有限/半無限多相拡散対内における 界面移動現象の数値解析[†]

下崎 敏 唯 若松 良 徳 大西 正 已

九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 7 (1993), pp. 729-734

Numerical Analysis for Moving Phase Boundary in Finite/Semi-Infinite Multi-phase Diffusion Couple

Toshitada Shimozaki, Yoshinori Wakamatsu and Masami Onishi

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology,
Kitakyushu*

Numerical analysis for the calculation of concentration-distance curves in a binary finite/semi-infinite multi-phase diffusion couple based on the forward finite difference method has been proposed. By use of this method concentration-distance curves in the diffusion couple in which more than three diffusion phase layers are formed can be calculated for various periods of anneal time. This method will be useful to investigate disappearance or growth of the diffusion phase layers in the finite/finite or finite/infinite diffusion couple.

(Received January 18, 1993)

Keywords: reaction diffusion, binary alloy, numerical analysis, concentration-distance curve,
moving phase boundary, finite difference method

I. 結 言

異種の金属あるいは組成の異なる合金を接合した拡散対内の拡散領域に異相界面や金属間化合物などの中間相が形成される相互拡散現象は特に反応拡散あるいは多相拡散と呼ばれている。多相拡散における異相界面の移動の基礎式は線形方程式で表されるものの、任意の時間と場所における濃度および界面の位置が同時に決定できるような解析解が得られることは稀である。したがって、拡散対内に形成されるすべての相の拡散係数が既知であっても任意の時間における濃度-距離曲線あるいは中間相の相成長挙動に関する知見を得るためには計算機を用いた数値解析が不可欠となる。

これまでも、多相拡散対内の中間相の相成長挙動や界面移動に関する数値解析法がいくつか提示されているが⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、これらの多くは、それぞれの拡散相内での拡散係数は組成によらず一定と見なされたり、拡散による体積変化は無視されるなど何等かの単純化されたモデルや仮定が設定されている。最近、著者ら⁽⁶⁾はこれらの仮定やモデルを設定することなく、拡散対内に形成されるすべての相の相互拡散係数およびモル体積の組成依存性および境界組成が既知であるときの濃度-距離曲線をRunge-Kutta法⁽⁷⁾(RK法)で数値計算する方法を示したが、この方法もボルツマン変数の導入が不可能な実験条件、例えば、

二つの有限板厚の固体で構成される拡散対内などの濃度-距離曲線の解析には適用できなかった。

Tenny および Unnam⁽⁸⁾は、任意の大きさの拡散対内に单相、2相(2種類の一次固溶体)および3相(1種類の間相と2種類の一次固溶体)が形成される場合の相互拡散および界面移動現象を後述の可変グリッドの手法を用いた差分法で解析する方法を示している。この方法は中間相を含むすべての相の拡散係数が任意の組成依存性を示す場合に適用可能であり、直交座標のみならず円筒、球座標の無限あるいは有限板厚の拡散対にも適用できるよう考慮されている点において有用な方法である。しかしながら、形成される拡散相数 N に対して、それぞれ座標の異なる N 個の拡散方程式を必要とするため、拡散相数が増加するにしたがって解析法も複雑となる。勿論、Tennyら⁽⁸⁾の方法を複数の中間相が存在する場合に拡張することは可能と思われるが、二相以上の中間相を含む多相系有限板厚拡散対内の濃度-距離曲線が数値解析された例は著者らの知る限りではこれまでにない。

有限板厚の拡散対では表面濃度が時間の経過に伴って増加(減少)し、表面に近い相から順に相の消失が起こるが、このような相消失および相消失に伴う他の相の成長過程は、例えば、合金化溶融亜鉛めっき⁽⁹⁾あるいはシリコンウエハーとウエハーに蒸着された金属薄膜間におけるシリサイド形成反応⁽¹⁰⁾などにおいてしばしば観察され実用的にも重要な現象である。

本研究の目的は、形成される拡散相数が任意である多相系有限板厚拡散対を想定し、相消失過程をも考慮して異相界面の移

[†] 1991年4月日本金属学会春期大会において一部発表

動現象の数値解析法を示すことにある。解析には微分方程式の数値解析法としては最も基本的な方法である前進差分法を使用した。実際に数値解析するにあたって生じた問題点およびその対策法について述べるとともに、片方が有限な板厚を持つ拡散対を例にとって数値解析を行った結果を報告する。

II. 解 析 法

1. 拡散方程式

一般に、合金中のモル体積 V が組成に依存して変化する場合には、拡散の進行に伴ってモル体積に変化が生じ、この体積変化による影響を考慮した拡散方程式が必要となる。式(1)および(2)は、Cohen ら⁽¹¹⁾によって提唱された ξ 座標における Fick の第一および第二法則であり、モル体積に組成依存がある系にも適用できる。本研究では、この ξ 座標における拡散方程式を前進差分法を用いて数値解析した。

$$J_i = -\bar{D}_i \frac{dN_i}{d\xi} \quad (1)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\bar{D}_i \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \right) \quad (2)$$

ここで、 N_i は成分 i のモル分率、 $\bar{D}_i$ は濃度勾配に比例する定数(ξ 座標における相互拡散係数と呼称する)であり、 X 座標の相互拡散係数 $\bar{D}$ と $\bar{D}_i$ の間には $\bar{D}_i = \bar{D}/V^2$ の関係がある⁽¹¹⁾。

(1) 前進差分法と半無限固体の条件が満たされる限界の時間 t_0 と t_0 における濃度分布

Fig. 1 には著者らが示した方法⁽⁶⁾を用いて、式(3)の初期条件のもとで決定された濃度(N_i)-距離 ($\lambda = \xi - \xi_0/\sqrt{t}$) 曲線の一部を模式的に示す。

$$\begin{aligned} t=0 \quad N_i &= N_L \text{ at } \lambda < 0 \\ N_i &= N_R \text{ at } 0 < \lambda \end{aligned} \quad (3)$$

図中、 $\lambda=0$, λ_p および λ^- はそれぞれ視野面および α/β 異相界面および拡散領域の負側の端の位置を示す。濃度の計算は、等間隔に配列した格子点(グリッド)上において異相界面から負

Fig. 1 Schematic concentration-distance curve in a multi-phase diffusion couple.

† ξ はモル体積 V を用いて $d\xi = dX/V$ で定義され、非実験室座標あるいはモル基準座標とも呼称される。

よび正の方向の順に行われ、 λ^- は濃度勾配が十分に小さくなり、且つ濃度 N_i が初期濃度 N_L と一致したため計算が打ち切られた位置である。(異相界面から正の側で濃度勾配が十分に小さく且つ濃度 N_i が初期濃度 N_R と一致する点 λ^+ は図示されていない)。図では便宜的に λ^- から順に $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ とし、 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 上における成分 i の濃度を $N_1, N_2, \dots, N_n$ で表している。有限拡散対側の板厚を L (X 座標での板厚 L は ξ 座標系では $L/V(N_L)$ に相当する。ただし、 $V(N_L)$ は濃度 N_L でのモル体積である。)とし、 $L/V(N_L)/\sqrt{t_0} = \lambda^-$ と置けば、 $t \leq t_0$ では半無限固体の条件が満たされると見なされる。したがって、 t_0 は次式から求めることができる。

$$t_0 = (L/V(N_L)/\lambda^-)^2. \quad (4)$$

$\xi = \lambda\sqrt{t_0}$ の関係を用いて距離 λ を ξ に変換すれば、 $t=t_0$ における濃度(N_i)-距離(ξ)曲線は差分法で必要とされる濃度および距離の初期値として使用できる。

(2) 表面、界面近傍以外における濃度の計算

$t=t_0$ における濃度(N_i)-距離(ξ)曲線上の $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 上における成分 i の濃度を $N_1^0, N_2^0, \dots, N_n^0$ で、また、任意の位置 ξ_n での Δt 後の濃度を N_n^1 で表すことにする。式(2)を解放し、式(5)を得る。

$$\frac{dN_i}{dt} = \bar{D}_i \frac{\partial^2 N_i}{\partial \xi^2} + \left(\frac{\partial \bar{D}_i}{\partial N_i} \right) \left(\frac{\partial N_i}{\partial \xi} \right)^2 \quad (5)$$

左辺および右辺の第1項、 K_1 、第2項、 K_2 、をそれぞれ次式で近似すれば、

$$\frac{dN_i}{dt} \approx \frac{N_n^1 - N_n^0}{\Delta t} \quad (6)$$

$$K_1 \approx \bar{D}_i \frac{N_{n-1}^0 - 2N_n^0 + N_{n+1}^0}{\Delta \xi^2} \quad (7)$$

$$K_2 \approx \frac{\partial \bar{D}_i}{\partial N_n} \left(\frac{N_{n+1}^0 - N_{n-1}^0}{2\Delta \xi} \right)^2 \quad (8)$$

式(9)を得る。

$$N_n^1 \approx N_n^0 + (K_1 + K_2)\Delta t. \quad (9)$$

式(9)より、 $t=t_0$ における任意の場所 ξ_n での濃度 N_n^0 が既知であれば表面および界面近傍を除く位置 ξ_n での t_0 より Δt 後の濃度 N_n^1 が近似計算できる。

このように式(2)のような微分方程式を簡単な代数式に置き換えて近似解析する方法は差分法と呼ばれ、差分法の中でも $t=t_0$ の濃度を用いて Δt 後の濃度を逐次繰返し計算する方法は前進差分法と呼ばれている⁽⁷⁾⁽¹²⁾。

(3) 表面での濃度の計算

ここでは、成分元素の蒸気圧は十分低く表面における物質の出入りは無い(濃度勾配はゼロ)ものとした。この条件下では ξ_1 における濃度勾配 $(dN_i/d\xi)_1$ は0、すなわち、 $K_2=0$ である。 $(dN_i/d\xi)_1=0$ のとき、面1における式(7)の2階微分項は、濃度 N_1, N_2, N_3 を用いて次式⁽⁸⁾⁽¹²⁾で近似できる。

$$\left(\bar{D}_i \frac{d^2 N_i}{d\xi^2} \right)_1 = \bar{D}_i \frac{N_1^0 - 2N_2^0 + N_3^0}{\Delta \xi^2} = K_3 \quad (10)$$

したがって、 $t=t_0+\Delta t$ での表面濃度 N_1^1 が次式より計算可能となる。

$$N_1^1 = N_1^0 + K_3 \Delta t \quad (11)$$

半無限固体側では拡散時間の経過に伴って拡散領域が拡大する。この拡散領域の拡大には等間隔にデータ数を増加させるこ

Table 1 Mole fractions N_B at phase boundaries and coefficients of polinominals which represent the concentration dependence of $\bar{D}$ and V .

	α	ξ	γ	ε	η
N_B at phase boundary	0 ~0.03	0.126 ~0.248	0.337 ~0.395	0.47 ~0.606	0.64 ~1
$\bar{D}$	$\bar{D}=10^9 : F=KD(0) + KD(1)N_B + KD(2)N_B^2 + KD(3)N_B^3$				
KD(0)	-12	39.7233	-6.0233	-6.866	-11
KD(1)	0	-216.013	-17.3323	-30.6873	0
KD(2)	0	293.637	15.4001	59.72146	0
KD(3)	0	-124.892	0	-22.6766	0
V	$V=KV(0) + KV(1)N_B$				
KV(0)	8.81	8.4	8.77	8.84	9.096
KV(1)	1.4	2.01	1.63	1.39	-0.706

れた 473 K における γ, ε 相の実験結果⁽¹⁴⁾であり、モル体積は Pearson の格子定数のハンドブック⁽¹⁵⁾から計算された値である。既報⁽¹⁴⁾では α 相の相互拡散係数は α 相の拡散領域が狭く決定されていないが、 $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下と推測される。また η 相についてもその組成依存性が正確に決定されていない。 α 相の相互拡散係数は後述する理由から既報⁽¹⁴⁾で推測された値、 $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ よりも 100 倍大きい $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ とした。また、 η 相の相互拡散係数は $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ とし、組成によらず一定とした。金属 B (Ag-Zn 系では Ag に相当) の十分に厚い板に、厚さ 10 μm の金属 A (Zn) の板を張り合わせた拡散対を考える。まず、2 つの半無限固体で構成される拡散対内の濃度 (N_B)-距離 ($\lambda = \xi/\sqrt{t}$) 曲線を格子間隔 $\Delta\lambda$ を $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ としして計算した。X 座標において俣野面から 10 μm (ここでは成分 A のモル体積を $9.096 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ としているので、X 座標での 10 μm は ξ 座標では $1.0994 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ に相当する) の距離における濃度 N_B がおよそ 0.0001 となるまでは半無限固体の条件が満たされるものと仮定した。 N_B - λ 曲線上の濃度が 0.0001 となる λ の値 λ_0 の絶対値は $1.5796 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であった。式 (4) より、 t_0 は $(1.0994/1.5796 \times 10^{-2})^2$ で与えられ、およそ 4.9 ks ($\sqrt{t_0} = 70$) となる。したがって、 $t=t_0$ における ξ は $\xi = \lambda_0 \sqrt{t_0}$ で与えられる。Fig. 3 には濃度 (N_B)-距離 (λ) 曲線から決定された $t=t_0$ における濃度 (N_B)-距離 (ξ) 曲線を曲線 (1) として示した。濃度 (N_B)-距離 (ξ) 曲線は、 $dX = Vd\xi$ の関係を用いて濃度 (N_B)-距離 (X) 曲線に変換できるがここでは ξ のまま示している。また、Fig. 3 には曲線 (1) を初期値とし、時間の増分 Δt を 0.02 s として計算された種々の拡散時間後の濃度 (N_B)-距離 (ξ) 曲線 (2)~(5) も同時に示した。これらの濃度 (N_B)-距離 (ξ) 曲線の計算に際して Δt を 0.03 s 以上とした場合、 Δt の大きさにもよるが数 10~数 100 回程度の繰り返し計算の後に濃度勾配が負となる領域が現れ、計算の続行が無意味となることがあった。このような現象は解の発散⁽¹²⁾によるもので、前進差分法では Δt は相互拡散係数と $\Delta\xi$ の大きさに依存し、ある一定値より大きくすることができないことが知られている⁽⁸⁾⁽¹²⁾。

本計算では、加熱時間の経過にしたがって拡散領域が拡大し、データ数が増加する。このため、1 回分の計算に要する時間も次第に増加する。そこで、計算時間の短縮を計るためデー

Fig. 3 Concentration-distance curves at various periods of diffusion time obtained by the finite difference method.

Fig. 4 Relationships between square root of diffusion time and widths of phase layers.

タ数が曲線 1 (およそ 500 点) の倍となる時を目安としてデータ数を半減した。この際、 $\Delta\xi$ は倍となり Δt もおよそ倍増できるので計算時間の短縮にもなる。一方、例えば ε 相が消失し、 γ 相が表面に現れた直後に、表面近傍で解の発散のため計算の続行が無意味になることがあったが、界面消失の前後において一時的に Δt を小さくすることにより、計算の続行が可能となった。

濃度-距離曲線から γ, ε および η 相の層厚 (ξ) を求め層厚と拡散時間の平方根との関係を Fig. 4 に示した。 η 相を除く ε, γ および ξ 相の相厚は t_0 以降もしばらくは原点を通る直線に沿って成長し放物線則を満たしていると見なせる。 η 相が消滅すると隣接相である ε 相の層厚は減少に転じ γ 相の層成長速度は放物線則から予測されるよりも速くなる。Fig. 5 には参考

Fig. 5 Relationships between square root of diffusion time and widths of phase layers formed in pure Ag/finite Zn (10 μm in thickness) diffusion couples.

のため、純銀に亜鉛を 10 μm 電気メッキした拡散対を 473 K で種々の時間、拡散して得られた γ , ϵ および η 相の拡散相の層厚 (μm) と $\sqrt{t}$ の関係を、文献(14)の Fig. 4 から再録して示した。ただし、本計算結果を参考にして曲線の引き方を部分的に変更している。(Fig. 4 の縦軸は ξ (mol/m²), Fig. 5 の縦軸は X (μm) で両者の次元が異なるが、Ag-Zn 系のモル体積は全組成域でおよそ $9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。したがって、Fig. 4 の縦軸の値を 9 倍した値が Fig. 5 の縦軸の値と一致する)。計算に使用された α 相の相互拡散係数が実験結果から推測される値とは著しく異なるため、両者を直接比較することはできないが、数値計算の結果は半無限固体の条件が維持されないときの相成長挙動の特徴をよく再現しており、Fig. 5 では実験誤差のため詳細が不明であった、例えば、 η 相消滅後に γ 相の成長速度が増加している様子が Fig. 4 では明瞭に示されている。

N. 考 察

例えば、純 Fe-純 Zn 拡散対内に形成される I, I' 相のように反応拡散では非常に薄い層厚の拡散相が形成されることがある⁽¹⁶⁾。このような拡散相を含む系の濃度-距離曲線を正確に数値計算するためには、 $\Delta\xi$ を小さくする必要がある。 $\Delta\xi$ が $1/10 \sim 1/2$ になればデータ数は 2~10 倍に、逆に Δt は $1/10 \sim 1/2$ となるので所定の加熱時間後の濃度-距離曲線を得るために要する計算時間は 4~100 倍と飛躍的に増大する[†]。Fig. 3 に示したように α 相内の ξ 相側の濃度勾配は著しく大きく、 α 相の $\bar{D}$ を濃度-距離曲線が実験結果と一致するように 10^{-14} 程度と

[†] $\Delta\xi$ を I, I' 相のような薄い相に限られた領域のみで小さくするなど、計算時間をできる限り短縮するための工夫は色々考えられる。

してこの領域の濃度-距離曲線を計算するためには $\Delta\xi$ をここで用いた値の $1/5 \sim 1/10$ にする必要があった。したがって、計算時間はおおよそ 25~100 倍となり、計算が事実上不可能となることが予測された。本研究において α 相の $\bar{D}$ を濃度-距離曲線から予測される値よりもおよそ 100 倍とした理由は、 $\Delta\xi$ を大きくすれば、 α 相内のデータ数は増加するが全データ数は減少し、しかも Δt を大きくとることができ、計算時間が短縮されるためである。このように前進差分法では Δt の取り得る値には限界があり、計算時間がある一定値より短縮できないことに最大の問題点がある。

熱伝導率が同一物質内では一定と見なすことのできる伝熱学においては、式(2)の $\bar{D}_\xi$ を一定と見なすことによって導出される次式を用いることができる⁽¹⁷⁾。

$$\frac{dT}{dt} = \theta \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \quad (20)$$

ただし、ここでは式(2)の濃度 N_i を温度 T , $\bar{D}_\xi$ を温度伝導率 θ , 距離 ξ を X としている。式(20)はさらに考えている系の代表温度を T_0 , 代表長さを l として以下のパラメータを導入して

$$T = T/T_0, \quad X = X/l, \quad t = \theta t/l^2$$

式(21)で表されるように無次元化が可能となり、数値解析を行う上で非常に都合となる⁽¹²⁾。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \quad (21)$$

伝熱学では主に式(21)が数値解析され、ここで使用した前進差分法以外にも改良された前進型の差分法(例えば、Du Font-Frankel 法, Adams-Bashforth 法, 多点前進差分法)あるいは陰伏型の差分法(例えば Crank-Nicolson 法)など種々の方法を用いた解析が行われ、計算精度の向上および計算時間の短縮が可能となっている⁽¹²⁾。勿論、凝固界面の移動のような移動境界問題についても境界固定法などの数値解析法が考案されている。相互拡散における異相界面の移動現象についても短時間で効率よく計算するための数値解析法の出現が望まれる。

V. 結 言

数値解析法の最も基本的な方法である前進差分法を用いて複数の中間相が形成される有限板厚多相拡散対内の濃度-距離曲線の数値計算を行った。異相界面が存在することによって、

(1) 界面の移動に伴って格子間隔が等間隔でなくなる(変格子となる)。

(2) 界面がある格子面を越えて移動した際、この格子面上の濃度の計算が困難となる。

など界面が形成されない単相系の拡散に比べて数値解法が複雑となった。これらの問題を解決するため簡単な近似を用いたが、十分な精度で任意の界面を有する多相拡散対内での相消滅過程を含む界面移動現象の数値解析が可能となった。

最後に、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(課題番号 04650604)によって行われたことを記し謝意を表する。

文 献

- (1) 船水康宏, 渡辺勝也: 軽金属, **25**(1975), 175.
- (2) 辻 新次, 山中久彦: 日本金属学会誌, **35**(1971), 1095.
- (3) 辻 新次: 日本金属学会誌, **41**(1977), 670.
- (4) 辻 新次: 日本金属学会誌, **41**(1977), 678.
- (5) C. R. Houska and J. Unnam: J. Appl. Phys., **47**(1976), 4325.
- (6) 下崎敏唯, 岩松良徳, 大西正巳: 日本金属学会誌, **52**(1988), 639.
- (7) S. D. Conte and C. de Boor: 電子計算機による数値解析と
算法入門, 吉澤 正訳(ブレイン図書出版), 丸善,
1980.
- (8) D. R. Tenny and J. Unnam: NASA Tech. Mem. 78636n,
(1978).
- (9) 例えば, 久松敬弘: 鉛と亜鉛, **155**(1990), 1.
- (10) 例えば, 平木昭夫: 応用物理, **51**(1982), 143.
- (11) M. Cohen, C. Wagner and J. E. Reynolds: Trans. AIME,
197(1953), 1534.
- (12) 例えば, 斎藤武雄: 数値伝熱学, 養賢堂, 1986.
- (13) W. Seith: *Diffusion in metallen*, Springer Verlag, Berlin,
(1955), 161.
- (14) 八百周作, 下崎敏唯, 徳原直文, 大西正巳: 金属表面技
術, **37**(1986), 713.
- (15) W. P. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Struc-
tures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1958), 307.
- (16) 例えば, M. Onishi, Y. Wakamatsu and H. Miura: Trans.
JIM, **15**(1974), 331.
- (17) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: *Conduction of Heat in
Solids*, Second edition, Oxford U. P., London, (1959), 24.