

Zn 単結晶の非底面転位

三 栗 谷 信 雄 ・ 持 永 季 志 雄*

物 理 学 教 室

(1972年9月11日受理)

Nonbasal Dislocations in Zinc Single Crystals

Nobuo MIKURIYA and Kishio MOCHINAGA

Department of Physics

(Received September 11, 1972)

The measurement of dislocation density on the $\{12\bar{1}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ slip system had been made in zinc single crystals stressed at room temperature in compression along the $[0001]$ axis. Etch pit observations on (0001) surface indicate that the average dislocation density increases linearly with shear strain up to 1.6×10^{-4} cm/cm. The mean free path of $\{12\bar{1}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ slip dislocations was deduced from the relation for etch pit density vs. shear strain, and the value of 81μ was obtained for the dislocations in one specimen and the value of 234μ in another specimen. Small angle tilt boundaries formed by the dislocations of $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ slip system, were observed in as-grown zinc single crystals.

1. 緒 言

稠密六方格子型 (h.c.p 型) 金属結晶において, Zn 結晶のようにその軸比 c/a が理想値より大きい物質を塑性変形させると底面すべりが主として発動し, 非底面すべりによる変形は起こりにくいことが多くの研究で確認されている。しかし, この型の結晶が任意の塑性変形を行なうには非底面すべりによる変形への寄与が当然要求される。Fig. 1 は一般に h.c.p 型結晶の非底面すべり変形における主要なすべり面およびすべり方向を示すものである。軸比が理想値より小さい物質については, これ以外に二, 三のすべり面が報告されている¹⁾。

Zn 単結晶について Rosenbaum²⁾ は, エッチピットおよびすべり線の観察から $\{12\bar{1}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ なるすべり系 (2 次ピラミッドすべり系) を最初に観察した。特別な試料すなわち, ウィスカーおよび 0.5μ 以下の薄膜では, その前に Price³⁾ が電顕観察によってこの系の転位のリングの形成およびその上昇などの挙動を観察した

が, これは 2 次ピラミッドすべりが交叉すべりを行なうことと密接に関係する重要な挙動である。Adams ら⁴⁾ は, Zn 単結晶の $[0001]$ 方向に圧縮荷重をかけた試料について, 室温でプリズム面 $(10\bar{1}0)$ 上のエッチピットを観察しこの系の転位挙動を調べた。 $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ すべり系 (プリズムすべり系) の転位については, Gilman⁵⁾ が $250 \sim 400^\circ\text{C}$ で Zn 単結晶の底面 (0001) に平行に引張り荷重を加えたとき発生することを見出したが, この系の転位は高温でのみ活動すると考えられている。Zn の非底面すべり系については以上の 2 つの系が確認されている。これらの非底面すべり転位は, 双晶による変形と共に Zn の任意の変形に対して寄与するばかりでなく, 底面すべりに対して大きな影響を与えることが期待される。Adams ら⁶⁾ は不純物を含有する単結晶を作成し, 底面すべりによる降伏応力が不純物量の増加によって上昇することを見出し, その原因が不純物の含有によって結晶成長時に導入される非底面転位の増加に起因すると結論している。

* 現在は名古屋工業大学大学院工学研究科金属工学専攻学生

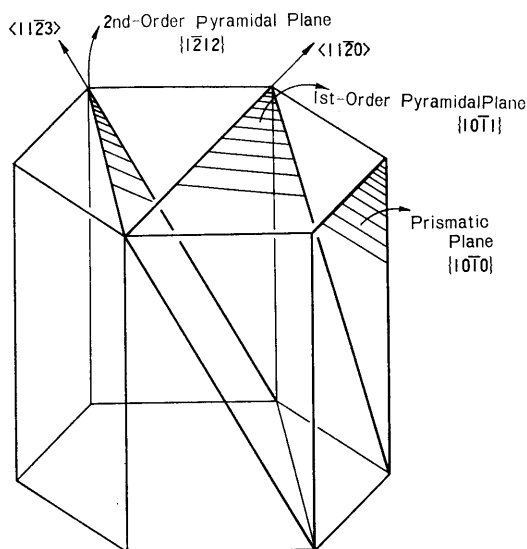


Fig. 1 Nonbasal slip planes and directions in h. c. p. crystals.

筆者らは、室温で Zn 単結晶の〔0001〕方向に一定時間の圧縮静荷重を加えることによって2次ピラミッドすべり系の転位を発生させ、(0001)面上のエッチピット観察からひずみと転位密度との関係を求め、変形初期における転位の増殖、すべりの機構を考察し、又、高温状態を経て成長した単結晶について、(0001)面上に見られる小傾角境界が、ブライズすべり系の転位によって構成されていることを見出したので報告する。

I. 試料および実験方法

1. 試料

用いた単結晶は 99.999% Zn 素材から作られた。これを黒鉛ボートに入れて N_2 ガス雰囲気中で溶融後、横型ブリッジマン法によって同じく N_2 ガス中で 6mm/h の成長速度で $1.5 \times 1.5 \times 10 \text{ cm}^3$ の角棒状の単結晶を成長させた。成長した単結晶の方位は成長方向と〔0001〕方向とが約 45° の角度をなす。圧縮実験に用いるためこの単結晶から、二つの (0001) 面を持ち側面を (1010) 面と (1120) 面でかこまれた角棒状試料を幾つか切り出した。試料の大きさは (0001) 面が $50 \sim 60 \text{ mm}^2$ 、〔0001〕方向の長さ約 10mm である。二つの (0001) 面は液体 N_2 中での壁開によって得られ二面は完全に平行であり、他の面は酸無歪切断によって現出された。また、各試料は成形後 N_2 ガス雰囲気中で 350°C 、24 時間程度焼鈍された。

2. 加重およびひずみ測定

圧縮実験に用いた試料は、成長した単結晶中の隣接個

処から切り出した全く同一の形状の二つの試料を一組として、一方をエッチピット観察用試料(試料A)とし、他方はひずみゲージを貼布して圧縮ひずみ測定用試料(試料B)とした。圧縮は自作の圧縮加重装置を用いて試料A, Bにつき〔0001〕方向に静荷重を各加重段階とも20秒間加え、試料Aについては各段階ごとに装置から試料を取り出して(0001)面上のエッチピット観察を行ない、試料Bについては側面(1010)面に貼布したひずみゲージによって抵抗線型ひずみ計の指示から各応力に対するひずみ値を測定した。

3. エッチピット観察

試料は $\text{Cr}_2\text{O}_3:32g$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:4g$ ・Cu (NO_3) $_2:2g$, $\text{H}_2\text{O}:100\text{cc}$ よりなる第一研磨液にて室温で約一分間研磨し、さらに $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:50\text{cc}$, $30\%\text{H}_2\text{O}_2:20\text{cc}$, 濃 $\text{HNO}_3:5\text{cc}$ よりなる第二研磨液にて室温で約5秒間研磨する⁷⁾。(0001)面上のエッチピット現出のためには、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:100\text{cc}$, 濃 $\text{Br}_2:10\text{cc}$ の割合の腐蝕液⁸⁾に5~10秒間試料をひたした後 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ にて洗浄すると、(0001)面上で $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に平行な辺をもつ正六角形のピットが現われる。このピットは中心部に底を持つが内部の傾斜はゆるやかで、斜光線の照射によって顕微鏡観察を容易にした。しかし再現性はあり転位に対応するものである。

II. 実験結果および考察

1. 2次ピラミッドすべり転位

底面すべりおよび柱面すべりに対する分解せん断応力をゼロとして、2次ピラミッドすべりのみを単独で発生させるために〔0001〕方向の荷重を加えた。試料Bについて荷重ゼロの状態から出発して〔0001〕方向に各20秒間の圧縮静荷重をかけたときの、2次ピラミッドすべり系に対する分解せん断応力とせん断ひずみの関係の一例を Fig. 2 に示す。また、試料Aについて無荷重状態および荷重を加えてひずみの発生した各段階で、(0001)面上のエッチピットにより観察した転位分布の推移を Fig. 3 (a)~(d) に示す。エッチピットは観察面全面についてはひずみの初期において非一様な分布状態をとる。それはこのすべり系が多重交叉すべりを行なうことによるものであって³⁾、その模様を (1120) 面上のエッチピット⁹⁾で観察した写真を Fig. 4 に示す。この写真のエッチピットの配列は2次ピラミッド面と (1120) 面との交線に沿っており、ひずみに対して発生した転位が2次ピラミッド転位であることを示している。〔0001〕方向に荷重を加えたとき2次ピラミッドすべり転位に対するシュミット因子は 0.42 である。そしてこの転位が1次ピラミッド面に交叉すべりを起こすならば、そのシュミ

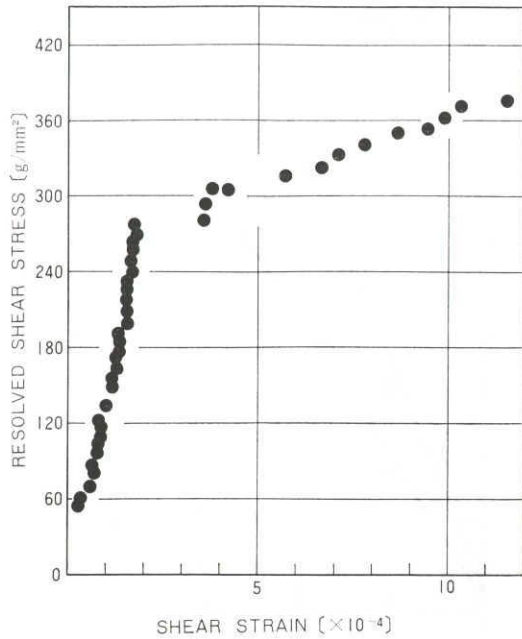
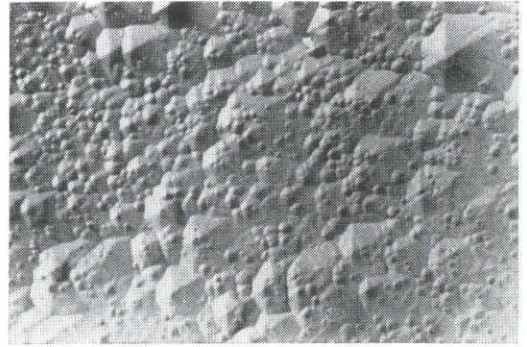
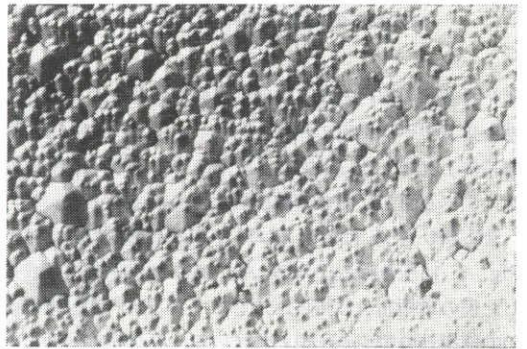


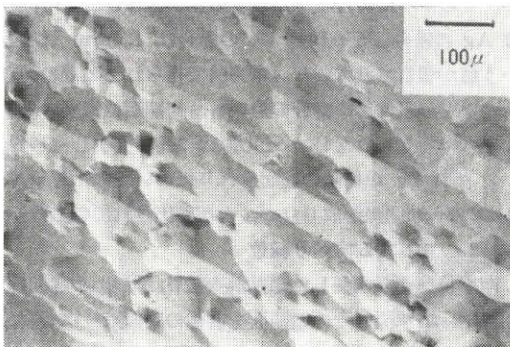
Fig. 2 Resolved shear stress *vs.* shear strain in comprssion along $[0001]$, zinc sinlge crystal at room temperature.



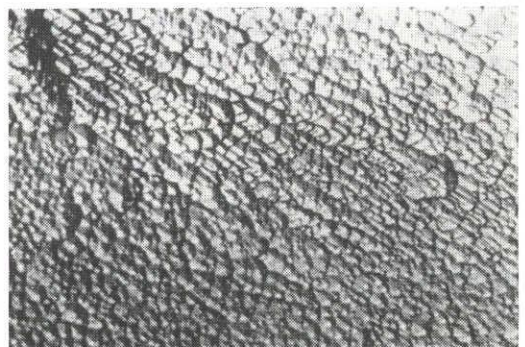
(b) $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm/cm}$ strain.



(c) $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm/cm}$ strain.



(a) no strain.



(d) $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm/cm}$ strain.

Fig. 3 Typical areas of specimens strained in compression along $[0001]$, (0001) surface.

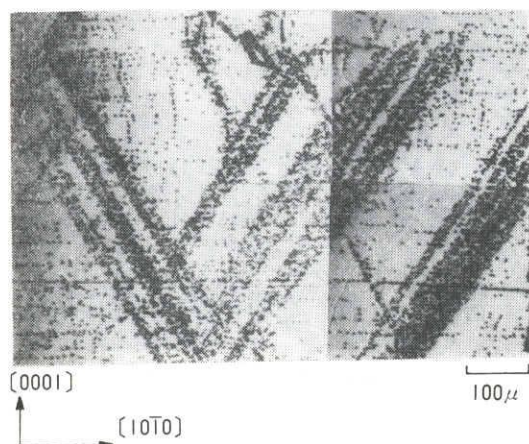


Fig. 4 An example of slip bands formed on a (1120) surface at compressive stress along [0001].

ット因子は 0.37 となり大差はない。一般にこのような場合交差すべりが起こりやすい¹⁾。したがって、Zn 単結晶の 1 次ピラミッド面は 2 次ピラミッドすべり転位の交差すべり面としての役割を果たすものと考ええる。

せん断ひずみに対するエッチピット密度の変化は、Fig. 5 に示される。試料 A₁, A₂ は同一条件で成長した別の単結晶から得られたものであるが、素材単結晶の内部構造の差が若干現われている。転位密度はせん断ひずみが 1.6×10^{-4} 程度まではほぼひずみと共に直線的に増加する。すなわち、転位密度とせん断ひずみとが比例する。しかし、せん断ひずみが 2×10^{-4} を超える領域ではこの関係は成立しなくなり転位密度は増加しない。Fig. 2 の分解せん断応力～せん断ひずみの関係とあわせ考えると、ひずみのこの領域では試料の微小な回転のために (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ すべり系すなわち底面すべりが発生し、2 次ピラミッドすべりがほとんど活動していないことを示す。

さて転位密度とせん断ひずみとが直線関係にある領域においては転位密度 N とひずみ量 ϵ との間には

$$N = N_0 + \alpha \epsilon \quad (1)$$

の関係が成り立つ。ここで N_0 は初期転位密度、 α は Fig. 5 の試料 A₁ のデータに対しては $\alpha = 2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 、試料 A₂ に対しては $\alpha = 7.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ である。変形に参与した転位数を n 、 b をその転位のバーガースベクトルの大きさ、 l を個々の転位の平均自由行程とすると一般に

$$\epsilon = nbl \quad (2)$$

の関係がある。いま、 $N - N_0 \approx n$ と仮定するならば、実験的に得られた(1)式の関係は 2 次ピラミッドすべり転

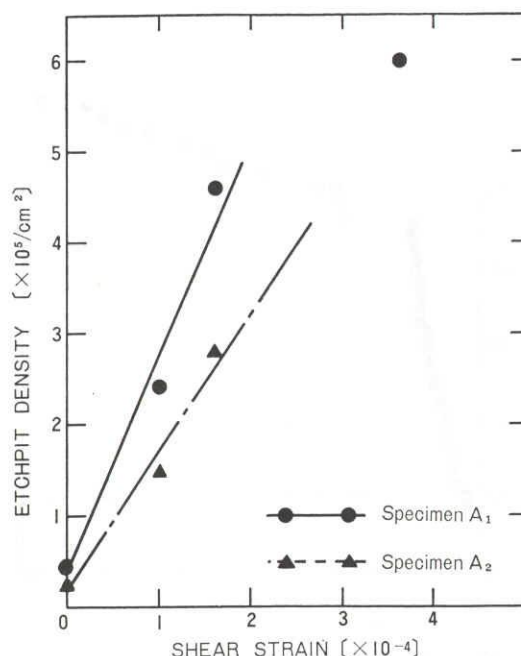


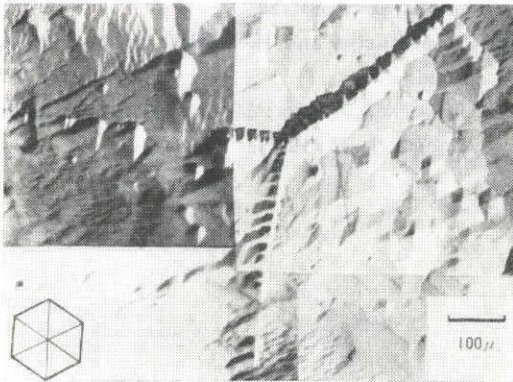
Fig. 5 Etch pit density on (0001) surface vs. shear strain.

位の平均自由行程がほぼ一定値をとると考えれば理解できる。 l を一定値とするならば(2)式より $l = b^{-1}(d\epsilon/dn)$ であるから、試料 A₁ に対しては $l = 81 \mu$ 、A₂ に対しては $l = 234 \mu$ の値が得られる。ただし、すべりの過程において結晶表面に抜け出た転位を考えると、ここに得られた値は平均自由行程の最大値である。

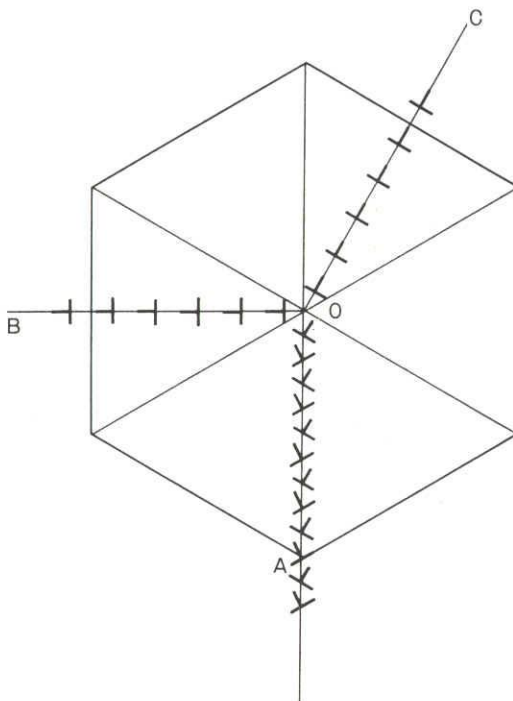
(1)式の関係は、Ag¹⁰⁾、Cu¹¹⁾、LiF¹¹⁾ の単結晶の容易すべり領域においても成立することが報告されているが、その平均自由行程はかなりの差があるようで、例えば Ag の場合は $5 \sim 10 \mu$ 、Cu の場合は 1.4 mm 程度という値が報告されている。本実験で得られた 2 個の試料についての平均自由行程の違いも、初期転位密度のみによるとは考えられないがその原因はまだ究明していない。なお Zn 単結晶の底面すべりにおいては、 $N = N_0 + \alpha' \epsilon^{0.75}$ の関係が成り立つことが見出されている¹³⁾。

2. プリズムすべり転位

溶融状態から成長した単結晶を液体 N₂ 中で (0001) 面にそって壁開しその壁開面を前述の腐蝕液⁸⁾ にて腐蝕すると、しばしばエッチピットの規則正しい配列が観察された。Fig. 6 (a) にその一例を示す。これらのエッチピットが Fig. 6 (b) に図示したようにプリズムすべり転位に対応するものであるならば、OA は 2 種の転位よりなる複合型の傾角境界であり、OB および OC は単純な傾角境界を形成する。そして OA、OB および OC の傾角の間には



(a) Etch pits at the dislocations that make up the three grain boundaries in zinc single crystal, (0001) surface.



(b) Dislocation model of Fig. 6 (a). The three grain boundaries are formed by the dislocations of $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, prismatic slip dislocations.

Fig. 6 Three grain boundaries that meet along a line (normal to the figure).

$$\theta_1 = \theta_2 + \theta_3 \quad (3)$$

なる関係が成立しなければならない¹⁴⁾。一般に傾角 θ が小さいとき構成転位のバーガースベクトルの大きさ b と転位間隔 h との間には $\theta = b/h$ なる関係が近似的に用いられ、転位密度 ρ で表わせば $\theta = \rho b$ となる。複合傾角境界 OA については構成転位のバーガースベクトルの大きさを $b \cos 30^\circ$ として導入すればよい。よって (3) 式は $\sqrt{3} \rho_1 / 2 = \rho_2 + \rho_3$ となり観測値 (転位密度の相対値) $\rho_1 = 12.2$, $\rho_2 = 5.9$, $\rho_3 = 4.9$ を用いるとほぼ満足される。

以上の考察から Fig. 6 (a) の三つの境界はプリズム転位によって構成され、観察されるエッチピットはこの転位と底面との交点に対応するものと考えられる。プリズム転位は高温においてすべりに関与することが報告されている¹⁵⁾、ここに観察された転位は単結晶成長時に導入されたものであろう。

IV 結 言

Zn 単結晶の [0001] 方向に室温で圧縮静荷重を加え、2 次ピラミッドすべり系の転位の増殖を (0001) 面上のエッチピットで観察した。せん断ひずみ 1.6×10^{-4} 程度まで転位密度はひずみと共に直線的に増加する。この結果はひずみのこの範囲内ではすべりに関与する転位の平均自由行程が一定であることを示し、試料 A₁ については 81μ 、試料 A₂ については 234μ なる値が得られた。成長したままの単結晶で観察されたエッチピットの規則正しい配列は、プリズムすべり転位によって構成される小傾角境界と考えれば理解される。

参 考 文 献

- 1) 例えば吉永: 金属物理 **10**, No. 3 (1964) 91.
- 2) H. S. Rosenbaum: Acta Met., **9** (1961) 742.
- 3) P. B. Price: Phil. Mag., **5** (1960) 873.
- 4) K. H. Adams, R. C. Blish and T. Vreeland, Jr.: Mater. Sci. Eng., **2** (1967) 201.
- 5) J. J. Gilman: Trans. AIME., **206** (1956) 1326.
- 6) K. H. Adams and T. Vreeland, Jr.: Trans. AIME., **242** (1968), 132.
- 7) P. P. Shinha and P. A. Beck: J. appl. phys., **33** (1962) 625.
- 8) H. S. Rosenbaum and M. M. Saffeen: J. appl. phys., **32** (1961) 1866.
- 9) N. Mikuriya and M. Ohkohchi: Japan J. appl. phys., **6** (1967) 1141.
- 10) H. J. Levinstein and W. H. Robinson: The Relation between the Structure and

- Mechanical properties of Metals, Her Majesty's Stationary Office (1963) 179.
- 11) F. W. Young, Jr.: J. appl. phys., **33** (1962) 963.
- 12) W. G. Johnstone and J. J. Gilman: J. appl. phys., **30** (1959) 129.
- 13) N. Mikuriya and U. Sugiki: to be published.
- 14) 例えば大川, 三栗谷: 転位論 (第7章), 日本金属学会編, 丸善, (1971).