Pb-Cr 融液を用いたクロマイジング法における Cr と Fe の拡散

若松良徳* 柴下 泉**
下崎敏唯* 大西正己*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 7 (1991), pp. 805-812

Diffusion of Chromium and Iron in the Chromizing Process with Pb-Cr Melt

Yoshinori Wakamatsu*, Izumi Shibashita**,
Toshitada Shimozaki* and Masami Onishi*

Iron and chromium specimens were annealed in the molten lead saturated with Cr at 1073 to 1373 K for various periods of time, in order to investigate the diffusion behavior in the chromizing process using the molten Pb as a medium for transfer of the Cr atoms to a Fe surface.

A diffusion layer composed of an α phase was formed on the surface of the Fe specimen. The region having the composition range of γ phase could not be detected in the diffusion layer, although its appearance was predicted from the Fe-Cr phase diagram. Surface concentration of the α phase layer ranges from 55 to 70 mass%Cr and Cr concentration in the cross section decreases exponentially as the distance from the surface increases. The thickness of the α phase layer increases with annealing time according to a parabolic rate law and temperature dependence of the rate constants can be expressed approximately by an Arrhenius equation.

A very thin layer of α phase having the surface concentration of 60-75 mass%Cr was formed on the Cr specimen. This result suggests that Fe as well as Cr atoms dissolve in the molten Pb and diffuse in the Cr specimen. It appears that interdiffusion between solid Fe and Cr occurs through molten Pb in the chromizing process using the molten Pb as a transfer medium.

(Received February 25, 1991)

Keywords: diffusion coating, chromizing, lead-chromium melts, diffusion medium, diffusion layer, iron-chromium alloy, α phase, interdiffusion coefficient

I. 緒 言

クロムを含有する鉛融液に鉄を浸漬すると、クロムだけが鉄の内部に拡散浸透し、鉛融液中への鉄の溶解も少ないので、このことを利用した鉄鋼のクロマイジング法⁽¹⁾が近年開発され、注目を浴びている。この Pb-Cr 融液浸漬法は、固体媒剤法(粉末法)や気体媒剤法(気相法)⁽²⁾⁽³⁾などの現行のクロマイジング法と比べてクロマイジングの方法が簡単であり、表面形状が複雑なものについても厚さが均一な拡散層が得られ、Ni, Ti, Al などの元素との同時浸透が可能であるなどの利点を有する。

従来、相互拡散に関する研究には固体-固体拡散対や蒸気-固体拡散対⁽⁴⁾が用いられてきた。さらに、固体金属を熔融金属に浸漬することによっても相互拡散に関する研究は可能⁽⁵⁾であるが、このいわば固体-液体拡散対は片方の

金属が低融点金属の場合だけしか構成しえないという点で Pb-Cr 融液浸漬法におけるそれとは本質的に異なる。Pb-Cr 融液浸漬法では、Cr の融点以下であたかも固体 Fe-液体 Cr 拡散対が構成されているかのような拡散挙動を生じる点が興味深い。

Pb-Cr 融液浸漬法は熔融 Pb を Cr の移送媒体とするクロム拡散浸透法とみなすことができ、熔融 Pb 中に溶解する元素であれば、同様の手法によって鉄鋼への拡散浸透が可能であることを示唆している。Pb-Cr 融液浸漬法における拡散現象についての詳細な知見を得ることは、熔融 Pb を移送媒体とした新しい金属浸透法、さらには相互拡散の研究手法の開発にもつながるので、本研究では Pb-Cr 融液に Fe を浸漬して加熱し、形成する拡散層の濃度や成長速度を調べるとともに、相互拡散係数を求めた。

* 九州工業大学工学部物質工学科(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学大学院生、現在：阪和興業(株)(Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: HANWA CO., LTD., Ikeda)

II. 実験方法

Fe 試料には、Table 1 に示す組成のものを使用した。その寸法は $11\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ であり、 $11\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ の面を鏡面に仕上げ、脱脂して実験に供した。Pb-Cr 融液の作成には純度がともに 99.99 mass% の Pb インゴットと Cr 粒を用い、Cr 添加量は実験温度における Pb 融液中の Cr の溶解度 $0.01 \sim 0.06\text{ mass}\%$ ⁽⁶⁾ よりもかなり多い $5\text{ mass}\%$ とした。Cr を過剰に添加した理由は、Pb-Cr 融液中の Cr 濃度を実験中一定に保つためと、クロマイジングの進行過程を検討する上で、クロマイジング後の Cr 粒についてもその濃度を調べる必要があったからである。この目的のために、一部の実験では純度 99.9 mass%、寸法 $11\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の Cr 板を Cr 粒とは別に Cr 試料として用いた。

Pb-Cr 融液の作製とクロマイジングについては、内部を真空にした内径 14 mm、長さ 110~130 mm の石英カプセル中で行った。Fig. 1 は Cr 板を用いたときの実験方法を示し、カプセル作製時の真空度は $0.005 \sim 0.01\text{ Pa}$ 、Pb の重量は約 30 g である。まず、図の(a)の状態加熱して Pb 融液中に Cr を溶解させた後、カプセルを反転し、(b)の状態加熱してクロマイジングした。クロマイジング後は、Fe 試料を Pb-Cr 融液から取り出すために再び(a)の状態に戻してカプセルを水中に浸漬した。クロマイジングのための加熱温度は $1073 \sim 1373\text{ K}$ の範囲の 7 温度、加熱

Table 1 Chemical composition (mass%) of iron specimens used.

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Fe
0.0033	0.012	0.16	0.006	0.003	0.018	0.0024	bal.

Fig. 1 Schematic diagrams of the iron and chromium specimens and Pb-Cr melts in a evacuated silica capsule. (a) before and after chromizing, (b) during chromizing.

Fig. 2 Scanning electron micrographs and X-ray images of the surfaces of the iron specimens chromized at 1373 K (upper side) and 1073 K (lower side) for 176.4 ks. (a) SEM, (b) Pb-K α , (c) Cr-K α , (d) Fe-K α .

時間は 14.4~176.4 ks の範囲の 6 種類である．Cr を溶解させるための加熱はクロマイジングのための加熱(以後，拡散加熱または単に加熱と称する．)と同じ温度とし，時間は 7.2 ks とした．

拡散加熱した Fe 試料については，その表面と断面を光学顕微鏡で観察するとともに，EPMA で Cr の $K\alpha$ 線強度を測定し，ZAF 補正によって濃度に換算した．下式はその際用いた近似式であり， C は Cr の mass%， A は純 Cr を 100% とした Cr- $K\alpha$ 線の相対強度である．

$$C = -1.50448 \times 10^{-5} A^3 + 3.73776 \times 10^{-3} A^2 + 0.77677 A \quad (1)$$

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 拡散層の表面と断面の組織

1273 K 以上の温度で拡散加熱した Fe 試料の表面は銀白色の鏡面光沢を有していたが，1173 K 以下で加熱した Fe 試料は光沢のない灰色の表面が得られた．

Fig. 2 は 1373 K と 1073 K で 176.4 ks 拡散加熱した Fe 試料表面の EPMA による SEM 像と Pb, Cr, Fe の X 線像である．1373 K で加熱した試料では，SEM 像で結晶粒界が見られ，X 線像では Pb が検出されず，Cr と Fe が全面にわたって存在しているのに対し，1073 K で加熱した試料には Pb が粒状に付着し，その箇所では Cr も Fe も検出されていない．1173 K 以下の温度で無光沢の灰色の表面が得られたのは，Pb の付着によるものと思われる．

Fig. 3 は 176.4 ks 拡散加熱した Fe 試料断面の EPMA による SEM 像(左側)と Cr- $K\alpha$ の X 線像(右側)を 1223 K 以下の 4 種類の温度について示したものであり，上部の黒い帯状の部分はいずれも試料の埋め込みに用いた樹脂である．1223 K で加熱した Fe 試料の SEM 像では，表面からおよそ 75 μm 内側に表面に平行な黒い線が見られ，X 線像ではそこまで Cr が拡散浸透しているのがわかる．1173 K で加熱した試料も 1223 K の場合とほぼ同様であるが，SEM 像における拡散層と Fe 素地との境界線が 1223 K の場合ほど明瞭ではない．1123 および 1073 K で加熱した試料の SEM 像で，表面に厚さが 10 μm 前後の白い層が見られるが，これは付着した Pb-Cr 融液が凝固したものである．これらの試料の SEM 像には拡散層と Fe 素地との境界線が見られず，X 線像でも拡散層の範囲を識別できない．なお，1273 K 以上の温度で加熱した試料の SEM 像と X 線像については，1223 K の場合と同様の結果が得られた．

2. 拡散層のクロム濃度と形成相

種々の温度で 176.4 ks 拡散加熱した Fe 試料断面の Cr 濃度分布を Fig. 4 に示す．SEM 像あるいは X 線像で拡散層の範囲が識別可能な 1173 K 以上の温度では，拡散層

Fig. 3 Scanning electron micrographs (left hand) and X-ray images (right hand) of Cr- $K\alpha$ of the cross sections of the iron specimens chromized for 176.4 ks at various temperatures.

(a) 1223 K, (b) 1173 K, (c) 1123 K, (d) 1073 K.

と Fe 素地との間で Cr 濃度が不連続になっているのに対し，拡散層の範囲を識別できない 1073 K では Cr 濃度が表面から Fe 素地まで連続的に減少している．また，1123 K では 10~5 mass% の範囲で Cr 濃度が不連続となっているが，拡散層と Fe 素地との間に濃度の不連続は見られない．図中の点線は粉末法によって 1323 K で 36 ks クロマイジングした軟鋼試料断面の Cr 濃度分布⁷⁾である．

Fig. 4 Concentration profiles in the cross sections of the iron specimens chromized for 176.4 ks at various temperatures compared with other data (dotted line) by the pack process.

1323 K では粉末法による結果も Cr 濃度が Fe 素地との間で不連続になっていることがわかる。本実験で得られた拡散層は Cr 濃度が表面から指数関数的に減少しているのに対し、粉末法では表面付近に比較的 Cr 濃度の高い領域が形成されているが、これはクロマイジングの素過程に蒸気からの Cr 原子の析出過程が含まれているためであり、この Cr 濃度の高い領域は被覆層、被覆層と Fe 素地との間は拡散層、形成層全体は拡散被覆層⁽³⁾⁽⁸⁾と称されている。粉末法による拡散被覆層と比べて、本実験の同一温度 (1323 K) における拡散層の方が厚さが厚いのは、加熱時間が長いためであり、同一加熱時間では粉末法の場合とほぼ同じ厚さの拡散層が得られた。

Fig. 5 は拡散層の表面濃度 (C_{as}) と濃度分布が不連続となった箇所の濃度 (C_{ab}) を Fe-Cr 2 元系平衡状態図 (点線)⁽⁹⁾ に示したものである。Fig. 4 以外の種々の加熱時間についての結果も併記し、拡散層中で濃度分布が不連続となった 1123 K については、不連続部の上下 2 箇所の濃度をそれぞれ白丸と黒丸で区別している。これより、本実験で得られた拡散層は α 相から成っていること、また 1123 K 以上の温度で濃度分布が不連続となった理由については、その濃度範囲に α と γ の 2 相共存領域が存在することと γ 相の組成範囲に相当する拡散領域 (以後、 γ 相の拡散領域と称する。) が出現しなかったことによることがわかる。

平衡状態図に存在する相の拡散領域が拡散層中に出現しない現象についてはこれまでも報告⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾があり、その原因はその相の核形成が困難なためあるいは成長速度が著しく小さいためのいずれかに基づく⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁸⁾と考えられてきた。原因が後者に基づく場合には、拡散領域が狭いために検出できないだけに過ぎないので、その相は実際には存在する。

Fig. 5 Relationship between the surface (C_{as}) and boundary (C_{ab}) concentrations of α phase layers and chromizing temperatures shown in a Fe-Cr phase diagram (dotted lines) together with Cr concentration (C_{ay})⁽²⁰⁾ at α/γ interface of α phase formed in Fe-Cr diffusion couples.

γ 相は α 相と比べて相互拡散係数が著しく小さく⁽¹⁹⁾、また Fe-固体 Cr 拡散対では厚さは薄い、 γ 相の拡散領域が α 相のそれと一緒に出現する⁽²⁰⁾ことが知られている。したがって、すくなくとも γ 相の拡散領域の出現に核形成を必要としない A_3 変態点以上の温度で加熱した Fe 試料中に γ 相の拡散領域を検出し得なかった理由については、 γ 相の拡散領域が狭いことに基づく可能性が強い。ちなみに、Fe-固体 Cr 拡散対に形成する γ 相の識別可能な拡散領域は 1373 K, 360 ks の加熱で $7 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、拡散領域の厚さが加熱時間の平方根に比例するとすれば、この値から本実験の最長加熱時間 176.4 ks における γ 相の識別可能な拡散領域は $5 \mu\text{m}$ 程度と見積もられる。拡散対の構成の仕方によって拡散層の厚さが異なるので、この計算値を本実験における γ 相の識別可能な厚さの最大値と見なすことはできないが、本実験で形成する γ 相の拡散領域が狭いことをこの計算結果は示している。

Fig. 5 に併記した破線は、上述の Fe-固体 Cr 拡散対で得られた α 相の α/γ 界面における濃度 (C_{ay}) である。本実験で得られた拡散層の界面濃度 (C_{ab}) は状態図における α 相の γ 相側平衡境界組成よりも若干低いが、Fe-固体 Cr 拡散対における C_{ay} とほぼ一致していることがわかる。また、拡散層の表面濃度 (C_{as}) については、かなりばらばらしているが、温度の低下とともに減少しているのがわかる。

Fig. 6 は拡散層の表面濃度と加熱時間との関係を示し、表面濃度については試料断面から求めた値 (実線) の他に、試料表面を EPMA で分析して得た値 (点線) も併記した。試料表面の分析値を 1123 K 以下の温度について図示して

Fig. 6 Relationship between the surface concentrations of the iron specimens and chromizing time at various temperatures. Solid and dotted lines represent EPMA analysis results for the cross sections and surfaces of the specimens, respectively.

いないのは、これらの温度では Pb の付着が著しいために正確な値が得られなかったからである。試料表面から求めた表面濃度には時間依存性が認められないのに対し、試料断面から求めた表面濃度には加熱時間の経過とともに増大する傾向が一部の加熱温度を除いて認められ、その値は試料表面から求めた値よりもかなり小さいことがわかる。試料断面から求めた表面濃度についてこの様な結果が得られたのは、試料表面付近では Cr 濃度の変化が著しいので、表面濃度を正確に測定できなかったためと考えられる。とくに、拡散層の厚さが薄い場合には表面付近の濃度変化が一層顕著となるので、表面濃度を低く見積もり易く、そのため加熱時間が短いほど、また加熱温度が低いほど表面濃度が低い結果が得られたものと考えられる。

3. クロマイジングの進行過程

加熱温度における Pb 融液中の Cr の溶解度は前述のよ

うに極めて小さいが、Cr に Pb がほとんど固溶されない⁽²¹⁾ので、Cr 過飽和の Pb 融液中における Cr の化学ポテンシャルは固体 Cr 中のそれにほぼ等しい。したがって、Pb-Cr 融液に浸漬された Fe 試料には Fe-固体 Cr 拡散対におけると同様の拡散層が形成されるはずであり、また加熱温度における α 相は Cr 濃度が 100% まで安定である⁽⁹⁾ので、拡散加熱後の Fe 試料表面の Cr 濃度はおよそ 100% になると予想された。しかし、実際には Fig. 6 に示したように、55~70 mass% 程度の比較的低い値が得られたので、その原因を検討するために拡散加熱後の Cr 試料についてもその濃度を EPMA で調べた。Fig. 7 は 1373 K で 14.4 ks 拡散加熱した後の板状 Cr 試料断面の SEM 像と Pb, Cr, Fe の X 線像である。SEM 像左端の黒い帯状の部分は樹脂であり、その右の白い部分は X 線像との比較から Pb であること、また Cr 試料の表面と結晶粒界の一部に Fe が存在していることがわかる。試料表面の Pb が付着していない箇所の Cr 濃度を EPMA で測定した結果、Fe 試料表面の Cr 濃度より若干高い値 (60~75 mass%) が得られた。Fe 試料表面の Cr 濃度が状態図から推測される値よりも低いのは、Fe 試料表面の Cr 濃度が Cr 試料表面のそれよりも高くなり得ないためと考えられる。

Cr 試料に形成した拡散層の濃度分布は厚さが薄いために求めえなかったが、上述の測定結果は加熱温度における熔融 Pb 中の Fe の溶解度が 0.002-0.02 mass%⁽²²⁾⁽²³⁾と極めて小さいにもかかわらず、Fe もまた熔融 Pb 中に溶解し、Cr 試料中に拡散侵入したことを示している。したがって、Pb-Cr 融液浸漬法におけるクロマイジングの進行過程については、熔融 Pb 中に溶解した Cr 原子が Fe 内部に拡散浸透するといった単純なものではなく、熔融 Pb を媒介とした固体の Cr と Fe の相互拡散によって進行する考えられる。Fig. 8 は熔融 Pb を媒介とした相互拡散について、Cr から Fe までの濃度-距離曲線を模式的に描いたものであり、Cr 表面の拡散層 (α 相) は距離を拡大し、Pb 融液についても溶解度から推測される値以上に Cr 濃

Fig. 7 Component and X-ray images by EPMA analysis for the cross section of a chromium specimen after chromizing at 1373 K for 14.4 ks.

(a) COMPO, (b) Pb-K α , (c) Cr-K α , (d) Fe-K α .

Fig. 8 Schematic concentration profile between the chromium and iron specimens separated by lead melts.

度を拡大している。Cr 原子は Cr 表面の α 相, Pb 融液, Fe 表面の α 相の順に Fe 側に向けて拡散するにもかかわらず, Pb 融液より Fe 表面の α 相の方が Cr 濃度が高い, すなわち uphill diffusion⁽²⁴⁾を生じているのは, 拡散の駆動力が化学ポテンシャルの勾配に基づく⁽²⁵⁾からに他ならない。つまり, Fe 表面の α 相よりも Pb 融液の方が Cr の化学ポテンシャルが高いからである。なお, Fe 表面の Cr 濃度が Cr 表面のそれにほぼ近い結果が得られたのは, それらの表面における Pb 融液中の Cr の化学ポテンシャルにさほど大きな差がないためであり, Cr の化学ポテンシャル, 言い換えれば Cr 濃度に差を生じなかった理由については, 対流の影響を無視し得ないが, Pb 融液中の相互拡散係数が固体の Fe や Cr のそれに比べて著しく大きいと考えられる。

4. 拡散層の成長速度

1173 K 以上の温度で拡散加熱した Fe 試料については, 拡散層の厚さを光学顕微鏡で測定できたので, 拡散層の厚さ W と加熱時間 t の平方根との関係を Fig. 9 に示した。いずれの温度についても, 両者の間には原点を通る直線関係が認められるので, 式(2)が成立する。

$$W = k\sqrt{t} \quad (2)$$

直線の傾きから求めた k の値 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$) と温度 T (K) との間には, ほぼ下式の関係が得られた。

$$k = 2.20 \times 10^{-4} \exp(-8.06 \times 10^3/T) \quad (3)$$

5. 相互拡散係数

式(2)の成立は拡散層の成長が拡散律速であること, またボルツマン変換して得られた相互拡散係数 $\bar{D}$ の解析法を適用できることを示している。しかし, Fig. 8 に示した固体 Cr から Fe までの濃度-距離曲線には uphill diffusion が見られ, uphill diffusion を生じる場合の $\bar{D}$ の解析

Fig. 9 Relationship between the thickness of α phase layers and the square root of chromizing time at various temperatures.

法は現在知られていない。そこで近似的ではあるが, Fe 試料に形成された拡散層だけを対象にして, 言い換えれば Fe が溶融 Pb 中に溶解しないものとして $\bar{D}$ を解析した。溶融 Pb 中に溶解した Fe の量は Fe の溶解度と使用した Pb の量から最大でも 6 mg と見積もられ, Cr 試料中に拡散侵入した Fe の量も微量であるので, 上述の仮定はそれほど不合理なものではない。

固体-固体拡散対のみならず, 蒸気-固体拡散対についても俣野法⁽²⁶⁾を適用できる⁽⁴⁾ことが知られているので, 固体-液体拡散対についてもおそらく俣野法を適用できるが, ここでは式(4)を用いて $\bar{D}$ を求めた。

$$\bar{D} = - (1/2t) (\partial N / \partial x)^{-1} \left[N \int_0^x (1-N) dx + (1-N) \int_x^\infty N dx \right] \quad (4)$$

ただし, N は Cr のモル分率を意味する。式(4)を用いた理由は, 解析に際して俣野面を求める必要がない, 言い換えれば拡散加熱後の Fe 試料表面を距離座標 x の原点に取れる利便性があるからである。なお, 式(4)は既報⁽²⁷⁾の式(38)を変形して求めたものであり, α 相はモル体積の濃度依存性が極めて小さい⁽²⁸⁾ので, 変形に際してはモル体積を一定としている。

Fig. 10 に示した実線は $\bar{D}$ の計算結果である。 α 相の $\bar{D}$ の値は Cr 濃度がおよそ 20 at% まではほとんど変わらないが, 20 at% を越すと Cr 濃度の増加に伴って減少しているのがわかる。また, この $\bar{D}$ の濃度依存性から, Fig. 4 に示した濃度-距離曲線の傾きが表面に近づくにしたがって増大しているのは $\bar{D}$ の減少によること, Fig. 7 に示した Cr 試料の拡散層の厚さが薄いのも $\bar{D}$ が小さいためであることがわかる。Fig. 10 に併記した破線は 11 および 22 at% Cr の Fe-Cr 合金と純 Fe から成る拡散対を用いた Heumann と Böhmer⁽¹⁹⁾の結果, 一点鎖線は 30 at% Cr の

Fig. 10 Concentration dependence of the interdiffusion coefficients of α phase at various temperatures compared with other data.

Fe-Cr 合金と純 Cr から成る拡散対を用いた Paxton と Pasierb⁽²⁹⁾の結果であり、点線は α 相を理想溶体とみなして Fe と Cr の自己拡散係数および Darken 式⁽³⁰⁾から算出された邦武⁽³¹⁾の結果である。邦武の結果を除くと、実験温度が異なるので、 $\bar{D}$ の値を本実験結果と比較することができないが、濃度依存性については本実験と同様の傾向が他の研究者の結果にも認められる。

Fig. 11 は $\bar{D}$ の対数と温度の逆数との関係を示し、本実験の結果は実線で描いた。図中の数字は α 相の Cr 濃度 (at%) である。いずれの濃度についても、両者の間には直線関係が存在し、下式が成立しているのがわかる。

$$\bar{D} = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

Fig. 11 Temperature dependence of the interdiffusion coefficients at various concentrations of α phase compared with other data. The figures nearby the straight lines and markers represent Cr concentrations (at%).

直線から求めた D_0 と Q の値は Cr 濃度とともに増加する傾向を有し、15-50 at%Cr の濃度範囲におけるそれらの値は $D_0 = 3.2 \times 10^{-5} - 2.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 2.2 \times 10^5 - 2.6 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ で示される。

Fig. 11 の丸印以外の記号と破線は実験温度が異なるため、Fig. 10 では $\bar{D}$ の値を比較できなかった Paxton らと Heumann らの結果であり、Heumann らの結果は Heumann らが 10~20 at%Cr の濃度範囲について示した下式を図示した。

$$\bar{D} = 1.48 \times 10^{-4} \exp(-2.30 \times 10^5/RT) \quad (6)$$

さらに、図中には純 Fe と純 Cr から成る拡散対を用い、 $\bar{D}$ の濃度依存性を無視して求めた上田⁽³²⁾の結果も併記している。これらの研究者の結果と比べると、本実験で得られた $\bar{D}$ の値は若干小さいが、その差はそれほど大きくない。とくに、15 および 20 at%Cr について得られた $\bar{D}$ の値は Heumann らの結果に比較的近いことがわかる。この比較結果は本研究に用いた実験方法が Fe と他の元素との相互拡散の研究手法としても有用であることを示唆しているものと考えられる。しかし、前述したように、Fe も Pb 融液中に溶解して Cr 試料中に拡散浸透しているにもかかわらず、 $\bar{D}$ の解析に際してはこのことを無視せざるを得なかったため、有用であるか否かについては、Cr 以外の元素についても実験をして確認をする必要があると考えられる。

IV. 結 論

1073~1373 K の Cr を飽和した Pb 融液に Fe と Cr 試料を浸漬して種々の時間加熱し、試料表面に形成した拡散層の相、濃度および厚さを調べるとともに、相互拡散係数を測定した。得られた結果は次の通りである。

- (1) Fe 試料表面には α 相から成る拡散層が形成した。1123 K 以上の温度では α 相とともに γ 相の組成範囲を有する拡散領域も形成することが平衡状態図から予想されたが、 γ 相の拡散領域は厚さが薄いためか、検出できなかった。
- (2) Fe 試料に形成した α 相の表面は 55~70 at% の Cr 濃度を有し、断面における Cr 濃度は Fe 素地に向けて指数関数的に減少する。
- (3) Cr 試料表面にも α 相から成る拡散層が形成した。厚さが薄いためその濃度分布を測定することができなかったが、表面の Cr 濃度は Fe 試料に形成した α 相の表面濃度よりも若干高い。
- (4) Fe 試料への Cr の拡散浸透は熔融 Pb を媒介とした Fe と Cr の相互拡散によって生じる。
- (5) α 相の相互拡散係数は Cr 濃度が 20 at% まではほとんど変わらないが、20 at% を越すと Cr 濃度の増加に伴って減少する。

文 献

- (1) 公開特許広報(A), 昭56-9362.
- (2) 金子秀夫: 表面处理, 日本金属学会, (1961), 30.
- (3) 上田重朋: 金属表面技術便覧, 日刊工業新聞社, (1976), 1160.
- (4) B. W. Balluffi and L. L. Seigle: J. Appl. Phys., **25**(1954), 607.
- (5) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **64**(1978), 2215.
- (6) R. P. Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965), 354.
- (7) 原田良夫, 根来正明, 大前 寛: 金属表面技術, **23**(1972), 32.
- (8) 光田章一, 上田重朋: 日本金属学会誌, **36**(1972), 1009.
- (9) O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 31.
- (10) Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko and B. Pernot: Mem. Sci. Rev. Met., **57**(1960), 423.
- (11) L. S. Castleman and L. L. Seigle: Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 589.
- (12) W. E. Sweeney and A. P. Batt: J. Nucl. Mater., **13**(1964), 87.
- (13) S. K. Behera and L. C. Brown: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 2343.
- (14) W. Seith: *Diffusion in Metallen*, Springer Verlag, Berlin, (1955), 158.
- (15) J. D. Baird: J. Nucl. Energy, Part A, **11**(1960), 81.
- (16) G. V. Kidson: J. Nucl. Mater., **3** (1961), 21.
- (17) G. B. Gibbs: J. Nucl. Mater., **20**(1966), 303.
- (18) 若松良徳, 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **53**(1989), 378.
- (19) T. Heumann and H. Böhmer: Arch. Eisenhütt., **31**(1960), 749.
- (20) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, **34**(1970), 629.
- (21) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 549.
- (22) O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 87.
- (23) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1092.
- (24) L. S. Darken: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 654.
- (25) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, (1963), 122.
- (26) C. Matano: Japan J. Phys., **8**(1933), 109.
- (27) 若松良徳: 日本金属学会誌, **51**(1987), 893.
- (28) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, (1958), 532.
- (29) H. W. Paxton and E. J. Pasierb: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 794.
- (30) L. S. Darken: Trans. AIME, **175**(1948), 184.
- (31) 邦武立朗: 日本金属学会誌, **25**(1961), 698.
- (32) 上田重朋: 金属表面技術, **7**(1956), 147.