板状アルミニウム中転位の高温挙動*

美 浦 康 宏** 古 川 稔***
藤 山 謙 司**** 海江田 弘 也*****

Yasuhiro Miura, Minoru Furukawa, Kenji Fujiyama and Hiroya Kaieda : Dislocations in Aluminum Sheets at High Temperatures. Dislocations in aluminum sheets were observed at high temperatures and at room temperature by means of X-ray topography, and the annihilation process and the nature of dislocations were discussed.

Approximately linear relation has been found between the reciprocal of dislocation density and the time of isothermal annealing, and the annealing process is explained in terms of the theory of dislocation network growth. The apparent activation energy of the process is estimated to be 1.8 eV.

The majority of dislocations in well annealed sheets, observed at room temperature, had a strong edge component and did not lie on the exact {111} planes.

(Received April 16, 1979)

I. 緒 言

X線トポグラフィによって板状高純度アルミニウムの個々の転位を最初に観察したのは Lang らである⁽¹⁾。彼らの観察によれば、十分焼鈍した純アルミニウム中には特定の形状を持たない普通の転位の他に、純金属では通常見られないヘリカル転位やプリズマティック転位ループ列が存在する。それらの径はしばしば数 10 μm に達する。

その後他の研究者達^{(2)~(7)}によっても、X線トポグラフィによる観察結果に基づいて、転位(主としてヘリカル転位やプリズマティック転位ループ列)の発生・消滅機構が論じられてきた。

今日までにヘリカル転位やプリズマティック転位ループ列については、(1)冷却過程においてある臨界の空孔過飽和度の下で発生すること⁽⁵⁾、したがって(2)徐冷却(冷却速度 $<10^{-3}$ K/s)によって、その発生が最小にとどめられ、室温で低転位密度が得られること^{(2)~(7)}、および(3)約 500 K 以上においては極めて熱的に不安定であり、数分間以内に消失すること⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾、などが明らかになっている。

特定の形状を持たない普通の転位についての報告は少なく、わずかに高温から冷却した結晶の室温における転位密度は冷却速度に依存するという結果が報告されているのみである⁽²⁾⁽⁷⁾。しかし、クリープのような高温変形の機構解明には、個々の転位の高温挙動を明らかにすることが不可欠である。

本研究では、純度 99.999% の板状アルミニウム結晶中のヘリカル転位およびプリズマティック転位ループ列以外

の転位の消滅過程を、X線トポグラフィによって追跡し、その性状および消滅機構を考察した。

II. 実験方法

1. 試 料

市販の公称純度 99.999% のアルミニウム塊を素材として、真空中($\sim 6.7 \times 10^{-3}$ Pa)ブリッジマン法で単結晶を作成した。単結晶は円柱状で、その寸法は $\phi 17 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ であった。この円柱状母結晶から塩酸を使用した化学切断機(acid saw)によって板状結晶を切り出し、電解研磨によって表面を滑らかにした。板面は {111} に平行であり、長手方向は $<110>$ に平行であった。板厚は約 0.3 mm であった。この試料に固定炉方式の真空熱サイクル焼鈍⁽⁸⁾(周期: 1.44×10^4 s, 温度範囲: 673~873 K)を 18 サイクルほどこした結果、転位密度は低下し、X線トポグラフィによって個々の転位を判別することができた。溶解前のアルミニウム塊および成長した単結晶の一部分を切り出し、発光分光分析した結果、両者ともに極微量の銅、マグネシウム、鉄および珪素が含まれていることが判明した。

2. ラング法

X線発生源として微小焦点X線管球を使用した(ターゲット: モリブデン, 焦点: 0.4 mm $\times$ 8 mm)。トポグラフィ撮影には市販のラングカメラを使用した。トポグラフィの幾何学的分解能を向上させるために、X線焦点と試料との距離を約 900 mm とし、試料支持台やスリットにも改良を加えた。その結果、幾何学的分解能は、X線散乱面に垂直

** 九州大学工学部(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 福岡教育大学教育学部(Faculty of Education, Fukuoka University of Education, Munakata Fukuoka-ken)

**** 九州大学大学院(Graduate School, Kyushu University, Fukuoka)

***** 九州大学工学部, 現在: 都城工業高等専門学校(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Miyakonojo Technical College, Miyakonojo)

* 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

方向で約 $5\mu\text{m}$ 、水平方向で約 $3\mu\text{m}$ であった。トポグラフィの撮影には主として試料表面を除いた $\{111\}$ あるいは $\{220\}$ 反射を利用し、原子核乾板富士 7B を使用した。一枚のセクション・トポグラフィ撮影のための露出時間は 600 s であり、スキャンニング・トポグラフィの場合は 1800~3600 s/mm であった。また X 線管電圧、管電流は、それぞれ 45 kV, 15 mA であった。乾板に記録された倍率約 1 の像を光学的に拡大した。トポグラフィを解析することによって、転位のバーガース・ベクトルや転位線の方向を決定した。

3. 高温観察

ラングカメラのゴニオメーター・ヘッド上に Fig.1 に示したような箱型抵抗炉を設置した。X 線透過窓にはアルミニウム箔を張った。発熱体としてニクロム線を用いた。試料の両端に近い 2 点に、それぞれ熱電対を接触させて温度測定を行なった結果、試料内での温度勾配はほとんど無視できる程度であった。

この高温装置を利用して、573, 623, 673 K での等温焼鈍における転位の消滅過程をセクション・トポグラフィによって追跡した。温度-時間図を Fig.2 に示した。つぎに、573 K から室温まで冷却し(冷却速度 $Q=0.4\text{ K/s}$)、試料の広範囲にわたる転位の性状を知るために、 $\{111\}$ あるいは $\{220\}$ に属する異なった 6 つの反射で、それぞれスキャンニング・トポグラフィを撮影した。

1 : Specimen crystal. 2 : Supporting jig for specimen. 3 : Water cooling tube. 4 : Thermocouple. 5 : Heater. 6 : Aluminum foil. 7 : Brass frame.

Fig.1 Apparatus for high temperature observation.

Fig.2 Temperature vs time diagram for isothermal annealing. Section topographs were taken at points 1~36.

III. 実験結果

Photo.1 に各温度での保持時間の経過に伴う転位構造の変化を示した。結晶方位を $\{111\}$ 正四面体で示した。回折ベクトル($\vec{g}$)は $[1\bar{1}1]$ である。573, 623 および 673 K の各焼鈍温度に加熱直後、室温において存在した直線状イメージ(ヘリカル転位またはプリズマティック転位ループ列と考えられる)⁽¹⁾は消失し、その後保持時間の経過とともに、その他の転位密度もしだいに減少している。

転位密度を交切解析法(intersection analysis)⁽⁹⁾によって求め、その逆数($1/\rho_d$)を保持時間(t)に対してプロットした(Fig.3)。 ρ_d が $4 \times 10^3/\text{cm}^2$ に達した点を $t=0$ とした。

Photo.2 は 673 K から 573 K まで $1.7 \times 10^{-2}\text{ K/s}$ で冷却し、さらに室温まで $4 \times 10^{-1}\text{ K/s}$ で冷却した後、室温で撮影した 6 枚のトポグラフィの中の 2 枚である。結晶方位を $\{111\}$ 正四面体で示した。転位の節が多く観察され、また網目構造も見られる(Photo.2 中の A)。平均転位密度は $10^3/\text{cm}^2$ であった。トポグラフィ上の 45 本の転位線について、バーガース・ベクトル($\vec{b}$)、転位線の方向($\vec{n}$)、およびバーガース・ベクトルと転位線のなす角度($\theta_{b\vec{n}}$)を求めた。Fig.4 に $\theta_{b\vec{n}}$ と転位線の数(N)との関係を示した。刃状成分の強い転位が多いことがわかる。45 本の中で 33 本の転位はバーガース・ベクトルが板面に平行であった。また、 $\vec{b} \times \vec{n}$ を計算した結果、数本の転位を除いてはすべて $\langle 111 \rangle$ から数度以上偏移していた。

IV. 考察

一般に、焼鈍状態では結晶中の転位は網目を形成していると考えられる^{(10)~(15)}。Friedel⁽¹⁶⁾は転位の上昇運動による網目の膨張過程を考えた。つまり刃状成分の上昇運動に必要な空孔の吸収・放出が、網目を形成する転位の線張力によって誘起されるとして、転位網の膨張速度を求めた。

$$dl/dt = (DC_j/b) \cdot (W/kT) = \mu b^3 DC_j / l k T \quad (1)$$

ここで、 l : 網目サイズ、 W : 線張力による仕事、 t : 時間、 k : ボルツマン定数、 D : 自己拡散係数、 T : 絶対温度、 C_j : ジョグ濃度、 μ : 剛性率、 $\vec{b}$: バーガース・ベクトルである。

Photo.1 Isothermal annealing at 573 K(a), 623 K(b) and 673 K(c). Refer to Fig.2 for the annealing time. The numbers correspond to those in Fig.2.

転位が3次元的な網目を形成している場合の、転位密度 (ρ_d)は、

$$\rho_d = Kl^{-2} \quad (K = \text{const.} = 1 \sim 2) \quad (17) \quad (2)$$

で表わされるので、式(1)から次式が導かれる。

$$d(1/\rho_d)/dt = (2/K) (\mu b^3/kT) DC_j \quad (3)$$

式(3)は $T = \text{const.}$ において $1/\rho_d$ と t が直線関係を持つことを示している。 ($1/\rho_d$)- t の勾配 (α)は、

$$\alpha = (2\mu b^3/KkT) DC_j = (2\mu b^3/KkT) D_0 C_{j0} \exp\{-(E_D + E_j)/kT\} \quad (4)$$

で表わされる。ここで E_D : 自己拡散の活性化エネルギー、 E_j : ジョグの形成エネルギーである。したがって、 $\ln(\alpha T)$ と $1/T$ のプロットから、活性化エネルギー ($E_D + E_j$) が求まる。

Fig.3 に示した本実験結果を上記の理論にしたがって解

Fig.3 Reciprocal dislocation density vs annealing time. ρ_0 is the dislocation density when the size of network is equal to the thickness of crystal.

Photo.2 [111] and [202] topographs taken at room temperature.

Fig.4 Number of dislocations, N , as a function of the angle between Burgers vector and dislocation line, $\theta_{b\Lambda n}$.

度を式(1)にもとづいて推定すれば、約 $10^3/\text{cm}^2$ となる。したがって、 $\rho_d > 10^3/\text{cm}^2$ の範囲内で、573 K および 623 K について式(2)~(4)による解析が可能となる。解析した結果、活性化エネルギー ($E = E_D + E_j$) は約 1.8 eV であった。 $E_D = 1.47 \text{ eV}$ ⁽¹⁸⁾ とすれば、 E_j は約 0.3 eV となる。ジョグの形成エネルギー (E_j) に関しては、理論的にも実験的にも正確な値は報告されていないが、通常の金属では 1 eV の何割かであると言われている⁽¹⁹⁾。したがって、上記の活性化エネルギーの値はほぼ妥当であろう。

Photo.1(a)のNo.12とNo.13の間、およびPhoto.1(c)のNo.35とNo.36の間には、転位構造の差はほとんど見られない。つまり、Photo.2およびFig.4は近似的に573 Kにおける転位の性状を表わしていると考えられる。このことはつぎの事柄からも推定される。すなわち、冷却速度が比較的遅いこと、およびアルミニウムの高熱伝導率を考慮すれば、573 Kからの冷却の際に、熱応力によって新たに転位が発生または増殖する可能性は非常に小さいと考えられる。また、冷却の際の過剰空孔吸収による刃状転位の上昇運動距離を推定すれば、高々 $10 \mu\text{m}$ 程度になる。

Fig.4に示したように、全体的に転位が刃状成分に富んでいることは、高温でらせん成分の方が刃状成分より容易に対消滅あるいは結晶の外へ消失した結果だと考えられる。また、 $\vec{b} \times \vec{n}$ が $\langle 111 \rangle$ から偏移していることは、転位線分が一枚の $\{111\}$ 面内に存在していないこと、すなわち高濃度のジョグを含んでいることを示している。このことは転位が活発な上昇運動を行なったことを暗示している。Merlini ら⁽²⁰⁾は、よく焼鈍された銅のX線トポグラフィにもとづいて、同様のことを指摘している。

V. 総括

X線トポグラフィによって、高純度アルミニウム(純度99.999%)板状単結晶(厚さ 0.3 mm)中の転位を観察し、

析する。保持時間の経過とともに網目が粗大化し、そのサイズ(l)が試料の厚さ($h = 0.3 \text{ mm}$)にはほぼ等しくなれば、網目構造は崩壊すると考えられる。この場合の臨界転位密

等温焼鈍における転位の消滅過程および冷却後の転位性状を考察した結果をまとめれば次のようになる。

(1) 573~673 K での等温焼鈍過程において、焼鈍時間と転位密度の逆数との間にはほぼ直線関係があることが認められた。

(2) 等温焼鈍における転位の消滅過程を転位網の膨張過程であるとして解析した結果、活性化エネルギーとして約 1.8 eV を得た。

(3) 高温長時間焼鈍後、室温に冷却した結晶中には、刃状成分に富む転位が統計的に多い。また、転位線は厳密に一枚の {111} 面内に存在することはまれであり、多くの場合 {111} と数度以上の角度をなす。

本研究の遂行にあたり、御助言を戴いた九州大学 北島貞吉教授に深く感謝します。また実験に協力していただいた尾畑龍一氏に感謝します。なお、本研究は軽金属奨学会の援助によって行なわれたものである。

文 献

- (1) A.R.Lang and G.Meyrick: *Phil. Mag.*, **4** (1959), 878.
- (2) E.Nes and B.Nøst: *Phil. Mag.*, **13-II** (1966), 855.
- (3) C.G'sell, B.Baudelet and G. Champier: *J. Crystal Growth*, **13/14** (1972), 252.
- (4) Y.Deguchi, N.Kamigaki, K.Kashiwaya and T.Kino: *Jap. J. Appl. Phys.*, **17** (1978), 611.
- (5) B.Nøst, G.Sørensen and E.Nes: *J. Crystal Growth*, **1** (1967), 149.
- (6) B.Baudelet and G.Champier: *Crystal Lattice Defects*, **4** (1973), 95.
- (7) 美浦康宏, 古川 稔, 藤山謙司, 海江田弘也: *軽金属*, **29** (1979), 451.
- (8) 北島貞吉, 太田道雄, 海江田弘也: *日本金属学会誌*, **32** (1968), 164.
- (9) P.B.Hirsch *et al.*: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butter Worths, London, (1965), 422.
- (10) T.Suzuki and H.Suzuki: *Proc. Int. Conf. Theoretical Phys., Kyoto and Tokyo*, (1953), 570.
- (11) H.Kawamura, H.Ohkura and T.Kikuchi: *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954), 541.
- (12) F.C.Frank: *Rep. Conf. on Defects in Crystalline Solids, Univ. of Bristol*, The Phys. Soc., London, (1955), 159.
- (13) T.Suzuki and T.Imura: *Rep. Conf. on Defects in Crystalline Solids, Univ. of Bristol*, The Phys. Soc., London, (1955), 347.
- (14) F.R.N.Nabarro: *Theory of Crystal Dislocations*, Oxford Univ. Press, (1967), 243.
- (15) T.Suzuki and H.Suzuki: *Sci. Rep. RITU*, **A6** (1954), 573.
- (16) J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press, (1964), 234.
- (17) L. Johnson and M. Ashby: *Acta Met.*, **16** (1968), 219.
- (18) T.S. Lundy and J.F. Murdock: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 1671.
- (19) J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press, (1964), 61.
- (20) A. Merlini and F.W. Young, Jr.: *J. Physique*, **27** (1966), C3-219.

25Cr-20Ni 鋼中のフェライト析出について

熊田健三郎* 猶原 隆* 藤原恒夫**

Kenzaburo Kumada, Takashi Naohara and Tsuneo Fujiwara: On the Ferrite Precipitation in 25Cr-20Ni Steels. In order to study the phase transformation of austenite, 25Cr-20Ni steels cold-rolled with 0~60% reductions were aged at 1073 K for various times up to 3000 h. Subsequently, the ferrite precipitation was investigated by means of optical and electron microscopy, magnetic powder pattern, magnetic analysis and electron diffraction.

The results obtained are as follows:

(1) In 25Cr-20Ni steels, ferrite precipitates from austenite and possesses the following orientation relationship with the matrix.

$$(011)_\gamma // (111)_\alpha, [1\bar{1}1]_\gamma // [0\bar{1}1]_\alpha.$$

(2) Cold working before aging accelerates the precipitation of needle-shaped ferrite which occurs only in the recrystallized regions.

(3) By using a magnetic powder pattern method and a usual etching technique at the same time, optical microscope observation enables to discriminate ferrite from austenite and the sigma phase.

(Received April 17, 1979)

* 愛媛大学工学部 (Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama)

** 愛媛大学工学部, 現在: 大王製紙株式会社 (Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama. Present address: Taio Paper Co., Ltd., Iyo-mishima)