(1) 濃度の対数と浸透距離の 6/5 乗との関係を示す拡散浸透曲線はいずれの拡散温度においても、格子拡散の寄与が大きい曲線部と、それに続く粒界拡散のみによる直線部から成り立っていることが確認された。

(2) 格子拡散係数ならびに粒界拡散係数の温度依存性はそれぞれ次式のようにになった。

$$D_l = 4.16 \cdot \exp(-72.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$D_{g.b.} \cdot \delta = 4.27 \times 10^{-7} \cdot \exp(-40.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$$

文 献

- (1) 例えば、三谷裕康，真島一彦，花立有功：日本金属学会誌，**40**(1976)，320。
- (2) R.Linder and F.Karnik：Acta Met., **3**(1955)，297。
- (3) M.S.Anand and R.P.Agarwala：J.Appl. Phys., **37**(1966)，4248。
- (4) G.R.Speich, J.A.Gula and R.M.Fisher：The Electron Microprobe, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1966)，525。
- (5) V.A.Lazarev and V.M.Golikov：Fiz.Metal. Metalloved, **29**(1970)，154。
- (6) V.A.Lazarev and V.M.Golikov：Fiz.Metal. Metalloved, **31**(1971)，885。
- (7) Sigge Bergh：Jernkont. Ann., **155**(1971)，143。
- (8) S.J.Rothman, N.L.Peterson, C.M.Walter and L.T.Nowicki：J.Appl. Phys., **39**(1968)，5041。
- (9) T.Suzuoka：Trans.JIM, **2**(1961)，25。
- (10) T.Suzuoka：Trans.JIM, **2**(1961)，176。
- (11) T.Suzuoka：J.Phys.Soc.Japan, **19**(1964)，839。
- (12) J.C.Fisher：J.Appl. Phys., **22**(1951)，74。
- (13) D.W.James and G.M.Leak：Phil.Mag., **12**(1965)，491。

γ -Fe における Ni の粒界拡散について

花立有功* 山本光政** 三谷裕康***

Yuko Hanatate, Mitsumasa Yamamoto and Hiroyasu Mitani：On the Grain Boundary Diffusion of Ni into γ -Fe. It has been confirmed previously by the authors that the presence of Ni in the grain boundaries plays an important role in the activated sintering for Fe-Ni powder compacts. However, the grain boundary diffusion of Ni into Fe has not been clarified. In this work, the grain boundary diffusion coefficient of ^{63}Ni in bulk Fe is determined by the use of the residual-activity sectioning method in the temperature range from 1153 to 1287°C. The data obtained are analysed by the theory of grain boundary diffusion based on the instantaneous source model proposed by Suzuoka.

The results are expressed as follows：

Volume diffusion： $D=1.09 \exp(-70900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}.$

Grain boundary diffusion： $D'=24.1 \exp(-42100/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}.$

The Fe-Ni mixed powder compacts at high temperatures are also observed by the use of an electron probe microanalyser, and the observed highly promoted grain boundary diffusion of Ni is confirmed to contribute to the Fe-Ni alloying in the inner part of Fe powder.

(Received February 10, 1977)

I. 緒 言

Fe 系圧粉体の焼結促進に Ni は有効な添加元素であり⁽¹⁾，とりわけ Fe 粒界に存在する Ni が重要な役割を果たすと考えられる⁽²⁾。単体として Ni を添加する通常の混合圧粉体においては、緻密化の前段階として、まず Ni が Fe 粒界へ拡散することが必要となる。しかしながら、Ni

の Fe 粒界への拡散挙動に関しては、混合圧粉体においては殆んど検討されていないのみならず、バルク材においても高温域であるために、系統的に取り扱った報告は少なく⁽³⁾⁽⁴⁾，僅かに表面濃度が一定としたモデル⁽⁵⁾に基づいて解析を行なった Lange 等⁽³⁾と Krishtal 等⁽⁴⁾の報告がみられるだけであり，しかもそれら両者の結果には大きな隔たりがみられる。

* 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院，現在：住友重機械工業株式会社平塚研究所 (Graduate School, Osaka University, Suita. Present address: Hiratsuka Research Laboratory, Sumitomo Heavy Industries Ltd., Hiratsuka)

*** 大阪大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

そこで、本研究では、バルク Fe 材において表面濃度が時間とともに変化するモデル⁽⁶⁾に基づき、Ni の γ -Fe 中への粒界拡散係数を、より高温領域まで決定するとともに、焼結挙動におよぼす Ni の粒界拡散の影響を検討した。

II. 実験方法

圧粉体試料は、 $-100+150$ メッシュの電解 Fe 粉および平均粒径 $3\sim 4\mu\text{m}$ のカーボニール Ni 粉であり、これらを所定の配合率でよく混合後、 6 t/cm^2 の圧力で成形することにより作製した。焼結条件を列記すると、雰囲気は 10^{-4} mmHg の真空、加熱速度 10°C/min 、焼結温度 1150°C 、恒温保持時間 1 hr であった。また、拡散対試料は、Fe 焼結体-Ni 板および Fe 板-Ni 板の組み合わせで、両基板の接着は 1100°C で 250 kg/cm^2 、 3 min 高温加圧することにより行なった。拡散温度は焼結温度と同じ 1150°C であった。上記試料の拡散の挙動は X 線マイクロアナライザーにより観察した。EPMA の測定条件は前報⁽¹⁾と全く同じである。

次に、粒界拡散係数の決定には、従来より行なわれていた放射性トレーサー法を用いて測定した。

純 Fe 試料は、直径 11 mm 、厚さ 5 mm の円柱状電解 Fe でありその化学分析値を Table 1 に示す。放射性トレーサーとしては ^{63}Ni (半減期 93 年, 0.063 MeV β 線) を塩化ニッケルの 1 規定塩酸水溶液の形で入手して研磨を施した純 Fe 試料の片平面に電気メッキした。メッキ液は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、塩化アンモニウムおよびほう酸の混合水溶液であり、メッキ層の厚さは $0.1\mu\text{m}$ 以下であった。電気メッキを施した試料を石英カプセル中に $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{ mmHg}$ で真空封入した後 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御された炉内で拡散焼鈍した。

Table 1 Chemical composition of Fe specimen (%).

C	Mn	Si	P	S	Cu
0.0035	0.0050	0.0041	0.0011	0.0062	0.0015
Ni	Cr	Al	O	N	Fe
0.0013	0.0017	0.0120	0.0036	0.0020	rest

拡散焼鈍後トレーサー付着面から薄層を順次 $0/4$ エメリー紙で削除し、残留試料表面 10 mm^2 における ^{63}Ni の β 放射線強度を Low-Background Counter により測定した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また拡散浸透距離の測定は重量法によった。

III. 実験結果

まず最初に、Fe-10 wt% Ni 2 元系混合圧粉体の焼結過程における Ni の拡散挙動を検討するために、 10°C/min の加熱速度で 1150°C まで昇温した後冷却した試料を

EPMA により組成像および X 線像観察した結果を Photo. 1 に、また 1150°C で 1 hr 恒温保持した試料の結果を Photo. 2 に示す。

Photo. 1 より、混合圧粉体試料では 1150°C に昇温した時点で、既に Ni は Fe 粒子粒界へはもとより、Fe 粉内粒界へも拡散浸透しつつあることが認められる。

さらに、 1150°C で 1 hr 保持した試料では、粒界に沿っての Ni の拡散はより一層増大し、Photo. 2(a) の組成像は亀甲状の様相を呈するようになる。

Fe 粉内粒界での Ni の拡散挙動をより詳しく追求するために、Photo. 2(a) の矢印方向に沿って Ni の線分析を行なったので、その結果を Fig. 1 に示す。Ni の Fe 粉中心部への拡散は、未だ十分には進行しておらず、そのため曲線全体は、Fe 粉内部を谷底とする形状で表わされる。しかるに谷底内において、Photo. 2(a) の A に相当する粒界部では、なだらかな Ni 濃度のピークがみられる。

この結果より Fe 粉内粒界に浸透した Ni を供給源として Fe 粉粒内へ拡散固溶することがわかる。

Photo. 1 Backscattered electron image (a) and Ni K_{α} -X-ray image (b) for Fe-10 wt% Ni binary mixed powder compact cooled after heating up to 1150°C at the rate of 10°C/min .

以上のように, Fe-Ni 混合圧粉体の焼結過程における, Ni の Fe 粒界に沿っての拡散挙動は, 前報で報告した, 緻密化の促進のみならず, Fe-Ni の合金化にも重要な役割を果たすことがわかる。

ところで, この様な Ni の Fe 粒界に沿っての顕著な拡散は圧粉体試料特有の現象であるかどうかを検討するため

に, Fe 焼結体-Ni 板および Fe 板-Ni 板拡散対について観察したものが **Photo.3** および **Photo.4** であり, 両拡散対とも Ni の特性 X 線像は粒界拡散特有の三角状突起を示し, 明らかに Fe 粒界に沿っての Ni の拡散が進行していることが認められる。

以上, いずれの拡散対においても Ni の Fe 中への拡散挙動は, 体積拡散のみでなく, 粒界拡散による寄与が極めて大きく現われるので, 粒界拡散係数を決定することにした。その結果について以下にのべる。

Fig.2 は, 各温度で拡散焼鈍した試料における ^{63}Ni の浸透曲線であり, 測定強度の対数と浸透距離の $6/5$ 乗の関係で示されている。浸透曲線は, いずれの場合も, 体積拡散による影響が大きい曲線部と, 約 $100\mu\text{m}$ 以上の粒界拡散のみを表わす直線部とから成り立っていることがわかる⁽⁹⁾。

この直線部の傾き $\gamma = -\partial \log C / \partial y^{6/5}$ を求め, ある体積拡散係数 D 値のもとで, 式(1)により粒界拡散係数値 D' が計算される。

$$0.973 \log(D-1) = 6.567 - 1.644 \log \gamma - \log \sqrt{Dt} \quad (1)$$

$$D = D'/D$$

しかしながら, 用いる D の値の違いにより当然 D' は異なった値として計算される。現在, 公表されている D

Photo.2 Backscattered electron image (a) and Ni K_{α} -Xray image (b) for Fe-10 wt% Ni binary mixed powder compact cooled after sintering at 1150°C for 1 hr.

Fig.1 Line analysis of Ni for Fe-10 wt% Ni binary mixed powder compact sintered at 1150°C for 1 hr.

Photo.3 Backscattered electron image (a) and Ni K_{α} -Xray image (b) for sintered Fe-Ni plate diffusion couple annealed at 1150°C for 3.6×10^3 sec.

の値については、測定方法も異なり必ずしも一致した値となっていない。そこで、本実験においては、 D 値をも合わせて求めることのできる self-consistent method⁽⁶⁾⁽⁹⁾ を採用して解析を試みた。

Photo.4 Backscattered electron image (a) and Ni K_{α} -X ray image (b) for Fe plate-Ni plate diffusion couple annealed at 1150 °C for 3.6×10^4 sec.

Fig.2 Penetration curves of Ni in Fe.

測定値 $C_{obs.}$ は式(2)に示されるように、体積拡散による項 C_1 と粒界拡散による項 C_2 との和で表わされる。

$$C_{obs.} = K(C_1 + 1/n \cdot C_2) \tag{2}$$

ここで K は定数、 $n=b/\sqrt{D \cdot t}$ 、 $2b$ は結晶粒の大きさに相当するパラメーターである。

D のある漸定値のもとで、計算される粒界拡散による寄与を $C_{obs.}$ より分離し、体積拡散の寄与のみに変換する。そして、その対数と浸透距離の2乗との直線関係より算出される値と漸定値との一致をもって、体積拡散係数値 D を決定する。

Fig.3 Volume diffusion separated from grain boundary diffusion.

Table 2 Grain boundary diffusion coefficient and other parameters of ^{63}Ni into Fe.

Specimen No.	1	2	3	4	5
$T(^{\circ}\text{C})$	1287	1260	1228	1202	1153
$1/T \cdot 10^4 (^{\circ}\text{K}^{-1})$	6.4103	6.5232	6.6622	6.7797	7.0126
$t \cdot 10^{-5} (\text{sec})$	0.5964	0.9720	1.4598	2.3633	4.1712
$r \cdot 10^{-2}$	2.30	2.12	1.85	1.81	1.45
$D \cdot 10^{11} (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$	12.0	7.01	4.79	3.22	1.30
$\sqrt{D \cdot t} \cdot 10^3 (\text{cm})$	2.68	2.61	2.64	2.76	2.33
$\Delta \cdot 10^5$	2.53	2.98	3.70	3.67	6.36
$D' \cdot 10^5 (\text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$	3.03	2.09	1.77	1.18	0.83
β	4.73	5.70	6.99	6.66	13.7
n	11.6	11.4	12.4	17.9	16.1
Effective grain size(mm)	0.62	0.60	0.66	0.99	0.75

Fig.3は、この方法により、Fig.2に示された各浸透曲線から破線で表わされる粒界拡散の寄与を減じ、体積拡散のみの項を浸透距離の2乗に対し図示したものである。

いずれの温度においても、100 μm 位までは、よい直線性を有していることが認められる。この直線関係の傾きより求められた D および、式(1)より計算された D' を含め、解析の過程で得られる各パラメーターを一括して **Table 2** に示す。

ここで、 $\beta = 2a(4-1)/\sqrt{D \cdot t}$ であり、粒界の幅 $2a$ は Fisher に従い $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ が採用されている。

求められた D の値を絶対温度の逆数に対して図示した

Fig.4 Temperature dependence of volume diffusion coefficient D of Ni in Fe.

Fig.5 Temperature dependence of grain boundary diffusion coefficient D' of Ni in Fe.

ものが **Fig.4**であり、比較の為に既に公表されている結果も合せて記してある。この図より、Ni の γ -Fe 中への体積拡散については、アレニウスの関係が成立することが明らかであり、この直線関係に最小2乗法を適用すると、Ni の γ -Fe 中への体積拡散係数は、

$$D = 1.09 \times \exp(-70900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

で表わされることになる。

本実験で得られた D 値は、MacEwan 等⁽¹⁰⁾や Badia & Vignes⁽¹¹⁾により求められた結果と、よく一致していることが認められる。

次に、粒界拡散係数の温度依存性を **Fig.5** に示す。

粒界拡散についても、アレニウス関係が成立し、最小2乗法により求めると、

$$D' = 24.1 \times \exp(-42100/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

と計算される。

IV. 考 察

まず、Ni の γ -Fe 中への粒界拡散係数測定結果について考察する。一般に、拡散の挙動としては、大別して低温域域では表面拡散、中温度域では粒界拡散そして高温域域では体積拡散が主として起こるといわれている。しかしながら、実際問題として、オートラジオグラフによる Fe 中への Cr, Cr 中への Fe の拡散⁽¹⁴⁾、あるいは Photo.4 の Fe-Ni 拡散対において観察されるように、かなりの高温域域まで、粒界拡散の優先的浸透が認められる。

従来、粒界拡散の解析には、表面濃度が拡散焼純中一定値を保つとする Fisher の方法⁽⁵⁾が多く用いられ、体積拡散の影響の比較的小さい、表面濃度が殆んど変化しないとみなせる中温度域で多く測定されている。高温域においては、体積拡散の影響は大きく出現し、本実験のように、Ni 付着層が 0.1 μm 以下の不純物拡散実験では表面濃度が一定値を保つと考えることは難しく、拡散の進行とともに変化するものとして取り扱うのがより妥当と考える。

このような観点に基づいて、本実験で求められた体積拡散係数の頻度因子 $D_0 = 1.09 \text{ cm}^2/\text{sec}$ および活性化エネルギー $Q = 70.9 \text{ kcal/mol}$ という値は、**Table 3** に示された既に発表された値に近い値であり、self-consistent method の有効性が認められる。

一方、粒界拡散係数については、これまで十分に検討されておらず、僅か Fig.5 および **Table 4** に示すように、Fisher の方法により測定された Lange 等⁽³⁾と Krishtal 等⁽⁴⁾の結果のみであり、両者の測定値には大きな隔たりがみられる。しかも Lange 等は体積拡散係数として測定温度範囲外の Misher⁽¹²⁾の値より外挿した値を適用しており、本来同一純度試料における値の適用という点で問題がある。

したがって、純度(厳密には含有される元素)の影響⁽¹⁵⁾を考慮せずに、本実験で得られた D' 値を、上記2者の結

Table 3 Published data on diffusion of Ni in Fe.

	D_0 (cm ² /sec)	Q (kcal/mol)	Temperature range (°C)	
A	1.09	70.9	1153~1287	Present data
B	6.92	77.6	1152~1400	MacEwan et al.
C	3	75	1130~1360	Badia and Vignes
D	0.44	66.6	1130~1380	Mischer
E	0.9	64.7	1000~1200	Krishtal et al.
F	1.25	67.7	1000~1200	Krishtal et al.
G	0.77	67	930~1050	Hirano et al.

Table 4 Published data on grain boundary diffusion of Ni in Fe.

	D_0 (cm ² /sec)	Q (kcal/mol)	Temperature range (°C)	
A	24.1	42.1	1153~1287	Present data
B	40	41.5	1000~1200	Krishtal et al.
C	50	44.5	1000~1200	Krishtal et al.
D	0.77	36.4	940~1130	Lange et al.

果と直接比較することは難しいが、解析法の相違による理論計算上での差、 $D' \approx 2 \sim 3 D'_{\text{Fisher.}}$, $Q' \approx Q'_{\text{Fisher.}}$ ⁽¹⁶⁾ を考慮すると、本実験で得られた値は、Krishtal 等の結果に比較的近い値になるといえる。

なお、本実験で求められた粒界拡散と体積拡散の活性化エネルギーの比 Q'/Q は 0.59 となり、James 等が *fcc* 金属について計算した平均値に近い値となり、ほぼ妥当な値といえる。

次に、圧粉体試料の焼結過程でみられる粒界拡散挙動について考察する。混合圧粉体の Photo.2 および Fig.1 において、Ni は Fe 粒界に沿って顕著に拡散浸透していることが認められる。この Fe 粒界に沿っての Ni の拡散挙動は粉末特有の現象ではなく、バルク、粉末のいずれの組み合わせにおいても観察され、上述のトレーサー法で求めた粒界拡散係数値は、Fe に対する他元素に比較してもやや高い値となる。

したがって、圧粉体の焼結中、Ni が Fe 粒界に優先的に拡散浸透し、1150°C、1 h の恒温保持で、Fe 粉粒内における Fe-Ni γ 固溶体形成の供給源として挙動する傾向を有しているといえる。しかしながら、粒界拡散は試料の種々の要因に非常に鋭敏であり、例えば、前述の純度(不純物)、粒界の幅、あるいは粒界の構造等により著しく変化するものである⁽¹⁵⁾。Fe 粉の純度は低く(約 99.7%)、Fig.5 の Krishtal 等の結果の引用から助長の傾向がうかがわれるが、不純物として含まれる各元素の影響については明確にされておらず、単にそのまま適用することはできない。とくに粉末試料においては上記バルク試料と異なり、不純物としての酸素の比率が極めて大きく(H_2 loss 値: 0.15%)、酸素による影響を考慮する必要がある。さらに、粉末試料では、粉末製造時の島砕、および圧粉成形時の変形等により粉末内粒界の構造、あるいは焼結時に形成される Fe 粉粒子ネック部での粒界の構造は焼鈍したバルク Fe 粒界とは種々の点で異なっていると推察され、こ

れらの諸点等の粒界拡散速度におよぼす影響を考慮せずには、粒界拡散係数値の圧粉体への厳密なる適用は難しいといえる。

以上、いずれにしても、Fe-Ni 系混合圧粉体における緻密化促進および合金化に対し重要な役割を果たす粒界拡散挙動については、粉末粒界特性の点からの追求が今後の課題として残る。

V. 結 言

以上の結果および考察を要約すると次のようになる。

(1) γ -Fe 中への Ni の拡散について ⁶³Ni のトレーサーを用い、1153~1287°C の温度域で測定した結果、濃度の対数と拡散浸透距離の 6/5 乗との関係で表わされる拡散浸透曲線は、いずれの測定温度においても、体積拡散の影響の大きい曲線部と、粒界拡散のみの寄与による直線部とから成り立つことが認められ、Suzuoka の方法により解析した結果、体積拡散係数 D と粒界拡散係数 D' の両者とも、単一のアレニウス直線によって示され、

$$D = 1.09 \times \exp(-70900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D' = 24.1 \times \exp(-42100/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

で表わされる。

(2) Fe-Ni 系混合圧粉体の焼結過程においては、Ni の Fe 粒界に沿っての顕著な拡散が認められ、Fe 粉表面近傍での合金化は、Fe と Ni の体積拡散によりおこるが、Fe 粉粒内における合金化は、Fe 粉内粒界に沿って拡散した Ni を供給源として進行することが確認された。

文 献

- (1) 例えば、三谷裕康、花立有功、真島一彦：日本金属学会誌，**40**(1976)，903.
- (2) 花立有功、真島一彦、三谷裕康：日本金属学会誌，**40**(1976)，1010.
- (3) W.Lange, A.Hässner und G.Mischer: Phys. Status Solidi, **5**(1964)，63.
- (4) M.A.Krishtal, A.P.Mokrov, O.V.Stepanova and L.A.Concharenko: Zashch. Pokryt. Metal., **2**(1968)，209.
- (5) J.C.Fisher: J. Appl. Phys., **22**(1951)，74.
- (6) T.Suzuoka: Trans. JIM, **2**(1961)，25.
- (7) R.E.Hoffman, E.W.Pikus and R.A.Ward: Trans. Met. Soc. AIME, **206**(1956)，483.
- (8) C.A.Mackliet: Phys. Rev., **109**(1958)，1964.
- (9) T.Suzuoka: Trans. JIM, **2**(1961)，176.
- (10) J.R.MacEwan, J.U.MacEwan and L.Yaffe: Can. J. Chem., **37**(1959)，1629.
- (11) M.Badia and A.Vignes: Acta Met., **17**(1969)，177.
- (12) G.Mischer: Diplomarbeit TU Dresden(1962).
- (13) K.Hirano, M.Cohen and B.L.Averbach: Acta Met., **9**(1961)，440.
- (14) S.Z.Bokstein, S.T.Kishkin and L.M.Moroz: Investigation of the Structure of Metals by Radioactive Isotope Method, Oborongiz, (1959)，13.
- (15) H.Gleiter and B.Chalmers: Progress in Materials Science, Ed. by B.Chalmers et al., Pergamon Press, New York, Vol.16(1972)，95.
- (16) T.Suzuoka: J. Phys. Soc. Jap., **19**(1964)，839.