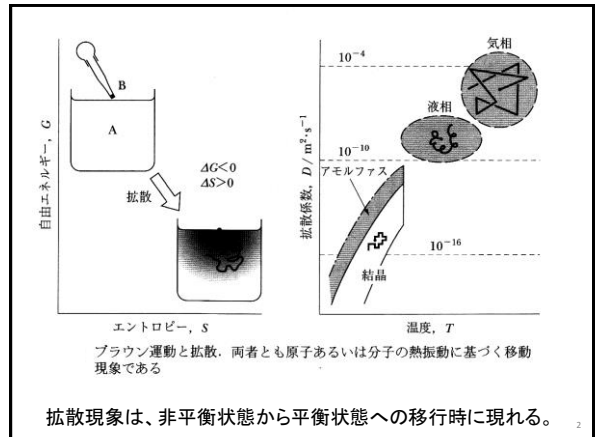


# エネルギー輸送概論

固体内の輸送(拡散現象)

担当：橋爪

- 第1回. 固体内拡散の原子論
- 第2回. 拡散方程式と解析解
- 第3回. 各種の拡散現象
- 第4回. 追加説明等



## 拡散方程式 Diffusion equation

### フィックの第一法則 Fick's first law

1次元では、
$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2 \cdot 1)$$

$J$ : 拡散物質の流束 ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{sec}$ )

$C$ : 拡散物質の濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

$x$ : 座標 (m)

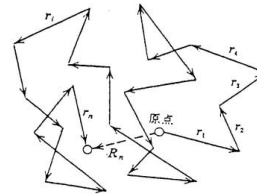
$D$ : 拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{sec}$ )

## エネルギー輸送概論 固体内の拡散 第1回

### 拡散の原子論 (Atomic theory of diffusion)

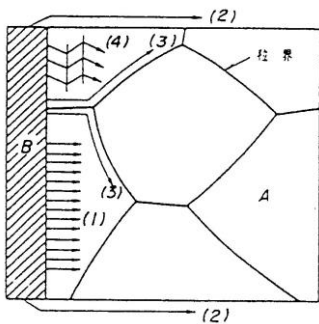
液体、気体中の分子(微粉体)の拡散→ブラウン運動

固体中の原子、イオン、点欠陥の拡散→酔歩理論 (Random walk)



### 1-1 拡散の原子論的機構

拡散経路 (Diffusion paths)



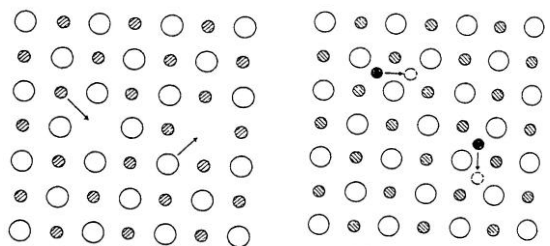
金属における各種の拡散経路.

- (1) 体拡散 (格子拡散),
- (2) 表面拡散,
- (3) 粒界拡散,
- (4) 転位拡散

- (1) Volume (Bulk, Lattice) diffusion
- (2) Surface diffusion
- (3) Grain boundary diffusion
- (4) Dislocation (Pipe) diffusion

### 1-1 拡散の原子論的機構

2成分結晶の例



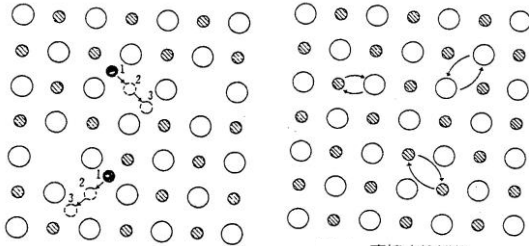
空孔機構

格子間機構

Vacancy mechanism

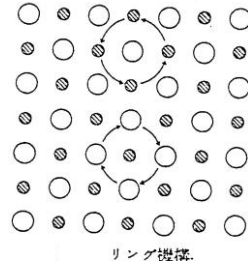
Interstitial mechanism

1-1 拡散の原子論的機構



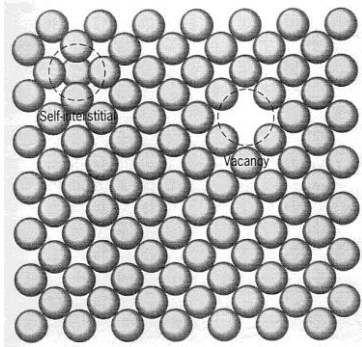
準格子間機構 Interstitialcy mechanism  
直接交換機構 Exchange mechanism

1-1 拡散の原子論的機構

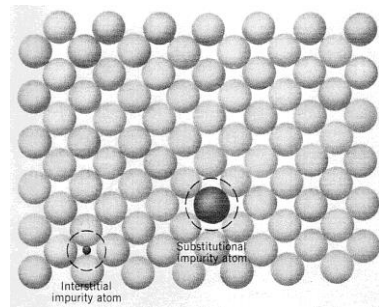


リング機構 Ring mechanism

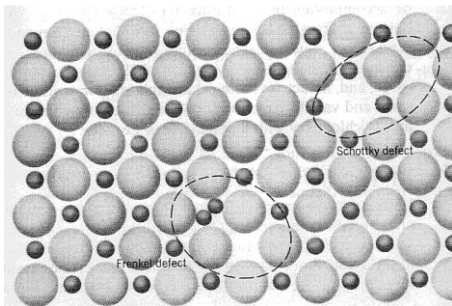
代表的な点欠陥  
(自己格子間原子、空孔)



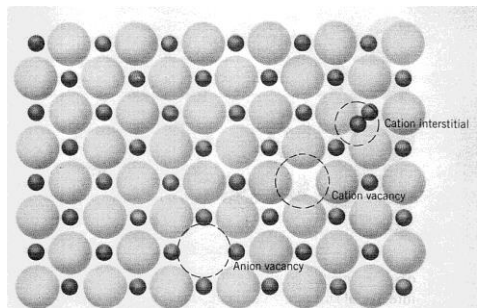
代表的な点欠陥  
(格子間型不純物原子、置換型不純物原子)



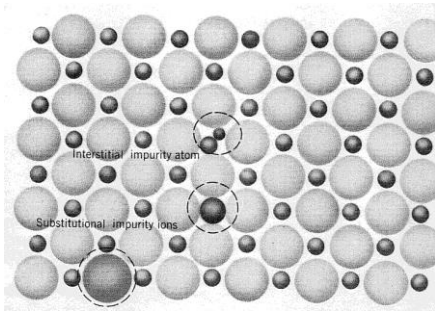
代表的な点欠陥  
(ショットキー欠陥、フレンケル欠陥(ペア))



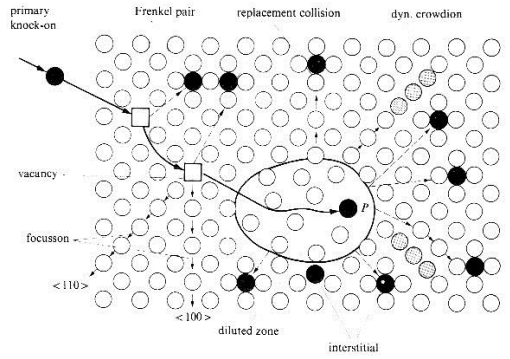
代表的な点欠陥  
(陰イオン空孔、陽イオン空孔、格子間陽イオン)



代表的な点欠陥 2成分結晶  
(格子間型不純物原子、置換型不純物原子)



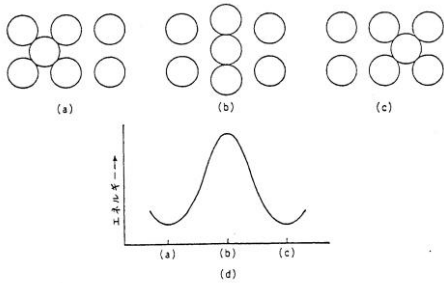
13



Schematic view of the lattice defects created by a primary knock-on atom (after A. Seeger).

14

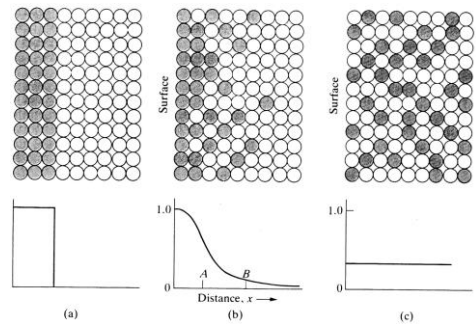
1-1 拡散の原子論的機構



(a), (b), (c) は一つのある原子が正規のサイトから隣接する他のサイトへジャンプする際に起こる配置をその順に模式的に示している。(d) には拡散原子が(a)から(b),そして(c)へと可逆的に動くとして、全体の格子の自由エネルギーがどのように変化するかを示したものである。

15

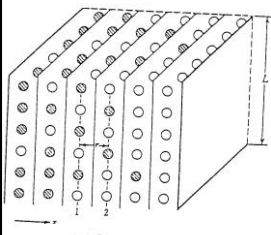
1-1 拡散の原子論的機構



16

1-2 無秩序運動(酔歩理論)と拡散係数

Random walk



ジャンプ頻度  $\Gamma(\text{sec}^{-1})$

ジャンプ距離  $\alpha(\text{cm})$

⇕

拡散係数  $D(\text{cm}^2/\text{sec})$

原子面1 ⇔ 原子面2 原子の移動

17

1-2 無秩序運動(酔歩理論)と拡散係数

原子面1 ⇔ 原子面2

拡散原子密度  $n_1 (= c_1 \alpha)$   $n_2 (= c_2 \alpha)$   
(個/cm<sup>2</sup>)

時間  $\Delta t$  に 面1 → 面2 移動した原子数  $= \frac{1}{2} n_1 \Gamma \Delta t$

時間  $\Delta t$  に 面2 → 面1 移動した原子数  $= \frac{1}{2} n_2 \Gamma \Delta t$

18

従って、拡散流束  $J$  は

$$J = \frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Gamma = \frac{1}{2}(c_1 - c_2)\alpha\Gamma$$

であり、また、

$$c_1 - c_2 = -\alpha \frac{\partial c}{\partial x}$$

なので、結果として

$$J = -\frac{1}{2}\alpha^2\Gamma \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

19

フィックの第一法則との比較により、

$$D = \frac{1}{2}\alpha^2\Gamma \quad (1.2)$$

同様に、2次元では、  $D = \frac{1}{4}\alpha^2\Gamma \quad (1.2)'$

3次元では、  $D = \frac{1}{6}\alpha^2\Gamma \quad (1.2)''$

20

[例] 900°C、 $\gamma$ -Fe中の炭素(ジャンプ頻度の目安として)

$$D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sec} \quad \text{とすれば、}$$

$$\alpha \approx 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Gamma \approx 10^{10} \text{ sec}^{-1}$$

固体中の原子の振動 (Debye frequency)

$$\approx 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

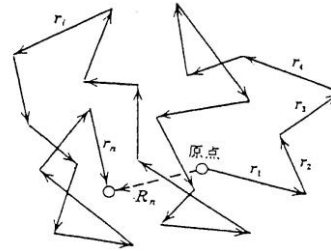
~10<sup>3</sup>回の振動で1回ジャンプ

21

### 1-3 酔歩理論

平均移動距離と拡散係数の関係

$\vec{R}_n$   $n$ 回ジャンプ後の原点と最終位置を結ぶベクトル



拡散原子の random walk.

22

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (1.3)$$

単純平均 → 移動距離=0  
2乗して平均をとる。

$$|\vec{R}_n|^2 = \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} \quad (1.5)$$

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\vec{r}_i| |\vec{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j} \quad (1.6)$$

23

立方晶系 →  $r = \text{一定}$

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \quad (1.7)$$

$$= nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right)$$

平均値

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \overline{\cos \theta_{i,i+j}} \right) \quad (1.8)$$

24

ランダムジャンプであれば第2項=0

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \quad (1.9)$$

$$\sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{nr} \quad (1.10)$$

25

[例] 950°C、 $\gamma$ -Fe中の炭素の平均侵入距離

$$\Gamma \approx 10^{10} \text{ sec}^{-1}$$

$$\alpha \approx 10^{-8} \text{ cm}$$

とすれば、1秒間に1m移動することになるが、(2.10)式より、正味の侵入距離は、

$$\approx 10^{-3} \text{ cm}$$

となる。

26

### D と酔歩の関連

(1.9)式より  $\overline{R_n^2} = nr^2$

1次元では、(1.2)式より  $D = \frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma$

ここで、 $n = \Gamma t$  であり、 $r = \alpha$  とすれば、

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = 2Dt \quad (1.11)$$

1次元における、平均移動距離と拡散係数の関係

27

### D と酔歩の関連

同様に、2次元における、平均移動距離と拡散係数の関係

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = 4Dt \quad (1.12)$$

3次元では、

$$\overline{R_n^2} = nr^2 = 6Dt \quad (1.13)$$

28

### 三次元の酔歩 (fcc) トレーサのジャンプ (自己拡散)

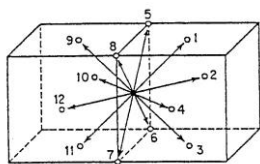


図 2-10 矢印は fcc 格子上で  
の 12 個の可能なジャンプ  
ベクトルを示す。

各原子の平均ジャンプ頻度を  $\Gamma$  とすれば、 $\delta t$  の間のジャンプ回数  $\Gamma \delta t$  は、最近接サイト数 12、そのサイトが空孔である確率  $p_v$  を用いて次式で与えられる。

$$\Gamma \delta t = 12 p_v w \delta t \quad (1.15)$$

29

$w$  は、最近接サイトに空孔がある原子のジャンプ頻度。

原子面1から原子面2へのトレーサの流束  $J_{12}$  は、原子面1内のトレーサ数  $n_1$  として、

$$J_{12} = 4n_1 p_{v2} w_{12}$$

最近接位置数

逆方向の流束  $J_{21}$  は、原子面2内のトレーサ数  $n_2$  として、

$$J_{21} = 4n_2 p_{v1} w_{21}$$

30

純粋金属中では、 $w_{12} = w_{21}$ ,  $p_{v1} = p_{v2}$

トレーサー密度は、 $n_1 = \alpha c_1 = (a_0/2)c_1$   
格子定数

正味の流束は、

$$J_{12} - J_{21} = J = 4\alpha p w (c_1 - c_2) \quad (1.16)$$

一方、 $c_1 - c_2 = -\frac{a_0}{2} \frac{\partial c}{\partial x}$  なので、

31

$$J = -a_0^2 p_v w \frac{\partial c}{\partial x}$$

となり、空孔機構における拡散係数は、

$$D = a_0^2 N_v w \quad (1.17)$$

$N_v$  空孔分率

格子間機構では、

$$D = \gamma a_0^2 w \quad (1.18)$$

32

## 拡散の原子論的解釈

### 1-4 D の計算

(2.17)、(2.18)式：拡散係数Dは、ジャンプ頻度w、空孔分率(濃度)N<sub>v</sub>に依存。

空孔の平衡濃度

$$N_v^e = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right) \quad (1.24)$$

$$= \exp\left(\frac{\Delta S_v}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \quad (1.25)$$

33

空孔形成エネルギー  $E_F$ 、形成エントロピー  $S_F$  およびエントロピー項の測定値

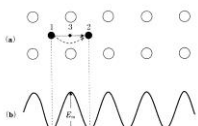
金属	$E_F$ (eV)	$S_F$	$A$
Al	0.75	2.4 $k^*$	11.0
Cu	1.1	1.5 $k$	4.5
Ag	1.09	1.5 $k$	4.5
Au	0.94	1.0 $k$	2.7
Pt	1.5	—	—
W	3.3	—	—

\*  $k$  はボルツマン定数

34

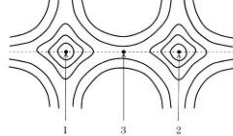
### ジャンプ頻度 w の計算

鞍点 (Saddle Point)

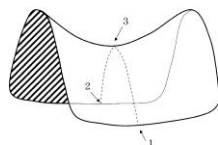


侵入型原子の移動過程とポテンシャルエネルギー  
○は初期原子の原子、●は侵入型中継原子を示す

第3章 拡散の原子論 3-1 拡散の機構



侵入型原子のポテンシャルエネルギーの等高線  
1. 2が安定位置, 3が鞍点である



鞍点エネルギーの名前の由来 35

活性錯体 (activated complex) を形成する確率

↓  
Boltzmann factor で与えられる

$$\frac{n_m}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (1.27)$$

$n_m$ : 鞍点近傍に位置する原子数  
 $N$ : 全原子数

$$w = \frac{n_m v}{N} = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (1.28)$$

$v$  には通常 Debye frequency をとる。

36

格子間機構では

$$D = \gamma a_0^2 v \exp \frac{\Delta S_m}{R} \exp \left( -\frac{\Delta H_m}{RT} \right) \quad (1.30)$$

空孔機構では

$$D = a_0^2 v \exp \frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R} \exp \left( -\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT} \right) \quad (1.31)$$

いずれにしても

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \quad (1.32)$$

37

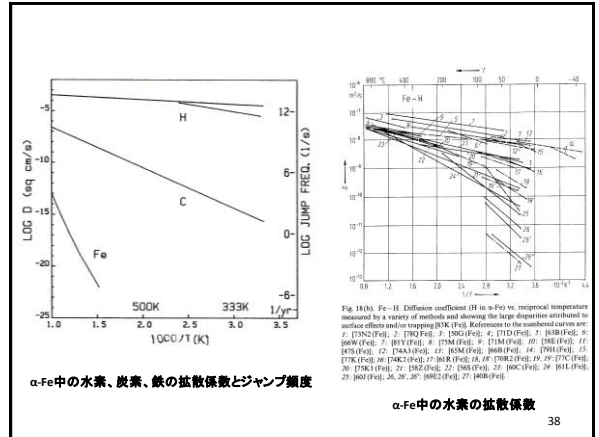
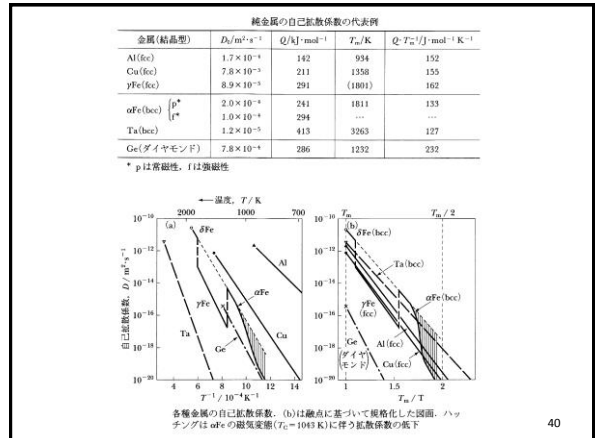
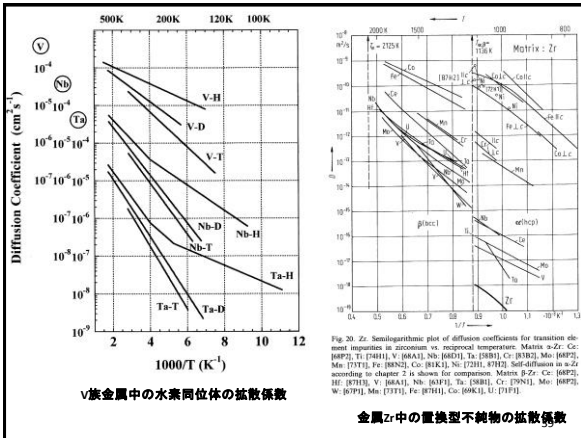
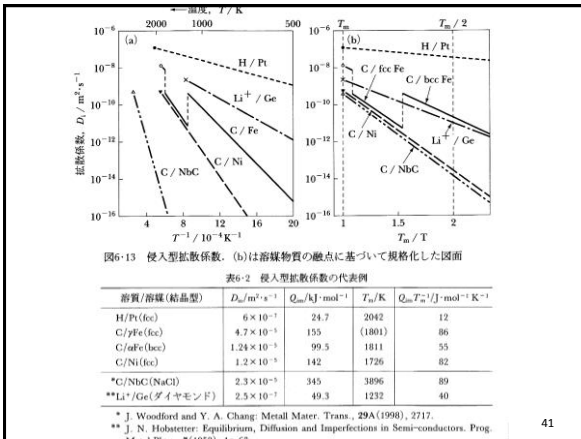


Fig. 18(b). Fe-H. Diffusion coefficient (H in α-Fe) vs. reciprocal temperature measured by a variety of methods and showing the large dispersion attributed to surface effects and/or trapping (R.K. Fogel). Reference to the numbered curves are: 1. [78N2]Fe; 2. [78Q]Fe; 3. [80G]Fe; 4. [77D]Fe; 5. [61B]Fe; 6. [60W]Fe; 7. [61Y]Fe; 8. [75M]Fe; 9. [73M]Fe; 10. [78M]Fe; 11. [78S]Fe; 12. [78A]Fe; 13. [80M]Fe; 14. [79H]Fe; 15. [78K]Fe; 16. [78K2]Fe; 17. [80R]Fe; 18. [78M2]Fe; 19. [77C]Fe; 20. [78K1]Fe; 21. [82Z]Fe; 22. [84S]Fe; 23. [80C]Fe; 24. [61L]Fe; 25. [60I]Fe; 26. 27. [60E2]Fe; 27. [60B]Fe.

38



40



41

## 今回のまとめ

- 固体内拡散の原子論的機構(空孔機構、格子間機構)
- 酔歩理論
- 拡散係数を決定するパラメータ
- 拡散係数の温度依存性
- 拡散係数の前指数因子(振動数因子)と活性化エネルギー
- 各種の拡散係数

42