

液体の転位模型

東大理 鈴木秀次

1. まえがき

液体の転位模型は W. Shockley によって 1951 年のオグデン Solvey Conference で始めて論じられて以来、数多くの論文が発表されているが、現在においても液体の転位模型に対して批判的な意見の人が多い。その理由は

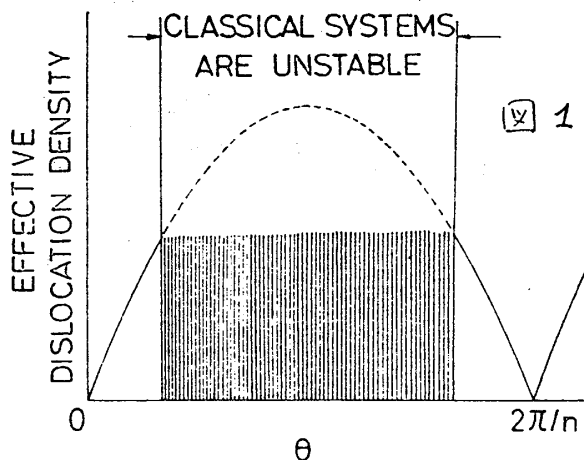
(1) 液体の転位模型では 3~4 原子間隔に 1 本の転位が存在すると思えるが、そのような高密度になると、転位は芯の部分だけになる。転位芯の理論は最も曖昧であるから、液体の転位模型を考えてみた所で液体の理解に寄与することはほとんどない。

(2) 液体のように高密度の転位を一義的に定義できないので、転位によって液体状態を表わすことは有用でない。

筆者は液体の転位模型の意義を長い間考えてきたが、転位は強い相互作用をみせ合っている多数粒子のせき断変形を記述するユニークな座標であり、転位は液体状態の存在そのものと直接かがあっていると思えるに至った。この考えを主張するためには、上述のような批判に答えるためにも、まず高密度の転位とどのように定義すればよいか、低密度の転位とどのように異なった性質をもつかという点を明らかにする。高密度転位に対する転位論を作らなければならない。オニに液体の転位論が、これまでの液体論では取扱い得なかった諸現象を論ずることができ、実験とよく一致する結果を示せることを示す必要がある。以下これまでに得られた主要な結果について述べる。

2. 高密度転位状態

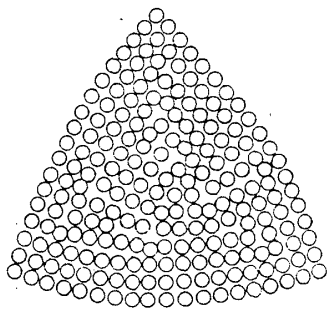
正負の転位が混在すると、正負転位が接近し消滅するものもあって、高い密度で一様に分布させることは困難である。同符号の転位をうばうと高密度まで一様に分布するし、転位密度を一義的に定義できる。以下同符号の転位の集団を考えるが、バーガース・ベクトルは 1 種類に限る。



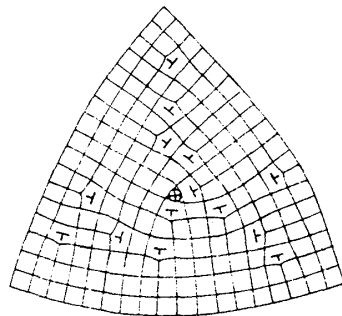
まず簡単のために振れ境界が転位間距離程度の間隔で平行に並んでいる場合を考える。もしこの振れ境界の回転軸が n 回対称軸と一致する場合には、一つの境界における回転角が $2\pi i/n$ (i は整数) に一致する度に振れ境界は消失する。回転角の一義的な関数として振れ境界エネルギーを書けるとき、エネルギーの一義的な関数として有効転位密度と定義することができる。有効転位密度は図 1 に示すように回転角の周

期同数である。ところで有効転位密度の高い状態では2枚の狭小境界が合体すると、回転角が増大して転位密度が0になったり、または大巾に減少する。このような合体は熱的ゆがみで容易に起こるはずで、古典的系ではある程度以上大きな有効転位密度は安定に存在できない。しかし、有効転位密度が極大値をとるときには、せん断変形に対して復元力が零になっているから、極波は存在できない。したがって量子効果の著しい系では零エネルギーが小さくなって安定に存在できる可能性がある。しかし、この極大の原子配列は一意的であり、原子空孔の移動が起こってもせん断変形に対する復元力を生ずるようになる。したがって有効転位密度極大の状態は原子空孔が凝集している状態、すなわち、ボーズ粒の基底状態として存在できる可能性がある。

古典的系において転位配列のエントロピーが重要であるから、転位の方向とバーガス・ベクトルの関係はランダムにあると考えられる。その場合平均の双状成分は $\pi/4$ である。もし同符号の双状転位ばかりが存在すれば、格子は弯曲し、その曲率半径は $r = 1/nab$ で与えられる。ここに na は双状転位密度で $10^4/cm^2$ 程度の大きさをもち、 b はバーガス・ベクトルの大きさで $2.5 \times 10^{-8} cm$ 程度である。すると $r \approx 4 \times 10^7 cm$ となり、同じ符号の双状転位をこれよりもずっと広い範囲にわたって一様に分布させることは不可能なことが判る。こ



(a)



(b)

図2 くさび型回位の応力場を緩和するように導入された双状転位。(a)原子配列。(b)転位と回位の位置

のよう大きな曲率はくさび型回位の歪場として存在する。したがって同様のうちに、双状転位が回位の応力場を緩和する配置をとることが考えられる。液体中には多数の回位があり、その応力場を緩和するように転位が分布して歪エネルギーの

低い状態を実現していると考えられる。

古典液体中の転位密度は臨界値より低い値をとらなければならないが、臨界値の近くでは、転位は極めて規則的に並ばないと、転位の独立した位置を識別できなくなってしまう。このため転位密度が臨界値に近づくとき転位の配列及び振動のエントロピーが急激に減少し、臨界値よりかなり低い密度に対して自由エネルギーが極小になる。転位密度の臨界値は転位間隔が2層の間距離程度にある値である。

回位を含むとき転位のバーガス・ベクトルを変という性質は失われる。これは回位ととり囲む転位ループを考えれば明らかである。しかし、回位を取り囲まない領域内では通常の転位の性質は保存される。回位は高密度の双状転位を考えたとき導入されるものであるが、回位の運動は必ず転位の発生又は吸収、あるいは原子空孔の流れを必要とし、回位だけの運動はあり得ない。さらに転位が回位から発生して運動し、あるいは運動してきて吸

收されれば、回位は必ず移動する。すなわち、回位は原子配列のトポロジカルな要請によって液体中に存在するのであるが、液体中の原子の運動を記述するには転位と原子空れの運動を議論すれば十分である。

3. 転位網の運動

高密度の転位は網目構造を作る。よく知られているように、転位網はそのままの形を保ってスベリ運動することはできない。次の3種類の運動が可能である。

(a) 原子空れを吸収または発生しながら上昇運動する。

(b) 大きな外力のもとで転位網の形状と大きく変えながらスベリ運動する。

(c) 熱運動の助けを借りて網目が局所的に解け、解けた転位が運動して他の転位と反応し新しい網目を作る。

結晶中のふっりの転位密度では(a)と(b)が起き、とくに(b)では各転位片がフランク・リード源となって転位を増殖する。これに対して高密度転位網の場合、(b)は極めて大きな外力の下でしか起きないが、必ずしも転位の増殖を伴わない。これは非晶合金の塑性変形において重要である。(c)は高密度の転位網で、高温でだけ起き得る過程である。これは液体と特性づける熱運動である。

fcc中の転位網が解けて他の転位と反応し新しい網目を作る過程は図のように3つある。aとbの場合には分解した転位片のバーガス・ベクトルが分解してできた2本の転位片のどちらかと等しい。したがって分解によってできた3本の長さの転位はかたまり移動でき、他の転位と反応すると考えられる(図4)。ここに l は1本の転位片の長さである。cの場合2本の転位片だけが、分解してできた転位片のどちらかと等しいバーガス・ベクトルをもっている。この場合移動できる転位の長さは $2l$ であるから、

もとに戻る確率が高い。

転位網の分解はエネルギーの増加を伴う。分解した転位は転位の長さを減少させる方向により高い頻度で運動し、他の転位と反応して新しい網目を作る。もとの網目が力学的平衡を保っていたとすると、新しく作られた網目は平衡位置からずれており、これを力学的平衡に近づけるにはある程度の上昇運動が必要である。しかし、原子空れの流れによる緩和時間は転位の分解の平均時間よりも長く、転位網の組替えが起こっているときには、力学的平衡からかなりずれていると考えられる。これによって転位の分解の活性化エネルギーも減じていると考えられる。すなわち、転位網が解けて組替えを起こす過程は協力的現象とみることができる。これはガラス転移を記述する上に重要な性質である。

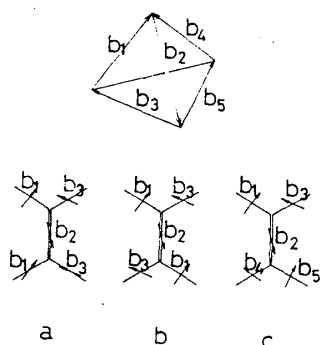


図3 fcc結晶中の転位網が解けるさいのバーガス・ベクトルの組合せ。

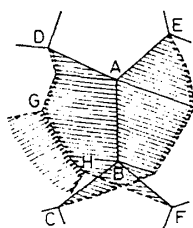


図4

4. 液体の自由エネルギー

適当な切断半径と仮定した連続体近似によって転位を取扱ったのでは、液体の熱力学関数を十分定量的に計算できることは明らかである。しかし、この近似を用いると、液体の自由エネルギーを直観的に理解することができない。単純な液体の自由エネルギーと連続体近似

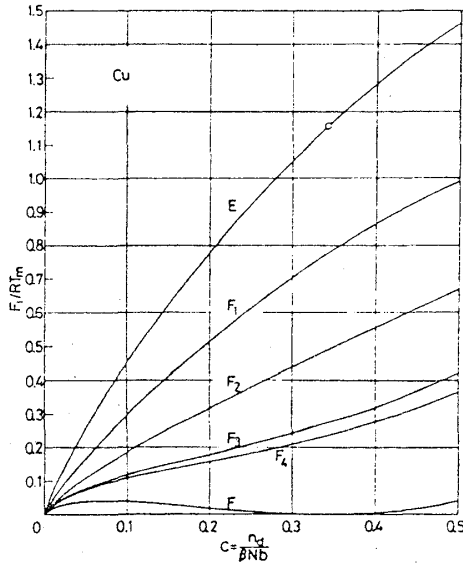


図 5

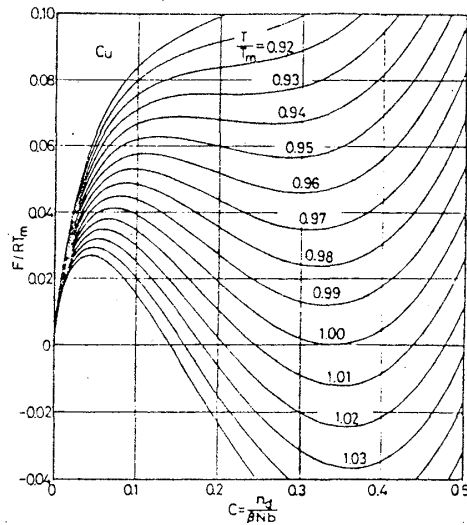


図 6

仮で計算した結果を図 5, 6 に示す。図 5 の曲線 E は転位、回位、原子空孔のエネルギーの和である。曲線 E と F_1 の差は転位などのために起きた体積膨張によるフォノン・スパートルの変化からのエントロピー項への寄与、 F_1 と F_2 の差が転位の振動からの寄与、 F_2 と F_3 の差が転位網の配置からの寄与、 F_3 と F_4 の差は原子空孔の寄与、 F_4 と F の差は転位及び回位芯の振動数変化からの寄与である。横軸は転位濃度である。図 6 は連続体近似で自由エネルギーと転位密度の関係と計算した結果である。この図から液体中の転位濃度は大体 $1/3$ であることが判るが、これは転位の平均間隔が 3~4 原子間距離、回位肉の間隔が約 20 原子間距離であることを示している。

5. 粘性係数

液体の流動は転位網が解けて新しい網目を作る間の転位の運動によって起こる。粘性係数は

$$\eta = \frac{15 \rho k T}{n_s \alpha \nu_0 A^2 b^3} \exp(-E_0 / k T) \quad (1)$$

で与えられる。ここに ρ は転位片の長さ、 n_s は単位体積中の転位片の数、 α は転位片の移動方向が固定している割合を表わすパラメータで 0.1 ~ 1 の間の値をもつ。 ν_0 はデバユ振動数、 A は分解した転位が新しい網目を作るまでに掃く面積、 b はバーガース・ベクトルの大きさ、 E_0 は転位が分解して新しい網目を作る過程に必要な活性化エネルギーである。

6. 拡散係数

液体中の拡散は流動の場合と同じく転位の運動によって起こる。拡散係数は

$$D = \frac{n_s \nu_b A^2 b^2}{72 \sqrt{6} \pi \ell} \exp(-E_0/kT)$$

これから

$$\gamma D = \frac{5}{24 \sqrt{6} \pi} \frac{kT}{\alpha b}$$

実験的には $\gamma D = 0.22 kT/b$ という関係が得られており、これは $\alpha = 1/8$ に対応する。

7. 結晶生長速度

液体中の転位と掃き出すと結晶が成長する。転位を掃き出す力は転位の化学ポテンシャルの勾配である。転位のスベリ運動は上昇運動よりも速いから、転位網が解けてスベリ運動だけで移動できる方向に結晶成長速度が最大になる。その方向は転位網の各転位のバーガス・ベクトルを含む面内にある。幾つかの転位網のうち最も速いものが結晶成長速度を決定する。例えばfccの場合、バーガス・ベクトルの面は $\{111\}$ であるから、生長速度の等値線は図7のようになり、 $\langle 100 \rangle$ 方向が最大生長速度の方向となる。同様にしてbcc, hcpの最大生長速度の方向がそれぞれ $\langle 100 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

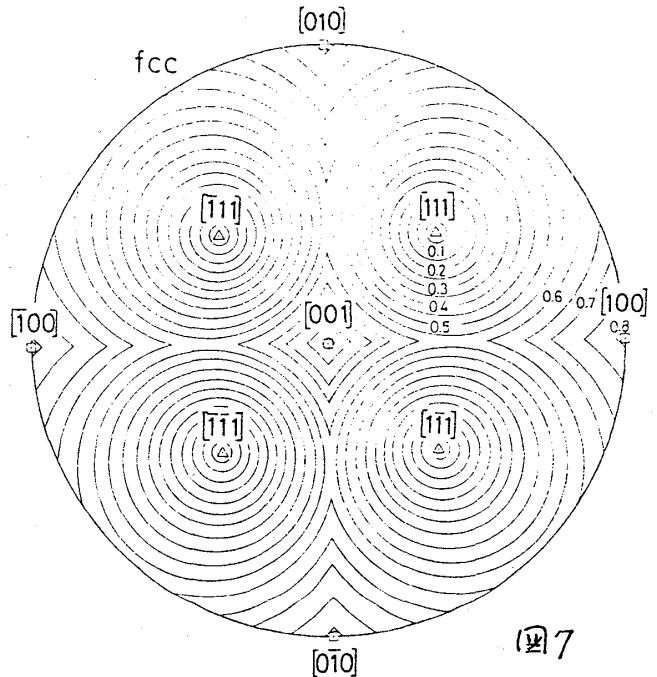


図7

であることが導き出される。これらはデンドライトの生長方向として古くから知られていた事実であるが、転位模型によって始めて妥当な説明が与えられた。

8. 液体からの非晶質固体の生成

液体を急冷して転位網が掃き出されないように、転位網が解けなくれば、転位網が凍結される。これが非晶質固体である。純金属では転位の分解さへ起これば移動できるので、臨界冷却速度は大きく、非晶質は得られ難い。しかし、 SiO_2 のようにパウエルスカの大きな物質では転位の掃き出し速さが極端に遅いためガラスになり易い。金属でも転位と強く相互作用する溶質原子を多量に加えれば、転位の運動が妨害され非晶質合金が容易に得られる。Ge, Siは液体状態でも金属であり、結晶成長速度も純金属と同じである。YENらは純Siの結晶成長限界速度をLaser-Pulseを用いて測定し、冷却の速度

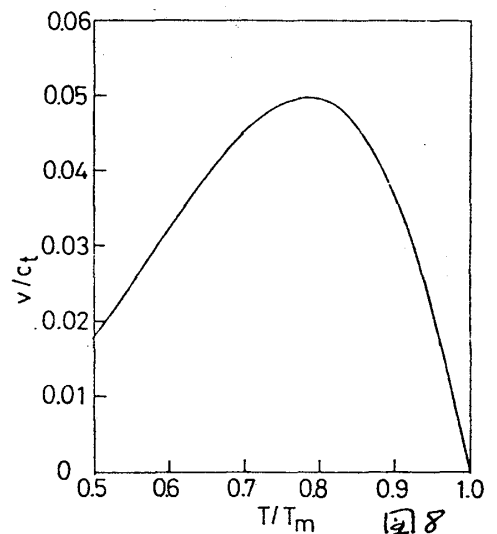


図8

Ctの4%程度の値を得た。転位模型による計算値は図8のように5%で良い一致をみた。