

粒界拡散方程式 [4]

—積分量と平均量—

UDC 539.219.3
548.526

Equation of Grain Boundary Diffusion [4]

—Integrated and Mean Values—

梅津 清*・西川精一*

Kiyoshi UMEZU and Seiichi NISHIKAWA

1.はじめに

体拡散実験における重要なデーター解析法に「切断法」と「残留法」がある。しかし粒界拡散実験では、多結晶を別にすれば等高線に類する手法（粒界侵入距離測定、角度測定等も含む）が主流で、今のところ上記2法はあまり用いられていない。なぜなら興味あるのは粒界拡散とこれを挟む2 grain の方位関係であり、その場合直径数mm～数cmの試料において粒界は（多葉でなく）ただ一葉でなければならず、測定可能な濃度分布領域は数10～数100 μ程度にすぎない。したがって目的とする測定強度が微少なために大部分は体拡散とBack-ground に埋没してしまい、その正確な分離解析に難があるからである。

しかし、X線マイクロアナライザーによる走査線測定等によって切断法的解析が一部可能である。そして将来残留法でも解析可能になることを想定して、これら2法の解析法をまとめた。

2.基礎式の再定義

これまで、 u 、 u_0 等の記号はgr/cm³、atom/cm³等の単位として用いてきた。ここでは、

$$\frac{u}{u_{\text{pure}}} = c, \quad \frac{u_0}{u_{\text{pure}}} = c_0$$

$$\frac{M_0}{u_{\text{pure}} \sqrt{Dt + Q^2}} = \frac{N_0}{\sqrt{Dt + Q^2}} = n_0$$

$$N(x, y, t) = \int_y^\infty c(x, y', t) dy'$$

$$n(x, y) = \int_\eta^\infty c(\xi, \eta', t) d\eta'$$

等と置き換える。この置き換えによって、 c は無次元量になるけれども、前回までと全く同形であることはいうまでもない。

前回は計8種類の基礎式を定義したが、今回はさらに2種類加えて

$q, w, s, p, r, Q_2, W_2, S_2, P_2, R_2$ の10種類であり、これらを再定義して表1に示した。粒界拡散での切断法および残留法に関するのは主として後者の5種類である。

再定義した理由は、Fisher¹⁾の解

$$\begin{cases} c = c_0 w_F \\ w_F = \exp\left(\frac{-\eta}{\sqrt{\pi\beta}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2}\right) \end{cases} \quad (1)$$

による基礎式が、このグラフ系で見かけ上一価函数であるようにするためである（前回の定義では w_F 以外は多

価）。これによって $\eta/\sqrt{\beta}$ プロットはコンパクトになり、解の性質がいっそう明瞭になる。

3. 積分量および平均量

図に示した帶状領域 $0 \sim x$ において、 y' 軸（粒界）に

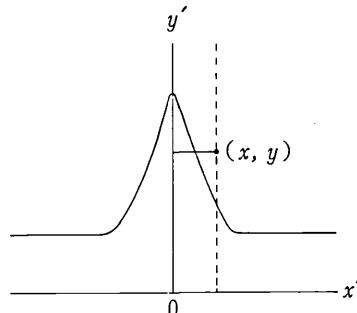


図1 等高線と帶状領域

垂直な線分上の積分量は

$$\int_0^x c(x', y, t) dx' \approx \int_a^x c(x', y, t) dx' \\ = (x - a) c_1(y, t) + \int_a^x c_2(x', y, t) dx' \quad (2)$$

である。したがって平均量は

$$\begin{cases} \bar{c}(x, y, t) = \frac{1}{(x - a)} \int_a^x c(x', y, t) dx' \\ = c_1(y, t) + \bar{c}_2(x, y, t) \end{cases} \quad (3)$$

$$\bar{c}_2(x, y, t) = \frac{1}{(x - a)} \int_a^x c_2(x', y, t) dx' \quad (4)$$

と書き表される。同様に相対形式に関する積分量および平均量を

$$\int_0^\xi c(\xi', \eta) d\xi' = \xi c_1(\eta) + \int_0^\xi c_2(\xi', \eta) d\xi' \quad (5)$$

$$\begin{cases} \bar{c}(\xi, \eta) = \frac{1}{\xi} \int_0^\xi c(\xi', \eta) d\xi' \\ = c_1(\eta) + \bar{c}_2(\xi, \eta) \end{cases} \quad (6)$$

$$\bar{c}_2(\xi, \eta) = \frac{1}{\xi} \int_0^\xi c_2(\xi', \eta) d\xi' \quad (7)$$

と定義する。記号 ξ 、 η その他に関しては前回と同じである。

ここでは平均（残）量に着目して、前回と同様な形式にまとめて表2に示した。表1は、粒界拡散項の ξ 方向に関する残量 Q_2, W_2, S_2, P_2, R_2 を用いて、帶状領域 ($0 \sim \xi$) 内の平均量 $\bar{q}, \bar{w}, \bar{s}, \bar{p}, \bar{r}$ をまとめたものである。ただし、

* 東京大学生産技術研究所 第4部

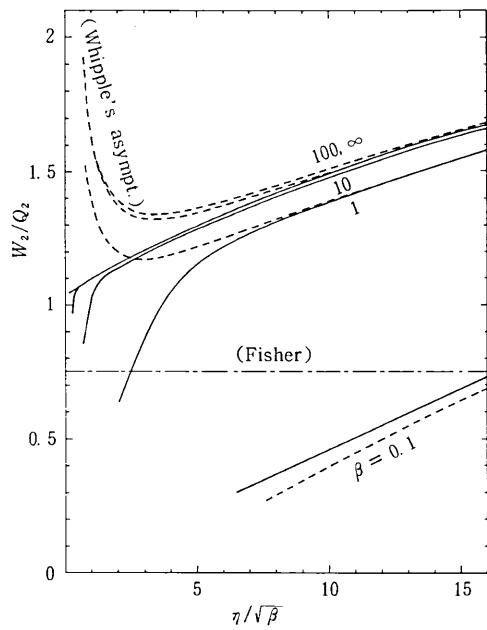
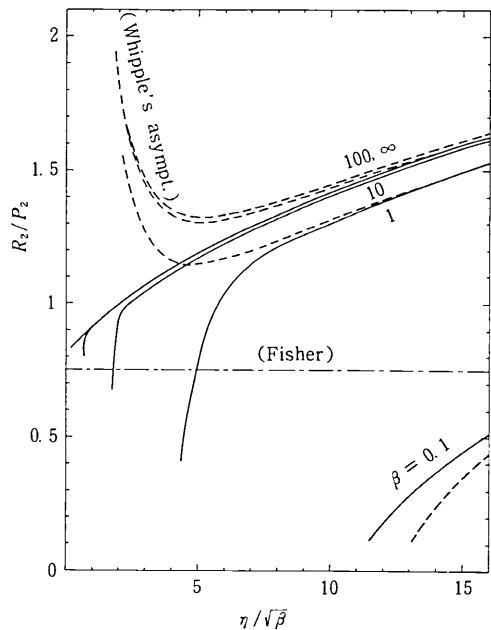
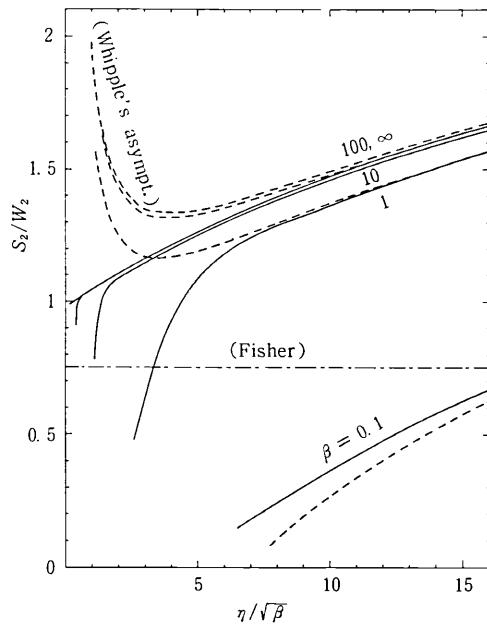
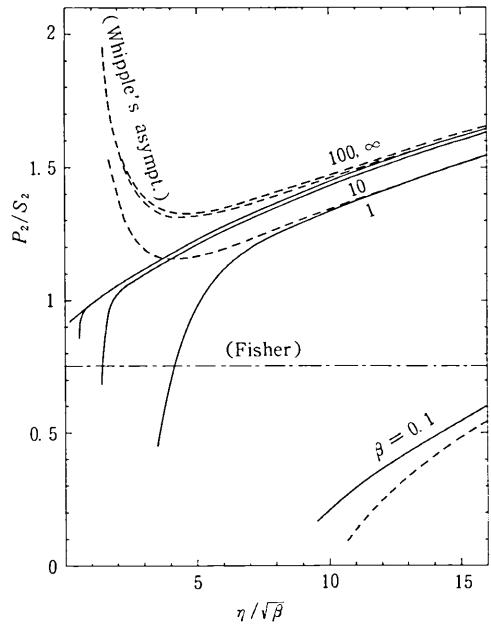
研究速報

表1 基礎式のまとめ

$q(\xi, \eta) = q_1(\eta) + q_2(\xi, \eta)$	$q_1(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\beta}} \operatorname{ierfc}\left(\frac{\eta}{2}\right)$	$f(\eta, \sigma) = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\beta}} \operatorname{ierfc}\left(\frac{\eta}{2\sqrt{\sigma}}\right)$
$\bar{q}(\xi, \eta) = q_1(\eta) + \bar{q}_2(\xi, \eta)$	$\bar{q}_2(\xi, \eta) = \frac{Q_2(0, \eta) - Q_2(\xi, \eta)}{\xi}$	
$w(\xi, \eta) = w_1(\eta) + w_2(\xi, \eta)$	$w_1(\eta) = \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right)$	$f(\eta, \sigma) = \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2\sqrt{\sigma}}\right)$
$\bar{w}(\xi, \eta) = w_1(\eta) + \bar{w}_2(\xi, \eta)$	$\bar{w}_2(\xi, \eta) = \frac{W_2(0, \eta) - W_2(\xi, \eta)}{\xi}$	
$s(\xi, \eta) = s_1(\eta) + s_2(\xi, \eta)$	$s_1(\eta) = \frac{\sqrt{\beta}}{\pi} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right)$	$f(\eta, \sigma) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right)$
$\bar{s}(\xi, \eta) = s_1(\eta) + \bar{s}_2(\xi, \eta)$	$\bar{s}_2(\xi, \eta) = \frac{S_2(0, \eta) - S_2(\xi, \eta)}{\xi}$	
$p(\xi, \eta) = p_1(\eta) + p_2(\xi, \eta)$	$p_1(\eta) = \frac{\beta\eta}{2\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right)$	$f(\eta, \sigma) = \frac{\beta\eta}{2\sqrt{\pi\sigma^3}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right)$
$\bar{p}(\xi, \eta) = p_1(\eta) + \bar{p}_2(\xi, \eta)$	$\bar{p}_2(\xi, \eta) = \frac{P_2(0, \eta) - P_2(\xi, \eta)}{\xi}$	
$r(\xi, \eta) = r_1(\eta) + r_2(\xi, \eta)$	$r_1(\eta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}} \left(\frac{\eta^2}{2} - 1\right) \exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right)$	$f(\eta, \sigma) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi\sigma^3}} \left(\frac{\eta^2}{2\sigma} - 1\right) \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right)$
$\bar{r}(\xi, \eta) = r_1(\eta) + \bar{r}_2(\xi, \eta)$	$\bar{r}_2(\xi, \eta) = \frac{R_2(0, \eta) - R_2(\xi, \eta)}{\xi}$	
$q_2, w_2, s_2, p_2, r_2 = \int_1^\infty \left[\frac{d}{d\sigma} f(\eta, \sigma) \right] g_s(\xi, \sigma) d\sigma$	$g_s(\xi, \sigma) = \operatorname{erfc}\left[\frac{\delta_s(\sigma)}{2} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right]$	
$Q_2, W_2, S_2, P_2, R_2 = \int_1^\infty \left[\frac{d}{d\sigma} f(\eta, \sigma) \right] G_s(\xi, \sigma) d\sigma$	$G_s(\xi, \sigma) = \frac{2}{\delta_s(\sigma)} \operatorname{ierfc}\left[\frac{\delta_s(\sigma)}{2} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right]$	
	$\delta_s(\sigma) = \sqrt{\frac{d-1}{d-\sigma}}, \quad \delta_\infty(\sigma) = 1$	

表2 帯状領域内の平均量

実形式	相対形式	基礎解(ours)	漸近解(Whipple-type)	級数解(Suzuoka-type)
$\bar{c}(x, y, t)$	$\bar{c}(\xi, \eta)$	$c_0 [\bar{w}(\xi, \eta) - \bar{w}(\xi, \eta+2\zeta)]$	$c_0 \bar{w}(\xi, \eta)$	$\frac{n_0}{\sqrt{\beta}} \bar{s}(\xi, \eta)$
$\bar{c}(\infty, h, t)$	$\bar{c}(\infty, 0)$	$c_0 \operatorname{erf}(2\zeta)$	c_0	$\frac{n_0}{\sqrt{\pi}}$
$\frac{\bar{c}(x, y, t)}{\bar{c}(\infty, h, t)}$	$\frac{\bar{c}(\xi, \eta)}{\bar{c}(\infty, 0)}$	$\frac{\bar{w}(\xi, \eta) - \bar{w}(\xi, \eta+2\zeta)}{\operatorname{erf}(2\zeta)}$	$\bar{w}(\xi, \eta)$	$\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \bar{s}(\xi, \eta)$
$\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2) \frac{\partial}{\partial y} \bar{c}(x, y, t)$	$\sqrt{\beta} \frac{\partial}{\partial \eta} \bar{c}(\xi, \eta)$	$-c_0 [\bar{s}(\xi, \eta) - \bar{s}(\xi, \eta+2\zeta)]$	$-c_0 \bar{s}(\xi, \eta)$	$-\frac{n_0}{\sqrt{\beta}} \bar{p}(\xi, \eta)$
$\beta(Dt+\Omega^2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \bar{c}(x, y, t)$	$\beta \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \bar{c}(\xi, \eta)$	$c_0 [\bar{p}(\xi, \eta) - \bar{p}(\xi, \eta+2\zeta)]$	$c_0 \bar{p}(\xi, \eta)$	$\frac{n_0}{\sqrt{\beta}} \bar{r}(\xi, \eta)$
$\frac{\bar{N}(x, y, t)}{\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2)}$	$\frac{\bar{n}(\xi, \eta)}{\sqrt{\beta}}$	$c_0 [\bar{q}(\xi, \eta) - \bar{q}(\xi, \eta+2\zeta)]$	$c_0 \bar{q}(\xi, \eta)$	$\frac{n_0}{\sqrt{\beta}} \bar{w}(\xi, \eta)$
$\frac{\bar{N}(\infty, h, t)}{\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2)}$	$\frac{\bar{n}(\infty, 0)}{\sqrt{\beta}}$	$\frac{2c_0}{\sqrt{\pi\beta}} [1 - \operatorname{ierfc}(\zeta)]$	$\frac{2c_0}{\sqrt{\pi\beta}}$	$\frac{n_0}{\sqrt{\beta}}$
$\frac{N(x, y, t)}{N(\infty, h, t)}$	$\frac{\bar{n}(\xi, \eta)}{n(\infty, 0)}$	$\frac{\sqrt{\pi\beta} [\bar{q}(\xi, \eta) - \bar{q}(\xi, \eta+2\zeta)]}{2[1 - \operatorname{ierfc}(\zeta)]}$	$\frac{\sqrt{\pi\beta}}{2} \bar{q}(\xi, \eta)$	$\bar{w}(\xi, \eta)$
$\frac{\partial}{\partial y} \bar{N}(x, y, t)$	$\frac{\partial}{\partial \eta} \bar{n}(\xi, \eta)$	$-c_0 [\bar{w}(\xi, \eta) - \bar{w}(\xi, \eta+2\zeta)]$	$-c_0 \bar{w}(\xi, \eta)$	$-\frac{n_0}{\sqrt{\beta}} \bar{s}(\xi, \eta)$
$\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \bar{N}(x, y, t)$	$\sqrt{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \bar{n}(\xi, \eta)$	$c_0 [\bar{s}(\xi, \eta) - \bar{s}(\xi, \eta+2\zeta)]$	$c_0 \bar{s}(\xi, \eta)$	$\frac{n_0}{\sqrt{\beta}} \bar{p}(\xi, \eta)$
$\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2) \frac{\partial}{\partial y} \ln \bar{c}$	$\sqrt{\beta} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \bar{c}$	$-\frac{\bar{s}(\xi, \eta) - \bar{s}(\xi, \eta+2\zeta)}{\bar{w}(\xi, \eta) - \bar{w}(\xi, \eta+2\zeta)}$	$\frac{\bar{s}(\xi, \eta)}{\bar{w}(\xi, \eta)}$	$-\frac{\bar{p}(\xi, \eta)}{\bar{s}(\xi, \eta)}$
$\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2) \frac{\partial}{\partial y} \ln \bar{N}$	$\sqrt{\beta} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \bar{N}$	$-\frac{\bar{w}(\xi, \eta) - \bar{w}(\xi, \eta+2\zeta)}{\bar{q}(\xi, \eta) - \bar{q}(\xi, \eta+2\zeta)}$	$\frac{\bar{w}(\xi, \eta)}{\bar{q}(\xi, \eta)}$	$-\frac{\bar{s}(\xi, \eta)}{\bar{w}(\xi, \eta)}$
$\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2) \frac{\partial}{\partial y} \ln \left(-\frac{\partial \bar{c}}{\partial y}\right)$	$\sqrt{\beta} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \left(-\frac{\partial \bar{c}}{\partial \eta}\right)$	$-\frac{\bar{p}(\xi, \eta) - \bar{p}(\xi, \eta+2\zeta)}{\bar{s}(\xi, \eta) - \bar{s}(\xi, \eta+2\zeta)}$	$\frac{\bar{p}(\xi, \eta)}{\bar{s}(\xi, \eta)}$	$-\frac{\bar{r}(\xi, \eta)}{\bar{p}(\xi, \eta)}$
$\sqrt{\beta}(Dt+\Omega^2) \frac{\partial}{\partial y} \ln \left(-\frac{\partial \bar{N}}{\partial y}\right)$	$\sqrt{\beta} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \left(-\frac{\partial \bar{N}}{\partial \eta}\right)$	$-\frac{\bar{s}(\xi, \eta) - \bar{s}(\xi, \eta+2\zeta)}{\bar{w}(\xi, \eta) - \bar{w}(\xi, \eta+2\zeta)}$	$\frac{\bar{s}(\xi, \eta)}{\bar{w}(\xi, \eta)}$	$-\frac{\bar{p}(\xi, \eta)}{\bar{s}(\xi, \eta)}$

図2 $d \rightarrow \infty, \xi = 0$ における W_2/Q_2 のプロファイル図3 $d \rightarrow \infty, \xi = 0$ における R_2/P_2 のプロファイル図4 $d \rightarrow \infty, \xi = 0$ における S_2/W_2 のプロファイル図5 $d \rightarrow \infty, \xi = 0$ における P_2/S_2 のプロファイル

$$Q_2(\xi, \eta) = \int_{\xi}^{\infty} q_2(\xi', \eta) d\xi'$$

$$\bar{q}_2(\xi, \eta) = \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} q_2(\xi', \eta) d\xi' \\ = \frac{Q_2(0, \eta) - Q_2(\xi, \eta)}{\xi}$$

であり、 W_2, \bar{w}_2 その他も同様である。また平均残量

$$\bar{N}(x, y, t) = \frac{1}{(x-a)} \int_a^x N(x', y, t) dx'$$

$$= \int_y^{\infty} \bar{c}(x, y', t) dy'$$

$$\bar{n}(\xi, \eta) = \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} n(\xi', \eta) d\xi' = \int_{\eta}^{\infty} \bar{c}(\xi, \eta') d\eta'$$

であることも前回と同形である。

4. データ解析法およびグラフについて

ξ が大 (または β が大) なる場合は

$Q_2(\xi, \eta), W_2(\xi, \eta), S_2(\xi, \eta), P_2(\xi, \eta), R_2(\xi, \eta) = 0$ としてよいから、平均量は

研究速報

$$\bar{q}(\xi, \eta) = \frac{1}{\xi} \int_0^\xi q(\xi', \eta) d\xi' \\ = q_1(\eta) + \frac{Q_2(0, \eta)}{\xi}, \text{ etc.}$$

である。さらに体拡散が消滅するような領域 (η または β が大) では

$$\bar{q}(\xi, \eta) \approx \bar{q}_2(\xi, \eta) \approx \frac{Q_2(0, \eta)}{\xi} \propto Q_2(0, \eta), \\ \text{etc.}$$

であるから, $Q_2(0, \eta)$, $W_2(0, \eta)$, $S_2(0, \eta)$, $P_2(0, \eta)$, $R_2(0, \eta)$ は基礎的である。しかしこれらのグラフは省略した。

次に、解の傾向を調べるためにさして重要でない定数 c_0 または N_0 を消去する。

1) 測定データーから Back-ground (以下 BG と略す) が効果的な方法で決定できる場合。

切断法では、測定値 $Y_1(y)$ および BG $B_1(y)$ と解析解との対応は

$$Y_1(y) - B_1(y) \propto \int_a^x c(x', y, t) dx' \\ = (x-a) \bar{c}(x, y, t)$$

であり、その対数微分をとり変形すると

$$-\sqrt{\beta(Dt+\Omega^2)} \frac{\partial}{\partial y} \ln [Y_1(y) - B_1(y)] \\ = \frac{\bar{s}(\xi, \eta)}{\bar{w}(\xi, \eta)} \frac{\bar{s}_2(\xi, \eta)}{\bar{w}_2(\xi, \eta)} \frac{S_2(0, \eta)}{W_2(0, \eta)} \dots W \\ = \frac{\bar{p}(\xi, \eta)}{\bar{s}(\xi, \eta)} \frac{\bar{p}_2(\xi, \eta)}{\bar{s}_2(\xi, \eta)} \frac{P_2(0, \eta)}{S_2(0, \eta)} \dots S$$

と表すことができる。ただし W, S はそれぞれ Whipple-type, Suzuoka-type の意味である。

残留法に対しては、測定値 $Y_2(y)$ および BG $B_2(y)$ と解析解の反応は

$$Y_2(y) - B_2(y) \propto \int_y^\infty dy' \int_a^x c(x', y', t) dx' \\ = (x-a) \bar{N}(x, y, t)$$

であるから

$$-\sqrt{\beta(Dt+\Omega^2)} \frac{\partial}{\partial y} \ln [Y_2(y) - B_2(y)] \\ = \frac{\bar{w}(\xi, \eta)}{\bar{q}(\xi, \eta)} \frac{\bar{w}_2(\xi, \eta)}{\bar{q}_2(\xi, \eta)} \frac{W_2(0, \eta)}{Q_2(0, \eta)} \dots W$$

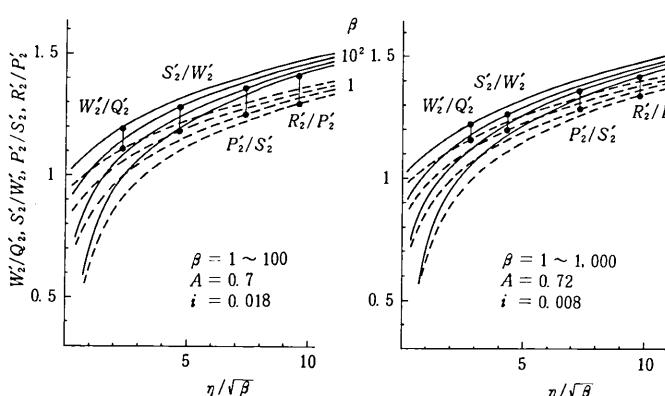


図6 Suzuoka近似式によるプロファイル

$$= \frac{\bar{s}(\xi, \eta)}{\bar{w}(\xi, \eta)} \approx \frac{\bar{s}_2(\xi, \eta)}{\bar{w}_2(\xi, \eta)} \approx \frac{S_2(0, \eta)}{W_2(0, \eta)} \dots S$$

である。

2) 測定データーからは BG が決定できなくても、この BG を定数としてよいことが分かっている場合。この場合は、 c_0 または N_0 の他に BG も消去しなければならない。したがって微分対数微分である。

切断法では

$$-\sqrt{\beta(Dt+\Omega^2)} \frac{\partial}{\partial y} \ln \left[-\frac{\partial}{\partial y} \{ Y_3(y) - B_3 \} \right] \\ = \frac{\bar{p}(\xi, \eta)}{\bar{s}(\xi, \eta)} \frac{\bar{p}_2(\xi, \eta)}{\bar{s}_2(\xi, \eta)} \frac{P_2(0, \eta)}{S_2(0, \eta)} \dots W \\ = \frac{\bar{r}(\xi, \eta)}{\bar{p}(\xi, \eta)} \frac{\bar{r}_2(\xi, \eta)}{\bar{p}_2(\xi, \eta)} \frac{R_2(0, \eta)}{P_2(0, \eta)} \dots S$$

また残留法では

$$-\sqrt{\beta(Dt+\Omega^2)} \frac{\partial}{\partial y} \ln \left[-\frac{\partial}{\partial y} \{ Y_4(y) - B_4 \} \right] \\ = \frac{\bar{s}(\xi, \eta)}{\bar{w}(\xi, \eta)} \frac{\bar{s}_2(\xi, \eta)}{\bar{w}_2(\xi, \eta)} \frac{S_2(0, \eta)}{W_2(0, \eta)} \dots W \\ = \frac{\bar{p}(\xi, \eta)}{\bar{s}(\xi, \eta)} \frac{\bar{p}_2(\xi, \eta)}{\bar{s}_2(\xi, \eta)} \frac{P_2(0, \eta)}{S_2(0, \eta)} \dots S$$

と表される。

これらのグラフ計4種類を、Fisher¹⁾およびWhippleの近似解²⁾と並記して図に示した。また基礎解⁵⁾はこれらに準ずるので、説明は省略した。

一般に、粒界拡散の座標系はおおむね

$$(\eta/\sqrt{\beta})^k$$

であることが分かっている。体拡散の薄膜解 ($k=2$) に正確に対応する指数は存在しないけれども、近似的には $k=4/3$, $6/5$ 等と与えられ、前者は漸近値として、後者は実用的な平均値として得られたものである。

5. Suzuokaの近似

Suzuoka^{3,4)} は近似式

$$-\frac{\partial \ln \bar{c}_2}{\partial (\eta/\sqrt{\beta})^{6/5}} = A \beta^i \quad \text{for } A \rightarrow \infty, \xi \rightarrow \infty \\ A = 0.7, i = 0.018 \text{ at } \beta = 1 \sim 100 \\ A = 0.72, i = 0.008 \text{ at } \beta = 1 \sim 1,000$$

を与えた。これによる本題への転換は

$$-\sqrt{\beta} \frac{\partial \ln \bar{c}_2(\infty, \eta)}{\partial \eta} = \frac{P'_2(0, \eta)}{S'_2(0, \eta)} \\ = \frac{6A\beta^i}{5} \left(\frac{\eta}{\sqrt{\beta}} \right)^{1/5}$$

となり基礎式を与えることができる。この近似式は本来 Suzuoka の薄膜解を用いる切断法のための近似であるけれども、他の方法にも拡張でき、基礎式を用いてグラフによって示した。

(1978年1月27日受理)

参考文献

- J.C. Fisher; J. Appl. Phys., 22 (1951) 74.
- R.T.P. Whipple; Phil. Mag., 45 (1954) 1225.
- T. Suzuoka; Trans. JIM, 2(1961) 25.
- T. Suzuoka; J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964) 839.
- 梅津、西川; 生産研究, 28 (1976) 447.