

諸元素の Al 中への熔融状態に於ける擴散 (II)

(日本鋳鋼協會第 23 回講演大會講演 昭和 15 年 4 月)。

上 村 勝 二*

THE DIFFUSION OF VARIOUS ELEMENTS INTO
ALUMINIUM IN THE MOLTEN STATE (II).

Katsuni Uemura.

SYNOPSIS:—The effect of third elements such as *Mn*, *Cr*, *Zn*, *Mg* and *Si* on the rate of diffusion of *Cu* into the molten *Al* was studied. The rate of diffusion of *Cu* plus *Zn*, *Fe* plus *Ni*, or *Si* plus *Mg*, when each couple is added simultaneously into the molten *Al*, was compared with that of each element when added separately. The equipment for the diffusion process applied to the present experiment was exactly the same as that used in the previous study. From the result of such investigation, it was concluded that:

(1) The rate of *Cu* diffusion is pronouncedly retarded by the presence of *Si* in the molten *Al*, but slightly lowered or substantially unaffected by the presence of the other elements.

(2) The diffusion rate of the more rapidly diffusing media *Fe* and *Si* markedly decreases, while that of the more slowly diffusing media *Ni* and *Mg* increases, in the case of simultaneous diffusion of *Fe* plus *Ni*, and *Si* plus *Mg*. There is however scarcely any difference between the simultaneous and the separate diffusion in the case of adding *Cu* and *Zn* which have the same rate of diffusion when added alone.

I. 緒 言

固体内の擴散に於て溶媒金屬中に存在する第三元素の少量が溶質元素の擴散速度に著しい影響を與へることは、既に多くの研究によつて明かにされてゐる。W. Eilender と O. Meyer¹⁾ は *N* の *Fe* 中への擴散に及ぼす *C*; G. Grube と A. Jedel²⁾ は *Cu* の *Ni* 中への擴散に及ぼす *Mn*, A. Bramley 等³⁾ は *C* の *Fe* 中への擴散に及ぼす *O*, *P*, 及 *S*, *N* の *Fe* 中への擴散に及ぼす *O* 及 *P* の *Fe* 中への擴散に及ぼす *C*, 又 W. Bungardt と F. Bollenrath⁴⁾ は *Mg* の *Al* 中への擴散に及ぼす *Zn* 等の影響に就て報告してゐる。之等によると *Fe* 中の *O* の存在が *N* の擴散を促進せしめる外は、何れも第三元素の存在は溶質元素の擴散を妨げる。

以上の事實から、或る溶質元素が他の溶質元素と同時に擴散する場合の擴散速度は、その元素が同じ溶媒金屬中へ單獨に擴散する場合の擴散速度に比較すれば、同伴元素の影響を受けることは考へらるゝのである。この様な研究は未だ發表されてゐないが、唯この特別な場合として、二つの溶質元素間に化合物を生じ、しかもこれが溶媒金屬と準二元固溶體を作る場合に就ては H. R. Freche⁵⁾ 及 R. F. Mehl と F. N. Rhines⁶⁾ の二つの研究がある。Freche は *Mg* と *Si* を *Mg₂Si* の比に含む *Al* 合金より之等

を同時に *Al* 中へ擴散せしめた結果、兩元素は單獨に *Al* 中へ擴散する速度によらずして *Mg₂Si* の比で擴散し、若しも *Al* 合金が *Si* を *Mg₂Si* の比よりも過剰に含む場合には *Si* の擴散速度が特に著しく減少することを報告してゐる。又 Mehl 等は *Cu* と準二元固溶體を作ると云はれる *Ni₂Si* に就て Freche と同様の實驗を行ひ、單獨に擴散速度の小なる *Ni* の受ける影響は少いが、大なる *Si* の方は著しく擴散を妨げられ、その程度は *Cu* 中に於ける *Ni₂Si* の濃度の大なる程著しくなることを述べてゐる。

以上は固體の場合に就てであるが、熔体内の擴散に就ては未だかような問題を取扱たものがない。よつて著者は熔体内の擴散に於て溶媒金屬中に存在する第三元素の影響並に二種の溶質元素が同時に擴散する場合と夫々單獨に擴散する場合の擴散速度の相違を調べる目的で、第 1 報⁷⁾ で述べたと同様の方法を以て、少量の *Zn*, *Mg*, *Mn*, *Cr* 及 *Si* を含む *Al* 中への *Cu* の擴散速度及純 *Al* 中へ *Cu* と *Zn*, *Fe* と *Ni* 及 *Si* と *Mg* 等を夫々同時に擴散せしめた場合の各元素の擴散速度を測定し、その結果を第 1 報の純 *Al* 中への諸元素の單獨擴散の場合の測定値と比較することにした。

II. 實 驗 材 料

實驗材料には第 1 報で述べたと同一の純 *Al* を用ひた。第三元素を含む溶媒はこの純 *Al* にこれと諸元素との中間

* 大阪帝國大學

第1表 實驗材料の組成

溶媒 %	溶質元素を含む Al 合金 %
Mn 0.467	Cu 50.208
" 0.922	
Cr 0.085	Cu 47.889 及 53.710
" 0.136	Cu 53.710
" 0.504	Cu 45.909 及 47.889
Mg 0.665	Cu 45.909
" 1.157	
Zn 0.463	Cu 45.909 及 47.889
" 1.062	Cu 47.889
Si 1.630	Cu 50.208 及 53.710
純 Al (Fe 0.163, Si 0.123, Cu 0.05)	Cu 23.540 Zn 36.470
	Ni 6.601 Fe 8.135
	Si 8.451 Mg 19.740

合金を添加し、又溶媒中へ擴散せしむる元素を含む Al 合金は純 Al に工業上最純粹なものとして取扱てゐる品位の諸元素を加へて作た。之等の組成を第1表に示す。

III. 實驗結果

1. Cu の擴散に及ぼす第三元素の影響 第2表は Mn, Cr, Mg, Zn 及 Si を種々の割合に加へた Al 中への Cu の擴散係數とこれが算出に用ひた數値を、又第1圖及第3表には之等の諸元素が Cu の擴散に及ぼす影響を示す。尙第1圖及第3表には比較のため純 Al 中への Cu の擴散係數をも附記した。

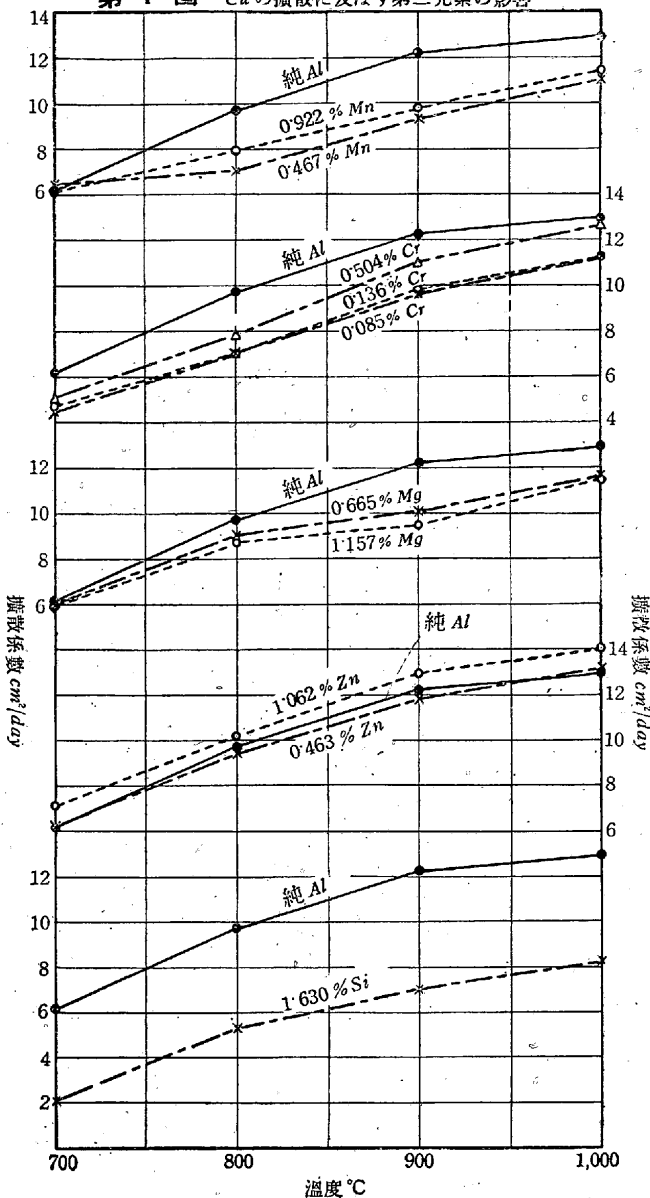
Mn:—第1圖及第3表から明かな様に 0.467% Mn を含む Al 中への Cu の擴散速度は純 Al 中への擴散速度に比較して稍小さい。但し 700°C では相違を認めない。尙 Mn 量を 0.922% に増しても Mn の影響は殆んど變らない。即ち少量の Mn の存在は Cu の擴散を妨げる作

第2表 種々の第三元素を含む Al 中への Cu の擴散係數とこれが算出に用ひた數値

溶媒へ加へた元素		温度 °C	h cm	C _M %	C _{M0} %	h / 2√(Dt)	擴散係數 cm ² /day (D)	平均擴散係數 cm ² /day	溶媒へ加へた元素		温度 °C	h cm	C _M %	C _{M0} %	h / 2√(Dt)	擴散係數 cm ² /day (D)	平均擴散係數 cm ² /day
元素	量 %								元素	量 %							
Mn	0.467	700	0.98	15.759	50.208	0.74	7.02	6.44	Mg	0.665	700	0.98	15.144	45.909	0.69	6.06	5.96
				12.798	"	0.81	5.85						11.566	"	0.81	5.86	
		800	"	15.931	"	0.71	7.62	9.11			800	"	15.968	"	0.66	8.83	9.34
		14.323	"	0.76	6.65	16.827	"				0.64	9.34					
	900	"	18.524	"	0.64	9.38	9.38	900		"	17.3.0	"	0.62	10.00	10.16		
	1,000	"	21.600	"	0.56	11.03		17.710		"	0.61	10.32					
	20.417	"	0.59	11.03	18.606	"	0.59	11.04		11.66	19.590	"	0.56	12.27			
	0.922	700	"	13.677	"	0.78	6.33	6.17			1.157	700	"	12.155	"	0.79	6.15
	12.902			"	0.80	6.01	10.936			"				0.83	5.68		
	800		"	17.214	"	0.67	8.56	7.99		800		"	16.416	"	0.65	9.09	8.74
	15.601		"	0.72	7.41	14.733	"			0.70		7.85					
	900	"	19.506	"	0.61	10.03	9.82	900		"	17.136	"	0.63	9.69	9.54		
19.822	"	0.60	9.60	16.863	"	0.64		9.38									
1,000	"	20.765	"	0.58	11.42	11.42	1,000	"	17.992	"	0.61	10.34	11.52				
0.085	700	"	10.188	53.710	0.93	4.44	4.49	0.463	700	"	12.759	47.889		0.79	6.16	6.24	
10.265			"	0.92	4.54	12.929					"	0.78	6.32				
800		"	17.625	"	0.71	7.62	7.05		800	"	18.622	"	0.61	10.32	9.44		
13.295		47.889	0.76	6.48	16.550	"			0.67	8.56							
900	"	19.591	53.710	0.64	9.38	9.69	900	"	20.306	"	0.57	11.82	11.82				
20.411	"	0.62	10.00	20.226	"		0.57	11.82									
1,000	"	20.064	47.889	0.56	11.82	11.25	1,000	"	21.406	"	0.54	13.20	13.20				
21.360	53.710	0.60	10.68	20.282	45.909		0.54	13.20									
Cr	0.136	700	"	10.029	"	0.93	4.44	4.70	1.062	700	"	12.633	47.889	0.79	6.16	7.12	
				11.487	"	0.88	4.96					15.664	"	0.69	8.07		
		800	"	16.485	"	0.72	7.41	7.03		800	"	18.993	"	0.60	10.68	10.19	
		15.171	"	0.76	6.65	17.705	"			0.63	9.69						
	900	"	20.634	"	0.62	10.00	9.84	900	"	21.137	"	0.54	13.20	12.95			
	19.904	"	0.63	9.68	20.821	"		0.55	12.70								
	1,000	"	21.190	"	0.60	10.67	11.25	1,000	"	21.909	"	0.53	13.70	14.05			
	22.397	"	0.57	11.82	22.201	"		0.52	14.40								
	0.504	700	"	8.882	47.889	0.94	4.35	5.04	Si	1.630	700	"	4.921	53.710	1.19	2.71	2.11
				11.675	"	0.82	5.72						1.580	"	1.54	1.53	
		800	"	16.323	"	0.67	8.56	7.89		800	"	13.835	50.208	0.77	6.50	5.29	
		14.006	45.909	0.73	7.22	9.037	53.710			0.97	4.08						
900	"	19.195	47.889	0.60	10.68	11.05	900	"	16.417	50.208	0.69	8.08	7.12				
19.970	"	0.58	11.42	14.044	53.710		0.79	6.15									
1,000	"	20.791	"	0.55	12.70	12.70	1,000	"	18.019	"	0.68	8.31	8.31				
20.941	"	0.55	12.70	17.064	50.208		0.68	8.31									

擴散時間 90 分 但し △ 95 分 ○ 100 分 □ 120 分

第 1 圖 Cu の擴散に及ぼす第三元素の影響



アルミンの合せ板を作る場合に被覆板中に少量の Cr を加へておくことによつて、熱処理中にデュラルミン中の Cr が被覆板の表面へ擴散することを防ぐことが出来ると報告して居られるが、熔融状態に於ては Cr は Mn と同様に Cu の擴散を僅かに減少せしめるに過ぎない。

Mg:—0.665% Mg の Cu の擴散に及ぼす影響は Mn 及 Cr の場合よりも更に少なく 900 及 1,000°C の高温に於て極めて僅かに擴散速度を減少せしめる。尙 Mg 量を 1.157% に増しても Mg の影響は變らない。

Zn:—0.463% の Zn の存在は Cu の擴散速度に影響を與へない。次に 1.062% の Zn の場合は Cu は純 Al 中へ擴散するよりも擴散し易くなる傾向がある。然しその程度は圖表より明かな様に僅少であつて Zn は Cu の擴散に影響を與へないものと見てよい。

Si:—Si は上の諸元素とは異つて Cu の擴散速度を相當大きく妨げ、その影響は温度が高くなるに従つて小さくなる。即ち Si は Cu の擴散速度を 700°C では純 Al 中への 1/3、1,000°C では 2/3 位に低下せしめる作用がある。

以上の様に熔体内の擴散に於ては溶媒金属中に存在する少量の第三元素は緒言で述べた固体の場合に比較すれば、一般に大なる影響を與へない様である。

2種の元素の同時擴散 第4表に純 Al 中へ Cu と Zn、Fe と Ni 及 Mg と Si とを夫々同時に擴散せしめた場

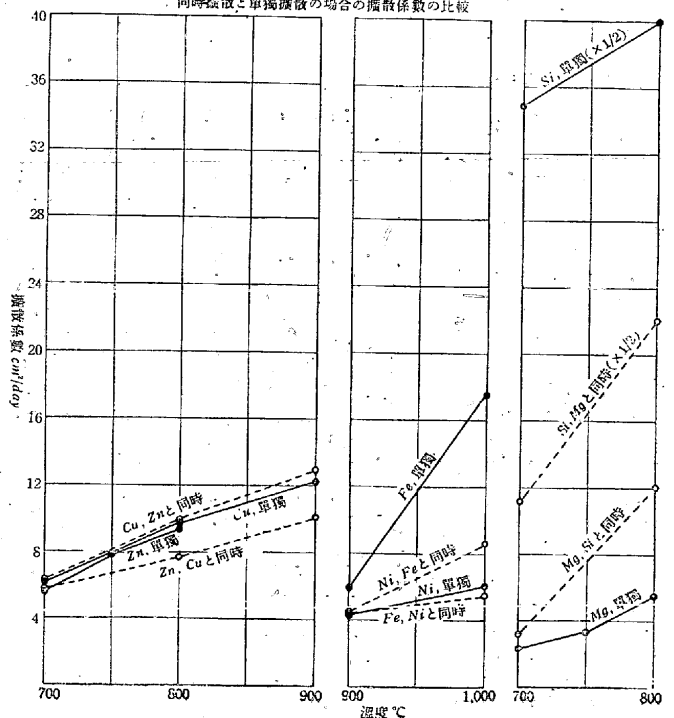
用があるが、然しその程度は僅かである。

第 3 表 Cu の擴散に及ぼす第三元素の影響

溶媒へ加へた元素とその量		擴散係數 cm ² /d.y			
元素	量 %	700°C	800°C	900°C	1,000°C
Mn	0.467	6.44	7.14	9.38	11.03
	0.922	6.17	7.99	9.82	11.42
Cr	0.085	4.49	7.05	9.69	11.25
	0.136	4.70	7.03	9.84	11.25
	0.504	5.04	7.89	11.05	12.70
Mg	0.665	5.96	9.11	10.16	11.66
	1.157	5.92	8.74	9.54	11.52
Zn	0.463	6.24	9.44	11.82	13.20
	1.062	7.12	10.19	12.95	14.05
Si	1.630	2.11	5.29	7.12	8.31
純 Al (不純物)	Fe 0.163 Si 0.123 Cu 0.050	6.19	9.75	12.25	12.94

Cr: 0.085, 0.136 及 0.504% の3種の Cr 量のものに就て Cr の影響を調べて見たが、いずれも Cr の存在は Cu の擴散を僅かに妨げる。五十嵐博士によると、チ

第 2 圖 同時擴散と單獨擴散の場合の擴散係數の比較



第4表 同時擴散の場合の各元素の擴散係數とこれが算出に用ひた數値

組合せ	溶質元素	溫度 °C	h cm	C _M %	C _{M0} %	擴散係數		平均擴散係數 cm ² /day	組合せ	溶質元素	溫度 °C	h cm	C _M %	C _{M0} %	擴散係數		平均擴散係數 cm ² /day	
						$\frac{h}{2\sqrt{(Dt)}}$	(D)								$\frac{h}{2\sqrt{(Dt)}}$	(D)		
Cu と Zn	Cu	700	0.98	7.101	23.540	0.74	7.02	6.33	Fe と Ni	Fe	1,000	0.98	1.976	8.135	0.83	5.57	5.50	
		800	"	5.808	"	0.83	5.63				"	1.913	0.84	5.43				
		900	"	8.971	"	0.63	9.97				"	1.100	0.98	4.00				
	Zn	800	"	9.134	"	0.62	10.00	9.99		Ni	Ni	900	"	1.434	"	0.87	5.07	4.54
		900	"	10.530	"	0.54	13.17					1,000	"	"	2.397	0.64	9.38	
		900	"	10.280	"	0.55	12.70								2.141	0.70	7.82	
Cu と Zn	Zn	700	"	8.762	36.470	0.83	5.57	5.79	Mg と Si	Mg	700	"	1.702	19.740	1.21	2.62	3.20	
		800	"	9.463	"	0.80	6.41				800	"	"	2.985	1.01	3.77		
		900	"	11.810	"	0.70	7.83							700	"	"		9.013
	800	"	11.540	"	0.71	7.61	8.407	0.56		12.25								
	900	"	13.430	"	0.64	9.35	700	"		"	4.329	0.46	18.15					
	900	"	14.500	"	0.60	10.76					5.013	0.38	26.62					
Cu と Zn	Zn	900	"	1.523	8.135	0.93	4.43	4.43	Si	Si	800	"	6.208	"	0.24	60.03	44.09	
		900	"	1.548	"	0.93	4.43				5.109	0.37	28.14					

擴散時間 90 分、但し 100 分

合の各元素の擴散係數とこれが算出に用ひた數値を、又第2圖及第5表に之等の元素が夫々單獨に Al 中へ擴散した場合と、同時に擴散した場合の擴散係數の比較を示す。

第5表 同時擴散と單獨擴散の場合の擴散係數の比較

組合せ	溶質元素	溫度 °C	擴散係數 cm ² /day	
			單獨	同時
Cu と Zn	Cu	700	6.19	6.33
		800	9.75	9.99
		900	12.25	12.94
	Zn	700	5.59	5.79
		800	9.39	7.72
		900	—	10.06
Fe と Ni	Fe	900	5.96	4.43
	1,000	17.50	5.50	
	Ni	900	4.38	4.54
1,000	6.05	8.60		
Mg と Si	Mg	700	2.37	3.20
	800	5.52	12.08	
	Si	700	69.70	22.39
800	79.90	44.09		

Cu と Zn:—Cu 及 Zn が夫々單獨に Al 中へ擴散する速度は略等しい。今かような二つの元素を同時に擴散せしめて見ると、第2圖及第5表から明かな様に 800°C で Zn に稍相違の認められる以外は、兩者共夫々同時並に單獨の場合の擴散速度はよく一致してゐる。即ち Cu と Zn の様に單獨で擴散する速度が餘り變らない元素は之等を同時に擴散せしめても、相互に受ける影響は殆んど認められない。

Fe と Si:—Fe は單獨では Al 中へ 900°C で 5.96cm²/day, 1,000°C で 17.50cm²/day, 又 Ni は夫々 4.38cm²/day 及 6.05cm²/day の速度で擴散する。かような擴散速度の異なる二つの元素を同時に擴散せしめた場合は、擴散速度の大なる Fe の擴散速度は 900°C で 4.43cm²/day, 1,000°C で 5.50cm²/day と著しく減少する。之に反して擴散速度の小なる Ni は 900°C で 4.54cm²/day, 1,000°C で 8.60cm²/day, と稍その速度を増す。

Si と Mg:—次に單獨で擴散速度の異なる Si と Mg を同時に擴散せしめた場合も Fe と Ni の場合と同様圖表より明かな様に、擴散速度の大なる Si の擴散速度は 1/2

或はそれ以下に減少し、擴散速度の小なる Mg は却てその速度を増加する。かように單獨で擴散速度の異なる二つの元素を同時に擴散せしめた場合は擴散速度の大なる元素は小なる元素によつて妨げられて擴散し難くなり、反對に小なる元素は大なる元素によつて擴散が促進せらるる傾向がある。即ち相互に影響を受けるものである。

IV. 結 言

以上の實驗結果より次のことが云へる。

1. 熔融状態に於て Cu が Al 中へ擴散する速度に及ぼす Al 中の第三元素の影響に就ては

- イ、Zn は影響を與へない。
- ロ、Mn Cr, 及 Mg 等は Cu の擴散を妨げる作用がある。然しその影響は僅かである。
- ハ、Si は Cu の擴散速度を相當著しく低下せしめる。

2. 熔融状態に於て二つの元素が Al 中へ同時に擴散する場合の各元素の擴散速度は、之等が夫々單獨に擴散する場合の速度と比較すると。

- イ、Cu と Zn の様な擴散速度の略等しい二つの元素は之を同時に擴散せしめても、之等の擴散速度は單獨の場合と殆んど相違がない。
- ロ、然るに Fe と Ni 或は Si と Mg の様に擴散速度の異なる二つの元素を同時に擴散せしめた場合は、單獨で擴散速度の大なる Fe 或は Si の擴散速度は小となり、反對に小なる Ni 或は Mg の擴散速度は大となる。

終りに本實驗に際し多大の援助を受けた財團法人谷口工業獎勵會に深く感謝し、又終始御助言を賜た山口珪次先生に深厚なる謝意を表す。尙實驗の一部を擔當された吉川元造及鳥羽亮一兩工學士に對して感謝の意を表す。

参 考 文 獻

- 1) W. Eilender and O. Meyer, Arch. Eisenhüttenw., 4, (1931) 343
- 2) A. Grube u. A. Jedel, Z. Elektrochem., 38, (1932) 799
- 3) A. Bramley, F. W. Haywood, A. T. Cooper and J. T. Watts, Trans. Faraday Soc., 31 (1935) 707
- 4) W. Bungardt u. F. Bollenrath, Z. Metallkunde, 30, (1938) 377
- 5) H. R. Freche, A.I.M.M.E. Inst. of Metals. Division, 122, (1936) 324
- 6) R. F. Mehl and F. N. Rhines, Metals Technology, 6, (1939) Aug. 1
- 7) 著者 鐵と銅 25, (1939) 24