



Title	Cu-Zn系の多相拡散
Author(s)	船水, 康宏; 渡辺, 勝也
Citation	北海道大学工学部研究報告, 71, 15-24
Issue Date	1974-06-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41203
Type	departmental bulletin paper
File Information	71_15-24.pdf



Cu-Zn 系の多相拡散

船 水 康 宏* 渡 辺 勝 也*

(昭和48年9月30日受理)

Multi-phase diffusion in the Cu-Zn system

Yasuhiro FUNAMIZU, Katsuya WATANABE

(Received September 30, 1973)

Abstract

Multi-phase diffusion in the Cu-Zn system was investigated in a temperature range of 300° to 400°C.

All of the three intermediate phases, namely β' , γ and ϵ , existing in the equilibrium phase diagram, were observed in the diffusion zone within the limit of this experiment. The rate of layer growth for β' phase was very slow compared with the rate of the other two phases. It may safely concluded that the growth of each intermediate phase was controlled by the process of volume diffusion since the rate of layer growth obeyed the parabolic law. The apparent activation energies found for the growth of γ and ϵ phases are 12.7 and 22.3 kcal/mol, respectively.

The interdiffusion coefficients for γ and ϵ phases at each temperature increased with the increase of Zn concentration, and this tendency was most remarkable at γ phase. The activation energies for interdiffusion in γ and ϵ phases were estimated from the temperature dependence of the interdiffusion coefficients. The energy for γ phase decreased with the increase of Zn concentration from 28 to 19 kcal/mol. On the contrary, it can be considered that there is a lesser effect of concentration on the activation energy for ϵ phase.

The Kirkendall effect showed that Zn atoms diffused predominantly in this system.

The concentrations of the phase boundaries in γ and ϵ phases shifted to the zinc side by about one or two atomic percent compared with the equilibrium values.

1. 緒 言

2種の金属あるいは合金から成る拡散対に於いて、拡散層中に連続的に固溶体が形成されず幾つかの中間相が形成される、いわゆる多相拡散の現象は、Al被覆、Zn被覆等被覆材と母材との間の接着性に関連して昔から注目されて来た。特に最近では、被覆材が原子力工業等に於いて耐熱材料として極めて苛酷な条件下で使用されることが多くなり、金属・合金間に形成される合金層の形成機構についての正確な知識が強く望まれて来ている。更にこうした多相拡散はIC等の電気接点の劣化現象とも強く結びついている。

最近の多相拡散に関する研究では、拡散層中に平衡状態図で示される中間相が出現しなかったり、それとは逆に平衡状態図に示されていない相が出現したりする例がいくつか報告されている¹⁻³⁾。また多相拡散層中に形成された拡散相の相境界組成が、平衡組成とは異っていることも

* 金属工学科 金属工学第四講座

指摘されており^{4,5)}, 相変態及び熱力学の分野でも新たな興味がひかれている。

多相拡散に関する研究は、従前は実験手段の制限から拡散層の様相の金属組織学的観察によるものが多かった。

しかし近年 X 線マイクロアナライザーの発達に伴い、拡散層内の濃度分析が容易になったことにより、形成される中間相の相互拡散係数あるいは活性化エネルギーの決定が行われるようになり、合金層の形成機構を拡散反応の観点から本格的に研究されるようになって来た。その結果多相拡散層中の中間相の相成長に関して、現象論的ではあるが理論的取扱いも行われるようになって来た⁶⁻¹⁰⁾。

こうした中間相の形成及び成長に関する問題を深めていくには、中間相自身の拡散挙動をよく識ることが必要であるが、これまでの研究はそうした相内での拡散挙動の組成依存性を無視した取扱いが多く、問題の本質的な解明を遅らせる一つの要因になっている。

本研究は純 Cu と純 Zn から成る拡散対を用い、Cu-Zn 系多相拡散層中出现する r 相及び ϵ 相の相互拡散係数、活性化エネルギー等の拡散挙動の組成依存性をくわしく調べ、この分野での基礎的データを提供しようとするものである。

Fig. 1 は Hansen による Cu-Zn 系の平衡状態図である¹¹⁾。平衡状態図によれば、300°C から 400°C までの実験温度範囲内で、本系には CuZn で表わされる β' 相, Cu_5Zn_8 で表わされる r 相そして CuZn_3 で表わされる ϵ 相の 3 つの中間相が存在している。

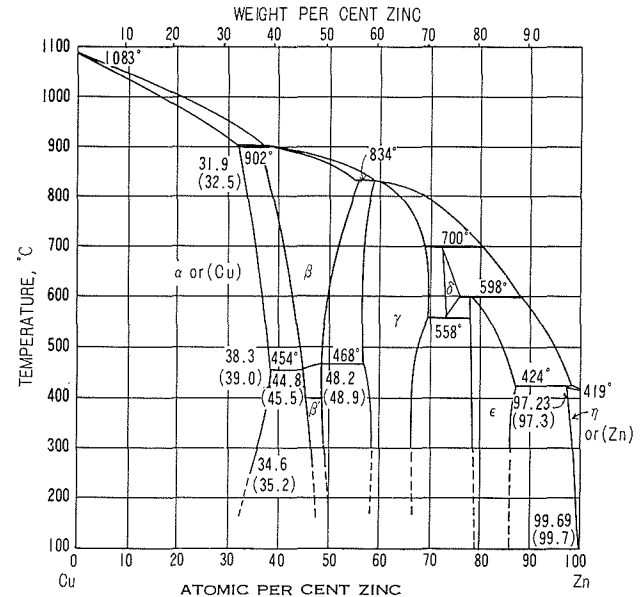


Fig. 1 Equilibrium phase diagram of the Cu-Zn system

2. 実験方法

拡散対に用いた純 Cu は、99.99%の無酸素銅で 15 mm × 15 mm × 1 mm の板状である。純 Zn は 99.9%の棒状のインゴットから 12 mmφ × 5 mm の円盤状に切り出した。Cu, Zn とも鑄造組織の破壊と結晶粒成長のため、 10^{-4} mm Hg の真空中でそれぞれ 800°C・68 時間、400°C・50 時間焼鈍を行った。最終的な結晶粒の大きさは Cu で約 1 mm, Zn で約 2 mm である。

Cu と Zn の表面をエメリー研磨、バフ研磨した後、Cu 板を Zn 円盤の間にはさみ 10^{-4} mm Hg の真空炉中でクランプを用い圧着を行った。クランプで締めた拡散対を予め 200°C に加熱した炉に挿入し、その後ただちに炉の温度を 330°C まで急速に上げ、その温度で 1 分間放置し圧着した。圧着の際形成された拡散層の厚さは約 5 μ であり、その後の解析に影響を及ぼさないものと思われる。

圧着後クランプから拡散対をはずし、ガラス管中に減圧封入し、 $\pm 1^\circ\text{C}$ に制御した横型電気抵抗炉により、300°C から 400°C の温度範囲で拡散焼鈍を行った。なお本実験では拡散対挿入時に炉の温度が約 100°C 低下するが約 5 分後に設定温度に回復するので、その回復した時刻をも

って拡散開始時刻とした。拡散焼鈍後ガラス管を 20°C の水中に急冷し、拡散対を拡散方向に平行に切断し、切断面を研磨した後解析を行った。

拡散層の濃度—距離曲線は日本電子 JXA 3 型 X 線マイクロアナライザーにより $\text{CuK}\alpha$ 線を用い求めた。分析条件は加速電圧 25 Kv, 取り出し角 15° である。本系では $\text{CuK}\alpha$ 線の相対強度と Cu 濃度との間には直線関係があるため、 $\text{CuK}\alpha$ 線の相対強度からの Cu 濃度の決定に際しては補正を特に行わなかった。

3. 実験結果及び討論

3.1 拡散層の様相と中間相の相成長

Fig. 2 は拡散層の代表的な濃度—距離曲線で 360°C で 4.4 時間, 10 時間, 16 時間拡散処理を行ったものである。

縦軸は純 Cu を 100 とした時の Cu のモル濃度であり、横軸は $x/\sqrt{t}(\mu/\text{sec}^{1/2})$ である。但し x は拡散層での距離である。

図から分るように拡散層の大部分は γ 相と ϵ 相で占められており、その中でも γ 相が非常によく成長している。 β' 相の厚さはわずか数 μ 程度であり、非常に成長速度が遅いことを示している。Zn 固溶体と Cu 固溶体も拡散層としては存在しているが、その厚さは非常にうすく、特に Cu 固溶体は平衡状態では 360°C で約 37 at% の Zn を固溶出来るにもかかわらず、拡散層内での固溶限濃度は数 at% Zn でしかない。

これら 3 つの中間相はすべての拡散温度で出現し、それらの成長速度は実験温度範囲では常に $\gamma > \epsilon \gg \beta'$ であった。

Fig. 3 は γ 相及び ϵ 相の相成長の時間依存性を示したものである。両相とも各温度でよい直線性を示しており、その勾配がほぼ 1/2 となっていることから、相成長が放物線則に従っていることが分る。また各相間の相境界は顕微鏡観察の結果きれいな直線になっており、本系での中間相の成長には粒界拡散は

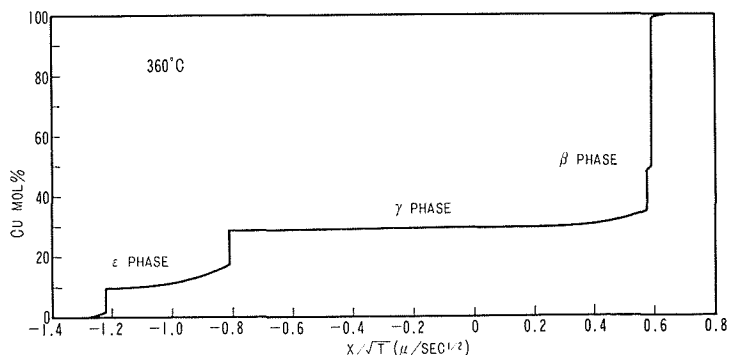


Fig. 2 Concentration-penetration curve for Cu-Zn couples diffused at 360°C

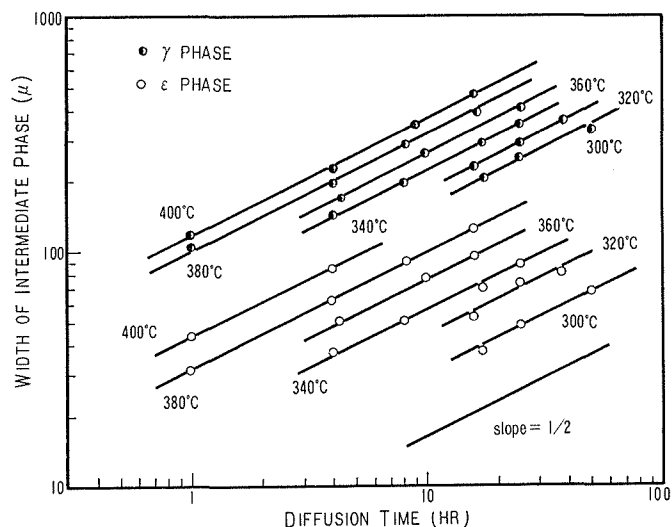


Fig. 3 Growth curve of intermediate phase

無視出来、体拡散が支配的であろうと思われる。なお Fig. 3 で ϵ 相での 400°C 9時間, 16時間および 360°C 25時間の測定点が抜けているのは, ϵ 相と Zn の境界付近に大きなクラックが入り, ϵ 相の相厚を測定することが困難であったからである。しかしその場合でも, r 相の相成長は放物線則によく従っていることから, このクラックは拡散対を急冷ないしは切断した際に入ったものと思われる。

Fig. 3 の結果から r 相と ϵ 相の相厚 W と拡散時間 t との間には次式が成立する。

$$W = k\sqrt{t} \quad (1)$$

ここで k は相成長速度定数である。

Kidson⁶⁾によれば多相拡散層中に成長した j 番目の中間相の相厚 W_j は次式で与えられる。

$$W_j = 2 \left[\left\{ \frac{(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right\} - \left\{ \frac{(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right\} \right] \sqrt{t} = k_j \sqrt{t} \quad (2)$$

ここで $C_{j,j+1}$ は濃度を, $D_{j,j+1}$ は相互拡散係数を示しており, $K_{j,j+1} = \sqrt{t} (dc/dx)_{j,j+1}$ である。添字 $(j, j+1)$ は j 番目の相での j 番目と $(j+1)$ 番目の相の間の界面を示す。

(2) 式から分るように相成長速度 k は各相の D , K および C に依存しており, k の温度依存性はかなり複雑になるであろうことが予想される。こうしたことから一般に k^2 のアルレニウスプロットが直線になるかどうかは理論的には明らかではないが, 実験結果のほとんどは k^2 のアルレニウスプロットが直線になることを示している^{3,12-14)}。

Fig. 4 は r 相と ϵ 相の k^2 のアルレニウスプロットを示したものであるが, 非常によい直線性を示している。最小 2 乗法により求めた k^2 の温度依存性は次式で示される。

$$k_r^2 = 4.7 \times 10^{-4} \exp(-12700/RT) \quad (3)$$

$$k_\epsilon^2 = 8.1 \times 10^{-2} \exp(-22300/RT) \quad (4)$$

ここで求められる活性化エネルギーは相成長のための見掛けの活性化エネルギーである。 ϵ 相の活性化エネルギーが r 相の約 2 倍であり, r 相の活性化エネルギーが非常に低いことが特徴的である。

多相拡散層中での中間相の相成長に関しては, 今まで幾人かの研究者による理論的解析があることは先にも述べたが, それらの研究を整理しまとめてみると次のようになる^{5,15)}。今注目する相で

- (イ) 拡散係数が大きい時
- (ロ) 隣接する相の拡散係数が小さい時
- (ハ) 相の組成範囲が広い時
- (ニ) 隣接する 2 相領域が狭い時
- (ホ) 隣接する相と結晶構造が類似している時

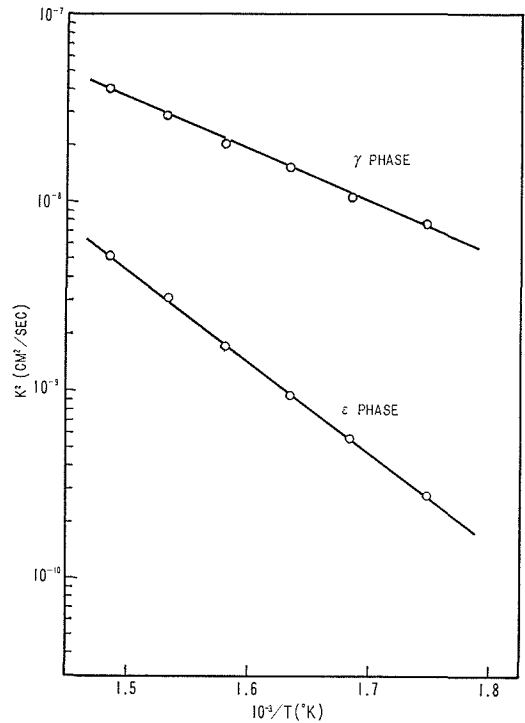


Fig. 4 Temperature dependence of k^2

Table 1 Characteristics of phases in Cu-Zn system at 600°K

Phase	β	γ	ϵ
Homogeneity range (atomic fraction)	0.045	0.095	0.090
Width of adjoining two-phase regions (atomic fraction)	0.10 0.095	0.095 0.120	0.120 0.120
Crystal structure	b. c. c. (ordered)	γ -brass structure	Closed-packed hexagonal
Interdiffusion coefficient (cm ² /sec)	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹

(イ) 相の生成エネルギーが大きい時
中間相の相成長がより速いとされている。

Table 1 は Cu-Zn 系の各中間相の性質で, Baird¹³⁾によってまとめられたものに本実験の結果を追加したものである。これをみると本系での中間相の相成長に関しては, 先に示した条件(イ)~(ハ)は大体満足しているようであるが, 条件(ニ)~(ホ)は成り立たないようである。このように本系での中間相の相成長は各相での相互拡散係数の大小にかなり依存しているらしいことは定性的には理解出来るが, 拡散係数からだけでは β' 相の相成長速度が極端に小さいことは必ずしも十分に説明し得ない。 β' 相は CsCl 型の規則合金であり, 規則化することにより相成長速度が 1/2 ないし 1/3 に減少することを我々は指摘して来たが¹⁶⁾, 規則-不規則変態の相成長速度に及ぼす影響を含めて一層の研究が望まれる。

3.2 相互拡散係数

一般に 2 元合金に対する相互拡散係数 ($\bar{D}$) は Matano の方法により次のように求められる¹⁷⁾。

$$\bar{D}(c) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (5)$$

ここで拡散層の全濃度範囲が 0 から C_0 までであるとすれば $\int_0^{C_0} xdc = 1$ であり, x は Matano 界面からの距離, t は拡散時間である。

拡散層中に中間相が形成される場合でも, 拡散時間にかかわらず $x/\sqrt{t}$ の値がそれぞれの濃度で一定であり, その相で濃度勾配がありさえすれば, Matano の解析が本質的に可能である。Matano の解析は, 拡散層内で体積変化がある場合, これを考慮した上で相互拡散係数を計算しなければならない。

Balluffi¹⁸⁾はこうした体積変化を考慮して次式を求めている。

$$\bar{D} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{\partial x}{\partial C_a} \right) \left\{ (1 - C_a V_a) \int_{C_a(-\infty)}^{C_a(x)} x dC_a + V_b C_a \int_{C_a(-\infty)}^{C_a(x)} \frac{V_a}{V_b} x dC_a \right\} \quad (6)$$

ここで $V_a(V_b)$ は $a(b)$ 元素の部分モル体積であり, $C_a(C_b)$ は mol/cm³ で表示された $a(b)$ 元素組成である。

(6) 式は合金全体としての体積変化があっても, V_a/V_b が一定の時には体積補正の必要は特にないことを示している。

本系ではモル体積が純 Cu の 7.1 cm³/mol から純 Zn の 9.1 cm³/mol まで変化しているが, その変化が組成に対してほぼ直線的であり, Cu と Zn の部分モル体積比が組成に対して一定になるので, 本実験ではモル体積変化を考慮せず, 濃度を mol/cm³ で表示し相互拡散係数の計算を行った。実際の計算は各拡散温度で作成したマスターカーブを用い, Matano の方法により図式的に行った。

Fig. 5 は γ 相での相互拡散係数の組成依存性を示したものである。相互拡散係数は各温度と

も非常に強い組成依存性を示しており、Zn 濃度の増加とともにその値は急激に大きくなっている。

これらの結果は本実験と同じく純 Cu と純 Zn から成る拡散対により、多相拡散の実験を行った Ugaste¹⁹⁾の結果とはほぼ一致するが、Mehl 等²⁰⁾が β 相に対し r 相を蒸気源とした蒸気拡散の結果とはかなり異っており、彼等の結果に対し本実験の結果はその値が約 1 桁大きくなっている。この違いは多分固体拡散と蒸気拡散の違いによるものと思われるが、Zn 濃度の増加とともに相互拡散係数が急激に大きくなることについては一致している。

r 相は 61.5 at % Zn に化学量論組成を有しているが、Mehl 等はこの組成で相互拡散係数の組成依存性に变化がないとしており、化合物相でしばしば観察される化学量論組成での拡散係数の極小が、観察されなかったことを報告している。本実験では拡散層中の r 相の組成範囲が、Zn 側に偏倚しているため 61 at % Zn 付近は拡散層での固溶限に近く、相互拡散係数の正確な値を求めることが出来なかったが、全体の傾向からみるとやはり化学量論組成での変化はないものと思われる。

Fig. 6 は ϵ 相に於ける相互拡散係数の組成依存性を示したものであるが、 r 相と同様、Zn 濃度の増加とともにその値がほぼ単調に増加する。 r 相に比較して相互拡散係数の値は約 1 桁小さく、組成依存性も小さい。

Fig. 7 は r 相および ϵ 相の相互拡散係数の温度依存性の代表的な例を示したものであり、両相とも直線性を示している。

Fig. 8 は相互拡散係数の温度依存性より最小 2 乗法により求めた r 相および ϵ 相の相互拡散の活性化エネルギーの組成依存性を示したものである。 r 相での活性エネルギーの値は、65 at % Zn 付近までは約 28 kcal/mol 前後の値を示しており、その

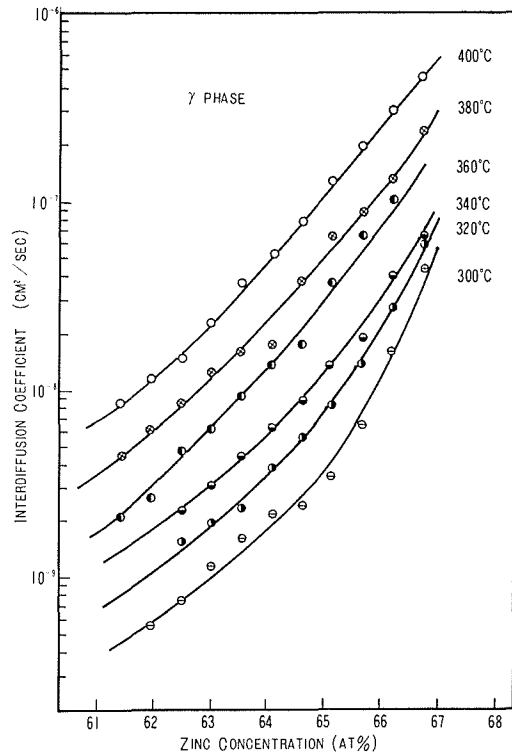


Fig. 5 Concentration dependence of interdiffusion coefficient in r phase

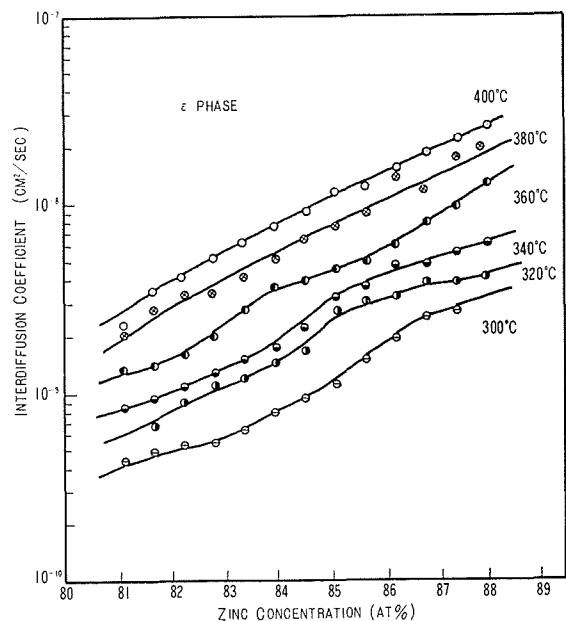


Fig. 6 Concentration dependence of interdiffusion coefficient in ϵ phase

値は Zn 濃度の増加とともにわずかに増大していく傾向があるが、65 at % Zn を過ぎると 19 kcal/mol まで急速に低下する。先に示した Mehl 等の結果によれば、 γ 相での活性化エネルギーの値は、24 kcal/mol から 12 kcal/mol まで Zn 濃度の増大とともにほぼ単調に減少しており、低 Zn 濃度側でその組成依存性に本実験結果との違いがみられる。

ϵ 相に於いては、活性化エネルギーの値は Zn 濃度によってあまり変化しないが、約 85 at % Zn までは Zn 濃度の増加とともにその値はいくらか増大する傾向にあり、86.5 at % Zn で谷を作っている。

我々は本実験とは別に、 ϵ 相と純 Zn から成る拡散対を用い ϵ 相単独の拡散挙動を研究して来たが²¹⁾、その結果によれば、 ϵ 相での相互拡散の活性化エネルギーは 84 at % Zn までは Zn 濃度の増加とともに減少しており、85 at % Zn 付近でやはり谷を作っている。この結果を本実験での結果と比較してみると、 γ 相の場合と同じく高 Zn 濃度側ではその組成依存性が両者ともほぼ同じ挙動を示しているのに反し、低 Zn 濃度側ではその組成依存性が両者で逆になっている。

以上の結果から、 γ 相と ϵ 相が多相拡散層中に存在する場合と単独相で存在する場合での相互拡散の活性化エネルギーの組成依存性の違いを比較してみると、両相とも (i) 高 Zn 濃度側では拡散対の種類によらず活性化エネルギーの組成依存性が同じであり、(ii) 低 Zn 濃度側では拡散対の種類によってその組成依存性が異なり、単独相で存在する場合には Zn 濃度の増加とともに活性化エネルギーが減少し、多相拡散層中にある場合には Zn 濃度の増加とともにその値がわずかに増大する傾向がある。

こうした結果は多相拡散層中での中間相の成長機構を解明していく上で極めて重要な結果と思われる。

以上相互拡散係数と活性化エネルギーに関する実験結果の特徴は、単一相内で拡散挙動が大きく変化すること、あるいはかなり低い活性化エネルギーが観察されたことである。こうした結果はすでにいくつかの金属間化合物相に於いて報告されており、拡散挙動の大きな組成依存性ある

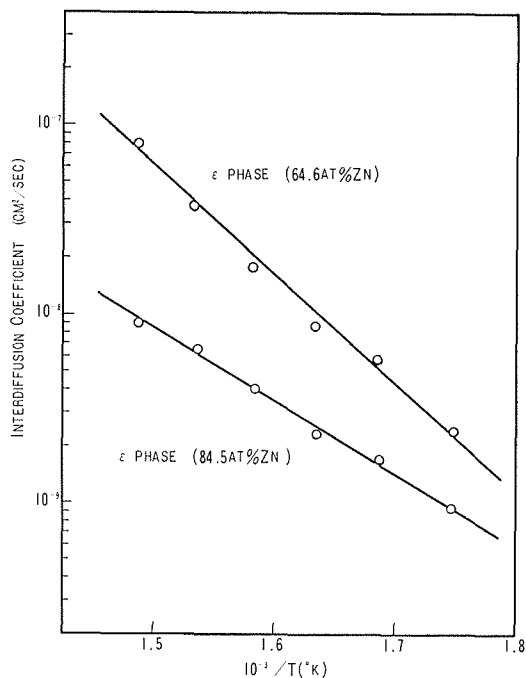


Fig. 7 Temperature dependence of interdiffusion coefficients in γ and ϵ phases

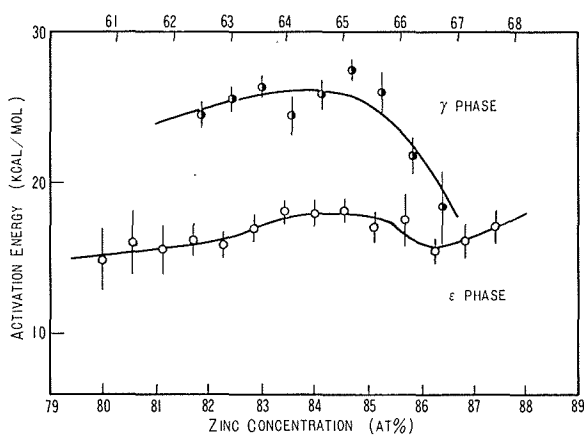


Fig. 8 Variation in activation energy with Zn concentration

いは非常に低い活性化エネルギーのよって来たる要因として、化合物の有する構造欠陥、つまり化学量論組成から組成がずれるに従って構造上導入される欠陥（特に空孔）が作用しているからであると説明されて来た^{12, 22-25)}。

Mehl 等も本系の γ 相の相互拡散係数と活性化エネルギーの大きな組成依存性の説明として、 γ 相は空孔型の構造欠陥を有し、その量が Zn 濃度の増加とともに増していく結果拡散を促進させるとした²⁰⁾。

しかしながら、この相の構造欠陥は空孔型ではなく置換型である可能性が強く²⁶⁾、Mehl 等の説明は妥当ではない。

この十年来、構造欠陥の研究とともに金属間化合物相中の熱的欠陥の研究が行われるようになって来たが、その中で(1)金属間化合物中の熱的空孔の濃度は通常の金属、合金に比べて著しく高く、融点付近では数%にも及ぶものがあること²⁷⁾、(2)こうした熱的空孔の濃度が、構造欠陥と関連しながら大きな組成依存性を示すこと²⁸⁾が明らかになって来た。

こうした研究結果を合わせて考えてみると、金属間化合物相でしばしば観察される低い活性化エネルギー、あるいは拡散挙動の強い組成依存性は、構造欠陥が拡散に直接的に寄与していると考ええるよりは、化合物中に大量に導入され、構造欠陥と結びついて組成依存性を示す熱的空孔の挙動と関連させて考える方がより妥当ではないかと思われる。

それ故、本系の γ 相に於いても、Mehl 等のようにあえて空孔型の構造欠陥を仮定しなくとも、置換型の構造欠陥と関連しながらかなり多量の熱的空孔が導入され、その組成依存性の結果として、拡散挙動に強い組成依存性が現われると考えることが可能である。

合金の相互拡散あるいは自己拡散に関して、振動数因子 (D_0) と活性化エネルギー (Q) の間に $\ln D_0 = aQ + b$ (a および b は定数) なる関係式が成り立つことが知られており、体心立方系では a の値が $3.5 \sim 3.9 \times 10^{-4}$ 、 b の値が 18~21 であるとの報告がある²⁹⁾。それに当てはまらない例も報告されており³⁰⁾、面心立方系での報告もある³¹⁻³³⁾。

また上式に代って $\ln D_0 = a(Q/T_m) + b$ (T_m は融点) なる関係式が成立するとの指摘もある³⁴⁾。本実験の結果を $\ln \tilde{D}_0$ と $\tilde{Q}$ に対してプロットした場合の直線性は非常によくないが、 $\ln \tilde{D}_0$ を $\tilde{Q}/T_m$ に対してプロットすると Fig. 9 に示すようによい直線性が得られた。この結果から $\ln \tilde{D}_0$ と $\tilde{Q}/T_m$ に関して、 γ 相では

$$\ln \tilde{D}_0 = 1.2(\tilde{Q}/T_m) - 26.4 \quad (7)$$

ϵ 相では

$$\ln \tilde{D}_0 = 0.65(\tilde{Q}/T_m) - 20.1 \quad (8)$$

なる関係式が得られた。

ϵ 相での a の値 0.65 は、Dienes³⁵⁾ が理論的に予測している値 $a = 1/R \approx 0.50$ (R はガス

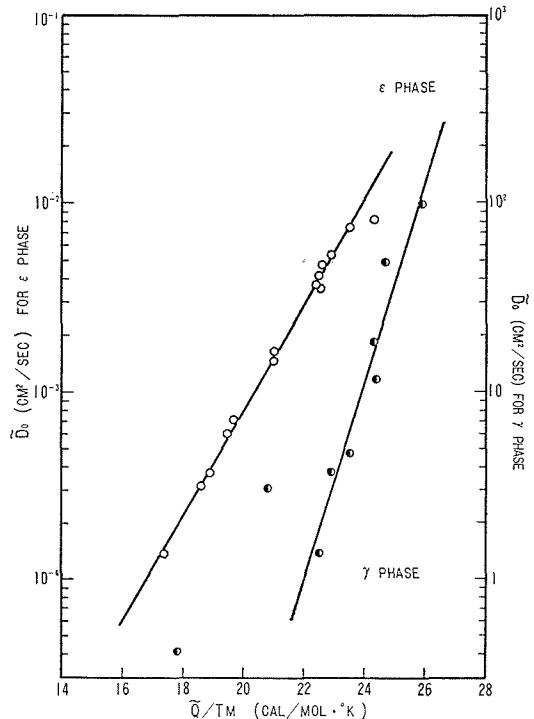


Fig. 9. Relationship between frequency factor and ratio of activation energy to solidus temperature

定数)に近い値になっているが、 r 相での a の値 1, 2 は、理論的に予想されるどの値よりもかなり大きい。

3.3 カーケンドル効果

最初の圧着面は ϵ 相内の Zn との境界付近に位置していることから、本系での拡散は空孔機構で行われ、Zn 原子のはぼ一方的な拡散によって各中間相の相成長が行われているものと思われる。

3.4 相境界濃度

Table 2 は拡散層内での r および ϵ 相の相境界濃度を示したものであり、Hansen の平衡状態図での平衡濃度と比較してある。 r 相および ϵ 相とも相境界濃度は、いずれも平衡濃度に比べて 1~2 at %, Zn 側に偏倚している。拡散層内での異相界面濃度が、平衡濃度から偏倚する理由として、今まで (i) 原子の流れに伴って生ずる過剰空孔によって平衡条件が変わると仮定する説³⁶⁾と、(ii) 異相界面を原子が通過する時に受ける界面抵抗によって平衡条件が変わると仮定する説³⁷⁾とが提案されているが、現在のところ確定的なことはまだいえない。

Table 2 Boundary compositions at the phase interface

	r phase				ϵ phase			
	Experimental value (Zn at %)		Equilibrium value (Zn at %)		Experimental value (Zn at %)		Equilibrium value (Zn at %)	
400°C	60.9	67.3	58.4	66.6	79.6	88.3	78.4	86.8
380°C	60.9	67.7	58.5	66.5	79.4	87.8	78.5	86.4
360°C	61.0	67.3	58.7	66.5	79.4	88.1	78.6	86.3
340°C	62.1	68.1	58.7	66.5	79.4	87.8	78.7	86.3
320°C	62.4	68.0	58.7	66.5	80.0	87.9	78.7	86.3
300°C	62.5	67.8	58.7	66.5	79.7	87.6	78.8	86.3

4. 総 括

本実験の結果を総括すると、

(1) 純 Cu と純 Zn から成る拡散対を用いた多相拡散に於いて、拡散層中には平衡状態図に示される 3 種の中間相 β' , r , ϵ 相すべてが出現したが、 β' 相の相成長速度は極めて遅い。

(2) 各相の相成長は放物線則に従い、相成長速度の温度依存性は次式で示される。

$$k_r^2 = 4.7 \times 10^{-4} \exp(-12700/RT)$$

$$k_\epsilon^2 = 8.1 \times 10^{-2} \exp(-22300/RT)$$

(3) r 相および ϵ 相での相互拡散係数は組成に強く依存しており、Zn 濃度が増加するにつれてその値が増大している。

(4) 相互拡散の活性化エネルギーは r 相内で 19 kcal/mol から 28 kcal/mol まで変化しており、Zn 濃度の増加とともに減少する傾向がある。一方 ϵ 相では約 18 kcal/mol とほぼ一定の値になっている。

(5) 振動数因子と活性化エネルギーとの間には、 r 相で $\ln \tilde{D}_0 = 1.2(\tilde{Q}/T_m) - 26.4$, ϵ 相で $\ln \tilde{D}_0 = 0.65(\tilde{Q}/T_m) - 20.1$ で示される関係式が成立している。

(6) 本系での拡散は空孔機構で行われ、Zn 原子のはぼ一方的な拡散によって各中間相の相成長が行われている。

(7) r 相および ϵ 相の相境界組成はいずれも平衡組成に比べて Zn 側に偏倚している。

文 献

- 1) Kidson, G. V. and G. D. Miller: J. Nucl. Mat., **12**, (1964), 61.
- 2) Sweeney, W. E. and A. P. Batt: J. Nucl. Mat., **13**, (1964), 87.
- 3) 平野賢一, 一法師康武: 日本金属学会誌, **32**, (1968), 815.
- 4) Eifert, J. R., D. A. Chatfield, G. W. Powell and J. W. Spretnak: Trans. Met. Soc. AIME, **242**, (1968), 66.
- 5) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, **34**, (1970), 629.
- 6) Kidson, G. V.: J. Nucl. Mat., **3**, (1961), 21.
- 7) Gibbs, G. B.: J. Nucl. Mat., **20**, (1969), 303.
- 8) Wagner, C.: Acta Met., **17**, (1966), 99.
- 9) Gurov, K. P., V. N. Pimenov and Yu. E. Ugaste: Phys. Met. and Metallog., **32**, (1971), No. 1, 101.
- 10) Gurov, K. P., V. N. Pimenov, Yu. E. Ugaste and A. Ye. Shielest: Phys. Met. and Metallog., **33**, (1972), No. 3, 64.
- 11) Hansen, M. and K. Audekko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, New York, (1958), p. 650.
- 12) 平野賢一, 大内権一郎: 日本金属学会誌, **32**, (1968), 613.
- 13) Funamizu, Y. and K. Watanabe: Trans. JIM, **12**, (1971), 147.
- 14) Funamizu, Y. and K. Watanabe: Trans. JIM, **13**, (1972), 278.
- 15) Baird, J. D.: J. Nucl. Energy, Pt. A, **11** (1960), 80.
- 16) 船水康宏, 渡辺勝也: 日本金属学会第73回大会講演概要, p. 230, (1973).
- 17) Matano, C.: Japan J. Phys., **8**, (1933), 109.
- 18) Balluffi, R. W.: Acta Met., **7**, (1960), 871.
- 19) Ugaste, Yu. E.: Phys. Met. and Metallog., **27**, (1969), No. 4, 663.
- 20) Mehl, R. F. and C. F. Lutz: Trans. Met. Soc. AIME, **221**, (1961), 561.
- 21) 船水康宏, 渡辺勝也: 日本金属学会第70回講演概要, p. 72, (1972).
- 22) Berkowitz, A. E., F. E. Jaumot and F. C. Nix: Phys. Rev., **95**, (1954), 1185.
- 23) Hancock, G. F. and B. R. McDonnell: Phys. Stat. Sol. (a), **4**, (1971), 143.
- 24) Heumann, Th. and H. Stürer: Phys. Stat. Sol., **15**, (1966), 95.
- 25) Veer, F. A., B. H. Kolster and W. G. Burgers: Trans. Met. Soc. AIME, **242**, (1968), 669.
- 26) 福地正明, 渡辺勝也: to be published.
- 27) Wasilewski, R. J., S. R. Butler and J. E. Hanlon: J. Appl. Phys., **39**, (1968), 4234.
- 28) Wasilewski, R. J.: J. Phys. Chem. Solids, **29**, (1968), 39.
- 29) 平野賢一, 菱沼章道: 日本金属学会誌, **32**, (1968), 516.
- 30) 西田恵三, 山本 強, 永田卓雄: 日本金属学会誌, **34**, (1970), 591.
- 31) 辻 新次, 山中久彦: 日本金属学会誌, **34**, (1970), 486.
- 32) 飯島嘉明, 平野賢一: 日本金属学会誌, **35**, (1971), 511.
- 33) 船水康宏, 渡辺勝也: 北大工学部研究報告, **62**, (1971), 57.
- 34) 野原清彦, 平野賢一: 日本金属学会誌, **37**, (1973), 51.
- 35) Dienes, G. J.: J. Appl. Phys., **21**, (1950), 1189.
- 36) Powell, G. W. and R. Shuhmann: Trans. Met. Soc. AIME, **245**, (1969), 961.