研究速報

UDC 539. 219. 3
548. 526

粒界拡散方程式〔2〕

Equation of Grain Boundary Diffusion 〔2〕

―― $\frac{\partial}{\partial y}u(x,\ 0,\ t)=0$ に対すに対する一般解 ――

―― General Solution for $\frac{\partial}{\partial y}u(x,\ 0,\ t)=0$ ――

梅津　清*・西川精一*
Kiyoshi UMEZU and Seiichi NISHIKAWA

1. はじめに

前々回[1]前回[2]の単純化された模型を過て，解の様子がかなりはっきりしてきたので，今回は拡散物質の総量が不変の場合に限ってその一般解を与える．

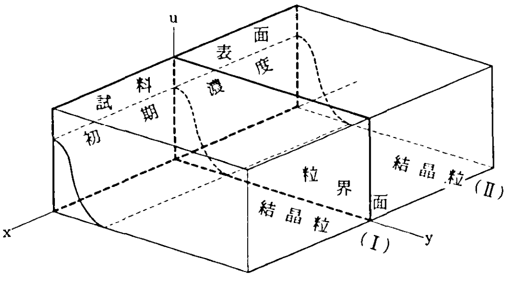
それによって我々の問題は体拡散項を求める問題に帰着する．例として，やや複雑な正規型および誤差函数型初期分布模型について述べる．

2. 初期分布模型

粒界近傍模型および初期分布を図に示した．初期分布は一様であり

$$u(x,y,0)=f(y),\quad \text{at}\quad y>0,\ |x|\geqq a \tag{1}$$

と単純化されている．ここで$u(x,y,t)$は任意の$t(>0)$時刻面上での半平面直交座標点（x, y）における拡散物質の量で，gr/cm³またはatm/cm³等の単位である．またaは粒界巾の1/2を意味する．



y軸に関して対称であるから$x>0$の四半面でだけ考えればよい．その場合$x=a$における粒界境界条件はFisher[3]の近似式

$$D'\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{D}{a}\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial t} \tag{2}$$

$$\text{or}\quad D'\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{D}{a}\frac{\partial u}{\partial x}=(\varDelta-1)\frac{\partial u}{\partial t} \tag{3}$$

によっていることは既存の全ての厳密解[1,2,4,5]と同じである．(2), (3)式のDは体拡散係数，D'は粒界拡散係数，$\varDelta$はD'/Dである．

一方，拡散物質の量$M(=\text{const})$により

$$\int_0^\infty u(\infty,y,t)dy=\int_0^\infty u_1(y,t)dy=M \tag{4}$$

の関係があるから，特殊解u_1と他の解u_2を用いて

$$u(x,y,t)=u_1(y,t)+u_2(x,y,t) \tag{5}$$

と分離可能である．

u_1は純粋に体拡散に関係しているのであるからこれを「体拡散項」と呼び，それに対応してu_2を「粒界拡散項」と呼ぶことにする．

3. 一般解

一般解はFourier(cos)―Laplace変換によって得られた．解の像表示は

$$\bar{U}(x,\mu,\lambda)=\bar{U}_1(\mu,\lambda)+\bar{U}_2(x,\mu,\lambda) \tag{6}$$

$$\bar{U}_1(\mu,\lambda)=\frac{F(\mu)}{\lambda+D\mu^2} \tag{7}$$

$$\bar{U}_2(x,\mu,\lambda)=\frac{-D(\varDelta-1)\mu^2F(\mu)}{(\lambda+D\mu^2)\left(D'\mu^2+\lambda+\frac{\sqrt{D}}{a}\sqrt{\lambda+D\mu^2}\right)}\cdot\exp\left\{\frac{-(x-a)}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda+D\mu^2}\right\} \tag{8}$$

である．したがって原函数は

$$u(x,y,t)=u_1(y,t)+u_2(x,y,t) \tag{9}$$

$$u_1(y,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_0^\infty f(y')\left[\exp\left\{\frac{-(y'+y)^2}{4Dt}\right\}+\exp\left\{\frac{-(y'-y)^2}{4Dt}\right\}\right]dy' \tag{10}$$

$$u_2(x,y,t)=\int_1^\varDelta g(\sigma)\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varDelta-1}{\varDelta-\sigma}}\left\{\frac{x-a}{\sqrt{Dt}}+\frac{\sqrt{Dt}}{a}\left(\frac{\sigma-1}{\varDelta-1}\right)\right\}\right]d\sigma \tag{11}$$

$$g(\sigma)=Dt\frac{\partial^2}{\partial y^2}u_1(y,t\sigma)\equiv\frac{\partial}{\partial\sigma}u_1(y,t\sigma) \tag{12}$$

*東京大学生産技術研究所　第4部

となる．また初期分布$f(y)$は

$$\int_0^\infty f(y)\,dy = M \tag{13}$$

で関係づけられている．

表現を簡単にするために

$$\xi=\frac{x-a}{\sqrt{Dt}},\quad \eta=\frac{y}{\sqrt{Dt}},\quad \beta=\frac{a(\Delta-1)}{\sqrt{Dt}}$$

$$m=\frac{M}{\sqrt{Dt}},\quad \eta_R=\frac{y_R}{\sqrt{Dt}}\text{(後出)},\ \omega=\frac{\Omega}{\sqrt{Dt}}\ (〃)$$

等の記号を以下で用いる。

4．正規型初期分布

初期条件が

$$u(x,y,0)=f(y)=R\exp\left\{\frac{-(y-y_R)^2}{4\Omega^2}\right\}, \tag{14}$$

$$\text{at}\quad x\geqq a,\ y>0,\ y_R\gtreqless 0,\ \Omega>0$$

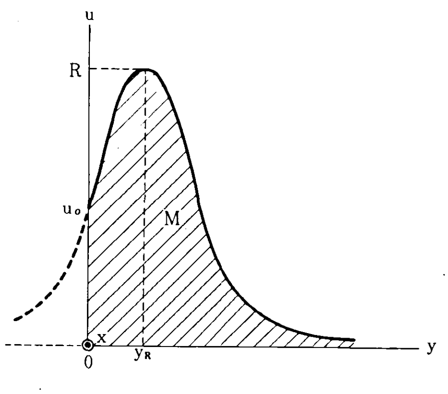
の場合を考える．Ωは初期分布の形状によって定まる定数である．(13)式との関係によって

$$R=\frac{M}{\sqrt{\pi}\,\Omega\,\mathrm{erfc}(-y_R/2\Omega)}=u_0\exp\left(\frac{y_R{}^2}{4\Omega^2}\right) \tag{15}$$

となる．ここで

$$\mathrm{erf}(X)+\mathrm{erfc}(X)=1$$
$$\mathrm{erf}(-X)=-\mathrm{erf}(X)$$

の関係がある．R, M, u_0その他種々の表記法が考えられるが，以下ではM中心で議論を進める．



(10)式によって得られた結果を記号を用いて示すと

$$u_1(y,t)=\frac{m}{2\sqrt{\pi(1+\omega^2)}\,\mathrm{erfc}(-\eta_R/2\omega)}\cdot$$

$$\cdot\left[\exp\left\{\frac{-(\eta+\eta_R)^2}{4(1+\omega^2)}\right\}\mathrm{erfc}\left\{\frac{\omega\eta-\eta_R/\omega}{2\sqrt{1+\omega^2}}\right\}\right.$$

$$\left.+\exp\left\{\frac{-(\eta-\eta_R)^2}{4(1+\omega^2)}\right\}\mathrm{erfc}\left\{\frac{-(\omega\eta+\eta_R/\omega)}{2\sqrt{1+\omega^2}}\right\}\right] \tag{16}$$

となり，この模型での体拡散項が得られた．粒界拡散項u_2は(16), (12), (11)式の順に演算を実行すればよい．

しかしこのままでは表現が簡単でない．もしも$\eta_R=0$ならば，(16)式は

$$u_1(y,t)=\frac{m}{\sqrt{\pi(1+\omega^2)}}\exp\left\{\frac{-\eta^2}{4(1+\omega^2)}\right\}$$

$$=\frac{M}{\sqrt{\pi(Dt+\Omega^2)}}\exp\left\{\frac{-y^2}{4(Dt+\Omega^2)}\right\} \tag{17}$$

したがって

$$u_1(y,t\sigma)=\frac{M}{\sqrt{\pi(Dt\sigma+\Omega^2)}}\exp\left\{\frac{-y^2}{4(Dt\sigma+\Omega^2)}\right\}$$

$$=\frac{m}{\sqrt{\pi(\sigma+\omega^2)}}\exp\left\{\frac{-\eta^2}{4(\sigma+\omega^2)}\right\} \tag{18}$$

であるから，(12)および(11)式によって

$$u_2(x,y,t)=\frac{m}{2\sqrt{\pi}}\int_1^\Delta\frac{1}{(\sigma+\omega)^{3/2}}\cdot$$

$$\cdot\left\{\frac{\eta^2}{2(\sigma+\omega^2)}-1\right\}\exp\left\{\frac{-\eta^2}{4(\sigma+\omega^2)}\right\}\cdot$$

$$\cdot\,\mathrm{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left(\xi+\frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right]d\sigma \tag{19}$$

となり簡単に表現された．一般解uは(17)式と(19)式を加えればよい．

この結果一つの新しい近似解が得られた．特に$\omega=0$の場合は（Suzuoka[5]の）薄膜源解に一致している．一般にωに関して級数展開すると

$$u=u_1+u_2=s+\omega^2\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}s+\frac{\omega^4}{2}\frac{\partial^4}{\partial\eta^4}s+\cdots \tag{20}$$

$$s=s_1+s_2 \tag{21}$$

$$s_1=\frac{m}{\sqrt{\pi}}\exp\left(\frac{-\eta^2}{4}\right) \tag{22}$$

$$s_2=\frac{m}{2\sqrt{\pi}}\int_1^\Delta\frac{1}{\sigma^{3/2}}\left(\frac{\eta^2}{2\sigma}-1\right)\exp\left(\frac{-\eta^2}{4\sigma}\right)\cdot$$

$$\cdot\,\mathrm{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left(\xi+\frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right]d\sigma \tag{23}$$

となり，薄膜源解sによって表現される．

5．誤差函数型初期分布

同様に初期条件が余誤差函数(complementary error function)

$$u(x,y,0)=f(y)=R\,\mathrm{erfc}\left(\frac{y-y_R}{2\Omega}\right), \tag{24}$$

$$\text{at}\quad x\geqq a,\ y>0,\ y_R\gtreqless 0,\ \Omega>0$$

の場合を考える．(13)式によって

$$R=\frac{M}{2\Omega\ \mathrm{ierfc}(-y_R/2\Omega)}=\frac{u_0}{\mathrm{erfc}(-y_R/2\Omega)} \tag{25}$$

である．然るに

$$\mathrm{ierfc}(X)=\int_X^\infty \mathrm{erfc}(r)\,dr$$
$$=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp(-X^2)-X\,\mathrm{erfc}(X)$$

の関係がある．体拡散項は(10)式によって

$$u_1(y,\ t)=\frac{m}{2\sqrt{\pi}\omega\,\mathrm{ierfc}(-\eta_R/2\omega)}\int_{-\eta_R/2\omega}^{\infty}\exp(-\tau^2)\cdot$$
$$\cdot\left[\mathrm{erf}\left(\frac{2\omega\tau+\eta_R+\eta}{2}\right)+\mathrm{erf}\left(\frac{2\omega\tau+\eta_R-\eta}{2}\right)\right]d\tau \quad (26)$$

$$or\quad =\frac{m}{2\sqrt{\pi}\omega\,\mathrm{ierfc}(-\eta_R/2\omega)}\cdot$$
$$\cdot\left[\int_{\eta/2}^{\infty}\exp(-\tau^2)\,\mathrm{erfc}\left(\frac{2\tau-\eta-\eta_R}{2\omega}\right)d\tau\right.$$
$$\left.+\int_{-\eta/2}^{\infty}\exp(-\tau^2)\,\mathrm{erfc}\left(\frac{2\tau+\eta-\eta_R}{2\omega}\right)d\tau\right] \quad (27)$$

となり，$\eta_R=0$の場合は

$$u_1(y,\ t)=\frac{m}{2\omega}\int_0^\infty\exp(-\tau^2)\cdot$$
$$\cdot\left[\mathrm{erf}\left(\frac{2\omega\tau+\eta}{2}\right)+\mathrm{erf}\left(\frac{2\omega\tau-\eta}{2}\right)\right]d\tau \quad (28)$$

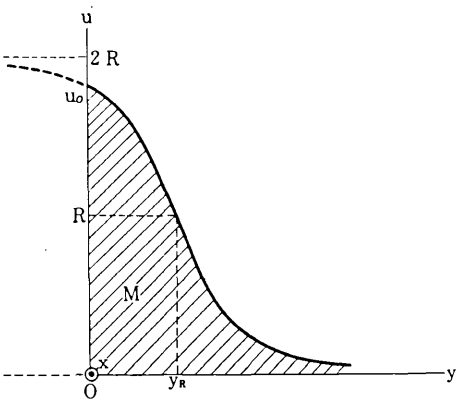
$$or\quad =m\exp\left(\frac{-\eta^2}{4}\right)\int_0^\infty\exp(-\omega^2\tau^2)\cosh(\omega\eta\tau)\,\mathrm{erfc}(\tau)\,d\tau \quad (29)$$

$$or\quad =\frac{m}{\sqrt{\pi}\omega}\int_0^\infty\frac{\exp(-\tau^2)}{\tau}\cos\left(\frac{\eta\tau}{\sqrt{1+\omega^2}}\right)\mathrm{erf}\left(\frac{\omega\tau}{\sqrt{1+\omega^2}}\right)d\tau \quad (30)$$

したがって

$$g(\sigma)=Dt\frac{\partial^2}{\partial y^2}u_1(y,t\sigma)=\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}u_1(y,t\sigma)$$
$$=\frac{-m}{\sqrt{\pi}\omega}\int_0^\infty\frac{\tau\exp(-\tau^2)}{(\sigma+\omega^2)}\cos\left(\frac{\eta\tau}{\sqrt{\sigma+\omega^2}}\right)\cdot$$
$$\cdot\ \mathrm{erf}\left(\frac{\omega\tau}{\sqrt{\sigma+\omega^2}}\right)d\tau \quad (31)$$

となり，(11)式によってu_2が得られる．



$\omega\to 0$の場合は，(28)～(30)式は

$$u_1(y,\ t)=\frac{m}{\sqrt{\pi}}\exp\left(\frac{-\eta^2}{4}\right)$$

したがって(12)式から

$$g(\sigma)=\frac{m}{2\sqrt{\pi\sigma^3}}\left(\frac{\eta^2}{2\sigma}-1\right)\exp\left(\frac{-\eta^2}{4\sigma}\right)$$

であり，(11)式によって再び薄膜源解(22)，(23)式になる．

6．ま と め

さらに簡単な表現にするために，新たな記号

$$\xi=\frac{x-a}{\sqrt{Dt}},\quad \eta_\omega=\frac{y}{\sqrt{Dt+\Omega^2}}=\frac{\eta}{\sqrt{1+\omega^2}},$$
$$m_\omega=\frac{M}{\sqrt{Dt+\Omega^2}}=\frac{m}{\sqrt{1+\omega^2}},$$
$$\varDelta_\omega=\frac{D't+\Omega^2}{Dt+\Omega^2}=\frac{\varDelta+\omega^2}{1+\omega^2},$$
$$\beta_\omega=\frac{a(D't-Dt)}{\sqrt{Dt(Dt+\Omega^2)}}=\frac{a(\varDelta_\omega-1)}{\sqrt{Dt}}=\frac{\beta}{1+\omega^2},$$
$$\kappa=\frac{\Omega}{\sqrt{Dt+\Omega^2}}=\frac{\omega}{\sqrt{1+\omega^2}}$$

を導入して$\eta_R=0$に関してだけまとめておく．

正規型では(17)，(19)式はそれぞれ

$$u_1^{[N]}(\eta_\omega)=\frac{m_\omega}{\sqrt{\pi}}\exp\left(\frac{-\eta_\omega^2}{4}\right) \quad (32)$$

$$u_2^{[N]}(\xi,\eta_\omega)=\frac{m_\omega}{2\sqrt{\pi}}\int_1^{\varDelta_\omega}\frac{1}{\sigma^{3/2}}\left(\frac{\eta_\omega^2}{2\sigma}-1\right)\exp\left(\frac{-\eta_\omega^2}{4\sigma}\right)\cdot$$
$$\cdot\ \mathrm{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varDelta_\omega-1}{\varDelta_\omega-\sigma}}\left(\xi+\frac{\sigma-1}{\beta_\omega}\right)\right]d\sigma \quad (33)$$

となり，薄膜源解(22)，(23)式に類似して表現された．

また誤差函数型では，(30)式は

$$u_1^{[E]}(\eta_\omega)=\frac{m}{\sqrt{\pi}\kappa}\int_0^\infty\frac{\exp(-\tau^2)}{\tau}\cos(\eta_\omega\tau)\,\mathrm{erf}(\kappa\tau)\,d\tau \quad (34)$$

であり，粒界拡散項は(31)式を考慮して

$$u_2^{[E]}(\xi,\eta_\omega)=\int_1^{\varDelta_\omega}g_\omega(\sigma)\,\mathrm{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varDelta_\omega-1}{\varDelta_\omega-\sigma}}\cdot\right.$$
$$\left.\cdot\left(\xi+\frac{\sigma-1}{\beta_\omega}\right)\right]d\sigma \quad (35)$$

$$g_\omega(\sigma)=(1+\omega^2)g\{\sigma+\omega^2(\sigma-1)\}$$
$$=\frac{-m_\omega}{\sqrt{\pi}\kappa}\int_0^\infty\tau\exp(-\sigma\tau^2)\cos(\eta_\omega\tau)\,\mathrm{erf}(\kappa\tau)\,d\tau \quad (36)$$

の様に表現される．

また誤差函数型を正規型で表現すると，

$$\frac{\mathrm{erf}(X)}{X}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(1-\frac{X^2}{3}+\frac{X^4}{5\cdot 2!}-\frac{X^6}{7\cdot 3!}+\cdots\cdots\right)$$

の関係によって(34)，(35)式は

$$\begin{cases} u^{|E|}=u_1^{|E|}+u_2^{|E|} \\ \quad =u^{|N|}+\dfrac{\kappa^2}{3}\dfrac{\partial^2}{\partial\eta^2}u^{|N|}+\dfrac{\kappa^4}{5\cdot 2!}\dfrac{\partial^4}{\partial\eta^4}u^{|N|}+\cdots\cdots \\ u^{|N|}=u_1^{|N|}+u_2^{|N|} \end{cases} \tag{37}$$

となり，(32), (33)式によって表現された．

7．考　　察

4，5で与えた模型によって，初期分布パラメーターΩが0ならば自動的に薄膜解に移行することを知った．これは拡散現象が本質的には正規分布に従うのであり，初期分布$f(y)$の違いによって別の形で表現されているにすぎないのであるから当然の結果である．したがってその様な実験条件を作り出すことが出来るならば，薄膜解は正規分布そのものであり，しかも（体拡散項は特に）簡便さの故に最も有効な解析手段であることは間違いない．

しかし，ここで不都合な場合が生ずる．つまり$c=u/u_{std}$の比較測定も一方では重要であるにもかかわらず，薄膜解はM以外の他の量u_{pure}，R，u_o等の標準量を中心とした解析には不適当である．その場合は他の方法（定濃度源解等）によらなければならない．今回の模型はその様な欠点を補う他の解決方法でもある．

つまり，適当な量Mによって$f(y)$がなるべく小で，しかも勾配が適当である様に前処理によってΩを定める．この様にすれば比較的大きい量Mであっても十分に満足し，しかも同一試料から2種類の解析が同時に可能となり得る．しかしその代り測定回数が大よそ倍になって非常に面倒ではある．

パラメーターΩの重要な意義は，上述の場合とは逆の場合に関してである．つまり初期分布$f(y)$が未知（したがってΩが未知）のままである．t時間拡散の後に，$y>0$の全領域で体拡散濃度分布$u_{1\,ob}(y,t)$を調べ，しかる後最も妥当な値

$$\Omega_{ob}(t)=\sqrt{Dt+\Omega^2}$$

を決定するのである．この場合Dが他の方法によって既知ならば，Ω［したがって初期分布$f(y)$］が逆想されたことになる．

一般的には，DまたはΩが未知のままであっても(22), (23)式に対し(31), (32)式が対応しているごとく，解析を遂する上で何ら支障がない．その違いは$\Omega=0$の場合は$\sqrt{Dt}$が測定値として与えられるのに対して，$\Omega\neq 0$の場合は函数関係として与えられる．

絶対初期を仮定するならば，$t=-t_o$から$t=0$までの間に粒界が存在せず，しかも$y>0$の全領域で体拡散係数D_oの純粋な体拡散過程によって，時刻$t=0$で$\Omega=\sqrt{D_o t_o}$の初期分布を形成したのである．しかる後粒界が現れ，体拡散係数がDの場でt時間拡散し，その結果

$$\Omega_{ob}(t)=\sqrt{Dt+D_o t_o}$$

$$or\ =\sqrt{D(t+t_o)}$$

として観測したと見なされる．この場合$D_o t_o$はあくまでも実測によって決定された値でないのであるから，2段階の拡散過程を適当なモデルで逆想し，最も不利な初期状態$f(y)$［$u(x,y,t)$が最も大］を都合良く解釈するか，または不明のままである．それにもかかわらず新たな座標$\xi-\eta_\omega$面上で正確に議論が展開される．

粒界拡散は，必然的に体拡散に付随して起るのであるから，体拡散の問題を避けて通るわけにはいかない．その場合やっかいな問題に直面する．

体拡散項によって$\sqrt{Dt}$または$\sqrt{Dt+\Omega^2}$を決定する場合，（測定誤差は別として）モデルを単純化したための影響を受けることになる．そうすると真に粒界拡散だけを考察していないのではないか？という疑問が生ずる．この問題が解決されない限り粒界拡散をさらに詳しく解析しょうとしても意味が無い．この場合もまたω，κ その他のパラメーターの導入が考えられる．つまり任意のt時刻測定面上で，$y>0$の全領域で体拡散濃度分布u_{1ob}を満足する様に試験的にパラメーターを決定するのである．その時(12)式の簡単な関係は非常に有効となるはずである．

ここで採りあげた2例は，その序論にずぎない．

（1975年3月28日受理）

参考文献

1）梅津・西川；生産研究，**26**（1974）318.
2）梅津・西川；生産研究，**26**（1974）391.
3）J.C.Fisher；J. Appl. Phys.，**22**（1951）74.
4）R. T. P. Whipple；Phil. Mag.，**45**（1954）1225.
5）T. Suzuoka；Trans. Japan Inst. Metals, **2**（1961）25.