拡散対における異相平衡の現象論的考察*

西 沢 泰 二** 千 葉 昂**

Taiji Nishizawa and Akira Chiba : Phenomenological Consideration on Inter-phase Equilibrium in Diffusion Couple. Eifert et al have recently reported that the aluminum contents in the α/β interface in Cu-Al diffusion couples are higher than those given by the equilibrium phase diagram. Similar experiments on the α/γ interface in γ Fe-Cr diffusion couples in this work have proved that the chromium contents in the interface are considerably lower than those in α and γ phases of the equilibrated two-phase alloys. These experiences suggest that the condition of inter-phase equilibrium is affected by the rate of atom transfer across the phase interface. A phenomenological consideration has been given to the rate of atom transfer concerning the chemical potential gradient and the atomic mobility in the interface layer. The mobility of the α/γ interface in the γ Fe-Cr system has been estimated to be about 1/500 of that of lattice diffusion in the α phase. This concept has also been applied to analyze a result on the non-equilibrium α/α interface found in α Fe-Cr diffusion couples heated at a temperature between 830° to 910°C for a long time, and the reason why the equilibrium phase γ is missing has been discussed.

(Received February 7, 1970)

I. 緒 言

A, B 2 種類の金属片を接合して構成した拡散対内に異相界面が現われる場合に、その界面をはさむ両相の境界組成は、状態図に示されている平衡組成と同一であると従来は考えられてきた。その主な理由は、固体金属における界面に沿った拡散が格子拡散とくらべて極端に速いという事実から類推して、界面を隔てた両相の組成が、拡散のごく初期の過渡的状态を過ぎた後は常に平衡組成に保たれるとみなされたからである。しかしながら、X線マイクロアナライザーによる局所分析によって、拡散対内の異相界面の組成はかなり長時間の拡散を行なった場合でも、平衡組成と異なることが明らかになった⁽¹⁾⁽²⁾。

このような境界組成の偏倚現象とは別に、A-B 系状態図中に存在する中間相が A-B 系拡散対内には出現しない場合があること^{(3)~(13)}、また逆に、A-B 系状態図中には本来存在しない中間相が A-B 系拡散対内に出現する場合があることが^{(7)~(9)(11)}、かなり以前から報告されて来ている。

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1969 年 4 月本会東京大会に発表; ジェフリース賞金応募論文

- (1) J. R. Eifert et al : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 66.
- (2) 西沢, 千葉 : 金属学会誌, **33** (1969), 869.

- (3) B. Lustman and R. F. Mehl : Trans. Met. Soc. AIME, **147** (1942), 365.
- (4) D. Horstmann : Stahl u. Eisen, **73** (1953), 659.
- (5) S. Storchheim, J. L. Zambrow and H. H. Hausner : Trans. Met. Soc. AIME, **200** (1954), 269.
- (6) L. S. Castleman and L. L. Seigle : Trans. Met. Soc. AIME, **209** (1957), 1173; **212** (1958), 589.
- (7) N. L. Peterson and R. E. Ogilvie : Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 439.
- (8) Y. Adda et al : Mem. Sci. Rev. Met., **58** (1961), 716.
- (9) L. S. Birks and R. E. Seebold : J. Nuc. Mat., **3** (1961), 249, 260.
- (10) G. V. Kidson and G. D. Miller : J. Nuc. Mat., **12** (1964), 61.
- (11) W. E. Sweeney and A. P. Batt : J. Nuc. Mat., **13** (1964), 87.
- (12) 柴田, 諸住, 幸田 : 金属学会誌, **30** (1966), 382.
- (13) 平野, 一法師 : 金属学会誌, **32** (1968), 815.

以上の実験事実、多相拡散対における異相共存の条件が状態図に示されている平衡条件とは本質的に異なることを示唆している。しかし、これまでの研究の多くは実験事実の記述に止まっているので、この問題をさらに掘り下げた研究が必要であると思われる。この場合、実験法について十分な配慮がなされるべきであり、たとえば Baird⁽¹⁴⁾は拡散対の構成の際に、接合が不完全であるかまたは接合面に酸化膜が形成されて、界面反応が不十分となるために、平衡状態図と相違した異相共存が起こるのではなからうかと述べている。この種の疑問を生じないようにするために、本研究では接合法によって拡散対を作らずに、純鉄片または Fe-Cr 合金片を Cr 蒸気と反応させることによって Fe-Cr 系拡散対を作成し、この拡散対内に現われる異相界面について実験した。その結果、 A_3 変態点以上の温度で作成した γ -Fe-Cr 系拡散対内の α/γ 界面の組成が、平衡組成から著しく偏倚することを確認した。また、 $830^\circ\sim 910^\circ\text{C}$ の温度範囲で作成した α -Fe-Cr 系拡散対において、当然現われることが予想された γ 相が、長時間にわたって形成されないことが知られた。

これらの知見にもとづいて、拡散対内の異相界面を通過する原子移動につき現象論的な考察を行ない、異相界面を横切る際の原子の移動度が極度に小さいという考え方によって、拡散対内に見出された異常な平衡現象を解析した結果を報告する。

II. Fe-Cr 系拡散対についての二、三の実験

1. 実験試料と実験方法

実験に用いた素材の化学組成を Table 1 に示す。純鉄および純クロムはジョンソン・マッセイ社製の高純度金属で、純鉄試料は購入した 5 mm 径の丸棒を約 7 mm の長さ

Table 1 Chemical composition of materials

Materials	Impurities (ppm)
Pure iron (99.99) 5 mm ϕ rod	C 10, Si 4, Mn 3, Mg 2, Cu <1, Ag <1
Pure chromium pellet (99.999)	Fe 3, Pb 2, Mg <1
Electrolytic iron (99.95)	C 40, Si 40, P 30, S 40, Cu 40, Mn 40
Electrolytic chromium (99.28)	C 200, Si 80, P 10, S 260, Al 40, Cu 5 Pb 20, Fe 1400

Table 2 Chemical analyses of Fe-Cr alloy

Alloy	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Cr (wt%)	1.8	4.1	6.0	7.9	8.5	10.2	13.9	15.5	18.6	19.4	31.9	37.1

に切断して試片とし、純クロムは粒状のものをそのまま使用した。また、Table 2 に示すような組成の Fe-Cr 合金を、再電解鉄と電解クロムとを素材として、アルミナるつぽを用いて各 200 g ずつ真空溶解した。これを 1200°C で 10 hr 均質化加熱した後、約 5 mm 角に切出して、拡散用試片およびマイクロアナライザーの検量線作成のための標準試片とした。

拡散処理は試片と数個の粒状クロムとを内径約 10 mm の透明石英カプセル中に約 10^{-5}mmHg の真空中で封入し、所定の拡散温度に加熱保持した後、塩水中に焼入れながらカプセルを破って、試片を急冷した。Cr は遷移金属の中では Mn について蒸発しやすい金属であり、 1000°C で 10^{-4}mmHg 程度の蒸気圧をもつので、加熱により蒸発して試料表面に凝結し、内部に拡散して Fe-Cr 系拡散対が構成される。Cr はまた Fe 系合金における相平衡に大きな影響をもつ C, N, O などの不純物を吸収する作用が強いので、拡散カプセル内におけるGetterとしての役割をも果たしていると考えられる。

拡散処理を行なった試片内の Cr 濃度の分析は島津 ARL-EMX 型のマイクロアナライザーによって行なったが、その際の測定条件は加速電圧 30 kV、試料照射電流 10^{-8}A 、特性 X 線取出角 52.5° であり、試料中の異相界面近傍を 3 ミクロンの間隔で点分析した。なお $\text{CrK}\alpha_1$ 線の測定には LiF 結晶を、 $\text{FeK}\alpha_1$ 線の測定には石英結晶を用いた。Fig. 1 は Fe-Cr 2 元系合金の組成 X_{Cr} (重量比) と、特性 X 線の相対強度 I_i との関係図であり、この結果にもとづいて Ziebold⁽¹⁵⁾ の提唱した換算式の係数をつぎのように決定した。

Fig. 1 Calibration curves for iron and chromium content measured by electron micro-analysis

(14) J.D. Baird: J. Nuc. Energy, Part A, 11 (1960), 81.

(15) T. O. Ziebold and R. E. Ogilvie: Anal. Chem., 36 (1964), 322.

$$\left. \begin{aligned} (1 - I_{Cr}) / I_{Cr} &= 0.757 (1 - X_{Cr}) / X_{Cr} \\ (1 - I_{Fe}) / I_{Fe} &= 1.25 (1 - X_{Fe}) / X_{Fe} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

以下に述べる界面近傍の組成は、特性X線の相対強度の測定値から(1)式によって換算した値であって、wt%で示してある。

2. 実験 I: γ Fe-Cr 拡散対内の α/γ 界面の境界組成

Fig. 2 は 1100°C で 100 hr 加熱して構成した γ Fe-Cr 系拡散対内の、 α/γ 界面近傍における Cr 濃度-距離曲線であって、図中の $\blacktriangle$ 印は純鉄片に Cr を拡散させた場合、 $\bullet$ 印は 8.5% Cr-Fe 合金片に Cr を拡散させた場合を示す。また $\circ$ 印は 1100°C において $\alpha + \gamma$ 2 相組織となる合金を 300 hr 加熱して、平衡状態に達した両相の組成をマイクロアナライザーによって分析した値であり、これまでに報告されている α/γ 平衡組成⁽¹⁶⁾ とよく一致している。同様の実験

Fig. 2 Concentration profile near the interface in γ Fe-Cr diffusion couples, heated at 1100°C for 100 hr

Fig. 3 Boundary compositions of phase interface in γ Fe-Cr diffusion couples, heated at various temperatures for 100 hr. Dotted lines and chain lines represent the boundary composition in pure iron-chromium diffusion couple and 8.5% chromium alloy-chromium diffusion couple, respectively

を A_3 点以上 1200°C までの各温度で行なった結果をまとめると Fig. 3 のようになり、境界組成とくに γ 側の境界組成が平衡値よりも低 Cr 側に著しく偏倚して、 $\alpha + \gamma$ 2 相領域の巾が極端に広がった。

Fe と α 安定化元素との拡散対から求めた γ ループが、平衡状態図に示されている γ ループよりも 2 相領域の巾が広がることは、すでに平野、菱沼⁽¹⁷⁾が Fe-Al 系拡散対について実験している。しかし前報に述べたように⁽²⁾、平衡状態における γ ループの巾は、一番広いところで高々 0.8 at% であることが熱力学的に証明されるから、以上の実験結果は、拡散対内の異相界面の境界組成が平衡値とは本質的に異なることを意味していると考えられる。

3. 実験 II: α Fe-Cr 拡散対における γ 相の生成

Fe-Cr 系状態図における γ ループは約 8% Cr に最低点 (830°C) をもつ、特異な形をしている。したがって、830°~910°C の温度範囲で α Fe と Cr との拡散対を構成すれば、 $\alpha/\gamma/\alpha$ 3 層よりなる拡散対が得られることが期待される。しかし、純鉄片と粒状クロムとを石英カプセルに真空封入して、850°, 870°, 890°C の各温度で 600 hr までの加熱を行なった拡散対は、いずれも内部が低 Cr 濃度の α 相、外部も高 Cr 濃度の α 相 (混濁をさけるために以下では α' と記す) の 2 層よりなり、 γ 相は存在しなかった。一例として 890°C で構成した拡散対の Cr 濃度-距離曲線を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Concentration profile in α Fe-Cr diffusion couples

これらの実験結果は、平衡状態図に記入されている安定な中間相でも拡散対内に出現しないことがあることを明瞭に示している。さらに注目すべきことは、 γ 相が出現しない拡散対内に α/α' 界面が形成されることであって、あたかも低 Cr 濃度の α 相領域に 2 相分離曲線が存在するような奇異な様相を呈する。これと類似の現象はたとえば平野、一法師⁽¹³⁾が行なった Fe-Ti 系拡散対についての実験結果にもみられる。この場合、Fe と Ti とは原子径がかなり異なるので、金属間化合物が出現しないときには α Fe

(16) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, (1958), p. 525.

(17) 平野、菱沼: 金属学会誌, **32** (1968), 516.

相と β Ti 相との相互溶解度に対応した界面が形成されることも考えられるが、しかし、熔融状態における Fe-Ti 系の相互作用パラメーターが負の値であること⁽¹⁸⁾、また α Fe- β Ti 固溶体の格子定数が Vegard 則から負に偏倚すること⁽¹⁹⁾などを考慮すると、 α Fe- β Ti 系には 2 相分離曲線が存在しないであろうと推定される。したがって α Fe-Cr 系拡散対に見出された非平衡界面 α/α' は、この拡散対に限られた特別なものではなく、他の拡散対においても出現するものであると考えてよいであろう。

なお、 γ 相が出現しない理由は γ 相の核が発生しにくいためであろうか、ということをも明らかにするために、平野ら⁽¹³⁾が試みたと同様の実験を行なってみた。まず、純鉄試片を 890°C でクロム粒とともに 100 hr 加熱して Cr を拡散させ、ついで、クロム粒と共存させずに 890°C で 300 hr 加熱して $\alpha/\gamma/\alpha'$ 3 層よりなる拡散対を作った。これをさらに、クロム粒とともに 890°C で 100 hr 加熱したところ、 γ 相が消失して、やはり前と同様の α/α' 2 層となった。この実験は、 γ 相が出現しない理由が核発生の困難性によるものではないことを意味すると考えてよいと思われる。

III. 実験結果の考察

拡散対内にある異相界面と、完全な平衡状態にある異相界面との本質的な相違は、前者が絶えることのない原子の流れの場にあることであり、したがって上に記した実験結果は、界面をはさむ両相間の平衡条件が原子の流れによって著しく左右されることを意味している。このような現象の起こる理由を説明する考え方として、(i) 原子の流れに伴って生ずる過剰空孔によって平衡条件が変わると仮定する Powell ら⁽²⁰⁾の説と、(ii) 界面を原子が通過するときに受ける界面抵抗によって平衡条件が変わると仮定する説⁽²⁾とが提案されている。前者の過剰空孔が平衡条件に関与するという仮定はきわめて魅力あるものであり、今後の発展が期待されるが、しかし Powell ら⁽²⁰⁾も述べているように 1% の平衡組成からの偏倚量を説明するには 1% 程度の空孔の存在が必要であり、この値は Bulluffi⁽²¹⁾によって予想された拡散層中の過剰空孔の最高濃度に匹敵する。したがって上に記した実験 I の結果のような、数%にものぼる平衡組成からの偏倚を過剰空孔の存在のみによって説明することは困難であろう。

一方、異相界面を横切る際に大きな抵抗があるという仮定は現象論的な考え方であり、本質的な原因の追求を避けたものであるが、異相界面を横切る拡散現象を包括的に把

握し得る利点があり、金属における異相界面の移動現象、とくに相変態の機構の解明にも演繹しうる可能性をもっている⁽²²⁾⁽²³⁾。このような界面抵抗の考え方は金属以外の物質系、とくに液体と別の液体との界面を溶質が通過する速度を解析する場合にかなり以前から用いられてきている^{(24)~(27)}。また合金中の異相界面に対して同様の考え方を当てはめた研究が最近 Nolfi ら⁽²⁸⁾ならびに Guy, Oikawa⁽²⁹⁾によって報告された。

以下では、境界組成の平衡組成からの偏倚量と、界面を横切る流量との実測値から、界面抵抗、あるいは界面の移動度を求め、この値にもとづいて拡散対内における異相共存の条件に関する熱力学的な考察を行なう。

1. 拡散対内における異相平衡の条件

A-B 2 元系拡散対において α 相と β 相とが相接している場合に、 i 成分原子が α 相側から β 相側に界面を横切って流れる速度 $\vec{v}_i$ (cm/sec) は、界面層内における化学ポテンシャルの勾配に比例すると考えればつぎの式が成立する[†]。

$$\vec{v}_i = -m_i^{\alpha/\beta} \cdot \Delta \mu_i / \lambda \quad (2)$$

ここで $\Delta \mu_i (= \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)$ は α/β 界面をはさむ両相間の化学ポテンシャル (cal/mol) の差異をあらわし、 λ (cm) は界面層の厚さである。また $m_i^{\alpha/\beta}$ (cm²·mol/cal·sec) は α/β 界面を横切る際の i 成分原子の移動度 (mobility) である。上式を書きかえると

$$\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = -\vec{v}_i \cdot \lambda / m_i^{\alpha/\beta} \quad (2)'$$

となるが、この式は拡散対のような原子の流れの場における相平衡の条件を示しており、 $\vec{v}_i = 0$ とならないかぎり、 $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$ ではないことを意味している。ただし、界面を横切る際の移動度の値が α 相および β 相における格子拡散の移動度と対等あるいはそれよりも大きい場合には、 μ_i^β と μ_i^α との差異がほとんど問題とならない。このような場合には原子の流れの平均速度が 10⁻⁶ cm/sec 以上、いいかえると 0.01 ミクロンあたり約 1% 以上の大きな濃度勾配が界面

(22) J. W. Cahn : Acta Met., **7** (1959), 18.

(23) J. M. Shapiro and J. S. Kirkaldy : Acta Met., **16** (1968), 1239.

(24) E. J. Scott, L. H. Tung and H. G. Drickamer : J. Chem. Phys., **19** (1951), 1075.

(25) L. H. Tung and H. G. Drickamer : J. Chem. Phys., **20** (1952), 6.

(26) J. H. Sinfelt and H. G. Drickamer : J. Chem. Phys., **23** (1955), 1095.

(27) J. Crank : The Mathematics of Diffusion, (1956), p. 38.

(28) F. V. Nolfi, P. G. Shewmon and J. S. Foster : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1427.

(29) A. G. Guy and H. Oikawa : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2293.

† (2) 式における速度 $\vec{v}_i$ や後に記す物質流れ j_i 、界面の移動速度 $d\xi/dt$ はいずれも Matano 基準で表わした値である。またカーケンドル空洞は発生しないものと仮定する。

(18) J. Chipman : Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 767.

(19) W. B. Pearson : Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 661.

(20) G. W. Powell and R. Schuhmann : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 961.

(21) R. W. Bulluffi : Acta Met., **2** (1954), 194.

近傍の α 相および β 相内に存在しないかぎり, $\Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta}$ の値が 1 cal/mol にも達しないことが簡単な計算によって知られる。

しかしながら実際には, 拡散対内の異相界面の境界組成が, かなり長時間の拡散を行なった場合でも平衡組成から偏倚するのであるから, Fig.5 に図式的に示したように, μ_i^{α} と μ_i^{β} とは等しくなく, また $m_i^{\alpha/\beta}$ の値が格子拡散の移動度よりも小さいと考えざるを得ない。まず $\Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta}$ の値を求めるために, $\Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta}$ と組成の偏倚 Δc_i (原子比で表わす) との関係を表式で表わすと,

Fig.5 Schematic illustration of chemical potential drop in phase interface in diffusion couple
(a) phase diagram (b) free energy-composition diagram
(c) chemical potential-distance profile in the diffusion couple

$$\Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta} = (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) - (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \\ = (\partial\mu_i^{\beta}/\partial c_i^{\beta}) \cdot \Delta c_i^{\beta} - (\partial\mu_i^{\alpha}/\partial c_i^{\alpha}) \cdot \Delta c_i^{\alpha} \quad (3)$$

ここで $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ は平衡状態における両相の化学ポテンシャルである。

α 相および β 相を正則溶体とみなして (3) 式を変形すれば, 平衡組成からの偏倚量 Δc_i の測定値から $\Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta}$ の値を求める計算式がつぎのようにえられる。ただし Δc_i の 2 次以上の項は略した。

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_A^{\alpha\rightarrow\beta} &= -[2\Omega^{\alpha} \cdot c_B^{\alpha} - RT/c_A^{\alpha}] \cdot \Delta c_B^{\alpha} \\ &\quad + [2\Omega^{\beta} \cdot c_B^{\beta} - RT/c_A^{\beta}] \cdot \Delta c_B^{\beta} \\ \Delta\mu_B^{\alpha\rightarrow\beta} &= +[2\Omega^{\alpha} \cdot c_A^{\alpha} - RT/c_B^{\alpha}] \cdot \Delta c_B^{\alpha} \\ &\quad - [2\Omega^{\beta} \cdot c_A^{\beta} - RT/c_B^{\beta}] \cdot \Delta c_B^{\beta} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

上式で Ω_i は原子比で表わした平衡組成を意味する。また Ω^{α} および Ω^{β} はそれぞれ α 相および β 相における A 原子と B 原子との相互作用パラメーターであり, Fe-Cr 系の場合には 1000°C において $\Omega^{\alpha} = (2200 - 900 \cdot c_{Cr})$ cal/mol および $\Omega^{\beta} = 1300$ cal/mol と見積られている^{(30)~(33)}。一例として, 8.5% Cr-Fe 合金を Cr 蒸気中で 1100°C × 100 hr 加熱した拡散対内の α/β 界面について, (4) 式によって計算した結果を示すと, $\Delta\mu_{Fe}^{\alpha\rightarrow\beta} = 46$ cal/mol, $\Delta\mu_{Cr}^{\alpha\rightarrow\beta} = -373$ cal/mol と見積られた。

2. 異相界面の移動度

上記の (2) 式における移動度 $m_i^{\alpha/\beta}$ の値を求めるには, v_i を数値化することが必要である。その前に, α 相側から β 相側に界面を通過する i 成分原子の流束 j_i (mol/cm²·sec) と, 流れ速度 $v_i^{\alpha\rightarrow\beta}$ との関係について考えると,

$$j_i^{\alpha\rightarrow\beta} = v_i^{\alpha\rightarrow\beta} \cdot \bar{c}_i / \bar{V} \quad (5)$$

であるから, (2) 式と (5) 式とからつぎの式をうる。

$$j_i^{\alpha\rightarrow\beta} = -m_i^{\alpha/\beta} \cdot \bar{c}_i \cdot \Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta} / \lambda \bar{V} \quad (6)$$

ここで $\bar{c}_i$ は α/β 界面層内における i 成分の平均濃度であり, また $\bar{V}$ は界面層の平均モル容量 (cm³/mol) である。

いま α/β 界面が $d\xi/dt$ (cm/sec) の速さで移動しているとすれば, α/β 界面を通過する i 成分原子の流束 j_i と, α 相側あるいは β 相側から α/β 界面に流れ込む流束 j_i^{α} および j_i^{β} との間に, つぎの関係が成立する。

$$j_i^{\alpha\rightarrow\beta} = \frac{V^{\alpha}}{\bar{V}} \left(j_i^{\alpha} - \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{c_i^{\alpha}}{V^{\alpha}} \right) \\ = \frac{V^{\beta}}{\bar{V}} \left(j_i^{\beta} - \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{c_i^{\beta}}{V^{\beta}} \right) \quad (7)$$

(6) 式と (7) 式とから j_i と $d\xi/dt$ とを消去すればつぎの式がえられる。

$$m_i^{\alpha/\beta} \cdot \Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta} / \lambda = (c_i^{\alpha} \cdot V^{\beta} \cdot j_i^{\beta} - c_i^{\beta} \cdot V^{\alpha} \cdot j_i^{\alpha}) / \bar{c}_i (c_i^{\beta} - c_i^{\alpha}) \\ = (c_i^{\beta} \cdot \bar{D}^{\alpha} \cdot \frac{\partial c_i^{\alpha}}{\partial x} - c_i^{\alpha} \cdot \bar{D}^{\beta} \cdot \frac{\partial c_i^{\beta}}{\partial x}) / \bar{c}_i (c_i^{\beta} - c_i^{\alpha}) \quad (8)$$

上式によれば, α/β 界面層内における化学ポテンシャルの勾配 $\Delta\mu_i^{\alpha\rightarrow\beta}/\lambda$, 界面をはさむ両相の境界組成 c_i , および界面近傍における濃度勾配 $\partial c_i/\partial x$ を測定すれば, 界面を横切

(30) O. Kubaschewski and G. Heymer : Acta Met., 8 (1960), 416.

(31) Y. Jeannin, C. Manneskanitz and F.D. Richardson : Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 300.

(32) P.C. Lidster and H.B. Bell : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), 2273.

(33) M. Hillert and T. Nishizawa : Unpublished work (1966)

る際の移動度 $m_i^{\alpha/\beta}$ の値を求めることができる。

しかし実際には、界面近傍における濃度勾配を正確に測定することが困難なので、むしろ界面の移動速度 $d\xi/dt$ の測定値から移動度 $m_i^{\alpha/\beta}$ を求める方が容易である。すなわち、界面を通過する全物質流束 $j_{\text{mass}}^{\alpha \rightarrow \beta} (=j_A^{\alpha \rightarrow \beta} + j_B^{\alpha \rightarrow \beta})$ は (7) 式から、

$$j_{\text{mass}}^{\alpha \rightarrow \beta} = (V^{\alpha}/\bar{V}) \times [(j_A^{\alpha} + j_B^{\alpha}) - (1/V^{\alpha}) \cdot (d\xi/dt)] \\ = -(1/\bar{V}) \cdot (d\xi/dt) \quad (9)$$

また一方 (6) 式から

$$j_{\text{mass}}^{\alpha \rightarrow \beta} = - (m_A^{\alpha/\beta} \cdot \bar{c}_A \cdot \Delta \mu_A + m_B^{\alpha/\beta} \cdot \bar{c}_B \cdot \Delta \mu_B) / \bar{V} \lambda \quad (10)$$

したがってつぎの式がえられる。

$$d\xi/dt = (m_A^{\alpha/\beta} \cdot \bar{c}_A \cdot \Delta \mu_A + m_B^{\alpha/\beta} \cdot \bar{c}_B \cdot \Delta \mu_B) / \lambda \quad (11)$$

もしも $m_A^{\alpha/\beta} \approx m_B^{\alpha/\beta} \approx m^{\alpha/\beta}$ と近似しうる場合には、上式はつぎのように簡単になる。

$$d\xi/dt = m^{\alpha/\beta} \cdot (\bar{c}_A \cdot \Delta \mu_A + \bar{c}_B \cdot \Delta \mu_B) / \lambda \\ = m^{\alpha/\beta} \cdot \Delta G / \lambda \quad (12)$$

ここで $\Delta G/\lambda$ は化学ポテンシャルの勾配 $\Delta \mu_i/\lambda$ の組成平均、すなわち界面層内における自由エネルギーの勾配である。いいかえると $-\Delta G/\lambda$ の値は α/β 界面にはたらく駆動力であり、またその係数 $m^{\alpha/\beta}$ は α/β 界面の移動度を意味する。

Fe-Cr 系の Fe 側の組成域では、両原子の格子拡散係数がほぼ等価であるから⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、(12)式によって α/γ 界面の移動度を求めることができる。たとえば 1100°C で 100 hr 拡散させた場合には、界面の移動速度の実験値が $d\xi/dt = 7.3 \times 10^{-8} (\text{cm/sec})$ であり、また $\Delta G = 2.2 (\text{cal/mol})$ であることが界面組成の偏倚量から計算されるから、 $m^{\alpha/\gamma}/\lambda = 3.3 \times 10^{-8} (\text{cm} \cdot \text{mol/cal} \cdot \text{sec})$ となる。このようにして求めた $m^{\alpha/\gamma}/\lambda$ の値と、Fe 原子あるいは Cr 原子の格子拡散係数から換算した $m/\lambda (\approx \bar{D}/\lambda RT)$ の値を比較して示すと Fig. 6 のようになり α/γ 界面の移動度が α 相内を格子拡散するときの移動度の約 1/500 と見積られた。ここで、 m の代わりに m/λ の値で比較した理由は、異相界面の厚さが不明確であるためと、上の (12) 式において、界面にはたらく駆動力を反応速度論の定義にならって $-\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ であるとみなせば、むしろ $m^{\alpha/\gamma}/\lambda$ が α/γ 界面の移動度を示す値であると考えることもできるためであり、これらの点については別報で詳述する予定である。一方、格子拡散係数から m/λ を導くときの λ の値としては、 α あるいは γ 相における最短原子間距離 ($2.5 \times 10^{-8} \text{cm}$) を用いた。

なお、異相界面を通過するときに大きな界面抵抗がある^{(24)~(27)}、あるいは界面反応が生じる⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾ と考える場合

には、つぎの式を基本式として解析を行なうことができる。

$$j_i^{\alpha \rightarrow \beta} = -k_i^{\alpha/\beta} \cdot (c_i^{\beta} - K_i^{\alpha/\beta} c_i^{\alpha}) \quad (13)$$

ここで $k_i^{\alpha/\beta}$ は界面抵抗または界面反応の係数である。また $K_i^{\alpha/\beta}$ は i 成分原子の α 相と β 相への分配係数であるから、 $K_i^{\alpha/\beta} = c_i^{\beta}/c_i^{\alpha}$ であることを考慮して上式を変形すれば、

$$j_i^{\alpha \rightarrow \beta} = -k_i^{\alpha/\beta} [\Delta c_i^{\beta} - (c_i^{\beta}/c_i^{\alpha}) \cdot \Delta c_i^{\alpha}] \quad (14)$$

Fig. 6 Mobility across the α/γ interface, compared with that through α lattice and γ lattice in the Fe-Cr system

簡単のために α 相も β 相も理想溶体であると仮定すると、組成の偏倚 Δc_i に伴う化学ポテンシャルの変化は $\Delta \mu_i \approx RT \cdot (\Delta c_i/c_i)$ と近似しうるから、

$$j_i^{\alpha \rightarrow \beta} \approx -k_i^{\alpha/\beta} \cdot \bar{c}_i \cdot \Delta \mu_i / RT \quad (15)$$

(6) 式と (15) 式とを比較すれば、界面反応係数 $k_i^{\alpha/\beta}$ と $m_i^{\alpha/\beta}$ との間につぎの関係があることが知られる。

$$k_i^{\alpha/\beta} \approx (RT/\bar{V}) \cdot m_i^{\alpha/\beta} / \lambda \quad (16)$$

たとえば Guy, Oikawa⁽²⁹⁾ は格子拡散係数がおよそ $10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$ の合金系の拡散対における界面反応係数を $k^{\alpha/\beta} \approx 10^{-7} \text{cm/sec}$ と仮定しているが、これを界面の移動度に換算すると $m^{\alpha/\beta}/\lambda \approx 10^{-9}$ に相当しており、Fe-Cr 系についての本研究の測定結果と良く対応しているとみてよいであろう。

3. 異相界面の移動速度と境界組成との関係

拡散対内にある異相界面は多くの場合、拡散の進行に伴って移動する。いいかえると一方の相が他方を消去しながら成長するのであるが、この際の成長方向と、界面の境界組成の平衡組成からの偏倚との関係について考察する。簡単のために正則溶体近似を採用し、上に示した (4) 式を (12) 式に代入すれば、 $d\xi/dt$ と Δc_i との関係式がつぎのようにえられる。

(34) T. Heumann and H. Bohmer: Arch. Eisenhütt., 31 (1960), 749.

(35) R. A. Wolfe and H. W. Paxton: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), 1426.

$$\frac{\lambda}{m^{\alpha/\beta}} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \left[2\Omega^{\alpha} - \frac{RT}{c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\alpha}} \right] \cdot (\bar{c}_B - c_B^{\alpha}) \cdot \Delta c_B^{\alpha} + \left[2\Omega^{\beta} - \frac{RT}{c_A^{\beta} \cdot c_B^{\beta}} \right] \cdot (c_B^{\beta} - \bar{c}_B) \cdot \Delta c_B^{\beta} \quad (17)$$

β 相が成長するとき、つまり $d\xi/dt$ の値が負であるときは、Fig.7(b) に図示したように Δc_B の値が正になることが多い。なぜならば(17)式の〔〕内の数値は一般には負であり、また()内の数値は一般に正であるからである。このことは Cu-Al 系拡散対における α/β 界面について Eifert ら⁽¹⁾によって実証されており、また、固溶体中に第2相が成長する場合には溶質濃度が過飽和になっているという一般的な現象とも符合する。

Fig.7 Boundary compositions of the moving phase interface in diffusion couple

しかし特例として Fig.7(d) に示したように α/β 界面の平衡組成がたがいに接近している系においては、境界組成が A 成分側に大きく偏倚すると(17)式の()内の数値が負になるので、 Δc_B が負であるにもかかわらず β 相が成長することがありうる。つまり溶質濃度が不飽和でありながら、別相が成長するのであって、上述した γ Fe-Cr 系拡散対内の α/γ 界面がその実例である。このような特異な現象が γ Fe-Cr 系拡散対において見られた理由は、両相の平衡組成が近接していることのほかに、 γ 相が拡散性の悪い fcc 結晶であるのに対して α 相は拡散性の良い bcc 結晶であるために、 γ 相側の組成偏倚が α 相側よりも大きくなるという要素も加わったためであると説明されよう。

なお A-B 系拡散対においては A 原子は B 成分側へ、B 原子は A 成分側へ流れるのが普通であるが、Fig.5 および Fig.7(b) のように Δc_A^{β} も Δc_B^{β} も正である場合には、界面層内に B 原子の逆方向への流れが生じることがある。この

ような現象は(7)式からも知られるように、 β 相の成長が非常に速くて、界面の移動によって界面層内に生じた流動が拡散流動よりも大きくなる場合に起こるのであり、相変態の際の界面移動がその例であろう。

4. 拡散対内における中間相の成長条件

つぎに実験Ⅱの結果について考察する。前記と同様に低 Cr 濃度の bcc 相を α 、高 Cr 濃度の bcc 相を α' と表わすと、 α 相と α' 相の間に γ 相が成長するためには、まず γ 相の核発生が起こり、つぎに γ 相が α' 相よりも速く成長することが必要である。しかし前述したように核発生は律速過程ではないと思われるので、成長過程についてだけ考えると、 γ 相の生成条件は

$$-(d\xi/dt)^{\alpha/\gamma} \geq -(d\xi/dt)^{\gamma/\alpha'} \quad (18)$$

上式の右辺の値は試料表面から α' 相中を格子拡散して界面に到達する Cr 流量によって支配され、 $-B \cdot (\bar{D}^{\alpha'}/t)^{1/2}$ によって近似される⁽³⁶⁾。ここで B は境界条件によって定まる係数である。

一方上式の左辺の値すなわち α/γ 界面の移動速度は、 γ 相が十分に成長して厚い相になった場合には γ 相中の格子拡散速度によって支配されるが、 γ 相の生成初期には α/γ 界面を Fe 原子および Cr 原子が乗り越える速度に支配されると考えることができるので、(12)式によって表わされる。したがって γ 相成長の条件はつぎのようになる。

$$m^{\alpha/\gamma} \cdot (-\Delta G/\lambda) \geq -B \cdot (\bar{D}^{\alpha'}/t)^{1/2} \quad (19)$$

上式の $m^{\alpha/\gamma}/\lambda$ 値は Fig.6 から知られるようにおよそ 2×10^{-9} であり、 $-\Delta G$ の値は Fe-Cr 系状態図で熱力学的解析によると⁽³³⁾ 890°C でおよそ 2 cal/mol と推定されるから、(19)式の左辺の値はおよそ 4×10^{-9} cm/sec と見積られる。また右辺の γ/α' 界面の移動速度は、数値計算からも実験結果からも、およそ $10^{-7} \cdot [t(\text{hr})]^{-1/2}$ cm/sec と表わされた。したがって γ 相が成長するためには、600 hr 以上の拡散が必要であると予想されるのであり、実験Ⅱの結果とよく符合する。

上記の考察では α/γ 界面も γ/α' 界面も同一方向に移動するとしたが、一般には反対方向に移動するので、Fig.8 の(a)図に示すような状態図をもつ A-B 系拡散対において、 α 相と α' 相との間に θ 相が両方向に成長するための条件は、

$$-(d\xi/dt)^{\alpha/\theta} \geq 0, \quad (d\xi/dt)^{\theta/\alpha'} \geq 0 \quad (20)$$

あるいは(12)式によって

$$-\Delta G^{\alpha/\theta} \geq 0, \quad -\Delta G^{\theta/\alpha'} \geq 0 \quad (21)$$

以下 α/θ 界面についてだけ考えると、(7)式と(20)式から

$$\bar{V} \cdot j_A^{\alpha/\theta} \geq V^{\alpha} \cdot j_A^{\alpha}, \quad \bar{V} \cdot j_B^{\alpha/\theta} \geq V^{\alpha} \cdot j_B^{\alpha}$$

(36) W. Jost : Diffusion in Solids, Liquids, Gases, (1952), p.69.

$j_A^\alpha + j_B^\alpha = 0$, $\bar{V}(j_A^\alpha + j_B^\alpha) = -(\partial \xi / \partial t)^{\alpha \rightarrow \theta}$ であるゆえ, 上式はつぎのように書きかえられる.

$$-(\partial \xi / \partial t)^{\alpha \rightarrow \theta} \geq \bar{V} \cdot j_A^\alpha - V^\alpha \cdot j_A^\alpha \geq 0$$

あるいは (6) 式を代入して

$$-(\partial \xi / \partial t)^{\alpha \rightarrow \theta} \geq m_A^{\alpha \rightarrow \theta} \cdot \bar{c}_A \cdot (-\Delta \mu_A / \lambda) + \bar{D}^\alpha \cdot (\partial c_A^\alpha / \partial x) \geq 0 \quad (22)$$

Fig. 8 Phase diagram and free energy-composition diagram of the binary system, illustrating the critical compositions for disappearance of an intermediate phase

もしも α/θ 界面を横切るとき A 原子の移動度 $m_A^{\alpha \rightarrow \theta}$ の値が小さいときに (22) 式を満足するためには, α/θ 界面における化学ポテンシャルの勾配 $-\Delta \mu_A / \lambda$ が大きな値となる必要があるため, 前の (4) 式により α 相の組成は A 成分側に, θ 相の組成は B 成分側に偏倚する。しかし, θ 相の組成偏倚は θ 相の自由エネルギーの極小点 (Fig. 8(b) の $*c^\theta$) に限界をもつから, これと相接する α 相の組成にも限界値 ($*c_B^\alpha$) があり, その組成は (21) 式により, つぎの式を満足しなければならぬ.

$$*c_A^\alpha \cdot *c_B^\alpha + *c_B^\alpha \cdot *c_B^\alpha = \Delta G^\theta \quad (23)$$

ここで ΔG^θ は θ 相の生成自由エネルギーである。このときの $\Delta \mu_A$ の値は Fig. 8 の (b) 図に明かなように, $\Delta \mu_A^{\alpha \rightarrow \theta} \approx \Delta G^\theta$ で近似しうるから, θ 相成長の条件はつぎの式であらわされる。

$$m_A^{\alpha \rightarrow \theta} \cdot *c_A^\alpha \cdot (-\Delta G^\theta / \lambda) \geq -\bar{D}^\alpha \cdot \partial c_A^\alpha / \partial x \quad (24)$$

すなわち, 拡散対において中間相 θ が成長するためには, (i) θ 相と隣接相との界面の移動度が大きいこと, (ii) θ 相の生成エネルギーが大きいこと, (iii) 隣接相との拡散性があまり大きくないことが必要であることを上式は意味している。

拡散対における中間相の生成についてはこれまでにもおおくの検討がなされてきた。たとえば, Seith⁽³⁷⁾,

Kidson⁽³⁸⁾, Baird⁽¹⁴⁾らが, 中間相 θ の成長に利する因子として提示しているものを列記すると, (a) θ 相の拡散性が大きいこと, (b) 隣接する相における拡散性が小さいこと, (c) θ 相の生成エネルギーが大きいこと, (d) θ 相と隣接する相との結晶構造が類似していること, (e) θ 相と隣接する相との組成が近いこと, (f) 界面に酸化膜などが形成されないことなどである。これらの因子は上に求めた (24) 式に包含されていると考えられるのであって, (a), (d), (e), (f) は上記の (i) の項に, (b) は (iii) に, (c) は (ii) にそれぞれ対応しているとみなしうる。

以上で, 拡散対内に中間相が出現しないことがあるという実験事実を, 界面に抵抗があるという考え方によって説明した。しかし, 中間相が出現しない場合の非平衡界面について若干の疑問が残されている。すなわち, 中間相 θ が成長しない場合には, A 成分に富む α 相と B 成分に富む α' 相とが相接して拡散が行なわれ, 拡散が進行しても α 相と α' 相とが一つの固溶体になってしまうことはない。このことは実験 II において γ 相が出現しないときに α/α' 界面が持続的に存在したことによって実証された。

しかしながら, 上記の考察では, α 相と α' 相との間に γ 相の薄い層の存在を仮定して, この層が成長する臨界の条件を求めたのであるから, γ 相が出現しない場合の α/α' 界面は単純な bcc/bcc 界面ではなく, $bcc/fcc/bcc$ と記されるような複層的な界面とみなしている。つまり, α Fe-Cr 拡散対に見出された α/α' 界面では, Fe 原子は α 相の結晶から離脱して一旦 γ 相の結晶状態になり, ついで α' 相の結晶に組込まれるというような機構を暗黙の中に認めてしまっていることになる。

このような考え方の是非を論ずるためには, 現在までの実験結果では不十分であり, なお多くの研究が必要である。

(37) W. Seith: *Diffusion in Metallen*, (1955).

(38) G. V. Kidson: *J. Nuc. Mat.*, **3** (1961), 21.

IV. 結 言

拡散対の実験は相互拡散係数やカーケンドール効果の検討などの、拡散に固有な研究に用いられるばかりでなく、相変態、中間相の生成、焼結現象のような固相反応の研究にも応用しうるので、マイクロアナライザーの進歩とあいまって今後の発展が期待される研究法である。

本研究は原子が異相界面を横切って流れる際に大きな抵抗を受けるという仮定に立って、多相拡散対における異相界面の境界組成が平衡組成から偏倚する理由を現象論的に説明し、さらに γ -Fe-Cr 系拡散対についての実験結果を解析して、この系の *bcc/fcc* 界面の移動度が *bcc* 相内における格子拡散の移動度の約 $1/500$ であることを明らかにした。

また、平衡状態図に記入されている安定な中間相が拡散対内に形成されない場合があることを、 α -Fe-Cr 系によって実証し、上と同様の考え方によってこの現象を定性的に説明することができた。

しかし、界面における移動度や非平衡界面の構造などについての、ミクロな立場からの究明は今後の研究にまたなければならない。

終りに、試料の作製や数値計算などをお願いした東北大学大学院 石田清仁氏、同工学部 加藤済正氏ならびにマイクロアナライザーの使用についてお世話になった同工学部 渡辺 融氏、武藤一男氏に厚く感謝する。また試料の化学分析について御援助いただいた同金属材料研究所 岡 暢氏にも謝意を表する。