

論 文

UDC 669.15'28-192-404 : 532.72 : 669.046.515

Fe-Mo 系における相互拡散および反応拡散*

野 原 清 彦**・平 野 賢 一***

Interdiffusion and Reaction Diffusion in the Fe-Mo System

Kiyohiko NOHARA and Ken-ichi HIRANO

Synopsis:

Interdiffusion and reaction diffusion in the Fe-Mo system were studied in the temperature range between 800 and 1400°C with diffusion couples of pure Fe/pure Mo and pure Fe/Mo alloy.

Formation of three intermediate phases, ϵ , R, and σ , were observed in the diffusion zone. However, the Laves phase, λ , could not be found. The layers of three intermediate phases were found to grow according to the parabolic law showing that the growth was by a diffusion process. The interdiffusion coefficients in the intermediate phases were also determined applying Heumann's method. Quantitative correlation between the activation energy for the layer growth determined by the temperature dependence of the rate constant and that of the interdiffusion was found in each phase.

The interdiffusion coefficient in the α phase determined by the Matano analysis was found to decrease with increasing Mo content, at each temperature. The interdiffusion coefficient in the γ phase, \tilde{D}_γ , could be estimated from the interdiffusion coefficient in the α phase and the growth rate of the α phase and it was found that the temperature dependence of \tilde{D}_γ showed the Arrhenius relationship.

The Kirkendall effect was observed in the diffusion couple of Fe-3.0at%Mo and Fe-7.0at%Mo alloys in the temperature range between 1100 and 1300°C, and it was found that the markers moved toward the Mo rich side. Deviation of the γ -loop determined by the concentration distribution in the diffusion couple from that in the equilibrium phase diagram was observed and turned out difficult to be quantitatively investigated at the present stage.

1. 結 言

Fe-Mo 合金の高温における各種の性質を解明するためには拡散挙動を十分に調べる必要がある。著者らは既に Fe-Mo 合金の自己拡散の研究を行い¹⁾、次の事を明らかにした。すなわち、 α 固溶体領域における Fe の自己拡散係数、 D_{Fe}^* は Mo 濃度の増加とともに、 $D_{Fe}^* = D_{Fe}^*(0) \exp(bN)$ に従って減少すること (ただし、 $D_{Fe}^*(0)$ は純 Fe の自己拡散係数、 N は Mo の濃度、 b は温度に依存する負の値の定数である)、Fe-Mo 合金中の Fe および Mo の自己拡散係数はいずれも ϵ 中間相において極小値をとり、これと対照的に活性化エネルギーおよび振動数項はこの相において極大を示すこと、($\alpha + \epsilon$) 二相共存合金におけるみかけの自己拡散係数の濃度および温度依存性は α および ϵ 各単相中での自己拡散係数とこれと両相の体積分率から簡単な仮定を用いて計算したものと一致すること、などである。

本論文は引続いて行つた Fe-Mo 系の相互拡散および反応拡散に関する研究結果を報告するものである。このように同一研究者が同一素材より作製した同一試料について自己拡散および相互拡散の両方の実験を行つて比較検討することは、応用面のみでなく拡散機構を解明するための基礎研究として極めて重要であろう。

HANSEN の状態図集²⁾ および最近の SINHA ら³⁾ の研究結果によれば、Fe-Mo 系には中間相として従来から知られている Fe_3Mo_2 組成の ϵ 相 (菱面体晶) および Fe-Mo 組成の σ 相 (正方晶) のほかに 37.0~37.5 at%Mo の組成範囲の R 相 (菱面体晶) および Fe_2Mo 組成の入相 [六方晶 (Laves 相)] が存在する。

本系の相互拡散あるいは反応拡散に関する本格的な研究は従来ほとんど行われていない。わずかに HAM⁴⁾、PIVOT ら⁵⁾ および ALBERRY ら⁶⁾ が低 Mo 濃度合金の相互拡散係数を決定しているのみである。

本研究では純 Fe と純 Mo を接合した拡散対を用いて

* 昭和 51 年 6 月 8 日受付 (Received June 8, 1976)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

*** 東北大学工学部 理博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

全濃度範囲にわたる相互拡散，カーケンドール効果および反応拡散の挙動を調べ，各相における相互拡散係数を決定し，それらの濃度および温度依存性を明らかにし，自己拡散のデータと比較検討した．また γ ループについても相互拡散対の濃度分析結果から決定したものと，平衡法によつて決定されたものと比較検討した．

2. 実験方法

Fe-Mo 系の全濃度範囲の相互拡散係数を求めるために純 Mo (99.96wt%) の円柱状試料を中心にして両側を純 Fe (99.97wt%) の円柱状試料ではさんだサンドイッチ型の拡散対を作製した．また，Fe 側 α 相中でのカーケンドール効果の測定によつて固有拡散係数を求めるため Fe-3.0 at%Mo と Fe-7.0 at%Mo からなる拡散対を，また γ ループを決定するため純 Fe と Fe-7.0 at%Mo からなる拡散対を作製した．このための純 Fe は再電解鉄を真空溶解したのち鍛造，圧延および焼鈍によつて粒径を 2~4 mm とし，最終形状を直径 11 mm，高さ 8 mm の円柱状にしたものである．純 Mo は焼結モリブデン・ブリケットを 2 回くり返して電子ビーム溶解したのち熱間圧延と焼鈍によつて粒径を 4~10 mm 程度とし，最終形状を純 Fe 試料と同様にしたものである．Fe-3.0 at%Mo および Fe-7.0 at%Mo 合金試料は再電解鉄と焼結モリブデン・ブリケットを電子ビーム溶解して作製したもので，直径 11 mm，高さ 8 mm，粒径 3~6 mm の円柱状である．

拡散対の接合はこれらの円柱状試料をステンレス鋼製のホルダーに入れてねじで締めつけ，高純度水素気流中において 1000°C で 1 h 保持することによつて行つた．接合によつて生じた拡散層を光学顕微鏡観察および X 線マイクロアナライザーによつて調べた結果，その幅は 10 μ 程度であり，その後の拡散によるもの (約 200 μ 以上) に比べて小さいので無視できる．なおカーケンドール効果の測定のためのマーカーとしてはコランダム (粒径約 2 μ) を利用した．拡散対は石英管中にアルゴン雰囲気中で封入し，所定の温度 (800~1400°C) に保持したカンタルもしくはニクロム捲線管状電気炉中において所定時間 (2~1600 h) 拡散させた．

拡散焼鈍後，氷水中に急冷した試料について光学顕微鏡による組織観察によつて拡散領域を調べ，微小硬度計付属顕微鏡によつてカーケンドール・マーカーの移動距離を測定した．さらに濃度分布を X 線マイクロアナライザーを使用して FeK α および MoL α の線分析によつて測定した．そのさい標準試料として 8 種類の Fe-Mo 合金を準備し，各々について点分析を行つて FeK α および

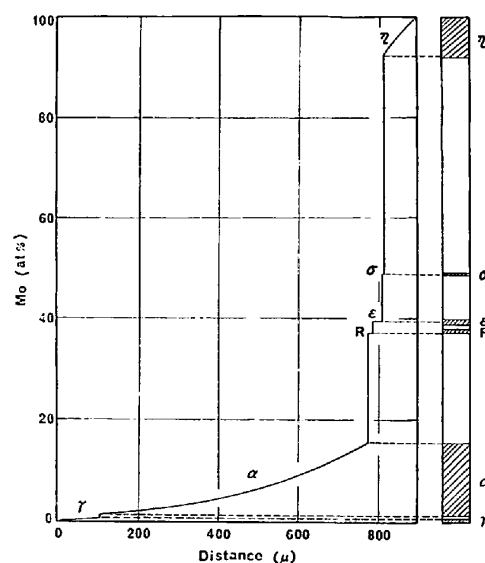


Fig. 1. Concentration-penetration curve of Fe-Mo couple diffused at 1300°C for 1.08×10^5 seconds.

MoL α 線に対する検量線をあらかじめ作製した．

MATANO の方法⁷⁾による相互拡散係数の決定のための解析には大型電子計算機を用いた．BOWMAN⁸⁾による格子定数の測定結果を用いて本合金のモル体積を計算した結果， α 固溶体領域ではモル体積と濃度との間に直線関数が存在することがわかつたので，拡散に伴う体積変化に対する補正⁹⁾を行う必要はない．

反応拡散は次のようにして調べた．まず拡散層の状態や生成相の種類を光学顕微鏡と X 線マイクロアナライザーによつて調べた．さらに中間相の層成長を，層の幅が広い場合には X 線マイクロアナライザーと光学顕微鏡を併用し，狭い場合には主として X 線マイクロアナライザーを用いてそれぞれの幅を測定することによつて行つた．これらの測定結果から，各中間相中の相互拡散係数を決定するため HEUMANN の方法¹⁰⁾を用いた．

3. 実験結果

3.1 拡散層の様相

Fig. 1 は 1300°C で 1.08×10^5 sec 焼鈍した純 Fe と純 Mo からなる拡散対について得られた濃度-距離曲線を平衡状態図²⁾における各相の組成範囲と比較して示したものである．平衡状態図から予想されるように低 Mo 濃度領域において γ 相が認められる． γ 相に隣接して α 相の拡散層が幅広く存在し，その中での Mo 濃度は Mo 側に近づくにつれてなめらかに増加しているが， α 相と R 相との二相共存領域に対応する 16 at%Mo から 37 at%Mo までは組成ギャップが現われる．そして約 37 at%Mo において R 相が形成されている．さらに R 相よ

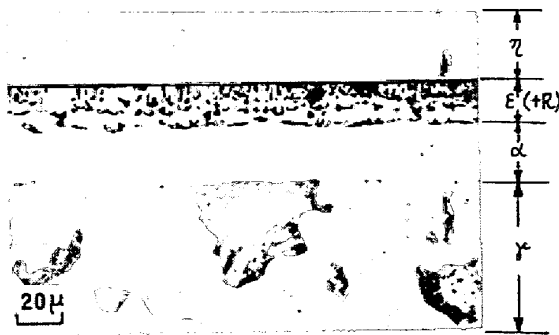


Photo. 1. Microphotograph of Fe-Mo diffusion couple diffused at 1100°C for 3.09×10^5 seconds.

り Mo 側に小さい濃度ギャップが再び現われたのち、約 39.5at%Mo においてさらに別の相が現われるが、これは状態図との対応から ϵ 相と考えられる。さらに 39.5 at%Mo から 49.5 at%Mo において濃度ギャップが生じ、49.5at%Mo で σ 相が現われる。次いで Mo 側の固溶相 (η 相) がかなり大きい濃度勾配をもつて現われる。1300°C 以外の温度で焼鈍した試料についても同様に平衡状態図中の平衡相の組成範囲とよく一致する結果が得られた。しかしながら SINHA ら³⁾が 960°C 以下で現われると報告した λ 相の出現を確認することはできなかった。

3.2 光学顕微鏡組織

光学顕微鏡によつて拡散領域の組織を観察した結果の一例を Photo. 1 に示す。このように 1100°C で 3.09×10^5 sec 拡散させた試料では γ , α , ϵ および η の各相がはつきりと識別される。 α 相中では結晶粒界が α/ϵ 相界面に垂直方向に成長している。カーケンドール・マーカーは α 相と ϵ 相の相境界面に存在していることがわかる。なお R 相の存在が X 線マイクロアナライザーで認められた試料、たとえば 1400°C で拡散した試料、を前述の試薬で腐食してみたが R 相は観察できなかった。さらに、塩化第 2 鉄や王水グリセリンなど種々の腐食液でも腐食を試みたが、いずれによつても R 相を観察することはできなかった。これは R 相の厚さが約 1μ 程度と薄いためであろう。また 960°C 以下で拡散した試料については X 線マイクロアナライザーでは検出できなかった λ 相の存在の有無を確認するため種々の試薬で腐食してみたが、 λ 相を観察することはできなかった。

3.3 中間相の成長

Fig. 2 は種々の温度における ϵ , R および σ の各中間相の層の幅を拡散時間の平方根に対してプロットしたものである。 ϵ 相の幅は主として X 線マイクロアナライザーの走査曲線から求めたが、層の幅が比較的広い場合に

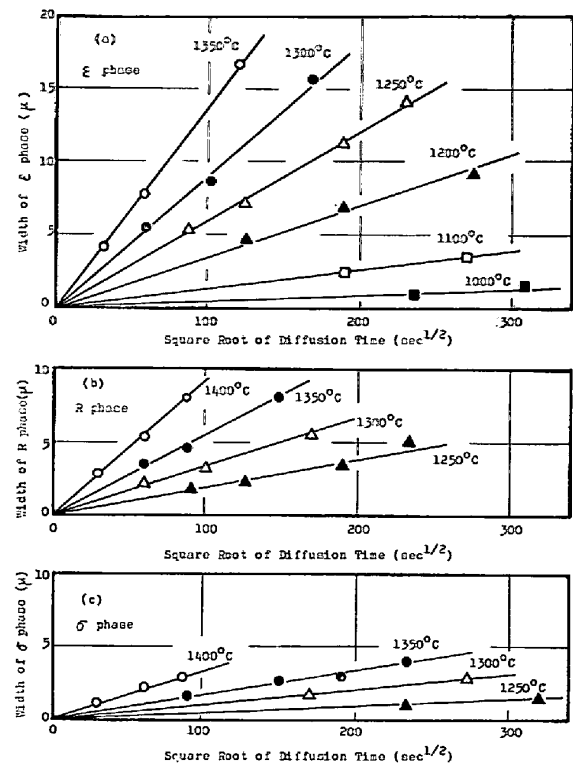


Fig. 2. Growth of ϵ , R and σ phases in Fe-Mo diffusion couple by reaction diffusion.

は組織観察から求めることもできて両者はよく一致していた。一方、R 相および σ 相の幅は狭くて組織観察ではうまく識別することができなかったので X 線マイクロアナライザーの走査曲線から求めた。 ϵ 相の層の幅が拡散時間の平方根に比例して増加していることからみて、 ϵ 相の層成長が拡散支配によるものであることがわかる。R 相および σ 相の場合はばらつきがやや大きくなっているが、やはり放物線側がなりたつているとみなしてよいと思われる。これら 3 種類の間相の幅を同一の拡散条件、たとえば 1300°C で 4.0×10^4 sec、について比較してみると、 ϵ 相が 18μ 、R 相が 7μ 、そして σ 相が最も小さく約 2μ 程度である。

3.4 α 相中の相互拡散

α 固溶体領域における 800~1300°C での相互拡散係数、 \bar{D}_α の濃度依存性を MATANO の方法で決定した結果を Fig. 3 に示す。拡散係数は Mo 濃度で約 0.5at% ごとに求めたが、図には約 1.0at% ほどの値を示した。また純 Fe と純 Mo からなる拡散対を使用した関係上、極低 Mo 濃度における値は信頼性に欠ける恐れがあるので採らなかつた¹¹⁾。純 Fe に対する値としては α -Fe 中の Mo の不純物拡散のデータを用いたが、この値は DARKEN の式¹²⁾から予測されるように相互拡散係数となめらかな曲線で結ぶことができる。いずれの温度においても相互拡散係数は Mo 濃度の増加につれて単調に減少する。

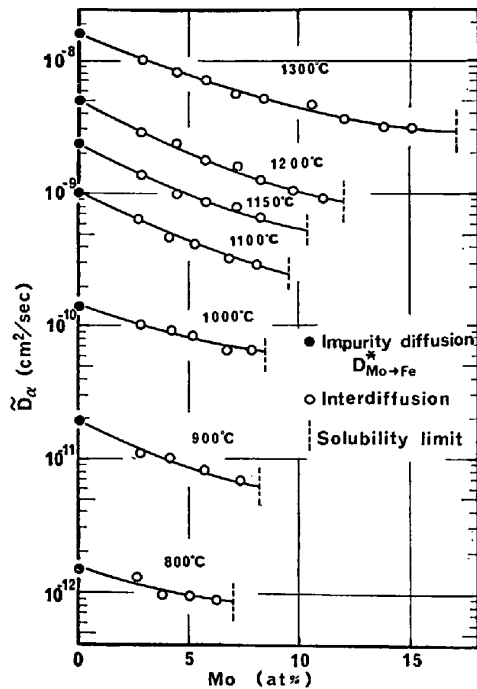


Fig. 3. Concentration dependence of interdiffusion coefficient in α phase of Fe-Mo system.

Table 1. Activation energies and frequency factors for interdiffusion in α phase of Fe-Mo system.

Mo(at%)	\tilde{Q}_α (kcal/mol)	$\tilde{D}_{0,\alpha}$ (cm ² /sec)
2.5	61.4	3.6
4.1	62.0	4.2
5.0	62.6	4.0
5.7	62.9	4.8
7.5	64.0	3.8
8.3	64.6	4.0

他方, \tilde{D}_α の温度依存性は種々の濃度についてアレニウスの関係にしたがうことが示され, 最小 2 乗法を適用して求めたみかけの活性化エネルギー \tilde{Q}_α と振動数項 $\tilde{D}_{0,\alpha}$ を Table 1 に示す. \tilde{Q}_α はいずれも純 α -Fe 中の Mo の不純物拡散のための活性化エネルギー (62.5 kcal/mol) よりも, いくぶん低い値を示しており, 0~2.5at% Mo の間で極小値をとり, 2.5at%Mo 以上では最大溶解度限にいたるまで Mo 濃度の増加につれて漸増する傾向がみられる. また $\tilde{D}_{0,\alpha}$ の Mo 濃度依存性もほぼ \tilde{Q}_α のそれと同様の变化をする. これらの値から Fe-Mo 合金

中の相互拡散が空孔機構による体拡散に基づくものであることが推察される.

3.5 カーケンドール効果および固有拡散係数

純 Fe と純 Mo からなる拡散対に挿入されたカーケンドール・マーカーはいずれの拡散温度でも α 相と ϵ 相の相境界近傍 (約 39at%Mo) に位置しており, かついずれも Mo 側に移動した. このことは本合金では Mo 原子が Fe 原子よりも速く拡散することを意味している. マーカーの移動距離を拡散時間の平方根に対してプロットするといずれの温度でも直線関係が得られた. 純 Fe と純 Mo からなる拡散対を用いた場合は, 上述のごとくマーカーが α 相と ϵ 相の相境界近くに位置しているためマーカー位置における濃度勾配を正確に求めることは困難であり, したがって Fe および Mo の固有拡散係数を正確に求めることができない.

そこで Fe-3.0at%Mo 合金と Fe-7.0at%Mo 合金とを接合した拡散対によつて α 相中でのカーケンドール効果の測定を行い, それより固有拡散係数を決定した. 1000, 1100 および 1200°C の各温度で所定時間の拡散を行つたのち, マーカー間の距離を測定した. マーカーはいずれの温度においても高 Mo 側に移動し, カーケンドール・ボイドは 1200°C で拡散した試料においてごく微細なものがマーカーの近傍 (高 Mo 合金側) にわずかながらみられた. この実験事実からも Mo 原子の移動速度のほうが Fe 原子のそれよりも大きいことが示されたが (マーカーは Mo 濃度 4.4at% の所に位置している), これは α 相中の Fe および Mo の自己拡散の実験結果¹⁾ とよく対応している.

Fe-3.0at%Mo 合金と Fe-7.0at%Mo 合金との拡散対についてはマーカー位置における濃度勾配を正確に求めることができたのでマーカー位置の組成である 4.4at% Mo における Fe および Mo の固有拡散係数, D_{Fe} , および, D_{Mo} , を次のようにして求めた. Fe-Mo 合金 α 相中のモル体積, V , の濃度依存性は直線関係で表わされ⁸⁾, その 100at%Mo への外挿値は純 Mo のモル体積 9.41 cm³/mol にほぼ一致するので, Fe および Mo の部分モル体積, V_{Fe} , および, V_{Mo} , は一定としてよい. したがって, DARKEN の解析により次式がなりたつ.

Table 2. Kirkendall marker shift and intrinsic diffusion coefficient in Fe-Mo system.

Temperature (°C)	Time (sec)	Concentration at marker position (at%Mo)	Marker shift (μ)	D_{Fe} (cm ² /sec)	D_{Mo} (cm ² /sec)
1300	1.06×10^5	4.4	45	1.68×10^{-9}	3.87×10^{-9}
1200	6.73×10^5	4.4	48	3.52×10^{-10}	9.24×10^{-10}
1100	2.25×10^6	4.4	45	6.03×10^{-11}	1.78×10^{-10}

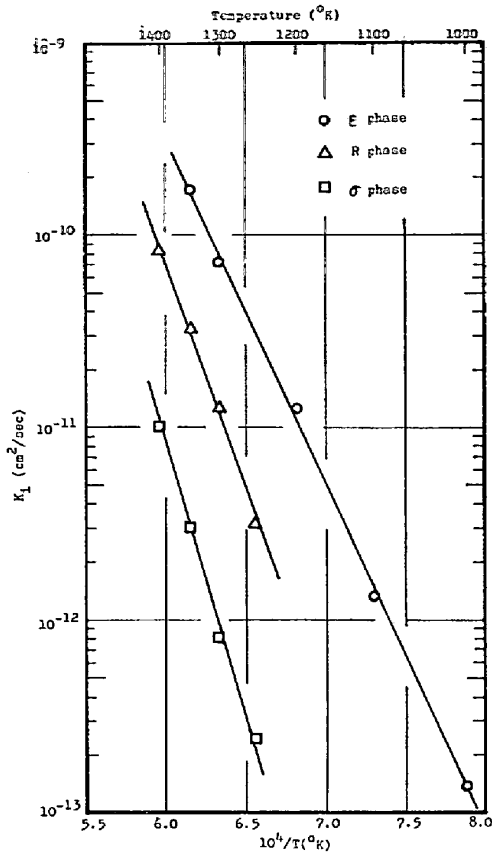


Fig. 4. Temperature dependence of rate constant for growth of ϵ , R and σ phases of Fe-Mo system.

$$\tilde{D} = \frac{N_{Fe}V_{Fe}}{V}D_{Mo} + \frac{N_{Mo}V_{Mo}}{V}D_{Fe} \quad (1a)$$

$$v = (D_{Mo} - D_{Fe}) \frac{V_{Mo}}{V} \cdot \frac{\partial N_{Mo}}{\partial X} \quad (1b)$$

ここに v はマーカーの移動速度であり、本拡散対についても純金属拡散対と同様に放物線則がなりたつので、移動距離を X 、時間を t とすれば、 $v = dX/dt = X/2t$ となる。また N_{Fe} および N_{Mo} はそれぞれ Fe および Mo のモル分率である。(1a) および (1b) 式によつて計算した D_{Fe} および D_{Mo} の値をマーカーの移動距離などとともに Table 2 に示す。

4. 考 察

4.1 反応拡散

純 Fe と純 Mo からなる拡散対には平衡状態図にみられる相の中の γ , α , ϵ , R, σ および η が現われるが、 λ 相は検出されなかつた。RAWLINGS ら¹³⁾ も純 Fe と純 Mo からなる拡散対を 800 から 1405°C までの温度範囲で拡散させて X線マイクロアナライザーで中間相の存在を調べ、 ϵ , R および σ 相を検出したが、 λ 相は検出していない。一般に平衡状態図中に存在する中間相が拡

散層中に全部出現することは希で、出現しない相のある場合が多い¹⁴⁾。本合金では平衡状態図中に示されている中間相のうち λ 相以外のすべての相が出現している。

Fig. 2 に示されているように ϵ , R および σ の各中間相は放物線則にしたがつて成長する。すなわち、各相 (たとえば i 相) の幅を W_i とすると

$$W_i = \sqrt{K_i t} \quad (2)$$

ただし K_i は成長定数、 t は拡散時間である。これは各中間相の成長が拡散によつて律速されていることを示す。Fig. 2 の実験結果から得られた K_i の温度依存性は Fig. 4 のようになり、アレニウス型の関係が存在する。これより最小 2 乗法によつて次式が得られた。

$$K_\epsilon = 3.09 \times 10^6 \exp(-83.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3a)$$

$$K_R = 1.78 \times 10^4 \exp(-108.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3b)$$

$$K_\sigma = 5.99 \times 10^6 \exp(-134.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3c)$$

ここで K_i の温度依存性についてさらに検討してみよう。Fig. 5 に示すような反応拡散対において α 相と γ 相の間に β 相が形成されている場合の濃度-距離曲線を考える。 α/β 界面および β/γ 界面の時間 t における座標を X_A および X_B とすると、 β 相の幅は

$$W_\beta = X_B - X_A \quad (4)$$

で与えられる。GIBBS¹⁵⁾ の解析によれば

$$X_A = 2\Gamma_A \sqrt{\tilde{D}_\beta t} \quad (5a)$$

$$X_B = 2\Gamma_B \sqrt{\tilde{D}_\beta t} \quad (5b)$$

であり、また Γ_A および Γ_B は次の関係を満足する無次元の定数である。

$$C_1 - C_2 = \frac{(C_0 - C_1) \exp\{-\Gamma_A^2 (\tilde{D}_\beta / \tilde{D}_\alpha)\}}{\Gamma_A \sqrt{\pi} (\tilde{D}_\beta / \tilde{D}_\alpha) \{1 + \text{erf}(\Gamma_A \sqrt{\tilde{D}_\beta / \tilde{D}_\alpha})\}} - \frac{(C_2 - C_3) \exp(-\Gamma_A^2)}{\Gamma_A \sqrt{\pi} \{\text{erf}(\Gamma_B) - \text{erf}(\Gamma_A)\}} \quad (6a)$$

$$C_3 - C_4 = \frac{(C_2 - C_3) \exp(-\Gamma_B^2)}{\Gamma_B \sqrt{\pi} \{\text{erf}(\Gamma_B) - \text{erf}(\Gamma_A)\}} - \frac{(C_4 - C_5) \exp\{-\Gamma_B^2 (\tilde{D}_\beta / \tilde{D}_\gamma)\}}{\Gamma_B \sqrt{\pi} (\tilde{D}_\beta / \tilde{D}_\gamma) \{1 - \text{erf}(\Gamma_B \sqrt{\tilde{D}_\beta / \tilde{D}_\gamma})\}} \quad (6b)$$

ただし \tilde{D}_α , \tilde{D}_γ および \tilde{D}_τ はそれぞれ α , β および γ 相中の相互拡散係数であり、また C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 および C_5 はそれぞれ Fig. 5 に示したような各部における濃度である。(2), (4) および (5) 式より

$$K_\beta = 4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2 \tilde{D}_\beta \quad (7)$$

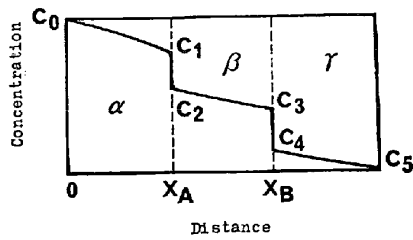


Fig. 5. Schematic representation of a concentration distance curve in a diffusion zone.

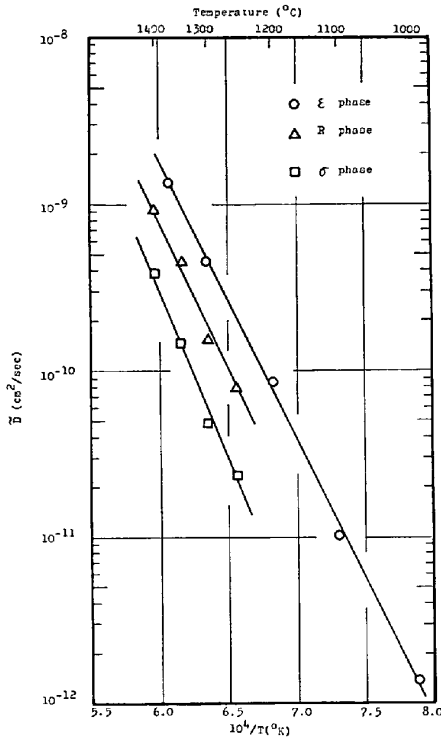


Fig. 6. Temperature dependence of interdiffusion coefficient in ϵ , R and σ phases of Fe-Mo system.

となる。

Fig. 3 には 1300°C における各中間相の濃度 (C) - 距離 (X) プロットが直線となることを示したが、その他の温度でも各中間相の $C-X$ プロットが直線となることが確かめられた。また、同一温度で異なつた時間の拡散を行つた試料について、 C 対 X/\sqrt{t} の関係をプロットしてみるとすべて 1 本の曲線に乗ることが示された。このようにして各中間相における相互拡散係数が濃度および拡散時間に依存しないことが確かめられたので、HEUMANN の方法¹⁰⁾を適用して中間相中の相互拡散係数を決定した。得られた相互拡散係数を絶対温度の逆数に対してプロットしたのが Fig. 6 であり、次式のようなアレニウス型の直線関係が得られた：

$$\bar{D}_\epsilon = 7.32 \times 10 \exp(-80.3 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots\dots\dots (8a)$$

$$\bar{D}_R = 6.23 \times 10 \exp(-82.6 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots\dots\dots (8b)$$

$$\bar{D}_\sigma = 2.35 \times 10^2 \exp(-90.7 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \dots\dots\dots (8c)$$

中間相中の相互拡散の活性化エネルギー \bar{Q}_i の間には、 $\bar{Q}_\epsilon < \bar{Q}_R < \bar{Q}_\sigma$ なる関係があり、これは相成長定数の温度依存性から求めたみかけの活性化エネルギーの大小関係、 $E_\epsilon < E_R < E_\sigma$ と一致している。なお、 ϵ 相に対しては、 $E_\epsilon \approx \bar{Q}_\epsilon$ であるが、R および σ 相においては相成長のための活性化エネルギーのほうが拡散のそれよりも 30kcal/mol 以上も大きいことがわかつた。これについては後述する。

ϵ , R, σ 各相の \bar{Q}_i/T_m (T_m は各相の融点) の値はそれぞれ 48.8 , 47.0 および 49.7 cal/K となり、ほぼ等しくなる。これらの値は金属の自己拡散の活性化エネルギーに対して一般的な経験値とされている 34 あるいは 36 cal/K ¹⁶⁾ よりも大きい。

4.2 相成長の活性化エネルギーと相互拡散のそれとの関係

前節で示したように ϵ 相に対しては $E_\epsilon \approx \bar{Q}_\epsilon$ であるが、R 相および σ 相に対してはそれぞれ $E_R > \bar{Q}_R$ および $E_\sigma > \bar{Q}_\sigma$ であり、ともに E は \bar{Q} よりも 30kcal/mol 以上も大きい。(7)式によれば、もしも

$$4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2 = \Gamma_0 \exp(-E_T/RT) \quad \dots\dots\dots (9)$$

であるならば (Γ_0 は定数)、

$$E = \bar{Q} + E_T \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。

まず(7)式を確かめるため ϵ , R および σ の各相について、各温度に対する拡散の濃度-距離曲線より C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 および C_5 を求め、また HEUMANN の方法によつて求められた $\bar{D}_\epsilon, \bar{D}_R$ および \bar{D}_σ を用いて(6)式より Γ_A および Γ_B を求め、それより $4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2$ を計算し、 K_i/\bar{D}_i の値と比較してみた。その結果は Table 3 に示すように ϵ , R および σ の各相について両者の値はよく一致した。Table 3 は拡散温度が 1300°C の場合であるが、他の拡散温度の場合も $4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2$ と K_i/\bar{D}_i の値は各相についてよく一致した。したがつて(7)式がなりたつことが確かめられたとしてよい。また、 $4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2$ の温度依存性は(9)式を満足することがわかつたので、これより E_T を求めた。その結果も Table 3 に示してある。Table 3 には E と $(\bar{Q} + E_T)$ の比較も示してあるが C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 および C_5 や、 $\bar{D}_\epsilon, \bar{D}_R$ および \bar{D}_σ の測定精度を考慮すると(10)式によつて E の測定値がほぼ説明されたといつてよいだろう。

Table 3. Experimental values of $K_i/\tilde{D}_i, 4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2, E$ and \tilde{Q} and calculated values of E_Γ and $(\tilde{Q} + E_\Gamma)$ in Fe-Mo system.

Phase	Result	1 300°C		Experimental		Calculated	
		K_i/\tilde{D}_i	$4(\Gamma_B - \Gamma_A)^2$	E (kcal/mol)	\tilde{Q} (kcal/mol)	E_Γ (kcal/mol)	$\tilde{Q} + E_\Gamma$ (kcal/mol)
ϵ		1.56×10^{-1}	1.79×10^{-1}	83.1	80.3	3.5	83.8
R		8.10×10^{-2}	6.52×10^{-2}	109	82.6	30.1	112.7
σ		1.60×10^{-2}	2.08×10^{-2}	135	90.7	54.7	145.4

4.3 α 相中の相互拡散

1 150°C における相互拡散係数 \tilde{D}_α の濃度依存性についての本研究結果を Fe および Mo の自己拡散係数 $D_{\alpha,Fe}^*$ および $D_{\alpha,Mo}^*$ の濃度依存性についての著者らの実験結果¹⁾と比較してみた。

$\tilde{D}_\alpha, D_{\alpha,Fe}^*$ および $D_{\alpha,Mo}^*$ はすべて Mo 濃度の増加につれて単調に減少し、そして約 2.5at%Mo 以上においては、 $D_{\alpha,Fe}^* < \tilde{D}_\alpha < D_{\alpha,Mo}^*$ の大小関係を示す。相互拡散係数 \tilde{D} と自己拡散係数 D^* とは DARKEN の式¹²⁾によつて結びつけられ、

$$\tilde{D}_\alpha(N_{Mo}) = (N_{Mo}D_{\alpha,Fe}^* + N_{Fe}D_{\alpha,Mo}^*) \times \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{Mo}}{d \ln N_{Mo}} \right) = \phi(N_{Mo}D_{\alpha,Fe}^* + N_{Fe}D_{\alpha,Mo}^*) \dots\dots\dots (11)$$

となる。ただし、 $\tilde{D}_\alpha(N_{Mo})$ は N_{Mo} における α 相中の相互拡散係数であり、 N_{Mo} および N_{Fe} はそれぞれ Mo および Fe の原子分率、 γ_{Mo} はこの組成の合金中での Mo の活量係数である。 α 相固溶体が理想固溶体的挙動を示すならば、(11) 式における熱力学的因子 $\phi = (1 + d \ln \gamma_{Mo}/d \ln N_{Mo})$ はほぼ 1 に等しいとしてよいので、 $D_{\alpha,Fe}^* < D_{\alpha,Mo}^*$ であれば $D_{\alpha,Fe}^* < \tilde{D}_\alpha < D_{\alpha,Mo}^*$ となるであろう。Fig. 7 では 2.5at%Mo 以上の組成でこの関係がなりたつている。約 1at%Mo 以下の組成では $D_{\alpha,Fe}^* > D_{\alpha,Mo}^*$ となつているので $D_{\alpha,Fe}^* > \tilde{D}_\alpha > D_{\alpha,Mo}^*$ となるであろう。1 150°C における α - γ 相境界濃度は平衡状態図では約 1.5at%Mo とされているが、後述するように相互拡散対の濃度分布が示す α - γ 相境界濃度は約 2.5at% Mo であり、2.5at%Mo 以下の α 相の \tilde{D}_α を求めることはできない。また $D_{\alpha,Fe}^*$ および $D_{\alpha,Mo}^*$ も 2.5 at%Mo 以下の α 相に対してはまだ求められていない。したがつて、2.5at%Mo 以下の濃度の α 相に対しては(11)式による検討を行うことはできない。1 150°C 以外の拡散温度についてもほぼ同様である。

4.4 γ 相中の相互拡散

本系の平衡状態図の低 Mo 濃度領域には γ ループが存在する。このため純 Fe と純 Mo からなる拡散対を焼鈍

させると濃度-距離曲線は Fig. 1 のようになり γ 相が現われる。しかし純金属拡散対の濃度-距離曲線に MATANO の方法を適用して γ 相中の相互拡散係数 \tilde{D}_γ を精度よく求めることができないので、ここでは \tilde{D}_γ が濃度に依存しないものと仮定して α 相の幅 W_α とすでに求められた \tilde{D}_α とから \tilde{D}_γ を求めた。

拡散による α 相の成長に対しては次式がなりたつ。

$$W_\alpha = 2\Gamma_\alpha \sqrt{\tilde{D}_\alpha t} \dots\dots\dots (12)$$

ただし Γ_α は無次元の定数である。また Fig. 7 に示した境界条件に対しては次式が導出される¹³⁾。

$$C_{\alpha\gamma} - C_{\gamma\alpha} = \frac{(C_s - C_{\alpha\gamma}) \exp(-\Gamma_\alpha^2)}{\sqrt{\pi} \Gamma_\alpha \operatorname{erf}(\Gamma_\alpha)} - \frac{(C_{\gamma\alpha} - C_0) \exp(-\Gamma_\alpha^2)}{\{\sqrt{\pi}(\tilde{D}_\alpha/\tilde{D}_\gamma)\} \Gamma_\alpha \{1 - \operatorname{erf}(\Gamma_\alpha \sqrt{\tilde{D}_\alpha/\tilde{D}_\gamma})\}} \dots\dots\dots (13)$$

したがつて W_α の実験値と、すでに決定されている \tilde{D}_α を用いて (12) 式より Γ_α を求め、それを (13) 式に代入することによつて \tilde{D}_γ を求めることができる。ただし $C_{\alpha\gamma}, C_{\gamma\alpha}, C_0$ および C_s はそれぞれ Fig. 7 に示した濃度を表わす。これらの値は 1 000, 1 100, 1 200 および 1 300°C にて拡散した試料の濃度-距離曲線から決定し、また各温度に対する \tilde{D}_α としては Fig. 3 に示されているデータから組成に対する平均値を求めた。このようにして(13)式より求めた \tilde{D}_γ の温度依存性から次のようなアレニウスの関係式が得られた:

$$\tilde{D}_\gamma = 2.9 \times 10 \exp(-77.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots\dots\dots (14)$$

HAM⁴⁾ は純 Fe と Fe-0.5 at%Mo 合金を拡散対として化学分析によつて濃度-距離曲線を求め、 \tilde{D}_γ を濃度に依存しないと仮定して 1 150, 1 200 および 1 260°C における \tilde{D}_γ を求め、次式を得ている。

$$\tilde{D}_\gamma = 0.068 \exp(-59.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots\dots\dots (15)$$

すなわち、振動数項ならびに活性化エネルギーはいずれも本実験結果より著しく小さく、また拡散係数の値は本

Table 4. Intrinsic diffusion coefficient as compared with self-diffusivities in Fe-Mo system.

Temperature (°C)	D_{Fe}^* (cm ² /sec)	D_{Mo} (cm ² /sec)	D_{Mo}^* (cm ² /sec)	D_{Mo} (cm ² /sec)	$\frac{D_{Mo}}{D_{Fe}}$	$\frac{D_{Fe}}{D_{Fe}^*}$	$\frac{D_{Mo}}{D_{Mo}^*}$
1 300	1.70×10^{-9}	1.68×10^{-9}	3.90×10^{-9}	3.87×10^{-9}	2.31	0.988	0.992
1 200	3.60×10^{-10}	3.52×10^{-10}	9.40×10^{-10}	9.24×10^{-10}	2.63	0.976	0.985
1 100	6.10×10^{-11}	6.03×10^{-11}	1.80×10^{-10}	1.78×10^{-10}	2.94	0.990	0.987

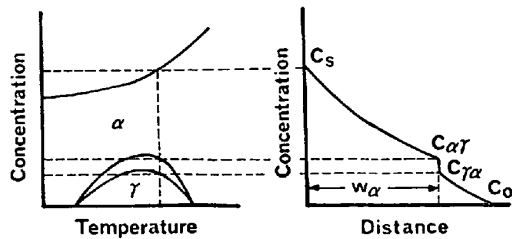


Fig. 7. Schematic illustration of concentration-distance curve in a two phase system for calculation of interdiffusion coefficient in γ phase of Fe-Mo system.

実験結果より約 50% 大きい。このような結果はむしろ α 相中の相互拡散に対するものと同程度の値を与えるものであつて、 γ 相に対する値としては受け入れ難いものである。また、ALBERRY ら⁶⁾は純 Fe と Fe-4.54at%Mo 合金を拡散対として X 線マイクロアナライザーによつて濃度-距離曲線を求め、 α 相および γ 相における相互拡散係数を GRUBE の方法²⁰⁾から求め、 γ 相に対して

$$\tilde{D}_\gamma = 0.036 \exp(-57.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 / \text{sec} \dots \dots \dots (16)$$

なるアレニウス式を得ている。この結果も HAM のものと同様に γ 相に対する値としては受け入れ難いものである。

γ 相中の相互拡散係数と自己拡散係数に対して DARKEN の式¹²⁾を適用すると

$$\tilde{D}_\gamma = (N_{Mo} D_{Fe}^* + N_{Fe} D_{Mo}^*) \times (1 + d \ln \gamma_{Mo} / d \ln N_{Mo}) \dots \dots \dots (17)$$

となる。 N_{Mo} は非常に小さいので、 γ 相固溶体が理想固溶体であると仮定すれば、 $\tilde{D}_\gamma \approx D_{Mo}^*$ となるはずである。著者ら¹⁾によつて決定された純 Fe γ 相中の Mo の不純物拡散係数 D_{Mo}^* と本研究による \tilde{D}_γ を比較してみると、両者はかなりよく一致している。

4.5 カーケンドール効果と固有拡散係数

Table 4 に本研究で求めた Fe-Mo 合金 α 相中の Fe および Mo の固有拡散係数 D_{Fe} および D_{Mo} の値とそれらの比、4.4at%Mo 濃度 (マーカーの存在する位置の濃度) における Fe および Mo の自己拡散係数 D_{Fe}^* および D_{Mo}^* の値、そして固有拡散係数と自己拡散係数の比を 1 100, 1 200 および 1 300°C について示す。前述し

たようにカーケンドール・マーカーは高 Mo 濃度合金側に移動し、 $D_{Mo}/D_{Fe} > 1$ 、である。そして拡散温度が低いほど D_{Mo}/D_{Fe} の比が大きくなる傾向が認められた。また D_{Fe}/D_{Fe}^* および D_{Mo}/D_{Mo}^* は 0.976~0.992 といずれも 1 にきわめて近い。DARKEN¹²⁾によれば(11)式と関連して

$$D_{Fe} = D_{Fe}^* \phi \text{ および } D_{Mo} = D_{Mo}^* \phi \dots \dots \dots (18)$$

がなりたつ。したがつて、Table 5 のデータは Fe 合金 α 相においては $\phi \approx 0.976$ であることを示しており、 α 相が理想固溶体に近いことが推定される。 D_{Fe} および D_{Mo} の温度依存性はアレニウスの関係にしたがうことが示され、それぞれ次式が得られた:

$$D_{Fe} = 4.8 \exp(-63 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 / \text{sec} \dots \dots \dots (19a)$$

$$D_{Mo} = 2.6 \exp(-60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 / \text{sec} \dots \dots \dots (19b)$$

Fe-4.4at%Mo 合金における固有拡散の活性化エネルギー Q_{Fe} および Q_{Mo} と振動数項 $D_{0,Fe}$ および $D_{0,Mo}$ はそれぞれ自己拡散の Q_{Fe}^* 、 Q_{Mo}^* 、 D_{Fe}^* および D_{Mo}^* とよく一致していることが示された。このことは ϕ の温度依存性がほとんど無視できることを示すものである。

Fe-Mo 合金 α 相中のカーケンドール効果の測定を行つて固有拡散の研究を行つた例としては PIVOT ら⁵⁾ および HEIJWEGEN ら²¹⁾のものがあるだけである。PIVOT ら⁵⁾は純 Fe と Fe-15at%Mo から拡散対を用いてカーケンドール効果の測定によつて 4 at%Mo 合金 α 相における Fe および Mo の固有拡散係数を決定し、1 050~1 200°C において $D_{Mo}/D_{Fe} \approx 2$ であることを示している。この値は Table 5 の本実験結果とほぼ一致している。一方、HEIJWEGEN ら²¹⁾の純金属拡散対を用いて求めた 8~17 at%Mo 合金 α 相における D_{Mo}/D_{Fe} の値は 1 100~1 300°C において 1 より大きい場合が多いがデータのいくつかは 1 より小さく、かなりのばらつきが認められる。PIVOT らも HEIJWEGEN らもともに D_{Fe} および D_{Mo} の値を示していない。また固有拡散係数の温度依存性について検討しておらず、活性化エネルギーおよび振動数項を求めていないので本実験結果と比較検討することはできない。

4.6 γ ループについて

相互拡散対の中の濃度-距離曲線を平衡状態図と対応させて模式的に示すと Fig. 7 のようになるので、濃度-距離曲線から γ ループの濃度 $C_{\gamma\alpha}$ (γ と $(\gamma+\alpha)$ の相境界濃度) および $C_{\alpha\gamma}$ ($(\gamma+\alpha)$ と α の相境界濃度) を決定することができる。しかしこのようにして決定された γ ループの濃度が平衡状態図に示されているものと一致しない現象が Fe-Al 系²²⁾ や Fe-Cr 系²³⁾ において見いだされている。Fig. 8 は本実験で得られた Fe-Mo 系の γ ループを SINHA ら³⁾, FISHER ら²⁴⁾ および KIRCHNER ら²⁵⁾ が平衡法 (熱分析および X 線測定による) によつて求めた γ ループと比較したものである。Fig. 8 から明らかのように拡散対によつて決定された γ 相と α 相の間の異相界面の組成, $C_{\alpha\gamma}$, は 1150°C において最大 2.6 at%Mo に達し, SINHA ら³⁾ によつて決定された平衡法による値に比べると約 0.8at%Mo 大きい。一方, 拡散対によつて求められた $C_{\gamma\alpha}$ は 1150°C において 0.7at% Mo であり, 平衡法による値に比べて小さい。

このような異相界面のずれの原因については EIFERT ら²⁶⁾ の局所的過飽和説, POWELL ら²⁷⁾ の過剰空孔説, 西沢ら²⁸⁾ の界面抵抗説など種々の説が提案されている。局所的過飽和説では原子の拡散速度の相違により拡散対中の界面の片側の相が過飽和になると考えるので, 相境界濃度 $C_{\alpha\gamma}$ と $C_{\gamma\alpha}$ は同一の方向にずれることになるが,

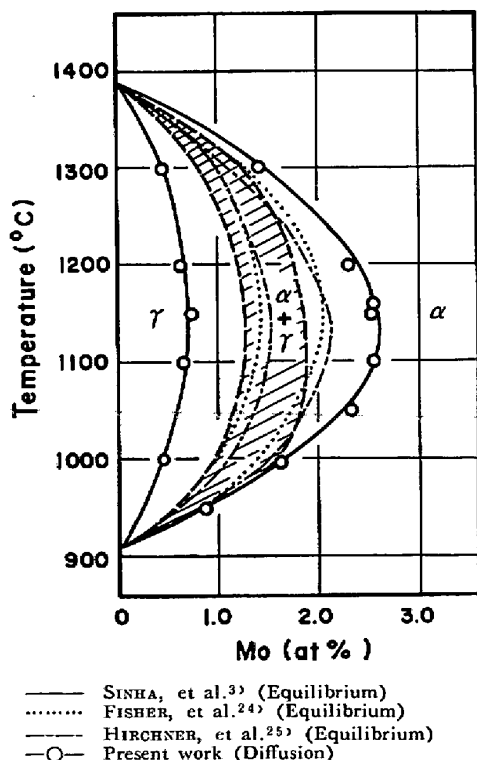


Fig. 8. Comparison of γ -loop in Fe-Mo system determined by diffusion couple with that in equilibrium phase diagram.

拡散によつて決定された Fe-Mo 系の γ ループは平衡状態図のものから過飽和と反対方向にずれている。この説による定量的な検討も系の自由エネルギーの組成依存性に関するデータが得られていないので行えない。また, 界面抵抗説を Fe-Mo 系に適用しても γ および α 相における Fe 原子と Mo 原子間の相互作用パラメーターが不明であり, 異相界面のずれの方向やずれの量そのものについて議論することは困難である。

さらに過剰空孔説は, 異相界面近傍に空孔が過剰に存在することに着目して, これら空孔を第3の元素とみなし, それらの間の熱力学的平衡関係を考察したものである。それゆえ, Fe-Mo 系の α/γ 平衡関係を考えた場合, 第3元素の添加によつて $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 相境界と $(\gamma+\alpha)/\alpha$ 相境界の移動は互いに同一方向であるべきことは従来多くの研究者によつて確かめられているので, 空孔が関与した場合でも同様の結果が得られるものと推察される。実際, 拡散法と平衡法による γ ループの組成のずれ $\Delta N_{Mo} (= N_{Mo}(\text{拡散法}) - N_{Mo}(\text{平衡法}))$ を POWELL らによる次式

$$\Delta N_{Mo} \cong (d \ln N_v^0 / d N_{Mo}) N_{Mo} (1 + N_{Mo}) (N_v - N_v^0) \dots \dots \dots (20)$$

を用いて計算した。(20)式において N_v^0 は熱平衡状態における空孔濃度で空孔形成のための活性化エントロピーと活性化エンタルピーから求められ, また N_v は拡散対中で層成長が起こっている部分の空孔濃度で N_v^0 の値, 自己拡散係数, 相互拡散係数および空孔の平均寿命 (転位が空孔の主要なシンクであるとするとき最大 10 sec 程度と推定される²⁹⁾) などから求めることができる。それによれば, $(\gamma+\alpha)/\alpha$ 相境界については ΔN_{Mo} の実験値と計算値は大抵合っているが, $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 相境界については ΔN_{Mo} の符号が全く逆になっている。したがって, 拡散法による相境界濃度が平衡法による濃度に対して反対方向にずれることを過剰空孔説によつて説明するのは原理的に無理であることが知られる。

最近, LANGER ら³⁰⁾ は原子の拡散流束が自由エネルギーの濃度に対する変化率に比例するものと仮定して, 非平衡熱力学の原理を適用することにより, 拡散法と平衡法における異相界面の組成のずれを求める式を導びいた。界面の移動度に関与する因子を知ることができないので, LANGER らの式を実際問題に適用して定量的検討を行うことはできないが, 定性的には Fe-Mo 系の γ ループの場合 $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 界面は低 Mo 側に, また $(\gamma+\alpha)/\alpha$ 界面は高 Mo 側に, それぞれ平衡状態図の値からずれる可能性があり³⁰⁾, 本実験結果とずれの方向が一致する場合も起こりうる。

以上のように本系の γ ループのずれの現象について、ずれの方向と大きさの双方を定量的に十分説明することは現在のところ困難である。

5. 結 言

Fe-Mo系の相互拡散および反応拡散の実験によつて得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 純 Fe と純 Mo からなる拡散対を 800°C より 1400°C までの温度範囲で拡散させると、平衡状態図においてその存在が示されている ϵ , R および σ の各相の層が拡散層中に出現することが確認された。SINHA らがその存在を提唱した λ 相は認められなかつた。

(2) 中間相の層成長の活性化エネルギーと中間相中の相互拡散の活性化エネルギーとの差は、中間相およびその隣接相の相互拡散係数の温度依存性ならびに異相界面組成の温度依存性によつて説明された。

(3) α 固溶体 (約 2.5at%Mo 以上) の相互拡散係数は Mo 濃度の増加につれて単調に減少し、その活性化エネルギーおよび振動数項は同様に単調に増加する。

(4) γ 相中の相互拡散係数を α 相中の相互拡散係数と α 相の幅から種々の温度で決定した。その結果、 $\bar{D}_\gamma = 2.3 \times 10 \exp(-81.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$, なるアレニウス式が得られた。

(5) Fe-3.0at%Mo と Fe-7.0at%Mo 合金からなる拡散対においてカーケンドール・マーカーは高 Mo 側に移動した。マーカーの移動量は放物線則にしたがい、Fe-4.4at%Mo 合金における合金の熱力学的因子は 1 にきわめて近いことがわかつた。

(6) 拡散対中の濃度分布から γ ループが決定された。平衡状態図におけるものに比べて $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 相境界は純 Fe 側に、 $(\gamma+\alpha)/\alpha$ 相境界は純 Mo 側にずれることがわかつた。

文 献

- 1) 野原, 平野: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 1053
- 2) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 668 [McGraw-Hill]
- 3) A. K. SINHA, R. A. BUCKLEY, and W. HUME-ROTHERY: JISI, 205 (1967), p. 191
- 4) J. L. HAM: Trans. ASM, 35 (1944), p. 331
- 5) J. P. PIVOT, A. Van CRAEYNEST, and D. CALAIS: J. Nucl. Mat., 31 (1969), p. 342
- 6) P. J. ALBERRY and C. W. HAWORTH: Met. Sci., 8 (1974), p. 407
- 7) C. MATANO: Japan J. Phys., 8 (1933), p. 109
- 8) F. E. BOWMAN: Trans. ASM., 35 (1945), p. 112
- 9) B. W. BALLUFFI: Acta Met., 8 (1960), p. 871
- 10) Th. HEUMANN: Z. Phys. Chem., 201 (1952), p. 168
- 11) 野原, 平野: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 51
- 12) L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 175 (1948), p. 184
- 13) R. D. RAWLINGS and C. W. A. NEWBY: JISI, 206 (1968), p. 723
- 14) W. SEITH: Diffusion in Metallen, (1955), [Springer Verlag]
- 15) G. B. GIBBS: J. Nucl. Mat., 20 (1966), p. 303
- 16) P. G. SHEWMON: Diffusion in Solids, (1963), [McGraw-Hill]
- 17) F. S. BUFFINGTON, K. HIRANO, and M. COHEN: Acta Met., 9 (1961), p. 434
- 18) 野原, 平野: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 731
- 19) W. JOST: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, (1952), p. 69 [Academic Press]
- 20) W. A. JOHNSON: Trans. Met. Soc. AIME, 147 (1942), p. 331
- 21) C. P. HEIJWEGEN and G. D. RIECK: Acta Met., 22 (1974), p. 1269
- 22) 平野, 菱沼: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 516
- 23) 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 869
- 24) W. A. FISHER, K. LORENTZ, H. FABRITIUS, and D. SCHLEGEL: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 489
- 25) G. KIRICHNER, H. HARVIG, and B. UHRENIUS: Met. Trans., 4 (1973), p. 1059
- 26) J. R. EIFERT, D. A. CHATFIELD, G. W. POWELL, and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 66
- 27) G. W. POWELL and R. SCHUMANN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 961
- 28) 西沢, 千葉: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 629
- 29) B. W. BALLUFFI: Acta Met., 2 (1954), p. 194
- 30) J. S. LANGER and R. F. SEKERKA: Acta Met., 23 (1975), p. 1225