

論 文

UDC 532.72 : 669.11 : 669.292 : 669.3 : 669.782 : 669.779 : 669.775

炭素飽和溶鉄中の V, Cu, Si, P, S の拡散*

小野 陽一**・石飛 精助***

Diffusion of Vanadium, Copper, Silicon, Phosphorus, and Sulfur
in Molten Iron Saturated with Carbon

Yōichi ONO and Seisuke ISHITOBI

Synopsis:

Diffusion coefficients of vanadium, copper, silicon, phosphorus, and sulfur in molten iron saturated with carbon have been measured by the capillary-reservoir technique in the temperature range from 1350° to 1550°C.

The results are summarized by the following Arrhenius' equation :

$$D_V = (6.45 \pm 1.08) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{18700 \pm 600}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Cu} = (41.5 \pm 7.5) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{21700 \pm 700}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Si} = (1.85 \pm 0.28) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{13300 \pm 500}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_P = (7.05 \pm 0.95) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{17700 \pm 500}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_S = (0.98 \pm 0.10) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{10000 \pm 300}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

The present results have been discussed together with the previous results on the diffusivities of chromium, manganese, cobalt, and nickel in molten iron saturated with carbon (Refer to Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 275). A definite correlation has been found between the diffusivity and the thermodynamic interaction of the diffusing element with the solvent as expressed by the standard free energy of solution of the diffusing element in molten iron saturated with carbon.

(Received March 6, 1974)

1. 結 言

溶鉄中における諸元素の拡散係数は、粘度や表面張力などとならんで、鉄鋼製錬反応の速度論的解析のために必要な物性値である。また、拡散係数は溶鉄中における溶解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物性論的にも興味がある。

そのため、近年この方面の研究が漸く盛んになってきた。しかし、高温における測定の高難しさから測定値の報告例もまだあまり多いとは言えず、また測定精度も十分ではない。しかも、従来拡散元素は主として実際上の目的からかなりランダムに選ばれており、系統的な研究はほとんど行なわれていない。

そこで、著者らは溶鉄中における溶質拡散に関する系

統的な研究に着手し、ここ数年来炭素飽和溶鉄中の種々の元素の拡散係数の測定を行なってきた。前報²⁾³⁾では、炭素飽和溶鉄中の Cr, Mn, Co, Ni の拡散係数を測定し、これらの元素の拡散係数は原子番号の順、すなわち Cr, Mn, Co, Ni の順に大きくなることを示した。その後、上記4元素と同じ第4周期に属する V と Cu および第3周期に属する Si, P, S の炭素飽和溶鉄中における拡散係数を測定し、前報の結果とあわせて考察を試みたので、ここに報告したい。

* 昭和46年10月本会講演大会および昭和47年9月第2回液体金属国際会議にて一部発表

昭和49年3月6日受付

** 九州大学工学部 工博

*** 新日本製鉄(株)大分製鉄所

2. 測定方法

2.1 測定原理

拡散係数の測定はキャピラリー・リザーバー法で行なつた。この方法では、一様な径をもつた一端封じの毛細管に初濃度 C_0 の合金をつめ、これを別の濃度 C_s の同種の合金からなる大量の母液の中に浸し、一定時間経過後に母液から引き出して、下記の方法で拡散係数を求めるものである。

C_0 と C_s の差が小さく拡散係数 D が測定濃度範囲で濃度に依存しないものとする、FICK の第2法則が成り立つ。すなわち、

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

ただし、 t は拡散時間、 x は毛細管と母液の接触面より毛細管内にむけてはかつた距離を表わす。いま、毛細管の開口端、すなわち母液との接触面における濃度（表面濃度）を一定の値 C_s に保ち、さらに拡散時間 t と毛細管の長さ L を適当に選んで、拡散による毛細管内の濃度変化が毛細管の終端までおよばないようにすると、初期および境界条件は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{初期条件: } t=0, x \geq 0 \text{ で } C=C_0 \\ \text{境界条件: } t > 0, x=0 \text{ で } C=C_s \\ \text{および } t > 0, x=\infty \text{ で } C=C_0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

(1) 式を上記の初期および境界条件の下で解くと、濃度分布として次式を得る。

$$\frac{C-C_0}{C_s-C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \dots\dots\dots (3)$$

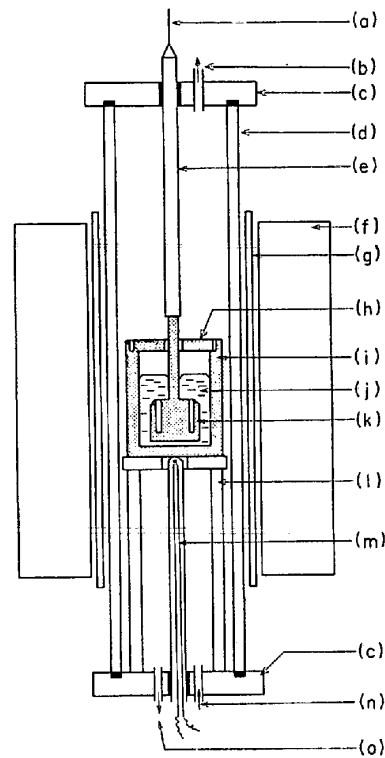
ここで erf は GAUSS の誤差関数を表わす。また、同じ条件の下で、拡散時間 t における毛細管の平均濃度 \bar{C} と拡散係数との間には次の関係が成り立つ⁴⁾。

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

拡散係数は毛細管の軸方向の濃度分布を測定して(3)式から求めることもできるし、毛細管の平均濃度を測定して(4)式から求めることもできるが、本研究では後者の方法によつた。それはこの方法のほうが測定技術的に簡単であるし、また液体拡散ではより信頼性のある結果がえられると考えられるからである。

2.2 測定装置

測定装置の略図をFig. 1に示す。毛細管試料保持台は高純度黒鉛製で、これに径 2.5~3.0 mm、長さ 20~35 mm の毛細管が 4~6 個あけてある。毛細管の開口部は上むきで、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



- | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| (a) Suspension wire | (i) Graphite crucible |
| (b) Argon gas outlet | (j) Reservoir melt |
| (c) Water cooled vacuum seal | (k) Graphite capillary sample holder |
| (d) Mullite reaction tube | (l) Crucible support |
| (e) Chamotte tube | (m) Thermocouple |
| (f) Furnace | (n) Argon gas inlet |
| (g) Heating elements (SiC rods) | (o) Vacuum line |
| (h) Graphite covering disk | |

Fig. 1. Schematic cross section of the apparatus for measuring the diffusivity of elements dissolved in molten carbon-saturated iron by the capillary-reservoir technique.

る。試料保持台はそれにつないだ黒鉛棒とシャモット管によつて炉に出し入れする。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てあるが、これは毛細管試料の熱膨脹と融解によつて生じた過剰部分を保持台を母液に浸す前に取り除き、また保持台を母液から引き上げるさいに保持台の上に残つた母液を除くためである。

加熱炉はシリコニット電気炉 (9kVA, 加熱長 400mm) で、これに反応管 (ムライト質, Al_2O_3 55%, 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 熱電対をる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

Table 1. Concentrations of the solute in capillary and reservoir melts.

Diffusing element	Initial concentration in capillary, C_0 (wt. %)	Concentration in reservoir C_s (wt. %)
V	0.00	1.10
Cu	1.00	0.02
Si	0.17	0.55~0.86
P	0.00	0.52
S	0.01	0.61

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°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。

2.3 試料

密度の違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、Si, P, S, V の拡散係数の測定の際には、これらの元素を含んだ炭素飽和合金鉄をつぼに、炭素飽和鉄を毛細管に入れて、母液から毛細管にむけて拡散を行なわせた。一方、Cu の拡散係数の測定の場合には、逆に毛細管に含銅炭素飽和鉄を入れ、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。

拡散元素の濃度が高いと、溶鉄中における拡散元素同志の相互作用がその拡散係数に影響をおよぼし、測定結果の解釈を難かしくする恐れがあるので、拡散元素の濃度はできるだけ低くした。測定濃度範囲を Table 1 に示す。

炭素飽和鉄の試料は電解鉄を黒鉛つぼに入れて溶解してつくり、炭素飽和合金鉄の試料は電解鉄と合金元素を配合して黒鉛つぼで溶解してつくれた。使用した合金元素とその純度は Si: 金属シリコン (99.999%Si), P: フェロフォスフォル (26.4%P), S: 化学試薬 (>99.5%S), V: 針状バナジウム (99.76%V), Cu: 無酸素銅 (>99.99%Cu) であつた。

毛細管につめる試料は黒鉛つぼに入れて Ar 雰囲気中で再溶解し、拡散実験と同じ温度に保つてその温度で炭素を飽和させ、石英管で吸い上げてつくり、気泡などの欠陥のない健全な試料のみを黒鉛保持台のあなにつめた。

2.4 測定操作

母液 (約 600 g) を入れた黒鉛つぼを反応管内の所定の位置におき、試料をつめた毛細管保持台を母液のすぐ上に保持する。回転ポンプで反応管内を排気した後、

Ar ガスを導入し、Ar を流しながら炉に通電、加熱する。母液が溶融したら、保持台の下半分くらいを母液に浸し、その状態でさらに測定温度まで加熱する。所定の測定温度 (1350° から 1550°C まで 50°C 間隔) に達したら、試料保持台を完全に母液中に浸す。所定の拡散時間 (15~60 min) の後、保持台を母液から引きあげ、水中に投じて急冷する。

凝固した毛細管試料は保持台をこわして取り出し、エメリー紙で研磨して表面に付着した黒鉛を除き、全量を分析に供して試料の平均濃度を求め、前述の方法で拡散係数を算出した。分析は S 以外は吸光光度法、S は燃焼容量法によつた。

3. 測定結果

3.1 拡散係数の測定結果

炭素飽和溶鉄中における V, Cu, Si, P および S の拡散係数を 1350°~1550°C の温度範囲で上述の方法で測定した。その結果をそれぞれ Fig. 2~6 にまとめて示す。図は各温度における拡散係数の測定値の対数を絶対温度の逆数に対してプロットしたもので、図中の各点は 9~15 個の測定値の平均値を表わし、各点を通る縦の線は測定値のばらつきの範囲を示す。図からわかるように、拡散係数の温度依存性は測定温度範囲内では ARRHENIUS の式

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (5)$$

で表わされる。それぞれの系について測定データに最小自乗法を適用して求めた指数前置部 D_0 と見掛けの活

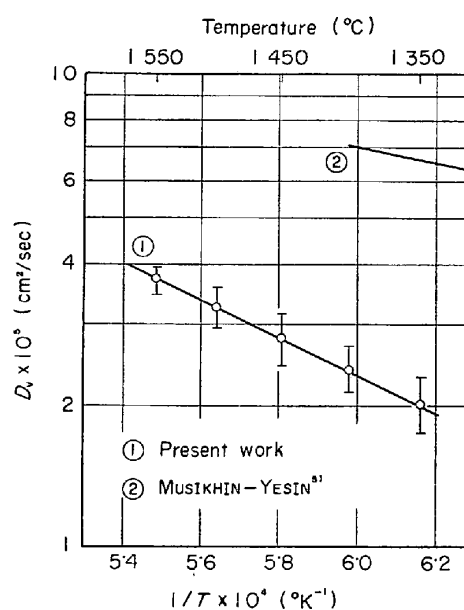


Fig. 2. Diffusion coefficient of vanadium in molten carbon-saturated iron.

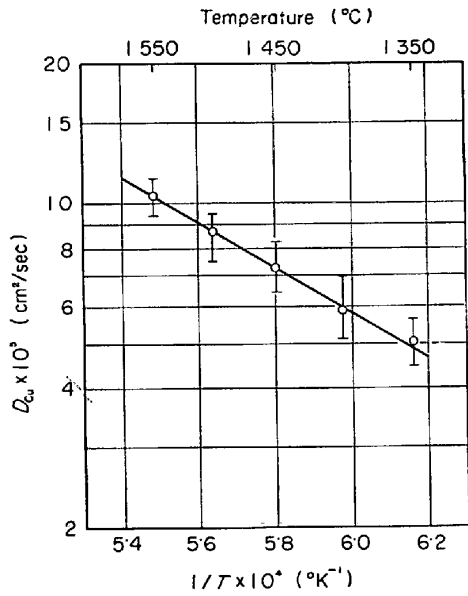


Fig. 3. Diffusion coefficient of copper in molten carbon saturated iron.

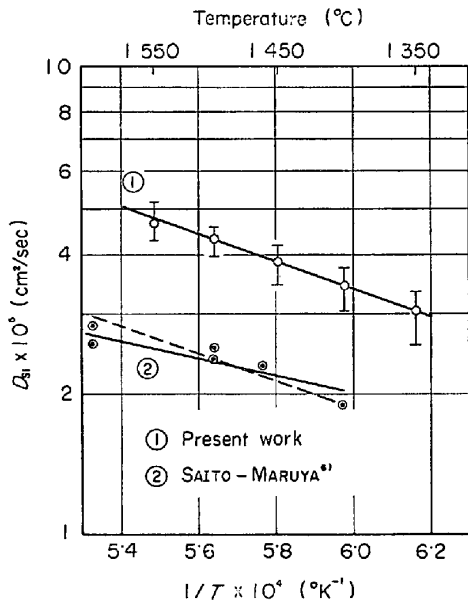


Fig. 4. Diffusion coefficient of silicon in molten carbon-saturated iron...The broken line is drawn through the data points by Saito and Maruya in parallel with the least square straight line of present work.

活性化エネルギー Q の値を Table 2 示す. 表には D_0 と Q の確率誤差も示してある. 拡散係数 D の値の再現性は確率誤差で $\pm 3.5 \sim \pm 5.5\%$ であつた.

3.2 従来の文献値との比較

Fig. 2~6 には本研究の結果とともに従来の諸研究者による測定結果のうちおもなものが示してある.

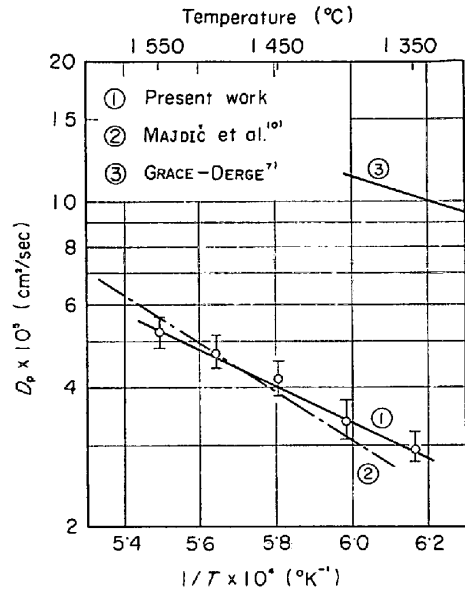


Fig. 5. Diffusion coefficient of phosphorus in molten carbon-saturated iron.

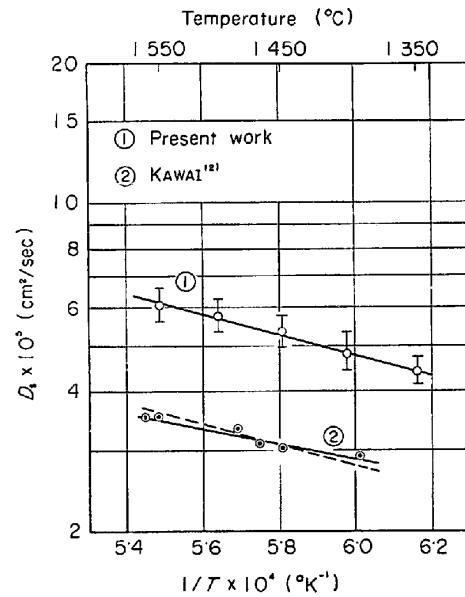


Fig. 6. Diffusion coefficient of sulfur in molten carbon-saturated iron...The broken line is drawn through Kawai's data points in parallel with the straight line of present work.

Table 2. Experimental diffusion coefficients of V, Cu, Si, P, and S in molten carbon-saturated iron.

$D = D_0 \exp(-Q/RT)$		
Diffusing element	$D_0 \times 10^3$ (cm ² /sec)	Q (cal/mol)
V	6.45 ± 1.08	$18\,700 \pm 600$
Cu	41.5 ± 7.5	$21\,700 \pm 700$
Si	1.85 ± 0.28	$13\,300 \pm 500$
P	7.05 ± 0.95	$17\,700 \pm 500$
S	0.98 ± 0.10	$10\,000 \pm 300$

炭素飽和溶鉄中の V の拡散係数については, MUSIKHIN, YESIN⁵⁾ がクロノポテンシオメトリー法によつて 1250°~1400°C で測定した結果が報告されているが, 本研究の結果とくらべて, 拡散係数の値が大きく, 活性化エネルギーが小さい。

炭素飽和溶鉄中の Cu の拡散係数については文献が見あたらなかった。

炭素飽和溶鉄中の Si の拡散係数については従来かなり多くの研究者によつて測定が行なわれている。おもなものをあげると, 斎藤, 丸谷⁶⁾ (測定法: 拡散対法, 測定温度範囲: 1400°~1600°C, 1400°C における D (cm²/sec): 2.0×10^{-5}), GRACE, DERGE⁷⁾ (キャピラリー・リザーバー法, 1226°~1412°C, 1.5×10^{-4}), MUSIKHIN, YESIN⁵⁾ (クロノポテンシオメトリー法, 1250°~1450°C, 8.2×10^{-6}), KALUNIN, YESIN, TOPORISHEV⁸⁾ (クロノポテンシオメトリー法, 1300°~1500°C, 6.8×10^{-5}), SHURYGIN, SHANTARIN⁹⁾ (回転円板の溶解速度の測定, 1200°~1400°C, 5.3×10^{-6}), MAJDIČ, GRAF, SCHENCK¹⁰⁾ (拡散対法, 1400°~1500°C, 1.1×10^{-5}) などがある。このうち, 測定技術などから考えて¹¹⁾ 比較的信頼がおけると思われる斎藤, 丸谷の結果を Fig. 4 に示した。本研究の結果と比べると, 拡散係数の値がかなり小さく, とくに活性化エネルギーが小さい (斎藤, 丸谷: 8.2kcal/mol, 本研究: 13.3 kcal/mol)。もつとも, 測定データの数からいえば (斎藤, 丸谷: 11 個, 本研究: 58 個), 本研究でえられた活性化エネルギーの値の方が信頼性が高いといえよう。ちなみに, 斎藤, 丸谷のデータに対して本研究の直線に平行な直線を引いてみると, 図中の破線のようになり彼等のデータとかならずしも矛盾しない。

炭素飽和溶鉄中の P の拡散係数については GRACE, DERGE⁷⁾ (キャピラリー・リザーバー法, 1256°~1412°C) および MAJDIČ, GRAF, SCHENCK¹⁰⁾ (拡散対法, 1400°~1600°C) の測定結果が報告されている。Fig. 5 からわかるように, MAJDIČ らの求めた拡散係数の値は測定温度範囲内では本研究の結果とよく一致しているが活性化エネルギーの値は本研究よりもかなり大きい。

炭素飽和溶鉄中の S の拡散係数については, 川合¹²⁾ (拡散対法, 1390°~1560°C, 1400°C における D (cm²/sec): 2.9×10^{-5}), GRACE, DERGE⁷⁾ (キャピラリー, リザーバー法, 1300°~1431°C, 1.3×10^{-5}) および MAJDIČ, GRAF, SCHENCK¹⁰⁾ (拡散対法, 1350°~1450°C, 2.0×10^{-5}) の測定結果が報告されている。このうち, 川合の結果がもつとも信頼がおけると思われるが¹³⁾, Fig. 6 にみるように, 本研究の結果と温度依存性

はほぼ一致しているが (図中の破線は川合のデータを通つて本研究の直線に平行に引いたものである), 拡散係数の値は本研究よりもかなり小さい。

以上みてきたように, 従来の文献値は研究者によつてかなり異なつてはいるが, 文献には測定装置, 試料, 操作データなどの資料が詳しく記述されていない場合が多いので, 文献値の評価を行なうのは難かしい。

高温融体の拡散係数の測定には未知の誤差要因が多くて, 正確な絶対値を出すことは現状では困難である。しかし, 本研究の結果は同じ研究者が同一装置, 方法でできるだけ同じ条件の下で測定したものであるから, すくなくとも元素による拡散係数の相対的な違いを比較するという目的には十分かつたものとみなすことができよう。

3.3 測定結果の比較

本研究の炭素飽和溶鉄中の V, Cu, Si, P, S の拡散係数および前報³⁾の Cr, Mn, Co, Ni の拡散係数の測定結果より, 1350°C と 1550°C における各元素の拡散係数の対数値をそれぞれの元素の原子番号に対して図示すると, Fig. 7 のようになる。元素の周期律表で第3周期に属している Si, P, S の拡散係数を比較すると, 1550°C では Si, P, S と原子番号の順に大きくなつてはいるが, 1350°C では P の拡散係数が Si のそれよりも小さい。一方第4周期の元素についてみると, いずれの温度でも Cu の拡散係数は予想どおり Ni のそれよりも大きい。V の拡散係数は意外なことに Cr のそれよりも大きくなつてはいる。このように多少の不規則性はみられるが, 第3, 第4周期に属する拡散元素について, 炭

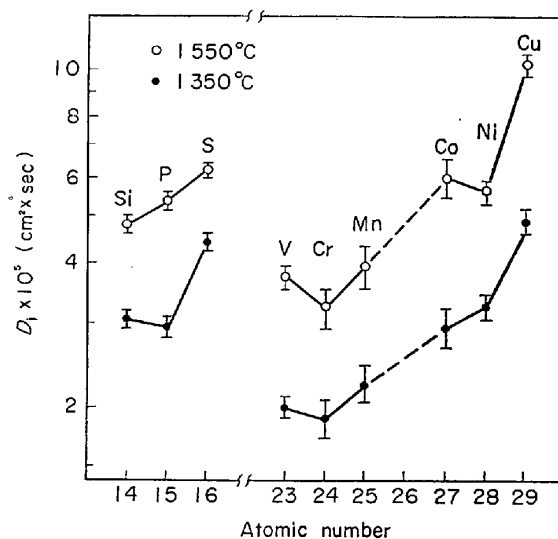


Fig. 7. Diffusion coefficient vs. atomic number for elements dissolved in molten carbon-saturated iron.

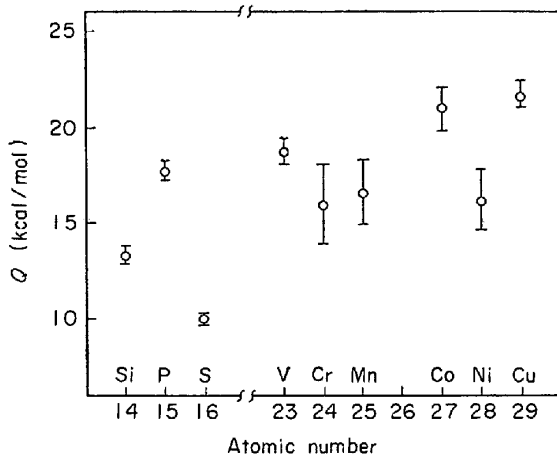


Fig. 8. Apparent activation energy of diffusion vs. atomic number for elements dissolved in molten carbon-saturated iron.

素飽和溶鉄中における拡散係数は同一周期内では、だいたい傾向として元素の原子番号とともに大きくなるということができよう。

つぎに、Fig. 8 は拡散の見掛けの活性化エネルギーの値を拡散元素の原子番号に対して図示したものである。活性化エネルギーは本研究の場合、1350°~1550°C という比較的せまい温度範囲の拡散データにもとづいて求めたもので、この値にあまり信頼をおくことはできないが、この図でみるかぎり拡散元素の原子番号との間に相関は認められない。

4. 考 察

本研究では拡散元素の濃度は、Table 1 に示したように測定技術上の制約を考慮に入れたうえで、できるだけ低くした。すなわち、約 1 at.% 以下とした。この濃度が拡散元素同志の相互作用が無視できるほどに十分に小さいといえるかどうかは疑問であるが、測定された拡散係数は、少なくとも近似的には炭素飽和溶鉄中における溶質元素の自己拡散係数を表わし、その元素の易動度に比例するものとみなすことができよう¹⁴⁾。

さて、液体金属における拡散理論としては、周知のように EYRING の空孔理論、COHEN-TURNBULL の自由体積理論、SWALIN の揺らぎの理論などがある。これらの理論は近年 Cu, Ag などのように比較的単純な液体金属中の溶質拡散に適用して検討されており、これらの理論によつて測定結果を定性的に説明することには部分的に成功しているが、測定値との間に定量的に満足できる一致は見いだされていない¹⁵⁾。ところで、本研究が対象としているのは遷移金属である鉄の中に拡散元素のほか炭素を飽和まで (20 at.% 前後) 含んだ 3 成分系融体で

あつて、その構造およびその中の原子間相互作用は非常に複雑であると考えられ、単純明解な理論的取り扱いには現状では無理である。

上記の理論的研究とならんで、最近液体金属中における溶質元素の拡散係数とその熱力学的性質との間に相関関係があることが実験的に見いだされている^{16) 20)}。たとえば、鈴木、森²⁰⁾は溶鉄中の諸元素の拡散係数に関する従来の文献値を整理し、これを拡散元素の溶鉄中への標準溶解自由エネルギー ΔF_j^0 に対してプロットし、拡散係数 D_j は ΔF_j^0 の増加とともに増大することを見いだした。 ΔF_j^0 は溶質元素 j と溶媒である鉄との熱力学的相互作用を表わすもので、溶鉄中における溶質元素 j の安定度の尺度と考えられ、 ΔF_j^0 が小さくなるほどその元素の溶鉄中における安定度が増し、拡散係数が小さくなるものと考えられる。

この鈴木、森の取り扱い方を本研究の測定結果に適用してみよう。

そのためには、 ΔF_j^0 を共存する炭素の影響を考慮に入れて修正しなければならない。まず、 ΔF_j^0 は純粋な成分 j (モル自由エネルギー: F_j^0) が溶鉄に溶解して HENRY の法則に従う仮想的な 1% 溶液 (Fig. 9 の点 A の状態、部分モル自由エネルギー: \bar{F}_j) になる際の自由エネルギー変化

$$\Delta F_j^0 = \bar{F}_j - F_j^0 \dots\dots\dots (6)$$

を表わすもので、1550°C における各成分の ΔF_j^0 の値を Table 3 に示す。Fig. 9 において、曲線 OP が Fe-j 2 成分系における成分 j の HENRY 基準の活量を表わすもので、標準状態は点 A で表わされる仮想的な 1% 溶液である。つぎに、Fe-j-C_{sat} 3 成分系において、2 成分系と同じ点 A の状態を標準状態とした成分 j の活量が曲線 OQ で表わされるものとする。図にみるように、3 成分系でも希薄溶液では HENRY の法則がなりたつ。そこで、

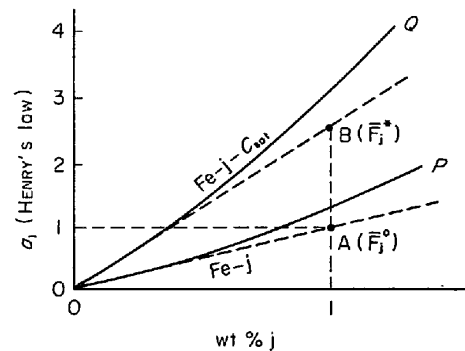


Fig. 9. Sketch illustrating the definition of the standard free energy of solution of an element j in molten carbon-free iron ΔF_j^0 or in molten carbon-saturated iron ΔF_j^* .

Table 3. Standard free energy of solution of various elements in molten carbon-free iron and in carbon-saturated iron at 1550°C.

j	Solution reaction	ΔF_j^0 (kcal/mol)	Ref. No	$\epsilon_j^{(C)}$	$\epsilon_j^{(C)}$	Ref. No	ΔF_j^* (kcal/mol)	
							Calculated with Eq. (11)	Calculated with Eq. (12)
Si	$\text{Si}(l) = \overline{\text{Si}}$	-39.6	26	0.24	12.4	25	-29.0	-31.8
P	$1/2\text{P}_2(g) = \overline{\text{P}}$	-37.6	26	0.24	12.8	25	-27.0	-29.5
S	$1/2\text{S}_2(g) = \overline{\text{S}}$	-21.9	26	0.113	6.37	25	-16.9	-18.5
V	$\text{V}(s) = \overline{\text{V}}$	-23.2	21, 26, 27	-0.174	-7.88	25	-30.9	-30.5
Cr	$\text{Cr}(s) = \overline{\text{Cr}}$	-25.6	22	-0.118	-5.08	25	-30.8	-30.8
Mn	$\text{Mn}(l) = \overline{\text{Mn}}$	-15.4	23, 24	-0.039	-1.9	24	-17.1	-18.2
Co	$\text{Co}(l) = \overline{\text{Co}}$	-16.9	26	0.042	2.86	25	-15.0	-16.2
Ni	$\text{Ni}(l) = \overline{\text{Ni}}$	-18.4	26, 28	0.042	2.85	25	-16.5	-17.7
Cu	$\text{Cu}(l) = \overline{\text{Cu}}$	-8.8	29	0.066	4.06	25	-5.9	-7.2

この状況が1%までつづくとしたときの仮想的な1%溶液, すなわち Fig. 9 において点Bで表わされる状態を考え, その部分モル自由エネルギーを \overline{F}_j^* とする. そうすると, 純粋な物質 j が炭素飽和溶鉄にとけてB点で表わされる仮想的な1%溶液になる際の自由エネルギー変化

$$\Delta F_j^* = \overline{F}_j^* - F_j^0 \dots\dots\dots (7)$$

が Fe-j 2成分系の場合の ΔF_j^* に対応するもので, 炭素飽和溶鉄中における成分 j の安定度の尺度とみなすことができる. 一方, \overline{F}_j^* と \overline{F}_j^0 との間には次の関係がある.

$$\overline{F}_j^* = \overline{F}_j^0 + RT \ln f_j^{(C)} \dots\dots\dots (8)$$

ここで, $f_j^{(C)}$ は j に関しては無限に希薄な炭素飽和溶鉄中における成分 j に対するCの相互作用係数を表わす. すなわち,

$$f_j^{(C)} = \left(\frac{f_j(\text{Fe}-j-\text{C}_{\text{sat}})}{f_j(\text{Fe}-j)} \right)_{[\%j] \rightarrow 0} \dots\dots\dots (9)$$

したがって, (6), (7), (8)式より

$$\Delta F_j^* = \Delta F_j^0 + RT \ln f_j^{(C)} \dots\dots\dots (10)$$

の関係式が得られる. これから, $RT \ln f_j^{(C)}$ が炭素の影響を表わす修正項であることがわかる.

つぎに, 炭素飽和における相互作用係数 $f_j^{(C)}$ の実測値がないので, これを何らかの方法で推定しなければならない. まず, WAGNER の式 $\log f_j^{(C)} = \epsilon_j^{(C)}[\%C]$ を使えば, ΔF_j^* の推算式として次式をうる.

$$\Delta F_j^* = \Delta F_j^0 + 4.575T \epsilon_j^{(C)}[\%]_{\text{sat}} \dots\dots\dots (11)$$

ここで $\epsilon_j^{(C)}$ は溶鉄中における成分 j に対するCの相互作用係数を表わす. ところで, WAGNER の式はもともと希薄溶液に対して導びかれたもので, これを炭素飽和のような濃厚溶液に適用できるかどうか疑問である. そこでつぎに, これまた問題があるが, Fe-j-C 系融体を正則溶液と仮定して²⁴⁾統計熱力学を使つて高炭素溶鉄に適用できる相互作用係数を導くと, ΔF_j^* の推算式として

次式をうる.

$$\Delta F_j^* = \Delta F_j^0 + RT \epsilon_j^{(C)} N_{\text{C}_{\text{sat}}} - \frac{1}{2} RT \epsilon_j^{(C)} N_{\text{C}_{\text{sat}}}^2 + RT \ln \{ 100 M_{\text{C}} \cdot N_{\text{C}_{\text{sat}}} / M_{\text{Fe}} \cdot [\%C]_{\text{sat}} \} \dots (12)$$

ここで, $\epsilon_j^{(C)}$, $\epsilon_j^{(C)}$ は溶鉄中におけるそれぞれ j および C に対するCの相互作用母係数を, $N_{\text{C}_{\text{sat}}}$ はモル分率で表わした炭素飽和濃度を表わす.

Table 3 に示した各成分の相互作用助係数 $\epsilon_j^{(C)}$ および母係数 $\epsilon_j^{(C)}$ の値, $\epsilon_j^{(C)} = 9.925$, および 1550°C における炭素の飽和濃度³⁰⁾ $[\%C]_{\text{sat}} = 5.28$, $N_{\text{C}_{\text{sat}}} = 0.206$ を使つて, それぞれ (11) 式および (12) 式から推算した 1550°C における ΔF_j^* の値をやはり Table 3 に示した.

表にみるように両方の式で推算した ΔF_j^* の値はたがいにかなりよく一致している. (11)式, (12)式ともに上に述べたようにそれぞれ問題を含んでいるが, 一応 Table 3 に示した計算値を ΔF_j^* の近似値とみなすことができよう. ここでは(12)式から求めた値を使うことにする.

さて, 本研究および前報で求めた 1550°C における炭素飽和溶鉄中における諸元素の拡散係数 D_j をそれらの元素の炭素飽和溶鉄への標準溶解自由エネルギー ΔF_j^* に対してプロットすると, Fig. 10 に示すように, 両者の間に明りよう相関関係が認められる. すなわち, 第3周期に属する Si, P, S および第4周期の V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu の2つのグループごとに, ΔF_j^* の値の増加にともなつて拡散係数の値も増大する. 前に述べたように, ΔF_j^* は炭素飽和溶鉄中における成分 j の安定度の尺度で, ΔF_j^* の値が小さいほど, あるいは ΔF_j^* の絶対値が大きいほど, その元素は炭素飽和溶鉄中で安定であるといふことができる. したがって, Fig. 10 のプロットは溶質元素の炭素飽和溶鉄中での安定度が大きければ大きいほどその元素は動きにくく拡散係数が小さくなることを示している. なお, Fig. 10 によると, 第3周期の元素と第4周期の元素とでは測定点が異なつた曲線の上

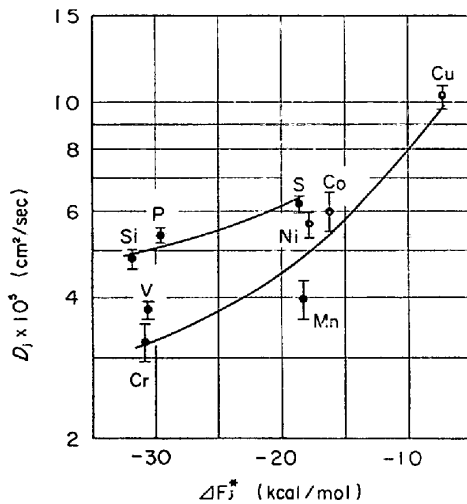


Fig. 10. Diffusivity vs. standard free energy of solution for elements dissolved in molten carbon-saturated iron at 1550°C.

にのついている。このことは熱力学的相互作用のほかにも拡散係数に影響をおよぼす因子があることを示唆しており、この点に関してはさらに今後の研究が待たれる。

つぎに、Fig. 11はSi, P, Sの3元素について、炭素を含まない2成分系溶鉄中のこれらの元素の拡散係数を従来の文献^{(10)(31)~(35)}より調べ、これを ΔF_j^0 に対してプロットしたものである。この図には、本研究で求めた炭素飽和溶鉄中における拡散係数と ΔF_j^* とのプロットも記入してある。2成分系の点がばらついているのはつきりした結論はだせないが、この図によると、拡散係数と標準溶解自由エネルギーとの間には炭素の存在の有無にかかわらず同じ関数関係が存在することが期待される。

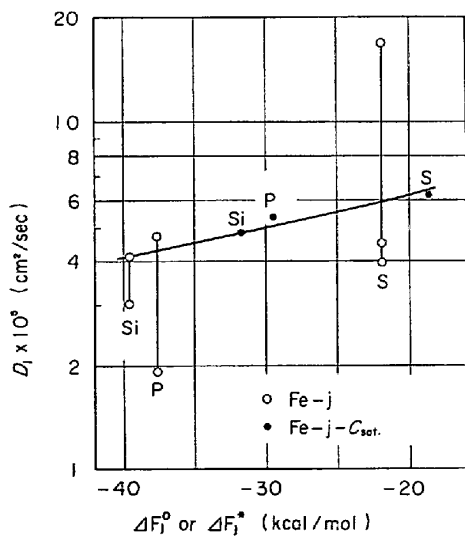


Fig. 11. Diffusivities in carbon-saturated iron and in carbon-free iron vs. respective values of ΔF_j^* and ΔF_j^0 at 1550°C.

ほかの元素についてもこの関係がなりたつかどうかは今後実験的に検討しなければならないが、もしこの関係が一般的になりたつとすると、それは実用上非常に役に立つであろう。なぜなら、測定が容易で比較的正確な値が得やすい炭素飽和溶鉄中の拡散係数を実測し、その結果からこの関係を使つて測定が難しい2成分系溶鉄中の拡散係数を推定することができるからである。この点について今後さらに研究を進めていきたい。

5. 結 言

炭素飽和溶鉄中のV, Cu, Si, P, Sの拡散係数を1350°~1550°Cの温度範囲でキャピラリー、リザーバー法にて測定し、その結果を前報のCr, Mn, Co, Niの拡散係数の測定結果とあわせて考察した。

その結果、炭素飽和溶鉄中におけるこれらの元素の拡散係数はこれらの元素の炭素飽和溶鉄への標準溶解自由エネルギー ΔF_j^* と密接に関連していることが明らかになった。すなわち、第3周期のSi, P, Sおよび第4周期のV, Cr, Mn, Co, Ni, Cuの2つのグループそれぞれの中では、拡散係数 D_j は標準溶解自由エネルギー ΔF_j^* の増加にともなつて増大する。このことは、炭素飽和溶鉄中において熱力学的に安定な元素ほど拡散しにくく、逆に安定度の小さい元素ほど拡散しやすいことを示している。

この関係を炭素飽和溶鉄中の拡散係数の測定値から炭素を含まない溶鉄中の拡散係数を推定するのに利用できることが期待されるが、この点の確認は今後の研究に残されている。

終わりに臨み、本研究において有益な助言をいただいた九州大学名誉教授八木貞之助博士、ならびに実験に協力された九州大学大学院生松本修二君に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 井上, 森: 溶鉄・溶滓の物性値便覧(鉄鋼基礎共研溶鋼・溶滓部会編), (1972), p. 86 [日本鉄鋼協会]
- 2) 八木, 小野, 牛嶋: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1640
- 3) Y. ONO and T. YAGI: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 275
- 4) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 203 (1955), p. 839
- 5) V. I. MUSIKHIN and O. A. YESIN: Doklad. Akad. Nauk SSSR, 145 (1962), p. 360
- 6) 斎藤, 丸谷: 東北大選研彙報, 9 (1953), p. 271, 12 (1956), p. 27
- 7) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 212 (1958), p. 331

- 8) V. N. KALUNIN, O. A. YESIN, and G. A. TOPORISHEV: *Fiz. Metal. Metalloved.*, 17 (1964), p. 88
- 9) P. M. SHURYGIN and V. D. SHANTARIN: *Fiz. Metal. Metalloved.*, 17 (1964), p. 471
- 10) A. MAJDIČ, D. GRAF, and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 40 (1969), p. 627
- 11) 小野: 学振製鋼第 19 委, 製鋼反応協議会, 物性グループ, 第 6 回会議資料, (1972. 5. 25)
- 12) 川合: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 517
- 13) 小野: 学振製鋼第 19 委, 製鋼反応協議会, 物性グループ, 第 7 回会議資料, (1972. 9. 25)
- 14) 森: 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (鉄鋼基礎共研溶鋼・溶滓部会編), (1972), p. 77 [日本鉄鋼協会]
- 15) 江島: 液体金属の構造と物性, (金属学会セミナーテキスト), (1971), p. 79 [日本金属学会]
- 16) C. H. MA and R. A. SWALIN: *Acta Met.*, 8 (1960), p. 388
- 17) E. M. SACRIS and N. A. D. PARLEE: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 3377
- 18) P. J. DEPUYDT and N. A. D. PARLEE: *Met. Trans.*, 3 (1972), p. 525
- 19) H. -D. KUNZE: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 44 (1973), p. 173
- 20) 鈴木, 森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 21) 学振製鋼第 19 委: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 92 [日刊工業新聞社]
- 22) 和田, 川合, 斎藤: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 684
- 23) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 1106
- 24) 小野: 九大工学部紀要, 25 (1966), p. 175
- 25) 大谷: 鉄冶金熱力学, (1971), p. 214 [日刊工業新聞社]
- 26) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. I, (1963), p. 505, 513, 515, 519, 520, 525, [Addison-Wesley]
- 27) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. 1, (1960), p. 211, [Addison-Wesley]
- 28) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS and R. L. KIPP: *Trans. Met. Soc. AIME*, 215 (1959), p. 181
- 29) J. P. MORRIS and G. R. ZELLARS: *Trans. AIME*, 206 (1956), p. 1086
- 30) F. NEUMANN and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 30 (1959), p. 477
- 31) 斎藤, 川合, 丸谷: 東北大選研彙報, 16 (1960), p. 15
- 32) 前川, 中川: 日本金属学会講演 (1955年10月)
- 33) 川合: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 514
- 34) F. P. CALDERON, N. SANO and Y. MATSUSHITA: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 3325
- 35) R. L. McCARRON and G. R. BELTON: *Trans. AIME*, 245 (1969), p. 1161