

氏名	飯島嘉明
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和58年7月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和41年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	CoおよびCo合金における拡散の研究
論文審査委員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 本間 基文 東北大学教授 及川 洪 東北大学教授 小岩 昌宏

論文内容要旨

拡散の研究は金属中の原子の移動に関する基礎的知見を与えるとともに金属材料の設計その改良にあたって必須の基礎データを与え材料の開発に寄与するものである。金属材料の重要な構成元素である鉄族元素のうちFeおよびNiについては純金属中、およびFe基-, Ni基合金中の拡散に関する研究は多くなされている。しかしながら、耐熱材料、磁性材料として重要なCoおよびCo合金についての拡散の研究はきわめて少ない。拡散におよぼす磁気変態の影響についてもFeおよびFe合金については多くの研究がなされているのに対し、CoおよびCo合金についての研究はきわめて少ない。さらに相互拡散におよぼす磁気変態の影響についての研究はまったく行なわれていない。

本研究はこのようなCoおよびCo合金における拡散の研究をできるだけ詳細に行なって、データを整備するとともに、拡散挙動を理論的に解明することを目的として行なったものである。まず、3d遷移金属元素のCo中での不純物拡散について従来研究がなされていないMnについて実験を行ない、その結果にもとづいて従来なされていないCo中の不純物拡散の活性化エネルギーに関する理論的検討を行なった。次に、Co基2元合金における拡散挙動を広く調べることを目的として、広い濃度範囲および温度範囲にわたって固溶体を形成する2元系Co合金のすべて、すなわちCo-Ni, Co-Pd, Co-Pt, Co-MnおよびCo-Fe合金について相互拡散ならびにカーケンドール効果の実験を行ない、相互拡散係数の濃度および温度依存性を調べるとともに、それらと合金の熱力学的性質との関連性を検討した。さらに、CoおよびCo合金の拡散におよぼす磁気変態の影響を調べ、

Feの場合と比較検討した。

本論文は全編5章よりなる。第1章は緒言であり、CoおよびCo合金における拡散の従来の研究結果および問題点について述べ、本研究の意義を明らかにし、かつ研究目的を具体的に示したものである。

第2章はCoおよびCo-Mn合金中のMnの拡散について試料の作製方法、実験方法、実験結果およびそれに対する考察を述べたものである。まず、純度99.5%の粒状Coを電解精製し、精製Coを真空溶解、熱間鍛造、高純度水素焼鈍し、99.95%の拡散試料を作製した。Co-Mn合金試料は電解精製Coおよび純度99.94%の電解マンガンを実験室アルゴンガス雰囲気にて溶解し、純Coと同様な処理によって作製した。合金組成はMn濃度で5.22および10.24 at%である。純CoおよびCo-Mn合金中のMnの拡散の実験には放射性同位元素Mn-54を用い、これを試料表面に電気メッキし、拡散処理の後、残留強度法によって拡散係数を決定した。

CoおよびCo-5.22 at%Mn合金中のMnの拡散係数の温度依存性は常磁性相および強磁性相においてそれぞれアレニウス式によって示された。Coの強磁性相におけるMnの拡散の活性化エネルギーは常磁性相のそれより14 kJ/mol大きいことがわかった。これはCoの自己拡散およびCo中のNiの不純物拡散において報告されている値に近い。

Co、Co-5.22 at%Mn合金およびCo-10.24 at%Mn合金中のMnの拡散の活性化エネルギーはMn濃度とともに増大することが示された。Co-Mn合金の相互拡散の活性化エネルギーの濃度依存性より、Co-Mn合金中のMnの拡散の活性化エネルギーは約10 at%Mnで極大値をとることが予測された。

Co中の3d遷移金属元素の不純物拡散の活性化エネルギーとCoの自己拡散のそれとの差を静電モデルに基いて計算した結果、実験値とのよい一致が得られた。これよりCo中の3d遷移金属元素の不純物拡散の活性化エネルギーは原子価効果によって説明できることがわかった。

第3章はCo基2元合金の相互拡散について試料および拡散対の作製方法、実験方法、実験結果およびそれに対する考察を述べたものである。Co-Ni、Co-PdおよびCo-Pt系では純金属によるサンドイッチ型拡散対を作製し、Co-MnおよびCo-Fe系では純金属と合金とによる拡散対を作製した。また、Co-Ni系についてのみ濃度差の小さい合金による拡散対も作製した。拡散対の接合面にはカーケンドールマーカースとしてタングステン線、アルミナ粉末あるいは酸化クロム粉末を入れた。拡散焼鈍後、拡散対を拡散方向に平行に切断し、切断面を研磨した後、X線マイクロアナライザーを用いて濃度分析を行なった。得られた濃度-距離曲線から濃度に依存する相互拡散係数をMatanoの方法によって決定した。固有拡散係数はカーケンドールマーカースの移動速度とDarkenの式より決定した。

Co-Ni、Co-Pd、Co-Pt、Co-MnおよびCo-Fe合金の相互拡散の実験より各合金系における相互拡散係数の濃度依存性および温度依存性を決定した。その結果、すべてのCo合金の溶質濃度10~20 at%において振動数項および活性化エネルギーは極大値をとることが示された。この傾向は

Co合金の状態図から予測される経験則、すなわち活性化エネルギーが融点に比例するという経験則、と一致しない。振動数項および活性化エネルギーが極大値をとることはCoにNi, Pd, Pt, Mn あるいはFeを添加することによって生ずる合金化効果であり、溶質濃度10~20at%においてその効果が極大を示すものと考えられる。

従来報告されているCo-Ni合金の活量の測定値から熱力学的因子を算出し、自己拡散の実験データからDarkenの式より相互拡散係数を計算し、実験値と比較検討した結果、Co-Ni合金におけるCo側の自己拡散係数として報告されている従来の測定値は大きすぎることが示唆された。Co-Pt合金の相互拡散係数の濃度依存性を検討したところ熱力学的因子の値は1とみなしてよい、すなわちCo-Pt合金は理想固溶体とみなしてよいことがわかった。

融点 T_m における相互拡散係数 \tilde{D}_{T_m} と熱力学的因子 m の比の対数、 $\ln(\tilde{D}_{T_m}/m)$, は濃度にはほぼ比例することが実験的に示された。したがって各組成の合金について溶解温度における相互拡散係数は次式で表わすことができる。

$$\tilde{D}_{T_m}(N_1) = (D_{1/2, T_m}^*)^{1-N_1} (D_{2/1, T_m}^*)^{N_1} m(N_1)$$

ただし、 N_1 は合金中の成分1のモル分率、 $D_{1/2, T_m}$ および $D_{2/1, T_m}$ はそれぞれ合金の成分である純金属(2)中でのその融点における合金成分1の拡散係数および純金属(1)中でのその融点における合金成分2の拡散係数である。

相互拡散の振動数項 \tilde{D}_0 と活性化エネルギー \tilde{Q} との間に成り立つとされている関係式、 $\ln \tilde{D}_0 = a\tilde{Q} - b$, は溶解温度における相互拡散係数の値が濃度に依存せずば一定である合金系において \tilde{Q} が T_m に比例する場合に成り立つものであり、Co-Pd, Co-Pt および Co-Mn 合金のように融点の変化にかかわらず合金濃度による \tilde{Q} の変化が大きい合金の場合には成り立たないことがわかった。

カーケンドール効果についてはCo-Pd, Co-Pt および Co-Mn 合金においてマーカ-移動が観察され、固有拡散係数およびその温度依存性が決定され、 $D_{Co} > D_{Pd}$, $D_{Co} > D_{Pt}$ および $D_{Co} < D_{Mn}$ であることが示された。Co-Ni および Co-Fe 合金においてはマーカ-はほとんど移動せず、それぞれわずかにNi側およびFe側に移動した。これは両合金系における成分原子の固有拡散係数の大きさが $D_{Co} < D_{Ni}$, $D_{Co} < D_{Fe}$ であるがそれらの差が小さいことを示している。

Co合金におけるカーケンドールマーカ-は融点の低い元素の方へ移動し、固有拡散係数の値は融点の低い成分元素のものの方が大きいことがわかった。ただしFeの場合には純 γ - δ 変態点をf.c.c Feの融点とみなす必要がある。

カーケンドールボイドはCo-Pd および Co-Pt 合金の相互拡散対中の溶質濃度10~20 at%の領域で観察されたが、Co-Ni, Co-Mn および Co-Fe合金においては観察されなかった。ボイドの形成は固有拡散係数の大きさの差異によるものであり、ボイドの核生成は拡散の比較的遅い組成領域で容易であることが示された。

第4章はCoおよびCo合金の拡散における磁気変態の影響について実験結果に対する考察を述べたものである。

Co中のMnの拡散についての本研究の実験結果および従来報告されているCoの自己拡散およびCo中のNiの拡散についての実験結果をFeの自己拡散およびFe中の不純物拡散についての実験結果と検討することによって、Co中の拡散における磁気変態の影響は α -Fe中の拡散の場合よりもかなり小さいことがわかった。この相異の原因を検討した結果、Co中の拡散においては磁気変態の影響の大部分は空孔の形成エネルギーの変化によるものであるのに対し、 α -Fe中の拡散においては空孔の形成エネルギーの変化によるものよりはるかに大きな空孔移動の活性化エネルギーの変化によるものであることが示された。この相異はCoおよび α -Feの弾性定数の温度依存性の相異に起因することが明らかにされた。

相互拡散におよぼす磁気変態の影響はCo-Ni, Co-PdおよびCo-Mn合金において明瞭に示され、Co-PdおよびCo-Mn合金においては磁気変態点上下の温度領域それぞれについて得られた振動数項および活性化エネルギーに明らかな相異が見出された。Co-Pt合金においては明らかな差は認められなかった。Co-Fe合金ではbcc相において著しい影響が見出されたがfcc相では明らかでなかった。このようにfcc Co合金の相互拡散において磁気変態の影響が異なるのは合金の熱力学的性質および弾性定数の温度依存性の相異に起因するものと思われる。

第5章は総括であり、本研究によって得られた実験結果ならびにそれらに対する考察をまとめたものである。

審査結果の要旨

金属および合金中の原子の拡散は種々の物性と密接に関係するものであり、拡散の機構を明らかにすることは極めて重要である。また、金属材料の開発のため拡散の基礎データが要求されることが多い。しかしながら、耐熱材料や磁性材料として重要な Co および Co 合金における拡散に関する研究は従来極めて不十分であった。本論文は Co および Co 合金における自己拡散、相互拡散およびカーケンドール効果の基礎データを得るとともに、それらを総合して Co 中の不純物拡散、Co 基 2 元合金の拡散挙動およびそれにおよぼす磁気変態の影響について明らかにした結果を述べたものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は緒言である。

第 2 章は Co および Co-Mn 合金中の Mn の拡散について放射性同位元素 Mn-54 をトレーサーとして用いて調べた結果について述べたものである。拡散係数の温度依存性を詳しく調べ、強磁性相における拡散の活性化エネルギーが常磁性相におけるそれより 7% 程度大きいことを見出している。さらに Co 中の 3d 遷移金属元素の不純物拡散に関する従来の研究および本研究で始めて測定された Mn の拡散についての結果を理論的に検討し、不純物拡散の活性化エネルギーは不純物原子と Co 原子との間の静電的相互作用によって支配されることを明らかにしている。

第 3 章は Co 基 2 元合金の相互拡散に関する結果について述べたものである。Co-Ni, Co-Pd, Co-Pt, Co-Mn および Co-Fe 合金の相互拡散およびカーケンドール効果の実験を行い、各合金系における相互拡散係数および固有拡散係数の濃度依存性および温度依存性を決定している。これらの合金系における相互拡散の活性化エネルギーおよび振動数項はともに Co 濃度 80~90 at% において極大値をとることを見出している。また、これらの合金系すべてにおいて相互拡散係数と成分元素の活量係数とを関連づける Darken の関係式が成り立つことを示している。

第 4 章は Co および Co 合金の拡散におよぼす磁気変態の影響について考察した結果を述べたものである。Co 中の拡散における磁気変態の影響は Fe 中のそれよりもかなり小さいが、これは Fe 中の拡散では空孔移動の活性化エネルギーの変化が大きな影響を与えるのに対し、Co においては空孔の形成エネルギーの変化が主体をなし、しかもそれが小さいためであることを明らかにしている。またこの相異は Co と Fe との弾性定数の温度依存性の相異に対応するものであることを示している。

第 5 章は総括である。

以上要するに、本論文は Co および Co 合金における自己拡散について研究し、多くの重要な知見を得たもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。