

(討17)

体心立方遷移金属中の不純物と格子欠陥

東北大学 金属材料研究所

木村 宏

1. はじめに.

こゝでは不純物という言葉に工学的な意味でなく、もっと広く微量溶質元素、ときには数at%までの固溶元素という意味にまで解釈し、それと格子欠陥との相互作用について論ずる。この種の相互作用を論ずるには、従来はどちらかという、不純物の存在によって格子欠陥の性質がどのように影響を受けるかという、いわば格子欠陥の側に立っての論述が多かったように思われる。たとえば、溶質原子の存在による空孔濃度、点欠陥移動速度の変化、溶質原子の転位の運動に対する影響とこれによっておこる固溶体硬化などの議論である。本稿においては、視点を若干変えて、格子欠陥の存在によって不純物の挙動がどのように影響を受けるかという、不純物の側に立っての考察を行うことにしたい。

不純物の挙動としては、溶解度、拡散(移動)速度、析出挙動(とくに核生成)をとりあげ、格子欠陥としては原子空孔と転位をとりあげ、主として私どもの研究室での成果を中心に語ら進めたい。

2. 原子空孔との相互作用.

2.1. 不純物原子の移動の速度. 体心立方金属においても、面心立方金属と同じく、自己拡散は空孔を媒介としておこることを知られている。したがって置換型溶質原子の移動拡散におよぼす空孔の影響は、面心立方金属の場合とほぼ同じであらうことを期待される。熱平衡濃度の空孔の効果については通常の拡散の問題として論ずるべきもので、こゝではとりあげない。過剰空孔による効果を考える。また、面心立方金属の場合にはなかなかに問題として、侵入型不純物についても考えよ。

(1). 置換型溶質原子. 過剰空孔の存在によって、当然、拡散の促進が期待される。たとえば、アルミニウム合金の低温時効(G.P.ゾーン形成)に相当するような効果が期待される。しかし、まだこのような速度論的立場で体心立方金属合金中の時効過程を詳しく調べた例はない。われわれは現在、4at%のMoを含むFe-Mo合金について研究を進めている。

Feに2at%以上のMoを加えると、固相線よりbccの一相となる温度-濃度範囲を得ることが出来る(たいてい約25at% Mo以下)。したがって高温からの急冷によってかなりの量の空孔を凍結することが可能となり、急冷後のMoの析出の速度論的研究から、Moの移動に対する過剰空孔の効果と評価できる可能性がある。1150°C附近、および950°C附近から急冷し、等時焼なましを行うと、それと、350°Cおよび200°C附近にのこるしき電気抵抗の回復がある。これはMoの集合体が形成されるためと考えられる(950°C附近から急冷した場合、焼入温度ですでにかなりの状態変化があると思われるので、こゝでは論じない)。高温で測定されたFe中のMoの拡散係数と、この温度に外挿してみると、350°C x 30minの時効時間中にはおこるMo原子の移動距離はたかだか数Åとなり、熱平衡の空孔のみでこの現象を説明することはむづかしいようである。しかし、アルミニウム合金などに見られるような、過剰空孔のいさゝるしい効果はみられない。現在、より詳細にこの過程の速度論的研究を行っている。

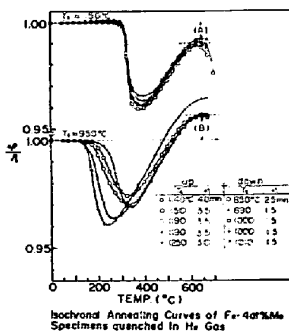


図1. 急冷したFe-4at%Mo合金の電気抵抗変化

(2). 侵入型溶質原子の場合. 置換型溶質原子の場合と違って、過剰空孔の存在によって拡散(移動)が促進されることはおぼろげでない。侵入型溶質原子Iと空孔Vとの結合したI-V対が単独のIよりも動きやすいハ

動きはくにかという点の問題である。Fujita *ら*は⁽¹⁾、中性子照射したFe-C合金でのCの析出過程の研究から、I-V対は動かないであらうことを示唆している。さらにコッグル-フは、この対の結合エネルギーが0.4eVであると述べている。これに対し、Fe中のCの拡散の活性化エネルギーの温度依存性を説明するための一つのモデルとして、C-V対が動きやすいとすることもあ⁽²⁾。しかし、Fe-C系の場合、Cの拡散の活性化エネルギーの温度依存性は、弾性率数が温度に複雑に依存することをその原因であると述べている⁽³⁾。また、Glaeser *ら*は⁽⁴⁾、急冷した純鉄の電気抵抗回復の研究結果から、C-V対が単独のCよりも動きやすいと述べている。しかし、Glaeser *ら*の実験結果は、むしろC原子のみの析出と考へても理解できると思われる。したがって、現在、C-V対が単独のC原子よりも動きやすいことを直接示した研究はないと言つてよい。われわれは、Mo-C合金でのC原子の析出と調べている。この系では、Fe-C合金の場合よりもはるかに多くの過剰空孔を導入できま⁽⁵⁾ので、この種の研究に適している。しかし、現在までのところ、C-V対そのものの移動に関する情報は得られていない。この研究については、次節、析出のところで詳しくやる。

2.2. 析出(特に核生成) 析出の問題は、析出核生成と成長とにわけることができる。成長に関して過剰空孔が影響をもつ場合は、低温時効であり、前節の問題である。過剰空孔が溶質原子の移動の速さに影響をもたないような時効条件(時効温度が十分高く、析出時間に対して過剰空孔の寿命ははるかに短い場合)では、析出核生成に対する過剰空孔の影響を考慮する必要があ⁽⁶⁾。

(1) 置換型溶質原子の場合 過剰空孔の集合体である転位ル-フが析出核生成場所になるという電子顕微鏡観察の結果が、Fe-Mo合金などについて、Hornbogen *ら*によって報告されている⁽⁵⁾。その他にも、核生成における空孔もしくはその集合体の効果を示唆する研究はある。しかし焼入温度(空孔濃度)や時効条件、時効前処理条件などを大巾に変えて、核生成時における過剰空孔の挙動と役割を明確にした研究(たとえばAl-Si合金についての⁽⁶⁾ような研究)はない。われわれは、Fe-Mo合金について、この点について詳しい研究を行っている。

(2) 侵入型溶質原子の場合 たとえばFe-C合金の場合、Fe₃C相の析出や比較的高温でのε相の析出の場合には、既存の転位上への優先析出が主となり、過剰空孔の果す役割はほとんど考えられな⁽⁷⁾。しかし、100°C以下のε相の析出は、転位線以外の場所にも均一におこり、この核生成に空孔が関与する可能性も考えられる。それは、C-V対の結合エネルギーがかなり大きいと述べていることから期待されることであり、実際に空孔がε相析出の核生成中心であると主張している研究者もある⁽⁷⁾。(ただし、空孔量とC量とが同程度であれば、Fujita *ら*の示したように⁽¹⁾、ε相よりも安定なC-V対が先に形成されてしまうのでε相の析出がおこらないというこ⁽⁸⁾もあ⁽⁹⁾り得る。) そこでわれわれは、Fe-C系、Fe-N系での炭化物、窒化物の析出核生成の問題を解明するための広範な研究の一部として、α相域内で焼入温度を変えたときに、焼入後100°Cでの時効によるε相の析出の速さば⁽¹⁰⁾いを調べた。

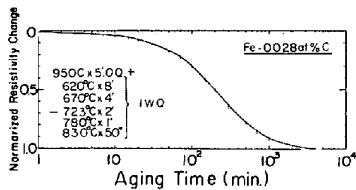


図2. Fe-0.028at.%C合金中のε相析出速度と焼入温度。

図2がその結果である。620°Cと830°Cでの焼入温度のちが⁽¹¹⁾いによって凍結される空孔濃度は10倍以上もちが⁽¹²⁾っているはずであ⁽¹³⁾るのに(形成エネルギーは1.5eVといた)、析出の速さは測定⁽¹⁴⁾の誤差以内で完全に一致している。このことは、少くも単一空孔(もしくはC-V対)の状態では、空孔はε相の析出核生成には寄与しないことを示すものと考へてよい。もちろんさらに多量の空孔を導入し(830°Cからの急冷で凍結される空孔量はおよそ 10^{-6} atomic fractionの程度であらう)、空孔

集合体が形成されるように存ったとき、どのような効果があるかについては、まだわかっていない。また、 Mn などが添加され、別な形の炭化物などが作られる場合に、空孔がどのような役割をばたかすかは、上述の実験だけでは何の結論も出さずとも出来ない。

Mo では空孔の形成エネルギーがわかっていないので、 $\epsilon-C$ 系の場合よりも、 $Mo-C$ 系(又は $Mo-N$ 系)の方が、空孔の役割をより定量的に評価できよう。約 100 at ppm 以上の C を含む $Mo-C$ 合金を焼入れし等時焼なましを行うと、 C 原子のいろいろな析出過程に対応して、電気抵抗が4つのステージにわたって回復する。格子欠陥との関連で特に興味のあるのは、 250°C 附近にみられる第1のステージ(ステージAとする)と、 350°C 附近にみられる第2のステージ(ステージB)である。 Mo 中の C の拡散係数は $1500 \sim 2000^\circ\text{C}$ で測定されており、⁽¹⁰⁾その活性化エネルギーは 1.8 eV である。この拡散係数を 250°C に外挿すると、数時間の時刻では C 原子の移動はほとんどおこなえないことになる。もちろん、ステージAは C を含む元の試料ではあり得ないから、これが C 原子に起因するとはうたがえない。そこでステージAについて詳しい速度論的研究を行った。活性化エネルギーは 1.2 eV であった。これが Mo 中の C 原子の長距離移動の活性化エネルギーに対応するものであるとすると、 C の拡散の活性化エネルギーは温度に依存することになる。 Mo は弾性体であるから、 ϵ の場合のように弾性的な原因にもとづく弾性定数の温度依存性は考えられぬ。したがって、 C 原子の拡散の活性化エネルギーが温度に依存するとすれば、それは何か別の原因による。その原因の一つとして、 $C-V$ 対が 1.2 eV の活性化エネルギーで動くという可能性を考えなくてはならない(これは、 ϵ 中の C 原子拡散の活性化エネルギーの異存性を説明するために提出されたことのあるモデルである⁽¹¹⁾)。そこでこの可能性をテストする目的で、焼入れ温度を $2300^\circ\text{C} \sim 2800^\circ\text{C}$ の範囲で変えてステージAの大きさを温度を求めたところ、焼入れ温度にはほとんど依存しなかった。このことは、ステージAで移動しているものは $C-V$ 対ではないことを示す。しかし、この結果からだけでは、 $C-V$ 対が動きやすいか動みにくいかについては結論を出すことは出来ない。 $C-V$ 対の結合エネルギーが小さくて、焼入れ直後に存在する $C-V$ 対の量が測定にかかるとい程度であるという可能性も考えられるからである。このステージで動いているものが何であるかについての議論は、本稿の範囲を出て不純物そのものの挙動の議論になるので、割愛する。

次に、 $Mo-C$ 合金でのステージBであるが、このステージでは 10^{15} cm^{-3} 程度の密度の C 原子クラスターの形成されるのだが、電子顕微鏡観察により明らかにされている⁽¹¹⁾。もちろん、活性化エネルギー 1.2 eV で C 原子が動くことを考えれば矛盾は生じない。したがって、ここでは空孔または C の集合体が、 C 原子クラスター形成の優先的な場所となり得るかどうかが問題となる。 $\epsilon-C$ 系からの類推では、影響のないことが期待されるが、目下検討中である。

以上のような結果から考えると、体心立方遷移金属、合金の場合には、面心立方金属、合金の場合よりも、析出核生成における過剰空孔の役割を研究する方が、むしろよいといえる。それは、体心立方金属の場合には、空孔の形成エネルギーが比較的大きく、高温から凍結される空孔量が少く(たかだか 10^{-5} 程度と考えられる)、空孔溶質原子対の数が少く、また空孔集合体も形成されにくいという事情によるものと思われる。もちろん、粒子線照射などの方法によって、より多量の空孔を導入して析出に対する影響を調べることは可能であり、実際そのような研究はかまなり行われている⁽¹²⁾。しかし、この場合は、照射効果そのものが急冷効果ほど単純でないために、結果を明瞭に解釈することがなかなか出来ない。よって、self-interstitialの効果もどのように評価するかが問題である。

3. 転位との相互作用

3.1. 侵入型不純物の見かけの固溶量の変化

体心立方金属中の侵入型不純物と双状転位またはせん転位の間には強い相互作用がある。したがって転位の周辺にはこれら侵入型不純物原子の偏析があり、析出物もしくは気相と平衡している固溶不純物原子の全体の量は、わずかにあるが、転位密度に依存するはずである。ガスが試料に侵入するには十分な温度で、しかも転位の回復がおこらないようなときには、吸収されるガス量が加工によって増加するこゝが報告されている。こゝで述べるところのような場合には、試料中の不純物の量が一定で、転位のまわりの不純物原子の雰囲気は十分濃いものになるような低温でも原子が動いて偏析と実現し得るような場合である。このときには、地の中の固溶量の減少として観測される。

Taを超高真空中で脱ガスすると、数10~100 at.ppmのHが固溶して残留する。この原因は、おそらく超高真空中の水素分圧にあると思われる。超高真空中での熱処理で清浄になった表面と通して、低温に降るとこのH原子が試料内に入るであろう。(V₆族金属では、ガスと平衡する固溶量は温度が低下すると増加する。)しかし、この清浄な表面は、空気もしくは酸素に濡れよと、たいして強い酸化膜が形成された。以後Hの出入りをおこさなくとも思われる。Hは50K付近でも十分な移動度をもっており、上述のような転位のまわりへの偏析を検出するこゝが出来る。約50 at.ppmのHを含むTa中の固溶水素量(電気抵抗測定で検出)と温度の関係も、焼なましした試料、4.2Kで加工して転位を導入した試料について求めると、明らかに見かけ上のHの固溶量が減少し、加工度、温度との関係は、上述のモデルから期待されるとおりである。転位のまわりに偏析したH原子は電気抵抗に寄与しないと仮定し、転位とH原子との結合エネルギー、転位密度をパラメータとして適当に与えれば、実験結果をかなり定量的に説明するこゝが出来た。なお、この種の研究はNb-H系についてすでに行われている⁽¹³⁾。ただし、われわれのような焼入法によらずにはなく、固溶量を求める温度で電気抵抗を測定している。

3.2. 不純物原子の拡散、析出に対する影響

転位による短回路拡散、転位上への優先析出など多くの重要な問題があるが、すでに多くの解説もあり、本講でとりあへずには、余りに広い問題であるので、割愛する。

こゝに紹介したわれわれの研究は、下記の添付によるものである。(記載順)。

Fe-Mo合金; 池田, 安彦, 後藤. Mo-C合金; 吉岡, 末沢. Fe-C, Fe-N合金; 安彦.
Mo(空孔); 末沢. Ta-H合金; 花田, 菅沼.

文献

- (1) F. E. Fujita, A. C. Damask, H. Wagenblast, *Acta Met.* 12 (1964) 331, 341, 347
- (2) C. G. Homan, *Acta Met.* 12 (1964) 1071
- (3) D. J. Dever, *J. Appl. Physics* 43 (1972) 3293
- (4) W. Glaeser and H. Weyer, *Internat. Conf. Vac. and Int. in Metals, Ulm (1968)* 733
- (5) E. Hornbogen, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 135
- (6) E. Ozawa and H. Kimura, *Acta Met.* 18 (1970) 995, *Mat. Sci. Eng.* 5 (1971) 327
- (7) 花田, 菅沼 R. F. Vyhmel and S. V. Radcliffe, *Acta Met.* 20 (1972) 435
- (8) 角山, 松村, 嶋岡 日本金属学会秋期大会(昭47.10H)にて講演発表
- (9) M. Suezawa and H. Kimura, *Scripta Met.* 5 (1971) 121
- (10) P. S. Rudman, *Trans. Met. Soc. AIME* 239 (1967) 1949
- (11) A. Kötke and P. Bunk, *Defects in Refractory Metals (MOL) (1972)* 117
- (12) 花田, 菅沼 A. C. Damask, J. G. Y. Chow, J. J. Kelsch and H. Wagenblast, *Phil. Mag.* 22 (1970) 549
- (13) 花田, 菅沼 Y. Sasaki and T. Matsumoto, *Japan. J. Appl. Phys.* 11 (1972) 617