拡散性に著しい差のある金属間の 相互拡散

—俣野の方法が破綻するとき—

飯 島 嘉 明*

1. はじめに

ある温度における相互拡散係数は濃度により依存する物性値であると理解されている。2 元合金における相互拡散係数を決定するには、たとえば金属 A と金属 B の円柱状試料の平坦面を接合して、高温で拡散させた後、拡散領域の濃度分布に俣野の方法⁽¹⁾を用いて算出する。濃度分布の測定には現在は EPMA を利用するのが一般的であるが、その利用は 1960 年代からであり、それ以前は化学分析によるものが多い。相互拡散係数を固有拡散係数や自己拡散係数に結びつける式は Darken によって 1948 年に提出され⁽²⁾、その妥当性は 1950 年代に示されている⁽³⁾。しかし、最近の拡散実験技術の進歩によって相互拡散係数が精密に決定されるに伴い、相互拡散の解析法に問題のあることが指摘されている。特に、拡散性に著しい差のある金属間の相互拡散においては矛盾点も明確である。これに関する最近の研究を紹介したい。

2. 相互拡散係数が拡散対に依存する実験例

拡散係数 D は拡散の基本則として知られている Fick の第 1 法則において定義される。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 J は流束、 C は濃度、 x は距離である。この式は Fick が 1855 年に提案し、水溶液中の塩の拡散実験により実際に成立することが示された。この場合のように拡散速度が

大きく、定常状態が成立している場合には、流束と濃度勾配から式 (1) より拡散係数を決定することができる。しかし、固体金属中の通常の拡散実験では定常状態が実現されることはほとんどなく、ある時間拡散させた後の濃度プロファイルの解析から拡散係数を求めるのが一般的である。その場合、連続の式として

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

と表されるのが Fick の第 2 法則である。式 (2) において拡散係数が距離 x に依存しないならば、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

のように表される。純金属の自己拡散や濃度の均一な合金中の拡散の場合は式 (3) を境界条件の下で解く。

拡散係数の値は金属によって異なるので、異種の金属や、濃度の大きく異なる合金を接合した拡散対においては拡散領域内の場所によって、すなわち濃度によって拡散係数の値が異なると考えるのが自然である。このように、相互拡散の場合は非定常状態に対応する Fick の第 2 法則である式 (2) に適当な境界条件を与えて解を得なければならない。しかし、式 (2) の偏微分方程式を解析的に解くことはできない。そこで、Boltzmann は $\lambda = x/\sqrt{t}$ を導入して式 (2) における変数を 1 個減じた。さらに、俣野がいわゆる俣野面を

$$\int_{C_1}^{C_2} x \, dC = 0 \quad (4)$$

によって定義することによって、図式解法を得た⁽¹⁾。すなわち、拡散対が濃度 C_1 の合金と C_2 の合金から構成されてい

* 東北大学教授；大学院工学研究科材料物性学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉02)

Diffusion Between Metals of Very Different Diffusional Properties, —Unapplicable Case of Matano's Method—; Yoshiaki Iijima (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: Fick's law, Matano's method, Darken's relation, interdiffusion, diffusivity, vacancy flux, retardation, gold-iron alloy, gold-nickel alloy, high hydrogen pressure

2001年6月18日受理

る場合、任意の濃度 C_i における相互拡散係数 $\tilde{D}(C_i)$ は次式のように与えられる。

$$\tilde{D}(C_i) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C=C_i} \int_{C_i}^{C_1} x dC \quad (5)$$

これによって、拡散領域の濃度-距離曲線から、濃度に依存する相互拡散係数を決定することが可能になった。俣野の論文は1933年に発表され、それ以来、相互拡散の解析には俣野の方法、あるいは Boltzmann-Matano の方法と呼ばれて、今日まで広く使われている。式(1)から(5)に至る俣野の論文の内容は最近、小岩によって詳しく解説されている⁽⁴⁾。しかし、俣野の論文では拡散に伴う拡散領域の体積変化が考慮されていなかったもので、その後、Sauer と Freise⁽⁵⁾ がこれに対する補正の方法を1962年に発表している。Smigelskas と Kirkendall⁽⁶⁾ が1947年に発見したマーカーの移動は、拡散対の中では A, B 両原子がそれぞれ固有の拡散係数を持って空孔を介して移動していることを示している。1948年に Darken⁽²⁾ は、相互拡散係数とマーカー移動速度から、濃度勾配下の両原子の拡散係数である固有拡散係数を求める方法を発表した。さらに固有拡散係数 D と自己拡散係数 D^* との関係式も導出した。すなわち、A-B 2 元合金の A のモル分率 N_A における相互拡散係数 $\tilde{D}(N_A)$ は次のように表される。

$$\tilde{D}(N_A) = N_B D_A(N_A) + N_A D_B(N_A) \quad (6)$$

$$= \{N_B D_A^*(N_A) + N_A D_B^*(N_A)\} \phi(N_A) \quad (7)$$

ここで、 ϕ は熱力学的因子と呼ばれ、合金の理想固溶体からのずれを表し、理想固溶体の場合 $\phi=1$ である。したがって、均一濃度合金中の成分原子の拡散係数である自己拡散係数に熱力学的因子を乗じたものが濃度勾配下の拡散を表す固有拡散係数を与える。結局、相互拡散係数と呼ばれているものは A, B 両原子の拡散ならびにそれらの移動速度の差によって生ずる空孔の流れのすべてを総合した結果としての拡散対中での濃度変化の仕方を表すものである。

Darken の関係式に対しては、その後、空孔流の補正が必要であることが Manning⁽⁷⁾ や Heumann⁽⁸⁾ によって示された。また、体積変化を伴う拡散における俣野面についての詳細な検討が孫と佐野によってなされた⁽⁹⁾。さらに体積変化を伴う場合の座標系に関して、モル基準座標の提案が大西と下崎によってなされた⁽¹⁰⁾。こうした研究をもとに、数多くの 2 元系合金の相互拡散係数と固有拡散係数およびそれらの温度依存性が実験的に決定されてきたが、解析方法の基本を再検討させるような重要な問題点が指摘されることはこれまでほとんどなかった。例えば、カーケンドールボイドの生成はボイドゾーンの密度減少をもたらす、濃度プロファイルを延長させるので、相互拡散係数を見かけ上増大させる。しかし、ボイドが生成しない程度に圧力をかけて、濃度-距離曲線が正常に得られれば、相互拡散係数の値はほぼ正しく得られる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

しかしながら、拡散領域に異相界面が存在すると、事態は全く変わる場合がある。図 1 は γ -TiAl 合金と純 Ti との拡散対から得られた相互拡散係数(○印)と β -Ti 相内の单相

図 1 Ti-Al 系の三種類の拡散対から決定した β 相中における相互拡散係数の濃度依存性。

拡散対から得られたもの(●印)とを比較したものである⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。△印は Goold による β -Ti 相内の单相拡散対から得られたものである。純 Ti が β 相である 1523 K において ●と△は良く一致しているが、○はこれらの値よりも明らかに小さい。1273 K においても○は●よりも小さい。ただし、△はこれらより大きい。Goold は拡散対をバット溶接法によって接合しており、接合時に生じた拡散による影響があるものとされている。このように、单相拡散対を用いて得られた相互拡散係数の値と多相拡散対を用いて得られた相互拡散係数の値には明らかな相違が認められる。このような不一致は Ag-Zn 系⁽¹⁵⁾ および Ag-Cu と Au-Pt 系⁽¹⁶⁾ の相互拡散においても見いだされている。Jost によれば⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、拡散領域に異相界面が存在する場合にも、俣野の方法は適用できることになっているが、現実には合金系によっては相互拡散係数が一致しないという矛盾が生じる。さらにこの Ti-Al 合金系において、 β 相と γ 相との拡散対ではマーカーは β 相内であって Ti に富む側に移動し、 β 单相拡散対では Al に富む側に移動した。したがって、固有拡散係数の大小関係は拡散対によって逆転することになり、Darken の解析を多相拡散対に用いるには限界があることを示している。その他、多相拡散対の異相界面濃度が平衡状態図に示された濃度と異なる場合があることも指摘されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。西澤と千葉は多相拡散における特異な問題を界面抵抗によって説明しようとしたが⁽¹⁹⁾、界面に偏析や第 3 相が存在しない限り界面抵抗の存在は考えにくい。

Ti-Al 系の拡散をある一つの温度で比較すれば、 β -Ti 相は拡散が極めて速い相であり、 γ -TiAl 相は拡散が非常に遅い相である。このように、拡散対を構成する金属間の拡散性が著しく異なる場合に、多相拡散対の特異性が現れやすいように思われる。 β -Ti/ γ -TiAl 拡散対は純金属と金属間化合物

との拡散対である。著者らは金属間化合物に伴う複雑さを避けるために、純金属と純金属との拡散対で拡散性に著しい差異のあるものとして Au-Fe 2 元系に着目し、拡散研究を行ってきた⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾。それから得られた結果を次に紹介する。

3. Au-Fe 2 元合金の相互拡散

Au-Fe 2 元系は図 2 の状態図に示されるように、Au に富む側に広い濃度および温度範囲にわたって固溶体を形成する。他方、Fe に富む側では α 相固溶体の濃度幅は狭く、 γ 相固溶体ではやや広い。また、 α 相には磁気変態がある。したがって、Au に富む固溶体域内で単相拡散対を構成することも容易であり、また、Au 相固溶体と Fe 相固溶体との拡散対により、中間相を生成することなく、異相界面を 1 枚有する拡散対を構成することができる。Ti-Al 系では γ 相は

図 2 Au-Fe 系平衡状態図。

図 3 Au および Fe 中におけるトレーサー拡散係数の温度依存性。

金属間化合物であったが、Au-Fe 系では γ 相は固溶体であるので、拡散機構における複雑さを避けることができる。図 3 は Au-Fe 系におけるトレーサー拡散係数のアレニウスプロットを示したものである。 γ -Fe の自己拡散係数に比べると、Au の自己拡散係数は約 4 桁大きい。 α -Fe ではその差は 1 桁半であるが、 α -Fe の強磁性温度域になるとその差は低温ほど大きくなっていく。したがって、拡散対の構成とその拡散温度によって両端の拡散係数の差異の幅を適宜選定することが可能である。

図 4 は Au/Fe 拡散対を用いて得られた相互拡散係数 $\bar{D}$ の濃度依存性を示したものである⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾。約 15 at% Au に最大値を示しており、その形は温度にほとんど依存しない。約 15 at% Au に最大値を示すことは状態図の固相線の形から予測される通りである。ここで注目すべき点は相互拡散係数を Fe 濃度ゼロに外挿した値と Au 中の Fe のトレーサー拡散係数 D_{Fe}^* との対応である。式 (7) に示した Darken の関係式によれば、これらの値は一致すべきものである。1048 から 1171 K までの Au/ α -Fe 拡散対では相互拡散係数を Fe 濃度ゼロに外挿した値と Au 中の Fe の拡散係数 D_{Fe}^* の値は期待される通り一致している。しかしながら、1193 K 以上および 1023 K 以下の温度領域では相互拡散係数の値は Au 固溶相の濃度範囲全体にわたって低下し、Au 中の Fe の拡散係数の値に一致しなくなる。このように Darken の関係式が、ある 2 元系合金拡散対の拡散温度によって、一致したり、一致しなくなったりする例はこれまでに知られていなかった。Au/Fe 拡散対においては 1193 K 以上で Fe は γ 相となり、1023 K 以下では Fe は強磁性領域に入る。したがって、

図 4 Au/Fe 拡散対から決定された相互拡散係数の濃度依存性。

図5 Au/Fe 拡散対の Au に富む相における相互拡散係数の温度依存性。

図6 二つの異なる Au-Fe 系拡散対から決定された相互拡散係数の濃度依存性。

Darken の関係式が成立しなくなる理由は Fe 側の拡散係数が著しく低下することによるものと考えざるを得ない。

図4に示した相互拡散係数をアレニウスプロットすると、図5のようになり、Au に富む固溶相の相互拡散係数の温度依存性が Fe 側の α - γ 相変態温度を境に不連続となり、明らかに Fe 側の拡散性の影響を受けている。ある相の相互拡散係数がこのように隣りの相の拡散性の影響を強く受けることは極めて奇異なことであり、相互拡散係数が濃度のみに依存

する物性値であるとする理解に矛盾し、俣野の方法の破綻を示すものである。

図6は Au に富む固溶相内で拡散対を構成して1171および1198 Kにおいて Au/Fe 拡散対の場合と相互拡散係数の値を比較したものである。1171 K では両者は一致するが、1198 K では一致しない。すなわち、Au 側固溶相の単相拡散対の相互拡散係数を Fe 濃度ゼロに外挿した値は Au 中の Fe の自己拡散係数 D_{Fe}^* の値に期待される通り一致しているが、Au/Fe 拡散対では一致するか否かは Fe 側の拡散性に依存する。要するに、Au/ α -Fe 拡散対のように拡散対を構成する金属間の拡散性に著しい相違がなければ、異相界面を含む拡散対においても Darken の関係式は大凡成立するが、Au/ γ -Fe のように4桁もの拡散性の著しい差異がある場合は Darken の関係式は成立し得ないと考えられる。

4. マルチプルマーカ法を用いた Au-Fe 系の固有拡散係数の決定

相互拡散係数の値が拡散対の構成によって異なる場合のことが示されたが、何故そうなのか理由は明らかでない。そのような場合、固有拡散係数がどうなっているのか調べることは、機構を解明する手がかりになるのではないかと考え、カーケンドール効果の実験を行った。ただし、マーカの移動距離の測定から固有拡散係数を決定する Darken の解析⁽²⁾は拡散対の内に異相界面が存在する場合まで考慮されたものではないので、そのような拡散対におけるマーカ移動の実験を行って Darken の解析法をそのまま用いることは適当でないかもしれない。すなわち、異相界面を有する相互拡散では異相界面で空孔の湧出や消失があるであろうし、それによる格子面の生成や消滅も起こり得る⁽¹⁶⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。しかし、得られた結果は異相界面の存在による特異性が現れたものとも考えることもできる。

通常のカーケンドール効果の実験では、拡散対の接合面にマーカを挿入し、拡散によるマーカ移動を測定することによって、拡散後のマーカ面濃度における固有拡散係数を決定する。したがって、固有拡散係数の濃度依存性を知るためには、拡散対の終端濃度を種々に変えた数多くの拡散対を作製して実験を行う必要がある。これに対して、マルチプルマーカ法は一つの拡散対から広い濃度範囲にわたる固有拡散係数を決定できる。その理論は Levasseur と Philibert⁽²³⁾によって提案され、Cornet らによって1970年代初期に出来上がった⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。Heumann と Grundhoff⁽¹¹⁾は箔の間にマーカを入れ、箔を多数重ねて Cu/Ni 拡散対を作製して実験を行い、この解析法を適用した。しかし、この方法は拡散中の箔の再結晶がマーカ移動に影響する可能性がある。我々はバルク Ni 片の間に酸化クロム粉を入れたものと Cu との拡散対を作製し、固有拡散係数を広い濃度範囲で連続的に決定することに初めて成功した⁽²⁶⁾。この方法を Au/Fe に適用し、1133 K で 1.79×10^5 s 拡散させたものを図7に示す⁽²⁷⁾。上方が Fe 側、下方が Au 側である。マルチプルマーカと

してアルミナ粉が Fe 側に接合面に 45° の角度で入っている。相界面は Fe 側に移動し、マルチプルマーカーの Au 側への移動が観察される。カーケンドール面にタングステン線が見える。このようなマルチプルマーカー移動から Au および Fe の固有拡散係数を 1133 から 1263 K で決定した。

図 8 は固有拡散係数の比 $D_{\text{Au}}/D_{\text{Fe}}$ の濃度依存性を示したものである⁽²⁸⁾。1203 と 1263 K では拡散対は Au/ γ -Fe であり、 $D_{\text{Au}}/D_{\text{Fe}}$ の値は 1.0 から 1.1 でほとんど濃度に依存しない。これに対して、1063 から 1133 K では拡散対は Au/ α -Fe である。 $D_{\text{Au}}/D_{\text{Fe}}$ の値は異相界面に近づくほど大きく、温度が高いほど上昇する。図 4 に示した相互拡散係数の濃度および温度依存性を考えあわせると、Au/ α -Fe 拡散対では Au 側の拡散性に対応する空孔流が α -Fe 側から Au 側へはほぼ不足無く供給されるが、Au/ γ -Fe 拡散対では γ -Fe 相の拡散性が著しく小さいために、Au 側の拡散性に対応する空孔流を γ -Fe 相から Au 固溶相へ供給することができず、 D_{Au} の減少となって、図 8 に示されたように $D_{\text{Au}}/D_{\text{Fe}}$ の値が界面近くでも低いものと思われる。 γ -Fe 相から Au 固溶相への空孔流の不足は Au/ γ -Fe 拡散対の拡散に遅滞を生じさ

図 7 マルチプルマーカーを挿入し 1133 K にて 179 ks 拡散させた後の Au/Fe 拡散対の SEM 像。

図 8 固有拡散係数の比 $D_{\text{Au}}/D_{\text{Fe}}$ の濃度および温度依存性。

せ、図 4 に示したように Au 固溶相の全濃度域において相互拡散係数が減少したものと考えられる。

5. Au-Ni 合金における相互拡散

さて、拡散性に著しい差異のある金属間の相互拡散においては、俣野の方法や Darken の関係式に矛盾が生じることを示した。しかし、Au/Fe 拡散対には異相界面が存在するので、それが原因であるとする可能性もある。そこで、全率固溶体を形成する 2 元合金で拡散性に著しい差異のあるものについて相互拡散の実験を行うことにした。

Au-Ni 2 元系は 1083 K 以下では二相分離するが、1083 と 1228 K の間では全率固溶体を形成する。また、Au と Ni ではそれぞれの自己拡散係数に約 3 桁の差がある。Au-Ni 合金については 1957 年に発表された Reynolds らの研究があり⁽³⁾、教科書にも良く引用されている。最近、van Loo のグループ⁽²⁹⁾が我々とは別の観点からこの系の相互拡散の検証実験を行っている。図 9 は全率固溶温度域の 1103 から 1173 K における相互拡散係数の濃度依存性を示したものである⁽³⁰⁾。Au/Au-36 at%Ni 拡散対より得られた相互拡散係数を Ni 濃度ゼロに外挿した値は、Darken の関係式の予測通り、Au 中の Ni の自己拡散係数に一致する。しかし、Au/Ni 拡散対から得られた相互拡散係数の値は Ni 濃度全体にわたって低い。このように Au-Ni 全率固溶体においても、Au-Fe 合金の相互拡散において見出された矛盾が見られる。したがって、その原因は異相界面が存在することによるものではなく、先に指摘したように、拡散対を構成する金属間の拡散性の著しい差によるものであろう。ただし、Ni 側で相互

図 9 二つの異なる Au-Ni 系拡散対から決定された相互拡散係数の濃度依存性。

拡散係数が Ni 中の Au の自己拡散係数の値に一致していないが、Ni 側においては梶原ら⁽³¹⁾が Cu/Ni 拡散対の組織観察から指摘しているように Ni の再結晶の問題も関係しているものと思われる。Au-Ni 系の Ni 側についての議論は本題からはずれるので、ここではこれ以上ふれない。

6. 高水素圧力下における Au-Fe 合金の相互拡散

以上のように、Au/Fe 拡散対および Au/Ni 拡散対を用いた場合に得られる相互拡散係数の値は Au 側固溶体内の拡散対から得られるものに一致しないことが明らかになり、その原因は拡散対を構成する金属間の拡散性に著しい差があるためであるとの結論に至った。これらの系の拡散は空孔機構によるものであるから、拡散性の差を小さくするには Fe や Ni の拡散係数を大きくすればよい。一つの方法はこれらの金属の空孔濃度を増加させることである。最近の深井⁽³²⁾⁽³³⁾の研究によれば、高水素圧力下に金属をおくと、水素の侵入に伴って空孔が極めて多量に導入される。しかも都合の良いことに、Fe や Ni に多量に空孔が導入される条件でも Au にはそれほどでないことが予測される⁽³⁴⁾。そこで、Au/Fe および Au/Au-37 at%Fe 拡散対の高水素圧下における拡散実験を行った⁽³⁵⁾。

図10は静水圧下における相互拡散係数を示したものである。静水圧下では拡散は一般に抑制される。Au-Fe 合金の相互拡散においても、5 GPa の静水圧において相互拡散係数は Au 固溶相で1/10に低下し、 γ -Fe 相では1/20に低下する。ここで注目すべきことは Au/Au-37 at%Fe 拡散対による相

図10 二つの異なる Au-Fe 系拡散対から静水圧下において決定された相互拡散係数の濃度依存性，AP：常圧下，HP：静水圧下。

互拡散係数と Au/ γ -Fe 拡散対による相互拡散係数との差が 5 GPa の静水圧をかけることによって拡大していることである。すなわち、Fe 側の拡散の低下が大きいために、Au 側で拡散対による差異が更に大きくなっている。図11は高水素圧力下における相互拡散係数を示したものである。予期したように相互拡散は促進している。5 GPa 静水圧の場合よりも 5 GPa の水素下では相互拡散係数は Au 側で 4 倍に、Fe 側で 50 倍に増加した。しかも、拡散対による相互拡散係数の差は減少している。これは正に Fe 側の空孔濃度の非常に大きな増加によって、 γ -Fe 側から Au 側への空孔流が増大したことによるものである。

図12はこれらの結果をまとめたもので、Au/Au-37 at%Fe 拡散対による相互拡散係数に対して Au/ γ -Fe 拡散対による相互拡散係数の比を Au/Fe 拡散対の両端の拡散係数の比に対してプロットしたものである。縦軸の相互拡散係数の比は 12 at%Fe 濃度における値を示した。拡散対の両端の拡散係数の差が小さくなるとともに、拡散対による相互拡散係数の差が減少することがわかる。すなわち、拡散対の終端の拡散性の差が小さい場合は、俣野の方法の適用に問題はない。

Fick の第 2 法則から俣野の図式解法に至るまで、数学的に問題とされる点はない。しかし、A-B 2 元合金の相互拡散において俣野の解法は 1 成分のみを対象にしているが、相互拡散は A, B 両原子が関与し、そのジャンプ過程に空孔が介在するので、それら三種類の流束を考慮しなければならない。俣野の時代には空孔の意義は認識されていなかった。空孔は拡散領域で生成・消滅し、それに伴い格子面も生成・消滅する。このような空孔の非保存性のために Darken も十

図11 二つの異なる Au-Fe 系拡散対から高水素圧下において決定された相互拡散係数の濃度依存性，HHP：高水素圧下，HP：静水圧下。

図12 Au/Au-37 at%Fe 拡散対による相互拡散係数に対して Au/γ-Fe 拡散対による相互拡散係数の比を Au/Fe 拡散対の終端の拡散係数の比に対してプロットしたもの、HHP：高水素圧下、AP：常圧下、HP：静水圧下。

分に取り扱い得なかったのではないだろうか。

7. お わ り に

相互拡散の解析の基本的枠組は Fick の法則を展開して、侯野と Darken によって与えられた。その後、多くの研究者によって理論の改良がなされたが、拡散が空孔機構によるものであり、その空孔は拡散対内で生成・消滅する非保存量であるため、取り扱いが単純でない。異相界面の存在は拡散の進行に相変態を伴うため、取り扱いを更に困難にする⁽³⁶⁾。他方、放射性同位元素を用いたトレーサ拡散の実験技術は最近益々向上している。相互拡散の実験においても、EPMA や分析電顕などの進歩によって拡散領域の精密な濃度分析が可能になり、相互拡散係数や固有拡散係数の値が詳細に得られるようになった。相互拡散の解析法の不備は、こうした実験技術の進歩によって、明らかにされてきたものである。これからは、空孔流束を考慮した現象方程式に立ち返って、新しい解析法が生まれることを期待したい。

相互拡散の解析法の問題点について度々議論していただいた九州工業大学 大西正己名誉教授に感謝する。高压装置の使用に便宜を計られた東北大学 岡田益男教授に感謝する。本研究は科研費(09450230, 10136203)および1999年度笹川科学研究助成によって推進されたものである。

- (1) C. Matano: Japanese J. Phys., **8**(1933), 109-113.
- (2) L. S. Darken: Trans. AIME, **175**(1948), 184-201.
- (3) J. E. Reynolds, B. L. Averbach and M. Cohen: with an Appendix by J. E. Hilliard: Acta Met., **5**(1957), 29-40.
- (4) 小岩昌宏: まてりあ, **38**(1999), 798-802.
- (5) F. Sauer and V. Freise: Z. Electrochem., **66**(1962), 353-363.
- (6) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall: Trans. AIME, **171**(1947), 130-142.
- (7) J. R. Manning: Acta Metall., **15**(1967), 817-826.
- (8) Th. Heumann: J. Phys. F, **9**(1979), 1997-2010.
- (9) 孫鳳根, 佐野忠雄: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1113-1121.
- (10) 大西正己, 下崎敏唯: 日本金属学会誌, **46**(1982), 1-8.
- (11) Th. Heumann and K. J. Grundhoff: Z. Metallkd., **63**(1972), 173-180.
- (12) B. D. Clay and G. W. Greenwood: Philos. Mag., **25**(1972), 1201-1211.
- (13) K. Ouchi, Y. Iijima and K. Hirano: *Titanium '80 Science and Technology*, ed. by H. Kimura and O. Izumi, AIME, New York, (1980), p. 569-576.
- (14) K. Hirano and Y. Iijima: *Diffusion in Solids: Recent Developments*, ed. by M. A. Dayananda and G. E. Murch, The Metallurgical Society AIME, Warrendale, PA, (1985), p. 141-166.
- (15) 下崎敏唯, 大西正己: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1083-1089.
- (16) M. Onishi, F. Furukawa and T. Shimozaki: Mater. Sci. Forum, **204-206**(1996), 215-220.
- (17) W. Jost: *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, revised ed., Academic Press, New York, (1960), p. 75.
- (18) W. Jost: Z. Phys., **127**(1950), 163-167.
- (19) 西澤泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, **34**(1970), 629-637.
- (20) Y. Iijima, K. Hirano, T. Ohzeki and K. Suzuki: *DIMETA-82 Diffusion in Metals and Alloys*, ed. by F. J. Kedves and D. L. Beke, Trans. Tech. Publications, Switzerland, (1983), p. 401-404.
- (21) M. Onishi, K. Miyake, Y. Wakamatsu and T. Shimozaki: Defect Diff. Forum, **95-98**(1993), 561-572.
- (22) 大西正己, 若松良徳, 下崎敏唯: まてりあ, **33**(1994), 940-947.
- (23) J. Levasseur and J. Philibert: Phys. Status Solidi, **21**(1967), K1-K4.
- (24) J. F. Cornet and D. Calais: J. Phys. Chem. Solids, **33**(1972), 1675-1684.
- (25) J. F. Cornet: J. Phys. Chem. Solids, **35**(1974), 1247-1252.
- (26) Y. Iijima, K. Hirano and M. Kikuchi: Trans. JIM, **23**(1982), 19-23.
- (27) Y. Iijima, K. Funayama, T. Kosugi and K. Fukamichi: Philos. Mag. Lett., **74**(1996), 423-428.
- (28) Y. Iijima, T. Kosugi and K. Fukamichi: Defect Diff. Forum, **143-147**(1997), 499-504.
- (29) M. J. H. van Dal, M. C. L. P. Pleumeekers, A. A. Kodentsov and F. J. J. van Loo: J. Alloys Comp., **309**(2000), 132-140.
- (30) T. Sugiyama, Y. Yamazaki and Y. Iijima: Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), ed. by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, The Japan Inst. Metals, (1999), p. 513-516.
- (31) Y. Kawanami, M. Nakano, M. Kajihara and T. Mori: Mater. Trans., JIM, **39**(1998), 218-224.
- (32) 深井 有, 黒川善文, 平岡寛勝: 日本金属学会誌, **61**(1997), 663-670.
- (33) 深井 有: 日本物理学会誌, **55**(2000), 685-692.
- (34) H. Sugimoto and Y. Fukai: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 2327-2336.
- (35) Y. Yamazaki, H. Kakuta, M. Okada and Y. Iijima: Defect Diff. Forum, **194-199**(2001), 1069-1074.
- (36) 大西正己, 李 贊 揆, 尹 在 弘, 下崎敏唯: 日本金属学会誌, **62**(1998), 505-509.