炭素存在下における溶銅中の Cr または Zr の溶解度

大石 敏雄¹ 平田 敦嗣^{2,*1} 石田 斉^{2,*2} 小野 勝敏³

¹関西大学工学部材料工学科

²京都大学大学院工学研究科

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 8 (2000), pp. 662-668

© 2000 The Japan Institute of Metals

Solubility of Chromium or Zirconium in Liquid Copper in the Presence of Carbon

Toshio Oishi¹, Atsushi Hirata^{2,*1}, Hitoshi Ishida^{2,*2} and Katsutoshi Ono³

¹Department of Materials Science and Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²Graduate Student, Kyoto University, Kyoto 606-8501

³Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501

As a fundamental study to prepare copper based Cu-Cr and Cu-Zr alloys without any inclusions, the solubilities of chromium and zirconium in liquid copper in equilibrium with C-Cr₃C₂, Cr₃C₂-Cr₇C₃ or C-ZrC were determined, respectively.

Cu-Cr alloys containing higher Cr concentrations than those expected from the present preparatory experiments were melted in a graphite crucible in an argon atmosphere at temperatures 1573-1873 K. The excess Cr reacted with carbon to form Cr₃C₂ and solubilities of Cr in the liquid copper in equilibrium with C-Cr₃C₂ were determined;

$$\log (\text{mass}\% \text{Cr}) = -5580/T + 2.97 (\pm 0.032) \quad (1573-1873 \text{ K})$$

The solubilities of Cr in the liquid copper under coexistence with Cr₃C₂ and Cr₇C₃ were also determined using alloys containing higher or lower Cr concentrations than those expected from the preparatory experiments. The alloys were melted in BN crucibles with Cr₃C₂ or Cr₇C₃ in an argon atmosphere at temperatures 1523-1673 K. The solubilities of Cr in liquid copper in equilibrium with Cr₃C₂-Cr₇C₃ are given by

$$\log (\text{mass}\% \text{Cr}) = -3710/T + 2.10 (\pm 0.027) \quad (1523-1673 \text{ K})$$

Cu-Zr alloys containing 30-780 mass ppm Zr were melted in a graphite crucible with ZrC in an argon atmosphere at temperatures 1623-1823 K. The solubilities of Zr in liquid copper in equilibrium with C-ZrC are expressed as

$$\log (\text{mass ppm Zr}) = -9930/T + 7.47 (\pm 0.055) \quad (1623-1773 \text{ K})$$

Carbon and oxygen solubilities of both Cu-Cr and Cu-Zr alloys were also obtained and discussed.

(Received March 6, 2000; Accepted July 7, 2000)

Keywords: copper-chromium alloy, copper-zirconium alloy, melting, thermodynamics, solubility, carbon, copper, chromium, zirconium

1. 緒 言

銅合金の用途としては導電材, バネ材, 防食材, 耐摩耗性材などが挙げられるが, IC, LSI, VLSI などの出現により, 電子材料としての需要も高まっている. 電子材料として銅合金に要求される特性は, 導電性という単一機能にとどまらず, 著しく多様化したものになった. その中でもリードフレームに代表されるように導電性と強度が最も重要な要求特性であり, 導電性をできるだけ犠牲にすることなく, かつ強度をも有する合金化といった方向が, 近年になって急速にその重要性を増している.

現在, 高強度, 高導電性のリードフレーム材料として, Cu-Cr, Cu-Zr や Cu-Zr-Cr 合金のような, 無酸素銅あるいは高純度銅に活性金属を添加した合金が用いられている¹⁻⁷⁾. これらは析出硬化型の合金であり熱処理を工夫することにより高強度が得られ, またダイレクトボンディング性も良いことから注目されている.

しかしながら, 添加元素である Cr, Zr は酸素との親和力が強く, 合金溶製時に酸化物となって析出し, 歩留まりが著しく悪くなるばかりでなく非金属介在物として合金中に残留する. 近年の, 集積回路の小型化, 高密度化に伴って, 合金は薄肉化, 細線化への方向にあり, 上記介在物は加工時の障害となることは明らかである.

酸化物の存在しない合金の溶製という観点からは強力な還元剤である黒鉛をつぼとして使用することが考えられるが, Cr, Zr は炭素との親和力が極めて強いので, 酸化物の生成は避けられても炭化物の生成が新たな問題となる.

そこで本研究では, まず黒鉛をつぼを用い, 炭素存在下に

*1 京都大学大学院生, 現在: 住友金属工業㈱(Graduate Student, Kyoto University, Present address: Sumitomo Metal Industries, Wakayama 640-8404)

*2 京都大学大学院生, 現在: ㈱神戸製鋼所(Graduate Student, Kyoto University, Present address: Kobe Steel Company, Kobe 651-2271)

における溶銅中の Cr および Zr の溶解度, つまり C-Cr₃C₂ あるいは C-ZrC と平衡する溶銅中の Cr あるいは Zr の溶解度を求めた. また Cr に関してはさらにボロンナイトライド (BN) るつぽにより, Cr₃C₂-Cr₇C₃ と平衡する溶銅中の Cr の溶解度も求めた. つぎに, これらのデータと各酸化物 (Cr₂O₃, ZrO₂) の標準生成自由エネルギーのデータを用いて酸化物の析出しない溶解雰囲気条件を明らかにした.

なお, これまで Cu-Cr, Cu-Zr 合金に関する状態図や活量などの熱力学的研究⁸⁻¹¹⁾や, 時効熱処理などの材料学的研究¹²⁻¹⁵⁾は数多くなされているが, 合金の溶製の面からの研究は著者らの知る限り報告されていない.

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 Cu-Cr 系

出発試料として, JIS 第一種無酸素銅(純度99.99%)と粒状クロム(純度99.99%)を用いた. まず, 表面の汚れや酸化物を除去するために Cu は硝酸(1+1), Cr は塩酸(1+1)で洗浄した後, 超音波洗浄器により蒸留水, アルコール, アセトンの順で洗浄し, ドライヤーで冷風乾燥した.

これらの試料よりまず電子ビーム溶解炉を用いて水冷銅コールドハウス上でボタン溶解を行い, Cr 濃度が約 10 mass% の第一段母合金約 20 g を作製した. 続いて, Mo 発熱体真空溶解炉により, 上記母合金に無酸素銅を添加し, アルミナるつぽ中, 1573 K で溶解することにより Cr 濃度が 0.4~1.3 mass% の第二段母合金を作製した.

Cr₃C₂ および Cr₇C₃ は Cr 粉末と C 粉末を用いて作製した. Cr₃C₂ の場合には 14 mass% C, Cr₇C₃ の場合には 9.5 mass% C と若干 C を過剰に配合し, 十分混合した後, 7 MPa で加圧成形し, 1 個約 1 g のディスクを作製した. これらを Ar ガス気流中, 1573 K にて 21.6 ks 焼成した. 焼成後, 試料を粉末 X 線回折により同定し, それぞれ Cr₃C₂ および Cr₇C₃ が生成していることを確認した.

2.1.2 Cu-Zr 系

出発試料として, 三菱マテリアル㈱製の Cu-Zr 合金(Zr 濃度 780 mass ppm, 以下単に ppm と記す)を用いた. 本合金は実験直前に硝酸(1+1)で洗浄した後, 超音波洗浄器にかけ, 蒸留水, アルコール, アセトンの順で洗浄しドライヤーで冷風乾燥した. 上記母合金に適宜無酸素銅を配合し, 初期 Zr 濃度を調製して実験に供した.

炭化ジルコニウムは市販の ZrC 粉末(純度99%)を用いた. 実験に際しては, 圧縮成形後, 真空抵抗加熱炉により, 温度 2000 K において 2×10^{-2} Pa の減圧下で 7.2 ks 焼成したものをを用いた.

2.2 溶銅中の Cr および Zr の溶解度の求め方

Cu-M-C 3 元系(M=Cr または Zr)に Gibbs の相律を適用すると, 独立成分は 3 であるから, 3 凝縮相平衡の場合, 自由度は 1 となり温度を固定することによりすべての示強変数(intensive variable)が固定される. したがって, 本実験では以下の平衡反応を利用した.

2.2.1 Cu-Cr 系

文献によれば Cr の炭化物は Cr₃C₂, Cr₇C₃, および Cr₂₃C₆ の 3 種類が存在する¹⁶⁾. 本実験ではこれらのうち C-Cr₃C₂ または Cr₃C₂-Cr₇C₃ と溶銅とをそれぞれ平衡させ, 溶銅中の Cr の溶解度を求めた.

前者の実験では黒鉛るつぽを用いた. この場合, Cr の高濃度側から平衡濃度に接近させる方法により行った. すなわち, 予備実験(後述)で得た予想される溶解度より高濃度 Cr の Cu-Cr 合金を黒鉛るつぽにより溶解し, 過剰の Cr をるつぽから供給される C と反応させ, Cr₃C₂ として析出させるものである.

後者の実験ではボロンナイトライド(BN)るつぽを用いた. この場合も Cr の高濃度側(H)から平衡濃度に接近させる方法により行ったが, 確認のため低濃度側(L)から平衡濃度に接近させる方法も一部行った. すなわち H は予備実験で得た予想される溶解度より高濃度 Cr の Cu-Cr 合金を BN るつぽに Cr₃C₂ とともに入れ合金を溶解し, 溶融合金と Cr₃C₂ との反応により銅中の過剰の Cr を Cr₇C₃ として析出させるものであり, 一方 L では予想される溶解度より低濃度 Cr の Cu-Cr 合金と Cr₇C₃ を BN るつぽで溶解し, Cr₇C₃ の一部の分解により Cr₃C₂ を析出させ (Cu-Cr)-Cr₃C₂-Cr₇C₃ の 3 凝縮相平衡に到達させるものである. 両方法による平衡 Cr 濃度は一致するはずである.

なお, これらの平衡到達までの経路の図式的説明についてはすでに報告しているので¹⁷⁾, ここでは割愛する.

2.2.2 Cu-Zr 系

Zr の炭化物は ZrC のみである¹⁶⁾. したがって, 予想される溶解度より高濃度 Zr の Cu-Zr 合金を黒鉛るつぽで溶解し, ZrC を析出させ平衡に近づける方法と, 純銅を ZrC とともに黒鉛るつぽで溶解し, 平衡に近づける方法の 2 通りの方法で平衡溶解度を求めた.

2.3 実験装置および操作方法

装置の概略図を Fig. 1 に示す. 反応管は高純度アルミナ製で, 両端は Ar ガス導入のための導入管を備えたシリコーンゴム栓で密閉されている. また, 反応管の下方には試料を急冷するために, 黄銅製の容器が水浴中に設置されている.

用いた黒鉛るつぽは純度99.99%であり, 試料への汚染を防ぐため, 予め黒鉛発熱体真空抵抗加熱炉で 2×10^{-2} Pa の減圧下, 2000 K で 7.2 ks 脱ガス処理を施したものである.

試料の溶解には SiC または LaCrO₃ を発熱体とする抵抗加熱炉を用いた. 温度制御には栄光電機㈱製 TPC 型精密温度調節器を使用し, 実験温度領域で ± 3 K の誤差内で制御した.

2.3.1 溶銅と C-Cr₃C₂ との平衡実験

前述のように作製した Cr 濃度 0.4~1.0 mass% の Cu-Cr 合金約 7 g を, 外径 8 mm, 内径 4 mm, 高さ 76 mm の黒鉛るつぽに入れ, 径 2 mm の Mo 線により炉の均熱帯に吊り下げ, Ar ガス気流中(流速 1.7×10^{-6} m³ s⁻¹)で所定温度(1573, 1673, 1773 および 1873 K)まで昇温した. 保持時間は 1.8~39.6 ks の間で変化させた. 試料の冷却は酸化を防ぐため Ar ガスの流量を 2.0×10^{-5} m³ s⁻¹ に増加させ, アルミナ反応管下部のシリコーンゴム栓を取り, Mo 線を一気に

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the experiment with a graphite crucible.

押し下げることにより、黒鉛るつぼを水冷された黄銅容器中へ素早く入れ、流量 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で He ガスを吹き付けることにより行った。

2.3.2 溶銅と Cr_3C_2 - Cr_7C_3 との平衡実験

本実験では主に予想される溶銅中の Cr の平衡溶解度より高濃度側から平衡に到達させる実験を 1523, 1573, 1623 および 1673 K の 4 温度に対して行ったが、結果の信頼性を確認するため、低濃度側から平衡に到達させる実験も 1573, 1623 および 1673 K の 3 温度で各 1 回行った。

まず、高濃度側から平衡に到達させる実験においては、予め作製した Cr 濃度 0.8~1.3 mass% の Cu-Cr 合金約 3 g と焼結後 1~2 mm 角に砕いた破片状 Cr_3C_2 約 0.5 g を BN るつぼ(外径 11 mm, 内径 9 mm, 高さ 30 mm) 中に入れ、この BN るつぼをさらに黒鉛るつぼ(外径 23 mm, 内径 19 mm, 高さ 85 mm) に入れ、Mo 線で炉の均熱帯に吊り下げた。

つぎに、低濃度側から平衡に到達させる実験では、Cr 濃度 0.40 mass% の Cu-Cr 合金と Cr_7C_3 を出発物質とし、上述のように炉中に設置した。保持時間は 7.2~43.2 ks の間で変化した。両実験とも冷却方法は Cu-C- Cr_3C_2 系の平衡実験で採用した方法と同じである。

2.3.3 溶銅と C-ZrC との平衡実験

本実験は平衡時間、予想される平衡 Zr 濃度を明らかにするため、いわゆる予備実験として種々の実験を行っているが、ここでは採用したデータを得るための実験方法についてのみ述べる。

予備実験で得た予想される溶銅中の Zr の平衡溶解度を参考に Cu-Zr 母合金(Zr : 780 ppm) と無酸素銅を、全量約 20 g となるように配合し、黒鉛るつぼ(外径 20 mm, 内径 12 mm, 高さ 80 mm) に ZrC とともに入れ、径 2 mm の Mo 線で炉中均熱帯に吊り下げた。保持温度は 1623, 1673, 1723 お

Fig. 2 Relationship between holding time and chromium concentration in liquid copper at 1573 K.

よび 1773 K の 4 温度で行い、保持時間は 7.2~72.0 ks の間で変化した。試料の急冷は Cu-Cr 系の平衡実験の場合に行った方法と同じである。

2.4 分析

Cu 中の Cr および Zr の分析は日本ジャーレルアッシュ社製 ICAP575-II 型高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を、酸素分析は LECO 社製 TC-336 酸素窒素同時分析装置を、また炭素分析は LECO 社製 CS-444 炭素イオウ同時分析装置を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 Cu-Cr 系

3.1.1 Cr の溶解度

Cu-Cr 合金と C- Cr_3C_2 との平衡の場合には、まず、初期 Cr 濃度 0.47 mass% の Cu-Cr 合金を黒鉛るつぼに入れ、1573 K にて保持実験を行った。結果を Fig. 2(C- Cr_3C_2 eqm.) に示す。保持時間 3 ks でほぼ一定値、約 0.27 mass% Cr を示している。また、冷却後の試料の EPMA 観察により Cr は合金と黒鉛るつぼの界面に濃縮していることが認められた。つまり Cr_3C_2 は主に Cr のるつぼ壁への拡散により生成したものと思われる。

つぎに、合金と Cr_3C_2 - Cr_7C_3 との平衡の場合には、初期 Cr 濃度 1.25 mass% の Cu-Cr 合金と Cr_3C_2 ペレットを BN るつぼに入れ、1573 K にて前述の 2.3.2 の方法により保持実験を行った。結果を同じく Fig. 2(Cr_3C_2 - Cr_7C_3 eqm.) に示す。これより、14 ks 以上の保持時間で一定値約 0.57 mass% Cr を示していることがわかる。

温度上昇による溶解度の増加を考慮して、以上の結果を以後の実験において溶解に用いる合金の初期 Cr 濃度を定めるための目安とし、2.3.1 および 2.3.2 の平衡実験を行い、その結果をまとめて Fig. 3 に示した。

Fig. 3 は溶銅中の Cr の溶解度を Cr 濃度の対数を縦軸にとり、温度の逆数に対して表したものである。C- Cr_3C_2 と溶

Fig. 3 Temperature dependences of equilibrium chromium concentrations in liquid copper under the coexistence of C-Cr₃C₂ and Cr₃C₂-Cr₇C₃. Numerical figure represents number of data included in the single point.

銅合金の平衡実験に対しては2.2で述べたように Cr の高濃度側から平衡溶解度に近づける方法で行い、低濃度側からの実験は行わなかったが、これは例えば 1573 K ($T^{-1}=6.36 \times 10^{-4}$) の結果は初期 Cr 濃度が 0.42~0.83 mass% で種々変化させて行ったものであるが、初期濃度の違いによる平衡後の分析濃度の有意差が認められなかったので、本実験条件で十分に平衡に達していたと判断したからである。また、Cr₃C₂-Cr₇C₃ に対しては平衡確認のため行った低濃度側(いずれも初期 Cr 濃度: 0.40 mass%) からの結果を●で示している。各温度とも高濃度 Cr 側から平衡に近づけた○に比べて若干高い Cr 濃度を示している。この原因は明らかでないが、○のばらつきから考えて両者を一致していると見なして以下の考察を行った。

C-Cr₃C₂ および Cr₃C₂-Cr₇C₃ と平衡する溶銅中の Cr 濃度を温度の逆数に対して直線近似し、次式で示す関係を得た。

$$\log (\text{mass}\% \text{Cr}) = 2.97 - 5580 T^{-1} (\pm 0.032) \quad (1573 - 1873 \text{ K}) \quad (1)$$

$$\log (\text{mass}\% \text{Cr}) = 2.10 - 3710 T^{-1} (\pm 0.027) \quad (1523 - 1673 \text{ K}) \quad (2)$$

Fig. 4 はこの結果を縦軸に温度、横軸に Cu-Cr 合金中の Cr の濃度 (mass%) をとり表したものである。同図には Cr の酸化物 Cr₂O₃ が析出する領域が点線で示されているが、これは以下のデータを用いて求めた。

計算に用いるデータとして、

および

さらに、溶銅中の Cr の無限希薄の活量係数 (γ_{Cr}°) として Inouye ら¹¹⁾ の

$$\ln \gamma_{\text{Cr}}^\circ = 1.17 \times 10^4 T^{-1} - 4.41 \quad (5)$$

Fig. 4 Solubilities of chromium in liquid copper in equilibria with C-Cr₃C₂ and Cr₃C₂-Cr₇C₃. Numerical figure represents the number of data included in the single point.

Fig. 5 Solubilities of carbon in liquid Cu-Cr alloys in equilibrium with C-Cr₃C₂. Numerical figures represent the number of data included in the single point.

を採用した。これらのデータから Cr の酸化物と炭化物は相互溶解度をもたないと仮定することにより雰囲気中の p_{CO} が 101.3 kPa と 10.13 kPa に対して計算を行った。

図より黒鉛のつばを用いて Cu-Cr 合金を溶解する場合、Cr の炭化物が生成しない溶解条件は C-Cr₃C₂ 平衡で決まる Cr の溶解度曲線の左側であること、さらに系内の CO 分圧を下げることで酸化物も生成しないことがわかる。

3.1.2 炭素濃度

Fig. 5 に C-Cr₃C₂ と平衡する合金中の C 溶解度と温度の関係を示した。分析 C 濃度は 1573 K で 3~5 ppm から 1873 K で 60~70 ppm まで増加しているが、これは、Cu に比べて C との親和力が強い Cr の溶解度が温度上昇に伴い、急激に増加しているためであると思われる。

なお、Cr₃C₂-Cr₇C₃ 平衡に対しては、いずれの温度に対しても 10 ppm C 以下となり、炭素分析の誤差のためか、温度との相関は認められなかった。

3.1.3 酸素濃度

合金試料中の酸素濃度は $C-Cr_3C_2$ との平衡の場合には温度に関係なく 2~3 ppm, $Cr_3C_2-Cr_7C_3$ 平衡に対しては 2~8 ppm を示した. 本結果から Cr の酸化物の生成はなく溶解酸素として存在していたものと考えられるが, 10 ppm 以下の酸素分析に対してはまだ再現性が乏しく, 酸素濃度に対する考察は行わなかった.

3.2. Cu-Zr 系

3.2.1 Zr の溶解度

平衡到達までの時間を調べる目的で, 1673 K において初期 Zr 濃度 780 ppm の Cu-Zr 母合金を黒鉛のつぼ中で溶解した場合(高濃度側からの実験)と無酸素銅を ZrC ペレットとともに黒鉛のつぼ中で溶解した場合(低濃度側からの実験)の溶解時間に対する溶銅中の Zr 濃度の変化を求めそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示した. 高濃度側からの実験の場合, 溶銅中の Zr 濃度は時間とともに単調に減少しており, 保持

Fig. 6 Time dependence of zirconium concentration in liquid copper held in the graphite crucible at 1673 K. Copper alloy with 780 mass ppm Zr was used as a starting material.

Fig. 7 Time dependence of zirconium concentration in liquid copper held in the graphite crucible with ZrC at 1673 K. Oxygen free copper was used as a starting material.

時間 40 ks 以上で一定値約 50 ppm Zr を示している.

一方, 低濃度側からの実験の場合, Fig. 7 に示したように, 溶解反応はきわめて迅速であるが, 15 ks までは Zr の分析値のばらつきはかなり大きく, 15 ks 経過後にはほぼ一定の値 22 ppm Zr を示している.

前述したように, これら 2 つの結果は平衡においては一致するはずであるが, 両者の Zr 濃度には明らかに差があり, 高濃度側からの Zr 濃度は低濃度側からのそれに比べ高い値を示している. 前者の冷却後のつぼと合金の界面の EPMA 観察を行ったところ, 過剰の Zr が C と反応して生成する ZrC が Cr の場合と同様につぼ壁に析出しているのが認められた. 上記の Zr の濃度差はこの ZrC がきわめて緻密であったため合金-黒鉛-ZrC の 3 相平衡を阻害したのが原因ではないかと思われる.

Fig. 8 に 1723 および 1773 K の結果とともにまとめて示した. 図中 □ は初期 Zr 濃度 780 ppm の Cu-Zr 母合金を黒鉛のつぼ中で溶解したもの, △ は無酸素銅を ZrC ペレットとともに溶解した結果である. □ は各温度ともかなりばらつきが大きく, また, △ に比較して高い濃度を示していることがわかる.

そこで, 両者の中間の Zr 濃度となるように Cu-Zr 母合金 (Zr: 780 ppm) と無酸素銅を配合し, 2.3.3 で述べた方法(グラファイトのつぼで ZrC とともに溶解)により平衡実験を行い, Fig. 9 に示す $\log(\text{ppm Zr})$ と $1/T$ の関係を得た. 多少ばらつきはあるが, 次に示す直線関係が得られた.

$$\log(\text{ppm Zr}) = 7.47 - 9.93 \times 10^3 T^{-1} (\pm 0.055) \quad (1623-1773 \text{ K}) \quad (6)$$

Fig. 10 は縦軸に温度, 横軸に Cu-Zr 合金中の Zr の濃度 (ppm) を示したものである. 図には Cr の場合と同様に式 (7)~(9) のデータを用いて計算により求めた ZrO_2 析出の境界線を示している.

$$\Delta G^\circ/J = 847500 - 345.6 T^{18})$$

$$\Delta G^\circ/J = 1245000 - 366.0 T^{18})$$

Cu-Zr 合金の活量に関する研究は, 著者らの知る限り

Fig. 8 Temperature dependence of solubility of zirconium in liquid copper in the presence of C-ZrC.

Fig. 9 Temperature dependence of equilibrium zirconium concentration in liquid copper in equilibrium with C-ZrC.

Fig. 11 Solubilities of carbon in liquid Cu-Zr alloys in equilibrium with C-ZrC.

Fig. 10 Solubilities of zirconium in liquid copper in equilibrium with C-ZrC.

Sommer ら¹⁹⁾ のクヌーゼンセルを用いた蒸気圧法による 1499 K における報告のみである。彼らは Cu の活量のみを求めているため、Gibbs-Duhem の関係を用いて Zr の活量を算出した。この結果より Zr の無限希薄における Zr の活量係数を求め、正則溶液近似により次式を算出した。

$$\ln \gamma_{Zr}^0 = -5.8 \times 10^3 T^{-1} \quad (9)$$

図から明らかなように、黒鉛の存在下では溶銅中への Zr の溶解度はきわめて小さい値となり 1800 K 近傍の高温でも 100 ppm 以下であり、これは ZrC がきわめて安定な化合物であることに因っている。したがって、溶解雰囲気中の CO 分圧を Cr の場合に比較して 2 桁程度下げなければ、ZrO₂ の生成が避けられないことがわかる。

3.2.2 炭素濃度

Fig. 11 に C-ZrC と平衡する合金中の C 濃度と温度の関係を示した。分析 C 濃度は 10 ppm 以下であり、各温度においてそれぞればらつきがかなり大きい。温度の上昇とともに溶解度は増える傾向が認められた。

3.2.3 酸素濃度

合金試料中の酸素濃度は各温度とも 10 ppm 以下であったが、温度に対して、明確な依存性は認められなかった。

4. 結 言

活性金属にクロムとジルコニウムを選び、銅と活性金属の合金を溶製する場合に酸化物、炭化物などの非金属介在物を生成しない、いわゆる高純合金を製造するための基礎研究として、高温で強い脱酸力を有する黒鉛をるつぼとして用い、それぞれの金属の炭化物(Cr₃C₂ および ZrC)を生成するまでの溶銅中への Cr および Zr 溶解度を求めた。Cr に関しては Cr₃C₂ よりもさらに炭素の活量が小さい Cr₇C₃ が析出するまでの Cr の溶解度も求め、以下の知見を得た。

(1) C-Cr₃C₂ と平衡する溶銅中の Cr の溶解度の対数は、温度の逆数に対して次の直線関係で表された。

$$\log (\text{mass}\% \text{Cr}) = 2.97 - 5580 T^{-1} (\pm 0.032) (1573 - 1873 \text{ K})$$

また、Cr₃C₂-Cr₇C₃ との平衡に対して、

$$\log (\text{mass}\% \text{Cr}) = 2.10 - 3710 T^{-1} (\pm 0.027) (1523 - 1673 \text{ K})$$

を得た。

(2) C-Cr₃C₂ と平衡する Cu-Cr 液体合金中の C の溶解度は 1573 K で 3~5 ppm から 1873 K の 60~70 ppm まで増加した。これは温度上昇に伴う Cr の溶解度の急激な増加が起因していると思われる。Cr₃C₂-Cr₇C₃ との平衡に対しては、いずれの温度に対しても 10 ppm C 以下となった。また、酸素の溶解度は温度に関係なく C-Cr₃C₂ との平衡に対しては 2~3 ppm、同じく Cr₃C₂-Cr₇C₃ との平衡に対しては 2~8 ppm であった。

(3) C-ZrC と平衡する溶銅中の Zr の溶解度の対数は、温度の逆数に対して次の直線関係で表された。

$$\log (\text{ppm Zr}) = 7.47 - 9.93 \times 10^3 T^{-1} (\pm 0.055) (1623 - 1773 \text{ K})$$

(4) C-ZrC と平衡する Cu-Zr 液体合金中の C の溶解度は 10 ppm 以下であったが、温度の上昇とともに増加する傾向が認められた。また、酸素の溶解度はすべての本実験温度に

対して 10 ppm 以下であったが、溶解度と温度との相関は認められなかった。

(5) 熱力学データを用い、Cr および Zr の酸化物が析出しない溶解雰囲気中の CO 分圧と温度、溶銅中の Cr および Zr 濃度の関係について求め、炭化物、酸化物ともに析出しない溶解条件を確立した。

文 献

- 1) T. Kuroyanagi: J. Japan Inst. Light Metals, **37**(1987), 313-326.
- 2) M. Tsuji: Bulletin of the Japan Inst. Metals, **27**(1988), 899-906.
- 3) S. Nishiyama: *ibid.*, **28**(1989), 137-145.
- 4) T. Igarashi: *ibid.*, **28**(1989), 63-69.
- 5) R. Futatsuka: J. Association Materials Eng. Resorces, **3**(1990), 136-147.
- 6) K. Ishida, Y. Kato and M. Hanada: J. Japan Copper and Brass Research Assoc., **22**(1983), 216-222.
- 7) H. Abe, G. Sasaki, T. Matsui, A. Sugino and S. Tatsumi: Hitachi Densen, **8**(1989), 39-44.
- 8) M. Hamalainen, K. Jaaskelainen, R. Luoma, M. Nuotio, P. Taskinen and O. Teppo: CALPHAD, **14**(1990), 125-137.
- 9) K. Ono, S. Nishi and T. Oishi: Trans. JIM, Met., **25**(1982), 810-814.
- 10) L. Timberg and J. M. Toguri: J. Chem. Thermodynamics, **14**(1982), 193-199.
- 11) T. K. Inouye, H. Fujiwara and M. Iwase: Met. Trans. B, **22B**(1991), 475-480.
- 12) S. Nishikawa, K. Nagata and S. Kobayashi: J. Japan Inst. Met., **30**(1966), 302-307.
- 13) R. O. Williams: Trans. ASM, **52**(1960), 530-544.
- 14) T. Maruta: J. Japan Inst. Met., **25**(1961), 531-535.
- 15) M. J. Saarivirta: Trans. AIME, **218**(1960), 431-437.
- 16) T. B. Massalski, Editor in Chief: *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd ed., ASM International, vol. 1 (1992), 837-838.
- 17) M. Horiguchi, H. Fukumura, H. Ishida, K. Ichii and T. Oishi: SHIGEN-TO-SOZAI, **114**(1998), 739-744.
- 18) A. Roine: *Outokumpu HSC Chemistry for Windows* Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, (1994).
- 19) F. Sommer and D. K. Choi: Z. Metallk., **80**(1989), 263-269.