

## 論 文

UDC 669.14-404 : 532.72 : 536.5

## 溶融 Fe-C 合金における相互拡散係数の温度依存性

鰐部 吉基\*・高井 章治\*<sup>2</sup>・藤澤 敏治\*・坂尾 弘\*

## Temperature-dependency of Interdiffusion in Molten Fe-C Alloys

Yoshimoto WANIBE, Shoji TAKAI, Toshiharu FUJISAWA, and Hiroshi SAKAO

## Synopsis :

In order to measure the precise interdiffusion coefficient of carbon in molten Fe-C alloys ( $D_C$ ), an experiment was carried out for the carbon content of 1.35~3.44% at 1400~1650°C by means of a diffusion couple method. The results are summarized as a following experimental equation ;

$$D_C = \exp\{-(12100/T + 2.568) + (1320/T - 0.554)[\%C]\} \dots\dots\dots (\pm 0.12 \times 10^{-4}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

and can be shown reasonable through the discussions on the temperature- and the concentration-dependencies of the coefficient.

## 1. 緒 言

われわれの研究室においては、従来溶鉄中での非可逆過程の熱力学現象を調べるために、熱拡散とか2成分系や3成分系の等温相互拡散について研究してきた<sup>1)~4)</sup>。特に、溶融 Fe-C 2元合金における拡散は鉄鋼製錬の最も重要な基礎資料となるので、その測定と結果に詳細な検討を加え、前報<sup>3)</sup>に 1550°C における炭素濃度依存性について報告した。

本報告では、前報と同じ拡散対法を用いてその等温相互拡散係数を、炭素濃度 1.35~3.44%、温度 1400~1650°C の範囲において測定し、炭素濃度依存性に及ぼす温度の影響についても検討した結果を報告する。

## 2. 測定方法

測定原理ならびに実験方法等については、前報<sup>3)</sup>に詳述したので省略する。

## 3. 実験結果

凝固試料の濃度分布曲線から拡散係数を算出する手順についても、前報<sup>3)</sup>で詳述したのでここでは省略する。なお、各温度における拡散距離の補正は前回と同じ仮定で行った。実際の拡散距離は、実験後常温で測定した長さの 1.08(1400°C と 1450°C)、1.09(1500°C と 1550

°C)、1.10(1600°C と 1650°C)倍となる。Table 1 に拡散対の各初期組成  $C_A$ 、 $C_B$  および代表組成 ( $C_A + C_B$ )/2 と拡散係数  $D_C$  の測定値 (obs) および後述の実験式 5 による計算値 (calc.) をまとめて示す。なお、表には比較検討のため前報<sup>3)</sup>の結果も併せて \* を付けて示してある。

## 4. 考 察

## 4.1 炭素の拡散係数の温度依存性

Table 1 にまとめられた結果より、拡散対の代表組成がほぼ同一の、 $1.35 \pm 0.021$ 、 $2.79 \pm 0.04$ 、 $3.44 \pm 0.034$  のものを選び、それぞれの  $\log D_C$  を絶対温度の逆数  $1/T$  に対してプロットすると Fig. 1 のようになる。図における各測定点の偏差範囲は、各実験値が正規確率紙上で濃度分布直線の傾きを変える限度について調べ、それが見掛けの拡散時間に対するプロット上の勾配に及ぼす影響を拡散係数のばらつきとして求めた最大見積偏差である。図のアルレニウス・プロットがほぼ同一合金組成で直線関係を満足しているものとして、その勾配より活性化エネルギー  $Q$  を算出することができる。しかし、2.79% C の場合その直線近似相関性がその他の場合と較べ悪い。そこでの相関は、後に Fig. 5 で図示して説明する浜田ら<sup>5)</sup>の 2.5% C における測定値をも援用して求め、区別する意味で Fig. 1 には、特に破線で示した。

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1980)

\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

Table 1. Chemical composition of the couples used and the diffusion coefficients. (observed and calculated values)

Couple No.	Composition of (%C)			Temp.(°C)	$D_C \times 10^4$ (cm <sup>2</sup> /s)		$\frac{\text{Obs.} - \text{Calc.}}{\text{Obs.}} \times 100(\%)$
	$C_A$	$C_B$	$\frac{C_A + C_B}{2}$		Obs.	Calc.**	
1-3	1.09	1.62	1.35	1 650	1.72	1.72	0
2-3	1.11	1.60	1.35	1 600	1.48	1.49	-0.7
*3-1	0.47	0.31	0.39	1 550	1.13	1.08	4.4
*3-2	0.70	1.11	0.91	1 550	1.31	1.18	9.9
*3-3	1.06	1.80	1.43	1 550	1.39	1.30	6.5
*3-4	1.50	2.20	1.85	1 550	1.34	1.40	-4.5
*3-5	1.98	2.89	2.44	1 550	1.54	1.56	-1.3
*3-6	2.40	3.37	2.89	1 550	1.70	1.70	0
*3-7	2.62	3.68	3.15	1 550	1.87	1.80	3.7
4-3	1.10	1.61	1.35	1 500	1.12	1.09	2.7
4-6	2.21	3.34	2.78	1 500	1.51	1.46	3.3
4-8	2.74	4.13	3.44	1 500	1.63	1.67	-2.5
5-6	2.25	3.37	2.81	1 450	1.17	1.28	-9.4
5-8	2.74	4.13	3.44	1 450	1.50	1.48	1.3
6-6	2.22	3.31	2.77	1 400	1.05	1.10	-4.8
6-8	2.74	4.13	3.44	1 400	1.26	1.29	-2.4

\* The previous results<sup>3)</sup>

\*\* Eq. (5)  $D_C = \exp \{ (-12\,100/T + 2.568) + (1\,320/T - 0.544)[\%C] \}$

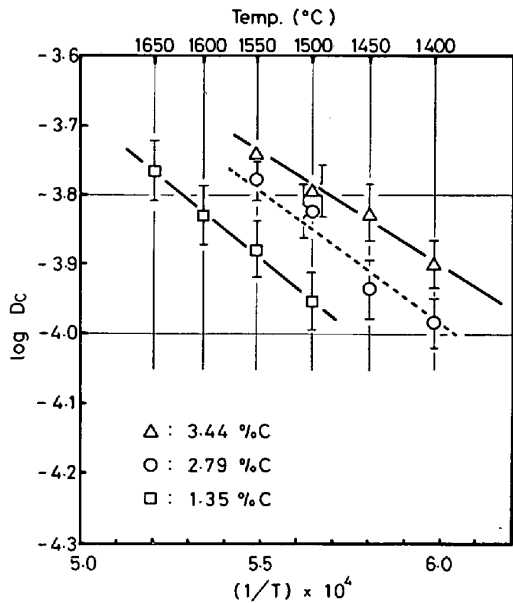


Fig. 1. Relation between  $\log D_C$  and  $1/T$ .

以上のようにして得た活性化エネルギーと前述の拡散係数の最大見積偏差が活性化エネルギーに与える偏差を調べると、つぎのようになる。

$$Q = 20.5 \pm 8.5 \text{ kcal/mol at } 1.35\%C$$

$$Q = 18.7 \pm 7.5 \text{ kcal/mol at } 2.79\%C$$

$$Q = 15.0 \pm 7.5 \text{ kcal/mol at } 3.44\%C$$

#### 4.2 炭素の拡散係数の濃度依存性

Table 1 から炭素の拡散係数を拡散対の代表組成に対してプロットしたのが Fig. 2 である。前述した拡散係数の最大見積偏差と共に 1 500°C における結果を結んだ

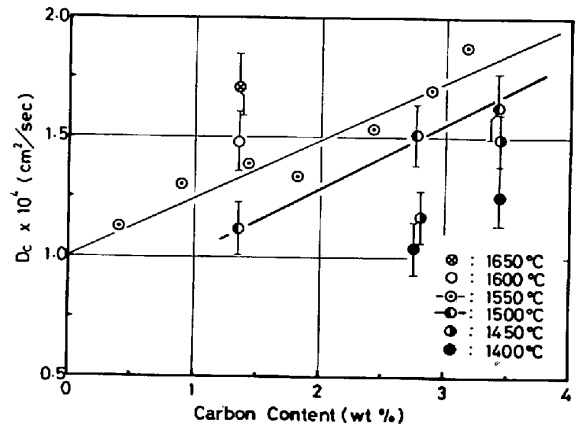


Fig. 2. Concentration dependency of  $D_C$ .

ものを太い実線で示し、前報<sup>3)</sup>で得た 1 550°C における実験式

$$D_C = (1.00 + 0.24[\%C]) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \dots\dots (1)$$

を細い実線で記入した。二つの直線はよい整合性を示している。

#### 4.3 実験式

ここで実用上の資料を提供する意味で、Table 1 に示した結果を次のアルレニウス型の実験式

$$D_C = D_0(C) \exp \{ -Q(C)/RT \} \dots\dots\dots (2)$$

でまとめてみた。ただし、 $D_0(C)$ 、 $Q(C)$  は共に炭素濃度の関数として取り扱う。前述の活性化エネルギーの炭素濃度依存性に後述 4.5 における文献値を考慮に入れて、そのエネルギーを炭素濃度に対する一次式として近似すると

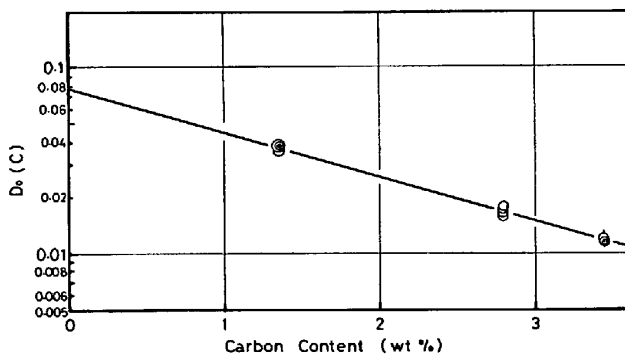


Fig. 3. Dependency of  $D_0(C)$  on carbon content.

$$Q(C) = 24\,050 - 2\,630[\%C] \text{ cal/mol} \dots\dots\dots (3)$$

となる。式(3)を式(2)に代入し、 $D_C$  と  $[\%C]$  と  $T$  とに本実験値を入れると各  $D_0$  の値が求まる。この対数を炭素濃度に対してプロットすると、Fig. 3 に示すような直線関係が得られ、両者の関係は

$$D_0(C) = \exp\{-2.568 - 0.544[\%C]\} \text{ cm}^2/\text{s} \dots\dots\dots (4)$$

で表される。従つて、本研究領域 (温度 1400~1650°C 炭素濃度 0.31~3.44% の範囲) における実験式は

$$D_C = \exp\{-2.568 - 0.544[\%C]\} \exp\left\{-\frac{24\,050 - 2\,630[\%C]}{RT}\right\} = \exp\left\{-(12\,100/T + 2.568) + (1\,320/T - 0.544)[\%C]\right\} \text{ cm}^2/\text{s} \dots\dots\dots (5)$$

と求まる。この実験式により計算した  $D_C$  の値は Table 1 に示してあるが、測定値の式(5)に対する最大偏差は  $\pm 10\%$  よりも小さく、95% 信頼限界の幅は  $\pm 0.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  で、十分信頼しうる実験式といふことができる。

4.4 攪拌混合

拡散対法においては、拡散による成分の移動距離の統計的分散  $\sigma$  の見掛けの拡散時間依存性より、拡散係数を決定できる。前報<sup>3)</sup> に示したように、 $\sigma^2$  の見掛けの拡散時間に対する直線関係を時間軸まで外挿した切片は、拡散管を炉内均熱帯に設置してから試料対が溶解し拡散温度に達するまでの昇温時間 (切片をプラス側に移す要因)、ならびに溶解時とか凝固時に起こる攪拌混合などに相当する時間 (切片をマイナス側に移す要因) を総合した拡散開始時点を示している。この時間軸との切片を用い、攪拌混合について次の検討を行つた。

まず拡散管中へ拡散対試料のかわりに熱電対を入れ、その昇温過程を調べた。ここで試料対の熔融熱等による熱変化を無視して、その補足実験結果に基づいて温度上昇を

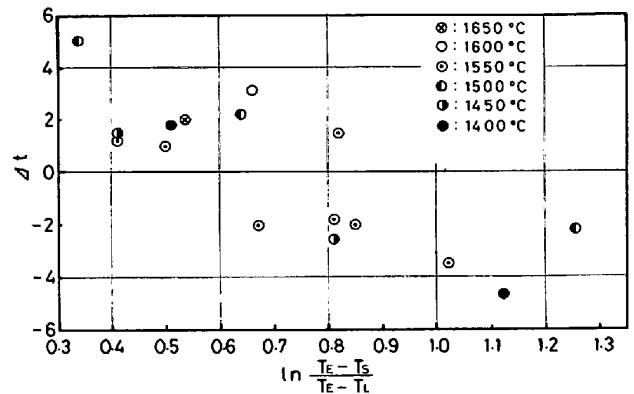


Fig. 4. Relation between  $\Delta t$  and  $\ln \frac{T_E - T_S}{T_E - T_L}$ .

$$T = T_E - (T_E - T_0) \exp(-kt) \dots\dots\dots (6)$$

で近似できると仮定する。ここで  $T_E$  は実験温度、 $T_0$  は予熱時の試料温度、 $k$  は昇温速度定数、 $t$  は実験開始時よりの経過時間を示す。次に攪拌混合は熔融時に主に生じると考えられるが、その程度はよくわからないので、ここでは簡単に熔融単位時間当たり一定と仮定する。したがつて、この仮定より攪拌程度は、試料温度が固相線に到達してから液相線に至る範囲までの昇温所要時間に比例することになり、式(6)を用いて導入した。

$$t_L - t_S = \frac{1}{k} \ln \frac{T_E - T_S}{T_E - T_L} \dots\dots\dots (7)$$

で評価できることになる。ここで  $t_L$ ,  $t_S$  はそれぞれ液相線および固相線温度  $T_L$ ,  $T_S$  に達するまでの経過時間を示す。今、この昇温速度定数を各試料対で一定とみなし、試料対の組成差を無視して、代表組成で表す簡単化を行う。そこで攪拌混合程度のパラメータとして式(7)の右辺  $\ln \frac{T_E - T_S}{T_E - T_L}$  を採り、前述の時間軸切片の値  $\Delta t$  をプロットしてみると、Fig. 4 となる。実験温度や合金組成に関係なく右下りの関係が得られ、攪拌混合が増すにつれ、その切片の値がマイナス側へ移行することが理解できる。その切片の値のばらつきは  $\pm 2.5$  分で、拡散係数の算出時の相対誤差範囲内にある。

種々な仮定や簡単化にもかかわらず、外挿値がこのように良好な結果を示すことは、本実験の妥当性を示すものと考えられる。

4.5 文献値との比較

現在までに報告されている熔融 Fe-C 系での相互拡散係数  $D_C$  を Table 2 にまとめ、本研究結果と比較してみた。

4.5.1 温度依存性について

まず、Fig. 1 に示した前報と本研究結果のアルレニウス・プロットに対して、最近報告された浜田ら<sup>5)</sup> の結果

Table 2. Diffusion coefficient of carbon in molten Fe-C alloys.

Investigators	Measuring technique	Wt. pct C	Temp. (°C)	$D_C$ (cm <sup>2</sup> /s)	
				$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	$Q$ (kcal/mol)
Grace-Derge <sup>6)</sup>	C-R	1.63—Sat. 2.53—Sat.	1 410—1 600 1 340—1 505	$1.6 \times 10^{-2}$ $3.9 \times 10^{-2}$	14.0 16.0
Histerkamp-Löhberg <sup>7)</sup>	C-R	2.55—Sat.	1 350—1 500	$8.27 \times 10^{-3}$	12.0
Lepinskikh et al. <sup>8)</sup>	C-R	2	1 400—1 500	$1.74 \times 10^{-3}$	9.2
Mori-Nomura <sup>9)</sup>	Evaluation of literature	0.0—2.5	1 350—1 600	$1.74(1+0.52[\%C]) \times 10^{-3}$	11.3
Kosaka-Saito <sup>10)</sup>	D-R(Solid Fe)	4.15	1 190—1 510	$1.76 \times 10^{-2}$	15.0
Savelev et al. <sup>11)</sup>	C-R	2.96	1 430—1 600	$1.1 \times 10^{-2}$	15.0
Goldberg-Belton	C-R & D-R	0.0—Sat.	1 560	$(1.1+0.24[\%C]) \times 10^{-3}$	
Ono-Ezaki <sup>13)</sup>	C-R	1.73—Sat.	1 350—1 550	$2.5(\pm 1.7) \times 10^{-3}$	$8.8(\pm 2.3)$
The previous work <sup>3)</sup>	D-C	0.31—3.68	1 550	$(1.00+0.24[\%C]) \times 10^{-4}$	
Hamada et al <sup>5)</sup>	D-C	1.0—4.3	1 470	$(0.67+0.35[\%C]) \times 10^{-4}$	
The present work	D-C	1.11—4.13	1 400—1 650	$\exp(-2.568-0.544[\%C])$	$(24.050-26.30[\%C])$

C-R=capillary-reservoir method    D-C=diffusion couple method    D-R=estimation from dissolution rate.

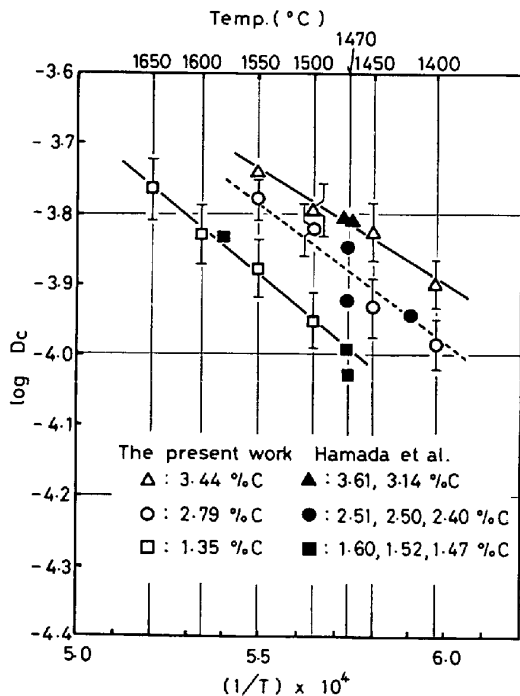


Fig. 5. Reliability on the temperature-dependency of the diffusion coefficient.

の対応するものをプロットすると、Fig. 5 のようになる。相当する温度および組成で両者はきわめてよい一致を示す。すなわち、浜田らの測定値も併せた Fig. 5 に

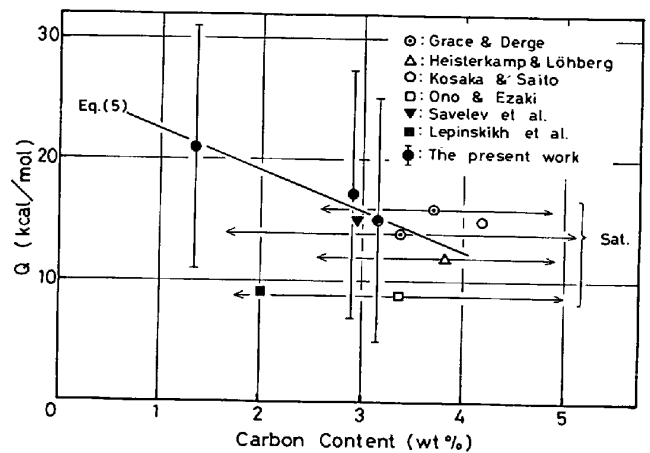


Fig. 6. Relation between the activation energy and the carbon content.

より、4.1 節で述べた 3.44% C および 1.35% C の場合には極めてよい直線近似性があるのに対して、2.79% C の場合にはその相関性が悪いということが裏付けられる。しかし、そのばらつきは図に示した前述の最大見積偏差範囲内にあるので、浜田らの結果も含めて、これらの測定値を直線近似して求めたものが Fig. 1 と 5 の破線である。この処理になんら不合理性はないが、浜田ら<sup>5)</sup>の結果を含めた全測定値が、2.79% C の場合にその他の場合と較べ直線近似相関性に劣るという事実は、前報<sup>3)</sup>

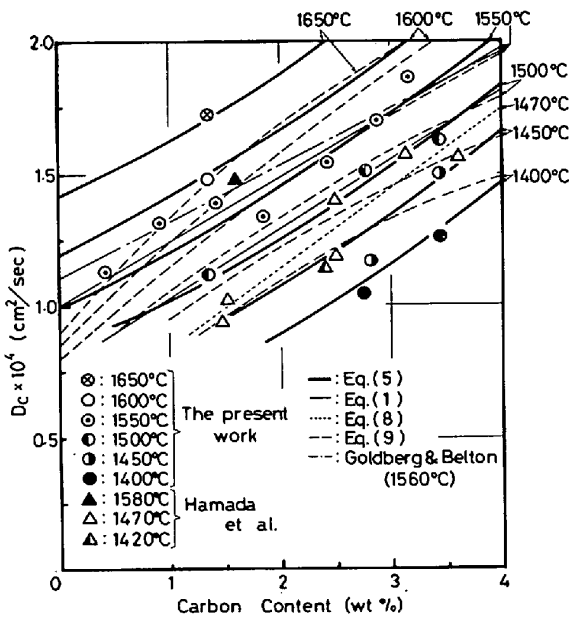


Fig. 7. Comparison between the experimental equations and the measured values.

で示唆した拡散係数の炭素濃度依存性において不連続に変化する可能性を含めて、今後さらに検討を要する問題である。

次に活性化エネルギーと炭素濃度の関係を Table 2 に示す文献の結果を用いて Fig. 6 に示す。文献中の活性化エネルギーが広い濃度範囲における平均値と考えられるものについては、その測定濃度範囲を矢印の水平線で同図中に示した。これまでの文献値は高炭素濃度側での測定が多く、活性化エネルギーの組成依存性は明瞭には現れていない。

4.5.2 濃度依存性について

4.3 節で示した Fig. 2 に浜田ら<sup>5)</sup>の結果を加え、式(1)と(5)および浜田らの式

$$D_c = (0.54 + 0.30[\%C]) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s at } 1470^\circ\text{C} \dots\dots\dots (8)$$

ならびに野村ら<sup>9)</sup>の式

$$D_c = (1.74 \times 10^{-3}) \exp(-11300/RT) \times [1 + (20010/T) \{1 + 4 \times 10^{-4}(T - 1770)\}] \times (N_c - N_c^0) \text{ cm}^2/\text{s} \dots\dots\dots (9)$$

を比較したのが Fig. 7 である。ここで  $N_c$  は炭素のモル分率である。本研究による測定値は浜田らの値と高い整合性をしめし、実験式(5)と(8)もよく一致する。

前報<sup>3)</sup>における考察で、異なつた測定方法(Capillary-reservoir 法)による LEPINSKIKH ら<sup>8)</sup>や SAVELEV ら<sup>11)</sup>や小野ら<sup>13)</sup>の測定値とか、GOLDBERG ら<sup>12)</sup>が Capillary-reservoir 法と C の溶鉄中への溶解速度からの推算を併用して得た結果との一致を示したことから、本研究結果

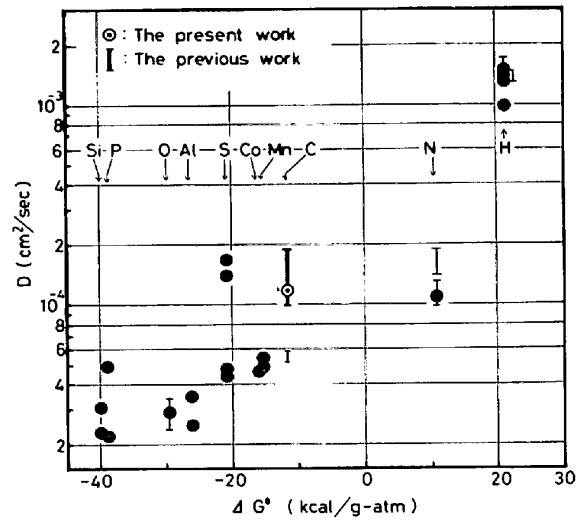


Fig. 8. Relation between the diffusivity and the standard free energy of solution for various solute elements in liquid iron at 1600°C, after K. SUZUKI and K. MORI<sup>14)</sup>.

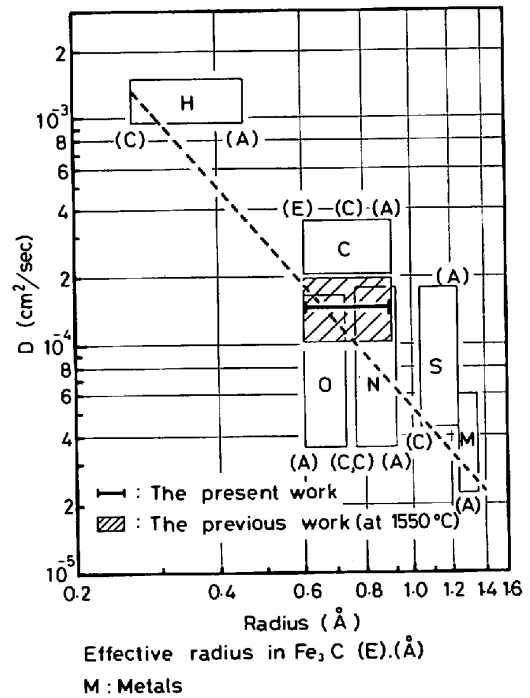


Fig. 9. Relation between the diffusivities and the radius of diffusates in liquid iron at 1600°C; atomic (A), covalent (C) and effective (E) radius, after Y. KOJIMA et al<sup>15)</sup>.

は妥当であると思われる。

4.6 溶鉄中の他元素の拡散係数との関係

近年、溶鉄中の諸元素の拡散係数を相互に関連づける検討がなされているので、Table 1 の 1600°C の結果を前報<sup>3)</sup>と同様、元素の溶鉄中への溶解自由エネルギー<sup>14)</sup>および拡散元素の原子半径<sup>15)</sup>との関連で整理した。結果は Fig. 8 と 9 である。ただし Fig. 8 には、1600°C,

無限希釈における式(5)の値を、本実験結果としてプロットした。いずれの関係においても本研究の結果は妥当な位置をしめるといえる。

更に活性化エネルギーと溶解自由エネルギーとの関連も調査してみたが、これについては明瞭な関係が得られなかった。

### 5. 結 言

拡散対法を用いて、Fe-C 2成分系における等温拡散実験を炭素濃度 1.35%~3.44% の範囲で温度 1400°C ~1650°C で行つた。この結果に前報の結果をあわせて、つぎの実験式を得た。

$$D_C = \exp\left\{-\left(\frac{12100}{T} + 2.568\right) + \left(\frac{1320}{T} - 0.544\right)[\%C]\right\} \dots (\pm 0.12 \times 10^{-4}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

さらに温度依存性や濃度依存性に関する考察より、本研究の結果は妥当なものであると結論できる。

### 文 献

- 1) Y. WANIBE, H. SAKAO, K. MAIWA, and T. SUGIYAMA: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 579
- 2) Y. WANIBE, T. TAKAGI, and H. SAKAO: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975), p. 561

- 3) 鰐部吉基, 高井章治, 小島 猛, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 186; Trans. ISIJ, 20(1980), p. 783
- 4) 鰐部吉基, 川嶋典士, 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 194
- 5) 濱田兼彰, 佐々木賢二, 小田 潔, 小野陽一: 鉄と鋼, 66 (1980), S156
- 6) R. E. CRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 331
- 7) F. HEISTERKAMP and K. LÖHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 813
- 8) B. M. LEPINSKIKH, A. V. KAIBICHER, and V. A. EFIMOR: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1969)20, p. 191
- 9) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 55(1969), p.1134
- 10) 小坂岑雄, 斎藤恒三: 東北大選研彙報, 26 (1970), p. 105
- 11) Tu. A. SAVELEV, B. E. LEPINSKIKH, and A. V. KAIBICHER: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally, (1972)2, p. 97
- 12) C. D. GOLDBERG and G. R. BELTON: Met. Trans., 5(1974). p. 1643
- 13) 小野陽一, 江崎雅文: 学振 140 委-35 (1976); 鉄と鋼, 63 (1977), p. 409
- 14) 鈴木 鼎, 森 一美: 鉄と鋼, 57(1971), p.2219
- 15) 小島 康, 山田幸永, 井上道雄: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 195