Pb-Ni 融液を用いた Fe への Ni 拡散被覆*

若松良徳** 下崎敏唯** 大西正己**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 4 (1992), pp. 415-421

Diffusion Coating of Nickel on Iron Using Pb-Ni Melt*

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

In order to obtain fundamental information on the development of a new Ni diffusion coating method using molten Pb as a medium for transfer of Ni atoms to an iron surface, solid state reactions of iron in molten lead containing various amounts of nickel at 1173 to 1373 K have been investigated.

A dense and uniform diffusion layer composed of γ phase was obtained on the surfaces of iron specimens annealed in Pb-Ni melts. Pb could not be detected in the diffusion layer, although Pb particles adhered to the surface of the diffusion layer. The surface concentration of Ni in the diffusion layer increases with increasing Ni content of molten Pb and the maximum value of 95 mass% was obtained at more than 4 and 5 mass% Ni at 1173 and 1273 K, respectively. The thickness of the diffusion layer increases as the Ni content of molten Pb, annealing temperature and time increase, while the surface concentration of Ni in the diffusion layer decreases with increasing annealing temperature. These results are explained from the concentration dependence of Ni activity in molten Pb and the temperature dependence of interdiffusion coefficient in the γ phase. The method used here is applicable to Ni diffusion coating on iron and steel, if sticked molten Pb can be removed from the surface of the coatings.

(Received September 17, 1991)

Keywords: nickel diffusion coating, nickelizing, iron, lead-nickel melt, solid state reaction, diffusion layer, γ phase, concentration, thickness, interdiffusion coefficient

I. 緒 言

ニッケルは高温における耐酸化性、非酸化性の酸に対する耐酸性、さらには耐アルカリ性に優れた金属であり、その Cu, Fe, Cr 合金には耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れたものが多い。このため、Ni や Ni 合金は電気めっきや無電解めっき以外にも、クラッド鋼板の合わせ材として使用され⁽¹⁾⁻⁽³⁾、CVD 法による鋼へのニッケライジング⁽⁴⁾、電気めっきを利用したステンレス鋼への Ni 拡散浸透処理⁽⁵⁾、さらには Ni 基合金のろう付けによる表面改質⁽⁶⁾なども試みられている。

著者らは先に⁽⁷⁾、Pb-Cr 融液浸漬法による鉄鋼の Cr 拡散被覆処理⁽⁸⁾について調べ、Pb 融液に Cr は 0.03~0.06 mass% しか溶解しない⁽⁹⁾にもかかわらず、Fe 素地表面には 60~65 mass% の Cr 濃度を有する拡散被覆層が形成することを明らかにした。

Pb-Cr 融液浸漬法は融液 Pb を Cr 原子の移送媒体とした Cr 拡散被覆法とみなすことができ、その原理は Cr 以外の元素の拡散被覆にも応用できるので、本研究では Pb-Ni 融液浸漬法による Ni の拡散被覆を試みた。この方法で

は、Ni と他の元素との複合被覆や Fe 以外の金属への拡散被覆も可能であるが、まず基礎的な知見を得るために、純 Fe を基材として Ni 単独の拡散被覆を行った。ここでは、主として得られた拡散被覆層の組織や濃度と Pb-Ni 融液の Ni 含有量の影響について報告する。

II. 実 験 方 法

Table 1 に示す組成を有する厚さ 3 mm の冷間圧延鋼板を 11 mm×11 mm の寸法に切断し、鏡面に仕上げた後、脱脂して Fe 試料とした。Pb-Ni 融液の作製には純度がともに 99.9 mass% の Pb インゴットと Ni ペレット(粒径は 1~3 mm)を用い、Ni 添加量(添加後の Ni の濃度を称する.)は 0.2~10 mass% の範囲とし、Pb と Ni の全量を約 30 g 一定とした。

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

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

* 1991年10月日本金属学会秋期大会に発表

** 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)

Fig. 1 Schematic diagrams showing procedure of Ni diffusion coating using Pb-Ni melt in evacuated silica capsule. (a) before and after coating, (b) during coating.

Pb-Ni 融液の作製と Ni の拡散被覆処理については、既報⁽⁷⁾の Cr の拡散被覆処理の場合と同様に、内部を 0.005~0.01 Pa の真空にした内径 14 mm、長さ 110~130 mm の石英カプセル中で行った。Fig. 1 はその方法を示し、(a) の状態で Pb 融液に Ni を溶解させた後、カプセルを反転して (b) の状態で拡散被覆処理した。処理後は (a) の状態に戻して Pb-Ni 融液から Fe 試料を取り出し、カプセルを水中に浸漬して冷却した。処理温度は 1173, 1273 および 1373 K、処理時間は 3.6~90 ks とし、Pb 融液に Ni を溶解させるための加熱は拡散被覆処理と同じ温度で 14.4 ks 行った。

拡散被覆処理後の 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 Ni の K_{α} 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 Ni の mass%, H は純 Ni を 100% とした NiK_{α} 線の相対強度である。

$$C = 3.11027 \times 10^{-6} H^3 - 2.08658 \times 10^{-3} H^2 + 1.17756 H \quad (1)$$

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 拡散被覆層の組織と濃度

拡散被覆処理後の Fe 試料表面は銀白色の鏡面光沢を有していたが、Pb が粒状に付着していた。Fig. 2 は Pb 融液への Ni 添加量を 5 mass% として 1273 K で 57.6 ks 拡散被覆処理した Fe 試料表面の SEM 像と Pb, Ni および Fe の X 線像である。X 線像から、Fe 試料表面には Ni がかなり高い濃度で存在していること、SEM 像に見られる白い付着物は Pb であることがわかる。これらの Pb は Fe 試料を Pb 融液から取り出した際に、Pb 融液の一部が落ちきれずに残存したものであるため、工業的にはなんらかの物理的な方法、例えば高圧の不活性ガスを吹き付けるなどの方法によって除去できる可能性がある。

Fig. 3 は Fig. 2 と同じ試料の表面に垂直な断面を EPMA で調べたときの結果である。SEM 像および Ni の X 線像から、Fe 試料表面には組織が緻密で、厚さが比較的均一な拡散被覆層が存在することがわかる。拡散被覆層から Fe 素地に向けて 2 箇所ほど歯牙状に Ni が浸透しているのが見受けられるが、これは粒界拡散によるものである。このような Ni の歯牙状の浸透は Fig. 3 に示した 1273 K の場合は比較的少なく、1373 K の場合にはほとんど見られなかったが、1173 K では顕著に見られた。

Fig. 4 は Fig. 3 の SEM 像中央部付近を Pb から Fe 素地に向けて EPMA で線分析したときの結果であり、Pb, Ni および Fe の K_{α} 線についての線分析曲線を一緒に示した。これより、拡散被覆層内における PbK_{α} 線の強度は Fe 素地と変わらないこと、したがって拡散被覆層内には Pb が含有されていないことがわかる。また、拡散被覆層内における NiK_{α} 線の強度は表面から Fe 素地まで連続的に減少しているので、拡散被覆層は拡散による合金層のみ

Fig. 2 Scanning electron micrograph and X-ray images of surface of iron specimen annealed in 5 mass% Ni-added molten Pb at 1273 K for 57.6 ks. (a) SEM, (b) PbK_{α} , (c) NiK_{α} , (d) FeK_{α} .

Fig. 3 Scanning electron micrograph and X-ray images of cross section of an iron specimen annealed in 5 mass% Ni-added molten Pb at 1273 K for 57.6 ks. (a) SEM, (b) PbK_{α} , (c) NiK_{α} , (d) FeK_{α} .

Fig. 4 EPMA line analysis for cross section of iron specimen annealed in 5 mass% Ni-added molten Pb at 1273 K for 57.6 ks.

からなり、Ni が単に付着した被覆層⁽¹⁰⁾は形成されていないことがわかる。通常、拡散被覆層という呼称は拡散による合金層の他に、被覆層が存在する場合に用いられる⁽¹⁰⁾

ので、本実験で得られた Fe-Ni 合金層のことを以後 Ni 浸透層と称することにする。

Ni 添加量を 5 mass% とした場合には、添加した Ni ペレットのすべてが Pb 融液中に溶解することなく、一部が固体のまま残ったので、残留 Ni ペレットの切断面における濃度を EPMA で調べた。Fig. 5 は 1273 K で 57.6 ks 拡散被覆処理した後の Ni ペレットの SEM 像と X 線像である。Ni ペレットの溶解は結晶粒界が優先的に進行するためか、ペレット近くの Pb 中に粒状の Ni が見受けられるが、これらの Ni 粒および Ni ペレット内には Fe を検出できないことがわかる。処理温度における溶融 Pb 中の Fe の溶解度は 0.01 mass⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ と微小であるにもかかわらず、既報⁽⁷⁾の Pb-Cr 融液浸漬法による Cr の拡散被覆処理の場合には、Fe が Pb 融液中に溶解し、Cr 粒内に拡散浸透したので、上記の結果は興味深い。Ni 過飽和の Pb 融液と Cr 過飽和の Pb 融液とで Fe の拡散挙動が異なる理由については明らかでないが、Pb-Ni 融液と Pb-Cr 融液とで Fe の溶解度が異なるために、このような結果が得られた可能性も考えられる。

Fig. 5 Scanning electron micrograph and X-ray images of cross section of nickel pellet annealed in molten Pb with iron specimen at 1273 K for 57.6 ks. Amount of nickel pellets added to molten Pb: 5 mass%. (a) SEM, (b) PbK_{α} , (c) NiK_{α} , (d) FeK_{α} .

2. Ni 添加量の影響

Fig. 6 は Pb 融液中への Ni 添加量を種々変えて 1373 K で 57.6 ks 拡散被覆処理したときの Fe 試料断面における Ni 濃度分布を示す。距離座標 x の原点は処理後の Fe 試料表面であり、図中の数字は Ni 添加量 (mass%) を意味している。これより、Ni 添加量が 0.2 mass% と少量であっても Ni 浸透層が得られること、Ni 添加量が増加すると、Ni 浸透層表面の Ni 濃度が高くなり、Ni 浸透層の厚さも増大することがわかる。これらの Ni 浸透層については、Fe-Ni 2 元系平衡状態図⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾との比較から、いずれも γ 固溶体が拡散形成したものと考えられる。

Fig. 6 から Ni 浸透層表面の Ni 濃度 C_s と Ni 添加量 C_L との関係が求まるので、1173, 1273 および 1373 K における両者の関係を **Fig. 7** に示した。これより、Ni 浸透層表面の Ni 濃度については、(1) 処理温度が 1173 および 1273 K の場合も Ni 添加量の増加とともに高くなること、(2)

Fig. 6 Concentration profiles in cross sections of iron specimens annealed in molten Pb containing various amounts of Ni at 1373 K for 57.6 ks. The figures nearby the curves represent the amounts (mass%) of Ni added to molten Pb.

Fig. 7 Relationship between amount C_L of Ni added to molten Pb and surface Ni concentration C_s of diffusion layer for iron specimens annealed at 1173, 1273 and 1373 K for 57.6 ks.

1173 K では約 4 mass%, 1273 K では約 5 mass% 以上の Ni 添加量ではほぼ一定になること、(3) 4 mass% 以下の Ni 添加量では処理温度が低いほど高いこと、(4) 少量の Ni 添加でかなり高い値が得られることがわかる。

後述の結果から、Ni 浸透層の成長は層内での原子の拡散によって律速されていると考えられるので、このような結果が得られた理由については、拡散現象に関する局部平衡⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾の概念に基づいて定性的ではあるが、説明できる。この概念に従えば、たとえ異相界面であっても拡散対内における拡散成分の化学ポテンシャルは連続的に推移しなければならないので、Ni 浸透層表面の Ni の化学ポテンシャルは表面に接する融液のそれに等しいとみなしうる。固相と液相の純 Ni の標準化学ポテンシャルが処理温度で等しいとは限らず、また Pb 融液中の Ni の活量の値が見当たらないので、定量的な議論はできないが、おそらく上述の結果(4)については、Ni 含有量は少なくとも Pb 融液中の Ni の活量が大いことに基づき、(1)については、Ni 添加量の増加とともに Pb 融液中の Ni の活量が増大することに基づくと考えられる。また、(2)については、1173 および 1273 K ではそれぞれ約 2 および 3 mass% の添加量で Ni が過飽和となる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ため、つまりそれ以上 Ni を添加しても融液中の Ni の活量が増加しないためであり、(3)についても溶解度の違いから、同一組成では温度が低いほど Pb 融液中の Ni の活量が大きくなるためであると考えられる。なお、1373 K では、Pb 融液中の Ni の溶解度が 4.2 mass%⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾であるので、Ni 添加量が 5 mass% と 10 mass% のときとで Ni 浸透層の表面濃度は変わらないはずであるにもかかわらず、若干差を生じたのは、溶解度のある程度越えて Ni を添加しないと、Ni 浸透層の表面に接する Pb 融液中の Ni 濃度が溶解度まで達しないことによるものと考えられる。

Fig. 8 は 1173, 1273 および 1373 K で 57.6 ks 拡散被覆処理した Fe 試料について、光学顕微鏡で測定した Ni 浸

Fig. 8 Relationship between amount C_L of Ni added to molten Pb and thickness W of diffusion layer for iron specimens annealed at 1173, 1273 and 1373 K for 57.6 ks.

透層の厚さ W と Ni 添加量 C_L との関係を示している。1173 K 処理試料については、前述したように粒界拡散が著しく、その近傍では他の箇所と比べて厚さが厚いので、粒界拡散の影響が少ないと思われる箇所の厚さを示した。処理温度のいかんにかかわらず、Ni 浸透層の厚さは Ni 添加量の増加に伴って増大し、1173 K では約 4 mass%，1273 K では約 5 mass% 以上の Ni 添加量でほぼ一定になること、また Ni 浸透層の厚さは Ni 添加量が 1 mass% 以上のときは処理温度が高いほど厚く、0.5 mass% 以下のときは処理温度が低いほど厚いことがわかる。

一般に、拡散形成相の層の厚さはその相の組成範囲が広いほど厚い⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾ことが知られているので、Ni 添加量の増加に伴う Ni 浸透層の厚さの増大は Ni 浸透層表面の Ni 濃度の増加によるものと考えられる。4 mass% 以下の Ni 添加量では、Fig. 7 に示したように、処理温度が低いほど Ni 浸透層表面の Ni 濃度は高いので、このことから処理温度が低いほど Ni 浸透層の厚さが厚くなることが期待されるが、拡散形成相の層の厚さには組成範囲の他に、相互拡散係数も関係する⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾。1 mass% 以上の Ni 添加量では処理温度が高いほど Ni 浸透層の厚さが厚いという結果が Fig. 8 で得られたのは、処理温度が高くなるに従って相互拡散係数が增大するためであり、処理温度が低いほど Ni 浸透層の厚さが厚いという結果が 0.5 mass% 以下の Ni 添加量で得られたのは、相互拡散係数よりも表面濃度の寄与の方が大きいことによるものと考えられる。

3. 層成長速度と律速過程

Fig. 9 は Ni 添加量が 1, 3 および 5 mass% のときの 1173, 1273 および 1373 K 処理試料について、光学顕微鏡で測定した Ni 浸透層の厚さ W と処理時間 t の平方根との関係を示し、ここでも 1173 K 処理試料の厚さについては、粒界拡散の影響が少ないと思われる箇所を測定した。いずれの温度についても、また Ni 添加量のいかんにかかわらず、両者の間にはほぼ式(2)の関係が成立し、 k の値

Fig. 9 Relationship between thickness W of diffusion layer and square root of annealing time t for iron specimens annealed in 1, 3 and 5 mass% Ni-added molten Pb at 1173, 1273 and 1373 K.

Fig. 10 Relationship between Ni concentrations C and λ denoted by eq. (3) for cross sections of iron specimens annealed in 5 mass% Ni-added molten Pb at 1173, 1273 and 1373 K for various periods of time.

は Ni 添加量が多いほど、また処理温度が高いほど大きいことがわかる。

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

k の値、言い換えれば Ni 浸透層の成長速度について、このような結果が得られたのは、Fig. 8 の結果について述べたと同様の理由によるものと考えられる。すなわち、Ni 添加量の影響については、その増加に伴って Ni 浸透層表面の Ni 濃度が増加するためであり、処理温度の影響については、その上昇に伴って相互拡散係数が增大するためであると考える。

Fig. 10 は Ni 添加量を 5 mass% として種々の時間拡散被覆処理したときの Fe 試料断面における Ni 濃度 C の分布を式(3)で定義されるボルツマン変数 λ によって示したものであり、ここでも x は拡散被覆処理後の Fe 試料表面からの距離を意味している。

$$\lambda = x/\sqrt{t} \quad (3)$$

拡散形成層の成長が層内の原子の拡散によって律速されている場合、種々の加熱時間で得られた C - x 曲線が C - λ の関係では重なることが知られている。図示した 1273 K と 1373 K のそれぞれ 5 本の C - λ 曲線は比較的良く重なっているため、これらの温度における Ni 浸透層の成長は拡散によって律速されているものとみなし得る。1173 K の C - λ 曲線はいずれも約 40 mass% 以下の Ni 濃度の部分が不規則であり、中には濃度が連続して減少していないものも見受けられる。このような結果が得られたのは、すでに述べてきたように、1173 K では粒界拡散が著しいためである。粒界拡散の影響は C - λ 曲線の Ni 濃度が 40 mass% 以上の部分にも及んでいる可能性があるため、1173 K における Ni 浸透層の成長は体拡散によって律速されているとは言いがたい。

4. 相互拡散係数

Pb-Ni 融液への浸漬に基づく Ni 拡散被覆法について、特筆すべき点の一つは少量の Ni 添加で Ni 濃度の高い Ni

浸透層が得られることである。とくに、Ni を過飽和に添加したときには、Ni の融点以下の温度であたかも純 Ni の融液に Fe を浸漬したかのような、あるいは固体の Fe と Ni から成る拡散対を加熱したかのような Ni 浸透層が得られる点が興味深い。このような溶融 Pb を移送媒体とした拡散被覆法は鉄鋼の表面処理法の一つとして有用であるばかりでなく、Fe と他の元素との相互拡散を調べるための有効な手段の一つになりうる可能性がある。

著者らは先に⁽⁷⁾ Pb-Cr 融液浸漬法における Cr の拡散浸透現象を調べた際、その可能性を検討するために、Cr 浸透層から求めた相互拡散係数を固体-固体拡散対による他の研究者の結果と比較した。しかしながら、相互拡散係数が測定された温度と組成範囲が異なるため、また固体 Cr 中に形成された拡散層を無視して計算せざるを得なかったこともあって、確証を得るまでには至らなかった。そこで、本研究においても相互拡散係数の測定手段としての可能性の有無を検討するために、体拡散律速とみなされる 1273 および 1373 K で形成した Ni 浸透層について相互拡散係数を求め、固体-固体拡散対による値との比較を試みた。

固体-固体拡散対による γ 相の相互拡散係数 $\bar{D}$ については、Goldstein, Hanneman および Ogilvie⁽²⁴⁾ の報告があり、 $\bar{D}$ の値は拡散温度における Fe と Ni の部分モル体積、 $\bar{V}_{Fe}$ と $\bar{V}_{Ni}$ の濃度依存性を考慮して Balluffi⁽²⁵⁾ の式から求められている。そこで、本研究においても $\bar{D}$ の計算に際しては、処理温度における混合の体積変化を考慮した。ただし、Balluffi の式を使用すると、拡散被覆処理前の Fe 試料表面を距離座標の原点にとって $C-x$ 曲線を描き変える必要がある⁽²⁶⁾ので、すでに示した $C-x$ 曲線をそのまま使用できる式(4)を用いた。

$$-2t(\bar{D}/V)(\partial N/\partial x)$$

$$= N \int_0^x [(1-N)/V] dx + (1-N) \int_x^\infty (N/V) dx \quad (4)$$

式(4)は既報⁽²⁶⁾の式(38)を本実験の境界条件に即して示したものであり、 N は Ni のモル分率、 V はモル体積である。

Fig. 11 は $\bar{D}$ の計算に用いた 1273 および 1373 K における V の値を示し、参考のために $\bar{V}_{Fe}$ と $\bar{V}_{Ni}$ 、さらに 288 K におけるそれらの値についても併記した。1273 および 1373 K における V の値については、Goldstein らと同じ方法、すなわち Owen らの 288~883 K における種々の組成の γ 相および Basinski らの 1189~1661 K における γ Fe の格子定数の測定値⁽²⁷⁾を外挿して得た値(a/m)から式(5)によって求め、 $\bar{V}_{Fe}$ と $\bar{V}_{Ni}$ の値は式(6)と(7)から求めた。

$$V = 6.02 \times 10^{-23} a^3/4 \quad (5)$$

$$V = N\bar{V}_{Ni} + (1-N)\bar{V}_{Fe} \quad (6)$$

$$dV/dN = \bar{V}_{Ni} - \bar{V}_{Fe} \quad (7)$$

Fig. 12 に本実験で得られた 1273 および 1373 K にお

Fig. 11 Concentration dependence of molar volumes V and partial molar volumes of Fe and Ni, $\bar{V}_{Fe}$ and $\bar{V}_{Ni}$ of γ phase at 298, 1273 and 1373 K calculated from data⁽²⁷⁾ on lattice parameters. Values of V were used for calculation of interdiffusion coefficients with eq.(4).

Fig. 12 Concentration dependence of interdiffusion coefficients $\bar{D}$ of γ phase at 1273 and 1373 K compared with other data. The figures nearby the solid and broken lines represent the amounts (mass%) of Ni added to molten Pb in which iron specimens were annealed.

る $\bar{D}$ の値をそれぞれ破線と実線で示した。これらの線に付した数字は $\bar{D}$ を算出した Fe 試料の拡散被覆処理時ににおける Ni 添加量(mass%)を意味している。Ni 添加量が違っても、言い換えれば Ni 浸透層表面の Ni 濃度が違っていても、同一濃度ではほぼ同じ値が得られていること、また $\bar{D}$ の値は Ni 濃度の増加に伴って約 50 at%まで指数関数的に増大し、約 70 at%で最大値に達することがわかる。 $\bar{D}$ の値が約 70 at%で最大値を有するのは、おそらく液相線の温度がおよそこの組成で最低になる⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾ためであり、 $\bar{D}$ の値と液相線の温度についての同様の関係⁽¹⁷⁾は多くの系で報告されている。

Fig. 12 に併記した点線は固体の純 Fe と純 Ni から成る拡散対、一点鎖線は Ni 濃度(mass%)が 0-25, 25-50 および 50-100 の組合せからなる 3 種類の擬 2 元拡散対を用いて測定された Goldstein らの結果であり、両者の値が

1372 K の場合には比較的良好に一致しているが、1273 K では明らかに違うので、両方の値を示した。本実験で得られた 1373 K における $\bar{D}$ の値は Goldstein らの 1372 K についての結果とほぼ一致し、1273 K における $\bar{D}$ の値は Goldstein らの同温度における Fe-Ni 拡散対による結果とよく一致しているのがわかる。Fe-Ni 拡散対で擬 2 元拡散対よりも大きな $\bar{D}$ の値が得られたことについて、Goldstein らは Fe と Ni ではモル体積の値が違うので、拡散によって再結晶や非定常的な欠陥を生じ、そのため過剰空孔や亜粒界のような短回路が形成されるためであると述べている。しかし、Fig. 11 から明らかなように、純 Fe と純 Ni のモル体積の差はそれほど大きくない。したがって、 $\bar{D}$ の値の両拡散対における違いについては、他に原因がある可能性もある。

一般に、拡散対によって異なる $\bar{D}$ の値が得られた場合、測定値の信憑性は組成差の少ない拡散対の方が高い。したがって、Goldstein らの 1273 K における結果については、擬 2 元拡散対による値の方がより真の値に近い可能性がある。このことは 1273 K についての本実験結果が必ずしも正確ではないことをも意味することになるが、正確さに欠けるとしても、それは拡散層の組成範囲が広い、言い換えれば拡散対の組成差が大きいことによるものであり、 $\bar{D}$ の測定手段としての本実験方法になんら疑義を抱かせるものではない。溶融 Pb を拡散元素の移送媒体とする相互拡散係数測定法は実験方法が簡便であり、とくに融点が高いために板状の試料を得難い金属、あるいは電気めっきが困難な金属については、Fe との固体-固体拡散対を構成することが困難であるので、とくに有効な手段になるものと考えられる。

IV. 結 論

Ni を 0.2~10 mass% 添加した 1173, 1273 および 1373 K の Pb 融液中で Fe 試料を種々なる時間加熱し、Fe 試料表面に形成する Ni 浸透層の組織、構成相、濃度および厚さについて調べた。得られた結果は次の通りである。

(1) Pb-Ni 融液中で Fe を加熱すると、その表面に Pb を含まない Ni 浸透層が形成する。Ni 浸透層は γ 相から成り、その組織は緻密で、厚さは比較的均一である。

(2) Ni 浸透層表面の Ni 濃度は Ni 添加量が多いほど高く、1173 K では約 4 mass%、1273 K では約 5 mass% 以上の Ni 添加量でその値は約 95 mass% と一定となる。

(3) Ni 浸透層の厚さも Ni 添加量が多いほど厚く、1173 K では約 4 mass%、1273 K では約 5 mass% 以上の Ni 添加量でほぼ一定となる。

(4) 加熱温度が低いほど、Ni 浸透層表面の Ni 濃度は高い。Ni 浸透層の厚さは、Ni 添加量が 1 mass% 以上では加熱温度が高いほど、0.5 mass% 以下では加熱温度が低いほど

と厚い。

(5) Ni 浸透層の厚さは加熱時間の平方根にほぼ比例して増大する。1273 および 1373 K における Ni 浸透層の成長は拡散律速である。

(6) Fe を Pb-Ni 融液中で加熱する手法は、Ni を Fe に拡散浸透させるための手段として、また相互拡散係数の測定手段として有効である。

本研究の実験を遂行するに際しては、元九州工業大学生 外村孝幸(現在：(株)河合楽器製作所)および吉田公明(現在：いすゞ自動車(株))の両氏にご協力頂いた。両氏に感謝します。

文 献

- (1) 小林泰男, 片平正宏, 伊沢 徹, 関 信博, 多賀根章, 長嶺多加志: 日本鋼管技報, No. 120 (1988), 15.
- (2) 金子康弘: 金属, **59**, No. 7 (1989), 5.
- (3) 井上章吾: 金属, **59**, No. 7 (1989), 21.
- (4) K. Jyrkäs, L. H. J. Lajunen, J. Siivari and T. Patrikainen: Scand. J. Metallurgy, **19**(1990), 288.
- (5) 熊沢増治: 日本金属学会誌, **53**(1989), 780.
- (6) 山本直樹: 金属, **61**, No. 2 (1991), 63.
- (7) 若松良徳, 柴下 泉, 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **55**(1991), 805.
- (8) 公開特許公報(A), 昭56-9362, (1981).
- (9) R. P. Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965), 354.
- (10) 上田重朋: 金属表面技術便覧, 日刊工業新聞社, (1976), 1160.
- (11) O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 87.
- (12) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1091.
- (13) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 677.
- (14) O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 73.
- (15) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1083.
- (16) L. S. Darken: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 654.
- (17) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, (1963), 132.
- (18) R. P. Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965), 662.
- (19) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, American Society for Metals, Ohio, (1986), 1738.
- (20) W. Seith: *Diffusion in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, (1955), 158.
- (21) G. V. Kidson: J. Nucl. Mater., **3**(1961), 21.
- (22) 辻 新次: 日本金属学会誌, **41**(1977), 678.
- (23) 若松良徳, 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **53**(1989), 378.
- (24) J. I. Goldstein, R. E. Hanneman and R. E. Ogilvie: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 812.
- (25) R. W. Balluffi: Acta Met., **8**(1960), 871.
- (26) 若松良徳: 日本金属学会誌, **51**(1987), 893.
- (27) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London, (1958), 627, 640.