

粒界拡散方程式 [1]

Equation of Grain Boundary Diffusion [1]

—初期分布 $u(x, y, 0) = u_0 \{I(y) - I(y-h)\}$ —

—Initial Distribution $u(x, y, 0) = u_0 \{I(y) - I(y-h)\}$ —

梅 津 清・西 川 精 一

Kiyoshi UMEZU and Seichi NISHIKAWA

1. はじめに

われわれは前回¹⁾, ある種の境界条件を与えてその解法の詳細を論じ, 一つの新しい解を導いた.

しかしながら, その解は積分がもう一回増えているので数値計算を行う上で不利である.

今回は, 簡単なモデルを設定し, それによって得られた解を Whipple²⁾ および Suzuoka³⁾ の解を用いて表現した.

2. 体拡散, 粒界拡散および記号に関して

体拡散に於ける有限厚解は初期条件

$$u(y, 0) = u_0 \{I(y) - I(y-h)\}, \quad \text{at } y > 0 \quad (1)$$

および境界条件

$$u_y(0, t) = 0, \quad \text{at } t > 0 \quad (2)$$

を用いて

$$u(y, t) = \frac{u_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{y-h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{y+h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}, \quad \text{at } h \leq y \quad (3)$$

$$= \frac{u_0}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{h-y}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{y+h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}, \quad \text{at } 0 < y \leq h \quad (4)$$

として与えられる. ただし t は拡散時間, D は体拡散係数, y は拡散侵入距離, $I(y)$ は単位関数, u_0 は初期濃度 (この場合の濃度とは密度の単位で, 例えば gr/cm^3 等), h は初期 $t=0$ に u_0 が分布している距離 (拡散物質が pure ならば $t=0$ における拡散物質の厚さで, $M = u_0 h$ はその時の単位表面積あたりの量), u は任意の点における濃度を意味する.

(3) 式を $0 < h < y$ (または $0 < h/\sqrt{Dt} < y/\sqrt{Dt}$) に対して h (または h/\sqrt{Dt}) の近傍で級数展開すると

$$u = \frac{u_0 h}{\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 1 + \frac{h^2}{24Dt} \left(\frac{y^2}{Dt} - 2 \right) + \dots \right\} \exp \left(-\frac{y^2}{4Dt} \right) \quad (5)$$

となる. ただし u_0, h は任意の有限量 (定数) であり, $u_0 h = M$ の関係がある (u_0 または h を変数と見なすの

であれば M もまた変数であることに注意).

これはまた $0 < h \ll y$ と見なせるのであれば任意の有限量 u_0, h に対して (5) 式は

$$u \approx \frac{u_0 h}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{y^2}{4Dt} \right) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{y^2}{4Dt} \right) \quad (6)$$

と近似される.

一方, 条件 $u(y, 0) = M\delta(y)$ [ただし $\delta(y)$ はデルタ関数], および $u_y(0, t) = 0$ によって得られた解は

$$u = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{y^2}{4Dt} \right) \quad (7)$$

となるが, これは薄膜解とよばれている.

したがって (6) 式または (3), (5) 式で $h \rightarrow 0, u_0 \rightarrow \infty$, かつ $u_0 h = M = \text{const}$ とすれば, 薄膜解 (7) 式が形式的に得られることが分る.

(6) 式と (7) 式はその意味あいを異にするが, 拡張解釈して (6) 式をも薄膜解とよぶことにする.

(7) 式に対応する粒界拡散解は, Suzuoka が

$$u^s(\xi, \eta, \beta) = s_1(\eta) + s_2(\xi, \eta, \beta) \quad (8)$$

$$s_1(\eta) = \frac{m}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4} \right) \quad (9)$$

$$s_2(\xi, \eta, \beta) = \frac{m}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\xi} \left(\frac{\eta^2}{2\sigma} - 1 \right) \exp \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} \right) \times \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta} \right) \right] \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (10)$$

として与えた. ただし

$$\xi = \frac{x-a}{\sqrt{Dt}}, \quad \eta = \frac{y}{\sqrt{Dt}}, \quad m = \frac{M}{\sqrt{Dt}},$$

$$\Delta = \frac{D'}{D}, \quad \beta = \frac{a(D-1)}{\sqrt{Dt}}$$

と置き換えて表現されている. ここで D' は粒界拡散係数, a は粒界幅の 1/2 である. これはまた同様に (6) 式の意味をも含めて Suzuoka の解とよぶことにする.

また以後では

$$\zeta = \frac{h}{\sqrt{Dt}}, \quad m = u_0 \zeta$$

の置き換えも用いる.

われわれは, h が比較的大きい場合の (3), (4), (5)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報
式に対応してその解を与えた。

また後で Whipple の解も用いるので、ここで表わしておく。これは体拡散での定濃度源解に対応するもので、初期条件 $u(x, y, 0)=0$ 、境界条件 $u(x, 0, t)=u_0 = \text{const}$ に対して得られたものである。

$$u^w(\xi, \eta, \beta) = w_1(\eta) + w_2(\xi, \eta, \beta) \quad (11)$$

$$w_1(\eta) = u_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right) \quad (12)$$

$$w_2(\xi, \eta, \beta) = \frac{u_0 \eta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^{\Delta} \exp\left(\frac{-\eta^2}{4\sigma}\right) \times \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] \frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \quad (13)$$

3. 粒界近傍模型

問題を解くにあたって、図に示した様に簡単な模型を設定し、次の仮定を置いた。

- a) 初期濃度分布は $y > 0$ および、(少なくとも) $|x| \geq a$ に対して x には無関係に

$$u(x, y, 0) = u_0 \{I(y) - I(y-h)\} \quad (14)$$
 であるものとする。
- b) $t > 0$ の任意の時刻において、表面境界条件

$$u_y(x, 0, t) = 0, \quad \text{at } |x| > a \quad (15)$$
 を満足するものとする。
- c) 半平面 $y > 0$ の領域に幅 $2a$ の粒界が表面に直交して存在し、その粒界内での拡散係数は $y > 0$ の全ての領域で一定値 (D') を有するものとする。
- d) $y > 0, |x| > a$ の全領域で、拡散係数は一定値 (D) であるものとする。
- e) $x = \pm a$ に於ける粒界境界条件は、 $y > 0$ の全ての領域で Fisher⁴⁾ の条件

$$\left. \begin{aligned} D' \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{D}{a} \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial u}{\partial t} \\ \text{or } D' \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{D}{a} \frac{\partial u}{\partial x} &= (\Delta - 1) \frac{\partial u}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

に従うものとする。ここで a は粒界幅の $1/2$ 、 $\Delta = D'/D$ である。

4. 問題のまとめ

y 軸に関して対称であるから $y > 0, x > 0$ の四半面で議論すればよい。また興味ある問題は一般に $x > a$ に限してである。

われわれの問題は $y > 0, x > a, t > 0$ に対して

$$D \{u_{xx}(x, y, t) + u_{yy}(x, y, t)\} = u_t(x, y, t) \quad (17)$$

として与えられる二次元の拡散方程式である。また 3 で設けた仮定によって初期および境界条件を与えることが

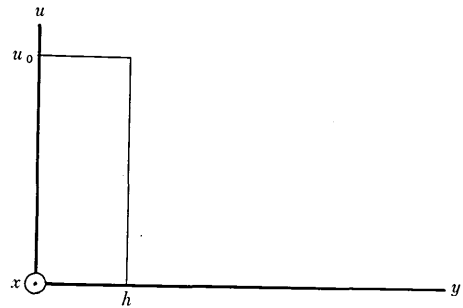
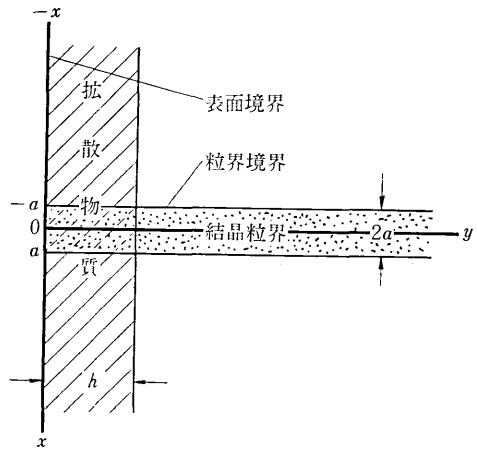


図 粒界近傍模型(上)および初期濃度分布(下)

出来る。

$$u(x, y, 0) = u_0 \{I(y) - I(y-h)\} \quad (18)$$

$$u(x, \infty, t) = u_y(x, \infty, t) = 0 \quad (19)$$

$$u_y(x, 0, t) = 0 \quad (20)$$

$$u_x(\infty, y, t) = 0 \quad (21)$$

$$D' u_{xx}(a, y, t) - \frac{D}{a} u_x(a, y, t) = (\Delta - 1) u_t(a, y, t) \quad (22)$$

5. 逆変換および解の二三の表現

解法の詳細は前回に論じたので、この項では要点だけを示した。

今回もまた Fourier-Laplace 変換^{5,6,7)}によって求められたが、Fourier 変換は cos-変換であることが前回と異なる。

われわれの問題に対して得られた解の像空間における表現は

$$\bar{U}(x, \mu, \lambda) = \bar{U}_1(\mu, \lambda) + \bar{U}_2(x, \mu, \lambda) \quad (23)$$

$$\bar{U}_1(\mu, \lambda) = \frac{u_0 \sin \mu h}{\mu(\lambda + D\mu^2)} \quad (24)$$

$$\bar{U}_2(x, \mu, \lambda) = \frac{-u_0 D(\lambda - 1)\mu \sin \mu h}{(\lambda + D\mu^2) \left(D'\mu^2 + \lambda + \frac{\sqrt{D}}{a} \sqrt{\lambda + D\mu^2} \right)} \times \exp\left(-\frac{x-a}{\sqrt{D}} \sqrt{\lambda + D\mu^2}\right) \quad (25)$$

となった。この解の Laplace 逆変換 $\bar{U} \xrightarrow{\lambda \rightarrow t} U$ は

$$U(x, \mu, t) = U_1(\mu, t) + U_2(x, \mu, t) \quad (26)$$

$$U_1(\mu, t) = \frac{u_0 \sin \mu h}{\mu} \exp(-Dt\mu^2) \quad (27)$$

$$U_2(x, \mu, t) = -u_0 D t \int_1^D \mu \sin \mu h \exp(-Dt\mu^2\sigma) \times \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D-1}{D-\sigma}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] d\sigma \quad (28)$$

である。

次に(27)式の Fourier 逆変換 $U_1 \xrightarrow{\mu \rightarrow y} u_1$ に関しては

$$u_1(y, t) = \frac{2u_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin \mu h \cos \mu y}{\mu} \exp(-Dt\mu^2) d\mu \quad (29)$$

となるが、ここで

$$2 \sin \mu h \cos \mu y = \sin \mu(y+h) - \sin \mu(y-h)$$

であることに注意すれば

$$u_1(y, t) \equiv u_1(\eta) = \frac{u_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta-\zeta}{2}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta+\zeta}{2}\right) \right\}, \text{ at } \zeta \leq \eta \quad (30)$$

$$= \frac{u_0}{2} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{\zeta-\eta}{2}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\zeta+\eta}{2}\right) \right\}, \text{ at } 0 < \eta \leq \zeta \quad (31)$$

となり、ふたたび(3)、(4)式と同じ結果が得られた。

次に逆変換 $U_2 \xrightarrow{\mu \rightarrow y} u_2$ に関しては、(28)式から

$$u_2(x, y, t) \equiv u_2(\xi, \eta, \beta) = \frac{u_0}{4\sqrt{\pi}} \int_1^D \left[(\eta - \zeta) \exp\left\{-\frac{(\eta - \zeta)^2}{4\sigma}\right\} - (\eta + \zeta) \exp\left\{-\frac{(\eta + \zeta)^2}{4\sigma}\right\} \right] \times \frac{1}{\sigma^{3/2}} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D-1}{D-\beta}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] d\sigma, \text{ at } 0 < \eta \quad (32)$$

となるからこれは Whipple の解(13)式によって書き換えられる。

$$u_2(\xi, \eta, \beta) = \frac{1}{2} \{ \tau_{22}(\xi, \eta - \zeta, \beta) - \tau_{22}(\xi, \eta + \zeta, \beta) \}, \text{ at } 0 < \eta \quad (33)$$

次に $0 < \zeta < \eta$ に対して、(33)式は ζ の近傍で

$$u_2(\xi, \eta, \beta)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\zeta^k}{k!} \left\{ (-1)^k \frac{\partial^k}{\partial \eta^k} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) - \frac{\partial^k}{\partial \eta^k} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) \right\} = - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \eta} \right)^{2k+1} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) = -\zeta \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) + \frac{\zeta^2}{3!} \frac{\partial^3}{\partial \eta^3} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) + \dots \right\} \quad (34)$$

と級数展開される。

今度は他の展開形で表現する。

$$\sin \mu h = \mu h - \frac{\mu^3 h^3}{3!} + \frac{\mu^5 h^5}{5!} - \dots$$

であるから

$$-u_0 D t \mu \sin \mu h \exp(-Dt\sigma\mu^2) \xrightarrow{\mu \rightarrow y} -\frac{2u_0 D t}{\pi} \int_0^\infty \mu \sin \mu h \cos \mu y \exp(-Dt\sigma\mu^2) d\mu = -\frac{2u_0 h D t}{\pi} \int_0^\infty \mu^2 \left(1 - \frac{\mu^2 h^2}{3!} + \dots \right) \times \cos \mu y \exp(-Dt\sigma\mu^2) d\mu$$

となり、その初項は

$$\frac{u_0 h}{2\sqrt{\pi} D t \sigma^3} \left(\frac{y^2}{2Dt\sigma} - 1 \right) \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt\sigma}\right)$$

したがって(28)式の初項は

$$\frac{u_0 \zeta}{2\sqrt{\pi}} \int_1^D \frac{1}{\sigma^{3/2}} \left(\frac{\eta^2}{2\sigma} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \times \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D-1}{D-\sigma}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] d\sigma$$

となる。これは(10)式で示した Suzuoka の解 $s_2(\xi, \eta, \beta)$ に一致する。第二項以下も同様に

$$u_2(\xi, \eta, \beta) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)!} \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \eta} \right)^{2k} s_2(\xi, \eta, \beta) = s_2(\xi, \eta, \beta) + \frac{\zeta^2}{3!} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} s_2(\xi, \eta, \beta) + \dots \quad (35)$$

として与えられる。これは体拡散解(5)式に対応する粒子拡散解の展開形である。

(34)、(35)式の対比によって次の簡単な関係が成り立つことが分る。

$$-\zeta \frac{\partial}{\partial \eta} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) = s_2(\xi, \eta, \beta) \quad (36)$$

したがって $0 < \zeta \ll \eta$ 、 $u_0 = \text{const}$ に対するわれわれの解は、展開形の初項によって

$$u(\xi, \eta, \beta) = u_1(\eta) + u_2(\xi, \eta, \beta) \quad (37)$$

$$u_1(\eta) \approx \frac{m}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{4}\right) \quad (38)$$

$$u_2(\xi, \eta, \beta) \approx -\zeta \frac{\partial}{\partial \eta} \tau_{22}(\xi, \eta, \beta) = s_2(\xi, \eta, \beta) \quad (39)$$

研究速報
と近似される。これはまた $\zeta \rightarrow 0$, $u_0 \rightarrow \infty$, $u_0 \zeta = m = \text{const}$ ならば上の式の「 \approx 」は「 $=$ 」と置き換えられる。

6. まとめと考察

以上われわれの与えた模型に対する解は Whipple および Suzuoka の解を用いて簡単に

$$u(\xi, \eta, \beta) = u_1(\eta) + u_2(\xi, \eta, \beta) \quad (40)$$

$$u_1(\eta) = \frac{u_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta - \zeta}{2} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta + \zeta}{2} \right) \right\}, \text{ at } \zeta \leq \eta \quad (41)$$

$$= \frac{u_0}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\zeta - \eta}{2} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{\zeta + \eta}{2} \right) \right\}, \text{ at } 0 < \eta \leq \zeta \quad (42)$$

$$u_2(\xi, \eta, \beta) = \frac{1}{2} \{ w_2(\xi, \eta - \zeta, \beta) - w_2(\xi, \eta + \zeta, \beta) \}, \text{ at } 0 < \eta \quad (43)$$

とまとめることができる。また展開形では $0 < \zeta < \eta$ に限して

$$u_1(\eta) = \frac{m}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4} \right) + \frac{\zeta^2}{3!} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left\{ \frac{m}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4} \right) \right\} + \dots \quad (44)$$

$$u_2(\xi, \eta, \beta) = s_2(\xi, \eta, \beta) + \frac{\zeta^2}{3!} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} s_2(\xi, \eta, \beta) + \dots \quad (45)$$

$$\text{or } = -\zeta \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} w_2(\xi, \eta, \beta) + \frac{\zeta^2}{3!} \frac{\partial^3}{\partial \eta^3} w_2(\xi, \eta, \beta) + \dots \right\} \quad (46)$$

と表現される。

したがってわれわれの解では

$$\frac{u_0}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) \iff w_2(\xi, \eta, \beta)$$

[const-bulk] [const-boundary]

$$\frac{m}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4} \right) \iff s_2(\xi, \eta, \beta)$$

[thin-bulk] [thin-boundary]

の対称的關係が存在する。

近似展開形でのわれわれの関心事は次の様に要約される。

実際、実験条件は u_0 が拡散物質の種類によって定まる有限値 (一定値) である。その場合厚さ h が測定点 y_{00} に比べて十分に小さいならば、正しい解析が成されるであろう。しかし一方では $u_0 h = M$ なのであるから M も小となって測定が困難になるか、または測定できたとしても誤差が大きいでであろう。

その代り、厚さ h を比較的大にして高次の項までを解として採用する。体拡散項において (44) 式の二項目までを解として採用したのであれば、それと等価な粒界拡散

項の近似解は (45) 式によって簡単に二項目までを計算できる。

まとめて示せば

$$\begin{cases} u = u_1 + u_2 \\ u_1 \approx \frac{m}{\sqrt{\pi}} \left\{ 1 + \frac{\zeta^2(\eta^2 - 2)}{24} \right\} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4} \right) \\ u_2 \approx \frac{m}{2\sqrt{\pi}} \int_1^D \frac{f(\eta, \sigma)}{\sigma^{3/2}} \exp \left(-\frac{\eta^2}{4\sigma} \right) \\ \quad \times \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{D-1}{D-\sigma}} \left(\xi + \frac{\sigma-1}{\beta} \right) \right] d\sigma \\ f(\eta, \sigma) = \frac{\eta^2}{2\sigma} - 1 + \frac{\zeta^2}{12\sigma} \left(1 - \frac{2\eta^2 + \eta}{\sigma} + \frac{\eta^4}{4\sigma^2} \right) \end{cases}$$

のようになる。

7. むすび

以上簡単なモデルから一つの新しい解を導いた。

これはまた体拡散での有限厚解に厳密に対応する解であることも分った。

この解はまた、その輪郭を明らかにしなければならぬが、それは他の表題「粒界拡散の数値計算」(予定) で論ずる。

本表題では、興味ある新たなモデルが発見されたならばその解析解を論じ、数値計算の便宜をはかるためにできるだけ少ない基本解で表現することを試みる。

(1974年8月2日受理)

参考文献

- 1) 梅津・西川; 生産研究, 26 (1974) 318.
- 2) R. T. P. Whipple; Phil. Mag., 45 (1954) 1225.
- 3) T. Suzuoka; Trans. Jap. Inst. Metals, 2(1961)25. " ; J. Phys. Soc. Jap., 19 (1964) 839.
- 4) J. C. Fisher; J. Appl. Phys., 22 (1951) 74.
- 5) R. V. Churchill; Operational Mathematics, (邦訳) 「応用ラプラス変換」- 彰国社.
- 6) 武田晋一郎; 「演算子法演習」- 培風館.
- 7) Ian N. Sneddon; 「Fourier Transforms」- Mac Graw-Hill Book Company.

追

前回の報告中¹⁾, 二三の error が発見された。

321 頁左列 1~2 行目は

$$\left\{ \sigma/t = \tau^2 \text{ と置いて変形すれば} \right. \\ \left. w_1(x, y, t) = \int_0^{1/2hrw_0(x, y, t\tau^2)} \frac{1}{\sqrt{\pi} D \tau} \exp \left\{ -\frac{h^2}{D t (1-\tau^2)} \right\} d\tau \right\}$$

であり、同頁右列 3 行目は

$$\left[u_{\text{const}} = u_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta}{2} \right) = u_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{\eta - \zeta}{2} \right) \right]$$

である。訂正願いたい。