

Al-Zn 拡散対の侵入曲線にあらわれた tail

Tailing Phenomena observed on the Penetration Curve of Al-Zn Pair

武 田 鉄 治 郎 ・ 一 色 貞 文 ・ 本 間 禎 一

Tetsujiro TAKEDA ・ Sadabumi ISSIKI and Teiichi HOMMA

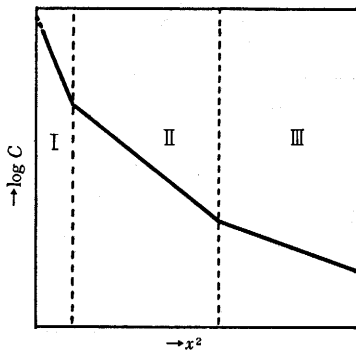
1. ま え が き

固体物質中の異種原子の拡散挙動を考える場合に、拡散物質の被拡散物質内での拡散率 (D) を知る必要がある。この D を求めるにはいくつかの方法があるが、その一つに薄膜法がある。これは被拡散物質の表面上に薄く拡散物質を付けて拡散焼鈍した後、拡散侵入した拡散物質の濃度分布 $C(x, t)$ を求め、これを解析して D を得るものである。このような拡散条件下では濃度分布は

$$C(x, t) = \text{const} \cdot \exp(-x^2/4Dt)$$

で示される。ここに x は侵入深さ、 t は拡散焼鈍時間。 $C(x, t)$ が測定されると、 $\log C(x, t)$ 対 x^2 のプロット、すなわち侵入曲線が得られ、この勾配は $-(1/4Dt)$ に等しいことより D が計算で求められる。

種々の系について拡散焼鈍後の侵入曲線を測定したところ、ある系において図・1 のような二つもしくは三つ



図・1 拡散侵入曲線 (薄膜法)

の段階 (stages) を示すことが認められた¹⁾。これらは普通表面に近い側から順に段階 I, II, III と呼ばれ、とくに段階 III は tail とも呼ばれる。各段階は別の拡散機構に対応すると考えられている。すなわち、I は異常体積拡散、II は体積拡散、III は結晶粒界または転位網に沿っての短回路拡散に対応するものとされている。しかし I の正確なモデルは不明である。従来 I と III を対象とした系統的な研究がなく、とくに状態図を考慮したデータが少ない。このような理由から、溶解度の異なる種々の系について、主として段階 III に関するデータを系統的に求める目的で拡散研究を進めてきた。同時に、拡散研究への X 線マイクロアナライザーの応用に際しての問題点も検討してきたが、その過程で、Al-Zn 系について従来観察されていなかった段階 III の tail を観察した

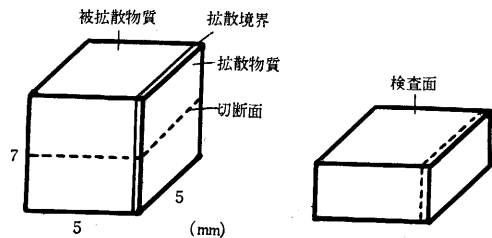
ので報告する。

2. 拡散実験

使用した試料は拡散物質として 99.9% Zn, 被拡散物質として 99.99% Al. アルミニウムは単結晶と多結晶の 2 種類でその形状は $5 \times 5 \times 7$ mm であった。亜鉛を付ける面はバフ研摩または電解研摩仕上げをした。表・1 に試料記号と処理方法を示した。亜鉛は真空蒸着法によって付けた。

表・1

試料記号	被 拡 散 物 質	表面処理法
P-EP	アルミニウム多結晶	電解研摩仕上げ
P-P	アルミニウム多結晶	バフ研摩仕上げ
S-EP	アルミニウム単結晶	電解研摩仕上げ



図・2 拡散試料の切断面と検査面

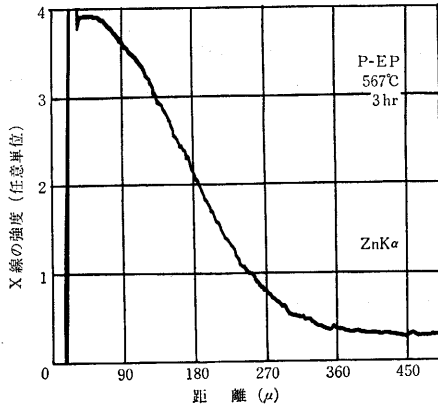
拡散焼鈍はアルゴンガス雰囲気で行ない、 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内の温度制御精度のもとに、約 200 hr までの範囲で行なった。焼鈍後の試料は図・2 のように切断して、この切断面を研摩のち X 線マイクロアナライザーによって分析した。すなわち電子プローブをこの研摩面内で拡散境界に直交方向に走査させ、発生する亜鉛の特性 X 線の強度を測定してアルミニウム中の亜鉛の濃度-距離曲線を求めた。この測定は加速電圧 25 kV で行なったが、ほかに加速電圧を変えて測定し、蛍光励起効果の有無を調べた。また一部の試料について線分析と点分析を併用して測定結果の信頼性を確認した。

1 試料について平均 5 か所の分析を行ない、X 線強度から濃度への変換のために吸収、原子番号効果、蛍光励起効果にたいして補正を行なった。

3. 測定結果

X 線マイクロアナライザーで測定した濃度距離曲線の 1 例を図・3 に示した。図・4 はこれから求めた侵入曲線である。各温度について同様な侵入曲線が得られ、こ

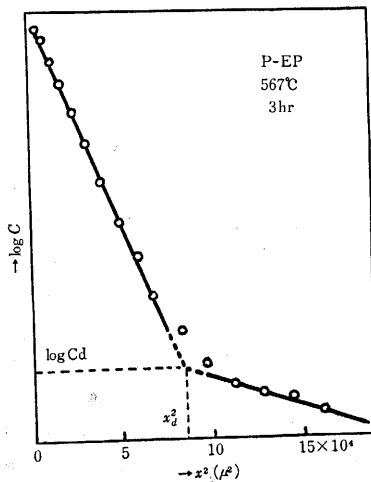
研究速報



図・3 拡散試料の濃度—距離曲線

れらに共通することは、二つの段階が観察されることである。段階Ⅰは表面から数μ程度の狭い範囲でのみ観察されているので、ここで観察される2つの段階はⅡとⅢに対応すると考えられる。求められた侵入曲線の2つの段階のそれぞれの勾配から得られる D をおのおの D_{II} , D_{III} とする。

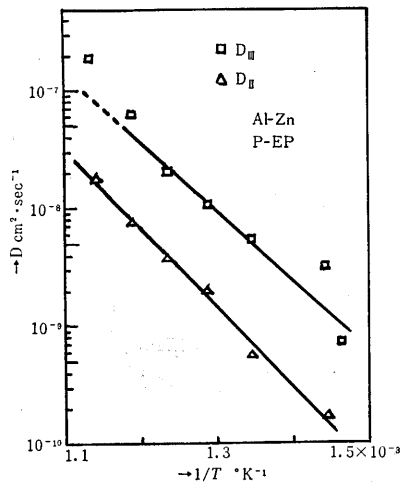
このように求めた各温度での値を表・2 に示した。表から明らかなように $D_{III}/D_{II} \approx 10$ が温度に関係なく成立している。この D の温度の逆数にたいするアレニウスプロットを図・5 に、また表・3 には D_0 と Q の値をそれぞれ示した。 D_{II} の値が Hilliard ら²⁾ の結果と良く一致していること、および 610°C での D_{III} の値が一般に知られている体積拡散率の上限値以上であることより、 D_{II} が体積拡散に対応する値であることがわかる。 D_{III} はいわゆる tail と呼ばれる段階Ⅲに対応するが、



図・4 $\log C$ 対 x^2 曲線 (侵入曲線) 再結晶および結晶粒成長を起こしたものであるため、むしろ予想されていたことである。tail が体積拡散とは異なる拡散機構に対応すると考えられ、短回路拡散 (たとえば転位網に沿っての拡散) で説明されているので、転位の配列、

表・2

拡散温度°C	試料記号	拡散時間hr	D_{II} cm ² /sec	D_{III} cm ² /sec
420±3	P-EP	100	$1.6_4 \times 10^{-10}$	$3.0_6 \times 10^{-9}$
	P-P	164	$2.5_3 \times 10^{-10}$	$1.2_8 \times 10^{-9}$
	S-EP	100	$1.0_9 \times 10^{-10}$	$8.6_4 \times 10^{-10}$
505±3	P-EP	24	$1.9_5 \times 10^{-9}$	$1.0_3 \times 10^{-8}$
	P-P	24	$1.4_2 \times 10^{-9}$	$7.2_5 \times 10^{-9}$
	S-EP	24	$2.3_4 \times 10^{-9}$	$1.5_2 \times 10^{-8}$
610±3	P-EP	3	$1.8_1 \times 10^{-8}$	$1.9_4 \times 10^{-7}$
	P-P	3	$2.3_4 \times 10^{-8}$	$1.3_3 \times 10^{-7}$
	S-EP	3	$4.3_9 \times 10^{-8}$	$2.7_6 \times 10^{-7}$



図・5 拡散率 D の温度依存

表・3 活性化エネルギー Q と振動数因子 D_0 の値

段階	試料記号	Q Kcal/mol	D_0 cm ² /sec
Ⅱ	P-EP	30.1 ± 0.3	1.0
	P-P	31.2 ± 0.1	1.0
	S-EP	30.9 ± 0.3	0.85 ± 0.11
Ⅲ	P-EP	28.0 ± 0.5	1.0 ± 0.1
	P-P	27.9 ± 0.9	0.97 ± 0.02
	S-EP	27.5 ± 0.8	0.99 ± 0.02

表・4 Al-Zn 系での \bar{C}_d と \bar{x}_d の値

試料記号	拡散温度°C	拡散時間 hr	\bar{C}_d %Zn	\bar{x}_d μ
P-EP	470~610	3~45	0.3	300
P-P			0.6	330
S-EP			0.5	280

考察は別に報告する。なお侵入曲線 (図・4 参照) の勾配に不連続が起こる点での濃度を C_d 、その点の表面からの深さを x_d とすると、これらは一連の試料については温度によらずほぼ一定値を示した。表・4 にそれらの値を示した。 (1966年4月13日受理)

文献 1) F.R. Winslow, J. Metals, 16 (1964) 589.
2) J.E Hilliard et al, Acta Met., 7 (1959) 86.