

## 論 文

## 溶鉄中酸素の拡散\*

鈴木 鼎\*\*・森 一 美\*\*\*

## Diffusion of Oxygen in Molten Iron

Kanae SUZUKI and Kazumi MORI

## Synopsis:

The interdiffusivity of oxygen in molten iron was measured by the capillary method over the temperature range from 1560 to 1660°C. The sample melt in a magnesia crucible reacted with Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> gas.

When the initial oxygen content was below about 0.02%, the oxygen concentration in the lower part of the melt was increased abnormally during the process of diffusion. On the other hand, when the initial oxygen content was higher than about 0.02%, the abnormal behavior of oxygen was not observed. The abnormal phenomenon may be ascribed to surface diffusion of oxygen along the crucible-melt interface. The diffusivity of oxygen which was obtained from the normal concentration profile agreed with that calculated from the total amount of oxygen diffused into the melt.

The result is expressed by the following Arrhenius-type equation

$$D = (5.59 \pm 0.80) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{19500 \pm 750}{RT}\right) \text{ (cm}^2/\text{sec)}$$

The present result is in good agreement with that obtained by McCARRON and BELTON.

(Received Feb. 20, 1971)

## 1. 緒 言

溶鉄中酸素の拡散係数は製鋼反応の速度論においてもつとも重要な物性値であるが、従来これについての正確な値は求められておらず、このことが製鋼反応理論の進歩の大きな障害となっていた。溶鉄中諸元素のうちでも酸素は炭素とならんで拡散係数の測定がきわめて困難な元素に属する。それは高温における溶鉄と耐火物との反応を除去すること、少量の試料で正確な酸素分析を行なうことが困難であり、また酸素が強い表面活性元素であることによる。

溶鉄中酸素の拡散に関しては、従来回転シリカ円板の滓化速度より求める方法<sup>1)2)</sup>と Capillary reservoir 法<sup>3)</sup>~<sup>5)</sup>の2つの方法による測定結果が報告されている。しかし各研究者の測定した酸素の拡散係数の値には  $10^{-3}$ ~ $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>sec の範囲にわたる大きな相違がある。

本研究は、Capillary reservoir 法を用い、Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄との反応を利用して溶鉄中の酸素の拡散係数を求めたものである。

## 2. 実験方法

## 2.1 測定原理

本研究で用いた Capillary reservoir 法の原理は、一端を封じた毛細管中に濃度  $C_0$  の試料をつめ、それを濃度  $C_s$  の母液と接触させ、拡散による毛細管中試料の濃度変化を測定して拡散係数を決定するものである。酸素の拡散係数測定においては、母液を用いることが困難であるので、代わりに混合ガスを使用した。この場合、試料の濃度分布を測定する方法と、一定時間内に拡散した物質の総量から平均濃度を測定する方法があるが、本研究では両者を用いた。

拡散係数  $D$  が濃度に依存しないと仮定し、界面からの距離を  $x$ 、時間を  $\theta$ 、濃度を  $C$  とすれば非定常拡散式は、

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}) \dots\dots\dots (1)$$

\* 昭和45年10月本会講演大会にて発表  
昭和46年2月20日受付

\*\* 名古屋大学工学部

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

試料の初濃度を  $C_0$ 、気相との界面における濃度を  $C_S$  とすれば、拡散距離が試料長さよりも短い場合には(1)式を

$$C=C_0, \theta=0, x>0$$

$$C=C_S, \theta>0, x=0$$

の条件で解けば、酸素濃度  $C$  は(2)式で与えられる。

$$(C_0 - C)/(C_0 - C_S) = \text{erfc}(x/2\sqrt{D\theta}) \dots\dots\dots (2)$$

一方試料長さ  $L$  が短く、また拡散時間が長く、試料下部まで拡散が進行する場合、(1)式を

$$C=C_0, \theta=0, x>0$$

$$C=C_S, \theta>0, x=0$$

$$\partial C/\partial x=0, x=L$$

の条件で解き、第2項までで近似すれば(3)式を得る。

$$(\bar{C} - C_S)/(C_0 - C_S) = (8/\pi^2)(e^{-\alpha} + 1/9e^{-9\alpha}),$$

$$\alpha = \pi^2 D\theta/4L^2 \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $\bar{C}$  は試料の平均酸素濃度を表わす。

濃度分布より  $D$  を求める場合には(2)式、また平均濃度より  $D$  を求める場合には(3)式を用いた。

本研究においては、 $(P_{H_2O}/P_{H_2})_0$  の酸素ポテンシャルをもつ Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄とを平衡させて溶鉄に平衡濃度  $C_0$  を与え、つぎにこれより高い酸素ポテンシャル  $(P_{H_2O}/P_{H_2})_S$  を有する混合ガスに切換え、溶鉄の界面濃度を  $C_S$  にたもち酸素を拡散させた。

2.2 装置

装置は H<sub>2</sub>, Ar ガス精製装置, H<sub>2</sub>O 飽和用恒温槽, および溶解炉よりなる。Fig. 1 に装置の概略を示した。

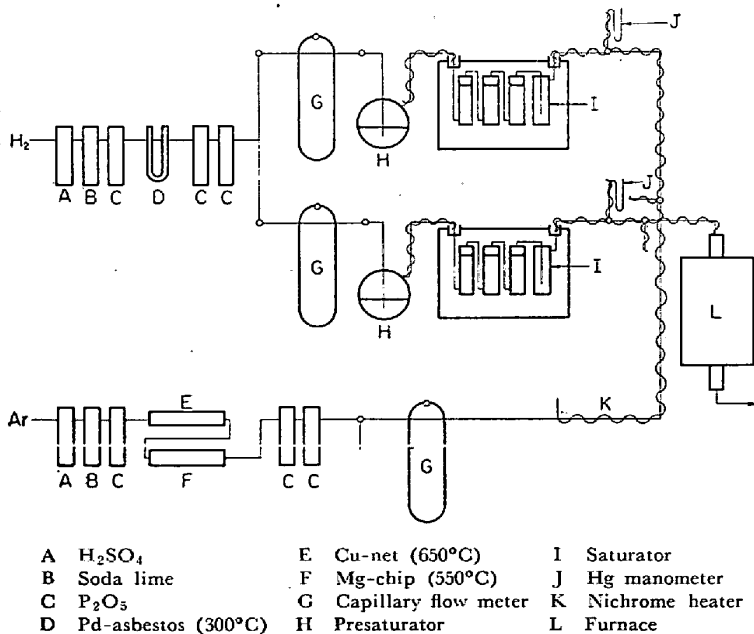


Fig. 1. Experimental apparatus.

H<sub>2</sub> ガスは Pd アスベスト, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で脱酸, 脱水後, 2 回路に分け, おのおの予備飽和器, 飽和器を経て溶解炉に導いた。Ar ガスは Cu 網, Mg チップで脱酸後, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で脱水し溶解炉に導いた。H<sub>2</sub>, Ar ガスの流量は毛管流量計で調整した。H<sub>2</sub> ガスの精製装置における予備飽和器から溶解炉までのガラス配管, および Ar ガス精製装置の流量計から溶解炉までのガラス配管は水蒸気の凝縮防止および Ar ガスの予熱のためにニクロム線を巻き 80°C 以上に保持した。

恒温槽は平衡用と拡散用の 2 台を使用し, 浴として前者には蒸留水を用い, 水の蒸発を防止するために表面に発泡スチロールの小塊を浮かせた。後者には浴として油を用いた恒温槽の温度は自動温度調節器により, その変動を ±0.03°C 以内にたもつた。

Ar, H<sub>2</sub> ガスの混合および平衡用と拡散用混合ガスの切換えは, 溶解炉への導入直前の位置で行なつた。本研究においてガス流量はすべて H<sub>2</sub> 100cc/min, Ar 400cc/min とした。

溶解炉として Fig. 2, 3 に示す 2 台の炉を試作した。Fig. 2 は主として予備実験に使用したもので, 内径 35 mm の反応管 (日本化学陶業製 SSA-S) に 1 mm φ の Mo 線を巻きこれをアルミナセメントで固定した。その外側および上下にはそれぞれ遮蔽用のアルミナ管 (日本化学陶業製 CP) およびアルミナ円板をおき, これをアルミナ外管中におさめた。炉の均熱部は長さ 40 mm で ±3°C であつた。

Fig. 3 は本実験に使用した炉である。発熱体には厚さ 0.5 mm, 内径 55 mm, 長さ 400 mm の Mo 円筒を用い, その外側および上下には Mo 遮蔽板をそなえた。反応管は Fig. 2 と同じ寸法のものを使用した。均熱部として ±3°C で約 50 mm の長さが得られた。いずれの炉においても Mo 発熱体を保護するために, Ar-5% H<sub>2</sub> ガスを流した。

るつぼはアルミナ支持管にアルミナペースで固定した保護るつぼ内に入れる。また試料の冷却装置として, 下部フランジにガス吹付孔を有する銅製円環をとりつけた。

測温は標準熱電対で補正した 6-30 Pt-Rh 熱電対で行なつた。温度調節は Fig. 2 の巻線炉では手動, また Fig. 3 の炉では自動温度調節器で行なつた。拡散実験中の温度変化は前者の場合は ±2°C 以内, 後者の場合は ±1°C 以内であつた。

ガス導入管は内径 4 mm のアルミナ管を用い

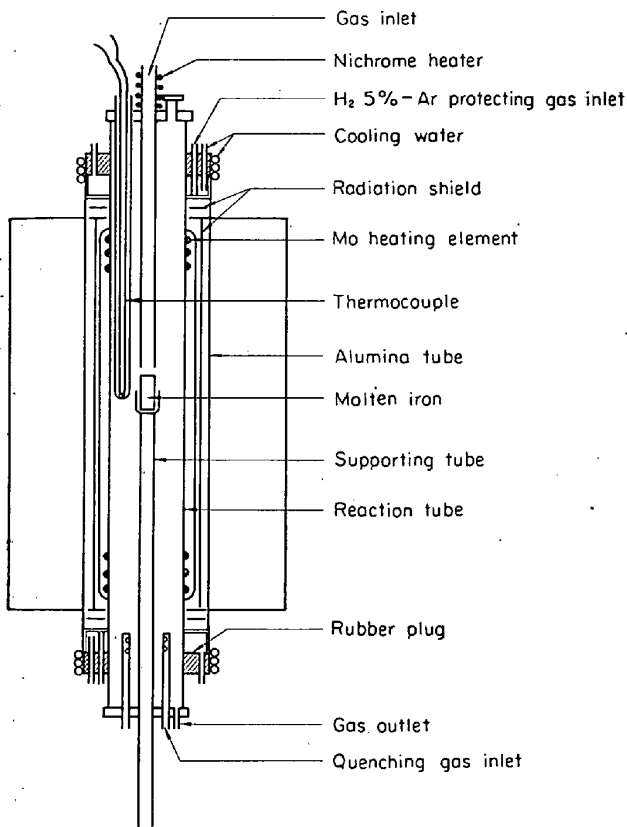


Fig. 2. Experimental apparatus (A).

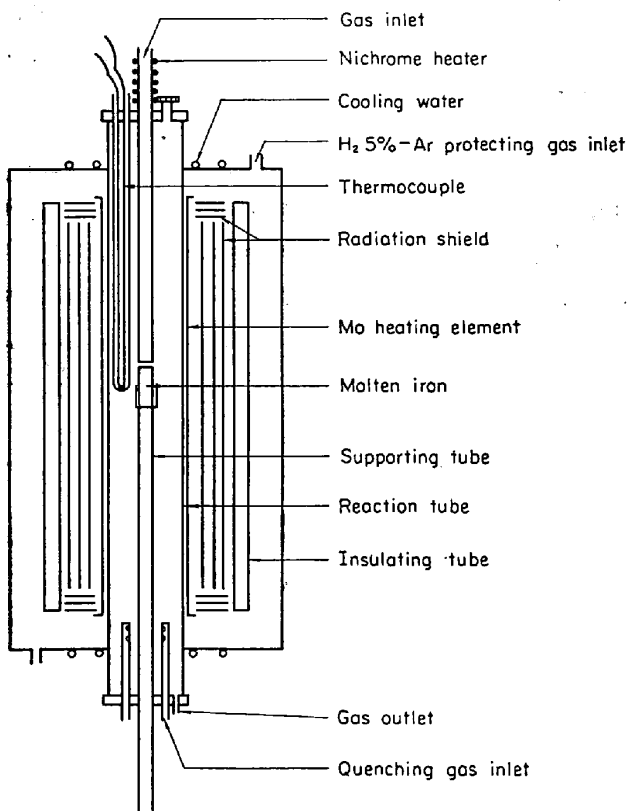


Fig. 3. Experimental apparatus (B).

試料表面との距離は 5 mm に保った。

### 2.3 供試材

溶解に使用した試料は、再電解鉄 (0.004% C, 0.004% S, 0.003% P, 0.004% Si, 0.004% Mn, 0.004% Cu) をマグネシアるつぼ中で高周波誘導炉を用いて溶解し、酸素濃度を調節後、内径 4 mm の石英管ですい上げ水中急冷したものである。試料中の酸素濃度は 0.01~0.05 %O の範囲で5種類を選んだ。

### 2.4 方法

実験はつぎのように行なつた。るつぼに試料を入れ、反応管の上部にセットする。Ar ガスで反応管内を置換した後加熱升温する。所定温度に達したならば、るつぼを順次下げ、るつぼ内に気泡が残らないように試料下部より溶解し、試料表面の温度がるつぼ底部よりわずかに高くなるような位置におく。ついでガスを所定の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  を有する Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 混合ガスに切換え、一定時間流してガスと溶鉄を平衡させる。その間、拡散用恒温槽にも H<sub>2</sub> を流し、所定の水蒸気分圧に十分飽和させておく。平衡到達後、混合ガスを拡散用に切換え、所定時間酸素を溶鉄試料中に拡散させた。拡散終了後、るつぼを反応管下部に降し、Ar ガスを吹きつけ急冷した。るつぼより試料をとり出し、表面を軽くエメリー紙で研磨し、耐火物を除き、試料長さを測定する。濃度分布を求める場合には、拡散方法に垂直に厚さ 1~2 mm の円板を試料より順次精密切断機を用いて切り出し、各円板の厚さと残部の試料長さを測定する。一方平均濃度を求める場合には試料を縦方向に4等分する。これら試料は研磨、洗浄後酸素分析に供した。なお、(2)式の  $x$ , (3)式の  $L$  は、固体液体間の密度差<sup>9)</sup>を考慮し、固体で測定した長さの 10% 増しとした。

酸素分析は微圧測定式金属中ガス分析装置 (真空溶融法) により行なつた。この分析装置は、一定容積下での圧力変化をマクレオドゲージで測定するもので、0.1 g 程度の少量の試料でも十分精度よく酸素定量を行なうことができ、本実験の分析装置として適している。

## 3. 実験結果

### 3.1 水蒸気飽和度の検定

平衡用と拡散用の2つの恒温槽につき、温度 28.5°~70.0°C, H<sub>2</sub> ガス流量 100~150cc/min で水蒸気飽和度の検定を行なつた。その結果水蒸気飽和度は理論値に対し、±0.5% の誤差内で一致することを確認した。

### 3.2 平衡実験

拡散実験に先立ち、Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 混合ガスと溶鉄との

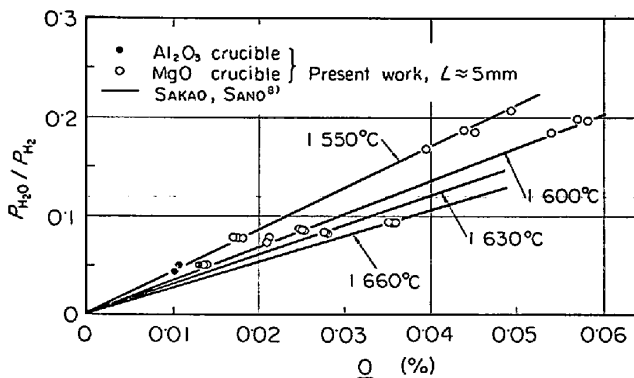


Fig. 4. Equilibrium relationship between  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  and  $\underline{O}$ .

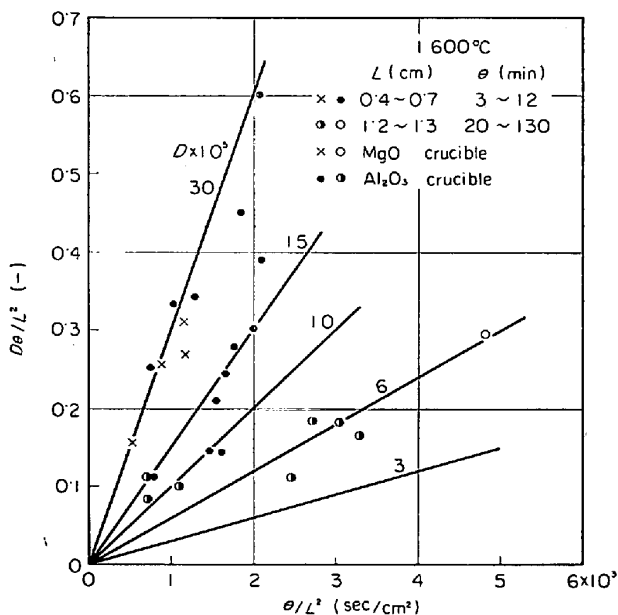


Fig. 5. Relation between  $D\theta/L^2$  and  $\theta/L^2$  (Preliminary experiments).

平衡実験を行なった。拡散実験の場合と同じように試料を溶解し、約 5 hr 所定温度に保持し、混合ガスと溶鉄を平衡させた後急冷し、試料の酸素分析を行なった。るつぼには内径 4 mm、深さ 5 mm のアルミナ (日本化学陶業製 SSA-S) とマグネシア (日本化学陶業製 MG-12) の両方を用いた。その結果を Fig. 4 に示した。本研究結果は学振の推奨値<sup>3)</sup>によく一致することがわかった。また、アルミナとマグネシアるつぼの間に差違はみられず、平衡実験においてはるつぼ材質の影響はないことがわかった。以上の結果より、拡散実験において、 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  と  $\underline{O}$  の関係は学振の推奨値より計算した。

### 3.3 拡散実験における諸条件の検討

#### 3.3.1 予備実験

本実験に先立ち、Fig. 2 の巻線炉により、1600°C において予備的な拡散実験を行なった。るつぼはアルミ

ナとマグネシアの両方を用いた。条件は  $C_0=0.011\% \underline{O}$ 、 $C_S=0.052\% \underline{O}$ 、 $L=0.4 \sim 1.3$  cm、 $\theta=3 \sim 130$  min である。その結果を、試料の平均濃度から (3) 式を用いて整理し、Fig. 5 に示した。

Fig. 5 によれば拡散係数  $D$  の測定値はるつぼの種類には関係なく、 $3 \sim 30 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec の範囲で大きくばらついている。しかしながら Fig. 5 において x、●印と ○、○印とを比較した場合、概して前者の値が大きいことがわかる。すなわち  $L$  または  $\theta$  が小さいほど  $D$  は大きくなる傾向がみられる。このばらつきの原因を究明し、拡散係数の測定値に及ぼす諸要因の影響を明らかにするため、以下において種々の実験を行なった。

#### 3.3.2 ブランクテスト

純鉄を酸化物のるつぼで溶解した場合、るつぼとの反応によつて酸素濃度に変化することが考えられる。このるつぼ反応の影響をみるため、アルミナおよびマグネシアのるつぼについて、blank test を行なった。0.003%  $\underline{O}$  を含む純鉄を内径 4 mm、深さ 25 mm のるつぼに入れ、Ar 400cc/min を流しながら 1560°C に 1 hr 保持した。急冷後酸素分析を行なった結果、平均して、アルミナるつぼを用いたときは約 0.012%  $\underline{O}$ 、マグネシアるつぼを用いたときは約 0.006%  $\underline{O}$  であつた。これから、アルミナるつぼはマグネシアるつぼに比較してるつぼ反応が大きいことがわかり、以下の実験においてはすべてるつぼ反応の少ないマグネシアるつぼを用いた。

#### 3.3.3 酸素濃度分布と酸素初濃度の影響

つぎに試料中の酸素濃度分布を調べた。内径 4 mm、深さ 24 mm のるつぼに試料 ( $L \approx 24$  mm) を溶解し、1600°C において 10hr 平衡させて初濃度  $C_0=0.011\% \underline{O}$  を与え、これに  $C_S=0.052\% \underline{O}$  に相当する酸化ポテンシャルをもつ混合ガスを吹きつけ、30 min および 60

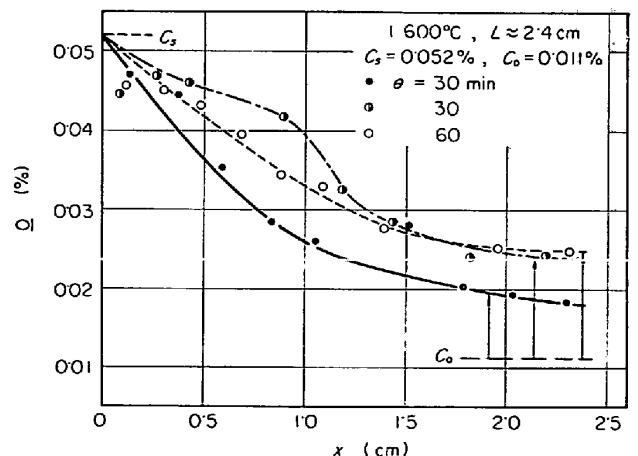


Fig. 6. Oxygen concentration profiles in liquid iron.

min拡散させた。その結果を Fig. 6 に示した。図より

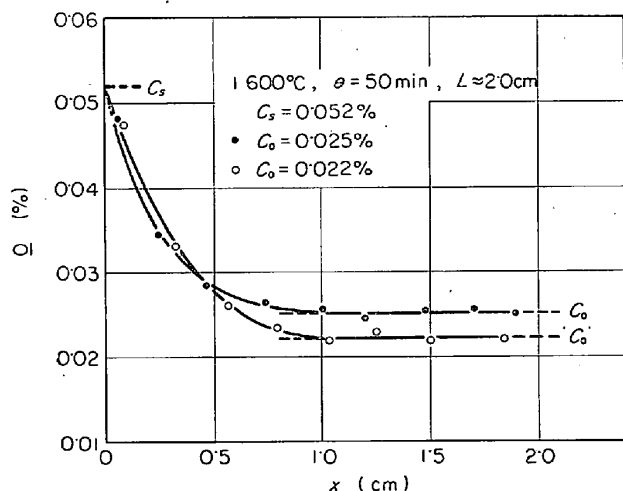


Fig. 7. Oxygen concentration profiles in liquid iron.

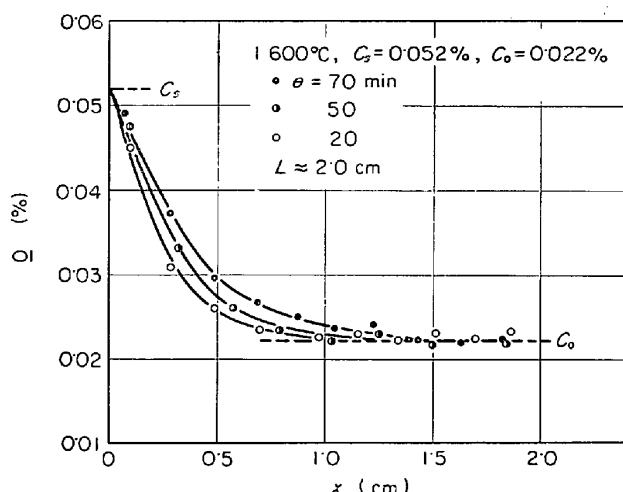


Fig. 8. Oxygen concentration profiles in liquid iron.

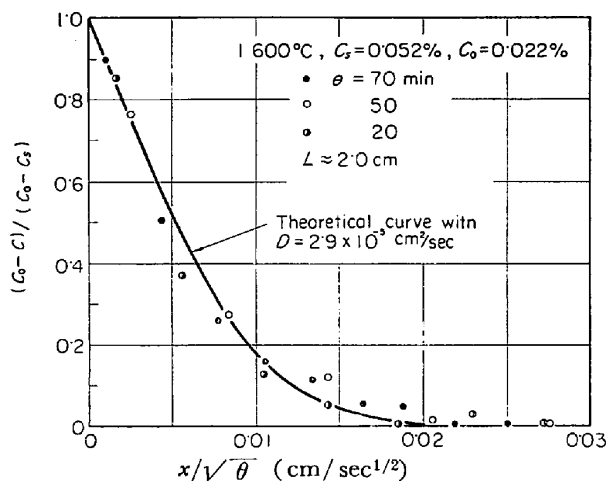


Fig. 9. Relation between  $(C - C_S) / (C_0 - C_S)$  and  $x / \sqrt{\theta}$ .

明らかなように、拡散の進行とともに試料下部の酸素濃度は異常に高くなるが、 $0.02 \sim 0.025\% \text{O}$  程度で止まるような傾向がある。またこれは、濃度分布曲線からみても異常な結果であることがわかる。

そこでつぎに、初濃度を  $C_0 = 0.022$  と、 $0.025\% \text{O}$  にとり、長さ 20 mm の試料を 10hr 平衡後、 $C_S = 0.052\% \text{O}$  で 50 min 拡散させた。その結果を Fig. 7 に示した。この図によれば試料下部の酸素濃度は拡散の進行中も Fig. 6 のような異常増加を示すことなく、初濃度  $C_0$  に保たれることがわかる。このようにして、正常な濃度分布を示す拡散を行なわせるためには、初濃度  $C_0$  に最適な値を選ぶ必要があるが、この濃度は  $1600^\circ\text{C}$  においては  $0.022\% \text{O}$  程度であることがわかった。なお、試料下部の酸素濃度が初濃度  $C_0$  に保たれていることは、一方ではつば-溶鉄間の反応が無視できることを示している。

つぎに初濃度をこのように選び、拡散時間を変えて実験した。Fig. 8 は  $1600^\circ\text{C}$  において、 $C_S = 0.052$ 、 $C_0 = 0.022\% \text{O}$  として、20, 50, 70 min 拡散させ、濃度分布を調べた結果である。Fig. 8 によれば、試料下部の酸素濃度は初濃度  $C_0$  に保たれ、時間が長いものほど濃度分布曲線はなだらかになり、時間とよく対応した傾向を示している。各曲線を  $x = 0$  に外挿すると、ガスとの平衡濃度  $C_S$  に一致することから、界面平衡の条件は十分満足されているものと思われる。

つぎに Fig. 8 の結果を (2) 式によつて整理し、 $(C_0 - C) / (C_0 - C_S)$  を  $x / \sqrt{\theta}$  に対しプロットしたのが Fig. 9 である。実線は後述の 3.3.5 項で求めた拡散係数 (Fig. 13) を用いて計算した拡散の理論曲線であるが、実験点はこの理論曲線にほぼ従っていることがわかる。

### 3.3.4 初濃度のとり方と温度の関係

前項で述べたような正常な濃度分布を与えるための初濃度  $C_0$  が、温度により変化するかどうかを検討した。その結果、 $C_0$  は温度増加とともに高くとる必要のあることがわかった。Fig. 10 はその一例を示したもので、 $1630^\circ$ 、 $1660^\circ\text{C}$  において、 $C_0$  としてそれぞれ、 $0.028\% \text{O}$ 、 $0.035\% \text{O}$  程度をとれば、図のような正常な濃度分布曲線が得られ、これは Fig. 11、および Fig. 12 に示したように拡散の理論式と一致している。

### 3.3.5 時間の影響

以上の結果をもとにして、 $1600^\circ\text{C}$  で  $C_S = 0.052$ 、 $C_0 = 0.022\% \text{O}$ 、 $L = 2 \text{ cm}$  なる条件下で拡散時間  $\theta$  を 40~220 min の間で変化させて実験した。Fig. 13 は、試料の平均酸素濃度から (3) 式を用いて結果を整理したものである。図でわかるように、各測定点は原点を通る一つの直線で表わされ、また直線の勾配より拡散係

数を求めると  $D=2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  となる. この値は Fig. 9 で示したように濃度分布をよく説明している.

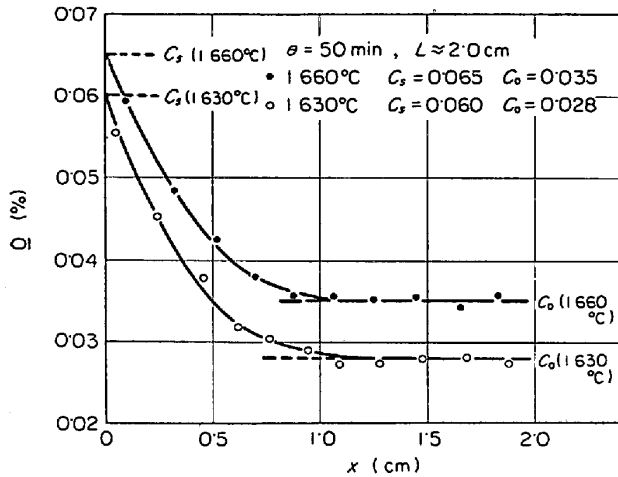


Fig. 10. Oxygen concentration profiles in liquid iron at 1630° and 1660°C.

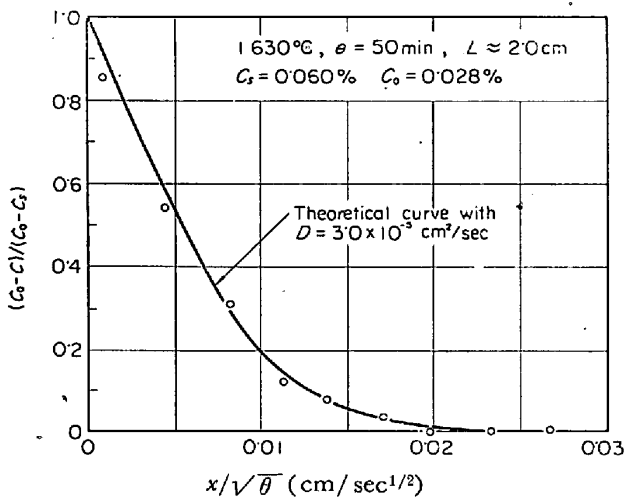


Fig. 11. Relation between  $(C-C_S)/(C_0-C_S)$  and  $x/\sqrt{\theta}$ .

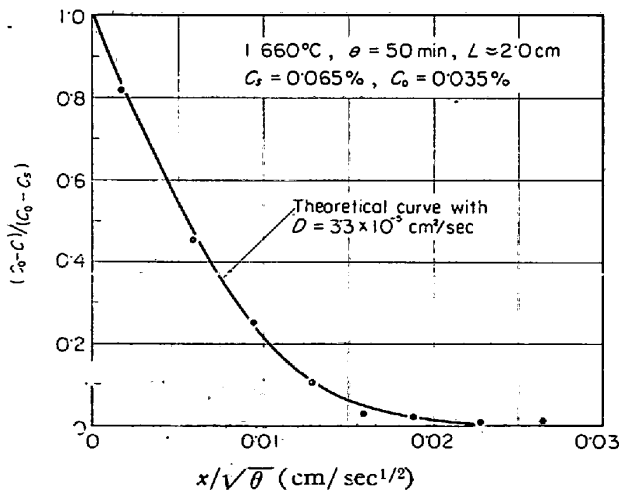


Fig. 12. Relation between  $(C-C_S)/(C_0-C_S)$  and  $x/\sqrt{\theta}$ .

れから実験した範囲内では拡散時間は, 拡散係数の測定結果には全く影響しないことがわかった.

3.3.6 りつぼ径の影響

1620°C においてるつぼ径を変えて実験した. その結果を Fig. 14 に示した. これからるつぼ内径 2~8 mm の間では拡散係数に及ぼするつぼ径の影響はないものと判断した. 以後の実験においては, 試料の溶解しやすさ, 急冷しやすさを考慮し, すべてるつぼ内径 4 mm 程度のものを使用した.

3.3.7 試料長さの影響

1560°C において, 試料長さを変えて実験した. 拡散時間は 60~120 min で変化させた. その結果を Fig. 15 に示した. 図から, 長さ 10~25 mm の試料について実験誤差の範囲内で拡散係数は一定で, 長さの影響はないものと判断された. そのため本実験においてはすべて, 約 20 mm の長さの試料を使用した.

3.4 本実験の結果

以上の検討結果をもとにして, 本実験においては, 内径 4 mm, 高さ約 20 mm のマグネシアるつぼを用い,

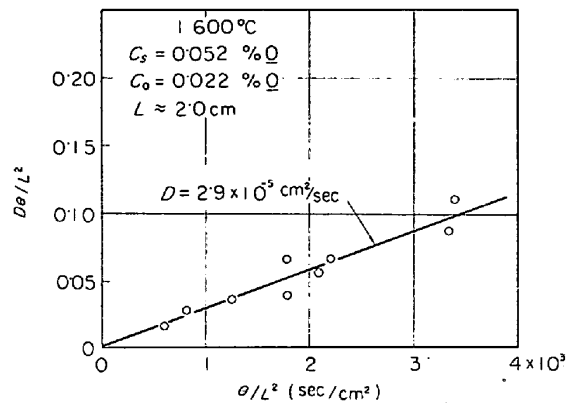


Fig. 13. Relation between  $D\theta/L^2$  and  $\theta/L^2$ .

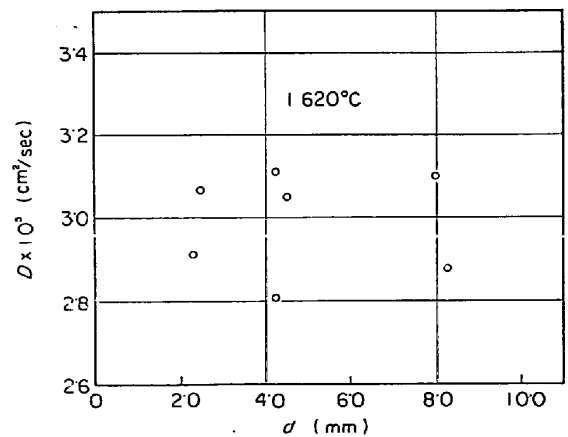


Fig. 14. Effect of the sample diameter on the oxygen diffusivity in liquid iron.

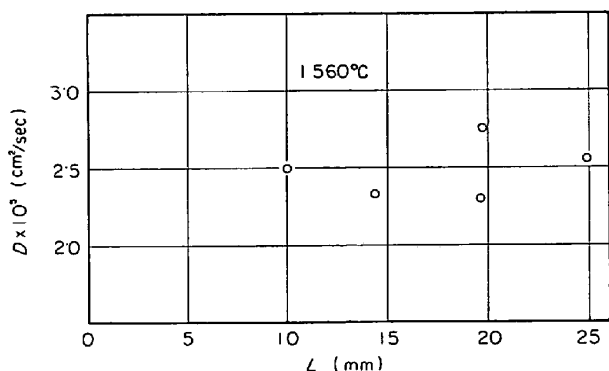


Fig. 15. Effect of the length of the melt on the oxygen diffusivity in liquid iron.

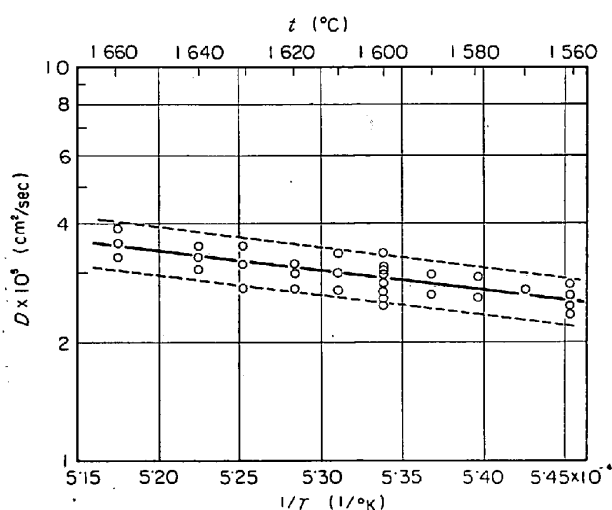


Fig. 16. Relation between oxygen diffusivity and temperature.

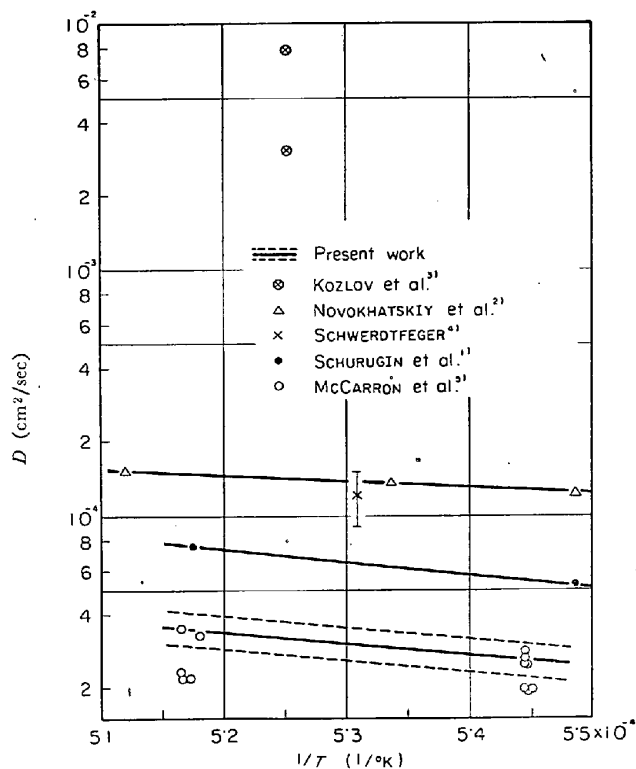


Fig. 17. Oxygen diffusivity obtained in the present work in comparison with previous studies.

#### 4. 考 察

##### 4.1 実験条件の検討

Capillary reservoir 法を用いて、高温の溶融体の拡散係数を測定する場合、測定値に大きな影響を及ぼすものとして、融体内の対流がある。本研究の場合には、Fig. 9 および Fig. 11, 12 に示したように、適当な初濃度  $C_0$  を選べば、理論式に従う濃度分布が得られることにより、測定値に影響するような対流はないものと判断された。

つぎに、Fig. 6 において、初濃度  $C_0=0.011\%O$  のとき、拡散の進行にともない、試料下部の酸素が異常に高くなることを示したが、この点につき考察してみる。

原因として考えられるのは、1) るつぼを通してのガスの浸透、2) 局部電池形成に起因する内部電流による酸素の移動、3) るつぼ-溶鉄界面に沿つてのガスの浸透、4) るつぼ-溶鉄界面における溶鉄側の表面拡散の4つである。

1) は、ガスがるつぼ空隙を通して Knudsen 拡散により内部に浸透してゆく問題であるが、この場合るつぼの気孔率が大きく影響する。本研究で使用した MG-12 のるつぼは気孔率が約 3.4% できわめて小さい。後藤<sup>9)</sup>によると、Knudsen 拡散は気孔率が 10% 以下では無視

拡散時間は 120~220 min とした。拡散係数は Fig. 7 ~12 のような濃度分布から (2) 式を用いても計算できるはずであるが、分析試料を切りとるため、正確な濃度分布を求めることがきわめて困難である。そのため本実験においては、すべて試料の平均酸素濃度より (3) 式を用いて拡散係数を算出した。

Fig. 16 に 1560°~1660°C の温度範囲における拡散係数の測定結果を示した。この温度範囲において、拡散係数は  $2.5 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の大きさをもつ。結果に Arrhenius の関係を適用し、95% 信頼限界でつぎの式を得た。

$$D = (5.59 \pm 0.80) \times 10^{-5} \exp\left(\frac{19500 \pm 750}{RT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

また Fig. 17 は本研究と従来の研究とを比較したものであるが、本研究結果は McCARRON, BELTON<sup>5)</sup> の結果に非常に近いことがわかる。

できるものとしており、これから本研究においては Knudsen 拡散によるガスの浸透は無視できるものと思われる。またこの機構では  $C_0$  が  $0.02\%O$  以上で正常な濃度分布が得られることを説明することは困難である。

2) は、るつぼが固体電解質として働き、溶鉄試料の上部と下部の酸素濃度差による局部電池形成により酸素が移動すると考えるものである。また 3) では、るつぼ-溶鉄間の微小な間隙を通してガスが浸透し、試料下部に酸素を与えると考える。これら 2) 3) も 1) と同様に  $C_0$  が  $0.02\%O$  以上で正常な濃度分布曲線が得られることを説明できない。

4) は内部拡散と並列してるつぼ-溶鉄界面の溶鉄側での表面拡散を考えるものである。ここで問題は溶鉄中酸素が、強い表面活性の性質をもつことである。KOZAKEVITCHら<sup>10)</sup>によれば、溶鉄内部の濃度が約  $0.02\%O$  で表面はすでに FeO 相当するような飽和濃度にまで酸素が吸着しており (Fig. 18),  $0.02\%O$  を境にして表面構造が大きく変化している。したがって、表面拡散係数は、酸素が表面に密に配列されている  $0.02\%O$  以上では、それ以下にくらべ大きく減少すると考えられる。拡散実験において試料本体に酸素の濃度分布があれば、それに応じてるつぼ-溶鉄界面の溶鉄側に Fig. 18 に従った表面酸素の濃度勾配ができる。ここで、一般に表面拡散係数は内部拡散係数より大きいため、前述のことを考慮すれば、 $0.02\%O$  以下では表面拡散速度が内部拡散速度より大きいと考えられる。そこで  $C_0$  が  $0.02\%O$  以下の場合、るつぼ界面における表面拡散による酸素移動が支配的となり、試料下部の酸素濃度が異常に高くなって、Fig. 6 のような異常濃度分布を示したものと考えられる。一方  $C_0$  が  $0.02\%O$  以上であれば、前述したような酸素の表面拡散の速度は小さくなり、試料内部にお

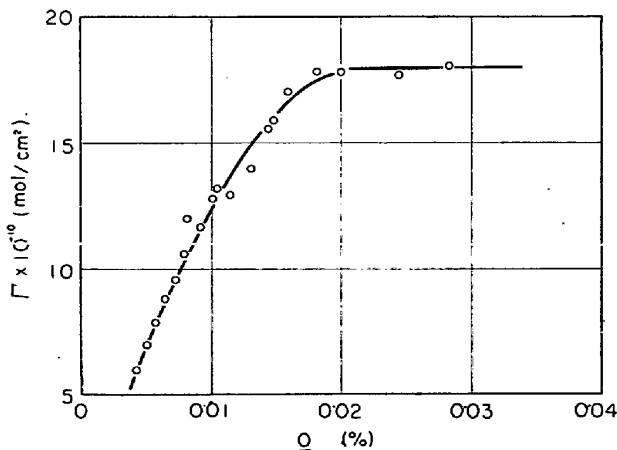


Fig. 18. Adsorption of oxygen at 1550°C. (KOZAKEVITCH, et al.<sup>10)</sup>

る拡散が支配的となり、Fig. 7 のような正常な濃度分布が得られたものと推測する。

以上のように、Fig. 6 の酸素濃度分布の異常性の原因として 1)~4) を考えたが、このうちでもつとも可能性の大きいのは 4) の表面拡散である。しかしこの表面拡散の機構については、現在のところ十分な理論的実験的根拠に欠けるため、詳細については今後の検討を必要とする。

Fig. 5 に示した  $D$  の大きなばらつきも以上の考察から説明できる。すなわち Fig. 5 の実験では初濃度はすべて、正常な濃度分布を得るための  $C_0$  より低く、前述した拡散の異常現象が起こつたものと思われる。この影響は試料長さ  $L$  が短く、時間  $\theta$  が短いほど相対的に大きく現われるはずで、実際に Fig. 5 の結果でも  $L$ ,  $\theta$  が小さい場合の方が  $D$  は大きくなつている。

#### 4.2 従来の研究結果との比較

溶鉄中酸素の拡散に関し従来発表されている研究結果には、Fig. 17 に示したように非常に大きな差がある。SCHURUGIN ら<sup>11)</sup>および NOVOKHATSKI ら<sup>12)</sup>は溶鉄表面に接した回転シリカ円板の重量減少より、LEVICH の式を適用して拡散係数を求めた。一方 KOZLOV ら<sup>13)</sup>は Capillary reservoir 法を用い、溶鉄に酸素ガスを吹きつけて酸素を拡散させた。SCHWERDTFEGER<sup>14)</sup>および McCARRON ら<sup>15)</sup>は本研究と同じ方法でそれぞれ He-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 混合ガスを用いて酸素を拡散させた。

回転シリカ円板の溶化速度より  $D$  を求める方法については、回転シリカ円板の溶解を溶鉄中の酸素の拡散律速としている点、および円板と接する溶鉄中の酸素濃度のとり方に疑問が残っている。

KOZLOV らは酸素ガスを用いて実験を行なつていますが、この場合酸化鉄が生成することは明らかで、これが溶鉄-るつぼ界面に浸透してるつぼ底部にまで達し、そのために異常に大きな  $D$  が得られたのではないかと推定される。この点については著者らの実験<sup>11)</sup>で明らかにされている。

一方混合ガスを用いた SCHWERDTFEGER および McCARRON らの結果にも大きな差がある。SCHWERDTFEGER は初め 3~4 cm の長いアルミナるつぼを用い、溶鉄に平衡酸素濃度  $C_0=0.0104\%O$  を与え、 $C_s=0.0426\%O$  に相当する He-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> ガスを吹きつけ酸素を拡散させ、濃度分布を求めた。それより  $D$  は  $5 \times 10^{-5} \sim 20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の間にあることを見いだした。つぎに試料を 0.5~1.2 cm と浅くし、有限体の条件で拡散させ、1610°C で  $(12 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  なる値を得た。

McCARRON らは長さ 3~9 cm のるつぼを用い、常に



拡散が試料下部まで達しないような半無限体の条件で実験し、濃度分布と全酸素量より  $D$  を求め、Fig. 17 に示したような結果を得ている。計算に用いた  $C_0$  は拡散実験終了後の試料の、拡散の進行していない下端部の酸素濃度をとっている。しかし、この  $C_0$  はたとえば  $1560^\circ\text{C}$  において  $69 \pm 7 \text{ ppm O}$  で溶解前の試料 ( $20 \text{ ppm O}$ ) の約 3.5 倍であり、明らかに試料下部の酸素の増加がみられる。McCARRON らはこれがるつぼ反応によるものか、あるいは表面拡散によるものか検討を行なっていない。

McCARRON らはまた SCHWERDTFEGER が使用したものと同一種類のるつぼを用いて Ar 雰囲気中でブランケットを行ない、 $1560^\circ\text{C}$ , 1hr で酸素濃度が  $300 \text{ ppm}$  にも増加することをみいだした。これから McCARRON らは SCHWERDTFEGER の拡散実験ではるつぼから酸素が吸収され、また浅い試料を用いているため対流の影響を避けることが困難であり、そのため拡散係数として大きな値が得られたのではないかと批判している。しかしながら、SCHWERDTFEGER の報告の Fig. 3(a) によれば、平衡初濃度  $C_0$  は拡散実験中も保たれているような結果になっており、McCARRON らの批判は必ずしも当たっていない。むしろ浅い試料における対流や表面拡散の影響が大きく現われているものと考えられる。

以上のように混合ガスを用いた 2 者の実験では、本研究において現われた酸素濃度分布の異常性については全く述べておらず、またるつぼとの反応を正しく評価しているかどうか問題であり、これらの点で SCHWERDTFEGER および McCARRON らの結果にはいずれも疑問が残る。一方本研究においては、るつぼ反応、その他の影響を十分検討し、これらが無視できるような条件下で実験を行なった。なお、McCARRON らの結果には上記のような疑問が残っているにもかかわらず本研究にかなり近い結果を得ているのは、るつぼ材質の相違や試料長さが長いことにより、正常な拡散を妨げる諸影響が相対的に小さく現われているためではないかと考える。

つぎに固体鉄中の酸素の拡散係数との関係を検討してみる。固体鉄中における酸素の拡散に関する研究はいずれも内部酸化法によるもので SWISHER ら<sup>12)</sup>、および HEPWORTH ら<sup>13)</sup>による拡散係数の測定、および MEIJERING<sup>14)</sup>、SCHENCK ら<sup>15)</sup>、BOHNENKAMP ら<sup>16)</sup>による透過度の測定がある。これらの報告のうちで、 $\delta$ -Fe 中の酸素の拡散係数を求めた SWISHER らの結果より、鉄の融点における酸素の拡散係数を計算すると、 $5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  となり、これは本研究や McCARRON らにより求められた溶融状態における拡散係数より大きな値であ

る。一般に固体中の拡散係数は、液体中における値よりもかなり小さいのが普通であるが、酸素の場合にはこれが逆になっており、この点に関しては今後の研究が待たれる。

### 4.3 溶鉄中溶質諸元素の拡散係数の比較

溶鉄中における溶質元素の拡散係数の測定は従来かなり行なわれ、データも蓄積されつつあるが、まだ相当なばらつきがある。しかしながらこれらのデータを整理し、溶質元素の諸特性と比較することは、物性論的に興味あるばかりでなく、まだ測定されていない元素の拡散係数を予測するためにも有効であると考えられる。そこで本研究ではこの点について考察してみた。

溶融体の拡散に関する理論は 2, 3 提出されているが、実験結果と比較する場合、計算に種々の物性値を必要とし、この値は溶融鉄合金について不明な場合が多い。これら従来の理論のうちで、SWALIN<sup>17)</sup> による Fluctuation Theory は純金属中の自己拡散係数を評価しようとして導びかれたものであり、自己拡散においては拡散原子と隣接原子間の相互作用が重要であると述べている。さらにこの理論を溶融 Sn 中の溶質元素の拡散に拡張し<sup>18)</sup>、Sn 中の希薄濃度における溶質元素の拡散係数  $D_{\text{solute}}$  と Sn 中の Sn の自己拡散係数  $D_{\text{self}}$  の比  $D_{\text{solute}}/D_{\text{self}}$  を  $\Delta \bar{H}$  (relative partial molar enthalpy) に対しプロットし、両者の間に相関関係のあることを見いだした。

いまこれを溶融鉄合金中の溶質元素の拡散に適用して考えてみると、溶質元素間の相互作用がない希薄な状態における溶質元素の拡散係数は、溶媒-溶質間の相互作用エネルギーと関係づけられるはずである。

ここで鉄-溶質間の相互作用エネルギーの大小を比較する目安になるものとして、溶質 X の標準溶解熱  $\Delta H^\circ$  をとる。また溶融純鉄中の鉄の自己拡散係数の測定はみあたらないが、一定温度では一定であるから、 $D_{\text{solute}}/D_{\text{self}}$  の代わりに Fe-X 系の X の濃度が希薄な場合の  $1600^\circ\text{C}$  における拡散係数をそのままとる。Table 1 にこれらの拡散係数の値を示す。このようにして、溶鉄中の溶質諸元素の拡散係数と  $\Delta H^\circ$  の関係をとつたが両者の間には予想されたような明瞭な相関関係は得られなかった。そこでつぎに、相互作用エネルギーとは多少意味は異なってくるが、溶質 X の標準溶解自由エネルギー  $\Delta F^\circ$  をとり、これと拡散係数の関係をもとめたところ Fig. 19 に示したように、両者の間には明らかに相関関係があり一般に  $-\Delta F^\circ$  が大きくなるほど拡散係数は小さくなる。しかしながら、 $-\Delta F^\circ$  が  $25 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  程度以上では散拡係数は一定になるような傾向が示されている。これと類似した傾向は、SWALIN らが示した

Table 1. Diffusivities of solute elements in liquid iron at 1600°C.

X	$D_X \times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /sec)
H	150±20(NYQUIST <sup>20</sup> ), 140(DEPUYST, et al. <sup>21</sup> ) 130(TAYEB, et al. <sup>22</sup> ), 91(SOLAR <sup>23</sup> )
N	14~19(ALUMQUIST <sup>24</sup> ), 11±2(SCHWERDTFEGGER <sup>4</sup> )
C	7.2~7.9(MORGAN, et al. <sup>25</sup> )
Mn	5.5(CALDERON, et al. <sup>26</sup> ), 4.9(MAJDIČ, et al. <sup>27</sup> )
Co	4.7(MORGAN, et al. <sup>25</sup> )
S	17(McCARRON, et al. <sup>5</sup> ), 14(MAEKAWA, et al. <sup>28</sup> ) 4.8(KAWAI <sup>29</sup> ) 4.4(MAJDIČ, et al. <sup>27</sup> )
Al	3.5(FÖSTER, et al. <sup>30</sup> ) 2.5(SCHENCK, et al. <sup>31</sup> )
O	2.9±0.5(Present work)
P	4.9(MAEKAWA, et al. <sup>32</sup> ), 2.2(MAJDIČ, et al. <sup>27</sup> )
Si	3.1(SAITO, et al. <sup>33</sup> ), 2.3(MAJDIČ, et al. <sup>27</sup> )

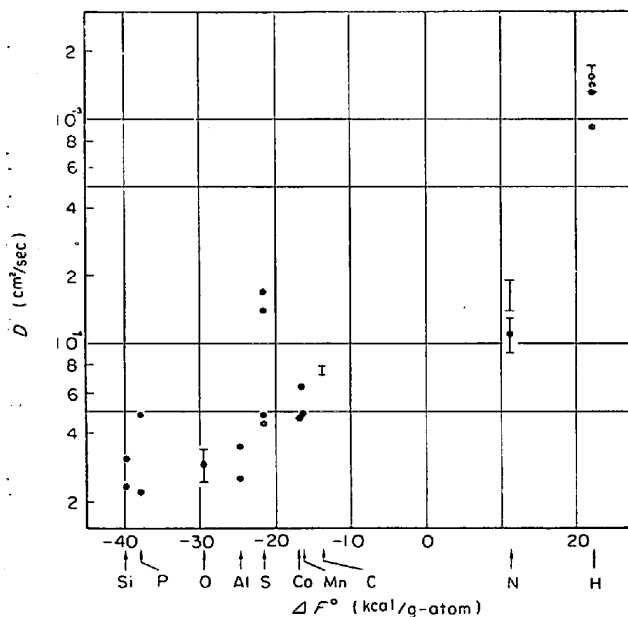


Fig. 19. Relation between the diffusivity and the standard free energy of solution for various solute elements in liquid iron at 1600°C.

$D_{\text{solute}}/D_{\text{self}}$  と  $\Delta\bar{H}$  の関係にも現われている。

Fig. 19 に現われている関係は、溶鉄中の溶質元素の拡散係数は、単なる溶媒-溶質間の相互作用エネルギーよりはエントロピー項を含めて溶質元素の溶鉄中における安定度と密接な関係にあることを示している。

最近小野<sup>34</sup>は、炭素飽和溶鉄中の Cr, Mn, Co, Ni の拡散係数について報告し、Cr, Mn, Co, Ni の順に拡散係数は大きくなることを示している。これは溶質元素の炭素飽和溶鉄中における安定度と対応しており、Fig. 19 と同じことを意味している。

拡散係数についての以上のような関係は、拡散係数の予測も含め理論的にも興味があり、今後の研究が期待される。

## 5. 結 論

Capillary reservoir 法を用い、溶鉄中の酸素の拡散係数を 1560°~1660°C の範囲で測定し、つぎの結果を得た。

(1) 拡散係数は温度の上昇とともに増加し、1560°~1660°C で  $2.5 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec の値である。

(2) 拡散の活性化エネルギーは  $19.5 \pm 0.75$  kcal/mol である。

(3) 酸素初濃度が低い場合、拡散の進行とともに試料下部の酸素濃度が異常に高くなる現象をみだした。これはるつぼ-溶鉄界面を通しての酸素の表面拡散によるものと推定した。

(4) 溶鉄中における溶質元素の拡散係数と、溶質の標準溶解自由エネルギーの間に相関関係のあることを示した。

本研究を遂行するにあたり、実験に協力された富貴原璋工学修士、ならびに片桐英雄技官に感謝します。また有益なご助言、ご討論をいただきました鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会第3分科会の委員各位にお礼申し上げます。なお本研究の一部は科学技術庁試験研究費および日本鉄鋼協会特別研究費の援助によって行なわれたものであることを付記して感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) P. M. SCHURUGIN and V. I. KRJUK: I.A.N. SSSR. Metally., (1963) 3, p. 94
- 2) I. A. NOVOKHATSKIĬ and G. S. ERSHOV: I.A.N. SSSR. Metally., (1967) 2, p. 43
- 3) V. I. KOZLOV, A. F. VISHKAREV, A. G. ZIL'BERMAN and V. I. JAVOJSKIĬ: Izv. VUZ. Cher. Met., (1961) 11, p. 38
- 4) K. SCHWERDTFEGGER: Trans. AIME, 239(1967), p. 134
- 5) R. L. McCARRON and G. R. BELTON: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1161
- 6) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, vol. I, p. 6, p. 9 Addison-Wesley Pub. Co., Cambridge, Mass., 1963
- 7) International Critical Table, (1928)3, p. 210
- 8) 坂尾弘, 佐野幸吉: 学振19委 5423 (1959年4月)
- 9) 後藤和弘: 私信
- 10) P. KOZAKEVITCH, G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Metall., (1963) 2, p. 143
- 11) 森一美, 鈴木鼎, 浅井斉: 未発表
- 12) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 239(1967), p. 426
- 13) M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH, and E. T.

- TURKDOGAN: *Trans. AIME*, 236(1966), p.1278
- 14) J. L. MEIJERING: *Acta Met.*, 3(1955), p. 157
- 15) H. SCHENCK, E. SCHMIDTMANN, and H. MÜLLER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 31(1960), p. 21
- 16) K. BOHNENKAMP and H. J. ENGELL: *Arch. Eisenhüttenw.*, 35(1964), p. 1011
- 17) R. A. SWALIN: *Acta Metall.*, 7(1959), p. 736
- 18) C. H. MA and R. A. SWALIN: *Acta Metall.*, 8(1960), p. 388
- 19) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. II, p. 618, Addison-Wesley Pub. Co. Cambridge, Mass. 1963
- 20) O. NYQUIST: *Jernkont. Ann.*, 152(1968), p. 61
- 21) P. J. DEPUYST and N.A.D. PARLEE: *J. Metals*, 22(1970), Abstract
- 22) N. M. EL-TAYEB and N.A.D. PARLEE: *Trans. AIME*, 239(1967), p. 1345
- 23) M. Y. SOLAR: *J. Metals*, 22(1970), Abstract
- 24) S. ALMQUIST: *Jernkont. Ann.*, 150(1966), p. 235
- 25) D. W. MORGAN and J. A. KITCHNER: *Trans. Farad. Soc.*, 50(1954), p. 51
- 26) F. カルデロン, 佐野信雄, 松下幸雄: *鉄と鋼*, 54(1968), S 400
- 27) A. MAJDIČ, D. GRAF and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40(1969), p. 627
- 28) 前川静弥, 中川義隆: 日本金属学会講演 (1955年4月)
- 29) 川合保治: *金属誌*, 20(1956), p. 514
- 30) E. FÖSTER and H. RICHTER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 39(1968), p. 595
- 31) H. SCHENCK and E. STEINMETZ, and K. MEHTA: *Arch. Eisenhüttenw.*, 41(1970), p. 131
- 32) 前川静弥, 中川義隆: 日本金属学会講演 (1955年10月)
- 33) 齊藤恒三, 川合保治, 丸谷和夫: *選研彙報*, 16(1960), p. 15
- 34) 小野陽一, 学振19委, 製鋼反応協議会物性グループ, 第2回会議提出資料 (昭和46年1月)