拡散対の濃度均一化過程に生ずる 多相拡散の数値解析

辻 新次 頃安貞利

帝京大学理工学部機械・精密システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 1 (1997), pp. 8-17

Numerical Analysis of Multiphase Diffusion in Homogenization Process of Diffusion Couples

Shinji Tsuji and Sadatoshi Koroyasu

*Department of Mechanical and Precision System, School of Science and Engineering, Teikyo University,
Utsunomiya, Tochigi 320*

A general model to treat multiphase diffusions in a semi-infinite couple after impregnation, a finite/semi-infinite couple and a finite/finite couple is presented on the finite difference solutions with a variable-grid. In the model, the numerical solutions previously presented for the multiphase diffusions in a semi-infinite medium whose surface is maintained at a constant concentration, and an infinite medium are used as a means of giving the initial conditions, respectively.

Critical layer widths for the occurrence of a new phase and for the disappearance of a preexisting phase, and critical values defining whether to calculate the change in concentration for a terminal phase are introduced in this model in order to diminish the number of iterations in the calculation and successfully to apply its model to a great variety of binary alloys.

The resultant surface concentrations and layer widths of existing phases at any time, for example, may be given as part of data which have been stored in the form of concentration profiles as a function of diffusion time. Typical examples to which the model has been applied are discussed.

(Received September 5, 1996)

Keywords: binary alloy, impregnated semi-infinite couple, finite/semi-infinite couple, finite/finite couple, homogenization, multiphase diffusion, finite difference method

I. 緒 言

拡散領域内に異相界面や、金属間化合物などの中間相が形成される相互拡散現象は、一般に、多相拡散あるいは反応拡散と呼ばれている。著者は無限体および半無限体における2元系多相拡散を2変数問題として取り扱い、これらの解を数値的に求める方法を既に明らかにした⁽¹⁾⁽²⁾。

一方、浸透処理後拡散処理を行った半無限拡散対、有限厚さの薄板よりなる有限/有限拡散対、および有限/半無限拡散対などにおける多相拡散は、それぞれ、Al浸透処理後の組成調整法として⁽³⁾、金属間化合物の新しい製法の一つとして⁽⁴⁾⁽⁵⁾、シリコンウェハとスパッタされた金属薄膜間におけるシリサイド形成⁽⁶⁾⁽⁷⁾や加熱によるめっき皮膜と素地との相互拡散による新相の形成⁽⁸⁾⁽⁹⁾といった実用的観点からも注目を浴びている。しかし、これらの多相拡散においては拡散の進行とともに表面濃度が減少する結果、表面に近い相の消失が起こりそれに前後して内側の相の層幅が増加から減少に転

じるなどの複雑な過程を伴って、拡散対内における濃度の均一化に向けて拡散が進行する。このような拡散現象に対してはボルツマン変数の導入が不可能であり、もはや解析的に解くことは不可能となる。

相消失を伴い、組成の均一化に向かって進行する2元系多相拡散に関して、既にHeckelら⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾が、また最近下崎ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾が差分法を用いた数値解析法を明らかにしている。このような問題に対して差分法に基づく数値計算を行う場合、各相での濃度-距離曲線が初期値として与えられていることが必要である。Hicklらは半無限体における多相拡散の解析解を初期値として用いているが、彼らの方法⁽³⁾⁽¹¹⁾では、解析解は3相までが限度であり、4相以上の一般的な解は与えられていない。一方下崎らは、初期値を試行錯誤法で求めることによって、この問題を解決している⁽¹³⁾。しかし、格子点を拡散領域全般にわたって等間隔に定めているので、層厚さが相によって極端に異なる場合、距離行分割数が多くなるため計算時間が著しく長くなり、また異相界面が格子点に必ずしも位置しないため、取扱いが煩雑となる。

本研究の目的は、既に明らかにした2元系多相拡散に関する数値解析解⁽¹⁾⁽²⁾から計算した濃度-距離曲線を初期値として与え、相の消失を伴い、濃度の均一化に向かって進行する多相拡散をシミュレートする数値計算法を明らかにすることにある。なお本研究においては、浸透処理後均一化拡散処理を行う半無限型拡散試料、有限/有限拡散対および有限/半無限拡散対における多相拡散を解析の対象としている。

本方法によって得た数値計算結果を他の研究者らによって得られた実験結果と比較検討するとともに、計算精度および計算時間の各種計算条件への依存性を明らかにするのも本研究の目的の一つである。

II. 数 値 解 析

1. 初期値

本研究においては下記の仮定に基づいて数値解析を行った。

- (1) 異相界面は一樣な平面を形成する。
- (2) 異相界面における境界組成は拡散時間に依存しない。
- (3) 各相の相互拡散係数は組成に依存しない。
- (4) 拡散成分の部分モル体積は系のあらゆる組成に関して一定である。

有限/半無限拡散対は、濃度 C_- および厚さ $(-L_-)$ を有する有限体と、濃度 C_+ および厚さ L_+ を有する半無限体から構成されるものとする。この型の拡散対に関して、任意の拡散時間、すなわち差分法での任意の時刻行 i における濃度-距離曲線を模式的に Fig. 1 に示す。距離刻み幅としては、相による層幅の違いを無視して、すべての相に関して層幅がある整数値で除した値を用いた。したがって、各相の距離刻み幅は、拡散時間とともに変動する値をとることになる。すなわち、時刻行 i における相 j の距離刻み幅を

$$\Delta x_j^i = \frac{X_{j,m}^i - X_{j,0}^i}{m} \quad (1)$$

Fig. 1 Schematic representation of a finite/semi-infinite diffusion couple and symbols used.

によって表すことにする。ここで、 $X_{j,0}^i$ および $X_{j,m}^i$ は、Fig. 1 に示すように、それぞれ時刻行 i における相境界 $(j, 0)$ および (j, m) の侯野界面からの距離を表す。なお、図において L_- および L_+ は、それぞれ、拡散対左端および同右端の侯野面からの距離を表す。

相 j における距離刻みの順序数を、一般的に、 $k (\leq m, \geq 0)$ によって表記すると、試料左側からの距離刻みの順序数は $m(j-1) + k$ によって示されるが、簡単のためにこれを (j, k) によって表すことにする。また格子点は $[i, (j, k)]$ によって表記する。濃度の初期値、すなわち格子点 $[0, (j, k)]$ に対応する濃度 $C_{j,k}^0$ として次の二つの濃度-距離曲線上にあるそれらを考えた。

(a) Fig. 2 に示すような、表面濃度 C_s が一定な条件で物質が出入りする半無限拡散対の拡散時間 t_0 における濃度-距離曲線。

(b) Fig. 3 に示すような、二つの試料からなる拡散対において左端濃度が Δc_- の濃度変化を起こした拡散時間 t_0 における濃度-距離曲線。

濃度としては単位体積中の拡散成分のモル数で定義した。な

Fig. 2 Schematic representation of the initial condition for homogenization of a semi-infinite diffusion couple.

Fig. 3 Schematic representation of the initial condition for homogenization of a finite/semi-infinite diffusion couple.

お, 下記においては状況(a)を初期状態とする拡散対を半無限均一化拡散対, 状況(b)を初期状態とする拡散対をめっき拡散対と呼ぶことにする.

状況(a)に関する表面形成相, 内部形成相および右端拡散相での濃度は, それぞれ, 次式で与えられる⁽²⁾.

$$c_{i,k}^0 = c_s - \frac{C_s - C_{i,m}}{\operatorname{erf}(\omega_{i,0}) - \operatorname{erf}(\omega_{i,m})} \times \{\operatorname{erf}(\omega_{i,0}) - \operatorname{erf}[x_{i,k}^0 / (4\tilde{D}_i t_0)^{1/2}]\},$$

$$L_- \leq x \leq X_{i,m}, \quad (2)$$

$$c_{j,k}^0 = C_{j,0} - \frac{C_{j,0} - C_{j,m}}{\operatorname{erf}(\omega_{j,0}) - \operatorname{erf}(\omega_{j,m})} \times \{\operatorname{erf}(\omega_{j,0}) - \operatorname{erf}[x_{j,k}^0 / (4\tilde{D}_j t_0)^{1/2}]\},$$

$$X_{j,0} \leq x \leq X_{j,m}, \quad (3)$$

$$c_{n,k}^0 = C_+ + \frac{C_{n,0} - C_+}{1 - \operatorname{erf}(\omega_{n,0})} \cdot \{1 - \operatorname{erf}[x_{n,k}^0 / (4\tilde{D}_n t_0)^{1/2}]\},$$

$$X_{n,0} \leq x \leq L_c. \quad (4)$$

ここで, 式(4)の L_c は相 n の計算上での右端である.

一方, めっき拡散対の状況(b)に対応する初期拡散時間 t_0 は, Fig. 3 に示すように, $C_{i,0}^0$ として $(C_- - \Delta c_-)$ を下式に代入することによって求めた. 状況(b)を初期濃度としたのは計算時間をできるだけ短縮するためである. 状況(b)における内部形成相および右端拡散相での濃度は, 半無限拡散対と同じくそれぞれ式(3)および(4)によって与えられるが, 左端拡散相での濃度に関しては次式によって与えられる⁽¹⁾⁽²⁾.

$$c_{i,k}^0 = C_- - \frac{C_- - C_{i,m}}{1 + \operatorname{erf}(\omega_{i,m})} \cdot \{1 + \operatorname{erf}[x_{i,k}^0 / (4\tilde{D}_i t_0)^{1/2}]\},$$

$$L_- \leq x \leq X_{i,m}. \quad (5)$$

ここで, 式(2)における $\omega_{i,0}$, 式(2)~(5)において相境界濃度を表す下付き添え字 $(j, 0)$ および (j, m) は, それぞれ, 文献⁽¹⁾⁽²⁾における ω_s , 下付き添え字 $(j, j-1)$ および $(j, j+1)$ に対応する.

2. 均一化過程における拡散方程式

仮定(1)~(4)の下で濃度の初期値が式(2)~(4)または式(3)~(5)で与えられる拡散対の均一化過程においては, 上記仮定に引続き

(5) 左端表面を出入りする拡散成分のモル数は0である. という条件下で拡散が進行すると仮定する. さらに拡散成分の濃度変化が右端表面に及ぶ場合には

(6) 右端表面を出入りする拡散成分のモル数は0であることを仮定する.

一方, 仮定(3)が妥当と考えられる場合, 各相内における相互拡散は次の Fick の第2法則によって記述される. すなわち

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D}_j \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (6)$$

多相拡散においては, 一般に相 j から異相界面 $j/j+1$ へ移動した拡散成分のモル数は界面 $j/j+1$ から相 $j+1$ へのモル数に等しいので,

$$\frac{dX_{j,m}}{dt} = \left\{ \tilde{D}_{j+1} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{j+1,0} - \tilde{D}_j \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{j,m} \right\} / (C_{j,m} - C_{j+1,0}) \quad (7)$$

が成り立つ.

仮定(5)から

$$\tilde{D}_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{1,0} = 0. \quad (8)$$

なお, Fig. 2 または Fig. 3 において $L_c = L_+$ となったとき, この拡散対は右端に関して無限厚さから有限厚さになったものとする. このとき, 仮定(6)から

$$\tilde{D}_n \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{n,m} = 0 \quad (9)$$

が成立する.

任意の異相界面 $X_{j,0}$ は侯野界面から観測すると, $dX_{j,0}/dt$ なる速度で移動している. この相境界の移動を考慮した Murray-Landis の可変格子⁽¹⁵⁾を用いると, $X_{j,k}$ における濃度の時間変化は,

$$\frac{dc_{j,k}}{dt} = \frac{\partial c_{j,k}}{\partial x_i} \cdot \frac{dx_{j,k}}{dt} + \frac{\partial c_{j,k}}{\partial t} \quad (10)$$

によって表される.

3. 差分方程式

相境界 (j, m) が侯野界面から移動する速度は

$$\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} = \frac{X_{j,m}^{i+1} - X_{j,m}^i}{\Delta t^i} \quad (11)$$

によって定義される. ここで Δt^i は時間行 i と時間行 $i+1$ との時間幅を表し, 上付きの i はこの時間幅が一般に拡散時間とともに変動することを表す. 一方, この速度は, 式(7)を4点公式を用いて差分化した次式によって表すことができる. すなわち

$$\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} = \frac{1}{C_{j,m} - C_{j+1,0}} \cdot \left[\tilde{D}_{j+1} \times \frac{2c_{j+1,3}^i - 9c_{j+1,2}^i + 18c_{j+1,1}^i - 11c_{j+1,0}^i}{6\Delta x_{j+1}^i} - \tilde{D}_j \cdot \frac{-2c_{j,m-3}^i + 9c_{j,m-2}^i - 18c_{j,m-1}^i + 11c_{j,m}^i}{6\Delta x_j^i} \right],$$

$$j=1, 2, \dots, n-1. \quad (12)$$

相互拡散係数が濃度に依存しない場合の Fick の第2法則, すなわち式(6)は陽解法⁽¹⁶⁾に基づく

$$\frac{\partial c_{j,k}}{\partial t} = \tilde{D}_j \frac{c_{j,k-1}^i - 2c_{j,k}^i + c_{j,k+1}^i}{(\Delta x_j^i)^2} \quad (13)$$

によって記述される. 一方, 式(10)の左辺の項および右辺第1項は, それぞれ

$$\frac{dc_{j,k}}{dt} = \frac{c_{j,k}^{i+1} - c_{j,k}^i}{\Delta t^i}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_{j,k}}{\partial x_j} = \frac{c_{j,k+1}^i - c_{j,k-1}^i}{2\Delta x_j^i}. \quad (15)$$

また, 式(10)の右辺第1項右側は次の差分式に変換される. すなわち

$$\frac{dx_{j,k}}{dt} = \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} + \frac{x_{j,k} - X_{j,0}^i}{X_{j,m}^i - X_{j,0}^i} \left(\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} - \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} \right). \quad (16)$$

上式は、式(1)から明らかなように、一般に次式によって表すことができる。すなわち

$$\frac{dx_{j,k}}{dt} = \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} + \frac{k}{m} \cdot \left(\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} - \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} \right). \quad (17)$$

式(13), (14), (15)および(17)を式(10)に代入すると、一般に、時刻行 $i+1$ における距離刻み (j, k) での濃度は

$$c_{j,k}^{i+1} = c_{j,k}^i + \frac{c_{j,k+1}^i - c_{j,k-1}^i}{2\Delta x_j^i} \cdot \left\{ \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} + \frac{k}{m} \cdot \left(\frac{dX_{j,m}^{i+1}}{dt} - \frac{dX_{j,0}^{i+1}}{dt} \right) \right\} \\ \times \Delta t^i + \gamma_j^i (c_{j,k-1}^i - 2c_{j,k}^i + c_{j,k+1}^i) \quad (18)$$

によって与えられる。

上式の γ_j^i は

$$\gamma_j^i = \tilde{D}_j \cdot \frac{\Delta t^i}{(\Delta x_j^i)^2} \quad (19)$$

によって定義される。

ここで、上式の Δt^i は次のようにして定めた。まず、 γ_0 を 0.5 以下の任意の値に設定した次式、すなわち

$$\Delta t_j^i = \gamma_0 \cdot \frac{(\Delta x_j^i)^2}{\tilde{D}_j} \quad (20)$$

から、すべての相に関する時間刻み幅を定める。次に、それらの中で最も小さい値を Δt^i として採用した。すなわち

$$\Delta t^i = \text{MIN}(\Delta t_j^i). \quad (21)$$

均一化拡散時間 t は Δt^i の総和に等しいので、次式が成立する。

$$t = \sum_i \Delta t^i. \quad (22)$$

一方、時刻行 $i+1$ の $x=L_-$ および $x=L_+$ における濃度は、差分式(12)において、濃度勾配を表す項を 0 とおいた式、すなわち

$$C_{l,0}^{i+1} = \frac{18C_{l,1}^{i+1} - 9C_{l,2}^{i+1} + 2C_{l,3}^{i+1}}{11}, \quad (23)$$

$$C_{n,m}^{i+1} = \frac{18C_{n,m-1}^{i+1} - 9C_{n,m-2}^{i+1} + 2C_{n,m-3}^{i+1}}{11} \quad (24)$$

によって与えられる。

4. 計算上での留意点および計算の流れ

相 n の計算上の右端として拡散対の右端 L_+ を考えると、計算の初期においては相 n の殆どの距離刻みにおいて濃度は C_+ となる。このことは式(12)によって与えられる相境界 $(n-1, m)$ の移動速度が必ずしも正確ではないことを意味し、これを避けるためには距離行分割数 m を大きくする必要がある。しかし、このことは式(1)および(20)から明らかなように時間刻みが小さくなること、すなわち繰り返し計算の回数が増え、計算時間が長くなることを意味する。したがって、ここでは相 n の計算上の右端 L_c は次のように拡散時間の関数として与えることにした。すなわち、距離刻み (n, m) における濃度として Fig. 2 または Fig. 3 に示すような $(C_+ + \Delta c_+)$ を考え、この値を式(4)に代入して得られる

[] 内の値を η_c とすると、 L_c は次式によって与えられる。すなわち

$$L_c = X_{n,m}^i = \eta_c \{4\tilde{D}_n(t_0 + t)\}^{1/2}. \quad (25)$$

一方、仮定(5)に基づくと、表面相 1 に関しては、拡散対の左端表面を出入りする拡散成分のモル数は 0 である。しかし、内部隣接相に向かっては絶えざるモル移動の流れが存在する。したがって、拡散時間が十分に長い場合には、表面相の層幅は漸次薄くなり、ついには消失していくことになる。このときの相消失臨界層幅を δW で表すことにする。

上記差分式を用いた逐次繰り返し計算の流れを簡条書きにして以下に示す。

(1) 半無限拡散対については、与えられた初期濃度、相境界濃度、相境界に関するパラメータ ω 、相互拡散係数および拡散浸透時間 t_0 を用いて、式(2), (3)および(4)から、各格子点 $[0, (j, k)]$ における濃度を計算する。めっき拡散対については、状況(b)に対応する拡散時間 t_0 と、半無限拡散対と同様なデータを用いて、式(5), (3)および(4)から各格子点における初期濃度を計算する。

次に、位置 L_- から俣野界面に至るまでの距離、および俣野界面から相境界 $(l, 0)$ および (j, m) に至るまでの距離を、それぞれ、

$$L_- = X_{l,0}^0 = \omega_{l,0} (4\tilde{D}_l t_0)^{1/2}, \quad (26)$$

$$X_{j,m}^0 = \omega_{j,m} (4\tilde{D}_j t_0)^{1/2} \quad (27)$$

から計算する。位置 L_c に関する距離は $t=0$ とおいた式(25)から計算する。なお、めっき拡散対の場合の L_- はめっき層の厚さを表す。

(2) 仮定(4)から

$$X_{j,0}^i = X_{j-1,m}^i \quad (28)$$

が成立し⁽¹⁾⁽²⁾、時刻行 i に関する $X_{j,0}$ ($j=2, 3, 4, \dots, n$) が与えられる。

(3) 式(1), (20)および(21)から Δt_i を求め、式(19)から時刻行 i に関する γ_j を求める。

(4) 式(12)から時間行 $i+1$ に関する相境界 $X_{j,m}$ の移動速度を求める。 $X_{l,0}$ の移動速度、および $L_c = L_+$ の場合の $X_{n,m}$ の移動速度は、それらの相境界が俣野界面に固定されているので、値 0 を代入する。 $L_c < L_+$ の場合、時刻行 $i+1$ における $X_{n,m}$ の値を式(27)から求め、これを式(11)に代入することによって $X_{n,m}$ の移動速度を求める。なお、式(28)から明らかなように、相境界 $X_{j,m}$ の移動速度は $X_{j+1,0}$ のそれに等しい。

(5) 式(11)に、時刻行 $i+1$ における $dX_{j,m}/dt$ および Δt_i を代入して、時刻行 $i+1$ における $X_{j,m}$ を求める。

(6) 時刻行 i における濃度、パラメータ γ_j および時刻行 $i+1$ における相境界移動速度を式(18)に代入して、時刻行 $i+1$ における濃度を求める。 $X_{l,0}$ および $L_c = L_+$ の場合の $X_{n,m}$ における濃度は、それぞれ式(23)および(24)から求める。 $L_c < L_+$ の場合、 $X_{n,m}$ の濃度は $C_+ + \Delta c_+$ によって定義される。

(7) 表面相の層幅が δW 以下の場合、表面相は消失した

ものとみなし、内部隣接相を表面相とする。また、式(22)が成立した場合には計算は終了する。そうでない場合には時間行 $i+1$ を新しい時間行 i として過程(3)に戻る。

なお、めっき拡散対の相 1 または相 n の領域において、ならびに半無限均一化拡散対の相 n の領域において、拡散による濃度変化が殆ど認められない場合、それぞれの領域においては次式が成立する。すなわち

$$c_1^k = C_- \quad (29)$$

ここに、 $k=1, 2, \dots, m-1$,

$$c_n^k = C_+ \quad (30)$$

ここに、 $k=2, 3, \dots, m$ 。

この場合、異相界面 $1/2$ および $(n-1)/n$ におけるモル収支の式(7)は、それぞれ

$$\frac{dX_{1,m}^{i+1}}{dt} = \frac{1}{C_- - C_{2,0}} \cdot \tilde{D}_2 \cdot \frac{2c_{2,3}^i - 9c_{2,2}^i + 18c_{2,1}^i - 11c_{2,0}^i}{6\Delta x_2^i} \quad (31)$$

および

$$\frac{dX_{n-1,m}^{i+1}}{dt} = \frac{-1}{C_{n-1,m} - C_+} \cdot \tilde{D}_{n-1} \times \frac{-2c_{n-1,m-3}^i + 9c_{n-1,m-2}^i - 18c_{n-1,m-1}^i + 11c_{n-1,m}^i}{6\Delta x_{n-1}^i} \quad (32)$$

の差分式によって表すことができる。

式(29)および(31)を適用しなければならない状況としては

$$C_- - C_{1,m} < \delta_c \quad (33)$$

または

$$\omega_{1,m} < -\Omega_{\max} \quad (34)$$

を考える。ここに、 δ_c は十分に小さい値の濃度幅、 $\Omega_{\max}$ は十分に大きい正の値とする。式(30)および(32)を適用しなければならない状況としても、同様に、以下の条件を考える。

$$C_{n,0} - C_+ < \delta_c \quad (35)$$

または

$$\omega_{n,0} > \Omega_{\max} \quad (36)$$

III. 数値計算結果の検証と考察

本数値解析が2元系多相拡散対における濃度の均一化過程に関して与える情報について、実験結果との対比を行いながら、様々な観点から検討および考察を行った。また、種々の多相拡散現象をシミュレートするためには、II. 数値解析で与えた基本的な数値解析のみでは不十分であるので、上記解析にいくつかの補足を行った。検証は三つの型の拡散対、すなわち半無限均一化拡散対、めっき拡散対および薄膜/薄膜拡散対に関して行った。

1. 半無限拡散対

半無限均一化拡散対に関する計算例として Al-Ni 系を取り上げた。入力値としての相互拡散係数、相境界組成、および

Table 1 Phase boundary compositions⁽¹⁷⁾ N and interdiffusion coefficients $\tilde{D}$, and obtained parameters ω for the Boltzmann type of semi-infinite couple in the Al_3Ni_2 - AlNi - AlNi_3 -(Ni) system at 1043 K. These values were used for calculating Figs. 4 and 5.

Phase(j)	$N_{j,0}$ (at%Al)	$N_{j,m}$	$\tilde{D}_j$ (m^2/s)	$\omega_{j,0}$	$\omega_{j,m}$
Al_3Ni_2 (1)	63.8	59.5	$2.1 \times 10^{-12(3)}$	-0.2206	0.0805
AlNi (2)	56.6	38.2	$1.5 \times 10^{-14(3)}$	0.953	1.097
AlNi_3 (3)	26.8	25.6	$1.5 \times 10^{-15(18)}$	3.467	3.473
(Ni) (4)	12.4	0.0	$2.6 \times 10^{-16(18)}$	8.342	

これらの値を用いて計算⁽²⁾⁽³⁾した式(2)、(3)および(4)中のパラメータ ω の値を Table 1 に示す。なお計算においては表面組成は相境界 ($\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_3\text{Ni}_2$) / Al_3Ni_2 における組成に等しいと考え、Al および Ni の部分モル体積として 10.0 および $6.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ を用いた。さらに、表面においては蒸発などによる Ni 原子の試料内部から外部への移転はないものと仮定した。本系の半無限拡散対に関しては、既に、Hickl と Heckel⁽³⁾ が実験結果および数値計算結果の両面から、層成長・衰微挙動について詳細に検討している。ここでは、Hickl らの結果と比較検討するために、主として彼らが使用した相互拡散係数を計算に用いた。また、Table 1 に示した $\omega_{1,0}$ の値は距離座標の原点位置、換言すれば Al 原子の浸透に伴う試料厚さの増加量を与える。さらに、Table 1 の計算結果以外に質量増加速度常数⁽²⁾として $0.235 \text{ g}/(\text{s}^{1/2} \text{ m}^2)$ を得た。

表面形成相および内部形成相の各層内における濃度初期値は、Table 1 の $\omega_{j,0}$ および $\omega_{j,m}$ を、それぞれ、式(2)および(3)に代入することによって得られる。しかし、端末相すなわち(Ni)相に関しては、Table 1 の $\omega_{4,0}$ を式(4)に代入すると、 $\omega_{4,0}$ の値が大きすぎて濃度初期値を求めることは困難である。一方、 $\omega_{4,0}$ は、例えば式(27)から明らかのように相互拡散係数の平方根に逆比例するので、(Ni)相の相互拡散係数が小さいと、逆に大きな値を示す。したがって、 $\Omega_{\max}$ が十分に大きい正の値であり、かつ式(36)が満足される場合、相 n においては、拡散によって生じる濃度変化は観測されない程度に小さいと考えても差し支えない。したがって、異相界面における質量保存則を記述する式として、式(12)の代わりに式(32)を用いた。また、本研究においては $\Omega_{\max}$ の値として 3.5 を考えた。

各層の距離刻み数 m を 15 、パラメータ γ を 0.48 にとり、拡散浸透後の均一化過程のシミュレーションを行った。得られた Al_3Ni_2 および AlNi 相の層幅ならびに全体としての層幅の時間変化を Fig. 4 に示す。図から明らかのように、全体としての層幅は均一化拡散時間に殆ど依存することなくほぼ一定であり、 22.5 ks の均一化拡散時間においても全体としての層幅がわずか 7% 程度増加するに過ぎない。また、図には示していないが、 AlNi_3 相に関しては層幅の増加率は大きいものの、 22.5 ks においても僅か $0.4 \mu\text{m}$ の値であり、全

体の層幅に比較すると無視できる厚さである。したがって、図において Al_3Ni_2 相の層幅の減少分と AlNi 相の層幅の増加分がほぼ等しいという興味ある拡散現象を呈している。また、図において実験結果⁽³⁾もこのことを裏付けている。

上記の均一化過程の層成長・衰微挙動について以下に考察する。 AlNi_3 相は極めて薄い層なので、層内での濃度勾配が他の相に比較して非常に大きいことは十分に確かなことである。しかし、 AlNi_3 相の相互拡散係数が Al_3Ni_2 相および AlNi 相のそれらに比較して非常に小さいこと、ならびに相境界 $\text{AlNi}_3/(\text{AlNi}_3 + (\text{Ni}))$ における Al 濃度がかなり大きな値を持つことを考慮すると、異相界面 $\text{AlNi}_3/(\text{Ni})$ の移動速

Fig. 4 Time dependence of widths of intermediate phase layers for a homogenization treatment at 1143 K after the aluminizing of nickel at 1143 K for 14.4 ks. The symbols $\square$ and $\diamond$ stand for experimental values⁽³⁾ for phases Al_3Ni_2 and AlNi , respectively.

Fig. 5 Al content profile for a homogenization treatment at 1143 K for 22.5 ks, after the aluminizing of nickel at 1143 K for 14.4 ks.

度が極めて小さい値を取ることが式(32)から理解される。したがって、全体としての層幅が均一化拡散時間と無関係にほぼ一定であるのは、このように界面 $\text{AlNi}_3/(\text{Ni})$ の移動速度が極めて小さいことによるものである。

一方、表面における Al 濃度は均一化拡散の開始とともに急速に減少し、約 10 ks で Al_3Ni_2 相層内における濃度変化は認められなくなる。そして 22.5 ks では、Fig. 5 に示すように、 Al_3Ni_2 相の層内濃度は相境界 $\text{Al}_3\text{Ni}_2/(\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{AlNi})$ における濃度に等しく、距離軸に平行な濃度-距離曲線を描く。したがって、式(7)において{ }内の第2項を無視することができ、界面 $\text{Al}_3\text{Ni}_2/\text{AlNi}$ の移動速度は相境界 $(\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{AlNi})/\text{AlNi}$ 近くの濃度勾配のみに依存することが理解される。また、 AlNi 相の濃度勾配が負の値であることを考えると、この界面は表面に向かって移動すること、すなわち Al_3Ni_2 相の層幅が減少していくことが明らかである。

2. めっき拡散対

めっき拡散対の例として Al-Fe 系を取り上げた。計算に用いた各相の相互拡散係数および相境界組成を Table 2 に示す。ただし、Al および Fe の部分モル体積はそれぞれ 10.0 および 7.1 cm^3/mol であり、Al 薄膜の厚さは 3 μm 、均一化拡散温度は 1273 K を仮定した。また、 (γFe) 相の相互拡散係数は求められていないが、Fe の自己拡散係数に関して 1123 K ではあるが $D(\alpha)/D(\gamma) \approx 10^2$ であることが報告されている⁽²⁴⁾。したがって、ここでは (γFe) 相の D は (αFe) 相のその 100 倍であると考えた値を用いた。Fig. 3 において Δc_{Al} を 0.05 at% Al に対応する濃度にとると、薄膜の表面 Al 濃度が Δc_{Al} だけ減少する時間 $t_0 = 3.04 \times 10^{-5} \text{ s}$ であった。このとき、あらかじめ行った計算の結果⁽¹⁾⁽²⁾、中間相の中で最も大きな層成長速度常数を持つ Fe_2Al_5 相の層幅は $7.28 \times 10^{-5} \mu\text{m}$ である。この値を式(20)に代入して時間刻み幅を計算すると、 $1.2 \times 10^{-15} \text{ s}$ という非常に小さい値となり、計算時間が極めて長時間となる。ただし、距離分割数を 15 とした。したがって、ある臨界層幅 δW を定め、均一化拡散の初期段階では Fe_2Al_5 相の層幅が δW 以下であるため、 Fe_2Al_5 相および他の中間相は拡散対に存在しないと仮定し、拡散対は液相および (γFe) 相からなる 2 相系を考えた。また

Table 2 Phase boundary compositions⁽¹⁹⁾ N and interdiffusion coefficients $\bar{D}$, and obtained parameters ω for the Boltzmann type of infinite couple in the $[\text{Al}]-(\gamma\text{Fe})$ system at 1273 K. These values were used for calculating Figs. 6, 7 and 9.

Phase (j)	$N_{j,0}$ (at% Al)	$N_{j,m}$	$\bar{D}_j$ (m^2/s)	$\omega_{j,0}$	$\omega_{j,m}$
$[\text{Al}]$ (1)	100.0	91.1	$2.11 \times 10^{-08(20)}$	—	0.03749
Al_3Fe (2)	76.0	74.5	$1.00 \times 10^{-11(21)}$	—	—
Al_5Fe_2 (3)	72.6	70.0	$4.74 \times 10^{-10(22)}$	—	—
Al_2Fe (4)	66.8	66.0	$2.04 \times 10^{-12(21)}$	—	—
(αFe) (5)	53.4	1.7	$2.59 \times 10^{-13(23)}$	—	—
(γFe) (6)	1.2	0.0	2.59×10^{-15}	107.0	—

The bracket [] means liquid.

Botzmann 型無限拡散対に関して計算⁽¹⁾によって求めたパラメータ $\omega_{1,m}$ および $\omega_{2,0}$ の値を Table 2 に示す。

初期段階において存在しない相 j も、時刻行 i においては δW の層幅を持ち、その層内では濃度距離曲線は直線的であると仮定し、計算の流れ(4)および(5)に従って時刻行 $(i+1)$ における層幅 $W_j(i+1)$ を求める。ここで

$$W_j(i+1) > R \cdot \delta W \quad (37)$$

を満足し、かつ上式を満足するいくつかの相の中で最も大きな層幅を持つ相のみが新たに拡散領域に出現すると考えた。

また、本拡散対に関しては臨界層幅 δW および R としてそれぞれ $0.1 \mu\text{m}$ および 1.2 を採用した。新相の出現の上記確認を各時間行において行くと、計算時間がかかり過ぎるので、時間間隔 $\delta t = 0.01 \text{ s}$ 毎に行うことにした。また、拡散の進行とともに末端相の層幅 $W_j(i)$ が臨界層幅より小さい場合には、すなわち

$$W_j(i) < \delta W \quad (38)$$

である場合には、その末端相 j は消失したと判断した。ただし、拡散対から末端相が消失することはあり得ても、末端相でない中間相が消失することはあり得ないと考えた。

上記の $\omega_{1,m}$ および t_0 の値を式(5)に代入し、Al 薄膜内の各格子点における初期濃度を求めた。一方、 $\omega_{2,0}$ の値が $\Omega_{\max}(=3)$ より大きい値なので、Ⅲ. 1 半無限拡散対で述べたと同様に、 (γFe) 相内の格子点濃度は $C_{2,0}$ を除いて C_+ 、すなわち 0 と考えた。上記初期濃度および Table 2 の値を用いて求めた、拡散時間 26.4 s に至るまでの新相の出現および既存相の消失状況を Fig. 6 に示す。なお、図においては FeAl_3 相は拡散領域中に出現しないが、 δW の値として $0.03 \mu\text{m}$ を採用すると最大値 $0.06 \mu\text{m}$ の値を持って出現するが、この程度の層幅では実際上拡散領域中に存在しないと考えても差し支えない。このことは、溶融 Al 中に浸漬した鋼の表面においては FeAl_3 、 Fe_2Al_5 および (αFe) 相の成長が

観察されたという報告⁽²⁵⁾とは、拡散温度が異なるものの、拡散領域中に FeAl_3 相が出現しないという点に関しては勿論のこと、 FeAl_2 相が出現するという点に関しても、異なることになる。これは、表面における境界条件の差、すなわち、溶融 Al 中に浸漬した鋼の場合のように常に表面から Al が供給される条件と、本計算例のように鋼表面において物質の出入りがない条件との差によって生じるものと考えられる。Fig. 6 から明らかなように、 Fe_2Al_5 、 (αFe) および FeAl_2 相は、それぞれ拡散時間 0.01 、 0.02 および 0.16 s に出現し、また溶融 Al、 Fe_2Al_5 および FeAl_2 相の順に消失していく。

次に、Fig. 6 の最終時間 26.4 s から 3.6 ks までの (αFe) 相の層幅と表面組成の時間依存性を Fig. 7 に示す。図から、表面 Al 濃度は比較的短時間の間に急激に減少し、層幅はその増加速度を減少させながら徐々に増加していくことがわかる。なお既に述べたように、この場合、パラメータ $\omega_{2,0}$ が著しく大きい値であるため (γFe) 相の層内においては濃度変化が認められない。

計算結果の信頼性を確かめるために、スパッタリング装置を用いて、機械構造用炭素鋼 S10C の鏡面研磨表面上に厚さ $2.1 \mu\text{m}$ の Al 薄膜を形成した後、この試料を真空中で 1273 K で 3.6 ks 間加熱した。なお、S10C の化学組成は分析の結果、C: 0.13 , Si: 0.22 , Mn: 0.42 , P: 0.19 , S: $0.18 \text{ mass}\%$ であった。一方、上記の実験結果と対応するために Al 薄膜の厚さを $2.1 \mu\text{m}$ にとり計算すると、 (αFe) 相の層幅は $58.6 \mu\text{m}$ となる。実験結果のそれは、Fig. 8 に示した顕微鏡写真から、 $32 \mu\text{m}$ であった。計算に用いたデータの誤差、不確実性などを考慮すると、両者はかなりの一致性を示すものと考えてよい。

数値計算結果の精度を次の方法で確かめた。すなわち、最終的に得られた Al 濃度推移曲線を表面からの距離に関して

Fig. 6 Appearance and disappearance of phases (Al), Fe_2Al_5 and FeAl_2 , and layer growth of phase (αFe) in the Al film of $3.0 \mu\text{m}$ thickness/Fe bulk diffusion couple annealed at 1273 K .

Fig. 7 Time dependence of width and surface Al content of phase (αFe) formed in the Al film of $3.0 \mu\text{m}$ thickness/Fe bulk diffusion couple annealed at 1273 K .

Fig. 8 Optical micrograph showing the Al-diffused layer formed on low carbon steel. Al thickness: 2.1 μm , Temp.: 1273 K, Time: 3.6 ks.

Fig. 9 Dependence of the ratio of M_{cal} to M_{film} and number of iterations upon critical layer width δW for the Al film of 3.0 μm thickness/Fe bulk diffusion couple at 1273 K for 3.6 ks. The quantities M_{cal} and M_{film} mean numbers of moles of Al per unit area of surface corresponding to the concentration profile calculated and the thickness of Al thin film, respectively.

数値積分すると、単位表面積当たりの Al モル数 M_{cal} が得られる。一方、均一化拡散処理前の Al 薄膜厚さから、単位表面積当たりの Al モル数 M_{film} が得られる。 $M_{\text{cal}}/M_{\text{film}}$ 比および反復計算回数の臨界層幅 $\delta W_j(i)$ への依存性を Fig. 9 に示す。ただし、Al 薄膜厚さは 3 μm 、距離分割数は 15 とした。図から明らかなように、臨界層幅の増加とともに反復計算回数 i は急激に減少し、一方、 $M_{\text{cal}}/M_{\text{film}}$ 比は徐々に増加していくが、臨界層幅を均一化拡散処理前のめっき厚さの 1% とすると、十分な精度が得られることがわかる。ただし、新相が出現する場合には $R \cdot \delta W$ に相当するモル数の増加、既存相が消失する場合には δW に相当するモル数の減少が認められるので、新相の出現および既存相の消失が認められない場合にはその分だけ計算精度がよくなる。

3. 薄膜/薄膜拡散対

薄膜/薄膜拡散対の例として Al-Ni 系を取り上げた。計算

Table 3 Phase boundary compositions⁽¹⁷⁾ N and interdiffusion coefficients $\bar{D}_j$ and obtained parameters ω for the Boltzmann type of infinite couple in the (Al)- Al_3Ni_2 -(Ni) system at 773 K. These values were used for calculating Figs. 10 and 11.

Phase (j)	$N_{j,0}$ (at% Al)	$N_{j,m}$ (at% Al)	$\bar{D}_j$ (m^2/s)	$\omega_{j,0}$	$\omega_{j,m}$
(Al) (1)	100.0	99.99	$1.05 \times 10^{-16(26)}$	—	-1.861
Al_3Ni (2)	75.1	74.9	$1.36 \times 10^{-16(27)}$	—	—
Al_3Ni_2 (3)	63.1	58.7	$7.73 \times 10^{-15(18)}$	-0.2169	0.0919
AlNi (4)	55.2	41.0	$4.42 \times 10^{-19(18)}$	—	—
AlNi_3 (5)	26.8	25.1	$2.35 \times 10^{-17(18)}$	—	—
(Ni) (6)	8.2	0.0	$5.01 \times 10^{-22(28)}$	360.9	—

に用いた各相の相互拡散係数および相境界組成を Table 3 に示す。なお、Al-Ni 系平衡状態図⁽¹⁷⁾においては Al_3Ni 相は線化合物であるが、ここでは 0.2 at% の組成幅を持つ金属間化合物であると考えた。また、同平衡状態図に従うと、973 K 以下の温度領域において Al_3Ni_5 相が存在する。しかし、拡散領域における Al_3Ni_5 相の出現に関しては、これまでの Al-Ni 系に関する拡散研究⁽¹⁸⁾⁽²⁷⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾のいずれにおいても観察されていない。したがって、本研究においても Al_3Ni_5 相は拡散領域において出現しないものと考えた。

Table 3 には、表中の値を用いて計算した、Boltzmann 型無限拡散対に関するパラメータ ω も示されている。計算においては、Ⅲ.2 で述べたように、均一化拡散の初期段階で極めて薄い層幅を持つ中間相が存在すると、時間刻み幅が小さな値となり、計算時間が極めて長時間となる。あらかじめ行った計算の結果⁽¹⁾、中間相の中で、 Al_3Ni_2 相のみが (Al 薄膜 + Ni 薄膜) 厚さの 1% 以上の層幅を持つことが明らかになった。そこで、 Al_3Ni_2 相のみが初期段階から中間相として拡散対に存在すると考えた。

拡散条件は Al 薄膜の厚さ : 0.15 μm , Ni 薄膜の厚さ : 0.37 μm , 均一化拡散温度 : 723 K および拡散時間 : 1800 s を考えた。数値計算においては $\delta W = 0.005 \mu\text{m}$, $\Delta c_- = 0.0001 \text{ at\%}$, $\Delta c_+ = 0.01 \text{ at\%}$ および $\Delta t = 0.01 \text{ s}$ とした。

数値計算結果に基づくと、21 s 後に (Al) 相が消失するとともに Al_3Ni_2 相が表面相となり、 Al_3Ni 相は拡散対に出現することなく、推移する。また、表面 Al 濃度も急激に減少し、38 s 後に Al_3Ni_2 相の表面組成は境界組成 $\text{Al}_3\text{Ni}_2/(\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{AlNi})$ である 58.70 at% Al にまで減少し、その後、 Al_3Ni_2 相は線化合物のように 58.70 at% Al の組成を保ちながらその層幅を減少させていく。

均一化拡散時間 1800 s における Al 濃度推移曲線を Fig. 10 に示す。この場合においても既に述べた (γFe) 相と同様、パラメータ $\omega_{3,0}$ が非常に大きい値であるため、(Ni) 相に関しては濃度変化がなく、Al 濃度は 0 である。図において明らかなように、 Al_3Ni_2 相と (Ni) 相の各層内における濃度は一定であり、 AlNi 相と AlNi_3 相の層内における濃度のみが距離とともに変化する。一方、本系に関しては、Colgan と Mayer⁽³⁰⁾ が上記厚さの薄膜/薄膜拡散対に関して上記条件で

Fig. 10 Al content profile calculated using the values in Table 3 for the diffusion couple of 0.15 μm Al/0.37 μm Ni annealed at 773 K for 1.8 ks.

Fig. 11 Al content profiles calculated using the interdiffusion coefficients ten and twenty times those in Table 3 for the diffusion couple of 0.15 μm Al/0.37 μm Ni annealed at 773 K for 1.8 ks.

拡散処理を行って、拡散対は AlNi_3 と (Ni) 相からなることを報告している。

そこで、Table 3 の相互拡散係数を一律に大きくした場合、濃度-距離曲線がどのように変わるかを調べてみた。それらの結果を Fig. 11 に示す。図において、Table 3 の10倍の値を持つ相互拡散係数の場合、 AlNi 相は拡散対に残存し、20倍の値では AlNi 相が消失し、拡散対は僅かに濃度勾配を示す AlNi_3 と (Ni) 相からのみ成ることを示している。さらに、図には示していないが、相互拡散係数が100倍の値になると、 AlNi_3 相内の濃度は全く一様で等しい値となり、相互拡散係数の値をさらに大きくしていてもこの状況は変わらない。すなわち、この状況は拡散対が最終的な平衡状態に達

したことを示している。

数値計算結果に基づく、 Al_3Ni 相は拡散領域に出現していないこと、 (Al) 相は拡散初期において消失していることならびに (Ni) 相の相互拡散係数は著しく小さいことから、これらの相の相互拡散係数の値に多少の誤差があったとしても、それらが計算結果に寄与するところは小さいものと考えられる。

さらに、 Al_3Ni_2 相の相互拡散係数は、実験データ⁽¹⁸⁾をアレニウス・プロットし、それらの内挿から求めたものであり、大きな誤差を含む値であるとは考え難い。一方、 AlNi 相および AlNi_3 相の相互拡散係数は、高温で求められた相互拡散係数をアレニウス・プロットし、得られた直線を 723 K に外挿して求めた値である。拡散係数のアレニウス・プロットはほとんどの場合直線となるが、多くの金属では低い温度領域になると、アレニウス・プロットに上向きの曲がりがあり、特に bcc 金属では著しい曲がりがあり、見いだされている⁽³¹⁾⁽³²⁾。したがって、高温領域での測定値からアレニウス・プロットを利用して推定した、Table 3 の AlNi 相および AlNi_3 相の相互拡散係数、またはそれらのいずれかが、実際の値よりかなり小さい値であると考えられる。

一方、Fig. 10 において Al_3Ni_2 相の濃度勾配が極めて平坦であること、逆に AlNi 相の濃度勾配は著しく急峻であることを考えると、拡散対からの Al_3Ni_2 相の消失は、式(7)からわかるように AlNi 相の相互拡散係数に依存するところが大きいと考えられる。 AlNi 相の相互拡散係数は著しく組成に依存する。すなわち、ほぼ 48 at% Al で最小を示し、 Al_3Ni_2 相側および AlNi_3 相側の境界組成でそれぞれ 3 桁および 2 桁程度大きい値を示す⁽²⁸⁾。既に述べたように、本数値計算においては相互拡散係数が組成依存する場合、その平均的相互拡散係数⁽¹⁾として

$$\bar{D}_j = \frac{\int_{C_{j,m}}^{C_{j,0}} \bar{D} dc}{C_{j,0} - C_{j,m}} \quad (39)$$

によって表される値を用いた。しかし、本拡散対における AlNi 相のように相互拡散係数が著しく強い組成依存性を示す場合には、上式で表される平均的相互拡散係数でもってその相の相互拡散係数を代表させることは困難であるかも知れない。今後、現実の拡散過程をより忠実に反映する数値計算結果を得るためには、もちろん正確な入力データを用いることが必要であるが、それとともに、相互拡散係数の組成依存性を考慮することも是非必要のように考えられる。

IV. 結 言

$\eta \equiv x / (2t^{1/2})$ が成立する Boltzmann 型拡散に関する数値解析⁽¹⁾⁽²⁾から求めた濃度推移曲線を初期曲線とし、Murray および Landis の可変格子⁽¹⁵⁾を用いて、新相の出現および既存相の消失を伴い、濃度の均一化に向かって進行する 2 元系多相拡散をシミュレートする数値計算法を明らかにした。

なお、拡散対の型としては浸透処理後均一化拡散処理を行う半無限型拡散対、有限/半無限拡散対および有限/有限拡散対を対象とし、それぞれの例として Al-Ni 系、Al-Fe 系および Al-Ni 系を取り上げた。

数値計算プログラムの作成においては、さまざまな 2 元系合金に適用可能とするために、さらに計算時間を短縮するために以下の工夫を行った。すなわち

(1) 均一化拡散処理の初期段階においては、ある臨界層幅 δW 以下の中間層は拡散対に存在しないものとみなす。

(2) 初期段階において出現しない相に関しては、計算の過程においてそれらの相がある臨界値 $R \cdot \delta W$ 以上の層幅を持つか否かをチェックし、 $R \cdot \delta W$ 以上の条件を満足する相の中で最も大きな層幅を持つ相のみが、新たに拡散対に出現するものとみなす。

(3) 計算過程において層幅が臨界値 δW 以下になった場合、その相は拡散対から消失したものとみなす。

(4) 上記(2)および(3)のチェックは、各時間行ごとではなく、ある与えられた時間間隔 δt ごとに行う。

上記のほかに、プログラム作成においては特殊条件に対して以下の対策を講じた。

(5) 相 1 または相 n の組成幅がある臨界値 δc 以下の場合、またはそれらの相のいずれかに関して $\omega_{1,m} < -\Omega_{\max}$ 、または $\omega_{n,0} > \Omega_{\max}$ が満足される場合、その端末相内においては拡散による濃度変化はないものとみなす。

数値計算結果と実験結果との比較および単位断面積当たりのモル数の検討から、本研究で確立した数値計算方法は、拡散領域内での新相の出現および既存相の消滅を含む 2 元系多相拡散現象に関して、妥当な結果を与え、また十分な精度を有するものである。

文 献

- (1) 辻 新次：日本金属学会誌，**41**(1977)，670.
- (2) S. Tsuji: Metall. Trans. A, **25A**(1994)，753.
- (3) A. J. Hickl and R. W. Heckel: Metall. Trans. A, **6A**(1975)，431.
- (4) 太刀川恭治，福田佐登志：日本金属学会誌，**29**(1965)，1125.
- (5) K. Tachikawa and Y. Isawa: Appl. Phys. Letters, **16**(1970)，230.
- (6) 伊藤太郎，藤村紀文：日本金属学会会報，**28**(1989)，785.
- (7) 平木昭夫：応用物理，**51**(1982)，143.
- (8) 和気亮介：表面技術，**42**(1991)，868.
- (9) 吉村昭三，尾崎治一，縄舟秀美，水本省三，園田 司：表面技術，**44**(1993)，176.
- (10) R. A. Tanzilli and R. W. Heckel: Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968)，2313.
- (11) R. D. Lanam and R. W. Heckel: Metall. Trans., **2**(1971)，2255.
- (12) W. C. Johnson and R. W. Heckel: Metall. Trans. A, **12A**(1981)，1693.
- (13) 下崎敏唯，岩松良徳，大西正巳：日本金属学会誌，**52**(1988)，639.
- (14) 下崎敏唯，岩松良徳，大西正巳：日本金属学会誌，**57**(1993)，729.
- (15) D. Murray and F. Landis: Trans. ASME Ser. D, **81**(1959)，106.
- (16) G. D. Smith 著，藤川洋一郎訳：電算機による微分方程式の解法，サイエンスライブラリ情報電算機=3，サイエンス社，(1979)，10.
- (17) M. F. Singleton, J. L. Murray and P. Nash: *Binary Alloy Phase Diagrams* vol. 1, Ed. by T. B. Massalski, ASM, Ohio, (1986)，181.
- (18) M. M. P. Janssen and G. D. Rieck: Trans. AIME, **239**(1967)，1372.
- (19) U. R. Kattner: *Binary Alloy Phase Diagrams* vol. 1, Ed. by T. B. Massalski, ASM, Ohio, (1986)，147.
- (20) A. K. Roy and R. P. Chhabra: Metall. Trans., **19A**(1988)，273.
- (21) P. K. Bamola and L. L. Seigle: Metall. Trans., **20A**(1989)，2561.
- (22) V. E. Neverov and V. N. Pimenov: Fizik. N. Chimiya Obrabotke Materialov, **5**(1980)，104.
- (23) 平野賢一，菱沼章道：日本金属学会誌，**32**(1968)，516.
- (24) C. B. Birchenall and R. Mehl: Trans. AIME, **188**(1950)，144.
- (25) 上田敏完，新家光雄：日本金属学会誌，**42**(1978)，543.
- (26) K. Hirano, R. P. Agarmala and M. Cohen: Acta Met., **10**(1962)，857.
- (27) L. S. Castleman and L. L. Seigle: Trans. AIME, **212**(1958)，589.
- (28) R. Shankar and L. L. Seigle: Metall. Trans. A, **9**(1978)，1467.
- (29) S. Storchheim, J. L. Zambrow and H. H. Hausner: Trans. AIME, **200**(1954)，269.
- (30) E. G. Colgan and J. W. Mayer: in *Thin films-Interfaces and Phenomena*, ed. by R. J. Nelmanich, P. S. Ho and S. S. lau, Materials Research Society Symposium Proceedings, Material Research Society, (1986)，vol. 54, p. 121.
- (31) E. G. Colgan and J. W. Mayer: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **54**(1986)，121.
- (32) 飯島嘉明：日本金属学会会報，**21**(1982)，705.