結晶格子欠陥入門 Ⅲ

—結晶転位その2—

美 浦 康 宏*

3.1 転位の発生と増殖

転位は熱平衡状態では存在し得ない欠陥であるが、超高純度 Si 結晶やウイスキー(猫のひげ)などを別にすれば、実在の結晶には大抵転位が含まれている。よく焼鈍した結晶でも 10^{10} m^{-2} 程度の密度で転位は存在する。転位はいろいろの原因で発生する。凝固の際の熱応力や不純物原子周りの応力集中に起因する場合や融点直下からの急冷結晶における非平衡空孔の凝集・析出による場合などがある。さらに、塑性変形の進行にともなって多数の転位が増殖されるので、強加工した金属結晶には一般に $10^{14} \sim 10^{15} / \text{m}^2$ の転位が含まれる。

本節では完全結晶における転位の均一核形成条件に触れた後、実際の結晶中で観察される転位発生、および転位増殖について述べる。

3.1.1 転位の均一核形成

格子欠陥を全く含まない結晶での転位の均一核形成は高い応力を必要とするので、ごく限られた場合のみ起こる。Cottrell の考察(参考書[1])によれば、完全結晶において転位ループが核形成するには $\mu/10$ (μ は剛性率)程度の応力を必要とする。これは理論剪断強度(式2.3)とほぼ一致する。また、金属結晶の室温における降伏応力に匹敵する応力 ($\cong \mu/1000$) 下での転位ループの核形成エネルギーは keV のオーダーになると推定される。室温では $kT \cong 0.025 \text{ eV}$ であることを考えれば、転位ループの熱活性化による均一核形成の可能性はきわめて低いといえる。

実際の材料は種々の格子欠陥を含んでおり、組織も不均質なので、平均応力はさほど高くはない場合でも局所における応力集中によって核形成に必要なレベルまで応力が上昇する

可能性も十分にある。冷却時に分散物とマトリックスの熱膨張の差による応力によってプリズマティック転位ループが発生し、punched-out されることも知られている⁽¹⁾。また、つぎに示すように表面のインデンテーションによってもプリズマティック転位ループが発生する。

3.1.2 表面のインデンテーションによる転位発生

図3.1は低転位密度純銅単結晶の(111)表面への微小ガラ

図3.1 純銅単結晶の(111)表面インデンテーションによって発生したプリズマティック転位。半ループ列のエッチピット写真(上)と半ループの模式図(下)。

* 九州大学名誉教授

An Introduction to Crystal Lattice Defect III—Dislocations in Crystals 2—; Yasuhiro Miura (Professor Emeritus, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: dislocation multiplication sources, Frank-Read Source, Bardeen-Herring Source, prismatic dislocation loop, dislocations in crystals, interactions between defects, hardening mechanisms

2005年10月11日受理

ス球の落下によって発生したプリズマティック転位ループ列のエッチピット像である⁽²⁾。その形状から転位バラ模様 (dislocation rosette) と呼ばれることもある。互いに角度60度で $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びている6本の枝はそれぞれ表面転位半ループ列から成っている (結晶内部へ向かう3つの $\langle 110 \rangle$ 方向にも枝が伸びているはずであるが、この写真では直接観察されない)。一つの転位半ループは一对のエッチピットから成る。(例えば写真中のA, B。それらは正負の刃状転位に相当する。写真の下に模式図で示したように、半円形の extra half-plane が表面とバーガース・ベクトルに垂直に差し込まれたような幾何学的構造になっている。) 表面に落下したガラス球の運動エネルギーが、転位ループのエネルギー、ループの運動に要したエネルギー、インデント (凹部) の表面エネルギー、および表面付近の塑性変形に要したエネルギーなどに変換された結果である。

3・1・3 すべり運動による転位増殖

塑性変形後の結晶表面にはすべり線が観察される。すべり線の間隔は数 μm 、1本のすべり線でのステップの高さも数 μm に達する場合がある (図2・1参照)。ステップの高さは通過した転位の数を反映することから、これは $10^3 \sim 10^4$ 本の転位が一枚のすべり面を通過したことを示唆する。一方、金属結晶の転位密度は焼鈍状態では $10^{10}/\text{m}^2$ 程度であるので、これだけの転位密度では上記のすべりの様子を説明するには不十分である。変形中に結晶内部で何らかの転位増殖機構が働いていると考えざるをえない。その疑問に答えたのがフランクとリードが1950年に提唱した増殖機構 (multiplication mechanism) である⁽³⁾。その機構の概略を図3・2に示す。長さLの転位素片AB (Frank-Read Source, F-R 源) があり、その両端A, Bは転位の節などで固定され、すべり運動ができないとする。すべり面に働く分解せん断応力が転位の線張力による抵抗力より大きくなれば、転位はAB間に弓状に張出す。線張力に抗して張出すための応力は曲率の増大とともに増大し (ステップ0, 1), ABを直径とする半円に達したとき (ステップ2) に最大値 $2T$ を示す (T は転位の線張力)。その後転位の運動はステップ3, 4のように続く。ステップ5では転位のループが生れるとともに転位素片ABは元の位置

図3・2 フランク・リード転位源。

にもどり、一つのサイクルが終了する。転位のループが次に発生するループの障害になることなく、十分遠方へ運動し続けることができるとすれば、この機構によって無数の転位ループが作り出される。

線張力による最大の抵抗力 $2T$ とつり合う臨界せん断応力を τ_c とすれば、転位に働く力のつり合いから、 $L\tau_c b = 2T$ の関係が成り立つ。ここで、 $T = \mu b^2/2$ (式2・23) とすれば、

$$\tau_c = \mu b/L \quad (3 \cdot 1)$$

となる。すなわち、F-R源が活動する臨界せん断応力はその長さLに逆比例する。例えば、純銅結晶 ($b = 0.256 \text{ nm}$, $\mu = 4.51 \times 10^4 \text{ MPa}$) 内部の長さ $1 \mu\text{m}$ のF-R源の場合、 $\tau_c = 11.5 \text{ MPa}$ となる。

転位源ABの一端Bが結晶表面にあって自由に運動できる場合は、表面効果によってあたかも結晶内部の固定点Aの鏡像の位置A'に他端を持つ長さ $2L$ の転位源のように振舞う。このときの臨界せん断応力は、

$$\tau_c = \mu b/2L \quad (3 \cdot 2)$$

となる。すなわち、表面に垂直な転位源は結晶内部の同じ長さの転位源に比べて半分の応力で活動を開始する (例えば、参考書(29), p. 120 参照)。

以上のほかに、F-R源の拡張型といえる二重交差すべりによる増殖機構も知られている。交差すべり (cross slip) とは転位が途中ですべり面を変えることであり、らせん転位に特有の現象である。例えばFCC中の $(a/2)[110]$ 転位は $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面から交差すべりによって $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面に移動することができる。

図3・3に純銅単結晶におけるF-R源の活動をX線回折顕微法 (X線トポグラフィ) によって追跡した例⁽⁴⁾を示す。高温・長時間の焼鈍によって得られた低転位密度結晶において、表面転位源 (F-R源) が約62 kPaの応力で活動を開始し、表面半転位ループを生み出す過程が捕らえられている。(図中の下欄に表面転位源の活動状況が模式的に描かれている。転位LMNは結晶の変形開始前から存在し、L点は結晶表面にある。結晶内のM点は拘束されている。したがって転位線分LMが表面フランク・リード源として働く)。

3・1・4 転位の上昇運動による増殖

すべり運動の場合と同様に上昇運動による増殖機構も考えられる。(2・8・4)で述べたように、過(未)飽和状態の空孔や格子間原子の存在によって、刃状転位に熱力学的な力が働く。したがって、図3・4の模式図のように両端を固定された刃状転位源MNに臨界値以上の力が働けば、上昇運動によって extra half-plane と平行な面上に $\langle 110 \rangle$ プリズマティック転位ループが形成される。この機構は、すべり面上でのF-R源の活動と類似しており、Bardeen-Herring Source (B-H源) とよばれ、上昇運動による転位増殖源 (Climb Source) の代表的なものである⁽⁵⁾。形成されたループがループを含む円筒 (glide cylinder, 軸はバーガース・ベクトルに平行) 面上をすべり運動によって遠ざかれば、次々とループが生れ、ループ列が形成される。Climb SourceにはB-H源の他に両端を固定されたジョグを含むらせん転位などが知ら

図3・3 純銅単結晶の表面 F-R 源の活動。

図3・4 B-H 源の活動。

れている。ジョグに点欠陥が吸収されることによって、つまきバネ状転位が形成され、さらにプリズマティック転位ループ列へと発展する。

Climb Source は結晶の急加熱や急冷却の際などのように過飽和あるいは未飽和の点欠陥が消滅、発生する場合に重要な役割を果たす。

長さ L の B-H 源が活動するための臨界条件は熱力学的な力と転位の線張力とのつり合いから次式のように求まる。

$$\ln (C/C_0) = \mu b \Omega / L k T \quad (3 \cdot 3)$$

ここで、 C : 空孔濃度、 C_0 : 熱平衡空孔濃度、 μ : 剛性率、 b : Burgers Vector、 $\Omega \sim b^3$: 原子容、 k : Boltzmann constant、 T : 絶対温度、である。

図3・5および図3・6に X 線回折顕微鏡で観察された高完全

図3・5 純 Al 単結晶の climb source の活動によって発生・増殖した転位。

図3・6 つるまきバネ状転位。
(ステレオ・ペア : g のまわりに約 10° 回転)

度の純 Al 単結晶において Climb Source の活動によって形成された転位を示す⁽⁶⁾。〈110〉方向に沿ったプリズマティック転位ループ列やつるまきバネ状転位が観察される。(図3・6の観察にあたって、ステレオ観察装置が入手できない場合には、左右の写真の中央に衝立を設けることによって簡単なステレオ観察を行うことも可能である。)

式(3・3)に従えば、Al 結晶の 600 K から室温への急冷によって空孔が凍結されるとすれば、 $\ln (C/C_0) \sim 100 \text{ b/L}$ となる。ここで、 $kT \sim 0.05 \text{ eV}$ (600 K), 0.025 eV (300 K)。Al では、 $\mu b^3 \sim 3.8 \text{ eV}$ 。したがって、長さ $L = 10^4 b$ ($\sim 2.5 \mu\text{m}$) の B-H 源は過飽和度 $C/C_0 \sim 1.01$ で活動することになる。この程度の過飽和度は実際の焼入れや急冷実験において達成可能である。

3・2 堆 積 転 位

一つの転位源から発生した転位群は同一のすべり面上を運動する。先頭転位が障害物で止められれば、後続転位も運動できなくなり、すべり面上に堆積転位群(dislocation pile-

up)が形成される。このような転位群は変形した結晶の粒界付近にしばしば観察される。堆積転位群において先頭転位に働く力、および転位の数や分布状態は外部応力や転位源からの距離などに依存する。図3・7中の上図のようにせん断応力 τ の下でN個の転位が堆積しているとする。

先頭転位を除いた(N-1)個の転位について、平衡状態では他の転位との相互作用力の総和と外力 τb がつり合っている。したがって、先頭転位の単位長さに働く力(f_1)は、他の転位との相互作用力、(N-1) τb 、と外力 τb の和として求められる。

$$f_1 = (N-1)\tau b + \tau b = N\tau b \quad (3.4)$$

すなわち、先頭転位にはN倍の応力集中が発生する。これによって隣接する結晶粒において新たに転位源が活性化される可能性が生じる。堆積転位群はエッチピット法や透過電子顕微鏡法などによって観察されている。図3・8に純銅で観察された堆積転位の(111)面のエッチピット像を示す⁽⁷⁾。

堆積転位群の転位数Nやそれらの分布を解析的に求めるのは一般に複雑である(例えば、参考書(30), p. 764 参照)。簡単な例では、図3・7中の下図のように、長さLのすべり面の中央にあるF-R源から発生した刃状転位が $+L/2$, $-L/2$ の地点でそれぞれ止められて、それぞれ正および負の堆積転

図3・7 堆積転位列。

図3・8 純銅の亜結晶粒界における堆積転位(写真中のA, B)。(せん断応力 $\tau = 245$ kPa, 室温変形後リビングストーン液により腐食)

位列(double pile-up)を形成する場合の堆積転位数は、それぞれ、

$$N = (1-\nu)L\tau/\mu b \quad (3.5)$$

である。例えば、純銅において、 $L = 20 \mu\text{m}$, $\tau = 5 \text{ MPa}$ とすれば、 $N \approx 6$ となる。

3.3 結晶中の転位

これまでの転位の弾性論においては、結晶を等方的な連続体として扱ってきた。本節ではFCC, BCCおよびHCP構造を中心に結晶構造と転位の関係を簡単に述べる(詳しくは参考書(26), (30), (32), または(38)などを参照)。一方、実際の結晶は連続体ではなく、また異方性を有しているため、厳密には異方性を取り入れた転位の弾性論が必要になってくる。しかし、2・7で述べたように通常の金属結晶の場合は等方的な連続体としての取扱いで十分な場合が多い。(異方性を取り入れた転位の弾性論に関しては、「J. W. Steeds: *Anisotropic Elasticity Theory of Dislocations*, Oxford University Press, 1973.」を参照)。

3.3.1 完全転位と不完全転位

転位のバーガース・ベクトルがその方向の格子ベクトルと一致するとき、転位が通過した後に結晶は元の完全な状態に戻る。しかし、一致しないときには転位が通過したすべり面の領域には面欠陥(積層欠陥, stacking fault)が残る。後続の2本目の転位が通過し、先頭転位と後続転位のバーガース・ベクトルの和が格子ベクトルと一致すれば、面欠陥は解消され、結晶は完全な状態にもどる。通過途中では、2本の部分転位の間には積層欠陥が存在する。

以上のように、バーガース・ベクトルが格子ベクトルと一致する転位を完全転位(perfect dislocation)とよび、一致しない転位を不完全転位(imperfect dislocation)または部分転位(partial dislocation)という。複数の不完全転位から完全転位が合成され、逆に完全転位が複数の不完全転位に分岐することが可能である。転位の歪エネルギーがバーガース・ベクトルの大きさの2乗に比例する(2・8・2参照)ことを利用して、それぞれの合成・分岐の可能性を考察することができる。

ある結晶において最も可能性が高い完全転位のバーガース・ベクトルはその結晶の最も短い格子ベクトルに一致する。

3.3.2 面心立方晶(FCC)の転位

FCC結晶の{111}面は原子の2次元最稠密充填構造から成る。面ノーマル方向から見た原子位置の違いから、(111)面はA, B, Cの3種類に区別される。すなわち、FCC結晶は(111)面をABCABCABC....の順序で積層したものと考えることができる(図3・9)。一つの原子は12個の原子と接している。つまり、最近接原子数は12であり、内訳は同一(111)面に6個、上下の(111)面にそれぞれ3個ずつである。互いに接する原子の中心を結ぶベクトルはすべて $(a/2)\langle 110 \rangle$ であり、(111)面内では、A層を基準にすれば、原子中心とくぼみの中心(B位置とC位置とがある)を結ぶベクトルは $(a/6)$

C層とA層の間ですべりが発生すると仮定すれば、先頭の(a/6)〈112〉転位の通過によって、{111}面の積層状態はA△B△C△A△B△C△A△,,からA△B△C▽B△C△A△B△,,のように一部で逆転する(A層が脱落したとみることもできる。△印は積層がABCABC,,の順序であることを示し、▽は逆のACBACB,,であることを示す)。この順序が逆転した状態は積層欠陥(Stacking Fault, SF, 図3・10参照)とよばれ、正常な状態より高いエネルギーを持つ。後続の部分転位の通過によって積層順序は元の状態にもどる。このように完全転位が積層欠陥を挟んで複数の部分転位に分解することを拡張(extend)するという。この拡張による転位の歪エネルギーの増減を推定するために両辺のバーガース・ベクトルの大きさの2乗を比較すれば、式(3・6)の左辺=(a²/2)

図3.9 FCCにおける(111)面の積層.

さらに、異なるすべり面を運動した2つの転位の反応によって不動転位が形成される場合がある。図3・12のように、 $(11\bar{1})$ 、および (111) 面のそれぞれにおいて運動する完全転

表 3.1 種々の金属の積層欠陥エネルギー(参考書(30)).

金属	$\gamma_{\text{SFE}} (\text{mJ m}^{-2})$	金属	$\gamma_{\text{SFE}} (\text{mJ m}^{-2})$
Ag	16	Pd	180
Al	166	Pt	322
Au	32	Cd	175
Cu	45	Mg	125
Ni	125	Zn	140

図3-11 面心立方晶の Frank's sessile dislocation loop.

図3-12 (a) Lomer の不動転位, および (b) Lomer-Cottrell の不動転位.

位 $(a/2)[101]$ および $(a/2)[01\bar{1}]$ が両すべり面の交線上で反応すれば次のようになる。

反応によって生まれた完全転位, $(a/2)[110]$, は両すべり面の交線, $[1\bar{1}0]$, に沿った刃状転位であり, そのすべり面は (001) となる (すべり面はバーガース・ベクトルと転位線の両者を含む面)。FCC の (001) 面は容易すべり面ではなく, この転位は常温ではすべることができない。したがって, 不動転位とよばれる。Lomer が最初にこの転位反応を提唱したので Lomer の不動転位という (図3-12(a))。Cottrell がさらに考察を加えた。すなわち, 2つの完全転位が予め次のように Shockley の部分転位に分解しているとする。

両転位が $(11\bar{1})$ 面と (111) 面の交線で出会えば, 先頭転位同士で次の反応が起こる。

この反応によって生まれた部分転位, $(a/6)[110]$, は式 (3-8) の完全転位, $(a/2)[110]$, と同様に不動転位である。これを Lomer-Cottrell の不動転位という (図3-12(b))。この場合, 両側の $(11\bar{1})$ 面と (111) 面にそれぞれ積層欠陥を挟んで後続の部分転位, $(a/6)[112]$ および $(a/6)[11\bar{2}]$ が存在す

る。 $(a/6)[110]$ 転位のように積層欠陥の折れ目に沿った転位をステアロッド転位 (stair rod dislocation: stair rod とは, 階段のステップと立ち上がりの交線部に取り付けられた絨毯を押さえるための金具のこと) という。複数のすべり系の活動によって塑性変形が進行する場合, 不動転位の存在は加工硬化の要因として重要な意味をもつ。

FCC 結晶のすべり系やバーガース・ベクトルの反応の幾何学を扱う場合には, $\{111\}$ 面で作られる正 4 面体 (Thompson's tetrahedron) を利用すれば便利である。正 4 面体の頂点を A, B, C, D とし, それぞれの頂点に対向する面 (正三角形) の中心を $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ とする。この正 4 面体を利用すれば, 完全転位 (のバーガース・ベクトル) は AB, BC, CD のように大文字のローマ字のみで表され, Shockley の部分転位は $A\beta, \beta A, A\gamma$ のように大文字のローマ字とギリシャ文字の組み合わせで表される。また, Frank の不動転位は $A\alpha, B\beta, C\gamma, D\delta$ であり, Lomer-Cottrell の不動転位は $\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\delta$ のようにギリシャ文字のみで表現される。さらに詳しくは, 参考書 (38), p. 106などを参照。

3-3-3 体心立方晶の転位

体心立方晶の完全転位のバーガース・ベクトルは $(a/2)\langle 111 \rangle$ である。しかし, すべり面は一定せず, 最稠密である $\{110\}$ の他に $\{112\}$ あるいは $\{123\}$ などが観察されている。完全転位は通常いくつかの部分転位に分解していると考えられている。例えば (110) 面上で,

あるいは, (121) 面上で,

などである。

BCC 結晶では電子顕微鏡法でも拡張転位は観察されないこと, および交差すべりによる波状すべり線が頻繁に観察されることなどから, 積層欠陥エネルギーは高く, 拡張幅はきわめて狭いと考えられている。

3-3-4 稠密六方晶の転位

稠密六方晶 (Hexagonal Close Packed Lattice, HCP) は最稠密面 ((0001) 面, 底面, basal plane) の積層 ABABAB, , , で表される。完全転位のバーガース・ベクトルは最短の格子ベクトル, $(a/3)[11\bar{2}0]$ であり, 通常は底面 (0001) を容易すべり面とする (図3-13)。底面内での転位の拡張は面心立方晶の場合に準じて次式に従う。

稠密六方晶の転位挙動は結晶の (c/a) 値や変形条件によって変化し, ピラミッド面 (pyramidal plane, 錐面) やプリズム面 (prismatic plane) でのすべりが現れる場合がある。表3-2に種々の稠密六方晶金属の (c/a) 値を示す。 (c/a) 値が大きい金属は c 軸方向の結合が弱いので融点が比較的低く, 塑性変形においては底面すべりが優先する傾向を示す。一方, (c/a) 値が小さい場合は融点が高く, 活発な非底面すべりが観察される場合がある。

図3・13 HCP 結晶.

表 3・2 種々の稠密六方晶金属の(c/a)値と融点.

金属	c/a	融点	金属	c/a	融点
Cd	1.866	594 K	Re	1.604	3433
Zn	1.856	692	Zr	1.589	2103
Ideal	1.633		Ti	1.587	1963
Mg	1.624	923	Y	1.571	1725
			Be	1.568	1557

3・4 転位の運動抵抗と結晶強化

これまでは個々の転位の基本的性質を中心に稿を進めた。本節では転位運動のおもな障害を紹介し、結晶強化の原理を述べる。

3・4・1 パイエルス応力

他の格子欠陥が存在しない場合でも、転位が運動するには臨界の応力を必要とする。これをパイエルス応力という。

転位のエネルギーは結晶の周期と同じ周期で変動し、そのため転位がすべり運動を行うときには抵抗を生じる。パイエルス(R. E. Peierls)がこの転位の位置による周期的ポテンシャルをはじめて計算したので、パイエルス・ポテンシャルとよぶ。このポテンシャルを越えるための応力がパイエルス応力(τ_p)である。 τ_p は結晶の結合様式や結晶構造に強く依存する。絶対0度に対して次式のように刃状転位に対する τ_p が算出されている。

$$\tau_p = [2\mu/(1-\nu)] \exp[-2\pi a/(1-\nu)b] \quad (3.13)$$

aはすべり面の間隔、その他の文字は前出の通りである。こ

の式はすべり面上下の原子間に働く力が正弦関数で与えられるとして導出されたものであり、必ずしも厳密ではない。しかし、この式から重要な事柄が示唆される。すなわち、a/bが大きければ τ_p は小さくなり、bが小さくaが大きいくすり系が容易すべり系になることが予想される。また、金属は一般に稠密構造を有し、a/b値が大きい場合が多いので、他の結晶に比べて τ_p が小さく、破壊に至るまでにかなりの塑性変形が進行することも理解される。 $\nu=0.3$, a/b=1とすれば $\tau_p=3.6 \times 10^{-4} \mu$ となる。FCCやHCP金属などでは実際との矛盾は小さいといわれる(詳細は文献(8)などを参照)。

3・4・2 溶質原子と転位

溶質原子は母相原子との原子寸法差の程度により、侵入型あるいは置換型に分かれる。いずれの場合も溶質原子の存在によって結晶格子は歪み、格子定数は変化する。溶質原子と運動転位との間には種々の静的あるいは動的な相互作用が生じるので、その結果、結晶は硬化あるいは場合によっては軟化する。金属結晶においては、種々の相互作用のなかで、弾性的相互作用が主要であり、化学的および電気的相互作用による効果は比較的小さい。したがって、ここでは置換型溶質原子と転位との弾性的相互作用について述べる。弾性的相互作用はさらに次の二つに分かれる。(転位と溶質原子との相互作用の詳細は参考書(29), p. 282, (33), p. 237, または(38), p. 138などを参照)。

(i) 原子寸法差効果：等方的膨張場を持つ置換型溶質原子は刃状転位の静水圧応力場との間に相互作用を持つ。相互作用エネルギー(E_s)は、 $E_s = E_0(b/r) \sin \theta$ で表される。ここで E_0 は定数である。 r, θ は転位中心からの距離、およびx-y平面でx軸からの角度である。らせん転位では等方体弾性論によれば体積膨張がないが、非等方体弾性論では転位線に垂直方向の垂直歪が存在して、体積膨張が生じ、その場合の溶質原子との相互作用エネルギーは、 $E_s = E_0(b/r)^2$ となる。ただし、 E_0 は定数であるがこの値は刃状転位の場合とは異なる。

(ii) 剛性率効果：転位の歪場に剛性率 μ の異なる溶質原子がくると、そこでは転位の歪エネルギー($\propto \mu b^2$)も変化する。溶質原子の剛性率というのは概念的なものであり、その定義は明確ではないが、溶質原子の存在によって剛性率が異なる領域が混じったと考えることができる。(母相中の溶質原子はイオン化されており、そのため結晶の凝集エネルギーは変化する。したがって、その2次微分で与えられる弾性定数も変化すると考えられる)。

溶質原子の剛性率を μ' とすれば、 $\mu' = \mu(d\mu/dc)$ と書くことが出来る(cは溶質原子濃度)。転位芯から距離rにある溶質原子の歪エネルギーは、ほぼ $(\mu' b^2/8\pi^2)(\Omega/r^2)$ で与えられる。 Ω は溶質原子の体積である。したがって、剛性率の相違による溶質原子と転位との相互作用エネルギー、 E_m は溶質原子が存在する場合と存在しない場合の歪エネルギーの差となるので、

$$E_m = [(\mu' - \mu)b^2/8\pi^2](\Omega/r^2) = [\Omega/8\pi^2](b^2/r^2)(d\mu/dc) = E_0(b/r)^2$$

となる。(刃状転位の場合の相互作用エネルギーも上式と同じ形になるが E_0 の値が異なる)。 E_m は転位芯からの距離 r の2乗に逆比例することになる。

寸法効果と弾性定数効果の両者における相互作用エネルギーをまとめて次式の形で表すことができる。(E_0 および $F(\theta)$ の内容はそれぞれ異なる)。

$$E(r, \theta) = E_0(b/r)^n F(\theta) \quad (3 \cdot 14)$$

この式において右辺の指数 n の値は、寸法効果の場合より弾性定数効果の場合の方が大きい。したがって、寸法効果は長距離の相互作用を与え、弾性定数効果は短距離の相互作用を与えることになる。また、弾性的相互作用による転位運動の障害は溶質原子がすべり面の直上あるいは直下にある場合に最大となる。

一方、結晶の固溶硬化については、上記の相互作用にもとづいて、降伏応力を中心に実験と理論の両面において多くの研究が積み重ねられてきたが、研究者間ではなお多くの不一致点が残されている。実験的には銅合金や銀合金をはじめ希薄合金について詳細に調べられており、低濃度の場合は $\tau \propto c^{1/2}$ 、あるいは $\tau \propto c^{2/3}$ が成立する(c は溶質の原子%)。理論的には、転位が溶質原子に固着され、そこから離脱する過程が変形を律速するとする立場(固着説)とすべり面上に不規則に分布している溶質原子と運動転位の相互作用が律速とする立場(摩擦説)があり、主として FCC 合金を中心にシュミレーションを駆使した研究が行われている(詳細は文献(9)や参考書(36), p. 113などを参照)。

高純度鉄(BCC)にごく少量の溶質原子を添加した場合、低温でむしろ強度が下がる現象すなわち固溶軟化現象が認められる場合がある。これはらせん転位と溶質原子との相互作用によってパイエルス・ポテンシャルに変化を生じるためと解釈されている。通常の純度の純鉄ではこの軟化現象はより著しい硬化現象に隠されていると考えられる。

2種類の溶質元素がそれぞれ侵入型と置換型に固溶されている場合、溶質元素同士の相互作用の結果注目すべきことが起こる場合がある。例えば、 α 鉄中に置換型溶質原子としてCrやMoが存在し、さらに侵入型のCやNが含まれていると、個々の溶質原子濃度から期待される以上に強度が上昇することがある。これは相互作用(S-I効果)によって置換型溶質原子(S)と侵入型溶質原子(I)の対が形成され、これが転位と強い相互作用を持つ結果であると解釈されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

最近の電子論を応用した合金設計の試み⁽¹²⁾においては、母相と強固な結合力を有すると期待される元素の添加によって高強度合金が得られると予想されている。それらの元素の母相への溶解度がある程度大きい場合には、高強度材開発の有効な指針となりうる。

3・4・3 分散粒子と転位(分散強化)

固溶強化とならんで重要な強化機構が析出および分散強化である。ことに実用Al合金などにおいては時効析出による強化作用が積極的に利用されている。析出強化の基本的転位過程は分散析出物を転位がせん断する場合とバイパスする場合に分けられる。粒子と母相が整合であれば粒成長の初期で

図3・14 Al-Li合金の Al_3Li 粒子周りのオロワンループ。(写真の面は $(1\bar{1}1)$ すべり面)

はせん断型になる。この場合、粒子のサイズや分布状態のみならず粒子の強度自体が重要になる。バイパス型(オロワン機構)では、転位が通過した後に粒子の周囲に転位ループ(オロワンループ)が残される。(図3・14はAl-Li合金中の Al_3Li 規則粒子のまわりに形成されたオロワン・ループのTEM像⁽¹³⁾である。(写真は粒子の像が観察されない条件で撮影されている)。

オロワン機構が働く場合の結晶の強化量は、次式⁽¹⁴⁾のオロワン応力(τ)によって推定される。

$$\tau = (A\mu b/2\pi L) \{ \ln(D/r_0) + B \} \quad (3 \cdot 15)$$

したがって、粒子間隔(L)が最も重要な因子となる(A, B は定数。 $D = Ld/(L+d)$, d : 粒子直径, r_0 : 転位芯の半径)。粒子と母相の界面の性格や原子拡散の影響の有無などによって、粒子と転位との相互作用の詳細が異なり、斥力型(整合粒子)になる場合と引力型(非整合粒子)になる場合が認められているが、いずれも臨界応力は上式と類似の式によって表される。引力型の場合は転位ループは形成されない。効率の良い析出分散強化は高強度を有する粒子を微細に分散させることによって達成される。

3・4・4 転位間相互作用(加工硬化)

変形の進行とともに結晶は硬化し、さらに変形を続けるためには応力を増す必要が生じる。この現象は加工硬化(work hardening)とよばれる。変形の進行とともに結晶中の転位密度が上昇して転位間相互作用が増大するからである。加工硬化挙動は基本的には転位の性格と運動特性に依存するが、結晶系や変形条件あるいは積層欠陥エネルギー、純度、試料寸法にも依存する。単結晶の応力-歪曲線は、せん断歪が2程度までの範囲では、FCC, BCC および HCP において、ほぼ3つの段階(ステージ I, II, III)に分けられる。

α 鉄のようなBCC結晶ではAlのようなFCC結晶とはやや異なり、低温においては転位のパイエルスポテンシャルを

越えるための応力が大きい。ことにらせん転位の場合が著しいため、運動速度が遅く、また交差すべりが起こり易い。したがって、各変形段階の特長も FCC と異なってくる。変形初期かららせん転位の対消滅が起こり、運動転位の障害は主として他のすべり系のらせん転位である。FCC のように変形前から存在する定まった転位源より、BCC の場合は、運動転位によって刻々と増殖されて行く転位のほうが重要である。

降伏応力が結晶の構造や種類に大きく依存することと対照的に、加工硬化挙動は比較的類似しており、最大の加工硬化率を示す第 2 段階の硬化率は FCC と BCC の両者においてほぼ等しく、剛性率 μ の 200 分の 1 から 300 分の 1 となっている。

これまでに多くの加工硬化挙動に関する研究が積み重ねられてきたが、複雑な現象が種々のパラメータで整理され、各変形段階別に応力と歪の関係を定式化する試みがなされてきた。しかし、実験事実を全変形段階にわたって統一的に説明する理論は得られていない。

一方変形応力と転位密度の関係は古くから注目され、実験結果とよく一致する次の Bailey-Hirsch の関係⁽¹⁵⁾が用いられる。

$$\tau = \tau_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (3 \cdot 16)$$

この関係は最初 FCC 金属に対して実験的に成り立つことが報告され、ことに変形の第 2 段階でよく測定結果と一致する。 α 鉄(BCC)の場合も変形の全段階でほぼ成り立つことが報告されている。純 Al において異なる結晶粒径に対して、転位密度(ρ)と歪(ϵ)とのあいだに直線関係が得られている⁽¹⁵⁾。これより、応力(τ)と歪とのあいだに単純な放物線則($\epsilon \propto \tau^2$)を仮定すれば上記の関係が導かれる。しかし、式(3・16)は転位の分布状態を示すものでもなく、加工硬化率を与えるものでもない。この関係に従えば、結晶中の転位密度が増大すれば変形応力すなわち強度が増大することになり、変形によって増殖した高密度の転位を結晶中に保持できれば、高強度が得られることになる。強加工した金属結晶中の転位密度は $10^{14} \sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$ に達する。しかし、一般に高温・低歪速度のもとでの変形では転位の上昇運動が活発になり、回復による軟化傾向が増大し、やがて加工硬化(転位密度の増大)と回復(転位密度の減少)が相殺するようになり、見かけ上一定応力で変形が進行する(定常変形という)。

高歪領域の変形機構に関する最近の研究の中で、FCC 金属の冷間高歪域変形(せん断歪 $10 \sim 15$ 程度)によって、ステージ IV や V が観察されるという報告もある⁽¹⁶⁾。また、種々の強加工プロセスを利用した微細組織(ナノ組織)達成のための研究開発も盛んに行われている。これらは、加工によって蓄積される高密度転位(や他の格子欠陥)の状態を制御することによって、材料の強度、靱・延性をはじめとする諸機能を飛躍的に高めることが目的であり、いわば格子欠陥を利用した材料開発研究といえる。

3・4・5 結晶粒界による強化

結晶粒の微細化は古くて新しい合金強化法である。多結晶においては個々の結晶粒は互いに異なる方位を有しているので、外力によるせん断応力は各結晶粒によって異なる。したがって、都合よく配向した結晶粒において転位の運動が誘発され、変形が開始する。結晶粒界の両側では方位が異なり、またその近傍で原子配列は多かれ少なかれ乱れているので、余程粒径が大きい限り粒界は運動転位の障害となり、転位は堆積する。さらに堆積転位列は隣接する結晶粒内の転位源を活性化する場合も出てくる(3・2を参照)。粒界が転位源として働く可能性も指摘されている。また、粒界の両側の結晶は互いに拘束し合うので、多結晶の応力-歪曲線は方位が異なる単結晶の応力-歪曲線を単純に平均化して得られるものとは異なる。結晶が自由な形に塑性変形するためには、よく知られているように少なくとも 5 つの独立な歪成分が必要である(von Mises の法則)。対称性がよい FCC や BCC などにおいては、この条件は満たされるが、HCP においては、底面すべりが優先する場合には満たされず、このことが低温における HCP 結晶の低延性の原因にもなっている。

降伏応力や変形応力の結晶粒度依存性に関しては Hall-Petch の関係⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾が経験式として広く知られている。すなわち、

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (3 \cdot 17)$$

この式は最初軟鋼の降伏点に対して適用され、 $n \cong 1/2$ が成立した。現在までに多くの金属や合金の降伏応力および変形応力が結晶粒径に対してこの式で整理されているが、 n の値は $1/2$ から 1 の範囲に落ち着いている。また k の値の歪依存性は金属では一般に小さい。

Hall-Petch の関係式を説明する転位論的モデルがいくつか出されているが、大別すると、粒界を運動転位の直接的な障害として取り扱う場合と間接的に硬化に寄与するものとして取り扱う場合とがある。前者は歪が小さい場合により効果的だと考えられる。後者は一定歪状態では粒径が小さくなれば粒内転位密度は高くなるという立場にたっている。いずれにしても現状では 1 つのモデルによってすべての現象、ことに任意の歪に対する変形応力と結晶粒径の関係を解釈することは無理である。各変形段階によって支配的転位過程が異なってくる可能性が高く、小歪領域では粒界近傍のミクロな転位過程が重要であり、歪が増大すると粒径などのマクロな組織因子が強度を決める(詳しくは、例えば文献(19)参照)。

加工硬化の項で述べたように、最近サブミクロン($< \mu\text{m}$)の微細粒組織を有する材料の製造法が注目を浴びている。サブミクロン粒径の領域ではしばしば強度に対して Hall-Petch の関係が必ずしも成立しないこと、あるいは勾配(n)に変化を生じることなどが報告されている。サブミクロン領域では結晶粒径の正確な測定が困難になることや、粒界の体積率が非常に大きくなる結果、結晶強度に粒界自身の性質が大きく反映されたり、粒界での堆積転位モデルが必ずしも有効ではなくなることや変形条件によっては粒界すべりが活性化されることなども想定される。