Mo 中の Fe の不純物拡散*

野 原 清 彦** 平 野 賢 一***

Kiyohiko Nohara and Ken-ichi Hirano: Impurity Diffusion of Iron in Molybdenum.

The residual activity technique was employed to determine the impurity diffusion coefficients of Fe⁵⁹ in Mo in the temperature range of 1000 to 1350°C. The diffusion coefficient at 1350°C was 1.2×10^{-12} cm²/sec, which was larger than the value for the impurity diffusion coefficient of Co in Mo obtained by Peart et al., but smaller than any value for the impurity diffusion coefficient of Fe in refractory metals as Nb, Ta and W at the corresponding temperature. It was found that the temperature dependence of Fe⁵⁹ diffusivity in Mo showed the Arrhenius relationship, $D_{Fe \rightarrow Mo} = (0.15 + 0.09 - 0.06) \exp(-82.7 \pm 1.9/RT)$ cm²/sec, and no anomaly as in the impurity diffusion of Fe in β -Ti was observed. The activation energy for the diffusion of Fe in Mo was found to be smaller than that for the self-diffusion in Mo by about 10 kcal/mol. This trend holds in case of the impurity diffusion of Fe in the refractory metals such as Nb, Ta and W. The size effect appears to be important for the impurity diffusion of Fe in those metals, and the above trend may be tentatively explained by the small atomic radius of Fe with respect to those of such other elements. Using Swalin's model, the activation energy for the impurity diffusion of Fe in Mo was calculated to be 84.4 kcal/mol, which was in good agreement with the experimental value. The empirical equation, $\ln D_0 = 0.12Q - 11.6$, was obtained by the data on the self-diffusion of Mo, Nb, Ta and W the impurity diffusion of Fe and the other elements in these metals.

(Received February 3, 1973)

I. 緒 言

Mo は W, Nb および Ta などとともに一般に高融点金属と称されて種々の電気部品や高温炉の発熱体などに使用され, また鋼中添加元素としても焼入性の向上などに著効があり, 実用上重要な元素の一つである。これらの金属の諸性質は不純物の影響を受けやすいことが知られており, その挙動を明らかにすることは重要である。Mo 中の不純物拡散に関しては Cr⁽¹⁾⁽²⁾, Co⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾, Ni⁽⁵⁾, Ta⁽¹⁾, W⁽¹⁾⁽⁶⁾ および Y⁽⁷⁾ などが報告されているが, Mo 中の Fe の不純物拡散に関しては現在までのところ報告は皆無である。

また, Mo 以外の高融点金属中への Fe の不純物拡散に関しては, W と Ta については Bugai ら⁽⁸⁾ の, また Nb については Peart ら⁽⁴⁾ の報告がある。本研究は Mo 中における Fe の不純物拡散の基礎データを得るために行なったものであり, 放射性トレーサ Fe⁵⁹ を用いて残留強度法によって測定した。さらに β -Ti や γ -U などの BCC 金属中での自己拡散や溶質原子の拡散においてみられる異常拡

散現象⁽⁹⁾の有無を, 同じく BCC 金属である Mo 中の Fe の不純物拡散についても確かめるとともに, Mo の自己拡散や Mo 中の他の元素の不純物拡散との比較, さらに Mo 以外の高融点金属中の Fe の不純物拡散のデータとの比較検討をも行なった。Mo 中の拡散では粒界拡散が他の金属より高温でも起こりやすいことが示されているので⁽⁴⁾, 本研究では結晶粒径の特に大きい試料を用いて, 体拡散に対する粒界拡散の影響をほとんど無視できるようにした。

II. 実験方法

純 Mo 試料を作製するために焼結モリブデンブリケット (日本新金属製) を 10^{-4} mmHg の真空中で電子ビーム溶解した。純度を上げるため溶解を 2 度くりかえした結果, 純度 99.9% 以上の試料が得られた。試料は熱間圧延によって直径 13 mm の丸棒とし, 表面を 1 mm 切削した後, 直

** 川崎製鉄株式会社技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Chiba)

*** 東北大学工学部 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1971 年 10 月金属学会金沢大会に発表

(1) E.V. Borisov, P.L. Gruzin and S.V. Zemskii: *Zashch. Pokryst. Metal.*, No. 2, (1968), 104.

(2) L.M. Mulyakaev, G.V. Scherbedinskii and G.N. Dubinin: *Metalloved. Term. Obrab. Metal.*, No. 8, (1971), 61.

(3) E.S. Byron and V.E. Lambert: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 38.

(4) P.F. Peart, D. Graham and D.H. Tomlin: *Acta Met.*, **10** (1962), 519.

(5) N.A. Makhlin and L.I. Ivanov: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metal.*, No. 1, (1971), 222.

(6) J. Askill: *phys. stat. sol.*, **23** (1967), K 21.

(7) D.S. Gornyi and R.M. Altovskii: *Fiz. Metal. Metalloved.*, **31** (1971), 781.

(8) A.A. Bugai, V.E. Kosenko and E.G. Miselyuk: *Zh. Tekhn. Fiz.*, **27** (1957), 207.

(9) N.L. Peterson: *Diffusion in Metals*, Solid State Phys., ed. by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic Press, London, **22** (1968), 409.

径 11 mm, 高さ 13 mm の円柱状に切断した。これらの円柱状試料を高純度精製水素気流中で 1250°C で 30 時間保持して結晶粒を粗大化させた。結晶粒の大きさは 11 mmφ の試料面に粒が 1 個ないし 3 個存在する程度である。この後で行なった化学分析の結果を Table 1 に示す。

Mo 中の Fe の不純物拡散係数は残留強度法によって測定した。放射性トレーサーとしては半減期 44 日の ^{59}Fe を日本放射性同位元素協会から塩化第 2 鉄の 1 N 塩酸水溶液の形で入手して、電解研磨を行なった試料の片面に電気メッキした。メッキ液は硫酸、塩化第 2 鉄およびほう酸の混合水溶液で pH は約 6.0 にコントロールした。メッキ層の厚みは 1 μm 以下で、その γ 放射線強度は約 10^5 cpm であった。電気メッキした試料を石英カプセル中に真空封入した後、カンタル捲線管状電気炉に挿入して拡散焼鈍を行なった。拡散の温度と時間は Table 2 に示してある。表面拡散の影響を除くため、拡散後試料の側面を時計旋盤を用いて約 1 mm 切削した。その後、耐水性のエミレーペーパーを用いて試料表面から薄層を少しずつ取り除き、そのたびに試料重量を測定して除去した薄層の厚さを計算した。同時に試料表面から放射される放射線の強度を測定した。

Table 1 Chemical compositions of specimens (wt%)

Mo	C	Si	P	S	Fe	Al	Cu
99.96	0.002	0.002	0.001	0.001	0.012	0.001	0.003

Table 2 Diffusion coefficient of iron in molybdenum

Temperature (°C)	Time (sec)	D (cm ² /sec)
1350	6.00×10^3	1.15×10^{-12}
1350	1.20×10^4	9.80×10^{-13}
1320	1.70×10^4	7.32×10^{-13}
1320	2.70×10^4	6.48×10^{-13}
1300	1.80×10^4	5.16×10^{-13}
1300	1.80×10^4	4.40×10^{-13}
1280	4.05×10^4	3.55×10^{-13}
1280	7.70×10^5	3.30×10^{-13}
1200	7.56×10^4	9.58×10^{-14}
1200	8.32×10^5	7.62×10^{-14}
1150	5.76×10^4	2.98×10^{-14}
1150	1.02×10^6	2.15×10^{-14}
1100	7.63×10^5	1.03×10^{-14}
1100	7.63×10^5	7.20×10^{-15}
1000	1.92×10^6	1.28×10^{-15}
1000	3.10×10^6	1.06×10^{-15}

^{59}Fe より放射される γ 線の強度の測定はウエル型シンチレーションカウンターを用いて行ない、 γ 線のスペクトルを 800 チャンネル波高分析器によって分析した。 γ 線測定のチャンネル幅は 0.82 MeV から 1.57 MeV までのエネルギー範囲に調整した。この範囲内で ^{59}Fe の放射する γ 線のピークは 1.10 および 1.29 MeV である。拡散浸透曲

線は Fick の第 2 法則から導かれる $\mu I_n - (\partial I_n / \partial X_n) = \text{const.} \cdot C(X_n)$ の関係から求め、また $\ln \{ \mu I_n - (\partial I_n / \partial X_n) \}$ 対 X_n^2 の間の直線関係から拡散係数を計算した。ただし、 I_n は試料の最初の表面から厚さ X_n 切削したときの新しい表面から放射される放射線強度であり、 μ は γ 線に対する Mo による線吸収係数であって 1.6 MeV 程度の γ 線に対する値は $0.56 \text{ cm}^{-1(10)}$ 以下と小さいので μI_n の項の寄与は $\partial I_n / \partial X_n$ の項にくらべてごく小さい。また $C(X_n)$ は最初の表面からの距離 X_n における放射性同位元素の濃度である。この場合、距離は室温における値であるゆえ、得られた拡散係数に対して Mo の熱膨張の補正を行なって拡散温度における値を求めた⁽¹¹⁾。なお放射能の減衰の影響は無視できるほど小さかった。

III. 実験結果と考察

Fig. 1 は拡散浸透曲線の実測値を 3 種類の代表的な拡散温度について示したものである。拡散距離はいずれの温度においても数 10 μm 程度である。1200°C 以上で拡散した場合には曲線は下に凸のなめらかな形をしており、Fick の第 2 法則から予測されるとおりである。しかし本実験では最も低温の領域である 1000°C より 1150°C までの範囲で拡散した場合には拡散浸透曲線は Fick の第 2 法則による単一の曲線では表わせず、三つの領域に分れることがわかった。すなわち急激な濃度勾配を有する試料表面近傍の第 1 領域、勾配が非常にゆるやかで深い位置まで拡散浸透している第 3 領域、ならびにこれらの中間に位して濃度勾配も中間的な第 2 領域の三つである。表面近傍に濃度勾配の急激な領域が現われる現象はいわゆる “near surface effect” として知られており、種々の金属について報告さ

Fig. 1 Penetration curves for diffusion of ^{59}Fe into molybdenum at 1000, 1200 and 1320°C

(10) 木村健二郎：放射線データブック，地人書館，(1958)，170。

(11) C.J.Smithells: *Metals Reference Book*, Butterworths, London, 3(1967), 687.

れている⁽¹²⁾、その原因はまだ明らかでない。ただ本実験結果のように拡散温度の低い場合により明瞭な near surface effect が生じることは、藤川ら⁽¹³⁾が報告しているように、Gibbs の吸着効果に類似して拡散原子が試料の表面近くにトラップされることに起因する可能性が強い。また拡散浸透距離の大きい第3領域で濃度勾配が非常にゆるやかになり、かつ $\ln C$ 対 X_n^2 の関係が第2領域の直線関係からはずれる現象は Fe-Mn 系における拡散⁽¹⁴⁾をはじめ、種々の金属においても報告されている⁽¹⁵⁾、Smith ら⁽¹⁶⁾はこれを“tail”と呼んでいる。この原因は一般に短回路拡散によるものとされているが、本実験の場合試料の結晶粒径がきわめて大きいので、粒界よりも転位もしくは亜粒界による短回路拡散によるためと考えられる。

Fig. 2 は $\ln \{ \mu I_n - (\partial I_n / \partial X_n) \}$ を X_n^2 に対してプロットした例であり、Fig. 1 に対応するものを示してある。1320°C と 1200°C の場合は単一の直線では表わしえず、Fig. 1 に対応して第2および第3の二つの領域に分れることがわかる (near surface effect の生じている第1の領域は無視した)。このような場合には第2の領域が真の体拡散に対応することが示されている⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾ ので、この領域の直線の勾配から拡散係数を決定した。

Fig. 2 $\ln \left[\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial X_n} \right]$ vs. X_n^2 plots for diffusion of Fe⁵⁹ into molybdenum at 1000, 1200 and 1320°C

1000 より 1350°C までの範囲内で 8 種類の温度に対して求めた不純物拡散係数の値を Table 2 に示した。各拡散温度において同時に 2 個ずつの試料について測定した。これらの値を絶対温度の逆数に対してプロットしたのが Fig. 3 である。図から Mo 中の Fe の不純物拡散は 1000~

1350°C の温度範囲ではアレニウスの関係にしたがうことが明らかとなったので最小 2 乗法を適用した結果、Fig. 3 に示した直線が得られ、拡散係数の温度依存性は $D_{\text{Fe-Mo}} = (0.15^{+0.09}_{-0.06}) \exp(-82.7 \pm 1.9/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ で与えられた。従来の報告によれば Mo の自己拡散係数の温度依存性は 1850~2345°C の温度範囲ではアレニウスの式にしたがうことが示されているが⁽¹⁷⁾、本実験の結果も Mo 中の Fe の不純物拡散係数は 1000~1350°C の温度範囲においてアレニウスの式にしたがう、異常拡散を示さなかった。

Fig. 3 Temperature dependence of diffusion coefficient of Fe⁵⁹ in molybdenum

Fig. 4 は本実験結果を Mo 中の不純物拡散および自己拡散のデータと比較して示したものである (外挿値を含む)。図示した温度領域において Mo 中の Fe の不純物拡散係数は Byron ら⁽³⁾ および Borisov ら⁽¹⁾ による Co の不純物拡散係数、Mulyakaev ら⁽²⁾ および Borisov ら⁽¹⁾ による Cr の不純物拡散係数、そして Y の不純物拡散係数より小さく、Peart ら⁽⁴⁾ による Co の不純物拡散係数、Ta の不純物拡散係数、Borisov ら⁽¹⁾ および Askill⁽⁶⁾ による W の不純物拡散係数、そして Mo の自己拡散係数よりも大きい。なお温度依存性を求めているので図には示していないが、Gornyi ら⁽⁷⁾ は 1350°C における Mo 中の Ni の不純物拡散係数は 10^{-5} Torr の真空中では $2.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 10^{-1} Torr の場合には $3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と報告している。Mo 中の Co の拡散係数が研究者によって異なっている理由は明らかでない。しかし Byron ら⁽³⁾ による拡散の振動数項と活性化エネルギーがそれぞれ $2.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ および 34.8 kcal/mol と他の研究者の求めた値にくらべて

(15) たとえば E. Walsøe de Reca and C. Pampillo: Acta Met., **15**(1967), 1263.

(16) A. F. Smith and G. B. Gibbs: Met. Sci. J., **2**(1966), 47.

(17) J. Askill and D. H. Tomlin: Phil. Mag., **8**(1963), 997.

(12) たとえば T. S. Lundy and R. A. Padgett: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1897.

(13) 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属, **20**(1970), 267.

(14) 野原清彦, 平野賢一: 金属学会誌, **37**(1973), 51.

Fig. 4 Temperature dependence of impurity diffusion coefficient and self-diffusion coefficient in molybdenum

- (a) Cr in Mo (Borisov et al.⁽¹⁾)
- (b) Cr in Mo (Mulyakaev et al.⁽²⁾)
- (c) Fe in Mo (Present work)
- (d) Co in Mo (Borisov et al.⁽¹⁾)
- (e) Co in Mo (Byron et al.⁽³⁾)
- (f) Co in Mo (Peart et al.⁽⁴⁾)
- (g) Mo in Mo (Askill et al.⁽¹⁷⁾)
- (h) Ta in Mo (Borisov et al.⁽¹⁾)
- (i) W in Mo (Borisov et al.⁽¹⁾)
- (j) W in Mo (Askill⁽⁶⁾)
- (k) Y in Mo (Gornyi et al.⁽⁷⁾)

著しく低いことからみて、彼らの求めた拡散係数には粒界拡散が寄与していることが推察される(彼らが用いた Mo 試料の粒径は不明である)。Peart らによるものは後述するように活性化エネルギーが 100 kcal/mol と Mo の自己拡散の値より大きい点が疑問であり、また Borisov らの求めた拡散係数は Byron らによるものと同様にいささか大きすぎるように思われる。このように現時点では Mo 中の Co の拡散に関してはさらに注意深い実験をする必要があるように思われる。

Mo 中での Cr および W の不純物拡散係数は研究者によってあまり大きな差はない。しかし Cr の値は Fe の値にくらべて約 10 倍以上高い。後述のように Mo 中での遷移金属の不純物拡散においては寸法効果が重要な因子であると考えられるが、Mo に対して溶質原子としての Cr と Fe とでは寸法因子はほとんど等しいので不純物拡散においてこのような差を生ずる原因は不明である。

Fig. 5 は高融点金属である Nb, Ta および W 中の Fe の不純物拡散係数の温度依存性を本実験結果と比較して示したものである⁽⁴⁾⁽⁸⁾。いずれの場合も単一のアレニウス直線で表わされることがわかる。1300°C における拡散係数を比較してみると Mo 中において 4.5×10^{-13} cm²/sec, Nb 中において 2.6×10^{-11} cm²/sec, Ta 中において 5.4×10^{-11}

cm²/sec, そして W 中において 9.5×10^{-12} cm²/sec である。すなわち $D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Mo}} < D_{\text{Fe} \rightarrow \text{W}} < D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Nb}} < D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Ta}}$ となるが(ただし 1700°C 以上では $D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Ta}}$ の方が $D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Nb}}$ よりも小さくなることが図から推測される), これは溶媒金属の融点 (T_m) の大小関係 $T_m(\text{Nb}) < T_m(\text{Mo}) < T_m(\text{Ta}) < T_m(\text{W})$ とは一致しない。このことは高融点金属中での Fe の不純物拡散の挙動が単純ではないことを示すものと思われるがその原因は現在のところ説明不可能である。

Fig. 5 Temperature dependence of diffusion coefficient of iron in BCC metals

- (a) Fe in Nb (Peart et al.⁽⁴⁾)
- (b) Fe in Mo (Present work)
- (c) Fe in Ta (Bugai et al.⁽⁸⁾)
- (d) Fe in W (Bugai et al.⁽⁸⁾)

本実験結果によって決定した Mo 中の Fe の不純物拡散の振動数項 D_0 と活性化エネルギー Q の値を Mo の自己拡散および Mo 中の他の不純物拡散に対する値と比較して示したのが Table 3 である^{(18)~(20)}。また比較のために Nb, Ta および W についてもそれらの自己拡散の D_0 および Q とともに、これら溶媒格子中での Fe の不純物拡散 (Nb については Co および Ni の不純物拡散も) の D_0 および Q 値をも示した。また不純物拡散と自己拡散の活性化エネルギーの差 $\Delta Q = Q_{\text{imp}} - Q_{\text{self}}$, 寸法因子 $\rho = (r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}/r_{\text{solvent}}) \times 100$ (r は原子半径) および溶媒原子もしくは溶質原子の純金属状態における原子容 V をも示した。Mo 中の Fe の不純物拡散に対する Q の値は Askill ら⁽¹⁷⁾ による Mo の自己拡散の活性化エネルギーの値より 9.5 kcal/mol 小さい。また Nb, Ta および W においても溶質原子である Fe の不純物拡散の活性化エネルギーはそれぞれの溶媒金属の自己拡散の活性化エネルギーより小さい。一般に遷移金属では伝導電子による金属結合に加えて

(18) R.P. Agarwala and K. Hirano : Trans. JIM, **13** (1972), 425.

(19) R.E. Pawel and T.S. Lundy : J. Phys. Chem. Solids, **26** (1965), 937.

(20) R.L. Andelin, J.D. Knight and M. Kahn : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 19.

Table 3 Data on self-diffusion, impurity diffusion, differences of atomic radius between solvent and solute, and atomic volume in molybdenum, niobium, tantalum and tungsten

Solvent	Solute	Investigator	D_0 (cm^2/sec)	Q (kcal/mol)	ΔQ (kcal/mol)	ρ (%)	V (cm^3/mol)
Mo	Cr	Borisov et al. ⁽¹⁾	2.5×10^{-4}	54.0	-38.2	-9.5	7.2
	Cr	Mulyakaev et al. ⁽²⁾	1.88	81.8	-10.4	-9.5	7.2
	Fe	Present work	$0.15^{+0.09}_{-0.06}$	82.7 ± 1.9	-9.5	-9.5	7.10
	Co	Borisov et al. ⁽¹⁾	6.0	77.5	-14.7	-8.0	6.6
	Co	Byron et al. ⁽³⁾	2.8×10^{-6}	34.8	-57.4	-8.0	6.6
	Co	Peart et al. ⁽⁴⁾	3.0	100	+7.8	-8.0	6.6
	Mo	Askill et al. ⁽¹⁷⁾	0.1	92.2	0	0	9.41
	Ta	Borisov et al. ⁽¹⁾	3.5×10^{-4}	83.0	-9.2	+3.7	10.9
	W	Borisov et al. ⁽¹⁾	4.5×10^{-4}	77.5	-14.7	+2.1	9.53
	W	Askill ⁽⁶⁾	1.7	110	+17.8	+2.1	9.53
Nb	Fe	Peart et al. ⁽⁴⁾	1.5	77.7	-17.3	-13.3	7.10
	Co	Peart et al. ⁽⁴⁾	0.74	70.5	-24.5	-11.9	6.6
	Ni	Agarwala et al. ⁽¹⁸⁾	9.3	80.4	-14.6	-15.1	6.59
	Nb	Peart et al. ⁽⁴⁾	1.3	95	0	0	10.8
Ta	Fe	Bugai et al. ⁽⁸⁾	0.505	71.4	-27.3	-12.7	7.10
	Ta	Pawel et al. ⁽¹⁹⁾	0.124	98.7	0	0	10.9
W	Fe	Bugai et al. ⁽⁸⁾	1.4×10^{-2}	66.0	-87.0	-9.5	7.10
	W	Andelin et al. ⁽²⁰⁾	42.8	153.1	0	0	9.53

α 軌道による共有結合が共存していると考えられ、電気陰性度は元素の種類によってあまり変わらず、1.8~2.4 の程度である⁽²¹⁾⁽²²⁾。特定の遷移金属の溶媒中に同じく遷移金属が溶質として存在する場合の結合状態のイオン化の程度は溶質の種類によってあまり変わらず、しかも最大10% 足らずである⁽²³⁾。したがって遷移金属どうしの不純物拡散の活性化エネルギーは原子価効果よりもむしろ寸法効果によって支配されと考えられる。事実 r -Fe 中の各種遷移金属の不純物拡散の活性化エネルギーと原子容 V との間には有意な相関関係が存在すること⁽²⁴⁾、Mo 中の各種遷移金属の不純物拡散の場合にも Fig. 6 に示すように Q と V との間に何らかの相関が存在するようにみえること、そして Swalin⁽²⁵⁾ の寸法効果に関するモデルを BCC 金属の場合に拡張して若干の補正を施して Mo 中の Fe の不純物拡散の活性化エネルギーの理論値を算出してみると 84.4 kcal/mol となり実測値と比較的よく一致すること⁽²⁶⁾、などを考慮すると Mo, Nb, Ta および W 中の Fe の不純物拡散においてもやはり寸法効果が支配的であることが推測される。したがって、これら諸金属中の Fe の不純物拡散の活性化エネルギーが溶媒の自己拡散のそれよりいずれも小さいという上記の結果は Mo, Nb, Ta および W いずれにおいても Fe に対する寸法因子 ρ の値は負であり、また原子容も溶媒より小さいことから理解される。

Table 3 において特徴的なことは Mo 中の Co の不純物拡散および Mo 中の W の不純物拡散を除いて、いずれも

Fig. 6 Correlation between activation energy for impurity diffusion in molybdenum and atomic volume of various elements

ΔQ が大きな負の値を示していることで、これらの不純物拡散のデータが粒界拡散などの短回路拡散の影響を受けていないものとすれば、自己拡散と不純物拡散とは何らかの拡散機構の相違があるようにも思われる。これら不純物拡散係数を溶媒の融点まで外挿した値も $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と種々の金属の自己拡散の場合と比較してかなり大きいこともそれを暗示している。しかし詳しい機構は現在のところ明らかでない。

一般に $\ln D_0$ と Q との間には相関があるとされている

(21) W. Gordy : Phys. Rev., **69**(1946), 604.
(22) L. Pauling : J. Am. Chem. Soc., **69**(1947), 542.
(23) L. Pauling : The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1940).

(24) J. Kučera and B. Million : Z. Metallk., **61**(1970), 160.
(25) R. A. Swalin : Acta Met., **5**(1957), 443.
(26) 野原清彦, 平野賢一 : 本誌投稿中.

ので Fig.7 に D_0 と Q の関係を Mo, Nb, Ta および W について自己拡散と不純物拡散の場合について示した。これに最小 2 乗法を適用すると $\ln D_0 = 0.12Q - 11.6$ なる式が得られる(ただし点線で囲ったプロットは D_0 が異常に小さいので計算から除外した。同様に点線で囲った Mo 中の Co の値は前述のとおり信頼性に乏しいと考えられるのでやはり計算から除外した)。ここに Q の単位は kcal/mol で表わすものとする。一般に $\ln D_0 = aQ - b$ なる関係が存在することが示されており, BCC 合金の相互拡散では a は $0.35 \sim 0.39$ の範囲, b は $18 \sim 21$ の範囲にあり, FCC 合金の相互拡散ではこれらの約 $1/2$ の値を示す。Fig.7 より得られた a および b の値はこれらの値とはかなり異なっている。

Fig.7 Correlation between frequency factor and activation energy for self-diffusion and impurity diffusion in BCC metals

IV. 総 括

純 Mo 中の Fe の不純物拡散係数を種々の温度で Fe^{59} のトレーサーを利用して測定した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 拡散浸透曲線は 1150°C 以上では体拡散によるなめらかな単一の曲線で表わされるが、それ以下の拡散焼鈍においては体拡散による領域のほかに濃度勾配の大きい near surface effect の生じている領域および濃度勾配の小さい短回路拡散に基づく領域の三つの部分からなっている。

(2) 不純物拡散係数の温度依存性については、たとえば $\beta\text{-Ti}$ 中の Fe の不純物拡散においてみられるようないわゆる BCC 金属における異常拡散は生じず、単一のアレニウス直線によって表わされることが確かめられた：すなわち $D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Mo}} = (0.15 + 0.09 - 0.06) \exp(-82.7 \pm 1.9/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。

(3) 1350°C における Mo 中の Fe の不純物拡散係数は $1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。この値は Peart らの求めた同じ温度における Mo 中の Co の不純物拡散係数より大きく、また Nb, Ta および W などの高融点金属中の 1350°C における Fe の不純物拡散係数のいずれの値よりも小さい。

(4) Mo 中の Fe の不純物拡散の活性化エネルギーは Mo の自己拡散のそれより 9.5 kcal/mol 小さい。このことは Nb, Ta および W などの Mo 以外の高融点 BCC 金属中の Fe の不純物拡散の場合も同様である。これらの不純物拡散においては寸法効果が支配的であると推測され、上記の結果は Fe の原子容が溶媒金属のそれよりいずれにおいても小さいことから理解することができる。

(5) Mo, Nb, Ta および W の自己拡散およびこれら溶媒金属中の Fe もしくは Fe 以外の元素の不純物拡散のデータから $\ln D_0 = 0.12Q - 11.6$ なる関係式が得られた。