

§1. 序 加熱によって過剰に導入された点欠陥や転位は温度を上下すると次第に消滅し一連の回復現象がある。この場合回復の初期には点欠陥の消滅や転位の小規模な再配列が起るが、後期になると大多数の転位は消滅し条件によっては新しい結晶粒が形成されるようになる。この報告では回復後期の一連の回復現象を主として電気抵抗の変化から始め、再結晶粒の発生する前後での原子の挙動と転位の消滅と関連して考察する。また再結晶粒と母体結晶との結晶方位の相関の発生機構についても簡単にふれてみた。

§2 再結晶粒形成前後における原子の挙動 加工によって過剰に導入された転位の配列は、加工の手法、加工度、材料の種類および性状に依存するが、加工度が或程度以上になると多くの場合 cell 構造となる。普通 cell 構造をつくる転位は正負はば同数で、加工度が小さいときには回復途中に正負打ち消して大半が消滅し、残った転位は sub-boundary を組む。加工度が大きくなると、回復途中に sub-boundary の他に大角粒界もでき、これが未再結晶領域に進んで大きくなると再結晶粒となる。これらの過程はどれも自己拡散なしではおこなう機構による原子の移動を必要とするから、再結晶機構を原子の移動に着目して研究するには、活性化エネルギーや pre-exponential factor を調べるのが有効である。このため我々はこれらの諸量をグーニエを使った直流電位差計で調べた。

電気抵抗変化から活性化エネルギーを決めるには種々の方法があるが、何れも現象を支配する活性化の素過程が単一か、あるいは複数でもそれぞれが独立であることが意味のあるデータを求める条件となる。加工試料の回復過程はこの条件をみたさないので解釈はむづかしくなる。

2-1. Sub-boundary の形成過程 (この実験は村上英興<sup>\*</sup>、岡本篤樹君<sup>\*\*</sup>によってなされたものである)

比較的加工度の小さい Al 試料を使い、cell 構造から sub-boundary への移行が主要な回復過程となる試料について実験を行った。5 nine Al を 10 回 zone pass (  $\frac{\Delta P_{200^\circ K}}{\Delta P_{4.2^\circ K}} > 12,000$  ), これから  $100\mu \times 0.5\text{cm} \times 5.0\text{cm}$  の試片を切出しこれを試料とした。また試料を液体窒素中で 7% 伸張したのを、 $72.9^\circ, 60.3^\circ, 53.2^\circ, 41.1^\circ$  等温焼鈍し電気抵抗の減衰曲線を求めた。Fig. 1 はその一例である。加工試料

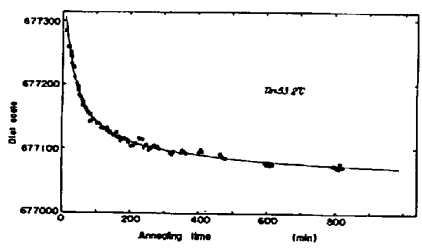


図 1.

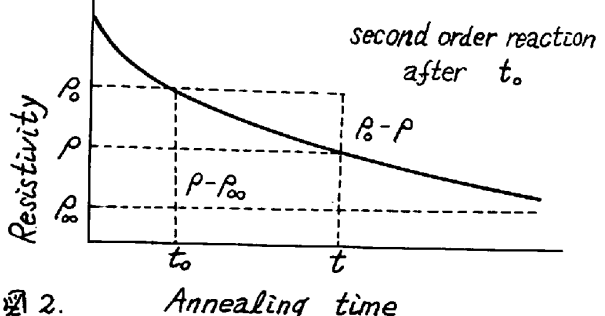


図 2.

の回復では、回復の初期には点欠陥の消滅、後期では転位の消滅が対応するものと考え、後期の反応次数を 2 と仮定して、電気抵抗の回復曲線を Koehler & Lee<sup>(1)</sup> の方法を解析した。Fig. 2 はこの解析に使った記号を示したもので、 $t_0$  は二次反応の開始時刻、 $\rho_0$  は  $t_0$  での  $\rho$  の値である。また回復後期の反応が 2 次とすると、

$$\frac{d(\rho - \rho_\infty)}{dt} = -A(\rho - \rho_\infty)^2, \quad A = \alpha \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)$$

となり、 $\frac{1}{f_0 - f_\infty} - \frac{1}{f - f_\infty} = -A(t - t_0)$  となる。したがって、

$$\frac{1}{t - t_0} = \frac{A(f_0 - f_\infty)^2}{f_0 - f} - A(t - t_0) = K_1 \frac{1}{f_0 - f} + K_2 \quad \text{となる。}$$

図3は  $(f_0 - f)^{-1}$  と  $(t - t_0)^{-1}$  の関係を図示したもので、この図のように回復後期では直線によくのり仮定したように反応は二次であることがわかる。この直線の勾配および切片から  $f_\infty$  を求めこれを使って普通の二次プロットをすると図4になる。これら直線の勾配から活性化エネルギーを求めため 図5を作り、これから

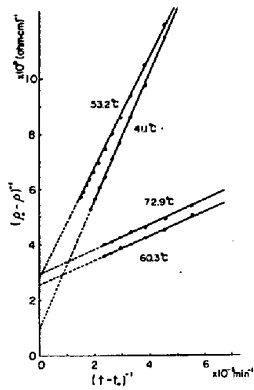


図 3.

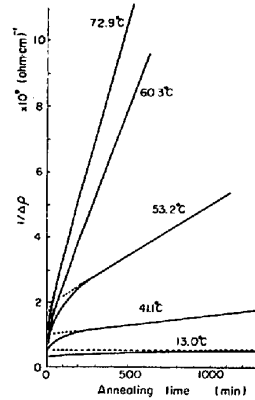


図 4.

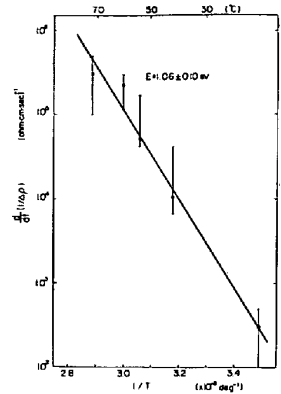


図 5.

$E = 1.06 \pm 0.10 \text{ eV}$  を得た。また図4の transient 部分で、二次反応分を差し引いた残りの量の  $\log \Delta f$  と  $t$  の関係プロットすると図6のようにほぼ直線となる。これから回復初期は一次反応であることがわかる。これから図7を作り、 $E = 0.68 \pm 0.10 \text{ eV}$  を得た。

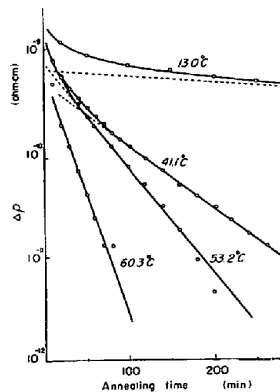


図 6.

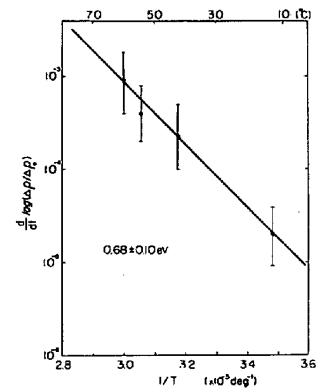


図 7.

一才このような熱処理をした試料の電子顕微鏡観察によると、cell-structure は sub-structure に変わっていることがわかった。このため前記の  $1.06 \pm 0.10 \text{ eV}$  はこのような転位の消滅再配列に対応する活性化 energy であると結論した。尚、pre-exponential factor の大きさなどから考え、この過程は転位の conservative climb の機構によると結論したが、これについては当日おける予定である。\*\*\*

2-2. 再結晶過程 (この実験は村上英典、柴田良一君によってなされた)

前節と同じ zone

refined Al の角棒 (2x2 cm) を線引して径 0.5 mm の線とし、室温に数日放置したのち以下の実験を行なった。また径 0.5 mm の線を液体窒素中で径 0.45 mm まで線引し、液体窒素につけてそのまま本のリード線を spot weld し、これを試料とした。

図8は 5°C あり、20分間隔の等時焼鈍曲線の一例である。このような等時焼鈍曲線の微分曲線を図示すると図9のようになり、何れの場合も 30°C ~ 90°C の間に2つの peak があらわれる。

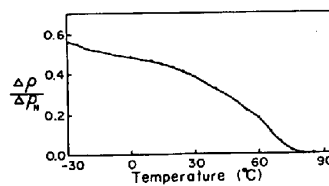


図 8.

図中の数値は slope change 法を求めた活性化エネルギーで、点線はク%引張り試料のものを比較のため示したものである。尚、図10は slope change の曲線の一例を測量

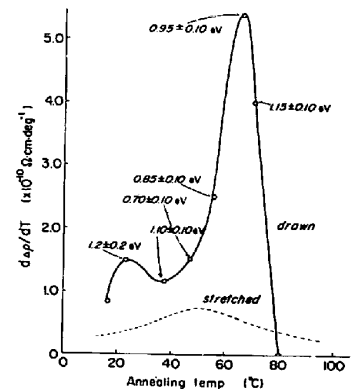


図 9.

点と共に示したものであり、図11は種々の温度での slope change 曲線を示したものである。

元来再結晶過程のように構造変化を伴う現象の活性化エネルギーを求めるには、slope change の方法が最も信頼が及ぶが、それでも60℃~70℃の変化で見られるように、温度を上ずると曲線がS字状になり正

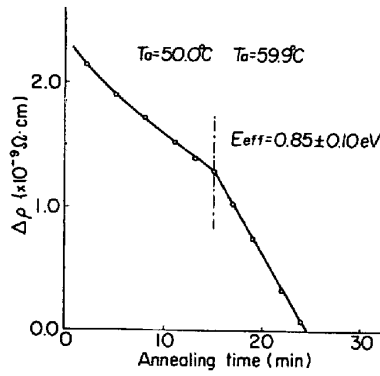


図10.

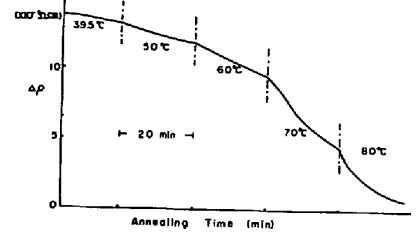


図11.

確に接線を引きすることができない場合が多い。S字型曲線は active な活性化過程が二つ以上共存し、しかも sink に到達するまでの時間が夫々の活性化過程で違う場合に起ると考えられている。<sup>2)</sup> このため再結晶のように種々の活性化過程が共存する場合には詳細な解析をしてもあまり意味がない。さらにまた転位が消失しそれと引きかえに新しい再結晶粒ができる場合には、電気抵抗の変化量が単純な転位の消滅のときと比べ小さくなり解析は一般に困難となる。図9に示した活性化エネルギーの数値(特に peak の初期の数値)はこれらの原因が重畳した見掛け上のものがある可能性もある。

電子顕微鏡観察の結果によると、ホーの peak は sub-boundary の形成、成長、ホアの peak は再結晶粒形成に対応する。比較のため点線を示した7%伸張試料は前述の如く sub-boundary 形成に対応するが、図のように線引試料より10~20℃高温側にずれる。これは歪の量の違いとして一応は理解できよう。この場合活性化エネルギーは両者共ほぼ等しい。ホアの peak の活性化エネルギーは回復の進行と共に次第に増加するが、これは再結晶粒の成長が進むにつれて粒界への不純物の集積が増すことによると考えよう。再結晶の成長過程の活性化エネルギーが、成長の進むに従って大きくなること、しかし常に自己拡散の活性化エネルギーより0.3eVも小さいことは、再結晶粒の成長が自己拡散でなくたとえは粒界拡散といったような機構を進んでいることを暗示している。

3. 再結晶粒と母体結晶との結晶方位の相関についての考察

再結晶現象は母体結晶と方位の

違う新しい結晶粒の発生とその成長が特徴づけられる。この場合再結晶粒の発生に寄与する主な因子は歪んだ領域と歪みの解放された領域との自由エネルギーの差  $\Delta G$ 、再結晶粒の縮小に寄与するものはその粒界エネルギー  $\gamma$  である。いま臨界半径  $r_c$  とすれば、 $r_c = r_c(\Delta G, \gamma)$  と  $r > r_c$  の再結晶粒は成長の確率が縮小の確率を上廻ることになる。ここで  $\Delta G, \gamma$  は結晶の場所の関数である。さもないような半径をもつ再結晶粒が歪んだ結晶中の一瞬に発生するとは考えられないので、再結晶粒の発生は step by step の過程をたどるだろう。この場合条件によつては一定領域内の歪が時間的に step by step に消失してゆくこともあるが、これとは別に始め数原子程度の完全領域ができる。これが空間的に step by step に広がる場合もある。前者の例としては sub-grain の成長発達で、これについては既に sub-grain coalescence や grain boundary coalescence の機構が種々議論されている。たゞ deformation texture と recrystallization texture の相関を説明する上でなお不十分な点があり、後者の機構の可能性も残してある下の方がよかろう。この場合最初の数原子の完全領域の発生場所としては色々考えられるが、例えば互いに平行でない本の近接した転位の core 領域とか、dipole の core 領域などはその可能性が強い。この場合には母体結晶と新たにできる完全領域とは特定の方位関係にあるので texture の発生機構について合掛りが得られる可能性がある。

図12は f.c.c. metals の拡張転位が相隣る {111} 面上に斜に交差して位置したとき交差領域に新しい cell ができることを示したもので、新しい完全結晶領域と母体結晶の方位関係は、図中左下に示したように

なる。なお、この場合転位の core region での  $\Delta G$  は非常に大きいので、新しい結晶粒は小さくても比較的安定に存在し得る。図12で、二本の転位の core energy は小さく見積っても一原子間隔当り  $2eV$  程度となろう。したがって新しい結晶粒が形成されることにより消失するエネルギーは  $24eV$  程度となる。一方  $\gamma$  は  $300 \text{ erg/cm}^2$  とすると、新しい cell の粒界表面エネルギー  $\sigma$  は  $3eV$  程度となる。したがって図の中央部にある新しい cell が偶然に完全結晶になったとすれば、転位の消失と粒界表面エネルギーはほぼ釣り合い、新しい cell は比較的長時間安定に存在することになる。このような安定領域の成長速度は、乱れた領域中の原子が完全領域中の原子配列の延長上におちる頻度  $A_n$  と、完全領域中の原子が再び乱れた状態にもどる頻度  $B_n$  との差と与えられる。ここで、

$$A_n = S_n V \exp\left(\frac{-(E_m - \Delta g_n)}{kT}\right), \quad B_n = S_n V \exp\left(\frac{-(E_m - b_n)}{kT}\right)$$

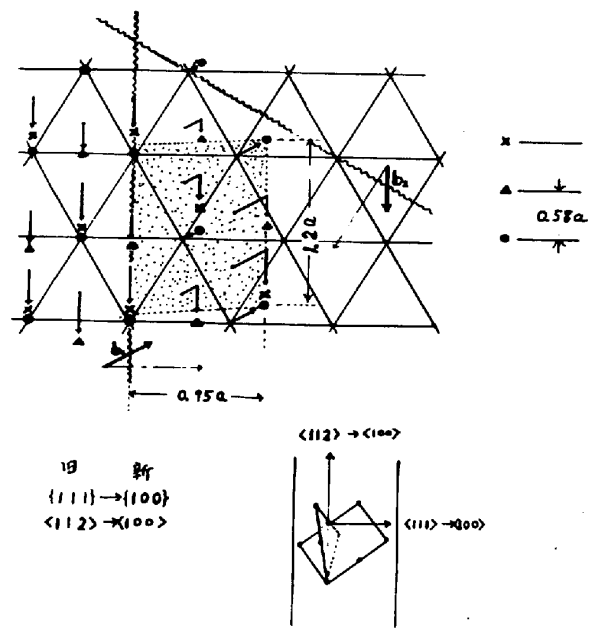


図. 12.

とあげよう。ただし原子は独立に変位するものとし、 $n$ 個の原子からなる完全結晶領域の周辺の格子点の数を  $S_n$ 、原子の振動数を完全結晶領域では  $V$ 、不完全結晶領域では  $V'$  としている。また  $E_m$  は粒界拡散の活性化エネルギー、 $\Delta g_n$  は完全結晶領域と不完全結晶領域での原子1個当りの自由エネルギーの差、 $b_n$  は完全結晶領域の粒界エネルギーをこれに構成する原子に割り当てたエネルギーである。転位周辺には1原子間距離当り  $b'$  程度の体積膨脹があることを考慮すれば、転位の消滅は原子空孔の形成を意味し、上述のような原子の再配列は比較的容易にできるとはなる。しかし完全結晶領域が成長するとともに転位線の直角方向では成長端が転位の core 領域から遠ざかるため  $\Delta g_n$  が次第に減少する。一方  $\gamma$  は場所的に大きく変動しないとすれば  $b_n$  は完全結晶領域の半径に逆比例して減少する。 $\Delta g_n$  の減少を詳細に論ずることはできないが転位周辺の歪は転位からの距離に逆比例し、また完全領域ができていくことはその部分の転位が消滅することになるので  $\Delta g_n$  の減少は転位からの距離に逆比例するより急速となろう。このため  $b_n$  の減少より  $\Delta g_n$  の減少が急激で、完全領域の成長の確率は次第に小さくなる。したがって成長途中偶然別の転位に交るような事情がないと完全領域は或る程度以上に大きくなれない。これが再結晶粒が歪の多い場所に優先発生する理由とも考えられる。

b.c.c. metals の転位構造とくに core 近傍での原子配列については勿論まだ確定的な結論はないが、うせん転位の core structure についての Vitek ら<sup>3)</sup>の計算結果を一定の目安として仮定すれば、b.c.c. metals についても上と同様の議論ができる。たとえばうせん転位の面々が  $\gamma$  の交差領域で新しい方位をもつ cell ができると考えればよい。これについては当日や詳細にふれる予定である。

- 1) C. Lee & J. S. Koehler; *Phys. Rev.*, 176 (1968), 813.
- 2) J. J. Burton & D. Lazarus; *Phys. Rev.*, B2 (1970), 987
- 3) V. Vitek, R. C. Perrin & D. K. Bowen; *Phil. Mag.*, 21 (1970), 1049.

\* 東大工学部助手 (冶金学科)

\*\* 現在: 住友金属工業(株)中央技術研究所.

\*\*\* 現在: 日立金属若松工場.