

# 結晶の中でも原子は動く — 材料の性質を左右する「拡散」

沼倉 宏

大阪府立大学 工学研究科 物質・化学系専攻

## 概要

固体材料はいくつかの元素の組み合わせからなっていますが、成分元素の種類とその比率が決まっても、微視的にどのような構造・状態をとるかは加工や熱処理の履歴によりさまざまに異なります。ある状態から異なる状態にどのような速さで変わってゆくかは物質に特有の性質であり、それがしばしば材料の特性を左右します。本講では状態変化の速さをつかさどる原子の拡散が固体の中でどのように起こるかを説明し、金属材料において拡散現象が重要な役割を果たしている例を紹介します。

## はじめに

楽器の音程を調整するのに使う音叉（おんざ）は一定の振動数で振動し、ある決まった音程の音を出します。その音程が温度によりどのように変わるかを、20世紀の初めに米国のある研究者が精密に測定しました。図1の上のグラフが「ド」の音叉（65.4 Hz）の振動数の温度変化です。温度が上がると材料が熱膨張し、また硬さ（弾性率）が低くなるために振動数は下がってゆきます。このときこの研究者は音叉が鳴りつづける時間、つまり振動の持続時間が温度によって奇妙な変化をすることに気づきました。それが下のグラフです。持続時間は振動数のように単調に変わるのではなく、70°Cあたりで急激に短くなったあと、さらに温度を上げると低温からの延長線上に回復するよう見えます。中間の温度で何が起きているのかがわかったのはこれよりおよそ40年後のことでした。音叉の材料である鋼（はがね）は0.1%ないし1%ほどの炭素を含む鉄ですが、この温度領域では振動にあわせて鉄の結晶格子の中で炭素原子が動き回り、振動エネルギーを吸収して音を減衰させるのです。

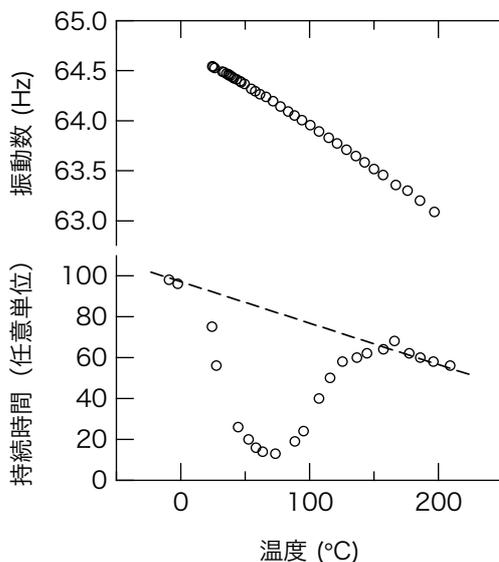


図1. 鋼でできた音叉の振動数は温度を上げると単調に下がりますが、振動の持続時間は奇妙な変化をします (E. C. Woodruff, Physical Review, Vol. 16 (1903), p. 325).

## 結晶中の原子の動き

結晶の中では原子は常に整然と並んでいると思いがちですが、高い温度では結晶格子はそのままに保ちながらも個々の原子は動き回っています。ニッケルに銅をめっきして常温に置いておけば何年たってもほとんど変化はありませんが、温度を上げれば原子が相互に移動して、図2に示すように2種の原子は徐々に混じりあってゆきます。このような原子の拡散現象は、材料を作るときに重要な役割を果たします。コンピュータの心臓部であるLSI（大規模集積回路）は、シリコン結晶に特定の元素を拡散浸透させて作られます。強いアルミニウム合金として知られているジュラルミンは、アルミニウムの結晶の中で銅原子が動き回ることによって偶然に生まれました。また、鋼を焼きなますと軟らかくなり、高温から急冷して焼きを入れると硬くなるのは、原子が十分拡散できるようにゆっくり冷やすか、追従できないようにすばやく冷やすかによって内部のミクロな構造が異なってくるためなのです。



図2. 固体Aと固体Bを接合して温度を上げると、気体や液体の場合と同様に2種の原子が相互に拡散し、(a)の状態から(b)の状態へと混合してゆきます。

話が鋼に戻ったところで、音叉の持続時間の謎を解きましょう。鉄は常温では図3に示す体心立方型という構造をとる結晶です。炭素は鉄原子のすきまに入り込んでこの結晶にとけ込みますが、よほど低温でない限りこのすきまをあちらこちらと動き回っています。位置を変える頻度は常温では毎秒1回程度ですが、温度が上がると指数関数的に高くなり<sup>1</sup>、70°Cではちょうど毎秒65回ほどになります。ここで「ちょうど」と言うのはもちろん音叉の振動数65 Hzと同じという意味です。低温では炭素原子はほとんど動けず、また、より高温では炭素原子の移動ははるかに速く起こるので振動とは干渉しないため、いずれも音叉は理想的な弾性体としてふるまい、長い時間振動を続けます。しかし振動の周波数が原子の動く頻度と同程度だと、共鳴に似た原理<sup>2</sup>で振動のエネルギーが原子の運動に吸収され、音が急速に減衰してしまうのです。

<sup>1</sup> その温度依存性は  $\exp(-Q/kT)$  という式で表されます。Qは原子移動に対するエネルギー障壁で「活性化エネルギー」と呼ばれます。kはボルツマン定数という物理定数、Tは絶対温度（ケルビン温度）です。

<sup>2</sup> 厳密には共鳴現象ではありません。詳しくは稿末に掲げた沼倉による解説を参照して下さい

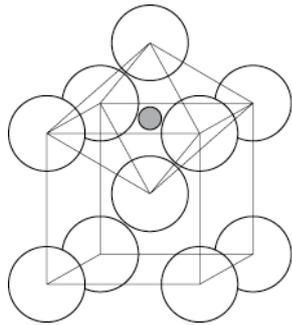


図3. 鉄は常温では体心立方構造の結晶で、炭素原子(灰色の小さな丸)は鉄原子(白丸)の八面体の中心の位置に入り込みます。

### 振動で原子の動きを調べる

上の話から、音叉の振動数が違えば減衰が速くなる温度は違ってくことに気付いた方もおいででしょう。温度を変える代わりに振動数を変えて減衰の速さを測定すると、その温度での原子移動の頻度と振動数が同程度になったところで減衰は急になります。このようにして、材料の中で原子がどのような速さで動くかを調べることができます。この手法は「力学スペクトロスコピー」とよばれ、私たちのグループではこれを用いてさまざまな材料における原子の拡散の速さを調べています。

### 「微細組織」のできかた

前述のジュラルミンとはアルミニウムに銅(4%)、マグネシウム(0.5~1%)、マンガ (<1%)などを加えた合金で、熱処理によって鋼に近い強さを持たせることができます。その基本組成はアルミニウム-4%銅合金です。アルミニウムと銅は溶融状態では均一に混合し、これが凝固すると銅原子ははじめは図4(a)のようにアルミニウムの結晶の中にばらばらにとけ込んでいます。ところが温度が下がると溶解度は徐々に小さくなり、約500°Cになると銅はとけ込みきれずに図4(b)のように化合物を作って析出します。この化合物は寸法がマイクロン( $\mu\text{m}$ , 1/1000 ミリメートル)を越える大きさになりますが、このような大きな析出物がまばらに分散しているよりも、もっと小さな析出物が数多くできたほうが強いという性質を一般に金属材料は持っています。それを実現するために、ジュラルミンでは銅が一様にとけ込んでいる状態から大きな析出物ができないように急冷し、そのあとで原子の拡散があまり速くない100から150°C程度の温度でゆっくり(数日から数週間かけて)銅原子を析出させます。すると、小さな析出物が細かく分散した状態が徐々に形成され、それにつれて強さがはじめの2倍ほどまで上がります。

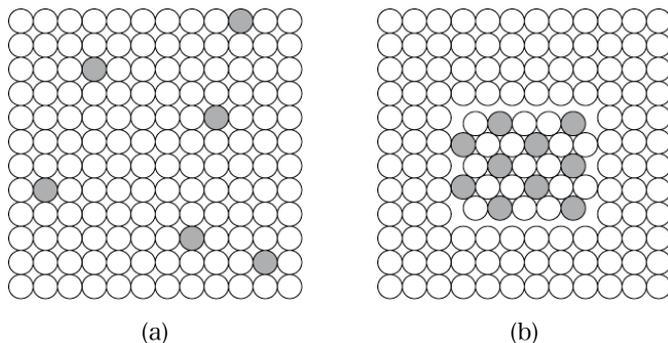


図4. (a) ジュラルミンの基本となるアルミニウム-銅合金では、高温においてはアルミニウムの結晶の中に銅が一様にとけ込んでいます。(b) 温度が下がると銅の溶解度が下がり、銅はアルミニウムと一定の組成比をとる化合物をつくって析出します。

## まとめ

鋼を焼き入れると著しく硬くなります。その詳細はジュラルミンの例とは少し違いますが、適切な熱処理によって拡散による状態変化を制御するという原理は共通しています。LSI を作る際には添加する元素の拡散の速さが正確にわかっている必要があります。拡散はこのように材料を作り出すプロセスにおいて重要ですが、いったんできた材料が使用環境の中でどれだけ性能を維持できるかも拡散によって決まることが少なくありません。ジェットエンジンのタービン翼に使われている耐熱超合金（スーパーアロイ）は、高温で強い負荷がかかった状態で使われているうちに初期のマイクロ構造が拡散によって変化し、当初の強さが徐々に失われてきます。その寿命を予測するには拡散についての詳しい知識が必要です。

次々と現れる新物質・新素材を実用材料として利用するには、それらにおける原子の拡散の速さを調べることがまず必要です。金属・合金における拡散がどのようにおこるかは 1980 年ごろまでに概略は明らかになりましたが、いろいろな構造の結晶あるいは非結晶固体において原子がどのようにして移動するのか、そのメカニズムを明らかにすることは学問的にも大変興味深い研究テーマとなっています。

## 参考文献

- 沼倉 宏「解説 メカニカル・スペクトルスコピー — 振動でわかる原子のジャンプ —」日本物理学会誌 55 巻 6 号 409–419 頁 (2000).
- 佐久間 健人, 井野 博満「材料科学概論」朝倉書店 (2000).
- 須藤 一, 田村 今男, 西澤 泰二「金属組織学」丸善 (1972).
- 幸田 成康「改訂 金属物理学序論」コロナ社 (1973).

## 著者プロフィール

沼倉 宏 (ぬまくら ひろし) 大学院工学研究科 教授

1958 年 宮城県に生まれる

1981 年 東北大学工学部卒業 (原子核工学科)

1983 年 東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了 (原子核工学専攻)

1986 年 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了 (原子核工学専攻) 工学博士

同年 京都大学工学部助手 (金属加工学科)

1996 年 京都大学大学院工学研究科助教授 (材料工学専攻)

2007 年 大阪府立大学大学院工学研究科教授 (物質・化学系専攻)