反応拡散対内における濃度-距離曲線の数値解析*

下崎 敏唯** 若松 良徳** 大西 正巳**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 7 (1988), pp. 639-645

Numerical Analysis of the Concentration-Penetration Profile in Multiple Phase Diffusion Couple

Toshitada Shimozaki**, Yoshinori Wakamatsu** and Masami Onishi**

A technique for the numerical calculation of the concentration-penetration profile in multiple phase diffusion couples has been proposed in consideration of the concentration dependence of interdiffusion coefficients and molar volumes on the basis of the so-called ξ coordinate. The concentration dependence of interdiffusion coefficients and the concentrations at phase boundaries in pure Ag-pure Zn diffusion couples have also been determined experimentally. By using these experimental values as well as those on molar volumes, the concentration-penetration profile in the diffusion couple has been calculated numerically. The results are in good agreement with the values obtained experimentally.

(Received March 3, 1988)

Keywords: *interdiffusion, reaction diffusion, numerical calculation, concentration-penetration profile, multiple phase diffusion couple, silver-zinc system, frame of reference*

I. 緒 言

2元系相互拡散において拡散領域内に中間相や濃度飛躍が存在するような拡散現象は反応拡散と呼ばれ、溶融亜鉛メッキ等の表面処理や超電導金属間化合物の製造法のような工業的技術にも重要な役割を演じている。したがって、拡散の過程で生成される中間相の層成長に関する研究は今日に至るまで数多くなされていて、例えば、Kidson⁽¹⁾は中間相の層成長速度におよぼす因子として、当該相およびこれに隣接する相の拡散係数と境界組成を挙げた。さらに、船水ら⁽²⁾あるいは辻ら⁽³⁾⁻⁽⁵⁾は計算機を用いて中間相の層成長挙動に関する数値解析を行っている。これらの研究の結果、中間相の層成長挙動におよぼす因子についての定量的な議論が可能となった。しかしながら、これらの数値解析においては全拡散層内で占める各拡散層の層厚の相互関係を知ることを主たる目的としているため、実際の拡散対内に形成される拡散層の濃度-距離曲線の形状について知ることはできない。これに対して単一相内の相互拡散においては任意の組成依存性を有する相互拡散係数およびモル体積の条件のもとで数値解析が可能となり濃度-距離曲線を描くことが出来るようになっている⁽⁶⁾。反応拡散におい

ても同様の解析が可能となれば、これまでに蓄積された多くの相互拡散係数に関するデータが利用できるようになるのみならず、従来の解析法で設定された仮定やモデルの検証も可能となる。そこで、本研究では反応拡散対内での濃度-距離曲線を数値解析によって決定する方法を提唱し、純銀-純亜鉛拡散対を使用して得られた実験結果と比較した。

II. 解 析 方 法

1. 微分方程式

一軸方向の相互拡散についての Fick の第2法則は一般に次式で記述される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\tilde{D} \frac{\partial C_i}{\partial X} \right) \quad (1)$$

ここで、 C_i は成分 i のモル濃度 (mol/m^3) であり、時間 t および場所 X の関数 $C_i(t, X)$ である。また、 $\tilde{D}$ は相互拡散係数 (m^2/s) であり、 C_i の関数 $\tilde{D}(C_i)$ である。合金中の部分モル体積が組成に依存する場合、あるいは反応拡散のようにある一つの相とそれに隣接する相との間に結晶構造の差異によって二相間で部分モル体積が不連続となる場合には式(1)は成立しない。このため、これまで幾人かの

** 九州工業大学工学部金属加工学科 (Department of Metal Processing Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

* 1987年10月日本金属学会熊本大会に発表

研究者達⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾はモル体積 V が濃度の関数であることを考慮して相互拡散係数を正しく求める方法を報告している。例えば, Cohen ら⁽⁸⁾は $d\xi = dX/V$ で定義される ξ 座標を提唱し, ξ 座標における連続の式を次式で表した。

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\tilde{D}_\xi \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \right) \quad (2)$$

ここで, N_i は成分 i のモル分率, $\tilde{D}_\xi = \tilde{D}/V^2$, である。式(2)は式(1)と同型式でありボルツマン変数を導入すると俣野⁽¹¹⁾による図式解法(俣野法)によって, 相互拡散係数を求めることができる。

式(2)を解くための初期条件を式(3)で与える。

$$t=0, \quad \xi < 0 \text{ において } N_i = N_i^- \\ 0 < \xi \text{ において } N_i = N_i^+ \quad (3)$$

ここで式(3)の $\xi=0$ は ξ 座標の俣野面である。式(2)は, ボルツマン変数 $\lambda = \xi/\sqrt{t}$ を導入することによって式(4)となる。

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dN_i}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(\tilde{D}_\xi \frac{dN_i}{d\lambda} \right) \quad (4)$$

式(4)の右边を展開し, $d^2N_i/d\lambda^2$ で整理する。

$$\frac{d^2N_i}{d\lambda^2} = -\frac{\lambda}{2\tilde{D}_\xi} \frac{dN_i}{d\lambda} - \frac{1}{\tilde{D}_\xi} \frac{d\tilde{D}_\xi}{dN_i} \left(\frac{dN_i}{d\lambda} \right)^2 \quad (5)$$

さらに式(5)に $\tilde{D}_\xi = \tilde{D}/V^2$ を代入して式(6)を得る。

$$\frac{d^2N_i}{d\lambda^2} = -\frac{\lambda V^2}{2\tilde{D}} \frac{dN_i}{d\lambda} - \left(\frac{1}{\tilde{D}} \frac{d\tilde{D}}{dN_i} - \frac{2}{V} \frac{dV}{dN_i} \right) \left(\frac{dN_i}{d\lambda} \right)^2 \quad (6)$$

式(6)を用いることにより異相界面が存在しない拡散対では, $\tilde{D}$ および V が濃度 N_i の関数として与えられている時, また, 異相界面が存在する拡散対では上記の他に異相界面の濃度が既知であれば初期値 λ^0 , $(dN_i/d\lambda)^0$ および N_i^0 を定めることにより, 十分に小さい刻み幅 $\Delta\lambda$ 間隔毎に逐次 $dN_i/d\lambda$ と N_i が, 例えば Runge-Kutta-Gill⁽¹²⁾ などの数値解析法で近似計算でき, 濃度-距離曲線が決定できる。しかしながら, 一般に初期値 λ^0 , $(dN_i/d\lambda)^0$ および N_i^0 は未知であるため, 濃度-距離曲線を決定する上で必要なことは, 式(3)の初期条件を満足するような初期値を定めることである。以下には簡単な為に異相界面が出現しない場合を想定し, 試行錯誤法による初期値の決定法について示し, その後に異相界面が出現する場合における隣接相の濃度および濃度勾配の関係について述べることにする。

2. 初 期 値

(1) 初期値 λ^0 , $(dN_i/d\lambda)^0$ および N_i^0 のうち, ここでは, 俣野面($\lambda=0$)に λ^0 を固定し, 式(3)の初期条件を満足するように残る2つの初期値, つまり俣野面の濃度 N_M と濃度勾配 $[(dN_i/d\lambda)_M = K_M]$ を決定する方法を試みる。Fig.1 は以下に述べる計算手順を模式的に示したものである。一般に, N_M および K_M は未知であるので, これらのどちらか一方(Fig.1 では N_M) を任意に設定し, 最初の

Fig.1 Schematic diagram for determination of the initial values λ^0 , N_i^0 and $(dN_i/d\lambda)^0$.

N_M の値を $N_M(1)$ と書く。 $N_M(1)$ を $(N_i^- + N_i^+)/2$ とし残された初期値 $(dN_i/d\lambda)^0 = K_M$ の値を種々変えることとし, 第1回目の K_M の値を $K_M(1)$ と書く。 $K_M(1)$ の設定が適当な場合には, 俣野面から負の方向に十分遠いと見なせる有限の位置 λ^- で濃度勾配が $dN_i/d\lambda \approx 0$ となり半無限固体の条件が満たされる (Fig.1(A) の a)。逆に, $K_M(1)$ の設定が適当でない場合には算術演算オーバーフローを生じたり濃度勾配の符号が逆転するなどの理由から演算不能となることがある (Fig.1(A) の a')。この時には順次 $K_M(1)$ の値を変え有限の位置 λ^- で濃度勾配が $dN_i/d\lambda \approx 0$ となるような $K_M(1)$ を決定することになる。初期値の設定が適当であっても $K_M(1)$ の値が大きすぎると $N_i^-(1) < N_i^-$ (Fig.1(A) の a), 小さすぎると $N_i^-(2) > N_i^-$ (Fig.1(A) の b) となるが, λ^- において $dN_i/d\lambda \approx 0$ を満足する $K_M(i)$ と $N_i^-(i)$ の関係を何組か決定しこれらの関係を図示することにより $N_i^-(j) = N_i^-$ となる (Fig.1(A) の c) $K_M(j)$ が j 回目 (通常 4~5) の計算の後に比較的容易に決定できる。この様にして定まる $K_M(j)$ を $N_M(1)$ に対応する値として $K^-\{N_M(1)\}$ と書くことにする。

(2) $\lambda=0$ は不変とし, 濃度 N_M について $N_M(2)$, $N_M(3)$, ..., $N_M(m)$ を考える。それぞれの $N_M(m)$ の値に対して(1)の手順を行い, j 回目の計算で位置 λ^- において $dN_i/d\lambda \approx 0$ および $N_i^-(j) = N_i^-$ を満足する $K^-\{N_M(2)\}$, ..., $K^-\{N_M(m)\}$ の値が定まる (Fig.1(B))。任意の俣野面での濃度 $N_M(m)$ と濃度勾配 $K^-\{N_M(m)\}$ の関係を関数近似し, $K^-\{N_M(m)\} = f\{\lambda=0, N_i = N_M$

(m)}で表すことにする。

(3) 同様に俣野面から正の方向に十分遠く、半無限固体の条件が満たされていると見なせる有限の位置 λ^+ において濃度勾配 $dN_i/d\lambda \approx 0$ および $N_i^+(j) = N_i^+$ を満たす任意の俣野面の濃度 $N_M(m)$ と濃度勾配 $K^+\{N_M(m)\}$ の関係も (1)(2) の操作を繰り返すことで定めることができる (Fig.1(C)). これらの関係から得られる近似式を $K^+\{N_M(m)\} = f\{\lambda = 0, N_i = N_M(m)\}$ で表す。

(4) $K^-\{N_M(m)\}$ と $K^+\{N_M(m)\}$ の近似式の交点から式 (3) の二通りの初期条件を同時に満足する俣野面での濃度 N_M と濃度勾配 K_M の値が唯一組定まる。

勿論、上記の手順において初期値を俣野面以外に設定することも可能である。本実験では後で述べるように、界面の濃度が既知であることを利用して λ の代わりに界面濃度 N_i を固定し式 (3) の初期条件を満足する界面の位置と濃度勾配を定めた。以上の方法は、初期値 λ^0 , $(dN_i/d\lambda)^0$ および N_i^0 を決定する一般的な方法である。

3. 異相界面での濃度勾配

反応拡散対内に存在する α/β 界面に着目し、上記の初期値の決定法に従って初期値 λ^0 を俣野面 $\lambda = 0$ (ここでは俣野面は α 相内に存在すると考えている) に設定し、残りの初期値 N_i^0 , $(dN_i/d\lambda)^0$ をそれぞれ任意に定め、更に刻み幅を $\Delta\lambda$ として、式 (6) を解析して得られた濃度 (N_i) と距離 (λ) の関係を模式的に Fig.2 に示した。図中、 $N_i^{\alpha\beta}$, $N_i^{\beta\alpha}$ は、 α/β 界面における α 相の β 相側および β 相の α 相側界面での成分 i のモル分率であり、予め実験によって決定されている値である。 $j(j=0, 1, \dots, n, n+1)$ 番目の計算における λ^j からの距離は $j \cdot \Delta\lambda$ で与えられその位置を λ^j で、また、 λ^j における濃度の計算値を N_i^j で表わしている。 α/β 界面は濃度が $N_i^{\alpha\beta}$ となる位置 $\lambda^{\alpha\beta}$ に存在するこ

Fig.2 Relationship between the distance λ and the concentration N_i calculated numerically near the α/β phase boundary.

とになるが、通常、 n 番目と $n+1$ 番目の計算で得られた濃度 N_i^n および N_i^{n+1} と $N_i^{\alpha\beta}$ は

$$N_i^n < N_i^{\alpha\beta} < N_i^{n+1}$$

の関係にあり、 λ^n と λ^{n+1} の間に位置することになる。濃度飛躍のない場合には n 番目の距離 λ^n , 濃度勾配 $(dN_i/d\lambda)_n$ および濃度 N_i^n を用いて計算される $n+1$ 番目の濃度 N_i^{n+1} は λ^{n+1} における値であるが、反応拡散の場合には後述のように λ^n に α/β 界面が存在すると近似すれば $n+1$ 番目のデータも λ^n に存在し、その濃度は $N_i^{\beta\alpha}$ と一致する。 β 相内の $n+2$ 番目以降の濃度を引続き計算するためには $n+1$ 番目の距離 λ^n および濃度 $N_i^{\beta\alpha}$ の他に濃度勾配 $(dN_i/d\lambda)_{n+1}$ の値が必要でありこの値は以下のように計算される。

一般に、界面の移動速度は界面での物質の収支を考慮した Wagner⁽¹³⁾ 式で記述されるが、Wagner 式には合金のモル体積の変化に基づく試料の膨張もしくは収縮に伴う移動量が考慮されていない。既に述べたように ξ 座標上ではいたるところで単位 ξ 当りに含まれる物質量は拡散時間によらず一定であり、体積変化に基づく界面の移動量は考える必要がないので ξ 座標上での物質収支式は Wagner 式と同形式の次式で書き表せる。

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{-1}{(N_i^{\alpha\beta} - N_i^{\beta\alpha})} \{ J_i^{\alpha\beta} - J_i^{\beta\alpha} \} \quad (7)$$

ただし

$$J_i^{\alpha\beta} = -\tilde{D}_{\xi}^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi} \right)_{\alpha\beta} \quad (8)$$

これらの式にボルツマン変数 $\lambda = \xi / \sqrt{t}$ を導入し、書き換えると

$$\left(\frac{dN_i}{d\lambda} \right)_{\beta\alpha} = - \left(\frac{V^2}{\tilde{D}} \right)_{\beta\alpha} \left\{ (N_i^{\beta\alpha} - N_i^{\alpha\beta}) \lambda^{\alpha\beta} - \left(\frac{\tilde{D}}{V^2} \right)_{\alpha\beta} \left(\frac{dN_i}{d\lambda} \right)_{\alpha\beta} \right\} \quad (9)$$

を得る。刻み幅 $\Delta\lambda$ が十分に小さいときには

$$N_i^n \approx N_i^{\alpha\beta} \approx N_i^{n+1} \quad (10)$$

および

$$\lambda^n \approx \lambda^{\alpha\beta} \approx \lambda^{n+1} \quad (11)$$

$$(dN_i/d\lambda)^n \approx (dN_i/d\lambda)_{\alpha\beta} \approx (dN_i/d\lambda)^{n+1} \quad (12)$$

と見なせるので n 番目もしくは $n+1$ 番目の λ , N_i および $dN_i/d\lambda$ の値 (Fig.2 では n 番目) をそれぞれ $\lambda^{\alpha\beta}$, $N_i^{\alpha\beta}$ および $(N_i/d\lambda)_{\alpha\beta}$ と見なし式 (9) に代入して $n+1$ 番目の濃度勾配 $(dN_i/d\lambda)_{\beta\alpha}$ が求まる。したがって、 $\lambda^{\beta\alpha}$, $N_i^{\beta\alpha}$ および $(dN_i/d\lambda)_{\beta\alpha}$ を使用して β 相内の $n+2$ 番目以降の濃度および濃度勾配も連続的に数値計算が可能となる。他の異相界面においても同様な計算が可能で、濃度飛躍を含む全拡散領域において濃度 (N_i) - 距離 (λ) を決定することができる。 ξ 座標上での距離 λ は非実験室座標であって λ を通常の X 座標に変換する必要がある。 ξ 座標の定義式 $d\xi = dX/V$ を書き換えれば $dX = Vd\xi$ となる。したがって、距離 X は濃度 N_i とモル体積 V および濃度 N_i と距

離 λ の関係から $V-\xi(=\lambda\sqrt{t})$ 曲線を求め $V-\xi$ 曲線を所定の区間で積分することによって求まる。

III. 実験方法

本実験では純銀(99.99%)と純亜鉛(99.99%)とで構成される拡散対を使用した。純銀試片には市販の厚さ 2 mm の板を、純亜鉛試片には市販のインゴットを切断して、それぞれ、約 10 mm×10 mm×3 mm としたものを使用した。亜鉛試片は鑄造組織のままを使用した。一方、純銀試片については結晶成長を目的として、1073 K に保持した真空焼鈍炉で 10.8 ks 加熱した。この結果得られた結晶粒径は約 1 mm であった。Ag および Zn 試片とも片側を耐水研磨紙およびバフで鏡面に仕上げた後、ステンレス製のクランプに挟んだ。拡散対の酸化を防ぐため精製アルゴンガス気流中で拡散加熱を行なった。加熱温度は 673 K とし、加熱時間を 14.4, 32.4, 57.6, 90.0 および 176.4 ks の 5 種類とした。加熱後、ただちに水中に焼き入れ、拡散方向に平行に拡散対を切断し、断面を上述の方法で鏡面に仕上げた。拡散領域を光学顕微鏡と E.P.M.A. で観察した。E.P.M.A. による主な分析条件は：加速電圧 25 kV, 試料電流 6×10^{-6} A, X 線の取り出し角, 0.222 rad, 試料送り速度 1/6, 1/3, 5/6 $\mu\text{m/s}$ である。X 線相対強度から亜鉛のモル分率への変換は ZAF 法で行った。

数値解析は、マイクロコンピュータ (NEC PC-9801 VM2) を用い、Runge-Kutta-Gill 法⁽¹²⁾による解析を行った。

IV. 実験結果

1. 拡散対に形成された拡散層

Hansen⁽¹⁴⁾の平衡状態図によれば Ag-Zn 2 元系には本実験温度の 673 K では純銀側から順に α , β , γ , ϵ および η 相が存在する。純 Ag-純 Zn 拡散対内に形成された拡散層の濃度(N_{Zn})-距離($\lambda_x = X/\sqrt{t}$)曲線を Fig.3 に示した。また、それぞれの拡散層の相境界組成を濃度-距離曲

Fig.3 Concentration (N_i)-penetration ($\lambda = X/\sqrt{t}$) profiles obtained experimentally in the pure Ag-pure Zn diffusion couples.

Table 1 Concentration, N_{Zn} , at phase boundaries.

Phase	N_{Zn}	
	Phase diagram	Experiment
α	0 ~ 39	0 ~ —
β	43 ~ 52	44.6 ~ 52.0
γ	58 ~ 63	59.4 ~ 63.2
ϵ	67 ~ 87	70.4 ~ 88.1
η	95 ~ 100	95.3 ~ 100

線から決定し状態図から読み取った値と比較して Table 1 に示した。 ϵ 相の γ 相側の実験値はこの組成域での濃度勾配が大きいことに起因して誤差も大きく状態図から読み取った値とも差異が認められるが、その他の相についての値は両者で良く一致しており β , γ , ϵ および η 相はほぼ状態図通りに出現することが明らかとなった。しかし、 α 相は層厚が薄いためか存在が確認できなかった。

2. 相互拡散係数の組成依存性

Sauer および Freise の式⁽¹⁰⁾は、式(2)の解の 1 つであり、体積変化を考慮して相互拡散係数を決定することができる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。そこで、ここでは Sauer および Freise の式をプログラミングして相互拡散係数を決定した。相互拡散係数を算出する際に必要となるモル体積の組成依存性⁽¹⁷⁾を Fig.4 に示した。また、各中間相について得られた相互拡散係数の組成依存性を Fig.5 に示した。 β , γ および ϵ 相中の相互拡散係数の対数は亜鉛濃度の増大にしたがってほぼ全組成域で直線的に増加するが、 ϵ 相の高亜鉛濃度側では相互拡散係数の増加率が減少する傾向がある。この傾向は筆者ら⁽¹⁸⁾が先に ϵ -Zn および γ -Zn 拡散対を用いて決定した ϵ 相の相互拡散係数の組成依存性でも認められており、 ϵ 相内で生じるとされている zone overlap 現象⁽¹⁹⁾に起因するものであると考えられる。Ag-Zn 系状態図によれば η 相の融点は Zn 濃度の増大に従って低下する。拡散現象における経験則の一つ、拡散係数は融点の低い組成ほど大きい、という観点からすれば η 相内での相互拡散係数は組成の増大にともなって増加することが予測されるが実際には Zn 濃度の増大に従って減少している。Santorio⁽²⁰⁾によれば η 相中の Ag および Zn のトレーサー

Fig.4 Concentration dependence of molar volume in Ag-Zn system.

Fig.5 Concentration dependence of interdiffusion coefficients in the β , γ , ϵ , and η phase layers for the Ag-Zn system.

拡散係数は何れも、Zn 濃度の増大(融点の低下)に従って減少し上記の経験則には従わないことが知られており、相互拡散係数の結果はトレーサー拡散係数と一致した組成依存性を示した。

3. 数値計算の結果

式(6)より、数値計算を行うために必要となるパラメータは境界組成とモル体積および相互拡散係数の組成依存性であり、モル体積および相互拡散係数の組成依存性についてはこれを関数で表す必要がある。ここでは V および $\tilde{D}$ の組成依存性を最小自乗法によって N_{Zn} の関数として多項式で近似した。Table 2 にはそれぞれの相の V と $\tilde{D}$ の近似式の係数を示した。既に示した Fig.4 および Fig.5 中の実線はこれらの多項式で近似された曲線であり、近似式は Table 1 に示した境界組成の範囲内で有効である。数値解析を行うにあたって 673 K における α 相の相互拡散係数($\tilde{D}_\alpha$ と表す)が明らかでない。このため、ここでは α 相内で $\tilde{D}_\alpha$ は組成に依らず一定と見なし $\tilde{D}_\alpha$ を 10^{-16} ~ 10^{-12} m²/s の範囲で変化させ、 $\tilde{D}_\alpha$ が α 相およびその他の相の層成長におよぼす影響について検討した。以下には、

主として $\tilde{D}_\alpha = 10^{-16}$ m²/s とし他の相の相互拡散係数については実験値を使用して純 Ag-純 Zn 拡散対内に形成された拡散層の濃度 - 距離曲線を決定した結果について述べる。

すでに述べたように、ここでは、異相界面の境界組成が既知であることから α/β 界面における α 相の濃度 $N_i^{\alpha\beta}$ を固定し式(3)の初期条件を満たす残りの初期値 $\lambda^\circ = \lambda^{\alpha\beta}$ と $(dN_i/d\lambda)^\circ = (dN_i/d\lambda)_{\alpha\beta}$ を決定した。この目的で、まず、 $\tilde{D}_\alpha = 10^{-16}$ m²/s とし初期条件 $dN_i/d\lambda \approx 0$ および $N_i = N_i^-$ を満足する $\lambda^{\alpha\beta}$ と $K_{\alpha\beta} = (dN_i/d\lambda)_{\alpha\beta}$ の関係を求めた。次に、 $\lambda^{\alpha\beta}$ を $K_{\alpha\beta}$ の 2 次関数で近似し、近似式を式(9)に代入して $(dN_i/d\lambda)_{\beta\alpha}$ を定め、初期条件 $dN_i/d\lambda \approx 0$ および $N_i = N_i^+$ を満足する $(dN_i/d\lambda)_{\alpha\beta}$ を試行錯誤法によって定めた。この結果 $\Delta\lambda$ を 2×10^{-10} m/s^{1/2} 以下にすれば式(10)(11)および(12)の近似が成立すること、 $\lambda^{\alpha\beta}$ および $K_{\alpha\beta}$ の値を -1.413×10^{-8} mol/m²/s^{1/2}, 2.504×10^{10} m²·s^{1/2}/mol とした時、式(3)の 2 通りの初期条件が満足されることが明らかとなった。同様に、 $\tilde{D}_\alpha$ の値を種々変えて濃度 - 距離曲線を計算した。実際に濃度 - 距離曲線を計算する場合、初期値の設定が解から著しく相違すると、濃度飛躍のない場合の算術演算オーバーフローなどによる計算不能に加えて異相界面において式(9)左辺 $(dN_i/d\lambda)_{\beta\alpha}$ が負となる可能性が増大するなどの理由から解を得るため試行錯誤法による多数回の繰り返し計算を行う必要があった。

Fig.6 には $\tilde{D}_\alpha$ を 10^{-12} から 10^{-16} m²/s の範囲で変化させて $N_i - \lambda$ 曲線を計算し、得られた $N_i - \lambda$ 曲線から $N_i - \lambda_x$ ($\lambda_x = X/\sqrt{t}$) 曲線を求めた結果を、 α/β 界面が原点となるようにして示した。 $\tilde{D}_\alpha$ が小さくなるに従って α 相の層厚は薄くなり $\tilde{D} \leq 10^{-11}$ の時には α 相は殆ど E.P.M.A. では検出できなくなることが分かる。逆に β 相の層厚は $\tilde{D}_\alpha$ が小さくなるに従って厚くなるが $\tilde{D}_\alpha$ が 10^{-13} m²/s よりも大きくなるとほとんど変化がない。同様に γ , ϵ および η 相の層厚も $\tilde{D}_\alpha$ が小さくなるに従って厚くなるが層幅の変化は β 相に較べて小さい。

Table 3 には数値計算で得られた濃度 - 距離曲線から β , γ および ϵ 相の層厚を求め、実験的に求めた層厚の平均値と比較して示した。 $\tilde{D}_\alpha \leq 10^{-10}$ では β , γ および ϵ 相の層厚にほとんど変化は見られず、 γ 相を除いて実験結果とも良く一致している。 γ 相における層厚の不一致は計算

Table 2 The coefficients of the polinominals which were obtained by the least square method to represent the concentration dependence of $\tilde{D}$ and V as a function of N_{Zn} .

Phase	K_{D0}	K_{D1}	K_{D2}	K_{D3}	K_{V0}	K_{V1}
	$\log(\tilde{D}: \text{m}^2/\text{s}) = K_{D0} + K_{D1}N_{Zn} + K_{D2}N_{Zn}^2 + K_{D3}N_{Zn}^3$				$V(10^{-6} \cdot \text{m}^3/\text{mol}) = K_{V0} + K_{V1}N_{Zn}$	
α	-16 ~ -12	0	0	0	10.21	-1.40
β	- 1.9302	- 0.6563	- 137.49	+205.28	10.41	-2.01
γ	- 7.7850	- 11.959	- 0.6078	+ 16.278	10.40	-1.63
ϵ	+399.09	-1548.1	+1928.8	-795.495	10.20	-1.39
η	-170.30	+ 205.34	+ 86.298	-134.62	8.39	0.706

Fig.6 Calculated concentration (N_i)-penetration ($\lambda = X/\sqrt{t}$) profiles in the pure Ag-pure Zn diffusion couples for various values of $\tilde{D}_a$.

Table 3 Thicknesses of diffusion layers determined numerically for various values of $\tilde{D}_a$. The values obtained experimentally are also shown.

Thickness of phase layers/ $m \cdot s^{-1/2}$			
$\tilde{D}_a$ (m^2/s)	β	τ	ϵ
10^{-12}	1.082×10^{-6}	0.316×10^{-6}	0.802×10^{-6}
10^{-13}	2.039×10^{-6}	0.344×10^{-6}	0.851×10^{-6}
10^{-14}	2.075×10^{-6}	0.349×10^{-6}	0.856×10^{-6}
10^{-15}	2.078×10^{-6}	0.349×10^{-6}	0.858×10^{-6}
10^{-16}	2.078×10^{-6}	0.350×10^{-6}	0.858×10^{-6}
Exp.	2.07×10^{-6}	0.38×10^{-6}	0.857×10^{-6}

に使用したそれぞれの拡散層(主として γ 相およびこれに隣接する相)の相互拡散係数あるいは境界組成が実験誤差のため正しく求められていない可能性を示唆しており、仮に、原因が γ 相の相互拡散係数のみにあるとすればこの値が実際より小さく評価されていることになる。また、反応拡散では、中間相が加熱の途中から出現したり、境界組成の濃度が時間に依存して変化する場合がある⁽²¹⁾⁽²²⁾。本研究で行った解析ではこれらの現象は生じないことを前提としているので、この様な現象が生じる系では相互拡散係数が実験的に求められたとしても、計算結果と実験結果は異なることになる。

V. 考 察

ここでは拡散対内に濃度飛躍が形成される場合について濃度-距離曲線の決定法について述べてきたが、拡散対内

に濃度飛躍が形成されない場合における濃度-距離曲線の決定は相境界における濃度勾配の関係を表す式(9)を考慮する必要がない点で、多相系の場合に比べて簡単に行える。このような体積変化の影響をも考慮にいった濃度-距離曲線の数値解析はこれまでも Duda ら⁽⁶⁾によって濃度飛躍のない場合について行われている。しかし、彼らは拡散の基礎方程式に質量流束を使用した表式を用いている点で本方法と異なり、また、彼らは3階微分方程式を解析しているのに対し、式(6)は2階微分方程式である点において本方法は簡便であるといえる。また、反応拡散における拡散層の成長速度を解析した辻⁽³⁾⁽⁴⁾の方法では体積変化の影響を考慮するために拡散層数に対応して異なる n 個の座標を用いて解析を行っているが、式(2)は単一の座標を用いている点で簡便であり、数値解析も辻の方法に比べ容易に行える。

中間相の層成長速度におよぼす因子として船水ら⁽²⁾はこれまでに Seith⁽²³⁾, Kidson⁽¹⁾, Baird⁽²⁴⁾, 西沢ら⁽²⁵⁾および辻ら⁽⁵⁾によって報告された因子を以下のようにまとめている。

- (1) 対象とする中間相の拡散係数の大小。
- (2) 隣接相の拡散係数の大小。
- (3) 対象とする中間相の組成幅の大小。
- (4) 対象とする中間相に隣接する2相領域の組成幅の大小。
- (5) 隣接する相との結晶構造の類似性。
- (6) 対象とする中間相の熱力学因子の大小。
- (7) 対象とする中間相の生成エネルギーの大小。
- (8) 対象とする中間相のモル体積の大小。
- (9) 相境界での両成分の元素の固有拡散係数の比。

船水ら⁽²⁾は各拡散相内で相互拡散係数は組成によらず一定と仮定して、中間相の層成長速度におよぼす因子について検討を行い、(1)から(4)の項目は互いに相補的であり、これらの因子を単独で取り扱うよりは $\tilde{D} \times \Delta C_i$ というパラメーターを考えた方が実験結果を比較的一般的に整理できることを示している。また、辻⁽⁵⁾はモル体積と関連した(8)の因子は(1)から(4)の項目に比べてその影響は小さいこと、その他の因子(5)(7)および(9)については、これらの因子を特に考慮する必要のないことを指摘している。既に明らかのように式(2)を数値解析する際に必要となるパラメーターは相互拡散係数とモル体積の組成依存性および境界組成のみであり、例えば、(5)(6)および(7)の因子が拡散層の成長速度に影響をあたえるとすれば相互拡散係数の大小関係、或は中間相の組成幅などに間接的な影響を与えられ得る。本実験結果は、 $\tilde{D}$ が組成に依存する場合にも上記因子(1)(2)中の相互拡散係数を平均的な相互拡散係数と言い替えることによって船水⁽²⁾および辻ら⁽⁵⁾の導いた結論はそのまま成立するものとみてよいことを示唆している。

相互拡散係数が組成に依存して変化する場合に $\tilde{D} \times \Delta C_i$ のような単純なパラメーターを導入して $\tilde{D}$ の組成依存性

と中間相の層成長速度を定量的に解析しようとするれば $\bar{D}$ の組成依存性を代表するような拡散係数の定義が不可欠となる。今日、平均的な相互拡散係数 $\bar{D}$ の定義については辻が⁽⁵⁾下式で与えられると仮定し、

$$\bar{D} = \frac{\int_{C_{j,j-1}}^{C_{j,j+1}} \bar{D} dC_i}{C_{j,j+1} - C_{j,j-1}}$$

平均的相互拡散係数を使用して計算された拡散層の層厚と実験結果がよく一致することを示している。ここで、上式において $C_{j,j+1}$ は j 番目の相の $(j \pm 1)$ 番目の相との相境界濃度である。しかしながら、式(7)から明らかなように、界面に対する異相界面の移動速度は界面での拡散係数の値に依存しているので、少なくとも界面と異相界面の相対的な位置関係は現実のものとは異なっていることになる。したがって、このような平均的相互拡散係数を利用する解析法は拡散層の層成長速度を調べる上では有用であるが、界面の位置が問題となる Kirkendall 効果によるマーカー移動等について数値解析を進展させようとするときにはもはや不都合となる。

VI. 総 括

Cohen らによって提唱された座標系における連続の式を解析し、反応拡散対内に形成される拡散層の濃度 - 距離曲線を数値解析によって決定する方法について述べるとともに Ag-Zn 2 元系の反応拡散の実験を行い得られた結果をもとに本方法を用いて濃度 - 距離曲線の数値解析を行った。数値計算で得られた拡散層の層厚は実験結果と実験値の誤差範囲内で良く一致すると見なせた。本方法によれば相互拡散係数および部分モル体積が組成に依存して変化する場合にも、何等、制約を設けることなく現実に即した濃度 - 距離曲線の決定が行える。したがって、これまで相互拡散係数やモル体積について何等かの仮定を設定することで論じられてきた中間相の層成長速度に及ぼす因子についてもより詳細な検討が可能となる。一方、ここで述べた方法では、濃度幅を持たない中間相が形成され拡散相内で濃度の変化が全く生じないような場合については濃度 - 距離曲線を解析することができない。これらの問題点および中間相の層成長におよぼす相互拡散係数の組成依存性と相を

代表する相互拡散係数との関係等については改めて報告する。

最後に、数値計算を行うにあたって多大なご協力を頂いた九州工業大学学生 中山 淳氏(現在: K.K. 東京製網)に深謝致します。

文 献

- (1) G.V.Kidson: J. Nucl. Mater., 3(1961), 21.
- (2) 船水康宏, 渡辺勝也: 軽金属, 25(1975), 179.
- (3) 辻 新次, 山中久彦: 日本金属学会誌, 35(1971), 1095.
- (4) 辻 新次: 日本金属学会誌, 41(1977), 670.
- (5) 辻 新次: 日本金属学会誌, 41(1977), 678.
- (6) J.L.Duda and J.S.Vrentas: Ind. Eng. Chem. Fundam., 5(1966), 71.
- (7) L.E.Trimble, D.Finn and A.Cosgarea, Jr.: Acta Met., 13(1965), 501.
- (8) M.Cohen, C.Wagner and J.E.Reynolds: Trans. AIME, 197(1953), 1534.
- (9) R.W.Balluffi: Acta Met., 8(1960), 871.
- (10) F.Sauer and Freise: Z. Electrochem., 66(1962), 353.
- (11) C.Matano: Japan. Phys., 8(1933), 109.
- (12) S.D.Conte and C.de Boer: 電子計算機による数値解析と算法入門, 吉澤 正訳(ブレイン図書出版), 丸善.
- (13) C.Wagner: Unpublished Work; W.Jost: *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, (1969)の p.69 より p.75 まで引用されている.
- (14) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), p.62.
- (15) 孫 鳳根, 佐野忠雄: 日本金属学会誌, 41(1977), 1113.
- (16) F.J.A.den Broder: Scripta Met., 3(1969), 321.
- (17) W.P.Pearson: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon Press, New York, (1956), p.308.
- (18) 下崎敏唯, 大西正巳: 日本金属学会誌, 42(1978), 1083.
- (19) T.B.Massalski and H.W.King: Acta Met., 10(1962), 1171.
- (20) C.J.Santoro: Phys. Rev., 179(1969), 593.
- (21) M.Onishi, Y.Wakamatsu and H.Miura: Trans. JIM, 15(1974), 331.
- (22) 大西正巳, 若松良徳, 下崎敏唯: 日本金属学会会報, 18(1979), 174.
- (23) W.Seith: *Diffusion in Metallen*, Berlin Springer Verlag., (1955), p.158.
- (24) J.D.Baird: J. Nucl. Energy, A, 11(1960), 81.
- (25) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, 34(1970), 629.