「結晶欠陥と材料強度」 講義ノート

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 泉 聡志

2014-05-05

[結晶ケ	、 陥と材料強度」 講義ノート	1
1	結晶	1構造	3
	1.1	結晶・非結晶	3
	1.2	結晶面・結晶方位	4
	1.3	結晶構造	6
2	結晶	晶欠陥	9
	2.1	点欠陥 (point defect)	9
	2.1.1	点欠陥の種類	9
	2.1.2	点欠陥の平衡濃度	9
	2.1.3	熱活性化過程と拡散	10
	2.1.4	拡散方程式	13
	2.1.5	kMC の原理	14
	2.2	線欠陥 (line defect)~転位	16
	2.2.	1 転位の定義	16
	2.2.2	 刃状転位とらせん転位 	16
	2.2.2	3 転位のエネルギ・応力場	20
	2.2.4	4 転位に働く力(ピーチケラーの式)	21
	2.2.:	5 分解せん断応力(一般化)	24
	2.2.	6 転位の張力	24
	2.2.2	7 転位の運動	25
	2.2.3	8 完全転位と Shockley 部分転位	25
	2.2.	9 フランクの不動転位	26
	2.2.	10 転位同士の反応	27
	2.3	面欠陥	27
	2.4	体欠陥	28
3	脆性	生・遠征材料の強度評価	29
	3.1	延性材料の強度評価	29
	3.1.1	単結晶の破壊	29
	3.1.2	多結晶の破壊	35
	3.2	応力拡大係数と破壊靭性	37
	3.3	脆性材料の強度評価	
	3.4	靭性と延性	
	練習問	問題)	44

1 結晶構造

1.1 結晶·非結晶

· 結晶質(crystalline)

-単結晶 規則性を持つ(異方性)

-多結晶 粒界で隔てられた多くの結晶粒を含む組織。結晶方位が色々な向きを向いている。

鉄鋼材料の結晶粒の大きさは µm~mmの単位(目では見えないので、腐食処理を してみる)。金属は通常多結晶であるが、特殊用途として、ガスタービンエンジンに タービンブレード用 Ni 基単結晶超耐熱合金などがある。

単結晶は種結晶から引き出しで作られるため、コストが高い。シリコンウェーハは 単結晶であるが、大量生産によりコストが抑えられている。太陽光発電用に作るには コスト的に厳しい。カーボンは単結晶になると、ダイヤモンドということで高くなる。 カーボンナノチューブはもっと高い。グラファイトになると鉛筆の芯。

·非晶質(non-crystalline)=アモルファス

規則性を持たない(等方性)、短距離秩序はあるが、長距離秩序がない。動径分布 関数を書くと、第三ピークがなくなる。



左) アモルファスシリコンの動径分布関数 (第三ピークと第二ピークが統合される) 右) アモルファスシリコンのネットワーク。第一近接は結合長さ・結合角で秩序を 持つが、第二近接以降はランダムに並ぶ。¹

「アモルファスの作り方は、融解して急冷する。

ある材料は、急冷すると、結晶化が凝固点以下でも起こらず、過冷却の液体となる。さら に温度を下げるとアモルファス状態で固まり、結晶化はしない。これをガラス転移と呼び、 アモルファス化が起こる温度をガラス転位温度と呼ぶ¹。共有結合性・イオン結合性材料は ガラス転移を起こすが、金属材料は即座に結晶化がはじまってしまい、多結晶構造となる。 結晶化は過冷却液体内で図のように、結晶の核がある確率で生じて成長することにより起 こる。生成する核の頻度はコントロール不可能なので、同時多発的に発生し、多結晶とな る。





Figure 5.11 (a) Atom packing in amorphous (glassy) silica. (b) How the addition of soda breaks up the bonding in amorphous silica, giving soda glass.

·液晶(liquid crystal)

液体としての流動性とある条件下で結晶としての異方性を示す特異な中間層

1.2 結晶面・結晶方位

・結晶面

ミラー指数(軸と面の交点の逆数)。(100),(110),(111)の3つを知っていれば80%は大丈夫。マイナスは上線(Ī11)で表す。(100),(010),(001),(Ī00)などの等価な面は{111} と表現する。単位胞の大きさをa,b,cとして、面がxyz軸と交わる切片をOA,OB,OC とすると(交わらない場合は∞)、平面ABCは(a/OA, b/OB, c/OC)であらわされる。 比を維持したまま最小の整数比に直す。 ・結晶方位

座標の原点を通り、その結晶面と垂直な方向(通常のベクトルと同じ) [110],[101],[011]等の等価な方向を<110>と表現する。 ※(001)ウェーハ・オリフラ<110>とはどういう意味か?



Figure 5.5 Miller indices for identifying crystal planes, showing how the $(1 \ 3 \ 1)$ plane and the $(\overline{1} \ 1 \ 0)$ planes are defined. The lower part of the figure shows the family of $\{1 \ 0 \ 0\}$ and of $\{1 \ 1 \ 0\}$ planes.



Figure 5.6 Direction indices for identifying crystal directions, showing how the [166] direction is defined. The lower part of the figure shows the family of (111) directions.

いくつかの代表的な方向・面を覚えておけばよい。

1.3 結晶構造

1.3.1 金属

一般に、fcc(Al,Cu),bcc(Fe,Mo),hcp(Zn,Mg) 多結晶が一般的

金属または合金	結晶構造	すべり面	すべり方向	臨界せん断応力 (MPa)
Al	fcc	111	<110>	0.55
Cu	fcc	[111]	<110>	0.90
Cu-10at%Zn	fcc	[111]	<110>	11.7
αFe	bcc	<110>	<111>	15.0
		<112>	~	_
		<123>	~	_
Zn	hcp	{0001}	<1120>	0.18
Mg	hcp	0001	<1120>	0.50
αTi	hcp	1010	<1120>	14.0
FeAl	B2	<110>	(111)	450
		<112>	<100>	_
Ni ₃ Al	$L1_2$	[111]	<110>	165
		100		

表 2.1 金属および合金の結晶構造とすべり系



※ダイヤモンド構造は、fcc構造が二つ重なった構造

(課題)

ダイヤモンド構造について模型を作成し、面方位、結晶方位などを示せ。

1.3.2 共有結合材料

シリコン・炭素 炭素は、グラファイト・ダイヤモンド・CNT(グラファイト)などの形 で値段が豹変

1.3.3 金属間化合物 ~規則合金



図 1.12 規則格子構造(白丸: A 原子, 黒丸: B 原子) (a) B2(CsCL)型, (b) L₂(Cu₃Au)型, (c) L_b(CuAu)型

 1.3.4 セラミックス イオン結合+共有結合 岩塩型(MgO) 閃亜鉛鉱(ZnS) 蛍石(ZrO2) ウルツ鉱(ZnO) SiO2は多形

1.3.5 高分子 屈曲性のある長い鎖状の分子を基本構造としている。
 (例)ポリエチレンの分子鎖

エチレンモノマー(-CH2-CH2-)が数千から数万つながっている。 C-C結合軸周りの回転は比較的自由で、鎖状分子は絶えずその形を変える不規 則な熱運動をする。このミクロブラウン運動がゴム弾性の発現に関わっている。 一方、低温になると鎖状分子の形態は凍結される。



Figure 5.10 How the molecules are packed together in polymers.

<u> 鎖状分子の集合構造</u>

- a) 無定形線状高分子 長い鎖状分子が互いに複雑に絡み合い、弱い分子間力で集合体を形成→熱可塑性² 高分子の基本的な鎖状分子集合形態
- b) 無定形網状高分子

² 熱可塑性樹脂:線状の高分子。加熱すると軟化して加工できるようになり冷却すると固 化する。また加熱すると軟化し繰り返し使用可のプラスチック。

鎖状分子間のところどころが、架橋と呼ばれる強固な化学結合で結ばれて立体的 な網状構造を形成→熱硬化性高分子³の基本構造(温度が高く、熱運動が活発に なっても強固な架橋のために網状構造が自由に流動できず、無制限の変形が起こ らない。)

c) 結晶性高分子 長い鎖状分子が、適当な条件のもとで折りたたまりたり、束ねられたりして局所 的に整列し、規則的な構造を持つ。結晶は局所的で無定形相の中に、結晶が存在 する。

ガラス転移温度について

高分子材料の力学特性は以下の条件で決まる。

・鎖状分子の種類・重合度など

- ・二重結合の強弱
- ・架橋の度合い
- 結晶化構造の有無

低温では、鎖状分子の熱運動が凍結されるため、ガラス状態になる。エントロピー 弾性からエネルギ弾性となるので、弾性率が1~2桁大きくなる。

スペースシャトルチャレンジャーの教訓

ゴムパッキンは低温でシール材の役割をしなくなる。

 表 6.1
 典型的な材料の弾性率およびポアソン比の比較

 材
 料
 弾性率 (MPa)
 ボアソン

材	料	弹性率(MPa)	ポアソン比
高分子材料	ガラス状態	$2 \sim 5 \times 10^3$	0.35 ~ 0.40
(等方性)	ゴム状態	$10^{0} \sim 10^{1}$	0.50
完全に分子配合し	- たときの理論値	$(1.8 \sim 3.4) \times 10^5$	
アラミ	ド繊維	$(0.5 \sim 1) \times 10^5$	
	리	2.1×10^{5}	0.28 ~ 0.30

dU=dQ+dW

 $dU=TdS+V\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}$

 $dF = dU - TdS = V \sigma_{ij} d \varepsilon_{ij}$ (等温変化の場合) よって、

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_T$$

T=0のとき、弾性論の定義になる(第一項はエネルギ弾性項)。

第二項はエントロピー弾性項と呼ばれて、高分子などはほとんど第二項の寄与で弾性的 性質が決まる。ゴムが100%以上伸びるのは、エントロピー弾性のおかげである。→温度 が低いとエネルギ的になる(ガラス転移)。

³線状の3次元構造の高分子。加熱すると軟化し化学反応により固化する。一度加熱して 固化したものは再度加熱しても溶けないプラスチック。

2 結晶欠陥



図 6.2 結晶欠陥の平面模式図. a~j は図 6.1 の a~j に対応.

2.1 点欠陥 (point defect)

2.1.1 点欠陥の種類

- ✓ 内因性点欠陥 (intrinsic point defect)
 - · 空孔 (vacancy) (a)
 - 自己格子間原子 (self interstitial atom) (b)

ある程度存在することによって自由エネルギを下げる。平衡状態でも存在する 欠陥(※2)。

- ✓ 外因性点欠陥 (extrinsic point defect)
 - 置換不純物原子 (substitution impurity atom) (c)
 - 格子間不純物原子 (interstitial impurity atom) (d)

単結晶シリコンでは非常に重要。

ドーパントなどの置換不純物は電気的性質を作る。

Naや金属などの格子間不純物は拡散して悪影響を及ぼす。

2.1.2 点欠陥の平衡濃度

固体で混合のエントロピー項が出てくる数少ないケース。点欠陥は熱力学的に安定である ことの証明(点欠陥がない結晶を作成するのは難しい)。ちなみに転位は熱力学的に不安 定(しかし、ダイナミクスの観点から、完全に除去するのは難しい) (仮定)

- N個の格子点上にN個の原子が配列する。完全結晶の自由エネルギG*
- ・ n 個の原子を結晶から取り除いて表面につけるとn 個の空格子点ができる。
- 生成エンタルピー *ΔH*_v (欠陥を生成するエネルギ)
- 配置のエントロピー ΔS_c

 $\Delta S_c = k \ln \frac{W'}{W} = k \ln W'$ W=1 (完全結晶) W': n 個の空孔と N 個の原子が(N+n)個の

格子点上に分布

$$W' = \frac{(N;n)!}{N!n!}$$

*Stirling*の公式 $\ln N = N \ln N - N$

$$\Delta S_{c} = -k \left[N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right]$$

○ ギブスの自由エネルギ

$$\begin{split} \Delta G &= n \Delta H_{v} - T \left(\Delta S_{c} + n \Delta S_{v} \right) \\ &= \psi m n = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial n} &= \Delta H_{v} - T \Delta S_{v} + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \\ &= 0 \\$$

転位は ΔH_v が大きく、 ΔS_v が小さい。よって熱力学的に不安定。

2.1.3 熱活性化過程と拡散

熱活性化過程(固体の熱力学 p41 の配布資料参照)

エネルギ準位 $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \cdots \cdot \mathcal{E}_r$

原子数
$$n_0, n_1, n_2, \dots, n_r$$

各原子は不連続なエネルギの値しかもてないとする。

 $E_0 = n_0 \varepsilon_0$ は最小エネルギでエントロピーの考慮がない→熱力学的平衡状態は自由 エネルギ最小(エントロピー最大)

エントロピー
$$S = k \ln \frac{N_0!}{n_0! n_1! n_2! \cdots n_r!} \xrightarrow{\text{Sirrling ODE(N)}} S = -k \sum_{i=0}^r n_i \ln \frac{n_i}{N_0}$$

エネルギ $E = \sum_{i=0}^r n_i \varepsilon_i$
原子数 $N_0 = \sum_{i=0}^r n_i$
E と $N_0 \delta^i$ 一定で S が最大の状態を考える
 $dS = -k \sum_{i=0}^r \left(1 + \ln \frac{n_i}{N_0}\right) dn_i = 0$
 $dE = \sum_{i=0}^r \varepsilon_i dn_i = 0$
 $dN_0 = \sum_{i=0}^r dn_i = 0$

Lagrange の未定乗数法により(導出省略)

$$\begin{split} &-\sum_{i=0}^{r} \left(\ln \frac{n_{i}}{N_{0}} - \lambda_{1} - \lambda_{2} \varepsilon_{i} \right) dn_{i} = 0 \\ &\ln \frac{n_{i}}{N_{0}} - \lambda_{1} - \lambda_{2} \varepsilon_{i} = 0 \quad (i = 1 \cdots r) \\ & \downarrow & \neg & \checkmark \\ & \downarrow & \neg & \checkmark \\ & \downarrow & \neg & \checkmark \\ & \sum \frac{n_{i}}{N_{0}} = \exp(\lambda_{1} + \lambda_{2} \varepsilon_{i}) \\ & \sum \frac{n_{i}}{N_{0}} = \exp(\lambda_{1}) \sum \exp(\lambda_{2} \varepsilon_{i}) = 1 \qquad & \downarrow & \forall \\ & \downarrow & \uparrow \\ & \exp \lambda_{1} = \frac{1}{\sum \exp(\lambda_{2} \varepsilon_{i})} \qquad & \downarrow & \neg & \checkmark \\ & f_{i} = \frac{n_{i}}{N_{0}} = \frac{\exp(\lambda_{2} \varepsilon_{i})}{\sum \exp(\lambda_{2} \varepsilon_{i})} \end{split}$$

別式より(熱力学の第二法則 *dS=dQ/T* を使い、統計的エントロピー定義と、熱力学 的エントロピ定義を対応させる。)、



課題) 拡散のような固体反応には活性化された状態(activated state) が存在することが多い。すなわち、原子が一つの位置から別の位置に移るときには、図に示すような ΔE の高さのエネルギの壁を越さなければならない。正常な格子中の原子の平均エネルギを E_1 とする。エネルギ準位は互いに非常に接近しているのが普通であるから、原子の移動過程を図に示すように連続した反応曲線で近似することができる。

- 分配関数は Z=Σ_iexp [-e_i/kT]で表される(e_iはエネルギ状態)。導出過程を述べよ。
 既出
- 2) 分配関数 $Z=\Sigma_i \exp[-e_i/kT]$ が和の形ではなく、積分の形で書けるとして分配関数の値 が kT となることを示せ。

$$Z = \int_{0}^{\infty} \exp(-E/kT) dE = kT$$

 E>E₂ となっている原子(励起された状態)と、E>E₁ となっている原子(基底状態) との比f*を求めよ。

エネルギが連続であると仮定すると、原子がEとE+dEの間のエネルギを持つ確率は

$$f(E)dE = \frac{\exp(-E/kT)dE}{\int_{0}^{\infty} \exp(-E/kT)dE}$$

従って、

$$f(E > E_2) = \int_{E_2}^{\infty} f(E) dE = \frac{\int_{E_2}^{\infty} \exp(-E/kT) dE}{\int_{0}^{\infty} \exp(-E/kT) dE} = \exp(-E_2/kT)$$

$$f(E > E_1) = \exp(-E_1/kT)$$

よって、 $\Delta E = E_2 - E_1$ として、
 $f^* = \exp(-\Delta E/kT)$ ΔE を超えてエネルギが励起する確率

4) f*は温度が高くなるとどのように増加するか考察せよ。 アレニウスプロットにのって、対数的に増加する。





○アレニウスプロット 熱活性化過程の現象の速度はアレニウスプロットで整理できる。 例えば、拡散定数の温度依存性は

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

で表すことができ、ΔEは、活性化エネルギ(エネルギ障壁)に対応する。 対数グラフに拡散定数の温度依存性をプロットすると、以下のような図が書け、勾配より、 活性化エネルギが求まる。下の図は1900Kを境に活性化エネルギが変化し、現象が変わる ことを示している。



2.1.4 拡散方程式

Fick の法則 Fick の第一法則

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad c: 濃度、D: 拡散定数、J: 物質流束$$

Fick の第二法則

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Dがxに依存しないなら,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

(例)いま溶質を全く含んでいない長い棒状試料の一端に溶質を薄膜上にαだけめっきする。もしも溶質を含まない同様の棒状の試料をこの棒のめっきされた端に拡散が起こらないように溶接し、ついて時間 t の間だけ拡散が起こるようにアニールしたとする。棒状試

料の溶質濃度は次式で与えられる。
$$c = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

※境界条件 |x|>0 では t→0 C→0 |x|=0 では t→0 C→∞ ∫ c(x, t)dx= α





仮定

・1秒間の平均ジャンプ回数 Γ回

・面1上の単位面積あたりの拡散原子個数 n₁

・面2上の単位面積あたりの拡散原子個数 n₂

面の上を左へ飛び出す原子数 1/2 n₁ Γ δ t 面の上を右へ飛び出す原子数 1/2 n₁ Γ δ t 面 1 から面 2 への正味の流束 J=1/2(n₁-n₂) Γ=原子の数/面積/時間 濃度は $c_1=n_1/\alpha$ 、 $c_2=n_2/\alpha$ 、なので、J=1/2 (c_1-c_2) α 濃度勾配がゆるやかならば

$$\begin{split} c_1 - c_2 &= -\alpha \frac{\partial c}{\partial x} \cong \left(-\alpha \frac{c_1 - c_2}{\alpha} \right) \\ \downarrow & \supset \tau, \\ J &= -\frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma \frac{\partial c}{\partial x} \\ D &= \frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma \\ \text{拡散係数はジャンプ距離の自乗と頻度の積} \\ D &= 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{C: 900°C in } \alpha \text{-Fe} \\ \alpha &= 10^{-8} \text{ cm ならば, } \Gamma &= 10^{10} \text{sec}^{-1}, \text{ Debye 振動数 } 10^{12} \sim 10^{13} \text{ sec}^{-1} \end{split}$$

三次元理論では D=1/6 α^2 Г ジャンプ回数を n とすると、 Γ =n/t より、6Dt=n α^2

※拡散の解法は拡散方程式を連続体力学で解くアプローチと、原子のジャンプを解く kMC(kinetic Monte Carlo)法のアプローチがある。後者は反応も同時に簡便に扱える特徴が ある。

2.1.5 kMC の原理

→ <u>kMC 法の基礎</u>(PPT)

ランダムウォークシミュレーションでは時間の概念がない→時間の概念の取り入れた。

- 拡散定数 D の粒子 i の拡散過程
- 粒子iがδの距離(格子間距離)をジャンプする事象が起こる速度(三次元)

$$R_i = \frac{6D}{\delta^2}$$

● すべての粒子の中から粒子iの拡散ジャンプが起こる場合の時間間隔→ポアソン分布

$$\Delta t = \frac{1}{\sum_{i} R_{i}} \ln \chi : \chi \ t = - 様乱数$$

Ri は拡散過程だけでなく、例えば、インプランテーションなどによる粒子の供給、粒子の トラップや消滅についても定義でき、同様に扱える。

※正攻法のアルゴリズム

- 1. 初期配置を作成
- 2. 事象を乱数により選択(拡散・供給・トラップ・消滅など)
- 3. 事象を起こす原子を乱数により選択
- 4. 選択した原子に事象を起こす
- 5. 自発的に起こる事象(トラップ・消滅など)を起こす
- 6. Δtを乱数により計算して、時間をΔt進め、2.へ戻る

解析例(三次元の拡散の例)



拡散プロファイル

1 次元 random walk simulation の粒子位置の確率密度分布。 初期は位置 0 にすべての粒子を配置している。kMC ステップは 100,000 で粒子数は 1000 個。



※応用分野

- 半導体プロセスシミュレーションで不純物の拡散プロファイル解析技術として実用化
- 薄膜の結晶成長過程

2.2 線欠陥 (line defect)~転位

転位 (dislocation) 転位の理解は重要・結構難しい。

- 2.2.1 転位の定義
 - すべり面 転位がすべる面 n : 例えば{111}{110}など
 - すべり方向 転位がすべる(ずれている)方向 *b*:<110><111>など (バーガースベクトル:<u>すべり面</u>をはさんだ上限の結晶が<u>すべり方向</u>に相 対的にずれる量*b*)
 - 転位線の方向 円ループなら様々な方向がある。1

※シリコンには、同じ(111)面でも2種類のすべり面が存在し、広い ほうの面ですべる転位を shuffle-set 転位、狭い法の面ですべる転位を glide-set 転位と呼ぶ。高温の素子内の転位は glide-set 転位であること がわかっている。



Figure 2. Ball-and-stick representation of the $(\overline{1}01)$ plane of the cubic diamond structure. The three circles A, B and C indicate the positions of the dislocation line. Broken (dotted) lines show the 'shuffle' ('glide') {111} planes.

2.2.2 刃状転位とらせん転位

● 习状転位(edge dislocation) *l*⊥*b*

刃状転位のすべり面は l×b=n で固定される

● らせん転位 (screw dislocation) *l*//*b*

らせん転位のすべり面は *l×b=0* なので固定されない→どのすべり面で もすべるのではなく、実際は結晶面に依存する。すべり面が途中で切り 替わる現象を交差すべりと呼ぶ。転位のらせん転位成分の部分は交差す べりにより別のすべり面に移動できる。→転位の反応のところで詳細を 解説

※世の中にある転位はこの2種類ではない!湾曲している部分は混合転 位。つまり、転位の分類ではなく、刃状転位成分、らせん転位成分とい う議論になる。

● 転位の始端・終端

転位はループ上になっているか、端部が表面もしくは界面になければな らない。物体内で転位が終端部を持つことは幾何学的に不可能である。



Figure 9.3 An edge dislocation, (a) viewed from a continuum standpoint (i.e. ignoring the atoms) and (b) showing the positions of the atoms near the dislocation.



Figure 9.4 How an edge dislocation moves through a crystal. (a) Shows how the atomic bonds at the center of the dislocation break and reform to allow the dislocation to move. (b) Shows a complete sequence for the introduction of a dislocation into a crystal from the left-hand side, its migration through the crystal, and its expulsion on the right-hand side; this process causes the lower half of the crystal to slip by a distance *b* under the upper half.



Figure 9.5 Edge dislocation conventions.



Figure 9.7 A screw dislocation, (a) viewed from a continuum standpoint and (b) showing the atom positions.

2.2.3 転位のエネルギ・応力場

・直線らせん転位



図 4·1 x3 軸に沿った直線らせん転位

○変位

1周すると変位が x_3 方向にbだけ大きくなるため、 $u_3 = \theta b/2 \pi \tan \theta = x_2/x_1$

∂arcta	ınθ	= -	1		
$\partial heta$			$1 + x^2$		
∂u_3 _	b	1	1	b	x_1
∂x_2	2π	<i>x</i> ₁	$\frac{1}{1+(x_2/x_1)^2}$	2π	$\overline{x_1^2 + x_2^2}$

$$u_3 = \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \left(\frac{x_2}{x_1} \right)$$

〇応力

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} \\ 0 & 0 & \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} \\ -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} & \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x_1}{x_1^2 + x_2^2} & 0 \end{pmatrix}$$

※応力は 1/r なので、転位芯 (r→0) において∞に発散する 転位論では、転位芯部分(半径 r₀~5b)を扱わない→空洞と考える ○自己エネルギ(弾性ひずみエネルギの和)

$$E^{s} = \frac{\mu b^{2}}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{r_{0}} \right)$$
 r_{0} は転位芯の半径($r_{0} \sim 5b$), R は結晶の大きさ(結晶粒の半径)

荒い近似 E= α μ b² (α=1/2~1 程度の定数)

転位芯の部分のエネルギは一定値と考え、E[®]に加算されると考える。しかし、その影響は無視できるほど小さい。



図4・3 北3軸に沿った直線刃状転位

○変位

$$u_1 = \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \left(\frac{x_2}{x_1} \right)$$

導出は弾性論の複雑な式になるので、省略。 ○応力

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(3x_1^2 + x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & 0\\ \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_1(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x_2(x_1^2 - x_2^2)}{(x_1^2 + x_2^2)^2} & 0\\ 0 & 0 & -\frac{\mu b \nu}{\pi(1-\nu)} \frac{x_2}{x_1^2 + x_2^2} \end{pmatrix}$$

○自己エネルギ (弾性ひずみエネルギの和)

$$E^{s} = \frac{\mu b^{2}}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_{0}}\right) \qquad r_{0}$$
は転位芯の半径($r_{0}\sim5b$), R は結晶の大きさ(結晶粒の半径)

2.2.4 転位に働く力(ピーチケラーの式)

転位は応力が負荷されると移動する。 転位に働く力は、ピーチケラーの式で表される

 $\mathbf{F} = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{t}$

tは転位線の方向、 σ は応力テンソル、bはバーガースベクトルである。 この力Fのうち、転位ループをすべり面上ですべらせる(保存運動・すべり運動)ための 駆動力 F_p (スカラ量)のみを求める。ここで、すべり面上の転位線と垂直な単位ベクトル をp,すべり面に垂直な単位ベクトルをnとすると、以下の関係が得られる。

$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}_p + \boldsymbol{F}_n = F_p \boldsymbol{n} + F_p \boldsymbol{p}$, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{p} = 0$, $\mathbf{t} \times \mathbf{p} = \mathbf{n}$

 $F_{p} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{p} = ((\mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \times \mathbf{t}) \cdot \mathbf{p} = (\mathbf{t} \times \mathbf{p}) \cdot (\mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{n} \quad (\mathcal{F} \vee \mathcal{Y} \mathrel{\mathcal{V}} \mathrel{\mathbb{R}} \mathrel{\mathbb{R}} \mathrel{\mathbb{H}} \mathrel{\mathbb{H}}$

 $F_{\rm p} = \sigma_{\rm ij} b_{\rm j} n_{\rm i}$



転位ループの座標系

転位をすべり運動させる力は、応力・バーガースベクトル方向・すべり面法線方向で記述 されることがわかり、<u>転位線の方向に依存しない</u>ことがわかる。つまり、ある一様応力状 態で転位ループが受ける力ほど転位素片においても同じである。 (例)

t=[001], b=(b,0,0)の直線刃状転位

t =[001], b =(0,0,b)の直線らせん転位にかかる PK 力は?

F=(<u>σ12</u>b, - σ11b, 0) 刃状転位(y 方向成分は上昇運動成分)

 $F = (\sigma_{32}b, -\sigma_{31}b, 0)$ らせん転位(任意の方向へ運動できるが、実際には結晶方位に規制 される)。

※いずれも、すべり運動をする方向の力fは、せん断応力 τ とバーガースベクトルbの積になっている。

 $f=\tau b$ と覚えておけばよい。



Figure 9.12 The force acting on a dislocation.



図 5.5 x3 軸に平行な2本のらせん転位

らせん転位 I : *t*=[001], *b*_I=(0,0,b_I) らせん転位 II : *t*=[001], *b*_{II}=(0,0,b_I) *f*_{II} = ($\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{b}_{II}$)×*t*_{II} ($\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{b}_{II}$) = $\begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & 0 & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_{II} \end{pmatrix}$ = $b_{II} \begin{pmatrix} \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \\ 0 \end{pmatrix}$ *f*_{II} = ($\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{b}_{II}$)×*t*_{II} = $b_{II} \begin{pmatrix} \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \\ 0 \end{pmatrix}$ × $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ = $b_{II} \begin{pmatrix} \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ 0 \end{pmatrix}$

転位Ⅱでの位置の転位Ⅰの応力場は

$$\sigma_{31} = -\frac{\mu b_I}{2\pi} \frac{d}{(x^2 + d^2)}, \quad \sigma_{32} = -\frac{\mu b_I}{2\pi} \frac{x}{(x^2 + d^2)}$$

従って、f の大きさは
|
$$f \models \sqrt{f_1^2 + f_2^2} = \frac{\mu b_I b_{II}}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{x^2 + d^2}} = \frac{\mu b_I b_{II}}{2\pi r}$$

※ 転位同士は転位が作る応力場により相互作用する。

Appendix ピーチケラー力の導出過程



外部応力 τ の作用下ですべり面上を運動する長さ1の転位素片

- 1. 転位の掃いた面積は $S = |\mathbf{l}\mathbf{t} \times \mathbf{x}| = l|\mathbf{t} \times \mathbf{x}|$
- 2. すべり面上の単位法線ベクトル nを考えると、

$S\boldsymbol{n} = l\varepsilon_{jmn}t_mx_n$

- S面に作用する力Fは(面力)×(面積)であるから
 F = XS
- 3. この力によって面積 S の部分の上下の結晶が相対的に b だけ変位したため、F の した仕事は $\Delta W = F \cdot b$
- 4. 系のギブスエネルギ変化は $\Delta G = -\Delta W$
- 5. $\sigma_{ii}n_i = X_i \downarrow \emptyset$

$$\Delta G = -\sigma_{ij}n_jb_iS = -\sigma_{ij}\left(\frac{l}{S}\varepsilon_{jmn}t_mx_n\right)b_iS$$
$$= -l\sigma_{ij}\cdot\varepsilon_{jmn}t_mb_ix_n$$

6. 転位(単位長さ当たり)に働く力は

$$f_n = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x_n} \right) = \sigma_{ij} \varepsilon_{jmn} t_m b = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{b}) \times \boldsymbol{t}$$

転位に働く力は必ず転位線に垂直。

※ ここでの力は熱力学的力(一般化力)と呼ばれ、系がどのように変化す るのかの駆動力と解釈できる。

2.2.5 分解せん断応力(一般化)

転位のすべり運動に対する駆動力は $F_p=(\sigma \cdot b) \cdot n$ で与えられる。この力は、すべり面法 線方向とバーガースベクトル方向で作る面のせん断応力 τ にバーガースベクトル b の絶対 値をかけたものであることが知られている ($F=\tau$ b}。これを証明する。

初期座標系([100], [010], [001])を*e*_i:(*e*₁, *e*₂, *e*₃)、転位ループの座標系(*x*方向をすべり 面の法線方向、*y*方向をバーガースベクトルの方向とする)を*e*_i[']:(*n*, *b//b/, n ×b//b/)と*する と、

座標変換の回転行列は $\mathbf{e}_{i} \cdot \mathbf{e}_{j} = \beta_{ij}$ となる。転位ループの座標系 \mathbf{e}_{i} における τ_{12} を求めるために、座標変換を行う。

(応力の座標変換の定義は $\sigma' = \beta \sigma \beta^{t}$)

$$\tau_{12} := \beta_{1j} \sigma_{jk} \beta_{2k} = n_j \sigma_{jk} b_k / |b| = F_p / |b|$$

つまり、転位ループ座標系 e_i のせん断応力 τ_{12} は転位の駆動力 F_p を|b|で割ったものである。 この応力成分 τ_{12} を一般に<u>分解せん断応力</u>と呼ぶ。 転位の駆動力=分解せん断応力×バーガースベクトルの絶対値となる。

2.2.6 転位の張力

転位はあたかも張力をもった弦のように振舞う

 $T=Gb^2/2$

これは、それぞれの転位素片の弾性場により、他の素片にピーチケラーの式を介して力が 働くからである。

2.2.7 転位の運動

保存運動と非保存運動

すべり変形(保存運動:n⊥b)は、すべり面にバーガースベクトルが含まれる場合。すべり変形によって、すべり終えると完全な結晶になる!

一方、上昇運動(非保存運動 n→b))とは、運動するためには、幾何学上原子の過不足が 生じ、点欠陥(空孔など)が生成される必要がある転位の運動である。図は、刃状転位の 上昇運動を示したものである。上昇は転位の切り合い等によって生成され(転位の反応の ところで解説)。転位の動きの障害となる。



● パイエルス応力 (ポテンシャル)

結晶中を転位が動きやすいかどうかを示す指標。あくまでも定性的な古い指標なので参 考程度。その物質のすべり面・すべり方向を規定する。 定義は以下のように、原子層をずらした時に必要な応力



 $\tau_c = \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left(-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right)$

共有結合では高く、転位が動かないため脆性的に破壊する。金属では低く、転位が動 くため延性的に破壊する。共有結合性結晶では高く、転位は低温度では動かない。

2.2.8 完全転位と Shockley 部分転位

FCC の例) a/2[-1 0 1]の完全転位は、a/6[-1 –1 2] + a/6[-2 1 1]の二つの Shockley 部 分転位に分解してずれるほうがエネルギ的に有利(<u>E~b²</u>より)。ただし、二本

の部分転位の間は格子の積層(Stacking)の順序が異なる積層欠陥が作られる。このような二つの部分転位と積層欠陥のセットを拡張転位という。

シリコンの shuffle-set 転位は拡張しないが、glide-set 転位は拡張する。



図7.7 fccの剛体球モデル



b=**b**¹+**b**¹ 図 7・8 剛体球モデルによる完全転位の分解の説明図

2.2.9 フランクの不動転位

転位ループ (dislocation loop)

- 侵入型 (interstitial-type) (g)
- 空孔型 (vacancy-type)(h)

1層の積層欠陥を伴う転位ループ(フランクの不動転位)。格子間原子・ 空孔の凝集によって出来る。バーガースベクトルの向きがすべり面に垂 直!よってすべり変形は起きない。だから不動転位



図 7・15 フランクの不動転位ループの断面図. ハッチ部は積層欠陥. (a) 原子空孔型 (イントリンジック型), (b) 格子間原子型 (エキストリンジック型)

フランクの不動転位が大きく成長すると(格子間原子 or 空孔が集まる)、 四面体状になる場合もある。また、プレート状になった界面を転位が走る ことによってバーガースベクトルの方向が変化し、完全転位ループに変化 する場合がある(unfaulting と呼ばれる)。ただし、バーガースベクトル はすべり面内にはなく、すべり転位にはならない。



フランクループの unfautling

2.2.10 転位同士の反応

これが塑性変形の性質を決める。詳細は延性破壊のところで。

2.3 面欠陥

✓ 積層欠陥 (stacking fault)

ショクレー部分転位で囲まれた拡張転位の間に存在する。(2本の部分転位と その間の積層欠陥)

- · 侵入型 (interstitial-type)
- ・ 空孔型 (vacancy-type)

侵入型転位ループの面の部分。両端はフランク不動転位!

- ✓ 双晶 (twin) 積層変化が何層にもわたって規則的におき(高応力によって)、対称的な積層 構造を作る(鏡像となる)。
- ✓ 粒界 (grain boundary)
 安定に存在する対応粒界が重要(強度が高い)。Σ=3, θ=109.57°とは

M 個に一個の格子位置において双方の格子位置が一致する→ Σ =M 方位が 109.57[°] 異なっている。 θ =109.57[°]

「格子点の1対が重なるように平行移動させると、あちこちで格子点の重なり が生じ、結局格子点の何割かが"対応格子点"となる特別な方位関係が存在」 金属多結晶は、粒界の特性が強度に強く影響する。 Hall-Petch の式 $\sigma_{Y} = \sigma_{0} + KD^{-1/2}$





2.4 体欠陥

- ✓ 析出物 (precipitate) (i)
 酸素起因の析出物 (BMD) が重要、Fe 中の Cu 析出物など
 転位ループを射出したり、割れたりする原因となる。
- ✔ 空洞 (void)
- ✓ 負結晶 (negative crystal) (j)

- 3 脆性・遠征材料の強度評価
- 3.1 延性材料の強度評価
- 3.1.1 単結晶の破壊



I. ステージI:容易すべり



,

・ 転位がすべり系を移動すると、塑性ひずみ ε^Pが発生する。



 $\sigma = E\left(\varepsilon - \varepsilon^{p}\right) = E\varepsilon^{el}$

 ε^{el} は変化しないので、以下のような弾完全塑性体の振る舞いをする。



σyは表面のダメージや内在欠陥からの転位の発生に関連する量

多く発生するとすべり帯を形成する。



※転位の生成 (nucleation) について

Rice-Thompson モデル

転位発生時に関係するエネルギーは大きく分けて、

- 1. 転位ループの自己エネルギ Eloop
- 2. 転位放出により新たな表面 (ledge) を作るエネルギ Eledge
- 3. 外部応力がなすエネルギ E_σ

となる。1,2は系が持つエネルギー、3は外力によって供給されるエネルギである。

1. 転位ループの自己エネルギ

半径 *r* の半転位ループ (図 5.2) の自己エネルギは式 (5.7) で表される。ただし、転位芯の領域は弾性論で は扱えないため、あいまいさが伴う¹。

$$E_{loop} = \frac{2 - \nu}{8(1 - \nu)} r \mu b^2 \log \frac{4r}{e^2 r_0}$$
(5.7)

νはポアソン比、 μ は横弾性定数、rは転位ループの半径、bはバーガースベクトル、 r_0 は転位芯の半径を示す。



図 5.2: 転位ループモデル

転位放出により新たな表面 (ledge) を作るエネルギ²
 ledge 形成によってなされる仕事は

$$E_{ledge} = 2b\gamma_{111}r\tag{5.8}$$

γ₁₁₁は(111)面の表面エネルギーである。

3. 外部応力がなすエネルギ

一方、応力によってなされる仕事は

$$E_{\sigma} = -\int_{r_0}^{r} \int_{0}^{\pi} \sigma(r,\theta) b \cdot r dr d\theta$$
(5.9)

よって系の総エネルギは以下の式で表される。

$$E_{tot} = E_{loop} + E_{\sigma} + E_{ledge} \tag{5.10}$$

これを転位ループ半径でプロットすれば、転位ループ成長におけるエネルギー変化がわかり、その最大値 転位発生のエネルギ障壁 Δ*E* を見積もることができる。

5.2.2 応用

表面

平らな表面に τ =660[MPa] の高い応力が一様に作用する場合を考える。ここで、 $r_0 = b$ を仮定した。; 果を図 5.3に示す。エネルギ的には r=0 が安定であるので、0K では転位は発生しないが、有限温度で エネルギ障壁を乗り越えて転位が発生する可能性がある。ここでのエネルギー障壁は ΔE =250eV 程 となり、一般に 5eV 程度だと転位が発生するとされているため³、発生確率は低いと考えられる。



図 5.3: 転位のエネルギー障壁(表面)

※このモデルは物理的な本質を捉えているが、転位芯の取扱いが不十分であり、現在では、分子動力学や転位芯の影響を取り入れた転位力学による評価が行われている。

Ⅱ. ステージⅡ:加工硬化

転位が増えてくると、相互作用や反応を起こし、複雑な転位組織を形成し、転位が動けな くなってくる。

a) 転位同士の弾性相互作用

二重交差すべり(上昇)の発生→転位の障害物・増殖源

らせん転位のすべり面は *l×b=0* なので固定されない→どのすべり面でもすべるのではなく、実際は結晶面に依存する。すべり面が途中で切り替わる現象を交差すべりと呼ぶ。

→世の中にある転位はこの2種類ではない!湾曲している部分は混合転位。つまり、転 位の分類ではなく、刃状転位成分、らせん転位成分という議論になる。



- In principal , screw dislocations can glide on any plane. - Screw can switch from one plane to another $\to cross$ slip

- b) 転位同士の反応による障害物の形成
- ・転位の消滅とフランクリード源の生成



図7・12 二重交差すべりによる転位の増殖機構. 点 A, B がピン止め点となる.



図6・3 ピン止め点 A と B の間の転位の張り出し



図 6・4 (a) フランク・リード源と(b) 転位の増殖

・ジョグ・キンクの生成

上昇は転位の一部で起こるものであるため、上昇が起こった部分は、転位が折れ曲がる。 ジョグは基本的には動けないので、転位の運動の抵抗となる。図のように、ジョグの部分 が抵抗となり双極子を作り、動く際には、点欠陥を生成しながら動く、このような運動は、 非常に大きなエネルギが必要で、応力だけでは起こらない。高温・高応力・長時間で点欠 陥の拡散とともに起こるので、高温強度には重要な現象。

すべり面上にない転位の折れ曲がりをジョグ、すべり面上にある転位の折れ曲がりをキ ンクと呼ぶ。左図はジョグは A'転位の移動の抵抗にならない、右図は、ジョグは運動困難 で強い抵抗になる。(ここでは A, B の転位のみすべり面を示して説明)



図 6•7 ジョグを含むらせん転位 (a) の運動. 張り出し (b) に伴い, 刃状転位の 双極子 (c) の形成や点欠陥の列 (d) の形成が起こる.



図 6・5 (a) 刃状転位 A と, (b) らせん転位 B が林立転位 I, II と切り合うこと によって生じるキンクとジョグ

・転位のジャンクションの生成



実際にはマルチジャンクションが形成される。

※ローマ・コットレルの不動転位



Ⅲ. ステージⅢ:動的回復硬化が有効でなくなる→詳細不明

3.1.2 多結晶の破壊

1) 粒界による影響

- ・ すべり伝ばの障害 隣接の結晶粒へすべりが伝わる=リューダースバンドの形成
- ・転位の蓄積源
 →降伏応力の上昇
 Hall-Petchの式





結晶粒が小さいと降伏応力が上昇→ナノ結晶

2) 強化機構:溶質効果



Figure 10.1 Solid solution hardening.

3) 強化機構:析出物効果



Figure 10.2 How dispersed precipitates help prevent the movement of dislocations, and help prevent plastic flow of materials.

4) 強化機構:不純物の影響
 C,N が転位の応力場に入り込み安定→転位の固着(コットレル雰囲気)
 5) 熱処理の影響

ホルビュン か 冒 すべての材料の強度は熱処理に依存 結晶粒、粒界、転位密度、転位組織、析出物などが変化 S45C, SCM の標準的な強度という概念はない

降伏現象

- ・ 転位の溶質原子による固着からの脱出、転位の増殖と摩擦力の影響などの説がある 加工硬化
- 析出粒子・溶質原子・粒界は転位の障害→転位の堆積、他の転位の運動障害
- ・ JOG による転位の不動化

3.2 応力拡大係数と破壊靭性

→実践有限要素法シミュレーションの Appendix 応力拡大係数と破壊靱性の資料へ

3.3 脆性材料の強度評価

材料の引張強さは強度の特性値ではない!!



(問) 平滑材の表面をサンドペーパーで研磨して、表面にキズ(マイクロクラック)をつけると強度は大きく低下する。**→**何故?

(答) 脆性材料は最大寸法クラックから破壊に至るので、最大クラックサイズが引っ張り 強さを決める。よって、表面状態に大きく依存する(内部に欠陥がある場合は内部欠陥に も依存)。最大サイズクラックが進展するかどうかは破壊靱性値により決まる。強度の特 性値は破壊靱性値のみである。ただし、実際のクラックサイズ分布は測定不能なので、破 壊靱性値から引っ張り強さを求めることは不可能。



(問) 直径 100mm の試験片と 100 µ m の平滑試験片の強度試験をしたところ、100 µ m の 試験片の強度は 100mm の試験片の強度の 10 倍になった、小さくなると強度は強くなるの か? (答)小さくなると、含まれる欠陥の数が少なくなり、相対的に最大欠陥寸法も小さくな る。このため、見かけ上強度が上がる。これを寸法効果と呼ぶ。同様な効果は、荷重形態 が異なる際にも現れる。すなわち、引っ張り試験と三点曲げ試験の強度値は三点曲げ試験 のほうが大きくなる。これは三点曲げ試験のほうが、実質応力が高い領域が狭いからであ る。



※延性材料でも表面処理によって、強度が変化する。よって、平滑に仕上げる必要がある。 これは、表面の転位源が増えるためと考えられている。しかしながら、脆性材料のような 大きなばらつきは見られない。これは転位の増殖プロセスが表面の影響を受けないためで ある。

3.4 靭性と延性

靱性と延性はトレードオフの関係にある場合が多い。すなわち、脆性材料は靱性は高いが、 延性は低く、延性材料は靱性が低く、延性が高い。これらを両立する材料の開発が現在で も進められている。鉄鋼材料に不純物をドープし、降伏応力を 1GPa 程度にまで上げるこ とは可能で、高強度鋼と呼ばれている。分野によっては、このような高強度鋼を敬遠する 場合がある。これは、延性が増すことに、脆性が低下し、材料が脆化して脆性破壊を引き 起こす可能性があるからである。このように強度は靱性と延性の両側面から考える必要が ある。



PHYSICAL REVIEW B 73, 245410 (2006)

Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation

Julia R. Greer and William D. Nix

Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, 416 Escondido Mall, Stanford, California 94305, USA (Received 21 April 2006; published 12 June 2006)

It has been known for more than half a century that crystals can be made stronger by introducing defects into them, i.e., by strain-hardening. As the number of defects increases, their movement and multiplication is impeded, thus strengthening the material. In the present work we show hardening by dislocation starvation, a fundamentally different strengthening mechanism based on the elimination of defects from the crystal. We demonstrate that submicrometer sized gold crystals can be 50 times stronger than their bulk counterparts due to the elimination of defects from the crystal in the course of deformation.





FIG. 1. (a) A representative $\langle 001 \rangle$ -oriented gold pillar machined in the FIB. Pillar diameter=290 nm, pillar height=1.2 μ m. (b) A large pillar (7.45 μ m diameter) and a small pillar (250 nm diameter).

FIBで 200nm から数µm 直径のピラーを作る。



FIG. 2. (a) Stress-strain behavior of $\langle 001 \rangle$ -oriented pillars: flow stresses increase significantly as the pillar diameter is reduced. (b) SEM image of a compressed pillar after deformation. Slip lines in multiple orientations are clearly present and indicate a homogeneous shape change.



加工硬化が見られない→転位 の生成&表面に抜けるので、転 位の増殖過程がない。Fccの転 位が拡張していて交差すべり を起こさないため、二重交差す べりによるFR源の生成過程 がない。

大きな寸法依存性→表面から の転位の生成の確率が寸法に より変化するため。転位の生成 が現象を決めている。

FIG. 3. (a) Stage II work-hardening is clearly present in the stress vs strain curve for the largest pillar whose diameter is 7.45 μ m. (b) The lack of stage II work-hardening is evident in the stress vs strain curve for a small pillar whose diameter is 400 nm.

Fundamental Differences in Mechanical Behavior between Two Types of Crystals at the Nanoscale

Steffen Brinckmann, Ju-Young Kim, and Julia R. Greer Division of Engineering and Applied Science, California Institute of Technology, 1200 E California Boulevard, Pasadena, California 91125, USA (Received 24 January 2008; published 17 April 2008)

We present differences in the mechanical behavior of nanoscale gold and molybdenum single crystals. A significant strength increase is observed as the size is reduced to 100 nm. Both nanocrystals exhibit discrete strain bursts during plastic deformation. We postulate that they arise from significant differences in the dislocation behavior. Dislocation starvation is the predominant mechanism of plasticity in nanoscale fcc crystals, while junction formation and hardening characterize bcc plasticity. A statistical analysis of strain bursts is performed as a function of size and compared with stochastic models.



FIG. 2. Some representative stress vs strain curves for (a) fcc Au and (b) bcc Mo nanopillars. Some Mo and all Au pillars were intentionally unloaded and reloaded several times throughout the experiment. Numbers adjacent to each curve represent the initial diameter of the pillar.

Bcc と fcc の塑性変形に関する違いはなぜ生じるのか? Bcc と fcc の転位等の欠陥の性質より推測せよ。

	Au	Мо
200nm のナノピラーの強度	800MPa 理想強度の 44%	2.85GPa 理想強度の 7%
バルクの強度	25MPa	450MPa
理想強度(DFT)	1.8GPa	37.5GPa

BCCの螺旋転位は容易に交差すべりを起こす+移動度が低いという特徴があり、 BCCはパイエルス応力が高いので降伏応力や flow stress は高めになる。Bcc の転位は転 位線自体が交差すべりによりデブリを作ったり、自己増殖するためFR源を作りやすい。 Flow stress が高くなる。 練習問題)

問題 1)

(001)面を表面に持つ半径Rの単結晶シリコンウェーハは通常、[110]方向と[1-10]方向をx,y 軸にとるように、ノッチで印がつけられている。このシリコンウェーハを拡散炉で高速で 輻射熱処置したところ、ウェーハ面内に温度差が80℃ついた、この時の最外周における転 位の駆動力となる最大分解せん断応力を求めよ。ただし、シリコンのすべり面は{111}面、 すべり方向は<110>とする。また、温度差はΔTついたときの熱応力は以下の式で表される。



x [110]

問題 2)

課題)図のように互いに垂直ならせん転位 I (**t**_I=[0,0,1], **b**_I=[0,0,b_I])と刃状転位 II (**t**_I=[1,0,0], **b**_{II}=[0,0,b_{I1}])が d だけ離れて存在する場合の両転位に働く力を求めよ。



課題 3) 互いに平行な二本の刃状転位(**t**=[0,0,1](共通), **b**_I=[**b**_I,0,0], **b**_{II}=[**b**_{II},0,0]) が d だけ離れたすべり面に存在するとき、転位 II が転位 I からうける力を求めよ。*x*を変えたとき にどのように変化するかグラフ化せよ。



問題 4)

以下の応力拡大係数・エネルギ解放率の問題を解け。ただし、解法は、機械工学便覧「A 4材料力学基礎編 p103」の値を参照せよ。

[1] 内部き裂を持つ有限板

[1-1]応力拡大係数の算出

長さLは無限大、幅2Wの有限帯板の中央にき裂長さ2aの内部き裂がある。材料はセラ

ミックス(Si₃N₄)で、ヤング率・ポアソン比は、それぞれ 350[GPa]、0.3 である。このき裂 の応力拡大係数を求めよ(図は 1/2 モデル)。ただし、2a=200[mm]、2W=1000[mm]、 L=2000[mm]、荷重は P=1[MPa]、板厚は 1[mm]として計算せよ。



セラミックスの臨界エネルギ解放率(破壊靭性)は、g_c=45[J/m⁻²]である。内部き裂が進展 する臨界荷重 P_c[N]を求めよ。

[2] 表面き裂を持つ有限板

[2-1]き裂進展評価

長さLは無限大、幅Wの有限帯板の表面にき裂長さaの表面き裂がある。材料はセラミ ックス(Si₃N₄)で、ヤング率・ポアソン比は、それぞれ 350[GPa]、0.3 である。このき裂の 応力拡大係数を求めよ(図は 1/2 モデル)。ただし、a=100[mm]、W=500[mm]、L=2000[mm] とし、荷重は 1[MPa]として計算せよ。

[2-2]表面き裂を持つ有限板のき裂進展評価

セラミックスの臨界エネルギ解放率(破壊靭性)は、g_c=45[J/m⁻²]である。表面き裂が進展 する臨界荷重 P_c[N]を求めよ。 問題 5)

Cu の完全結晶を作成した後に、結晶内に欠陥を導入せよ。

- 1) x, y, z 軸が<100><010><001>の結晶が空孔を含んだ構造を作り、原子図を出力せよ。
- x, y, z 軸を<1-10><11-2><111>に変更し、z 軸と垂直な面に刃状・らせん転位を作り、 原子図を出力せよ。ただし、すべり面は{111}面、バーガースベクトルは a/2<110> とする。



3)結晶内に円形の転位ループを作れ。すべり面、バーガースベクトルは上記と同じも のとする。



4)結晶内に円形のフランクの不動転位で囲まれた転位ループを作れ、すべり面は(111) 面、バーガースベクトルは<111>とする。3)と4)の違いは何か?考察せよ。



以下参考資料)

● 転位ループの作り方

曲線Lでふちどられた曲面Aを考える(曲面Aの取り方は任意)。

曲面 A に切れ目を入れて、片側の物質の表面を b だけ無理やり変位させる。(原子の重なるところからは原子を取り除き、隙間には詰め込むと、曲面 A の切れ目のあとは全くもとのの原子配列になり、) b だけ変位させた影響は曲線 L のまわりにだけにしわ寄せされてしまう。このしわ寄せされた模様を転位と定義する。(...)は A が平面で b が A に含まれる場合は不必要。



● AtomEye の使い方

原子描画ソフトには Atomeye を推奨する。ダウンロード、使い方は <u>http://mt.seas.upenn.edu/Archive/Graphics/A/</u>を参照されたい。 "k"を押すと配位数に応じて色分けされる。これで転位を見るといい。CNTL+SHIFT+右ク リックで、クリックした原子と同じ色の原子を消してくれる。 cfg ファイルを作るコンバートプログラムを XYtoAEYE_easy.f を配布する。 XYtoAEYE_easy.f の使い方 入力) 1. posi.dat (座標データ) フォーマットは nk(原子番号 Cu なら 29), x, y, z, vx, vy, vz ... (すべての原子について羅列する) ... 2. Lattice.dat (セル形状データ) 座標データの原子がすべて包括されるセルの形のデータが必要。 (基本セルの長さ×繰り返し数)の各方向の長さをLx,Ly,Lzへ入力する。 上記長さを正確に入れると、自動的に周期境界条件に対応して表示してくれる(表面・界 面がなくなる)。 フォーマットは Lx 0 0 Lx, Ly, Lz は x, y, z のセルサイズ, Lx0, 0 Ly 0 Ly0, Lz0 は変形前の x, y, z のセルサイズ 0 0 Lz (変形がないなら Lx=Lx0...) Lx000 0 Ly0 0

0 0 Lz0

出力)

posi.cfg

座標データは0~1の間におさまっていないと、エラーが出るので注意