反 応 拡 散

大西 正己* 若松 良徳** 下崎 敏唯***

1. は じ め に

固溶体あるいは中間相を形成することによって合金化するような2種類の純金属AとBを接合し、A-B系平衡状態図の最低溶融点以下の温度で加熱すれば、拡散対A-B内には溶融することなしに合金層が拡散によって形成される。状態図がA側の α 固溶体とB側の β 固溶体から成る共晶型では、拡散層は α 固溶体と β 固溶体の2層として出現すると考えられる。このような場合には拡散の進行に伴って、通常 α 相と β 相の界面がA側あるいはB側のどちらかに移行するので、拡散現象以外に $\alpha \rightarrow \beta$ あるいは $\beta \rightarrow \alpha$ の相変態現象が含まれることになる。また α および β の1次固溶体以外に中間相が存在する系では、これらの1次固溶体とは結晶構造の異なる中間相が出現するので、中間相の核形成という問題が含まれる。本稿のテーマである反応拡散とは通常1種類以上の中間相が出現する過程を含む拡散現象と定義されるが、広義には中間相が出現することなく、単に α/β 界面のような界面移動を伴う拡散現象として定義されることもある⁽¹⁾。

さて反応拡散(reaction-diffusion)という言葉が用いられ始めたのは今から15年ほど前のことであるが、拡散対内に全率固溶体が形成する以外の拡散実験はすべて反応拡散に属するので、反応拡散という言葉の使用とは無関係に古くから多数の研究が行われてきた。本稿では現在までの反応拡散における問題点を総括するとともに、溶融メッキなどの実用技術と反応拡散との関連について述べてみたい。

2. 反応拡散における問題点

純金属 A-純金属 B からなる 拡 散 対 を 加 熱 す る と き、

* 九州工業大学教授；金属加工学科
 ** 九州工業大学講師；金属加工学科
 *** 九州工業大学助手；金属加工学科
 Reaction Diffusion ; Masami Onishi, Yoshinori Wakamatsu, Toshitada Shimozaeki (Department of Metallurgy, The Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)
 1978年8月26日受理

A-B系状態図に存在する中間相が拡散対内では認められないこと、あるいは逆に状態図には記載されていない中間相が拡散対内に出現すること、さらに拡散対内に生成した中間相の組成範囲が状態図中の当該中間相の組成範囲と一致しないことがしばしば報告されてきた。これらの問題点はX線マイクロアナライザーが実用化された1960年代に話題となり、1970年に西沢ら⁽²⁾は原子が異相界面を横切って流れる際に大きな抵抗を受けるという仮定のもとに異相平衡の現象論的考察を展開し、異相界面が平衡組成から偏倚する理由および状態図に記載されている中間相が拡散対内に出現しないことの理由をたくみに説明した。同時に西沢らは拡散対内に出現した中間相たとえば θ 相が大きく成長する因子として、Seith⁽³⁾、Kidson⁽⁴⁾およびBaird⁽⁵⁾らの研究結果をまとめ、(a)隣接する相の拡散性よりも θ 相が大なる拡散性を有すること、(b) θ 相の生成エネルギーが大であること、(c) θ 相の結晶構造と隣接する相のそれとが類似していること、(d) θ 相の組成と隣接する相のそれとが近接していること、および(e)異相界面に酸化物のような拡散を阻害する物質が存在しないことを列記した。その後辻⁽⁶⁾によって(f) θ 相のモル体積が大であること、さらに船水ら⁽⁷⁾によって(g) θ 相の組成範囲が広いことが付け加えられた。

θ 相が加熱の間に成長するためには、 θ 相と隣接相との界面が移動する形で界面では隣接相が θ 相に変態しなければならない。そこで結晶構造が似ている相間では変態が容易に進行するという観点が(c)であり、また生成エネルギーの大なる中間相は安定であり、生成エネルギーの小なる中間相が大なる中間相に変態することは容易で、その逆は困難であるという観点が(b)である。(a)、(e)および(f)については説明するまでもなく容易に理解できる。(d)と(g)については界面における変態を考慮することなく、多相系の拡散を取扱ったWagner⁽⁸⁾、Kidson⁽⁴⁾およびGibbs⁽⁹⁾などによる拡散方程式から生じる項であり、(d)と(g)の効果については実験的にも証明されている⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。

過去における反応拡散の研究では生成した中間相は放物線則を満足して成長することが多い。放物線則では θ 相の層幅 W_θ は加熱時間 t の関数として式(1)で示される。

$$W_\theta = K\sqrt{t} \quad (1)$$

ここで K は因子 (a), (d), (e), (f) および (g) を含む常数である⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの因子が満足され、 θ 相が大きく成長するときには式(1)の K は大なる値を持つことになる。逆に K がきわめて小なる値を持つときには W_θ は大きく成長せず、顕微鏡下でも検出不可能な場合も考えられる。ただしこのような考え方の背景には加熱と同時にあるいは加熱後の比較的短い時間内にすべての中間相が層状に形成されることを前提としており、事実検出不可能な相については存在するが見えないという表現が用いられたこともある⁽¹¹⁾。前述の西沢ら⁽²⁾は基本的には薄層が存在するという立場をとりながら、因子(a), (d), (e), (f) および (g) 以外に (b) を含めて、界面抵抗を考慮することで中間相不出現の理由を説明している。

次に中間相が遅れて形成する例に移るとして、このことがはじめて報告されたのは Cu-Sb 系であり、純 Cu-純 Sb から成る拡散対内では γ (Cu₂Sb) 相が形成され、やがて κ 相が出現する⁽¹²⁾。このような興味ある現象もそれ以後追求されなかった。しかし現在鉄鋼の防食技術で最も重要視される溶融 Zn メッキ法の基礎研究の分野では Fe-Zn 系の中間相が放物線則にしたがって成長しないことがしばしば報告されてきた⁽¹³⁾。図1は Fe-Zn 系の状態図⁽¹⁴⁾を示す。図中の δ_1 相はあたかも相が異なるように2層として拡散生成し、また Γ 相に接して薄層が出現することから、拡散生成層と状態図との不一致が長年にわたって話題となっていた⁽¹⁵⁾。同時にこれらの特異な拡散生成層について名称が与えられ、 δ_1 相の2層については Fe 側で無組織の δ_1 層が compact δ_1 ⁽¹⁶⁾ あ

るいは adherent δ_1 ⁽¹⁷⁾ また Zn 側で柱状組織から成る δ_1 層が palisade δ_1 ⁽¹⁷⁾ と称されており、さらに Γ 相とそれに接する薄層を含めて double Γ layer⁽¹⁸⁾あるいは two thin layers⁽¹⁶⁾ と称されている。以上のように Fe-Zn 系についての研究はきわめて多く、反応拡散の研究としてはこれほどまでに資料を蓄積した系は他にはない。以下に Fe-Zn 系について最近の研究について説明する。

Zn は 692.5 K で溶融し、鉄鋼の溶融亜鉛メッキは通常 730 K 前後で行なわれる。ここでは Zn 浴が Al を含有しない状態を考えると、図1の 730 K では Fe 側から α 固溶体と Γ , δ_1 および ζ の各中間相さらに Fe を含有する Zn 融体が存在する。692.4 K 以下では Zn の融体が η 固溶体に変化するだけで、中間相の種類は不変で、中間相の組成もほとんど変化しない。そこで純 Fe と純 Zn (固体) から成る拡散対を作製し、692.4 K 以下の種々なる温度で加熱した結果、中間相が逐次形成されることがわかった⁽¹⁹⁾。これらの結果をまとめて、中間相の形成および成長についての特徴的変化を図2に示す。まず過程(0)では Fe-Zn 拡散対内に ζ 相のみが存在する。過程(1)では ζ 相を2層に分割するようにして

(0)	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 5px;">Fe</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">Zn</td></tr></table>	Fe	ζ	Zn	ζ 相の形成			
Fe	ζ	Zn						
(1)	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 5px;">Fe</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">δ_1</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">Zn</td></tr></table>	Fe	ζ	δ_1	ζ	Zn	δ_1 相の形成	
Fe	ζ	δ_1	ζ	Zn				
(2)	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 5px;">Fe</td><td style="padding: 2px 5px;">Γ</td><td style="padding: 2px 5px;">δ_1</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">Zn</td></tr></table>	Fe	Γ	δ_1	ζ	Zn	Γ 相の形成	
Fe	Γ	δ_1	ζ	Zn				
(3)	δ_1 相の急成長							
(4)	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 5px;">Fe</td><td style="padding: 2px 5px;">δ_1</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">Zn</td></tr></table>	Fe	δ_1	ζ	Zn	Double Γ 層の形成		
Fe	δ_1	ζ	Zn					
(5)	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"><tr><td style="padding: 2px 5px;">Fe</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">δ_1</td><td style="padding: 2px 5px;">P. δ_1</td><td style="padding: 2px 5px;">ζ</td><td style="padding: 2px 5px;">Zn</td></tr></table>	Fe	ζ	δ_1	P. δ_1	ζ	Zn	Compact δ_1 の形成
Fe	ζ	δ_1	P. δ_1	ζ	Zn			
(6)	Palisade δ_1 の急成長							

図2 Fe-Zn 拡散対における中間相の形成および成長過程。

図1 Fe-Zn 系平衡状態図。

δ_1 相が出現し、(2)で Γ 相が現われる。(3)で δ_1 相が急速に成長しはじめ、(4)では Γ 相と δ_1 相との間に薄層が現われ、 Γ 相とともにいわゆる two thin layers となる。(5)では compact δ_1 が出現するので、 δ_1 相は compact δ_1 と palisade δ_1 の2層として観察される。最後の過程(6)では palisade δ_1 が急成長をしはじめる。ここで(1)~(6)までの過程が出現する時間を $t_1 \sim t_6$ とし、 t_i と加熱温度との関係を示したのが図3である。なお過程(4)と(5)はほぼ同時に生じ、いずれが優先するかは明らかでないので、 t_4 と t_5 はまとめて $t_{4,5}$ として描かれている。また白丸印は Fe と溶融 Zn との反応において求められた時間⁽²⁰⁾である。 $t_1 \sim t_6$ は Zn が固体あるいは融体である

図3 過程^{(1)~(6)}の出現時間 $t_1 \sim t_6$ と温度との関係。

うと無関係に加熱温度の上昇にしたがって指数関数的に減少する。既存相に接して新相が形成するとき、新相の成長は加熱開始を原点とする放物線則にしたがわない。また既存相も新相の出現によって界面濃度が変化するためにその成長速度は放物線則にしたがわなくなる。界面濃度の変化は界面における相互拡散係数の値を変え、界面濃度ならびに相互拡散係数の変化は式(1)における K を常数でなく変数とする。結局 Fe-Zn 系では(1)~(6)までの過程が複雑に影響して各中間相の成長が放物線則にしたがわないのである⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

ここで特に注目すべきことは δ_1 , Γ 相が出現するときはもちろんのこと、 Γ 相に接して薄層が出現するとき、まずはじめに微結晶として現われ、その後加熱時間の延長によって数が増加し、相互に連結しながら層状に発達することである。このような場合には中間相は存在するが検出不可能という考え方は明らかに成立しない。一般に加熱の初期には拡散対の接合面はきわめて非平衡な状態にあり、これより平衡に近づく過程として反応拡散が存在する。したがって加熱温度が低ければ低いほど非平衡状態は長く持続するので、特に比較的低い温度で拡散対を加熱するときには、単に相が余りにも薄いので検出できないという観点以外に、まだ出現していないという観点も成り立つことになる。Fe-Zn 系における他の問題点は δ_1 相が2層に分裂することと Γ 相を含む double Γ layer の存在である。これらの点については Fe-Zn 系における拡散実験に刺激されて状態図を再検討しようとする試みが1972年頃からはじまり、まず Ghoniem ら⁽²¹⁾は palisade δ_1 と compact δ_1 とが異種相であるとする状態図を発表した。しかしながら2層は異種相ではなく、2層の境界部組成の10.5~12.5原子%Feにお

いて相互拡散係数が極小値となり、あたかも2相のように観察されるという見解がほぼ同時期に異なる研究者によって発表された⁽²²⁾⁽²³⁾。また double Γ layer については従来の Γ 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, 体心立方)の隣りに新相 Γ' ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, 面心立方)を Hansen の状態図に書き加えることが提案され⁽²⁴⁾、長年にわたる疑点が解明されたように思われる。

ここで同一相内で拡散係数が極小値を持つことによって同一相があたかも異種相として観察されることについて説明する。Darken⁽²⁵⁾によれば相互拡散係数 $\tilde{D}$ は式(2)で表わされる。

$$\tilde{D} = (D_1^* N_2 + D_2^* N_1) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln N_1} \right) \quad (2)$$

ただし添字1と2は原子の種類を示し、 D^* は自己拡散係数、 N はモル分率、 γ は活量係数である。

Manning⁽²⁶⁾によれば空孔流を考慮した補正項 R を式(2)に乗ずる必要があるが、 R は $\tilde{D}$ の大小関係についてここで論じるほどの大なる影響を与えないので省略されている。さて式(2)の右辺を自己拡散係数項と熱力学項とに分けて考えるとき、これらの項のいずれかがあるいは両方がある組成において極小値をとるとすれば $\tilde{D}$ もその組成で極小となる。一般に均質な相のある組成において $\tilde{D}$ が相対的に小さな極小値をとるとすれば、その組成では相の成長が遅れるので、濃度-距離曲線は急な勾配を示し、これがあたかも濃度飛躍のように観察される。しかし、この場合には異相境界のように境界の両側で結晶構造が異なるわけではないので、明瞭な境界線は存在しないことになる。Ni-Al 系の NiAl 相は化学量論組成において $\tilde{D}$ が極小となり、NiAl 相が2層として観察される⁽²⁷⁾。また Fe-Zn 系の δ_1 相も前述の通りである。前者の例では自己拡散係数項が、後者では熱力学項が影響しているようであるが、詳細は不明である。

近年に至り、Masson と協同研究者は Ag-Zn⁽²⁸⁾、Au-Zn⁽²⁹⁾ および Ni-Zn 系⁽³⁰⁾の各系についてフェルミ面とブリルアン帯の接触現象いわゆる zone overlap 現象と Zn 活量との関係について報告している。式(2)からわかるように相互拡散係数は活量係数あるいは活量の変化と密接に関係しているので、zone overlap 現象も活量を通して相互拡散係数に関係することになる。船水および渡辺ら⁽³¹⁾は Cu-Zn 系 ϵ 相について相互拡散の実験を行ない、相互拡散係数およびその活性化エネルギーの濃度依存性には zone overlap によると思われる影響が認められたと述べている。極端な例は Ni-Zn 系 γ 相であり、Masson ら⁽³⁰⁾が見出した活量変化の現われる組成では、 γ 相が明瞭な境界で区切られ濃度飛躍が出現することが Ni-Zn 系反応拡散の研究⁽³²⁾で明らかになって

いる。このような現象は単に相互拡散係数が極小値をとるということでは説明不可能であり、Ni-Zn 系状態図の γ 相内にはこれまで考えられていなかった missibility gap が存在する可能性も指摘されている。

3. 反応拡散と表面処理

金属表面処理の一部としての拡散浸透法および溶融メッキ法などにおける金属表面の合金化現象はすべて反応拡散現象によるが、反応拡散そのものが十分に解明されていない現状では、実用化されて久しい工業技術についても完全な科学的裏付けは困難である。再び Fe-Zn 系に戻るが、鉄鋼の溶融 Zn メッキ法で多量の Zn 付着量が要求されるときには、鉄鋼部品を比較的長時間浴中に浸漬して、主として δ_1 相を発達成長させる。 δ_1 相の相互拡散係数は 730 K 前後でも約 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であり⁽²³⁾、この値は置換型固溶体の固相線直下の温度における相互拡散係数の値とはほぼ等しい。このような拡散性の良好さが δ_1 相を大きく発達させることになるが、 δ_1 相は脆弱であり、大きく発達させることは薄板メッキの場合には逆に弊害となることは衆知の通りである。鉄系合金でも δ_1 相のように低温で分解する中間相は低温度でも大なる拡散係数を有することが多い。新しい技術としての新硫法⁽³³⁾および浸ボロン法⁽³⁴⁾ではいずれも比較的低温度で分解する中間化合物相を利用していることは注目に値する。

4. お わ り に

拡散対で異相界面が完全な平衡状態にあるとすれば、界面を通して原子が移動することはありえない。したがってこのような状況では拡散生成相が成長することは不可能であり、逆に拡散生成相が成長を続けている以上、界面濃度は状態図と一致するべきではない⁽²⁾⁽³⁵⁾。また中間相も状態図通りに形成されないこともあるので、今日では反応拡散の実験から直接状態図を決定することは妥当性に欠けるものと考えられている。しかしながら状態図の多くは 1930 年代に構成され、比較すべき状態図そのものが不完全な場合もある。前述の Fe-Zn 系では反応拡散の研究が状態図の決定に寄与しているように、反応拡散は状態図の決定に有効な手段の一つである。西沢ら⁽²⁾も述べているように拡散対の実験は多種類の固相反応の研究に応用されうるはずであるが、現今では洋の東西を問わず、この分野の研究が激減している。多数の研究を望む次第である。

文 献

- (1) 辻 新次, 山中久彦: 日本金属学会誌, **38**(1974), 415.
- (2) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, **34**(1970), 629.

- (3) W.Seith: *Diffusion in Metallen*, 2 Aufl., Springer-Verlag, Berlin, (1955), 157.
- (4) G.V.Kidson: *J.Nuc.Mat.*, **3**(1961), 21.
- (5) J.D.Baird: *J. Nuc. Energy, Part A*, **11**(1960), 81.
- (6) 辻 新次: 日本金属学会誌, **35**(1971), 1095.
- (7) Y.Funamizu and K.Watanabe: *Trans.JIM*, **12**(1971), 147.
- (8) W.Jost: *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Academic Press Inc., New York, (1960), 69.
- (9) G.B.Gibbs: *J.Nuc.Mat.*, **20**(1966), 303.
- (10) M.Onishi and H.Fujibuchi: *Trans. JIM*, **16**(1975), 539.
- (11) L.S.Castleman and L.L.Seigle: *Trans. Met.Soc. AIME*, **212**(1958), 589.
- (12) Th.Heumann and F.Heinemann: *Z.Elektrochem.*, **60**(1956), 1160.
- (13) F.Sjoukes: *Metal Finishing J.*, **17**(1971), 238.
- (14) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 737.
- (15) D.Horstmann and F.K.Peters: *Stahl Eisen*, **90**(1970), 1106.
- (16) A.A.Hersham: *7th International Conference on Hot Dip Galvanizing*, Paris, 1964, Ed. by The Zinc Development Association, London, Pergamon Press, Oxford, (1967), 189.
- (17) H.Bablik: *Galvanizing*, John Wiley & Sons, (1950), 167.
- (18) H.Bablik and F.Götzl: *Korrosion u. Metallsch.*, **17**(1941), 128.
- (19) M.Onishi, Y.Wakamatsu and H.Miura: *Trans.JIM*, **15**(1974), 331.
- (20) 若松良徳, 大西正己: 鉄と鋼, **64**(1978), 2215.
- (21) M.A.Ghoniem and K.Löhberg: *Metall*, **26**(1972), 1026.
- (22) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: *Z.Metallk.*, **68**(1977), 359.
- (23) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己: 日本金属学会誌, **41**(1977), 664.
- (24) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck: *Z.Metallk.*, **65**(1974), 656.
- (25) L.S.Darken: *Trans. Met. Soc. AIME*, **174**(1948), 184.
- (26) J.R.Manning: *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystal*, D.Van Nostrand, Princeton, (1968), 191.
- (27) 剣持克彦, 飯島嘉明, 平野賢一, 海老原行彦: 日本金属学会講演概要, (1976.4月), 85.
- (28) J.L.Straalsund and D.B.Masson: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), 190.
- (29) R.P.Anantatmula: *Mat. Sci. Eng.*, **19**(1975), 123.
- (30) R.P.Anantatmula and D.B.Masson: *Met. Trans.*, **5**(1974), 605.
- (31) Y.Funamizu and K.Watanabe: *Trans.JIM*, **17**(1976), 59.
- (32) 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **42**(1978), 402.
- (33) 織田貞四郎, 大黒 貴, 池永 勝, 金子 晨: 日本金属学会誌, **26**(1962), 362.
- (34) 山本 久, 川本博茂, 吉岡正三: 金属表面技術, **22**(1971), 508.
- (35) A.G.Gay and H.Oikawa: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**(1969), 2293.