

材料物性特論 平成 24 年 5 月 30 日の課題 解答例

※ 1 応用数学で行った偏微分方程式の材料学への適用の実践です。

※ 2 Appendix 2 で書いている誤差関数は表計算ソフトで求めることができます。

※計算間違いがあったら教えてください。

問題

(1) 厚さ h 、不純物原子の初期濃度 C_0 の材料があり、温度 T で表面濃度 C_s の雰囲気さらしたとき、濃度分布 $C(x,t)$ を求めよ。

(2) 具体的な材料として厚さ 2 mm の炭素鋼 ($C_0 = 0.4 \text{ wt } \%$) の板とし、温度を $800 \text{ }^\circ\text{C}$ と、表面濃度を $C_s = 1.5 \text{ wt } \%$ とし表面の浸炭を想定して、濃度分布を計算せよ。

(1)

初期濃度の影響を考慮して、濃度分布として、

$$C(x,t) = F(x,t) + G(x)$$

とおく。このとき $t \rightarrow \infty$ で表面からの拡散によって材料内の濃度はいたるところ C_s で同じになり、 $C(x,t) \rightarrow C_s$ であることから、 $G(x) = C_s$ とおくことができる。これは同時に表面での境界条件を満たしていることもわかる。フィックの第 2 法則より、拡散係数 D が濃度に依存しないものとみなせる場合には、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \text{ ただし } D \text{ は拡散係数}$$

なので、これに、 $C(x,t) = F(x,t) + G(x)$ を代入すると、

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$$

を得る。ここで $F(x,t) = X(x)T(t)$ と変数分離して、

$$\frac{1}{D} \frac{dT/dt}{T} = \frac{d^2X/dx^2}{X} = -\lambda^2$$

より、濃度分布は時間とともに発散しないことを考慮して、 $\lambda > 0$ であり

$$T(t) = \exp(-\lambda^2 Dt)$$

$$X(x) = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x, \text{ ただし } A, B \text{ は任意の定数}$$

となる。よって、

$$F(x,t) = (A \cos \lambda x + B \sin \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt)$$

である。ここで境界条件は、まず、 $x = 0$ の表面で濃度が一定であることから、 $C(0,t) = C_s$ より、 $F(0,t) = C(0,t) - G(0) = 0$ を得る。(境界条件 1)。また、 $x = h$ では不純物原子は結晶表面から逃げ出すことはないので、 $G(x) = C_s$ で一定であることを考慮して、フィックの第 1 法則より、

$$J(h,t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=h} = -D \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=h} = 0 \text{ である (境界条件 2)。境界条件 1 より、}$$

$$F(x,t) = A \exp(-\lambda t) = 0$$

なので、 $A = 0$ が恒等的に成り立たねばならない。また境界条件2より、

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=h} = \lambda B \cos \lambda h \exp(-\lambda^2 Dt) = 0$$

が要求され、 $B \neq 0$ であるので、 $\cos \lambda h = 0$ となる。これより、 $\lambda > 0$ を踏まえて、

$$\lambda_n = \frac{(2n-1)\pi}{2h}, \text{ ただし } n = 1, 2, \dots$$

を得る。よって、境界条件を満たす解は、

$$F(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right\}$$

で与えられる。次に、初期条件を満たす解を求める。 $F(x,0) = C(x,0) - G(x) = C_o - C_s$ であることから

$$F(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} = C_o - C_s$$

であるので、 $m = 1, 2, \dots$ として

$$\int_0^h \sin \frac{(2m-1)\pi x}{2h} \left(B_n \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} \right) dx = \int_0^h (C_o - C_s) \sin \frac{(2m-1)\pi x}{2h} dx$$

が成り立つ。右辺については、

$$\int_0^h (C_o - C_s) \sin \frac{(2m-1)\pi x}{2h} dx = (C_o - C_s) \left[-\frac{2h}{(2m-1)\pi} \cos \frac{(2m-1)\pi x}{2h} \right]_0^h = \frac{2h(C_o - C_s)}{(2m-1)\pi}$$

である。また左辺については、

$$\begin{aligned} & \int_0^h \sin \frac{(2m-1)\pi x}{2h} \left\{ B_n \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} \right\} dx \\ &= \frac{B_n}{2} \int_0^h \left\{ \cos \frac{(2m-2n)\pi x}{2h} - \cos \frac{(2m+2n-2)\pi x}{2h} \right\} dx \\ &= \begin{cases} \frac{B_m}{2} \int_0^h \left\{ 1 - \cos \frac{(4m-2)\pi x}{2h} \right\} dx = \frac{B_m h}{2} & , \text{ when } m = n \\ \frac{B_n}{2} \left[\frac{h}{(m-n)\pi} \sin \frac{(m-n)\pi x}{h} + \frac{h}{(m+n+1)\pi} \sin \frac{(m+n+1)\pi x}{h} \right]_0^h = 0, & \text{ when } m \neq n \end{cases} \end{aligned}$$

である。よって、係数 B_m は、

$$B_m = \frac{4(C_o - C_s)}{(2m-1)\pi}$$

とできることから、改めて $m = n$ と置きなおして、初期条件を満たす一般解 $F(x,t)$ は

$$F(x,t) = \frac{4(C_o - C_s)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right\}$$

で与えられる。以上より、濃度分布は、

$$C(x,t) = C_s - \frac{4(C_s - C_o)}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right\}$$

となる。

(2) 炭素の拡散係数として、機械材料学のテキストのデータを用いて

$$D = 0.25 \exp\left(-\frac{34.5 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} = 25 \exp\left(-\frac{34.5 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \text{ mm}^2/\text{s}$$

とする。ただし、 R は気体定数であり、 $R = 1.987 \text{ cal/K/mol}$ である。これより、 800°C での拡散係数は、 $D = 2.35 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ とできる。

次に、拡散で扱う濃度 C は原子分率であることから、鉄中の炭素原子の原子分率 C_a と重量分率 C_w の換算を行っておく。鉄原子の質量（あるいは原子量）を M_{Fe} 、炭素原子の質量（あるいは原子量）を M_C とすれば、炭素原子の重量分率は

$$C_w = \frac{M_C C_a}{M_{Fe}(1 - C_a) + M_C C_a} \quad (\text{A})$$

で与えられる。これより、 $C_w M_{Fe} = C_w (M_{Fe} - M_C) C_a + M_C C_a$ なので、

$$C_a = \frac{C_w M_{Fe}}{C_w M_{Fe} + (1 - C_w) M_C} \quad (\text{B})$$

である。鉄の原子量は $M_{Fe} = 55.845 \text{ g}$ 、炭素の原子量は $M_C = 12.011 \text{ g}$ であることから、(B) 式を用いて重量分率で表された初期濃度 $C_o = 0.4 \text{ wt}\%$ は、原子分率では $C_{ao} = 1.833 \text{ at}\%$ となる。また重量分率 $C_s = 1.5 \text{ wt}\%$ の表面濃度も、原子分率では $C_{as} = 6.612 \text{ at}\%$ となる。これらの値を用いて、

$$C_a(x, t) = C_{as} - \frac{4(C_{as} - C_{ao})}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \sin \frac{(2n-1)\pi x}{2h} \exp\left\{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4h^2}\right\}$$

により原子分率で表した濃度分布を計算することになる。これより得られた原子分率の濃度分布を、再び (A) 式を用いて重量分率に変換すれば、重量分率による濃度分布を得られる。

レポートでは $n = 10$ として表計算ソフトを用いて計算することとしたが、ここでは私が使える BASIC ((仮称) 10 進法 BASIC version 7.5.7 を使用) によるプログラムを用いて計算する (みんなは 3 年生の授業で C 言語を習っているのだから、C 言語を使ってプログラムを組むこと)。

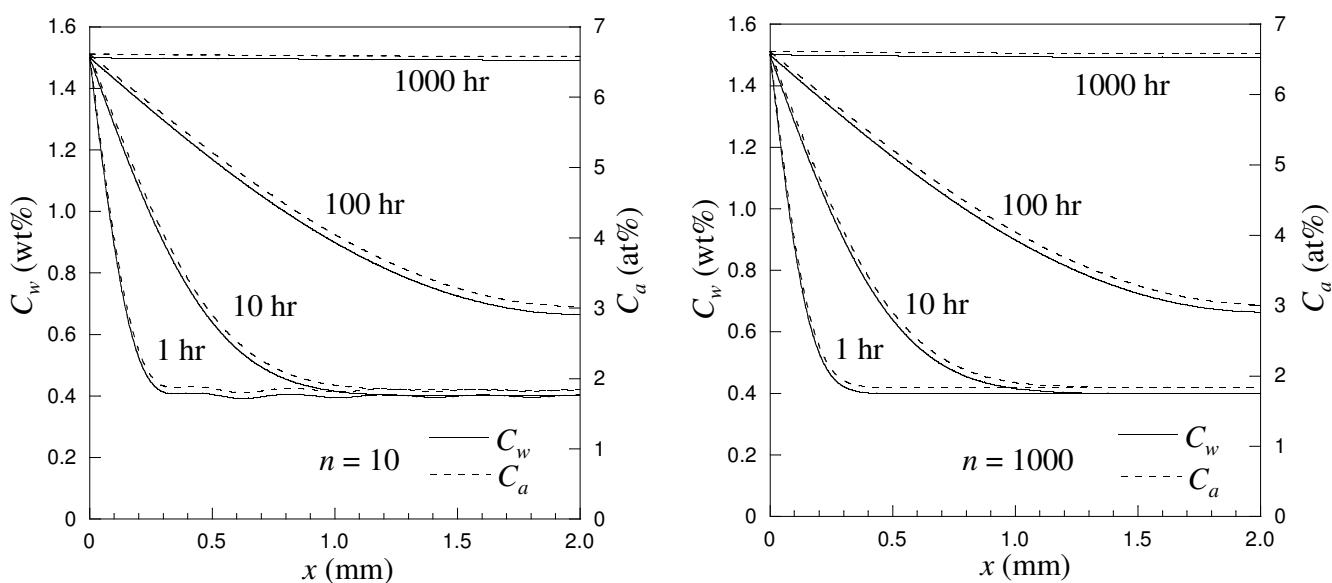
```
LET D0 = 25
LET Q = 34500
LET TC = 800
LET TK = TC + 273.15
LET R = 1.987
LET D = D0*EXP(-Q/R/TK)
LET h = 2
LET MFe = 55.845
LET MC = 12.011
LET Cwo = 0.004
```

```

LET Cws = 0.015
LET Cao = Cwo*MFe/(Cwo*MFe + (1 - Cwo)*MC)
LET Cas = Cws*MFe/(Cws*MFe + (1 - Cws)*MC)
LET t = 3600*1
for x = 0 to h step h/100
  LET F = 0
  for n = 1 to 10
    LET m = (2*n - 1)/2
    LET F = F - 2*(Cas - Cao)/PI/m*SIN(m*PI*x/h)*EXP(-(m/h)^2*PI^2*D*t)
  next n
  LET Ca = F + Cas
  LET Cw = MC*Ca/(MFe*(1 - Ca) + MC*Ca)
  PRINT x,";",Ca*100,"";Cw*100
NEXT x
END

```

上記のプログラムを用いて計算した結果を下の図に示す。 $n = 10$ 程度では正弦波の重ねあわせの数が少ないために濃度分布の曲線がうねっているが、参考のために計算した $n = 1000$ ではほとんど問題にならない。また、この問題では炭素濃度が小さいために、 $C_w \approx M_C C_a / M_{Fe}$ とできるので、濃度分布の計算で重量分率を用いて近似的な解を得ることはできるが、上記に示したように、厳密には原子分率を用いて計算しなければならない。



(3) Appendix 1 : 誤差関数による解法

浸炭（あるいは表面窒化）の目的は、鋼の内部の組織は保ったまま、表面層を炭素（窒素）の拡散によって硬くすることにある。従って、表面からの炭素（窒素）の拡散距離が材料の厚さよりも十分に短い場合には、 $h \rightarrow \infty$ として拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \text{ 従って、 } \frac{\partial F}{\partial t} = D \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$$

を解いてよい。これはフーリエ変換を用いて解くことができるが（ワイリー、工業数学上巻を参照のこと）、ここでは簡便のため、以下のように変数変換を行って解くことにする。すなわち、

$$s = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

とおくと、

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} \frac{d}{ds} = -\frac{x}{4\sqrt{Dt}} \frac{1}{t} \frac{d}{ds} = -\frac{s}{2t} \frac{d}{ds}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial s}{\partial x} \frac{d}{ds} = -\frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{d}{ds}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial s}{\partial x} \frac{d^2}{ds^2} = \frac{1}{4Dt} \frac{d^2}{ds^2}$$

である。よって、拡散方程式に対して1変数 s の常微分方程式として、

$$-\frac{s}{2t} \frac{dF}{ds} = \frac{D}{4Dt} \frac{d^2 F}{ds^2} \text{ より、 } \frac{d^2 F}{ds^2} + 2s \frac{dF}{ds} = 0$$

を得る。ここで、 $G = dF/ds$ とおけば、

$$\frac{dG}{G} = -2s ds \text{ より、 } \ln G = -s^2 + \ln A, \quad G(s) = A \exp(-s^2)$$

であり、

$$F(s) = \int G(s) ds + B = A \int \exp(-s^2) ds + B, \text{ ただし } A, B \text{ は定数}$$

となる。 $s = x/(2\sqrt{Dt})$ であることから、 $x = 0$ における境界条件1を適用すると $F(0) = 0$ であるので、 $B = 0$ は明らかである。よって、

$$F(x, t) = A \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-s^2) ds$$

とできる。初期条件は $t = 0$ より、上式の積分範囲の上限を $x/(2\sqrt{Dt}) \rightarrow \infty$ とすることに相当する。従って、

$$F(\infty) = A \int_0^{\infty} \exp(-s^2) ds = -C_s + C_o$$

である。ここで、直交座標系 ξ, η を考え、これを極座標で表すとき $r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2}$ 、 $\theta = \tan^{-1}(\eta/\xi)$

とすれば、微小面積は $dA = d\xi d\eta = r dr d\theta$ とできるので

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\eta^2) d\eta &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2 + \eta^2) d\xi d\eta = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \exp(-r^2) r dr d\theta \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} \exp(-r^2) r dr = 2\pi \left[-\frac{\exp(-r^2)}{2} \right]_0^{\infty} = \pi \end{aligned}$$

より、 $\exp(-\xi^2)$ が偶関数であることを踏まえて、

$$\int_0^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

である（これは η についても成り立つ）。この積分公式を用いると、

$$A = -\frac{2(C_s - C_o)}{\sqrt{\pi}}$$

となり、

$$F(x, t) = -\frac{2(C_s - C_o)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-s^2) ds$$

を得る。以上より、材料の厚さに比べて拡散距離が非常に小さいときの濃度分布は

$$C(x, t) = F(x, t) + G(x) = C_s - \frac{2(C_s - C_o)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-s^2) ds \quad (C)$$

と書ける。積分項は誤差関数

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-s^2) ds$$

を用いて表せるので、結局

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_o) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (D)$$

と簡単にまとめられる（この結果のみが機械材料学のテキストに載っている）。ただし誤差関数は解析的には積分できないので、数値積分か、近似解を用いることになる。

誤差関数に関するもっともシンプルな近似式は、Williams の近似式¹⁾

$$\operatorname{erf}(z) \approx \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{4z^2}{\pi}\right)}, \quad \text{ただし } z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

である。これを (D) 式に用いると、

$$\frac{1}{D} \approx -\frac{\pi}{x^2} \ln(1 - y^2), \quad \text{ただし } y = \frac{C_s - C(x, t)}{C_s - C_o}$$

より、濃度分布がわかれば拡散係数を求めることができる。似たような式でより精度が良い Winitzki による以下の近似解²⁾

$$\operatorname{erf}(z) \approx \sqrt{1 - \exp\left(-z^2 \frac{4/\pi + az^2}{1 + az^2}\right)}, \quad \text{ただし } a = \frac{8}{3\pi} \frac{\pi - 3}{4 - \pi} \approx 0.14001$$

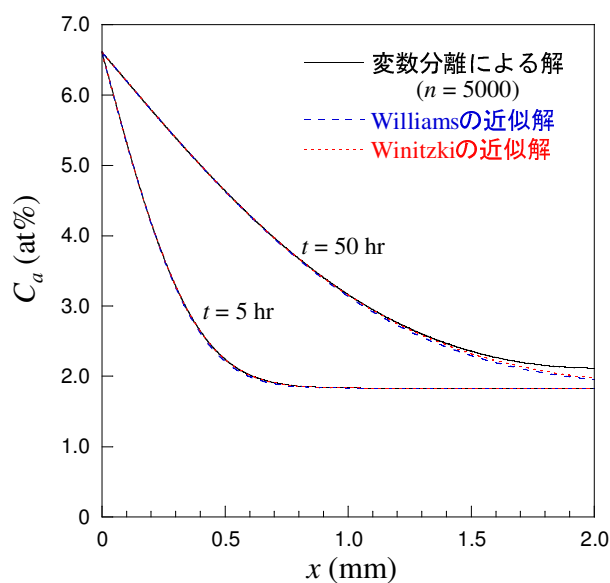
となる。この場合、濃度分布を表す (D) 式に代入すると

$$z^4 + \left\{ \frac{4}{\pi a} + \frac{\ln(1-y^2)}{a} \right\} z^2 + \frac{\ln(1-y^2)}{a} = 0$$

より、拡散係数は

$$\frac{1}{D} = -\frac{2t}{x^2} \left\{ \frac{4}{\pi a} + \frac{\ln(1-y^2)}{a} \right\} + \frac{2t}{x^2} \sqrt{\left\{ \frac{4}{\pi a} + \frac{\ln(1-y^2)}{a} \right\}^2 - \frac{4 \ln(1-y^2)}{a}}$$

として与えられる。先に得た変数分離による解とこれらの近似解を比較すると、下図のようになる。短時間ならびに炭素原子の侵入側ではとてもよい一致が見られるが、長時間において反対側の表面では近似はより厳密な解からずれてくる。これは近似解が問題なのではなく、厳密解がこの表面において濃度勾配がないという境界条件2を満たしているのに対して、 $h \rightarrow \infty$ とみなした解法ではこの境界条件が本質的に満足されていないことによる。なお、他の精度の高い誤差関数の近似式は、文献3を見ること。ただし、実際には、測定される実験データのばらつきが大きいことから、近似式の精度は、これらのばらつきにくらべてあまり問題にならないことのほうが多い。



(4) Appendix 2 : 拡散係数の計測

s が十分に小さいものとして、 $\exp(-s^2)$ を $s = 0$ の周りにテイラー展開すると、

$$\begin{aligned} \exp(-s^2) &= \exp(-0) + \frac{d}{ds} \{ \exp(-s^2) \} \Big|_{s=0} s + \frac{1}{2} \frac{d^2}{ds^2} \{ \exp(-s^2) \} \Big|_{s=0} s^2 + \dots \\ &= 1 - \{ 2s \exp(-s^2) \} \Big|_{s=0} s - \{ \exp(-s^2) - 2s^2 \exp(-s^2) \} \Big|_{s=0} s^2 + \dots \\ &\approx 1 - s^2 \end{aligned}$$

とできる。これより、表面からの距離 x が非常に小さい場合には

$$\int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-s^2) ds \approx \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} (1-s^2) ds = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{1}{3} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^3$$

とできることから、表面近傍での濃度は

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_o) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \approx C_s - \frac{2(C_s - C_o)}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{1}{3} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^3 \right\}$$

と近似できる。これから、表面での濃度勾配を測定した場合

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \approx -\frac{2(C_s - C_o)}{\sqrt{\pi Dt}}$$

より、拡散係数 D を求めることができる。このような測定が困難である場合には、Appendix (2) に示した近似式を用いて、実験データによく合う D の値を最適化によって求めることができる。

参考論文

- 1) J.D. Williams, "An Approximation to the Probability Integral," Annals Mathematical Statistics, vol. 17, no. 3, 1946, pp. 363-365.
- 2) Wikipedia "Error function" (URL http://en.wikipedia.org/wiki/Error_function) から Winitzki のテキストにリンクできる。
- 3) Abramowitz, Milton; Stegun, Irene A., eds. (1965), "Chapter 7", Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, New York: Dover, pp. 297.

固体の拡散についてより詳しく勉強したい人のために

- 1) シューモン、固体内の拡散、コロナ社 : P. Shewmon, Diffusion in Solids, Wiley.
- 2) 斉藤良行、組織形成と拡散方程式、コロナ社
- 3) 小岩昌広、中嶋英雄、材料における拡散—格子上のランダム・ウォーク (材料学シリーズ)、内田老鶴圃.
- 4) 深井有、拡散現象の物理 (現代人の物理)、朝倉書店
- 5) H. Mehler, Diffusion in Solids, Springer.
- 6) K. A. Jackson, Kinetic Processes, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- 7) M. E. Glicksman, Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles, and Applications, John-Wiley & Sons.
- 8) J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford Science Publication.