

討 23 低温での強加工によって高純度鉄中に生じた点欠陥の消滅過程について*

C. E. C. M. (フランス) ピエール・メルクラン

概要： 液体窒素温度で高純度鉄を強圧延し、変形によって生じた格子欠陥の回復を電気抵抗測定によって調べた。80°K～400°Kにわたる等温焼鈍において、強圧延した試料では、200°Kに大きな電気抵抗の減少がみられた。等温焼鈍も含めてこのステージのギネティックスを詳しく調べた結果、活性化エネルギーとして 0.53 ± 0.05 eV、反応の次数として4がえられた。この結果は同様な測定を行った Cuddy⁴⁾ がこのステージの活性化エネルギーとしてえた値 0.55 eVと一致するが、時間則については異なっている。時間則の不一致は Cuddy の実験においては、このステージの前にある170°K附近のサブステージを消すための予備焼鈍が十分行われていなかったためと考えられる。このステージの温度範囲は中性子照射による電気抵抗測定⁵⁾ からえられたステージII B と一致しており、活性化エネルギーもほぼ等しい。これらからこの200°Kのステージは変形によって生じた点欠陥(多分 *dis-interstitial* か *dis-vacancy*) の消滅に対応するものとおもわれる。

実験方法： 試料はわれわれの研究室で精製した高純度鉄で、金属不純物は全部で4ppm以下、ガス不純物としてはCを17ppm含む多結晶板である。試料の結晶粒度は平均粗さ250μ程度で、ほぼ均一であった。変形は試料と圧延機のロールを液体窒素に浸した状態で行い、試料はすべて面積減少率で90%の圧延を与えた。

電気抵抗の測定は液体窒素温度(20.3°K)で行った。抵抗の測定結果は $\rho_{20.3}/\rho_{294}$ なる比で整理した。ここで、 $\rho_{20.3}$ は各焼鈍後20.3°Kで測定した試料の抵抗値であり、 ρ_{294} はこの試料を再結晶させ、変形によって導入された格子欠陥をとり除いた後の294°Kにおける抵抗値である。

このような比で表わすと、試料の寸法、形状に無関係な量として、格子欠陥の回復を表示できる。

実験結果：

〔1〕 圧延による電気抵抗の増加： 圧延による電気抵抗の増加の割合はFeでは他の金属における抵抗増加率に比べて小さかった。例えば、液体窒素中で、圧延率90%の圧延を行ったFeでは、 $11.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ しか抵抗の増加がみられなかったが、同じ条件で行った場合Niでは、 $4.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ の増加があった。他の金属についても表1にみるように、圧に比し増加率が大きいことが測定されている。

〔2〕 等温焼鈍曲線： 液体窒素中で90%圧延した試料を20°K毎に各1hr 80°K～400°Kにわたって焼鈍して、等温焼鈍曲線をお求めた。その温度に対する微分曲線を図1に示す。

図1にみられるように200°K附近に大きな回復のステージがある。このピークは170°K附近に肩の部分をもつが、これはサブステージが重なっているためとおもわれる。

〔3〕 200°Kのステージ： 200°Kのステージの回復のギネティックスを調べるため199°Kと222.5°Kで等温焼鈍を行った。なお、試料は圧延後、この等温焼鈍を行う前に、170°Kで1hrの予備焼鈍を

* 1968年3月10日 パリ大学理学部に受理された、理学博士論文の一部、この研究は金属化学研究センター(C.E.C.M.)において、Chaudron 教授、およびDimitrov 博士の指導によって行われたもので、既に文献1), 2), 3), に発表されている。

行い、サブステージの影響をとり除いた。求まった2本の199°Kと222.5°Kの等温焼鈍曲線から、同一の回復率をうる時間を比較すること(cross-cut法)によって活性化エネルギーを計算した。その結果回復率が35%以上では同じ値がえられ、それは 0.55 ± 0.05 eVであった。一方、勾配変化法(slope change法)からも活性化エネルギーを求めた。図1に測定した温度を矢印で示し、えられた値を表示した。これら2つの方法で求めた活性化エネルギーの平均値は 0.53 ± 0.05 eVとなるがこれがこのステージの回復の活性化エネルギーを与えるものと考えられる。

一方、上に述べた等温焼鈍曲線を $\log \log (\Delta \rho_0 / \Delta \rho)$ 対 $\log t$ の関係にプロットし直すと図2 a) がえられる。もしこの関係が直線としてえられるならば、等時焼鈍による電気抵抗の変化は次の(1)式に従っていることになる。

$$\Delta \rho_0 / \Delta \rho = A \exp \{-B t^{1/2}\} \quad (1)$$

ここで、 A , B は定数、 $\Delta \rho_0$ は退理全体での電気抵抗の減少量、 $\Delta \rho$ は初めから時間 t 迄の電気抵抗の減少量である。Cuddly⁴⁾ は我々と同様な測定を行い、200°Kのステージが(1)式に従うことを報告しているが、我々の結果は図2(a)にみるようにこの式に従わない。一方、今我々のえた等温焼鈍曲線を $\log (d(\Delta \rho)/dt)$ 対 $\log \Delta \rho$ でプロットし直すと図2(b)がえられる。図にみるように、両者は直線関係にあることがわかる。この直線の勾配は反応次数を表わすが、図からこの値は4と求まった。

考察

本実験では、強加工を行うことによって、加工度の小さかったこれまでの研究^{6), 7)} では顕著に認められなかった回復のステージが200°Kに現われることが明らかにされた。これは加工度の大きいところで実験することによって、主要な現象のみを明瞭にし、他の小さなステージをバックグラウンドに沈めてしまうことができたためであろう。

今認められたこの200°KのステージはMinier-Cassayre⁵⁾ が測定した液体窒素中で中性子照射したFeの電気抵抗の回復にみられるステージIIbと同じ温度範囲にある。また活性化エネルギーも中性子照射の場合が0.35~0.6 eVに対し、0.53 eVとその中間にある。Minier-Cassayre⁵⁾ は、電気抵抗の他、内部摩擦、磁気余効等の測定結果と考え合わせて、このステージIIbをdi-interstitial (またはdivacancy) の移動によるものとしているが、我々の場合もこの種の点欠陥の移動が200°Kの回復をもたらしているものと考えられる。

実験結果[3]のところで述べたCuddlyの結果⁴⁾ と我々の結果における時間則が異なることについては次のように考えられる。即ち、Cuddly⁴⁾ は170°Kのサブステージを消すための予備焼鈍を10 minしか行っていない、 $\Delta \rho_0$, $\Delta \rho$ として170°Kのサブステージのものを含んでいる可能性がある。このために偶々、(1)式に合う結果がえられたのかもしれない。さらに(1)式の適用について言及したいことは、これは、転位の応力場中におけるvacancyの移動の時間則を与えるものとして出されたものであるが、BalluffiとSeidman⁸⁾ が示したように、(1)式は非常に限られた条件でしか適用できないもので、実験結果がこの式に合うのはむしろ偶然であるといわねばならない。つまり、(1)式に合うことで、測定された現象が、転位の応力場中におけるvacancyの移動を示すものと断定することはできない。

文献

- 1) P. Merklen and O. Dimitrov: C. R. Ac. Sc. 965, 160 (1967).

- 2) P. Merklen and O. Dimitrov: Colloque Int. sur le fer de très haute pureté Session V [C.N.R.S., Paris, Sept. 1966] to be published in the Mem. Scient. de la Revue de Metallurgie.
- 3) P. Merklen; Thèse, Paris 1968, registered C.N.R.S. No. 1972.
- 4) L. J. Cuddy: Acta Met., 16, 93 (1968).
- 5) C. Minier-Cassayre; Thèse, Grenoble 1965.
- 6) A. Yoshikawa and M. Okamoto: J. Phys. Soc. Japan, 22, 996 (1967).
- 7) T. Oi and K. Sato: Trans. Japan Inst. Metals. 7, 32 (1966).
- 8) R. W. Balluffi and D. N. Seidman: Phil. Mag., 17, 843 (1968).
- 9) J. P. Touboul, et al.; Mem. Sci. Rev. Métal. 64, 489 (1967)
- 10) C. Frois: Acta. Met. 14, 1325 (1966)

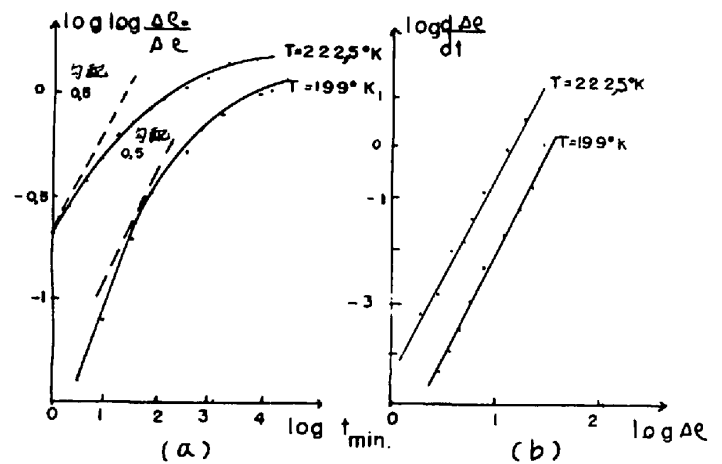
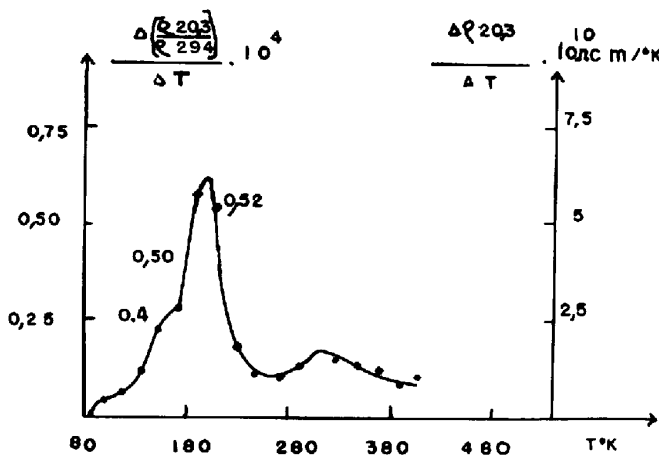


図1 77°Kで90%圧延したFeの電気抵抗の低温における等時焼鈍の微分曲線. 図中の数字は勾配の変化から求めた活性化エネルギー(eV)

図2 77°Kで90%圧延したFeの200°Kのステージの電気抵抗の等温焼鈍

$$\Delta \rho_0 = \rho_i - \rho_f, \quad \Delta \rho = \rho - \rho_f$$

ρ : 時間tにおける抵抗
 ρ_i : 170°K×1h 予備焼鈍後の抵抗の値(初期値)
 ρ_f : 252°K×1h 焼鈍後の抵抗の値(最終値)

表 1

金属	圧延温度	圧延率	$\frac{\rho_{20.3}}{\rho_{294}} \cdot 10^{-4}$	$\Delta \rho \quad \Omega \text{ cm}$
Fe	77°K	90 %	$115 \cdot 10^{-4}$	$11.2 \cdot 10^{-8}$
	294°K	90 %	$45 \cdot 10^{-4}$	$4.35 \cdot 10^{-8}$
Mo (9)	294°K	80 %	$181 \cdot 10^{-4}$	$10.2 \cdot 10^{-8}$
	294°K	50 %	$96 \cdot 10^{-4}$	$5.42 \cdot 10^{-8}$
Al (10)	77°K	96.5 %	$1010 \cdot 10^{-4}$	$26.9 \cdot 10^{-8}$
	77°K	91 %	$740 \cdot 10^{-4}$	$19.7 \cdot 10^{-8}$
	77°K	65 %	$356 \cdot 10^{-4}$	$9.48 \cdot 10^{-8}$
Cu	294°K	96 %	$218 \cdot 10^{-4}$	$3.63 \cdot 10^{-8}$
Ni	77°K	89 %	$648 \cdot 10^{-4}$	$45 \cdot 10^{-8}$
	77°K	64.5 %	$401 \cdot 10^{-4}$	$27.5 \cdot 10^{-8}$
	294°K	67.5 %	$150 \cdot 10^{-4}$	$10.3 \cdot 10^{-8}$