

金属-金属固溶体における格子内高速拡散について

On the High Diffusivity in the Lattice of Metal-Metal Solid Solutions

西 川 精 一*・楠 克 之*

Seiichi NISHIKAWA and Katsuyuki KUSUNOKI

置換型であるか侵入型であるかは、合金学においてきわめて重要な基本的命題である。ところがこの問題に対する従来の確立された概念が案外不確実なものであることが、ある種の拡散の研究を通じて認識されつつあるのが現状である。

1. は じ め に

金属材料の性質はその構造にきわめて敏感であるが、その材料の微細構造をきわめるものは、溶解-鋳造-加工-熱処理の一貫したプロセスである。この中でも熱処理に伴う合金内部の相変化は最も重要な問題であって、この相変化を律速するものは金属結晶内部での原子、正に表現すれば、イオンの拡散現象である。

結晶内部でのイオンの移動は、気体あるいは液体内部での単純な酔歩 (random walk) ではなく、結晶構造というきわめて強固な周期場の制約を受けている。したがってその拡散の機構を考える場合には、近接イオン間の相互作用を左右する原子価、伝導電子密度などの諸因子、結晶の幾何学的位置などを考慮して、移動のための活性化過程を解析しなければならない。

従来金属内部での拡散模型にはいろいろのものが考えられてきたが、いわゆるカーケンドール効果¹⁾の発見以後は、少くとも自己拡散および置換型希薄合金固溶体における不純物拡散においては、空孔拡散が最も起り得る可能性の強い機構と考えられている。

Hägg²⁾および Hume-Rothery³⁾の半径経験則によれば、図1に示してあるように、金属-金属固溶体においては大部分が置換型固溶体であって、侵入型はほとんど考えられなかった。僅かに金属-非金属 (H, C, N, O, B など) 系において侵入型固溶体の可能性が考えられてきたにすぎない。

一般に拡散速度の大小は、 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ という拡散恒数の温度依存式の中に含まれる D_0 と Q の大

小で比較される。侵入型拡散の D_0 および Q の値は、空孔拡散に比較するときわめて小さいのが一般的傾向である。

鉛という金属は融点が低く、比較的低温で拡散実験の行いやすい利点を持っているが、多数の拡散についての研究がこの金属を中心に行われてきた。その中でも Robert-Austen⁴⁾が Au の高速拡散についての報告を行っていることは特筆すべきことである。これが従来の金属-金属固溶体中での不純物拡散としては異常に高速であるということは、その後 Hevesy⁵⁾が鉛の自己拡散についての研究発表を行うまではわからなかった。Hevesyの研究によって、 Au^+ イオンの拡散速度は、鉛中 Pb^{4+} の拡散速度よりも数桁大きいことが判明した。さらに Seith を中心とした研究者グループの鉛についての広汎な不純物拡散実験によって、1 価の貴金属はすべて同様な高速拡散挙動を示すことがわかり、その機構の解明に精力的な研究が続けられている。この高速拡散をうまく説明するためには、置換位置のみに依存しては不十分であり、非常に動きやすい位置にもイオンの存在を考えなければならない。以上の発想より Frank-Turnbull⁶⁾の提唱した解離拡散モデルがこれらの系に適用されるようになった。その後数多くの研究によって、金属-金属系固溶体の中にもある種の侵入型固溶体の存在することはほぼ確実となり、金属固溶体理論の分野に新しい発展の一步が踏み出された形となっている。現在は新しいデータの集積と同時に、このような固溶体形成のための一般的条件の探求へと研究の方向が向けられている。

2. 通常格子内拡散についての一般論

最近の新しい報告の集約を行うという意味で解説を試みたい。高速格子内拡散に移る前に、通常の置換型固溶体における空孔拡散についての一般的傾向をまとめ、これに対してこれから問題にしようとする異常高速度拡散の異常性の程度を認識しておきたい。つきに通常拡散を自己拡散と不純物拡散に分けて考えてみよう。

自己拡散恒数 D_1 の温度依存性は次の Arrhenius の式で示される。

$$D_1 = D_{10} \exp(-Q_1/RT) \quad (1)$$

空孔拡散に対して D_{10} は次式で示される。

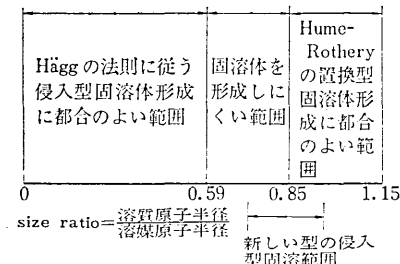


図1 合金の size ratio に関する法則

* 東京大学生産技術研究所 第4部

$$D_{10} = \gamma \alpha^2 f_1 \nu_1 \exp[(S_f + S_m)/R] \quad (2)$$

但し γ : 結晶の幾何学的常数

α : 格子常数

f_1 : 相関係数

ν_1 : 格子振動数

S_f : 空孔形成のための活性化エントロピー

S_m : 空孔移動のための活性化エントロピー

γ は面心立方晶および体心立方晶に対して 1, $\alpha^2 \approx 10^{-15} \text{cm}^2$, f_1 は面心立方晶に対して 0.78, 体心立方晶に対しては 0.72, ν_1 は正確には決定するのは困難であるが, 大略 Debye 振動数と考えて $5 \cdot 10^{12} \text{sec}^{-1}$ であるから,

$$D_{10} \approx 5 \cdot 10^{-3} \exp[(S_f + S_m)/R] \quad (3)$$

$\ln D - 1/T$ の関係は一般に直線的であるが, 時には直線性よりのづれを示すことがある. その場合は母相内部に結晶あるいは磁気変態が発生したか, 粒界拡散, 転位拡散, 侵入型拡散などが重なったものと考えられる.

$(S_f + S_m)$ の理論計算は困難な問題であるが, 空孔拡散に対しては Huntington 等⁷⁾が行っている. その結果

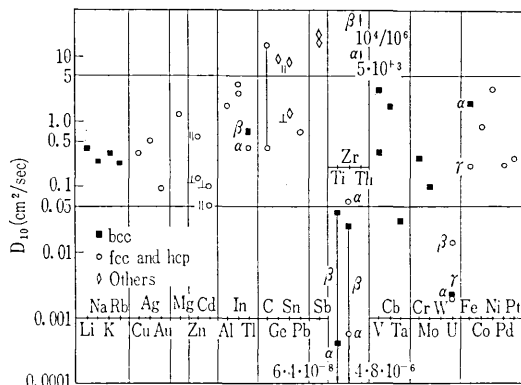


図 2 金属の自己拡散における D_0 の値

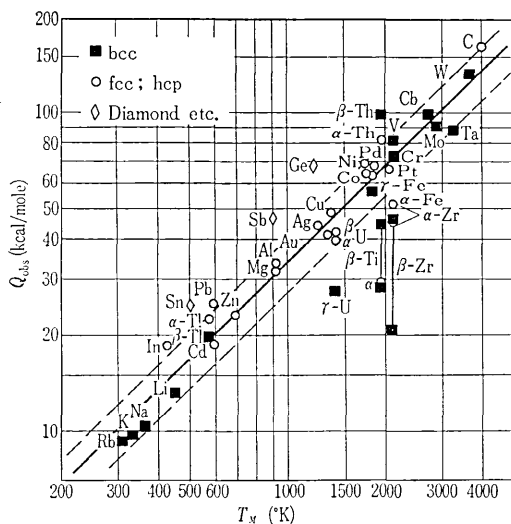


図 3 純金属の自己拡散の活性化エネルギーと融点の関係

によれば, 金属に対しては正であつて $5R$ より小さいことを示している. 少数の金属に対しては S_f は大略 R に近いことが示されているから,

$$D_{10} \approx 1.5 \cdot 10^{-2} \exp(S_m/R) \quad (4)$$

金属の自己拡散について多くの実験より求められている D_{10} の大きさを図 2 に示した. 大多数は $0.05 \sim 5$ の間に分布し, 0.5 付近のものが最も多い. したがって $D_{10} > 10^{-2}$ と考えられるので, (4) 式より $S_m > 0$ が一般的傾向であることがわかる.

また Q_1 については次のような半径験則が見出されている.

$$Q_1 \approx 34 T_M (\text{cal./mole}) \quad (5)$$

金属の融点の絶対温度と自己拡散の活性化エネルギーの間には, ほぼ比例関係が存在しているということであるが, 図 3 においてその傾向をうかがい知ることができる.

不純物拡散についても, $D_2 = D_{20} \exp(-Q_2/RT)$ の関係式は成立するが, 空孔拡散が主体である置換型固溶体においては, $D_{10} \approx D_{20}$ と考えられる. 他方 Q_2 に関してはつぎのように考えることができる.

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = (H_2 - H_1) + (E_2 - E_1) - R \frac{\partial \ln f_2}{\partial (1/T)} \quad (6)$$

上式を簡単に書き直せば,

$$\Delta Q = \Delta H + \Delta E - C \quad (6')$$

但し H_1 : 自己拡散の場合の空孔移動に必要な活性化エネルギー

H_2 : 不純物イオンの移動に必要な活性化エネルギー

E_1 : 純粋溶媒中での空孔形成エネルギー

E_2 : 不純物イオンの隣に空孔を形成するためのエネルギー

f_2 : 不純物拡散の相関係数

一般に C は温度の関数であるから, 不純物拡散においては広い温度範囲で $\ln D_2 - 1/T$ の関係を求めると, 厳密な意味では C の温度依存性の影響を受けて直線性からのづれが考えられる. また $-\Delta E$ は空孔と不純物イオンとの結合エネルギーに相当するものである.

Lazarus⁸⁾ および LeClaire⁹⁾ の原子価を主体にした電子論モデルによれば, ΔH の値も ΔE の値も共に溶質原子と溶媒原子のイオン価の差 Z に比例し, $(\Delta H + \Delta E)$ の値は Z と異符号となる. この関係は銅および銀を母相とする空孔不純物拡散においてかなりよく實際を説明している.

C の値は Manning¹⁰⁾ が指摘しているように, 空孔と不純物イオンの交換頻度が圧倒的に大きい場合には ΔH に近くなり, 両者は ΔQ の中で相殺するようになる. これは空孔と不純物との結合エネルギーの大きい場

合に相当し、不純物拡散が大きく促進されることを意味している。

不純物拡散の活性化エネルギー Q_2 の内容は自己拡散の場合よりもかなり複雑であるが、その値は空孔拡散であるかぎり自己拡散の場合と大差がない。

つぎに不純物原子が入った場合の自己拡散への影響を考えてみたい。希薄置換型合金においては、濃度 X と拡散恒数との間につぎの直線関係が成立する。

$$D(X) = D(0)(1 + bX) \quad (7)$$

Lidiard¹¹⁾によれば、 b は (6)' 式に示した $-\Delta E$ の増大と共に増加する。 $-\Delta E$ は先にも述べたように Z に比例して増大するから、溶質イオンのイオン価が大きいほど b は大きくなる。別の表現をすれば、空孔と溶質イオンの結合が強いほど b は大きく、自己拡散は促進される。この関係は空孔拡散であるかどうかを検討する際にも使用されることが多い。

3. 鉛中での格子内高速拡散

鉛中での不純物拡散の研究を系統的に行ったのは Seith 等¹²⁾である。その後 1 価貴金属 Au, Ag, Cu の鉛中での高速拡散に対して、解離拡散モデルを適用するまでの歴史を簡単にたどってみたい。

Seith 等¹²⁾は Au および Ag の拡散速度が他の系に比して 10^4 倍も大きいことに着目し、Au, Ag を鉛に添加した場合に、きわめて大きい自己拡散の促進作用のあることを期待した。しかし実験の結果は予想に反して促進効果がなかったため Au および Ag は鉛中で侵入型固溶体を形成して高速拡散を行うと提唱した。この考え方は先にも述べた通り、当時としてはきわめて受入れにくいものであった。その後高速拡散として粒界拡散、転位拡散などの機構が導入されたが、多くの研究¹³⁾はこれらの機構に対してはすべて否定的な結論を示した。この研究の中で Dyson 等¹⁴⁾は、Cu の拡散は常圧下で Au, Ag の何れよりもはるかに速く、またその拡散は粒界の有無に関係しないことをも併せて報告している。

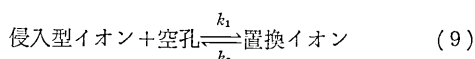
鉛中での Au, Ag, Cu の存在形式を確認するための研究法のひとつとして、その拡散のための活性化体積を求める方法がある。一般に

$$\begin{aligned} D &= \gamma \alpha^2 f \nu \exp[-(\Delta G^f + \Delta G^m)/RT] \\ \therefore \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T &= -\frac{1}{RT} \left\{ \left(\frac{\partial \Delta G^f}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \Delta G^m}{\partial P} \right)_T \right\} \\ &= -\frac{1}{RT} (\Delta V^f + \Delta V^m) = -\frac{\Delta V_a}{RT} \end{aligned} \quad (8)$$

この ΔV_a が拡散の場合の活性化体積と呼ばれるものであって、その値は Tewordt¹⁵⁾ や Johnson¹⁶⁾ などによって理論計算が行われている。これらによれば空孔拡散に対しては $0.5 \sim 1.0$ 、侵入型拡散に対しては 0.2 以下

ではほとんど 0 に近いことが示されている。上に示した値は $\Delta V_a/V_0$ の値を示したものであり、 V_0 は原子容である。Curtin¹⁷⁾, Weyland 等¹⁸⁾, Candland 等¹⁹⁾によって、それぞれ Ag, Au, Cu の場合についてその値を示せば、常圧下、600°K において、0.34, 0.28, 0.04 であった。

これらの活性化体積の値より判断して、完全に侵入型と考えられるのは Cu のみで、Au および Ag は空孔拡散と侵入型拡散との中間的な値を示している。この結果に対して Curtin¹⁷⁾は Ag は侵入型と置換型の混在形式であると考え、Kidson²⁰⁾は Frank-Turnbull がゲルマニウム中での Cu の異常高速拡散を説明するために提唱した解離拡散モデルを適用した。この Frank-Turnbull の解離拡散の考え方を、簡単に紹介しておこう。



上の反応において、侵入型イオン濃度を C_i 、空孔濃度を C_v 、置換イオン濃度を C_s とすれば、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - k_1 C_i C_v + k_2 C_s \\ \frac{\partial C_s}{\partial t} &= D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} + k_1 C_i C_v - k_2 C_s \\ \frac{\partial C_v}{\partial t} &= D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} - k_1 C_i C_v + k_2 C_s + k_3 S_v C_v \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

(10) 式中最後の式の右辺第 4 項は、空孔の形成と消滅の総和を示すものである。

金属中では空孔の形成源および消滅源は多く、しかも空孔の数も多いので、常にどこでも平衡濃度であると考えれば、 $C_v = C_v^0$, $\partial C_v / \partial t = 0$ となり、(10) 式は

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - K_1 C_i + k_2 C_s \\ \frac{\partial C_s}{\partial t} &= D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} + K_1 C_i - k_2 C_s \end{aligned} \right\} \quad (10)'$$

$$\text{但し } K_1 = k_1 C_v^0$$

金の不純物拡散実験では単純な Fick の法則が成立するような結果が示されているから、 $C = C_i + C_s$ とすれば、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

但し D_m は実測された拡散恒数

$$\therefore \frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2}{\partial x^2} (C_i + C_s) = D_m \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(1 + \frac{C_s}{C_i} \right) C_i \quad (12)$$

C_s/C_i は局部平衡を前提として考えると、すべての場所で常に一定となり、 $C_s/C_i = C_s^0/C_i^0 = \text{一定}$ 、

$$\therefore \frac{\partial C}{\partial t} = D_m \left(1 + \frac{C_s^0}{C_i^0} \right) \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (13)$$

$$(10)' \text{ 式より } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D_i C_i + D_s C_s)$$

今侵入型拡散の寄与が圧倒的に有力だとすれば、

$D_i C_i \gg D_s C_s$ となり,

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (14)$$

(13)式と(14)式より

$$D_m \left(1 + \frac{C_i^0}{C_i^0} \right) \approx D_i$$

$$\therefore D_m \approx D_i \left(\frac{C_i^0}{C_i^0 + C_s^0} \right) \quad (15)$$

今単位体積中の格子点の数を N とすれば, 平衡濃度は

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_i}{N} &= C_i^0 = \exp(\Delta S_i^f/R) \exp(-\Delta H_i^f/RT) \\ \frac{n_i}{N} &= C_i^0 = \exp(\Delta S_i^f/R) \exp(-\Delta H_i^f/RT) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

但し $\Delta Q_i^f = \Delta H_i^f - T \cdot \Delta S_i^f$, $\Delta Q_i^f = \Delta H_i^f - T \cdot \Delta S_i^f$ はそれぞれ置換型および侵入型の溶解に伴う Gibbs の自由エネルギー変化である。

鉛中の Au に対しては, $Q_m = 10$ kcal/mole, $D_m^0 = 8 \times 10^{-3}$ cm²/sec の値を得ている。先に述べた空孔拡散の場合の Q および D_0 と比較した時, その値がきわめて小さいことがわかる。

同じように 1 価の貴金属ではあるが, Au, Ag, Cu の間には微妙な差異が存在していて, 常に Cu の拡散速度が最も大きく, それに次いで Au, Ag の順になっている。この相異は解離度の大小によらずとして統一的に取扱ってもよいが, 単純な解離拡散模型に多少の修正を加えて解析する場合もある。この解離度についてはあまり定量的なことはわかっていない。

Cu の場合はその活性化体積からしても, 単純な侵入型イオンとして単独で動くように考えられているが, Au については不明なことが多い。Ag についても同様である。Au は侵入型イオン単独で動く場合, $i-V$ 対の形で動く場合, di-substitutional あるいは split-interstitial と呼ばれる i_2-V の形で動く場合があるとされている。

Rossolimo 等²¹⁾ は Pb-Au の過飽和固溶体からの析出実験において, 低温で高濃度の場合は高温での不純物拡散の場合とは異なり, 拡散速度のおそい i_2-V 型で動くことを主張している。また Warburton²²⁾ は Pb-Au 合金中での Au の拡散実験を行い, Au の拡散速度は濃度の増加と共に急激に低下することを報告しているが, その説明として濃度増加と共に i_2-V 型が増えるためであるとしている。

鉛中で Au, Ag, Cu などが完全にあるいは部分的に侵入型であることの確認実験はいろいろ行われている。たとえば Tomlinson²³⁾ 等の channeling の実験, Turner 等²⁴⁾ の内耗実験などであるが, 何れも侵入型を認める結果が多い。

つぎにこのような金属—金属系侵入型固溶体の形成される理由について, どのような研究が行われているか考えてみよう。先づこの問題を取扱う場合の概念として, 母相格子のすき間および溶質イオン径などの大きさ, 周囲のイオンとの相互作用を考える場合の原子価の概念が浮んでくる。Anthony 等^{25), 26)} はこれに加えて, イオン芯間の相互作用として B 族金属を考える場合が多いので, $d-d$ 相関結合の考え方を導入している。彼等は鉛, すず, タリウム, カドミウムなど B 族多価金属中での 1 価貴金属の侵入型固溶について, つぎのようなまとめを行っている。

- 1) 溶媒金属のイオン径が原子径に比して充分小さく, いわゆる open structure であること。
- 2) 溶質のイオン径も十分小さいこと。
- 3) $d-d$ 相関結合によって, 侵入位置が格子点よりも安定になるような条件が生ずること。
- 4) 溶媒原子のイオン価ができるだけ大きいこと。
- 5) 溶質原子のイオン価ができるだけ小さいこと。

などが侵入型を形成するのに好ましい条件であるとしている。置換型の空孔拡散では先にも示したように溶質のイオン価が増大すると, $S-V$ の結合エネルギーが増大し, 拡散は促進されるから, 侵入型の場合とは反対の傾向を示す。

鉛が金属状態で Pb^{4+} の状態になっていることは Gold²⁷⁾ その他の研究²⁸⁾ によって示されている。 Pb^{4+} のイオン半径は 0.84 \AA であり, 面心立方晶の鉛の格子定数は 4.94 \AA である。したがってその octahedral hole の大きさは 3.26 \AA となりきわめて大きい。 Au^+ , Ag^+ , Cu^+ のイオン半径はそれぞれ 1.37 \AA , 1.24 \AA , 0.96 \AA であるから, この孔の中には十分収容できる。ところが鉛中における Na の不純物拡散実験の報告²⁹⁾ によれば, Na^+ のイオン半径は 0.95 \AA であるにもかかわらず, 鉛中では空孔拡散を行い, 侵入位置には入らない。つま

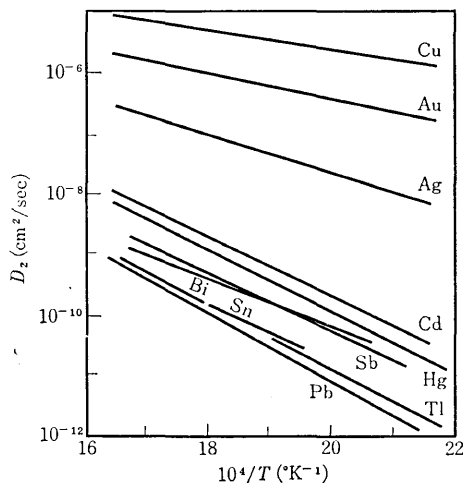


図 4 鉛中での不純物拡散

り大きさとイオン価の概念だけでは説明できない3) のような原因がひそんでいることは事実のようである。

鉛中での不純物拡散の温度依存性を図4にまとめた。これを見ると Cd および Hg が自己拡散と解離拡散との中間に位置していることがわかる。これは一見速度の大きい空孔拡散であるようにも考えられるが、先に紹介した空孔拡散に関する LeClaire⁹⁾ の理論からすると矛盾した結果である。Cd²⁺ および Hg²⁺ の場合は $Z=-2$ となり、(6)' 式の関係より、 $\Delta Q > 0$ 、すなわち $Q_2 > Q_1$ となってしまう。また $\Delta E > 0$ であるから (7) 式の b は小さくなるはずである。したがって空孔拡散以外の他の拡散模型で説明する余地が残されている。Cd²⁺ および Hg²⁺ のイオン半径はそれぞれ 0.97 Å と 1.10 Å であり、イオン価も Pb⁴⁺ より小さいので侵入型として検討できる可能性がある。

Pb-Cd 系について Miller³⁰⁾ は

$$D_2 = 0.409 \exp(-21230/RT)$$

$$D_1(X)/D_1(0) = 1 + bX \text{ として, } b = 19 \sim 45$$

の結果を与えている。これは空孔拡散では説明できない結果であり、解離度の小さい解離拡散と考えている。

Pb-Hg 系については Warburton³¹⁾ が

$$D_2 = (1.05 \pm 0.24) \exp[-(22.7 \pm 0.2)/RT]$$

の結果を示し、この場合は自己拡散の 15~20 倍の速度をもっている。

また b の値は小さいが正である。Cd の場合と同様に解離度のきわめて小さい解離拡散と解析されている。

なお中間位置に Pb-Sb 系もあるが、この場合は Sb⁵⁺ であり、 $Z=1$ として促進された空孔拡散であると考え、数値計算と実測値がきわめてよい一致を示している³²⁾。

4. アルカリ金属中での高速格子内拡散

金属-金属系侵入型固溶体形成のひとつの条件として母相が open structure であることが考えられた。この点でアルカリ金属も代表的な例であるので、解離拡散の観点より研究が行われている。アルカリ金属自身は空孔による自己拡散を行うのであるが、不純物拡散についての研究を下に示そう。

先づ大体の傾向はリチウム中での不純物拡散をまとめた図5において知ることができる。

リチウム中では鉛中と同様に Cu, Au, Ag の 1 価貴金属が高速拡散を行うことがわかる。またその速さの順序も鉛の場合と同様になっていることは注目値する。

Barr 等^{33), 34)} はナトリウム中での Au の拡散の研究を行い、

$$D = (3.34 \pm 0.1) \times 10^{-4} \exp[-(2.21 \pm 0.2)/RT]$$

という結果を示している。ナトリウムの自己拡散の約 4 倍の拡散速度を示し、 D_0 および Q の値が小さい。

また Smith 等³⁵⁾ はカリウム中での Au の拡散を調査

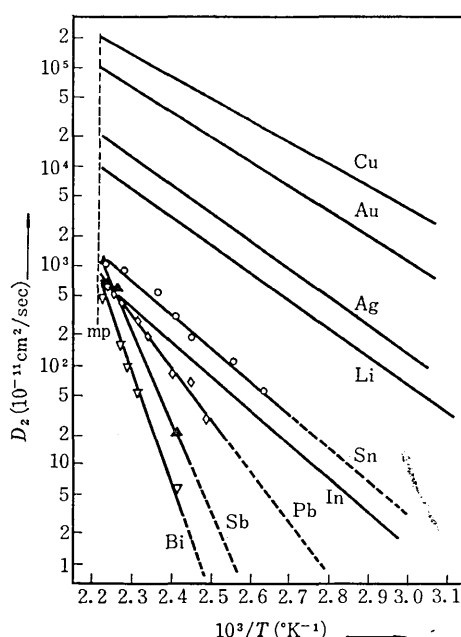


図5 リチウム中での不純物拡散

し、

$$D = (1.29 \pm 0.6) \times 10^{-3} \exp[-(3.23 \pm 0.2)/RT]$$

の結果を与えている。

Barr 等³⁶⁾ はカリウムに Au を添加し、遠心力下での Au の拡散をその濃度分布より解析して、解離拡散という結論を出している。Mundy³⁷⁾ はナトリウム中で圧力を加えた状態での ²²Na の自己拡散を研究し、²²Na の拡散は低温では空孔拡散を行い、高温では di-vacancy の機構によると発表している。

これは不純物拡散ではないが、アルカリ金属中での拡散を考える場合の参考となるであろう。

また Mundy³⁸⁾ は Na-K 合金中での ²²Na の拡散に及ぼす K の影響をしらべ、促進作用のあることを示した。この場合も拡散は di-vacancy によることを提唱している。

以上ナトリウムは多価溶媒ではないが、鉛と open structure であるという共通点をもっていて、Au のような 1 価貴金属を侵入型で許容することがわかる。

5. 希土類その他の金属中での高速格子内拡散

最近これまで研究の少かった希土類金属中においても、興味ある拡散の研究報告が行われている。

Dariel 等³⁹⁾ はプラセオディミウム (Pr) 中での Co, Ag, Au などの不純物拡散の研究を行ったが、その拡散恒数の値は自己拡散のそれよりかなり大きく、解離拡散を暗示している。Dariel⁴⁰⁾ はまたランタンの自己拡散および Au の不純物拡散の研究を行い、自己拡散は空孔拡散であるが、Au は解離拡散を行うことを示してい

表 1 1 価貴金属の格子内高速拡散データ

Diffusant Matrix	Au		Cu		Ag		Self-Diffusion		Site		Lattice Para- meter (Å)	Ionic Radius (Å)	Atomic Radius (Å)
	D^0 (cm ² /sec)	E (kcal/ mole)	D^0 (cm ² / sec)	E (kcal/ mole)	D^0 (cm ² /sec)	E (kcal/ mode)	D^0 (cm ² / sec)	E (kcal/ mole)	Octa. (Å)	Tetr. (Å)			
Pb (f. c. c.)	8.7×10^{-3}	10.0	7.9×10^{-3}	8.02	4.6×10^{-2}	14.44	0.46	24.8	1.62	1.29	4.94	(4+) 0.84	1.75
Sn c-axis a-axis	5.8×10^{-3}	11.0			7.1×10^{-3}	12.3	8.2	25.6			6.46	(4+)	1.4 (α)
	1.6×10^{-3}	17.7			1.8×10^{-1}	18.4	1.4	23.3				0.96	1.5 (β)
In c-axis (h. c. p.) a-axis	9×10^{-3}	6.7			1.1×10^{-1}	11.5	2.7	18.7			4.93	(3+)	1.62
					5.2×10^{-1}	12.8	3.7	18.7			4.58	1.04	
Tl (b. c. c.)	5.2×10^{-4}	6.0			4.2×10^{-2}	11.9	0.7	20.0			3.87		
Tl c-axis (h. c. p.) a-axis	2.0×10^{-5}	2.8			2.7×10^{-2}	11.2	0.4	22.9			5.52	(3+)	1.7
	5.3×10^{-4}	5.2			3.8×10^{-2}	11.8	0.4	22.6			3.45	1.15	
La (f. c. c.)	2.2×10^{-2}	18.1					1.5	45.1			5.30	(3+) 1.14	1.87
Ce (f. c. c.)	4.4×10^{-3}	14.9			2.5×10^{-2}	21.1	0.6	36.6	1.55		5.16	(3+)	1.82
Ce (b. c. c.)	9.5×10^{-2}	20.5			1.2×10^{-2}	22.2	1.2×10^{-2}	21.5	1.02	1.25	4.12	1.03	
Pr (b. c. c.)	3.3×10^{-2}	20.1			3.2×10^{-2}	21.5	8.7×10^{-2}	29.4		1.3	4.13	(3+)	1.82
Pr (h. c. p.)	4.3×10^{-2}	19.7			1.4×10^{-1}	25.4			1.58		c=11.82 a=3.67	1.0	
Li (b. c. c.)	0.12	10.99			0.37	12.83	0.21	12.62			3.50	(+1) 0.68	1.5
Na (b. c. c.)	3.34×10^{-4}	2.21					0.145	10.09	1.19		4.28	(+1) 0.98	1.85
K (b. c. c.)	1.29×10^{-4}	3.23					0.31	9.75	1.34		5.33	(+1) 1.33	2.31

る。また同じ論文でセリウムの自己拡散および Au, Ag の不純物拡散を報告しているが、特に面心立方のセリウム中で Au, Ag は解離拡散の傾向が強い。また拡散速度は鉛中と同様に Au が大きく Ag が小さい。

splat cooling した強制固溶体の中でも、1 価貴金属あるいは第 1 長週期遷移元素は金属—金属系侵入型固溶体を形成することが報告されている。

Giessen 等⁴¹⁾ はイットリウム中での Cu について興味深い報告を行っている。Cu は 12.5 at % より少ない場合はすべて侵入型固溶をしているが、これを起すと置換型が増加し、di-substitutional に接近し、20 at % で di-substitutional : interstitial = 1 : 1 となるという複雑な挙動を示す。

Ray 等⁴²⁾ はガドリニウム (Gd) 中での Cu, Fe の挙動を、splat cooling で作った強制固溶試料について研究した。その結果として、Cu, Fe はガドリニウム中で i_2-V の di-substitutional の形で存在する可能性の強いことを示している。なおこの強制固溶試料についての研究は、拡散実験ではなく、密度、単位格子の体積、単位格子中の原子数などの測定によって行ったものである。

このイットリウムとガドリニウム中での Cu の挙動の相異は、Y³⁺ と Gd³⁺ の半径がそれぞれ 0.93 Å と 1.02 Å で前者の方が小さく、格子間のすきまは前者の方が大きいので、イットリウムの場合は侵入型で入り、

ガドリニウムの場合は i_2-V の形をとると説明している。

最後に上に述べた鉛その他の B 族、アルカリ金属、希土類中での 1 価貴金属の拡散データを表 1 にまとめて示した。

6. お わ り に

金属—金属系侵入型固溶体の問題を、鉛中での 1 価貴金属の解離拡散を出発点として取り扱ってみた。最近 splat cooling によって不安定な強制固溶体を作り、各種の研究が進められているが、その中には固溶体の本質にふれるような問題がかなり多いものと考えられる。これらの固溶体からの析出の研究などを行う場合、析出を司る拡散機構が単純な空孔拡散ではない複雑なものである場合も頭の中に入れて検討する必要がある。拡散実験そのものは非常に地味な研究であるが、その累積によって金属結晶内部での金属イオンの動き方がうまく整理できたならば、それを出発点として合金研究の新しい一歩がまた進められることを期待している。

(1973 年 7 月 9 日受理)

参 考 文 献

- 1) A. Smigelskas and E. Kirkendall, AIME, **171**, 130 (1947)
- 2) G. Hägg, Z. Physik. Chem. **8**(B), 445 (1930)

- 3) W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott. and K.M. Channel-Evans, Phil. Trans. Roy. Soc. **233** (A), 1 (1934)
- 4) W.C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. (London) **59**, 281 (1896)
- 5) G.V. Hevesy, Wien-Ber. II(A) **129**, 549 (1920)
- 6) F.C. Frank, and D. Turnbull, Phys. Rev., **104**, 617 (1956)
- 7) H.B. Huntington, G.A. Shirn, and E.S. Wajda, Phys. Rev., **99**, 1085 (1955)
- 8) D. Lazarus, Phys. Rev., **93**, 973 (1954)
- 9) A.D. LeClaire, Phil. Mag., **7**, 141 (1962)
- 10) J.R. Manning, Phys. Rev. Letters, **1**, 365 (1958)
- 11) A.B. Lidiard, Phil. Mag., **5**, 1171 (1960)
- 12) W. Seith, E. Hofev, and H. Etzold, Z. Electrochem., **40**, 322 (1934): W. Seith and J. G. Laird, z. Metallk., **24**, 193 (1932): W. Seith and T. Heuman, Diffusion in Metals (Springer-Verlag, New York, 1955): W. Seith and A. Keil, Physik. Chem., B **22**, 350 (1933)
- 13) A.S. Nowick, J. Appl. Phys., **22**, 1182 (1951): A. Ascoli, J. Inst. Metals, **89**, 218 (1960): G.V. Kidson, Phil. Mag. **13**, 247 (1966)
- 14) B.F. Dyson, T.R. Anthany, and D. Turnbull, J. Appl. Phys. **37**, 2370 (1966)
- 15) L. Tewordt, Phys. Rev. **113**, 438 (1959)
- 16) R.A. Johnson and E. Brown, Phys. Rev., **127**, 446 (1962)
- 17) H.R. Curtin, D.L. Decker. and H.B. Vanfleet, Phys. Rev., **139**, A 1552 (1965)
- 18) J.A. Weyland. D.L. Decker, and H.B. Vanfleet. Phys. Rev. B **4**, 4225 (1971)
- 19) C.T. Candland, D.L. Decker. and H.B. Vanfleet. Phys. Rev. B **5**, 2085 (1972)
- 20) G.V. Kidson, Phil. Mag. **13**, 247 (1966)
- 21) A.N. Rossolimo and D. Turnbull, Acta Met. **21**, 21 (1973)
- 22) W.K. Warburton, Scripta METALLURGICA. **7**, 105 (1973)
- 23) P.N. Tomlinson and A. Howie, Physics Letters, **27 A**, 491 (1968)
- 24) T.J. Turner, S. Painter. and C.H. Nielsenn, Solid State Communications, **11**, 577 (1972)
- 25) T.R. Anthony and D. Turnbull, Appl. phys. Letters, **8**, 120 (1966)
- 26) T.R. Anthony, J.W. Miller, and D. Turnbull, Scripta METALLURGICA, **3**, 183 (1969)
- 27) A.V. Gold, Phil. Trans. Roy. Soc. London **A 251**, 85 (1958)
- 28) W.B. Pearson, Can. Jour. Phys. **36**, 631 (1958)
- 29) C. W. Owens, J. Appl. Phys. **43**, No. 10 (1972)
- 30) J.W. Miller. Phys. Rev. **181**, 1095 (1969)
- 31) W.K. Warburton, Phys. Rev. B **7**, 1330 (1973)
- 32) S. Nishikawa and K. Tsumuraya, Phil. Mag., **26**, 941 (1972)
- 33) L. W. Barr, J.N. Mundy, and F.A. Smith, Phil. Mag. **17**, 1299 (1967)
- 34) L. W. Barr. J.N. Mundy, and F.A. Smith, Phil. Mag. **20**, 389 (1970)
- 35) F.A. Smith and L.W. Barr. Phil. Mag. **20**, 633 (1970)
- 36) L.W. Barr and F.A. Smith, Phil. Mag. **20**, 1293 (1970)
- 37) J.N. Mundy, Phys. Rev. B **3**, 2431 (1971)
- 38) J.N. Mundy and W.D. McFall, phys. Rev. B **5**, 2835 (1972)
- 39) M.P. Dariel G. Erez and G.M.J. Schmidt, J. Appl. Phys. **40**, 2746 (1969)
- 40) M.P. Dariel, G. Erez, and G.M.J. Schmidt, Phil. Mag. **19**, 1053 (1969)
- 41) B.C. Giessen, and S.H. Hahn, Phys. Rev. Letters, **26**, 509 (1971)
- 42) R. Ray. M. Segnin, and B.C. Giessen, Solid State Communications, **10**, 163 (1972)

金属—金属固溶体における格子内高速拡散について
西川精一・楠 克之

正 誤 表 (8月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
10	右	9	調査報告	West campus	West canpus
11	左	2	"	computer	cemputer
"	"	7	"	Prof. Wade	Prof. Wode
"	右	下から11	"	Chairman	Chaiman
13	左	13	"	いつでも	いつでも