転位と不純物原子の相互作用における新たな進展

小 杉 俊 男*

1. は じ め に

材料開発の進展は休むことを知らない。5000年余の人類の材料文明の歴史は多くの経験や試行錯誤の積み重ねであった⁽¹⁾。材料の様々な性質のなかで金属、半導体、絶縁体、あらゆる固体材料に共通して強度の問題は常に少なからず重要である⁽²⁾。しかしながら、結晶材料に限ってみても強度のメカニズムがミクロな立場から理解されるようになったのはほんの60年ほど前のことである⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。量子力学の発見よりも「転位」の概念の発見が遅かったことはちょっとした驚きである[†]。ちょうど50年前、Cottrellは刃状転位の応力場と不純物原子歪の相互作用の機構を提案した⁽⁶⁾。これがミクロなレベルで合金強度を定量的に議論した最初である。その後、転位論はFCC金属、イオン結晶、BCC金属そして金属間化合物、半導体、HCP金属というようにあらゆる材料を対象に発展してきた⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾。BCC金属の研究はFCC金属より後発であったにもかかわらず、イントリンジックな抵抗障害であるPeierlsポテンシャルの問題、エキストリンジックな抵抗である不純物原子の場合ともかなり正確にミクロな機構が理解されてきた⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。それに比べて先発のFCC金属では、本質的な所でいまだよく理解できていない問題がいくつかある⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。転位論が説明のための学問で予測のためには使

えないといった批判がささやかれたのもFCC金属で十分な成功が得られなかったせいかもしれない。しかし転位論が役にたたないというのは誤解であって、BCC金属での成功や最近の半導体における原子レベルでの精密な議論はそのような誤解を払拭してくれると思う⁽¹³⁾。それでは、なぜFCC金属が難しいのか？

FCC金属ではPeierlsポテンシャルが非常に小さい⁽¹¹⁾。そのため転位の運動は低温に至るまで不純物原子との相互作用に支配されているといつてよい。すなわちBCC金属では、らせん転位が主たる障害であるPeierlsポテンシャルを乗り越えて、次にキンクがポテンシャルに沿って1次元的に移動するときに不純物原子が障害となるが⁽¹⁴⁾、FCC金属では転位は2次元的に自由に動きうるので不純物原子の2次元的分布をどのように扱うのかが大きな問題となる⁽¹⁵⁾。特に、希薄合金系において不純物原子が固溶原子として転位と相互作用して合金強度を高める機構についてはいまだ定性的な見解も定まっていない⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。この「固溶体強度」の理解は、3つの階層の問題に帰着される⁽¹⁵⁾。(1)1個の不純物原子と転位の間の相互作用の要因を明らかにする(「基本的相互作用」の問題)こと⁽¹⁸⁾、(2)1本の転位線が応力下、有限温度で運動する状況を理解すること⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁴⁾、そして(3)多くの転位が運動する場合、移動過程と増殖過程のどちらが塑性現象を律速するか理解すること⁽¹⁶⁾⁽²⁵⁾。何が固溶体

* 広島大学講師；理学部物理科学科(〒739-8526 広島市鏡山1-3-1)

A New Progress on Dislocation-Impurity Atom Interactions; Toshio Kosugi(Department of Physics, Faculty of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima)

Keywords: *internal friction, amplitude dependence, dislocation, impurity atom elementary interactions, solid solution strengthening, low temperature*

† 量子力学の発見をPlanckの量子仮説(1900年)の年と察することもできるが、古典力学に代わる確固とした体系として建設された年(Heisenbergの行列力学(1925年)およびSchrodingerの波動力学(1926年)発見の年)と考えても、塑性をになう「転位」の概念の発見(1934年)より10年も早い。

1998年12月17日受理

強度の問題においてが解決されていないか？ 1つは1個の原子との相互作用すなわち「基本的相互作用」について正確な実験データがなかったこと、定量的に正確な理論的予測が立っていないこと、そのため降伏応力などの実際の強度を定量的に強度の理論と比較することができなかった。次に、1本の転位運動の要素過程が明らかになっていなかったこと、これは基本的相互作用の大きさが明確に決まっていなかったことと少なからず関係している。そして一番よく分からないのは塑性現象における転位構造の進展過程の律速機構である。律速しているのは移動過程(摩擦機構)なのかそれとも増殖過程(固着機構)なのか？

我々がここでまず明らかにしようとするのは、そのような強度の基本的相互作用と考えられる孤立した1個の溶質原子と転位の相互作用である⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾。そのための実験手段として振幅依存性内部摩擦(ADIF)を利用した⁽²⁶⁾。塑性変形実験のようなマクロな変形(歪0.1%以上)では転位の運動は長距離に渡り、転位間相互作用が無視できない。そのため溶質原子の効果を調べるのに最低0.1%以上の濃度が必要である。一方ADIFでは1ppmの濃度でも溶質原子の効果を測定できる程感度がよい。さらに非破壊の測定なので1本の結晶試料によって様々の系統的測定が可能である。

次章ではまず、「基本的相互作用」を測定するための条件について述べる。3章では我々の実験の原理的な部分を紹介し、Al希薄合金について低温における振幅依存性内部摩擦(ADIF)を測定した結果と特徴について述べる。さらにその結果を転位の離脱モデル(Granato-Lückeモデル)に基づいて解析する。特にADIFの温度依存性に注目して解析を行った。その結果1個の溶質原子と転位の相互作用に関する詳細な情報が得られた。特に、提案した相互作用ポテンシャルに基づき温度依存性を説明できた。4章では応用として、前半では個々の溶質原子について得られた相互作用エネルギーをいままでの理論と比較し相互作用の原因を考えた。後半は、塑性における固溶体強度現象のメカニズムについて考えた。

2. 基本的相互作用を測定するには

1個の原子との相互作用が原理的に測定可能かどうか簡単な推定を前もって示すことは重要であろう⁽²⁷⁾。図1に転位のセグメントが不純物原子によってピン止めされている様子を示す。応力 σ を加えると転位線がループ状に張り出すが、この転位ループのうち一番弱いところから転位の離脱が始まる。それは最大2重ループ l_1+l_2 の中心のピン止め点である。ピン止め点に働く力 F は $F=(l_1+l_2)\sigma b/2$ と与えられるから、最大ピン止め力を F_m とすると離脱応力 σ_M は $F_m=(l_1+l_2)\sigma_M b/2$ から求められる。ここで b はBurgersベクトルの大きさである。有限温度では、 σ_M より小さい応力でも熱の助けを借りて離脱できる。その温度に対する依存性は

図1 応力下の転位セグメント。両端は転位のネットワークの分岐点になっている。

図2 相互作用ポテンシャルと力。xはすべり方向のピン止め原子と転位の距離。外力 F^* を与えたときの実効ポテンシャル $U(x) - F^* \cdot x$ も示してある。

3章で述べるように転位とピン止め原子の相互作用ポテンシャル(図2)を仮定すれば計算できる。しかしここで注意しなければならないのは2重ループの長さが十分長い場合には常に離脱が可能だが、短いループでは離脱後の平衡状態が低応力では不安定もしくは存在しない場合がある点である⁽²⁸⁾。この場合、もはや離脱の要素過程は最大2重ループからの離脱でなく、3重ループとか4重ループからの同時離脱を考える必要がある⁽²⁹⁾。ここでいう長さは相対的なもので、例えば、長いループでも高温、低応力下では2重ループからの離脱は不可能になる。

具体的に、どの程度の2重ループがクリティカルな長さか推定してみる。いまモデルポテンシャルとしてよく引用されるCottrellポテンシャルを仮定する。

$$E_I(x) = U(x) = U_0 \frac{(x/r_0)^2}{1 + (x/r_0)^2} \quad (\text{Cottrell}) \quad (1)$$

ここで U_0 は相互作用エネルギーの大きさ、 r_0 はピン止め原子とすべり面の距離、 x はすべり方向の転位中心とピン止め原子の距離である。次に、転位の線エネルギーの変化は、

$$E_{II}(x) = \frac{\mu b^2 x^2}{(l_1 + l_2)} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 μ はすべり弾性率である。また、応力 σ がする仕事が

$$E_{III}(x) = -\frac{\sigma b}{2} (l_1 + l_2) x \quad (3)$$

図3 ピン止めされた転位の2重ループのエネルギー変化。(a) 長いループ, (b) 短いループ。

となり、この3つのエネルギーを合わせたものが応力 σ 下での実効ポテンシャルになる⁽²⁸⁾。

いま、Al結晶の場合を想定し($\mu=2.7 \times 10^{10}$ Pa, $r_0=1.17 \times 10^{-10}$ m), 典型的な U_0 の値0.1 eVに対して実効ポテンシャルを示したのが図3である。ここでは最大2重ループの長さ l_1+l_2 を $(l_1+l_2)/2=10^{-6}$ mと 10^{-7} mの場合について示した。なお応力レベルは最大結合力 F_m の50%および30%の場合を示した。 $(l_1+l_2)/2=10^{-6}$ mの場合は線張力の影響は実効ポテンシャルにほとんど効かない。ところが、 $(l_1+l_2)/2=10^{-7}$ mの場合、 $0.5F_m$ からすでに実効ポテンシャル障壁の高さに線張力の影響がわずかながら現われており高くしている。さらに $0.3F_m$ に至ると、離脱状態のエネルギー極小がピン止め状態の極小とほぼ同じレベルになる。これは離脱状態が安定でないことを意味する。従って、2重ループからの離脱が不可能になり、3重、4重といったより長い多重ループの同時離脱の過程に遷移する⁽²⁹⁾。

$(l_1+l_2)/2=10^{-7}$ mはピン止め濃度でいうと 3×10^{-4} に相当する。転位線上の不純物濃度が相互作用のため普通、バルク中より高いことを考えると、平均濃度が0.01%以上の不純物濃度では線張力の影響が効いてくる。そのため、より単純な2重ループからの離脱のみで現象を取り扱うには、バルクの不純物濃度が0.01%以下の試料の測定が必要になる。従って塑性変形実験から基本的相互作用を測定することは不可能である。ADIFでは十分この条件をクリアするだけの感度がある。また測定が非破壊的なので1本の試料から詳細な研究ができる。

3. 振幅依存性内部摩擦(ADIF)の低温測定

(1) ADIFの測定結果の特徴

内部摩擦の測定にはAl結晶を用いた。Alの特徴はFCC金属なのでPeierlsポテンシャルが非常に小さく、転位の運

図4 複合振動子法。我々の方法では、フィードバック回路によって振動子が定常振動を維持するようにしている。

動は不純物原子との相互作用で決定される。さらに弾性異方性が小さいので多結晶でもそれなりに正確な測定ができる。公称5NのAlを母金属として用いた。電気抵抗測定によると残留不純物量が4 ppm程度であるので、導入する溶質原子量を20~100 ppmの範囲にした。また、単結晶を用いるほうがより特定したデータを得られるので、歪焼鈍法により単結晶化を図った。最初に紹介するデータは、Al-100 ppm Zn, Al-50 ppm Ag, Al-25 ppm Mg, Al-20 ppm Cu単結晶に関してである⁽²⁷⁾。これらの試料は内部摩擦測定前に770 Kで 1×10^4 sアニールした。

内部摩擦は、水晶駆動・受信子を用いた複合振動子法を用いた⁽³⁰⁾(図4)。この方法の特長は歪振幅 $10^{-8} \sim 10^{-4}$ 、内部摩擦 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ の広い範囲で正確な測定ができることである。また長さが約10 cmとコンパクトなので低温での測定が容易にできる。但し、振動数を広い範囲で変えられないこと(普通は基本振動数のみ)、クライオスタットに試料を直接固定できないので熱接触にHeガスを用いる必要がある。しかしながら、本目的のような振幅依存性を精密に測定するには非常にすぐれた方法である。温度は ^4He クライオスタットを用いて最低温度1.6 Kまで測定した。

図5に4.2 Kでの内部摩擦の振幅依存性を示す。内部摩擦の大きさはここでは対数減衰率 $\Delta (= \pi Q^{-1})$ を用いて表わす⁽³¹⁾。横軸は応力振幅をヤング率 E で割ったもので歪振幅に相当する。試料間のヤング率の違いは8%以内であり、応力振幅について比較していると考えてもよい。Schmid因子 Ω は100 ppm Zn, 50 ppm Ag, 25 ppm Mg, 20 ppm Cuについてそれぞれ、0.445, 0.433, 0.471, 0.322でありAl-Cu以外はほぼ等しい。アニールしたAlでは低振幅領域の振幅に依存しない内部摩擦 Δ_I は音波と伝導電子の相互作用によるbackgroundとして説明できる⁽³⁰⁾⁽³²⁾。従って、全内部摩擦 Δ は転位の運動に基づく振幅依存性内部摩擦(ADIF) Δ_H とそれとは独立の Δ_I の和 $\Delta = \Delta_H + \Delta_I$ と表わせる。いま溶質原子と転位との相互作用の強さの目安として振幅依存が現われる歪振幅値 ϵ_c に注目する。1原子当りの相互作用が等し

図5 4.2 Kにおける内部摩擦の応力振幅依存.

い場合、有効応力値 $\sigma_c (= \Omega E \varepsilon_c)$ は濃度が高いほど高振幅側に現われるはずだが、ここでは濃度の低い溶質原子ほど高振幅側になっているので Cu, Mg, Ag, Zn の順で相互作用が大きいことが推測できる。

次に Δ_H の温度依存性について調べた。有限温度では熱活性化過程の助けによって絶対零度で必要な離脱応力より小さい応力で転位は溶質原子のピン止めから離脱できる。離脱応力の温度依存性から相互作用の大きさが測定できる。図6に一定レベルの Δ_H の値を維持するのに必要な外部応力振幅 σ_0 の温度依存性を示した。但し、縦軸は絶対零度への外挿値 $\sigma_0(T=0)$ 、横軸は $\sigma_0=0$ への外挿値 T_0 によって規格化している。この図から直ちに次のようなことが分かる。すなわち、溶質原子種によらず共通して、

(1) $\sigma_0/\sigma_0(T=0) \geq 0.65$ の領域で σ_0 は $T^{2/3}$ に対して直線的に温度変化する ($T^{2/3}$ 則)。

(2) $\sigma_0/\sigma_0(T=0) \leq 0.65$ の領域では σ_0 は $T^{2/3}$ 則より上側にずれる。

$\sigma_0(T=0)$ および T_0 はこの $T^{2/3}$ 則に従う領域からの直線外挿値である。 $T^{2/3}$ 則の領域は Cu, Pb 結晶などでも観測されている⁽³³⁾⁽³⁴⁾。 T_0 は相互作用の大きさに比例するパラメーターであるから溶質原子によって相互作用の大きさが異なることが分かる。それにもかかわらず、この共通の温度依存性の出現は相互作用ポテンシャルを反映したものであることを強く示唆する。すなわち1個の溶質原子と転位との相互作用を反映した測定がADIFによって可能であることが初めて示された。

(2) 離脱モデル(Granato-Lückeモデル)に基づく熱活性化解析

転位がピン止め原子から離脱するために生じるADIFを転位弦モデルに基づき定量的な表現を与えたのがGranato-Lückeによる離脱モデルなので要点を紹介する⁽²⁶⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。

図6 一定量の Δ_H を維持するための応力振幅 σ_0 の温度依存性。

図7 離脱による転位のヒステリシス。

図1において、ずれ応力を加えると、転位は次第に張り出し、離脱応力 σ_B に達すると、最大2重ループの中心ピン止め点から離脱を開始し、セグメント全体に渡って張り出す。その後応力を下げていくと転位は離脱したまま戻ってきて、応力が0になったところで再びピン止めされる。従って、図7のようにヒステリシスループが生じる。もし σ_B より大きな振幅を持つ振動応力 $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ を与えれば、内部摩擦が生じることになる。 ω は角振動数である。最大2重ループの長さが各転位セグメント間で等しいとき、ADIFによる対数減衰率 Δ_H は

$$\Delta_H = \Delta_m \frac{\sigma_B^2}{\sigma_0^2} \quad (4)$$

で与えられる。ここで Δ_m は $\Delta_m = AL^2/6$ で与えられる係数

図8 内部摩擦の振幅依存性の概念図。破線は σ_B の分布がない場合。実線は分布による重ね合せを考慮した場合。

で A, L_N はそれぞれ転位密度、セグメントの長さである。実際には、最大2重ループの長さに分布があるので Δ_H は

$$\Delta_H = \frac{\Delta_m}{\sigma_0^2} \int_{1/2 \text{ cycle}} \sigma_B^2 df \quad (5)$$

と表わせる。ここで df は σ_B から $\sigma_B + d\sigma$ の間に離脱する転位の割合である。式(5)は、すべり系の分布や試料の応力分布も含めて考慮した式と考えてもよい。図8に Δ_H の概念図を示す。いま Δ_H を一定に保つようにして温度を変化させると、式(5)から応力振幅 σ_0 が σ_B の一種の平均値 $\sqrt{\sigma_B^2 df}$ と比例して変化することが分かる。あとで示す式(7)から、 σ_B の値が一桁異なっているにもかかわらず σ_B の温度変化は25%しか異ならないことが分かる⁽³⁷⁾。従って、 σ_0 の温度変化を Δ_H 一定の下で測定すれば、その変化は標準的転位セグメントの σ_B の温度依存をかなりよい精度で表わしていることになる。

そこで σ_B の温度依存を考える。離脱する転位セグメントの割合 f の時間変化率は

$$\frac{df}{dt} = (1-f) \nu \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad (6)$$

で与えられる。ここで ν は有効振動数因子で 10^{11} Hz程度の値をとる⁽³⁸⁾。いま振動応力 $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ を与え、 df/dt が最大になるときの応力値を σ_B とすると、 σ_B を与える式が次のように求められる。

$$\exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) = -\frac{\omega}{\nu} \frac{\sigma_0}{kT} \frac{d(\Delta U)}{d\sigma_B} \left[1 - \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_0}\right)^2\right]^{1/2} \quad (7)$$

すなわち、内部摩擦一定の条件に対応して σ_B/σ_0 として一定値(0.7~0.9)⁽³⁷⁾をとり、ポテンシャルを仮定すれば式(7)から $\sigma_B(T)$ が求められる。これを $\sigma_0(T)$ と比較することで相互作用ポテンシャルおよびエネルギーが評価できる。

最初に、テストポテンシャルとしてCottrell型ポテンシャルを試した(図9)。Cottrellポテンシャルは式(1)に示した関数で表わせるが、Cottrellは不純物の原子サイズ差の効果を、線形弾性論に基づいて導いた⁽⁶⁾⁽³⁹⁾。実は、その他の原因に基づく弾性率効果や電氣的相互作用の場合でも、この関数形はすべり方向の距離 x に対して等しい⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾。そこで原因によらず線形弾性論に基づいているということで、Cottrell型ポテンシャルと呼ぶことにする⁽²⁹⁾。

図10に実験値との比較を示した。Cottrell型ポテンシャル

図9 Cottrellポテンシャルと転位芯の効果を考慮して修正したmodified Cottrellポテンシャル。

図10 一定量の Δ_H に対する σ_0 の温度依存。

では測定範囲全域のよいフィットはできなかった。そこで以下に述べるように、Cottrell型ポテンシャルを修正したmodified Cottrell (m-Cottrell)ポテンシャルを提案した。転位中心から十分離れたところでは線形弾性論に従うはずだから、Cottrell型ポテンシャルと同じ依存性を考え、転位中心付近(転位芯)では格子の離散性のため歪に比べて応力が緩和していると考えた。簡単のため、図9に示すように、ある距離 x_c 以内ではポテンシャルがフラットになっていたとした。 x_c を変えて実験値にフィットを試みたところ、 x_c を $1.2r_0$ より大きくとればよいフィットが得られることが分かった(図10、

11). x_c として例えば, $2.0r_0$, $4.0r_0$ という値を選んでもフィットの程度および相互作用エネルギーはほとんど変わらないが, その場合 Cottrell 型ポテンシャルのパラメーター U_0 として非常に大きな値 (~ 1 eV) を仮定する必要がある, 現実的でない. 従って, x_c として $1.2r_0$ 程度が適当であると判断した⁽²⁷⁾⁽³⁷⁾. m-Cottrell では簡単化のため x_c で線形弾性領域と転位芯領域をはっきり分けたが, 図12に示すようにある幅で遷移すると考えるのがより現実的であろう. そのような補正の必要性にもかかわらず, 転位芯で線形弾性論が成り立たず応力が大きく緩和していることが実験的に確認できたと考えている. m-Cottrell を用いてそれぞれの溶質原子と転位の相互作用エネルギーが 0.11 eV (Zn), 0.135 eV (Ag), 0.19 eV (Mg), 0.195 eV (Cu) と求めることができた. 得られた相互作用エネルギーは主に刃状成分を持つ転位に対応すると考えられる⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. FCC 金属ではらせん転位の場合でも, 部

図11 修正した Cottrell ポテンシャルによるフィット. Cu の結果は Mg の結果と重なるため示していない. これから相互作用エネルギーが Cu, Mg, Ag, Zn 原子に対してそれぞれ 0.195 eV, 0.19 eV, 0.135 eV, 0.11 eV と決定された.

図12 modified Cottrell の相互作用力(破線)と期待される実際の相互作用力(実線).

分転位に拡張することで刃状成分を持つ.

4. 応用の可能性

基本的相互作用すなわち 1 個の溶質原子と転位の相互作用ポテンシャルおよび相互作用エネルギーが得られた. 図13に示すように, いろいろな現象および機構に対して応用の可能性が考えられる⁽²⁷⁾⁽³²⁾. ここではそのなかで基本的相互作用の原因と固溶体強度の問題について考えてみる.

(1) 基本的相互作用の原因

この問題は電子論に基づく第一原理計算研究の最近の急激な進歩を考えると, より詳細な解明が期待できるテーマといえる. 1950年代から60年代初めにかけて基本的相互作用の機構に関する理論的アイデアがいくつも提案された. Cottrell は原子のサイズ差による歪と刃状転位の応力場の相互作用に基づく“サイズ効果”(Cottrell 効果とも呼ばれている)を考えた⁽⁶⁾⁽³⁹⁾. また Fleischer 他は異種原子は母体と異なる“弾性率”を持つため転位の応力場と相互作用すると考えた(弾性率効果もしくは剛性率効果)^{(42)~(44)}. Cottrell, Hunter, Nabarro は金属中の刃状転位の歪場下での伝導電子の不均一分布(電気双極子)と異種原子の持つ電荷が相互作用するとして“電氣的相互作用”を提案した⁽⁴⁵⁾. Suzuki は積層欠陥を有する部分転位対における“化学的相互作用”(鈴木効果とも呼ばれている)を提案した⁽⁴⁶⁾. 現在, 一般的

図13 内部摩擦 Δ_H 一定での測定において基本的相互作用から期待される応力振幅の温度依存と様々の要因によるずれ. 基本的相互作用の情報からの応用例も示す.

表1 Al中の不純物原子と転位の相互作用に関する実験結果.

溶質原子	(1)降伏応力の消失(eV)	(2)変形応力比(78 K)	(3)ADIF から得た相互作用エネルギー(eV)	(4)ADIF が現われ始める応力比(4.2 K)
Cu	≈0.3	1.00	0.195	1.0
Mg	0.2-0.27	0.37	0.19	0.6
Ge	0.17	0.64	—	—
Ag	—	0.15	0.135	0.2
Zn	0.08-0.11	0.071	0.11	0.07

な見方として、金属ではサイズ効果や弾性率効果などの弾性的相互作用が最も重要と考えられているが、必ずしもその根拠はあまり明確ではない。

表1にAl中の不純物原子と転位の相互作用の強さに関する実験結果を示す。3章で示した我々の結果の他に、(1)塑性降伏現象が高温で消失する温度から推定された相互作用エネルギー⁽⁴⁷⁾、(2)Dornらによる78 Kでの同濃度の希薄合金に対する塑性変形応力比⁽⁴⁸⁾を示す。我々の結果のうち、(3)ADIFの温度依存から決定した相互作用エネルギーの値が(1)とよく一致しているのが分かる。一方、(4)4.2 KでのADIFの出現応力値から評価した同濃度合金のピン止め強度比が(2)とよく一致しているのが分かる。ここで強調したい点は、例えば相互作用エネルギーが大きいCu原子と小さいZn原子のエネルギー比が2程度なのに対して、塑性強度やADIFの出現応力値ではその比が10以上になっていることである。ADIFの出現応力は、相互作用エネルギーの大きさの他に、転位線上の不純物濃度にはほぼ比例する。そして(3)、(4)の結果から相互作用の強い原子ほど転位線により多く偏析していることが分かる。従って、(2)の降伏応力比にも転位線への不純物原子の偏析が反映されているものと思われる。Cu結晶などの場合にも塑性強度比は溶質原子によって10倍も異なることが報告されている⁽⁴⁹⁾。このことは固溶体強度の律速機構にも関わってくるので、次節の固溶体強度の問題のところでまた触れたい。

基本的相互作用の問題として注目すべき点は、Ag不純物原子の効果である。Dornらによっても指摘されていたが、我々の結果からもサイズ効果がほぼ0と考えられるAg原子がZn原子を上回る相互作用を持つことが明らかになった。

Dornらの結果がきっかけとなって、最初に、電気的相互作用を議論したのは、Cottrell達であるが、彼等の計算結果によると、そのエネルギーは $W_e = -4/15 \delta Z \xi_0 \Delta(r_i)$ で与えられる⁽⁴⁵⁾。ここで、 δZ は溶質と溶媒原子の原子価の差、 ξ_0 Fermiエネルギー、 $\Delta(r_i)$ 体積歪である。彼らによると、Alの場合、実効的な δZ はスクリーニングのため約0.04倍小さくなり、原子価の差が1の場合0.02 eVの寄与と計算されるが、これはサイズ効果に比べ桁小さい。その後、Sugiyamaは電気的相互作用を再検討し、 δZ としては原子価の差をとってよいと結論した⁽⁵⁰⁾。Alでは、原子価の差

表2 Al中のサイズ効果と電気的相互作用(仮定値)。

溶質原子	η	W_s (eV)	W_e (eV)	$W_s + W_e$ (eV)
Mg	+0.255	0.256	-0.0675	0.189
Cu	-0.366	0.187	+0.135	0.322
Zn	-0.048	0.038	+0.0675	0.106
Ag	0	0	+0.135	0.135

が1の場合0.46 eVとなり、サイズ効果と同程度となる。上記の議論は線形弾性論に基づいた計算であり、実際の相互作用エネルギーはこれらの値より小さくなることが期待される。

最近、VörösとKovácsはnonlocal elasticityおよびquasi-continuumの考えを適用して転位芯における発散の問題を回避し、刃状転位に対してサイズ効果の式 $W_s = 0.211 \mu b^3 \eta (1 + \eta)$ を示した⁽⁵¹⁾。ここで、 μ : 剛性率、 b : Burgersベクトル、 $\eta = 3/a \, da/dc$ (a 格子定数、 c 溶質濃度)である。その結果をAlに適用した値を表2に示す。それによると、Mg, Cu, Zn, Agの順にサイズ効果が小さくなる。いま、実験で得た、Ag原子との相互作用がすべて電気的相互作用によると仮定してみる。すると、1価の差に対して0.0675 eVが割り当てられる。これを、他の溶質原子にも考慮すると、表2の5列目の値を得る。結果は実験値をよく説明する。0.0675 eVという値は、Cottrell達の0.02 eVに比べると大きく、Sugiyamaの0.46 eVに比べると小さい。電気的相互作用にも転位芯の影響を考慮すれば、理論値は半分程度になると予想される。その場合でもCottrellらの結果は過小評価、Sugiyamaの結果は過大評価していると結論される。

Alの場合、弾性率効果はAl自体の弾性率が小さいためせいぜい0.04 eV以下と評価される。そのうえMg以外の溶質原子で斥力相互作用となるので偏析の事実と合わない。またAl中の転位の部分転位への拡張はせいぜい数Å程度と小さいので化学的相互作用は小さいと考えられる。

(2) 固溶体強度の問題

固溶体強度を理解するうえで不純物原子障害に付随するパラメーターの設定には注意を要する。パラメーターの取り方で要素過程がまるで違うものになるからである。例えば、1

図14 1本の転位の運動における2つの要素過程.

本の転位がどのように不純物原子障害のもとで運動するかについては大きく分けて2つの要素過程が提案されている⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾(図14). 1つはFriedelが最初に考えた点障害モデルに基づく過程でランダムに平面分布する点障害中を転位が“1個ごとの点障害との離脱”を要素過程として、離合を繰り返ししながら進むという考えである⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾(Friedel-Fleischer領域). いま1つはLabuschによって明快に取り扱われた場合で、転位の張力の効果のため離脱過程において“複数の原子と同時に相互作用する”ことを前提としたモデルである⁽²⁰⁾⁽⁵⁴⁾(Mott-Labusch領域). 偏析を前提とした固着理論⁽⁵⁵⁾⁻⁽⁵⁷⁾は複数の原子との相互作用を基礎に置く点で、Mott-Labusch領域に含まれる. 2つの過程は相互作用の強さや不純物原子濃度により遷移する. 強い相互作用, 低濃度の場合はFriedel-Fleischer領域, 弱い相互作用, 高濃度の場合はMott-Labusch領域というように.

多くの転位が増殖しながら運動するとき, すなわち塑性現象そのものの律速過程がどの機構によるのか, はっきり結論できない状況が続いている. 転位の移動が律速するという考えが“摩擦機構”⁽¹⁵⁾⁽⁵⁸⁾, 転位が増殖過程が律速するというのが“固着機構”⁽⁵⁵⁾⁻⁽⁵⁷⁾と呼ばれている.

1本の転位の運動の問題に関してまず考えよう. 塑性において固溶体強度が現われるような合金では溶質原子濃度が0.1%を超えており, 2章でも示したように, 実際の要素過程は1個の原子との相互作用(Friedel-Fleischer領域)ではないと考えられる. 事実, 塑性変形の降伏応力の温度依存から推定される相互作用エネルギーは一般に0.5 eV以上の大きな値である⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾. これは多数の原子と相互作用する過程(Mott-Labusch領域)と考えれば説明できる⁽²³⁾. ADIFの測定では両領域での遷移が観測できる. 図15に我々の実験結果例を示す. 非常に高純度の帯精製Al(~ 1 ppm)では1個の原子との相互作用(基本的相互作用)を反映した温度依存が低応力領域までずっと成り立つが, Al-25 ppm Mgでは途中から多原子相互作用の過程に遷移している. この領域での温度依存は $1/T$ に比例することがGranatoらによって予測されているが⁽²⁸⁾⁽³⁶⁾, 我々の結果はそうになっている.

次に強度を決める律速過程の問題を考えよう. 増殖過程を伴わないADIFの実験だけでは直接的な証拠を示すことはできない. しかしながら, 基本的相互作用の議論のところで述べたように, Al結晶の場合ZnとCuで基本的相互作用のエネルギーが2倍しか異ならないのに, Dornらの塑性実

図15 Al-25 ppm Mg と帯精製 Al(~ 1 ppm) 結晶の Δ_H 一定での応力振幅の温度依存.

験の結果では変形応力の比が10倍以上も異なる(表1). これは偏析を考慮して初めて説明できる. すなわち転位は偏析のある領域で運動を起こす過程によって律速されていると考えられる. 我々の取り上げたAl希薄合金の系では固溶体強度の律速機構として固着機構が摩擦機構より有力だと考えられる.

5. おわりに

転位と不純物原子の基本的相互作用を調べるのに, ADIFが真に有効であることが分かった. 相互作用ポテンシャルが実験的に決定できた. そこには転位芯の効果も見い出された. 基本的相互作用を理論的に考えるための問題点がかかなり明らかにできたと思える. 1つは電気的相互作用が無視できないこと. また線形弾性論では正確な相互作用エネルギーを予測できないこと. 転位芯付近の正確な原子位置を取り入れた第一原理的電子論に基づいた相互作用エネルギーの計算が望まれる. そのさい, 我々の方法で実験的に求めた相互作用エネルギーのデータが参考になる. 固溶体強度の問題では1本の転位の運動の要素過程の変遷がADIF測定によって明確に示すことができた(図15). 塑性における固溶体強度現象は多数の原子と転位が同時に相互作用する過程(Mott-Labusch領域)と考えてよいと結論される. さらに実際の強度には偏析の効果が現われていることが分かった. このことから, 少なくとも我々の調べたAl結晶においては固溶体強度の律速過程は増殖過程であって移動過程ではないと言えるうだ.

基本的相互作用のポテンシャルの情報を用いて, さらにほかにもトンネル効果の問題⁽³²⁾⁽⁵⁹⁾, 慣性効果の問題⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾など今回は取り上げる余裕がなかった興味深いテーマを探ることができる(図13参照).

最後に、我々の研究を紹介する機会を与えてくださった小岩昌宏京都大学教授および沼倉 宏京都大学助教授にこの場を借りて謝意を表したい。

この研究の一部は、科研費(課題番号10120224)の補助のもとに行われた。

文 献

- (1) C. S. Smith: *Solid State Science*, eds. D. L. Weaire and C. G. Windsor, Adams Hilger, Bristol, (1987), p. 11.
- (2) T. H. Courtney: *Mechanical Behaviors of Materials*, McGraw-Hill, New York, (1990).
- (3) G. I. Taylor: *Proc. R. Soc.*, **A145**(1934), 362.
- (4) E. Orowan: *Z. Phys.*, **89**(1934), 634.
- (5) M. Polanyi: *Z. Phys.*, **89**(1934), 660.
- (6) A. H. Cottrell: *Strength of Solids*, The Phys. Soc., London, (1948), p. 30.
- (7) *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, eds. J. C. Fisher *et al.*, John Wiley & Sons, New York, (1957).
- (8) *Dislocations Dynamics*, eds. A. R. Rosenfield *et al.*, McGraw-Hill, New York, (1968).
- (9) 物理学論文選集211, 塑性Ⅳ, 竹内 伸, 蔵元英一編, 日本物理学会, (1980).
- (10) *Dislocations in Solids*, eds. H. Suzuki *et al.*, Univ. Tokyo, Tokyo, (1985).
- (11) 鈴木 平, 吉永日出男, 竹内 伸: 転位のダイナミックスと塑性, 裳華房, (1985).
- (12) “特集固体中の転位”, 日本金属学会会報, **23**(1984), 445.
- (13) 鈴木敬愛: 日本物理学会誌, **53**(1998), 833.
- (14) H. Suzuki: *Dislocations in Solids Vol. 4*, ed. F. R. N. Nabarro, North-Holland, Amsterdam, (1979), p. 191.
- (15) P. Haasen: *Dislocations in Solids Vol. 4*, North-Holland, (1979), p. 155.
- (16) P. Haasen: *Phys. Metall.*, eds. W. Cahn and P. Haasen, Elsevier, (1983), p. 1342.
- (17) 第6回格子欠陥フォーラム概要集「転位-現状と将来の展望」, 格子欠陥フォーラム事務局, (1996).
- (18) 鈴木秀次: 転位論入門, アグネ, (1967), p. 282.
- (19) F. R. N. Nabarro: *Physics of Metals, 2. Defects*, ed. P. B. Hirsch, Cambridge, London, (1975).: 堂山, 二宮, 竹内訳: 金属の物理, 格子欠陥, 丸善, (1976), p. 129.
- (20) R. Labusch: *Phys. Stat. Solidi*, **41**(1970), 659.
- (21) F. R. N. Nabarro: *Philos. Mag.*, **35**(1977), 613.
- (22) R. B. Schwarz and R. Labusch: *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 5174.
- (23) R. J. Arsenault and S. Li: *Metall. Trans.*, **20A**(1989), 1429.
- (24) H. Neuhauser and C. Schwink: *Mater. Sci. Tech. Vol. 6*, ed. H. Mughrabi, VCH Weinheim, (1993), p. 191.
- (25) 鈴木秀次(監修): 金属の強さ, アグネ, (1972).
- (26) R. W. Balluffi and A. V. Granato: *Dislocations in Solids Vol. 4*, ed. F. R. N. Nabarro, North-Holland, Amsterdam, (1979), p. 1.
- (27) T. Kosugi and T. Kino: *Mater. Sci. Eng.*, **A164**(1993), 316.
- (28) L. J. Teutonico, A. V. Granato and K. Lücke: *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 220.
- (29) L. J. Teutonico, K. Lücke, F. W. Heuser and A. V. Granato: *J. Acoust. Soc. Ame.*, **45**(1969), 1402.
- (30) T. Kosugi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), 2862.
- (31) 比企能夫: 弾性・非弾性, 共立出版, (1972), p. 125.
- (32) 小杉俊男: 金属, **68**(1998), 983.
- (33) R. B. Schwarz and A. V. Granato: *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 1174.
- (34) R. B. Schwarz, R. D. Isaac and A. V. Granato: *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 554.
- (35) A. V. Granato and K. Lücke: *J. Appl. Phys.*, **27**(1956), 583.
- (36) A. V. Granato and K. Lücke: *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 7136.
- (37) T. Kosugi and T. Kino: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987), 999.
- (38) A. V. Granato, K. Lücke, J. Schlipf and L. J. Teutonico: *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 2732.
- (39) A. H. Cottrell: *Dislocations and Plastic flow in Crystals*, Oxford, London, (1953), p. 56.
- (40) T. Kosugi and T. Kino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 26-3, p. 881.
- (41) T. Kosugi and T. Kino: *Proc. Int. Conf. Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids*, ed. T. S. Ke, Pergamon, New York, (1990), p. 33.
- (42) C. Crussard: *Metaux et Corrosion*, **25**(1950), 203.
- (43) J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon, Oxford, (1964), p. 360.
- (44) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **9**(1961), 996.
- (45) A. H. Cottrell, S. C. Hunter and F. R. N. Nabarro: *Philos. Mag.*, **44**(1953), 1064.
- (46) H. Suzuki: *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **A6**(1952), 309.
- (47) J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon, Oxford, (1964), p. 351.
- (48) J. E. Dorn, P. Pietrowsky and T. E. Tietz: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **188**(1950), 933.
- (49) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **11**(1963), 203.
- (50) A. Sugiyama: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**(1966), 1873.
- (51) G. Vörös and I. Kovács: *Philos. Mag.*, **A72**(1995), 949.
- (52) J. Friedel: *Les Dislocation*, Gauthier-Villars, Paris, (1956), p. 205.
- (53) R. L. Fleischer and W. R. Hibbard, Jr: *The Relation between the Structure and Mechanical Properties of Metals*, Vol 1, HMSO, London, (1963), p. 261.
- (54) N. F. Mott: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, John-Wiley and Sons, New York, (1952), p. 173.
- (55) H. Suzuki: *Strength of metals and Alloys (ICSMA-5)*, eds. P. Haasen *et al.*, Pergamon, (1980), p. 1595.
- (56) U. F. Kocks: *Metall. Trans.*, **16A**(1985), 2109.
- (57) H. Suzuki: *Strength of Metals and Alloys (ICSMA-7)*, eds. H. J. McQueen *et al.*, Pergamon, (1986), p. 1727.
- (58) T. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**(1981), 449.
- (59) T. Kosugi, D. McKay and A. V. Granato: *J. de Physique N*, **6**(1996), 863.
- (60) T. Kosugi: *Strength of Materials (ICSMA-10)*, eds. H. Oikawa *et al.*, JIM, (1994), p. 133.
- (61) T. Kosugi, I. Kubota and I. Nakamichi: *Proc. Int. Conf. Microstructures and Functions of Materials*, eds. N. Igata *et al.*, ICMFM96, Tokyo, (1996), p. 109.