



Title	銅合金中の拡散に関する研究
Author(s)	高橋, 知司
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/291
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

銅合金中の拡散に関する研究

昭和63年1月

高橋知司

目 次

第1章 序論	1
1-1 まえがき	1
1-2 合金中の拡散の現象論	1
1-3 固体金属中の拡散の種類	2
1-4 拡散係数の温度依存性と圧力依存性	3
1-5 相互拡散に関する研究の問題点	4
1-6 研究目的	5
1-7 参考文献	6
第2章 銅基2元合金の拡散の研究	8
2-1 銅基2元合金中における α 相内の拡散	8
2-1-1 緒言	8
2-1-2 実験方法	8
2-1-3 結果および考察	10
2-1-4 結言	24
2-1-5 参考文献	24
2-2 Cu-Zn合金中の相互拡散に及ぼす高圧力の影響	26
2-2-1 緒言	26
2-2-2 実験方法	26
2-2-3 拡散焼鈍	29
2-2-4 濃度距離曲線と拡散係数	29
2-2-5 結果および考察	30
2-2-6 結言	44
2-2-7 参考文献	44
第3章 銅基3元合金中における α 相内の拡散	46
3-1 緒言	46
3-2 実験方法	46
3-2-1 拡散対の作製	46
3-2-2 拡散焼鈍, 濃度距離曲線および拡散路	51
3-2-3 相互拡散係数	51

3-3	実験結果と考察	55
3-3-1	濃度距離曲線と拡散路	55
3-3-2	拡散係数の濃度依存性	72
3-3-3	拡散係数の温度依存性	92
3-3-4	原子易動度	107
3-3-5	原子間の熱力学的相互作用	110
3-3-6	不純物および固有拡散係数の計算	113
3-3-7	Onsagerの相反関係	116
3-4	結言	120
3-5	参考文献	120
第4章	Cu-Mn-Zn系の反応拡散	123
4-1	緒言	123
4-2	実験方法	123
4-3	実験結果および考察	125
4-4	結言	138
4-5	参考文献	139
第5章	総括	141
	本論文に関連する発表論文	143
	謝辞	144

第1章 序 論

1-1 まえがき

銅は非鉄金属材料のうちで最も重要な金属のうちの1つであり、展延性、導電性、熱伝導性、耐食性などに優れた性質を有する。また、銅にすず、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、マンガンを添加し、種々の熱処理を施すことにより、機械的性質、耐食性などは、更に向上し、色沢もよいので、青銅や黄銅として極めて広く利用されている⁽¹⁾⁽²⁾。

拡散は材料科学並びに材料工学における多くの現象の基本過程として重要であり、“拡散係数”は物質の重要な物性定数の1つとなっている。このため古くからCu, FeおよびAl系合金の“拡散係数”を決定するための研究やその結果を理論的に説明するための研究が数多く行われてきた⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながら、数多く行われた研究のほとんどは、2元系以下の拡散の研究であり、3元系合金の拡散の研究は非常に少ない。これは3元系合金の拡散が2元系の拡散に比べて複雑であり、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。しかし、実用材料は3元系以上の合金が多く、それらの合金における拡散挙動を明らかにすることは大きな意味がある⁽⁵⁾。従って、拡散の研究は、合金を取り扱う者および新材料開発研究者にとって、相変態、析出、時効、クリープ、酸化、表面被覆、拡散接合等における基礎的情報の蓄積のためや各種材料物性の解明のため、是非必要である。

1-2 合金中の拡散の現象論

物質の拡散現象は、熱伝導や電気伝導と全く同様に取り扱うことができる。すなわち、熱流量が温度勾配に比例することを示すフーリエの法則に対応して、拡散流量が濃度勾配に比例するとしてよい⁽⁴⁾⁽⁶⁾。拡散が x 方向にのみ起こる場合を考えると、2元系合金中の相互拡散流束 \tilde{J} は、1個の相互拡散係数 D と位置 x における原子の濃度勾配 $\partial C/\partial x$ により表される。

$$\tilde{J} = -D(\partial C/\partial x) \quad (1-1)$$

(1-1)式はFickの第1法則と呼ばれている。さらに、3元系における相互拡散係数は、4個の相互拡散係数により

$$\begin{aligned} J_1 &= -\tilde{D}_{11}^3(\partial C_1/\partial x) - \tilde{D}_{12}^3(\partial C_2/\partial x) \\ J_2 &= -\tilde{D}_{21}^3(\partial C_1/\partial x) - \tilde{D}_{22}^3(\partial C_2/\partial x) \end{aligned} \quad (1-2)$$

と表される。ただし、1-2-3系において1, 2は溶質, 3は溶媒を示す。

(1-2)式より明らかであるように、3元系における成分1の拡散流束は自分自身の濃度勾配ばかり

でなく、成分2の濃度勾配によっても生じることを示している。金属中の水素の拡散のように定常状態が容易に得られる場合、Fickの第1法則を適用して拡散係数を求めることが出来る。しかし、通常の固体合金の拡散実験では非定常状態、すなわち、濃度Cが時間tと共に変化するので、(1-1)と(1-2)式の適用は不可能であり、Fickの第2法則を適用する必要がある。Fickの第2法則は、その第1法則と連続の条件

$$\text{div } J_i + \partial C_i / \partial t = 0 \quad (i=1, 2) \quad (1-3)$$

を組み合わせることによって導かれる。

$$\partial C_i / \partial t = \sum_{k=1}^2 \nabla (D_{ik} \nabla C_k) \quad (i=1, 2) \quad (1-4)$$

(1-4)式は非定常状態での拡散の濃度変化を表すものであり、拡散係数は適当な初期条件と境界条件を設定することによって求めることが出来る。

1-3 固体金属中の拡散の種類

固体金属中の拡散の種類は、拡散経路、拡散原子種および拡散機構により分類される⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

拡散経路による分類とは、原子の拡散する場所により区別することであり、格子拡散(体積拡散)、粒界拡散、転位拡散がある。金属中において、一般的には3つの経路による拡散が同時に起こるが、適当な実験手段と実験条件を選ぶことにより、原子の拡散速度を個々に測定し、解析することが出来る。従って、試料を十分に焼きなまし、かつ試料の融点の1/2以上の高温で実験すれば、粒界拡散と転位拡散による影響は除外できる。それゆえ、本研究のような高温での固体金属内の拡散は、格子拡散のみによると見なしてよい。

拡散原子種による分類では、拡散に関与する原子あるいは拡散の条件を考慮して分類し、自己拡散、不純物拡散、相互拡散、反応拡散がある。自己拡散とは、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り、構成原子が不純物原子と見なせる場合、あるいは極めて微量な異種原子の拡散の場合には不純物拡散と呼ばれる。また、相互拡散とは、異種金属や濃度の異なる合金を接合し拡散させたとき、各原子が互いに入り交じって、最終的には1つの均一な合金になろうとする現象である。この場合、1つの均一な相だけでなく2相以上の化合物相(中間相)を形成する現象を反応拡散という。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り、両者は材料工学的にも重要な現象である。

拡散機構は、原子論的機構として空孔機構、格子間拡散、準格子拡散、密集イオン拡散、解離拡散等に分類される。しかし、Cu合金のほとんどが置換型合金であるので、空孔機構だけを考えれば十分である。なお、Kirkendallの実験⁽⁹⁾から、Cu-Zn合金における拡散が空孔媒介型のものであることは明らかであるが、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⁽¹⁰⁾。

1-4 拡散係数の温度依存性と圧力依存性

原子の拡散ジャンプ頻度と拡散係数は、“酔歩の理論”によって関連づけられ、立方晶の結晶に対して

$$D = Ffd^2 / 6 \quad (1-5)$$

となる⁽⁸⁾。ここで f は原子が1秒間あたり拡散ジャンプする回数、 d は単位ジャンプ距離である。 F は相関係数であり、面心立方格子 (fcc) における自己拡散に対しては $F = 0.78145$ である。 F と d は、ほとんど温度には無関係であると考えてよい。従って、 D の温度依存性は f の温度依存性によるものである。

立方晶の結晶での拡散係数の温度依存性は、

$$D = [Fzd^2\nu / 6 \cdot \exp((\Delta S_v + \Delta S_m) / R)] \exp(-(\Delta H_v + \Delta H_m) / R / T) \quad (1-6)$$

と表されている⁽⁸⁾。ここで z は1つの原子のまわりに存在するジャンプ位置の数、すなわち配位数に相当し、fccでは12である。 ν は平均の振動数であり、 ΔS および ΔH は、それぞれエントロピーおよびエンタルピーであり、添字の v と m は、それぞれ空孔の形成と移動を意味する。

一方、実験的に決定した拡散係数は、Arrheniusの式

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q / R / T) \quad (1-7)$$

に従うことがよく知られている。ここで D_0 は振動数因子 (m^2/s)、 Q は活性化エネルギー (kJ/mol) である。(1-6) と (1-7) 式を比較すると、

$$D = [Fzd^2\nu / 6 \cdot \exp((\Delta S_v + \Delta S_m) / R)] \quad (1-8)$$

および

$$Q = \Delta H_v + \Delta H_m \quad (1-9)$$

となる。

拡散係数の圧力依存性は、(1-6) 式対数を圧力 P で偏微分し、熱力学の関係式

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V \quad (1-10)$$

を用いると、(1-11)式が得られる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

$$\begin{aligned}
 (\partial \ln D / \partial P)_T &= -\Delta V / (RT) + r_G K_T \\
 &= -(\Delta V_v + \Delta V_m) / (RT) + r_G K_T
 \end{aligned}
 \tag{1-11}$$

ここで ΔV_v および ΔV_m は、それぞれ空孔の形成および移動の活性化体積、 K_T は圧縮率、 r_G はGrüneisen定数である。この活性化体積の大きさは、拡散機構により異なり、拡散機構を判定する手がかりが得られる⁽¹³⁾。さらに、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の情報を与えることができる⁽¹⁴⁾。しかしながら、重要な研究分野であるにもかかわらず、Cu-Zn合金についてさえ、その相互拡散に及ぼす高圧力の影響は調べられておらず、活性化体積も決定されていない。

1-5 相互拡散に関する研究の問題点

銅基2元合金中の相互拡散の実験は、まずCu-Zn, Cu-Al, Cu-SiおよびCu-Sn系などについて行われた。その後、Cu-Zn系において、いわゆるKirkendall効果⁽⁹⁾が発見された。上述の系に少し遅れてCu-Ni, Cu-Pd系などが研究されたが、1960年以前の研究は、同一の系でありながら拡散定数の値、濃度依存性および温度依存性に不一致を示す研究も多い。このようなデータの不一致を生ずる原因としては、

- (1) 拡散対の作製法
- (2) 試料の濃度分布の分析法
- (3) 解析法の差

が挙げられる⁽¹⁵⁾。

拡散対の作製法にはクランプ法、挿入法および圧延法がある。それらの作製法の長所および短所を表1に示す。

表1 拡散対の作製法とその評価

	加工の影響	接合面の粗さの影響	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

A: 影響なし (良) B: 影響あり (可) C: 影響大 (不可)

これらの影響の中で、加工の影響と接合面の粗さの影響は、高温度での拡散焼鈍初期における回復および再結晶により消滅し、高温度における長時間の拡散焼鈍では無視しうる。しかし、酸化膜の影響は加工および接合面の粗さの影響とは異なり、拡散焼鈍では消滅せず構成原子の拡散を妨害し、見かけ上の拡散係数を低下させる。表1に示したように圧延法は他の2法に比べて酸化膜の影響はない。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できる⁽¹⁶⁾。アルミニウム合金と同様、銅合金においても酸化膜の影響は無視できないと考えられ、拡散対の作製法として圧延法が最良である。しかしながら、クランプ法による場合でも不活性ガス (Ar, Ar+H₂など) や酸素ゲッター (スポンジTi粉) と共に真空封入すれば酸化膜の影響はなくなる。本研究においては、2元系銅合金の相互拡散の実験と圧延法では作製が困難であるCu-Mn-Zn系の反応拡散 (Cu/ γ 合金拡散対) の実験でクランプ法を採用した。

1960年代以前の研究では、拡散後の試料の濃度分布は、拡散層を薄層で削り取り、その削り粉を化学分析または分光分析することにより測定していた。しかし、この方法では、固溶度の小さい合金系や拡散距離が短い場合には分析が困難である。さらに、濃度距離曲線の解析において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。1960年代より濃度距離曲線はX線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて得ているので、得られたデータの精度はかなり向上し⁽¹⁷⁾、また近年のコンピューターの発展により拡散係数の濃度依存性を考慮し、しかも精度良く迅速に解析処理を行えるようになった。コンピューター処理による拡散係数の相対誤差は、約10%程度であり、その処理は2元系相互拡散だけでなく3元系相互拡散の研究において非常に有力な方法であるといえる。

このように相互拡散の研究においては、圧延法、EPMA法、コンピューター処理が現在の最良の方法である。最近ではEPMAを用いて、古くから行われていたCu-ZnおよびCu-Ni系について相互拡散係数の再測定が行われている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。特にCu-Ni系については種々の方法で拡散に関する研究が行われ、多くのデータが報告されている⁽²⁰⁾。しかしながら、Cu-ZnおよびCu-Ni系を除くとCu基2元合金の拡散の研究はまだ少なく、再測定を要する系や全くデータのない系もあるので、EPMA法およびコンピューター処理を用いて精度の高いデータの集積が望まれる。Cu基3元合金については、EPMA法を用いてCu-Mn-Zn⁽²¹⁾、Cu-Ag-Au⁽²²⁾ およびCu-Ni-Zn系⁽²³⁾ で拡散の研究が行われているが、まだデータは少なく各拡散係数の温度依存性は全く報告されていない。また1-3で述べたように、相互拡散の中に含まれる反応拡散において、その3元系に関する研究は、工業上および材料工学上重要であるにもかかわらず非常に少なく、Cu-Mn-Zn系の反応拡散に関するデータの報告例はない。

1-6 研究目的

本研究の目的は、EPMA法、コンピューター処理により、Cu基2元系と3元系合金中の相互拡散、高圧下における α Cu-Zn合金の相互拡散およびCu-Mn-Zn系合金中の反応拡散を研究することであり、以下に示す。

(1) 2元系Cu合金の α 固溶体中の相互拡散係数を精度よく測定し、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。特に α Cu-Zn合金については、高圧力下における相互拡散を研究し、拡散の活性化体積を求めることにより、その固溶体中の拡散機構を考察する。

(2) Cu基3元系合金の α 固溶体中での相互拡散係数と不純物拡散係数を精度良く求め、各拡散係数の濃度依存性と温度依存性について調べる。また得られた拡散係数により、各系におけるWagnerの相互作用パラメータを推定し、原子間の相互作用を熱力学的に検討する。更に、Cu-Ni-Zn系については固有拡散係数を算出し、Cu-Mn-ZnおよびCu-Sn-Zn系についてはOnsagerの相反関係の検討も行う。

(3) Cu-Mn-Zn系合金の反応拡散を研究し、 β 相の生成と成長および α/β 界面の挙動について明らかにする。

1-7 参考文献

- (1) 非鉄材料II 新版材料編 : 日本金属学会, (1965) p.133.
- (2) 村上陽太郎, 亀井 清 : 非鉄金属材料学, 朝倉書店, (1978) p.29.
- (3) 平野賢一 : 金属学会セミナーテキスト, 日本金属学会, (1984) p.1.
- (4) 平野賢一 : 日本金属学会会報, 6(1967), 856.
- (5) 平野賢一 : 日本金属学会会報, 7(1968), 34.
- (6) 飯島嘉明 : 金属学会セミナーテキスト, 日本金属学会, (1984) p.19.
- (7) 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, (1971) p.277.
- (8) 平野賢一 : 軽金属, 31(1981), 206.
- (9) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall : Trans. AIME, 171(1947), 130.
- (10) N. L. Peterson : Diffusion, American Society for Metals, Metals Park, Ohio(1972).
- (11) R. N. Jeffery and D. Lazarus : J. Appl. Phys., 41(1970), 3186.
- (12) Y. Adda and J. Philibert : La Diffusion dans les Solides , Presses Universitaires de France, Paris(1966).
- (13) 中嶋英雄 : 日本金属学会会報, 22(1983), 480.
- (14) Y. Minamino, T. Yamane, M. Koizumi M. Shimada and N. Ogawa : Z, Metallkde, 73(1983), 124.
- (15) 平野賢一 : 軽金属, 19(1969), 577.
- (16) J. B. Murphy : Acta Met., 9(1961), 563.
- (17) 手塚裕康, 神尾彰彦 : 軽金属, 34(1984), 301.
- (18) 大西正巳, 下崎敏唯, 林田輝樹, 平田雅治 : 日本金属学会誌, 48(1984), 890.
- (19) Th. Heumann and K. J. Grundhoff : Z. Metallkde., 63(1972), 173.

- (20) D. B. Butrymowicz, J. R. Manning and M. E. Read : Inca Monograph V The Metallurgy of Copper, Diffusion Rate Data and Mass Transport Phenomena for Copper Systems, Diffusion in Metals Data Center, Metallurgy Division, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D. C., USA, (1977) p. 227.
- (21) M. A. Dayananda and R. E. Grace : Trans. AIME, 233(1965), 1287.
- (22) T. O. Ziebold and R. E. Ogilvie : Trans. AIME, 239(1967), 942.
- (23) R. D. Sisson, Jr. and M. A. Dayanada : Met. Trans., 8A(1977), 1849.

第2章 銅基2元合金の拡散の研究

2-1 銅基2元合金中における α 相内の拡散

2-1-1 緒言

Cu基2元合金の α 固溶体における相互拡散の研究は、実用的に重要な系は勿論のこと多くの系で古くから行われている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。しかし、1960年代以前に行われた相互拡散の研究は、微少硬度測定、切削法、残留強度法等によって行われており、それらのデータにおいて信頼性の低いものが多い。1960年代後半になると、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ったので、最近この装置を用いた相互拡散の研究が、再検討を要する系、すなわちCu-Zn系⁽⁴⁾⁽⁵⁾、Cu-Ni系⁽⁶⁾⁽⁷⁾およびCu-Sn系⁽⁸⁾⁽⁹⁾などについて行われ、より精度の良いデータが得られるようになった。

しかしながら、Cu-Sb系については、トレーサー拡散の報告が2件⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾あるが、相互拡散の研究はHoshinoらの研究⁽¹²⁾があるのみである。しかも彼らの研究の温度範囲は919~1040Kという比較的低温領域であり、より高温領域における相互拡散の研究が望まれる。Cu-Si系合金は、強靱で耐酸、耐熱性を有するケイ素青銅 (Si:1~4 wt%)として知られており、実用上重要な合金であるが、相互拡散の研究については1938年に切削法による報告が1件⁽¹³⁾あるだけである。また、Cu-MgおよびCu-P系においても、それぞれ学問上および実用上重要な合金であるにもかかわらず、今だにそれらの系に対して相互拡散に関する研究は行われていない。

本研究の目的は、EPMA法により再検討が望まれているCu-Sb系およびCu-Si系と報告例のないCu-Mg系およびCu-P系のCu側固溶体における相互拡散の実験を行い、各系において精度良く相互拡散係数を決定し、それらの濃度依存性と温度依存性を明らかにすることである。さらに、原子半径 r と圧縮率 K からなる r^3/K パラメータを用い、Cu中の拡散の活性化エネルギーを原子寸法効果により評価することである。

2-1-2 実験方法

本実験で用いた金属試料は、99.994 wt%無酸素銅、99.9 wt%Sb とCu-10.8wt%Si, Cu-50.0 wt%MgおよびCu-15.1 wt%P母合金である。それらの試料を所定量配合後、石英管中に真空封入し、表1に示すような組成を有する各種合金を溶製した。

それらの合金を石英管中にAr-H₂ガスと共に封入し、表1に示す条件で均質化焼鈍を行った。純銅および各種合金から3×10×1.5mm³程度の板を切り出し、バフ研磨を行った後、それら2枚の板をステンレス製クランプにて挟み、ねじで締め付けて拡散対とした。

拡散対を石英管中にAr-H₂ガスと共に封入した後、表2の条件に従って拡散焼鈍した。拡散焼鈍後、氷水中にて冷却した。酸化、表面拡散、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、拡散対を樹脂に埋め込んだ。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(Atomic number, Absorption and Fluorescence corrections)法⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾にて標準試料を用いて濃度に変換した。

表1 2元系銅合金の組成および均質化焼鈍条件

合金組成	T(K)	t(ks)
Cu-1.39 at%Sb	1173	411.3
Cu-6.54 at%Si	1123	604.8
Cu-9.76 at%Si	1115	518.4
Cu-4.52 at%Mg	995	864
Cu-2.53 at%P	987	604.8

表2 拡散焼鈍条件

Cu-Sb		Cu-Si		Cu-Mg		Cu-P	
T(K)	t(ks)	T(K)	t(ks)	T(K)	t(ks)	T(K)	t(ks)
1173	57.6	1173	54	1098	90	1023	151.2
1148	48.6	1148	54	1073	172.8	1008	172.8
1098	86.4	1123	43.2	1048	172.8	998	151.2
1073	158.4	1093	43.2	1018	259.2	986	172.8
1023	172.8	1073	129.6	998	259.2		
998	266.4	1048	172.8	968	345.6		
		1028	165.6				
		998	356.4				

相互拡散係数はそれらの濃度依存性よりMatanoの方法⁽¹⁶⁾とHallの方法⁽¹⁷⁾にて精度よく決定した。相互拡散係数が濃度依存性を有する場合、Fickの第1法則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Dは

$$D = -1 / (2t) / (dC/dx) \int_0^c x dC \quad (2.11)$$

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

$$\int_{c_1^{(-\infty)}}^{c_1^{(+\infty)}} x dC = 0 \quad (2.12)$$

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範囲で精度よく相互拡散係数を決定することができるが、濃度距離曲線の端に近い濃度範囲では濃度勾配が零にそして面積が零に近づくため、相互拡散係数の算出には大きな誤差を含むことになる。それゆえ、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できるHallの方法を用いた。

2-1-3 結果および考察

図1 (a)~(d)にCu-Sb, Cu-Si, Cu-MgおよびCu-P系状態図を示す。本研究では各系における α 相内の相互拡散係数を求めた。図2 (a)~(d)にはそれぞれCu-Sb, Cu-Si, Cu-MgおよびCu-P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、全ての系においてMatano界面を中心に非対称であった。全ての系において高濃度領域での曲線の曲率が小さく、低濃度領域で大きい。このことは、拡散係数が濃度と共に上昇していることを示唆している。

図3 (a)~(d)にMatanoの方法とHallの方法により決定した各系における相互拡散係数の濃度依存性を示す。Cu-Sb, Cu-MgおよびCu-P系における相互拡散係数は、溶質濃度と共に直線的に増加する。Cu-Si系については、その濃度依存性が直線的ではないが、溶質濃度に伴うその増加の傾向は他の3つの系と同様である。図3 (a)にはHoshinoら⁽¹²⁾の1023Kでの相互拡散係数も示した。本研究の値はHoshinoらによる値よりも少し高い。973KにおけるCu-SbおよびCu-P系の実験では粒界拡散の影響がみられたが、998K以上ではみられなかった。また、Cu-Mg系では、968Kにおける実験においても粒界拡散の影響がなかった。

図4 (a)~(d)にそれぞれCu-Sb, Cu-Si, Cu-MgおよびCu-P系の各濃度における温度依存性を示す。いずれの系においても絶対温度の逆数 $1/T$ と拡散係数の対数との関係はよい直線性を示し、アレニウスの関係

$$\tilde{D} = D_0 \exp(-Q/R/T) \quad (2.13)$$

を満足している。ここで D_0 は振動数因子であり、 Q は拡散の活性化エネルギーである。

Darken⁽¹⁸⁾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 θ により、

$$D = (D_A^* N_B + D_B^* N_A) \theta \quad (2.14)$$

$$\theta = 1 + \partial \ln \gamma_B / \partial \ln N_B \quad (2.15)$$

D_A^* , D_B^* : 合金中での原子AとBのトレーサー拡散係数

N_A , N_B : モル分率

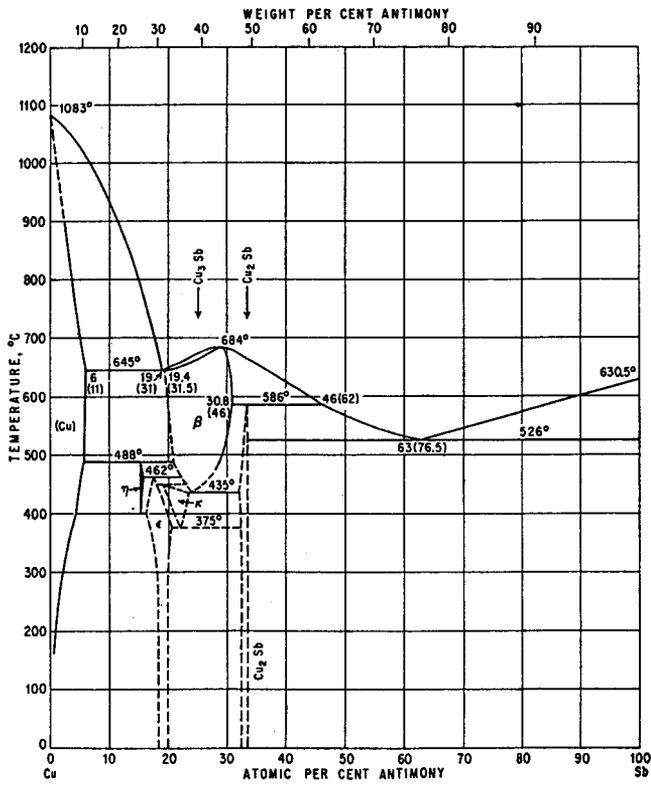


图 1 (a) Cu-Sb系状态图

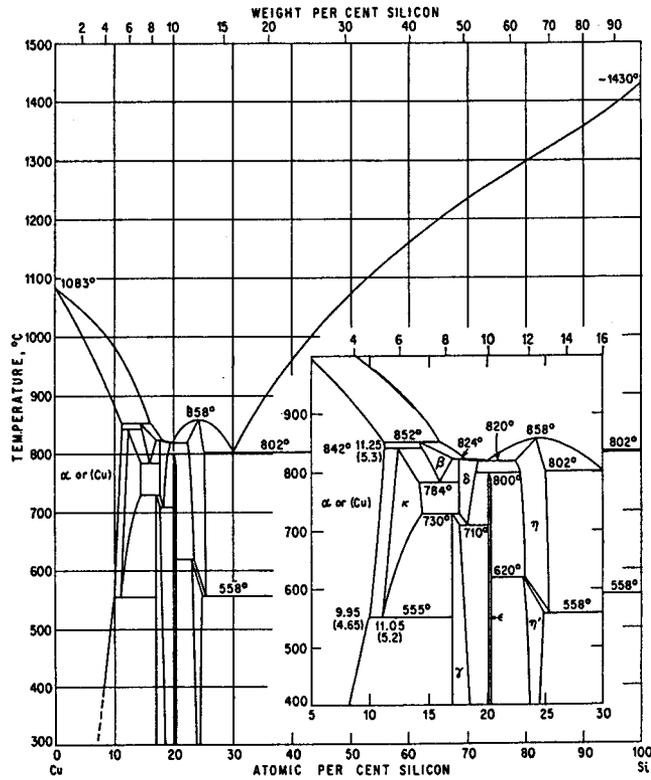


图 1 (b) Cu-Si系状态图

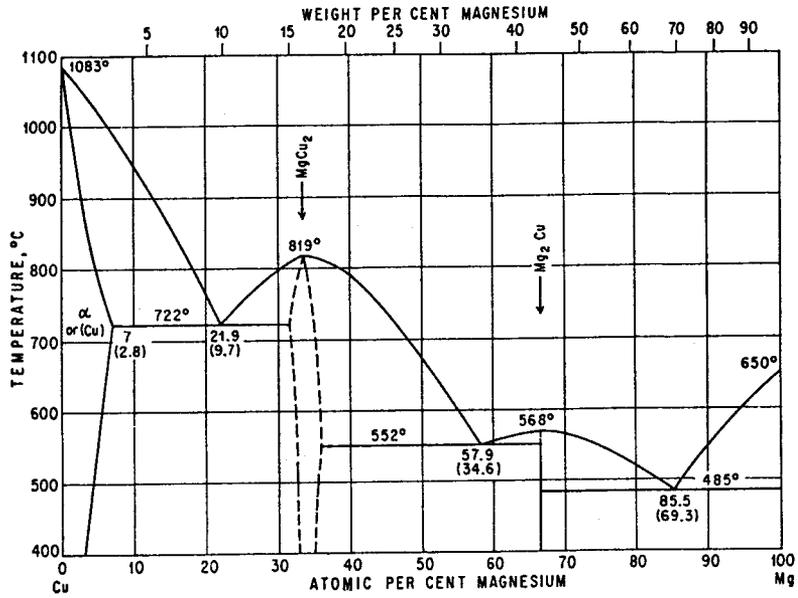


图 1 (c) Cu-Mg系状态图

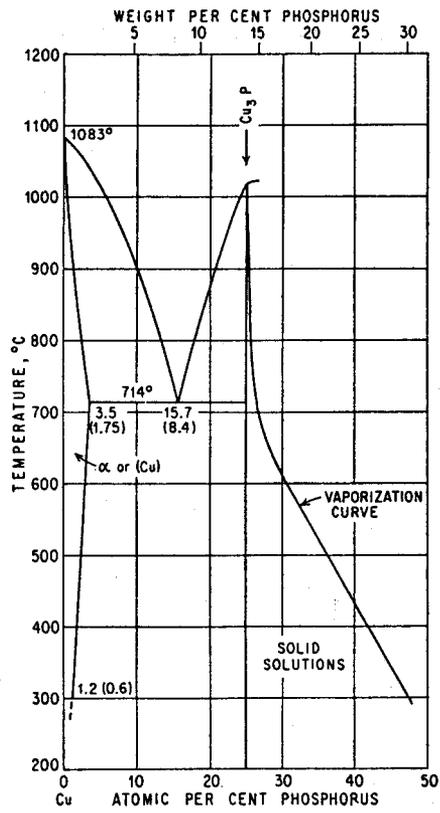


图 1 (d) Cu-P系状态图

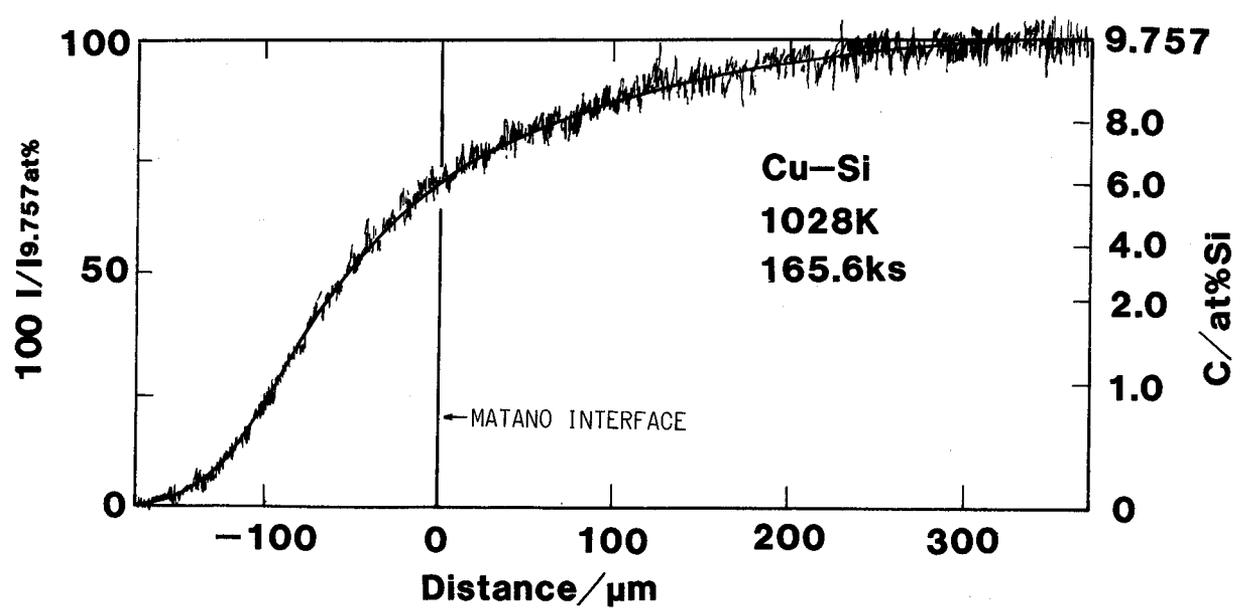
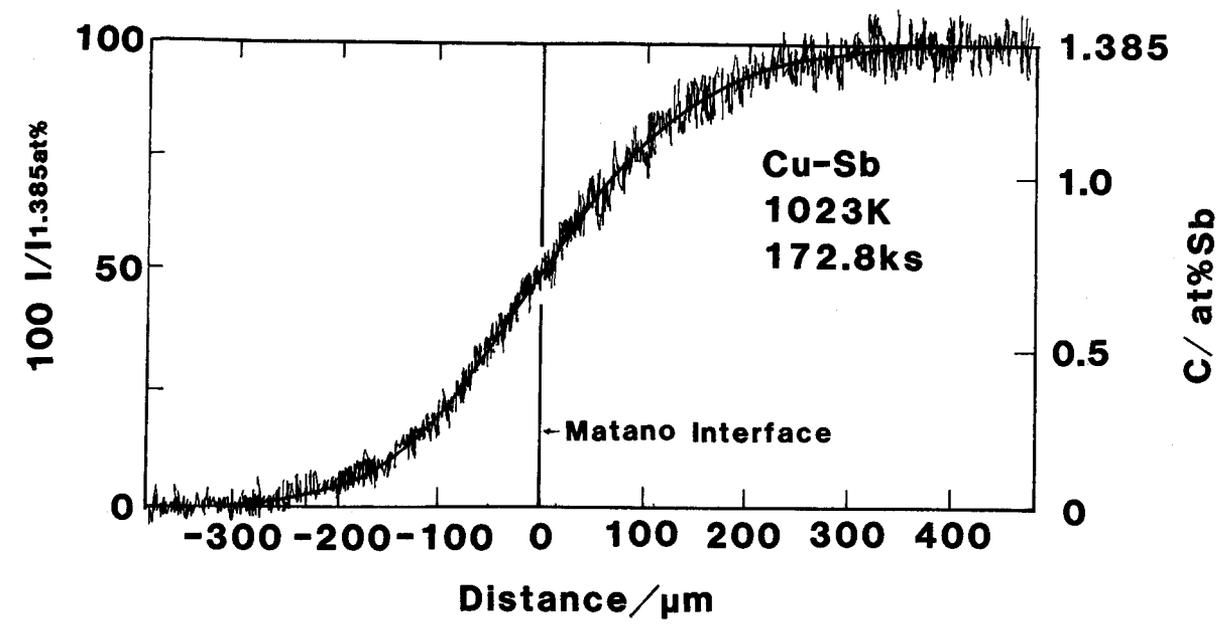


図2 Cu 2 元系拡散対の濃度距離曲線
 (a) Cu-Sb系 (b) Cu-Si系

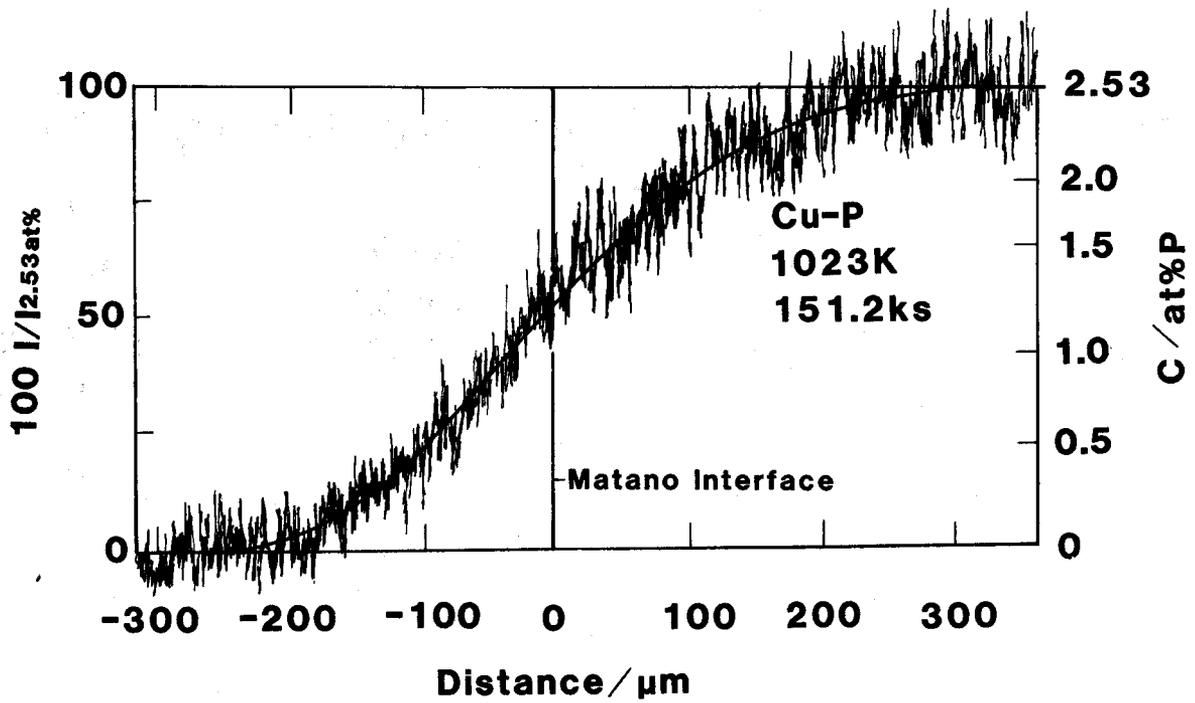
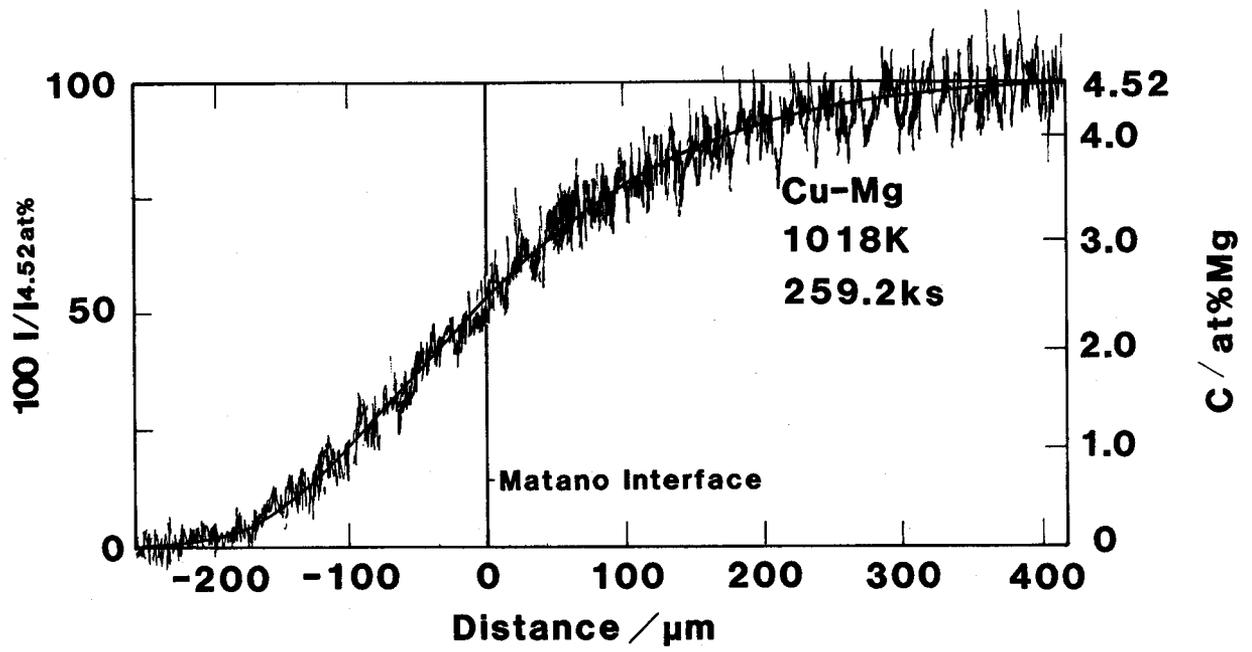


図2 Cu 2 元系拡散対の濃度距離曲線
(c)Cu-Mg系 (d)Cu-P系

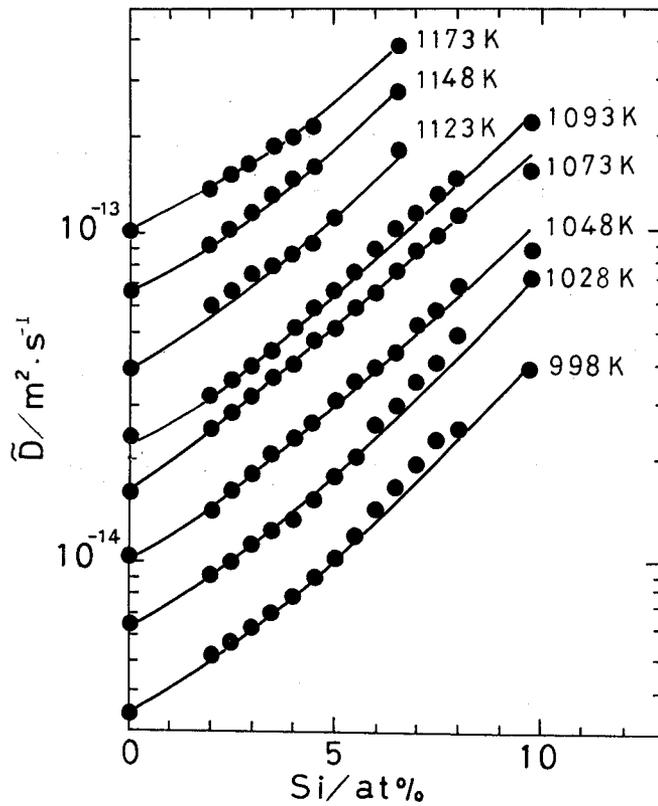
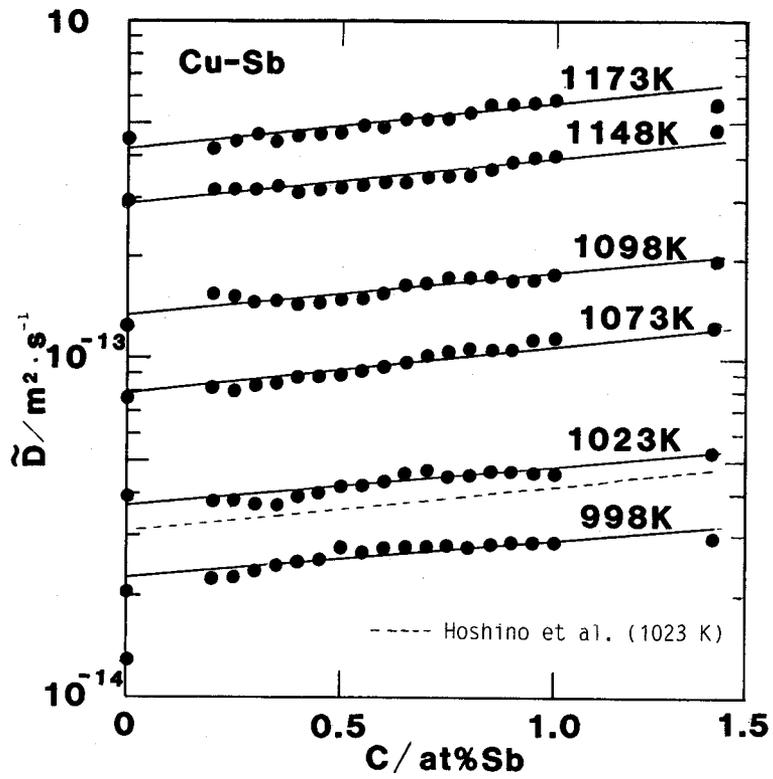


図3 Cu基2元合金における相互拡散係数の濃度依存性

(a)Cu-Sb系 (b)Cu-Si系

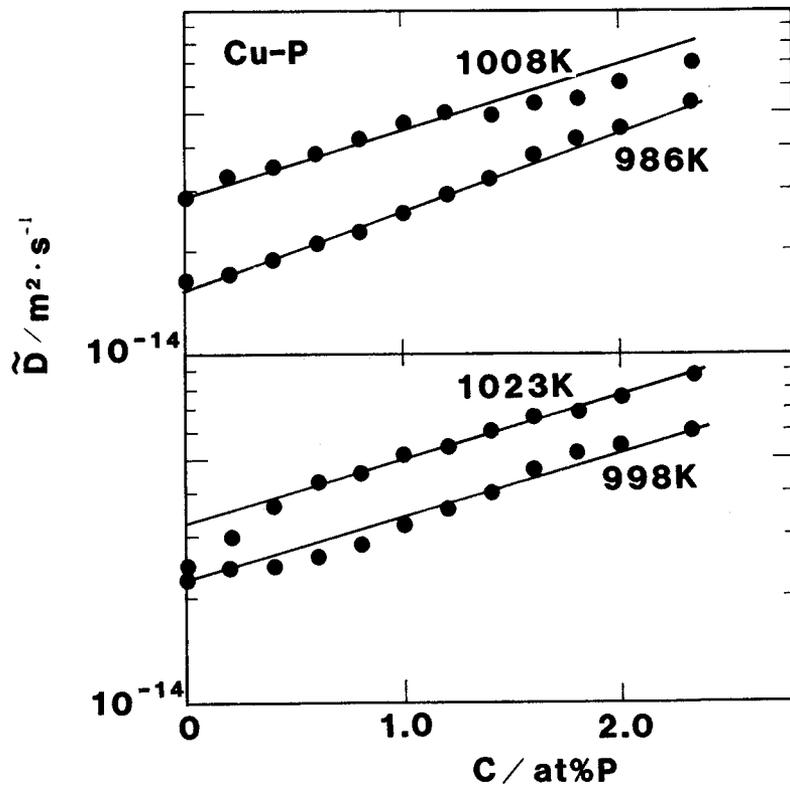
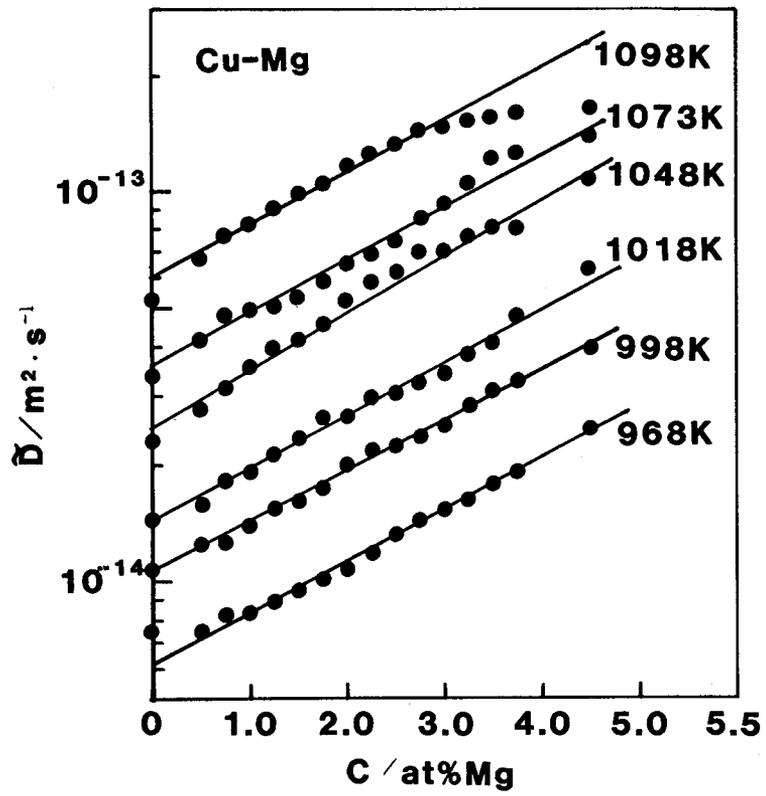


図3 Cu基2元合金における相互拡散係数の濃度依存性
(c)Cu-Mg系 (d)Cu-P系

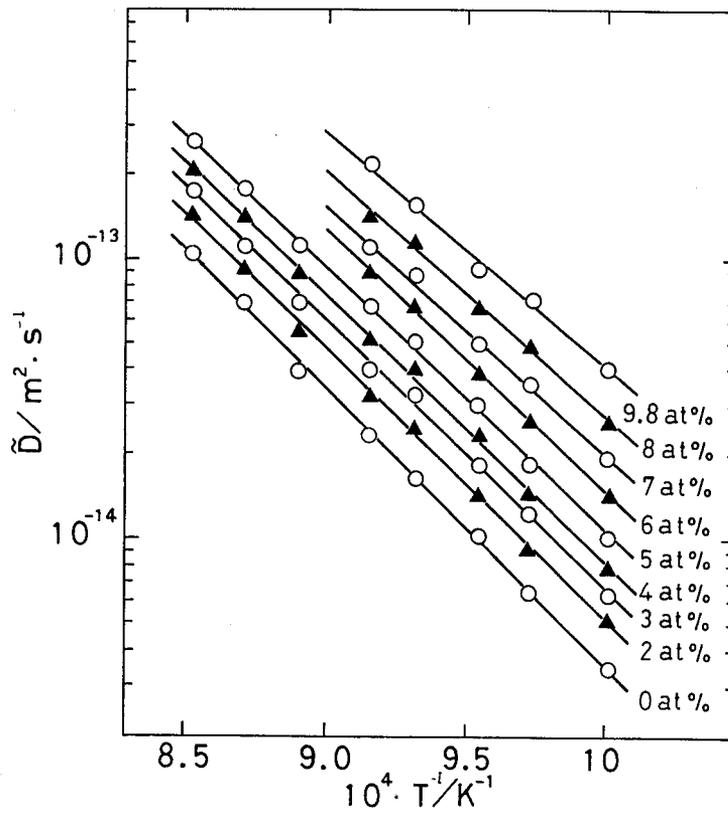
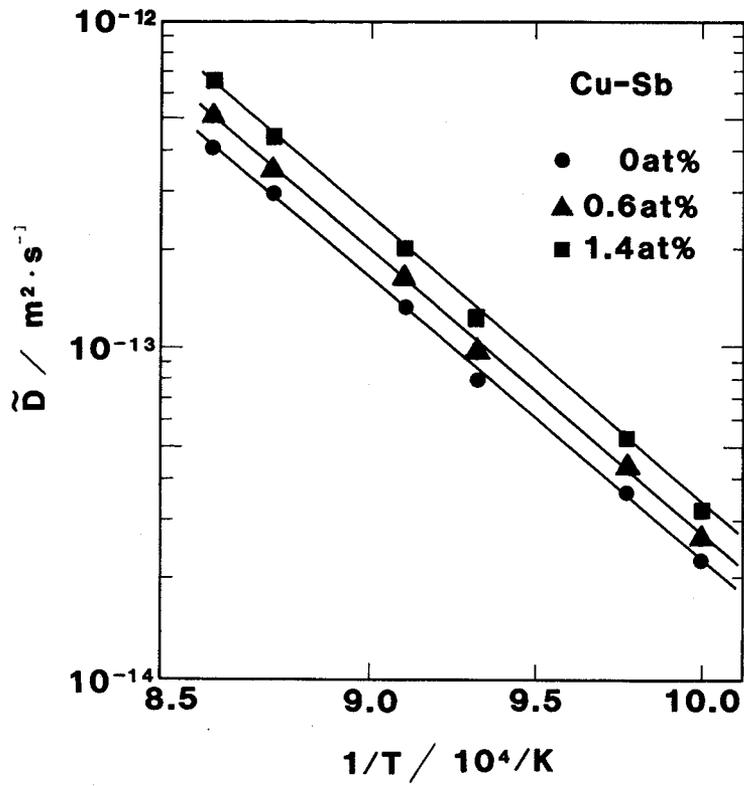


図4 Cu基2元合金における相互拡散係数の温度依存性

(a) Cu-Sb系 (b) Cu-Si系

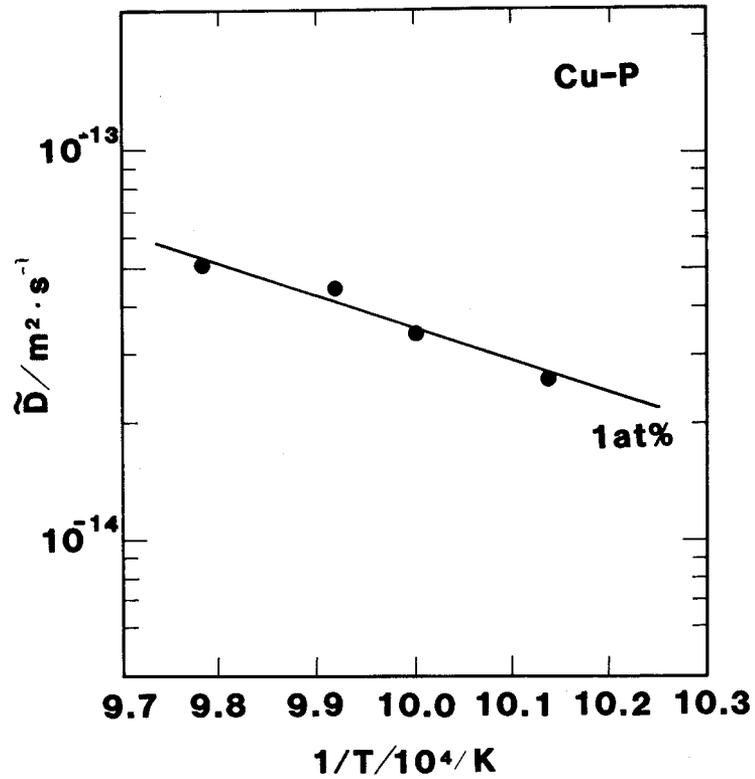
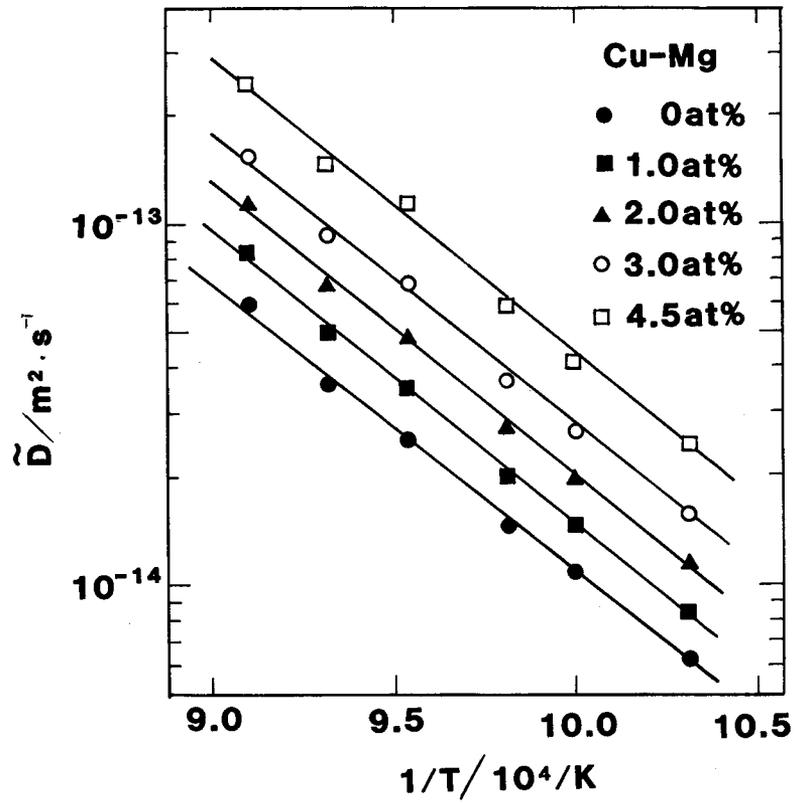


図4 Cu基2元合金における相互拡散係数の温度依存性
(c)Cu-Mg系 (d)Cu-P系

γ_B : 原子Bの活量係数

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は1となり、B原子濃度が極めて薄いとき、

$$D = D_B^* \quad (2.16)$$

となる。すなわち、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。それゆえ、本研究における希薄固溶体中での相互拡散係数は不純物拡散係数に等しい。

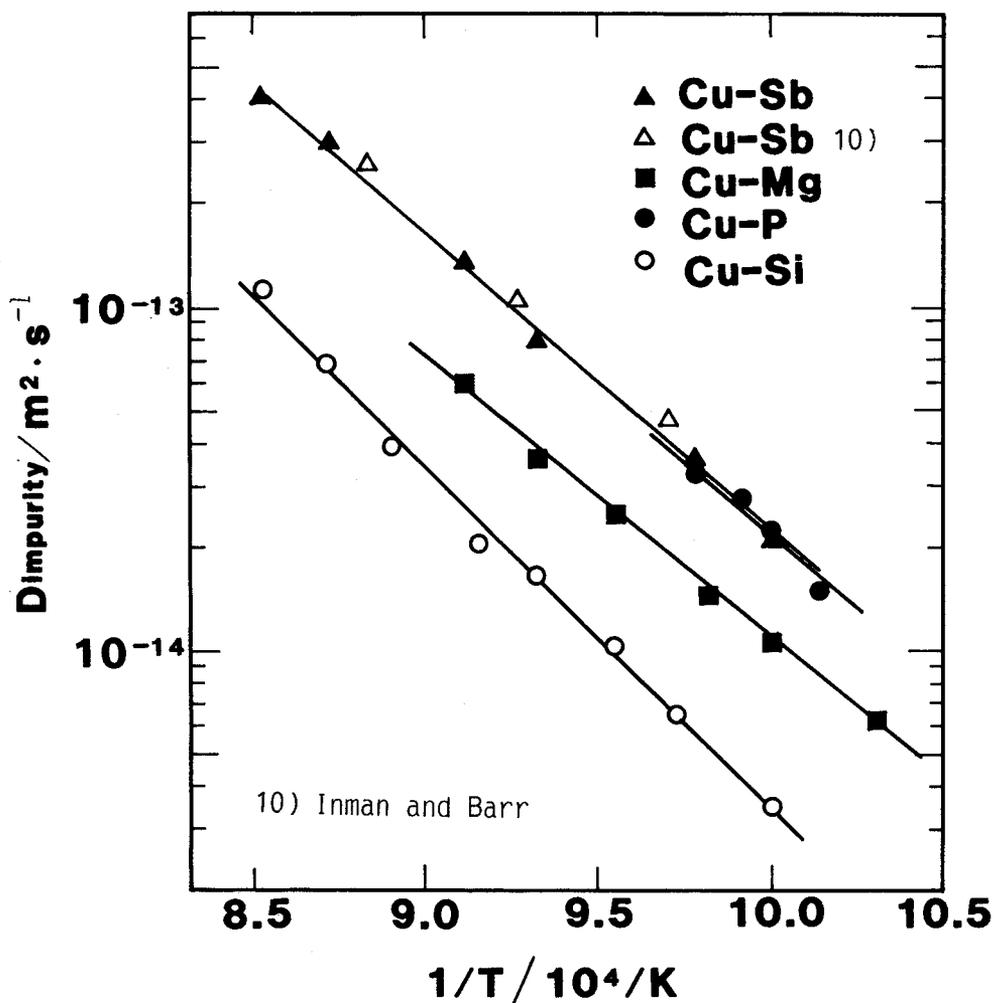


図5 不純物拡散係数 $D_{i(Cu)}^*$ ($i = \text{Sb, Si, Mg or P}$) の温度依存性

図5には不純物拡散係数 $D_{i(Cu)}^*$ ($i = \text{Sb, Si, Mg or P}$) の温度依存性をInman と Barr⁽¹⁰⁾ によるCu中のSbの不純物拡散係数と共に示す。4つの系の不純物拡散係数を比較すると、Cu中ではPとSbの拡散が同程度の速さであり、Mg, Siの順に拡散が遅くなることが分かる。本研究における $D_{\text{Sb}(Cu)}^*$ は、Inmanと

表3 振動数因子と活性化エネルギー

系	C(at%)	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)	
Cu-Sb	0	7.4×10^{-6}	163	
	0 ^{a)}	3.4×10^{-5}	176	
	0.6	1.1×10^{-5}	165	
	1.3	3.4×10^{-5}	167	
Cu-Si				Q^b (kJ/mol)
	0	2.1×10^{-5}	187	167
	2.0	2.7×10^{-5}	186	184
	3.0	2.4×10^{-5}	184	195
	4.0	3.4×10^{-5}	183	200
	5.0	3.6×10^{-5}	182	206
	6.0	2.8×10^{-5}	181	209
	7.0	1.9×10^{-5}	172	218
	8.0	2.0×10^{-5}	170	222
9.8	1.3×10^{-5}	163	—	
Cu-Mg	0	9.5×10^{-7}	152	
	1.0	1.6×10^{-6}	154	
	2.0	1.4×10^{-6}	156	
	3.0	3.7×10^{-6}	156	
	4.5	8.4×10^{-6}	158	
Cu-P	0	2.6×10^{-5}	174	
	1.0	7.5×10^{-6}	165	

a) Inman and Barr⁽¹⁰⁾ b) Rhines and Mehl⁽¹³⁾

Barr⁽¹⁰⁾ による $D_{\text{Sb}(\text{Cu})}^*$ とよく一致している。

表3に本研究の各濃度における活性化エネルギーQと振動数因子 D_0 の値を他の研究者の値と共に示す。

Cu-Sb系とCu-P系における活性化エネルギーは、ほぼ同程度の値であるが、Cu-Mg系における活性化エネルギーは、それらより若干低い値を示す。表3に示したように、Cu-Si系の活性化エネルギー値は、PhinesとMehl⁽¹³⁾によって報告されている。彼らの結果によれば、Si濃度と共に活性化エネルギーが増加しているが、本研究では減少している。しかし、分析方法、測定点の多さ、実験精度などを考慮すると本研究の値の方が妥当であるといえる。従って、Cu-Si系の活性化エネルギーは、濃度と共に減少するのが正しいと思われる。これらの活性化エネルギーの大きさについて原子寸法効果より検討する。

Swalin⁽¹⁹⁾に従って活性化エネルギーと関係するパラメーターを導出する。無限に希薄な不純物原子の拡散の活性化エネルギーを、定性的に考察するために次ぎのような仮定を行う⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

(1) 拡散の活性化エネルギーは、金属の諸特性、すなわち、結晶構造、原子半径、圧縮率、融点、電気的相互作用等に依存するが、ここでは原子半径と圧縮率のみから考察する。

(2) 母格子原子からなる金属を均一な溶媒とし、溶媒金属中に固溶している拡散原子を圧縮性のある球とする。(大きさは $4/3\pi r_i^3$ とする、ここで r_i は原子半径)。

(3) 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ず、通過する際には母格子原子を押し広げる仕事と拡散原子が縮小する仕事となされる。それらの仕事量の和が最小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 とする。

拡散原子が母格子原子の間の狭い空間を通過するとき、母格子原子を押し広げるエネルギーは、拡散原子が大きいと押し広げる量が大きいと考えるなら、粗い近似として拡散原子の半径 r_i の3乗 r_i^3 に比例し、そして母格子原子が硬く押し広げがたい(弾性剛性率 B_m が大きい、すなわち圧縮率 K_m が小さい; $K_m = 1/B_m$)とき、そのエネルギーが大きくなるので、母格子原子の圧縮率に反比例すると考える。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、拡散原子の半径が小さいと母格子原子間の狭い空間を通過するとき、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い。さらに拡散原子が容易に縮小される、すなわち拡散圧縮率 K が大きいときには小さなエネルギーでよいと考えることができ、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。それゆえ、拡散の活性化エネルギーをこれらのパラメーターの1次結合として表すと、

$$Q_i = A(Nr_i^3/K_i) + B(Nr_i^3/K_m) + C \quad (2.17)$$

ここで、 N はアボガドロ数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、そして A 、 B および 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。

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、

拡散原子は固溶状態において大きな静水圧力で圧縮されているとはいえ、弾性論的に硬い状態ではなく柔らかい圧縮性の富んだ球の状態にあるといえる。それゆえ、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されて小さくなり、周囲の母格子原子を大きく変位させる（押し広げる）ことなしに拡散が生じるものと理解される。すなわち、空孔媒介拡散機構では(2.17)式で示した第2項のエネルギーの寄与が第1項のそれに比べて小さいと期待される。従って、本研究においては(2.17)式の第2項を考慮せず、拡散の活性化エネルギーを次式で整理することにする。

$$Q_i = A(Nr_i^3/K_i) + C \quad (2.18)$$

図6にCu中の不純物拡散の活性化エネルギーを(2.17)式で整理した結果を示す。参考のため、表4にはCu中の拡散の活性化エネルギーと振動数因子をまとめて示した。

表4 Cu中の拡散の活性化エネルギーQ (kJ/mol)と振動数因子D₀ (10⁻⁵ m²/s)

	Cu ⁽²²⁾	Ag ⁽³⁾	Al ⁽³⁾	Au ⁽³⁾	As ⁽³⁾	Be ⁽²⁴⁾	Bi ⁽³⁾	Cd ⁽³⁾
Q	210	195	185	208	176	196	178	191
D ₀	6.0	6.1	1.3	6.9	2.02	6.6	7.66	9.4
	Co ⁽³⁾	Cr ⁽³⁾	Fe ⁽³⁾	Ga ⁽³⁾	Ge ⁽³⁾	Hg ⁽³⁾	In ⁽³⁾	Ir ⁽³⁾
Q	226	195	213	193	188	184	196	276
D ₀	19.3	3.37	10.1	5.23	4.0	3.5	18.7	106
	Mg	Mn ⁽³⁾	Nb ⁽³⁾	Ni ⁽³⁾	P	Pb ⁽³⁾	Pd ⁽³⁾	Pt ⁽²⁵⁾
Q	152	200	254	238	174	182	228	233
D ₀	0.095	10.2	20.4	38	2.6	8.62	17.1	6.7
	Rh ⁽²⁶⁾	Ru ⁽³⁾	S ⁽³⁾	Sb	Si	Sn ⁽²⁷⁾	Ti ⁽²⁸⁾	Tl ⁽³⁾
Q	243	257	206	163	187	183	196	181
D ₀	33	85	230	0.74	2.1	4.86	6.93	7.1
	V ⁽³⁾	Zn ⁽³⁾						
Q	215	191						
D ₀	24.3	3.4						

これらの活性化エネルギーは本研究、他の研究報告⁽²²⁾⁻⁽²⁸⁾およびSmithells Metals Reference Book⁽³⁾より引用した。それらの引用においては、データの信頼性と発表年次の新しさを考慮した。原子半径については“The crystal chemistry and physics of metals and alloys”により引用し⁽²⁹⁾、Teautemら⁽³⁰⁾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。圧縮率は金属データブック⁽³¹⁾とHand book of Physical Constants⁽³²⁾より引用した。

のように生成の活性化エネルギー ΔH_i と移動の活性化エネルギー ΔH_m の和として表される⁽³³⁾.

(2. 17)式における第1項と第2項との和は、 ΔH_m に対応するものであり、 C は ΔH_i および不純物原子と空孔の結合エネルギーを含むといえる。fcc金属のAg, Au等の空孔媒介型拡散機構では、空孔の生成エネルギーが、溶媒原子の自己拡散の活性化エネルギー Q_s の約0.6倍であることが報告されている⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。算出した C 値はCuの自己拡散の活性化エネルギー Q_s の約0.8 Q_s であり、空孔の生成エネルギー(Q_s の約0.6倍)より高い値を示している。Cu中の不純物原子と空孔の結合エネルギーは約20~30 kJ/mol程度の大きさをもつことや⁽³⁶⁾、ここで用いた原子半径と圧縮率は純金属のものであり、金属中に固溶した不純物原子の原子半径と圧縮率が異なることも一因であるが、活性化エネルギーを(2. 18)式で示した際に仮定した粗い近似と第2項の省略によるものだと思われる。

活性化エネルギーは(2. 18)式により本研究のパラメーターと1次関係を示しているが、その相関の程度についてt-検定を行い⁽³⁷⁾、その結果を表4に示す。t-検定のデータ値 $[t_0]$ がt分布の有意水準1%に対するt値 $[t(0.01)]$ と $|[t_0]| > [t(0.01)]$ であれば高度に有意な相関がある。本研究においてはその相関因子 R が1に近く、しかも $|[t_0]|$ の値は $[t(0.01)]$ より大きいので、相関の有意性は非常に高度であるといえる。従って、この相関関係から、Cu中の空孔媒介機構における拡散については、溶質原子の大きさと圧縮性が大きな要因であると結論づけられる。

2-1-4 結言

(1) Cu-Sb, Cu-Si, Cu-MgおよびCu-P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) Cu中の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。その結果、Cu中の空孔媒介拡散機構による拡散の活性化エネルギーは、

$$Q_i = A(Nr_i^3/K_i) + C$$

と表すのが適当であり、よい相関性を示すことが分かった。このことは拡散原子が母格子原子間の狭い空間を通過するとき、不純物原子の縮小が大きな役割を果していることを示している。

2-1-5 参考文献

- (1) 平野賢一：日本金属学会会報, 6 (1967), 856.
- (2) D. B. Butrymowicz, J. R. Manning and M. E. Read : Inca Monograph V, The Metallurgy of Copper, Diffusion Rate Data and Mass Transport Phenomena for Copper System, Diffusion Metal Data Center Metallurgy Division Institute for Materials Research National Bureau of

- Standards, Washington, D. C., USA, (1977).
- (3) A. D. Leclaire : "Smithells Metals Reference Book", Edit., E. A. Brandes, Butterworths, London, p.13-1.
 - (4) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano : *Met. Trans.*, 13A(1982),1135.
 - (5) 大西正巳, 下崎敏唯, 林田輝樹, 平田雅治 : *日本金属学会誌*, 48(1984),890.
 - (6) T. Heumann and R. Damkohler : *Z. Metallk.*, 69(1978),364.
 - (7) Y. Iijima, K. Hirano and M. Kikuchi : *Trans. Japan Inst. Metals*,23(1982),19.
 - (8) H. Oikawa and A. Hosoi : *Scripta Met.*, 9(1975),823.
 - (9) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano : *Trans. Japan Inst. Metals*,21(1980),674.
 - (10) M. C. Inman and L. W. Barr : *Acta Met.*, 8(1960),112.
 - (11) V. A. Gorbachev, S. M. Klotsman, Ya. A. Rabovskiy, V. K. Talinskiy and A. N. Timofeyev : *Fiz. Metal Metalloved.*, 35(1973),889.
 - (12) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano : *Trans. Japan Inst. Metals*, 22(1981),527.
 - (13) F. N. Rhines and R. F. Mehl : *Trans. AIME*, 128(1938),185.
 - (14) 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*, (1974),p.127.
 - (15) 手塚裕康, 神尾彰彦 : *軽金属*, 34(1984),301.
 - (16) C. Matano : *Japan J. Phys.*, 8(1933),109.
 - (17) L. D. Hall : *J. Chem. Phys.*, 21(1953),87.
 - (18) L. S. Darken : *Trans. AIME*, 175(1948),184.
 - (19) R. A. Swalin : *Acta Met.*, 5(1957),443.
 - (20) 南埜宜俊 : "学位論文", 大阪大学, (1985),p.38.
 - (21) 南埜宜俊, 山根寿巳, 中川東美, 荒木秀樹, 平尾桂一 : *軽金属*, 37(1987),72.
 - (22) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano : *Acta Met.*, 30(1982),265.
 - (23) H. Oikawa, T. Obara and S. Karashima : *Met. Trans.*, 1(1970),2969.
 - (24) F. L. Fogel'son : *Fiz. Met. Metalloved.*, 35(1973),1307.
 - (25) F. L. Foge'son, Ya. A. Ugai and A. V. Pokoev : *Fiz. Met. Metalloved.*, 33(1972),1102.
 - (26) Idem : *Fiz. Met. Metalloved.*, 34(1972),1104.
 - (27) R. E. Hoffman : *Acta Meta.*, 6(1958),95.
 - (28) Y. Iijima, K. Hoshino and K. Hirano : *Met. Trans.*, 8A(1977),997.
 - (29) W. B. Pearson : "The crystal chemistry and physics of metals and alloys", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons. Inc., New York,(1972),p.135.
 - (30) E. Teatum, K. Gschneider and J. Waber : (1960), L. A.-2345, U.S. Department of Commerce, Washington, D. C.

- (31) 日本金属学会編：“金属データブック”，丸善，(1974)，p.37.
- (32) Edit, S. P. Clark, Jr：“Handbook of Physical Constants”，The Geological Society of America Inc., (1965), p.107.
- (33) P. G. Shewmon：“Diffusion in solid”，McGraw-Hill Book Company, (1963), p.61.
- (34) V. Srikrishnan and P. J. Ficalora：Met. Trans., 6A(1975),2095.
- (35) J. Ortega：Z. Metallk., 73(1982),665.
- (36) 日本金属学会編：堂山昌男 著 “合金の時効過程とその解釈”，日本金属学会，(1968)，p. 29.
- (37) 矢野 宏：“統計手法と計測（上）”，コロナ社，(1982)，p.28.

2-2 Cu-Zn合金中の相互拡散に及ぼす高圧力の影響

2-2-1 緒言

Cu-Zn系の拡散の研究はKirkendallの実験以来⁽¹⁾，常圧下において数多くなされ，Cu-Zn合金中のZnの拡散は空孔を媒体とする拡散機構で生ずることは明らかである^{(2) - (6)}。しかしながらその空孔機構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⁽⁷⁾。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一つは，超高圧力の拡散への影響を測定することである⁽⁸⁾。拡散への圧力依存性により拡散に寄与する空孔の活性化体積が得られ，その大きさにより単空孔と複空孔の寄与の程度が判別されうる⁽⁹⁾。

本研究の目的は，1108~1223Kおよび融点直下（1377Kまで）におけるCu-Zn合金中の相互拡散への高圧力の影響を測定し，その活性化体積により本合金中の拡散機構について検討することである。

2-2-2 実験方法

純度99.99%のCuおよびZnを所定量配合し，高周波溶解炉を用い，アルゴン雰囲気中でCu-4.9 at%Znおよび Cu-28.5 at%Zn合金を溶製した。铸塊は，熱間および冷間圧延を施し，Cu-4.9 at%Zn合金は1223Kで120h，Cu-28.5 at%Zn合金については1173Kで72h均質化焼鈍を行った。それらの合金の結晶粒径は約0.5mm以上であった。

高圧力用拡散対を作製するため，まず純Cu，Cu-4.9 at%ZnあるいはCu-28.5 at%Zn合金から8mmφx70mmの丸棒を切り出し，半円柱形状に切断した。それぞれの切断面を0/6番程度までエメリー研磨した後，0.05μmのアルミナ粉により最終仕上げを行った。一方，25mmx25mmx60mmの純Cuの中央に8mmφx60mmの穴を開け，内面をエメリー紙により研磨し，そしてKirkendallマーカーとして銅棒と合金棒との間に0.3μmのアルミナ粉を塗布した後，図1のようにそれらを銅塊の穴に挿入した。その後，約1123Kで型圧延を行い，さらに室温での線引により4.2mmφの線材に仕上げた。その線引材を5mm

の長さに切断し，超高压用拡散対とした。

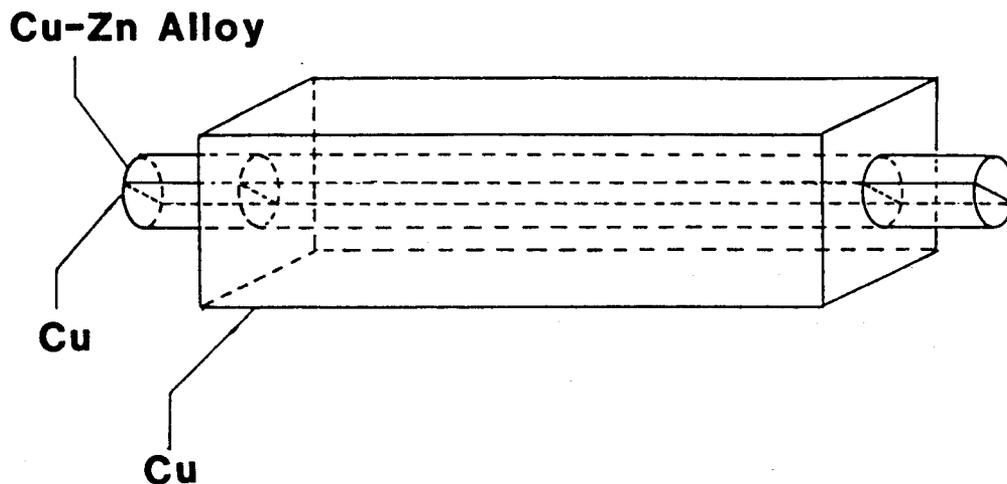


図1 超高压用拡散対の試料形状

超高压力下の拡散に比べて大気圧力下の拡散の距離は長いので（図 5 参照），拡散対が半無限境界条件を保持するために大気圧力用拡散対は大きな寸法を必要とする．超高压用拡散対を作製するときと同様の寸法と処理をしたCu塊とCu-Zn合金棒を用い，図2に示すようにCu塊中にCu-Zn合金棒を挿入した，約1123Kで加熱後，圧延により接合し7mm厚さにした．この圧延材を6mm幅に切断し，大気圧力用拡散対とした．なお，この接合方法はMurphyによる方法⁽¹⁰⁾と同様である．EPMAによりそれらの拡散対を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．

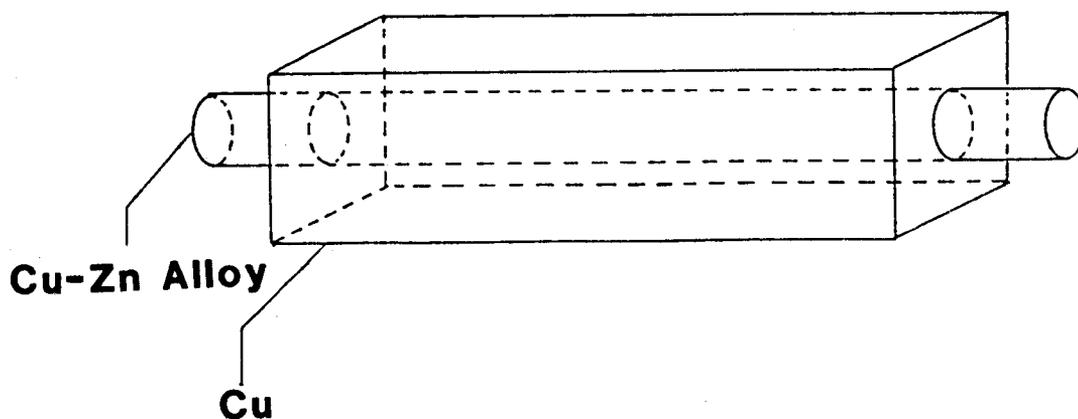


図2 大気圧用拡散対の試料形状

表1 Cu-Zn合金における大気圧力下および高圧力下の拡散焼鈍条件と拡散係数

			\tilde{D} ($10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$)				
			0 at%Zn		5 at%Zn	9 at%Zn	15 at%Zn
P(GPa)	T(K)	Time(ks)	a)	b)			
0.0001	1105	54.0	2.1	2.3	4.5	6.6	13.3
0.0001	1138	32.4	3.6	4.4	7.4	11.8	22.1
0.0001	1168	18.0	6.8	7.6	12.2	19.8	37.0
0.0001	1198	9.7	—	11.2	24.0	36.8	71.7
0.0001	1213	7.2	—	15.8	29.6	57.0	87.8
0.0001	1233	28.6	23	26	—	—	—
0.0001	1273	14.3	40	45	—	—	—
0.0001	1283	10.7	46	47	—	—	—
0.0001	1303	7.1	57	67	—	—	—
0.0001	1308	7.0	62	74	—	—	—
0.0001	1313	7.0	86	86	—	—	—
2.34	1108	57.6	0.9	0.8	1.8	2.9	5.0
2.24	1138	32.4	1.3	1.4	2.8	4.4	8.4
2.35	1210	14.4	4.4	5.7	8.4	13.8	30.1
2.21	1223	3.6	6.0	6.2	11.6	17.3	34.7
2.26	1258	14.4	8	7	—	—	—
2.24	1286	7.2	14	12	—	—	—
2.35	1316	7.2	23	22	—	—	—
2.25	1347	3.6	31	31	—	—	—
2.24	1377	3.6	50	59	—	—	—
3.19	1108	57.6	0.5	0.4	0.8	1.4	3.4
3.07	1138	32.4	0.8	0.9	1.7	2.6	5.5
3.09	1168	14.4	1.3	1.3	2.7	3.9	8.6
3.07	1198	7.2	2.3	2.7	5.3	7.8	16.1
3.26	1223	3.6	3.4	3.8	7.1	10.8	22.5
3.28	1256	14.4	6	6	—	—	—
3.18	1286	7.2	7	10	—	—	—
3.15	1316	7.2	16	16	—	—	—
3.15	1333	5.4	19	22	—	—	—
3.21	1347	3.6	24	26	—	—	—
3.24	1377	3.7	30	37	—	—	—

a) Hall's method

b) extrapolated

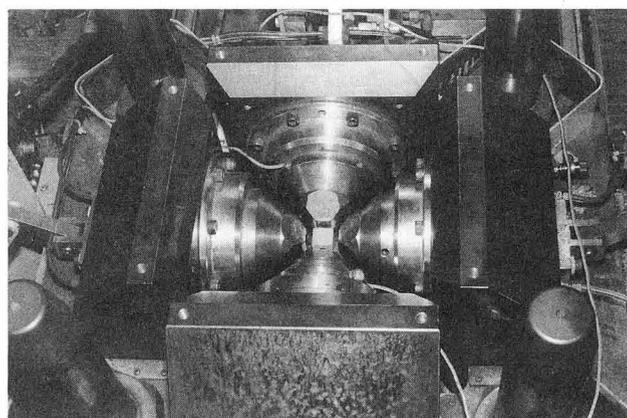
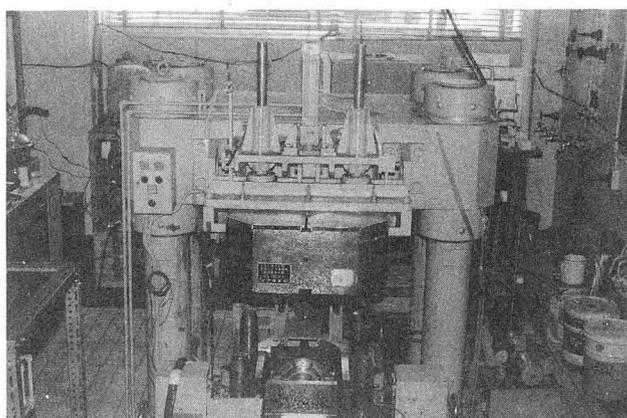


図3 高圧力発生装置

2-2-3 拡散焼鈍

大気圧力下および高圧力下での拡散焼鈍の条件を表1に示す。超高圧力は1200tプレス機をもつ立方体WCアンビル型超高圧力装置により拡散対に加圧した。図3に超高圧力発生装置を示す。立方体アンビル型装置は3軸より試料に加圧する構造を持つため超高圧力でしかも静水圧力を発生する。さらに拡散対は図4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。立方体のパイロフィライト ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) は圧力媒体とガスケットの役目を果たす。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

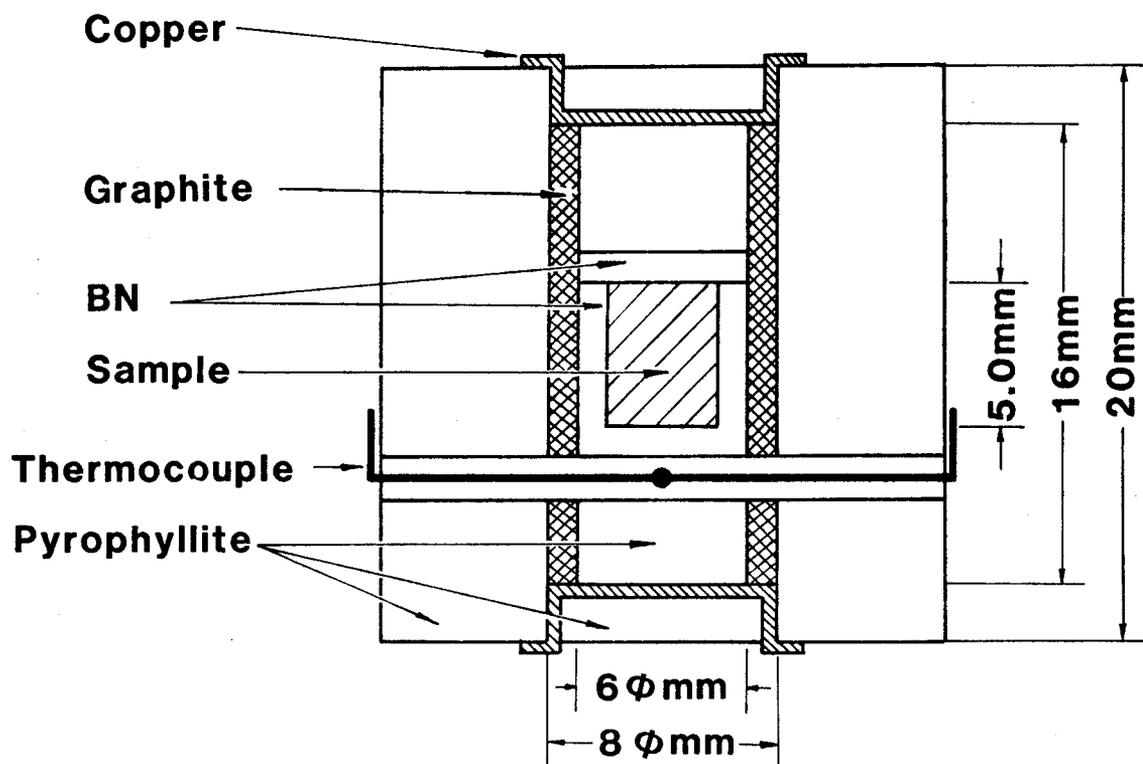


図4 高圧力用試料セル

熱電対により測定し、その温度は±2 K以内に制御された。所定の拡散温度には180秒以内で昇温し、その冷却は30秒以内で行った。熱電対の熱起電力の圧力補正はHannemanら⁽¹¹⁾と同様の方法に従った。高圧力補正はBi I→II転移 (2.55GPa)とBi II→III転移 (2.70GPa)の圧力定点により行った。

2-2-4 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0.3 μm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。Znの特性X線強度は、2-1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2-1で述べたMatanoの方法⁽¹²⁾とHallの方法⁽¹³⁾により決定した。Cu-Zn合金における α 相のモル体積は組成によって余り変化しないので⁽¹⁴⁾、拡散領域内の体積変化は無視できる。従ってBalluffi⁽¹⁵⁾によって与えられたMatanoの方法の補正は行わなかった。

2-2-5 結果および考察

1例として図5に大気圧力下で1168K、3.6ks間および2.25GPa下の圧力下で1168K、3.7ks間拡散焼鈍したCu/Cu-28.5at%Zn拡散対の濃度距離曲線を示す。図5の原点はMatano界面である。また大気圧力下および2.25GPa下におけるKirkendallマーカーの位置は、それぞれ、 X_m および X_{mp} とする。2.25GPa下のZnの拡散距離は大気圧下のその約半分の距離であり、Znの拡散が高圧力により抑制されているのが分かる。Kirkendallマーカー移動量はMatano界面からの距離、いわゆる間接法を採用した。大気圧下および高圧力下におけるKirkendallマーカーは拡散対のCu-Zn側に移動しており、Zn原子の拡散がCu原子に比べて早いことを示している。図6は大気圧力下および高圧力下におけるKirkendallマーカー移動量と $t^{0.5}$ との関係を示す。Kirkendallマーカー移動量は圧力の増加と共に減少している。高圧力によるマーカー移動量の減少はAg-Au系においても見い出されている⁽¹⁶⁾。またマーカー移動量と $t^{0.5}$ の間には直線関係があり、マーカー移動速度が一定であることを示している。

図7 (a)および (b)には大気圧力下と3.0GPa下における1105~1213Kでの相互拡散係数 \bar{D} の濃度依存性 (21at%Znまで) を示し、図8 (a)~(c)には、大気圧下から3GPa下までの融点直下、すなわち1233~1377Kでの \bar{D} の濃度依存性 (0~4at%Zn) を示す。図7 (a)には大気圧力下における1168Kにおける他の研究者のデータ⁽⁵⁾⁽¹⁷⁾も併示したが、本研究における \bar{D} の値はそれらに良く一致している。またいずれも \bar{D} の対数はZn濃度と共に直線的に増加している。大気圧、2.0および3.0GPa下における1138Kでの0~21at%Znの濃度範囲において、 \bar{D} の濃度依存性は以下の式によって表される。

$$0.1 \text{ MPa} : \bar{D} = 4.4 \times 10^{-14} \exp(10.8 N_{\text{Zn}}) \quad (2.21)$$

$$2.0 \text{ GPa} : \bar{D} = 1.6 \times 10^{-14} \exp(11.8 N_{\text{Zn}}) \quad (2.22)$$

$$3.0 \text{ GPa} : \bar{D} = 0.9 \times 10^{-14} \exp(12.3 N_{\text{Zn}}) \quad (2.23)$$

ここで N_{Zn} はZnのモル分率である。なお大気圧下において1198K以上(図7(a)参照)で少量の空孔、すなわちKirkendall空孔が光学顕微鏡で観察された。しかし高圧力下での拡散対においては空孔は全く観察されなかった。

Darken⁽¹⁸⁾によると相互拡散係数と不純物拡散係数との間にはCu-Zn合金の場合、

$$\bar{D} = (N_{\text{Zn}} D_{\text{Cu}}^* + N_{\text{Cu}} D_{\text{Zn}}^*) (1 + d \ln \gamma_{\text{Zn}} / d \ln N_{\text{Zn}}) \quad (2.24)$$

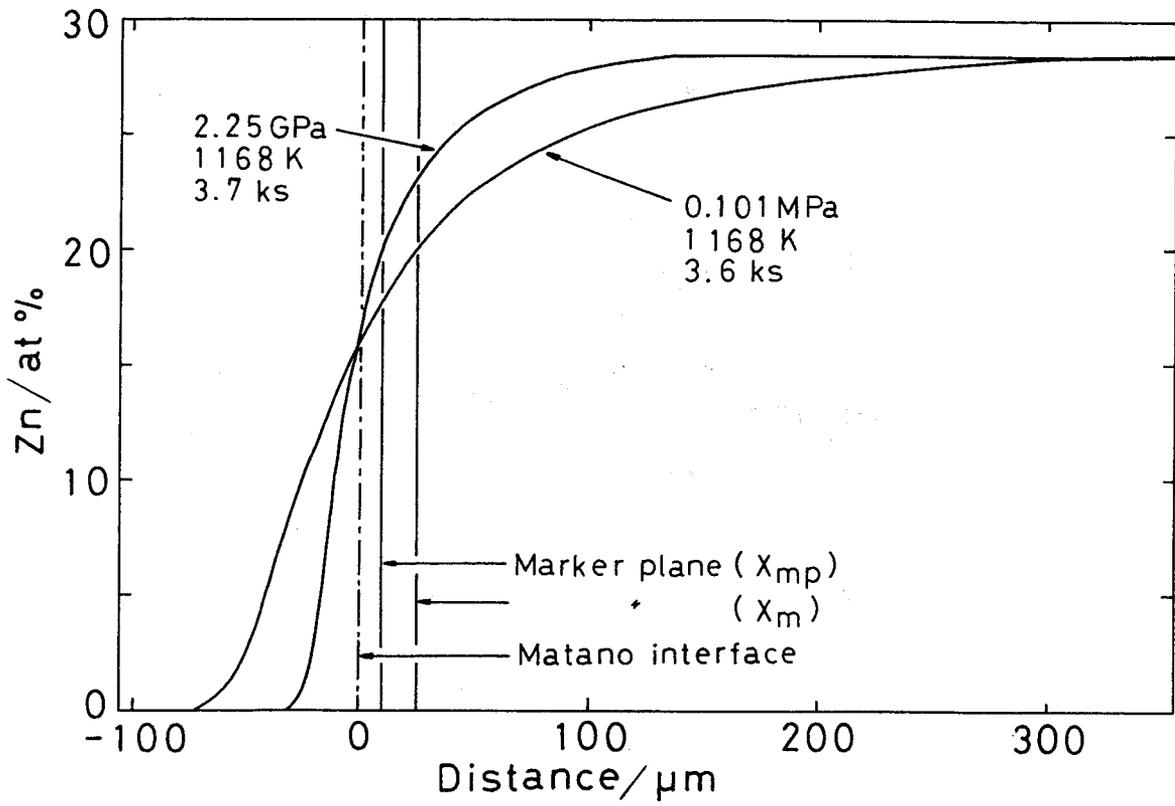


図 5 高圧力および大気圧力下における濃度距離曲線の例

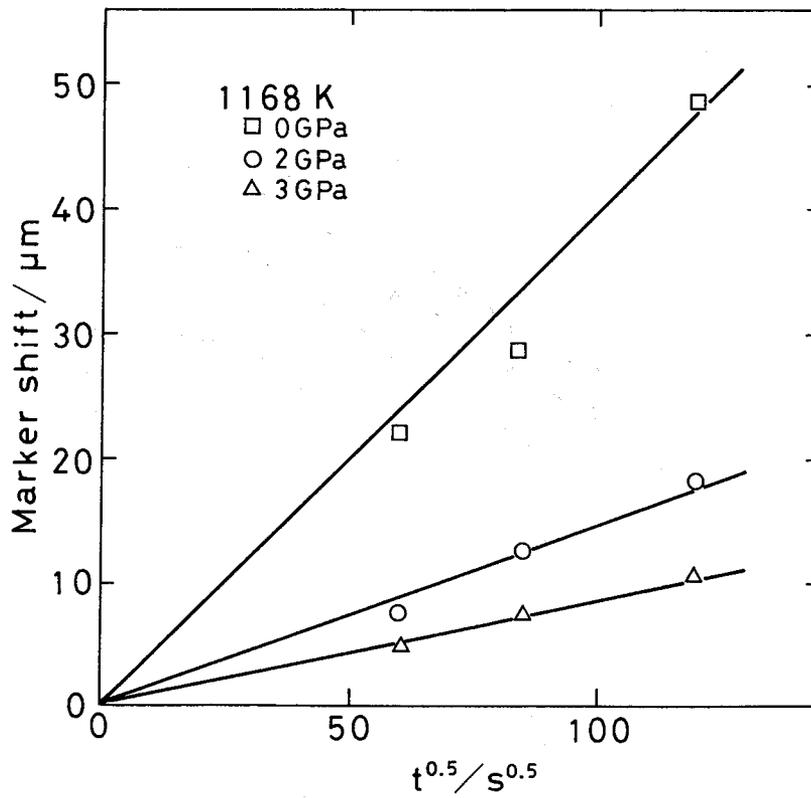


図 6 マーカー移動量と $t^{0.5}$ との関係

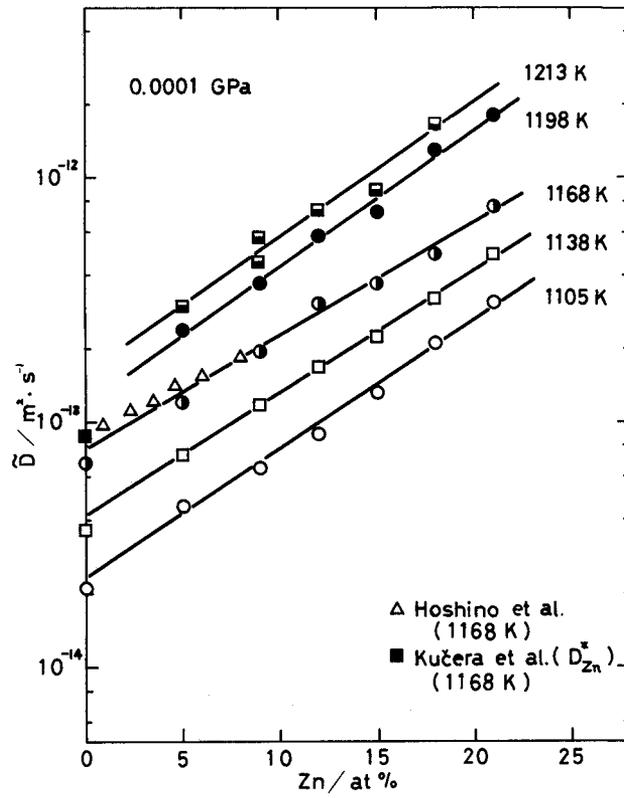


図 7 (a) 大気圧力下における相互拡散係数の濃度依存性

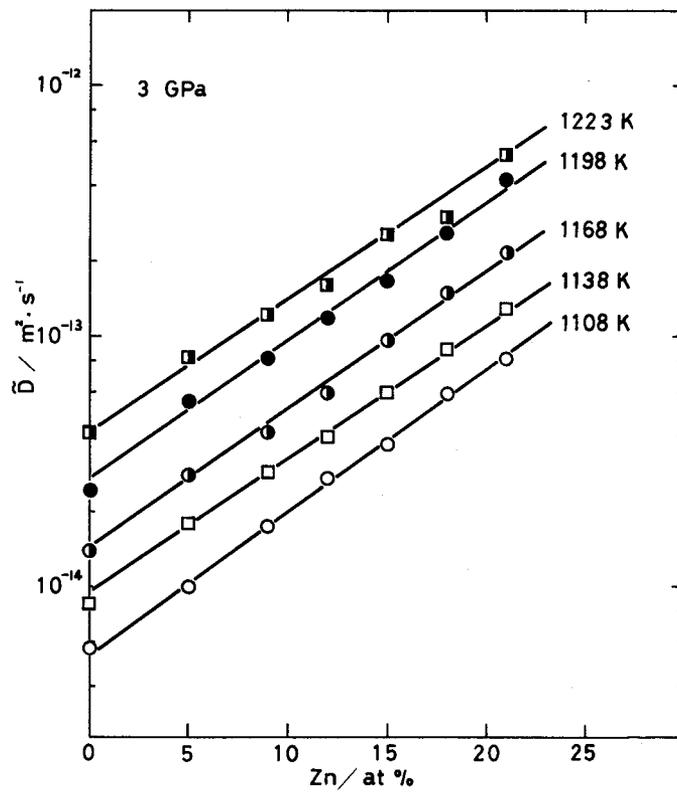


図 7 (b) 3 GPaの圧力下における拡散係数の濃度依存性

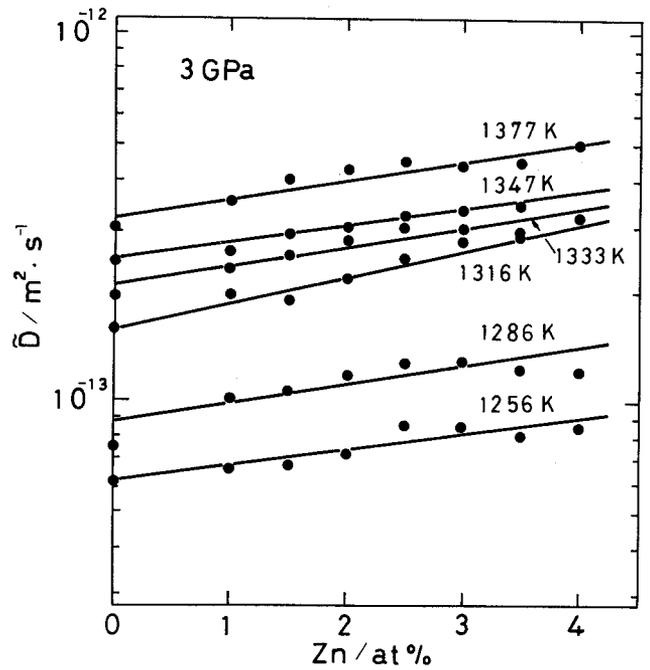
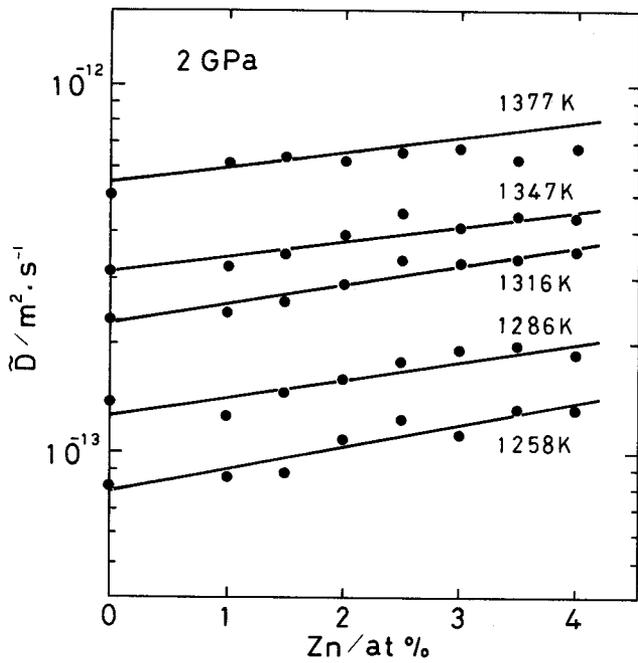
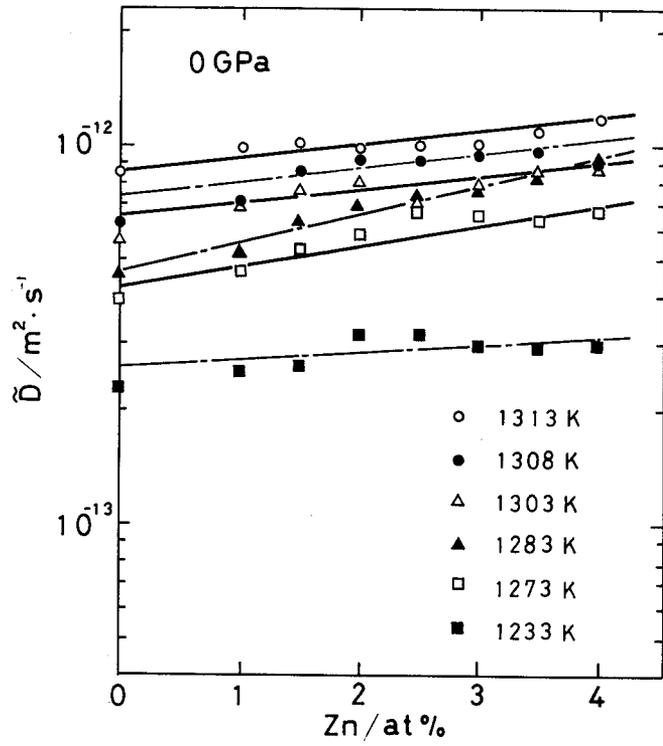


図 8 大気圧力下および高圧力下における 1233~1377 K での相互拡散係数の濃度依存性
 (a) 0 GPa (大気圧) (b) 2 GPa (c) 3 GPa

の関係式がある。ここで N_i ：成分 i のモル分率， γ_{zn} ：Cu-Zn合金中のZnの活量係数， D_i^* ：成分 i の不純物拡散係数である。 $N_{zn}=0$ のとき，

(2.24)式は

$$\tilde{D} = D_{zn}^* \quad (2.25)$$

となる。それゆえ，Hallの方法により決定した0 at%Zn濃度での相互拡散係数およびMatano解析において0 at%Znまで外挿したその拡散係数は，不純物拡散係数に等しい。

図9 (a)~(c)は表1のデータから求めた大気圧力と高圧力下での $D_{zn(Cu)}^*$ および \tilde{D} の温度依存性を示した。図9 (a)には大気圧力下における他の研究者の結果⁽¹⁴⁾も示した。図9 (a)における0.101 MPa下の $D_{zn(Cu)}^*$ は文献値とよく一致している。本研究の $D_{zn(Cu)}^*$ および \tilde{D} はいずれも絶対温度の逆数

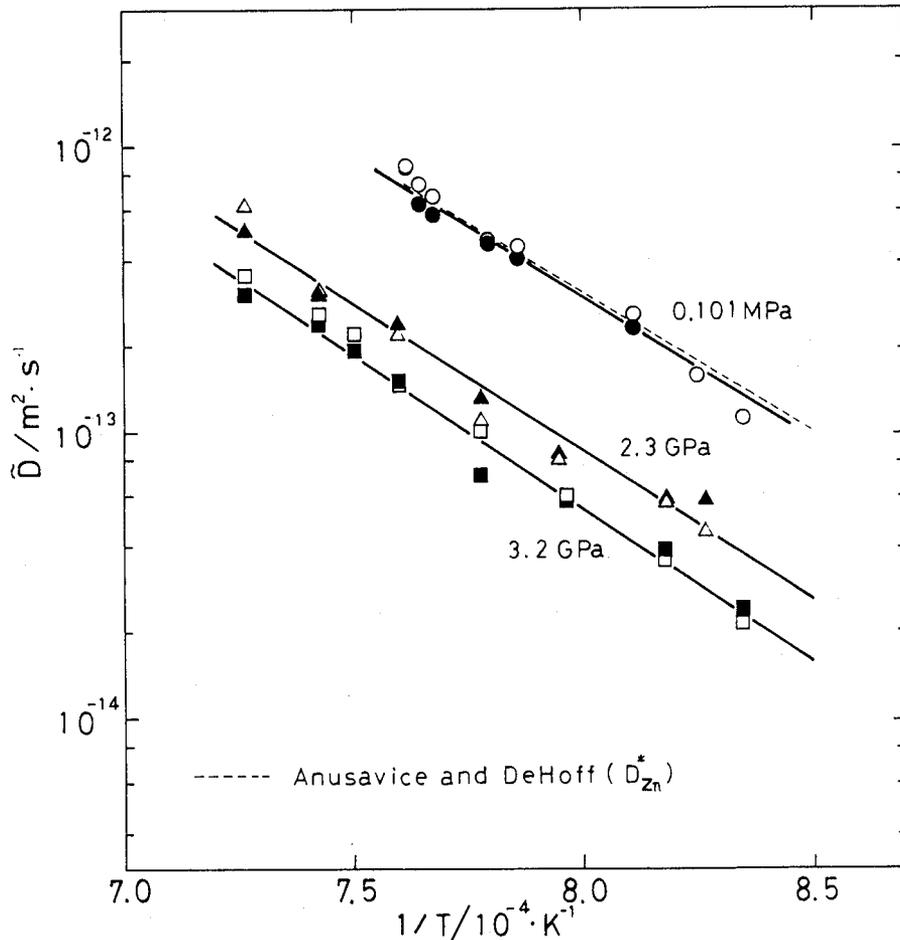


図 9 大気圧力および高圧力下における $D_{zn(Cu)}^*$ および \tilde{D} の温度依存性

(a) $D_{zn(Cu)}^*$ (●▲■ Hall's method ○△□ extrapolated)

(b) \tilde{D} (9 at%Zn) (c) \tilde{D} (15 at%Zn)

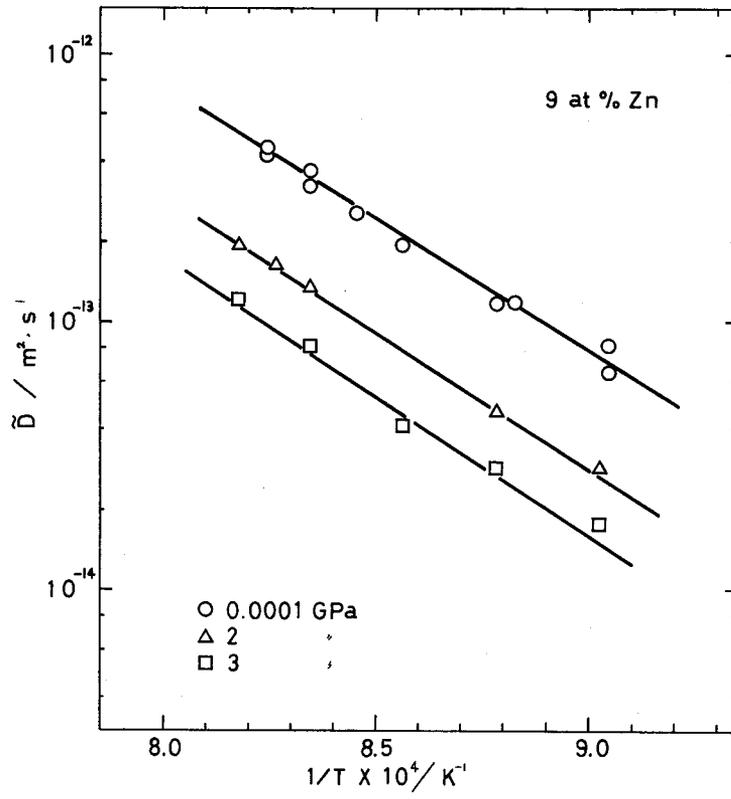


图 9 (b)

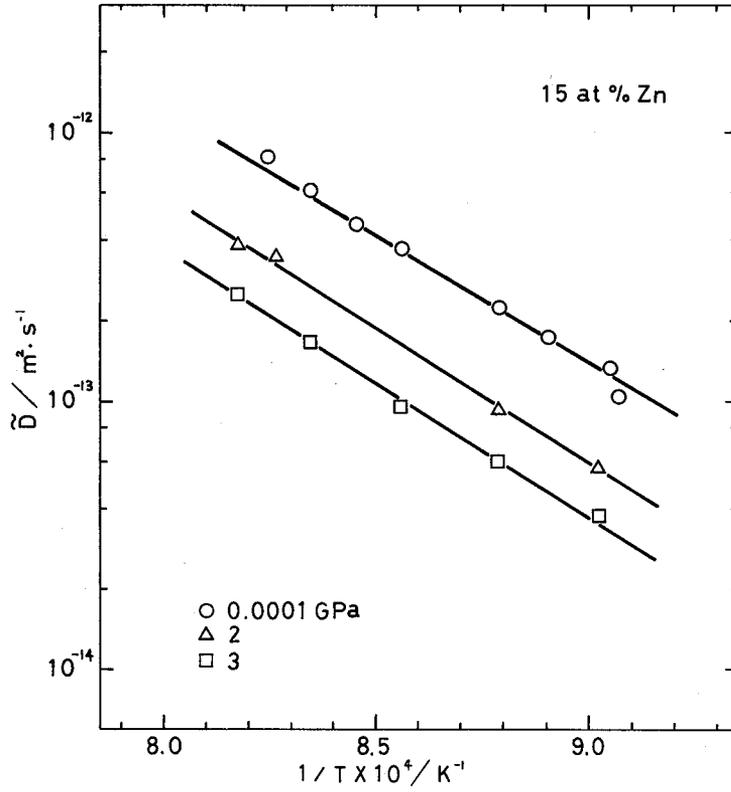


图 9 (c)

表 2. 高圧力下のCu-Zn合金中の拡散の活性化エネルギーと振動数因子

at%Zn	P(GPa)	$D_0(10^{-5}m^2/s)$	Q (kJ/mol)
0	0.0001	2.40 ^{a)}	189 ^{a)}
	0.0001	4.12	196
	0.0001*	2.5	190
	2.0	3.24	203
	2.3*	1.3	196
	3.0	5.16	213
	3.2*	2.4	207
5	0.0001	3.75	189
	2.0	3.28	197
	3.0	4.65	205
9	0.0001	2.85	182
	2.0	2.46	190
	3.0	2.96	197
15	0.0001	6.14	184
	2.0	6.15	192
	3.0	3.86	192

^{a)}Anusavice and DeHoff

に対して直線関係にあり, Arrheniusの関係を満足している. ここで D_0 は振動数因子であり, Qは活性化エネルギー, Rはガス定数である. それらの活性化エネルギーQと振動数因子 D_0 を表2に示す. 表2中に*印で示した0 at%Znでの0.0001, 2.3および3.2 GPa下の D_0 と Q は, 融点直下 (1198~1377K) におけるデータである. 他のデータの計算温度範囲はすべて1108~1223Kである. 図10にQの圧力依存性を示す. 各圧力下においてQはZn濃度の増加と共に減少している. 常圧下でのCu-Zn合金における相互拡散の活性化エネルギーが, Zn濃度の増加と共に減少していく傾向は一般的に認められているが⁽²⁾⁻⁽⁴⁾⁽⁶⁾, 高圧力下でも同様な減少傾向があることを確認した. また若干データにばらつ

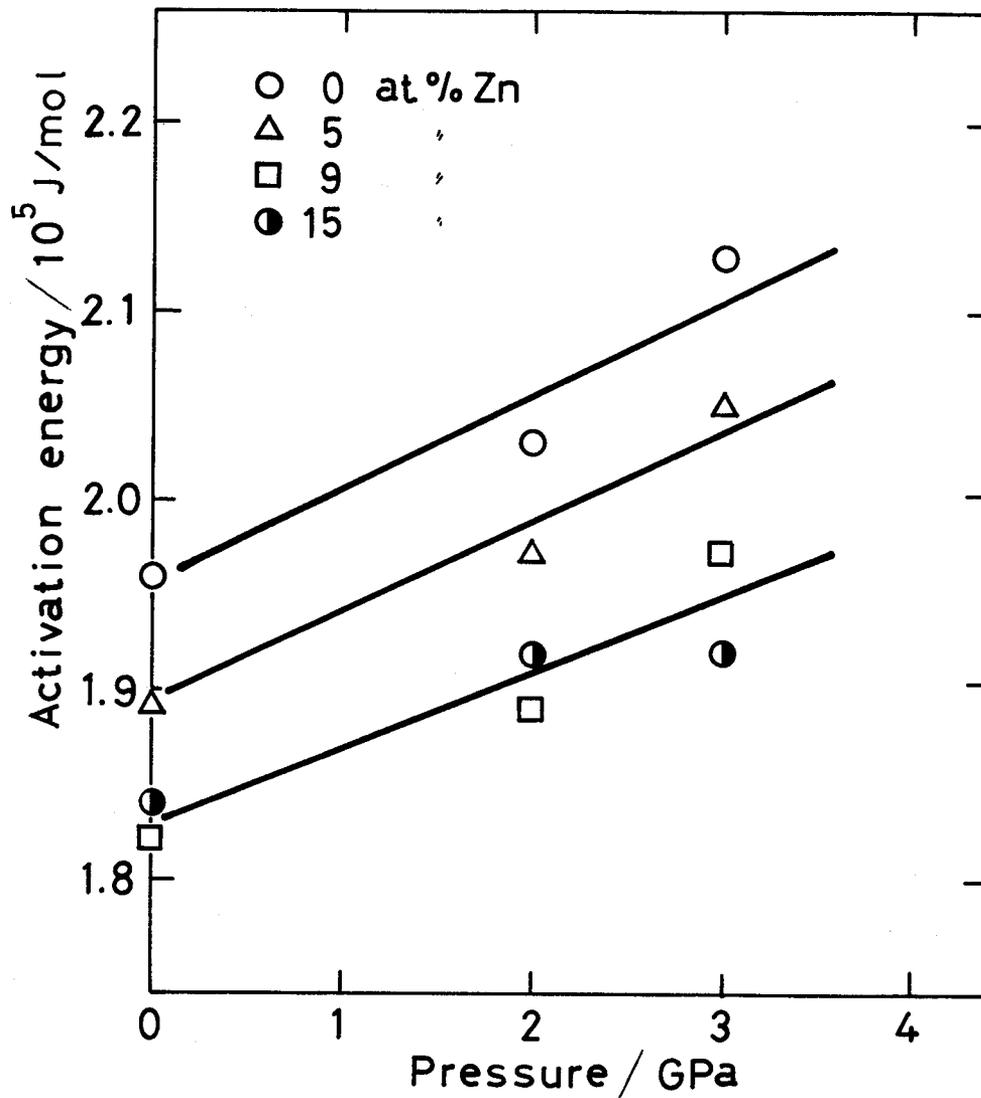


図 10 相互拡散の活性化エネルギーの圧力依存性

きはあがるが、 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⁽⁸⁾,

$$D(P) = D(0) \exp(-P\Delta V/R/T) \quad (2.27)$$

および

$$Q(P) = Q(0) + P\Delta V \quad (2.28)$$

と表される。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。(2.28)式に示されるように、圧力 P 下の活性化エネルギー

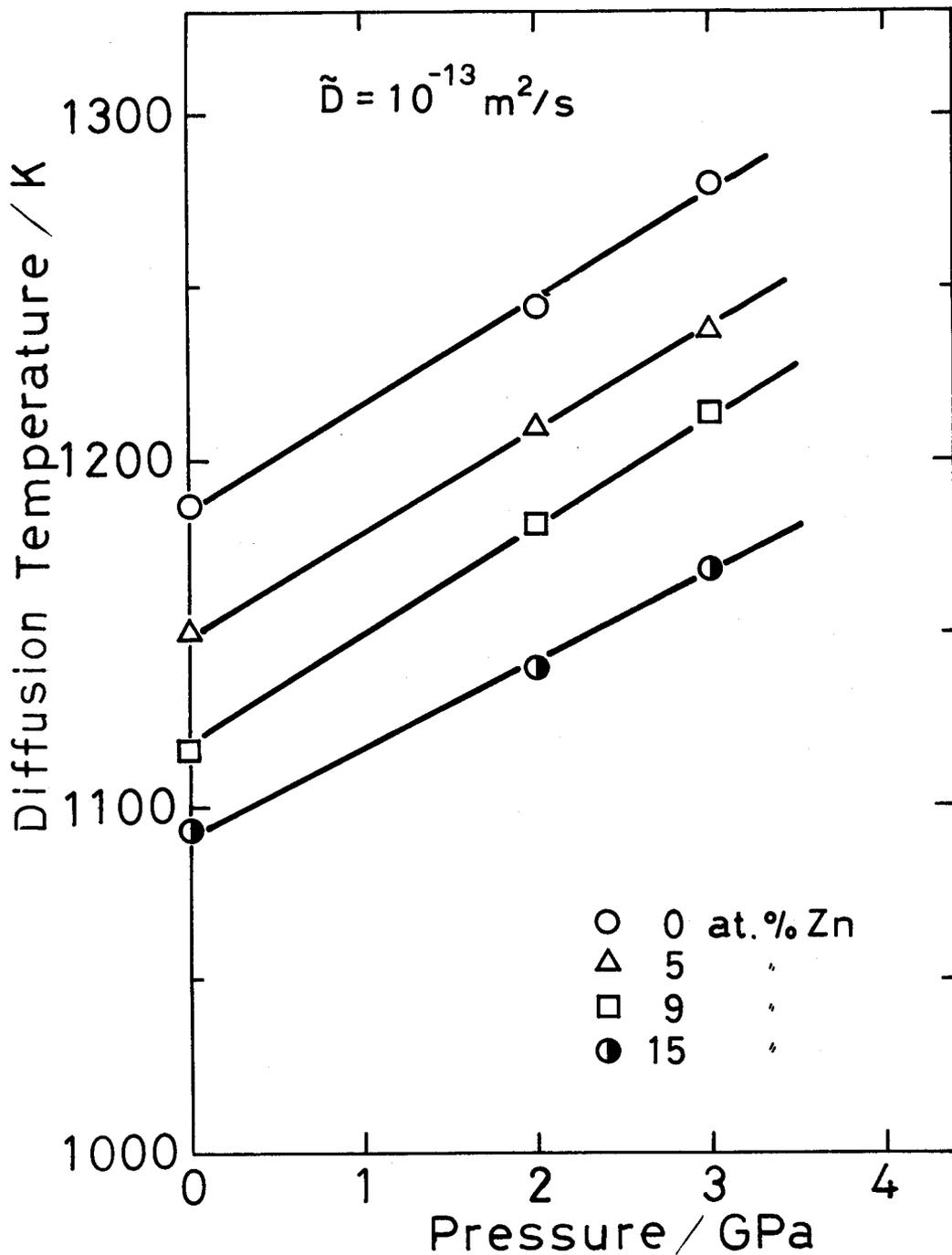


図 11 $\tilde{D} = 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のときの拡散温度と圧力との関係

$Q(P)$ は圧力0下の $Q(0)$ よりも $P\Delta V$ 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のエネルギーも増大することによるものである。

図11は相互拡散係数が $\tilde{D} = 1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であるときの各圧力 P に対する拡散温度を示す。各組成での dT/dP の値は、 25 K/GPa (15 at.% Zn) \sim 31 K/GPa (0 at.% Zn) の範囲にある。それゆえ、1 GPa の高圧下において、常圧下と同じオーダーの拡散係数を得るためには、約30Kだけその拡散温度を高め

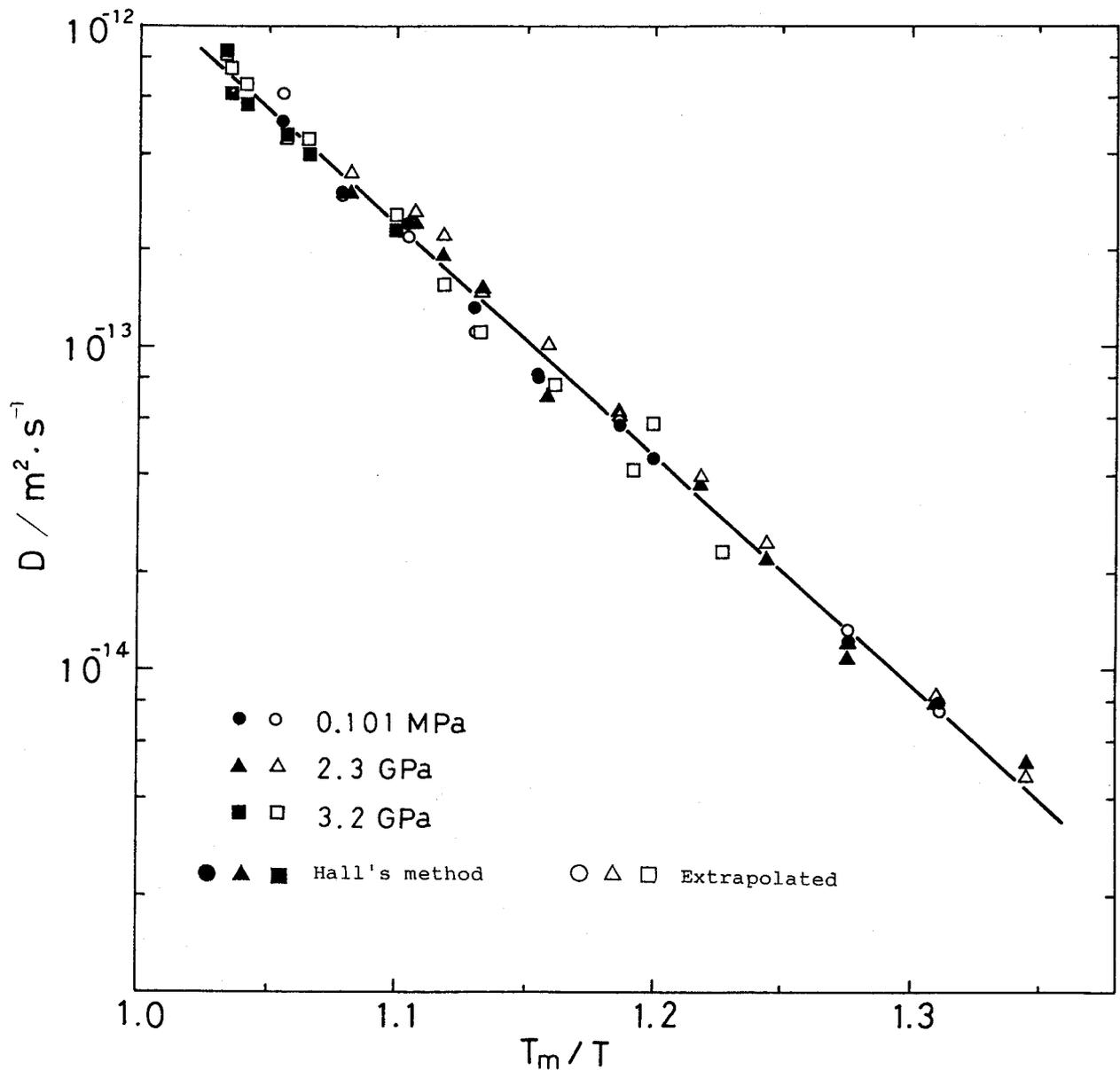


図 1 2 相互拡散係数 (0 at%Zn) とパラメータ T_m/T との関係

る必要がある。純金属 T_m は圧力の関数として決定されている⁽¹⁹⁾。Kaufman⁽¹⁹⁾ によると Cu の溶融温度-圧力曲線の初期勾配 dT_m/dP は、 33K/GPa (計算値) および 42K/GPa (実測値) であり、本研究で得られた dT/dP の値が、Cu の dT_m/dP に近いことは注目すべきことである。

Nachtriebら⁽²⁰⁾ は自己拡散に対し金属の融点と拡散温度との関係が、次のようになることを示した。

$$d(\ln D)/d(T_m/T) = -\Delta H/(RT_m) = \text{const.} \quad (2.29)$$

ここで T_m は金属の融点であり、 ΔH はエンタルピー変化である。Cu 中の Zn の不純物拡散に対し適用した結果を図 1 2 に示す。図 1 2 における D_p は圧力 P 下での Cu 中の Zn の不純物拡散係数である。また T_m

の値は純Cuの融点の圧力依存性 $dT_m/dP = 4.2 \text{ K/GPa}$ ⁽¹⁹⁾ から計算した。 D_p は T_m/T に対し良好な直線関係にあり、(2.29)式がCu中のZnの不純物拡散に対し適用出来ることを示している。この定数の値は-16.4であった。Braue⁽²¹⁾とLiempt⁽²²⁾はLindemannの理論を用いて、活性化エンタルピーが次式のように融点に比例していることを示している。

$$\Delta H(P)/T_m(P) = \Delta H(0)/T_m(0), \quad (2.30)$$

ここで $\Delta H(P)$ と $T_m(P)$ は圧力Pにおける溶媒原子の ΔH と T_m であり、 $\Delta H(0)$ と $T_m(0)$ は圧力0におけるそれらの値である。(2.29)式で示した $d(\ln D_p)/d(T_m/T)$ の値は、 $H(0)$ (200kJ/mol⁽²³⁾)および $T_m(1356\text{K})$ を(2.30)式に代入することによって求めることができ、その値は-17.7であった。この値は本研究の実験値に近い。また、多くの異なる金属において次のような経験式が提案されている⁽²⁴⁾。

$$\Delta H = 3.4 T_m. \quad (2.31)$$

この場合、(2.29)式の定数は-17.1となり、この値も本研究の実験値に近い。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起こり融点において空孔濃度や原子の振動数が変化しないと考えるなら、(2.29)や(2.30)式が成立するであろう。

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できる⁽²⁵⁾。拡散係数は次式で与えられる。

$$D = \gamma a^2 \nu_0 f \exp(-\Delta G/R/T) \quad (2.32)$$

ここで γ は1程度の幾何学的定数であり、 a は格子定数、 ν_0 は振動数、 f は相関因子である。また ΔG は拡散過程におけるGibbsの自由エネルギーであり、形成と移動の自由エネルギーの和、すなわち

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_m \quad (2.33)$$

である。活性化体積 ΔV は次式によって定義される

$$\begin{aligned} \Delta V &= (\partial \Delta G / \partial P)_T \\ &= -RT(\partial \ln D / \partial P)_T + RT(\partial \ln \gamma a^2 \nu_0 f / \partial P)_T. \end{aligned}$$

$$(2.34)$$

(2. 3 4) 式の第2項は一般に第1項の約10%以下であるので、無視すると

$$\Delta V = -RT (\partial \ln D / \partial P)_T \quad (2. 3 5)$$

となる (25) (16).

図13 (a)および (b)に、それぞれ0 at%Znおよび15 at%Znでの各温度における拡散係数の圧力依存性を示す。拡散係数は表2のQとD₀を用いて算出した。拡散係数の対数ln \bar{D} は圧力Pと共に直線的に低下しその傾きより各温度での活性化体積を決定した。図14にはCu中のZnの不純物拡散における活性化体積と拡散焼鈍温度との関係を示す。ここでV₀は大気圧下でのCuのモル体積であり、T_{mCu}は大気圧下でのCuの融点である。また表3には他の組成での相互拡散の活性化体積も含め一括して示した。図14から明らかであるように、Cu中のZnの不純物拡散における活性化体積は温度と共に増加するが、Cuの融点直下でもΔV/V₀の値は1以上になることはない。なお活性化体積の温度に伴う増加は、Zn⁽²⁷⁾ およびAg⁽²⁸⁾ の自己拡散の高圧実験によっても見い出されている。

表 3 Cu-Zn合金中の拡散の活性化体積
(V₀ : 大気圧下のCuのモル体積)

T(K)	ΔV (10 ⁻⁶ m ³ /mol)			ΔV/V ₀
	0 at%Zn(V ₀)	9 at%Zn	15 at%Zn	
1108	4.5	4.4	3.9	0.63
1138	4.7	4.5	4.1	0.65
1168	5.3	5.1	4.4	0.75
1198	5.0	5.0	4.3	0.70
1123	5.0	4.6	4.2	0.70
1256	5.5	—	—	0.78
1286	5.6	—	—	0.78
1313	6.2	—	—	0.88

Cuの活性化体積の理論値は、単空孔機構に対し0.75V₀と計算されている^{(8) (29)}。一方、その実験値は0.91V₀と報告されている⁽³⁰⁾。またSherbyら⁽³¹⁾は単空孔機構による自己拡散の活性化体積を推定するために(2. 3 6)式を提案した。

$$\Delta V = R(k_0 + v) (\Delta V_m / \Delta S_m) \quad (2. 3 6)$$

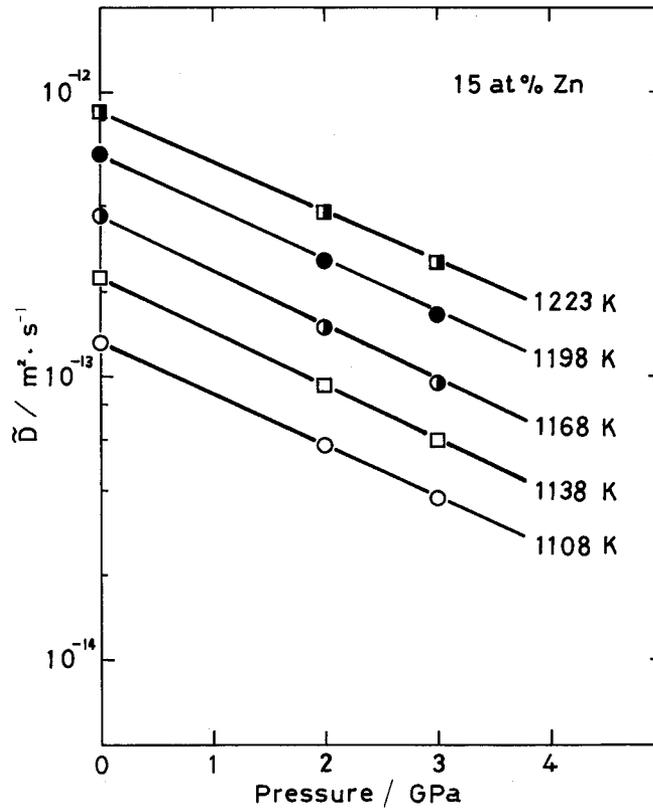
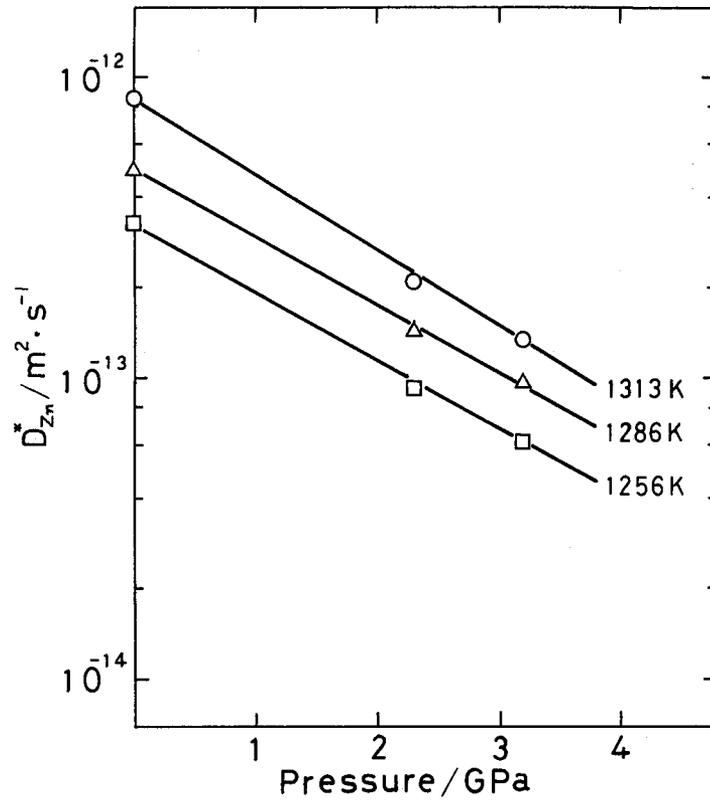


図 13 (a), (b) 相互拡散係数の圧力依存性

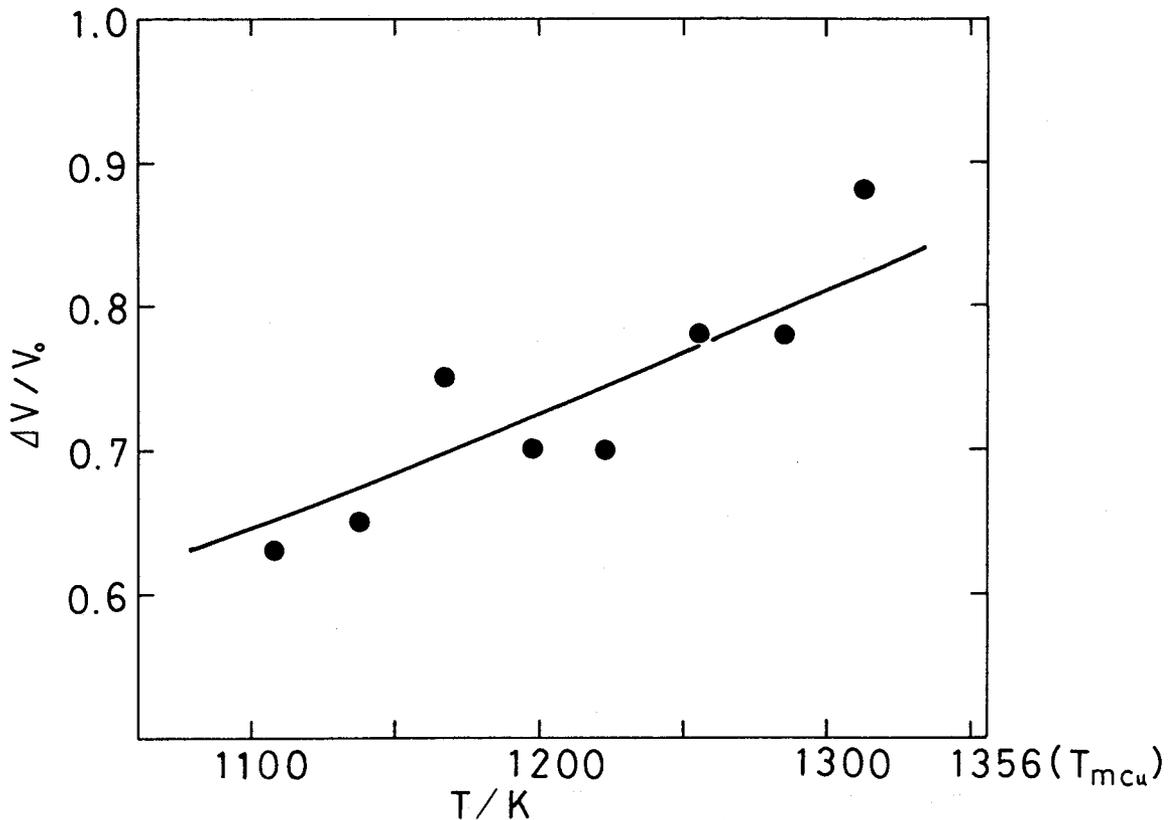


図 14 Cu中のZnの不純物拡散における活性化体積と焼鈍温度との関係

ここで k_0 は結晶構造因子 (fccに対して17), v はCuの価数, ΔV_m および ΔS_m は, それぞれCuの融解の体積変化およびエントロピー変化である. Sherbyらは(2.36)式を用い, Cuに対し $0.79V_0$ という値を得ている.

Barr と Mundy⁽³²⁾ は数種類の金属における $\Delta V/V_0$ が ΔK にほぼ等しくなることを示した. パラメータ ΔK とは拡散ジャンプ途中のsaddle pointにおいて, ジャンプ方向の運動に伴う運動エネルギーのどれだけの割合が拡散原子に属しているかを表す係数であり, したがって $0 < \Delta K < 1$ である^{(32) (33)}. またPeterson⁽³²⁾ は自己及び不純物拡散に対し以下の式を与えている.

$$\Delta K_{\text{self}} / \Delta K_{\text{imp}} = \Delta V_{\text{self}} / \Delta V_{\text{imp}} \quad (2.37)$$

自己拡散に関する ΔK は, Rothman と Peterson⁽³⁵⁾ によって単空孔機構および複空孔機構に対し, それぞれ0.87および1.45と報告されている. 彼らは, 1163~1333Kの温度範囲における ΔK_{self} の実験値から, Cu中の自己拡散への複空孔の寄与が小さいと結論づけている. さらにFujiwara と Hirano⁽³⁶⁾ は, ⁶¹Cu および ⁶⁷Cu を用いた同位体効果実験から, Cuの融点直下においても複空孔の寄与がその自己拡散においてほとんど無視できるとした.

前述したように図14の $\Delta V/V_0$ は約0.6~0.9まで増加しているが、融点直下でも1以上にはならない。また本研究の $\Delta V/V_0$ はその理論値および実験値にも矛盾しない。それゆえ、Cu中のZnの不純物拡散においてもその融点直下まで、単空孔機構によって拡散が支配的に起こると考えられる。

2-2-6 結言

(1) Cu-Zn合金中のKirkendallマーカー移動量は圧力の増加と共に減少する。各温度および各圧力において本合金中の拡散係数はZnと共に直線的に増加する。また拡散係数は圧力の増加と共に低下し、その活性化エネルギーは圧力と共に増大する。

(2) 大気圧力下および高圧力下におけるCu中のZn原子の不純物拡散係数の対数と T_m/T との間には直線関係が存在する。その傾きの値は-16.4であり、計算による値-17.7あるいは-17.1に近い。

(3) Cu中におけるZnの拡散の活性化体積は本研究の温度範囲で $(4.5\sim 6.2) \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ である。この値により本研究の温度範囲ではCu中のZnの拡散は単空孔機構により生じると考えられる。

2-2-7 参考文献

- (1) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall : Trans. AIME, 171(1947),130.
- (2) L. C. Correa da Silva and R. F. Mehl : Trans. AIME, 191(1951),155.
- (3) G. T. Horne and R. F. Mehl : Trans. AIME, 203(1955),88.
- (4) R. Resnick and R. W. Balluffi : Trans. AIME, 203(1955),1004.
- (5) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano : Met. Trans., 13A(1982),1135.
- (6) M. Onishi, T. Shimozaki, T. Hayashida and M. Hirata : J. Japan Inst. Metals, 48(1984),890.
- (7) N. L. Peterson : Diffusion, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1972).
- (8) L. A. Girifalco : Metallurgy at High Pressure and High Temperature, K. A. Gschneider, Jr., M. T. Hepworth and N. A. Parlee (eds.), Gordon and Breach Science Publisher, New York (1964).
- (9) Y. Minamino, T. Yamane, M. Koizumi, M. Shimada and N. Ogawa : Z. Metallkde., 73(1982),124.
- (10) J. B. Murphy : Acta Met., 9(1961),563.
- (11) R. E. Hanneman and H. M. Strong : J. Appl. Phys., 36(1965),523.
- (12) C. Matano : Japan J. Phys., 8(1933),109.
- (13) L. D. Hall : J. Chem. Phys., 21(1953),87.
- (14) K. J. Anusavice and R. T. DeHoff : Met. Trans., 3(1972),1279.
- (15) R. W. Balluffi : Acta Met., 8(1960),871.
- (16) R. O. Meyer : Phys. Rev., 181(1969),1086.
- (17) J. Kucera, B. Million and J. Plskova : Pys. Stat. Sol. (a), 111(1972),361.

- (18) L. S. Darken : Trans. AIME, 175(1948),184.
- (19) L. Kaufman : Solid under Pressure, W. Paul and D. M. Warschauer (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York (1963).
- (20) N. H. Nachtrieb, H. A. Resing and S. A. Rice : J. Chem. Phys., 31(1959),135.
- (21) H. Braune : Z. Phys. Chem., 110(1924),147.
- (22) J. A. M. van Liempt : Rec. Trav. Chim., 51(1932),114.
- (23) N. L. Peterson : Properties of Atomic Defects in Metals, N. L. Peterson and R. W. Siegel (eds.), North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1978).
- (24) A. D. Leclaire : Diffusion in Body Centered Cubic Metals, American Society for Metals, Metals Park, Ohio(1965).
- (25) R. N. Jeffery and D. Lazarus : J. Appl. Phys. 41(1970),3186.
- (26) Y. Adda and J. Philibert : La Diffusion dans les Solids, Presses Univesitaires de France, Paris (1966).
- (27) L. C. Chhabildas and H. M. Gilder, Phys. Rev. B15(1972),2135.
- (28) G. Rein and H. Mehrer : Phil. Mag., A45(1982),467.
- (29) L. Tewordt : Phys. Rev., 109(1958),61.
- (30) M. Beyeler and Y. Adda : J. Phys. 29(1968),345.
- (31) O. D. Sherby, J. L. Robins and A. Goldberg : J. Appl. Phys., 41(1970),3961.
- (32) L. W. Barr and J. N. Mundy : Diffusion in bcc Metals, Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio (1965).
- (33) N. L. Peterson : Diffusion in Solid, Recent Development, A. S. Nowick and J. J. Burton (eds.), Academic Press, New York(1975).
- (34) 飯島嘉明 : 日本金属学会報, 21(1982),705.
- (35) S. J. Rothman and N. L. Peterson : Phys. Stat. Sol. 35(1982)705.
- (36) S. Fujikawa and K. Hirano : Points Defects and Defect Interactions in Metals, J. Takamura, M. Doyama and M. Kiritani, University of Tokyo Press, Tokyo (1982).

第3章 銅基3元合金中における α 相内の拡散

3-1 緒言

銅基実用3元合金は、Cu-Ni-Zn, Cu-Zn-Sn および Cu-Ni-Sn系など多くの合金系があり、各方面の工業材料や機能性材料として重要な役割を果たしている。しかしそれらの材料の物性の解明や製造あるいは使用する際、拡散の基礎知識は是非必要である⁽¹⁾⁽²⁾。2元系合金の拡散と異なり、3元系の拡散は固溶元素間の相互作用が大きい場合、再分布⁽³⁾という現象が生じる。この再分布とはその元素自身の濃度勾配に逆らって拡散し、濃度距離曲線に極大値や極小値を示すことである(図4(a)-2参照)。これは拡散の駆動力が濃度勾配でなく、化学ポテンシャル勾配であることから、濃度勾配と化学ポテンシャル勾配の傾向が一致しないときに生ずるものである⁽⁴⁾。しかし、化学ポテンシャル勾配よりも濃度勾配を用いた拡散方程式により3元拡散を記述し、固溶元素間の相互作用などを考察する方が実用的には都合がよい。この簡便な記述においても3元系の拡散は2元系のそれに比べて複雑であり、実験と解析に多大な労力と時間を要する。このため3元系合金の相互拡散の研究は、2元系の相互拡散の研究に比べると非常に少ない⁽³⁾⁽⁵⁾。

銅基3元合金における相互拡散係数は、銅側に比較的広い α 相領域を有する合金系、すなわちCu-Mn-Zn⁽⁶⁾、Cu-Ag-Au⁽⁷⁾ およびCu-Ni-Zn系⁽⁸⁾について求められている。しかしCu-Mn-Zn系における相互拡散係数は、蒸気-固体拡散対を用いて間接的にそれらの係数を算出しており、しかも測定データ点が少ないため濃度依存性は明らかにしていない。Cu-Ag-AuおよびCu-Ni-Zn系については、固体-固体拡散対を用いて相互拡散係数の濃度依存性は明らかにしているが、1つの拡散温度で実験しているため、それらの温度依存性は明らかにしていない。

本研究では圧延法により作製した固体-固体拡散対を用い、銅基合金中において溶質原子間に引力作用があると考えられるCu-Ni-Zn, Cu-Ni-MnおよびCu-Ni-Sn系と反発作用があると考えられるCu-Al-Zn, Cu-Zn-SnおよびCu-Mn-Zn系の α 相領域における相互拡散係数を、EPMA法とコンピュータ処理により求め、各系においてそれらの濃度依存性と温度依存性を明らかにする。また従来、測定値のなかった銅基2元および3元合金中の不純物拡散係数も求める。得られた各拡散係数からWagnerの相互作用パラメータ⁽⁹⁾を推定し、元素間の相互作用を熱力学的に考察する。さらに、2, 3の系についてはOnsagerの相反定理⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾を検証し、現象係数をもとめる。

3-2 実験方法

3-2-1 拡散対の作製

図1(a)~(f)にCu-Ni-Zn, Cu-Ni-MnおよびCu-Ni-Sn系(Aグループと称する)とCu-Al-Zn, Cu-Zn-SnおよびCu-Mn-Zn系(Bグループと称する)の銅側の平衡状態図を示す。本研究ではこれらの系の α 相内で相互拡散の研究を行った。固溶体内での拡散対を作製するために、純

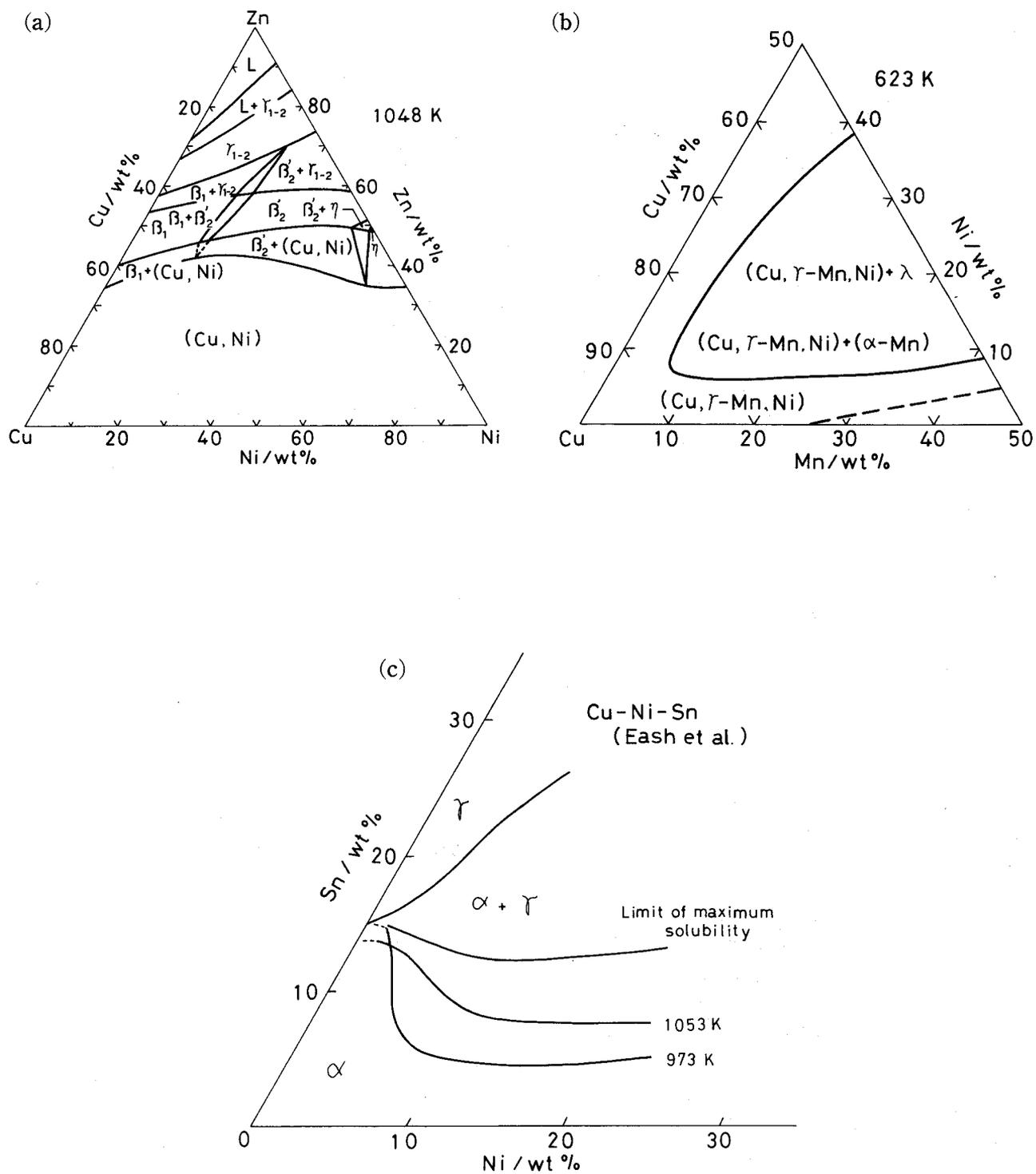


図 1 (a), (b), (c) 3元系Cu合金のCu側平衡状態図
 (a) Cu-Ni-Zn系 (b) Cu-Ni-Mn系 (c) Cu-Ni-Sn系

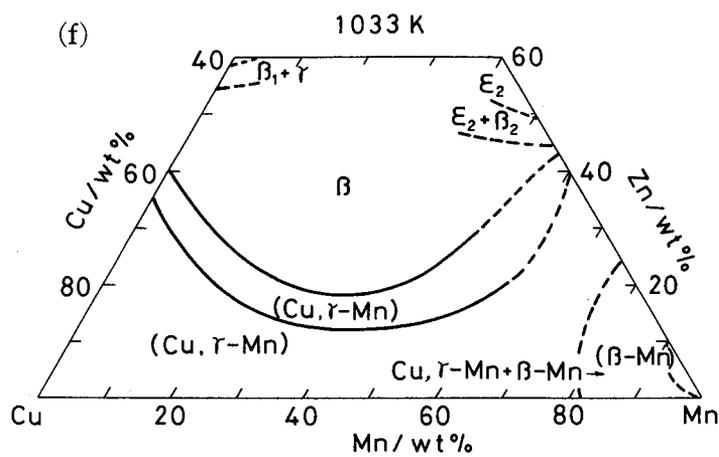
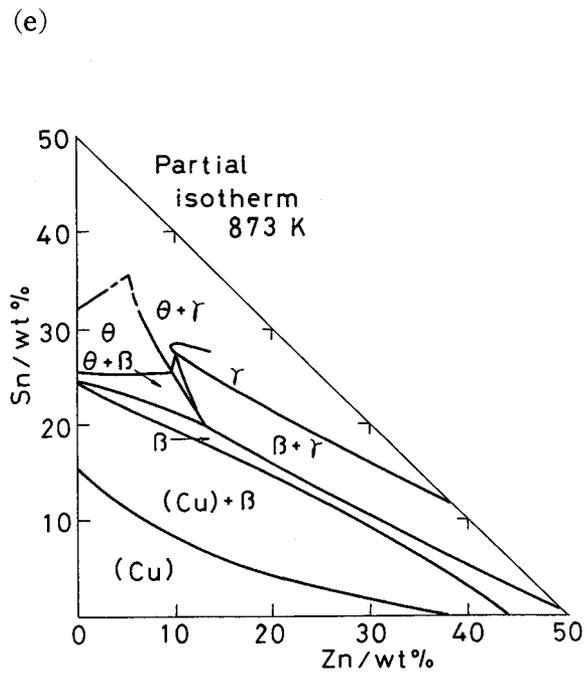
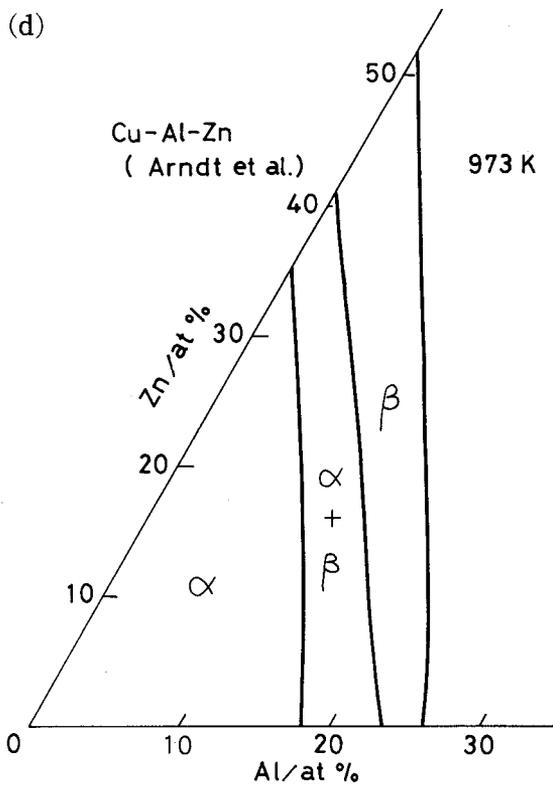


図 1 (d), (e), (f) 3元系Cu合金のCu側平衡状態図
(d)Cu-Al-Zn系 (e)Cu-Sn-Zn系 (f)Cu-Mn-Zn系

1-1 : Cu-Ni-Zn系

Alloy Designation	Composition (at%)
A1	Cu / Cu-28.9Zn
A2	Cu / Cu-32.0Ni
A3	Cu / Cu-10.9Ni-27.5Zn
A4	Cu / Cu-16.1Ni-16.9Zn
A5	Cu / Cu-21.1Ni-10.0Zn
A6	Cu / Cu-29.5Ni- 7.2Zn
B1	Cu-10.7Ni / Cu- 9.0Zn
B2	Cu-18.5Ni / Cu-15.0Zn
B3	Cu-25.4Ni / Cu-25.3Zn
B4	Cu-32.0Ni / Cu-28.9Zn
N1	Cu-10.7Ni / Cu-15.0Zn
N2	Cu-18.5Ni / Cu- 9.0Zn
N3	Cu-21.1Ni / Cu- 7.2Zn
G1	Cu-9.0Zn / Cu-29.5Ni-6.9Zn
G2	Cu-10.5Ni / Cu-10.9Ni-27.5Zn

1-2 : Cu-Ni-Mn系

Couple name	Composition (at%)
K 1	Cu/Cu- 8.2 Ni- 30.9 Mn
K 2	Cu/Cu-17.5 Ni- 27.4 Mn
K 3	Cu/Cu- 20.7 Ni- 21.8 Mn
K 4	Cu/Cu- 25.9 Ni- 17.6 Mn
K 5	Cu/Cu- 29.6 Ni- 7.3 Mn
K 6	Cu/Cu-10.9 Ni
K 7	Cu/Cu- 21.6 Ni
K 8	Cu/Cu- 31.4 Ni
K 9	Cu/Cu- 11.1 Mn
K10	Cu/Cu- 22.1 Mn
K11	Cu/Cu- 33.2 Mn
H 1	Cu- 5.7 Ni / Cu- 5.2 Mn
H 2	Cu-10.9 Ni / Cu- 11.1 Mn
H 3	Cu-16.1 Ni / Cu-16.6 Mn
H 4	Cu- 21.6 Ni / Cu-22.1 Mn
H 5	Cu- 25.4 Ni / Cu- 28.0 Mn
H 6	Cu- 31.4 Ni / Cu-33.2 Mn
H 7	Cu- 5.7 Ni / Cu- 11.1 Mn
H 8	Cu-10.9 Ni / Cu-16.6 Mn
H 9	Cu-16.1 Ni / Cu- 22.1 Mn

1-3 : Cu-Ni-Sn系

Couple name	Composition (at%)
N 1	Cu / Cu-3.5Ni-7.1Sn
N 2	Cu / Cu-7.1Ni-5.4 Sn
N 3	Cu / Cu-9.8Ni-3.4 Sn
N 4	Cu / Cu-17.7Ni-2.4Sn
N 5	Cu- 7.1Ni / Cu-6.9Ni-5.4Sn
S 1	Cu- 7.1Ni / Cu-2.7Sn
S 2	Cu- 7.1Ni / Cu-4.1 Sn
S 3	Cu- 8.1Ni / Cu-2.7Sn
S 4	Cu- 8.1Ni / Cu-4.1 Sn
S 5	Cu- 8.1Ni / Cu-5.5 Sn
S 6	Cu-11.3Ni / Cu-5.5 Sn
S 7	Cu-14.1 Ni / Cu-6.8Sn
C 1	Cu / Cu-2.7Sn
C 2	Cu / Cu-4.1Sn
C 3	Cu / Cu-5.5Sn
C 4	Cu / Cu-6.8Sn

表 1-1, 2, 3 Cu基2元および3元系の拡散対の濃度

1-1 : Cu-Ni-Zn系 1-2 : Cu-Ni-Mn系 1-3 : Cu-Ni-Sn系

1-4 : Cu-Al-Zn系

Couple Name	Composition (at.%)
A1	Cu / Cu-14.7Al-1.6Zn
A2	Cu / Cu-10.9Al-1.7Zn
A3	Cu / Cu-2.3Al-25.1Zn
A4	Cu / Cu-13.9Al-4.2Zn
A5	Cu / Cu-9.6Al-9.2Zn
A6	Cu / Cu-9.0Al-15.7Zn
B1	Cu-2.3Al / Cu-7.2Zn
B2	Cu-7.8Al / Cu-7.2Zn
B3	Cu-7.8Al / Cu-17.1Zn
B4	Cu-12.9Al / Cu-17.1Zn
B5	Cu-12.9Al / Cu-24.6Zn
B6	Cu-15.7Al / Cu-24.6Zn
D1	Cu / Cu-7.8Al
D2	Cu / Cu-12.9Al

1-6 : Cu-Mn-Zn系

Couple name	Composition, at%
M1	Cu / Cu-13.2Mn-34.2Zn
M2	Cu / Cu-27.1Mn-26.0Zn
M3	Cu / Cu-28.6Mn-9.9Zn
M4	Cu / Cu-39.6Mn-7.6Zn
M5	Cu / Cu-5.1Mn-14.4Zn
M6	Cu / Cu-16.0Mn-13.5Zn
Z1	Cu-10.0Mn / Cu-7.2Zn
Z2	Cu-18.8Mn / Cu-17.1Zn
Z3	Cu-26.0Mn / Cu-24.6Zn
Z4	Cu-34.3Mn / Cu-28.5Zn
Z5	Cu-10.0Mn / Cu-4.7Zn
Z6	Cu-10.0Mn / Cu-17.1Zn
Z7	Cu-18.8Mn / Cu-7.2Zn
Z8	Cu-18.8Mn / Cu-13.0Zn
Z9	Cu-18.8Mn / Cu-24.6Zn
Z10	Cu-26.0Mn / Cu-17.1Zn
Z11	Cu-26.0Mn / Cu-28.5Zn
Z12	Cu-34.3Mn / Cu-24.6Zn
B1	Cu / Cu-26.0Mn
B2	Cu / Cu-24.6Zn

1-5 : Cu-Sn-Zn系

Couple name	Composition (at%)
A1	Cu / Cu-2.4Zn-6.2Sn
A2	Cu / Cu-5.5Zn-5.3Sn
A3	Cu / Cu-10.1Zn-4.3Sn
A4	Cu / Cu-14.4Zn-2.3Sn
B1	Cu-4.7Zn / Cu-2.7Sn
B2	Cu-8.0Zn / Cu-4.1Sn
B3	Cu-13.0Zn / Cu-5.5Sn
B4	Cu-8.0Zn / Cu-6.9Sn
B5	Cu-13.0Zn / Cu-6.9Sn
B6	Cu-17.7Zn / Cu-6.9Sn
B7	Cu-4.7Zn / Cu-6.9Sn
B8	Cu-8.0Zn / Cu-2.7Sn
B9	Cu-17.7Zn / Cu-5.5Sn
C1	Cu / Cu-24.6Zn
C2	Cu / Cu-28.5Zn
D1	Cu / Cu-2.7Sn
D2	Cu / Cu-4.1Sn
D3	Cu / Cu-5.5Sn
D4	Cu / Cu-6.9Sn

表 1-4, 5, 6 Cu基2元および3元系の拡散対の濃度

1-4 : Cu-Al-Zn系 1-5 : Cu-Sn-Zn系 1-6 : Cu-Mn-Zn系

度99.99mass%Cu, 99.99mass%Zn, 99.9mass%Sn, 99.99mass%AlおよびCu-30.33mass%NiとCu-49.53mass%Mn母合金を所定量配合し, 高周波溶解炉を用い, アルゴン雰囲気中で各種合金を溶製した. ただしCu-NiおよびCu-Al 2元合金は 2×10^{-4} Torr程度の真空中で溶製した. 均質化および結晶粒粗大化のため, 鋳塊を各合金の融点下約50~70Kの温度で604.8ks間焼鈍した. 各種合金の結晶粒径は1mm以上であり, 均質化の確認はEPMAにより行った. 表1-1~1-6にそれぞれの系の拡散対の組み合わせ合金濃度を示す. Cu-Ni-ZnおよびCu-Ni-Sn系においては, 溶質濃度のどちらか一方をほぼ一定としたDarken couple⁽¹¹⁾を作製した. また, 各系における拡散対の一部は2元系相互拡散のための拡散対である. 銅基3元合金と2元合金の一部は旋盤により8mmφ×80mmの合金棒とし, 他の合金と純Cuのインゴット(25mm×25mm×70mm)は, 8mmφ×70mmの穴をドリルにより開けた. それらの接合面は, アセトンとメチルアルコールにて脱脂および洗浄を行った. その後, Niを含有する合金棒については0.3μmのAl₂O₃マーカー粉を, その他の合金棒はMoマーカー粉を, それぞれメチルアルコール中で懸濁させて塗布し, 合金やインゴットの穴に挿入した. これらの構成物は, 約1073Kで3.6ks加熱後, 約7mmの厚さまで圧延して接合し, ただちに水中にて急冷した. なおこれらの拡散対の作製方法は2-2-2で述べた方法と同様である. 圧延材は5mmの長さに切断し拡散対とした. 各拡散対の界面をEPMAを用いて調べ, 接合時の拡散が後の焼鈍による拡散と比べると無視しうるほど小であることを確認した.

3-2-2 拡散焼鈍, 濃度距離曲線および拡散路

拡散焼鈍は, 図2に示すような装置を用い, 精製アルゴン気流中にて行った. 各系における拡散焼鈍条件を表2に示す. 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行った. 焼鈍後, 各拡散対は氷水中にて急冷した. その後, 拡散対の酸化, 蒸発および表面拡散の影響部を研磨により除去した. 拡散対をフェノール樹脂に埋めこんだ後, 拡散方向と平行に注意深く研磨し, 酸化クロム粉により仕上げた. EPMAにより各試料の溶質元素の特性X線強度を測定した. 測定条件は, 加速電圧: 25KV, 試料電流: 2×10^{-8} A(純Cuに対して), 電子線径: 約2μm, 試料送り速度: 40および100μm/minである. それらの特性X線強度をZAF法⁽¹²⁾⁽¹³⁾によりコンピューターを用いて濃度に変換し, 濃度距離曲線を得た. 拡散路は3元状態図のCu側固溶体領域に記入した.

3-2-3 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⁽¹⁴⁾とHallの方法⁽¹⁵⁾により決定できる⁽¹⁶⁾. 3元系におけるFickの第2法則は(1)および(2)式のように表される.

$$\partial C_1 / \partial t = \partial / \partial x (\bar{D}_{11}^3 \cdot \partial C_1 / \partial x) + \partial / \partial x (\bar{D}_{12}^3 \cdot \partial C_2 / \partial x), \quad (1)$$

$$\partial C_2 / \partial t = \partial / \partial x (\bar{D}_{21}^3 \cdot \partial C_1 / \partial x) + \partial / \partial x (\bar{D}_{22}^3 \cdot \partial C_2 / \partial x). \quad (2)$$

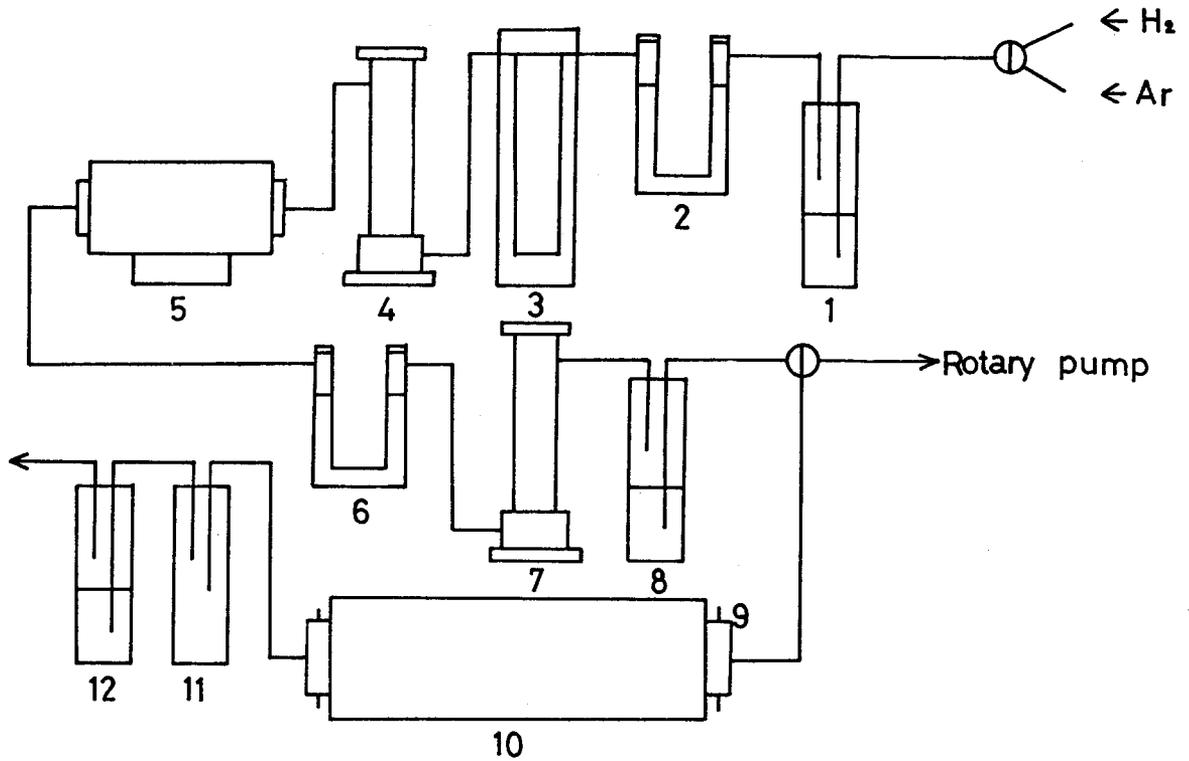


図 2 拡散焼鈍装置

1, 8, 12: 流動パラフィン 2, 6: シリカゲル 3: 流量計
 4, 7: P_2O_5 5: 脱酸炉 9: 水冷ジャケット 10: 拡散焼鈍炉
 11: トラップ

表 2 3元系相互拡散の拡散焼鈍条件

Cu-Ni-Zn系	T(K)	1023	1048	1076	1104	1133	
	Time(ks)	346.0	173.8	86.84	54.55	29.35	
〈A〉 Cu-Ni-Mn系	T(K)	1023	1048	1073	1103	1133	
	Time(ks)	574.8	323.2	108.0	107.0	108.0	
Cu-Ni-Sn系	T(K)	1023	1048	1073	1103	1133	
	Time(ks)	488.5	318.1	181.0	107.1	63.81	
Cu-Al-Zn系	T(K)	1043	1073	1103	1133	1203	
	Time(ks)	173.1	87.80	55.96	29.45	15.03	10.17
〈B〉 Cu-Sn-Zn系	T(K)	997	1023	1048	1073	1094	
	Time(ks)	358.8	208.0	125.1	74.8	46.20	
Cu-Mn-Zn系	T(K)	993	1013	1033	1073	1093	1123
	Time(ks)	472.6	305.1	196.6	87.60	59.70	35.00

ここで C_1 および C_2 は、溶質1および2のモル濃度であり、 t は拡散時間、 x は距離座標である。肩文字によって表示した成分3は溶媒を示し、それは従属変数として取り扱っている⁽¹⁷⁾。相互拡散係数 \bar{D}_{11}^3 および \bar{D}_{22}^3 は“直接係数”であり、 \bar{D}_{12}^3 および \bar{D}_{21}^3 は“間接係数”である。本研究においては溶媒3がCuであり、成分1および2は、たとえばCu-Ni-Zn系において、それぞれZnおよびNiである。

Kirkaldy⁽¹⁸⁾は、図3 (a)と3 (b)で示すように、(1)および(2)式の初期条件を $t=0$ で、 $C=C_1^{(-\infty)}$ ($x<0$) および $C=C_1^{(+\infty)}$ ($x>0$) とし、Boltzman-Matano法⁽¹⁴⁾を3元系に適用することにより、(3)および(4)式のようになることを示した。

$$\int_{C_1^{(-\infty)}}^{C_1} x dC_1 = -2t(\bar{D}_{11}^3 \cdot \partial C_1 / \partial x + \bar{D}_{12}^3 \cdot \partial C_2 / \partial x), \quad (3)$$

$$\int_{C_2^{(-\infty)}}^{C_2} x dC_2 = -2t(\bar{D}_{21}^3 \cdot \partial C_1 / \partial x + \bar{D}_{22}^3 \cdot \partial C_2 / \partial x). \quad (4)$$

Boltzmann-Matano界面は、

$$\int_{C_1^{(-\infty)}}^{C_1^{(+\infty)}} x dC_1 = \int_{C_2^{(-\infty)}}^{C_2^{(+\infty)}} x dC_2 = 0 \quad (5)$$

で定義される。ここで $C_i^{(-\infty)}$ および $C_i^{(+\infty)}$ ($i=1, 2$) は拡散対の終端組成である。独立した拡散対aおよびbの拡散路が、共通濃度 (C_1, C_2) で交わる場合、(3)および(4)式における積分項と微分項はaにおいて

$$S_1^a = \int_{C_1^{(-\infty)}}^{C_1} x dC_1, \quad S_2^a = \int_{C_2^{(-\infty)}}^{C_2} x dC_2 \quad (6-1)$$

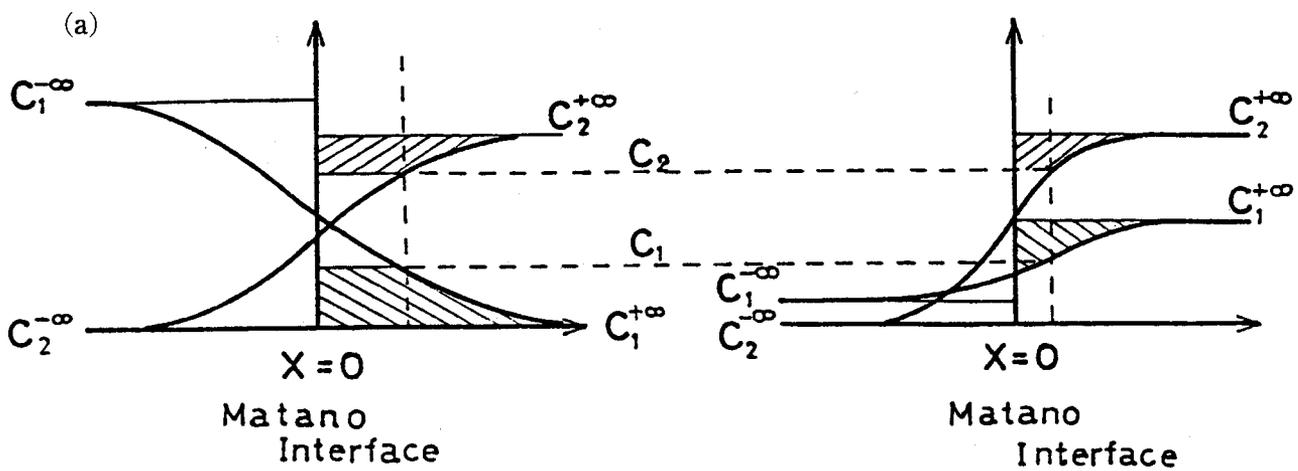
$$G_1^a = (\partial C_1 / \partial x), \quad G_2^a = (\partial C_2 / \partial x)$$

であり、拡散対bにおいては、

$$S_1^b = \int_{C_1^{(-\infty)}}^{C_1} x dC_1, \quad S_2^b = \int_{C_2^{(-\infty)}}^{C_2} x dC_2 \quad (6-2)$$

$$G_1^b = (\partial C_1 / \partial x), \quad G_2^b = (\partial C_2 / \partial x)$$

であり、いずれも実験的に決定できる。従ってこれらの実験値を用いて(3)および(4)式を \bar{D}_{ij}^3 について解くと、



$$\int_{C_1^{-\infty}}^{C_1^{+\infty}} X \partial C_1 = \int_{C_2^{-\infty}}^{C_2^{+\infty}} X \partial C_2 = 0$$

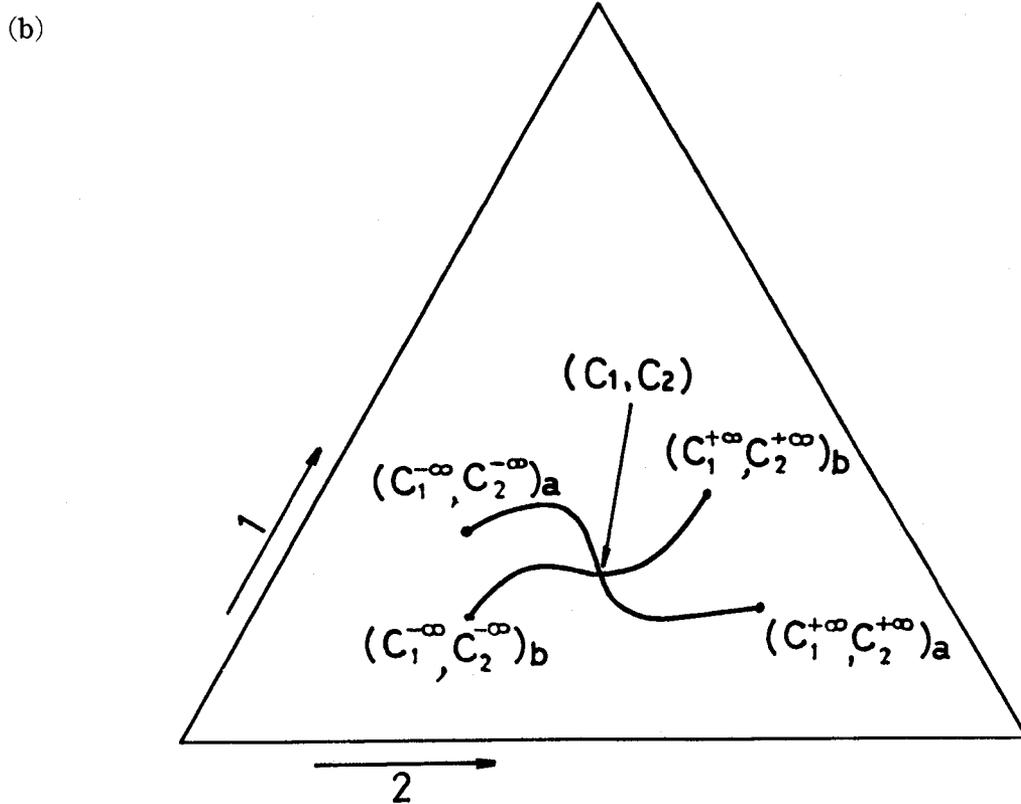


図 3 (a), (b) 3 元系拡散対における濃度距離曲線と拡散路

$$\begin{aligned}\widetilde{D}_{11}^3 &= (S_1^b G_2^a / 2 t^b - S_1^a G_2^b / 2 t^a) / G, \\ \widetilde{D}_{12}^3 &= (S_1^a G_1^b / 2 t^a - S_1^b G_1^a / 2 t^b) / G, \\ \widetilde{D}_{22}^3 &= (S_2^a G_1^b / 2 t^a - S_2^b G_1^a / 2 t^b) / G\end{aligned}\tag{7}$$

および

$$\begin{aligned}\widetilde{D}_{21}^3 &= (S_2^b G_2^a / 2 t^b - S_2^a G_2^b / 2 t^a) / G \\ G &= G_1^a G_2^b - G_1^b G_2^a\end{aligned}$$

であり (t^a および t^b は、それぞれ拡散対 a および b の拡散時間)、4 個の相互拡散係数は、拡散路の交点 (C_1, C_2) の共通濃度で決定される⁽¹⁹⁾。また (7) 式よりわかるように 4 個の相互拡散係数を精度よく求めるためには、拡散路が中央領域において直角に近い角度で交わるように選択すべきである⁽⁴⁾ (図 3 (b) 参照)。なお、それぞれの系についての 2 元-2 元拡散対における濃度距離曲線の終端組成での相互拡散係数は Hall の方法により決定した⁽¹⁵⁾ (20)。

3-3 実験結果と考察

3-3-1 濃度距離曲線と拡散路

図 4 (a)-1 ~ (c)-2 に Cu-Ni-Zn, Cu-Ni-Mn および Cu-Ni-Sn 系の濃度距離曲線の例を示し、図 5 (a)-1 ~ (c)-2 に Cu-Al-Zn, Cu-Zn-Sn および Cu-Mn-Zn のそれらの例を示す。ここで $x=0$ は Matano 界面を示す。図 4 (a)-1 ~ (c)-2 においてそれぞれの系における Zn, Mn および Sn の拡散距離は Ni のそれらに比較してかなり長い。従って Cu-Ni-Zn, Cu-Ni-Mn および Cu-Ni-Sn 合金中の Zn, Mn および Sn 原子の拡散は、それぞれの合金中の Ni 原子に比較してかなり速いことがわかる。また Cu-Ni-X ($X=Zn, Mn, Sn$) 系の 2 元-2 元拡散対において、見かけ上 Zn, Mn あるいは Sn が濃度勾配に逆らって拡散することにより、それらの濃度距離曲線において極大値と極小値を示し、拡散の再分布現象⁽³⁾ が現れている。これは 3 元または多元系における特有な現象であり、2 元系の相互拡散においては起こり得ないものである。Cu-Al-Zn 系 (図 5 (a)-1, 2) における Al と Zn の拡散距離はほぼ同じであり、Cu-Zn-Sn および Cu-Mn-Zn 系 (図 5 (b)-1, 2, (c)-1, 2) における Sn および Zn の拡散距離は、それぞれ Zn および Mn に比べて少し長い。また各系の左右の終端組成付近において濃度距離曲線の勾配には差がある。後述するように、このことは各系において相互拡散係数の大きな濃度依存性が存在することを示している。

3 元系における成分 1 および 2 の相互拡散流束 J_1 および J_2 は、

$$\begin{aligned}\bar{J}_1 &= \bar{J}_{11} + \bar{J}_{12} \\ &= -\widetilde{D}_{11}^3 \cdot \partial C_1 / \partial x - \widetilde{D}_{12}^3 \cdot \partial C_2 / \partial x\end{aligned}\tag{8}$$

および

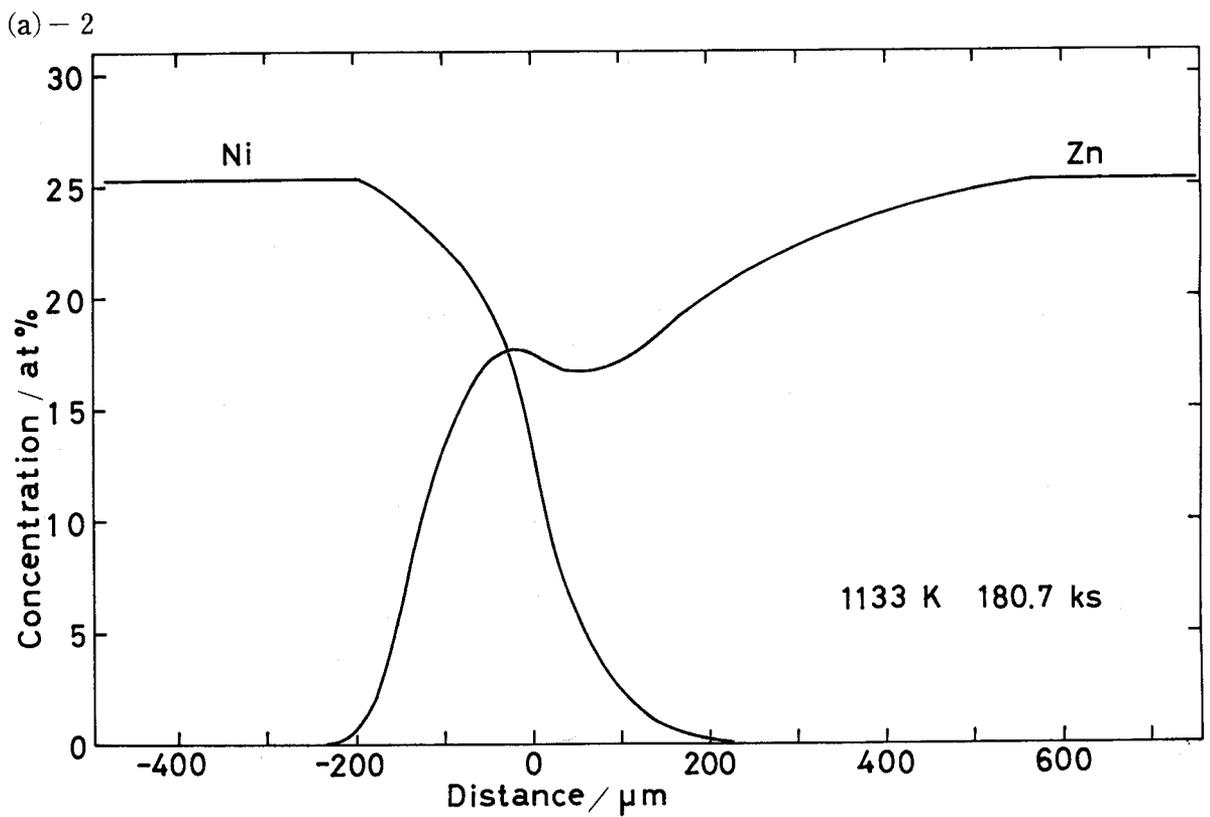
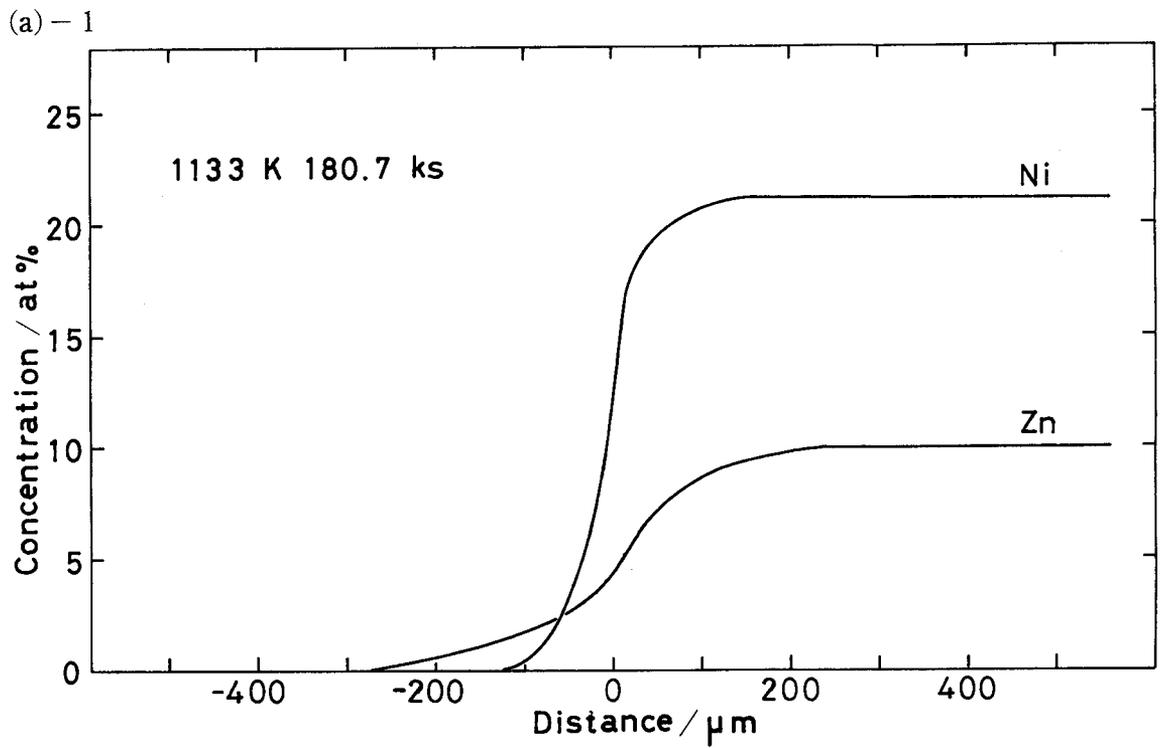


図 4 (a) - 1, 2 Cu-Ni-Zn系におけるNiとZnの濃度距離曲線
 (a) - 1 拡散対 A5
 (a) - 2 拡散対 B3

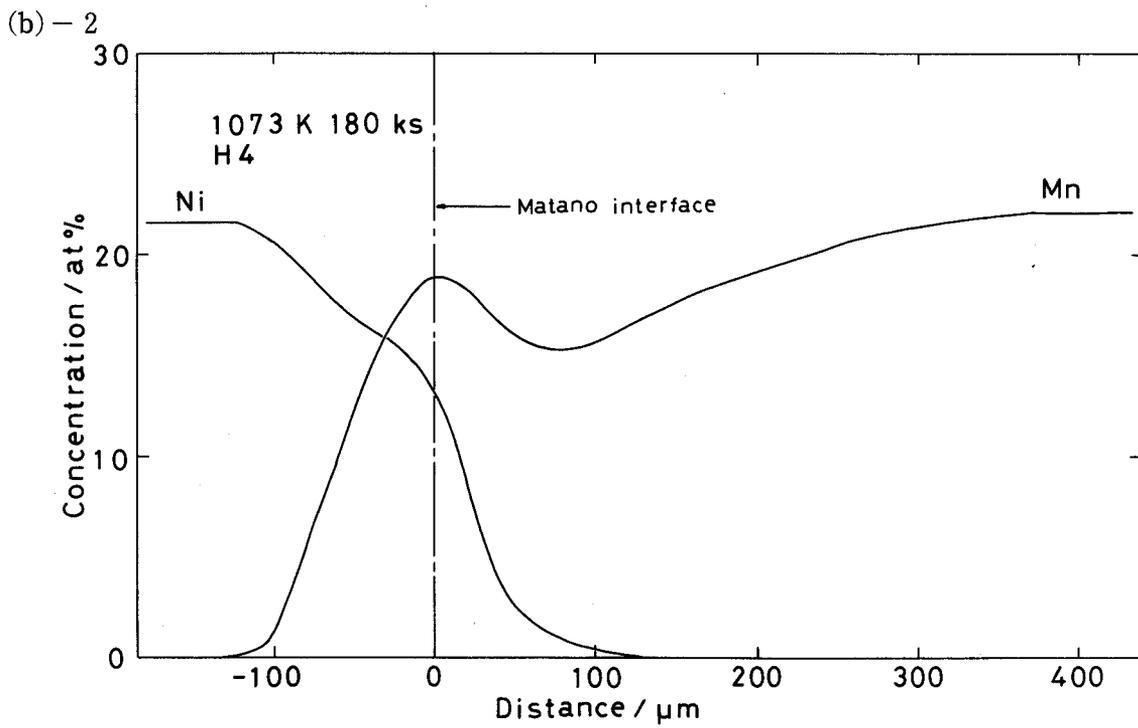
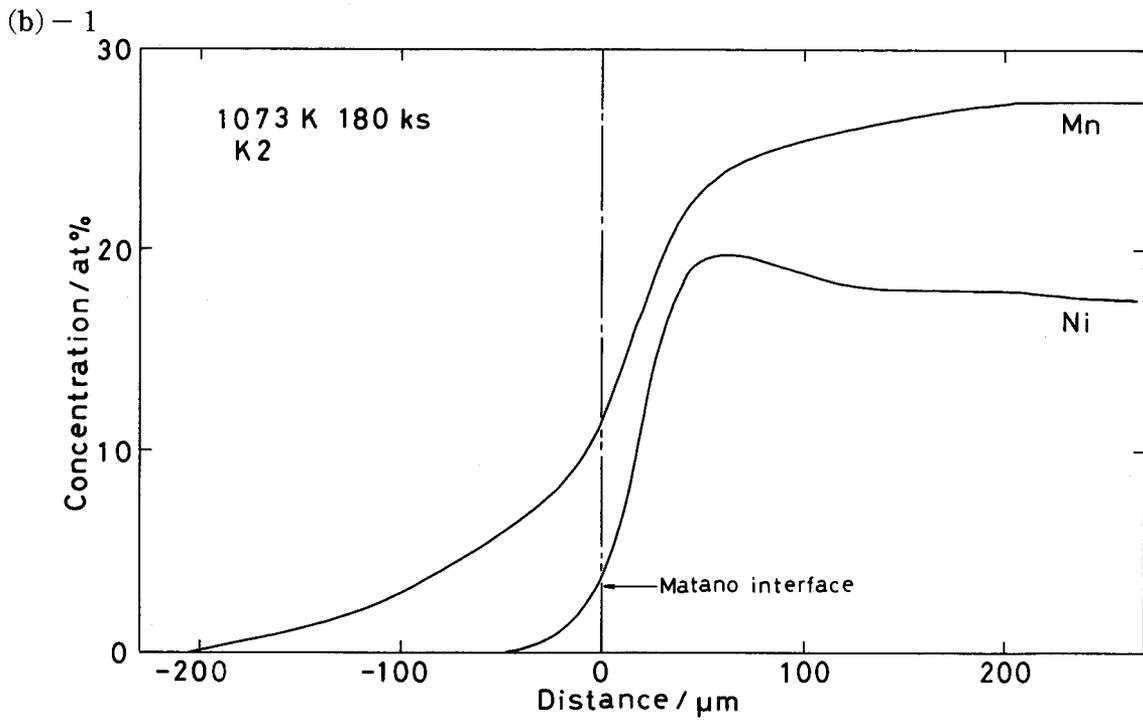
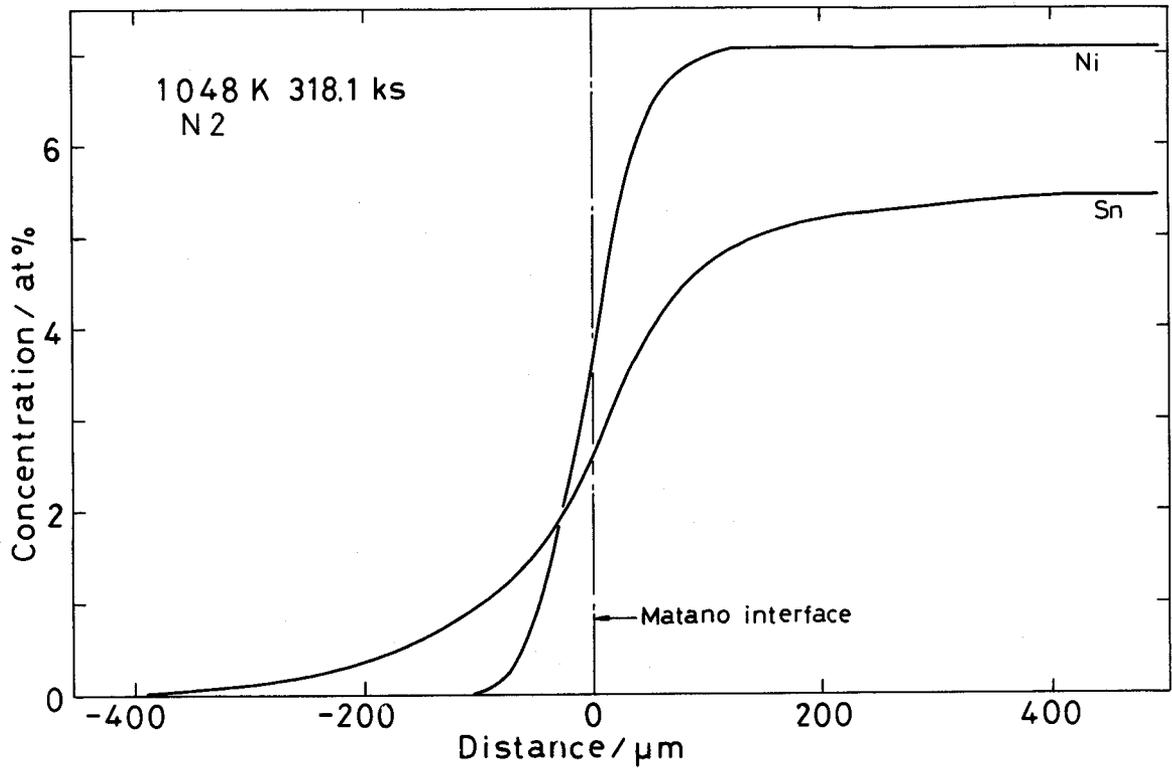


図 4 (b)-1, 2 Cu-Ni-Mn系におけるNiとMnの濃度距離曲線
 (b)-1 拡散対 K2
 (b)-2 拡散対 H4

(c)-1



(c)-2

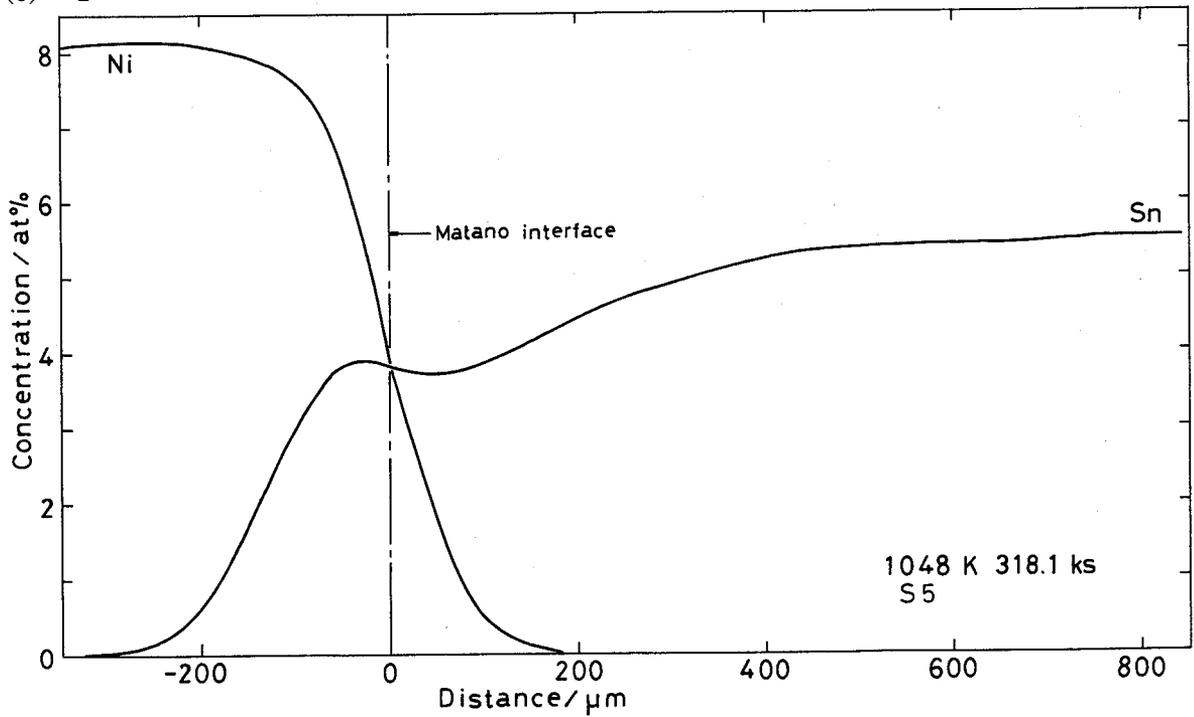
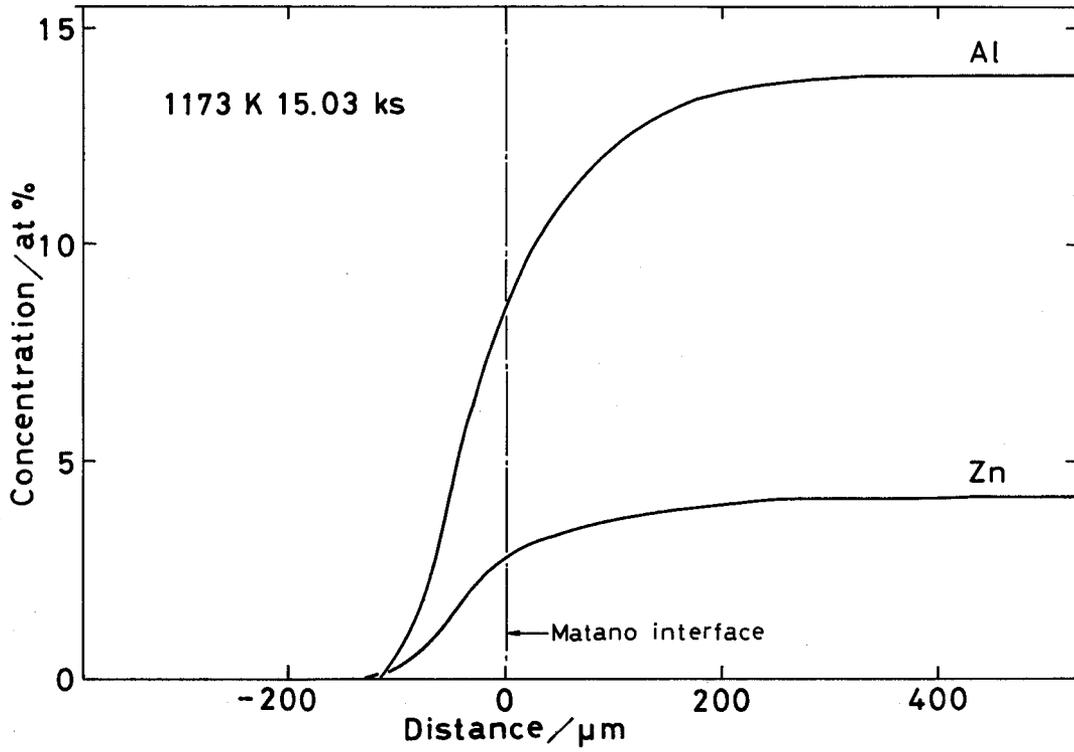


図 4 (c)-1, 2 Cu-Ni-Sn系におけるNiとSnの濃度距離曲線
(c)-1 拡散対 N2
(c)-2 拡散対 S5

(a)-1



(a)-2

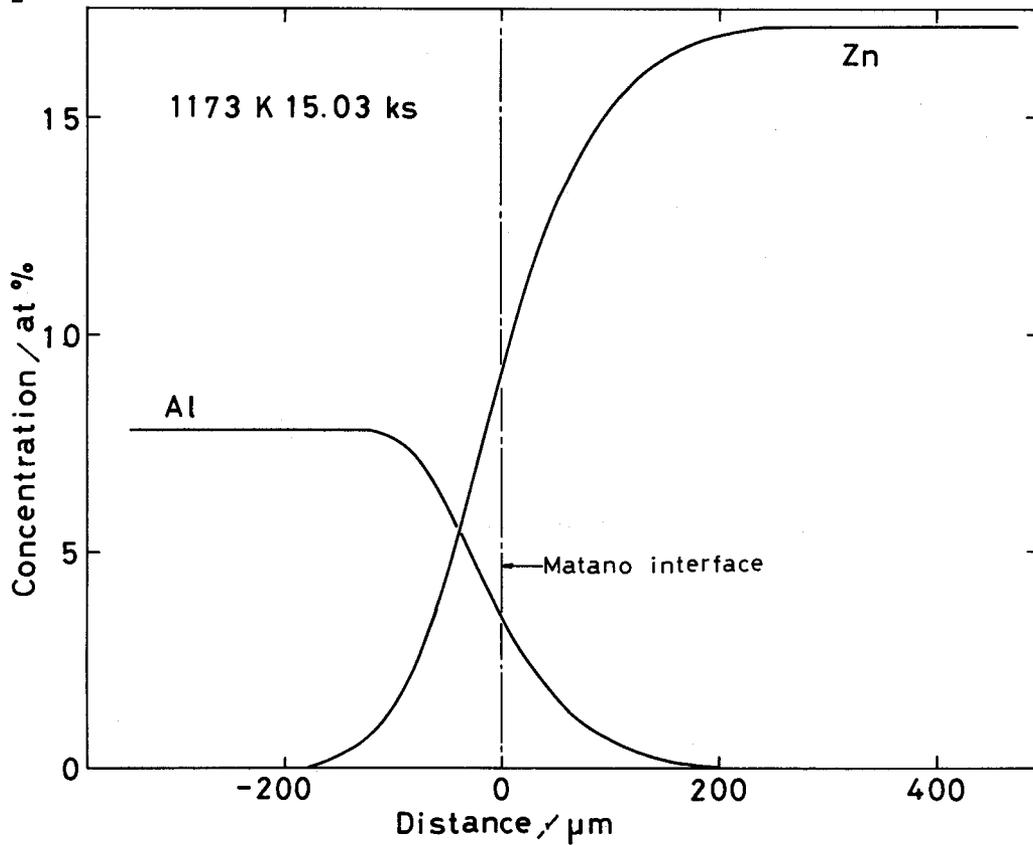


図 5 (a)-1, 2 Cu-Al-Zn系におけるAlとZnの濃度距離曲線
(a)-1 拡散対 A4
(a)-2 拡散対 B3

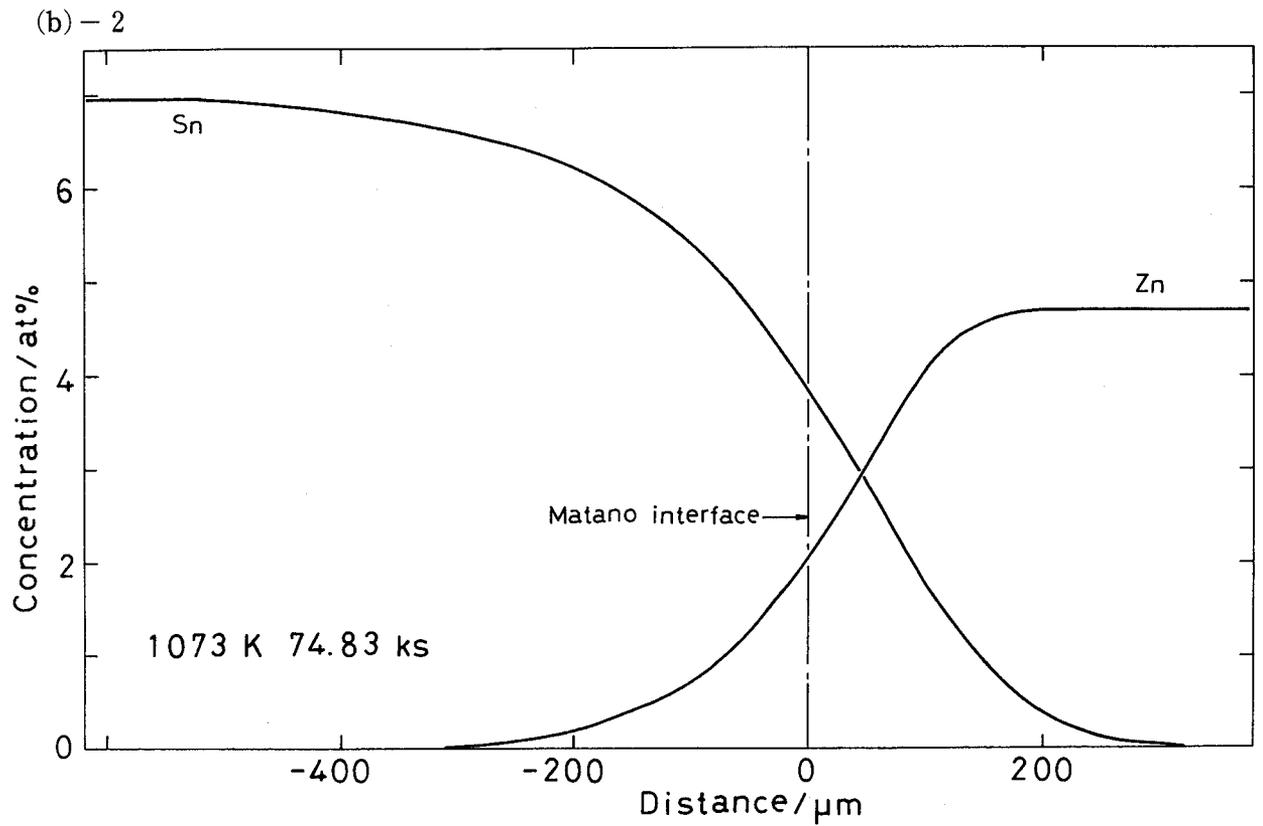
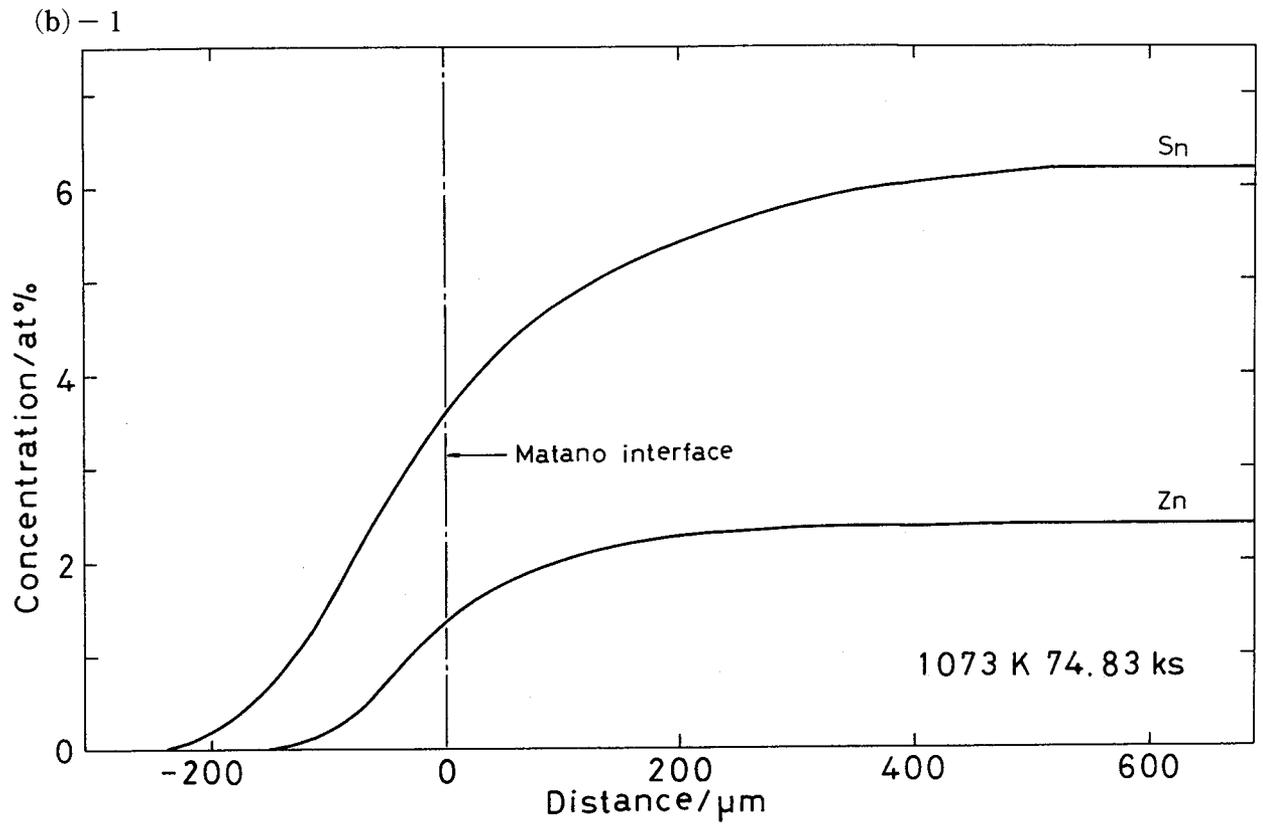
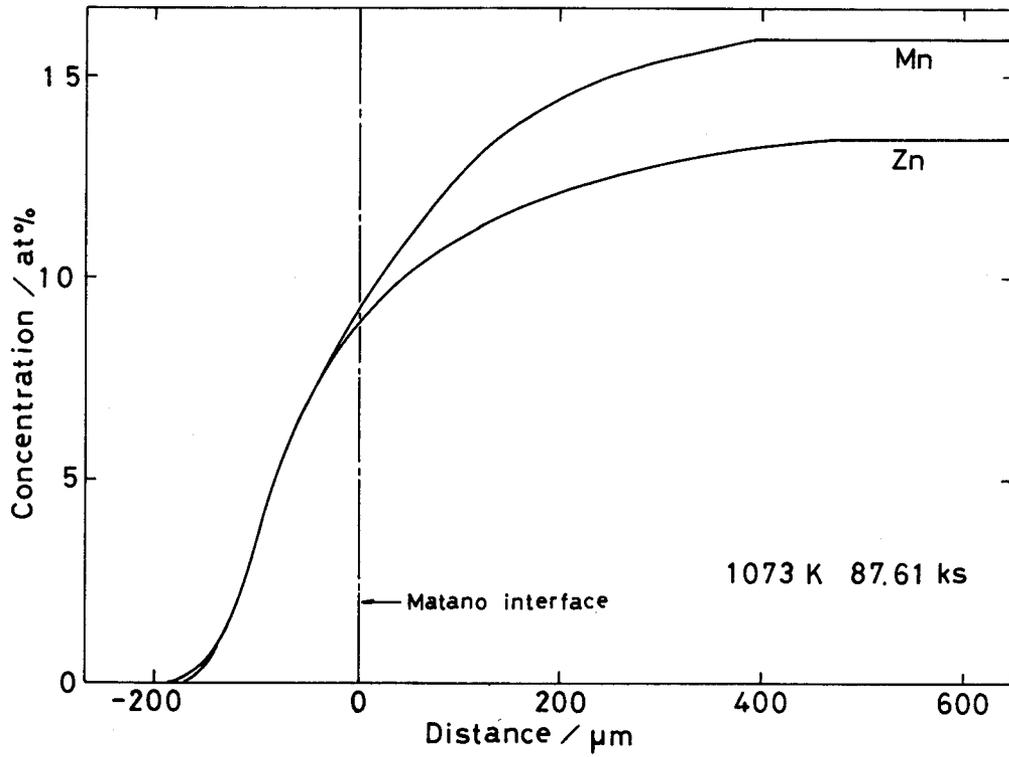


図 5 (b) - 1, 2 Cu-Sn-Zn系におけるSnとZnの濃度距離曲線
 (b) - 1 拡散対 A1
 (b) - 2 拡散対 B7

(c) - 1



(c) - 2

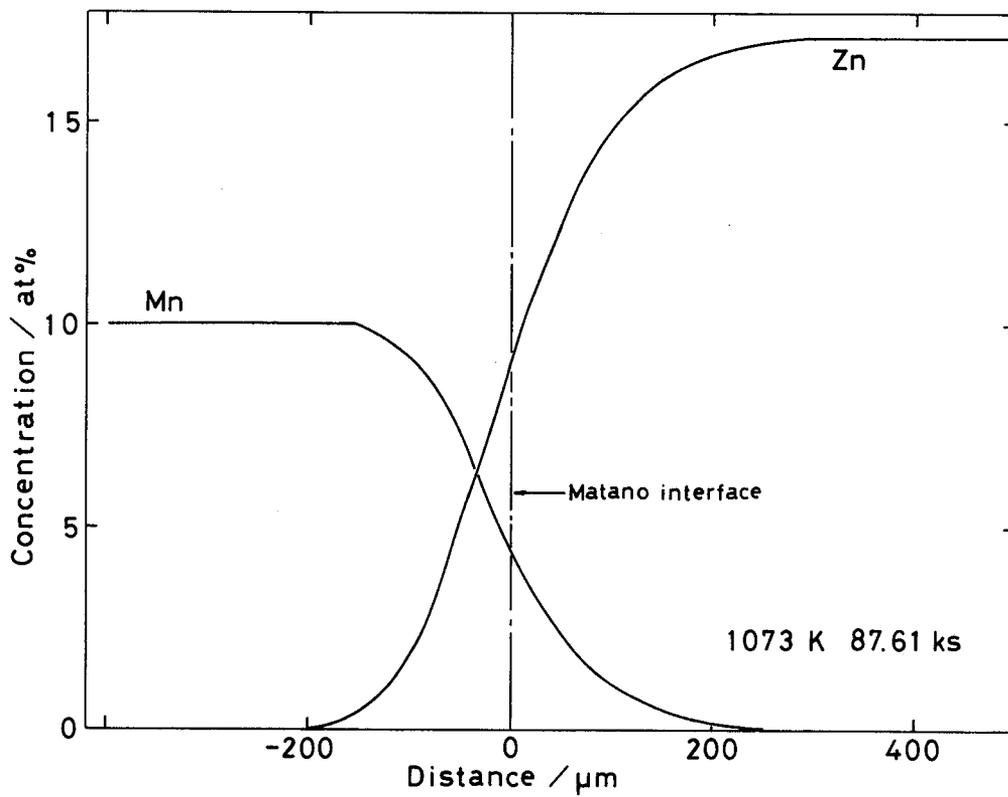


図 5 (c) - 1, 2 Cu-Mn-Zn系におけるMnとZnの濃度距離曲線
(c) - 1 拡散対 M 6
(c) - 2 拡散対 Z 6

$$\begin{aligned}\tilde{J}_2 &= \tilde{J}_{21} + \tilde{J}_{22} \\ &= -\tilde{D}_{21} \cdot \partial C_1 / \partial x - \tilde{D}_{22} \cdot \partial C_2 / \partial x.\end{aligned}\quad (9)$$

ここで \tilde{J}_{11} は成分1の濃度勾配による成分1の直接流束であり、 \tilde{J}_{12} は成分2の濃度勾配による成分1の
間接流束である。 \tilde{J}_{22} および \tilde{J}_{21} についても同様である。直接係数が正、間接係数が負であり、成分1お
よび2の濃度勾配が同符号である場合（たとえば図4 (a) - 1),

$$\begin{aligned}\tilde{J}_{11} < 0, & \quad \tilde{J}_{12} > 0 \\ \text{および} & \\ \tilde{J}_{21} > 0, & \quad \tilde{J}_{22} < 0\end{aligned}\quad (10)$$

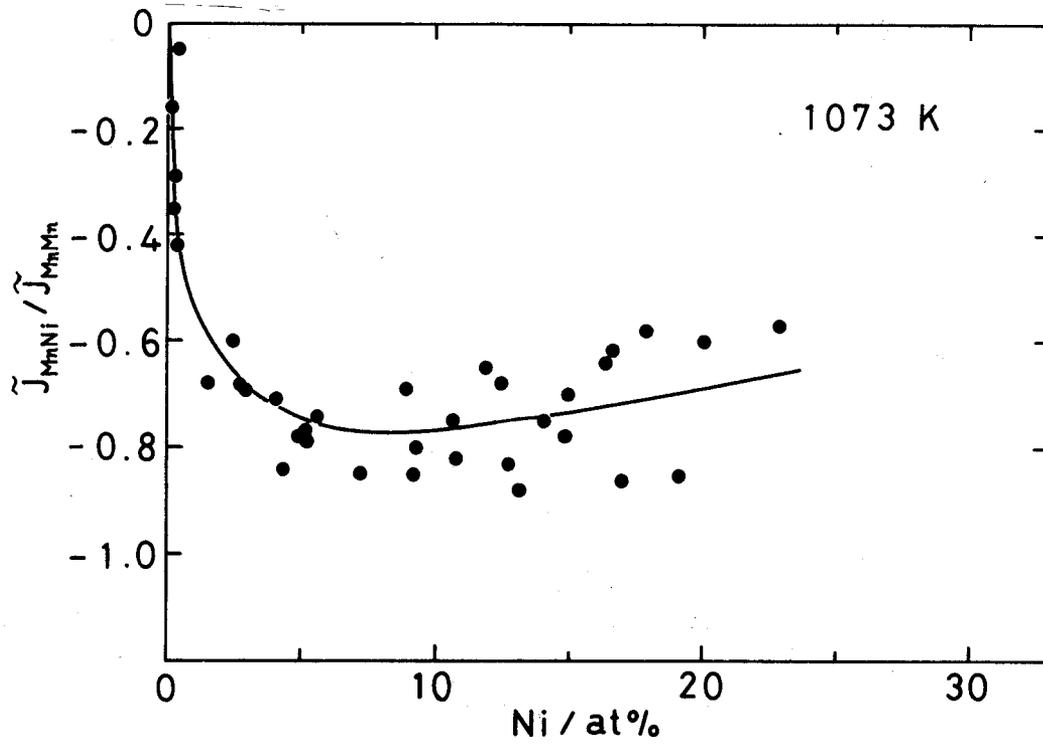
であり、成分2の濃度勾配が成分1のそれに対し逆である場合（たとえば図4 (a) - 2),

$$\begin{aligned}\tilde{J}_{11} < 0, & \quad \tilde{J}_{12} < 0 \\ \text{および} & \\ \tilde{J}_{21} > 0, & \quad \tilde{J}_{22} > 0\end{aligned}\quad (11)$$

となる。従って、直接係数と間接係数が異符号となる場合の2元-2元拡散対における全流束 \tilde{J}_1 および
 \tilde{J}_2 の絶対値は、Cu-3元拡散対の全流束よりも大となる。直接係数と間接係数が同符号である場合は
(たとえば図5 (a) - 1, 2), 逆の傾向になる。Aグループの例としてCu-Ni-Mn系のCu-3元拡
散対における $\tilde{J}_{12} / \tilde{J}_{11}$ と成分2の濃度との関係および $\tilde{J}_{21} / \tilde{J}_{22}$ と成分1の濃度との関係を図6 (a)と6
(b)に示し、Bグループの例としてはCu-Sn-Zn系について同様な関係を図7 (a)および (b)に示す。
(8) および (9) 式で示したように、直接および間接流束は、拡散路の交点組成での \tilde{D}_{ij} および
 $\partial C_i / \partial x$ (i, j = 1, 2) の値を代入することによって算出できる。Cu-Ni-Mn系における $\tilde{J}_{MnNi} / \tilde{J}_{MnMn}$
は高Ni側で若干増加しているが、8 at%付近まで急激に減少している。また $\tilde{J}_{NiMn} / \tilde{J}_{NiNi}$ は20 at%Mn付
近まで増加の傾向はない。一方Cu-Sn-Zn系における $\tilde{J}_{ZnSn} / \tilde{J}_{ZnZn}$ および $\tilde{J}_{SnZn} / \tilde{J}_{SnSn}$ は、それぞれSnお
よびZn濃度と共に急激に増加している。従って、両系とも間接流束の影響が溶質濃度の増加と共に大
きくなるといえる。この傾向は本研究における他の系でも認められた。なお、図6 (a)および (b)で
明らかであるように、Cu-Ni-Mn系の α 相領域において $-1 < \tilde{J}_{MnNi} / \tilde{J}_{MnMn} \leq 0$ であるが、 $\tilde{J}_{NiMn} / \tilde{J}_{NiNi}$
は16.7 at%Mnにおいて-1, すなわち $\tilde{J}_{Ni} = 0$ であり、後述するようにこの系においてZero-flux面
(ZFP)⁽²¹⁾の存在が予知される。

一方、DayanandaとKim⁽²¹⁾は濃度距離曲線の任意の組成でのi成分の相互拡散流束 \tilde{J}_i を求める式を
導出した。以下にその導出方法について簡単に述べる。

(a)



(b)

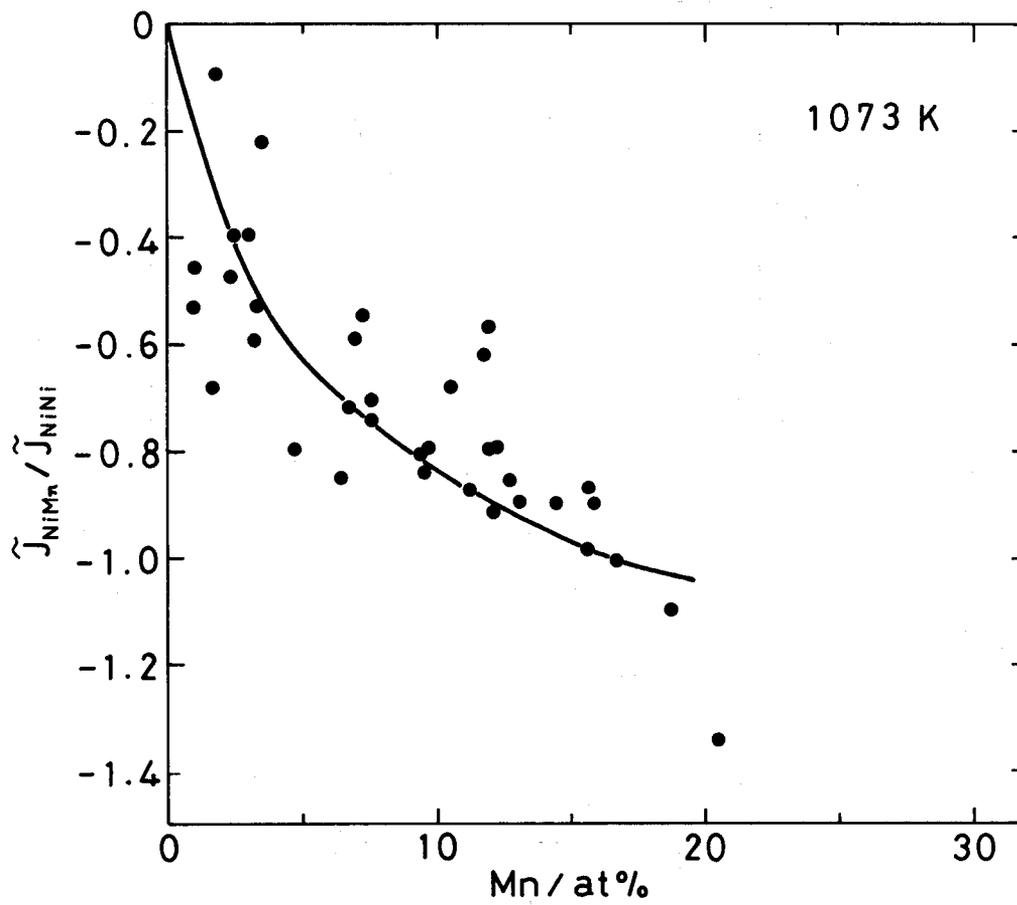
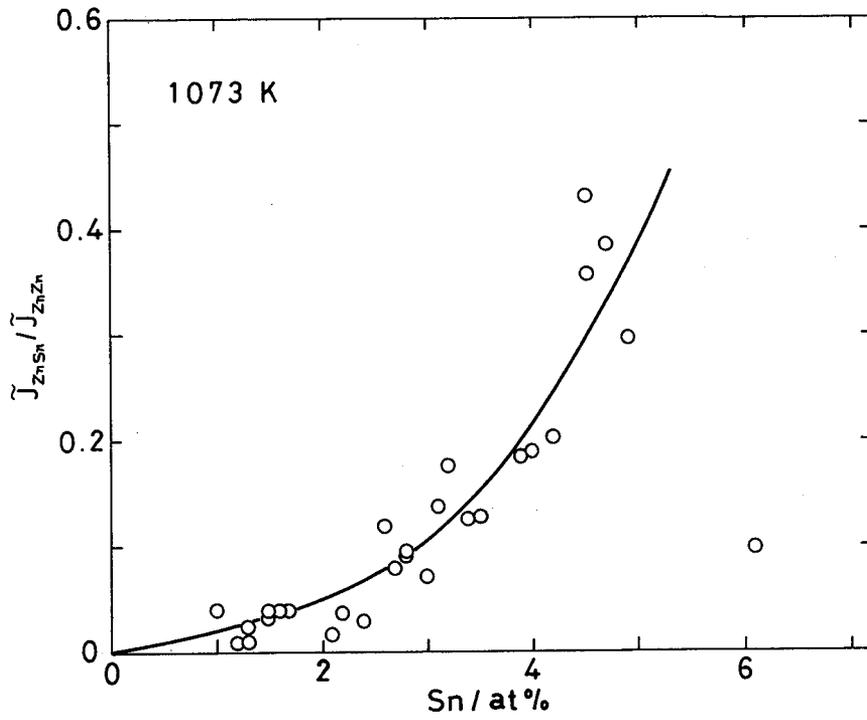


図 6 Cu-Ni-Mn系 (Aグループ) の拡散対K1~K5における
 (a) $\tilde{J}_{MnNi} / \tilde{J}_{MnMn}$ とNi濃度, (b) $\tilde{J}_{NiMn} / \tilde{J}_{NiNi}$ とMn濃度との関係.

(a)



(b)

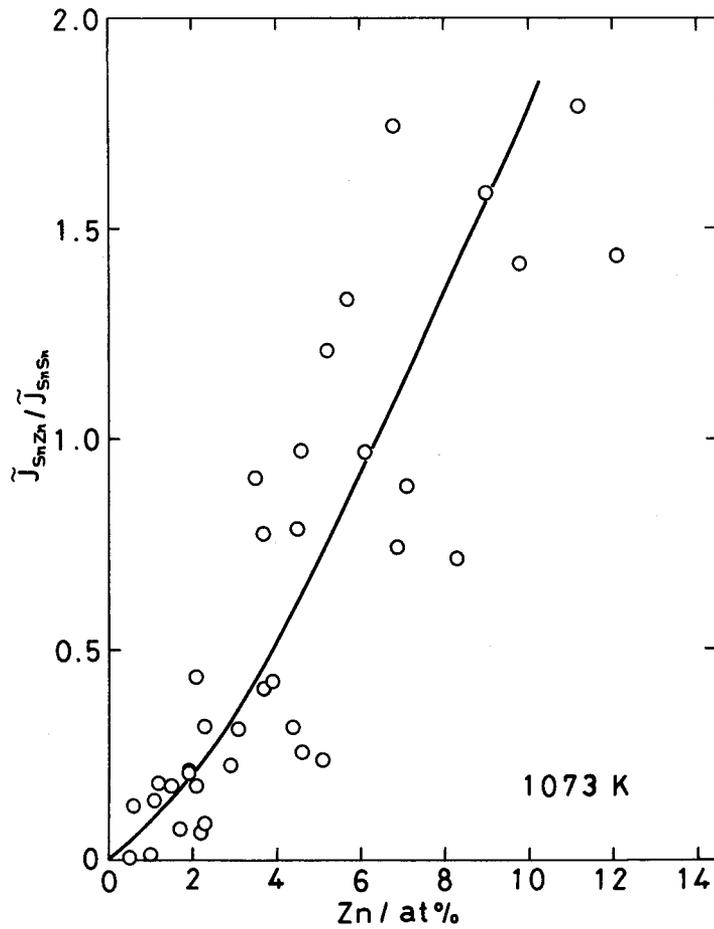


図 7 Cu-Sn-Zn系 (Bグループ) の拡散対A1~A4における
 (a) $\tilde{J}_{ZnSn} / \tilde{J}_{ZnZn}$ と Sn濃度, (b) $\tilde{J}_{SnZn} / \tilde{J}_{SnSn}$ と Zn濃度との関係.

Fickの第1法則に関連する連続の条件は、

$$(\partial C_i / \partial t)_x = -(\partial \bar{J}_i / \partial x)_t \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (12)$$

であり、

$$(\partial C_i / \partial t)_x = -(\partial x / \partial t)_{C_i} (\partial C_i / \partial x)_t \quad (13)$$

であるから

$$(\partial \bar{J}_i / \partial x)_t = (\partial x / \partial t)_{C_i} (\partial C_i / \partial x)_t \quad (14)$$

と書ける。 Boltzmannパラメータ

$$\lambda = x / t^{0.5} \quad (15)$$

を導入し、(14)式を整理して積分すると

$$\begin{aligned} (\partial \bar{J}_i / \partial x)_t &= 1 / 2 \cdot \lambda / t^{0.5} \cdot (\partial C_i / \partial x)_t \\ \int d\bar{J}_i &= \int 1 / 2 \cdot \lambda / t^{0.5} \cdot (\partial C_i / \partial x) dx \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 1 / (2 t^{0.5}) \cdot \int \lambda dC_i \\ &= 1 / (2 t) \int x dC_i. \quad (17) \end{aligned}$$

積分区間を終端組成 $C_i^{(+\infty)}$ から任意の組成 C_i までとすると

$$\int_{\bar{J}_i^{(+\infty)}}^{\bar{J}_i^{(x)}} d\bar{J}_i = 1 / (2 t) \int_{C_{Ni}^{(-\infty)}}^{C_i^{(x)}} x dC_i, \quad (18)$$

終端組成では $\bar{J}_i = 0$ であるので、

$$\bar{J}_i(x) = 1 / (2 t) \int_{C_i^{(+\infty)}}^{C_i^{(x)}} x dC_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (19)$$

と表される。従って(19)式により濃度距離曲線の任意の組成で相互拡散流束を求めることができる。

図8 (a)および(b)と図9 (a)および(b)には、Cu-Ni-Mn系とCu-Ni-Sn系のCu-Cu基3元拡

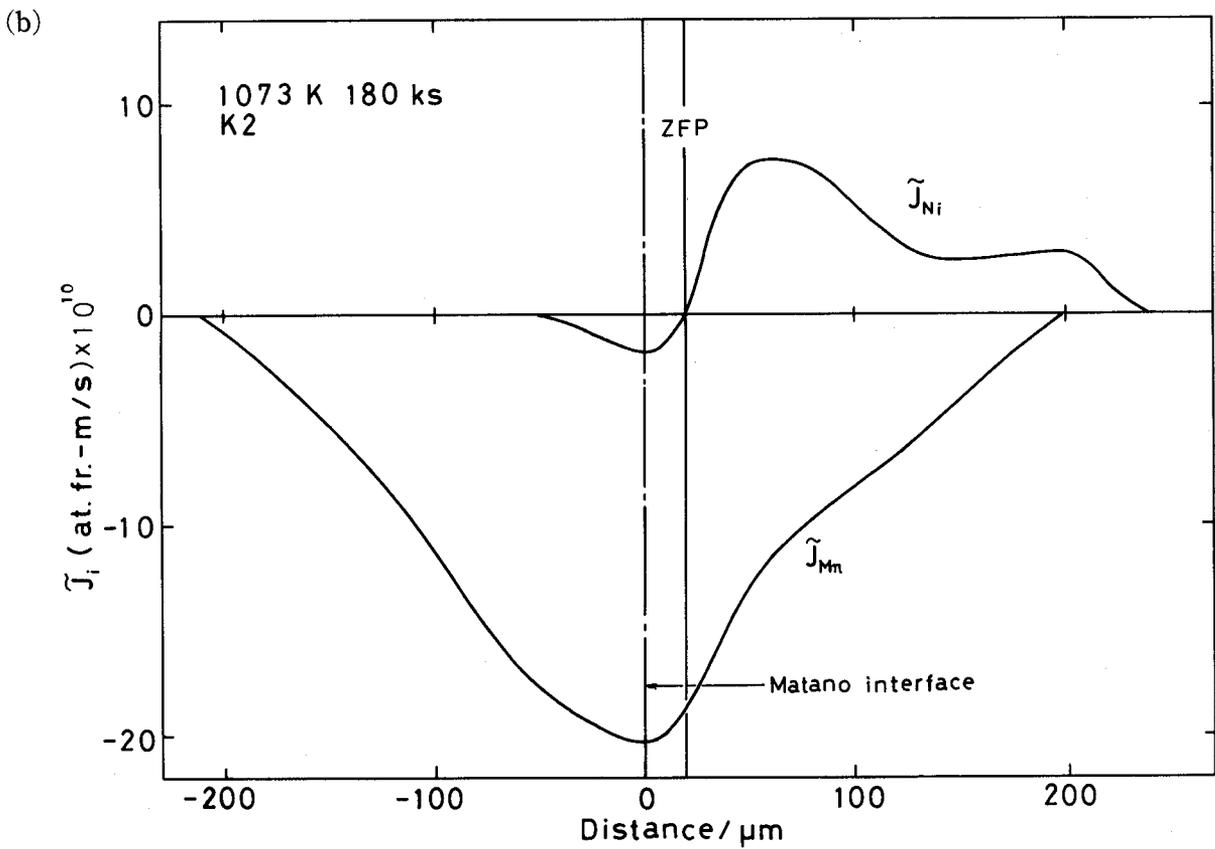
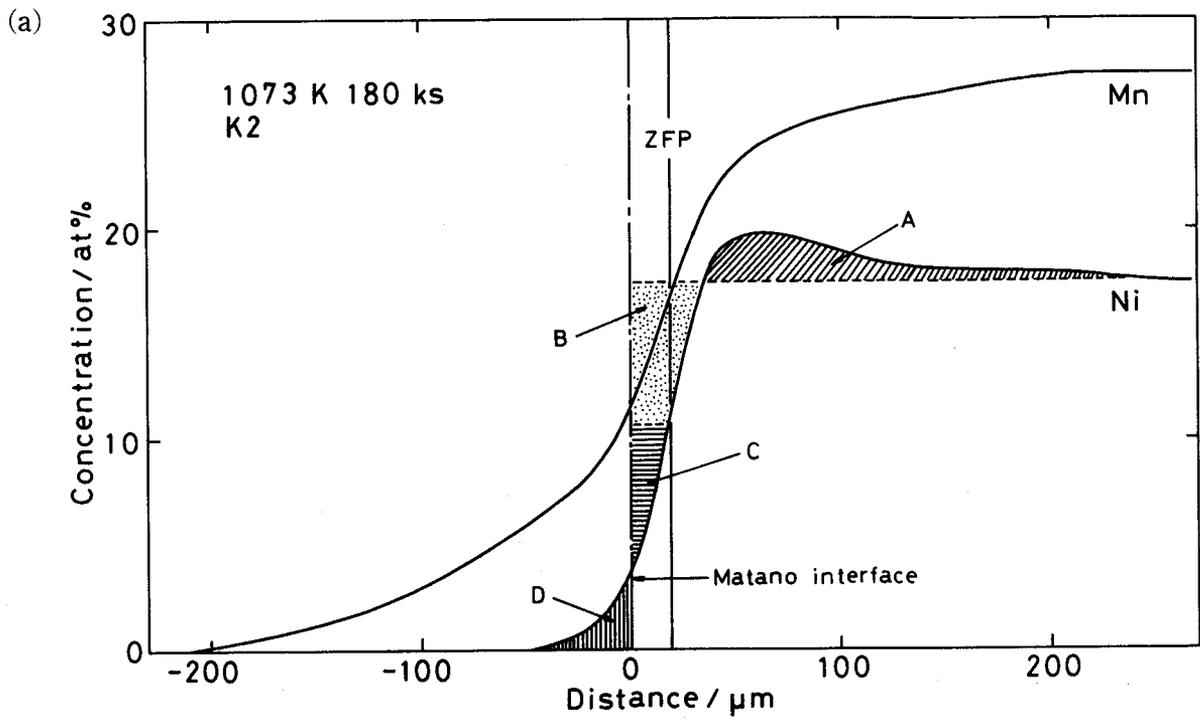


図 8 Cu-Ni-Mn系の拡散対K2における (a)濃度距離曲線と (b)相互拡散流束,
ZFP:Zero-flux面

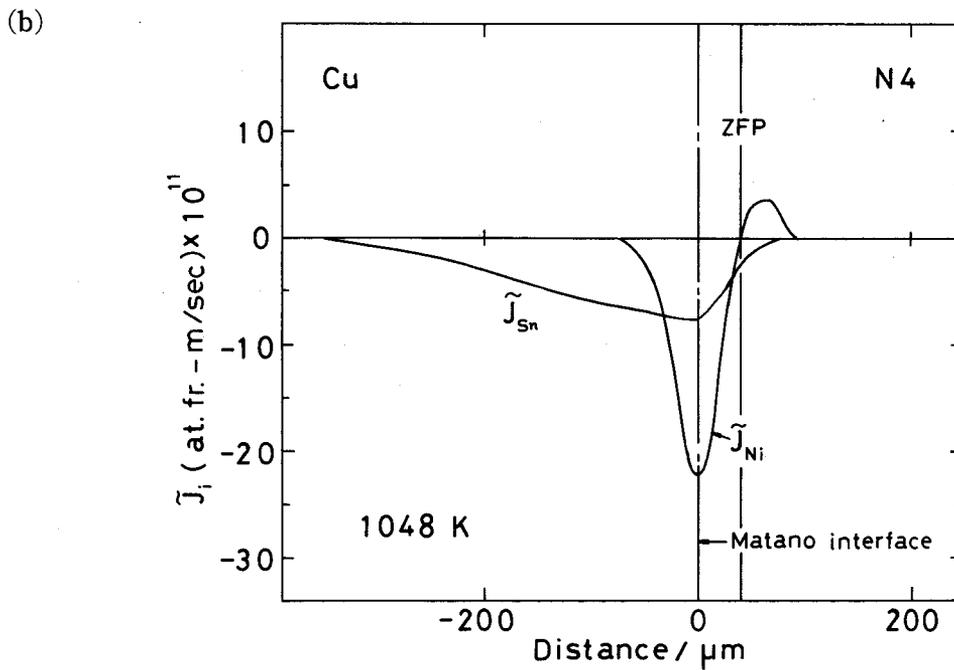
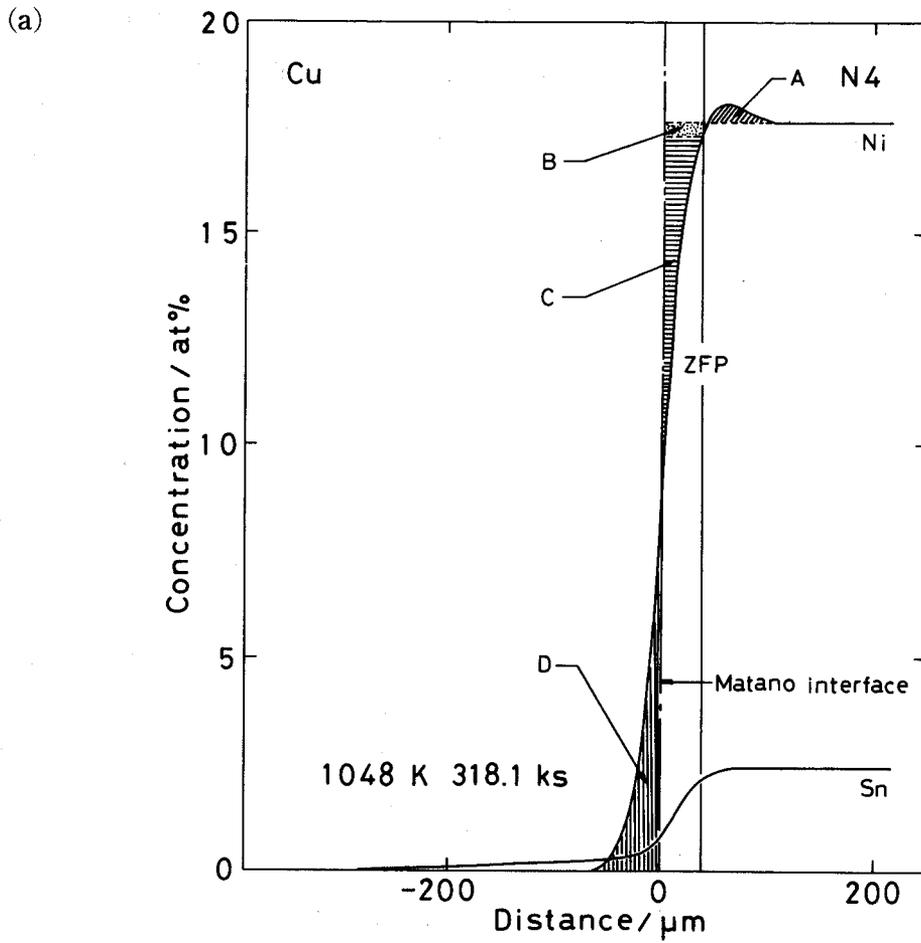


図 9 Cu-Ni-Sn系の拡散対N4における (a)濃度距離曲線と (b)相互拡散流束, ZFP: Zero-flux面

散対，すなわちK2とN4において(19)式を用いて算出した相互拡散流束 \tilde{J}_1 および \tilde{J}_2 を濃度距離曲線と共に示したものである．ここでZFPとはZero-flux面のことであり，再分布現象が生じ，成分iの相互拡散流束が拡散領域内で $\tilde{J}_i = 0$ となる面である． $\tilde{J}_i = 0$ であるZFPにおいて(19)式により次式が成り立つ⁽²¹⁾．

$$\int_{C_i^{(+\infty)}}^{C_i^{(ZFP)}} x dC_i = \int_{C_i^{(-\infty)}}^{C_i^{(ZFP)}} x dC_i = 0. \quad (20)$$

すなわち図8(a)および9(a)のNiの濃度距離曲線に対し(20)式を適用すると

$$\int_{C_{Ni}^{(-\infty)}}^{C_{Ni}^{(ZFP)}} x dC_i = \text{area A} + \text{area B} \quad (21)$$

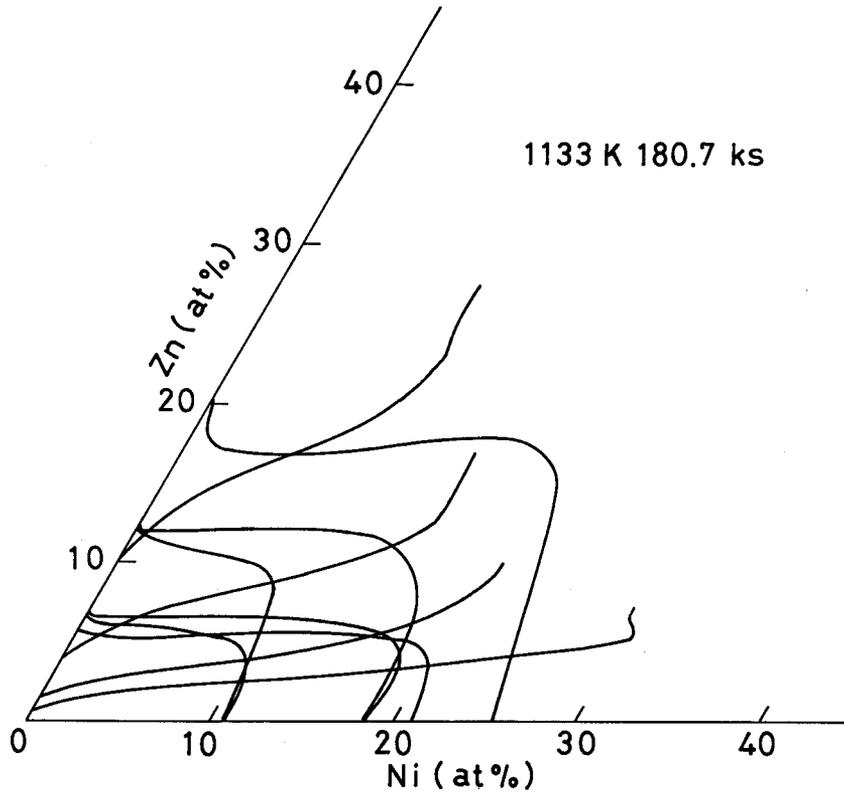
および

$$\int_{C_{Ni}^{(-\infty)}}^{C_{Ni}^{(ZFP)}} x dC_i = \text{area C} + \text{area D} \quad (22)$$

が成り立たなければならない．ここで面積AおよびB(面積CおよびD)は，異符号であるが大きさは同じである．またCu-Ni-Mn系における拡散対K2のZFP組成はCu-10.8 at%Ni-16.7 at%Mnであり，この組成は図6(a)および(b)で示したZFP組成に一致する．両系において \tilde{J}_{Mn} あるいは \tilde{J}_{Sn} は拡散領域内で負であり，MnあるいはSn原子が合金側からCu側に流れることを示している．一方，両系における \tilde{J}_{Ni} は負の領域から流束が零の位置，すなわちZFPを通過し正へと転じている．従ってZFPより左側では，Ni原子は合金側からCu側へ流れ，ZFPより右側では逆方向に流れることを示している．

図10(a)~(f)はそれぞれの系における各拡散対の濃度分布を等温断面図にプロットしたものである．これは状態図上で合金成分が拡散する経路を示しているもので”拡散路”と呼ばれている⁽³⁾⁽²²⁾．合金成分は，状態図上を直線的に拡散していくのではなく，本研究における拡散路はS字型を示している．特にCu-Ni-Zn，Cu-Ni-MnおよびCu-Ni-Sn系については，拡散路が著しく屈曲している．これらは図4(a)~(c)で示したように，NiとZn，NiとMnあるいはNiとSnとの拡散速度の差が大きく，溶質元素間において顕著な相互作用が存在しているためである．S字型の拡散路はFe-Co-Ni系⁽²⁰⁾，Co-Cr-Al系⁽⁴⁾およびAl-Ag-Zn⁽²³⁾においても得られている．

(a)



(b)

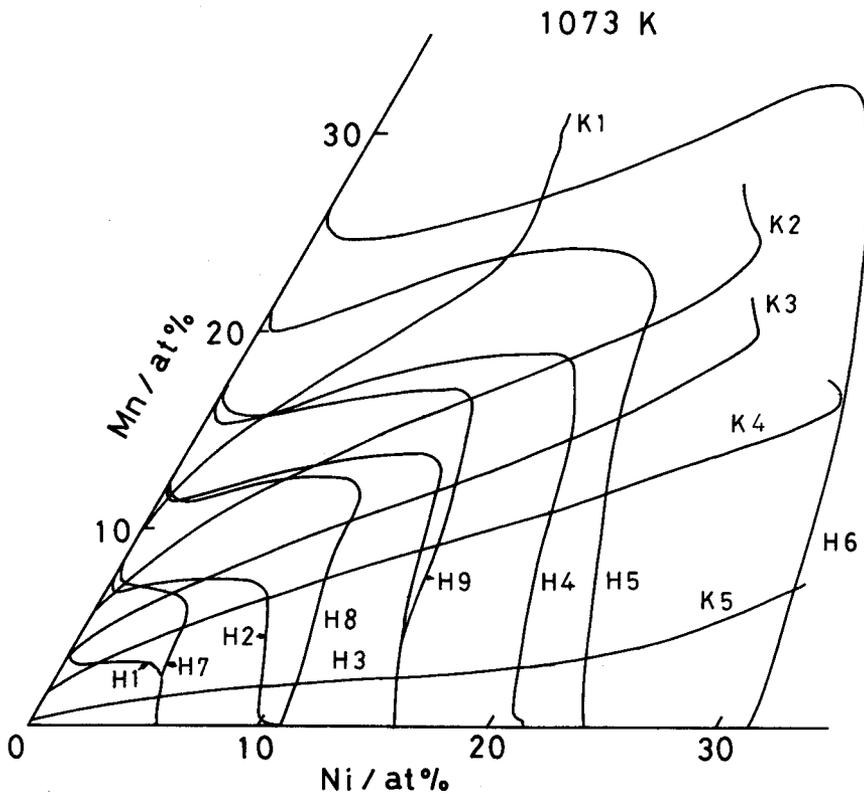
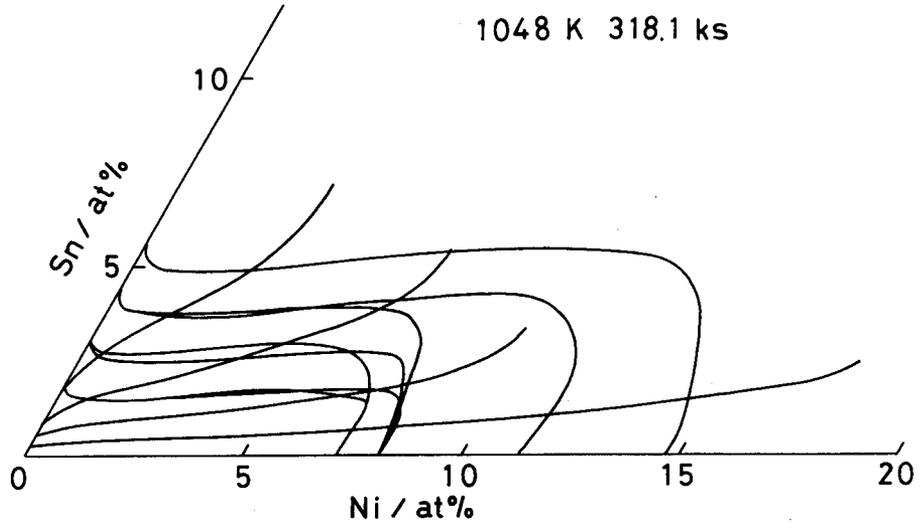
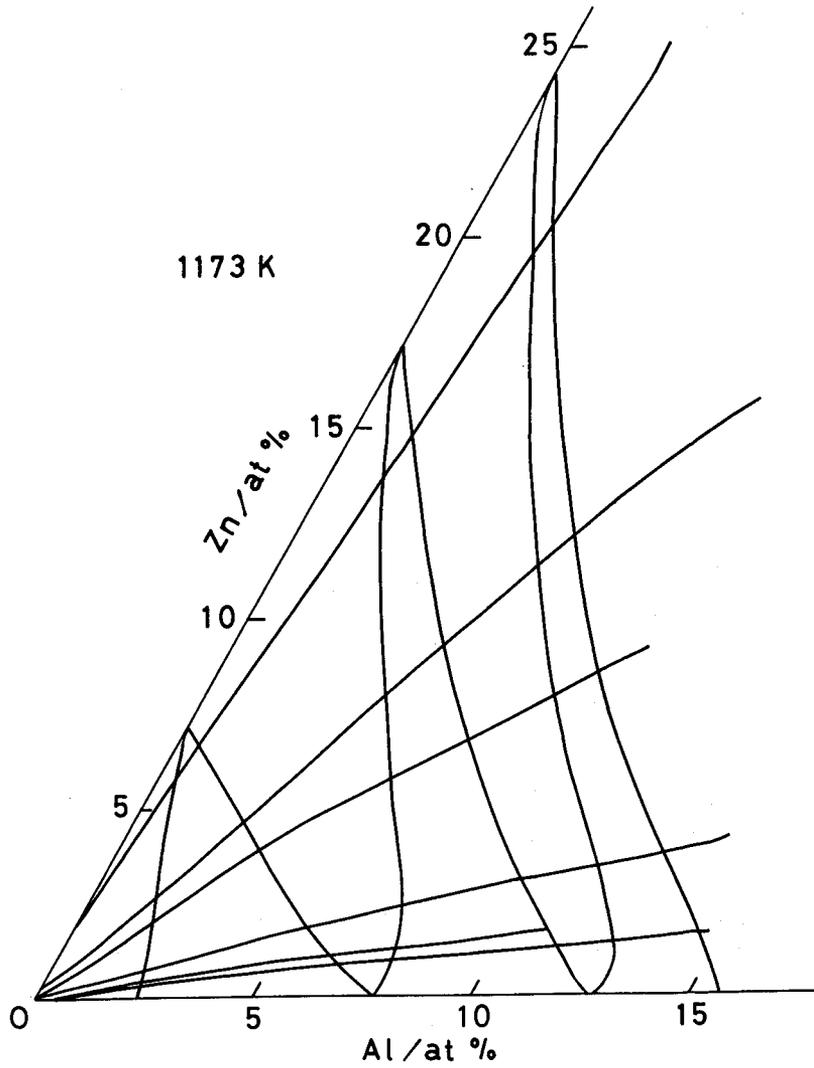


図 10 (a), (b), (c), (d), (e)および (f) Cu合金の拡散対における拡散路
(a)Cu-Ni-Zn系 (b)Cu-Ni-Mn系 (c)Cu-Ni-Sn系
(e)Cu-Al-Zn系 (f)Cu-Sn-Zn系 (f)Cu-Mn-Zn系

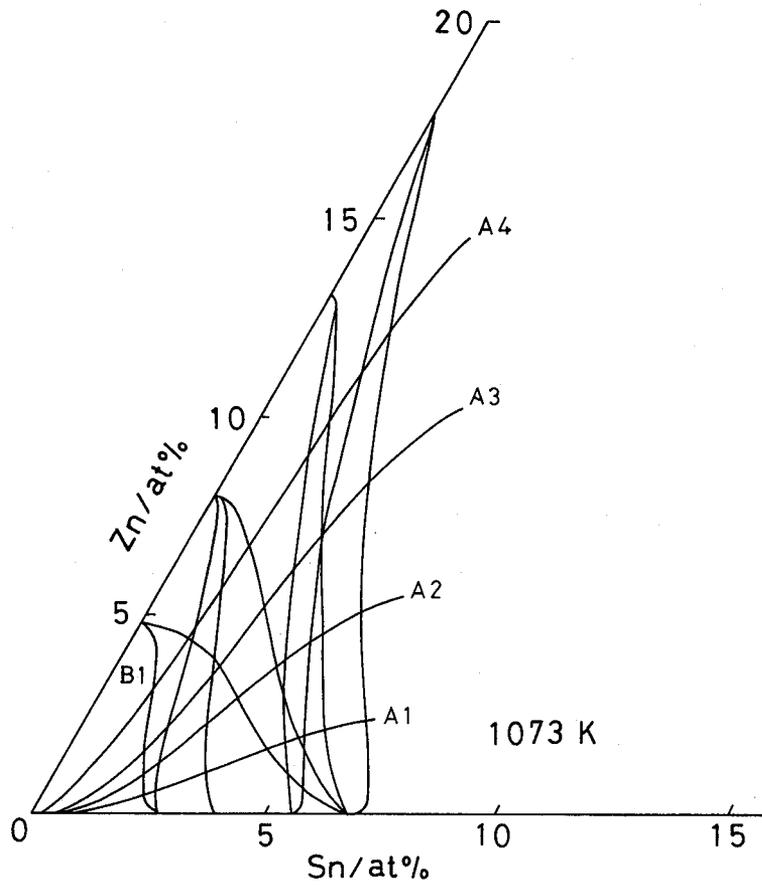
(c)



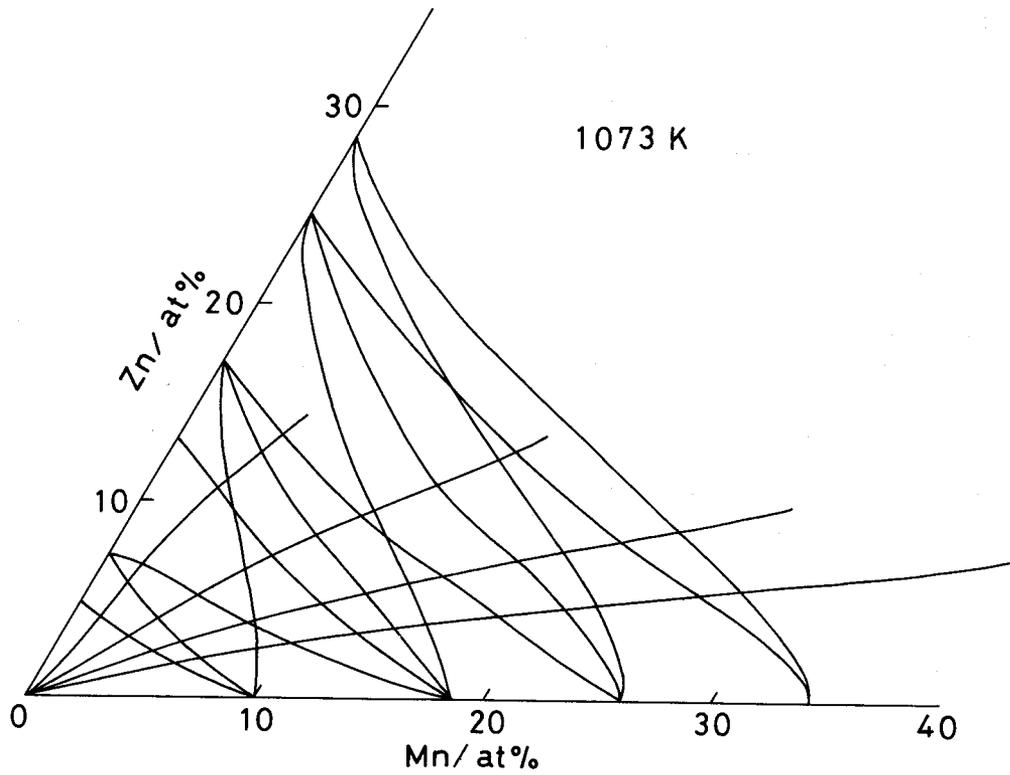
(d)



(e)



(f)



3-3-2 拡散係数の濃度依存性

それぞれの系の合金における格子定数の報告^{(24) (25)}によると各合金の部分モル体積は、本研究の濃度範囲においてほぼ一定である。また各系におけるモル体積も合金の組成と共に僅かしか変化せず^{(26) - (28)}、拡領域内の体積変化は無視できる。それゆえ、(3) ~ (5) 式がそれぞれの系における α 相内で適用できるので、各濃度距離曲線より相互拡散係数が決定される。各系における相互拡散係数 \bar{D}_{11}^3 、 \bar{D}_{12}^3 、 \bar{D}_{22}^3 および \bar{D}_{21}^3 を拡散路の交点の組成で求め、例としてCu-Ni-Mn系 (Aグループ) およびCu-Sn-Zn系 (Bグループ) におけるそれらの値を表3および4に示した。また図11 (a), (b), (c), (d) ~ 16 (a), (b), (c), (d)は、AおよびBグループのすべての系についての相互拡散係数を各温度での等温断面図上にプロットしたものである。再分布を有するCu-Ni-Zn, Cu-Ni-MnおよびCu-Ni-Sn系の濃度距離曲線の極大および極小の濃度では、(3) および (4) 式において $\partial C_i / \partial x = 0$ ($i = \text{Zn, Mn or Sn}$)であるので、拡散路の交点以外の組成で \bar{D}_{12}^3 および \bar{D}_{22}^3 を決定できる。さらにCu-Ni-ZnおよびCu-Ni-Sn系のDarken couple(表1-1, 1-3参照) では $\partial C_{Ni} / \partial x = 0$ であるから \bar{D}_{11}^3 および \bar{D}_{21}^3 が求められる。従ってそれらの値も図11 (a) ~ (d) および13 (a) ~ (d)にプロットした。Aグループにおける直接係数の値は正值であり、間接係数のそれらは負値である。一方、Bグループの系の直接および間接係数は、両者とも正の値を示している。本研究における各値は、拡散係数に関する熱力学的条件^{(29) (30)}、すなわち

$$\bar{D}_{11}^3 > 0, \quad \bar{D}_{22}^3 > 0, \quad \bar{D}_{12}^3 \cdot \bar{D}_{21}^3 \geq 0 \quad (23)$$

$$\bar{D}_{11}^3 \cdot \bar{D}_{22}^3 - \bar{D}_{12}^3 \cdot \bar{D}_{21}^3 \geq 0 \quad (24)$$

を満たしている。またAグループの系の α 相領域における直接係数は、 $\bar{D}_{ZnZn}^{Cu} > \bar{D}_{NiNi}^{Cu}$ (Cu-Ni-Zn系), $\bar{D}_{MnMn}^{Cu} > \bar{D}_{NiNi}^{Cu}$ (Cu-Ni-Mn系) および $\bar{D}_{SnSn}^{Cu} > \bar{D}_{NiNi}^{Cu}$ (Cu-Ni-Sn系) という関係を示している。BグループのCu-Sn-Zn系では、 $\bar{D}_{SnSn}^{Cu} > \bar{D}_{ZnZn}^{Cu}$ という関係を示しているが、他の2つの系における直接係数の大小関係は、合金組成によって少し変動する。間接係数の大小関係についてはAおよびBグループ共、それらの組成により変わるようである。(23) 式で示されるように、それぞれの系において \bar{D}_{12}^3 と \bar{D}_{21}^3 の値は同符号となるべきであるが、Cu-Ni-Sn系における \bar{D}_{NiSn}^{Cu} の値には主として終端組成近傍において正值が存在している。これらの正值は、既に報告されているように^{(4) (31)}、終端組成の近くにおいては比較的多く誤差が導入され易く、特に間接係数においてその傾向がみられる。

ShuckおよびTool⁽³²⁾ は、 $i-j-k$ 3元系において2成分*i*あるいは*j*の濃度が零となるとき相互拡散係数の極限值について(25) ~ (24) 式を与えている。3元系における直接係数 \bar{D}_{ii}^k は、 $i-k$ 側で $i-k$ 2元系相互拡散係数 \bar{D}_{i-k} に等しくなる。

$$\lim_{C_j \rightarrow 0} \bar{D}_{ii}^k = \bar{D}_{i-k} \quad (25)$$

表3 1073KでのCu-Ni-Mn合金 (Aグループ) の相互拡散係数

Diffusion couples	Composition (at%)		Interdiffusion coefficients ($10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$)			
	Ni	Mn	$\bar{D}_{\text{MnMn}}^{\text{Cu}}$	$\bar{D}_{\text{MnNi}}^{\text{Cu}}$	$\bar{D}_{\text{NiNi}}^{\text{Cu}}$	$\bar{D}_{\text{NiMn}}^{\text{Cu}}$
K 1 - H 3	0.27	11.9	57	-61	2.9	-0.44
K 1 - H 4	2.6	15.8	97	-78	7.7	-5.8
K 1 - H 5	9.2	23.8	64	-38	10	-11
K 1 - H 6	9.0	26.7	65	-43	7.6	-10
K 1 - H 8	0.23	11.7	63	-92	3.3	-0.50
K 1 - H 9	2.5	15.7	77	-55	6.9	-5.0
K 2 - H 2	0.29	6.9	43	-42	2.7	-0.67
K 2 - H 3	5.6	13.1	32	-19	4.6	-5.1
K 2 - H 4	14.1	18.7	28	-14	5.8	-9.5
K 2 - H 5	16.7	20.5	20	-8.9	4.3	-8.0
K 2 - H 7	0.43	7.2	24	-2.3	2.5	-0.68
K 2 - H 8	5.2	12.7	36	-23	3.9	-4.1
K 2 - H 9	10.8	16.7	40	-22	7.5	-11
K 3 - H 1	0.11	3.5	24	-12	1.5	-0.10
K 3 - H 2	4.1	7.5	25	-12	4.1	-4.5
K 3 - H 3	11.9	11.9	16	-6.1	3.9	-5.3
K 3 - H 4	16.4	14.5	15	-6.2	3.8	-5.3
K 3 - H 5	17.9	15.6	13	-5.5	4.0	-5.5
K 3 - H 7	2.9	6.7	25	-12	3.6	-3.6
K 3 - H 8	8.9	10.5	20	-7.9	2.9	-3.4
K 3 - H 9	12.5	12.2	18	-7.3	3.7	-5.0
K 4 - H 1	1.5	3.2	18	-7.7	2.1	-2.0
K 4 - H 2	7.2	6.4	14	-5.7	3.3	-5.7
K 4 - H 3	12.8	9.3	11	-4.2	2.2	-3.6
K 4 - H 4	17.0	11.2	11	-4.5	2.4	-4.3
K 4 - H 5	19.2	12.1	10	-4.1	2.5	-4.7
K 4 - H 7	4.3	4.7	20	-8.9	3.3	-5.0
K 4 - H 8	9.2	7.5	14	-5.7	1.8	-2.5
K 4 - H 9	13.2	9.5	15	-6.2	2.5	-4.4
K 5 - H 1	5.1	0.98	9.7	-0.96	1.2	-4.9
K 5 - H 2	9.3	1.6	8.9	-1.1	1.9	-8.7
K 5 - H 3	15.0	2.4	4.8	-0.63	0.95	-2.0
K 5 - H 4	20.1	3.0	3.5	-0.41	0.81	-1.6
K 5 - H 5	22.9	3.3	3.1	-0.39	0.97	-2.4
K 5 - H 7	5.2	0.99	10	-1.0	1.0	-3.6
K 5 - H 8	10.7	1.8	6.6	-0.80	0.67	-0.40
K 5 - H 9	14.9	2.3	6.3	-0.92	1.1	-2.8
K 1 (maximum of Ni)	9.3	25.0	66	-	-	-11
K 2 (maximum of Ni)	19.7	23.9	15	-	-	-9.9
K 3 (maximum of Ni)	22.0	20.0	12	-	-	-7.9
H 1 (maximum of Mn)	2.9	3.3	-	-7.3	5.2	-
(minimum of Mn)	0.99	3.1	-	-8.4	2.7	-
H 2 (maximum of Mn)	3.9	7.5	-	-12	4.0	-
(minimum of Mn)	0.51	6.7	-	-4.3	3.1	-
H 3 (maximum of Mn)	8.7	13.7	-	-12	4.3	-
(minimum of Mn)	1.1	11.5	-	-41	3.7	-
H 4 (maximum of Mn)	13.0	18.9	-	-18	6.9	-
(minimum of Mn)	0.72	15.3	-	-110	6.0	-

H 5 (maximum of Mn)	11.6	24.2	—	-23	8.4	—
(minimum of Mn)	0.85	20.0	—	-120	6.3	—
H 8 (maximum of Mn)	6.9	12.8	—	-19	3.9	—
(minimum of Mn)	0.92	11.4	—	-49	3.3	—
H 9 (maximum of Mn)	10.1	17.1	—	-39	15	—
(minimum of Mn)	2.0	15.6	—	-51	7.1	—

表4 1073KでのCu-Sn-Zn合金 (Bグループ) の相互拡散係数

Diffusion couples	Composition (at%)		Interdiffusion coefficients ($10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$)			
	Zn	Sn	$\bar{D}_{\text{SnSn}}^{\text{Cu}}$	$\bar{D}_{\text{SnZn}}^{\text{Cu}}$	$\bar{D}_{\text{ZnZn}}^{\text{Cu}}$	$\bar{D}_{\text{ZnSn}}^{\text{Cu}}$
A 1-B 1	0.47	2.2	9.7	0.12	3.4	-0.25
A 1-B 2	1.1	3.2	12	2.5	4.2	0.51
A 1-B 3	1.9	4.5	20	7.7	8.4	1.5
A 1-B 4	2.0	4.7	22	9.6	9.3	1.8
A 1-B 5	2.2	5.2	27	6.3	11	2.1
A 1-B 6	2.3	6.1	18	6.2	16	4.1
A 1-B 7	1.7	4.2	18	2.7	8.3	0.83
A 1-B 8	0.58	2.4	8.9	1.9	3.8	-0.34
A 1-B 9	2.1	4.9	26	9.1	10	1.6
A 2-B 1	0.95	1.9	9.8	0.095	3.3	-0.57
A 2-B 2	2.3	2.7	11	1.9	4.5	0.66
A 2-B 3	3.9	3.5	16	4.0	7.6	1.7
A 2-B 4	3.7	3.4	16	3.5	7.0	1.6
A 2-B 5	4.6	4.0	21	4.7	11	2.4
A 2-B 6	5.1	4.5	27	8.8	14	4.3
A 2-B 7	2.9	3.0	15	1.8	6.0	0.81
A 2-B 8	1.2	2.1	9.3	1.1	3.5	-0.41
A 2-B 9	4.4	3.9	18	4.7	9.8	2.2
A 3-B 1	1.5	1.7	10	0.64	3.1	-0.039
A 3-B 2	3.5	2.1	11	1.9	4.6	0.42
A 3-B 3	6.1	2.6	16	3.3	8.3	4.5
A 3-B 4	5.2	2.4	13	2.8	6.7	1.1
A 3-B 5	6.9	2.8	20	3.4	10	3.9
A 3-B 6	8.3	3.1	24	5.3	14	5.9
A 3-B 7	3.7	2.2	12	1.8	4.7	0.94
A 3-B 8	2.1	1.8	11	1.2	3.6	-0.38
A 3-B 9	7.1	2.8	19	4.0	10	4.3
A 4-B 1	3.1	1.0	8.9	0.32	3.0	1.0
A 4-B 2	5.7	1.3	10	0.87	4.7	1.7
A 4-B 3	9.0	1.5	14	1.5	8.4	4.8
A 4-B 4	6.8	1.3	10	1.1	5.8	0.89
A 4-B 5	9.8	1.5	16	1.6	9.4	3.8
A 4-B 6	12	1.7	18	2.8	13	4.7
A 4-B 7	4.5	1.2	9.7	0.62	3.9	0.47
A 4-B 8	4.6	1.2	9.2	0.70	4.1	-0.30
A 4-B 9	11	1.6	16	2.3	11	4.9
B 2-B 7	3.9	1.9	12	2.4	4.6	0.96
B 3-B 4	2.9	4.0	18	4.6	7.3	0.48
B 4-B 9	1.6	5.1	22	9.0	11	2.7
B 7-B 8	4.4	1.3	9.9	0.87	4.2	0.69

たとえばCu-Ni-Mnにおける $\widetilde{D}_{MnMn}^{Cu}$ および $\widetilde{D}_{NiNi}^{Cu}$ は、Cu-MnおよびCu-Ni側での2元係数 \widetilde{D}_{Cu-Mn} および $\widetilde{D}_{Cu-Ni}^{(33)}$ にそれぞれ、近づいている。

一方、j-k側の \widetilde{D}_{ij}^k の極限值は(26)式のように与えられている。

$$\lim_{C_i \rightarrow 0} \widetilde{D}_{ij}^k = \widetilde{D}_{i(j-k)}^* \quad (26)$$

ここで $\widetilde{D}_{i(j-k)}^*$ は、j-k 2元合金中の成分iの不純物拡散係数である。従ってCu-Ni-Mn系のCu-Ni側における直接係数 $\widetilde{D}_{MnMn}^{Cu}$ は、Cu-Ni合金中のMnの不純物拡散係数、すなわち $D_{Mn(Cu-Ni)}^*$ に相当する。同様にCu-Mn側の直接係数 $\widetilde{D}_{NiNi}^{Cu}$ は、Cu-Mn合金中のNiの不純物拡散係数を意味する。各系におけるj-k 2元合金中の成分iの不純物拡散係数は、2元-2元拡散対の濃度距離曲線の終端部近傍においてHallの方法⁽¹⁵⁾を拡張することによって決定できる。すなわち、1例としてCu-Sn-Zn系の拡散対B2(表1-5参照)の濃度距離曲線において縦軸を C_i/C_0 (C_i :i成分の任意濃度, C_0 :i成分の終端濃度)とし、横軸を拡散距離として確率紙上にプロットすると、終端組成付近で直線部分が存在する(図17)。従って確率紙上におけるその直線部分は、

$$C_i/C_0 = 1/2 \cdot \operatorname{erfc} u = 1/2 \cdot \operatorname{erfc}(hx/t^{0.5} + k) \quad (27)$$

と表される。ここでhはその直線部分の勾配であり、kはMatano界面での座標である。拡散係数は(28)式によって与えられる⁽²⁰⁾。

$$D_{i(j-k)}^* = 1/4 h^2 t \cdot (1 \pm k^{0.5} \exp(u^2) \operatorname{erfc} u) \quad (28)$$

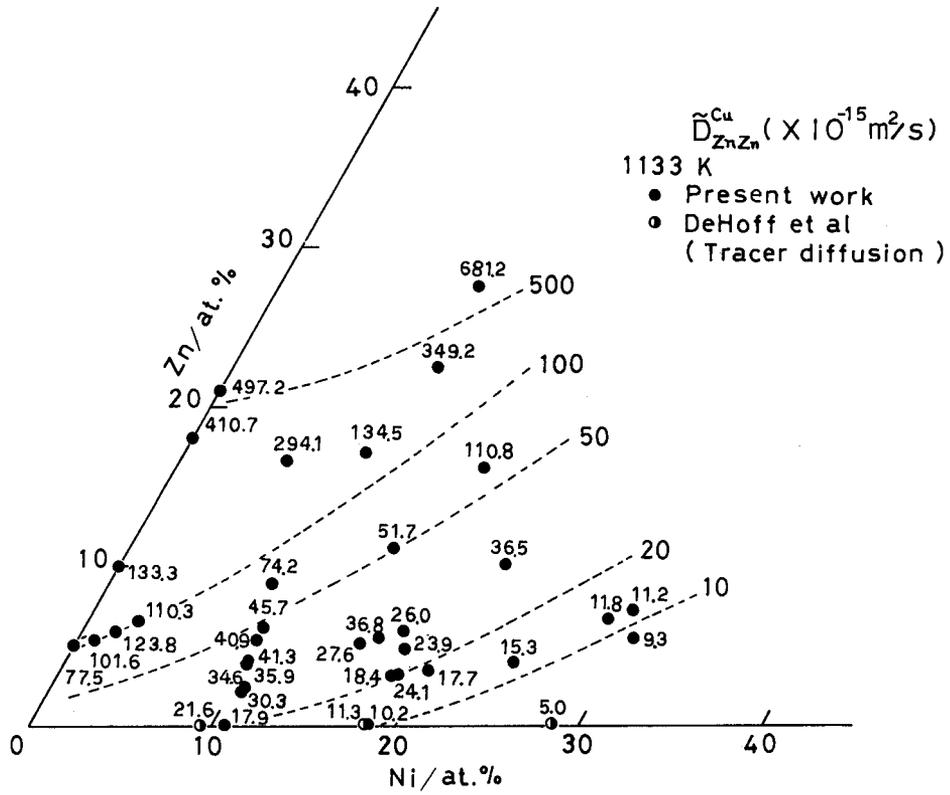
Bグループの系における溶質成分iとjとの拡散距離は大差ないので、両側の終端組成で不純物拡散係数 $\widetilde{D}_{i(j-k)}^*$ および $\widetilde{D}_{j(i-k)}^*$ が決定できる。しかしAグループ、例えばCu-Ni-Mn系のNiの拡散距離は、Mnのそれに比べてかなり短く、 $Ni \rightarrow 0$ としてもMnの流れの影響を受け、 $D_{Ni(Cu-Mn)}^*$ の値にはかなりの誤差が導入される。従ってAグループの系における $D_{Ni(Cu-Zn)}^*$ 、 $D_{Ni(Cu-Mn)}^*$ および $D_{Ni(Cu-Sn)}^*$ の値は求めなかった。

さらに間接係数 \widetilde{D}_{ij}^k はj-k側で零となる。

$$\lim_{C_i \rightarrow 0} \widetilde{D}_{ij}^k = 0 \quad (29)$$

それゆえ、例えばCu-Ni-Mn系における間接係数 $\widetilde{D}_{MnNi}^{Cu}$ および $\widetilde{D}_{NiMn}^{Cu}$ は、Cu-NiおよびCu-Mn側においてそれぞれ零となるべきであり、図12(b)および図12(d)でその傾向が認められる。他の系につい

(a)



(b)

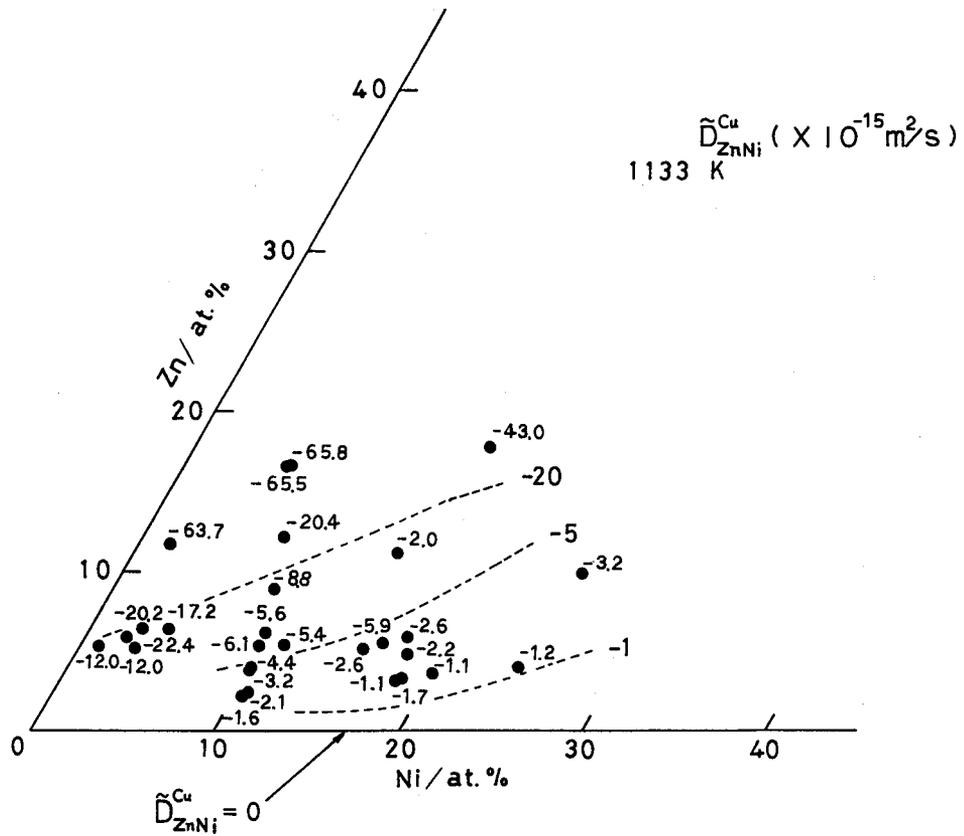
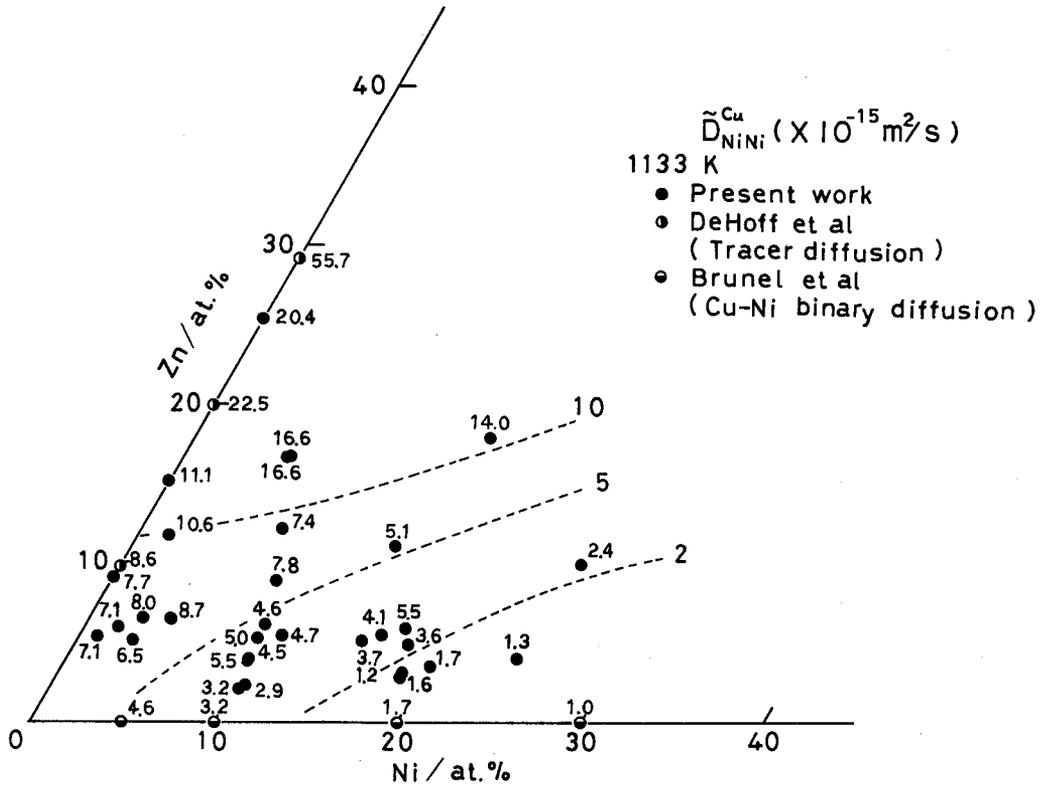


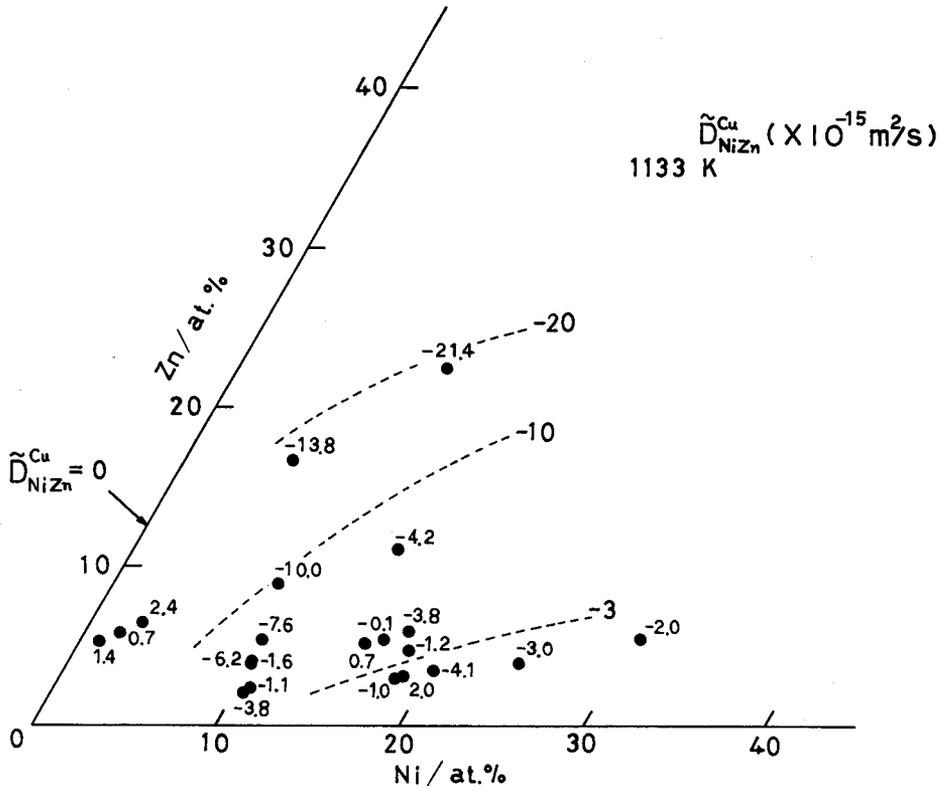
図 11 1133KでのCu-Ni-Zn合金の直接および間接相互拡散係数

(a) \tilde{D}_{ZnZn}^{Cu} (b) \tilde{D}_{ZnNi}^{Cu} (c) \tilde{D}_{NiNi}^{Cu} (d) \tilde{D}_{NiZn}^{Cu}

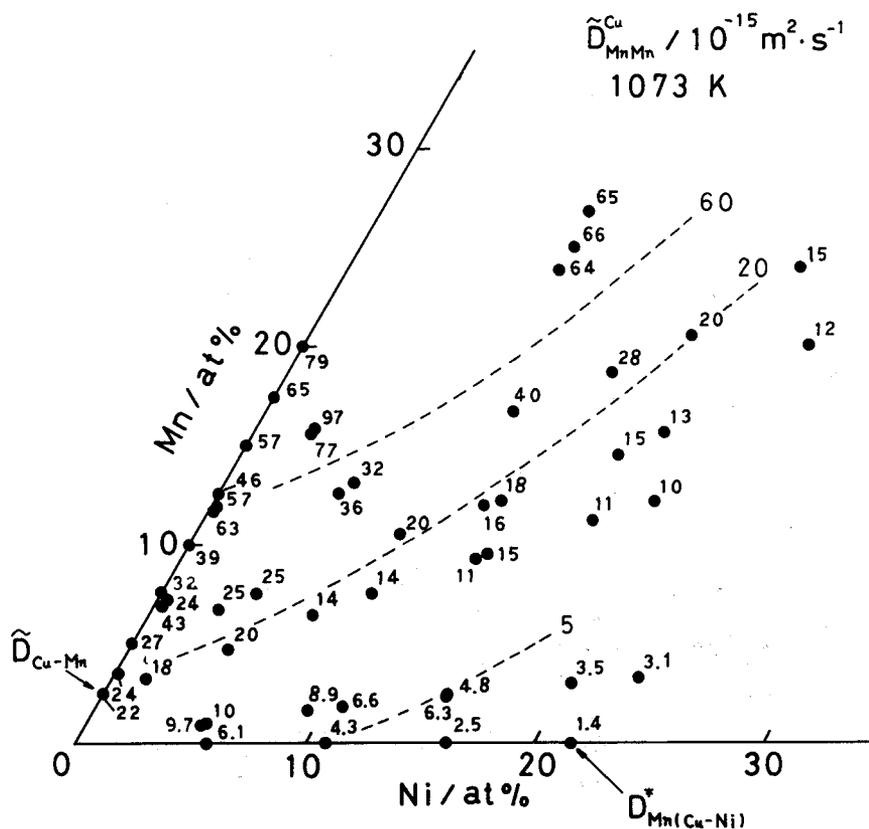
(c)



(d)



(a)



(b)

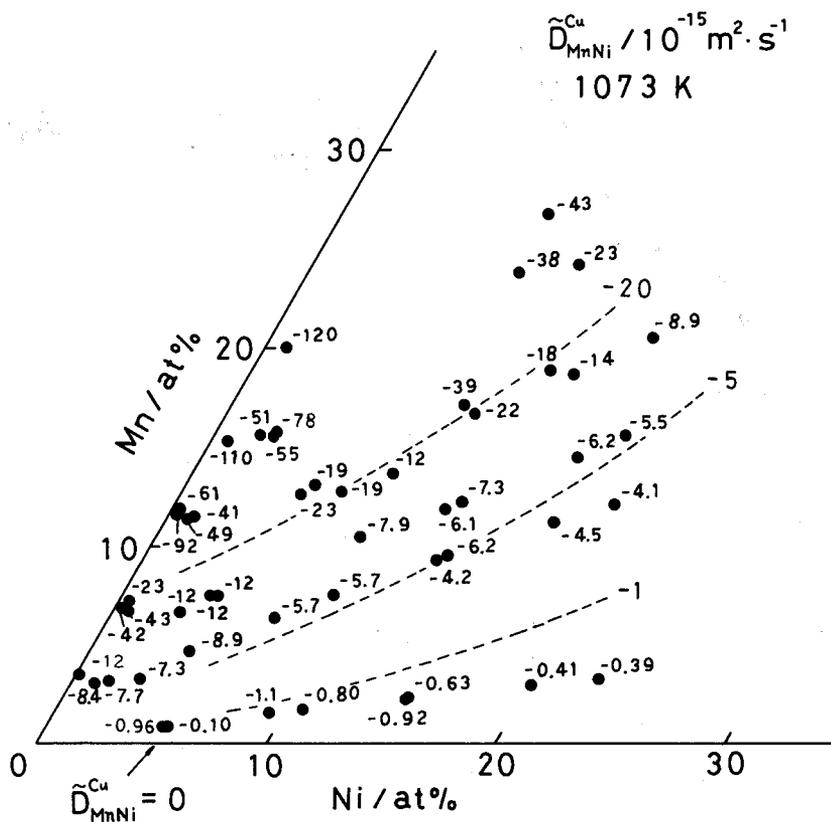
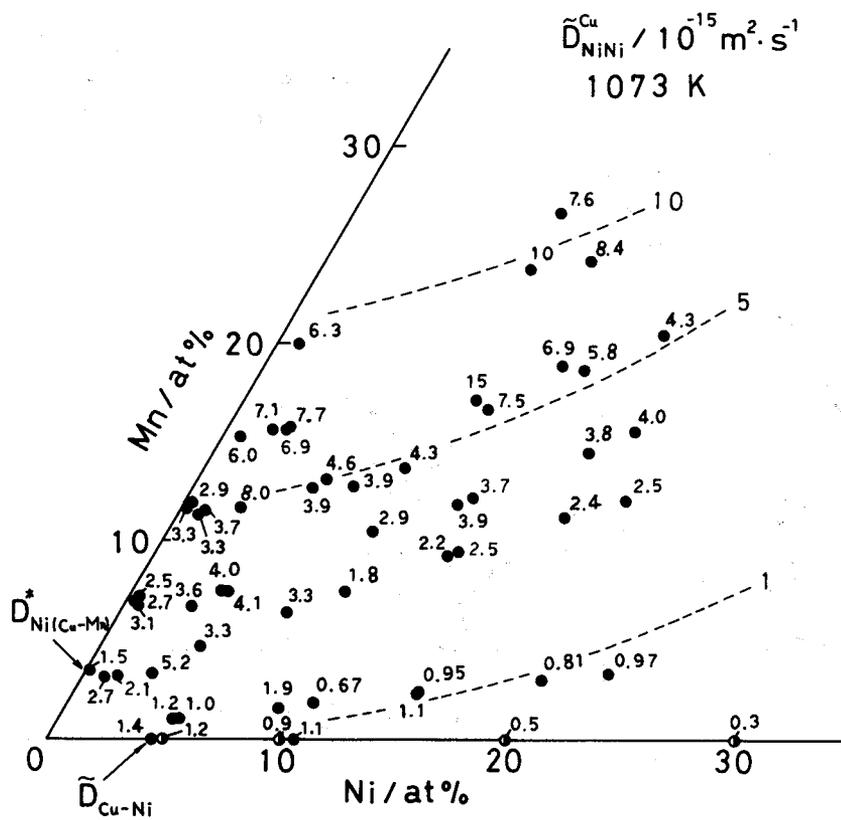


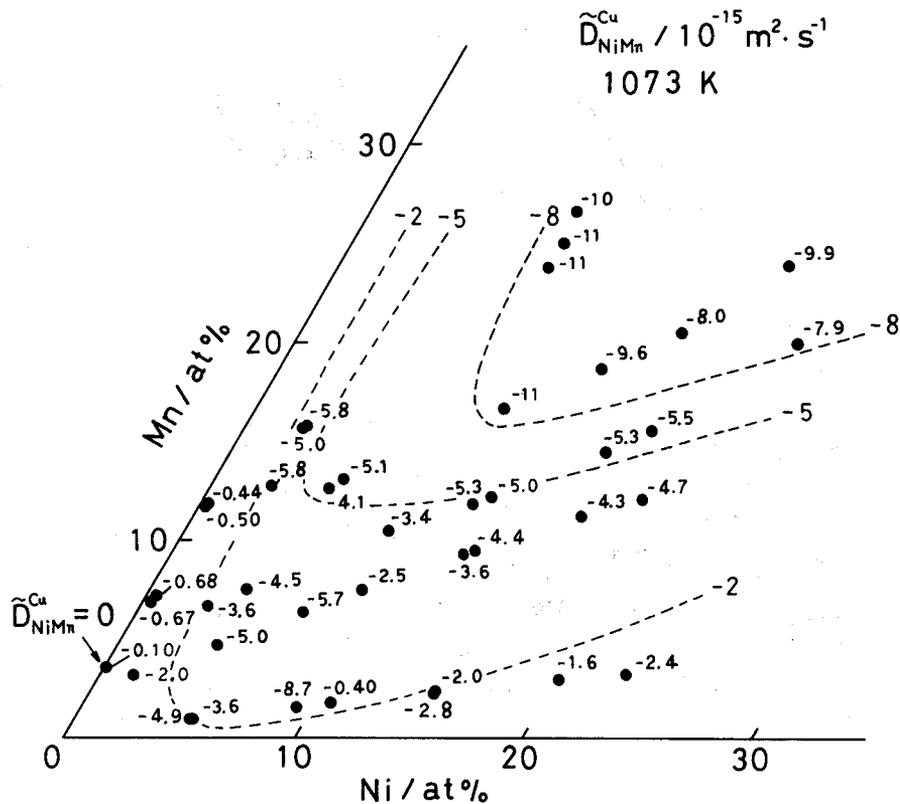
図 12 1073KでのCu-Ni-Mn合金の直接および間接相互拡散係数

(a) \tilde{D}_{MnMn}^{Cu} (b) \tilde{D}_{MnNi}^{Cu} (c) \tilde{D}_{NiNi}^{Cu} (d) \tilde{D}_{NiMn}^{Cu}

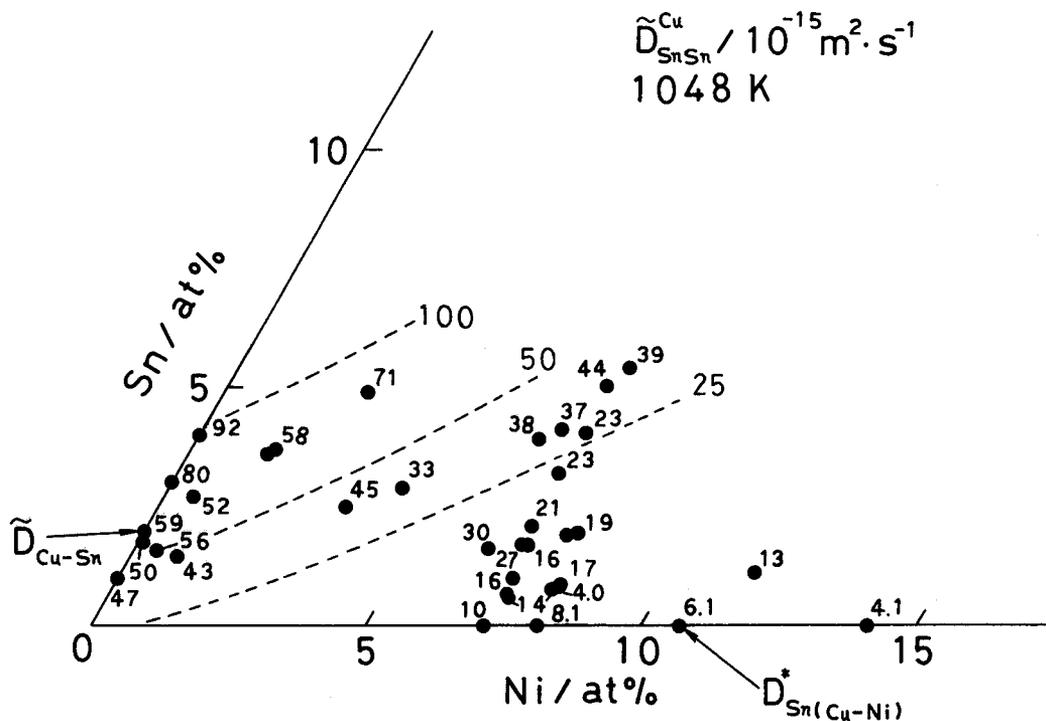
(c)



(d)



(a)



(b)

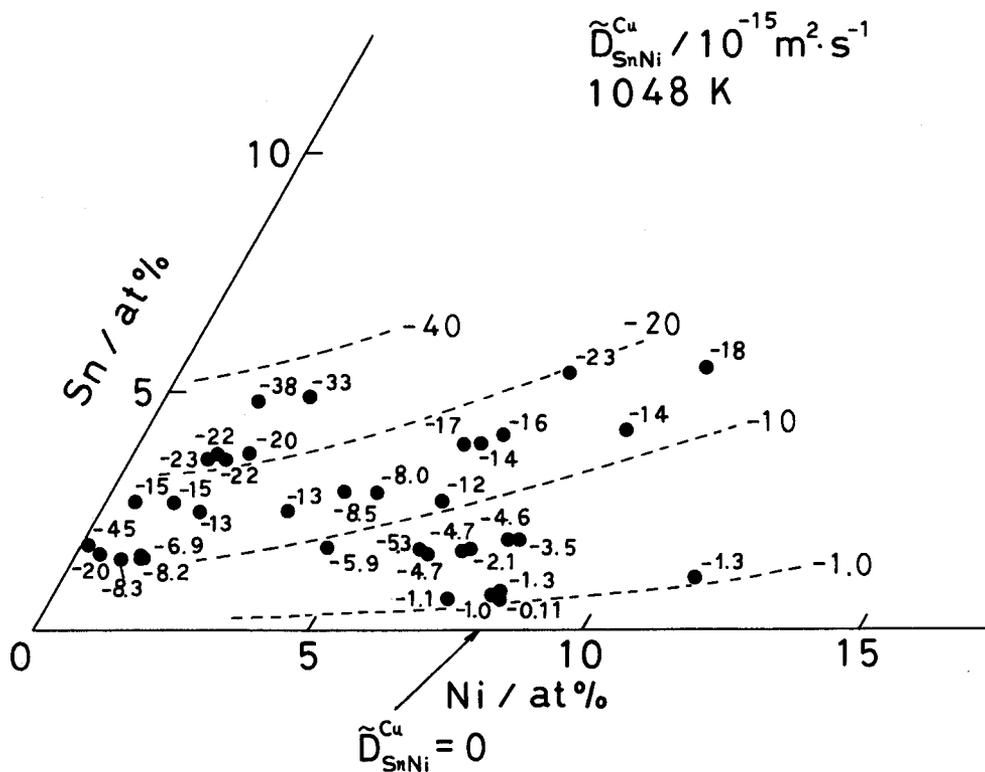
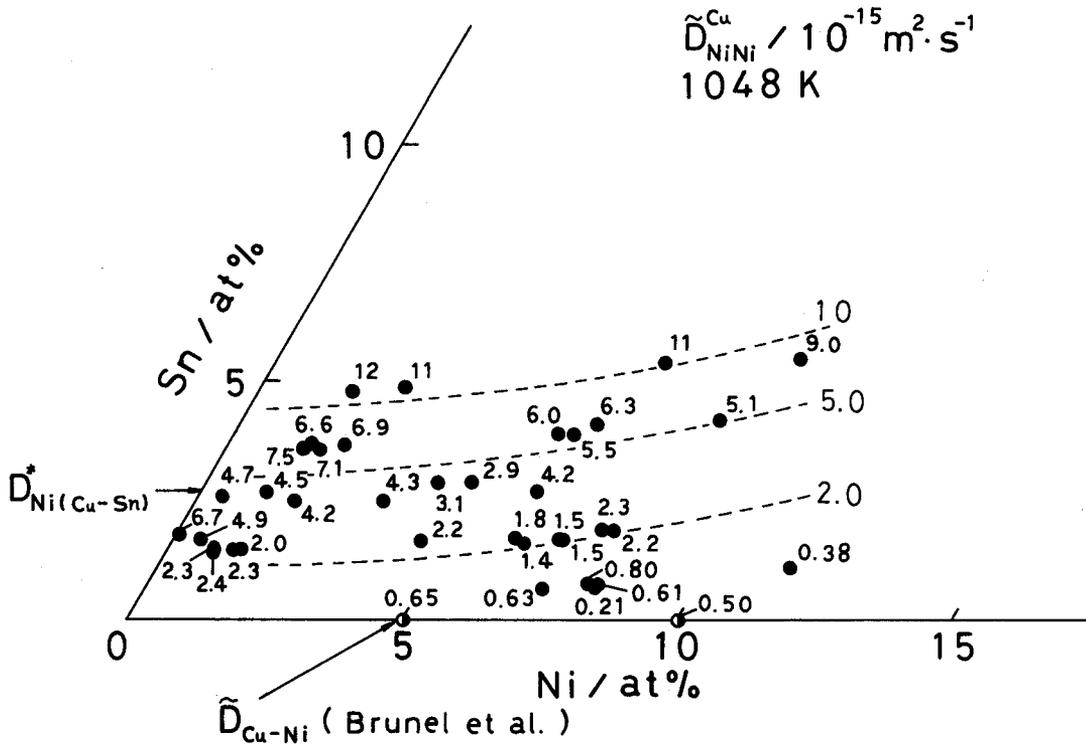


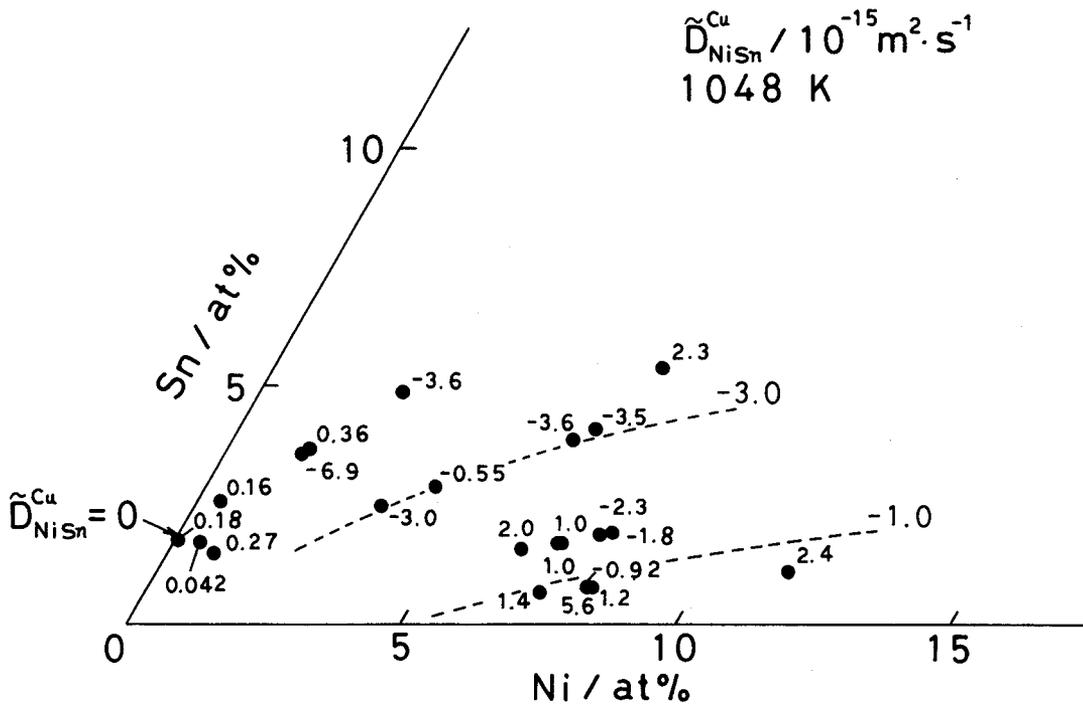
図 13 1048KでのCu-Ni-Sn合金の直接および間接相互拡散係数

(a) $\tilde{D}_{\text{SnSn}}^{\text{Cu}}$ (b) $\tilde{D}_{\text{SnNi}}^{\text{Cu}}$ (c) $\tilde{D}_{\text{NiNi}}^{\text{Cu}}$ (d) $\tilde{D}_{\text{NiSn}}^{\text{Cu}}$

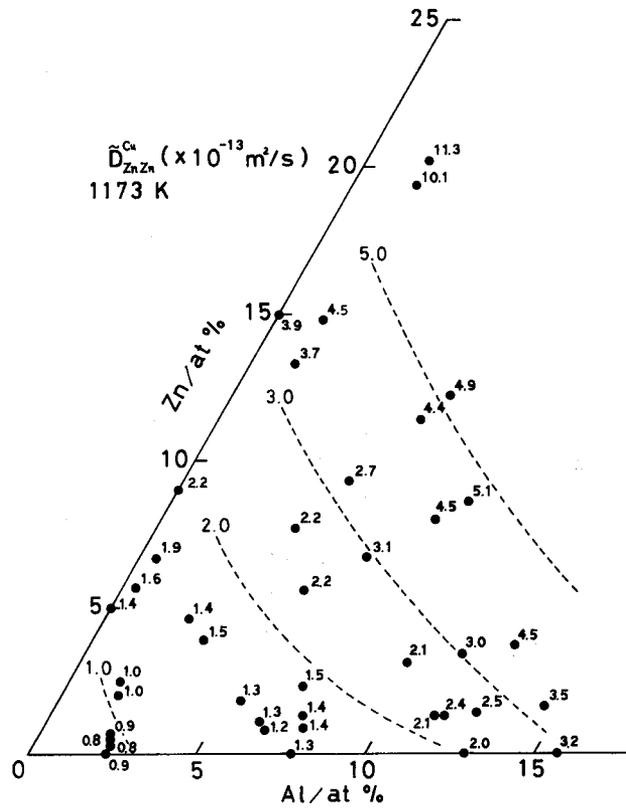
(c)



(d)



(a)



(b)

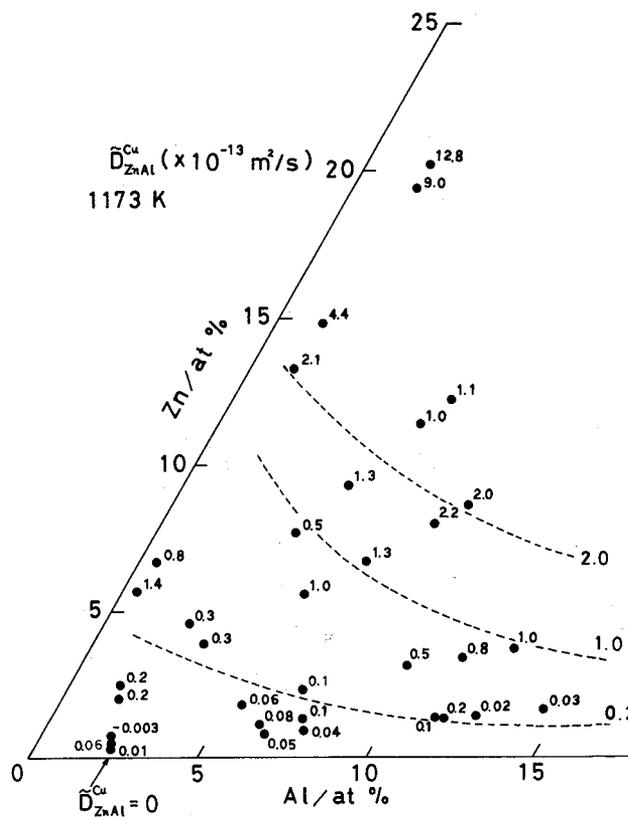
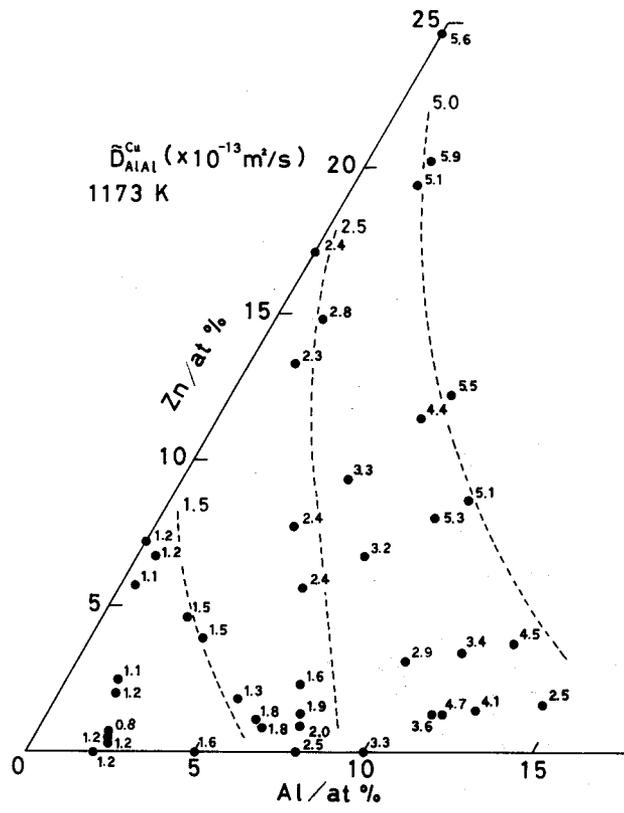


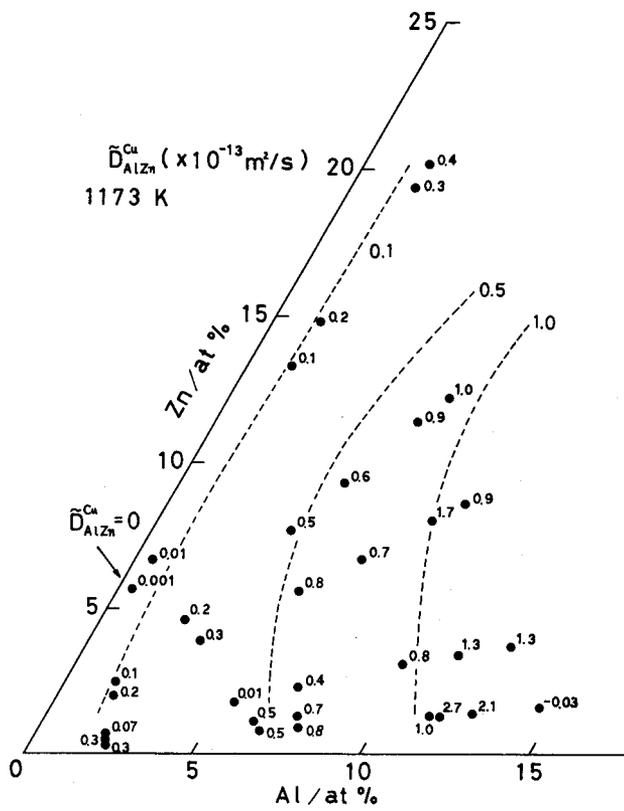
図 14 1173KでのCu-Al-Zn合金の直接および間接相互拡散係数

(a) \bar{D}_{ZnZn}^{Cu} (b) \bar{D}_{ZnAl}^{Cu} (c) \bar{D}_{AlAl}^{Cu} (d) \bar{D}_{AlZn}^{Cu}

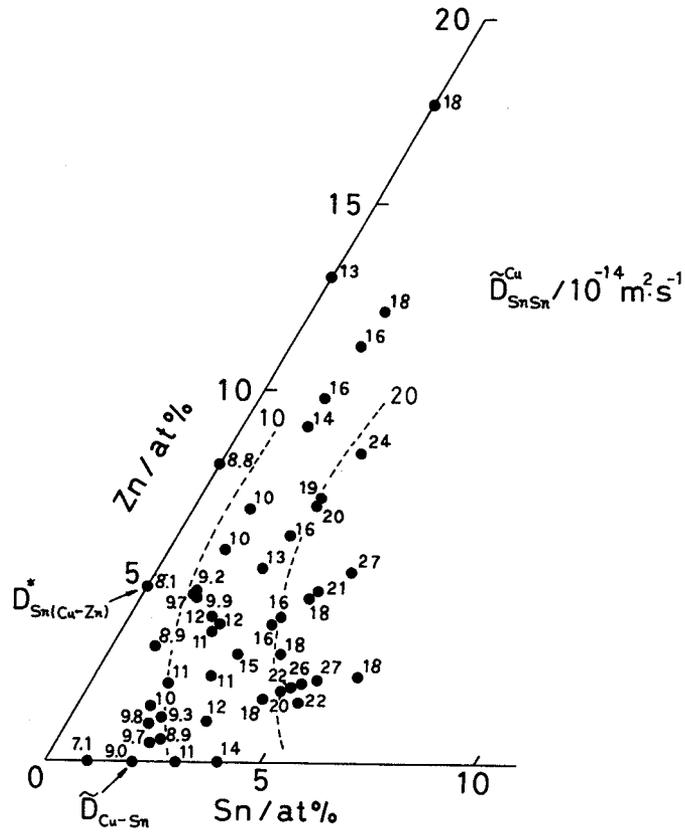
(c)



(d)



(a)



(b)

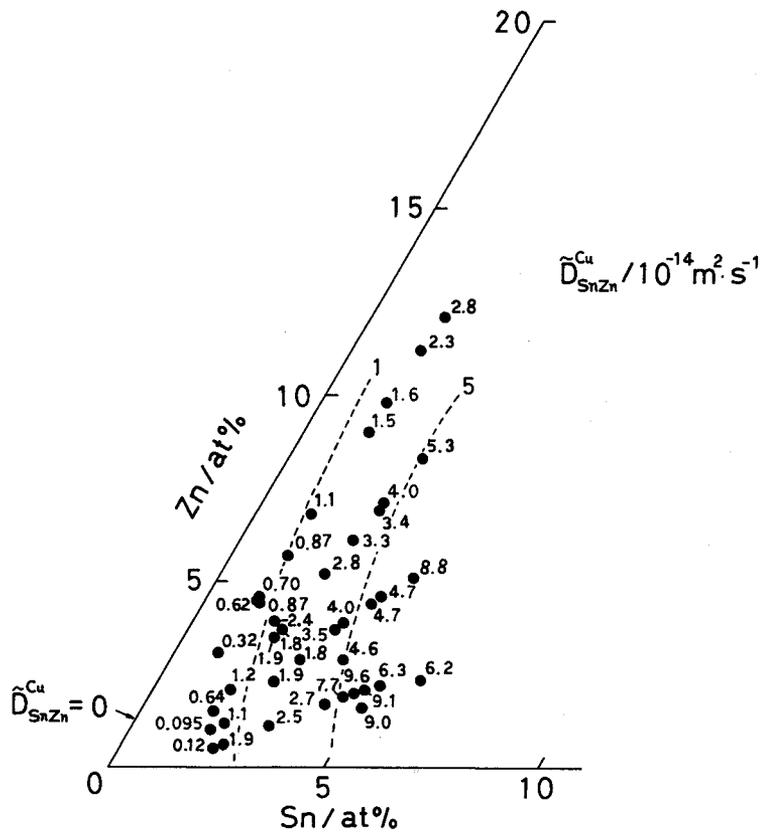
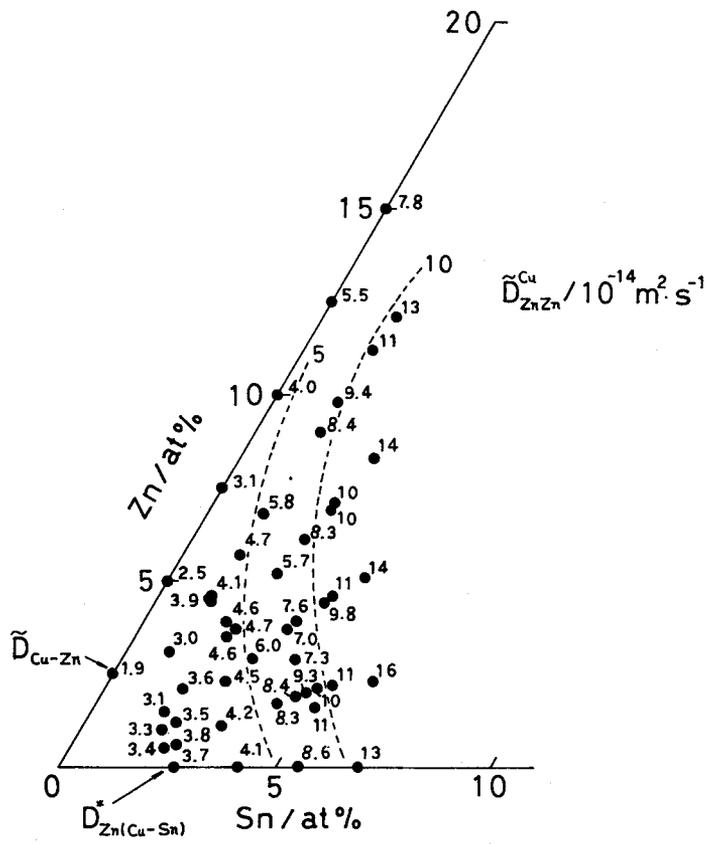


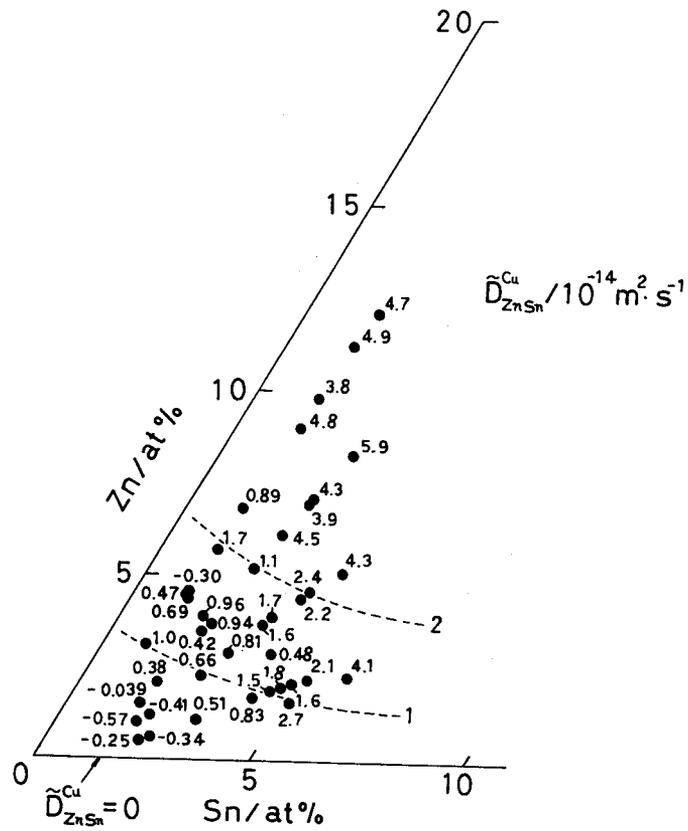
図 15 1073KでのCu-Sn-Zn合金の直接および間接相互拡散係数

(a) \tilde{D}_{SnSn}^{Cu} (b) \tilde{D}_{SnZn}^{Cu} (c) \tilde{D}_{ZnZn}^{Cu} (d) \tilde{D}_{ZnSn}^{Cu}

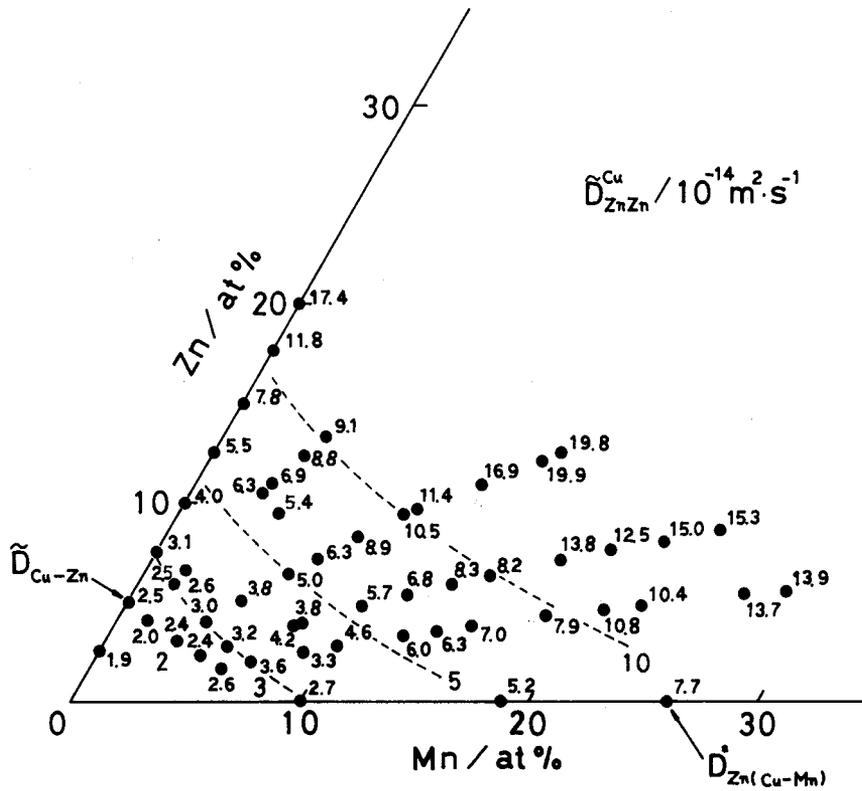
(c)



(d)



(a)



(b)

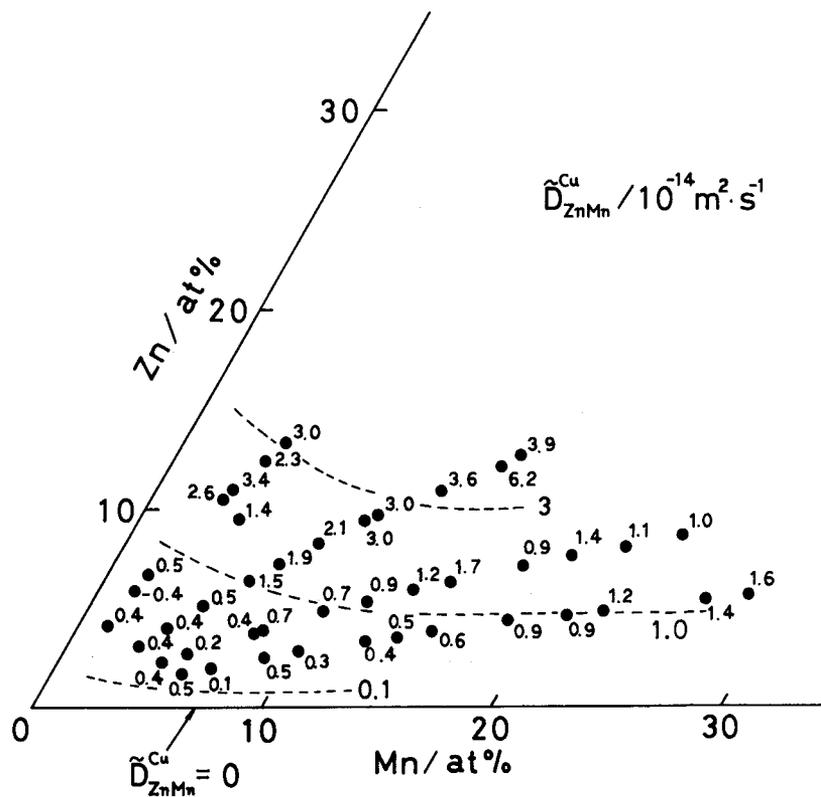
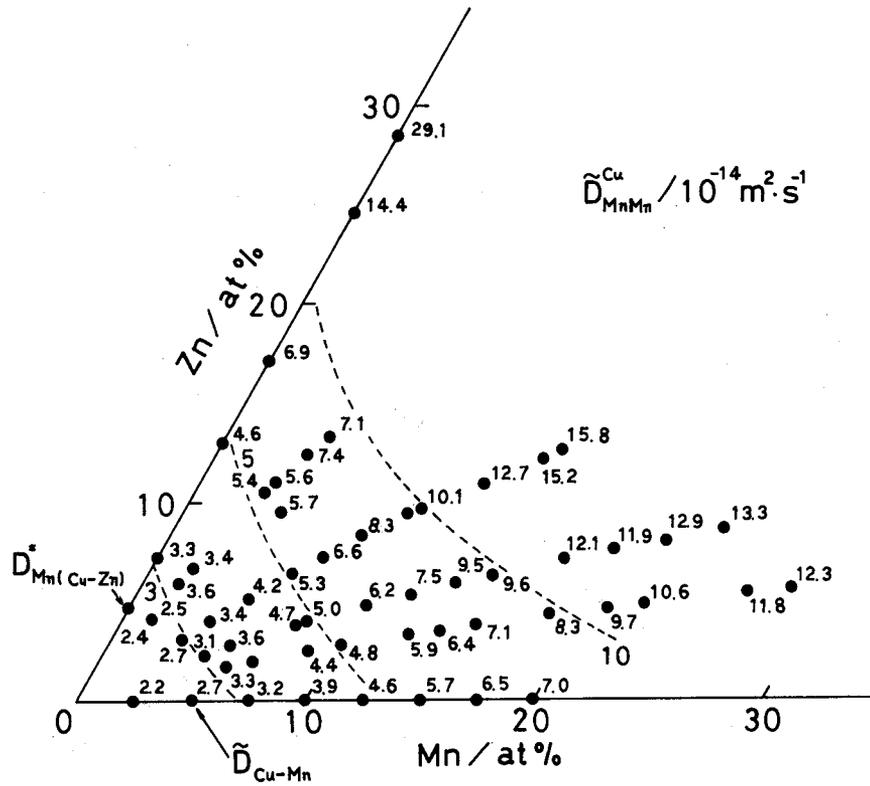
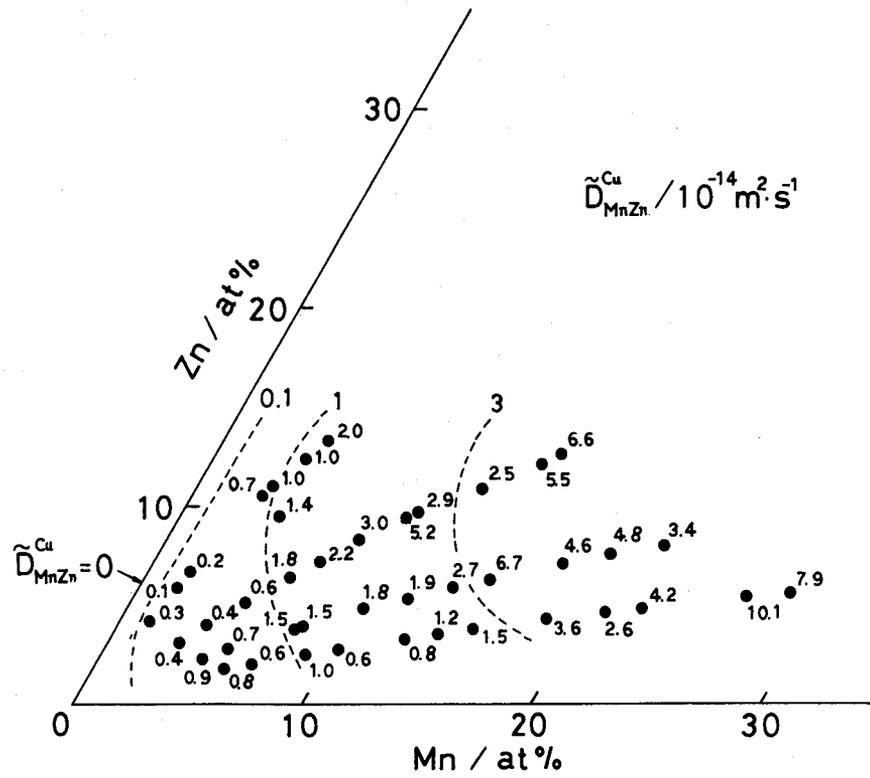


図 16 1073KでのCu-Mn-Zn合金の直接および間接相互拡散係数
 (a) $\tilde{D}_{\text{ZnZn}}^{\text{Cu}}$ (b) $\tilde{D}_{\text{ZnMn}}^{\text{Cu}}$ (c) $\tilde{D}_{\text{MnMn}}^{\text{Cu}}$ (d) $\tilde{D}_{\text{MnZn}}^{\text{Cu}}$

(c)



(d)



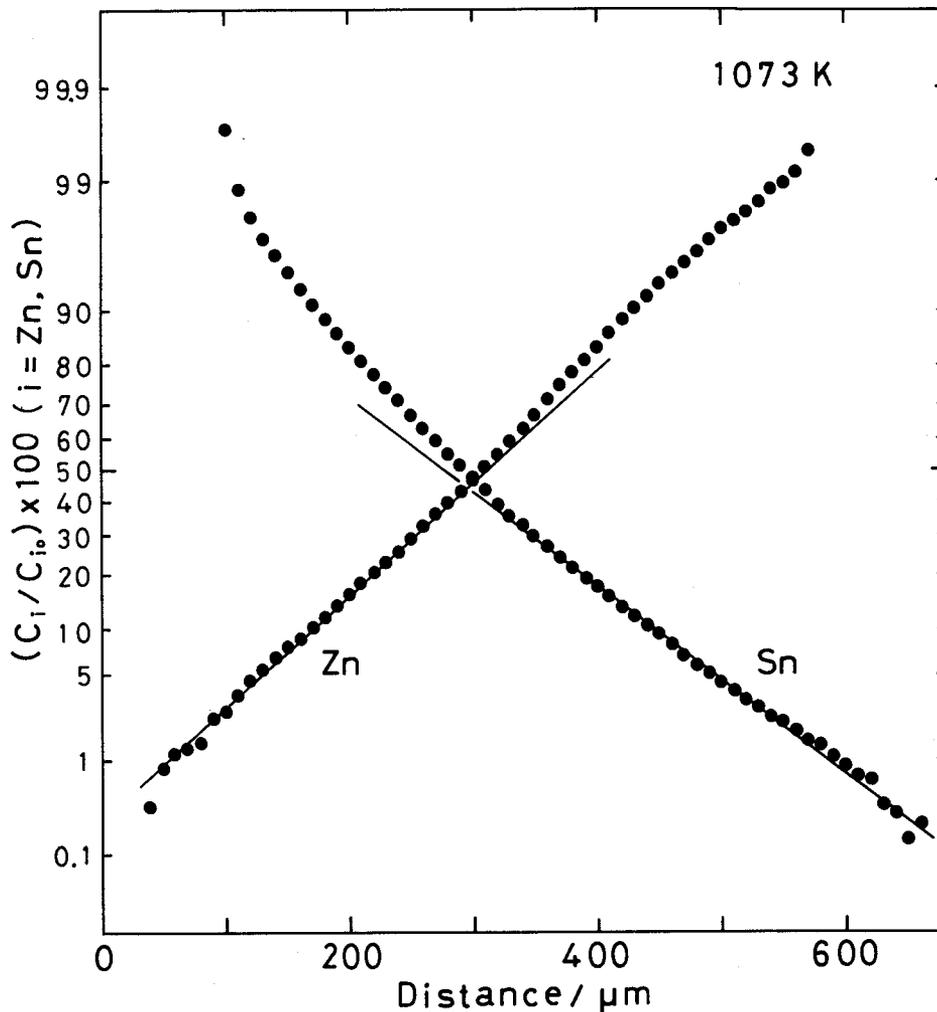


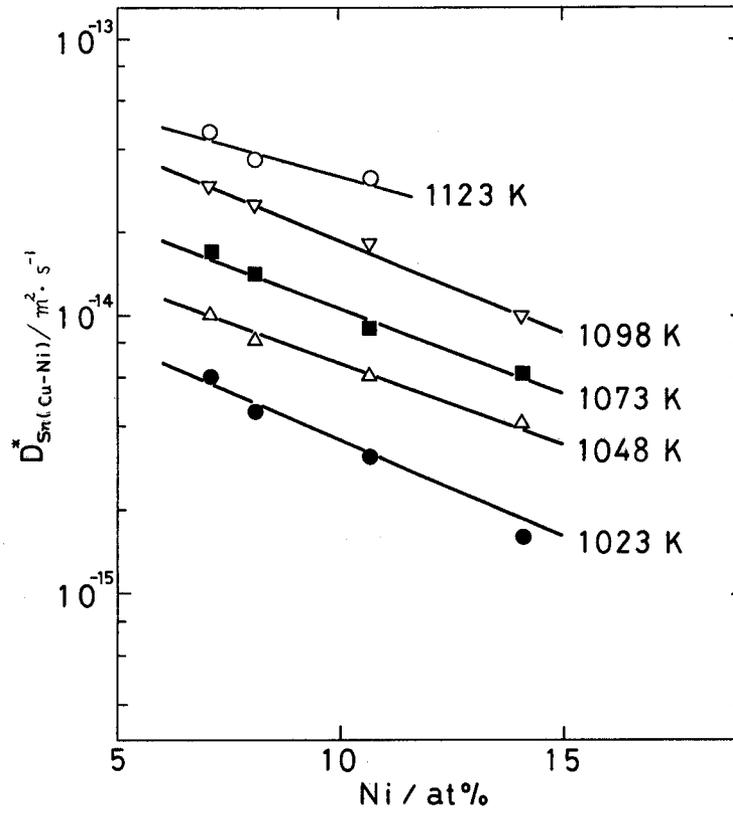
図 17 Hallの方法の適用例 Cu-Sn-Zn系：拡散対 B2

ても同様である。

Cu基2元合金中の不純物拡散係数は、セクションング法を用いて実測されており、 $D_{\text{Cu}(\text{Cu-Ni})}^*$ (34)、 $D_{\text{Ni}(\text{Cu-Ni})}^*$ (34)、 $D_{\text{Cu}(\text{Cu-Zn})}^*$ (35) (36)、 $D_{\text{Zn}(\text{Cu-Zn})}^*$ (35)-(37)、 $D_{\text{Cu}(\text{Cu-Sn})}^*$ (38) および $D_{\text{Sn}(\text{Cu-Sn})}^*$ (38) の値が報告されている。またKučeraとMillionは $D_{\text{Cu}(\text{Cu-Al})}^*$ (39) の値を報告している。しかし何れの値も合金構成成分のどちらかの元素の不純物拡散係数であり、異種元素の不純物拡散係数は殆ど報告されていない。さらにAlの放射性同位元素の半減期は極端に長い ($^{26}\text{Al}: 7.4 \times 10^4 \text{ year}$) ため (40)、セクションング法 (1) により $D_{\text{Al}(\text{Cu-Zn})}^*$ の値を実測することは難しい。しかしながら拡張されたHallの方法によれば、それらの合金中の不純物拡散係数は比較的容易に求められる。

図18 (a) および (b) には、それぞれCu-Ni-Sn系 (Aグループ) およびCu-Sn-Zn (Bグループ) における不純物拡散係数の濃度依存性を示す。 $D_{\text{Sn}(\text{Cu-Ni})}^*$ はNi濃度の増加と共に直線的に減少している。一方、Cu-Sn-Zn系の不純物拡散係数は、SnあるいはZn濃度と共に直線的に減少している。なおCu-Sn-Zn系については比較のため、純Cu中のZnの不純物拡散係数 $D_{\text{Zn}(\text{Cu})}^*$ (26) とCu-Sn (41) および

(a)



(b)

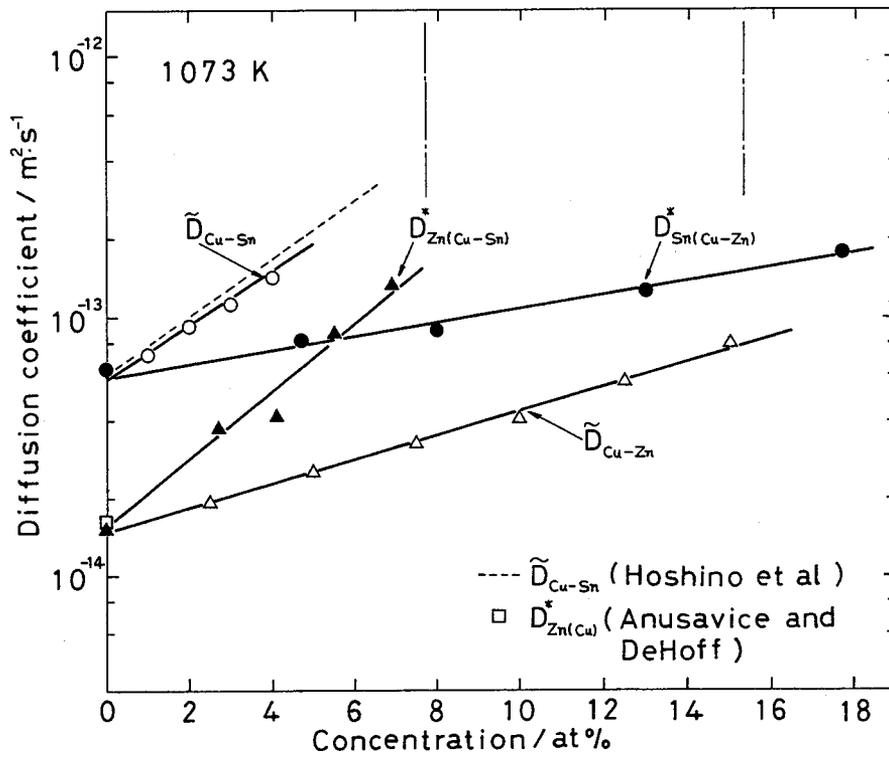


図 18 (a) $D_{Sn(Cu-Ni)}^*$ と Ni 濃度依存性
(b) $D_{Zn(Cu-Sn)}^*$ および $D_{Sn(Cu-Zn)}^*$ の濃度依存性

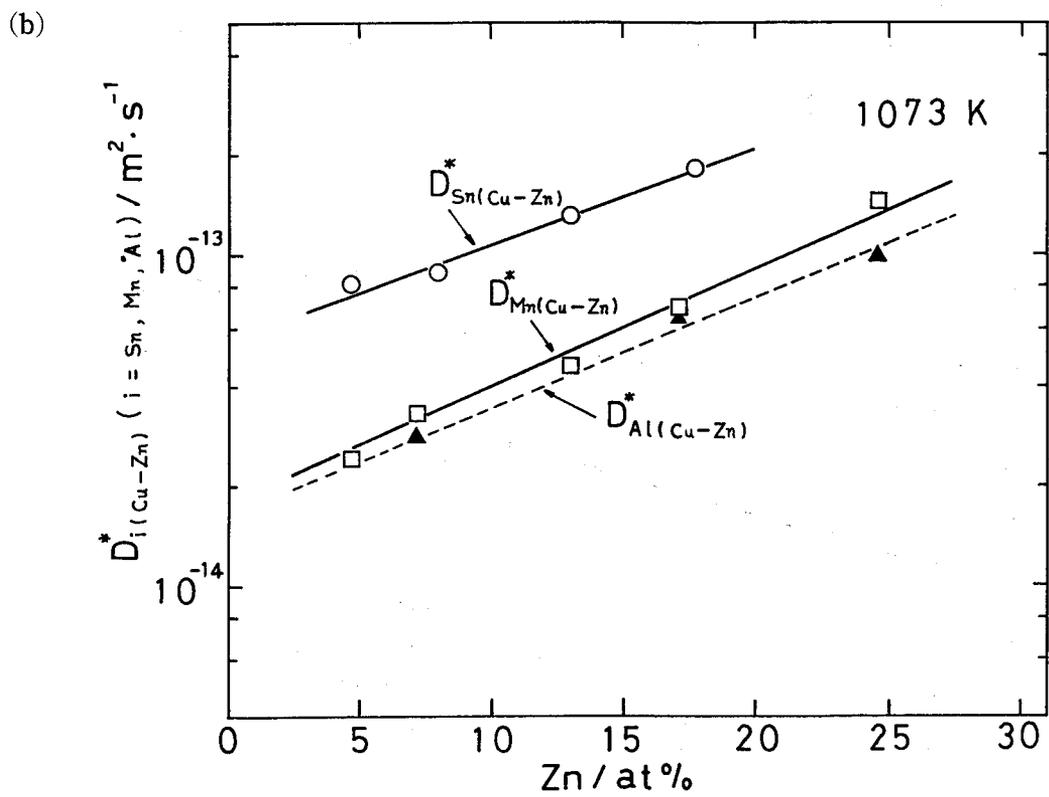
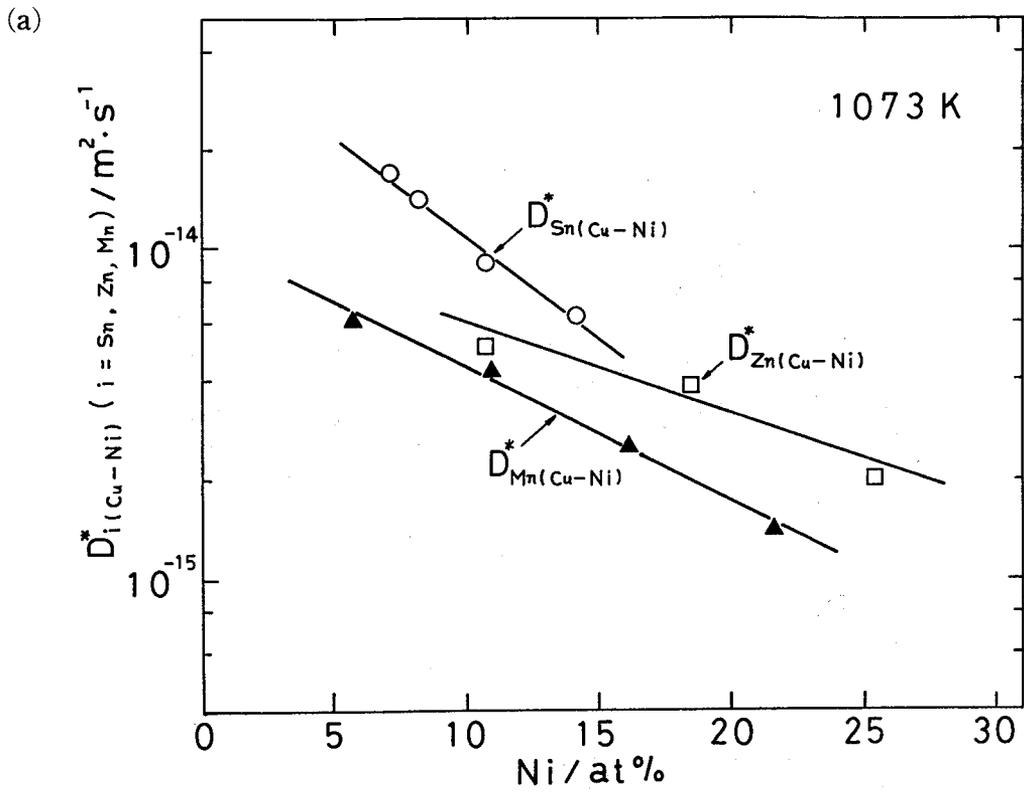


図 19 (a)Aグループおよび (b)Bグループの系における1073Kでの不純物拡散係数の濃度依存性

Cu-Zn 2 元系の相互拡散係数も示している。図18 (b)中の左側の一点鎖線はCu-Sn 2 元系の固溶限を表し、右側のそれはCu-Sn 2 元の液相線組成を表している (42)。

$D_{Zn(Cu-Sn)}^*$ および \bar{D}_{Cu-Sn} はCu-Sn系の固溶限に近いので、 $D_{Sn(Cu-Zn)}^*$ および \bar{D}_{Cu-Zn} に比較してより顕著な濃度依存性を有している。

図19 (a) および (b) は、それぞれAおよびBグループの系における不純物拡散係数を比較するため、1073Kでのそれらの濃度依存性を示したものである。Aグループの系では15at%Ni以下で $D_{Sn(Cu-Ni)}^*$ の値が最も大きい。また各系において濃度依存性の程度に差があることがわかる。Bグループの系では $D_{Sn(Cu-Zn)}^*$ が、比較的高Zn濃度まで最も大きな値を有している。しかしAグループの系の場合と異なり、濃度依存性の程度には差はみられない。

3 元系における相互拡散係数は、従属成分あるいは溶媒の選択によって別の形式に書き換えることができる (19)。

表5 1 1 3 3 KにおけるCu-Ni-Zn合金の相互拡散係数

Diffusion couples	composition (at%)		Interdiffusion coefficients (m^2/s) $\times 10^{15}$							
	Ni	Zn	\bar{D}_{11}^2	\bar{D}_{13}^2	\bar{D}_{31}^2	\bar{D}_{33}^2	\bar{D}_{22}^1	\bar{D}_{23}^1	\bar{D}_{32}^1	\bar{D}_{33}^1
A 3 - B 3	5.9	16.7	378.5	70.6	-419.5	-67.8	27.4	11.5	326.9	283.3
A 4 - B 1	2.0	6.0	152.6	24.1	-174.5	-21.7	6.5	-0.6	136.0	124.3
A 4 - B 2	14.4	11.1	54.2	2.1	-54.8	2.6	8.4	3.5	42.7	48.5
A 5 - B 1	10.1	4.0	46.9	4.7	-49.2	-1.2	5.7	1.3	38.3	40.0
A 5 - B 2	17.6	5.9	29.3	2.8	-24.9	2.2	8.5	3.2	19.4	23.1
A 6 - B 1	10.7	2.3	37.3	2.2	-40.1	0.2	3.7	0.9	31.2	33.8
A 6 - B 2	18.3	3.2	19.8	1.1	-20.7	0.3	2.4	0.9	16.2	17.6
A 6 - B 3	24.5	3.9	16.7	1.3	-15.8	-0.3	3.7	2.5	12.3	13.0
N 1 - A 4	9.0	8.8	85.4	9.4	-83.4	-3.4	15.6	8.4	65.0	66.4
N 1 - A 5	10.0	3.9	40.0	3.4	-35.5	1.4	10.3	5.2	27.6	31.1
N 1 - A 6	10.4	2.3	32.3	1.7	-31.3	1.2	6.1	3.2	24.4	27.4
N 2 - A 4	2.9	6.4	136.2	21.7	-150.9	-17.9	9.9	2.0	117.6	108.4
N 2 - A 5	16.5	5.5	44.3	6.3	-48.0	-3.4	4.2	0.1	37.4	36.7
N 2 - A 6	18.6	3.3	26.4	1.9	-31.9	-1.0	-0.4	-1.7	24.9	25.7
N 3 - A 4	1.0	5.3	117.0	12.9	-132.7	-8.3	6.0	-1.2	103.4	102.7
N 3 - A 5	15.6	5.2	30.9	2.8	-33.2	0.4	3.1	-0.6	25.9	28.1
N 3 - A 6	20.2	3.4	19.1	1.2	-17.0	0.3	4.9	3.4	13.2	14.5
N 3 - B 2	18.2	4.8	26.8	2.4	-26.6	0.7	4.5	1.0	20.7	23.0
N 1 - N 3	9.9	5.3	48.7	6.5	-45.8	-2.8	10.3	5.7	35.7	35.6
N 1 - N 2	9.8	6.2	52.8	6.0	-50.6	-2.6	10.5	6.4	39.4	39.8

I=Zn; 2=Ni; 3=Cu

$$\bar{D}_{11}^2 = \bar{D}_{11}^3 - \bar{V}_1 / \bar{V}_2 \cdot \bar{D}_{12}^3 \quad (30)$$

$$\bar{D}_{13}^2 = \bar{V}_3 / \bar{V}_2 \cdot \bar{D}_{12}^3 \quad (31)$$

$$\bar{D}_{31}^2 = \bar{V}_1 / \bar{V}_3 \cdot (\bar{D}_{22}^3 - \bar{D}_{11}^3 + \bar{V}_1 / \bar{V}_2 \cdot \bar{D}_{12}^3 - \bar{V}_2 / \bar{V}_1 \cdot \bar{D}_{21}^3) \quad (32)$$

$$\bar{D}_{33}^2 = \bar{D}_{22}^3 + \bar{V}_1 / \bar{V}_2 \cdot \bar{D}_{12}^3 \quad (33)$$

ここで \bar{V}_1 , \bar{V}_2 , および \bar{V}_3 は, それぞれ成分1, 2および3の部分モル体積である. 一例として表5には換算されたCu-Ni-Zn系の各相互拡散係数を示す. なお部分モル体積 \bar{V}_{Zn} , \bar{V}_{Ni} および \bar{V}_{Cu} は, それぞれ8.47, 6.60および $7.09 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告されているので⁽²⁶⁾, これらの値を(30)~(33)式で使用した. この系の多くの組成において $\bar{D}_{33}^2 < 0$ である値が存在することは注目に値する. 同様な傾向はFe-Ni-Al系についても見いだされている^{(43) (44)}.

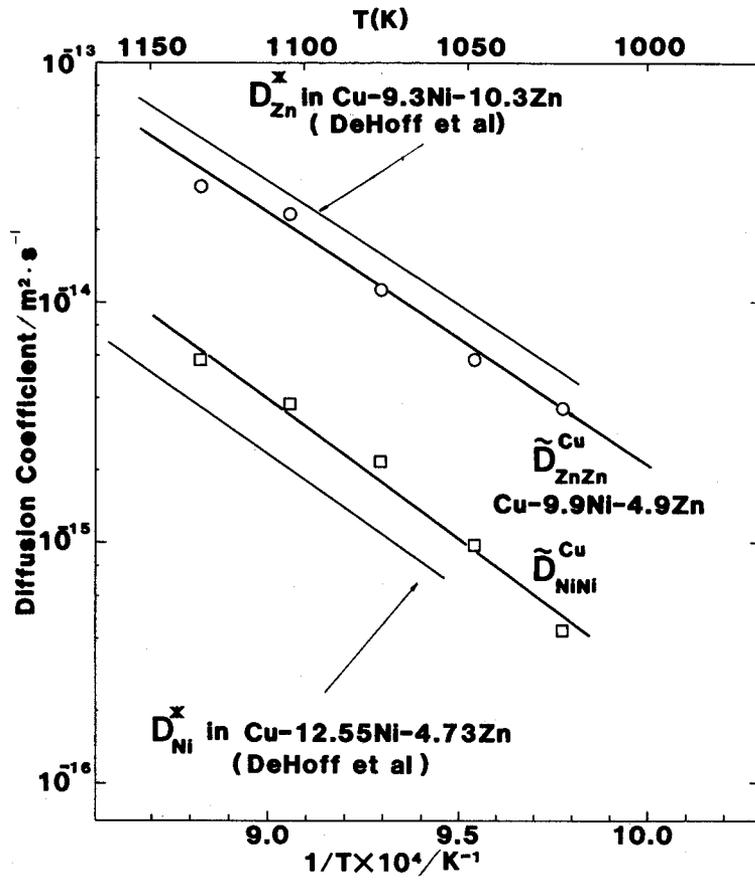
3-3-3 拡散係数の温度依存性

AグループおよびBグループの系における4個の相互拡散係数と不純物拡散係数の温度依存性を図20(a)~(h)および図21(a)~(i)に示す. 図20(a)のCu-9.9 at%Ni-4.9 at%Znにおける \bar{D}_{ZnZn}^{Cu} および \bar{D}_{NiNi}^{Cu} の値は, それぞれDeHoffら⁽²⁶⁾のCu-Ni-Zn3元合金中のZnあるいはNiの不純物拡散係数 $D_{Zn(Cu-9.3Ni-10.3Zn)}^*$ および $D_{Ni(Cu-12.55Ni-4.73Zn)}^*$ に近い. また図21(b)におけるCu中のAlの不純物拡散係数 $D_{Al(Cu)}^*$ ⁽⁴⁵⁾は, 文献値と良く一致している. 3元合金における相互拡散係数の温度依存性は, HeywardらによるFe-Ni-P系⁽³¹⁾, LeroyによるNi-Co-Cr系⁽⁴⁶⁾で研究されている. しかしHeywardらの研究は, 直接係数のみの温度依存性の研究である. 一方, Leroyは間接係数の温度依存性も調べているが, 実験点が若干少なく, しかもそのデータは少しばらついている. 本研究におけるそれぞれの系の適当な濃度での相互および不純物拡散係数プロットは, 絶対温度の逆数 $1/T$ に対しいずれも良好な直線関係にあり, それらはArrheniusの関係の⁽³⁴⁾式を満足している.

$$\bar{D}_{ij} = \bar{D}_0 \exp(-\bar{Q}_{ij}/R/T) \quad (34)$$

ここで \bar{D}_0 は振動数因子, \bar{Q}_{ij} は活性化エネルギーである. 各系において得られた相互拡散と不純物拡散の活性化エネルギーおよび振動数因子を他の文献値^{(26) (39)}と共に表6(a)~(f)に示す. 表6(a)には比較のため, Cu-Ni-Zn3元合金中におけるトレーサー拡散の Q_i^* および D_0 ⁽²⁶⁾も示した.

(a)



(b)

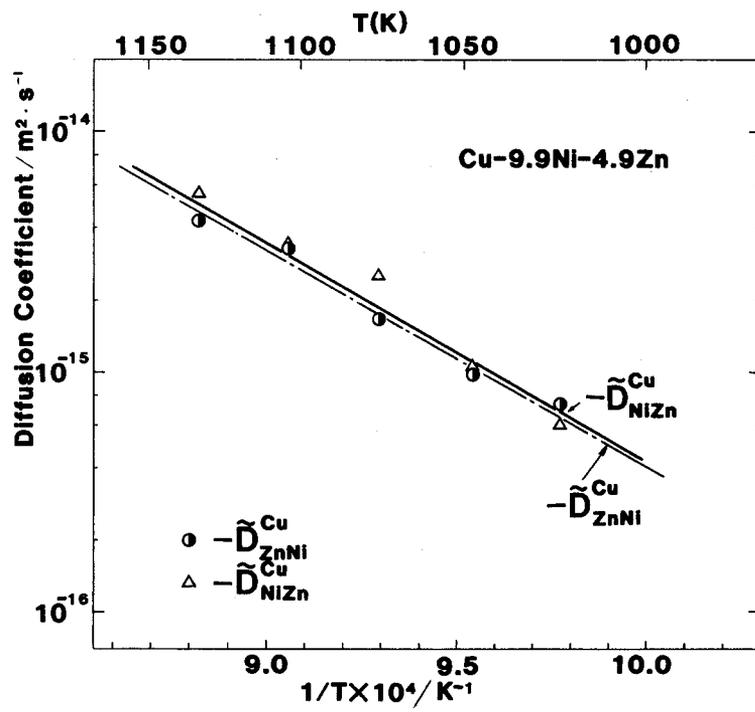
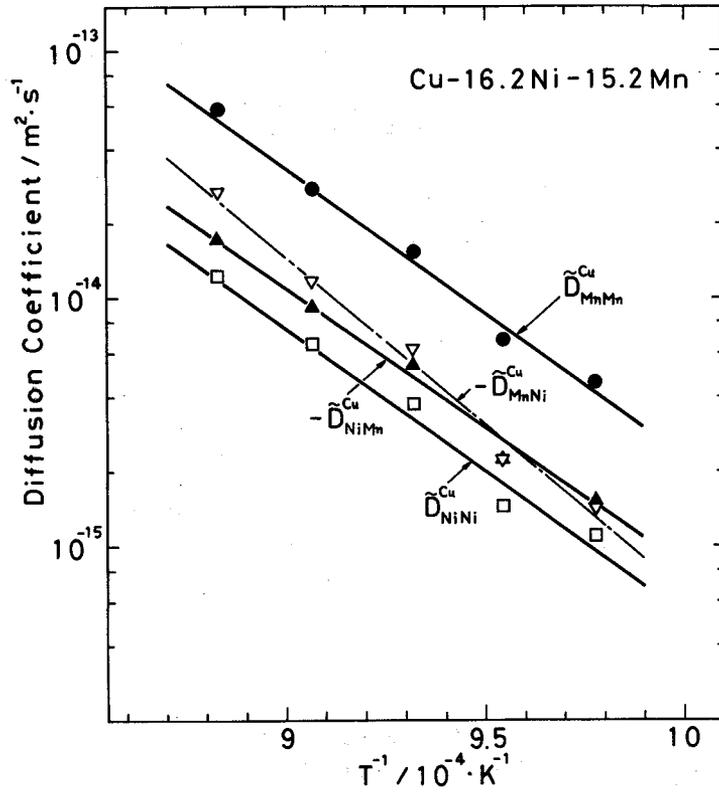


図 20 相互拡散係数の温度依存性
(a) Cu-Ni-Zn系 (直接係数) (b) Cu-Ni-Zn系 (間接係数)

(c)



(d)

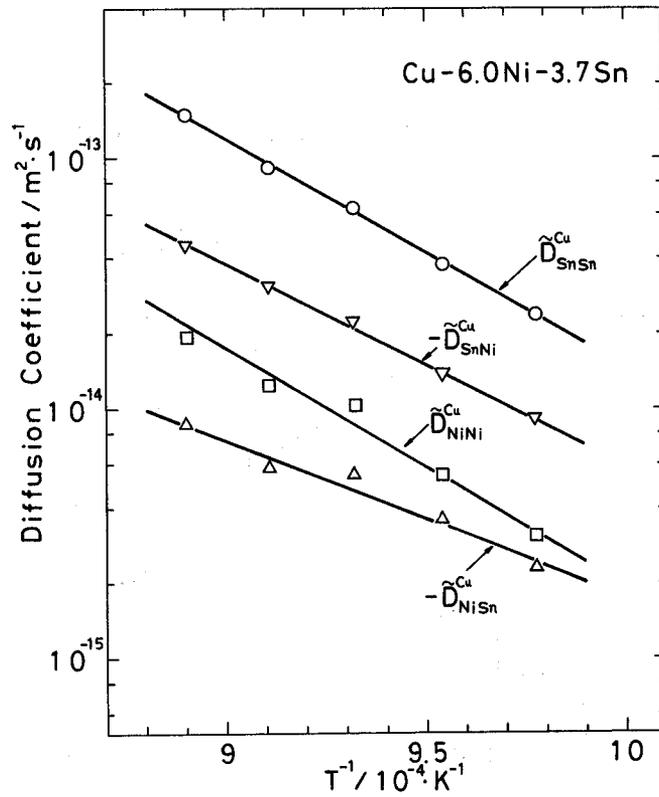
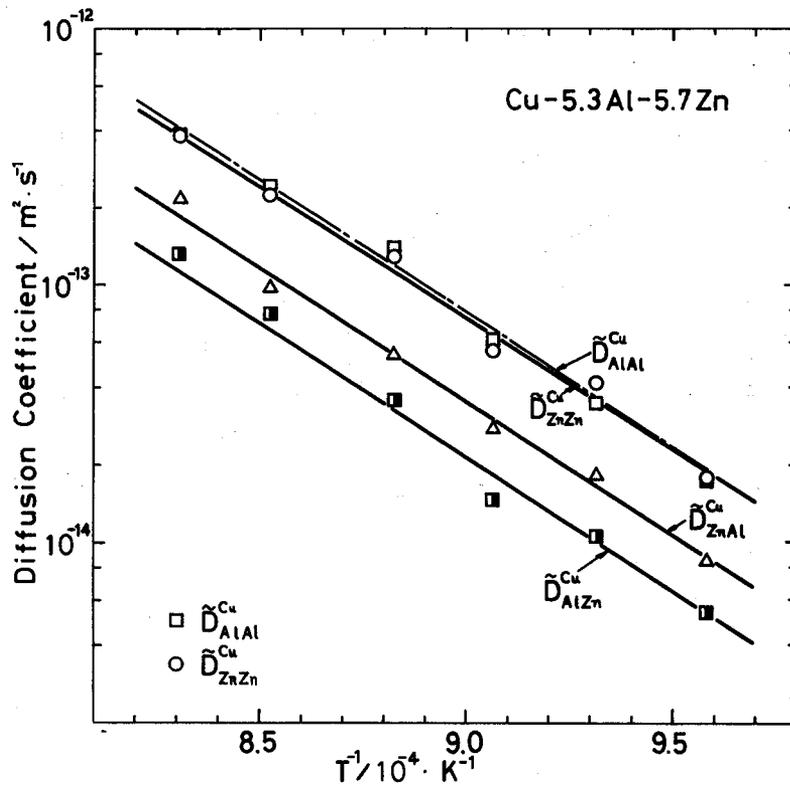


図 20 相互拡散係数の温度依存性
(c) Cu-Ni-Mn系 (d) Cu-Ni-Sn系

(e)



(f)

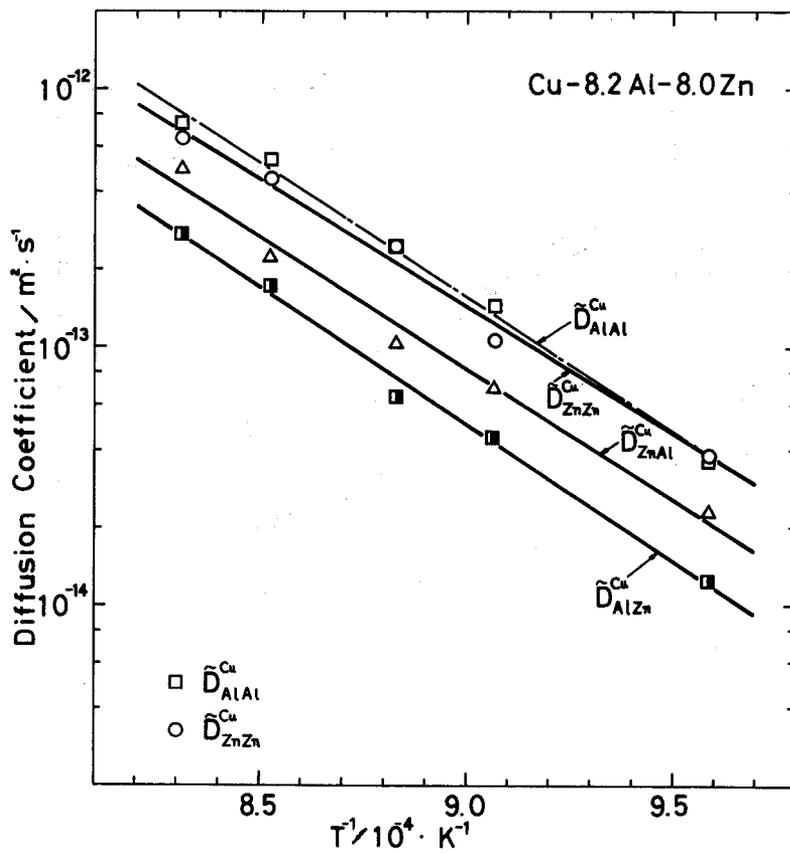
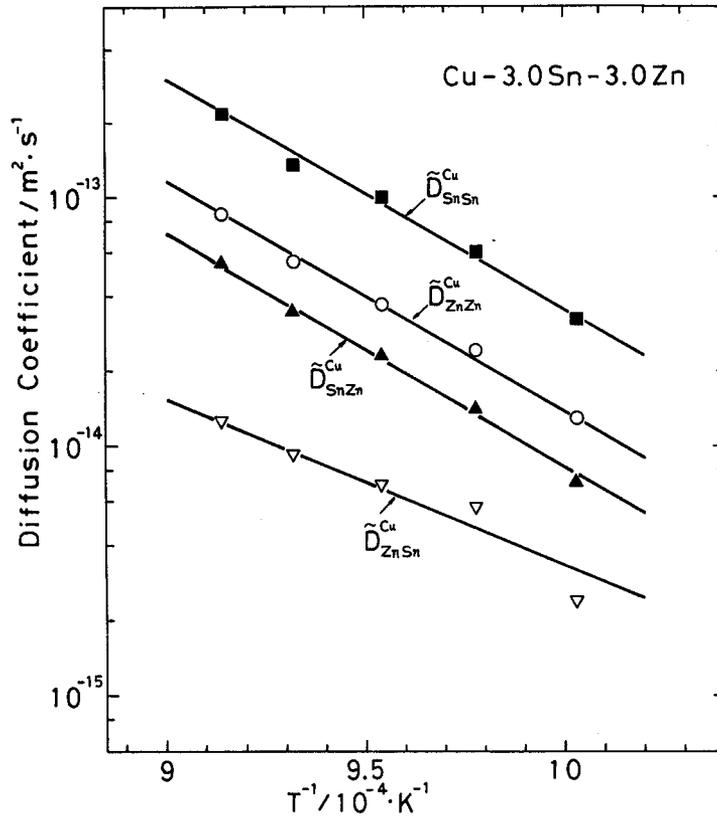


図 20 相互拡散係数の温度依存性

(e) Cu-Al-Zn系 (Cu-5.3at%Al-5.7at%Zn)

(f) Cu-Al-Zn系 (Cu-8.2at%Al-8.0at%Zn)

(g)



(h)

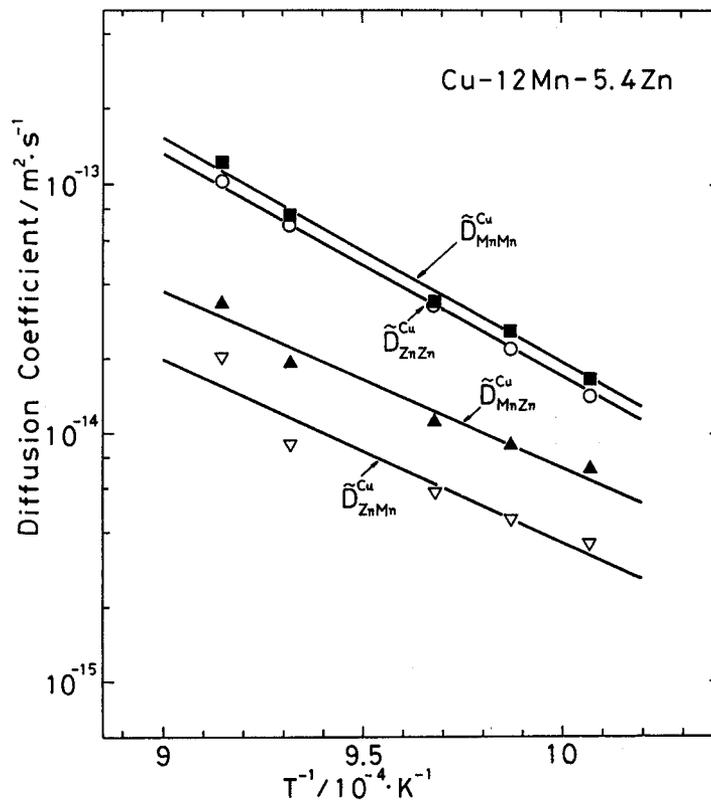
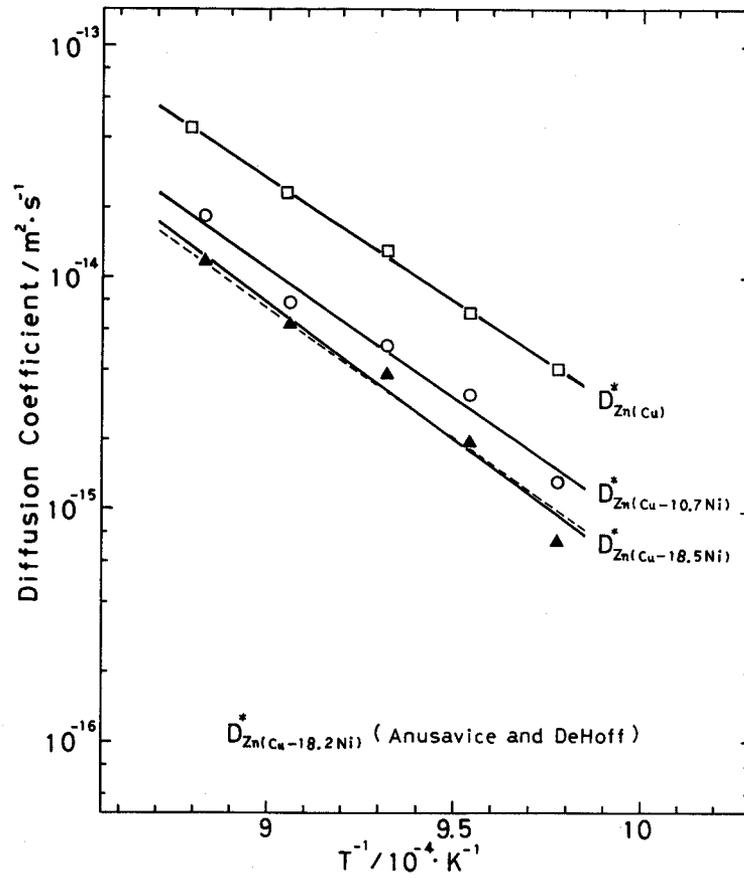


図 20 相互拡散係数の温度依存性
(g) Cu-Sn-Zn系
(h) Cu-Mn-Zn系

(a)



(b)

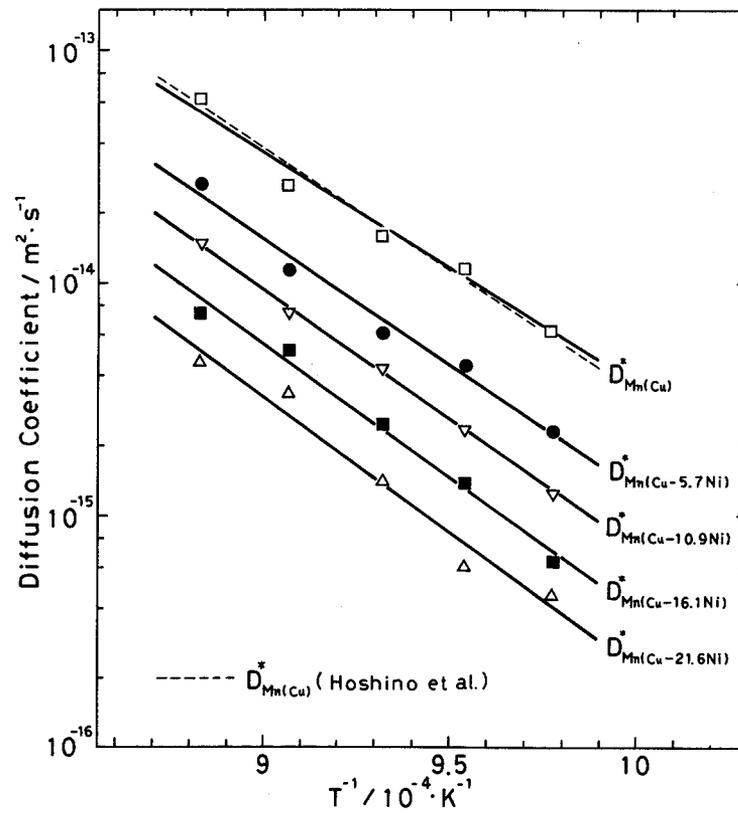
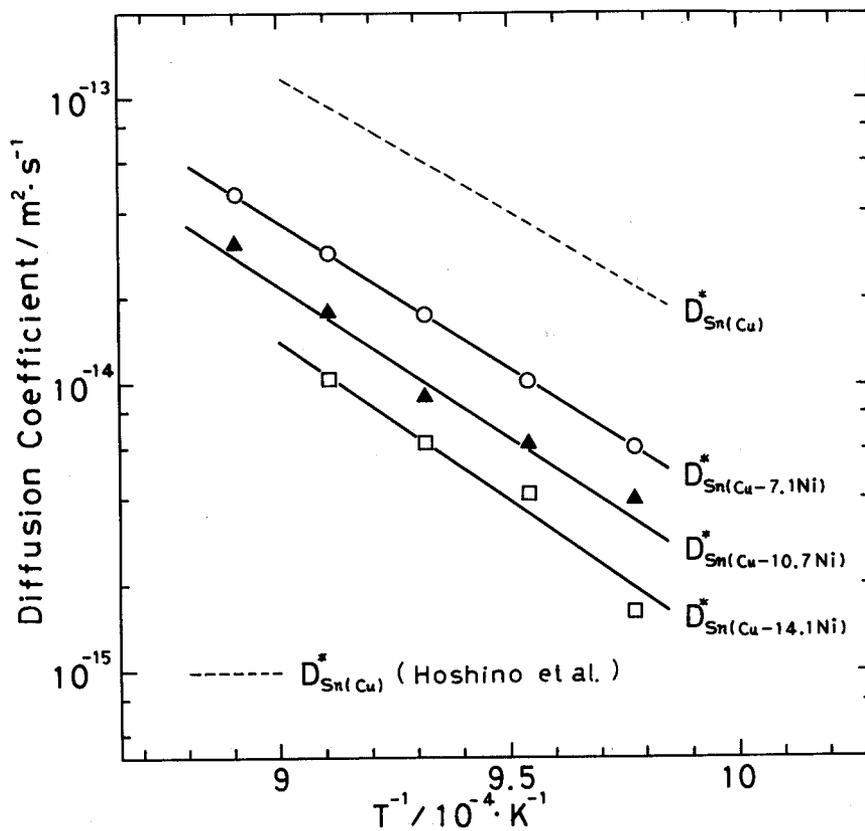


図 21 不純物拡散係数の温度依存性

(a) Cu-Ni-Zn系 ($D_{Zn(Cu-Ni)}^*$) (b) Cu-Ni-Mn系 ($D_{Mn(Cu-Ni)}^*$)

(c)



(d)

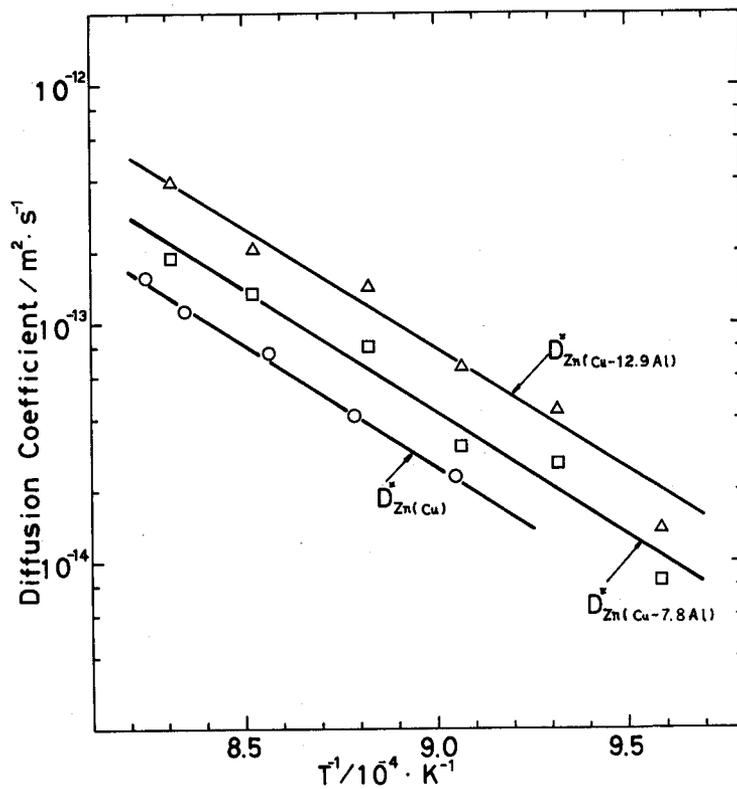
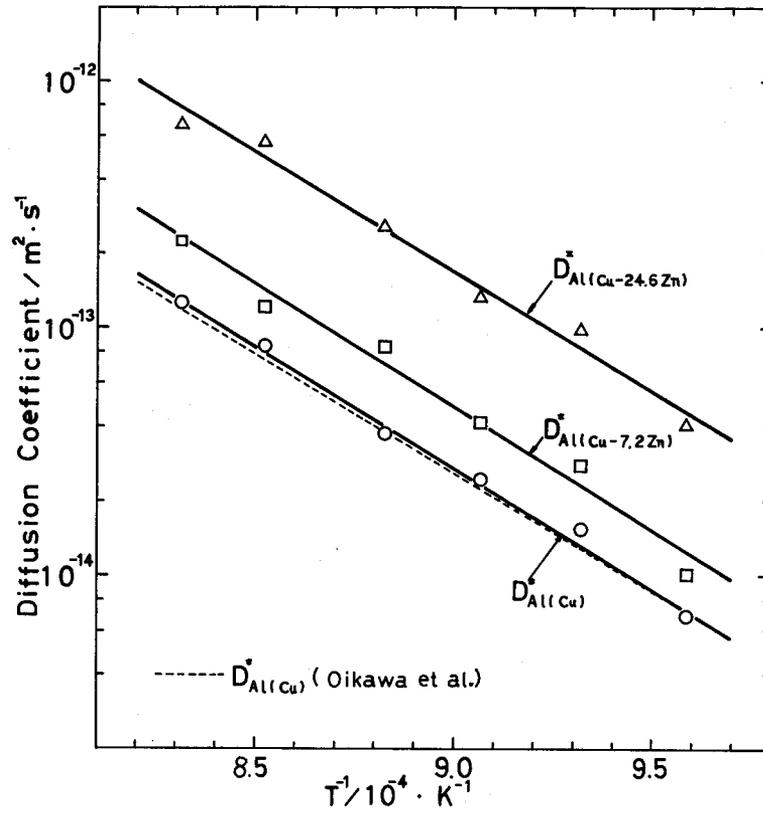


図 21 不純物拡散係数の温度依存性
 (c) Cu-Ni-Sn系 ($D_{\text{Sn}(\text{Cu}-\text{Ni})}^*$)
 (d) Cu-Al-Zn系 ($D_{\text{Zn}(\text{Cu}-\text{Al})}^*$)

(e)



(f)

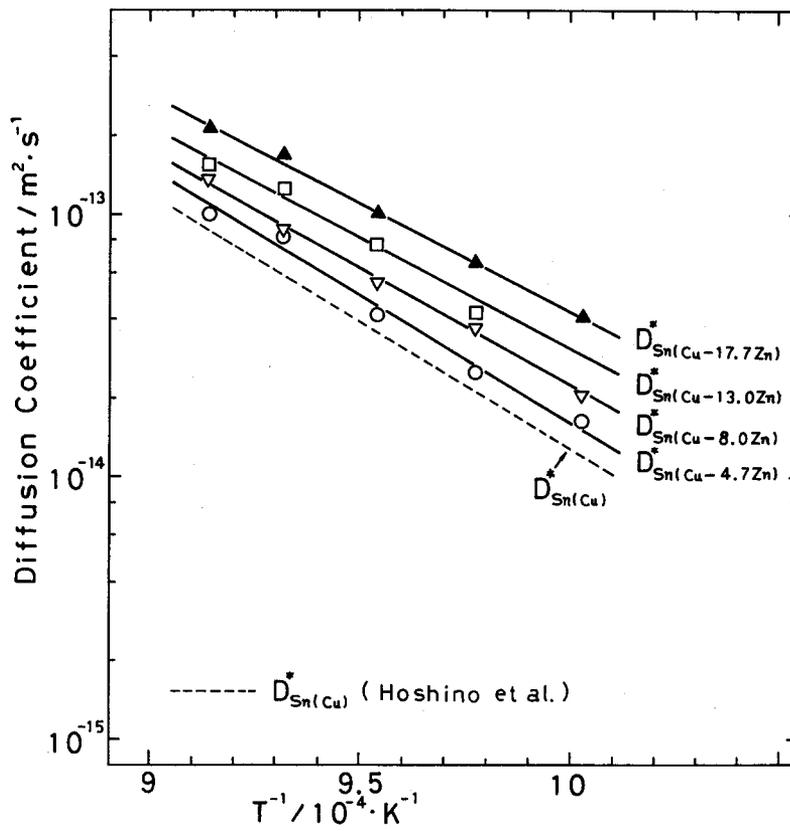
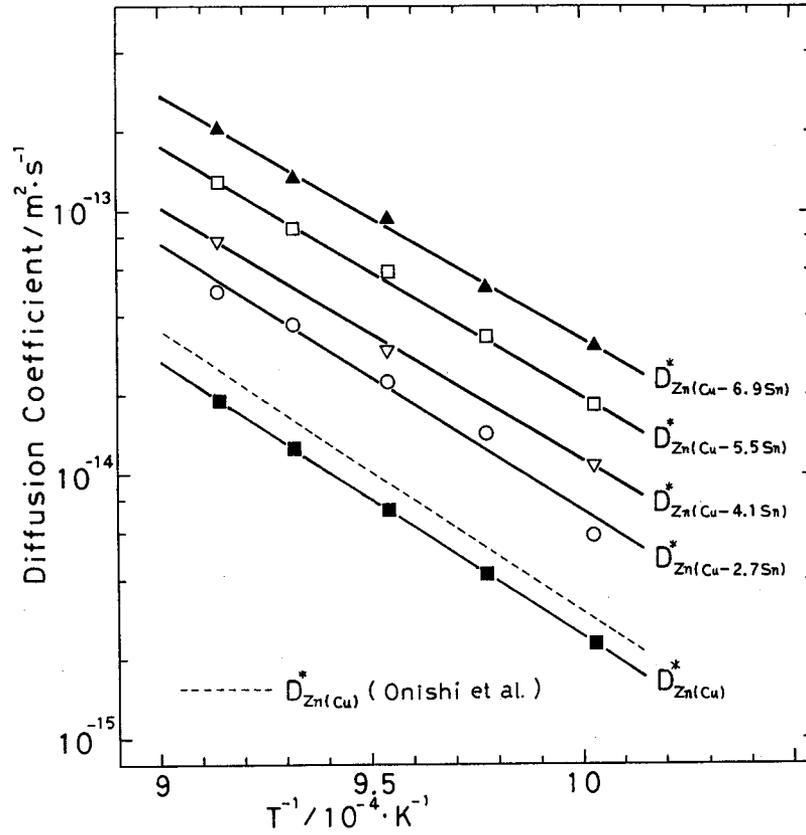


図 21 不純物拡散係数の温度依存性
(e) Cu-Al-Zn系 ($D_{\text{Al}(\text{Cu}-\text{Zn})}^*$)
(f) Cu-Sn-Zn系 ($D_{\text{Sn}(\text{Cu}-\text{Zn})}^*$)

(g)



(h)

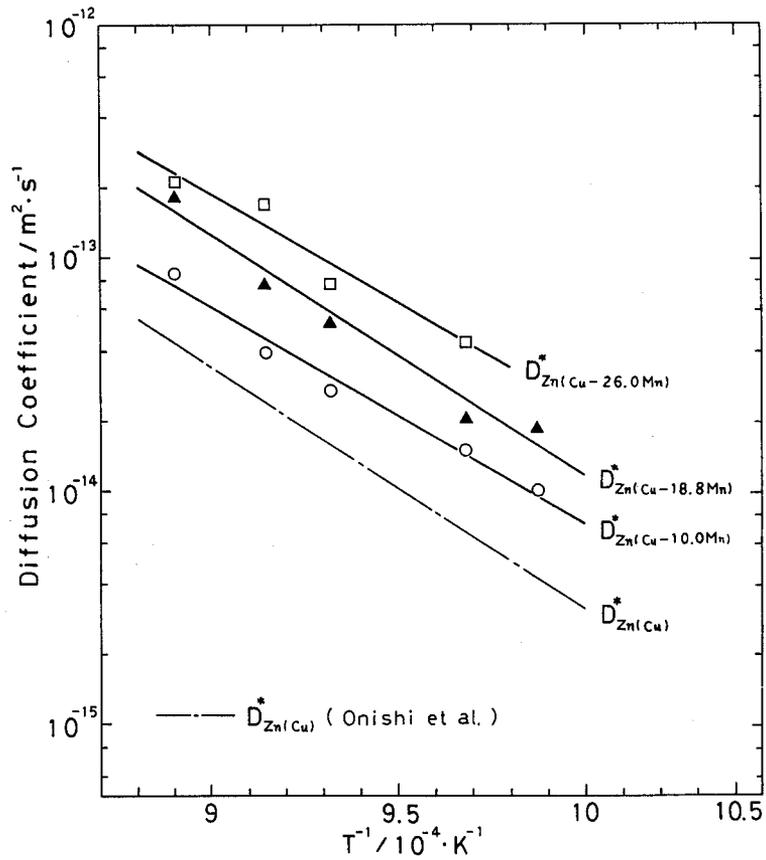


図 21 不純物拡散係数の温度依存性
 (g) Cu-Sn-Zn系 ($D_{\text{Zn}(\text{Cu-Sn})}^*$)
 (h) Cu-Mn-Zn系 ($D_{\text{Zn}(\text{Cu-Mn})}^*$)

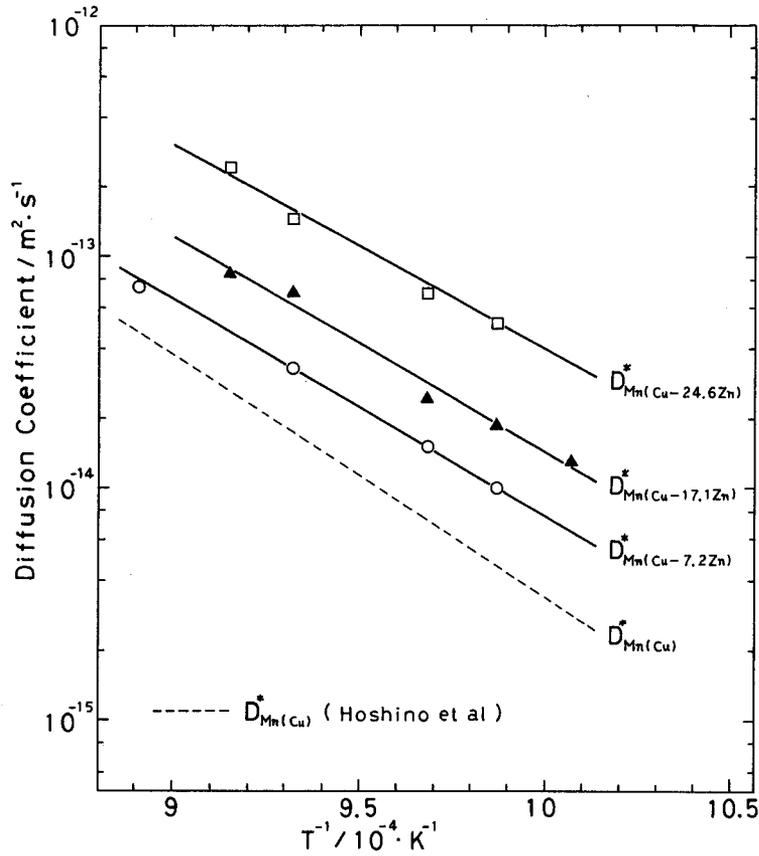


図 21 不純物拡散係数の温度依存性
(i) Cu-Mn-Zn系 ($D_{Mn(Cu-Zn)}^*$)

表 6 Cu基合金の相互拡散および不純物拡散における活性化エネルギーと振動数因子

(a) Cu-Ni-Zn系
相互拡散

組成 (at%)		\bar{D}_0 (m^2/s)		\bar{Q}_{ij} (kJ/mol)					
Ni	Zn	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnZn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnNi}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{NiNi}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{NiZn}
0	5.0	3.8×10^{-5}	189	—	—	—	—	—	—
0	18.0	8.7×10^{-5}	181	—	—	—	—	—	—
9.9	4.9	1.8×10^{-5}	194	3.0×10^{-6}	190	2.3×10^{-5}	208	3.5×10^{-6}	191
16.5	5.8	2.2×10^{-4}	215	—	—	3.4×10^{-5}	213	—	—

不純物拡散

組成 (at%)		D_0^* (m^2/s), $Q_{(i \text{ or } j)}^*$ (kJ/mol)			
Ni	Zn	D_0^*	$Q_{Zn(Cu-Ni)}^*$	D_0^*	$Q_{Ni(Cu-Ni-Zn)}^*$
10.7	0	1.4×10^{-4}	215	—	—
18.5	0	7.9×10^{-4}	234	—	—
*9.3	10.3	4.9×10^{-5}	196	—	—
*9.92	0	—	—	3.1×10^{-5}	218
*12.55	4.73	—	—	1.3×10^{-5}	208

* Anusavice and DeHoff

(b) Cu-Ni-Mn系
相互拡散

組成 (at%)		\bar{D}_0 (m ² /s)				\bar{Q}_{ij} (kJ/mol)			
Ni	Mn	\bar{D}_0	\bar{Q}_{MnMn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{MnNi}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{NiNi}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{NiMn}
16.2	15.2	6.4×10^{-4}	219	2.2×10^{-2}	259	1.7×10^{-4}	220	2.0×10^{-4}	218

不純物拡散

組成 (at%)		D_0^* (m ² /s), Q_i^* (kJ/mol)	
Ni	Mn	D_0^*	$Q_{Mn(Cu-Ni)}^*$
—	0	3.4×10^{-5}	191
5.7	0	6.5×10^{-5}	205
10.9	0	8.8×10^{-5}	212
16.1	0	9.7×10^{-5}	218
21.6	0	8.9×10^{-5}	222

(c) Cu-Ni-Sn系
相互拡散

組成 (at%)		\bar{D}_0 (m ² /s)				\bar{Q}_{ij} (kJ/mol)			
Ni	Sn	\bar{D}_0	\bar{Q}_{SnSn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{SnNi}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{NiNi}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{NiSn}
6.0	3.7	2.1×10^{-5}	175	5.8×10^{-7}	153	1.4×10^{-5}	189	3.1×10^{-9}	120

不純物拡散

組成 (at%)		D_0^* (m ² /s), Q_i^* (kJ/mol)	
Ni	Sn	D_0^*	$Q_{Sn(Cu-Ni)}^*$
**	—	4.86×10^{-5}	183
	7.1	5.6×10^{-5}	195
	10.7	3.6×10^{-4}	217
	14.1	6.4×10^{-4}	226

** Hoshino et al⁽⁴¹⁾.

(d) Cu-Al-Zn系
相互拡散

組成 (at%)		\bar{D}_0 (m ² /s)				\bar{Q}_{ij} (kJ/mol)			
Al	Zn	D_0	\bar{Q}_{ZnZn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnAl}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{AlAl}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{AlZn}
8.0	0	—	—	—	—	1.4×10^{-4}	197	—	—
5.3	5.7	1.3×10^{-4}	196	5.7×10^{-5}	196	2.1×10^{-5}	200	4.2×10^{-4}	198
8.2	8.0	1.1×10^{-4}	189	1.1×10^{-4}	194	3.7×10^{-4}	199	1.6×10^{-4}	202
0*	6.0	1.2×10^{-4}	196	—	—	—	—	—	—
8.0**	0	—	—	—	—	5.9×10^{-5}	189	—	—
8.0***	0	—	—	—	—	—	202	—	—

* Onishi et al. ** Oikawa et al. *** da Silva and Mehl

不純物拡散

組成 (at%)		D_0^* (m ² /s), $Q_{(i,j \text{ or } k)}^*$ (kJ/mol)					
Al	Zn	D_0^*	Q_{Zn}^*	D_0^*	Q_{Al}^*	D_0^*	Q_{Cu}^*
0	—	—	—	2.3×10^{-5}	190	—	—
0	7.2	—	—	5.7×10^{-5}	193	—	—
0	24.6	—	—	8.3×10^{-5}	185	—	—
7.8	0	8.9×10^{-5}	198	—	—	—	—
12.9	0	7.7×10^{-5}	191	—	—	—	—
*	—	2.4×10^{-5}	189	—	—	—	—
**	0	—	—	1.3×10^{-5}	185	—	—
***	8.83	0	—	—	—	4.6×10^{-5}	197
	11.7	0	—	—	—	6.1×10^{-5}	197

* Anusavice and DeHoff⁽²⁶⁾ ** Oikawa et al⁽⁴⁵⁾. *** Kučera and Million⁽³⁹⁾

(e) Cu-Sn-Zn系
相互拡散

組成 (at%)		\bar{D}_0 (m ² /s)				\bar{Q}_{ij} (kJ/mol)			
Sn	Zn	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnZn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnSn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{SnSn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{SnZn}
3.0	3.0	3.2×10^{-5}	179	8.8×10^{-8}	143	4.0×10^{-5}	173	6.6×10^{-5}	190

不純物拡散

組成 (at%)		D_0^* (m^2/s), $Q_{(i \text{ or } j)}^*$ (kJ/mol)				
Sn	Zn	D_0^*	$Q_{\text{Zn}(\text{Cu}-\text{Sn})}^*$	D_0^*	$Q_{\text{Sn}(\text{Cu}-\text{Zn})}^*$	
*	—	0	9.7×10^{-5}	201	—	—
	2.7	0	1.3×10^{-4}	196	—	—
	4.1	0	4.1×10^{-5}	183	—	—
	5.5	0	6.6×10^{-5}	182	—	—
	6.9	0	5.7×10^{-5}	177	—	—

**0	—	—	—	4.9×10^{-5}	183	
	0	4.7	—	4.0×10^{-5}	180	
	0	8.0	—	1.8×10^{-5}	170	
	0	13.0	—	3.1×10^{-5}	173	
	0	17.7	—	1.4×10^{-5}	163	

* Onishi et al. ** Hoshino et al⁽⁴¹⁾.

(f) Cu-Mn-Zn系
相互拡散

組成 (at%)		\bar{D}_0 (m^2/s)				\bar{Q}_{ij} (kJ/mol)			
Mn	Zn	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnZn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{ZnMn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{MnMn}	\bar{D}_0	\bar{Q}_{MnZn}
12	5.4	2.9×10^{-5}	177	9.5×10^{-8}	142	4.8×10^{-5}	180	6.3×10^{-8}	133

不純物拡散

組成 (at%)		D_0^* (m^2/s), $Q_{(i \text{ or } j)}^*$ (kJ/mol)			
Mn	Zn	D_0^*	$Q_{\text{Zn}(\text{Cu}-\text{Mn})}^*$	D_0^*	$Q_{\text{Mn}(\text{Cu}-\text{Zn})}^*$
10.0	0	2.2×10^{-5}	182	—	—
18.8	0	8.0×10^{-5}	187	—	—
26.0	0	4.4×10^{-5}	178	—	—

	0	7.2	—	1.9×10^{-5}	180
	0	17.1	—	2.6×10^{-5}	177
	0	24.6	—	6.1×10^{-5}	177

Cu-Ni-Zn系の相互拡散の活性化エネルギー \bar{Q}_{ij} は、同様な組成において Q_i^* にほぼ等しいようであり、しかも \bar{Q}_{ij} はZn濃度の増加と共に減少し、Ni濃度と共に増加する。

Reynoldsら⁽⁴⁷⁾ および野原と平野⁽⁴⁸⁾ によると、2元系における活性化エネルギー \bar{Q} は(35)式によって与えられる。

$$\bar{Q} = Q^* + Q_T + Q_S \quad (35)$$

ここで Q^* は自己拡散係数の温度依存性から生ずる項、 Q_T は熱力学的因子の温度依存性から生ずる項、 Q_S は空孔流効果に起因する項である。(35)式が3元系に適用できるとすると、3元系における相互拡散の活性化エネルギー \bar{Q}_{ij} は、(36)式によって表される。

$$\bar{Q}_{ij} = Q^* + Q_T + Q_S \quad (36)$$

ここで Q^* 、 Q_T および Q_S は、3元系に対するそれぞれの寄与のエネルギーである。また Q^* が(37)式によって与えられるとする。

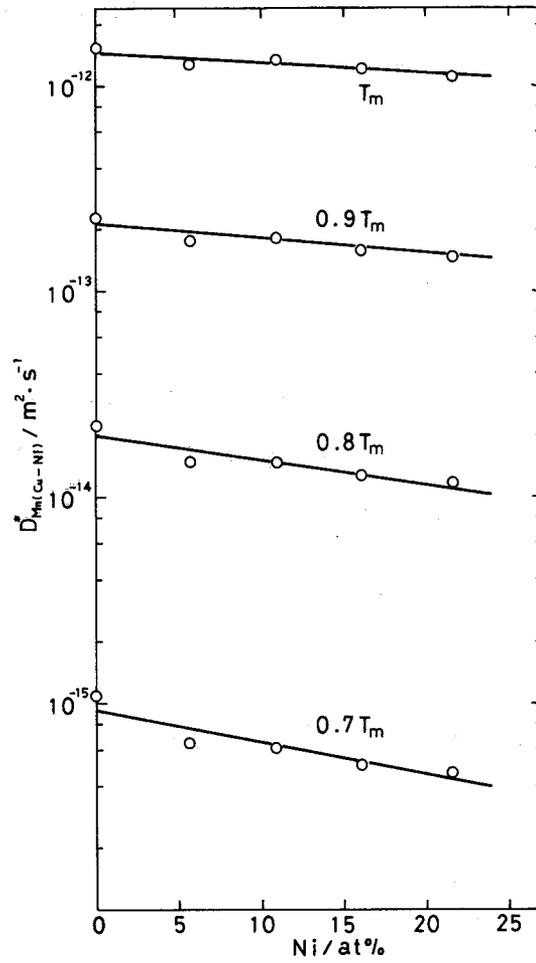
$$\begin{aligned} Q^* &= aQ_1^* + bQ_2^* + cQ_3^* \\ a + b + c &= 1 \end{aligned} \quad (37)$$

Q_1^* 、 Q_2^* および Q_3^* は、それぞれ成分1、2および3のトレーサー拡散に対する活性化エネルギーである。なお Q^* は Q_1^* 、 Q_2^* および Q_3^* 値の中間の値を有すると考えられる。Cu-Ni-Zn系においては \bar{Q}_{ij} が Q_i^* にほぼ等しいので、熱力学的因子⁽⁴⁹⁾ および空孔流効果⁽⁵⁰⁾ からの寄与のエネルギーは非常に小さいと推察される。Cu-6.0at%Ni-3.7at%Sn 3元合金中の \bar{D}_{SnSn}^{Cu} についての活性化エネルギー \bar{Q}_{SnSn} (175kJ/mol)は、Cu-4at%Sn 2元合金の活性化エネルギー(169kJ/mol)⁽⁴¹⁾ とほぼ同じ大きさであるが、 \bar{Q}_{NiNi}^{Cu} (189kJ/mol)は、Cu-6at%Ni 2元合金の活性化エネルギー(223kJ/mol)⁽³³⁾ よりもかなり小さいことが分かった。他の系についても同様な考察ができるがここでは省略する。

図22には表6(b)のCu-Ni合金中のMnの不純物拡散における振動数因子と活性化エネルギーを用い、 T_m 、 $0.9T_m$ 、 $0.8T_m$ および $0.7T_m$ の温度で算出した各Ni濃度に伴う $D_{Mn(Cu-Ni)}^*$ の変化を示す⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾。ここで T_m はCu-Ni系の各温度における液相線温度である。 $D_{Mn(Cu-Ni)}^*$ の対数は各温度においてNi濃度と共に直線的に減少するので、(38)式が成立する⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾。

$$\log D_{Mn(Cu-Ni)}^* (X_{Ni}, aT_m) = \log D_{Mn(Cu)}^* (aT_{mCu}) + kX_{Ni} \quad (38)$$

(a)



(b)

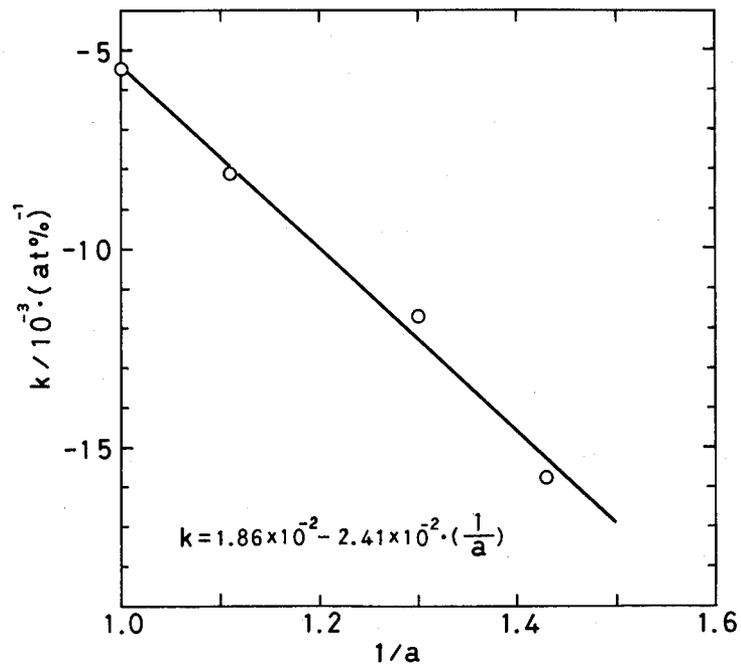


図 22 KučeraとMillionの式の適用例 (Cu-Ni-Mn系)
 (a) T_m , $0.9T_m$, $0.8T_m$ および $0.7T_m$ の温度でのNi濃度に伴う $D_{\text{Mn(Cu-Ni)}}^*$ の変化 (b) k と $1/a$ との関係

ここで $a = T/T_m$ であり, $0 \leq a \leq 1$ とする. T_{mCu} は Cu の融点であり, X_{Ni} は Ni 原子% である. 図22 (b) には図22 (a) におけるそれぞれの直線の傾き k と $1/a$ との関係を示す. k と $1/a$ との間には直線関係があり, (39) 式のように表すことができる.

$$k = k_0 + k_1 \cdot T_m / T \quad (39)$$

(39) 式を (38) 式に代入し, 整理すると (40) 式が得られる.

$$D_{Mn(Cu-Ni)}^* (X_{Ni}, T) = D_{0Mn(Cu)}^* \exp(K_0 X_{Ni}) \cdot \exp(-T_m / (RT)) \cdot (Q_{Mn(Cu)}^* / T_{mCu} - K_1 R X_{Ni}) \quad (40)$$

ただし $K_0 = 2.303k_0$, $K_1 = 2.303k_1$. ここで $D_{0Mn(Cu)}^*$ および $Q_{Mn(Cu)}^*$ は, それぞれ, Cu 中の Mn の不純物拡散の振動数因子および活性化エネルギーであり, T_{mCu} は Cu の融点である. それゆえ, Cu-Ni 合金中の Mn の不純物拡散における振動数因子 $D_{0Mn(Cu-Ni)}^*$ および活性化エネルギー $Q_{Mn(Cu-Ni)}^*$ は, (41) および (42) 式のように表される.

$$D_{0Mn(Cu-Ni)}^* = D_{0Mn(Cu)}^* \exp(K_0 X_{Ni}) \quad (41)$$

および

$$Q_{Mn(Cu-Ni)}^* = T_m (Q_{Mn(Cu)}^* / T_{mCu} - K_1 R X_{Ni}). \quad (42)$$

図22 (a) より求めた K_0 および K_1 の値は, それぞれ, 4.29×10^{-2} および $-5.56 \times 10^{-2} (\text{at})^{-1}$ である. なお, Cu-Sn 合金中の Zn の不純物拡散における振動数因子 $D_{0Zn(Cu-Sn)}^*$ および活性化エネルギー $Q_{Zn(Cu-Sn)}^*$ についても同様な計算を行い, K_0 および K_1 として, それぞれ -5.85×10^{-2} および 15.4×10^{-2} の値を得た. ただし, この場合, (41) と (42) 式の $D_{0Mn(Cu)}^*$, X_{Ni} および $Q_{Mn(Cu)}^*$ は, それぞれ, $D_{0Zn(Cu)}^*$, X_{Sn} および $Q_{Zn(Cu)}^*$ とする必要がある.

3-3-4 原子易動度

Dayananda⁽⁵³⁾ は多成分拡散におけるマーカー面濃度での原子易動度 β_i を (43) 式のように表している.

$$\beta_i = -A_i / (2 t C_i \cdot \partial \mu_i / \partial x \cdot 1 / N_0) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (43)$$

ここで A_i はマーカー面を通過した成分 i の累積拡散束, C_i はモル濃度, $\partial \mu_i / \partial x$ は化学ポテンシャル勾配, N_0 はアボガドロ数である. 図22には原子易動度に関する説明図を, 1例として Cu-Mn-Zn系について

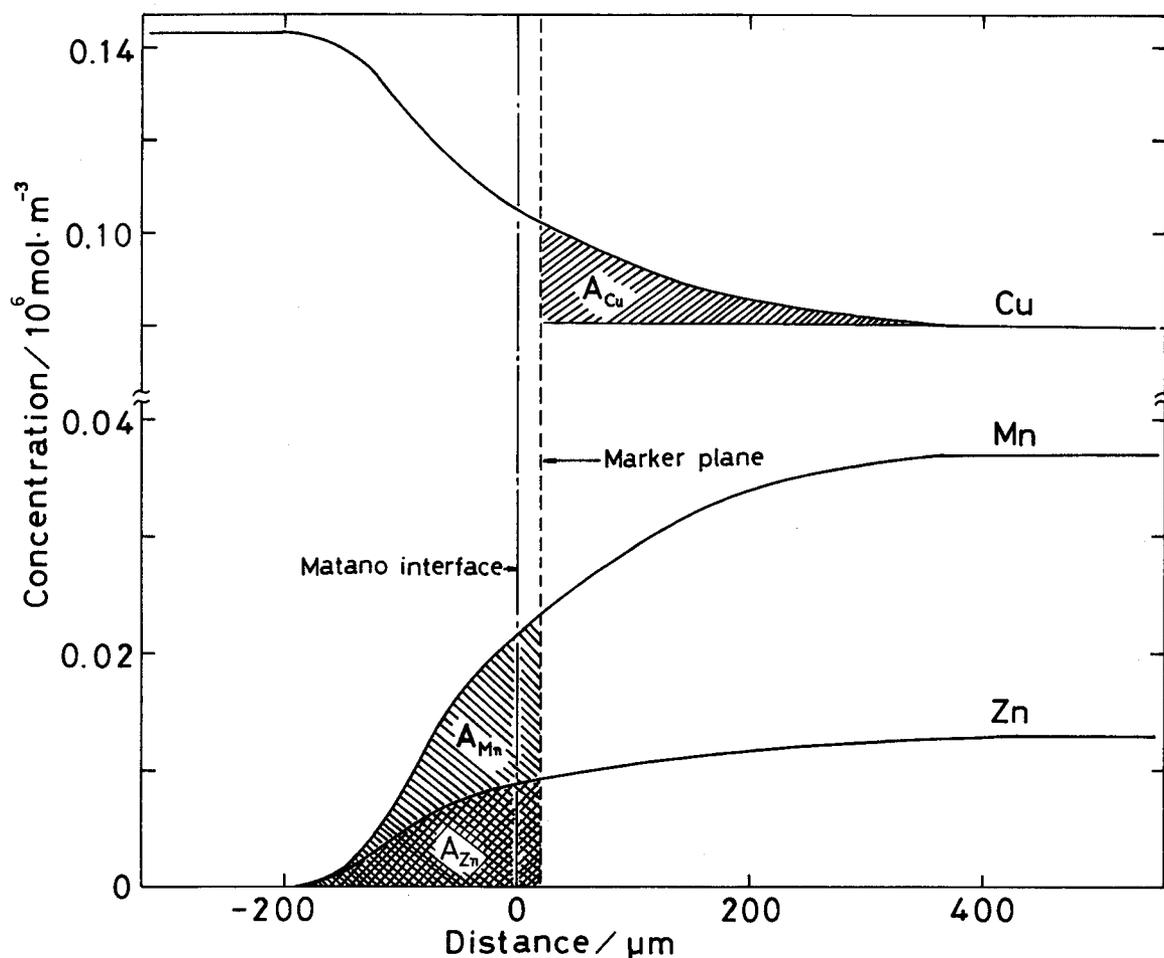


図 23 原子易動度に関する説明図 (Cu-Mn-Zn系)

て示した。(43)式における A_i は、それぞれの成分の斜線部分の面積に相当する。Cu-Mn-ZnおよびCu-Sn-Zn系においてHenryの法則に従うとすると(44)式が成り立つ。

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = RT / C_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (44)$$

(44)式を(43)式に代入すると(45)式が得られる。

$$\beta_i = -A_i / (2tRT \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \cdot 1 / N_0) \quad (45)$$

この式より得られたマーカー面濃度での原子易動度を表7(a)および(b)に示す。表7(b)には比較のため1133KにおけるCu-Mn-Zn系のデータ⁽⁵³⁾も併示した。表7(a)および(b)より明らかであるように、Cu-Mn-Zn系においてCu, Mn, Znの順に、またCu-Sn-Zn系においてCu, Zn, Snの順に原子易動度が上昇するといえる。

表7 (a) α Cu-Zn-Sn合金における原子易動度

Table Atomic mobilities in α Cu-Zn-Sn alloys.
Present work (1073 K)

Diffusion couple	Composition, at%		Atomic mobility, $10^7 \text{ms}^{-1}\text{N}^{-1}$		
	Zn	Sn	β_{Cu}	β_{Zn}	β_{Sn}
C1	17.5	0	0.61	1.2	-
D4	0	4.1	0.96	-	1.1
A1	1.8	4.3	0.90	1.4	2.2
A2	4.0	3.7	0.71	1.3	2.6

表7 (b) α Cu-Mn-Zn合金における原子易動度

Table Atomic mobilities in α Cu-Mn-Zn alloys.
Present work (1073 K)

Diffusion couple	Composition, at%		Atomic mobility, $10^7 \text{ms}^{-1}\text{N}^{-1}$		
	Mn	Zn	β_{Cu}	β_{Mn}	β_{Zn}
B1	15.2	0	0.41	0.46	-
B2	0	17.5	0.61	-	1.2
M1	9.2	28.1	1.8	5.6	14
M2	22.2	21.3	1.4	6.4	20
M3	17.4	6.8	0.88	1.0	2.2
M4	23.2	5.1	0.73	1.1	2.4

Dayananda (1123 K)

Composition, at%		Atomic mobility $10^7 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$		
Mn	Zn	β_{Cu}	β_{Mn}	β_{Zn}
4.1	19.2	0.7	3.4	9.7
4.1	13.5	0.4	2.4	7.5

3-3-5 原子間の熱力学的相互作用

最隣接原子間の相互作用を考慮した統計力学的手法による $\tilde{D}_{ij}^3/\tilde{D}_{ii}^3$ とWagnerの相互作用パラメータ $\epsilon_i^{(j)}$ および $\epsilon_i^{(i)}$ との関係は、(46)式で与えられている⁽⁵⁴⁾。

$$\tilde{D}_{ij}^k/\tilde{D}_{ii}^k = (N_i + N_j N_3 \epsilon_i^{(j)}) / (1 - N_j + N_j N_3 \epsilon_i^{(j)}) \quad (i, j = 1, 2) \quad (46)$$

ここで N_i および N_j は原子分率である。極めて希薄な合金に対しては近似的に(47)式のようなになる。

$$\tilde{D}_{ij}^k/\tilde{D}_{ii}^k = (1 + \epsilon_i^{(j)}) N_j \quad (47)$$

図24 (a)および (b)には、例としてCu-Ni-Sn系およびCu-Sn-Zn系における $\tilde{D}_{12}^3/\tilde{D}_{11}^3$ (1=Sn, 2=NiあるいはZn, 3=Cu)とSn濃度との関係を示す。図25 (a)および (b)には(30)および(31)式により変換された $\tilde{D}_{13}^2/\tilde{D}_{11}^2$ とSn濃度との関係を示す。ここで各系における部分モル体積 \bar{V}_1 , \bar{V}_2 および \bar{V}_3 は、表8に示した値を用いた。

表8 Cu基3元合金の部分モル体積
<A> (1=Zn, Sn, Mn 2=Ni 3=Cu)
 (1=Zn, Sn 2=Al, Zn, Mn 3=Cu)

系	$\bar{V}_i (\times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		
	\bar{V}_1	\bar{V}_2	\bar{V}_3
Cu-Ni-Zn	8.47	6.60	7.09
<A> Cu-Ni-Sn	10.6	6.60	7.11
Cu-Ni-Mn	9.15	6.60	7.11
Cu-Al-Zn	—	—	—
 Cu-Zn-Sn	10.6	8.47	7.11
Cu-Mn-Zn	8.26	9.15	7.00

Cu-Ni-Sn系 (Aグループ) における $\tilde{D}_{12}^3/\tilde{D}_{11}^3$ はSn濃度と共に減少し、 $\tilde{D}_{13}^2/\tilde{D}_{11}^2$ はその濃度と共に増加する傾向がある。一方、Cu-Zn-Sn系 (Bグループ) におけるそれらの傾向は、それぞれCu-Ni-Sn系の場合とは逆の傾向を示している。なお、それぞれの系について $\tilde{D}_{12}^3/\tilde{D}_{11}^3$ および $\tilde{D}_{13}^2/\tilde{D}_{11}^2$ と溶質濃度の相関についてt-検定⁽⁵⁵⁾を行い、その相関の程度を調べた。その結果、AおよびBグループ共その相関には高度の有意性があることが分かった。それらの相関により(47)式に従って各系における相互作用パラメータを推定した。同様な手法により $\epsilon_2^{(1)}$ および $\epsilon_2^{(3)}$ も求めた。このよう

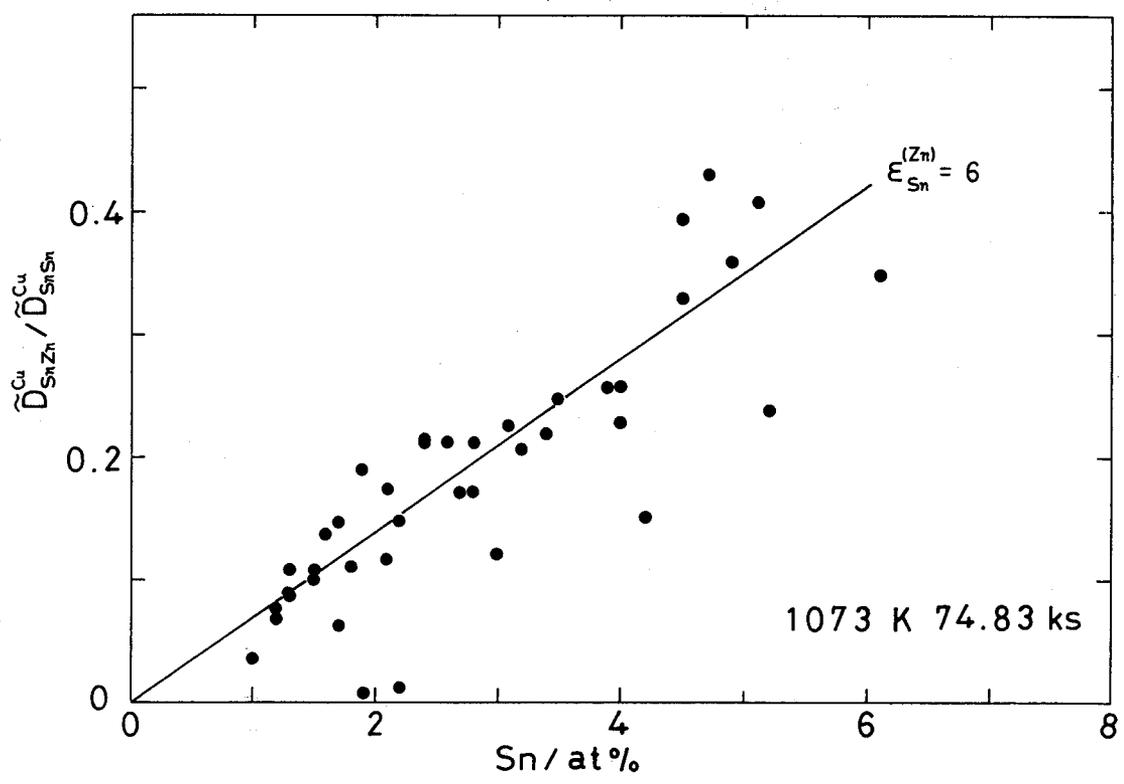
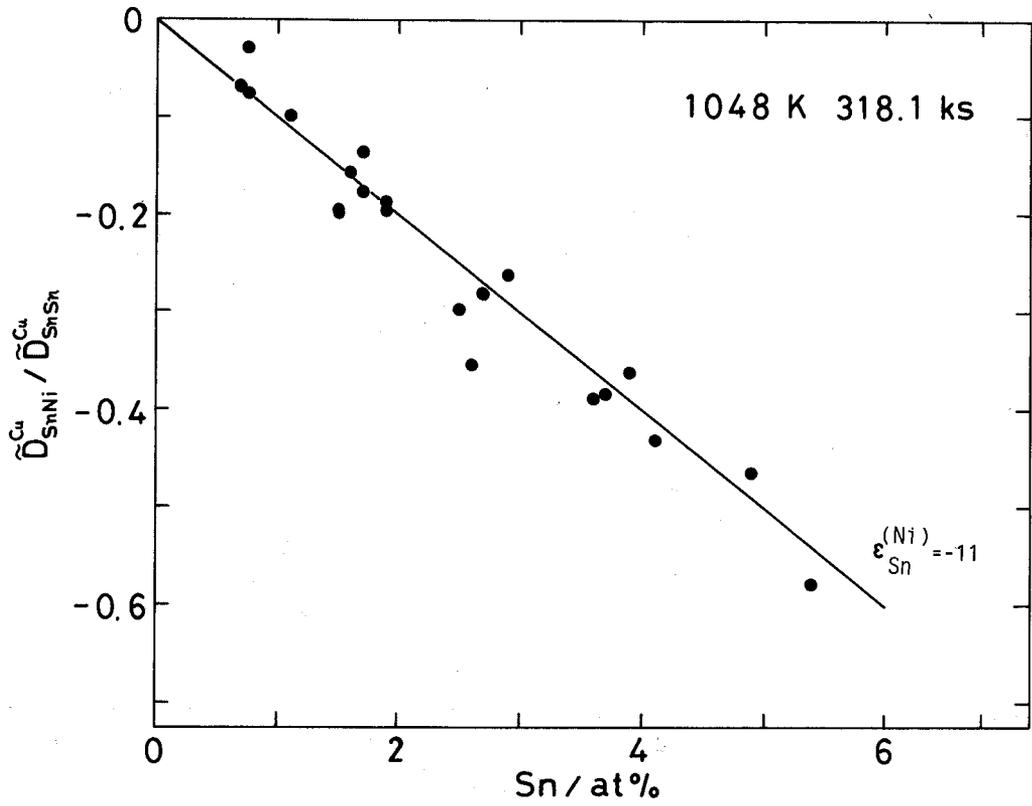


図 24 (a) $\tilde{D}_{SnNi}^{Cu} / \tilde{D}_{SnSn}^{Cu}$ と Sn 濃度との関係 [Cu-Ni-Sn系 (Aグループ)]
 (b) $\tilde{D}_{SnZn}^{Cu} / \tilde{D}_{SnSn}^{Cu}$ と Sn 濃度との関係 [Cu-Sn-Zn系 (Bグループ)]

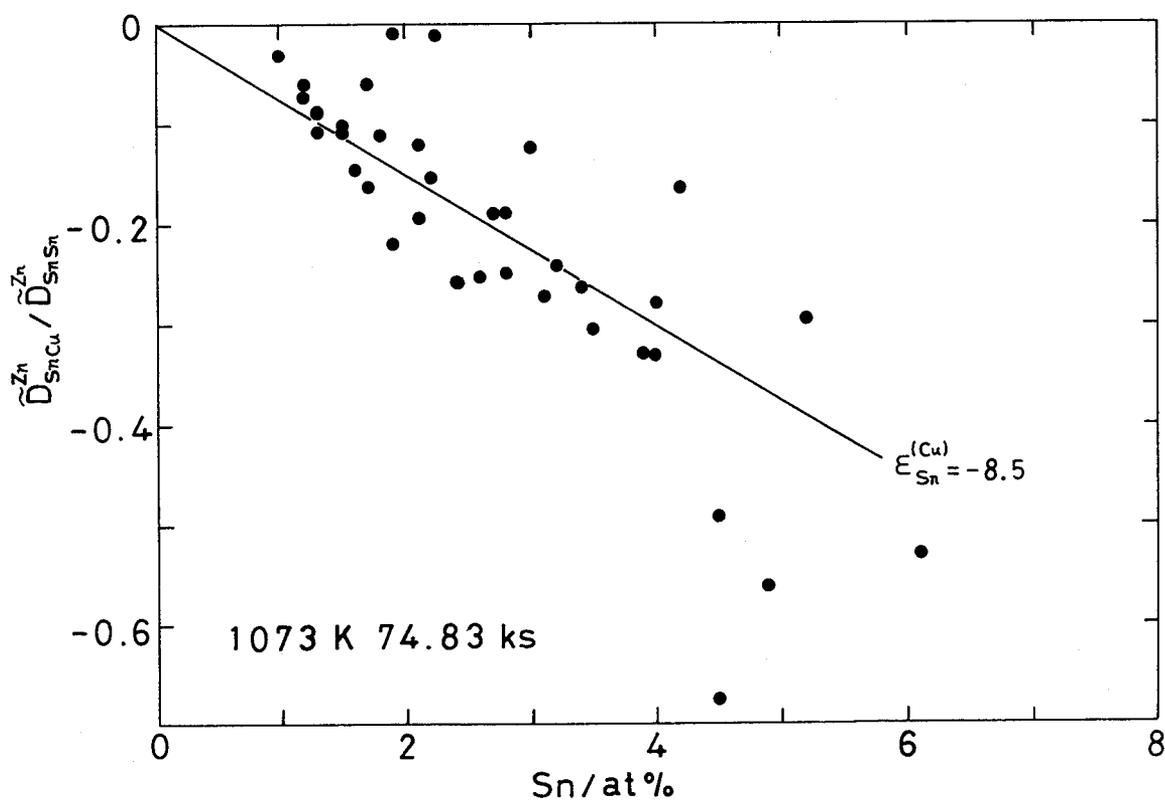
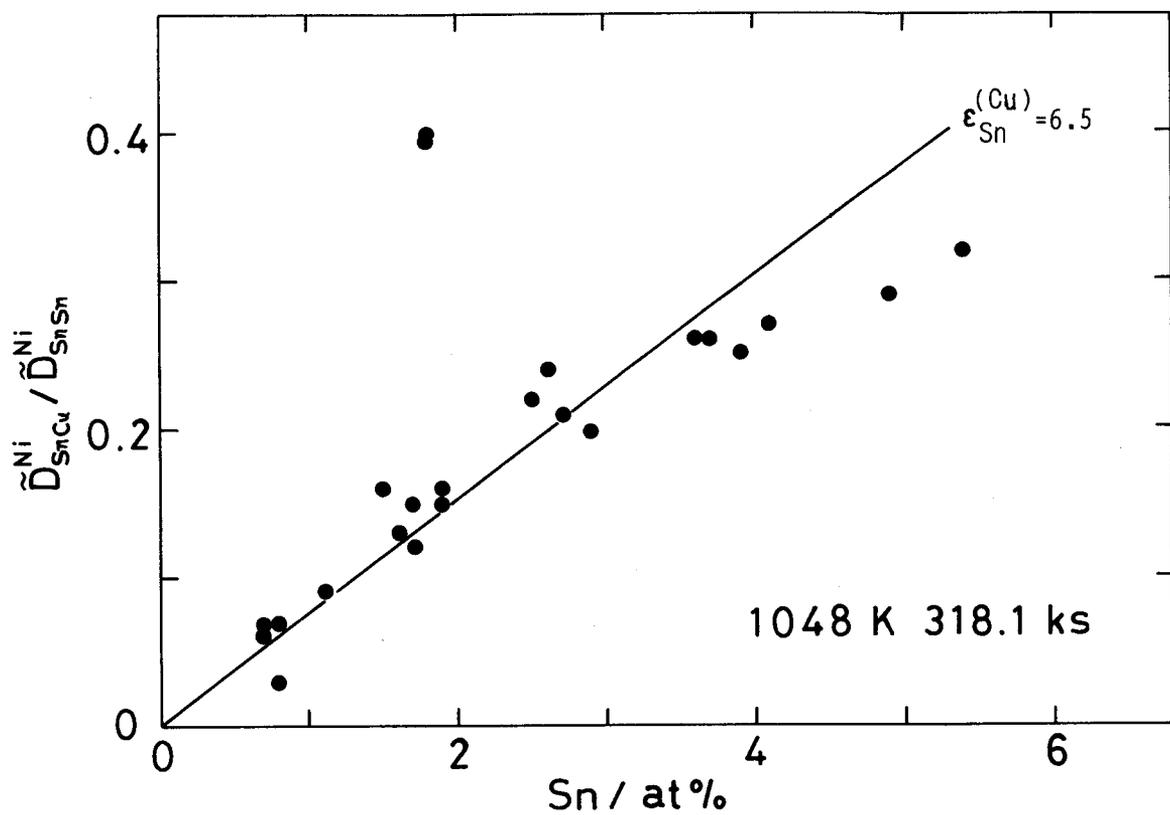


図 25 (a) $\tilde{D}_{SnCu}^{Ni} / \tilde{D}_{SnSn}^{Ni}$ と Sn 濃度との関係 [Cu-Ni-Sn系 (Aグループ)]
 (b) $\tilde{D}_{SnCu}^{Zn} / \tilde{D}_{SnSn}^{Zn}$ と Sn 濃度との関係 [Cu-Sn-Zn系 (Bグループ)]

に、多少の誤差は含まれるが、相互拡散の直接係数と間接係数の比からWagnerの相互作用パラメータを求めることができる。Aグループ (Bグループ) の系における \bar{D}_{12}^3 および \bar{D}_{21}^3 は負の値 (正の値) であるので、それらの3元合金中の成分1の活量は成分2の濃度の増加と共に、また成分2の活量は成分1の濃度の増加と共に、それぞれ減少することが明らかになった。

銅基3元合金中の相互作用パラメータをまとめて表9に示す。

表9 銅基3元合金中の相互作用パラメータ <A> (1=Zn, Mn, Sn 2=Ni 3=Cu), (1=Zn, Sn 2=Al, Zn, Mn 3=Cu)

系	温度	$\epsilon_1^{(1)}$	$\epsilon_1^{(2)}$	$\epsilon_2^{(1)}$	$\epsilon_2^{(2)}$	$\epsilon_1^{(3)}$	$\epsilon_2^{(3)}$
<A>	Cu-Ni-Zn	1048	-	-4	-10	-	-
		1048	3.2	-2.6	-6.8	1.1	-
		1133	-	-3	-10	-	1
		1133	-	-3	-10	-	3
Cu-Ni-Mn	1073	-	-5	-	-	3	5
Cu-Ni-Sn	1048	-	-11	-	-	6.5	4
	Cu-Al-Zn	1173	-	5	3	-	-
	Cu-Zn-Sn	1073	-	6	-	-	-8.5
	Cu-Mn-Zn	1073	-	2	2	-	-3.5

Aグループの系の相互作用パラメータ $\epsilon_1^{(2)}$ は負の値であり、 $\epsilon_1^{(3)}$ および $\epsilon_2^{(3)}$ は正の値であるので、1048, 1073あるいは1133Kでの溶質原子間における結合の相互作用エネルギーは、定性的ではあるが、Cu-溶質原子結合のそれらの値よりもかなり大きいと考えられる。このような事実は、溶質原子同士の活量が負に偏り、Cuと溶質原子との系の活量が正に偏りしているという事実⁽⁵⁶⁾に矛盾がない。

Cu-Ni-Sn熔融合金についてはあるが、Cu-Ni側近傍を除いて混合熱 $\Delta H < 0$ であるので⁽⁵⁷⁾、(Cu-Ni)₃Sn平衡相⁽⁵⁸⁾などへの形成傾向があるといえる。従って、上述のことが本系固体合金にも当てはまるとすれば、Ni-Sn結合の近傍には多くのCu原子が存在しているので、Ni-Sn結合において一部のNiがCuで置換され、Cu-Ni-Sn結合への可能性を示唆している。

一方、Bグループの系の相互作用パラメータ $\epsilon_1^{(2)}$ は正の値であり、 $\epsilon_1^{(3)}$ および $\epsilon_2^{(3)}$ は負の値である。従って、溶質原子間には反発作用があることを示唆しており、Cuと溶質原子間には引力作用があると推察される。前述したように、この場合もそれぞれの2元系の活量曲線の傾向⁽⁵⁶⁾に矛盾がない。

3-3-6 不純物および固有拡散係数の計算

3-3-2で述べたように本研究のCu基2元合金中の不純物拡散係数は、拡張されたHallの方法に

よって推定できるが，Cu基3元合金中の不純物拡散係数は算出できない．しかしながら，3元合金における不純物拡散係数は，相互拡散係数と熱力学的因子に関係づけられる⁽⁷⁾．

$$\widetilde{D}_{11}^3 = [D_1^* - N_1 (D_1^* - D_3^*)] g_{11} - N_2 (D_2^* - D_3^*) g_{21}, \quad (48)$$

$$\widetilde{D}_{12}^3 = [D_1^* - N_1 (D_1^* - D_3^*)] N_1 / N_2 \cdot g_{12} - N_1 (D_2^* - D_3^*) g_{22}, \quad (49)$$

$$\widetilde{D}_{22}^3 = [D_2^* - N_2 (D_2^* - D_3^*)] g_{22} - N_1 (D_1^* - D_3^*) g_{12}, \quad (50)$$

および

$$\widetilde{D}_{21}^3 = [D_2^* - N_2 (D_2^* - D_3^*)] N_2 / N_1 \cdot g_{21} - N_2 (D_1^* - D_3^*) g_{11}. \quad (51)$$

ここで D_1^* ， D_2^* および D_3^* は，それぞれ3元合金中の成分1，2および3の不純物拡散係数である．熱力学的因子 g_{11} および g_{12} は，活量を a_i ，活量係数を γ_i とすれば

$$\begin{aligned} g_{11} &= (\partial \log a_1 / \partial \log N_1) \\ &= 1 + N_1 \partial \ln \gamma_1 / \partial N_1 \\ g_{11} &= 1 + N_1 \varepsilon_1^{(1)} \end{aligned} \quad (52)$$

および

$$\begin{aligned} g_{12} &= (\partial \log a_1 / \partial \log N_2) \\ &= N_2 \partial \ln \gamma_1 / \partial N_2 \\ g_{12} &= N_2 \varepsilon_1^{(2)} \end{aligned} \quad (53)$$

と表される． g_{22} および g_{21} についても同様の形式で表すことが可能である．不純物拡散項は(48)および(49)式を用いることによって

$$D_1^* - N_1 (D_1^* - D_3^*) = (-N_1 \widetilde{D}_{11}^3 g_{22} + N_2 \widetilde{D}_{12}^3 g_{21}) / A \quad (54)$$

$$D_2^* - D_3^* = (\widetilde{D}_{12}^3 g_{11} - N_1 / N_2 \cdot \widetilde{D}_{11}^3 g_{12}) / A \quad (55)$$

と表される．ここで， $A = (g_{12} g_{21} - g_{11} g_{22}) N_1$ である．さらに同様な式が(50)および(51)式から得られる．

$$D_2^* - N_2 (D_2^* - D_3^*) = (-N_2 \widetilde{D}_{22}^3 g_{11} + N_1 \widetilde{D}_{21}^3 g_{12}) / B \quad (56)$$

$$D_1^* - D_3^* = (\widetilde{D}_{21}^3 g_{22} - N_2 / N_1 \widetilde{D}_{22}^3 g_{21}) / B \quad (57)$$

表 10 相互拡散係数と熱力学データから計算Kの α Cu-Ni-Zn合金における不純物および固有拡散係数 (本研究)

Diffusion couples	Composition (at. %)		Tracer diffusion coefficients(m^2/s) $\times 10^{15}$		Intrinsic diffusion coefficients(m^2/s) $\times 10^{15}$						
	Ni	Zn	D_{Cu}^*	D_{Ni}^*	D_{Zn}^*	D_{11}^3	D_{12}^3	D_{21}^3	D_{22}^3	D_{31}^3	D_{32}^3
A5-B1	10.1	4.0	3.8	4.3	35.7	42.8	-4.5	2.3	4.1	-6.6	-3.1
A5-B2	17.6	5.9	24.5	1.2	22.4	27.0	-4.0	-1.0	1.3	-10.0	-21.4
A6-B1	10.7	2.3	8.4	2.0	32.0	35.1	-2.3	1.3	2.0	-14.4	-7.8
N1-A5	10.0	3.9	18.8	3.3	32.9	37.1	-3.9	-3.1	3.6	-3.4	-18.5
N1-A6	10.4	2.3	16.6	1.2	28.8	30.9	-2.0	-1.1	1.3	-3.3	-17.2
N1-N2	9.8	6.2	26.6	1.1	41.6	49.4	-7.7	-1.7	1.3	12.3	-27.4
N3-B2	18.2	4.8	16.5	0.7	20.7	24.2	-3.0	-0.1	0.7	-18.0	-13.8
N3-A4	1.0	5.3	40.6	7.0	77.2	103.7	-14.1	1.8	6.7	-65.2	-31.6

1133Kでの α Cu-Ni-Zn合金における不純物拡散係数

(Anusavice and DeHoff)

Composition(at. %)		Tracer diffusion coefficients(m^2/s) $\times 10^{15}$	
Ni	Zn	D_{Cu}^*	D_{Zn}^*
12.55	4.73	11.6	3.51
19.42	10.90	-	3.10
11.21	16.75	30.9	9.62
9.3	10.3	-	45.9
9.3	20.5	-	102.2
18.8	10.4	-	22.6

(1 = Zn; 2 = Ni; 3 = Cu)

ここで、 $B = (g_{12}g_{21} - g_{11}g_{22}) N_2$ である。熱力学的因子 g_{ij} は、表9に示した相互作用パラメータを用いて(52)と(53)式より求められる。従って3元合金において相互拡散係数と熱力学的因子が既知であれば、 D_i^* および D_j^* の値が(54)と(57)式から計算でき、 D_2^* は(55)あるいは(56)式から得られる。

さらに、3元合金中の不純物拡散係数が求められると以下の式によって6個の固有拡散係数が計算できる。即ち、

$$D_{11}^3 = D_1^* / A' \cdot \{ [(1 - N_2) D_2^* + N_2 D_3^*] \tilde{D}_{11}^3 + [N_1 (D_2^* - D_3^*)] \tilde{D}_{21}^3 \} \quad (58)$$

$$D_{12}^3 = D_1^* / A' \cdot \{ [N_1 (D_2^* - D_3^*)] \tilde{D}_{22}^3 + [(1 - N_2) D_2^* + N_2 D_3^*] \tilde{D}_{12}^3 \}, \quad (59)$$

$$D_{22}^3 = D_2^* / A' \cdot \{ [(1 - N_1) D_1^* + N_1 D_3^*] \tilde{D}_{22}^3 + [N_2 (D_1^* - D_3^*)] \tilde{D}_{12}^3 \}, \quad (60)$$

$$D_{21}^3 = D_2^* / A' \cdot \{ [N_2 (D_1^* - D_3^*)] \tilde{D}_{11}^3 + [(1 - N_1) D_1^* + N_1 D_3^*] \tilde{D}_{21}^3 \}, \quad (61)$$

$$D_{31}^3 = -D_3^* / A' \cdot \{ [(1 - N_2) D_2^* + N_2 D_1^*] \tilde{D}_{11}^3 + [(1 - N_1) D_1^* + N_1 D_2^*] \tilde{D}_{21}^3 \}, \quad (62)$$

および

$$D_{32}^3 = -D_3^* / A' \cdot \{ [(1 - N_1) D_1^* + N_1 D_2^*] \tilde{D}_{22}^3 + [(1 - N_2) D_2^* + N_2 D_1^*] \tilde{D}_{12}^3 \} \quad (63)$$

となる。ここで、 $A' = N_1 D_2^* D_3^* + N_2 D_1^* D_3^* + N_3 D_1^* D_2^*$ である。

1133KでのCu-Ni-Zn合金の不純物および固有拡散係数を計算し、表10に示した。表9で示したように熱力学的因子は、相互作用パラメータを $\epsilon_{Zn}^{(Zn)} = 3.2$ 、 $\epsilon_{Zn}^{(Ni)} = -3$ 、 $\epsilon_{Ni}^{(Zn)} = -10$ および $\epsilon_{Ni}^{(Ni)} = 1.1$ として求めた。なお、比較のためAnusaviceとDeHoffの実測値⁽²⁶⁾から計算した1133KでのCu-Ni-Zn合金中の不純物拡散係数も表10に示した。本研究における D_{Zn}^* 、 D_{Ni}^* および D_{Cu}^* の計算値の大小関係は各組成において $D_{Zn}^* > D_{Cu}^* > D_{Ni}^*$ であり、この傾向はAnusaviceとDeHoffによる傾向と同様である。 α Cu-Ni-Zn合金中の1133Kでの固有拡散係数 D_{Zn}^{Cu} および D_{Ni}^{Cu} は正の値を有し、他の4個の固有拡散係数は負の値である。この傾向はSissonとDayanada⁽⁸⁾によって、1048KでのCu-Ni-Zn系において見いだされている。

3-3-7 Onsagerの相反関係

3元系の相互拡散に関するOnsagerの相反関係⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽⁶⁰⁾は、(64)式のように表される。

$$\{g_{22} + (1 - N_2) 1 / N_2 g_{12}\} \tilde{D}_{11}^3$$

$$\begin{aligned}
& + \{ (1 - N_1) \frac{1}{N_2 g_{22}} + N_1 / N_2 g_{12} \} \tilde{D}_{21}^3 \\
= & \{ g_{11} + (1 - N_1) \frac{1}{N_1 g_{21}} \} \tilde{D}_{22}^3 \\
& + \{ (1 - N_2) \frac{1}{N_1 g_{11}} + N_2 / N_1 g_{21} \} \tilde{D}_{12}^3
\end{aligned} \tag{64}$$

本研究では、Cu-Mn-Zn系とCu-Zn-Sn系のOnsagerの相反関係について調べてみた。Onsagerの相反関係が両系の α 相領域で成立しているなら(64)式の両辺の数値が一致することになる。(64)式の左右両辺の数値の差の割合 $\% \Delta$ は、(65)式で評価することができる⁽⁶¹⁾。

$$\% \Delta = 100 | 2 \cdot (A - B) / (A + B) | \tag{65}$$

ここでAおよびBは、それぞれ(64)式の左辺および右辺を示す。Cu-Mn-ZnおよびCu-Zn-Sn系においてHenryの法則に従うとすれば、 $\epsilon_1^{(1)} = 0$ および $\epsilon_2^{(2)} = 0$ となる。表4と9に示した \tilde{D}_{ij}^3 および $\epsilon_i^{(j)}$ ($i, j = 1, 2$)の各値を(64)式の両辺に代入し(65)式よりOnsagerの相反関係を評価した結果を図26(a)および(b)に示す。Cu-Mn-Zn系において(64)式の両辺は約30%以内で一致しており、Cu-Sn-Zn系については、終端組成付近を除いて約50%以内で両辺は一致している。3元合金におけるOnsagerの相反関係は、Cu-Ag-Au系⁽⁷⁾およびTi-V-Zr系⁽¹⁹⁾について検証されている。(65)式を用いたCu-Ag-Au系の $\% \Delta$ は、溶解度ギャップおよび均一相内の2, 3の組成を除いて約30%以内であった。本研究の直接および間接係数においては、それぞれ $\pm 10\%$ および $\pm 20\%$ の相対誤差を含んでおり、 $\epsilon_1^{(2)}$ および $\epsilon_2^{(1)}$ の値には $\pm 30\%$ の相対誤差を含んでいる。それゆえ、(64)式を評価するには約50%の最大誤差を含むと考えられる。従って(65)式による評価が最大相対誤差よりも小さく、30%あるいは50%以内の一致を示すことは、Onsagerの相反関係がCu-Mn-ZnおよびCu-Zn-Sn系において成立しているとみなしてよいであろう。

一方、現象係数 L_{ij} ($i, j = 1, 2$)は、相互拡散係数と熱力学的因子に関係づけられる⁽⁶⁰⁾。即ち、

$$\begin{aligned}
L_{11} &= (d\tilde{D}_{11}^3 - b\tilde{D}_{12}^3) / (ad - bc), \\
L_{12} &= (a\tilde{D}_{12}^3 - c\tilde{D}_{11}^3) / (ad - bc), \\
L_{21} &= (d\tilde{D}_{21}^3 - b\tilde{D}_{22}^3) / (ad - bc)
\end{aligned}$$

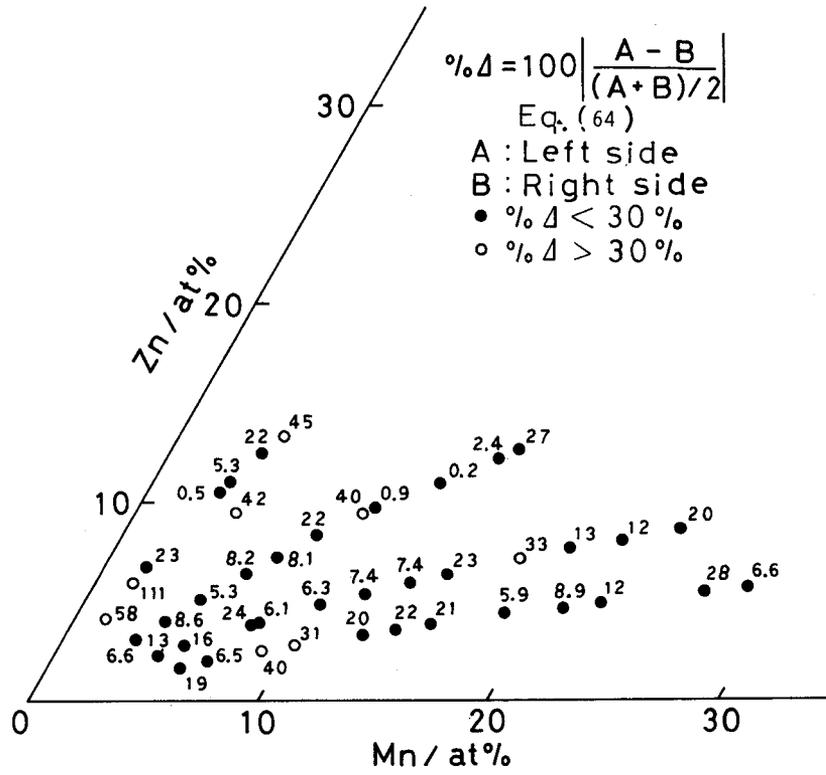
および

$$L_{22} = (a\tilde{D}_{22}^3 - c\tilde{D}_{21}^3) / (ad - bc). \tag{66}$$

ここで

$$a = [(1 + C_1 \bar{V}_1 / C_3 \bar{V}_3) \partial \mu_1 / \partial C_1 + C_2 \bar{V}_1 / C_3 \bar{V}_3 \partial \mu_2 / \partial C_1], \tag{67}$$

(a)



(b)

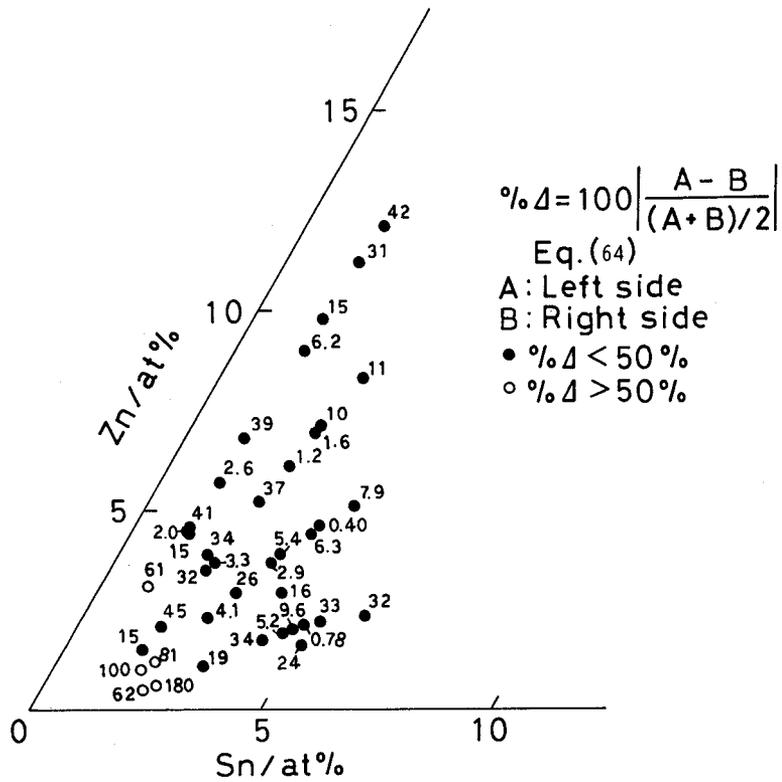


図 26 Onsagerの相反関係の検証図

(a) Cu-Mn-Zn系 (1073K) (b) Cu-Sn-Zn系 (1073K)

および

$$b = [(C_1 \bar{V}_2 / C_3 \bar{V}_3) \partial \mu_1 / \partial C_1 + (1 + C_2 \bar{V}_2 / C_3 \bar{V}_3) \partial \mu_2 / \partial C_1], \quad (68)$$

cおよびdは $\partial / \partial C_1$ を $\partial / \partial C_2$ で置き換えるとよい。Henryの法則が成り立つとすれば、熱力学的量は以下の式によって算出できる⁽⁶²⁾。

$$\begin{aligned} (\partial \mu_1 / \partial C_1)_{c_2} &= RT [(\partial \ln \gamma_1 / \partial C_1) + 1 / C_1 \\ &\quad - 1 / C_T \cdot (1 - \bar{V}_1 / \bar{V}_3)] \\ &= RT [(1 / C_T \cdot \epsilon_1^{(1)} - 1 / C_T \cdot (1 - \bar{V}_1 / \bar{V}_3)] \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} (\partial \mu_1 / \partial C_2)_{c_1} &= RT [(\partial \ln \gamma_1 / \partial C_2) - 1 / C_T \cdot (1 - \bar{V}_2 / \bar{V}_3)] \\ &= RT [(1 / C_T \cdot \epsilon_1^{(2)} - 1 / C_T \cdot (1 - \bar{V}_2 / \bar{V}_3)] \end{aligned} \quad (70)$$

ここで $C_T = C_1 + C_2 + C_3$ である。 $(\partial \mu_2 / \partial C_2)_{c_1}$ および $(\partial \mu_2 / \partial C_1)_{c_2}$ の値も同様な式により得られる。

さらに3元合金において不純物拡散係数 D_1^* 、 D_2^* および D_3^* が既知である場合、現象係数は(71)および(72)式により計算できる⁽⁶³⁾ (64)。

$$L_{11} = C_1 / RT \cdot D_1^* \quad (71)$$

および

$$L_{12} = -CN_1 N_2 / RT \cdot [(N_2 D_1^* + N_1 D_2^* + N_3 (D_1^* + D_2^* - D_3^*))] \quad (72)$$

なおCは平均モル濃度である。Cu-Sn-Zn系の不純物拡散係数のデータはないが、この系の相互拡散係数と易動度の結果(表4および7(a)参照)を考え合わせると、 L_{ii} の値は正であり、 L_{ij} の値は負となる

表 11 Cu-Sn-Zn系における1073Kでの現象係数

Composition, at%		Phenomenological coefficient, $10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{J} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$			
Zn	Sn	L_{11}	L_{22}	L_{12}	L_{21}
3.9	3.5	8.2	4.3	-0.20	-0.31
4.6	4.0	12	7.6	-1.1	-0.94
4.4	3.9	10	6.4	-0.44	-0.66
3.7	2.2	3.9	2.6	-0.14	-0.13
5.7	1.3	1.9	3.8	-0.077	-0.068
4.5	1.2	1.7	2.6	-0.17	-0.15

1 ≡ Sn, 2 ≡ Zn, 3 ≡ Cu

べきである。表11には1073KにおけるCu-Sn-Zn系の現象係数を示す。前述したように $L_{ii} > 0$ および $L_{ij} < 0$ の条件を満たしている。 $L_{12} = L_{21}$ であるので、この場合においてもOnsagerの相反定理が成立しているようである。

3-4 結言

銅基3元合金中において溶質元素間に引力作用があるCu-Ni-Zn, Cu-Ni-MnおよびCu-Ni-Sn系(Aグループ)と反発作用があるCu-Al-Zn, Cu-Zn-SnおよびCu-Mn-Zn系(Bグループ)における相互拡散の実験を行い、各系の α 相領域における4個の相互拡散係数と不純物拡散係数を決定した。得られた結果は以下の通りである。

(1) Aグループの系における直接係数は正の値であり、間接係数は負の値である。一方、Bグループの系における直接および間接係数は、両者とも正の値である。しかも、それぞれの系における相互および不純物拡散係数は、顕著な濃度依存性を有する。また各拡散係数はArrheniusの関係を満足し、それぞれの系において活性化エネルギーを算出することができた。

(2) 直接係数と間接係数の比からKirkaldyの式により相互作用パラメータを算出した結果、各合金における構成元素間には顕著な相互作用が存在することが分かった。

(3) Cu-Mn-Zn合金の原子易動度はCu, Mn, Znの順に、またCu-Sn-Zn合金のそれはCu, Zn, Snの順に上昇する。

(4) Cu-Mn-ZnおよびCu-Sn-Zn系の α 相においてはOnsagerの相反関係が成立する可能性がある。

3-5 参考文献

- (1) 平野賢一 : 日本金属学会報, 6(1967), 856.
- (2) 平野賢一 : 拡散の基礎と応用, 日本金属学会, (1984) 1.
- (3) 平野賢一 : 日本金属学会報, 7(1968), 34.
- (4) G. W. Roper and D. P. Whittle : Metal Science, 14(1980), 21.
- (5) D. B. Butrymowicz, J. R. Manning and M. E. Read : Incra monograph V, The metallurgy of Copper, Diffusion Rate Data and Mass Transport Phenomena for Copper System, Diffusion Metal Data Center Metallurgy Division Institute for Materials Research National Bureau of Standards, Washington, D. C., USA, (1977).
- (6) M. A. Dayananda and R. E. Grace : Trans. AIME, 233(1965), 1287.
- (7) T. O. Ziebold and R. E. Ogilvie : Trans. AIME, 239(1967), 942.
- (8) R. D. Sisson, Jr. and M. A. Dayanada : Met. Trans., 8A(1977), 1849.
- (9) C. Wagner : Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Pub., New York (1952).

- (10) L. Onsager : Ann. N. Y. Acad. Sci., 46(1945),241.
- (11) L. S. Darken : Trans. AIME, 180(1949),430.
- (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, (1974) 127.
- (13) 手塚裕康, 神尾彰彦 : 軽金属, 34(1984),301.
- (14) C. Matano : Japan J. Phys., 8(1933),109.
- (15) L. D. Hall : J. Chem. Phys., 21(1953),87.
- (16) J. S. Kirkaldy : Can. J. Phys., 35(1957),435.
- (17) A. G. Guy, V. Leroy and T. B. Lindermer : Trans. ASM, 59(1966),517.
- (18) J. S. Kirkaldy, J. E. Lane and G. R. Mason : Can. J. Phys., 49(1963),2174.
- (19) A. Brunsch and S. Steeb : Z. Metallk., 65(1974),765.
- (20) A. Vignes and J. P. Sabatier : Trans. AIME, 245(1969),1795.
- (21) M. A. Dayananda and C. W. Kim : Met. Trans., 10A(1979),1333.
- (22) 横田勝, 原田良一, 三谷裕康 : 日本金属学会誌, 43(1979),799.
- (23) Y. Minamino, T. Yamane, K. Tsukamoto, J. Takahashi and H. Kimura : Trans. Japan Inst. Metals, 25(1984),142.
- (24) G. A. Chadwick and B. B. Argent : J. Inst. Metals, 88(1959-60),318.
- (25) W. B. Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, New York, (1958).
- (26) K. J. Anusavice and R. T. DeHoff : Met. Trans., 3(1972),1279.
- (27) 曾我部卓三, 高橋知司, 大内忠司 : 新居浜工業高等専門学校紀要(理工学編), 17(1981),63.
- (28) 三木雅道, 曾我部卓三, 堀茂徳 : 日本金属学会誌, 46(1982),307.
- (29) J. S. Kirkaldy, D. Weichert and Zia-Ul-Haq : Can. J. Phys., 14(1963),2166.
- (30) J. S. Kirkaldy : Isothermal Diffusion in Multicomponent System, Advances in Materials Research, (Ed. Herman), Interscience, New York, (1970), p.60.
- (31) T. R. Heyward and J. I. Goldstein : Met. Trans., 4(1973),2335.
- (32) F. O. Shuck and H. L. Tool : J. Phys. Chem., 67(1963),540.
- (33) G. Brunel, G. Cizeron and P. Lacombe : CR Acad. Sci., C269(1969),895.
- (34) 門間改三, 須藤一, 及川洪 : 日本金属学会誌, 28(1964),192.
- (35) A. B. Kuper, D. Lazarus, J. R. Manning and C. T. Tomizuka : Phys. Rev., 104(1956),1536.
- (36) J. Hino, C. T. Tomizuka and C. Wert : Acta Met., 5(1957),41.
- (37) R. T. DeHoff, A. G. Guy, K. J. Anusavice and T. B. Lindermer : Trans. AIME, 239(1966),881.

- (38) E. Ebeling and H. Wever : *Z. Metallk.*, 53(1968),222.
- (39) J. Kucera and B. Million : *Met. Trans.*, 1(1970),2599.
- (40) 田口収, 飯島嘉明, 平野賢一 : 日本金属学会誌, 48(1984),20.
- (41) K. Hoshino, Y. Iijima and K. Hirano : *Trans. Japan Inst. Metals*, 21(1980),674.
- (42) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, (2 nd Ed.), McGraw-Hill Book Co., New York, (1958).
- (43) G. H. Cheng and M. A. Dayananda : *Met. Trans.*, 10A(1979),1415.
- (44) L. S. Castleman : *Met. Trans.*, 12A(1981),2031.
- (45) H. Oikawa, T. Obara and S. Karashima : *Met. Trans.*, 1(1970),2969.
- (46) V. Leroy : *La Diffusion A Letat Solde*, Centre National de Recherches Metallurgiques, Bruxelles, Belgium, (1966) p.119.
- (47) J. E. Reynolds, B. L. Averbach and M. Cohen : *Acta Met.*, 5(1957),29.
- (48) 野原清彦, 平野賢一 : 日本金属学会誌, 37(1973),51.
- (49) L. S. Darken : *Trans. AIME*, 175(1948),184.
- (50) J. R. Manning : *Acta Met.*, 15(1967),817.
- (51) J. Kucera and B. Million : *Met. Trans.*, 1(1970),2599.
- (52) J. Kucera and B. Million : *Met. Trans.*, 1(1970),2603.
- (53) M. A. Dayananda : *Trans. AIME*, 242(1968),1369.
- (54) J. S. Kirkaldy, Zia-Ul-Haq and L. C. Brown : *ASM Trans. Q.*, 56(1963),834.
- (55) 矢野宏 : 統計手法と計測 (上), コロナ社, (1982) p.28.
- (56) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelly : *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, Am. Soc. Metals, Ohio, (1973).
- (57) M. J. Pool, I. Arpshofen, B. Predel and E. Schultzei β : *Z. Metallk.*, 70(1979),656.
- (58) 渡辺亮治 : 合金の析出, 幸田成康 監修, 丸善, (1972) p.223.
- (59) 権田峰夫, 高橋恒夫, 渡辺久藤 : 日本金属学会誌, 41(1977),142.
- (60) D. G. Miller : *Chem. Rev.*, 60(1960),15.
- (61) D. D. Fitts : 非平衡の熱力学, (藤田博, 小島陽之助共訳), 東京化学同人, (1968) p.104.
- (62) T. K. Kett and D. K. Anderson : *J. Phys. Chem.*, 73(1969),1268.
- (63) K. Nagata and K. S. Goto : *J. Electrochem., Soc.*, 123(1976),1268.
- (64) J. S. Kirkaldy and J. E. Lane : *Can. J. Phys.*, 44(1966),2059.

第4章 Cu-Mn-Zn系の反応拡散

4-1 緒言

2種類の金属からなる拡散対において拡散層内に連続的な固溶体が形成されず、いくつかの中間相が出現する拡散現象は、一般に反応拡散と呼ばれている⁽¹⁾。このような反応拡散現象は、拡散接合および金属被覆等の技術において新しい観点から再認識されるようになってきた⁽²⁾。

金属固体間の高温反応において反応相の生成とその成長は重要な因子であり、反応拡散法により研究がなされる⁽³⁾。また、金属および合金における各種の相変態現象には、界面の移動現象が重要な役割を果たしており、その異相界面の移動現象も反応拡散法によって調べられている⁽⁴⁾。

ところでCu 2元合金に関する反応拡散の研究はCu-Zn^{(5) - (8)}、Cu-Sb⁽⁹⁾、Cu-Zr⁽¹⁰⁾、Cu-Fe⁽¹¹⁾、Cu-Al^{(12) (13)} およびCu-Si系⁽¹⁴⁾ などについて多く行われている。また、最近ではCu-Hf系⁽¹⁵⁾ についての反応拡散の研究も行われている。一方、Cu 3元合金に関する反応拡散の研究は、Cu-Zn-Sn系⁽¹⁶⁾ についてなされ、 α 相と γ 相の界面形状について報告されている。また1970年頃より、Cu-Ni-Zn系についての研究が、Dayananda 1派^{(17) - (19)} およびCoates と Kirkaldy⁽²⁰⁾ によってかなり詳しく行われている。しかし、他のCu 3元合金の反応拡散に関する研究は全く行われておらず、Cu-Mn-Zn系についてもその例外ではない。Cu-Zn合金に対する添加元素として、Mnは重要な合金元素のうちの一つであり、Cu-Mn-Zn合金は高力黄銅（マンガン青銅）として棒、板、管材等、実用的に多く使用されている⁽²¹⁾。従って、Cu-Mn-Zn系における反応拡散の研究は、学問的だけでなく工業的にも重要であると考えられる。また、第3章の図1 (a)~(f)で示したように、Cu-Mn-Zn系の α 、 β および γ 相の各領域は、Cu-Ni-Zn系を除くと他のCu 3元系に比べて比較的広く⁽²²⁾、相互拡散の研究は勿論のこと反応拡散の研究にも好都合な系である。

本研究の目的は、Cu-Mn-Zn 3元系における813~933Kおよび973~1093Kでの反応拡散を研究し、 β 相の生成と成長および α/β 界面の挙動について明らかにすることである。

4-2 実験方法

図1に873KにおけるCu-Mn-Zn系状態図⁽²²⁾を示す。 α 相と β 相の領域は、1033Kでさらに広がる(3章の図1 (f)参照)。本実験に用いた金属試料は、純度99.99%のCuおよびZnと純度99.9%のMnである。それらの純金属試料を所定量配合し、高周波真空溶解炉を用い、アルゴン雰囲気中で各種合金を溶製した。均質化および結晶粒粗大化のため、铸塊を各合金の融点直下約70Kの温度で604.8ks焼鈍した。

本実験で用いた拡散対の終端組成を表1に示す。

Cuあるいは α 相合金と γ 相合金の組み合わせを α/γ シリーズとし、Cuと β 相合金との組み合わせのそれらをCu/ β シリーズとする。拡散対G1~G4 (α/γ シリーズ) で用いた γ 相合金は脆く熱間圧接が困難

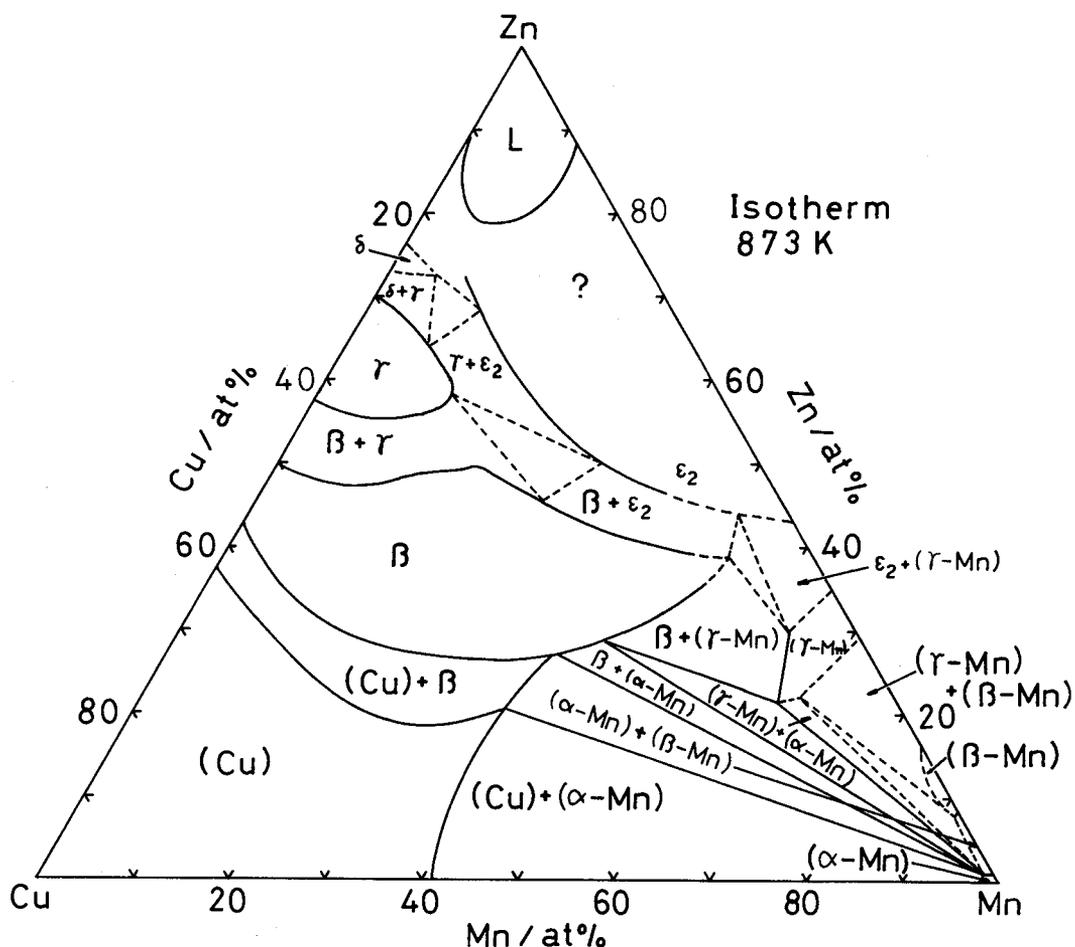


図1 Cu-Mn-Zn系状態図

表1 拡散対の終端組成

	拡散対名	組成 (at%)
α/γ シリーズ	G1	Cu/Cu-63.6Zn
	G2	Cu-4.5Mn/Cu-5.0Mn-61.4Zn
	G3	Cu-5.4Mn-9.1Zn/Cu-5.0Mn-61.4Zn
	G4	Cu-6.2Mn-19.6Zn/Cu-5.0Mn-61.4Zn
Cu/ β シリーズ	M1	Cu/Cu-46.8Zn
	M2	Cu/Cu-12.4Mn-29.7Zn
	M3	Cu/Cu-27.1Mn-26.0Zn

なため、所定の寸法に切り出し、 α 相と γ 相合金の表面をバフ研磨の後、ステンレス製クランプに挟み、ねじで締め付けて拡散対とした。Cu/ β シリーズ拡散対は第2章および3章の実験方法で示したように、約1073Kで熱間圧接を行うことにより作製した。マーカーには、 $0.3\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉を用いた。表2に示すように、クランプ法による拡散対は、拡散対をスポンジTi(純度99.5%)約2gと γ 相合金約5gと共

に石英管中に真空封入し（真空度：約 5×10^{-4} Torr），813～933Kの温度範囲で1.8～50.0ks間，拡散焼鈍した。また，2元および3元系の圧延法による拡散対については，アルゴン気流中にて973～1093Kの温度範囲で4.9～503.4ks間，拡散焼鈍を行った。

表2 拡散焼鈍条件

α/γ シリーズ					
T(K)	t(ks)				
813	3.2	10.4	17.5	32.0	50.0
843	5.0	10.2	17.3	26.3	32.1
873	1.8	4.9	10.5	17.8	21.2
903	1.4	3.7	7.4	11.7	15.8
933	3.1	5.0	6.7	8.5	10.2

Cu/ β シリーズ					
T(K)	t(ks)				
973	57.1	174.6	359.5		
1003	46.3	125.5	251.5	366.5	503.4
1033	35.5	89.4	179.4	269.5	359.4
1073	8.4	17.7	35.5	71.6	107.6
1093	4.9	10.3	21.1	42.6	86.0

拡散焼鈍後，直ちに氷水中にて冷却した。クランプ法による拡散対は，ファインカッターでの切断時に剥離するため，樹脂に埋め込んでから拡散対の中央部で切断し，拡散層を現出させた。圧延法による拡散対の拡散層は，拡散対の酸化，蒸発および表面拡散の影響部を研磨することにより現出させた。樹脂に埋め込んだ各拡散対は，拡散方向と平向に研磨し，酸化クロム粉により仕上げた。エッチングは，塩化第2鉄アルコール溶液を用いて行い，拡散組織をEPMAによるSEM像により観察した。 β 相の相厚および α/β 界面とマーカー面との距離は，ビッカース硬度計の顕微接眼鏡を用いて10箇所測定し，それらの平均値を測定データとした。なお， α/β 界面とマーカー面との距離については，マーカー面ではなくMatano界面からの距離を測定する方法も考えられるが，Sissonら⁽¹⁸⁾および伊藤⁽⁸⁾は，それぞれCu-Ni-Zn系拡散対およびCu-Zn系拡散対において， α/β 界面とマーカーとの距離を測定している。本研究では彼らの方法⁽⁸⁾⁽¹⁸⁾に従った。

4-3 実験結果および考察

写真1A(a)～(d)および写真1B(a)～(d)は，813KにおいてG1～G4の拡散対をそれぞれ，3.2およ

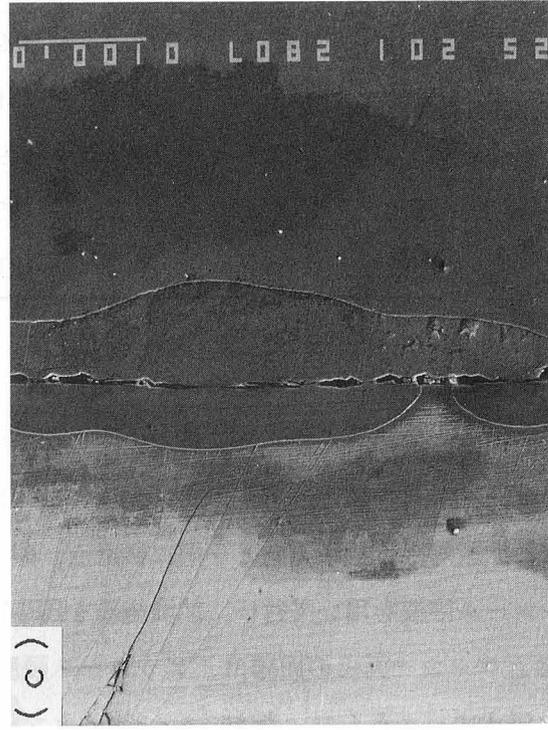
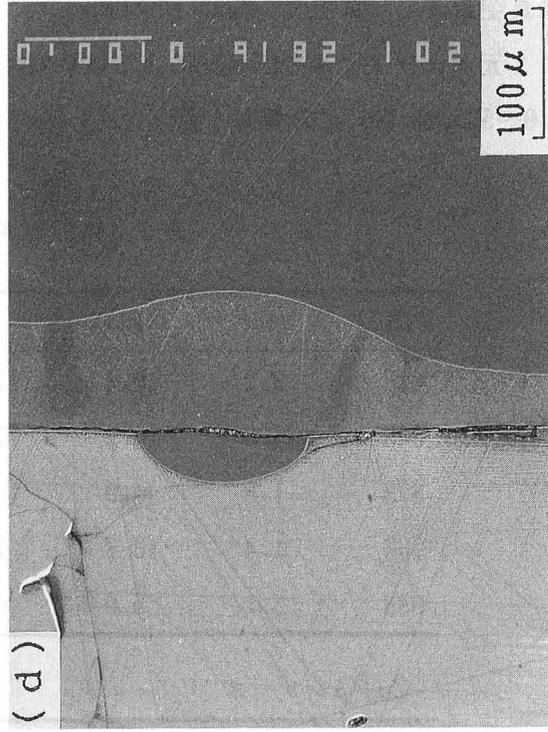
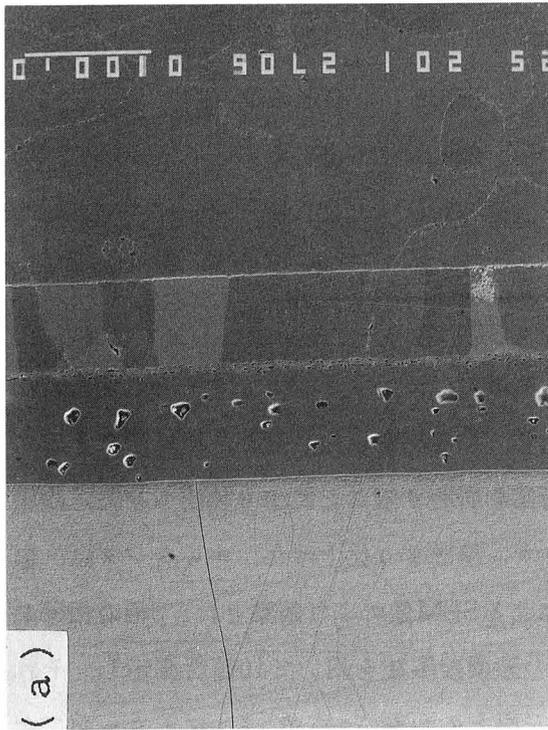
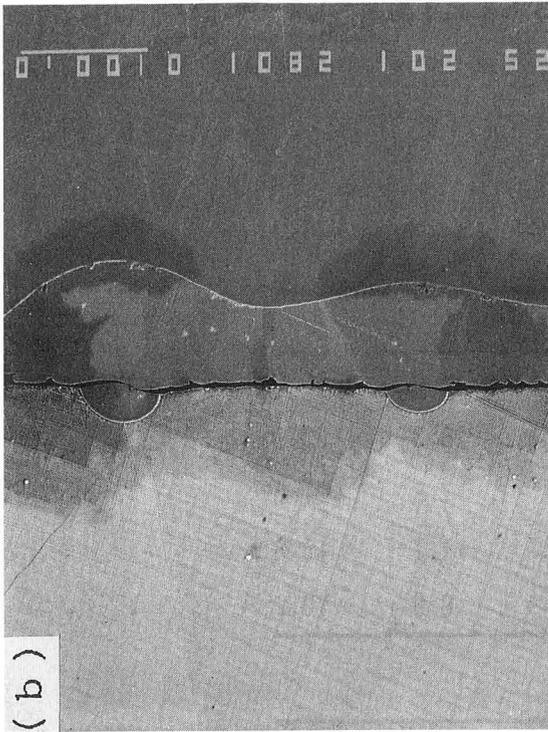


写真 1 A 813Kで3.2ks焼鈍した拡散対G1～G4の拡散組織 (SEM像)
(a)G1 (b)G2 (c)G3 (d)G4

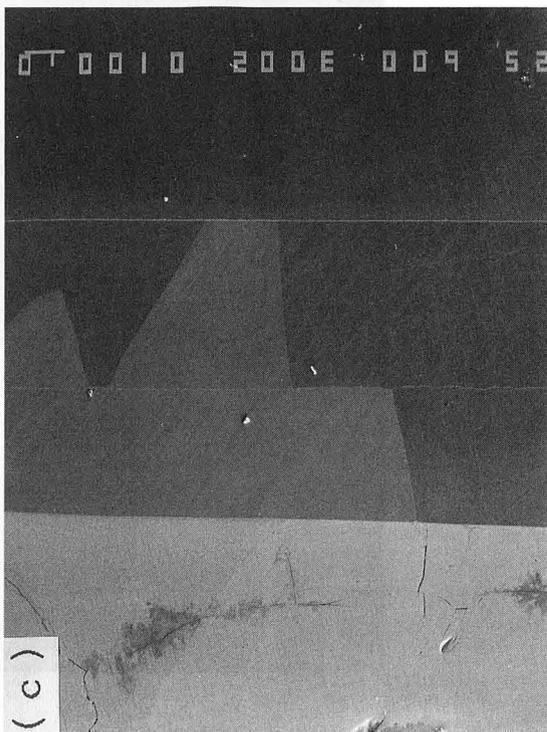
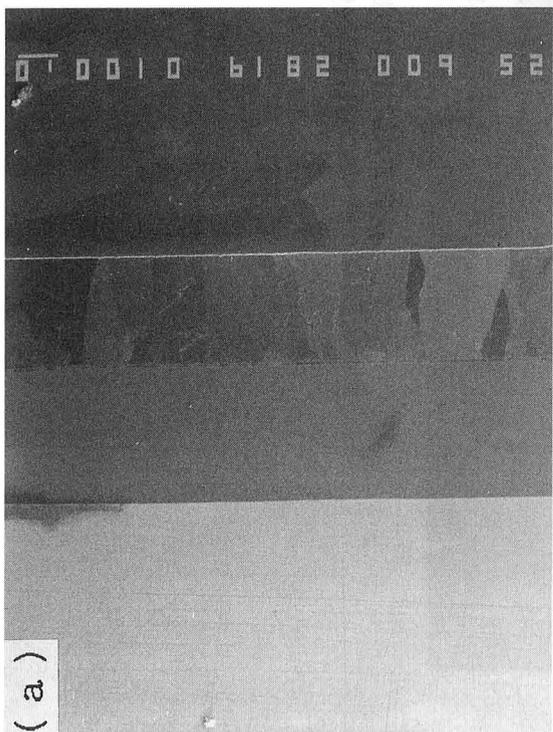
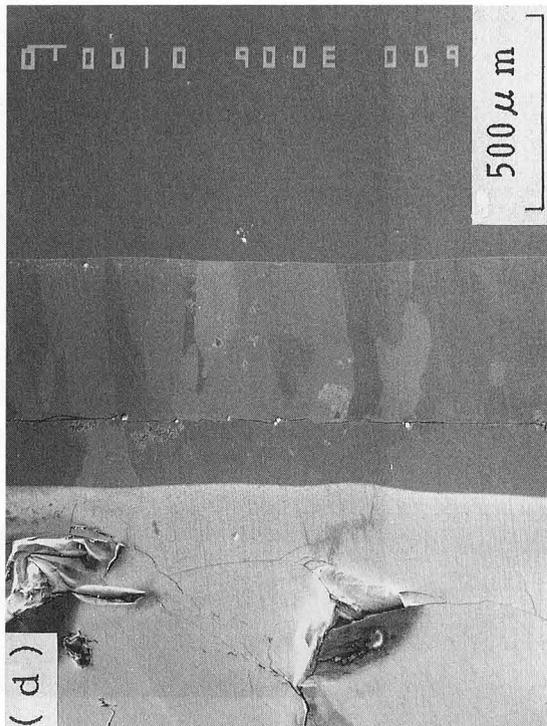
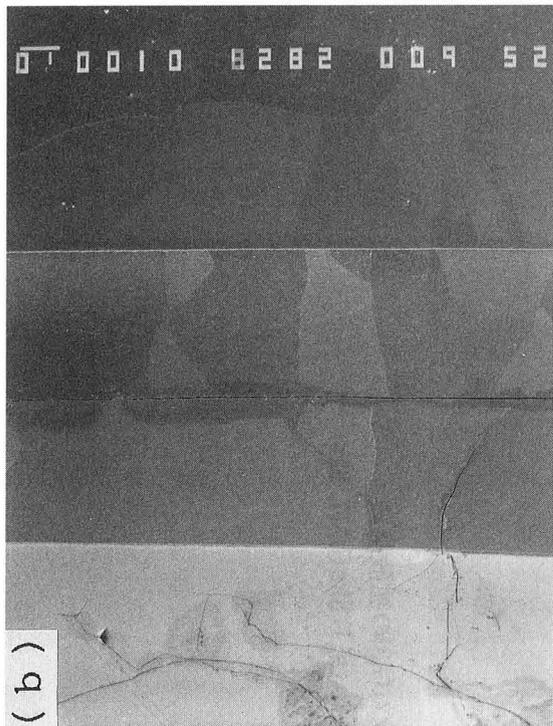


写真 1 B 813Kで50ks焼鈍した拡散対G1～G4の拡散組織
(a)G1 (b)G2 (c)G3 (d)G4

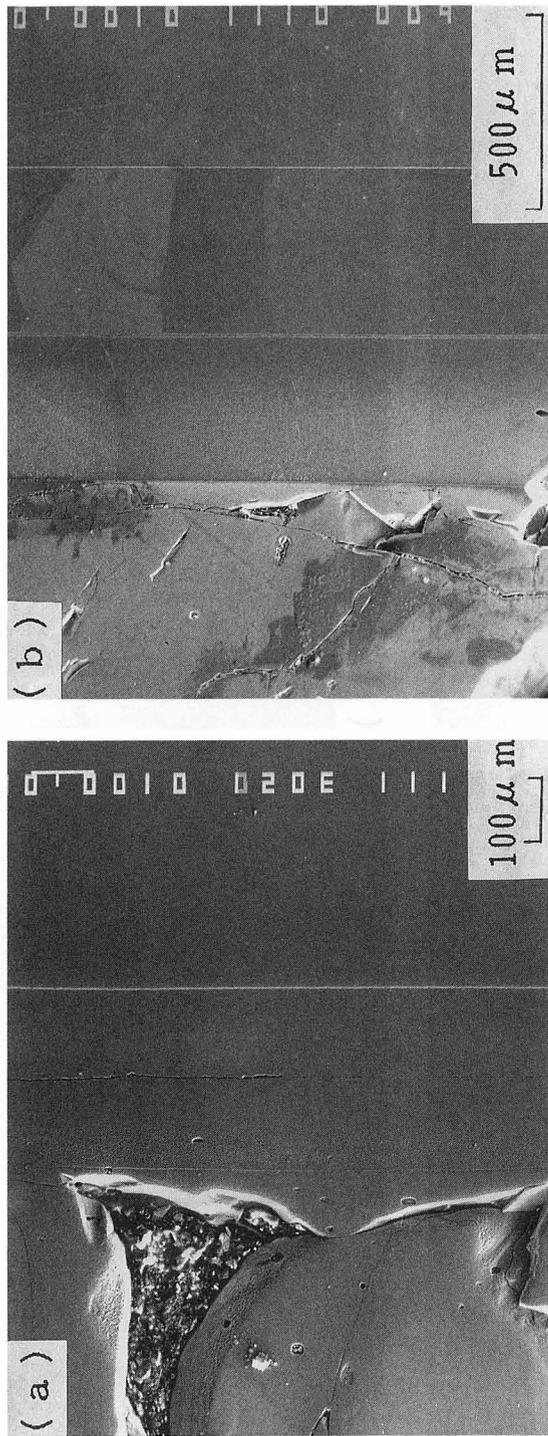


写真 2 873Kでの拡散対G3の拡散組織
拡散焼鈍時間； (a)1.8ks (b)17.8ks

G3 873K 17.8 ks

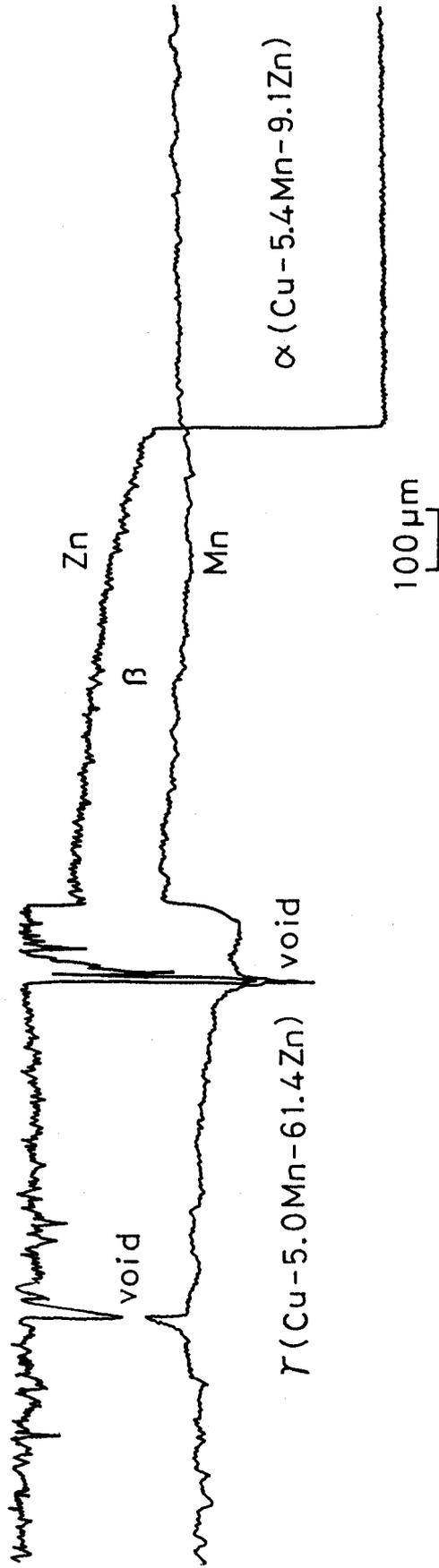


図2 873Kで17.8ks焼鈍した拡散対G3のMnとZnの濃度分布

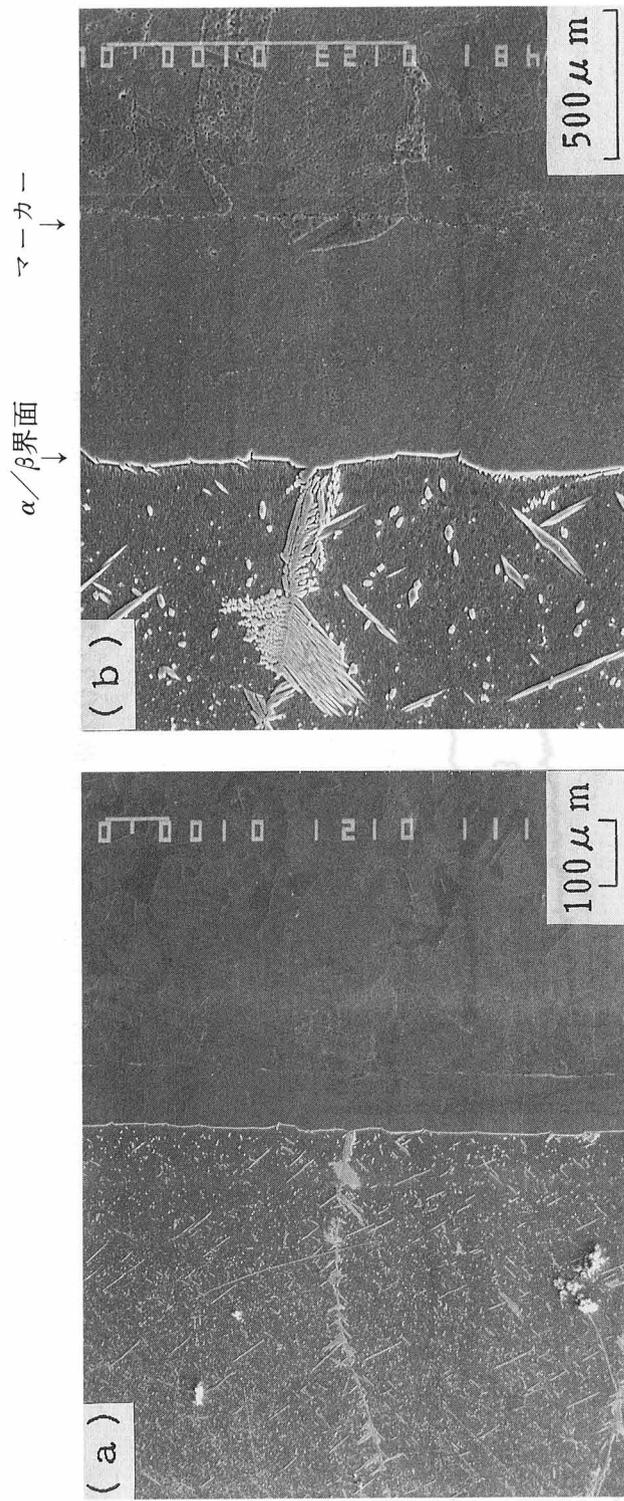


写真3 1003Kで46.3ks焼鈍した拡散対M2の拡散組織
倍率; (a)100x (b)480x

び50ks焼鈍した拡散組織のEPMAによるSEM像である。なお、各写真の右側がCuあるいは α 相であり、それらの左側が γ 相である。G1における α/β および β/γ 界面は、813K、3.2ksで既に平滑化している。しかしG2、3および4の各界面においては顕著な波状を呈している。この波状組織は以下のようにして形成すると考えられる。まず、拡散初期において、Cuあるいは α 相合金と γ 相合金の界面で、 γ 相側から α 相側へMnおよびZnが粒界に沿って拡散する（Cuは逆）。従って、 α 相側で $\alpha \rightarrow \beta$ 変態が起こり、 β 相が形成される。この β 相をNo. 1相とする。また、写真1A(a)~(d)で観察されるように、No. 1相においては拡散方向に平行な柱状晶組織を示している。この柱状晶組織は、山本ら⁽²³⁾のCu-Zn拡散対のCu側の β 相においても観察されており、特定の方位をもつ結晶が優先的に成長するためである。一方、 β 相に近接した γ 相側においては、拡散によりMnおよびZnの濃度が低下していくので、若干 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態に遅れて $\gamma \rightarrow \beta$ 変態が起こり β 相が形成されるであろう。この β 相はNo. 2相とする。このように拡散初期では、 α/γ 界面の各場所で粒界拡散が支配的に起こり、“こぶ状”の β 相が多く形成される。その後、拡散が進行するにつれて、これらの β 相は重なり合い、813K、3.2ksでは波状組織を呈したと考えられる。このような波状組織は結晶学的異方性や粒界の影響が無視できない場合起こり⁽²⁴⁾、 α/β 界面は不安定であるといえる。なお、波状組織が正弦波的な形状であるとしてCu-Ni-Zn系の α/β 界面および2元系合金の酸化における酸化物/合金界面の安定性問題に対し、理論的な試み、すなわち攪乱理論⁽⁸⁾ (Perturbation Theory)の適用が行われている⁽²⁰⁾ ⁽²⁵⁾。本系においてもその理論の適用が可能であると思われるが、この点については今後の研究を待たねばならない。

以上のように、写真1Aおよび1Bにおいて拡散相は2相のように観察されるが β 相のみであり、その相の中央の粒界は、元の界面（接合面）で界面結晶粒界⁽⁸⁾ ⁽²⁶⁾と呼ばれるものである。なお、これについては後のEPMAによる結果でも述べる。前述したように、 α 相側の β 相が γ 相側のそれに比べて少し早く成長するため、拡散対G1は除いてNo. 1相の相厚はNo. 2相の相厚に比べて大きくなっている。しかし、写真1Bに示すように813K、50ks焼鈍すると界面が平滑になると共にNo. 1相とNo. 2相（すなわち β 相）は、かなり成長し、それらの相厚の差が顕著ではなくなる。また、この場合もCu側あるいは α 相側に柱状晶組織が観察できる。

写真2 (a)および (b)は拡散対G3を873Kで1.8および17.8ks焼鈍した組織である。873Kでの界面は短時間で既に平滑化しており、それらの界面は安定であるといえる。さらにNo. 1相において813Kにおける場合と同様な柱状晶組織も観察される。なお、拡散対G1、2および4についてもG3と類似の組織が観察された。図2は拡散対G3を873Kで17.8ks焼鈍した後EPMAによりMnとZnの濃度分布を調べたものである。この図よりNo. 1相とNo. 2相が共に β 相であることは明らかである。

写真3 (a)は1003Kで46.3ks焼鈍したCu/ β シリーズの拡散対M2の拡散組織を示し、写真3 (b)は同試料の拡大写真である。写真は省略するが、各温度で焼鈍した拡散対の α/β 界面は焼鈍時間が長くなるにつれて平滑度を増す。この傾向は前述した α/γ シリーズの拡散対における界面の形状変化と同様である。拡散対M2のマーカ、すなわち界面結晶粒界は α 相内に位置する。この傾向は

Cu-Ni-Zn系拡散対においても見いだされている⁽¹⁸⁾。写真3 (b)の拡大図にて観察されるように、 β 相の粒界や粒内の針状組織は、冷却中に生じた β 相からの α 相析出によるものであり、いわゆるWidmanstätten組織である。同様な組織はCu-Zn-Sn系⁽¹⁶⁾ およびCu-Ni-Zn系⁽¹⁸⁾ においても観察されている。

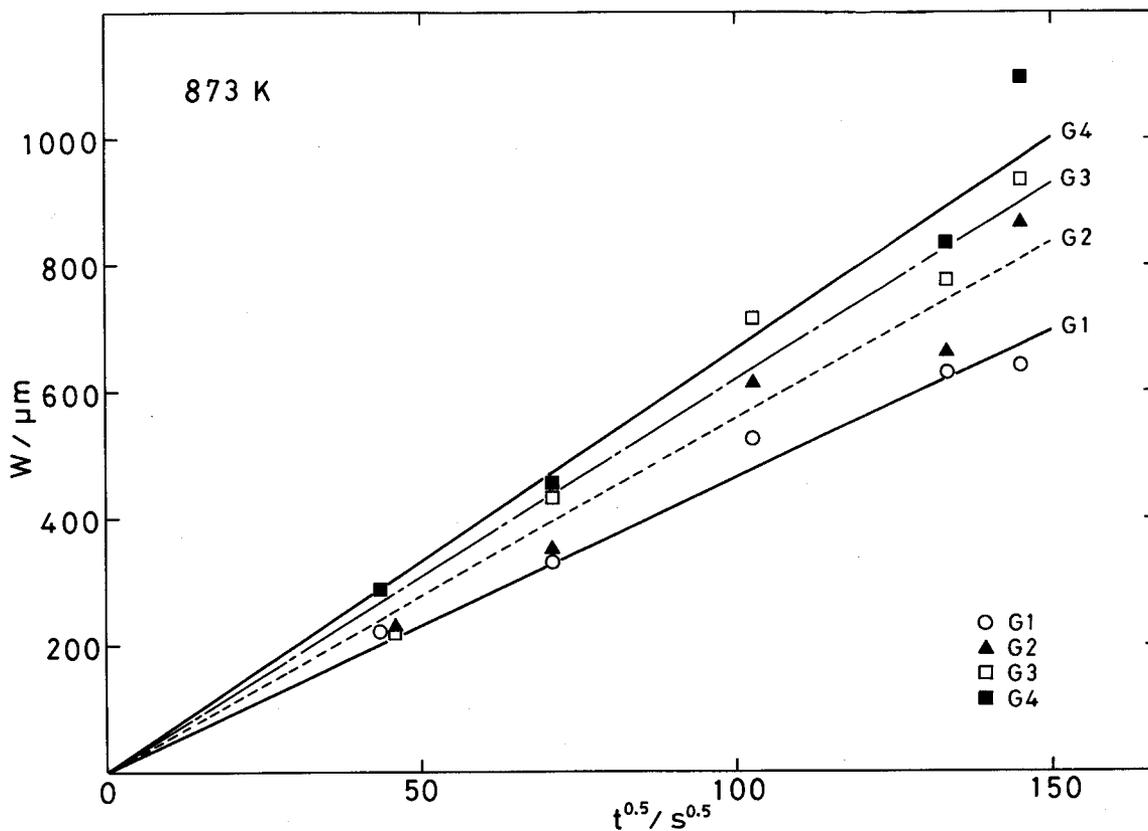


図3 873Kにおける β の相厚 W と $t^{0.5}$ との関係

図3に873Kでの拡散対G1~G4における β 相の相厚 W と拡散時間の平方根 $t^{0.5}$ との関係を示す。拡散対G4のデータにおいて少しバラつきはあるが、 W は $t^{0.5}$ と共に直線的に増加している。また、相厚は $G1 < G2 < G3 < G4$ の順に大きくなっている。 β 相の相厚は放物線則に従っているので、次ぎの式で表される。

$$W = kt^{0.5} \quad (1)$$

ここで k は定数で相成長率という。2元系反応拡散の場合、一般的に中間相、たとえば θ 相の成長要因は次のように整理されている⁽²⁷⁾。

- (a)隣接する相の拡散性よりも θ 相が大なる拡散性を有すること
- (b) θ 相の生成エネルギーが大であること
- (c) θ 相の結晶構造と隣接する相のそれとが類似していること
- (d) θ 相の組成と隣接する相のそれとが近接していること
- (e)異相界面に酸化物のような拡散を阻害する物質が存在しない
- (f) θ 相のモル体積が大であること
- (g) θ 相の組成範囲が広いこと

k は成長因子 (a), (d), (e), (f)および (g)を含む定数である (27).

3元系反応拡散についても上述の成長因子が適用できるとすると、本系の場合、 β 相成長の実験 (α/γ シリーズ)においてマーカーは使用していないこと、モル体積は大きく変化しないこと (28), および3元系反応拡散においてMn量はほぼ一定としていることなどから、(e), (f)および (g)は除外できるであろう。従って、本系における β 相の成長要因として (a)および (d)が考えられる。成長因子 (a)について確認するため、873Kで17.8ks焼鈍した拡散対G1およびG3の濃度距離曲線から β 相内の相互拡散係数を求めてみた。Cu-Zn合金中における β 相の相互拡散係数 \bar{D} は、第2章で述べたようにMatano法 (29)により求めることができる。

$$\bar{D} = -1 / (2t) \cdot 1 / (dC_{Zn}/dx) \int_{C_{Zn}^{(-\infty \text{ or } +\infty)}}^{C_{Zn}^{(+)}} x dC_{Zn} \quad (2)$$

ここで C_{Zn} はZnのモル濃度であり $C_{Zn}^{(+)}$ および $C_{Zn}^{(-)}$ は拡散対の終端組成である。一方、Cu-Mn-Zn3元合金における相互拡散係数は、第3章で示したように、次の式によって求められる (30)。

$$\int_{C_{Zn}^{(-\infty)}}^{C_{Zn}^{(+)}} x dC_{Zn} = -2t [\bar{D}_{ZnZn}^{Cu} \cdot \partial C_{Zn} / \partial x + \bar{D}_{ZnMn}^{Cu} \cdot \partial C_{Mn} / \partial x] \quad (3)$$

$$\int_{C_{Mn}^{(-\infty)}}^{C_{Mn}^{(+)}} x dC_{Mn} = -2t [\bar{D}_{MnZn}^{Cu} \cdot \partial C_{Zn} / \partial x + \bar{D}_{MnMn}^{Cu} \cdot \partial C_{Mn} / \partial x] \quad (4)$$

Boltzmann-Matano界面は

$$\int_{C_{Zn}^{(-\infty)}}^{C_{Zn}^{(+)}} x dC_{Zn} = \int_{C_{Mn}^{(-\infty)}}^{C_{Mn}^{(+)}} x dC_{Mn} = 0 \quad (5)$$

で定義される。(3)~(5)式により直接係数 \bar{D}_{ZnZn}^{Cu} および \bar{D}_{MnMn}^{Cu} と間接係数 \bar{D}_{ZnMn}^{Cu} および \bar{D}_{MnZn}^{Cu} を求めるには、独立な拡散対が2個必要である。しかし、図2で示したように、G3においてはMn濃度がほぼ一定であるので、 $\partial C_{Mn} / \partial x = 0$ としてよい。従って、拡散対G3だけの濃度距離曲線から \bar{D}_{ZnZn}^{Cu} および \bar{D}_{MnZn}^{Cu} が

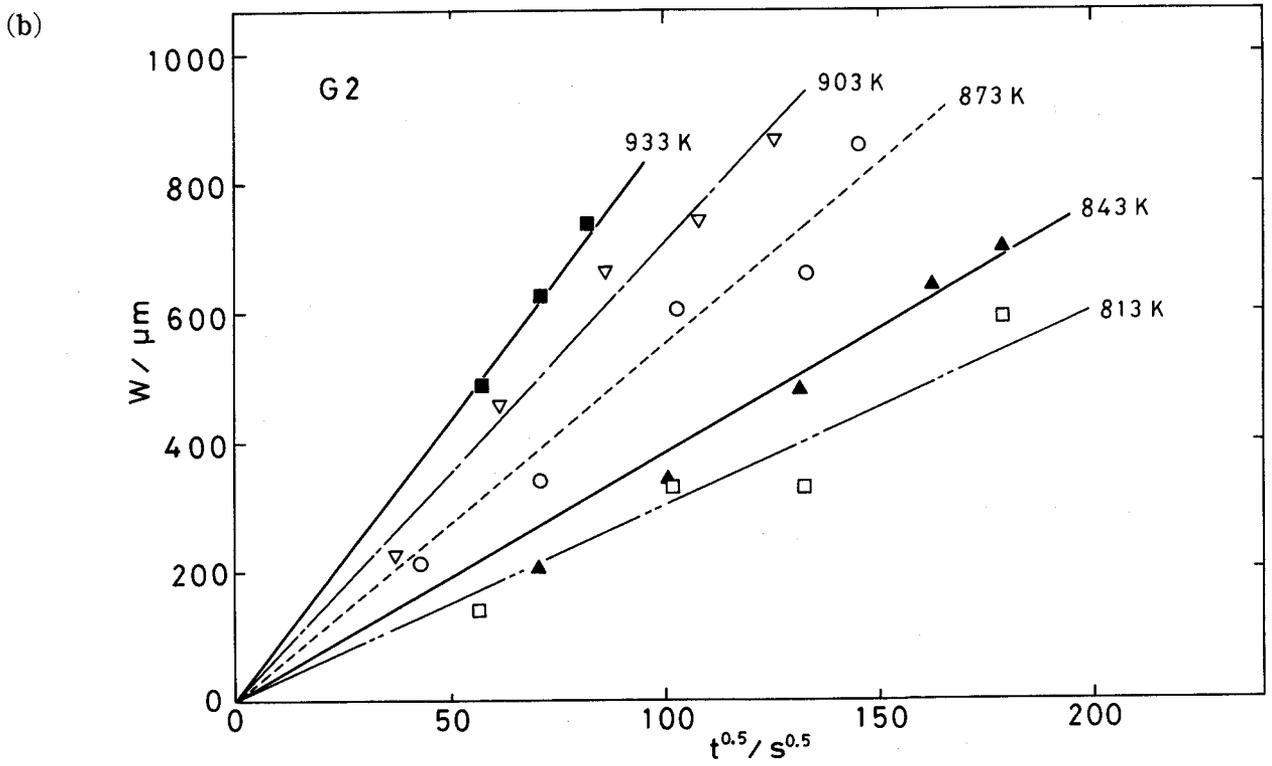
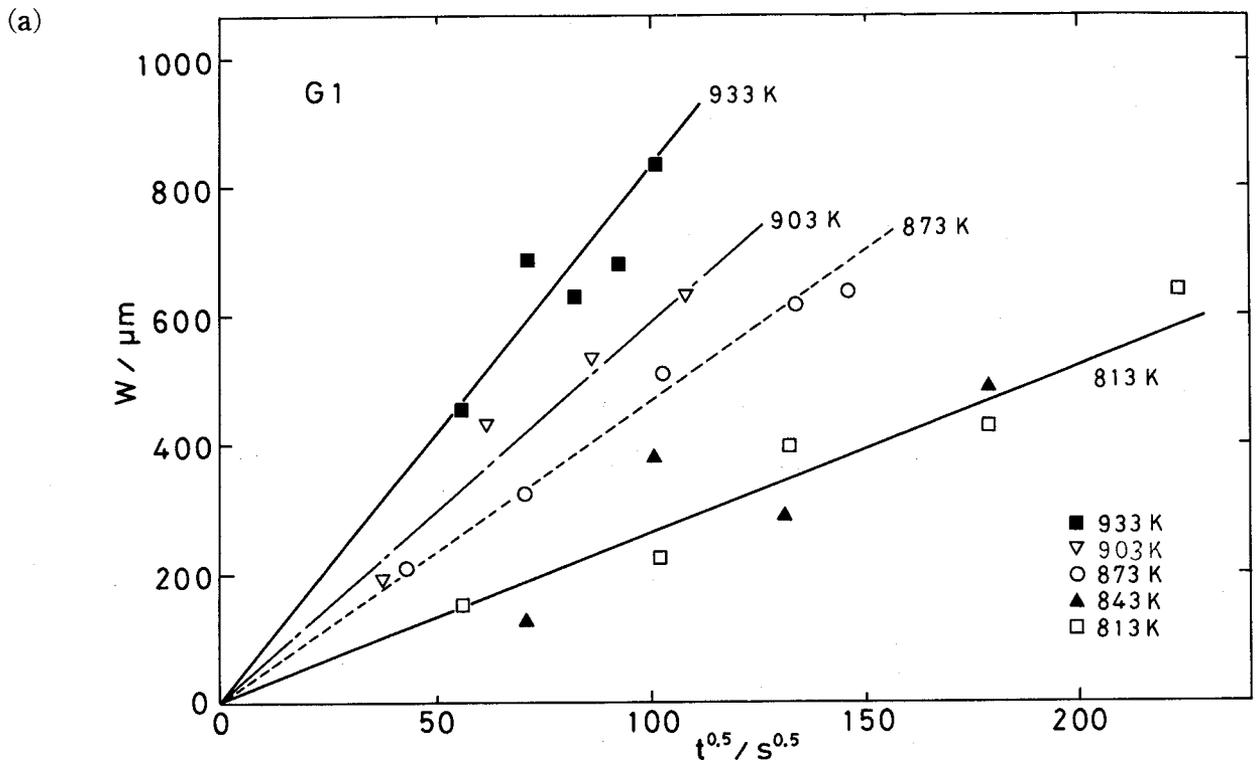


図4 焼鈍温度の変化に伴う拡散対G1~G4における β 相の相厚 W と $t^{0.5}$ との関係
(a)G1 (b)G2

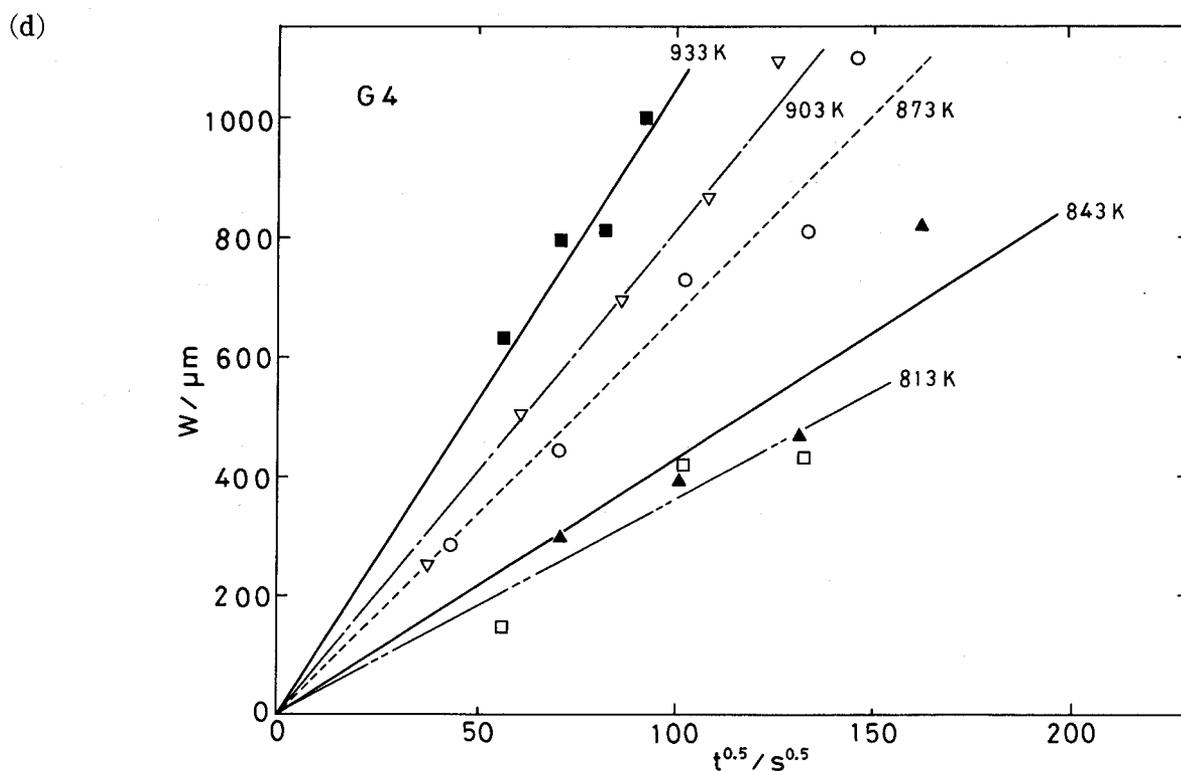
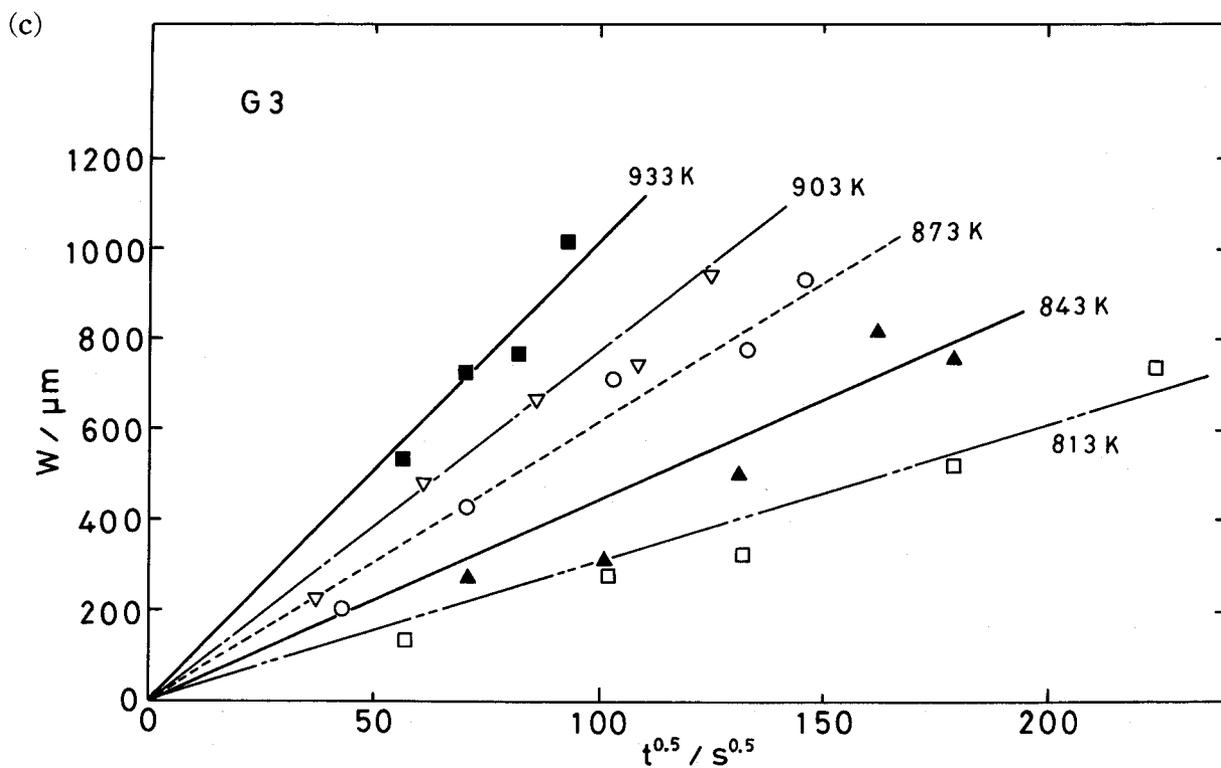


図4 焼鈍温度の変化に伴う拡散対G1～G4におけるβ相の相厚 W と $t^{0.5}$ との関係
(c)G3 (d)G4

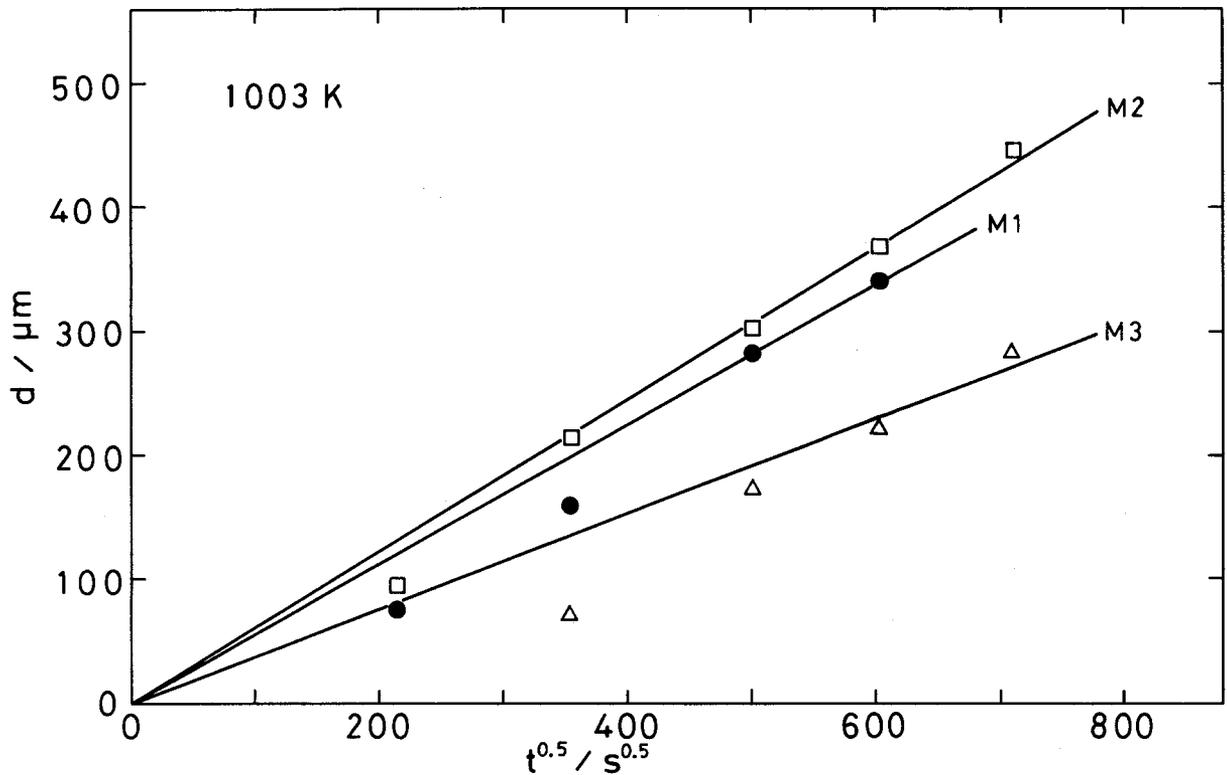


図5 α/β 界面からのマーカーの距離 d と $t^{0.5}$ との関係

求められる。このようにして求めた \bar{D} の値は、たとえばCu-48at%Znにおいて $3.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、 $\bar{D}_{\text{ZnZn}}^{\text{Cu}}$ はCu-5.8at%Mn-48 at%Znにおいて $5.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ である。本系の α 相合金中の相互拡散係数は、第3章の図16において示しており、それらの値は1073Kで $10^{-14} \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーの値である。それゆえ、 β 相内の相互拡散係数は、 α 相内のそれよりもかなり大きいことが分かる。このことは、 β 相が体心立方構造を有し、 α 相が面心立方構造を有していること⁽²²⁾からも理解できる。成長因子 (d)については多相系の反応拡散を取り扱ったKidson⁽³¹⁾などによる拡散方程式から生ずる項である。従って、図3で示したように相厚が、 $G1 < G2 < G3 < G4$ の順に大となるのは、Mn添加による β 相の拡散係数の増加と隣接相の組成が近接してくることによるものであろう。

図4 (a)~(d)は、それぞれ拡散対G1, G2, G3およびG4における W の $t^{0.5}$ に対する温度変化を示すものである。いずれの拡散対においても β 相の相厚が、焼鈍温度の上昇と共に直線的に増加することは明らかである。図5には1003Kでの拡散対M1, M2およびM3における α/β 界面からのマーカー面の距離 d と $t^{0.5}$ との関係を示す。この場合も各拡散対は、短時間側を除いて放物線則を満足している。すなわち比例定数を k_a とすれば、

$$d = k_a t^{0.5} \quad (6)$$

が成り立つ^{(31) (32)}。このような傾向は他の実験温度でも認められた。しかし、 k_a は一般的には

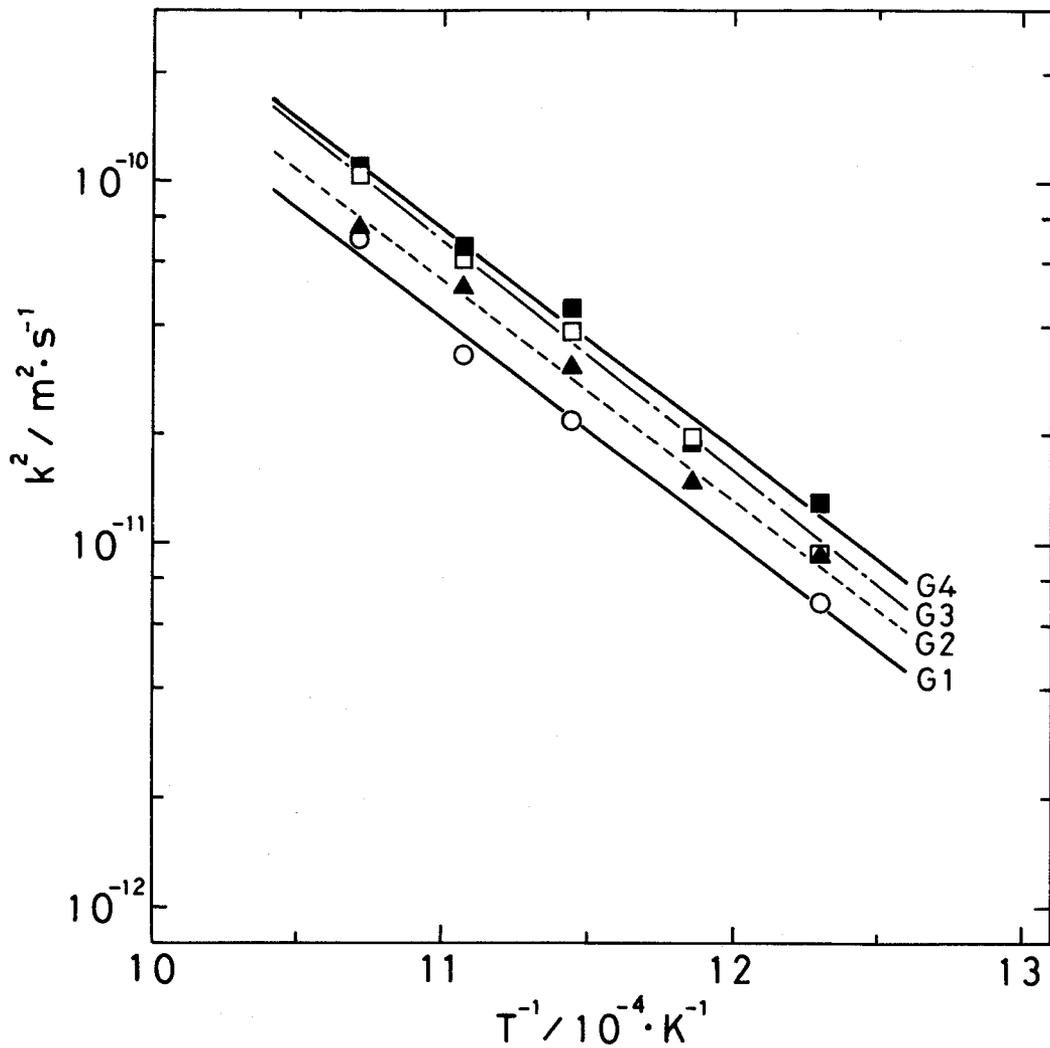


図6 相成長率の温度依存性

Arrhenius型の温度依存性を示すとは限らないので⁽³²⁾、本研究では k_d の温度依存性は求めなかった。

図6には拡散対G1～G4における相成長率の自乗 k^2 の温度依存性を示した。各拡散対において k^2 と絶対温度の逆数との間にはArrheniusの関係があり、

$$k^2 = A \exp(-Q_s/R/T) \quad (7)$$

を満足している。ここでAは定数 (m^2/s)、Rはガス定数、 Q_s は相成長の活性化エネルギーである。従って、 β 相成長の温度依存性は各拡散対について

$$G1 : k^2 = 2.5 \times 10^{-4} \exp(-118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/R/T) \quad (8)$$

$$G2 : k^2 = 2.2 \times 10^{-4} \exp(-115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/R/T) \quad (9)$$

$$G3 : k^2 = 1.0 \times 10^{-3} \exp(-125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / R / T) \quad (10)$$

$$G4 : k^2 = 3.8 \times 10^{-4} \exp(-117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / R / T) \quad (11)$$

と表される。Cu-Zn 2 元系における β' 相（規則相）および β 相（不規則相）成長のための活性化エネルギーは船水ら⁽³³⁾によって、それぞれ144および118kJ/moleと報告されている。(8)式で示したように、本研究における2元系の β 相成長の Q_s は、彼らの値⁽³³⁾と一致した。3元系の Q_s は、G3については少し高い値であったが、本実験に関する限り、あまり変化がないようである。従って、本研究における Q_s の値から、Cu-Mn-Zn系の β 相も813~933Kにおいて不規則相であると考えられる⁽³⁴⁾。

4-4 結言

Cu-Mn-Zn 3 元系の α 相と γ 相およびCuと β 相における813~1093Kの温度範囲での反応拡散の実験を行い、 β 相の生成と成長および α/β 界面の挙動について次のような結果を得た。

(1) 拡散初期におけるG2, G3およびG4の界面結晶粒界近傍には、 α 相側での $\alpha \rightarrow \beta$ 変態と γ 相側での $\gamma \rightarrow \beta$ 変態による波状組織が形成される。しかし、拡散が進行するにつれて波状組織は消滅し、界面は平滑となる。また、 β 相のCuあるいは α 相側において拡散方向に平行な柱状晶組織が観察された。本系において α/γ シリーズ拡散対で出現したNo. 1相とNo. 2相は、両者共 β 相である。

(2) β 相の相厚はG1 < G2 < G3 < G4の順に大きくなる。これはMnおよびZn添加による β 相の拡散係数の増加と隣接相の組成が近接してくることによるものである。

(3) 拡散対G1~G4における β 相の相厚および拡散対M1~M3における α/β 界面からのマーカー面の距離は、各温度において放物線則を満足している。 β 相の相成長係数の温度依存性は、

$$G1 : k^2 = 2.5 \times 10^{-4} \exp(-118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / R / T),$$

$$G2 : k^2 = 2.2 \times 10^{-4} \exp(-115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / R / T),$$

$$G3 : k^2 = 1.0 \times 10^{-3} \exp(-125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / R / T),$$

および $G4 : k^2 = 3.8 \times 10^{-4} \exp(-117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / R / T)$

と表される。

4 - 5 参考文献

- (1) 辻 新次 : 日本金属学会誌, 41(1977), 670.
- (2) 船水康宏, 渡辺勝也 : 軽金属, 25(1975), 197.
- (3) 南埜宜俊, 山根寿巳, 大西宏和, 高橋知司 : 高温学会誌, 12(1986), 189.
- (4) 西沢泰二, 千葉 昂 : 日本金属学会誌, 34(1979), 629.
- (5) Th. Heumann and A. Kottmann : Z. Metallkde., 44(1953), 139.
- (6) Yu. E. Ugaste : Phys. Met. Metallog., 27(1969), 93.
- (7) 船水康宏, 渡辺勝也 : 北海道大学工学部研究報告, 71(1974), 15.
- (8) 伊藤 勲 : 日本金属学会誌, 40(1976), 1117.
- (9) Th. Heumann and F. Heinemann : Z. Elektrochem., 60(1956), 1160.
- (10) G. Hillmann and W. Hoffmann : Z. Metallkde., 56(1965), 279.
- (11) 辻 新次, 山中久彦 : 日本金属学会誌, 38(1974), 415.
- (12) V. N. Pimenov, K. A. Akkushkarova and YU. E. Ugaste : Fiz. Metal. Metalloved., 39(1975), 821.
- (13) A. D. Romig, Jr. and J. I. Goldstein : Met. Trans., 14A(1983), 1224.
- (14) M. Onishi and H. Miura : Trans. JIM, 18(1977), 107.
- (15) 田口 収, 飯島嘉明, 平野賢一 : 日本金属学会誌, 51(1987), 292.
- (16) J. S. Kirkaldy and D. G. Fedak : Trans. AIME, 224(1962), 491.
- (17) C. W. Taylor, Jr. M. A. Dayananda and R. E. Grace : Met. Trans., 1(1970), 127.
- (18) R. D. Sisson Jr. and M. A. Dayananda : Met. Trans., 3(1972), 647.
- (19) L. E. Wirtz and M. A. Dayananda : Met. Trans. 8A(1977), 567.
- (20) D. E. Coates and J. S. Kirkaldy : Met. Trans., 2(1971), 3467.
- (21) 村上陽太郎, 亀井 清 : 非鉄金属材料学, 朝倉書店, (1978) p. 40.
- (22) T. R. Graham, J. R. Rong, C. E. Armantrout and A. H. Roberson : J. Metals, 1(1949), 675.
- (23) 山本 実, 佐久間健人, 西沢泰二 : 日本金属学会誌, 38(1974), 637.
- (24) D. E. Coates and J. S. Kirkaldy : Trans. ASM, 62(1969), 426.
- (25) D. P. Whittle, D. J. Young and W. W. Smeltzer : J. Electrochem. Soc., 123(1976), 1073.
- (26) M. L. Dallwitz : Acta Met., 20(1972), 1229.
- (27) 大西正巳, 若松良徳, 下崎敏唯 : 日本金属学会会報, 18(1979), 174.
- (28) W. B. Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, New York, (1958) p. 588.
- (29) C. Matano : Japan J. Phys., 8(1933), 109.
- (30) J. S. Kirkaldy, J. E. Lane and G. R. Mason : Can. J. Phys., 41(1963), 2174.

- (31) G. V. Kidson : J. Nucl. Mater., 3(1961), 109.
- (32) 平野賢一 : 日本金属学会会報, 39(1967), 856.
- (33) 船水康宏, 渡辺勝也 : 日本金属学会誌, 319(1975), 1082.
- (34) 権田峰夫, 高橋恒夫, 渡辺久藤 : 日本金属学会誌, 39(1975), 939.

第5章 総括

銅2元および3元系の相互拡散および反応拡散に関する研究をEPMA法とコンピューター処理による解析で定量的に行った。

第1章では拡散の現象論、拡散の種類および拡散係数の温度依存性と圧力依存性について簡単に説明し、相互拡散の問題点について述べた。

第2章の2-1ではEPMA法により再検討が望まれていたCu-SbおよびCu-Si系と今だに報告例のなかったCu-MgおよびCu-P系のCu側固溶体における相互拡散の実験を行い、各拡散係数の濃度依存性と温度依存性を明らかにした。また、銅中の不純物拡散の活性化エネルギーを原子半径 r と圧縮率 K からなるパラメータ r^3/K を用いて評価した。銅中の空孔媒介機構による拡散の活性化エネルギーは、 r_i^3/K_i パラメータと一次の相関があり、その相関の程度は高度に有意であった。このことは、拡散原子が母格子原子間の狭い空間 (saddle point) を通過するとき、不純物原子の縮小が大きな役割を果たしていることを示唆している。さらに2-2では高圧力下における α Cu-Zn合金中の相互拡散を研究した。高圧力によりKirkendallマーカーの移動量および拡散係数は減少することがわかった。また、活性化エネルギーは圧力と共に増大する。大気圧力下および高圧力下における銅中の不純物拡散係数の対数と融点 T_m を考慮したパラメータ T_m/T との間には、直線関係が存在する。このことは高圧力下においても拡散係数が融点と密接に関係していることを示している。また、融点近傍において空孔濃度や振動数があまり変化していないことも示唆している。相互拡散係数の圧力依存性より活性化体積を決定し、銅中における亜鉛の拡散の活性化体積については、本研究の温度範囲で $(4.5 \sim 6.2) \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ という値を得た。この値より、銅中の亜鉛の拡散は単空孔機構により生ずると結論づけた。

第3章では工業上重要でかつ比較的広い α 固溶体領域を有する銅基3元合金の相互拡散について研究した。さらに銅2元および3元合金中の不純物拡散についての研究も実施した。銅基3元合金については、溶質元素間に引力作用があるCu-Ni-Zn, Cu-Ni-MnおよびCu-Ni-Sn系 (Aグループ) と反発作用があるCu-Al-Zn, Cu-Zn-SnおよびCu-Mn-Zn系 (Bグループ) に分類し、両グループの各系における4つの相互拡散係数 (\bar{D}_{ii} , \bar{D}_{ij} , \bar{D}_{ji} , \bar{D}_{jj}) を精度よく決定することが出来た。Aグループの系における直接係数 (\bar{D}_{ii} , \bar{D}_{jj}) は正の値であり、間接係数 (\bar{D}_{ij} , \bar{D}_{ji}) は負の値である。一方、Bグループの系における直接および間接係数は、両者とも正の値であった。しかも、それぞれの系における相互および不純物拡散係数は、顕著な濃度依存性を有する。また、各拡散係数はArrheniusの関係を満足し、それぞれの系において活性化エネルギーを算出することが出来た。熱力学的な実験・研究から固体合金中のWagnerの相互作用パラメータを求めることは、多くの時間を要し、また、かなり困難なことである。しかし、Kirkaldyの式を用いれば直接係数と間接係数の比から容易に相互作用パラメータを推定することができる。本研究では、AおよびBグループのすべての系について相互作用パラメータを決定し、各合金における構成元素間には、顕著な相互作用が存在することを明らかにした。Cu-Mn-Zn合金の

原子易動度はCu, Mn, Znの順に, またCu-Sn-ZnのそれはCu, Zn, Snの順に上昇することが分かった. さらに, Cu-Mn-ZnおよびCu-Sn-Zn系の α 相においてはOnsagerの相反関係が成立する可能性があることを示した.

第4章ではCu-Mn-Zn 3元系の α 相と γ 相およびCuと β 相の反応拡散の実験を行い, β 相の生成と成長および α/β 界面の挙動について調べた. 拡散初期における α/γ シリーズ拡散対の界面結晶粒界近傍には波状組織が形成されるが, 拡散の進行と共に波状組織は消失し, 界面は平滑となる. また, 拡散方向に平行な柱状晶組織が β 相のCuあるいは α 相側において出現することを示した. α/γ シリーズ拡散対では界面結晶粒界を境目に2相のような組織が観察されるが, これは共に β 相であることを明らかにした. さらに, β 相の相厚がMnおよびZnの添加により変化することを示した. β 相の相厚および α/β 界面からのマーカの距離は放物線則に従って増加することを示し, β 相の相成長係数についてはその温度依存性を明らかにした.

本論文に関連する発表論文

- 1) T. Takahashi, M. Kato, Y. Minamino and T. Yamane : “Interdiffusion in Ternary Cu–Ni–Zn Alloys”, *Z. Metallkde.*, 74(1983), 727.
- 2) T. Takahashi, M. Kato, Y. Minamino, T. Yamane, T. Azukizawa, T. Okamoto, M. Shimada and N. Ogawa : “Effect of High Pressure on Interdiffusion in Cu–Zn Alloys”, *Z. Metallkde.*, 75(1984), 441.
- 3) T. Takahashi, M. Kato, Y. Minamino and T. Yamane : “Ternary Diffusion in Cu–Ni–Zn Alloys at 1133K”, *Metal Science*, 18(1984), 581.
- 4) T. Takahashi, M. Kato, Y. Minamino and T. Yamane : “Interdiffusion in α Solid Solutions of Cu–Al–Zn System”, *Trans. Japan Inst. Met.*, 26(1985), 462.
- 5) 高橋知司, 加藤道友, 南埜宜俊, 山根寿巳 : “Cu–Mn–Zn α 固溶体中の1073 Kにおける相互拡散とその熱力学的考察”, *日本金属学会誌*, 50(1986), 243.
- 6) T. Takahashi, M. Kato, Y. Minamino and T. Yamane : “Ternary Diffusion and Thermodynamic Interaction in α Cu–Ni–Sn Solid Solutions”, *Trans. Japan Inst. Met.*, 27(1986), 949.
- 7) T. Takahashi, M. Kato, Y. Minamino and T. Yamane : “Interdiffusion in α Solid Solutions of the Cu–Zn–Sn System”, *J. Materials Science*, 22(1987), 3194.
- 8) 高橋知司, 加藤道友, 南埜宜俊, 山根寿巳 : “Cu–Ni–Mn系 α 固溶体中の相互拡散”, *日本金属学会誌*, 51(1987), 701.
- 9) T. Yamane, N. Mori, Y. Minamino, Y. Miyamoto, M. Koizumi and T. Takahashi : “Effect of High Pressure on Interdiffusion in Cu–Zn Alloys at Temperatures near the Melting Point”, *Met. Trans.* に掲載予定.
- 10) Y. Minamino, T. Yamane, T. Kimura and T. Takahashi : “Interdiffusion in the copper–rich solid solution of Cu–Si alloys”, *J. Materials Science Letters* に掲載予定.
- 11) 高橋知司, 加藤道友, 南埜宜俊, 山根寿巳 : “Cu基3元合金中の相互拡散”, *高温学会誌* に掲載予定.

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、終始ご指導とご教示を賜りました大阪大学工学部教授、工学博士 山根寿巳先生に深甚なる感謝の意を表します。また本論文のまとめの過程で種々なるご助言、ご討論を賜りました大阪大学工学部教授、工学博士 堀 茂徳先生、大阪大学教授、産業科学研究所 所長、工学博士 岡本 平先生および同大学、産業科学研究所教授、理学博士 清水謙一先生に深く感謝します。

本研究の遂行に当たり共同研究者として終始有益なるご教示を賜りました大阪大学工学部助手、工学博士 南埜宜俊先生に心から感謝いたします。さらに、研究遂行に当たり惜しみないご協力を頂いた大阪大学工学部、平尾桂一氏には厚くお礼申し上げます。

また、新居浜工業高等専門学校校長、工学博士 山田敏郎先生、同学校教授、工学博士 加藤道友先生および同学校、材料工学科の各位には日頃より有益なご指導とあたたかい励ましを賜りました。ここに深く感謝いたします。