2 元系相互拡散現象と異相界面反応

大西正巳* 若松良徳** 下崎敏唯***

1. はじめに

日本金属学会では、1991年に「材料開発における拡散の諸問題」についてシンポジウムを開催した。会場では、構成物質が熱的に励起されてランダム運動するときのみフィックの法則が成立するという考え方が質問の形で提出された。2年後の1993年には「材料における拡散(基礎と応用)」をセミナーとしてとりあげた。その際、相互拡散では濃度勾配よりもケミカルポテンシャルの勾配を使用したほうが良いのではないかという質問があった。これらの質問者はフィックの法則に対して自己拡散のように理想化されたイメージを持ち、濃度勾配が拡散の駆動力ではないと考えているようである。

3元系相互拡散では、ケミカルポテンシャルの影響により濃度勾配に逆行するアップヒル拡散のように、明らかなフィックの法則からの逸脱現象が認められる例は別にして、2元系でも濃度勾配がほとんど存在しないのに、拡散は速やかに進行することで、結果的に相互拡散係数が大きくなるという認識はあった。ケミカルポテンシャルの影響を調べるため、同一2元系について半無限域の濃度を変えた拡散対を用いて、相互拡散係数の実験方法条件依存性を調べることがしばしば行われた。相互拡散係数を求めるにはEPMAなどにより測定された濃度-距離曲線の微分値を必要とし、微分値には恣意的誤差が加わることもあって、実験方法依存性があるか否かは明らかでなかった。

このような背景から、筆者らのような相互拡散についての

研究者は一定温度一定濃度における相互拡散係数が定数であると思われ、ケミカルポテンシャルの勾配が駆動力として物質の移動に直接関与する場合をも含めて、フィックの法則を広く解釈してきた。最近に至り、反応拡散あるいは多相拡散と称される分野では、相接する2相間で一方の相が他の相を食べて成長する場合に、異相界面における相互拡散係数が実験条件に依存して異なる可能性が論議され始めた。もし相互拡散係数が実験条件に依存して変化するならば、フィックの法則としての拡散方程式を拡散実験の解析に使用することの妥当性を検討しなければならない。

本稿では、過去に報告された論文の原点に戻り、フィックの法則から基準座標を経て反応拡散までの拡散理論の進歩をたどる。また非平衡から平衡への過渡現象としての相互拡散、特に反応拡散における異相界面反応の持つ意味、さらに異相界面における拡散流束および拡散係数とフィックの法則との関係について解説する。

2. フィックの法則

拡散に関する多くの教科書では、取り扱うものが気体、液体あるいは固体に関係なく、自己拡散と相互拡散を論議する前にフィックの法則を定義するのが普通であり、その際、第1法則が式(1)、第2法則が式(2)である。

$$J_i = -D \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (2)$$

* 九州工業大学教授；工学部物質工学科(〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)

** 九州工業大学助教授；工学部物質工学科

*** 九州工業大学助教授；機器分析センター

Binary Interdiffusion Phenomena and Interfacial Reaction; Masami Onishi, Yoshinori Wakamatsu, Toshitada Shimozaki (***) Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, ***Center for Instrumental Analysis, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

Keywords: binary interdiffusion. Fick's law. reaction diffusion. interfacial reaction. Kirkendall effect. vacancies. phase transformation

1994年2月18日受理

ここに J_i は拡散流束で、単位断面積を単位時間内に通過する物質質量であり、 D は拡散係数である。 C_i は単位体積中の成分 i の物質質量、 x は距離座標および t は時間である。式(1)から式(2)を誘導するに際し、よく用いられるのが図1であり、位置 x に存在する面 I に関する拡散流束 J_x と位置 $(x+\Delta x)$ の面 II に関する拡散流束 $J_{(x+\Delta x)}$ との差から、面 I と面 II で囲まれた体積要素内の物質の蓄積を考えることになる。物質の量を表すには、質量(kg)あるいは数(mole 数)のいずれを用いてもよく、物質は必ず質量を持つので、体積要素内の物質の蓄積は密度変化とみなしてもよい。図1の面 I および面 II は拡散流束に対する基準面である。

密度変化に関連した実験 I として、図2の A 室および B 室に同圧力(同じ濃度)の同種の気体を入れる、A 室の気体粒子が赤色、B 室の粒子は白と仮定し、隔壁を取り除けば、A 室内および B 室内の何処でも赤ならびに白粒子の存在確立が同じになるよう均一化に向かって拡散が進行する。濃度が均一になる前の段階では、赤の濃度勾配 $(\partial C_R / \partial X)$ および白の濃度勾配 $(\partial C_W / \partial X)$ が存在し、次式が成立する。

$$-\frac{\partial C_R}{\partial X} = \frac{\partial C_W}{\partial X} \quad (3)$$

式(3)の両辺に拡散係数 D を乗じれば、式(4)となる。

$$-D \frac{\partial C_R}{\partial X} = D \frac{\partial C_W}{\partial X} \quad (4)$$

拡散が進行中の実験 I で、始めに存在した隔壁に平行な面を

図1 拡散流束の基準面。

図2 拡散実験のための容器。

想定し、その面を基準面とする拡散流束 $J_R (= -D \partial C_R / \partial X)$ および $J_W (= -D \partial C_W / \partial X)$ の和を求めると零になる。つまり、 $i = (R, W)$ とすれば、式(4)が成立し $\Sigma J_i = 0$ となり、任意の数の R 粒子が右方向に移動したとすれば、同数の W 粒子が左側に移動しなければならない。もちろん成分 i の流れに対して、逆行する同一成分の同一量の流れは打ち消されて、拡散流束としては計測されない。実験 I で生じる拡散は自己拡散であり、 $\partial C_i / \partial X$ は拡散の駆動力ではない。

取り扱うものが気体、液体あるいは固体⁽¹⁾であっても、物質の平均自由行程あるいはジャンプ間距離を γ 、1 秒間の3次元ジャンプ頻度を Γ とする。それぞれを定数とし、拡散係数 $D = (\gamma^2 \Gamma) / 6$ とすることで、フィックの第1法則が誘導される。この場合、拡散粒子のジャンプの方向はランダムでなければならない。今、かりに、このような状態の気体あるいは液体中で拡散が進行しているとして、どこか局限された場所でジャンプ頻度 Γ が変化したとすれば、ジャンプ頻度の変化はその位置での温度変化をもたらし、結果として熱対流が発生する。熱対流は拡散粒子の一つずつのランダムなジャンプではなく、まとまった数の粒子を特定な方向に移動させるので、フィックの法則は成立しない。このように考えて行くと、単に熱によって励起された粒子の動きが拡散であり、理想ガス内の粒子の移動がフィックの法則を導くと考えのも当然のことである。

フィックの第1法則についてはオームの法則あるいは熱伝導を表す式との類似性が論議される。その一例として、“ D 、すなわち $-J_i$ と $\partial C_i / \partial X$ との比が $\partial C_i / \partial X$ の大きさにかかわらず一定である(これはそうである必然性はないが)ということが実験的に観測される。この点では式(1)は抵抗が電圧降下の大きさによらず一定であるとするオームの法則、あるいは熱伝導が温度勾配の大きさによらないとする熱伝導の基本式に似ている”⁽²⁾。括弧の中は D が濃度に依存する変数であってもよいということで、後に触れる俣野法に關係する。次に実験 II として、図2で例えば A 室に気体を、同種の気体を A 室より圧力を下げて B 室に入れ、隔壁を取り除く。拡散係数に対応するものとして気体の種類に固有の分散係数とでも称すべきもの、さらに濃度勾配の代わりに圧力あるいは密度勾配を用いれば、均一密度になるまでの過程では式(1)が成立するはずである。この例、オームの法則および熱伝導では濃度勾配に相当する項が流束の駆動力となるに対して、これまでに述べてきたフィックの第1法則では濃度勾配は駆動力ではない。さらに移動するものは、オーム法則では電流(電子)、熱伝導では熱であり、それら以外に何も移動しないか、あるいは無視できるに対して、これまでに説明してきたフィックの第1法則の拡散流束 J_i には必ず逆行する物質の同じ量の拡散流束が存在しなければならない。つまり $\Sigma J_i = 0$ の成立である。したがって、数式上一種類の成分の密度変化が生じるように示されていても、 $\Sigma J_i = 0$ によって全体としては密度変化は生じてはならない。当

然、図1の体積要素内の質量あるいはモル数を一定に維持する必要があり、このことから後述の基準座標の概念が生まれた。基準座標には2成分の量を固定した座標系と、一方の成分の量だけを固定した座標系⁽³⁾がある。前者については後で述べるとして、後者では固定された成分は全く拡散せず(拡散係数が零)、他の成分だけが拡散する。格子間隙に侵入した原子の拡散を取り扱うに都合のよいのがこの座標系であり、溶媒固定座標系と称されることもある。この場合には $\sum J_i=0$ は関係がないので、 $\sum J_i=0$ はフィックの第1法則の成立要因ではない。

固体の金属あるいは合金に限定し、空孔機構による自己拡散では、拡散原子と空孔との相関現象⁽⁴⁾さらに追跡子として放射性同位元素を使用すれば、同位体効果⁽⁵⁾により原子の動きは完全なランダムでないことが知られている。その結果ランダムの場合に比較して拡散係数が変化するが、“はじめに”で述べた質問にもかかわらず、これらの拡散現象をフィックの法則で説明することに問題はなさそうである。

3. 相互拡散に対する俣野法の適用と基準座標

(1) 俣野法

実験Ⅲとして、気体Aを図2のA室に、Aとは種類の異なる気体BをB室にそれぞれ同圧力(密度)で入れ拡散させたとする。この例がいわゆる相互拡散であるが、気体AおよびBが共に理想気体であれば、実験Ⅰと実験Ⅲとは同じ意味で区別する必要はない。理想気体でなければ、混合のエントロピーを含めて、系全体の自由エネルギーが変化し、拡散に関与する異種の気体粒子間の相関状態に変化が生じる。恐らくジャンプ頻度も定数ではなく、相互拡散係数も濃度に依存する。自己拡散とおなじく濃度勾配が駆動力でない場合の拡散に加えて、非平衡状態を緩和するためにケミカルポテンシャルの勾配が駆動力として作用して、拡散を促進する。

拡散係数が濃度に依存する際に拡散係数を求める方法がボルツマン-俣野法⁽⁶⁾いわゆる俣野法であり、ボルツマンの提案により変数 $\lambda(=x/\sqrt{t})$ を導入することで式(2)を常微分方程式とし、これを俣野法で解放する。俣野法に必要な初期条件は式(5)である。

$$\begin{aligned} C &= C_1(-\infty) & x < 0 & \quad t=0 \\ C &= C_1(+\infty) & x > 0 & \quad t=0 \end{aligned} \quad (5)$$

$x=0$ の面は俣野面であり、この面はすべての時間 t において $x=\pm\infty$ における拡散対の両端から一定の距離に固定されている。さらに $x=\pm\infty$ において拡散流束 J_i が零になる必要がある。以上のような条件下で、ボルツマン変数 λ の導入の可能性、例えば $C_i-\lambda$ 曲線が1本のマスターカーブで描けることが確認されれば俣野法が適用できる。解放の結果、拡散流束 J_i は式(6)で与えられる。

$$J_i = -\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{1}{2t} \int_{-\infty}^{C_i^*} x \, dC_i \quad (6)$$

ここに $\bar{D}$ は相互拡散係数と称され、2元系で両成分が拡散するとすれば、 $\bar{D}$ は両成分に共通な値である。

ボルツマン-俣野法の事実上の提案者、俣野については簡単な紹介記事⁽⁷⁾がある程度で、若くしてよう折した天才としかわからない。俣野法は発表から60年経た今日でも相互拡散の研究には必ず用いられる有用な方法である。

(2) 基準座標⁽⁸⁾⁽⁹⁾

(Frame of reference or Coordinate system)

$C_i=N_i/V$ の関係を用いて、フィックの第1法則 J_i を式(7)のように変形する。ここに N_i は成分 i のモル分率、 V は溶体のモル体積である。

$$-\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} = -\frac{\bar{D}}{V} \frac{\partial N_i}{\partial x} - C_i V \bar{D} \frac{\partial (1/V)}{\partial x} \quad (7)$$

成分1および2についての部分モル体積を $\bar{V}_1$ および $\bar{V}_2$ で表せば、 $\bar{V}_1 dC_1 + \bar{V}_2 dC_2 = 0$ は恒等式であるから、次式が成り立つ。

$$\bar{V}_1 J_1 + \bar{V}_2 J_2 = 0 \quad (8)$$

式(8)は体積流束の和が零であることを示し、式(7)左辺の拡散流束 J_i の基準面を規定するので、 J_i は体積固定系の拡散流束と称される。式(7)右辺第1項はモル数固定系の拡散流束であり、これを F_i で表せば $\sum F_i = 0$ でなければならない。右辺第2項 $C_i[V\bar{D}\partial(1/V)/\partial x]$ の中括弧の中は速度 u (m/s)を意味する。したがって、 V が濃度に依存する変数であれば、 J_i の基準面と F_i の基準面とは u なる速度で相対的に移動する。 V が定数であれば式(7)の右辺第2項は零となり、拡散流束の J_i と F_i は等しくなる。当然のことながら J_i と F_i の基準面も一致し、式(8)では $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$ の状態に対応する。なお輸送現象の分野では、質量固定座標系の拡散流束(kg/m²·s)を使用することもあり、質量基準座標系では質量移動がない。

基準座標と俣野法との関係を説明するために、拡散対の一方の端例えば $-\infty$ に距離座標軸 x を固定し、 x 軸に垂直に固定された多数の面から任意に選んだ図1の状態を想定する。 $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$ の関係を含めて式(8)が図1の面で成立すれば俣野法が適用できる。なおフィックの第1法則で与えられた拡散流束が俣野法で求まる座標系を俣野の座標系と称することもある。拡散による混合の結果、図1の二つの面の間で構成物質の相関状態が変化し、物質の膨張あるいは収縮が生じたとすれば、膨張収縮に応じて物質が面を通過して外にはみ出るか中に入り込む。この状態は一般に $\bar{V}_1$ および $\bar{V}_2$ のそれぞれが変数である場合に対応し、 x 軸が拡散対に固定されていない $+\infty$ では濃度勾配が零であるにもかかわらず、物質流束を作りだすので、俣野法が適用できない。俣野座標系でないものに俣野法を適用すると、定義にしたがった正しい $\bar{D}$ が求まらない。しかしながらこのような場合にも J_i および F_i は存在し、これらの拡散流束の基準面は x 軸上を移動している。この種の移動は式(7)右辺第2項の $C_i u$ 形式

で与えられ、拡散とは直接関係のない物質流束であるので、 C_{ij} 項を排除するために種々に工夫し、 J_i あるいは F_i さらに相互拡散係数を無理なく求めることが可能である。

4. カーケンドール効果とダーケン式

(1) カーケンドール効果⁽¹⁰⁾

マーカ移動現象としてのカーケンドール効果が発見されたのは1942年であり、1992年は発見の50周年であった。カーケンドール効果については1947年の論文がよく引用されるので、1942～1947の5年間は認知に必要な期間といえる。カーケンドール効果の発見によって、原子の種類に依存して拡散の速さが異なるという概念が始めて $\Sigma J_i = 0$ の世界に導入され、まさに画期的な発見であった。

(2) ダーケンの解析⁽¹¹⁾

図1の体積要素の中で空孔が発生あるいは消滅すれば、それに応じて格子点が発生あるいは消滅する。このような場合には、混合による体積変化と同様に C_{ij} 項が発生し、侯野法の適用が不可能となる。ダーケンは相互拡散における空孔の持つ意味を十分認識しながら空孔を無視し、カーケンドール効果を解析した。解析の原点は基準座標にあり、固定された侯野座標系に対して移動するマーカ固定の座標系を設定し、両者の拡散流束の関係を次式で表した。

$$-\bar{D} \frac{\partial C_i}{\partial x} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i v \quad (9)$$

ここに D_i は成分 i の固有拡散係数である。前章の混合による密度変化に対応する式(7)では、 $\bar{D}$ はそのまま濃度勾配項が変化しているに対して、式(9)では濃度勾配が同じで拡散係数が変化している。ダーケンによれば式(9)の $C_i v$ は川の流れに相当し、原子一つ一つの移動ではなく、gross flow(原子集団としてのまとまった流れ)である。 $\bar{D}$ は $C_i v$ を包含し、 $[D_i + C_i v(\partial x / \partial C_i)]$ で与えられ、 $\bar{D}$ と D_i との関係には、使用する侯野座標系の種類に依存して、下記の3種類の形式がある。

$$\text{体積固定座標系 } \bar{D} = C_1 \bar{V}_1 D_2 + C_2 \bar{V}_2 D_1 \quad (10)$$

$$\text{モル数固定座標系 } \bar{D} = N_1 D_2 + N_2 D_1 \quad (11)$$

$$\text{質量固定座標系 } \bar{D} = W_1 D_2^* + W_2 D_1^* \quad (12)$$

ここに $C_i \bar{V}_i$ は体積分率、 W_i は質量分率であり、空孔は全く考慮されていない。侯野座標系と移動する座標系との関係から式(10)～(12)を得るための計算方法の一例として、最もよく用いられるモル数固定座標系について説明する。

$$-\frac{\bar{D}}{V} \frac{\partial N_i}{\partial x} = -\frac{D_i}{V} \frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{N_i}{V} v' \quad (13)$$

式(13)の左辺は式(7)の右辺第1項と同じモル数固定座標系の相互拡散流束 F_i 、左辺第1項はモル数基準で表した固有拡散流束および第2項は gross flow である。 i が1と2の二つの式(13)の和を求め整理すると、 $\Sigma F_i = 0$ であるから、

次式が成立する。

$$-\frac{1}{V} v' = -\frac{D_1}{V} \frac{\partial N_1}{\partial x} - \frac{D_2}{V} \frac{\partial N_2}{\partial x} \quad (14)$$

式(14)を式(13)に代入し、式(11)を得る。もちろん、 V が一定であれば式(10)と(11)は等しく、さらに成分1と2の原子量が同じであれば式(12)を含めた三つの式は等価になる。

式(11)において $N_2 \rightarrow 0$ の局限では $\bar{D} = D_2^*$ であり、同時に式(13)から $\bar{D} = [D_1 + N_1 v'(\partial x / \partial N_1)]$ である。多くの実験結果から、成分2の濃度零への $\bar{D}$ の外挿値は成分1中の成分2の不純物拡散係数に等しい。さらに、成分2の不純物拡散係数は $N_2 \rightarrow 0$ における D_2^* と等価とみてよいから、 $N_2 \rightarrow 0$ の極限で $\bar{D}$ が D_2^* に等しいことはダーケンの解析の正しいことを示す。

V が定数であれば $D_i^* = D_i$ であり、固有拡散係数 D_i と自己拡散係数 D_i^* との関係をダーケンは式(15)で与えた。

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln N_i} \right) \quad (15)$$

ここに γ_i は成分 i の活量係数である。式(15)には濃度 N_i が含まれるので、完全には濃度勾配とは無関係ではないが、原子を特定の方向に動かそうとする熱力学的な力は固有拡散係数に包含され、さらに式(10)から(12)を経て $\bar{D}$ に包含される。ダーケンはカーケンドール効果を生じるような拡散の機構について質問を受けながら、決してそれに答えることはなかった。その理由の一つは前に述べた空孔関連であり、他は侯野座標系に gross flow が存在することでフィックの法則が成り立たず、一定濃度では相互拡散係数が定数であるとの命題が崩れる可能性が生じたためと考えられている。Guiraldenq⁽¹²⁾ は自己拡散に比較して、相互拡散はフィックの法則についての極めて粗い近似と述べている。

(3) 空孔流

気体および液体内の相互拡散では、ケミカルポテンシャルの勾配が物質の動きに影響を与えても、直ちに逆方向の物質移動が生じて、物質の個々の動きから $\Sigma J_i = 0$ を満足する。ただし拡散の行程を妨害するかたちで、半透膜のようなものを挿入すれば、膜そのものがマーカの役割をするにしても、膜から離れると $\Sigma J_i = 0$ である。

結晶化した固体では、カーケンドール効果が生じれば、カーケンドールマーカの一方の側で格子点が増加し、他の側で格子点が減少しなければならない。このためには一方で空孔が発生し、他方で消失する形式で空孔流を作る。カーケンドール効果の出現は拡散の空孔機構説の論拠となり、2元系相互拡散現象を空孔を含めた3元系として取り扱う道が開けた。しかしながら、空孔流の存在は系が非平衡状態にあることを示すので、平衡への緩和過程の特徴としてケミカルポテンシャルの勾配の存在を考慮する必要があった。原子に対する駆動力としケミカルポテンシャルの勾配を用い、空孔を

成分とした 1-2-V の 3 成分系の拡散流束は下式で表される。

$$j_1 = -L_{11} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{12} \frac{d\mu_2}{dx} - L_{1v} \frac{d\mu_v}{dx} \quad (16)$$

$$j_2 = -L_{21} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{22} \frac{d\mu_2}{dx} - L_{2v} \frac{d\mu_v}{dx} \quad (17)$$

$$j_v = -L_{v1} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{v2} \frac{d\mu_2}{dx} - L_{vv} \frac{d\mu_v}{dx} \quad (18)$$

ここに式(16)~(18)の左辺 j_i は格子面基準(Lattice system)⁽¹³⁾で、固有拡散流束とみなされている。空孔が発生あるいは消滅する位置では j_i が不連続になるので、格子面基準では空孔が発生あるいは消滅せず、格子点が保存されることを前提として、式(19)を利用する。なお空孔流 j_v の代わり

$$j_1 + j_2 + j_v = 0 \quad (19)$$

が第3成分の流束 j_3 であれば、式(19)は3元系で V が一定の場合あるいはモル数固定座標系における拡散流束の定義式となる。

式(19)を変形すれば次式となる。

$$j_1 + j_2 = -j_v \quad (20)$$

前項までのダーケンの解析では、空孔の存在を無視し式(14)を誘導したので、式(20)

$$j_1 + j_2 = -\frac{1}{V} v' \quad (21)$$

の代わりに式(21)を使用したことになる。したがって、 $j_v = (1/V)v'$ で、 $(1/V)$ は単位体積当たりの合金の量として保存量である。この意味から、マーカーが固定されている格子面では格子点が保存されなければならないので、ダーケンの解析が格子面基準座標の着眼点となった。また、ダーケンは式(15)を誘導するに際し、空孔を考慮しない立場から式(16)を簡略化し、近似として式(22)を使用した。

$$j_i \equiv -D_i \frac{dC_i}{dx} = -L_{ii} \frac{d\mu_i}{dx} \quad (22)$$

現実の拡散で生じるカーネンドール効果は空孔が非保存であるために生じる現象であるから、非保存現象に取り組む研究⁽¹⁴⁾はあるものの、数式として取り扱うことは極めて困難であり、また完全には成功していない。

5. 反応拡散と界面反応

前章までは単一相内の拡散について述べた。拡散に2相以上の相が関与し、異相界面が移動する過程を含む拡散現象を反応拡散と称する。界面で相接する2相の結晶構造が異なるのが普通であるが、例えばCu-Ag系のように、Cu(α)およびAg(α)はいずれもfcc構造であるにもかかわらず、両者の間に濃度ギャップが存在するので、異種相として取り扱われる。また1次固溶体以外に中間相が新たに発生するような例では、新相は核形成過程を経て成長する。新相発生過程が存在しても、異相界面移動を伴えば反応拡散と称さ

れ、ときには多相拡散とも言う。反応拡散の実験で、マルチプルマーカーおよびカーネンドールマーカーを使用すれば、移動する異相界面で生じる界面反応にかかわる原子の動きを知ることが可能となる。なおマーカーについては後で一括して説明する。

筆者等が試みたCu-Zn系 α - β 拡散対⁽¹⁵⁾、Pt-Au⁽¹⁶⁾およびCu-Ag⁽¹⁷⁾拡散対内の反応拡散実験で、これらの系に共通した現象をわかりやすく不偏的に説明するために、架空のA-B 2元系包晶型平衡状態図を図3に示す。まず純成分AとBのそれぞれから成る拡散対を作成し、温度 T_1 で加熱する。得られた濃度(C_A)-距離(x)曲線を図4に示す。図のM. i. およびK. i. は俣野面とカーネンドールマーカー界面であり、俣野面に対して左側に α/β 界面、右側にK. i. が存在する。もちろん、 $t=0$ では3種類の面は一致して俣野面位置に存在した。成分Aよりも成分Bの方が溶融点が低く、 $D_B > D_A$ であることに起因し、K. i. は右に移動している。

図3 A-B 2元系平衡状態図。

図4 A-B 拡散対内の C_A - x 曲線。界面反応の存在によって異相界面(i. i.)とK. i. とが一致しない。(定性図)

これに対して α/β 界面は左側へ移動しているので、 α/β 界面の移動と K. i. のそれとはメカニズムが異なると考えてよい。

カーケンドールマーカ―は加熱時間 $t=0$ で拡散対の接合面に挿入されたマーカ―を意味する。単に拡散対の接合面だけではなく、拡散対内のすべての領域に存在するマーカ―を総称したものがマルチプルマーカ―である。カーケンドール効果の発見以来、マーカ―移動現象は拡散の進行によって空孔(格子点)の発生による膨張あるいはそれらの消滅による収縮を示すものと考えられているので、マルチプルマーカ―を用いれば、拡散対内のいかなる位置で膨縮が生じるかが明らかになる。そこで図4に示した C_A-x 曲線が得られるような拡散対内のマルチプルマーカ―配列の変化を図5に示す。斜破直線 DEF は加熱前の純 A の領域に埋没されたマルチプルマーカ―配列であり、この斜破直線からの逸脱部分の EGH が加熱によるマーカ―移動を示す。加熱前は純 A であった領域で、E 点から異相界面(interphase interface, i. i. と略す)の間で膨張が生じたことを曲線 EG が示している。カーケンドールマーカ―は Mi から Ki まで移動するので、F 点が H 点まで移動したことになる。i. i. は空孔を作りながら純 A 側に移動する結果、i. i. 上の G 点で折れ曲がり、G 点での屈曲の程度が大きいほど空孔の発生量が大きい(15)(16)。純 A から K. i. に至るまでの拡散領域で空孔が発生し、その領域が膨張したことに伴い、K. i. から純 B までの拡散領域では空孔が消失し、膨張を打ち消すかたちで収縮が生じるべきである。しかし純 B 部分にマルチプルマーカ―を挿入することが難しく、実験を行っていないので、収縮側のマーカ―移動については明らかでない。

つぎに α/β 界面移動を詳しく調べるために、拡散対の一方の純 A はそのまま、他方の拡散しやすい成分 B の部分に成分 A を添加した合金を使用する。合金中 A の濃度が増加するにしたがって α/β 界面と K. i. との間の距離が短くなり、図3の組成 P では α/β 界面が K. i. と一致して成分 B の濃度の多いほうに向かって移動した。 α/β 界面と K. i. とが一致した場合の C_A-x 曲線を図6に示す。図4では α 相内

図5 A-B 拡散対内 C_A-x 曲線に対応したマルチプルマーカ―配列の変化。(定性図)

図6 A-(P 組成) 拡散対内の C_A-x 曲線, i. i. と K. i. とが一致する。(定性図)

の界面付近の濃度勾配が特に大きいので、 $(C_A)_{\alpha\beta}$ は平衡状態図記載の値に近いと言える程度で、実験上の値はよくわからない。他方 $(C_A)_{\beta\alpha}$ は図4と図6では異なり、 $(C_A)_{\beta\alpha}$ が図4では数%平衡濃度よりも低く、図6では平衡濃度にはほぼ一致することがわかった。ここでの成分 A は Cu-Zn, Pt-Au および Cu-Ag の各系の Cu, Pt および Cu に対応する。図6の濃度-距離曲線が得られる拡散対内のマルチプルマーカ―配列の変化は単調であり、純 A 部分に挿入されたマルチプルマーカ―は、K. i. に至るまでの α 拡散領域で、図5の曲線 EG のように下方に向かって少し湾曲しただけである。なおマルチプルマーカ―は通常拡散方向に対して $(\pi/4)$ rad の角度で埋没(18)されている。この角度にこだわる必要はないが、固有拡散係数を求めるための定量的実験では角度を正確に定めなければならない。単に膨張収縮の位置を知るための定性実験では、マルチプルマーカ―配列の角度の正確性について特に配慮する必要はない。

反応拡散については、1950年代に俣野座標系の拡散流束、 $J_i \equiv -\bar{D}(\partial C_i / \partial X)$ と界面移動速度 ω との関係を表す式(23)が提出された(19)。

$$(J_i)_{\alpha\beta} - (J_i)_{\beta\alpha} = [(C_i)_{\alpha\beta} - (C_i)_{\beta\alpha}] \omega. \quad (23)$$

当初は、相接する α/β 界面で平衡が成立し、2 相の界面濃度が平衡状態図にしたがって一定という条件が付与されていた。しかしながら現在では、必ずしも平衡状態図の界面濃度でなくても、界面で局所平衡が成立し、界面濃度が一定であればよいという程度に条件を緩めているようである。 α/β 界面で局所平衡が成立したとすれば、 C_i-x 曲線は不連続であるとしても、ケミカルポテンシャル(μ_i)- x 曲線は連続する(20)。

前章の空孔を考慮した式(16)~(18)では、 μ_i が連続で x による微分が可能となっている。これらの式で定義される固有拡散流束について成分 i が保存されていれば式(19)が成立する。異相界面で空孔が発生あるいは消滅しなければ、互いに接する α 格子面および β 格子面は保存され、これらの格子面はマーカ―を固定する資格を持つ。そこで、マーカ―移動速度 v と異相界面移動速度 ω を等しく置いて、マーカ―の代わりに α/β 界面について式(9)を書き換える。

$$(J_i)_{\alpha\beta} = (j_i)_{\alpha\beta} + (C_i)_{\alpha\beta}\omega \quad (24)$$

$$(J_i)_{\beta\alpha} = (j_i)_{\beta\alpha} + (C_i)_{\beta\alpha}\omega \quad (25)$$

$(j_i)_{\alpha\beta} = (j_i)_{\beta\alpha}$ を考慮し、式(24)から式(25)を差し引けば式(23)が得られる。 $j_i = -D_i \partial C_i / \partial x$ であるから、異相界面で局所平衡が成り立ち、図6のように異相界面と K. i. とが一致し、カーケンドール効果によって移動する場合には、 $(D_i)_{\alpha\beta} / (D_i)_{\beta\alpha} = (\partial C_i / \partial x)_{\beta\alpha} / (\partial C_i / \partial x)_{\alpha\beta}$ の関係が得られる。

局所平衡が成立しない界面では、 μ_i が不連続であり、これが駆動力となって界面反応が生じる。例えば図4のように、 β 相が α 相を食べて成長する際の界面反応は界面での相変態に参与する atom shift⁽¹⁵⁾ および空孔の発生から成る。換言すれば、界面で α 相の格子面が β 相に取り込まれ相変態に生じる際、空孔が湧出することになるが、atom shift は成分 A および B の両原子が α 相から離れて β 相に移ることを意味するので、 α 相の β 相への溶解と表現してもよい。図4における異相界面の移動にはカーケンドール効果もわずかに影響しているが、ほとんどは atom shift による。界面での局所平衡については、“平衡に達するにはほんの数オングストローム程度の拡散が起こればよいのに対し、界面領域からその成分を取り去るにはずっと長い距離の拡散が必要であるので、界面での平衡の仮定は成り立つことが多い。”⁽²⁰⁾ と考えられてきた。局所平衡から離れ、系の速やかな緩和に寄与するような非平衡から生じる界面反応に着目し、拡散速度の遅い A 原子が拡散に頼らず atom shift により α 相から β 相へ移行し、発生した空孔が拡散速度の速い B 原子の移動に寄与すると考えたほうが確かなようである。

図4および6で俣野面を書き加える際には、俣野法適用の可否を確認するため、これらの図が求まる条件で加熱時間を変え、それぞれ別個に C_i -ボルツマン変数(λ)曲線を描く必要がある。それによって、少なくとも実験を行った条件下で $\bar{D}$ および D_i がそれぞれ一定濃度において定数であることも確認される。図4と図6とでは異相界面の移動方向および移動機構は異なるものの、成長する相の格子点数が増加し、縮退する相内で増加分相当の格子点数が減少すると考えて、俣野法を適用しているので、界面基準の物質流束は界面で連続しなければならない。そこで新しく界面固定座標系を考え、その座標系の拡散流束、 $j'_i \equiv -\delta_i \partial C_i / \partial x$ 、と俣野座標系の拡散流束 J_i との関係を表(24)および(25)の j_i を j'_i に置き換えることで表すことができる。 $(j'_i)_{\alpha\beta} = (j'_i)_{\beta\alpha}$ であるから、前と同様に式(23)が誘導され、式(26)が求まる。

$$\bar{D} = N_1 \delta_2 + N_2 \delta_1 \quad (26)$$

図7は図4の C_A - x 曲線についての J_A および j'_A と x との関係定性図として示している。 J_A と j'_A の差は $C_A \omega$ である。 J_A は異相界面で不連続であり、 $x = \pm\infty$ で零となる。これに対して j'_A は界面で連続し、 $+\infty$ で $C_A = 0$ で $C_A \omega = 0$ となるけれども、 $-\infty$ では $C_A \neq 0$ による $C_A \omega \neq 0$ に起因して、 j'_A は零にはならない。一般に異相界面が俣野座標系に対して移動するような場合には、 $\bar{D}$ は $(\delta_i + C_i \omega \partial x / \partial C_i)$ であ

図7 J_i と j'_i との関係。(定性図)

り、フィックの法則からは逸脱しても、空孔を無視することで $\Sigma J_i = 0$ を成立させている。 j'_i は atom shift を包含し、しかも atom shift の程度は実験条件に依存するので、 j'_i は拡散流束ではなく、 δ_i は拡散係数でもない。属する座標系の相違から、atom shift の生じているような異相界面では固有拡散係数は存在しない。

van Loo ら⁽²¹⁾ はコンピュータによる数値解析法で反応拡散現象を解明することを試みた。成分 A および B の合計を一定の数に区切る面を俣野面、および俣野座標系を N 座標系とし、従来どおり $\Sigma J_i = 0$ とおいた。異相界面の移動は N の変化速度によって与えられ、固有拡散流束については式(19)を用いて空孔を保存させ、空孔流を含めて $\Sigma j_i = 0$ とおいた。さらに界面反応として、異相界面における空孔の発生あるいは消失現象を界面における固有拡散流束の不連続性にむすびつけた。本稿で述べたような atom shift は考慮されていないが、2 元系の $\Sigma J_i = 0$ と空孔を含む 3 元系の $\Sigma j_i = 0$ を同時に数式化することで、ダーケンの解析では考慮されていない空孔を新たに導入した結果、今までに予想もできなかったマーカーの動きが描きだされ、興味ある結果を誘導している。

6. お わ り に

2 成分系の相互拡散実験を多くの系で試み、俣野法で $\bar{D}$ を、ダーケン式により D_i を求めた結果では、 $\bar{D}$ については特別な例を除いて混合による体積変化を考慮する必要がなかったが、 D_i については体積変化を補正する必要があった。 $\bar{D}$ を求めるに際し、例えば俣野面の位置が少々異なっても影響は少なく、 D_i には大きな影響がある。 $\bar{D}$ が鈍感であるのは、フィックの法則からの逸脱現象が拡散対内に生じて、図1における J_i にほとんど影響がないからであろう。またカーケンドール効果はフィックの法則からの逸脱現象であり、逸脱の程度を表す D_i には実験条件が影響するものと考えられる。しかしながら、マーカー固定面では格子点が保存されていて、しかも拡散対全体として式(19)が近似的に成立していれば、 D_i は物性値としての意味を持つものと考え

えられる。

反応拡散の初期には、相接する α および β 両相間の成分 i についてのケミカルポテンシャルの相違は界面に集中するので、一方の相が他方に溶解する形で界面反応が進行する。 α 相が β 相に溶解するとすれば、溶解物質の β 相中での拡散によって界面反応が律速される。やがて α 相内の界面近傍にも拡散生成層が形成され、界面反応は拡散生成層内の拡散によって律速される。このあたりまでの界面移動は主としてatom shiftによる。次いで界面反応が消失し、 α/β 界面で局所平衡が成立する。局所平衡は見かけ上の平衡であり、最終の熱力学的平衡状態に到達するには、再び界面反応が関与して拡散対全体が α または β の単一層となるか、あるいは α/β 界面で接する2相共存になるかである。この状況は拡散対を構成する α 試料および β 試料それぞれの大きさと平衡状態図との関係から定まる。本稿の図4と6との関係を含めて最終平衡に向かう過程での α/β 界面の移動の方向は一定ではない。界面移動に界面反応が関与すれば、空孔の発生および消滅、これに伴う空孔流、さらには異相界面における相変態にかかわるatom shiftなどフィックの法則とは直接関係の無い現象が界面に集中して生じる。フィックの法則から逸脱の程度が大きくなり、それが実験方法に依存すれば、 $\bar{D}$ にも影響が現れる。

界面反応の結果、界面で原子が再配列するに際し、再配列部分と拡散対内に始めから存在する部分との間に原子配列の整合性があり、再配列部分がエピタキシーとなる可能性がある。再配列部分に拡散異方性があれば、拡散係数は実験方法に依存する。このような新しい問題以外に、我々が既存の方法あるいは理論を用いて反応拡散現象を解明しようとするとき、例えば侯野法ではボルツマン変数の導入の可否についての確認は必ず必要である。既存の方法および理論には条件あるいは仮定が付随していることが多く、これを知るには原典が最良であるのは当然として、初学者の場合には拡散につい

ての研究の流れをたどりながら原典の趣旨を優れた教科書で理解するのも一つの方法である。以下に文献として原典とともに、教科書での記載頁を示した。

文 献

- (1) P. G. Shewmon 原著, 笛木和雄, 北沢宏一訳: 固体内の拡散, コロナ社, (1976), 45.
- (2) P. G. Shewmon 原著, 笛木和雄, 北沢宏一訳: 固体内の拡散, コロナ社, (1976), 2.
- (3) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, (1967), 223.
- (4) K. Compaan and Y. Haven: *Trans. Faraday Soc.*, **52**(1958), 786; 文献(1), 111.
- (5) J. G. Mullen: *Phys. Rev.*, **121**(1961), 1649.
- (6) C. Matano: *Japan. J. Phys.*, **8**(1933), 8; 文献(1), 31.
- (7) R. R. Hasiguti: *Defect and Diffusion Forum*, **95-98**(1993), 3.
- (8) 大西正巳, 下崎敏唯: *日本金属学会誌*, **46**(1982), 1.
- (9) M. Onishi, Y. Wakamatsu, T. Shimozaki: *Trans. JIM*, **25**(1984), 11.
- (10) A. Smigelskas and E. Kirkendall: *Trans. AIME*, **171**(1947), 130; 文献(1), 130.
- (11) L. Darken: *Trans. AIME*, **174**(1948), 184; 文献(1), 131.
- (12) P. Guiraldenq 著, 平野賢一・岡田 健訳: 技術者の拡散入門, 共立出版, (1984), 41.
- (13) P. Shewmon: *Diffusion in Solids*, 2nd. Ed. TMS, (1989), 134.
- (14) J. S. Kirkaldy: *Scripta Met.*, **21**(1987), 33.
- (15) M. Onishi, K. Kuwayama and Y. Murata: *Trans. JIM*, **31**(1990), 1028.
- (16) 桑山健太, 若松良徳, 下崎敏唯, 大西正巳: *日本金属学会誌*, **55**(1991), 515.
- (17) 大西正巳: 投稿準備中.
- (18) Y. Iijima, K. Hirano and M. Kikuchi: *Trans. JIM*, **23**(1982), 19.
- (19) W. Seitz: *Diffusion in Metallen*. 2 Aufl., Springer Verlag, Berlin, (1955), 157; P. Shewmon: *Diffusion in Solids*, 2nd. Ed. TMS, (1989), 39.
- (20) P. G. Shewmon 原著, 笛木和雄, 北沢宏一訳: 固体内の拡散, コロナ社, (1976), 148.
- (21) F. J. J. van Loo, B. Pieraggi and R. A. Rapp: *Acta Metall. Mater.*, **38**(1990), 1769.