Ni-W 合金中の Ni⁶³ および W¹⁸⁵ の拡散*

門間 改三** 須藤 一** 及 川 洪**

Kaizo Monma, Hajime Suto and Hiroshi Oikawa: Diffusion of Ni⁶³ and W¹⁸⁵ in Nickel-Tungsten Alloys (On the Relation between High-Temperature Creep and Diffusion in Nickel Base Solid Solutions. III). The self-diffusion coefficients of nickel and tungsten in nickel-tungsten alloys containing 0 to 9 at % W have been measured with a usual lathe sectioning technique. Polycrystalline specimens having 1 to 4 mm grain size were used. Measurements were carried out over the temperature range from about 1100° to 1400°C. In this system, nickel atom diffuses more rapidly than tungsten atom, and the ratio of diffusion coefficient of nickel to that of tungsten is from 3 to 4 for each composition over the temperature range examined. Diffusion rates of both elements decrease with increasing tungsten contents. The frequency factors for nickel self-diffusion are 1.9, 30, 58 and 1.1 cm²/sec, and the activation energies are 68.0, 76.5, 80.6 and 70.3 kcal/mol for alloys containing 0, 1.7, 5.3 and 9.2 at % tungsten, respectively. For tungsten self-diffusion in respective alloys, the frequency factors obtained are 2.0, 2.2, 17 and 1.4 cm²/sec, and the activation energies are 71.5, 73.1, 80.5 and 74.5 kcal/mol.

(Received November 11, 1963)

I. 緒 言

耐熱材料のクリープの温度依存性を原子の拡散という観点から明らかにしていく目的で、前報⁽¹⁾に引続き、Ni-W 系固溶体合金中における Ni⁶³ および W¹⁸⁵ の拡散を測定した結果について述べる。

本系を採り上げた主な理由は、W の原子半径が Ni のそれにくらべて相当大きく、このため耐クリープ性向上の目的で W は合金元素としてしばしば使用されている点に興味があり、また原子半径差の大きい元素で構成されている合金内の拡散速度を知ること、拡散機構そのものの研究の上でも興味があると考えたためである。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

合金素材は電解 Ni (99.9+%) および還元 W 粉 (99.95%) を所要の割合に配合し、真空溶解、鑄造したものであつて、その化学組成は Table 1 に示す通りである。これらはいずれも後に報告する予定のクリープ試験に用いたものと同じの素材である。これらを鍛造、切削して直径 7 mm、長さ約 15 mm の試片を作つた。試片はその組成に応じて

Table 1 Chemical composition of alloys.

Alloy	W (at %)	Ni (at %)
Ni	—	>99.95*
Ni- 5 W	1.7	Bal.
Ni-15 W	5.3	Bal.
Ni-25 W	9.2	Bal.

* Nominal purity for Ni+Co (Co<0.03%).

** 東北大学工学部 金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表; Ni 基固溶体合金の高温クリープと拡散との関連性(第 3 報)。

(1) 門間, 須藤, 及川: 本誌, 28(1964), 188; 192.

1300°~1400°C で焼鈍し、1~4 mm の安定な粗大結晶粒とした。

実験方法は追跡子を用いる通常の切削法⁽²⁾である。その詳細は前報⁽¹⁾に示してあるので省略するが、追跡子としては Ni⁶³ および W¹⁸⁵ (いずれも英国 The Radiochemical Centre 製) を使用した。W¹⁸⁵ は Ni-W 合金[†]として 1 μ 以下の厚さ[‡]に試料端面にメッキした。メッキ後の拡散加熱、加熱後の処理は前報とまったく同じである。

本報で求めた拡散係数 D には Ni の拡散に対しては ±10 %, W の拡散に対しては ±20 % 程度の誤差が含まれると考えられる⁽¹⁾。W の拡散に対する D の誤差が大きいのは、後に示すように、W の比放射能強度が低かつたためにその計数統計誤差が ±10% 程度あり、また拡散速度が遅く浸入距離が短かいためである。

III. 実 験 結 果 お び 考 察

Ni-W 系合金中の Ni⁶³ および W¹⁸⁵ の自己拡散係数を 1100°~1400°C の範囲で測定した。

Fig. 1, 2 にその浸入曲線の代表的例を示す。図に見るように、比放射能強度 A の対数とメッキ面からの距離 x の 2 乗とはほぼ直線関係を有するとみなすことが出来る。したがってこれらの結果は前報⁽¹⁾で得た結果と同様に、粒内拡散を示しているものと考えてよい。このような直線の勾配から求めた Ni または W の拡散係数 (D_{Ni} , D_W) を Table 2, 3 に示す。なお Fig. 2 からわかるように、W¹⁸⁵ の比放射能強度はかなり低い。したがって、本系と同様な方法で測

† W は単独ではほとんどメッキ出来ないで、Ni と共析させた。メッキ相の組成は Ni: W ≈ 4: 1 程度と推定される⁽³⁾。

(2) W. Johnson: Trans. AIME, 143(1941), 107.

(3) 鹿島, 福島: 電気化学, 15(1947), 33.

‡ 電流効率を 100% と仮定した場合の値。W を析出させる際の電流効率は極めて低いので、メッキされた Ni-W 層の厚さは極めて薄いものと考えられる。

定を行なった Ni-Cr 系, Ni-Cu 系合金中の拡散係数 D の値⁽¹⁾よりも, Ni-W 系における D_W の値には大きな誤差を

見込まなければならないであろう。

各組成に対する D_{Ni} , D_W の温度依存性は Fig. 3, 4 に示

Fig. 1 Typical concentration-penetration curves for Ni^{63} diffusion into nickel-tungsten alloys diffused at $1257^\circ C$ for 40 hr.

Fig. 2 Typical concentration-penetration curves for W^{185} diffusion into nickel-tungsten alloys diffused at $1190^\circ C$ for 225.5 hr. Thin vertical lines represent ranges of the counting error found to be large at these points due to the low activity.

Table 2 Self-diffusion coefficients for nickel into nickel-tungsten alloys.

Temperature ($^\circ C$)	Time (hr)	$D_{Ni} \times 10^{11}$ (cm^2/sec)		
		Ni-5 W	Ni-15 W	Ni-25 W
1395	7.0	265	175	65
1373	7.0	—	100	61
1350	12.1	148	92	—
1306	20.0	85	37	24
1257	40.0	32	14.9	8.0
1205	120.0	13.1	6.9	3.7
1160	194.6	6.7	3.2	2.4
1122	235.0	—	1.56	—
1096	412.7	1.79	—	0.75

Table 3 Self-diffusion coefficients for tungsten into nickel-tungsten alloys.

Temperature ($^\circ C$)	Time (hr)	$D_W \times 10^{11}$ (cm^2/sec)			
		Ni	Ni-5 W	Ni-15 W	Ni-25 W
1295	42.5	21	14.2	11.6	7.1
1283	80.0	15.0	9.1	7.6	4.2
1274	44.0	14.4	13.4	7.9	4.8
1190	225.5	3.9	2.3	1.56	1.13
1100	1228.0	0.74	0.52	0.28	0.21

す通りであつて, $\log D$ と $1/T$ との間には直線の関係があることがわかる。それらの直線から $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ の関係式によつて, 各組成に対する頻度係数 D_0 , 活性化エネルギー Q を求めたところ, Table 4 に示すような値を得た。表に見るように, Ni-W 系では Q , D_0 とともに単純な濃度依存性を示さない。すなわち, Q_{Ni}, Q_W はいずれも W 含有量増加とともに増大するが, 5 at% W を越えると逆に減少し, 10 at% W 付近ではほぼ純 Ni 中の値に近くなる。 D_0 も Q とほぼ同じ変化をする。

このように本 Ni-W 系中の拡散の活性化エネルギーが 5 at% 以上の W を含む合金中では, W 含有量増加に伴つて

Fig. 3 Temperature dependence of self-diffusion coefficients for nickel into nickel-tungsten alloys. The broken line shows the value for nickel diffusion in pure nickel reported in the previous paper⁽¹⁾.

減少する理由は明らかではない。Ni-W 系の 14 at% W 付近には液相線に一つの極大があり, 約 $900^\circ C$ 以下で Ni_6W

なる相が存在することを報告した研究もあるが⁽⁴⁾，上記現象がこれと関連を有するか否かも明らかではない．なお多

量の W を含む合金中で拡散の活性化エネルギーが減少する理由としては，同一温度で結晶粒粗大化処理を行なつても，

Fig.4 Temperature dependence of self-diffusion coefficients for tungsten into nickel-tungsten alloys.

Table 4 Frequency factors and activation energies for self-diffusion of nickel and tungsten into nickel-tungsten alloys.

Alloy	Nickel self-diffusion		Tungsten self-diffusion	
	D_{0Ni} (cm²/sec)	Q_{Ni} (kcal/mol)	D_{0W} (cm²/sec)	Q_W (kcal/mol)
Ni	$1.9^{+0.4}_{-0.3}$ *	68.0 ± 0.6 *	$2.0^{+0.8}_{-0.6}$	71.5 ± 1.1
Ni-5 W	30^{+11}_{-8}	76.5 ± 1.0	$2.2^{+1.0}_{-0.7}$	73.1 ± 1.3
Ni-15 W	58^{+51}_{-27}	80.6 ± 2.0	17^{+7}_{-5}	80.5 ± 1.1
Ni-25 W	$1.1^{+1.1}_{-0.6}$	70.3 ± 2.2	$1.4^{+2.0}_{-0.8}$	74.5 ± 2.5

* Values reported in the previous paper⁽¹⁾.

Table 5 Chemical diffusion in dilute alloys of nickel-tungsten system.

Investigators	Composition of diffusion couples (wt % W)	Experimental temperature range (°C)	$\tilde{D}_0$ (cm²/sec)	$\tilde{Q}$ (kcal/mol)	$\tilde{D}$ at 1200°C (cm²/sec)
Swalin et al. ⁽⁶⁾	0/1.5	1153~1289	11.1	76.8	4.6×10^{-11}
Allison et al. ⁽⁷⁾	0/4.9	1040~1275	2.6	73.6	3.9×10^{-11}
Davin et al. ⁽⁸⁾	0/14.6	1100~1300	0.86	70.4	2.7×10^{-11}
Present work*	0	1100~1295	1.9	71.5	4.5×10^{-11}

* Values for diffusion of tungsten in pure nickel.

Fig.5 Self-diffusion coefficients for nickel and tungsten into nickel-tungsten alloys as a function of the composition at 1200°C.

高合金では形成される結晶粒が小さいために，粒界拡散の影響が大きくなり，見かけ上活性化エネルギーが小さく現われた⁽⁵⁾とも考えられる．しかし Ni-15 W 合金と Ni-25 W 合金とはほぼ同じ大きさの結晶粒を有しており*，他の合金に比して Ni-25 W 合金においてとくに粒界拡散の影響が大であつたとは考えがたい．

つぎに本 Ni-W 系のように，溶媒よりも極めて融点の高い溶質を加えた場合の拡散速度の変化を調べてみる．Fig. 5 に D_{Ni} , D_W の組成による変化の一例を示した．図からわかるように，一定温度では D_{Ni} , D_W も W 含有量が増すと減少する．その変化の割合は両者ともほぼ同じ程度である．また D_{Ni} は D_W よりも常に大きく， D_{Ni}/D_W の値は実験温度範囲では 3~4 程度である．

本系合金中の自己拡散については比較し得る他の報告は見当たらない．しかし低 W 合金における化学拡散を調べた報告は二，三あるので^{(6)~(8)}，それらと本実験の結果とを比較してみる．Table 5 にそれらの測定条件ならびに測定値を一括して示した．表にみるように，本実験の結果は Swalin ら⁽⁶⁾，Allison ら⁽⁷⁾の結果に近い．これは Darken の解析⁽⁹⁾

(4) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys* (1958).

(5) L. Slifkin, D. Lazarus and C. T. Tomizuka: *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 1032.

* Ni-W 合金の結晶粒の平均直径は，純 Ni で 2~4 mm, Ni-5 W 合金で 1~2 mm, Ni-15 W 合金ならびに Ni-25 W 合金で 1~1.5 mm であつた．

(6) P.A. Swalin and A. Martin: *Trans. AIME*, **206** (1956), 567.

(7) H.W. Allison and G.E. Moore: *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 842.

(8) A. Davin, V. Leroy, D. Coutsouradis and L. Habraken: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **60** (1963), 275.

(9) L.S. Darken: *Trans. AIME*, **175** (1948), 184.

からもわかるように、希薄合金中の化学拡散係数はほとんど溶質原子の拡散係数に支配されているためであろう。

IV. 総 括

Ni-W 系合金 (0~9 at% W) 中の Ni^{63} および W^{185} の拡散を $1100^{\circ}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の範囲で切削法によつて調べた。得られた結果をまとめるとつぎの通りである。

(1) D_{Ni} , D_{W} は合金の W 含有量を増すにつれて減少する。また同一条件の下では D_{Ni} は D_{W} よりも常に大きく、

$D_{\text{Ni}}/D_{\text{W}}$ の値は 3~4 程度である。

(2) Q_{Ni} , Q_{W} はいずれも組成の変化に伴う単調な変化を示さず、W 含有量増加に伴つて始め増加するが、5 at% W 以上になると逆に減少する。合金中の Q_{Ni} と Q_{W} とは各組成ともほぼ同じ程度の値を示す。

終りに東北大学金研 RI 共同実験室使用の便をお計り下さつた小川四郎、後藤秀弘両教授に感謝いたします。また実験に協力された現住友金属工業中央研究所勤務木村博則工学士ならびに現愛知製鋼研究部勤務紀藤輝明理学士の労に感謝します。