溶銅中へのゲルマニウムおよびニッケルの拡散

江 島 辰 彦* 亀 田 満 雄*

Tatsuhiko Ejima and Mitsuo Kameda: Diffusion of Germanium and Nickel in Liquid Copper. In order to clarify the relative importance of various factors related to the solute diffusion in liquids, diffusion coefficients of germanium and nickel in liquid copper have been measured by a modified capillary reservoir method over the temperature range 1100° to 1300°C. Since germanium and nickel are the elements immediately next to the solvent metal copper in the periodic table, it is expected that the results of these diffusion experiments will provide valuable information concerning the mechanism of solute diffusion and the relative importance of various factors, particularly the effect of valence difference between solute and solvent ions for solute diffusion.

The results obtained in the current investigation are summarized as follows:

(1) The diffusion data fit the following Arrhenius type equations within the limits of experimental error in the temperature range 1100° to 1300°C.

$$\text{For the Ge-Cu system} \quad D = (6.2_1 \pm 1.1_7) \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{7550 \pm 510}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 7550 \pm 510 \text{ cal/g-atom}$$

$$\text{For the Ni-Cu system} \quad D = (1.7_1 \pm 0.3_0) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{10500 \pm 310}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 10500 \pm 310 \text{ cal/g-atom}$$

(2) Apparent activation energy for the solute diffusion may be expressed in terms of the activation energy for self-diffusion of the solvent metal and the coulombic interaction between solute and solvent ions. The values calculated are in excellent agreement with the experimental values.

(3) Diffusion coefficients calculated from the relation between diffusion and viscosity coefficients proposed by several investigators agreed well with the experimental values in the order but not the magnitude.

(Received July 19, 1968)

I. 緒 言

熔融金属への各種元素の拡散係数の決定は著者の一人がすでに記述したごとく⁽¹⁾、液体構造を理論的に究明するための資料を提供するばかりでなく、実際の利用の立場においても非常に重要な問題の一つで、とくに金属の製錬反応やその機構を推定する上にも有用な基礎知識を与える。

高温における液体拡散の理論を樹立するための拡散実験は、液体金属を取り扱う場合、自己拡散係数の決定および不純物拡散の2種に大別される。これらのうち、とくに後者の研究では、固体拡散の場合と同様に⁽²⁾⁽³⁾、溶媒・溶質間に働く静電相互作用の影響^{(4)~(6)}や溶媒に対する溶質粒子の大きさの影響^{(5)~(7)}などの評価が可能で、化学拡散全

般についての理解がより一層高められるという点で興味が非常に深い。

溶質拡散の機構や拡散を支配する諸因子の相対的な重要性を知るため、著者らはさきに1価の貴金属元素で原子が球対称の電場を有するものと考えられている銀および銅を溶媒とし、物理化学的諸性質の類似した2価のカルコゲン元素を溶質とした場合の拡散実験を行ない、クーロンの相互作用および溶質粒子の相対的の大きさが拡散速度および拡散係数の温度依存性に大なる影響を与えることを見出した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。また、拡散の見掛けの活性化エネルギーを推定するためのモデルが非常に簡単なものであるにもかかわらず、実験結果と驚くほどよい一致を示すことを見出した。そこで、前報の場合と同様1価の銅を溶媒金属とし、周期律表上銅と同周期(原子量のほぼ近似した元素)で、銅より右側および左側に位置する諸元素を溶質とした場合の拡散実験を行ない、クーロンの静電相互作用エネルギーと拡散の見掛けの活性化エネルギーとの関係を明確にしようと企図した。

本報告は、1価の銅を溶媒金属とし、これに周期律表上銅の右側および左側に位置するゲルマニウムおよびニッケルをそれぞれ溶質とした場合の拡散実験をキャピラリー・

* 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

(1) 江島：金属学会会報，**3**(1964)，689。

(2) D. Lazarus: Solid State Physics, Acad. Press, New York, **10**(1960)，95; Phys. Rev., **8**(1954)，610。

(3) A. D. LeClaire: Phil. Mag., **10**(1964)，641; **7**(1962)，141。

(4) V. G. Leak and R. A. Swalin: Trans. AIME, **230**(1964)，426; Acta Met., **13**(1965)，471。

(5) 江島，稲垣，亀田：Trans. JIM, **7**(1966)，133; 日本鉱業会誌，**81**(1965)，1045。

(6) 江島，稲垣，亀田：Trans. JIM, **9**(1968)，172; 日本鉱業会誌，**82**(1966)，349。

(7) 江島，亀田：東北大学選鉱製錬研究所彙報，**21**(1965)，96。

リザーバー法を用い 1100° から 1300°C の温度範囲にわたって行なつた結果を報告するものである。

II. 実 験

溶融体の拡散の実験方法として種々の方法が考案利用されているが、本研究では著者らが改良を加えたキャピラリー・リザーバー法を採用した。拡散係数の決定法および実験装置については、すでに前報⁽⁵⁾⁽⁶⁾に記述してあるので省略する。

黒鉛製の試料保持台にあけてある径 1 mm の毛細管に埋め込む純金属試料は、日本鋳業株式会社製の高純度再電解銅(+99.999%)をあらかじめ径 1 mm の線に線引したものをエメリー紙で研磨し、長さ 17 mm の小片に切断したのち、アルコールおよびエーテルで洗滌乾燥したものを使用した。

一方、リザーバー容器に入れるゲルマニウムおよびニッケルを含む合金は、純銅 500 g 中に高純度ゲルマニウムおよび放射性同位元素である Ni⁶³ を添加したものを、黒鉛るつば中還元雰囲気中に保ちながら約 1100°C で加熱溶解したものを使用した。

本研究で使用したキャピラリー・リザーバー法は、原理的には自己拡散係数の決定にのみ適用できる方法であるが、試料と合金浴の濃度差が小で、濃度によつて拡散係数が変化しないか、または変化してもそれが無視できるほど小さい場合のみ(通常、濃度差が 1~2 at% 程度の場合使用されるといわれている⁽⁹⁾) 相互拡散にも適用される。ゲルマニウムの放射性同位元素である Ge⁶⁸ は崩壊エネルギーが小で追跡子として使用することが困難であるので、非放射性の高純度ゲルマニウムを約 2 at% になるように添加したものを母液として用いた。一方、Ni⁶³ は塩酸溶液のものをアンモニア水溶液で中和し水酸化物として沈澱させたのち分別し、乾固、灼熱して酸化物としたものを水素還元して金属状にしたのち、適当量の銅粉と混合、圧粉成型し、これを再電解銅とともに溶解した。ニッケルの添加量は 14.7 mg で調製当初におけるリザーバー合金浴の溶質濃度は 2.97×10^{-3} at% (2.94×10^{-3} wt%) であった。

前報⁽⁵⁾⁽⁶⁾の結果から、径 1 mm、長さ 17 mm の毛細管を本研究でも採用することにした。拡散時間は、拡散係数算出のための簡易式

$$D = \frac{\pi}{4t} \left(\frac{\bar{C}_a l}{\bar{C}_s} \right) \quad (1)$$

ただし、 D は拡散係数 (cm²/sec)、 t は拡散時間 (sec)、 $\bar{C}_a$ は毛細管試料中の溶質の平均濃度、 $\bar{C}_s$ は合金浴中の溶質の平均濃度、 l は毛細管の長さ

の適用条件⁽⁵⁾と分析に伴う誤差を加味した濃度条件⁽⁷⁾

$$\left. \begin{aligned} 0.4 < \bar{C}_a / \bar{C}_s < 0.6 \\ \text{または} \quad 0.3 < \theta \left(= \frac{\pi^2 D t}{4 l^2} \right) < 0.7 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

を満足するよう予備実験を行なつて決定した。本研究では、前報同様拡散時間は 30 分で十分であった。

拡散実験は、あらかじめ所定の温度に保持した合金浴直上に試料保持台を約 20 分懸垂し、毛細管中の純銅試料を所定の温度にまで加熱したのち静かに合金浴中に沈めて行なつた。毛細管試料表面がリザーバー容器中の合金浴面と接した瞬間を拡散開始時と定め、30 分間浴中に保持して拡散させたのち静かに引揚げ急冷した。実験はすべて精製したアルゴン雰囲気中で、1100°C から 1300°C までの温度範囲にわたり 50°C 間隔で行なつた。拡散実験中炉の均熱部の温度を $\pm 1^\circ\text{C}$ に保持するように制御した。合金浴の濃度決定のための分析用試料は、試料保持台にあけた径 2 mm の毛細管中に合金を流入させるか、または拡散実験直後石英管を合金浴中に挿入し吸上げ法によつて採取した。

拡散試料および合金浴の溶質の平均濃度 $\bar{C}_a$ および $\bar{C}_s$ は、ゲルマニウムの場合は比色法、蛍光 X 線分析法、マイクロアナライザー分析法を採用し、ニッケルは試料中に含有される Ni⁶³ の放射能を測定して決定した。

比色法によるゲルマニウムの分析は、秤量した試料に濃硝酸を加え加熱溶解し、冷却したのち濃塩酸を加えて 9 N 以上の塩酸酸性溶液とし、これを分液ロートに移し四塩化炭素 15 mL を加え、激しく振盪してゲルマニウムを抽出する⁽⁹⁾。抽出液 5 mL にあらかじめ調製しておいたフェニルフルオロン液 1 mL を加えて発色(赤色)させたのち、エチルアルコールを加えて 10 mL 定容とし、これを標準液と対比させ比色計を用いて吸出度を測定して⁽¹⁰⁾、ゲルマニウム濃度を決定した。本分析法では、ゲルマニウムの抽出率およびフェニルフルオロンがゲルマニウムと反応して生成する難溶性の錯化合物の安定性や分散性など種々の検討すべき問題点を有しているが、本研究ではゲルマニウムの定量分析が目的ではなく、拡散試料と合金浴試料の溶質の濃度比 $\bar{C}_a / \bar{C}_s$ を求めることが主目的であるので、抽出状況が一定であれば実際的には問題がないことになる。そこで、濃度、pH、振盪時間や放置時間などの諸条件を一定にして分析を行ない、誤差をできるだけ少なくするようにした。

蛍光 X 線によるゲルマニウムの分析は、島津製作所製の自記蛍光 X 線分析装置を用い、粉末法によつて行なつた。粉末法を採用した理由は、分析精度を上げるためとゲルマニウムの偏析による誤差を少なくするためである。秤量した試料を内径 20 mm の浅底るつばに入れ、硝酸を加えて溶解したのち、蒸発、乾固、灼熱して粉末状にする。冷却後、シリコン・グリースを塗つたマイラーで表面を覆い、るつばを逆にした状態にして試料支持台に固定し、マイラ

(8) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl : Trans. AIME, 188 (1950), 553.

(9) E. H. Strickland : Analyst, 80 (1955), 548.

(10) F. Yamauchi : Japan Analyst, 9 (1960), 959.

一を通して試料表面にX線を照射する。試料から発生するゲルマニウムの特性X線 ($K\alpha=3.52 \text{ \AA}$) を弗化リンウムの結晶板 ($2d=4.8 \text{ \AA}$) で分光し, G.M カウンターを用い波高選別器を通して強度を測定し, あらかじめ作成しておいた強度と含有量の関係を示す曲線から試料の濃度を求めた。粉末に照射する1次X線の励起電圧は 40 kV, 20 mA であつた。銅の干渉によつて現われるバック・グラウンドの影響を少なくするため, 純銅を用いて同様の処理を行ない, ゲルマニウムの Bragg 角に現われる銅のバック・グラウンドの強度を測定し作成しておいた補正曲線を用いて分析結果の補正を行なつた。

X線マイクロ・アナライザーによる分析は, X線モノクロメーターで分光したゲルマニウムの $K\alpha_1$ スペクトル (波長 $1.2540 \text{ \AA}$) の強度を測定し, 合金浴試料を標準とした場合の拡散試料の濃度比として求めた。電子線の加速電圧は, 浸入深さをあまり大にせず, 試料の汚染を少なくすると同時にカウント数を大にしてやる必要があるので 30 kV とし, 試料電流を $0.03 \mu\text{A}$ とした。試料の偏析などによる誤差をできるだけ少なくするため, $90 \times 90 \mu$ の Sweep 照射を行なつた。本法を用いて分析する場合, 拡散試料を樹脂に埋め込み, 半円柱状になるように研磨したのち, 中心線に沿つて 500μ 間隔で点分析を行ない, 拡散による溶質の濃度曲線を得たが, 合金浴試料については, 任意な場所で数回同一条件で点分析し, その平均値を試料のカウント数とした。なお, 本法による定量分析では, 原子番号による効果, 吸収効果および蛍光励起効果などに対する補正が必要であるが, (1) 銅とゲルマニウムは原子番号および原子量がほぼ近似していること, (2) 標準とした合金浴試料と拡散試料のゲルマニウム濃度の差は, 純ゲルマニウムを標準とした場合に比べ非常に小さい, (3) 各試料とも Sweep 照射を行なつて分析したので偏析などの影響が緩和されていることなどから, これらの因子に対する補正項は無視できる程度のものであると考えられる。そこで, 測定したカウント数が直接濃度に比例するものと仮定して, $\bar{C}_a/\bar{C}_s$ の比をカウント数の比より求めた。

一方, ニッケルを溶質とした場合の拡散実験では, 試料中に含まれる放射性追跡子 Ni^{63} の放射能を G.M カウンターで測定して決定した。放射性同位元素 Ni^{63} は崩壊時に β 線のみを放出するが, そのエネルギーが小 (0.067 MeV) であるため棒状試料のままでは放射能を測定することができない。そこで, 各試料をそれぞれ小さな平底の磁性皿 (径 20 mm , 深さ 5 mm) に入れ硝酸を加えて溶解し, 蒸発, 乾固, 灼熱して酸化物とし, 放射性同位元素 Ni^{63} を被う放射線吸収層をできるだけ薄くして測定感度を増大するようにした。一般に化学拡散係数決定の場合は c.p.m./g の単位ではなく, 密度と組成の関係を考慮に入れ c.p.m./cc の単位に換算して拡散係数を決定しなければならない。本研究では溶質の含有量が非常に小さく ($<2.97 \times 10^{-3} \text{ at}\%$), また

銅とニッケルの密度がほぼ近似した値を示していることから, 組成の変化に伴う密度の変化が無視できるほど小さいものと仮定できるので, 単位重量当りの放射能を測定しそれが溶質濃度と直接比例するものと考えた。

$$\frac{\bar{C}_a}{\bar{C}_s} = \frac{n_a/w_a}{n_s/w_s} \quad (3)$$

ただし, n_a, n_s は拡散試料および合金浴試料の単位時間当りの放射能 c.p.m., w_a, w_s はそれぞれの試料の重量

この場合の毛細管試料の重量 w_a は, 黒鉛の膨張係数, 溶銅の密度および膨張係数を用いて補正した。放射能測定は, まず, G.M カウンターのバック・グラウンドを7回測定し最高・最低を除いた平均をバック・グラウンドの値とする。引続いて, 試料をカウンターのプロンプ直下に置き1分間の測定を7回行ない, 同様の方法で平均値を求め, 試料の放射能測定値よりバック・グラウンドの値を差引いた値を試料の放射能とした。電圧変動による誤差を少なくするため, 各試料ごとにバック・グラウンドの測定を行なつた。

拡散係数の算出は, 蛍光X線法, 比色法, 放射能測定法によつて溶質の平均濃度 $\bar{C}_a, \bar{C}_s$ を求める場合は (1) 式を用いたが, X線マイクロ・アナライザー法による場合は

$$C_x = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4)$$

ただし, C_x は境界面より x 距離はなれた位置における溶質の濃度

なる関係式を用い, 誤差函数表より直接 D の値を算出し, その平均値を拡散係数とするか, または確率紙上に $1 - C_x/C_s$ の値を x に対してプロットし, 得られる直線の勾配より拡散係数を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 拡散係数の濃度依存性

一般に拡散の駆動力が濃度勾配ではなく化学ポテンシャルの勾配によるものであるとすると, つぎの関係式が成立する。

$$D_c = (N_A D_B + N_B D_A) = (N_A D_B^* + N_B D_A^*) \left(1 + \frac{N_A \partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right) \quad (5)$$

ただし, D_c は相互拡散係数, N_A, N_B は各成分のモル分率, D_A, D_B は真の拡散係数, D_A^*, D_B^* は放射性追跡子の拡散係数, γ は活量係数である。

本研究のニッケルの場合のように, ごく微量の放射性追跡子を混入して拡散係数を求める場合, 理想溶液と見なすことができるのでつぎの関係が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} &= 0 \\ N_B &\doteq 1 (\because N_B \gg N_A) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

したがつて, (5) 式はつぎのようになる。

$$D_c \doteq D_A^* \quad (7)$$

一方、ゲルマニウムの場合は放射性追性子を使用することができなかつたので、非放射性のゲルマニウムを使用したため、分析の都合上合金濃度を $N_{Ge}=0.0199$ (2.26 wt% Ge) とした。銅-ゲルマニウム系について、直接活量変化を測定した報告はみあたらないが、状態図から稀薄溶液側での活量変化は直線的なものであると考えられる。したがって、ニッケルの場合同様 (6) および (7) の関係が実験誤差範囲内で成立するものと考えた。本研究の場合のように、溶質の含有量が非常に少ないか、または非常に少ない場合の値と近似した値を示すような場合、無限稀薄の状態すなわち、溶質原子が溶媒原子中に孤立して存在する状態を推定することができるので、溶質同志間の相互作用を考慮する必要がなくなり、非常に簡単なモデルに基づいて実験結果の評価を行なうことができるようになる。すなわち、溶質・溶媒間および溶媒同志間の相互作用のみを考慮すればよいことになる。

2. 拡散係数の温度変化

本研究において得た実験結果を統計処理し Table 1 および 2 に示す。Fig.1 および 2 に示すごとく、拡散係数の

Table 1 Diffusion data for Ge-Cu system
(obtained by X-ray fluorescent chemical analysis)

Temperature (°C)	1100	1150	1200	1250	1300
Total number of samples	11	18	21	26	18
Diffusion coefficient, $\times 10^5$ (cm ² /sec)	3.91	4.26	4.71	5.15	5.52
Probable error, $\times 10^5$ (cm ² /sec)	± 0.70	± 0.55	± 0.40	± 0.50	± 0.60

Table 2 Diffusion data for Ni-Cu system

Temperature (°C)	1100	1150	1200	1250	1300
Total number of samples	114	96	98	84	80
Diffusion coefficient, $\times 10^5$ (cm ² /sec)	3.58	4.09	4.68	5.22	5.85
Probable error, $\times 10^5$ (cm ² /sec)	± 0.40	± 0.45	± 0.53	± 0.54	± 0.60

対数と絶対温度の逆数の間には実験誤差範囲内で直線関係の成立することが認められた。拡散係数と拡散温度の間に Arrhenius の関係が成立するものとして、これらの直線の方程式を最小二乗法を用いて求め、その直線の勾配から拡散の活性化エネルギーを算出した。各々の直線方程式および活性化エネルギーはつぎのごとくである。

銅-ゲルマニウム系：

$$D = (6.2_1 \pm 1.1_7) \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{7550 \pm 510}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Fig.1 Relation between temperature and diffusion coefficient for Ge-Cu system

Fig.2 Relation between temperature and diffusion coefficient for Ni-Cu system

$$E = 7550 \pm 510 \text{ cal/g-atom}$$

銅-ニッケル系：

$$D = (1.7_1 \pm 0.3_0) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{10500 \pm 310}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 10500 \pm 310 \text{ cal/g-atom}$$

これらの系についての拡散研究報告は現在までのところ皆無で、得られた結果を直接他の測定結果と比較検討することはできない。そこで参考までに銅の自己拡散の測定結果⁽¹¹⁾と比較し Fig.3 に示した。図より明らかなごとく、

Fig.3 Comparison of the solute diffusion coefficient with the data of self-diffusion

(11) M. Henderson and L. Yang : Trans. AIME, 221 (1961), 72.

拡散係数の温度依存性は $\text{Ni} > \text{Cu}^* > \text{Ge}$ の順で周期律表上左の Ni は銅より大であるが、右側に位置する Ge の場合は小さくなっている。また、銅の融点における拡散係数の外挿値は 3.41×10^{-5} (Ni), 3.76×10^{-5} (Ge), 3.97×10^{-5} (Cu^*) cm^2/sec で実験誤差範囲内ではば一致した値を示すことがわかった。

拡散の見掛けの活性化エネルギーについては相違なる種々の説、すなわち拡散の活性化エネルギーは単一の値で本質的には空孔生成のエネルギーと等しいと考える Frenkel⁽¹²⁾ や Eyring ら⁽¹³⁾ の説, $\log D$ と $1/T$ の間に直線関係が成立してもこれはただ単に偶然の一致に過ぎず本質的には活性化の機構は存在しないが、強いて表わせば $2RT$ なる一定 (温度によつて変化する) の値を各系とも示すという Swalin の説⁽¹⁴⁾, 平均に分布した自由体積が再分布して v^* 以上の体積の臨界空孔を生成するに要する体積変動のエネルギーが活性化エネルギーであるとする Cohen ら⁽¹⁵⁾

の説, McLaughlin⁽¹⁶⁾ や Walls ら⁽¹⁷⁾ の空孔子理論, Bockris らの空孔理論⁽¹⁸⁾ などである。これらの理論のほとんどのものは自己拡散に対するもので直接相互拡散には使用できない。そこで相互拡散にも適用できるように改めて活性化エネルギーを求め、実測値と比較してみたところ、Table 3 に示すごとく、いずれもあまりよく一致しなかつた。

しかし、拡散の活性化エネルギーが溶媒の自己拡散の活性化エネルギーと溶媒・溶質間の働く静電相互作用エネルギーの和 (溶媒・溶質間に働くクーロン力が斥力を示す場合は-, 引力を示す場合は+) で示される⁽⁵⁾⁽⁶⁾ と考えると非常によく一致することがわかった。溶質を取り囲む 1 個の溶媒との間に働く静電相互作用エネルギーはつぎのごとき簡易式で表示される⁽²⁾。

$$\Delta E_c(r_0) = \frac{\beta z e^2}{r_0} \exp(-qr_0) \quad (8)$$

ただし、 z は相対原子価、 β は z によつて定まる常数、

Table 3 Activation energies for heterovalent solute diffusion in liquid copper at 1200°C predicted from the models proposed by several investigators

Model	Expression for E_D	Ge-Cu system		Ni-Cu system	
		E_D (calc.) (cal/g-atom)	E_D (exp.) (cal/g-atom)	E_D (calc.) (cal/g-atom)	E_D (exp.) (cal/g-atom)
Vacancy (Eyring)	$\frac{1}{2} RT + \frac{\Delta E_{\text{vap}}}{n_0 \nu}$	27600	7500 ± 510	31300	10500 ± 310
Vacancy (McLaughlin)	$\frac{1}{2} RT + \left[\Delta E_{\text{vap}} \times \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n_0 \nu} \right) \right]$	66700		76000	
Vacancy (Walls and Upthegrove)	$E_\eta + RT + \alpha RT^2$	14500		14500	
Free volume (Cohen and Turnbull)	$\frac{1}{2} RT + \frac{R}{\alpha} \left(\frac{r V_s}{\bar{v}_m} \right)$	36600		36600	
Hole (Bockris et al)	$3.74 RT_m - \frac{1}{2} RT + RT^2 \left(\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} + \alpha \right)$	7800		7800	
Fluctuation (Swalin)	$2 RT$	5850		5850	

For definition of symbols: R = gas constant, T = absolute temperature, ΔE_{vap} = energy of vaporization of solute (78.3 kcal/g-atom for germanium and 89.4 kcal/g-atom for nickel⁽¹⁹⁾), n_0 = an empirical constant usually between 2 and 4 (calculations were made by using the value of 3), ν = number of atoms or ions per molecule released on melting, E_η = heat of activation for viscous flow (11.3 kcal/g-atom⁽⁶⁾), α = expansivity ($54 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$), r = overlap factor usually between 0.5 and 1 (calculations were made by using the value of 1), V_s = volume of solvent particle, $\bar{v}_m$ = mean atomic volume of solvent between 0° and $T^\circ\text{K}$ ($9.16 \text{ \AA}^3$), T_m = melting temperature °K, σ = surface tension of the liquid (calculations were made by using the surface tension of liquid copper at 1200°C, 1245 dyne/cm⁽¹⁹⁾), $\frac{d\sigma}{dT}$ = temperature coefficient of surface tension (-0.30 deg^{-1} ⁽²⁰⁾)

- (12) J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquid*, Dover Pub. Inc., (1955), 200.
 (13) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, Mc-Graw Hill Book Co., (1941).
 (14) R. A. Swalin: *Acta Met.*, **7** (1959), 736.
 (15) M. H. Cohen and D. Turnbull: *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 1164; **34** (1961), 120.

- (16) E. McLaughlin: *Trans. Farad. Soc.*, **55** (1959), 28.
 (17) H. A. Walls and W. R. Upthegrove: *Acta Met.*, **12** (1964), 461.
 (18) J. O'M. Bockris, S. R. Richards and L. Nains: *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 1627.
 (19) O. Kubaschewski and E. L. L. Evans: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1956).
 (20) C. F. Baes, Jr. and H. H. Kellogg: *Trans. AIME*, **197** (1953), 643.

e は電荷, q は遮蔽係数で z の函数として変化するので電氣的に正の元素に対しては $q < 1$, 負のものに対しては $q > 1$ の値を示す.

(8) 式によつて与えられる相互作用エネルギーは erg 単位であるので, これを cal/g-atom の単位に改めると, 相互拡散の活性化エネルギー E_D はつぎのごとくなる.

$$E_D = E_D^* \mp \frac{\beta N_0 z e^2 \exp(-q r_0)}{4.185 \times 10^7 r_0} \quad (9)$$

ただし, E_D^* は溶媒の自己拡散の活性化エネルギーで銅の場合 9.71 kcal/g-atom⁽¹¹⁾, N_0 はアボガドロの数 Alfred ら⁽²¹⁾によると, 銅が溶媒である場合の β の値は, $z = -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4$ のとき, それぞれ 2.34, 1.85, 1.40, 0.77, 0.67, 0.60, 0.55 の値を示す. 固体状態における q の値は⁽²²⁾ $1.81 \text{ \AA}^{-1}$ で溶融状態においてもさほど変化しないものと推測される. 溶融状態における溶質・溶媒間距離 r_0 は不明であるので, 銅の最隣接原子間距離 ($2.556 \text{ \AA}$) を用いて計算した拡散の活性化エネルギーは実測値と実験誤差範囲内で一致することが Table 4 より明らかになった.

Table 4 Theoretical and experimental activation energies for heterovalent solute diffusion in liquid copper

Solute	β	ΔE_C^* (cal/g-atom)	E_D^* (cal/g-atom)	E_D (calc.) (cal/g-atom)	E_D (exp.) (cal/g-atom)
Ge	0.60	-2290	$9710^{(11)} \pm 710$	7420	7550 ± 510
	1.00	-3810		5900	
Ni	1.40	1780	$9710^{(11)} \pm 710$	11490	10500 ± 310
	1.00	1270		10980	

(*) The electrostatic interaction energy calculated from the interatomic distance of solvent metal: For convenience sake, the distance of closest approach ($2.556 \text{ \AA}$ for Cu) was used for calculations

3. 拡散係数決定法の比較

本研究において, ゲルマニウムの拡散係数を求める場合放射性同位元素を追跡子として用いることができなかった. 蛍光X線や比色分析法を用いて溶質の平均濃度を決定する方法やX線マイクロ・アナライザーを用いて溶質の濃度曲線を描かせ $\bar{C}_a/\bar{C}_s$ と距離の関係から (4) 式より D の値を求める方法および確率紙上に $1 - C_x/C_s$ の値を x に対してプロットしその直線の勾配から D を求める方法などを採用した. Table 5 はそれぞれの方法によつて求めた拡散係数の値を比較したもので比較的良好一致するが, X線

マイクロ・アナライザーを用いた場合のみがあまりよい一致を示さず, また, バラツキの度合も他のものに比べて非常に大きいことがわかつた.

この誤差の原因として種々のものが考えられるが, 境界面の攪乱, 冷却に際する体積変化などがその主因であろう

Table 5 Comparison of the diffusion coefficients obtained by several experimental methods (For Ge-Cu system)

Temperature (°C)	1100	1150	1200	1250	1300	Activation energy, E (kcal/mol)
$D^{(a)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	3.91	4.26	4.71	5.15	5.52	7.55
$D^{(b)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	3.97	4.17	—	5.02	5.29	8.05
$D^{(c)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	3.85	4.21	—	—	5.41	7.32
$D^{(d)} \times 10^5$ (cm ² /sec)	3.47	4.69	—	—	5.43	8.54

- calculated from Eq. (1) by using the average concentration of solute determined by X-ray fluorescent chemical analysis (powder method)
- calculated from Eq. (1) by using the average concentration of solute determined by colorimetric method
- calculated from Eq. (4) by using the relation between C_x and x determined by electron microprobe X-ray analyzer
- calculated from the slope of the straight line obtained by plotting $1 - C_x/C_s$ against x on arithmetic probability paper (Electron microprobe X-ray analyzer)

と考えられる. 銅は膨張係数および溶解に伴う体積増加が大きく, 常温から実験温度までの体積変化は約 10% であると推定される. したがつて, 引け果のできる度合が大きく, 液体状態での濃度変化曲線が冷却に際し激しく攪乱されるため, “バラツキ” の度合が大きくなったものと考えた.

蛍光X線分析法や比色分析法を用いる場合は, 試料中の溶質の平均濃度 $\bar{C}_a, \bar{C}_s$ を決定し, (1) 式から拡散係数を求めるようになるので, 上記の影響は全く関係のないものになる. したがつて, この場合分析に伴う誤差が実験誤差の主要な因子の一つになると考えられる. 蛍光X線分析では粉末法を採用したので粉末の粒度や分散性などが問題になる. 一方, 比色法では抽出条件など種々の問題点を含むが, 蛍光X線法による結果と比色法による結果とが非常によく一致していることから, 本質的にはあまり大きな影響を与えないものと考え, 実験結果の統計処理を行なつた.

4. 粘性係数と拡散係数の関係

粘性係数と拡散係数の間に密接な関係の存在することは周知の事実で, 数多くの研究者が種々の観点から仮定を設定し, 関係式を理論的に導出している⁽¹⁾. Ge-Cu および

(21) L. C. R. Alfred and N. H. March: Phil. Mag., **46** (1955), 759.

(22) H. Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan, **10** (1955), 339; **13** (1958), 250, 935.

Ni-Cu 系について粘性を測定した報告は見あたらないが、これら溶質の含有量が本研究の場合のように非常に少ない場合は溶媒金属の粘性係数とはほぼ近似した値を示すであろうと推定される。そこで、Jones ら⁽²³⁾の銅の粘性係数の測定結果から拡散係数を算出し検討することにした。Saxton ら⁽²⁴⁾によると、拡散係数算出の際 r の値として多価のイオン半径を用いた場合あまりよい結果が得られないと述べているので、原子半径(最隣接原子間距離より求めた)およびイオン半径を用いて検討してみた。Table 6 に示すごと

ニッケルの拡散係数を改良を加えたキャピラリー・リザーバー法を用い 1100° から 1300°C の温度範囲にわたって測定した。ニッケルを溶質とする場合は放射性同位元素である Ni^{63} を追跡子として使用し拡散係数を決定したが、ゲルマニウムの場合は放射性同位元素の使用が不可能であったので、蛍光 X 線分析、比色分析法および X 線マイクロ・アナライザー分析法を用いて拡散係数を決定した。得られた実験結果を総括するとつぎのごとくなる。

(1) 拡散係数の対数と絶対温度の逆数との関係を図示す

Table 6 Diffusion coefficients of heterovalent solutes in liquid copper at 1200°C predicted from the equations for the relation between diffusion and viscosity coefficients proposed by several investigators

Author	Expression for D	D_{Ge} in Cu (at 1200°C), cm ² /sec				D_{Ni} in Cu (at 1200°C), cm ² /sec		
		$r=1.225 \text{ \AA}$ (metallic)	$r=0.53 \text{ \AA}$ (Ge ⁴⁺)	$r=0.73 \text{ \AA}$ (Ge ⁺²)	Exp.	$r=1.2455 \text{ \AA}$ (metallic)	$r=0.69 \text{ \AA}$ (Ni ⁺²)	Exp.
Stokes-Einstein	$\frac{kT}{6\pi\eta r}$	2.26×10^{-5}	5.22×10^{-5}	3.79×10^{-5}		2.22×10^{-5}	4.01×10^{-5}	
Sutherland	$\frac{kT}{6\pi\eta r} \left(\frac{1+3\eta/\beta r}{1+2\eta/\beta r} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{kT}{4\pi\eta r}$	3.39×10^{-5}	7.83×10^{-5}	5.68×10^{-5}		3.33×10^{-5}	6.01×10^{-5}	
Eyring	$\frac{kT}{2\eta r}$	21.28×10^{-5}	49.19×10^{-5}	35.71×10^{-5}	$(4.71 \pm 0.40) \times 10^{-5}$	20.93×10^{-5}	37.78×10^{-5}	$(4.68 \pm 0.53) \times 10^{-5}$
Li and Chang	$\frac{kT}{12\eta r} = \frac{kT}{4\pi\eta r}$	3.55×10^{-5}	8.20×10^{-5}	5.95×10^{-5}		3.49×10^{-5}	6.30×10^{-5}	
Nabarro	$\frac{kT}{22.6r\eta}$	1.88×10^{-5}	4.35×10^{-5}	3.16×10^{-5}		1.85×10^{-5}	3.34×10^{-5}	
Herring	$\frac{kT}{8r\eta}$	5.32×10^{-5}	12.29×10^{-5}	8.93×10^{-5}		5.23×10^{-5}	9.45×10^{-5}	

For definition of symbols: k =Boltzmann's constant, T =absolute temperature, η =viscosity coefficient (0.039 poise at 1200°C⁽²³⁾), r =particle radius, β =friction coefficient

く、イオン半径(ゲルマニウムの場合は Ge⁴⁺)を用い Stokes-Einstein の式より算出したもの、および原子半径を用い Herring の式から算出した拡散係数の値が実測値と比較的よく一致することがわかった。また、Eyring の式を除き他のすべての関係式がかなりの計算結果を示すことが判明した。しかし、ただこれだけの事実から、どの式が最も適当であるか、拡散がイオンの形で起こるのか、原子状で起こるのかなどについて結論は導出されない。とくに、拡散物質の性質については今後の研究にまたれる未解決の問題が数多く存在する。

IV. 結 言

1 価の貴金属に属する銅を溶媒とし、これに周期律表上銅と同周期で、銅の右側および左側に位置するゲルマニウムおよびニッケルを溶質とした場合のゲルマニウムおよび

と、測定温度範囲内ではほぼ直線関係の成立することが認められた。Arrhenius の関係が成立するものとして、直線方程式を最小二乗法を用いて求め、拡散の見掛けの活性化エネルギーを算出したところ、つぎの結果を得た。

銅-ゲルマニウム系

$$D = (6.21 \pm 1.17) \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{7550 \pm 510}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 7550 \pm 510 \text{ cal/g-atom}$$

銅-ニッケル系

$$D = (1.71 \pm 0.30) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{10500 \pm 310}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$E = 10500 \pm 310 \text{ cal/g-atom}$$

(2) 拡散の見掛けの活性化エネルギーが、溶媒金属の自己拡散の活性化エネルギーと溶媒・溶質間に働く静電相互作用エネルギーの和(クーロン力が斥力を示す場合は-、引力を示す場合は+となる)に等しい、すなわち

$$E_D = E_D^* \pm \frac{\beta N_0 z e^2 \exp(-qr_0)}{4.185 \times 10^7 r_0}$$

と考えると、実験結果と計算値とがよく一致することが認められた。このことから、拡散の見掛けの活性化エネルギ

(23) W.R.D.Jones and W.L. Bartlett: J. Inst. Metals, **83**(1955), 59.

(24) H. J. Saxton and O. D. Sherby: Trans. ASM, **55**(1962), 826.

—は、溶媒・溶質間の差違が主として価電子の数のみであるような場合静電相互作用エネルギーに大きく影響されるであろうことが推定された。

(3) キャピラリイ・リザーバー法を用いて拡散実験する場合、拡散係数の決定法として種々のものが考えられるが、試料中の溶質の平均濃度を決定して求める（放射能測定、化学分析、機器分析による）方法が最も簡便で確実な方法であることがわかった。

(4) 種々の仮定から導出された拡散係数と粘性係数の関係を示す理論式を用い、拡散係数を算出してみた。Eyringの導出した理論式を除く他のすべての関係式より算出した拡散係数は実験結果と Order の上では非常によい一致を示した。

最後に本研究を遂行するにあたり、実験に協力された木村 守、中沢重厚、吉原二三胤の諸氏に心から深謝する。