

## 論 文

UDC 669.18.046.517 : 669.786 : 532.72

## 溶鉄中窒素の拡散係数の測定について\*

井上 道雄\*\*・小島 康\*\*・長 隆郎\*\*・  
上川 清太\*\*\*・山田 幸永\*\*\*\*

## On the Measurements of Diffusion Coefficients of Nitrogen in the Liquid Iron

Michio INOUE, Yasushi KOJIMA, Takao CHOH,  
Seita UEKAWA, and Yukinaga YAMADA

## Synopsis:

Diffusion coefficients of nitrogen in liquid iron were measured with a capillary reservoir method in a temperature range from 1550° to 1680°C.

In order to obtain accurate data, the experiments were made under various conditions. The notices on the experiments were given as follows;

- 1) To obtain an ideal concentration profile obeyed to Fick's second law, a crucible must be set on a place where is a temperature difference between a top and a bottom of the crucible with 10°C.
- 2) The longer the length of diffused media is, the more accurate data can be obtained.
- 3) The smaller diameter of the crucible is, the lower values are generally obtained, but when the diameter is less than 6mm, the effects of diameter on the diffusion coefficient are negligible.

The results are summarized as follows.

- 4) The diffusion coefficient of nitrogen in the liquid iron at 1600°C is obtained as,  $D = (0.92 \pm 0.10) \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ .

The relation between diffusion coefficient and temperature is given as following equation.

$$\log D = -3800/T - 3.01$$

- 5) The activation energy of Arrhenius equation is obtained as,  $E = 17.5 \text{ kcal/mol}$ .

(Received May 30, 1972)

## 1. 緒 言

製鋼反応はそのほとんどすべてが二あるいはそれ以上の相の間で起こる不均一反応である。一般に化学反応それ自体の速さは高温であるため大きく、多くの場合が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。したがって冶金反応の機構や速度を解析するにあたっては、溶鉄中の各種成分の拡散係数の値をできるだけ正確に知ることが必要になってくる。

拡散係数はまた、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ずるための資料として欠くべからざるものである。

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、高温における種々の測定上の困難さから測定値の報告例も少なく、また測定者によつて結果も非常に異なっている。

製鉄、製鋼反応を研究する上で重要な元素の一つである窒素の拡散に関する研究<sup>1)~4)</sup>はこれまできわめて少ない。本研究は、鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会に取り上げられたテーマの一つである窒素の拡散を分担し、最初に測定上の問題点を検討し、より信頼度の高い値を求めめることを目的とした。ここでは溶鉄中の窒素の拡散係数を Capillary Reservoir 法を用いて測定した結果を報

\* 昭和46年4月、昭和47年4月、本会講演大会にて発表

昭和47年5月30日受付

\*\* 名古屋大学工学部 工博

\*\*\* 新日本製鉄(株)堺製鉄所

\*\*\*\* 名古屋大学工学部

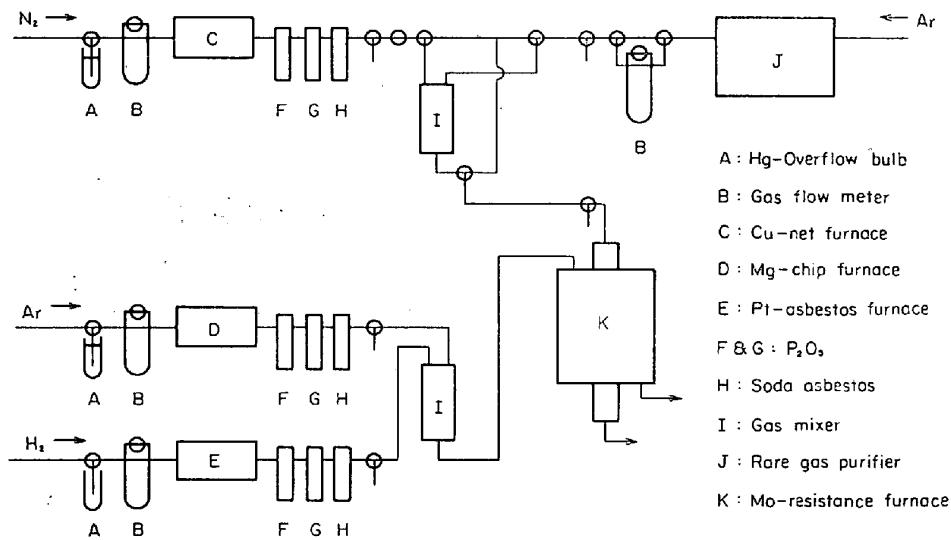


Fig. 1. Apparatus used for gas purification.

告する。

## 2. 実験装置および方法

実験装置はガス洗浄装置および拡散炉よりなる。Fig. 1 にガス洗浄装置を示した。アルゴンはマグネシウムチップ炉 (600°C)、水素は白金アスベスト炉 (300°C) によりそれぞれ酸素を除去した後五酸化リン、ソーダアスベストにより水分および炭酸ガスを除去した。アルゴンと水素は混合器により水素が約 5% になるよう混合し、モリブデン発熱体の保護雰囲気とした。

拡散実験に使用する窒素は、銅網炉 (450°C) で酸素を除去した後、五酸化リン、ソーダアスベストによりアルゴンや水素と同様に水分および炭酸ガスを除去した。

溶解雰囲気を用いるアルゴンはこれを 1000°C に加熱したチタニウムスポンジ内を通過させることによつて酸素濃度を 0.1 ppm 以下にすることができる希ガス精製装置 (日本純水素 K. K.) によつて洗浄した。

Fig. 2 に拡散炉を示した。拡散炉には円筒型 (55 mm  $\phi$  × 500 mm L) の発熱体を用い、その外側および上下にモリブデンおよびステンレス反射板を備えることによつて、炉の均熱部をできるだけ厚く、また熱容量を大きくすることによつて温度のゆらぎをできるだけ少なくするように設計した。

溶解炉は誘導電流による鋼浴の攪拌を最も少なくするために発熱体の型状をどのようにすべきか、電機炉メーカーの専門家と種々検討を加えた結果、実用上円筒型発熱体が最良であることが実験的にも確かめられ、また炉の保守が容易であることが確認されたのでこれを採用した。また均一な厚みを持つ円筒型発熱体は無数の同一の太さの線によつて構成されているものと考え、2本

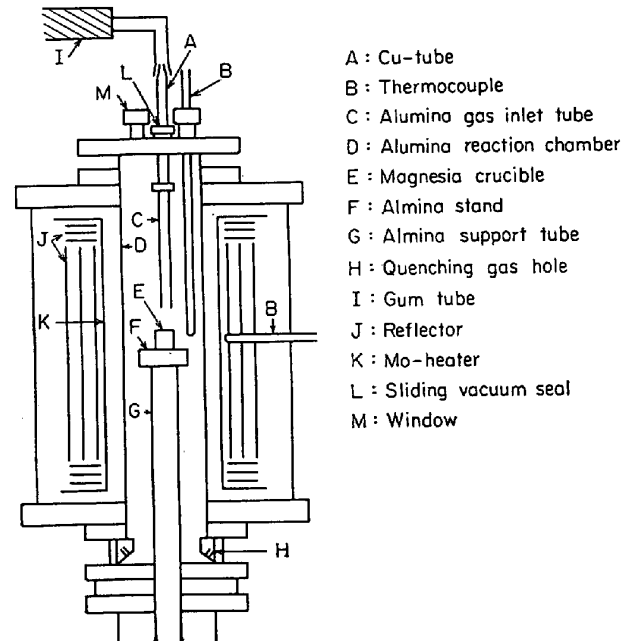


Fig. 2. Molybdenum resistance furnace used diffusion experiments.

の線を同一な方向へ電流が流れるその対称の中心線においては電場が打ち消される。また円筒内のどの場所においても、円筒状に並ぶ無数の線を通る電流によつて相互に打ち消され、電場の影響がないものと考えられる。

反応管は再結晶アルミナ製で 35 mm  $\phi$  × 800 mm L であり、炉内は完全に外部から遮断され雰囲気任意に制御できる。

温度調節は、発熱体と反射板の間にセットした W-Re 熱電対により自動温度調節を PID 方式によつて行なつた。炉内温度を PtRh (6%) - PtRh (30%) 熱電対によ

り測定したが温度変化は認められないことから、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ で温度が一定に保たれたものと考えられる。均熱部として $\pm 3^{\circ}\text{C}$ で約5cmの長さが得られた。

試料はハンドルよりチェーンおよびギヤーを介して反応管の気密を保ちながら自由に上下でき拡散終了時には、反応管の最下部において外気を遮断したまま、アルゴンあるいはヘリウムを吹き付けながら急冷することができる。

拡散に使用した純鉄試料は電解鉄を真空溶解し精製したもので<sup>9)</sup>、その組成はつぎのごとくである。

窒素；15 ppm，酸素；37 ppm，炭素；117 ppm，その他，珪素，マンガ；微量

坩堝は4~10 mm  $\phi$   $\times$  15~30 mm Lの電融マグネシヤ(MG 12) また、少数は再結晶アルミナ(SSA-S)を用い実験目的に応じ適宜使用した。

あらかじめ坩堝の内径に一致するように研磨した試料を、溶解時の深さを考慮して切断し坩堝に装入した。試料を装入した坩堝をアルミナ製の支持台にのせハンドルにて反応管の中心より7cm上方にセットした。その後反応管の内部を排気しアルゴンを導入、空気をアルゴンに置換した後アルゴンを約200cc/min流しながら炉を昇温した。反応管の中心温度が実験温度に達した後、試料が下部より溶落するように坩堝を徐々に下降させ、試料が完全に溶け落ちるのを見定めてから所定の位置にセットした。

坩堝はあらかじめ測定した温度分布をもとにして溶鉄の頂部が下部より数度高くなるような位置にセットし、ガス吹付管を溶鉄表面から3cm上方に常に保つた。

以上の操作が完了した後、アルゴンを窒素または窒素-アルゴン混合ガスに切り換えて、この時点を拡散開始時刻とした。所定時間一定の窒素分圧下に溶鉄を保つた後、窒素の吹き込みを停止し、すみやかにハンドルにて試料を炉の下部に引き下げアルゴンまたはヘリウムを50 l/minで吹き付け急冷した。

凝固試料と坩堝との接触界面を研磨した後、全量分析し窒素の平均濃度を求めた。また酸素濃度の影響を調べるためには、試料を2個同時に溶解し一方を窒素分析、他方を酸素分析に用いた。

窒素分析はKJELDAHL法、酸素分析は真空溶融抽出法にて行なった。

なお念のため拡散にともなう濃度分布を確かめるためあらかじめ溶鉄の深さが約25mmになるように作製した4~6個の試料を同一条件下で拡散させ急冷後、これらの試料上部を同一面になるようエポラック樹脂に埋め込み、精密カッターを用いて薄片とし、4~6枚の同一

場所の薄片を一組とし窒素濃度を知り濃度分布曲線を描いた。

### 3. 拡散係数の計算法

窒素雰囲気と接する溶鉄界面の窒素濃度はその窒素分圧に平衡する飽和値に保たれているものとするれば、窒素で飽和している大量の溶鉄母液中にCapillaryを保持するのと同じことになる。

有限体中の一方向拡散を考える場合、FICKの第2法則 $\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2)$ をつぎの初期および境界条件を考慮して解けばその解が得られる。すなわち、

1) 最初試料中の拡散元素の濃度 $C_0$ は均一かつ一定である。すなわち、

$$t=0, x \geq 0 \text{ において } C=C_0$$

2) 試料表面の拡散元素の濃度は、拡散開始と同時に飽和濃度 $C_s$ に達し実験中その値は変わらない。

$$x=0, t > 0 \text{ において } C=C_s$$

3) 試料の長さ $l$ に比べて拡散距離が大である。このとき坩堝の底の壁を通しては拡散は進行しない。すなわち、

$$x=l \text{ において } \partial C/\partial x=0$$

このような条件下でCRANK<sup>9)</sup>はつぎのような解を与えた。

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\{-D(2n+1)^2\pi^2 t/4l^2\} \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \dots \dots \dots (1)$$

ここで $C$ はcapillary中 $x$ 位置における窒素濃度である。拡散完了後の試料の拡散元素の平均濃度 $\bar{C}$ を知つて、拡散係数 $D$ の値を求めるためには上式を $x$ について積分して得られる式を用いればよい。すなわち

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-\frac{Dt}{l^2} \frac{(2n+1)^2\pi^2}{4}\right\} \dots \dots \dots (2)$$

本研究では拡散係数 $D$ を上式の第3項までとつたつぎの近似解を用いて計算した。

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \left( e^{-\theta} + \frac{1}{9} e^{-9\theta} + \frac{1}{25} e^{-25\theta} \right) \dots (3)$$

$$\text{ここで } \theta = \pi^2 Dt/4l^2$$

$C_0$ ,  $\bar{C}$  はそれぞれ実測によりまた $C_s$ は学振推奨平衡値<sup>7)</sup>により求められるので左辺が計算できる。左辺と $Dt/l^2$ の関係をあらかじめ計算してFig. 3図に示した。

各濃度、拡散時間、鋼浴の深さを実測することにより $D$ が得られる。

半無限体に対するFICKの第2法則の解は次式によつ

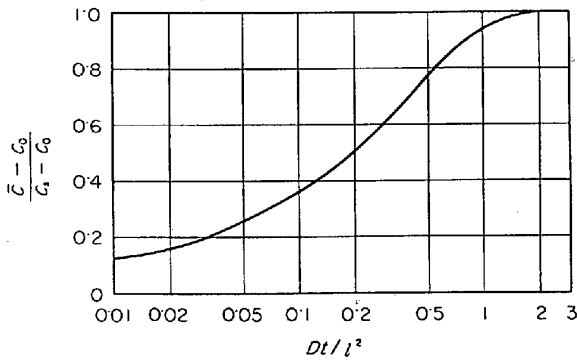


Fig. 3. The relation between the relative concentration and  $Dt/l^2$  for the solution of Fick's second law. [S. eq. (3)]

て表わされる。

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_s-C_0} = \frac{2}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

4. 実験結果および考察

実験に先だち炉内温度分布を測定した。1600°C 付近において窒素を 600cc/min 吹き込みながらの測定結果を Fig. 4 に示した。窒素の吹き込み量を 300 から 1500 cc/min に増大させた場合、炉の均熱帯の幅はわずかに狭く、またわずかに下方にずれる。

窒素の流速が大きくなるにしたがって、鋼浴表面が、局部的に冷却され対流が生ずるため見かけ上拡散係数が大きく見積られる恐れがあるため、最初に  $p_{N_2}=1$ 、温度=1600°C で坩 埚 径=9 mm φ、鋼浴深さ=13~15 mm、拡散時間 30 min の条件下で、窒素の吹き込み量を 300 から 1200cc/min の間で変化させて拡散係数を測定した。300 から 1000cc/min の範囲では、拡散係数が実験誤差内（測定誤差については後で検討する）で一定であつたが 1200cc/min では通常値の 8 倍ほど大きくなつた。したがつて本実験ではこの結果から窒素の吹き込み速度を  $p_{N_2}=1$  の場合は 600cc/min、 $p_{N_2}=0.5$  の場合は混合ガスを 800cc/min で拡散実験を行なつた。

深さ  $l$  が精確に測定されておれば、さきの計算式で示したように拡散係数に及ぼす鋼浴深さの影響はないものと考えられる。鋼浴深さ  $l$  の測定誤差は(4)式から明らかのように拡散係数の誤差を 2 倍にするので  $l$  の測定は非常に重要である。

急冷法や坩 埚 径の変化によつて、凝固試料の形状がその体積収縮によつて微妙に変わるので、凝固試料から直接溶解時の  $l$  を推定することは正しくない。 $l$  を求める一つの方法は、試料重量  $W$ 、密度  $\rho$ 、直径  $d$  が既知であれば次式より  $l$  を計算できる。

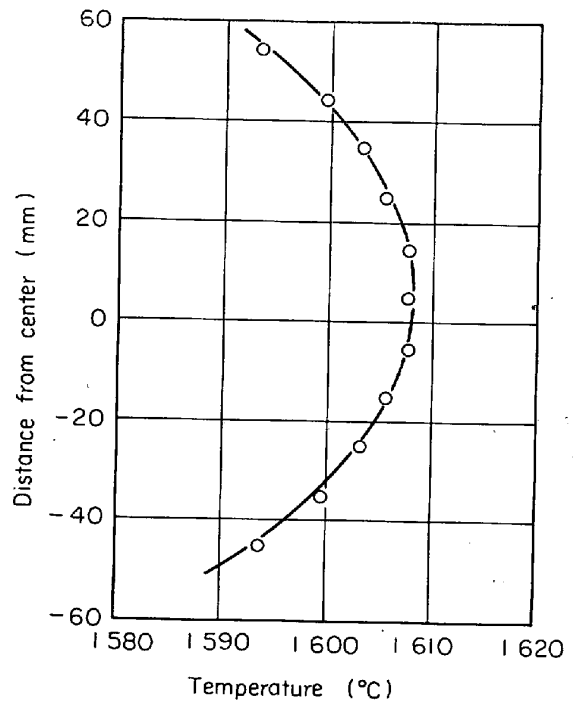


Fig. 4. Temperature profile of the furnace: Nitrogen gas flow rate=600 cc/min.

$$l = 4W/\pi \cdot d^2 \cdot \rho \dots\dots\dots (5)$$

しかし坩 埚 径が小さく深さ大きい場合、試料と坩 埚 が局部的に溶着し、凝固時に直径方向へ坩 埚 ごと収縮しその結果坩 埚 の中央部が他所に比して細くなつてのがしばしば観察された。したがつて凝固試料の直径が、溶解時の直径に等しいとするのははなはだ疑問が残る。また坩 埚 そのものが円でなく楕円状である場合もあつて直径の測定にはバラツキが見られた。

これらのことから著者らはつぎのようにして平均鋼浴深さ  $l$  を求めた。

溶鉄はマグネシヤ坩 埚 とほとんど濡れない。また窒素の飽和した溶鉄の表面張力は 1500 dyn/cm<sup>9)</sup> である。今半径  $r$  のマグネシヤ管にこの溶鉄を注入した場合、表面の形状は BASHFORTH and ADAMS<sup>9)</sup> の表から計算できる。またこの盛り上がり部分の体積も同時にこの表から得られるので、この体積を円柱としたときの平均高さ  $\Delta h$  が求められる。Fig. 5 に坩 埚 直径  $d$  と  $\Delta h$  の関係を示した。

坩 埚 側面へガス吹き付けによつて溶鉄は坩 埚 を通して急冷される。凝固は坩 埚 との界面から中心方向へ進行する。すなわち、坩 埚 との接触界面が真先に凝固する。MgO 坩 埚 を 1600°C に昇温すると約 2% 膨張する<sup>10)</sup>。したがつて、降温にともなつて界面において収縮により両者に“ずれ”が生じなければ凝固後の試料と坩 埚 界面の長さ  $l_M$  と鋼浴深さ  $l$  はつぎの関係になる。

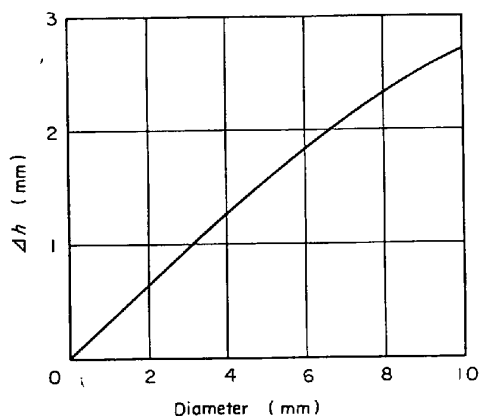


Fig. 5. Equivalent height of the column to the spherical cap formed on the capillary of diameter  $d$ , which is calculated from the tables by BASHFORTH and ADAMS.

$$l = 1.02 l_M + \Delta h \dots\dots\dots (6)$$

鋼浴深さを変えて拡散係数を測定した。深さが 10 mm 以上では拡散係数は誤差範囲内で一致したが、10 mm 以下になると、盛り上がり部分の補正が相対的に大きくなる。溶鉄が少し坩堝と濡れた場合も結果として  $l$  を長く見積りすぎるので得られた拡散係数は正の方向へ偏位する傾向がみられた。

拡散時間を短くするにつれて、実験方法の項で記したごとく、実験操作にともなう相対誤差が大きくなる。 $l$  を 12~13 mm に保ち拡散時間を種々変えて実験を行なった結果、500 sec 以内では拡散係数の値が小さくなった。時間の実験誤差を考慮して、いずれの場合も保持時間を 600 sec 以上にした。

前述のように、試料の急冷は、Ar あるいは He を 50 l/min 以上吹き付ける方法を用いた。各種窒素分圧のもとで窒素の飽和溶解度を測定することによつて、全体的な本実験法の精度を調べた。図 3 に示したように、 $Dt/l^2$  が 3 を越えると  $(\bar{C} - C_0)/(C_s - C_0)$  がほとんど 1 になる。ここで仮に  $D = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $l = 0.5 \text{ cm}$  とすると約 2 hr で飽和に達することになる。 $l = 0.5 \text{ cm}$ , 拡散時間を 4 hr にし、窒素分圧と平衡濃度の関係を Fig. 6 に示した。

$$[\% \text{ N}] = K \sqrt{p_{\text{N}_2}} \dots\dots\dots (7)$$

Sievert の法則の  $K$  は学振推奨値を用い、実測値と比較してみると  $p_{\text{N}_2} < 1$  では両者はよく一致した。 $p_{\text{N}_2} = 1$  では平衡推奨値より低い。以後の拡散実験で試料冷却時の脱ガスのため拡散係数に大きな誤差が生ずる恐れがあったので  $p_{\text{N}_2} = 0.5$  での拡散係数の測定値と比較したが  $p_{\text{N}_2} = 1$  の拡散係数はほとんどそれと一致した。

$p_{\text{N}_2} = 1$  で拡散終了直後、試料を炉の下部へ降下させ、

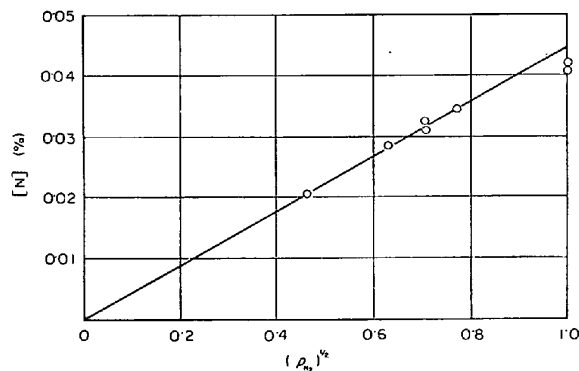


Fig. 6. Saturated concentrations under various partial pressures of nitrogen.

0; 15, 20 sec それぞれ保持した後ガス吹き付けを行なった 3 種類の試料についても拡散係数の比較を行なったが、この場合も差異が認められなかった。また冷却効果がよいと考えられる He ガスを用いても Ar の場合と同様な値を得た。したがつて窒素の放出が起こるとすれば溶解した後試料を急冷するために、下部へ降下させるわずかな数秒の間に起こり実験的にはさげられないものである。いずれにせよ窒素の平均濃度を求め拡散係数を得る方法では脱ガスによる誤差は少ないものと考えてさしつかえない。

一般的に坩堝径が大きくなると溶鋼を静止させることは困難になり攪拌されやすくなる。したがつて拡散係数は大きくなる傾向がみられる。Fig. 7 に 40 回以上にわたるこれまでの拡散実験で  $l > 10 \text{ mm}$ , 窒素流量  $< 1000 \text{ cc/min}$ ,  $t \geq 600 \text{ sec}$  のすべてのデータの平均値と得られたデータの範囲を坩堝径を変数にして示した。この図からも明らかなように坩堝径が小さくなるにしたがい、拡散係数が小さくなる傾向がみられる。

酸素は窒素の吸収速度に影響を及ぼすことはこれまでの研究<sup>11)12)</sup>からよく知られている。拡散実験終了後、酸素濃度を調べた結果、いずれの場合も 100 ppm 以下で、拡散実験には影響ないものと考えた。

#### 4.1 誤差

Capillary Reservoir 法で拡散係数の測定を行なう場合最終的に求められる拡散係数の誤差がどれだけ大きくなるかを、あらかじめ検討することによつて計算上あるいは測定上とくに注意すべき点を知ることができる。

##### i) 温度

炉はさきにも記したごとく PID 方式により自動温度調節を行なった。拡散時間中の温度のゆらぎはまったく認められなかった。拡散時の窒素ガスのゆるやかな吹き付けによる鋼浴表面の温度降下は直接測定できなかつた。窒素の界面での飽和溶解度は 1600°C で 448 ppm,

温度係数は、 $0.06 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  であり拡散係数の計算で  $C_s$  に及ぼす温度誤差は大きくない。拡散の活性化エネルギーは約  $15 \text{ kcal}$  と推定されるので、拡散係数に  $1600^\circ\text{C}$  で約  $0.3\%/^\circ\text{C}$  の相対誤差が生ずる。本研究では炉の温度勾配が  $5^\circ\text{C}$  であり、浴のそれは溶鉄の熱伝導度から考えてこれよりもかなり小さくなる。

結局ガス吹き付けにより鋼浴表面が冷却され、溶鉄の密度が増加し、このために浴中に局部的に対流が生ずる。これが最大の誤差となるものと考えられるので後に濃度 profile について調べた結果とともに考察する。

#### ii) 拡散時間 $t$

測定はすべて  $600 \text{ sec}$  以上で行なった。Ar ガスから  $\text{N}_2$  ガスへの切り替え後浴表面に到達するまでの時間の遅れ、また実験終了から凝固までの時間が  $t$  の誤差となる。前者が  $2 \text{ sec}$ 、後者が  $5 \text{ sec}$  であり相互に相殺する方向へ働くので誤差は  $0.5\%$  以下となる。また拡散時間が長くなればなるほど誤差は小さくなる。

#### iii) 窒素ガス分圧

ガス流量計の性能は  $\pm 5 \text{ cc}/\text{min}$  である。窒素分圧  $1.0$  の場合には大気圧の変動だけが誤差となる。 $0.5$  のとき (Ar および  $\text{N}_2$  とともに  $400 \text{ cc}/\text{min}$  流す) SIEVERT の法則から表面濃度の誤差は  $0.3\%$  見込まれる。

#### iv) 窒素分析

KJELDAHL 法による分析誤差は、高濃度範囲で  $3 \text{ ppm}$ 、低濃度側で  $2 \text{ ppm}$  である。

#### v) 鋼浴深さ $l$

(6)式から  $l$  を計算した。この測定で、最も誤差の大きいのは、坩堝と溶鉄が濡れないものとして  $\Delta h$  を計算したが坩堝中に少量含まれている  $\text{SiO}_2$  と反応して濡れが生ずることである。結果として  $l$  を大きく見積もりすぎることになる。

全長に対する補正值  $\Delta h$  は坩堝径が大きければ大きいほど、また  $l$  が小さければ小さいほど大きくなる。実験値のバラツキを  $9 \text{ mm } \phi$  と  $6 \text{ mm } \phi$  の両者を比較してみると、差はわずかしか認められないのでこの濡れの影響は小さいものと考えられる。

ここで濡れのため坩堝との接触面が  $\delta \text{ mm}$  上昇したとすれば誤差は  $+\delta \text{ mm}$ 、 $-0$  となる。 $l_M$  はノギスによつて測定したので  $0.05 \text{ mm}$  まで測定可能であるが、凝固試料側面の数回の測定では、 $\pm 0.2 \text{ mm}$  のバラツキがあつた。結果として  $l$  の誤差は、 $\delta$  を  $0.5 \text{ mm}$  とすれば  $+0.7 \text{ mm}$ 、 $-0.2 \text{ mm}$  となる。これまでの実験の大半が  $l = 15 \text{ mm}$  で行なつたので相対誤差として、 $+4.5\%$ 、 $-1.3\%$  となり、拡散係数  $D$  の相対誤差としては  $+9\%$ 、 $-3\%$  となる。

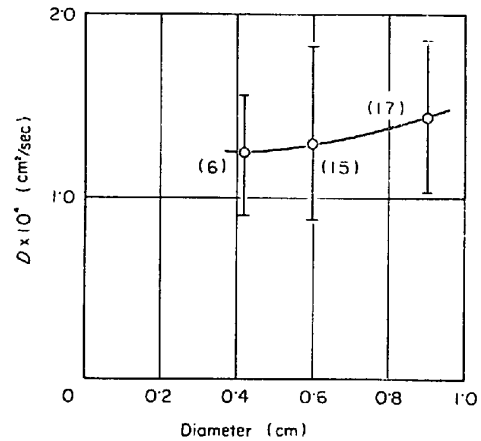


Fig. 7. The effects of crucible diameter on the diffusion coefficient. ( ) indicates the repetitions of melts.

#### vi) 相対濃度 $(\bar{C} - C_0)/(C_s - C_0)$ ,

この比の誤差は、次式によつて求められる。

$$\pm \{(\bar{C} - C_0) \cdot \Delta E_{C_s - C_0} + (C_s - C_0) \cdot \Delta E_{\bar{C} - C_0}\} / (C_s - C_0)^2$$

ここで、 $\Delta E_{C_s - C_0}$ 、 $\Delta E_{\bar{C} - C_0}$  はそれぞれ  $C_s - C_0$ 、 $\bar{C} - C_0$  の絶対誤差である。

学振推奨値は  $12 \text{ ppm}$  の誤差があるが上記の計算では、常に  $448 \text{ ppm}$  を用いたのでこの  $12 \text{ ppm}$  の誤差は実測された拡散係数のバラツキには関係ない。ただ表面温度の誤差を考慮すればよい。同様に  $C_0$  も大量に溶製された純鉄を使用したのもこのバラツキには関係ない。特別な場合を除き、測定は  $\bar{C}$  が  $100 \sim 150 \text{ ppm}$  になるよう行なつたのでこの比の絶対誤差はそれぞれの濃度誤差を代入して計算すると  $\pm 0.01$  となり相対誤差は約  $4\%$  となる。この結果  $D$  の相対誤差は  $\pm 8\%$  となる。

最終的に拡散係数の相対誤差は、これまで検討してきたそれぞれの相対誤差の和となる。したがつて数値的に表わしえない局部的攪拌の影響を除いて誤差は  $+16\%$ 、 $-9\%$  となる。

Fig. 7 から明らかなように拡散係数のバラツキは、これまで検討した誤差よりはるかに大きい。すなわち Fig. 7 の実験値の標準偏差  $\left\{ \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2 / (n-1) \right\}^{1/2}$  の値はつぎのごとくである。

坩堝径	4.4 mm	6 mm	9 mm
平均拡散係数 $\bar{D} \times 10^4$	1.24	1.29	1.43
標準偏差 $\times 10^4$	0.27	0.31	0.27

結論として実験誤差の原因としては更に他の要因を考慮すべきことを示唆している。

#### 4.2 濃度プロファイル

これまでの予備実験で得た拡散係数の値の信頼性を検討するために、熱対流による鋼浴の攪拌の有無、冷却の際の窒素の逃散の程度を調べる目的で拡散完了後の試料

の濃度分布を測定した

あらかじめ鋼浴の深さが同一になるよう作製した4個の試料(各試料重量 11 g)を用い、 $p_{N_2}=1$ ,  $d=9$  mm,  $L=24$  mm,  $N_2$ -流量=600cc/min,  $t=40$  min,  $T=1600^\circ\text{C}$  の条件のもとで拡散させ急冷凝固後の試料をまとめてエポラック樹脂に埋め込み、精密カッターで切断し薄片とした。同一深さの4枚の薄片を一組として窒素分析を行なった。

Fig. 8 に試料表面からの比距離と相対濃度の関係を正規確率紙上に丸印で示した。明らかに表面近傍においては Ar 吹き付けにより急冷したにもかかわらず凝固時の窒素の逃散が認められる。

窒素の逃散を防ぐ目的で  $p_{N_2}=0.5$ ,  $d=9$  mm,  $L=26$  mm,  $N_2$ -Ar流量=800cc/min,  $t=50$  min,  $T=1600^\circ\text{C}$  の条件で行なった。 $p_{N_2}=0.5$  という条件は表面近傍の濃度が低いため Fig. 6 から明らかなように窒素の逸出が少ないと考えたからである。この結果を×印で示した。さきの結果と比較すれば試料表面近傍の窒素の逸出はかなり小さくなっているものの完全な防止は不可能であった。

さらに急冷効果を上げるために、6 mm  $\phi \times 15$  mm L の坩堝を用い急冷ガスとして He を用いて行なった。 $p_{N_2}=0.5$ ,  $t=30$  min, その他は同じ条件で分析には6個の試料を用いた。結果を黒丸印で示した。この場合には窒素の逸出はきわめて少ない。

丸および×印は鋼浴深さが約 25 mm であり半無限体拡散として取り扱った。

相対濃度と拡散比距離の関係が Fick の第2法則にしたがっていれば、このプロットは直線に乗らなければな

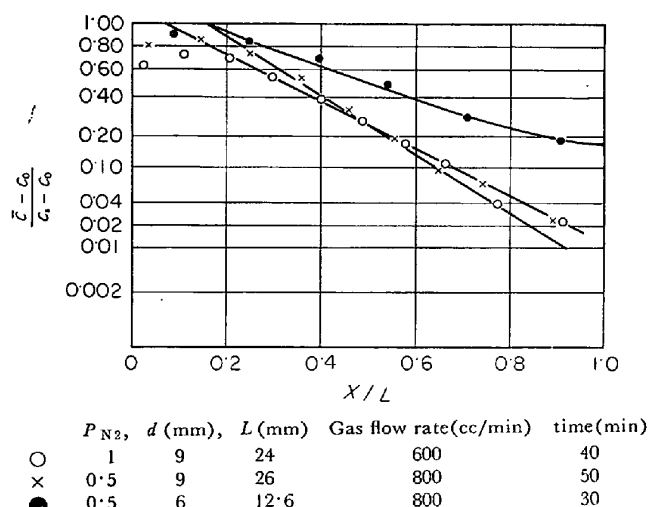


Fig. 8. The relation between the relative concentration and the relative distance on the normal probability graph at  $1600^\circ\text{C}$ .

らない。比距離が約 0.2 以上では両者ともきわめてよい直線が画かれることが図より明らかである。すなわちこのことは溶鋼のある深さ以上では鋼浴が十分拡散実験に耐えられるだけの静止を保ち、また凝固のときに収縮するにもかかわらず濃度プロファイルは乱されないことを示している。

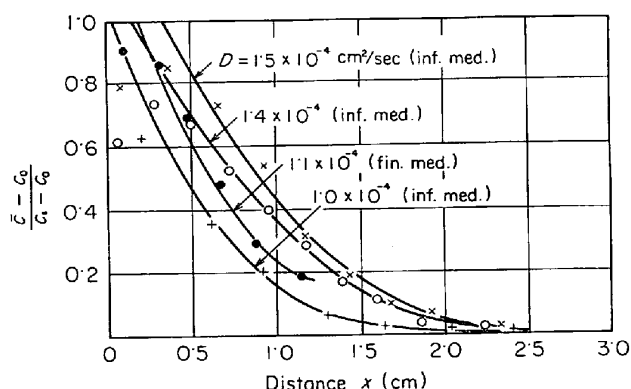
凝固のとき乱れが生ぜず、また局部的攪拌がなければ、この直線を外挿して得られる相対濃度 1.00 の所は比距離  $x/l$  が零でなければならない。Fig. 8 における横軸 1.00 の交点の深さまで鋼浴は局部的に攪拌のため飽和していたものと仮定し、これより Fick の第2法則にしたがって拡散が行なわれたと考えるのは妥当である。

黒丸印は鋼浴深さが 12.6 mm であり、底部の窒素濃度も初期値より高いので有限体拡散として取り扱った。

$(C-C_0)/(C_s-C_0)$  と  $x/l$  の関係は先の計算式で示したように正規確立紙上では直線とはならない。

これらの関係からおのおのの拡散条件における拡散開始場所が決めるので、この場所より各濃度を最もよく代表する曲線を計算により書き Fig. 9 に示した。それぞれの拡散係数の値を併記した。これらの結果は先に平均濃度から求めた値とよく一致している。

平均濃度から拡散係数を求めるときには表面よりどれだけの部分が窒素で飽和されていたかを知る方法がないので、表面の対流を可能なかぎり防止することが、実測値の誤差を小さくするために重要である。これまでの実験では表面と底面の温度差は  $5^\circ\text{C}$  であつた。(溶鉄内は良好な熱伝導のため温度差はこれ以下である。) 坩堝位置を 10 mm 下げ炉の温度勾配が上部と下部で  $10^\circ\text{C}$  になるよう設置し、実験条件として  $p_{N_2}=0.5$ ,  $d=6$  mm  $t=30$  min で行なった。結果を Fig. 9 に+印で示した。凝固のとき表面からの窒素の逃散は避けられないものの表面近傍の対流は、かなり防止でき約 0.5 mm の深さま



○, ×, ● The same as in Fig. 8.  
The experimental conditions of + mark is as follow.  
 $p_{N_2}=0.5$ ,  $d=6$  mm,  $L=27$  mm,  $t=30$  min.

Fig. 9. Concentration profiles at  $1600^\circ\text{C}$ .

でとなつた。

4.3 拡散の活性化エネルギー

一般的に拡散係数の測定では測定値が小さければ小さいほど精度がよいといわれている。これは鋼浴の攪拌—ガス吹き付けによる表面の冷却による局部的対流，電磁誘導等—を完全に防止することは不可能であり，これらの要因は，すべて拡散係数を正に偏位させるからである。すでに誤差の項で論じたように，局部的攪拌等数値で表わしえない要因をできるだけ少なくすれば，拡散係数の誤差は +16%，-9% 以内となり，これは標準偏差としては平均値に対し 10% 以下になるはずである。

ここで著者らは，実験値のバラツキを可能なかぎり小さくするために，以下に述べる諸条件下で拡散実験を行なつた。

- i) 坩堝設置場所は，先の濃度プロファイルで明らかにしたように上部と下部で 10°C の温度差の位置としすべての繰返し実験でも常に同じ場所に設置する。
- ii)  $p_{N_2}=1$ ，ガス・流速=600cc/min，すなわち大気圧の変動だけ考慮すればよい。
- iii)  $d=6\text{ mm } \phi$ ， $l=26\sim 27\text{ mm}$ ：鋼浴が深ければ深いほど， $\Delta h$  の補正で濡れの相対誤差の影響を少なくできる。 $d=6\text{ mm } \phi$  の使用は  $4\text{ mm } \phi$  に比して窒素量が十分で分析しやすい。また試料の準備が容易である。
- iv)  $t=3\ 600\text{ sec}$ ：N の分析値として精度がよい。

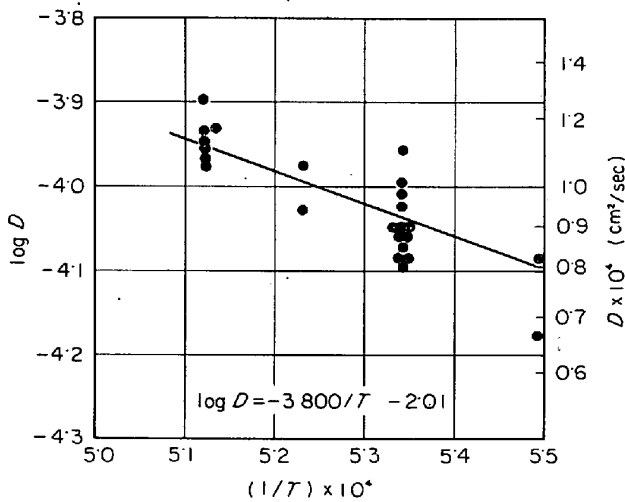


Fig. 10. Diffusion coefficient of nitrogen at various temperatures.

Fig. 10 に実験結果を示した。1600°C における 13 回の実測値の平均は  $0.92 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{sec}$  で標準偏差は  $0.083 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{sec}$  である。

この結果からも明らかなように，実測値は先の誤差で論じた範囲内になつた。

各温度における測定結果から拡散係数と温度の関係式は次のとおりである。

$$\log D = -3800/T - 2.01 \dots \dots \dots (8)$$

測定結果から拡散係数と温度の間に ARRHENIUS の関係： $D = A \exp(-E/RT)$  が成立するものとして E を求めたところ

$$E = 17.5\text{ kcal/mol} \dots \dots \dots (9)$$

を得た。

なおここで各実験温度における窒素の飽和溶解度は，次式で示される学振推奨値より計算した。

$$\log [\% N] = -188/T - 1.248 \pm 21.861/T \dots (10)$$

4.4 他の研究結果との比較

すでに誤差の項で検討したように同じ Capillary Reservoir 法で測定し，たとえ同一な結果を得たとしても， $C_s$  あるいは  $l$  の見積り方によつて  $D$  の値は異なつてくる。したがつて拡散係数の単純な比較は意味がない。

これまでの結果をまとめると下記のとおりである。

EL-TAYEB らは SIEVERTS の装置を用い窒素ガス吸収量と， $\sqrt{t}$  の関係から次式を用いて  $D=6.5 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$  を得た。

$$\Delta V = \frac{d^2 \rho_m}{200 \rho_g} \cdot C_s \cdot \sqrt{60 \pi D t} \dots \dots \dots (11)$$

ここで  $d$  は Capillary の直径， $\rho_m$ ， $\rho_g$  は溶鉄および窒素ガスの密度， $\Delta V$  はガス吸収量 (N. T. P.)， $t$  は時間 (min) をそれぞれ示す。

彼らは  $C_s$  として 434 ppm を用いたが，仮りに学振推奨値 448 ppm を用いて計算し直すと， $D$  は 7% 小さくなり，また初期濃度を零としたが，本実験と同様，15 ppm (共通試料溶製についての報告書<sup>5)</sup> から明らかなように  $10^{-3}\text{ mmHg}$  で 1 hr 以上 1600°C で溶製しても 20 ppm の濃度であつた。) 含まれておれば  $D$  は 7% 大きくなる。

彼ら自身が指摘しているように 0.15% C が共存するため溶解中に CO ガスが発生した。CO の発生があれば

著 者	方 法	温 度	拡散係数 $\times 10^4$
ALMQVIST <sup>1)</sup>	Diffusion Couple 法	1580~1660°C	1~4,
SCHWERTFEGER <sup>2)</sup>	Capillary Reservoir 法	1600°C	1.1±0.2
EL-TAYEB ら <sup>3)</sup>	ガス吸収法	1600°C	0.56±0.04
LANGE <sup>4)</sup>	Capillary Reservoir 法	1600°C	0.785
本研究	同 上	1600°C	0.92±0.10



当然ガス吸収量が小さく見積られ、その結果  $D$  は真の値よりも小さく見積られる。CO ガス発生がどの程度  $D$  に影響したかについては全くふれていない。

この測定法の長所は、 $l$  を測定する必要がないこと、また時間の経過とともにガス吸収量を測定していくので 1 回のガス吸収量の測定が Capillary Reservoir 法の 1 回の溶解に対応すると考えれば、1 回の溶解によつて数十回 Capillary Reservoir 法で測定したことになる。

短所としては、測定時の  $d$  の測定、初期濃度  $C_0$  および測定開始時刻の決定、また  $\Delta V$  の変化が 1cc 以下であるのでこの測定を長時間にわたり精確に行なうなど、困難な問題があることである。

SCHWERDTFEGER<sup>2)</sup> および LANGE<sup>4)</sup> は本研究と同様な Capillary Reservoir 法を用いた。LANGE は測定誤差が 30% と報告している。誤差の原因としては密度、 $l$ 、窒素分析などが考えられるとしている。両者の報告とも  $l$  を 0.01 mm の長さまで求めていることから、先に示した式を用いて、 $l$  を逆算したものと考えられる。SCHWERDTFEGER の測定の大半は  $l < 10$  mm 以下で行なつたので  $l$  の見積り誤差が大きいと推定されるが、 $D$  の実測値は非常に精度がよい。これだけの精度であれば濃度分布曲線もきれいに求められると思われるが、 $1 \sim 2 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/sec の理論分布曲線の間には分散している。

濃度の異なる 2 種の溶液を接触させ一定時間後の濃度分布曲線より  $D$  を測定するいわゆる Diffusion Couple 法を用いた唯一の研究が ALMQVIST<sup>1)</sup> によつて行なわれた。Ar 雰囲気中で溶解が行なわれたため、雰囲気との界面から脱窒するので得られた分布曲線を補正しなければならない。彼自身が記しているようにこの測定法は非常に誤差が大きい。拡散係数測定方法の研究の立場からは興味があるといえよう。

## 5. 結 言

Capillary Reservoir 法を用いて溶鉄中の窒素の拡散係数を 1550°C から 1680°C の温度範囲で測定した。測定精度向上のための種々な実験を行ない次の結論を得た。

### A 測定上の問題

i) FICK の第 2 法則に従う理想的な濃度分布曲線を

得るためには浴深 30 mm の場合少なくとも温度勾配が 10°C 程度の炉内場所に設置する。

ii) 深さ  $l$  は測定上の誤差を考慮すると深いほどよい。

iii) 坩堝径は細ければ細いほどよいが 6 mm  $\phi$  以下ならば、拡散係数の測定上の誤差とはならない。

### B 測定結果

iv) 1600°C における溶鉄中の窒素の拡散係数は次のとおりである。

$$D = (0.92 \pm 0.10) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

v) 拡散係数と温度の関係式は次のごとく表わされる。

$$\log D = -3800/T - 2.01$$

iv) 上式より Arrhenius の活性化エネルギーを計算すると次のごとく得られた。

$$E = 17.5 \text{ kcal/mol}$$

終りに本研究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り行なわれた。本研究遂行にあたり有意義な討論およびご指導をいただいた鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会部会長東北大学教授、斎藤恒三博士ならびに各委員の皆様深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) S. ALMQVIST: Jernkont. Ann., 150 (1966), p. 235
- 2) K. SCHWERDTFEGER: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 139
- 3) N. M. EL-TAYEB and N. A. D. PARLEE: ibid., 239 (1967), p. 2010
- 4) K. W. LANGE: Stahl u. Eisen, 89 (1969), p. 1069
- 5) 成田貴一: “鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会、共通試料溶製に関する報告” 1968 年 4 月
- 6) J. CRANK: “The Mathematics of Diffusion” Oxford Press (1956)
- 7) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: “製鋼反応の推奨平衡値” 日刊工業新聞社 (1968)
- 8) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 9) F. BASHFORTH and S. C. ADAMS: “An Attempt to Test the Theories of Capillarity” Camb. Univ. Press, (1883)
- 10) 日本化学陶業 KK: 特殊耐火物カタログ (1971)
- 11) 長, 井上: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19
- 12) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 845