タンタルの焼鈍中に発生した転位ループ*

竹 山 太 郎** 高 橋 平七郎**

Taro Takeyama and Heishichiro Takahashi : Prismatic Dislocation Loops Generated in Annealed Tantalum. Rows of prismatic dislocation loops in tantalum were observed by means of thin-film transmission electron microscopy. These loops generated from precipitates in the test piece furnace-cooled from 1200°C and showed to lie in the $\langle 111 \rangle$ directions. It is considered that these loops are produced by the volume difference between the matrix and precipitates and that the difference results from rapid growth of the precipitates during cooling. These rows consist of dislocation loops, thus, showing a small tapering with a distance from each precipitate. These dislocation loops are not observed in the as-quenched and aged specimen. The amount of the critical resolved shear stress to move the loop seems to be consistent with the theory of Bullough and Newman. The value agrees fairly well with that for slip.

(Received September 20, 1969)

I. 緒 言

転位ループが析出物や介在物のまわりなどから熱的, あ
るいは体積変化によって発生するいわゆるプリズマテック
なバンチング現象については, すでに多くの研究者によっ

て報告がなされてきた. すなわちイオン結晶⁽¹⁾をはじめと
してモリブデン⁽²⁾, 銅⁽³⁾および鉄⁽⁴⁾⁽⁵⁾などについて, 転位

- (1) A. S. Parasnis and J. W. Mitchell : *Phil. Mag.*, **4** (1959), 171.
- (2) A. Lawley and J. D. Meakin : *Phil. Mag.*, **9** (1964), 737.
- (3) R. S. Barnes and D. J. Mazey : *Acta Met.*, **11** (1963), 281.
- (4) W. Carrington, K. F. Hale and D. McLean : *Proc. Roy. Soc.*, **A 259** (1960), 203.

** 北海道大学工学部附属金属化学研究施設 (Metals Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

* 1969年3月本会東京大会に発表

ループの発生ならびにその機構に関する研究が進められてきた。とくに連続して存在する転位ループの配列から、Bullough, Newman⁽⁶⁾はこれら転位ループを動かすに必要な臨界剪断応力に関して理論的な取り扱いを試みている。

著者らは市販タンタルについて、焼鈍したのち炉中冷却する過程で、含有する不純物の析出成長によって発生する転位ループについて透過電子顕微鏡で観察した結果について報告する。

II. 実験方法

1. 試料および熱処理

実験に用いた試料は、ビーム溶解した市販のボタン状タンタルである。その組成を Table 1 に示す。おもな不純物元素として酸素を 0.11 wt% 含有している。純度は約 99.8 wt% である。この試料を冷間圧延によって約 100 μ

Table 1 Initial chemical composition of the specimen (wt%)

H	O	C	N	Ni	Fe	Si	Cr	Nb	Cu	Ti
0.001	0.11	0.023	0.001	0.003	0.011	0.001	0.002	0.009	0.002	0.003

の厚さにしたのち、幅 5 mm × 長さ 40 mm の短冊形に切断し、真空度約 5×10^{-6} mmHg で不透明石英管に封じ込んだ。

試料は 1200°C で 1 時間焼鈍し再結晶させたのち毎分約 15°C の冷却速度で炉中冷却したもの、および 1200°C から 500°, 600°, 700° および 800°C の各温度まで炉冷しそれぞれの温度から氷水中に急冷したものである。さらに、一部の試料は 1200°C から氷水中に急冷したのち 700°C で 12 時間等温焼鈍して不純物による析出物を十分成長させてから焼鈍温度より炉中で徐冷および急冷処理した。これら各種の熱処理で試料中に形成した析出物の近傍に発生する転位組織については JEM 6 AS 型電子顕微鏡を用い加速電圧 100 kV で観察した。

2. 電顕薄膜試料の作製

熱処理した試料は 3×4 mm² の大きさに切断し電解研磨によって電子顕微鏡用薄膜試料を作成した。電解条件⁽⁷⁾は次の通りである。電解液は硫酸 1 容、フッ酸 1 容、水 3 容の混液を使用した。電流密度は約 1.7 A/cm² で研磨温度は約 35°C、研磨時間はほぼ 5 分である。

III. 実験結果

1. 炉冷処理

Table 1 に示したように試料には不純物として酸素が最初から非常に多く含まれている。しかし、1200°C から氷水

中に急冷した場合は Photo.1 に示すように不純物の析出物はほとんど観察されない。一方、炉冷した試料には多くの不純物による析出物が粒界および粒内に認められる。さらに、これら析出物の周囲には転位ループや複雑な形状を示す転位が分布している。Photo.2 は 1200°C から常温まで炉冷したときの組織である。最初から存在している転位上には析出物が優先的に形成され、これら析出物から転位ループの発生がみられる。その大きさは約 800 Å である。また、素地中の析出物から発生した転位ループおよびヘリカル転位の一例を Photo.3 に示す。試料面はほぼ (111) 面であり、三つの $\langle 112 \rangle$ 方向に転位ループが並んでいる。これらループは析出物からもっとも遠い、小さいものが最初に形成され順次あとから発生する転位ループによって押し出されたと思われる。転位ループの径は析出近傍のものほど大きく、形状は複雑である。このループの内側に試料

Photo.1 Structure of as-quenched tantalum

Photo.2 Furnace cooled from 1200°C.
Rows of dislocation loops generated from preferred precipitates on dislocation lines

(5) 茅野：金属学会誌，31 (1967)，310.

(6) R. Bullough and R. C. Newman：Phil. Mag., 5 (1960)，921.

(7) 竹山，八戸，佐藤：J. Electron Microscopy, 15 (1960)，269.

傾斜によって積層欠陥によるフリンジコントラストは認められない。

このような規則的に並んで形成される転位ループについて BCC 金属における完全転位の可能なバーガースベクトルを $a/2 \langle 111 \rangle$ として (a は格子定数) 発生転位のバーガースベクトルの決定を試みた。すなわち、転位コントラストは $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ のとき消失することから、Photo.4 (a)~(c) に示すごとく (111) 面上の同一視野について傾斜により反射面を変えて観察した。Photo.4 (a) は (10 $\bar{1}$) 反射が強く、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に並んでいる転位コントラストは弱い。同様に強い反射面として (01 $\bar{1}$) を用いたときの組織を Photo.4 (b) に示す。 $[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向の転位像が消失しつつある。また、Photo.4 (c) では反射面が (1 $\bar{1}0$) で、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に並んでいる転位列の像がほとんど消失している。このような転位コントラストの消失条件は Table 2 に示す。(111) 面上の $[\bar{1}2\bar{1}]$

方向に平行している転位は $\pm a/2 [\bar{1}\bar{1}1]$ なるバーガースベクトルの転位ループである。同様に $[2\bar{1}\bar{1}]$ に対応する転位は $\pm a/2 [\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に平行な転位ループは $\pm a/2 [11\bar{1}]$ なるバーガースベクトルをもっている。また、これら転位ループは投影面(写真)上で楕円形を示しており、試料面とループの存在する面との傾きを考慮すると各々のループは同一の中心軸をもった刃状転位ループと考えられる。

次に転位ループが炉冷中いかなる温度範囲で発生するかを知るため 1200°C から炉冷した試料を途中の 800°~500 °C の温度から急冷した組織を観察した。Photo.5 は 1200 °C から 800°C まで約 10 分間で炉冷したのちただちにその温度から急冷したときの組織である。析出物はあまり大きく成長していない。また、観察される転位ループの数も非常に少ない。このことは不純物の析出に要する時間が短く、

Photo.3 Furnace cooled from 1200°C.
Rows of dislocation loops generated from precipitates. Foil plane parallel to (111)

Photo.5 Dislocation structure, furnace cooled from 1200°C to 800°C then quenched into iced water

Photo.4 Three micrographs are taken with different type reflections using a goniometer stage and rows of dislocation loops become invisible when $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$. (a), (b) and (c) are reflection of (10 $\bar{1}$), (01 $\bar{1}$) and (1 $\bar{1}0$) respectively

Table 2 Values of $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ for Burgers vector determination

Possible $\mathbf{b}$	Beam// $[\bar{1}11]$		
	$\mathbf{g} = (1\bar{1}0)$	$\mathbf{g} = (10\bar{1})$	$\mathbf{g} = (01\bar{1})$
$\pm a/2 [111]$	0	0	0
$\pm a/2 [\bar{1}\bar{1}1]$	∓ 1	∓ 1	0
$\pm a/2 [11\bar{1}]$	± 1	0	∓ 1
$\pm a/2 [\bar{1}1\bar{1}]$	0	± 1	± 1

さらにこの温度での不純物固溶限が相当大きく、十分に析出物の成長がなされないためであろう。炉冷温度を 600°C まで低下したときの組織を Photo.6 (a), (b) に示す。Photo.6 (a) で観察されるごとく、800°C までの炉冷のときよりもループは大きく、転位ループ列が多数観察される。Photo.6 (b) は転位上に優先析出した析出物から発生したループを示している。Photo.7 (a), (b) は 1200°C から 500°C まで約 35 分間で炉冷したときの組織であり析出物による転位ル

(a) generated from precipitates in the matrix

(b) generated from preferred precipitates on dislocations

Photo.6 Rows of dislocation loops, furnace cooled from 1200°C to 600°C then quenched into iced water

(a) generated from precipitates in the matrix

(b) generated from preferred precipitates on a grain boundary

Photo.7 Rows of dislocation loops, furnace cooled from 1200°C to 500°C then quenched into iced water

ープの発生は一層顕著である。Photo.7 (b)は結晶粒界上の析出物から生じた転位ループ組織である。粒界における析出物はとくに成長が早いため析出物は大きく、発生する転位ループもまた大きい。さらに、最初に形成された転位ループ上にはすでに小さい析出物が観察される。このように炉冷中の試料に観察される転位ループのほとんどは1200°Cから500°Cの温度範囲で析出物の急激な成長過程で次々と押し出されたものであろう。したがって、最初に発生した転位ループの径は小さく、析出物の成長とともに次第に大きくなっている。転位ループの形状は円形の他にPhoto.7 (a)に示すごとく析出物の形に類似した形状をしばしば示す。また、炉冷途中で観察した転位ループの配列はループの移動過程にあり、必ずしも安定な整った並び方をしていない。

2. 時効処理

転位ループが析出物の急速な成長過程で発生することは前述のとおりであるが、等温時効中の析出物の成長につれて、転位ループ発生があるかどうかを観察した。

1200°Cの焼鈍温度から氷水中に急冷し、700°Cで12時間時効したときの組織をPhoto.8に示す。時効中に不純物は大きく成長した析出物として認められる。しかし、炉

Photo.8 Structure of aged specimen, solution treated at 1200°C then quenched into iced water and aged for 12 hr at 700°C

冷過程で観察されたような転位ループはほとんど観察されない。このことは時効による析出物の成長が非常に遅く、析出物と素地との体積変化の相違による歪の蓄積も緩慢なため析出物の成長に伴って発生した転位はパンチングによる転位ループと異なったもの、たとえばすべり転位となるなどの理由によって、転位ループ形成のパンチング効果が弱まり、ループ発生に至らなかったのではないかと推定される。また、このように成長した析出物は急冷処理を行な

ったときも転位ループを発生しにくいとみられ、わずかに析出近傍に不規則な転位のみが観察される。

IV. 考 察

析出物からの転位ループ発生機構に関しては Jones⁽⁸⁾ は冷却中に析出する不純物と素地との間で発生する熱膨張差によって生ずる熱応力を緩和するために析出界面からのパンチングによってプリズマチックな転位ループあるいはヘリカル転位が形成されることを示している。本研究においても同様に、炉冷過程で転位ループの発生を観察した。この転位ループの発生に必要な応力として熱膨張差によって生ずる熱応力は一つの有効な応力源となっていると考えられるが、著者らは炉冷に伴う析出物の成長による急激な体積変化にもとづく集中応力が重要な因子になっていると考える。このことは Photo.3 や 7(a) などに示すごとく、転位ループはほとんど炉冷中に発生し、析出物の成長につれて転位ループの大きさは徐々に大きくなり、また、ループの形状は析出物の形と類似していることなどから考察される。このように素地と析出物との間に発生する体積変化による応力集中はパンチングによる転位ループ発生に対し熱応力よりも一層効果的に作用している。しかし、Photo.8 に示したごとく等温時効過程ではゆっくりとした体積変化の途中で転位ループとは別のすべり転位などが発生し、応力が緩和されるため転位ループ発生に必要な十分な応力集中を得がたいため転位ループの発生はほとんど期待できない。また、析出物の存在する試料を急冷したとき、素地との間の熱膨張差で転位ループの発生が考えられるが、本研究試料では急冷による場合も析出物の周囲に転位ループは観察されなかった。これについては主として析出物と素地との間の熱膨張差があまり大きくないためと考えられるが本研究からは明らかにできない。しかし、いずれにせよ熱応力によるパンチングは本研究試料では余り効果的でないと思われる。

炉冷過程に観察される転位ループは温度の降下につれ、1200°C でほとんど固溶していた不純物(主として酸素と思われる[†])の析出成長の過程で発生し、そして、これら転位ループは 500°C 以上の高い温度ですでに形成されている。

転位ループ列が析出物から遠ざかるにつれ、ループ径をしないで小さくする配列に関し、Barnes⁽³⁾は融点直下から急冷した銅について観察している。彼らはループ列がその径を変化する理由として、ループの移動過程で原子空孔を吸収する結果、ループの径をしないで小さくすることを示している。しかし、本研究では炉冷処理中に形成される転位ループ列の変化はループの移動過程で一定の空孔を

吸収し連続的にループの大きさを減少させるためと考えるよりも、炉冷過程で連続的に成長する析出物の寸法変化によって転位ループ径が変化したループ配列をもたらすと考えられる。

次に、析出物からのパンチングによって次々と押し出される転位ループの移動に必要な臨界剪断応力の算出について Bullough, Newman⁽⁶⁾ が理論的に取り扱っている。すなわち、10 個の転位ループが一方向に並んだときこれらループの平衡な配列は各々のループに対し隣接するループによる剪断応力がループを移動させるに要する臨界剪断応力に等しくなったときに達せられると考え、この剪断応力を次式で与えている。

$$\tau_{crit} = Vb\mu/4\pi r(1-\nu) \quad (1)$$

ここで V は次元のないパラメーター、 r は転位ループの半径、 ν はポアソン比、 μ は剛性率を示す。

Fig.1 は Bullough らのデータにもとづいて ($V=0.25$

Fig.1 Plot of loop spacing ratio against loop number, solid curves show the theoretical values

および $V=0.5$ に関して) ループの直径 ($2r$) に対するループ間隔 (x) の比とループ番号 (ρ_i) との関係を示した。ここで析出物からもっとも離れたループ間番号を (ρ_0) (ループ位置 1 と 2 の間) とし、析出物に近づくにつれ $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4 \dots \rho_i$ とする。

Fig.1 に本研究で得られた 10 個のループ列についての結果を併記して示した。図からわかるように各ループについて $x/2r$ は $V=0.5$ の曲線にほぼ一致している。しかし、析出物から遠い転位ループは $V=0.5$ の曲線からずれて、 V の高い値の側に移動している。すなわち (1) 式から τ_{crit} は大きい値となる。このことは最初に生じた転位の方が冷却過程で時効される結果、転位ループが固着され、転位ループの移動に要する見かけの剪断応力を高くしていることを示すものと思われる。

ここで本研究結果から転位ループの平均半径は約 $r \approx 570 \text{ \AA}$, $b = 2.86 \text{ \AA}$, $V = 0.5$ および $\nu = 1/3$ として (1) 式から臨界剪断応力は $\tau_{crit} \approx 3.0 \times 10^{-4} \mu$ となる。いまタンタルの剛性率を $\mu = 8.3 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ とし⁽⁹⁾、また、タンタルの単

(8) D.A.Jones and J.W.Mitchell: Phil.Mag., **3**(1958), 1.

† E. Gebhardt and H. D. Seghezzi: Z. Metallk., **50** (1959), 521 によれば Ta 中の O の固溶度は 1300°C で 4.2 at%, 700°C で 1.5 at% である。

(9) L.Mordike: Z. Metallk., **53**(1962), 586.

結晶の引張り変形から⁽¹⁰⁾求めた $\langle 111 \rangle$ 方向の臨界剪断応力を約 5 kg/mm^2 (変形温度約 250°C において) を用いると $\tau_{\text{crit}} \approx 6.0 \times 10^{-4} \mu$ となる。この値は式(1)で求めた実験結果と良い一致を示している。それゆえ、析出物から発生するプリズマテック転位ループが引張り変形過程で移動する転位と同一すべり面および、すべり方向をもつと考えるならば上述の臨界剪断応力の値の一致は適当と思われる。

V. 結 言

以上の実験結果および考察から次の事がまとめられる。

(1) 転位ループは不純物の析出物からパンチングによっ

て形成される。このパンチングが効果として、析出物の成長にともなう体積変化がおもな因子である。

(2) 析出物の成長過程で転位ループは形成され、成長の初期に発生したループ径は一般に小さく、析出物の成長が進行するにつれしだいにループも大きくなる。

(3) プリズマテック転位ループは $a/2 \langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルをもつ刃状型転位である。

(4) 転位ループの多くは 500°C 以上の高い温度で発生している。転位ループの移動に要する臨界剪断応力は Bullough, Newman の理論で説明できる。

(10) L. Mordike : Z. Metallk., 51 (1961), 587.