

転位に関する諸現象

脇 俊 隆
白 井 崇 博

1 Introduction

固体の力学的性質の中で、塑性等の非可逆的現象は格子欠陥に関する一連の研究においてのみならず、技術面における材料の機械的性質を理解するためにも極めて重要である。しかしながら、この種の問題は困難な点が多く、不完全性に関連する他の分野に比べて理論的に遅れており、未だ電子の運動にまで掘り下げて考察する段階にまで到っていないが、現象論的立場に立った研究は多く、一步一步この複雑な現象の解明へと進んでいる。そして転位論はその代表的なものであろう。

固体物理学に転位の概念が導入されたのは、1934年にTaylor⁽¹⁾, Orowan⁽²⁾, Palanyi⁽³⁾によってなされた。当時転位は単に理論的な概念として導入されただけであったが、1946年頃から転位に関する研究は急速に発展し、Taylor達の先駆的業績を受け継いで、すぐれた多くの研究がMott⁽⁴⁾, Cottrell⁽⁵⁾, Frank⁽⁶⁾らの学者によってなされると共に、転位の实在がHirsch⁽⁷⁾, Amelinchx⁽⁸⁾, Griffan⁽⁹⁾達の実験によって証明され、転位理論が今日の如き姿を現わすに到った。特に1956年Menter⁽¹⁰⁾にAl箔中の転位が電子顕微鏡で直接透過観察されてから、この方法によってほとんど全ての結晶中に転位が比較的容易に観察されるようになった。

こうした、転位の如き不可逆過程の現解には、我々が当面している対象が不完全結晶であるということの認識がその本質であり、実際結晶の不完全性の本質は単に固体の力学的性質の不可逆過程においてのみならず、他の格子欠陥、例えば色中心等の研究においても重要であるばかりか、電氣的、磁氣的物性の認識にしても極めて重要な影響をもつことが、最近の研究において明らかにされつゝある。

2 Dislocationの発生原因

転位は熱力学的に安定な欠陥として結晶中に存在するのではない。転位は結晶を製作するときの攪乱の結果結晶に含まれ、転位の消失する速度が普通の大きさの結晶では非常に遅いために取残されてしまうのである。結晶は一般に、融液から凝固、蒸気から凝縮、液体から析出させて作製⁽¹¹⁾するほか、再結晶によって成長させる。これらの方法によって製作した結晶が、なぜ熱力学的に不安定な転位を含むかという問題について考察する。

融液から凝固されたり又は蒸気から凝縮及び溶液から析出させて結晶製作するとき、結晶がはじめからラセン転位を含むと、うず巻き図形を生じて、転位を含まぬ結晶よりはるかに速やかに成長する。即ち実際に作られた大きな結晶はラセン転位を含む結晶であろう。この結晶成長過程のはじまる前に転位のできる可能性は次のようなものである。

(I) 過飽和又は過冷却のため原子が間違った位置にきても、正規の位置にならびかわる余裕がなく、その上に生長が進行して転位を残す。

(II) 結晶成長の途中で不純物が局所的に集まって格子を弯曲させ、転位を含んだ方が、歪エネルギーを減少させるために転位が含まれる。

(III) 別々の核から成長した結晶が接触する。

(IV) 空孔が板状に析出して表面エネルギーが減少してつぶれることによって転位の輪がつくられる。⁽¹²⁾これはとくに高温において必ずおこるものである。又これと同様のことが格子間原子によっても行われる。しかし格子間原子が結晶中に存在する確率は空孔にくらべて非常に小さいから、実際にはあまりおこらないだろう。

再結晶によって得られた結晶においても凝固のさいの不純物濃度の不均一が充分取り去られていなければ転位の含まれる原因となるであろう。しかしこれは凝固のさいよりはるかに小さい。再結晶によって転位が取残される主要な原因は、

(I) 加工された結晶中にふくまれる転位によって作られる内部歪は結晶の振れと、体積変化に分けられる。再結晶の過程で古い結晶粒に含まれている転位のうち、結晶の振れを与えている部分は、新旧結晶粒の境界で平均1原子距離以下の移動をおこすだけで何の痕跡も残さずに消滅することができる。他方体積変化を与えている転位成分は空孔が流れて長距離の原子移動をおこさぬ限り圧縮応力を累積してしまう。しかし体積変化は完全に解消されなくとも結晶境界が動くことによって古い結晶粒の歪エネルギーのかなりの部分を解放できるので、体積変化の歪成分をある割合だけ解消しながら再結晶は進行する。そのため新しい結晶粒には結晶境界を通じて垂直に圧力又は張力が働く。この一軸性の圧力を転位が適当に分布して等方性の圧力にかえると新結晶粒の歪エネルギーを減少することができる。⁽¹³⁾

(II) 再結晶核にふくまれていた小傾角結晶境界は途中で終ると大きな歪エネルギーを生ずるので連続してのびる。

(III) (I)に述べたような事情で再結晶の過程で空孔が新結晶粒内を流れるが、途中で凝縮して転位の輪を作る。また再結晶は高温で行われるから、冷却の途中でも析出して転位の輪を作る。

(IV) 過飽和に不純物を含む結晶では不純物によって作られる応力場を打消すために転位が導入される。

以上の如く、結晶内に転位を含む原因について考察したが、どの原因をとってみても、我々が実験で用いる結晶が一個の原子に比べて非常に大きいこと、関係している。もし非常に小さい結晶ならば転位を含まない可能性が充分考えられる。ゆっくり成長した直径1~100 μ 位の結晶は転

位を含まない場合が多いことが⁽¹⁴⁾Frank等によって実際に確かめられている。

3 Dislocation Network

転位線の向きを指定することによって、転位は唯一のBurgers vectorによって規定されることはよく知られている。今相異なったBurgers vectorをもつ二つの転位線の輪が重ね合わされると、二点でnodeを形成する。このnodeに注目すれば転位を表わすBurgers vectorの総和は零となる(転位におけるKirchhoffの法則)。故に転位は結晶中で輪をつくるか、nodeにおいて分枝するか、あるいは結晶表面に出るかのいずれかである。即ち転位は結晶中に終端をもつことは出来ない。そこで多数のnodeが組合されることによって転位網を形成することになる。

結晶中に安定に存在する転位網の構造を大別すると、次の二つの型がある。その一つは微小角度境界を構成する転位の二次元的配列で、加工後の焼鈍による回復状態でしばしば見うけられる構造である。その特長は構成転位による応力の場が近距離的のもので、その平均間隔程度の境界近傍の領域にしかおよばないことである。第二の代表型としては、多重結合点をもつ多角形状の転位でその多くは、融液から凝固させてつくった結晶にみられる構造である。この転位構造の単位胞の大きさは、通常 $10\sim 50\mu$ 程度の網目をつくる。なお転位網の粒界に近いところでは内部にくらべて粗大化しているのが認められるが、これは自由表面の近くでも一般に見られる傾向でAmelinkxのNaCl結晶でもしばしば認められている。

三本以上の転位の結目となっているnodeはこれらの転位のすべり面が少なくとも一本の直線を共有しなければ、すべり運動を起すことが不可能であるが、一般にはこれらのすべり面は一点を共有するだけである。このような場合nodeの移動は転位の非保存運動を伴う。実際の結晶中に含まれる転位が多くの場合、転位網を作っているのは、転位網の移動に必要な上昇運動がすべり運動に比べて非常に遅いので、消失する速度が遅く結晶内に取り残されてしまうからである。

又一方この転位網における各要素転位はその線張力によって力学的な平衡を保っている。網目の疎大化は転位のnodeの運動によらねばならないが、一般にこの運動は原子の拡散をともなう転位の運動によって成就される。つまり上述の如く迂り運動だけでは、nodeを動かすことができない。力学的平衡が最も破れている結合点を中心として、平衡を回復しようとする傾向が波状的に結晶の広い領域に伝わる。直接の動力は転位間の反撥力である。このような内部応力のゆらぎが転位の拡散運動によって次第にならされて網目の疎大化がおこると考えられる。しかし内部応力の減少につれ、微量の不純物、あるいは空格子点や格子間原子が転位と作用し合ってその運動を急速に衰えさせ、やがて動的釣合を保つようになる。又結晶表面近くでは、内部応力以外に、鏡象力が働らき、同時に原子の拡散がより容易であるために疎大化は内部より余計に進行するものと考えられる。

4 Dislocation Networkの諸現象

結晶内の転位が転位網を作っているとき、その移動は一般に上昇運動を伴うので消失する速度が遅く、したがって転位網を作っている転位が結晶内に取り残されるということはすでに述べた。⁽¹⁵⁾ HedgesとMitchellはAgBrの結晶で銀粒子を転位線に沿って析出させ、転位網を始めて観察した。その後Amelinkx⁽¹⁶⁾はNaを過剰に固容させたNaCl結晶で転位線に沿ってNaの微粒子を析出させて転位網を数多く観察した。

理論的にはMottがFrank⁽¹⁷⁾の暗示にしたがって結晶中の転位が網目を形成していることを最初に予言したあと、Suzuki等⁽¹³⁾は充分焼鈍された面心立方結晶中に存在する転位網を理論的に研究した。彼らは力学的に最も安定な状態にあり、しかも消失するには上昇運動を必要とするような配列が充分長時間焼鈍されたのち残るとして、1枚の平面状の転位網が存在するときには $\{113\}$ 面に平行になると結論した。この転位網は唯1枚結晶中に存在するときの力学的安定性を考えて求めたものであるが、実際の結晶ではいろいろな転位網が石鹼泡のように互に張力の釣合をたもって存在するであろう。この場合にもやはり力学的な釣合とBurgers vectorの満足すべき条件から、 $\{113\}$ 面がわずかに傾いて $\{112\}$ 面に平行になって、蜂の巣状になっていると安定である。転位網が3枚であっている交線は $\{111\}$ 方向に平行である。この分布をしているとき、内部歪の分布は、刃状転位が交線に平行に並んでいるのと同じで、3枚の転位網のであっている交線は圧縮または膨張の中心になる。これは不純物によって作られる応力場を打消したり、再結晶の場合に歪エネルギーを減少するために必要とされる歪である。

Frankは実際の結晶中に存在する転位網は複雑な組合せであり、Suzukiらの考えた力学的な釣合の条件は容易に満足されないと考えて幾何学的に可能な転位網の組合せを論じた。AmelinkxはNaCl結晶中の転位網がFrankの示した可能な組合せを用いて説明できることを見出した。

Amelinkxの観察した転位網は観察のため過剰にNaを溶かすときの歪によって生じたものであることは、LiF結晶にLiを拡散させると転位の密度が $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ 程度から $10^7/\text{cm}^2$ 以上に増加することから明らかである。またHedgesとMitchellの観察したAgBrの転位網も完全に焼鈍した状態では見られないで、加工後の回復過程で見られるものである。

5 Dislocationの運動

Burgers vectorは転位線によって掃かれた平面の片側の物質を他の側の物質に相対的に変位させる方向と量をあらわす。結晶の体積が転位の運動によって新しく発生または消滅しなければならない。とくに結晶体積が変化しない場合転位の掃いた面の両側の物質はすべりを起すだけである。この場合には転位線とBurgers vectorがともに転位の掃く面上にある。刃状転位では転位線とすべり方向が直角であるから、この両vectorを含む平面を掃くときだけすべり運動をする。所がラセン転位の場合にはBurgers vectorが転位線に平行なので、いかなる方向へもすべり運動が可能である。

転位がある瞬間における転位線のすべての点からBurgers vectorに平行に引かれた直線で作られた表面上を運動するとき、つねに体積は変化しないから、この表面上の運動はすべり運動である。故に転位線のある定平面へのBurgers vectorに平行な直線による射影が囲む面積とその形は転位がすべり運動だけしているとき不変である。もちろん、これ以外の曲面上を運動してもその曲面上のすべての点をBurgers vectorに平行な直線で射影したときの曲線に過ぎないならば、この運動はすべて運動である。

又一方体積が変化する場合、体積変化が正であれば空格子点を発生するか、又は格子間原子を新しく発生した格子点に移して結晶を作り出さなければならない。逆に負ならば、空格子点を消失するか、または原子を格子間位置に押込まなければならない。このように原子の保存の成立にない運動をNaborro⁽¹⁸⁾はnon-conservative motionと呼んだ。

実際の結晶で非保存運動は次のようにして、しばしば起ると考えられる。まず刃状転位の非保存運動は転位線の任意の点で起こるのではなく、転位が一つのすべり面から隣のすべり面に移っている階段で空格子を発生または吸収して起こると考えられている。この階段をjogと呼んでいる。jogが転位線に沿って1回通過することによって1原子距離の上昇運動を起す。

次にラセン転位そのものは非保存運動をしないのであるが、平行でないラセン転位が交叉すると刃状転位の部分を生じて非保存運動をする。即ちいま1本のラセン転位が結晶内にあるとき、これとだいたい直角なラセン転位が移動して交わったとすると、互に交叉した点にjogを作って運動を行う。ラセン転位のjogは1原子距離の長さの刃状転位である。ラセン転位にできたjogはラセン転位線に平行なBurgers vectorをもっているから、ラセン転位線に沿って自由に動くことができる。しかし移動するラセン転位の運動方向にラセン転位と共に動くときにはjogの小刃状転位のすべり面にだいたい垂直な方向に動くことになるから非保存運動となる。

ラセン転位がこれと交叉する他のラセン転位を切って進む場合、第一の段階としてはjogを連続的に形成しつゝ、動くであろう。その結果、転位は束縛された空格子点、ないし格子間原子の列を延長しつゝ、運動する。ところで、ラセン転位上のjogは、その転位線にそって迂ることができるから、転位が十分に高速度で運動して転位線がjogを中心として彎曲し、jogに応力を集中してこれを引きづる事態にならぬかぎり、jogは転位線にそって刃状部分に到達してしまうであろう。実験的には約10%の変形歪に対して 10^{18} cm^{-3} 個以上の空格子点が形成されることが金属の場合には電気低抵抗、イオン結晶の場合には遷移電流(Fishback-Nowick効果)の測定から、あるいは、着色性ないし視色性⁽²⁰⁾の変化から期待されている。上にのべたようにjogが容易に迂り運動をおこして点欠陥を形成する頻度が少ないとすると、実験結果を満足に説明できない。一つの可能性は転位林を構成するラセン転位が一方の符号のものを過剰に含む場合、形成されるjogはこれに応じた符号のものが過剰になる。これらの同一符号のjogは相互に反発して、転位線にそう迂り運動を互いにさまたげる結果、点欠陥を形成する運動が強制されるであろう。

6 Dislocationの他現象への影響

塑性変形の色中心におよぼす効果について触れておこう。Veda⁽²²⁾等は付加着色した結晶にF光照射による退色には初期の速い退色と、長時間にわたるゆるやかな退色の二つの過程があって、前者は急冷した結晶中にすでに存在している空位のクラスターにF中心から光電子が捕えられることによって起り、後者はかようなクラスターが分裂してできた空位が拡散し、より集まって新しいクラスターを作り、これに電子が捕えられて起るものと解釈した。そうすると前者の過程によるFバンドの減少量から空位のクラスターの濃度を見積ることができる。彼らは冷間加工によって前者の過程が促進されることを見出し、室温で10%の塑性歪を加えて暫く放置した着色Kclでは $0.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度のトラップができることを知った。これらのトラップは転位の運動によってできた空位がより集まったものと考えられる。また付加着色した結晶を冷間加工するとFバンドは退色(Kclでは室温で7%程度)するが、彼らはこの現象を転位の運動によって生じた局所的な加熱でF中心から電子が蒸発し、これがやはり転位の運動によって生じたトラップにつかまるためと解釈した。又一方塑性変形によるイオン伝導の変化はSeity⁽²¹⁾の転位による格子欠陥の生成に関連して興味があるが、現象が複雑であるためいまだ不明の点が多い。

Burmeister⁽²²⁾のKclについて行った実験によると、純粹の結晶では塑性変形による導電率の変化は認められない。しかしKcl-CaCl₂の混晶では、塑性変形によって導電率は急激に増加した後徐々に減少する。そして導電率の増加は最初の変形に正比例する。このような現象の原因が単に格子欠陥の生成、消滅でないことは、その活性化エネルギーが普通の値の $\frac{1}{4}$ 程度であることより想像される。したがって転位のpipeあるいは界面の伝導が重要になっくる。AgBrについても同様なことがJohnston⁽²³⁾によって見出されている。しかしNaclのような結晶は電場を外部から加えなくとも、塑性変形だけで電流が流れるとFishback⁽¹⁹⁾等によって報告されていることは注目すべきである。

最後にX線照射による影響について述べよう。Cordon⁽²⁵⁾らはNaclについてX線照射によって弾性率が増加する様子をくわしくしらべ、この増加は結晶中にたまたま存在していた可動性の転位がX線照射によって運動を阻止されるために起った現象に他ならないことをつきとめた。実際十分注意深くやきなました試料では弾性率は増加しない。内部摩擦や弾性率の変化は体積効果であるから、前記の彼らの意見によると、転位の運動を拘束する空位のクラスターはもともと結晶中に別の形で存在していた空位が転位の附近に移動してできたものと考えねばならない。かような解釈のもとに彼らは弾性率対照射時間の曲線の解析を試み、4%の変形を加えたNaclでは転位の密度は $10^8 \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ 程度、転位の自由な切片は100原子間隔程度であるという結果をえた。またX線照射によって結晶の硬さが増すことが、Cordon等によって報告されている。

又一般に単結晶の内部摩擦は、減衰率が変形の振幅に無関係な部分と振幅と共に増加する部分に分けられ、後者は応力によってひき起された転位の運動に起因すると考えられている。Frankl⁽²⁶⁾はNaclの内部摩擦をしらべて、室温ではうすくX線着色するだけで振幅に関係する内部摩擦はほとんど消滅し、この効果は白熱灯の光をあてて退色させた後も変わらないことや、液体空気

でX線着色した後、白熱灯の光で退色させて室温にもって来た試料では内部摩擦は着色前とほとんど変わらないことを見出した。この現象は室温ではX線照射の間に空位が拡散して転位の近傍に空位クラスターを作り、これが転位の運動をはぐむために減衰率が減るのであって、低温で着色したときは空位は転位に吸われて消滅するから、転位は妨害をうけずに運動できるのであらうと説明される。しかし内部摩擦のもっとくわしい機構を知るには減衰率を低温で測定し、 α バンドとの関連をしらべることが必要であらう。

References

- (1) G.I.Taylor : *Proc. Roy. Soc. A*145 (1934) 362.
- (2) E. Orowan : *Z. Phys.* 89 (1934) 634.
- (3) M.Polanyi : *Z. Phys.* 89 (1934) 660.
- (4) N.F.Mott : *Proc. Phys. Soc.* B64 (1951) 729.
- (5) A.H.Cottrell : *Dislocation and Plastic Flow in Crystals*. Oxford 1953.
- (6) W.K.Burton, N.Cabrera and F.C.Frank : *Nature*. 163 (1949) 398.
- (7) P.B.Hirsch, R.W.Horne and M.J.Whelan : *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*. John Wiley. 1957.
- (8) S.Amelinckx : *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*. John Wiley. 1957.
- (9) L.J.Griffan : *Phil Mag.* 41 (1950) 196.
- (10) J.W.Menter : *Proc. Phys. Soc.* A236 (1956) 119.
- (11) 例えば 日本物理学会誌 18 (1963) 437.
- (12) F.Seitz : *Phys. Rev.* 79 (1950) 890.
- (13) T.Suzuki and Suzuki : *Sci. Rep. Res. Unst. Tohoku Univ.* A 6 (1954) 573.
- (14) A.J.Forty and F.C.Frank : *Proc. Roy. Soc.* A217 (1953) 262.
- (15) J.M.Hedges and J.W.Mitchell : *Phil Mag.* 44 (1953) 223.
- (16) S.Amelinckx : *Phil Mag.* 1 (1956) 269.
- (17) F.C.Frank : *Defects in Crystalline Solids*. Phys. Soc. London. 1955.
- (18) F.R.N.Nabarro : *Adv. Phys.* 1 (1959) 269.
- (19) D.B.Fishback and A.S.Nowick : *Phys. Rev.* 99 (1955) 1333.
- (20) Ueda and Känzig : *Phys. Rev.* 97 (1955) 1591.
- (21) F.Seitz : *Phys. Rev.* 80 (1950) 239.
- (22) J.Burmeister : *Z. Physik.* 148 (1957) 402.
- (23) W.G.Johnston : *Phys. Rev.* 98 (1955) 1777.
- (24) D.R.Weslernel : *Acta. Met.* 1 (1953) 755.
- (25) R.B.Cordon and A.S.Nowick : *Phys. Rev.* 101 (1956) 977.
- (26) D.L.Frankl : *Phys. Rev.* 92 (1953) 573.