

格子欠陥と転位 (Lattice Defects and Dislocations)

物質理工学院
藤居俊之, 村石信二

第1章 はじめに

1.1 本講義の目的

一般に、材料の力学的性質（機械的性質とも言う）は、材料の巨視的・微視的な構造や組織に大きく依存する。機械屋さんや建築・土木屋さんは「この材料の強度はいくらか？」というところから話を始めることが多いそうであるが、ここでは、「何が強度を決めているか？」という話（すなわち、もっと基礎的な話）をしたいと思う。金属材料のほとんどすべての材料は、原子が3次元的に規則正しく並んだ結晶からなっている。このような材料の力学的性質を理解するためには、格子欠陥（結晶欠陥とも言う）、とくに「転位」についての知識が重要となる。以下では、これらの基本的なことを学ぶとともに、材料の強靱化手法についても触れてみることにする。

この講義のノートは本学の加藤雅治名誉教授がまとめられたものである。本講義に関連する参考書で、加藤先生らの著書には下記のものがある。特に「入門転位論」は参考書として購入を強くお勧めしたい。

1. 加藤雅治, 永田和宏 編: “解いてわかる材料工学 II”, 丸善 (1997).
2. 加藤雅治, 熊井真次, 尾中 晋: “材料強度学”, 朝倉書店 (1999).
3. 加藤雅治: “入門転位論”, 裳華房 (1999).

第2章 格子欠陥の種類と点欠陥

2.1 さまざまな格子欠陥

金属材料や無機材料のほとんどのものは、構成原子が3次元的に規則正しく並んだ結晶 (crystal) から成っている。原子配列の規則性が完全な理想的な結晶を完全結晶 (perfect crystal) という。しかし、実際の結晶には何らかの規則性の乱れ（不規則性）が必ず含まれている。それらを総称して格子欠陥 (lattice defect または lattice imperfection) または結晶欠陥 (crystal defect (imperfection)) という。そして、この格子欠陥こそが力学的性質を理解するためのキーワードとなるのである。

金属材料を作るとき、ほとんどの場合、液相からの冷却過程が最初に含まれている。格子欠陥はこの冷却・凝固 (solidification) 過程や、焼結・圧延・加工などの変形によって結晶内に導入される。たとえば結晶粒界 (grain boundary) とは方位の異なる結晶の間の界面のことであるが、液体からの冷却・凝固初期には、多くの場所で微小な固体結晶の生成と成長が起こり、たくさんの結晶粒 (grain) ができる。結晶粒の向きは各々バラバラなので、それらが成長・合体して完全な固体になると、結晶粒同士の境界ができる。これが結晶粒界である。通常の結晶材料は、このように方位がバラバラな多くの結晶粒からできている多結晶 (polycrystal) である。結晶粒の大きさは、一般には $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度のことが多い。一方、全体が1つの結晶（粒）のみでできているものを単結晶 (single crystal) という。

図 2.1 のようなさまざまな格子欠陥のうち、点欠陥 (point defect といい、原子1個程度の大きさを持つ。原子空孔、格子間原子、不純物原子などがこの範疇に属する) のみが熱力学的に安定に存在できる。他の欠陥は存在すると結晶の自由エネルギーを増大させるので、本当は安定には存在できない。しかし、結晶生成段階や変形によって導入された格子欠陥を全て除去することは実際には不可能

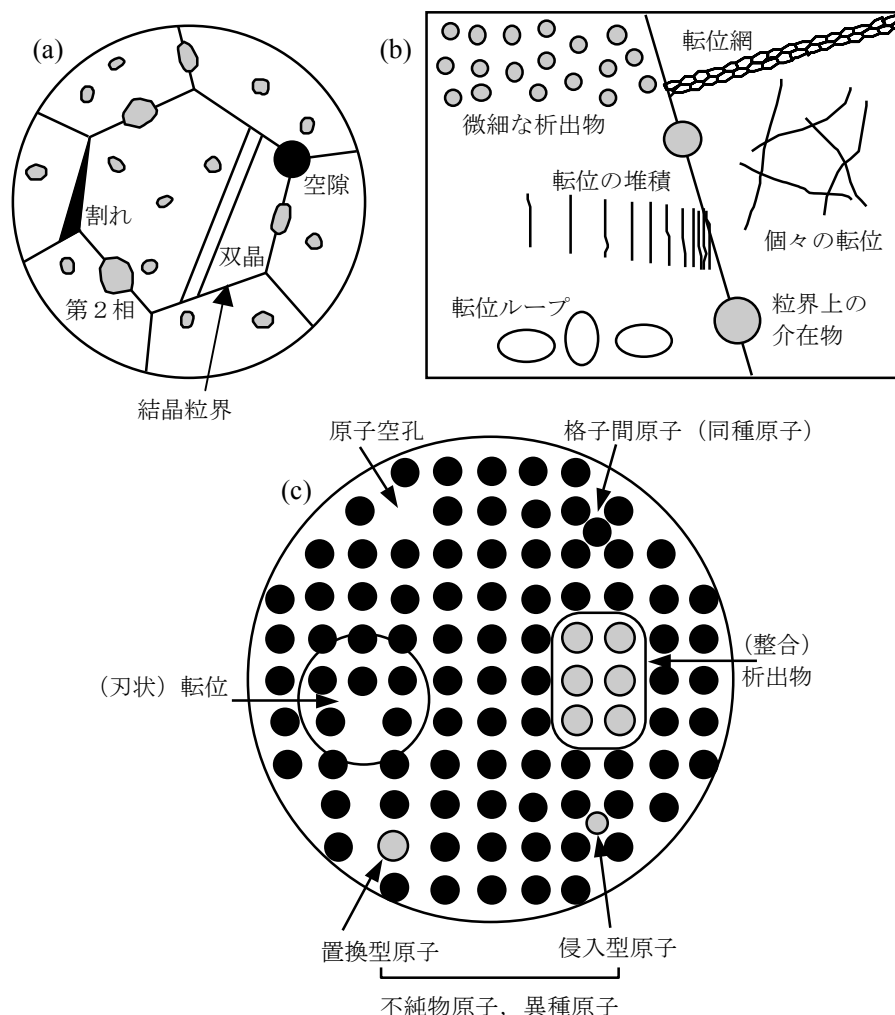


図 2.1 さまざまな格子欠陥, (a) 光学顕微鏡スケール (約 50 倍),
(b) 電子顕微鏡スケール (約 5 万倍), (c) 原子スケール (約 1 千万倍)

で、結晶中には点欠陥以外の格子欠陥も含まれていると考えて良い。

これから徐々に学んで行くように、材料の力学的性質は材料内での組織や格子欠陥の存在状態に強く影響される。そして格子欠陥の存在状態は、材料がそれまでに受けた（熱処理や変形などの）履歴に大きく依存する。したがって、履歴を知らなければ材料の力学的性質を知ることはできない。逆に言う、材料に対して熱処理や変形を加えることによって、材料の力学的性質をさまざまに変化させることができる。

2.2 点欠陥の熱平衡濃度

点欠陥は熱力学的に安定に存在できると述べたが、それでは、一体結晶中にどの程度の量の点欠陥が含まれているのであろうか？ 不純物原子の場合は、異種原子を加えて合金化することによって、結晶中にたくさん含ませることができるかもしれない。このような場合は、不純物原子というより、むしろ固溶体 (solid solution) 原子とか溶質 (solute) 原子とかいい、これらの原子の濃度は合金組成によって表される。一方、原子空孔 (vacancy, 以下単に空孔とよぶ) や同種原子の格子間原子の場合は、温度や圧力によって決まる熱平衡濃度というものがあり、これに対する理論的解釈も確立されている。そこで、以下では空孔を例にとって考えてみよう。

完全結晶中に空孔を1個導入するためには、仮想的に完全結晶の内部の原子1個を取り出して表面にまで持って来なければならない。このためには外から E_V だけの仕事をする必要があり、この仕事は熱力学的には結晶の内部エネルギーの増加という言葉で表現される。

自然界は「自由エネルギーを小さくするような方向に変化を起こす」という熱力学の大原則がある。したがって、空孔をたくさん導入すれば、結晶の自由エネルギーはどんどん大きくなってしまい、都合が悪い。これが、ほとんどの格子欠陥が熱力学的に安定には存在できない理由である。

しかし、空孔のような点欠陥は特別で、多数の点欠陥を導入すると、それらの各々を結晶内のどの位置に配置するかという多様性が現れる。この多様性は、統計熱力学では配列のエントロピー (configurational entropy, または、混合のエントロピー, mixing entropy という) S_M として取り入れられる。エントロピーは「無秩序の度合い」を表す量で、「自然界はエントロピーを増大させるような方向に変化を起こす」という熱力学の大原則もあり、これは自由エネルギー表式中に $-TS_M$ (T : 温度) 項として現れる。マイナスが付いているので、配列のエントロピー項を考える限り、なるべく多くの空孔を結晶内に散りばめた方が自由エネルギーが減少して都合が良い。

今、一定温度 T の下で結晶が N 個の原子と n 個の空孔で構成されているとする。結晶は十分に大きく、 $N \gg n \gg 1$ が満たされていると仮定する (この仮定が正当であることは後にわかる)。熱力学的安定性の議論では、与えられた束縛条件に対して適切な自由エネルギーを評価しなければならない。それらには、ヘルムホルツエネルギー (Helmholtz energy) やギブズエネルギー (Gibbs energy) があるが、固体では1気圧付近での圧力の影響は以下に述べる内部エネルギーの寄与に比べて非常に小さいので、一定温度 T での熱平衡の条件としてヘルムホルツエネルギーを採用して構わない。

n 個の空孔を含むことによる結晶のヘルムホルツエネルギーの変化 ΔF は以下のように表される。

$$\Delta F = n(E_V - TS_V) - TS_M$$

ここで E_V , S_M は上で述べたもの、 S_V は1個の空孔が形成されたための結晶のエントロピーの増加分で、 E_V を空孔の形成エネルギー、 S_V を形成エントロピーと呼ぶ。

n 個の空孔を $N+n$ 個の格子点にちりばめる方法の総数 W は順列・組み合わせの考え方から

$$W = {}_{N+n}C_n = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

と表せる。統計熱力学によると、このときの配列のエントロピーは $S_M = k \ln W$ (k : ボルツマン定数) と与えられる。さらに仮定より $N \gg n \gg 1$ なのでスターリングの公式 $\ln x! \cong x \ln x - x$ (ただし $x \gg 1$) が使え、 S_M は以下のように書ける。

$$S_M = k[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

以上より

$$\Delta F = n(E_V - TS_V) - kT[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

が得られる。温度 T が一定の下での熱平衡条件は、ヘルムホルツエネルギーが最小となる条件として $\partial(\Delta F)/\partial n = 0$, (N は一定), で与えられる。すなわち,

$$\partial(\Delta F)/\partial n = E_V - TS_V - kT \ln(N+n)/n = 0$$

これより空孔の平衡濃度 (無次元量) C_V は

$$C_V = \frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{S_V}{k}\right) \exp\left(\frac{-E_V}{kT}\right)$$

と求められる。 C_V は1に比べて十分小さい値をとるので、確かに $N \gg n$ の仮定が成り立っている。また、 $\exp(S_V/k)$ の項は金属では1から10程度の大きさなので、これを無視した粗い近似を用いて

$$C_V \approx \exp\left(\frac{-E_V}{kT}\right) \quad (2.1)$$

としてしまってもそれほど大きな違いは生じない。

(2.1)から、温度が上昇すると、空孔の熱平衡濃度は急激に増加することがわかる。そして結晶によらず融点直下の空孔の熱平衡濃度はおよそ 10^{-4} 程度の値となることが知られている。

格子間原子の形成エネルギーの値は正確には知られていないが、空孔よりも数倍大きいと言われていいる。その場合も(2.1)と同様な形の式が成り立つとすれば、一般に格子間原子の熱平衡濃度は空孔に比べてはるかに小さいものとなる。

以上は熱平衡濃度の議論であるが、実際の結晶中にはしばしばこれ以上の濃度の点欠陥が存在する。たとえば、電子線や放射線の照射によって、原子が結晶格子点位置からはじき出されて格子間原子となると、一対の空孔と格子間原子の組ができる。単純に空孔のみを生じる場合をショットキー(Schottky)欠陥とよぶのに対して、このように空孔と格子間原子が同数存在する場合をフレンケル(Frenkel)欠陥という。照射のみならず、塑性変形によっても点欠陥濃度は増大する。点欠陥は原子1個程度の大きさを持つので、電子顕微鏡を用いても識別することは困難である。そこで、点欠陥濃度は電気抵抗測定や試料の長さ変化測定などの間接的な測定によって求める。

2.3 原子空孔と拡散

点欠陥の果たす役割のうち、非常に重要なものに拡散(diffusion)がある。拡散は多くの原子の移動によってもたらされる。近くに原子空孔があれば、原子は1つの格子点から別の格子点に移動できる。その様子を図2.2(a)→(b)→(c)に示す。この図の場合、原子は左から右に移動するが、空孔に着目すれば右から左に移動したことになる。このように空孔を介して拡散が起こる機構を空孔機構(vacancy mechanism)という。ここでは、同種原子の自己拡散(self diffusion)を考えたが、置換型原子の拡散や合金原子の相互拡散なども空孔機構によって起こることが多い。

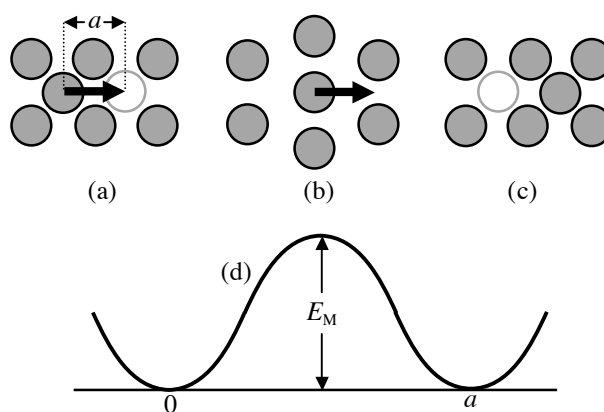


図 2.2 空孔機構による原子の自己拡散

図2.2の(b)の過程では、移動原子が上下の原子のすき間を通るときに、すき間を押し広げる必要があることがわかる。これには(d)のように余分なエネルギーが必要となる。このエネルギーを原子移動の活性化エネルギー(activation energy for atom migration), または単に移動エネルギー(migration energy) E_M とよび、金属ではこれも $E_M \approx 1\text{eV} (=1.602 \times 10^{-19}\text{J})$ 程度の値を持つ。

E_M の山を乗り越えるときには、原子振動(格子振動ともいう)のエネルギーを使った熱活性化過程が関与する¹。このとき、1秒間に E_M の山を乗り越える頻度 p_M は、統計熱力学から、ボルツマン因子 $\exp(-E_M/kT)$ に比例することが知られている。すなわち、

$$p_M = \nu_D \exp(-E_M/kT) \quad (2.2)$$

のように書ける。ここで、 ν_D は格子振動の振動数で、あまり低温でなければおよそ $10^{12}\text{s}^{-1} \sim 10^{13}\text{s}^{-1}$ 程度の値をもつ。

さて、1秒間に p_M の頻度で山を乗り越えようとしても、隣に空孔がなければ原子の移動は不可能である。一つの原子の隣に空孔が存在する確率は、空孔の濃度 C_V そのものと考えて良いから、結局、原

¹ あまり低温でなければ、固体の元素単体のモル比熱が $3R$ (R : 気体定数) になるというデュロン-プティの法則を聞いたことがあると思う。これは絶対零度より高い温度では、個々の原子が熱エネルギーをもち、格子振動を起こしていることによる。この熱エネルギーの大きさは、(低温を除いて) 原子1個あたりおよそ $3kT$ である。格子振動のエネルギーを使って、エネルギーの山を乗り越える過程を熱活性化過程という。

子の移動速度は $p_M C_V$ に比例することになる。したがって、(2.1)と(2.2)より、拡散係数 (diffusion coefficient または diffusion constant) D に対して次式が成り立つ。

$$D \propto v_D \exp \left\{ \frac{-(E_V + E_M)}{kT} \right\} \quad (2.3)$$

一方、拡散係数はしばしば

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q_D}{RT} \right) \quad (2.4)$$

の形に書かれる。ここで、 D_0 は振動数項、 Q_D は拡散の活性化エネルギーと呼ばれる。

(2.3), (2.4)を比較すると、空孔機構による自己拡散の活性化エネルギーは空孔の形成エネルギーと原子移動の活性化エネルギーの和として表されることがわかる。さらに、両式に表れる k と R の違いにも気をつけてほしい。これ分母にあるエネルギーを、原子1個あたりで表したのか、あるいは1モルあたりで表したのかの相違である。どちらを使っても構わないが、以下を参照して、中味をよく理解しておく必要がある。

$$\left. \begin{array}{l} \text{ボルツマン定数: } k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{気体定数: } R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{アボガドロ定数: } N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ R = N_A k \end{array} \right\} \quad (2.5)$$