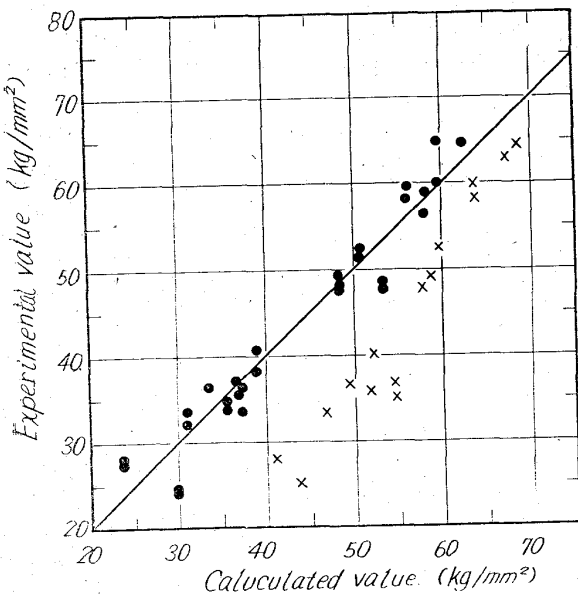


●○: Calculated by present experimental formula.
 ×: Calculated by $(61.0 \times C_{eq} + 24.3)^{(3)}$.
 Fig. 1. Calculated versus experimental value of tensile strength of normalized plate (13 mm thickness).



●: Calculated by present experimental formula.
 ×: Calculated by formula for Mo-B steel⁽¹⁾.
 Fig. 2. Calculated versus experimental value of yield strength of normalized plate (13 mm thickness).

頼限界内で一致するものが多く、主合金元素の強度に対する効果は両系ではほぼ等価と考えられる。これより、B ならびに V, Ti, Zr などの微量元素の含有も主合金元素の効果には大きな影響を与えないことがわかる。ただし、Mo-B 系鋼と本実験の低合金系鋼では、同一主合金元素含有量において、その強度レベルが多少ことなり、前者が高い。Fig. 2 には、本実験に供試した鋼の降伏点を Mo-B 系鋼の実験式を用いて算出した計算値と実測

値の関係を併示(×印)したが計算値のほうが高くなっている。

(4) 通常よく使用される C 当量 (C_{eq})⁽²⁾とも、本実験の合金元素の相対的な効果はかなり一致している。しかし、 C_{eq} を用い $(61.0 \times C_{eq} + 24.3)$ によつて、本実験に供試した鋼の抗張力を求めると、Fig. 1 に示すように、高抗張力側で計算値と実測値の差が大きくなる。本実験で得た実験式はこれよりも、より高い抗張力域までの推定が可能で、この点でその適用範囲はより広いといえる。

4. 総 括

直交配列表 $L_{16}(2^5)$ にしたがつて成分配合をきめた、C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu の 7 元素を含む低合金鋼について、焼ならし、および焼ならし・焼もどし状態の強度におよぼす合金元素の影響を、実験式を求めることにより、定量的に評価した。

降伏点、抗張力はいずれの熱処理の場合にも、十分な精度をもつて、合金成分より推定することができる。この場合、2 元素間の大きな交互作用はほとんど認められない。前報の Mo-B 系鋼の結果と比較すると、両者の強度レベルは若干ことなっているが、両者の合金元素の効果はきわめてよく一致している。

また、通常よく使用される C_{eq} とも、合金元素の効果の傾向は一致するが本実験式はそれによるよりも、より高い抗張力域までの推定に使用しうると考えられる。

文 献

- 1) 三好ほか: 鉄と鋼, (1965)
- 2) 山木: 鉄と鋼, 45 (1959) 4, p. 438
- 3) 鈴木: 日本機械学会誌, 62 (1959), p. 113

(196) 溶融非鉄金属中における鉄の拡散係数の測定

名古屋工業技術試験所

工博 袁輪 晋・○加藤 誠・小坂 岑雄

Measurement of the Diffusion Constant of Fe in Some Liquid Non-ferrous Metals.

Dr. Susumu MINOWA, Makoto KATŌ and Mineo KOSAKA.

1. 緒 言

金属および合金の溶融状態における化学変化の動力学的研究においては、合金を構成している成分の拡散に関する知見はきわめて重要なことであり、それについての研究もしくは拡散係数の測定の報告も少なくない⁽¹⁾。しかしながらいま、溶融金属中における鉄の拡散に問題を限定すれば、それに関する報告例はほとんどみあたらないのが現状である。たとえば溶融 Zn 中の鉄の拡散係数値は、実用的にも意義あるものにもかかわらずその測定値はみあたらないようである。

すでに筆者らは前報⁽²⁾において、溶融 Zn 中の鉄の拡散係数の測定の困難な問題点を明らかにした。さらにひきつづいて溶融 Zn をはじめとし Al, Sn および Mg 中における鉄の拡散係数を Stefan & Kawalki の方法⁽³⁾により求めたので、ここに報告する。

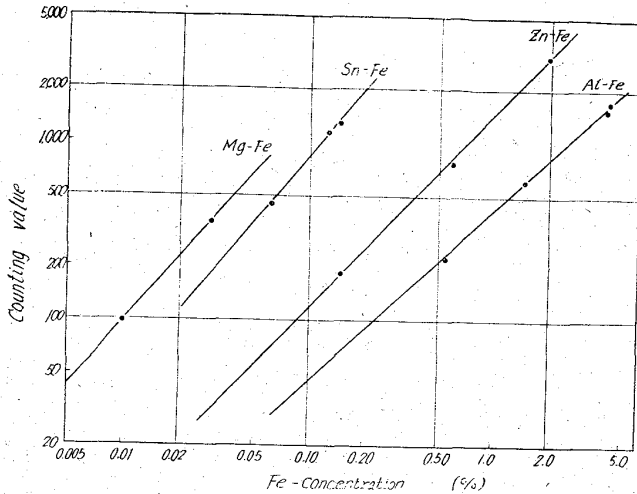


Fig. 1. Relation between concentration of Fe in some non-ferrous metals and counting value of atom counter.

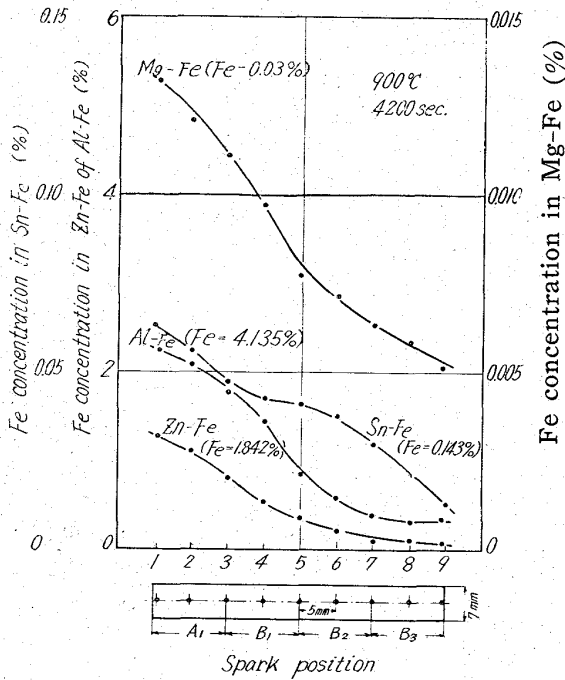


Fig. 2. Relation between concentration of Fe and diffusion distance at 900°C-4200 sec.

2. 実験方法

内径 7mm φ の黒鉛ルッポ中に Al-Fe, Zn-Fe, Sn-Fe および Mg-Fe の各合金棒 (長さ10mm) を入れ、その上側にそれぞれ純 Al, Zn, Sn および Mg 棒 (長さ30mm) をおきプレスで圧着する。この黒鉛ルッポを一定温度に制御された大型エレマ炉中で所要時間加熱し試料を溶融状態にたもつた後、炉外で急冷し、試料を4等分した各部の Fe 濃度を分析により求め、拡散係数を算出した。すなわち、STEFAN & KAWALKI の方法³⁾による拡散係数の測定を試みた。

分析は次のごとく Jarrell-Ash 社製の Compact Atom Counter により行なつた。まず Fe 濃度既知の各二元系合金 (それぞれ JIS の分析法にしたがつて定量した) を Cu 電極を用いて計数値を求め、計数値と Fe 濃度との関係をもとめてこれを検量線とした。検量線より Fig. 1 に示す。

急冷した試料は中心で縦割し Fig. 2 に示す各部位で Cu 電極を用いて Spark させて計数値を求めた。この計数値から検量線により Fe 濃度を求め、部位との関係を図示した。一例を Fig. 2 に示す。この図から試料を4等分した各部の平均 Fe 濃度を求めて合金中初期濃度との比を求め、STEFAN & KAWALKI の表を用いて拡散係数を算出した。

3. 結果と考察

3.1 Al-Fe 系

分析結果および STEFAN & KAWALKI の表³⁾を用いて算出した結果を Table 1 に示す。

上表に得られた拡散係数 D と $1/T$ との関係を示せば Fig. 3 のようになる。したがって、拡散係数が Arrhenius の式に適合するものとしてそれぞれの直線の方程式を最小 2 乗法により求めれば

$$\log D = -2.43 - 0.86 \times 10^3 \cdot 1/T$$

Initial Fe = 1.415%

$$\log D = -2.56 - 1.31 \times 10^3 \cdot 1/T$$

Initial Fe = 4.135%

となり、これから $D_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 4 \text{ kcal/mol}$ (Fe = 1.415%), および $D_0 = 2.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 6 \text{ kcal/mol}$ (Fe = 4.135) が得られる。これらの諸値は、一般の溶融金属中での拡散について云われている値によく一致している。

本系においては、合金中初期 Fe 濃度によつて拡散係数は異なつた結果を与えており、初期 Fe 含量が高いほ

Table 1. Diffusion constant of Fe in liquid Al.

Temperature (°C)	1/°K	Time (sec)	Fe-Fe concentration (%)					h/2√Dt	D (cm ² /sec)
			Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
700	1.03 × 10 ⁻³	7200	1.415	0.420	0.377	0.320	0.296	0.26	5.1 × 10 ⁻⁴
			4.135	1.881	1.321	0.651	0.258		
800	0.93 × 10 ⁻³	7200	1.415	0.426	0.384	0.325	0.283	0.27	4.8 × 10 ⁻⁴
			4.135	1.569	1.261	0.744	0.399		
900	0.85 × 10 ⁻³	4200	1.415	0.435	0.383	0.318	0.268	0.28	7.6 × 10 ⁻⁴
			4.135	1.890	1.288	0.612	0.259		

Table 2. Diffusion constant of Fe in liquid Zn.

Temperature		Time (sec)	Fe concentration (%)					$h/2\sqrt{Dt}$	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
700	1.03×10^{-3}	7200	0.385	0.159	0.118	0.067	0.038	0.33	3.3×10^{-4}
			1.842	1.150	0.563	0.137	0.012		
800	0.93×10^{-3}	7200	0.385	0.147	0.115	0.073	0.052	0.27	5.0×10^{-4}
			1.842	1.070	0.582	0.164	0.024		
900	0.85×10^{-3}	4200	0.385	0.158	0.117	0.065	0.035	0.31	6.0×10^{-4}
			1.842	1.060	0.582	0.175	0.029		

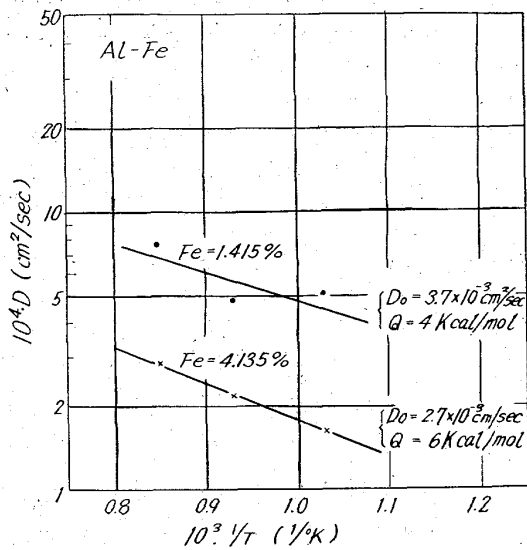


Fig. 3. Temperature dependence of diffusion constant of Fe in liquid Al.

ど拡散係数は小さい。この点に関しては濃度依存性などが考えられるが本実験方法では検計できない。

3.2 Zn-Fe 系

分析結果および STEFAN & KAWALKI の表を用いて算出した結果を Table 2 に示す。

上表の結果に、前報²⁾で発表した結果を併せて D と 1/T との関係を示したのが Fig. 4 である。図からわかるように、Zn-Fe 合金中の初期 Fe 濃度によって拡散係数が異なっている。これは濃度依存性もあろうが、前報²⁾でも述べたごとく、初期 Fe 含量 1.842% のものは Fe の沈降が起ることも一つの原因と考えられる。

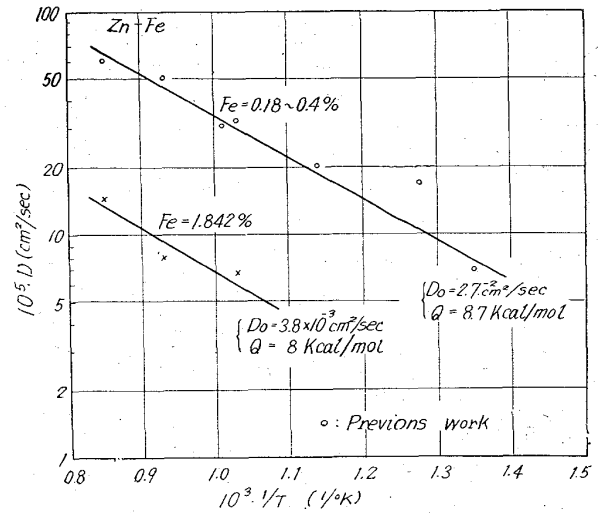


Fig. 4. Temperature dependence of diffusion constant of Fe in liquid Zn.

初期 Fe 含量 0.18~0.4% のものでは、510°C での値が異常に大きい。しかし 510~550°C 位で溶融 Zn 中の固体鉄の溶解速度が異常に大きいという報告⁴⁾があるので、この点での測定値を除外すれば、測定結果はよく Arrhenius の式に適合しており、この直線の方程式は最小 2 乗法により次のごとく求まる。

$$\log D = -1.56 - 1.91 \times 10^3 \cdot 1/T$$

これから $D_0 = 2.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 8.7 \text{ kcal/mol}$ が得られる。

初期 Fe 含量 1.842% のものについても同様にして

$$\log D = -2.00 - 1.42 \times 10^3 \cdot 1/T$$

となり、これから $D_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 6.5 \text{ kcal/mol}$

Table 3. Diffusion constant of Fe in liquid Sn.

Temperature		Time (sec)	Fe Concentration (%)					$h/2\sqrt{Dt}$	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
500	1.29×10^{-3}	10800	0.094	0.028	0.025	0.022	0.019	0.27	3.2×10^{-4}
			0.143	0.057	0.044	0.027	0.015		
700	1.03×10^{-3}	7200	0.094	0.029	0.026	0.021	0.018	0.28	4.4×10^{-4}
			0.143	0.051	0.042	0.029	0.021		
900	0.85×10^{-3}	4200	0.094	0.032	0.027	0.020	0.015	0.31	6.0×10^{-4}
			0.143	0.054	0.043	0.038	0.018		

Table 4. Diffusion constant of Fe in liquid Mg.

Temperature		Time (sec)	Fe Concentration (%)					hr/2√Dt	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
800	0.93 × 10 ⁻³	7200	0.030	0.011	0.008 ₇	0.007 ₄	0.005 ₆	0.26	5.1 × 10 ⁻⁴
900	0.85 × 10 ⁻³	4200	0.030	0.012	0.009 ₆	0.007 ₀	0.005 ₀	0.32	5.8 × 10 ⁻⁴

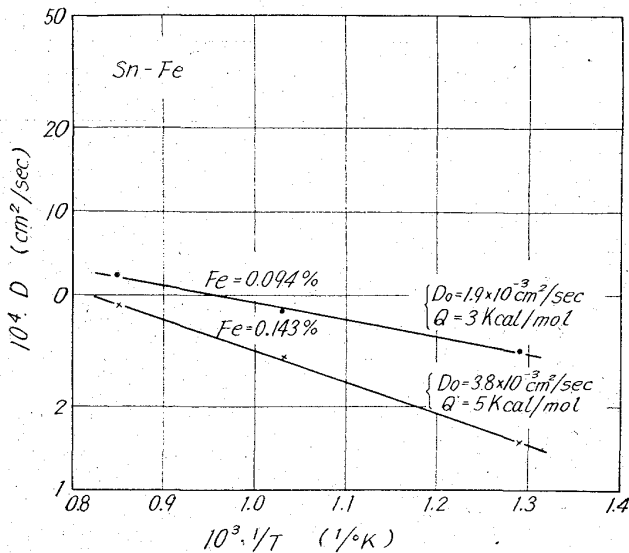


Fig. 5. Temperature dependence of diffusion constant of Fe in liquid Sn.

/mol が得られる。

3.3 Sn-Fe 系

分析結果および STEFAN & KAWALKI の表より算出した結果を Table 3 に示す。

この系についても D と $1/T$ の関係を求めれば Fig. 5 が得られ, Arrhenius の式によく適合していることがわかる。これらの直線の方程式は最小 2 乗法により次のごとく求まる。

$\log D = -2.71 - 0.61 \times 10^3 \cdot 1/T$ Initial Fe = 0.094%
 $\log D = -2.43 - 1.07 \times 10^3 \cdot 1/T$ Initial Fe = 0.143%
 したがってこれから $D_0 = 1.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 3 \text{ kcal/mol}$ (Fe = 0.094%) および $D_0 = 3.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 5 \text{ kcal/mol}$ (Fe = 0.143%) が得られる。

本系では合金中初期 Fe 含量による拡散係数の差は比較的小さく, したがって Al-Fe や Zn-Fe 系のごとき濃度依存性あるいは Fe の沈降などの現象はごく小さいものと考えられる。

3.4 Mg-Fe 系

この系については Mg が非常に酸化しやすい金属のため, 実験後の試料が A₁ と B₁ の接合部で分離 (酸化のため) するものが多く, したがって完全に融合していた 2 例についての結果のみを Table 4 に示す。

この測定結果も同様に Arrhenius の式に適合するものとするれば次式が得られる。

$$\log D = -2.78 - 0.54 \times 10^3 1/T$$

これから $D_0 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $Q = 2.5 \text{ kcal/mol}$ が得られる。

4. 総 括

溶融 Al, Zn, Sn および Mg 中における Fe の拡散係数を STEFAN & KAWALKI の方法により求めたとき結果を得た。

1) 溶融 Al 中における Fe の拡散係数は初期 Fe 含量 1.415% のとき, 温度 700~900°C において次式で表わすことができる。

$$D = 3.7 \times 10^{-3} \cdot e^{-4000/RT} \text{ [cm}^2/\text{sec]}$$

2) 溶融 Zn 中においては鉄含量の低いところで (Fe = 0.18~0.4%), 温度 470~900°C において次式で表わすことができる。

$$D = 2.7 \times 10^{-2} \cdot e^{-8700/RT} \text{ [cm}^2/\text{sec]}$$

3) 溶融 Sn 中においては, 鉄含量 0.094% のとき次式で表わすことができる。

$$D = 1.9 \times 10^{-3} \cdot e^{-3000/RT} \text{ [cm}^2/\text{sec]}$$

4) 溶融 Mg の場合は, Mg が非常に酸化しやすいため, 実験が困難であつたが大體次式で表わすことができる。

$$D = 1.7 \times 10^{-3} \cdot e^{-2500/RT} \text{ [cm}^2/\text{sec]}$$

5) 以上の結果から, 溶融非鉄金属中における拡散係数は大體 10^{-4} 程度であり, 拡散のための活性化エネルギーは 2~10 kcal/mol の範囲にあると云える。

文 献

- 1) 丹羽, 他: 日本金属学会誌, 18 (1954) 5, p.271
丹羽, 他: 日本金属学会誌, 19 (1955) 4, p.294
R. E. GRACE, G. DERGE: J. Metals, 7(1955), p. 839
川合: 日本金属学会誌, 20 (1956), 9, p. 514
- 2) 加藤, 養輪: 鉄と鋼, 50 (1964), 12, p. 2083
- 3) W. JOST: "Diffusion", (1952), p. 63
- 4) E. SCHEIL, M. WURST: Z. Metallk., 29 (1937), p. 224