Au の回復と再結晶における熱電能の変化

永 倉 和 郎*

Kazuo Nagakura : The Change in Thermo-Electric Power on Recovery and Recrystallization of Gold. High purity gold wires were recovered and recrystallized after cold-working of 10~88%, and the changes in electrical resistivity($\Delta\rho$) and thermo-electric power (ΔS) with the structural change were compared by using the Nordheim-Golter relationship at -30°C .

The characteristic value of $\Delta S/\Delta\rho$ for the vacancies was calculated to be $-0.65\pm 0.2\text{ V/deg } \Omega\text{ cm}$ from the result of the recovery in the vicinity of room temperature.

The $\Delta S/\Delta\rho$ value for the dislocations was $+0.74\pm 0.07\text{ V/deg } \Omega\text{ cm}$ as obtained from the results of the work-hardening and recrystallization in the lower deformation range up to 60%.

Moreover, the $\Delta S/\Delta\rho$ value in the early stage of recrystallization in the higher deformation range over 60% decreased to a value of $+0.45\pm 0.06\text{ V/deg } \Omega\text{ cm}$ which was lower than that for the dislocations.

From the above facts, it seems most probable that the formation of stacking faults results in the decrease of the $\Delta S/\Delta\rho$ value.

(Received December 7, 1972)

I. 緒 言

金属の塑性変形中に生成した種々の格子欠陥, すなわち, 転位, 空孔, 積層欠陥などの挙動についての多くの研究が電気比抵抗の変化を測ることによって行なわれている^{(1)~(5)}.

他方, 熱電的性質は含有されている合金元素^{(6)~(9)}や格子欠陥^{(10)~(12)}の種類の特色を示すので, その測定は金属および合金の性質変化の原因についての知識を深める手段として有効であると考えられるが, この分野の研究はまだ充分でないように見受けられる.

Begemann と Van Der Wekken⁽¹²⁾は変形した Au の回復中の熱電能と電気比抵抗の変化, (ΔS)および($\Delta\rho$)を測って, 比 $\Delta S/\Delta\rho$ として $-1.2\pm 0.4\text{ V/deg } \Omega\text{ cm}$ を得て, この値を Huevener⁽¹¹⁾による凍結空孔の実験結果から得た値 -0.90 ± 0.03 と比較して, $\Delta S/\Delta\rho$ は格子欠陥の種類について一定の値を持つものであることを報告している.

また, 著者ら⁽¹⁰⁾は, Au の凍結空孔の $\Delta S/\Delta\rho$ 値として $-0.84\pm 0.08\text{ V/deg } \Omega\text{ cm}$ となることを報告した.

今回は, 高純度の Au の変形, 回復および再結晶の過程において生成または消滅する空孔および転位の $\Delta S/\Delta\rho$ 値を求めた. また, 再結晶の過程における $\Delta S/\Delta\rho$ 値の変化から, 変形によって生成した格子欠陥の種類について得られた二, 三の知見について報告する.

II. 実 験 方 法

1. 試 料

試料は 0.200mm 直径, 100mm 長さの純度 99.999 wt% の Au の多結晶線を使用した. アルゴンガス中で 700°C 30 min 間焼鈍した. 試料の平均結晶粒径は 20 ミクロンであった.

回復および再結晶の熱処理はパラフィン浴中で 25°C から 200°C の温度範囲で行ない, その温度変動は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であった. 熱処理中の酸化や汚染によって電気抵抗および熱電能が変動することは認められなかった.

2. 熱電能の測定

熱電能測定用の熱電対の一方は加工および熱処理を施した試料で, 他方は試料と同一材を焼鈍した標準線を用い

* 群馬大学工業短期大学部(Gumma Technical Junior College, Kiryu)

(1) J.H. Smith and M.B. Bever : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 880.

(2) L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves, M.H. Loretto and C.W. West : Acta Met., **8**(1960), 797.

(3) L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves and M.H. Loretto : Phil. Mag., **6**(1961), 807.

(4) L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves and M.H. Loretto : Phil. Mag., **7**(1962), 115.

(5) H.I. Dawson : Acta Met., **13**(1965), 453.

(6) R.P. Crisp, W.G. Henry and P.A. Schroeder : Phil. Mag., **10**(1964), 553.

(7) W. Köster and H.P. Rave : Z. Metallk., **55**(1964), H 12, 750.

(8) 永倉和郎 : 材料科学, **5-1**(1968), 37.

(9) 永倉和郎 : 材料科学, **5-2**(1968), 90.

(10) 永倉和郎, 栗野 : 材料科学, **8-6**(1971), 283.

(11) R.P. Huevener : Phys. Rev., **135**(1964), A 1281.

(12) S.H.A. Begemann and C.J. Van Der Wekken : Acta Met., **15**(1967), 1461.

Fig. 1 Details of the specimen holder

た。Fig. 1 に示すように、試料と標準線は 120×40 mm の鉄製の保持具上の磁製ターミナルに固定した。導線は試料と同じ純度を持ち、0.100 mm 直径の Au 線で、使用に先立って焼鈍し、試料に点溶接した。試料保持具は二つの部分に分離して、標準線部分を試料の部分から取外しができるようにしたので、標準線は試料を取扱っているときに生ずる変形や汚染から清浄に保守することができた。また、試料および標準線は操作中の変形などを防ぐために、細い磁製棒に取付けて保護した。

測定中に試料保持具の下側(e と d のターミナル)は -78.3°C (ベンジン-ドライアイス混合液) に一定に保ち、上側(b と c のターミナル)は室温に保った。接続点の温度差による誤差を少なくするために、ベンジン-ドライアイス混合浴は空気泡で攪拌した。また、b と c のターミナルは不揮発性油につけて、室温で空気を吹きつけて一定温度に保った。b と c のターミナル間に発生した電位差は直流電位差計 P-7 B と電子式検流計 Type 2709 (横河電機製) とを組合せて測った。

熱電対の両ジャンクションを一定温度 T と T_0 に保ったときに、発生する起電力($E(T)$)はつぎのようになる⁽¹³⁾。

$$E(T) = \int_{T_0}^T (S_s - S_a) dT, \quad T > T_0 \quad (1)$$

ここに、 S_s と S_a はそれぞれ試料と標準線の特性熱電能である。さらに、比較的高温度における熱起電力は近似的に次式のようになる⁽¹⁴⁾。

$$E(T) \approx \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2 \quad (2)$$

ここに、 α と β は熱電対の材質による定数である。

本研究での熱電能の測定条件は $T = T_1$ と T_0 で、それぞれ室温(17~18°C)と -78.3°C であるので、発生する熱起電力 E は、

$$E = \alpha(T_1 - T_0) + \beta(T_1 - T_0)^2 \quad (3)$$

となる。また、 T_1 と T_0 の中間温度 $(T_1 + T_0)/2$ における $E(T)$ の温度勾配は、(2)式を微分して、(3)式から次式を得る。

$$\left(\frac{dE(T)}{dT} \right)_{(T_1+T_0)/2} = \{\alpha + 2\beta(T - T_0)\}_{(T_1+T_0)/2} \\ = \alpha + \beta(T_1 - T_0) = \frac{E}{(T_1 - T_0)} \quad (4)$$

添字 $(T_1 + T_0)/2$ はその温度における値(本実験では -30°C)を意味する。

格子欠陥を含む試料と焼鈍試料との間の熱電能の差 ΔS は、(1)式から、(4)式を考慮して、温度 $(T_1 + T_0)/2$ において、

$$\Delta S = (S_s - S_a)_{(T_1+T_0)/2} = \left(\frac{dE(T)}{dT} \right)_{(T_1+T_0)/2} \\ = \frac{E}{(T_1 - T_0)} \quad (5)$$

を得る。(5)式から、 ΔS は中間温度 $(T_1 + T_0)/2$ における熱電能の焼鈍状態からの変化であり、発生した熱起電力 E を両ジャンクションの温度差で割って得ることができる。

(2)式が本研究の条件下で成立しているかどうかを確かめるために、加工度 78% および 36% の試料について、温接点を常温(17°C)に保持し、冷接点温度を -78°C から常温まで変化せしめて、熱起電力($E(T)$)を測った結果を Fig. 2 に示す。曲線は低温でわずかに勾配が低下するが、測定温度範囲内ではほとんど直線を示し、-30°C における温度勾配(ΔS)を求めたところ、78% および 36% 加工の場合にそれぞれ $+2.9 \times 10^{-2} \mu\text{V}/\text{deg}$ および $+1.4 \times 10^{-2}$ となった。(5)式から E を $(T_1 - T_0)$ で割って得た値は、そ

Fig. 2 Thermo-e.m.f. vs. cold junction temperature curves for 36% and 78% deformation. Hot junction was held at room temperature (17°C). The specimens were heated at 60°C for 10 min after deformation

(13) N.F. Mott and H. Jones : *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, (1936), 309.

(14) Z.B. Henry Semat : *Fundamentals of Physics*, 2 (1957), 517.

れぞれ $+2.86 \times 10^{-2}$, $+1.15 \times 10^{-2}$ であり、二つの測定法の差は測定誤差の範囲内であった。

ΔS の符号は高温ジャンクションにおいて、標準線から試料に電流が流ればプラスと定義し、逆の電流のときマイナスとする。 ΔS の測定精度は約 $\pm 5 \times 10^{-3} \mu V/\text{deg}$ であった。

3. 電気抵抗の測定

電気比抵抗の測定は熱電能の測定と同時に進んだ。試料保持具に取付けた試料をベンジン-水の混合液中に漬け、モーター駆動の羽根で攪拌することにより $0 \pm 0.01^\circ\text{C}$ の温度に保った。測定は電位差計法で行ない、測定電流は 30 mA の直流である。電圧測定の試料長さは約 70 mm であり、その長さは回復および再結晶の熱処理中においても一定に保たれたので、比抵抗の測定の精度は約 $3 \times 10^{-3}\%$ であった。 -30°C における試料の比抵抗 ($\rho_{s(-30)}$) は 0°C における値 ($\rho_{s(0)}$) と焼鈍試料の比抵抗の温度係数 $8.68 \times 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm}/^\circ\text{C}$ から計算した。

III. 実験結果

1. 回復

焼鈍した試料を -30°C で 11.5% の引張変形を与え、直ちに $25 \sim 80^\circ\text{C}$ 2.5 min で等時加熱して回復せしめた。Fig. 3 に示すように、比抵抗は加熱温度とその時間が大きくなるにつれて減少する。他方、熱電能は逆に上昇する。

Dawson⁽⁵⁾や Begemann⁽¹²⁾らは低温で加工した Au の回復の第Ⅲ過程は $-10 \sim +80^\circ\text{C}$ の温度範囲で起こり、加工によって生成した空孔の移動消滅による変化であることを

Fig. 3 The changes in ΔS and $\rho_{s(0)}$ in the process of recovery of gold with a heating duration of 2.5 min after deformation of 11.5% at -30°C

述べている。この実験における変化は、その温度範囲が室温から $+80^\circ\text{C}$ であり、回復の第Ⅲ過程の中期から後期に対応するものと考えられる。

2. 再結晶

試料は焼鈍後室温の圧延により厚み減少で 36 から 88% の加工を施した後、回復の影響を除去するために、Fig. 3 の実験結果にしたがって、 60°C で 10 min 間パラフィン浴中で加熱した。再結晶の加熱はパラフィン浴中で行い、60 から 200°C の温度範囲で 5 min 間行なった。

Fig. 4 The variations of hardness, $\rho_{s(0)}$ and ΔS of gold with temperature in the process of recrystallization at the various deformation ratios. Heating duration, 5 min

Fig. 4 に示すように、回復後の ΔS , $\Delta\rho$ および硬さは加工度とともに増大し、再結晶の過程とともに減少する。この再結晶の初期は核生成期であり、次いで1次再結晶としての結晶粒界の移動が行なわれるが、図の変化曲線はこの両者を含んでいる。

IV. 考 察

稀薄な溶質原子⁽⁶⁾⁽⁷⁾や格子欠陥⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾を含む金属に対して、Nordheim-Gorter の式(G-N の式)⁽⁶⁾⁽¹⁵⁾と呼ばれる次の関係式がデバイ特性温度 (Au 164°K)⁽¹⁶⁾以上の温度で成立する。 ρ_i を電子散乱体 i の成分による比抵抗への寄与、 S_i をその特性熱電能とすると、結果として総計の熱電能 (S)は次のように書くことができる。

(16) American Institute of Physics (D. E. Gray) : *American Institute of Physics Handbook*, MacGraw-Hill Book Co., (1957), 4-48.

(15) A. V. Gold, D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson and I. M. Templeton : *Phil. Mag.*, **5**(1960), 765.

$$S = \frac{\sum_i \rho_i S_i}{\sum_i \rho_i} \quad (6)$$

この実験の場合に、散乱の主因は冷間加工によって生じた格子欠陥と格子の熱散乱とで考えられるので⁽⁶⁾、(6)式は次のようになる。

$$S_s = S_a \left(\frac{\rho_a}{\rho_s} \right) + S_D \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_s} \right) \quad (7)$$

ここに、 ρ_s は塑性変形によって発生した格子欠陥を含む試料の比抵抗であり、 ρ_a は少量の格子欠陥や結晶粒界を含んでいる標準線のものである。 $\Delta \rho$ は欠陥の増加による比抵抗の増加、 S_D は欠陥の特性熱電能である。

Matthiessen の法則が、この場合に成立つとすると、次式を得る。

$$\rho_s = \rho_a + \Delta \rho \quad (8)$$

問題とする温度は式(5)から -30°C であり、また $\Delta \rho$ の温度依存性は小さいと考えられるので、(7)式は次のように書くことができる。

$$\Delta S = (S_s - S_a)_{(-30)} = (S_D - S_a)_{(-30)} \frac{\Delta \rho}{\rho_{s(-30)}} \quad (9)$$

添字 (-30) は -30°C における値を意味する。

格子欠陥による $\rho_{s(-30)}$ の最大変化量は、この実験では4%より少なかったので、式(9)から近似的に次式をうる。

$$\frac{\Delta S}{\Delta \rho} \div \frac{(S_D - S_a)_{(-30)}}{\rho_{a(-30)}} \quad (10)$$

比 $\Delta S/\Delta \rho$ は金属および合金の性質変化の原因となる電子散乱の種類の特徴によってきまる定数となる。

1. 回 復

回復による ΔS と $\Delta \rho$ の最大変化量は、Fig.3に示すように、それぞれ $-0.32 \times 10^{-2} \mu\text{V}/\text{deg}$ と $+0.51 \times 10^{-2} \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、それぞれの回復温度に対する測定値から得た ΔS と $\Delta \rho/\rho_{s(-30)}$ の値は、式(9)の直線関係を満足し、回復の $\Delta S/\Delta \rho$ 値は $-0.63 \pm 0.2 \text{ V}/\text{deg} \Omega\text{cm}$ となった。この値はAuを急冷して生成する凍結空孔に対する永倉と栗野の -0.84 ± 0.08 ⁽¹⁰⁾、Huevenerの -0.90 ± 0.03 ⁽¹¹⁾、Polakの -0.75 ± 0.02 ⁽²⁰⁾、またBegemannらの加工硬化の回復による値 -1.2 ± 0.4 ⁽¹²⁾とおよそ一致した。

以上のことから、常温近傍における回復による抵抗率と熱電能の変化の原因は冷間加工によって生成した空孔の移動消滅に帰すことができよう。

2. 再 結 晶

再結晶に対する ΔS と $\Delta \rho/\rho_{s(-30)}$ の間の関係：すなわちNordheim-Gorterのプロット(G-Nプロット)をFig.4をもととして式(9)から計算してFig.5に示す。

図の原点は $\rho_{a(-30)} = 1.750 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\Delta S = 0$ の焼鈍された基準状態を示す。変形した状態のプロットは正の座標上に

Fig.5 Nordheim-Gorter's plots for the process of recrystallization of gold at various deformation ratios

位置し、再結晶の進行とともに原点に近づく。

G-Nプロットの勾配から、再結晶の過程に二つの異なった型式が観察される。その1型(Type 1)は60%以下の低加工範囲の加工硬化および再結晶において現われるもので、図の原点を通る共通の直線となり、その直線の勾配は $+1.3 \mu\text{V}/\text{deg}$ であった。他の型(Type 2)は78%と88%の高加工範囲の再結晶の初期に現われるもので、それぞれのG-Nプロットは同一直線にならないが、直線の勾配は共通の値 $+0.83 \mu\text{V}/\text{deg}$ を持っている。

(1) 加工度60%以下のG-Nプロット

加工度36%および58%のG-Nプロット(Type 1)にみられるように、核生成期および結晶粒成長期全範囲にわたって同一の直線関係にしたがう。このことは全期間を通して電子散乱原因としての転位が消滅する過程として理解することができる。それゆえ、この直線から転位に対する $\Delta S/\Delta \rho$ 値として $+0.74 \pm 0.07 \text{ V}/\text{deg} \Omega\text{cm}$ を得た。

(2) 加工度60%以上のG-Nプロット

加工度78%と88%の再結晶の初期のG-Nプロット(Type 2)から $\Delta S/\Delta \rho$ 値として $+0.46 \pm 0.06 \text{ V}/\text{deg} \Omega\text{cm}$ が得られた。この値は上述の転位の $\Delta S/\Delta \rho$ 値よりかなり低い値であり、このことから60%以上の高加工範囲で生成する格子欠陥は低加工範囲で生成するものと、その種類あるいは分布状態が異なっていることが推定される。

Au, Ag, Cuなどのような積層欠陥の形成エネルギーの低い金属においては、塑性変形中に積層欠陥が生成し、その量は塑性ひずみの増加とともに大となり⁽¹⁷⁾、また、それらの安定性を増すような合金元素⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾の量の増加とともに大となることが知られている。

(18) W.E.Warren and E.P.Warekois : Acta Met., **3** (1955), 473.

(19) H.M.Otte and D.O.Welch : Phil.Mag., **9**(1964), 299.

(17) 日本金属学会編：格子欠陥と金属の機械的性質，丸善，(1967)，181.

Au 中の空孔の $\Delta S/\Delta\rho$ は先の著者ら⁽¹⁰⁾ やその他⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ ⁽²⁰⁾ によって報告されているように負であり、また上述のように転位では正であるから、原子空孔型の積層欠陥はその原子配列を考えると、両者の中間の値を持つように予想することができよう。Polak⁽²⁰⁾ は Au の凍結空孔を焼鈍することにより生成する積層欠陥四面体(原子空孔型)の $\Delta S/\Delta\rho$ 値として -0.29 ± 0.01 V/deg Ω cm を得ているが、この値は上に述べたように、ほぼ空孔と転位の値の中間に近い値である。転位から生じた原子空孔型の平板状の積層欠陥においてもおよそこの値に近いものと思われる。塑性変形によって生成する積層欠陥は量的に原子空孔型が格子間原子型よりも優勢である⁽²¹⁾ ので、高加工範囲における G-N プロットの異常は積層欠陥が形成され、その結果、 $\Delta S/\Delta\rho$ 値が低下するものと考えることができる。

(3) 再 結 晶

Bailey⁽²²⁾ は、Ag の再結晶過程を電子顕微鏡によって直接観察した結果、低加工範囲においては、加工前に存在した結晶粒界の張出しによって転位密度の少ない結晶粒の核が発生し、続いてその結晶粒界が転位密度の高い組織内に移動することにより、また、高加工範囲においては、加工組織は極めて転位密度の高いセル構造を持ち、再結晶の初期に転位は再配列して sub-grain の境界を形成し、この境界が転位密度の高い領域に移動することによって再結晶が進行すると述べている。

積層欠陥は転位密度の高い領域に多く存在するが、再結晶はこのような内蔵エネルギーの高い領域では速く進行する。おそらく sub-grain の形成あるいは成長の初期過程で

転位とともに積層欠陥が消滅するものと考えてよいであろう。

それゆえ、高加工範囲の再結晶の初期に起る 2 型の過程は、転位とともに積層欠陥の消滅する過程であり、後期の 1 型の過程は主として転位が消滅する過程と考えられる。

この 2 型の過程は 78% 加工においては $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲で起り、つづく 1 型の過程は $120 \sim 200^\circ\text{C}$ で行なわれる。88% 加工においては、2 型は $100 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、1 型は $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で行なわれる。

V. 総 括

高純度の Au 線を $10 \sim 88\%$ の冷間加工の後、回復および再結晶せしめ、格子欠陥の挙動による電気比抵抗($\Delta\rho$) および熱電能(ΔS) の変化を -30°C において Nordheim-Gorter の式によって比較した。得られた結果は次のようであった。

(1) 室温近傍の回復の $\Delta S/\Delta\rho$ 値は -0.65 ± 0.2 V/deg Ω cm であった。以前の値と比較して凍結空孔の $\Delta S/\Delta\rho$ 値とほぼ同等であった。

(2) 60% 以下の低加工範囲の再結晶から、転位の $\Delta S/\Delta\rho$ 値は $+0.74 \pm 0.07$ V/deg Ω cm であった。

(3) 60% 以上の高加工範囲の場合に、再結晶の初期の $\Delta S/\Delta\rho$ 値は $+0.46 \pm 0.06$ V/deg Ω cm であった。しかし、その後期の $\Delta S/\Delta\rho$ 値は低加工範囲のものと同じく転位の $\Delta S/\Delta\rho$ 値を示した。

(4) 上述の事実の原因として、高加工範囲では積層欠陥が生成するために $\Delta S/\Delta\rho$ 値が減少する可能性があるものと考えられた。

おわりに、この研究を指導していただいた東工大教授中村正久博士、実験の助手として箕輪敏三君に感謝します。

(20) J. Polak : phys. stat. sol., 11 (1965), 673.

(21) P. R. Swann : Acta Met., 14 (1966), 76.

(22) J. E. Bailey : Phil. Mag., 5 (1960), 833.