

## (討16) 鉄中の拡散と格子欠陥

東北大学工学部

平野 賢一

I. 緒言 鉄中の自己拡散および置換型溶質原子の不純物拡散が空孔機構によるものであることは現在、確定されたものと考えてよいが、鉄の空孔そのものの基本的性質に関する理解は他の金属のそれにくらべて極めて乏しく、この領域に関する本会の討論会の経過をみてもこれまでの未解決問題は現在でも依然として未解決問題であって解決されたものは殆んどないと言ってよい。例えば鉄の原子空孔に関する決定的な実験的研究成果は拡散のデータ以外にはあまりないという状態が依然として続いている。α鉄の自己拡散および不純物拡散に関する研究は最近でもますます盛んに行われており次々に新しい結果が発表されているが実験にくらべて理論面はかなり立ちおくれしている。ここではα鉄の自己拡散および不純物拡散に関する最近の結果を展望することによって、α鉄中の原子空孔の挙動や原子空孔と不純物原子との相互作用について追究してみたい。

## II. α鉄における原子空孔

原子空孔に関する最も基本的データは空孔の形成エネルギー ( $E_f$ ) および移動エネルギー ( $E_m$ ) であるが、鉄は他の高融点BCC金属と同じく、凍結原子空孔の実験がかなり難しいため信頼できる値が未だ得られていない。Glaeser-Wever (1969) の焼入れ実験で残留抵抗比 (RRR) 275の純鉄について  $E_f \approx 1.1 \text{ eV}$  という値が得られている。一方、IV. で述べるようにα鉄の自己拡散の活性化エネルギーは多数の研究者が一致して  $Q = E_f + E_m = 2.5 \sim 2.9 \text{ eV}$  という値を出している。もしも  $E_f \approx 1.1 \text{ eV}$  が正しければ  $E_m \approx 1.4 \sim 1.8 \text{ eV}$  ということになる。これに対して Johnson (1964) は電子計算機による理論計算によって  $E_m \approx 0.68 \sim 0.7 \text{ eV}$  という低い値を出している。しかし彼の計算法や仮定には疑問をもたれる点が多いのでこの値を信用する者は少ないようである。しかし Poundら (1961) が半理論的に  $E_f \approx 2.1 \text{ eV}$ 、すなわち  $E_m \approx 0.4 \sim 0.8 \text{ eV}$  という値を出した例もあり、筆者ら (1963) が別の実験結果 (自己拡散の塑性変形による促進) からこれを支持した事もあるので、 $E_m$  については全く不可解と言ってよい。なお、αFe中のC原子による空孔の Trapping の解析から藤田ら (1964) は  $E_m > 0.9 \text{ eV}$  としている。

## III. α鉄の自己拡散におよぼす磁気変態の影響

Hiranoら (1961) の実験結果によれば αFeの自己拡散係数  $D$  は磁気キュリー点 ( $T_c \approx 770^\circ\text{C}$ ) を境にして図1のように変化する。すなわち  $D$  の温度依存性は

$$D = 1.9 \exp(-57200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{for } >T_c \quad \dots\dots (1)$$

$$D = 2.0 \exp(-60000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \text{for } <T_c \quad \dots\dots (2)$$

で表わされ、 $D$  の値は強磁性領域において著しく減少する。この原因を磁気変態に伴う  $E_f$  の変化に帰するか、 $E_m$  の変化に帰するか問題となっているが、これを解明することは II で述べた  $E_f$  や  $E_m$  の評価の問題とも関係しているので重要なことである。

これに関連してαFeの弾性定数の温度依存性を精密に測定する必要性が長い間の課題となっていたが極く最近になって Dever (1972) が Ferrovac E の純鉄を用いて  $25 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度範囲で弾性定数を測定している。図2 はその結果であるが、これを用いて  $D$  におよぼす磁気変態の影響を説明するためには拡散の活性化エントロピーおよび活性化エタルピーを弾性定数と結びつけるための理論が重要である。

すなわち次式が用いられる:

$$\ln D = \ln(\gamma a_0^2 \nu) + \frac{S_M + S_F}{R} - \frac{E_M + E_F}{RT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし  $\gamma$  は幾何学的定数,  $a_0$  は格子定数,  $\nu$  は格子振動数である。最も簡単な場合は  $\alpha$ Fe の C 原子の侵入型拡散であり, この場合には  $S_F = 0, E_F = 0$  としてよく, また Zener による次式を用いることができる。

$$S_M = -E_M(T=0) \frac{d(\mu/\mu(T=0))}{dT} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$\mu$  はいわゆる "appropriate elastic modulus" である。  $\alpha$ Fe 中の C の拡散の場合,  $\mu = E_{210}$  (ヤング率) を用いると  $E_{210} = [S_{11} - \frac{8}{25}(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})]^{-1}$  として計算することができる。ただし  $S_{ij}$  は compliance modulus である。図 3 は  $\alpha$ Fe 中の C の拡散係数 D の実験値を用いて (3) 式で計算した  $S_M$  の値を 図 2 と (4) 式によって求めた  $S_M$  と比較して示したものであり, 両者がかなりよく一致しているのは興味深い。しかし自己拡散の場合には  $S_F$  および  $E_F$  には電子の寄与が入ってくるし, また  $S_M$  に対応して  $S_F$  の弾性論的部分に (4) 式が適用できるとしても  $\mu_F$  を如何にして測定された弾性定数と結びつけるかという困難な問題が残る。

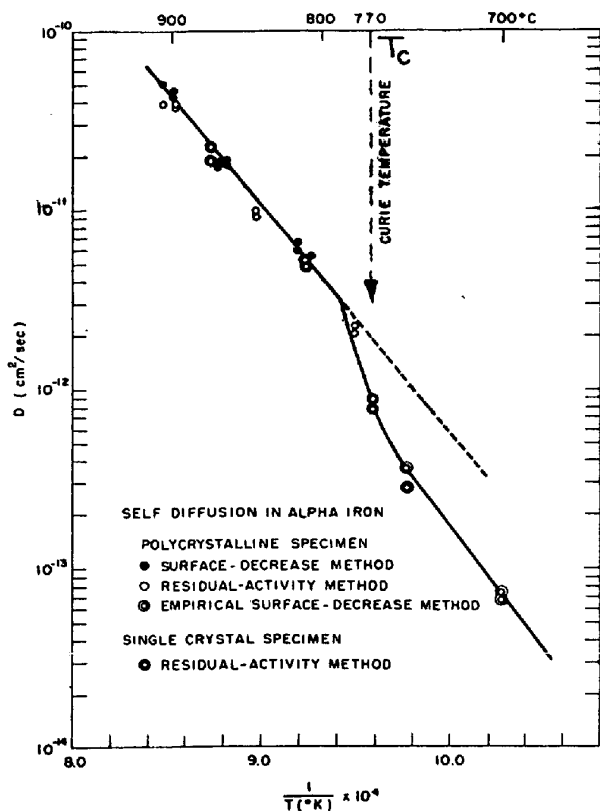


図 1  $\alpha$ Fe の自己拡散係数の温度依存性

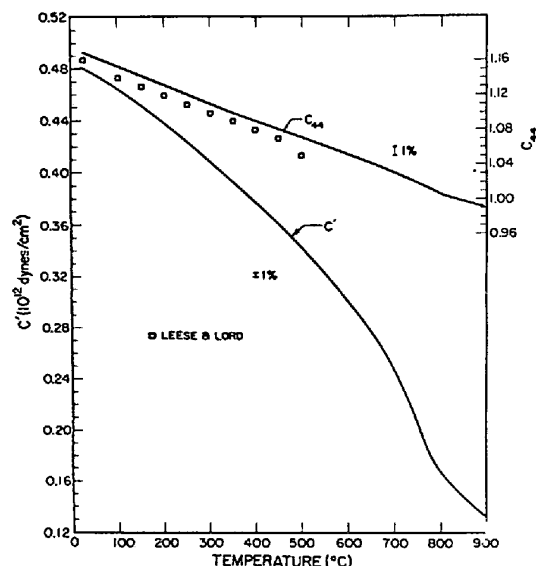


図 2  $\alpha$ Fe の Shear elastic constant の温度依存性 (Dever による)  
ただし  $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ .

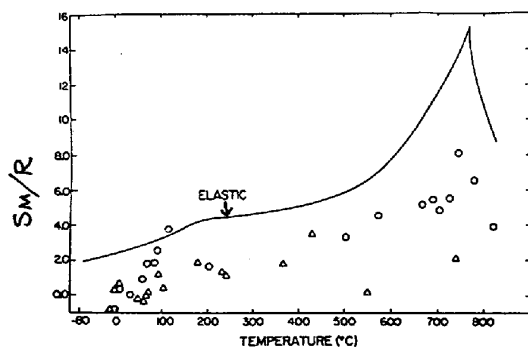


図 3  $\alpha$ Fe 中の C の拡散に対する  $S_M/R$  の値。弾性係数より求めた値と拡散係数より求めた値 (OEP) との比較。

IV.  $\alpha$ Feの自己拡散におよぼす純度の影響

Fe はCやNなどの不純物を除去することが難しいため高純度試料を作製するのが容易でなく、また拡散の実験中での試料への不純物の侵入の可能性もかなり高い。このような不純物の含有量とDとの関係はこれまで十分には調べられていなかったが、最近 Irmerら(1972) によってこの点を積極的に調べるための実験が行われたのは注目すべきことである。表1は彼らの試料の分析表、表2はD、Qおよび $D_0$ の実験値である。この結果によればDは不純物量と共に増加し(図4)、Qは不純物量や不純物の種類によってはあまり変化せず、したがって $D_0$ は不純物量によって増加する(図5)。この結果は測定点(特に温度)が少ない点に問題が残るが、 $\alpha$ Fe中の空孔の挙動におよぼす不純物の影響に関する興味深いデータを提供している。

表1 Irmerらの試料の分析結果。

Material	$\frac{R_{293^\circ K}}{R_{4.2^\circ K}}$	C [relative]	O [relative]	V[at.%]	Ti[at.%]	Cu[at.%]
Fe I	150	15	8	—	—	—
Fe II	500	1	4	—	—	—
Fe III	1500	1	1	—	—	—
Fe-V	—	2.5	3	0.09	0.11	—
Fe-Ti	—	1.5	2	—	—	—
Fe-Cu	—	1	1.5	—	—	0.27

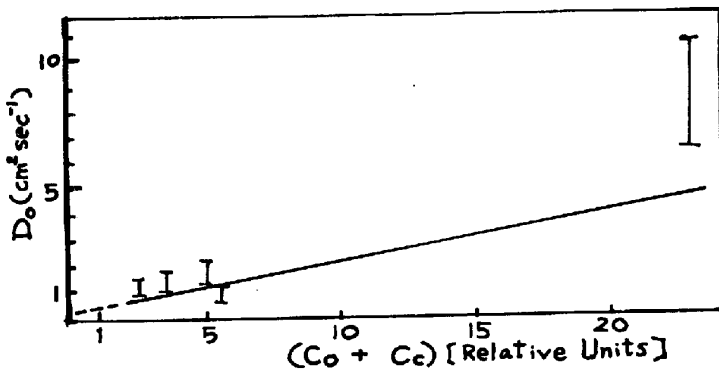


図5  $\alpha$ 鉄の自己拡散の $D_0$ 項におよぼす不純物(酸素および炭素)の含有量の影響。

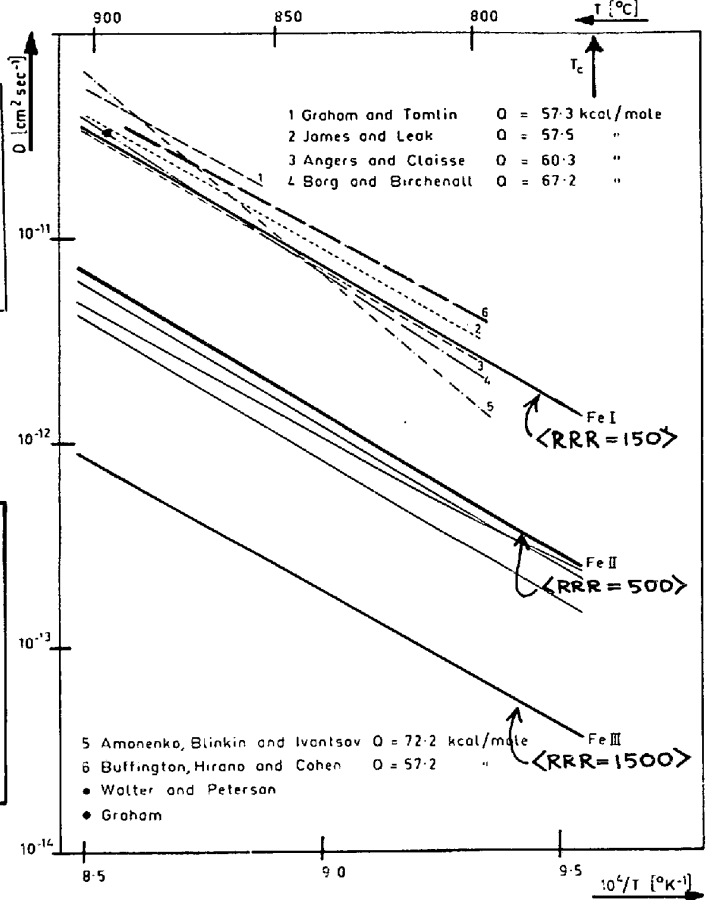


図4  $\alpha$ Feの自己拡散におよぼす不純物の影響(Irmerらによる)

表2 Irmerらの実験結果。

$T[^\circ C]$	Material	I	II	III	Fe-V	Fe-Ti	Fe-Cu
		$(R_{293K}/R_{4.2K}=150)$	$(R_{293K}/R_{4.2K}=500)$	$(R_{293K}/R_{4.2K}=1500)$			
$D$ [cm <sup>2</sup> /sec] $10^{-15}$	901	329	64.2	8.39	36	52.3	47
	870.3	—	31.4	—	—	—	—
	855	—	—	—	12.7	17.9	—
	839.7	68.3	15.3/14.6	1.96	—	—	—
	809	—	6.86	—	3.87	5.76	5.24
	778.3	11.7	2.86	0.36	1.18	1.96	2.07
$Q$ [kcal/mole]		63.0	61.3	61.4	61.2	60.6	—
$\frac{Q-Q_{II}}{Q_{II}}$ [%]		2.6	0	0.2	0.2	1	—
$D_0$ [cm <sup>2</sup> /sec]		8.56	1.67	0.22	0.93	1.36	—

## V. 鉄中の不純物拡散

$\alpha$ -鉄および $\gamma$ -鉄中の不純物拡散については実験的研究は最近まわめて活発に行なわれており、多くのデータが集積されているが、空孔と不純物原子の相互作用という観点からの理論的研究は未だ不十分である。これは鉄に対して電子論的取り扱いを適用することが極めて困難なことに最大の理由がある。筆者ら(1972)は $\alpha$ -Fe中の貴金属元素の不純物拡散に対してSwalinモデルによる寸法効果の解析を適用してみたがその結果は表3に示す通りであり、実験結果を説明することができなかった。

Hillertら(1969)は不純物の拡散係数 $D$ (ある一定温度における値)が不純物の原子番号と相関していることを示唆しているがその理論的根拠は未だ説明されていない。鉄中の不純物拡散については信頼性の高いデータが殆んどすべての不純物元素に対して得られているので、今後はこれらを系統的に説明するための理論の出現がまたれる。

表3  $\alpha$ -FeおよびNi中の貴金属元素の不純物拡散

Solvent	Solute	$Q_2$	$Q_0$	$\Delta Q_{obs}$	Swalin's Model $\Delta Q_{cal}$	LeClaire's Model $\Delta Q_{cal}$
$\alpha$ -Fe	Fe		57.2			
	Cu	59.7		2.5	-3.7	
	Ag	61.9		4.7	-5.2	
	Au	62.4		5.2	2.0	
Ni	Ni		68.1			
	Cu	61.7		-6.4	-0.3	-2.01
	Ag	70.1		2.0	2.3	3.35
	Au	65.0		-3.1	6.2	-1.57

$$\Delta Q = Q_2 - Q_0$$

<参考資料> 表4  $\alpha$ -Feの自己拡散のデータの集録

Author	Purity [%]	T.-interv.[°C]	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /sec]	$Q_0$ [kcal/mole]	Remarks
Borg and Birchenall (1960)		607-894	118 ± 2	67.24	About 30° c > $T_0$ : negative departure of $D$ from linear Arrhenius relationship
Buffington et al. (1961)	99.97	700-750	2.0 ± 25%	60.0 ± 3%	Departure of $D$ at $T_0$ .
		750-900	1.0	57.2	
Graham and Tomlin (1963)	99.998	860-900	2.0	57.3 ± 3.0	
Amonenko, Blinkin and Ivantsov (1964)	99.98	750-890	900 ± 15%	72.17 ± 15%	
Lai and Borg (1965)	98.2+V (99.999)	700-1500	1.39	> 900°c : 56.5 < 900°c : non-linear Arrhenius relationship	> 900°c : linear Arrhenius relationship < 900°c : non-linear Arrhenius relationship
James and Leak (1966)	99.95	683-884	< 750°c : 27.5 ± 15% > 750°c : 2.01 ± 15%	60.7 ± 1.5% 57.5 ± 1.5%	Departure of $D$ at $T_0$ .
Angers and Claisse (1968)	99.92	809-889	5.4	60.3	
Walter and Peterson (1969)	99.95	896			Only one measured value : $3.3 \times 10^{-11}$ cm <sup>2</sup> /sec
Graham (1969)		770 883			Calculated : $Q_0 = 64.7 \pm 6.2$ kcal/mole