

論 文

UDC 669.046.542 : 541.127 : 532.72 : 669.11-404

高炭素領域における溶融 Fe-C 合金中の相互拡散係数の測定*

小野 陽一**・江崎 雅文***

Measurement of Interdiffusion Coefficient in Molten High-Carbon Fe-C Alloy

Yōichi ONO and Masafumi EZAKI

Synopsis:

The interdiffusion coefficient in molten Fe-C alloy has been determined by the capillary-reservoir method in the temperature range from 1350°C to 1550°C under the concentration conditions that the initial carbon content of capillary sample C_0 was between 1.7 and 3.3% and the carbon content of reservoir melt C_S was the graphite solubility in molten iron.

The results obtained are summarized by the following Arrhenius equation:

$$D = (2.5 \pm 1.7) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{8800 \pm 2300}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

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研究や製錬工程の化学工学的解析において重要な物性値である。なかでも、炭素は鉄鋼中で最も重要な元素で、その拡散係数についても、近年かなり多くの測定結果が報告されている^{1)~13)}。しかし、炭素は溶鉄中諸元素のうちでも拡散係数の測定がきわめて難しい元素で、従来の結果は研究者によつてかなり食い違つており、測定値のばらつきも大きい。その原因として、たとえば、拡散実験中に溶鉄試料中の炭素と耐火物製毛細管内壁とが反応し、また拡散終了後の試料の凝固過程において溶鉄中の炭素と酸素とが反応し、発生した CO 気泡によつて毛細管試料内に対流が起きるのを防止することが難しいことなどがあげられる。

本研究では、capillary-reservoir 法を用いて、1350°C~1550°C の温度範囲で、黒鉛るつぼに入れた炭素飽和溶鉄の母液とアルミナ毛細管に入れた 1.7~3.3% C の溶鉄との間に拡散を行なわせ、1.7%~炭素飽和の濃度範囲における相互拡散係数を測定した。

2. 測定方法

capillary-reservoir 法では、一端封じの毛細管に一樣

な初濃度 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中に浸し、母液と毛細管試料との間に一定時間拡散を行なさせた後、毛細管試料を母液から引き出して、拡散による毛細管試料の濃度変化を測定して拡散係数を決定する。

本研究では、アルミナ毛細管に入れた試料を黒鉛製の保持台を使用して、黒鉛るつぼに溶かした母液中に浸して炭素の拡散を行なさせた。保持台に黒鉛製品を使用すれば、その作製や母液への出し入れの操作が比較的容易になる。しかし、一方、母液の濃度 C_S が必然的に炭素飽和濃度になり、1350°C~1550°C の測定温度で 4.77~5.28% の間で変化する。また、測定結果の解析を容易にするためには、濃度範囲を出来るだけ小さくとらなくてはならないが、 C_S が炭素飽和と決まっているため、測定は高炭素濃度範囲に限定される。炭素濃度が高くなると、凝固の際の気泡発生への心配は少なくなるが、耐火物との反応は逆に起こりやすくなる。

2.1 測定装置

測定装置の略図を Fig. 1 に示す。

試料保持台は径 35 mm、長さ 40 mm の黒鉛ブロックで、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。保持台に径 6 mm、深さ 32 mm の穴を上向きに 5 個あけ、この穴の底にアルミナ粉をスタンプし、その上に径 3 mm、長さ 30 mm の試料を穴の中心

* 昭和50年6月本会九州支部講演大会にて一部発表 昭和51年6月3日受付 (Received June 3, 1976)

** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 九州大学大学院 (現 黒崎窯業(株)) (Graduate School, Kyushu University)

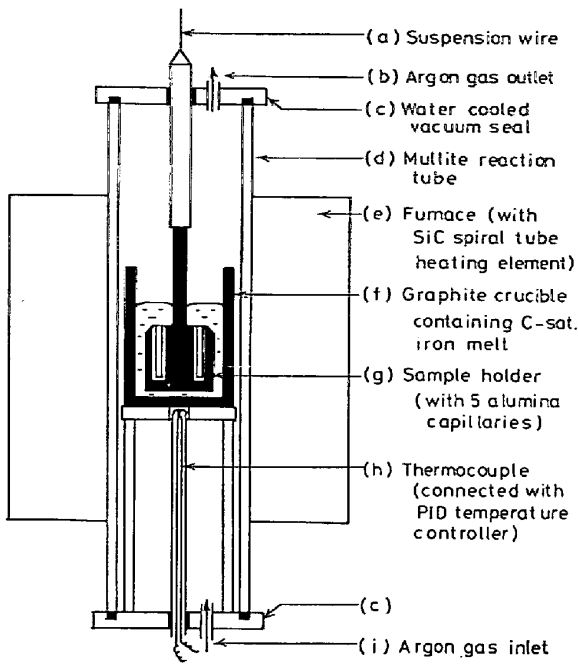


Fig. 1. Schematic cross section of the apparatus for measuring the interdiffusion coefficient in molten Fe-C alloy by the capillary-reservoir method.

に立てて、そのまわり試料と穴の壁との間にアルミナ粉をスタンプする。このようにしてつくった試料を入れた保持台を、後述のように、拡散炉内で母液に浸す前に、高温部に徐々に降していくと、その間にアルミナ粉は焼結して多孔質な毛細管ができる。アルミナ粉としては、CP 耐火れんが（日本化学陶業製、 Al_2O_3 99%、 SiO_2 1%）を粉砕したもの（平均粒度 0.2 mm）を使った。最初、予備実験において、熱電対保護管用の気密質なアルミナ管（日本化学陶業製、NC, HB, SSA-H, SSA-S）を使ってみたが、試料が溶解後直ちに管から飛び出してしまつて拡散実験はできなかつた。これは溶鉄試料中の炭素とアルミナ管中の SiO_2 や Al_2O_3 との反応によつて CO 気泡が発生するためで、種々検討の結果、上述のような多孔質な管を使つて発生した CO ガスを管壁の細孔を通して逃してやることによつて試料の飛び出しを防止することができた。なお、溶鉄中炭素と反応するのは、主としてアルミナ中の SiO_2 で、 SiO_2 含有量の少ないアルミナ粉で作つた管を使うほど、反応による試料の炭素濃度の減少は少なかつた。

加熱炉はシリコニット電気炉（複螺旋型発熱体、内径 90 mm、有効加熱長 450 mm、常用温度 1800°C）で、これに反応管（日本化学陶業製 KM、内径 68 mm、長さ 1160 mm）を入れ、その上と下を水冷キャップで密閉し、アルゴンガスで炉内を中性に保つ。炉内の温度分布は中央部に $\pm 5^\circ\text{C}$ の均熱帯が 7~10 cm あつた。毛

細管試料内で熱対流が起こるのを防ぐために、母液に浸した試料保持台の位置は炉の均熱帯に上端が下端より幾分高温になるようにした。炉の温度は Pt-30% Rh/Pt-6% Rh 熱電対ををつぼの底につけて測定し、PID 自動温度調節器によつて制御した。

2.2 試料

Fe-C 合金の毛細管試料は次のようにして作つた。まず、電解鉄を黒鉛をつぼに入れ、タンマン炉で溶解して炭素飽和鉄をつくり、これを金型に鑄込む。この炭素飽和鉄に電解鉄を適宜配合してアルミナをつぼに入れ、真空溶解炉で約 10^{-3} mm Hg の真空下で溶解して、所定の組成の Fe-C 合金をつくり金型に鑄込む。これを、アルミナをつぼに入れ、タンマン炉でふたたび素早く溶解し、内径 4 mm の石英管で吸い上げる。吸い上げた試料はセントレス・グラインダーで直径が 3 mm になるまで削り、マイクロ・カッターで長さ 30 mm に切断した。このようにして得られた試料のうち、表面にピンホール、傷などがなく、さらに内部にも気泡などのない（重量と寸法をはかり、それから求めた密度の値から判定する）健全な試料のみを拡散実験に使つた。

2.3 測定操作

母液用の炭素飽和鉄約 1 kg を入れた黒鉛をつぼを反応管内の所定の位置におき、試料をつめた保持台を反応管内の上部につす。反応管内の空気をアルゴンで置換して中性雰囲気にし、アルゴンを流しながら加熱をはじめ。測定温度（1350°C から 1550°C まで 50°C 間隔）に達したら、試料保持台を徐々に炉内に降ろしていき、母液直上にきたらそこに 20 min 間保つた後、完全に母液に浸す。保持台を母液に浸漬する際に母液の温度降下は認められなかつた。所定の拡散時間（20 min）の後、保持台を母液からひきあげ、水中に投じて急冷する。

凝固試料は保持台から取り出し、表面を研磨して付着したアルミナ粉などを除き、マイクロ・カッターでそれぞれの長さが 2~4 mm の数個の部分に切断し、各部分の炭素濃度を国際電気製クーロマチック C を使用して分析した。

2.4 拡散係数の決定法

本実験の濃度範囲 $C_0 \sim C_s$ において、拡散係数が濃度にほとんど依存しないものとする、次の Fick の第 2 法則が成り立つ。

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

ここで、 D は試料の相互拡散係数、 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、 C は拡散元素の濃度を表わす。本実験において、毛

細管試料の初濃度は C_0 で、母液との接触面の濃度は母液と同じ C_s に保たれている。また、拡散時間と毛細管試料の長さが適当に選ばれていて、拡散による毛細管内の濃度変化は毛細管の終端までおよばないものとする。そうすると、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もとで解くと、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。

さて、拡散係数を決定する方法として、毛細管試料の全量を分析することによって得られる平均濃度から求める方法と試料の濃度分布から求める方法とがある。

(i) 平均濃度から求める方法……毛細管試料について拡散前後で拡散元素の物質収支をとると

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

を得る¹²⁾。ここで、 \bar{C} は毛細管試料中拡散元素の平均濃度、 L は毛細管の長さを表わす。平均濃度 \bar{C} より(4)式によつて D を求める方法は技術的に簡単なため、capillary reservoir 法においては従来この方法が普通に用いられている。

さて、(4)式による拡散係数の決定においては、拡散中に試料内で対流などの攪乱が起らず、濃度分布は(3)式に従っているということが前提になっている。ところで、溶融 Fe-C 合金では、前述のように毛細管壁との反応によつて CO 気泡が発生して、それによつては試料中に対流が起る恐れがある。このような場合には、濃度分布を測定して、それが理論式に従っていることを確認してから、拡散係数を算出するほうが信頼性のある結果がえられるであろう。

(ii) 濃度分布から求める方法……(3)式を変形すると

$$1 - \frac{1}{2} \left(\frac{C - C_0}{C_s - C_0}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-t^2/2} dt \dots\dots (5)$$

を得る。ただし、ここで

$$u = x/\sigma \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma^2 = 2Dt \dots\dots\dots (7)$$

(5)式の右辺は x に関して平均値 0、分散 σ^2 の正規分布の累積分布関数に等しい。したがつて、実験結果より(5)式の左辺の値を求め、これを正規確率紙上で距離 x に対してプロットすると、濃度分布が(5)式、したがつ

て(3)式、に従うとき直線が得られるはずである。そこで、まず各測定データについてこのようなプロットをとつて直線性を調べ、濃度分布が理論式に従っていることを確認する。

さて、この正規確率紙上の直線は(6)式で表わされる。そこで、正規分布の数表を使つて、各々の x に対して、(5)式の左辺の値に対する u の値を求め、最小自乗法によつて(6)式の直線の式を求めれば、その勾配の逆数の2乗として分散 σ^2 が求まり、それから(7)式によつて拡散係数 D を求めることができる。

ところで、(6)式において、距離 x は凝固試料について測定した寸法に試料の凝固収縮およびアルミナ毛細管の熱膨張に対する補正をほどこして拡散温度における距離になおしたものでなければならない。補正係数、すなわち拡散温度における距離 x と室温ではかつた距離 x_0 との比は次式で与えられる。

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) \left(\frac{1}{1 + \alpha \Delta t}\right)^2 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 ρ_0 、 ρ はそれぞれ室温および測定温度における試料の密度、 α は毛細管の熱膨張係数、 Δt は測定温度と室温との差を表わす。なお、測定温度範囲で密度の変化が小さく、補正係数が試料内の場所によらずほぼ一定とみなせるときは、(6)式の x として凝固試料における距離 x_0 をそのまま使つて計算し、見掛けの分散 σ_0^2 をまず求め、これに平均濃度に対する補正係数を使つて

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2 \dots\dots\dots (9)$$

によつて δ^2 を求めることができる。

予備実験において、上述の2つの方法で炭素の拡散係数を求めてみた。その結果、両方の方法で求めた値は平均的にはほぼ一致し有意な差は認められなかつた。しかし、濃度分布から求めた結果の方がばらつきが小さく、よりすぐれた方法であることがわかつた¹³⁾。そこで、本実験では(ii)の濃度分布から求める方法によつて拡散係数を決定した。

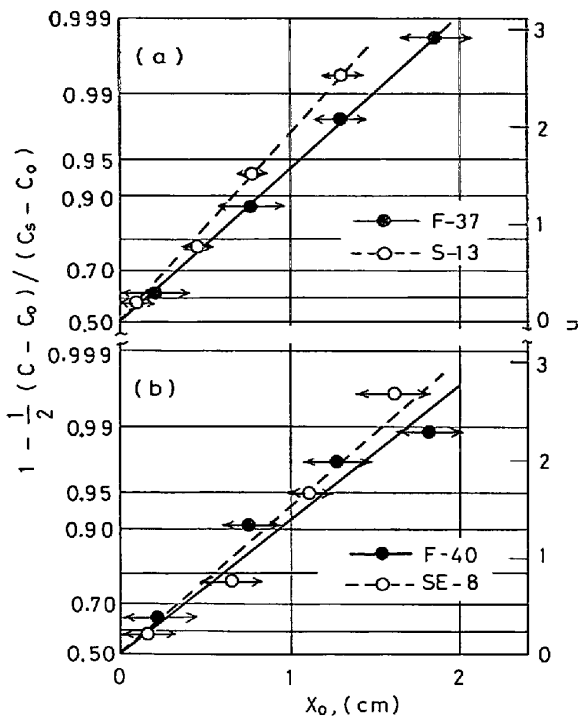
3. 測定結果ならびに考察

3.1 拡散係数の測定結果

まず、濃度分布の測定データより無次元濃度 $1 - \frac{1}{2}(C - C_0)/(C_s - C_0)$ を正規確率紙上で距離 x_0 に対してプロットした。プロットの数例を Fig. 2 に示す。ここで、表面濃度 C_s (wt%) は次式¹⁴⁾によつて求めた。

$$C_s = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} t [^\circ\text{C}] \dots\dots\dots (10)$$

毛細管試料の初濃度については、予備実験において試料をつめた保持台を測定温度にいろいろな時間保つた後、



(a) Examples of plots showing linearity
(b) Examples of plots showing deviation from linearity

Fig. 2. Concentration distribution of carbon plotted on probability paper.

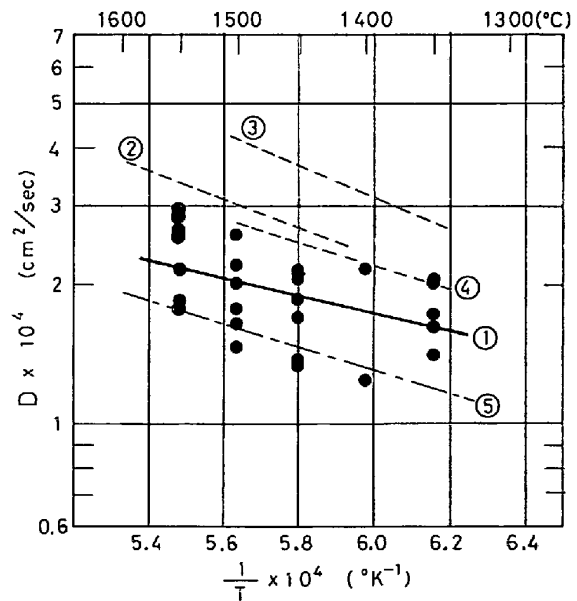
母液に浸さず急冷して分析するといういわゆるブランク実験をした結果、試料の炭素濃度は最初の約 10 min 間に 0.2~0.4% の減少を示し、それ以後はほとんど変化しないことがわかった。そこで、この変化が拡散実験に影響をおよぼすのを極力避けるために、測定操作の項で述べたように、試料保持台を母液直上で拡散温度に約 20 min 間保つた後に母液に浸すようにした。

さて、Fig. 2 は毛細管試料の矢印の位置から切り出した小試片の平均濃度をその小試片の midpoint の位置にプロットしたものである。結果は試料によって、Fig. 2 (a) のように十分に直線とみなせるもの、(b) のように直線とは言えないが、しかし直線からのずれがそれほど大きくないもの、さらには全く直線関係が成り立たないものまであった。前述のような拡散実験中における乱れのほかに、拡散実験中には乱れがなく正常であつても、拡散実験後の凝固の際に乱れが生じることが考えられる。とくに後者は大なり小なり必ず起るため、完全な直線関係を示すデータを得ることは非常に難しい。そこで、各試料について最小自乗法によつて確率紙上で (0, 0.50) を通る (6) 式の直線を求め、Fig. 2 のような図を描き、Fig. 2 の例のように各小試片の位置と厚さを示す矢印がその直線の上にいるデータだけを採用することにした。このようにして妥当なデータを選び出し、それらについ

Table 1. Experimental data for the interdiffusion coefficients in molten Fe-C alloys. (Diffusion time was 20 min for all the runs.)

Sample No.	Temperature (°C)	C _s (wt%)	C ₀ (wt%)	σ ₀ ² (cm ²)	D×10 ⁴ (cm ² /sec)
E-5	1 350	4.77	3.25	0.291	1.41
E-6	1 350	4.77	3.23	0.360	1.74
E-7	1 350	4.77	3.27	0.339	1.64
F-7	1 350	4.77	2.72	0.417	2.03
F-9	1 350	4.77	2.78	0.422	2.05
F-20	1 400	4.90	2.96	0.255	1.25
F-13	1 400	4.90	2.75	0.446	2.18
F-27	1 450	5.03	2.88	0.443	2.19
S E-2	1 450	5.03	2.65	0.347	1.71
S-12	1 450	5.03	1.73	0.280	1.39
S-13	1 450	5.03	1.79	0.277	1.37
F-28	1 450	5.03	2.86	0.382	1.89
S-14	1 450	5.03	1.79	0.278	1.37
S-16	1 450	5.03	1.80	0.431	2.13
S-17	1 450	5.03	1.81	0.418	2.07
F-35	1 500	5.16	2.66	0.446	2.23
F-37	1 500	5.16	2.74	0.408	2.04
S E-3	1 500	5.16	2.43	0.294	1.47
S E-5	1 500	5.16	2.39	0.357	1.79
S E-6	1 500	5.16	2.56	0.332	1.66
F-40	1 500	5.16	2.53	0.524	2.62
S E-11	1 550	5.28	2.50	0.368	1.85
F-42	1 550	5.28	2.60	0.527	2.65
F-44	1 550	5.28	2.75	0.583	2.94
S E-7	1 550	5.28	2.62	0.432	2.18
S E-8	1 550	5.28	2.56	0.356	1.79
S E-9	1 550	5.28	2.68	0.366	2.85
S E-10	1 550	5.28	2.50	0.506	2.55

C_s = carbon concentration in the reservoir, which is the solubility of carbon in molten iron, C₀ = initial uniform concentration of carbon in the capillary, σ₀² = mean square of the diffusion distance measured on the solidified specimen.



Key to the plots: ① present work, ②, ③ Grace-Derge²⁾, ④ Heisterkamp-Löhberg⁵⁾, ⑤ Nomura-Mori (2.5%)¹⁶⁾
Fig. 3. Interdiffusion coefficient in molten Fe-C alloys...Comparison of the present results with those by various investigators.

て前述の方法で求めた凝固試料についての分散 σ_0^2 の値を Table 1 の第 5 例に示す。

次に、試料の凝固収縮とアルミナ管の熱膨張に対する補正をほどこさなくてはならない。試料の室温における密度は試料の重量と寸法をはかつて求めたが、平均して 7.65 g/cm^3 であった。測定温度における密度としては、LUCAS の測定値¹⁵⁾ を使った。LUCAS によると、各温度で密度の濃度による変化は測定濃度では 1~2% にすぎないので、平均の値を使用した。アルミナの熱膨張係数としては $\alpha = 8.0 \times 10^{-6}$ (日本化学陶業のカタログによる) を使った。これらの数値を使つて (8) 式から求めた補正係数 (x/x_0) は 1350° , 1400° , 1450° , 1500° , 1550°C の各温度でそれぞれ 1.080, 1.083, 1.090, 1.095, 1.099 となつた。これらの値を使つて (9) 式に

よつて補正をほどこした σ^2 から (7) 式によつて求めた拡散係数 D の値を Table 1 の第 6 列に示す。

Table 1 に示した拡散係数 D の対数を絶対温度 T の逆数に対してプロットすると Fig. 3 のようになる。点のばらつきが大きく、温度の影響はあまり明瞭にはでていないが、最小自乗法をとると次の ARRHENIUS の式が得られた。

$$D = (2.5 \pm 1.7) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{8800 \pm 2300}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (11)$$

見掛けの活性化エネルギーは $8.8 (\pm 2.3) \text{ kcal/mol}$ である。

ここで、ふたたび拡散試料における炭素の濃度分布について検討してみよう。Fig. 4, 5 は Table 1 に示した

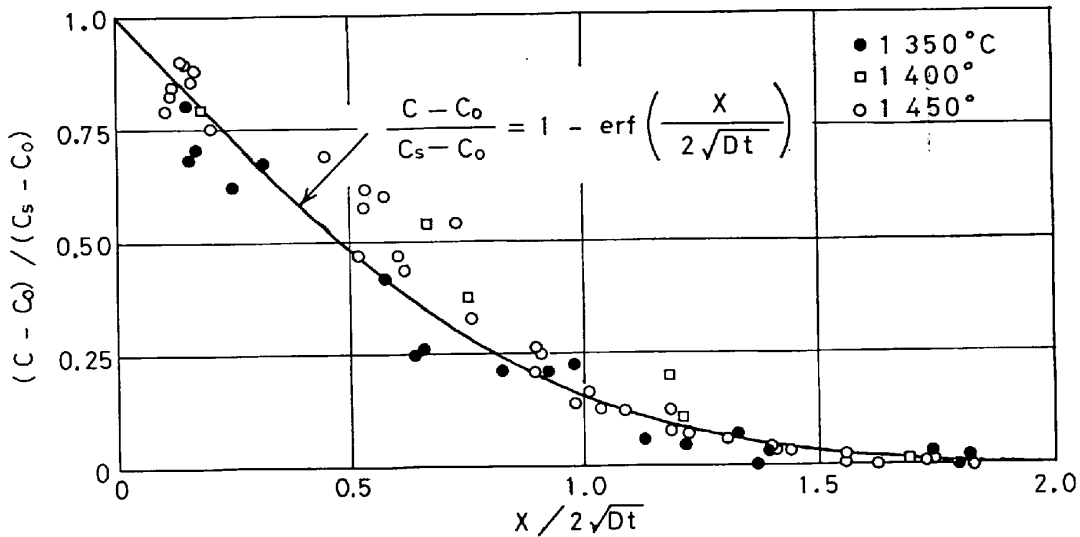


Fig. 4. Concentration profiles of carbon in capillary specimens at 1350° , 1400° and 1450°C .

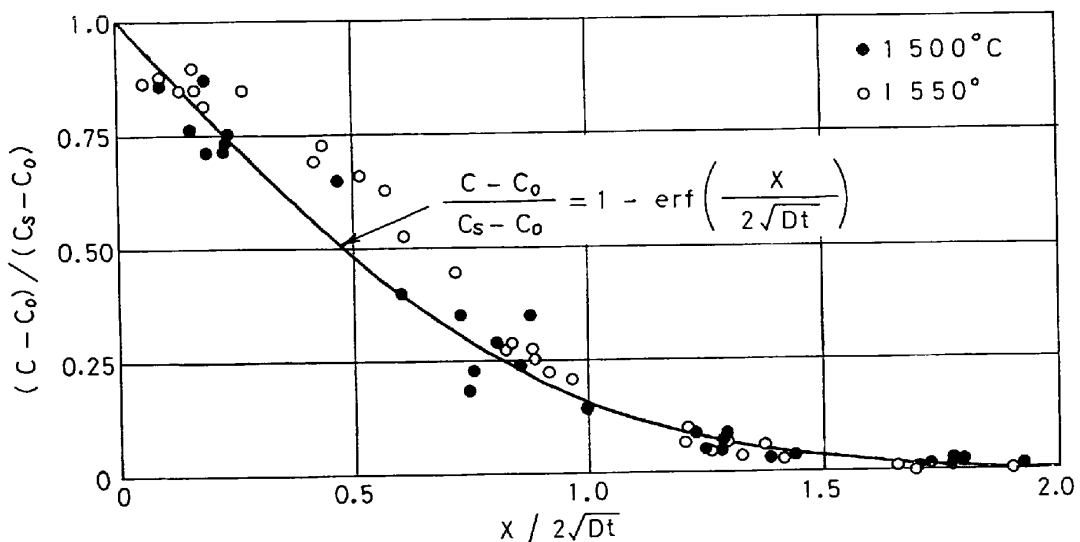


Fig. 5. Concentration profiles of carbon in capillary specimens at 1500° and 1550°C .

各試料について分析のために切断した小試片の無次元濃度 $(C-C_0)/(C_s-C_0)$ をその小試片の無次元位置 $x/2\sqrt{Dt}$ に対してプロットしたものである。その際、 D としては各試料について求めた Table 1 第 6 列の値を使った。図中の曲線は(3)式で与えられる理論曲線である。もし何らの乱れも起らず実験が全く正常に行なわれたなら、全ての実験点はこの理論曲線の上にはのらずである。このことは前述の正規確率紙上のプロットが直線になるということと全く同等のことであるが Fig. 4, 5 に示すようなプロットの方がより直観的に分りやすいであろう。さて、これらの図をみると実験点は大体において理論曲線に近いところにある。しかし、詳しくみると、 1350° と 1500°C のデータは割合に良く理論曲線にのっているが、 1450° と 1550°C 、とくに後者のデー

ター点は $x/2\sqrt{Dt}$ が小さいところで理論曲線から正にずれ上に凸になる傾向を示している。すなわち、毛細管の開口部近くで、実際の炭素の移動が拡散の理論から予測されるよりも早くなっている。この原因が拡散実験中にあるのか冷却、凝固中にあるのかを明らかにすることは前述のように容易ではないが、より信頼性の高い拡散係数を得るためには、今後この点を実験的に検討していかなければならない。

3.2 従来の文献値との比較

溶融 Fe-C 合金中の相互拡散係数に関して従来発表されている研究結果を本研究の結果とともに Table 2 にまとめて示した。文献番号 2) から 10) までは実験的研究の結果で発表年代順に記載してある。各々の研究について、測定方法、濃度範囲、温度範囲につづいて測定結

Table 2. Comparison of the interdiffusivity values in Fe-C melts reported by various investigators..... $D=D_0 \exp(-Q/RT)$.

Investigators	Measuring technique	Wt pct carbon	Temperature ($^\circ\text{C}$)	D (cm^2/sec)		$D \times 10^4$ at 1550°C (cm^2/sec)
				D_0 (cm^2/sec)	Q (kcal/mol)	
Grace-Derge ²⁾ ('58)	Capillary-Reservoir	1.63~Sat. 2.53~Sat.	1410~1600 1340~1505	1.6×10^{-2} 3.9×10^{-2}	14.0 16.0	3.3 4.7
Shurygin-Zilbergleit ³⁾ ('63)	Dissolution Rate of solid Fe	Liquidus ~Sat.	1170~1400	$D = (2.5 \sim 4.5) \times 10^{-5}$		
Hillert-Lange ⁴⁾ ('65)	Steady-state	a. 4.3	a. 1160	$D = 5(\pm 0.7) \times 10^{-5}$		
Heisterkamp-Löhberg ⁵⁾ ('66)	C-R	2.55~Sat.	1350~1500	8.27×10^{-3}	12.0	3.0
Lepinskikh et al. ⁶⁾ ('69)	C-R	2	1400~1500	1.74×10^{-3}	9.2	1.4
Kaibichev-Lepinskikh ⁷⁾ ('70)	C-R	0.5~Sat.	1400~1500	$(1.2 + 1.7 \times [\%C]) \times 10^{-3}$	13.8 ± 0.8	1.6 (3.5% C)
Kosaka-Saito ⁸⁾ ('72)	D-R (solid Fe)	4.15	1190~1510	1.76×10^{-2}	15.0	2.8
Savelev et al. ⁹⁾ ('72)	C-R	2.96	1430~1600	1.1×10^{-2}	15.0	1.8
Goldberg-Belton ¹⁰⁾ ('74)	C-R (CO/CO ₂) D-R (graphite)	0.0~Sat.	1560	$D = 1.1 \times (1 + [\%C]/5.3) (\pm 0.2) \times 10^{-4}$		1.8 (3.5% C)
Nomura-Mori ¹⁶⁾ ('68)	Evaluation of Literature	0.0~2.5	1350~1600	$1.74 \times (1 + 0.52 \times [\%C]) \times 10^{-3}$	11.3	1.8 (2.5% C)
Bester-Lange ¹⁷⁾ ('72)	Evaluation of Literature	dil.	1536~1700	5.2×10^{-3}	11.7	2.0
Present authors	C-R	1.73~Sat.	1350~1550	$2.5(\pm 1.7) \times 10^{-3}$	8.8 (± 2.3)	2.2 (± 0.3)

果を ARRHENIUS の式における指数前置部 D_0 と活性化エネルギー Q に分けて示してある。また、右端の欄には ARRHENIUS の式によつて計算した 1550°C における拡散係数 D の値を比較のために示した。

GRACE, DERGE²⁾, HEISTERKAMP, LÖHBERG⁵⁾ および LEPINSKIKH, KAIBICHEV ら⁶⁾⁷⁾⁹⁾ の研究はいずれも capillary-reservoir 法により、黒鉛るつぼに溶解した炭素飽和鉄の母液とアルミナ毛細管に入れた Fe-C 合金との間に拡散を行なさせたものである。このうち、GRACE, DERGE²⁾ の結果は毛細管試料の平均濃度より求めたものであるが、測定値のばらつきが著しく大きい。HEISTERKAMP, LÖHBERG⁵⁾ は本研究と同様に毛細管試料の濃度分布より拡散係数を求めた。測定値のばらつきは小さいが、測定数が少ない(8回)。LEPINSKIKH ら⁶⁾⁷⁾⁹⁾ は拡散にともなう毛細管試料の終端の炭素濃度の時間的変化を固体電解質を利用した起電力測定によつて追跡し、その結果より拡散係数を求めた。彼等の測定の信頼性には多少問題があるようであるが¹⁰⁾、拡散による濃度変化を凝固試料についてではなく、拡散温度で直接測定できるのが特徴的である。

小坂、斎藤⁸⁾ は溶融 Fe-C 合金と固体鉄との拡散対を一定の温度に保ち、固体鉄の溶解による固-液界面の移動速度を測定し、その結果を固体鉄の溶解が溶鉄中の炭素の拡散によつて律速されるとして解析して、溶鉄中の炭素の拡散係数を求めた。

GOLDBERG, BELTON¹⁰⁾ は一定の組成の CO-CO₂ あるいは CO-CO₂-Ar 混合ガスより溶鉄への炭素の吸収速度を 1560°C で測定し、その結果を溶鉄中の炭素の拡散律速によつて解析して、溶鉄試料の初濃度 $C_0=0.001\sim 0.008\%$ 、表面濃度 $C_s=0.045\sim 0.428\%$ に対して平均して $D=1.1\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ を得た。彼等はまた黒鉛の溶鉄への溶解速度を 1560°C で測定し、その結果をやはり拡散律速で解析して、 $C_0=0.005\%$ 、 $C_s=5.30\%$ (炭素の溶解度) に対して $D=1.8\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $C_0=2.00$ および 2.77% 、 $C_s=5.30\%$ に対して $D=2.5\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ を得た。彼等はさらに拡散係数は炭素濃度とともに直線的に増加すると仮定して、黒鉛の溶解実験における毛細管試料の濃度分布曲線を解析して Table 2 に示したような実験式を得た。

実験的研究としては Table 2 にあげたもののほかにも、坂尾ら¹¹⁾による拡散対法による測定があるが、詳しい数値が報告されていない。

上に述べた実験的研究の結果をまとめると、活性化エネルギーは $9.2\sim 16.0\text{kcal/mol}$ 、 1550°C における拡散係数は $(1.4\sim 4.7)\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ で研究者によつて

かなり食い違つている。いま、データーのばらつきが非常に大きい GRACE, DERGE の結果を除いてみると、 1550°C の D は $(1.4\sim 3.0)\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ になる。ところで、本研究の結果は Table 2 の最下欄に示したように、活性化エネルギーは $(8.8\pm 2.3)\text{kcal/mol}$ で文献値より多少低めであるが、 1550°C における拡散係数は $(2.2\pm 0.3)\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ で文献値のちょうど中間値になつている。

さて、この外に文献的研究として、BESTER, LANGE¹⁷⁾ および野村、森¹⁶⁾ の研究が報告されている。BESTER, LANGE は従来の文献値を比較検討して炭素の希薄な溶鉄に対して Table 2 に示した D_0 および Q の値を推奨している。これによると、 1550°C で $D=2.0\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ になる。

一方、野村、森は DARKEN の式にもとづいて文献値を整理し広い温度および濃度範囲に適用できる D の推算式を提案した。すなわち、溶融 Fe-C 合金中の拡散について、YANG ら¹⁸⁾ の求めた Fe の自己拡散係数 D_F^* と MORGAN, KITCHENER¹⁹⁾ および URQUHART, GASKELL²⁰⁾ の求めた C の自己拡散係数 D_C^* より $(N_{Fe}D_F^* + N_C D_C^*)$ を算出したところ $0.03\sim 4.3\%$ C の広い濃度範囲にわたり炭素濃度に無関係に次の式で近似できることを見出した。

$$N_{Fe}D_F^* + N_C D_C^* = 1.74 \times 10^{-3} \exp(-11300/RT) \dots (12)$$

この式を DARKEN の式

$$D = (N_{Fe}D_F^* + N_C D_C^*) (1 + \partial \ln \gamma_C / \partial \ln N_C) \dots (13)$$

に代入すると

$$D = 1.74 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{11300}{RT}\right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial \ln N_C}\right) \dots (14)$$

を得る。野村、森は溶鉄中の炭素の活量係数 γ_C として RIST, CHIPMAN²¹⁾ の結果を用い、 $1350^\circ\sim 1600^\circ\text{C}$ の温度範囲および $C < 2.5\%$ ($N_C < 0.1$) の濃度範囲に対して Table 2 に示した推算式を提案した。これによると、 1550°C 、 2.5% C で $D=1.8\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ になる。

上述の KAIBICHEV, LEPINSKIKH⁷⁾ や GOLDBERG, BELTON¹⁰⁾ の実験的研究や野村、森¹⁶⁾ の理論的研究の結果からも、溶融 Fe-C 合金の相互拡散係数は炭素濃度によつて変化することは確かであろう。本研究では、たとえば、 1550°C で $C_0 \approx 2.5\%$ ($N_C = 0.11$)、 $C_s = 5.28\%$ ($N_C = 0.21$) であるので、RIST, CHIPMAN による γ_C の値を使つて (14) 式から D の値を求めてみると、 $N_C = 0.11\sim 0.21$ の濃度範囲で $D=1.61\times 10^{-4}\sim 2.20\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ と約 40% 変化することになる。したがつて、 D を一定と仮定した本研究のデーター処理には多少問題があることになるが、データーのばらつきを考慮に入れ、今

回は本実験のデータについて拡散係数への炭素濃度の影響に関する検討は行なわなかつた。

4. 総 括

溶融 Fe-C 合金における相互拡散係数を 1350°~1550°C の温度範囲で capillary-reservoir 法によつて測定した。すなわち、黒鉛るつぼに溶解した炭素飽和鉄の母液にアルミナ毛細管につめた初濃度 1.7~3.3%C の Fe-C 合金試料を没して、母液と毛細管試料との間に拡散を行わせ、拡散後の試料の濃度分布より拡散係数を求めた。

測定結果をまとめると、次の ARRHENIUS の式で表わされる。

$$D = (2.5 \pm 1.7) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{8800 \pm 2300}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

測定結果は従来の文献値と比較して妥当な値であることがわかつた。

終りにのぞみ、本研究において有益な助言をいただいた九州大学工学部川合保治教授、ならびに実験に熱心に協力された九州大学大学院生佐々木賢治君に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 井上道雄, 森一美: 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) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 212 (1958), p. 331
- 3) P. M. SHURYGIN and B. I. ZILBERGLEIT: Izv. VUZov, Cher. Met., (1963) 3, p. 13
- 4) M. HILLERT and N. LANGE: JISI, 203 (1965), p. 273
- 5) F. HEISTERKAMP and K. LÖHBERG: Arch. Eisen-

- hüttenw., 37 (1966), p. 813
- 6) B. M. LEPINSKIKH, A. V. KAIBICHEV, and V. A. EFIMOV: Tr. Inst. Met., Akad. Nauk SSSR Ural. Filial, (1969), No. 20, p. 191 (Refer to Diffusion Data, 5 (1971), p. 316)
- 7) A. V. KAIBICHEV and B. M. LEPINSKIKH: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1970) 6, p. 72
- 8) 小坂峯雄, 齋藤恒三: 東北大選研彙報, 26(1970) 2, p. 105
- 9) Yu. A. SAVELEV, B. M. LEPINSKIKH, and A. V. KAIBICHEV: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1972), 4, p. 97
- 10) C. D. GOLDBERG and G. R. BELTON: Met. Trans., 5 (1974), p. 1643
- 11) 小島猛, 鰐部吉基, 坂尾弘: 鉄と鋼, 58 (1972), No. 4, p. 104
- 12) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. AIME, 203 (1955), S839
- 13) 小野陽一, 江崎雅文: 日本鉄鋼協会, 日本金属学会九州支部第35回合同学術講演会 (1975. 6. 20) にて発表
- 14) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 477
- 15) L. D. LUCAS: Mém. Sci. Rev. Métall., 61 (1964), p. 97
- 16) 森一美, 野村宏之: 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); 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1134
- 17) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 207
- 18) L. YANG, M. T. SIMNAD, and G. DERGE: Trans. AIME, 206 (1956), p. 1577
- 19) D. W. MORGAN and J. A. KITCHENER: Trans. Farad. Soc., 50 (1954), p. 51
- 20) W. URQUHART and D. R. GASKELL: Theses Roy. College Sci. Tech., Glasgow. (1962), cited in R. Kennedy: J. Met. Club, Roy. College Sci. Tech., (1962/63) No. 15, p. 65
- 21) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Métall., 53 (1956), p. 796