アルミニウム中の水銀, タリウムおよび鉛の拡散

澤 柳 文 夫* 橋 口 隆 吉**

Fumio Sawayanagi and R.R.Hasiguti: Diffusion of Mercury, Thallium and Lead in Aluminum. Diffusion of mercury, thallium and lead in polycrystalline samples of aluminum was studied by conventional electroplating and RI tracer-sectioning techniques. The results obtained from the deeper regions of samples showed the real bulk diffusion. The temperature dependence of diffusion coefficients are expressed as

$$D_{\text{Hg}} = (15.3 \begin{smallmatrix} +29.3 \\ -8.6 \end{smallmatrix}) \times 10^{-4} \exp[-(141.8 \pm 5.4)/RT]$$

$$D_{\text{Tl}} = (116 \begin{smallmatrix} +380 \\ -89 \end{smallmatrix}) \times 10^{-4} \exp[-(152.7 \pm 9.6)/RT]$$

$$D_{\text{Pb}} = (50 \begin{smallmatrix} +332 \\ -43 \end{smallmatrix}) \times 10^{-4} \exp[-(145.6 \pm 13.0)/RT]$$

where D and D_0 are represented in the unit of m^2/s and Q in kJ/mol . Experimental values of Q were compared with theoretical ones obtained from the Le Claire's theory.

(Received May 4, 1978)

I. 緒 言

金属結晶格子中の置換型不純物の拡散の拡散係数 D は溶媒金属原子と不純物原子のジャンプ頻度や, その中の空孔の性質に関する情報を与えるので, 純金属中の稀薄な不純物の拡散理論に早くから興味をもたれた. 一般に溶媒金属格子中での不純物の拡散速度は, 溶媒金属原子の自己拡散速度と異なるのみならず, それぞれの不純物によって異なるが, それらの拡散速度のちがいを説明するために提案された主な理論は2つの立場から扱われた.

1つは拡散原子と溶媒金属原子との大きさを無視して, 格子中の両原子イオンの電荷の差, すなわち原子価効果のみを考え, 他は原子価効果を無視して両原子間の大きさの差のみを考慮する. 前者は, Lazarus⁽¹⁾が提案し, 後に Le Claire⁽²⁾が部分的に修正を加えた理論である. 後の立場に立つ理論の1つは Swalin⁽³⁾によるもので, 原子を圧縮性の球と考え, 溶媒金属原子と, その格子中を拡散する不純物原子の大きさの差, およびそれらの弾性的性質とから拡散速度の違いを説明しようとする. Swalin の理論は Ni 中の不純物拡散のデータをよく説明することができたが, その他の場合については高温での弾性的性質の測定困難さ等の事情から理論と実験との比較が十分に行われていないようである. これらの理論に関連して純金属中の稀薄な不純物原子の拡散について今日までに多くの研究が行われた. このような目的の研究においては, RI トレーサーを用いた極めて低濃度の不純物による測定が行われるのが普通である. ことに1価の *fcc* 金属, Cu および Ag 中のいろいろな不純物の拡散については早くから多くのトレーサー拡散データが報告されており, Lazarus 理論お

よび Le Claire 理論とかなりよく一致することが報告された⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾. また2価の *hcp* 金属 Zn 中の不純物の拡散もこの理論によってよく説明されることが報告されている⁽⁵⁾.

Al は Ag や Cu と同じく *fcc* 構造をもち, その中での拡散も空孔メカニズムによると考えられており, かつ, その中の空孔と不純物原子との結合エネルギーに関するデータもかなり報告されていて⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 不純物拡散理論の観点から興味もたれるのみでなく, 実用的にも Al 合金の各種性質への添加元素の影響を理解するための基礎としての重要性等から, 現在までに Al 中の不純物の拡散について多くの研究が行われている. しかし1968年ころまでに報告された Al 中の Fe, Co, Ni, Cr, Pd, Cd, In, Sn, V, Mo 等一連の不純物の拡散については, 異常に小さな拡散係数と拡散パラメーターをもつことが注目された^{(8)~(12)}. このような小さな値は Ag 中の Fe, Co および Ni の拡散についても認められ⁽¹³⁾, それらの不純物の Al あるいは Ag 中の小さな溶解度と転位拡散によって説明されたが, それらの結果についてはいくつかの問題点が指摘された^{(31)~(34)}. またそれらの異常な値はいずれも表面から約 $10 \mu\text{m}$ 程度の浅い層の中で測定されており, 現在では, 何らかの表面近くでの異常性によるものと多くの人に考えられている. Peterson ら⁽¹⁴⁾および Alexander ら⁽¹⁵⁾はそれらの結果は電着等の在来のトレーサー付着法に伴う Al 試料表面の酸化物質層によるものとして, 酸化物質層の妨害を受けないような付着方法を用いて測定し, Al 中の多くの不純物の拡散データは Al の自己拡散のそれに近いことを示した. しかし彼らの実験法によっても Al 中の遷移不純物 Co (Peterson ら⁽¹⁴⁾), および Fe (Alexander ら⁽¹⁵⁾), の実験

* 理化学研究所(The Institute of Physical and Chemical Research,Wako)

** 東京理科大学工学部(Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Tokyo)

では表面近くで、拡散浸入曲線の異常を示したが、深部では真の拡散データが得られることを示しており、また Tiwari ら⁽¹⁶⁾は電着法でも深部では真の拡散データが得られることを主張している。われわれは電着法によって多結晶 Al 中の稀薄な Ag, Cd, In, Sn, Co のほか、それらの元素と周期表上で1周期下に属する Hg, Tl および Pb の拡散について測定した。Al 中の Hg, Tl および Pb の拡散のデータはまだ報告されていないと思われるので、本稿ではまず、それらの測定結果について報告し、Al 中の Ag, Cd, In, Sn および Co の拡散については、別の機会に報告する予定である。

II. 実験 法

半無限長試料表面に極めて薄いトレーサー層を附着させ、一定温度で t (s) だけ拡散焼鈍した後の深さ x 方向のトレーサーの濃度分布は Fick の拡散方程式の解

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

であらわされる。 D はその温度における拡散係数(m^2/s)、 C_0 ははじめの表面のトレーサー濃度である。拡散後の試料を、はじめトレーサーを附着した平面に平行に、切削あるいは研摩等の方法で、ほぼ一定厚さずつ順次取り除き、毎回その部分の金属片を回収してその中に含まれるトレーサー濃度を測定し、深さ x の2乗に対してトレーサー濃度の対数をプロットすると、その勾配から拡散係数 D が求められる。

帯融解した 99.999% 高純度 Al(大阪アサヒメタル製)の鋳塊から Fig.1 に示した寸法形状の試料を切り出した。図の試料の細い部分は切削用精密旋盤のコレットチャックへの装着部分である。機械加工後の試料を除脂、洗浄後 1.33×10^{-7} Pa 以下の真空中で 620°C 、約 20 h の予備焼鈍後炉冷したものを拡散実験用試料とした。結晶粒の大きさは大体数 mm 程度であった。この試料の端面を 06 エメリー紙で軽く研摩し、約 100°C の (H_3PO_4 : 90 容 + HNO_3 : 10 容) 液中で約 90 s 程度化学研摩した後、脱イオン水で水洗した。水洗後直ちにこの試料の表面に各拡散元素の RI を含むトレーサーを極めて薄く電着した。用いた RI は ^{203}Hg 、 ^{204}Tl および ^{210}Pb の硝酸塩の硝酸溶液で、前2者は New England Nuclear 社製、後者は The Radiochemical 社製であった。それらの約 0.5 mCi を約 10 cm^3 の H_2O に加え、pH を約 3 に調製して約 0.5×10^{-3} A の電流で数分間電着を行った。電着膜の厚さはさきに他の1例(Au 上の ^{60}Co)について同位体稀釈法を用いて測定し、約 5×10^{-10} m の程度であった⁽¹⁷⁾が、本研究の試料についても RI 原液中、または加えたキャリアの量による差はあるであろうが、同じ程度と思われる。本研究で扱った溶質元素はいずれも融点が高いので、トレーサーの蒸発を防ぐため、電着直後の試料面に約 $1 \mu\text{m}$ 程度の厚さに純 Al を蒸着した。ことに Hg は拡散焼鈍時の蒸発が多く、Al を蒸着しない試料では測定ができなかった。電着層の上に純 Al を附着させることにより、拡散源の厚さが厚くなったと同様な効果をもつものと思われるが、本研究の測定範囲では、この程度の厚さは解析結果への影響は問題にならないと考えられる⁽¹⁸⁾。

試料は 1.33×10^{-7} Pa 以下の真空中でバイコール管中に封じた。拡散実験用電気炉は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。拡散焼鈍後の試料は表面拡散あるいはトレーサーの蒸発による側面からの影響を除くため、側面を約 1 mm 切削した後、表面に平行に約 $40 \mu\text{m}$ ずつ精密卓上旋盤とダイヤモンド製バイトによって切削した。切削片は試料およびバイトのまわりに取り付けたアクリル樹脂製小箱中に回収した。毎回の回収率は約 98 % 程度であった。毎回の切削片の回収量は、5 回の切削毎の試料重量の減量によって補正し、その値と、Al の密度とから切削深さ x を求めた。

^{203}Hg は 0.279×10^6 eV の γ 線を放出するので、 ^{203}Hg の拡散は、はじめ残留強度法(residual activity method)によって測定したが、焼鈍時に蒸発したトレーサーが試料裏面その他に付着し、試料の計数値が少ないのみでなく、切削による放射能の減量に対して残留放射能が大きく、測定精度がよくなかったので Hg についても順次切削法(serial sectioning method)によって測定した。 ^{203}Hg の切削片試料の計数はウェル型 NaI(Tl)シンチレーションカウンターとシングルチャネル波高分析器、あるいは 256 チャネル波高分析器で行った。なお ^{203}Hg の切削試料の取扱にあたっては、常温においてもその蒸発には注意を要し、ことに計数値の少ない試料の測定に際しては、測定器の汚染に十分気をつける必要があった。

また ^{204}Tl は γ 線を放出せず、 ^{210}Pb の放出する γ 線も低エネルギーで、残留強度法は適さないもので、その測定はいずれも順次切削法によった。なお ^{210}Pb は $^{210}\text{Pb} (T_{1/2} = 7.08 \times 10^3 \text{ d}) \rightarrow ^{210}\text{Bi} (T_{1/2} = 5.0 \text{ d}) \rightarrow ^{210}\text{Po} (T_{1/2} = 138.4 \text{ d}) \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ なる崩壊をして安定元素 ^{206}Pb となる。 ^{210}Pb の半減期は娘および孫核種に比較して著しく長

Fig.1 Geometry of aluminum specimen(mm).

く、それらの間には放射平衡が成立しており、 ^{210}Bi の $1.17 \times 10^6 \text{ eV}$ の β 線量を測定することにより ^{210}Pb の量を測定しうる。この場合 ^{210}Bi 原子として拡散した原子も測定されるが ^{210}Pb および ^{210}Bi として存在しうる確率は約 1400:1 であるからその測定結果が Pb の拡散をあらわしていると考えて差支えないであろう。 ^{204}Tl および ^{210}Pb は GM 管測定では計数値が小さく、測定に著しく時間を要したので、試料自動交換器付 2π ガスフロー計数管を用いた。各試料はステンレス製試料皿中に切削片が一樣になるように分布させ透明ラッカーをアルコールで稀釈した液を垂らして固定して、試料の飛散による測定器の汚染を防いだ。しかし ^{210}Po は $5.3 \times 10^6 \text{ eV}$ の α 線を放出し、かつ半減期も 138.4 d と ^{210}Bi に比べて、かなり長いので、ガスフロー計数管測定においては、まず PR ガスにより ^{210}Po の α 線を比例計数領域で測定し、ついで Q ガスを用いて、GM 計数領域で同一試料の $(\alpha + \beta)$ 量を測定して、その差から β 線量を求めた。なお α 線量はラッカーによる吸収、および、切削片の自己吸収により β 線量の 1/10 の程度であった。

各切削片試料の計数の最低値は約 10^4 カウント程度を目標としたが、Hg の切削片では少ないもので数 1000 に止まるものもあった。また切削片試料間の計数値の差が小さいので、それらの試料間の相互汚染には深く注意して扱うことが必要であった。

III. 実験結果

上のようにして得られた Al 中の ^{203}Hg 、 ^{204}Tl および ^{210}Pb の代表的な拡散浸透曲線を Fig. 2 に示す。これらの曲線に見られるようにいずれの試料についても表面から約 $10 \mu\text{m}$ 以内の極めて浅い部分で $\log C$ が約 1~1.5 にも達する鋭い落ち込みを持っている。またこの部分と、深部での

Fig.2 Typical penetration plots for diffusion of mercury, thallium and lead in aluminum.

直線部分との間に深さ $100 \sim 300 \mu\text{m}$ にも達する移行的な湾曲部分が認められた。この傾向は高温で比較的小さいが、低温で大きいように見える。この様子は表面付近に極めて薄い拡散のおそい層があり、深部では表面に比べてはかに拡散が容易だが、それらの中間に何らかの原因で表面の影響を受けた移行的な部分があることを示している。このような浸透曲線の形状は Lundy ら⁽¹⁹⁾による Al の自己拡散および Al 中の Mn の拡散の測定におけるそれによく似ている。また Mortlock ら⁽²⁰⁾の Au 中の Hg の拡散および Duhl ら⁽²¹⁾の Au の自己拡散および Au 中の Fe、Co および Ni の拡散の実験における数 $10 \mu\text{m}$ までの深さでもこれとよく似た形状が認められる。また藤川ら⁽²²⁾⁽²³⁾が Al 中の Au および Cu の拡散の研究で示した浸透曲線の第 I 領域は、本研究における表面での鋭い落ち込みに相当すると思われるが、彼らの認めている第 II、第 III 領域の明確な境界は本研究では認められていない。Peterson ら⁽¹⁴⁾は純 Al 試料に非遷移族不純物の RI トレーサーを蒸着し、また Alexander ら⁽¹⁵⁾はトレーサーの塩化物を塗付した試料を Cl_2 ガス中で拡散焼鈍することにより、上述のような表面での異常を伴わない浸透曲線を得て、精度のよいデータを与えた。そして彼らはさきに述べた異常に小さな 1 群の拡散データは Al 試料表面に在来の方法でトレーサーを付着させる時に生ずる酸化皮膜によるとしているが、彼らの方法で行った Al 中の遷移不純物 Co および Fe の拡散の実験では、程度はやや小さいが、本研究の結果に似た形状の浸透曲線を示している。彼らはそれらの浸透曲線の深部での直線部分の勾配から求められる拡散係数 D は真の D をあらわすものと見なしている。しかし、われわれは Al 中の Sn の拡散について SnCl_2 を用い、Alexander ら⁽¹⁵⁾と同様な方法で測定を試みたが、何らかの不備のためか、よい結果は得られなかった。また Tiwari ら⁽¹⁶⁾は電着試料を用いて Al 中の Fe の拡散を測定し、深部の直線部分から D を求めれば、電着法によっても真の、あるいは真の値に近い拡散データを求めるための障害とはならないことを主張している。

また別の機会にまとめて報告する予定であるが、われわれは Al 中の Ag, Cd, In, Sn および Co の拡散を電着法によって測定し、Al の自己拡散データに近い、正常と思われる測定値を得ている。

以上のようないくつかの根拠から電着法によって得られた Fig. 2 のような浸透曲線の深部での直線部分から最小二乗法によって拡散係数 D を求めた。それらの値を Table 1 に掲げる。しかし表面における鋭い濃度低下と湾曲を伴う浸透曲線は、表面にトラップされた多量のトレーサーが測定に利用されず、また有効な x^2 および $\ln C$ の範囲が狭まるので、それらを伴わない浸透曲線に比べて測定精度が低下することは避けられない。

それらの D の Arrhenius プロットを Lundy らによる Al の自己拡散のそれと共に Fig. 3 に示す。また最小二乗

Table 1 Diffusion of mercury, thallium and lead in aluminum.

Tracer	Temperature (°C)	Time (s)	Diffusion coefficient (m ² /s)
²⁰³ Hg	589	1.998 × 10 ⁴	3.70 × 10 ⁻¹²
	563	5.340 × 10 ⁴	2.28 × 10 ⁻¹²
	540	8.760 × 10 ⁴	1.14 × 10 ⁻¹²
	540	8.640 × 10 ⁴	1.17 × 10 ⁻¹²
	518	1.463 × 10 ⁵	6.82 × 10 ⁻¹³
	487	2.532 × 10 ⁵	3.18 × 10 ⁻¹³
	468	4.264 × 10 ⁵	2.09 × 10 ⁻¹³
	454	6.065 × 10 ⁵	1.74 × 10 ⁻¹³
	445	7.776 × 10 ⁵	2.09 × 10 ⁻¹³
²⁰⁴ Tl	589	1.800 × 10 ⁴	5.62 × 10 ⁻¹²
	570	2.370 × 10 ⁴	4.00 × 10 ⁻¹²
	548	6.660 × 10 ⁴	2.62 × 10 ⁻¹²
	535	1.663 × 10 ⁵	1.77 × 10 ⁻¹²
	516	1.661 × 10 ⁵	7.85 × 10 ⁻¹³
	487	5.990 × 10 ⁵	3.95 × 10 ⁻¹³
	464	1.214 × 10 ⁶	1.63 × 10 ⁻¹³
²¹⁰ Pb	603	1.740 × 10 ⁴	9.89 × 10 ⁻¹²
	589	1.836 × 10 ⁴	6.71 × 10 ⁻¹²
	582	2.982 × 10 ⁴	5.35 × 10 ⁻¹²
	566	3.060 × 10 ⁴	5.32 × 10 ⁻¹²
	542	7.740 × 10 ⁴	2.25 × 10 ⁻¹²
	518	1.654 × 10 ⁵	1.14 × 10 ⁻¹²
	504	2.615 × 10 ⁵	7.36 × 10 ⁻¹³

Fig.3 Temperature dependence of diffusivities of mercury, thallium and lead in aluminum.

法により求めたエントロピー項 D_0 および活性化エネルギー Q を、いろいろな方法で測定された Al の自己拡散の値と共に **Table 2** に掲げる。

Al 中の Hg, Tl および Pb の拡散については他に比較すべきデータはないが、遷移不純物を除いてこれまでに発表されている他の不純物拡散データに比べてやや大きな Q および D_0 の値が得られた。これらの値は Peterson ら⁽¹⁴⁾ および Alexander ら⁽¹⁵⁾ の Al 中の Au の拡散の Q (116.27, および 113.0 kJ/mol) に比べるとかなり大きい。藤川ら⁽²²⁾ の同じく Al 中の Au の拡散の Q (133.9 kJ/mol) にはやや近い。

また Fig.3 に見られるように Hg の拡散係数の温度依存性は低温での測定値が、高温での直線の外挿値からはずれた。本実験では多結晶試料を用いたが、結晶粒は十分に大きく、粒界拡散によるものとは考えられない。Mortlock ら⁽²⁰⁾ による Au 中の Hg の拡散においても本研究とほぼ同程度の温度でこれと似た挙動が認められ、彼らは転位短絡拡散によるものと考えている。本研究における他の不純物のこれ以下の温度での実験においてはこのような現象は認められないので、Hg の何らかの特異性によるのかも知れないが、未だ十分な検討を行っていない。

不純物拡散の Lazarus 理論および Le Claire 理論によると、純金属中の不純物の拡散の活性化エネルギーは不純物の周期表上の位置に関係し、溶媒金属に対する不純物の位置が右に行くに従って活性化エネルギーは減少することが予想される。**Fig.4** は本研究における Al 中の Hg, Tl および Pb の活性化エネルギー Q を余剰原子価(excess valence) Z に対してプロットしたもので、Lundy ら⁽¹⁹⁾ の Al の自己拡散の Q および、周期表上で上の3不純物の前に位置する Au の Al 中の拡散の Q についての Peterson ら⁽¹⁴⁾、Alexander ら⁽¹⁵⁾ および藤川ら⁽²²⁾⁽²³⁾ の値をも記入してある。Fig.4 では Tl-Pb の間を除いては上の予想と逆の形をしており、Ag および Cu 中の Ni, Fe および Co の拡散の場合と同様な形状をしている⁽³⁰⁾。

また Alexander ら⁽¹⁵⁾ は Al 中の不純物の拡散においては、周期表上の位置との関係は Q についてよりも、むしろ D について成立つことに注意したが、この傾向は本研究における結果でもわずかながら認められる。

Table 2 Impurity diffusion parameters in aluminum.

Solute	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	Method	References
Hg	$(15.3 + 29.3 - 8.6) \times 10^{-4}$	141.8 ± 5.4	Tracer	Present study
Tl	$(116 + 380 - 89) \times 10^{-4}$	152.7 ± 9.6	Tracer	Present study
Pb	$(50 + 332 - 43) \times 10^{-4}$	145.6 ± 13.0	Tracer	Present study
Al	1.71×10^{-4}	142.3	Tracer	(19)
Al	0.10×10^{-4}	127.6	NMR	(24)
Al	0.035×10^{-4}	120.3	NMR	(25)
Al	0.176×10^{-4}	126.4	Void	(26)

Fig.4 Activation energy for diffusion in aluminum plotted as function of excess valence.

IV. 考 察

Al 中の不純物の拡散に関する研究は Al および Al 合金の広い用途から実目的に対して行われることはもち

つくる時のそれで、 $E_2 - E_0 = \Delta E$ に負号をつけたものは不純物原子と空孔の結合エネルギーに相当する。 f_2 は不純物拡散における相関因数で、自己拡散におけるそれのように単なる幾何学的因子ではなく、温度にも依存する。 C は自己拡散、不純物拡散の拡散係数のエントロピー項、不純物原子の周囲における不純物原子および溶媒金属原子と空孔との間の可能な各種のジャンプの移動エネルギー変化を含む複雑な関係式であらわされる。Le Claire によると 1 価の *fcc* 金属 Ag および Cu 中での各種不純物の拡散における ΔQ の理論値と実験値の一致は Lazarus 理論よりさらに改善された。

ΔQ_{exp} を求めるために必要な Al の自己拡散の Q はトレーサー²⁶ Al を用いた Lundy らの直接測定のほか、N.M. R. その他による二、三の測定値があるが^{(24)~(26)}、²⁶Al の半減期は 2.56×10^8 d と非常に長く、²⁶Al を大量に用いることは難しいので、²⁶Al による Al の自己拡散は非常に困難であると思われる。しかしここでは一応 Lundy らによる直接測定値を用い Thomas Fermi ポテンシャルを用いた場合の理論計算結果と実験値とを Table 3 に示す。

Table 3 Comparison of experimental and theoretical values of ΔQ (kJ/mol).

Z	Solute	$r_s = 11a/16$				$r_s = 14a/16$				ΔQ_{exp}
		ΔE	ΔH_2	C	ΔQ_{Th}	ΔE	ΔH_2	C	ΔQ_{Th}	
-1	Hg	+5.0	+41.4	+ 0.0	+46.4	+5.0	+7.1	no solution	—	-0.4
+1	Pb	-1.7	-14.6	-22.6	+ 6.3	-1.7	-2.5	-6.3	+2.1	+3.3

ろんであるが、研究の他の大きな動機の一つは不純物拡散理論との関連にある。一般に純金属中での不純物の拡散速度は溶媒金属中での自己拡散速度と異なるが、それぞれの拡散速度を直接理論的に導くことは困難で、自己拡散と不純物拡散の活性化エネルギーの差 ΔQ の重要な物理的意味が注目されてきた。Lazarus⁽¹⁾ が提唱した理論では溶媒金属原子、溶質原子の大きさの差を無視し、空孔拡散メカニズムにおける ΔQ は格子内不純物原子イオンと空孔間の静電的相互作用によるものとして、1 価の貴金属内での不純物の拡散における ΔQ と、周期表上の不純物原子の位置との間の定性的な特徴を説明することができた。その後 Le Claire⁽²⁾ は Lazarus の理論におけるサドルポイントでのエネルギー変化の計算に半空孔モデルを用い、また拡散における相関因数の温度依存性を考慮に入れて Lazarus 理論を修正した。Le Claire によると

$$\Delta Q = (H_2 - H_0) + (E_2 - E_0) - R \frac{\partial \ln f_2}{\partial (1/T)}$$

$$= \Delta H_2 + \Delta E - C$$

である。ここで $H_2 - H_0 = \Delta H_2$ は不純物原子の移動のエネルギーと、自己拡散における溶媒金属原子の移動のエネルギーの差である。また E_2 は不純物原子のとなり1個の空孔をつくる生成エネルギー、 E_0 は溶媒中に1個の空孔を

不純物原子がサドルポイントにある時の Thomas-Fermi 式における r を r_s 、溶媒結晶格子の格子間距離を a とする時、Le Claire モデルではサドルポイントにおける不純物原子と、それを挟む半空孔の重心との距離をとって、 $r_s = 11a/16$ としているが、Anand⁽²⁷⁾ および Edl-glass⁽²⁸⁾ らは $r_s = 14a/16$ を用いた方が、理論と実験を近づけるとしているので、Table 3 では両方の計算結果を示している。ただし $r_s = 11a/16$ も $r_s = 14a/16$ も理論的根拠はない。いずれの値を用いても、Hg の場合は理論と実験結果は大きな差を示すが、Pb については $r_s = 14a/16$ を用いた場合に両者はかなりよくあう。

Tl は Al 格子中で $Z=0$ であり、Le Claire⁽²⁹⁾ の同原子価不純物拡散理論に基づいた計算値は Al 中の Tl の拡散の実験値によく一致するが、それらの結果は Al 中の In の拡散に関する結果と共に、別の機会にまとめて示す予定である。また本研究で得られた各不純物の D_0 の値はいずれも比較的大きな値を示したが、 D_0 と Q の相関に関する考察からは特に異常な値とは認められないことも後の機会に他の多くのデータと共に示したい。

V. 結 論

(1) 多結晶の 99.999% 純 Al 中の極めて稀薄な ²⁰³Hg,

^{204}Tl および ^{210}Pb の拡散を電着法と RI トレーサー・切削法によって測定した。

(2) 得られた拡散浸透曲線はいずれも、表面に近い部分での $\ln C$ の大きな落ち込みと、それに続く部分でのゆるい湾曲を示したが、深部での直線部分から拡散係数を求めた。

(3) Al 中の Hg, Tl および Pb の拡散係数のエントロピー項および活性化エネルギーはそれぞれ $(15.3^{+29.3}_{-8.6}) \times 10^{-4}$, $(116^{+380}_{-89}) \times 10^{-4}$, $(50^{+332}_{-43}) \times 10^{-4}$ m/s および, 141.8 ± 5.4 , 152.7 ± 9.6 , 145.6 ± 13.0 kJ/mol であった。

(4) 溶媒原子と不純物原子の原子価の差 Z と、活性化エネルギーの相関の様子は、Lazarus 理論および Le Claire 理論から予想される一般的な形状を示さなかった。

(5) Lundy らの Al の自己拡散の測定値を用いた Le Claire 理論の計算値は、本研究における Al 中の Pb の拡散の測定値とかなりよくあうが、Hg の拡散の測定値とは大きな差を示した。

本研究の測定において、理化学研究所金属物理研究室塩谷亘弘研究員には、しばしばマルチチャンネル波高物析器を借用し、また安全管理室 薄葉 勲技師、放射線研究室 八巻 務技師にはたびたび放射線測定に関してご協力をいただいた。

その他放射線測定器の調整、整備に関して工作部電子測器課の諸氏、また試料切削に関してしばしば有効な助言および切削装置の調整等について機械工作課の諸氏のご協力をいただいた。あわせて厚く感謝の意を表する。

文 献

- (1) D.Lazarus : Phys. Rev., **93**(1954), 973.
- (2) A.D.Le Claire : Phil. Mag., **7**(1962), 141.
- (3) R.A.Swalin : Acta Met., **5**(1957), 443.
- (4) D.Lazarus : *Solid State Physics*, ed. F.Seitz and D.Turnbull, Academic Press, New York, (1960), Vol. 10, p.71.
- (5) P.B.Ghate : Phys. Rev., **113**(1964), A1167.
- (6) R.R.Hasiguti : J.Phys. Soc. Japan, **20**(1965), 625; **21**(1966), 1223.
- (7) 木村 宏 : 日本物理学会会報, **4**(1965), 513.
- (8) K.Hirano, R.P.Agarwala and M.Cohen : Acta Met., **10**(1962), 857.
- (9) R.P.Agarwala, S.P.Murarka and M.S.Anand : Acta Met., **12**(1964), 871.
- (10) M.S.Anand and R.P.Agarwala : Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1848.
- (11) S.P.Murarka, M.S.Anand and R.P.Agarwala : Acta Met., **16**(1968), 69.
- (12) A.R.Paul and R.P.Agarwala : J.Appl. Phys., **33**(1967), 3790.
- (13) K.Hirano, M.Cohen and B.L.Averbach : Acta Met., **11**(1963), 463.
- (14) N.L.Peterson and S.J.Rothman : Phys. Rev., **B1**(1970), 3264.
- (15) W.B.Alexander and L.M.Slifkin : Phys. Rev., **B1**(1970), 3274.
- (16) G.P.Tiwari and B.D.Sharma : Phil. Mag., **24**(1971), 739.
- (17) 澤柳文夫, 橋口隆吉 : 未発表.
- (18) C.Leymonie et P.Lacombe : Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, **5**(1959), 175.
- (19) T.S.Lundy and J.F.Murdock : J.Appl. Phys., **33**(1962), 1671.
- (20) A.J.Mortlock and A.H.Rowe : Phil. Mag., **11**(1965), 1157.
- (21) D.Duhl, K.Hirano and M.Cohen : Acta Met., **11**(1963), 1.
- (22) 藤川辰一郎, 平野賢一 : 軽金属, **20**(1970), 267.
- (23) S.Fujikawa and K.Hirano : Trans. JIM, **12**(1971), 434.
- (24) T.G.Stoebe, R.D.Gulliver II, and R.A.Huggins : Acta Met., **13**(1965), 701.
- (25) F.Y.Fradin and T.J.Rowland : Appl. Phys. Letters., **11**(1967), 207.
- (26) T.E.Volin and R.W.Balluffi : Phys. Status Solidi, **25**(1968), 163.
- (27) M.S.Anand : Thesis, Agra University, India, (1966).
- (28) S.M.Edelglass and M.Ohring : Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 186.
- (29) A.D.Le Claire : Phil. Mag., **8**(1964), 641.
- (30) T.Hirone, S.Miura and T.Suzuoka : J.Phys. Soc. Japan, **16**(1961), 2456.
- (31) A.J.Mortlock : Acta Met., **12**(1964), 675.
- (32) R.W.Balluffi : Acta Met., **11**(1963), 1109.
- (33) W.Biermann, F.R.Winslow and T.S.Lundy : Acta Met., **12**(1964), 328.
- (34) T.S.Lundy : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 956.