

アルミニウム中のZnの粒界拡散

Grain Boundary Diffusion of Zn in Aluminium

西川精一・梅津清*

Seiichi NISHIKAWA and Kiyoshi UMEZU

1. 目的

粒界上での溶質原子の拡散挙動は合金の熱処理に伴なう組織変化を理解するのに重要な手がかりを与えるものである。しかるに粒界拡散実験は種々の実験上の制約および結果の解析方法に困難があるため、きわめてその数が少ない。

本研究は、まず最初の研究対象としてアルミニウムに最も固溶範囲の大きい、しかも比較的体拡散についての情報の豊富なZnを取り上げ、粒界についての性格はあまり問題にせず、任意の大傾角粒界上でのZn原子の拡散実験を行なった。

実験結果の解析方法が問題であるが、今回はその中の二つを用いて粒界拡散係数の大略を見積る程度の事を目的とした。なお、本実験結果は軽金属学会¹⁾にて口頭発表を行なった。

2. 実験方法

アルミニウム(99.999%)インゴットを、冷間加工により直径4mm、長さ100mmの丸棒にした後620°C×300hrの加熱によって粗大結晶粒にした。この試験片に、厚さ3μと10μの亜鉛メッキを施し、250°Cで500hr、1,000hr、2,000hr拡散焼鈍を行なった。

この試験片を15mm位づつに切り取った後、線引き方向に径の半分までけづり取り、X線マイクロアナライザにより矢印の方向(Fig. 1)に線分析を行なった。

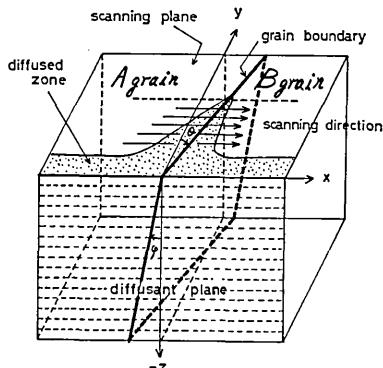


Fig. 1 Schematic representation of grain boundary plane and scanning direction.

この粒界をはさんだ結晶粒間の方位差 d は背面反射ラウエ法により測定した。

次に θ を測定してから観測面に垂直に点線までけづり取り φ を求めた。 θ および φ を用いて座標変換(別に報告する予定)を行ない、直交座標系に直してから解析を行なった。

測定濃度は1%である。その理由は

- (1) この濃度での等高線は直線近似が可能である。
- (2) 粒界浸入距離という意味でも代用出来る。
- (3) 強度比が補正計算しなくともそのまま重量濃度に代用出来る。
- (4) 今までの理論解は全て、濃度の小さい方がより正解である。
- (5) 測定濃度が大きすぎても、小さすぎても測定装置の能力を超えるおそれがある。

等である。

3. 解析方法

一般にある点に於ける濃度 C は、メッキ層からの濃度 C_1 と粒界面からの濃度 C_2 との和である。

$$C = C_1 + C_2 \quad (1)$$

C_2 の解はFisher²⁾、Whipple³⁾、Suzuoka⁴⁾等によって導出された。前二者は拡散源濃度を一定とした場合(定濃度源解)であり、後者は拡散物質の総量が一定(薄膜解)であるとしたものである。

Fisherは、差分近似により、 $C_2 \gg C_1$ の領域で成り立つ次の式を導出した。

$$C \approx C_2 = \exp\left(-\frac{\eta}{\sqrt{V\pi\beta}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2}\right) \quad (2)$$

またWhippleは、 $y \gg a$ の領域で成り立つ、より厳密な解を導いた。それは

$$C_1 = \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) \quad (3)$$

$$C_2 = \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^4 \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{4-\Delta}{4-\sigma}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right\} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (4)$$

また、 $\Delta \rightarrow \infty$ かつ β が有限な値であれば

$$C_2 = \frac{\eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^\infty \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{1}{2} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right\} \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (5)$$

* 東京大学生産技術研究所 第4部

ここで、 2α を粒界幅、 D を体拡散係数、 D' を粒界拡散係数とすれば、 $\Delta = \frac{D'}{D}$, $\xi = \frac{x-\alpha}{\sqrt{Dt}}$, $\eta = \frac{y}{\sqrt{Dt}}$, $\beta = (\Delta - 1) \frac{\alpha}{\sqrt{Dt}}$ である。

今回は、上に挙げた Fisher および Whipple の解を用いた。Fig. 2 は $C=0.01$ の時の粒界面上 ($\xi=0$) での η と β との関係を示したものであるが、このグラフの意味は例えば、拡散時間 t が等しい試料を比べた場合に、 β が大（粒界幅が大）になれば η が大（粒界浸入距離が大）になるという粒界拡散の性質を示している。

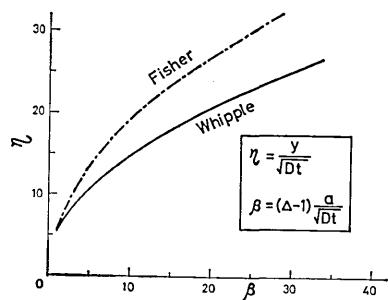


Fig. 2 Relation between β and η for $\xi=0$.

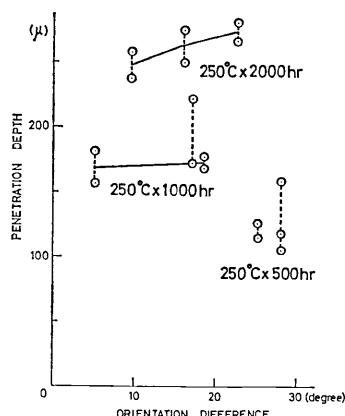


Fig. 3 Relation between penetration depth at $C=0.01$ on grain boundary and relative orientation difference.

4. 結 果

Fig. 3 は 250°C に於ける粒間方位差と粒界浸入距離との関係を示したものであるが、浸入距離が方位差とともに大になるという性質は $2,000$ hr の場合に見られただけで他はデーター不足により不明のままである。Hennebuel et al.⁵⁾によればアルミニウム中の Zn の粒界拡散は粒界構造、方位差、粒界面上の方向の何れにも敏感であると報告している。

それぞれの拡散時間に於ける観測等高線の概略を示したのが Fig. 4 である。Fig. 5, 6, 7 は 1% 等高線を測定し（太線）、粒界（ y 軸）との交点から β を求め、そ

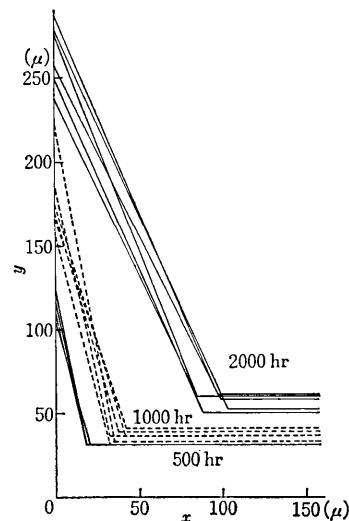


Fig. 4 Summary of $C=0.01$ contours obtained by experiments at 250°C .

Table 1 Summary of $2\alpha\Delta$ by Whipple's and Fisher's methods.

	250°C	Whipple		Fisher
		d	$2\alpha\Delta(\times 10^3\text{cm})$	$2\alpha\Delta(\times 10^2\text{cm})$
500hr	28	3.756		2.234
	28	2.058	2.295	1.237
	28	1.070		0.658
1000hr	5	2.541		1.543
	17	4.715		2.813
	17	2.527	3.000	1.532
	18.5	2.915		1.759
	18.5	2.296		1.399
2000hr	9.5	0.905		0.632
	9.5	2.912		1.824
	16	3.736	2.479	2.289
	16	2.424		1.535
	22.5	2.204		1.407
	22.5	2.692		1.673
				1.560

$$2\alpha\Delta \equiv 2\beta\sqrt{Dt} \equiv K$$

の β の値から他の等高線を予想したもので、 t が 500 hr, $1,000$ hr, $2,000$ hr のそれぞれの一例づつを示したものである。

一般に、 $\Delta \gg 1$ だから、 $2\alpha\Delta \approx 2\beta\sqrt{Dt}$ となるが、Table 1 はそれぞれの方位差に対しての $2\alpha\Delta$ の値およびその平均値を Whipple および Fisher の式により求めたものである。

既知の値 $2\beta\sqrt{Dt}$ を K と置くと

$$2\alpha\Delta = K \quad (6)$$

一方、粒界幅 2α と Al の最密原子間隔 b ($= 2.862\text{\AA}$) との関係は $2\alpha > b$ 、また 2α は高々 b の 10 倍程度で

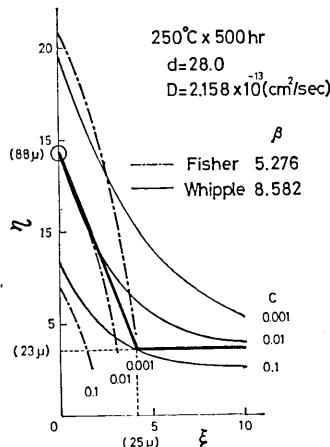


Fig. 5 Concentration contours ($C=0.1, 0.01, 0.001$) calculated by Fisher's and Whipple's methods using $C=0.01$ contour obtained by diffusion annealing at 250°C for 500 hr.

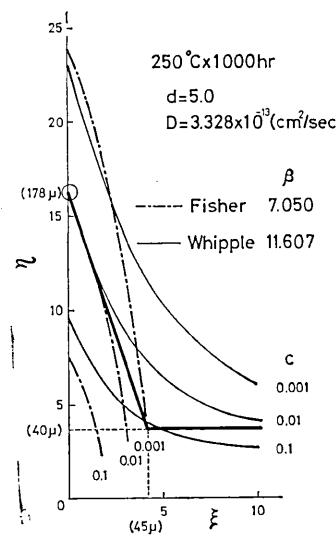


Fig. 6 The same as Fig. 5 for 1,000 hr.

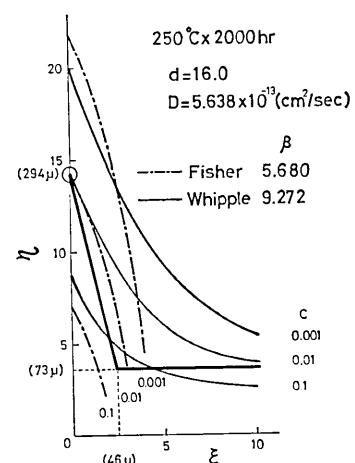


Fig. 7 The same as Fig. 5 for 2,000 hr.

あると仮定し、 $2\alpha < 10b$ と置くと

$$\frac{K}{10b} < \Delta < \frac{K}{b} \quad (7)$$

一方、Fisher, Whipple の K の平均値を K_F, K_W とすれば、 $K_F = 1.58 \times 10^{-2} \text{ cm}, K_W = 2.59 \times 10^{-2} \text{ cm}$ であるから

$$0.55 \times 10^4 < \Delta_F < 0.55 \times 10^5 \quad (8)$$

$$0.91 \times 10^4 < \Delta_W < 0.91 \times 10^5 \quad (9)$$

したがって、 $\Delta = 10^4 \sim 10^5$ の程度として良い。また、個々の試料から求めた体拡散係数の平均値は、 $D = 4.34 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。これは定濃度源解による値であるが、Hilliard et al.⁶⁾ の薄膜解による 250°C の拡散係数は $D = 1.21 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。本実験により得られた前者の値を用いると、 250°C に於ける粒界拡散係数はおおよそ

$$D' = 10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (10)$$

である。

5. 考 察

粒界拡散実験より得られる結果は、 $a\Delta$ の値だけである。したがって、粒界拡散係数 D' を知るには粒界幅 2α と体拡散係数 D についての正確な知識が必要である。ところが粒界幅は単に結晶の間の方位差のみではきまらず、粒界構造の性格および拡散方向によって左右され、一義的には規定出来ない量である⁷⁾。しかし粒界拡散式を解く場合には一つのパラメーターとして定義出来るから、このパラメーターの大きさをきめる原因を、粒界の性格、相対的な角度差、粒界拡散係数の異方性に求めていく方向をとらざるを得ない。現在この方向の研究結果からはまだ確定的なものは何ひとつ得られていないのが

実情である。ただ大ざっぱな評価より得られたアルミニウム中の Zn の粒界拡散係数 $D' = 10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値は、体拡散係数の $10^4 \sim 10^5$ 倍になり、大体妥当な大きさではあるが、他にアルミニウム中での粒界拡散実験がないので、正確な評価は出来ない。

また、今回の実験方法の問題点を申し述べると、Fisher, Whipple ともに定濃度源解であるのに、実際は表面濃度が減少していることが考えられる。つまり前二者の定濃度源解と Suzuoka の薄膜解の中間的状態が実際の実験条件になっている。したがって、今後の課題はメッキ厚さと関連して表面濃度が時間とともに変化する場合の、より一般的な解を見い出すことである。

6. む す び

式の解析は、東京大学生産技術研究所内 FACOM 270-20/30 によった。

試料の作成は、線引き加工は昭和電線に依頼し、メッキは三恵技研に依頼した。

また、X線マイクロアナライザーの操作にあたっては、当研究所本間研究室米岡俊明技官の御指導をあおいた。

ここに深く感謝する次第です。

(1973年1月31日受付)

参 考 文 献

- 1) 軽金属学会第43回秋期大会(1972)
- 2) J.C. Fisher; J. Appl. Phys., 22 (1951) 74.
- 3) R.T.P. Whipple; Phil. Mag., 45 (1954) 1225.
- 4) T. Suzuoka; Trans. Jpn. Inst. Metals, 2 (1961) 25.
- 5) " : J. Phys. Soc. Jap., 19 (1964) 839.
- 6) I. Herbeauval and M. Biscordi; C.R. Acad. Sci., C 273, No. 21 (1971) 416.
- 7) J.E. Hilliard et al.; Acta Met., 7 (1959) 86.
- 8) H. Gleiter and B. Chalmers; Progress in Material Science, 16 (1972) 77.