2 元合金系の相互拡散係数と Matano 面

孫 鳳 根* 佐 野 忠 雄*

Pongun Son and Tadao Sano : Interdiffusion Coefficients and Matano Interfaces for Binary Metal Systems.

A simplified derivation of an equation equivalent to that of Sauer and Freise is presented by using the integral expressions of diffusion fluxes. Thus it is clarified that Balluffi's equation may be brought to completion by supplementing it by the generalized Matano's equation which describes the location of the original interface when volume changes occur, and that elimination of the coordinate of the original interface in Balluffi's equation leads to Sauer and Freise's equation.

It is also shown that if one describes the interdiffusion phenomena by the total mole-fixed reference frame, all the equations not only become simple but also are isomorphic with those described by the ordinary laboratory-fixed reference frame with no volume change.

It is particularly emphasized that the total mole-fixed reference frame would be most adequate for the description of the interdiffusion phenomena accompanying volume changes. The Matano interfaces are also discussed in some detail.

(Received March 28, 1977)

I. 緒 言

2 元合金系の相互拡散現象に対する最初の解析は Darken⁽¹⁾によってなされ、その後この Darken の解析法の、拡散に伴う体積変化をも考慮した、拡張は Balluffi⁽²⁾, Sauer および Freise⁽³⁾, Wagner⁽⁴⁾らによってそれぞれ独立になされた。

しかしながら、この3者による Darken の解析法の拡張は外見上互いにまったく異なった形式で行なわれたため、相互の関連性がそれほど明瞭ではない。また Matano 面に対する定義も、まちまちであったため、体積変化を伴う場合の Matano 面に対する定義、解釈が現在でもかなり混乱しているようである。

著者らは相互拡散係数に対する表式を、拡散流束に対する積分表示から出発することによって非常にすっきりした形式で得ることができ、それに付随して Balluffi の表式と Sauer, Freise の表式との相互関係を明瞭にすることができた。また、Wagner の導出法に関連して全モル数固定座標系による相互拡散係数の導出も上と同じ形式で行なうことができ、これによって体積変化を伴う相互拡散を記述する上での全モル数固定座標系の有効性を明らかにすることができた。本論文ではこれらの結果を報告するとともに、さらに体積変化を伴う場合の Matano 面についての定義およびそのもつ物理的意義を明確にしていく。

II. 2 元合金系の相互拡散係数

本論文では Darken⁽¹⁾に従って、2 元合金系の相互拡散を記述する基本方程式は

$$\begin{cases} J_i(x, t) = -D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} + v(x, t) C_i(x, t), & (i=1, 2) \quad (1) \\ \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_i(x, t), & (i=1, 2) \quad (2) \end{cases}$$

であるとする。ここに $C_i(x, t)$, D_i は成分 i ($i=1, 2$) の濃度 (mol/m³), 固有拡散係数であり, $v(x, t)$ は格子面の移動速度である。(1)は成分 i の流束 J_i が真の拡散流束 j_i ($= -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$) と格子面の移動による mass flow との和で与えられることを意味し, (2)は連続の式である。初期条件は

$$C_i(x, 0) = \begin{cases} C_i^-, & x < x_0 \\ C_i^+, & x > x_0 \end{cases}, \quad (i=1, 2) \quad (3)$$

とし (Fig.1 参照), さらに拡散対は全体として単一相, すなわち全率固溶体を形成するものとする。

(1)の両辺に成分 i の部分モル体積 $\bar{V}_i$ を乗じ, $i=1, 2$ について和をとれば

$$v = -(\bar{V}_1 j_1 + \bar{V}_2 j_2) + (\bar{V}_1 J_1 + \bar{V}_2 J_2) \quad (4)$$

Fig.1 Initial concentration distribution in a two-component solid solution.

* 大阪大学工学部原子力工学教室 (Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

となる, さらに右辺の第1項, 第2項はそれぞれ次のように表わせる†.

$$v_i = -(\bar{V}_1 j_1 + \bar{V}_2 j_2) = \bar{V}_1 (D_1 - D_2) \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} v_d &= (\bar{V}_1 J_1 + \bar{V}_2 J_2) = \int_{-\infty}^x \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} J_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} J_2 \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^x \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} j_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} j_2 \right) dx = \int_{-\infty}^x \frac{\bar{D}}{\bar{V}_2 C_1} \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} \\ &\quad \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)^2 dx \end{aligned} \quad (6)$$

すなわち, v_i は D_1 と D_2 の差による格子面の生成, 消滅に起因する格子面の移動速度であり, v_d は $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が一定でないことによる体積変化に起因する格子面の移動速度である. ただし(4), (5), (6)の導出に際しては

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 C_1 + \bar{V}_2 C_2 &= 1, \quad \bar{V}_1 d C_1 + \bar{V}_2 d C_2 = 0, \\ C_1 d \bar{V}_1 + C_2 d \bar{V}_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\bar{D} = \bar{V}_2 C_2 D_1 + \bar{V}_1 C_1 D_2 \quad (8)$$

を用いており, また(6)の積分では拡散対試料は十分に長いとして座標軸を試料左端に固定し, その点の座標を $x = -\infty$ と表わしている. なお, (6)の最後の式は Prager⁽⁵⁾によって与えられた表式である.

$v = v_i + v_d$ を(1)に代入することにより流束 J_i は

$$J_i = -\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_d C_i, \quad (i=1, 2) \quad (9)$$

と表わせる. すなわち, $D_1 \approx D_2$ に起因する v_i は固有拡散係数 D_i の代りに(8)で定義される相互拡散係数 $\bar{D}$ を用いることによって, 直接濃度勾配に比例する拡散流束に含まれてしまうのである.

† (1)の両辺に $\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial x}$ を乗じ, $i=1, 2$ について和をと

り, さらに(7)の $\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} C_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} C_2 = 0$ を考慮することによって $\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} J_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} J_2 = \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} j_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} j_2$ (i) であることがわかる. この左辺を x に関して積分すると $\int_{-\infty}^x \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} J_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} J_2 \right) dx = (\bar{V}_1 J_1 + \bar{V}_2 J_2)_{x=x} - (\bar{V}_1 J_1 + \bar{V}_2 J_2)_{x=-\infty} - \int_{-\infty}^x \left(\bar{V}_1 \frac{\partial J_1}{\partial x} + \bar{V}_2 \frac{\partial J_2}{\partial x} \right) dx$ となるが, 右辺の第2項は境界条件(座標軸が試料左端に固定されている)より零であり, 第3項の被積分関数は(2), (7)を用いることによって

$$\bar{V}_1 \frac{\partial J_1}{\partial x} + \bar{V}_2 \frac{\partial J_2}{\partial x} = -\left(\bar{V}_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + \bar{V}_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} \right) = 0$$

となって(6)の前半の式が得られる. 次に(i)の右辺に $j_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$ を代入し, 再び(7)の $\bar{V}_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + \bar{V}_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} = 0$ を用いれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x} j_1 + \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} j_2 &= \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} \left(C_2 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\bar{V}_2 C_2 D_1 + \bar{V}_1 C_1 D_2}{\bar{V}_2 C_1} \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x} \end{aligned}$$

となって(6)の後半の式が得られる.

1. 体積一定の場合

いわゆる Matano の図式解法としてよく知られていることであるが, 比較のための便宜上, $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が一定(ただし $\bar{V}_1 \approx \bar{V}_2$ で良い)の場合, すなわち拡散対全体としての体積変化がない場合についての結果を述べておく. この場合には(6)より $v_d = 0$ であるため, $J_i = -\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x}$ ($i=1, 2$) であり, 連続の式(2)は

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad (i=1, 2) \quad (10)$$

となって Fick の第2法則が成立している††. この拡散方程式(10)に対しては, $\bar{D}$ が濃度のみの関数である限り, 初期条件(3)のもとでは

$$\lambda = (x - x_0) / \sqrt{t} \quad (11)$$

の Boltzmann 変換が適用できる. すなわち x, t に関する偏微分は λ に関する常微分,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{d}{d\lambda}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{(x - x_0)}{2t^{3/2}} \frac{d}{d\lambda} \quad (12)$$

に変換され得る. このことはまた x, t に関する偏微分演算子が恒等的に

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{x - x_0}{2t} \frac{\partial}{\partial x} \quad (13)$$

の関係にあることを示している. これを(10)に代入することにより, 拡散方程式は結局

$$-\frac{x - x_0}{2t} \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad (i=1, 2) \quad (14)$$

と表わされる. したがって直ちに積分することができ

$$J_i = -\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{1}{2t} \int_{-\infty}^x (x - x_0) \frac{\partial C_i}{\partial x} dx, \quad (i=1, 2) \quad (15)$$

が得られる. ただし, ここで $J_i(-\infty, t) = -\left(\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=-\infty}$

$= 0$ を用いている. $x = \infty$ においても $\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=\infty} = 0$, すなわち $J_i(\infty, t) = 0$ であることから

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0) \frac{\partial C_i}{\partial x} dx = 0, \quad (i=1, 2) \quad (16)$$

が成立している. この(16)がいわゆる Matano の条件式であって, 拡散焼鈍後の濃度分布曲線が与えられるとこれより試料中の x_0 の位置が求まり(この x_0 の位置に関してはV章で改めて議論する), (15)の積分計算から $\bar{D}$ が求まる. これが通常の Matano の図式解法である.

なお, ここで $x = \pm \infty$ の記号について断わっておく. 拡散対試料の長さはもちろん有限であるが, 拡散距離 $\sqrt{\bar{D}t}$ に比べては十分に長く, 試料両端の近傍では組成変化がまったく起こっていないとする. $t=0$ で拡散対試料に座標軸を任意に設定した時(この時の拡散対接合面の座標が x_0 である)の試料左端の座標 x_L を便宜的に $x = -\infty$, 右端の座

†† 実は, (8)で定義される $\bar{D}$ が相互拡散係数と呼ばれる所以はこの式(10)が成立していることによる⁽⁶⁾.
 なお, Trimble⁽⁷⁾は2元系の相互拡散がこの式(10)で記述され得るのは $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が一定($\bar{V}_1 \approx \bar{V}_2$ で良い)の場合に限られることを一般的に示している.

標 x_R を $x=\infty$ と記しているのである。したがって、 $t=0$ で
の拡散対の左片方の長さは $L=x_0-x_L$ 、右片方の長さは
 $R=x_R-x_0$ であり、対全体の長さは $l=L+R=x_R-x_L$ で
ある。拡散の進行につれて体積変化が起こる場合には $l \neq$
constant であり、この場合には座標軸を試料の左端に固
定 ($x_L = \text{const.}$, $x_R \neq \text{const.}$) したのか、あるいは右端に固
定 ($x_L \neq \text{const.}$, $x_R = \text{const.}$) したのかをはっきり区別しな
ければならない。

Matano の条件式 (16) は部分積分することにより

$$\int_{-\infty}^{x_0} (C_i - C_i^-) dx - \int_{x_0}^{\infty} (C_i^+ - C_i) dx = 0, (i=1, 2) \quad (17)$$

となるが、さらに濃度 C_i の代りに相対濃度

$$\eta = \frac{C_1 - C_1^-}{C_1^+ - C_1^-} = \frac{C_2 - C_2^-}{C_2^+ - C_2^-} \quad (18)$$

を導入すると ($x=-\infty$ で $\eta=0$, $x=\infty$ で $\eta=1$ である。ま
た成分 1, 2 の両方に対して共通の値となるのは $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が
一定値であることによる), (17) は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \eta dx - \int_{x_0}^{\infty} dx = 0 \quad (19)$$

と簡単な形で表わされる。相互拡散係数 $\bar{D}$ に対する表式
(15) も同様に部分積分することにより

$$2t\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} = \int_{-\infty}^{x_0} (C_i - C_i^-) dx - (C_i - C_i^-) \int_{x_0}^{\infty} dx, \quad (i=1, 2) \quad (20)$$

となり、相対濃度 η で表わすと

$$2t \frac{\partial \eta}{\partial x} \bar{D} = \int_{-\infty}^{x_0} \eta dx - \eta \int_{x_0}^{\infty} dx + \eta \int_{x_0}^{\infty} dx \quad (21)$$

となる。右辺に Matano の条件式 (19) を代入して、 x_0 を
消去することにより

$$2t \frac{\partial \eta}{\partial x} \bar{D} = (1-\eta) \int_{-\infty}^{x_0} \eta dx + \eta \int_{x_0}^{\infty} (1-\eta) dx \quad (22)$$

となる。体積一定の場合の $\bar{D}$ に対するこの表式は Sauer,
Freise⁽³⁾ によって与えられたものであり (彼らの論文の前
半で), 後に den Broeder⁽⁸⁾ も同じ結果を図式的に得てい
る。いうまでもなく、この (22) を用いれば拡散後の濃度分
布曲線が与えられると、 x_0 の位置を求めることなく、各場
所 (組成) における相互拡散係数 $\bar{D}$ の値が求まる。

2. 体積変化を伴う場合

$\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が一定でない場合には一般に $v_d \neq 0$ であり、拡散
対全体の体積 (長さ) は拡散の進行につれて変化する。した
がってこの場合には、(9) の J_i を (2) に代入して得られ
る拡散方程式は Fick の第 2 法則を満たしていない。しか
し、この場合にも (3) の初期条件のもとで (11) の Bol-
tzmänn 変換が適用できるものとする (この仮定の妥当
性は IV 章で明らかになる), (13) の関係を (2) に代入して
積分することにより流束 J_i の積分表示

$$J_i(x, t) = \frac{1}{2t} \int_{-\infty}^x (x-x_0) \frac{\partial C_i}{\partial x} dx, (i=1, 2) \quad (23)$$

が得られる。ただし、ここでも座標軸を試料の左端に固定

されているとして (座標軸を試料の右端に固定した場合の
結果は Appendix に記す), $J_i(-\infty, t) = 0$ を用いている。

しかしながら今の場合、試料右端での流束 $J_i(\infty, t)$ は v_d
項が存在するため一般に零ではない。したがって、体積変
化を伴う場合には Matano の条件式 (16) はこのままの形
では成立しない。

結局、 x_0 を定めるための (16) に相当する式を得るため
には ($J_i(\infty, t) \neq 0$ の原因である) (9) から v_d , あるいは (1)
から v を消去した

$$J'(x, t) = C_2 J_1 - C_1 J_2 \quad (24)$$

$$= -\bar{D} \frac{1}{\bar{V}_2} \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (25)$$

を新たに導入しなければならない (この相対流束 J' の物理
的意味は次章で明らかになる)。 (24) に (23) を代入するこ
とによって J' の積分表示

$$J'(x, t) = \frac{1}{2t} \left\{ C_2 \int_{-\infty}^x (x-x_0) \frac{\partial C_1}{\partial x} dx - C_1 \int_{-\infty}^x (x-x_0) \frac{\partial C_2}{\partial x} dx \right\} \quad (26)$$

が得られる。 (25) から明らかなようにこの J' は $J'(\infty, t)$
 $= 0$ を満たしており、したがって

$$C_2^+ \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0) \frac{\partial C_1}{\partial x} dx - C_1^+ \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0) \frac{\partial C_2}{\partial x} dx = 0 \quad (27)$$

が成立している。この (27) が体積変化を伴う場合に拡張さ
れた Matano の条件式であり、これによって拡散焼鈍後
の試料中の x_0 の位置が求まる[†]。

一方、(26) の左辺に (25) を代入すれば

$$\begin{aligned} 2t \frac{\partial C_1}{\partial x} \bar{D} &= -\bar{V}_2 C_2 \int_{-\infty}^x (x-x_0) \frac{\partial C_1}{\partial x} dx \\ &\quad + \bar{V}_2 C_1 \int_{-\infty}^x (x-x_0) \frac{\partial C_2}{\partial x} dx \\ &= -(1-\bar{V}_1 C_1) \int_{C_1^-}^{C_1^+} (x-x_0) dC_1 \\ &\quad - \bar{V}_2 C_1 \int_{C_1^-}^{C_1^+} (x-x_0) \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} dC_1 \end{aligned} \quad (28)$$

となって、 $\bar{D}$ に対する Balluffi⁽²⁾ の表式が得られる。

しかしながら、Balluffi は x_0 の位置は自明である (試料
の左端から決まった距離という意味で) として扱ったため
(Balluffi 自身は体積変化を伴う場合、 x_0 の位置は (16) で

[†] 例えば $C_1^+ = 0$ の場合、(27) は $\int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0) \frac{\partial C_1}{\partial x} dx = 0$ となるが、しかしこれは (16) とは本質的に異な
ったものである。(16) では $i=1, 2$ 成分の両方につ
いて $\int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0) \frac{\partial C_i}{\partial x} dx = 0$ が成立しているのに対
し、 $\bar{V}_1, \bar{V}_2 \neq \text{const.}$ の今の場合は $\int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0) \frac{\partial C_1}{\partial x}$
 $dx = 0$ であっても、成分 2 に対しては一般に $\int_{-\infty}^{\infty}$
 $(x-x_0) \frac{\partial C_2}{\partial x} dx \neq 0$ となるからである (V 章の脚注
参照)。

定まる位置とは一般に異なると正しく指摘してはいるが、(16)に代る(27)は導出していない、その後、多くの研究者が(29)から $\bar{D}$ を求める際に、 x_0 は体積変化がない場合のMatanoの式(16)から定めるといった混乱が生ずることにもなった。相互拡散係数 $\bar{D}$ に対するBalluffiの表式(29)は、あくまでも、 x_0 に対する拡張されたMatanoの条件式(27)を同時に考慮して初めて完結するものである。

次にBalluffiの表式(29)から拡張されたMatanoの条件式(27)を用いて x_0 を消去していく。先ず部分積分により(28)は

$$\frac{2t}{V_2} \frac{\partial C_1}{\partial x} \bar{D} = C_2 \left\{ \int_{-\infty}^x C_1 dx - \int_{-\infty}^{x_0} C_1^- dx \right\} - C_1 \left\{ \int_{-\infty}^x C_2 dx - \int_{-\infty}^{x_0} C_2^- dx \right\} \quad (30)$$

となるが、 $C_1 = N_1/(C_1 + C_2) = N_1/V_m$, $C_2 = N_2/V_m = (1 - N_1)/V_m$ により、モル体積 V_m および成分1のモル分率 N_1 で表わせば

$$\frac{2t}{V_m} \frac{\partial N_1}{\partial x} \bar{D} = \int_{-\infty}^x \frac{N_1}{V_m} dx - N_1 \int_{-\infty}^x \frac{1}{V_m} dx + (N_1 - N_1^-) \int_{-\infty}^{x_0} \frac{1}{V_m} dx$$

となる。ただし N_1^- , V_m^- は N_1 , V_m の $x = -\infty$ での値である。モル分率 N_1 , N_2 の $x = \infty$ での値を N_1^+ , N_2^+ として、さらに次式で定義される相対モル分率

$$Y = \frac{N_1 - N_1^-}{N_1^+ - N_1^-} = \frac{N_2 - N_2^-}{N_2^+ - N_2^-} \quad (31)$$

を用いて表わすと($\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ が一定でない場合、(18)の相対濃度 η では成分1, 2に対して共通の値とならない)

$$\frac{2t}{V_m} \frac{\partial Y}{\partial x} \bar{D} = \int_{-\infty}^x \frac{Y}{V_m} dx - Y \int_{-\infty}^x \frac{1}{V_m} dx + Y \int_{-\infty}^{x_0} \frac{1}{V_m} dx \quad (32)$$

となる。いうまでもなくこの(32)は見掛け上の相違にかかわらずBalluffiの表式(29)と等価な式であり、単に濃度変数を C_i から Y に変換したものである。

拡張されたMatanoの条件式(27)も部分積分を行ない、相対モル分率 Y で表わせば

$$\int_{-\infty}^{x_0} \frac{1}{V_m} dx - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx = 0 \quad (33)$$

となる。これを(32)の右辺に代入することによって

$$\frac{2t}{V_m} \frac{\partial Y}{\partial x} \bar{D} = (1-Y) \int_{-\infty}^x \frac{Y}{V_m} dx + Y \int_x^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx \quad (34)$$

となって、相互拡散係数 $\bar{D}$ に対するSauer, Freise⁽³⁾の表式が得られる。

すなわち、Balluffiの表式(29)あるいは(32)において、式の中に含まれている x_0 を、拡張されたMatanoの条件式(27)あるいは(33)を用いて消去した結果がSauer, Freiseの表式なのであって、この点を抜きにして単に、Balluffiの表式とSauer, Freiseの表式とは等価であ

る、という表現(例えばvan Loo⁽⁹⁾)は、したがって正確ではない。

なお、(34)を濃度 C_i (mol/m³)で表示すること自体はもちろん可能であり、 $Y \rightarrow N_i \rightarrow C_i$ と戻すことによって(34)は

$$2t \frac{\partial C_1}{\partial x} \bar{D} = \frac{\bar{V}_2}{C_1^+ C_2^- - C_2^+ C_1^-} \left\{ (C_1^+ C_2 - C_2^+ C_1) \int_{-\infty}^x (C_2^- C_1 - C_1^- C_2) dx - (C_2^- C_1 - C_1^- C_2) \int_x^{\infty} (C_1^+ C_2 - C_2^+ C_1) dx \right\} \quad (35)$$

となる(直接(27), (30)より x_0 を消去してもよい)。成分2に対する表式は、上式で成分を示す添字1, 2をすべて入れ換えることによって得られる。

さらに $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ が一定($\bar{V}_1 = \bar{V}_2$)の特別の場合には、この(35)は(22)に一致することはいうまでもない。

III. 全モル数固定座標系による $\bar{D}$ の導出

前章で示したように、体積変化を伴う場合の相互拡散係数 $\bar{D}$ に対する表式は相対流束 $J' = C_2 J_1 - C_1 J_2$ に対する積分表示にはかならない。この相対流束 J' は実はHartley, Crank⁽¹⁰⁾や、Cohen, Wagnerら⁽¹¹⁾によって導入された全モル数固定座標系、 ξ 系、でみた拡散流束に対応するものである。

ξ 系は体積変化を伴う場合にも、濃度変数としてモル分率 N_1 , N_2 を用いた時にFickの第2法則が成立するような座標系として導入されたものであり、

$$d\xi = dx/V_m \quad (36)$$

で定義される(V_m はモル体積、 $V_m = 1/(C_1 + C_2)$ である)。すなわち、 ξ の単位長さ(および拡散方向に垂直な単位面積当たり)には常に1モルの合金(溶液)が含まれている。

ξ の基準点($\xi = 0$)を拡散対試料の左端にとると、

$$\xi = \int_0^x d\xi = \int_{-\infty}^x \frac{1}{V_m} dx \quad (37)$$

である。 ξ 系でみた成分 i の流束を J_ξ^i (mol/m²s)とすると成分 i に対する連続の式は

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \xi} J_\xi^i, \quad (i=1, 2) \quad (38)$$

である。 J_ξ^i に対して

$$J_\xi^i = -D^M \frac{\partial N_i}{\partial \xi}, \quad (i=1, 2) \quad (39)$$

によって ξ 系における相互拡散係数 D^M が定義される。成分1, 2の両方に対して共通の D^M となるのは $\partial N_1 / \partial \xi = -\partial N_2 / \partial \xi$ であること、および ξ 系の特徴として、拡散対試料中の任意の ξ の位置の左側と右側のモル数がそれぞれ時間的に一定であり、 $J_\xi^1 = -J_\xi^2$ が常に成立していることによる。

相互拡散係数 D^M と $\bar{D}$ との間には

$$V_m^2 D^M = \bar{D} \quad (40)$$

の関係があり、 J_ξ^i と J_i との間には

$$J_i^1 = -J_i^2 = N_2 J_1 - N_1 J_2 \quad (41)$$

の関係がある†。すなわち、前章の J' は J_i^1/V_m を意味している(相対拡散流を $C_1 J_2 - C_2 J_1$ で定義すれば、 J_i^2/V_m を意味する)のである。

ξ 系でみた拡散方程式は(38), (39)より

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D^M \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \right), (i=1, 2) \quad (42)$$

となり、Fick の第2法則を満たしている。したがって、体積変化を伴う場合でも、 D^M は相互拡散係数としての本来の物理的意味をもっているのである††。初期条件は(3)を N_i, ξ で表わした

$$N_i(\xi, 0) = \begin{cases} N_i^-, & \xi < \xi_0 \\ N_i^+, & \xi > \xi_0 \end{cases}, (i=1, 2) \quad (43)$$

である(Fig.2 参照)。ただし ξ_0 は $t=0$ での x_0 に対応する ξ の値であり、

Fig.2 Initial mole fraction distribution in the total mole-fixed reference frame.

$$\xi_0 = \int_{-\infty}^{x_0} \left(\frac{1}{V_m} \right)_{t=0} dx = \int_{-\infty}^{x_0} \frac{1}{V_m} dx \quad (44)$$

で与えられる。拡散方程式(42)に対しては初期条件(43)のもとで

$$\mu = (\xi - \xi_0) / \sqrt{t} \quad (45)$$

の Boltzmann 変換が適用できる。したがって

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\xi - \xi_0}{2t} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (46)$$

であり、(42)は直ちに積分できて

† ξ 系でみた流束 J_i^1 と通常の座標系、 x 系でみた流束 J_i との間には

$$J_i^1 + C_i v_\xi = J_i, (i=1, 2) \quad (ii)$$

の関係がある。ここで v_ξ は任意の $\xi = \text{constant}$ 面の x 軸に対する相対速度であり、

$$v_\xi = V_m (J_1 + J_2) \quad (iii)$$

で表わされる⁽¹²⁾。(ii), (iii)より

$$\begin{cases} J_i^1 = N_2 J_1 - N_1 J_2 \\ J_i^2 = -N_2 J_1 + N_1 J_2 \end{cases} \quad (41)$$

であることがわかる。次に相互拡散係数 $\tilde{D}$ に対する Wagner⁽⁴⁾の定義式

$$\tilde{D} = \frac{V_m (N_2 J_1 - N_1 J_2)}{\partial N_2 / \partial x}$$

(右辺の J_1, J_2 に(1)を代入することによって上式が(8)に一致することは容易に確かめられる)に(41), (39)を代入することによって(40)が得られる。

†† Crank⁽⁶⁾は体積変化を伴う場合、 x 系でみた拡散方程式が Fick の第2法則を満たしていないことから、 $\tilde{D}$ は本来の相互拡散係数としての意味をもたないとして述べているが、 $\tilde{D} = V_m^2 D^M$ であることを考慮すればこれはいい過ぎであろう。

$$D^M \frac{\partial N_i}{\partial \xi} = \frac{-1}{2t} \int_0^\xi (\xi - \xi_0) \frac{\partial N_i}{\partial \xi} d\xi, (i=1, 2) \quad (47)$$

となる。 $\xi = \infty$ で $\partial N_i / \partial \xi = 0$ であることから

$$\int_0^\infty (\xi - \xi_0) \frac{\partial N_i}{\partial \xi} d\xi = 0, (i=1, 2) \quad (48)$$

が成立している。上式は部分積分により

$$\int_0^{\xi_0} (N_i - N_i^-) d\xi - \int_{\xi_0}^\infty (N_i^+ - N_i) d\xi = 0, (i=1, 2) \quad (49)$$

となり、さらに Y で表示すれば

$$\int_0^\infty Y d\xi - \int_{\xi_0}^\infty d\xi = 0 \quad (50)$$

となる。この(48), (49), (50)は ξ 系でみた Matano の条件式であり、体積一定の場合の(16), (17), (19)にそれぞれ対応している。(47)も同様に Y で表わし、部分積分することにより

$$2t \frac{\partial Y}{\partial \xi} D^M = \int_0^\xi Y d\xi - Y \int_{\xi_0}^\infty d\xi + Y \int_{\xi_0}^\infty d\xi \quad (51)$$

となる。右辺に ξ 系でみた Matano の条件式(50)を代入し ξ_0 を消去することによって、相互拡散係数 D^M に対する、 ξ 系による、積分表式

$$2t \frac{\partial Y}{\partial \xi} D^M = (1-Y) \int_0^\xi Y d\xi + Y \int_{\xi_0}^\infty (1-Y) d\xi \quad (52)$$

が得られる。この(52)は、もちろん $D^M = \tilde{D} / V_m^2, d\xi = dx / V_m$ を代入して x 系に戻して表示すれば Sauer, Freise の表式(34)となる。

以上で明らかにされたごとく、体積変化を伴う相互拡散は全モル数固定座標系で記述することによって Fick の第2法則が成立し、したがって、前章1の体積一定の場合と全く同じ形式で取り扱えるのである。この両者における変数の対応関係をまとめて記したのが Table 1 である。これによって(42)から(52)までの一連の式と、前章1の(10)から(22)までの一連の式とが同型の対応関係にあることがわかる。

Wagner⁽⁴⁾による相互拡散係数 $\tilde{D}$ の導出も、本質的には、ここで述べた ξ 系による導出と等価である(例えば

Table 1 Variables of the x -frame and the ξ -frame. On adopting these variables, the equations in the ξ -frame with volume changes during diffusion become isomorphic with those in the x -frame with no volume change.

	Constant volume ($\bar{V}_1 = \text{const.}, \bar{V}_2 = \text{const.}, \bar{V}_1 \approx \bar{V}_2$)	Volume changes occur ($\bar{V}_1 \approx \text{const.}, \bar{V}_2 \approx \text{const.}$)
Coordinate	x	ξ
Concentration	$C_i(x, t)$ or $\eta(x, t)$	$N_i(\xi, t)$ or $Y(\xi, t)$
Diffusion flux	$J_i(x, t)$	$J_i^1(\xi, t)$
Interdiffusion coefficient	$\tilde{D}$	D^M

Wagner の与えた Matano の条件式(後出の式(60))は本章の(49)に対応するが、彼自身は ξ 系ということをおもてに出さずに(ξ 系の概念が、もともと、Wagner らによって導入されたものであるにもかかわらず)行なっているのである。

なお、ここで本論文の内容と密接に関連すると思われる Guy ら⁽¹³⁾の論文についてふれておく。Guy らは $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が一定($\bar{V}_1 \approx \bar{V}_2$)の場合、濃度変数として volume fraction, $c_1 = \bar{V}_1 N_1 / V_m = \bar{V}_1 C_1$ を用いるならば拡散方程式は、

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D}' \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) \quad (53)$$

となつて Fick の第 2 法則が満たされるようになると述べているが、実はこの場合には前章の(10)に示されているように、通常の濃度 C_i (mol/m³) に対して Fick の第 2 法則はすでに成立しているのである。 $\bar{V}_1 = \text{const.}$ である限り、上式は(10)と同じ式($i=1$ として)である。次に Guy らは $\bar{V}_1, \bar{V}_2 \approx \text{const.}$ の体積変化を伴う場合には、濃度変数は上の volume fraction c_1 を用い、座標軸は $dx' = V_{id} dx / V_m$ で定義される x' を用いることによって拡散方程式は

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x'} \left(\bar{D}' \frac{\partial c_1}{\partial x'} \right) \quad (54)$$

($\bar{D}' = (V_{id}/V_m)^2 \bar{D}$ であり、 V_{id} は拡散対を理想溶液とみなした時のモル体積)となり Fick の第 2 法則が成立すると述べている。しかしながら、 c_1 は保存量でない($\bar{V}_1, \bar{V}_2 \approx \text{const.}$ の場合、拡散の進行につれて c_1 の全量は変化する)ので、 c_1 に対する保存則を意味する(54)は成立しない。このことは、例えば(54)を拡散対全体について積分することによって直ちに確かめられる。すなわち、 $\int_{-\infty}^{\infty} c_1 dx' \equiv \bar{c}_1$ として、(54)を積分すれば

$$\frac{d}{dt} \bar{c}_1 = \left[\bar{D}' \frac{\partial c_1}{\partial x'} \right]_{-\infty}^{\infty}$$

となるが、 $x' = \pm\infty$ では $\partial c_1 / \partial x' = 0$ であり、上式の右辺は常に零であるのに対して、左辺は($\bar{V}_1, \bar{V}_2 \approx \text{const.}$ の場合)零とならないからである。

したがって、volume fraction を濃度変数として用いた Guy らの取り扱い、体積変化を伴う場合、volume fraction が保存量でないため基本的に間違っているが、論文の内容からみて、Guy らは直観的には本章で述べた全モル数固定座標系を考えていたのではないと思われる。

IV. x 系での Boltzmann 変換の妥当性

体積変化を伴う場合の相互拡散係数に対する表式は x 系、 ξ 系のどちらを用いても同じ結果が得られたが、その際、出発となる Boltzmann 変換は両者で実は異なっている。

x 系での Boltzmann 変換は $\lambda = (x - x_0) / \sqrt{t}$ であり、

したがって $t > 0$ の任意の時間において $x = x_0$ での濃度 $C_i(x_0, t)$ は $\lambda = 0$ に対応する一定値でなければならない。しかしながら x 系での拡散方程式は Fick の第 2 法則を満たしてはならず、したがってこの場合に Boltzmann 変換が適用され得るということは必ずしも自明ではない。他方、 ξ 系では Fick の第 2 法則が成立しており、Boltzmann 変換 $\mu = (\xi - \xi_0) / \sqrt{t}$ 適用の条件が満たされているので、当然 $N_i(\xi_0, t)$ は一定である(したがって $C_i(\xi_0, t)$ も一定)。しかし、この ξ_0 に対応する x 座標は $t=0$ では x_0 であるが、 $t > 0$ では一般に x_0 とは異なる。それは $t=0$ においては ξ_0 と x_0 の間に(44)の関係があるが、 $t > 0$ では試料の左端を除いて一般に $V_m \approx V_m^-$ であるため

$$\xi_0 = \int_{-\infty}^{x_m} \left(\frac{1}{V_m^-} \right)_{t=t} dx \quad (55)$$

を満たす x の値、 x_m は x_0 と異なるからである (Fig. 3 参照)。

Fig. 3 Illustration of the x_m plane which satisfies eqs. (55) and (44).

体積変化を伴う場合にも $C_i(x_0, t)$ が一定であり、したがって x 系において $\lambda = (x - x_0) / \sqrt{t}$ の Boltzmann 変換が適用できるということは、 ξ 系による以下の考察を通じて始めて明らかになる。

$t > 0$ の任意の時間における x_0 に対応する ξ の値を ξ_w とすると、 $t=0$ ではこの値は ξ_0 であることから

$$\int_0^{\xi_0} V_m^- d\xi = \int_0^{\xi_w} V_m d\xi \quad (56)$$

である。 V_m は N_i の関数であり、 N_i は μ のみの関数であることから上式は μ に関する積分

$$\int_{-\infty}^0 V_m^- d\mu = \int_{-\infty}^{\mu_w} V_m d\mu \quad (57)$$

† ξ の定義式、 $dx = V_m d\xi$ を積分した

$$\int_{-\infty}^x dx = \int_0^{\xi} V_m d\xi$$

において (これは(37)の逆の表現)、 $x = x_0$ に対する、 $t=0$ および $t > 0$ の上式の右辺の表式から(56)が得られる。

に変換することができる (μ_w は ξ_w に対応する μ の値)[†]. 左辺は一定値であるので, この (57) が任意の t で成立するためには, μ_w は t に依存しない一定値 ($=K$) でなければならない. これより, ξ_w における N_i の値は μ_w に対応するあるきまった値であり, したがって $C_i(x_0, t) = \text{const.}$ であることがわかる. さらに, $\mu_w = (\xi_w - \xi_0)/\sqrt{t} = K$ より

$$\xi_w = \xi_0 + K\sqrt{t} \quad (58)$$

であり, x_0 に対応する ξ_w は ξ 系で放物線則に従って動いていることがわかる. 同様に (55) の x_m を ξ に関する積分で表わすことにより

$$x_m = x_0 + K'\sqrt{t} \quad (59)$$

であることも容易に確かめられる (K' は t に依存しない一定値).

V. Matano 面について

拡散対全体としての体積変化がない場合には, Matano の条件式 (16) によって定まる x_0 の位置がいわゆる Matano 面であるが, もともと, この x_0 は $t=0$ における拡散対の接合面の座標を表わすのものであって, 座標軸上の定点である. したがって, 座標軸を拡散対の左端に固定した場合には, 当然のことであるが, x_0 の位置は試料左端から常にきまった距離 $L (=x_0 - x_L)$ のところにある (全体としての体積が一定であるから, 右端からの距離 R もこの場合一定である).

しかしながら, 実際の実験 (測定) の立場からは, x_0 を試料左端から距離 L の位置ということだけで定めることはかなり困難なことであろう. 例えば厚さ 2 mm の拡散対 ($L=1$ mm, $R=1$ mm) を実験試料として用いた場合, 試料端の影響が出ないためには拡散による組成変化の起こる領域はせいぜい 100 μm の範囲内に限られる. この範囲に含まれる濃度分布曲線から (15) あるいは (21) を用いて $\bar{D}$ が適当な精度で計算できるためには x_0 に許される誤差は 1 μm 程度であらう. このことは, とりもなおさず, 拡散前後の L あるいは R の測定を 1 μm の精度で行なわなければならないことを意味するからである. それに対して, Matano の条件式 (16) を用いれば, このような困難 (L, R の絶対値の測定) なしに, $\bar{D}$ の計算に必要な精度で, x_0 の位置が求まる. ここに Matano の条件式の有効性が存在するのである.

これらの事情は体積変化を伴う場合も同様であり, 座標

軸 (x 軸) を拡散対試料の左端に固定した時には, x_0 の位置はやはり試料の左端から常にきまった距離 $L (=x_0 - x_L)$ の位置である (右端からの距離は変化する) が, 実験的には (27) あるいは (33) を用いることによって試料中における x_0 の位置が求まる. すなわち, (27), (33) が体積変化を伴う場合について拡張された Matano の条件式である.

相互拡散を ξ 系で記述した場合には, $t=0$ での接合面の座標 ξ_0 は (48) あるいは (49), (50) によって求まることから, この (48), (49), (50) が ξ 系でみた Matano の条件式である.

もっとも, 濃度分布曲線から相互拡散係数 $\bar{D}$ を求める際に, Matano の条件式がすでに織り込まれている Sauer, Freise の表式 (34), または (52) を用いれば, もちろん, x_0, ξ_0 の位置をあらわに求める必要はない.

x 系において座標軸を試料の右端に固定した時の結果は Appendix にまとめて記したが, この場合にも, $t=0$ での接合面の座標 x'_0 に対応する試料中の位置は, 試料の右端から常に一定の距離にある (左端からの距離は変化する). もちろん, $t=0$ では x_0, x'_0 は拡散対試料中の同じ位置 (接合面) を指しているが, $t>0$ では試料全体の長さが伸び縮みするために両者の位置は放物線則に従って離れていく (このことは, 例えば, x_0 に対応する ξ の値 ξ_w が ξ_0 に対して放物線則に従って動くこと, 同様に x'_0 に対応する ξ の値 ξ'_w が ξ_0 に対して放物線則に従って動くことからわかる). ξ 系においては ξ_0 と ξ'_0 (右端を $\xi=0$ の基準点に選んだ時の $t=0$ での接合面の ξ 座標; Appendix 参照) は, ξ 系の特質から, $t>0$ でも常に同じ位置である (具体的には (50), (A 10) からわかる).

このように, 体積変化を伴う相互拡散においても $t=0$ での接合面の座標 x_0, x'_0 に対応する試料中の位置は, それぞれ試料の左端, 右端から常に一定の距離の位置にあり, ξ_0 は試料の左端および右端から常に一定のモル数を含むような位置であるが, 実験上は, それぞれに対応している拡張された Matano の条件式を用いることによってその位置が求まる. したがって, 拡散対試料中の x_0, x'_0, ξ_0 の位置はすべて同等に Matano 面と呼ぶことができるのである^{††}.

体積変化を伴う場合, x 系では x_0, x'_0 の 2 つの Matano 面が定義されること, また両者が放物線則に従って離れていくことを最初に明らかにしたのは Sauer, Freise である. また, ξ_0 の位置を初めて Matano 面と正しく呼んだのは Wagner⁽⁴⁾ である. しかしながら, Wagner は ξ 系ということをおもてに出さず, 単に「Matano 面の位置, x_m は

[†] $\xi=0$ に対応する μ の値は, (45) からは形式上 $\mu = -\xi_0/\sqrt{t}$ となるが, ξ_0 が十分に大きい値である (拡散対試料は十分に長い) ことから, 実効的には $\mu = -\infty$ である. このことは試料両端の組成変化が起こっていない ($t=0$ での組成のまま) 領域での Boltzmann 変数 μ の値が $-\infty, \infty$ であることから明らかである. 例えば初期条件 (43) を μ で表わせば

$$\begin{cases} N_i = N_i^-, & \mu = -\infty \\ N_i = N_i^+, & \mu = \infty \end{cases}, \quad (i=1, 2)$$

である.

^{††} これら 3 つの Matano 面は一般に放物線則に従って互いに離れていくが, $\bar{V}_1, \bar{V}_2$ が一定 ($\bar{V}_1 \approx \bar{V}_2$) の場合には x_0 と x'_0 の両 Matano 面は一致しており区別する必要がない. その上さらに $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$ ($V_m = \text{const.}$) の特別の場合には, Matano 面 ξ_0 もこれに一致し, 結局, 3 つの Matano 面はすべて一致してしまう.

$$\int_{-\infty}^{x_m} \frac{N_2 - N_2^-}{V_m} dx - \int_{x_m}^{\infty} \frac{N_2^+ - N_2}{V_m} dx = 0 \quad (60)$$

によって定義される」と述べるに留まった(左辺第2項の符号は負である)ので、 x_m のもつ物理的意義や、 x_0 (あるいは x'_0)との違いが一般には良く理解されなかったようである。(55)を考慮すれば上式は、まさに、 ξ 系でみた Matano の条件式であって、III章の(49)を x 系に戻して表示したものにはほかならないことがわかる。すなわち、Wagner による Matano 面、 x_m は ξ 系でみた Matano 面、 ξ_0 を指しているのである。

なお、van Loo⁽⁹⁾などは体積変化を伴う場合でも(16)で定まる位置を Matano 面と呼んでいるが、すでに述べたごとく、体積変化を伴う場合にはこの(16)は一般には成立しないので、この呼びかたは適当でない†。

VI. 結 言

全体として単一相をなす2元合金系の相互拡散係数に対する表式を、拡散流束に対する積分表示から出発することによって、体積変化を伴う場合をも含めてすっきりした形式で得ることができた。その結果、相互拡散係数 $\bar{D}$ に対する Balluffi の表式は、 $t=0$ での接合面の座標 x_0 に対する、拡張された Matano の条件式を同時に考慮して初めて完結するものであること、そして Balluffi の表式から x_0 を、この拡張された Matano の条件式を用いて消去した結果が Sauer および Freise の表式であることが示された。

また、体積変化を伴う相互拡散は全モル数固定座標系、 ξ 系、で記述すれば、通常の座標系、 x 系、による体積一定の場合の相互拡散とまったく同じ形式で取り扱えることが示され、さらにこの ξ 系による考察から、体積変化を伴う場合の x 系における Boltzmann 変換の妥当性が明らかにされた。したがって、体積変化を伴う相互拡散に対しては全モル数固定座標系による記述が本質的に最も適した方法であるといえる。

さらに、Matano 面は、 $t=0$ における拡散对接合面の座標に対応する、拡散対試料中の位置であること、したがって相互拡散を記述する座標系として x 系、 ξ 系のどちらを採用したのか、さらに x 系では座標軸を拡散対試料の左端または右端のどちらに固定したのかに応じて、物理的には全く同等な3つの Matano 面が定義されること、そしてこれら3つの Matano 面は放物線則に従って互いに離れていくことが明らかにされた。

† 体積変化を伴う($\bar{V}_1, \bar{V}_2 \neq \text{const.}$)場合に、形式的に(16)を考えると、当然のことであるが、成分1に対して(16)を満たす x_0 と、成分2に対して(16)を満たす x_0 とは一致しない。このことから van Loo⁽¹⁴⁾は成分1に対する Matano 面、成分2に対する Matano 面というような誤ったいいかたをしている。

文 献

- (1) L.S.Darken : Trans. AIME, **175**(1948), 184.
- (2) R.W.Balluffi : Acta Met., **8**(1960), 871.
- (3) F.Sauer and V.Freise : Z. Elektrochem., **66**(1962), 353.
- (4) C.Wagner : Acta Met., **17**(1969), 99.
- (5) S.Prager : J. Chem. Phys., **21**(1953), 1344.
- (6) J.Crank : *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford, First edition, (1956), p.237; Second edition, (1975), p.235.
- (7) L.E.Trimble, D.Finn and A.Cosgarea, Jr. : Acta Met., **13**(1965), 501.
- (8) F.J.A.den Broeder : Scripta Met., **3**(1969), 321.
- (9) F.J.J.van Loo : Acta Met., **18**(1970), 1107.
- (10) G.S.Hartley and J.Crank : Trans. Faraday Soc., **45**(1949), 801.
- (11) M.Cohen, C.Wagner and J.E.Reynolds : Trans. AIME, **197**(1953), 1534.
- (12) P.Son and T.Sano : Scripta Met., **8**(1974), 85.
- (13) A.G.Guy, R.T.DeHoff and C.B.Smith : Trans. ASM, **61**(1968), 314.
- (14) F.J.J.van Loo : Scripta Met., **5**(1971), 287.

Appendix

x 系において座標軸を拡散対試料の右端に固定した場合の結果、および ξ 系において試料右端を $\xi=0$ の基準点に選んだ場合の結果を、それぞれまとめて記しておく。

x 系においては、 $t=0$ での接合面の座標を x'_0 として、Boltzmann 変換 $\lambda' = (x - x'_0)/\sqrt{t}$ を適用することにより成分 i の流束 J_i は

$$J_i(x, t) = \frac{1}{2t} \int_{+\infty}^x (x - x'_0) \frac{\partial C_i}{\partial x} dx, (i=1, 2) \quad (A1)$$

と表わされる。相対流束 $J' = C_2 J_1 - C_1 J_2$ に(A1)を代入することにより、座標軸を拡散対試料の右端に固定した場合の Balluffi の表式

$$2t \frac{\partial C_1}{\partial x} \bar{D} = - (1 - \bar{V}_1 C_1) \int_{C_1^+}^{C_1(x)} (x - x'_0) dC_1 - \bar{V}_2 C_1 \int_{C_1^+}^{C_1(x)} (x - x'_0) \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} dC_1 \quad (A2)$$

が得られる。 $J'(-\infty, t) = 0$ より、この場合の Matano の条件式は

$$C_2^- \int_{+\infty}^{-\infty} (x - x'_0) \frac{\partial C_1}{\partial x} dx - C_1^- \int_{+\infty}^{-\infty} (x - x'_0) \frac{\partial C_2}{\partial x} dx = 0 \quad (A3)$$

となる。(A2)、(A3)を相対モル分率、 $Y = (N_i - N_i^-)/(N_i^+ - N_i^-)$, ($i=1, 2$) で表わせば(便宜上、 Y は(31)と同じ N_i^- 基準で定義する)、

$$\frac{2t}{V_m} \frac{\partial Y}{\partial x} \bar{D} = \int_{+\infty}^x \frac{Y}{V_m} dx - Y \int_{+\infty}^x \frac{1}{V_m} dx - (1 - Y) \int_{+\infty}^{x'_0} \frac{1}{V_m^+} dx \quad (A4)$$

$$\int_{+\infty}^{x'_0} \frac{1}{V_m^+} dx - \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{Y}{V_m} dx = 0 \quad (A5)$$

となる。ただし V_m^+ はモル体積 V_m の $x = +\infty$ での値で

ある。(A5)を(A4)に代入して x'_0 を消去することによって Sauer, Freise の表式(34)が得られる。

次に、 ξ 系において試料右端を $\xi=0$ の基準点に選べば、

$$\xi = \int_0^x d\xi = \int_{+\infty}^x \frac{1}{V_m} dx, \quad \xi'_0 = \int_{+\infty}^{x'_0} \frac{1}{V_m} dx \quad (A6)$$

であり(したがって $\xi \leq 0$ である)、拡散方程式(42)に Boltzmann 変換 $\mu' = (\xi - \xi'_0)/\sqrt{t}$ を適用することによって

$$D^M \frac{\partial N_i}{\partial \xi} = \frac{-1}{2t} \int_0^\xi (\xi - \xi'_0) \frac{\partial N_i}{\partial \xi} d\xi, \quad (i=1, 2) \quad (A7)$$

が得られる。 $\xi = -\infty$ (試料左端)で $\partial N_i / \partial \xi = 0$ であることから Matano の条件式は

$$\int_0^{-\infty} (\xi - \xi'_0) \frac{\partial N_i}{\partial \xi} d\xi = 0, \quad (i=1, 2) \quad (A8)$$

となる。(A7),(A8)を同じく相対モル分率 Y で表わせば

$$2t \frac{\partial Y}{\partial \xi} D^M = \int_0^\xi Y d\xi - Y \int_0^\xi d\xi - (1-Y) \int_0^{\xi'_0} d\xi \quad (A9)$$

$$\int_0^{\xi'_0} d\xi - \int_0^{-\infty} Y d\xi = 0 \quad (A10)$$

である。(A10)を(A9)に代入して ξ'_0 を消去することにより

$$2t \frac{\partial Y}{\partial \xi} D^M = (1-Y) \int_{-\infty}^\xi Y d\xi + Y \int_{\xi}^0 (1-Y) d\xi \quad (A11)$$

が得られる。この(A11)は(52)に対応する積分表式であり、 x 系に戻して表示すれば Sauer, Freise の表式(34)となる。

固体状態における鉄と亜鉛の反応速度

笹原 茂樹* 荒木 和男**
森 滋勝** 森山 昭**

Shigeki Sasahara, Kazuo Araki, Shigekatsu Mori and Akira Moriyama: Reaction Rate between Iron and Zinc in the Solid State. Kinetics of the reaction between iron and zinc in the solid state has been studied at temperatures from 220 to 360°C. Iron-zinc-coupled specimens prepared with the electrodeposition of zinc on the polished iron surface were heated in argon atmosphere at nine different temperature levels between 220 and 360°C.

Depending on the temperature range, three kinds of the growth pattern of the alloy layers were observed as follows. Within a range of 320 to 360°C, both ζ and δ_1 phases grew up with the equilibrium boundary concentrations. From 280 to 310°C, a quasi-stable phase pseudo- ζ , having the concentration from stable phase ζ to δ_1 , was produced after some latent time and grew up as a single phase. Then this phase was separated into the stable ζ and δ_1 . Under the heating condition between 220 and 260°C, the pseudo- ζ phase was only observed after some latent time.

Except the ζ phase separated from the pseudo- ζ , the growth rates of the product phases of the reaction could be described by the parabolic rate law.

Based on the Al_2O_3 marker test, it was found that the reaction was controlled by the zinc diffusion in the product layers.

An analytical model of the reaction rate process was developed. All kinds of the growth patterns of the alloy layers observed could be explained by the model developed here and the diffusion coefficients along with other rate constants were determined.

(Received March 30, 1977)

I. 緒 言

平衡状態図⁽¹⁾によれば、固体状態における鉄と亜鉛の反応によって、3種の金属間化合物相が生成する。固体状態の鉄と亜鉛の反応に関する速度論的研究は比較的少なく、過

去に Calloni ら⁽²⁾, Allen ら⁽³⁾および大西ら^{(4)~(9)}の報告がみあたるいどである。Calloni ら⁽²⁾は反応温度 350°C における全反応生成物層の厚みと反応時間の関係が $X^{1.79} = 2.05(10)^{-10} t$ で表わされると述べたが、最近の大西ら^{(4)~(9)}の研究によると、240~412°C の反応温度で生成

* 名古屋工業大学大学院、現在：神戸製鋼所中央研究所(Graduate School, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Kobe Steel, Ltd., Kobe)

** 名古屋工業大学材料開発研究施設(Materials Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)