日本金属学会誌

第33巻 第1号

論 文

バナジウム中の炭素の拡散*

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 Vanadium. The diffusion coefficients of carbon in vanadium have been studied by a tracer technique using C^{14} over the temperature range from 845° to 1130°C. The diffusion coefficients are described by an equation, $D = D_0 \exp(-E/RT)$ (cm^2/sec) where D_0 and E are 0.0049 cm^2/sec and 27.3 kcal/mol, respectively. These values coincide very well with those obtained by Powers et al. using the elastic after effect.

(Received May 9, 1968)

I. 緒 言

バナジウム、ニオブウム、タンタルなどの体心立方構造をもつVA族金属中の炭素、酸素、窒素などの格子間原子の拡散についてはKe⁽¹⁾によるC, Nを含むTaでのinternal frictionおよびelastic after effectの測定以来多くの研究⁽²⁾がなされてきている。代表的な例としてTable 1にPowersらの測定結果を示した。これらのmechanical

Table 1 Diffusion of interstitial solutes in the group VA metals

Metal	Solute	Oxygen	Nitrogen	Carbon	
		E (kcal/mol)	E (kcal/mol)	D_0 (cm^2/sec)	E (kcal/mol)
V		29.01	34.06	0.0045	27.29
Nb		26.91	34.92	0.0040	33.02
Ta		25.45	37.84	0.0061	38.51

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

*** 三菱金属鉱業株式会社 (Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd., Ohmiya)

* 1967年4月本会東京大会および1968年4月本会東京大会に発表

relaxationによる間接測定 (mechanical relaxation time を測定し、これより Snoek の model を使つて溶質原子の拡散係数を求める) に対して、溶質原子の濃度分布を測定し Fick の拡散方程式を適当な境界条件で解いた式から拡散係数を求める直接測定も行なわれており、とくに溶質原子としての炭素の場合には放射性同位元素 C^{14} が使えることから近年多くの測定がなされるようになってきた⁽³⁾。

Table 2 に Nakonechnikov らおよび著者ら⁽⁴⁾の測定結果を示した。

一方、拡散の活性化エネルギー E の理論的な考察としては主として弾性論の立場から行なわれている⁽⁵⁾。これらの

(1) T.S.Ke : Phys.Rev., **74**(1948), 9; ibid, **74**(1948), 16.

(2) C.A. Wert : J. Appl. Phys., **21**(1950), 1196; C.Y. Ang : Acta Met., **1**(1953), 123; 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; I. I. Kovenskii : Diffusion in Body-Centered Cubic Metals, American Soc. for Metals, (1965), p.283; A. I. Nakonechnikov, L.V. Pavlinov and V.N. Bykov : Phys. Met. and Metallog., **22**(1966), 73.

(4) 孫, 井原, 三宅, 佐野 : 本誌, **30**(1966), 1137; **31**(1967), 998.

(5) A. Ferro : J. Appl. Phys., **28**(1957), 895; D. N. Beshers : J. Appl. Phys., **36**(1965), 290.

弾性論的な取り扱いによれば同一金属内では格子間原子の原子半径の大きさの順序すなわち酸素、窒素、炭素の順に

Table 2 Data of diffusion coefficient for carbon in group V_A metals obtained by tracer method

	D_0 (cm ² /sec)	E (kcal/mol)	
V	4.9×10^{-3}	27.3	Present work
Nb	9.32×10^{-3}	35.0	A.I.Nakonechnikov et al. P.Son et al.
	3.3×10^{-3}	37.9	
Ta	2.57×10^{-2}	43.0	A.I.Nakonechnikov et al. P.Son et al.
	1.2×10^{-2}	40.3	

したがって E の値は大きくなるものと考えられる。Ta の場合 Table 1 に示されているようにこの順序は成立しており、Nb の場合にも炭素の E の値として Table 2 の直接測定値を考慮した場合大体成立していると考えられる。ところが V の場合には明らかに炭素の E の値は最も小さくなっており、したがって弾性論的な取り扱いだけでは説明が難しい。Powers らも V の場合には chemical bonding の影響を考慮しなければならないのだろうと指摘している。

著者らは、このように V 中での炭素の拡散の活性化エネルギー E の値が Powers らの mechanical relaxation による間接測定でとくに小さくなっていることを直接測定によつて確かめてみるために、C¹⁴ を tracer として使った sectioning 法によつて V 中での炭素の拡散係数を測定したのでその結果をここに報告する。

II. 実験方法

測定に用いたバナジウム金属は純度 99.7% の Hermann 社製の切削片 V 金属を電子ビーム溶解装置で溶解した後、さらに電子ビーム浮遊帯域精製装置で直径約 16 mm φ の棒状に精製したものであり粒界の大きさ約 2~3 mm の多結晶試料である。この棒を、前報⁽⁴⁾のニオブの場合と同様に、厚さ約 6 mm 程度に輪切りにしこの disk の片面を平滑に研削および化学研磨した後、その表面に比放射能強度 1 mc/mA の炭素粉末を四塩化炭素を溶媒とした懸濁液にして、一様にうすく塗布した後 2 枚向き合わせて diffusion couple とし、Mo 板 (厚さ 0.2 mm) で包んで黒鉛ルツボに装入し真空電気炉 (Mo 線巻線炉) 中にて拡散焼鈍を行なった (真空度は約 10^{-4} mmHg)。拡散焼鈍の温度および時間は Table 3 に示したとおりである。温度は光高温計およびアルメル・クロメル熱電対でルツボの温度を測定したものであり、焼鈍時間は昇温、降温に要する時間の補正を行なった後の値である。V 中の各場所での炭素濃度 (相対値) は試料表面に平行に試料を研削した後、表面の residual activity を逆同時型 low back ground G.M. 計数管で計測して求めた。V 中での C¹⁴ の β 線の飛程は約 57 μ である

ので表面で計測する β 線の 90% は表面から約 37 μ 以内の場所に存在する C¹⁴ からのものである。

Table 3 Data of diffusion annealing

Sample No.	Temp. (°C)	Annealing time (sec)	D (cm ² /sec)
1	845	7.51×10^4	2.85×10^{-8}
2	"	"	2.46×10^{-8}
3	892	3.57×10^4	2.88×10^{-8}
4	"	"	"
5	970	1.80×10^4	9.44×10^{-8}
6	"	"	8.10×10^{-8}
7	1054	1.31×10^4	1.68×10^{-7}
8	"	"	1.35×10^{-7}
9	1130	5.20×10^3	3.14×10^{-7}
10	"	"	2.52×10^{-7}

III. 実験結果と考察

それぞれの温度での拡散係数 D の値は、前報⁽⁴⁾の場合と同様、試料内での炭素濃度分布 $c(x, t)$ が拡散焼鈍の間表面での炭素濃度が一定値 c_2 であるとしたときの拡散方程式の解、

$$c(x, t) = c_2 [1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D(T)t})]$$

で記述されるとして求めたものである。 x は試料表面からの距離、 t は拡散焼鈍時間、 $D(T)$ は温度 T での拡散係数である。前報でのニオブの場合、拡散焼鈍温度が高い領域では炭素の固溶限が大きくなり、そのため炭素の濃度分布は初期条件が δ 関数で与えられる拡散方程式の解で表わされたが、今回の V では 1130°C までの温度では濃度分布はすべて上式によく合致した。

それぞれの温度での拡散係数 D の値を温度の逆数に対してプロットしたのが Fig.1 である。これより拡散係数 D

Fig.1 Temperature dependence of diffusion of C in V

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

$$D_0 = 0.0049 \pm 0.0023 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 27.3 \pm 0.96 \text{ kcal/mol}$$

である。電子ビーム溶解および電子ビーム浮遊帯域精製によつてV金属試料の不純物濃度は0.01%程度と考えられること、また電子ビーム溶解ではとくに脱ガス効果が大きいことから、H, C, O, Nなどの侵入型不純物の濃度はさらに小さくなつていゝるものと考えられることから、この拡散係数の値には不純物の影響は含まれていないものと考えられる。

著者らの得たこの拡散係数の値は、Table 1の Powers らの値と非常によく一致している。Powers らの測定値は elastic after effect により約 60°~165°C の温度範囲で求めたものである。したがつてV中の炭素の拡散は60°~1130°Cの温度範囲で、拡散の活性化エネルギー E および振動数項 D_0 がそれぞれ一定の値をもち、そして拡散は同一の機構すなわち Snoek の model が妥当する interstitial mechanism によつて起こつていゝると思われる。さらに著者らの前報の結果と合わせて考えたとき、Ta, Nb, V の VA 族金属中での炭素の拡散はすべて同じ interstitial mechanism によつていゝると推論することができる。

V中での炭素の拡散の活性化エネルギーの値が酸素、窒素のそれにくらべて小さいことが著者らの直接測定によつても確かめられたわけであり、したがつて問題はなぜVに限つて炭素の拡散の活性化エネルギーが小さいかということである。緒言でも述べたごとく、格子間原子を剛体球とし、溶媒である金属を弾性体として扱う立場ではこのことの説明は困難である。このことから著者らはV中の格子間原子においてどの程度電子的な結合の影響が寄与しているのかを考察するための予備段階として、V中で格子間原子が octahedral site と tetrahedral site を占めているときの electronic binding energy を分子モデルに採用することにより分子軌道の立場から粗い近似ではあるが考察してみた⁽⁶⁾。それによると酸素、窒素、炭素のすべての場合につき、それらが octahedral site を占めているときの方が tetrahedral site を占めているときにくらべて binding energy の寄与が大きく、したがつて安定な interstitial site

は octahedral site であり、また tetrahedral site は Johnson ら⁽⁷⁾ が論じていゝるように溶質原子が o-site から隣りの o-site に jump するときの saddle point であると考えられる。なお、拡散の活性化エネルギーに直接結びつくと考えられる t-site と o-site の binding energy の差は窒素の場合が最も大きくなり炭素、酸素の順に小さくなつた。この binding energy の差が炭素で最も小さくはならず、酸素より大きくなつたことに対しては計算の近似度を高めるなり、あるいはモデルの改良などによつて今後さらに検討していゝたいと考えていゝる。

IV. 総 括

VA 族金属であるV中での炭素の拡散係数としては現在まで mechanical relaxation による間接測定(温度 100°C の近傍)だけであり、酸素、窒素の場合にくらべて拡散の活性化エネルギーが小さいということから、著者らは C^{14} を tracer として用いた通常の sectioning 法によりV中の炭素の拡散係数の直接測定を 845°~1130°C の温度範囲で行なつた。その結果、拡散係数 D は、 $D = D_0 \exp(-E/RT)$ で E を一定とした通常の Arrhenius の式で表わされ、振動数項 D_0 および拡散の活性化エネルギー E として、それぞれ $D_0 = 0.0049 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $E = 27.3 \text{ kcal/mol}$ なる値が得られた。

これらの値は Powers らの間接測定による値と非常によく一致し、したがつて、V中の炭素の拡散は 60°~1130°C の温度範囲にわたつて同一の機構、すなわち interstitial mechanism によつて拡散するものと思われる。

なお、Vではとくに炭素の拡散の活性化エネルギーが酸素、窒素のそれにくらべて小さいのは electronic binding effect が効いていゝるためと考えられるが、この点は今後の課題として残されていゝる。

(6) 孫, 三宅, 佐野: 1968 年 4 月本会東京大会に発表。

(7) R.A. Johnson, G.J. Dienes and A.C. Damask: Acta Met., 12(1964), 1215.