

## 論 文

UDC 669.15'26-192-404 : 669.15'24'26-192-404 : 539.219.3

## 溶融 Fe-Cr および Fe-Cr-Ni 合金中の Cr の相互拡散\*

小 野 陽 一\*\*・酒 井 敦\*\*\*

## Interdiffusion of Chromium in Molten Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys

Yōichi ONO and Atsushi SAKAI

## Synopsis:

Interdiffusion coefficients of chromium in molten Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys have been determined at 1550°C by the diffusion couple method with the following results:

(1) Interdiffusion coefficient in molten Fe-Cr alloy,  $D_{\text{Fe-Cr}}$ , is expressed by the following empirical equation for chromium content up to 15 at%:

$$D_{\text{Fe-Cr}} \times 10^5 = 3.36 - 20.9N_{\text{Cr}} + 171N_{\text{Cr}}^2 \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

(2) In molten Fe-Cr-Ni alloy with the composition of 4 at%Ni and 0 to 12 at%Cr, the main (diagonal) diffusion coefficient of chromium,  $D_{\text{CrCr}}$ , is 1.3 to 1.9 times as large as the binary diffusivity  $D_{\text{Fe-Cr}}$ , that is, an addition of nickel increases the diffusion rate of chromium. Cross diffusion coefficients,  $D_{\text{CrNi}}$  and  $D_{\text{NiCr}}$ , are estimated to be negative and smaller than the main coefficients by an order of magnitude.

## 1. 緒 言

溶鉄中における諸元素の拡散係数は、鉄鋼製錬における各種の移動現象や反応速度の解析に必要な物性値であり、その正確な値の決定が切望されている。

溶融鉄基 2 元合金中の相互拡散係数の測定は、溶質元素の比較的低濃度域については近年かなり活発に行われているが、拡散係数の濃度依存性は Fe-C, Fe-Si, Fe-Mn 系などで測定されているにすぎない<sup>1)2)</sup>。また、鉄を溶媒とする多成分系については、H, N などのガス成分の拡散係数についてかなり測定されているが、ガス以外の成分については、Fe-Cr-Cu, Fe-Cr-Ni, Fe-C-Si, Fe-C-Mn 系などで少数の報告があるにすぎない<sup>1)3)</sup>。

本研究では、構造用特殊鋼、工具鋼、ステンレス鋼などの基本系である Fe-Cr 合金を選んで、1550°C で Cr 濃度 0~15 at% の範囲で拡散係数の測定を行って拡散係数と組成との関係を明らかにし、さらに Ni を添加した Fe-Cr-Ni 系についても測定を行い、Cr の拡散係数に及ぼす Ni の影響を調べた。

## 2. 測 定 方 法

拡散係数の測定には拡散対法を採用した。この方法は

拡散成分の濃度が異なる 2 本の試料を毛細管につめて接触させ、急速に加熱溶融して、一定の時間拡散を行わせた後、急冷凝固させ、凝固試料の濃度分布を測定することによって拡散係数を求めるものである。

測定装置、操作ならびに拡散係数の決定法については既報<sup>4)5)</sup> に詳しく述べてあるので、ここでは本研究に特有な事柄を中心にして簡単に述べる。

拡散試料は、電解鉄 (99.9%Fe)、金属クロム (99.5%Cr) および電解ニッケル (99.92%Ni) を所定の割合 (Fe-Cr 系では Cr 濃度 0, 4, 8, 12, 16% の 5 種類、Fe-Cr-Ni 系では Ni 濃度はいずれも 4% で Cr 濃度が 0, 4, 8, 12% と異なる 4 種類) に配合し、アルミナつぼに入れ、真空溶解炉にて溶解鑄造後、スエーピング加工およびセンタレス・グラインダーによる研削によって直径 3.8~4.0 mm、長さ 20 mm の丸棒とした。その中から、Table 1, 2 に示すように Cr 濃度が異なる 2 本の試料を一端封じのアルミナ細管 (再結晶アルミナ製、内径 4 mm 長さ 40 mm) に Cr 濃度の高い方の試料が上になるようにしてつめて拡散対とした。拡散対を入れたアルミナ細管は黒鉛製保持台に 6 本ずつ埋め込んで加熱炉に出し入れする。

加熱炉 (シリコニット電気炉)<sup>4)</sup> の温度が 1550°C (測

\* 昭和 53 年 6 月本会九州支部講演会及び昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表  
昭和 54 年 9 月 10 日受付 (Received Sept. 10, 1979)

\*\* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\*\*\* 九州大学大学院 (現: 日本鋼管) (Graduate School, Kyushu University, Now Nippon Kokan K. K.)

定温度)に達したら、拡散試料をつめた保持台をアルゴン雰囲気中に保たれた炉内に徐々に挿入し、約  $1400^{\circ}\text{C}$  のところで 5 min 間保持して予熱した後、均熱帯内の所定の位置にすばやく挿入し、以後所定の時間拡散を行わせる。保持台の挿入により均熱帯の温度は  $10\sim 15^{\circ}\text{C}$  低下するが、5 min 後には測定温度に回復した。所定の拡散時間の後、保持台を引き上げて炉外に取り出し水中で急冷する。試料保持台を炉内所定の位置に挿入した時点からその引き上げ開始の時点までの間の時間を実験時間と呼ぶことにする。実験時間は、Fe-Cr 系では 5, 20, 40, 60, 80 min, Fe-Cr-Ni 系では 10, 20, 50, 100, 200 min とした。なお、測定操作は十分に注意深く行い、各実験で実験時間が異なる以外はできるだけ同じ条件になるようにした。

冷却後、保持台より拡散試料を取り出して樹脂に埋め込み、その側面を試料中心付近まで削り落とし、さらに鏡面に仕上げて、EPMA を使用して試料縦方向に  $0.5\sim 2.0\text{ mm}$  間隔で点分析を行い (ビーム径:  $33\text{ }\mu\text{m}$ )、Cr, Ni および Fe の  $K\alpha$  線強度を測定した。分析は各点で試料縦方向に垂直な 2 個所で行いその平均をとったが、2 個所の分析値の差は分析誤差の範囲内にあつた。なお、各測定の前後に標準試料として各純金属の  $K\alpha$  線強度も測定し、吸収効果、原子番号効果および蛍光励起効果に対する補正<sup>6)</sup>をほどこして、拡散試料中の Cr および Ni の濃度分布を求めた。このようにして凝固試料について求めた濃度分布は、試料の凝固収縮とアルミナ細管の熱膨張に対する補正をほどこして測定温度におけるものになおさなければならない。その際、Fe-Cr 合金の測定温度における密度としては川合ら<sup>7)</sup>の実測値を用い、Fe-Cr-Ni 合金の測定温度における密度および両合金の室温における密度は純金属の密度<sup>8)</sup>を使って密度の加成性を仮定して計算によつて求めた。アルミナの熱膨張率としては  $9.73\times 10^{-6}$  なる値<sup>9)</sup>を使つた。拡散対の平均濃度に対して求めた距離の補正係数は Fe-Cr 合金では  $1.082\sim 1.083$ , Fe-Cr-Ni 合金では  $1.085\sim 1.087$  であつた。

濃度分布のデータより拡散係数を決定する方法については次の測定結果の項で説明する。

### 3. 測定結果並びに考察

#### 3.1 溶融 Fe-Cr 合金の相互拡散係数

各拡散試料について、濃度分布のデータより Cr の相対濃度  $(C-C_0)/(C_1-C_0)$  ( $C_0, C_1$ : Cr の初濃度) を正規確率紙上で試料の軸方向距離に対してプロットし、得られた直線の勾配より Cr の拡散による移動距離の分散 (試

料の加熱溶解時および凝固冷却時の攪乱に起因する分散も含む) を求めた。この際、正規確率紙上のプロットが十分に直線とみなせる試料のみをデータとして採用した。

Fig. 1~4 はデータとして採用したすべての試料について無次元濃度  $(C-C_0)/(C_1-C_0)$  を無次元距離  $x/\sqrt{2}\sigma$  に対してプロットしたものである。ここで、 $x$  は拡散対の最初の接触面を原点とする軸方向の距離、 $\sigma^2$  は拡散元素の移動距離の分散 (前記の攪乱によるものを含む) である。図中の (0/4), (4/8) などの記号は配合組成で Fe-0%Cr と Fe-4%Cr, Fe-4%Cr と Fe-8%Cr などの拡散対についての測定結果であることを示す。実際の組成は Table 1 に記入してある。なお図中の曲線は、本測定における各拡散対の濃度範囲においては拡散係数はほとんど濃度に依存しないと仮定して Fick の第 2 法則を

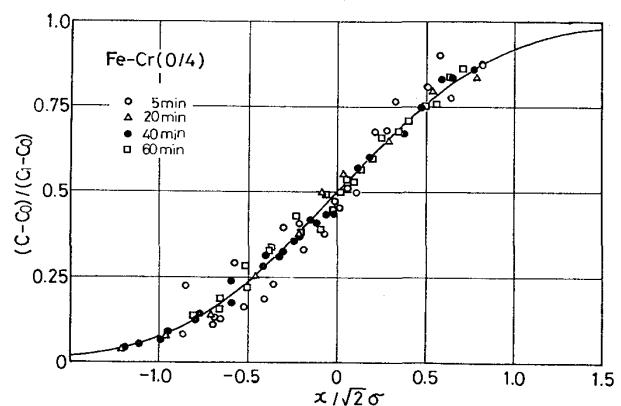


Fig. 1. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe/Fe-4%Cr diffusion couple after diffusion run for 5, 20, 40, and 60 min at  $1550^{\circ}\text{C}$ . The curve in the figure is the theoretical one expressed by Eq.(1).

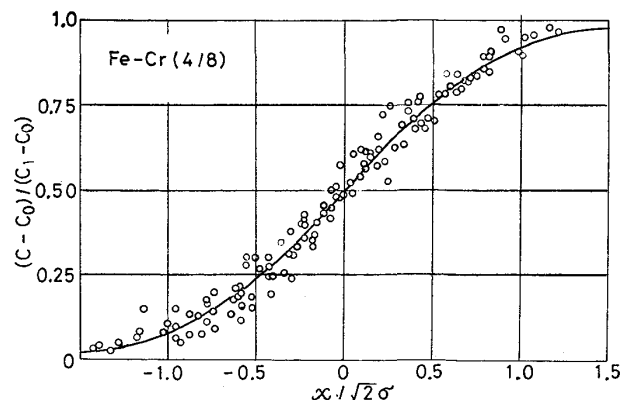


Fig. 2. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-4%Cr/Fe-8%Cr diffusion couple after diffusion run for 5 to 80 min at  $1550^{\circ}\text{C}$ . The curve in the figure is drawn according to Eq. (1).

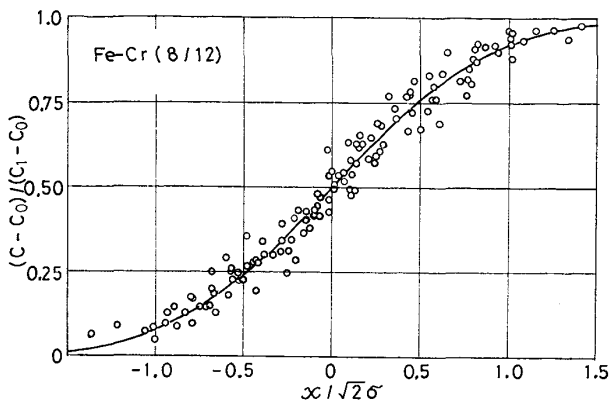


Fig. 3. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-8%Cr/Fe-12%Cr diffusion couple after diffusion run for 5 to 80 min at 1550°C. The curve is drawn according to Eq. (1).

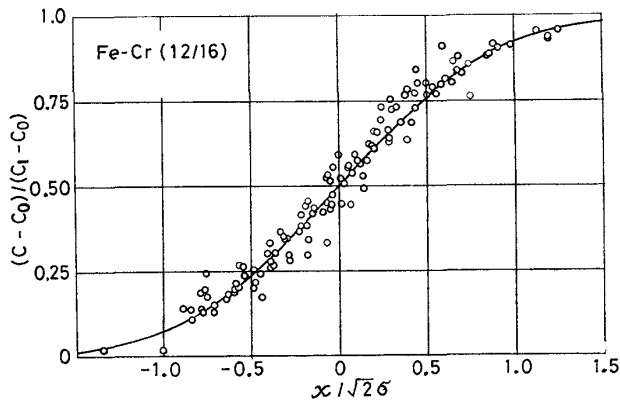


Fig. 4. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-12%Cr/Fe-16%Cr diffusion couple after diffusion run for 5 to 80 min at 1550°C. The curve is drawn according to Eq. (1).

初期条件:  $t=0$ ;  $x<0$  で  $C=C_0$ ,  $x>0$  で  $C=C_1$

境界条件:  $t\geq 0$ ;  $x=-\infty$  で  $C=C_0$ ,  $x=\infty$  で  $C=C_1$

の下で解いて得られる理論曲線

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \dots \dots \dots (1)$$

を表し、実験が適正に行われた場合には、測定温度、実験時間のいかにかわからず実験点はすべてこの曲線の上にはいるはずである。Fig. 1~4 では異なる実験時間で得られた実験点が同一図上にプロットしてある。そのうち、Fig. 1 では実験時間の影響をみるため実験時間によつて区別して示してある。Fig. 1 からわかるように、実験時間による有意な変化はなく、いずれの場合も実験点はかなりよく理論曲線の上につており、データは十分に信頼性のあるものとみなすことができる。

さて、拡散試料の濃度分布から求めた分散  $\sigma^2$  は拡散

温度における拡散による移動距離の分散 ( $\sigma_D^2 = 2Dt$ ) だけでなく、試料の加熱溶解、冷却凝固時に起こる拡散や攪乱に起因する物質移動の分散  $\sigma_T^2$  も含んでおり

$$\sigma^2 = 2Dt + \sigma_T^2 \dots \dots \dots (2)$$

で表される<sup>5)</sup>。ここでは  $t$  は拡散温度での保持時間を表す。ところで、本実験では実験時間として試料を均熱帯に挿入した時点から試料の引き上げ開始の時点まで、すなわち、試料が融解して測定温度に達するまでの時間  $t_m$  と測定温度における保持時間  $t$  との和をとった。いま、(2)式を変形すると、次式を得る。

$$\sigma^2 = 2D(t+t_m) + (\sigma_T^2 - 2Dt_m) \dots \dots \dots (3)$$

実験操作に十分な注意を払えば、一定の温度では実験時間  $(t+t_m)$  を変えても  $t_m$  と  $\sigma_T^2$  は一定に保つことができるので、式(3)の  $(\sigma_T^2 - 2Dt_m)$  は一定になる。したがつて、 $\sigma^2$  を  $(t+t_m)$  に対してプロットすれば直線関係が成り立ち、その勾配から拡散係数  $D$  が求まる。ところで、実験時間 5 min の測定は溶解、凝固時の攪乱の程度をみるために行つたものである。試料挿入時の温度変化からみて、実験時間 5 min において測定された分散  $\sigma^2$  はほとんど  $\sigma_T^2$  に等しいと考えられる。Fig. 1 にみるように、実験時間 5 min のデータは多少ばらつきが大きいもののほぼ正規分布の理論曲線の上につている。このことは本解析法的前提である攪乱による物質移動も無秩序な過程であるということが近似的に満たされていることを示している。

実験データより(3)式によつて求めた Fe-Cr 合金の 1550°C における相互拡散係数  $D_{\text{Fe-Cr}}$  の値を Table 1 にまとめて示す。表には拡散係数の確率誤差も示してある。

拡散係数の測定値を従来の文献値とともに、拡散対の平均濃度に対してプロットすると、Fig. 5 のようになる。図中の各点を通る縦の線は確率誤差の範囲を示すが、測定値のばらつきは従来のものに比べてかなり小さくなつてゐる。拡散係数  $D_{\text{Fe-Cr}}$  の値は、図にみるように Cr 濃度によつてわずかながら変化しており、測定濃度範囲

Table 1. Experimental results on the interdiffusion coefficient in molten Fe-Cr-alloys at 1550°C.

| Diffusion couple | Terminal compositions of couple (at %Cr) |                     | Diffusion coefficient $D_{\text{Fe-Cr}} \times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s) |
|------------------|------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                  | Upper sample, $C_1$                      | Lower sample, $C_0$ |                                                                           |
| (0/4)            | 3.64                                     | 0.00                | 3.01(±0.13)                                                               |
| (4/8)            | 7.44                                     | 3.64                | 2.58(±0.20)                                                               |
| (8/12)           | 11.96                                    | 7.44                | 3.08(±0.19)                                                               |
| (12/16)          | 14.99                                    | 11.96               | 3.60(±0.35)                                                               |

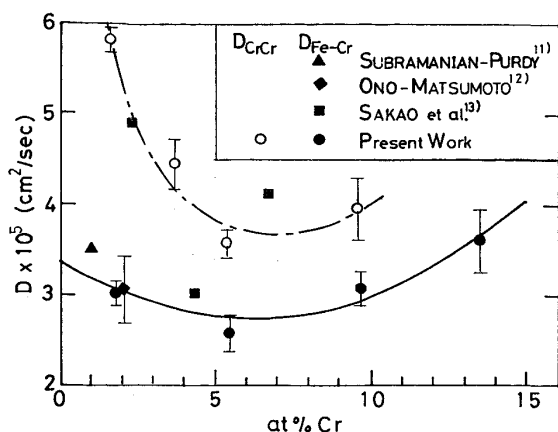


Fig. 5. Interdiffusion coefficients of chromium in Fe-Cr alloy  $D_{\text{Fe-Cr}}$  and in Fe-Cr-4%Ni alloy  $D_{\text{CrCr}}$  at 1550°C versus chromium content of the alloys.

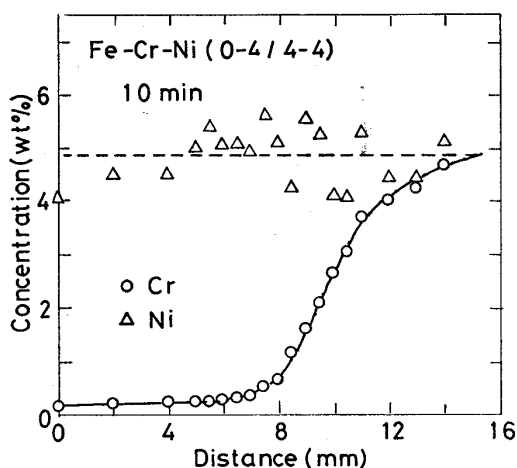


Fig. 6. Concentration profiles of chromium and nickel in Fe-4%Ni/Fe-4%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 10 min at 1550°C.

では次の実験式で表される。

$$D_{\text{Fe-Cr}} \times 10^5 = 3.36 - 20.9N_{\text{Cr}} + 171N_{\text{Cr}}^2 \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで,  $N_{\text{Cr}}$  は Cr のモル分率を表す。

### 3.2 溶融 Fe-Cr-Ni 合金中の Cr の相互拡散係数

拡散後の試料の濃度分布の例を Fig. 6~8 に示す。ここで、横軸は凝固試料について試料の端に近い任意の点から測った距離を表す。これらの図によると、Ni の濃度は分析誤差の範囲内ではほとんど変化していないことがわかる。

Fe-Cr-Ni 系における Cr と Ni の拡散流束  $J_{\text{Cr}}$ ,  $J_{\text{Ni}}$  は拡張された Fick の第 1 法則によつて

$$-J_{\text{Cr}} = D_{\text{CrCr}} \frac{\partial C_{\text{Cr}}}{\partial x} + D_{\text{CrNi}} \frac{\partial C_{\text{Ni}}}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (5)$$

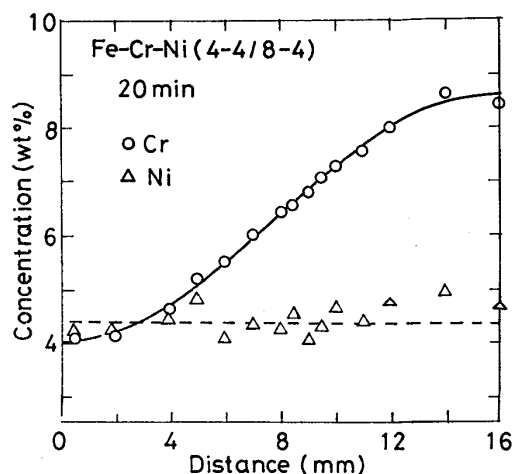


Fig. 7. Concentration profiles of chromium and nickel in Fe-4%Cr-4%Ni/Fe-8%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 20 min at 1550°C.

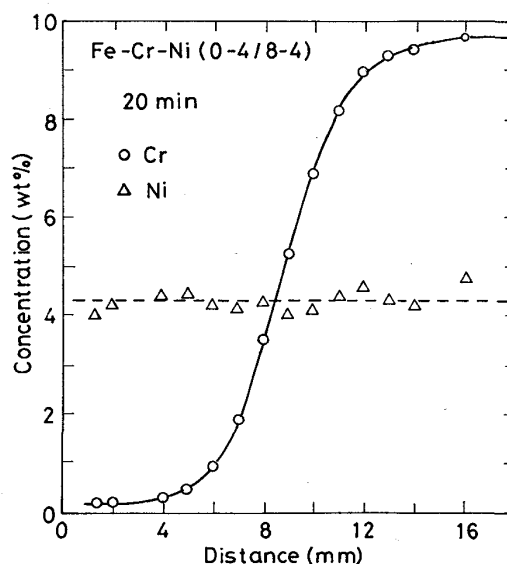


Fig. 8. Concentration profiles of chromium and nickel in Fe-4%Ni/Fe-8%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 20 min at 1550°C.

$$-J_{\text{Ni}} = D_{\text{NiCr}} \frac{\partial C_{\text{Cr}}}{\partial x} + D_{\text{NiNi}} \frac{\partial C_{\text{Ni}}}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (6)$$

のように表される。本実験では Ni の濃度は最初一様であるので、(6)式は  $t=0$  で

$$-J_{\text{Ni}} = D_{\text{NiCr}} \frac{\partial C_{\text{Cr}}}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (7)$$

と書ける。ここで、従来の固相における 3 成分系の相互拡散係数の測定結果<sup>10)</sup>をみると、副拡散係数 ( $D_{\text{NiCr}}$  など) は主拡散係数 ( $D_{\text{CrCr}}$  など) にくらべてほとんどの場合 1/10 以下である。この場合も  $D_{\text{NiCr}}$  は十分に小さく、本測定の時間内では  $J_{\text{Ni}} \approx 0$  となり、Ni の再分

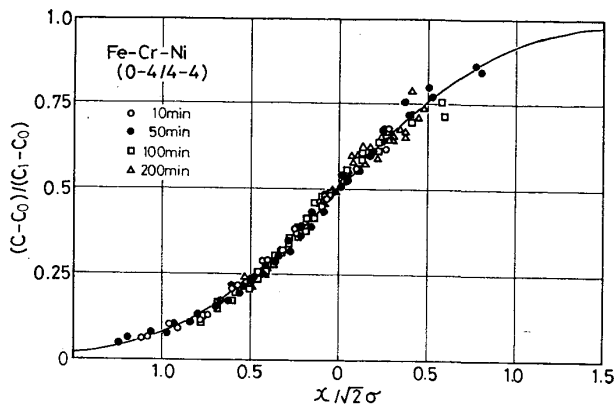


Fig. 9. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-4%Ni/Fe-4%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 10, 50, 100, and 200min at 1550°C. The curve in the figure is the theoretical one expressed by Eq. (1), which is originally derived for binary Fe-Cr alloy.

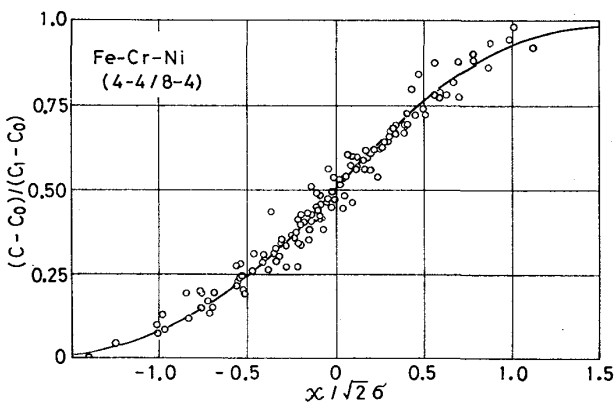


Fig. 10. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-4%Cr-4%Ni/Fe-8%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 10 to 200min at 1550°C. The curve is drawn according to Eq. (1).

布はほとんど起こらなかったものと思われる。そこで、(5)式で  $D_{CrNi}\partial C_{Ni}/\partial x \approx 0$  とおくと

$$-J_{Cr} \approx D_{CrCr} \frac{\partial C_{Cr}}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (8)$$

となり、形式的には Fe-Cr 2 成分系の Fick の第 1 法則と等価になる。従つて、Fick の第 2 法則より

$$\frac{\partial C_{Cr}}{\partial t} \approx D_{CrCr} \frac{\partial^2 C_{Cr}}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

を得る。すなわち、Fe-Cr-Ni 3 成分系においても本実験の条件下では、Cr 濃度に注目して 2 成分系の場合と同様の方法で解析すれば、3 成分系における Cr の主拡散係数  $D_{CrCr}$  が得られることを示している。

Fig. 9~12 は、3 成分系の拡散試料における Cr の濃度分布に前述の 2 成分系の場合の解析法を適用して求め

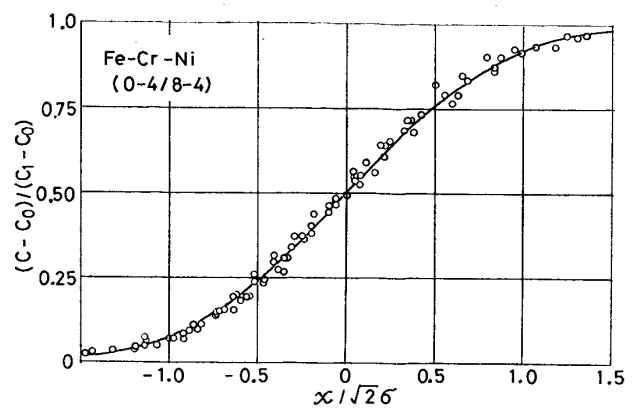


Fig. 11. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-4%Ni/Fe-8%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 10 to 200min at 1550°C. The curve is drawn according to Eq. (1).

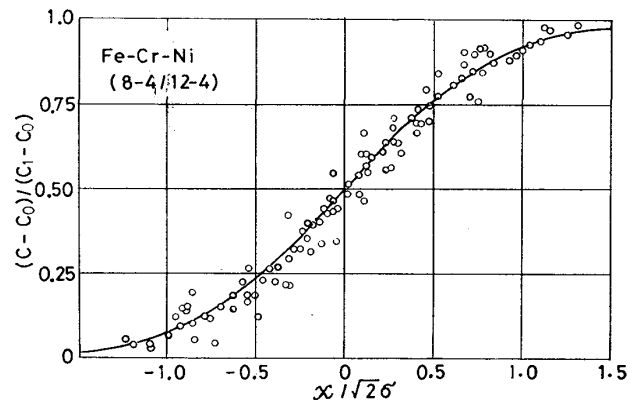


Fig. 12. Dimensionless concentration profile of chromium in Fe-8%Cr-4%Ni/Fe-12%Cr-4%Ni diffusion couple after diffusion run for 10 to 200min at 1550°C. The curve is drawn according to Eq. (1).

た  $\sigma$  を使つて、Cr の相対濃度  $(C-C_0)/(C_1-C_0)$  と無次元距離  $x/\sqrt{2}\sigma$  との関係を図示したものである。図中の記号 (0-4/4-4), (4-4/8-4) などは配合組成で Fe-0%Cr-4%Ni と Fe-4%Cr-4%Ni, Fe-4%Cr-4%Ni と Fe-8%Cr-4%Ni などの拡散対についての測定結果であることを示す。実際の組成は Table 2 に記入してある。これらの図中には、異なる実験時間で得られた実験点が同一図上にプロットしてある。そのうち、Fig. 9 では実験時間によつて区別して示してあるが、この図からもわかるように実験時間の影響はほとんど認められない。図中の曲線は 2 成分系における Fick の第 2 法則の解である (1) 式を描いたものであるが、実験点はかなりよくこの曲線の上についており、このような解析法が妥当であることを示している。

上述のようにして求めた分散  $\sigma^2$  を実験時間  $(t+t_m)$

Table 2. Experimental results on the main diffusion coefficient of chromium in molten Fe-Cr-Ni alloys at 1550°C.

| Diffusion couple | Terminal compositions of couple (at %) |                     |                     | Diffusion coefficient<br>$D_{CrCr} \times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s) |
|------------------|----------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                  |                                        | Upper sample, $C_1$ | Lower sample, $C_0$ |                                                                      |
| (0-4/4-4)        | Cr<br>Ni                               | 3.38<br>3.82        | 0.00<br>3.87        | 5.82(±0.13)                                                          |
| (4-4/8-4)        | Cr<br>Ni                               | 7.48<br>3.86        | 3.38<br>3.82        | 3.56(±0.15)                                                          |
| (0-4/8-4)        | Cr<br>Ni                               | 7.48<br>4.21        | 0.00<br>3.87        | 4.44(±0.27)                                                          |
| (8-4/12-4)       | Cr<br>Ni                               | 11.68<br>3.68       | 7.48<br>4.21        | 3.95(±0.35)                                                          |

に対してプロットし、得られた直線の勾配より Cr の主拡散係数  $D_{CrCr}$  を求めた。その結果を Table 2 にまとめて示す。 $D_{CrCr}$  測定値を拡散対の Cr の平均濃度に対してプロットすると、Fig. 5 のようになる。図には前述の Fe-Cr 2 成分系における  $D_{Fe-Cr}$  の測定値も示してあるが、 $D_{CrCr}$  は  $D_{Fe-Cr}$  にくらべて大きく、1.3~1.9 倍であり、Ni の添加によつて Cr の拡散が速くなることを示している。拡散係数と Cr 濃度との関係は 2 成分系の場合と同様に、本実験の濃度範囲では 6~7at%Cr 付近で最小値をとる曲線で表される。

この系については、SUBRAMANIAN, PURDY<sup>11)</sup> の測定結果が報告されているが、彼らは Fe-8%Ni/Fe-18%Cr-8%Ni なる Fe-Cr-Ni 3 成分系拡散対および Fe/Fe-18%Cr なる Fe-Cr 2 成分系拡散対について 1650°C で拡散実験を行い、本実験の場合と同様の方法で解析して  $D_{CrCr}=6.40 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_{Fe-Cr}=4.82 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s の値を得た。これによると、 $D_{CrCr}/D_{Fe-Cr}=1.3$  で本実験の結果とよく一致している。

さて、KIRKALDY ら<sup>14)</sup> は非可逆過程の熱力学に基づく現象方程式から出発して、副拡散係数と主拡散係数の比を推算する近似式を導いた。これを本実験の Fe-Cr-Ni 系に適用すると、

$$\frac{D_{CrNi}}{D_{CrCr}} = \frac{N_{Cr} + N_{Cr} N_{Fe} \epsilon_{Cr}^{(Ni)}}{1 - N_{Ni} + N_{Cr} N_{Fe} \epsilon_{Cr}^{(Cr)}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{D_{NiCr}}{D_{NiNi}} = \frac{N_{Ni} + N_{Ni} N_{Fe} \epsilon_{Cr}^{(Ni)}}{1 - N_{Cr} + N_{Ni} N_{Fe} \epsilon_{Ni}^{(Ni)}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

を得る。ここで、 $\epsilon_{Cr}^{(Ni)}$  などは相互作用母係数を表す。(10), (11) 式を使用して主拡散係数より副拡散係数を推算することができる。本実験の条件では、 $D_{NiNi}$  を求めることはできないので、小野、松本<sup>12)</sup> による Fe-Ni 2 成分系の  $D_{Fe-Ni}$  測定値  $4.7 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s を仮に  $D_{NiNi}$  として使用し、相互作用母係数として  $\epsilon_{Cr}^{(Cr)}=5.3$ ,  $\epsilon_{Ni}^{(Ni)}$

$=0.45$ ,  $\epsilon_{Cr}^{(Ni)}=\epsilon_{Ni}^{(Cr)}=-2.3$  なる値<sup>15)</sup> を使つて、(10), (11) 式によつて副拡散係数を計算してみると、(0-4/4-4) 拡散対では

$$D_{CrNi} = -0.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_{NiCr} = -0.21 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

(4-4/8-4) 拡散対では

$$D_{CrNi} = -0.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_{NiCr} = -0.20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

となり、いずれも負の値をとる。そして、副拡散係数の絶対値は主拡散係数に比べて十分に小さく、先に測定データの解析に際して前提としておいた仮定が妥当なことを示している。

#### 4. 総 括

溶融 Fe-Cr 合金および Fe-Cr-Ni 合金中の Cr の拡散係数を 1550°C において拡散対法によつて測定して、次の結果を得た。

(1) Fe-Cr 合金中の相互拡散係数  $D_{Fe-Cr}$  は 0~15 at%Cr の濃度範囲で次の実験式で表される。

$$D_{Fe-Cr} \times 10^5 = 3.36 - 20.9 N_{Cr} + 171 N_{Cr}^2 \text{ cm}^2/\text{s}$$

(2) Ni 濃度 4 at%, Cr 濃度 0~12 at% の Fe-Cr-Ni 合金中の Cr の主拡散係数  $D_{CrCr}$  は  $D_{Fe-Cr}$  の 1.3~1.9 倍で、Ni の添加によつて Cr の拡散は速くなる。また、副拡散係数  $D_{CrNi}$ ,  $D_{NiCr}$  を推算した結果、これらは負の値をとり、その絶対値は主拡散係数に比べて 1 オーダ小さいことがわかつた。

終わりに、EPMA 分析において種々便宜をはかつていただいた九州管区警察局的福田広、古川勝明の両氏、ならびに熱心に実験に協力された佐々木賢二、浜田兼彰、久芳徹夫の諸氏に深く感謝の意を表します。なお、本研究は一部、昭和 53 年度科学研究費補助金によつて

行われたことを記し、あわせて謝意を表します。

文 献

- 1) 1976 年までの測定値については次を参照されたい。  
小野陽一：鉄と鋼，63(1977)，p. 1350
- 2) 高井章治，鰐部吉基，坂尾 弘：鉄と鋼，65(1979)，S 173
- 3) 川嶋典士，藤沢敏治，鰐部吉基，坂尾 弘：鉄と鋼，65(1979)，S 174
- 4) 小野陽一，重松辰彦：日本金属学会誌，41(1977)，p. 62
- 5) 小野陽一，松本修二：日本金属学会誌，37(1973)，p. 1344
- 6) 内山 郁，渡辺 融，紀本静雄：X線マイクロアナライザ，(1972)，p. 128 [日刊工業新聞社]
- 7) 川合保治，森 克巳，岸本 誠，下瀬敏憲：日本金属学会誌，39(1975)，p. 1301
- 8) T. SAITO, Y. SHIRAISHI, and Y. SAKUMA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 118
- 9) H. -D. KUNZE: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 71
- 10) A. G. GUY, V. LEROY, and T. B. LINDEMER: Trans. ASM, 59 (1966), p. 517
- 11) S. V. SUBRAMANIAN and G. R. PURDY: Can. Met. Quart., 12 (1973), p. 455
- 12) 小野陽一，松本修二：日本金属学会誌，38(1974)，p. 752
- 13) 坂尾 弘，鰐部吉基，高木隆行：学振 冶金物質の高温物性第 140 委員会資料 (1976. 6. 23)
- 14) J. S. KIRKALDY, Z. U. HAQ, and L. C. BROWN: Trans. ASM, 56 (1963), p. 834
- 15) 大谷正康：鉄冶金熱力学，(1967)，p. 214 [日刊工業新聞社]