ORIGINALS (1)

拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論

猪 股 吉 三

科学技術庁 無機材質研究所 〒305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1984年1月25日 受理)

“Free Energy Theory of Material Transport Controlled by Diffusion”

Yoshizo INOMATA

National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305

(Received January 25, 1984)

A free energy theory of material transport is proposed to explain the transport process controlled by diffusion in the system where the continuity of geometrical potential gradient is not realized. According to the theory, the rate of material transport of component x , (dm_x/dt) is expressed as follows, under the condition, local electric neutrality being preserved.

$$\left(\frac{dm_x}{dt}\right) = C_x \cdot D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\}$$

Where, C_x is the concentration of x , D_x effective self-diffusion coefficient of x , a_x effective area for the diffusion, λ_x effective length of the diffusion path, ΔG excess energy relaxed by the material transport remarked, R gas constant and T absolute temperature. The direction of the transport is given by the background of ΔG .

The relation between present proposal and Fick's law, and the derivation of theoretical rate equation of tarnishing reaction were shown to illustrate the theory. The transport process for sintering and for diffusional creep is also explained by the theory.

1. 緒 言

これ迄、拡散に律せられた固体や液体中の物質移動は主として Fick の法則により説明されてきた。注目する物質の化学ポテンシャルが、系内で幾何学的に連続した勾配を示している時、この物質の移動に Fick の法則を適用するのはよいのだが、拡散が律速となって変化する系のすべてがこのようなポテンシャルの勾配を有するとは限らない。例えば次のようなものである。

- 1) 単一成分から成る粉体の焼結による緻密化。
 - 2) 単一成分から成る多結晶体や液体の拡散クリープ。
 - 3) 造膜反応で、反応層が実質的に端成分を固溶しない場合。
- 物質移動は、いずれも系が保有する余剰エネルギーを

緩和する為に起るのであるが、1) および 2) の例では、このエネルギーが表面や界面に局在しているか、一様に分布しているかして注目する物質内に幾何学的に連続した化学ポテンシャルの勾配を見出せず、3) でも、表面や界面の存在でエネルギー勾配の幾何学的な連続性が失われている。筆者は、これらの問題のうち、特に 1) および 2) に概当する部分を解決する為、“物質移動の自由エネルギー理論”を提案した^{1)~4)}。

この提案について筆者の手に多くのコメントが寄せられた。いずれも筆者の提案を疑問視するもので、“拡散に律せられた物質移動に、系自身が保有する余剰エネルギーは直接関与しないはずである”との思考基盤に立っている。本提案では、Fick の法則は説明されないだろうとの御指摘も頂いた。確かに Fick の法則によって説明される物質移動に、系の余剰エネルギーは直接関係

しない。

本報の趣旨は、この疑問に対し、Fick の法則とこの提案との関係を述べることで、筆者の考え方をより明確に示すことと、多層薄膜の安定性等に関係する前記 3) の解を自由エネルギー理論により導き、拡散に律せられた物質移動過程に統一的な解釈を示すことにある。

筆者は、拡散に律せられた物質移動過程を、緩和すべき余剰エネルギーの存在状態により、次の二つに分けるべきであると考えている。

a) 系全体が保有する余剰エネルギーの全部ないし一部によって誘起される物質移動。

b) 系内の局所的エネルギー差、反応による余剰エネルギーの放出等により誘起される物質移動。

a) に属する過程の典型が、焼結による緻密化と拡散クリープの過程、前記 1) と 2) である。b) に属する系の典型は、Fick の法則によって説明される過程であり、系内には幾何学的に連続したエネルギー勾配が存在する。前記 3) も b) に属する系であるが、エネルギー勾配の幾何学的連続性は失われている。

さて本論に入ろう。とりあえず“物質移動の自由エネルギー理論”と Fick の法則との関係を考察する為、自由エネルギー理論により b) に属する系を取り扱う際の基本式の導出から始める。

2. 拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論

提案は単純で、例えば、単一成分から成る粉体の焼結による緻密化や拡散クリープに関する物質移動速度、 (dv/dt) は、次のように表わせるとするものである^{1)~4)}。

$$\left(\frac{dv}{dt}\right) = D_x \cdot \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (1)$$

ここに D_x : 実効的自己拡散係数

a_x : 実効拡散断面積

λ_x : 実効拡散距離

ΔG : 注目する物質移動を誘起する系の余剰エネルギー

R : ガス定数

T : 絶対温度

(1) 式の両辺にこの物質の密度を乗ずれば、質量移動速度を求めることができる。物質移動の方向は、 $(-\Delta G)$ を最も効率よく減少させる方向として決められ、この過程で a_x や λ_x も決定される⁴⁾。

本来(1)式は、1章に示した a) の形の物質移動を説明する為に提案したものであり、例えば二成分系溶液中の濃度勾配に沿った物質移動のように、注目する系内に溶質と溶媒の二つの物質流が生じ、これが系のエネ

ギーを緩和するような場合には、(1) 式の形は適当でない。

このような系の注目する成分 x の質量移動速度 (dm_x/dt) は、系内の局所的電気的中性条件が保たれるとの条件下で、次のように表わされる。

$$\left(\frac{dm_x}{dt}\right) = C_x \cdot D_x \cdot \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G_x}{RT}\right)\right\} \quad (2)$$

ここに C_x : 注目する成分 x の濃度、単位体積の溶液が含有する x の質量

ΔG_x : 系内で λ_x だけ離れた位置にある x の化学ポテンシャルの差

式中 ΔG_x は、系内で λ_x だけ離れた位置にある成分 x が、 λ_x だけ移動することにより緩和されるエネルギーであり、移動の方向は ΔG_x によって規定される。

後述するように連続的な濃度勾配が存在する場合には、(2) 式は Fick の法則と等価になる。(1) 式と(2) 式は、 ΔG ないし ΔG_x を緩和する為に λ_x の距離の拡散が必要であることを示している点で共通している。

異なる点は、(1) 式が関与する焼結による緻密化や拡散クリープでは、物質の移動が、系の余剰エネルギーないし余剰エネルギーの一部によって誘起されるのに対し、(2) 式が適用される系では、系全体の余剰エネルギーは直接物質移動と関係せず、局所的に蓄積したエネルギーあるいはエネルギー差と関係する点である。

したがって(1) 式が関与する過程では、物質の移動が直接系の余剰エネルギーを緩和してゆくのに対し、(2) 式が適用される系で緩和されるのは局所的エネルギーないしエネルギー差である。(2) 式が適用される系の系全体の余剰エネルギーは、これらの局所的エネルギーの緩和の繰り返しにより漸次的に緩和される。

焼結過程に於ける粒成長^{2,3)} もこのような漸次的過程であるが、系の余剰エネルギーが表面や界面に局在していて、物質内に明確な位置的エネルギー差を見出せない点で(2) 式が適用される系と異なる。

(2) 式を用いることにより 1 章で述べた b) の形の物質移動、例えば 3) や、Fick の法則で説明される物質移動は、統一的に解釈し得る。まず Fick の法則と(2) 式の関係から述べる。

3. Fick の法則と物質移動の自由エネルギー理論との対比

Fick の法則が成立する系の典型として、対流がない溶液中の物質移動を自由エネルギー基準で考える。考察を単純化する為、Fig. 1 に示したように非電解質である溶質 A、溶媒 B から成り、溶質濃度がわずかに異なる厚さ ΔL の溶液の薄膜 1 と 2 が、単位断面積で完全

Fig. 1 Schematic illustration for the explanation of Fick's law.

に接した閉じた系を考える。以下では、薄膜の組成をモル分率で X 、濃度を単位体積の溶液中の注目成分の質量で表わし、 C とする。

まず、溶質 A の移動を考える。薄膜 $1 \rightarrow 2$ へのこの移動を誘起するエネルギー ΔG_A は、(2)式の定義により熱力学から⁵⁾、活量係数は、1と2で等しいとして、

$$\Delta G_A = RT \ln \left(\frac{X_A - \Delta X_A}{X_A} \right) \quad (3)$$

単位断面積当たり、1と2の境界を通過する物質の移動速度は、溶液中の溶質 A の自己拡散係数を D_A として、

$$\left(\frac{\Delta m_A}{\Delta t} \right) = \left(C_A - \frac{\Delta C_A}{2} \right) \cdot D_A \cdot \frac{1}{\Delta L} \left(\frac{\Delta X_A}{X_A} \right) \quad (4)$$

$\Delta X_A \ll X_A$ であるから $\Delta C_A \ll C_A$ であり、(4)式は簡略化でき、

$$\left(\frac{\Delta m_A}{\Delta t} \right) = C_A \cdot D_A \cdot \frac{1}{\Delta L} \left(\frac{\Delta X_A}{X_A} \right) \quad (5)$$

一方、 ΔX_A が充分小さければ、 $(\Delta X_A / X_A) = (\Delta C_A / C_A)$ も成立するから、(5)式は次のようになる。

$$\left(\frac{\Delta m_A}{\Delta t} \right) = D_A \cdot \left(\frac{\Delta C_A}{\Delta L} \right) \quad (6)$$

(1)式および(2)式は、スカラー量による表現をとって、これらの式による場合、物質移動の方向は、 ΔG を最も効率よく緩和する方向として決められる。(6)式の例では、物質流の方向は、 L の方向と一致するから、 L に方向を考え、勾配が連続している系についてベクトルを用いて質量移動速度を表わすと次式を得る。

$$\left(\frac{dm_A}{dt} \right) = -D_A \cdot \left(\frac{dC_A}{dL} \right) \quad (7)$$

同様に勾配が連続している系の溶媒についても、溶液中の溶媒の自己拡散係数を D_B として次式が成立する。

$$\left(\frac{dm_B}{dt} \right) = -D_B \left(\frac{dC_B}{dL} \right) \quad (8)$$

(7)式および(8)式は、Fick の第1法則の一般的表現⁶⁾

$$J = -D \text{grad } C \quad (9)$$

と同じものであり、(2)式と Fick の法則とは、系内でポテンシャル勾配が連続している系については、整合していることが分る。

Fick の法則と、(2)式の表現との相違は、Fick の法則が、幾何学的に連続したポテンシャルの勾配を必要とするのに対し、(2)式は必ずしも必要としない点である。

なお、ここでは閉じた系について論じたが、三次元的に開いた系でも同じことで、同様な計算を隣接した素体積の間で行なえばよい。この形の物質移動が最終的に緩和するのは混合のエネルギーである。

4. 造膜反応で、反応層が実質的に端成分を固溶しない場合

例として Fig. 2 に示したように、固体 A と B が反応し固体化合物 AB を形成して、成分 A ないし B が化合物 AB 中を拡散し、 A と AB ないし AB と B の界面で起る反応によって新たに AB が形成され、反応層の厚みが増大してゆく場合を考える。考察を単純化する為、化合物 AB は、成分 A および B を実質的に固溶しないと、物質移動過程を通じて、系内の局所の電気的中性条件は保存されると考え、化合物 AB 中の拡散に律せられて反応が進行するものとしよう。

系は平衡に達していないのだから反応は進行する訳だが、Fick の法則によってこの反応の進行を論ずることは困難である。なぜなら、物質移動による利得は、正に相界面の反応によって生ずるのであって、エネルギー勾

Fig. 2 Schematic illustration of tarnishing reaction.

配のない反応層 AB の内部の拡散過程では利得を生じないからである。

Fick の法則を適用する場合には、この反応層内の拡散過程で利得を生ずると仮定し（ポテンシャル勾配があると仮定することと同義である）、化合物 AB 中の A および B の濃度勾配を知らねばならない。

先に提案した(2)式によれば、化合物 AB 内に於ける成分 A および B の実効的自己拡散係数、 D_A および D_B ならびに $A+B=AB$ の化学変化に伴う自由エネルギー変化 ΔG に注目することで取り扱いが可能になる。

成分 A および B が単位面積の相界面を通過する速度は、それぞれの原子量あるいは分子量を M 、化合物 AB の密度を ρ_{AB} 、反応層の厚さを L として次式で表わされる。

$$\left(\frac{dm_A}{dt}\right)_{A \rightarrow B} = \rho_{AB} \left(\frac{M_A}{M_{AB}}\right) \cdot \frac{D_A}{L} \left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (10)$$

$$\left(\frac{dm_B}{dt}\right)_{B \rightarrow A} = \rho_{AB} \left(\frac{M_B}{M_{AB}}\right) \cdot \frac{D_B}{L} \left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (11)$$

反応層の厚みの増加速度 (dL/dt) は両式の和をとり変形し、次のようになる。

$$\left(\frac{dL}{dt}\right) = (D_A + D_B) \frac{1}{L} \left\{1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (12)$$

(12)式は、 ΔG の大きさに応じて例えば、 $|\Delta G| \ll RT$ なら、

$$\left(\frac{dL}{dt}\right) = (D_A + D_B) \cdot \frac{1}{L} \left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (13)$$

$|\Delta G| \gg RT$ なら

$$\left(\frac{dL}{dt}\right) = (D_A + D_B) \cdot \frac{1}{L} \quad (14)$$

として簡略化することができる。 $|\Delta G|$ が小さければ、逆反応の寄与を評価する必要が生ずるが、 $|\Delta G|$ が大きければ、逆反応の寄与は無視できるということである。(12)～(14)式は、造膜反応 (Tarnishing Reaction) と呼ばれるものである⁷⁾。

なお、ここに示した取り扱いが、反応は等温下で進行するとの条件下で成立する点には留意する必要がある。界面反応に律せられる反応のごく初期とそれに続く一時期では、この条件が満たされず、物質移動の律速過程への界面の寄与が無視できない為、(12)～(14)式は適用できない。また一般の造膜反応では、反応層は単結晶とはならないから、 D_A および D_B には反応層中の実効的自己拡散係数を用いる必要が生じ、この拡散係数は、反応層の微細組織を反映する。

(12)～(14)式は造膜反応の速度定数の意味を教えている。成分 A および B の片方が気体や液体中の特定成分である場合にも同様な取り扱いができるであろう。化合物の組成比が変わっても、成分 A および B が化合物であっても、基本的に同じ考え方が適用できる。特にイオン結晶の具体例を取り扱う際には、Schmalzried⁸⁾ の報告が参考になる。

5. 考 察

以上述べたように、系内で位置により注目する物質のエネルギー準位が異なる系の拡散に律せられた物質移動は、ここに提案した(2)式により統一的に解釈できる。3章および4章で示したように、(2)式を適用する系の局所的エネルギー準位は、幾何学的に連続したエネルギー勾配を形成していてもよいし、いなくてもよい。

拡散に律せられた物質移動は、これ迄 Fick の法則によって取り扱われてきたから、取り扱いの前提として、常に幾何学的に連続した濃度あるいはエネルギーの勾配を必要とした。

この為、時には、このような勾配をいかにして見出すかが一つの研究対象となった例もある。1章で記した a) の形の物質移動過程である粒子の焼結による緻密化を論ずるのによく引用される空孔理論はその典形である。この理論の難点については既に述べた²⁾⁻⁴⁾。

Schmalzried⁸⁾ も b) の形の物質のうち、造膜反応を論ずる際、反応による自由エネルギー変化と膜中の物質移動を結合するのに苦心している。初期の報告⁸⁾ では、膜中にエネルギー勾配を仮定して(13)式に相当する概念を提案し、続いて⁹⁾ 拡散係数が、反応による自由エネルギー変化と関連すると考えて(12)式に相当する結果を得ている。4章に記した速度式の導出過程では、エネルギー勾配の設定は避けているから、彼の組み立てとは異なるが、(12)式に相当する概念に到達している点では一致している。

6. 結 論

拡散に律せられた固体や液体中の物質移動は、系全体が保有する余剰エネルギーの全部ないし一部によって直接誘起される場合と、系内の局所的エネルギー差によって誘起される場合とに大別され、それぞれは、系が蓄積したエネルギーを基準に、2章で示した(1)式ないし(2)式を用いて統一的に解釈できることを示した。ここに提案した自由エネルギー理論では、物質移動を誘起するエネルギーが、この移動によって緩和されるエネルギーと等価であると考えている。

勿論ここに述べた事柄は、筆者の提案である。論理の

妥当性については、今後実験等により検証されねばならないし、より優れた解法があるかも知れない。系内に幾何学的に連続したポテンシャルの勾配が明らかに存在する場合は、Fick の法則に依存できるが、ポテンシャルの勾配が連続していない場合も沢山ある。そしてこのような例に関する物質移動の伝統的取り扱いの中には多くの問題がある^{2)~4)}。本報が、この問題解決への一石となれば幸いである。

謝 辞

物質移動の伝統的取り扱いのこれ迄の経緯を御教示頂いた元九州大学教授、大石行理博士に紙上を借り深く感謝する。

また、種々有益なコメントを頂いた査読者にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 猪股吉三：窯業協会誌 **90** (1982) 527.
- 2) 猪股吉三：表面科学 **4** (1983) 102.
- 3) Y. Inomata: Proceedings of the International Symposium on Ceramic Components for Engine, Hakone, Oct., (1983) in printing.
- 4) 猪股吉三：表面科学 **4** (1983) 223.
- 5) for example, R. A. Swalin: "Thermodynamics of Solids", Wiley (1964) p. 132-143.
- 6) for example, W. Jost: "Diffusion in Solid, Liquid, Gases", Academic Press (1960) p. 2.
- 7) G. Tamman: Z. anorg. u. allgem. Chem., **111** (1920) 78 and **124** (1922) 25.
- 8) H. Schmalzried: Angew. Chem. internat. edit., **2** (1963) 251.
- 9) H. Schmalzried: Ber. Dtsch. Keram. Ges., **42** (1965) 11.