

氏 名	池 田 輝 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1940 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	Diffusion in Ni-based L1 ₂ type intermetallic compounds (ニッケル基 L1 ₂ 型金属間化合物の拡散)

論文調査委員	(主 査) 教 授 小 岩 昌 宏	教 授 山 口 正 治	教 授 志 賀 正 幸
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、L1₂型の化合物における拡散機構を統一的に理解することを目的として、三種の Ni 基の化合物 Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Ge について拡散係数を実験的に測定するとともに、点欠陥の性質を統計熱力学的に考察した研究の成果をまとめたもので、緒論、結論を含めて七つの章からなっている。

Chapter 1 では、金属間化合物中の拡散に関する実験的および理論的研究の状況を総括し、この研究の目的を述べている。

Chapter 2 では、Ni₃Ga, Ni₃Ge の拡散係数測定のための試料を作製するにあたって、相境界組成を正確に把握し直すために行った実験について述べている。現在広く用いられている状態図と比較し、以下の二点で異なることを見出した。

- (1) Ni₃Ga では Ga rich 側の相境界は従来の報告より狭い。
- (2) Ni₃Ge では、低温における Ge deficient 組成側の相境界が狭い。

Chapter 3 では、Ni₃Ga, Ni₃Ge 中の構成元素のトレーサー拡散実験について述べ、以下のことを明らかにしている。

- (1) Ni₃Ga 中の Ni と Ga の拡散係数は同程度の大きさであり、ともに Ga の濃度増加に伴い上昇するが、その組成依存性は Ga の方が強い。
- (2) Ni₃Ge 中の Ni のトレーサー拡散係数は組成によらずほぼ一定である。Ge の拡散係数は組成に依存し、Ni の拡散係数より二桁以上小さい。

Chapter 4 では、三つの化合物 Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Ge の相互拡散実験について述べている。まずはじめに、従来報告されている相互拡散実験は異相拡散対を用いて行われたものが多く、異相界面の存在により、データの解析および結果の解釈が複雑になることを指摘している。それを避けるために、単相の拡散対を用いて実験を行い、どの化合物でも minority 元素の濃度増加に伴い相互拡散係数は上昇すること、特に Ni₃Ge でその傾向が顕著であること、majority 元素である Ni の自己拡散係数よりも大きいこと、などを明らかにしている。

Chapter 5 では、まず、これまでに分かっている L1₂型化合物の欠陥構造について述べ、Bragg-Williams 近似を使った原子間ペア相互作用モデルにより、拡散の素過程を担う点欠陥の性質と相互拡散の熱力学的因子の挙動を調べるための解析式を導き、実際の化合物についてこれらの量を計算している。この結果、以下のことを明らかにしている。

- (1) 化合物の規則化エネルギーの評価に活量のデータが有効であること。
- (2) 熱力学的因子は組成と規則化エネルギーに対する有効温度の関数であり、一般的傾向として、規則度が高いとき（すなわち、低温あるいは規則化エネルギーの大きい化合物では）熱力学的因子は定比組成近傍で極大値を示すこと。
- (3) 取り扱っている Ni 基の L1₂型化合物では、majority 元素である Ni の副格子上の空孔濃度は minority 元素の副格子上に比べ一桁以上高く、minority 元素の濃度増加に伴い上昇すること。

Chapter 6 では、Chapter 5 までの実験結果と点欠陥の挙動に関する理論計算の結果を踏まえ、総合的な考察を行っている。

る。まず、点欠陥の性質から拡散機構を考察し、拡散機構のモデルを提示している。それから得られる拡散挙動のさまざまな予測と実験結果を比較し、三つの化合物に対する実験結果がそのモデルにより統一的に説明できるとの結論を得ている。

Chapter 7 は、以上を要約した本論文の結論である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 $L1_2$ 型の三種の Ni 基の化合物について、拡散機構を統一的に理解することを目的として行った実験的および理論的研究の結果をまとめたもので、主な成果は以下のとおりである。

1. Ni_3Ga と Ni_3Ge について、構成元素のトレーサー拡散係数を測定した。 Ni_3Ge 中では Ge の拡散係数が Ni よりも二桁ほど小さいが、 Ni_3Ga 中では Ga の拡散は Ni の拡散と同程度である。 Ni_3Al 中の Al の拡散係数（相互拡散係数の実験値と Ni のトレーサー拡散係数の報告値から算出した値）は Ni の拡散係数より一桁ほど小さい。

2. Ni_3Al , Ni_3Ga , Ni_3Ge 中の相互拡散係数を測定した。いずれの化合物においても、相互拡散係数は Ni のトレーサー拡散係数よりも大きく、minority 元素の濃度増加とともに単調に上昇する。

3. $L1_2$ 型結晶中の活量・点欠陥濃度の解析式を導き、 Ni_3Al , Ni_3Ga 中の点欠陥濃度を計算した。Ni 副格子上の空孔濃度は minority 元素の副格子上よりも一桁程度大きい。

4. 以上の結果に基づき、「両構成元素とも Ni の副格子上を拡散する」というモデルを提案し、拡散係数の計算値と実験値を比較して、モデルの妥当性を定量的に示した。

以上の研究成果は、金属間化合物の拡散に関する有用な基礎的知見を与えるものであり、工学的な意義も大きい。よって、本論文は、博士（工学）の論文として価値あるものとして認める。また、平成 12 年 1 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。