研　究　速　報

UDC 669.017.1
539.219.3

金属における粒界拡散のもう一つの解

Another Solution for Grain Boundary Diffusion in Metals

梅 津　清*・西 川 精 一*
Kiyoshi UMEZU and Seiichi NISHIKAWA

1. はじめに

粒界拡散方程式は，体拡散方程式と同様，拡散物質の存在する表面境界条件に関しては，次の二種類に分けることが出来る．

A．拡散時間に関係なく表面濃度が一定の場合．

B．拡散物質の総量が不変の場合．

Fisher[1] 及び Whipple[2] によって求められた解はAの場合に相当し，Suzuoka[3,4] の解はBの場合の薄膜解とよばれる特別な例である．

Aの代表例である Whipple の解に対して，われわれがこれから与えようとするものはBの場合の拡散物質に厚さhを考慮した厳密解のひとつとなるであろう．

ここで用いられる u_0 及びuはそれぞれ「標準とする拡散物質の単位体積中に含まれる量」及び「任意の点(x, y)における単位体積あたりの拡散物質の量」を意味し，媒体となる物質が何であるかを問わない量である．われわれもまた習慣に従って u_0 及びuを「濃度」と呼ぶことにする（一般的に用いられている「濃度」とはその意味あいを異にすることに注意を要する）．

体拡散に関しては次の三つの式が代表例であろう．

$$u=u_0\,\mathrm{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{1}$$

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

$$u=\frac{u_0}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left(\frac{y-h}{2\sqrt{Dt}}\right)-\mathrm{erfc}\left(\frac{y+h}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\},\ (\mathrm{at}\ y\geqq h) \tag{3}$$

ただしyは拡散侵入方向，hは初期において表面に付着している拡散物質の厚さ，Mは初期において表面に付着している拡散物質の単位面積あたりの量である．

粒界拡散に関しては，(1)及び(2)に対応する解はそれぞれ Whipple, Suzuoka によって得られたが，われわれの得た解は(3)に対応するものである．

2. 記号のまとめと Fourier-Laplace 変換

ここで，用いられる記号をまとめて，以後注釈なしに適宜用いることにする．

Whipple が用いた便利な記法がある．

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

等であるが，さらに時刻 $t=0$ における拡散物質の厚さを h，その時の濃度を u_0，単位面積あたりの量をMとし，

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

等の記号を用いる．

この種の解は Whipple が Fourier-Laplace 変換法を用いて，その厳密解を得るのに成功したが，われわれもまたこの方法を用いることにする．詳しくいうならば，座標yに関しては $y\to\mu$ の Fourier 変換を行ない，時間tに関しては $t\to\lambda$ の Laplace 変換である．簡単に

$$u \underset{y\to\mu}{\supset} U \underset{t\to\lambda}{\supset} \bar{U},\quad u \underset{t\to\lambda}{\supset} U \underset{y\to\mu}{\supset} \bar{U},\quad \bar{U}\subset\subset u$$

等と略記することにする．したがって変換後の像領域における濃度は

$$\bar{U}(x,\mu,\lambda)=\int_0^\infty e^{-\lambda t}dt\int_0^\infty \sin\mu y\, u(x,y,t)dy \tag{4}$$

であり，その逆変換は

$$u(x,y,t)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\sin\mu y\, d\mu\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty}^{i\infty}e^{\lambda t}\bar{U}(x,\mu,\lambda)d\lambda \tag{5}$$

であるが，Laplace 変換，逆変換に関しては直接計算することはしないでその対応表を用意した[5,6,7]．

3. 境界条件

ここで用いられる境界条件は図に示した様に二種類が関与するが，これを区別するために一方を「表面境界条件」，他方を「粒界境界条件」と呼ぶことにする．

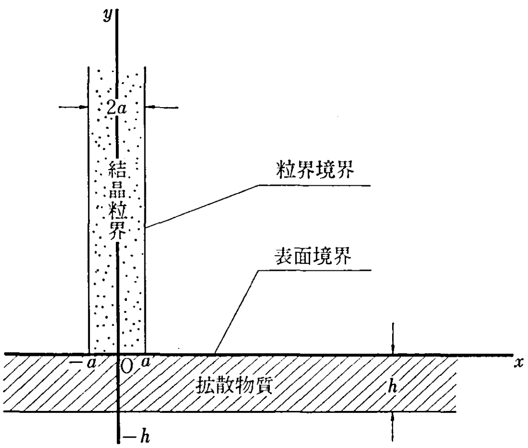
粒界境界条件は Fisher によって最初に与えられた．

$$\left.\begin{aligned} &D'\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{D}{a}\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial t}\\ \text{or}\quad &D'\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{D}{a}\frac{\partial u}{\partial x}=(\Delta-1)\frac{\partial u}{\partial t}\end{aligned}\right\}(\mathrm{at}\ x=a) \tag{6}$$

ここでDは体拡散係数，D'は粒界拡散係数，さらに $\Delta=D'/D$ である．またaは粒界幅の2分の1である．

われわれもまた Whipple, Suzuoka と同様，粒界境界条件は(6)をそのまま用いることにする．

* 東京大学生産技術研究所　第4部



一方(3)式において $y=h$ に原点を置き換えると

$$u=\frac{u_0}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right)-\mathrm{erfc}\left(\frac{y+2h}{2\sqrt{Dt}}\right)\right\},\quad (\mathrm{at}\ y\geqq 0)\qquad (7)$$

となり，$y=0$ の場合には

$$u=\frac{u_0}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{h}{\sqrt{Dt}}\right)$$

であるから，これをわれわれの問題の $y=0$ に対する表面境界条件 $u(x,0,t)$ と近似した．(7)式に厳密に対応する解は $u_y(x,-h,t)=0$ としなければならないが，ここでは考えない．

4. 粒界拡散方程式

二次平面における拡散方程式は簡単に

$$D\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)=\frac{\partial u}{\partial t},\quad (\mathrm{at}\ x>a,\ \ y>0)\qquad (8)$$

と表わされる．また境界条件及び初期条件をまとめると

$$\begin{cases} u(x,y,0)=0, \quad (\mathrm{at}\ y>0) & (9)\\ u(x,0,t)=\dfrac{u_0}{2}\,\mathrm{erf}\left(\dfrac{h}{\sqrt{Dt}}\right), \quad (\mathrm{at}\ t>0) & (10)\\ u(x,\infty,t)=u_y(x,\infty,t)=0 & (11)\\ u_x(\infty,y,t)=0 & (12)\\ D'u_{xx}(x,y,t)-\dfrac{D}{a}u_x(x,y,t)=(\Delta-1)u_t(x,y,t), & \\ \qquad\qquad (\mathrm{at}\ x=a) & (13)\end{cases}$$

さて(8)式の Fourier 変換 $(y\to\mu)$ は

$$D\left[U_{xx}+\int_0^\infty \sin\mu y\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}dy\right]=U_t\qquad (8\text{-}1)$$

であるが，左辺の第2項は部分積分によって変形し，条件(10)，(11)を用いれば

$$D\left[U_{xx}-\mu^2 U+\frac{u_0\mu}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{h}{\sqrt{Dt}}\right)\right]=U_t\qquad (8\text{-}2)$$

また(13)式を Fourier 変換すれば

$$D'U_{xx}-\frac{D}{a}U_x=(\Delta-1)U_t,\quad (\mathrm{at}\ x=a)\qquad (13\text{-}1)$$

さらに(8-2)及び(13-1)式の Laplace 変換 $(t\to\lambda)$ は，(9)及び

$$\mathrm{erf}\left(\frac{h}{\sqrt{Dt}}\right)\underset{t\to\lambda}{\supset}\frac{1}{\lambda}\left\{1-\exp\left(-\frac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\right\}$$

であることに注意して

$$D\left[\overline{U}_{xx}+\frac{u_0\mu}{2\lambda}\left\{1-\exp\left(-\frac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\right\}-\mu^2\overline{U}\right]=\lambda\overline{U}\qquad (8\text{-}3)$$

$$D'\overline{U}_{xx}-\frac{D}{a}\overline{U}_x=(\Delta-1)\lambda\overline{U},\quad (\mathrm{at}\ x=a)\qquad (13\text{-}2)$$

常微分方程式(8-3)の解は，(12)及び(13-2)式を考慮して簡単に得られる．

$$\begin{cases} \overline{U}=\overline{U}_1+\overline{U}_2 & (14)\\ \overline{U}_1\equiv\overline{U}_1(\mu,\lambda)=\dfrac{u_0D\mu\left\{1-\exp\left(-\dfrac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\right\}}{2\lambda(\lambda+D\mu^2)} & (15)\\ \overline{U}_2\equiv\overline{U}_2(x,\mu,\lambda) & \\ =\dfrac{u_0D\mu(\Delta-1)\left\{1-\exp\left(-\dfrac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\right\}\cdot}{2(\lambda+D\mu^2)\cdot} & \\ \qquad \dfrac{\cdot\exp\left\{-\dfrac{(x-a)}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda+D\mu^2}\right\}}{\cdot\left(D'\mu^2+\dfrac{\sqrt{D}}{a}\sqrt{\lambda+D\mu^2}+\lambda\right)} & (16)\end{cases}$$

故に像空間における濃度が求まった．

今度は逆変換によって原空間での濃度を求める．$\overline{U}_1$ に対しては

$$\overline{U}_1(\mu,\lambda)\subset U_1(y,\lambda)$$
$$=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\overline{U}_1(\mu,\lambda)\sin\mu y\,d\mu$$
$$=\frac{u_0\left\{1-\exp\left(-\dfrac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\right\}}{\pi\lambda}\int_0^\infty\frac{\mu\sin\mu y}{\left(\mu^2+\dfrac{\lambda}{D}\right)}d\mu$$
$$=\frac{u_0}{2\lambda}\left\{\exp\left(-\frac{y}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)-\exp\left(-\frac{y+2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\right\}$$

ここで

$$\frac{1}{\lambda}\exp\left(-\frac{y}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\underset{\lambda\to t}{\subset}\mathrm{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

等に注意すれば

$$U_1(y,\lambda)\subset u_1(y,t)$$
$$=\frac{u_0}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right)-\mathrm{erfc}\left(\frac{\eta}{2}+\zeta\right)\right\}\qquad (17)$$

となり(7)式に一致する解が得られた．

次に $\overline{U}_2$ である．議論を簡単にするために，(16)式を次の様に置き換える．

$$\left\{\begin{aligned}&\overline{U}_2=\frac{u_0}{2}(\overline{W}_0-\overline{W}_1) &(18)\\&\overline{W}_0\equiv\overline{W}_0(x,\mu,\lambda)\\&=\frac{D\mu(\Delta-1)\exp\left\{-\frac{(x-a)}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda+D\mu^2}\right\}}{(\lambda+D\mu^2)\left(D'\mu^2+\frac{\sqrt{D}}{a}\sqrt{\lambda+D\mu^2}+\lambda\right)} &(19)\\&\overline{W}_1\equiv\overline{W}_1(x,\mu,\lambda)\\&=\exp\left(-\frac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\overline{W}_0(x,\mu,\lambda) &(20)\end{aligned}\right.$$

さらに(19)式は次の様に書き換えられる．

$$\overline{W}_0(x,\mu,\lambda-D\mu^2)=\frac{D\mu(\Delta-1)\exp\left\{-\frac{(x-a)}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right\}}{\lambda\left\{D(\Delta-1)\mu^2+\frac{\sqrt{D}}{a}\sqrt{\lambda}+\lambda\right\}} \tag{19-1}$$

また

$$\left\{D(\Delta-1)\mu^2+\frac{\sqrt{D}}{a}\sqrt{\lambda}+\lambda\right\}^{-1}$$
$$=\int_1^\infty\exp\left[-\left\{D(\Delta-1)\mu^2+\frac{\sqrt{D}}{a}\sqrt{\lambda}+\lambda\right\}(\tau-1)\right]d\tau$$

であることに注意すれば，(19-1)式は

$$\overline{W}_0(x,\mu,\lambda-D\mu^2)$$
$$=\frac{D(\Delta-1)\mu}{\lambda}\int_0^\infty\exp\left[-D(\Delta-1)(\tau-1)\mu^2\right.$$
$$\left.-\lambda(\tau-1)-\sqrt{\lambda}\left\{(\tau-1)\frac{\sqrt{D}}{a}+\frac{(x-a)}{\sqrt{D}}\right\}\right]d\tau \tag{19-2}$$

と変形される．この逆変換（$\lambda\to t$）を求めるのに

$$\frac{1}{\lambda}\exp\left[-\sqrt{\lambda}\left\{(\tau-1)\frac{\sqrt{D}}{a}+\frac{x-a}{\sqrt{D}}\right\}\right]$$
$$\underset{\lambda\to t}{\subset}\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2\sqrt{t}}\left\{(\tau-1)\frac{\sqrt{D}}{a}+\frac{x-a}{\sqrt{D}}\right\}\right]$$

及び移動則によって，(19-2)式は

$$\overline{W}_0(x,\mu,\lambda-D\mu^2)$$
$$\subset D(\Delta-1)\mu\int_1^{t+1}\exp\{-D(\Delta-1)(\tau-1)\mu^2\}$$
$$\times\operatorname{erfc}\left[\frac{(\tau-1)\frac{\sqrt{D}}{a}+\frac{(x-a)}{\sqrt{D}}}{2\sqrt{t-(\tau-1)}}\right]d\tau \tag{19-3}$$

これはまた減衰則を考慮すれば

$$\overline{W}_0(x,\mu,\lambda)\subset W_0(x,\mu,t)$$
$$=D(\Delta-1)\mu\int_1^{t+1}\exp\left[-\{t+(\Delta-1)(\tau-1)\}D\mu^2\right]$$
$$\times\operatorname{erfc}\left[\frac{(\tau-1)\frac{\sqrt{D}}{a}+\frac{(x-a)}{\sqrt{D}}}{2\sqrt{t-(\tau-1)}}\right]d\tau \tag{19-4}$$

$1+((\Delta-1)(\tau-1))/t=\sigma$ と置いて変形すると

$$W_0(x,\mu,t)$$
$$=Dt\mu\int_1^\Delta\exp(-Dt\mu^2\sigma)$$
$$\times\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left\{\frac{x-a}{\sqrt{Dt}}+\frac{(\sigma-1)\sqrt{Dt}}{(\Delta-1)a}\right\}\right]d\sigma \tag{19-5}$$

さらに

$$\mu\exp(-Dt\mu^2\sigma)$$
$$\underset{\mu\to y}{\subset}\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^\infty\mu\sin\mu y\exp(-Dt\mu^2\sigma)d\mu$$
$$=\frac{y}{2Dt\sigma\sqrt{\pi Dt\sigma}}\exp\left(-\frac{y^2}{4Dt\sigma}\right)$$

であるから，Fourier 逆変換（$\mu\to y$）は

$$W_0(x,\mu,t)\subset w_0(x,y,t)$$
$$=\frac{y}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_1^\Delta\exp\left(-\frac{y^2}{4Dt\sigma}\right)$$
$$\times\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left\{\frac{x-a}{\sqrt{Dt}}+\frac{(\sigma-1)\sqrt{Dt}}{(\Delta-1)a}\right\}\right]\frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}} \tag{19-6}$$

故に

$$w_0(x,y,t)\equiv w_0(\xi,\eta,\beta)$$
$$=\frac{\eta}{2\sqrt{\pi}}\int_1^\Delta\exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left\{\xi+\frac{(\sigma-1)}{\beta}\right\}\right]\frac{d\sigma}{\sigma^{3/2}}$$

したがって像函数 $\overline{W}_0$ に対する原函数 w_0 が求まった．これは Whipple が求めた解に一致している．

次に(20)式における像函数 $\overline{W}_1$ から原函数 w_1 を求めることにする．

$$\exp\left(-\frac{2h}{\sqrt{D}}\sqrt{\lambda}\right)\underset{\lambda\to t}{\subset}\frac{h}{\sqrt{\pi Dt^3}}\exp\left(-\frac{h^2}{Dt}\right)$$

の関係及び，$\overline{W}_0(x,\mu,\lambda)\subset W_0(x,\mu,t)$ によって合成則により，(20)式は

$$\overline{W}_1\underset{\lambda\to t}{\subset}W_1$$
$$=\left[\frac{h}{\sqrt{\pi Dt^3}}\exp\left(-\frac{h^2}{Dt}\right)\right]*W_0(x,\mu,t)$$
$$=\int_0^t\frac{hW_0(x,\mu,t-\tau)}{\sqrt{\pi D\tau^3}}\exp\left(-\frac{h^2}{D\tau}\right)d\tau$$
$$\text{or}\quad=\int_0^t\frac{hW_0(x,\mu,\tau)}{\sqrt{\pi D(t-\tau)^3}}\exp\left(-\frac{h^2}{D(t-\tau)}\right)d\tau \tag{20-1}$$

したがって

$$\overline{W}_1\subset\subset w_1\equiv w_1(x,y,t)$$
$$=\int_0^t\frac{h\exp\left\{-\frac{h^2}{D(t-\sigma)}\right\}}{\sqrt{\pi D(t-\sigma)^3}}\int_{-\infty}^\infty\frac{\sin\mu y}{\pi}W_0(x,\mu,\sigma)d\mu d\sigma$$
$$=\int_0^t\frac{hw_0(x,y,\sigma)}{\sqrt{\pi D(t-\sigma)^3}}\exp\left\{-\frac{h^2}{D(t-\sigma)}\right\}d\sigma \tag{20-2}$$

$\sigma/t=\tau$ と置いて変形すれば

$$w_1(x,y,t)=\int_0^1\frac{2h\tau}{\sqrt{\pi Dt(1-\tau^2)^3}}w_0(x,y,t\tau^2)d\tau \tag{20-3}$$

然るに

$$\frac{x-a}{\sqrt{Dt\tau^2}}=\frac{\xi}{\tau},\quad \frac{y}{\sqrt{Dt\tau^2}}=\frac{\eta}{\tau},\quad \frac{a(\Delta-1)}{\sqrt{Dt\tau^2}}=\frac{\beta}{\tau}$$

であるから

$$w_1(x,y,t)\equiv w_1(\xi,\eta,\beta,\zeta)$$
$$=\frac{2\zeta}{\sqrt{\pi}}\int_0^1\frac{\tau\exp\left\{-\frac{\zeta^2}{(1-\tau^2)}\right\}}{(1-\tau^2)^{3/2}}w_0\left(\frac{\xi}{\tau},\frac{\eta}{\tau},\frac{\beta}{\tau}\right)d\tau \tag{20-4}$$

となり全ての原函数が求まった．

(20-4)式はまた $1/\tau\to\tau$ と置き換えると

$$w_1(\xi,\eta,\beta,\zeta)$$
$$=\frac{2\zeta}{\sqrt{\pi}}\int_1^\infty\frac{\exp\left\{-\frac{(\zeta\tau)^2}{(\tau^2-1)}\right\}}{(\tau^2-1)^{3/2}}w_0(\xi\tau,\eta\tau,\beta\tau)d\tau \tag{20-5}$$

とも書かれる．また $M=u_0h$ であるから，(20-4)及び(20-5)式は $m=u_0\zeta$ を用いて書き換えることも出来る．

最後にもう一度まとめておく．

$$\begin{cases} u(\xi,\eta,\beta,\zeta)=u_1(\eta,\zeta)+u_2(\xi,\eta,\beta,\zeta)\\ u_1(\eta,\zeta)=\frac{u_0}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left(\frac{\eta}{2}\right)-\mathrm{erfc}\left(\frac{\eta}{2}+\zeta\right)\right\}\\ u_2(\xi,\eta,\beta,\zeta)=\frac{u_0}{2}\{w_0(\xi,\eta,\beta)-w_1(\xi,\eta,\beta,\zeta)\}\\ w_0(\xi,\eta,\beta)=\frac{\eta}{2\sqrt{\pi}}\int_1^\Delta\frac{1}{\sigma^{3/2}}\exp\left(-\frac{\eta^2}{4\sigma}\right)\\ \qquad\times\mathrm{erfc}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}}\left\{\xi+\frac{(\sigma-1)}{\beta}\right\}\right]d\sigma\\ w_1(\xi,\eta,\beta,\zeta)\\ \quad=\frac{2\zeta}{\sqrt{\pi}}\int_1^\infty\frac{\exp\left\{-\frac{(\zeta\tau)^2}{(\tau^2-1)}\right\}}{(\tau^2-1)^{3/2}}w_0(\xi\tau,\eta\tau,\beta\tau)d\tau \end{cases}$$

5. 考　　察

われわれがここで第三の解を与えた理由は，厚さを考慮した解が必要だったからである．体拡散での最も簡単な例は(2)及び(3)であろう．

しかしわれわれの行なっている実験では $h=3\sim10\,\mu$ で，かなり厚いと思われるものである．その様な系に対して(2)あるいは Suzuoka の解を用いることが正しいかどうかは疑問である．

一方，体拡散の例でいえば $u_0=\mathrm{const}$, $0<\zeta\ll\eta$, $m=u_0\zeta$ として ζ の近傍で級数展開すると，(3)式は

$$u_{\mathrm{finit}}=\frac{u_0\zeta}{\sqrt{\pi}}e^{-\eta^2/4}\left\{1+\frac{\zeta^2(\eta^2-2)}{24}+\cdots\right\}$$

(1)式は

$$u_{\mathrm{cerfc}}\simeq u_0\,\mathrm{erfc}\left(\frac{\eta-\zeta}{2}\right)$$
$$=\frac{u_0}{\sqrt{\pi}}e^{-\eta^2/4}\left[\frac{2}{\eta}\left(1-\frac{2}{\eta^2}+\cdots\right)+\zeta\left(1+\frac{\zeta\eta}{2}+\cdots\right)\right]$$

したがって，ある条件下では

$$u_{\mathrm{const}}\simeq u_{\mathrm{finit}}\simeq u_{\mathrm{thin}}\simeq\frac{m}{\sqrt{\pi}}e^{-\eta^2/4}$$

とすることができる．

以上のことから $y_{\mathrm{ob}}\gg h$ に対して得られたDが真の値であると考えられる．しかしまた，これ等は皆実現不可能な簡単なモデルを設定して得られた解なのであるから，$D=\mathrm{coust}$ の系が実在したとしても正しくないが，もっと進んだ解の初項を暗示しているという意味では重要である．体拡散では概ね(2)が用いられるが，それは解が関単で，しかもhを考慮する必要がないので取り扱いやすいからである．しかし粒界拡散に関しては，Suzuoka の解が他の解に比べて関単であるとはいえないので，実験に際しては薄膜条件を特に必要としない．

われわれが問題を解くにあたって与えた表面境界条件は，$u(x,0,t)=f(t)$ としたのであった．しかし一般には $u(x,0,t)=f(x,t)$ としなければならないのは当然である．しかも $D=D(u)$ 等によって，さらに進んだ解を得ようとすると，もはや非線型の問題である．その様な解を得たとしても複雑すぎて実用にならないであろう．そのかわり測定値により実験式 $f(t)$ または $f(x,t)$ を与えることが出来れば任意の $y\geqq0$ に対して満足出来る解が得られるだろう．その様な可能性を示唆した文献が一部に見られる[8]．その意味では，必要ならば将来「有限要素法」等を用いることを予定している．ここではただ，$x\gg a$ においては純粋に体拡散といえるから，その時の境界条件を $x=a$ の近傍まで適用したにすぎない．したがってわれわれの得た解もまた表面（特に原点）近傍におけるよりも離れた所の方が，より正解を与える．

体拡散の基本量がDであるのに対して，粒界拡散の基本量は β であるといえる．真の値 D_{true} が与えられたならば体拡散で行なった議論はβの議論に置き換えられる．

普通に行われる粒界拡散実験では，体拡散の項 u_1 が無視出来る様な所で測定されるのであり，その様な領域から決定されるβはもはや $y\gg h$ に対して

$$\beta_{\mathrm{whipple}}\simeq\beta_{\mathrm{suzuoka}}\simeq\beta_{\mathrm{ours}}\simeq\beta_{\mathrm{true}}$$

となるであろう．もしそうならないならば，(6)式は真の粒界境界条件とは見なし得ないことになる．

この事を確かめるためには実際の測定値を用いて比較しなければならないが，これはわれわれの Al–Zn 系で成されるであろう．

今回はただ，解の紹介だけにとどめておく．

6. む す び

以上三種類の厳密解がそろったわけであるが，しかしそのいずれもが方程式(8)を解いたのであり，そこには $D, D'=\mathrm{const}$ という前提がある．さらに進んだ一般解を求めようとすると，もはや複雑すぎる．その場合は5でも触れた様に全く別の方法を用いた方が有利であろう．

「有限要素法」に関しては，懇切丁寧に御指導下さった当研究所内川井忠彦教授及び藤谷義信助手にお礼申し上げる．残念な事に，これまで議論して来た理由により本問題への応用はまだ先になるであろうことを御了承願いたい．

(1974年6月5日　受理)

参 考 文 献

1) I. C. Fisher; J. Appl. Phys., **22** (1951) 74.
2) R. T. P. Whipple; Phil. Mag., **45** (1954) 1225.
3) T. Suzuoka; Trans. Jap. Inst. Metals, **2**(1951)25.
4) T. Suzuoka; J. Phys. Soc. Jap., **19** (1964) 839.
5) R. V. Churchill; Operational Mathematics, (邦訳)「応用ラプラス変換」一彰国社.
6) 武田晋一郎;「演算子法演習」一培風館.
7) Handbook of Mathematical Functions—U. S. Deparment of Commerce.
8) R. G. Vardiman and M. R. Achter; Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969) 178.