

論 文

UDC 669.15'782-404 : 669.15'74-404 : 532.72 : 532.72

溶融 Fe-C-Si および Fe-C-Mn 合金における相互拡散*

鰐 部 吉 基**・川 嶋 典 士***
藤 沢 敏 治**・坂 尾 弘**

Interdiffusion in Molten Fe-C-Si and Fe-C-Mn Alloys

Yoshimoto WANIBE, Norihito KAWASHIMA

Toshiharu FUJISAWA, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

Ternary isothermal diffusion was studied in molten Fe-C-Si and Fe-C-Mn alloy which are of practical importance in steelmaking process. Two kinds of experimentation were carried out at 1550°C by the diffusion couple method; the first one is based on Fujita's solution⁴⁾⁶⁾, the second on Boltzmann-Matano's solution for ternary system⁷⁾. The results are summarized as follows:

- 1) By the method I in Fe-C-Si system (0.30~0.88%C, 0~0.77%Si)
 $D_{CC}=2.4\pm0.27$, $D_{CSI}=-0.03\pm0.19$, $D_{SIC}=0.3\pm0.13$, $D_{SISI}=1.5\pm0.23$.
 $(\times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s})$
- 2) By the method II in Fe-C-Si system (0.48~0.63%C, 0.08~0.55%Si)
 $D_{CC}=1.14\sim1.86$, $D_{CSI}=0.01\sim0.50$, $D_{SIC}=-0.21\sim0.11$, $D_{SISI}=0.33\sim0.97$.
 $(\times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s})$
- 3) By the method II in Fe-C-Mn system (2.96~3.22%C, 2.47~3.69%Mn)
 $D_{CC}=1.03\sim2.58$, $D_{CMn}=-1.97\sim0.55$, $D_{MnC}=-0.81\sim0.15$, $D_{MnMn}=0.51\sim1.93$.
 $(\times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s})$

Discussion shows that, due to the experimental limitation, the values measured by the method I are larger than those obtained by the method II. The results also satisfy the general properties of diffusion path.

1. 緒 言

3 成分系合金における拡散現象は、2 成分系のそれと較べて、理論的にも実験的にも非常に複雑である。3 成分系における相互拡散は、古くは 2 成分系合金の相互拡散に及ぼす第 3 元素の影響を調べるために研究されてきたが、これらは本質的に 2 成分系の領域を脱していない。

近年、多成分系における非可逆過程の熱力学の理論的基礎が確立され¹⁾²⁾、現象論的観点からその実験的研究が可能になった³⁾。しかし、冶金分野における拡散の交叉現象の研究は、主に固体合金について行われ、溶融合金中での定量的研究は数少ない⁴⁾。

そこで本研究は、前報⁴⁾⁵⁾に引続いて溶融鉄合金における交叉現象を実験的に調査することを目的とし、特に鉄鋼製錬において応用上非常に重要な Fe-C-Si および

Fe-C-Mn 3 成分系の拡散実験を、拡散対法を用いて 1550°C で行つた。

2. 実 験 方 法

2.1 測定原理

3 成分系の拡散係数を算出するのに、次の 2 つの方法を用いた。

2.1.1 有限体拡散を用いる方法 (方法 I)

前報⁴⁾の Fe-Cr-Cu 3 成分系溶融合金の拡散の研究に使用した方法で、藤田⁶⁾による 1 次元の有限体拡散における解を基にして、現象論的係数 D_{ij} を実験的に求め得るように工夫したものである。その詳細は、前報と重複するので、ここでは簡約して記す。

有限体の大きさを l として、まず界面 ($x=0$) に関する任意の対称点 ($x=\pm\xi$, $0<\xi<l$) における拡散成分の濃度差 $\Delta C_1(\xi, t)$ を、拡散時間 t との関連で求める。

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 5 月 14 日受付 (Received May 14, 1979)

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

*** 中日新聞社 (The Chunichi Shimbun)

そして、 ΔC の t に関する 0 次モーメント

$$I_1^{(0)} = \int_0^\infty \Delta C_i(\xi, t) dt \quad (i=1, 2) \quad \dots\dots\dots (1)$$

を、2 種類の初期濃度差 $\Delta C_i^0 = |(C_i)_A - (C_i)_B|$ を用いた実験で定めると、次式

$$\begin{cases} f(\xi) \cdot I_1^{(0)} = (H\Delta C_1^0 - F\Delta C_2^0)/2 \\ f(\xi) \cdot I_2^{(0)} = (E\Delta C_2^0 - G\Delta C_1^0)/2 \end{cases} \quad \dots\dots\dots (2)$$

によつて、 E, F, G, H を算出できる。ただし、ここで $f(\xi) = 1/(2l\xi - \xi^2)$ である。したがつて、全拡散係数を

$$\begin{cases} D_{11} = E/(EH - FG) \\ D_{12} = F/(EH - FG) \\ D_{21} = G/(EH - FG) \\ D_{22} = H/(EH - FG) \end{cases} \quad (3)$$

で決定することができる。

2.1.2 半無限体拡散を用いる方法 (方法 II)

2 成分系の拡散において、Boltzmann Parameter ($\lambda = x/\sqrt{t}$) を用いる解法がある。この Boltzmann-Matano の方法を、多成分系における拡散に拡張する⁷⁾。3 成分系、1 次元の半無限体の拡散を考えると、その解は

$$\int_{C_1(+\infty)}^{C_1} x dC_1 = -2t \left[D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right]_{C_1} \quad (i=1, 2) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで x は、俣野界面より濃度が C_1 となる面までの距離である。式(4)の左辺は、濃度分布曲線を図式積分することにより定めることができる。また、右辺の濃度勾配 $\partial C_1/\partial x$ の項は、濃度分布曲線より直接求めることができる。式(4)よりひとつの拡散実験で求まる関係式は 2 つであるが、求める未知数 D_{ij} は 4 個あるため 2 つの独立した拡散実験を要することになる。具体的には、濃度分布曲線上に同一組成を持つ (すなわち、diffusion path において交点を持つ) 2 つの独立した拡散実験を必要とする。

また、1 つの成分が、濃度分布曲線上に最大、最小を示す極値を持つ場合には、補足的に一部の拡散係数を求めることができる。例えば、成分 1 が極値を持つ場合には、その点で $\partial C_1/\partial x = 0$ である。したがつて、式(4)は

$$\int_{C_1(+\infty)}^{C_1} x dC_1 = -2t \left[D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} \right]_{C_1} \quad (i=1, 2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

となり、 D_{12}, D_{22} を求めることができる。

2.2 実験装置及び方法

実験装置及び方法は、前報⁵⁾ とほぼ同様である。ただし、Mn の分析にはしゅう酸ナトリウム滴定法 (学振容量法第 4 法) を採用した。

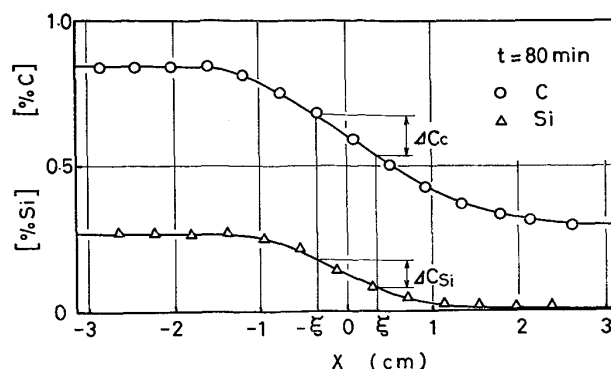


Fig. 1. Concentration profile in the couple 11/13 for 80 min.

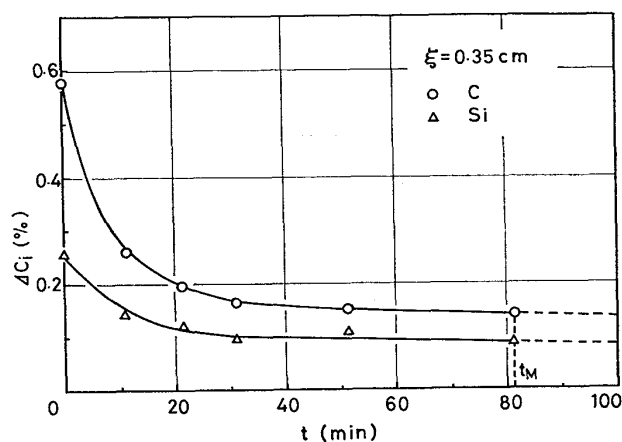


Fig. 2. Time-dependency of the concentration difference ΔC_i at the opposite positions with the same distance ξ away from the interface in the couple shown in Fig. 1.

3. 実験結果

結果の算出に際して、拡散距離や拡散時間は前報⁵⁾ を参照して補正した。

3.1 Fe-C-Si 系

3.1.1 方法 I による結果

この方法では、有限体内の拡散を取扱うので、界面の位置を決めねばならない。ここでは前報⁴⁾ と同様、初期濃度の平均濃度 $C_i = \{(C_i)_A + (C_i)_B\}/2$ の場所を界面とし、解析した。この時、拡散対試料の初期界面からのずれは 0.15 cm 以内であつた。一例として、拡散後の濃度分布曲線を Fig. 1 に示す。これは、Fe-0.88%C-0.27%Si/Fe-0.3%C の拡散対を 80 min 間拡散させたものである。そしてこの図に示すように、界面から任意の距離 ξ (0.35, 0.18, 0.09, 0.05 cm) 離れた面での濃度差 $\Delta C_i(\xi, t)$ を求め、拡散時間 t (10, 20, 30, 50, 80 min) に対してその変化をプロットすると、Fig. 2 ($\xi = 0.35$ cm の例) になる。この図に基づいて、式(1)による濃度差の t に関する 0 次モーメント $I_1^{(0)}$ を求める際、

Table 1. Chemical composition of the Fe-C-Si couples used for the method I and the diffusion co-efficients obtained.

Diffusion couple A/B	Composition of diffusion couple (%)				$D \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$			
	$(C_C)_A$	$(C_C)_B$	$(C_{Si})_A$	$(C_{Si})_B$	D_{CC}	D_{CSi}	D_{SiC}	D_{SiSi}
11/12	0.88	0.61	0.27	0.77				
12/13	0.61	0.30	0.77	0	2.4	-0.03	0.3	1.5
11/13	0.88	0.30	0.27	0	± 0.27	± 0.19	± 0.13	± 0.23

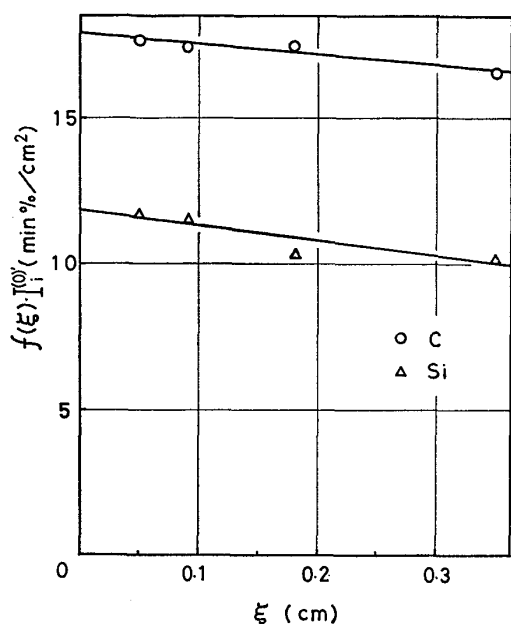
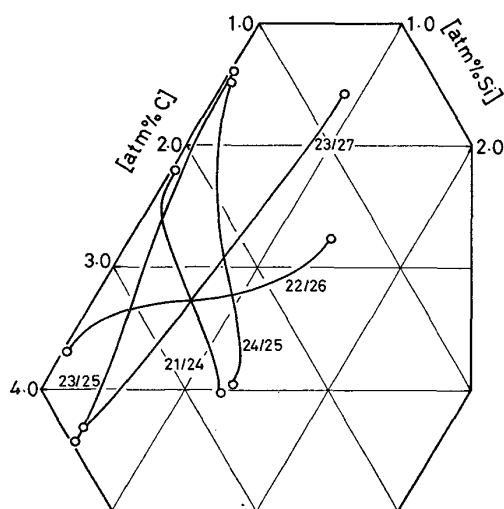
Fig. 3. Determination of the real product $f(\xi) \cdot I_1^{(0)}$ in the couple shown in Fig. 1 and Fig. 2.

Fig. 4. Diffusion paths in the couples of Fe-C-Si system.

ΔC_i の時間軸への収束性が問題となる。これは拡散管の損傷などで、この濃度差を実験誤差内で0とみなしうる程度までの長時間にわたる拡散実験を、実現できなかったためである。そこで、次の補正操作を行った。

まず Fig. 2 に示すように、測定最長拡散時間 t_M において $\Delta C_i - t$ 曲線に接線を引く。この接線を $t > t_M$ における $\Delta C_i - t$ 曲線と仮定し、 t 軸に交わるまで延長して仮の積分値 $I_1^{(0)'}$ を図式積分によつて求める。これらの値から $f(\xi) \cdot I_1^{(0)'}$ を計算し、 ξ に対してプロットすると、Fig. 3 に示すように右下がりの関係を得る。ここで ξ が小さい程 $t = t_M$ の ΔC_i が小さいのでこの仮定による誤差が少なくなると考えられるため、この関係を $\xi = 0$ に外挿して得られる値を真の $f(\xi) \cdot I_1^{(0)}$ とした。

この方法に用いた拡散対の初期組成と、式(2)、(3)で算出したそれぞれの拡散係数を、Table 1 に示す。

3.1.2 方法Ⅱによる結果

この方法では、拡散対の diffusion path が必要である。Fig. 4 に拡散実験 ($t = 50 \text{ min}$) から求めた diffusion path を示す。式(4)を用いれば、これらの diffusion path が、それぞれ交わるような2つの独立した拡散対の濃度分布曲線より、その交点の組成における拡散係数を算出できる。Table 2 に、用いた拡散試料の組成(A)と拡散対の組合せ、その交点の組成、計算結果(B)を示す。

濃度分布曲線上の極値を用いる式(5)の計算は、誤差が大きく、今回は行わなかった。

3.2 Fe-C-Mn 系

方法Ⅱを用いて、見掛けの拡散時間を 60 min として、Fe-C-Si 系と同様に行つた。結果を Table 3 に示す。

4. 考 察

4.1 方法ⅠとⅡによる差異の検討

Fe-C-Si 3 成分系において、方法ⅠとⅡで得た結果を相互に比較してみた。方法Ⅰによる結果 (Table 1) は、 D_{CC} , D_{SiSi} のいずれも方法Ⅱで得たもの (Table 2) よりやや大きな値である。方法Ⅰでは、モーメント $I_1^{(0)}$ を図式積分によつて求める際の ΔC の収束性が、算出結果を左右するためと思われる。つまり、この方法では、有限体拡散を仮定しており、したがつて、 ΔC の収束性を向上させるためには、拡散対の長さ l に対して十分に長い拡散時間を取る必要がある。本研究では、試料と拡散管との反応などの問題で、十分長い拡散実験を行うこ

Table 2. Chemical composition of the Fe-C-Si ternary specimen used for the method II (A) and the diffusion coefficients at the composition where the diffusion paths of the couples intersect each other (B).

(A)	No.	C (%)	Si (%)	(B)	Combination of couples	C_i (%)		$D \times 10^4$ (cm ² /s)			
						C	Si	D_{CC}	D_{CSi}	D_{SiC}	D_{SiSi}
	21	0.47	0		24/25-23/27	0.48	0.43	1.86	0.18	-0.13	0.97
	22	0.29	0.81		24/25-22/26	0.50	0.55	1.51	0.39	0.04	0.70
	23	0.88	0.27		23/25-21/24	0.54	0.08	1.27	0.01	0.11	0.57
	24	0.61	0.77		22/26-23/27	0.57	0.40	1.69	0.50	-0.21	0.33
	25	0.30	0		22/26-21/24	0.57	0.40	1.36	0.12	-0.15	0.40
	26	0.82	0		23/27-21/24	0.57	0.40	1.64	0.07	-0.20	0.41
	27	0.15	0		23/25-22/26	0.63	0.17	1.14	0.18	0.02	0.48

Table 3. Chemical composition of the Fe-C-Mn ternary specimen used for the method II (A) and the diffusion coefficients at the composition where the diffusion paths of the couples intersect each other (B).

(A)	No.	C (%)	Mn (%)	(B)	Combination of couples	C_i (%)		$D \times 10^4$ (cm ² /s)			
						C	Mn	D_{CC}	D_{CMn}	D_{MnC}	D_{MnMn}
	31	2.36	1.82		31/35-32/38	2.69	2.76	1.88	-0.17	-0.27	0.65
	32	2.32	2.97		31/35-33/38	2.74	3.17	2.17	-0.38	-0.49	0.83
	33	2.40	3.65		33/37-32/35	2.79	3.69	1.63	-0.75	-0.12	0.83
	34	2.76	1.90		33/38-32/36	2.81	3.29	1.89	-0.98	-0.26	1.29
	35	2.87	3.75		31/36-32/38	2.83	2.66	2.03	-0.83	-0.56	0.92
	36	3.28	3.79		31/35-32/36	2.83	3.31	1.60	0.09	0.00	0.51
	37	3.33	2.96		31/36-33/38	2.88	2.88	1.78	-0.55	-0.29	0.65
	38	3.40	1.99		33/37-32/36	2.94	3.48	1.71	-0.43	-0.11	0.73
					31/37-32/38	2.95	2.56	1.70	-0.56	-0.29	0.65
					34/36-32/38	3.01	2.49	1.87	0.18	-0.30	0.64
					31/37-33/38	3.01	2.65	1.77	-0.99	-0.24	1.26
					34/36-33/38	3.03	2.61	2.18	0.02	-0.47	0.82
					31/37-34/36	3.03	2.69	1.22	0.55	-0.01	0.54
					34/37-32/38	3.04	2.47	1.89	0.42	-0.19	1.04
					34/37-33/38	3.05	2.56	2.21	0.01	-0.36	1.00
					31/36-33/37	3.06	3.31	1.74	-0.76	-0.15	0.60
					34/36-33/37	3.18	3.19	1.06	-1.97	0.08	1.55
					35/38-33/37	3.19	3.18	1.15	-1.73	0.15	1.93
					34/36-35/38	3.19	3.22	1.03	-1.84	0.02	1.89
					34/37-35/38	3.22	2.92	2.58	-1.02	-0.81	1.54

とができなかつたため、 $f(\xi) \cdot I^{(0)}$ が過小評価され、その結果、拡散係数が実際よりやや大きく計算されたものと、考えられる。

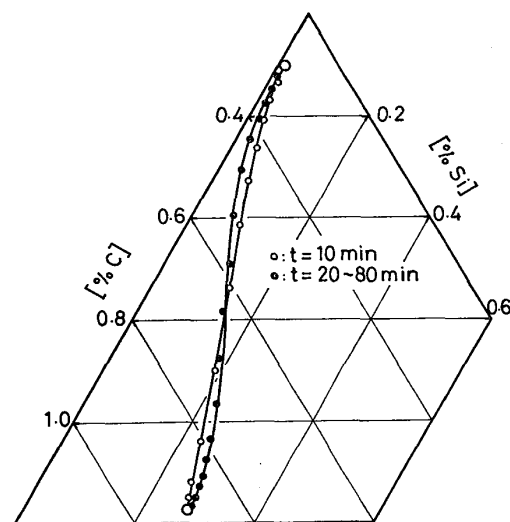


Fig. 5. Effect of the mixing phenomena during the melting and the solidification of the sample on the diffusion path.

4.2 攪拌混合

つぎに diffusion path の経時変化を調べてみた。Fig. 5 に、Fe-C-Si 系の拡散対 23/25 における拡散時間による diffusion path の変化を示す。diffusion path の形状は、本来拡散時間に無関係のはずであるが、時間の短い 10 min のものでは直線的になり、時間が 20min 以上長くなると、固有の S 字形になつて変化しなくなる。この経時変化が生じる主な理由は、前報⁵⁾ で記した拡散時間と攪拌混合についての考察結果を参照すると、試料の融解・加熱時に攪拌混合が生じ、その影響が短時間の実験では大きく現れたものと、考えることができる。

4.3 2 成分系の文献値との比較

3 成分系溶融鉄合金における拡散係数を直接比較できない文献値がないので、2 成分系での文献値と比較してみる。用いた文献値を Table 4 にまとめて示す。

4.3.1 Fe-C-Si 合金

方法 II で求められた拡散係数 (Table 2) のうち、

Table 4. Diffusion coefficients of C, Si, and Mn in molten binary ferro-alloys.

X	Investigators	Wt pct X	Temperature (°C)	$D_X \times 10^4 (\text{cm}^2/\text{s})$ at 1550°C
C	Grace-Derge ⁸⁾	1.63-Sat.	1410-1600	3.3
	Heisterkamp-Löhberg ⁹⁾	2.55-Sat.	1350-1500	3.0
	Lepinskikh et al. ¹⁰⁾	2	1400-1500	1.4
	Mori-Nomura ¹¹⁾	0.0-2.5	1350-1600	1.8 (2.5% C)
	Kosaka-Saito ¹²⁾	4.15	1190-1510	2.8
	Savelev et al. ¹³⁾	2.96	1430-1600	1.8
	Goldberg-Belton ¹⁴⁾	0.0-Sat.	1560	1.8 (3.5% C)
	Ono-Ezaki ¹⁵⁾	1.73-Sat.	1350-1550	2.2 (± 0.3)
	Previous work ⁵⁾	0.31-3.68	1550	1.00+0.24% C
Si	Saito et al. ¹⁶⁾	2.59-2.78	1575-1680	0.3
	Calderon et al. ¹⁷⁾	0.0 - 4.4	1550-1725	0.41
		8.0 -17.0		0.55
		17.0-23.8		1.05
	Majdic et al. ¹⁸⁾	1.0	1500-1690	0.20
Mn	Previous work ⁵⁾	0.0 -0.81	1550	0.69 (D_{Si}^C)
	Calderon et al. ¹⁷⁾	0.0 -15.0	1500-1700	0.5
	Majdic et al. ¹⁸⁾	0.0 -10.0	1550	0.45
	Ono-Matsumoto ¹⁹⁾	0.0 -5.4	1550	0.44

D_{CC} , D_{SiSi} はいずれも 2 成分系の文献値 D_C , D_{Si} と比較すると, やや大きい値を得ている. D_{SiSi} については, 前報⁵⁾ の擬 2 成分系の実験結果とよく一致している.

4.3.2 Fe-C-Mn 合金

Fe-C-Mn 3 成分系の D_{CC} (Table 3) は, Fe-C 2 成分系で得られた前報⁵⁾ の D_C および従来の研究結果とよく一致している. また, D_{MnMn} は, 従来の研究結果と比較して, やや大きめの値である.

4.4 diffusion path の性質

現在までに明らかにされている diffusion path についての性質^{20)~23)} を本研究結果に適用してみる.

4.4.1 diffusion path の形状

diffusion path は, 一般に S 字形であるが, 拡散係数の濃度依存性が無視できる場合には, 次の関係が成り立てば直線となる.

$$(D_{11}-D_{22})\{(C_1)_A-(C_1)_B\}\{(C_2)_A-(C_2)_B\} \\ = D_{21}\{(C_1)_A-(C_1)_B\}^2 - D_{12}\{(C_2)_A-(C_2)_B\}^2$$

ここで, D_{11} , D_{12} , D_{21} , D_{22} に方法 II で得た Fe-C-Si 系の結果の平均値を代入すると, この関係は

$$\frac{(C_C)_A-(C_C)_B}{(C_{Si})_A-(C_{Si})_B} = -6.48$$

となる. Fig. 4 で示した本研究での diffusion path のうち, 最も直線に近いのは拡散対 23/27 のもので, この値は, -7.26 となる.

4.4.2 diffusion path の含まれる範囲

VARSHNEYA と COOPER²²⁾ にしたがって, 四つの拡散係数により次式のように規定される二つの直線 S_u , S_v

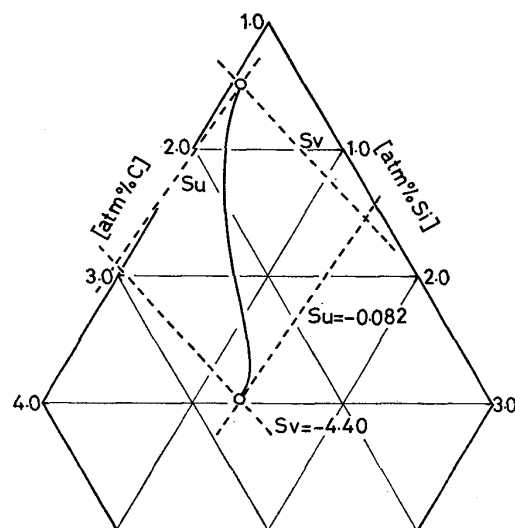


Fig. 6. Region of the diffusion path.

(u , v は方向を区別する添字) を考える.

$$(\partial C_2 / \partial C_1)_u = D_{21} / (D_u - D_{22}) = (D_u - D_{11}) / D_{12} \equiv S_u$$

$$(\partial C_2 / \partial C_1)_v = D_{21} / (D_v - D_{22}) = (D_v - D_{22}) / D_{12} \equiv S_v$$

ただし

$$D_u = [D_{11} + D_{22} + \{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}\}^{1/2}] / 2$$

$$D_v = [D_{11} + D_{22} - \{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}\}^{1/2}] / 2$$

今 3 成分系組成図で, これら S_u と S_v の方向を持った直線を拡散対の初期組成点から引くと平行四辺形ができる. diffusion path はこの平行四辺形の内側に含まれ, その両端において S_u に接する. 本研究の Fe-C-Si 系の拡散対 21/24 の場合を一例にとると, $D_u = 1.68 \times 10^{-4}$, $D_v = 6.49 \times 10^{-5}$, $S_u = -0.082$, $S_v = -4.40$ となり, Fig. 6 に示すようになる.

4.5 Onsager の可逆関係 (または相反関係)

非可逆過程の熱力学によれば, その現象論的係数のつくる行列が対称であるとの仮定 (これを Onsager の可逆関係または相反関係と呼ぶ) が, いかなる時にも成立するとは限らないため, 等温拡散においてもその成否が 3 成分系で検討されている²⁴⁾²⁵⁾. ただこの場合, すべての拡散係数 D_{ij} のみならず, 部分モル容積や化学ポテンシャルの濃度依存性を正確に知らねばならないため, その成立の確認は現在のところ常温における水溶液系に限られている. 幸いにして, 本研究の系では計算に必要な部分モル容積や化学ポテンシャルのそれらが報告され, 精度はともかくとして一応全部のデータが揃っている. そこで本研究のように高温の溶融合金系における拡散現象でも検討してみた.

この可逆関係が成り立つと仮定すると, 拡散係数の間には, 次式が導出できる.

$$aD_{12} + bD_{22} = cD_{11} + dD_{21} \quad (ad \approx bc)$$

ここで

$$\begin{aligned} a &= \left[\left(1 + \frac{N_1 \bar{V}_1}{N_3 \bar{V}_3} \right) \left(\epsilon_1^1 + \frac{1}{N_1} \right) + \frac{N_2 \bar{V}_1}{N_3 \bar{V}_3} \epsilon_2^1 \right] \cdot \frac{\rho RT}{M - \bar{V}_1 N_1} \\ b &= \left[\frac{N_1 \bar{V}_2}{N_3 \bar{V}_3} \left(\epsilon_1^1 + \frac{1}{N_1} \right) + \left(1 + \frac{N_2 \bar{V}_2}{N_3 \bar{V}_3} \right) \epsilon_2^1 \right] \cdot \frac{\rho RT}{M - \bar{V}_1 N_1} \\ c &= \left[\left(1 + \frac{N_1 \bar{V}_1}{N_3 \bar{V}_3} \right) \epsilon_1^2 + \frac{N_2 \bar{V}_1}{N_3 \bar{V}_3} \left(\epsilon_2^2 + \frac{1}{N_2} \right) \right] \cdot \frac{\rho RT}{M - \bar{V}_2 N_2} \\ d &= \left[\frac{N_1 \bar{V}_2}{N_3 \bar{V}_3} \epsilon_1^2 + \left(1 + \frac{N_2 \bar{V}_2}{N_3 \bar{V}_3} \right) \left(\epsilon_2^2 + \frac{1}{N_2} \right) \right] \cdot \frac{\rho RT}{M - \bar{V}_2 N_2} \end{aligned}$$

N_i : 原子分率, M_i : 原子量, $M = \sum_i N_i M_i$, R : ガス定数, T : 絶対温度, ρ : 密度²⁶⁾, $\bar{V}_i$: 部分モル容積²⁶⁾, ϵ_i^j : 相互作用母係数²⁷⁾である. この式に Boltzmann-Matano の方法 (方法 II) で得た結果から原理的に測定精度の高い (diffusion path の交差が相互に中点に近い) 例を選んで計算し, その右辺と左辺の比を求めて Table 5 に示す. 両辺の値の比は 0.5 から 1.7 の範囲でばらついているが, 拡散係数の測定上の誤差とか, 部分比容や化学ポテンシャルの濃度依存性の精度を考え併せると, Onsager の可逆関係は成立しているものとみなしてよい. ただ, 溶融鉄合金系においては, その計算に必要な数値を含め, さらに精度を高めた研究を要する.

4.6 Fe-C-Si (一定) および Fe-C-Mn (一定) の擬 2

成分系溶融鉄合金での炭素の拡散係数

本研究において, Fe-C-Si (一定) と Fe-C-Mn (一定) とみなし得る実験結果を擬 2 元合金として取り扱い, C の拡散係数に及ぼす第 3 元素の影響としてまとめてみた. Si 添加の結果を Fig. 7 に, Mn についてのそれを Fig. 8 に示す. 前者には, 前報⁵⁾の結果も併せてプロ

Table 5. Discussion on the Onsager's reciprocal theorem.

Combination of couples	$aD_{12} + bD_{22}$	$cD_{11} + dD_{21}$	$\frac{aD_{12} + bD_{22}}{cD_{11} + dD_{21}}$
24/25·22/26	1 310	951	1.38
23/25·23/27	605	880	0.69
33/37·32/35	-648	-385	1.68
33/38·32/36	-845	-680	1.24
31/36·32/38	-708	-1 340	0.53
31/36·33/38	-464	-775	0.60
33/37·32/36	-362	-391	0.93
31/37·32/38	-470	-834	0.56
31/37·33/38	-821	-720	1.14
31/36·33/38	-638	-475	1.34

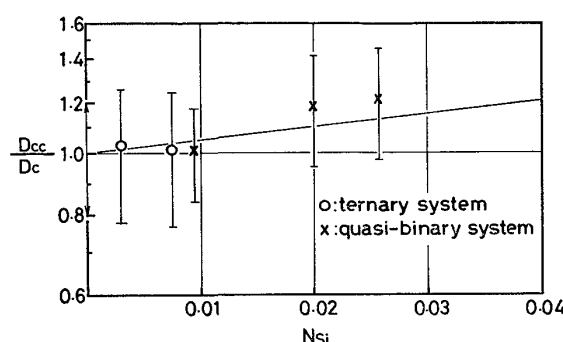


Fig. 7. Effect of silicon content on D_c^{Si} in Fe-C-Si quasi-binary alloy at 1550°C; the straight line is the relation estimated from ϵ_c^{Si} .

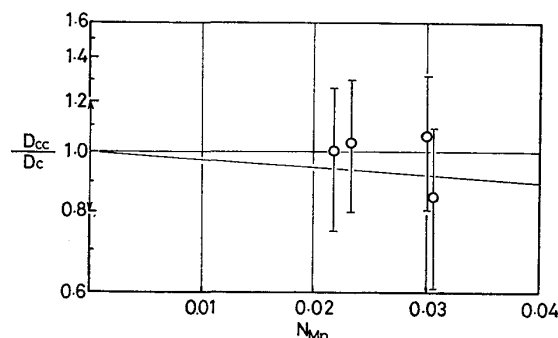


Fig. 8. Effect of manganese content on D_c^{Mn} in Fe-C-Mn quasi-binary alloy at 1550°C; the straight line is the relation estimated from ϵ_c^{Mn} .

ットした. 第 3 元素の添加による拡散係数の変化率を, KUNZE²⁸⁾が示したように相互作用母係数 $\epsilon_c^{Si} = 10.0$ ²⁷⁾と $\epsilon_c^{Mn} = -2.7$ ²⁷⁾より求めて, 両図に直線で示してある. その結果, 測定値の精度上確実ではないが, 相互作用母係数より推定される方向への影響が認められる.

5. 結 言

鉄鋼製錬反応を考える際に, 極めて重要な溶融 Fe-C-Si 及び Fe-C-Mn 3 成分系等温拡散の測定を工夫

し、拡散対法を用いた 2 種類の拡散実験を 1550°C で行つた。結果を要約すると、次のようである。

1) 方法 I による Fe-C-Si 系で得た結果

$$D_{CC}=2.4\pm 0.27, D_{CSi}=-0.03\pm 0.19$$

$$D_{SiC}=0.3\pm 0.13, D_{SiSi}=1.5\pm 0.23$$

$$(\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s})$$

$$(0.30\sim 0.88\%\text{C}, 0\sim 0.77\%\text{Si})$$

2) 方法 II による Fe-C-Si 系での結果

$$D_{CC}=1.14\sim 1.86, D_{CSi}=0.01\sim 0.50$$

$$D_{SiC}=-0.21\sim 0.11, D_{SiSi}=0.33\sim 0.97$$

$$(\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s})$$

$$(0.48\sim 0.63\%\text{C}, 0.08\sim 0.55\%\text{Si})$$

3) 方法 II による Fe-C-Mn 系での結果

$$D_{CC}=1.03\sim 2.58, D_{CMn}=-1.97\sim 0.55$$

$$D_{MnC}=-0.81\sim 0.15, D_{MnMn}=0.51\sim 1.93$$

$$(\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s})$$

$$(2.96\sim 3.22\%\text{C}, 2.47\sim 3.69\%\text{Mn})$$

測定における制約上、方法 I による結果が方法 II によるそれより大きくなることを示した。また、測定より得た拡散係数は、diffusion path の一般的性質をよく説明できることを示した。

なお、本研究の一部は昭和 52 年度科学研究費補助金によつたことを付記し謝意を表する。

文 献

- 1) L. ONSAGER: Phys. Rev., 37 (1931), p. 405; 38 (1931), p. 2265
- 2) H. B. G. CASIMIR: Revs. Mod. Phys., 17 (1945), p. 343
- 3) J. S. KIRKALDY: Steelmaking-The Chipman Conference, (1962), p. 124 [The M. I. T. Press]
- 4) 鰐部吉基, 高木隆行, 坂尾 弘: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 561; 鉄と鋼, 60 (1974), S. 416; 学振19委—9806, 反応—383 (1975); 学振140委—37 (1976)
- 5) 鰐部吉基, 高井章治, 小島 猛, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 66 (1980) p. 186
- 6) H. FUJITA: J. Phys. Chem., 63 (1959), p. 242
- 7) J. S. KIRKALDY: Can. J. Phys., 36 (1958), p. 917
- 8) R. E. GRACE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 33
- 9) F. HEISTERKAMP and K. LOHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 813
- 10) B. M. LEPINSKIKH, A. V. KAIBICHER and V. A. EFIMOR: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1969) 20, p. 191
- 11) 森 一美, 野村宏之: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1134
- 12) 小坂岑雄, 斎藤恒三: 東北大選研彙報, 26 (1970), p. 105
- 13) Tu. A. SAVELEV, B. E. LEPINSKIKH, and A. V. KAIBICHER: Izv. Akad. Nauk SSSR Metally, (1972), No. 2, p. 97
- 14) C. D. GOLDBERG and G. R. BELTON: Met. Trans., 5 (1974), p. 1643
- 15) 小野陽一, 江崎雅文: 学振140委—35 (1976); 鉄と鋼, 63 (1977), p. 409
- 16) 斎藤恒三, 川合保治, 丸谷和夫: 東北大学選研彙報, 16 (1960), p. 15
- 17) F. P. CALDERON, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 400; 鉄と鋼, 55 (1969), p. 61; Met. Trans., 2 (1971), p. 3325
- 18) A. MAJDIC, D. GRAF and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 627
- 19) 小野陽一, 松本修二: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 632
- 20) 平野賢一: 日本金属学会報, 6 (1967), p. 856; 7 (1968), p. 34
- 21) P. K. GUPTA and A. R. COOPER: Physica, 54 (1971), No. 1, p. 39
- 22) A. K. VARSHNEYA and A. R. COOPER: J. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972), p. 312
- 23) R. T. DEHOFF, K. J. ANUSAVICE, and C. C. WAN: Met. Trans., 5 (1974), p. 1113
- 24) D. D. FITTS: Nonequilibrium Thermodynamics, (1962), chaps. 4&8 [McGraw-Hill Book Co.]
- 25) D. G. MILLER: Chem. Rev., 60 (1960), p. 15
- 26) 鉄鋼基礎共同研究会, 溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972), p. 5 [日本鉄鋼協会]
- 27) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Metal Sci. J., 8 (1974), p. 298
- 28) H. -D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 173