HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	加工によって導入された高密度積層欠陥の回復過程に関するX線的研究
Author(s)	高間, 俊彦; 横田, 憲克; 佐藤, 進一
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 133-143
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41253
Type	departmental bulletin paper
File Information	74_133-144.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第74号 (昭和49年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 74 (1974)

加工によって導入された高密度積層欠陥の回復過程に関するX線的研究*

高間俊彦** 横田憲克*** 佐藤進一**

(昭和49年7月25日受理)

An X-Ray Study on the Recovery of Heavily Faulted Regions in Deformed Cu-Ge Crystals

Toshihiko TAKAMA Norikatsu YOKOTA Shin'ichi SATO

(Received July 25, 1974)

Abstract

X-ray diffraction profiles were previously examined for individual crystals in deformed Cu-11 wt % Ge alloy. Diffuse streaks with broad peaks were diffracted from "heavily faulted regions" in the deformed specimen. The faulted state was examined by Kakinoki's theory with "Reichweite" $s=3$, having particular fault probabilities, for example, $\alpha=0.45$, $\beta=0.55$, $\alpha'=0.15$, $\beta'=0.15$.

The work was extended here to study the recovery of the heavily faulted state. At temperatures higher than 300°C, redistributions of peak intensity on the streaks were observed in addition to the decrease in the total diffuse intensity. By analysing the diffuse profile from the above specimen after annealing, for example, for 5 minutes at 350°C, a new stacking state with $\alpha=0.4$, $\beta=0.8$, $\alpha'=0.1$, $\beta'=0.8$, was obtained. This change corresponds to the reaction in which the intrinsic stacking faults combine into successive layers to form the extrinsic stacking fault. Transient stable stackings, such as hcp, d.hcp and twinning, which can be thought as a regular arrangement of stacking fault, are locally formed following longer periods of annealing. It is worthy of note that monotonic decrease in fault density was not observed.

1. 序　　論

積層欠陥は，金属や合金の物理的な性質を支配する重要な因子の一つであり，いろいろな立場から調べられている。その回折結晶学的研究もさかんで，積層欠陥を多量にふくむ金属や合金のX線回折線が，幅広くなったり，その位置が移動したりすることがわかっている。回折強度曲線の計算は，特に面心立方晶の (111) 積層欠陥[1)~5)]に関してくわしい。実験的にもX線[2),6),9)]や

* 本研究は1974年4月29日～5月3日西ドイツのユーリッヒで開催された International Discussion Meeting on Studies of Lattice Distortion and Local Atomic Arrangement by X-ray, Neutron and Electron Diffraction において口頭発表した。

** 応用物理学科応用X線粒子線講座

*** 大学院学生，現在日立製作所日立研究所

電子線[7]を用いた多くの研究があるが，前者では，ほとんどが粉末法によるもので，強度曲線は正確に求まるが，積層欠陥の影響が平均化されるため，情報が薄まる欠点がある。一方，後者では，微視的構造との関連において回折図形を調べることができるが，多重反射のため正確な強度分布が求まらない。我々はさきに，これらの点を考えて，単結晶を用いてX線回折強度曲線を正確に求める新しい方法によって，積層欠陥の影響を直接調べ，その分布状態に関する新しい知見を得た[8]。

今回の研究はこれを拡張したもので，単結晶の引張変形によって導入された高密度積層欠陥の分布が，焼鈍によってどのように変化しながら回復してゆくかを，同じ手法で追跡したものである。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は，無酸素銅(99.99%)と高純度Ge(99.999%)を，Cu-11 wt % Geの成分になるように真空中で高周波溶解して作った。この成分の合金は，室温でα相(*fcc*)とζ相(*hcp*)の境界にごく近いα相の状態である。これを830°Cで均一化熱処理して水中に焼入れした後，板状試料を切り出し，真空中830°Cでさらに2～3日焼鈍して水中へ焼入れした。その結果結晶粒が数mmにまで成長した。これをインストロン型の引張り試験機により室温で約10%引張り積層欠陥を導入した。この後，前回[8]と同じ方法で，高密度積層欠陥をその軸内にふくむ約0.3 mmϕの円柱状のX線試料を作成した。なお，この成分の合金を，加工しないで350°Cで長時間加熱した場合及び均質化後炉冷した場合は，*fcc*単相であり，*hcp*相が析出していないことを，光学顕微鏡組織とX線回折法の両方で確認した。

2.2 加熱

得られた試料は，必要なX線的測定を行った後，一定の温度に調節された油浴槽又は塩浴槽(KNO_3)中で，200から400°Cまでの種々の温度で，加熱焼鈍した。測定は，一定温度で焼鈍時間を変えて行なったが，試料の同じ場所に関してX線回折プロファイルが得られるようにするため，X線のゴニオメーターヘッドの試料取り付け棒ごと試料を加熱した後，X線測定を行ない，これを繰返した。なお加熱後，試料表面がよごれるので，リン酸のアルコール溶液で軽く電解研磨して，表面を清浄にした。

2.3 X線回折

X線源として，回転対陰極から出たX線を，LiFで単色化して得たCuK_α線を用いた。始めに，結晶の方位や積層欠陥によるストリークの全体の分布を知るため回転写真と振動写真をとった。次にディフラクトメーターを用いて，赤道面上のストリークの強度分布を，以前と同様の方法で測定した[8]。得られた強度曲線は，(1) 原子散乱因子，(2) 温度因子，(3) 偏光因子，(4) 吸収因子，(5) 幾何学的因子の5つの角度依存の因子について補正を行なった後，理論曲線と比較した。その場合，強度曲線の横軸は，2θの代りに$\varphi^\circ=2\pi\zeta$(逆格子の原点から111逆格子点迄の長さを単位とする変数ζの2π倍)で書いた。

3. 結果

3.1 回転及び振動写真

Photo. 1に，加工によって導入された高密度積層欠陥領域を含む試料のX線振動写真を示す。鋭い反射(**M**)とやや幅広い二つの極大(**S**$_1$と**S**$_2$)を持った長いストリークが見える。**M**は欠陥が

全くない領域から,ストリークと $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ は積層欠陥が高密度にクラスターした領域から，夫々反射されたことは既に調べてある[8]。更に今回の実験で,Photo. 2の引張ったままの状態で，ストリークの中に，第三の弱い強度極大 ($\mathbf{S}_3$) が存在する場合もあることが，見い出された。これらの強度分布は，層影響度* $s=3$ の場合の柿木の強度式[5]から計算される強度曲線に近い。積層欠陥の存在確率は試料ごとに異なるが，非常に高密度でありその分布は完全に random ではない。

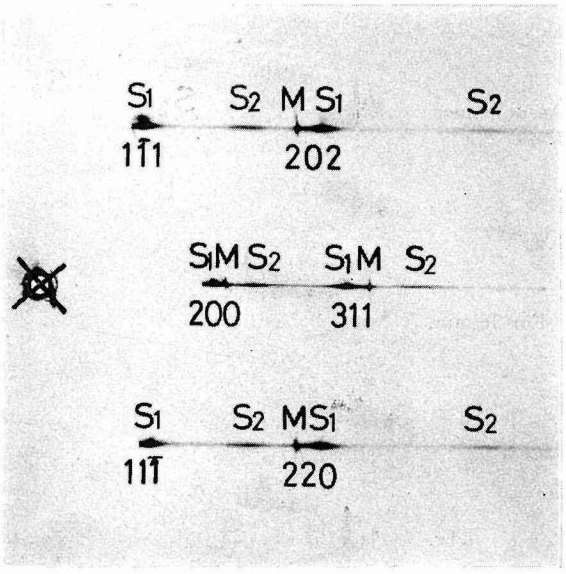


Photo. 1 An X-ray oscillation photograph showing diffuse streaks due to stacking faults in a crystal of Cu–11 wt % Ge alloy (Specimen # 2). Fault plane : (111), Axis of oscillation : [0$\bar{1}$1], X-ray : monochromated CuKα, X : Trace fo direct beam.

加工によってできたこのような高密度積層欠陥は，その後の焼鈍でその分布状態を大幅に変えながら消滅してゆくが，まず，得られたX線強度曲線の変化について温度毎に述べる。

a) 200°C及び260°Cでの焼鈍： 変形のままの試料とこれを200°Cで約23時間加熱した試料のX線写真を比較したが，ストリークの強度極大の位置にはほとんど変化が見られなかった。又260°Cで1時間の場合も同様であった。

b) 300°C及び350°Cでの焼鈍： 300°C以上の焼鈍では，ストリークの強度分布に顕著な変化が見られたが，以下最も詳細にその変化を追跡した350°Cの場合について述べる。

Photo. 2は，一つの試料 (No. 6) について，引張ったままの状態を，350°Cで16分，6時間，18時間，138時間焼鈍した時の，ストリーク上の強度分布の変化を示した一連の写真で，回転写真** の同じ場所を拡大して並べたものである。その特徴を列挙すると，

(1) 引張ったままの状態では，$\mathbf{M}$ と $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$ の極大を伴ったストリークが見えるが，16分間焼鈍すると，$\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$ は完全に消滅し，$\mathbf{S}_1$ は，位置を変えないで強度が減り，新らしく矢印で示した場所の強度が強くなる。

(2) 更に6時間，18時間と焼鈍すると $\mathbf{S}_1$ は次第に消滅し，矢印の強度が更に大きくなって，はっきりした新らしい極大 ($\mathbf{S}_4$) になる。さらに一方では，ストリークの全体が弱くなり，遂にはとぎれて，$\mathbf{H}$, $\mathbf{H}'$, $\mathbf{T}$ の位置に次第に新らしい極大ができる。

(3) 38時間の焼鈍では，変形直後のストリークは完全に消滅し，$\mathbf{S}_4$ は $\mathbf{H}'$ の1つに変化し，さらに他の $\mathbf{H}$, $\mathbf{H}'$, $\mathbf{T}$ もそれぞれ鋭くなっている。この写真で，$\mathbf{H}'$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{H}'$, $\mathbf{T}$, $\mathbf{H}$ の位置は，それぞれ左側から $\varphi=270°$, 0°, 90°, 120°, 180° にほぼ近い位置である。 $\mathbf{H}$ は *hcp* の，$\mathbf{H}'$ と $\mathbf{H}$ は *d.hcp* の，そして $\mathbf{T}$ は $\mathbf{M}$ の双晶の反射位置にそれぞれ対応する。

Photo. 3に別の試料 (No. 2) を350°Cで焼鈍したときの振動写真の変化を示す。Photo. 2の

* 或る場所での積層面のつながり方が何層前までの積層面の種類を考えて区別されるかによって表わす。Jagodzinski[11] が最初に定義した。(Reichweite)

** 回転軸をわざと [0$\bar{1}$1] からずらしてストリークの重なりを避けている。

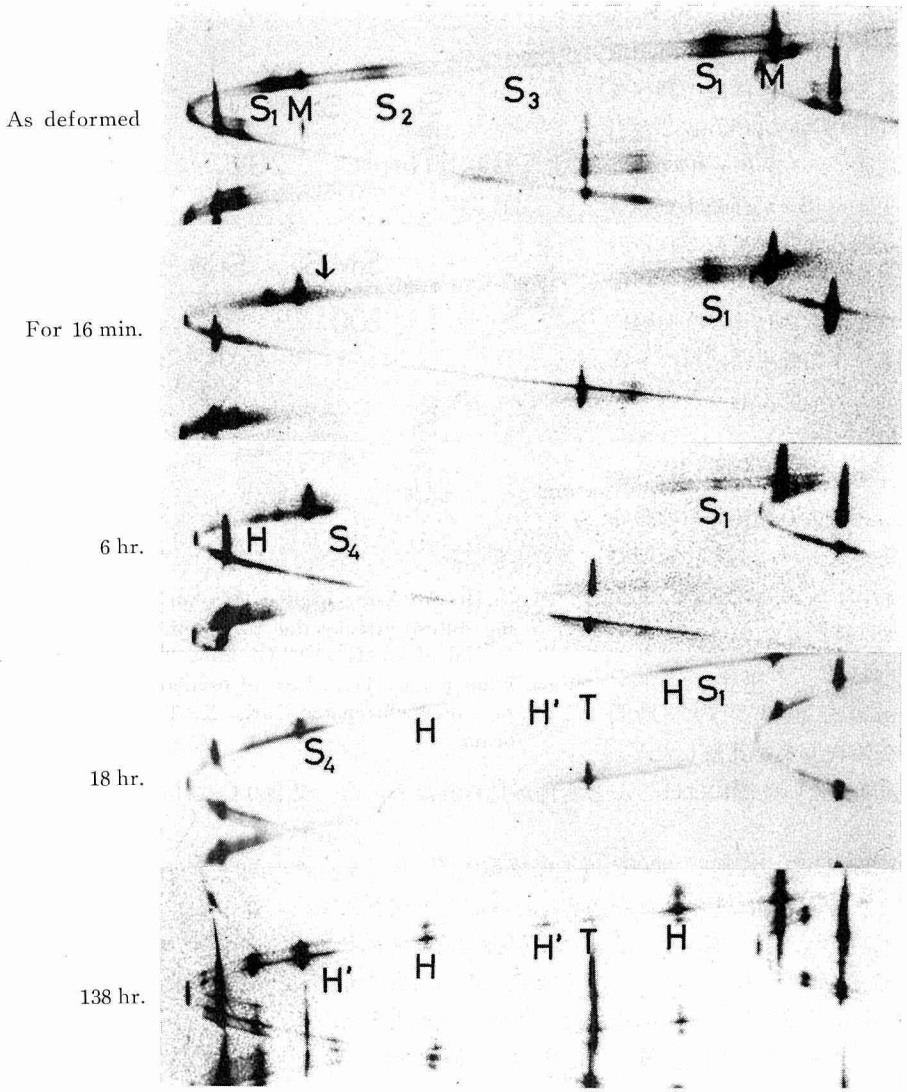


Photo. 2 X-ray diffuse streaks diffracted from "Heavily faulted regions" in deformed Cu-11 wt % Ge alloy. The change in intensity distribution on the streak can be interpreted by the rearrangement of stacking fault in the region during annealing at 350°C.

X-ray: LiF Monoch. CuKα Fault plane: (111) Axis of rotation: ~[0$\bar{1}$1]

場合より変化が早く起こっているが，全く同様の変化が認められる。

3.2 ディフラクトメーターによる強度曲線の測定

焼鈍の各段階の強度分布を，ディフラクトメーターを使って定量測定した。測定は 2θ 位置にある細い受光スリットを固定し，試料を回転する方法[8]によった。Fig. 1 に，Photo. 3 と同じ No. 2 の試料について得た強度曲線を示した。図中の黒点が測定値を示し，線はこれらの点を結んだものである。この一連の図は，既に前述の角度依存の補正を行なったうえ，$\varphi=0°$ から 360° 迄 (311 反射が **M**($\varphi=240°$)) のストリークに **M** を加えた全積分強度が一定になるように，規格化してある。図から，ストリークの強度が，焼鈍によって顕著に変遷するのが，定量的にわかる。

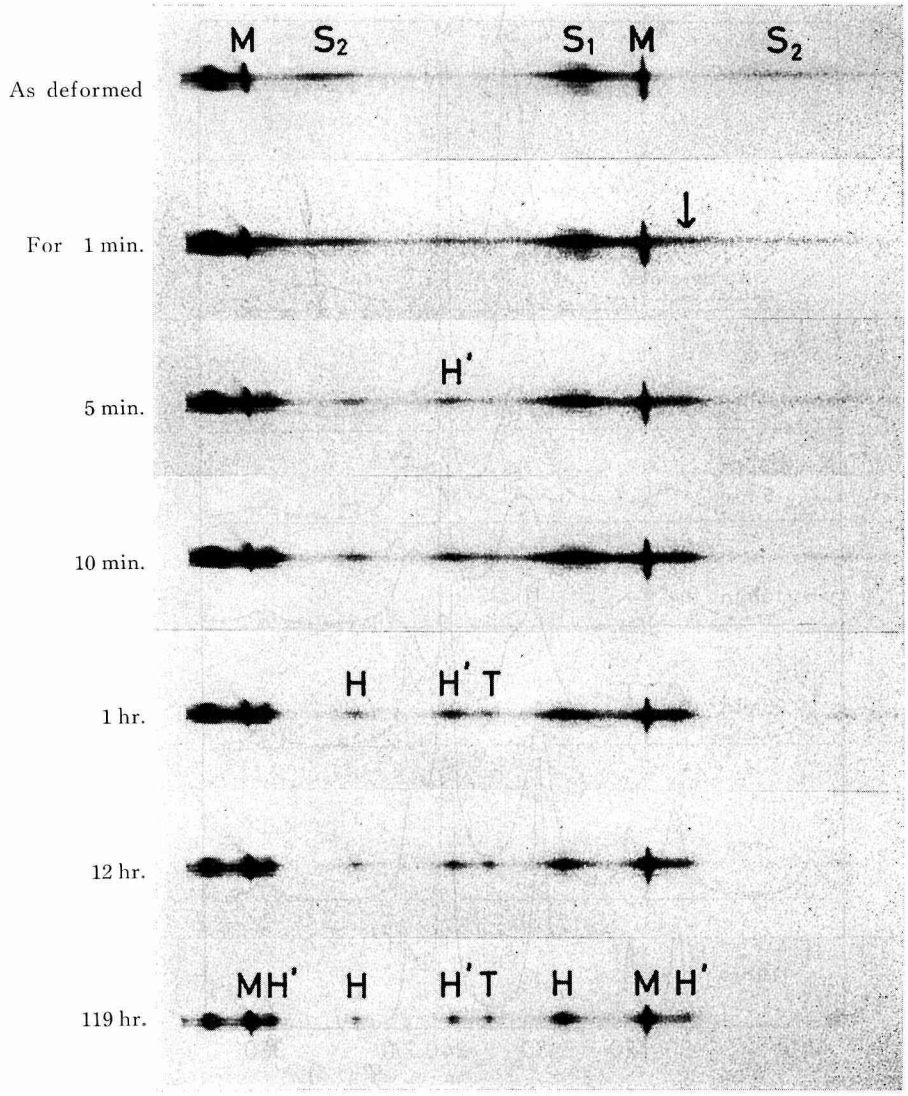


Photo. 3　X-ray diffuse streeks diffracted from "Heavily faulted regions" in deformed Cu-11 wt % Ge alloy. The change in intensity distribution on the streak can be interpreted by the rearrangement of stacking fault in the region during anndeling at 350°C.

X-ray: LiF Monoch. CuKα　Fault plane: (111)　Axis of oscillation: [0$\bar{1}$1]

写真法による結果と重複する点を除き，重要な結果を列挙すると，

1)　引張ったままの試料で，**M** の強度極大値は $\mathbf{S}_1$ の約 10 倍で，半価幅が約 $\varphi = 1.2°$ であった*。

2)　焼鈍1分後，$\mathbf{S}_1$ の減少，$\mathbf{S}_2$ の消滅が定量的に明瞭であるが，その減少分は，$\varphi = 70°$ あたりから 270° あたりまでの間の，一様な増加分として明瞭に観測される。

3)　この一様な増加分は，その後の焼鈍で，$\mathbf{S}_4$ 或は **H'**, **T** などの極大に移ってゆく。

4)　10～25 分後には，180° 近傍の二重極大が明らかに認められる。したがって $\mathbf{S}_1$ は **H** に移

*　ストリークの極大に比較して非常に幅が狭いので，instrumental broadening は無視できる。

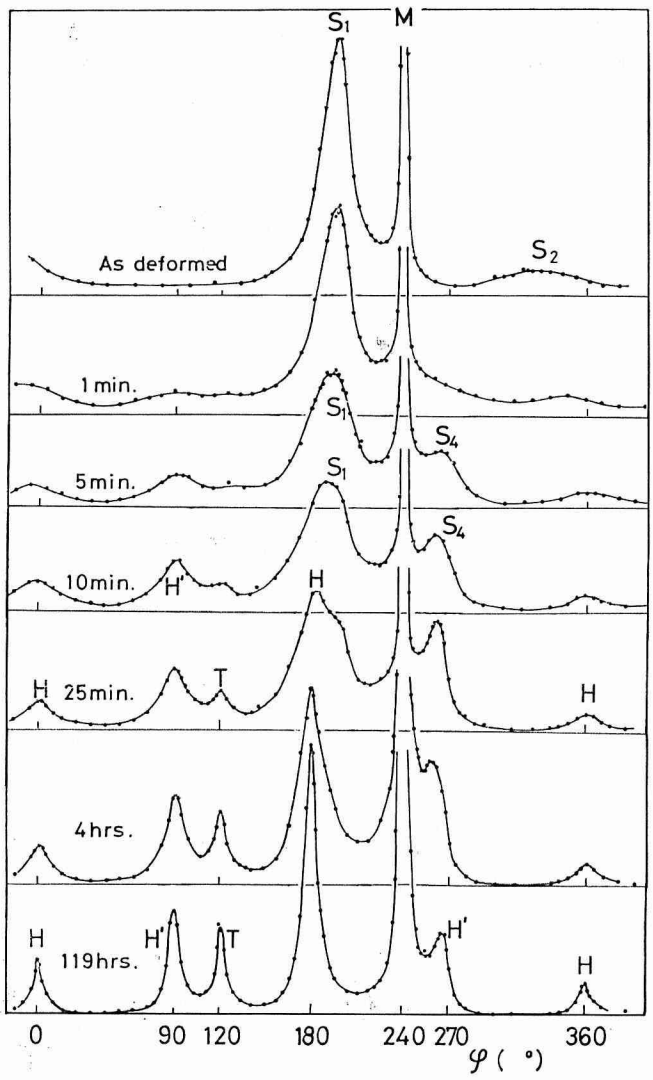


Fig. 1. The change in intensity profile measured by a counter during annealing. (Specimen # 2) The profiles were corrected for several θ-dependent factors. The abscissa is expressed by $\varphi=2\pi\zeta$ in degree.

Table 1. The change in relative diffuse intensity during annealing at 350°C. Total diffracted intensities including **M** are normalized to 1.

Annealing time	Diffuse intensity (relative)	Annealing time	Diffuse intensity (relative)
as deformed	0.7_9	1 hr.	0.7_6
1 min	0.7_8	4 hr.	0.6_8
5 min	0.8_2	29 hr.	0.6_8
10 min	0.8_0	119 hr.	0.6_5
25 min	0.8_0		

動したのではなく，$\mathbf{S}_1$ が減少し $\mathbf{H}$ が増大したものであることがわかる。

5) $\mathbf{M}$ を除くストリーク全体の強度は，Table 1 のような変化を示し，焼鈍の前期ではほとんど不変で，1時間以後10%程度の減少が認められるが，その後119時間の焼鈍においても，その減少は更に5%にとどまっている。

6) 長時間焼鈍後も，270°近傍の $\mathbf{H}'$ は270°から明瞭にずれている。

3.3 積層欠陥の分布の変化

上にのべたストリーク上の強度分布の変遷を解析して，積層欠陥の分布が焼鈍によってどのように変わったかを考える。

まず，加工のままの積層欠陥の状態については，既に報告したように，現在その存在確率を決定するのに広く用いられている Paterson[1], Warren[2] の理論では説明できず，柿木[5] の層影響度 $s=3$ の場合の或一つの状態から期待される強度曲線に近い[8]。例として，試料 No. 2 の引張りのままのX線回折プロファイルを，Fig. 2 に示す。(1) は測定曲線で，(2) は $s=1$ の Paterson のモデル (完全に randon に分布する) で，存在確率 $\alpha^*=0.42$ とした場合の曲線である。強度極大の位置は $\mathbf{S}_1$ に一致するが $\mathbf{S}_2$ の存在が説明できず，ピークの幅も合わない。柿木の $s=2$ の場合 ($\alpha_1=0.5$, $\alpha_2=0.1$) が，実測の $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ に近い形をしているが，$\mathbf{S}_2$ の位置に僅かのくいちがいが見られる。これを $s=3$ に拡張し，$\alpha=0.45$, $\beta=0.55$, $\alpha'=0.15$, $\beta'=0.15$ とすれば実測と割合よい一致が見られる。ここで，α^*, α_1, α_2 …… 等のつながりの確率の表は，Fig. 3 に示した。

次に，焼鈍による回復の初期の変化に関する顕著な特徴は，$\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$ のその位置を変えない減少と，$\mathbf{S}_4$ の発生である。前者は，加工のままの積層欠陥領域内で，一部その積層状態がそのまま保存されることを，また後者は，その構造の一部が，その状態を明らかに変えていることを，それぞれ，意味する。その変化の状態，すなわち $\mathbf{S}_4$ が現われる状態を調べるため，回復初期の代表的なプロファイルとして，焼鈍5分後の曲線を使用した。Fig. 4 の (1) の a が実測のままのプロ

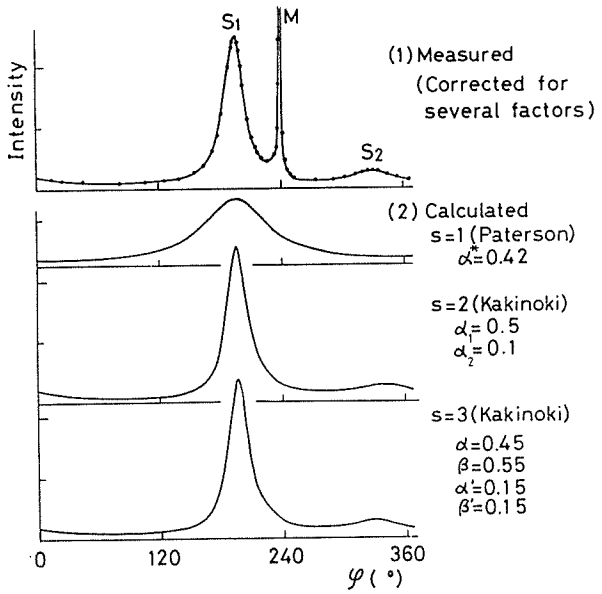


Fig. 2. Diffuse intensity profiles due to stacking faults. (As deformed)
The abscissa is expressed by $\varphi=2\pi\zeta$ in degree, where ζ is the variable in reciprocal space $\perp$ to the fault plane. $\zeta=1$ corresponds to $1/d_{111}$.

ファイルであるが，S_1 がまだ完全になくならず残っているので，それを約 10% と推定* し (Fig. 4(1) c)，これを生の曲線から差引いて，残り (Fig. 4(1) b) を変化後のプロファイルとした。これ

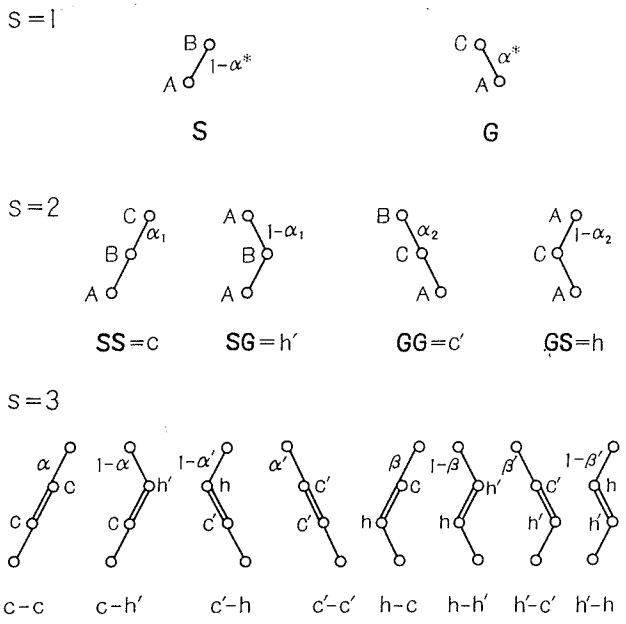


Fig. 3. The "Reichweite" s and sequence probabilities.
S: Regular stacking G: Wrong stacking
c: + cubic stacking c′: − cubic stacking
h: + hexagonal stacking h′: − hexagonal stacking

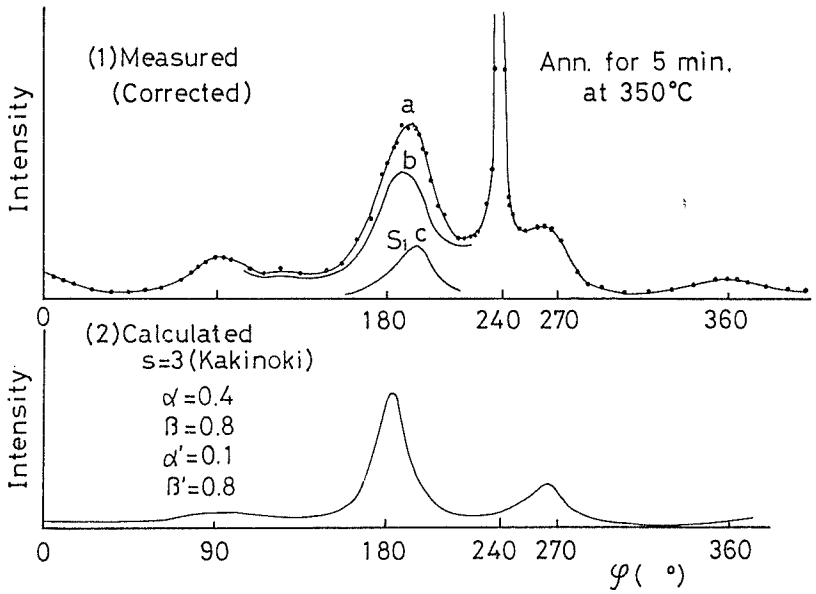


Fig. 4. Diffuse intensity profiles due to stacking faults. (Ann. for 5 min.)
The abscissa is expressed by $\varphi=2\pi\zeta$ in degree.

* S_1 はその位置及び形を不変とし強度のみ 10% に落した。差引き後の形が最もなめらかであることを目安とした。

に比較的よく合っているプロファイル (Fig. 4 (2)) の積層欠陥パラメーターは，$\alpha=0.4$, $\beta=0.8$, $\alpha'=0.1$, $\beta'=0.8$ であった。$\varphi=180°$, 360° 近傍での (1) と (2) の不一致は，回復初期で一部既に *hcp* 相に近い積層状態になっていると考えて理解できる*。この焼鈍初期の積層状態を記述する積層欠陥パラメーターのうち，加工のままの状態に関するパラメーターに比べて最も顕著な変化を示しているのは β' であり，0.15 から 0.8 へと大幅に変わった。β' は Fig. 3 から明らかなように，数学的には h' の次に c' がつながる確率** を意味するが，変形積層欠陥の立場からいえば，加工のままの状態では非常に少なかったが，焼鈍した結果積層欠陥が二つ続いて存在する割合が非常に多くなったこと，すなわち，積層欠陥の合体が起こったことを意味する。

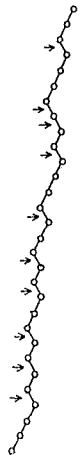
次に，回復が進むにつれて，初めの高密度領域の中に，*hcp* 積層，*d. hcp* 積層や双晶構造が次第に生ずる事が明らかになった。350°C で 100 時間以上の焼鈍後にも拘わらず，この系で状態図的には安定に存在しない *d. hcp* 積層が非常に沢山存在していることは特筆に値する。この事実は，高密度欠陥領域に最初におこる変化が，後期の回復過程に大きく影響していることを意味している。後期の回復も，前期と同様，積層欠陥の分布に規則性が生じた現象として理解できる。前期の規則性は短範囲であるのに対し，後期のそれは長範囲のものである。

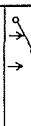
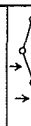
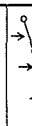
4. 考　　察

回復初期の段階で，高密度領域の中に起こった積層状態の変化は，変形積層欠陥 (Intrinsic 型欠陥) の合体，すなわち，二重変形積層欠陥 (Extrinsic 型欠陥) の形成であることがこの研究で明らかになった。Table 2 に，加工のままの積層状態のつながりの確率のパラメーター ($\alpha=0.45$, $\beta=0.55$, $\alpha'=0.15$, $\beta'=0.15$), から計算して得られる四枚の積層面の種々の積層状態の出現確率を示した。なお矢印は，変形積層欠陥の入った場所を示している。四枚の順序が，正しい *fcc* の積層のままになっている割合は，全体の 14% で，1 カ所に積層欠陥が入っている割合が 61%，2 回続けて入る割合は 10% と少ない。この状態は，高密度 (約 36%) に変形積層欠陥が存在してい

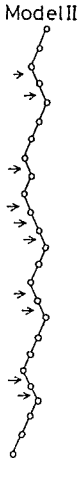
Table 2. The initial change in existing probabilities of the various stacking sequences ($s=3$) during annealing. The change in distribution of stacking fault can be seen by comparing Model I and Model II.

Model I



Sequence								
Obs. As def. α=0.45, β=0.55 α'=0.15, β'=0.15	0.14	0.17	0.17	0.27	0.14	0.05	0.05	0.01
		0.34				0.10		
Model I	0.12	0.20	0.20	0.28	0.12	0.04	0.04	0
		0.40				0.08		
Obs. Ann. for 5 min. α=0.4, β=0.8 α'=0.1, β'=0.8	0.14	0.20	0.19	0.05	0.05	0.19	0.17	0.02
		0.39				0.36		
Model II	0.13	0.18	0.18	0.04	0.04	0.18	0.18	0.04
		0.36				0.36		

Model II



* 回復過程後期の状態のごく一部が既に生じている。

** h'; hexagonal の逆順の積層，c'; cubic の逆順の積層。

て，その分布に特徴がある場合，すなわち，*hcp* 的積層* の存在確率が，平均より多いことに対応している。このことを，直観的に説明するため，積層状態のモデルを，Table 2 の横の図(I)に示した。面の数が不足で，充分正確に実験結果を説明しているわけではないが，この矢印のように変形積層欠陥が分布していれば，四枚の積層面の積層状態の出現確率が実測に近く，従って，ほぼこの様な積層の状態が，実際に結晶の中で起こっていると考えられる。*h* 的積層が平均より多いのは，この合金の成分が，*fcc* と *hcp* の相境界のごく近傍にある事から無理なく理解される。

焼鈍による初期の変化が起こり，β' が大幅に増加したパラメーター $\alpha=0.4$, $\beta=0.8$, $\alpha'=0.1$, $\beta'=0.8$ についても，同様に，8 種の積層の存在確率を求めた結果を Table 2 の下段に示した。この場合，加工のままの状態に比べて，単独に変形積層欠陥が存在する割合が減って，二枚続けて存在する割合が顕著に増加しているのが認められる。前と同様に，Table 2 の右側の図モデル(II)にこの状態を示した。

次に，このような合体のおこる理由について考える。この合金の積層欠陥エネルギー (Intrinsic 型) は，非常に小さく数 erg/cm^2 であるが，それでもモデル I に示す程高密度に欠陥が分布した領域内では，エネルギーの高い不安定状態にあるだろう。一方，この合金の場合，Extrinsic 型のエネルギーの測定は，まだ行なわれていないようであるが，他の例[10]から推測して，Intrinsic 型よりわずかに大きい程度であることは，ほぼ間違いない。したがって，温度をあげたとき，Intrinsic 型が，まず合体して Extrinsic 型になり，系全体のエネルギーをさげるであろうことは，三枚に一枚もの高率で欠陥が存在する特殊な積層状態のもとでは，容易におこることが考えられる。この過程は，加工組織の回復過程において，しばしば認められる転位の再配列と同種の現象と考えられるが，詳細は現在のところ不明である。

回復の後期においては，長範囲の積層欠陥の規則配列が起こって，さらに系全体を安定にすることもまた理解は容易である。はじめは，*fcc* 内に *hcp* 的積層が所々にある状態にあるが，焼鈍によってそれが規則的に配列して，次第に *hcp* の厚い相 (中に *fcc* 的な部分が残る) になる場所ができる。また，ある場所は，積層欠陥が引き続き各層に並んで双晶となりエネルギーを下げ，ある場所は，二層おきに二枚ずつ並んで *d. hcp* 相になる。これらの準安定および安定相は，相互にその生成エネルギーに大きな差がないので，積層欠陥の配列がエネルギーの低い状態であり，局所的にまずこの状態をとる。

Table 1 に示したように，ストリーク全体の強度が 350°C 1 時間以上の焼鈍の結果，最初より 10% 程度減少すると共に，**M** の近傍のすその部分に，ふくれが認められることから，高密度領域の一部には，元の正しい *fcc* に戻った場所もあることがわかる。しかし，その部分は局所化されていて，試料全体が均一に，*fcc* に戻るのでないことは，強度分布の変遷から明らかである。

References

1) Paterson, M. S.: J. Appl. Phys., **23** (1952), p. 805.
2) Warren, B. E.: Progress in Metal Physics, 8 (1959), p. 147, Pergamon Press.
3) Johnson, C. A.: Act. Cryst., **19** (1963), p. 490.
4) Sato, R.: Act. Cryst., **20** (1966), p. 150.
5) Kakinoki, J.: Act. Cryst., **23** (1967), p. 875.
6) Wagner, C. N. J.: Local atomic arrangements studies by X-ray diffraction, (1966), p. 219, Gordon Breach, N. Y.

* *hcp* の厚い相があることとは異なる。その場合は Table 2 の左から 4, 5 番目即ち，積層 $h'-h$ および $h-h'$ が，2, 3 番目に比べて圧倒的に大きくなるに違いない。

7) Sato, S. and Takezawa, K.: Trans. JIM. **9** (1968), p. 925.
8) Takama, T., Yokota, N. and Sato, S.: Submitted to J. Appl. Cryst.
9) Warren, B. E., and Warekois, E. P.: Act. Met., **3** (1955), p. 473.
10) Tisone, T. C.: Act. Met., **21** (1973), p. 229.
11) Jagodzinski, H.: Act. Cryst., **2** (1949), p. 201, 208, 298.