

FeO-CaO-SiO₂ 系融体中の FeO-CaO 相互拡散係数* Interdiffusivity of FeO-CaO in FeO-CaO-SiO₂ Melts

上田 康**
Kou UEDA**

The interdiffusivity of FeO-CaO in the liquid FeO-CaO-SiO₂ slag contained in an iron crucible has been measured in the temperature range 1573 to 1673 K using the electrochemical method. The experimental technique was the chronopotentiometry at constant currents using the following cell.

solid Fe | liquid FeO-CaO-SiO₂ | solid Fe

The interdiffusivity depends on the basicity parameter *B* of the slag, and the interdiffusivity is calculated experimentally as follows.

$$\bar{D}/\text{m}^2\text{s}^{-1} = 1.03 \times 10^{-2} \exp\left(-8.10B + \frac{38300B - 43500}{T}\right)$$

The interdiffusivity is inversely proportional to the viscosity. These results show that the interdiffusivity is governed by the silicate structure and the amount of silicate.

Keywords: interdiffusivity, iron oxide, lime, silica, molten slag, electrochemical method

1 緒言

スラグ・メタル間反応や、CaO や Al₂O₃ などの酸化物あるいは耐火物のスラグへの溶解は、往々にして関与する物質の物質移動過程に支配されているので、これらの反応の速度論的見地からの現象の解明にはスラグ成分の拡散係数、実際には相互拡散係数が必要となる。

一般に融体の拡散係数の測定に用いられている拡散対法やキャピラリー・リザーバー法のように濃度分布を測定する非定常法では、拡散時間の算定法や凝固に伴う体積変化の問題や対流の影響が避けられず、成分の濃度変化を分析によって求めるため、拡散成分の濃度差を比較的大きくしなければならぬ。これに対し、Nagata and Goto⁽¹⁾ が行った熔融状態で測定を行う電気化学的測定法では、成分濃度の変化を電位の変化として検知でき、拡散時間は電氣的に制御するために、このような問題点がなく拡散係数を求めることが出来る。

高温で反応性が強い液体である熔融スラグ中の拡散係数の測定は困難であるため、そのデータの集積も少なく、また、拡散係数への組成の影響や他の物性値との関連についての考察も不足している。そこで、本研究では製鋼スラグの基本系である FeO-CaO-SiO₂ 系融体中の FeO-CaO 擬二元相互拡散係数を、熔融状態で直接測定可能な電気化学的測定法の一つである定電流法を用いて測定を行い、スラグの構造を支配する組成や塩基度、スラグ中のイオンの移動現象である導電率や粘性係数との相関を調べた。

2 実験方法

2.1 測定原理

Fig. 1 に示すように鉄るつぼ中のスラグに円柱状の鉄の作用極と参照極を浸漬し、作用極 (I) と参照

*日本金属学会誌第59巻第2号(1995) 164-168 の内容に加筆・修正を加えたものである。

**愛媛大学工学部機能材料工学科

**Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University

原稿受理 平成16年10月25日

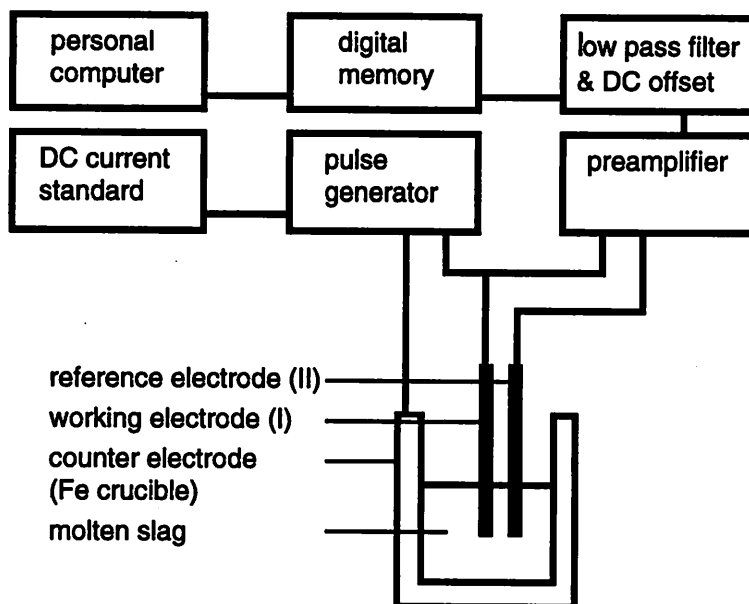
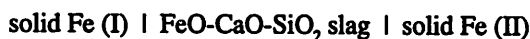


Fig. 1 Cell assembly and electric circuit for measurement of interdiffusivity.

極 (II) の間に下記の電池を構成する。



るつぼを対極として作用極との間に定電流を通じると、作用極 (I) とスラグの境界では下記の反応により FeO の濃度が増加あるいは減少する。



あるいは



このときの作用極 (I) と参照極 (II) 間の電位 E は Wagner の文献⁽²⁾中の式 (21) より Fe^{2+} を master cation とすれば次式で示される。

$$E = -\frac{1}{F} \left[\bar{\mu}_{[\text{Fe}]}^{\text{I}} - \bar{\mu}_{[\text{Fe}]}^{\text{II}} + \sum_{\alpha} \int_{\text{II}}^{\text{I}} t_{\alpha} d\bar{\mu}_{\alpha} - \int_{\text{II}}^{\text{I}} \left(\sum_{\alpha} t_{\alpha} \right) d\bar{\mu}_{\text{FeO}} - \int_{\text{II}}^{\text{I}} t_e d\bar{\mu}_{[\text{Fe}]} \right] + \int_{\text{II}}^{\text{I}} d(IR_{\text{sol}}) \quad (3)$$

ここで F はファラデー定数、 $\bar{\mu}$ は当量あたりの化学ポテンシャル、 t_{α} はカチオン α の輸率、 I は電流密度、 R_{sol} はスラグの抵抗である。中性原子 $[\text{Fe}]$ の化学ポテンシャル $\bar{\mu}_{[\text{Fe}]}$ は固体鉄がスラグと平衡していると一定であり、スラグの濃度変化が小さいと、鉄とカルシウムの輸率 t_{α} とスラグの抵抗 R_{sol} は一定と見なせる。また、Dickson and Dismukes⁽³⁾ は 35 mass% FeO 以下では電子の輸率 t_e は無視できるほど小さいと報告しているので、 $t_{\text{Ca}} + t_{\text{Fe}} = 1$ とすると、活量 a と質量分率 m を用いて式 (3) は次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{F} \left[t_{\text{Ca}} (\bar{\mu}_{\text{FeO}}^{\text{I}} - \bar{\mu}_{\text{FeO}}^{\text{II}}) - t_{\text{Ca}} (\bar{\mu}_{\text{CaO}}^{\text{I}} - \bar{\mu}_{\text{CaO}}^{\text{II}}) \right] + IR_{\text{sol}} \\ &= \frac{RT}{2F} t_{\text{Ca}} \left(\ln \frac{a_{\text{FeO}}^{\text{I}}}{a_{\text{CaO}}^{\text{I}}} - \ln \frac{a_{\text{FeO}}^{\text{II}}}{a_{\text{CaO}}^{\text{II}}} \right) + IR_{\text{sol}} \\ &= \frac{RT}{2F} t_{\text{Ca}} \frac{\partial \ln(a_{\text{FeO}}/a_{\text{CaO}})}{\partial m_{\text{FeO}}} (m_{\text{FeO}}^{\text{I}} - m_{\text{FeO}}^{\text{II}}) + IR_{\text{sol}} \end{aligned} \quad (4)$$

Kishimoto *et al.*⁽⁴⁾ は、定電流を流したときの作用極と接するスラグの FeO の濃度変化を計算して次式で示される相互拡散係数 \bar{D} と拡散過電圧 η の関係を求めた。

$$\eta = E - IR_{\text{sol}} = \frac{RT}{F} t_{\text{Ca}} F_o \left(\frac{t}{\pi \bar{D}} \right)^{1/2} \varepsilon \frac{M_{\text{FeO}}}{\rho} \quad (5)$$

$$F_o = \frac{I}{2F} (1 - t_{\text{Fe}} + V_{\text{Fe}} C) \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\partial \ln(a_{\text{FeO}}/a_{\text{CaO}})}{\partial m_{\text{FeO}}} \quad (7)$$

ここで M_{FeO} は FeO の分子量、 ρ はスラグの密度、 V_{Fe} は Fe のモル体積、 C はモル濃度であり、拡散過電圧 η を時間の平方根 $t^{1/2}$ の関数として得られる直線の勾配から相互拡散係数 \bar{D} が求まる。

2.2 測定装置

測定に用いたセルの概略と測定回路を Fig. 1 に示す。相互拡散係数の測定用セルには内径 50 mm 高さ 70 mm の鉄るつぼを使用し、これを対極とした。作用極には直径 3.2 mm、参照極には直径 2.8 mm の鉄棒をアルミナ管で絶縁して水冷銅管にエポキシ樹脂で固定したものを使用した。また、作用極のスラグへの浸漬深さは 10 mm とした。このセルの加熱にはシリコニット炉を使用した。加熱炉の炉心管は、内径 70 mm 長さ 1000 mm のアルミナ管で、その上下端に水冷キャップを取りつけ気密に保ち、アルゴンガス雰囲気とした。

拡散過電圧の測定は作用極と対極の間に極性を変えて 92 ~ 368 Am² の定電流を流して行った。セルに電流を流したときに生じる作用極と参照極の間の電位差をプリアンプで増幅したのち、DC オフセットでスラグの抵抗による電圧降下分を打ち消し、5 KHz のローパスフィルタにより雑音を除き、デジタルメモリに拡散過電圧を記録した。デジタルメモリに記録された拡散過電圧はパーソナルコンピュータにより読み出し、時間の平方根に対する拡散過電圧の変化をプロットするとともにその直線の傾きを求めた。

2.3 測定試料

測定に用いたスラグの組成は、実験温度で溶融状態であることと、FeO の含有量が高くなると電子電導が無視できなくなること⁽³⁾を考慮して選定した。

スラグはシュウ酸第一鉄を鉄るつぼ中で分解して得た FeO と炭酸カルシウムと珪酸を所定の割合に混合し 1373 K で焼結したものを粉砕して使用した。測定に用いたスラグの量は 100 g で、融体の深さは約 25 mm である。測定後の試料は、EDTA 連続滴定法により全鉄、シュウ酸カルシウム・過マンガン酸カリウム法により CaO、重量法により SiO₂ の分析を行い、その結果を Table 1 に示す。表中の FeO のモル分率 X_{FeO} はスラグ中の全鉄を FeO に換算をしたものである。

相互拡散係数を求めるために必要な ε 、カルシウムイオンの輸率 t_{Ca} 、スラグの密度 ρ は、それぞれ萬谷と日野⁽⁵⁾の活量算出の式、Dickson and Dismukes⁽³⁾および Henderson⁽⁶⁾の文献値から求めたもので、Table 1 に示す。測定は 1573, 1623, 1673 K で行った。

3 結果と考察

測定された拡散過電圧と時間の平方根との関係を Fig. 2 に示す。試料はスラグ G で温度は 1673 K、作用極の電流密度は 368.4 Am² である。電流密度の符号は作用極を陽極として作用極で酸化反応が起きるときを正とし、逆のときを負とした。電流の極性が逆のときに、交流電源からの 60 Hz の雑音が見られる。図から明らかなように拡散過電圧 η と時間の平方根は直線関係を示している。時間の平方根が 0.0 s^{1/2} から 0.5 s^{1/2} までの範囲で最小2乗法により直線の勾配を求め、相互拡散係数を算出した。

Table 1 Composition, transference number, ϵ and density of slags.

slag	mole fraction			t_{Ca}	ϵ			$\rho / \text{kg m}^{-3}$		
	X_{FeO}	X_{CaO}	X_{SiO_2}		1673 K	1623 K	1573 K	1673 K	1623 K	1573 K
A	0.260	0.288	0.452	0.456	2.77	2.75	2.73	2980	3030	3090
B	0.281	0.376	0.344	0.503	3.33	3.34	3.35	3160	3220	3290
C	0.280	0.320	0.400	0.464	2.89	2.88	2.87	3080	3130	3190
D	0.283	0.376	0.340	0.502	3.32	3.33	3.34	3170	3230	3290
E	0.320	0.363	0.317	0.462	3.03	3.04	3.05	3260	3310	3360
F	0.282	0.375	0.343	0.502	3.32	3.33	3.33	3160	3230	3290
G	0.255	0.284	0.461	0.458	2.79	2.77	2.75	2960	3010	3070
H	0.250	0.278	0.472	0.457	2.78	2.76	2.74	2930	2990	3050
I	0.234	0.347	0.419	0.529	3.49	3.49	3.48	2980	3050	3120
J	0.267	0.391	0.341	0.526	3.56	3.57	3.58	3140	3210	3280
K	0.253	0.386	0.361	0.536	3.63	3.63	3.64	3090	3160	3240
L	0.288	0.311	0.401	0.450	2.76	2.75	2.74	3090	3140	3200
M	0.251	0.265	0.484	0.444	2.67	2.65	2.62	2920	2970	3030
N	0.212	0.405	0.383	0.591	4.24	4.24	4.25	3000	3080	3170
O	0.227	0.336	0.437	0.528	3.48	3.47	3.46	2950	3020	3090
P	0.208	0.283	0.509	0.507	3.33	3.30	3.28	2820	2890	2950
Q	0.241	0.385	0.374	0.548	3.73	3.73	3.74	3060	3130	3210
R	0.253	0.328	0.419	0.496	3.15	3.15	3.14	3010	3080	3140
S	0.284	0.277	0.439	0.425	2.51	2.49	2.47	3030	3080	3130

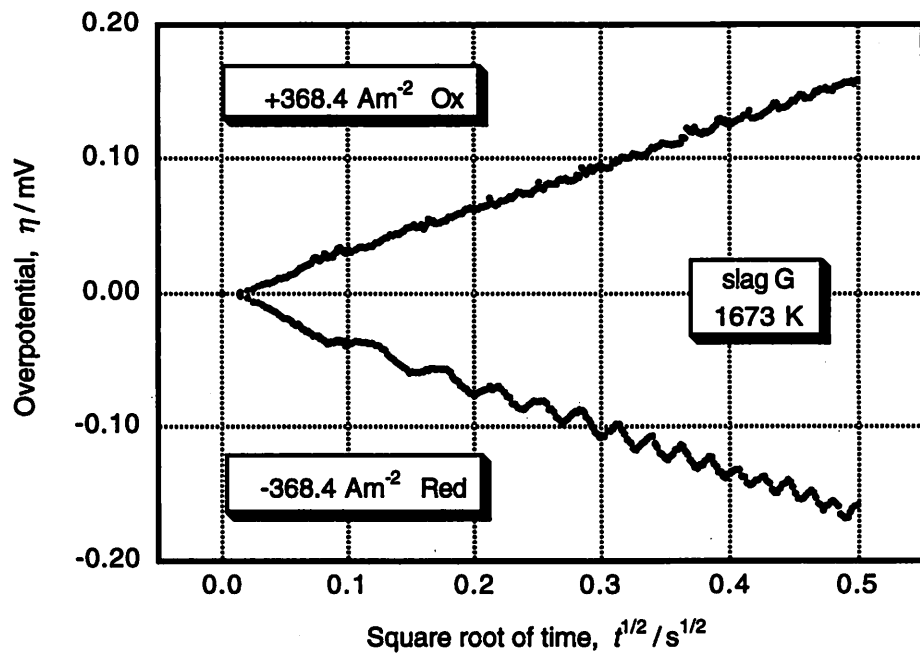


Fig. 2 Diffusion overpotential as function of square root of time.

FeO のモル分率がほぼ 0.25 に等しい試料について相互拡散係数と温度の逆数の関係を Fig. 3 に示す。図中のエラーバーは各温度で 4-8 回測定した拡散係数の標準偏差を示している。図から明らかのように拡散係数の対数と温度の逆数は直線関係を示し、温度の上昇と共に拡散係数も増加している。また CaO の濃度が高いスラグほど拡散係数も大きくなっている。本実験と同様の電気化学的測定法で Kishimoto *et al.*⁽⁴⁾ が測定を行った FeO-CaO-SiO₂ 系スラグの値と比較すると、スラグの組成が Kishimoto *et al.*⁽⁴⁾ とほぼ同じであるスラグ A とスラグ C の拡散係数はそれぞれ 1.3 倍と 1.6 倍ほど高くなっているが、活性化エネルギーは 200 kJmol⁻¹ 前後とほぼ一致している。後藤ら⁽⁷⁾ の相互拡散係数とトレーサー拡散係数との関係式より、FeO-CaO 相互拡散係数 $\bar{D}_{\text{FeO-CaO}}$ は鉄とカルシウムのトレーサー拡散係数を $D_{\text{Fe}}^{\text{tr}}$, $D_{\text{Ca}}^{\text{tr}}$ とすると次式で表せる。

$$\bar{D}_{\text{FeO-CaO}} = \frac{D_{\text{Fe}}^{\text{tr}} D_{\text{Ca}}^{\text{tr}} (X_{\text{FeO}} + X_{\text{CaO}})}{X_{\text{FeO}} D_{\text{Fe}}^{\text{tr}} + X_{\text{CaO}} D_{\text{Ca}}^{\text{tr}}} \quad (8)$$

ここで、 X_{FeO} と X_{CaO} は FeO と CaO のモル分率である。式 (8) より相互拡散係数は鉄とカルシウムのトレーサー拡散係数の中間の値となるので、Goto *et al.*⁽⁸⁾ の鉄とカルシウム、Agarwal and Gaskell⁽⁹⁾ の鉄および原ら⁽¹⁰⁾ のカルシウムのトレーサー拡散係数も図に示す。Goto *et al.*⁽⁸⁾ は CaO 33, SiO₂ 27, Fe₂O₃ 40 mass% 組成スラグの酸素分圧依存性を測定している。図に示す鉄とカルシウムのトレーサー拡散係数は、Fe₂O₃ がすべて FeO になるとすれば FeO, CaO, SiO₂ のモル分率はそれぞれ 0.326, 0.382, 0.292 となり、固体鉄とスラグが平衡する酸素分圧まで外挿して求めたものである。Agarwal and Gaskell⁽⁹⁾

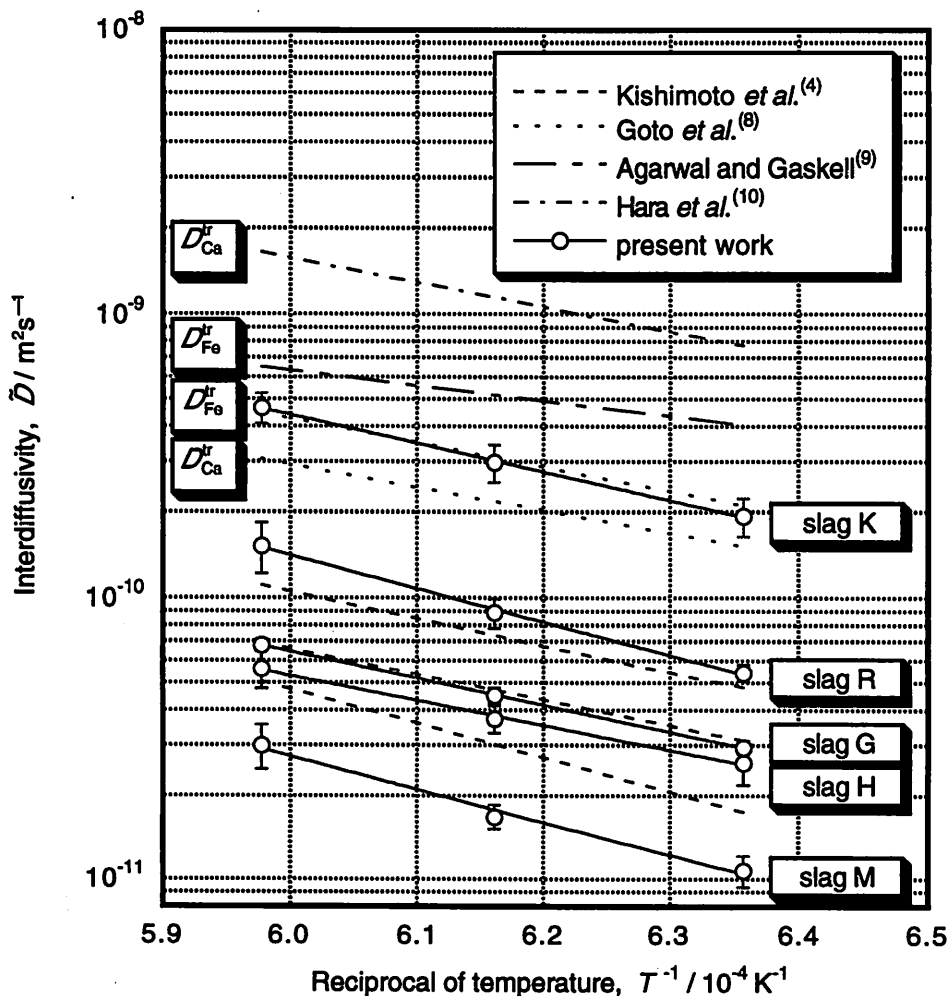


Fig. 3 Interdiffusivity as function of reciprocal temperature.

の鉄のトレーサー拡散係数は CaFeSiO_4 融体中の、原ら⁽¹⁰⁾のカルシウムのトレーサー拡散係数は FeO 55.9, SiO_2 35.5, CaO 8.6 mol% 組成スラグ中のものである。

熔融スラグ中における各種成分イオンの拡散は、スラグの構造に支配されていると考えられる。本実験で使用した FeO-CaO-SiO_2 系融体では酸性成分である SiO_2 は SiO_4^{4-} が鎖状あるいはリング状に結合して網目構造を形成する。これに対し、塩基性成分である CaO は O^{2-} を供給して網目構造を破断する。Fig. 4 と Fig. 5 にスラグの SiO_2 のモル分率および CaO のモル分率と 1673 K における FeO-CaO 相互拡散係数との関係を示す。これらの図から明らかなように網目構造を形成する SiO_2 のモル分率

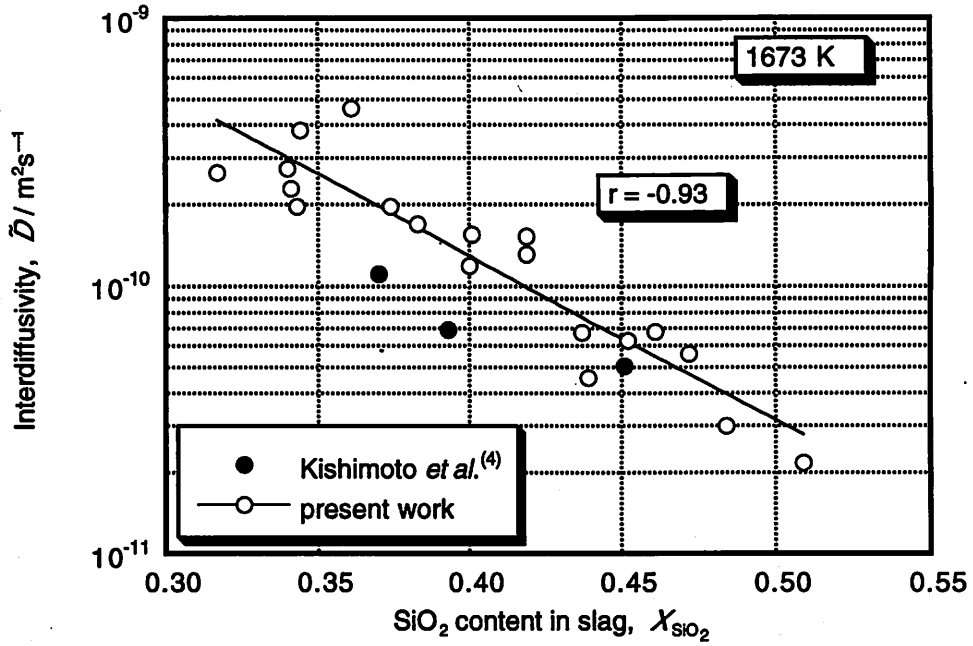


Fig. 4 Relation between SiO_2 content in slag and interdiffusivity.

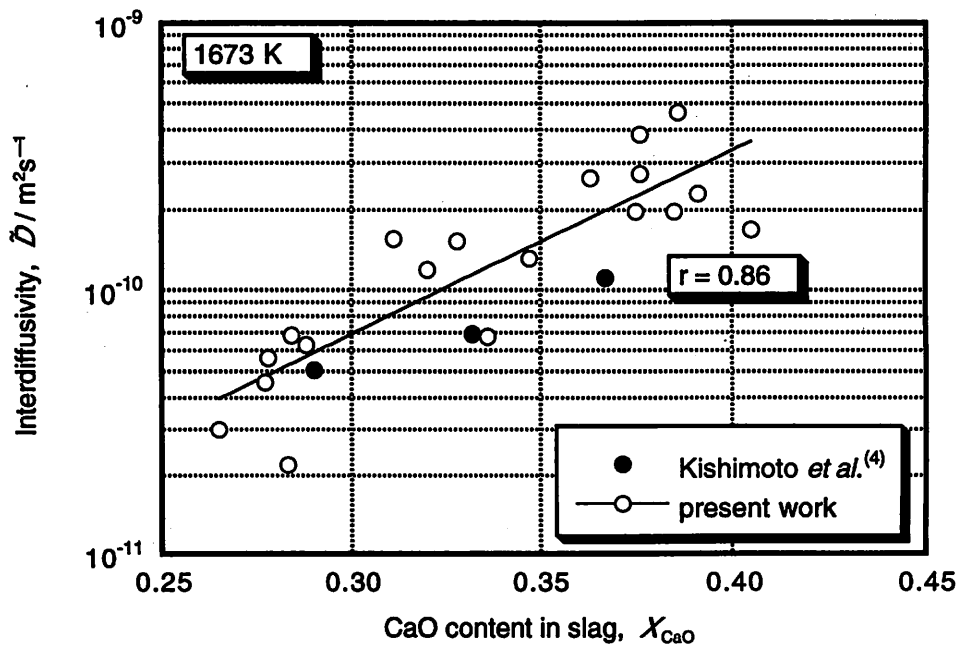


Fig. 5 Relation between CaO content in slag and interdiffusivity.

が増加すると相互拡散係数は減少し、モディファイアとしての作用がある CaO のモル分率が高くなると相互拡散係数は増加している。また、SiO₂ のモル分率および CaO のモル分率と相互拡散係数の対数との相関係数はそれぞれ -0.93 と 0.86 と相関が高いのに対し、モディファイアとしての働きが弱い FeO との相関係数は 0.41 と低い値を示している。

スラグ中の塩基性成分と酸性成分の割合は塩基度と定義され、スラグの化学的な機能を評価する指標として用いられている。このモル塩基度と相互拡散係数の関係を Fig. 6 に示す。モル塩基度と相互拡散係数の対数との相関係数は 0.91 と高く、モル塩基度が高くなるほどスラグの網目構造が切断され

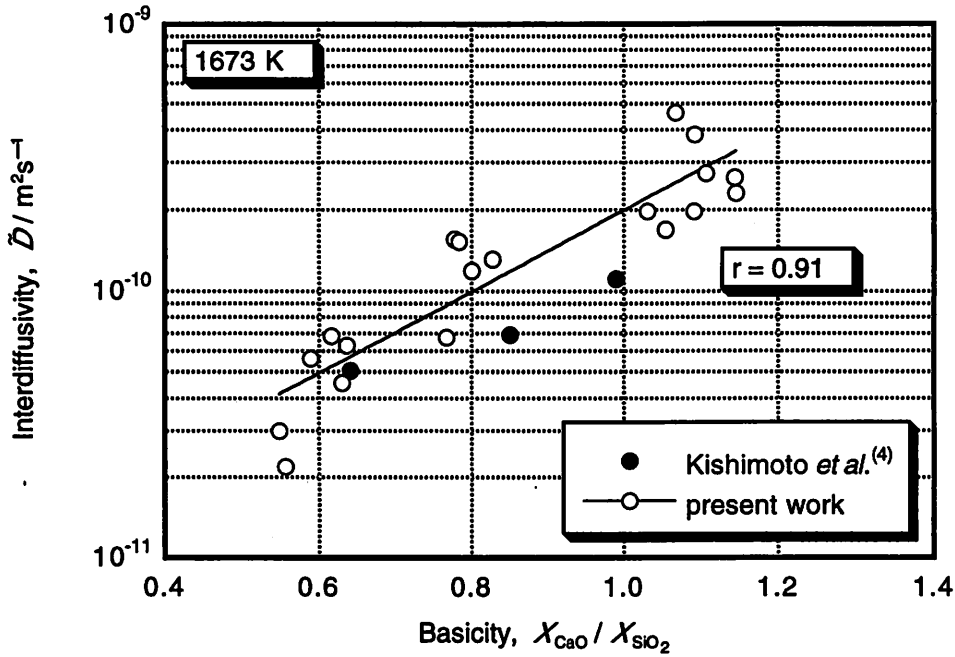


Fig. 6 Relation between basicity and interdiffusivity.

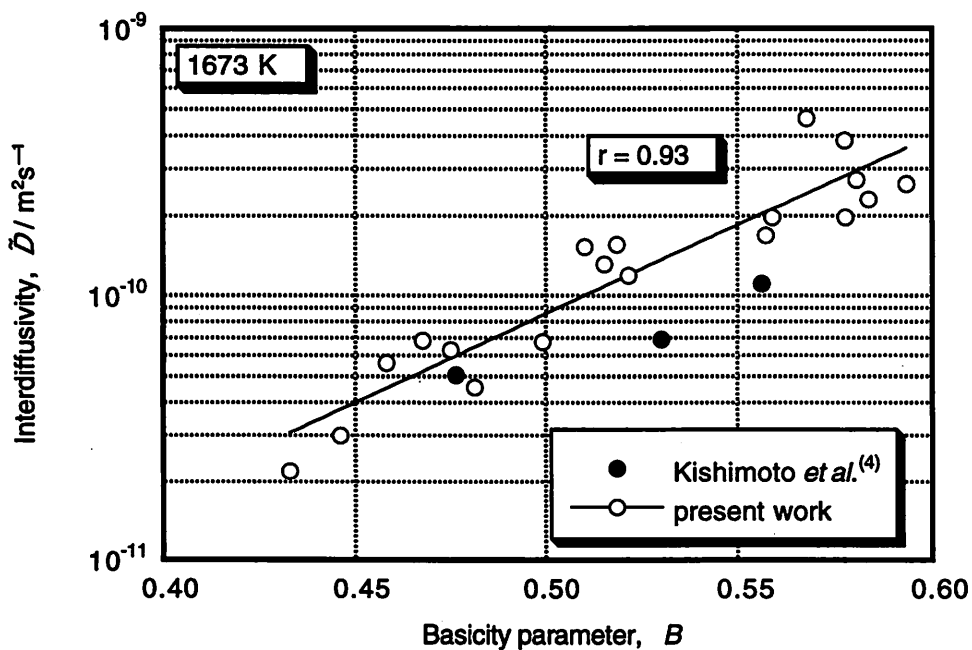


Fig. 7 Relation between basicity parameter and interdiffusivity.

て相互拡散係数は大きくなっている。

このスラグ中の塩基性成分と酸性成分の割合をとる塩基度は理論的根拠は十分とはいえず便宜的なものである。溶融スラグの構造や性質に基づいて、より理論的な表示をしようとする提案に森永による B 値⁽¹¹⁾がある。Fig. 7 に B 値と相互拡散係数の関係を示す。B 値増加に伴って相互拡散係数は大きくなり、B 値と拡散係数の対数の相関係数は 0.93 と高い相関を示している。このように相互拡散係数と B 値の相関が高いことから、B 値を用いて相互拡散係数の組成依存性について実験式を作成した。FeO-CaO-SiO₂ 系スラグでは鉄イオンとカルシウムイオンの陽イオン分率はそれぞれ FeO と CaO のモル分率 X_{FeO} と X_{CaO} に等しいので、B 値は

$$B = 0.72 \cdot X_{\text{FeO}} + 1.00 \cdot X_{\text{CaO}} \quad (9)$$

となり、この値を用いた相互拡散係数の実験式は次式となり、この実験式からの測定値の相対値での標準偏差は 0.35 である。

$$\bar{D} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 1.03 \times 10^{-2} \exp\left(-8.10B + \frac{38300B - 43500}{T}\right) \quad (10)$$

溶融スラグは陽イオンと陰イオンからなるイオン性融体であり、FeO-CaO-SiO₂ 系スラグにおいては、陽イオンとして鉄イオンとカルシウムイオンが、陰イオンとして珪酸イオンが考えられる。電導に寄与するのはイオン半径が小さな陽イオンであり、珪酸イオンのように大きな形状の陰イオンはあまり寄与しない。そこで、足立と荻野⁽¹²⁾により測定されたこの系の導電率と相互拡散係数の関係を Fig. 8 に示す。陽イオンが増加して導電率が高くなると相互拡散係数も大きくなり、導電率の対数と相互拡散係数の対数の相関係数は 0.90 と高い相関を示している。

融体中の成分 i のトレーサー拡散係数 D_i^r と導電率 κ の関係は i イオンの輸率を t_i 、濃度を C_i 、価数を z_i とすれば、Nernst-Einstein の関係式から次式で表せる。

$$D_i^r = \frac{\kappa t_i RT}{F^2 C_i z_i^2} \quad (11)$$

足立と荻野⁽¹²⁾の導電率を用いて式 (11) から求めた鉄とカルシウムのトレーサー拡散係数を式 (8) に代

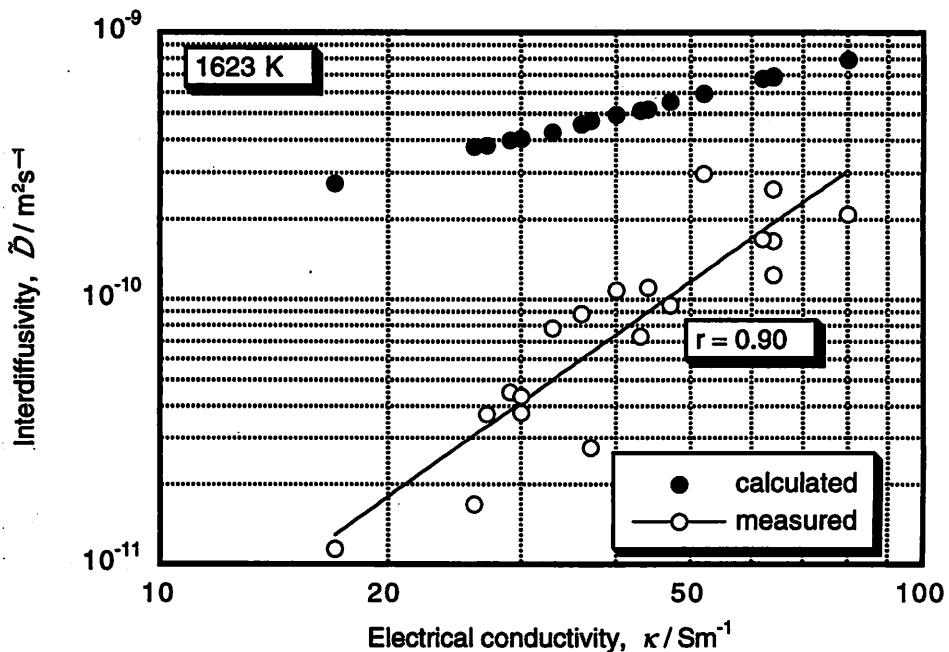


Fig. 8 Relation between electrical conductivity and interdiffusivity.

入して求めた相互拡散係数を図に黒丸で示す。図から明らかなように拡散係数の計算値は実測値と比較して高い値を示し、その差は導電率が低くなるほど大きくなっている。後藤ら⁷⁾によって導かれたトレーサー拡散係数とトランスポート係数および導電率とトランスポート係数の関係式は

$$D_i^r = \frac{RT}{C_i} L_{ii} \quad (12)$$

$$\sigma_i = F^2 \sum_k z_i z_k L_{ik} \quad (13)$$

で表され、 σ_i は i イオンによる導電率、 L_{ii} と L_{ik} はトランスポート係数である。ここで、FeO-CaO-SiO₂ 系スラグでは添字 k は 1, 2, 3, 0 となりそれぞれ Fe²⁺, Ca²⁺, Si⁴⁺, O²⁻ を示し、Fe²⁺ イオンによる導電率 σ_1 は式 (12) と式 (13) より

$$\sigma_1 = F^2 \left(\frac{4C_1}{RT} D_{Fe}^r + 4L_{12} + 8L_{13} - 4L_{10} \right) \quad (14)$$

となる。一方、Nernst-Einstein の関係式では

$$\sigma_1 = \frac{4F^2 C_1}{RT} D_{Fe}^r \quad (15)$$

となり、クロス項 $4L_{12} + 8L_{13} - 4L_{10}$ が省略されているため、導電率から求めた拡散係数が高くなったと考えられる。

粘性流動は拡散や電気伝導とともに融体における輸送現象の一つであり、珪酸塩融体では、陰イオンである珪酸イオンの形や大きさに直接支配されている。Fig. 9 に Kozakevitch⁽¹³⁾ による粘性係数と相互拡散係数の関係を示す。図から明らかなように、粘性係数が増加すると拡散係数は減少していて、粘性係数の対数に対する拡散係数の対数の傾きがほぼ -1 となり、粘性係数の増加に反比例している。

珪酸塩融体では Stokes-Einstein の関係式は必ずしも成立しないが、粘性係数を η 、イオン i の有効流体半径を r_i とすると、イオン i のトレーサー拡散係数 D_i^r は次式で表せる。

$$D_i^r = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad (16)$$

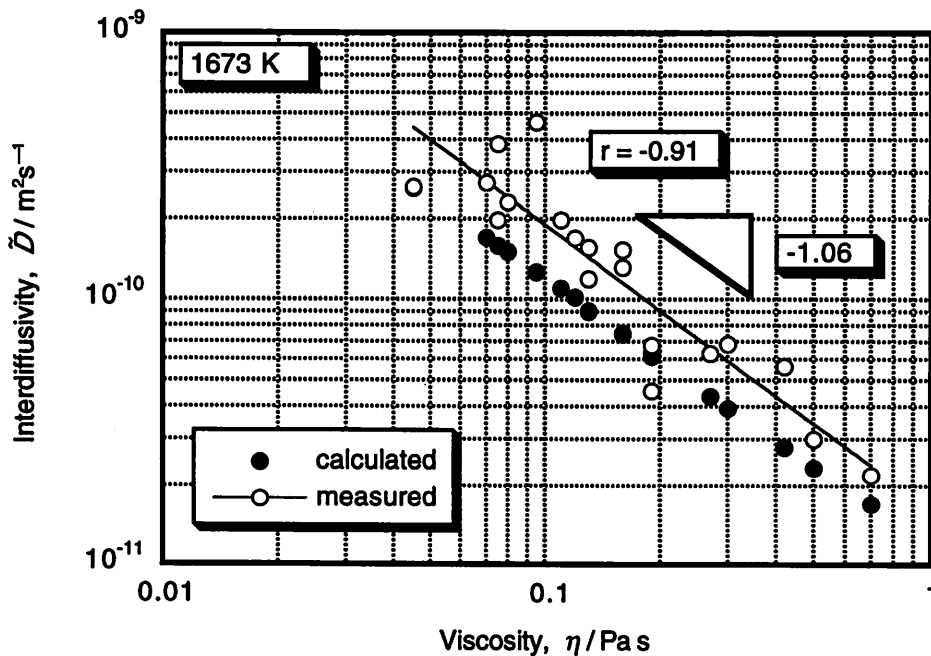


Fig. 9 Relation between viscosity and interdiffusivity.

ここで、 k はボルツマン定数である。鉄イオンとカルシウムイオンの有効流体半径をそれぞれのイオン半径 $0.9 \times 10^{-10} \text{ m}$ と $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}$ に等しいとしてこの関係式から求めたトレーサー拡散係数を式 (8) に代入して求めた相互拡散係数を図に黒丸で示す。相互拡散係数の実測値は計算値に比較して 1.5 倍ほど高い値を示しているが、粘性係数の増加に対する変化は同じ傾向を示している。また、粘性係数の対数と相互拡散係数の対数の相関係数は -0.91 と相関が高くなっている。

相互拡散係数は、スラグ中で網目構造を形成する珪酸イオンおよびそのモディファイアとして働くカルシウムイオンのモル分率やスラグ中のイオンの移動現象である導電率や粘性係数との相関が高く、また、粘性係数に反比例することより、スラグ中のイオンの拡散は、融体中の珪酸イオンの形態と量に支配されると考えられる。

4 結言

電気化学的測定法の一つである定電流法を用いて固体鉄と共存する FeO-CaO-SiO_2 系融体中の FeO-CaO 擬二元相互拡散係数を 1573, 1623, 1673 K で測定し、以下の結果を得た。

- (1) 相互拡散係数はスラグ中で網目構造を形成する珪酸イオンおよびそのモディファイアとして働くカルシウムイオンのモル分率との相関が高く、おもに融体中の珪酸イオンの形態と量に支配されると考えられる。
- (2) 相互拡散係数は B 値と高い相関を示し、B 値を用いた相互拡散係数の実験式は次式で示される。

$$\bar{D} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 1.03 \times 10^{-2} \exp \left(-8.10B + \frac{38300B - 43500}{T} \right)$$

- (3) 相互拡散係数はスラグ中のイオンの移動現象である導電率や粘性係数との相関が高く、粘性係数と反比例の関係にあった。

参考文献

- (1) K. Nagata and K. S. Goto: *Ironmaking and Steelmaking*, 4(1977), 23-28.
- (2) C. Wagner: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, ed. by P. Delahay and C. W. Tobias, Interscience Publishers., 4(1966), 1-46
- (3) W. R. Dickson and E. B. Dismukes: *Trans. Metall. AIME*, 224(1962), 505-511.
- (4) M. Kishimoto, S. Fujii, K. Mori and Y. Kawai: *Trans. Japan Inst. Metals*, 25(1984), 197-204.
- (5) 萬谷志郎・日野光元: *鉄と鋼*, 73(1987), 476-483.
- (6) J. Henderson: *Trans. Met. Soc. AIME*, 230(1964), 501-504.
- (7) 後藤和弘・H. シュマルツリード・永田和宏: *鉄と鋼*, 61(1975), 2794-2804.
- (8) K. S. Goto, T. Kurahashi and M. Sasabe: *Metall. Trans. B*, 8B(1977), 523-528.
- (9) D. P. Agarwal and D. R. Gaskell: *Metall. Trans. B*, 6B(1975), 263-267.
- (10) 原茂太, 赤尾一孝, 荻野和巳: *鉄と鋼*, 75(1989), 1891-1896.
- (11) 森永健次: 製鋼第19委員会反応プロセス研究会提出資料, 19委-11525 反応プロセス-36.
- (12) 足立彰, 荻野和巳: *溶融塩*, 4(1961), 151-173.
- (13) P. Kozakevitch: *Rev. Met.*, 46(1949), 505-516.