

4. 拡散現象 — 相互拡散係数を求める —

1 目的

拡散 (diffusion) は、一般には社会的問題や気象現象のように広い空間に対象物が広がって行く過程を指すが、ここでは結晶体など固体中で原子が移動する現象を対象として考える。拡散現象の本質は、異種の成分が時間の経過と共に混ざり合っていくことであって、混合のエントロピーの増大を主役として、自由エネルギーが低下していく現象と言っても大過ない [1]。拡散は、相変態、析出挙動、偏析等に影響を及ぼす重要な現象である。

本実験では Ni と Cu の拡散対を用いて、拡散係数の組成及び温度依存を調べる。拡散対を所定の温度で一定の時間熱処理を施し、その後 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) で界面付近の濃度変化を測定し、拡散係数および拡散の活性化エネルギーを算出する。参考として図 1 に Cu-Ni 系状態図を示す [2]。Cu-Ni 系は約 350 °C 以下の比較的低温では二相に分離するが、今回の実験で熱処理を行なうような高温域では拡散現象の解析を複雑にする金属間化合物相は存在しない。そのため拡散対を用いた相互拡散係数の測定や解析に“おあつらえむき”の合金系である。¹

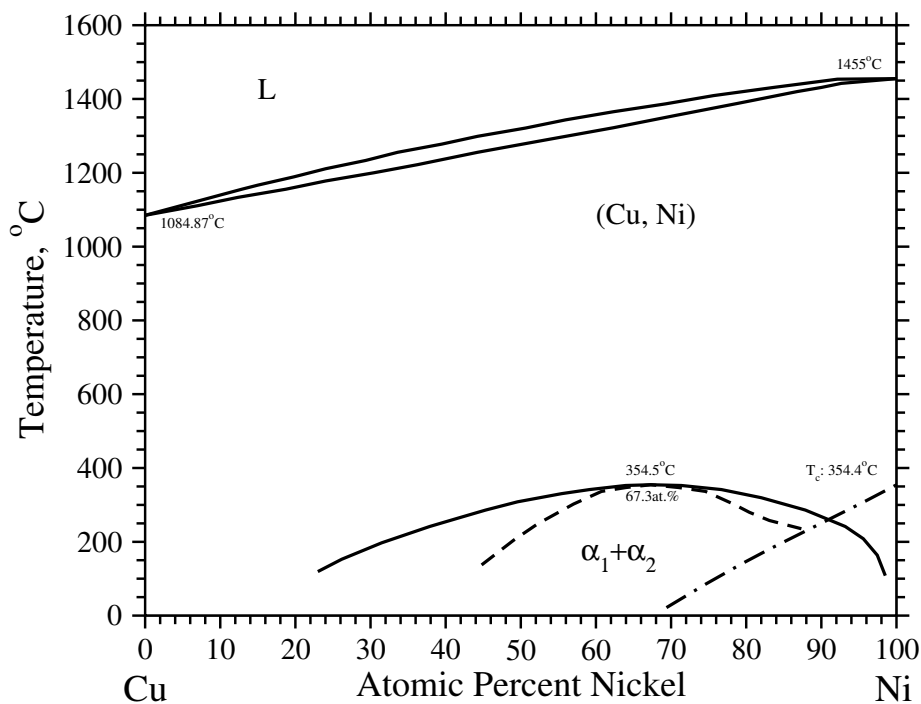


図 1: Cu-Ni 系状態図 [2]。図の描き方は文献の状態図集に倣ったので、一般的なグラフの描き方と異なる。

¹Matano 界面で有名な俣野先生の論文 [3] もこの合金系の相互拡散係数を求めたものである。

2 実験方法

ニッケル板に銅をめっき付けして拡散対を用意して、800～950 °Cの温度で数時間～数日の間熱処理を施し、界面近くの原子濃度の場所による変化をSEM-EPMAで調べる。求めた濃度プロファイルを用いて Boltzmann-俣野の解析法により拡散係数の濃度依存を求める。以下にそれぞれの手順を詳述する。

2.1 拡散対の作製

電解めっきによりニッケル板の上に銅を電析して拡散対を作製する。まず大きなビーカーに、 CuSO_4 が 0.63 kmol/m^3 、 H_2SO_4 が 0.50 kmol/m^3 の組成になるように400 ccの電解液を用意する。² 電極に用いる銅板と試料のニッケルは予め所定の大きさに切断してある。3枚のニッケル板の表面を耐水研磨紙(エメリー紙)を用いて研磨して、表面の酸化層や汚れを落とす。接触が悪くめっきが上手くつかないと実験ができないので丁寧に研磨すること。研磨後は細い銅線を巻きつけてからエチルアルコールで洗浄して、研磨の際に付着した手の皮脂を落とす。アルコール洗浄後は手で触れぬこと。3枚のニッケル片に巻いた線を太い銅線に繋ぎ、電解液を入れたビーカーに吊す。銅板は予め開けてある穴に導線を通し、ビーカーの縁にテープで固定する(図2)。電解液におらができないようにスターラで攪拌すると共に、電解液の蒸発を避けるためにラップをかける。スターラの作る水流で電極同士が接触しないことを確認した後に電流を流す。³

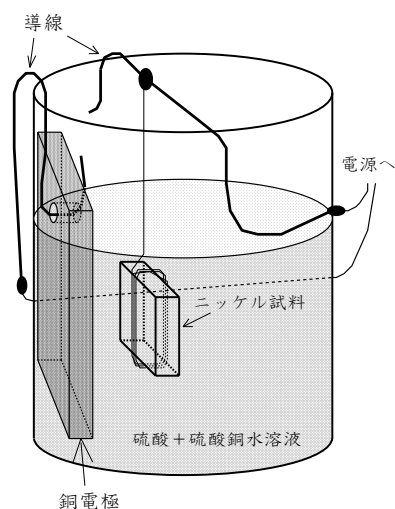


図2: めっき浴の配置図

問: 次の実験日までには1 mm程度のめっき層がつくようにするためには、流す電流量はどれ程であれば良いか。但し銅の原子量は63.546、比重は 8.96 g/cm^3 である。

解答例:

1.00 cm² 当り 1.00 mA の電流を1日(86400秒)流した時のことを考える。電極には単位面積当り 86.4 C の電気量が流れ込んだことになる。電子1個の持つ電荷は $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、Avogadro 数は $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ なので、 $0.896 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子が供給されたことになる。硫酸銅中の銅イオンは2価のイオンと考えられるので、1日に電析する銅原子は単位面積当り $0.448 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となる。与えられている銅の原子量と比重を用いると $0.448 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の銅は $3.18 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ の体積を持つので、これを1 cm² に広げるとめっきの厚みは0.032 mmとなる。次の実験が3日後なら厚みは約0.09 mmになるであろう。よって、1 mmのめっき層が欲しければ、単位面積当り11 mAの電流—ニッケル電極の面積が3枚合せて14 cm²なら160 mA—を流せば良い。実際には、めっきは均一な厚みを持つわけではないが、流すべき電流の目安はこの程度と考えられる。

²濃硫酸の濃度は 18 kmol/m^3 として必要な希釈率を計算する。また、硫酸銅の分子量を求めるのに必要な水素、酸素、硫黄、銅の原子量はそれぞれ1.0, 16.0, 32.1, 63.546である。実験に用いる硫酸銅は五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)なので分子量を求める時は気を付けなければならない。

³電流量は電極1 cm² 当り100 mAを越えないよう注意すること。

2.2 拡散加熱

めっきにより作製した拡散対を石英管に入れ、真空中に排気した上で管の口を閉じる。この作業（「真空封入」と言う）は少々技術を要するのでTAかスタッフが行なう。試料を封入したアンプルを所定の温度に設定した炉に入れて熱処理を行なう。熱処理温度は950 °C、900 °C、850 °C及び800 °Cとする。全体を4つのグループに分け、各グループが異なる温度の熱処理を担当する。各グループとも3片の試料に別々の熱処理時間の熱処理を施す。付録Bにも示したように、原子の拡散距離（拡散層の厚み）は D を拡散係数、 t を熱処理時間として、概ね \sqrt{Dt} に比例する。めっき層の厚みを測定して、拡散距離の限界を確認した上で、以下の手順で熱処理時間のスケジュールを立てる。

まず、章末の参考資料中の図19に示した文献データから、自分達のグループが担当する温度での純銅と純ニッケルの拡散係数を読み取る。以下、銅、ニッケルそれぞれの拡散係数を D_{Cu} 、 D_{Ni} [cm²/s]とする。拡散係数の組成依存を無視すれば、3600秒（1時間）の熱処理を施すと、銅側で $3\sqrt{3600D_{Cu}}$ [cm]、ニッケル側で $3\sqrt{3600D_{Ni}}$ [cm]の拡散が起きると予想できる。⁴ よって粗い見積りとして、1時間後の拡散層の厚みは $l_{1h} \sim 180(\sqrt{D_{Cu}} + \sqrt{D_{Ni}})$ [cm]となる。原子の拡散距離は時間の平方根に比例するので、熱処理時間を4時間にすれば拡散層の厚みはこの2倍、熱処理時間を9時間にすれば拡散層の厚みはこの3倍という具合に増加する。実験に使用するEPMAの空間分解能を考えると、拡散層の厚みは20 μmは欲しいので、ここから熱処理時間の下限が決まる。例えば、 $D_{Cu} \sim 10^{-10}$ cm²/s、 $D_{Ni} \sim 2 \times 10^{-12}$ cm²/sであったとすると、 $l_{1h} \sim 0.0021$ cmとなり、熱処理は最低でも一時間弱（0.91時間）はしないとイケないということになる。熱処理時間の上限については、めっき層の厚みの1/3 ~ 1/2を目安にする。めっきの厚みが0.7 mmであったとすれば、拡散層は200 μm程度を限度とすると良い。 $l \sim 0.0021$ cmとなる上の例では、熱処理時間の上限は約100時間ということになる。このようにして決めた上限と下限の範囲内で、熱処理の開始や終了の時刻が休日や早朝・深夜にならないよう、講義の空き時間を上手に使って計画を立てること。また拡散層の厚みは熱処理時間の平方根に比例するので、熱処理時間は1時間、4時間、16時間という具合に、長時間程間隔が広がるようにすると良い。

こうしたスケジュールの例を図3に示す。この図に示したように、同時に複数本のアンプルを炉に入れて熱処理の終了したものから取り出す形にしても良いし、一本ずつ順に熱処理をしても良い。熱処理

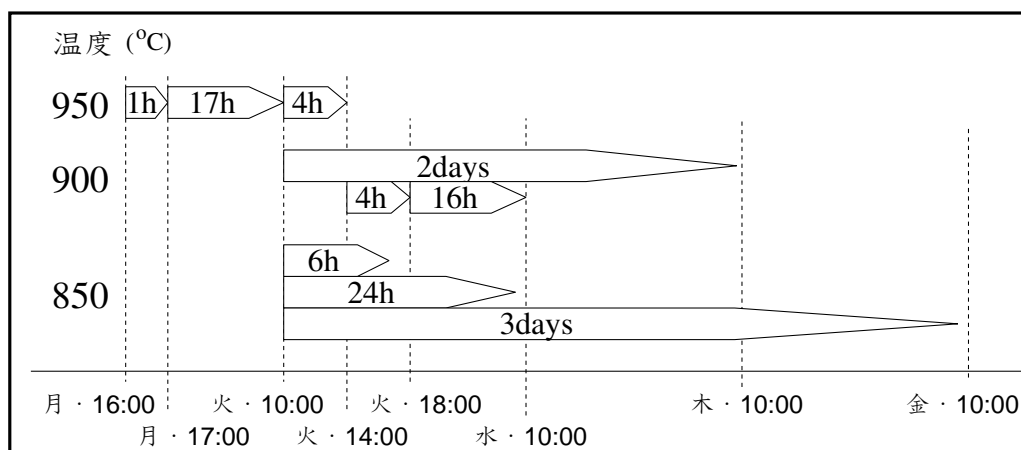


図 3: 熱処理のスケジュールの例。この通りにしなければいけない訳ではない。

⁴ここで根号の前に置いた因子3は付録Bの図14を見て決めた拡散層の端の座標である。

開始時刻の異なる複数本のサンプルが炉に入っている中から 1 本を取り出すようなスケジュールを立てた場合 (図 3 の 900 °C 参照) は、試料が区別できるように注意すること。

2.3 EPMA 観察

熱処理の終わった試料を樹脂に埋め込み固定後切断する。樹脂が硬化している間に試料が倒れたりせぬように試料をクリップで固定してカップに入れ、硬化材を混ぜた樹脂を流し込む。樹脂が完全に固まるまで約一晩かかるので、試料が区別できなくならぬように工夫すること。樹脂が硬化したらファインカッターで切断し、断面をエメリー研磨紙で研磨後バフ研磨をする (「状態図の作成」の項目の解説を参照)。光学顕微鏡観察により表面に疵等の無いことを確認する。SEM-EPMA 装置にて Cu、Ni 界面近傍の濃度変化を測定する。EPMA の操作も習熟を要するので TA カスタッフが行なう。

2.4 拡散係数の算出

SEM-EPMA を用いて測定した濃度プロファイル (Cu 又は Ni 組成の位置による変動) を解析して、各組成での相互拡散係数を求める。解析手法の裏にある原理は俣野先生の原著論文 [3] を参考にして各自勉強すること (英語を読むのは大変という向きのために、付録 C に簡単な解説もつけておいた)。ここでは具体的な解析手順を順を追って説明する。⁵

1. 計数の濃度への換算と濃度に対する座標の読み取り

図 4 に EPMA の測定データの例を示す。横軸は位置座標、縦軸は X 線検出器の計数である。Cu と Ni のそれぞれのデータを取っているの線は 2 本あるが、以下の例では、章末の文献との比較が容易になるように組成を表すのに Cu の濃度 c_{Cu} を採用しよう。Ni の測定結果の方が滑らかな曲線になるなど、Ni に対する測定値を解析に用いたい場合には $1 - c_{Ni}$ を計算すれば良い。図 4 を見ると、Cu の計数は $x = 22 \mu\text{m}$ 付近に急変している所があるが、同じ場所で Ni の計数は特別な変化はしていないので、大きな研磨傷があったものと考えて無視した。拡散層の厚みは $75 \mu\text{m}$ 程であることがわかる。

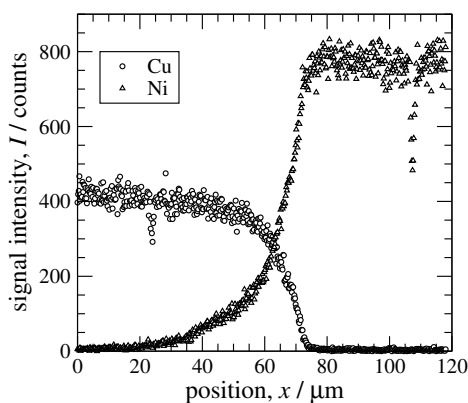


図 4: EPMA の測定データ。Cu は $I = 420$ 付近、Ni は $I = 780$ 付近と、異なるシグナル強度がそれぞれの 100% に対応している。

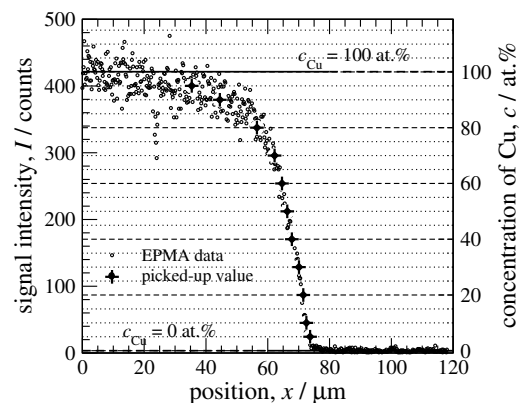


図 5: 濃度への換算と座標の読み取り。 $I = 3.5$ 、 $I = 421$ をそれぞれ Cu 濃度が 0%、100% に於ける計数と判断した。

⁵パソコンに付いている表計算ソフトを用いれば色々と手間が省ける。余裕のある人はチャレンジしてみると良い。

表 1: 各濃度に対応する座標。位置座標は、座標原点を EPMA 測定を開始点に取った時の値と俣野界面面に原点を取った時の値の両方を示してある。

Cu の濃度 (at.%)	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
EPMA での座標 (μm)	73.7	72.5	71.5	70.1	67.8	66.3	64.6	62.2	56.5	44.5	35.4
俣野界面からの距離 (μm)	11.7	10.5	9.5	8.1	5.8	4.3	2.6	0.2	-5.5	-17.5	-26.6

計数は概ね濃度に比例するのだが、X線の検出は量子力学的な確率過程に依存するので Cu が 0% や 100% であると考えられる場所 (例えば $x = 100 \sim 120\mu\text{m}$) からの計数データにもばらつきがある。ばらつきの平均付近を選び、0% 及び 100% の線を決める。計数を濃度に換算できたら、Cu の濃度が 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95% になる点の座標を記録する (図 5 及び表 1)。

2. 俣野界面の決定

拡散層の範囲を囲むようにグラフを切り出す。例えば図 5 のグラフでは、横軸は $x = 0 \sim 85 \mu\text{m}$ 、縦軸は $c = 0 \sim 100\%$ の長方形の範囲を切り取れば拡散層をカバーすることができるだろう。切り取った長方形の紙の重さを電子天秤で測定する。更にプロファイル曲線に沿ってグラフを切り取り、曲線の下部分 (図 6 の斜線部分) の重さも測る。

全領域を囲む長方形の面積は $8500 \mu\text{m}\cdot\%$ なので、測った全重量が例えば 1.70 g であったとすると、グラフを印刷した紙 1 mg 当り $5 \mu\text{m}\cdot\%$ の面積を持つことがわかる。斜線部分の重量が 1.24 g であったとすれば、斜線部の面積は $6200 \mu\text{m}\cdot\%$ ということになり、 $x = 6200 \mu\text{m}\cdot\% \div 100\% = 62.0 \mu\text{m}$ に俣野界面を引くことができる。なお、プロファイルの向きがこの例と逆の場合、則ち Ni が 100% になる領域がグラフの左側になる時には、曲線の上部分の重さを測ることになる。⁶

俣野界面の位置が定まったら、上で求めた各濃度 (5, 10, ..., 95%) での位置座標を、俣野界面を原点に取った値に移す。表 1 の EPMA の各測定点の座標から上で求めた $62.0 \mu\text{m}$ を引けば良い。

3. 熱処理時間が異なる試料のデータを比較

熱処理時間が異なる 3 個の試料のそれぞれに対して以上の解析を行なう。⁷ データが得られたら、横軸に熱処理時間の平方根、縦軸に俣野界面から測った座標を取りグラフを描く (図 7)。「濃度プロファイルは、形を保ったまま \sqrt{t} に比例して伸びて行く」という俣野解析の仮定が良く成立しているなら (付録 C を参照)、等しい濃度に対応する点は原点を通る直線にのる。

⁶ 勿論、曲線の下部分の重量を測っても良いが、その場合グラフの右端から俣野界面までの距離が求まることになる。間違えさえしなければどちらを測っても問題はない。

⁷ 熱処理時間が異なれば横軸の位置座標の範囲も違うだろう。それ故、紙の重さと面積の関係をつける換算比率も異なることになる。3 個の試料のプロファイルそれぞれについて、1mg 当たりの面積を求める必要がある。

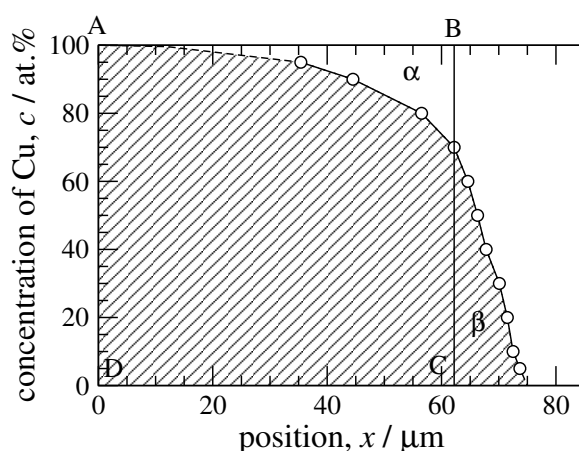


図 6: 俣野界面の決定方法。斜線部と等しい面積の長方形 ABCD を考えると、 α と β の面積は等しい。俣野界面は右に拡散する Cu と左に拡散する Ni の原子数が等しくなる中立面なので、BC の位置が俣野界面になる。

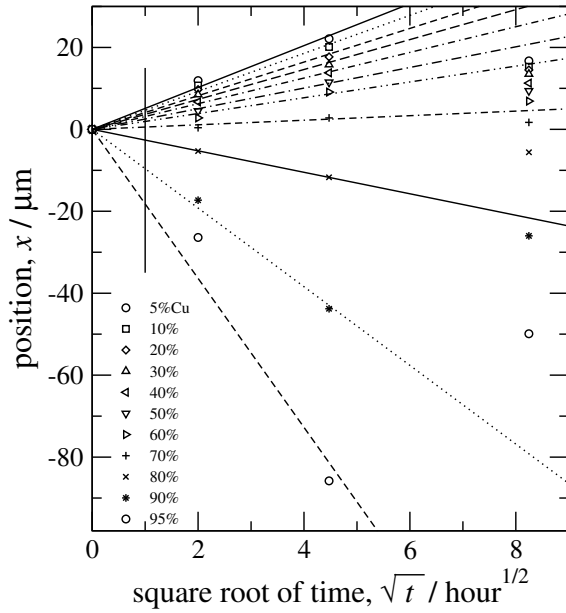


図 7: 熱処理時間の異なる試料のプロファイルの比較。長時間熱処理試料のデータは軽く見た。

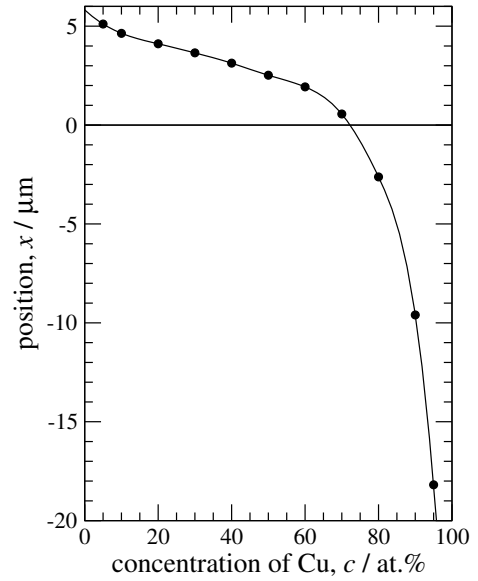


図 8: 1 時間熱処理を施した時の濃度プロファイルの予想。俣野解析では位置座標を濃度の関数として見るので今までのグラフと縦軸、横軸を逆に描いた。

図 7 では最も熱処理時間の長い試料(熱処理時間 68 時間)の拡散層の広がり、二番目の熱処理時間(同 20 時間)の結果より小さくなっている。熱処理時間が最短であった 4 時間熱処理の試料と 20 時間熱処理の試料では、データ点が比較的良く直線に沿っていることと、熱処理時間が 20 時間を越えると拡散層が薄くなっていくとは考えられないことなどから、この長時間熱処理を施した試料はめっきの密着性が悪かったものと考えて、直線を引く際には重みを軽く取って作図した。

さて、図 7 で $t = 1$ 時間の所に縦軸と平行な線を引くと、上で引いた各濃度の直線と縦線の交点は、1 時間熱処理を施した試料のプロファイル曲線を示す。例えば、図 7 中で米印のプロットと点線で示されている 90 at.%Cu の線は $x = 9.5 \mu\text{m}$ 付近で縦線と交わるので、もし 1 時間熱処理を施した時点で組成分析を行なったとすると、俣野界面からの距離が $9.5 \mu\text{m}$ の所で Cu の濃度は 90 at.% になると推測することができる。こうして得られたプロファイル曲線を図 8 に示す。この推測されたプロファイルは 3 回の実験の平均を取ったものであり、1 回きりの測定結果よりも正確であることが期待できるので、以下の解析にはこの値を用いる。なお図 7 で、 $t = 1$ 時間などの比較的短時間側でのプロファイルを予測しようとする、交点が狭い範囲に集中して座標を読み取るのが困難なこともある。そんな場合は別の時点での濃度プロファイルを用いても構わない。

4. 接線の傾きから微分を求める

付録 C に説明してあるように、各組成 c での拡散係数は、式

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c} \int_0^c x(c) dc \quad (1)$$

を用いて求めることができる。ここで t は熱処理時間である。普通プロファイル曲線は、位置座標に対応する濃度の変化を示すグラフと考えるが、式 (1) では逆に位置座標 x を濃度 c の関数として見る。それで図 8 は縦軸と横軸を入れ換えたのである。

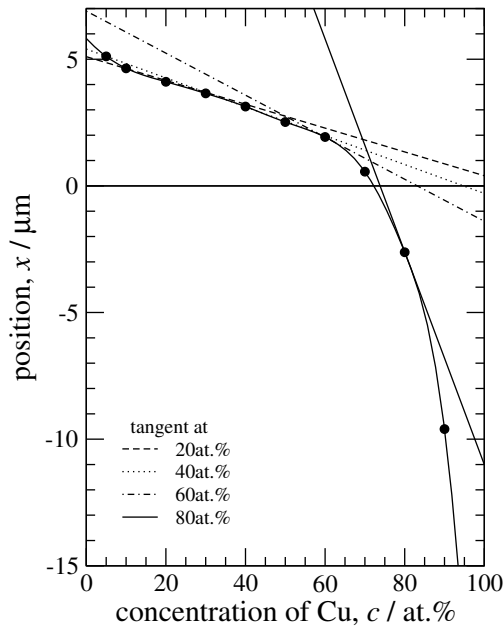


図 9: 選択した各濃度におけるプロファイル曲線への接線。座標が読み取り易いように、縦軸の範囲は狭く取ってある。

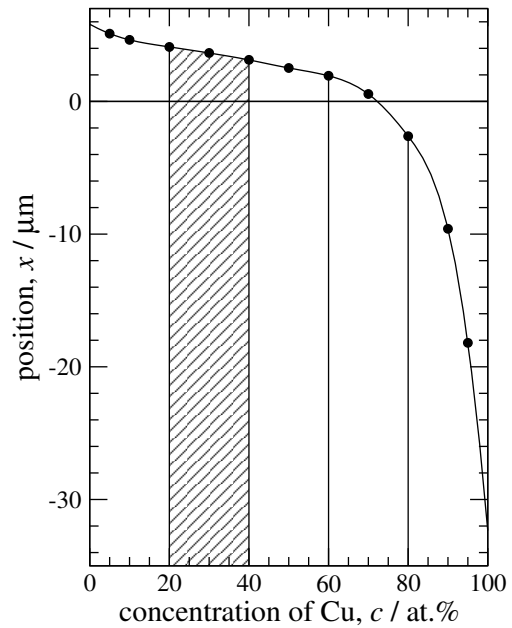


図 10: グラフによる積分の求め方。プロファイル曲線の裾まで見えるように、図 9 とは縦軸の範囲が異なる。

まずプロファイル曲線の微分を求めるために、図9に示すように、予測したプロファイル曲線上の $c = 20, 40, 60, 80$ at.%Cuでの接線を描き、接線上の適当な点を2点取って各接線の傾きを求める。例えば $c = 0\%$ と $c = 100\%$ における各接線の値をグラフから読み取り、表2のようにまとめることで傾きが求められる。接線の引き方は多分に主観に依存するので、人によって多少値が異なることもあるだろう。しかし、何度か線を引いてみて得られる傾きの値を比べると、何倍も離れた数値が得られることはない。結果のばらつきは高々数割であろう。⁸

表 2: 図9から読み取った各接線の傾き。80%における接線は切片がグラフの外に出てしまうので、 $c = 60\%$ に参照点を取った。

濃度 (at.%Cu)	x at $c = 0\%$ (μm)	x at $c = 100\%$ (μm)	傾き ($\mu\text{m}/\%$)
20	5.1	0.4	-0.047
40	5.4	-0.3	-0.057
60	6.9	-1.4	-0.083
80	5.8 (at 60%)	-11	-0.42

5. グラフの面積から積分を求め拡散係数を計算する

接線の傾きを求めたら次に積分値を求める。俣野界面をグラフから求めた時と同様にここでも紙の重さを測ることで面積を求める。まず拡散層をカバーできる範囲全体の重さを測り、面積と紙の重量の換

⁸表計算ソフトを用いて、EPMAの生データあるいは移動平均を取っただけのデータを元に差分法で微係数を求めると、EPMAの計数に量子力学的な変動があるために、ばらつきが大変大きくなってしまいます。グラフを描いてみると、こうしたデータはおかしいことがすぐに判る。

表 3: 積分を求めるための表。100 at.%までの累積面積は、俣野界面を決定する際に測ったものと同じなので、改めて俣野界面を求めると、俣野界面はグラフの下端から 34.75 μm の場所に引かれる。これは $x = -0.25 \mu\text{m}$ であり、 $x = 0$ との差は十分に小さい。

	0-20%	20-40%	40-60%	60-80%	80-100%	全体
質量 (mg)	165	164	152	145	95	871
面積 ($\mu\text{m}\cdot\%$)	795	790	733	699	458	4200
累積面積 ($\mu\text{m}\cdot\%$)	795	1585	2318	3017	3475	—
x 軸の下の面積 ($\mu\text{m}\cdot\%$)	700	1400	2100	2800	—	—
積分 ($\mu\text{m}\cdot\%$)	95	185	218	217	—	—

算比率を決める。換算比率をもう一度求めることは必須である。次にプロファイル曲線に沿ってグラフを切り取り、今度は、更にプロファイルの下の部分を 20%刻みの短冊状になるようハサミを入れる。式 1 の積分は $x = 0$ と曲線の間の面積なので、この「短冊」の面積から $x = 0$ の軸より下の長方形の面積を引き算して積分の値を求める。引き算などせずに、初めから横軸の上側だけを切り取っても構わないが、切り抜いた紙片が小さくなり扱いが面倒であるし、積分を考える時は横軸の下側は負の寄与を与えることに気を付けなければならないのもトラブルの元である。

図 10 に例を示す。縦軸の全長は $7 \mu\text{m} + 35 \mu\text{m} = 42 \mu\text{m}$ であり、 $42 \mu\text{m} \times 100\%$ の全領域の重さを量って見たら 871 mg であったので、重さと面積の換算係数は 1 mg 当り 4.82 $\mu\text{m}\cdot\%$ となる。20%から 40%の短冊に斜線で影がついているが、この重量は 164 mg であった。よって斜線を施した部分は 790 $\mu\text{m}\cdot\%$ の面積に相当する。求める積分はこれから 35 $\mu\text{m} \times 20\%$ を引いて、約 90 $\mu\text{m}\cdot\%$ となる。式 (1) では、濃度 $c[\%]$ における拡散係数を求めるのに、0%から $c[\%]$ までの積分を用いるので、同様にして 0%~20%の範囲の積分も求めて 20%~40%の積分に足すと、0%から 40%までの積分の値を求めることができる。結果をまとめるのに表 3 ような表を作れば良いだろう。この表では 80 ~ 100%の部分の重さも測って、俣野界面をチェックするのに使った。もしこうして求めた俣野界面が $x = 0 \mu\text{m}$ 付近になれば、いままでの手順の中で間違えていることがあるはずなので、間違えがないかが確認できる。この例では俣野界面は $x = -0.2 \mu\text{m}$ にあり、差は十分に小さい。

最後に、式 (1) を用いて、以上の手順で求めた微分と積分の値から、 $c = 20, 40, 60, 80 \text{ at.}\% \text{Cu}$ における拡散係数を算出する。微分や積分の値は 1 時間熱処理を施した際の予測されるプロファイル曲線から求めたので、式 (1) で $t = 3600 \text{ s}$ である。表 4 の様な表を作れば、4 つの組成における拡散係数を求めることができる。

表 4: 1 時間熱処理後の予測される濃度プロファイルから求めた拡散係数の濃度依存。微係数の決定に数割の誤差があるので、有効数字 2 桁を取った。

組成 (at.%Cu)	微分 ($\mu\text{m}/\text{at.}\%$)	積分 ($\mu\text{m}\cdot\text{at.}\%$)	拡散係数 ($10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$)
20	-0.047	95	0.62
40	-0.057	185	1.5
60	-0.083	218	2.5
80	-0.42	217	13.

2.5 拡散の活性化エネルギー

最後に、異なる温度で熱処理を施した他のグループの結果と自分達の結果を合せて、拡散の活性化エネルギーを求める。表5に各温度で熱処理を施した試料の拡散係数の測定結果の例を示す。

一つの組成について見ると、概ね高温ほど拡散係数は大きくなる傾向が見られる。これらの結果をそのままグラフにしたものが図11である。高温ほど拡散係数が大きくなる傾向の例外は800°C熱処理試料のデータで、何らかの原因によりこの温度の実験結果は、他のデータに比べて過大評価されていると考えられる。しかし、曲線の自由度は大きい(つまりどんな風にも線が引ける)ため、図11のように実験結果を解釈したのでは、800°Cのデータが他から予想されるものより大きいという定性的な結論しか出すことができない。

付録Dの中で簡単に説明してある通り、固体中の原子の拡散は基本的にはArrhenius則に従って温度変化する。そこで、表5のデータを横軸に絶対温度の逆数、縦軸を拡散係数の対数で取ってグラフにしたもの(Arrheniusプロットと呼ぶ)を図12に示す。⁹ 熱活性化過程の理論によれば、このプロットは直線上に乗る。実際に、20at.%のデータでバラツキが目立つが、800°C熱処理の結果を除けば概ね直線上に乗っている。図中の回帰直線は800°Cでのデータを除外して引いた。組成によって拡散係数の絶対値は異なるが、どの組成の直線も傾きは余り変らない。また、このグラフからは、800°Cのデータは4倍ほど過大評価になっていることがわかる。簡単に考え付く原因を検討すると、1) 熱処理時間の計測ミスがあったとしても、4倍の差は20時間熱処理の計画に対して、実際の熱処理時間が80時間であったということになり、これ程大きな誤差があるとは考え難い。また2) 炉の温度のゆらぎを原因と考えるにしても、回帰直線とデータ点の温度差は60~70Kもあり、炉の温度揺らぎがこれ程大きいと今回の実験はそもそも成立しないことになるが、他の温度については直線的な結果を得ており、こちらも考えずらい。結局、原因は不明である。

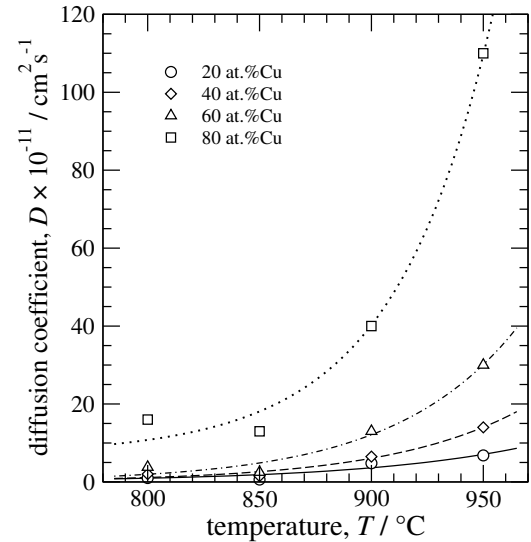


図11: 組成毎の拡散係数の温度依存。

表5: 各熱処理温度における拡散係数。単位は $10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ である。

		濃度 (at.%Cu)			
		20	40	60	80
温 度 (K)	1,073	1.0	2.0	3.8	16
	1,123	0.62	1.5	2.5	13
	1,173	4.8	6.5	13	40
	1,227	6.8	14	30	110

⁹横軸は絶対温度の逆数なので、例えば900°Cのデータは $1/(900 + 273) = 8.53 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ にプロットする。

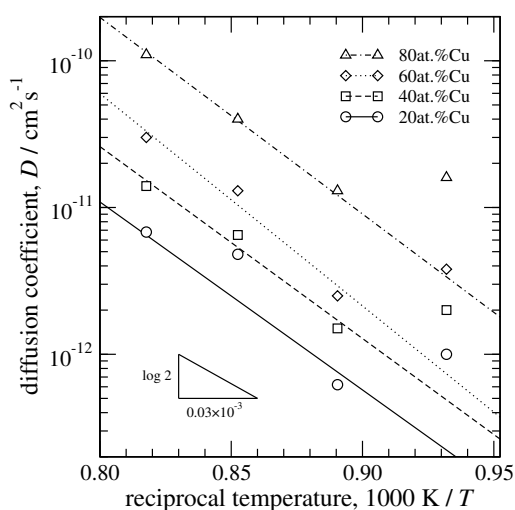


図 12: 測定結果の Arrhenius プロット。

ところで、再び付録 D を参照すると、Arrhenius プロットの傾きは反応(拡散)の熱活性化エネルギーに比例していることが分るので、この比例関係を利用して拡散の活性化エネルギーを求めることができる。図 12 の中に、実験データから引いた直線と大体等しい斜辺の傾きを持つ直角三角形を一つ描いた。底辺が $1/T_2 - 1/T_1 = 0.030 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 、高さが $\log(D_2) - \log(D_1) = \log(2) \sim 0.301$ の三角形である。斜辺の傾きは気体定数を R 、活性化エネルギーを Q として Q/R となるので、この系の拡散の活性化エネルギーはおおよそ

$$Q = 8.3 \times \frac{\ln 10 \times \log 2}{0.030 \times 10^{-3}} \sim 1.9 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

となる。¹⁰ Arrhenius プロットの傾きを調べ、拡散の活性化エネルギーを求めよ。

3 まとめ

本実験においては、俣野の方法を用いて拡散係数を計算する。すなわち、EPMA 測定により得られた濃度プロファイルを用いて、各熱処理温度での拡散係数 D の濃度依存を決定する。また異なる熱処理温度での測定結果を合わせて各組成での拡散の活性化エネルギーを求める。上述のように熱処理に数日、試料を固定する樹脂が硬化するのに一晩など、時間がかかる実験の手順がいくつかある。空いた時間を利用して上手に実験計画を立てること。

4 レポートについて

レポート作成に際しては、テキスト冒頭のレポートの書き方とグラフの描き方の指示に従うこと。不備がある場合には書き直しを求められることがある。

実験結果を論文として公表する時には、殆どの場合測定結果をグラフにして提示し、表を用いることは稀である。実際、俣野先生の論文 [3] でも表は用いられていない。グラフの方が変化をより直感的に把握することができるし、プロファイル曲線(図 4)の横軸のように、測定には零点の位置に意味がない場合も少なくないので、グラフによる提示の方が合理的なのである。グラフは実験結果を読者に伝えるものなので、実験結果をグラフにする時には、測定された数値をグラフから読み取れるようにしておかなければならない。目盛や数値を適切に表示するなど、テキスト冒頭のグラフの描き方の手引きはデータを再現できるようにするためのガイドラインである。

得られた結果をグラフにして載せるだけでなく、文章を使って結果と解析のプロセスを記述することも重要である。レポートは、前提知識がない人が読者となっても結果が理解できるように書くこと。

¹⁰付録 D では自然対数で式が書かれているのに対して、図 12 では縦軸は常用対数であるために、因子 $\ln 10$ が現われている。

A EPMA 分析について

加速した電子線を物質に照射すると様々なメカニズムにより X 線等の電磁波や電子線などが発生し、照射領域についての種々の情報が得られる (図 13)。その中の一つに特性 X 線がある。EPMA はこの特性 X 線のスペクトルを利用して電子線が照射されている微小領域に於ける構成元素の同定と、各構成元素の比率 (濃度) を分析する装置である。

加速されて大きな運動エネルギーを持った電子が元素の内殻電子を弾き出した場合、電子がいなくなったエネルギー準位に上の準位の電子が移ってくる。このように電子などが、あるエネルギー準位から別のエネルギー準位に移ることを遷移と呼ぶが、この際、遷移した準位間に相当するエネルギーと同じ波長の電磁波が放出される。内殻電子の遷移によって放出される電磁波のエネルギーは X 線の波長域にあり、原子を構成している内殻電子はそれぞれ固有のエネルギー準位を持つことから、そのスペクトルは元素固有の X 線スペクトル構造を持つ。これが特性 X 線である。特性 X 線の波長は元素固有の波長を示すことから、物質を加速電子などにより励起してやり、それによって発生する特性 X 線のスペクトルを調べればその物質がどのような元素で構成されているのかを知ることができる。

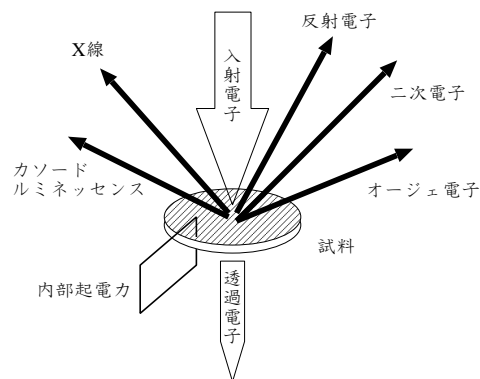


図 13: 電子線照射領域から得られる各種情報

あるエネルギー準位から別のエネルギー準位に移ることを遷移と呼ぶが、この際、遷移した準位間に相当するエネルギーと同じ波長の電磁波が放出される。内殻電子の遷移によって放出される電磁波のエネルギーは X 線の波長域にあり、原子を構成している内殻電子はそれぞれ固有のエネルギー準位を持つことから、そのスペクトルは元素固有の X 線スペクトル構造を持つ。これが特性 X 線である。特性 X 線の波長は元素固有の波長を示すことから、物質を加速電子などにより励起してやり、それによって発生する特性 X 線のスペクトルを調べればその物質がどのような元素で構成されているのかを知ることができる。

B 拡散方程式の導出と簡単に解が求まる例

年度によっては、拡散について講義で教わる前に学生実験が始まってしまうこともあるようなので、現象論的な拡散理論 (拡散方程式) のあらましと簡単な例を紹介する [6]。数式の取り扱いに慣れていない者は、参考文献 [7, 8] で勉強するか、説明してくれそうな人を探して欲しい。

今回作製した拡散対の様に、試料の中に原子濃度の勾配が存在する (平たく言えば濃い所と薄い所がある) と、原子は濃度の高い所から低い所に流れる。単位面積を横切って流れる原子の数を j とすると、この流れの大きさは第一近似では濃度勾配 $\partial c / \partial x$ に比例すると考えられる (これまた平たく言えば濃い所のすぐ隣りに薄い所があると沢山原子が動く)。拡散対のように一次元の場合にこの比例関係を式で表現すれば、

$$j(x, t) = -D(c, T) \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (2)$$

と書ける。ここに現われた比例係数 D が今回求めようとしている拡散係数である。原子の移動は濃度の高い点から低い点に向けて起るので、右辺にはマイナス符号が付いている。また次元解析から D は (長さ)²(時間)⁻¹ の次元を持つ事がわかる。

さて原子濃度の高い場所から原子が流れて出してしまうと、時間と共に原子の濃度は低くなる。そんな訳で式 (2) の中では、濃度 c や流れの大きさ j は場所の関数であるだけでなく時間の関数にもなっている。この時間変化を考えよう。もし原子の流れの速さが場所に依らずに一定であれば、ある点に

流れ込む原子の量と流れ出す原子の量は等しくなるので濃度の時間変化は生じない。つまり各点における濃度の時間変化を産み出すのは流れ j の空間変化 (場所による違い) である。 x -軸の正の方向に向かって流れが早くなる ($\partial j / \partial x > 0$) ならば、出て行く原子の数は入って来る原子よりも多いことになるので、原子濃度は減少する。式で表現すると

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (3)$$

となる。原子の濃度 c を単位体積中に存在する原子の数で測っておけば、比例係数は 1 になる。結局以上二つの関係式 (2)、(3) から、原子濃度の変化を記述する微分方程式 (拡散方程式)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4)$$

が得られる。¹¹

拡散係数が濃度に依らず一定である時の拡散方程式の解を求めてみよう。まずは理想的な拡散対を考える。(4) 式で拡散係数 D が定数であれば微分記号の外に出すことができるので、解くべき微分方程式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

となる。最初 (熱処理前) の界面を座標原点に取って、右側 ($x > 0$) にある原子種の濃度を c に取ると、時刻 $t = 0$ での濃度プロファイル (微分方程式が満たすべき境界条件) は

$$c(x, 0) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases} \quad (6)$$

と書ける。

式 (5) の様な線型な微分方程式¹² を解く時には Fourier (フーリエ) 解析が役に立つ。すなわち関数 $c(x, t)$ が質の悪い関数でなければ、

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(k, t) e^{ikx} dk \quad (7)$$

と書くことができる。ここで $\tilde{c}(k, t)$ は $c(x, t)$ の Fourier 変換と呼ばれ、

$$\tilde{c}(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(x, t) e^{-ikx} dx \quad (8)$$

により求めることができる。式 (7) を式 (5) に代入すると

$$\begin{aligned} \text{(左辺)} &= \frac{\partial}{\partial t} \int \tilde{c}(k, t) e^{ikx} dk = \int \frac{\partial \tilde{c}(k, t)}{\partial t} e^{ikx} dk \\ \text{(右辺)} &= D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int \tilde{c}(k, t) e^{ikx} dk = D \int \tilde{c}(k, t) \frac{\partial^2 e^{ikx}}{\partial x^2} dk = \int (-Dk^2 \tilde{c}(k, t)) e^{ikx} dk \end{aligned}$$

¹¹ 三次元の場合はベクトル解析の記号を用いて、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \text{grad} c)$$

となる。

¹² $c_1(x, t)$ 、 $c_2(x, t)$ が共にある微分方程式の解であるとき、(λ_1 、 λ_2 を任意のスカラーとして) $\lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2$ も同じ方程式の解になるならその方程式を線型であると言う。

となる。ここで重要なことは、上の二式が恒等的に等しい為には同じ波数を持つ成分の振幅が等しくなければならない、換言すれば、被積分関数から e^{ikx} を除いたものは等しいということである。則ち

$$\frac{\partial \tilde{c}(k, t)}{\partial t} = -Dk^2 \tilde{c}(k, t)。 \quad (9)$$

微分演算 $\partial/\partial x$ が単なる k の掛け算になってしまった。式 (9) は簡単に積分できて、

$$\tilde{c}(k, t) = \tilde{c}(k, 0)e^{-Dk^2 t} \quad (10)$$

を得る。ここで $\tilde{c}(k, 0)$ は時刻 $t = 0$ における濃度プロファイル $c(x, 0)$ の Fourier 変換で、式 (8) を用いて境界条件 (式 (6)) から求めることができる。最後に式 (10) を式 (7) に代入することで解が求まる。

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}(k, 0)e^{-Dk^2 t} e^{ikx} dk。 \quad (11)$$

実は今回の境界条件 (式 (6)) の Fourier 変換は微妙な問題を含むので、抜け道を通ろう。二つの関数 $f(x)$ 、 $g(x)$ の Fourier 変換を $\tilde{f}(k)$ 、 $\tilde{g}(k)$ とすると Fourier 変換の積について

$$2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) \tilde{g}(k) e^{ikx} dk = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy \quad (12)$$

が成り立つ。¹³ 右辺の積分を f と g の畳み込み (convolution) と呼ぶ。この定理を用いると、求める解は $e^{-Dk^2 t}$ の Fourier (逆) 変換と初期条件 $c(x, 0)$ の畳み込みで与えられることがわかる。 $e^{-Dk^2 t}$ を Fourier 変換すると

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dk^2 t} e^{ikx} dk &= \int e^{-Dk^2 t + ikx} dk \\ &= \int e^{-Dt(k + \frac{ix}{2Dt})^2 - \frac{x^2}{4Dt}} dk \\ &= e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Dt(k + \frac{ix}{2Dt})^2} dk \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \end{aligned}$$

となるので、結局

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(y, 0) \times \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy \\ &= \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{y^2}{4Dt}} dy \end{aligned}$$

となる。この結果は誤差関数

$$\text{Erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

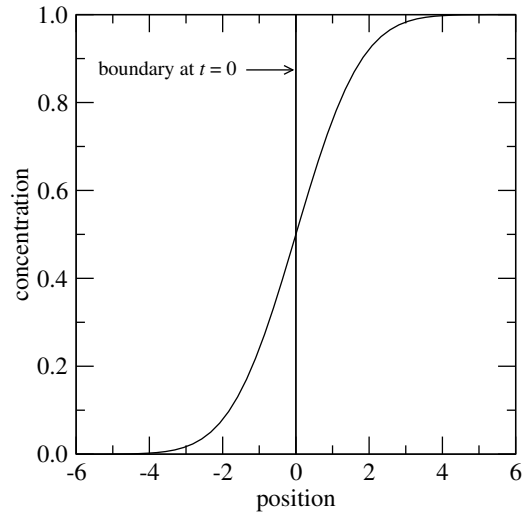


図 14: 拡散方程式を解いて得られた時刻 t での濃度プロファイル。横軸は \sqrt{Dt} を単位に取った。

¹³ 証明は実は思ったより容易である。しかしながら Fourier 変換の定義の仕方 (式 7, 8) が違うと 2π が付かなかたりするので注意が必要である。

を用いれば、

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{Erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (13)$$

と書くこともできる。誤差関数は振舞が良く知られている関数で数表も完備されているので、式 (13) を図示することは容易である (図 14)。拡散距離の目安は \sqrt{Dt} で与えられると述べたのにはこの様な背景がある。しかしながら図 14 を良く見ると拡散して来た原子の濃度が 2~3% 程度になって EPMA の測定誤差のレベルになるのは \sqrt{Dt} の 2 から 3 倍の距離の所であるのが判る。

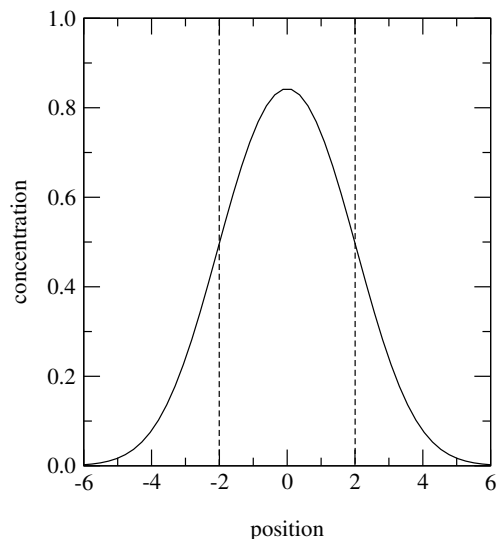


図 15: Ni 板が薄い場合の濃度プロファイル。横軸の単位は \sqrt{Dt} 。破線は熱処理前の界面の位置を示す。

次にめっき層が薄過ぎたり、熱処理時間が長過ぎたりしたため、拡散層が裏側まで届いてしまった時の事を考えよう。

まず Ni 板が薄い場合、板の厚みを d として板の中心を原点に取れば、境界条件は

$$c(x, 0) = \begin{cases} 1 & (-\frac{d}{2} < x < \frac{d}{2}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}$$

となる。上に述べた解法は殆どそのまま辿ることができて、畳み込みを計算する所で $c(y, 0)$ を上の境界条件に置換えれば良い。結局

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy \\ &= \frac{1}{2} \left[\operatorname{Erf} \left(\frac{x + \frac{d}{2}}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{Erf} \left(\frac{x - \frac{d}{2}}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \end{aligned}$$

を得る (図 15)。

最後にめっき層が薄い場合は、原点を初期界面の位置に取りめっき層の厚みを l すると、境界条件は

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases} \\ j(-l, t) &= -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=-l} = 0 \end{aligned}$$

と書くことができる。二番目の条件は「めっきの表面から大気中に原子が拡散して行くことはない」ということを式で表したものである。このような問題を解く時にはうまい方法がある。仮想的にめっきの表面の所に鏡を置いた時のことを考えてみる (図 16)。鏡の中では Ni 原子は鏡面に向かって拡散するので、原子の流れは現実の世界と大きさは同じで向きが逆になる。つまり鏡面では現実の世界から鏡の内側への流れと鏡の内側から現実の世界への流れが打ち消し合って、流れは 0 になるので、上の境界条件を満している。架空の世界を考えるのが嫌いなら、Cu めっき層の厚みを二倍にして Ni 板で挟んだ試料を作り、その系での拡散を考えても良い。いずれにしる拡散方程式の解は

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{Erf} \left(\frac{-x - 2l}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{Erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + 2 \right]$$

となる (図 16)。

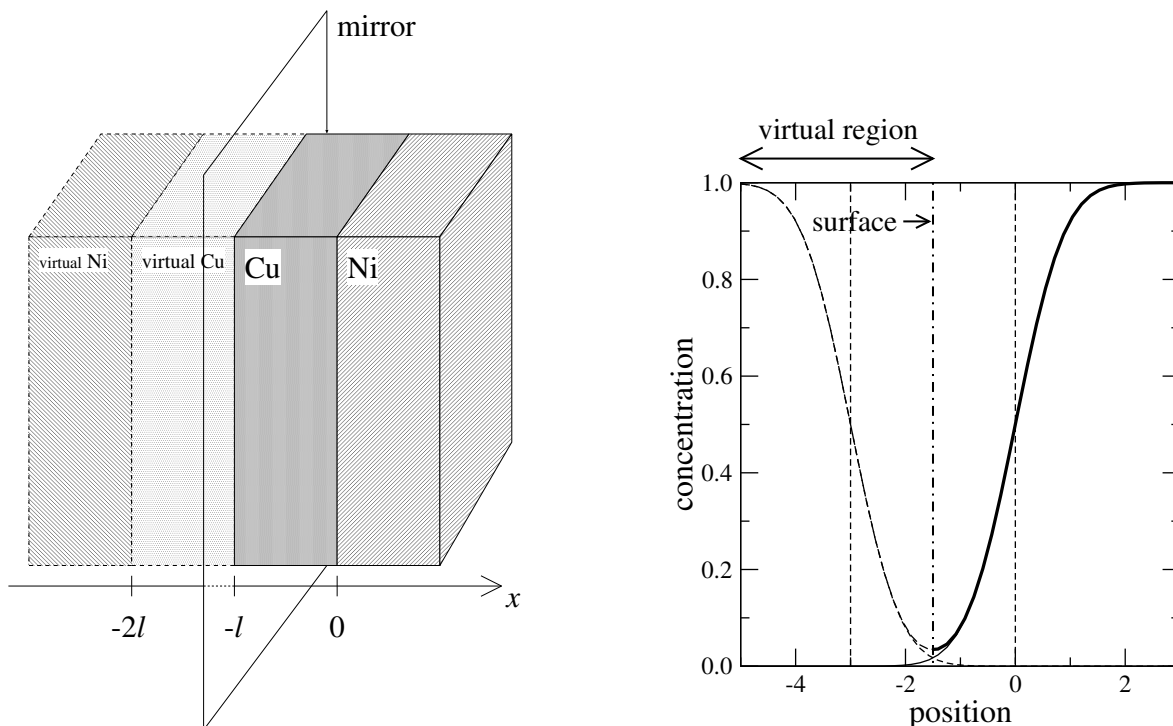


図 16: 鏡像法の概念図(左図)と拡散方程式の解(右図)。右図の横軸の単位は \sqrt{Dt} 。太線が現実の濃度プロファイルを示す。

C 拡散係数の濃度依存の実験的決定

拡散係数を求める実験では銅の板とニッケル片で拡散対を作り、高温に一定時間保持した後に電子顕微鏡 (EPMA: electron probe micro analyzer) で濃度プロファイルを測定した。得られたプロファイルから拡散係数を求めることが実験の課題である。以下に俣野博士による解析方法とその原理を述べる。理解できなければ原論文 [3] を参照すること。¹⁴

EPMA によって測定された濃度プロファイルを方眼紙の上などにプロットすると図 17 のようになるであろう。銅とニッケルは相互に拡散し原子の濃度は 1 から 0 へと連続的に変化するが、銅の固体中をニッケルが進む速さとニッケル中を銅の原子が拡散する速さには差があるので、非対称な形で拡散は進行する。ニッケルの融点が銅に比べて高いことに示されているように、ニッケル原子間の結合力は銅のものに比べて大きいために、銅がニッケルの中を進むのはその逆よりも大変なので、ニッケル側の侵入距離は銅の側に比べて小さくなっている。原子の拡散を記述する理論の言葉で言うなら、拡散係数は一般的には温度だけでなく原子の濃度の

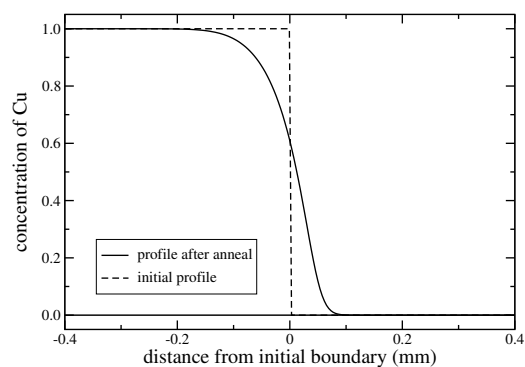


図 17: EPMA により得られた濃度プロファイル。拡散対作製時のプロファイルを点線で示してある。

¹⁴本解説では銅が右ではなく左側にあるという点が原論文とは異なっている。原論文を読む時には注意して欲しい。

関数でもあるということである。実験により求められた濃度プロファイルから拡散係数の濃度依存の関数形を決定する式 (1) の導出が小論の目的である。

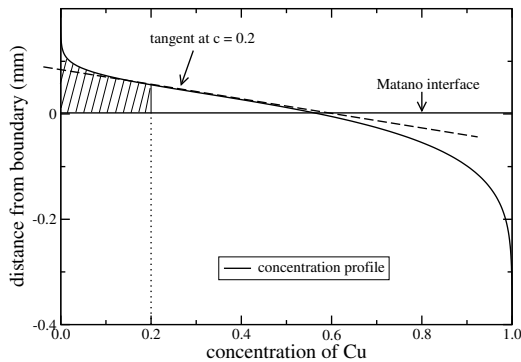


図 18: 式 (1) により拡散係数を求める方法。

第 2.4 節で述べたように、焼鈍時間 t における濃度プロファイル $c(x)$ からある濃度 c_0 での拡散係数 $D(c_0)$ を求めたいとすると、式

$$D(c_0) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^{c_0} x \, dc$$

によって D を求めることができる。ただしここで座標 x の原点を俣野界面に移して積分を行なうものとする。例えば $c = 0.2$ に於ける拡散係数を求める時には、図 18 のように斜線を施した部分の面積と $c = 0.2$ に於ける接線の傾きを求めれば、式 (1) の計算に必要な量が求められる。

Fick の法則によれば原子の拡散現象は拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (14)$$

で記述される。ここで $c = c(x, t)$ は原子の濃度であり場所と時間の関数である。また $D = D(c, T)$ は拡散係数で、一般には温度と原子濃度の関数になる。原子濃度が位置の関数なので、拡散対のように原子濃度が場所によって大きく変動する問題では、一般に D を微分演算の前に出すことはできない。拡散係数 D とある時刻 t_0 における濃度プロファイル $c(x, t_0)$ が分っていれば、式 (14) を解くことによって任意の時刻における濃度プロファイルを知ることができる。しかしながら今回の実験では、ある時刻 ($t = 24\text{h}, 72\text{h}, \dots$) での濃度プロファイルを EPMA で測定したので、 $c(x, t)$ は分っているが $D(c)$ の方が未知であり、解くべき問題が逆である。

拡散対を作製した最初の時点 ($t = 0$) で半無限の物質を接合する理想的な実験 (界面の左側 ($x < 0$) には銅だけ、右側 ($x > 0$) はニッケルだけが存在する) を考える。微分方程式 (14) を

$$c(x, t) = \begin{cases} 1 & \dots & (x < 0) \\ 0 & \dots & (x > 0) \end{cases} \quad (15)$$

という境界条件のもとに解くのである。上のような場合には原子が拡散する距離は概ね \sqrt{t} に比例することに注目する。則ちゴムの膜の上に図 17 のようなプロファイルを描いて、ゴム膜の長さが時間の $1/2$ 乗に比例するような速さで引き延ばして行くと濃度プロファイルの変化をうまく再現できると仮定する。濃度プロファイルはどの時刻でも共通で、時間の経過と共にスケールが変化していくと考えるのである。これを数学的に表現すると、“方程式 (14) の解は $\lambda = x/\sqrt{t}$ の関数で書けるとい近似が良く成立する” ということになる。¹⁵ すなわち式で書けば

$$c(x, t) \approx f(\lambda), \quad \text{ただし } \lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (16)$$

¹⁵ これは近似であって D が原子濃度に依らないなどの特別な場合以外は方程式 (14) から証明できることではない。また実際の実験では半無限の試料を用いているわけではないので、拡散距離が銅の板厚またはニッケル片の厚みの半分を超えると上の議論は成立しない。

となる (\approx は近似できるという意味)。式 (16) を微分方程式 (14) に代入すると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ -\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{df}{d\lambda} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{1}{t^{1/2}} \frac{df}{d\lambda} \right) \\ -\frac{\lambda}{2t} \frac{df}{d\lambda} &= \frac{1}{t^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{df}{d\lambda} \right) \\ &= \frac{1}{t} \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{df}{d\lambda} \right)\end{aligned}$$

となるので、

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{df}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{df}{d\lambda} \right) \quad (17)$$

が得られる。但し $\lambda = x/\sqrt{t}$ の定義から

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial \lambda}{\partial t} \frac{d}{d\lambda} = -\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{d}{d\lambda} \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial \lambda}{\partial x} \frac{d}{d\lambda} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{d}{d\lambda}\end{aligned}$$

が成立することを利用した。

時刻 $t = t_1$ に EPMA 測定を行なった結果、場所 $x = x_1$ に於ける原子の濃度が c_1 であったとする。式 (17) を $x = \infty$ 、すなわちニッケル側の果てから $x = x_1$ まで積分する。 $x \rightarrow \infty$ の時には $\lambda \rightarrow \infty$ であり、 $x \rightarrow x_1$ の時 $\lambda \rightarrow \lambda_1 \equiv x_1/\sqrt{t_1}$ なので ($\lambda_1 \equiv x_1/\sqrt{t_1}$ は $x_1/\sqrt{t_1}$ を λ_1 と定義するという意味)

$$\begin{aligned}-\frac{1}{2} \int_{\infty}^{\lambda_1} \lambda \frac{df}{d\lambda} d\lambda &= \int_{\infty}^{\lambda_1} \frac{d}{d\lambda} \left(D (f(\lambda)) \frac{df}{d\lambda} \right) d\lambda \\ -\frac{1}{2} \int_0^{c_1} \lambda df &= \left[D (f(\lambda)) \frac{df}{d\lambda} \right]_{\infty}^{\lambda_1} \\ -\frac{1}{2} \int_0^{c_1} \lambda df &= D(c_1) \left(\frac{df}{d\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_1}\end{aligned}$$

となる。ここで $x \rightarrow \infty$ の時 $\partial c/\partial x \rightarrow 0$ となることを利用した。また $\left(\frac{df}{d\lambda} \right)_{\lambda=\lambda_1}$ は $f(\lambda)$ を λ で微分して得られた式に $\lambda = \lambda_1$ を代入し、この点における微係数を求めるという意味である。この式を D について解くと

$$\begin{aligned}D(c_1) &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\frac{\partial f}{\partial \lambda}} \int_{c_1}^1 \lambda df \\ &= -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c} \int_{c_1}^1 x dc\end{aligned} \quad (18)$$

すなわち式 (1) が得られる。ただし最後の変形では λ の定義式を用い、また積分変数を f から c と書き直した。¹⁶ 式 (18) を見ると、濃度 c を場所 x の関数と捉えるのではなく、場所を濃度の関数として微分

¹⁶ その他に下に示す微積分の公式も用いた。

$$\int f(x) dx = \int f(t) dt, \quad \int_{x_0}^{x_1} g(f(x)) \frac{df(x)}{dx} dx = \int_{f(x_0)}^{f(x_1)} g(f) df, \quad \frac{dx}{dy} = \frac{1}{\left(\frac{dy}{dx} \right)}$$

や積分を行なっている。そのために解析の手順の中で縦軸と横軸を交換したのである。この操作は逆関数を求めることに対応しており、数学的には面倒な操作であるが、測定値としてプロファイルが与えられている今回のような場合はグラフをひっくりかえすだけのことで、実際の手順としては簡単である。

問：以上の説明では左に拡散した原子と右に拡散した原子の数が等しくなるような “侯野界面” は現われていない。このような界面はどこで必要になるのか？

D 拡散と活性化エネルギー

固体中で生ずる原子の拡散は熱活性化過程によって律速されている。則ち、ポテンシャルの障壁を越えることができる高いエネルギーを持った一部の原子が隣の格子位置にある熱 (平衡) 空孔と入れ替わることで、拡散反応は進行する。従って、原子の拡散速度は個々の原子が一つの格子位置から他の位置へ飛び移る速度 (頻度) によって決められる。温度が高くなる程高いエネルギーを持つ原子の割合が増えるので、高温になるほど拡散の速度は大きくなる。さて個々の原子の跳躍に着目すると、飛び移る方向は決まっておらず、一つの位置から次の位置へ任意に跳躍できる。¹⁷ しかしながら濃度勾配 (concentration gradient) が存在する場合には、着目している原子の数が高濃度側と低濃度側で異なるため、濃度の高い側から低い側への跳躍の頻度が多くなるために、特定の種類の原子が一つの方向へ流れを生ずることになる。拡散と呼ばれているのは個々の原子の運動よりむしろこの正味の流れである。

多くの型の拡散の中でよく知られている例は、棒の一端が加熱された時にもう一方の低温の端がある時間ののちに温度上昇を示す場合等の熱の拡散や、電線の両端に電位差が与えられた場合に電線の中に生ずる電流である。このいずれの場合においても、熱または電気の流れ (flux) は (物質の流れの場合も同様) 次の式で示される。

$$\text{流れ} = (\text{伝導度}) \times (\text{駆動力})$$

原子の拡散の場合には伝導度は拡散係数 (diffusion coefficient) と呼ばれ、記号 D で表される。原子拡散の場合の駆動力は、熱の場合の駆動力が温度勾配であるのと同様、一つの位置ともう一つの位置との間に存在する濃度勾配である [4]。

実際に原子がどのような飛躍移動の振る舞いをしようと、現象論的には問題の物質の流れがその濃度傾斜の大きさに比例して傾斜の方向に沿って生じるであろうと考えるのは、真に当を得たことで、拡散に関する観察事実もこの原理を裏書きしている。これをフィック (Fick) の第一法則と呼び、

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

と表わすことができる。ただし、 J はある時間ある場所における物質流量で、単位時間に流れに垂直な単位面積を通過する拡散物質の量あるいは原子数として表現すればよい。 dc/dx は流れを生じさせた濃度傾斜である。流れ J の単位を $\text{atoms}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 、濃度を atoms/m^3 とすれば、 D の単位は m^2/s と表現される [1]。

Fick の第一法則は濃度の時間変化を記述する公式ではないので、拡散対の様に濃度勾配が時間と共に変化する場合濃度プロファイルの変化を調べる目的には別の公式も必要になる。濃度の時間変化を記

¹⁷ 跳躍のしやすい方向は局所的な原子の配列に依存するので、厳密に言えばこの言い方は正しくない。しかしながら拡散の実験で観察するような (原子から見れば) 広い範囲の中の平均的な動きに注目するならば、跳躍方向は等方的であると考えられる。

述する法則を Fick の第二法則と言い、

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right)$$

と表わされる [5]。 D が濃度に依存しないならばこの微分方程式の解は解析的に求めることができる (付録 B を参照のこと)。しかしながら原子同士を結び付ける相互作用力は原子の種類によって異なるので、一般に拡散係数 D は濃度に依存することになる。濃度は場所の関数であるから上の微分方程式で拡散係数を微分演算と交換することはできず、解析的な解を求めることは普通難しい。

一方拡散係数は温度にも依存する。この節の冒頭付近で述べたように、原子が固体中を拡散する際には高いエネルギー障壁を越えて隣りの原子の位置まで移動しなければならないが、障壁を越えることができるだけの大きなエネルギーを持つ原子の数は極めて限られている。定量的に言えば、障壁を越えることのできる原子の数 n^* は

$$n^* \propto \exp \left(-\frac{\epsilon^*}{k_B T} \right)$$

のように Boltzmann 因子に比例する。ここで ϵ^* は原子が越えなければならない障壁の高さ、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。同様に原子の拡散を媒介する原子空孔の濃度 n_v も空孔形成エネルギー ϵ_v を用いて

$$n_v \propto \exp \left(-\frac{\epsilon_v}{k_B T} \right)$$

の形で温度に依存する。拡散の速さは移動することのできる原子の数 n^* と空孔濃度 n_v の積に比例すると考えられるので、一般に D の温度依存は

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

の形をしている。ここで D_0 は振動数因子 (frequency factor)、 Q は拡散のための活性化エネルギー (activation energy of diffusion) と呼ばれる。ただしこの式では気体定数 $R = N_A k_B$ を導入して 1mol 当たりの量で温度依存を表現すると共に、活性化エネルギーの微視的な起源を無視して単一の活性化エネルギー Q で温度依存を記述した。この関係より、

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$

となり、 $\ln D$ と $1/T$ とは一次式の関係になることが分る。則ち横軸に絶対温度で表現した熱処理温度の逆数、縦軸に拡散係数の対数を取って拡散係数の温度依存をグラフにするならば、付録 E に例を示したように直線が得られ、その傾斜から拡散の活性化エネルギーが求まる (アレニウスプロット; Arrhenius plot)。

E 文献データ

図 19 に文献 [9] より Cu–Ni 系の拡散係数の実験データを引用しておく。¹⁸ 参考にした文献は材料・化学系の図書室に置いてある *Smithells Metals Reference Book* というハンドブックである。実験方法など詳しいことはそこに引用されている原論文を参照すること。

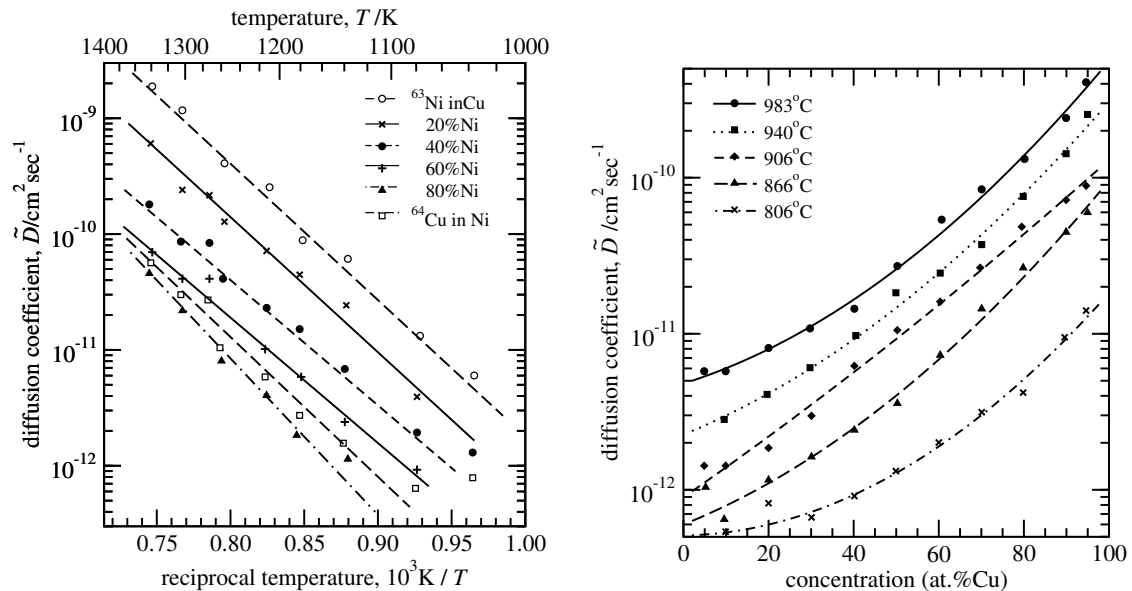


図 19: 文献値による Arrhenius プロット (左図) と各温度における拡散係数の濃度依存 (右図)。

参考文献

- [1] 藤田英一「金属物理」アグネ技術センター。
- [2] H. Okamoto, “Phase Diagrams for Binary Alloys”, AMS International, Ohio, 2000.
- [3] C. Matano, Japan. J. Phys. **8**, 109(1933).
- [4] C. R. バレット、W. D. ニックス他「材料科学 1 材料の微視的構造」培風館。
- [5] 阿部秀夫「金属組織学序論」コロナ社。
- [6] 幸田成康「金属物理学序論」コロナ社。材料工学を学ぶ上で必要な物理に関する知識を説いた教科書。この解説を書く上でも参考にした。
- [7] 小出昭一郎「物理現象のフーリエ解析」東京大学出版会 (1981)。Fourier 解析について、計算のやり方から様々な応用例まで丁寧に解説してある教科書。
- [8] 高木貞治「解析概論」岩波書店 (1961)。有名な数学の教科書。1年生の時に買った人も居るかも。
- [9] E. A. Brandes and G. B. Brook, eds., *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., Elsevier, 1998.

¹⁸ 原典では縦軸の目盛の指数部が 10^9 , 10^{10} , ... の様にプラスになっており注意が必要である。