The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アルミニウム合金中の拡散の研究
Author(s)	南埜, 宜俊
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1578
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

アルミニウム合金中の拡散の研究

昭和 60 年 10 月

南埜宜俊

目次

第１章　序　論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　1

１－１　まえがき

１－２　拡散現象

１－２－１　拡散方程式

１－２－２　金属固体内の拡散現象の分類

１－２－３　拡散機構

１－２－４　拡散の温度依存性と圧力依存性

１－３　相互拡散研究法の問題点

１－４　高圧力技術と高圧力下の拡散研究

１－５　研究目的

１－６　各章の構成

１－７　参考文献

第２章　２元系アルミニウム合金の相互拡散・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１１

２－１　緒　言

２－２　実験方法

２－３　結　果

２－４　考　察

２－５　まとめ

２－６　参考文献

第３章　２元系アルミニウム合金の相互拡散への電気抵抗法の改良と適用・・　２４

３－１　緒　言

３－２　Ｆｉｃｋの第２方程式の解析解

３－３　電気抵抗変化

３－４　実験方法

３－４－１　Ａｌ－Ｚｎ系

３－４－２　Ａｌ－Ｌｉ系

３－５　結果と考察

３－５－１　濃度分布

３－５－２　希薄合金の比抵抗

３－５－３　電気抵抗変化

３－５－４　拡散係数

３－６　まとめ

３－７　参考文献

３－８　付録

第４章　拡散の活性化エネルギーの原子寸法効果・・・・・・・・・・・・・・・　３８

４－１　緒　　言

４－２　パラメーターの設定

４－３　拡散の活性化エネルギーとr^3／Ｋパラメーター

４－４　まとめ

４－５　参考文献

第５章　３元系アルミニウム合金の相互拡散・・・・・・・・・・・・・・・・・　４７

５－１　緒　　言

５－２　実験方法

５－２－１　拡散対の作製

５－２－２　拡散焼鈍、濃度距離曲線、拡散路

５－２－３　相互拡散係数

５－３　結果と考察

５－３－１　濃度距離曲線と拡散路

５－３－２　相互拡散係数

５－３－３　相互作用パラメーター
５－３－４　相互拡散係数の温度依存性
５－３－５　濃度距離曲線と拡散路の計算
５－４　まとめ
５－５　参考文献

第６章　高圧力下のアルミニウム合金の相互拡散・・・・・・・・・・・・・・・　６６
６－１　緒　　言
６－２　実験方法
６－２－１　拡散対の作製
６－２－２　拡散焼鈍
６－２－３　濃度距離曲線と拡散係数
６－３　結果と考察
６－４　まとめ
６－５　参考文献

第７章　高圧力下のアルミニウム系の反応拡散・・・・・・・・・・・・・・・・　８２
７－１　緒　　言
７－２　実験方法
７－３　結果
７－３－１　Ａｌ－Ａｇ系
７－３－２　Ａｌ－Ｃｕ系
７－３－３　Ａｌ－Ｍｇ系
７－４　考察
７－５　まとめ
７－６　参考文献

第８章　高圧力下のアルミニウム合金の状態図・・・・・・・・・・・・・・・・１０９

８－１　緒　　言
８－２　実験方法
８－３　結　　果
　　８－３－１　Ａｌ－Ａｇ系
　　８－３－２　Ａｌ－Ｃｕ系
　　８－３－３　Ａｌ－Ｍｇ系
８－４　考　　察
　　８－４－１　固溶限の圧力依存性
　　８－４－２　固溶限の温度依存性
　　８－４－３　高圧力下の状態図計算
８－５　まとめ
８－６　参考文献

第９章　総　　括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２８

本論文に関連した発表論文と解説・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３１

謝　　辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１３２

第１章　　序論

１－１　　まえがき

アルミニウムは熱及び電気の良導体で加工の容易な比重が２．７と軽い材料である。そのアルミニウムにＣｕ，Ａｇ，Ｚｎ，Ｍｇ等の元素を加え合金化すると時効性を示し、熱処理により機械的特性を大きく向上させることができる。特にジュラルミン（Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系合金）や超々ジュラルミン（Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系合金）は工業用材料として需要も大きい［1］。

拡散現象はそれら合金の時効だけでなく、回復再結晶，析出，均一化処理，拡散溶接，高温クリープ，溶融メッキ，カロライジング，表面被覆，焼結，酸化，偏析等の工業で重要な現象を支配する基礎的な因子であり、速度論における解析には拡散係数は必須の情報量である。

１－２　　拡散現象

１－２－１　　拡散方程式

物質の拡散現象は、非平衡の熱力学により輸送現象といわれる本質的に不可逆な現象として部分平衡の原理と輸送現象の線形性の原理により記述される［2］。部分平衡の原理とは非平衡状態であっても充分に小さいが有限な部分に対しては平衡が成立するという立場である。線形性の原理とは物質の流速が力の線形同次関数であることを意味する。すなはち、系に不可逆過程を引き起こす力により流れ J_i が引き起こされ、多くの場合１つの力が同時に多くの流れを引き起こすということである。拡散流は現象方程式により表わされ、

$$J_i = -\sum_{j=1}^{n} L_{ij} X_j \qquad (1\text{-}1)$$

ここで、X_j は互いに共役な力である。L_{ij} は現象係数であり、 Onsager の相反定理より［3,4］、

$$L_{ij}=L_{ji} \tag{1-2}$$

の関係が存在する。等温で化学ポテンシャルの勾配のみである系においては（1-1）式の線形現象方程式は、

$$J_i=-\sum_{j=1}^{n} L_{ij}\nabla_{T,P}\mu_j \tag{1-3}$$

と表わされる。ここでμ_iは化学ポテンシャルである。外力が働かず質量の部分重心の速度が位置や時間に依らず化学反応のないときは、

$$\sum_{i=1}^{n} C_i \ \nabla_T\mu_i=0 \tag{1-4}$$

であるので（1-3）式は、

$$J_i=-\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n} L_{ij}\,(\partial\mu_i/\partial C_i)\,\nabla C_k$$

$$=-\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik}\nabla C_k \tag{1-5}$$

$$D_{ik}=\sum_{j=1}^{n} L_{ij}\,(\partial\mu_i/\partial C_k) \tag{1-6}$$

となる。ここでC_iは濃度、D_{ik}は拡散係数でありm^2/sの単位を持つ。後で述べる様に拡散現象の分類に従って拡散係数はそれぞれ相互拡散係数，自己拡散係数等といわれる。（1-6）式は拡散係数と現象係数との関係を示している。拡散係数は現象係数における Onsager の定理の（1-2）式と違い明らかに特別な場合を除ぞいて、

$$D_{ij}\neq D_{ji}\ ,\qquad (i\neq j) \tag{1-7}$$

である。（1-5）式はn元系合金での Fick の第１法則の拡張形であり、成分ｉの拡散流は自分自身の濃度勾配だけでなく他の成分の濃度勾配によっても生じることを示す。たとえばｘ方向のみの拡散を考えると、２元系合金内での相互拡散流$\mathfrak{J}$は唯一の相互拡散係数$\tilde{D}$により表わされる。

$$\mathfrak{J}=-\tilde{D}\,(\partial C/\partial X) \tag{1-8}$$

ここでXは距離である。さらに、３元系合金（ 1-2-3系、3は溶媒）では相互拡散流は４つの相互拡散係数により、

$$\mathfrak{J}_1=-\tilde{D}^{3}_{11}\,(\partial C_1/\partial X)-\tilde{D}^{3}_{12}\,(\partial C_2/\partial X) \tag{1-9}$$

$$\mathfrak{J}_2=-\tilde{D}^{3}_{21}\,(\partial C_1/\partial X)-\tilde{D}^{3}_{22}\,(\partial C_2/\partial X) \tag{1-10}$$

と表現される。このように２元系の（1-8）式に比べて３元系の（1-9)と（1-10）式からわかるように３元系相互拡散は実験と解析が複雑であることがわかる。また、Fick の第１法則は一定体積の結晶中における濃度の時間変化と濃度勾配の関係を明らかにしていな

いため時間の関数として濃度分布を計算することは不可能である。その関係を示すのがFick の第２法則である。 Fick の第２法則は（1-6）式と流体力学における連続の式により導かれる。

$$\partial C_i / \partial t = \sum_{k=1}^{n} \nabla (D_{ik} \nabla C_k) \qquad (1\text{-}11)$$

（1-11）式は Fick の第２方程式といわれ、非定常状態での拡散による濃度変化を記述でき拡散が始まる時の濃度分布より拡散後の濃度分布が計算されることを示す。拡散係数は実験条件に対応する初期条件と境界条件のもとで（1-11）式を解き拡散により生じた濃度分布から求めることができる。

１－２－２　金属固体内の拡散現象の分類

金属固体内の拡散現象は原子の拡散する場所（経路）、種類、反応の有無により分類される［5,6］。

場所による分類では、体積拡散、粒界拡散、転位拡散がある。低温においては粒界拡散と転位拡散が優先的である。しかし、金属の融点の１／２以上の高温度においては体積拡散が優先的となり、本研究における高温度で観察される金属固体内の拡散は体積拡散であるとみなしてよい。

種類や反応の有無による分類では、自己拡散、相互拡散、反応拡散に分けられる。自己拡散は純金属や合金中での構成原子の拡散速度を示すものである。またその中で、無限に希薄な不純物原子の拡散を不純物拡散という。異種の金属や、濃度の異なる合金を接合し拡散させたとき、各原子が混合する現象を総合して相互拡散という。特に、相互拡散の中で反応を生じる拡散を反応拡散と分類される。自己拡散と相互拡散は Darken の式［7］により関係づけられている。これらの中で工業上重要な拡散は相互拡散と反応拡散である。

１－２－３　拡散機構

金属原子は結晶中の平衡位置のまわりに振動しており、時おりある平衡位置より隣接する平衡位置へ変位する運動が拡散現象であるが、その原子論的機構としては格子間拡散機

構、空孔拡散機構、準格子間拡散機構、密集イオン機構、環拡散機構等が挙げられる。しかし、アルミニウム合金中の拡散機構としてはアルミニウム合金のほとんどが置換型合金であるため侵入型原子による格子間拡散の可能性はほとんどないといえる［6］。又、置換型合金においては空孔拡散機構が原子の拡散に対してエネルギー的に非常に有利であるため他の拡散機構は無視されうるものである。このようにアルミニウム合金では空孔を媒介して原子が拡散するのは明らかであるが単空孔と複空孔の寄与の程度については議論の多いところである［8］。

1－2－4　拡散の温度依存性と圧力依存性

拡散現象が固体金属結晶内で空孔を媒介とする空孔拡散機構で生ずるとき、拡散係数は統計力学によると、

$$D = Z a^2 N_v w \tag{1-12}$$

と表わされる［9］。ここでZは拡散方向の数であり定数である。aはジャンプ距離、N_vは空孔のモル分率、wは原子が空孔へジャンプする確率である。N_vは

$$N_v = \exp(-\Delta G_v / RT) = \exp((-\Delta H_v + T\Delta S_v)/RT)) \tag{1-13}$$

で与えられ、wは

$$w = \nu \exp(-\Delta G_m / RT) = \nu \exp((-\Delta H_m + T\Delta S_m)/RT)) \tag{1-14}$$

である。ここでνは平均の振動数であり、ΔG，ΔH，ΔSはそれぞれ Gibbs の自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーである。添字のVとmは空孔と２つの平衡状態の中間に原子を１個含む領域すなわち「活性化錯体」を意味する。(1-12) 式に (1-13) と (1-14) 式を代入すると拡散係数の温度依存性が導かれる。

$$\begin{aligned} D &= Z a^2 \nu \exp(-(\Delta G_v + \Delta G_m)/RT) \\ &= Z a^2 \nu \exp((\Delta S_v + \Delta S_m)/R) \exp(-(\Delta H_v + \Delta H_m)/RT) \end{aligned} \tag{1-15}$$

一方、研究により決定した拡散係数の温度依存性を (1-16) 式により表わすと、

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \tag{1-16}$$

となる。ここでD_0は頻度因子(m^2/s)、Qは拡散の活性化エネルギー(kJ/mol)といわれる。(1-15) と (1-16) 式を比較すると、

$$D_0 = Z a^2 \nu \exp(\Delta S_V + \Delta S_m) \tag{1-17}$$

$$Q = \Delta H_V + \Delta H_m \tag{1-18}$$

と対応することがわかる。

次に拡散係数の圧力依存性は熱力学の関係式

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V \tag{1-19}$$

を用いると (1-15) 式の対数は圧力Pの微分により、

$$(\partial \ln D / \partial P)_T = -\Delta V / RT + r_G K_T$$

$$= -(\Delta V_V + \Delta V_m) / RT + r_G K_T \tag{1-20}$$

が得られる。ここでΔV_VとΔV_mは空孔と活性化錯体の活性化体積、K_Tは熱膨張係数、r_Gは Grueneisen 定数である。この活性化体積は拡散機構により異なり拡散機構を同定することができる。更には拡散が空孔機構で起こるとき、単空孔と複空孔の寄与の程度について情報を与えることができる。重要な研究分野にもかかわらずアルミニウム合金の相互拡散に対する高圧力の影響については全く報告がなく、活性化体積は決定されていない。また、反応拡散においては反応相の出現や成長に高圧力は大きな影響をあたえることは予期される。アルミニウム系における反応拡散に対する圧力の影響ついては２例の報告があるが定量的な考察はなされておらず、活性化体積の決定すらされていないのが現状である。

１－３　相互拡散研究法の問題点

相互拡散実験は濃度の異なる合金を接合した拡散対を種々の拡散条件下で焼鈍し、その濃度分布を測定解析することが主である。アルミニウム合金中の相互拡散は古くから研究され、そのほとんどが１９４０年代から１９６０年代に行われている。しかし、今だに研究の為されていない合金系があったり、報告されている合金系においても同じ系でありながら著しく異なった拡散係数値、濃度依存性、温度依存性の結果であることが多い。この

原因としては［10］、

（１）　合金の接合法の差

（２）　濃度距離曲線の測定誤差

（３）　解析法の差

が挙げられる。

固体合金の接合法についてはクランプ法、挿入法、圧延法がある。それらの接合法の長所短所を表１に示す［11］。拡散の測定結果に影響を及ぼす因子は加工、接合面のあらさ、酸化膜がある。これらの因子の中で加工と接合面のあらさの影響はＡｌ合金の再結晶研究［12］からも分かるように、高温度における拡散焼鈍の初期において回復再結晶により消滅し高温度における長時間にわたる拡散焼鈍では無視できるものである。

表１　アルミニウム合金の拡散対の作製法と評価［10］。
Ａ：影響なし（良）、　Ｂ：影響有り（可）、　Ｃ：影響大　（不可）

	加工の影響	接合面のあらさ	酸化膜の影響
クランプ法	C	A	C
挿入法	C	A	C
圧延法	B	B	A

しかし、酸化膜の影響は加工と接合面のあらさと異なり、拡散焼鈍では消滅せず接合面において原子が拡散する断面積を著しく減少させ、見かけ上拡散係数を低下させる。表１に示されるように圧延法が他の方法に比べて酸化膜の影響がないことが分かる。圧延法は接合界面の酸化膜を細かく破り広範囲な面に分散させることにより清浄な界面で接合させることができる［13］。強固な酸化膜を持つアルミニウム合金系においてはこの影響は特に大きいと考えられ、接合法としては圧延法が必要とされる。

１９６０年代以前では濃度分布の測定は拡散対の端より削りその粉を化学分析や分光分析することにより為された。この方法は拡散距離や固溶度の小さい合金系では測定が不可能であるか、または精度が悪く大きな誤差を導入した（最大相対誤差として、おおよそ＜±２５％を見積ることができる）。更に、その濃度距離曲線の解析も相互拡散係数の濃度依存性を無視して行われることが多かった。しかし、１９６０年代後半よりＸ線マイク

ロアナライザー（ＥＰＭＡ）により精度の高い測定が可能となり［14］、近年のコンピューターの発展により濃度依存性を考慮し、しかも精度よく迅速に解析処理を行えるようになった。ここで相互拡散係数に含まれる相対誤差は最大に見積ると、＜±９%である。それらの誤差は拡散焼鈍の温度制御より＜±２%、拡散時間より＜±１%、ＥＰＭＡより得た濃度距離曲線から解析により相互拡散係数を得る際に＜±６%と評価できる。本研究では３回の試行により相互拡散係数を決定しているために相対誤差として＜±６%である。それ故、相互拡散係数の活性化エネルギーに含まれる相対誤差は＜±３%程度であるといえる。このコンピューター処理は２元系相互拡散のみならず前述の３元系相互拡散においては非常に有力な方法であるといえる。

このように相互拡散研究においては圧延法、ＥＰＭＡ法、コンピューター処理が現在のところ最良の方法であるが、これらの方法によりアルミニウム系の相互拡散はあまりなされておらず取り残された状態である。しかしＥＰＭＡは軽元素（たとえばＬｉ元素）については現在のところ測定ができず他の相互拡散研究法の開発が望まれる。

１－４　高圧力技術と高圧力下の拡散研究

金属材料の開発は永年にわたり行ってこられたが、新素材の開発には従来の方法とは異なった手法によることが必要であるといえる。その１つの方向として非平衡状態や準安定状態をつくることが挙げられる。その例として、

１）　大きな過冷却凝固による準安定状態の作成

２）　薄膜作成による準安定状態の作成

３）　高圧力を利用した準安定状態の作成

がある。１），２）については急冷凝固、蒸着、ＣＶＤ、スパッタリング、電着、化学分解などがある。３）についてはダイヤモンドの合成等があり、現在では工業的に重要な分野にも適用され、ＨＩＰによるセラミック又は金属の焼結等実用化されている。

表２に高圧力技術の歴史を示す。２０世紀前半までは大きな進歩はないが、Bridgemanのノーベル賞の受賞とダイヤモンドの合成以来、地球科学の分野のみならず高圧力下の物

表２．　高圧力下の研究の歴史

年代			
1600			
	1662	R.Boyle	Boyleの法則（PV=一定）
1700			
	1762	J.Canton	水の圧縮試験
	1769	J.Watt	蒸気機関
	1787	J.A.C.Charles	PV=RT
1800			
	1802	L.J.Gay-Lussac	
	1859	J.P.Joule	断熱圧変化
	1861	T.Andrew	臨界点の発見
1900			
	1913	J.Johnston et al.	高圧力下の固体内の拡散の最初の報告 アンモニア合成（高圧力下の化学工業）
	1944	F.J.Radavich et al.	高圧力下のAl-Cu系の拡散（0.7GPa）
	1946	P.W.Bridgman	高圧力の研究にてノーベル賞
	1952	N.H.Nachtrieb et al.	高圧力下のNaの自己拡散の報告以後、研究報告が多くなされている。
	1955	G.E.	ダイヤモンドの合成
	1960		均一圧加工
	1962		金属の静水圧押出し
近年			
			HIPによる金属とセラミックの焼結 拡散接合 高圧力下のセラミック－金属接合 超伝導体材料の合成等 高圧力下での発熱化学反応の利用 爆発成形

性の研究は飛躍的に進歩した。しかし、その研究の多くは純金属、純元素に集中し合金における研究報告は非常に少ない。１９１３年に高圧力下の固体内の拡散の報告が行われてから３１年後の１９４４年にＡｌ－Ｃｕ系合金の拡散に対する圧力の影響が報告された。しかし、技術的に研究が困難なため高圧力下のアルミニウム合金の相互拡散や反応拡散の研究は進んでおらず、相互拡散係数や相成長の実験結果を活性化体積により拡散機構と関連して論じた報告もない。さらに高圧力下の合金系の状態図の報告は非常に少ない。

１－５　研究目的

本研究の目的は圧延法、ＥＰＭＡ法、コンピュター処理によりアルミニウム合金中の相互拡散と反応拡散を常圧のみならず高圧力下において研究することであり、以下に示す。

（１）　２元系アルミニウム合金のα固溶体中での相互拡散を精度よく測定し、相互拡散係数の濃度依存性と温度依存性について検討する。

（２）　３元系アルミニウム合金のα固溶体中での相互拡散を精度よく測定し熱力学的検討を行う。又、差分法による濃度距離曲線と拡散路の拡散係数の濃度依存性を考慮した計算も行う。

（３）　電気抵抗法を改良しＡｌ中のＺｎとＬｉの拡散の研究に適用する。

（４）　拡散の活性化エネルギーを原子寸法効果より評価する。

（５）　高圧力下の相互拡散を研究し拡散の活性化体積を求め、アルミニウム合金のα固溶体中の拡散機構を検討する。

（６）　高圧力下における反応拡散の研究より、相の出現や相成長に及ぼす高圧力の影響を明らかにし相成長の活性化体積を求め相成長機構を検討する。

（７）　反応拡散を状態図研究に応用し高圧力下のＡｌの固溶限を決定し、Ａｌ希薄固溶体での固溶限の熱力学的評価を行うことと、高圧力下の状態図の決定と計算方法を確立することである。

１－６　各章の構成

第１章　序論

第２章　２元系アルミニウム合金の相互拡散

第３章　２元系アルミニウム合金の相互拡散への電気抵抗法の改良と適用

第４章　拡散の活性化エネルギーの原子寸法効果

第５章　３元系アルミニウム合金の相互拡散

第６章　高圧力下のアルミニウム合金の相互拡散

第７章　高圧力下のアルミニウム系の反応拡散

第８章　高圧力下のアルミニウム合金の状態図

第９章　総括

1－7　参考文献

[1]　L.F.Mondolfo, "Aluminum Alloys : Structure & Properties", Butterworths, London, (1976) p.213.

[2]　Ｄ．Ｄ．Ｆｉｔｔｓ著，　藤田博，小畠陽之介　共訳，"非平衡の熱力学，流体系における非可逆過程の現象論"　東京化学同人　(1974) p.38.

[3]　L.Onsager, Phys. Rev., 37 (1931) 405.

[4]　L.Onsager, Phys. Rev., 38 (1931) 2265.

[5]　平野賢一，"新版　転位論－その金属学への応用－"　日本金属学会編，丸善（株），(1971) p.277.

[6]　平野賢一，　軽金属，31 (1981) 206.

[7]　L.S.Darken, Trans.AIME, 174 (1948) 184.

[8]　N.L.Peterson, "Diffusion", American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1972).

[9]　P.G.Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-hill Book Co. New York (1963) p.40.

[10]　平野賢一，　軽金属，19 (1969) 577.

[11]　J.W.H.Clare, Metallurgia, June (1958) 273.

[12]　伊藤邦夫，　軽金属，31 (1981) 497.

[13]　J.B.Murphy, Acta Met., 9 (1961) 563.

[14]　手塚裕康，神尾彰彦，　軽金属，34 (1984) 301.

第２章　　２元系アルミニウム合金の相互拡散

２－１　緒言

２元系アルミニウム合金のα固溶体中の相互拡散研究についてはその多くが１９６０年代以前に研磨法、切削法、分光分析法、化学分析法等により為され、その精度は悪い。又、今だに研究されていない合金系が存在する。Ａｌ－Ａｇ系［1,2］、Ａｌ－Ｃｕ系［1,3-8］、Ａｌ－Ｍｇ系［1,9］、Ａｌ－Ｚｎ系［1,10］等は数研究グループにより研究され報告されてはいるが、それらは互いに一致せず大きな相違を示している。Ａｌ－Ｇａ系とＡｌ－Ｇｅ系については相互拡散の研究報告はない。

手塚ら［11］によると、ＥＰＭＡは相互拡散研究に適しており相互拡散の濃度距離曲線の精度よい測定には非常に有力な装置である。このようにＥＰＭＡによってアルミニウム合金の相互拡散を精度よく研究し、今までに報告されている系の再検討と報告されていない系の研究を行うことは現在の時点において最も必要とされていることである。

本研究の目的はＥＰＭＡ法によりＡｌ－Ａｇ系、Ａｌ－Ｃｕ系、Ａｌ－Ｍｇ系、Ａｌ－Ｚｎ系、Ａｌ－Ｇａ系、Ａｌ－Ｇｅ系のＡｌ側固溶体中の相互拡散を研究し、精度よく相互拡散係数を決定しその温度依存性と濃度依存性を明らかにすることである。

２－２　実験方法

表１に示される組成をもつ２元系アルミニウム合金を９９．９９３％Ａｌ，９９．９９９％Ａｇ，９９．９９％Ｃｕ，９９．９９９％Ｇａ，９９．９９９％Ｇｅ，９９．９９６％Ｍｇ，９９．９９％Ｚｎの純物質より大気炉中にて溶製した。それらの合金は７９３～

表１．　２元系アルミニウム合金の組成

Al-2.07at%Ag	Al-0.43at%Cu Al-1.52at%Cu	Al-1.16at%Ga
Al-0.78at%Ge Al-1.38at%Ge	Al-4.06at%Mg	Al-3.50at%Zn

８２３Kで約３５０ksで均一化焼鈍した。拡散対を作製するために、これらの合金より約９×９×７０mm³の角棒と約φ８×７０mm³の丸棒又は半円棒を切り出し研磨した。
９９．９９３%Ａｌ塊より３０×３０×６０mm³の角柱を作製しその中央に合金の成形材が挿入できる穴をあけその面を研磨した。これらの金属材を薄い王水にて軽く酸洗した後、表２の拡散対の組合せに従がってＡｌ材の穴に合金棒を挿入した。約５７３kにて１０分間加熱した後、直ちに約７～８mmの厚さまで圧延することにより接合した。ここでこれらの圧延材の圧下率は 73～77%である。この圧延材を５～８mmの長さに切断し拡散対とした。ＥＰＭＡにて接合処理中に拡散はほとんど生じていないことを確認した。

拡散対は表２に従がって大気中にて拡散焼鈍した。拡散温度は±０．５kの精度にて制御した。拡散焼鈍後、表面酸化、拡散、蒸発による影響を受けている拡散対の表面を研磨にて除去し、樹脂に埋め込んだ。それらの拡散対は拡散方向に平行に研磨しバフ研磨にて仕上げた。ＥＰＭＡにて拡散対の濃度分布を測定した。特性Ｘ線強度はＺＡＦ法［12］にて標準試料を用いて濃度に変換した。

相互拡散係数はそれらの濃度距離曲線より Matano の方法［13］と Hall の方法［14］にて精度よく決定した。相互拡散係数が濃度依存性を持つとき Fick の第１法則の（1-8）式から解析解を得ることはできないが、 Matano の図式解法により相互拡散係数を濃度の関数として決定することができる。相互拡散係数$\tilde{D}$は

表２．　拡散焼鈍条件

Al-Ag		Al-Cu		Al-Ga		Al-Ge		Al-Mg		Al-Zn	
T (K)	t (ks)	T (K)	t (ks)	T (K)	t (ks)	T (K)	t (ks)	T (K)	t (ks)	T (K)	t (ks)
873	14.4	893	21.7	852	5.6	873	10.8	818	51.6	881	7.2
846	25.2	860	28.8	824	8.6	840	14.4	788	36.6	871	3.6
813	36.0	847	35.8	800	19.7	813	28.8	781	37.0	837	7.2
786	50.4	833	14.4	779	53.6	787	57.6	761	59.9	799	15.3
751	72.0	817	57.6	739	70.5	754	86.4	747	52.7	795	14.4
736	129.6	803	28.8	711	166.6	724	129.6	731	72.0	757	28.8
714	172.8	784	87.1			693	172.8	706	87.6		
698	259.2	771	57.6					690	138.6		
		741	169.2								
		711	259.2								
		682	399.6								

$$\tilde{D} = -1/(2t)/(dC/dX)_c \int_0^C x\,dC \qquad (2\text{-}1)$$

により濃度距離曲線から任意の濃度にて決定できる。x座標の原点は

$$\int_{-\infty}^{\infty} x\,dC = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

で与えられ Matano 界面といわれる。この方法は濃度距離曲線の中央部付近での濃度領域においては精度よく相互拡散係数を決定することができるが、濃度距離曲線の端の濃度領域では濃度勾配が0にそして面積が0に近づくため相互拡散係数に大きな誤差を含むことになる。それ故、濃度距離曲線の端の濃度での相互拡散係数を精度よく決定するために、Matano の方法ではなく Hall の方法を用いることにした。

Hall の方法は濃度距離曲線の端の濃度において精度よく相互拡散係数を得ることができるものである。濃度距離曲線を確率紙に$\lambda = x/t^{1/2}$の関数としてプロットしその勾配hより相互拡散係数を算出する。

$$\tilde{D} = 1/(4h^2) \qquad (2\text{-}3)$$

これらの式を用いての相互拡散係数の算出にあたってはコンピューター処理を行った。

ＥＰＭＡ測定により得た特性Ｘ線強度をデジタイザーにより入力し相互拡散係数の出力までを一連の処理として行えるプログラムを開発し、迅速にそして正確にデーター解析を行うことができた。

相互拡散に対する接合時の圧下率の影響を調べるために、Ａｌ－Ｍｇ系合金において圧下率 55，70，76，82%で圧接をして拡散対を作成し拡散焼鈍をおこなった。55%の圧下率では接合が一部不完全であり、そのために一部分において相互拡散流が阻止されているところがあった。一方、70，76，82%の圧下率で接合した拡散対においては接合が良好であり、それらの拡散対より得られた相互拡散係数は圧下率に対して依存性を示してはいなかった。Ａｌ合金の相互拡散の拡散対の作製では約 70%以上の圧下率で接合すればよいことがわかった。

２－３　結果

例として図1a),b),c)にＡｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｍｇ系の濃度距離曲線を示す。それらの曲線は共に典型的なＳ字曲線を示しているがＡｌ－Ｃｕ系以外は中心点に対し

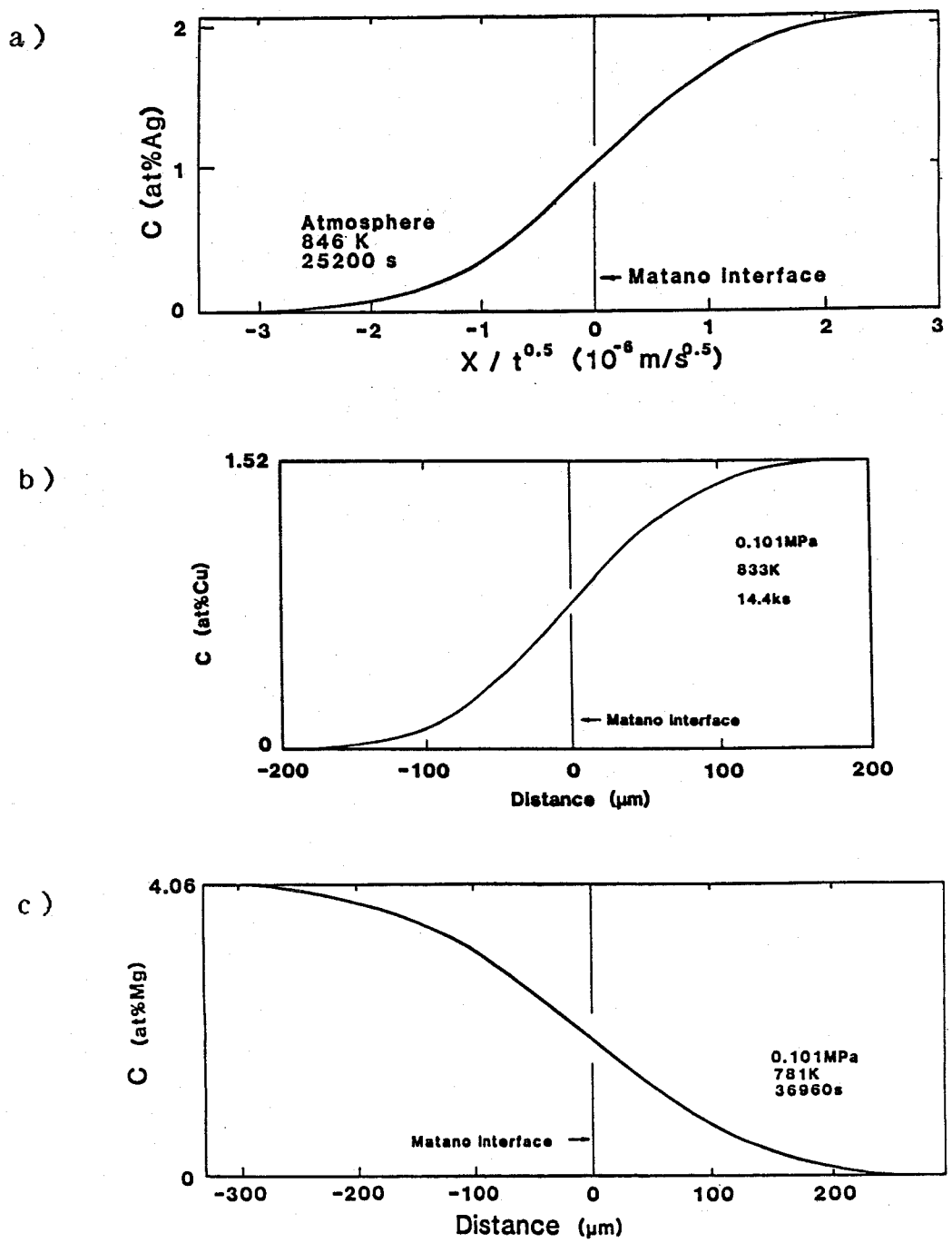


図1a)-c) Ａｌ合金中の濃度距離曲線、 a)Ａｌ－Ａｇ系 b)Ａｌ－Ｃｕ系
c)Ａｌ－Ｍｇ系。

て非対称形であった。Ａｌ－Ａｇ系では低濃度領域で曲線の曲率が小さく高濃度領域で大きい。このことは相互拡散係数が濃度と共に低下していることを示唆するものである。

Ａｌ－Ｍｇ系においてはその逆のことがいえる。Ａｌ－Ｃｕ系は相互拡散係数にほとんど濃度依存性がないであろうと予測される。他の系はＡｌ－Ｍｇ系と同様の傾向を示した。

図２a)-f)に Matano の方法と Hall の方法により決定した相互拡散係数の濃度依存性を示す。上述のようにＡｌ－Ａｇ系では相互拡散係数は濃度と共に低下し、Ａｌ－Ｃｕ系ではほとんど濃度依存性をもっていない。他のＡｌ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｇｅ，Ａｌ－Ｇａ，Ａｌ－Ｚｎ系は２つの濃度点における Hall の方法による相互拡散係数であるが濃度と共に増大しているといえる。

図３a)-f)に相互拡散係数の温度依存性を示す。これらの相互拡散係数は (1-16)式に従がう温度依存性を示し、今までに報告されている相互拡散係数やトレーサー拡散係数と同様の傾向を示している。Ａｌ－Ａｇ系においては本研究のデーターと他の報告値とよく一致している。ここで Heumann らの値 [2] は相互拡散係数であり、他はトレーサー拡散係数 [15-17] である。Ａｌ－Ｃｕ系においては他の報告者 [3,5,7,8] のデーターは高温度領域と低温度領域では２本の Arrhenius 式に分かれているようにみえるが、本研究のデーターは高温度から低温度領域にわたり１本の Arrhenius 式で表現され高温度領域において Murphy [8] のデーターとよく一致している。Ａｌ－Ｍｇ系における相互拡散係数は、Rothmann ら[18] と Fujikawa と Hirano [19] のトレーサー拡散係数値の中間にあり低温度部にて Moreau [9] が報告しているデーターとよく一致している。Ａｌ－Ｇａ，Ａｌ－Ｇｅ，Ａｌ－Ｚｎ系においてはトレーサー拡散係数の報告値 [10,15,20-25] とよく一致しているのがわかる。本研究のＡｌ－Ｃｕ系において低温度部ですこし高めの値を示している。これは粒界拡散の寄与によるものである。Ａｌ－Ｃｕ系の相互拡散係数は他の系に比べて非常に小さな値をもつため特に粒界拡散の寄与が大きいと考えられる。粒界拡散の寄与が無視できる高温度部において拡散の活性化エネルギーと頻度因子を決定した。表３に本研究の活性化エネルギーと頻度因子を示す。表４に他の研究者の値を示す。

表３．　アルミニウム中の不純物拡散の活性化エネルギーと頻度因子

	Al-Ag	Al-Cu	Al-Ga	Al-Ge	Al-Mg	Al-Zn
Q (kJ/mol)	118	126	123	118	125	124
D_0 ($10^{-5}m^2/s$)	1.29	1.50	4.75	2.76	4.20	4.06

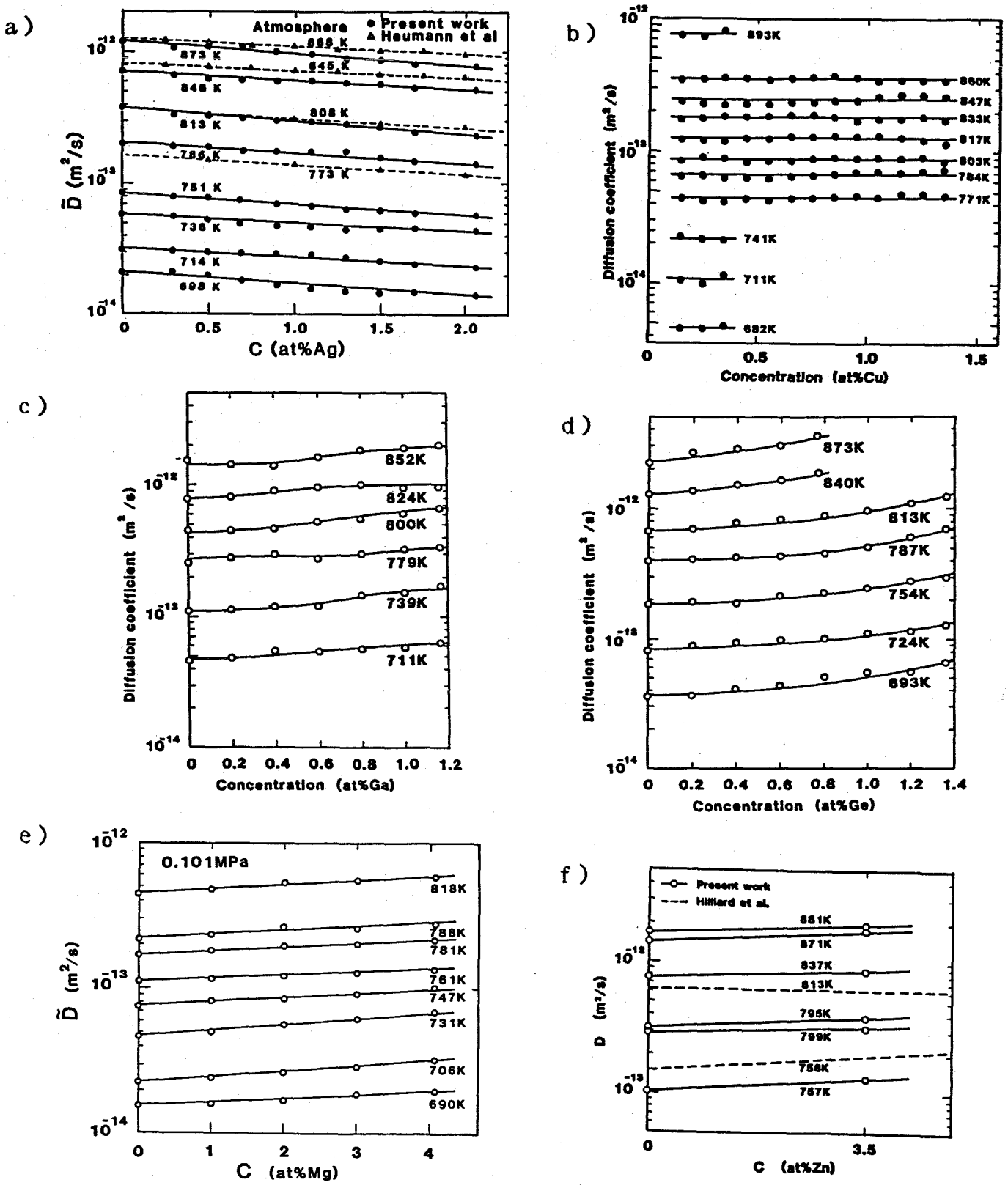
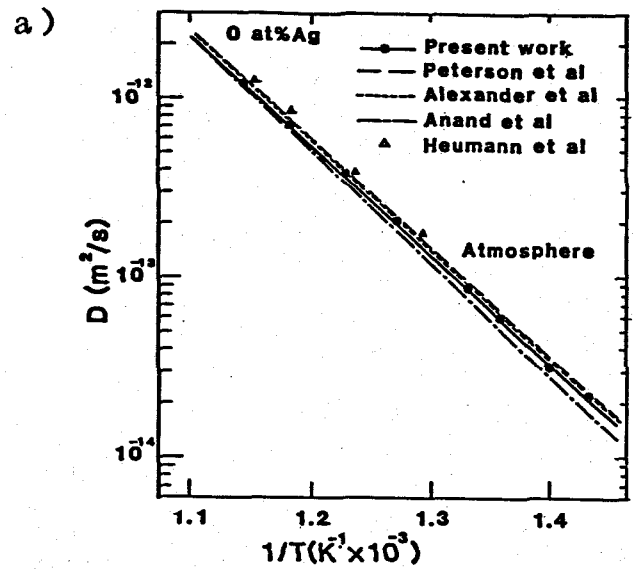
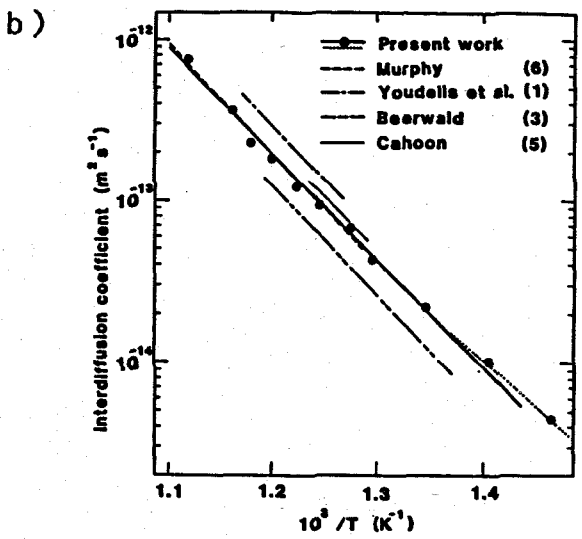
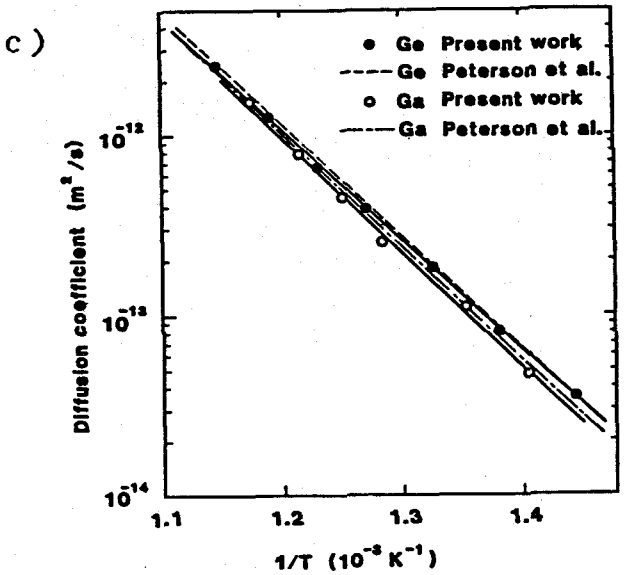
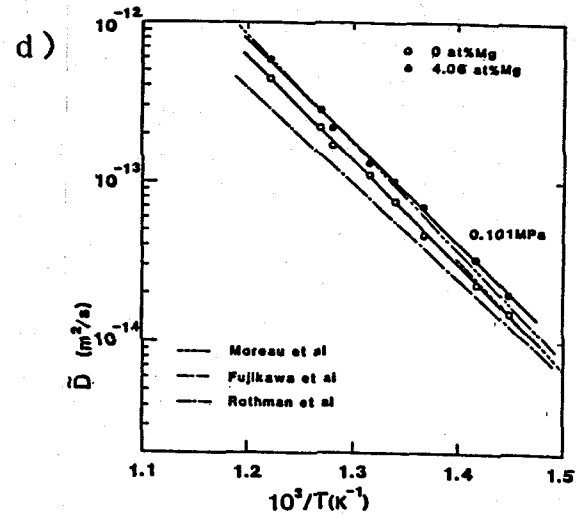


図2a)-f) 相互拡散係数の濃度依存性、 a)Al－Ag系 b)Al－Cu系
c)Al－Ga系 d)Al－Ge系 e)Al－Mg系 f)Al－Zn系









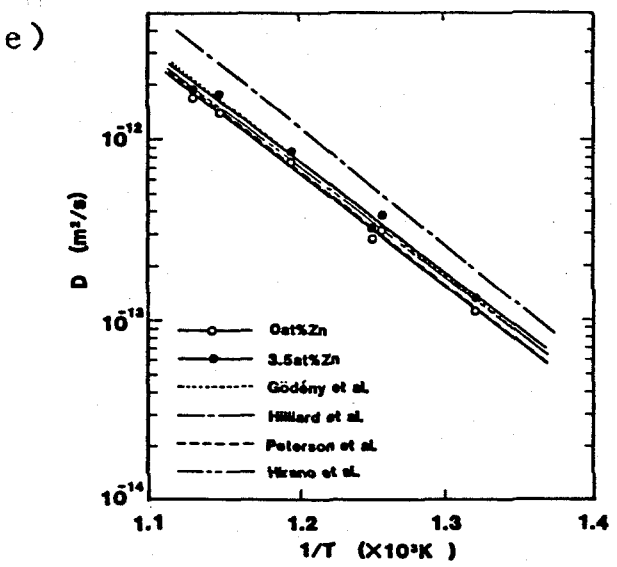


図3a)-e) 相互拡散係数の温度依存性、 a)Al－Ag系 b)Al－Cu系 c)Al－Ga系とAl－Ge系 d)Al－Mg系 e)Al－Zn系

表4. アルミニウム中の不純物拡散の活性化エネルギー

元素	活性化エネルギー(kJ-mol) [参考文献]	平均値
Ag	116 [15], 117 [16], 121 [17], 140 [38] 117 [39], 119 [37], 121 [40], 118 [T.W.]	121
Cu	135 [15], 126 [35], 138 [36], 120 [37] 126 [T.W.]	129
Ga	122 [15], 123 [T.W.]	123
Ge	121 [15], 118 [T.W.]	120
Mg	115 [19], 130 [18], 130 [9], 125 [T.W.]	125
Zn	117 [39], 121 [22], 129 [10], 117 [15] 163 [40], 120 [41], 124 [T.W.]	127
Au	134 [36], 121 [37], 116 [15], 113 [16]	121
Li	139 [41], 119 [32]	129
Na	97 [42], 128 [43]	113
Cs	29 [44], 38 [45]	34
Be	163 [46]	163
Cd	124 [16], 91 [17]	108
Hg	142 [47]	142
In	122 [48], 92 [17]	107
Tl	153 [47]	153
Si	136 [49], 124 [50], 128 [5]	129
Sn	84 [17]	84
Pb	146 [47]	146
Cr	243 [15], 253 [51], 255 [52]	250
Mn	120 [53], 211 [54], 221 [52], 229 [41]	195
Fe	258 [55], 192 [42], 135 [56]	195
Co	174 [15], 174 [33], 197 [57]	182
Zr	242 [51]	242
Al	142 [53], 145 [59], 128 [60], 126 [61] 138 [62], 120 [63], 126 [64], 127 [65] 143 [49], 140 [66], 149 [67], 126 [68] 123 [69], 88 [70], 178 [29], 138 [31] 127 [30], 131 [58]	133

ここでは本研究の系のみならず今までに報告されているＡｌ中の不純物拡散の活性化エネルギーの値を示す。本研究の値はトレーサー拡散の活性化エネルギーとよく一致しているのがわかる。

２－４　考察

Darken [26] は非平衡の熱力学を基礎として相互拡散係数$\tilde{D}$をトレーサー拡散係数と熱力学的パラメーターθにより、

$$\tilde{D} = (D_A^* N_B + D_B^* N_A)\ \theta \qquad (2\text{-}4)$$

$$\theta = 1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln N_B \qquad (2\text{-}5)$$

と関連づけている。ここでD_A^*とD_B^*は合金中での原子ＡとＢのトレーサー拡散係数、N_AとN_Bはモル分率、γ_Bは原子Ｂの活量係数である。Ｂ原子濃度が０のときは

$$\tilde{D} = D_B^* \qquad (2\text{-}6)$$

であり相互拡散係数は原子Ｂのトレーサー拡散係数に等しくなる。希薄固溶体($N_B \simeq 0$)のとき（2-4）式は、

$$\tilde{D} = D_B^* (1 - N_B)\ \theta \qquad (2\text{-}7)$$

となる。ここでこの希薄固溶体中で活量が Henry の法則に従がうと近似すると、原子Ｂの活量係数は

$$\ln \gamma_B = \text{定数} \qquad (2\text{-}8)$$

と表わされる [27] 。Henry の法則が成立するような希薄固溶体中では熱力学的パラメーターθは１となり、(2-7)式は

$$\tilde{D} = D_B^* (1 - N_B) \qquad (2\text{-}7)$$

となる。このことは相互拡散係数は原子Ｂのモル分率N_Bと原子Ｂのトレーサー拡散係数D_B^*に依存することになる。

Ａｌ－Ａｇ系のα固溶体中のD_{Ag}^*が濃度依存性をもたず一定であることが Heumann ら [28] によって報告されている。（2-7）式からわかるようにD_{Ag}^*が濃度に対して一定のとき相互拡散係数は濃度と共に低下することが示唆される。一方、原子Ｂのモル分率N_B

の増大による低下以上にトレーサー拡散係数D_B^*が濃度に対して著しく増大するとき、(2-7) 式に示される相互拡散係数$\tilde{D}$は濃度と共に大きくなる可能性がある。Ａｌ－Ｚｎ系においてトレーサー拡散係数D_{Zn}^*は濃度と共に著しく増加することが Hilliard ら [10] により報告されている。このことはＡｌ－Ｚｎ系の相互拡散係数が濃度によって大きくなっていることと一致する。Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｇａ，Ａｌ－Ｇｅ，Ａｌ－Ｍｇ系においてトレーサー拡散係数の濃度依存性が報告されていないので詳しく検討できないが、それらの系の相互拡散係数が濃度に対して一定または増加していることからそれらの系のトレーサー拡散係数の濃度依存性は濃度と共に増加するであろうと予測できる。

(2-7) 式より相互拡散の活性化エネルギーは希薄固溶体中では不純物拡散の活性化エネルギーに等しくなるが、活性化エネルギーの考察については第４章にて行う。表４よりわかるように報告数の少ない系や報告値が大きく異なる系もある。さらには今だに報告のない系もあり、今後これらの系について豊富で信頼性の高いデーターが発表される必要があり、今後の課題であるといえる。

２－５　まとめ

（１）　Ａｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｇａ，Ａｌ－Ｇｅ，Ａｌ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｚｎ系のα固溶体中の相互拡散をＥＰＭＡ法とコンピューター処理により研究し、それらの相互拡散係数を精度よく決定した。

（２）　Ａｌ合金のα固溶体中の相互拡散係数の濃度依存性を Henry の法則が成立するような希薄領域で Darken の式より定性的に検討した。

２－６　参考文献

[1]　R.F.Mehl, F.N.Rhines and K.A.von den Steinen, Metals and Alloys, 13 (1941) 41.

[2]　Th.Heumann and S.Dittrich, Z.Elektrochem., 61 (1957) 1138.

[3]　W.V.Youdelis, D.R.Colton and J.Cahoon, Can.J.Phys., 42 (1964) 2217.

[4] H.Bueckle, Z.Elektrochem., 49 (1943) 238.

[5] A.Beerward, Z.Elektrochem., 45 (1939) 789.

[6] R.M.Brick and A.Phillips, Trans.AIME, 124 (1937) 331.

[7] J.R.Cahoon, Met.Trans., 3 (1972) 1324.

[8] J.B.Murphy, Acta Met., 9 (1961) 563.

[9] G.Moreau, J.A.Cornet and D.Calais, J.Nucl.Mater., 38 (1971) 197.

[10] J.E.Hilliard, B.L.Averbach and M.Cohen, Acta Met., 7 (1959) 86.

[11] 手塚裕康，神尾彰彦， 軽金属， 34 (1984) 301.

[12] 内山郁，渡辺融，紀本静雄， ”X線マイクロアナライザ“ 日刊工業新聞社，東京，(1974) p.127.

[13] C.Matano, Japan Phys., 8 (1933) 109.

[14] L.W.Hall, J.Chem.Phys., 21 (1953) 87.

[15] N.L.Peterson and S.J.Rothman, Phys.Rev.B, 1 (1970) 3264.

[16] W.B.Alexander and L.M.Slifkin, Phys.Rev.B, 1 (1970) 3274.

[17] M.S.Anand and R.P.Agarwala, Trans.Met.Soc.AIME, 239 (1967) 1848.

[18] S.J.Rothman, N.L.Peterson, L.J.Nowicki and L.C.Robinson, Phys.Stat.Sol. (b), 63 (1974) K29.

[19] S.Fujikawa and K.Hirano, Mater.Sci.Eng., 27 (1977) 25.

[20] S.Ceresara, T.Federighi and F.Pieragostini, Phys.Stst.Sol., 16 (1966) 439.

[21] I.Goede´ny, D.Beke, F.J.Kedves and G.Groma, Phys.Stat.Sol.(a), 32 (1975) 195.

[22] I.Goede´ny, D.Beke, and F.J.Kedves, Phys.Stat.Sol.(a) 13 (1972) K155.

[23] D.Beke,I.Goede´ny and F.J.Kedves, Acta Met., 25 (1977) 539.

[24] G.Ede´lyi, D.L.Beke, F.J.Kedves and I.Goede´ny, Phil.Mag., B 38 (1978) 445.

[25] K.Hirano and S.Fujikawa, J.Nucl.Mater., 69+70 (1978) 564.

[26] L.S.Darken, Trans.Amer.Inst.Min.(Met.) Engrs., 175 (1948) 184.

[27] R.A.Swalin著，上原邦雄，笠原英志，佐田登志夫，篠崎壌，中山一雄，花田桂一，水野万亀雄，吉川弘之　共訳，“固体の熱力学”，コロナ社，東京，(1969) p.114.

[28] Th.Heumann and H.Boehmer, J.Phy.Chem.Solids., 29 (1968) 237.

[29] A.D.LeClaire, Acta Met., 1 (1953) 438.

[30] A.Seeger, D.Worf and H.Mehrer, Phys.Stat.Sol., 48 (1971) 481.

[31] A.S.Nowick, J.Appl.Phys., 22 (1951) 1182.

[32] C.J.Wen, W.Weppner, B.A.Boukamp and R.A.Huggins, Met.Trans B, 11B (1980) 131.

[33] M.S.Anand and R.P.Agarwara, Phil.Mag., 26 (1972) 297.

[34] 平野賢一，　軽金属，29 (1979) 249.

[35] M.S.Anand, S.P.Murarka and R.P.Agarwara, J.Appl.Phys., 36 (1975) 3860.

[36] S.Fujikawa and K.Hirano, Trans.JIM, 12 (1971) 434.

[37] M.Beyeler, F.Maurice and R.Seguin, Mem.Sci.Rev.Met., 67 (1970) 295.

[38] S.D.Gertsriken and A.P.Revo, Ukrain.Fiz.Zhur., 4 (1959) 127.

[39] S.Badrinarayanan and H.B.Mathur, Int.J.Appl.Radiatins and Isotopes, 19 (1968) 353.

[40] T.Heumann and H.Boehmer, J.Phys.Chem.Solids, 29 (1968) 237.

[41] L.P.Coates, US Atomic Energy Comm.Report., TID-16676 (1962).

[42] S.Sudar, J.Csikai and B.Buczko, Z.Metallkde., 68 (1977) 740.

[43] C.E.Ransley and H.Neufeld, J.Inst.Metals, 78 (1950) 25.

[44] V.I.Borodenko, Zhur.Fiz.Khim., 43 (1969) 266.

[45] G.P.Tiwari, Trans.Indan Inst.Met., 23 (1970) 43.

[46] H.Bueckle and J.Deschamps, Rev.Met., 48 (1951) 569.

[47] 沢柳文夫，橋口隆吉，日本金属学会誌，42 (1978) 1155.

[48] G.M.Hood and R.J.Schultz, Phys.Rev. B, 4 (1971) 2339.

[49] S.Fujikawa, K.Hirano and Y.Fukushima, Met.Trans., 9A (1978) 1811.

[50] D.Bergner and E.Cyrener, Neue Huette, 18 (1973) 356.

[51] 丸茂皓生，藤川辰一郎，平野賢一，軽金属，23 (1973) 17.

[52] W.G.Fricke, in reference [55] .

[53] T.S.Lundy and J.F Murdock, J.Appl.Phys., 33 (1962) 1671.

[54] G.M.Hood and R.J.Schultz, Phil.Mag., 23 (1971) 1479.

[55] G.M.Hood, Phil.Mag., 21 (1970) 305.

[56] K.Sorensen and G.Trumpy, Phys.Rev.B, 7 (1973) 1719.

[57] R.V.Patil and G.P.Tiwari, Indian Inst.Met., 27 (1974) 215.

[58] G.Neumann, P.Reimers and D.Bartdorff, Z.Phys.Chem., 97 (1975) 23.

[59] M.Beyeler and Y.Adda, J.Physique, 29 (1968) 345.

[60] T.G.Stoebe, R.D.Gulliver, T.O.Ogurtani and R.A.Huggins, Acta Met., 13 (1965) 701.

[61] J.J.Spokls and C.P.Slichter, Phys.Rev., 113 (1959) 1462.

[62] C.Thompson, Z.angew.Physik, 18 (1964) 38.

[63] F.Y.Fradin and T.J.Rowland, Appl.Phys.Letters, 11 (1967) 207.

[64] R.D.Engardt and R.G.Barnes, Phys.Rev.B, 3 (1971) 2391.

[65] C.Y.Sun, Ph.D.Thesis, Univ.of Illinois at Urbana-Champaign (1971).

[66] B.M.Butcher, H.Hutto and A.L.Ruoff, Appl.Phys.Letters, 11 (1967) 207.

[67] O.D.Sherby, J.L.Lytton and J.E.Dorn, Acta Meta., 5 (1957) 219.

[68] T.E.Volin and R.W.Balluffi, Phys.Stat.Sol., 25 (1968) 163.

[69] J.Burke and T.R.Ramachandran, Met.Trans., 3 (1972) 147.

[70] E.F.W.Seymour, Proc.Phys.Soc.A, 66 (1957) 85.

第３章　２元系アルミニウム合金の相互拡散への電気抵抗法の改良と適用

３－１　緒言

一般に相互拡散係数はＥＰＭＡ法により濃度距離曲線を測定し Matano の方法により求められる。しかし、ＥＰＭＡ法はＬｉのような軽元素は測定不可能で濃度距離曲線を決定できない。Ｌｉのアイソトープによるトレーサー拡散研究はＬｉのアイソトープの作製の困難さとＬｉの活性な特性によりなされていない。Ｌｉの拡散研究にはＥＰＭＡ法とアイソトープ法に代わる簡便な研究方法が要求される。

Ceresara ら [1] は希薄合金中の拡散測定に電気抵抗が利用できることを示した。しかし、彼らの方法には避けることのできない重大な問題点、すなわち電気抵抗用のワイヤーの表面に拡散させる金属を電着させて拡散対とするところにある。この拡散対の欠点は、（１）電着膜の厚さ、（２）拡散対の界面での酸化膜の影響、（３）拡散金属の酸化と蒸発、（４）反応拡散の寄与などがある。（１）については Ceresara らはワイヤー電着型拡散対に対して Fick の第２方程式を解く際に初期境界条件において電着膜の濃度と厚さに対して誤った条件をおいており、その解析解は研究に使用した拡散対に対して適当でないといえる。特にアルミニウム系の拡散研究においては（２）が重用視され、活性な金属であるＬｉについては（３）が問題となる。（４）はワイヤーの表面に純金属を電着して拡散対とすることはその系が全率固溶体系でないとき、反応拡散が生じ金属間化合物が出現したり液相が出て固液反応を生じることになる。このことは固溶体中での拡散現象を研究しているのではなく反応拡散や液相拡散を含む可能性を示唆している。それ故、それらの欠点と誤りを指摘しそれらの問題点を克服したすぐれた拡散対を開発し、その拡散対に対して Fick の第２法程式の正しい解析解を導出することにより、電気抵抗法をより有力な測定方法とすることが望まれる。

ＬｉはＨ，Ｈｅについで軽く原子番号が３の元素である。室温における比重は０．５３であり、Ａｌに比べるとその１／５以下でしかない。Ｌｉは析出硬化元素でありＡｌにＬｉを添加すると軽くなるだけでなく、比強度と比弾性率を著しく向上させるものである [2,3]。 最近では宇宙航空機材料として注目されている。熱処理、時効などの基礎的デ

ーターとしてのＡｌ中のＬｉの拡散係数を決定することが要求される。

本研究の目的は電気抵抗法を改良し今までに報告されている代表的な合金系であるＡｌ－Ｚｎ系でその有効性を確かめ、Ａｌ－Ｌｉ系に適用し拡散係数を決定することである。

３－２　Fick の第２方程式の解析解

図１に示すような拡散対に対する Fick の第２法則の解析解を導く。円筒座標系では Fick の第２方程式は、

$$\partial C/\partial t = (1/r)\cdot\partial(rD\partial C/\partial r)/\partial r \qquad (3\text{-}1)$$

と表わされる。ここでＣは拡散原子の濃度、ｒは半径、ｔは拡散時間である。希薄固溶体中では拡散係数は濃度に依存しないと考えると (3-1)式は、

$$\partial C/\partial t = D\cdot(\partial^2 C/\partial r^2 + (1/r)\partial C/\partial r) \qquad (3\text{-}2)$$

となる。ｔ＝０の時、拡散原子が半径ａ内に存在し濃度がＣ*である拡散対（図１）に対する初期及び境界条件は

$$0 \leqq r \leqq a,\ t=0\ ;\ C=C^* \qquad (3\text{-}3)$$

$$a < r \leqq b,\ t=0\ ;\ C=0 \qquad (3\text{-}4)$$

$$r=0,\ 0 \leqq t < \infty\ ;\ \partial C/\partial r = 0 \qquad (3\text{-}5)$$

$$r=b,\ 0 \leqq t < \infty\ ;\ \partial C/\partial r = 0 \qquad (3\text{-}6)$$

$$0 \leqq r \leqq b,\ t=\infty\ ;\ C=C_f\ \ (C_f = a^2C^*/b^2) \qquad (3\text{-}7)$$

$$0 \leqq r \leqq b,\ 0 \leqq t < \infty\ ;\ C\text{は有限} \qquad (3\text{-}8)$$

である。章末の付録から (3-2) 式の解析解は

$$C = a^2C^*/b^2 + (2aC^*/b^2)\sum_{n=1}^{\infty}(J_1(\alpha_n a)\,J_0(\alpha_n r)\cdot\exp(-\alpha_n^2 Dt))/(\alpha_n J_0^2(\alpha_n b)) \qquad (3\text{-}9)$$

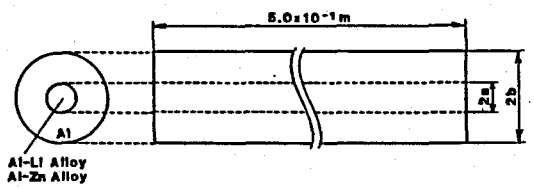


図１　拡散対の概略図

である。(3-9) 式をC_fで割り書き直すと

$$Y(r,\tau)=C/C_f=1+(2/a)\sum_{n=1}^{\infty}(J_1(\alpha_n a)J_0(\alpha_n r)\cdot\exp(-\alpha_n^2 Dt))/(\alpha_n J_0^2(\alpha_n b)), \quad (3\text{-}10)$$

$$\tau=Dt \quad (3\text{-}11)$$

(3-10) 式を理論濃度距離曲線という。種々のτ値に対してコンピューターにより計算した理論濃度距離曲線の例を図2に示す。τが大きくなるにつれて拡散により濃度分布が均一になって行くのがわかる。

3－3　電気抵抗変化

拡散対の電気抵抗は拡散の進行とともに変化する。これは拡散対内の濃度分布が拡散に従がって変化し電気抵抗の値を変化させることによる。電気抵抗の変化を測定することにより拡散の速度即ち拡散係数を決定することができる。拡散対の電気抵抗の変化を次式により表わす。

$$\psi(t)=(R-R_0)/(R_f-R_0) \quad (3\text{-}12)$$

ここでR_0は拡散対と同じ大きさの純金属（Ａｌ）の電気抵抗であり、R_fは拡散対が完全に均一化した時の最終の電気抵抗である。

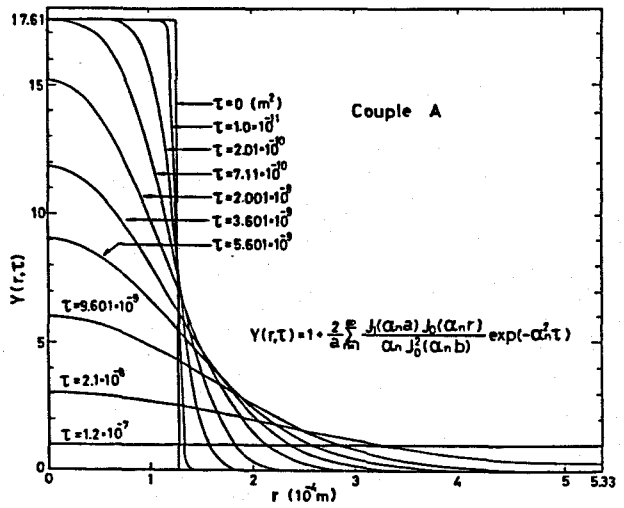


図２　理論濃度距離曲線の例（Al/Al-2.53at%Zn拡散対）

次に図１に示されるような拡散対において、拡散に従がって濃度分布が変化するときの拡散対の電気抵抗変化を計算する。希薄固溶体の電気抵抗が不純物濃度とともに直線的に増加すると仮定すると、比抵抗ρは

$$\rho(r)=\rho_0+100\varepsilon C(r) \tag{3-13}$$

と表わされる。ここでρ_0は純金属（Ａｌ）の比抵抗であり、εは不純物（拡散原子）１at%当りによる比抵抗の増分である。長さＬの拡散対の電気抵抗Ｒは、

$2\pi r\,dr/(\rho_0+100\varepsilon C(r))$を拡散対の中心から表面まで積分することにより得られる。

$$1/R=2\pi L\int_0^b r/(\rho_0+100\varepsilon C(r))\cdot dr$$
$$=2\pi L b^2 I(\tau)/\rho_0 \tag{3-14}$$

ここで

$$I(\tau)=\int_0^1 r/(1+\gamma Y(r,\tau))\cdot dr \tag{3-15}$$

$$\gamma=100\varepsilon C_f/\rho_0 \tag{3-16}$$

である。(3-12) 式に対応する計算式は (3-14) 式より簡単に導かれる。

$$\psi(\tau)=(1/(2I(\tau))-1)/\gamma \tag{3-17}$$

$$R_0=\rho_0 L/(\pi b^2) \tag{3-18}$$

$$R_f=(\rho_0+100\varepsilon C_f)L/(\pi b^2) \tag{3-19}$$

$$\gamma=100\varepsilon C_f/\rho_0=(R_f-R_0)/R_0 \tag{3-20}$$

である。ここで$\psi(\tau)$を理論電気抵抗曲線という。図３に$a=1.40\times10^{-4}$と$b=5.45\times10^{-4}$mのとき$\psi(\tau)$をいろいろなγ値で数値計算した例を示す。$\gamma=0.3313$のときの計算曲線はＡｌ－Ｚｎ合金の拡散対Ｂに対応している。γ値が大き

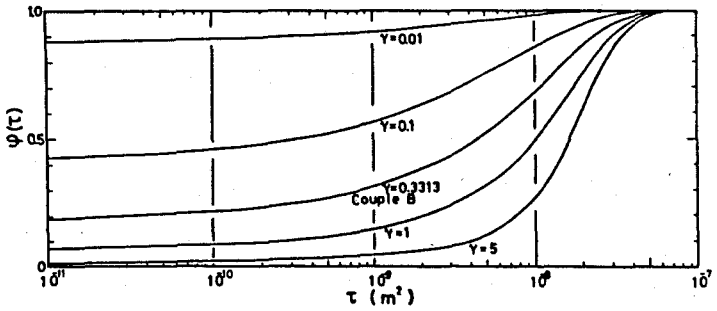


図３　理論抵抗曲線の例（Al-Zn系）

いとその曲線はτとともに急な立ち上りを示す。拡散係数はψ（τ）とψ（ｔ）を比較することによりτ／ｔ＝Ｄの関係から決定することができる。

３－４　実験方法

３－４－１　Ａｌ－Ｚｎ系

Ａｌ－Ｚｎ合金（０．８，１．６４，２．５３，４．７６ａｔ％Ｚｎ）を９９．９９３％Ａｌと９９．９％Ｚｎより大気中で溶製し、７１４Ｋで４８時間均一化焼鈍した。図１に示す様な円柱状形拡散対を作製した。Ａｌ－２．５３at％ＺｎとＡｌ－４．７６at％Ｚｎ合金のインゴットから外径６．０mm、長さ７０mmの円柱状の合金棒を旋盤により作製した。９９．９９３％Ａｌのインゴットより外径２６mm、長さ５０mmの円柱を作製し、その中心に６mm径の穴をあけた。エメリー紙で研磨後、水酸化ナトリウムとリン酸の水溶液にて軽く酸洗した。合金をＡｌの穴に挿入し、室温にて型圧延後線引し約１mmの直径にした。拡散対の半径と濃度を表１に示す。さらに純ＡｌとＡｌ合金を直径約１mmまで線引した。長さ０．５mの拡散対と純Ａｌ線材をコイル状に巻き、６７３Kから８６８Kの温度範囲で等温焼鈍した後、熱衝撃を避けるために空冷した。液体窒素中にて試料を充分冷却した後に４端子法にて電気抵抗を測定し、(3-12) 式のψ（ｔ）曲線を得た。Ａｌ合金の溶質濃度による電気抵抗の変化を決定するためＡｌ－Ｚｎ合金の線材の電気抵抗も同様に測定した。それらの拡散対はＥＰＭＡにより濃度分布を測定した。

(3-17) 式のψ（τ）曲線は数値計算により算出した。これらのψ（τ）曲線とψ（ｔ）曲線を比較することにより拡散係数Ｄを決定した。

表１　電気抵抗用拡散対の組成と半径

Couple	a (mm)	h (mm)
Al / Al-2.53at%Zn	0.127	0.533
Al / Al-4.76at%Zn	0.140	0.545
Al / Al-0.70at%Li	0.197	0.499

３－４－２　Ａｌ－Ｌｉ系

９９．９９３%Ａｌと９．９６%Ｌｉより大気中でフラックスとしてＬｉＣｌを用いて電気炉にてＡｌ－０．７at%Ｌｉ合金を溶製した。そのインゴットはＡｒ雰囲気中で８８３Ｋの温度にて４８時間均一化焼鈍をした。インゴットより長さ６０mm、外径６．０mmの合金棒を作製し、９９．９９３%Ａｌからは長さ５０mm、外径２０mmの円柱を作製し、その中心に６mmの穴をあけた。エメリー紙で研磨後、薄い王水にて軽く酸洗した。Ａｌ－Ｚｎ系と同様な処理にて外径１mmの線状の拡散対を作製した。表１に拡散対の組成と半径を示す。拡散焼鈍は８０３Ｋから９２３Ｋの温度範囲にてＡｒ雰囲気中で行った。電気抵抗測定はＡｌ－Ｚｎ系と同様である。

３－５　　結果と考察

３－５－１　　濃度分布

図４にＥＰＭＡにより測定したＡｌ－Ｚｎ系の拡散対の濃度分布とそれに対応するτを

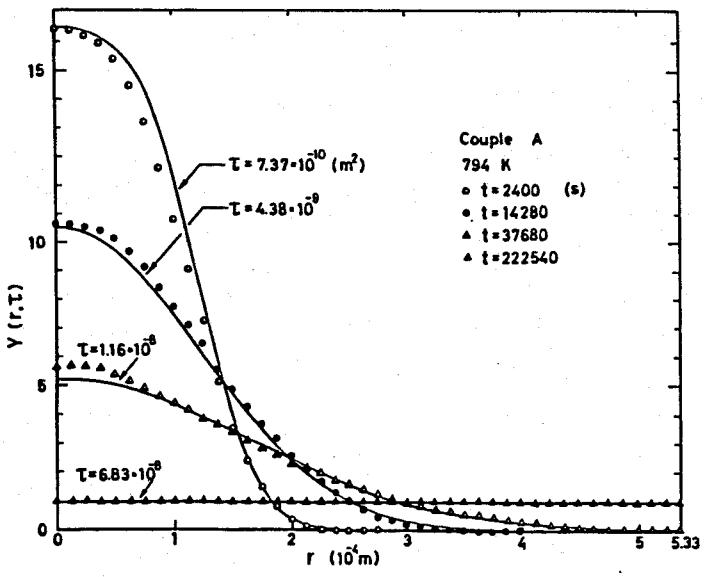


図４　Ａｌ－Ｚｎ系（Al/Al-2.53at%Zn拡散対）の濃度距離曲線と理論濃度距離曲線との比較

用いて（3-10）式より計算したＹ（ｒ，τ）曲線を示す。これらの曲線はよく一致しており（3-10）式の正当性が実証されている。Ａｌ－Ｌｉ系での濃度－距離曲線はＥＰＭＡでは測定できないことを述べておく。

３－５－２　希薄合金の比抵抗

図５にＡｌ－Ｚｎ合金の比抵抗の溶質濃度依存性を示す。比抵抗値は溶質濃度と共に直線的に増加している。本研究のＡｌ－Ｚｎ合金の溶質濃度範囲においては（3-13）式に示されるような希薄合金における比抵抗の１次近似は正当性を持つことがわかる。（3-20）式よりγ値は拡散対ＡとＢに対して０．１５６１と０．３３１３であると算出できた。

Ａｌ－Ｌｉ合金については後で述べるがＬｉの酸化の影響のため拡散対が完全に均一化した時の電気抵抗が求められなかったのでεとして０．３６×１０$^{-7}$Ωｍ［4］を採用した。Ａｌ－Ｌｉ拡散対のγ値として０．３２２０を算出した。

３－５－３　電気抵抗変化

図６に７９３Ｋと７９４Ｋでの焼鈍による純ＡｌとＡｌ－Ｚｎ系の拡散対の電気抵抗変化を示す。純Ａｌと拡散対の電気抵抗は短時間の焼鈍により低下しており、その後純Ａｌは変化せず、一方拡散対の電気抵抗は増加している。短時間側での低下は 西川ら［5］が指摘しているように線材の作製時に加工されたＡｌ合金の回復と再結晶によるものである。このことより拡散現象への回復と再結晶の影響は長時間拡散焼鈍においては無視することができ、長時間側での拡散対の電気抵抗の増加は拡散現象によるものだけであることがわかる。

図７に拡散焼鈍時間によるＡｌ－Ｚｎ系の拡散対の電気抵抗変化を（3-12）式のψ（ｔ）値として示す。ここではそれらのψ（ｔ）値に対応する（3-17）式のψ（τ）曲線を実線として示している。ψ（０）値はψ（τ）曲線に比べて高い値を示しているがこれは先に述べたように加工の影響によるものであり約１０分以内という短時間において急

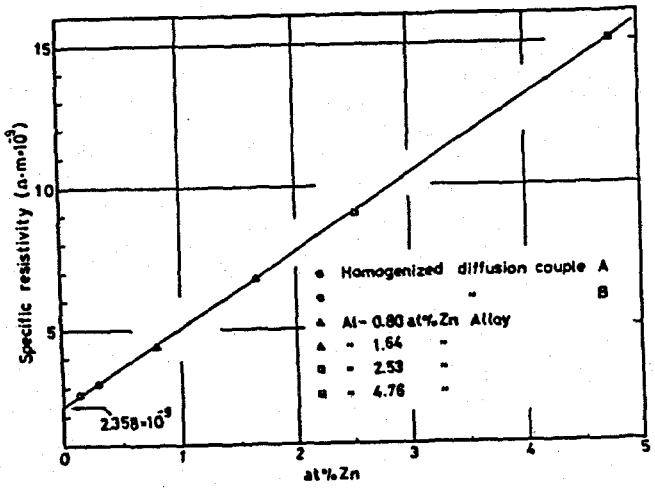


図5　Ａｌ－Ｚｎ系合金の比抵抗の濃度依存性

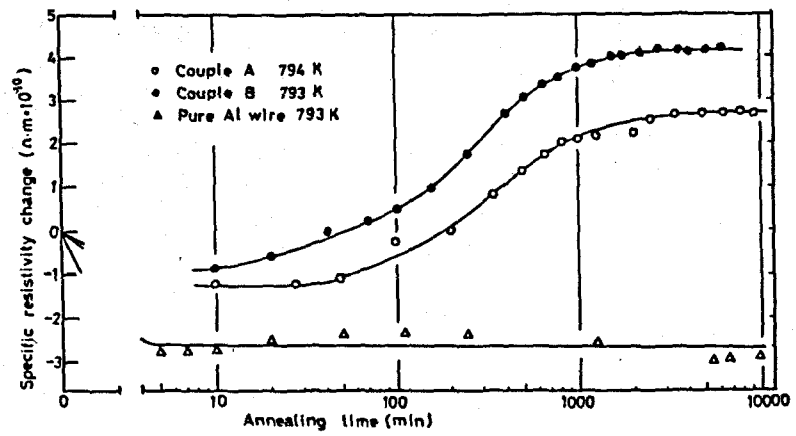


図6　Ａｌ－Ｚｎ系の拡散対と純Ａｌ線の電気抵抗変化

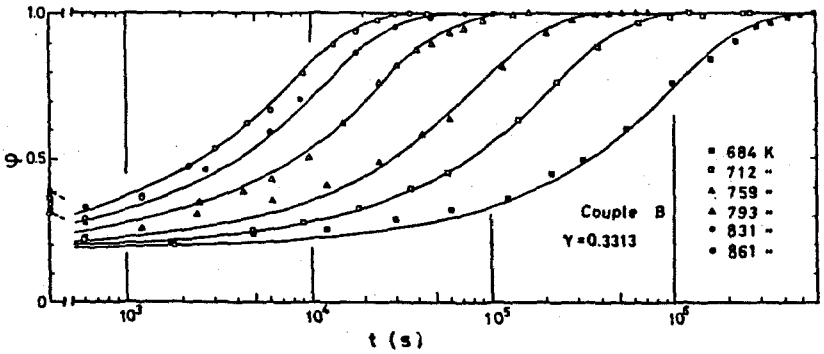


図7　Ａｌ－Ｚｎ系の拡散対の電気抵抗変化と理論抵抗曲線との比較

に低下している。その後の拡散現象による増加においてはψ（τ）曲線とψ（t）値はよく一致しており、拡散係数を決定することが可能であることを示している。それ故、ψ（τ）曲線が０．５以上の値をもつところにて拡散係数をψ（τ）曲線とψ（t）値の比較より決定することにした。

図８にＡｌ－Ｌｉ系の拡散対の電気抵抗変化をψ（τ）として示す。Ａｌ－Ｚｎ系と同様に拡散焼鈍の初期においては電気抵抗は拡散対の回復再結晶により低下し、その後拡散による電気抵抗の増加が見られる。しかし、長時間の拡散焼鈍においては電気抵抗の測定値はψ（τ）＞０．９の範囲で理論曲線から大きく離れ低下しψ（t）は１にはならない。ψ（τ）＞０．９のときは図４よりわかるように拡散する原子は拡散対の中央部より表面に到達しており、Ｌｉ原子の場合はＡｌより酸化されやすく外部の酸素またはＡｌの酸化物であるAl_2O_3の酸素と反応し酸化することにより拡散対の電気抵抗の増加には寄与しなくなったものと考えられる。それ故、Ａｌ－Ｌｉ系はそれら回復再結晶と酸化による影響が少ないといえる０．７＜ψ（τ）＜０．９の範囲で拡散係数を決定した。

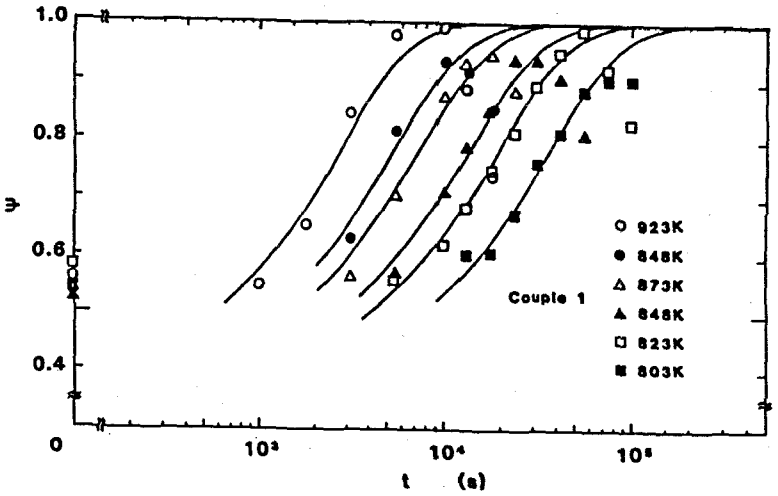


図８　Ａｌ－Ｌｉ系の拡散対の電気抵抗変化と理論抵抗曲線との比較

3－5－4　拡散係数

Ａｌ－Ｚｎ系とＡｌ－Ｌｉ系の相互拡散係数の温度依存性をそれぞれ図９と１０に示す。他の研究者の結果も共に示す。拡散係数は Arrhenius 式

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \qquad (3\text{-}21)$$

ここでD_0とＱは頻度因子と活性化エネルギーである。それらの値を表２と３に示す。Ａｌ中のＬｉの拡散データーは他の研究者により硬度測定と電気化学法により測定されている。本研究の結果は他の研究者のデーターとよく一致しているのがわかる。このことは電気抵抗法が精度よく拡散係数を決定できる方法であることがいえる。活性化エネルギーについての考察は第４章にて行う。

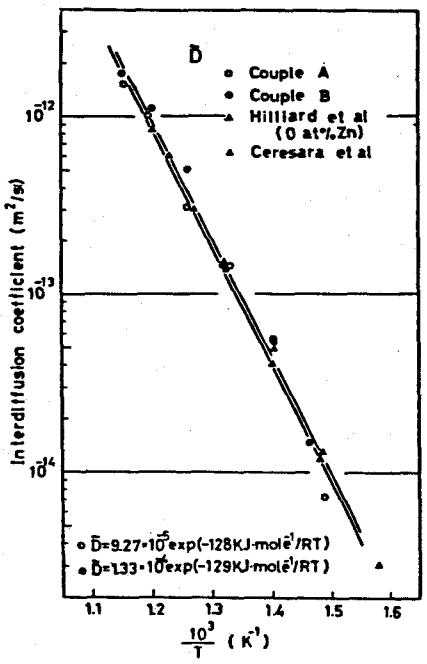


図９　Ａｌ－Ｚｎ系の相互拡散係数の温度依存性

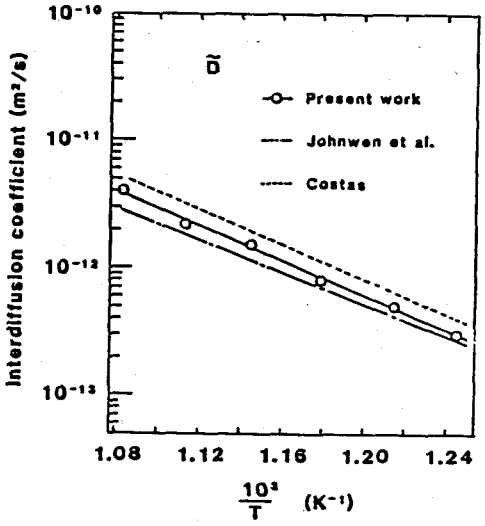


図１０　Ａｌ－Ｌｉ系の相互拡散係数の温度依存性

表2　Ａｌ－Ｚｎ系の相互拡散の活性化エネルギーと頻度因子

Source	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)
This work for		
couple A	9.5×10^{-5}	128
couple B	1.3×10^{-4}	129
Ceresara et al. [1]	9.0×10^{-5}	127
Hilliard et al. [6]	1.1×10^{-4}	129
Peterson et al. [7]	2.6×10^{-5}	121
Goedány et al. [8]	2.5×10^{-5}	120

表3　Ａｌ－Ｌｉ系の相互拡散の活性化エネルギーと頻度因子

Source	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)
This work	8.5×10^{-5}	130
Johnwen et al. [9]	1.6×10^{-5}	119
Costasius [10]	4.5×10^{-4}	139

３－６　まとめ

（１）　電気抵抗法の改良を行いＡｌ－Ｚｎ系でその有効性を確かめ、活性な金属原子であるＬｉの拡散研究に適用した。

（２）　拡散対の電気抵抗値は拡散焼鈍により回復再結晶による低下を示すがその後、拡散の進行と共に増大していく。この電気抵抗の変化より相互拡散係数を決定することができた。

（３）　Ａｌ中のＺｎとＬｉ原子の拡散係数は Arrhenius 式を満足し拡散の活性化エネルギーを決定することができた。

３－７　参考文献

[1]　S.Ceresara, T.Federighi and F.Pieragostini, phys. stat. sol., 16 (1966) 439.

[2] K.R.Van Horn, "Aluminum" ASM, Metals Park, Ohio (1967).

[3] D.Webster, "Aluminum-Lithium Alloys", Edt. by T.H.Sanders and E.A. Starke, Met. Soc. AIME (1981).

[4] L.F.Mondolfo, "Aluminum Alloys : Structure & Properties", Butterworths, London (1976) p.213.

[5] 西川精一，小林繁美， 軽金属，21 (1971) 55.

[6] J.E.Hilliard, B.L.Averbach and M.Cohen, Acta Met., 7 (1959) 86.

[7] N.L.Peterson and S.J.Rothman, Phys.Rev. B, 1 (1970) 3264.

[8] I.Goede´ny, D.Beke, F.J.Kedves and G.Groma, phys. stat. sol. (a), 32 (1975) 195.

[9] C.Johnwen, W.Weppner, B.A.Boukamp and R.A.H.Uggins, Met. Trans. B, 11 (1980) 131.

[10] L.P.Costasius, Atomic Energy Com. Report. (1962).

3－8 付録

$$\partial C/\partial t = D \cdot (\partial^2 C/\partial r^2 + (1/r)\,\partial C/\partial r) \qquad \text{(a-1)}$$

初期及び境界条件が (3-3)から(3-8)式であたえられるときの (a-1) 式の解析解は次のように求めることができる。

濃度Cを無次元化するためC＝C／C*とおくと (3-3) はC＝1となる。Cはｒだけの関数Ｒ（ｒ）とｔだけの関数Ｔ（ｔ）の積とすると

$$C = R(r) \cdot T(t) \qquad \text{(a-2)}$$

(a-1)式に (a-2) 式を代入し、両辺をＤ・Ｒ・Ｔで割り変数分離し、$-\alpha^2$と等しいと置くと、

$$dT/dt + \alpha^2 DT = 0 \qquad \text{(a-3)}$$

$$d^2R/dr^2 + (1/r) \cdot (dR/dr) + \alpha^2 R = 0 \qquad \text{(a-4)}$$

となる。(a-3) 式の一般解は、

$$T = C_1 \cdot \exp(-\alpha^2 Dt) \qquad \text{(a-5)}$$

である。(a-4) 式については、$\alpha \cdot r = X$とおくと

$$d^2R/dX^2 + (1/X) \cdot (dR/dX) + R = 0 \qquad \text{(a-6)}$$

0次の Bessel 方程式となる。この (a-6) 式の一般解は

$$R = C_2 J_0(X) + C_3 Y_0(X) \qquad \text{(a-7)}$$

であり、J_0とY_0は0次の第1と2種の Bessel 関数、C_2とC_3は定数である。(a-7) 式をXについて微分すると、

$$dR/dX = -C_2 J_1(X) - C_3 Y_1(X) \qquad \text{(a-8)}$$

となる。ここでJ_1とY_1は1次の第1と2種の Bessel 関数である。境界条件 (3-5) を満たすためには (a-8) 式より$C_3 = 0$とならねばならない。それ故、(a-7) 式は簡単な式、

$$R = C_2 J_0(X) \qquad \text{(a-9)}$$

となる。(a-2) 式は (a-5) と (a-9) 式より、

$$C = C_4 J_0(\alpha r) \exp(-D\alpha^2 t) \qquad \text{(a-10)}$$

と表わされる。(a-10) 式をrに関して偏微分し、r = bのときは、

$$(\partial C/\partial r)_{r=b} = C_4 \exp(-D\alpha^2 t) \cdot (-a J_1(\alpha r))_{r=b}, \qquad \text{(a-11)}$$

境界条件 (3-6) より (a-11) 式は0に等しいので、

$$J_1(\alpha_n b) = 0 \qquad \text{(a-12)}$$

とならねばならない。(a-12) 式の解の小さい方からn番目の根がβ_nとすると$\beta_n = \alpha_n b$である。(a-1) 式は線型であるので (a-10) 式は重ね合せの原理より

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} C_n J_0(\alpha_n r) \exp(-D\alpha_n^2 t) \qquad \text{(a-13)}$$

となる。t = 0のとき、CはC = f (r) であり、r = b x　(0 < x < 1) とおくと、C = f (b x) と$\alpha_n r = \beta_n x$となる。又、(a-13) 式は

$$C = \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_0(\alpha_n r) \qquad \text{(a-14)}$$

となる。f (b x) を Fourier-Bessel 展開すると、

$$f(bx) = C_1 J_0(\beta_1 x) + C_2 J_0(\beta_2 x) + C_3 J_0(\beta_3 x) + \cdots, \qquad \text{(a-15)}$$

(a-15) 式の両辺に$x J_0(x\beta_n)\, dx$をかけ、0から1までで積分すると、右辺は Lommel 積分より簡単になり、

$$C_n J_0^2(\beta_n) = 2\int_0^1 x f(bx) J_0(x\beta_n)\, dx) \qquad \text{(a-16)}$$

である。$n=0$のとき（a-12）式より$\beta_0=0$であり、$J_0(0)=1$なので（a-16）式は

$$C_0=2\int_0^1 x f(bx)\,dx \qquad \text{(a-17)}$$

となる。又、条件（3-8）を満足する解は$C=C_0$である。ここで$\beta_n=\alpha_n b$と$r=bx$なので整理すると（a-13）式は

$$C=C_0+\sum_{n=1}^{\infty} C_n J_0(\alpha_n r)\exp(-\alpha_n D t) \qquad \text{(a-18)}$$

となりその係数C_0とC_nは

$$C_0=(2/b^2)\cdot\int_0^b r f(r)\,dr \qquad \text{(a-19)}$$

$$C_n=2\int_0^b r f(r) J_0(\alpha_n r)\,dr/(b^2 J_0^2(\alpha_n b)) \qquad \text{(a-20)}$$

となる。ただし、$J_1(\alpha_n b)=0$である。さらに、初期条件（3-3）及び（3-4）より

$$C_0=a^2 C^*/b^2 \qquad \text{(a-21)}$$

$$C_n=2C^* a J_1(\alpha_n a)/(\alpha_n b^2 J_0^2(\alpha_n b)) \qquad \text{(a-22)}$$

となる。それ故、（a-1）式の解析解は

$$C=a^2C^*/b^2+(2aC^*/b^2)\sum_{n=1}^{\infty}(J_1(\alpha_n a)J_0(\alpha_n r)\cdot\exp(-\alpha_n^2 D t))/(\alpha_n J_0^2(\alpha_n b)) \qquad \text{(a-23)}$$

である。

第4章　拡散の活性化エネルギーの原子寸法効果

4－1　緒言

物理量を用いて、拡散の活性化エネルギーを評価する方法の1つとして原子寸法効果がある。原子寸法効果とは溶質原子や溶媒原子の原子半径、体積、機械的特性により拡散の活性化エネルギーを評価する方法である。弾性モデル理論による代表的な理論は Swalin [1] により発表され、Swalin 理論といわれる。Swalin 理論はｆｃｃ金属結晶中の空孔媒介拡散機構により拡散する不純物原子の活性化エネルギーのみを対象としているためにｂｃｃやｈｃｐ構造等の金属結晶中の拡散や侵入型拡散機構で拡散する不純物拡散は取り扱うことができない。しかも今までに約１０近い論文 [2-10] が拡散への Swalin 理論の適用に関して報告されてはいるが、それらの報告によると活性化エネルギーの評価については成功しているとはいえない。

さらに Swalin の発表以来、Hood [11,12] による原子半径ｒ、Moore [13] による原子容Ｖ、 Naik ら [14] によるＢＴ$_m$ｒ／（Ｋ′＋ｃＫ）－βＺ、 Varotsos ら [15] によるｃＢＶという様なパラメーターで活性化エネルギーの検討が試みられてきたが、 Neumann [16] の指摘するようにそれらのパラメーターでは理解し難いものである。たとえば、空孔媒介拡散機構で生じる拡散の活性化エネルギーがｒとかＶの増大に従がって低下することや、Naik らのパラメーターによるとＰｂ中の侵入型拡散の活性化エネルギーは空孔生成エネルギーに類するエネルギー項を含む式で表わされることや、ｃＢＶのパラメーターにおいてはＢとＶに不純物原子の値を適用しないことなどの疑問点がある。

本研究の目的は原子半径ｒと圧縮率Ｋからなるｒ^3／Ｋのパラメーターによりａｌ中の拡散の活性化エネルギーのみならず他の元素中の拡散の活性化エネルギーの原子寸法効果について理解を深めることにある。

4－2　パラメーターの設定

母格子原子からなる金属を均一な溶媒とし固溶している拡散原子を圧縮性のある球とし

て、無限に希薄な不純物原子の拡散の活性化エネルギーを定性的に考察し簡便なパラメーターを設定する。固溶している拡散原子は存在するのに安定な位置から隣接する安定な位置に拡散するとき母格子原子の間の狭い空間を通過しなければならない。その通過する際に母格子原子を押し拡げる仕事と拡散原子が縮少する仕事がなされ、それら仕事量の和が最少となるエネルギーが拡散のための移動のエネルギーΔH_mであると解釈される。荒い近似として拡散原子が母格子原子の間の狭い空間を通過するとき母格子原子を押し拡げるエネルギーは拡散原子が大きいと押し拡げる量が大きいといえるので拡散原子の半径r_iの３乗r_i^3に比例し、母格子原子の硬いすなわち弾性剛性率が大きいときそのエネルギーが大きくなるので弾性剛性率B_m（$B_m = 1/K_m$）に比例すると考える。すなわちパラメーターとしてはr_i^3/K_mに比例するといえる。一方、拡散原子が 母格子原子の間の狭い空間を通過するとき、拡散原子の半径が小さいと拡散原子が圧縮される量が少なく、小さな圧縮エネルギーでよく、さらに拡散原子が容易に縮少されるすなわち圧縮率K_iが大きいと小さなエネルギーでよいと考えられるので、パラメーターとしてはr_i^3/K_iが適切であるといえる。それ故、拡散の活性化エネルギーがこれらパラメーターの１次結合として表わすと、

$$Q_i = A r_i^3/K_i + B r_i^3/K_m + C \qquad (4\text{-}1)$$

ここでA，B，Cは定数である。Cは拡散原子に依存しない溶媒原子特有の定数であるとする。(1-18)式で述べたように拡散の活性化エネルギーは空孔媒介機構においては、

$$Q = \Delta H_v + \Delta H_m \qquad (4\text{-}2)$$

で表わされるのでCはΔH_vに対応する量であるといえる。侵入型拡散ではΔH_vは必要でなくCは0となる。

侵入型で存在（固溶）している拡散原子に比べて、置換型で存在している拡散原子は母格子原子の格子点を占めており、さらに空孔媒介拡散機構で拡散するときには拡散原子の隣に空孔が存在するために拡散原子は固溶状態においては大きな静水圧力で圧縮されているとはいえず、弾性論的に硬い状態ではなく圧縮性に富んだ球の状態にあるといえる。それ故、拡散原子が母格子原子の間の狭い空間を通過するとき、拡散原子は大きく圧縮しまわりの母格子原子を大きく変位させる（押し拡げる）ことなしに拡散が生じるものと理解される。空孔媒介拡散機構では（4-1)式で表わされる活性化エネルギーにおいては第２項

が第１項の寄与に比べて小さいと期待される。そこで 空孔媒介拡散機構においては簡単のために、第２項をここでは考慮せず拡散の活性化エネルギーを次式で整理することにする。

$$Q_i = A r_i^3 / K_i + C \qquad (4\text{-}3)$$

一方、侵入型で存在している拡散原子は存在するには狭い場所である母格子原子の格子間位置に存在しているので、まわりの母格子原子より大きな静水圧力により拡散原子は圧縮され更に圧縮するには圧縮され難い状態すなわち硬い球となっていると考えられる。侵入型の拡散原子が 母格子原子の間の狭い空間を通過するするとき、拡散原子は圧縮され難く母格子原子が安定な位置より大きく変位する（押し拡げられる）といえる。それ故、侵入型拡散の活性化エネルギーは第２項に比べて第１項の寄与が少ないといえるので、簡単のために第１項を考慮せず次式にて整理することにした。

$$Q_i = B r_i^3 / K_m + C = B r_i^3 / K_m = B' r_i^3 \qquad (4\text{-}4)$$

ここでＣ＝０である、K_mは定数であるためにQ_iは侵入型拡散ではr_i^3のパラメーターにて活性化エネルギーを整理する。

４－３　拡散の活性化エネルギーとr^3/Kパラメーター

例として空孔媒介拡散機構でありｆｃｃ結晶構造をもつＡｇ,Ａｌ,Ａｕ,Ｃｕ,γＦｅ,Ｎｉ中の不純物原子の拡散の活性化エネルギーを（4-3）式にてそれぞれ整理したのが図１～６である。ｂｃｃ結晶構造のαＦｅについては図７に示す。これらの活性化エネルギーは本研究で得られたものの他に Smithells Metals Reference Book [20] と Diffusion and Defect Data [21] より引用した。原子半径については Teautem ら[22]が報告している配位数12 に対する金属原子半径を用いた。ｆｃｃ構造以外の金属についてはｆｃｃ構造の金属原子半径をそれらの構造の原子半径に彼らが報告している方法により変換した。ここで用いた原子半径は置換型で固溶している金属合金に対しては最も適切な原子半径である [22]。図１～７に示されるようにパラメーターr_i^3/K_iと活性化エネルギーの間には１次的な直線関係が存在している。これを他のｂｃｃやｈｃｐ結晶構造をもつ他の金属Ｔａ，Ｖ，Ｔｉ，Ｎｂ等においても見いだした。Ｃに対応する値を表１に示す。この値

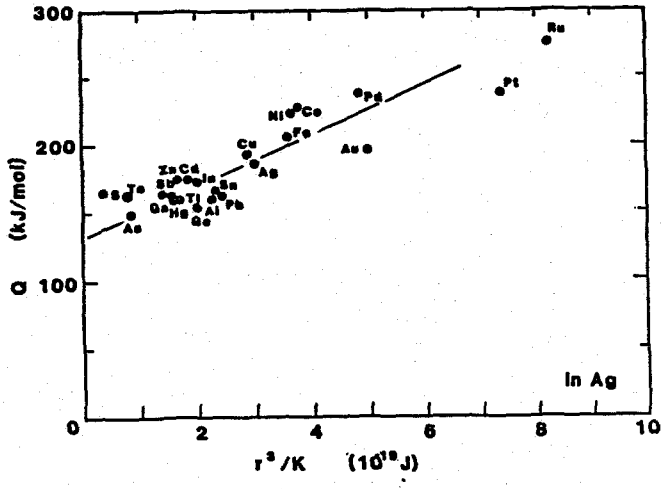


図1　Ａｇ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

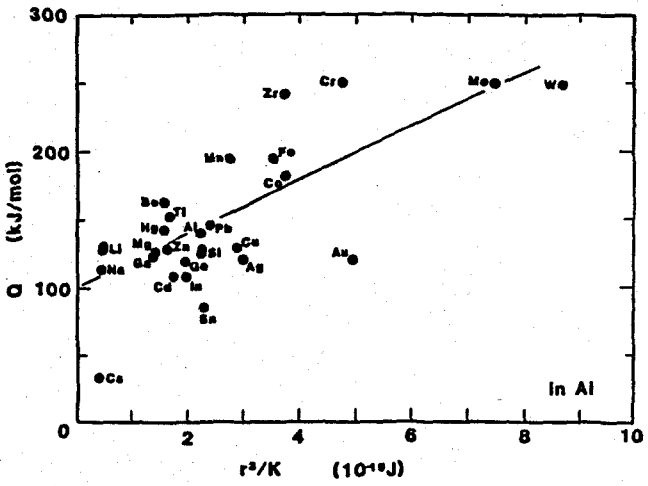


図2　Ａｌ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

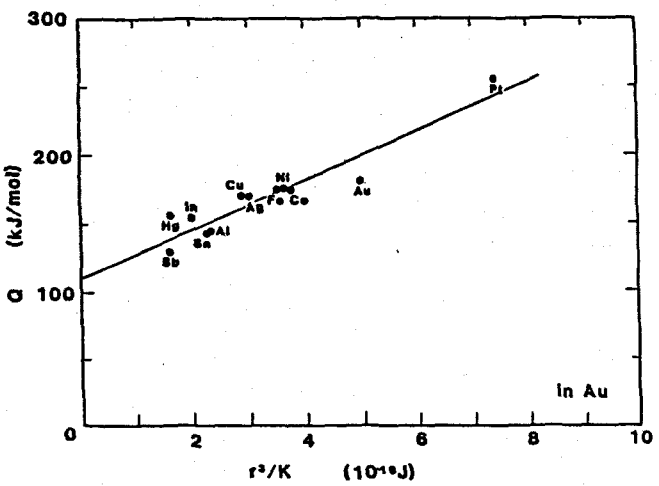


図3　Ａｕ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

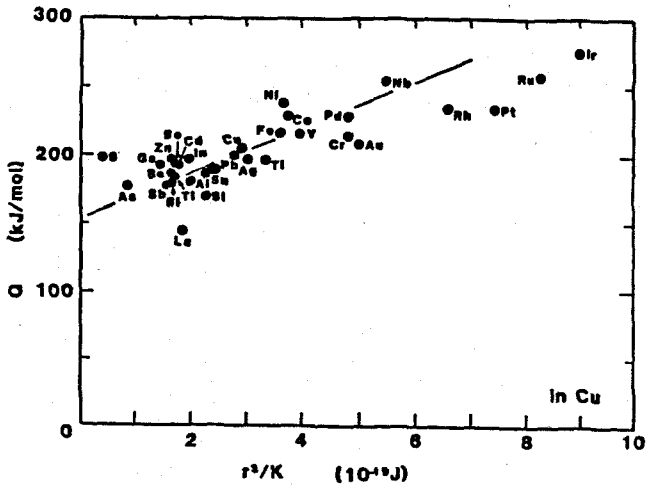


図4　Ｃｕ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

は自己拡散の活性化エネルギーQ_sの約０．７倍（約０．７Q_s）であり、空孔の生成エネルギーがQ_sの 0.6 ～ 0.7倍であるということとよく一致している。Ｃ値が空孔の生成エネルギーに対応していることは（4-3）式の仮定がよい妥当性をもっていることを示している。パラメーターr_i^3/K_iと活性化エネルギーの間の相関についてはｔ－検定を行いその結果を表２に示す。Ａｇ，Ａｕ，Ｃｕについては相関の有意性は高度なものであること

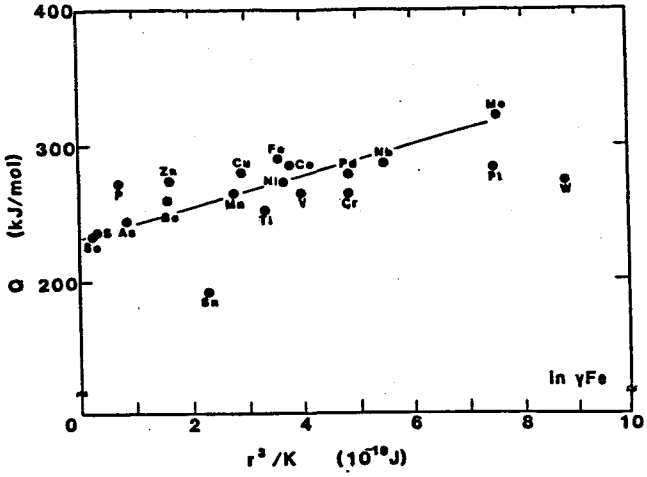


図5　γＦｅ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

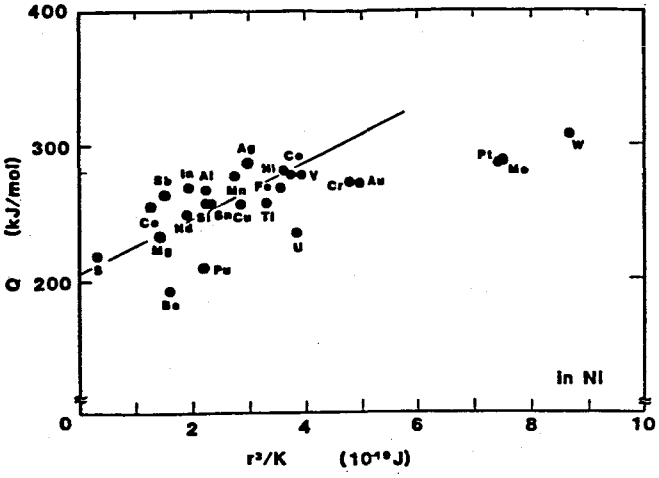


図6　Ｎｉ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

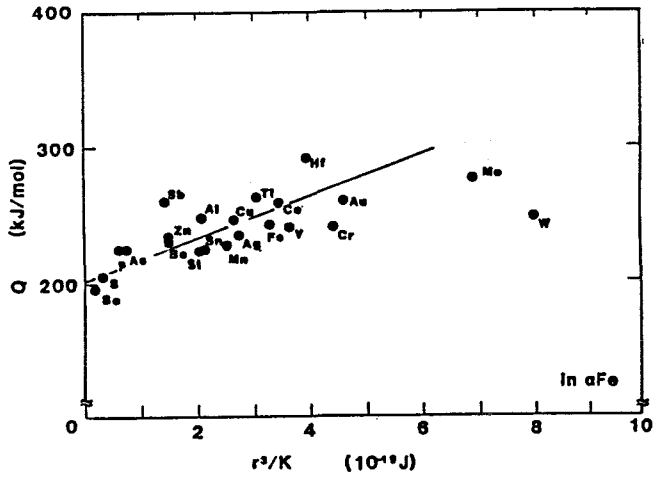


図7　αＦｅ中の空孔媒介拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとｒ³／Ｋパラメーターとの関係

表1　Ｃ値とＣ／Ｑ₀値

	Ｃ（KJ/mol）	Ｃ／Ｑ₀
Ａｇ	～130	～0.70
Ａｌ	～100	～0.71
Ａｕ	～110	～0.61
Ｃｕ	～150	～0.74
γＦｅ	～230	～0.79
Ｎｉ	～210	～0.75
αＦｅ	～200	～0.83

がわかる。しかし、Ａｌ，Ｎｉ等はその相関性についてはＡｇ等の様なよい相関がみられない。これはＡｇ，Ａｕ，Ｃｕは原子価が１価であり他の金属はその価数が大きいために原子寸法効果以外に静電効果が価数と共に大きく寄与しているためであろう。

図８，９，１０に侵入型拡散機構であるαＦｅ，γＦｅ，Ｐｂ中の活性化エネルギーについて（4-4)式により整理した結果をそれぞれに示す。パラメーターｒ³と共に活性化エネルギーは増加してはいるが、Ｃに対応する値は０とはならずに負値を示している。この

表2　活性化エネルギーとパラメーターとのｔ－検定について

	t		t_e	相関度
Ａｇ	9.5	>	2.8	◎
Ａｌ	5.5	>	2.8	○
Ａｕ	9.1	>	3.2	◎
Ｃｕ	9.4	>	2.8	◎
γＦｅ	3.7	>	2.9	○
Ｎｉ	2.2	<	2.8	×
αＦｅ	3.8	>	2.8	○

ことは、パラメーターに用いた原子半径が侵入型で固溶している時の原子半径のデーターがないために、置換型で固溶していることとして剛体球的に算出された原子半径を用いたことによると考えることができる。侵入型で固溶している時の原子半径はここで用いた原子半径よりも小さい径をもつことより、侵入型で固溶している時の原子半径で整理したらＣはＯに近い値となるであろう予想される。そのように考えると侵入型拡散は空孔の生成エネルギーを必要としないということと矛盾しない。このようにこのパラメーターによる活性化エネルギーの評価より空孔媒介拡散機構では溶質原子の圧縮性が大きな要因であることがわかり、侵入型拡散機構では溶媒原子の安定な位置からの大きな変位が重要な役割を果していることが明らかとなった。

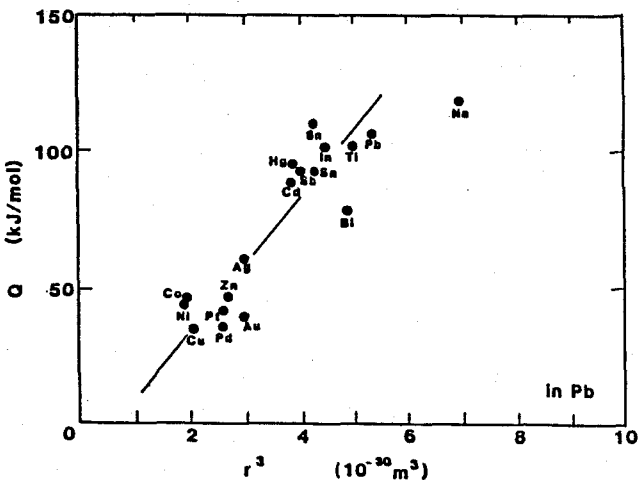


図８　αＦｅ中の侵入型拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとr^3パラメーターとの関係

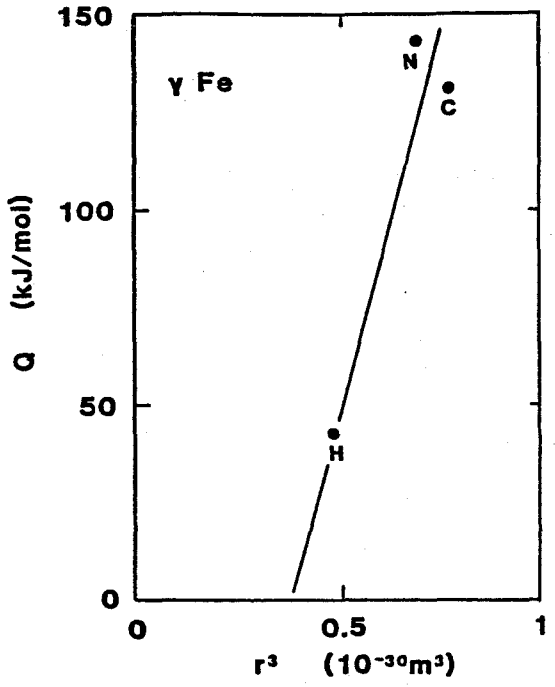


図9　γFe中の侵入型拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとr^3パラメーターとの関係

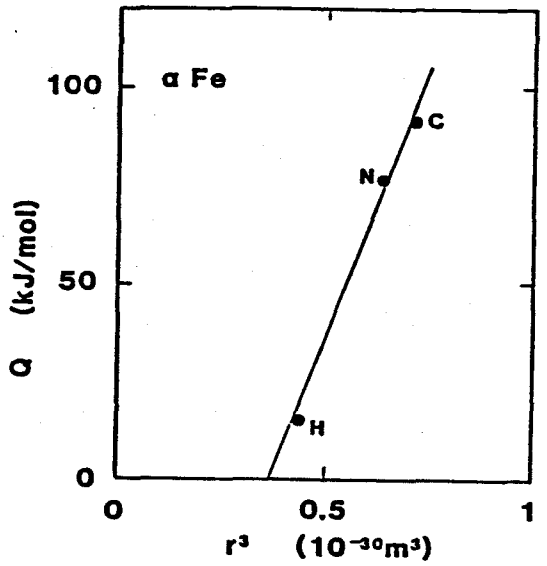


図10　Pb中の侵入型拡散機構による不純物拡散の活性化エネルギーとr^3パラメーターとの関係

4－4　まとめ

（1）　不純物拡散の活性化エネルギーを原子半径r_iと圧縮率K_i，K_mからなるパラメーターr_i^3/K_iとr_i^3/K_mを用いて評価し原子寸法効果を検討した。

（2）　空孔媒介拡散機構による拡散の活性化エネルギーは

$$Q_i = A\,r_i^3/K_i + C$$

の関係式で表わすのが適当であり、よい相関性を示した。このことは拡散原子が母格子原子の間の狭い空間を通過するとき不純物原子の縮少が大きな役割を果していることを示している。

（3）　侵入型拡散機構による拡散の活性化エネルギーは

$$Q_i = B\,r_i^3/K_m$$

の関係式により表わすのが適当である。このことは拡散原子が母格子原子の間の狭い空間を通過するときには拡散原子の縮少はあまり起こらず溶媒原子の変位（拡張）が大きな寄与をすることを示唆している。

4－5　参考文献

[1] D.Lazarus, Phys.Rev., 91 (1953) 816.

[2] A.D.LeClaire, Phil.Mag., 7 (1962) 141.

[3] G.Neumann, W.Hirschwald, phys.stat.sol.(b), 55 (1973) 99.

[4] R.A.Swalin, Acta Met., 5 (1957) 443.

[5] S.Badrinarayanan and H.B.Mathur, J.Pure Appl.Phys., 8 (1970) 324.

[6] A.W.Bowen and G.M.Leak, Met.Trans., 1 (1969) 2767.

[7] J.Burke, J.Less Common Metals, 28 (1972) 441.

[8] D.S.Gornyy and R.M.Altovskiy, 31 (1971) 108.

[9] A.Lodding, Z.Naturf., A26 (1971) 81.

[10] J.N.Mundy, A.Ott, A.Lowenbeg and A.Lodding, phys.stat.sol., 35 (1969) 359

[11] S.Nishikawa, Phil.Mag., 26 (1972) 941.

[12] A.R.Paul and R.P.Agarwala, Met.Trans, 2 (1971) 2691.

[13] N.L.Peterson and S.J.Rothman, Phys.Rev.B, 1 (1970) 3264.

[14] G.M.Hood, Phys.Rev.B, 23 (1981) 4253.

[15] G.M.Hood, J.Phys. F :Metal Phys., 8 (1978) 1677.

[16] R.H.Moore, Trans AIME, 233 (1965) 1064.

[17] M.C.Naik, M.S.Anand, A.R.Paul and R.P.Agarwala, phys.stat.sol., 30 (1668) 319.

[18] K.Alexopoulos and P.Varotsos, Phys.Rev., 24 (1981) 3606.

[19] G.Neumann, "DIMETA-82 Diffusion in Metals and Alloys", Proceedings of an International Conference held at Tihany, Hungary, Edit., F.J.Kedves and D .L.Beke, Diffusion and Defect Monograph Series No.7 (1983), Trans Tech Publicatins, Switzerland, p.3.

[20] A.D.LeClaire, "Smithells Metals Reference Book", Edit., E.A.Brandes, Butterworths, London (1983) p.13-1.

[21] Edit., F.H.Woehlbier, "Diffusion and Defect Data", Materials Reference Series 1, Trans Tech Publications, Ohio, USA,(1972～1982).

[22] W.B.Pearson, "The crystal chemistry and physics of metals and alloys", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons. Inc., New York, (1972) p.135.

第５章　　３元系アルミニウム合金の相互拡散

５－１　緒言

３元系アルミニウム合金ではジュラルミン合金の基礎となるＡｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系とＡｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系が代表的合金である。工業上、重要な役割を果しているのは３元系合金であり、３元系合金の相互拡散を研究することは大きい意味をもっている。しかし、３元系合金における相互拡散の研究は２元系合金に比べるとほとんどなされていない。今までに報告されている３元系相互拡散はＡｌ－Ｃｕ－Ｚｎ系［1］とＡｌ－Ｃｕ－Ｍｎ系［2］のみであり、しかもそれらは少ない測定濃度点のため濃度依存性を明確にしておらず、１つの拡散温度でしか測定されていないため相互拡散係数の温度依存性は報告されていない。このように３元系相互拡散の報告数の少なさと不備な点は２元系相互拡散に比べて３元系相互拡散は複雑であり実験と解析に多大な労力と時間を必要とするためである。

３元系相互拡散の濃度距離曲線と拡散路の計算はしばしば均一化焼鈍や拡散溶接材の濃度分布の予測に用いられる。２元系合金の相互拡散ではそれ自身が簡明で文献においても広く紹介されているので非常に簡単に計算ができるものである［3］。しかし、３元系相互拡散の計算は数例の研究報告があるのみで相互拡散係数の濃度依存性を無視していたり、一部考慮した不完全な計算方法である［4-8］。拡散係数の濃度依存性の大きい系や濃度範囲の大きな領域でのそれらの計算方法を適用するには限界があり大きな誤差を導入する可能性があるので、拡散係数の濃度依存性を考慮した計算方法の開発が望まれる。

本研究の目的はＥＰＭＡ法とコンピューター処理により、重要な合金であるＡｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系、Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系そしてＡｌ合金では広い固溶体領域をもつＡｌ－Ａｇ－Ｚｎ系のＡｌ側固溶体内において３元系相互拡散研究を行うことである。Ａｌ側固溶体中で４つの相互拡散係数を精度よく測定しそれらの濃度依存性とＡｌ系では初めての温度依存性を明らかにし、Kirkaldy［2］の式より得られる熱力学的相互作用パラメーターにより検討する。さらに拡散係数の濃度依存性と相互作用を考慮した３元系相互拡散の濃度距離曲線と拡散路の計算方法について報告する。

５－２　　実験方法

５－２－１　　拡散対の作製

図１a),b),c)にＡｌ－Ａｇ－Ｚｎ，Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系のＡｌ固溶体の平衡状態図を示す［9］。本研究はこれらの固溶体内で相互拡散研究を行った。固溶体内での拡散対を作製するために、Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ，Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系合金を９９．９９６%Ａｌ，９９．９９９%Ａｇ，９９．９９６%Ｚｎ，９９．９９%Ｃｕ，９９．９９%Ｍｇより大気中で溶製した。これらのインゴットは７８９Kで６９０ksの条件で均一化焼鈍した。表１，２，３にそれぞれの系の拡散対の組合わせ合金濃度を

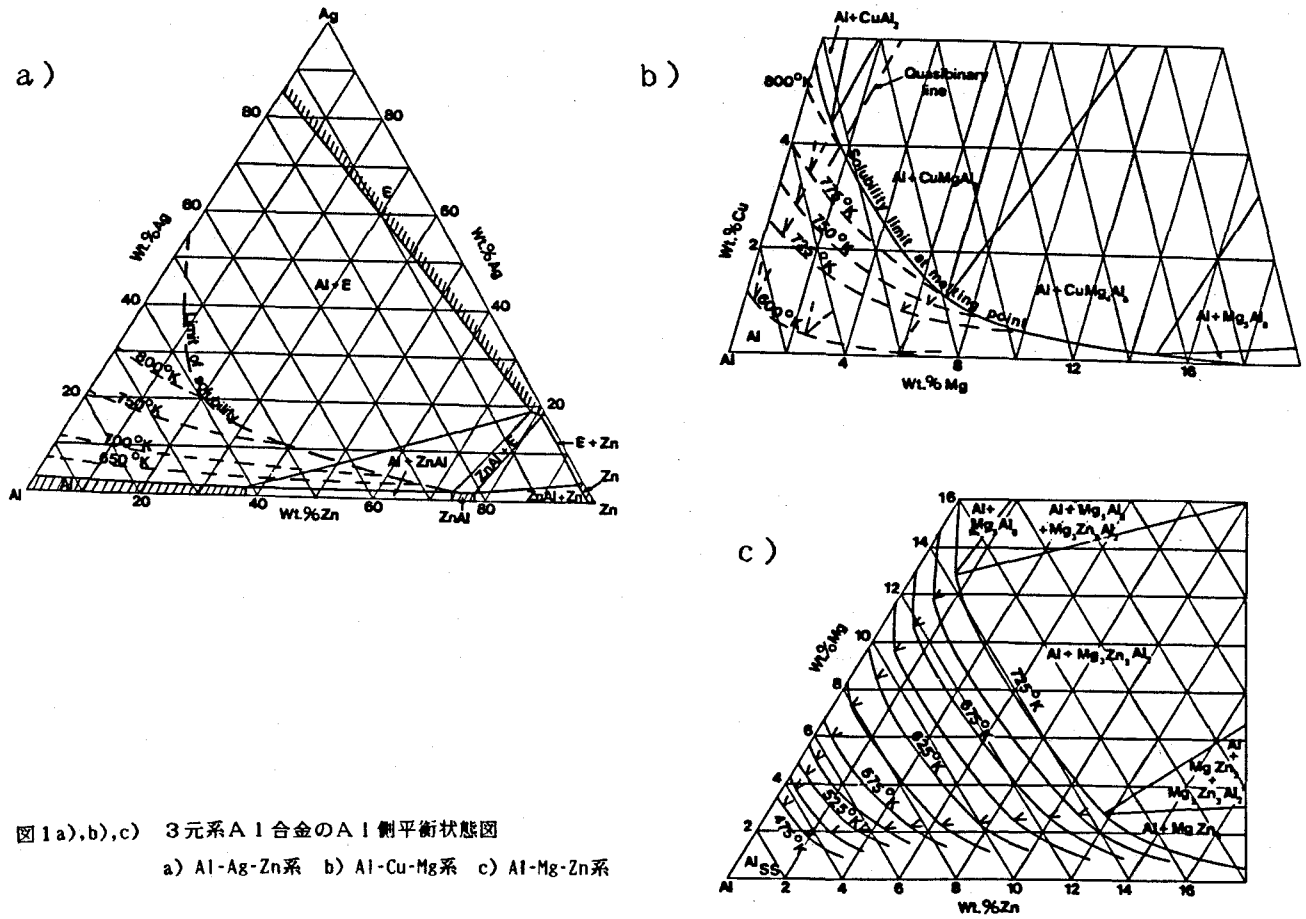


図１a),b),c)　３元系Ａｌ合金のＡｌ側平衡状態図
a) Al-Ag-Zn系　b) Al-Cu-Mg系　c) Al-Mg-Zn系

表1　Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系の拡散対の濃度

Sample number	Terminal composition (at%)
1	Al-3.00Ag / Al-3.42Zn
2	Al-3.94Ag / Al-4.15Zn
3	Al-5.14Ag / Al-6.35Zn
4	Al-5.82Ag / Al-8.98Zn
5	99.996Al / Al-5.31Ag-3.34Zn
6	99.996Al / Al-4.52Ag-4.93Zn
7	99.996Al / Al-4.11Ag-6.52Zn
8	99.996Al / Al-2.95Ag-7.99Zn
9	99.996Al / Al-1.94Ag-9.34Zn
10	99.996Al / Al-7.25Ag
11	99.996Al / Al-11.98Zn

表2　Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系の拡散対の濃度

Sample number	Terminal composition (at%)
1	99.996Al / Al-1.51Cu-0.96Mg
2	99.996Al / Al-1.34Cu-1.35Mg
3	99.996Al / Al-0.99Cu-1.74Mg
4	99.996Al / Al-0.73Cu-3.17Mg
5	Al-0.92Cu / Al-1.02Mg
6	Al-1.20Cu / Al-1.02Mg
7	Al-1.20Cu / Al-1.44Mg
8	Al-1.48Cu / Al-1.44Mg
9	Al-1.20Cu / Al-1.92Mg
10	Al-1.48Cu / Al-1.92Mg
11	Al-1.48Cu / Al-2.69Mg
12	99.996Al / Al-2.69Mg
13	99.996Al / Al-1.55Cu

表3　Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系の拡散対の濃度

Sample number	Terminal composition (at%)
1	Al-3.24Zn / Al-3.24Mg
2	Al-3.24Zn / Al-4.32Mg
3	Al-3.94Zn / Al-4.32Mg
4	Al-5.21Zn / Al-4.32Mg
5	Al-5.21Zn / Al-5.15Mg
6	Al-5.21Zn / Al-6.19Mg
7	Al-6.27Zn / Al-5.15Mg
8	99.996Al / Al-4.21Mg-2.12Zn
9	99.996Al / Al-3.10Mg-3.24Zn
10	99.996Al / Al-1.89Mg-4.56Zn
11	99.996Al / Al-1.64Mg-5.56Zn
12	99.996Al / Al-6.27Zn
13	99.996Al / Al-6.19Mg

示す。それらの拡散対の一部は２元系相互拡散のための拡散対である。合金の一部は旋盤によりφ７．５mm×６５mmの合金棒とし、他の合金と９９．９９６%Ａｌのインゴットはφ７．５mm×６５mmの穴をドリルにより開けた。それらの表面は０／６のエメリー紙と０．３μmのアルミナ粉によりバフ研磨して仕上げた。Ｚｎを含む加工材はリン酸と水酸化ナトリウムの薄い水溶液で軽く酸洗いし、他の加工材は薄い王水により軽く酸洗した。その後、合金棒はＭｏマーカー粉をアルコールとともに塗布し合金やＡｌのインゴットの穴に挿入した。これらの構成物は７８３Kで６００sの加熱後７．６mm厚さまで圧延し接合

した。圧延材は5mm長さに切断し拡散対とした。これら拡散対は接合中に拡散がほとんど起こらず後の拡散焼鈍に比べると無視できるものであることをＥＰＭＡにより確認した。

５－２－２　拡散焼鈍、濃度距離曲線、拡散路

拡散焼鈍条件をそれぞれの系について表４に示す。各拡散焼鈍を行う際には拡散対ごとに拡散温度や拡散時間に差が生じないようにまとめて拡散焼鈍をした。拡散焼鈍後、拡散対は氷水中にて冷却した。拡散対の酸化や拡散成分の蒸発部分を切断と研摩により取り除き、拡散方向と平行に研磨した。ＥＰＭＡにより拡散成分の特性Ｘ線強度を拡散方向と平行に測定した。それらの特性Ｘ線強度をＺＡＦ法により計算機を用いて濃度に変換し濃度距離曲線とした。拡散路は３元系状態図のＡｌ側固溶体領域に記入した。

表４　３元系相互拡散の拡散焼鈍条件

Al-Ag-Zn system	T (K)	765	785	796	808	832
	t (ks)	105.9	68.75	55.08	42.42	19.87
Al-Cu-Mg system	T (K)	764	787	804	820	
	t (ks)	73.77	34.87	20.22	13.40	
Al-Mg-Zn system	T (K)	703	725	756	796	
	t (ks)	156.6	86.85	56.93	27.55	

５－２－３　相互拡散係数

２元系相互拡散係数は第２章と同様に Matanoの方法と Hallの方法により決定できる。

３元系合金（1-2-3系,3は溶媒)の相互拡散は（1-11)式により Matano 界面を原点とするＸ座標でもって

$$\partial C_i / \partial t = \sum_{j=1}^{2} \partial \left(\tilde{D}^{3}_{ij} \partial C_i / \partial X \right) / \partial X, \quad (i = 1, 2), \qquad (5\text{-}1)$$

と表わされる。ここで$\tilde{D}^{3}_{ij}$は４つの相互拡散係数である。$\tilde{D}^{3}_{11}$と$\tilde{D}^{3}_{22}$は“直接係数”といい、$\tilde{D}^{3}_{12}$と$\tilde{D}^{3}_{21}$を“間接係数”という［10］。Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系での相互拡散係数は、

$\tilde{D}^{Al}_{AgAg}$, $\tilde{D}^{Al}_{AgZn}$, $\tilde{D}^{Al}_{ZnAg}$, $\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$、Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系での相互拡散係数は、$\tilde{D}^{Al}_{CuCu}$, $\tilde{D}^{Al}_{CuMg}$, $\tilde{D}^{Al}_{MgCu}$, $\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$、Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系での相互拡散係数は$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$, $\tilde{D}^{Al}_{MgZn}$, $\tilde{D}^{Al}_{ZnMg}$, $\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$である。Kirkaldy [11] によると (5-1) 式は Boltzmann-Matano 変換と積分によって無限拡散対に対しては以下のように変形される。

$$\int_{C_{i0}}^{C_i} X\,dC_i = -2t\left(\sum_{j=1}^{2}\tilde{D}^{C_i}_{ij}\left(\partial C_j/\partial X\right)\right),\quad (i=1,\ 2) \qquad (5\text{-}2)$$

ここでC_{i0}は拡散対の一端の濃度である。(4-2) 式で$\tilde{D}^{C_i}_{ij}$について解くと [12]、

$$\tilde{D}^{C_i}_{ii} = \left(F^B_i m^A_i/(2t^B) - F^A_i m^B_i/(2t^A)\right)/\left(m^A_i m^B_j - m^B_i m^A_j\right), \qquad (5\text{-}3)$$

$$\tilde{D}^{C_i}_{ij} = \left(F^A_i m^B_j/(2t^A) - F^B_i m^A_j/(2t^B)\right)/\left(m^A_i m^B_j - m^B_i m^A_j\right), \qquad (5\text{-}4)$$

ここで

$$F^k_i = \int_{C_{i0}}^{C_i} X\,dC_i,\quad m^k_i = \left(\partial C_i/\partial X\right)_{C_i} \qquad (5\text{-}5)$$

$$(i \neq j.\quad i,\ j=1,\ 2.\ k=A,\ B)$$

である。ＡとＢは拡散路が共通濃度で交わる点を持つ２つの独立した拡散対を示す。このように４つの相互拡散係数を決定するためには２つの独立した拡散対が必要でありそれらの拡散路は共通濃度で交差しなければならない。また、(5-3) と (5-4) 式よりわかるように４つの相互拡散係数を精度よく求めるためには拡散対の合金濃度は拡散路の中央部で拡散路が垂直に近い角度で交わるように選択すべきである（図３参照）[13]。

ＥＰＭＡにより測定した拡散対の特性ｘ線強度はデジタイザーにてコンピューターに入力しＺＡＦ法に従がい濃度に変換後、(5-3) から (5-5) 式により４つの相互拡散係数を計算し印字する様にした。コンピューターはＮＥＣ製のＮ５２００型１６ビットの計算機である。

５－３　実験結果と考察

５－３－１　濃度距離曲線と拡散路

図2a),b),c)にそれぞれの系の濃度距離曲線の例を示す。ここでｘ＝０は Matano 界面を示し、x_mはマーカー面を意味する。Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系では、Ｚｎ原子の拡散距離はＡｇ原子の拡散距離より長くＺｎ原子が速く拡散することがわかる。同様にＡｌ－Ｃｕ－

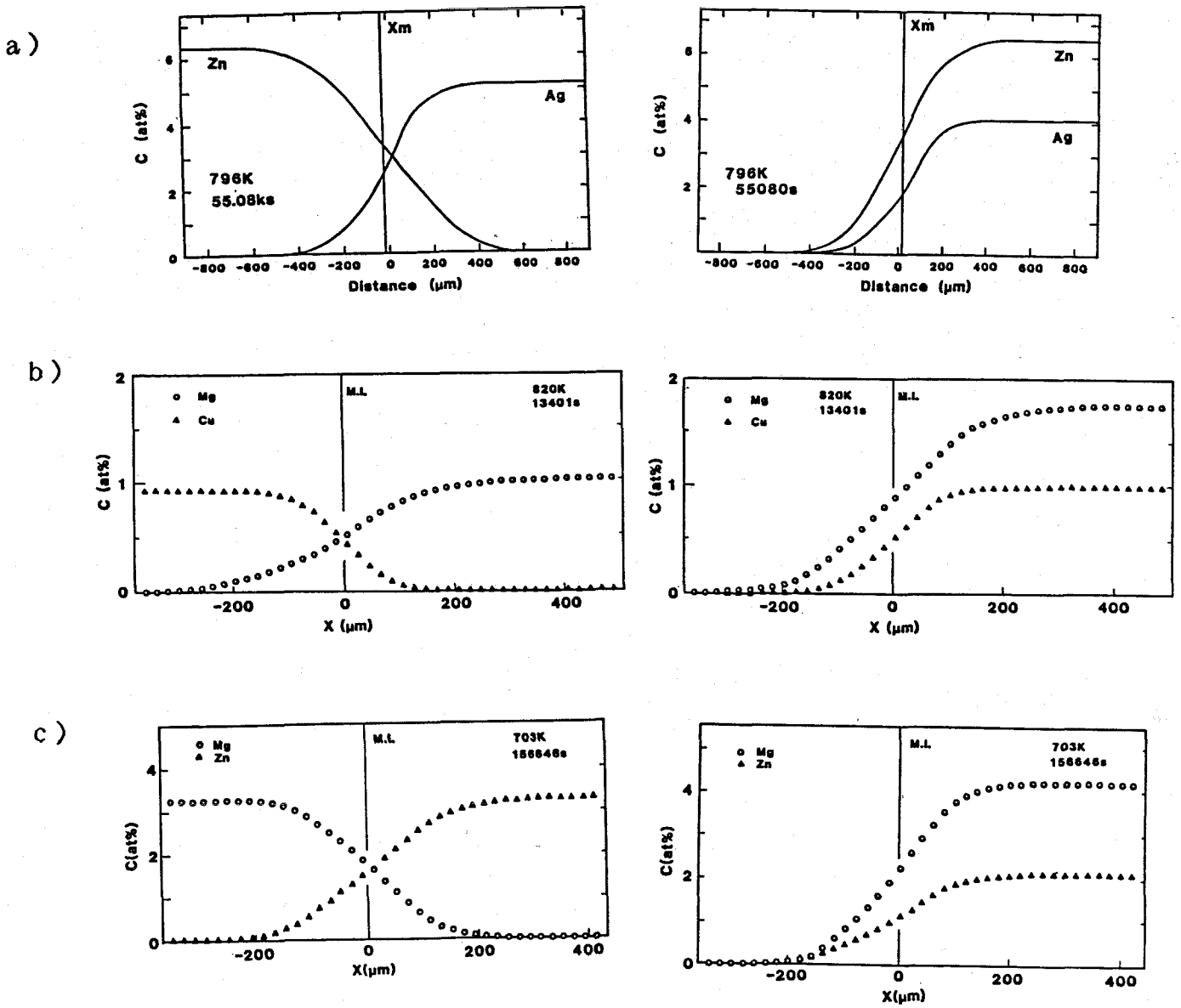


図2a),b),c) 濃度距離曲線の例

a) Al-Ag-Zn系 Sample number 3 と 7

b) Al-Cu-Mg系 Sample number 5 と 3

c) Al-Mg-Zn系 Sample number 8 と 1

Ｍｇ系ではＭｇ原子が速い。そしてＡｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系ではＺｎ原子が速いがＭｇ原子との差は少ない。

拡散路の１例を図３a),b),c)にそれぞれの系について示す。すべての拡散路は典型的な

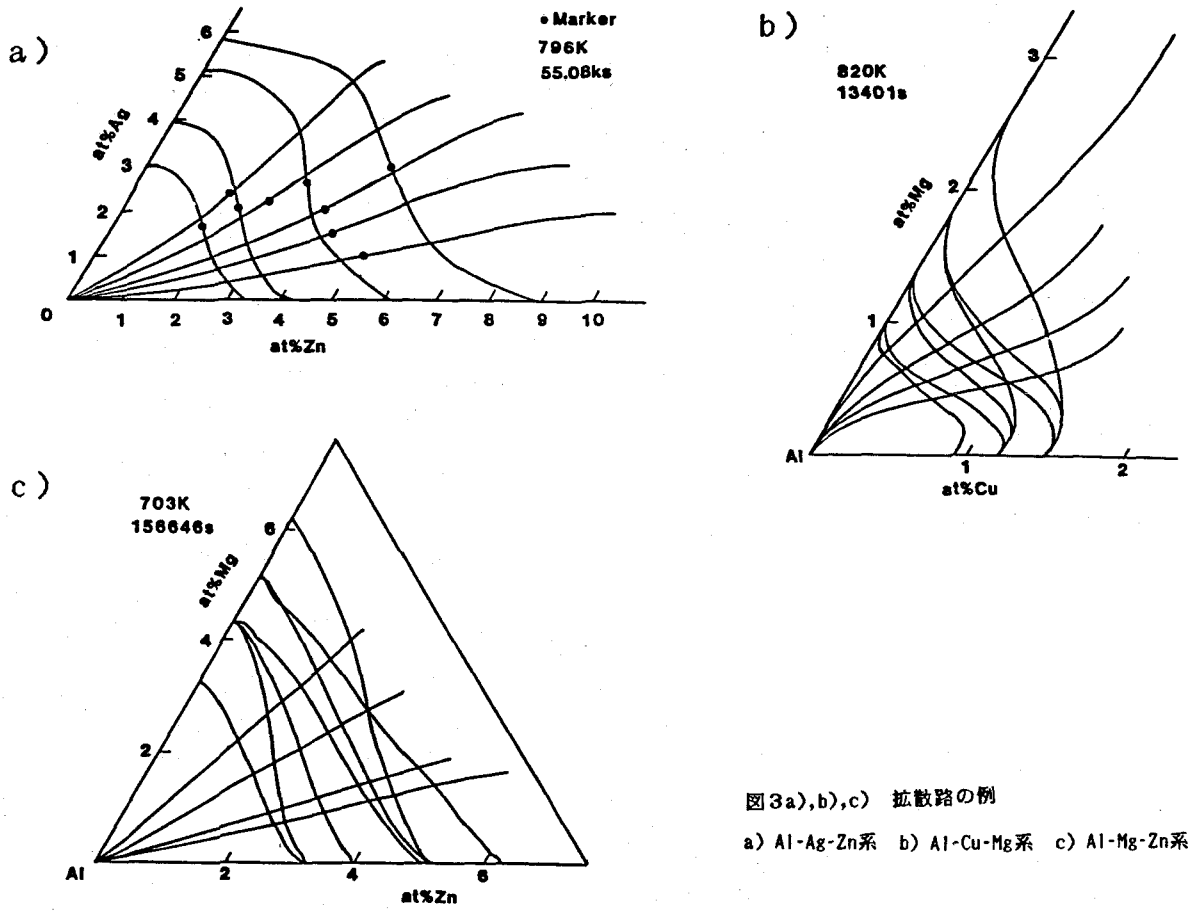


図3a),b),c) 拡散路の例

a) Al-Ag-Zn系 b) Al-Cu-Mg系 c) Al-Mg-Zn系

S字曲線であり、拡散路の端の曲る方向は遅く拡散する原子（Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系ではＡｇ原子、Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系ではＣｕ原子、Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系ではＭｇ原子）の濃度が一定である方向である。その曲率は溶質原子の拡散係数の差（拡散の速さの差）と原子間の相互作用の大きさ（後に述べる拡散路の数値計算によると相互作用の大きさには依存するがその程度は小さいことがわかる）に依存する。Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系とＡｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系では曲率は大きく、Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系では小さい。このことは濃度距離曲線で述べた原子の拡散の速さの差とよく一致している。図3a)の黒丸はマーカー濃度点を示しているがそれらの黒丸は拡散路の交点と一致していない。それ故、固有拡散係数は決定することはできなかった。

5－3－2　相互拡散係数

各拡散温度において（5-3）から（5-5）式によって拡散路の交点（共通濃度）で決定した相互拡散係数の例をそれぞれの系について図４，５，６に示す。直接係数はすべて正値を示している。しかし、間接係数はＡｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系では正値であるが他のＡｌ－Ａｇ－Ｚｎ系とＡｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系においては負値を示している。３元系相互拡散においては間接係数が負値を示すことは熱力学的にはありえることであり、後に述べる相互作用パラメーターにより評価される。各系の直接係数は溶質濃度に依存しているのがわかる。すなわち、Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系での$\tilde{D}^{Al}_{AgAg}$はＡｇ濃度と共に低下しＺｎ濃度と共に増大している。$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$はＡｇとＺｎ濃度の増加と共に大きくなっている。Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系では$\tilde{D}^{Al}_{CuCu}$はＣｕ濃度にはほとんど依存してはないがＭｇ濃度が増えると増大している。

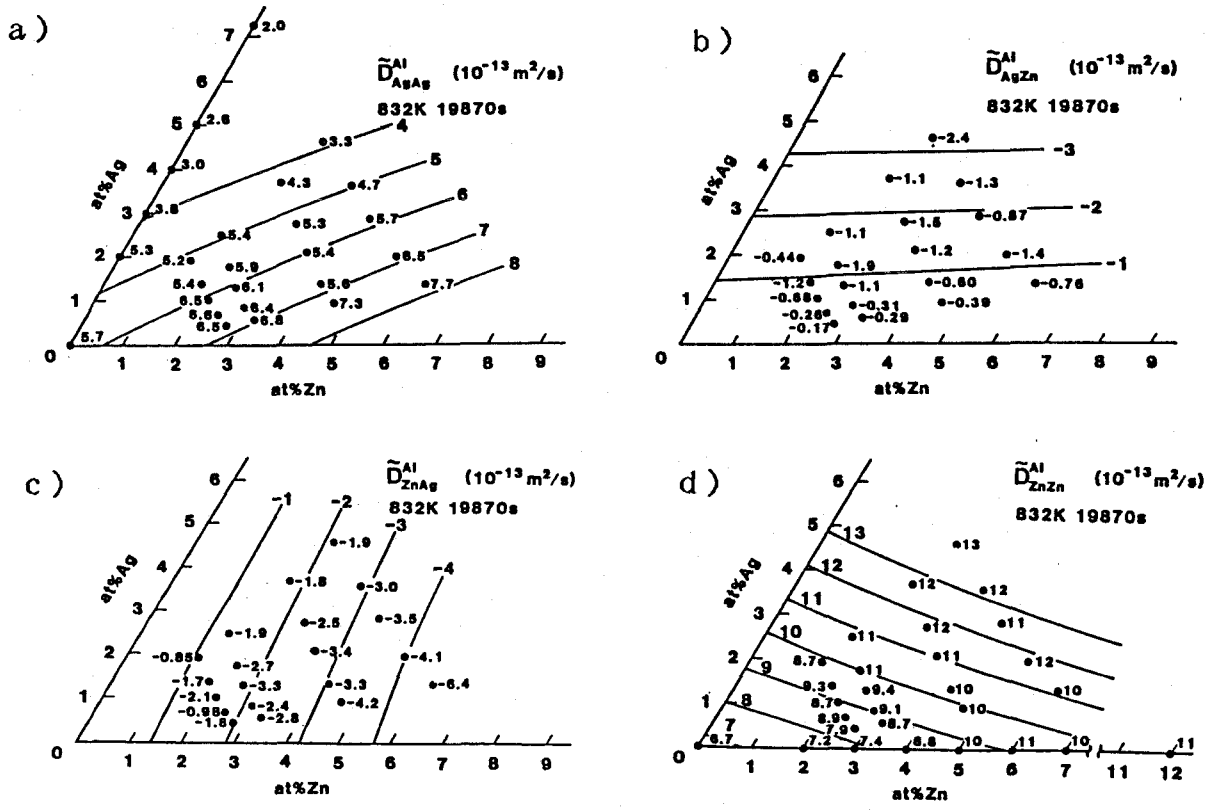


図4a),b),c),d)　Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系の相互拡散係数の例
a)$\tilde{D}^{Al}_{AgAg}$　b)$\tilde{D}^{Al}_{AgZn}$　c)$\tilde{D}^{Al}_{ZnAg}$　d)$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$

$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$はＣｕとＭｇ濃度と共にすこし大きくなっている。Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系においては$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$と$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$はＭｇとＺｎ濃度に依存しそれらの濃度と共に増大している。さらに３元組成図（1-2-3系）での一辺ｉ－３側においては直接係数は２元系ｉ－３合金の２元系相互拡散係数に等しくなっている。 Shunck [14] によると

$$\lim_{C_j \to 0} \tilde{D}^{A_i}_{ij} = \tilde{D}_{i-3} \qquad (5\text{-}6)$$

という関係式が示されており本研究の合金系では(5-6)式が満足されていることがわかる。このように３元系相互拡散の直接係数は (5-1)と(5-6)式よりわかる様に２元系相互拡

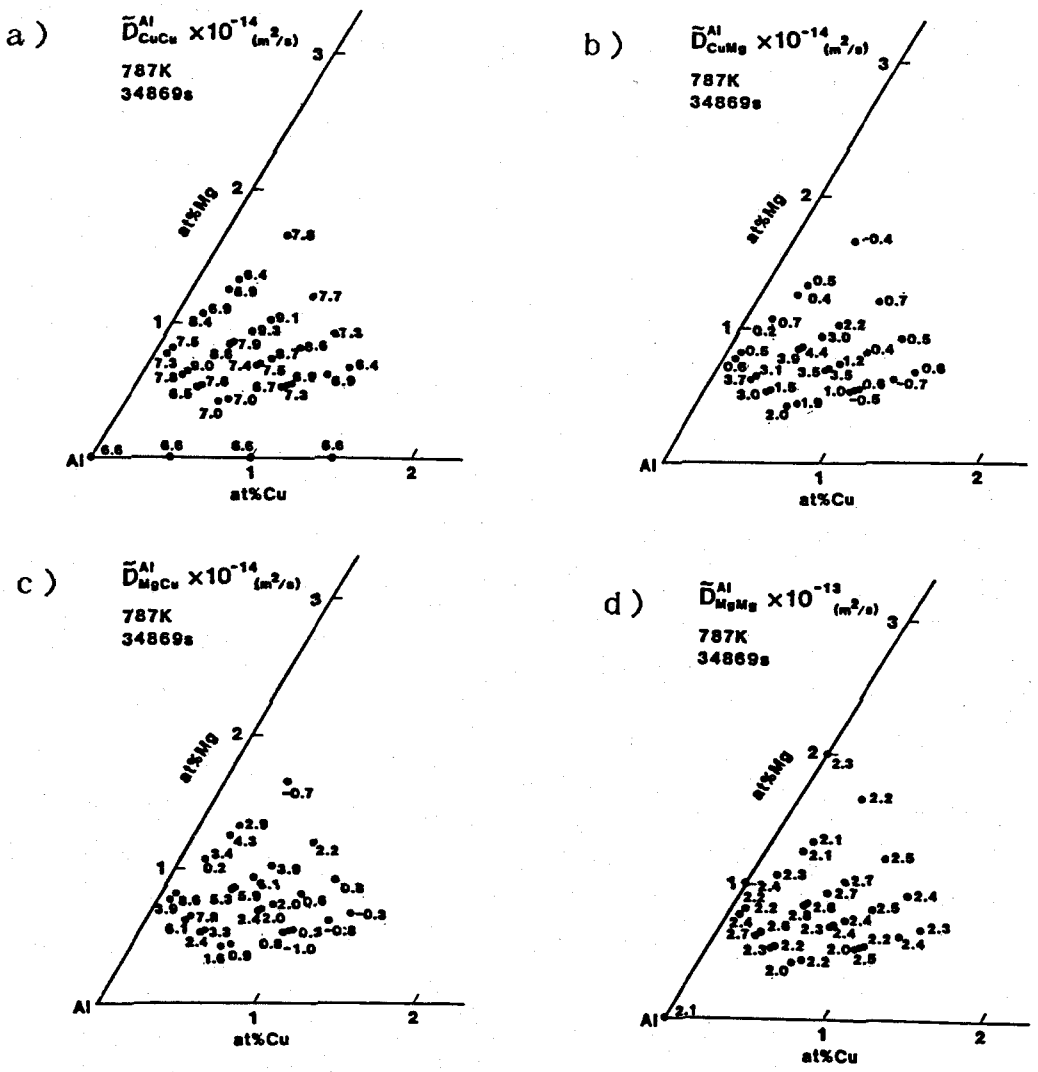


図５a),b),c),d)　Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系の相互拡散係数の例
a)$\tilde{D}^{Al}_{CuCu}$　b)$\tilde{D}^{Al}_{CuMg}$　c)$\tilde{D}^{Al}_{MgCu}$　d)$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$

散の唯一の拡散係数である２元系相互拡散係数$\tilde{D}$に対応し密接に関係している。このことから３元系相互拡散の直接係数の濃度依存性も２元系相互拡散係数$\tilde{D}_{1-3}$とよく似た傾向を示すことが理解される。第２章で述べた様に２元系相互拡散係数$\tilde{D}_{1-3}$はＡｌ－Ａｇ系においてＡｇ濃度に対しては低下し、Ａｌ－Ｃｕ系ではＣｕ濃度に対してはあまり依存せず、Ａｌ－ＭｇとＡｌ－Ｚｎ系ではＭｇとＺｎ濃度に対して増加する傾向があった。このことは３元系相互拡散係数の直接係数においても同じで、$\tilde{D}^{Al}_{AgAg}$はＡｇ濃度と共に低下し、$\tilde{D}^{Al}_{CuCu}$はＣｕ濃度に対して依存性をほとんど示さず、$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$と$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$はＭｇとＺｎ濃度に対して増加していることよく一致している。

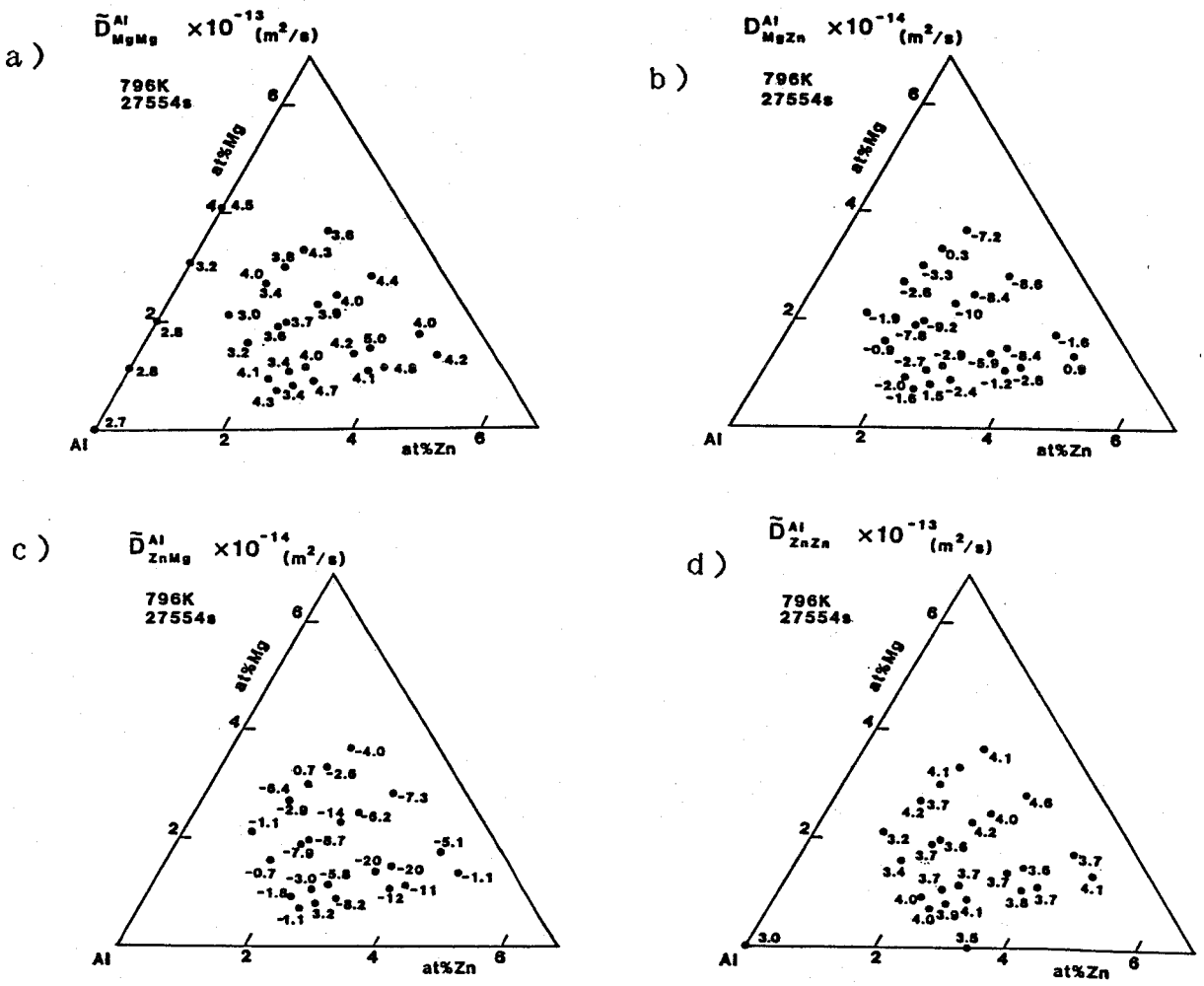


図6a),b),c),d)　Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系の相互拡散係数の例

a)$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$　b)$\tilde{D}^{Al}_{MgZn}$　c)$\tilde{D}^{Al}_{ZnMg}$　d)$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$

一方、間接係数$\tilde{D}^{A}_{ij}$はｉ濃度とともにその絶対値は大きくなっているがｊ濃度にはほとんど依存していない。またｊ－３側に近くなると０に収束していくのがわかる。たとえば、Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系では$\tilde{D}^{Al}_{AgZn}$はＺｎ濃度に対してほとんど変化せずＡｇ濃度が低下すると減少しＡｇ濃度が０のときすなわち２元系Ａｌ－Ｚｎ側では０に近いものである。$\tilde{D}^{Al}_{ZnAg}$はＡｇの濃度には変化せずＺｎの濃度の減少につれて低下する。Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系でも同様の傾向がみられる。Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系では測定濃度領域が狭いために明確ではないがその傾向がみうけられる。このことは Shunck らが間接係数に対してはｊ－３側で０に収束すると提案している以下の式によりよく理解できる。

$$\lim_{C_i \to 0} \tilde{D}^{A}_{ij} = 0 \qquad (5\text{-}7)$$

５－３－３　相互作用パラメーター

Kirkaldy ら [2] は、希薄固溶体中の直接係数と間接係数をＷａｇｎｅｒの相互作用パラメーター$\varepsilon_i^{(j)}$でもって関係づけている。

$$\tilde{D}^{g}_{ij} / \tilde{D}^{g}_{ii} = (1 + \varepsilon_i^{(j)})\, C_i \qquad (5\text{-}8)$$

$$\mu_i = \mu_i^{0} + RT\,(\ln C_i + \varepsilon_i^{(i)} C_i + \varepsilon_i^{(j)} C_j) \qquad (5\text{-}9)$$

$$\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)}\ , \qquad (5\text{-}10)$$

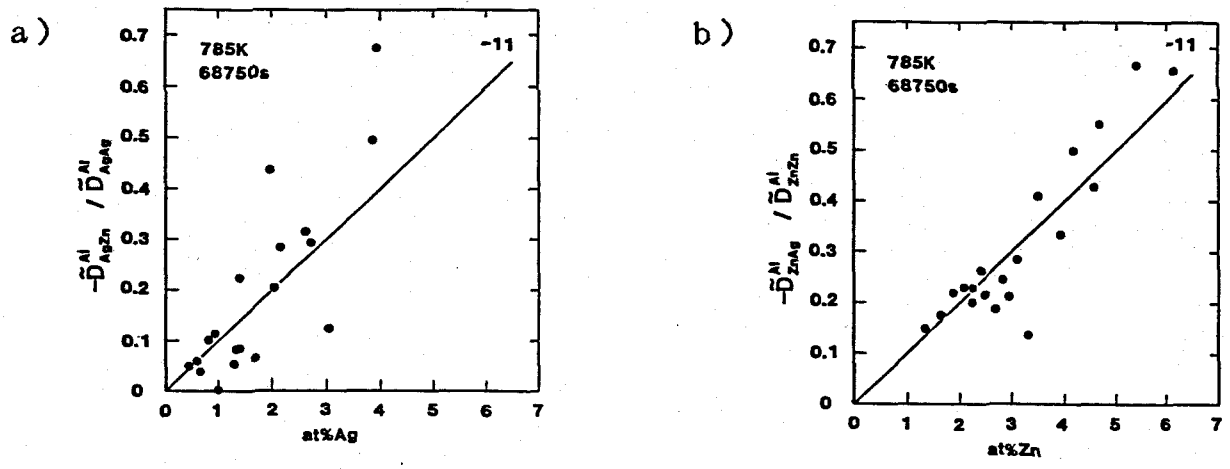


図７a),b)　Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系の間接係数／直接係数の比と溶質濃度との関係の例
a)$\tilde{D}^{Al}_{AgZn}/\tilde{D}^{Al}_{AgAg}$,　b)$\tilde{D}^{Al}_{ZnAg}/\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$

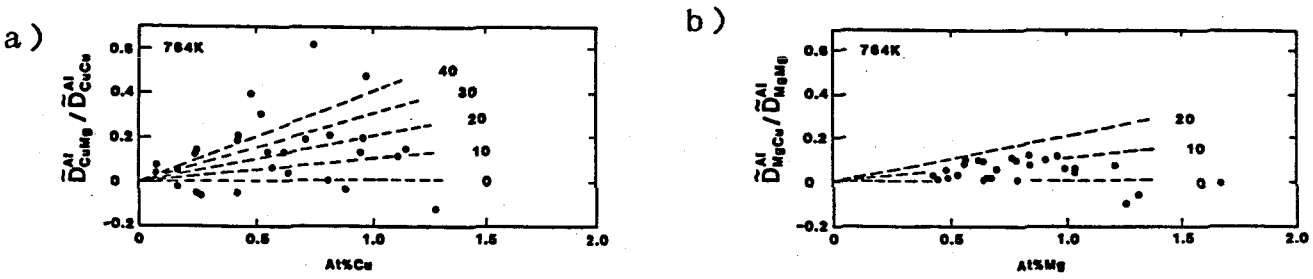


図8a),b) Al－Cu－Mg系の間接係数／直接係数の比と溶質濃度との関係の例
a)$\tilde{D}^{Al}_{CuMg}/\tilde{D}^{Al}_{CuCu}$, b)$\tilde{D}^{Al}_{MgCu}/\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$

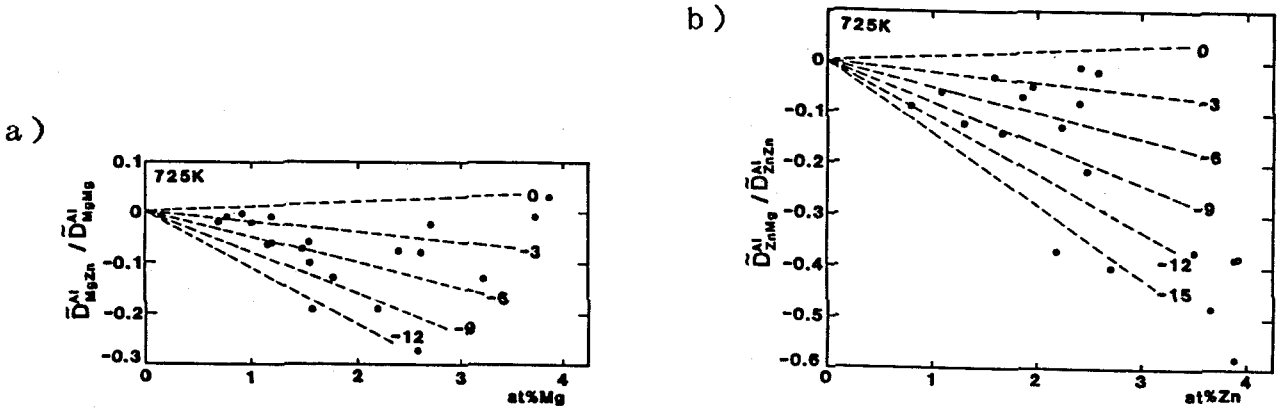


図9a),b) Al－Mg－Zn系の間接係数／直接係数の比と溶質濃度との関係の例
a)$\tilde{D}^{Al}_{MgZn}/\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$, b)$\tilde{D}^{Al}_{ZnMg}/\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$

ここでμ_iは化学ポテンシャル、Rはガス定数、Tは温度である。図7，8，9にそれぞれの系の$\tilde{D}^{g}_{ij}/\tilde{D}^{g}_{ii}$値を溶質濃度と共に示す。$\tilde{D}^{g}_{ij}/\tilde{D}^{g}_{ii}$値の絶対値は溶質濃度の増加に従がって増えている傾向がみられる。$\tilde{D}^{g}_{ij}/\tilde{D}^{g}_{ii}$値と溶質濃度$C_i$の相関についてt－検定を行いその相関の程度を調べた。その相関には高度の有意性があることがわかった。それらの相関より（5-8）式に従がって相互作用パラメーターを決定した。それらの値を表5に示す。これらの相互作用パラメーターはAl－Ag－Zn系とAl－Mg－Zn系においては負値を、そしてAl－Cu－Mg系においては正値を示している。(5-10)式の等式は特にAl－Cu－Mg系で成立していないが、これは本研究の濃度が希薄固溶体が成立する濃度範囲を越えていることによるものであろう。$\varepsilon_i^{(j)}$ 値の温度依存性はあまりみられないが、その絶対値はおおよそ5～20程度の大きさを示し、かなりの相互作用が原子間にあると考えられる。

表5　3元系相互拡散における相互作用パラメーター

Al-Ag-Zn system			Al-Cu-Mg system			Al-Mg-Zn system		
T (K)	$\varepsilon_{Ag}^{(Zn)}$	$\varepsilon_{Zn}^{(Ag)}$	T (K)	$\varepsilon_{Cu}^{(Mg)}$	$\varepsilon_{Mg}^{(Cu)}$	T (K)	$\varepsilon_{Mg}^{(Zn)}$	$\varepsilon_{Zn}^{(Mg)}$
765	～ -11	～ -10	764	～ 20	～ 10	703	～ -5	～ -6
785	～ -11	～ -11	787	～ 20	～ 10	725	～ -5	～ -5
796	～ -9	～ -12	804	～ 30	～ 10	755	～ -5	～ -8
808	～ -11	～ -9	820	～ 30	～ 10	796	～ -6	～ -8
832	～ -11	～ -9						

5－3－4　相互拡散係数の温度依存性

４つの相互拡散係数の温度依存性をそれぞれの系について図１０，１１，１２に示す。ここでの相互拡散係数は各温度での平均値である。これら４つの係数は直線上にあり、Arrhenius 式を満足している。それらの活性化エネルギーと頻度因子を表６に示す。直接係数の活性化エネルギーは第２章で述べた２元系相互拡散係数の活性化エネルギーに近い。(5-1) と (5-6) 式よりわかるように直接係数は２元系相互拡散係数に密接に関係していることによる。間接係数の活性化エネルギーは直接係数のそれによく一致している。こ

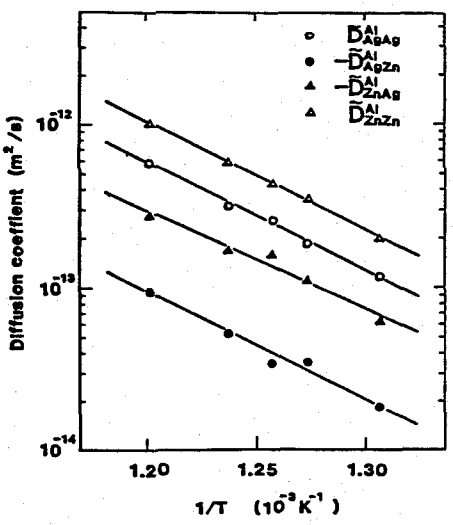


図１０　Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系の相互拡散係数の温度依存性

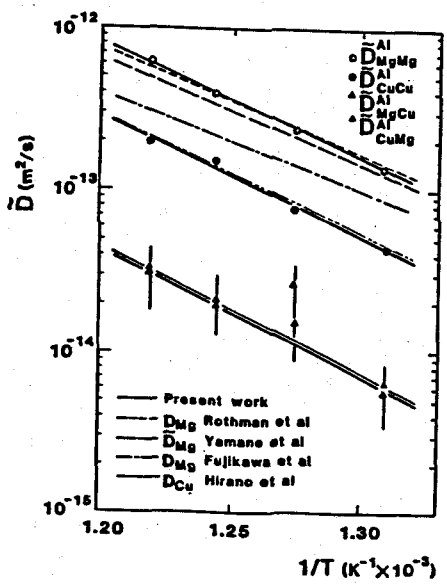


図１１　Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ系の相互拡散係数の温度依存性

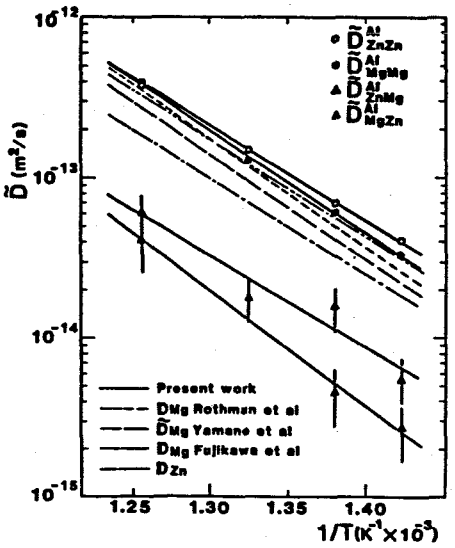


図１２　Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系の相互拡散係数の温度依存性

表６　３元系Ａｌ－ｉ－ｊ系の相互拡散係数の活性化エネルギーと頻度因子

	Al-Ag-Zn system		Al-Cu-Mg system		Al-Mg-Zn system	
	Q (KJ/mol)	D_0 (m²/s)	Q (KJ/mol)	D_0 (m²/s)	Q (KJ/mol)	D_0 (m²/s)
$\tilde{D}^{Al}_{ii}$	126	4.8×10^{-5}	145	3.7×10^{-4}	123	4.4×10^{-5}
$\tilde{D}^{Al}_{ij}$	126	7.3×10^{-6}	151	1.4×10^{-4}	139	5.5×10^{-5}
$\tilde{D}^{Al}_{ji}$	115	4.9×10^{-6}	123	2.2×10^{-6}	109	8.2×10^{-7}
$\tilde{D}^{Al}_{jj}$	128	1.1×10^{-4}	137	2.9×10^{-6}	114	1.2×10^{-5}

れは（5-8）式において相互作用パラメーターにより間接係数と直接係数が関係づけられており、しかも上述したように相互作用パラメーターが温度依存性をもたないことから説明できることである。

５－３－５　濃度距離曲線と拡散路の計算

拡散の濃度距離曲線と拡散路の計算は拡散処理を含む工業技術において定量的に評価する場合には欠くことのできない重要な課題の１つである。相互拡散係数が濃度依存性を持つとき（5-1）式は溶質成分１については、

$$\partial C_1/\partial t=\sum_{j=1}^{2}\tilde{D}_{1j}^{s}(\partial^2 C_j/\partial x^2)+\sum_{j=1}^{2}\partial\tilde{D}_{1j}^{s}/\partial X\cdot\partial C_j/\partial X$$
$$\equiv f(C_1,\ C_2,\ X) \qquad (5\text{-}11)$$

と定義し、溶質成分２に対しても同様の定義を行う。（5-11）式の微分項は差分近似法により記述できる［15］。ある空間の点ｘと時間の点ｔにおける関数ｕ（ここではC_1に相当する）は$u_{l,m}$によって表わすと

$$\partial^2 u/\partial X^2=(u_{l+1,m}-2u_{l,m}+u_{l-1,m})/h^2 \qquad (5\text{-}12)$$

$$\partial u/\partial X=(u_{l+1,m}-u_{l-1,m})/(2h) \qquad (5\text{-}13)$$

となる。（5-11）式の左の項（$\partial C_1/\partial t$）に対して精度を考慮して前進差分近似のかわりに計算精度のよい Runge-Kutta の方法を採用した。

$$K_{1m}=k\cdot f(u_l) \qquad (5\text{-}14)$$

$$K_{2m}=k\cdot f(u_l+K_{1m}/2) \qquad (5\text{-}15)$$

$$K_{3m}=k\cdot f(u_l+K_{2m}/2) \qquad (5\text{-}16)$$

$$K_{4m}=k\cdot f(u_l+K_{3m}/2) \qquad (5\text{-}17)$$

$$u_{l,m+1}=u_{l,m}+(K_{1m}+2K_{2m}+2K_{3m}+K_{4m})/6 \qquad (5\text{-}18)$$

ここでｈとｋは距離と時間の増分であり、ｌとｍは整数（$x=lh$，$t=mk$）である。計算の手順としては、相互拡散係数$\tilde{D}_{1j}^{s}$は濃度依存性を適切に表わした濃度C_1の多項式として記述し、（5-11）から（5-17）式を（5-18）式に代入する。本研究では相互拡散係数を$D=aC_1C_j+bC_1+cC_j+d$と表わすことにする。（5-18）式の陽解式からコンピューターにより濃度距離曲線と拡散路を計算することができる。

比較のため、（5-1）式の解において相互拡散係数の濃度依存性を考慮していない解析解を示す。この解析解は Fujita ら[8] と Kirkaldy [16] によって報告されているものである。

$$C_i=a_i\,\mathrm{erf}(\lambda/(2\alpha^{1/2}))+b_i\,\mathrm{erf}(\lambda/(2\beta^{1/2}))+c_i\ ,$$
$$(\lambda=X/t^{1/2}) \qquad (5\text{-}19)$$

$$a_i=(\tilde{D}_{1j}^{s}(C_{j0}-C_{j1})-((\tilde{D}_{1j}^{s}-\tilde{D}_{1i}^{s})-D)(C_{i0}-C_{i1})/2)$$
$$/(2D) \qquad (5\text{-}20)$$

$$b_i=(C_{i0}-C_{i1})/2-a_i \qquad (5\text{-}21)$$

$$c_i=(C_{i0}-C_{i1})/2 \qquad (5\text{-}22)$$

$$\alpha = (\tilde{D}^{3}_{ii} + \tilde{D}^{3}_{jj} + D) / 2 \tag{5-23}$$

$$\beta = (\tilde{D}^{3}_{ii} + \tilde{D}^{3}_{jj} - D) / 2 \tag{5-24}$$

$$D = ((\tilde{D}^{3}_{ii} - \tilde{D}^{3}_{jj})^{2} + 4\tilde{D}^{3}_{ij}\tilde{D}^{3}_{ji})^{1/2} \tag{5-25}$$

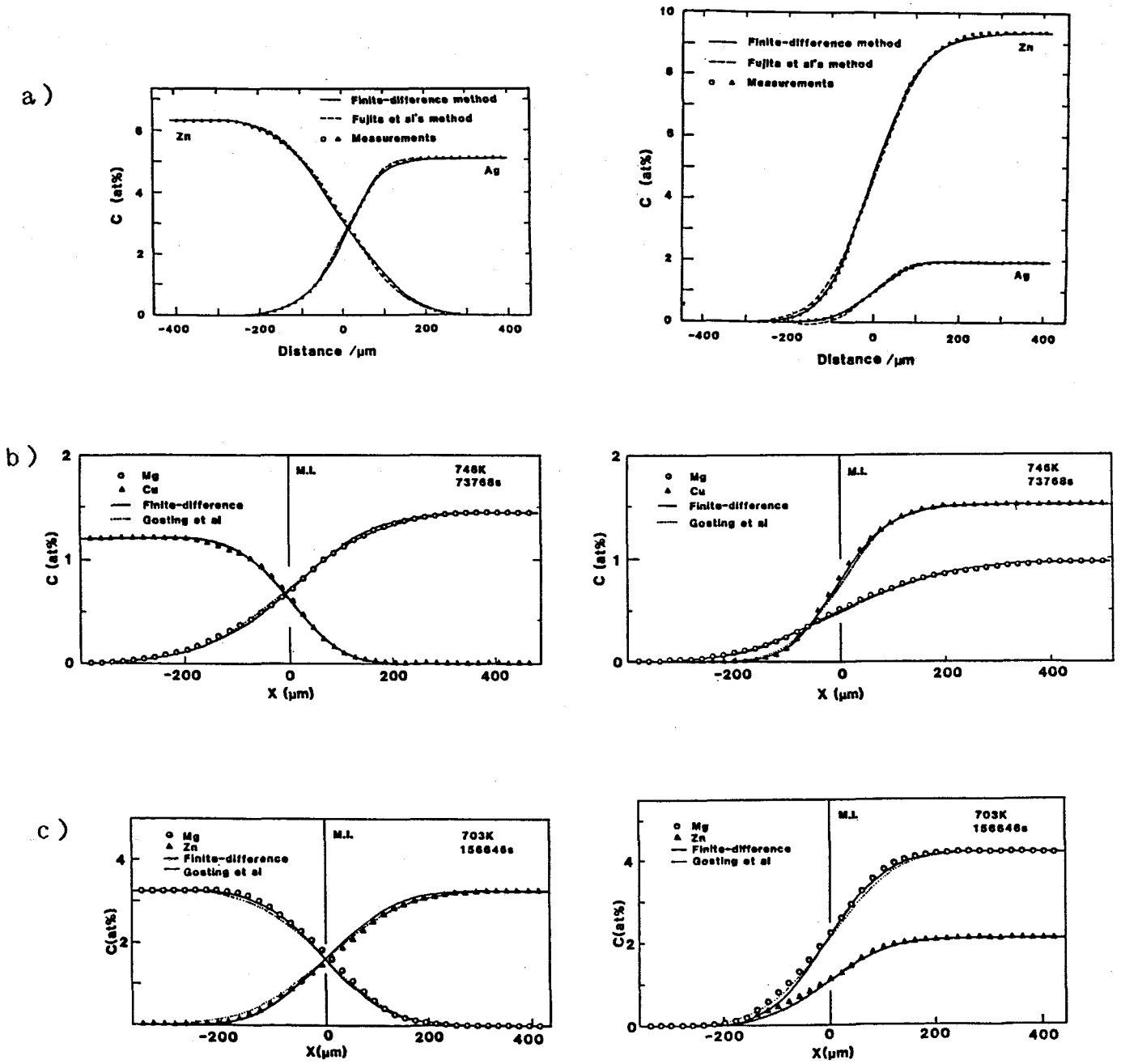


図13a),b),c) 計算による濃度距離曲線と実測値の比較の例

a) Al-Ag-Zn系 b) Al-Cu-Mg系 c) Al-Mg-Zn系

ここでC_iに対する初期と境界条件は

$$C_i(X, 0) = C_{i1}, \quad X < 0 \tag{5-26}$$

$$C_i(X, 0) = C_{i0}, \quad X > 0 \tag{5-27}$$

$$\lim_{X \to -\infty} C_i(X, t) = C_{i1} \tag{5-28}$$

$$\lim_{X \to \infty} C_i(X, t) = C_{i0} \tag{5-29}$$

(5-18) と (5-19) 式によって計算した濃度距離曲線と拡散路を図１３a),b),c)と１４a),b),c) にそれぞれの系について示す。表７に計算に用いた数値を示す。これらの図では計算値と実験値とを比較するために重ね合した。すべての系で計算値と実験値はよい一致をしているが、Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ系においては (5-19) 式で計算した値の中に負値をＡｌの

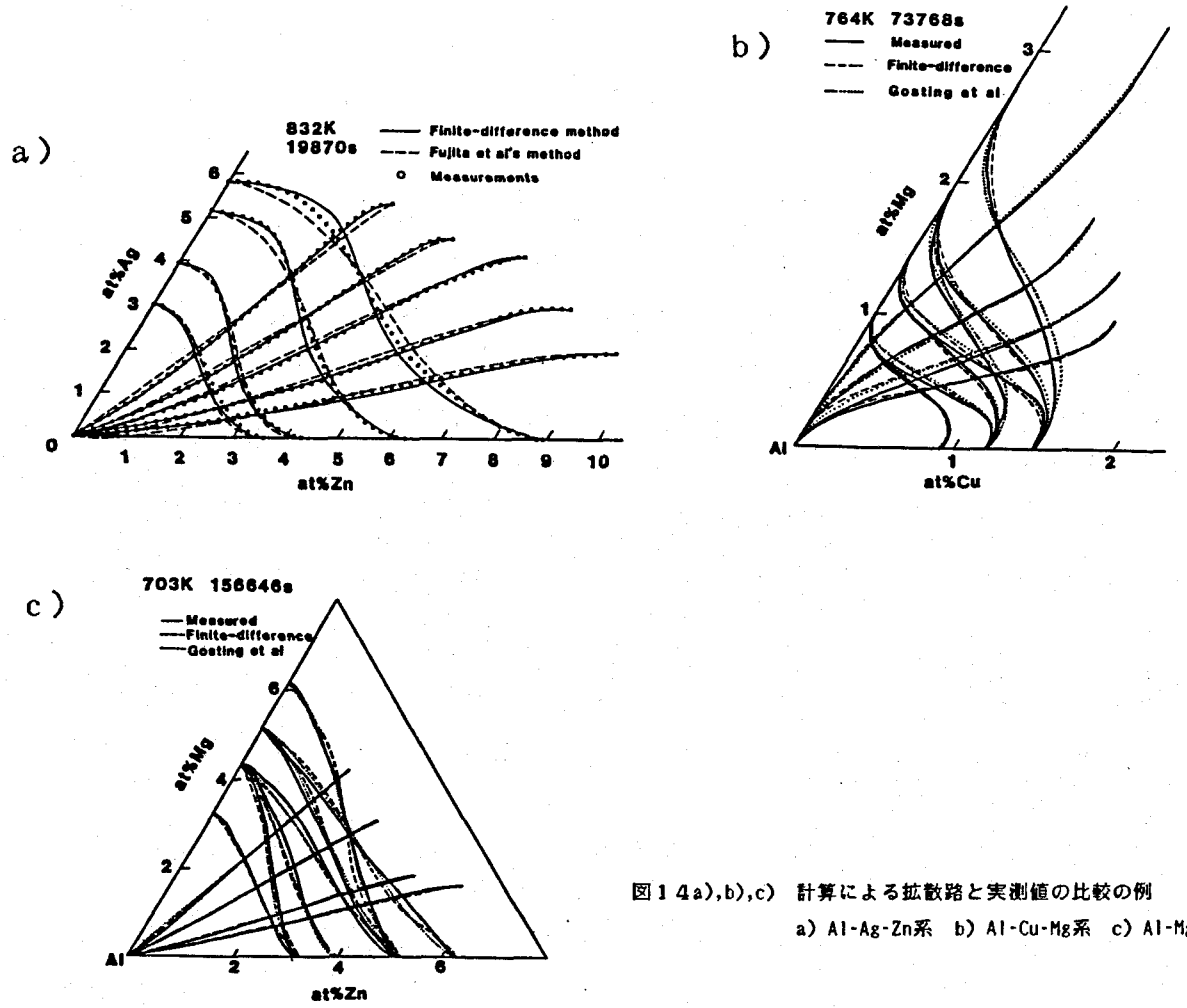


図１４a),b),c) 計算による拡散路と実測値の比較の例
a) Al-Ag-Zn系 b) Al-Cu-Mg系 c) Al-Mg-Zn系

低濃度領域で示した。図１３a)の濃度距離曲線においてＡｇの曲線がＡｌ側にて負値を示し図１４a)の拡散路においては３元系組成図の外に拡散路が出ているのがそれである。濃度依存性を考慮した差分法においてはその負値は算出されなかった。 Castleman [17-19] は (5-19)式にて計算するとき拡散係数のある組み合せが物理的に許されない負値を導くと指摘している。さらに Roper ら[7] は４つの拡散係数を定数とすることによりその負値が現われるとしている。この様に実際には現われてはいけない濃度の負値が Fujita らの計算方法による計算において算出されることはその計算方法が拡散係数の濃度依存性を無視したことによることであることは疑いのないところである。拡散係数の濃度依存性が大きく、計算を行う濃度領域が広いとき、拡散路と濃度距離曲線を計算するには拡散係数の濃度依存性を考慮した差分法による数値計算法は有効な手段であるといえる。

表７　濃度距離曲線と拡散路の計算に用いた数値
（$D = a C_i C_j + b C_i + c C_j + d$）

T (K)		Mean values	a	b	c	d	ε
				($10^{-13}m^2/s$)			
832	$\tilde{D}^{Al}_{AgAg}$	5.8×10^{-13}	-300	-60	50	5.7	-11
	$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$	1.0×10^{-12}	300	130	40	6.7	
764	$\tilde{D}^{Al}_{CuCu}$	4.4×10^{-14}	450	10	7	0.3	15.7
	$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$	1.4×10^{-13}	-720	25	13	12	
703	$\tilde{D}^{Al}_{MgMg}$	3.3×10^{-14}	280	-0.8	-1	-0.3	-5
	$\tilde{D}^{Al}_{ZnZn}$	4.0×10^{-14}	-30	5	2	0.2	

５－４　まとめ

（１）　Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ，Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系のα固溶体中の３元系相互拡散を研究し４つの相互拡散係数を決定した。

（２）　３元系相互拡散係数の濃度依存性を Shunck の関係式と２元系相互拡散係数から検討した。さらに直接係数と間接係数の比から Kirkaldy の式より相互作用パラメーターを算出した。

（３）　３元系相互拡散係数の温度依存性を明らかにした。

（４）　３元系相互拡散の拡散路と濃度距離曲線の差分法による計算方法を示し、拡散係数の濃度依存性を考慮した差分法が拡散係数の濃度依存性が大きく、計算を行う濃度領域が広いときには有効な手段であることを示した。

５－５　参考文献

[1] J.S.Kirkaldy, R.J.Brigham and D.H.Weichert, Acta Met., 13 (1965) 907.

[2] J.S.Kirkaldy, Zia-Ul-Haq and L.C.Brown, Trans.ASM, 56 (1963) 834.

[3] J.Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, (1956) p.137.

[4] C.C.Wan and R.T.Dehoff, Acta Met., 25 (1977) 287.

[5] A.G.Guy, V.Leroy and T.B.Lindemer, Trans.ASM, 59 (1966) 517.

[6] M.A.Dayananda and C.W.Kim, Scripta Met., 16 (1982) 815.

[7] G.W.Roper and D.P.Whittle, Met.Sci., 14 (1980) 541.

[8] H.Fujita and L.J.Gosting, J.Amer.Chem.Soc., 78 (1956) 1099.

[9] L.F.Mondolfo, "Aluminum Alloys : Structure & Properties", Butterworths, London, (1976).

[10] T.R.Heyward and J.I.Goldstein, Met.Trans., 4 (1973) 2335.

[11] J.S.Kirkaldy, Can.J.Phys.,35 (1957) 435.

[12] A.Brunsch and S.Steeb, Z.Metallkunde, 65 (1974) 765.

[13] T.O.Ziebold and R.E.Ogilvie, Trans.Met.Soc.AIME, 239 (1967) 942.

[14] F.O.Shunck and H.L.Toor, J.Phys.Chem., 67 (1963) 540.

[15] 山田幾穂著，"化学工学のための数値計算法"，槇書店，　東京，（1981）p.129.

[16] J.S.Kirkaldy, Can.J.Phys., 36 (1958) 899.

[17] L.S.Castleman and H.A.Froot, Acta Met., 12 (1964) 15.

[18] L.S.Castleman, Acta Met., 14 (1966) 554.

[19] L.S.Castleman and G.F.Johnson, Met.Trans., 1 (1970) 1669.

6章　高圧力下のアルミニウム合金の相互拡散

6－1　緒言

アルミニウム、及びその合金中の拡散は空孔を媒介とする拡散機構で生じることは明らかであるが、拡散への単空孔と複空孔の寄与の程度については議論の多いところである[1]。Ａｌ原子の自己拡散係数の Arrhenius プロットは約７７０Ｋ付近の温度で曲りを生じその曲りが存在するとして Seeger ら[2] は高温度で複空孔の大きな寄与があると述べ、また一方、Gilder ら[3] と Stoebe ら [4] は単空孔の形成および移動のエンタルピーが温度依存性をもつという立場よりその曲りを説明している。これらに対し、アルミニウム中の不純物拡散については Peterson ら [5] と Hirano ら [6] の低温度から高温度にわたる精度よい測定による不純物拡散係数の Arrhenius プロットは曲りが示されず複空孔の寄与が小さいことを示唆している。以上のような単空孔と複空孔の拡散に対する寄与について情報を与える実験方法の１つは高圧力の拡散への影響を測定することである[7]。拡散係数の圧力依存性より拡散に寄与する空孔の活性化体積が得られ、その大きさより単空孔と複空孔の寄与の程度が判別されうる。Ａｌの自己拡散の活性化体積[8-18]は実験や理論的手法により数多く得るられてはいるが互いにそれらは一致せず定まった見解はない。一方、Ａｌ中のＡｇ [5,19-22]，Ｍｇ [22-25]，Ｚｎ [5,22,26-32] 原子の拡散に関してはトレーサー法と相互拡散法により常圧力下で報告されてはいるが高圧力下の相互拡散についての報告は全たくない。さらに熱力学的および電子論的考察により拡散機構を推定できる活性化体積についても同様に報告はない。

本研究の目的は、Ａｌの自己拡散の Arrhenius プロットが曲りを示す約７７０K以上の温度域においてＡｌ中のＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎの相互拡散への高圧力の影響を測定し、その活性化体積よりＡｌ中の不純物原子の拡散機構について検討する。

6－2　実験方法

6－2－1　拡散対の作製

９９．９９６%Ａｌ、９９．９９９%Ａｇ、９９．９９６%Ｍｇと９９．９９%Ｚｎの純金属より大気溶解にて２．０７at%Ａｇ、４．０６at%Ｍｇ、３．５at%Ｚｎを含むアルミニウム合金を得た。これらの合金を７９３Kで３４５．６ksの間にて均一化焼鈍した。これらの合金から９mm×９mm×６０mmの大きさの合金棒を切り出した。一方、３０mm×３０mm×６０mmの大きさをもつ９９．９９６%Ａｌ塊の中央に９mm×９mm×６０mmの穴を空けた。それらのＡｌ塊の穴と合金棒の表面を研磨し王水で軽く酸洗いした。Ａｌ塊の穴に合金棒を挿入し、５７３Kで１０分間加熱後型圧延を行い、室温での線引によりφ４mmの線材に仕上げた。その線材を５mm長さに切断し高圧力用拡散対とした。大気圧用拡散対は第２章の実験方法で述べたものと同じである。

ＥＰＭＡによりそれらの拡散対の接合する際に生じた拡散の程度を確かめた。接合処理中の拡散量は非常に少なく、後に行う拡散焼鈍処理による拡散量に比べて無視できる程度であった。

６－２－２　拡散焼鈍

大気圧力下での拡散焼鈍の条件は第２章でのものと同様である。高圧力下での拡散焼鈍の条件を表１に示す。高圧力は１２００ｔプレス機をもつ立方体ＷＣアンビル型高圧力発生装置により拡散対に加圧した。図１に高圧力発生装置を示す。４５°の角度をもつ４つ

表１．　高圧力下の拡散焼鈍条件

Al-Ag			Al-Mg			Al-Zn		
P (GPa)	T (K)	t (ks)	P (GPa)	T (K)	t (ks)	P (GPa)	T (K)	t (ks)
2.33	892	3.5	2.39	843	3.6	2.15	845	7.2
2.43	862	7.2	2.31	812	7.2	2.10	804	14.4
2.34	829	14.4	2.36	779	14.4	2.23	764	28.8
2.38	783	28.8	2.20	732	28.8	2.04	723	57.6
3.24	897	7.2	3.37	877	3.6	3.26	881	7.2
3.24	867	14.3	3.36	848	7.2	3.05	849	14.4
3.19	834	28.8	3.45	818	14.4	3.17	809	28.8
3.14	789	24.7	3.36	783	28.8	2.82	767	57.6
			3.38	737	57.6			

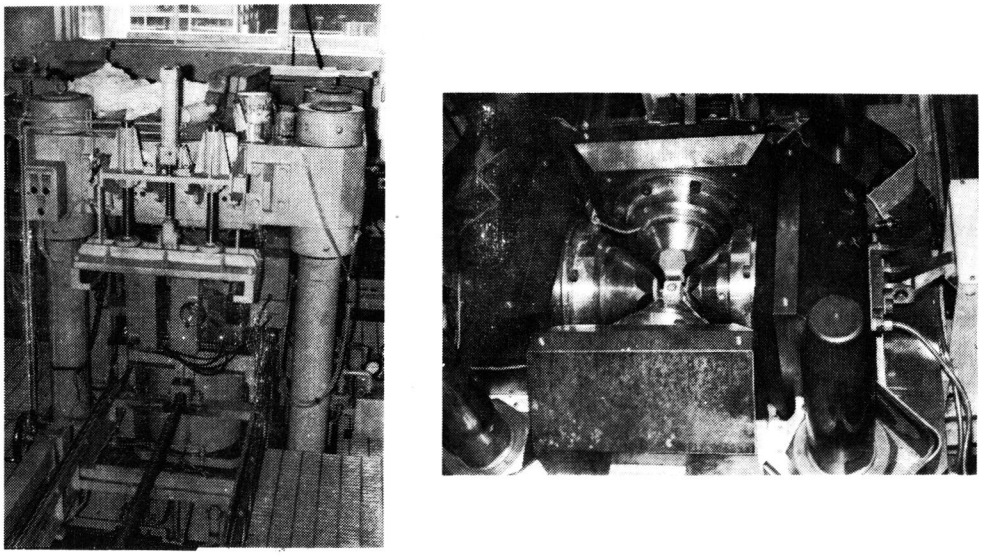


図1　高圧力発生装置

のWCアンビルと上下1対のガイドブロックをもつ2つのWCアンビルから構成されている。水平に置かれた4つのアンビルは上下2つのアンビルの上下方向の圧縮移動により試料に向う等価な力と移動量で試料に作用する。このようにこの装置は3軸方向より試料に加圧する構造を持つため高圧力でしかも静水圧力を発生する。さらに拡散対は図2に示すように熱的に安定で優れた潤滑作用をもつボロンナイトライド（BN）で包んだ。立方体の

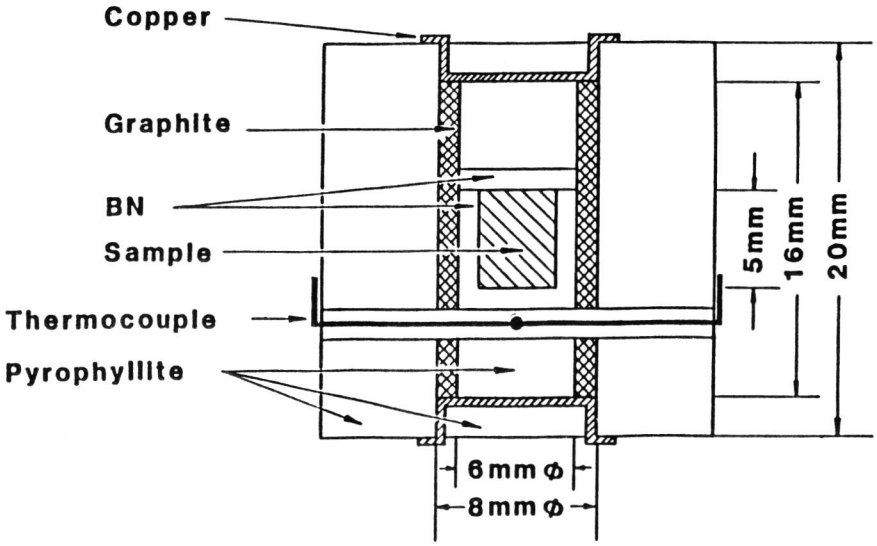


図2　高圧力用試料セル

パイロフィライト（ $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ）は圧力媒体とガスケットの役目を果す。高圧力を拡散対に加えた後、グラファイトヒーターに通電し拡散対を加熱した。拡散対の温度は拡散対に隣接した熱電対により測定した。所定の拡散温度には６０秒以内で昇温し、その冷却は１０秒以内で行った。拡散温度を±１．５Ｋ以内で制御した。熱電対の熱起電力の圧力補正は Hannemann ら［33］と同様の方法に従がった。高圧力補正はＢｉⅠ→Ⅱ転移（2.55GPa）とＢｉⅡ→Ⅲ転移（2.70GPa）の圧力定点により行った。

６－２－３　濃度距離曲線と拡散係数

拡散焼鈍後、拡散対の酸化、蒸発、表面拡散の影響部を切断と研磨により取り去った。拡散対は樹脂に埋め込んだ後、拡散方向と平行に研磨し０．３μmアルミナ粉により仕上げた。拡散対の濃度－距離曲線はＥＰＭＡにより測定した。その特性Ｘ線強度は第２，３，４章と同様のＺＡＦ法により濃度に変換した。相互拡散係数は濃度距離曲線から第２章で述べた Matano の方法と Hall の方法により決定した。

６－３　結果と考察

１例として図３に大気圧力下で拡散温度８４６Ｋ、拡散時間２５．２ ks の拡散焼鈍と２．４GPaの圧力下で８６２K、７．２ks の拡散焼鈍したＡｌ－Ａｇ系の拡散対の濃度距離曲線を示す。拡散距離は高圧力により短くなり相互拡散が圧力により抑制されているの

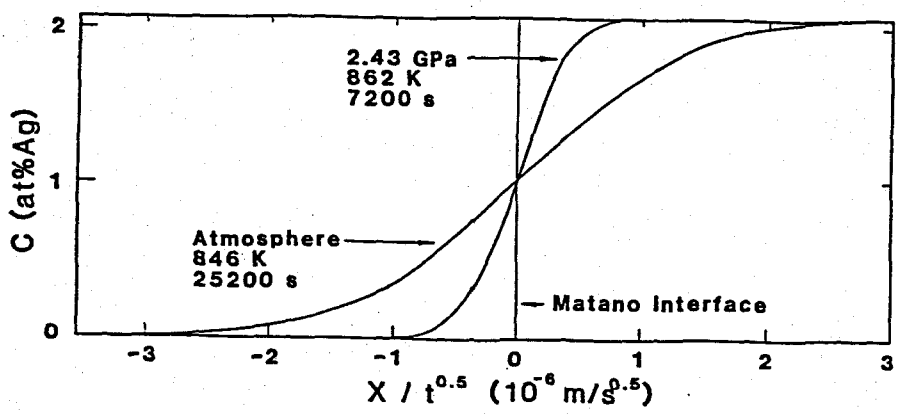


図３　高圧力下の拡散の濃度距離曲線の例（Al-Ag系）

がわかる。Ａｌ－ＭｇとＡｌ－Ｚｎ系においても同様の傾向がみられた。それらの濃度距離曲線より得た相互拡散係数$\tilde{D}$から所定の圧力での相互拡散係数を算出した。例として、Ａｌ－Ａｇ系の相互拡散係数の濃度依存性を図４に示す。その濃度依存性は第２章に示した大気圧力下の相互拡散係数が濃度と共に低下することと一致している。他のＡｌ－Ｍｇ系とＡｌ－Ｚｎ系においても大気圧力下の相互拡散係数と同様の傾向であった。

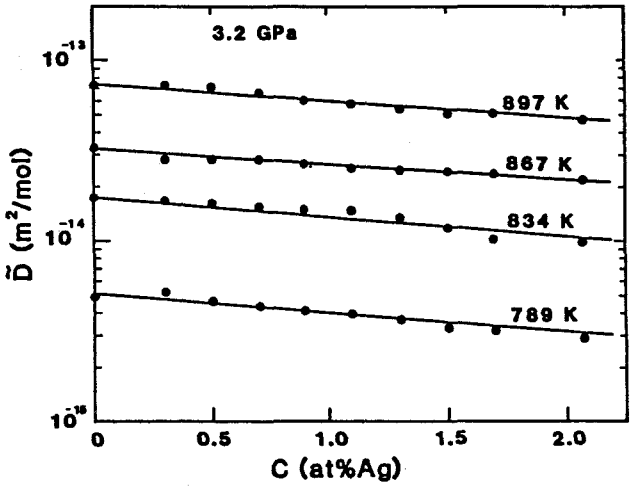
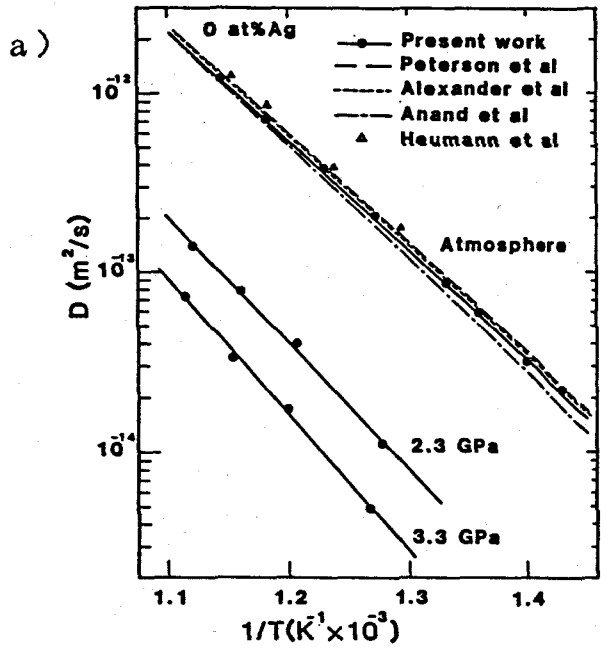


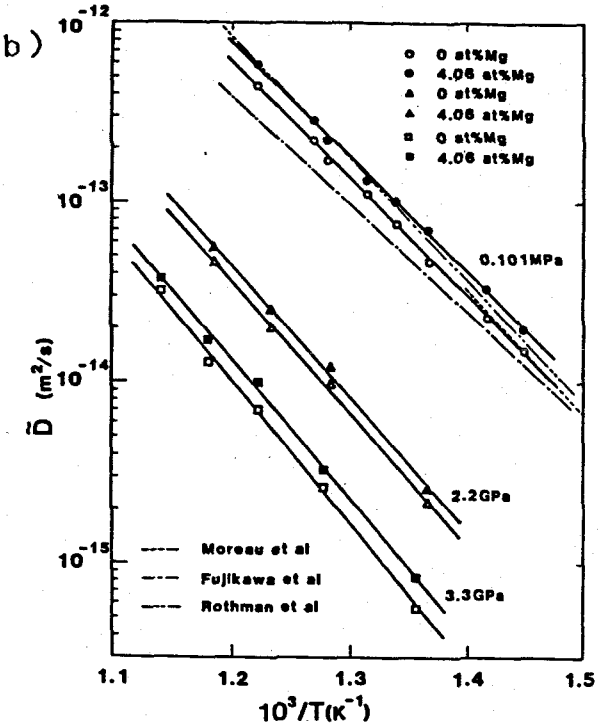
図４　高圧力下の相互拡散係数の濃度依存性の例（Al-Ag系）

図５a),b),c)にＡｌ－Ａｇ系、Ａｌ－Ｍｇ系、Ａｌ－Ｚｎ系の０at%での拡散係数の温度依存性をそれぞれ示す。ここで０GPaでの拡散係数は第２章で示したものである。常圧力下の拡散係数に比べて高圧力下の拡散係数は低下しているが、常圧力下と高圧力下の拡散係数は極めてよい直線性を示している。それらの活性化エネルギーＱと振動数項D_0を表２に示す。ＱとD_0の濃度による変化はほとんど見られないが、特にＱの圧力依存性は大きい。図６a),b),c)にＱの圧力依存性をそれぞれ示す。Ｑは圧力Ｐに対して１次的に増大している。圧力Ｐ下の拡散係数Ｄ（Ｐ）と活性化エネルギーＱ（Ｐ）は活性化体積により、

$$D(P) = D(0)\exp(-P\Delta V/RT) \quad (6\text{-}1)$$

$$Q(P) = Q(0) + P\Delta V \quad (6\text{-}2)$$





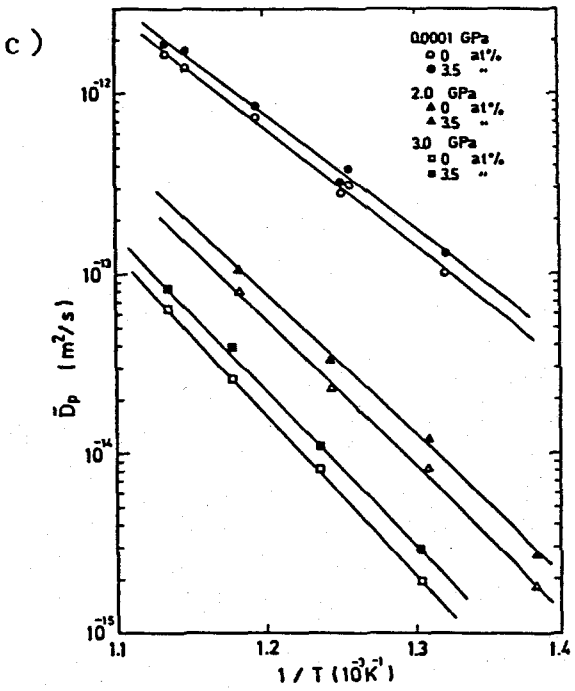


図5a)-c) 高圧力下の相互拡散係数の温度依存性
a)Al－Ag系 b)Al－Mg系 c)Al－Zn系

と表わされる [7] 。ここでD（0）とQ（0）は圧力0での拡散係数と活性化エネルギーである。活性化体積ΔVとは原子が完全結晶中の正常な位置から saddle point の位置（拡散の活性化状態）にジャンプするときの結晶の体積膨張量に相当する。(6-2)式で示

表2．　高圧力下のアルミニウム中の拡散の活性化エネルギーと頻度因子

System	P (GPa)	Q (kJ/mol)	D_0 ($10^{-5}m^2/s$)
Al-Ag	0	118	1.3
	2.3	134	1.1
	3.2	144	1.7
Al-Mg	0	125	4.2
	2.2	139	1.9
	3.3	151	3.0
Al-Zn	0	124	4.1
	2.0	156	31.7
	3.0	172	99.2

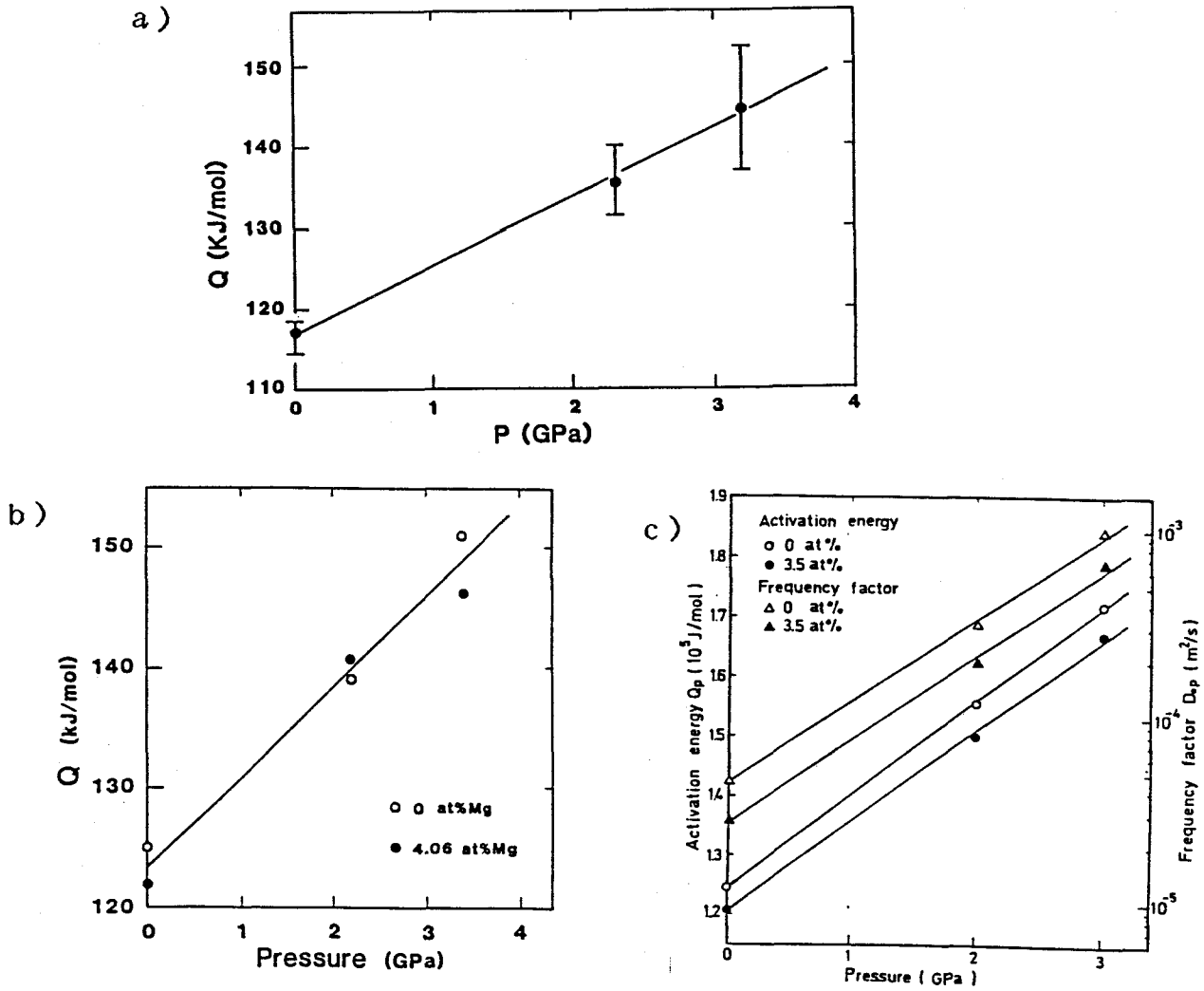


図6a)-c)　相互拡散の活性化エネルギーの圧力依存性
a)Al－Ag系　b)Al－Mg系　c)Al－Zn系

されるように圧力P下の活性化エネルギーQ（P）は圧力0下のQ（0）よりもPΔV量だけ大きくなる。これは高圧力下で拡散に寄与する空孔の形成が困難となりその分だけ更に形成エネルギーを必要とし、同様に原子が saddle point にジャンプする際の移動エネルギーも増大することによるものである。

Nachtrieb ら [34] は自己拡散に対して金属の融点と拡散係数を関係づける式を与えている。

$$d(\ln D)/d(T_m/T) = -\Delta H/(RT_m) = const. \qquad (6\text{-}3)$$

ここでT_mは金属の融点であり、ΔHは活性化エンタルピーである。Al中の不純物拡散に対してこの式を適用した結果を図7に示す。ここでT_mの値として Jayaraman [35] による高圧力下の純Alの融点を採用した。(6-3) 式はAl中のAg，Mg，Znの拡散係数に対してよい直線性を示し、const.として－17．3の値を与えた。Braune [36] と Liempt [37] は Lindeman の理論を用いて、活性化エネルギーが融点に比例していることを示している。

$$\Delta H(P)/T_m(P) = \Delta H(0)/T_m(0) \qquad (6\text{-}4)$$

ここでΔH（P）とT_m（P）は圧力Pにおける溶媒原子のΔHとT_mである。この (6-4)

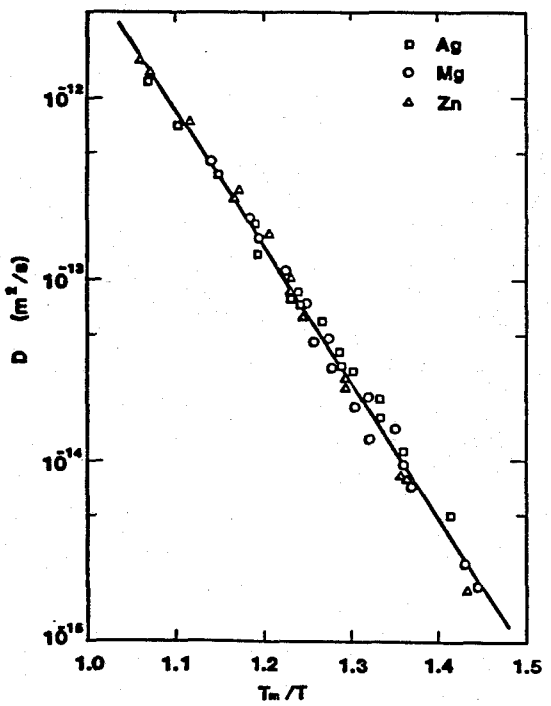


図7　相互拡散係数とパラメーターT_m／Tとの関係

式より常圧力下のＡｌの自己拡散の活性化エネルギー(145kJ/mol)とＡｌの融点（933K)から－１７．４が計算される。この値と本研究の実験値とは非常によく一致している。また、Liempt [38] は

$$\Delta H = 32 T_m \qquad (6\text{-}5)$$

と指摘していることから (6-3)式の const. を計算すると－１６．１となる。この計算値も実験値とは比較的によく一致しているといえる。これらのことは高圧力下においても拡散現象が融点と密接に関係していることを示している。もし拡散が空孔拡散機構でおこり融点において空孔濃度や振動数が圧力に依存しない、すなわちどの様な圧力においても融点における空孔濃度と振動数が変化しないと考えるなら、（6-3）や（6-4）式のような関係式が成立しうるものであるかもしれない。

温度Ｔにおける拡散の活性化体積は拡散係数の圧力依存性から決定することができる。Adda ら [39] によると相互拡散の活性化体積$\Delta\tilde{V}$は

$$\Delta\tilde{V} = -RT\partial(\ln \tilde{D})/\partial P \qquad (6\text{-}6)$$

である。図８a),b),c)に拡散係数の圧力依存性をそれぞれの系について示す。その拡散係数は表２のＱとD_0を用いて算出した。（6-6）式に従がって拡散係数の対数は圧力と共に直線的に低下している。その傾きより活性化体積$\Delta\tilde{V}$を決定した。さらに Jeffery ら [40] はトレーサー拡散係数D_i^*の活性化体積ΔV_i^*を、

$$\Delta V_i^* = -RT\partial(\ln D_i^*)/\partial P + r_G K_T RT \qquad (6\text{-}7)$$

と与えている。ここでr_Gは Grueneisen 定数、K_Tは圧縮率である。(2-6)式より $N_i = 0$では$D_i^* = \tilde{D}$なので、

$$\Delta V_i^* = \Delta\tilde{V} + r_G K_T RT \qquad (6\text{-}8)$$

と相互拡散とトレーサー拡散の活性化体積を関係づけることができる。（6-8）式により相互拡散の活性化体積$\Delta\tilde{V}$とr_GとK_Tからトレーサー拡散の活性化体積ΔV_i^*を計算できる。それらの値を表３に示す。

自己拡散と不純物拡散の活性化体積の差は静電モデル理論を高圧力下の拡散現象に拡張することにより計算することができる。静電モデル理論とは Lazarus [41] が提案し、LeClaire [42] により改良された不純物拡散と自己拡散の活性化エネルギーの差を計算する理論である。拡散が空孔媒介機構で生じるとき空孔と不純物原子のまわりの静電ポテン

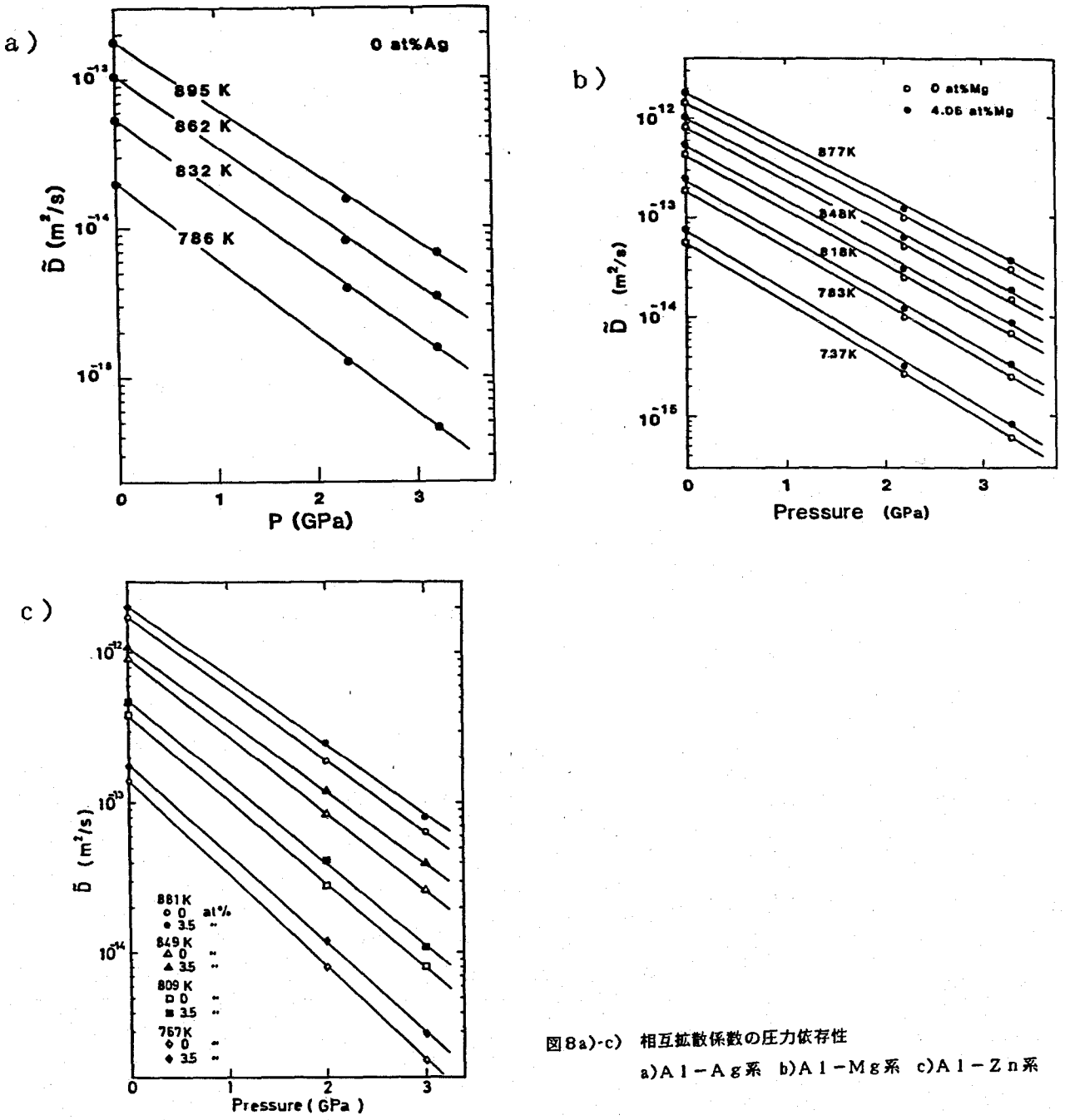


図8a)-c) 相互拡散係数の圧力依存性
a)Al－Ag系 b)Al－Mg系 c)Al－Zn系

シャルとの相互作用を考慮する方法である。溶媒金属中の空孔は溶媒原子の原子価をZ_0とすると$-Z_0e$をもつ点電荷と考えられ、不純物原子の原子荷をZ_2とすると溶媒中の不純物原子は$Ze=(Z_2-Z_0)e$という点電荷となる。しかし、これらの点電荷は遮蔽効果により伝導電子に囲まれてしまう。遮蔽された点電荷の周囲における静電ポテンシャル

表3.　アルミニウム中の不純物拡散の活性化体積の計算値と実測値

元素	ΔV ($10^{-6}m^3/mol$) 実測値	計算値	Δ(ΔV) ($10^{-6}m^3/mol$)	α_0	ϕ
Ag	8.0～8.1	7.8	-0.81	2.80 [32]	0.12 [32]
		8.0	-0.61	1.99 [45]	0.18 [45]
Mg	8.8～9.0	8.1	-0.50	1.20 [32]	0.66 [32]
		8.4	-0.19	1.02 [45]	2.10 [45]
Zn	8.4～9.4	8.4	-0.23	0.66 [32]	0.30 [32]
		8.5	-0.12	0.64 [45]	2.11 [45]

V（r）はいくつかの理論計算がなされてはいるが不純物拡散の解析によく用いられているのが Friedel の振動ポテンシャル [43,44] である。

$$V(r) = e\alpha_0 \cos(2K_F r + \phi) / (4\pi K_F^2 r^3) \qquad (6\text{-}8)$$

ここでrは距離、K_Fはフェルミ準位に対する波数、α_0は定数、ϕは位相因子である。不純物原子の隣りに空孔が存在するときの結合エネルギーΔEは

$$\Delta E = Z_0 e V(a) \qquad (6\text{-}9)$$

と与えられる。ここでaは原子間距離である。不純物原子が saddle point に存在するときの空孔との相互作用エネルギーは

$$2(-Z_0 e/2) V(x) \qquad (6\text{-}10)$$

と与えられる。ここで saddle point に拡散原子が存在するとき空孔は分裂した状態であると仮定すると$x = 11a/16$となる。それ故、

$$\Delta Q = Q_i - Q_0 = -2(-Z_0 e/2) V(11a/16) \qquad (6\text{-}11)$$

と表わされる。ここでΔQは不純物拡散の活性化エネルギーQ_iと自己拡散の活性化エネルギーQ_0との差である。

高圧力により拡散機構が変化しないなら、(6-11) 式を圧力Pにて偏微分することにより自己拡散と不純物拡散の活性化体積を計算することができる理論式が導出される。

$$\Delta(\Delta V) = \Delta V_i^* - \Delta V_{Al}$$
$$= 2(-3/2)\alpha_0 K_T e^2 \sin(2K_f(11/16) r_0 + \phi) / (6\pi K_f((11/16) r_0)^2) \qquad (6\text{-}12)$$

ここで、Δ（ΔV）はＡｌ中の不純物拡散の活性化体積ΔV_f^xとＡｌの自己拡散の活性化体積ΔV_{Al}との差の理論値である。（6-12）式は静電モデル理論を高圧力下の拡散現象に拡張した形である。Δ（ΔV）の計算にはϕとα_0値は Anand ら[45] と Hirano ら[32] の値を採用した。Ａｌの自己拡散の活性化体積は表４に示すように報告者により相違しており不明であるが、Ｓｔｒａｕｂ [17] の Pseudopotential モデルによる計算値８．６×１０$^{-6}$m^3/molを用いると、不純物原子の活性化体積の計算値ΔV_{cal}^xは（6-8）式より

$$\Delta V_{cal}^x = \Delta(\Delta V) + 8.6\times10^{-6}\ (\mathrm{m^3/mol}) \qquad (6\text{-}13)$$

となり表３にＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎ原子のΔV_{cal}^xを示す。Ａｇ原子の活性化体積の測定値と計算値はよく一致しているが、ＭｇとＺｎ原子についてはその様なよい一致が見られない。しかし、Ａｇ原子の活性化体積がＭｇとＺｎ原子のものより小さいという傾向は(6-13)式によって算出することができた。

原子が空孔拡散機構で拡散するとき、(1-20) 式に示される様に拡散の活性化体積は形成と移動の活性化体積の和として表わされる [7] 。

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m$$

$$\text{または、}\quad \Delta V^1 = \Delta V_f^1 + \Delta V_m^1 \ ,\quad \Delta V^2 = \Delta V_f^2 + \Delta V_m^2 \qquad (6\text{-}14)$$

ここででΔV_fとΔV_mは形成と移動の活性化体積、小文字１と２は単空孔と複空孔を示す。

表４．　アルミニウム中の拡散の活性化体積。

量	方法	温度	$\Delta V/V_0$	参考文献
ΔV_{Al}	NMR	667～772	0.7	[8]
	Creep	0.3～0.5T_m	0.74	[9]
	Creep	0.5～0.6T_m	0.87	[9]
	Dislocation annealing	～562	0.44～0.87	[10]
	Creep	536～563	1.36	[11]
	Tracer diffusion	713～883	1.29	[12]
	Thermodynamic model		0.85	[13]
ΔV_f^1	Thermoelectric power	R.T.～900	0.54	[14]
ΔV_f^2	Thermoelectric power	R.T.～900	0.96	[14]
ΔV_f^1	Resistivity	600～700	0.60	[14]
ΔV_f^2	Resistivity	800～	1.45	[14]
ΔV_f^1	Quenched in resistivity	693	0.62	[15]
ΔV_f^1	Pseudopotential model	20～900	0.55～0.66	[16]
ΔV_f^1	Pseudopotential model		0.519	[17]
ΔV_m^1	Pseudopotential model		0.343	[17]
ΔV_m^1	Annealing of excess quenched resistivity	604	0.18	[18]
ΔV_m^2	Annealing of excess quenched resistivity	853	0.17	[18]

表4より単空孔を媒介とする拡散に対して（0.72～0.86）V_0，複空孔に対し（1.13～1.62）V_0の活性化体積が計算される。ここでV_0はＡｌ原子のモル体積である。図９に拡散の活性化体積を$\Delta V / V_0$と温度Ｔとして示す。Ａｌの自己拡散の活性化体積は報告者によって相違しているが単空孔拡散機構と複空孔拡散機構が支配的な領域にわかれる。Ａｌ中のＡｇ原子の拡散の活性化体積は単空孔拡散機構が支配的な領域に位置し、ＭｇとＺｎ原子の拡散の活性化体積はその領域の上限近傍に存在する。このことから本研究の温度範囲においてはＡｌ中のＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎの拡散に対しては単空孔の寄与が大きく複空孔の寄与がほとんどないということが明らかである。これは Bartdorff ら [46] によるＡｌ中のＡｇの isotope 効果そして Peterson ら [47] によるＡｌ中のＺｎとＣｕの isotope 効果の実験より得た複空孔の寄与は無視できるとした結果と一致する。

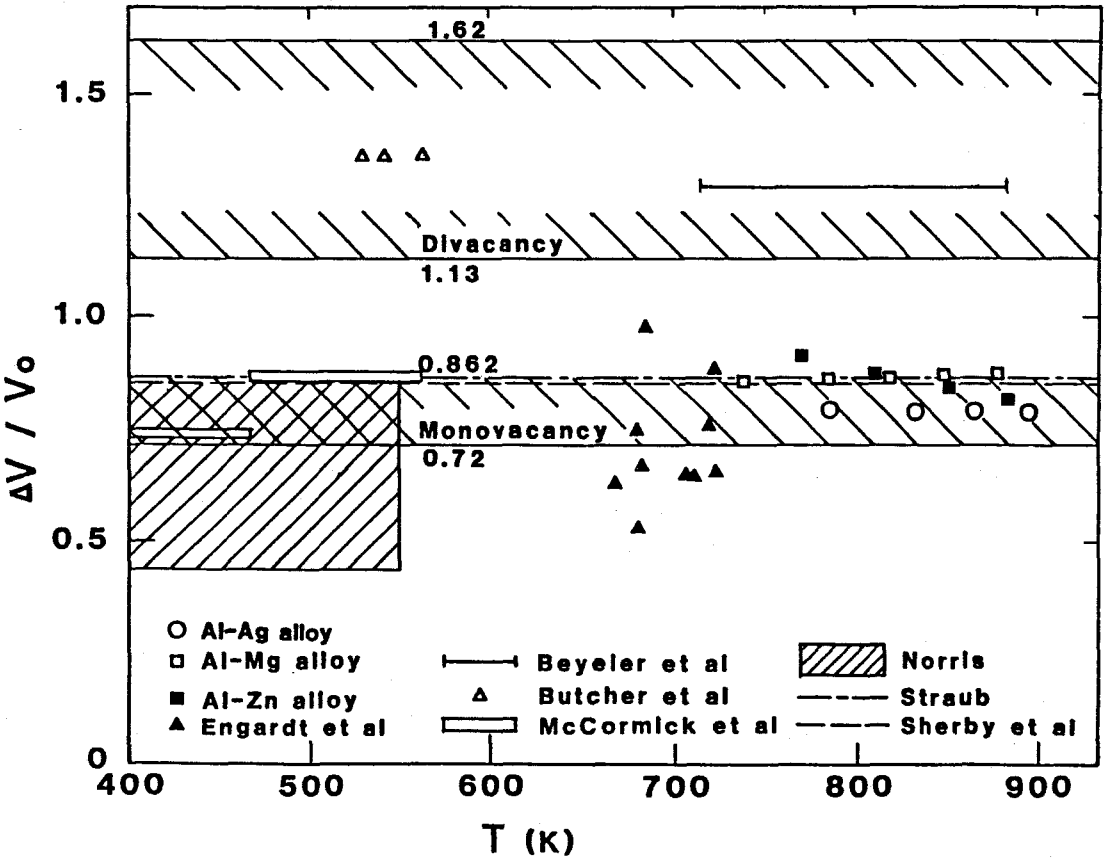


図9　拡散の活性化体積と温度の関係

6－4　まとめ

（1）　Ａｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｚｎ合金中の拡散係数は本研究の温度範囲で圧力と共に低下しその活性化エネルギーは圧力と共に増大した。

（2）　高圧力下のＡｌ中のＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎ原子の拡散係数はT_m／Ｔのパラメーターにより評価すると１本の直線により載った。その傾きの値は -17.3 であり計算による値 -17.4 とよく一致した。

（3）　拡散の活性化体積を計算できる静電効果モデルを提唱し、その計算値は実験による活性化体積をよく評価できるものである。

（4）　Ａｌ中のＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎ原子の拡散の活性化体積は本研究の温度範囲で（8.0～9.4)$\times 10^{-6}m^3/mol$であった。この値より本研究の温度範囲ではＡｌ中のＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎの拡散は単空孔拡散機構により生じることを確認した。

6－5　参考文献

[1]　N.L.Peterson, “Diffusion”, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1972).

[2]　A.Seeger, D.Wolf and H.Mehrer, Phys.Stat.Sol.(b), 48 (1971) 481.

[3]　T.M.Gilder and D.Lazarus, Phys.Rev.B, 11 (1975) 4916.

[4]　T.G.Stoebe and H.I.Dawson, Phys.Rev., 166 (1968) 621.

[5]　N.L.Peterson and S.J.Rothman, Phys.Rev.B, 1 (1970) 3264.

[6]　K.Hirano and S.Fujikawa, Trans.Jpn.Inst.Met., 17 (1976) 809.

[7]　L.A.Girifalco, “Metallurgy at High Pressures and High Temperatures”, K. A.D.Gschneider,Jr., M.T.Hepworth and N.A.Parlee eds., Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1964)

[8]　R.D.Engardt and R.G.Barnes, Phys.Rev.B, 3 (1971) 2391.

[9]　P.G.McCormic and A.L.Ruoff, J.Appl.Phys., 40 (1969) 4812.

[10] D.I.R.Norris, Acta Met., 14 (1966) 291.

[11] B.M.Butcher, H.Hutto and A.L.Ruoff, Appl.Phys.Letters., 7 (1965) 34.

[12] M.Beyeler and Y.Adad, J.Phys., 29 (1968) 345.

[13] O.D.Sherby, J.L.Robbins and A.Goldberg, J.Appl.Phys., 41 (1970) 3961.

[14] R.R.Bourassa, D.Lazarus and D.A.Blackburn, Phys.Rev., 165 (1968) 853.

[15] R.M.Emrick and P.B.McArdle, Phys.Rev., 188 (1969) 1156.

[16] P.Audit and H.M.Gilder, J.Nucl.Mat., 69+70 (1978) 641.

[17] G.K.Straub, J.Nucl.Mat., 69+70 (1978) 529.

[18] B.J.Buescher and R.M.Emrick, Phys.Rev.B, 1 (1970) 3922.

[19] Th.Heumann and S.Dittrich, Z.Elektrochem., 61 (1957) 1138

[20] W.B.Alexander and L.M.Slifkin, Phys.Rev.B, 1 (1970) 3274.

[21] M.S.Anand and R.P.Agarwala, Trans.Met.Soc.AIME, 239 (1967) 1848.

[22] R.F.Mehl, F.N.Phines and K.A.von den Steinen, Met.Alloys, 13 (1941) 41.

[23] S.Fujikawa and K.Hirano, Mater.Sci.Eng., 27 (1977) 25.

[24] S.J.Rothman, N.L.Peterson, L.J.Nowicki and L.C.Robinson, Phys.Stat.Sol. (b), 63 (1974) K29.

[25] G.Moreau, J.A.Cornet and D.Calais, J.Nucl.Mater., 38 (1971) 197.

[26] J.E.Hilliard, B.L.Averbach and M.Cohen, Acta Met., 7 (1959) 86.

[27] S.Ceresara, T.Federighi and F.Pieragostini, Phys.Stst.Sol., 16 (1966) 439.

[28] I.Goede´ny, D.Beke, F.J.Kedves and G.Groma, Phys.Stat.Sol.(a), 32 (1975) 195.

[29] I.Goede´ny, D.Beke, and F.J.Kedves, Phys.Stat.Sol.(a), 13 (1972) K155.

[30] D.Beke,I.Goede´ny and F.J.Kedves, Acta Met., 25 (1977) 539.

[31] G.Ede´lyi, D.L.Beke, F.J.Kedves and I.Goede´ny, Phil.Mag., B 38 (1978) 445.

[32] K.Hirano and S.Fujikawa, J.Nucl.Mater., 69+70 (1978) 564.

[33] R.E.Hanneman and H.M.Strong, J.Appl.Phys., 36 (1965) 523.

[34] N.H.Nachtrieb, H.A.Resing and S.A.Rice, J.Chem.Phys., 31 (1959) 135.

[35] A.Jayaraman, W.Klement Jr., R.C.Newton and G.C.Kennedy, J.Phys.Chem. Solids, 24 (1963) 7.

[36] H.Braune, Z.Phys.Chem., 110 (1924) 147.

[37] J.A.M.van Liempt, Rec.Trav.Chim., 51 (1932) 114.

[38] V.Liempt, Z.Phys., 96 (1935) 534.

[39] Y.Adda and J.Philibert, "La Diffusion dans les Solids", Presses Univ. de France, Paris (1966).

[40] R.N.Jeffery and D.Lazarus, J.Appl.Phys., 41 (1970) 3186.

[41] D.Lazarus, Phys.Rev., 91 (1953) 816.

[42] A.D.LeClaire, Phil.Mag., 7 (1962) 141.

[43] J.L.De´plante´ and A.Blandin, J.Phys.Chem.Solids, 26 (1965) 381.

[44] J.Friedel, Phil.Mag., 43 (1952) 152.

[45] M.S.Anand and R.P.Agarwara, Phil.Mag., 26 (1972) 297.

[46] D.Bartdorff and P.Reimers, Phys.Stat.Sol.(a), 28 (1975) 28.

[47] N.L.Peterson and S.J.Rothman, Phys.Rev.B, 17 (1978) 4666.

第７章　　高圧力下のアルミニウム系の反応拡散

７－１　緒言

高圧力下の反応拡散研究は困難なため、常圧力下の反応拡散に比べて論文報告の数は極めて少ない。今日までの高圧力下の拡散研究の報告を分類すると、

１）　拡散係数の圧力依存性から求まる活性化体積ΔＶによって拡散機構の推定

２）　高圧力下の反応拡散における拡散型変態と相成長

３）　高圧力下における反応相の濃度変化

４）　Ｋｉｒｋｅｎｄａｌｌボイドの形成に対する圧力の影響

が挙げられる。１）の範ちゅうに属する研究は単相合金中で行われ、Ａｌ合金に関してはＡｌのα固溶体中の不純物拡散に対する高圧力の影響より活性化体積を求めＡｌ中の不純物拡散の拡散機構を明確にしたことを第６章に述べた。２），３），４）に関する研究は工業上重要な技術と関連しているにもかかわらず、その報告数は少なく高圧力下の反応拡散を取り扱った研究は１２を数えるだけである [1-12]。Ａｌ系合金についてはＡｌ－Ｎｉ系とＡｌ－Ｕ系の反応拡散に対する圧力の影響が報告されているが、それらは相の拡散係数や成長率に対する圧力の影響に関して定量的な解析がなされておらず重要な概念である活性化体積すら決定されていない [1-5]。Ａｌ－Ｎｉ系では相成長率は圧力とともに低下し、Ａｌ－Ｕ系では相成長率は圧力とともに増大している。これらの原因は明らかにはされていない。

Ａｌ－Ａｇ [13]，Ａｌ－Ｃｕ [14]，Ａｌ－Ｍｇ系 [15]に関しては常圧下で研究がなされ平衡状態図 [16] から予測される相がすべて出現し放物線則に従がって成長することが報告されている。しかし、それらの合金系の高圧力下における反応拡散の報告はなされていない。本研究の目的はＡｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｍｇ系の反応拡散に対する高圧力の影響を研究し、高圧力が相成長に及ぼす影響を活性化体積より検討することである。

７－２　実験方法

99.996%Alと99.999%Ag，99.99%Cu，99.996%Mgの純金属より拡散対を作製した。拡散対の作製方法、高圧力下の拡散焼鈍は第6章と同様である。Al－Ag，Al－Cu，Al－Mg系の拡散焼鈍条件を表1，2，3にそれぞれ示す。ここでは反応拡散により生成した相の相成長の時間依存性を調べるために拡散時間の異なる拡散焼鈍条件が組んである。常圧力下の拡散焼鈍はAl－Ag系は大気中、Al－Cu系はスポンジTi粉と共にシリカチュウブ内に真空封入、Al－Mg系はシリカチュウブ内に真空封入することにより行った。生成相の観察のために試料は希硝酸にて軽く腐食した。出現相は光学顕微鏡と Scanning electron microscopy （SEM）により観察した。

濃度距離曲線はバフ研磨した試料をEPMAで測定しZAF法により得た。その濃度距離曲線より出現相の一部は以下に示される Matano の方法 [17], Heumann の方法 [18]と Ruth の方法 [19] によって相互拡散係数と固有拡散係数を決定した。

$$\tilde{D} = -(1/2t)(\partial X/\partial C_1)\int_{-\infty}^{\infty} X\,dC_1 \qquad (7\text{-}1)$$

$$\tilde{D} = -(W_1/2t\Delta C_1)\int_{-\infty}^{\infty} X\,dC_1 \qquad (7\text{-}2)$$

$$D_1 = -(1/2t)(\partial X/\partial C_1)\int \delta J_1\,dt \qquad (7\text{-}3)$$

表1　Al－Ag系の反応拡散焼鈍条件

Diffusin Temperature T (K)	Pressure P (GPa) after diffusion time (ks) of					
	3.6	7.2	10.8	14.4	32.4	57.6
873	2.24	2.27	----	2.15	----	----
	----	3.00	----	3.00	2.85	----
858	2.24	2.34	----	2.27	----	----
	----	3.11	----	3.05	3.07	----
828	0	0	----	0	----	----
815	0	0	----	0	0	----
	----	2.19	----	2.27	2.24	----
	----	2.92	----	3.03	3.03	----
792	----	0	0	0	----	----
773	0	0	----	0	0	----
	----	----	----	2.28	2.16	2.29
	----	----	----	3.11	2.98	2.93
750	----	0	----	0	0	----
731	----	0	----	0	0	0
729	----	----	----	2.21	----	2.11
	----	----	----	2.97	----	2.88

表2　Al－Cu系の反応拡散条件

Diffusion Temperature T (K)	Pressure P (GPa) after diffusin time (ks) of								
	3.6	7.2	14.4	32.4	57.6	129.6	230.4	360.0	518.4
768	---	---	---	---	---	0	0	0	0
778	---	---	---	---	---	0	0	---	---
788	---	---	---	---	0	0	0	---	---
798	---	---	---	---	0	0	0	---	---
803	---	---	2.3	2.2	2.3	---	---	---	---
	---	---	3.0	3.1	3.1	---	---	---	---
808	---	---	0	---	0	0	0	---	---
823	---	2.2	2.3	2.3	---	---	---	---	---
	---	3.1	3.0	2.9	---	---	---	---	---
843	---	2.3	2.2	2.2	---	---	---	---	---
	---	3.0	3.0	3.1	---	---	---	---	---
863	2.3	2.2	2.3	---	---	---	---	---	---
	3.0	3.1	3.0	---	---	---	---	---	---
883	2.2	2.3	2.2	---	---	---	---	---	---
	3.1	3.1	3.1	---	---	---	---	---	---

表3　Al－Mg系の反応拡散条件

Diffusion Temperature T (K)	Pressure P (GPa) after diffusion time (ks) of								
	3.6	7.2	14.4	32.4	57.6	115.2	129.6	230.4	360.0
593	---	---	0	---	0	---	0	0	0
623	---	---	0	---	0	---	0	0	0
648	---	---	0	---	0	---	0	0	0
673	---	---	0	---	0	---	0	0	0
	---	---	2.2	2.2	2.2	---	---	---	---
	---	---	3.3	3.3	3.3	---	---	---	---
698	---	---	0	---	0	0	---	0	0
703	---	2.2	2.2	2.2	---	---	---	---	---
	---	3.3	3.3	3.3	---	---	---	---	---
733	---	2.2	2.2	2.2	---	---	---	---	---
	---	3.3	3.3	3.3	---	---	---	---	---
763	2.2	2.2	2.2	---	---	---	---	---	---
	3.3	3.3	3.3	---	---	---	---	---	---
793	2.2	2.2	2.2	---	---	---	---	---	---
	3.3	3.3	3.3	---	---	---	---	---	---

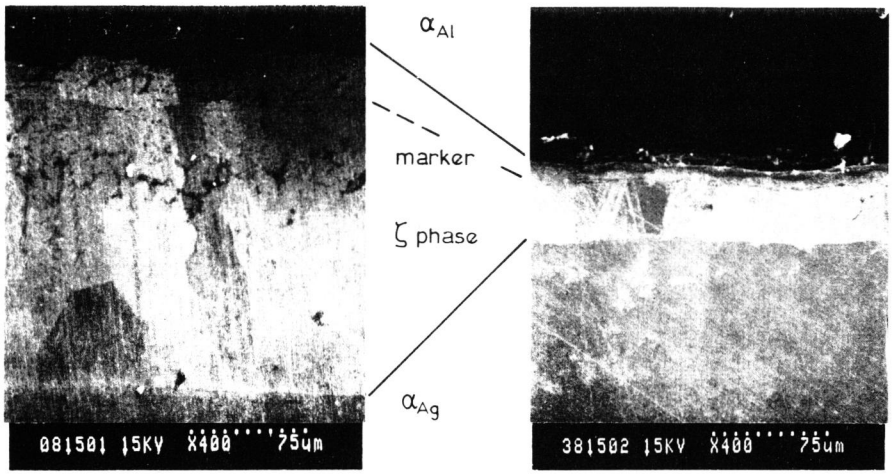
ここでC_iは成分 i の濃度、$C_{i-\infty}$は拡散対の端の濃度、$\int_0^t J_i\,dt$は拡散時間 t の間に単位面積当りのマーカー面を通過した成分 i の積算量である。X は Matano 界面からの距離である。W_iは i 相の層厚、ΔC_iは i 相の存在濃度幅である。

7－3　結果

7－3－1　Al－Ag系

図1a),b) に圧力0GPaと3GPa下において拡散温度815Kで32．4ksの時間拡散焼鈍した時に現われた反応相のSEM像と濃度距離曲線を示す。この反応相はζ相である[13]。本研究の実験条件においては拡散領域に現われた反応相はζ相のみである。ζ相の層厚は圧力により約220μmから50μmに減少している。拡散対の接合界面において

a)



b)

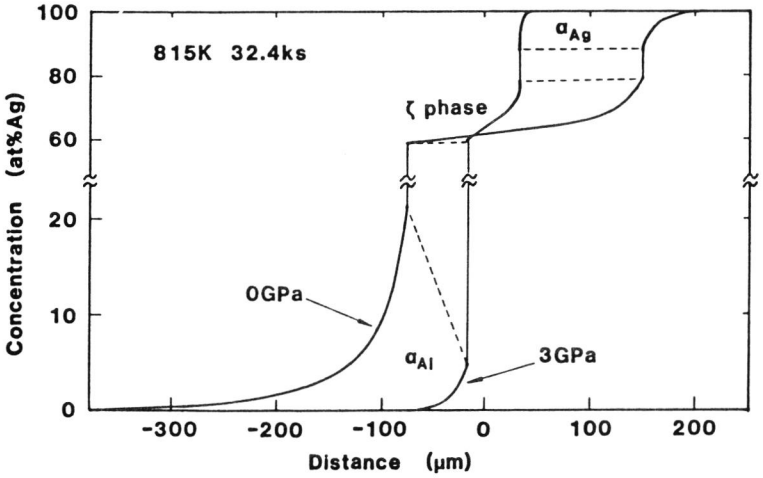


図1a),b)　Al－Ag系の常圧力下と高圧力下で拡散焼鈍したときに生成したζ相の a)SEM像と b)濃度距離曲線

拡散対の接合時に破られ分散された酸化物の膜はζ相内に存在している。これらの酸化膜は Kirkendall マーカーとしての役目をはたすことになる。このマーカーは各圧力下においてすべてＡｌ側へと移動していた。このことは拡散が空孔拡散機構によって生じ、Ａｌ原子がＡｇ原子より速く拡散しその拡散係数が大きいことを意味する。濃度距離曲線よりわかるようにζ相のＡｌ側相境界濃度は圧力にほとんど依存してはいないが、ＡｌへのＡｇの溶解度は圧力により著しく減少しているのがわかる。

Ａｌ－Ａｇ系での濃度距離曲線をパラメーターＸ／ｔ$^{0.5}$により図２に示す。ここでは

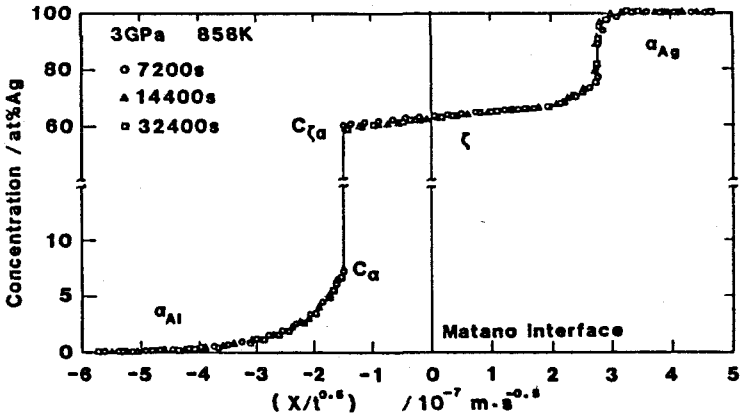


図２　Ａｌ－Ａｇ系の高圧力下で858Kの温度において焼鈍時間を変化させた場合のｘ／ｔ$^{0.5}$のパラメーターによる濃度距離曲線

圧力と拡散温度は一定であり拡散時間のみがことなる。この図の様に拡散時間の異なる濃度－距離曲線がパラメーターＸ／ｔ$^{0.5}$によって整理するとそれらは互いに重なり１本の曲線になることは（7-1）と（7-3）式を適用することが可能であることを意味している。(7-1)と（7-3）式により決定したζ相内の相互拡散係数と固有拡散係数の対数の温度依存性を図３に示す。D_{Al}値はD_{Ag}値より約２倍大きく$\tilde{D}$値はD_{Al}値とD_{Ag}値の間の値をとり Darken の式［20］$\tilde{D} = N_{Al} D_{Ag} + N_{Ag} D_{Al}$ を満たしている。ここでＮはモル分率であり、マーカーでの位置における濃度は６１．９±０．３ａｔ％Ａｇである。常圧力下の拡散係数は Arrhenius 式を満足しているが、高圧力下の拡散係数は低温度領域において曲りを示している。さらに高圧力下の相は低温度領域において波状の界面を有している。それ故、低温度領域における曲りは粒界拡散の寄与によるものであるといえる。粒界拡散の影

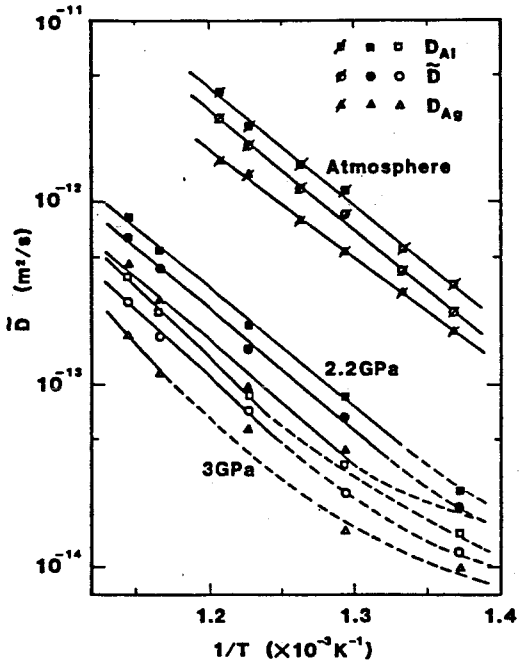


図3　Ａｌ－Ａｇ系のζ相内の相互拡散係数と固有拡散係数の温度依存性

響が無視できる高温度領域で Arrhenius 式により実直線で示した。その Arrhenius 式による拡散係数の活性化エネルギーと頻度因子を表４に示す。

０GPaと２．２GPaの圧力下でのζ相の層厚を図４a),b) にそれぞれ示す。ここでは拡散時間ｔの平方根で層厚をプロットした。各圧力下でのζ相は放物線則に従がって成長している。

$$W = k\,t^{1/2} \qquad (7\text{-}4)$$

ここでWは層厚であり、ｋは相成長率である。k^2の対数を１／Ｔでプロットしたのが図５である。k^2の温度依存性は拡散係数と同様の傾向を示し低温度側で粒界拡散の寄与が

表４　Ａｌ－Ａｇ系のζ相内の相互拡散係数、固有拡散係数、層成長率の活性化エネルギーと頻度因子

	P (GPa)	$\tilde{D}$	D_{Al}	D_{Ag}	k^2
Q (kJ/mol)	0	121	124	113	119
	2.2	126	125	131	129
	3.0	135	148	136	142
D_0 ($10^{-5}m^2/s$)	0	13	24	2.2	7.1
	2.2	2.0	2.4	2.9	2.7
	3.0	3.3	27	2.3	9.2

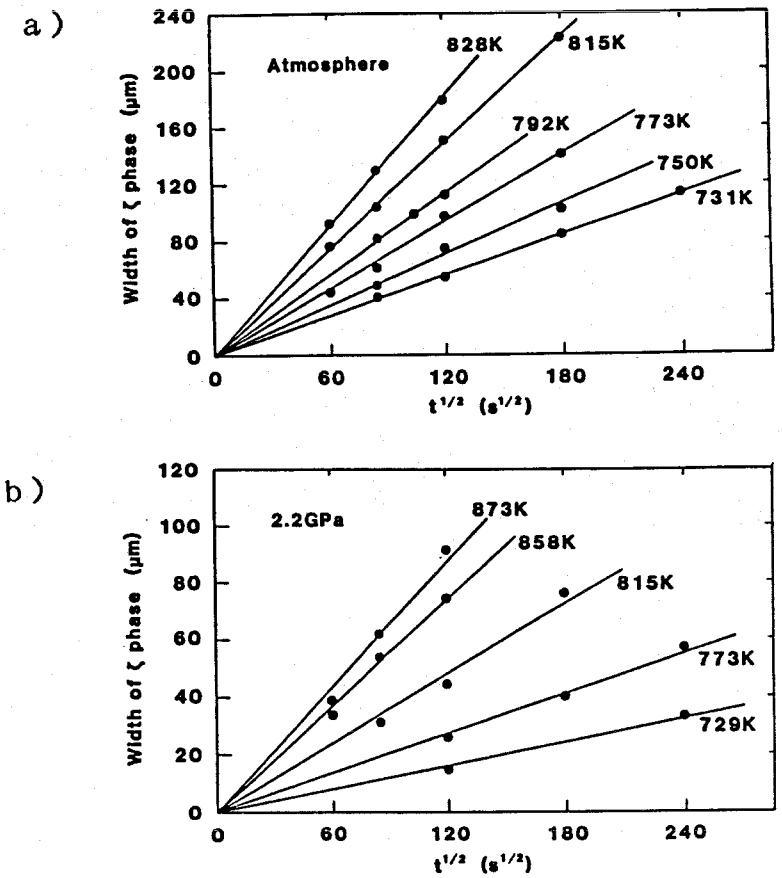


図4a),b)　Ａｌ－Ａｇ系のa)0GPaと2.2GPaの圧力下における
ζ相の相成長

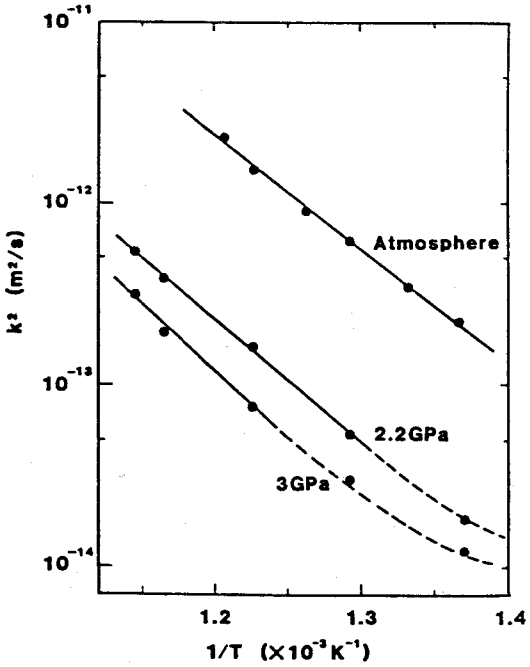


図5　Ａｌ－Ａｇ系の層成長率の温度依存性

みられる。 Arrhenius 式により実直線を表わした。その相成長率の活性化エネルギーと頻度因子も表４に示す。拡散係数と相成長率の活性化エネルギーは圧力と共に増加し、しかもそれらは互いにほぼ等しい。

７－３－２　Ａｌ－Ｃｕ系

平衡状態図［16］によると純ＡｌとＣｕからなる固体の反応拡散対に常圧力下で生成する可能性のある中間相はθ，η_2，ζ_2，δ，γ_2の５相である。図６に本研究の常圧力下における生成相のＳＥＭ像とＥＰＭＡによる濃度距離曲線を図７に示す。明確に判別できる生成相はθ，η_2，γ_2相の３相のみである。本研究における常圧力下でのＡｌ－Ｃｕ系の反応拡散による出現相の形態は Morozumi ら［21］の報告とよく一致している。彼らによるとθ，η_2，γ_2の３相とη_2，とγ_2相の間に確認できない程の幅の狭い反応相が存在するとしている。それらの相はζ_2，とδ相である可能性が高いと考えられる。一方、Funamizu ら［14］によるとこの系の反応拡散ではすべての平衡する相が生成すると報告されてはいる。ここでζ_2とδ相について Funamizu らが報告している相成長率より、Morozumi らの報告している拡散条件にあわせて相の層厚を計算してみた。ζ_2相は０．５

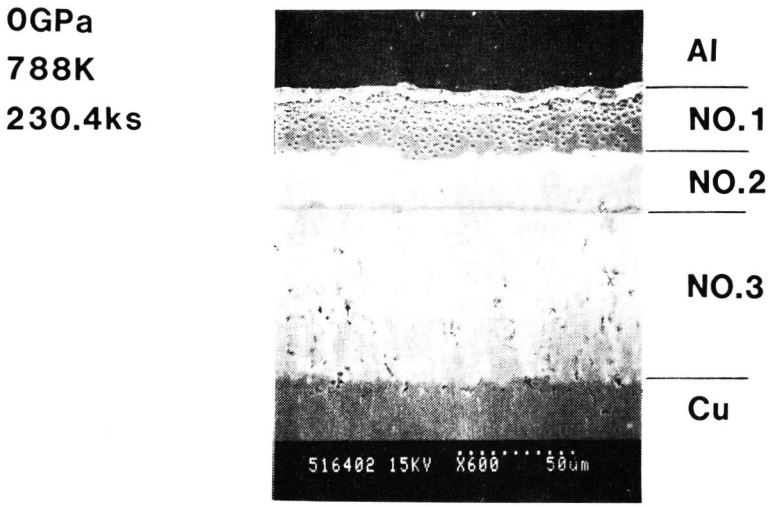


図６　Ａｌ－Ｃｕ系の0GPaでの圧力下において反応拡散により生成した相のＳＥＭ像

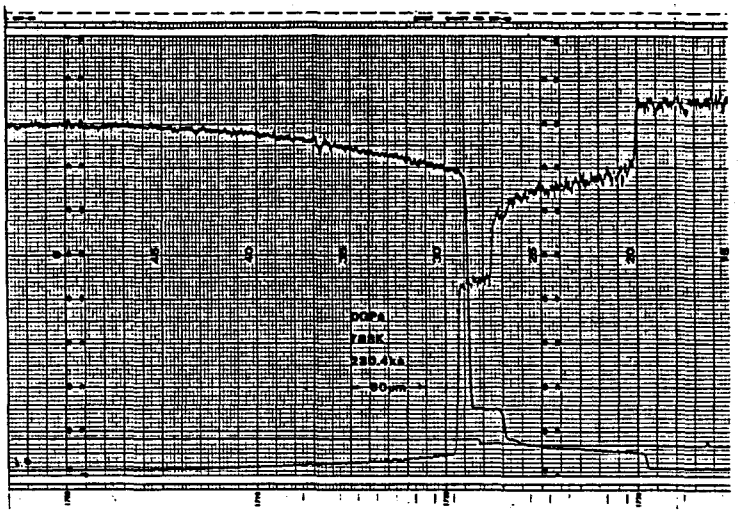


図7　Ａｌ－Ｃｕ系の0GPaでの圧力下における反応拡散領域の濃度距離曲線

μmであり、γ_2相は２．６μmとなり Morozumi らが透過電子顕微鏡で観察した際に層厚が非常に狭く検出できないとしたことに矛盾する。表５に各中間相の組成と結晶構造を示す。δとγ_2相の分離が困難であるのは結晶構造が同じであり格子定数が僅かに異なるだけのためによるものである。更にζ_2相の観察が困難であるのはη_2とζ_2相の組成が近いためによるものである。これに加えて、Morozumi らの報告のようにζ_2とδ相であろうとする層の幅が非常に狭いためにその同定が困難であり、Funamizu らが光学顕微鏡観察とＥＰＭＡによる濃度距離曲線からθ，η_2，ζ_2，δ，γ_2の分離には大きな誤認の可能性が存在することは否定できない。これらのことより Fumanizu らがζ_2相と報告しているのはη_2相の一部でありδ相としているのはγ_2相の一部であると考えられる。それ故、本研究では反応拡散による反応相の領域を相境界が明確な３つの領域にわけ、それらの領域

表５　Ａｌ－Ｃｕ系の中間相の組成と結晶構造

Phase	Chemical compositin (at%Cu)		Crystal structure
θ	33.3	$CuAl_2$	C-16
η_2	50	CuAl	Body centered orthorhombic
ζ_2	57.1	Cu_4Al_3	Monoclinic
δ	60	Cu_3Al_2	γ brass
γ_2	69.2	Cu_9Al_4	γ brass
β	～75	-----	Bcc

の成長過程を測定することにした。便宜上、図6に示される様にＡｌ側よりそれらの領域をＮｏ．１，Ｎｏ．２，Ｎｏ．３とする。ここでＮｏ．１領域はθ相に対応し、Ｎｏ．２領域はη_2相に対応するものである。Ｎｏ．３領域はγ_2相と Morozumi らの報告している確認不可能な相を含む領域である。

高圧力下の反応生成相は例として２．３GPaで８０３Kと８６３Kにおいて焼鈍した拡散対のＳＥＭ像を図8a),b)に、ＥＰＭＡによる濃度距離曲線を図9a),b)に示す。８０３Kの拡散温度では常圧力下のものと同様の生成相が観察されるが、８６３Kにおいてはそれらの相に加えて別に１相がＣｕ側にＮｏ．３領域とＣｕの間に生成されている。この相は濃度分析と光沢よりβ相であると確認できる。２．２GPaと３．０GPaの圧力下で８６３K以上の高温度ではすべの拡散対にβ相が観察できた。このβ相の生成についての考察は第８章にて行う。

各圧力下での相成長の様子を３．０GPaの圧力下でのＮＯ．２領域について図１０に例として示す。この相は（7-4）式に従がって成長している。図１１a),b)に圧力２．２GPaと３．０GPaで拡散時間１４．４ksの各領域の層厚と拡散温度との関係を示す。β相の出

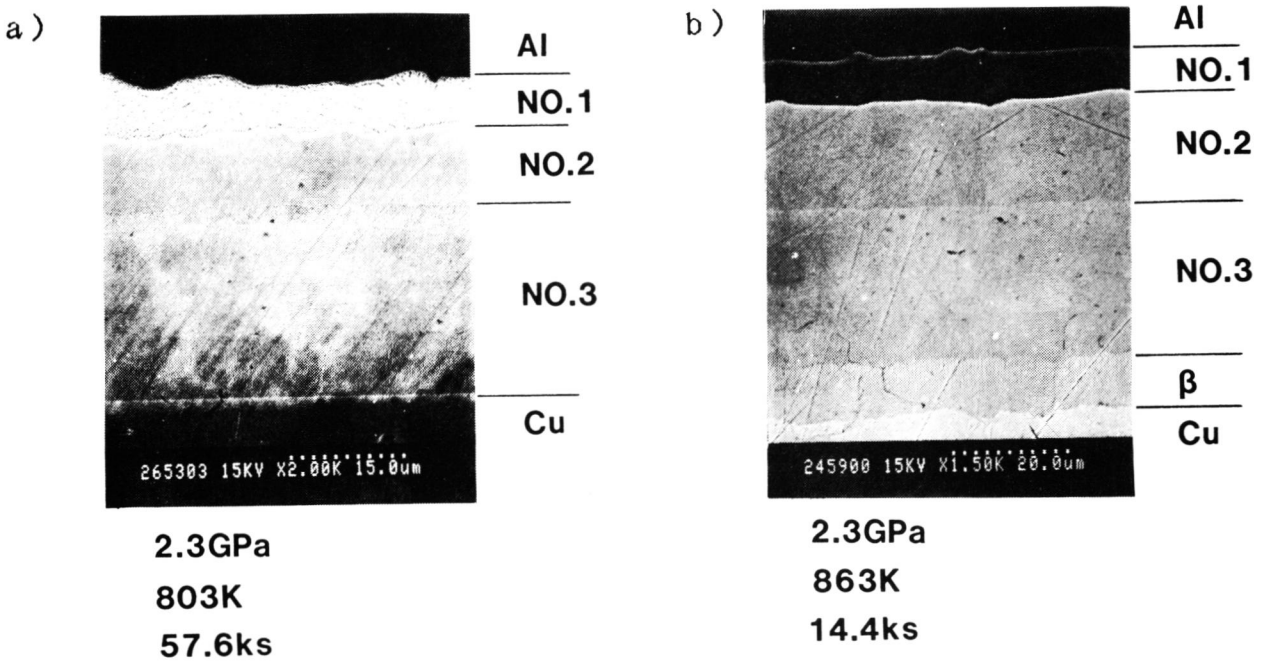
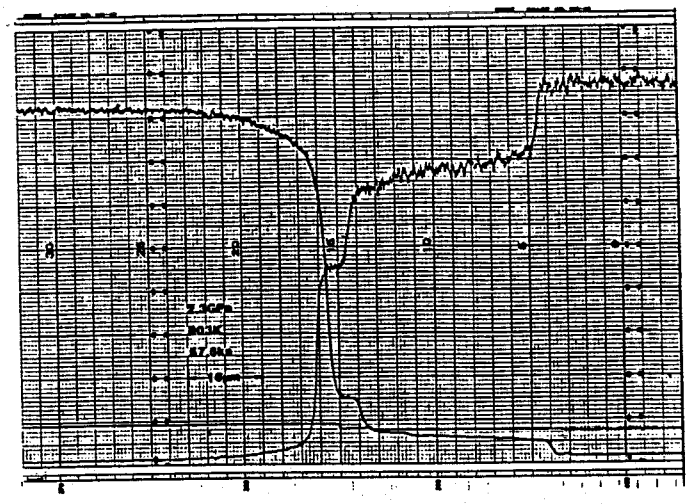


図8a),b)　Ａｌ－Ｃｕ系の2.3GPaの圧力下における反応拡散により生成した相のＳＥＭ像　a)803K，b)863K

a）



b）

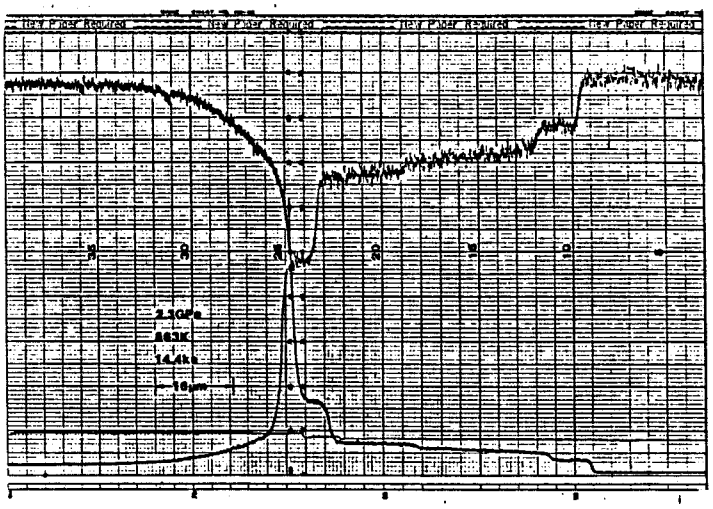


図9a),b)　Ａｌ－Ｃｕ系の2.3GPaの圧力下での反応拡散領域の
濃度距離曲線 a)803K, b)863K

現する温度はこの図より２．２GPaでは８４３K付近そして３．０GPaでは８５３K付近以上の温度であるといえる。常圧力下の平衡状態図よりβ相は常圧力下で８３８K以上の温度で出現することから、圧力によってβ相の生成温度は上昇しているといえる。β相が出現するとＮｏ．３領域の層厚は特に大きな影響を受け、相成長率の低下となっている。Ｎｏ．２領域もその影響を受けてはいるがＮｏ．３領域程でもなく、Ｎｏ．１領域はほとんどその影響を受けていない。 Kidson [22] によると相成長は相境界面での拡散による物質の流れの収支でその相成長率が決まるとしている。Ｎｏ．３領域は低温ではＮｏ．２領域

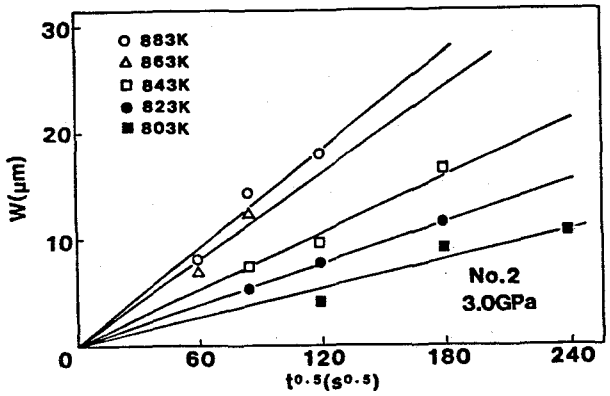


図１０　Ａｌ－Ｃｕ系の反応拡散による生成相の相成長の例
(3.0GPaでのNO.2相について)

とＣｕに隣接されそれらの相との拡散流の収支で成長しているが、高温でβ相が出現しＣｕにかわって隣接することにより拡散流の収支に大きな変化を受け、相成長率に影響が出たものといえる。同様にＮｏ．２領域はＮｏ．３領域の変化により少しその相成長率に影響があったものと考えられる。

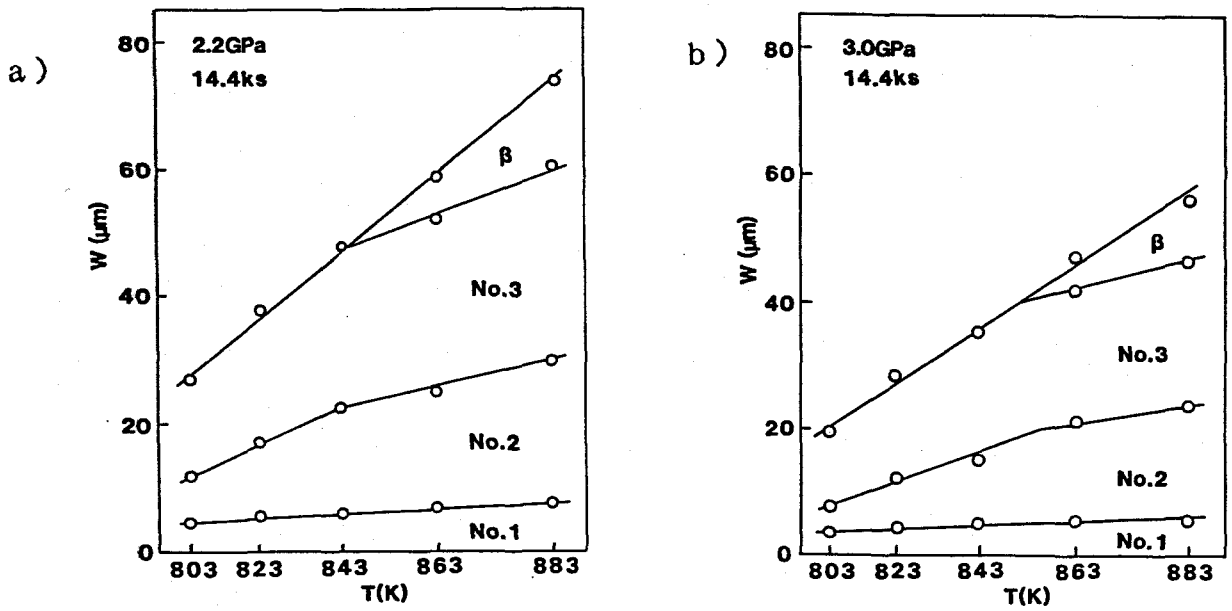


図１１a),b)　Ａｌ－Ｃｕ系の14.4ksの拡散時間における層厚
a)2.2GPa, b)3.0GPa

相成長率の自乗k^2の温度依存性を図１２a)～e)に示す。図中の直線は Arrhenius 式により表わすことができ、それらの活性化エネルギーと頻度因子を表６に示す。前述のよう

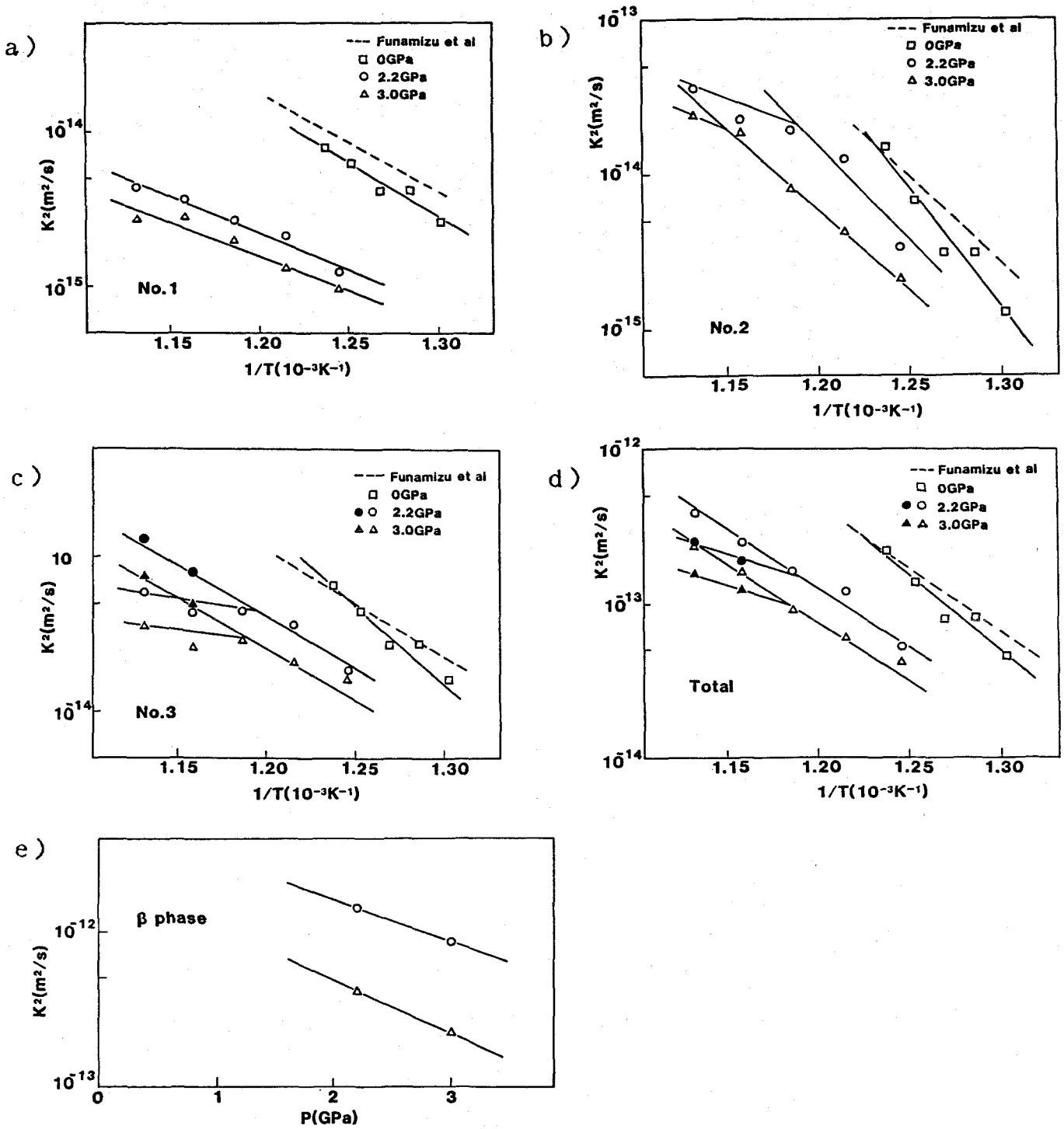


図１２a)-e)　Ａｌ－Ｃｕ系の a)NO.1, b)NO.2, c)NO.3, d)Total, e)β相 の層成長率の温度依存性

にＮｏ．２領域とＮｏ．３領域は高温度においてβ相の出現により相成長率に大きな低下を示している。すべての領域とβ相の合計の層厚の相成長率は直線的な温度依存性を示していることから全体としての相成長は拡散が律速する通常の温度依存性であるといえる。

表６　Ａｌ－Ｃｕ系の相成長の活性化エネルギーQ_k（kJ/mol）と頻度因子$k\hat{\delta}$（m^2/s）

Layer	0 GPa		2.2 GPa		3.0 Gpa	
	Q_k	$k\hat{\delta}$	Q_k	$k\hat{\delta}$	Q_k	$k\hat{\delta}$
No.1	135	4.3×10^{-6}	92	1.3×10^{-9}	93	1.3×10^{-9}
No.2	293	4.2×10^{8}	199	3.4×10^{-2}	204	3.9×10^{-2}
No.3+β	171	7.0×10^{-3}	129	5.6×10^{-6}	129	3.3×10^{-6}
Total	178	3.3×10^{-6}	147	2.1×10^{-4}	147	1.2×10^{-4}
β	---	---	392	8.2×10^{12}	436	1.8×10^{15}

７－３－３　Ａｌ－Ｍｇ系

例として常圧力下と高圧力下の反応拡散相のＳＥＭ像を図１３に示す。常圧力下の反応相として２相が生成されている。0GPa，６４８k，３６０ksで焼鈍した拡散対の濃度距離

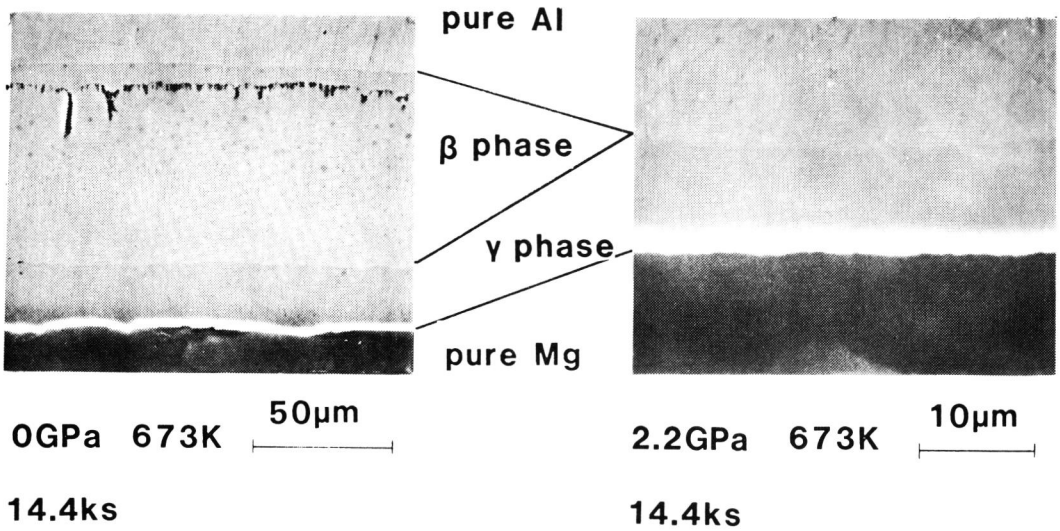


図１３　Ａｌ－Ｍｇ系の常圧力下と高圧力下の反応拡散による生成相のＳＥＭ像

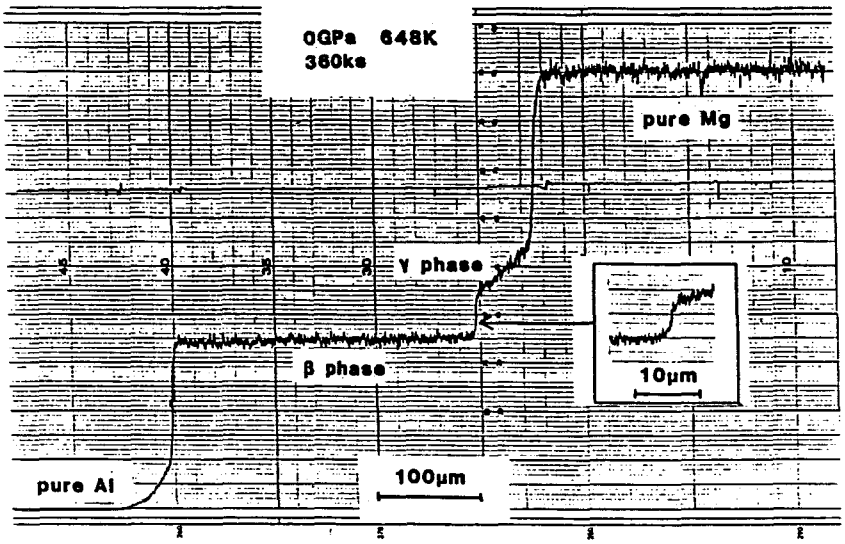


図１４　Ａｌ－Ｍｇ系の常圧力下の反応拡散領域の濃度距離曲線

曲線を図１４に示す。これらの２相はＡｌ－Ｍｇ系の常圧力下の平衡状態図に示されているβとγ相である。このことは Funamizu ら［15］が既に報告していることと一致している。しかし、低温度域での拡散焼鈍においては Funamizu らは高温度域と同様なβとγ相のみが出現するとしているが、 Clark ら［23］によるとβ相とγ相の間にε相が出現すると報告している。このように低温度領域でε相の出現が報告者により異なっているので、表７に示すような低温度で長時間の拡散焼鈍を行った。そのＳＥＭ像を図１５に示し、その濃度距離曲線を図１６に示す。ＳＥＭ像よりわかるようにβ相とγ相の間に１相が存在している。この相は４３．７at%Ｍｇの組成を持ちε相に対応するものである。表７に光学顕微鏡観察とＳＥＭ観察の結果も示す。ε相の存在する上限の温度は６３８と６４３Kの温度範囲にあることがわかる。短時間側では、ε相が出現しないか又は観察するには

表７　Ａｌ－Ｍｇ系における常圧力下の反応拡散焼鈍条件とε相の生成
○　：ε相生成、　×　：ε相不生成

T (K)	Diffusion time (ks) 3.6×10^2	2.16×10^3
623	×	○
633	----	○
638	----	○
643	----	×

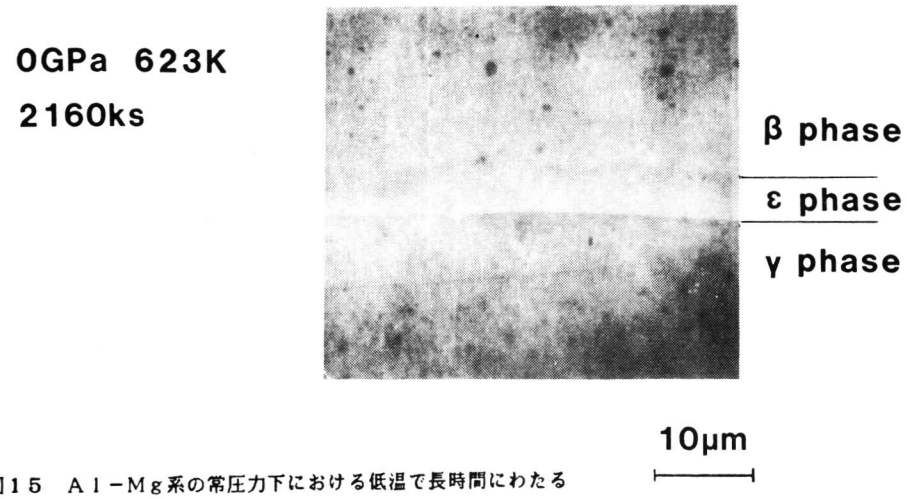


図１５　Ａｌ－Ｍｇ系の常圧力下における低温で長時間にわたる
反応拡散による生成相のＳＥＭ像

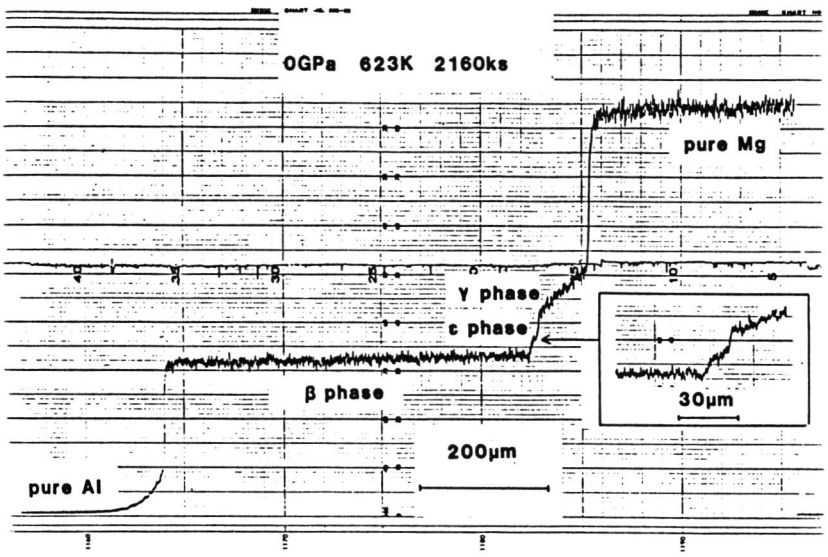


図１６　Ａｌ－Ｍｇ系の常圧力下における低温で長時間にわたる
反応拡散による生成相の濃度距離曲線

相の幅が細すぎるためにその存在を確認することはできなかった。このことはε相の相成長速度がβとγ相のそれに比べて非常に小さいか、ε相の生成に何らかの潜伏期間があるものと考えられるが明確ではない。

高圧力下の反応拡散相については図１３に示されるように常圧力下と違って出現する相は１相のみである。２．２GPa、７０３K、３２．４ksで焼鈍した拡散対のの濃度距離曲線

を図１７に示す。この１相はγ相であることが濃度距離曲線からわかる。このγ相は圧力により層厚が仰えられていることが観察される。β相は出現せず、β相が高圧力下で消失することについては第８章で考察する。接合界面の細かく破られた酸化膜のマーカーは常圧力下ではβ相内のＡｌ側近傍に存在している。これよりＡｌ原子はＭｇ原子より速く拡散していることがわかる。高圧力下ではγ相内の中央部に存在している。これはＡｌとＭｇ原子の拡散の速さの差が高圧力により小さくなったことを示している。

ε相については、高圧力下の長時間の拡散研究が困難なことから短時間の拡散研究に限られるため、上述の２相が出現する比較的高温度である温度領域のみの研究となり高圧力でのε相の知見が得られなかった。

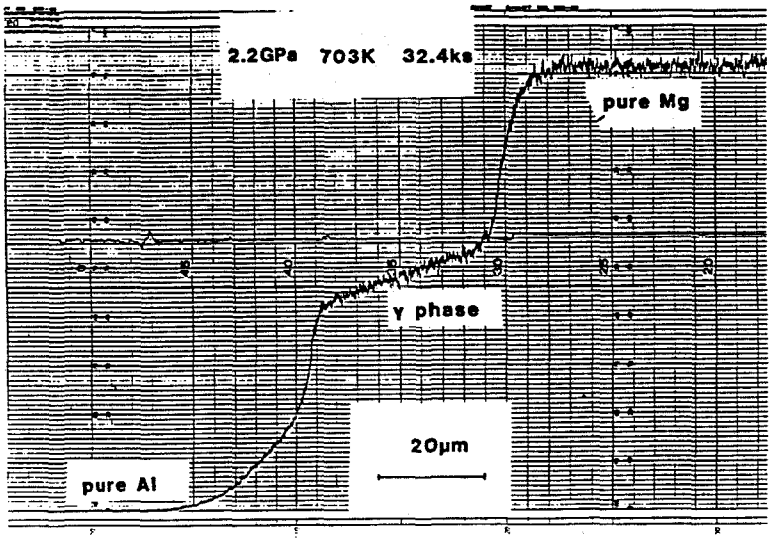


図１７　Ａｌ－Ｍｇ系の高圧力下における反応拡散による生成相の濃度距離曲線

図１８a),b)に（7-4）式に従がってβとγ相の相成長の例を示す。常圧力下ではβとγ相が、そして高圧力下においてはγ相が $t^{1/2}$ とともに直線的に成長している。各相の相成長率の自乗 k^2 の温度依存性を図１９に示す。常圧力下のβ相とγ相の k^2 は Funamizu ら [15]の値よりすこしだけ高いがよく一致している。高圧力下のγ相の k^2 は常圧力下より低下しているがよい直線性を示している。それらの活性化エネルギーと頻度因子を表８に示す。高圧力下のγ相の相成長率の活性化エネルギーは常圧力下のそれに比べて小さく

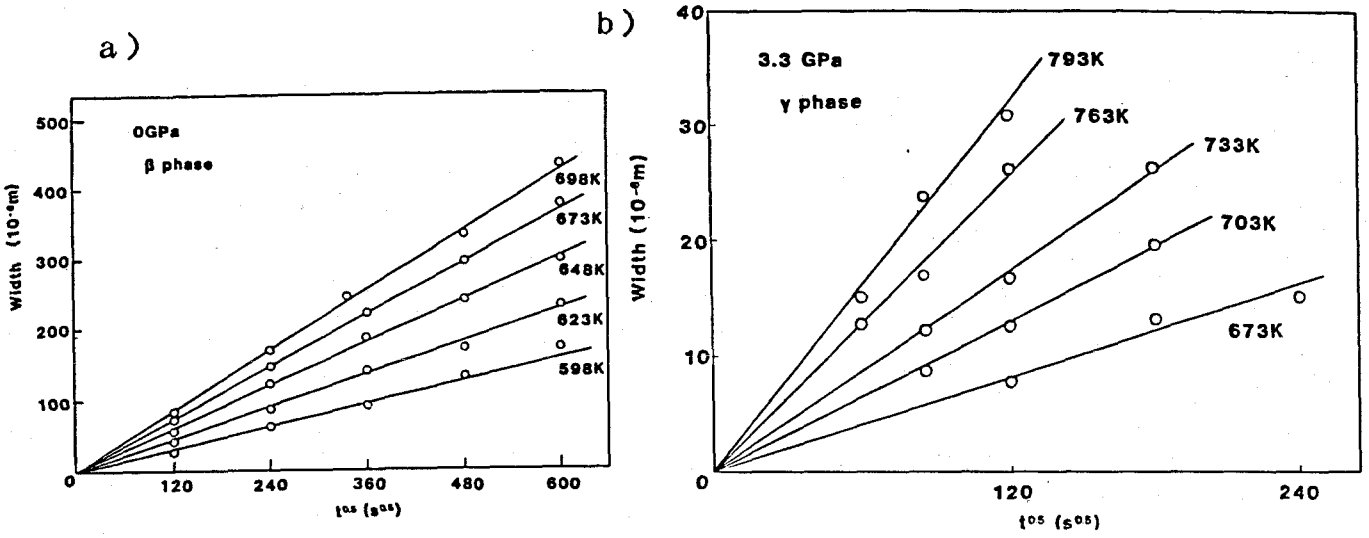


図18a),b) Al－Mg系の反応拡散による生成相の相成長の例
a)0GPaでのβ相 b)3.3GPaでのγ相

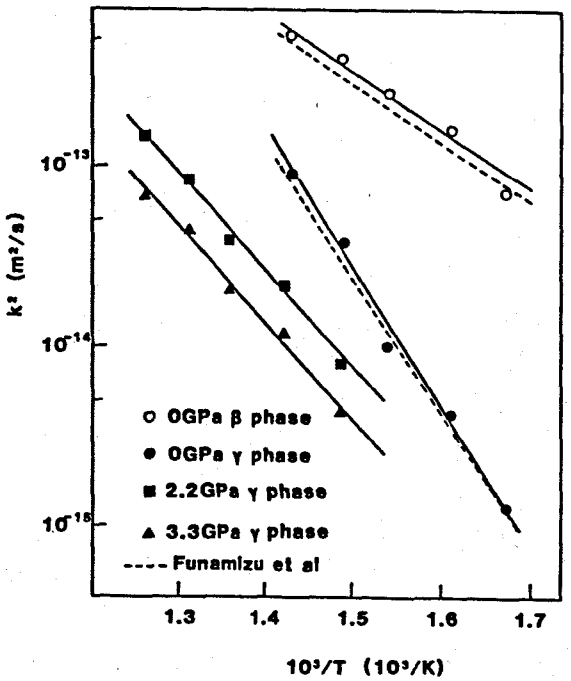


図19 Al－Mg系の層成長率の温度依存性

なっている。上述したように相成長は隣接する相との拡散による物質の流れの収支が相成長を律速する。Al－Mg系では高圧力下でβ相が消失するので、γ相の成長については常圧力下で隣接する相（β相とMg相）と高圧力下で隣接する相（Al相とMg相）が異なるため活性化エネルギーが大きく変化したものであるといえる。

表8　Ａｌ－Ｍｇ系の相成長の活性化エネルギーQ_k（kJ/mol）と頻度因子k_0^2（m^2/s）

Phase Pressure (GPa)	β phase 0	γ phase 0	 2.2	 3.3
Q_k (kJ/mol) k_0^2 (m^2/s)	69 8.7×10^{-8}	151 1.8×10^{-2}	109 2.4×10^{-6}	102 3.9×10^{-7}

Heumann の方法より得た反応相内の拡散係数の温度依存性を図２０a),b）に示す。それらの活性化エネルギーと頻度因子を表９に示す。拡散係数の活性化エネルギーは相成長率の活性化エネルギーとほぼ同じ大きさの値を示している。γ相内の活性化エネルギーは常圧力下に比べると高圧力下において大きく低下し同様の傾向である。

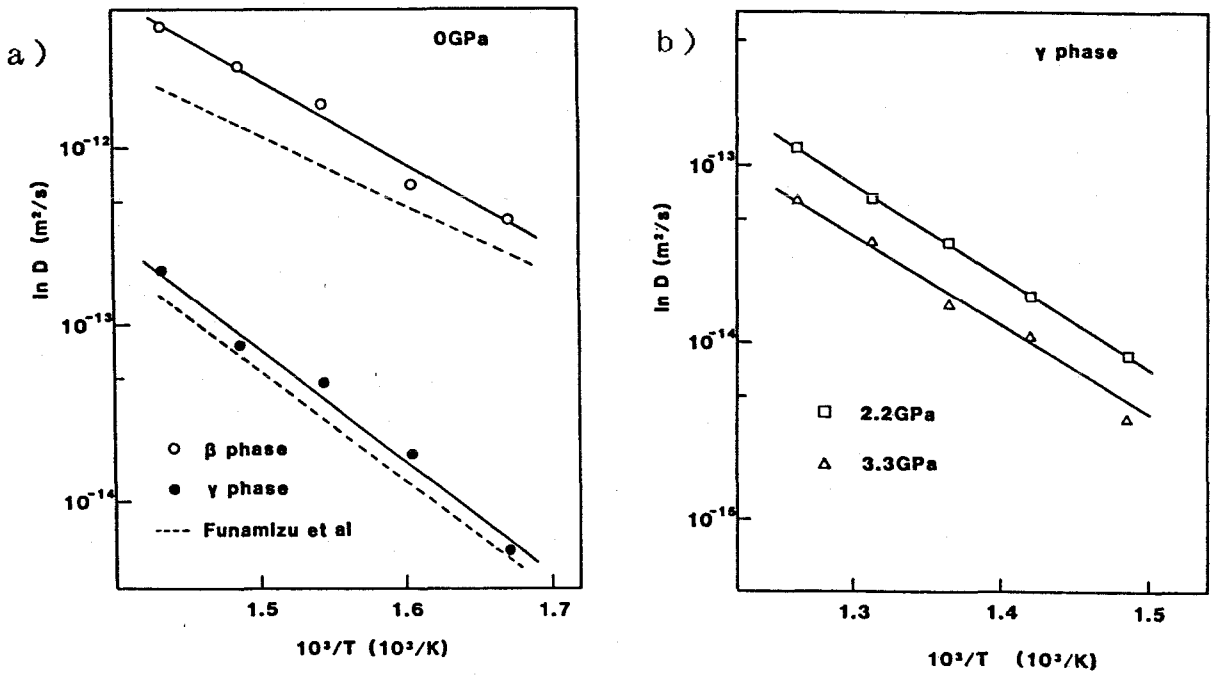


図２０a),b）　Ａｌ－Ｍｇ系の反応相内の拡散係数の温度依存性
a)0GPaでのβ相とγ相内の拡散係数　b)高圧力下のγ相内の拡散係数

表9　Ａｌ－Ｍｇ系の反応生成相内の拡散の活性化エネルギーQ_D（kJ/mol）と頻度因子D_0（m^2/s）

Phase Pressure (GPa)	β phase 0	γ phase 0	 2.2	 3.3
Q_D (kJ/mol) D_0 (m^2/s)	91 3.5×10^{-4}	123 3.5×10^{-4}	101 5.6×10^{-7}	99 2.3×10^{-7}

7－4　考察

Funamizu ら [24] は中間相の固溶領域の温度依存性を考慮して相成長と相互拡散の活性化エネルギーの関係式を提案している。

$$Q_k = Q_D + Q_g \tag{7-4}$$

ここでQ_k，Q_D，Q_gはそれぞれ相成長、相互拡散、生成相の固溶領域の温度依存性の活性化エネルギーである。Ａｌ系中間相の固溶領域は常圧力下と高圧力下においてほとんど温度に依存していない。それ故、Q_gは無視できるほど小さく、Q_kはQ_Dにほとんど等しくなる。

$$Q_k = Q_D \tag{7-5}$$

Ａｌ－Ａｇ系、Ａｌ－Ｍｇ系における活性化エネルギーQ_kとQ_Dは（7-5）式に示されるようによい一致を示している。

第６章で述べたように圧力Ｐ下での拡散係数Ｄ（Ｐ）は拡散の活性化体積ΔV_Dにより次式のように表わされる。

$$D(P) = D(0)\exp(-P\Delta V_D/RT) \tag{7-6}$$

ここでＤ（０）は０ＧＰａでの拡散係数である。（7-6）式より、圧力Ｐでの拡散の活性化エネルギー$Q_D(P)$は、

$$Q_D(P) = Q_D(0) + P\Delta V_D \tag{7-7}$$

ここで$Q_D(0)$は圧力０ＧＰａでの拡散の活性化エネルギーである。相成長の活性化体積ΔV_kとすると、圧力Ｐ下での相成長の活性化エネルギー$Q_k(P)$と相成長率$k(P)$は、

$$k^2(P) = k^2(0)\exp(-P\Delta V_k/RT) \tag{7-8}$$

$$Q_k(P) = Q_k(0) + P\Delta V_k \tag{7-9}$$

と表わされる。図２１にＡｌ－Ａｇ系のζ相の相成長と拡散の活性化エネルギーの圧力依存性を示す。（7-7）式と（7-9）式からわかるように、ＰΔＶ項は圧力と共に増大し高圧力下においては無視できなくなり直線的に増加しているのが明らかである。その活性化エネルギーの傾きより活性化体積を求めると$7.5\times10^{-6}m^3/mol$であった。Ａｌ－Ａｇ系

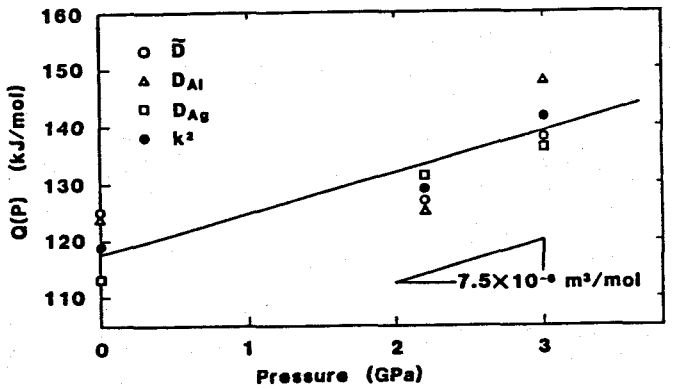


図２１　Ａｌ－Ａｇ系の拡散と相成長の活性化エネルギーの圧力依存性

のように常圧力下と高圧力下において反応相の出現形態が変化しないときは（7-7）と（7-9）式により高圧力下の活性化エネルギーをよく評価することができるが、Ａｌ－Ｃｕ とＡｌ－Ｍｇ系においては圧力により反応相の出現形態が異なるために単純に（7-7）と（7-9）式を適用し理解することはできない。

一方、活性化体積は相互拡散係数と相成長率の圧力依存性からも決定することができる[8,25]。

$$\partial \ln D / \partial P = -\Delta V_D / RT \qquad (7\text{-}10)$$

$$\partial \ln k^2 / \partial P = -\Delta V_k / RT \qquad (7\text{-}11)$$

（1-20）式に示されたように拡散が空孔拡散機構で生じているときは拡散の活性化体積ΔV_Dは空孔と活性化錯体の活性化体積ΔV_fとΔV_mの和である。一方、相成長のΔV_Kは以前に述べたように相成長の機構はいろいろな因子を含むため複雑なものとなる。しかし、ΔV_DとΔV_Kの関係式は（7-4）式を圧力Ｐで微分することにより導くことができる 。

$$\Delta V_K = \Delta V_D + \Delta V_g \qquad (7\text{-}12)$$

ここでΔV_gはζ相の固溶度の圧力依存性から導かれる活性化体積で金属原子を１つ純粋状態から問題としている相に固溶させた時の体積変化である。Ａｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｍｇ系においてはその体積変化は小さいので[26]、ΔV_gは無視できΔV_KはΔV_Dに等しくなる。

$$\Delta V_K = \Delta V_D \qquad (7\text{-}13)$$

圧力に対してＡｌ－Ａｇ系のＤとk^2の対数を図２２a),b)にそれぞれ示す。それらは高

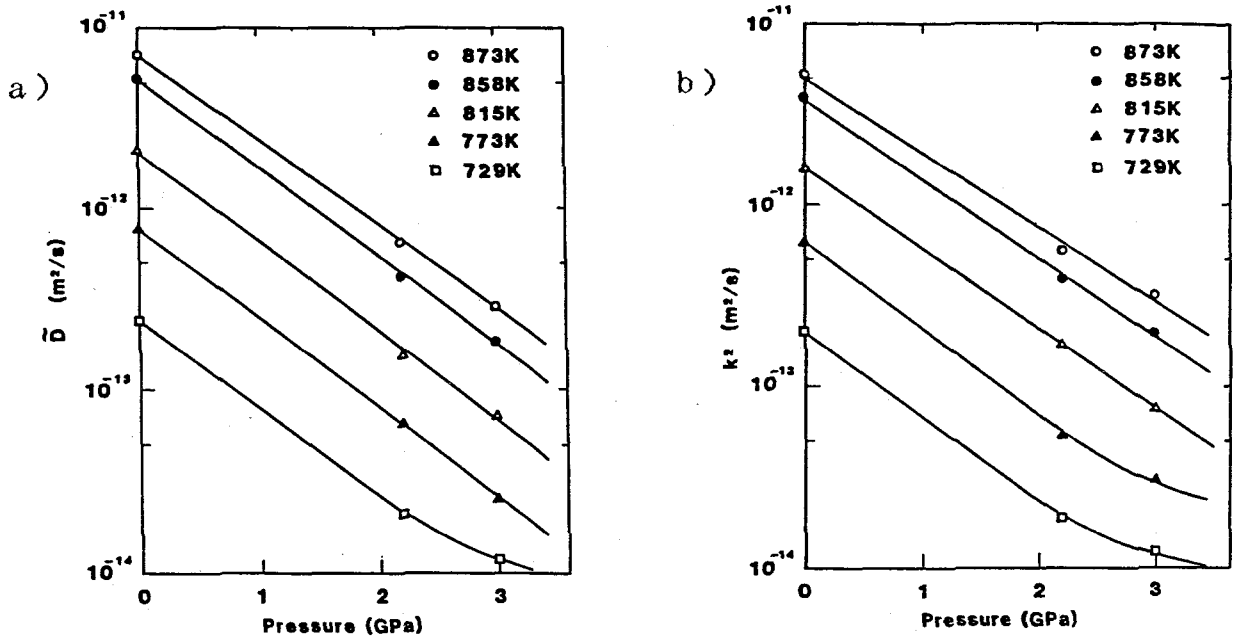


図２２a),b)　Ａｌ－Ａｇ系のζ相の a)拡散係数とb)層成長率の温度依存性

温度領域にては圧力につれて直線的に低下しているが、低温度部においては粒界拡散によって曲りを持っている。表１０に（7-10）と（7-11）式から得た活性化体積を載せる。粒界拡散の寄与は活性化体積値を低くしており、そして粒界拡散が無視されうる高温度領域での相互拡散と相成長の活性化体積はそれぞれ７．９×１０$^{-6}$と７．０×１０$^{-6}$m^3/molである。これらの値は（7-7）と（7-9）式より決定した７．５×１０$^{-6}$m^3/molとよい一致を示している。また、ΔV_K値はΔV_D値とほぼ同じ大きさである。（7-5）と（7-13）式で示されるように活性化エネルギーと活性化体積が相成長と拡散についてほぼ等しくなることはＡｌ系の相成長には拡散現象が重要な役割をしているといえる。

表１０　Ａｌ－Ａｇ系の相成長と拡散の活性化体積

Temperature (K)	Activation volume ($\times 10^{-6}$m^3/mol) ΔV_D	ΔV_k
873	7.7	6.9
858	8.0	7.2
815	7.7	6.9
773	7.3	6.6
729	6.1	5.8

Ａｌ－Ｃｕ系に関しては例として全相の合計した層厚より求めたk^2の圧力依存性を図２３に示す。全相の層厚は圧力により低下しているのがわかる。k^2の圧力依存性より決定した活性化体積と$\Delta V_k/\Delta V_\theta$比を表１１に示す。ここで$\Delta V_\theta$は各相のモル体積である。$\Delta V_k/\Delta V_\theta$比は平均すると約０．５１である。この値はＡｌ－Ａｇ系に比べると小さい値である。Ａｌ－Ｃｕ系の中間相は基本的にはｂｃｃ構造を持つものである。Hanneman ら［27］によるとｂｃｃ構造中の活性化体積は空孔の生成のための活性化体積の緩和が大きく、移動の活性化体積も小さな値のためにｂｃｃ構造の金属の拡散の活性化体積はその金属のモル体積の約０．４５～０．６倍の値をとるとしている。このことと本研究の約０．５１という値は非常によい一致を示している。

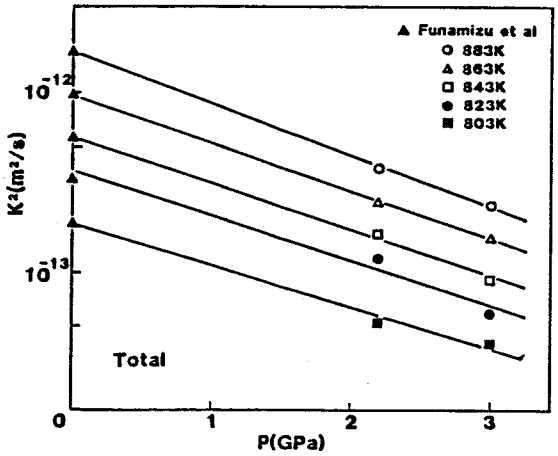


図２３　Ａｌ－Ｃｕ系の層成長率の圧力依存性の例（Totalの層厚のk^2について）

表１１　Ａｌ－Ｃｕ系の相成長の活性化体積ΔV_k（$\times 10^{-6} m^3/mol$）と$\Delta V_k/\Delta V_\theta$比

Phase	$\Delta V_\theta \times 10^6$ (m^3/mol)		Temperature (k) 803	823	843	863	883	Av.
No.1			5.5	5.8	6.1	6.4	7.1	6.2
No.2			7.2	6.9	6.5	6.4	6.5	6.7
No.3+β		ΔV_k	2.9	3.0	3.5	3.7	3.7	3.3
β			---	---	---	5.6	4.4	5.0
Total			3.6	3.9	4.2	4.4	4.8	4.2
No.1	9.0		0.60	0.64	0.68	0.71	0.78	0.68
No.2	8.3		0.87	0.83	0.78	0.77	0.78	0.81
No.3+β	7.6	$\Delta V_k/\Delta V_\theta$	0.38	0.39	0.46	0.48	0.48	0.44
β	7.7		----	----	----	0.73	0.57	0.65
Total	8.31		0.41	0.47	0.62	0.46	0.58	0.51

Ａｌ合金の相成長の活性化体積については Hilliard ら [28] が高圧力下でのＡｌ－Ｃｕ系のθ相の高温析出の研究を行い、θ相の高温析出はＣｕの拡散により律速されているとした。その活性化体積は６．８×１０$^{-6}$m^3/molである。本研究のθ相の相成長率の活性化体積は５．５×１０$^{-6}$m^3/mol～７．１×１０$^{-6}$m^3/molでありよく一致している。このことからも相成長には拡散が大きな寄与をしていると結論できる。

表１２にＡｌ－Ｍｇ系のγ相のΔV_K値とΔV_D値を示す。この系においてもΔV_K値とΔV_D値は同程度の大きさである。しかし、これらの活性化体積はＡｌ－Ａｇ系に比べると約１／２の大きさしかなく小さい値を示している。Ａｌ－Ｃｕ系と同様にＡｌ－Ｍｇ系のγ相は基本的には密度の低いｂｃｃ構造であり、しかも表１３でわかるように温度の低下と共に活性化体積の値は低下している。これは先に述べたＡｌ－Ａｇ系と同様に粒界拡散の寄与によるものであり、Ａｌ－Ｍｇ系の研究温度はＡｌ－Ａｇ系に比べて低いことから粒界拡散の影響はさらに大きく活性化体積の大きな低下となったといえる。

表１２　Ａｌ－Ｍｇ系のγ相の相成長と拡散の活性化体積

Temperature (K)	Activation volume (×10^{-6}m^3/mol) ΔV_D	ΔV_K
673	2.8	3.0
703	2.4	3.1
733	3.8	3.6
763	3.2	3.5
793	3.8	4.8

Ａｌ－Ａｇ系の拡散の活性化体積については、Ａｇ中のＡｌの不純物拡散の活性化体積はまだ報告されていない。Ａｇ中の自己拡散の活性化体積は９．６×１０$^{-6}$m^3/molが報告されている [29]。Ａｌ中のＡｇの不純物拡散の活性化体積は８．０×１０$^{-6}$～８．１×１０$^{-6}$m^3/molであり、Ａｌ－Ａｇ系のＡｌ固溶体中の活性化体積は７．７×１０$^{-6}$～７．８×１０$^{-6}$m^3/molであることを第６章で述べた。Ａｌの自己拡散の活性化体積は多くの研究者により実験的そして理論的に報告されており、拡散への複空孔と単空孔の寄与の程度についてその活性化体積の大きさは単空孔拡散機構に対しては７．２×１０$^{-6}$～８．６×１０$^{-6}$m^3/molであり、複空孔拡散機構には１．１３×１０$^{-5}$～１．６２×１０$^{-5}$

m^3/molであると第６章で述べた。ＡｌとＡｇは共にｆｃｃ構造でありζ相はｈｃｐ構造であるため、ζ相の拡散の活性化体積とＡｌやＡｇの活性化体積とは比較することはできない。しかし、ｂｃｃ構造と違い、ｆｃｃとｈｃｐ構造は最密構造であるのでそれらの活性化体積はほぼ同じ大きさを持つと期待される［30］。ζ相の拡散の活性化体積はＡｌ中のＡｇの不純物拡散の活性化体積や単空孔拡散機構に支配されるＡｌの自己拡散の活性化体積の大きさに近い。それ故、本研究のζ相の相成長の活性化体積はζ相の相成長が単空孔拡散機構により主に支配されていることを示唆しているといえる。

７－５　まとめ

（１）　Ａｌ－Ａｇ系では生成相は常圧力下と高圧力下で変わらずζ相のみであった。

（２）　Ａｌ－Ｃｕ系では高圧力下においては常圧力下で生成した相に加えてβ相が高温部に生成した。

（３）　Ａｌ－Ｍｇ系では常圧力下で生成していたβ相が高圧力下において消失した。

（４）　生成相の一部において拡散係数を決定し、その温度依存性より活性化エネルギーそして圧力依存性より拡散の活性化体積を得た。

（５）　Ａｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｍｇ系のすべての反応相は圧力によりそれらの相成長率を抑制された。それらの相は放物線則に従がって成長しそれより得られる相成長率の温度依存性より活性化エネルギーそして圧力依存性より相成長の活性化体積を得た。

（６）　本研究の３つの系においては相成長には拡散現象が大きな役割を果していることが活性化エネルギーと活性化体積よりわかった。

（７）　それらの活性化エネルギーと活性化体積より相成長は拡散律速であると明らかにしＡｌ－Ａｇ系では単空孔拡散機構によるものであるとした。

７－６　参考文献

[1]　S.Storchheim, J.L.Zambrow and H.H.Hausner, J.Metals, 6 (1954) 269.

[2] A.D.LeClaire and I.J.Bear, J.Nucl.Ener., 2 (1956) 229.

[3] L.S.Castleman, J.Nucl.Mater., 3 (1961) 1.

[4] L.S.Castleman and L.L.Seigle, Trans.Met.Soc.AIME, 212 (1958) 589.

[5] Y.Adda, M.Beyeler, A.Kirianenko and B.Pernot, J.Metals, 6 (1954) 269.

[6] Y.Fujiwara, M.Katayama, K.Hara and J.Osugi, High temperature - High pressure, 12 (1980) 643.

[7] M.Katayama, Rev.Phys.Chem.Japan, 48 (1978) 84.

[8] M.Katayama, K.Hara and J.Osugi, Rev.Phys.Chem.Japan, 47 (1977) 42.

[9] N.M.Guemen and L.P.Podus, Fiz.Metal.Metalloved, 34 (1972) 776.

[10] N.M.Guemen and M.D.Rarog, Fiz.Metal.Metalloved, 32 (1971) 786.

[11] B.Ya.Pines, N.M.Guemen and L.P.Podus, Fiz.Metal.Metalloved, 25 (1968) 314.

[12] H.A.Froot and L.S.Castleman, Trans.Met.Soc.AIME, 227 (1963) 838.

[13] T.Yamane, J.Takahashi and H.Yashiki, J.Japan Inst.Light Metals, 25 (1975) 167.

[14] Y.Funamizu and K.Watanabe, Trans.JIM., 12 (1971) 147.

[15] Y.Funamizu and K.Watanabe, Trans.JIM., 13 (1972) 278.

[16] M.Hansen, "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1958).

[17] C.Matano, Japan Phys., 8 (1933) 109.

[18] Th.Heumann, Z.Phys.Chem., 201 (1952) 168.

[19] V.Ruth and G.W.Powell, Acta Met., 12 (1964) 264.

[20] L.S.Darken, Trans.Amer.Inst.Min.(Met.)Engrs., 175 (1948) 184.

[21] 諸住正太郎, 菊地迪夫, 軽金属, 32 (1982) 195.

[22] G.V.Kidson, J.Nucl.Mat., 3 (1961) 21.

[23] J.B.Clark and F.N.Rhines, Trans AIME, 209 (1957) 6.

[24] Y.Funamizu and K.Watanabe, Trans.JIM., 15 (1974) 46.

[25] Y.Adda and J.Philibert, "La Diffusion dans les Solides", Presses Universitaires de France, Paris, (1977).

[26] W.B.Pearson, "Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals", Pergamon Press, New York, (1958).

[27] R.E.Hanneman, R.E.Ogilvie and H.C.Gatos, Trans AIME, 233 (1965) 691.

[28] J.E.Hilliard and J.W.Cahn, "Progress in Very High Pressure Research", edt.,F.P.Bundy, W.R.Hibbard,Jr. and H.M.Strong , John Wiley & Sons.Inc., New York, (1960).

[29] F.R.Bonanno and C.T.Tomizuka, Phys.Rev., 137 (1965) A1264.

[30] T.Gorecki, Z.Metallknde., 65 (1974) 426.

第８章　　高圧力下のアルミニウム合金の状態図

８－１　緒言

高圧力技術の進歩と共に高圧力下の金属物性は近年数多く報告されているが、合金中の相平衡への圧力の影響についての報告は少ない [1,2]。単純な１成分系への高圧力の影響と異なり２成分系の平衡状態に対する高圧力の影響を検討するには、相変態が拡散により律速されていると考えられるため拡散型相変態の機構（平衡に近づく速さ）とその平衡状態について考慮せねばならない。平衡状態図の研究においてよく行われている平衡に達するまでの長時間にわたる熱処理は、第６，７章に述べたように拡散現象が高圧力により抑制されるために、より長い熱処理時間を必要とするものである。しかし、そのような熱処理は高圧力下においては不可能に近く、研究報告の少ない原因の１つである。

相変態の測定手段としては電気抵抗測定、示差熱分析法、光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察、Ｘ線回折、拡散法等の方法がある。それらの中で拡散法は上述の長時間の熱処理を必要としない利点があり、相境界濃度だけでなく金属間化合物相の出現をも同時に測定でき、それらの相の成長速度も決めることができる有力な方法である。しかし、ここで拡散現象は非平衡状態における現象であることに注意しなければならないが、局部平衡が成立するときは平衡状態に極めて近い情報を提供してくれる方法である。

常圧力下の２元Ａｌ合金系の状態図 [3,4] は今までに数多くの研究がなされているが高圧力下の状態図については純Ａｌ，Ａｇ，Ｃｕ，Ｍｇ等の融点への圧力の影響 [1]と圧力下のＡｌ中のＳｉ [5]とＡｇ，Ｃｕ [6] の固溶限が報告されているにすぎない。さらに高圧力下の２元系状態図についての報告は全くない。

本研究の目的は拡散法により高温度で高圧力（3GPaまで）下でのＡｌ中のＡｇ，Ｃｕ，Ｍｇの固溶限を決定し、熱力学的評価をおこなうことと、計算機による高圧力下の状態図計算の手法を確立し、Ａｌ－Ｍｇ系に適用しその有効性について検討することである。

８－２　実験方法

実験方法は第７章と同様であるが、Ａｌ－Ｍｇ系についてはβ相の生成条件を明らかにするため、反応拡散焼鈍（1.2GPa,573K、2GPa,573K、1.2GPa,700K）と常圧力下で反応拡散させた拡散対を高圧力下で再度拡散焼鈍をした。β相（38at%Mg）を作製し焼鈍条件（2.2GPa,773K,14.4ks）で焼鈍処理を行った。反応拡散法とＥＰＭＡ法によりＡｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｍｇ系の相境界濃度を決定した。組織観察は光学顕微鏡とＳＥＭにより行なった。

８－３　　結果

８－３－１　Ａｌ－Ａｇ系

濃度距離曲線は第７章の図２で示した通りであるが、$X/t^{1/2}$で濃度距離曲線を示すと拡散時間にかかわらずそれらの曲線が重なることは各相の濃度が時間によらず一定拡散現象が局部平衡にあることを示している。それ故、各相での相境界濃度は平衡濃度に極めて近いと考えてよい。

Ａｌ中のＡｇの固溶度とζ相のＡｌ側境界濃度を図１に示す。ここで比較のため０GPaでの Hansen の平衡状態図 [3] と Roberts ら [7] の報告を引用した。また Zakharova

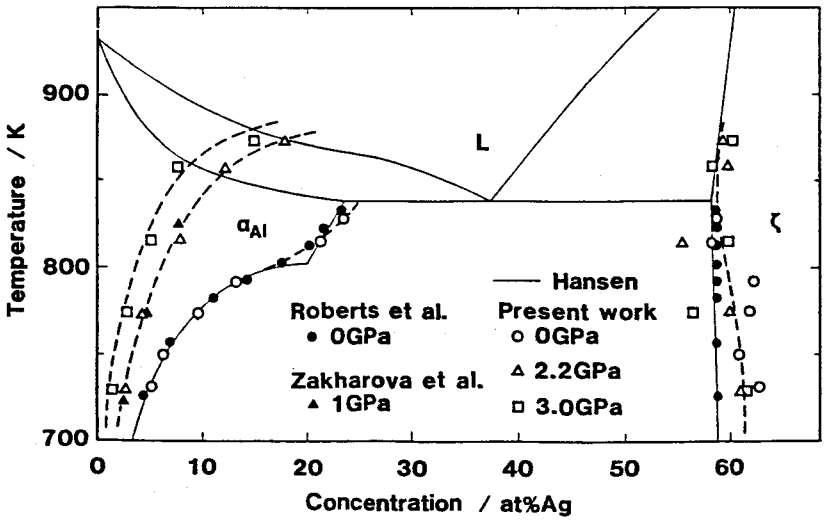


図１　高圧力下のＡｌ中のＡｇの固溶度

ら［6］の１GPaでの固溶度も記入した。常圧力下では約３８at%Ａｇの濃度で共晶反応が存在するために８３９K以上の温度域での拡散焼鈍により拡散層内に溶融相が出現するが、２．２と３GPaの圧力下では８７３Kの拡散焼鈍によっても拡散層内に溶融相が出現しなかった。これは高圧力により共晶反応が上昇したためである。常圧力下のＡｌ中のＡｇの固溶度は Hansen の平衡状態図と Roberts らの固溶濃度と極めてよく一致している。しかし、高圧力によってＡｌ中のＡｇの固溶度は著しく減少している。Zakharovaらも１GPaではその固溶度は減少すると報告しているが、それは本研究の２．２GPaのものに近い。一方、ζ相のＡｌ側の境界濃度は圧力に対してほとんど変化せず、平衡状態図の濃度や Roberts らの値と比べるとすこし高めとなり温度の低下とともに５９at%から６２at%Ａｇの濃度へとＡｇ側へ移動している。

８－３－２　Ａｌ－Ｃｕ系

Ａｌ中のＣｕの固溶度を図２に示す。常圧力下の固溶度は Hansen の平衡状態図に報告されているものとよく一致している。このことはＡｌ－Ａｇ系で述べたように反応拡散法により決定した相境界濃度は平衡濃度に近いことを示唆している。Ｃｕの固溶度は高圧力によりあまり変化せずその固溶度がわずかに広がる程度である。

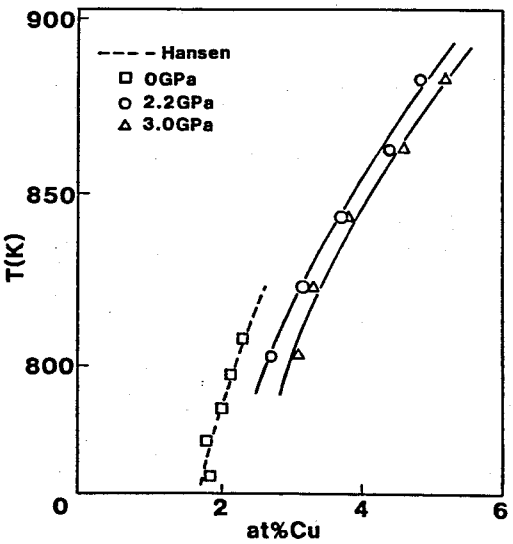


図２　高圧力下のＡｌ中のＣｕの固溶度

常圧力下の平衡状態図によると８２１K，１７．３at%Ｃｕにおいて共晶点が存在するため、常圧力下においては８２１K以上で拡散焼鈍すると拡散領域に液相が存在するが、２．２と３．０GPaの圧力下においては８８３Kという高温度においても液相は現れなかった。第７章で述べたように２．２と３．０GPaの圧力下においては常圧力下で生成した相以外にβ相が８６３と８８３Kの拡散焼鈍温度にて生成した。

８－３－３　Ａｌ－Ｍｇ系

Ａｌ中のＭｇの固溶度を図３に示す。その固溶度は圧力と共に増大している。しかし、２．２と３．３GPaにおける固溶度の変化量に比べると０から２．２GPaとの固溶度の変化量は大きい。これは後で述べるように０から２．２GPaの圧力の間でβ相が消失することに原因がある。 Zakharova ら [6] によると１GPaまでの圧力ではＡｌ中の固溶度は減少すると報告している。このことはβ相の消失していない圧力範囲で固溶度を測定したためであろうと推測される。

第７章で述べたようにβ相は常圧力下では反応拡散により生成されるが２．２GPa以上

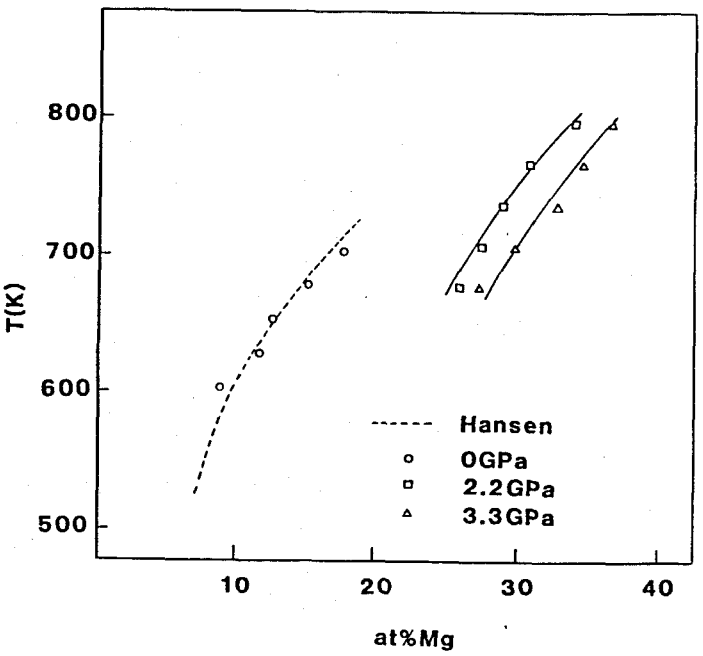


図３　高圧力下のＡｌ中のＭｇの固溶度

の圧力下では生成されなかった。この原因としては２つが考えられる。

１）　高圧力下で拡散係数が変化したためβ相が成長できない。

２）　β相がある高圧力以上では安定に存在できない。

このどちらが原因であるかを明らかにするために以下に示すような研究を行った。上記の原因１）であれば常圧力下で生成したβ相は高圧力下の拡散焼鈍においてその層厚を減少させることにより消失することとになる。原因２）であれば常圧力下で生成したβ層は高圧力下での相変態反応により消失するといえる。拡散対を常圧力下0GPa，５９８K，１４．４ksの拡散焼鈍し反応拡散相としてβとγ相を拡散領域に生成させた後、高圧力下２．２GPa，７３３K，７．２ksの拡散焼鈍を行った。その反応生成物のＳＥＭ像を図４に示す。γ相はそのまま存在し安定であるがβ相は相変態にて消失している。このことよりβ相の消失は原因２）によるものと考えられる。β相がどの様な反応にて消失しているかさらに検討するために９９．９９６%Ａｌと９９．９９６%ＭｇよりＡｒ雰囲気中でβ相合金（３８at%Ｍｇ）を作製しその合金を高圧力下２．２GPa，７７３K，１４．４ksの条件にて焼鈍した。図５にその合金のＳＥＭ像を示す。これは図４に示したβ相の消失形態と同様であり、β相が消失し新しい２相が生成している。β相が２相に分離した相の濃度測

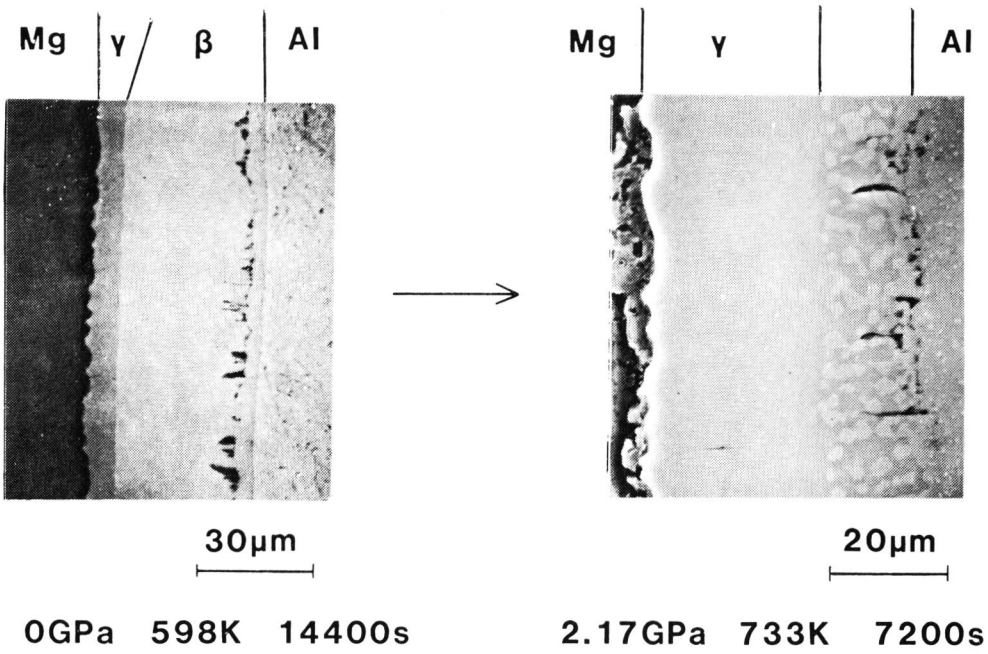


図４　Ａｌ－Ｍｇ系の常圧力下で拡散焼鈍後、さらに高圧力下で拡散焼鈍した拡散対の生成相のＳＥＭ像

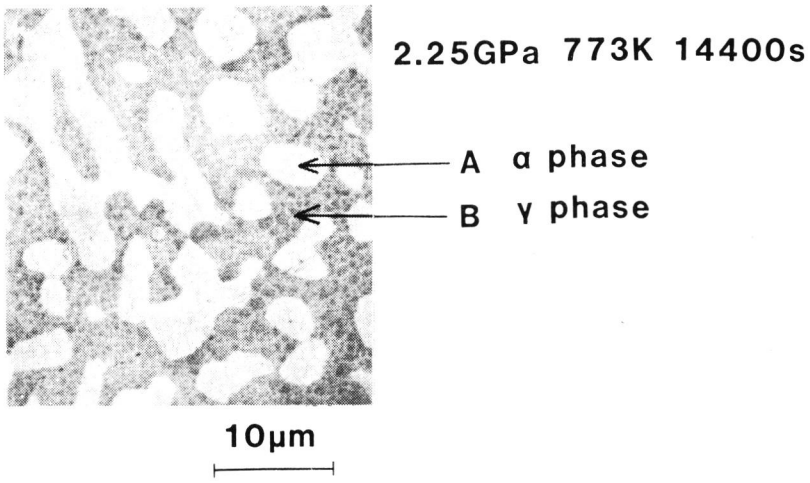


図５　Ａｌ－38at%Ｍｇ合金を2.2GPa,773K,14,4ksで焼鈍した時の生成相のＳＥＭ像

定をＥＤＸ分析により行った。その濃度測定結果を表１に示す。これらの濃度はαとγ相の濃度とよく一致していることから、後で述べるような包析反応によりβ相は消失したといえる。

表１　２．２GPa，７７３K，１４．４ks で焼鈍した３８at%Ｍｇ合金の分析結果

	at%Ｍｇ	at%Ａｌ
A	32.6	67.4
B	46.3	53.7

８－４　　考察

８－４－１　固溶限の圧力依存性

合金の１次固溶体（α固溶体）の固溶度への高圧力の影響の定量的な評価は固溶体とそれに平衡する相（β相）の自由エネルギー曲線の考察により行うことができる。簡単にするために２つの仮定をおく。

(1) 高圧力下の自由エネルギーG（P）は、G（P）＝G（0）＋$\int_0^P V dP$ と表わされる。ここでG（0）は圧力0での自由エネルギー、Vはモル体積である。

(2) β相の存在する濃度範囲は狭く、高圧力によっても相境界濃度は変化しない。

$$g(x, P+\Delta P) = g(x, P) + \Delta P V_\beta \qquad (8\text{-}1)$$

ここでg（x，P）はβ相の自由エネルギー、xは濃度、Pは圧力、V_β はβ相のモル体積である。

図6に各相の自由エネルギー曲線と平衡濃度点の概略図を示す。ここで記号については以下に示す。

V_i，x_i ；i相のモル体積と濃度，　f，g ；αとβ相の自由エネルギー

P ；圧力，　ΔP，　Δx ；圧力と濃度の変化量

α相とβ相の平衡濃度はそれらの相の自由エネルギー曲線の共通接線の接点濃度であるから平衡条件式より、

$$\partial f(x_\alpha+\Delta x, P+\Delta P)/\partial x = \{g(x_\beta, P+\Delta P) - f(x_\alpha+\Delta x, P+\Delta P)\}/(x_\beta - x_\alpha - \Delta x) \qquad (8\text{-}2)$$

$$\partial f(x_\alpha, P)/\partial x = \{g(x_\beta, P) - f(x_\alpha, P)\}/(x_\beta - x_\alpha) \qquad (8\text{-}3)$$

が得られる。

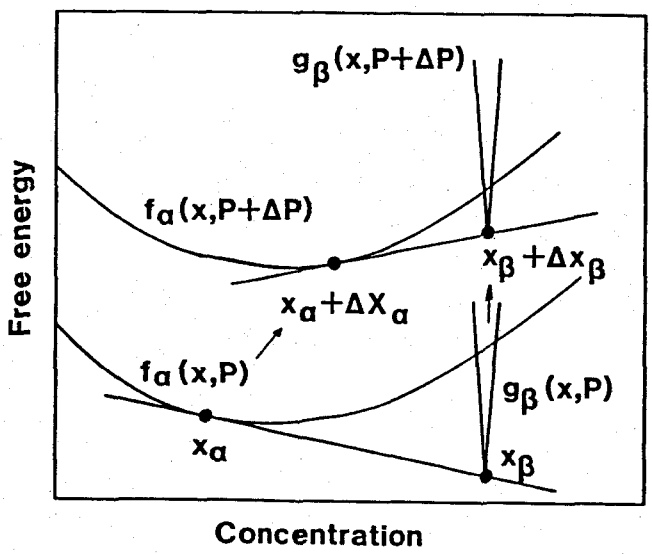


図6　自由エネルギー曲線と平衡濃度点の概略図

$f(x_\alpha+\Delta x, P+\Delta P)$ は Tayler 分解し熱力学より自由エネルギーの圧力微分は体積であることから

$$f(x_\alpha+\Delta x, P+\Delta P)=f(x_\alpha, P)+\Delta x\,\partial f(x_\alpha, P)/\partial P + \Delta P V_\alpha \qquad (8\text{-}4)$$

が得られる。ここで高次の項は非常に小さいので無視した。(8-1),(8-2),(8-3),(8-4)式より

$$\partial x_\alpha/\partial P=\{(V_\beta-V_\alpha)/(x_\beta-x_\alpha)-\partial V_\alpha/\partial x_\alpha\} / \{\partial^2 f(x_\alpha, P)/\partial x_\alpha{}^2\} \qquad (8\text{-}5)$$

が得られる。この式を数学的に導く際に高次の微分項を無視しているためにその適用範囲は限られることに注意を要する。さらに

$$df/dx=(1-x)\,d^2f/dx^2 \qquad (8\text{-}6)$$

を用いて変形すると Kaufman [1] が他の方法により導出した式と同一になることを述べておく 。α固溶体を正則溶液近似すると、(8-5)式の自由エネルギーの２次微分項は、

$$\partial^2 f(x_\alpha, P)/\partial x_\alpha{}^2=RT/\{x_\alpha(1-x_\alpha)\}-2\Omega \qquad (8\text{-}7)$$

と表わされる。２相分離する系においてはΩは正値 [8] であるので、(7-7)式はスピノーダル分解する濃度領域では負値を示し、その他の範囲すなわちα固溶体領域では正値となる。それ故、(8-5)式で示される固溶度の圧力依存性の正負は、$(V_\beta-V_\alpha)/(x_\beta-x_\alpha)$と$(\partial V_\alpha/\partial x_\alpha)$項の大きさに依ることになる。それ故、次の４つの場合がある。

1） $V_\beta>V_\alpha$, $(\partial V_\alpha/\partial x_\alpha)<0$の場合で$(V_\beta-V_\alpha)/(x_\beta-x_\alpha)$項と$(\partial V_\alpha/\partial x_\alpha)$項がともに正値であるため$\partial x_\alpha/\partial P$は大きな正値となり、固溶限は圧力と共に大きく増大することになる。この例としてはＡｌ－Ｓｉ系 [5] があり圧力によって大きく固溶度が増大しているのが報告されている。

2） $V_\beta<V_\alpha$, $(\partial V_\alpha/\partial x_\alpha)>0$の場合であり、1）の場合とは逆である。このときは大きな負値を示すことになる。固溶度は圧力によって大きく低下し、Ａｌ－Ａｇ系がこの場合に相当する。

3）と4） $V_\beta>V_\alpha$, $(\partial V_\alpha/\partial x_\alpha)<0$と$V_\beta<V_\alpha$, $(\partial V_\alpha/\partial x_\alpha)$

<0の場合であり、これら両方の場合においては（$V_B - V_\alpha$）／（$x_B - x_\alpha$）項と（$\partial V_\alpha / \partial x_\alpha$）項が互いに異符号であるため打ち消し合い、$\partial x_\alpha / \partial P$は正値または負値をとることとなりその絶対値は小さい。３）の場合にはＡｌ－Ｃｕ系がありその固溶度は圧力によってほとんど変化せず、わずかに増加している。Ａｌ－Ｍｇ系の固溶度の圧力依存性は４）の場合に対応し、β相が圧力により消失するためにこのモデルは適用できない。Ａｌ－Ｍｇ系に関しては後で圧力下の状態図計算において説明することができる。

８－４－２　固溶限の温度依存性

１次固溶体の固溶度の温度依存性は溶質濃度が１から１０at%までの濃度範囲では次式により表わされることを Freedman ら [9] が報告している。

$$\ln(C_A/(1-C_B))/(1-2C_A) = \Delta H^{Ex}/RT + \Delta S^{Ex}/R, \qquad (8\text{-}8)$$

ここでΔH^{Ex}とΔS^{Ex}は過剰のエンタルピーとエントロピーであり、C_Aは１次固溶体の溶解度、C_Bは１次固溶体と平衡する相の相境界濃度である。(8-8) 式による固溶度の検討については、Ａｌ－Ｃｕ系とＡｌ－Ｍｇ系については常圧力下と高圧力下における生成相が異なることから常圧力下も高圧力下も同様のζ相のみであるＡｌ－Ａｇ系に議論を限る。Ａｌ－Ａｇ系の各圧力下での固溶度の温度依存性を図７に示す。過剰エンタルピーが５５kJ/molと３０kJ/molのときの傾きを記入した。低温部の傾き３０kJ/molは５２３Kから６７３Kの温度域の溶解度曲線から算出した Fujikawa [10] の報告している値による。常圧力下の高温度域における溶解度は今までに報告されている値とよく一致している。また、高圧力下のプロットは常圧力下のものと同じ形状である。それらは高温部から低温部にわたり直線性を示していない。高温部での直線からのずれは固溶濃度が (8-8)式の適用濃度限界を越えたためである。低温部でのずれはＡｌへの他の元素の固溶度についてもよくあり (8-8)式のプロットの特徴である。これは低温部において真の平衡を得ることが困難であることと固溶度が非常に狭くなることによる測定誤差のため見かけ上の過剰エンタルピーを小さく見積ったためである [11]。図７の実線部の過剰エンタルピーは常圧力下で約５２kJ/molとなり、２．２GPaと３GPaの圧力下ではそれぞれ約５３と５９kJ/molであ

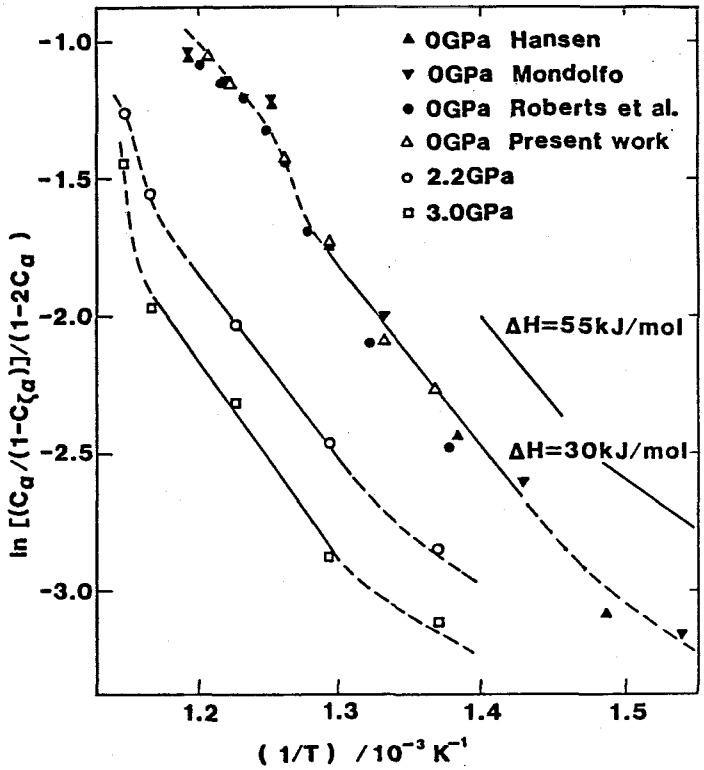


図7　Al－Ag系の固溶度の温度依存性

る。そのエンタルピーは圧力と共に増大している。

溶質元素がその純金属状態より希薄α固溶体中に入った時の体積変化ΔV^{ex}と内部エネルギーΔE^{ex}でエンタルピーΔH^{ex}を表わすと、

$$\Delta H^{ex} = \Delta E^{ex} + P\Delta V^{ex} \qquad (8\text{-}9)$$

となる。さらに(8-9)式を(8-8)式に代入しPで偏微分すると、

$$\partial(\ln(C_A/(1-C_B))/(1-2C_A))/\partial P = -\Delta V^{ex}/RT, \qquad (8\text{-}10)$$

が得られる。(8-10)式に従がって溶解度の圧力依存性を図8に示す。それは圧力と共に低下しているのがわかる。この傾きよりおおよそ$2\times10^{-6}m^3/mol$の体積が得られた。一般にΔH^{ex}とΔV^{ex}値は同じ符号をもつので2相分離を生じるAl－Ag系ではAl側でΔH^{ex}値は正値を示し、ΔV^{ex}も正値を持つと考えられる[8]。しかし、そのΔV^{ex}値は格子定数[12]から算出される約$1.6\times10^{-8}m^3/mol$より大きい。この不一致については説明できないが、定性的には正値であることから固溶度は圧力により減少し、ΔH^{ex}は圧力の増大により増加することが理解される。

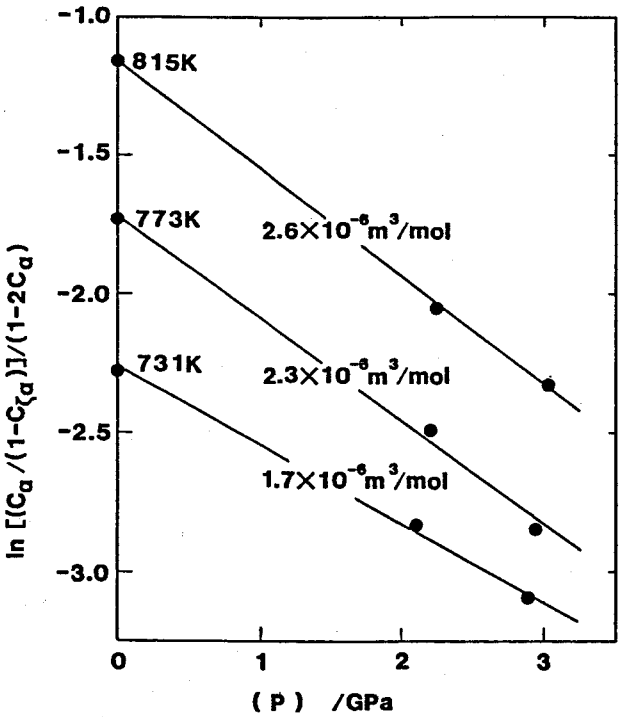


図8　Ａｌ－Ａｇ系の固溶度の圧力依存性

８－４－３　　高圧力下の状態図計算

固溶度の圧力依存性や温度依存性は上述の簡単な取り扱いにより理解を深めることができたが、Ａｌ－Ｃｕ系とＡｌ－Ｍｇ系については常圧力下と高圧力下での生成相が異なることに関しては高圧力下の平衡状態図を考える必要性がある。

状態図計算は熱力学的データーから相の自由エネルギー関数ΔG_mを評価し、その相とこれに平衡する相の自由エネルギー関数について平衡条件を満足する合金濃度を求めることによって行われる。状態図計算については常圧力下において今までに数多くの研究[13]がなされてはいるが高圧力下では少ない。これは高圧力下での金属に関する物性値の報告がほとんどないこともその一因である。またＡｌ－Ｃｕ系のように数多くの中間相の存在する系に関しては常圧力下といえども熱力学的データーが完全に揃わず状態図計算の報告はない。それ故、Ａｌ－Ｃｕ系については Clausius-Clapeyron の式 [11] より定性的に考察をし、Ａｌ－Ｍｇ系については常圧力下における平衡状態図計算法を高圧力下に拡張することにより相の安定性について考察する。

a）　Ａｌ－Ｃｕ系

この系は常圧力下において８２１Ｋ，１７．３at%Ｃｕの共晶点があり、

$$L \rightarrow \alpha_{Al} + \theta \qquad (8\text{-}9)$$

という共晶反応がある。共晶反応の圧力依存性は Clausius-Clapeyron の式により評価することができる［11］。

$$dT_e / dP = T_e \Delta V / \Delta H \qquad (8\text{-}10)$$

ここでT_eは共晶温度、ΔＶとΔＨは相変態に伴なう体積変化とエンタルピー変化である。共晶反応の圧力依存性の計算のためには合金のΔＶとΔＨが必要であるが、それらの値は報告されていない。ここでは近似的に純金属のΔＶとΔＨより按分することにより共晶反応濃度におけるΔＶとΔＨとして計算をすすめる。これによるとdT_e/dP値は約５×１０^{1}K/GPaとなる。２．２GPaでは約１１０Ｋ，３．０GPaでは１５０Ｋ程の共晶点の上昇となり、共晶点温度は２．２GPaでは約９３０Ｋ，３．０GPaでは約９７０Ｋとなり本研究の８８３Ｋまでの温度範囲では液相が出現しないことが理解できる。一方、β相の生成は第７章で述べたように３．０GPaにおいても約１０～２０Ｋという程度しか共析温度は上昇せず８６３Ｋと８３Ｋで高圧力下において拡散焼鈍するとβ相が出現することがわかる。共析反応が共晶反応に比べて圧力依存性が小さいのは（8-10）式において特にΔＶ値が小さいことによるといえる。

b）　Ａｌ－Ｍｇ系

Saboungi［14］は常圧力下のＡｌ－Ｍｇ系の状態図計算をするために以下のように自由エネルギー関数を評価している。

ｉ－ｊ２元系合金における固溶体φ相の自由エネルギー$G_{ij}(\phi)$は正則溶体近似により

$$G_{ij}(\phi) = X_i G_i^{\circ}(\phi) + X_j G_j^{\circ}(\phi) + RT\{X_i \ln(X_i) + X_j \ln(X_j)\} + \Delta G_{ij}^{E}(\phi), \qquad (8\text{-}11)$$

と表わされる。ここで添字ｉ，ｊは原子種である。Ｘはモル分率、$G_i^{\circ}(\phi)$はφ相中の

純粋なｉ元素の自由エネルギーである。$\Delta G^{E}_{ij}(\phi)$ はϕ相中の過剰自由エネルギーであり相互作用パラメーター$\phi(i, j)$で

$$\Delta G^{E}_{ij}(\phi) = X_i X_j \{X_i \phi(i, j) + X_j \phi(j, i)\}, \qquad (8\text{-}12)$$

と表わされる。中間相θについては固溶領域のない Line compound として存在すると仮定し、

$$G(\theta) = X^{\theta}_{i} G^{\theta}_{i}(\theta) + X^{\theta}_{j} G^{\theta}_{j}(\theta) + X^{\theta}_{i} X^{\theta}_{j} \{L_{ij}(X^{\theta}_{i}, X^{\theta}_{j}) - C\}, \qquad (8\text{-}13)$$

としている。ここでX^{θ}_{i}はθ相の組成であり、$X^{\theta}_{j} = 1 - X^{\theta}_{i}$である。Ｃは Compound パラメーターである。$L_{ij}(X^{\theta}_{i}, X^{\theta}_{j})$ は

$$L_{ij}(X^{\theta}_{i}, X^{\theta}_{j}) = X^{\theta}_{i} L(i, j) + X^{\theta}_{j} L(j, i) \qquad (8\text{-}14)$$

で示される量である。ここで$L(i, j)$は液相の相互作用パラメーターである。

本研究では高圧力下の状態図を計算するために Saboungi の方法を高圧力下に拡張する。熱力学より高圧力Ｐ下の自由エネルギー$G(P)$と常圧力下の自由エネルギー$G(0)$との関係は

$$G(P) = G(0) + \int_{0}^{P} V \, dP \qquad (8\text{-}15)$$

と表わされる。ここでＶは相のモル体積である。(8-15) 式の第２項を計算するために相のモル体積の濃度依存性、温度依存性、圧力依存性を考慮して以下に示す近似式でＶを表わす。

$$V = V_0 + aX + b(T - T_0) - cV_0 P \qquad (8\text{-}16)$$

ここでV_0とT_0は基準となる量であり、ａ，ｂ，ｃは濃度依存性、温度依存性、圧力依存性を示す定数である。(8-15) 式は (8-16) 式より、

$$G(P) = G(0) + P\{V_0 + aX + b(T - T_0) - cV_0 P/2\} \qquad (8\text{-}17)$$

と簡単な形となる。Saboungi の式を (8-17) 式に代入することにより高圧力下のＡｌ－Ｍｇ系の自由エネルギー関数とする。

平衡状態において平衡する２相の化学ポテンシャルは等しいことと平衡組成において自由エネルギー曲線の接線の勾配が等しいという平衡条件から平衡する２つの相の自由エネルギー曲線に共通の接線が存在ししかもその接線の示す自由エネルギーが最少である合金濃度を求めることにより状態図計算は行われる。自由エネルギー関数より平衡する合金濃

度を得るために Neuton-Raphson 法にて計算をした。表２～４に計算に用いた数値を示す。それらのほとんどは文献 [12,15,16] より引用したが、報告されていない値については純金属の物性値 [15] から結晶構造などを考慮して高圧力下のＡｌ中の固溶度を満足するような数値を採用した。計算による自由エネルギー曲線を図９a),b)に示す。図９a)においてβ相が常圧力下で安定に存在していることがわかる。しかし、図９b)で示されるようにβ相の自由エネルギーはα相とγ相の自由エネルギー曲線の共通接線よりエネルギー的に高くβ相が高圧力下において存在できないことを示している。

表２　Ａｌ－Ｍｇ系の状態図の計算に用いた数値　（その１）

Phase	G°_{Al} (J/mol)	G°_{Mg} (J/mol)
α	-10726+11.5T	-7018+11.5T
β	-10726+11.5T	-7018+11.5T
γ	-10726+11.5T	-7018+11.5T
L	0	0

表３　Ａｌ－Ｍｇ系の状態図の計算に用いた数値　（その２）

Phase	φ(Al,Mg), φ(Mg,Al) (J/mol)	L(Al,Mg), L(Mg,Al) (J/mol)	C (J/mol)
α	-1257	----------	---------
β	----------	-10056+3.35T	13324+0.88T
γ	----------	-10056+3.35T	13324+4.19T
L	-10056+3.35T	----------	---------

表４　Ａｌ－Ｍｇ系の状態図の計算に用いた数値　（その３）

$V(x,T,P)=V_0 + ax + b(T-T_0) - cV_0P$　, x ; Mole fraction of Mg

Phase	V_0 (m^3/mol)	a (m^3/mol)	b (m^3/mol・K)
α	10.0×10^{-6} [12]	3.5×10^{-6}[12]	5×10^{-10} [15]
β	11.65×10^{-6}[12]	------	5×10^{-10} [15]
γ	12.0×10^{-6} [12]	------	3×10^{-10} [15]
L	11.74×10^{-6}[15]	3.5×10^{-6}[15]	1.3×10^{-9} [15]

Phase	c (Pa^{-1})	T_0 (K)
α	6×10^{-12} [15]	293
β	----	293
γ	----	293
L	$(1.1+1.2x)[1+1.5\times10^{-3}(T-933)]\times10^{-11}$ [16]	293

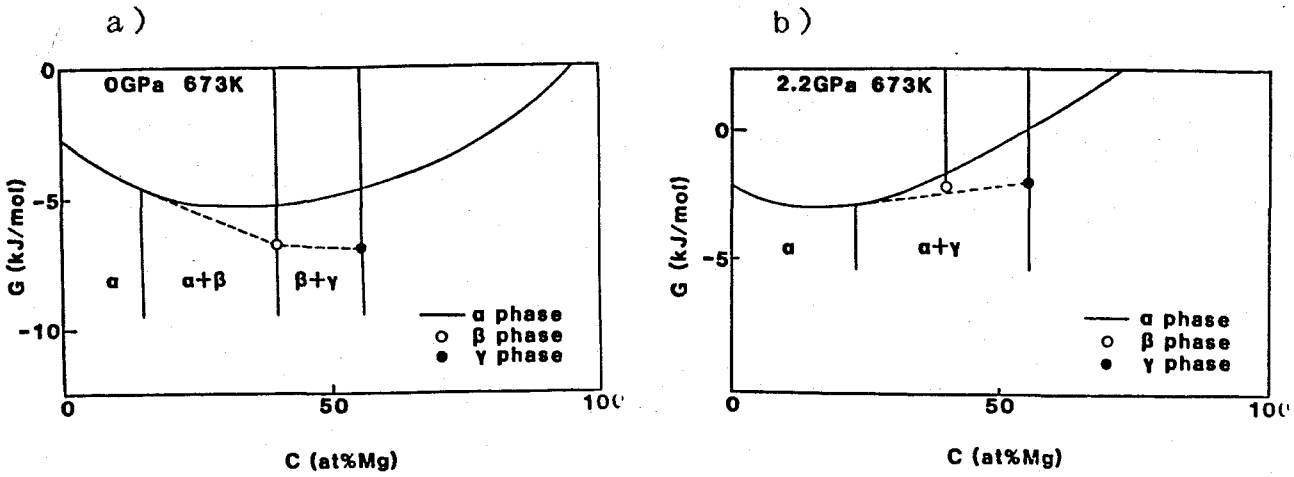


図9a),b) Ａｌ－Ｍｇ系の a)0GPa と b)2.2GPa の圧力下での
673Kにおける自由エネルギー曲線

図１０a),b),c)に常圧力、２．２GPa、３．３GPa下の状態図の計算結果を示す。常圧力下の計算による状態図は Saboungi ら [13] の計算と同様であり、Hansen の状態図ともよく一致している。この計算においてはε相についてはその熱力学的データーがないために計算はしていないがβ相、γ相、αＡｌ固溶体の計算値にはなんの影響も与えないことを述べておく。高圧力下の状態図計算よりわかるように常圧力下の状態図との大きな違い

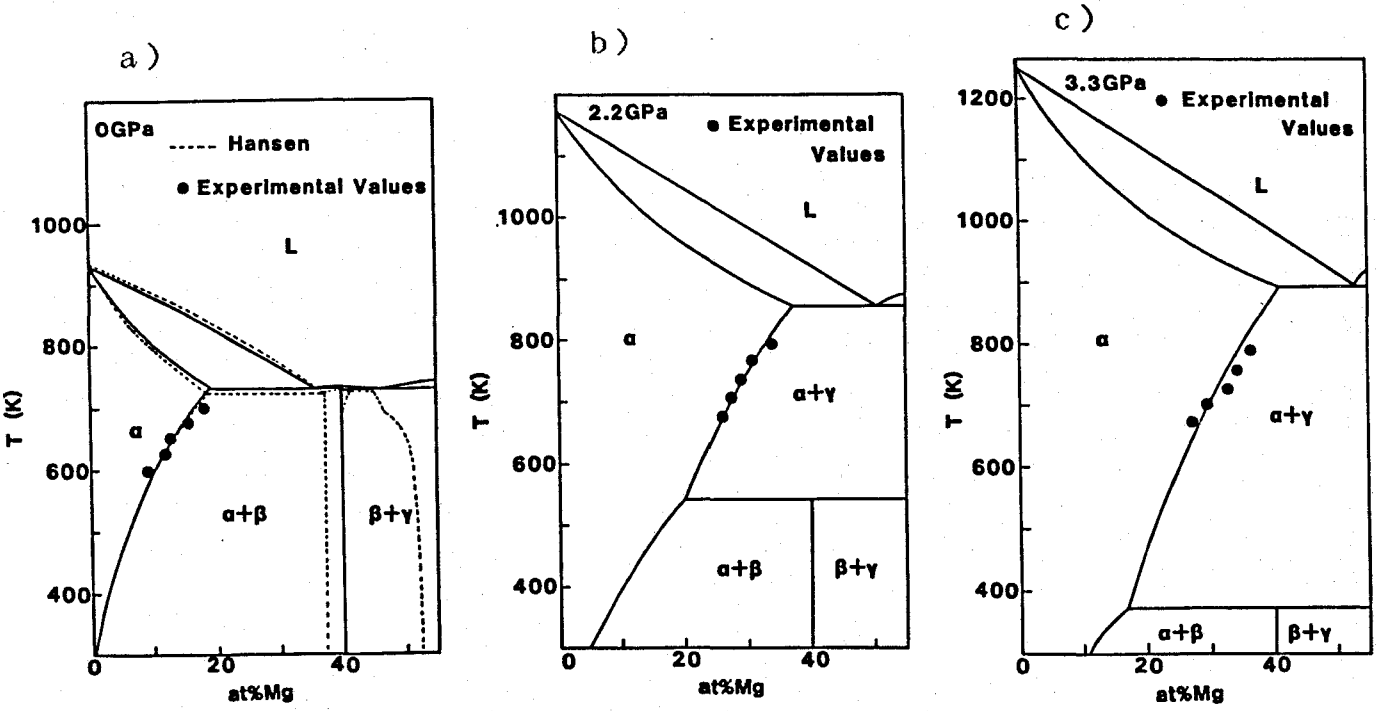


図１０a)-c) a)0GPa, b)2.2GPa, c)3.3GPa の圧力下における
Ａｌ－Ｍｇ系の状態図の計算結果

はαＡｌの固溶度とβ相の存在温度範囲である。αＡｌの固溶度は圧力により少し増大していることが計算されている。特にβ相が高温で存在していないことが固溶度を増大している一因であるといえる。β相は常圧力下では見られなかった包析反応、

$$\beta \rightarrow \alpha + \gamma \qquad (8\text{-}18)$$

により高温、高圧力下で消失し、低温領域にて安定に存在していることが計算されている。この計算値によると低圧力、低温度領域でβ相が存在していると期待できることから、1GPa，５７３K，１０．８ksの拡散焼鈍条件による生成相をＳＥＭで観察した。図１１にその結果を示す。γ相の隣にβ相が約８μmの幅で存在しているのがわかる。このことは計算による状態図が実際の高圧力下の平衡状態を正しく記述しているといえる。計算によ

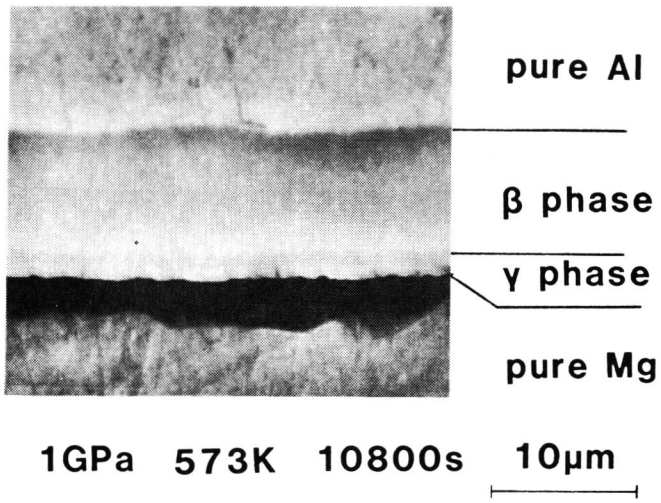


図１１　Ａｌ－Ｍｇ系の低圧力下、低温度域における反応拡散による生成相のＳＥＭ像

る共晶反応と包析反応の圧力依存性を図１２に示す。本研究の反応拡散による生成相の存在範囲と共に示す。共晶反応は圧力と共に高温側へと変化している。包析反応は約０．８GPaの圧力において現われ、その後、圧力と共に低下している。第７章で述べた反応拡散の研究範囲は共晶反応と包析反応の間の温度域にはいっておりβ相が出現しなかったと理解される。このように高圧力下の状態図の計算方法は実験事実を適切に説明できうるだけ

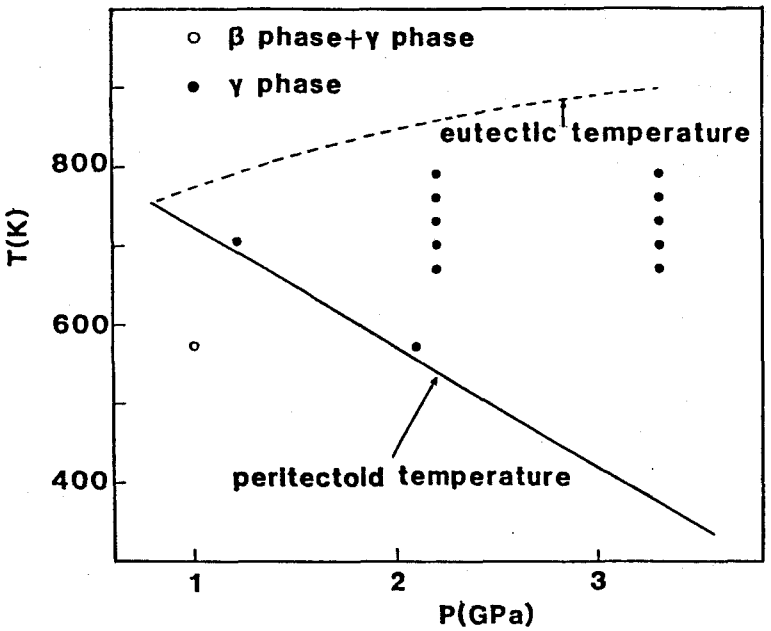


図１２　Ａｌ－Ｍｇ系の計算による共晶温度と包析温度の圧力依存性と実験結果

の計算結果を出すことができうるものであることがわかる。

Ａｌ－Ａｇ系については熱力学的データーがあり、常圧力下のＡｌ中のＡｇの固溶度の計算を Williams ら [17] が報告している。彼らの用いた自由エネルギー関数に本研究の方法により平衡条件を満足する高圧力下の平衡濃度を計算した。８００Kの温度ではＡｌ中のＡｇの固溶度は０GPaで１６at%Ａｇ、２．２GPaでは１０at%Ａｇ、３GPaでは８at%Ａｇを算出した。このことからも圧力によりＡｇの固溶度が減少することが理解される。

８－５　まとめ

（１）　拡散法により高圧力下のＡｌ中のＡｇ，Ｃｕ，Ｍｇの固溶度を決定した。

（２）　大気圧力下では反応拡散法による固溶度は今までに報告されている Hansen の状態図と他の報告値とよく一致した。

（３）　高圧力（2から3GPa）によりＡｌ中のＡｇの固溶度は減少し、ＣｕとＭｇは増大した。

（4） 固溶度の圧力依存性について相のモル体積とその濃度依存性を考慮したモデルにより定性的に説明できた。

（5） 常圧力下の状態図計算法を高圧力下に拡張し、Ａｌ－Ｍｇ系の高圧力下の状態図を作成した。

８－６ 参考文献

[1] L.Kaufman, "Solids under Pressure",W.Paul and D.M.Warschauer edt., McGraw-Hill, New York,(1963), p304.

[2] 金子武次郎、三浦成人、大橋正義、阿部峻也，日本金属学会会報，9 (1970) 231.

[3] M.Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York, (1958).

[4] L.F.Mondolfo, "Aluminum Alloys Structure and Properties", Butterworth, (1976).

[5] H.Mii, M.Senoo and I.Fujishiro, Japan J. Appl. Phys., 15 (1976) 777.

[6] M.I.Zakharova and V.A.Il´ina, Zhur.Fiz.Kim., 24 (1950) 714.

[7] G.D.Roberts and G.A.Chadwick, Scripta Met., 12 (1978) 381.

[8] R.A.Swalin著，上原邦雄，笠原英志，佐田登志夫，篠崎壌，中山一雄，花田桂一，水野万亀雄，吉川弘之 共訳，"固体の熱力学"，コロナ社，東京，(1969).

[9] J.F.Freedman and A.S.Nowick, Acta Met., 6 (1958) 176.

[10] 藤川辰一郎、平野賢一， 日本金属学会誌，38 (1974) 929.

[11] P.Gordon, "平衡状態図の基礎"， 平野賢一、根本実、共訳，丸善（株）(1971).

[12] W.B.Pearson, "A Handbook of Lattice spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, New York, (1967).

[13] L.Kaufman and H.Bernstein, "Computer calculation of phase diagrams with special refractory metals", Academic press, New York (1970).

[14] M.L.Saboungi and Chem Chsu, CALPHAD 1 (1977) 237.

[15] 日本金属学会編，“金属データブック”丸善株式会社，東京，(1974).

[16] U.Maier and S.Steeb, Phys. cond. Matter., 17 (1973) 1.

[17] R.O.Williams and D.S.Easton, Scripta Met., 8 (1974) 27.

第９章　　総括

Ａｌ合金系の相互拡散、反応拡散をＥＰＭＡ法とコンピューター処理による解析で定量的に検討した。さらに常圧力下だけでなく高圧力下における拡散現象を研究し興味深い結果を多く得ることができた。

第１章では拡散現象について概説し相互拡散の研究における問題点を取り上げ、高圧力下の拡散研究の現状を述べた。本研究の目的を記述した。

第２章ではＡｌ側固溶体中（Ａｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｇａ，Ａｌ－Ｇｅ，Ａｌ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｚｎ系）の相互拡散現象を研究した。相互拡散係数の濃度依存性と温度依存性を明らかにした。熱力学的に Henry の法則が成立する濃度範囲内において、Darken の式より相互拡散係数はトレーサー拡散係数と濃度により簡単に表わすことができることを示し、相互拡散係数の濃度依存性について定性的に説明した。

第３章ではＬｉのような活性な金属元素のＡｌ中での拡散研究の手段として電気抵抗法を改良した。正確なデーターの多いＡｌ－Ｚｎ系にてその有効性を確かめ、Ａｌ－Ｌｉ系に適用した。それによりＡｌ中のＬｉの拡散対係数を決定し活性化エネルギーを求めた。この方法はＡｌ系だけでなく他のＣｕ，Ｆｅ，Ｎｉ基合金にも適用が可能である。

第４章ではＡｌのみならずＡｇ，Ａｕ，Ｃｕ，Ｆｅ，Ｎｉ等の金属中の不純物拡散の活性化エネルギーを原子半径と圧縮率からなるパラメーター r^3/K にて評価した。空孔媒介拡散機構で拡散する原子の活性化エネルギーは r^3/K_1、そして侵入型拡散機構で拡散する原子には r^3/K_m のパラメーターと１次の相関があった。その相関は高度に有意であることをｔ－検定にて確かめた。これらのパラメーターにて活性化エネルギーが整理されることは、空孔媒介拡散機構においては拡散する原子が Saddle point では大きく圧縮されてその点を通過することが大きな役割を果しており、侵入型拡散では拡散する原子が Saddle point を通過する際には Matrix の金属原子が大きく圧縮されるか平衡位置より変位することが大きな役割をしていることを示唆するものである。

第５章では工業上重要な３元系Ａｌ合金（Ａｌ－Ａｇ－Ｚｎ，Ａｌ－Ｃｕ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｍｇ－Ｚｎ系）の相互拡散を精度よく測定し、４つの相互拡散係数（$D^{\tilde{Al}}$，$D^{\tilde{Al}}$，$D^{\tilde{Al}}$，$D^{\tilde{Al}}$）を決定した。これらの係数の濃度依存性と温度依存性を明らかにした。相互拡散

の温度依存性の評価は３元系Ａｌ合金では初めてのことである。これらの依存性について熱力学的な相互作用パラメーターを用いて解釈した。相互拡散係数の濃度依存性と相互作用パラメーターを考慮した数値計算法にて濃度距離曲線と拡散路を計算し、実測値と比較検討した。特に、濃度依存性が大きい場合、計算する濃度範囲が広い場合、理想状態からずれる場合には有効であることがわかった。

第６章では高圧力下においてＡｌ固溶体中での相互拡散を研究した。高圧力により拡散現象は大きく抑制されることがわかった。Ａｌ中のＡｇ，Ｍｇ，Ｚｎ原子の拡散係数を融点T_mを考慮したパラメーターT_m／Ｔで評価するとそれらは１本の直線にて表わすことができる。高圧力下の拡散現象は融点という物理現象と密接な関係をもっており、さらには融点においては空孔濃度や振動数があまり変化していないことを示唆していると考えられる。拡散の活性化エネルギーは圧力とともに増大し高圧力下においてはＰΔＶで示されるエネルギー量を無視することができないことがわかった。相互拡散係数の圧力依存性より拡散の活性化体積を決定した。静電効果理論を高圧力下の拡散に拡張することにより拡散の活性化体積を定量的に評価することができた。Ａｌ中の不純物拡散は本研究の温度範囲では単空孔が大きく寄与する拡散機構にて生じていることを明らかにした。

第７章では高圧力下におけるＡｌ－Ａｇ，Ａｌ－Ｃｕ，Ａｌ－Ｍｇ系の反応拡散を研究した。常圧力下で生成する相以外に高圧力下において生成する相や消失する相があった。高圧力下においてもそれらの相は放物線則に従がって成長したが、高圧力により大きく抑制された。相の拡散と成長の活性化エネルギーと活性化体積を決定し議論した。

第８章では高圧力下のＡｌ中のＡｇ，Ｃｕ，Ｍｇの固溶度と生成相の組成を反応拡散法により決定した。それらの固溶度は高圧力により大きく変化した。それらの高圧力下における固溶度については簡単なモデルにより考察し適切な説明をすることができた。常圧力下のコンピューター計算法を高圧力下に拡張し熱力学的データーの揃っているＡｌ－Ｍｇ系に適用した。モル体積の温度、濃度、圧力依存性を考慮してＡｌ－Ｍｇ系の高圧力下の状態図を計算した。この計算結果は実測値とよく一致し、高圧力下においてβ相が消失することを明快に説明することができた。　第９章は総括である。

本研究は拡散現象が律速する現象に有益な情報である相互拡散について報告した。ＥＰＭＡ法と迅速で正確なコンピューターによるデーター処理により精度よく拡散係数を

決定した。特に工業上重要な３元系合金中の相互拡散研究において、Ａｌ固溶体中で４つの相互拡散係数の濃度と温度依存性を求めたことは初てのことであり、しかも熱力学的な相互作用パラメーターでそれらを評価できたことは大きな意義がある。拡散路と濃度距離曲線を計算にて求めるために、拡散係数の濃度依存性と相互作用パラメーターを考慮する数値計算法を提案した。この方法は、計算の濃度範囲が広い場合、拡散係数の濃度依存性が大きい場合、原子間の相互作用が大きい場合などに有効であり、合金の熱処理、均一化処理、拡散溶接などの理論的予測に大いに役立つものである。

拡散現象の熱活性化過程を表わす活性化エネルギーを統一的に表わすことのできるパラメーターr^3/Kを提案し、そのパラメーターと活性化エネルギーの間に有意な相関があることを示した。このパラメーターにより原子の拡散過程が明確に理解できうるものである。

高圧力下の拡散現象の研究は、高圧力を利用した材料開発、高圧力下の焼結現象、拡散溶接などの基礎として今後さらに研究を進める必要のあるところである。今日までに議論の多かったＡｌ中の拡散現象に対する単空孔と複空孔の寄与について活性化体積を求めて検討し、その拡散機構を明らかにしたことは拡散研究をさらに一歩進めたものと評価できる。特に興味深い点は、高圧力下の現象が常圧力下のものとは大きく様相が異なり予想を超えた現象が現われることである。それらの現象を予測し理解することや新材料開発の上で非常に有効な高圧力下の状態図を計算することができるコンピューター計算法を確立したことは大きな意義があるものといえる。

本論文に関連する発表論文

1） Interdiffusion in Al-Mg-Zn alloys
Z. Metallkde., 69 (1978) 99.

2） Interdiffusion in Al-Zn measured by the electric resistance
Z. Metallkde., 71 (1980) 90.

3） Effect of hydrostatic pressure on interdiffusion in an Al-Zn alloy
Z. Metallkde., 73 (1982) 124.

4） Effect of high pressure on interdiffusion in an Al-Mg alloy
J. Materials Science, 18 (1983) 2679.

5） 高圧力下におけるＡｌ－Ａｇ合金中の相互拡散
軽金属， 34 (1984) 174.

6） Interdiffusion in solid solution of the Al-Ag-Zn system at 832K
Trans. Japan Inst. Met., 25 (1984) 142.

7） Ａｌ中のＡｇの固溶限への高圧力の影響
日本金属学会誌， 48 (1984) 478.

8） Effect of high pressure on react diffusion in Al-Ag system
Metal Science, 18 (1984) 419.

9） Interdiffusin in Al solid solution of Ternary Al-Ag-Zn system
Z. Metallkde., 75 (1984) 943.

１０） Interdiffusion in the Al rich solid solution of Al-Cu alloys
J. Materials Science Letters, 4 (1984) 797

本論文に関連する解説

1） 三元系合金の拡散
高温学会誌， 5 (1979) 11.

2） 軽金属中の拡散に対する点欠陥の寄与
軽金属， 29 (1979) 418.

謝　辞

終りにあたり、本研究の方向づけ、実施ならびに論文作成において御指導とあたたかい励ましをいただいた大阪大学工学部山根寿己教授に深甚なる感謝の意を表します。

また、本論文のとりまとめの過程で有益な御助言、御討論を賜わりました大阪大学産業科学研究所岡本平教授、大阪大学工学部稔野宗次教授、藤田広志教授、堀茂徳教授に深謝いたします。

さらに研究遂行にあたり惜しみない御協力をいただいた平尾桂一氏には厚く御礼申し上げます。