

Ⅱ-2. 溶銅中への金および銀の拡散

東北大・工学部 山村 力

一価金属の銅を溶媒とし、金および銀を溶質として、溶質濃度が極めて稀薄な場合の溶質拡散係数を測定し、拡散を支配する因子として考えられる溶質溶媒間相互作用、拡散粒子の質量および寸法の効果を検討した結果について報告する。金および銀は溶媒である銅と同じ一価金属であり化学的性質がよく似ていることから、とくに後2者の効果の検討が期待された。

拡散係数の測定はキャピラリーリザーバ法により黒鉛キャピラリーを用い、アルゴン雰囲気のもとで1100～1300℃の温度範囲にわたってなされた。トレーサとしては ^{198}Au および $^{110\text{m}}\text{Ag}$ を用いた。

A_{g} および A_{u} の拡散係数の実測値はアレニウスプロットに対し直線性を示し次式で表わせた。

$\text{Ag}-\text{Cu}$ 系

$$D_{\text{Ag}} = (2.21 \pm 1.28) \times 10^{-3} \exp(-10900 \pm 1300/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

$$E = 10.9 \pm 1.3 \quad (\text{kcal/g atom})$$

$\text{Au}-\text{Cu}$ 系

$$D_{\text{Au}} = (2.64 \pm 0.13) \times 10^{-4} \exp(-6300 \pm 1500/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

$$E = 6.3 \pm 1.5 \quad (\text{kcal/g atom})$$

Henderson および Yang による C_{u} の自己拡散係数の測定値と比較すると、測定温度範囲で拡散係数は Au , Cu , Ag の順に大きくなり、その見掛けの活性化エネルギーは Au , Cu , Ag の順に大きくなる。

溶媒および溶質の物理化学的性質と関連づけて、溶質拡散係数およびその温度依存性を説明しようとする理論は自己拡散理論に修正を加えて得られている

山村 力

が，大別して次の3つに分けられる。(1) 微少揺らぎ理論，(2) 臨界揺らぎ理論 (3) 空孔理論

微少揺らぎ理論はSwalinにより提出され，Leinikにより修正されているが，拡散粒子は液体中で振動しており，その振動中心が0から最大値 x_0 までの微少変移をするというモデルに立ち，拡散式(1)を導出している。

$$D = 2.08 \times 10^{-9} Z x_0^2 T - 1.72 \times Z x_0^4 K \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (1)$$

ここでZは配位数，Kはforce constである。式(1)および拡散係数の実測値より計算した x_0 およびKを表(I)に示す。このモデルにおいて x_0 は溶質-溶媒平均原子間距離より拡散粒子および溶媒原子の半径の和を差し引いた値に等しいと考えることができる。 Cu の自己拡散については前述の如く，WagnerらのX線回折データを用いて x_0 を算出することができ $0.32 \text{ \AA}$ を得る。表(I)に示した x_0 の値はこれより $0.1 \text{ \AA}$ 小さい。一方式(1)より算出したKとPaulingらが固体の圧縮率を用いて計算したKとを比較すると傾向は一致しているが，大きさは異なる。これら不一致の原因はこの理論が拡散運動を行なう頻度を過大評価していることにあると考えられる。

Cohen および Turnbull により自己拡散に対し，さらにGraceが溶質拡散に適用した臨界揺らぎ理論では，液体は剛性球より構成されているとし，各球の自由体積はたえず再分配されており，溶質の自由体積が一定値 V^{**} 以上になったときのみ拡散に寄与する運動を行なうことができるとして(2)式を導出した

$$D = 1/6 a^* \left(3kT/m \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{V^*}{V_f} \cdot \frac{V_s}{V_i} \right) \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (2)$$

拡散係数の実測値より V^{**} を計算し自由体積を球と仮定して半径を計算すると Cu ， Ag ， Au に対し 0.71 ， 0.75 ， $0.79 (\text{\AA})$ となりPaulingによるイオン半径 Cu^{+1} ($0.96 \text{ \AA}$)， Ag^{+} ($1.26 \text{ \AA}$)， Au^{+} ($1.37 \text{ \AA}$)と傾向は一致しているが，定量的に式(2)が実測値を説明しているとはいえない。

以上これまで提出されている半理論式を実測値と比較検討したがいずれの理

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