銅結晶における微小応力下での転位の挙動

太田道雄* 美浦康宏** 喜代永 明***

Michio Ohta, Yasuhiro Miura and Akira Kiyonaga : Dislocation Motion in Copper under Small Stress. Dislocation motion in copper was studied by dislocation-etching before and under loading, and also after unloading.

Copper single crystals (nominally 99.999% Cu) were first grown in vacuum by the Bridgman technique and parallelepipeds were cut out and polished by an acid saw and an acid polisher. The parallelepipeds were then subjected to thermal cyclic annealing. Final dimensions and dislocation density of the specimen crystals were approximately $5 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$ and $1 \times 10^3/\text{cm}^2$, respectively. Small tensile stress was applied by hanging a small weight.

Principal results were as follows;

(1) Dislocation locking force due to impurity atoms and lattice frictional force were estimated to be less than 0.46 g/mm^2 and 0.20 g/mm^2 , respectively.

(2) Both grown-in and multiplied dislocations were observed to move backward after unloading; multiplied dislocations more frequently.

(3) Main obstacles to moving dislocations are probably forest dislocations.

(Received June 2, 1972)

I. 緒 言

転位の運動に対する障害物が何であるかということは、結晶塑性における最も基本的な問題である。

一般的に純粋といわれる結晶における障害物として考えられるものは、主として次の3種類である。

- (1) 不純物原子またはその集合体
- (2) 格子摩擦力
- (3) 他の転位との相互作用

不純物原子は転位を固着する効果とその運動に対する摩擦力的効果を有すると考えられる。LiF等のイオン結晶やGe, Si等のダイヤモンド型結晶においては格子摩擦力の転位の運動抵抗への寄与が大きいことは知られている⁽¹⁾。またAl合金や軟鋼等においては溶質原子による転位固着効果がみとめられている⁽²⁾。銅等の軟らかい金属結晶における研究は少ないが、格子摩擦力が小さいことは銅中の転位の運動速度が大きいこと⁽³⁾、降伏応力の温度、歪速度依存性が小さいこと⁽⁴⁾等からまず間違いないと考えられる。

しかしいかなる結晶においても上記(1)~(3)の効果は完全には無視できない。

結晶の降伏機構を解明する場合、転位の運動に対する主な障害物が何であるかという問題は必ず解決しておかねばならない問題である。何故ならばそれ自身が降伏機構に直接している可能性が大きいからである。

Young⁽⁵⁾や丸川⁽⁶⁾は銅結晶においては不純物原子による転位固着力が降伏応力を支配するとしている。

銅における低応力下での転位の挙動の観察は、高完全度結晶が得難かったことと試料取扱上の技術的困難さからあまり多くの例をみない。古くはYoung⁽⁷⁾が銅単結晶に曲げ変形を与えエッチピット法で観察したものがある。Youngは初期転位密度が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4/\text{cm}^2$ の試料に4点支持ジグを用いて曲げ変形を与え次の結果を得た。

(1) 最大分解剪断応力 5.2 g/mm^2 で約1%の転位が運動した。分解剪断応力の大きいすべり系の転位の運動が大部分でありその運動距離も他のすべり系転位にくらべて大きかった。

(2) 曲げジグの支点に接触した部分に形成された新しい転位の方が古い転位(as-grown転位)よりも運動しやすかった。

(3) 異なった単結晶から切り出した試料や初期転位密度が異なる試料においても転位の運動開始応力はほぼ 4 g/mm^2 であった。

(4) 除荷重による転位のback motion(元の位置への復帰)は $\tau = 10 \text{ g/mm}^2$ でみとめられた。

Youngは以上の結果からas-grown転位は不純物原子に

* 九州大学工学部, 現在: 九州大学歯学部(Faculty of Engineering, Kyushu University. Present address: Faculty of Dentistry, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学工学部(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学大学院(Graduate School, Kyushu University, Fukuoka)

(1) W.G. Johnston and J.J. Gilman : J. Appl. Phys., **30** (1959), 129.

(2) A.H. Cottrell : *Report on the Strength of Solids*, London, Physical Society, (1948), 30.

(3) K. Marukawa : Tech. Rep. T.S.S.P., A (1966), No. 222.

(4) 鈴木: 格子欠陥と金属の機械的性質, 金属学会編, 丸善, (1967), 217.

(5) F.W. Young, Jr. : J. Appl. Phys., **33** (1962), 963.

(6) 丸川: 金属学会会報, **8** (1969), 569.

(7) F.W. Young, Jr. : J. Appl. Phys., **32** (1961), 1815.

よって固着されており、 $\tau=4\text{ g/mm}^2$ 以上の応力付加によってはじめてその位置から脱出出来ると結論した。

次に丸川⁽⁸⁾は Young と同様に曲げ試験を行ない、 $\tau=5\text{ g/mm}^2$ の応力で as-grown 転位の数%が運動開始することを観察した。またすでに転位の増殖が開始した試料に $\tau=10\text{ g/mm}^2$ の応力(増殖開始応力以下)を付加し除荷重した際に転位の back motion をみとめたが、焼鈍結晶中の as-grown 転位では同じ $\tau=10\text{ g/mm}^2$ の応力付加、除荷重でも全く back motion をみとめてはいない。さらに丸川は試料にパルス応力を与え最長運動距離を応力付加時間で除し $\tau=12\text{ g/mm}^2$ の時の転位の運動速度は約 87 cm/sec であるとした。

Washburn⁽⁸⁾⁽⁹⁾らは曲げ試験による punched prismatic 転位の挙動から転位の運動開始応力を 2.5 g/mm^2 とした。また彼らは歪感度 $\sim 10^{-9}$ のひずみ計を用いて多結晶銅のねじり試験を行ない、みかけ上の弾性限が 2 g/mm^2 であることから転位の運動開始応力もほぼそれに近い値であろうとしている。

我々のグループ⁽¹⁰⁾は軸方位 $\langle 110 \rangle$ 付近、初期転位密度がほぼ $10^3/\text{cm}^2$ の試料に τ_p (1 次すべり系に働く剪断応力) $=1\text{ g/mm}^2$ の死荷重を与える引張変形を行ない共転すべり系転位の運動をみとめた。 $\tau_p=1\text{ g/mm}^2$ のとき、Schmid factor を考慮すると共転すべり系転位に働く剪断応力は約 0.2 g/mm^2 であるからこの結晶中の転位は 0.2 g/mm^2 以下の応力で運動を開始したことになる。

本研究では、高完全度純銅単結晶に微小応力 ($\tau_p < 1\text{ g/mm}^2$) を付加した時の転位の挙動をしらべ転位の運動に対する障害物について検討した。

II. 実験方法

99.999% Cu の高純度電解銅を灰分 20 ppm 以下の高純度黒鉛坩堝に入れ、 $2 \times 10^{-5}\text{ mm Hg}$ の真空中で溶解し、引上げ速度 6 cm/hr のシリコニット炉を用い、Bridgman 法により単結晶を作製した。

この単結晶の形状は先端が円錐形をした直径 20 mm、長さ約 100 mm の丸棒である。この結晶を HNO_3 を用いた無歪切断機により切断し、無歪研磨盤で化学研磨液 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : 40\%$, $\text{HNO}_3 : 50\%$, $\text{CH}_3\text{COOH} : 10\%$, $\text{HCl} : 0.01 \sim 1.5\%$) を用いて表面が $\{111\}$ 面に平行な 2 本の角柱試料に仕上げた。

この試料の転位密度および亜結晶粒界長さを減少させるため熱サイクル焼鈍⁽¹¹⁾を行なった。

Table 1 に試料の寸法、初期転位密度および軸方位を示す。なお両試料とも亜結晶粒界は 1 本も含まれていなかった。

- (8) P. Petroff and J. Washburn : J. Appl. Phys., **37** (1966), 4986.
 (9) R. F. Tinder and J. Washburn : Acta Met., **12** (1964), 129.
 (10) 頼田, 北島, 海江田 : 金属学会誌投稿中。

Table 1 Dimension, initial dislocation density and orientation of specimens

	Dimension (mm ³)	N_0 (cm ⁻²)	Orientation
No.1	$5.8 \times 4.6 \times 50$	1.21×10^3	$\langle 110 \rangle \sim 14^\circ$
No.2	$5.3 \times 3.9 \times 50$	1.47×10^3	$\langle 110 \rangle \sim 15^\circ$

転位の観察は No.1 結晶では Young の液⁽¹²⁾, No.2 結晶では Livingston の液⁽¹³⁾ によるエッチピット法で行なった。

引張応力付加は死荷重を試料に加えることにより行なった。先ず電解研磨した試料を as-grown 転位の位置を知るために腐食する (1 回腐食)。次に腐食液中で加荷重する (2 回腐食)。この 2 回目の腐食によって加荷重中の転位の位置にエッチピットが出現する。さらに荷重を除いたのち再度腐食を追加する (3 回腐食)。この腐食では除荷重によって back motion した転位の位置を知ることができる。上記の過程を終えた後 $\{111\}$ 面全面の顕微鏡写真を撮影し、写真上で転位の挙動をしらべた。なお顕微鏡写真は倍率 100 倍で $5 \times 30\text{ mm}^2$ の面積を撮影し、この全領域中の全転位についてその挙動を検討した。Fig. 1 に加荷重下での試料の腐食の様子を示す。

Fig. 1 Specimen under load

No.1 結晶では荷重として 40 g の分銅を用いた結果、主すべり系に働く剪断応力 (τ_p) が 0.6 g/mm^2 であった。No.2 結晶では 20 g の分銅を用いたので $\tau_p=0.40\text{ g/mm}^2$ であった。No.1 結晶では三重腐食後(除荷重後) as-grown 転位 (3 回腐食されたピット) と加荷重により運動した転位 (2 回腐食されたピット) の区別が困難であったので、No.2 結晶では加荷重前に一重腐食後 $\{111\}$ 面全面の顕微鏡写真を撮影し as-grown 転位の位置を記録した。

以上の実験後観察されるエッチピットの大きさおよび形状を Fig. 2 に示す。

- (11) 北島, 太田, 海江田 : 金属学会誌, **32** (1968), 164.
 (12) F. W. Young, Jr. : J. Appl. Phys., **32** (1961), 192.
 (13) J. D. Livingston : J. Appl. Phys., **31** (1960), 1071.

Fig. 2 Single, double and triple etched pits

なお焼鈍後のすべての操作(チェック取付け, 電解研摩, 腐食, 加荷重, 除荷重および検鏡)には細心の注意が払われた。

III. 実験結果

1. No.1 結晶

No.1 結晶においては加荷重前後での転位の位置的対応(as-grown の位置と加荷重によって移動した位置の対応)をつけることが困難であった。これは転位の運動距離が非常に大きかったことに起因するが結晶の表面状態及び腐食の条件が十分でなかったことも関係していると思われる。観察した約 10 mm² の領域中で as-grown ピットの数 (N_0) は 113 個であり, そのうち flat bottom のピットの数 (N_s) は 33 個であった。従って転位の運動割合 N_s/N_0 は 29.7% となり $\tau_p = 0.61 \text{ g/mm}^2$ の応力で as-grown 転位の約 30% が運動したことになる。運動しなかったものの中に除荷重によって完全に元の位置に復帰したもの (Fig. 2, (d)) が含まれていれば実際にはこの割合はもっと大きくなる。この試料では除荷重後の腐食時間が短かったため一重腐食ピット (back motion した転位の位置を示す) がほとんど観察されなかった。完全に元の位置に復帰した転位の例はクリティカルすべり系について一つだけみられた (Photo. 1)。

主すべり系転位で運動前後の位置の対応がついたものは, すべて運動後除荷重しても back motion が見られなかった (Photo. 2)。

Photo. 1 Dislocation returned to the original point (Specimen No.1)

Photo. 2 Dislocation with no back motion (Specimen No.1)

2. No.2 結晶

三重腐食後(除荷重後)試料の長さ方向の一端で主すべり方向に二重腐食ピットの長い列が観察された。このことは一重腐食後(加荷重前)での検鏡時に何らかの応力が局所的に加わったため転位増殖が生じたものと考えられる。よって局所的応力付加の影響が少ないと考えられる試料の他端領域で転位の運動の観察を行なったがこの領域においても加荷重前にどれだけの応力が加わったのかは正確には不明である。

Table 2 に各大きさのピットの数を示す。

転位の運動前後で位置の対応がついたものについてその運動距離と back motion の距離を Table 3 に示す。

Table 2 Number of etch pits and percentage of moved dislocation

	No. of etch pits	$(N_s/N_0) \times 100$
Triple etched (as-grown)	Sharp + flat 163 Flat 33	20.2
Double etched (under load, τ_x or τ_d)	Sharp + flat 59 Flat 20	33.9
Single etched (unloaded)	27	

Table 3 Distance of dislocation motion

Prim. $\phi = 0.404$			Crit. $\phi = 0.303$			Conj. $\phi = 0.242$		
	$D_f (\mu)$	$D_b (\mu)$		$D_f (\mu)$	$D_b (\mu)$		$D_f (\mu)$	$D_b (\mu)$
1	386.6	0	1	33.3	0	1	16.7	0
2	138.7	0	2	20.0	0	2	10.0	0
3	110.0	0	3	10.0	0			
4	326.7	0	4	110.0	0			
5	266.0	60.0	5	226.7	0			
6	260.0	16.7	6	20.0	0			
7	190.0	0	7	40.0	0			
8	73.3	0						
9	346.7	13.3						
10	373.3	143.3						
11	20.0	0						
12	60.0	0						
13	46.6	0						
Ave.	200.0	58.3		65.7	0		13.4	0

D_f : Distance of forward motion

D_b : Distance of backward motion

ϕ : Schmid factor

Table 3 から個々の転位によってその運動距離は異なり広い範囲でばらついているが、各すべり系での平均値は Schmid factor の大きさの順に従っていることがわかる。

Photo. 3 に主すべり系転位の運動と back motion の例を示す。互いに近くにあり同程度の距離運動した二つの転位でその back motion の距離は大きく異なっている。

Photo. 4, Photo. 5 にクリティカルおよび共転すべり系転位の運動の例をそれぞれ示す。

Photo. 6 に転位の増殖が生じた領域での転位分布を示す。増殖は一つのすべり面上のみではなく、或る幅を持った帯状領域で開始している。

また多くの増殖転位が back motion していることがわかる。

Photo.3 Dislocation partly returned (Specimen No.2)

Photo.4 Dislocation motion in critical slip system (Specimen No.2)

Photo.5 Dislocation motion in conjugate slip system (Specimen No.2)

Photo.6 Back motion of multiplied dislocations. Some examples are marked with arrows (Specimen No.2)

IV. 考 察

1. No.1 結晶について

結晶においては $\tau_p = 0.61 \text{ g/mm}^2$ の応力付加で約 30% もの as-grown 転位が運動を開始した。No.1 結晶の軸方位はステレオ三角形のほぼ中央に位置し (Table 1 参照)、単一すべりに最も適した方位である。エッチピットとして観察される転位は交差すべり面以外の三つのすべり面上に存在する合計 9 種類の異なったパーガース・ベクトルを持つ転位であり、No.1 結晶の場合そのうちの一つ (主すべり系) が他に比べてはるかに大きい剪断応力を受けることになる。したがって 9 種類の転位が試料中に均一に分布していると仮定すれば as-grown 転位のうち、 $\frac{1}{9} \approx 11\%$ が運動すれば主すべり系転位はすべて運動したと考えてよい。No.1 結晶では $\tau_p = 0.61 \text{ g/mm}^2$ で約 30% の as-grown 転位が運動した。このことは多少の転位の偏在を考慮しても主すべり系転位はほとんど運動したと考えてよい。このことから不純物による転位固着効果があったとしてもそれは、 0.6 lg/mm^2 以下であると結論出来る。主すべり系に次いで大きい剪断応力を受けるクリティカルすべり系転位 ($\tau_{\text{crit}}/\tau_p = 0.75$) がすべて運動したとしても $N_c/N_0 \approx 22\%$ であり、30% よりはるかに小さい。したがってクリティカルすべり系転位もほとんど運動した可能性が大きく、この場合 $\tau_{\text{crit}} = 0.46 \text{ g/mm}^2$ であるから不純物による転位の固着応力は 0.46 g/mm^2 以下ということになる。

2. No.2 結晶

No.2 結晶においては $\tau_p = 0.40 \text{ g/mm}^2$ の応力付加前に τ_x という大きさ不明の応力が付加された。しかし sharp bottom の三重腐食ピットは τ_x または τ_a でも運動しなかった転位か、または τ_x または τ_a で運動後完全に元の位置に復帰した転位であり、一重腐食ピットは 0.40 g/mm^2 の応力を除去したことによって back motion した転位であることに間違いない。

応力付加時と除去後に転位線に働く力の平衡関係を Fig. 3 に示す。ここで τ_a は付加応力、 τ_f は格子摩擦応力、 T は転位の線張力であり、 $T = Gb^2/2$ で表わされる。いま τ_f が 0 に近ければ、除荷重により転位線は元の位置に復帰するはずである。もし除荷重によっても転位が back motion しなければ、それは何らかの障害物によってその位置に捕獲されたと考えねばならない。

主すべり系転位についてはいくつかの back motion の例が観察された (Photo. 3)。

Fig. 3 Equilibrium dislocation configuration

Fig. 3 において転位線に働く力のつりあいから、

$$\tau_a \cdot b = \tau_f \cdot b + T/R_1 \quad (\text{加荷重時}) \quad (1)$$

$$\tau_f \cdot b = T/R_2 \quad (\text{除荷重後}) \quad (2)$$

が成立つ。ここで $R_2 > R_1$ であるから、 $T/R_2 < T/R_1$ となり、 $\tau_a \cdot b > 2\tau_f \cdot b$ となるゆえに $\tau_f < \tau_a/2 = 0.20 \text{ g/mm}^2$ となる。この値は我々のグループ⁽¹⁰⁾が 0.2 g/mm^2 以下の応力での転位の運動を観察していることから妥当であろう。さらに共転すべり系転位で back motion したものとすれば $\tau_f < \tau_{\text{conj}}/2 = 0.12 \text{ g/mm}^2$ となる。

Table 3 は測定可能であったものについて転位の運動距離を各すべり系ごとに示している。主すべり系転位では、運動距離は $20 \sim 400 \mu$ 、クリティカル転位では $10 \sim 230 \mu$ の範囲にあり個々の転位によりその値は異なっている。応力付加によって運動した転位が何らかの障害物によって捕獲されたと考えれば、運動距離は障害物までの距離と深い関係がある。主すべり系転位の平均運動距離は 200μ であったが、Table 3 に示したものは運動の前後で対応がついた転位のみであるから長距離運動した行方不明の転位を考慮すればこの値はもっと大きくなるはずである。いま初期転位密度 $N_0 = 1.47 \times 10^8/\text{cm}^2$ から平均の林転位間隔を概算すると 260μ となる。このことから転位運動の障害物としては他の転位との相互作用が最も有力と思われる。すでに述べたように転位の運動距離は広い範囲でばらつき個々の転位によりその値が異なっていた。運動距離が障害物(林転位)までの距離によって決定されるとすれば、このことは焼鈍後の結晶中での転位線の長さおよびその分布が不均一であったことを意味している。

Photo. 3 に示す二つの主すべり系転位 (Table 3 中の No. 9, No. 10) は同程度の距離を運動しているにもかかわらず

back motion の距離は大きく異なっている。これは Fig. 4 に示すごとく考えることができる。すなわち No. 9 転位は No. 10 転位に比べてごく表面に近い位置で他の転位に捕獲されたものと考えれば説明できる。

Photo. 6 は増殖転位の back motion の様子を示す。増殖後試料を横断するほど長距離を運動した転位は、先頭の転位をのぞけば他の 2 次系林転位に捕獲されていない可能性が大きい。したがって応力の付加によって彎曲し、他の林転位に捕獲される as-grown 転位とは異なり、増殖転位は応力の除去によって容易に back motion するものと考えられる。丸川⁽⁸⁾が増殖転位のみで back motion を観察した理由もそのためと考えることが出来る。

Fig. 4 Trapping of dislocation by forest dislocation

単一すべり面上で増殖した転位の加荷重時における安定位置は、付加応力と転位の線張力と先行および後続転位との反発力によって決定され、除荷重によっては新しい配列をとる。したがって増殖転位の back motion の距離は規則性をもつものと考えられる。しかし Photo. 6 に示すような帯状領域での増殖では転位の安定位置を決定する因子として、上記のものの外に上下すべり面上の増殖転位との相互作用がある。

したがって Photo. 6 にみられるように back motion の距離の規則性は乱される。

V. 結 論

低転位密度銅単結晶 ($\text{Cu} = 99.999\%$) に微小荷重を加え、加荷重前後の転位の挙動をエッチピット法で観察した結果次の事がわかった。

(1) 不純物原子による転位固着力は小さく 0.46 g/mm^2 以下である。

(2) 転位の格子摩擦力は 0.20 g/mm^2 以下である。

(3) 増殖転位の方が grown-in 転位よりも除荷重後 back motion しやすい。

(4) 転位の運動に対する主な障害物是他の転位との相互作用と考えられる。

本研究を遂行するにあたり多大の御援助をいただいた九州大学 海江田弘也教授、また終始御指導御討論いただいた九州大学 北島貞吉教授に深く感謝致します。