

令和2年度 講義資料 3 材料科学B



亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp

3. 固体中の拡散

移動現象論

移動現象論：粒子（物質、成分）、熱、運動量などの物理量が移動する現象を扱う。

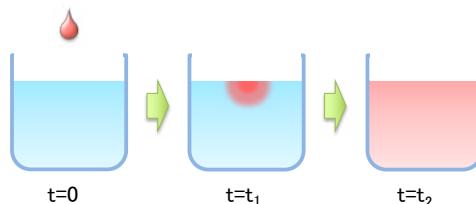
均質化するための各物理量の移動方法

- 熱 : 热伝導、対流、熱放射
- 運動量 : 伝達（拡散）、対流
- 成分（流体）: 拡散、対流
- 成分（固体）: 拡散

拡散の現象論

エントツの煙は空气中に広がり、やがて見えなくなる。

ビーカーの水に垂らした1滴のインクは、水をかき混ぜなくてもいつしか広がって、全体を淡く色づける。



液体においては巨視的な流れがなくても分子の移動（＝拡散）が起こり、水とインクが違いに混ざり合う。

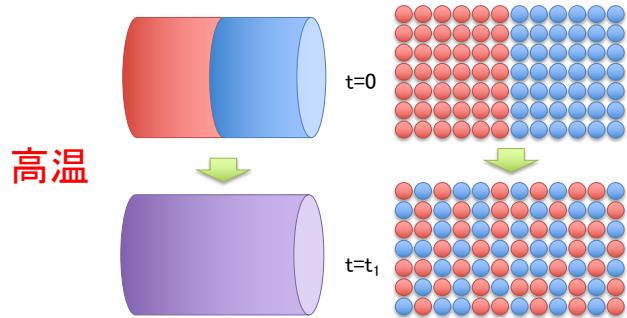
拡散(diffusion)：粒子、熱、運動量などが広がる現象

気体や液体だけでなく、、、

固体内でも、原子、イオン、欠陥は動く（拡散する）。

固体内の拡散

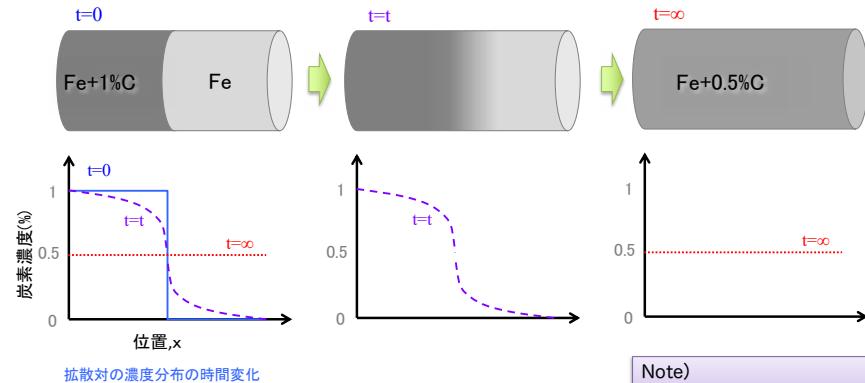
原子が整然と配列している固体では、
気体や液体に比べると原子は動きにくいが、
固体でも拡散は起こっている。



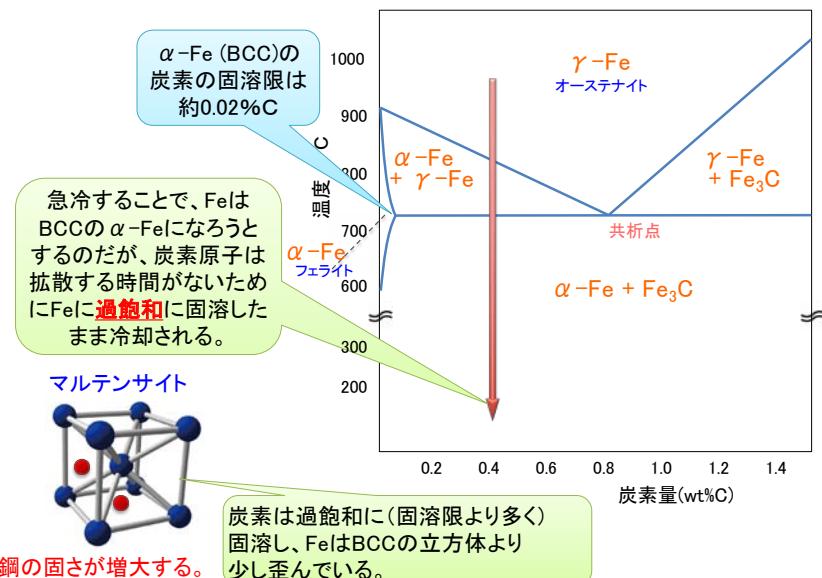
物質Aと物質Bの界面近くでA原子は物質B側へ、B原子は物質A側へと流れ込み、物質Aと物質Bが混合する。

拡散対とFickの法則

純Feと炭素を含むFeの棒を接合し高温に保持したとする。
十分長時間経過すると炭素が拡散し、炭素濃度は均一になる。



鋼の焼き入れ (実際の固体中の拡散)⁵⁹



フィックの法則 (Fick's law)

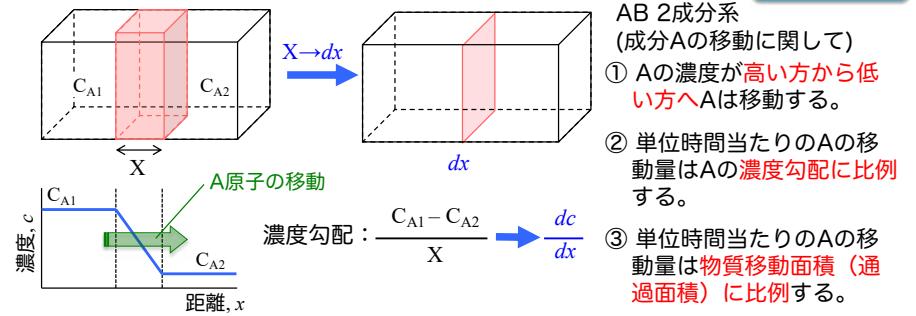
拡散による濃度変化を記述する式

Fickの第1法則 (Fick's first law) :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

J: 原子流束 (単位時間当たりの単位面積を通過する粒子数、あるいはモル数) [mol/m²s]
D: 拡散係数 (diffusion coefficient) [m²s⁻¹]
c: 溶質原子のモル濃度 [mol m⁻³]
x: 距離 [m]

[cm²s⁻¹]が使われることもある。



AB 2成分系 (成分Aの移動に関して)

① Aの濃度が高い方から低い方へAは移動する。

② 単位時間当たりのAの移動量はAの濃度勾配に比例する。

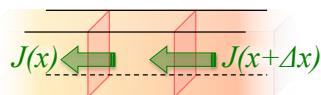
③ 単位時間当たりのAの移動量は物質移動面積 (通過面積) に比例する。

フィックの法則 (Fick's law) 62

濃度の時間変化、距離変化を加味して考える (実際の系に近い)

時間 Δt の間に $x \sim (x + \Delta x)$ の領域に流入する溶質の量は

$$\Delta J = J(x)\Delta t - J(x + \Delta x)\Delta t$$

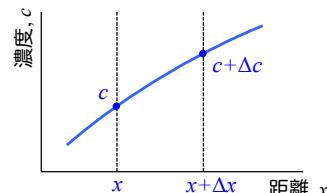


であり、これが Δx 間の溶質濃度増大 ΔC となるから

$$\Delta C = -\frac{J(x + \Delta x)\Delta t - J(x)\Delta t}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{J(x + \Delta x) - J(x)}{\Delta x}$$

$$\text{従って, } \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$



フィックの法則 (Fick's law) 63

$$\text{前式 } \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

Fickの第1法則の式から

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ (但し } D \text{ が } c \text{ に依存しない場合)}$$

Fickの第2法則 (Fick's second law) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

D : 拡散係数 $[m^2 s^{-1}]$

c : 溶質原子のモル濃度 $[mol m^{-3}]$

x : 距離 $[m]$

t : 時間 $[t]$

アレニウスの式 64

アレニウスの式：ある温度での化学反応の速度を予測する式 (Arrhenius equation)

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

A : 温度に無関係な定数 (頻度因子)
 E_a : 活性化エネルギー (1モルあたり)
 R : 気体定数
 T : 温度

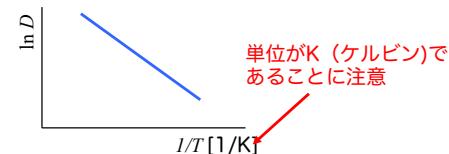
拡散係数のアレニウスの式：拡散係数の温度依存性

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

D : 拡散係数
 D_0 : 定数 (振動数因子)
 Q : 拡散の活性化エネルギー
 R : 気体定数、 T : 温度

アレニウスプロット：

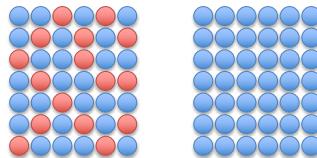
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$



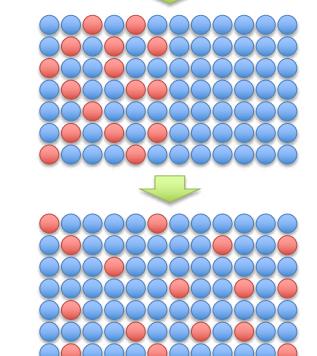
フィックの法則 (Fick's law) 63

固体中の拡散 (拡散対の実験) 65

A - x % B 固溶体と A 純物質を拡散接合した場合でも、見かけ上は B 原子が A 純物質側に移動しただけに見えるが、実際は、双方の A 原子もやりとりをしている。



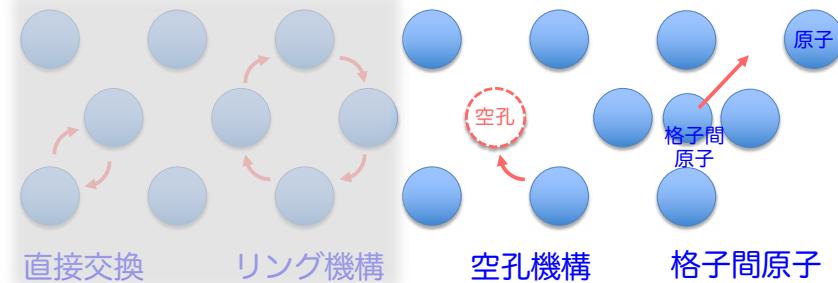
高温



原子スケールの拡散の機構

66

原子スケールの拡散機構の種類：



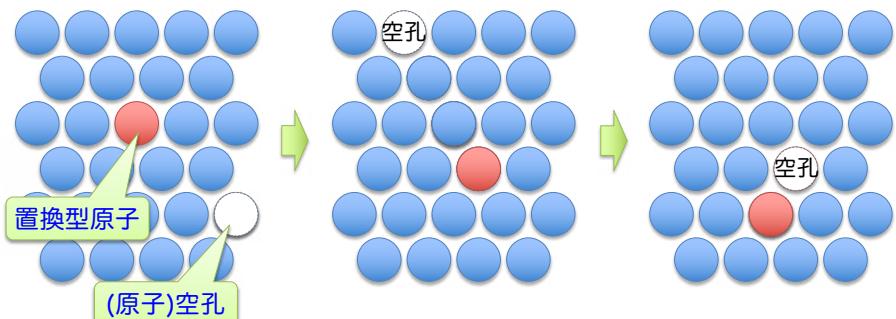
68

3-2.アレニウスの式

空孔機構による拡散

67

空孔機構：置換型原子などの場合、原子空孔を媒介として、結晶格子上にある原子が位置交換することで拡散する。

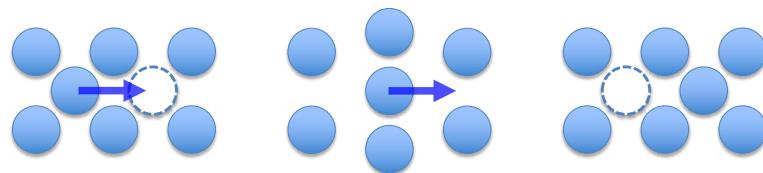


固体中の原子の移動と拡散

69

空孔機構 (vacancy mechanism) :

原子空孔を媒介として、結晶格子上にある原子が位置交換することで拡散する。



同種原子の自己拡散 (self diffusion) のほか、置換型原子の拡散、合金原子の相互拡散 (inter-diffusion) などで起こることが多い。

格子中には熱平衡状態で空孔がある濃度で安定に存在する。

その熱平衡濃度 Cv は、

$$Cv = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right)$$

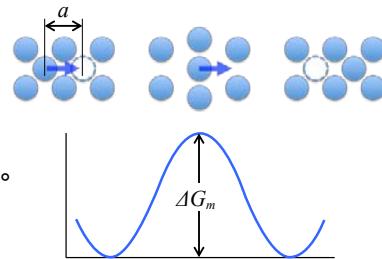
上式より、温度が上昇すると、空孔の熱平衡濃度は急激に増加することがわかる。

空孔形成のための
自由エネルギー変化 : ΔG_f
エントロピー変化 : ΔS_f
エンタルピー変化 : ΔH_f

移動する原子が隣の空孔サイトにジャンプする過程では、隣接する原子を押しのけて歪ませる。

この ΔG_m を原子移動の活性エネルギー (activation energy for migration) という。

あらゆる平衡にある系において、原子は互いに衝突し、振動エネルギーを交換している。



原子が空孔にエネルギーの山を越えてジャンプする確率 p は、

$$p = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

v は格子振動の振動数で、あまり低温でなければおよそ $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 程度の値をもち、通常の有限温度の範囲内では温度に依存しないと見なせる。

1秒間に p の頻度で山を乗り越えようとしても、隣に空孔がなければ原子の移動是不可能である。一つの原子の隣に空孔が存在する確率は空孔の濃度 Cv そのものと考えて良いから、原子の移動速度は pCv に比例する。

従って、拡散係数 D は

ジャンプ確率 p 空孔濃度 Cv

$$D \propto v \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right)$$

エネルギーを原子1個あたりで表したもの (左式)

空孔機構による拡散の活性エネルギーを原子1個あたりで表すと、

$$D \propto v \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right)$$

空孔機構による自己拡散の活性エネルギーは空孔の形成エネルギーと原子移動の活性エネルギーの和として表されることがわかる。

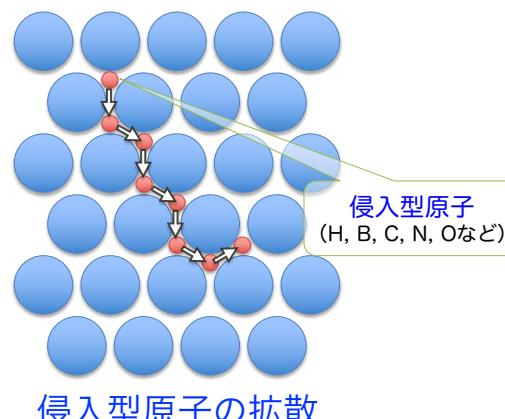
このエネルギーを1モルあたりで表すと、

拡散係数のアレニウスの式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad D_0: \text{定数 (振動数因子)} \quad Q: \text{拡散の活性エネルギー}$$

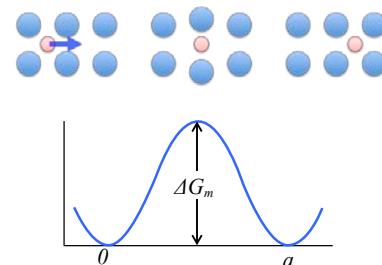
格子間原子による拡散機構

格子間型の拡散機構： 金属結晶の母格子を構成する元素に比べて原子サイズが相当小さい侵入型元素は、母格子の間をすりぬけて拡散する。



侵入型原子（格子間原子）でも、隣の格子間サイトにジャンプする過程では、隣接する原子を押しのけて歪ませる。空孔機構と同様に、これを乗り越えさせるためには、系の自由エネルギーを ΔG_m 増加させる必要がある。

すなわち、結晶中の原子は熱振動により隣接するサイトにジャンプする頻度によって拡散係数が求められる。



$$D = \frac{a^2}{6} v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \frac{a^2}{6} v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

温度に依存しない項

$$D = \frac{a^2}{6} v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \frac{a^2}{6} v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

温度に依存しない項

$$= av \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{kT}\right)$$

D_0
振動数項
エンタルピー項

Q
エントロピー項

空孔機構の時と同様に、温度に依存しない項を D_0 として、1モル当たりのエネルギーとしてまとめ直すと、

（拡散係数のアレニウスの式）

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

D : 拡散係数

D_0 : 定数（振動数因子）

Q : 拡散の活性化エネルギー

R : 気体定数、 T : 温度

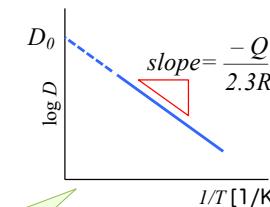
拡散のアレニウスの式

これまで述べてきたように、いずれの拡散機構（空孔型、格子間型）でも拡散係数は、アレニウスの式で記述され、**拡散は熱活性化型の物理現象**であることが確かめられた。つまり温度が上昇すると拡散係数は急激に増加する。

一方、拡散係数を参照する場合、しばしばグラフで表される場合がある。この場合、縦軸に表せる拡散係数は自然対数ではなく常用対数であること一般的である。

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

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.3R} \frac{1}{T}$$



切片と傾きから、それぞれ D_0 と Q が求められる。

単位がK（ケルビン）であることに注意

$$D = \frac{a^2}{6} v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \frac{a^2}{6} v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$$

温度に依存しない項

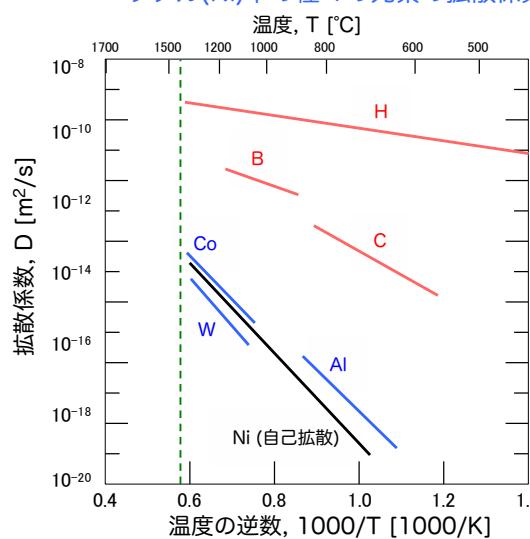
$$= av \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{kT}\right)$$

D_0
振動数項
エンタルピー項

Q
エントロピー項

拡散係数の温度依存性

ニッケル(Ni)中の種々の元素の拡散係数



実際の例としてNi中の種々の元素の拡散係数のアレニウスプロットを示す。

H, B, CはNi中で侵入型に固溶

大きい

拡散係数

小さい

Co, Al, Wなどは置換型固溶元素

Niは自己拡散係数