Nb 中 の C の 拡 散*

孫 鳳 根** 井 原 精 一**
三 宅 正 宣** 佐 野 忠 雄**

Pongun Son, Seiichi Ihara, Masanobu Miyake and Tadao Sano: Diffusion of Carbon in Niobium. The Diffusion coefficients of carbon in niobium has been studied by tracer techniques using C^{14} over the temperature range of $930^{\circ}\sim 1800^{\circ}\text{C}$. The Diffusion coefficients are described by the equation, $D=D_0 \exp(-E/RT)$ where D_0 and E are $0.033 \text{ cm}^2/\text{sec}$ and 37.9 kcal/mol , respectively.

(Received April 17, 1967)

I. 結 言

体心立方構造であるニオブ中の炭素の拡散係数は、同じ Va 族のタンタルと同様に、Wert⁽¹⁾, Powers ら⁽²⁾により、

** 大阪大学工学部原子力工学教室 (Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

* 1966 年 10 月本会尼崎大会 および 1967 年 4 月本会東京大会に発表

(1) C.A. Wert: J. Appl. Phys., **21** (1950), 1196.

130°C から 280°C にいたる温度範囲で、内部摩擦などの測定から Snoek model を適用して、その値が求められている (Table 1).

高温での直接測定としては Gel'd ら⁽³⁾ が 900° , 1000° および 1100°C の 3 点で tracer 法によつて拡散係数を求め

(2) R.W. Powers and M.V. Doyle: J. Appl. Phys., **30** (1959), 514.

(3) П. В. Гельд и В. Д. Любимов: Изв. АН СССР, ОТН, мет. и Топливо, No. 6 (1961), 119.

Table 1 Data of diffusion coefficient for carbon in niobium.

	D_0 (cm ² /sec)	E (kcal/mol)	Temp. (°C)	Method
C.A.Wert	0.015	27.0	50 ~140	internal friction
R.W.Powers	0.004	33.02	130 ~280	internal friction elastic after effect
П.В.Гельд	0.0000109	32.0	900 ~1100	tracer
Present work	0.033	37.9	930 ~1800	tracer

ているが、彼らの値は Powers らの値と比較した場合、拡散の活性化エネルギー E の値はほぼ等しいのに対して、振動数項 D_0 の値が 2 桁以上も小さくなっている。

著者らは Gel'd らの測定法と同じ tracer 法によつて、高温におけるニオブ中の炭素の拡散係数を測定し、これまでの測定値との比較検討を行なつたのでここに報告する。

II. 実 験 方 法

測定に用いた Nb 金属は、直径 5.0 mmφ の輸入ニオブ棒 (純度 99.5%) を、さらに電子ビーム溶解にて直径約 16 mmφ の棒状に仕上げたもので、ほとんど単結晶に近いものである。

Photo.1 が試料表面の結晶粒界である。拡散実験用としては上記の棒を厚さ約 5 mm 程度に輪切りにした disk 状のものをを用いた。この disk の片面を平滑に研削した後、化学研摩し、その表面に 1 mc/mA の炭素粉末を四塩化炭

Table 2 Data of diffusion annealing.

Sample No.	Temp. (°C)	Annealing time (sec)	c_2 (c.p.m.)	D (cm ² /sec)
7	1800	1.67×10^3		3.29×10^{-6}
12	1720	1.4×10^3		2.41 "
11	"	"		2.33 "
22	1710	7.06×10^2		1.78 "
21	"	"		1.62 "
10	1595	3.54×10^3		1.23 "
9	"	"		1.05 "
14	1510	3.36×10^3	3600	1.15 "
13	"	"	4600	9.50×10^{-7}
19	1505	2.23×10^3	4820	6.47 "
20	"	"	5600	5.80 "
6	1380	4.74×10^3	5800	3.55 "
18	1263	1.16×10^4	5500	1.57 "
17	"	"	4900	1.53 "
15	1260	1.95×10^4	2610	1.84 "
16	"	"	3820	1.19 "
23	1063	6.05×10^4	850	1.57×10^{-8}
25	930	1.65×10^5	237	4.17×10^{-9}
26	"	"	160	3.90×10^{-9}

分の試料は単結晶に近いものであり、一部存在する結晶粒界も β 線強度測定の際、試料と G.M. 計数管の間にはさんだアルミ板⁽⁴⁾によつてほとんどかくされてしまうこと、タンタルの場合 1720°C での測定の結果、単結晶試料と多結晶試料とでは拡散係数の値に差異が認められなかつたことから、以下の測定結果は、粒界拡散を含まない bulk に対する拡散係数である。

III. 実 験 結 果

測定例として、拡散焼鈍温度 1260°C の試料 (Table 2 の試料番号 No.16) の表面からの距離 x の 2 乗と、 C^{14} の β 線

Photo.1 Surface of Nb samples indicating their grain boundaries.

素を溶媒とした懸濁液にして、できるだけ一様にうすく塗布した後、2 枚向き合わせて diffusion couple とし、0.2 mm 厚の Mo 板で包んで黒鉛ルツボに装入した。このあとの拡散焼鈍、および拡散焼鈍後の、G.M. 計数管を使つての C^{14} の β 線強度の測定による炭素の相対濃度の決定などの方法は、前報⁽⁴⁾のタンタルの場合と同じである。Table 2 が拡散焼鈍の条件である。Photo.1 に示されているように大部

強度との関係を示したのが Fig.1 である。図の実線は、前報⁽⁴⁾でのタンタルの場合と同じく、表面での炭素濃度が拡散焼鈍の間、一定値 c_2 であるとした拡散方程式の解

$$c(x, t) = c_2 \left[1 - \operatorname{erf} \left(x / 2 \sqrt{Dt} \right) \right] \quad (1)$$

において $2\sqrt{Dt} = 9.42 \times 10^{-2}$ cm としたグラフである。Table 2 の拡散焼鈍温度 1510°C 以下の試料については、この (1) 式によつて拡散係数 D を求めたものである。

拡散焼鈍温度が 1595°C 以上の試料の場合は、 x^2 と $\log c$

(4) 孫, 井原, 三宅, 佐野: 本誌, 30 (1966), 1137.

Fig.1 Penetration profile for diffusion of C in Nb at 1260°C. Solid curve is drawn by eq.(1) adopting $2\sqrt{Dt}=9.42 \times 10^{-2}$ cm.

Fig.2 Penetration profile for diffusion of C in Nb at 1710°C.

の関係は、Table 2 での試料番号 No.21 の測定結果を例として Fig.2 に示したような直線関係が得られた。すなわちこの場合は、初期条件が δ 函数で与えられる拡散方程式の解

$$c(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-x^2/4Dt\right) \quad (2)$$

によつて各場所での炭素濃度が表わされることを示している。Table 2 の拡散焼鈍温度 1595°C 以上のものはすべてこの (2) 式、すなわち Fig.2 の直線の勾配から拡散係数 D を求めたものである。

このように拡散焼鈍温度 1595°C 以上の試料では、Nb 中の炭素濃度が (1) 式でなく、(2) 式によつて表わされるようになるのは Nb 中の炭素の固溶度が約 1600°C から急に増大する⁽⁵⁾ためであると考えられる。すなわち 1510°C 以下の温度で拡散焼鈍した場合は、最初表面に塗布した炭素は、炭素が Nb 中に拡散していてもなお固溶度以上の炭素が残っており (この余分の炭素は Nb₂C あるいは NbC として析出)、したがつて表面の極く近く (10~20 μ) では Nb₂C と固溶している炭素との熱平衡が成立しているために、固溶炭素濃度はほぼ一定値 c_2 (その温度での固溶度に対応する) に保たれている。この場合には Fig.1 の c_2 は拡散焼鈍温度が高くなるにつれて大きくなる。しかし、ある温度以上に高くなつてくると上の平衡は徐々に成り立たなくなつてきて c_2 はそれ以上大きくならない。さらに温度が高くなると表面での炭素濃度はその温度での固溶限におさまるようになり、したがつて境界条件が δ 函数である (2) 式によつて各場所の炭素濃度が表わされるようになる。もちろんこの区分は拡散焼鈍の時間 t にも依存する。すなわち表

面での炭素量が有限であることから、低い温度の場合でも t が極端に大きくなれば (2) 式で表わされるようになる (本実験では $\sqrt{Dt} \approx 3 \times 10^{-2}$ cm 程度にしている)。なお前報の Ta の場合には、炭素の固溶度が Nb の場合に比べて小さいこと、および C¹⁴ の濃度が 0.01 mc/mA の炭素を使用したので全体の炭素量が今回より 5~10 倍ほど多かつたため測定的全温度範囲で (1) 式の境界条件が満たされていたと考えられる。

以上のようにして求めた各温度での拡散係数の値を温度の逆数に対してプロットしたのが Fig.3 である。これより

Fig.3 Temperature dependence of diffusion of C in Nb.

拡散係数 D が Arrhenius の式、 $D = D_0 \exp(-E/RT)$ で表わされるとして、振動数項 D_0 および拡散の活性化エネルギー E の値を最少自乗法により求めた結果は、それぞれ

$$D_0 = 0.033 \pm 0.007 \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$E = 37.9 \pm 0.7 \text{ kcal/mol}$$

である。

IV. 考 察

著者らの得た Nb 中の C の拡散の活性化エネルギー、 $E = 37.9$ kcal/mol は Powers らの $E = 33.02$ kcal/mol に比べて少し大きな値となつているが、測定上の誤差 (とくに 1600°C 近傍では (1) 式と (2) 式の間状態と考えられること) を考慮し、さらに拡散係数 D の値が Powers らの値を著者らの測定温度にまで extrapolate した値にほぼ一致することなどからみて、Nb 中の C の拡散は 1800°C の高温領域においても、200°C 近傍での拡散と同一の機構、interstitial mechanism によつて起つているものと考えられる。体心立方構造での interstitial site には octahedral site と tetrahedral site の 2 種あり、Nb 中の C の安定な inter-

(5) E.K.Storms and N.H.Krikorian: J. Phys. Chem., 64 (1960), 1471.

stitial site として Powers らは octahedral site であるとの立場をとっているが、これに反して Beshers⁽⁶⁾ は弾性エネルギーによる考察から tetrahedral site であるとしている。Snook model による Powers らの値と著者らの直接測定による値との一致性からだけでは、どちらが安定な interstitial site であるかはまだいえない。

著者らと同じような測定法による Gel'd らの測定値と著者らの値との違いがいについては、つぎのような原因によるものと考えられる。すなわち Gel'd らは、寸法約 $10 \times 10 \times 10$ mm の試料を使い、 δ 函数の初期条件、すなわち (2) 式によつて拡散係数を求めているが、彼らの場合、測定距離 x としては表面から最大 40μ までの範囲 (表面から $5 \sim 10 \mu$ ずつ研削しては試料表面の residual activity を測定) について測定している。 C^{14} の β 線の Nb 中での飛程が約 30μ であることからみて、 x の値として最大 40μ までの値では小さすぎることを、および炭素量がもし多い場合には、距離 x の 2 乗と濃度の対数との関係は Fig. 1 のごとく、 x の小さいところでは勾配 (絶対値) が大きくなり、したがってみかけ上、 D の値が小さくなる。彼らの場合、たとえば 1000°C において 27 時間拡散焼鈍しているが、かりに著者らの D の値を使つて $4Dt$ (炭素濃度が $1/e$ になる距

離 x の 2 乗値の目安) を求めると $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ になる。一方 $40 \mu^2 = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ の値は上の値の $1/250$ に過ぎない。このように x の値として非常に小さな範囲だけの測定のため、得られた D の値が小さくなつたのである。

V. 総 括

C^{14} を追跡子として通常の sectioning 法により 930°C から 1800°C の温度範囲にわたつて、Nb 中の C の拡散係数を求めた。拡散係数 D は Arrhenius の式 $D = D_0 \exp(-E/RT)$ で表わすことができ、振動数項 D_0 および拡散の活性化エネルギー E の値はそれぞれ $D_0 = 0.033 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $E = 37.9 \text{ kcal/mol}$ であつた。

これらの値は 200°C 近傍での内部摩擦法による Powers らの値とほぼ一致することから、Nb 中の C の拡散は、Ta の場合と同様に、 1800°C の高温領域においても interstitial mechanism によつて拡散しているものと考えられる。

なお、Gel'd らの 1000°C 近傍での測定値は試料表面からの研削量が小さいためにみかけ上 D の値が小さくなつたものと考えられる。

(6) D.N. Beshers: J. Appl. Phys., **36** (1965), 290.