

氏 名	下 崎 敏 唯
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 1 月 10 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 50 年 3 月 九州工業大学大学院工学研究科金属加工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	モル基準座標による結晶体内の二成分系相互拡散の 解析に関する研究
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

第 1 章 序 言

化学的濃度勾配下における原子の移動は相互拡散と呼ばれ、材料科学並びに材料工学の分野における様々な現象の基礎過程として重要な役割を演じている。物質の流れを連続体として取り扱う物質の移動現象論によれば、相互拡散における基礎方程式である Fick の第一および第二法則は、物質の流れを観測する基準となる座標「基準座標」の選択によって種々の異なる表式で表わされる。ところが、固体結晶体内の拡散はこれらの基準座標中の体積基準座標に関する拡散方程式によって解析が行なわれ、その他の基準座標についてはその有用性が議論されたことがない。本研究は物質の移動現象論において体系付けられている相互拡散における基準座標の概念を固体結晶内の拡散に導入し、基準座標の概念の重要性を示すとともに、(1) 原子が結晶格子を組んでいて、物質が連続体でない。(2) 置換型合金の場合には原子の移動は空孔を媒介とした空孔機構で生じ、それぞれの成分元素の移動速度の相違に起因してカーケンドール効果を生じたり、空孔の流れが実験によって決定される相互拡散係数や固有拡散係数の値に影響を及ぼす。という特徴を有する固体中の拡散を研究する上で最も有用な基準座標について検討し、得られた結果をもとに、相互拡散係数および固有拡散係数を決定するための新しい解析法および実験方法を提唱することを目的とした。

第2章 拡散方程式と基準座標

本章では二元系相互拡散における幾つかの基準座標についてその定義に遡って検討、総括し、相互拡散の流速は静止座標系に対してそれぞれ異なる速度（局所的質量、モルおよび体積平均速度）で移動する基準面（質量、モルおよび体積基準面）を通過する成分 i の流速として定義され、基準座標の選択によってそれぞれ表式が異なること、また、固有拡散流速は拡散前に拡散対内に挿入され、拡散中に速度 V_k で移動するマーカーの挿入された面を通過する各成分の流速であることを示し、これらの基準座標間における相互拡散流速相互の関係、固有拡散流速相互の関係、各基準座標における相互拡散流速と固有拡散流速との関係、さらには基準座標と連続の式との関係を明確にした。

第3章 相互および固有拡散係数を求めるための表式の導出法

本章では、拡散実験が固体-固体拡散対を用いて行なわれることを仮定して、第2章で述べたそれぞれの基準座標における連続の式を解析し、相互拡散係数および固有拡散係数を決定するための表式を導き、これまでの研究者によって与えられている表式との関係について論じた。従来の研究者による連続の式はみかけ上著しく異なっているため、これまで多くの研究者によって相互の関係が論じられてきた。本研究では、このような表式の相違はそれぞれの研究者によって使用されている基準座標が異なることに帰結できることを明確にした。さらに、モル基準座標における連続の式の実質時間微分表示、

$$\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{dN_i}{dt} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\bar{D}}{\bar{V}} \frac{\partial N_i}{\partial X} \right)$$

を解析して得られる表式によって、結晶体内の相互拡散係数が厳密且つ最も簡単に取り扱えることを示した。特に、モル基準座標による解析を利用して得られる固有拡散係数は、拡散現象を膨大な数の原子の移動の平均的結果と考える現象論においては勿論、個々の原子の移動によって記述しようとする拡散の原子論においても従来の体積基準座標による解析で得られる固有拡散係数よりも有用であることを示した。

第4章 蒸気-固体拡散対法における基準座標と相互拡散係数および固有拡散係数を求めるための表式の導出

Balluffi によって示されたように、一方の元素の蒸気圧が他方の元素のそれに比較して著しく小さい場合には、蒸気-固体拡散対によっても相互拡散係数および固有拡散係数を決定することができ、これまでも、蒸気-固体拡散対を用いて相互拡散係数および固有拡散係数が決定されている。ところが、Balluffi はモル体積が組成によらず一定と仮定して解析を行ない、蒸気圧の高い元素（蒸気元素）が固体内部へと侵入する場合のみを取り扱っている。本章では、蒸気-固体拡散対についてもモル体積が組成に依存して変化する場合を考慮にいれて、蒸気元素が固体内部へと侵入する場合と固体内部から逃散する場合の両方について相互拡散係数が決定できるようにモル基準座標による解析を行ない、相互拡散係数および固有拡散係数を求めるための表式を導出した。

第5章 モル基準座標による相互および固有拡散係数の実験的決定

本研究では前章までに述べた結果をもとに、Cu-Zn, Ag-Zn および Ag-Cd 二元合金を例にとって相互拡散係数および固有拡散係数を実際に実験を行なって決定し、モル基準座標における解析法の有用性を検証した。これまで数多くの研究者によって相互拡散係数および固有拡散係数に関する膨大な量のデータの蓄積がなされている。しかし、これらの多くは合金中のモル体積が組成によらず一定と仮定されて求められている。本研究ではこのような過程が相互拡散係数および固有拡散係数に及ぼす影響を調べた。この結果、相互拡散係数におよぼす体積変化の影響はこれらの合金ではほとんど無視できること、固有拡散係数については相互拡散係数よりも大きな誤差が生じることが明らかとなった。さらに、本研究で行なった3種類の二元系はむしろ体積変化の影響が小さい方であり、Cu-Sn系のように部分モル体積の比が2倍近く異なる系、あるいは拡散対を構成する金属や合金の濃度差が大である、例えば、純金属同志の拡散対が使用される場合には、固有拡散係数はもとより相互拡散係数におよぼす体積変化の影響も無視できないことが示唆された。

第6章 蒸気-固体拡散対による Cu-Zn および Ag-Zn 二元系の相互拡散係数の実験的決定

第4章で得られたモル基準座標による解析結果をもとに、揮発性元素が固体内部から逃散する、いわゆる脱亜鉛現象、を利用してCu-Zn, Ag-Zn 二元系の相互拡散係数を実験によって決定した。蒸気-固有拡散対で決定されたこれらの二元系の相互拡散係数の値は固体-固体拡散対で決定された値と比較して前者の低Zn濃度領域(固体表面近傍)での値は後者の値よりも3~5倍大きく、高Zn領域(半無限固体の条件が満足される領域)では互いに一致する傾向がみられた。この原因を、固体内部から逃散する揮発性元素と逆向きに多量の空孔が侵入すること、この結果、表面近傍にカーケンドール空洞が形成されることなどに関連付けて考察を行なった。

第7章 蒸気-薄板法による固有拡散係数の決定

本章では、固有拡散係数を精度よく決定することを目的として、Heumannらによって提唱された、薄板法(濃度-距離曲線を必要とすることなく固有拡散係数の比が決定できる)を蒸気-固体拡散対に適用した蒸気-薄板法を新しく提唱し、実際に、蒸気-薄板法によってAg-Zn, Ag-Cd および Cu-Zn 二元系の固有拡散係数の比を決定した。蒸気-薄板法によればマーカの表面からの埋没距離が表面を基準として精度よく決定できるので、薄板法や従来のサンドイッチ法に較べ固有拡散係数の比が精度よく決定できることを示した。

第8章 総 括

本章では、以上で述べた本研究における主要な結果を総括した。

審査結果の要旨

従来の固体結晶内の拡散の解析には種々の異なる基準座標が用いられ、拡散方程式の形式は互いに異なっていた。

本研究は固体中の拡散の解析に最も有用な基準座標を決定するための理論および実験的検討を行い、モル基準座標の有用性を確認したものである。

本論文はその成果をまとめたものであり、全編8章よりなる。

第1章は序言であり本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、これまでの物質の移動現象論における基準座標の概念を総括、検討し、拡散の基礎方程式と基準座標との関係を明らかにしている。

第3章では、第2章で述べたそれぞれの基準座標における拡散の基礎方程式を解析し、相互拡散係数および固有拡散係数を決定するための表式を導き、従来の研究者による相互拡散係数および固有拡散係数を決定するための表式は見かけ上互いに著しく異なっているが、モル基準座標による解析が最も優れていることを示している。

第4章では、蒸気-固体拡散対を用いて相互および固有拡散係数を決定するためのモル基準座標による表式を導出している。

第5章および第6章では、前述の表式を用いてAg-Zn, Ag-Cd および Cu-Zn 二元合金系について固体-固体および蒸気-固体拡散対を用いて実験を行ない、モル基準座標に基づいて解析した結果を述べこの解析法が有用であることを示している。

第7章では、固有拡散係数を決定するためのモル基準座標に基づく新しい実験方法（蒸気-薄板法）を提唱し、実際に、Ag-Zn, Ag-Cd および Cu-Zn 二元合金系について固有拡散係数が精度よく決定できることを示している。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、結晶体内の相互拡散がモル基準座標によって最も簡潔かつ厳密に解析できること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。