

京都大学工学部

高 村 仁 一

東京大学工学部

〇橋 口 隆 吉

本稿においては鉄とくに α -Feにおけるintrinsicな点欠陥の問題のみを取上げることとし、炭素や窒素原子のような、いわばextrinsicなものは取扱わず、また点欠陥と不純物原子との相互作用は特に関連がない限り取上げないことにする。

鉄における点欠陥に関する理解は、FCC金属のそれに比べて非常に少ないのはもち論、また他のBCC金属たとえばW, Mo, Nb, Taなどに比べてさえも非常に乏しく、未解決問題というよりも、むしろ現在の時点で何がわかっているかを議論する形になるが、とにかく α -Feにおける点欠陥に関するいくつかの問題を拾ってみよう。

1. α -鉄における原子空孔

鉄の原子空孔に関する決定的な研究成果は、拡散のデータ以外には実験的にはあまりない。理論計算はJohnsonらやDoyamaら（未刊行）によって試みられているが、これについては後述べることにする。

鉄における原子空孔の問題として興味ある問題は、その自己拡散である。Buffington, Hirano and Cohenによると拡散係数 D は、磁気キュリー点($T_c \approx 770^\circ\text{C}$)を境にして次のように変化する。すなわち

$$D = 1.9 \exp(-57,200/RT) \quad \text{for } T > T_c$$

$$D = 2.0 \exp(-60,000/RT) \quad \text{for } T < T_c \quad (\text{Fig. 1}).$$

すなわち常磁性から強磁性領域に移ると D の値は際立って減少する。この現象はBorgによるとFe-Vなどでは一層顕著である。一般に磁気的エネルギーの変化というものは非常に小さく、 D などに効きそうもないのに空孔の形成エネルギーまたは移動エネルギーおよび空孔のまわりの原子の振動数に影響を与えている。換言すれば原子間の結合力が強磁性と常磁性で多少変化することを意味している。Borgははじめ拡散の活性化エネルギー(E_D)の変化を単一空孔の形成エネルギー(E_F^{VI})の変化に帰し、交換エネルギーから説明しようとしたがうまく行かず、 E_D の変化をLeClaireの考えに従って E_M^{VI} の変化にその原因を求めた。すなわち原子空孔の移動の自由エネルギー変化(ΔG_M^{VI})を弾性係数(E_y)の変化に対応させるという方法である。すなわち

$$\Delta G_M^{VI} \approx k E_y.$$

ここでヤング率 E_y は通常の温度変化の外に、常磁性から強磁性となるに従って生ずる磁歪を通じて変化する。この E_y の増分が G_M^{VI} の増加に対応するという考え方であるが、実測の E_y を組み入れることによってFig. 1の異常性をほぼ説明することができる。

しかしながらこの方法は問題をすり変えただけで、本質的な理解ではない。しかもその根本的要因が普通の異方的磁歪($\langle 100 \rangle$ は伸び、 $\langle 111 \rangle$ 方向では縮む)なのか、等方的な体積磁歪なのかさえ明らかではない。これをスピン間の相互作用で直截に説明することは、なかなかむずかしい問題であるので、ここでは次のような実験的提案をしてみたい。

(a) 普通の磁歪ならば、いわゆる磁性の ΔE 効果を利用することができる。すなわち飽和磁化の状態では拡散係数 D を測定すれば、その状態では弾性係数の温度変化は T_c を境にして何等の異常性を示さないはずであるから、 D はFig. 1の点線のように滑らかにArrheniusの関係をみたすことが期待される。

(b) この場合もし T_c を境として D の異常性が消失しなければ、これは体積磁歪によるものであることが明らかになろう。もしそうならば、インバール型合金のように体積磁歪の大きいものでは、

T_0 を境にしてDの顕著な変化が期待される。またFeとNiでは体積磁歪の符号が反対なので、 E_M^{V1} に対する反対の効果が現われるはずである。

(c) 磁歪はFeよりもNiの方が大きいので、空孔の E_M^{V1} はNiの T_0 (350°C)前後で一層顕著に変化することが期待される。

(d) 原子空孔ばかりでなく、格子間原子の E_M も、BCCではFeとW, Mo, Nb, Ta, FCCではNiとnoble metalsでは磁気的効果の差が期待される。

さて次に拡散の問題を離れて、原子空孔のことを考えてみよう。前にも述べたように鉄の空孔に関するわれわれの知識は、金や銅のそれと比べて著しく貧弱である。その原因は次のような点にあると考えられる。(1) 鉄の α - γ 変態のため、充分高温からの焼入れ空孔の実験ができないこと。

(2) 不純物、特に格子間不純物が多いため空孔を強くトラップし、空孔単独の挙動をつかみにくいことなどである。(2)の原因は将来回避することができるようになると思われるが、(1)の困難はなかなか解決しないであろう。

上述のような事情で決定的な実験結果はほとんどないが、いくつかの間接的な結果から空孔の挙動をある程度推定することができる。Fujita and Damaskは空孔と炭素原子の複合体の挙動を論じ、この複合体の形成は炭素原子の移動($E_M \approx 0.9$ eV)によって行われると考えられるので、空孔は炭素原子よりも高温でなければ移動できないことになり、 $E_M^{V1} > 0.9$ eVでなければならないことを指摘している。このことから今日多くの研究者は $E_M^{V1} \approx 1$ eVであろうと考えている。

Fig. 2はMinier-Cassayreによる中性子照射した高純鉄の焼鈍微分曲線である。彼女はステージIV_A, IV_Bが不純物によらないことから、これが空孔のステージであろうと推察している。彼女の鉄はFujita-Damaskの鉄に比べて、炭素量は1/10~1/100程度に少ないが、それでもFujita-Damaskの50°Cピークがわずかながら出るかも知れない。それがIV_Aではなかろうか。残りの自由なVがIV_Bを生ずると考える。一方 E_M を温度から推定すると、 $E_{MIVA} \approx 0.88$ eV, $E_{MIVB} \approx 1.0$ eVであって、上の推論と辻つが合う。なお前述Buffingtonらの $E_D = 57,200$ cal/mol = 2.5 eVをとると、 $E_F^{V1} = 1.5$ eVとなる。

理論計算に関して、ここで一言附加しておきたい。原子間相互作用のポテンシャルを仮定して、各種格子欠陥のエネルギーを計算することが多く行われているが、この種の計算は定性的相対的には意味があるが、定量的数値的には必ずしも信用できない。最初に述べたJohnsonらの計算もその例外ではなく、Johnsonらの与えた $E_M^{V1} = 0.68$ eVは数値的には信用できないにも拘らず、多数の論文において数値的に引用されて、誤解を生じていることは注意しなければならない点である。

(Johnsonらの0.68 eVがしばしば引用されるのは、実験的に E_M^{V1} が確立されていないからでもある。)

2. α -鉄における格子間原子

格子間原子の問題を論ずるには、放射線損傷のいわゆるステージIを検討することが重要である。鉄のステージIについては最近いくつかの研究結果が発表されているが、特にMinier-Cassayreのものが優れている。Fig. 2および3は彼女の結果の一部である。それらによれば20°K - 75°Kの範囲にわたるステージI_Aと75°K - 375°Kの間にひろがるステージI_BとからステージIは構成されている。そして彼女はI_Aは近接V-I対の消滅によるとし、I_B ($E = 0.25$ eV)は自中なIの長距離移動消滅によるとしている。

Johnsonらの理論計算は、最も安定な格子間原子はやはり分裂型(I_S)であることを示し、それも $\langle 1/0 \rangle I_S$ であることを示しているのは興味深い。また $E_M^{IS} = 0.33$ eVを得ているが、Minier-Cassayreの0.25 eVに近いことは興味がある。

分裂型格子間原子はFCC およびBCC 金属において、理論的には早くからその存在が主張されていたが、実験的にはなかなかその存在が証明できなかった。しかしBeelerによればフィールド・イオン顕微鏡のある種の像は、分裂型格子間原子として解釈することができる。

自己拡散の場合のように、I の移動にも強磁性が影響を与えているかどうかの問題は、今後興味のある問題であろう。

3. ステージ III その他

照射または加工を受けた金属の回復のステージIII は、融点を $T_m^{\circ}K$ とすると $0.15 \sim 0.25 T_m$ の範囲に現われる。このステージで動く点欠陥が格子間原子であるか原子空孔であるかの議論は、FCC 金属の場合と同様に紛糾しているが、Fe, Ta, Nb, Mo, W などのBCC 遷移金属では、避けられない微量不純物、とくにC, N, O などの存在のために、ステージIII で測定された活性化エネルギーが点欠陥自身のものであるか、これらの不純物原子の拡散のエネルギーであるかさえ、区別することが困難な状態にある。このため、超高純度の材料をつくることが最も緊急なことである。

Eyre らやDiehl によると、中性子照射をうけた α -Fe (微量のC を含む) の硬化は $250^{\circ}C$ まで何等回復を示さない。一方炭素原子は $100^{\circ}C$ 以上で充分動けるはずなのにそれも動いた様子はない。したがってC は原子空孔に強く捕捉されていると考えられる。つまり微量のC やN を含むFe ではトラップされた原子空孔は $250^{\circ}C$ 以上で始めて解放されうるわけである。硬化が $250^{\circ}C$ 以上で失われるのは、照射でできた格子間原子による二次欠陥が、 $250^{\circ}C$ 以上で不純物から自由になった原子空孔に食われるためと考えられる。しかし実際には、格子間原子によるloop が縮んでゆく過程を観察する必要がある。このようなループの観察は加工材の場合には橋口、酒井、八木が行っている。

加工材の回復は、Cuddy や菅野ら、吉川ら、大井らによって研究され、たくさんのステージに分けられているが、まだ同定は確かな根拠をもつに至っていない。Cuddy は $200^{\circ}K$ のステージだけが($E_M = 0.55 eV$) 確かなものと考えている。加工により形成される点欠陥の量について高橋らは固溶炭素量によらないことを実験的に示したが、一方転位密度は固溶炭素量と共に増加しているの、その機構は仲々厄介である。

4. 急冷による原子空孔の凍結

鉄は他の高融点BCC 金属と同じく、酸化しやすくC, N, などの不純物の存在のため、凍結原子空孔に関する研究は全く行われていないが、Schultz の方法でHe II 中での加熱に成功すれば、 α -Fe と δ -Fe との二つの領域を利用して測定できる。しかし相変態を含むので、相変態の際の、転位の運動による点欠陥の形成に特に注意する必要があるろうし、相変態による転位密度はsink density の増加を伴うので、極めて複雑である。

5. 附記

この原稿を準備する時期に、高村と橋口が相前後して海外出張したため、両人が充分討論する時間がなかった。そのため両人の考えを単につなぎ合せたに過ぎない部分もあるし、またその他の不備も多い。これらの不備はいずれ別の機会に何らかの形で補いたいと考えている。

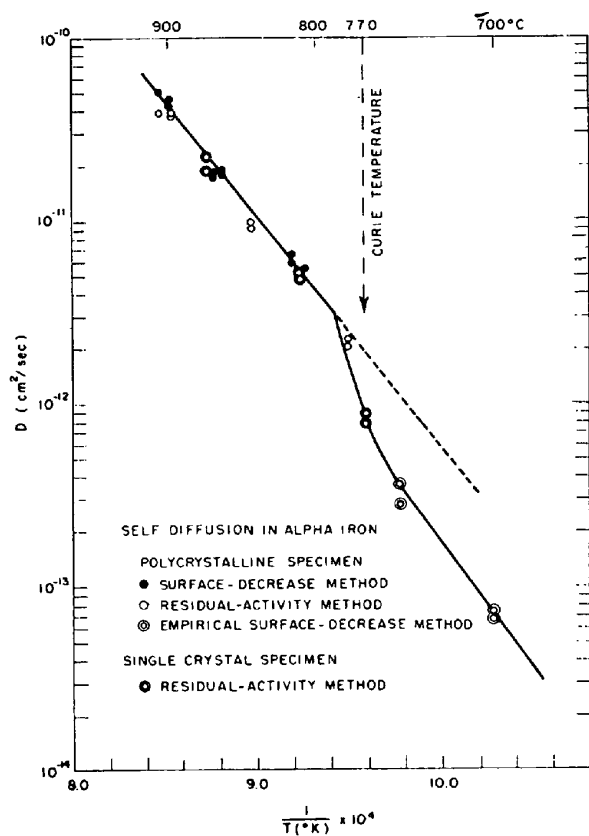


Fig. 1. (After Buffington, Hirano and Cohen.)

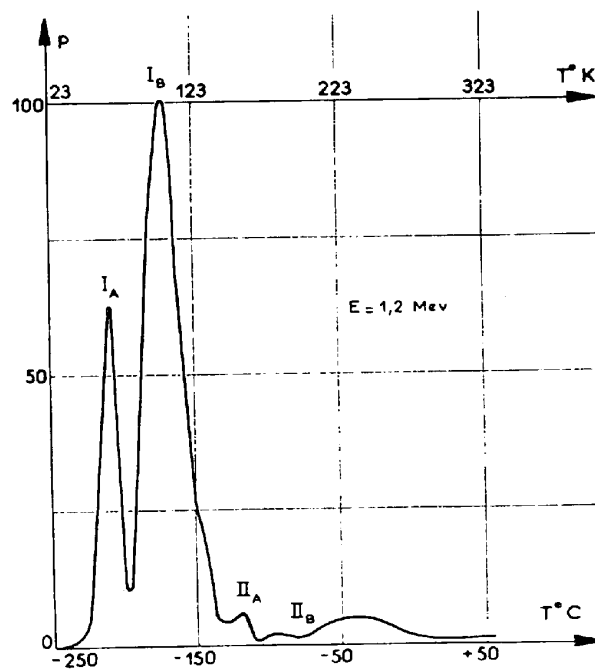


Fig. 3. (After Minier-Cassayre.)

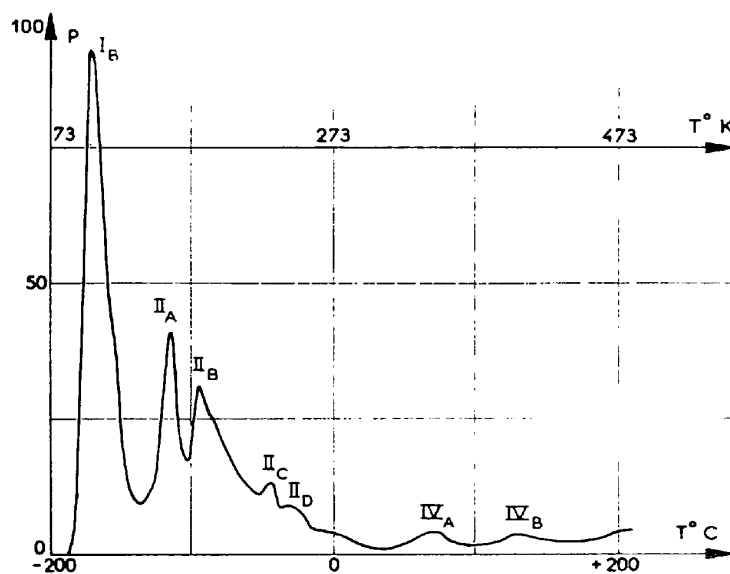


Fig. 2. (After Minier-Cassayre.)