

(討15) BCC金属の高温クリープについて—鉄およびその合金を中心として

東北大学工学部 辛島誠一

1 はじめに

時間に依存する塑性変形をクリープ変形というが、その様相は温度と応力によって変化する¹⁾。ここではそのうちの高温クリープについて述べる。

ここで高温というのは、変形中に加工硬化と共に回復(動的回復とよばれることがある)が顕著にある温度範囲(一般には $0.5T_m$ 以上、ただし T_m は絶対温度で表わした融点)である。高温クリープ変形はせん移(第1次)、定常(第2次)、加速(第3次)クリープの3段階からなっているのがおついである。以下では定常クリープを中心に、BCC金属(とくに鉄およびその合金)の高温クリープについて概観してみる。

2 高温クリープに対する現象論

時間 t に対するクリープ変ひは

$$\epsilon = \epsilon_0 + \beta t^n + \dot{\epsilon}_s t \tag{1}$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_x(1 - e^{-mt}) + \dot{\epsilon}_s t \tag{2}$$

などによって表わされる²⁾。ここで ϵ_0 は瞬間変ひ、 ϵ_x は全せん移クリープ変ひ、 $\dot{\epsilon}_s$ は定常クリープ速度、 β, n, m は定数である。いずれの式においても第2項はせん移クリープ、第3項は定常クリープ変ひを表わしているが、 $t=0$ でのクリープ速度、せん移クリープ曲線の形状、せん移段階が終了までの時間などが、定常クリープ速度と関連をもっていることが数々の他でみられている³⁾。このことはせん移、定常段階とくに区別して考察する必要が乏しいことを示しているものと考えられる。

一方、前にも述べたとおり高温クリープでは加工硬化と同時に回復がおこっていて、定常クリープは両者の釣合いによって生じているものと考えられている。そして定常クリープ速度は

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{(\partial \epsilon / \partial t)}{(\partial \epsilon / \partial E)} = \gamma / R \tag{3}$$

で与えられている。ここで γ, R はそれぞれ回復速度および加工硬化係数である。(3)式は定常クリープはもちろん、せん移クリープにも適用できることが鉄において示されている⁶⁾。これもまた、せん移クリープを定常クリープと切り離して考える必要のないことを示す実験事実の一つである。

定常クリープ速度はまた、次式によっても表わされる⁷⁾

$$\dot{\epsilon}_s = B (\sigma/E)^n \exp(-Q_c/RT) \tag{4}$$

ここで σ はクリープ応力、 E はヤング率、 Q_c は活性化エネルギー、 B, n は定数である。そのほか $\dot{\epsilon}_s$ は積層欠陥エネルギーの3.5乗に比例することから、FCC合金などで知られている⁸⁾。ここでは、あとで述べるようにクリープ変形に対する転位機構を考へるときの日字になるものとも考へられている⁹⁾ n と Q_c についてみよう。⁹⁾ n は応力指数とよばれるものであるが、 α 鉄では多結晶¹⁰⁾、単結晶¹¹⁾と向わずある応力範囲で $n \sim 5$ の値をとり、また一部の合金(たとえば $Fe-Co$, $Fe-Cr$ ¹²⁾, $Fe-Si$ ¹³⁾合金などで、これらはII型合金とよばれる)でも同じ程度の値が報告されている。これに対して、I型合金とよばれるたとえば $Fe-Mo$ 合金^{10), 14)} などで $n \sim 3$ である。また(4)式からわかるように、 $\dot{\epsilon}_s$ の次数を $1/n$ に対してプロットすると直線関係が得られ、その傾きから Q_c が求まる。この Q_c は一般には原子の拡散の活性化エネルギーに等しい¹²⁾とこから、高温クリープ変形は拡散機構によって律連されていることが予想される。 $n \sim 5$ のものは双状態成分の上昇運動、 $n \sim 3$ のものは溶質原子をひきよめる転位の運動が律連機構となっているものと考へられている。しかし、前者に対しては夫別して双状態成分の上昇運動、ラセン転位のジ

ブの非保存運動を考ふる二つのものが提唱されているし、 $n \sim 3$ の値をとる合金でも律速機構が純金属のものから必ずしも変化しているわけでもない場合があることが指摘されている⁽¹⁵⁾。また、活面積比面積の応力依存性からこのような応力指数変化が説明できることが、Fe-Mo合金で示されている⁽¹⁶⁾。

なお、鉄などではキュリー長近くでクリープ速度の温度依存性が変化することが認められているが、これは自己拡散の活性化エネルギーの磁気変態による変化とよく対応していることがわかって⁽¹⁶⁾いる。

3 高温クリープ変形組織

(4)式のBは組織に依存すると考えられるので、変形組織とらへることは変形機構と密接な関係にある。最近では透過電顕微鏡によって多くのことが明らかにされてきている。その一例としてFe-Si合金の結果⁽¹⁷⁾についてみることにしよう。まず、せん移クリープ初期ではジョグあるいは双極子をもった多くの孤立転位がみられるが、それらが互に互にからみ合っ、サブバウンダリーを形成するようになる。定常クリープに達する頃には明瞭なサブグレインが形成され、この場合のサブバウンダリーは小傾角転位や転位網からなるものなど、比較的単純な転位配列からなるものが多い。

α鉄についてクリープ変形組織の研究が行われている。つぎにその結果の一例⁽¹⁸⁾を紹介する。この場合瞬間ひずみの間にすでにサブグレインが形成されるが、その形成の様子が結晶粒によって異なり、サブグレインが形成されている結晶粒が存在するばかりでなく、一つの結晶粒内でも場所によってその様子が異なる。しかし、あるひずみに達するとすべての結晶粒からサブグレインの形成がみられるようになる。そしてサブバウンダリー内の平均転位間隔 l_0 、サブグレインの大きさ d 、サブグレイン内の転位密度 ρ_0 はひずみとともに減少していく。これらの変形組織は定常クリープ段階ではほとんど変化しなくなる。そして、そのときの l_0, d, ρ_0 は応力に依存するが、温度にはよらないことがわかって⁽¹⁸⁾いる。すなわち l_0, d は σ と共に減少し、 ρ_0 は σ の増加関数である。なお、 $\rho_0 \propto \dot{\epsilon}^n$ の n としては、この場合には $n \sim 1$ の値が得られているが、金属、合金によって $n \sim 3$ の間の種々の値が報告されている。また、 $d \propto \dot{\epsilon}^m$ の関係はこのほかにも報告例がある⁽²¹⁾。

一方、サブグレイン内に存在する転位の性格を知ることも、転位機構を決定するための手がかりとなる。実験結果によると、Cu-Al合金ではラセン転位成分が多くみられている⁽²²⁾が、α鉄でも双状、ラセン転位両成分の存在が認められている⁽¹¹⁾。しかし、Mo単結晶ではほとんどが双状成分をもったものであることが報告されている⁽²³⁾。また、Al-Mg合金でも双状転位が多く、しかもこれらはすべり面上に横たわっている⁽²⁴⁾。

4 高温クリープの転位論

以上述べてきた n や Q_c の値およびクリープ変形組織の観察結果をもとにして、高温クリープ変形の律速過程が種々論じられている。

まず、双状転位の上昇運動が律速過程になるといふ考え方がある。これはWeertmanによって最初に理論化されたもので、 $n \sim 5$ 程度の値をとることがよく説明される。この考え方はサブグレイン内に双状転位が多くみられることは矛盾しないが、Cu-Al合金やα鉄の結果とどう解釈するかが問題である。その上、この理論が仮定する転位の集積が透過電顕微鏡によってみられている⁽²⁵⁾。難点がある。

これに対するものとして、ラセン転位のジョグの非保存運動と律速過程とする考え方が⁽²⁶⁻²⁸⁾ある。また、ジョグの高さの大きいいわゆる巨大ジョグを考ふるモデルも提出されている⁽²⁹⁾。しかし、これらの考え方は双状転位が多くみられることは実験事実には反することであり、応力指数と説明できな⁽³⁰⁾欠点をもっている。また、前述の石田らの結果⁽²³⁾などの金属、合金にもあてはまるものであるとすれば、その標準がゆるぐことになるわけがない。

このほか、サブグレイン内の転位は結合(junction)をつくらせて、いわゆる3次元の転位網を形成

している事実をもとにした考えもある³⁰⁾。すなわち、これらの転位網のうちで長いlinkも結びつきの結合部分の外力と熱エネルギーにより破られ、その転位が他の転位網とめられるまで運動してフリープロダクトを生ずる。すなわち転位密度が増大し、転位網の mesh size が小さくたると加工硬化がおこる。一方、転位の上昇等により mesh size の成長が回復機構としておこる。このように、高温クリープ変形はこれらの繰返しによりおこるものであるとすゝものである。McLean は ρ , $\dot{\rho}$ を定数としてとり扱っているが、その後 ρ は活性化面積を変数と共に見た解析も行なわれている³¹⁾³²⁾。しかしながら、これらはサブグレイン内の転位が結合をつくらせているというだけの実験結果によるものであり、結合を破られた転位がどのようになり、どの位の距離運動して他の転位網に捕らえられぬのかという点で、解析に入ってくる活性化面積としてどのようにならざるべきかを考えればよいのかなどについて、具体性が欠けておるように思われる。

一方、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は一般に

$$\dot{\epsilon} = \rho_0 b \bar{v} \quad (5)$$

と与えられる³³⁾。ここで ρ_0 は運動転位密度、 b はバーガースベクトルの大きさ、 \bar{v} は転位の平均速度である。この式の中の \bar{v} は

$$\bar{v} = v_0 \exp\left(\frac{-Q_0 + A^* b \sigma^m}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\bar{v} = v_0' \exp\left(\frac{-Q_0 + A^* b \sigma^m}{RT}\right) \quad (7)$$

と表わされる。ここで Q_0 は転位運動に対する活性化エネルギー、 σ^m は転位にはたらく有効応力、 A^* は活性化面積で、 v_0, v_0', m は定数である。

転位が溶質原子をひきずって運動する場合は $m^* = 1$ と考えられ、この場合はフリープ速度の対する応力指数 n が 3 に近い値をとる³³⁾。それ以外のときには (7) 式が考えられるため、(5), (6) 式を組合わせてフリープ速度を解析しようとする試みが最近多く行なわれるようになった。すなわち、 ρ_m は組織観察から、 A^* とフリープ変形後の応力緩和試験から³⁴⁾、 σ^m は stress dip test³⁵⁾ や strain dip test³⁶⁾ から決定される内部応力 σ_i とフリープ応力 σ_a から引いた値として求め、その妥当性としらべるわけである。α鉄の例³⁷⁾ については別の諸報で述べられている予走なので、ここではそのほかα鉄、Fe-Si合金について同様の試みがなされていることを付記するにとどめる。

以上の諸結果により、(5), (6) 式でフリープ速度がよく表わされることを示され、また σ_i はサブバウンダリー内に存在する転位に起因する³⁷⁾⁴⁰⁾ ことも明らかにされている。しかし、観測される転位密度 ρ のどれだけの部分を ρ_m として考えればよいか、求められ A^* の値から転位運動の素過程としてどのようにならざるべきかを考えればよいか、 σ_i とは何でありそれの何が原因するかなど、組織観察を一そう進めようとする必要が感じられる。

5 鉄合金および鉄以外の BCC 金属の高温クリープ

合金に対する機械的強度が上昇することは常識となつてはいるが、フリープ強度はついても例外ではない。合金元素の影響としては、一般には固溶強化と析出強化が考えられる。鉄合金については古くから対して数多くの実用的研究が行なわれているが、基礎的な立場からのフリープ研究は意外数が少ない。

固溶強化の例としては、これまでに挙げた引用文献中の鉄合金に対する報告のほか、N の影響をしらべたもの⁴¹⁾、Fe-W, Fe-Si, Fe-Ni 合金についての研究⁴²⁾、Cr, V, Mo, Nb の影響をしらべたもの⁴³⁾ がある。最後のものは、微細炭化物の形成がフリープ強度に大きな影響を及ぼすことも示している。そのほか、Fe-Ni 鋼のマルエージングの結果⁴⁴⁾、加工熱処理の効果⁴⁵⁾ も報告されている。しかし、これらの研究はせいぜい $\dot{\rho}$ の値を求めた程度のもので、合金について転位機構の細部や強化機構の詳細を明らかにしたものは、むしろ少ない例が少なくない。

鉄以外のBCC金属, 合金の研究にわたっては, Cr⁽⁴⁶⁾, Ta⁽⁴⁷⁾, W⁽⁴⁸⁾, W-Re合金⁽⁵⁰⁾, Mo⁽⁵¹⁾, V⁽⁵²⁾ 等について
以外, はほとんど報告がない。しかも, 生のほとんどが現象論的研究にとどまるといえる。しかしながら,
材料がますます高温で使用するにともなう要求される現在では, 生から高融点金属を基底とした両相材
料の開発が重要性を増えつつあるので, これらについてさらに詳しい基礎的研究が望まれる。

6 おわりに

以上多数の制約もあって, 具体的なデータとすべて省略する点, 意を尽くせなかったところが多い
にもかかわらずは講演のときほどである点に補足するつもりである。なお, 参考文献の解説の二, 三を
あげておく。

一方, これら書かれたことでBCCに限って適用されるべき原理はほとんどない。その意味では,
BCC金属を例にとり高温クリ-7°変形を説明したというところまでをわけてある。海軍電子の影
響をくわしくしなれば, おそらくBCCとしての特徴を述べたりするところをうろと界わける。鉄
以外の金属に對する研究と共に, ともに今後の発展を期待する分野である。

文 献

1) J. Weertman: Trans. ASM, 61(1968), 681. 2) F. Garofalo: "Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals", Macmillan Co., (1965), p.16. 3) W.J. Weertman: Trans. AIME, 242(1968), 1303. 4) E. Orvan: Z. Phys., 89(1934), 614. 5) A.H. Cottrell: J. Inst. Met., 77(1950), 389. 6) T. Watanabe: Proc. Int. Conf. Strength Metals and Alloys, Suppl. Trans. JIM, 9(1968), 242. 7) O.D. Sherby: Acta Met., 10(1962), 135. 8) C.R. Barnett: Trans. AIME, 233(1965), 1116. 9) 此の項をのぞいては 坂内良: 金属の高温クリ-7°変形に関する論文集, 金属学会(1970), p.12. 10) T. Watanabe: Met. Trans., 2(1971), 1359. 11) S. Karashima: Trans. JIM, 13(1972), 176. 12) 今井勇之進: 金属学会誌, 30(1966), 740. 13) R.G. Davies: Trans. AIME, 222(1966), 665. 14) A. Fuchs: Acta Met., 17(1969), 701. 15) T. Oikawa: Met. Trans. 投稿中. 16) S. Karashima: Trans. AIME, 242(1968), 1703. 17) C.R. Barnett: Trans. ASM, 59(1966), 3. 18) S. Karashima: Trans. JIM, 12(1971), 369. 19) C.R. Barnett: Acta Met., 13(1965), 1247. 20) C.R. Barnett: Trans. AIME, 239(1969), 172b. 21) O.D. Sherby: Progress in Mat. Sci., 12(1967), 325. 22) T. Hasegawa: Met. Trans., 1(1970), 1052. 23) A.H. Clauer: Acta Met., 18(1970), 381. 24) 石田: 金属学会講演予稿集(1973), p.218. 25) Weertman: J. Appl. Phys., 26(1955), 1213; 28(1957), 362. 26) W.D. Nix: Acta Met., 13(1965), 1247. 27) P.B. Hirsch: Phil. Mag., 6(1961), 735. 28) W.D. Nix: Acta Met., ~~15(1967), 1079~~. 29) T. Watanabe: Trans. JIM, 11(1970), 159. 30) D. McKeen: Trans. AIME, 242(1968), 1198. 31) R. Lagneborg: Metal Sci. J., 3(1969), 161; 6(1972), 127. 32) E. Orvan: Proc. Phys. Soc., 52(1940), 8. 33) J. Weertman: Trans. AIME, 218(1960), 207. 34) G.B. Gibbs: Phil. Mag., 18(1966), 317. 35) A.A. Solomon: Rev. Sci. Instr., 40(1969), 679. 36) C.N. Ahlquist: Scripta Met., 3(1969), 679. 37) 飯久保知人: 東北大学学位論文(1973). 38) A. Orlová: Phil. Mag., 25(1972), 865. 39) M. Pehutová: Acta Met., 20(1972), 693. 40) T. Hasegawa: Acta Met., 21(1973), 387. 41) L.M. Hopkins: JISI, 208(1965), 583. 42) R. Hofmann: Z. Metallkunde, 61(1970), 942. 43) B.B. Argent: JISI, 208(1970), 830. 44) C.B. Goddard: JISI, 208(1970), 1060. 45) L.J. Cuddy: Acta Met., 21(1973), 427. 46) J.R. Slepian: J. Less Common Metals, 27(1972), 87. 47) W.V. Green: Trans. AIME, 233(1965), 1018. 48) W.D. Klopp: Trans. AIME, 233(1965), 1860. 49) D.M. Moon: Phil. Mag., 24(1971), 1087. 50) H.K. Vandervoort: Met. Trans., 1(1970), 859. 51) H. Carvalho: J. Inst. Met., 45(1967), 364. 52) K.R. Wheeler: Acta Met., 19(1971), 21. 53) 年表紙-5: 金属学会誌, 5(1966), 517. 54) A.K. Mukherjee: Trans. ASM, 62(1969), 155. 55) R. Lagneborg: International Met. Rev., 17(1972), 130.