



研究ノート

β -Ti中の異常拡散の活性化体積

荒木 秀 樹*

Activation volume for anomalous diffusion in β -Titanium

Key Words : anomalous diffusion, activation volume, curved Arrhenius plot, diffusion mechanism, softening of phonons

1. はじめに

固体金属中の拡散は、結晶粒成長や時効析出現象などを律速する重要な基礎過程である。従って、拡散に関するデータを決定し、原子的機構を明らかにすることは、材料科学の基礎分野のみならず、材料の製造、特に、材料組織の精密な制御を行う上で必要不可欠である。

純金属の自己拡散係数 D をパラメータ T_m/T (T : 絶対温度, T_m : 融点)に対してプロットすると、図1に示すように、ほぼ直線となり、アレニウスの式を満たしている。さらに、いずれの D も、

$$D = 5 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-142T_m}{RT}\right) \quad [\text{m}^2\text{s}^{-1}] \quad (1)$$

で表される直線の周囲に集まっており、融点 T_m によって温度を規格化すると、金属種に因らずほぼ同じ拡散速度を示す。これは、多くの固体金属中の自己拡散が、同一の機構、すなわち、熱的励起によって単空孔を介して、原子が最隣接サイトへジャンプする、所謂、単空孔機構によって起こっているためである。

これに対して、 β -Tiの自己拡散は、式(1)が示す拡散係数より数オーダー大きいうえ、著しい上向きの曲がりを示す。 β -Ti中の金属不純物原子の拡散も、自己拡散と同様に、他の金属中の拡散に比べて

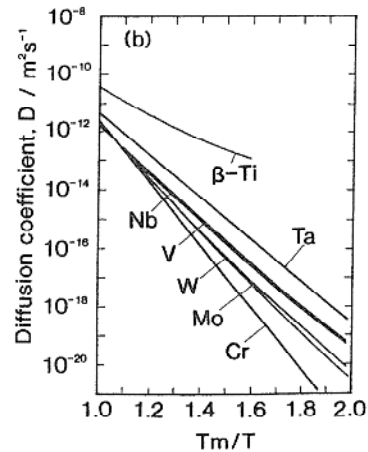
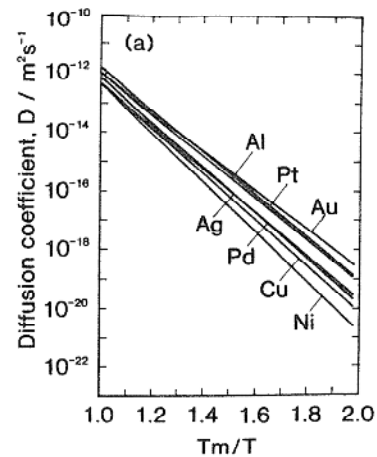


図1 純金属の自己拡散
(a) 面心立方金属
(b) 体心立方金属



*Hideki ARAKI
1962年10月30日生
1987年大阪大学大学院工学研究科金属材料工学専攻修士課程修了
現在、大阪大学大学院工学研究科・マテリアル科学専攻、助教授、博士(工学)、材料物理学
TEL 06-6879-7491
FAX 06-6879-7522
E-Mail araki@mat.eng.osaka-u.ac.jp

異常に速く、しかもアレニウスプロットに著しい曲がりを示す。この特異な拡散挙動は、 β -Ti中の拡散が、通常の単空孔機構とは異なる特殊なメカニズムで起こっているためであると考えられている¹⁾。

現在までに、この原因として

- ① 粒界、② 昇温の際 α -Ti \rightarrow β -Ti変態温度を横切るために導入された転位、③ 酵素などの不純物と強く結合した過剰空孔、④ 複空孔、⑤ フォノンの

表1 各種の格子欠陥の形成, 移動および拡散の活性化体積 (V_0 : モル体積)

Structures	defects	形成の活性化体積 ΔV^F	移動の活性化体積 ΔV^M	拡散の活性化体積 ΔV
bcc	Monovacancy	$0.4 V_0$	$0.2 V_0$	$0.6 V_0$
	Divacancy	$0.8 V_0$	$0.2 V_0$	$1.0 V_0$
	Interstitial	$-0.2 V_0$	$0.2 V_0$	0
fcc	Monovacancy	$0.7 V_0$	$0.2 V_0$	$0.9 V_0$
	Divacancy	$1.0 V_0$	$0.2 V_0$	$1.2 V_0$
	Interstitial	0	$0.2 V_0$	$0.2 V_0$

ソフニング, などが提案されており, 様々な議論がなされている^{2,3)}.

2. 拡散の活性化体積

原子が拡散するために, 完全結晶中の正常な位置(基底状態)から隣接する正常な位置(単空孔機構では空孔の存在する位置)へジャンプする際, 大きなエネルギーを持った活性化状態を必ず経なければならない. 基底状態と活性化状態のエネルギーの差が活性化エネルギーであり, そのときの結晶の体積差が活性化体積である.

表1は, 拡散機構による活性化体積の違いを示したものである. 例えば, 単空孔機構によって拡散が起こっている場合, 拡散の活性化体積は, 単空孔形成の活性化体積 ΔV^F と移動の活性化体積 ΔV^M の和として表される. ΔV^F は, 単空孔の形成によって生じる体積増加であり, ΔV^M は単空孔と拡散原子の位置交換の際の体積膨脹である. Lazarus の理論計算⁴⁾によると, ΔV^F , ΔV^M は体心立方(bcc)金属の場合, それぞれ $0.4V_0$, $0.2V_0$ (V_0 : モル体積)と見積もられている. 従って, 単空孔機構によってbcc金属中で拡散が起こっている場合, 活性化体積は, $0.6V_0$ となると推定できる. 複空孔を媒介として拡散が起こっている場合は, 表1に示しているように, 複空孔形成の活性化体積が単空孔に比べて大きいため, 活性化体積は $1.0V_0$ と大きな値となる. 一方, 酸素などの不純物と強く結合した過剰空孔を媒介として拡散が起こっている場合, 活性化体積は移動による体積膨脹のみとなり, $0.2V_0$ 位の小さな値となる. 同様に, 粒界や転位に沿って拡散が起こっているならば, 活性化体積はさらに小さな値になると考えられる. 従って, β -Tiの異常拡散の原子的メカニズムを推定する上で, 活性化体積は非常に有力な情報となる.

拡散の活性化体積 ΔV は, 高静水圧下において拡散係数 D を測定し, その圧力依存性から式(2)に従って求めることができる.

$$\Delta V = -RT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T + \gamma_G K_T RT \quad (2)$$

ここで, P は圧力, T は温度, R は気体定数, γ_G はグリユナイゼン定数, K_T は等温圧縮率である. 私たちの研究では, 立方体アンビル型超高压力発生装置を利用して, GPaオーダー(数万気圧)の静水圧力を発生させ, その圧力下で(純Ti)-(Ti-X (X=W, Sn)二元合金)拡散対の焼鈍を行った⁵⁻⁷⁾. 焼鈍後の濃度-距離曲線をEPMA(Electron Probe Microanalyzer)で測定し, 俣野の方法⁸⁾, Hallの方法⁹⁾により相互拡散係数を決定した. β -Ti中の不純物拡散係数は溶質濃度0における相互拡散係数として求めた.

3. β -Ti中の異常拡散の活性化体積

実験結果の一例として, β -Ti中のSnの不純物拡

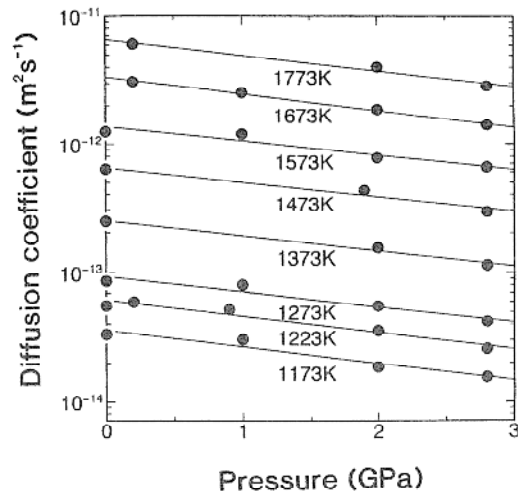


図2 β -Ti中のSnの不純物拡散の圧力依存性

散係数 D_{eff} の圧力依存性を図2に示す。 D_{eff} は、圧力とともに、直線的に減少している。活性化体積 ΔV は、式(2)に基づいて求めることができる。私たちの研究で得られた β -Ti中のW, Snの拡散の ΔV を、Jeffery¹⁰⁾の β -Ti中の自己拡散の結果とともに図3に示す。●で示した実験値 $\Delta V/V_0$ (V_0 :母相のモル体積)は、いずれの系においても、(0.28~0.4)の範囲にあり、通常のbcc金属中の拡散の $\Delta V/V_0$ 値0.6に比べて、非常に小さく、単純な単空孔機構では説明できない。また、高温における拡散が複

空孔機構によって起こっているため、 β -Tiでは異常な拡散挙動を示すと考えるモデルが提案されているが、高温での活性化体積は高々0.4 V_0 程度と小さく、その可能性は否定できる。さらに、低温における拡散が、粒界拡散、転位拡散、あるいは、過剰空孔によって起こっていると考えるには、活性化体積がやや大き過ぎるようである。

近年、 β -Tiの中性子散乱実験が行われ、低温ではLA(2/3)<111>およびT₁A(1/2)<110>フォノンモードがソフト化していることが明らかとなった。そこで、HerzigとKoehlerは、 β -Ti中の異常拡散は、基本的には他の金属中の拡散と同様に、拡散原子が最隣接の空孔位置にジャンプすることによって起こっているが、低温では、フォノンがソフト化しているため、拡散原子が最隣接位置に移動するのに要するエネルギーは小さくなると推定している^{11),12)}。彼らは、異常拡散の自由エネルギー G^D を、

$$G^D = G_0^F + G_0^M \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (3)$$

として、異常拡散の温度依存性を、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{G_0^M T_0}{RT^2}\right) \quad (4)$$

と表し、アレニウスプロットに上向きの曲がりを示す β -Ti中の各種の不純物拡散係数を整理している。ここで、 G_0^F , G_0^M , D_0 , Q は、それぞれbcc格子を不安定にするフォノンが全く存在しないときの空孔形成と移動の自由エネルギー、拡散の振動数項、活性化エンタルピーである。 T_0 はフォノンのソフト化により空孔と拡散原子の位置交換にもはやエネルギーを必要としなくなる仮想的な温度である。

このフォノンソフト化モデルに従って拡散が起こっているとき、活性化体積 ΔV は、

$$\Delta V = \Delta V_0^F + \Delta V_0^M \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - \frac{G_0^M}{T} \frac{dT_0}{dP} \quad (5)$$

となる。ここで、 ΔV_0^F , ΔV_0^M はそれぞれbcc格子を不安定にするフォノンが全く存在しないときの空孔形成と移動の活性化体積である。文献値より、 $\Delta V_0^F = 0.4V_0^4$, $\Delta V_0^M = 0.2V_0^4$, $T_0 = 650\text{K}^{13)}$ 。常圧力下の拡散実験より $G_0^M = 198\text{kJ/mol}$ (自己拡散)¹⁰⁾, 271kJ/mol (Wの拡散)⁵⁾, 194kJ/mol (Snの拡散)⁶⁾である。 $\frac{dT_0}{dP} = -8 \sim -21\text{K/GPa}$ として、式(4)に基づい

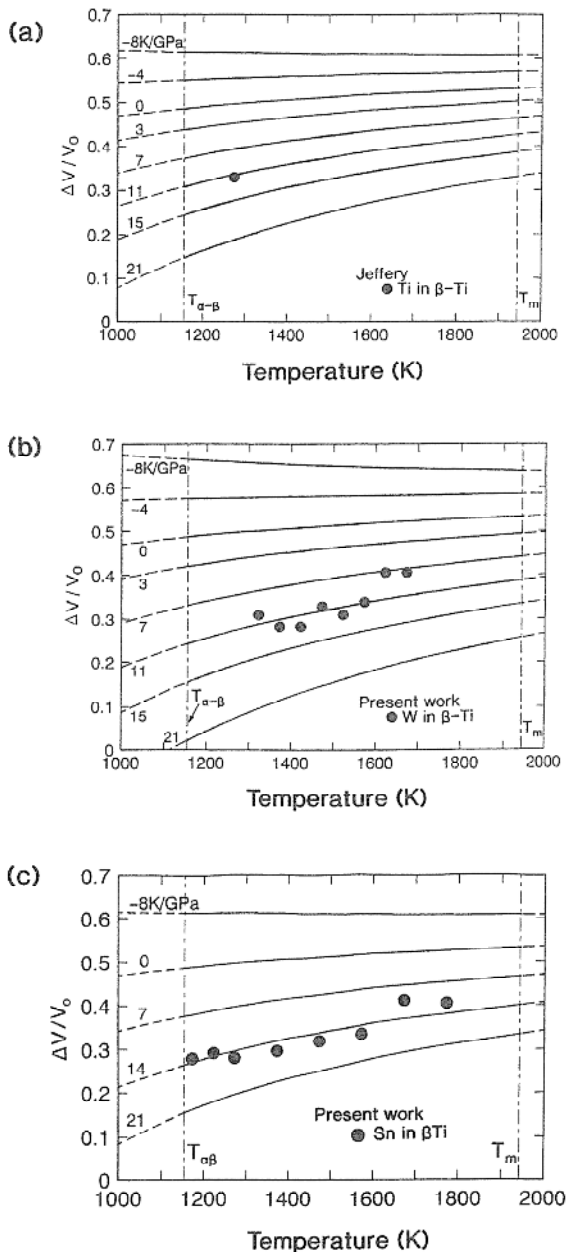


図3 β -Ti中の異常拡散の活性化体積
(a) 自己拡散, (b) Wの不純物拡散,
(c) Snの不純物拡散

て計算した結果を図3に実線で示した。この計算には、高圧下で行われた不純物拡散実験の結果は一切利用していないが、 $\frac{dT_0}{dP} = 11 \sim 14 \text{K/GPa}$ とすれば、いずれの系においても、実線で得られた活性化体積データと驚くほど良い一致を示す。これは、 β -Tiの異常拡散挙動がソフトフォノンによってもたらされていることを明白に示している。

4. ま と め

β -Ti中の自己拡散、および金属不純物原子の拡散は、他の金属の拡散に比べて、異常に速く、しかも、アレニウスプロットに上向きの緩やかな曲がりを示す。この異常拡散のメカニズムを解明するために、高静水圧力下で拡散係数を決定し、活性化体積を求めた。自己拡散、W, Snの不純物拡散の活性化体積は、 $(0.28 \sim 0.4)V_0$ と非常に小さく、単純な単空孔機構では説明できない。ソフトフォノンによる寄与を考慮した拡散モデルによって、自己拡散およびW, Snいずれの不純物拡散の活性化体積も統一して定量的に説明できることを示した。

β -Ti中の拡散と同様な特異な拡散挙動は、 β -Zr, γ -U, ϵ -Pu, β -Hf, δ -Ce, β -Pr, β -Ga, γ -Yb, γ -La中の拡散においても見出されており、これらの拡散についても、ソフトフォノンの影響を考慮する必要があると推定できる。また、近年、Mo, Nbなど、拡散係数が式(1)で表される異常でないと思われていたbcc金属においても、フォノンのソフトニングが小さいものながら見出されている。これは、言い換えると、総てのbcc金属の拡散には、大小の違いはあるが、フォノンソフトニングが影響を及ぼしていることを示している¹²⁾。本研究は、フォノンソフトニングの極端なケースを扱っただけで、同様の手法は、他のbcc金属の拡散にも広く適用でき、bcc金属中の拡散現象の理解に繋がられると考えている。

最後になりましたが、本稿を執筆する機会を与え

て頂いた大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻原茂太教授ならびにマテリアル科学専攻白井泰治教授に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. D. LeClaire : Diffusion in Body-Centered Cubic Metals, Ed. By J. A. Wheeler, Jr. and F. R. Winslow, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1965), 3.
- 2) 飯島嘉明 : 日本金属学会会報, 21 (1982), 705.
- 3) 中嶋英雄, 小岩昌宏, 日本金属学会会報, 30 (1991), 526.
- 4) D. Lazarus : DIMETA-82, Diffusion in Metals and Alloys, Ed. By F. J. Kedves and D. L. Beke, Trans. Tech. Publications, Hungary, (1982), 134.
- 5) 荒木秀樹, 南埜宜俊, 山根壽己, 佐治重興, 萩野賢, 宮本欽生 : 日本金属学会誌, 第57巻 (1993), 501.
- 6) H. Araki, T. Yamane, Y. Minamino, S. Saji, Y. Fujiishi and Y. Miyamoto : Materials Transactions, JIM, Vol.34 (1993), 763.
- 7) H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane, T. Nakatsuka and Y. Miyamoto : Met. Mat. Trans. 27A (1996), 1807.
- 8) C. Matano : Jpn. J. phys., 8 (1933), 19.
- 9) L. D. Hall : J. Chem. Phys., 21 (1953), 87.
- 10) R. N. Jeffery : Phys. Rev., B3 (1971), 4044.
- 11) U. Koehler and C. Herzig : Phys. Status Solidi (b), 144 (1987), 243.
- 12) C. Herzig : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93 (1989), 1247.
- 13) S. Y. Lee, Y. Iijima and K. Hirano : Phys Status Solidi A, 136 (1993), 311.

