

論 文

UDC 669.15'24-404 : 669.15'25-404 : 532.73 : 532.72

溶融鉄-ニッケル、鉄-コバルト合金中 1600°C における 窒素の溶解度および拡散係数について*

小島 康**・山田 幸永***・井上 道雄**

The Solubilities and Diffusion Coefficients of Nitrogen in the
Liquid Iron-Nickel and Iron-Cobalt Alloys at 1600°C

Yasushi KOJIMA, Yukinaga YAMADA, and Michio INOUYE

Synopsis:

Solubilities of nitrogen in the liquid iron-nickel and iron-cobalt alloys at 1600°C were measured by means of two methods: in a Mo-resistance furnace and in a mercury-gap high frequency induction furnace. The results obtained by the two methods were well agreed each other within the accuracy of 3ppm.

The solubility curve of iron-cobalt showed a good agreement with the data found in the literatures previous workers within the accuracy of experimental errors. However, the solubility of the nitrogen in the nickel alloys showed a higher value at the nickel rich corner.

The diffusion coefficients of nitrogen in those alloys were determined by the capillary reservoir method at 1600°C. With increasing the nickel and cobalt concentrations, the diffusion coefficients were slightly increased in comparison with that in the pure iron.

Based on the pertinent various theories, the diffusion coefficients of some elements in the iron-based alloys were discussed. The diffusion coefficient was well described by a Stokes-Einstein-type equation as follows:

$$D = a' \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{r^{2.5}}$$

where a' is a constant, η the viscosity of iron-alloys and r the covalent radius of a diffusing element.

(Received April 23, 1974)

1. 緒 言

溶鋼中各種元素の拡散係数の測定は、これまで大別して 2 つの目的によつてなされてきた。まず第 1 に、溶鋼、溶滓、ガス相の間の各種成分の反応速度をより精確に把握し、反応機構を解明するために、より精度の高い拡散係数が必要となつたことである。第 2 に液体構造や拡散種の溶鋼中での挙動を解明するために、種々のモデルを想定し、拡散理論を発展させる。この拡散理論を証明するために実測値が必要とされた。

拡散係数の測定法は、異相間物質収支に関する速度実験に比較すれば容易と考えられるが、測定された拡散係数は有効数字が一致する場合もあるが桁数まで異なる場合がみられ、拡散係数の測定により確立された理論、さ

らに拡散モデルを証明することは不可能と評価せざるを得ない。

先に著者らは純鉄中の窒素の拡散係数¹⁾を測定し、測定上の誤差を詳細に検討した。ここでは先の研究で得た経験にもとづき、Capillary Reservoir 法により Fe-Ni および Fe-Co 合金系での窒素の拡散係数を測定し、これまで多くの研究者によつて導かれた理論式や経験則を比較検討した。

2. 実験装置および方法

すでに前報で実験装置および方法について詳細に記したのでここではその概略を記す。

実験装置はモリブデン円筒型発熱体を具備した拡散抵抗炉および N₂, Ar ガス洗浄装置からなる。反応管は再

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 4 月 23 日受付

** 名古屋大学工学部 工博 (Dept. Metallurgy and Materials, Nagoya University, Furō-cho, Chikusaku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 (Nagoya University)

結晶アルミナ製で $35\text{ mm } \phi \times 800\text{ mm L}$ で炉内は完全に大気から遮断され雰囲気を任意に制御できる。

温度調節は PID 方式により行ない、炉内温度は測定時間中全く変動が認められなかつた。またこの拡散炉の均熱部は $\pm 3^\circ\text{C}$ で約 50 mm の長さである。

拡散係数の測定に用いた金属の純度は次のとくである。

電解鉄 : Fe > 99.95%, C : 0.005%, S 0.005%,
P : 0.003%, Mn : 0.006%, Si 0.005%,
Cu : 0.004%

ニッケル : Ni + Co > 99.95%, Co < 0.03%,
Fe : 0.005%, Pb < 0.001%, Cu : 0.005%,
Mn < 0.002%, S : 0.001%, Si : 0.005%,
C < 0.02%

コバルト : Co > 99.5%, S : 0.006%, C : 0.010%,
Fe : 0.120%. Ni : 0.120%, Si : 0.023%,
Mn : 0.016%

Fe-Ni および Fe-Co 合金は次のようにして溶製した。上記金属を所定の割合で秤量し、マグネシヤ坩堝中で水銀火花間隙式高周波炉 Ar 雰囲気下で溶解した。浴温を 1600°C に保つた後、秤量した電解鉄の酸素濃度を 0.04% と仮定し、化学量論的に CO ガス生成に必要な C-量を Fe-C 合金で添加した。その後炉内を直空ポンプで 10^{-3} mmHg まで減圧し、脱酸した。Ar を再び炉内に満たし、内径 5 mm φ の石英管で溶融合金を吸上げ水中で急冷した。吸上げた試料の表面を研磨し、溶解時の合金の深さを見積り切断し 6 mm φ のマグネシヤ坩堝に装入した。

このようにして溶製した試料の炭素濃度はいずれも、0.01% 以下であつた。0.02% 以上で窒素の拡散係数に大きな影響をおよぼすと報告²⁾されている酸素は、32% Ni 合金のみが 0.0169% であつたがそれ以外はすべて 0.01% 以下であつた。

坩堝をあらかじめ先に測定した温度分布とともに炉内にセットした。所定の温度 1600°C に達した後、Ar 雰囲気を N₂ 雰囲気に切替え拡散を開始した。一定時間試料を N₂ 雰囲気下に保つた後、ふたたび Ar 雰囲気に切替え拡散を終了し、試料をすみやかに炉の下部に引き下げ Ar または He ガスを 50 l/min で吹付け急冷した。

合金中窒素は Kjeldahl 法にて平均濃度を分析により求めた。酸素および炭素分析はいずれも Coulometric 法により行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe-Ni および Fe-Co 合金中 1600°C における窒素の飽和溶解度

ガス吸収法 (Sieverts 法) あるいは Capillary Reservoir 法のいずれの方法をとろうが、拡散係数を測定する場合最も重要で基礎的な値は、窒素の飽和溶解度である。前報すでに検討したように拡散係数を測定する場合、実測値が全く同じでも、飽和溶解度にどの値を用いるかによつて得られる拡散係数は全く異なつた値となる。

Fe-Ni および Fe-Co 合金中の窒素溶解度は Ni や Co の濃度が増加するにつれて急激に減少すると報告されているので窒素の飽和溶解度を次の 2 法により測定した。

i) Fe-Ni あるいは Fe-Co 合金を高周波炉にて溶解し、先に記したごとく脱酸処理を行なつた後 $p_{N_2} = 1\text{ atm}$, 1600°C で 2 時間保持し飽和させた後 3 mm φ の石英管で試料を吸上げ水中で急冷凝固させたもの。

ii) 拡散炉にて 9 mm φ のマグネシヤ坩堝にて溶融合金の溶深が 5 mm になるよう秤量し炉内にセットし $p_{N_2} = 1\text{ atm}$, 1600°C で 6 時間保持した後炉内下部で Ar ガス吹付けにより急冷凝固させたもの。

この両方法による試料について窒素分析した結果、窒素の高濃度領域では約 5 PPM、低濃度領域では 3 PPM 以内で一致した。窒素の飽和溶解度として両者の平均とし、Fe-Ni 系について Fig. 1 にまた Fe-Co 系については Fig. 2 にそれぞれ示した。また、これまでこれらの系について報告されている窒素の溶解度³⁾⁻⁷⁾を併記した。

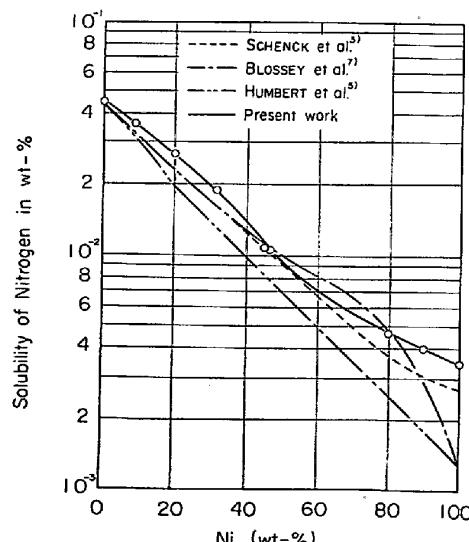


Fig. 1. Solubility of nitrogen in the liquid iron-nickel alloys at 1600°C .

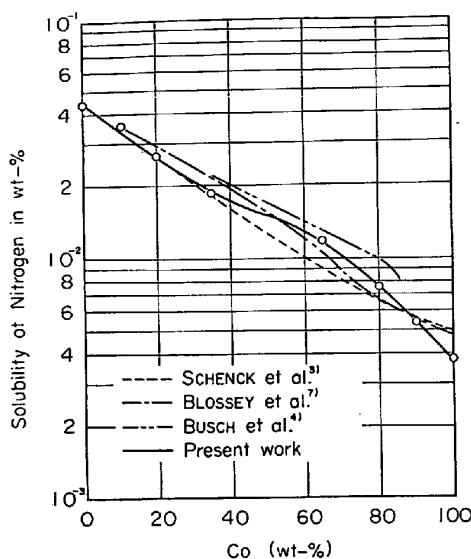


Fig. 2. Solubility of nitrogen in the liquid iron-cobalt alloys at 1600°C.

純鉄の 1600°C における窒素の飽和溶解度は“学振 19 委員会の $\frac{1}{2} N_2 = N$ (溶鉄) 反応の平衡に関する推奨値⁹⁾”によれば実測値は 390~460 PPM の範囲にあり信頼されると考えられる測定値ですら最大値と最少値の差は約 25 PPM である。Ni あるいは Co 合金の濃度が増加するにつれて窒素の分析は困難となるが、例えば 50% Ni 合金の窒素の飽和値の差は 30 PPM でこの濃度での絶対誤差は純鉄における場合と同程度である。しかし純 Ni の場合の差は 22 PPM と小さくなるが飽和溶解度が 13~35 PPM の範囲であることを考慮すると相対誤差は非常に大きい。

同様に Fe-Co 系においても Co 濃度が増加するにつれて窒素の溶解度が減少するため最大値と最小値の差は小さくなつていくが、相対誤差そのものは大きくなる。純 Co 溶液の窒素の飽和溶解度は 37~50 PPM の範囲であり純 Ni に比べて相対誤差はかなり改善されているものの純鉄のそれに比してかなり大きい。

3.2 窒素の拡散係数について

先に窒素の飽和溶解度を測定し報告したように 1600°C における Fe-Ni および Fe-Co 系のその値そのものに着目すれば実験技術上の困難性、分析精度等を考慮すると報告者による測定値の相異は容認できる。しかしこのデータにもとづき窒素の拡散係数を測定する場合、たとえばガス吸収法では C_s と \sqrt{D} は直接逆比例 (初期濃度を零とする) の関係となり、また Capillary Reservoir 法では相対濃度、 $(C - C_0)/(C_s - C_0)$ に影響をおよぼす。したがつて、窒素の飽和溶解度が 100 PPM 以下になる、すなわち 50% 以上の Ni および Co 合金系の拡散係数の信頼度は低く参考値程度と考えるのが妥当である。

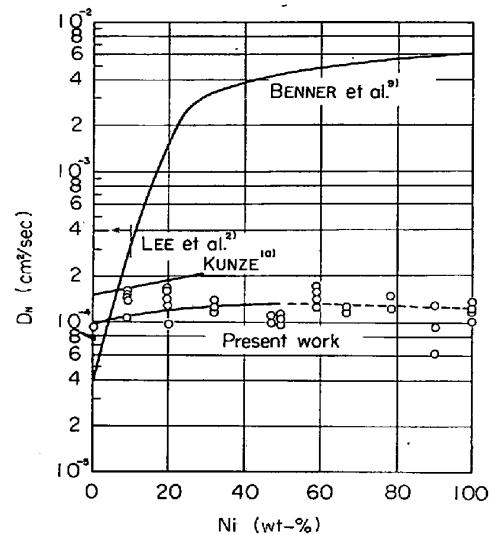


Fig. 3. The diffusion coefficients of nitrogen in the liquid iron-nickel alloys at 1600°C.

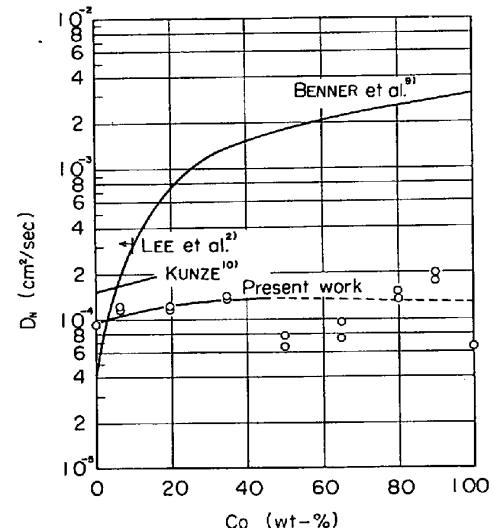


Fig. 4. The diffusion coefficients of nitrogen in the liquid iron-cobalt alloys at 1600°C.

本研究で求めた窒素の飽和溶解度にもとづき 1600°C で拡散実験を行ないその平均濃度から求めた拡散係数を、Fe-Ni および Fe-Co 系についてそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示した。またこれまでに報告された値²⁾⁹⁾¹⁰⁾も併記した。

図から明らかなように 1600°C でガス吸収法によつて測定された KUNZE¹⁰⁾の値は本研究より少し高いがその傾向はほとんど同じである。しかし KUNZE と同様ガス吸収法により LEE²⁾らおよび BENNER⁹⁾らは Fe-Ni および Fe-Co 系について窒素の拡散係数を 1600°C で測定したが、図に見られるように、Ni や Co の濃度が 20~30% に達するまで窒素の拡散係数は急激に増加し $3 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ にまで達する。この窒素の拡散係数は同じ温度での純鉄中の水素の拡散係数、 $0.9 \sim 1.5 \times 10^{-3}$

$\text{cm}^2/\text{sec}^{11 \sim 14}$ より大きくまた純 Ni 中 1550°C での水素の拡散係数 $3 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}^{15}$ および $7 \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}^{16}$ に匹敵する。

これまで多くの研究者によつて高温における溶融体拡散理論が報告され議論されてきた。しかし満足すべき理論式はいまだに確立されていない。ここで著者らは BENNER らが報告したように窒素の拡散係数が Ni や Co が増加するにつれて 100 倍も高くなるのか、あるいは著者らや KUNZE¹⁰ が示した様に僅かな増加を示すのかこれまでの理論式や経験則にもとづいて考察してみる。

3.3 Fluctuation Theory(Fe-X 2 元系の相互拡散)

この理論は液体内部で局部的密度の変動が生じ拡散原子はゆらぎに応じ移動する。考えに基づき拡散原子の一定の飛躍を必要としないので活性化エネルギーを考える必要はない。計算の基本としては液体内部のある場所に空隙が現われる確率計算から導かれた。この理論は純金属中の自己拡散係数を求めようとして SWALIN¹⁷ によつて導かれ、その後 REYNIK¹⁸ によつて多くの系について確かめられた。すなわち拡散係数は次式によつて表わされる。

$$D = -1 \cdot 72 \times 10^{24} \cdot Z \cdot x_0^4 \cdot K + 2 \cdot 08 \times 10^9 \cdot x_0^2 \cdot T \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで

$$x_0 = d - (\gamma_A + \gamma_B)$$

SOLAR ら¹⁹ は水素、炭素、および酸素の純鉄中の拡散係数をこれまでに示された拡散理論式^{17) 18) 20) ~ 24)} を用いて計算を行ない彼らの実測値と比較検討した。いずれの理論式を用いても実測された拡散係数に全て一致するものではなくイオン半径を用いて SWALIN の式を用いるのが一番近い値を得た。

(1) 式から明らかなように、拡散係数は x_0 が増加するにつれて大きくなるが x_0 が約 0.53 (拡散種の半径が 0.85 Å) になると極大値になる。さらに大きくなると、すなわち拡散種の半径が小さくなるにつれて拡散係数は急激に減少する。H. O. の原子半径は 0.85 Å 以下であるのでこの範囲に入る。したがつて Fluctuation Theory を適用して、H, C, N, O などの拡散係数を比較することはもはや不可能となる。通常この理論は自己拡散係数や置換型の合金溶液の拡散に応用してきた。

3.4 热力学的諸データとの関係(Fe-X 2 元系の相互拡散)

これまでに拡散係数と熱力学的諸数値との関係について多くの研究者によつて報告してきた。根本的な考え方としては、溶媒と溶質の間のイオン結合か共有結合が明らかでないが両者の間の結合の安定性を拡散係数に結

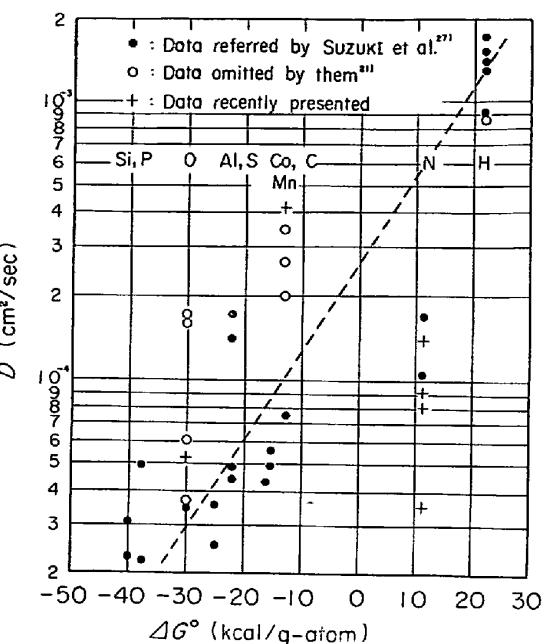


Fig. 5. Relation between the diffusivity and the standard free energy of solution for various solute elements in liquid iron at 1600°C.

びつけたものである。

Fe-X 2 元系における代表的な式は DARKEN²⁵ らによつて導かれたもので拡散係数は Raoult 基準にとつた活量係数の関係として次の様に表わされる。

$$D_x = KT \cdot B_x \left(1 + N_x \frac{g \ln \gamma_x}{\partial N_x} \right) \dots \dots \dots (2)$$

MAJDIC ら²⁶ によつて、上記の関係は Fe-(S, P, Mn, Si) について確かめられた。しかし H, N, O 等溶解度の小さい元素については適用が困難である。

次に鈴木ら²⁷ によつて示された Fe-X 2 元系における拡散元素 X の溶解の Free Energy ΔG° と拡散係数の関係について検討してみる。

彼らがこの関係を報告した以後、多くの拡散データが報告された。これらのデータを追加し拡散係数と溶解の Free Energy の関係をプロットしたのが Fig. 5 である。彼らが指摘したように、窒素の拡散係数を除けば明らかに直線関係が認められる。溶鉄中の窒素の拡散係数は $0.3 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の間にあり、この直線関係を満足する大きな値 $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ はこれまでに一度も報告されていない。また窒素の拡散係数の実測値がこの直線から予想される値より低くなる測定技術上あるいは理論上の原因是考えられない。また横軸にとつた窒素の溶解の Free Energy²⁸ が酸素のそれに近い値を示すとは考えられるであろうか。むしろ例外としては、先に拡散理論の項で検討したごとく水素の拡散係数が計算値と実測

値が一致しない（この理由としては恐らく水素の溶鉄中の粒子半径の見積りに誤りがあると考えられる。）ので水素に関するデータを除去するのが妥当と思われる。Fig. 5 で水素に関するデータを除去した場合、炭素の拡散係数を極大とするカーブが画かれる。したがつて現段階では溶解の Free Energy と拡散係数の間には明確な関係が認められないとするのが妥当である。

3.5 Stokes-Einstein 式(Fe-X 2 元系の相互拡散)

古くからよく知られているように、この式はコロイド粒子の拡散を取扱かつたもので次式によつて表わされる。

$$D = kT \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{6\pi r} \quad \dots \dots \dots (3)$$

KUNZE¹⁰は水素、窒素、酸素の純鉄中での拡散係数を上式を用いて検討した。彼によれば r として共有半径、原子半径、イオン半径を用いて計算し、拡散係数の実測値とした結果、窒素および酸素の拡散係数は一致するがしかし、実測値からどの様な状態で溶鉄中に存在するのかは証明できないと報告している。

BESTER ら²⁹は水素、酸素、窒素、炭素、硫黄について、 δ -、 γ -、鉄および溶鉄中の拡散係数を比較検討し、拡散係数を Stokes-Einstein 式と類似した式

$$\log D = n - m \log (10 \cdot r) \quad \dots \dots \dots (4)$$

あるいは

$$D = a \cdot r^{-m} \quad \dots \dots \dots (5)$$

で表わされると報告した。ここで m は溶鉄の場合 5.2 である。彼らの論文を詳細に検討してみると、この計算を行なう根拠とした r は原子半径としているものの、共有半径を示している場合もあるので著者らはここで彼らが行なつたと同様原子半径³⁰と共有半径³¹を区別しプロットし直し、Fig. 6 に示した。

この図から明らかなように、各種元素の共有半径とその報告された拡散係数の間によい直線関係が認められる。ここで $m=2.5$ として図中に直線を画いた。酸素の拡散係数で NOVOKHATSKY³¹ や SCHWELDTFEGER³² らの値が正しいとすれば酸素は共有結合あるいは原子状で溶鉄中に存在すると考えられるが鈴木ら²⁷および MECAR-RON³⁴ らの低い値が正しいとすれば、O²⁻ イオンの半径が 1.32 Å であることから Fig. 5 の直線によりよろ一致を示すことになる。BESTER ら²⁹が従来の測定結果をまとめて示したように溶鉄中の酸素の拡散係数が δ 鉄中のそれに比して小さいとは考えられないので NOVOKHATSKY らが示した高い値の方が現在のところ信頼できる。なお Fig. 6 で M (P, Si, Al, Ti, Mn 等) は原子半径で粒径を代表した。

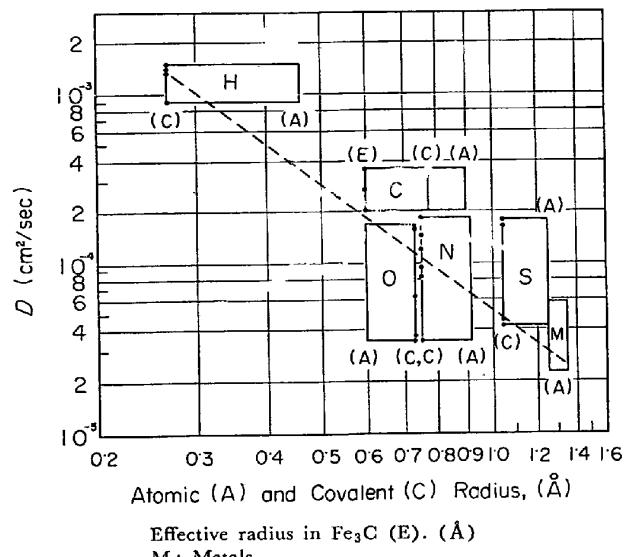


Fig. 6. The relation between diffusivities and radius of diffusates in the liquid iron at 1600°C; atomic (A), covalent (C) and effective (E) radius.

炭素の原子半径、共有半径はいずれも窒素のそれらとほとんど等しい。しかし拡散係数の測定値は明らかに炭素が窒素に比して大きい。この原因としては次の事実によつて説明される。すなわち、固体鉄中では周知の様に、炭素は侵入型であり格子間に存在すると fcc 構造では理論的に鉄の原子半径 1.26 Å の 0.41 倍以上にはならない³⁵。また Fe₃C 中の炭素の実効半径 (effective radius) は 0.6 Å と見積られている。Fe-C 系で溶融状態においても固体状態と近似するとすれば炭素に限つて原子半径や共有半径の代りにこの実効半径を用いるべきである。

3.6 Fe-X-N 3 元系における窒素の拡散係数

ここで拡散係数と粘性は反比例すると仮定し $m=2.5$ であるので 5 式は 6 式に書き換えることができる。

$$D = a' \frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{r^{2.5}} \quad \dots \dots \dots (6)$$

Fe-Ni および Fe-Co 合金系中の窒素の拡散係数は窒素の共有半径が不变とすれば粘性係数のみの関数となる。純鉄中の窒素の拡散係数 $0.92 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹¹ を標準として、拡散係数を求めるとき、どの研究者によつて報告された粘性係数³⁰を用いても、増加する傾向は認められるものの両系とも $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以上にはならない。

KUNZE は Fe-X-N 3 元系について窒素の拡散係数におよぼす第 3 元素の影響を研究し、2 式の代りに次式を示した。

$$\ln D_N^{(3)} = \ln D_N^{(2)} + \delta_{N^X} \cdot N_X \quad \dots \dots \dots (7)$$

- 5) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: *ibid.*, 218 (1960), p. 1076
- 6) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: *ibid.*, 218 (1960), p. 1088
- 7) R. G. BLOSSEY and R. D. PEHLKE: *ibid.*, 236 (1966), p. 28, p. 566
- 8) 日本学術振興会製鋼 19 委員会編 “製鋼反応の推奨平衡値”, 日刊工業新聞社 (1968), p. 157
- 9) B. P. BENNER and N.A.D. PARLEE: *Met. Trans.*, 4(1973), p. 370
- 10) H. D. KUNZE: *Arch. Eisenhüttenw.*, 44 (1973), p. 71, 173
- 11) M. Y. SOLAR and R. I. L. GUTHRIE: *Met. Trans.*, 2(1971), p. 457
- 12) O. NYQUIST: *Jernkont. Ann.*, 155(1968), p. 61
- 13) N. M. EL-TAYEB and N. A. D. PARLEE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239(1967), p. 1345
- 14) P. J. DEPUYDT and N. A. D. PARLEE: *Met. Trans.*, 3(1972), p. 525
- 15) J. H. WRIGHT and M. G. HOCKING: *ibid.*, 3 (1972), p. 1749
- 16) E. SACRIS and N. A. D. PARLEE: *ibid.*, 1(1970), p. 3377
- 17) R. A. SWALIN: *Acta Metall.*, 7 (1955), p. 736
- 18) R. J. REYNIK: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 75
- 19) M. Y. SOLAR and R. I. L. GUTHRIE: *Met. Trans.*, 2(1971), p. 713, 3(1972), p. 2007
- 20) J. B. EDWARD, E. E. HUCK, and J. J. MARTIN: *Metals Mater.*, (1968), *Met. Rev.*, p. 120
- 21) J. C. LI and P. CHANG: *J. Chem. Physics*, 23 (1955), p. 518
- 22) H. EYRING, T. REE, D. M. GRANT, and R. C. HIRST: *Z. Elektrochem.*, 64 (1960), p. 146
- 23) H. A. WALLS and W. R. UPTHEGROVE: *Acta Metall.*, 12 (1964), p. 461
- 24) M. H. COHEN and D. TURNBULL: *J. Chem. Physics*, 31 (1959), p. 1164
- 25) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: “Physical Chemistry of Metals”, (1953), p. 463
- 26) A. MAJDIC, D. GRAF, and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40 (1969), p. 627
- 27) 鈴木鼎, 森一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 2219
- 28) J. F. ELLIOTT, M. G. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: “Thermochemistry for Steelmaking”, vol. 2, p. 618, (1963)
- 29) H. BESTER and K. W. LANGE: *Arch. Eisenhüttenw.*, 43 (1972), p. 207, 283
- 30) 日本鉄鋼協会, 溶鋼溶滓部会: “溶鉄, 溶滓の物性値便覧” (1972)
- 31) L. PAULING: “Nature of chemical bond” New York, (1960)
- 32) I. A. NOVOKHATSKI and G. S. ERSHOV: I. A. N. SSSR, Metally, (1967), No. 2, p. 43
- 33) K. SCHWERDTFEGER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 134
- 34) R. L. McCARRON and G. R. BELTON: *ibid.*, 245 (1969), p. 1161
- 35) W. HUME-ROTHERY and G. V. RAYNOR: “The structure of metals and alloys”, The Institute of Metals, (London), (1956)