

論も定量的には不十分である。溶質溶媒間相互作用および寸法効果を適確に考慮した理論が望まれる。

Table. I. Calculated maximum diffusive displacement and force constant

solute	x_0 (Å)	$K \times 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$	(Paulingによる) $K \times 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
Cu	0.22	2.50	3.69
Ag	0.24	2.30	3.04
Au	0.13	5.41	5.19

Ⅱ－３．溶鉄中の酸素の拡散

名古屋大学工学部

鈴木 鼎・森 一 美

緒 言 溶鉄中の酸素の拡散係数は製鋼反応の速度論においてもっとも重要な物性値であるが、従来れについての正確な値は求められていない。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。

本研究はCapillary reservoir法を用い、Ar-H₂O-H₂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。

実験方法 Fig 1. に示したM₀炉を用い、内径4mmのマグネシアのるつぼに鉄試料を入れ、Ar雰囲気中で溶解する。一定温度で所定の酸素分圧を有する

Ar-H₂O-H₂ 混合ガスを流して、一定時間溶鉄と平衡させる。つぎに混合ガスの酸素分圧を上げ酸素を所定時間拡散させた後急冷し、試料の酸素分析を行ない、拡散係数を算出した。実験温度は1560°~1660℃である。

実験結果 1) P_{H_2O}/P_{H_2} と Q の関係は学振の推奨値によく一致することを確認した。

2) つぎに試料中の酸素濃度分布を調べた。1600℃で10hr 平衡させて初濃度 $C_0 = 0.011\% O$ を与え、これに $C_s = 0.052\% O$ に相当する酸素分圧を有する混合ガスを吹きつけ拡散させた。その結果はFig. 2 の曲線①で示されるように、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った。この点を種々検討した結果、初濃度 C_0 を0.02%程度以上にすれば正常な濃度分布が得られることがわかった。Fig. 2 の曲線②はその一例を示したものである。このように初濃度 C_0 には最適の値があり、1600℃では0.022%程度であることがわかった。

3) 測定値に及ぼす試料長さ、拡散時間、試料太さの影響につき検討した。試料長さについては15~25mmの範囲において実験誤差内で一定の値が得られ、拡散時間、試料太さについては特に影響はみとめられなかった。

4) 以上のような検討をもとに、1560~1660℃で本実験を行なった。その結果はFig. 3 に示され、次式で表わされた。 $D = (5.59 \pm 0.80) \times 10^{-3} \exp(-19,500 \pm 700/RT)$

Fig. 4 は本研究結果と従来の研究とを比較したものであるが、本研究結果はMc Carron, Belton の結果に非常に近い。

考 察 1) Fig. 2 に示した酸素濃度分布の異常性につき検討してみる。この原因としては、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-溶鉄界面に沿ってのガス浸透、④るつぼ-溶鉄界面における溶鉄側の表面拡散が考えられる。このうちでもっとも可能性の大きいのは、④の表面拡散であるが、詳細については今後の検討が必要である。

3) 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。これらのデータを整理し、溶質元素の諸特性と比較してみた。

溶融体の拡散に関する従来の理論のうちでSwalinによる Fluctuation Theory を溶融鉄合金中の溶質の拡散に適用して考えると、希薄濃度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。

そこで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 ΔH° と拡散係数の関係を調べたが予想されたような相関関係は得られなかった。つぎに相互作用エネルギーとは多少意味は異なるが、Xの標準溶解自由エネルギー ΔF° をとり、これと拡散係数の関係をもとめたところ Fig. 5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が、 $-\Delta F^\circ$, 25 Kcal/g. atom 程度以上では拡散係数は一定になるような傾向がみられる。

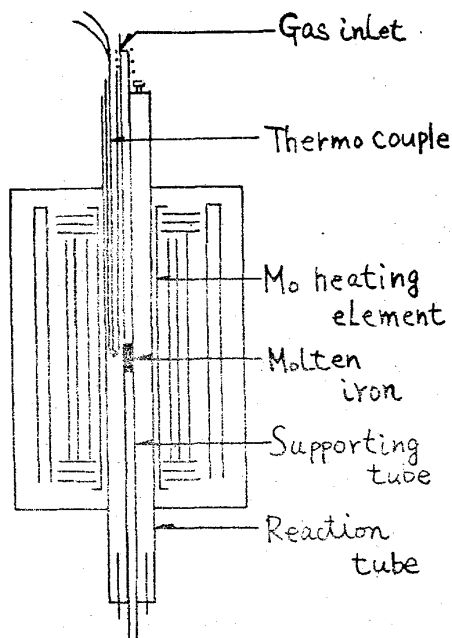


Fig. 1.

Experimental apparatus

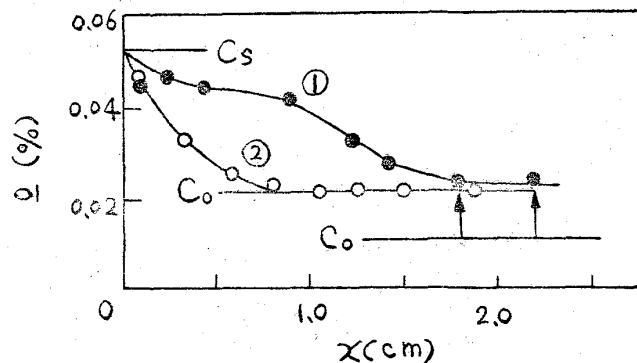


Fig. 2.

Oxygen concentration profiles
in liquid iron.

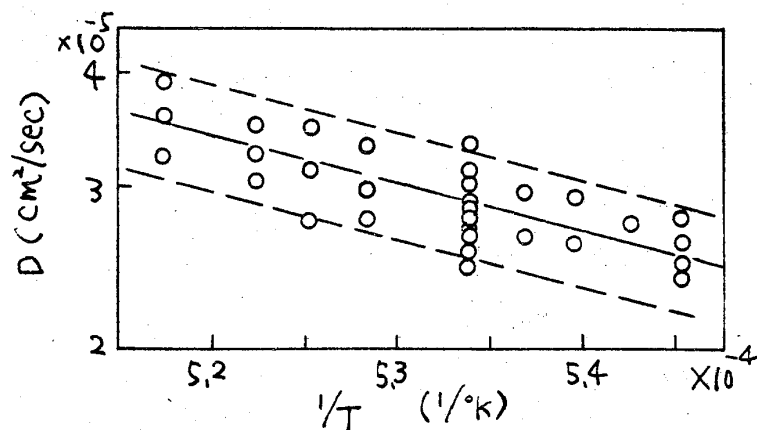


Fig. 3 Relation between D and $1/T$.

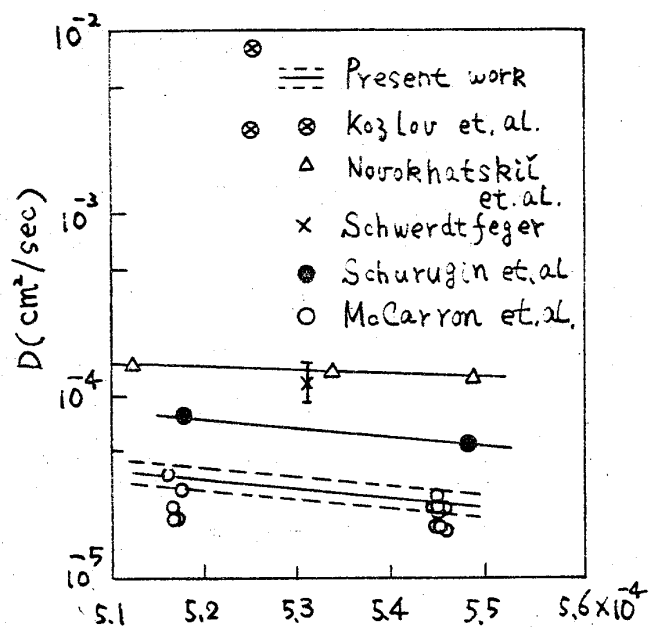


Fig. 4
Relation between D and $1/T$.

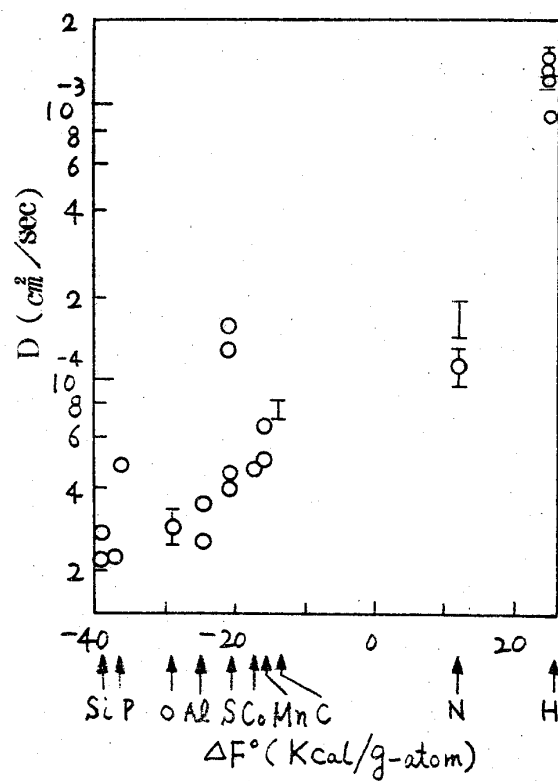


Fig. 5
Relation between D and ΔF° .