分散アルミナ粒子を含む銀単結晶における自己拡散*

今 井 勇之進** 宮 崎 亨**

Yûnoshin Imai and Tôru Miyazaki : Self-Diffusion in Single Crystal Silver Containing Alumina Particles. The diffusion of radioactive silver Ag^{110} in single crystal silver containing alumina, prepared by internal oxidation of the silver-0.4% aluminium single crystals, has been measured over the temperature range from 750° to 900°C with the ordinary a sectioning technique. The activation energies are experimentally determined to be 45,000 cal/mol for the Ag- Al_2O_3 alloy and 44,400 cal/mol for pure silver. Their frequency factors are 2.95 and 1.06 cm^2/sec , respectively.

(Received January 29, 1965)

I. 緒 言

分散型合金の特徴の一つとして高温クリープ速度の小さ

** 東北大学 金属材料 研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

いこと⁽¹⁾, および冷間加工後の再結晶温度が地相金属のそれより相当高温に移行すること⁽²⁾などがあげられる。これ

* 1965 年 4 月本会東京大会に発表

(1) G.S. Ansell and J. Weertmann: Trans. AIME, **215**(1959), 838.

(2) N. Komatsu, L.J. Bonis and N.J. Grant: *Powder Met. Intersei.* Publ. N.Y. (1961), 306.

らは合金地相の自己拡散に支配される現象であるとされている。したがって高温クリープ速度、あるいは再結晶などを知るためには、地相の自己拡散がどのような挙動をするかをまず知ることが必要である。しかしながら、現在まで分散型合金の自己拡散を測定した報告はみられず、多結晶体である SAP ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金) の拡散⁽³⁾が、わずかに報告されているにすぎない。SAP は粉末成形によつて作成されたもので、きわめて微細な多結晶体であろうから、その拡散は体拡散よりは粒界拡散によつて支配される。著者らは、分散型鉄合金の諸性質について研究してきたが、本報では分散型合金の代表として $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金をとりあげ、この合金中の自己拡散を測定した。 $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金を用いた理由はつぎの2点である。すなわち、自己拡散を測定するためには、単結晶の地相中に粒子が分散した合金を用いなければならないが、このような単結晶でしかも実験操作上必要な直径 10 mm ϕ の合金は、 $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 内部酸化合金でもつとも作成容易であること、および同位元素 Ag^{110} が入手容易なためである。

II. 試料作成と実験方法

$\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金の単結晶の素材である $\text{Ag}-\text{Al}$ 合金単結晶の作成は Bridgman 法によつた市販の Ag 粒と 99.99% Al から真空中で溶製した $\text{Ag}-0.4\%$ Al 合金を冷間で鍛造し、12 mm ϕ の丸棒にした。さらに 10 mm $\phi \times 200$ mm の丸棒に切削し、その一端をなめらかに細くした。切削銀合金丸棒と同一寸法に孔をあけた外径 20 mm の黒鉛棒に試料素材を入れ、密閉した後、試料の細くなつた方をわずかに低くして横に電熱炉にセットした。電熱炉は 30 cm の長さに対して約 150°C の温度勾配がつくように作られている。試料の細くなつた一端を 970°C、したがって反対の端を約 1100°C に加熱して、試料全体を短時間溶融した。このとき、試料のそう入口は密閉してあるから、流れ出ることはなかつた。その後凝固点が試料の細くなつた一端から反対の端まで約 2 hr で移動するよう炉全体の温度を下げた。この操作により直径 10 mm の $\text{Ag}-\text{Al}$ 合金の単結晶を得た。比較試料として純 Ag の単結晶も用いたが、その作成法も同様である。その後、これらの合金の丸棒を外径 15 mm のスチロール系樹脂に埋めこみ、後の機械切削の影響が試料全体におよばないようにした。樹脂のまま厚さ 0.2 mm の円板のこで単結晶を長さ 20 mm ずつにゆつくり切断し、歪部を除去するために、 $\text{KCN}+\text{KOH}$ 水溶液中で切断面のみを約 2 mm 溶解した。その後エメリー紙 0/6 で軽く研磨の後、再び $\text{KCN}+\text{KOH}$ 水溶液中で研磨した。この操作を 2, 3 回くり返すことにより水平面を得た。外側の樹脂を真空中約 400°C に加熱して落し、単結晶のみを取り出した。その後単結晶を 900°C に 20 hr 大気中で加熱して Ag 中に酸素を浸透せしめ、 $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金単結晶を作

成した。純 Ag も焼鈍のため $\text{Ag}-\text{Al}$ 合金と同一処理を行なつた。室温ヴィッカーズ硬度は $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合金で 140 で

($\times 10000$)
Photo.1 Microstructure of $\text{Ag}-2 \text{ vol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ alloy (internally oxidized).

あり、一方純 Ag のそれは 36 であつた。Photo.1 にその組織を示す。この場合、後に同位元素をメッキする面も大気にふれているからその面からの酸素の単結晶中への拡散も生じる。通常内部酸化によつて分散型合金を作る場合、表面から内部酸化されるので表面の固溶元素量が減少し、これをおぎなうため内部の固溶元素が、表面に拡散してくる。したがって最終的には内部酸化合金の中心部の固溶元素濃度が減少し、分散粒子の存在しない部分ができる。これは内部酸化合金の機械的性質の測定などの場合に問題になる点であるが、本実験の場合は拡散を測定する面からも侵入しているから、表面から内部へ 1 mm まで位のところについては、前記のような現象は生じなかつた。

実験方法は放射性同位元素を追跡子として用いる切削法⁽⁴⁾を用いた。単結晶分散型合金および純 Ag 単結晶の端面に Ag^{110} を含む Ag を 0.5 μ 程度メッキした。 Al_2O_3 粒子のところにはメッキされないと思われるが、 Al_2O_3 粒子の体積比が小さいので、単位面積当りの Ag^{110} のメッキ量の誤差はわずかであろうと思われるし、またメッキ面における Ag^{110} の不均一分布の影響はごく表面のみで内部には無関係と考えられる。メッキ直後のカウント数は G.M. 計数管で約 50,000/min であつた。メッキ後試料を石英管中に封じこみ 750°C から 900°C の各温度で拡散焼鈍をした。そのときの温度制御は $\pm 2^\circ \sim 3^\circ \text{C}$ であつた。拡散焼鈍後時計旋盤で試料の側面を約 1 mm 削り落した後、メッキ面に平行に順次 20 $\sim$ 70 μ ずつ切削した。切削中は切削粉末の重量から測定算出した。切削粉を塩化ビニールのチューブに入れ、シンチレーションカウンタにて比放射能強度を測定した。 Ag^{110} の放射線は γ 線であるから、切削粉のままでも測定したことによる誤差はほとんどないものと考えられる。同一試料における測定誤差は $\pm 2\%$ 以内であつ

(3) W. Seith and G. Lopmann: Z. Elektrochem., 56 (1952), 373.

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

た。

表面から x の距離における追跡子の濃度 $A(x)$ は、拡散係数を D 、拡散時間を t 、表面にメッキされた追跡子の量を M とすれば、 $A(x) = \{M/\sqrt{4\pi Dt}\} \exp(-x^2/4Dt)$ で与えられる⁽⁵⁾。したがって $A(x)$ の対数を縦軸に、 x^2 を横軸にとれば測定点から得られる直線の勾配は $-1/4Dt$ となり拡散係数 D が求められる。Table 1 に拡散 焼鈍条件

Table 1 Heat treatment for diffusion.

No.	Temperature (°C)	Time (hrs)
1	750	210
2	800	160
3	850	63
4	900	14

を示す。なお、Ag-Al₂O₃ 合金中の固溶 Al は 0.005% で、Al はほとんど Al₂O₃ になっているものと考えられる。また Al₂O₃ 含有量は 1.97 vol% であった。これらの値は化学分析によつて求めたものである。

III. 実験結果

Fig.1 は Ag¹¹⁰ の Ag-Al₂O₃ 合金中への浸入状態を示し Fig.1 Concentration-penetration curves for Ag¹¹⁰ diffusion into Ag-Al₂O₃.

ている。この図より明らかなように試料の表面部の若干の測定点をのぞいて、ほとんど直線上にのつており、この結果から得られる拡散係数は自己拡散係数と考えられる。粒界拡散の場合には $\log A(x)$ はほぼ x に比例する⁽⁶⁾。測定直線の勾配は、前述したように $-1/4Dt$ であるから、これから拡散係数を求めた。勾配が $-1/4Dt$ で示されることから明らかなように、拡散浸入距離は拡散係数 D と拡

散時間 t の影響を受ける。したがって拡散時間のとりかたによつては D が大きくても x は小さくなることがある。これが Fig.1 に示した各測定直線の勾配が焼鈍拡散温度と一見無関係のように見える原因である。Ag についても Ag-Al₂O₃ 合金の場合と同程度のバラツキをもった直線が得られた。これから求めた拡散係数 D を Table 2 に示す。拡散係数 D が $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ の関係を満足するとすれ

Table 2 Self-diffusion coefficients for Ag¹¹⁰ into Ag and Ag-Al₂O₃.

Temperature (°C)	Self-diffusion coefficient, $D \times 10^{10}$ (cm ² /sec)	
	Ag	Ag-Al ₂ O ₃
750	4.19	7.30
800	9.31	19.5
850	30.5	50.8
900	65.0	120

ば、 $\log D$ と $1/T$ のプロットから活性化エネルギー Q と頻度係数 D_0 が求められる。Fig. 2 に Ag および Ag-Al₂O₃ 合金における $\log D$ と $1/T$ の関係を示す。Ag および Ag-Al₂O₃ 合金とも直線関係を満足しており、これから求めた D_0 と Q の値は Ag で $D_0 = 1.06$ cm²/sec, $Q = 44,400$ cal/

Fig.2 Temperature dependence of diffusion of Ag¹¹⁰ in Ag-2 vol.% Al₂O₃ alloy and pure Ag.

mol, Ag-Al₂O₃ 合金で $D_0 = 2.95$ cm²/sec, $Q = 45,000$ cal/mol である。Ag の自己拡散についての他の研究者の報告^{(7)~(9)}によると Q は 42,000~46,000 cal/mol, D_0 は 1.0 cm²/sec 前後であるから、本実験結果の純銀についてのものとよく一致している。Ag-Al₂O₃ 合金は Ag と比較して自己

(5) J.Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press (1956), 9.
(6) T.Suzupka: *Trans. JIM*, **2**(1961), 25.

(7) R.E.Hoffmann and D.Turnbull: *J.App. Phys.*, **22**(1951), 634.
(8) W.A.Johnson: *Trans. AIME*, **143**(1941), 107.
(9) L.Slifkin, D.Lazarus and T.Tomizuka: *J.App. Phys.*, **23**(1952), 1032.

拡散の活性化エネルギー Q はほとんど変わらず, D_0 のみやや大きくなっている. Ag 地相中に Al_2O_3 粒子が分散していても自己拡散の活性化エネルギー Q が純 Ag の場合と変わらないのは, 拡散を支配する機構が変らないことを意味しているものと推察される. 一方 D_0 が大きくなることは連続的でない結晶欠陥の存在を示すものであろう. 分散型合金中には Al_2O_3 粒子が分散しているから, 粒子と地相の界面が多く存在し, この部分は結晶が不整になつていよう. したがって, 拡散は進行しやすいと考えられる. ただし, これらの欠陥部が連続的に存在するとは考えられない. 連続的に存在する場合には, 全体的な拡散機構が純 Ag の場合とことなるから, 活性化エネルギーが変化し, おそらくもつと小さい値にならなければならないと考えられる.

IV. 結 言

Ag-2 vol% Al_2O_3 合金および Ag 中の Ag の拡散を放射性同位元素 Ag^{110} を用いて測定し, つぎの結果を得た. Ag-2 vol% Al_2O_3 合金の自己拡散係数 D は

$$D = 2.95 \exp\left(-\frac{45,000}{RT}\right) \text{ (cm}^2\text{/sec)}$$

Ag のそれは

$$D = 1.06 \exp\left(-\frac{44,400}{RT}\right) \text{ (cm}^2\text{/sec)} \text{ であつた.}$$

したがって Ag 中に Al_2O_3 が分散しても, 活性化エネルギーはほとんどかわらず頻度係数 D_0 がやや大きくなつた.

終りに本実験にあたり, 終始便宜と討論をいただいた当研究所鈴岡俊郎助教授に, また試料切断に協力をいただいた仙台精密材料研究所の佐藤二郎所長に深謝の意を表す.