

(5) ClO_3^- イオンが存在する 160°C 以上の高温苛性ソーダ液では 30Cr-Fe 合金でも 0.1 mm/year 以上のはげしい腐食をうける。

文 献

- (1) 榊 孝, 崎山和孝: 日本金属学会誌, **43**(1979), 527.
- (2) 尾上英雄, 榊 孝, 崎山和孝: 日本金属学会誌, **43**(1979), 258.
- (3) 大橋淑男, 梶山裕久: ソーダと塩素, **26**(1975), 307.
- (4) 大久保勝夫, 徳永一弘: ソーダと塩素, **26**(1975), 313.

- (5) 日根文男, 大久保勝夫: 防食技術, **25**(1976), 509.
- (6) 崎山和孝, 藤本正美: 日本金属学会誌, **30**(1966), 617.
- (7) 崎山和孝, 藤本正美: 東洋曹達研究報告, **13**(1969), 107.
- (8) W.J.Lorenz: Corrosion Sci., **5**(1965), 121.
- (9) M.H.Jones and B.D.Oakes: Materials Protection, **7**(1968), 38.
- (10) 塩原国雄, 森岡 進: 日本金属学会誌, **36**(1972), 471.
- (11) 藤井政夫, 熊田 誠: 日本金属学会誌, **34**(1970), 666.
- (12) J.Brenet, T.Markovic und E.Alic: Werkst. Korros., **17**(1966), 119.
- (13) 森岡 進, 崎山和孝: 電気化学, **25**(1957), 191.

L₁₂型金属間化合物 Ni₃Al のホウ素添加による常温延性の改善

青 木 清* 和 泉 修*

Kiyoshi Aoki and Osamu Izumi: Improvement in Room Temperature Ductility of the L₁₂ Type Intermetallic Compound Ni₃Al by Boron Addition. The room temperature ductility of the L₁₂ type intermetallic compound Ni₃Al which has been accepted to be brittle so far was improved considerably by a small addition of boron. Binary Ni₃Al polycrystals without boron did not exhibit any ductility at room temperature in agreement with previous reports, while those to which boron was added showed considerable ductility as determined from the bending, cold-rolling and tensile tests. Improvement of the room temperature ductility by boron addition did not bring about lowering of the yield strength of Ni₃Al. Fracture mode changes from the intergranular one which is typical for the alloy without boron to the transgranular type in the alloys containing a small amount of boron. Boron appeared to be the effective element which suppress the intergranular fracture. The mechanism of the improvement of the room temperature ductility was discussed based on impurity segregation to grain boundaries or the peculiarity of the grain boundary structure.

(Received July 12, 1979)

I. 緒 言

金属間化合物には融点や高温強度が高く、耐酸化性や耐クリープ性などがすぐれ、高温構造材料として有望なものがあるが⁽¹⁾、一般に著しく脆いため塑性加工が困難で、信頼性にも欠けるため、現在のところ構造材料としては実用に供せられていない。金属間化合物のすぐれた高温強度特性を高温構造材料として活用するためには、高温のみならず常温においてもある程度の延性を具備させることが信頼性の観点から不可欠と考えられる。

最近、金属間化合物の機械的性質が注目を集めているが、従来の研究は活動すべり系や降伏応力の異常な正の温度依存性などに集中し、破壊挙動の解明や延性の改善を目的とした研究は少ない。著者らは高温構造材料としての実

用性の観点から金属間化合物の変形および破壊挙動を調べ、ある種の金属間化合物の常温における脆さは改善される可能性がある知見を得た⁽²⁾。すなわち、従来、Ni基超合金の主要な強化相である L₁₂ 型金属間化合物 Ni₃Al(いわゆる γ' 相)は高温強度特性がすぐれているにもかかわらず、常温のみならず高温でも著しく脆いため、それ単独での使用は不可能とされていた。しかし、著者らは凝固したままあるいは均質化焼鈍した Ni₃Al 多結晶材は確かに脆いが、単結晶は常温でも展延性を有することに着目し、単結晶を冷間圧延し、高温で焼鈍、再結晶させて得た Ni₃Al 多結晶が常温で 10 数%の伸びを示すことを見出した。この事実は Ni₃Al 多結晶は必ずしも本質的に脆くはなく、凝固材の結晶粒界に脆さの原因があり、それを何らかの方法で除去することができれば、常温延性が改善される余地が

* 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

あることを物語っていると思われる。著者らは脆さの原因として結晶粒界への微量不純物元素の偏析あるいは規則合金としての粒界構造の特異性を想定し、それを除去する方法として微量第 3 元素の添加を試み、ホウ素(B)の添加によって従来脆いと考えられていた Ni₃Al 多結晶が十分に延性的になることを見出した⁽³⁾。本研究の目的は B の添加により Ni₃Al の常温延性がいかに改善されるかを明らかにし、常温延性が改善される機構を検討することである。

II. 実験方法

電解 Ni(99.9%)と高純度 Al(99.998%)より、アルゴン雰囲気アーク溶解法により Ni₃Al(76 at%, 87.33 wt%Ni) およびこれに B を 0.05(分析値 B : 0.044%, Ni : 87.3%) と 0.1 wt%(分析値 B : 0.093%, Ni : 86.4%) 添加した Ni₃Al 合金を溶製した。B の添加にはあらかじめ溶製した Ni-B 母合金(8.7 wt%B)を用いた。合金組成の均一化を図るため数回の再溶解をくり返した。1300 K で 50 h, 1.33 mPa の減圧下で均質化焼鈍を行ない、炉冷した。光学顕微鏡観察により Ni₃Al 単相であることを、X 線回折により L₁₂ 型に規則化した Ni₃Al であって、B を添加しても結晶構造の変化は生じないことを確認した。

常温延性の評価は 3 種の方法、つまり曲げ、圧延および引張りによって行った。曲げ試験はダイヤモンドカッターで切り出し、エメリー紙研磨で仕上げた約 2×3×30 mm³ の板状試験片の一端を万力に固定し、他端をハンマーでたたき簡便な方法によった。圧延は上記と同様な方法で得た約 2×8×30 mm³ の試験片を用い、小型 2 段圧延機により中間焼鈍せずに行った。引張り試験は放電加工機でゲージ部が約 1.5×1.5×23 mm³ の首つり型試験片を作製し、電解研磨後インストロン型試験機を用い初期ひずみ速度 1.4×10⁻³ s⁻¹ で行った。組織観察は光学顕微鏡、破面観察は走査型電子顕微鏡(SEM)、そして表面分析はイオン、マイクロアナライザ(IMA)によりそれぞれ行った。なお B 無添加および B 添加試料の平均結晶粒径はそれぞれ約 0.2 mm と 0.1 mm であり、B の添加により結晶粒径はやや微細化した。

III. 実験結果

1. 機械的性質

(a) 曲げ：Photo.1 は B 無添加の Ni₃Al および B を 0.05 と 0.1 wt% 添加した Ni₃Al 合金の曲げ試験後の試料の外観を示す。B 無添加の試料はほとんど曲がらず脆性的に破壊するが、B を添加した試料は写真に見られるように U 字型となるまで曲げることが可能で、試料のどこにもき裂は認められない。

(b) 圧延：Photo.2 は圧延後の試料の外観を示す。B を添加しない試料はほとんど圧延できないが、B を添加すると中間焼鈍せずに 90% 以上の圧延ができるようになる。

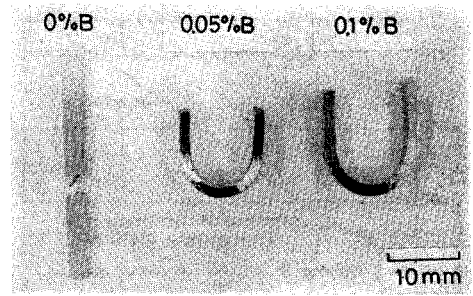


Photo.1 A view of bend-tested specimens, showing the effect of boron addition on the room temperature ductility of Ni₃Al.

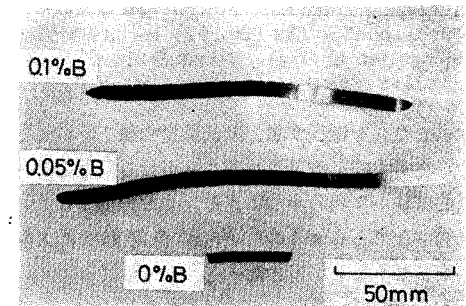


Photo.2 A view of cold-rolled specimens, showing the effect of boron addition on the room temperature ductility of Ni₃Al.

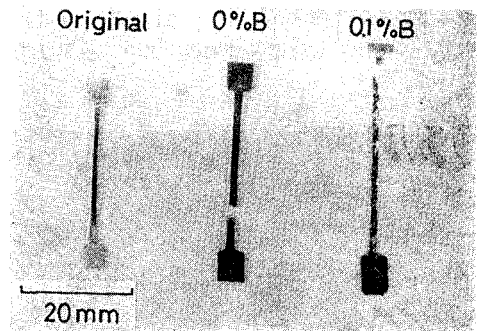


Photo.3 A view of tensile tested specimens, showing the effect of boron addition on the room temperature ductility of Ni₃Al.

(c) 引張り：Photo.3 は引張り試験前および引張り破壊後の試料の外観を示す。B を添加しない試料は従来の報告と同様にほとんど伸びないで脆性的に破断するが、B を添加した試料は明瞭に伸びを示すようになる。

Fig.1 は上記写真の試料の引張り応力-ひずみ曲線である。B を添加しない試料は降伏する前に脆性的に破断し、伸びは検出できないが、B を添加すると図に見られるように 35% の伸びを示すようになる。ところで、前報で Ni₃Al 多結晶は引張り変形はできないが、圧縮変形は多少可能なことを報告した⁽⁴⁾。Fig.1 中の点線は B を添加しない Ni₃Al の圧縮応力ひずみ曲線である。図から明らかのように引張り降伏応力と圧縮降伏応力はともに 200 MPa で等

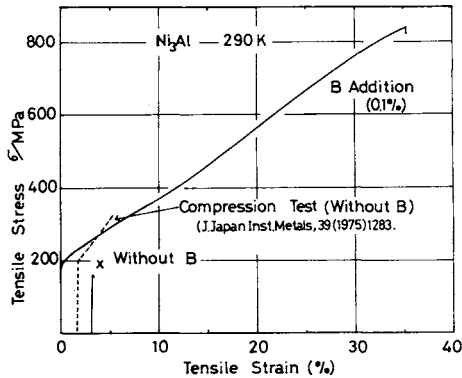


Fig.1 Tensile stress-strain curves at room temperature, showing the effect of boron addition on the elongation of Ni_3Al . Dashed lines shows the compressive stress-strain curve of Ni_3Al .

しい。つまりBを添加すると降伏強度の低下を招くことなしに、延性が大幅に改善されることが分る。以上の3種類の機械的試験から明らかなように、Bを添加することにより従来脆いと考えられていた Ni_3Al 多結晶材に大幅な延性を具備させることができた。

2. 組織観察

Photo.4 は引張り破断した試料表面のすべり帯を示す顕微鏡写真である。変形量が大きいため結晶粒間の凹凸が激しくなっている。このすべり帯の形態はB無添加試料を圧縮変形した場合⁽²⁾のそれとはほぼ同様であり、差異は認められない。



Photo.4 Surface slip markings of 0.1% boron added Ni_3Al tested in tension to the fracture point.

Photo.5 (a), (b) はBを添加しない試料の引張り破面のSEM写真である。写真に見られるようにすべて粒界破壊しており、粒内破壊は観察されない。ゆえに Ni_3Al 多結晶が延性に乏しいのは粒界破壊しやすいことによるものである。これは著者らが既に報告している結果と同じである⁽²⁾。

Photo.6 (a), (b), (c) はBを0.1 wt% 添加した試料の引張り破面のSEM写真である。写真に見られるようにB無添加試料とは全く異なり、粒内破壊しており粒界破壊は観

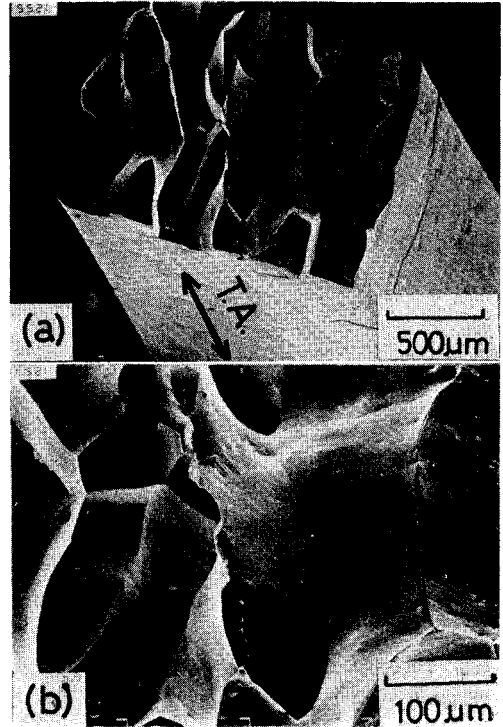


Photo.5 (a) (b) Scanning electron micrographs of fractured surface of Ni_3Al without boron showing intergranular fracture.

察されない。著者らは Ni_3Al 単結晶はディンプルパターンの観察される延性破壊⁽²⁾、一方、 Ni_3Ge 単結晶⁽⁵⁾および高Ti濃度の $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 単結晶⁽⁶⁾はかなりの塑性変形の後へき開破壊することを既に報告しているが、Bを添加した Ni_3Al は粒界破壊が著しく抑えられる結果、多結晶であるにもかかわらず、上記単結晶と類似した破面を呈する。すなわち、Photo.6 (b), (c) に見られるように周辺部ではディンプルパターン、中央部ではへき開によると思われる数多くのファセットが観察される。従って破面観察から、Bは Ni_3Al の粒界破壊を著しく抑止し、その結果、延性が改善されると結論される。このようなBの効果を考える時、Bは結晶粒界に偏析する有害不純物元素を排除する作用をするのか、それとも粒界構造を変えるなどの作用をするのか明らかにする必要がある。

Fig.2 はBを添加しない Ni_3Al の引張り粒界破面から得られたIMAの質量スペクトルの一例を示す。ここで、1次イオン種としては O_2^+ を用い、ビーム径は $400\mu\text{m}$ とした。図に見られるように Ni_3Al の構成元素であるNiとAlの他に H^+ などの不純物のスペクトルが検出されるが、P, Sn, Sb, Bi および As などの粒界脆化をひき起こしやすいといわれる元素は検出されない。添加したBが結晶粒界に偏析するか、あるいはBの添加により、粒界上の不純物量が減少するか知るには、オージェ (AES) や IMA を用いて粒界破面から深さ方向の濃度分布を調べるのが一般的で

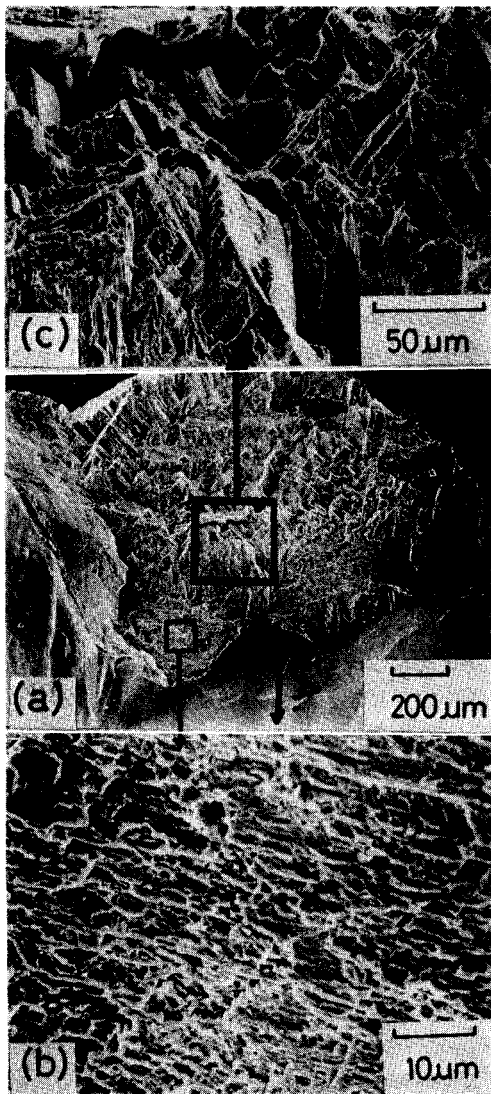


Photo.6(a)(b)(c) Scanning electron micrographs of fractured surface of 0.1% boron added Ni_3Al , showing transgranular fracture.

あるが、本研究ではBを添加して延性が改善されると粒界破壊しなくなるので、この方法によっては粒界偏析を調べることができない。そこで試料表面をバフ研磨し、かるく化学エッチして粒界の位置を知り、そこにマーカーを着けた後、再びバフ研磨し、粒界と粒内におけるIMAの質量スペクトルを測定した。Fig.3は0.1%Bを添加した試料の結晶粒内から得られた質量スペクトルの一例である。ここで、ビーム径は150 μm とした。図に見られるようにNi,Alのほか添加したBが明瞭に検出される。同様にして結晶粒界における質量スペクトルを求め、結晶粒界と粒内における $^{27}\text{Al}^+$ および $^{64}\text{Ni}^+$ に対する $^{11}\text{B}^+$ および $^1\text{H}^+$ などの微量不純物元素のイオン強度比を計算し粒界と粒内における値を比較したが、両者で明瞭な差は認められなかった。つまり本研究ではBの粒界偏析あるいはBの添加に

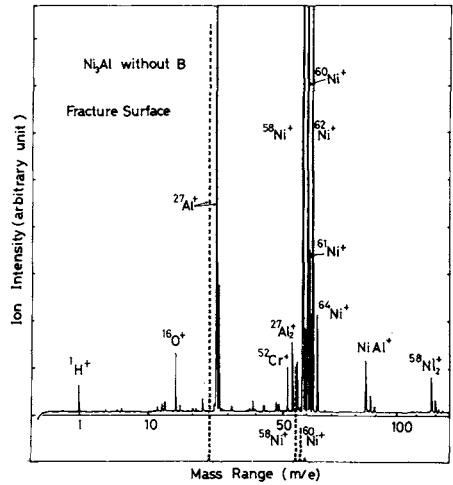


Fig.2 Secondary ion mass spectum of Ni_3Al without boron obtained from fractured surface.

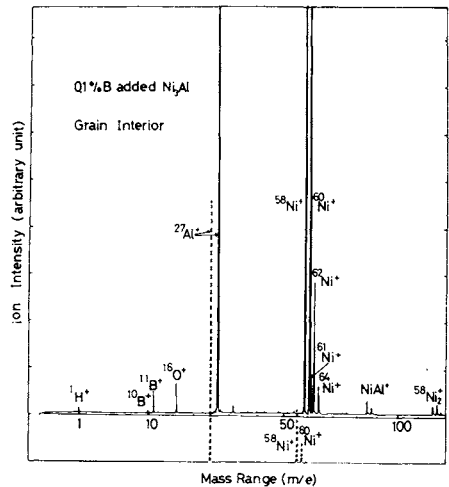


Fig.3 Secondary ion mass spectrum of boron added Ni_3Al obtained from the grain interior, showing the existence of boron.

より微量不純物元素が減少するという直接的な証拠は得られなかった。

VI. 考 察

金属間化合物は常温で一般に著しく脆い。常温で多少の延性を有する金属間化合物としてはCsCl型構造の β 黄銅や⁽⁷⁾形状記憶効果のあるTiNi⁽⁸⁾などが知られているが、前者は中間温度以上(約730 K)で不規則変化する材料であり、後者はマルテンサイト変態による変形であるから、ともに特殊な例である。融点まで規則化している逆位相境界(APB)エネルギーの高い金属間化合物が常温で大幅な延性を有する例は本研究のBを添加した Ni_3Al 合金がはじめてであると思われる。第3元素の添加により常温延性が改善される例としてはNi合金のSによる脆化がLa, Zrお

よび Hf の添加によって⁽⁹⁾, Cu の Bi による脆化が Fe の添加によって⁽¹⁰⁾, Ni の H による脆化が B の添加によって⁽¹¹⁾, それぞれ改善されることが知られている. また B, C および Be は Fe の延性-脆性遷移温度を下げる作用があるといわれている⁽¹²⁾. しかし, これらの第 3 元素は元来, 多少の延性を有する合金に添加されてその延性を改善するのであって本研究のように全く伸びを示さない Ni₃Al が B の添加により 35% もの伸びを示し, 90% 以上の圧延が可能となるほど延性が改善される例はまれである. さらに粒界破壊が完全に抑えられて全て粒内延性破壊となることから, B の延性改善の効果がきわめて顕著なことがわかる.

B が少量添加されて合金の機械的性質に多大の影響を及ぼす例は多い. 例えば, 良く知られているように B は炭素鋼や低合金鋼の焼き入れ性を著しく向上させる. また B や Zr は多くの Ni 基超合金に添加されて高温特性, 特にクリープ破断寿命や高温延性を増大させるといわれている. B が Ni 基超合金の高温特性を改善する機構は充分明らかとなっていないが, Decker と Feeman によれば B は Ni 基超合金の結晶粒界近傍の微視的組織を安定化する作用があるといわれる⁽¹³⁾. すなわち, B は結晶粒界における M₂₃C₆ と γ' 相 (Ni₃Al) の凝集ならびに粒界近傍の γ' 相の析出を遅らせ, その結果 M₂₃C₆ と素地の界面で生じる微小き裂の発生が抑制されるので高温延性が改善されると彼らは説明している. B は Ni 基超合金に添加されて高温延性の改善に寄与しているが, 上記の説明からも知れるように, Ni₃Al そのものの常温延性を改善する効果は従来不明であった.

さて, B の添加により Ni₃Al の常温延性が改善される機構の検討に移ろう. B 無添加の Ni₃Al が脆いのは粒界破壊するためであり, B の添加により粒界破壊が抑えられて延性が生じるようになるのであるから, Ni₃Al が粒界破壊する条件を先ず検討する必要がある. 一般に, 金属間化合物が粒界破壊する要因としては次の 3 項目が考えられる.

- (i) 独立な活動すべり系の数
- (ii) 微量不純物元素の粒界偏析
- (iii) 規則合金に特有な粒界構造, あるいは転位構造

一般に, 多結晶材が連続性を保って塑性変形するには 5 個以上の独立なすべり系の活動が必要である⁽¹⁴⁾. von Mises の条件として知られるこの条件が満たされないため粒界破壊が起る例として NiAl が知られている⁽¹⁵⁾. ところが, Ni₃Al の常温における活動すべり系は $\{111\} \langle 110 \rangle$ でありこの条件は満たされるので, 活動すべり系の不足が粒界破壊をひき起すという (i) の条件は Ni₃Al の場合にはあてはまらない. 従って, 残りの (ii) か (iii) が粒界破壊の原因になると考えられる.

(ii) について検討しよう. 金属間化合物に限らず, 結晶粒界に偏析する微量不純物元素によって粒界脆化が起るこ

とは多い. 例えば, 合金鋼の焼き戻し脆性が P, Sn, Sb, As, Si, Ge および Bi などの粒界偏析によって起ることは良く知られている⁽¹²⁾. また Cu に Bi⁽¹⁶⁾ が, W に P⁽¹⁷⁾ がそれぞれ粒界偏析して粒界破壊が起ることが AES で確かめられている. 一方, CsCl 型金属間化合物, AgMg⁽¹⁸⁾, NiAl⁽¹⁸⁾ および NiGa⁽¹⁹⁾ では化学量論組成より活性な金属を過剰に含む側, つまり, 高 Mg, 高 Al および高 Ga 側で O, あるいは N などのガス状不純物による粒界硬化が起り, 粒界脆化するといわれている. 本研究の B を添加しない Ni₃Al の粒界破面の IMA 分析では P, Sn および Sb などの脆化元素の偏析は検出されなかったが, H⁺ や O⁺ (1 次イオン種として Ar⁺ を使用した場合) などの存在が知れた. しかし B の添加によりこれらガス状不純物の粒界偏析が減少する証拠は得られなかった. もし Ni₃Al 多結晶の脆さが微量不純物元素の粒界偏析によるものであり, B はそれを減少させる効果があるとすれば, 素材の純度を上げるか, あるいは他の脱酸力や脱硫能の大きい第 3 元素を添加しても B と同様に常温延性が改善されることが期待される. この考えに基づき純度のより高い, Al (99.999%) と Johnson-Matthey Chemical Ltd. 製の Ni (99.99%) をそれぞれ帯溶融精製し, これを素材として Ni₃Al を溶製したが, 延性は改善されなかった. また Ca, Mg, Si および Ti 等の脱酸力や脱硫力の大きい元素の添加によっても B のような延性改善の効果は認められなかった. これらの事実からただちに, 延性の改善は B が微量不純物を減少させることによるものではないといえないが, その可能性は小さいと思われる. もし, B の添加が微量不純物の粒界偏析を減少させるとすれば, (i) B と微量不純物元素が第 2 相を形成して粒界偏析の駆動力を下げる⁽²⁰⁾. (ii) B が微量不純物元素の固溶限を増大させて粒界偏析を少なくする⁽²¹⁾. (iii) B が原子半径の大きい元素あるいは小さい元素と結びついてミスフィットを小さくし, 粒界偏析を少なくする⁽²²⁾, などの諸点を今後検討しなければならない.

次に (iii) について検討しよう. 合金は規則化すると純度や結晶粒径が同じでも, 不規則状態にくらべて著しく脆化し粒界破壊することが多い⁽²³⁾. 金属間化合物は融点まで規則化しているものが多いから, もしこの実験事実が普遍性を持つならば, 金属間化合物の延性改善を図ることはきわめて悲観的となる. これまで金属間化合物の常温延性改善を図る試みが少なかったのは規則合金は脆いという実験事実がその原因の一つであったかも知れない. しかし, 本研究で, Ni₃Al のように長範囲規則度が 1 に近い⁽²⁴⁾ほど高く規則化している金属間化合物でも十分に延性が生じることを実証したことにより, 規則化していることが必ずしも脆化の根本的原因でないから他の金属間化合物多結晶でも延性改善の余地があるものも存在すると推測される.

さて, 規則化に由来する脆性の原因は現在のところ充分明らかではないが, 次の 2 通りの説が提唱されている. すなわち 1 つは, 規則合金中を運動する規則格子転位は一般

に交差すべし難く、そのため結晶粒界に応力集中を生じ、粒界破壊しやすいという説⁽²⁵⁾である。他は規則合金の粒界構造の特異性に基づく理論である⁽²⁶⁾。すなわち、粒内と違って粒界は幾何学的な関係から常に不規則化しているので、粒内にくらべて粒界に沿って伝播するクラックのエネルギーは低く、それゆえ粒界破壊しやすいと唱えられている。しかし、後者の説は実験的には未だ確かめられていない。

ところで粒界脆化が微量不純物元素の粒界偏析によって起るといふ例は多いが、粒界構造に起因するという報告は少ない。最近、Rohr, Murr と Hecker は Ir 合金の粒界破壊は微量不純物元素の粒界偏析によるものではなく、粒界構造に起因した本質的なものであると提案した⁽²⁷⁾。Ir 単結晶は fcc であるのにもかかわらず常温でへき開破壊する数少ない金属である。一方、多結晶は脆性的粒界破壊をするが、結晶粒界への不純物元素の偏析が AES によって検出されないことから、Ir の粒界破壊は結晶粒界の構造に密接に関係した本質的なものであろうと示唆されていた⁽²⁸⁾。Rohr らは透過電顕観察により、Ir-0.3 pct W 合金の結晶粒界には {111} に平行な多数のレジが含まれており、また {111} が 2 次へき開面であることを見出した。Ni や Cu でも同様なレジが観察されるから、単にレジの存在だけでは Ir の粒界破壊は説明できない。へき開が起りやすいことが、この場合粒界破壊を起す決定的な因子であり、レジとへき開の組み合わせ、つまり {111} でへき開しやすいことが {111} に平行なレジに沿ってクラックを発生、伝播させやすくし、その結果脆性的粒界破壊が起ると説明されている。彼らは他のへき開が起りやすい材料でも同様の粒界破壊が起るだろうと提唱している。

ところで、著者らは Ni₃Ge や Ni₃(Al·Ti) 単結晶は常温でかなりの塑性変形の後へき開破壊することを報告した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。この材料のへき開破壊は降伏応力が正の温度依存性を生じる機構⁽²⁹⁾つまり、Kear-Wilsdorf 機構によって可動転位の枯渇が起ることによって生じると解釈された。へき開破壊の起りやすさは合金組成、つまり逆位相境界エネルギーに依存するが、L₁ 型金属間化合物に共通する性質であると考えられる。したがって、B 無添加の Ni₃Al の粒界破壊は Ir と同様に、結晶粒界構造とへき開破壊が起りやすいことの 2 者を考慮してはじめて説明される本質的な粒界破壊である可能性が高い。Rohr らはこの本質的とされる粒界破壊には改善される余地があるか否か言及していないが、第 3 元素、例えば B の添加により、結晶粒界のレジの性質や密度あるいはへき開破壊の起りやすさなどが変われば、粒界破壊が起りにくくなることは充分あり得ると考えられる。

Ni₃Al の粒界破壊が微量不純物元素の粒界偏析によるものか、それとも粒界構造などに起因するものであるかは、今後なお検討の余地がある。しかし、従来、脆いとされていた Ni₃Al の常温延性が B を添加することにより大幅に

改善されたことにより、金属間化合物にも延性が改善されるものが存在することが実証されたわけであるから、今後の他の金属間化合物の常温延性改善に明るい展望を与えるものと思われる。

V. 結 言

ホウ素(B)を添加することにより L₁ 型金属間化合物 Ni₃Al 多結晶の常温延性が大幅に改善されることが明らかになった。本研究で得られた主要な結果は次のように要約される。

(1) B 無添加の Ni₃Al 多結晶は従来の報告と同様にほとんど延性を示さないが、B を添加した試料は曲げ、圧延および伸びの測定から、常温で充分な延性を示すことが明らかとなった。

(2) B の添加による常温延性の改善は降伏強度の低下を招くことなしに達成される。

(3) B 無添加の試料は粒界破壊、B を添加した試料は粒内破壊する。つまり、B は Ni₃Al の粒界破壊を著しく抑止することにより、常温延性を改善する。

(4) B の添加により常温延性が改善されるのは結晶粒界の微量不純物量が減少するか、あるいは結晶粒界の構造などが変化するかのいずれかであるが、後者の可能性が大きいことが示唆された。

IMA などの測定に便宜をはかられた日立電線(K·K)研究所長 山路賢吉博士、アーク溶解に協力された東北大学金属材料研究所の山田 務氏、圧延に協力された同所徳能裕己、小原和夫の両氏、ならびに IMA のデータ解析に有益な助言を与えられた東北大学選鉱製錬研究所の大森康男教授、佐藤史生氏に深く感謝します。

文 献

- (1) J.H. Westbrook: *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds*, Ed. by J.H. Westbrook, John Wiley & Sons, (1960), 1.
- (2) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **41**(1977), 170; K.Aoki and O.Izumi: *Trans. JIM*, **19**(1978), 203.
- (3) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43**(1979), 358.
- (4) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1282.
- (5) K.Aoki and O.Izumi: *Acta Met.*, **27**(1979), 807.
- (6) K.Aoki and O.Izumi: *J. Mat. Sci.*, **14**(1979), 1800.
- (7) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, **36**(1972), 113.
- (8) 例えば, A.G. Rozner and R.J. Wasilewski: *J. Inst. Metals*, **94**(1966), 169.
- (9) W.C. Johnson, J.E. Doherty, B.H. Kear and A.F. Giamei: *Scripta Met.*, **8**(1974), 971.
- (10) W.C. Johnson, A. Joshi and D.F. Stein: *Met. Trans.* **7A**(1976), 949.
- (11) 荻野喜清, 柴田光明, 天野嘉次: 日本金属学会誌, **42**(1978), 782.

- (12) M.P. Seah : Proc. R. Soc. London, A, **349** (1976), 535.
- (13) R.F. Decker and J.W. Freeman : Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 277.
- (14) L. von Mises and Z. Angew : Math. Mech., **8** (1928), 161.
- (15) A. Ball and R.E. Smallman : Acta Met., **14** (1966), 1516.
- (16) B.D. Powell and H. Mykura : Acta Met., **21** (1973), 1151.
- (17) A. Joshi and D.F. Stein : Met. Trans., **1** (1970), 2543.
- (18) J. H. Westbrook and D. L. Wood : J. Inst. Metals, **91** (1963), 174.
- (19) A. U. Seybolt and J. H. Westbrook : Acta Met., **12** (1964), 449.
- (20) D. Mclean : *Grain Boundaries in Metals 116-49*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- (21) E. D. Hondros and D. Mclean : *Surface Energies of Solid Metal Alloys*, 39-56, S.C.I Monograph No. 28, Society of Chemical Industries, London, 1968.
- (22) K. T. Aust, P. Niessen, R. E. Hanneman and J. H. Westbrook : Acta Met., **16** (1968), 291.
- (23) N. S. Stoloff and R. G. Davis : Prog. Mat. Sci., **13** (1966), 61.
- (24) K. Aoki and O. Izumi : Phys. Status Solidi, (a) **32** (1975), 657.
- (25) N. S. Stoloff and I. L. Dillamore : *Ordered Alloys*, Ed. by Kear *et al.*, (1970), 525.
- (26) M. J. Marcinkowski : Phil. Mag., **17** (1968), 159.
- (27) D. L. Rohr, L. E. Murr and S. S. Hecker : Met. Trans., **10A** (1979), 399.
- (28) S. S. Hecker, D. L. Rohr and D. F. Stein : Met. Trans., **9A** (1978), 841.
- (29) 例えは, K. Aoki and O. Izumi : Acta Met., **26** (1978), 1257; J. Mat. Sci., **13** (1978), 2313.

Ni-Zn系 α 固溶体の相互拡散

山本 強* 高島敏行* 西田恵三**

Tsuyoshi Yamamoto, Toshiyuki Takashima and Keizo Nishida : Interdiffusion in α -Solid Solution of the Ni-Zn System. For the purpose of studying interdiffusion in an α -solid solution of the Ni-Zn system, nickel test pieces were diffusion-annealed in an evacuated capsule containing the powdered 45 wt% Zn-Ni alloy ($\alpha + \beta_1$ or $\alpha + \beta$) or the powdered 40 wt% Zn-Ni alloy (α) as a Zn vapor source at 1073~1323 K for 3.6~705.6 ks.

In the case of the diffusion-annealing with the former 45 wt% Zn-Ni alloy as a Zn vapor source, the surface concentration of Zn in the test piece at 1073 K coincided approximately with the solubility limit reported in the phase diagram of the Ni-Zn system, while a significant deviation toward the higher Zn concentration in the solubility limit was found at other temperatures.

For the powdered 45 wt% Zn-Ni alloy as a vapor source, fine alumina markers placed on the surface of test pieces prior to diffusion still remained on the surface after annealing, so that it is considered that Zn atoms diffuse predominantly into the α -solid solution at the marker position. For the latter vapor source used at 1323 K, the markers were found inside the test pieces after annealing. In this case, the Zn concentration at the markers position was 36.3 at% Zn and the ratio of these intrinsic diffusion coefficients in this Zn concentration, (D_{Zn}/D_{Ni}), was about 21.

The interdiffusion coefficients (\bar{D}) were dependent upon Zn concentration and were evaluated to be the orders of $10^{-17} \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ in this experimental temperature range. $\log \bar{D}$ increased linearly with increasing Zn concentration except the case annealed at 1073 K.

The activation energies for interdiffusion (\bar{Q}) obtained from these data decreased linearly with increasing Zn concentration from 265 kJ/mol for 5 at% Zn to 208 kJ/mol for 30 at% Zn. The impurity diffusion coefficient (D_{Zn}^*) at each temperature was obtained from extrapolating of \bar{D} to 0 at% Zn and the activation energy for the impurity diffusion of Zn in Ni (Q_{Zn}^*) obtained from the Arrhenius plot of D_{Zn}^* was evaluated to be 276 kJ/mol.

(Received July 13, 1979)

* 北海道工業大学機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Hokkaido Institute of Technology, Sapporo)

** 北海道大学工学部金属化学研究施設 (Metals Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)