

本書は、Mobility 拡散データベースを自作する際の注意点を述べる。

第1章は、市販されている書籍に載っている拡散係数をまとめた。

第2～4章は、ソフトウェアが使っている拡散係数をまとめた。

第1章

純鉄の自己拡散係数

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

(出版年順)

書籍名	相	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	温度 [K]	コメント
金属の相変態	α Fe	2.00×10^{-4}	239.7		
金属データベース	δ Fe	9.2×10^{-3}	296	1683-1765	
	γ Fe	4.9×10^{-5}	284	1444-1634	
	α Fe	2.8×10^{-4}	251	766-1148	$\alpha = 0.156$
マイクロ組織の熱力学	γ Fe	8.9×10^{-5}	291		
	α Fe p	2.0×10^{-4}	241		para
	α Fe f	1.0×10^{-4}	294		fero
鋼の物性と窒素		—	—		
金属における拡散	γ Fe	4.9×10^{-5}	2.95		Qの単位は eV
	α Fe	—	—		
材料における拡散	γ Fe	0.49×10^{-4}	284		
	α Fe	2.0×10^{-4}	239		
鉄鋼便覧	γ Fe	8.9×10^{-5}	291.3	1185-1667	
	α Fe p	2.00×10^{-4}	240.9		注1参照。1982Oika
	α Fe p	2.76×10^{-4}	250.6	754-1163	注1参照。1988Iiji
鉄鋼材料と合金元素	γ Fe	$10^{-4.1}$	291	1185-1667	
	α Fe p	$10^{-3.6}$	251	1043-1163	注1参照。1988Iiji

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

$D_0 = 2.8 \times 10^{-4}$ の時、 $RT \ln(D_0)$ は $-68.019 \cdot T$ と書ける。

$D_0 = 4.6 \times 10^{-5}$ の時、 $RT \ln(D_0)$ は $-83.036 \cdot T$ と書ける。

鉄元素の同素変態温度を確認しておこう。SGTE Unary5.0 を用いると、単位ケルビン

	液相
1811	δ Fe (Bcc)
1667	γ Fe (Fcc)
1185	α Fe (Bcc)

para

1043 キュリー温度

である。

ferro

注1：強磁性状態 (ferromagnetism) の拡散係数

$$D = D_0 \exp[-Q_p (1 + \alpha s^2)/(RT)]$$

$$s = \frac{a}{(T/T_c - b)} + c$$

Q_p は常磁性状態(para)における活性エネルギー、 α は定数、

1982Oika の α は $\alpha = 0.222$

1988Iiji の α は $\alpha = 0.156$

s は最大値で規格化した飽和磁気である。キュリー温度 T_c (1043K)

鉄鋼便覧には $a = 0.1042$, $b = 1.1301$, $c = 1.1019$ と書いてある。

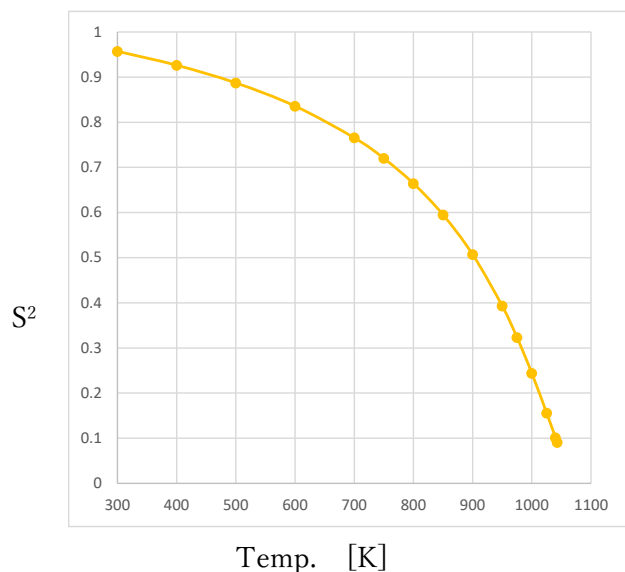
しかし、文献 1982Oika, 1988Iiji, 1934Pot, 1971Cra, 1976Ruch を調べたが s の式とこのパラメータ値を見つけられなかった。誰がいつこのパラメータ値を設定したか不明である。

温度と s^2 の関係は

右図になる。

文献 1982Oika の Fig4

と同じ図にならない。



金属の相変態、榎本正人、内田老鶴圃、(2000). pp91
 改訂 4 版 金属データブック、丸善、(2004). pp23
 ミクロ組織の熱力学、西澤泰二、日本金属学会、(2005). pp167
 鋼の物性と窒素、村田威雄、坂本政祀、アグネ技術センター、(2005).
 金属における拡散、藤川眞辰一郎訳、シュプリンガー、(2005).
 材料における拡散、小岩昌宏、中嶋英雄、内田老鶴圃、(2009). pp66
 第 5 版 鉄鋼便覧 第 3 巻 材料の組織と物性、日本鉄鋼協会、(2014). pp587
 新版 鉄鋼材料と合金元素、日本鉄鋼協会、(2015). pp46

1976Ruch Analysis of Diffusion in Ferromagnets.
 L.Ruch, D.R.Sain, H.L.Yeh, L.A.Girifalco, J.Phys. Chem. Solids, 37 (1976), 649-653.
 1982Oika 鉄中の格子拡散.
 及川洪、鉄と鋼、68 (1982), 1489-1497.
 1988Iiji Self-Diffusion and Isotope effect in α -Iron.
 Y.Iijima, K.Kimura, K.Hirano, Acta Metall., 36 (1988), 2811-2820.

第2章 Pandat

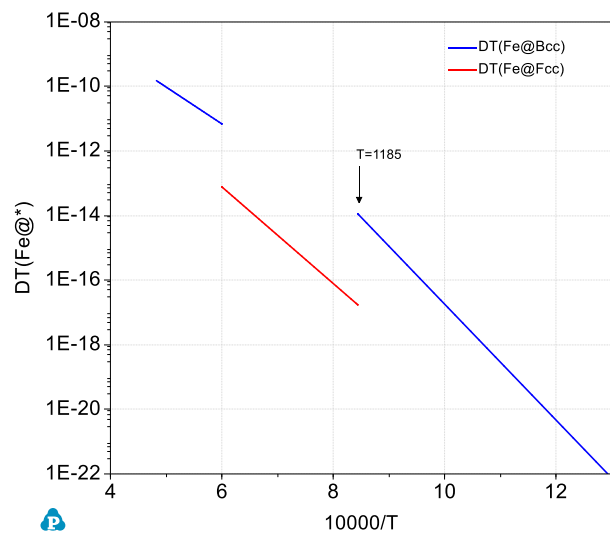
PanDiffusion の例題に、ファイル FeCrNi.tdb が用意されている。

この中には下記のパラメータがある。

```
Para MQ(Bcc&Fe,Fe:Va;0) 298.15 -343036.59+R*T*LN(15); 1185 Y
-218000+0.000915916-83*T; 6000 N!
```

温度 1185K にて MQ パラメータ値が連続するように作成されている。

フェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散を考慮したパラメータが用意されている。



純鉄 Bcc と Fcc 相の拡散

なお、Pandat は MF パラメータもサポートしている。

```
Para MQ(Fcc&Fe,Fe:Va;0) 298.15 -286000; 6000 N!
Para MF(Fcc&Fe,Fe:Va;0) 298.15 +R*T*LN(7E-5); 6000 N!
```

第3章 MatCalc

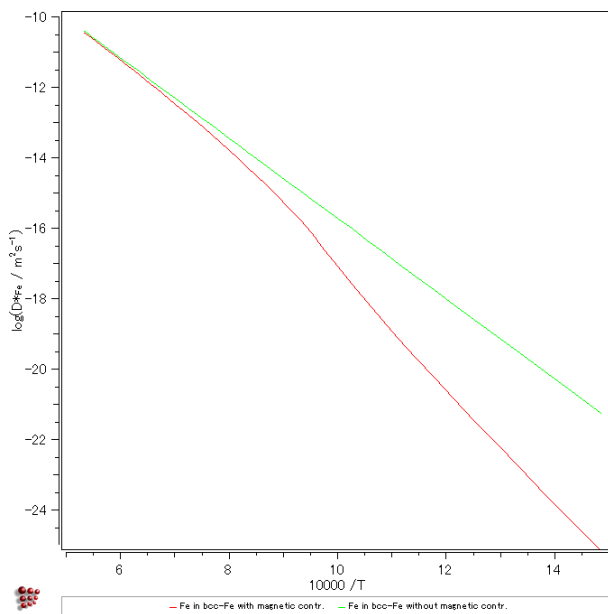
ファイル mc_fe_v2.012.ddb が用意されている。(オープンデータベース)
 この中には下記のパラメータがある。

```

Para MQ(BCC_A2&FE,*) 273 -218000; 6000 N !
Para MF(BCC_A2&FE,*) 273 +R*T*LN(4.6E-5); 6000 N !

DIFFUSION MAGNETIC BCC_A2
ALPHA=0.3
ALPHA2&C=1.8
ALPHA2&N=0.6
!
    
```

温度が 273 ケルビンからと書いてあるが、これは
 パラ磁性 (paramagnetism) の拡散パラメータのみ定義し、
 フェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散パラメータは定義されていない。フェロ磁性の
 拡散はソウトウェアが文献 1992Jon の式を用いてその都度計算するようになっている。

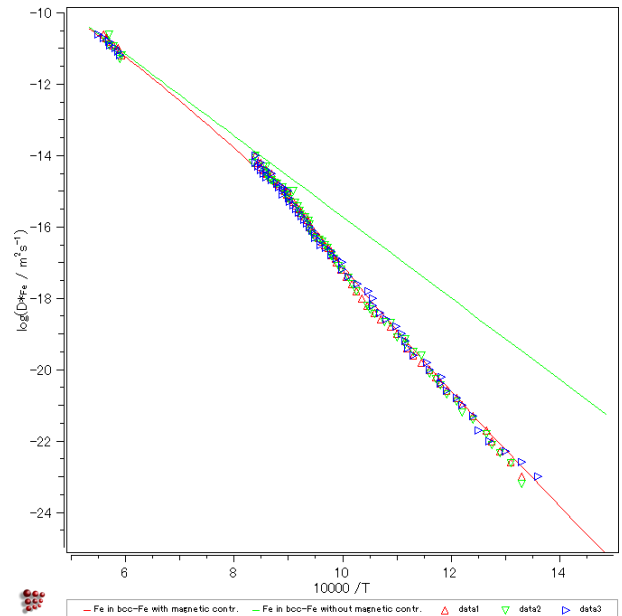


例題 D31

純鉄 Bcc 相の拡散

緑線：磁気を含まない Bcc 相の場合

赤線：磁気を考慮した Bcc 相



例題 D31

純鉄 Bcc 相の拡散
 と実験値

On Ferromagnetic ordering and lattice diffusion-A simple model.

B. Jonsson, Z. Metallkd., vol. 83, No. 5, (1992), 349-355.

Self Diffusion in Bcc Iron

式(24)

$$D = D_{0P} \exp(\Lambda \alpha \xi) \exp\left(\frac{-Q_P}{RT} (1 + \alpha \xi)\right)$$

$\Lambda = 6$, $D_{0P} = 4.6 \times 10^{-5}$ (m²/s), $Q_P = 218$ (KJ/mol), $\alpha = 0.3$

としている。

$\xi = 0$ の時、これはパラ磁性 (paramagnetism) の式となる。

$\xi = 1$ の時、fully ordered フェロ磁性 (ferromagnetism) の式となる。パラ磁性の式との関係は

$$D_{0F} = D_{0P} \exp(\Lambda \alpha)$$

$$Q_F = Q_P (1 + \alpha)$$

となる。

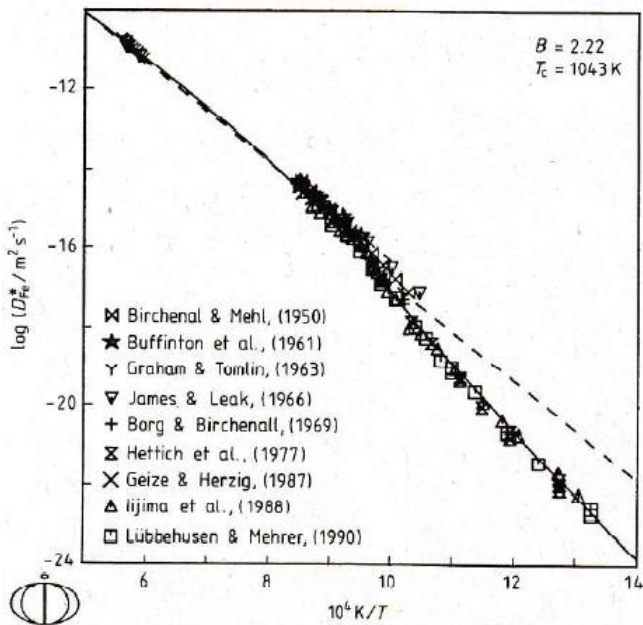


Fig. 7. Self diffusion coefficient, D_{Fe}^* , of iron in bcc iron vs. inverse temperature, $1/T$. The symbols are experimental data.

文献 1992Jon の Fig.7

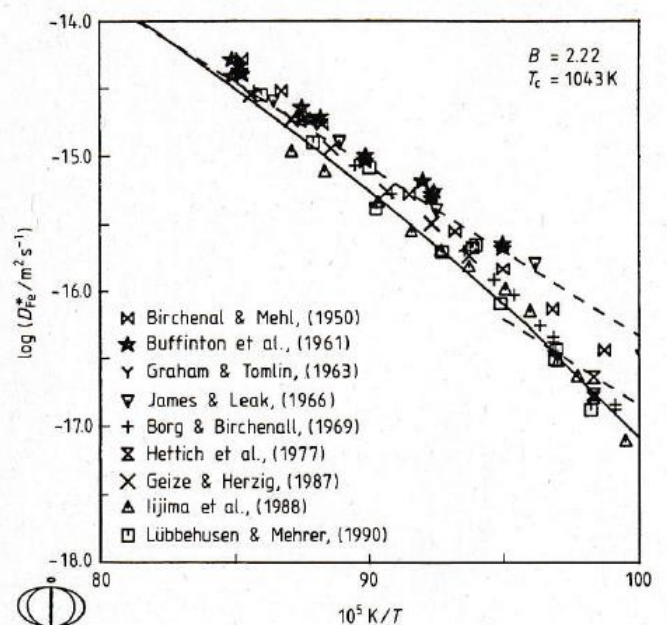


Fig. 8. Self diffusion coefficient, D_{Fe}^* , of iron in bcc iron vs. inverse temperature, $1/T$. The symbols are experimental data.

文献 1992Jon の Fig.8

問題点 磁気エンタルピー $mg\Delta H(0)=9423$ なぜこの値になるのかわからない。
 Fig.4 の図中 9423 Jmol^{-1}
 文献式(31)を手計算すると 9180 になる。???

検算

磁気エンタルピーは、文献の式(28)~(31)とし、

$$\xi = \frac{mg\Delta H(T)}{mg\Delta H(0)} \quad (20)$$

各温度の $mg\Delta H(T)$ を求めると、 ξ が求まる。

エクセルを用いて、フェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散係数を簡単に検算できる。

Temp. [K]	10000 /T	without magnetic		with magnetic		ξ
		paramagnetic	D	ferromagnetic	D	
1800	5.6		2.17E-11		1.96E-11	0.040
1185	8.4		1.13E-14		3.92E-15	0.219
1100	9.1		2.05E-15		3.99E-16	0.306
1043	9.6		5.56E-16		5.60E-17	0.400
1000	10.0		1.89E-16		8.34E-18	0.514
900	11.1		1.02E-17		7.90E-20	0.701
800	12.5		2.69E-19		3.72E-22	0.819
770	13.0		7.49E-20		6.07E-23	0.819
715	14.0		5.46E-21		1.57E-24	0.846

補足： 文献 1992Jon に載っている他パラメータ

Note that ξ in addition to temperature is a function of alloy composition.
と書いてあるが、**どのような濃度依存式か分からない。**

7.2 tracer diffusion of Chromium in bcc iron

$$\Lambda=6, \quad D_{0P}=8.5 \times 10^{-5} \quad (\text{m}^2/\text{s}), \quad Q_P=218 \text{ (KJ/mol)}, \quad \alpha=0.3$$

7.3 tracer diffusion of Nickel in bcc iron

$$\Lambda=6, \quad D_{0P}=1.8 \times 10^{-5} \quad (\text{m}^2/\text{s}), \quad Q_P=204 \text{ (KJ/mol)}, \quad \alpha=0.3$$

7.4 tracer diffusion of Cobalt in bcc iron

$$\Lambda=6, \quad D_{0P}=13 \times 10^{-5} \quad (\text{m}^2/\text{s}), \quad Q_P=232 \text{ (KJ/mol)}, \quad \alpha=0.3$$

第5章 Fe-C 2元系

炭素の拡散係数 $D=D_0 \exp(-Q/RT)$ (出版年順)

書籍名	相	拡散	D_0 (m ² /s)	Q (kJ/mol)	温度 [K]	コメント
金属の相変態	α Fe	C	2.0×10^{-6}	84.1		
金属 γ - α 変換	γ Fe	C	2.3×10^{-5}	148	1123-1578	
	α Fe	C	2.0×10^{-6}	83.9	238-1168	
ミクロ組織の熱力学	γ Fe	C	4.7×10^{-5}	155		
	α Fe	C	1.24×10^{-5}	99.5		
鋼の物性と窒素			—	—		
金属における拡散	α Fe	C	3.94×10^{-7}	80.3	233-623	
材料における拡散	α Fe	C	3.94×10^{-7}	19.16		
鉄鋼便覧	γ Fe	C	6.68×10^{-5}	156.84	1198-1673	1964Smi
	γ Fe	C	2.34×10^{-5}	147.81	1123-1578	1986Agr
	α Fe	C	3.94×10^{-7}	80.22	233-623	1966Lor
鉄鋼材料と合金元素			—	—		

Ferromagnetic ordering and diffusion of Carbon and Nitrogen in bcc Cr-Fe-Ni alloys.
 B. Jonsson, Z. Metallkd., vol. 85, No. 7, (1994), 498-501.

Atomic mobility M_k of an element k in the Bcc phase of Fe- k alloy. 式(1)

$$M_k = M_k^P \exp\left(\alpha_2^{mg} \Delta H \left\{ \frac{6}{Q_{self}} - \frac{1}{RT} \right\}\right)$$

M_k^P is the mobility of k in the paramagnetic state.

$$\alpha_2 = 1.8$$

Q^{self} is the activation enthalpy of solvent self diffusion in the paramagnetic state.

$$Q^{self} = -218000 \quad \text{from 文献 1992Jon}$$

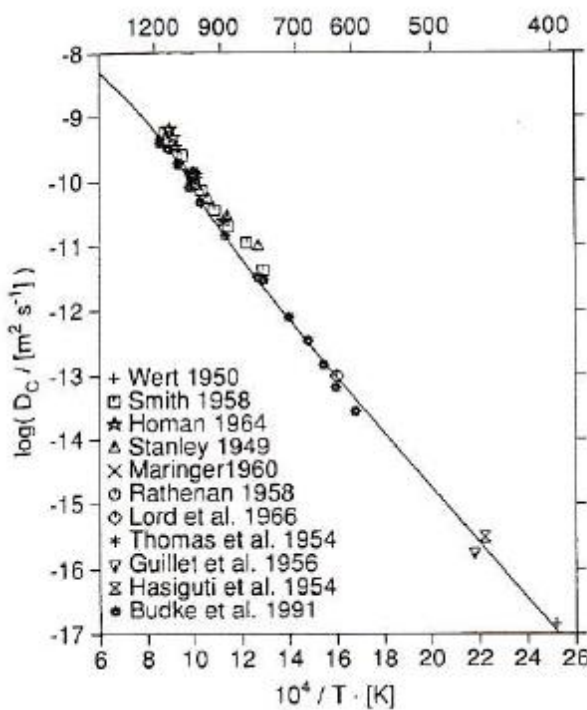
R is the universal gas constant. T is the absolute temperature.

$^{mg}\Delta H$ is the magnetic enthalpy given by the 1992Jon.

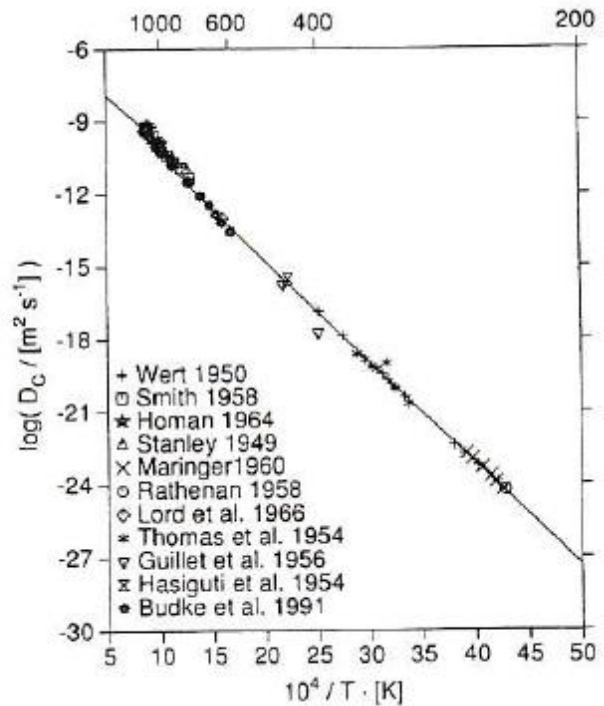
carbon in Fe $M_C^P = \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{-\Phi_C^*}{RT}\right)$ 式(3)

$$\Phi_C^* = y_{Fe} y_C \Phi_C^{*Fe:C} + y_{Fe} y_{Va} \Phi_C^{*Fe:Va}$$

$$\Phi_C^{*Fe:C} = \Phi_C^{*Fe:V} = -63400 - 120^*T$$



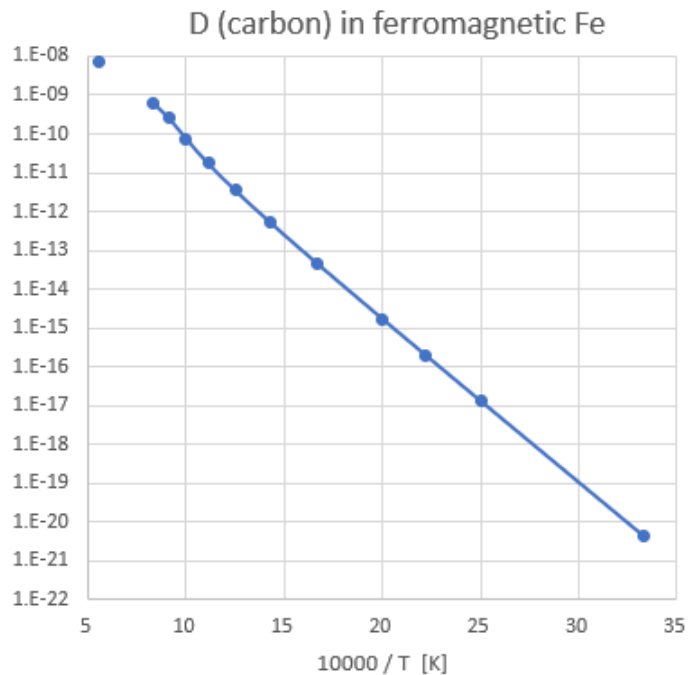
文献 1994Jon の Fig.1



文献 1994Jon の Fig.2

文献の式をエクセルで手計算すると、下図を得る。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
5														
6		Pure-Fe-Bcc-para Qself =			-218000									
7											Carbon			
8		Tc	1043 [K]											
9		Bmagn	2.22								Mc = Mcp * exp[α2*mgΔH*(6/Qself - 1/RT)]			
10		P=Bcc=	0.4											
11		A =	1.558285								α2 =	1.8		
12											Φ = -63400 -120*T			
13		mgΔH(0)	9180.564											
14														
15		Temp.	Tau	Tau <1	Tau >=1	Tau <1	Tau >=1							D = RTM
16		[K]	T/Tc	f(Tau)	f(Tau)	mgΔH	mgΔH		10000 / T	Mcp	(6/Qself -1/RT)	Mc		Dc
17		1800	1.725791	-159.618	0.036187	-1618670	366.96465		5.6	5.213E-13	-9.434E-05	4.898E-13		7.331E-09
18														
19		1200	1.150527	-0.3641	0.187781	-3692.32	1904.2668		8.3	9.404E-14	-1.277E-04	6.069E-14		6.056E-10
20		1100	1.05465	0.179434	0.276843	1819.625	2807.441		9.1	5.757E-14	-1.369E-04	2.883E-14		2.637E-10
21		1000	0.958773	0.465543	0.464191	4721.033	4707.3191		10	3.166E-14	-1.478E-04	9.018E-15		7.498E-11
22		900	0.862895	0.634635	1.187887	6435.774	12046.258		11.1	1.508E-14	-1.612E-04	2.331E-15		1.744E-11
23		800	0.767018	0.74178	8.400843	7522.33	85192.233		12.5	5.883E-15	-1.779E-04	5.293E-16		3.520E-12
24		700	0.671141	0.810995	163.0509	8224.235	1653485.6		14.3	1.723E-15	-1.993E-04	9.008E-17		5.243E-13
25		600	0.575264	0.854784	6273.288	8668.289	63616881		16.7	3.271E-16	-2.280E-04	9.330E-18		4.654E-14
26		500	0.479386	0.881017	493793.3	8934.322	5.008E+09		20	3.090E-17	-2.681E-04	4.147E-19		1.724E-15
27		450	0.431448	0.88938	6183052	9019.128	6.27E+10		22.2	6.308E-18	-2.948E-04	5.265E-20		1.970E-16
28		400	0.383509	0.895365	1.04E+08	9079.824	1.059E+12		25	8.533E-19	-3.282E-04	3.995E-21		1.329E-17
29		300	0.287632	0.902157	1.04E+11	9148.7	1.055E+15		33.3	1.979E-21	-4.284E-04	1.707E-24		4.259E-21
30														



エクセルの J 列と N 列をプロットした図

Diffusivity of carbon in Bcc Fe

式(3)は

$$M_C^P = \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{-\Phi_C^*}{RT}\right)$$

とあるが、手計算では

$$M_C^P = \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{+\Phi_C^*}{RT}\right)$$

とした。符号が逆のようである。誤植

Fe-C 2元系では、熱力学(thermodynamic) パラメータより、キュリー温度と β は、炭素 C の濃度によらず、1043K と 2.22 の一定値である。このためエクセルの手計算は簡単であった。

フェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散係数は、パラメータが無く、その都度計算して求める。

他の文献情報

文献 2012Wan

Atomic mobility and diffusivity of bcc_A2 phase in the Fe-X (X=Cu,Si,Zn) systems.
Shaoqing Wang, et. al., CALPHAD, 36 (2012), 127-134.

パラメータの引用は 1992Jon

温度が 298.15 ケルビンからと書いてあるが、これは
パラ磁性 (paramagnetism) の拡散パラメータのみ定義し、
フェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散パラメータは定義されていない。

文献 1995Jon

Assessment of the Mobilities of Cr, Fe and Ni in bcc Cr-Fe-Ni alloys.
B.Jonsson, ISIJ International, 35 (1995), 1415-1421.

パラ磁性 (paramagnetism) の拡散パラメータのみであり、
フェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散パラメータは記載されていない。
 ${}^{\text{mg}}\Omega$ is a factor taking into account the effect of the ferromagnetic transition. ${}^{\text{mg}}\Omega$
is a function of the alloy composition. とあるが、濃度依存式の説明が無い。

まとめ

磁気変態キュリー温度より低温のフェロ磁性 (ferromagnetism) の拡散に関しては、文献 1992Jon が引用されている。

フェロ磁性 (ferromagnetism) のための熱力学パラメータは載っていない。パラ磁性 (paramagnetism) のパラメータとモデル式を用いて、フェロ磁性を計算することになる。

温度 0 ケルビンの磁気エンタルピー関数 ${}^{\text{mg}}\Delta H(0)=9423$ は誤植と思われる。

${}^{\text{mg}}\Delta H$ を手計算すると、温度 0 ケルビンの磁気エンタルピー関数は ${}^{\text{mg}}\Delta H(0)=9180.564$ になる。本書では 9180.564 を利用した。

ソフトウェア MatCalc の計算結果値をエクセルにて検算できた。(値が一致した)

Note that ξ in addition to temperature is a function of alloy composition.

と書いてあるが、どのような濃度依存式か説明が無い。他の文献にも説明が無い。

熱力学パラメータ T_C と $BMAGN$ は、合金では濃度依存式になるため、これを意味していると思われる。 ${}^{\text{mg}}\Delta H = R T_C \ln(B + 1) f(\tau)$

$$T_C = \sum_i x_i T_i^0 + x_i x_j \sum T_{i,j}^{(n)} (x_i - x_j)^n + x_i x_j x_k [x_i T_{i,j,k}^{(0)} + x_j T_{i,j,k}^{(1)} + x_k T_{i,j,k}^{(2)}]$$

$$\beta = \sum_i x_i \beta_i^0 + x_i x_j \sum \beta_{i,j}^{(n)} (x_i - x_j)^n + x_i x_j x_k [x_i \beta_{i,j,k}^{(0)} + x_j \beta_{i,j,k}^{(1)} + x_k \beta_{i,j,k}^{(2)}]$$

The tracer diffusion coefficient D は Mobility D と、 $D = RTM$ の関係であり、Mobility の濃度依存式は、関数 Φ の Redlich-Kister 級数によって与えられる。

(文献 1992Jon にはこの説明が無い)

$$\begin{aligned} M_i &= M_i^0 \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \frac{1}{RT} = \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{-Q_i + RT \ln M_i^0}{RT}\right) \\ &= \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{\Phi_i}{RT}\right) \end{aligned}$$

$$\Phi_i = \sum_i x_i \Phi_i^0 + x_i x_j \sum \Phi_{i,j}^{(n)} (x_i - x_j)^n + x_i x_j x_k [x_i \Phi_{i,j,k}^{(0)} + x_j \Phi_{i,j,k}^{(1)} + x_k \Phi_{i,j,k}^{(2)}]$$

以上