2元系拡散対における非同時形成相の成長に関するモデル実験

若松良徳* 高畦文雄** 大西正己*

Yoshinori Wakamatsu, Fumio Takaaze and Masami Onishi: Model Experiments for Growth of Intermediate Phase Layers Formed Successively in Binary Diffusion Couples.

Diffusion couples of ϵ (Cu₃Sn)-Cu were primarily annealed at 773 K and then the couples were followed by the second annealing at higher temperatures of 803, 823 and 843 K. At the first stage of the annealing, only one diffusion layer of δ (Cu₃₁Sn₈) could be found. At the second annealing a new phase layer of γ (Cu₅Sn) appears. After the γ phase layer appears, the width of the δ phase layer decreases to a minimum, followed by its linear increase. The amount of decrease in width of the δ phase layer increases with increase in its initial width and in the ratio of growth rate coefficient of the γ phase to that of the δ phase. The growth rate of the γ phase layer decreases with annealing time. However, it does not follow the parabolic law even when the time in the law is taken to be zero at the time of appearance of the γ phase.

Growth curves of the phase layers calculated by use of Wagner's equation for movements of the phase interface fit fairly well with the experimental curves. The behavior of the δ phase layer after formation of the γ phase could be explained by use of Wagner's equation. Wagner's equation, in general, may be considered to be useful not only for simulation but also growth kinetics of the successively formed phase layers.

(Received July 6, 1979)

I. 緒 言

2元系多相反応拡散において拡散加熱と同時に拡散生成相のすべてが出現する場合を同時形成、拡散生成相の一つ以上が遅れて出現する場合を非同時形成と称し区別すると、Fe-Zn 2元系における反応拡散は後者に属する。Fe と Zn では Zn が固体⁽¹⁾⁽²⁾あるいは融体⁽³⁾であることは関係なく合計 4 種類の化合物相が一定の順序に従って逐次出現する。その結果各拡散生成相は放物線則に従わず、複雑な成長挙動を示す。

同様に非同時形成を生ずる例としては Cu-Sb⁽⁴⁾, Ni-Zn⁽⁵⁾, Co-Zn⁽⁶⁾ および Mo-Ge⁽⁷⁾などの 2 元系が知られている。Cu-Sb 系について著者らが追試した結果では化合物相は同時形成である。その他の系では化合物相が逐次形成しても逐次形成時間が短い、あるいは化合物相の層幅が薄くて濃度分析が困難であるとか、さらに出現相数が多いことなど実験および理論解析に制約を受ける。本研究では非同時形成における化合物相の成長挙動を解明するために非同時形成現象をモデル化し、相成長挙動の解析を試みた。

Cu-Sn 系の ϵ -Cu 拡散対を使用し、まず低温で δ 相のみを出現させ、加熱時間を変化することにより種々なる層幅をえた後、高温に加熱して γ 相を出現成長させる方法を取った。Cu-Sn 系を利用したのは第一にこの系について

拡散に関する研究資料が豊富なこと、第二に比較的低温で実験が可能なためである。以下に Cu-Sn 系について説明する。

Cu-Sn 2 元系状態図⁽⁸⁾では ϵ 相 (Cu₃Sn) は 949 K 以下の温度で安定である。 ϵ 相と Cu との間には 623~793 K の温度領域で安定な δ 相 (Cu₃₁Sn₈) と Cu に Sn を固溶した α 固溶体が存在する。793~859 K の温度領域ではさらに γ 相 (Cu₅Sn) が δ 相と α 固溶体との間に存在する。 ϵ -Cu 拡散対を上記 2 つの温度領域に加熱した場合、著者の 1 人が既に報告したように⁽⁹⁾、793 K 以下の低温域では δ 相が唯一の拡散生成相として出現し、 δ 相の層幅を W_δ (m)、加熱時間を t (s) とすると式 (1) の放物線則が成立、式 (1) の相成長係数 k_δ (m·s^{-1/2}) は式 (2) のアレニウス式を満足する。

$$W_\delta = k_\delta t^{1/2} \quad (1)$$

$$k_\delta = 1.59 \exp(-1.11 \times 10^4/T) \quad (2)$$

ここで事実上ありえないことであるが、793 K 以上の高温域においても δ 相のみが存在するものと仮定する。この場合式 (1) および式 (2) はそのまま成立するものとみなされるので、低温域の温度 T で t 時間加熱してえられる δ 相の層幅 W_δ と同じ層幅 W_δ^* を高温域における温度 T^* でうるに要する時間 t^* は式 (3) で示されることになる。

$$t^* = t \exp\{2.23 \times 10^4(1/T^* - 1/T)\} \quad (3)$$

式 (3) の観点から ϵ -Cu 拡散対を低温 T で t 時間加熱して

* 九州工業大学金属加工学教室 (Department of Metallurgy, The Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学大学院、現在：三潁高等学校 (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Mizuma High School, Mizuma)

δ 相のみを形成，成長させ，その後温度を T^* まで昇温，その温度で加熱すれば，新たに γ 相が出現成長するが，昇温時間を短くすることによって始めから T^* で加熱し， t^* 後に γ 相が出現するという非同時形成モデル実験が可能になる。

II. 実験方法

拡散対用の Cu および ϵ 試料の作成には Table 1 に示す純度の市販 Cu および Sn 粒 (4~18 メッシュ) を原材料として用いた。Cu 粒を真空溶解後 $\phi 11\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の寸

再加熱後は拡散対を拡散方向に平行に切断，研磨後，光学顕微鏡を用いて拡散生成相の層幅を測定した。さらに E.P.M.A. により $\text{SnL}_{\alpha 1}$ 線強度を測定，0 から 25.0 at% Sn までの 7 種類の標準試料からえた検量線を用いて Sn 濃度へ換算した。測定に使用した分光結晶は P.E.T.，加速電圧は 25 kV，試料電流は 0.04 μA ，取り出し角度は 0.70 rad である。

III. 実験結果

ϵ -Cu 拡散対を 773 K で加熱したときおよび 773 K の加

Table 1 Chemical compositions of Cu and Sn used.

Materials	Maximum impurities(wt%)							
	Pb	Fe	As	Sb	Sb+Sn	S	Cu	Bi
Cu	0.001	0.003	0.0005		0.005	0.002		
Sn	0.01	0.005	0.001	0.01			0.005	0.003

法に切り出して Cu 試料とし， ϵ 試料は 38.2 wt(24.9 at) %Sn の組成に配合した Cu および Sn 粒を内径 11 mm の石英管に真空封入して溶製，厚さ 5 mm の寸法に切り出した。Cu および ϵ 試料は $\phi 11\text{ mm}$ の面をバフ研磨によって鏡面に仕上げた後重ね合わせ，厚さ 2 mm のステンレス製板 2 枚の間に挟んでボルト締めし，Ar 気流中で拡散加熱した。 δ 相のみを出現させるための加熱温度は γ 相安定温度直下の 773 K， γ 相を出現させるための加熱温度 T^* は 803, 823 および 843 K の 3 種類とした。加熱には同一炉心管内に 2 箇所の均熱帯を有する横型炉を使用し，773 K から温度 T^* への昇温は拡散対の炉内での位置を移動させる，つまり温度 T^* で再加熱する方法を取った。拡散対が温度 T^* (以後再加熱温度と称する) に達するまでの時間は拡散対中に熱電対を挿入して測定した結果，例えば 843 K の場合約 250 s を要した。773 K における加熱時間は 1.8 ~ 57.65 ks の範囲の 8 種類，再加熱温度における加熱時間は 0.6 ~ 612 ks の範囲の種々なる時間とした。Table 2 に 773 K における加熱時間 t_{773} ，式 (1) および (2) を用いて計算したその時点での δ 相の層幅 W_{δ}^* および式 (3) から求めた各再加熱温度における γ 相の出現時間 t^* を示す。

Table 2 Anneal time at 773 K (t_{773}), width of the δ phase layer (W_{δ}^*) and time of appearance of the γ phase (t^*).

t_{773}/ks	$W_{\delta}^*/\mu\text{m}$	t^*/ks		
		803 K	823 K	843 K
1.80	37.0		0.313	
1.84	37.4	0.625		
3.60	52.4	1.226	0.625	0.329
6.85	72.2			0.625
7.34	74.7	2.498		
14.40	104.7	4.905	2.498	1.314
27.38	144.4			2.498
57.65	209.4		9.994	

熱に引き続き温度 T^* ，一例として 823 K で再加熱したときの顕微鏡組織を Photo.1 に示す。773 K 加熱の Photo.1 (a) では上部 ϵ と下部 Cu との間に δ 相が，823 K で再加熱の Photo.1 (b) では δ 相と Cu との間にさらに γ 相の出現が認められる。 γ 相は写真右，外側に付した矢印の位置を境にあたかも 2 相のごとく観察されるが，この原因は明らかでない。773 K で予備加熱することなしに直接 823 K に加熱した場合も Photo.1 (b) とほぼ同様の組織がえられるので，2 層に観察される γ 相の組織は 2 段加熱に起因するものではなく， γ 相本来の拡散組織に基づくものと思われる。

Photo.1 Photomicrographs of ϵ -Cu diffusion couples annealed at (a) 773 K for 14.4 ks and (b) 773 K for 14.4 ks and subsequently at 823 K for 1.2 ks.

Fig.1 は Photo.1 の拡散対を ϵ から Cu 側に向けて走査したときの E.P.M.A. による線分析結果を示し、曲線 (a) および (b) はそれぞれ Photo.1 (a) および (b) に対応する。曲線 (b) 上の矢印は Photo.1 (b) における γ 相内の 2 層の境界を示すが、この部分では濃度が連続的に変化し、組織との対応は認められなかった。 γ および δ 相の濃度分布は組成範囲が狭いためか全領域を通じて直線で近似することが可能である。図中右側の曲線は標準試料の分析結果を示し、純 Cu (0 at% Sn) の分析曲線との比較から明らかに α 固溶体の出現は認められない。層幅が薄いため検出しえない可能性もあるが、後述の理論解析では α 固溶体が存在しないものとして取り扱った。

Fig.1 E.P.M.A. line analysis for the same diffusion couples as shown in Photo.1. Curves (a) and (b) correspond to Photo.1 (a) and (b) respectively.

Fig.2 は ϵ -Cu 拡散対を Photo.1 (a) と同一条件で加熱後、引き続き 823 K で種々なる時間再加熱したときの δ および γ 相、さらに両相の合計 (以後全相と略称する) の層幅 W と時間 t の平方根との関係を示す。時間 t には 823 K における再加熱時間に式 (3) から求めた γ 相の出現時間 2.498 ks を加えてあるので、Fig.2 は 823 K において γ 相が 2.498 ks だけ遅れて出現する場合の相成長曲線に相当する。図から明らかに γ 相が出現すると δ 相の層幅は著しく減少し、極小値を取った後次第に回復する。 γ 相は出現後しばらくの間急速に成長し、全相は γ 相の出現によって成長速度が増大する。

Fig.3 は同じく 823 K において γ 相の出現時間 t^* を種々変えた場合の δ 相の成長曲線の比較を示す。 γ 相出現後の δ 相の層幅の一時的な減少はすべての t^* に共通して認められ、層幅の減少量は t^* が長くなるに従って増大する。Fig.4 は同じく γ 相の成長曲線についての比較を示し、 γ 相は t^* が長くなるに従って出現後の立ち上がりがより急となることがわかる。

Fig.3 および 4 において γ 相出現後の相成長変化の程度が t^* によって異なるものの、その挙動が非常によく似ているので、相成長曲線の形状をさらに詳細に比較するため

Fig.2 Layer growth curves of δ , γ and total phases in ϵ -Cu diffusion couples at 823 K in the case of $t^* = 2.498$ ks.

Fig.3 Layer growth curves of the δ phase in ϵ -Cu diffusion couples at 823 K in the case of varying t^* .

Fig.4 Layer growth curves of the γ phase in ϵ -Cu diffusion couples at 823 K in the case of varying t^* .

に Fig.3 および 4 の各曲線を W/W_δ^* と $(t/t^*)^{1/2}$ との関係に描き変えた結果を Fig.5 に示す。Fig.5 では Fig.3 および 4 で省略した長時間側の測定結果をも含めて示すために両対数の関係を用いて描き、さらに全相についての結果

Fig.5 Logarithmic plot of W/W_δ^* vs $(t/t^*)^{1/2}$ at 823 K. Chain line represents a straight line with slope equal to unity.

も併記した。丸印で示した t^* が 0.313 ks と最も短い場合の短時間側におけるいくつかの測定点を除けば、全測定点が各相とも 1 本の曲線上にほぼ集約されることがわかる。 t^* が 0.313 ks の場合 773 K における加熱時間が Table 2 に示したように 1.8 ks と短く、加熱時間には室温からの昇温時間約 0.9 ks を含むので、おそらく昇温時間の影響によってずれを生ずるのであり、 $\log(W/W_\delta^*)$ と $\log(t/t^*)^{1/2}$ との関係では種々なる t^* について求められた相成長曲線が一致するものとみなしてさしつかえない。ここで 823 K の場合はもとより他の再加熱温度について式(2)から求まる k_δ の値を k_δ^* とするとき、 W_δ^* と t^* との間に式(4)が成立する。

$$W_\delta^* = k_\delta^* t^{1/2} \quad (4)$$

したがって Fig.5 の $\log(W/W_\delta^*)$ 対 $\log(t/t^*)^{1/2}$ 曲線は Fig.3 および 4 における W と $t^{1/2}$ との関係をそれぞれ例えば $t^{1/2}$ で除して対数を取り、縦軸の負の方向に $\log k_\delta^*$ だけ平行移動したものに他ならない。 k_δ^* は一定温度では t^* のいかにかわからず一定であるので、 $W/t^{1/2}$ 対 $(t/t^*)^{1/2}$ 曲線もまた t^* のいかにかわからず一致する。結局 Fig.3 および 4 に示した t^* の影響は $t^{1/2}$ に比例して相成長曲線が拡大されるだけで、相成長曲線の基本的な形状はまったく同一であったことがわかる。

$\log(W/W_\delta^*)$ 対 $\log(t/t^*)^{1/2}$ 曲線が温度に固有の相成長曲線を示すので、803 および 843 K における測定結果を $\log(W/W_\delta^*)$ と $\log(t/t^*)^{1/2}$ との関係を用いてそれぞれ Fig.6 および 7 に示す。両温度においても γ 相が出現すると δ 相の層幅が一時的に減少し、全相の成長速度が増大するなど

Fig.6 Logarithmic plot of W/W_δ^* vs $(t/t^*)^{1/2}$ at 803 K.

Fig.7 Logarithmic plot of W/W_δ^* vs $(t/t^*)^{1/2}$ at 843 K.

823 K の場合とまったく同じ傾向の相成長挙動を呈する。相成長変化の様子を 3 種類の温度について比較すると、温度が高くなるに従って γ 相は出現後の立ち上がりがより急となり、 δ 相は層幅の減少量が增大する。

Fig.5, 6 および 7 中の一点鎖線は比較のために示した傾きが 1 の直線であり、長時間後の相成長曲線はすべて一点鎖線に平行な直線となる。したがって $\log(t/t^*)^{1/2} = 0$ へ外挿してえられる W/W_δ^* の値を A とするとき、長時間後の相成長は式(5)で示される放物線則に従うものと考えてさしつかえない。

$$W = \{1.59 A \exp(-1.11 \times 10^4/T)\} t^{1/2} \quad (5)$$

ここで中括弧で示した項は相成長係数 k に相当するので、Fig.5~7 および式(5)から求めた δ および γ 相の相成長係数 k_δ および k_γ の値を Table 3 に示す。Table 3 において k_γ は温度が 803 から 843 K へと上昇すると約 5 倍増大し、一方 k_δ は温度の上昇とともに減少する。 k_δ の負の温度依存性については後述するとして k_δ の温度変化は k_γ

Table 3 Growth rate constants of δ and γ phase layers in ϵ -Cu diffusion couples.

Temperature (K)	803	823	843
$k_{\delta}/10^{-6}\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$	1.18	1.13	0.995
$k_{\gamma}/10^{-6}\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$	0.521	1.64	2.89

のそれに比べて無視しうる程小さいので, Fig. 5, 6 および 7 に見受けられる相成長曲線の相違が主として k_{γ} の温度依存性に基づくことは明らかである. γ 相の出現に伴う δ 相の層幅の一時的な減少量が高温ほど大きいのもおそらく高温になるに従って γ 相の成長速度が増大するからであり, 一般に遅れて出現する新相の成長速度が大きいほど既存相の受ける影響も大きいものと考えてよい.

Fig. 8 は Fig. 1 と同様の線分析曲線から求めた 823 K における ϵ , δ および γ 相の異相界面濃度と加熱時間との関係を示す. 図中濃度 C に付した添字は異相界面を示し, 例えば $C_{\delta\epsilon}$ であれば ϵ 相に接する δ 相の界面濃度を意味する. 時間は Fig. 5 と同様に $\log(t/t^*)^{1/2}$ で示しており, 時間軸に平行な点線は Hansen⁽⁸⁾ の平衡状態図から求めた 823 K における各相の平衡境界組成を示す. 各界面濃度は平衡境界組成にはほぼ一致し, t^* の相違および時間変化は認められない. 803 および 843 K における界面濃度にも時間変化が認められなかったため, 3 種類の温度について求めた各界面濃度の平均値をまとめて Table 4 に示す. Table 4 において δ 相の両界面濃度には 0.2~0.3 at% Sn 程度の温度変化が認められるに過ぎないが, γ 相は温度が上昇するに従って δ 相側界面濃度が激増, Cu 側界面濃度が減少する. このため γ 相は温度が 803 から 843 K へ上昇すると組成幅 $\Delta C_{\gamma} = C_{\gamma\delta} - C_{\gamma\text{Cu}}$ が約 7 倍増大する. 組成幅の増大とともに相成長係数が増大する⁽¹⁰⁾ので, 前述の Table 3 における k_{γ} の顕著な温度依存性が拡散係数もさることな

Fig. 8 Sn concentrations (at%) at phase boundaries vs logarithm of $(t/t^*)^{1/2}$ for ϵ -Cu diffusion couples annealed at 773 K and subsequently at 823 K. Dotted lines represent the equilibrium concentrations in the phase diagram.

Table 4 Sn concentrations (at%) at phase boundaries in ϵ -Cu diffusion couples annealed at 773 K and subsequently at 803, 823 and 843 K.

Temp. (K)	803	823	843
$C_{\delta\delta}$	24.9	24.9	24.9
$C_{\delta\epsilon}$	20.7	20.9	21.0
$C_{\delta\gamma}$	20.3	20.4	20.5
$C_{\gamma\delta}$	16.8	17.7	19.1
$C_{\gamma\text{Cu}}$	16.3	16.0	15.6

から ΔC_{γ} の上記温度依存性に基づくことは明らかである. k_{δ} の負の温度依存性については多相反応拡散では隣接相同志が互いに競合しながら成長するので^{(10)~(12)}, おそらく k_{γ} が顕著な温度依存性を有する結果生ずるのであり, γ 相の出現に伴う δ 相の層幅の一時的な減少もまた競合成長に基づくと考えられるが, この点については考察で詳述する.

IV. 数値解析

Fig. 1 において δ および γ 相の濃度分布がほぼ直線で近似しうるので, δ および γ 相中の濃度勾配をそれぞれ $-\Delta C_{\delta}/W_{\delta}$ および $-\Delta C_{\gamma}/W_{\gamma}$ と一定, さらに相互拡散係数もまた D_{δ} および D_{γ} 一定と仮定すると, Wagner の界面移動速度式⁽¹³⁾から γ 相出現後の δ および γ 相の成長速度がそれぞれ式 (6) および (7) で与えられる.

$$dW_{\delta}/dt = (D_{\delta}\Delta C_{\delta}/W_{\delta} - D_{\gamma}\Delta C_{\gamma}/W_{\gamma})/\Delta C_{\delta\gamma} - (-D_{\delta}\Delta C_{\delta}/W_{\delta})/\Delta C_{\delta\delta} \quad (6)$$

$$dW_{\gamma}/dt = (D_{\gamma}\Delta C_{\gamma}/W_{\gamma})/\Delta C_{\gamma\text{Cu}} - (D_{\delta}\Delta C_{\delta}/W_{\delta} - D_{\gamma}\Delta C_{\gamma}/W_{\gamma})/\Delta C_{\delta\gamma} \quad (7)$$

ここで ΔC_{δ} および ΔC_{γ} は前述したようにそれぞれ δ および γ 相の組成幅, $\Delta C_{\delta\delta}$, $\Delta C_{\delta\gamma}$ および $\Delta C_{\gamma\text{Cu}}$ はそれぞれ添字で示される異相間の濃度飛躍, 例えば $\Delta C_{\delta\delta} = C_{\delta\delta} - C_{\delta\epsilon}$ であり, 式 (6) の第 1 および第 2 項はそれぞれ δ/γ および ϵ/δ 界面, 式 (7) の第 1 項は γ/Cu 界面の移動速度を意味する. 式 (6) および (7) は相成長が放物線則に従う場合にも成立し, この場合両式を連立して解くことにより D_{δ} および D_{γ} がそれぞれ式 (8) および (9) で示されるので, 式 (6) および (7) はさらに式 (10) および (11) に変形しうる.

$$D_{\delta} = \Delta C_{\delta\delta} \{ (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) k_{\delta} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}} k_{\gamma} \} k_{\delta} / \{ 2\Delta C_{\delta} (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \} \quad (8)$$

$$D_{\gamma} = \Delta C_{\gamma\text{Cu}} \{ \Delta C_{\delta\delta} k_{\delta} + (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) k_{\gamma} \} / \{ 2\Delta C_{\gamma} (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \} \quad (9)$$

$$dW_{\delta}/dt = Z_{\delta\delta}/W_{\delta} - Z_{\delta\gamma}/W_{\gamma} \quad (10)$$

$$dW_{\gamma}/dt = Z_{\gamma\gamma}/W_{\gamma} - Z_{\gamma\delta}/W_{\delta} \quad (11)$$

ただし

$$Z_{\delta\delta} = (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) \{ (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) k_{\delta} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}} k_{\gamma} \} k_{\delta} / \{ 2\Delta C_{\delta\gamma} (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \} \quad (12)$$

$$Z_{\gamma\delta} = \{ \Delta C_{\delta\delta} / (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) \} Z_{\delta\delta} \quad (13)$$

$$Z_{\gamma\gamma} = (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \{ \Delta C_{\delta\delta} k_{\delta} + (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) k_{\gamma} \} k_{\gamma} / \{ 2\Delta C_{\gamma} (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \} \quad (14)$$

$$Z_{\gamma\delta} = \{ \Delta C_{\gamma\text{Cu}} / (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \} Z_{\gamma\gamma} \quad (15)$$

式(10)および(11)における係数 Z は Table 3 および 4 の実測値を用いて計算できるので、両式を連立して数値解析するならば相成長曲線を描くことが可能であり、この事情は式(4)を用いて式(10)および(11)をさらに変形してえられる連立微分方程式、式(16)および(17)についても同様である。

$$d(W_{\delta}/W_{\delta}^*)/d(t/t^*) = (Z_{\delta\delta}/k_{\delta}^2)/(W_{\delta}/W_{\delta}^*) - (Z_{\delta\gamma}/k_{\delta}^2)/(W_{\gamma}/W_{\delta}^*) \quad (16)$$

$$d(W_{\gamma}/W_{\delta}^*)/d(t/t^*) = (Z_{\gamma\gamma}/k_{\delta}^2)/(W_{\gamma}/W_{\delta}^*) - (Z_{\gamma\delta}/k_{\delta}^2)/(W_{\delta}/W_{\delta}^*) \quad (17)$$

実測結果と比較するには種々なる t^* についての結果が一致する $\log(W/W_{\delta}^*)$ 対 $\log(t/t^*)^{1/2}$ 曲線の方が都合がよいので、式(16)および(17)を電子計算機を使用、Runge-Kutta-Gill 法により数値解析した。初期値は $\log(t/t^*)^{1/2} = 0.030$ および Fig. 5, 6 および 7 の実測曲線から読み取った上記 t/t^* における W_{δ}/W_{δ}^* および W_{γ}/W_{δ}^* の値を使用、刻み幅は 2.5×10^{-6} から 0.25 までの 10 種類とし、 t/t^* とともに増大させた。

Fig. 9 に数値解析によって求めた 823 K における相成長曲線を実線で示す。比較のための実測結果は測定値のみ記してあり、解析結果は実測の相成長挙動を的確に再現していることがわかる。Fig. 10 および 11 はそれぞれ γ および δ 相についての 803, 823 および 843 K の各温度における解析結果と実測結果との比較を示し、実測結果を点線で解析結果を実線で示してある。 γ 相の解析曲線は短時間側で上方に、 δ 相は下方にずれる傾向を有し、これらの傾向は相成長変化の著しい高温ほど大きい。しかしいずれの度合は 843 K の最大ずれ部においても 2 割程度であり、実測曲線との一致度は高い。Wagner の界面移動速度式は相成長が拡散によって律速されることを前提とするので、 δ および γ 相の成長が拡散によって律速されていることは明ら

Fig. 9 Result of numerical calculation for growth behaviors of δ , γ and total phase layers in the case of formation of the γ phase behind the δ phase in ϵ -Cu diffusion couple at 823 K.

Fig. 10 Comparison of experimental and numerically calculated layer growth curves of the γ phase formed behind the δ phase in ϵ -Cu diffusion couples at 803, 823 and 843 K.

Fig. 11 Comparison of experimental and numerically calculated layer growth curves of the δ phase formed prior to the γ phase in ϵ -Cu diffusion couples at 803, 823 and 843 K.

かであり、 δ 相の複雑な成長挙動もまた拡散律速の結果生ずるものと考えられる。

V. 考 察

Fig. 9, 10 および 11 に示したように数値解析結果は γ 相出現後の複雑な相成長挙動を的確に再現する。したがって相成長が複雑な挙動を生ずる原因もまた解析に用いた一連の微分方程式の中に自ずから示されていると考えてよい。そこで解析に用いた微分方程式を検討することによって複雑な相成長挙動、主として δ 相の層幅の減少、回復現象について以下考察する。

まず式(16)および(17)、あるいは式(10)および(11)から t を消去すると式(18)がえられる。

$$dW_{\delta}/dW_{\gamma} = - \{ Z_{\delta\delta} (W_{\gamma}/W_{\delta}) - Z_{\delta\gamma} \} / \{ Z_{\gamma\delta} (W_{\gamma}/W_{\delta}) - Z_{\gamma\gamma} \} \quad (18)$$

ここで式(18)の係数 Z の間には式(12)~(15)から $Z_{\gamma\gamma}/Z_{\gamma\delta} > k_{\gamma}/k_{\delta} > Z_{\delta\gamma}/Z_{\delta\delta} > 0$ なる関係が存在し, W_{γ}/W_{δ} は実測結果から明らかのように 0 から k_{γ}/k_{δ} までの値を有する. 今 W_{γ}/W_{δ} を式(19)に示すように ω とおくと式(18)は積分可能であり, 積分の結果式(20)が求まる⁽¹⁴⁾.

$$W_{\gamma}/W_{\delta} = \omega \quad (19)$$

$$W_{\delta}/W_{\delta}^* = (1 - \omega/L)^{-N} \cdot (1 + \omega/M)^{-(1-N)} \quad (20)$$

ただし

$$L = k_{\gamma}/k_{\delta} \quad (21)$$

$$M = \{ \Delta C_{\delta\delta} / (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) + k_{\gamma}/k_{\delta} \} / \{ 1 + (k_{\gamma}/k_{\delta}) \Delta C_{\gamma\text{Cu}} / (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \} \quad (22)$$

$$N = \Delta C_{\delta\gamma} (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) / \{ \Delta C_{\gamma\text{Cu}} (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) k_{\gamma} / k_{\delta} + 2 (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) + \Delta C_{\delta\delta} (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) k_{\delta}/k_{\gamma} \} \quad (23)$$

式(20)において L, M および N は Table 3 および 4 に示した実測値を用いて計算しうる定数であるので, ω に任意の値を与えると W_{δ}/W_{δ}^* の値が, さらにこれらの値と式(19)とから W_{γ}/W_{δ}^* の値が求まる. 式(19)および(20)を用いて W_{δ}/W_{δ}^* と W_{γ}/W_{δ}^* との間に理論曲線が描けるので, Fig. 12 に 803, 823 および 843 K の各温度における理論曲線を示す. 理論曲線は実線で描いてあり, W_{γ}/W_{δ}^* が増大するに従って W_{δ}/W_{δ}^* が減少, 極小値を取った後回復する. δ 相の成長挙動に γ 相の成長が密接に関係していることがわかる. 図中種々なる記号の各点は比較のために併記した実測結果を示し, 実測結果は W_{δ}^* いいかえれば t^* のいかににかかわらずここでも 1 本の曲線で表わされ, 理論曲線とはほぼ完全に一致する. Fig. 5, 6 および 7 の $\log(W/W_{\delta}^*)$ 対 $\log(t/t^*)^{1/2}$ プロットにおいて種々なる t^* についての相成長曲線が一致するのは, t^* のいかににかかわらず, W_{γ}/W_{δ}^* と W_{δ}/W_{δ}^* との間に一定の関係が存在するためであり, t^* のいかににかかわらず相成長がほぼ理論式に従うことを意味する.

Fig. 12 Theoretical curves and experimental plots of W_{γ}/W_{δ}^* vs W_{δ}/W_{δ}^* .

Fig. 12 において W_{δ}/W_{δ}^* 対 W_{γ}/W_{δ}^* 曲線が W_{δ}/W_{δ}^* の極小値を示すので, $dW_{\delta}/dW_{\gamma} = 0$ とおくと式(18)から極小値における W_{γ}/W_{δ} が式(24)で求まり, 式(24)と式(20)とから W_{δ}/W_{δ}^* の極小値が式(25)で与えられる.

$$(W_{\gamma}/W_{\delta})_{W_{\delta}=\min} = Z_{\delta\gamma}/Z_{\gamma\gamma} = \{ \Delta C_{\delta\delta} / (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) + k_{\gamma}/k_{\delta} \} / \{ 1 + (k_{\gamma}/k_{\delta}) (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) / \Delta C_{\gamma\text{Cu}} \} \quad (24)$$

$$(W_{\delta}/W_{\delta}^*)_{\min} = [1 - \Delta C_{\delta\delta} \Delta C_{\gamma\text{Cu}} / \{ (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \}]^{-N} \cdot \{ 1 + (k_{\gamma}/k_{\delta}) \Delta C_{\gamma\text{Cu}} / (\Delta C_{\delta\gamma} + \Delta C_{\gamma\text{Cu}}) \}^{-(1-2N)} \quad (25)$$

式(25)から明らかのように, W_{δ}/W_{δ}^* の極小値は各界面における濃度飛躍 ΔC_{ij} , 相成長係数の比 k_{γ}/k_{δ} および N から成り, N もまた式(23)に示したように ΔC_{ij} と k_{γ}/k_{δ} で表わされる. W_{δ}/W_{δ}^* の極小値が温度の上昇とともに減少するのは, Table 3 および 4 から明らかのように, 主として k_{γ}/k_{δ} が温度とともに顕著に増大するためであり, 一般に隣接して出現する新相の相成長係数が大きいほど既存相の層幅の減少量が大きいことが数式の上からもわかる.

ところで W_{δ}/W_{δ}^* の極小値における W_{γ}/W_{δ} の値を示す式(24)は式(8)および(9)を用いて変形すると式(26)で示され, 式(24)および(26)はそれぞれ式(10)および(6)において $dW_{\delta}/dt = 0$ としたときの W_{γ}/W_{δ} に他ならない.

$$(W_{\gamma}/W_{\delta})_{W_{\delta}=\min} = (\Delta C_{\gamma}/\Delta C_{\delta}) \{ \Delta C_{\delta\delta} / (\Delta C_{\delta\delta} + \Delta C_{\delta\gamma}) \} D_{\gamma}/D_{\delta} \quad (26)$$

γ 相出現後の δ 相の成長挙動は式(18)からも説明可能であるが, 式(10)あるいは式(6)の方がより明瞭であるので, まず式(10)を用いて説明すると, γ 相出現後の $W_{\gamma} \ll W_{\delta}$ なる関係が成立する段階では $dW_{\delta}/dt < 0$ となって δ 相の層幅は時間の経過とともに減少し, この状態は γ 相が式(24)で示される層幅に成長するまで続く. さらに γ 相が成長すると式(10)は $dW_{\delta}/dt > 0$ となって δ 相の層幅が回復するものと思われる. その後放物線則に従って成長するまでの過程については, Fig. 12 の理論曲線から明らかのように, W_{γ}/W_{δ} の値がきわめて長時間後一定となるので, この値を ω_{∞} とおくと式(10)は積分可能であり, 初期値を $t=0$, $W_{\delta}=0$ とすれば積分の結果式(27)をうる.

$$W_{\delta} = \{ 2(Z_{\delta\delta} - Z_{\delta\gamma}/\omega_{\infty}) \}^{1/2} t^{1/2} \quad (27)$$

W_{γ} が増大するに従って W_{δ} も成長し, W_{γ}/W_{δ} の値が一定値 $\omega_{\infty} (=k_{\gamma}/k_{\delta})$ に達するに及んで回復後における δ 相が放物線則に従って成長するものと考えられる.

式(6)の第1および第2項は前述したようにそれぞれ δ/γ および ϵ/δ 界面の移動速度を意味する. 界面移動速度を用いて δ 相の成長挙動を説明するならば, 式(6)では界面が Cu 側へ移動する場合を正, ϵ 側へ移動する場合を負に定めたので, 第2項の符号から明らかのように ϵ/δ 界面は常に ϵ 側へ移動する. 第1項は W_{γ} と W_{δ} との大小関係によって一見正にも負にもなりうるが, 式(8)および(9)さらに $W_{\gamma}/W_{\delta} \leq k_{\gamma}/k_{\delta}$ を用いて第1項を変形すると, 界面の移動速度 ($d\xi_{\delta\gamma}/dt$) は式(28)で与えられる.

$$d\xi_{\delta\gamma}/dt \leq (\Delta C_{\gamma}/\Delta C_{\gamma\text{Cu}}) (D_{\gamma}/W_{\gamma}) \{ 1 - (\Delta C_{\gamma\text{Cu}}/\Delta C_{\delta\delta}) k_{\gamma} / k_{\delta} \} / \{ 1 + (1 + \Delta C_{\delta\gamma}/\Delta C_{\delta\delta}) k_{\gamma}/k_{\delta} \} \quad (28)$$

Table 3 および 4 から $(\Delta C_{\gamma\text{Cu}}/\Delta C_{\delta\delta})k_{\gamma}/k_{\delta} > 1$ であるので、式(6)の第1項は負、つまり $D_{\delta}\Delta C_{\delta}/W_{\delta} < D_{\gamma}\Delta C_{\gamma}/W_{\gamma}$ となつて δ/γ 界面もまた常に ε 側へ移動することがわかる。両界面の移動速度は W_{γ}/W_{δ} が式(26)で示される値より小さい場合には δ/γ 界面の方が、式(26)の値より大きくなると ε/δ 界面の方が速く、結果として δ 相は γ 相の成長に伴い層幅が減少、回復する。 δ 相の成長挙動に W_{γ}/W_{δ} の値が一見重要な役割を演ずるが、例えば式(6)第1項中の $D_{\delta}\Delta C_{\delta}/W_{\delta}$ および $D_{\gamma}\Delta C_{\gamma}/W_{\gamma}$ はそれぞれ δ および γ 相中の拡散流束を意味する。物理的には δ および γ 相中の拡散流束比が重要な役割を演ずるのであり、拡散流束が層幅に反比例するので γ 相出現後の $W_{\gamma} \ll W_{\delta}$ の段階では γ 相の拡散流束、したがって成長速度が相対的に大きく、この影響を受けて δ 相の層幅が減少する。 δ および γ 相が同時形成、放物線則に従って成長する場合について考えると両相中の拡散流束比は拡散係数と界面濃度のみによって決まる時間とは無関係な一定値を有する。 γ 相が遅れて出現する本実験の場合には拡散流束比が上記一定値とかけはなれた値となるので、上記一定値に達するよう時間変化を生ずる結果複雑な相成長挙動を生じ、拡散流束比が一定値に達して始めて放物線則に従って成長するものと考えられる。

以上、人為的に再現した非同時形成時の相成長挙動について数値解析および考察を試みたが、解析に用いた Wagner 式は相成長が拡散律速に基づく限り成立する。実際の非同時形成を生ずる 2 元系においても相成長が拡散によって律速され、拡散相の濃度分布が直線近似しうる場合には本実験と同様の数値解析が可能であり、解析結果はおそらく実験結果を的確に再現する。相成長曲線が Wagner 式によって記述されるとすれば実際の 2 元系における既存相もまた新相の出現によって層幅が一時的に減少することは前述の理由によって明らかである。それぞれの系によって拡散生成相の拡散係数および界面濃度が異なるので変化の度合が異なるのは当然のこととして、相成長挙動自体は本実験とまったく同様であり、本実験でえた結果は非同時形成時の一般的な相成長挙動を示すものと考えてよい。

VI. 結 論

1 種類の化合物相が既に拡散生成している 2 元系拡散対

に新たに別の化合物相を出現させた。いわば非同時形成現象を人為的に再現し、その相成長挙動を調べるとともに Wagner の界面移動速度式を用いて相成長曲線を数値解析した。結果は次のように要約される。

(1) 新相が出現すると既存相の層幅は減少、その後次第に回復する。新相は出現後しばらくの間急速に成長し、拡散相全体の層幅は新相の出現によって成長速度が増大する。

(2) 新相の出現に伴う既存相の層幅の減少量は新相出現時の既存相の層幅に比例して増大する。また新相の相成長係数が大きいほどより顕著となる。

(3) 上述の相成長挙動は相成長が拡散によって律速される限り非同時形成を生ずる一般の 2 元系に対しても当てはまる。

(4) Wagner 式に基づく数値解析結果は実験曲線ときわめてよく一致する。新相の出現に伴う既存相の成長挙動もまた Wagner 式を用いて説明しうる。Wagner 式は一般に非同時形成時の相成長挙動を再現、考察する上できわめて有用と考えてよい。

文 献

- (1) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 日本金属学会誌, **37**(1973), 724.
- (2) M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura: Trans. JIM, **15**(1974), 331.
- (3) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **64**(1978), 2215.
- (4) Th. Heumann and F. Heinemann: Z. Elektrochem., **60**(1956), 1160.
- (5) 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **42**(1978), 402.
- (6) 若松良徳: 未発表.
- (7) P. Steinmetz, B. Dupre and B. Roques: J. Less-Common Met., **48**(1976), 225.
- (8) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 737.
- (9) 武永芳雄, 大西正己: 日本金属学会講演概要, (1975・4月), 70.
- (10) 船水康宏, 渡辺勝也: 軽金属, **25**(1975), 179.
- (11) G. V. Kidson: J. Nuc. Mat., **3**(1961), 21.
- (12) G. B. Gibbs: J. Nuc. Mat., **20**(1966), 303.
- (13) W. Jost: *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Academic Press, New York, (1960), 69.
- (14) 笹原茂樹, 荒木和男, 森 滋勝, 森山 昭: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1121.