

Ni-Cr 合金中の Ni<sup>63</sup> および Cr<sup>51</sup> の拡散\*

門間改三\*\* 須藤 一\*\* 及川 洪\*\*

Kaizo Monma, Hajime Suto and Hiroshi Oikawa: Diffusion of Ni<sup>63</sup> and Cr<sup>51</sup> in Nickel-Chromium Alloys (On the Relation between High-Temperature Creep and Diffusion in Nickel Base Solid Solutions. I). The self-diffusion coefficients of nickel and chromium in nickel-chromium alloys containing 0 to 30 at% of chromium have been measured with a usual lathe sectioning technique. Polycrystalline specimens having 1 to 4 mm grain size were used. Measurements were carried out over the temperature range from 1040° to 1300°C. In all alloys examined, chromium atom diffuses more rapidly than nickel atom, and the ratio of diffusion coefficient of chromium to that of nickel is about 1.6 independent of the chromium content over the whole temperature range. Diffusion rates of both elements decrease slightly with the increasing content of chromium. The frequency factors for nickel self-diffusion are 1.9, 3.3, 1.6, and 2.9 cm<sup>2</sup>/sec, and the activation energies are 68.0, 70.2, 68.5, and 70.5 kcal/mol in alloys containing 0, 10.0, 19.9 and 29.7 at% chromium, respectively. For chromium, self-diffusion in respective alloys, the frequency factors are 1.1, 1.4, 1.9, and 3.2 cm<sup>2</sup>/sec, and the activation energies are 65.1, 66.5, 67.7 and 69.4 kcal/mol.

(Received November 11, 1963)

## I. 緒 言

金属材料の高温強度を系統的に研究しようとする場合には、その強度を地質自体の強度と、その中に分散している硬質粒子の形状や分散状況に関係する強度とに分けて考察を進めるのが便利である。後者については、主に金相学的立場から、多くの実用合金に対して研究が進められてきた。また前者については降伏応力を対象とした転位論的研究が多い。降伏応力の高い金属は一般にクリープ強度も大であろうと考えられるが、このような結論の妥当性はまだ確かめられていない。一方 Dorn らの研究<sup>(1)</sup>によつて、純金属においては、高温クリープとその金属の自己拡散との間には密接な関係があることが明らかにされた。とくに多くの純金属では、両現象の活性化エネルギーは近似した値を示す。この事実はクリープを原子の拡散という面から解析していくことの有望性を示すものと思われる。しかし大多数の耐熱材料は純金属ではなくして、合金である。したがつて耐熱材料のクリープを拡散という面から解析するためには、合金のクリープとその合金中の個々の元素の拡散との関連性を明らかにすることが必要である。しかしこの点に着目して行なつた研究はほとんどない。

本研究は合金のクリープと拡散との関連性を明らかにすることを目的とするものである。合金系としては Ni 基 2 元固溶体を選んだが、その理由は固溶体合金における拡散やクリープの一般性を知るためには、広範囲な 1 次固溶体を形成する合金系について実験を行なうのが都合であり、実用高級耐熱材料には Ni 基合金が多く、またこれら

の合金は拡散の研究という面でも不都合な点が少ないことなどである。

本報においては、これら一連の研究結果のうち、Ni-Cr 系合金中の Ni<sup>63</sup> および Cr<sup>51</sup> の拡散を調べた結果を述べる。

## II. 試料および実験方法

合金素材は電解 Ni および電解 Cr<sup>+</sup> を所要の割合に配合し、真空溶解したもので、その組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of alloys.

Alloy	Cr (at %)	Mn (at %)	Ni (at %)
Ni	—	—	>99.95*
Ni-10 Cr	10.0	0.19	Bal.
Ni-20 Cr	19.9	0.16	Bal.
Ni-30 Cr	29.7	0.33	Bal.

\* Nominal purity for Ni+Co(Co&lt;0.03%) .

これらは後に報告する予定のクリープ試験に使用した素材と同一のものである。なお高 Cr 合金鑄塊の鍛造が極めて困難であつたので、すべての合金に 0.2~0.3% の Mn を加えた。この素材を用い、鍛造、切削によつて直径 7 mm、長さ約 15 mm の試片を作つた。試片はその端面を時計旋盤で仕上げ、さらにエメリー紙 0/6 で軽く研磨の後、約 1300°C で数時間焼鈍して 1~4 mm の安定な粗大結晶粒とした。

実験方法は放射性同位元素を追跡子として用いる通常の切削法<sup>(2)</sup> (lathe sectioning technique) であり、以下にそ

\*\* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tôhoku University, Sendai)

\* 1961 年 4 月本会東京大会に発表; Ni 基固溶体合金の高温クリープと拡散との関連性(第 1 報)

(1) J.E.Dorn: J.Mech. Phys. Solids, 3(1954), 85.

† 純度 99.4%。主な不純物 Fe 0.13%, S 0.022%, C 0.019%, N 0.028%, O 0.40%.

(2) W.A.Johnson: Trans. AIME, 143(1941), 107.

の概略を示す。追跡子としては Ni<sup>63</sup>\* および Cr<sup>51</sup>\*\* を使用した。結晶粒粗大化処理を行なった試片の端面に、上記追跡子を含む Ni または Cr を 0.5~1 μ の厚さ\*\*\* にメッキした。拡散加熱は H<sub>2</sub> 気流中で行なつた。温度の測定精度は ±2°C, 調節精度は ±2°~5°C である。

拡散加熱を終つた試片中の追跡子の分布は切削法で調べた。まず表面拡散の影響を除くために試片の側面を約 0.5 mm 削り落とした後、メッキ面に平行に順次 10~30 μ ずつ切削した。各切削層の厚さは試片の直径と比重、ならびに切粉の重量から算出した。切粉の見かけ回収率は 99±2% 程度であつた。各切削層の切粉は磁製試料皿中で溶解したのち、そのまま濾紙を入れて乾燥した。これらの比放射能強度を Ni<sup>63</sup> の場合には 2π gas flow 型計数器で、Cr<sup>51</sup> の場合には端面型 GM 計数器で測定した。計数はその統計誤差が 3% 以下になるように行なつた。

本実験のような条件で、メッキ層の厚さを無視し、また拡散係数が拡散物質の濃度に依存しないと仮定して Fick の法則を解けば次式を得る<sup>(3)</sup>。すなわち

$$C = \{C_0 / (4\pi Dt)^{1/2}\} \exp(-x^2/4Dt) \quad (1)$$

ここに C<sub>0</sub> は追跡子の全量、C は表面からの距離 x における

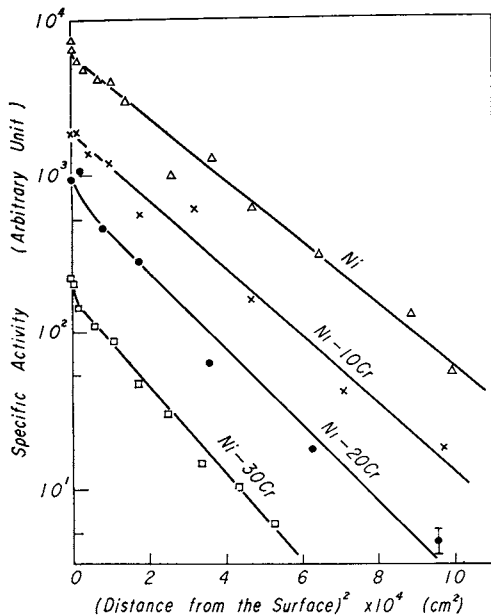


Fig.1 Typical concentration-penetration curves for Ni<sup>63</sup> diffusion into nickel-chromium alloys diffused at 1152°C for 240 hr. The vertical line at the last point for Ni-20 Cr represents the counting error range found to be large only at this point due to the low activity.

追跡子の濃度、D は拡散係数、t は拡散時間である。追跡子の濃度はその比放射能強度 A に比例するから、一定時間拡散を行なつた後の試片内の追跡子の濃度分布は

$$\log A = -0.1084 x^2/Dt + \text{const.} \quad (2)$$

で表わされる。すなわち log A と x<sup>2</sup> とには直線的関係があり、その直線の勾配から D を求めた。

本実験では、拡散試片として多結晶体を用いているので粒界の影響を考慮しなければならない。多結晶試片中の拡散を単結晶試片中の拡散と粒界が存在するために生ずる拡散との和と考えると、多結晶試片における粒内拡散の測定におよぼす粒界拡散の影響について、一般につきのようないふことができる。すなわちその影響は粒界が多いほど、粒内拡散係数 D<sub>v</sub> と拡散時間 t との積 D<sub>v</sub>t が小さいほど、また D<sub>v</sub> と粒界拡散係数 D<sub>gb</sub> との比 D<sub>gb</sub>/D<sub>v</sub> が大きい(同一拡散系についてみれば温度が低いことに相当)ほど大きくなるはずである<sup>(4)</sup>。本実験の実験条件では、粒界拡散が存在するために生ずる誤差は 5% 以下であろうと推定される。

本実験における粒界拡散によるもの以外の主な誤差としては、温度測定ならびにその調節に基づくもの(約 3%)、浸入深さの算出に基づくもの(約 2%) などがある。なお

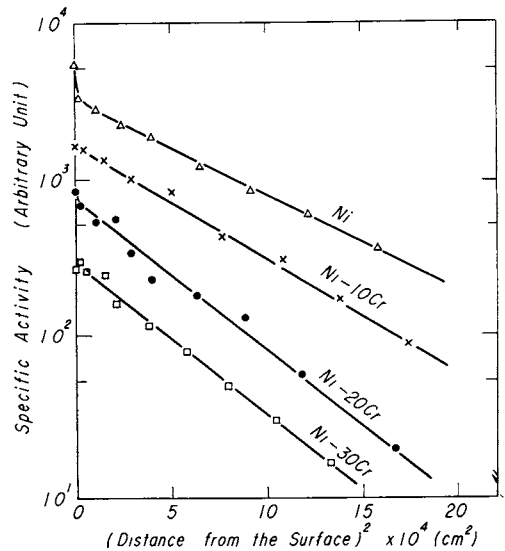


Fig.2 Typical concentration-penetration curves for Cr<sup>51</sup> diffusion into nickel-chromium alloys diffused at 1265°C for 73 hr.

Ni-Cr 系合金の熱膨張を高温まで測定した報告は見当たらないので、浸入深さに対しては各合金とも純 Ni と同じ熱膨張<sup>(5)</sup>を示すものとして補正を行なつた。試片の加熱、冷却中に生ずる拡散<sup>(6)</sup>は、所定温度における拡散にくらべ無視し得る程度である。これらを総合すると、本実験における一つの測定値に対する誤差は ±10% 程度であろうと推定される。

\* 英国 The Radiochemical Centre 製  
 \*\* フランス Commissariat à l'Énergie Atomique 製  
 \*\*\* 電流効率を 100% と仮定した場合の計算値。Cr の場合には電流効率が極めて小であつたので、メッキ層の厚さはこれよりもかなり薄いと推定される。  
 (3) W. Jost: *Diffusion in Solids, Liquids, and Gases* (Academic Press, 1952).

(4) 門間, 須藤, 及川: 1959 年 4 月本会東京大会で発表  
 (5) Landolt-Börnstein: *Physikalisch-Chemische Tabellen* (Springer, 1931).  
 (6) B. Illsner: *Arch. Eisenhütt.*, **27**(1956), 337.

III. 実験結果およびその考察

Ni-Cr 系合金 (0~30 at% Cr) 中の Ni および Cr の格子自己拡散係数を、ほぼ 1040°~1300°C の温度範囲で求めた。Fig. 1, 2 に Ni および Cr の浸入曲線の数例を示す。これらの測定結果が、表面に極めて近い部分を除いて図示のような直線上に乗るとすれば、その直線の勾配から求めた拡散係数は粒内拡散係数を示しているものと考えてよい\*。種々の温度について得たこれら直線の勾配から計算して求めた Ni または Cr の拡散係数 (以下  $D_{Ni}$ ,  $D_{Cr}$  と略記する) を Table 2, 3 に示す。

Table 2 Self-diffusion coefficients for nickel into nickel-chromium alloys.

Temperature (°C)	Time (hr)	$D_{Ni} \times 10^{10} (\text{cm}^2/\text{sec})$			
		Ni	Ni-10Cr	Ni-20Cr	Ni-30Cr
1404	6.1	28	—	—	—
1334	12.7	11.3	—	—	—
1276	20.0	5.2	—	—	—
1275	85.0	—	4.2	3.3	2.8
1265	50.0	3.8	3.1	—	—
1247	83.5	3.4	2.6	2.3	2.0
1233	50.0	2.8	—	—	—
1201	80.0	1.56	—	—	—
1197	112.0	1.49	0.98	0.94	1.02
1152	240.0	0.63	0.56	0.50	0.41
1122	280.0	0.39	0.28	0.28	0.23
1105	480.0	0.29	0.26	0.21	0.195
1101	204.0	0.35	—	—	—
1042	1000.0	0.106	0.068	0.068	0.052

Table 3 Self-diffusion coefficients for chromium into nickel-chromium alloys.

Temperature (°C)	Time (hr)	$D_{Cr} \times 10^{10} (\text{cm}^2/\text{sec})$			
		Ni	Ni-10Cr	Ni-20Cr	Ni-30Cr
1268	48.0	6.2	4.8	4.8	4.4
1265	73.0	6.9	5.5	4.3	4.3
1245	65.5	5.3	—	—	—
1224	135.0	3.1	2.8	2.7	2.4
1206	72.0	2.6	2.1	1.76	1.70
1174	213.0	2.1	1.29	1.07	1.03
1163	220.0	1.41	1.16	1.03	0.82
1102	358.5	0.48	0.34	0.32	0.30
1100	710.0	0.51	0.41	—	0.27

各組成に対する  $D_{Ni}$  および  $D_{Cr}$  の温度依存性を Fig. 3, 4 に示す。これらの値が  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  の関係を満たすとして、頻度係数  $D_0$  および活性化エネルギー  $Q$  を求めたところ、Table 4 に示すような値を得た。表からわかるように、 $Q_{Ni}$ ,  $Q_{Cr}$  はいずれも Cr 含有量増加に伴ってわずかに増大する傾向を示している。また各組成とも  $Q_{Ni}$  と

\* 粒界拡散が支配的になれば、 $\log A$  はほぼ  $x$  に比例する (7~(11))。

- (7) J.C.Fisher: J. Appl. Phys., **22**(1951), 74.
- (8) R. T.P. Whiple: Phil. Mag., **45**(1954), 1224.
- (9) H.S. Levine and C.J. MacCallum: J. Appl. Phys., **31**(1960), 595.
- (10) T. Suzuoka: Trans. JIM, **2**(1961), 25.
- (11) Van E. Wood, A.E. Austin and F.J. Milford: J. Appl. Phys., **33**(1962), 3574.

$Q_{Cr}$  とはほぼ同じ程度の値を有するが、 $Q_{Ni}$  の方が  $Q_{Cr}$  よりもやや大きい。

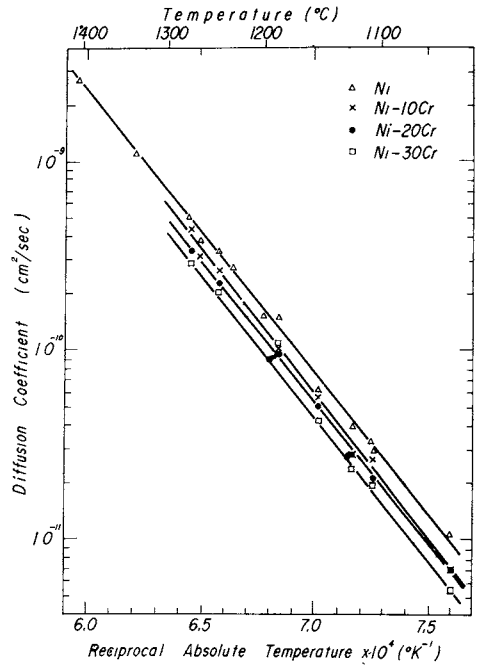


Fig. 3 Temperature dependence of self-diffusion coefficients for nickel into nickel-chromium alloys.

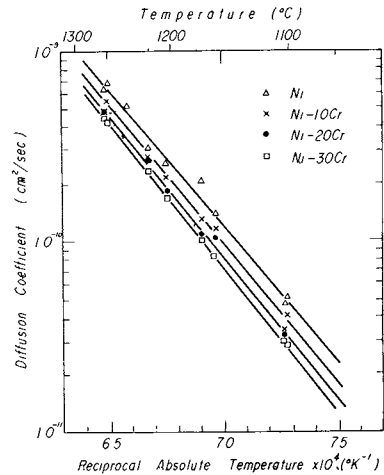


Fig. 4 Temperature dependence of self-diffusion coefficients for chromium into nickel-chromium alloys.

$D_{Ni}$  および  $D_{Cr}$  の組成による変化の一例を Fig. 5 に示す。図からわかるように、一定温度においては  $D_{Ni}$ ,  $D_{Cr}$  いずれも Cr 含有量の増加に伴って同じ程度減少する。拡散係数は 30 at% の Cr 含有によって、純 Ni 中の値の 1/1.5~1.6 になる。また各組成とも  $D_{Cr}$  は  $D_{Ni}$  よりも大きく、 $D_{Cr}/D_{Ni}$  の値は 1.6 程度である。この傾向は温度が変わっても大体一定である。

本実験で得た結果を他の報告と比較してみる、Table 5

に純 Ni 中の Ni の拡散に関する資料<sup>(12)~(18)</sup>を一括して示す。表からわかるように、本実験の結果は MacEwan ら<sup>(15)</sup>

および平野ら<sup>(17)</sup>の結果とよく一致している。Ni-Cr 合金中の Ni の自己拡散に関する報告は見当たらない。

Table 4 Frequency factors and activation energies for self-diffusion of nickel and chromium into nickel-chromium alloys.

Alloy	Nickel self-diffusion		Chromium self-diffusion	
	$D_{0Ni}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$Q_{Ni}$ (kcal/mol)	$D_{0Cr}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$Q_{Cr}$ (kcal/mol)
Ni	$1.9^{+0.4}_{-0.3}$	$68.0 \pm 0.6$	$1.1^{+0.9}_{-0.5}$	$65.1 \pm 1.9$
Ni-10 Cr	$3.3^{+1.3}_{-1.0}$	$70.2 \pm 1.0$	$1.4^{+0.8}_{-0.5}$	$66.5 \pm 1.4$
Ni-20 Cr	$1.6^{+0.4}_{-0.3}$	$68.5 \pm 0.5$	$1.9^{+1.2}_{-0.7}$	$67.7 \pm 1.4$
Ni-30 Cr	$2.9^{+2.6}_{-1.3}$	$70.5 \pm 1.8$	$3.2^{+0.6}_{-0.4}$	$69.4 \pm 0.5$

Table 6 Available data on the diffusion of chromium in pure nickel and Ni-20Cr alloy.

Investigators	Experimental temperature range (°C)	$D_{Cr}$ (Ni)	$Q_{Cr}$ (Ni)	$Q_{Cr}$ (Ni-20 Cr)
		$D_{Cr}$ (Ni-20 Cr)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
Gruzin et al. <sup>(19)</sup>	700~1000	1/(0.2~0.1)	48	58
Present work	1100~1270	1/(0.8~0.7)	65	68

一方 Ni-Cr 合金中の Cr の拡散に関する資料を Table 6 に示す。本実験で得た結果は Gruzin ら<sup>(19)</sup>の得た結果と極めて異なっている。この差異は Gruzin らの実験が比較的低温で行なわれているために、粒界拡散の影響を強く受けていることに起因しているものと考えられる\*。

なお Ni-Cr 合金中の化学拡散については Davin ら<sup>(21)</sup>の報告がある。本実験で得た自己拡散に関する結果から計算<sup>(22)</sup>で求められた化学拡散特性は、Davin らの実測と同じ傾向を示しているが、本実験から求められる値は  $\tilde{D}$  がやや小さく、 $\tilde{Q}$  がやや大きい。

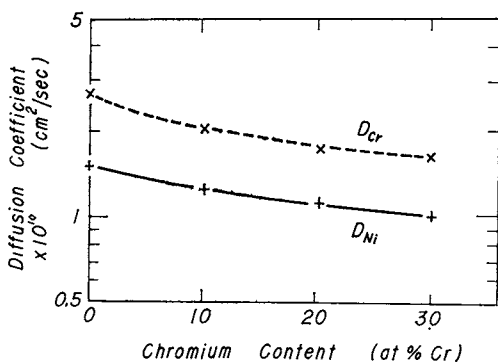


Fig.5 Composition dependence of self-diffusion coefficients for nickel and chromium into nickel-chromium alloys at 1200°C.

IV. 結 言

Ni-Cr 合金中の自己拡散を Ni<sup>63</sup> および Cr<sup>51</sup> を用い、切片法によつて調べた。得られた結果をまとめるとつぎのようになる。

Table 5 Available data on the diffusion of nickel in pure nickel.

Investigators	Materials(a) and techniques(b)	Experimental temperature range (°C)	$Q_{Ni}$ (kcal/mol)	$D_{Ni}$ at 1100°C (cm <sup>2</sup> /sec)
Hoffman et al. <sup>(12)</sup>	p : LS, SD	870~1248	$66.8 \pm 0.9$	$3.0 \times 10^{-11}$
Reynolds et al. <sup>(13)</sup>	p : LS	1100~1175	$63.8 \pm 2.2$	$2.8 \times 10^{-11}$
Upthegrove et al. <sup>(14)</sup>	b : Ar	850~1100	$65.9 \pm 2.3$	$1.6 \times 10^{-11}$
MacEwan et al. <sup>(15)</sup>	p : LS, SR	1150~1400	$69.8 \pm 2.0$	$2.7 \times 10^{-11}$
Messner et al. <sup>(16)</sup>	s : SD	680~ 830	$72.6 \pm 0.4$	$9.3 \times 10^{-11}$
Hirano et al. <sup>(17)</sup>	s,p : SD, SR	700~1100	$68.1 \pm 0.6$	$2.5 \times 10^{-11}$
Shinyayev <sup>(18)</sup>	p :	1085~1303	$69.5 \pm 0.5$	$2.3 \times 10^{-11}$
Present work	p : LS	1042~1404	$68.0 \pm 0.6$	$3.0 \times 10^{-11}$

(a) s: single crystal, b: bicrystal, p: polycrystalline.

(b) LS: lathe sectining, SD: surface decrease, SR: surface residual method, Ar: autoradiography.

(12) R. E. Hoffman, F. W. Pikus and R. A. Ward: Trans. AIME, **206**(1956), 483.  
 (13) J. E. Reynolds, B. L. Averbach and M. Cohen: Acta Met., **5**(1957), 29.  
 (14) W. R. Upthegrove and M. J. Sinnott: Trans. ASM, **50**(1958), 1031.  
 (15) J. R. MacEwan, J. U. MacEwan and L. Yaffe: Can. J. Phys., **32**(1959), 1623.  
 (16) A. Messner, R. Benson and J. E. Dorn: Trans. ASM, **53**(1961), 227.  
 (17) K. Hirano, M. Cohen and B. L. Averbach: Trans. ASM, **53**(1961), 910.  
 (18) A. Ya. Shinyayev: Fiz. Metallov i Metalloved., **15** (1963), 100.

(1) 一定温度では、 $D_{Ni}$  も  $D_{Cr}$  も Cr 含有量増加に伴なつてわずかずつ減少する。

(2) 同一組成では  $D_{Cr}$  の方が  $D_{Ni}$  よりも常に大きい。

(19) P. L. Gruzin and G. B. Fedorov: Doklady Akad. Nauk SSSR, **105**(1955), 264.

\* 粒界拡散の影響を受けると、見かけ上の活性化エネルギーは減少する<sup>(20)</sup>。

(20) L. Slifkin, D. Lazarus C. T. Tomizuka: J. Appl. Phys., **23**(1952), 1032.

(21) A. Davin, V. Leroy, D. Coutsouradis and L. Habraken: Mem. Sci. Rev. Met., **60**(1963), 275.

(22) L. S. Darken: Trans. AIME, **175**(1948), 184.

$D_{Cr}/D_{Ni}$  の値は本実験の組成および温度範囲では 1.6 程度である。

(3)  $Q_{Ni}$  も  $Q_{Cr}$  も Cr 含有量増加に伴なつてわずかずつ増大する。各組成とも  $Q_{Ni}$  の方が  $Q_{Cr}$  よりやや大きい。

終りに東北大学金研 RI 共同実験室使用の便をお計り下さつた小川四郎，後藤秀弘両教授に感謝いたします。また実験に協力された現愛知製鋼研究部勤務紀藤輝明理学士の労に感謝します。