

## 炭素飽和溶鉄中のクローム・マンガンおよびニッケルの拡散\*

70613

八木貞之助\*\*小野 陽一\*\*・牛嶋 誠\*\*\*

## Diffusion of Chromium, Manganese and Nickel in Molten Iron Saturated with Carbon

Teinosuke YAGI, Yoichi ONO, and Makoto USHIJIMA

## Synopsis:

Diffusion coefficients of chromium, manganese and nickel in molten iron saturated with carbon were measured by a capillary reservoir method in the temperature range of 1350° to 1550°C.

The results were summarized by the following ARRHENIUS' equations:

$$D_{Cr} = 2.67(\pm 1.48) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{16000(\pm 2100)}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}, \text{ for } [\% \text{ Cr}] \leq 5$$

$$D_{Mn} = 1.47(\pm 0.31) \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{21000(\pm 1200)}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}, \text{ for } [\% \text{ Mn}] \leq 13$$

$$D_{Ni} = 4.92(\pm 2.35) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{16200(\pm 1600)}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}, \text{ for } [\% \text{ Ni}] \leq 5$$

The values of diffusion coefficient increased in the order, Cr, Mn, Ni, and both the values of activation energy and frequency factor increased in the order, Cr, Ni, Mn.

It was confirmed by the measurements of concentration distribution in the capillary samples that all the boundary conditions for the capillary reservoir method were satisfied and that the diffusion occurred under the condition of carbon saturation.

(Received Mar. 23, 1970)

## 1. 緒 言

鉄鋼製錬反応はそのほとんどすべてが2つあるいはそれ以上の相の間で起こる不均一相反応であり、そこでは相本体と相境界との間の各種成分の拡散と対流による移動がこれらの反応の速度を支配する重要な因子である。したがって、製錬反応の機構や速度を研究するさいに溶鉄中の各種元素の拡散係数の値が必要になってくる。また拡散係数は粘性係数や電気伝導度とならんで、溶鉄中における各種元素の動的挙動を表わすもので、溶鉄の性質や構造を論じるための資料としても必要である。

このように技術、理論の両面から溶鉄中における諸元素の拡散係数の精確な値の決定が要望されているが、高温における測定の困難さから測定値の報告例も少なく、また精度も劣っている。

そこでわれわれは従来の文献を検討し測定装置、操作に改良を加え、溶鉄中における各種元素の拡散係数の測定に着手した。本論文では炭素飽和溶鉄中におけるクローム、マンガンおよびニッケルの拡散係数の測定結果に

ついて報告する。

## 2. 測定方法

## 2.1 測定装置

拡散係数の測定には capillary reservoir method を採用したが、これは Fig. 1 に示すように、試料をつめた毛細管をるつぽに溶解した大量の母液中に浸し、毛細管試料と母液との間に拡散を行なわせる方法である。

毛細管試料保持台は径 2.5 mm、長さ 35 mm の毛細管を4個あけた黒鉛ブロックで黒鉛棒とその上につないだシャモット管で支持し炉に出し入れする。毛細管の開口部は上むきで、図のように保持台の上のかどにテーパをつけて母液から引き上げるとき母液の分離をよくするようにしてある。黒鉛棒と試料保持台とはねじを切つて結合し、黒鉛棒とシャモット管とは穴をあけてアルミ

\* 昭和44年10月13日本会講演大会にて発表  
昭和45年3月23日受付

\*\* 九州大学工学部 工博

\*\*\* 九州大学大学院

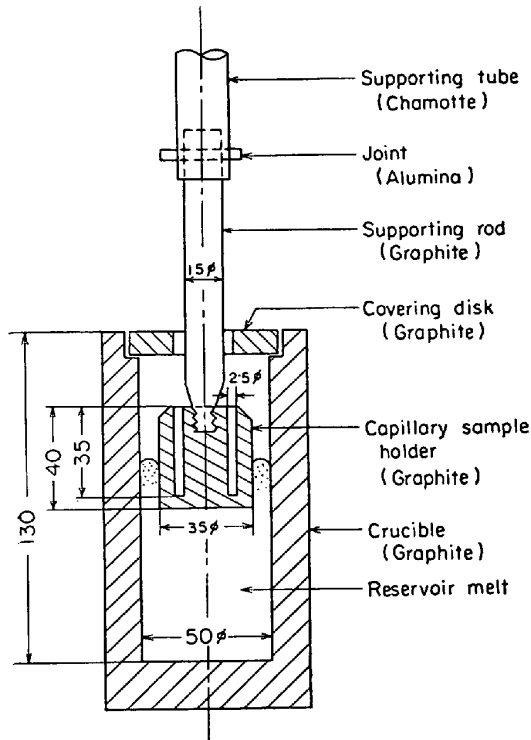


Fig. 1. Main part of experimental apparatus.

ナのピンで結合してあつて、黒鉛棒とシャモット管は繰り返し使用できる。また、黒鉛棒には黒鉛の円板がはめであるが、これは保持台ををつぼの中心に導きゆれを防ぐためと、拡散が終わつて保持台を引きあげるさいに保持台の上に残つた母液を除くため、また拡散実験中には拡散元素の母液からの揮発損失を防止する蓋の役をする。

加熱炉はシリコニット電気炉 (9 KVA, 加熱長 400 mm) で、これに反応管 (ムライト質,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  55%,  $\text{SiO}_2$  41%, 内径 85 mm, 長さ 900 mm) を入れ、その上と下を水冷キャップで密閉し、Ar ガスで反応管内を中性に保つ。温度は Pt-30%Rh/Pt-6%Rh 熱電対ををつぼの底につけて測定し、あらかじめ求めてある炉内の温度分布曲線によつて母液内の毛細管の位置の温度を求めた。炉内の温度分布は中央部に  $\pm 5^\circ\text{C}$  の均熱帯が 9cm あつた。毛細管試料内で熱対流が起こるのを防ぐために、試料保持台は炉の均熱帯に毛細管の上端が下端より約  $3^\circ\text{C}$  だけ高温になるように配置した。なお、測定中の温度の変動は  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内であつた。

## 2.2 試料

密度のちがいによつて自然対流が起こるのを防ぐために密度の大きいほうの融体が下になるように配置した。すなわち Mn と Cr の拡散係数の測定の際には、毛細管に炭素飽和鉄を、つぼに炭素飽和合金鉄を入れて、母液から毛細管にむけて Mn あるいは Cr の拡散を行

なわせた。一方、Ni の拡散係数の測定の場合には逆に毛細管に含ニッケル炭素飽和鉄を入れ、母液を炭素飽和鉄にして、毛細管から母液にむけて拡散を行なわせるようにした。なお、Mn の場合、母液に 13%Mn, 毛細管に 9%Mn の炭素飽和合金鉄を入れた場合の実験も行なつた。

炭素飽和鉄あるいは Ni または Mn を含んだ炭素飽和鉄の毛細管試料は次のようにして作つた。電解鉄と黒鉛粉あるいはそれに電解ニッケル (>99.95%Ni) または電解マンガン (99.94%Mn) を配合して黒鉛るつぼに入れてタンマン炉にて炭素飽和鉄あるいは含ニッケルまたは含マンガン炭素飽和鉄をそれぞれ溶製した。これを測定用シリコニット電気炉を使つて黒鉛るつぼで再溶解し、測定温度 ( $1350^\circ\text{C}$  から  $1550^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C}$  間隔) に保つて、その温度で炭素を飽和させて、注射器を使つて石英管で吸い上げ径 2.5 mm, 長さ約 40 mm の試料をつくり、気泡などを含まない健全な試料のみを毛細管につめた。試料と毛細管との空隙をなくすために試料を入れた保持台をそれぞれの測定温度に 30 min 保つて取り出し、冷却後上端の過剰部分を研磨して除いた。

Mn あるいは Cr を含む母液は前述のようにしてタンマン炉で溶製した炭素飽和鉄を黒鉛るつぼ内で溶解し、これに電解マンガンあるいは金属クロム (99.5%Cr) を添加してつくつたものを 1 回に約 1 kg 使用した。

## 2.3 測定操作

黒鉛るつぼに入れた母液と毛細管試料とをたがいに接触しないようにそれぞれ反応管内の所定の位置におき、回転ポンプで反応管内を排気したのち、Ar ガスを導入し管内を中性雰囲気にし、Ar を流しながら加熱をはじめめる。炭素飽和鉄の熔融温度直下で反応管内の排気と Ar ガスの導入を繰り返して残存空気の除去を完全にす。母液が溶融したら試料保持台の下半分くらいを母液に浸した状態 (Fig. 1 参照) でさらに加熱し、測定温度に達したらその温度に 10 min 保つた後、毛細管試料保持台を完全に母液中に浸して (この操作で母液の温度降下はなかつた) 拡散を行なわせる。所定の時間 (1~2.5hr) 拡散を行なわせたのち毛細管試料保持台を母液からひきあげ炉外にとり出し水中に投じて急冷する。

冷却後、試料保持台をこわして毛細管試料を取り出しエメリー紙で研磨して表面に付着した黒鉛を除き、全量を分析に供し試料の平均濃度を求め、これから次に述べる方法で拡散係数を求めた。分析はそれぞれ JIS に定められた吸光光度法によつた。

また、一部の試料については、これをマイクロ・カッターにて所定の長さの数個の部分に切断し、その各部分

の濃度を分析し濃度分布曲線を求めた。

2.4 拡散係数の算出法

拡散係数  $D$  が本実験における濃度範囲では濃度にほとんど依存しないと仮定し, FICK の第2法則

$$\partial C/\partial t = D \partial^2 C/\partial x^2 \dots\dots\dots (1)$$

を下記の本実験における初期および境界条件の下で解く。

(I.C.) 拡散開始前, 毛細管試料の拡散元素の濃度は一様な値  $C_0$  である ( $t=0, x \geq 0$  で  $C=C_0$ )。

(B.C.1) 毛細管開口部の母液との境界面における濃度は常に母液とおなじ値  $C_s$  に保たれている ( $t > 0, x=0$  で  $C=C_s$ )。

(B.C.2) 毛細管の長さ  $l$  は拡散時間  $t$  の間の拡散距離にくらべて十分に長く, 拡散元素は試料の終端部まで到達しない ( $t > 0, x=l$  で  $C=C_0$ )。

そうすると(1)の解は

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \dots\dots\dots (2)$$

になる。この式を試料の全長  $l$  にわたって平均すると, (B.C.2) が満たされる時 ( $l > 2\sqrt{Dt}$ ) には

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = \frac{2}{l} \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

がえられる。ここで,  $\bar{C}$  は毛細管試料中の拡散元素の平均濃度を表わす。

本実験では毛細管の平均濃度  $\bar{C}$  から(3)をつかて拡散係数  $D$  を求めた。また, ねんのため濃度分布が(2)に従っているかどうか調べた。

(3)をつかて拡散係数を求めるには分析によつて直接えられる重量百分率をモル濃度に換算しなければならない。すなわち, モル濃度  $\bar{C}, C_s, C_0$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) に対応する測定温度における試料の密度をそれぞれ  $\bar{\rho}, \rho_s, \rho_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) とすると, モル濃度と重量百分率との間には

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = \frac{\bar{\rho}[\%j] - \rho_0[\%j]_0}{\rho_s[\%j]_s - \rho_0[\%j]_0} \dots\dots\dots (4)$$

の関係がある。この式によつて換算するには Cr, Mnあるいは Ni を含む炭素飽和鉄の密度の値がわからなくてはならない。ところで, BENEDICKS ら<sup>1)</sup>によると  $1600^\circ\text{C}$  で純鉄に Cr を 5% 添加すると密度は約 0.6% 低下し Mn を 15% 添加すると約 0.8% 低下する。また斎藤ら<sup>2)</sup>によるとおなじく  $1600^\circ\text{C}$  で純鉄に Ni を 5% 添加すると密度は約 0.3% 増加する。このように, 本実験の組成範囲では密度の変化は小さいので,  $\rho_s \approx \bar{\rho} \approx \rho_0$  とおけば

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = \frac{[\%j] - [\%j]_0}{[\%j]_s - [\%j]_0} \dots\dots\dots (5)$$

となるので, (2), (3)においてモル濃度かわりに分析で直接求められる重量百分率をそのまま使うことができる。

3. 測定結果ならびに考察

3.1 拡散係数の測定結果

炭素飽和溶鉄中における Mn, Cr および Ni の拡散係数を  $1350^\circ\sim 1550^\circ\text{C}$  の温度範囲で測定したが, その結果をそれぞれ Fig. 2, 3 および 4 にまとめて示す。図には各温度における拡散係数の測定値の平均値の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしてある。

Mn の場合, 拡散係数に対する濃度の影響を調べるため, ①  $C_s=4.84 \pm 0.01\%$ ,  $C_0=0.00\%$ , ②  $C_s=8.93 \pm 0.02\%$ ,  $C_0=0.00\%$ , ③  $C_s=13.3 \pm 0.1\%$ ,  $C_0=9.07 \pm 0.05\%$ \* の3つの場合について測定を行なつたが, Fig. 2 からわかるように, Mn 濃度が大きくなるにしたがつていくぶん値が大きくなる傾向が認められるが, その差は測定誤差の範囲内にある。そこですべてのデータについて最小2乗法をとると, Mn の拡散係数は次式で表わされる。

$$D_{Mn} = 1.47(\pm 0.31) \times 10^{-2} \exp(-21000(\pm 1200)/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots\dots\dots (6)$$

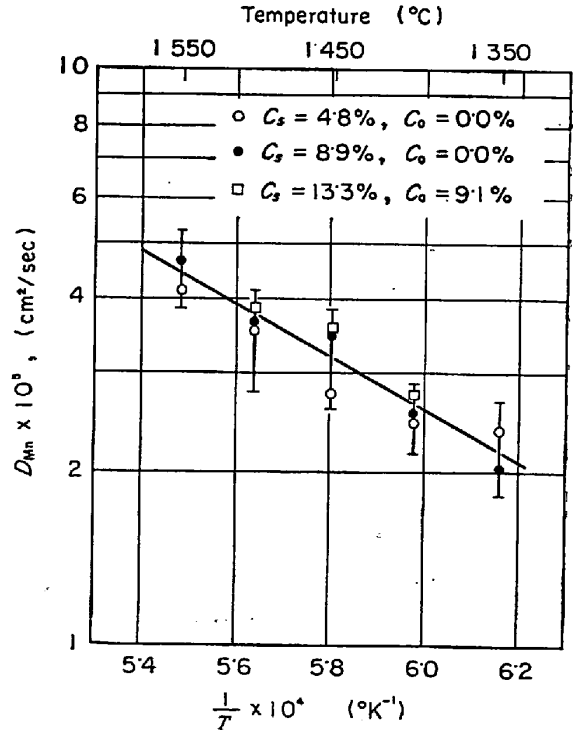


Fig. 2. Diffusion coefficient of Mn in molten C-saturated iron.

\*  $C, C_s, \bar{C}, C_0$  は (1)~(5)においては拡散元素のモル濃度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) を表わすが, 以下においては同じ記号で重量百分率(%)を表わすものとする。

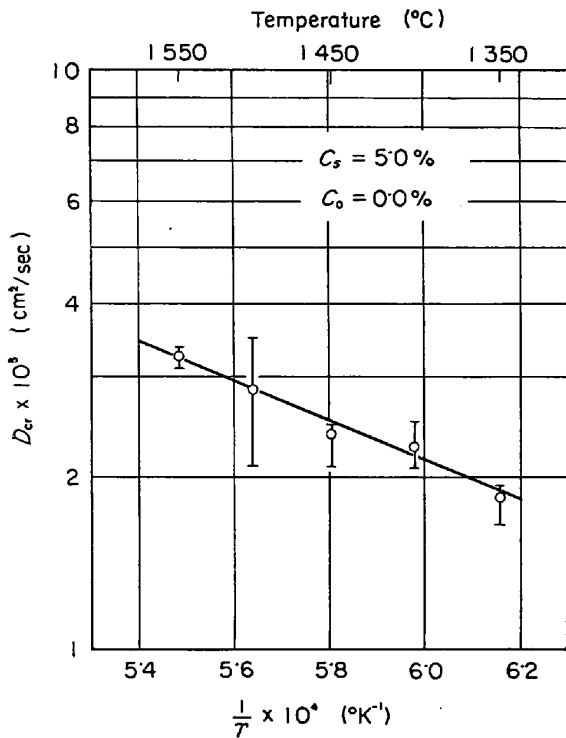


Fig. 3. Diffusion coefficient of Cr in molten C-saturated iron.

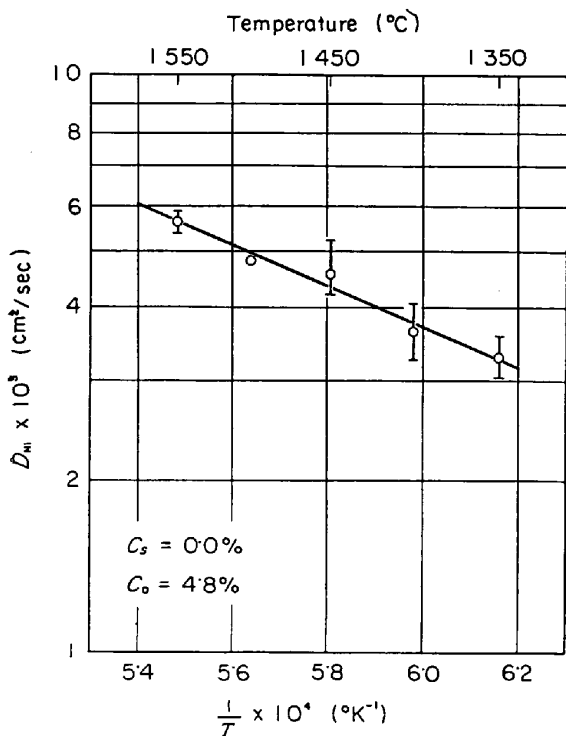


Fig. 4. Diffusion coefficient of Ni in molten C-saturated iron.

つぎに、Cr の場合は  $C_s = 5.00 \pm 0.09\%$ ,  $C_0 = 0.00\%$  Ni の場合は  $C_s = 0.00\%$ ,  $C_0 = 4.84 \pm 0.05\%$  といずれも一種類の濃度対について測定した。それぞれの場合について、すべてのデーターについて最小 2 乗法をとると

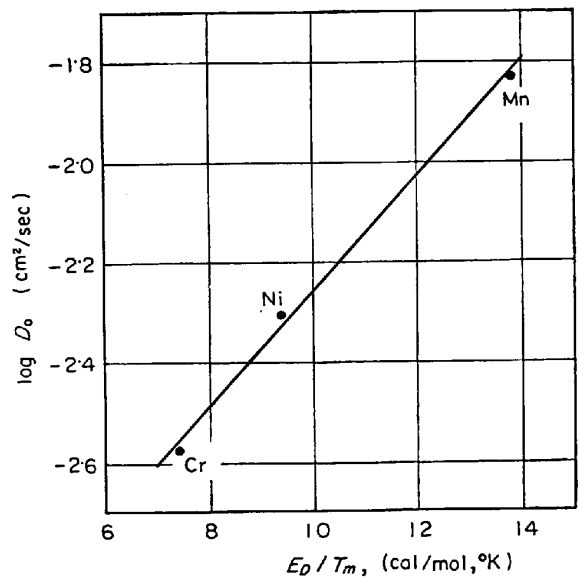


Fig. 5. Relation between frequency factor  $D_0$  and activation energy  $E_D$  in ARRHENIUS equation and melting point  $T_m$  of diffusing element.

Cr および Ni の拡散係数はそれぞれ次式で表わされる。

$$D_{Cr} = 2.67(\pm 1.48) \times 10^{-3} \exp(-16000(\pm 2100)/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (7)$$

$$D_{Ni} = 4.92(\pm 2.35) \times 10^{-3} \exp(-16200(\pm 1600)/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (8)$$

Fig. 2~4 を比較すると、拡散係数の値は Cr, Mn, Ni の順に大きくなっており、これは原子番号の順であり、またこの順に炭素との親和力が小さくなる。一方、(6)~(8)を比較すると、ARRHENIUS の式  $D = D_0 e^{-E_D/RT}$  における頻度因子  $D_0$  と活性化エネルギー  $E_D$  はともに Cr, Ni, Mn の順に大きくなっている。また、この順に拡散元素の融点  $T_m$  は低くなっており、 $D_0$  の対数を  $E_D/T_m$  に対して図示してみると Fig. 5 のようになる。これらの関係が何を意味するかということを実状では説明することはできない。本研究では Cr, Mn, Ni とわずか 3 種の拡散係数しか測定しておらず、また溶鉄の拡散係数の測定精度を考慮に入ればこのような関係が一般的になりたつものかどうか速断できない。今後さらに多くの元素についてより精度の高い測定を行なつて確かめたい。

### 3.2 拡散試料中の濃度分布の測定結果

上記の測結定果は毛細管試料の平均濃度を分析し、それから求めたものである。毛細管内で対流などによる乱れが起こっていないかどうか、あるいは解析のために仮定した境界条件が満たされているかどうかはこの結果だけからはわからない。そこで、これらのことを確かめるために Mn および Ni の場合について毛細管試料

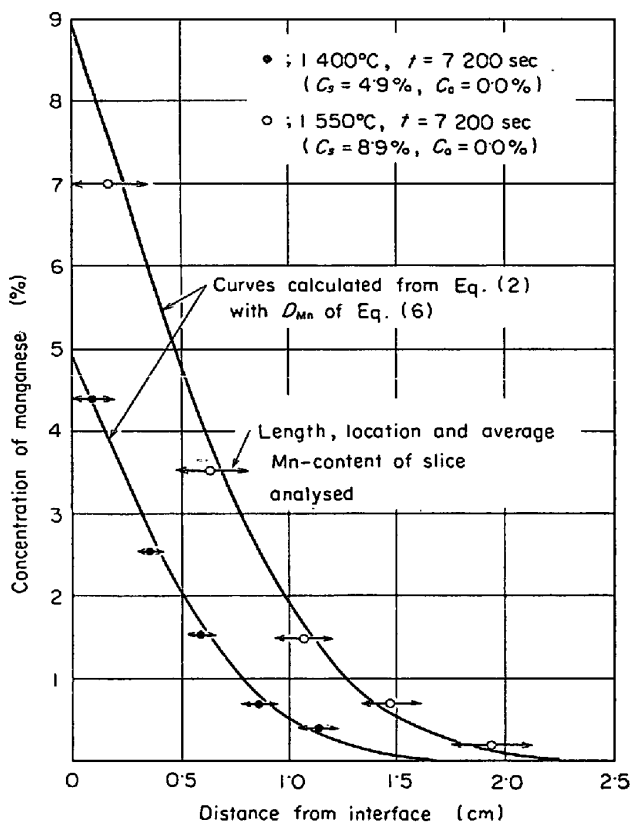


Fig. 6. Distribution of Mn in capillary sample —comparison of measured and calculated values.

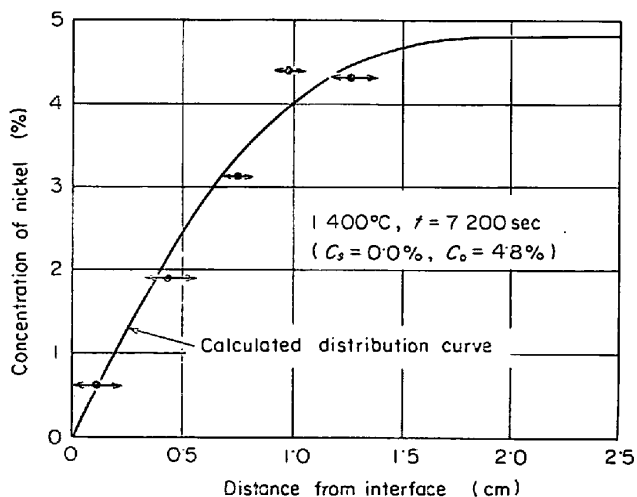


Fig. 7. Distribution of Ni in capillary sample —comparison of measured and calculated values.

の濃度分布を調べてみた。Fig. 6 に Mn の場合、Fig. 7 に Ni の場合の測定値結果を示す。図は毛細管試料中の Mn 濃度あるいは Ni濃度を毛細管の開口部すなわち母液との界面からの距離に対して示したもので、図中の各点は矢印で示した位置から切り出した小試片の平均濃度を小試片の中心の位置にプロットしたものである。また

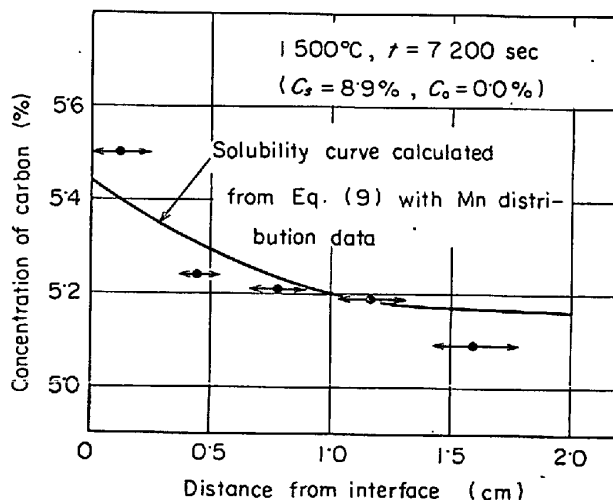


Fig. 8. Distribution of C in capillary sample —comparison of measured and calculated values.

図中の曲線は Mn の場合は(6)から求めた  $D_{Mn}$  の値、Ni の場合は(8)から求めた  $D_{Ni}$  の値を用いてそれぞれ(2)によつて計算して求めた濃度分布曲線である。図からわかるように、実測の濃度分布はいずれも計算で求めたものとかなりよく一致しており、拡散実験中における対流および凝固時の界面の攪乱などはほとんど起こっていないことがわかる。また、図から拡散距離も試料の長さ  $l$  (約 3.5 cm) にくらべて十分に小さいこともわかる。これらのことから、本研究における測定方法および(3)による拡散係数の決定は妥当なものであつたといえよう。

つぎに、拡散の進行とともに毛細管試料の各点の拡散元素の濃度が変化し、それに応じて各点の炭素濃度も変化するはずである。このことを確かめるために Mn の場合について毛細管試料の炭素濃度の分布を調べた結果を Fig. 8 に示す。図中の各点は実測の炭素濃度であり、かなりばらついているが、これは炭素飽和鉄の炭素分析が難しいのと燃焼容量法で行なつたのであまり分析精度がよくなかつたためと思われる。図中曲線は Mn の濃度分布に対応する炭素飽和濃度で次式<sup>3)</sup>から計算で求めたものである。分析精度を考慮すると両者はほぼ一致して

$$[\%C]_{\text{sat.}} = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} [t^{\circ}\text{C}] + 0.03 [\%Mn] \dots\dots\dots (9)$$

おり、Mn の拡散は炭素飽和という条件を満たしながら行なわれていたことがわかる。

3.3 従来の文献値との比較

溶鉄中の Cr, Mn, Ni の拡散係数に関する従来の諸研究者による測定結果を本研究の結果とともにまとめて Table 1 に示す。

Table 1. Comparison of the results by various investigators..... $D=D_0 \exp(-E_D/RT)$ .

Diffusing element	Solvent	Temperature (°C)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$E_D$ (kcal/mol)	Diffusivity at 1550°C, $D \times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /sec)	Investigators
Cr //	C-sat. Fe //	1350~1550 1200~1400	$2.67 \times 10^{-3}$ $1.85 \times 10^{-3}$	16.0 14.5	3.3 3.4*	Present authors SHURYGIN-SHANTARIN <sup>4)</sup>
Mn // // // // // //	C-sat. Fe // // // Fure Fe // //	1350~1550 1200~1610 1190~1400 1300~1500 1550~1700 1560~1650	$1.47 \times 10^{-2}$ $1.93 \times 10^{-4}$ $1.0 \times 10^{-3}$ $3.14 \times 10^{-3}$ $1.8 \times 10^{-3}$ $4.6 \times 10^{-3}$ $1.08 \times 10^{-1}$	21.0 5.8 8.8 10.3 13.0 16.8 30.7	4.5 3.9 8.8* 18 * 5.0 4.5 2.3	Present authors SAITO-MARUYA <sup>5)</sup> GRACE-DERGE <sup>6)</sup> KALUNIN et al. <sup>7)</sup> CALDERON et al. <sup>8)</sup> MAJDIČ et al. <sup>9)</sup> KOBAYASHI et al. <sup>10)</sup>
Ni // //	C-sat. Fe // //	1350~1550 1280~1430 1200~1400	$4.92 \times 10^{-3}$ $0.9 \times 10^{-4}$ $7.5 \times 10^{-3}$	16.2 3.9 14	5.6 3.1* 16 *	Present authors GRACE-DERGE <sup>6)</sup> SHURYGIN-SHANTARIN <sup>4)</sup>

\* Estimated values by extrapolation.

炭素飽和溶鉄中の Cr の拡散係数については SHURYGIN-SHANTARIN<sup>4)</sup> が金属クロムの回転円板の炭素飽和溶鉄への溶解速度から求めた結果が報告されているが、これは本研究の結果とかなりよく一致している。

炭素飽和溶鉄中の Mn の拡散係数については齋藤、丸谷<sup>5)</sup> が diffusion couple 法で、GRACE-DERGE<sup>6)</sup> が capillary reservoir 法で、KALUNIN-YESIN-TOPORISHEV<sup>7)</sup> がクロノポテンシオメトリー法で測定した結果が報告されているがたがいにより大きいくちがついている。本研究の結果は 1500°C 付近では齋藤、丸谷<sup>5)</sup> の値に近いが活性化エネルギーは後者のその 3.6 倍になっている。また表には溶融 Fe-Mn 2 元合金中における拡散係数の文献値も記入してあるが、本研究の結果は CALDERON、佐野、松下<sup>8)</sup> の値および MAJDIČ-GRAF-SCHENCK<sup>9)</sup> の値となりよく一致している。このことから、Mn の拡散係数に対しては炭素の影響はあまりないものと思われる。

炭素飽和溶鉄中の Ni の拡散係数については GRACE-DERGE<sup>6)</sup> が capillary reservoir 法で、SHURYGIN-SHANTARIN<sup>4)</sup> が金属ニッケルの回転円板の溶解速度の測定から求めた結果が報告されているが、本研究の結果も含めてたがいにより大きいくちがついている。本研究の結果は活性化エネルギーは SHURYGIN ら<sup>4)</sup> の値に近いが、拡散係数の値は DERGE ら<sup>6)</sup> の値に近い。

#### 4. 結 言

炭素飽和溶鉄中の Cr, Mn, Ni の拡散係数を capillary reservoir 法で測定し、次のような結果をえた。

1) 1350~1550°C の温度範囲で Cr, Mn, Ni の拡散係数はそれぞれ次の式で表わされる。

$$D_{Cr} = 2.67(\pm 1.48) \times 10^{-3} \exp(-16000(\pm 2100)/$$

$$RT) \text{ cm}^2/\text{sec}; [\%Cr] \leq 5$$

$$D_{Mn} = 1.47(\pm 0.31) \times 10^{-2} \exp(-21000(\pm 1200)/$$

$$RT) \text{ cm}^2/\text{sec}; [\%Mn] \leq 13$$

$$D_{Ni} = 4.92(\pm 2.35) \times 10^{-3} \exp(-16200(\pm 1600)/$$

$$RT) \text{ cm}^2/\text{sec}; [\%Ni] \leq 5$$

拡散係数の値は Cr, Mn, Ni の順に大きくなり、活性化エネルギーと頻度因子は Cr, Ni, Mn の順に大きくなる。

2) 毛細管試料中の拡散元素の濃度分布を調べた結果、拡散中の対流、凝固の際の界面の攪乱などによる濃度分布の乱れはなく、capillary reservoir 法のための境界条件も満たされていた。

3) 毛細管試料中の炭素の濃度分布を調べた結果、拡散は炭素飽和の下で行なわれていた。

おわりに本実験の遂行に熱心に協力された石飛精助君に感謝します。

#### 文 献

- 1) C. BENEDICKS, N. ERICSSON, and G. ERICSON: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1930), p. 473
- 2) 齋藤、白石、渡辺: 金属学会講演概要, 昭和43年度春期 (1968. 4), p. 93
- 3) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 4) P. N. SHURYGIN and V. D. SHANTARIN: Fiz. Metal Metalloved., 17 (1964), p. 474
- 5) 齋藤、丸谷: 東北大選研彙報, 21 (1956), p. 27
- 6) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 331
- 7) V. N. KALUNIN, O. A. YESIN, and G. A. TOPORISHEV: Fiz. Metal Metalloved., 17(1964), p. 88
- 8) F. P. CALDERON, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 54, (1968), s. 400
- 9) A. MAJDIČ, D. GRAF, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 627
- 10) 小林, 後藤, 染野: 学振19委第3分科会 (19委 9021) (1961.11)