1097
- 80) 宮本真一: *千葉工業大学修士論文* (1981)
- 81) R. DIECKMANN, T. O. MASON, J. D. HODGE, and H. SCHMALZRIED: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 (1977), p. 344
- 82) N. SATA and K. S. GOTO: *J. Amer. Ceram. Soc.* 65 (1982), p. 158
- 83) L. S. DARKEN: *Trans. AIME*, 175 (1948), p. 184
- 84) J. R. MANNING: *Phys. Rev.*, 124 (1961), p. 470
- 85) L. ONSAGER: *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 46 (1945), p. 241
- 86) J. BARDEEN and C. HERRING: *Atom Movements*, ASM, (1950), p. 87
- 87) A. D. Le CLAIRE: *Phil. Mag.*, 3(1958), p. 921
- 88) J. S. KIRKALDY and G. R. PURDY: *Canad. J. Phys.*, 40 (1962), p. 208
- 89) J. S. KIRKALDY, Zia-UL-HAG, and L. C. BROWN: *Trans. ASM*, 56 (1962), p. 834
- 90) T. O. ZIEBOLD and A. R. COORER, Jr.: *Acta Metall.*, 13 (1965), p. 465
- 91) A. R. COOPER, Jr.: *Phys. Chem. Glasses*, 6 (1965), p. 55
- 92) Y. OISHI: *J. Chem. Phys.*, 43 (1965), p. 1611
- 93) A. K. VARSHNEYA and A. R. COOPER: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55 (1972), p. 418
- 94) 後藤和弘: *H. シュマルツリード, 永田和宏: 鉄と鋼*, 61 (1975), p. 2794
- 95) K. NAGATA and K. S. GOTO: *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976), p. 1814
- 96) 永田和弘, 後藤和弘: *鉄と鋼*, 62(1976), p.1777
- 97) K. S. GOTO, M. SASABE, and M. KAWAKAMI: *Trans. ISIJ*, 17 (1977), p. 212
- 98) H. SCHMALZRIED: *Z. Phys. Chem., Neue Forge*, 33 (1962), p. 111
- 99) K. NAGATA, K. SATO, and K. S. GOTO: *Met. Trans. B*, 11B (1980), p. 455
- 100) 後藤和弘, 永田和宏: *エレクトロスラグ再溶解スラグの性質*, 3, 拡散(特殊精錬部会・第4分科会報告) (1979) [日本鉄鋼協会]
- 101) T. IIDA and Z. MORITA; *Proceeding of the 3rd IISC* (1978), p. 104, Chicago