

氏 名	田 口 収
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 2 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 45 年 3 月 室蘭工業大学大学院工学研究科金属工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	Ib 族金属 (Cu, Ag) と IVa 族金属 (Ti, Zr, Hf) との反応拡散の研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 及川 洪 東北大学教授 菊池 淳

## 論 文 内 容 要 旨

異種の金属あるいは組成の異なる合金を接合した拡散対において、拡散領域に異相界面や金属間化合物相が生成する場合は反応拡散と呼ばれている。反応拡散は金属材料の表面処理技術や拡散接合などの工業分野と密接に関係するばかりでなく、近年ではクラッド材料、超伝導金属間化合物、金属-セラミックス複合材料あるいは I.C. の製造などの先端産業の分野においても重要となってきた。反応拡散に関する研究は、基本的な系である二元合金の拡散対を対象として拡散方程式の取扱、異相界面の組成や構造、生成相の層成長挙動あるいは生成相における拡散挙動について、理論的ならびに実験的検討がなされてきた。しかし、反応拡散では多相間の複数種の原子移動が関与するため極めて複雑であり、なお未解決な問題が多い。

Ib 族金属 (Cu, Ag) と IVa 族金属 (Ti, Zr, Hf) との反応拡散は生成する化合物相の種類や成長挙動が多彩であり、また実用的にも重要なものが多く、興味もたれているが、従来の研究では、研究者によって実験結果が著しく異なっていたり、研究が不十分なことが多い。また Cu-Hf 系、Ag-Zr 系および Ag-Hf 系などは反応拡散の研究がまったくされていない。本研究はこのような点に着目して Ib 族金属 (Cu, Ag) と IVa 族金属 (Ti, Zr, Hf) との反応拡散の詳細な実験を行ない、その結果を精密に解析することによって、従来の未解決問題を解明しようとした。

本論文はその結果をまとめたものであり、全編 6 章よりなる。以下、各章ごとに内容を記す。

第 1 章は序論であり、反応拡散に関する従来の研究を展望し、未解決な問題点、特に Ib 族金属

と IVa 族金属との反応拡散および相互拡散に関する問題点を指摘し、本研究の目的と意義を述べている。

Ib 族金属と IVa 族金属との反応拡散の研究は、従来、Cu-Ti, Cu-Zr および Ag-Ti 系においてなされていたが、反応拡散による生成相の組成や数が平衡状態図のそれらと一致せず研究者によって異なっている。また、層成長の速度論的挙動に関する研究も極めて不十分である。従って、これらの系ではさらに詳細な研究が必要である。一方、Cu-Hf, Ag-Zr および Ag-Hf 系では、反応拡散の研究はまったくなされていない。また状態図も未確定な部分が多い。これらの系については反応拡散による生成相の組成を精密に決定すれば状態図を明確にできる。Cu-Ti, Cu-Zr および Cu-Hf 系（本論文では Cu 系と称す。）および Ag-Ti, Ag-Zr および Ag-Hf 系（本論文では Ag 系と称す。）では、それぞれの系において拡散領域には組成式や結晶構造が類似する金属間化合物相の生成が予測される。従って、生成相の層成長挙動を系統的に比較、検討することができる。

反応拡散によって  $\beta$ -Ti や  $\beta$ -Zr 固溶相が生成、成長する場合があるが、これらの層成長挙動についても詳細な研究を行なった。Ti および Zr に富む希薄合金（Ti-Cu, Ti-Ag, Zr-Cu, および Zr-Ag）の相互拡散は、これまでに Ti-Cu 希薄合金においてのみなされている。これらの希薄合金における相互拡散係数を決定し、層成長挙動との関連を検討することも重要である。また、希薄合金中の相互拡散の研究の副産物として、Ti および Zr 中の Cu および Ag の不純物拡散に関する知見を得ることもできる。

本研究の目的は、Ib 族金属と IVa 族金属との反応拡散における生成相の組成や層成長挙動について新知見を得るとともに、反応拡散における未解決問題を解明することにあるが、その成果は工業的にも有用である。

第 2 章では本研究の実験方法の解析法について述べている。

反応拡散の実験は、純金属同志で構成された Cu-Ti, Cu-Zr, Cu-Hf, Ag-Ti, Ag-Zr, および Ag-Hf 拡散対について行なった。相互拡散の実験は、Ti-(Ti-0.9at%Cu), Ti-(Ti-3.2at%Ag), Zr-(Zr-1.6at%Cu), Zr-(Zr-1.3at%Ag) および Zr-(Zr-0.3at%Ag) 拡散対を用いて行なった。これらの純金属および希薄合金は、スポンジチタン、スポンジジルコニウム、スポンジハフニウム、粒状銀および無酸素銅片をそれぞれアルゴンアーク溶解（Ag, Ti, Zr および合金）、電子ビーム溶解（Hf）および真空溶解（Cu）し、鑄造して丸棒（直径 7~10mm）とした後、丸棒から厚さ 5~6 mm の円柱状に切断し、試料とした。Cu の試料のみはインゴットを鍛造して丸棒としたため、歪とり焼鈍と結晶粒粗大化の熱処理を行なって実験に供した。他の純金属および合金は、結晶粒径が粗大であったため結晶粒粗大化の熱処理をしないで実験に供した。試料の平坦な面を研磨した後、研磨面を向かい合わせてステンレス鋼製のホルダーに入れ、真空炉を用いて所定温度で所定時間拡散接合して拡散対を作製した。反応拡散の試料では接合の際に接合界面にタングステン線あるいはアルミナ粉末を挿入してカーケンドール・マーカーとした。

反応拡散はできるだけ広い温度範囲で、長時間にわたって行なった。拡散焼鈍後、拡散対を拡散方向に平行に切断し、切断面を研磨した後、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡の反射電子像を用

いて組織観察や生成相の層厚測定ならびにX線マイクロアナライザーによる濃度分布測定を行なった。また、相互拡散はほぼ反応拡散の実験温度の範囲で行った。拡散焼鈍後、拡散対の切断面を研磨し、X線マイクロアナライザーによる濃度分布測定を行なった。

反応拡散および相互拡散によって得られた拡散領域の濃度分布曲線を、合金のモル体積の濃度依存性を考慮した Sauer と Freise の方法によって解析し、相互拡散係数を決定した。生成相の組成幅が存在しない化合物相については、Heumann の方法を用いて、相互拡散係数と組成幅との積を算出した。

第3章では反応拡散の実験結果および考察を述べている。

Cu-Ti, Cu-Zr および Ag-Ti 系については、反応拡散によって生成した相と平衡状態図に示されている相と対応を検討した結果、これらが相互に一致することを明らかにした。Cu-Hf, Ag-Zr および Ag-Hf 系については、従来平衡状態図が明らかでなかったが、本研究の反応拡散によって状態図中に存在する相の組成を明確にした。

生成相の層成長挙動については、まず層成長の時間指数に基づいて層成長の律速過程を検討した。また、潜伏期を有する相があることを見いだしたのでそれについても検討した。成長が体拡散によって律速される場合には、その層成長速度定数の温度依存性を調べた。層成長の速い相については相中の相互拡散係数およびその温度依存性を決定した。 $\beta$ -Ti 固溶相および  $\beta$ -Zr 固溶相は、Cu-Ti, Cu-Zr, Ag-Ti および Ag-Zr 系において生成が観察されたが、それらの層成長速度定数の温度依存性から決定した層成長のための活性化エネルギーは、相互拡散のそれと著しく異なることが示された。

第4章はTiおよびZrに富む希薄合金における相互拡散の実験結果および考察を述べたものである。

$\beta$ -Ti および  $\beta$ -Zr 希薄合金中の相互拡散係数は、 $\alpha$ -Ti および  $\alpha$ -Zr 希薄合金中のそれらの $10\sim 10^3$ 倍であることが示された。 $\beta$ -Ti および  $\beta$ -Zr 希薄合金中の相互拡散係数の温度依存性は、反応拡散において決定された  $\beta$ -Ti および  $\beta$ -Zr 固溶相における相互拡散係数のそれと大差ないことが示された。

また、Ti-Cu 系, Ti-Ag 系, Zr-Cu 系および Zr-Ag 系の希薄合金中における相互拡散係数と濃度の関係から、Ti および Zr 中の Cu および Ag の不純物拡散係数を決定し、従来不足していた  $\alpha$ -Ti 中の Cu および Ag の不純物拡散ならびに  $\beta$ -Zr 中の Cu の不純物拡散のデータを充実させた。 $\alpha$ -Ti および  $\alpha$ -Zr 中の Cu および Ag の不純物拡散では拡散原子の寸法効果があることが示された。

第5章は本研究による反応拡散の実験結果について総合的に考察した結果を述べている。

Cu-Ti, Cu-Zr, Ag-Ti および Ag-Zr 拡散対中での反応拡散による  $\beta$ -Ti 固溶相および  $\beta$ -Zr 固溶相の層成長について考察を行ない、層成長速度定数,  $k$ , 相中の相互拡散係数,  $\bar{D}$ , および組成幅,  $\Delta C$ , の間には、従来から化合物相の成長に対して提唱されている次式が、実験的に成立すること

を示した。

$$k^2 = p \cdot (\bar{D} \cdot \Delta C)^a$$

ただし、 $p$  および  $a$  は定数である。

本研究の反応拡散においては、 $a \approx 1$  であり、 $\beta$ -Ti 固溶相および  $\beta$ -Zr 固溶相の層成長の活性化エネルギーは、組成幅の温度依存性に起因するみかけの活性化エネルギーが重要な寄与をしていることが示された。

Cu 系および Ag 系における各生成相の層成長速度定数と、生成相の生成エンタルピーとの間には相関があることが示された。

相生成の潜伏時間の逆数はアレニウス式に従うことが示され、その活性化エネルギーは拡散のそれに比べて極めて大きく、これは相の核生成が困難なためであることが示された。

第6章は結論であり、本研究の成果をとりまとめたものである。

## 論文内容要旨

相互拡散対中での金属間化合物相の生成，すなわち反応拡散は金属材料の表面処理や拡散接合ばかりでなく，金属間化合物の製造など先端産業の分野においても注目されている。反応拡散については多くの理論的および実験的検討がなされてきたが，多相間での複数種の原子の移動が複雑に関与するため，未解決な問題が多い。

本論文は，Ib族金属とIVa族金属との反応拡散における未解決問題を解明するために行なった研究の成果をとりまとめたもので，全編6章よりなる。

第1章は序論であり，本研究の背景，目的および意義を述べている。

第2章では本研究の実験方法ならびに実験結果の解析法について述べている。

第3章では反応拡散の実験結果および考察を述べている。まず反応拡散によって生成した相の組成と平衡状態図に示されている相との対応を検討し，これらが一致することを示し，平衡状態図の未確定な合金系については状態図中に存在する相の組成を明確にした。層成長挙動については，層成長の律速過程を検討し，層成長速度定数ならびに相互拡散係数を決定した。 $\beta$ -Tiおよび $\beta$ -Zr固溶相の層成長のための活性化エネルギーはこれらの固溶相における相互拡散のそれより著しく大きいことが示された。

第4章は希薄合金における相互拡散の実験結果，および考察を述べている。 $\beta$ -Tiおよび $\beta$ -Zr希薄合金中の相互拡散係数は， $\alpha$ -Tiおよび $\alpha$ -Zr希薄合金中のそれより大きいことが明らかにされた。またTiおよびZr中のCuおよびAgの不純物拡散においては原子の寸法効果の影響が大きいことを見いだした。

第5章では第3章で示した実験結果をさらに総合的に考察した結果を述べている。各生成相の層成長速度定数と生成相の生成エンタルピーの間には相関があること，また相生成の潜伏期間の温度依存性を示す見かけの活性化エネルギーは拡散のそれと比較して極めて大きいことなどを明らかにした。さらに $\beta$ -Tiおよび $\beta$ -Zr固溶相の層成長の活性化エネルギーには，固溶相の組成幅の温度依存性に起因するみかけの活性化エネルギーが重要な寄与をしていることを明らかにした。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は，Ib族金属とIVa族金属との間の反応拡散生成相の組成や層成長挙動を明らかにしたものであり，材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。