

ボイド格子の形成—vacancy のスピノーダル分解

東大・理 今 田 正 俊

1971年に Evans¹⁾によって、放射線損傷を受けた金属内でボイドが規則正しく並んだ、ボイド格子が発見された。ボイド格子の格子定数は数百Å，ボイドの直径は数十Åにわたる。このようなマクロなスケールの結晶格子がなぜ安定に存在しうるかについては、ボイド格子の存在による弾性的なひずみのエネルギーを計算した結果がある²⁾。それによればボイド格子の格子定数とボイドの半径とがある比(～3～10)になったときに弾性エネルギーが最小となる。この結果はボイドの格子定数とボイドの格子定数とボイド半径との比しか与えないからボイド格子の実際のスケールは別の要因から決まると考えられる。静的な安定性は弾性エネルギーによるものだとしても、格子定数を実際に与えるのはボイド格子形成の動的な機構でありうる。ボイド格子が損傷によって生じた過飽和な空格子点のスピノーダル分解によって生じたと考えて、格子定数の大きさを評価してみることが、この報告の主題である。

座標 $\mathbf{r}$ に依存した vacancy 濃度を $c(\mathbf{r})$ とするとき、1 原子あたりの自由エネルギーは、

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{1-c(\mathbf{r})} \left[\epsilon c(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} c(\mathbf{r}) \sum_i c(\mathbf{r}+\mathbf{R}_i) U(\mathbf{R}_i) + k_B T \{ c(\mathbf{r}) \ell_n c(\mathbf{r}) + (1-c(\mathbf{r})) \ell_n (1-c(\mathbf{r})) \} + (1-c(\mathbf{r})) f_{\text{vib}}(c(\mathbf{r})) \right] \quad (1)$$

で与えられる。 ϵ は vacancy の形成エネルギー、 U は vacancy 間の相互作用エネルギー(最近接原子位置間の相互作用のみを仮定する。), f_{vib} は vacancy 濃度に依存した振動の自由エネルギーである。

$$f_{\text{vib}}(c(\mathbf{r})) = f_{\text{vib}}^{(1)} c(\mathbf{r}) + f_{\text{vib}}^{(2)} c^2(\mathbf{r}) + \dots \quad (2)$$

と展開し、運動方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{k_B T} c(1-c) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial F}{\partial c} \right) \quad (3)$$

に代入する。スピノードル分解の linear region に話を限って、 c の空間依存性も結晶の異方性によって決まる 1 次元的な方向のみを問題にする。growth rate $R(k)$ の最大値 $R_{\max}$ 及びそのときの波数 $k_{\max}$ は、

$$R_{\max} = \frac{D}{2k_B T} (\alpha + f_{\text{vib}}^{(2)} k_B T) \frac{(c_0 - c_s)^2}{\mu} \quad (4)$$

$$k_{\max}^2 = \frac{c_0 - c_s}{2\mu} \quad (5)$$

$$\text{但し, } c_s = -\frac{k_B T}{2(\alpha + f_{\text{vib}}^{(2)} k_B T)}, \quad \mu = \frac{1}{6} \frac{(\alpha - \epsilon) c_0 a^2}{\alpha + f_{\text{vib}}^{(2)} k_B T}$$

$$\alpha = \epsilon + \frac{1}{2} \sum_i U(R_i), \quad c(\mathbf{x}, t) = c_0 + r \exp(i \mathbf{k} \mathbf{x} + R(k) t)$$

a ; 最近接原子位置間の距離

実際の実験条件は quench ではなくて、vacancy の濃度が時間的にふえていくことに注意して、

$$c_0(t) = c_{\text{eq}} + q t \quad (6)$$

とおくとき、

$$\frac{R_{\max}}{\frac{dk}{dt} \nearrow k} = -\frac{2}{9} \frac{D}{q a^2} \frac{(\alpha - \epsilon)^2}{k_B T (\alpha + f_{\text{vib}}^{(2)} k_B T)} c_0^2 a^6 k^6 \quad (7)$$

実際の周期性の成長は $R_{\max} \nearrow \frac{dk}{dt} \gtrsim 1$ で生ずる。これから得られる k の値がボイド格子の波数に対応すると考えられる。実験の数値を入れた結果は拡散係数 D と vacancy の増大速度 q にかかなりのあいまいさがあるものの、ほぼ、 $ak \sim 10^{-2}$ を与える。

参 考 文 献

- 1) Evans, J. H., 1971, Nature 229 403.
- 2) Stoneham, A. M., 1971, J. Phys. F1, 778.