

格子欠陥の熱力学：点欠陥

1．格子欠陥の種類

結晶格子において全ての格子点が原子で埋められている時、これを完全結晶（ perfect crystal ）という。しかし、実際の結晶においては様々な格子欠陥が存在する。このため、実在の結晶は不完全結晶（ imperfect crystal ）である。金属においては格子欠陥には次のような種類がある。

1) 点欠陥（ point defect ）

空孔（ vacancy ）

自己格子間原子（ self-interstitial atom ）

置換型不純物原子（ substitutional impurity atom ）

格子間不純物原子（ interstitial impurity atom ）

2) 線欠陥（ line defect ）

転位（ dislocation ）

3) 面欠陥（ planar defect ）

表面（ surface ）

結晶粒界（ grain boundary ）

異相界面（ interface ）

磁区（ magnetic domain ）

4) 体積欠陥（ bulk defect ）

介在物（ 異相粒子 ）

空隙（ ボイド、 void ）

き裂（ crack ）

これらの格子欠陥は、材料の機械的（ mechanical ） 電氣的（ electrical ） 磁氣的（ magnetic ） 光学的（ optical ） 化学的（ chemical ） な性質に大きな影響を与える。このように格子欠陥や組織（ microstructure ） に依存する性質のことを構造敏感な性質という。

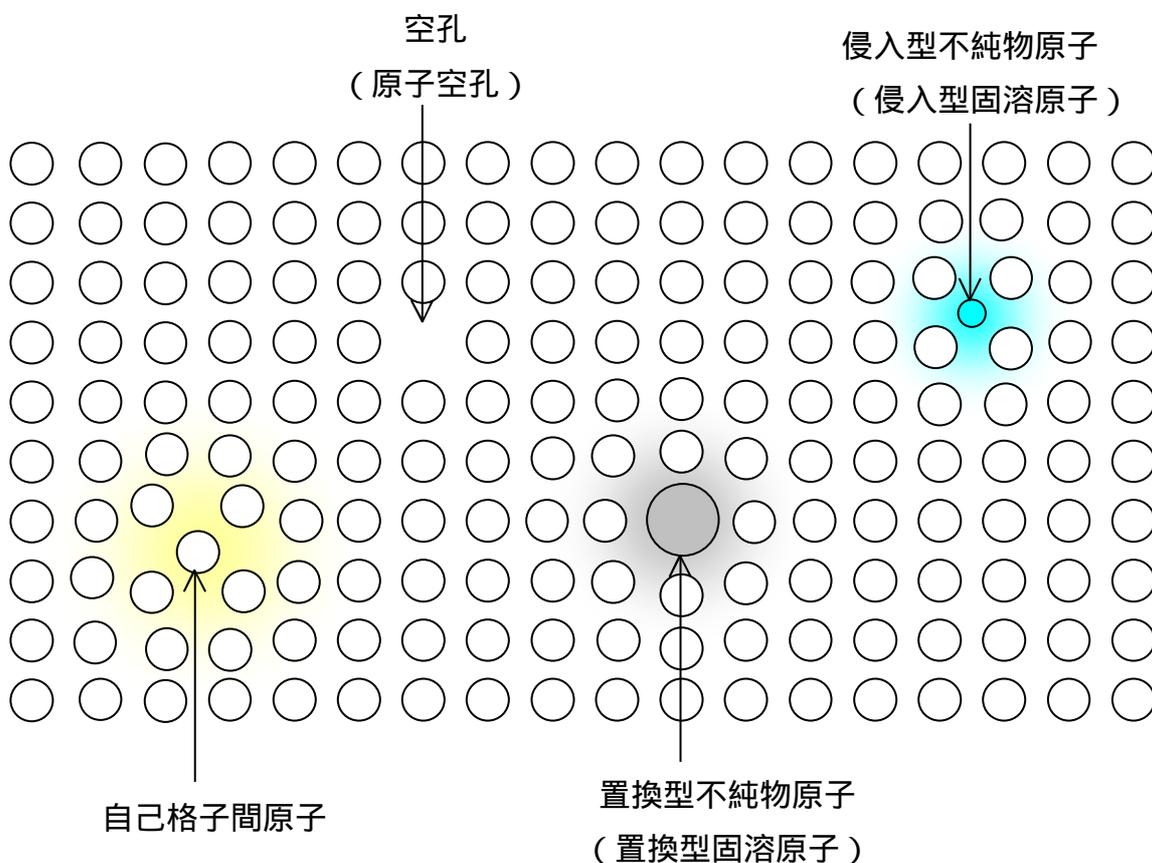
また、半導体（ semiconductor ）における電子、正孔（ hole ）のように電子的な欠陥（ electronic defect ）がある。さらには、イオン性結晶では、正の電荷と負の電荷の中性を保つために、異なる価数の陽イオンが導入された場合には、電子的欠陥あるいは構造欠陥（ structural defect ）が導入される。これらの半導体やセラミック材料における電子的欠陥や構造欠陥

については本稿では触れない。

2 . 点欠陥

本稿では、金属中の点欠陥について述べる。金属中には熱平衡状態で、格子点が空位となる空孔、格子点の位置に不純物原子が入った置換型不純物原子（あるいは置換型固溶原子）、格子間の空隙に不純物原子が入った侵入型不純物原子（あるいは侵入型固溶原子）がある。空孔は、その位置の原子結合が満たされないため、周りの原子の結合が緩和されている。一方、置換型不純物原子が母相原子と異なる大きさの場合には、その周りにひずみを生じる。また、侵入型不純物原子も格子間隙を広げるため、その周りにひずみを生じる。

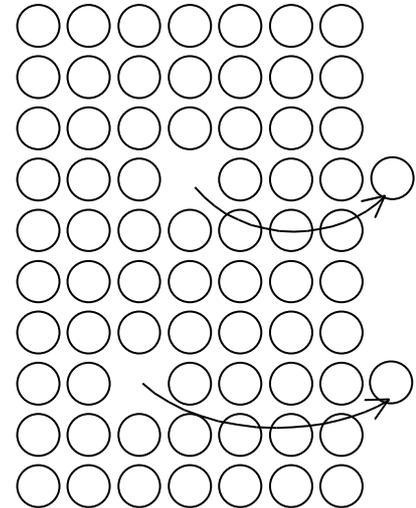
この他に、自己格子間原子があるが、形成に要するエネルギーが大きいため自然では存在せず、原子炉や宇宙船の構造材料のように高エネルギー放射線の照射によって、母相原子がはじき出された場合に生じる。



2 - 1 . 空孔

(1) 空孔形成エネルギー

N 個の原子が占める格子点があり、そのうち n 個が空位、すなわち空孔が置き替わるものとする。このとき、着目する格子点にある原子を結晶から取り去ってしまうと、原子の総数が n 個だけ減ってしまう。原子の総数は変わってはいけないので、一旦取り去ったこれらの原子は結晶の表面に置くことになる。よって、空孔の形成は体積の膨張を伴う。このようにして、結晶内から 1 個の原子を取り出し表面に置く仕事が、1 個の空孔を形成するために必要なエネルギーであって、これを E_F^V とする。 E_F^V をどのように評価するかを、上のプロセスに従って考えてみよう。



まず、結晶中にある 1 原子が、そのまわりに Z 個の原子で囲まれているものとする。原子間結合がこれらの Z 個の最近接の配位原子のみによって与えられると仮定すると、原子を取り去るエネルギーは

$$E_{remove} = Z b$$

で与えられる。ここで、 b は個々の原子間の結合手の結合エネルギーである。次に、取り去った原子を表面に置くと、表面の原子と結合することになる。結晶内から取り除かれた多数の原子が表面に置かれた場合、それらが結合してあらたな表面を形成するとすれば、それらの原子の結合手は表面の法線方向だけが繋がっていないので、

$$E_{surface} = \frac{2Z}{3} b$$

だけエネルギー的に安定となる。これより、空孔を作るエネルギーはおおよそ

$$E_F^V = E_{remove} - E_{surface} = \frac{Z}{3} b$$

となる。ここで固相から直接、気相に変化する昇華 (sublimation) のエネルギーを E_{sub} とすると、これは結晶を構成する原子間の結合手がすべて切るために必要なエネルギーであるから、

$$E_{sub} = Z b$$

である。よって、

$$E_F^V \approx \frac{E_{sub}}{3}$$

と見積もれる。実際には、原子間の結合ポテンシャルを取り入れた計算で評価しなければならないが、面心立方晶 (fcc, face centered cubic) 金属において原子間ポテンシャルを用いて計算された E_F^V の値ならびに実験値と、昇華エネルギーとの比較を下の表に示す。粗い近似で、

$$E_F^V \approx \frac{E_{sub}}{3}$$

となっていることがわかる。あるいは、結晶格子を作る原子の結合エネルギーは融点 T_m にも反映されるので、純金属における空孔の形成エネルギーは

$$E_F^V \approx 9k_B T_m$$

となることがわかっている。ここで、 k_B はボルツマン定数であり、アボガドロ数を N_{av} 、気体定数を R とすると、

$$k_B = \frac{R}{N_{av}} = 1.341 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

であり、エネルギーの単位 eV (electron-volt) は、J に直すと

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

である。

Table 1. Comparison of calculated and experimental E_F^V with E_{sub} in fcc metals.

| Material | E_{sub} (eV) | calculated E_F^V (eV) | experimental E_F^V (eV) |
|------------------|----------------|-------------------------|---------------------------|
| Al ¹⁾ | 3.04 | | 0.75 |
| Cu* | 3.54 | 1.28 | 1.3 |
| Ag* | 2.85 | 0.97 | 1.1 |
| Au* | 3.93 | 1.03 | 0.9 |
| Ni* | 4.45 | 1.63 | 1.6 |
| Pd* | 3.91 | 1.44 | 1.4 |
| Pt* | 5.77 | 1.4 | 1.5 |

1) R. O. Simmons and R. W. Balluffi, Physical Review, **2**, 570(1960)

*M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, "The embedded atom method: a review of theory and applications", Material Science Report, **9**, 259(1993)

(2) 空孔の熱平衡濃度

元々 N 個の原子で占められていた格子点のうち、 n 個を空孔に置き換えると、結晶のエンタルピーの変化は

$$H = nE_F$$

で与えられる。次に、 n 個の空孔を N 個の格子点に配置する場合の数は、

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

である。ボルツマンの関係より、空孔の混合によるエントロピーの変化は

$$S_{mix} = k_B \ln W = k_B [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$$

で与えられる。また、空孔を形成した際には、その周りの原子の振動が変化するために、エントロピーが変化する。そこで、1 個の空孔形成に伴う振動エントロピーの変化を S_{vib} とする。よって、ギブスの自由エネルギーの変化は

$$\begin{aligned} G &= H - T S_{mix} - Tn S_{vib} \\ &= nE_F - k_B T [\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!] \\ &\quad - Tn S_{vib} \end{aligned}$$

である。右の図に示すように、エンタルピー項 H は空孔の数に比例して増加するが、エントロピー項 ($-T S_{mix} - Tn S_{vib}$) は最小値をもつため、自由エネルギー G も最小値をもつ。

ここで、 $N, n \gg 1$ のときには、以下のスターリングの近似式

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx N \ln N - N \\ \ln(N-n)! &\approx (N-n) \ln(N-n) - (N-n) \\ \ln n! &\approx n \ln n - n \end{aligned}$$

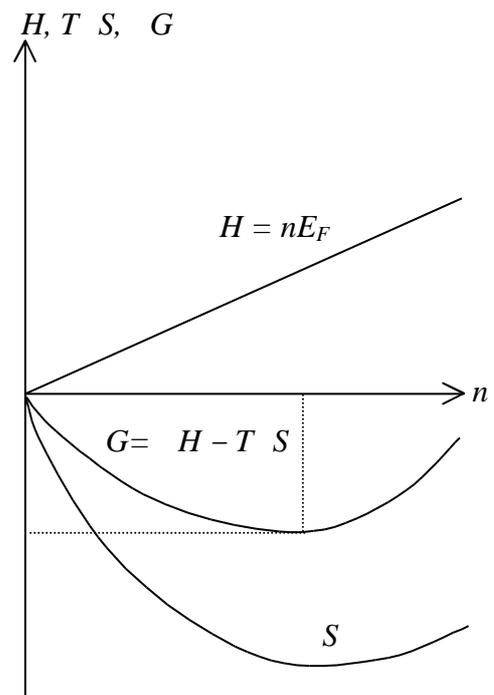
が成り立つことから、自由エネルギーの変化は

$$G \approx nE_F - k_B T [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] - Tn S_{vib}$$

と近似できる。ここで、系が平衡状態となるには、 G が最小でなければならない。すなわち、

$$\frac{dG}{dn} = 0$$

であることが条件となる。先に求めた近似式を用いて、これを計算すると、



$$\frac{G}{n} E_F - k_B T \ln \frac{n}{N-n} - T S_{vib} = 0$$

となる。空孔濃度を、原子の占めうる全格子点に対する空孔の割合として

$$C_V = \frac{n}{N}$$

で定義すると、 $N \gg n$ のときには、

$$C_V = \frac{n}{N} \frac{n}{N-n} = \exp \frac{S_{vib}}{k_B} \exp -\frac{E_F}{k_B T}$$

で与えられる。 $\exp(S_{vib}/k_B)$ は温度に依存しない。よって、 A を定数として

$$C_V = A_V \exp -\frac{E_F}{k_B T}$$

を得る。金属においては、 $A = 1 \sim 10$ である。

(3) 空孔濃度に対する応力の影響

結晶に等方的な引張の応力が作用している状態を考える。空孔を形成する際には、この応力によって力学的な仕事が行われ、空孔の形成を助ける。今、空孔の体積を V とすると、その仕事は

$$W =$$

となる。よって、一個の空孔を形成するための正味のエネルギーは、

$$E_F^* = E_F - W = E_F -$$

で与えられ、空孔濃度は、

$$C_V(\sigma) = A \exp -\frac{E_F^*}{k_B T} = A \exp -\frac{E_F - \sigma V}{k_B T} = C_V \exp \frac{\sigma V}{k_B T}$$

となる。従って、等方的な引張応力 σ がある場合とない場合の空孔濃度の差 ΔC_V は、

$$\Delta C_V = C_V(\sigma) - C_V = C_V \left(\exp \frac{\sigma V}{k_B T} - 1 \right)$$

で与えられることになる。応力が小さく、 $\sigma V \ll k_B T$ のときには、

$$\exp \frac{\sigma V}{k_B T} \approx 1 + \frac{\sigma V}{k_B T}$$

であることから、

$$\Delta C_V \approx \frac{\sigma V}{k_B T} C_V$$

となる。応力の影響を加味したこれらの式は、高温で応力を付加された材料の変形が原子の拡散によって生じるクリープ挙動を評価する際に重要となる基礎式である。

2 - 2 . 置換型不純物原子の濃度

(1) 形成エネルギーとヒューム-ロザリー則

置換型不純物原子の熱平衡濃度を C_S とすると、原子空孔の場合と同様に

$$C_S = A_S \exp -\frac{E_F^S}{k_B T}$$

で表すことができる。ここで、 E_F^S は置換型不純物原子の形成エネルギーであり、 A は母相ならびに不純物原子に依存する定数である。 E_F^S について考えてみよう。

まず置換型不純物原子を作るためには、それをいれる空位の格子点が必要である。よって、空孔の形成エネルギーが必要となる。次に、空孔に置換型不純物原子を入れる。このとき、不純物原子はまわりの母相原子と相互作用をする。一つには、不純物原子が母相原子と異なる大きさであれば、まわりにひずみ場を生じるため弾性エネルギーが蓄積される。また、原子間結合の差が、母相原子同士の場合とは異なるために、系のエネルギーを変化させることが考えられる。よって、

$$E_F = E_F^V + E_{strain} + E_{int}$$

となる。ここで E_F^V は空孔の形成エネルギー、 E_{strain} は弾性エネルギー、 E_{int} は不純物原子と母相原子間の相互作用エネルギーである。

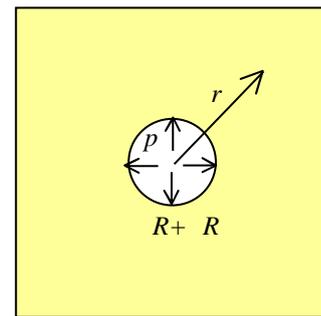
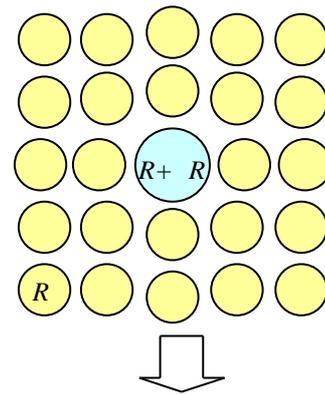
置換型不純物原子が、母相の溶媒に溶質原子 (solute atom) として広範囲に固溶できるためには、以下のヒューム-ロザリー則 (Hume Rothery Rules) が成り立たねばならないことが経験的にわかっている。

- 1) 溶質原子と溶媒原子 (solvent atom) の原子半径の差が 15% 以下である。
- 2) 溶質原子と溶媒原子の電気陰性度 (electronegativity) にあまり差がない。
- 3) 溶質原子と溶媒原子の価数 (valence) が異なるない。
- 4) 溶質原子、溶媒原子はそれぞれ単体の時に同じ結晶構造を有する。

このうち、条件 1) は E_{strain} に関連し、条件 2) \ 3) \ 4) は E_{int} に関連する。

(2) 弾性エネルギー E_{strain}

ここでは、弾性論を用いて、溶質原子を溶媒中に置いた場合の弾性エネルギーを求める。溶質原子を剛体と考え、半径 R の溶媒原子よりも原子半径が R だけ異なるものとする。このとき、溶媒を連続的な線形弾性体と仮定し、溶媒中に半径 $R + R$ の球を空けて、その中に溶質原子を埋め込めばよい。半径 $R + R$ の球の内表面に作用する圧力を p とすると、溶媒中の半径方向の応力 r と周方向の応力 θ はそれぞれ、



線形弾性連続体近似

$$r = p \frac{(R + R)^3}{r^3}, \quad \theta = -p \frac{(R + R)^3}{2r^3}$$

である。それぞれのひずみは、フックの法則より

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{1}{E_m} \{ r - \nu (\theta + \theta) \} = \frac{1 + \nu}{E} r \\ \epsilon_\theta &= -\frac{1}{E} \{ p - (\nu r + \nu r) \} = -\frac{1 + \nu}{2E} r \end{aligned}$$

である。ここで E と ν は溶媒のヤング率、ポアソン比である。

このとき、溶媒中に蓄積される弾性エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{strain} &= \int_{R+R}^{R+R} \frac{1 + \nu}{2E} r^2 + 2 \times \int_{R+R}^{R+R} \frac{1 + \nu}{4E} r^2 \cdot 4 r^2 dr = 4 \int_{R+R}^{R+R} (R + R)^6 \frac{1 + \nu}{E} \frac{dr}{r^4} \\ &= \frac{(1 + \nu) p^2}{E} \frac{4}{3} (R + R)^3 \end{aligned}$$

となる。ここで、溶質原子と溶媒原子の原子半径の差で表されるひずみ

$$\epsilon = \frac{R}{R} = \frac{1 + \nu}{E} p$$

を用いると、

$$E_{strain} = \frac{(1 + \nu) p^2}{E} \frac{4}{3} (R + R)^3 = \frac{E}{1 + \nu} \frac{4}{3} R^3 (1 + \nu)^3$$

を得る。ここで、剛性率が

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

で与えられたことを思い出すと、 $\epsilon \ll 1$ のとき

$$E_{strain} \approx 2G \epsilon^2$$

となる。実際には、溶質原子の変形を考えなくてはならないが、大まかな議論では上の考

察でよい。

例題 1) Al は、 $R_{Al} = 0.143 \text{ nm}$ 、 $E_{Al} = 70 \text{ GPa}$ 、 $\nu_{Al} = 0.35$ であり、Cu は、 $R_{Cu} = 0.128 \text{ nm}$ 、 $E_{Cu} = 130 \text{ GPa}$ 、 $\nu_{Cu} = 0.34$ である。

- 1) Cu 中に Al が置換型不純物原子として入り込む場合の弾性エネルギーを求めよ。
- 2) Cu 中に Al が置換型不純物原子として入り込む場合の弾性エネルギーを求めよ。

1) $R = R_{Cu}$ 、 $E = E_{Cu}$ 、 $\nu = \nu_{Cu}$ 、 $R = R_{Al} - R_{Cu}$ として計算すると

$$= \frac{R}{R} = 0.105 \text{ より、 } E_{strain} = 0.050 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.031 \text{ eV}$$

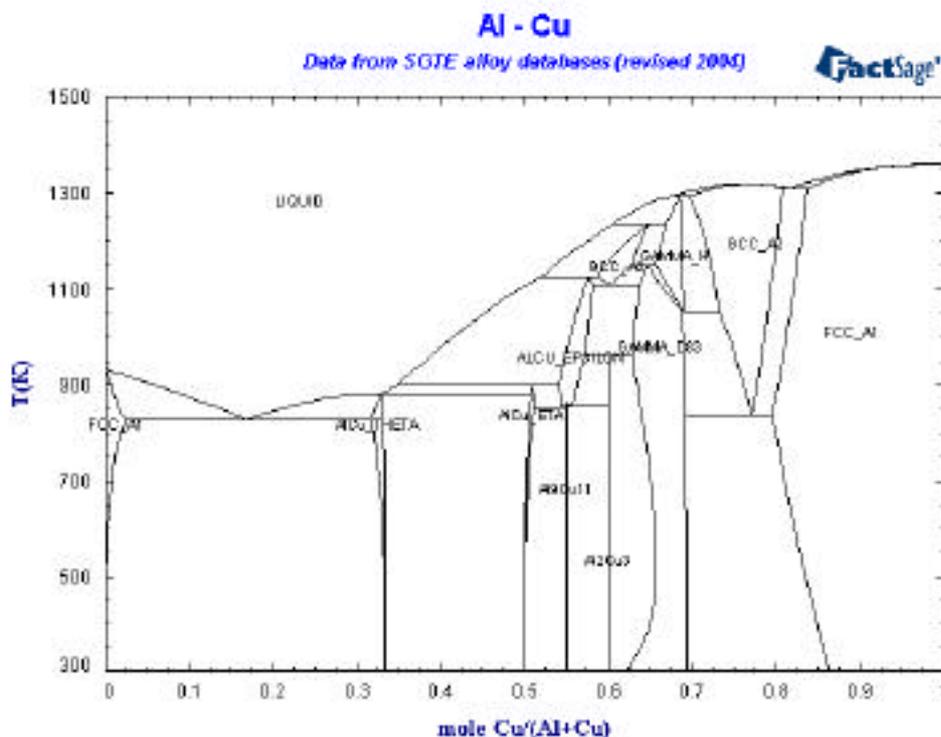
となる。

2) 同様に、 $R_s = R_{Al}$ 、 $E_s = E_{Al}$ 、 $\nu_s = \nu_{Al}$ 、 $R = R_{Cu} - R_{Al}$ として、計算すると

$$= 0.117 \text{ より、 } E_{strain} = 0.163 \times 10^{-19} \text{ J} = 0.102 \text{ eV}$$

となる。

上記の弾性論的なアプローチは定性的な理解を得るには好都合である。しかし、形成エネルギーを求めるためには、溶質原子とその周りの溶媒原子との相互作用を電子論的に導き出さなければならない。実際に、Al 中の Cu の固溶度と、Cu 中の Al の固溶度を比較すると、下の状態図にあるように、後者の方がはるかに大きく、室温では Al 中に Cu は殆ど固溶しないことがわかる。このことは、上の例題で得られた弾性エネルギーの結果とは反対の傾向を示す。



(3) 溶質原子と溶媒原子との相互作用 E_{int}

電気陰性度とは、分子において対となる相手の原子から電子を奪い取る力の目安である。今、A、B の原子があるときに、AA、BB、ならびに AB の分子を考え、それぞれの結合エネルギーを E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} とし、以下の量を考える。

$$E_{AB} = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$$

AA、BB、ならびに AB の分子が等しく電子を分け合えば、 $E_{AB} = 0$ であって、AB 分子は共有結合 (covalent bond) である。すなわち、



瞬間瞬間をみれば、分け合った電子が A あるいは B 原子のどちらかに偏って良く、時間平均で AB 分子は電氣的に等極である。しかし、AB 分子においてどちらかが強く電子を相手から奪うような場合には、電氣的に極性を持つイオン結合によって A、B 原子が結合することになる。たとえば、HF と HI を考えると、その結合エネルギーはそれぞれ

$$E_{HF} = 561 \text{ kJ/mol}, \quad E_{HI} = 295 \text{ kJ/mol}$$

である。これに対し、H-H と I-I はいずれも共有結合でその結合エネルギーの平均値は

$$\frac{1}{2}(E_{HH} + E_{II}) = 292 \text{ kJ/mol}$$

であり、HI の結合エネルギーとほぼ変わらない。このことは H-I 結合も共有結合性が高いことを意味する。一方、HF の結合エネルギーは、H-H と I-I の結合エネルギーの平均値よりも大きく、H-F 結合においてはイオン結合性が高いことを意味する。ポーリング (Pauling) は、このような元素の性質に対して、以下の電気陰性度 x を与えている。

$$E_{AB} = 96.5(x_A - x_B)^2 \quad (\text{kJ/mol})$$

従って、AB 分子の結合エネルギーは、

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) + 96.5(x_A - x_B)^2 \quad (\text{kJ/mol})$$

で与えられる。上の式は、eV の単位では、

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) + 0.0104(x_A - x_B)^2 \quad (\text{eV})$$

である。Table 2 にポーリング (Pauling) によって与えられた電気陰性度の値を示す。電子を奪い取る力は、最外殻電子軌道において電子の空位が少ない非金属元素ほど高く、最外殻電子軌道が 1 ~ 3 個程度の電子で占められこれらを放出しやすい金属元素ほど小さい。また原子核をとりまく電子の数が増えるほど、有効な価数は減少していき、電子を相手か

ら奪い取る力は減少する。よって、周期律表で右に向かうほど電気陰性度は大きく、下に向かうほど電気陰性度は小さいことになる。

金属同士においては電気陰性度の差はイオン性結晶に比べて小さく、元々電気陰性度が分子の等極（共有）・極性（イオン）結合の差異を経験的に説明するものであって、その解釈が難しい。しかし、 χ_{AB} が大きいほど金属間化合物（intermetallic compound）を作りやすい性質を表すことは定性的に理解できる。

Table 2. Electronegativity defined by Pauling.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|
| IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | | | IB | IIB | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIA | 0 |
| H 2.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li 1 | Be 1.5 | | | | | | | | | | | B 2 | C 2.5 | N 3 | F 4 | O 3.5 | Ne |
| Na 0.9 | Mg 1.2 | | | | | | | | | | | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | Cl 3 | S 2.5 | Ar |
| K 0.8 | Ca 1 | Sc 1.3 | Ti 1.5 | V 1.6 | Cr 1.6 | Mn 1.5 | Fe 1.8 | Co 1.8 | Ni 1.8 | Cu 1.9 | Zn 1.6 | Ga 1.6 | Ge 1.8 | As 2 | Br 2.8 | Se 2.4 | Kr |
| Rb 0.8 | Sr 1 | Y 1.2 | Zr 1.4 | Nb 1.6 | Mo 1.8 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.2 | Pd 2.2 | Ag 1.9 | Cd 1.7 | In 1.7 | Sn 1.8 | Sb 1.9 | I 2.5 | Te 2.1 | Xe |
| Cs 0.7 | Ba 0.9 | La 1.1 | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 1.7 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.2 | Pt 2.2 | Au 2.4 | Hg 1.9 | Tl 1.8 | Pb 1.8 | Bi 1.9 | At 2.2 | Po 2 | Rn |

次に、電子相（electronic phase）について述べる。これは、ヒューム-ロザリー則の

- 3) 溶質と溶媒の価数（valence）が異なる。
- 4) 溶質単体、溶媒単体で同じ結晶構造を有する。

と関連する。ここで、合金中の価電子の総数の原子1個あたりの数で価電子濃度 e/a を定義する（ e/a は valence electrons per atom の意味であり、単に電子濃度と呼ばれることもある）。A、B 原子の価数をそれぞれ Z_A 、 Z_B とし、原子分率を f_A 、 f_B とするとき、AB 合金の価電子濃度は、

$$e/a = Z_A f_A + Z_B f_B$$

で表される。

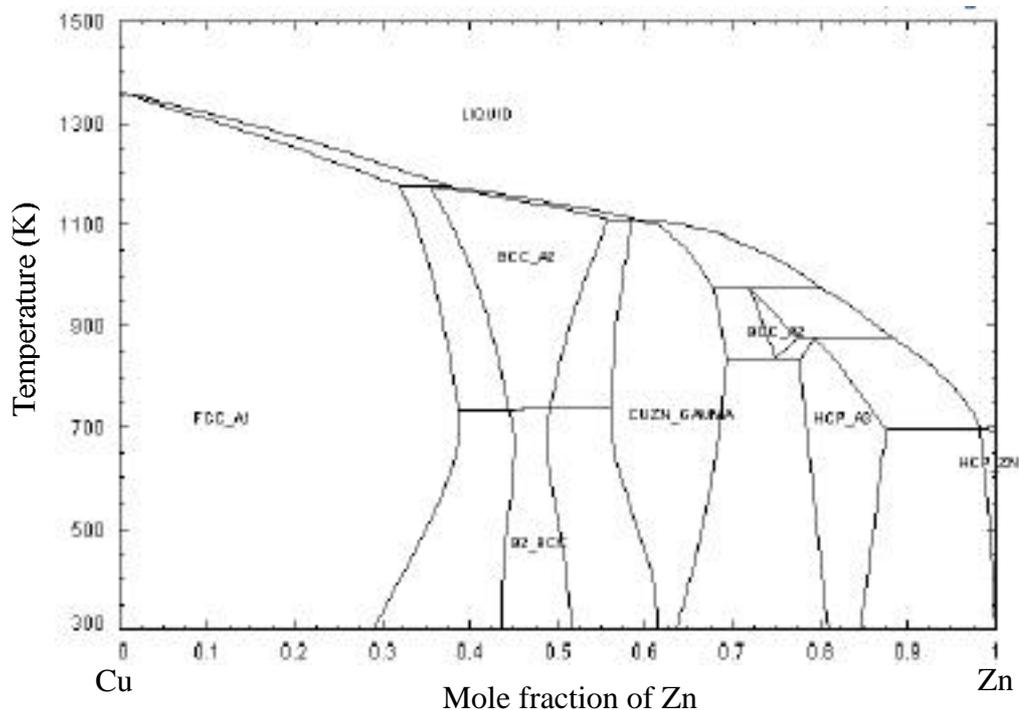
今、母相 A に Cu を選ぶ。Cu は IB 族に属するので、原子価は $Z_{Cu} = 1$ である。Zn は IIB 族に属しており、原子価は $Z_{Zn} = 2$ となる。よって、 f_{Zn} を Zn の原子分率（あるいはモル分率）とすると、Cu-Zn 2 元合金の価電子濃度は、

$$e/a = 1 + f_{Zn}$$

となる。Cu-Zn 合金の状態図を下に示す。この状態図からわかるように、おおよそ

- 1) $e/a < 1.4$ fcc 構造の 相 (Cu-Zn 固溶体)
- 2) $1.4 < e/a < 1.62$ bcc 構造の '相 (CuZn)
- 3) $1.62 < e/a < 1.75$ 複雑な立方晶の 相 (Cu_5Zn_8)
- 4) $1.75 < e/a$ 六方晶の 相 (CuZn_5)

となっている。



モット (Mott) とジョーンズ (Jones) によって分類された 、 、 相に対する価電子濃度 e/a の値を Table 1 に示す。様相は異なるが、IB 族である Cu、Ag、Au と他の多くの金属元素との関係において、上記と同様の傾向が見られる。この意味で、上記のルールに従うような合金相を電子相 (electronic phase) と呼び、多価の合金元素の添加によって導入された余剰の電子が、その数に見合った結晶構造を形成することを意味している。

また、溶媒元素よりも溶質原子の価数が高いときの方が、その逆のときよりも溶解度が大きい。

Table 3. Valence electrons per atom for β , δ and ϵ -phases.

| Alloy | Maximum e/a | Minimum e/a | Range of e/a |
|-------|---------------|---------------|----------------|
| Cu-Zn | 1.384 | 1.48 | 1.58-1.66 |
| Cu-Al | 1.408 | 1.48 | 1.63-1.77 |
| Cu-Sn | 1.270 | 1.49 | 1.67-1.67 |
| Cu-Ga | 1.406 | | |
| Cu-Si | 1.420 | | |
| Cu-Ge | 1.360 | | |
| Ag-Cd | 1.425 | 1.50 | 1.59-1.63 |
| Ag-Zn | 1.378 | | 1.58-1.66 |
| Ag-Hg | 1.35 | | |
| Ag-In | 1.40 | | |
| Ag-Al | 1.408 | | |
| Ag-Ga | 1.380 | | |
| Ag-Sn | 1.366 | | |
| Au-Zn | | 1.48 | |
| Au-Cd | | 1.49 | |
| Au-Al | | 1.37 | |

N. F. Mott and H. Jones, "The theory of the properties of metals and alloys", (Dover, New York, 1958), p.172

2 - 3 . 自己格子間原子 (self-interstitial atom)

fcc 結晶構造の金属において、格子間に自己原子を挿入する際のエネルギーについて考える。fcc 結晶構造においては立方晶の中心（八面体中心）に最大の隙間がある。原子半径を R とすると、格子定数 a は、

$$a = 2\sqrt{2}R$$

であり、格子間に入りえる原子の半径を R_i とすると、

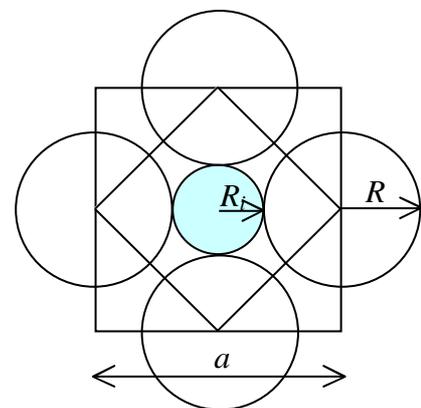
$$R_i = \frac{a - 2R}{2} = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0.414R$$

である。従って、八面体中心の格子間に自己原子を挿入するためには、周りの原子をひずまなければならない。このとき、先に用いた弾性論の結論から、まわりのひずみ場の弾性エネルギーを求めると、

$$E_{strain} = 2G \epsilon^2 (1 + \nu)^3$$

であり、ミスフィットひずみは

$$\epsilon = \frac{R - R_i}{R_i} = \frac{R - (\sqrt{2} - 1)R}{(\sqrt{2} - 1)R} = \sqrt{2}$$



となるから

$$E_{strain} = 4G (1 + \sqrt{2})^3$$

となる。例えば Al について計算すると、自己格子間原子の形成に伴う弾性エネルギーは

$$E_{strain} = 9.1 \times 10^{-19} \text{ J} = 5.7 \text{ eV}$$

であって、空孔の形成エネルギー（0.75eV）に比べて格段に大きいことがわかる。この弾性エネルギーを自己格子間原子の形成エネルギーとして、自己格子間原子の濃度 C_{SIA} を、

$$C_{SIA} = \exp \left(-\frac{E_{strain}}{k_B T} \right)$$

で求めると、室温で $C_{SIA} = 10^{-96}$ 、融点直下で $C_{SIA} = 10^{-31}$ であって非常に小さい。同様のことが他の金属についてもいえる。すなわち、自然界においては、金属中には、形成エネルギーが大きな自己格子間原子は形成されない。

金属において自己格子間原子が形成されるのは、原子炉における材料のように、高エネルギーの放射線の照射を受ける場合である。放射線の照射によって正規の位置から原子がはじき出されて、自己格子間原子が形成されるとともに、はじき出された位置には空孔ができる。この自己格子間原子と空孔の対のことを、フレンケル対 (Frenkel pair) あるいはフレンケル欠陥という。このように放射線の照射により格子欠陥が形成されることを照射損傷 (radiation damage) という。

2 - 4 . 格子間不純物原子

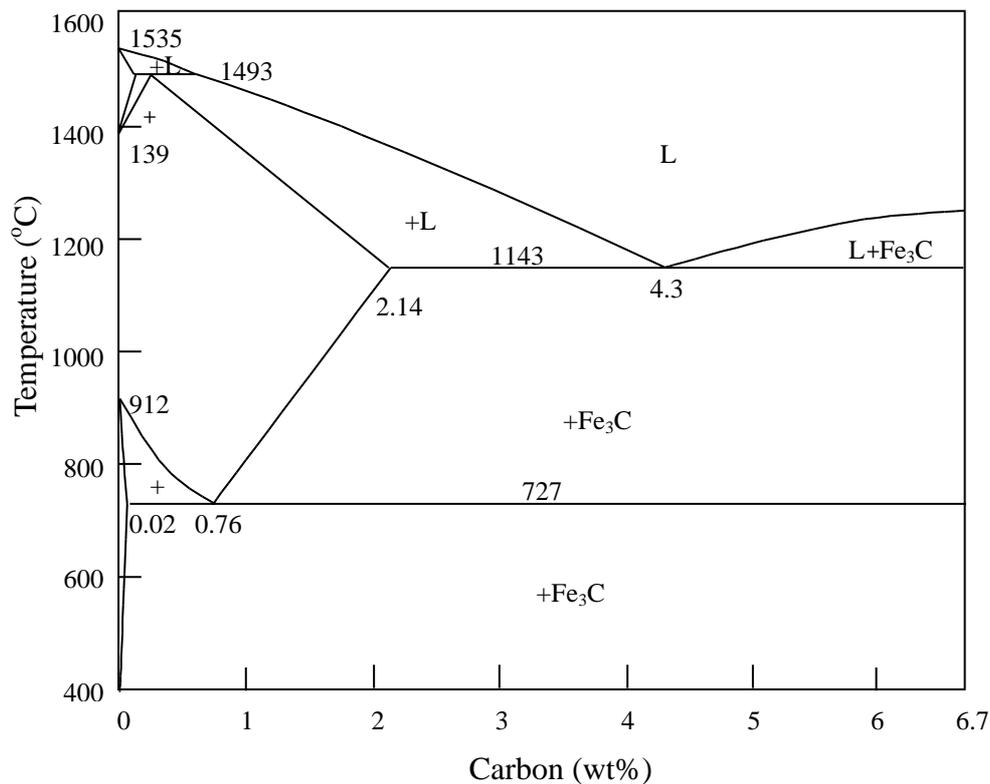
上に述べたように、fcc 結晶構造において格子間に入りえる原子の半径 R_i は、母相原子の半径 R の約 41% である。このことから、半径が小さい原子が不純物として格子間に入りうるということがわかる。このように原子半径が小さい元素として、

H、C、N、O

がある。

(1) - 鉄中の炭素原子

ここでは、実用的にもきわめて重要な鋼 (Fe-C 二元合金) 中の格子間不純物原子である C 原子について考える。純鉄は、912 より低温で体心立方晶 (bcc、body centered cubic) の相 (フェライト相、ferritic phase) であり、912 ~ 1394 まで fcc の相 (オーステナイト相、austenitic phase)、それから融点 1535 まで再び bcc の相になる。

Fe-Fe₃C 2元状態図

鉄に炭素を添加した際の Fe-Fe₃C 状態図は下のようになる。bcc の 相では、炭素の固溶度は 727 において最大で 0.022wt% である。これより低い温度では、C 原子は Fe 原子と化合物を作り、Fe₃C (セメントイト、cementite) を形成する。室温では C 原子は 相に殆ど固溶しない。727 以上の温度では、C 原子をより多く固溶する fcc の 相が安定となり、727 で 0.76wt% の C 原子を固溶し、1147 で最大 2.14wt% の C 原子を固溶する。より高温で安定な 相では、再び結晶構造が bcc になり、C 原子の固溶度は 1493 で最大 0.09wt% となる。C 原子の固溶度は、bcc、fcc の結晶構造における格子間隙の大きさと密接な関わりがある。

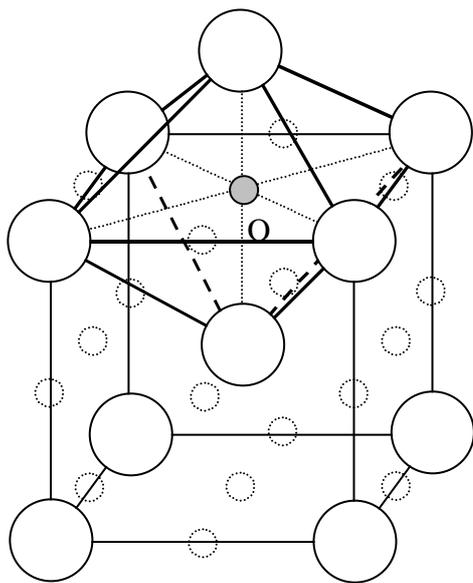
まず、bcc 構造の 相について考えられる格子間の位置は、次のページの中段のように 8 面体中心 O、4 面体中心 T があり、これらと等価な位置がそれぞれの図に描いてある。鉄原子が互いに接触する原子半径を R とすると、格子定数 a とは以下の関係がある。

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

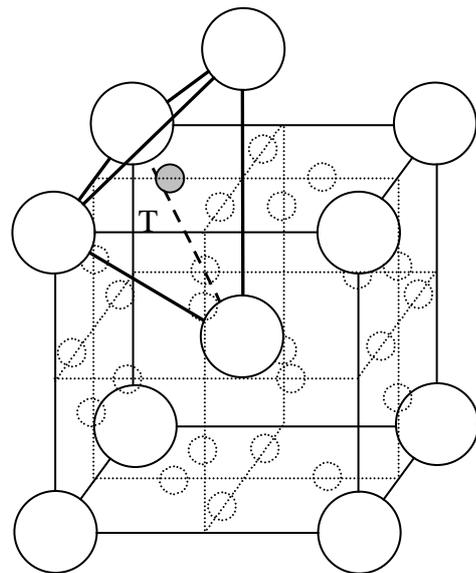
よって、八面体中心 O に入りうる不純物原子の半径 R_{oct} は、

$$R_{oct} = \frac{a - 2R}{2} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 R \quad 0.155R$$

である。Fe 原子の半径は $R = 0.124 \text{ nm}$ であるので、 $R_{oct} = 0.019 \text{ nm}$ である。ところが、C 原子の半径は $R_C = 0.072 \text{ nm}$ であり、 R_{oct} よりも約 3.5 倍大きいため、八面体中心には入りにくいと考えられる。一方、四面体中心 T に入りうる不純物原子の半径 R_{tet} は、 R_{oct} より約 1.9 倍大きく、 $R_{tet} = 0.036 \text{ nm}$ であるため、C 原子はこの位置に入りやすいと思われる。



bcc 中の八面体格子間位置

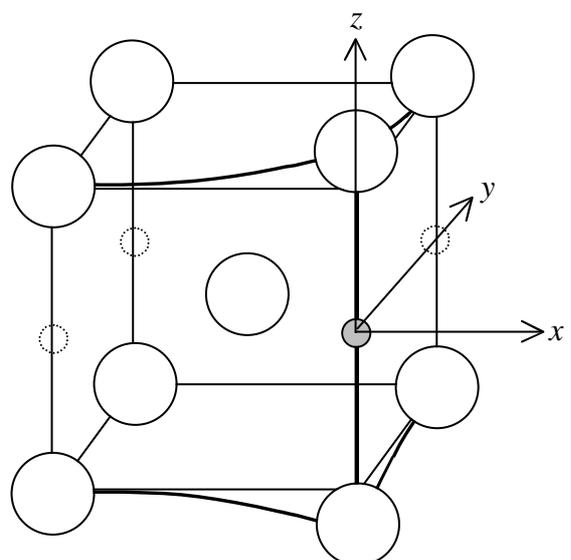


bcc 中の四面体格子間位置

しかし、実際には、相の鉄中には、C 原子は接触する Fe 原子が 4 個の四面体位置に入らず、接触する Fe 原子が 2 個である八面体位置に入る。このため、次の図のように、一つの $\langle 100 \rangle$ 方向 (図中の z 方向) に伸びが生じることになる。この伸びの量 c は

$$\begin{aligned} c &= 2(R + R_C) - a \\ &= 2 \times (0.124 + 0.072) - 0.287 \\ &= 0.105 \text{ nm} \end{aligned}$$

であり、C 原子と接触する両側の Fe 原子はそれぞれ 0.053 nm だけ変位する。これより、 z 軸方向のひずみは



$$z = \frac{c}{a} = 0.366$$

となる。

一方、これに垂直な他の 2 つの<100>方向（図中の x 、 y 方向）には、八面体は収縮する。すなわち、結晶格子は正方的にひずむことになる。このとき、 x 、 y 、 z 方向のひずみをそれぞれ x 、 y 、 z とすると、 $x = -y$ である。このとき、弾性エネルギーを最小にするためには、C 原子を挿入した後の八面体の体積を最小にするように、 xy 面内において C 原子と Fe 原子が接触するようにすればよい。このような Fe 原子の変位量は

$$a = -\frac{a}{\sqrt{2}} - R - R_C = -\frac{4}{\sqrt{6}} - 1 + \frac{R + R_C}{R}$$

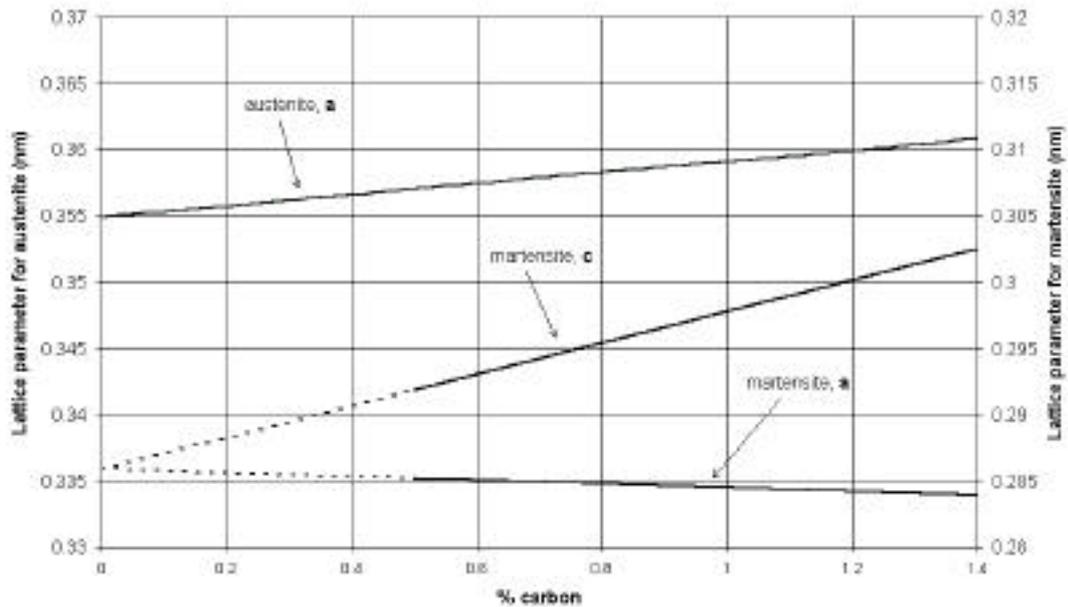
であるので、

$$x = -y = \frac{a}{a/\sqrt{2}} = -1 + \frac{\sqrt{6}}{4} \left(1 + \frac{R_C}{R} \right) = -0.032$$

となる。 z 軸方向の伸びに比べて x 、 y 軸方向は約 1/10 だけ小さく収縮する。

-Fe 中において、C 原子が八面体中心の格子間位置を占めることは、内部摩擦とうの実験によって確かめられている。また、高温で安定な fcc の 相では C 原子は 相よりもはるかに多く固溶するため、これを急冷する焼き入れ（quench）処理を施すと、相に過飽和に C 原子が固溶したマルテンサイト（martensite）相が形成される。マルテンサイト相では、つぎの図にあるように、C 原子の濃度とともに c 軸（上の図の z 方向）に大きな格子定数の増加が生じるのに対し、それとは垂直な格子定数 a （上の図の x 、 y 方向）は小さな減少に留まる体心正方晶（body-centered tetragonal cubic, bct）が形成される。このことから、C 原子が八面体中心の格子間位置を占めることが明かである。また、上で計算したように、マルテンサイト相では過飽和に導入された C 原子によるひずみをもたらされ、材料が硬くなる。

なお、C 原子の濃度が 0.25wt% 以下では、C 原子は x 、 y 、 z 方向のどちらに沿った八面体位置に入っても良いため、bct 構造を示さない。これ以上の濃度では、ひずみの異方性のために c 軸方向に沿った八面体位置に優先的に入る。これをツェナー（Zener）規則化とよぶ。



マルテンサイトの格子定数の炭素濃度依存性

さて、フェライト相中の C 原子は、八面体中心の格子間位置に入り、一つの<100>方向に大きなひずみを形成することがわかった。この弾性エネルギーを概算してみよう。今、体積 V の八面体の表面に p の圧力を付加して V だけ広げたものとする。この時に蓄えられた弾性エネルギーは、体積ひずみが V/V であるから、

$$E_{strain} = \frac{p(V/V)}{2} V$$

である。ここで、体積弾性係数を K とすると、圧力 p は

$$p = K \frac{V}{V} = \frac{E}{3(1-2\nu)} \frac{V}{V}$$

で表され、 $K = E/[3(1-\nu)]$ である。よって、上記の弾性エネルギーは

$$E_{strain} = \frac{EV}{6(1-2\nu)} \frac{V}{V}^2 V$$

で与えられる。先に求めたように、八面体の体積は

$$V = \frac{2}{3} a^3$$

であり、体積ひずみは、

$$\frac{V}{V} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta a}{a} \times 3 = 3 \times 0.032 = 0.096$$

となる。鉄のヤング率は $E_{Fe} = 210 \text{ GPa}$ 、ポアソン比は $\nu_{Fe} = 0.29$ であるから、上に代入して、

$$E_{strain} = W \quad 1.2 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.75 \text{ eV}$$

を得る。この弾性エネルギーが格子間 C 原子の形成エネルギーと仮定すると、C 濃度を C_C として、

$$C_C = \exp \left(-\frac{E_{strain}}{k_B T} \right)$$

とすると、723 K で、 $C_C = 0.0017 \text{ at\%} = 0.0036 \text{ wt\%}$ である。

実際には、先の Fe-C 状態図のように、723 K で 鉄中の C 原子が固溶度は最大であり、その濃度は 0.022 wt% である。これは格子間 C 原子の形成エネルギーが約 0.6 eV であることに相当する。この形成エネルギーを用いると、室温では $C_C = 2 \times 10^{-9} \text{ wt\%}$ であって、C 原子は 鉄中には殆ど固溶しない。このため、固溶限以上の C 原子は、熱平衡状態ではグラファイト (graphite) として、あるいは、準安定状態では Fe 原子との化合物であるセメントイト (Fe_3C , cementite) として析出する。

(2) 鉄中の格子間 C 原子

fcc 構造の 鉄中においても、格子間不純物原子が入りうる位置として、八面体中心 O と四面体中心 T がある。このうち、八面体中心の格子間隙に入りうる不純物原子の最大半径は先に求め、

$$R_{oct} = \frac{a - 2R}{2} = (\sqrt{2} - 1)R = 0.414R$$

であった。これより、鉄中では、 $R_{oct} = 0.051 \text{ nm}$ であり、

$$\begin{aligned} &= \frac{R_C - R_{oct}}{R_{oct}} = 0.40 \\ &= \frac{4 R_{oct}^3}{3} \end{aligned}$$

より、弾性ひずみエネルギーは

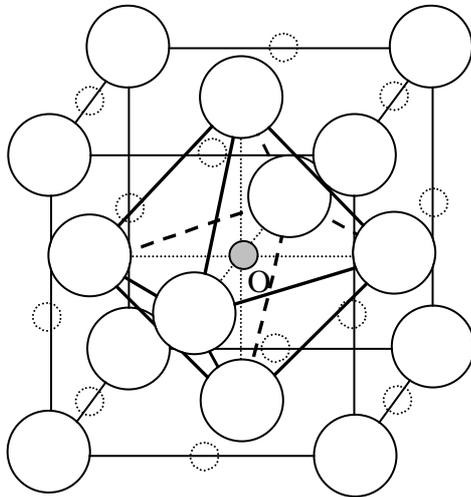
$$E_{strain} = 2G \quad (1 + \nu)^3 = 4.1 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.26 \text{ eV}$$

である。これを格子間 C 原子の形成エネルギーと仮定すると、その濃度 C_C は

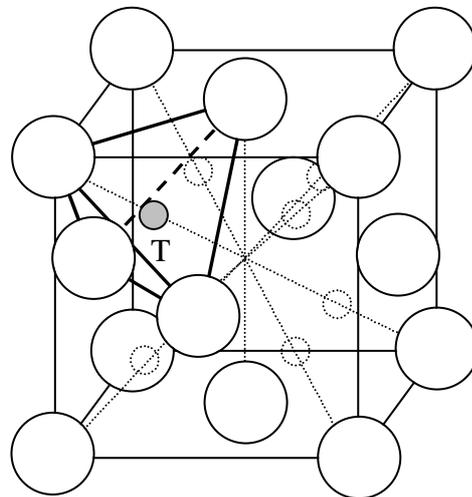
$$C_C = \exp \left(-\frac{E_{strain}}{k_B T} \right)$$

を用いて、723 K で $C_C = 5 \text{ at\%} = 1.1 \text{ wt\%}$ 、1147 K で $C_C = 12 \text{ at\%} = 2.9 \text{ wt\%}$ となる。先に示した状態図より、これらの温度ではそれぞれ $C_C = 0.76 \text{ wt\%}$ 、 $C_C = 2.2 \text{ wt\%}$ であり、上で計

算した値は大體一致する。一方、四面体中心 T の格子間隙に入りえる不純物原子の最大半径は、八面体中心の場合の約 1/2 であって、この位置には C 原子は入りにくい。



fcc 中の八面体格子間位置



fcc 中の四面体格子間位置

課題

- 1 . Al と Cu の 25 ~ 融点までの空孔の熱平衡濃度を求め、横軸に温度、縦軸に濃度とするグラフを描きなさい。また、空孔による原子の拡散が起こるのはおおよそ融点の半分の温度であるが、その温度での空孔濃度を求めなさい。
- 2 . A-B 二元系の固溶体において、B の原子分率（あるいはモル分率）を f_a とし、重量分率を f_w とするとき、 f_a と f_w の関係を求めなさい。ただし、A の原子量を M_A 、B の原子量を M_B 、アボガドロ数を N_{av} とする。
- 3 . 2 の結果を用いて、 γ -Fe と δ -Fe における炭素濃度が最大である時の炭素の原子分率を求めなさい。
- 4 . 鉄中の窒素原子は、炭素原子と同様に γ -Fe、 δ -Fe で八面体中心の格子間隙に入ることが知られている。窒素原子の半径を 0.65nm として、それぞれの相における固溶度を評価してみなさい。