

エネルギー輸送概論

固体内の輸送(拡散現象) 第3回

担当: 橋爪

3-1 立方格子以外の格子中での拡散 (単結晶中の拡散、異方性)

フィックの第一法則は、一般的に(3次元)次のように表わされる。

$$\mathbf{J} = -D\nabla c \quad (3.1)$$

$$\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z) \quad (3.2)$$

$$\nabla c = \left(\frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (3.3)$$

従って、拡散係数は、2次のテンソルとして表現される。

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

結晶の対称性から、立方晶、正方晶、斜方晶、六方晶では、対角成分以外は0である。

$$D_{ij} = 0 (i \neq j) \quad (3.5)$$

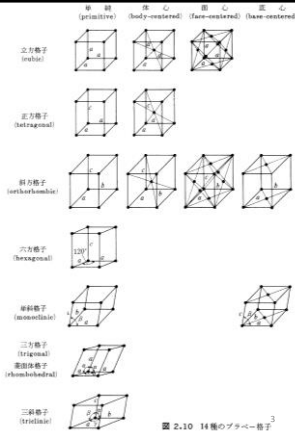


図 2-10 14種のブラーベ-格子

各結晶系において、

立方晶 $D_{ij} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{11} \end{bmatrix} \quad (3.6)$

正方晶および六方晶 $D_{ij} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{11} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \quad (3.7)$

斜方晶 $D_{ij} = \begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{bmatrix} \quad (3.8)$

表 1-2 いくつかの金属の D_{ij} および D_{\perp}

金属	文献	結晶構造	$D_{\perp \perp}$ (cm ² /sec)	$D_{\parallel \parallel}$ (cm ² /sec)	ΔH_{\perp} (kcal/mole)	ΔH_{\parallel} (kcal/mole)	$(D_{\parallel}/D_{\perp})$ at $T=0.9T_m$
Cd	1	hcp	0.1	0.05	19.1	18.2	1.20
Mg	2	hcp	1.5	1.0	32.5	32.2	0.82
Tl	3	hcp	0.4	0.4	22.6	22.9	0.73
Sn	4	bcf	1.4	8.2	23.3	25.6	0.48
Zn	5	hcp	0.58	0.13	24.3	21.8	1.67

トレーサーを用いた拡散係数測定(正方晶、六方晶の単結晶の場合)

c 軸と垂直な面へのトレーサーの塗布 $\rightarrow D_{33}$
 c 軸と90- θ の角をなす面へのトレーサーの塗布

$$D(\theta) = D_{33} \cos^2 \theta + D_{11} \sin^2 \theta \quad (3.9)$$

多結晶体(異方性を持つ結晶)では、
 等方的(各微結晶の向きがランダム)な場合
 \rightarrow 固体全体としては拡散の異方性が現れない。
 各方向の拡散流速の平均化。
 配向している(微結晶の向きが揃っている)場合
 \rightarrow 異方性が現れる可能性がある。

3-2 D が変化する場合の解

D が一定ではない(濃度などにより変化する場合)拡散対では濃度分布が対称にならない。(誤差関数で表現できない)

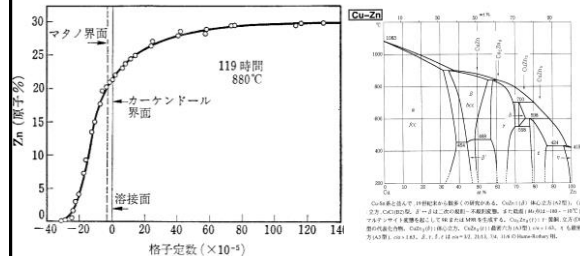


図 6-34 Cuと七三黄銅との間の拡散(Kirkendall)

3-2 D が変化する場合の解

D は一定ではない(温度、濃度などにより変化)
フィックの第二法則は次式となる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(-J) \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

フィックの第二法則の解析解を得るのは難しい

↓
Boltzmann-Matano method

7

Boltzmann-Matano の解析

拡散係数が濃度に依存する時の解析法
拡散対を想定(相互拡散、非対称の濃度分布)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \tilde{D} = \tilde{D}(C)$$

相互拡散係数

変数変換 $\eta \equiv \frac{x}{t^{1/2}}$ 2変数→1変数
偏微分→常微分

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t^{3/2}} \frac{dC}{d\eta}$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dc}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dc}{d\eta}$$

8

最終的にフィックの第二法則は、

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(\tilde{D} \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (3.12)$$

初期条件は、

$$t=0, x < 0 \Rightarrow C = C_0 \quad \eta = -\infty \Rightarrow C = C_0$$

$$t=0, x > 0 \Rightarrow C = 0 \quad \eta = \infty \Rightarrow C = 0$$

(1.55)式から $1/d\eta$ を消去して、 $c=0$ から $c=c'$ まで積分

$$-\frac{1}{2} \int_0^{c'} \eta dc = \left[\tilde{D} \frac{dc}{d\eta} \right]_{c=0}^{c=c'}$$

9

変数変換して

$$-\frac{1}{2} \int_0^{c'} x dc = \tilde{D} t \left[\frac{dc}{dx} \right]_{c=0}^{c=c'} = \tilde{D} t \left(\frac{dc}{dx} \right)_{c=c'} \quad (3.13)$$

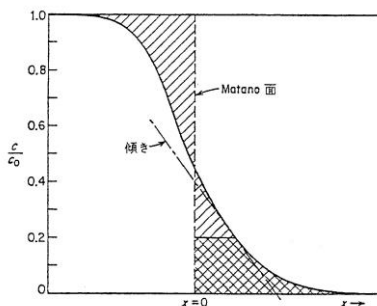
$$\int_0^{c_0} x dc = 0 \quad (3.14)$$

最終的に、

$$\tilde{D}(C') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c=c'} \int_0^{c'} x dc \quad (3.15)$$

10

Boltzmann-Matano の解析

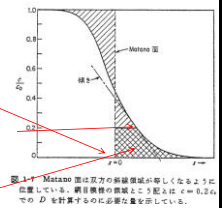


Matano 面は双方の斜線領域が等しくなるように位置している。網目模様領域とこの配とは $c = 0.2c_0$ での D を計算するのに必要な量を示している。

11

$\tilde{D}(c')$ の決定方法(グラフ上で)

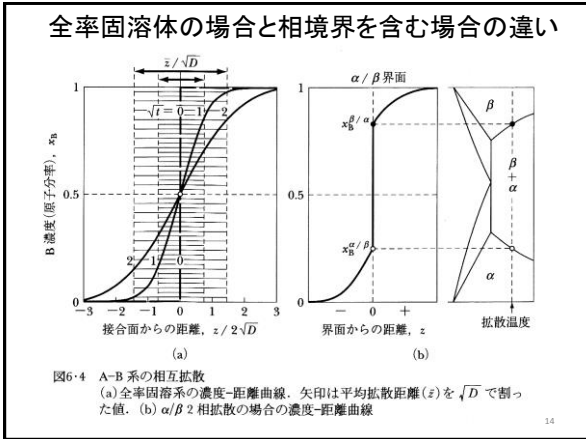
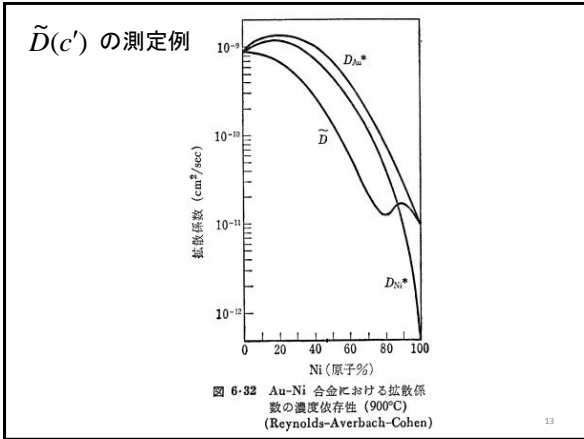
1. $x=0$ の面を決定。
2. $\left(\frac{dx}{dc} \right)_{c=c'}$ を求める。例 $c' = 0.2c_0$
3. $\int_0^{c'} x dc$ の値(網目部分の面積)を求める。



図より、Matano 面は双方の斜線領域が等しくなるように位置している。網目模様領域とこの配とは $c = 0.2c_0$ での D を計算するのに必要な量を示している。

$$\tilde{D}(c') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c=c'} \int_0^{c'} x dc$$

12



3-3 カーケンドール効果
The Kirkendall effect

非理想溶液の取り扱い(熱力学因子)
相互拡散係数、化学拡散係数、トレーサー拡散係数の関係

カーケンドール効果
実験用試料

カーケンドール効果の実験に用いた拡散対の断面(模式図)
(a) 黄銅 (Cu+30 wt% Zn) に Mo (モリブデン) 線をまきつけ、銅 (Cu) を電着した
(b) Mo マーカーは、拡散アノールにより内側へ移動する。これは、Zn が Cu より速く拡散する ($D_{Zn} > D_{Cu}$) のためである。

合金の相互拡散時の発生欠陥
各元素の拡散係数の違いによる空孔、空洞生成

図 6-37 マーカー近傍に見られる空孔、880°C 16 時間焼なまし (Seitz)

図 6-38 拡散に伴う空孔と表面の隆起と陥没 (Seitz)

Darkenの解析 (結果のみ)
Darken's analysis

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_1 D_2 + C_2 D_1}{C} \right) \frac{\partial C_1}{\partial x} \quad (3-16)$$

$$D = \frac{C_1 D_2 + C_2 D_1}{C} \quad (3-17)$$

\tilde{D} : 相互拡散係数 (ポルツマン-俣野法で実験的に決定)
 D_1 D_2 : 成分 1, 2 それぞれの化学拡散係数
 C_1 C_2 : 成分 1, 2 それぞれのモル密度

Znが25%の真鍮 (785°C) で、

$$D_{Cu} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$D_{Zn} = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$\frac{D_{Zn}}{D_{Cu}} = 2.3$$

$$D_{Zn} > D_{Cu}$$

同じ機構で拡散していても拡散係数は異なる。
固体内でも流れが発生する。

3-4 現象論的拡散方程式 Phenomenological equations

拡散流束に関する一般式
(成分の化学ポテンシャル、温度、圧力、電位の影響)

$$J_1 = -M_{11} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - M_{12} \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \dots - M_{1n} \frac{\partial \mu_n}{\partial x} - M_{1T} \frac{\partial T}{\partial x} - M_{1P} \frac{\partial P}{\partial x} - M_{1\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3-18)$$

現象論的拡散方程式とFickの法則との比較から、

$$M_{11} = B_1 C_1 \quad B_1 : \text{成分1の移動度}$$

19

$$D_1 = B_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln C_1} = B_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln N_1} \quad (3-19)$$

μ_1 : 成分1の化学ポテンシャル

N_1 : 成分1のモル分率

となり、最終的に、

$$D_1 = B_1 RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1} \right) \quad (3-20)$$

が得られる。

γ_1 : 成分1の活量係数²⁰

$\gamma_1 = 1$ のとき

$$D_1 = B_1 RT \quad (3-20)'$$

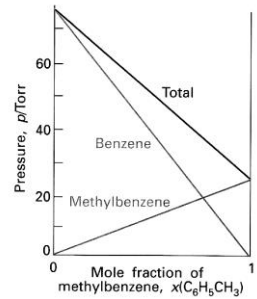
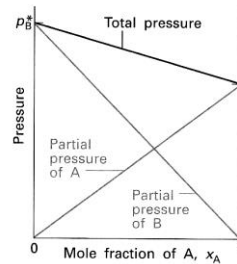
が得られる。

アインシュタインの関係式

21

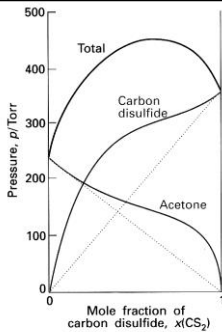
理想溶液 (Ideal Solution) $\gamma = 1$ (3-20)式の括弧内 = 1

2成分系の溶体の蒸気圧



7.9 The total vapour pressure and the two partial vapour pressures of an ideal binary mixture are proportional to the mole fractions of the components.

7.10 Two similar liquids, in this case benzene and methylbenzene (toluene), behave almost ideally, and the variation of their vapour pressures with composition resembles that for an ideal solution.

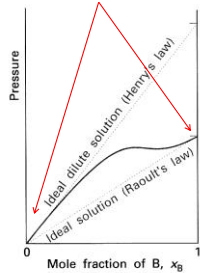


Strong deviations from ideality are shown by these similar liquids (in this case carbon disulfide and acetone (propanone)).

非理想溶液 (Non-Ideal Solution)

$\gamma \neq 1$

非理想溶液であっても希薄な溶液は近似的に理想溶液



When a component (the solvent) is nearly pure, it has a vapour pressure that is proportional to the mole fraction with a slope p_B^* (Raoult's law). When it is the minor component (the solute), its vapour pressure is still proportional to the mole fraction, but the constant of proportionality is now K_B (Henry's law).²³

23

金属固溶体の非理想性の例 (Ni-Pt合金の活量)

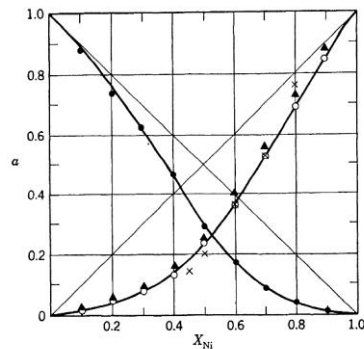


Fig. 6.5 Activity of Ni and Pt in the Ni-Pt alloy system. From R. A. Walker and J. B. Darby, *Acta Met.*, **18**, 1261 (1970).

3-5 化学拡散係数 D_1 とトレーサー拡散係数 D_1^* との関係
Relationship between D_1 and D_1^*

$$D_1^* = B_1^* RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial \ln N_1} \right) \quad (3-21)$$

$$D_1^* = B_1^* RT \quad (3-22)$$

$$D_1 = B_1^* RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1} \right) = D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1} \right) \quad (3-23)$$

25

合金系の拡散係数の関係をまとめると

$$(3-17) \quad \bar{D} = \frac{C_1 D_2 + C_2 D_1}{C}$$

$$(3-23) \quad D_1 = B_1^* RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1} \right) = D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1} \right)$$

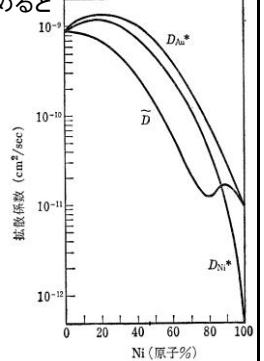
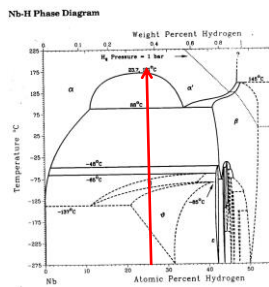
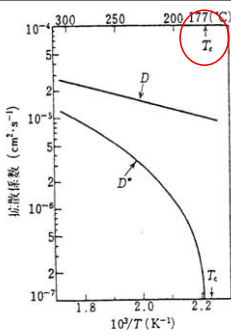


図 6-32 Au-Ni 合金における拡散係数の濃度依存性 (900°C) (Reynolds-Averbach-Cohen)



$\text{NbH}_{0.34} \Rightarrow \text{H } 25 \text{ at\%}$

図 1.10 $\text{NbH}_{0.34}$ における H 原子の拡散係数⁽¹⁾
化学拡散係数 D^* は臨界温度に近づくにつれて著しく小さくなるが、真の拡散係数 D には異常はない。

27

多ポテンシャル勾配下の拡散

温度勾配、電界、応力勾配、その他

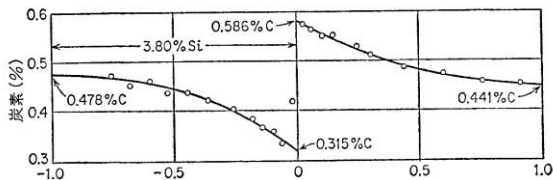
$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{Q^* C}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{Z^* e C}{k_B T} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{v^* C}{k_B T} \frac{\partial P}{\partial x} + \sum_i K_{A_i} C \frac{\partial A_i}{\partial x} \right)$$

- 第1項 拡散 D : 拡散係数 (diffusion coefficient)
 - 第2項 熱拡散 Q^* : 輸送熱 (heat of transport)
 - 第3項 電界拡散 $Z^* e$: 有効電荷 (effective charge)
 - 第4項 応力拡散 v^* : 活性化体積 (activation volume)
 - 第5項 他成分の影響 K_{A_i} : 水素の活量を a_H としたときの $\partial \ln a_H / \partial A_i$ の値
- A_i : 合金成分 i の濃度
その他 重力、遠心力

28

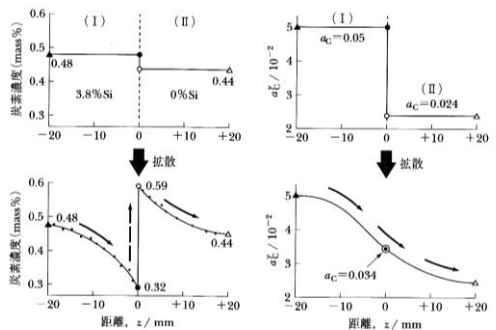
3-6 三元合金
Ternary alloys

アップヒルディフュージョン
Uphill diffusion



1050°C で 13 日間の拡散を行った場合の炭素の分布。炭素の含有量は初期に左側では 0.478%，右側では 0.441% あった。L. S. Darken, "Atom Movements" p. 21, ASM, Cleveland, 1951 より。

29

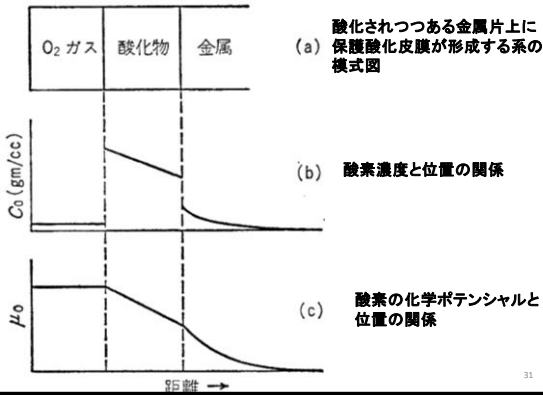


Fe-Si-C 系の拡散対における C 原子の拡散 (Si 原子の拡散は微小)

(a) C 原子の濃度-距離曲線では逆拡散する。しかし、(b) C 原子の活量-距離曲線に換算すると通常の拡散である

30

3-7 多相二元系での拡散 Binary diffusion in multi-phases



酸化腐食 さび(酸化物)の形成と進行

酸化物と金属の密度の違いも重要

Pilling-Bedworth ratio

$$(体積比) X = \frac{M}{m} = \frac{Md}{mD}$$

M: 酸化物の分子量

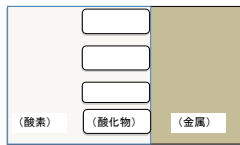
D: 酸化物の密度

m: 金属の原子量

d: 金属の密度

金属と酸化物の体積比		
金属	酸化物	体積比 (Md/mD)
Mg	MgO	0.85
Al	Al ₂ O ₃	1.38
Zn	ZnO	1.41
Ni	NiO	1.64
Cu	Cu ₂ O	1.71
Mn	MnO ₂	1.75
Fe	Fe ₂ O ₃	2.10
Fe	Fe ₃ O ₄	2.16
Mo	MoO ₃	3.01
W	WO ₃	3.50 ₂

X < 1 (Mgの場合) 酸化皮膜の保護性なし



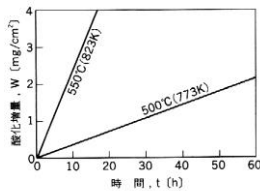
$$\frac{dx}{dt} = A$$

$$\therefore x = At$$

x: 酸化膜の厚さ

t: 時間

A: 定数 (酸化速度係数)



1. 酸素中におけるマグネシウムの酸化

X > 1 保護性あり

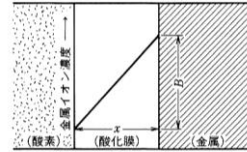
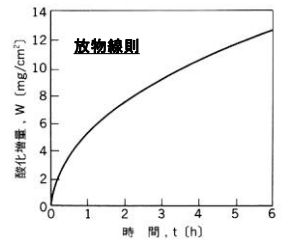


図 5.3 酸化膜内部の金属イオンの濃度勾配

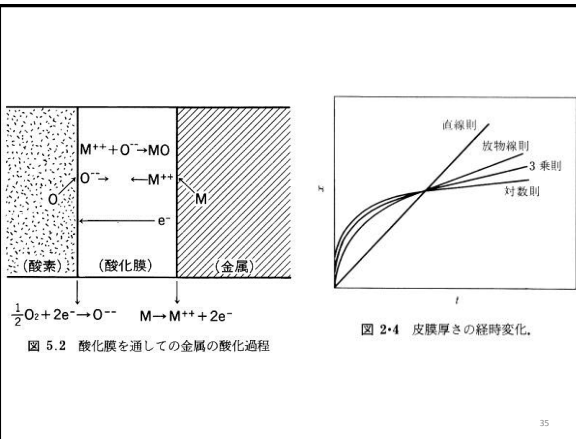
$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{x}$$

$$\therefore x^2 = 2Bt$$

x: 酸化膜の厚さ t: 時間



1.4 空気中における銅の酸化 (800°C, 1073 K)



まとめ

- ボルツマン俣野法
- カーケンドール効果
- 相互拡散係数、化学拡散係数、トレーサー拡散係数
- 現象論的拡散方程式
- アップヒルディフュージョン
- 金属の酸化