

卒業論文

粒界エネルギーの転位模型

関西学院大学 理工学部 情報科学科
7633 原田智史

2011 年 2 月 21 日

指導教員 西谷滋人 教授

概 要

粒界エネルギーは従来, Read-Shockley の式によって求まるとされているが, 近年, 大槻は自らの実験データとの矛盾を示唆した. その矛盾は粒界を作る結晶の回転角によるバーガー・スベクトルの大きさにある. そこで, Read-Shockley 理論の妥当性を検討することを目的とする.

粒界エネルギーを転位の集まりと考えることにより, 転位のエネルギーから粒界エネルギーの導出をした. また Read-Shockley とは別の考え方で転位のエネルギーを求めた. 最終的にバーガース・ベクトルの大きさによる粒界エネルギーの違いを数値的に知るためには, 実際に粒界エネルギーを計算する必要があるという結論に至った. また, 粒界エネルギーを考える上で, 転位のエネルギーは弾性エネルギーと転位の芯のエネルギーの和であるとされていたものが, Read-Shockley によると弾性エネルギーだけで粒界エネルギーを見積もることができるという矛盾も発見した.

目次

第1章	イントロダクション	2
1.1	刃状転位	4
1.2	バーガース・ベクトル	5
第2章	弾性エネルギーの考え方	7
2.1	WEISERの原子モデル	7
2.2	マイクロメカニクス (Eshelbyの理論)	8
2.2.1	Eigen歪み	8
2.2.2	弾性歪み	9
2.2.3	歪みエネルギー	9
2.3	弾性エネルギーの計算式	12
2.3.1	WEISER	12
2.3.2	マイクロメカニクス	17
第3章	Read-Shockley	20
3.1	一般的な粒界	20
3.2	単純な粒界	22
3.2.1	対称傾角粒界について	22
3.2.2	対称傾角粒界モデル	22
3.3	転位モデル	24
第4章	仕事を利用した転位のエネルギー	27
第5章	総括	31

第1章 イントロダクション

物質は単結晶，多結晶，ガラス・非晶質に分けられる．それぞれの例として，宝石，セトモノ，ガラスがあり，多くの物質は多結晶に属する．多結晶は単結晶の粒がランダムに隣接しているような状態であり，1つ1つの粒には方位がある．方位の違う粒同士が隣接している部分には境界ができ，それを粒界という．

粒界を考える物性として重要なのが，粒界エネルギーである．本研究ではいくつか種類のある粒界の中でも結晶の回転角が小さい場合の小傾角粒界にあたる部分を取り扱う．小傾角粒界の中でも対称傾角粒界は刃状転位が等間隔に並んで粒界ができると考えることができる．その時の粒界エネルギー E は回転角 θ とすると，従来は Read-Shockley の式より

$$E = E_0\theta[A - \log \theta]$$

で求まるとされている．係数 E_0 は，剛性率 ν ，ポアソン比 ν ，バーガース・ベクトル b を使って $\frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$ と表すことができる．定数 A は

$$A = 1 + \log \left(\frac{b}{2\pi r_0} \right) + \frac{4\pi(1-\nu)}{\mu b^2} E_{(0,r_0)}$$

である．第2項は転位の弾性場から導出される項で，第3項は半径 r_0 の転位の芯のエネルギーを表している．芯のエネルギーは，転位の全エネルギーの10～20%にすぎないと考えられている [1]．

図1.1のように回転角が0-30°付近ではバーガース・ベクトル $b = a[100]$ ，60-90°付近では $b = \frac{1}{2}a[110]$ が転位において幾何学的に必要なずれである．このバーガース・ベクトルの大きさを上記の式に適用すると0-30°付近と60-90°付近で $\sqrt{2}$ 倍の差が生じる．

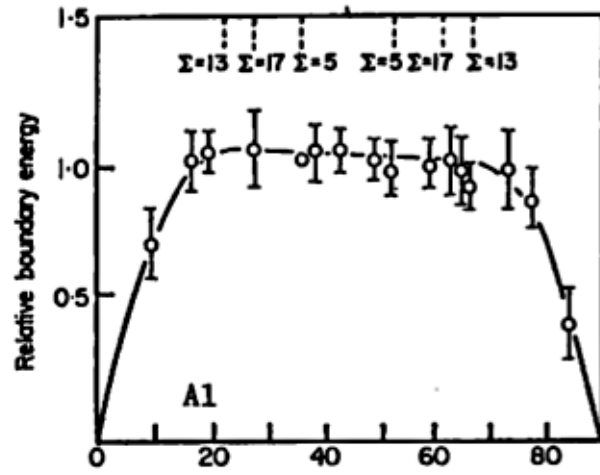


図 1.1: Al の [100]tilt 対称傾角粒界の粒界エネルギーの θ 依存性 [2].

近年、大槻の実験では $0-30^\circ$ と $60-90^\circ$ 付近でのエネルギーの差はなく、左右対称のグラフになるということを示唆した。

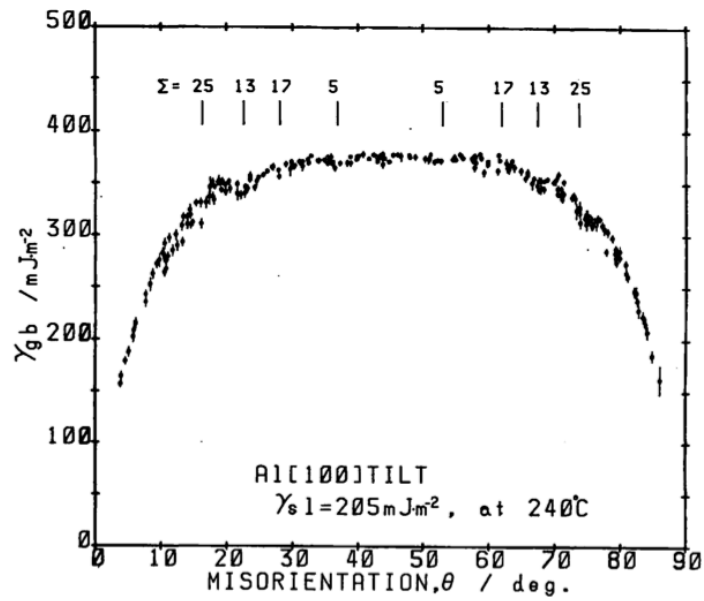


図 1.2: Al の [100]tilt 対称傾角粒界の粒界エネルギーの θ 依存性 [2].

大槻の実験結果は従来の Read-Shockley の理論に疑問を投げかけるものなので、本研究では Read-Shockley の理論の妥当性を検討する。

1.1 刃状転位

物質の格子欠陥には 0 次元的な欠陥の点欠陥や、1 次元的な欠陥の線欠陥や 2 次元的な面欠陥の積層欠陥などがある。線欠陥は転位と呼ばれ、材料の変形を左右する重要な欠陥である。転位にもいくつかの種類があるが、本研究では刃状転位しか扱わないので、刃状転位について解説する。

図 1.3 は 1 原子間距離のすべりがすべり面の左半分で行っているが、右半分では起きていないような単純立方格子を示す。すべっている部分とすべっていない部分との境界を転位という。その位置は、図 1.4 で示されるように、結晶の上半分に余分に挿入された垂直な半平面をなす原子面の端で示される。転位の近くでは結晶は大きいひずみを受けている。単純な刃状転位は、すべり方向に直角に、すべり面上をどこまでも続いている [3]。

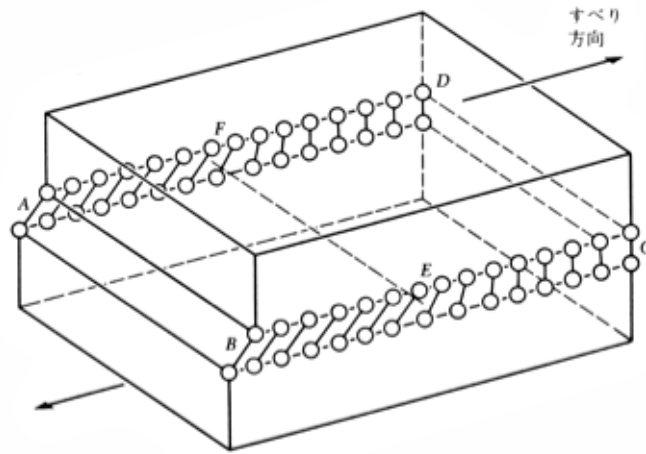


図 1.3: すべり面 ABCD にある刃状転位 EF。原子が格子定数の半分以上変位しているようなすべりの生じている領域 ABEF と、変位が格子定数の半分以下であるすべりの生じていない領域 FECD が示されている [3]。

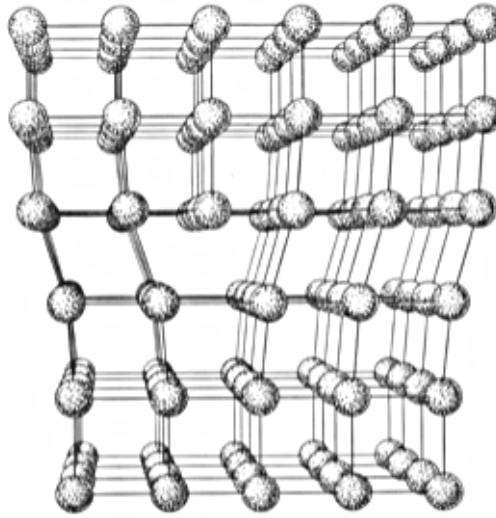


図 1.4: 刃状転位の構造. y 軸の上半分の余分の原子面を挿入したために, 変形していると考えられる. この挿入で, 上半分の原子は圧縮され, 下半分の原子は引き伸ばされる [3].

1.2 バーガス・ベクトル

転位というのはすべりを起こした領域の境界であり, または空格子点などの板状に凝縮した領域の境界であることを述べた. すべりの場合にはすべり面の一方の物質を他方に対してすべり面に平行に変位させる. これに対し凝縮の場合には凝縮面にほぼ垂直にさせている. この両者を組み合わせると, 結晶内に任意の面を考えて, 片側の結晶を他方に対して格子ベクトル b だけ変位させると考えることによって転位を定義できる. 実際, 図 1.5 [a], [b], [c], [d] に示すよう, 結晶内に任意の方向に切れ目を入れて, 一方の結晶を b だけ変位させると, 原子がちょうど重なるところとすき間とができる. すき間のところは原子を取り去ったのと同じすき間になっている. したがって, 原子の重なるところには空格子点をもってきて原子を取り去り, すき間には格子間原子を流し込ませると, もともと結晶構造にもどり, 切れ目のあとはきれいになる. 変位のしわ寄せは境界のところにだけ残るのであるから, 切れ目の方向がどのように変わっても, 切れ目の境界が同じで, 変位をあらわす格子ベクトル b が同じならば, 境界にしわ寄せされるひずみの模様は同じものと

なる.

この定義で変位をあらわすベクトル b は転位を特徴づける重要な量で, その重要性を最初に指摘した Burgers の名前をつけてバーガース・ベクトルと呼ぶ [1].

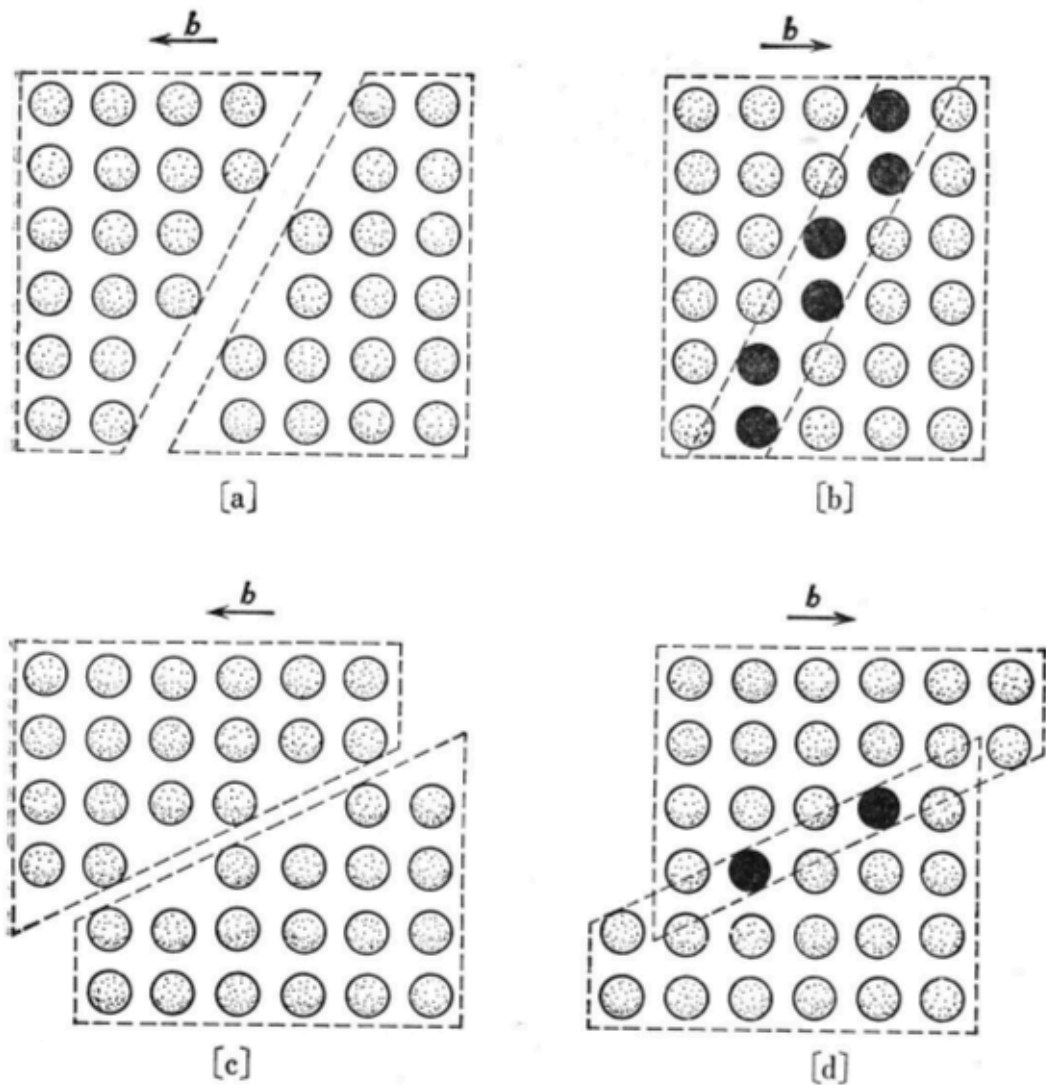


図 1.5: 結晶に任意の方向の切断面を入れ, 相対的に b だけ変位させたときの原子配列, [a], [c] のすき間には原子を詰めると完全な結晶となる. [b], [d] では黒丸の原子は, ちょうど 2 個重なっているので, 原子を取り去れば完全結晶になる [1].

第2章 弾性エネルギーの考え方

この章では，Reas-Shockley の式中出现くる弾性エネルギーの元となる考え方を WEISER による原子モデルと，マイクロメカニクス (Eshelby の理論) の Eigen 歪みおよび弾性ひずみを使って解説する．また WEISER によって実際に求められた弾性エネルギーの式が，マイクロメカニクスでも求まるかも検証する．

2.1 WEISER の原子モデル

WEISER は図 2.1 のように原子モデルを用いて，歪みエネルギーを求めている．図 2.1 はまず中心の原子から r_0 の距離に 4 つの原子があるモデルを考え，中心の原子が半径 Δr だけ大きい別の原子となったとき，周りにある 4 つの原子は Δr_1 だけずれたモデルである．

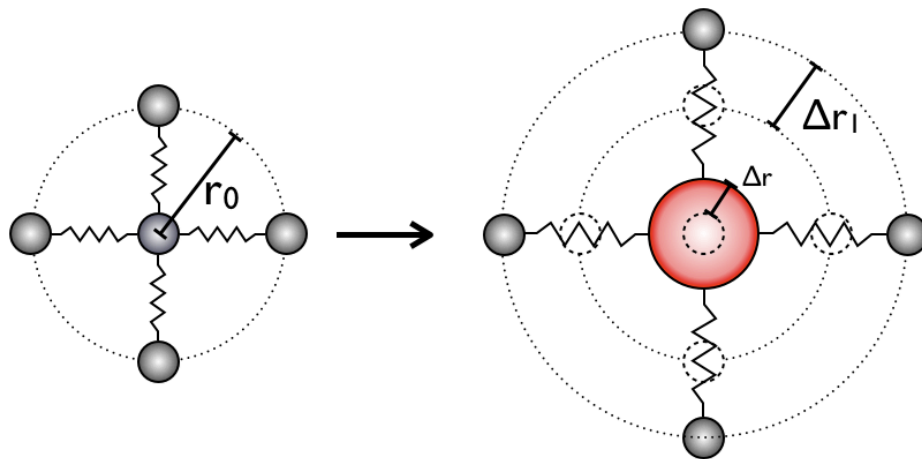


図 2.1: 合金の原子モデル．

この時の歪みエネルギーは以下の式で求まる.

$$E^{st} = 4 \times \frac{1}{2} g K_c (\Delta r - \Delta r_1)^2 + 8\pi G r_0 (\Delta r_1)^2 \quad (2.1)$$

(2.1) 式の第1項は, ボンドの収縮を示し, もし中心の原子が Δr だけ大きくなり, 周りの原子も Δr だけ外へ動くと, ボンドは収縮していないことになり, 第1項は0となる. 第2項は半径 r_0 の円に Δr_1 分さらに半径を広げられた時に, 周りの4つの原子に蓄えられるエネルギーである. つまり E^{st} はボンドの収縮によるエネルギーと, 周りの原子に蓄えられるエネルギーの和である. ここで K_c は2つの原子間の力定数, G は剛性率, g は1に近い値をとる.

2.2 マイクロメカニクス (Eshelby の理論)

2.2.1 Eigen 歪み

ある物体が周りからの束縛を受けず, 均等な温度変化を行ったとき, ε^* で記述される変形を物体が行う. この ε^* を Eigen 歪みという. このときどこにも応力は生じない.

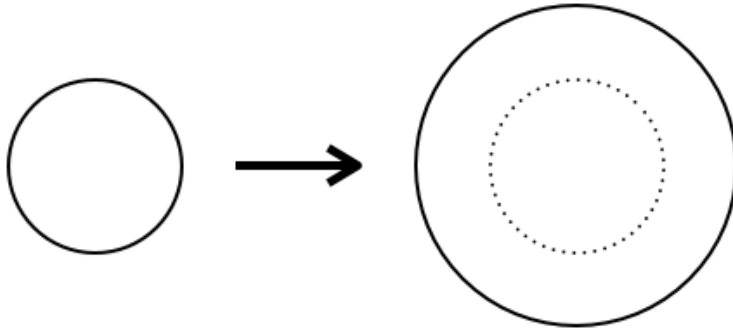


図 2.2: Eigen 歪みの模式図.

2.2.2 弾性歪み

物体 D 内の Ω なる領域だけに温度変化が起こるとき，物体 D は内部応力状態にあると考える．この時，介在物と周りからの応力により弾性歪みが生まれる．また Ω の領域を介在物といい，周りからの応力を σ とする．今回は，介在物が球体である時の σ を利用している．

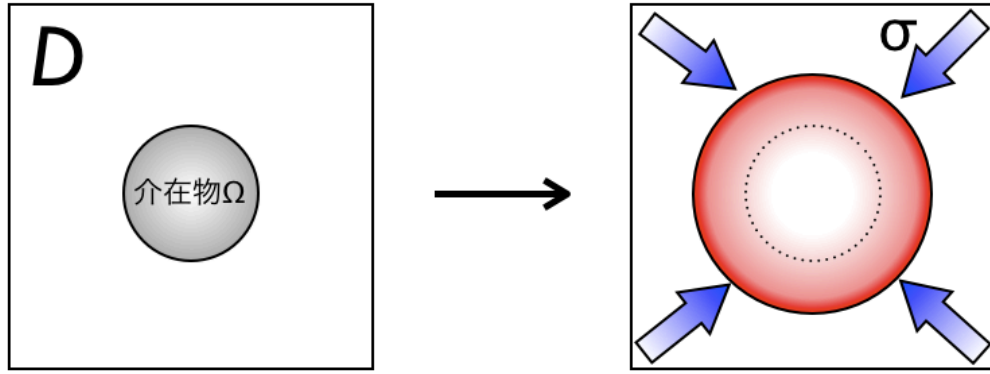


図 2.3: 弾性歪みの模式図.

2.2.3 歪みエネルギー

物体が上図のように内部応力状態にあるとき，物体の弾性歪みエネルギー（あるいは単に弾性エネルギー，歪みエネルギーともいう）は歪みの 2 次形式で表される．

たし，物体の場合の歪みエネルギーは物体の体積に比例する量なので，単位体積あたりの弾性歪みエネルギー E_0 で表すと次式のようなになる．

$$E_0 = \frac{1}{2} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} = \frac{1}{2} \sigma_{kl} e_{kl} \quad (2.2)$$

(2.2) 式の C_{ijkl} は応力と弾性歪みを結びつける比例定数で，弾性定数や弾性係数と呼ばれる．また，三次元の物体の弾性係数 C_{ijkl} と弾性歪み e_{ij} の関係は以下のように表すことができる．

$$e_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl} \equiv C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl}$$

一般に応力や歪みは物体中の場所によって変わるので、体積 V の物体に蓄えられる弾性歪みエネルギー E_{el} は (2.2) 式を物体全体にわたって体積積分することによって得られる。すなわち、

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int_V C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} dV = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{kl} e_{kl} dV \quad (2.3)$$

である。もし、応力や歪みが物体内で均一であれば、(2.3) 式は

$$E_{el} = \frac{1}{2} V C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} = \frac{1}{2} V \sigma_{kl} e_{kl} \quad (2.4)$$

と表すことができる。(2.4) 式は弾性歪み e には依存するが、eigen 歪み ε^* には依存しない。

したがって物体に均一に ε^* が発生しても応力は生じない。そして、一般に材料内の全歪み ε_{ij} は eigen 歪み ε_{ij}^* と弾性歪み e_{ij} の和で表される。

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^* + e_{ij} \quad (2.5)$$

eigen 歪み、弾性歪みを明確にせず、「歪みが生じ、応力が発生する」というような表現を使ってしまうことがあるが、ここは注意しておきたいところである。

eigen 歪みが物体内で不均一に発生したら、そこには弾性歪みが生じて応力を発生する。外力が 0 でも eigen 歪みが物体内のある領域に局在して内部弾性場を発生する場合、弾性歪みではなく、eigen 歪みで (2.3) 式を表す方が都合がよいことがある。(2.5) 式を (2.3) 式に代入して、

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int_V C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^*) dV = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{kl} u_{k,l} dV - \frac{1}{2} \int_V \sigma_{kl} \varepsilon_{kl}^* dV \quad (2.6)$$

となる。(2.6) 式の右辺第一項を部分積分 (ガウス定理) すると

$$\frac{1}{2} \int_V \sigma_{kl} u_{k,l} dV = \frac{1}{2} \int_S \sigma_{kl} u_k n_l dS - \frac{1}{2} \int_V \sigma_{kl,l} \varepsilon_{kl}^* dV \quad (2.7)$$

と変形できる。ここで、右辺第 1 項の積分は $n = (n_1, n_2, n_3)$ を単位法線ベクトルとする物体表面に対する面積分である。 σ_{kl} が内部応力場のときは、物体表面の面力は 0 である。

よって第 1 項は 0 となる。第 2 項も物体内の応力が満たさなければならぬ静的釣り合いの条件式 $\sigma_{ij,j} = 0$ より 0 となる。したがって (2.7) 式は 0 となり、結局 (2.6) 式は

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \int_V \sigma_{kl} \varepsilon_{kl}^* dV \quad (2.8)$$

のように書ける．(2.8) 式は非常に便利な式である．なぜなら，一定の ε_{kl}^* がある領域 Ω 内に局在し，その領域内で σ_{kl} もまた一定となる場合は (2.8) 式は積分の必要がなくなって

$$E_{el} = -\frac{1}{2}\Omega\sigma_{kl}\varepsilon_{kl}^* \quad (2.9)$$

と簡単になるからである．

さて，(2.8) 式を使い，最初に述べたように，物体 D 内の介在物 Ω が球体のとき，歪みエネルギーは以下ようになる．

$$E_s = -\frac{1}{2}\int_D \sigma_{ij}\beta_{ji}^* dx = -\frac{1}{2}\int_D \sigma_{ij}\varepsilon_{ji}^* dx \quad (2.10)$$

今，介在物が球体の時を考えているので， $\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* = \varepsilon_{33}^* = \varepsilon^*$ (他の成分は 0)， $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ (他の成分は 0) として，歪みエネルギーを求める．

$$E_s = -\frac{3}{2}\sigma\varepsilon \times \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) \quad (2.11)$$

(2.9) 式の係数 $\frac{1}{2}$ と (2.11) 式の係数 $\frac{3}{2}$ はこれで両者は一致している．つまり，(2.9) 式の右辺の部分 $\sigma_{kl}\varepsilon_{kl}^*$ には，いわゆる総和規則が使われており，以下の意味になる．

$$\begin{aligned} \sigma_{kl}\varepsilon_{kl}^* &= \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \sigma_{kl}\varepsilon_{kl}^* \\ &= \sigma_{11}\varepsilon_{11}^* + \sigma_{12}\varepsilon_{12}^* + \sigma_{13}\varepsilon_{13}^* \\ &\quad + \sigma_{21}\varepsilon_{21}^* + \sigma_{22}\varepsilon_{22}^* + \sigma_{23}\varepsilon_{23}^* \\ &\quad + \sigma_{31}\varepsilon_{31}^* + \sigma_{32}\varepsilon_{32}^* + \sigma_{33}\varepsilon_{33}^* \end{aligned} \quad (2.12)$$

一方，(2.11) 式では $\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* = \varepsilon_{33}^* = \varepsilon^*$ (他の成分は 0)， $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ (他の成分は 0) としているのでこれを (2.2.3) 式の第三辺に代入すると，

$$\sigma_{kl}\varepsilon_{kl}^* = \sigma_{11}\varepsilon_{11}^* + \sigma_{22}\varepsilon_{22}^* + \sigma_{33}\varepsilon_{33}^* = 3\sigma\varepsilon^*$$

となり，この式の第三辺の係数 3 により，(2.9) 式の係数 $\frac{1}{2}$ が，(2.11) 式の係数 $\frac{3}{2}$ になる．

以上のことから，物質の元々もっていたエネルギーがまわりに緩和され弾性歪みとなり，まわりに蓄えられたエネルギーが弾性エネルギーとして計算できる．

2.3 弾性エネルギーの計算式

この章では弾性エネルギーを WEISER の原子モデルでは中心の原子の変位，マイクロメカニクスでは介在物の変位だけをパラメータをして関数を変形させる．また，実際の数値を使った計算をするために式変形や数値の計算は数式処理ソフト Maple を使用している．

2.3.1 WEISER

WEISER による歪みエネルギーは 2.1 節で記述した通り以下のように書ける．

$$E^{st} = 4 \times \frac{1}{2} g K_c (\Delta r - \Delta r_1)^2 + 8\pi G r_0 (\Delta r_1)^2 \quad (2.13)$$

E^{st} の式中から Δr_1 を消去し Δr の関数で表す操作を以下で行う．
まず， E^{st} を Δr_1 で微分する．

Maple コマンド

```
Est:=4*((1/2)*g*Kc*(Delta[r]-Delta[r1])^2)
      +8*Pi*G*r0*(Delta[r1])^2;
Estd:=diff(Est,Delta[r1])=0;
```

$$\begin{aligned} E^{st} &:= 2gK_c(\Delta r - \Delta r_1)^2 + 8\pi G r_0 (\Delta r_1)^2 \\ E^{std} &:= -4gK_c(\Delta r - \Delta r_1) + 16\pi G r_0 \Delta r_1 = 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

これで E^{st} は微分され E^{std} となる．(2.14) 式の方程式の両辺を Δr で割り， $\frac{\Delta r_1}{\Delta r}$ について解くと次のようになる．

$$\frac{\Delta r_1}{\Delta r} = \frac{2gK_c}{2gK_c + 8\pi G r_0} \quad (2.15)$$

ここで K_c は、格子定数 a 、ヤング率 c_{11} 、 c_{12} 、 m は 1 に近い値であり、これらを用いると K_c は次のようになる。

$$K_c = ma(c_{11} + 2c_{12}) \quad (2.16)$$

(2.16) 式を (2.15) 式に代入する。そして、 gm を g' に置き換える。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta r_1}{\Delta r} &= \frac{2gm(ac_{11} + 2ac_{12})}{2gm(ac_{12} + 2ac_{12}) + 8\pi Gr_0} \\ &= \frac{2g'(ac_{11} + 2ac_{12})}{2g'(ac_{12} + 2ac_{12}) + 8\pi Gr_0} \end{aligned} \quad (2.17)$$

ここで (2.17) 式にある、 a 、 c_{11} 、 c_{12} 、 G 、 r_0 の具体的な数値を入れる (Si の数値)。

(all values in c.g.s. units)

	$c_{11}^{(11)}$	$c_{12}^{(11)}$	$G^{(13)}$	$r_0^{(11)}$	$a^{(11)}$
Ge	1.29×10^{12}	0.48×10^{12}	6.7×10^{11}	2.44×10^{-8}	5.65×10^{-8}
Si	1.66×10^{12}	0.64×10^{12}	8.0×10^{11}	2.35×10^{-8}	5.43×10^{-8}

そうすると、 $\frac{\Delta r_1}{\Delta r}$ は次のようになる ($\frac{\Delta r_1}{\Delta r}$ は Maple コマンド中では eq1, g' は $g1$)。

Maple コマンド

```
eq1:=Delta[r1]/Delta[r];
eq1:=(2*g1*(a*c11+2*a*c12))
      /(2*g1*(a*c11+2*a*c12)+8*Pi*G*r0);
```

$$\begin{aligned} eq1 &:= \frac{\Delta r_1}{\Delta r} \\ eq1 &:= \frac{2g1(ac11 + 2ac12)}{2g1(ac12 + 2ac12) + 8\pi Gr0} \end{aligned}$$

Maple コマンド

```
c11:=1.66*(10^12);c12:=0.64*(10^12);
r0:=2.35*(10^(-8));G:=8.0*(10^11);
a:=5.43*(10^(-8));
```

$$\begin{aligned} c_{11} &:= 1.66 \times 10^{12} \\ c_{12} &:= 6.4 \times 10^{11} \\ r_0 &:= 2.35 \times 10^{-8} \\ G &:= 8.0 \times 10^{11} \\ a &:= 5.43 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

Maple コマンド

```
Delta[r1]/Delta[r]=evalf(eq1);
Delta[r1]/Delta[r]=g1/(1.5+g1);
```

$$\begin{aligned} \frac{\Delta r_1}{\Delta r} &:= \frac{3.192840000 \times 10^5 g_1}{3.192840000 \times 10^5 g_1 + 4.7244955352 \times 10^5} \\ \frac{\Delta r_1}{\Delta r} &:= \frac{g_1}{1.5 + g_1} \end{aligned}$$

ここで, (2.13) 式の E^{st} は以下のように変形できる. ここでは $\frac{(\Delta r)^2}{(\Delta r)^2}$ をかけている. $K_c = ma(c_{11} + c_{12})$, $gm = g'$ (式中では g_1), $\frac{\Delta r_1}{\Delta r} = \frac{g_1}{1.5 + g_1}$ になる. そして, $a, c_{11}, c_{12}, G, r_0$ を代入する.

Maple コマンド

```
Est:=(4*((1/2)*g*Kc*(1-(Delta[r1]/Delta[r]))^2)
      +8*Pi*G*r0*((Delta[r1]/Delta[r]))^2)*(Delta[r])^2;
Est:=(2*g1*a*(c11+2*c12)*(1-(g1/(1.5+g1)))^2
      +(8*Pi*G*r0)*((g1/(1.5+g1)))^2)*(Delta[r])^2;
```

$$E^{st} := \left(2gK_c \left(1 - \frac{\Delta r_1}{\Delta r} \right)^2 + \frac{8\pi Gr_0(\Delta r_1)^2}{(\Delta r)^2} \right) (\Delta r)^2$$

$$E^{st} := \left(2g1a(c_{11} + 2c_{12}) \left(1 - \frac{g1}{1.5 + g1} \right)^2 + \frac{8\pi Gr_0(g1)^2}{(1.5 + g1)^2} \right) (\Delta r)^2$$

Maple コマンド

```
c11:=1.66*(10^12):c12:=0.64*(10^12):
r0:=2.35*(10^(-8)):G:=8.0*(10^11):
a:=5.43*(10^(-8)):
evalf(Est);
Est:=((32*(10^4)*g1*(1-(g1/(1.5+g1))))^2)
      +47*(10^4)*((g1/(1.5+g1)))^2)*(Delta[r])^2;
```

$$\left(3.192840000 \times 10^5 g1 \left(1 - \frac{g1^2}{(1.5 + g1^2)} \right)^2 + \frac{4.724955352 \times 10^5 g1^2}{(1.5 + g1^2)^2} \right) (\Delta r)^2$$

$$E^{st} := \left(320000g1 \left(1 - \frac{g1^2}{(1.5 + g1^2)} \right)^2 + \frac{470000g1^2}{(1.5 + g1^2)^2} \right) (\Delta r)^2 \quad (2.18)$$

そして, WEISER の論文より $g' = 0.7$ なので, (2.18) 式の $g1$ に 0.7 を代入する.

Maple コマンド

```
g1:=0.7;  
Est:=Est;
```

$$\begin{aligned} g1 &:= 0.7 \\ E^{st} &:= 1.517148760 \times 10^5 (\Delta r)^2 \end{aligned}$$

以上より, 歪みエネルギー E^{st} は $E^{st} = 1.517148760 \times 10^5 (\Delta r)^2$ という Δr の関数として書ける.

2.3.2 マイクロメカニクス

マイクロメカニクスの考えを使った歪みエネルギーは2.2節より

$$E_s = -\frac{3}{2}\sigma\varepsilon \times \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

と書ける. これを Maple で書くと

Maple コマンド

```
Es:=-1*(3/2)*sigma*epsilon*((4/3)*Pi*R^3);
```

$$E_s := -2\sigma\varepsilon\pi R^3$$

となる. Eshelby は WEISER の式中にある $\Delta r, \Delta r_1$ の代わりに ε^* を使い, $K_c, G * r_0$ の代わりに, 応力の成分 (剛性率 \times 歪み成分) を使っている. ここで, $\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* = \varepsilon_{33}^* = \varepsilon^*, \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma$ として歪みエネルギーを求める. σ を ε^* の関数で表すと以下のようなになる.

Maple コマンド

```
sigma:=-1*mu*(16/(15*(1-nu)))*epsilon  
-2*mu*((5*nu+1)/(15*(1-nu)))*epsilon  
-2*mu*((5*nu+1)/(15*(1-nu)))*epsilon;
```

$$\sigma := -\frac{16\mu\varepsilon}{15-15\nu} - \frac{4\mu(5\nu+1)\varepsilon}{15-15\nu}$$

σ を E_s に代入する.

Maple コマンド

```
Es:=Es;  
simplify(Es);
```

$$E_S := -2 \left(-\frac{16\mu\varepsilon}{15-15\nu} - \frac{4\mu(5\nu+1)\varepsilon}{15-15\nu} \right) \varepsilon\pi R^3 \\ - \frac{8\mu\varepsilon^2(1+\nu)\pi R^3}{3(-1+\nu)}$$

ここで, R は Eshelby での介在物の半径であり, WEISER での r_0 に相当し, $R \times \varepsilon^*$ を Δr として考えると E_s は Δr の関数で表すことができる.

Maple コマンド

```
Es:=(-1*(8/3)*((mu*(1+nu)*Pi*R)/(-1+nu)))*(Delta[r])^2;
```

$$E_S := -\frac{8\mu(1+\nu)\pi R(\Delta r)^2}{3(-1+\nu)}$$

そして, $R = r_0, \mu$ (剛性率) = G, ν (ポアソン比) = 0.27 とし, r_0, G は WEISER の値を使って代入すると, 以下のようになる.

Maple コマンド

```
mu:=8.0*(10^11);  
nu:=0.26;  
R:=2.35*(10^(-8));  
Es:=evalf(Es);
```

$$\begin{aligned}\mu &:= 8.0 \times 10^{11} \\ \nu &:= 0.26 \\ R &:= 2.35 \times 10^{-8} \\ E_s &:= 2.681731416 \times 10^5 (\Delta r)^2\end{aligned}$$

WEISER が導いた歪みエネルギー $E^{st} = 1.517148760 \times 10^5 (\Delta r)^2$ と比較すると, WEISER と Eshelby の両者のエネルギーのケタ数は一致した.

第3章 Read-Shockley

この章では，Read-Shockley の粒界モデルを解説する．

3.1 一般的な粒界

一般的な粒界は結晶境界の方向，片側の結晶方向を得るための回転軸の両方とも任意でよい．このため5つの自由度がある．すなわち，結晶境界の両側の結晶を引き離してみると，その表面の選び方は，それぞれの結晶で2つずつある．この結晶境界で張り合わせると，境界に垂直な軸のまわりで，どれだけ回転するかという自由度が加わり，合わせて5つの自由度をもつことになる [1]．図 3.1 は回転角は θ であるが，結晶の自由度により方向の違う転位が2つできている． ϕ は $[100]$ 方向から見て，粒界がどれだけの角度傾いているかを表すもので，後の節に述べる図 3.2(b) は ϕ が 0 または 90° という特別な粒界なので，この節で述べることはあまり気にしなくてよい．

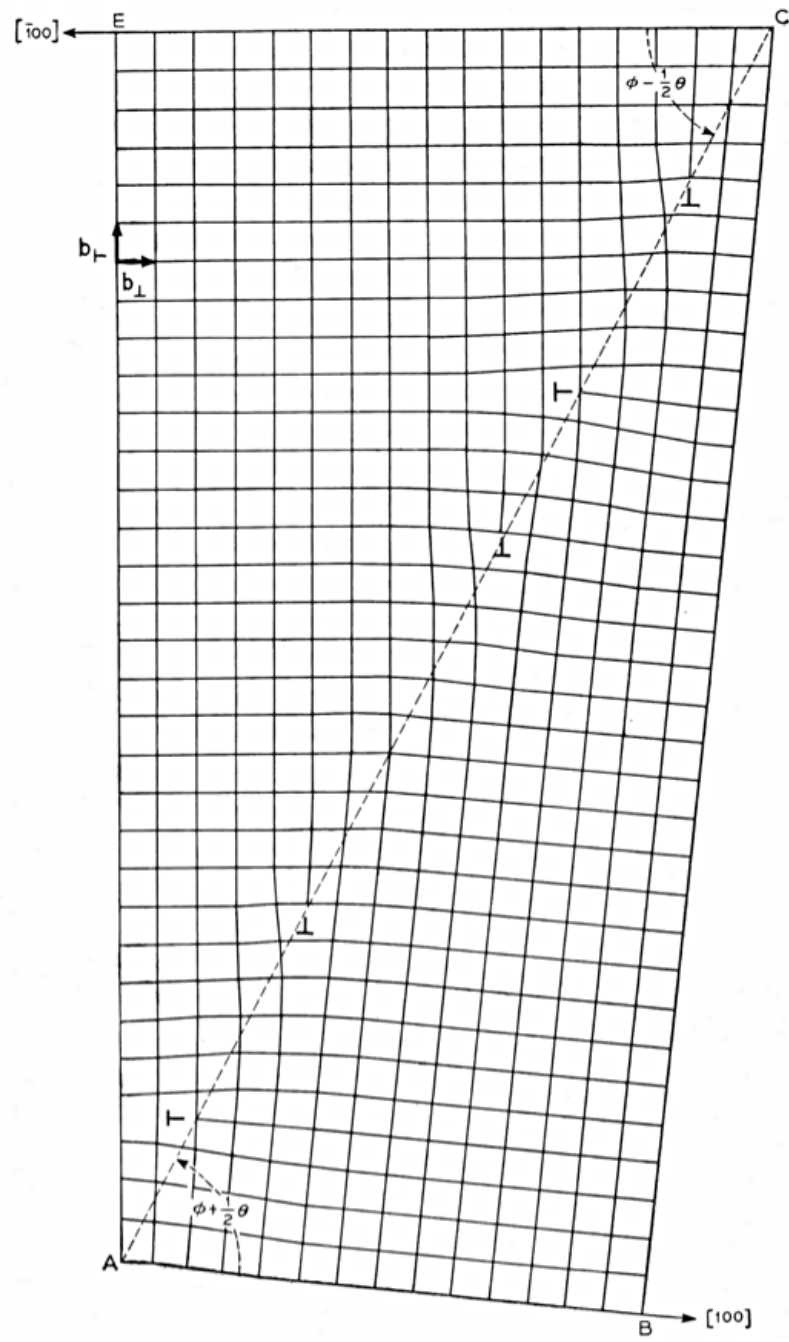


図 3.1: 一般的な粒界 [4].

3.2 単純な粒界

3.2.1 対称傾角粒界について

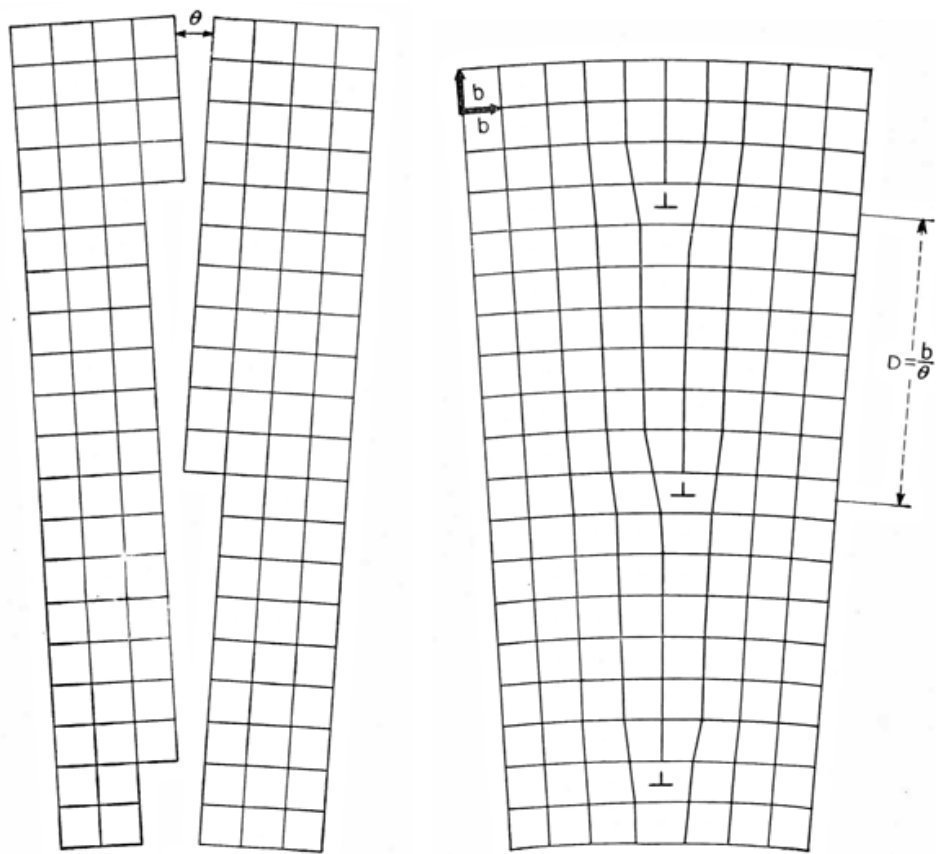
対称傾角粒界は刃状転位のが等間隔に並んだものと考えられているので、粒界エネルギーを求める際にも転位の理論を使うことができる。転位の周りにある弾性場の弾性エネルギーは、どんな転位の配列であっても計算することができ、単位面積あたりの粒界エネルギー E は以下の式で与えられる。

$$E = E_0\theta[A - \log \theta] \quad (3.1)$$

E_0 は弾性ひずみにしか影響されず、転位モデルと物質の弾性定数から計算される。また、 E_0 は実験でも測ることができる。 A は転位の非弾性の芯のエネルギーであるが、はっきりとわかっていないが、積分の定数の値である。 A を評価するには、転位の芯部分の原子間に働く力を計算する必要がある。(3.1) 式は原子の並びが不規則でない領域で、回転角も小傾角の時に成り立つ。

3.2.2 対称傾角粒界モデル

図 3.2(a) は二つの単純な立方晶を示す。両方の結晶が $\frac{1}{2}\theta$ ずつ回転しているので、最終的には θ ずれた形で結合することになる。また (100) 面に対称であるので [100] 対称傾角粒界である。図 3.2(b) は二つの結晶が結合された図である。結晶は界面をはさんで対称となっているので、対称傾角粒界である二つの結晶のズレは、原子結合のズレと、弾性ひずみの 2 つの要因が考えられる。



(a) 一般的な結晶をもつ2つの粒.

(b) (a) の粒を結合させた転位モデル.

図 3.2: 単純な粒界 [5].

図 3.2(b) におけるいくつかの面が途中で終わり、 \perp がついているところを見ることができる。途中で終わっている面は Extra Half Plane と呼ばれ、面が途切れ不完全な結晶ができていることを意味する。面の端では転位ができ、 \perp で表す。完全結晶の原子の配位数は 4 だが、 \perp マーク付近の原子は配位数は 3 となっている。この部分が弾性場ではない原子の結合そのものがズレている転位の芯の部分にあたる。

3.3 転位モデル

図3.2(b)のような単純な粒界での粒界エネルギーの導出を考える。1つの転位におけるすべり面上のすべり方向への剪断応力を τ とする。Rは転位からの垂直距離で無限まで長さをとることができるかと仮定すると、以下の式を得ることができる。

$$\tau = \tau_0 \frac{b}{R} + \tau_1 \left(\frac{b}{R} \right)^2 \cdots \tau_n \left(\frac{b}{R} \right)^{(n+1)} \cdots, \quad (3.2)$$

Read-Shockleyによると τ_0 は転位の長さ b のすべりベクトルおよび、物質の弾性定数により一意に決まり、係数 $\tau_1 \cdots \tau_n \cdots$ は原子の配列が乱れている転位のコアの部分に依存するが、現在のところはよくわかっていないと記述されている。しかし、結晶の回転角 θ が小さい時には、 $\frac{R}{b}$ が他の高次の項を無視できるくらい大きいとすれば、(3.2)式は $\tau = \tau_0 \frac{b}{R}$ と近似できると仮定してよい。図3.2(b)のような単純な粒界での粒界エネルギーの導出を考える。

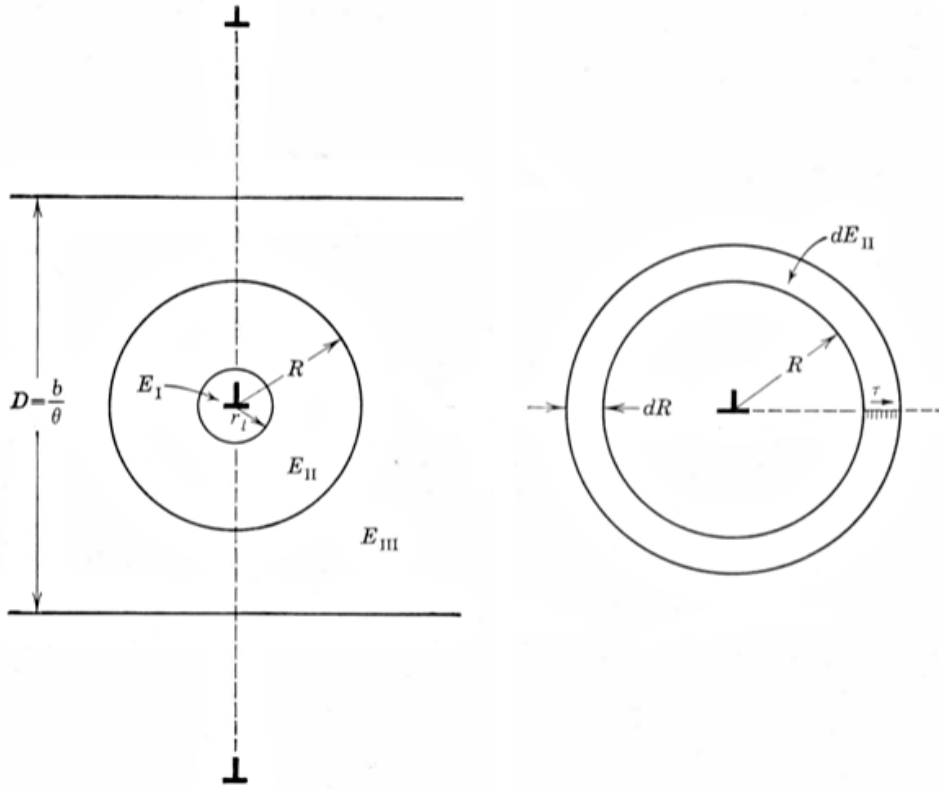
図3.2(b)は対称傾角粒界なので \perp で表される刃状転位が一直線上に並んでいるものと考えられる。

図3.3は転位1つを取り出し、 E_I 、 E_{II} 、 E_{III} の3つの部分に分ける。 E_I は半径 $r_l \sim b$ のフックの法則が適用されない非弾性の領域のエネルギーである。

E_{II} は半径 r_l と半径 $R \gg b$ の間の弾性場のエネルギーである。

E_{III} は残りの弾性エネルギーである。ここで、結晶の回転角 θ を $d\theta$ により減少させると、転位の間隔 D は大きくなるので D や R は以下のようになる。

$$\frac{dR}{R} = \frac{dD}{D} = -\frac{d\theta}{\theta} \quad (3.3)$$



(a) 図 3.2(b) の粒界における E_I , E_{II} , E_{III} (b) 転位 1 つ分の θ の減少に対応して R の 3 タイプのエネルギー

の増加によるエネルギー変化.

図 3.3: 粒界エネルギーの計算. [5]

ここで, θ を $d\theta$ 小さくした時のエネルギー E_I , E_{II} , E_{III} を改めて考える. θ を変えても, E_I の領域とエネルギー密度は変わらないので変化しない. E_{II} , E_{III} は θ が変化すると, 領域は R^2 で増加するが, 転位からの距離が離れるためエネルギー密度は $\frac{1}{R^2}$ で減少するので領域 \times 単位面積あたりのエネルギーは一定となるので, 変化しない. 結局, E_I , E_{III} は θ が小さくなっても変わらないと考えることができる.

よって θ の変化によりエネルギーが変化するのは E_{II} だけと考えることができる. θ の変化に応じて, 変化するのは dE_{II} の領域だけなので半径 R および, $R + dR$ の円で囲まれたリング状のエネルギーに等しい. リング状の部分は弾性歪みであり, τdR の力で b の距離仕事したのと同じな

ので,

$$dE_{II} = \frac{1}{2}\tau b dR \quad (3.4)$$

$$= \frac{b^2\tau_0}{2} \frac{dR}{R} \quad (3.5)$$

を得ることができる. また, $\frac{dD}{D} = -\frac{d\theta}{\theta}$ なので

$$dE_{II} = -\frac{b^2\tau_0}{2} \frac{d\theta}{\theta} \quad (3.6)$$

と書ける.

また, (3.6) 式を積分することにより, 転位1つ分のエネルギーを E_{\perp} とすると

$$E_{\perp} = \frac{b^2\tau_0}{2} [A - \log \theta] \quad (3.7)$$

と書ける. また, $E = E_{\perp}/D = E_{\perp}\theta/b$ となるので, 粒界エネルギーの回転角 θ 依存性は

$$E = E_0\theta[A - \log \theta] \quad (3.8)$$

$$= E_0\theta[1 - \log(\theta/\theta_m)] \quad (3.9)$$

となる. 定数 $A = 1 + \theta_m$ より θ_m は E を最大にする角度と定義する. 係数 $E_0 = \frac{b\tau_0}{2}$ は, 剛性率 ν , ポアソン比 ν , バーガース・ベクトル b を使って $\frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$ と表すことができる. はっきりきとわからない定数 A における r_1 の代わりに, $r_0 < r_1$ となるよう r_0 をとると

$$A = 1 + \log \frac{b}{2\pi r_0} \quad (3.10)$$

と書ける. [5]. このことは粒界エネルギーは弾性エネルギーだけで, 見積もることができ, 転位芯のエネルギーの影響が0とみなすことができるということである.

第4章 仕事を利用した転位のエネルギー

この章では鈴木秀次,「転位論入門」,(アグネ 1967) で述べられている, 転位の弾性エネルギーを仕事として考え導き出す方法を記述する.

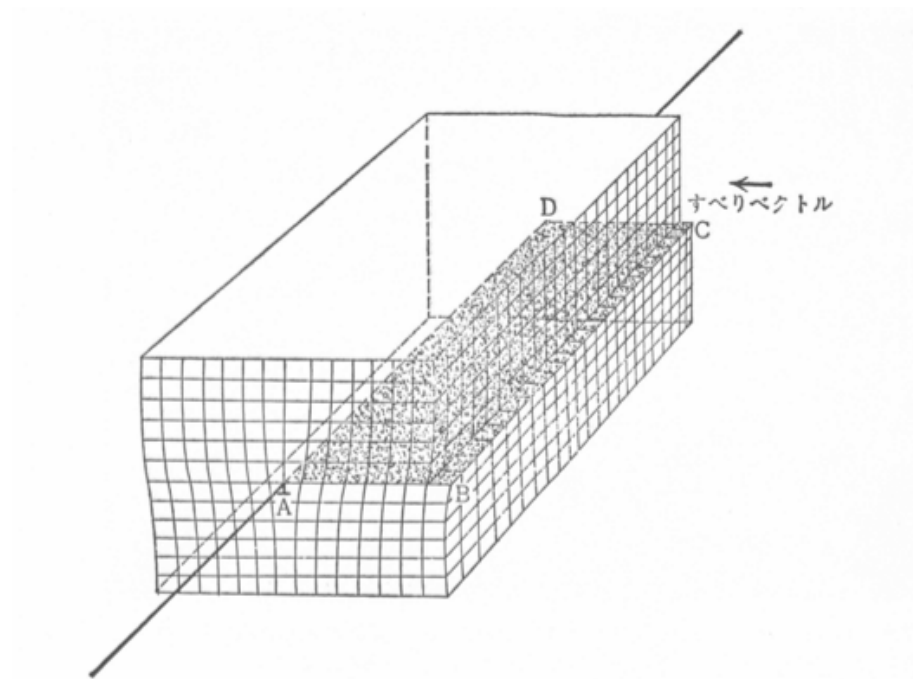


図 4.1: 刃状転位を作るすべり. すべりは ABCD の面内で起き, すべった領域とすべらない領域の境界は, すべりベクトルと直角である [1].

転位のエネルギーを考えると、転位のまわりの歪みによってたくわえられる弾性エネルギーと、転位の芯の部分の原子の配列の乱れによるエネルギー（転位芯のエネルギー）増加との和である。弾性エネルギーは弾性ひずみがわかっていれば計算できる。

転位の一般的な定義では、結晶中に転位がふちになっているような面沿って切れ目を入れ、切れ目の一方の物質を他方に対して b だけずらす。この定義は完全結晶中に転位を作る方法である。転位を作るために愛撫から行った仕事は、結晶内にエネルギーとしてたくわえられる。転位を作る仕事が理想的に可逆的に行われたと仮定するならば、この仕事は 0° K の転位のエネルギーに一致する。

図4.1のように転位ができあがったときに、切れ目の面に働いている単位面積あたりの面力を F_x , F_y , F_z とする。この力は切れ目の面上の場所によって異なる。したがって、この転位を作る仕事は

$$\frac{1}{2} \sum \text{最後の力} \times \text{変位} = \frac{1}{2} \int_S (F_x u + F_y v + F_z w) ds \quad (4.1)$$

で与えられる。ここに \sum は切れ目のすべての場所の仕事を加え合わせることを示す。 S は面積であり、 u , v , w は切れ目の上下の物質の相対変位の x , y , z 成分である。また $\frac{1}{2}$ という因子は面に働いている力が0から F_x , F_y , F_z まで変位に比例して増加するためにはいったものである。

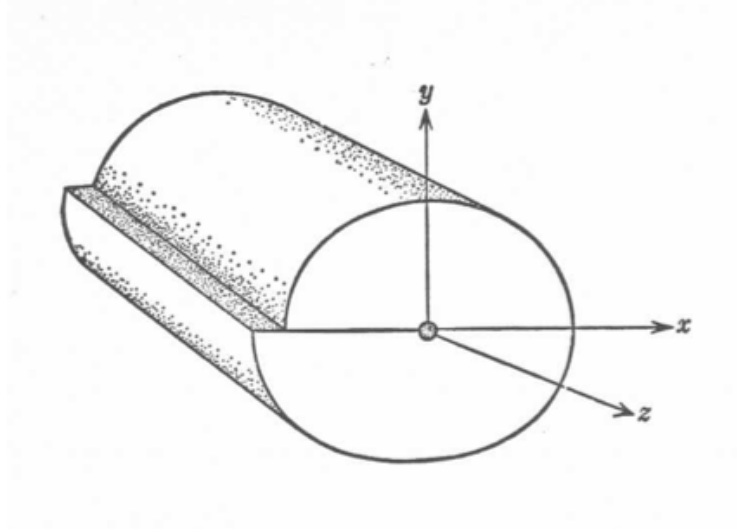


図 4.2: 刃状転位のまわりの変位 [1].

いま，結晶は半径 r_1 の円筒状であると仮定し，この表面上の力はゼロであり，また転位の芯の部分では半径 r_0 の円筒面上でも力がゼロであると仮定すると，外力のなす仕事は切れ目の面上でだけ計算すればいい．すべりベクトル b ，外力 $\sigma_{\theta r}$ として，結晶の回転角 θ を 0 とすると転位に必要な仕事 $E_{(r_0, r_1)}$ は

$$E_{(r_0, r_1)} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \log \left(\frac{r_1}{r_0} \right) \quad (4.2)$$

ここで， $\sigma_{\theta r}$ に芯および表面の影響を考慮に入れると， $\frac{1}{r^3}$ と r に比例する応力が加わっている．しかし， $\sigma_{\theta r}$ は r が r_0 と r_1 でゼロにならないといけないので，図 4.3 のように変化し，

$$\sigma_{\theta r} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \left[\frac{1}{r} - \frac{r_1^2 r_0^2}{r^3(r_1^2 + r_0^2)} - \frac{r}{r^2 + r_0^2} \right] \quad (4.3)$$

と書くことができる．この $\sigma_{\theta r}$ を用いると

$$E_{(r_0, r_1)} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\log \frac{r_1}{r_0} - \frac{r_1^2 - r_0^2}{r_1^2 + r_0^2} \right] \simeq \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\log \frac{r_1}{r_0} - 1 \right] \quad (4.4)$$

と書くことができる [1]．

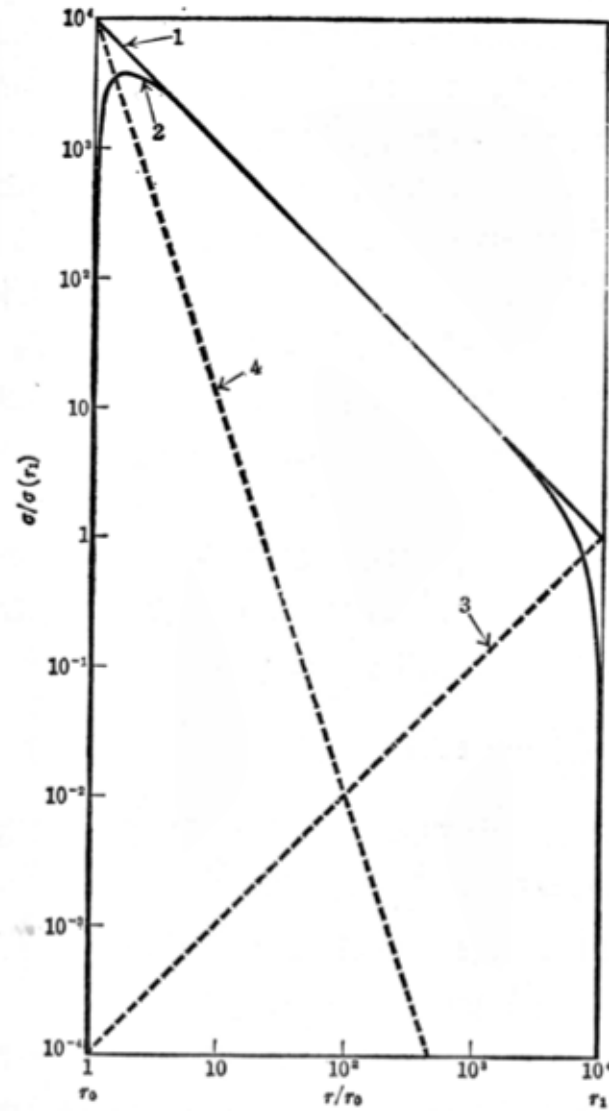


図 4.3: 刃状転位のまわりの応力に及ぼす芯と表面の影響. 刃状転位は半径 r_1 の円筒状弾性体の中心軸に沿ってある. $r_1/r_0 = 10^4$ とし, 横軸, 縦軸ともに対数目盛である.

曲線 1: 無限に大きい弾性体に対する解.

曲線 2: 表面と芯の影響を取り入れた解.

曲線 3: 表面による補正.

曲線 4: 芯による補正 [1].

第5章 総括

本研究では，小傾角粒界のエネルギーを求める Read-Shockley の式

$$E = E_0\theta[A - \log \theta]$$

について，比較的考えやすい対称傾角粒界を例にとり論述してきた．対称傾角粒界を刃状転位の集まりと考え，転位 1 つ分のエネルギーについても記述してきたが，結晶の回転角が $0-30^\circ$ 付近と $60-90^\circ$ 付近とでは幾何学的に必要なバーガース・ベクトルの大きさが異なり，粒界エネルギーを求める際には $\sqrt{2}$ 倍の差が生じるということを数値的に確認するには，実際に粒界のエネルギーの計算が必要であると考え．

また Read-Shockley の式中にある A は一般的には転位の弾性エネルギーと芯のエネルギーの和であるとされていたが，実際の Read-Shockley の文献には，転位芯の半径のとりかたによれば，芯のエネルギーの項が消え A が決まるという新たな問題も生じた．この問題の解決にも，粒界における転位の弾性場と芯の相互作用を計算する必要があると考える．

引用文献

- [1] 鈴木秀次,「転位論入門」,(アグネ 1967) .
- [2] 大槻徹,「アルミニウムの粒界エネルギーに関する研究」,(京都大学工学研究科博士論文 1990) .
- [3] C.Kittel,「キッテル 固体物理学入門」,(丸善株式会社 2005) .
- [4] W.T.READ,「DISLOCATIONS IN CRYSTALS」,(McGRAW-HILL BOOK COMPANY 1953) .
- [5] W.SHOCKLEY,「Imperfection in Nearly Perfect Crystals」,(Wiley, New York 1952) .

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導，及び丁寧な助言を頂いた関西学院大学理工学部情報科学科西谷滋人教授に深い感謝の意を表します．

また，本研究の進行に伴い，西谷研究室の皆様にも様々な知識の提供，ご協力を頂き，本研究を大成することができました．最後になりましたが，この場を借りて心から深く御礼申し上げます．