

Segregation in ternary alloys under irradiation 照射下における三元合金の原子偏析についての研究

シェペレフ アレクサンダー

序論

この研究の目的は偏析への照射時の移動する格子間原子集合体への力学的なもの
と化学的な特性への影響について研究することです。

照射によって作られた点欠陥、面欠陥、微細構造やマイクロコンポジショナルは力学的に、
そして化学的な特性を変化させる。これらの中には欠陥のスウェリングや照射によるクリ
ープや融解した偏析や脆化をふくみます。偏析は欠陥が動く温度領域で起こります、そし
てそれは照射なしでは決して起こらない加算された重さが移動するメカニズムが現れる
ことによって起こります。

これらの重さの移動というメカニズムは合金のフラックスと非平衡の点欠陥の
シンクへのカップリングによって引き起こされます。照射によって誘起された偏析のモデ
ルは逆 Kirkendall 効果によっておこり、このことで照射下のモデル合金での元素の偏析に
ついて予想することにせいでこうしています。このモデルでは偏析は選択的な原子空孔のジ
ャンプの結果起こります。

しかし、高い照射フラックスや広い温度領域では格子間原子の移動はこのモデル
によらなければいけません。

論分の最初の項で三元合金のモデル結果が与えられています。線量の違いの効果
や照射かの粒界での複合物の変化について研究しています。2番目の章では格子間原子の
集合や移動の違いが合金モデルに含めています。3つ目の章では格子間原子の移動のメ
カニズムがランダム合金モデルに含めています。集合エネルギーを求めるために移動や格
子間原子ダンベルの交換を第一原理の電子構造に起因するものや分子動力学 (C PMD)
のプログラムを用いた計算を4章で行っています。

1 合金モデル

顕微鏡レベルでは結晶格子での点欠陥や溶質の集中は次のような式で表されます。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_k}{\partial t} &= -\nabla J_k \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\nabla J_i + P - RC_i C_v - Z_d^i D_i C_i \rho_d \\ \frac{\partial C_v}{\partial t} &= -\nabla J_v + P - RC_i C_v - Z_d^v D_v C_v \rho_d \end{aligned} \quad (1)$$

C_k は k (Fe, Ni, Cr)それぞれの集合, C_i は格子間原子の集合, C_v は原子の集合, J はフラッ
クスで、 t は時間です。 P 点欠陥生成率、 R 再結合率、 ρ_d 転位密度。 Z シンクの消失
率です。 J_i 格子間のフラックス (J_i), 空孔 (J_v) 溶質原子(J_k) は:

$$\begin{aligned} J_k &= -D_k \alpha \nabla C_k + C_k (d_{kv} \nabla C_k - d_{ki} \nabla C_i) \\ J_i &= -C_i \sum_k d_{ki} \alpha \nabla C_k - D_i \nabla C_i \\ J_v &= C_v \sum_k d_{kv} \alpha \nabla C_k - D_v \nabla C_v \end{aligned} \quad (2)$$

α は温度に依存するパラメーター D_j 拡散のインコフイーシエント性, 溶質原子では
 $D_k = d_{kv} C_v + d_{ki} C_i$, 格子間原子では $D_i = \sum_k d_{ki} C_i$ 空孔では $D_v = \sum_k d_{kv} C_v$ 。 d_{ki} と d_{kv} 原子の
拡散のインコフイーシエント性です。

線量の変化による影響のためにこの異なる数式によって低い線量の長い時間かけ
ての照射は複合物に大きな変化をもたらす。とくに、Fe-20Cr-25Ni における C r の結晶粒

界での枯渇は Ni (Fig.1)の集中に繋がっている。温度の影響で又、複合物での最も高い変化が低い線量率で起こる。偏析レベルの高い温度での現象は低い線量で重要になる偏析の影響で起こる。(Fig. 2).

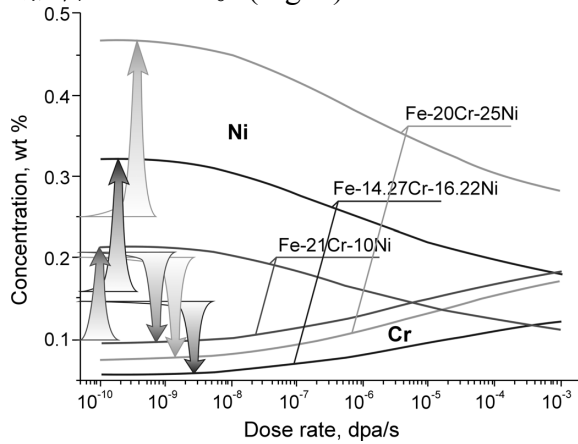


Fig. 1 560 K、1 dpa における照射後の粒界における Ni と Cr 偏析の線量依存性

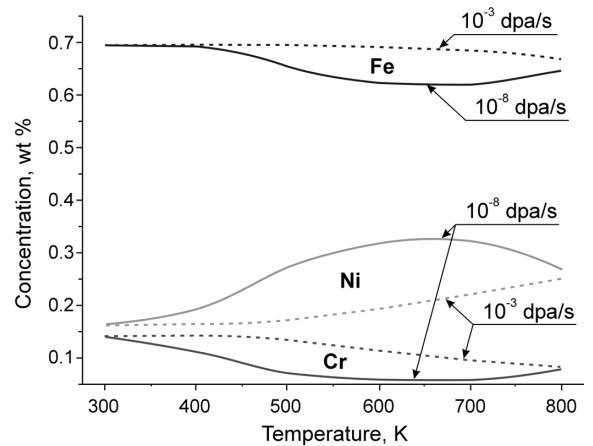


Fig. 2 照射後の Ni と Cr の結晶粒界における偏析 1 dpa で Fe-14.27Cr-16.22Ni 合金での温度依存性

このモデルによって格子間原子と空孔によって引き起こされる偏析のメカニズムが導かれる。しかし、格子間としてのそれぞれのものの移動パラメーターは同等に設定してある。このことによって格子間による偏析の引き起こしは無視されている。

Cr の空孔の交換率は Ni のそれよりも高い。それゆえ、欠陥によって引き起こされた偏析のメカニズムによって結晶粒界で Cr は枯渇し、Ni は過剰になる。

2 格子間原子集合体の移動

古典的な格子間原子クラスターは欠陥への拡散のときランダムに衝突する。Ni の格子間が遠視集合体のモデルで優先的な形成が推測される。それらは単一の格子間原子と同じ可動性に設定される。

格子間原子複合体や点欠陥の集合体は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_k}{\partial t} &= -\frac{1}{N} \nabla J_k \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\frac{1}{N} \nabla J_i + P - RC_i C_v - Z_d^i D_i C_i p_d + C_2 (2E_i^2 + \beta_v^2 - \beta_i^2) + C_3 (E_i^3 - \beta_i^3) - \beta_i^1 C_i - \beta_i^4 C_4 \\ \frac{\partial C_v}{\partial t} &= -\frac{1}{N} \nabla J_v + P - RC_i C_v - Z_d^v D_v C_v p_d - \beta_v^2 C_2 - \beta_v^3 C_3 - \beta_v^4 C_4 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= -\frac{1}{N} \nabla J_2 + \beta_i^1 \frac{C_1}{2} + C_3 (\beta_v^3 + E_i^3) - C_2 (\beta_v^2 + \beta_i^2 + E_i^2) \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} &= -\frac{1}{N} \nabla J_3 + \beta_i^2 C_2 + \beta_i^4 C_4 - C_3 (\beta_v^3 + \beta_i^3 + E_i^3) \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} &= -\frac{1}{N} \nabla J_4 + \beta_i^3 C_3 + \beta_v^4 C_4 - C_4 \tau_4^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

C_2 は 2 格子間の集中で、 C_3 3 格子間の集中で、 C_4 4 格子間の集中です。レートはサイズ j の格子間原子集合体と 2 あるいは 3 格子間原子の熱による転移の点欠陥への衝突を一定にする。:

$$\beta_{i,v}^j = \frac{z_{i,v}^j D_{i,v} C_{i,v}}{a_0^2}; \quad E_i^{2,3} = \frac{D_i}{a_0^2} \exp\left(-\frac{E_{2,3}^b}{kT}\right) \quad (4)$$

τ_4 は最初の障害となるループサイズの成長に反する 4 格子間の寿命です。

格子間原子 集合体と点欠陥の集中の図です。
 Fe - 14.27Cr - 16.22Ni, 線量 1 dpa, 温度 700K

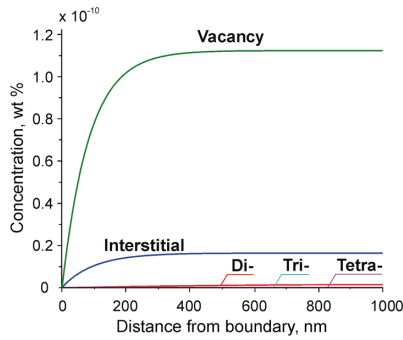


Fig. 3 Dose rate = 10^{-10} dpa s^{-1}

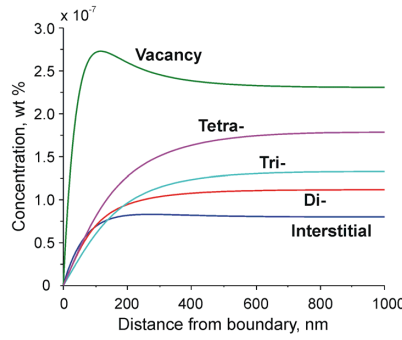


Fig. 4 Dose rate = 10^{-6} dpa s^{-1}

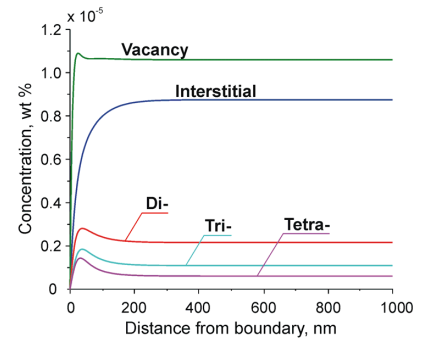


Fig. 5 Dose rate = 10^{-3} dpa s^{-1}

高い線量率で欠陥の集中は結晶粒界のみに起こる。Ni クラスターの高い密度での集合はNi の偏析を引き起こす。

Ni - Ni 集合体 の偏析上での影響
 Fe-14.27Cr-16.22Ni, 線量 1 dpa, 温度 700K

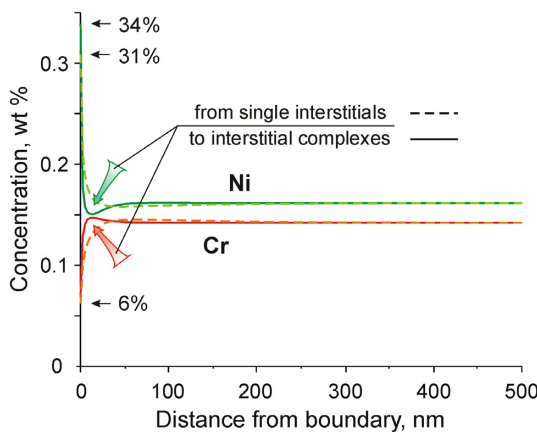


Fig. 6 格子間原子の移動エネルギーは 1.1 eV

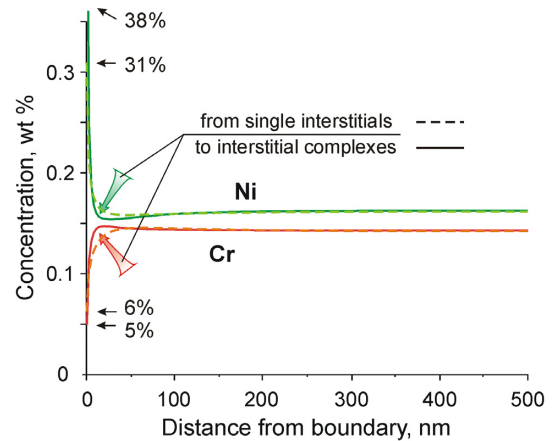


Fig. 7 格子間原子の移動エネルギーは 0.85 eV

Ni 格子原子集合体のフラックスによって結晶粒界でのNi の集中が上昇する。

3. 格子間原子の移動のメカニズム

高い線量率、特に fcc 合金の格子間原子はダンベルと言う2つの原子が一つの格子サイトを占めるという役割を果たす。これらの原子は格子間原子のメカニズムで移動する。格子間原子の移動においてダンベルの一つの原子は隣接する格子サイトに新しいダンベルをそこに作って移動し、残ったもう一つの原子が格子サイトに戻ってくる。偏析の三元合金の修正モデルでは原子や点欠陥の時間や空間的な成長は格子間原子の移動は格子間原子のメカニズムを通して起こると考えられる。

Fcc 三元合金は3つのタイプの原子が含まれていると考えられている。(AとBとC) それらは6つのタイプのダンベルを形成する。(AA, AB, AC, BB, BC と CC)。これらのダンベルの可能な展開は描かれている。ダンベルは3つの異なる種類のジャンプをする。それはケージモーション、回転、転移です。ケージモーションだけが回転と関わって超距離の移動を導く。そのような移動は移動エネルギー E_i^M によって決められる。ダンベルの転移によってダンベルタイプのコンバージョンやコンバージョン エネルギー E_i^C のフラックスの同等性で決められる。

ランダム合金と言うものが考えられAやB、Cと言った格子サイズの占有可能性

はそれらの集中と同様に単純に推測される。格子間原子ダンベルのフラックスは下のよう
に与えられる。：

$$J_{iAA} = -D_{iAA}(C_A \nabla C_{AA} - C_{AA} \nabla C_A) - D(AA \rightarrow AB)(C_B \nabla C_{AA} - C_{AA} \nabla C_B)/2 - D(AA \rightarrow AC)(C_C \nabla C_{AA} - C_{AA} \nabla C_C)/2 - D(AB \rightarrow AA)(C_A \nabla C_{AB} - C_{AB} \nabla C_A)/2 - D(AC \rightarrow AA)(C_A \nabla C_{AC} - C_{AC} \nabla C_A)/2 \quad (5)$$

この式の最初の右側の因子はA Aダンベルの拡散によるフラックスの影響による
ものです。次の因子はすべての可能なA Aダンベルの交換によるものを描いたものです。
[6,7]. 1/2 因子は必要である。なぜなら格子間原子ダンベルの移動はダンベルの一つの原子
が隣のサイトに移動するジャンプによって引き起こされるからです。

J_{iBB} と J_{iCC} の表現によって単純にかける。

$$J_{iAB} = J_{iABA} + J_{iABB} + J_{iABC}, \quad J_{iAC} = J_{iACA} + J_{iACB} + J_{iACC}, \quad J_{iBC} = J_{iBCA} + J_{iBCB} + J_{iBCC} \quad (6)$$

$$J_{iABA} = -D_{iAB}(C_A \nabla C_{AB} - C_{AB} \nabla C_A) - D(AB \rightarrow BB)(C_B \nabla C_{AB} - C_{AB} \nabla C_B)/2 - D(BB \rightarrow AB)(C_A \nabla C_{BB} - C_{BB} \nabla C_A)/2 \quad (7)$$

J_{iABB} , J_{iABC} , J_{iACA} , J_{iACB} , J_{iACC} , J_{iBCA} , J_{iBCB} と J_{iBCC} の表現は単純にかける。

この表現においてDは拡散の係数でCは C_{AB} と比較して J_{iABA} の集中によるダンベル
の移動過程によって起こる。それは、A BダンベルにおいてA原子が残ってB原子がジ
ャンプしてA原子にA Bダンベルが形成される移動過程です。

格子原子の空孔の交換による移動はランダム合金モデルによって

$$J_v = -(D_{vA}C_A + D_{vB}C_B + D_{vC}C_C)\nabla C_v + D_{vA}C_v\nabla C_A + D_{vB}C_v\nabla C_B + D_{vC}C_v\nabla C_C \quad (8)$$

更なるフラックスによって空孔メカニズムによって原子のフラックスが解け、 C_A
の変化はA Aダンベルの移動によって起こる。それはAタイプの原子が開放され、単純に
ダンベルの移動や集中によって C_B と C_C が変わるからです。

$$J_A = -D_{vA}C_v\nabla C_A + D_{vA}C_A\nabla C_v - J_{iAA} - J_{iABA} - J_{iACA} \quad (9)$$

$$J_B = -D_{vB}C_v\nabla C_B + D_{vB}C_B\nabla C_v - J_{iBB} - J_{iABB} - J_{iBCB}$$

$$J_C = -D_{vC}C_v\nabla C_C + D_{vC}C_C\nabla C_v - J_{iCC} - J_{iACC} - J_{iBCC}$$

濃度方程式.

フラックスによる点欠陥生成について結合すると、格子間原子ダンベルと空孔やコ
ンバージョンの格子間原子型ダンベル間での集合は下のような式によって書ける。

$$\frac{\partial C_{iAA}}{\partial t} = -\nabla J_{iAA} + C_A^2 P - R_{AA} - K_2(AA \rightarrow AB)C_B C_{iAA} + K_2(AB \rightarrow AA)C_A C_{iAB} \quad (10)$$

$$- K_2(AA \rightarrow AC)C_C C_{iAA} + K_2(AC \rightarrow AA)C_A C_{iAC}$$

$$\frac{\partial C_{iBB}}{\partial t}, \frac{\partial C_{iCC}}{\partial t}, \frac{\partial C_{iAB}}{\partial t}, \frac{\partial C_{iBC}}{\partial t} \text{ and } \frac{\partial C_{iAC}}{\partial t} \text{ は単純に.}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = -\nabla J_v + (C_A + C_B + C_C)^2 P - R_{AA} - R_{BB} - R_{CC} - R_{AB} - R_{AC} - R_{BC} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\nabla J_A - (2C_A^2 + 2C_A C_B + 2C_A C_C)P + 2R_{AA} + R_{AB} + R_{AC} + K_2(AA \rightarrow AB)C_B C_{iAA} \quad (12)$$

$$- K_2(AB \rightarrow AA)C_A C_{iAB} + K_2(AB \rightarrow BB)C_B C_{iAB} - K_2(BB \rightarrow AB)C_A C_{iBB} + K_2(AA \rightarrow AC)C_C C_{iAA}$$

$$- K_2(AC \rightarrow AA)C_A C_{iAC} + K_2(AB \rightarrow BC)C_C C_{iAB} - K_2(BC \rightarrow AB)C_A C_{iBC} + K_2(AC \rightarrow BC)C_B C_{iAC}$$

$$- K_2(BC \rightarrow AC)C_A C_{iBC} + K_2(AC \rightarrow CC)C_C C_{iAC} - K_2(CC \rightarrow AC)C_A C_{iCC}$$

$$\frac{\partial C_{iB}}{\partial t} \text{ と } \frac{\partial C_{iC}}{\partial t} \text{ の表現は単純に}$$

$$R_{AA} = [K_{iAA}C_A + K_1(AA \rightarrow AB)C_B + K_{iA}C_A + K_{iB}C_B + K_1(AA \rightarrow AC)C_C + K_{iC}C_C]C_{iAA}C_v \quad (13)$$

R_{BB} , R_{CC} , R_{AB} , R_{AC} and R_{BC} は単純に

ここで、 P 欠陥生成率, K_I は再結合率, K_2 はダンベルの変換率定数, そして R はダンベ

ルの結果への再結合率。 α はダンベルと空孔の再結合率です。

拡散のインコヒーレントや率定数は数式によって

$$D_n = \alpha_n v_n \exp(-E_n^m / kT), \quad D_n(\text{conv.}) = \alpha_n v_n \exp(-E_n^c / kT) \quad (14)$$
$$K_n = \alpha_n v_n \exp(-E_n^c / kT), \quad K_n(\text{conv.}) = \alpha_n v_n \exp(-E_n^m / kT)$$

α は幾何学的 因子, v ジャンプ周期, E^m は移動エネルギー, E^c ダンベル コンバージョンエネルギー. はすべてのタイプのダンベルの移動

4.格子間原子ダンベルの移動や結合のエネルギー形成

C PMDによる電子構造へのアプローチは Hohenberg-Kohn-Sham 平面波の密度関数理論/ スードポテンシャル インプリメンテーション と一般化グラジエント近似です。

エネルギーや力やストレススードポテンシャル,粒界条件や最適化手順や並列化などなどは

この得意な電子状態問題に結論を与える。Fe, Cr や Ni 原子への Vanderbilt の ウルトラスフト スードポテンシャル (GGA PW91)を使うことによってこのコードは作られている。原子レベルのシミュレーションにおいて点欠陥はシミュレーションブロックの真ん中にあり、ブロック全体のエネルギーは原子の転移が結晶粒界情景に選択され最小となるようにされている。移動エネルギーは緩和された 格子の 最も近いサイト でエネルギーバリアの高さ (鞍点)である。

結論

照射による析出生成の格子間原子移動の貢献は fcc の三元合金によってなされる。格子原子集合体のもでるや拡散や格子間原子ダンベルのコンバージョンは表現される。

Ni-Ni カップリングは双方に最も重要なモデルです。格子間原子クラスターの表現や進化や移動は特に低い線量率では偏析モデルで考えなければならない。低いフラックスでは析出が起こされる。ループの成長や転位密度はフラックスに敏感で結晶粒界の析出には高い線量率では強く影響しないと言えます。

References

- [1] R.A. Johnson and N.Q. Lam, Phys. Rev. B13 (1976) 4346.
- [2] A.N. Orlov et al., Rad. Ef. 97 (1986) 45.
- [3] H. Wiedersich et al., J. Nucl. Mater. 83 (1979) 98.
- [4] A.D. Marwick, J. Phys. F: Metal Phys., 8 (1978) 1849.
- [5] J.M. Perks et al., (1986) AERE Harwell Report AERE-R 12121.
- [6] S.M. Murphy, J. Nucl. Mater. 182 (1991) 73.
- [7] T. Hashimoto et al., J. Nucl. Mater. 225 (1995) 108.
- [8] P.H. Dederichs et al., J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 176.
- [9] R.E. Stoller and G.R. Odette, ASTM STP 955, (1987) 371.
- [10] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471.
- [11] J. Hutteret et al., CPMD code, Stuttgart IBM Zurich Research Laboratory, (1990-1996).
- [12] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.