

(130) 固体Fe/液体Ag間の分配平衡による固体Fe-Cu合金中のCuの活量測定

東京工業大学 ○有田 稔, 田中正利, 後藤和弘, 染野 檀

1. 諸言

固体鉄中の諸元素の熱力学的性質を知ることは 鋼の連続鋳造, 熱処理, 高温酸化, 析出等の高温における固体内反応を理解する上で重要である。固溶範囲の広い重要な合金元素であるCr, Mn, Ni, Co等の性質の測定例はあるが, 固溶範囲の非常に狭い合金元素Cu, Sn, W等の熱力学的性質は測定されていない。これは低濃度における測定の困難さに起因すると考えられる。本報告では 液体Agなる分配平衡相を介して固体鉄中のCu濃度を『拡大』して見る方法を採用し, 前記の困難さを克服した。

2. 実験方法

固体Feと液体Ag間のCuの分配平衡濃度をEPMA測定により決定した。固体鉄中のCuの活量は液体Ag中の既知の活量に等しいと仮定して求めた。実験手順は以下の如くである。あらかじめ溶製したAg-Cu合金5grと鏡面仕上げを施した5×5×1mmの純鉄板(99.9%)をムライトルリボに入れ; ルリボごと透明石英管に真空もしくはAr封入し; 6~100時間, 1000~1400°Cの定温に保ち; 炉外空冷し; EPMA分析に供する。純鉄板への移行によるCuの損失は0.1%以下であり無視できた。

3. 結果および考察

図1に固体鉄中のCuの濃度分布を示す。三つの分布ともに同濃度Ag-Cu合金を用いた。図1において曲線aの原料鉄板はアーク溶融により作られ, あらかじめ5at% Cuを固溶させたFe-Cu合金である。他の2つ(bとc)の原料は純鉄である。図1はAg/Fe界面からのいわゆる拡散カーブを示すが, 三つともに界面におけるCu濃度がよく一致していることから, 界面においてCuの分配平衡が成り立っていると考えられる。他の全ての試料は, 図1の曲線cと同様の濃度分布を測定し, 界面における分配平衡濃度に対するCuの活量をAg-Cu合金中の既知の活量〔1〕Hultgren, et al.: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, 1973〕から決定した。このように決定された固体鉄中のCuの活量を図2に示す。図2の鋼側の曲線は液体Cu-Fe合金の既知の活量¹⁾である。図2における台地の左端は鉄中のCuの固溶限を示すが, この値は状態図の値¹⁾より1at%ほど低めである。図1の拡散カーブから固体Fe-Cu合金中の相互拡散係数が求まる。その計算値は1473Kにおいて $(6 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。

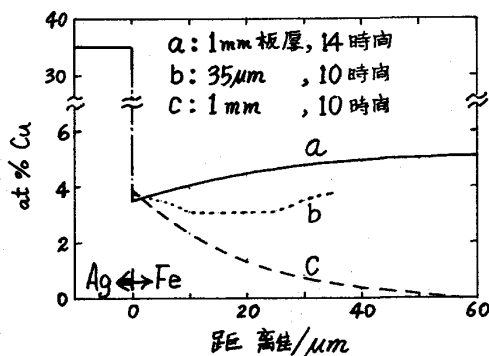


図1. 1473 Kにおける液体Ag/固体Feの界面でのCuの分配平衡とバルク中のCu濃度分布のEPMAによる測定。

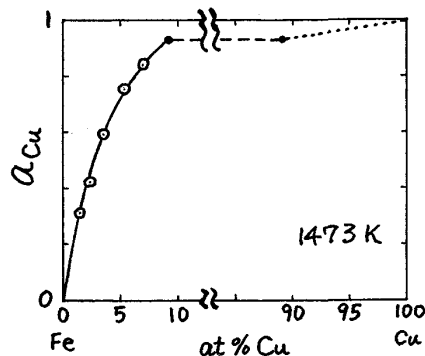


図2. 固体Fe-Cu合金中のCu活量の実測値(実線)と文献値(点線)。