

討14

バナジウムその他BCC金属中の格子間不純物の挙動

— Snoek ピークを中心として —

東京大学工学部

石野 梨

1. はじめに.

面心立方晶金属については長年にわたり広範な格子欠陥の研究が行なわれ、かなりくわしい知見が得られているが、体心立方晶遷移金属の格子欠陥の研究はまだきわめて不十分な段階にある。この最大の理由は、一般にこれらの金属は融点が高く精製が難かしく、格子間不純物(O, N, C, H)の影響をきわめてうけやすいためである。したがってBCC金属の格子欠陥を明らかにするには、試料の高純度化に挑戦する方向が中心的に考えられるであろうが、他方、格子間不純物元素の影響をまずして完全に明らかにしておくことが同時に必要と考えられる。ここでは後者の立場から主として筆者の関係しているバナジウムなどV族のBCC金属を中心に格子間不純物の挙動を見こ行くことにする。これらの金属および鉄については、格子間不純物を調べるきわめて優れた手段として、Snoek ピークの測定および弾性余効の利用が有効で、これらを中心に述べる。

2 Snoek ピーク, 弾性余効とそれから得られる知見

a) Snoek ピーク. Snoek ピーク<sup>1)</sup>はその単純な機構で実験をきわめてよく説明できることから、多くの内部摩擦機構のうちでも、最も確立されたものと言え、すでに1940年代 Ta などV族BCC金属に適用されて以来、格子間不純物の拡散、析出、クラスタリング、転位や置換型不純物との相互作用などがこれによって明らかにされてきた。右表に1 Hz 付近の内部摩擦測定で観測されるピーク温度の概略を示した。

表1 Snoekピーク温度, °C (~1 Hz 付近)

	O	N	C
V	178	260	162
Nb	140	280	260
Ta	137	334	340
Fe	—	40	23

b) 不純物原子の拡散 Snoek緩和時間 $\tau$ と跳躍時間 $\tau_0$ の間には一般に当然密接な関係があり c) にのべる八面体

表2 | 格子間不純物の拡散データ (主として Powers and Doyle<sup>2)</sup>による)

測定法	O		N		C		
	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)	E (kcal/g-atom)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)	E (kcal/g-atom)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)	E (kcal/g-atom)	
V {	$Q^{-1}$	0.026 ± 0.010	29.6 ± 0.3	0.016 ± 0.016	34.6 ± 0.9		
	弾性余効	0.011 ± 0.004	28.9 ± 0.3	0.0090 ± 0.0022	34.0 ± 0.2	0.0054 ± 0.003	27.3 ± 0.3
	両方 ピーク巾	0.0130 ± 0.0032	29.0 ± 0.19	0.0092 ± 0.0021	34.06 ± 0.22	0.0045 ± 0.0005	27.29 ± 0.08
Nb {	$Q^{-1}$	0.014 ± 0.004	26.6 ± 0.2	0.0081 ± 0.0020	34.8 ± 0.2	0.0050 ± 0.0050	33.2 ± 0.9
	弾性余効	0.026 ± 0.009	27.0 ± 0.3	0.0087 ± 0.0008	35.0 ± 0.1	0.0038 ± 0.0005	33.0 ± 0.1
	両方 ピーク巾	0.0212 ± 0.0073	26.9 ± 0.25	0.0086 ± 0.0007	34.92 ± 0.09	0.0040 ± 0.0007	33.02 ± 0.18
Ta {	$Q^{-1}$	0.006 ± 0.0020	25.7 ± 0.3	0.0042 ± 0.0020	37.5 ± 0.5	0.014 ± 0.003	39.5 ± 0.2
	弾性余効	0.0038 ± 0.0007	25.4 ± 0.1	0.0060 ± 0.0010	37.9 ± 0.2	0.0054 ± 0.001	38.4 ± 0.2
	両方 ピーク巾	0.0044 ± 0.0008	25.45 ± 0.13	0.0056 ± 0.0010	37.84 ± 0.20	0.0061 ± 0.0012	38.51 ± 0.26
Fe {	擬弾性			0.005	18.35	0.004	19.16
	体積拡散			0.066	18.60	0.1	23.0

位置 (O-site) に格子間原子が位置する場合には  $\tau = \frac{3}{2} \tau_r$  であり、拡散係数  $D$  は Snoek ピーク ( $\tau_r$ ) の測定から  $D = a^2/36 \tau_r$  の関係で求められる。  $a$  は格子定数である (表2)

c) 格子間原子位置. BCC 格子には二種類のすきまの大きい位置が考えられ (図1) それぞれ八面体位置 (O-site), 四面体位置 (T-site) と呼ばれる。幾何学的には T-site の方がすきまが大きい。単純に歪エネルギーだけを考えた Beshers<sup>4)</sup> の考察によると  $\alpha$ -Fe 中の C, N, Ta 中の C を除くは T-site の方が安定になる。  $\alpha$ -Fe 中の C については、単結晶試料による緩和強度の方位依存性、正方晶マルテンサイトの格子定数から計算した緩和強度の値、さらに Mössbauer 効果から得られた C 位置に関する情報から O-site に位置していることはかなり確定であるが、他の系については確定的根拠は得られていない。いずれにしても第2近接原子位置での d-電子の相互作用とか、この中に不純物原子が入りこんだ時の電子状態などの解明は必要になる。

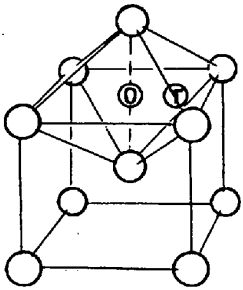


図1 | ① | 不純物原子

d) 緩和強度. 単位量の緩和中心に対する緩和量は結晶方位や温度に依存することから知られている。Polder<sup>9)</sup> は任意の方向に応力を加えた時の緩和量を理論的に導き、 $\alpha$  鉄中の C が O-site に居るとして計算した  $\langle 100 \rangle$  方向応力に対する緩和量が Dijkstra<sup>5)</sup> の単結晶の実験から得られた値とよく一致することを示した。種々の対称性をもった欠陥についての応力緩和の一般的な取扱については Nowick と Heller<sup>6)</sup> がくわしい解析をすすめている。

表3 Snoek ピーク  $\tau_r$  (Beshers<sup>4)</sup>)

系	$\Delta$	$\Delta'$	$E(\text{kcal/g-atom})$	R
O-V	1.25	1.37	29	3.2
Nb	0.14	0.21	26.9	0.49
Ta	0.22	0.40	25.4	1.05
N-Fe	0.66	0.66	18.6	2.7
V	0.33	0.36	34	0.77
Nb	0.20	0.30	34.9	0.52
Ta	0.45	0.81	37.8	1.5
C-Fe	0.57	0.57	20.1	2.2
Ta	0.8	1.45	38.5	2.5

T-site と O-site は対称性が似ていることから、単結晶の緩和強度の測定から区別をつけることはむずかしい。かつこれは緩和強度の大きさからほとんどの格子間不純物は O-site に入ることを考えたが、Beshers は両 site の緩和強度比を見積りて、T-site でも説明は可能であると主張している。彼は第3表に示した  $R = \Delta/E \cdot E_{100}$  ( $E$ : 活性化エネルギー、 $E_{100}$ :  $\langle 100 \rangle$  弾性定数  $\Delta$ : 一定温度での緩和強度) の値の大きさが格子間不純物の占める位置に直接関係していると考えている。

緩和強度は  $C(\text{濃度}) = k Q_{\text{max}}^{-1}$  によって固溶不純物原子の濃度測定に使用することから実用上も重要な意味をもっているが、多結晶体の場合には  $k$  は texture に依存するので注意が必要である。筆者らの研究室ではバタジウムの線材について  $Q_{\text{max}}^{-1}$  と  $C$  の間に次のような関係を得ている。<sup>7)8)</sup>

$$C_O (\text{wt} \%) = 4.74 Q_{O_{\text{max}}}^{-1}$$

$$C_N (\text{wt} \%) = 2.98 Q_{N_{\text{max}}}^{-1}$$

この値は不純物原子が O-site に入ったと仮定してうまく説明できる大きさである。Nb については最近 Szekopiar<sup>9)</sup> が  $C_O = 2.845 \delta_O = 2.66 Q_{O_{\text{max}}}^{-1}$ ,  $C_N = 1.04 \delta_N = 3.27 Q_{N_{\text{max}}}^{-1}$  を報告している。

### 3 相互作用ピーク

a) 格子間不純物クラスター : Snoek ピークが、格子間不純物濃度が高くなるにつれて、巾が広がり、かつピークが高温シフトする現象は初期のころから知られていたが、これに關しては決定的な考え方が可能である。 (i) 不純物濃度が高くなるに相互作用をおよぼし、いろいろの配置が生じるのでその分布もつよくなる。 Nowick<sup>10)</sup> はその分布を log-normal 分布と考へてグラフを表現した。 (ii) 濃度が高くなるにしたがって、ある定まった配置のクラスターが生じ、定まった緩和時間をもった過程が重畳するようになる。今迄 Nb, Ta, Fe について弾性余効を充分に利用し

てくわしい解析がなされておらず、*Snoek peak* の振りが少数の単一緩和過程の重ね合せとして記述することから (ii) が成立、といえるように思われる。すなわち、セと活性位エネルギーの定ま、各種の沢数のクラスターを形成、各沢数のクラスターの間に置換作用則が成立すると仮定するとクラスターの結合エンタルピーを求めることができる。第4表にこれらの値を示した。バナジウムの場合には、まだこのような解析結果の報告はないが、*Snoek peak* の中核りはたしかに認められ、*Snoek peak* の主ピークを左引いて得られたサブピークの高さを主ピークの高さの二乗に対してプロットすると直線関係が得られる。(図2) このことから、バナジウムの場合  $O-O$ 、 $N-N$  のような対が形成されることかわかる。

表4 クラスターの結合エンタルピー (eV)

系	$I_2$	$I_3$	$I_4$	ref
Ta-O	0.09	—	—	11)
Fe-N	0.07	0.22	—	12)
Fe-C	0.08	0.26	—	12)
Nb-O	0.07	0.18	0.27	13)

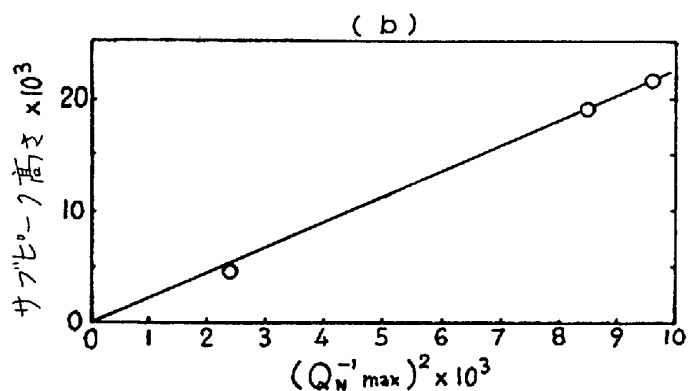
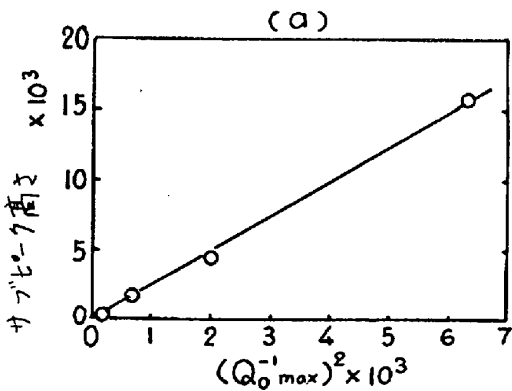


図2 (a)  $O-O$  クラスターピーク (b)  $N-N$  クラスターピーク、<sup>7)</sup>

b) 置換型不純物を含む固溶体での *Snoek peak* の変化

置換型不純物を含む固溶体中に格子間不純物が入る場合、後者が前者にトラップされ長距離の拡散ができなくなり、置換型不純物のまわりの等価な位置の間を局所的に運動しかできなくなることを考えられる。このような場合には *Snoek peak* の a) に述べたように意味で変化をうける。場合によっては全く新しい位置にピークが現れにくる。この方面の研究は、固溶体中の不純物相互作用の観点から興味があり最近多くの研究が行なわれるようになった。従来報告された系は第5表のようなものがある。

表5 置換型侵入型相互作用ピーク

系	文献
Fe-N-Mn	(14) (15)
-Cr	(14) (15) (16)
-Mo	(14)
-V	(14) (17)
-Ni	(15)
-Ti	(18)
Nb-Zr-O	(19) (20)
-N	(21)

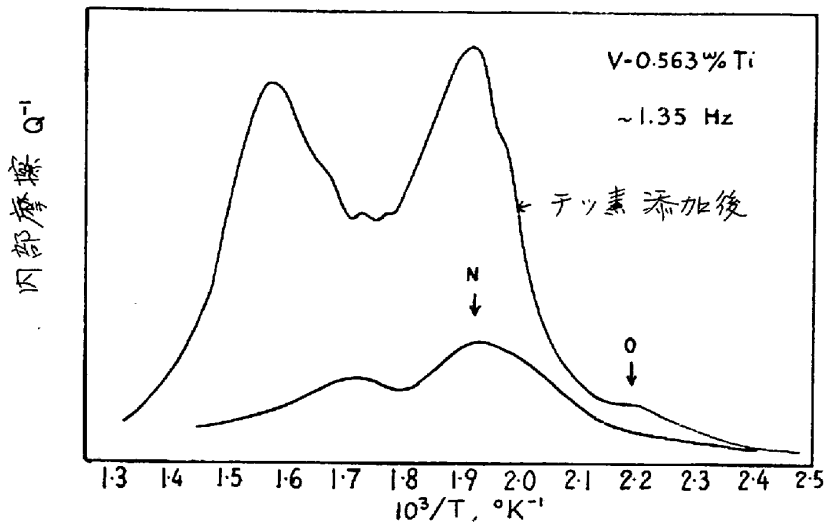


図3 V-0.563%Ti-N系の相互作用ピーク、<sup>22)</sup>

最近の研究では単結晶を用いて行なわれたものもあり、モデルも提出されているが、現象は a) の場合と比べて一層複雑である。表中の系では Fe 中の Ni は N と全く相互作用を持たないことを示している。興味深い。高温で熱処理した場合の析出物形成や内部酸化機構の解明などに活用を考へらる。第3図では V 合金についての筆者らの結果の一例を示す。<sup>22)</sup>

#### 4 加工と Snoek ピーク

加工による Snoek ピークに関連する内部摩擦に種々の変化がみられる。一般的にはその程度はあまり大きくないが Snoek ピーク自体は高温側にシフトをみる。また Fe, Ta, Nb などで認められているように V においても 500°C 以上に加工ピークが現れるようである。<sup>7)</sup> これらについてはあまり詳しくない。Snoek ピークは至時効の研究に有効な測定手段を提供する。バナジウムでは冷間加工後 230°C 数分の加熱で極率の Snoek peak は一定値にまで減少する。この減少量と加工量、初期ピーク高さなどの関係が調べられた。

冷間加工後の回復については内部摩擦と共に電気抵抗も併用して実験が行なわれている。両者の対応によって有用な知見が得られる。その一例として、非加工材について求めた  $Q_{max}^{-1}$  と  $\Delta\rho$  の関係から a/o 当りの電気抵抗変化率を算出できる。この値と加工後の至時効で内部摩擦と電気抵抗の減少量から求めた  $\Delta Q_{max}^{-1}$  あたりの電気抵抗変化は大きく合っている。<sup>8)</sup> 同様のことは Nb についても Szkopiak にも報告しているが、<sup>23)</sup> 至時効時の格子間不純物の状態に関する示唆も与えるものとして興味深い。

#### 5 文献

- |   |   |
|---|---|
| 1) J. L. Snoek : <i>Physica</i> VIII (1941) 711                                     | 14) L. J. Dijkstra and R. J. Sladec, <i>Tr. AIME</i> 197 (1954) 69                      |
| 2) R. W. Powers and M. V. Doyle, <i>J. Appl. Phys.</i> 30 (1959) 514.               | 15) I. G. Ritchie and R. Rawlings, <i>Acta Met.</i> 15 (1967) 991                       |
| 3) De Polder, <i>Philips Res. Rept.</i> 1 (1945) 5.                                 | 16) H. Hotta and Y. Iwama, <i>Jülich Conf. Vol. II.</i> 852 (1968)                      |
| 4) D. N. Beshers, <i>J. Appl. Phys.</i> 36 (1965) 290                               | 17) A. J. Perry, M. Malone, M. H. Boon, <i>J. Appl. Phys.</i> 37 (1966) 4705            |
| 5) L. J. Dijkstra : <i>Philips Res. Rept.</i> 2 (1947) 357                          | 18) G. Szabó Miszenti, <i>Acta Met.</i> 18 (1970) 477                                   |
| 6) A. S. Nowick and W. R. Heller, <i>Adv. Phys.</i> 12 (1963) 251                   | 19) P. M. Bunn, P. G. Cummings, H. W. Leavenworth, <i>J. Appl. Phys.</i> 33 (1962) 3009 |
| 7) 成谷 哲 東京大学 修士論文   | 20) R. E. Miner, D. F. Gibbons, R. Gibala, <i>Acta Met.</i> 18 (1970) 917               |
| 8) 衛藤・成谷. to be published   | 21) D. Mosher, C. Collins & C. Wert, <i>Acta Met.</i> 18 (1970) 797                     |
| 9) Z. C. Szkopiak : <i>J. Less Common Metals</i> 21 (1970) 303                      | 22) 三島, 石野, 成谷, 五十旗頭, 日本金属学会秋季大会 Oct. 1970.   |
| 10) A. S. Nowick and B. S. Barry, <i>IBM J.</i> 1961 297                            | 23) Z. C. Szkopiak, B. Pouzet, <i>Jülich Conf. Vol. II</i> 709 (1968)                   |
| 11) R. Powers and M. V. Doyle, <i>Tr. AIME</i> 215 (1959) 655                       |   |
| 12) D. W. Keefer and C. A. Wert : <i>J. Phys. Soc. Japan</i> 18 Sup. III (1959) 110 |   |
| 13) R. Gibala and C. A. Wert ; <i>Acta Met.</i> 14 (66) 1095, 1105                  |   |