

討19 鉄その他の b. C. C. 金属の空欠陥のクラスターについて

東京大学 工学部

吉田 銜

I はじめに 急冷, 照射, 加工などで結晶中に過剰に導入された空欠陥は, それが比較的自由に運動できるような温度になれば *sink* に消滅し, その濃度は次第に熱平衡濃度に近づく。この場合 *sink* としては既存の転位, 結晶粒界, 結晶表面などが挙げられるが, 照射や加工では原子空孔と格子間原子の合体による消滅も重要である。さてこのような空欠陥の回復過程でもし適当な既存の *sink* がなければ, 空欠陥同志は互に衝突結合して次第に大きな集団となりいわゆる二次的格子欠陥 (二次欠陥) をつくり自身は空欠陥としての性格を失なう。

今日, 10⁴ の原子空孔や格子間原子はまだ電子顕微鏡で観察することはできないが, それらが多数集ってできた二次欠陥は電子顕微鏡直接観察に丁度よい対象で, この分野の研究はここ10年間に非常に進みずくなくとも f. C. C. 金属では大方やり終った感がある。これに対し b. C. C. 金属では難問が山積しまだやっと第一歩を踏み出したというところである。よく知られているように二次欠陥の形成消滅は金属純度にきわめて敏感で, b. C. C. 金属の高純度化の技術の進むにつれて b. C. C. 金属でのこの分野の研究も除々に進展するものと思われる。特に二次欠陥の形成消滅は空欠陥のクラスターリングの機構と直結し, 格子欠陥の各種の重要な素過程が含まれているので, この研究をつうじて格子欠陥の基礎的性質を調べることができるので学問的にも興味が深い。そこで今回の報告は b. C. C. 金属でこの方面の研究が何故におくれているかという理由も含めて, 今日までに得られている数すくない結果を概観することを目的としてみたい。

II 二次欠陥形成の実験条件 現在電子顕微鏡で観察できる二次欠陥のサイズは少なくとも 10^2 Å 以上は必要であろう。このことは二次欠陥の幾何学的形状にもよるが空欠陥が30個以上集合しないと観察にかかるような二次欠陥にならないことを意味する。普通我々が観察している程度の二次欠陥では 10^4 個あるいはそれ以上の空欠陥が集合したものである。このため空欠陥の濃度は平衡濃度より遙かに高いことが望ましく, しかも既存の *sink* が少ないことが必要である。またクラスターリングが有効に進むためにはいわゆる *back-reaction* (空欠陥集合体から空欠陥を放出する方向の反応) が小さいことが必要である。このため一般に適量の金属不純物やガス不純物を結晶中に含むことが望ましい。しかしこのような不純物は *back-reaction* をおさえる意味で (空欠陥小集合体の安定度を増す意味で) 重要であるが, その量が多過ぎると二次欠陥ができすぎ一箇当りの空欠陥の数が少なくなり電子顕微鏡では観察できなくなる。特にガス不純物は立体構造の二次欠陥の形成を促進するので, 同じ数の空欠陥が集合してもそのサイズは平面構造のものに比べて小さく, これは立体構造の二次欠陥周辺の歪の小さいことと相まって電子顕微鏡観察には不向きな二次欠陥をつくる。急冷で過剰の原子空孔を導入する場合について一言ふれておきたい。原子空孔の平衡濃度は空孔の形成エネルギーを E_v^f とすると, $C = A \exp\left(\frac{-E_v^f}{kT}\right)$ で与えられる。b. C. C. 金属でも融点近傍では $C \sim 10^{-4}$ 程度となり f. C. C. と大差ないが, 鉄のように1183°Kで変態をする場合には急冷温度はそれ以下にする必要があり ^{このため} 濃度が小さくなり二次欠陥はできにくくなる。さらに鉄では原子空孔の移動の活性化エネルギーが小さく, 急冷速度を上げないと原子空孔の大半が急冷途上で消失してしまう。

以上のような観点に立って鉄をはじめとする b. C. C. 金属を眺めてみると, 二次欠陥形成に都合のよい条件は何一つない。これが b. C. C. 金属での二次欠陥の研究が遅れた原因で, はじめに述べたように

高純度の b.c.c. 金属試料が得られるようになれば、この分野の研究も進展するものと思われる。

III 2次欠陥形成に属する一般論

α -鉄中の原子空孔小集合体の幾何学的形状と結合エネルギーや移動の活性化エネルギーについては Beeler ら²⁾の計算があるが、ここでは欠陥の集合体がもう少し大きくなったときの問題に焦点を置いて話しを進めたい。一般に n 個の欠陥からなる集合体に単位時間に飛込む単一欠陥や複合欠陥の数を A_n 、集合体から単位時間に飛出すそれを B_n とすると、

$$\left. \begin{aligned} A_n &= S_n \sum_i C_i \nu_i \exp\left(\frac{-E_{im}}{kT}\right) \\ B_n &= \sum_i S'_i \nu_i \exp\left\{\frac{-(E_{im} + b_n)}{kT}\right\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで S_n, S'_n は集合体の持つ欠陥の吸収場所および放出場所の数、 C_i, ν_i, E_{im} は移動している i 個の欠陥小集合体の濃度、有効振動数、移動の活性化エネルギーである。また b_n は n 個の欠陥集合体と単一欠陥の結合エネルギーである。 n 個の欠陥集合体の成長、消滅の確率 f_n, g_n はそれぞれ、

$$f_n = \frac{A_n}{A_n + B_n}, \quad g_n = \frac{B_n}{A_n + B_n} \dots\dots\dots (2)$$

となる。(1), (2) 式の形からわかるように b_n が大きい程 g_n は小さくなる。このため過剰の欠陥が充分の濃度で存在ししかも温度が適当である限り、 b_n が大きい程欠陥集合体は安定で急速に成長するはずである。もちろんこの場合集合体の成長とともに C_i が減少するので、成長はいっかは停止する。逆に b_n が小さいときには g_n は大きくなりそれだけ成長は遅くなる。このような場合には n のちがいによる b_n のちがいがきいて、たまたま大きくなった集合体は成長を続けるが小さい集合体は成長が遅く、ときには分解してしまうこともある。すなわち b_n が大きい場合には時間が経過しても集合体の分布はあまり拡がらないが、 b_n が小さい場合にはサイズ分布は時間とともに拡がる傾向が強い。図-1 は桐谷³⁾の計算の結果で、初め n 個の原子空孔の集合体が N_{n0} 個あったとき、20 step の空孔の放出、吸収の過程を終えたのちの集合体の大きさの分布(空孔数 n で示してある)がどのように変化するかを f_n, g_n をパラメータにして図示したものである。欠陥集合過程におよぼす微量の不純物の影響は主として b_n を変えることから生ずるものと考えてよからう。

同じ値の b_n では、温度が高い程 f_n, g_n がともに大きくなるが、特に g_n の項が大きくなり集合体の成長は困難になる。また温度が低いときには g_n の項は f_n に比べてより小さくなり集合体は安定で一樣に成長する傾向をもつようになる。一見温度が高いと欠陥の移動度が増し、早く大きい集合体ができるように考えられるがかなりすしもそうならない場合もあることに注意されたい。

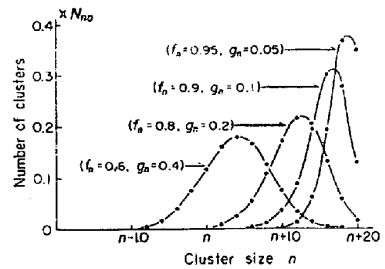


図-1 f_n, g_n のちがいによる空孔集合体のサイズ分布の変化。(桐谷による³⁾)

(1), (2) 式の解を求めるとは適当な仮定のもとに電子計算機で追う以外方法がないが、Damasko ら⁴⁾は照射試料中の格子間原子の集合について解析的な取扱いをしていいる。すなわち移動欠陥として単一格子欠陥を仮定し、あるサイズ以上の集合体になると back-reaction が零になると想定し、(核を仮定したことになる)、しかも ν rate constant は一定と近似した。またそのサイズ以下の集合体では集合体と移動格子間原子とが平衡状態にあるとしている。この場合対象が照射欠陥であるので、原

子空孔と格子間原子が共存し取扱いは複雑となるが、これを原子空孔は比較的局在しているとして計算を進めている。

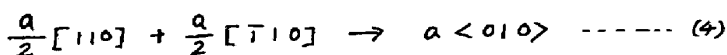
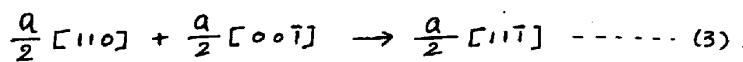
なお現在のところ以上のような2次欠陥形成についての議論を展開して、b.c.c. 金属中の原子空孔や格子間原子の離合集散の機構を探ることのできるような整ったデータは見当たらない。以下最近までに観察されたb.c.c. 金属中の2次欠陥を概観しておこう。

a) α -鉄;

IV b.c.c. 金属中の2次欠陥 \wedge 中性子照射した α -鉄中に *interstitial* 型転位ループができることを1962年にEyre⁵⁾がはじめて指摘した。のちにEyreら⁶⁾はこのような転位ループは $\{110\}$ 面に系す $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ の *interstitial* 型および *vacancy* 型転位ループであることを示した。これとは別に、Mastersは⁷⁾プロトンあるいは150 keVのFeイオンを照射すると、 $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ (110), $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ (111), $a \langle 100 \rangle$ (100), の *interstitial* 型転位ループができることを報告している。

Eyreらは40 ppm程度のCおよびNを含む α -Feをヘリウムガス中に密閉し、60°Cで中性子照射した。照射直後では10Å~100Åの多数のdark spotが観察されるが、照射後300°C~400°Cで加熱するとspotの密度が減り一部のspotは成長して200Å程度になること、500°Cの加熱で全部消滅することを確かめた。なお成長したループの性状を普通よくつかわれる *diffraction contrast* の方法で調べ前述のような結果を得た。なお彼の使った試料と同じ組成をもつ試料を照射したときの物理的性質についてはDamaskoら^{8~10)}により詳しく調べられており、その結果によると原子空孔は侵入型不純物にトラップされ250°C辺りまでは動かないであろうと結論されている。この観点に立つと60°Cの照射中に動くのは格子間原子だけでこれがクラスターを作ることになる。この場合原子空孔は *displacement spikes* の近くでトラップされ、たまたま *spikes* が重なるような所には観察可能なクラスターを作るものと考えられる。照射後の加熱の影響もトラップからはずれた原子空孔の寄よによるものとして、定性的には理解できる。Mastersはプロトン或はFeイオンを炭素0.008 wt.% 含む α -鉄に照射し、2次欠陥の性状を調べた。その結果2次欠陥のサイズは照射温度が20°Cから550°Cと高くなるに従い50Åから1500Åと次第に大きくなることを見出した。転位ループの解析は *diffraction contrast* の方法で b の方向を決め、転位(曲げて導入した)との相互反応で b の大きさを決めるという方法で行なった。その結果 $b = a \langle 001 \rangle$ であることを確認した。またこの他に $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ ループも認められた。なおMastersの観察では、転位ループはすべて *interstitial* 型で *vacancy* 型はなかった。

以上のように α -鉄中(b.c.c. 金属といってよいかも知れないが)には $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ 型転位ループと $b = a \langle 001 \rangle$ 型転位ループができる。これをどのように理解したらよかるうか。Eyreら¹¹⁾は次のように考えた。b.c.c. 金属中では $\langle 110 \rangle$ 方向にsplitした格子間原子が、面間隔の一番大きい $\{110\}$ 面上に平面的に集まります。 $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ の *interstitial* 型ループを作るであろう。これはエネルギーの高い積層欠陥を含んでいるので、 $\langle 110 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ 方向にshearをうけ下式の反応をして積層欠陥を含まない転位ループに移行するであろう。



(3), (4)式を比較すれば直ちにわかるように(4)式の反応の方がより高いエネルギーを必要とする。したがってより高温でない限り $a \langle 010 \rangle$ 型転位ループはできないことが予想できる。なおEyreらはこのような反応による移行は、転位ループ形成の初期段階で起ると考えている。元素2次欠陥の型は最終段階のエネルギーの大小だけから決まるものではない。移行には必要なエネルギーが大きいければ、最初の2~3ステップ

で型が決まると考える方が正しかろう。したがって格子間原子の集合の幾何学的形状によるエネルギーのちがいを、特に2次元ないし数個の小集合体の場合のエネルギーの大小関係から議論すべきだろう。この場合エネルギーの小さい程小集合体と格子間原子との結合エネルギーは大きくなり、反応途上の back reaction は少なくなる。不純物の微妙な影響もこの段階で検討しなければならない。

次に2次元形成におよぼす不純物の影響についてふれておきたい。実はこの方面の研究はb.c.c.金属ではほとんどない。わずかに Bryner¹²⁾の報告が一つ見当る程度である。彼は炭素を0.001 wt.% および0.003 wt.% 含む試料を30°C~90°Cで中性子照射し、200°C~600°Cで焼鈍して2次元形成を調べた。その結果照射だけでは0.003 wt.% C試料には何もあらわれないが0.001 wt.% C試料では多数の dark spots が現われた。照射後300°Cで焼鈍すると両試料とも spots が観察された。この結果から彼は damage defects と侵入型不純物原子との相互作用の問題を論じている。

b) モリブデン; Downey¹³⁾は60°Cで中性子照射、750°C~1000°Cで焼鈍した試料で、Meakin¹⁴⁾は600°Cで中性子照射した試料でともに、 $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ の interstitial 型の転位ループを観察した。また Eyre¹⁵⁾は200°Cで照射、900°Cで焼鈍した試料で $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ の vacancy 型の転位ループを見出した。さらに Maher¹⁶⁾は60°Cで照射、90°Cで焼鈍した試料で、Brinkhall¹⁷⁾は600°Cで照射した試料でともに interstitial 型転位ループと vacancy 型転位ループが共存することを確かめた。Brinkhall¹⁷⁾によると $\frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ 転位ループは $\{110\}$, $\{111\}$, $\{321\}$ 面にのり、これ以外に非常に小さい spots が多数あり、これは自己拡散の活性化エネルギーに近い活性化エネルギーで消滅することがわかった。また結晶粒界に沿って interstitial 型ループの denuded zone ができ、vacancy 型ループはその zone 内にも形成されることがわかった。このことは結晶粒界が格子間原子に対してのみ有効な sink であることを示し示唆するものが多い。(時間が許されれば議論したい) Meakin¹⁸⁾はモリブデンを急冷して、 $b = a \langle 001 \rangle$ 型転位ループを観察した。b.c.c.金属で急冷で2次元形成を観察したのはこれが唯一の例のようである。

c) タングステン; Rau¹⁹⁾は100°Cで中性子照射して $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$, $\{111\}$ の vacancy 型の転位ループを観察している。タングステンについてはこれ以外にも1, 2報告がある^{20, 21)}。

以上では加工によってできる転位ループに関する事柄を凡て省略している。これはその形成がかならずしも与えられた欠陥の集積によるとは限らないためである。なお2次元欠陥が小さく解析のむづかしいときには dark field contrast 法を併用すると有効である。これについては G. Thomas²²⁾の詳しい報告があるので参照していただきたい。

- | | |
|---|--|
| 1) Y. Shimomura + S. Yoshida; J. Phys. Soc. Japan, 22(1967), 319 | 12) J. S. Bryner; Acta Met., 14(1966), 323 |
| 2) J. R. Bealer, Jr., + R. A. Johnson; Phys. Rev., 156(1967), 677 | 13) M. E. Downey and B. L. Eyre; Phil. Mag., 11(1965), 53 |
| 3) M. Kiritani; J. Phys. Soc. Japan, 20(1965), 1834 | 14) J. D. Meakin + I. G. Greenfield; Phil. Mag., 11(1965), 277 |
| 4) A. C. Damasko + G. J. Dienes; Phil. Mag., 15(1967), 119 | 15) B. L. Eyre + M. E. Downey; Metal Sci. J., 1(1967), 5 |
| 5) B. L. Eyre; Phil. Mag., 7(1962), 2107 | 16) D. M. Maher + B. L. Eyre; Phil. Mag., 12(1968), 1 |
| 6) B. L. Eyre + A. F. Bartlett; Phil. Mag., 12(1965), 261 | 17) J. L. Brinkhall, B. Mastel + T. K. Bierlein; Acta Met., 16(1968), 781 |
| 7) B. C. Masters; Phil. Mag., 11(1965), 881 | 18) J. D. Meakin, A. Lawley + R. C. Koo; Lattice Defects in Quenched Metals, Academic Press, (1965) p. 767 |
| 8) F. E. Fujita + A. C. Damasko; Acta Met., 12(1964), 331 | 19) R. C. Rau; Phil. Mag., 12(1968), 1079 |
| 9) R. A. Arndt + A. C. Damasko; Acta Met., 12(1964), 341 | 20) L. Lacefield, J. Motteff + J. P. Smith; Phil. Mag., 13(1966), 1079 |
| 10) H. Wagenblast, F. E. Fujita + A. C. Damasko; Acta Met., 12(1964), 349 | 21) R. C. Rau, J. Motteff + R. L. Ladd; J. Nucl. Mater., 24(1967), 164 |
| 11) B. L. Eyre + R. Bullough; Phil. Mag., 12(1965), 31 | 22) G. Thomas + W. L. Bell; Lattice Defects and their Interaction, Gordon + Breach, (1967) p. 479 |