

金属拡散研究のすべて (下)

メカニカル・スペクトロスコピーによる拡散測定

沼倉 宏

はじめに

表題の mechanical spectroscopy とは、固体の内部摩擦すなわち力学的エネルギー損失を振動数あるいは温度の関数として測定する実験手法で、anelastic (擬弾性[†]) spectroscopy ともよばれる。体心立方金属中の侵入型溶質原子がスヌーク (Snoek) 効果とよばれる擬弾性緩和現象を引き起こし、その緩和時間から拡散係数が求められることは、シュウモン¹⁾の教科書をはじめとして多くの拡散に関する書物に述べられている。擬弾性緩和実験においては、通常のトレーサー拡散実験や核磁気共鳴、メスバウア効果、中性子準弾性散乱実験などでは測定が難しい $10^{-14} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以下の領域の拡散係数を求めることができるのが第一の特長である。また、放射性同位元素や粒子線ビームなどをそれ自体としては必要としないので実験的制約が少なく、さらに、スペクトロスコピーであるため複数の欠陥種(原子種)の動きをそれぞれ独立に観測できるという利点もある。

擬弾性緩和[†]には、スヌーク効果[‡]に代表される近接サイト間の再配向によるものと、ゴルスキー (Gorsky) 効果[‡]とよばれる、試料中の応力勾配に沿った長範囲拡散によるものの2種類がある (たとえば、深井²⁾を参照)。本稿では、まず擬弾性緩和の現象論を概観し、続いてスヌーク効果とゴルスキー効果の実験から拡散係数を求める方法を、金属中の侵入型溶質原子を例にとって説明する。

そこで述べるように、ゴルスキー効果においては拡散係数は緩和時間と簡単な関係式で結ばれるので、観測される緩和時間から拡散係数がただちに求められるが、スヌーク効果あるいはそれに類した現象においては緩和時間から求められるのは原子のジャンプ頻度であり、そこから拡散係数を算出するのは簡単ではないことが多い。このため、擬弾性緩和現象から拡散係数を求めた例は、スヌーク効果以外あまりない。本稿の最後に、筆者らの仕事のなかからその一例を紹介する。

擬弾性緩和³⁾

擬弾性とは、弾性限以内で固体試料に応力を加えたときに歪が応力に対して時間的に遅れる現象である。ただし歪の平衡値は応力の値と一対一に対応するという点で線形粘弾性とは異なり、たとえば応力を元の状態に戻せば歪はやがては回復する。図1に、応力を加えて一定に保ち、その後ゼロに戻す、という実験をした場合の挙動を模式的に示す。このようなふるまいは弾性余効とよばれる。この前半の部分を式で表すと、単一の緩和過程による場合は

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2(t) \\ &= J_U \sigma_0 + \delta J \sigma_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (1)\end{aligned}$$

と書ける。第1項 ε_1 は弾性歪で、 J_U は弾性コンプライアンス (弾性率の逆数)、 σ_0 は応力の大きさである。第2項 $\varepsilon_2(t)$ は擬弾性歪で、その大きさはや

はり σ_0 に比例し, 比例定数 δJ はコンプライアンスの緩和の大きさを示す. $\Delta = \delta J / J_U$ を緩和強度とよぶ. 擬弾性歪の時間変化は, 式(1)のように緩和時間 τ をもつ時間 t の指数関数で表される. 一方, このような擬弾性を示す固体に周期的な応力を加えた場合は, 図2に示すように歪と応力の間に位相の遅れが生じる. 応力と歪をそれぞれ $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ および $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \phi)$ と書くと, ϕ が小さければ近似的に

$$\varepsilon_0 / \sigma_0 = |J| \approx J_U \left(1 + \Delta \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2a)$$

$$\tan \phi (\approx \phi) \approx \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2b)$$

が成り立つ. これらはデバイの式とよばれる. そのグラフを図3に示す.

いずれの場合においても, 緩和挙動を特徴づけるパラメタは緩和強度 Δ と緩和時間 τ である. これらを求めるには, 図1のような実験では, 歪の時間変化をそのまま式(1)にしたがって解析すればよい. 図2のような実験では, 振動数 ω を走査して位相の遅れ ϕ を測定する. $\tan \phi$ あるいは ϕ を ω に対してプロットすれば, 図3のように $\omega \tau = 1$ となるある振動数でピークとなる. そのピークの大きさから Δ が, ピークの位置から τ が求められる. なお, 固体中の欠陥の動きによる擬弾性緩和であれば, 緩和時間 τ は温度を変化させると指数関数

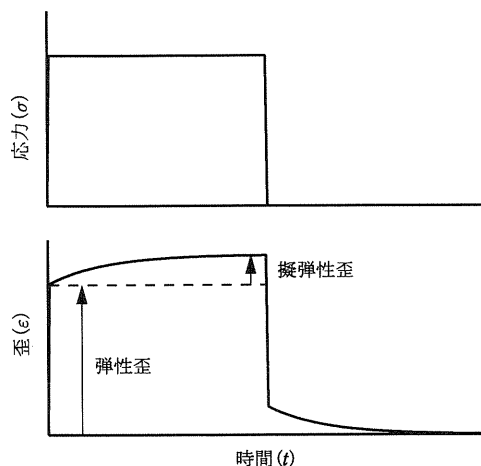


図1 一定の応力を加えたとき, およびそれを除いたときの固体のふるまい. 擬弾性歪が遅れて現れ, その大きさは応力に比例する.

的に変化することが多いので, ω を走査するかわりに温度を走査してもほとんど同等なデータが得られる.

ところで, 弾性エネルギーの損失を求める方法のひとつとして, 自由振動の減衰の速さ(減衰能)の測定がある. この方法においては, 初めの振幅

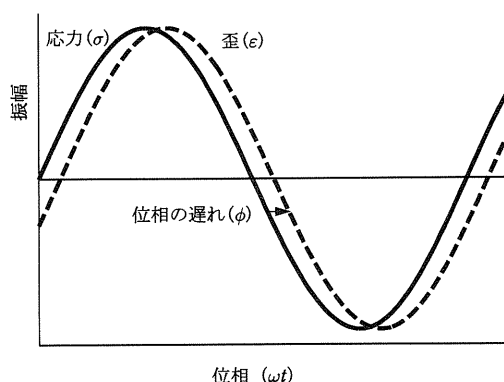


図2 周期的応力を加えたときの擬弾性固体のふるまい. 応力に対して歪の位相が遅れる.

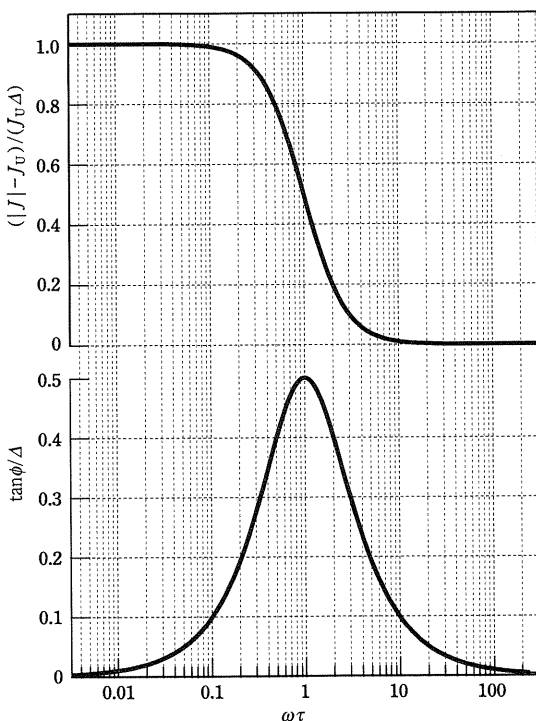


図3 周期的応力を加えたときのコンプライアンスの大きさ $|J|$ と $\tan \phi$ (ϕ は位相の遅れ).

A_0 と n 周期後の振幅 A_n から、次式で定義される対数減衰率

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (3)$$

を求めるが、この量はいわゆる内部摩擦 Q^{-1} および式(2b)の位相遅れと

$$\tan \phi \approx Q^{-1} \approx \frac{\delta}{\pi} \quad (4)$$

という関係にある。よって、対数減衰率を温度の関数として測定してもほぼ同等な情報を得ることができる。

スヌーク効果による拡散測定

体心立方金属中に固溶した炭素、窒素、酸素などの軽元素は、図4に示す八面体格子間位置を占める。周囲の6個の金属原子を頂点とする八面体は正八面体ではなく、図では上下方向の金属原子間の距離が短いが、侵入型溶質原子はこれらの最近接原子を外側に変位させて一軸性の歪を生じさせると考えられている。その歪の向きは、図4で各サイトにつけた番号のとおり結晶の $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ の3方向がある。通常は溶質原子はこれら3種のサイトに等しく分布しているが、たとえば図5のように外部から応力を加えると、その応力によりエネルギー的に有利になる向きを取るものの数が増え、分布に偏りが生じる。その結果、擬弾性歪が現れる。

この擬弾性緩和は溶質原子が隣接サイトにジャンプして再配向することにより起こるので、緩和

時間 τ は溶質原子のジャンプ頻度で決まる。これらの侵入型溶質原子は正方対称の欠陥となっているが、立方晶結晶における正方対称の欠陥の再配向による擬弾性緩和の速度定数(緩和時間の逆数)は一般に

$$\tau^{-1} = 3\nu \quad (5)$$

と表される³⁾。ここで、 ν はある向きの欠陥が異なる向きに再配向する頻度である。たとえば図4の上面の中心(向き3)にある溶質原子が向き1に再配向するとすると、移動する先としては図の左右の稜の中心の2つがあるから、最近接八面体格子間位置間のジャンプ頻度を w とすると、再配向頻度は $\nu = 2w$ となる。式(5)にこれを代入すると、

$$\tau^{-1} = 6w \quad (6)$$

が得られる。この式により、実験で得られた緩和時間 τ からただちに原子のジャンプ頻度 w が求められる。一方、体心立方結晶中の八面体位置間を拡散す

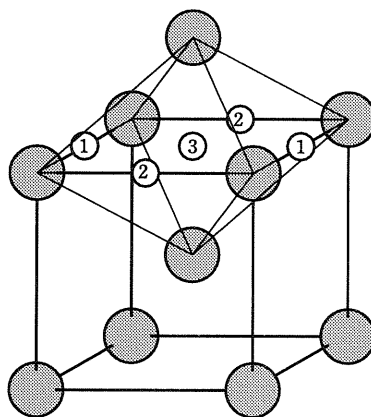


図4 体心立方結晶中の八面体格子間位置。

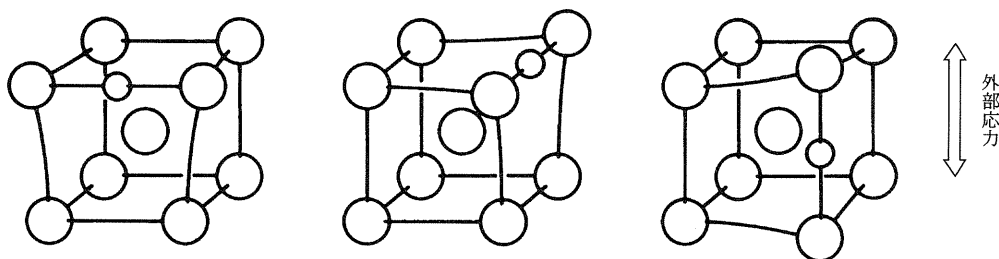


図5 スヌーク効果の原理の模式図。体心立方結晶中の八面体格子間位置を占める侵入型溶質原子は等価で向きの異なる3種類のサイトを占めるが、外部応力によってそれらのサイトのエネルギーに差が生じ、分布に偏りが生じる。

る原子の拡散係数 D は、格子定数を a として

$$D = \frac{1}{6} a^2 w \quad (7)$$

と表されるので、拡散係数と緩和時間は

$$D = \frac{1}{36} a^2 \tau^{-1} \quad (8)$$

という関係で結ばれる。たとえば α 鉄中の炭素については、擬弾性緩和の実験により -30°C から 400°C の範囲で $\tau^{-1} = 10^{14.4} \exp(-0.84\text{eV}/kT) \text{ s}^{-1}$ が得られており、これを式(8)に代入して得られる拡散係数は、より高温で脱炭実験などにより求められた値とよく一致することが知られている⁴⁾。

ゴルスキー効果による拡散測定

結晶中で格子間位置を占める侵入型溶質原子は多かれ少なかれ格子を膨張させる。このため、侵入型溶質原子が一樣に分布した板状の試料をたとえば図6のように曲げ変形すると、溶質原子は弾性エネルギーがより低い引張応力側に向かって拡散する。個々の溶質原子は体積を局所的に増加させるので、このような拡散がおこると余分な曲げ歪が生じ、力学的な緩和が起こる。これがゴルスキー効果である。

ゴルスキー効果においては微視的な原子のジャンプ過程は問題にならず、緩和時間は拡散係数と試料の形状・寸法によって決まる。試料が図のような厚さ d の平板である場合は、拡散係数と緩和時間の関係は次のようになる。

$$D = \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \tau^{-1} \quad (9)$$

すなわち、図1あるいは図2に示したような実験によって τ を求めれば、 D がただちに決定できる。

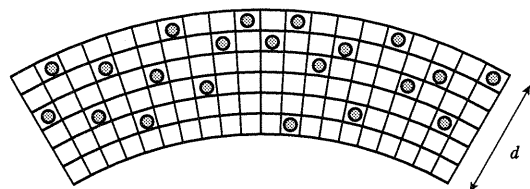


図6 ゴルスキー効果の原理の模式図。侵入型溶質原子を含む固体試料を曲げ変形したとき、溶質原子は圧縮側から引張側へ移動する。

α 鉄中の炭素の拡散であれば、たとえば 700°C では拡散係数 D の値は $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度であるから、厚さ d が 1mm の平板状試料で実験を行ったとすると、緩和時間 τ は 10^3s のオーダーとなる。この程度の大きさの緩和時間を、たとえば図1に示した弾性余効の実験によって精密に測定することは難しい。金属中の水素のように拡散が著しく速い場合は、図2に示した周期的応力下での実験、あるいは自由減衰の実験も容易に行える。そのような例としては、ジルコニウム中の水素の拡散係数を、厚さ数 μm の試料を用いて 10Hz 程度の振動数の自由減衰測定により求めた実験がある⁵⁾。得られた拡散係数の大きさは 10^{-9} から $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ で、他の巨視的拡散実験によって測定できる範囲とあまり変わらないが、水素チャージあるいは脱水素の過程の流量や濃度分布を調べた他の実験では表面反応の効果や水素化物析出などの問題のためデータが大きくばらついていたのに対し、この方法では水素の体拡散が正確に測定できており、信頼性の高い結果が得られている。

面心立方金属中の侵入型溶質原子の再配向

スヌーク効果は、異方性のある歪をつくる欠陥(溶質原子)が応力によって再配向することによる現象である。しかし、面心立方結晶においては格子間位置は八面体位置・四面体位置いずれも母格子と同じ立方対称であり、これらのサイトを占める溶質原子の周囲の歪には異方性がない。このため、単独の侵入型原子はゴルスキー効果の原因とはなり得ても、応力誘起再配向、つまりスヌーク型の緩和を起こすことはない。ところが、炭素を固溶したニッケルにおいて、八面体格子間位置を占める炭素原子(図7)の短範囲ジャンプに起因すると考えられる擬弾性緩和が観測されることが以前から知られていた⁶⁾⁷⁾。緩和強度の炭素濃度依存性から、この緩和は炭素原子の近接ペアの再配向によるとみられていたが、そのメカニズムはわかっていなかった。

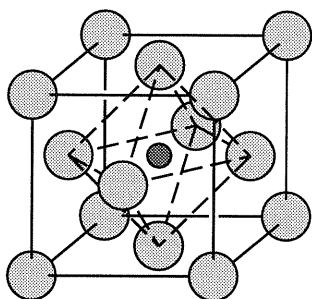


図7 面心立方結晶の八面体格子間位置を占める侵入型溶質原子.

筆者らは単結晶を用いた実験などによりこの緩和現象を詳しく調べ、 $\langle 100 \rangle$ 方向に並んだ炭素原子の第二近接ペア(正方対称)の再配向がその原因であることを示した⁸⁾. 再配向における原子の具体的なジャンプ経路としては、図8(a)および(b)に示すような第一近接配置あるいは第三近接配置を経由する経路がありうる. このような、再配向が複数のジャンプ過程からなり、かつ再配向の途中に対称性の異なる配置が(一時的にせよ)含まれる場合は、緩和時間とジャンプ頻度の関係は複雑になる. しかし、それを導く一般的方法是確立されている⁹⁾. その理論は群論にもとづくもので、緩和時間の逆数は、いろいろなジャンプの確率を要素とした行列の固有値として求められる. たとえば図8(a)および(b)の再配向については、それぞれ次のようになる.

$$\tau_{E\pm}^{-1} = 2[3w_{11} + w_{12} + 2w_{21} \pm \sqrt{(3w_{11} + w_{12} - 2w_{21})^2 + 2w_{11}^2}] \quad (10)$$

$$\tau_{E\pm}^{-1} = 4w_{23} + 3w_{33} + w_{32} \pm \sqrt{(4w_{23} - 3w_{33} - w_{32})^2 + 16w_{23}w_{32}} \quad (11)$$

添字 $E\pm$ は、 E モードとよばれる $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 剪断に対する弾性率の緩和が2つ起こることを表している. 2つの緩和成分に対する τ^{-1} の値は右辺の中の根号の前の符号により異なり、観測される緩和ピークはこれらの緩和時間をもつ2つのピークを重ね合わせとなる.

同じ理論にもとづいて、それぞれの成分の緩和強度の解析的表式を導くこともでき、その緩和強度と上に示した緩和時間の表式から緩和ピークの

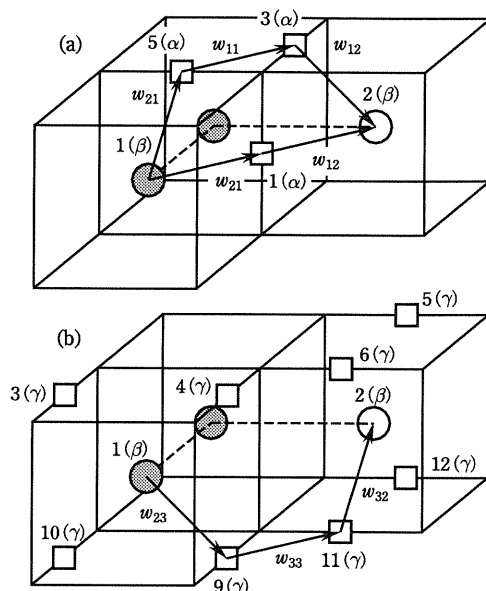


図8 面心立方結晶中で第二近接の八面体格子間位置を占める2つの侵入型溶質原子の再配向経路. (a) 第一近接配置を経由する再配向. (b) 第三近接配置を経由する再配向. w はジャンプ頻度, α, β, γ は各々第一, 第二, 第三近接位置. 立方体の一つ一つは面心立方構造の単位胞で, 母格子原子は省略してある.

プロファイルを計算してみると、図8(b)の場合が実験結果とよく合うことがわかった. また、緩和強度の濃度依存性などの実験結果によれば、図8(b)に示されているいろいろなジャンプ頻度はあまり異なっておらず、近似的に同一の値 w と考えてもよいことがわかっていた. そのように近似すると、式(11)の緩和速度定数は $\tau_{E+}^{-1} \approx 12w$ および $\tau_{E-}^{-1} \approx 4w$ となる. 理論的に計算された緩和強度は2つの成分でほぼ同じなので、観測されるピークの頂点の位置から緩和時間を求めると、その値はこれら2つの幾何平均に対応する. これを $\langle \tau^{-1} \rangle$ と表すと、その値は

$$\langle \tau^{-1} \rangle \approx \sqrt{12w \times 4w} = 4\sqrt{3}w \quad (12)$$

となる. 一方、面心立方結晶中の八面体格子間位置を拡散する粒子の拡散係数は、ジャンプ頻度 w と格子定数 a により $D = a^2 w$ と表される. これらを用いると、この場合の拡散係数と緩和時間との関係は、近似的に

$$D \approx \frac{1}{4\sqrt{3}} a^2 \langle \tau^{-1} \rangle \quad (13)$$

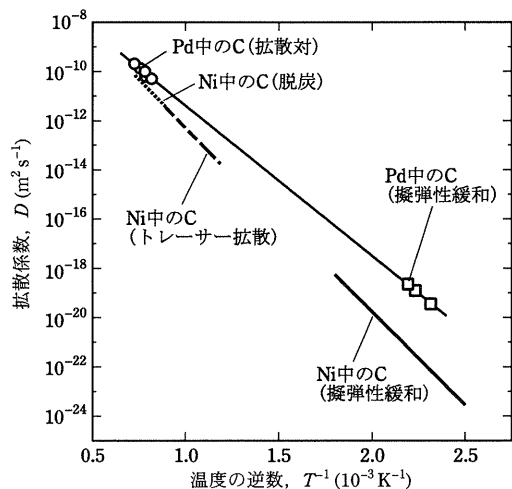


図9 擬弾性緩和の実験から式(13)により求めたニッケル中の炭素の拡散係数およびパラジウム中の炭素の拡散係数。浸炭法あるいはトレーサ法により測定された文献データをあわせて示した。

となることが導かれる。

実験では、ニッケル中の炭素原子ペアについては $\langle \tau^{-1} \rangle = 10^{15.1} \exp(-1.50 \text{ eV}/kT) \text{ s}^{-1}$ が得られている。これを式(13)に代入すると、拡散係数の表式として

$$D = 10^{-4.65} \exp(-1.50 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

が得られる。これを図9に示した。高温における脱炭実験およびトレーサ拡散実験によるデータとよく一致しており、式(13)およびそれに至る考察は妥当であると考えられる。同様な緩和現象が炭素を固溶したパラジウムについても観測されており¹⁰⁾、そこで得られた緩和時間から式(13)により求めた拡散係数を同じ図に示した。高温側のデータ点は拡散対の濃度プロファイル測定から得られた値である。これら2組のデータは1つのアレニウスプロットとなり、

$$D = 10^{-5.29} \exp(-1.210 \text{ eV}/kT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

と表される。これはパラジウム中の炭素の拡散係数の初めてのデータとなった¹⁰⁾。

おわりに

数年前、本誌で「最新内部摩擦測定」という特集¹¹⁾があり、そこでも本稿で述べた擬弾性緩和現象、

スヌーク緩和、ゴルスキー緩和などの基礎と応用がとりあげられていた。それらと比較すると本稿にはあまり目新しい点はないが、「拡散」という企画の中で、この手法の有用性をあらためて認識していただくことができたと考えながら書いた。前の特集には筆者も「点欠陥と力学スペクトロスコピー」と題する記事を寄せ、ニッケル中の炭素原子の緩和についてはそこでも紹介したが、その時点では拡散係数の求め方については述べなかった。今回説明したように、緩和時間と拡散係数の関係を導くのはスヌーク緩和のように簡単ではなく、実際のところかなり面倒ではあるが、ていねいに解析すれば意味のある結果を得ることができる。最近、やはり前稿でふれたNi₃Alにおける擬弾性緩和を詳しく調べ、トレーサ実験がほとんど不可能なため未知であったAl原子の拡散係数を緩和時間から求めた¹²⁾。その紹介は、紙数の制約もあるのでまたの機会にしたい。

参考文献

- 1) P. G. シュウモン:「固体内の拡散」, コロナ社 (1976).
- 2) 深井有:「拡散現象の物理」, 朝倉書店 (1988).
- 3) 沼倉宏: 日本物理学会誌, **55** (2000), 409.
- 4) A. E. Lord, D. N. Beshers: Acta Metall., **14** (1966), 1659.
- 5) F. M. Mazzolai, J. Ryll-Nardzewski: J. Less-Common Metals, **49** (1976), 323.
- 6) T.-S. Kê, C.-T. Tsien, K. Mîsek: Sci. Sinica, **4** (1955), 519.
- 7) S. Diamond, C. Wert: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), 705.
- 8) H. Numakura, K. Kashiwazaki, H. Yokoyama, M. Koiwa: J. Alloys Comp., **310** (2000), 344.
- 9) A. S. Nowick: Adv. Phys., **16** (1967), 1.
- 10) H. Yokoyama, H. Numakura, M. Koiwa: Acta Mater., **46** (1998), 2823.
- 11) 金属, **68-11** (1998) 35.
- 12) H. Numakura: Proceedings of the 6th International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT 2004), Krakow, Poland (2004).

(ぬまくら・ひろし/京都大学工学研究科)