

1. はしがき

遷移クリープは定常クリープの前駆段階であるからクリープ特性を統一的に理解する上で重要な段階であり、また、工業的にも用途によっては遷移クリープひずみが問題になることがあるから解明されなければならない重要な段階である。しかし、遷移クリープ特性と定常クリープ特性との関連性についてはほとんど明らかにされておらず、遷移クリープの律速段階についてもクリープひずみが2.5%以上の範囲で測定したクリープの活性化エネルギーの評価から、その段階は定常クリープのそれと同じであると言われているにすぎない。このように、遷移クリープに関する研究が定常クリープのそれと比べてかなり立ち遅れ、基礎的データが不十分なのは、実験の困難さに関係していると思われる。そこで、本研究においては遷移クリープ特性を詳しく測定するための定応力クリープ試験と活性化エネルギー測定のための急速加熱装置とを開発し、題記金属の遷移クリープ特性を詳しく調べるとともに、遷移クリープの初期過程の活性化エネルギーを測定し、その律速過程を考察することによりα鉄の遷移クリープにおよぼすクロムの効果を明らかにした。

2. 実験方法

a. 試料

試料は100 Torrの水素雰囲気中で溶解した鉄および鉄-クロム合金の多結晶材であり不純物として0.003C, 0.002N, 0.017Oなどが含まれている。試験片は標点間の厚さ2mm, 巾10mmの板状であり、伸び検出用の突起を有する。

b. 定応力クリープ試験機

定応力に必要な荷重 $W = W_0 l_0 / (l_0 + x)$ を得るために、この計算をサーボ演算器によって自動的に行なわせ、試験片に作用する力とこの計算値とが一致するように荷重の自動制御を行なった。ここで、 W_0 は試験片の伸び x が0のときの荷重(初期荷重)、 l_0 は試験片の標点間長さである。ただし、 $W_0 = \sigma A_0$ であり σ は試験応力、 A_0 は $x=0$ のときの標点間の断面積である。遷移クリープ特性は負荷条件に影響されると考えられるので、負荷の速さも一定になるように自動制御を行なった。この試験機の温度制御精度、荷重制御精度はそれぞれ $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下、 $\pm 0.3\text{kg}$ 以下であり、伸びの検出感度は $0.5\mu\text{m}$ である。試験の雰囲気は主にチタンで脱酸した $0.7\sim 0.8$ 気圧のアルゴンガスである。

c. 急速加熱法

遷移クリープの活性化エネルギー ΔH はアレニウス型の速度式 $\dot{\epsilon} = A \exp(-\frac{\Delta H}{RT})$ より A は一定という条件を用いて求めることができる。この条件を満たすためには、試験片の温度をできるだけ速やかに変える必要があるから従来より種々の方法が試みられてきた。石田ら⁽¹⁾は試験片を電流加熱し、その電流を変えることにより30秒で 12°C の温度変化($0.4^\circ\text{C}/\text{sec}$)を得ている。しかし、遷移クリープの初期過程においてはクリープ速度の時間変化が著しいから、 A の変化を無視するような条件を得るためにはさらに昇温速度を大きくする必要がある。そこで、本研究においては商用の50Hzの大電流(1400A)を1/100秒の間だけ試験片に通すことにより温度上昇に必要な熱量を一挙に与え、その後失われる熱を20A程度の小電流で補うという方法を使った。その結果、従来の値よりも3桁大きい昇温速度 $500^\circ\text{C}/\text{sec}$ を得ることができた。なお、温度変化量は $1\sim 5^\circ\text{C}$ 、クリープ速度の測定期間における温度制御精度は 0.1°C 以下である。

3. 実験結果

a. α 鉄の遷移クリープにおよぼす応力、温度の影響

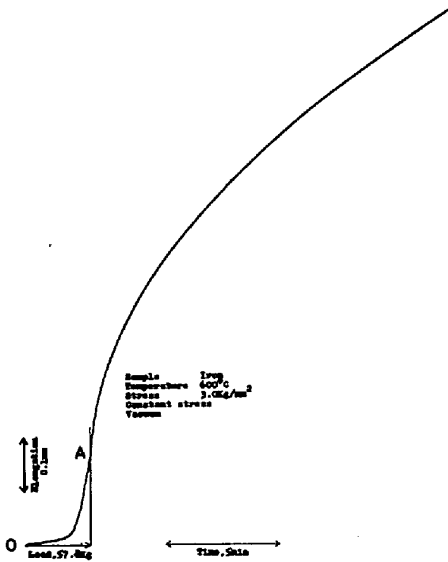


図1 α 鉄のクリープ曲線
(600°C, 3.0 kg/mm²)

α 鉄の荷重-伸び曲線(OA)およびクリープ曲線を図1に示す。OA間において、荷重を一定の負荷速度で57.8 kgまで増加した後応力を一定(3 kg/mm²)に保つ。応力を一定にし始めた時刻をクリープ時間 $t=0$ とし、このときのクリープ速度を V_i (瞬間ひずみ直後のクリープ速度)と定義しておく。 V_i はAに接線を引くことにより求めることができる。500°~600°Cの範囲においては、 V_i の応力依存性が V_s (定常クリープ速度)のそれよりも大きく、550°C以下では $V_i \propto \sigma^n$ で表わされ、その n 値は V_s の n 値の平均6.0に比べて大きい8.8となる。また、 V_i の温度依存性はアレニウス型の式を満足し、その見かけの活性化エネルギーは V_s のそれに比べて大きい傾向を示す。したがって、 V_i/V_s の値は実験条件、とくに応力に依存し、たとえば550°Cにおいては3.4($\sigma=2$ kg/mm²)から45.1($\sigma=4$ kg/mm²)まで変化する。このことより、遷移クリープにおけるクリープ速度の減少の割合は応力が大きくなると著しくなることが知られる。

b. 鉄-19クロム合金の遷移クリープにおよぼす応力、温度の影響

鉄に19wt%のクロムを添加したもの(α 単相)の遷移クリープ挙動は試験条件によって異なる。条件によっては、遷移クリープの初期段階(クリープひずみは 1.6×10^{-3} 以下)において潜伏現象が起った後に普通の遷移クリープが現われる。図2は、この潜伏現象の現われる温度と応力の範囲を示したものである。

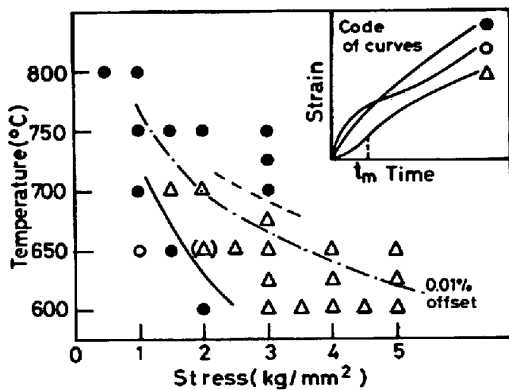


図2 Fe-19Cr合金の遷移クリープ
におよぼす試験条件の影響

この現象はこの合金のキューリー点(約670°C)に関係なく現われるが、応力が小さい場合、また温度が高い場合には認められない。潜伏時間 t_m (図2右上参照)は応力および温度に著しく依存するのであって、応力の -6 乗に比例し、またその見かけの活性化エネルギーは約160 kcal/molである。このような潜伏現象の現われる条件下では、 V_i および V_m (t_m でのクリープ速度、最大クリープ速度に相当する)の応力依存性が V_s のそれに比べて大きく、 $V_i(V_m)/V_s$ の値は、たとえば650°Cにおいては14.6(41)($\sigma=3$ kg/mm²)から121(230)($\sigma=5$ kg/mm²)まで変化する。また、 $V_i(V_m)$ の温度依存性も V_s のそれに比べて大きい傾向を示す。

すなわち、 α 鉄の場合と同様に鉄-19クロム合金の遷移クリープの諸特性の応力依存性は定常クリープ速度のそれに比べて大きいから、遷移クリープにおけるクリープ速度の減少の割合は応力が大きくなると著しくなることが知られる。

C. 遷移クリープの活性化エネルギー

従来の研究によると、クリープひずみが 2.5×10^2 以上の範囲に測定が限られており、クリープの活性化エネルギーはクリープひずみに依存しない⁽²⁾とされていた。ところが、先に述べた急速加熱法により、さらにクリープひずみの小さな範囲において活性化エネルギーを測定した結果、図3の傾向が得られた。

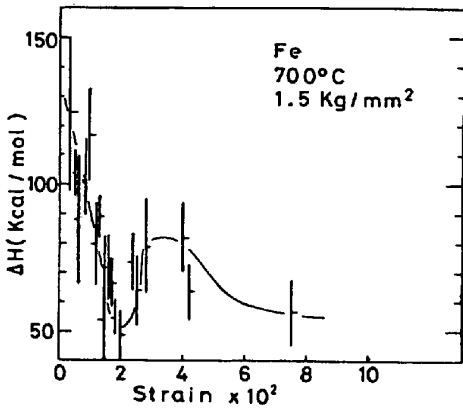


図3 鉄のクリープの活性化エネルギーとクリープひずみとの関係

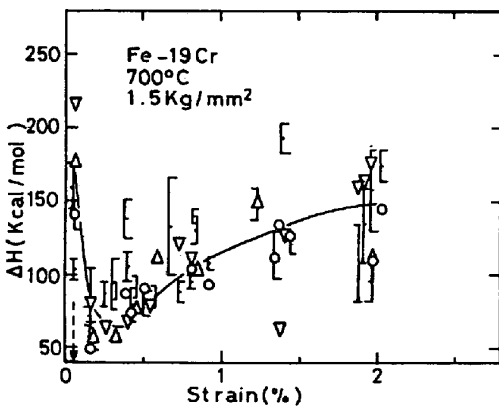


図4 鉄-19%クロム合金のクリープの活性化エネルギーとクリープひずみとの関係。実験点の記号が互いに等しいものは、1つの試験片による一連の測定結果を示す

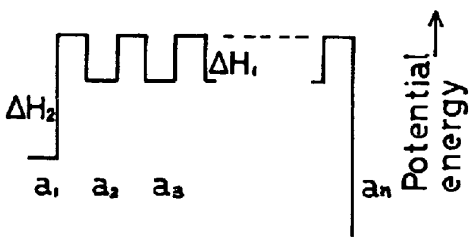


図5 右端にsinkを持つ位置-エネルギー図

さらにクリープひずみの小さな範囲において活性化エネルギーを測定した結果、図3の傾向が得られた。すなわち、遷移クリープの初期段階(約 4×10^3 クリープひずみ以下)で非常に高い値を示し、ひずみの増加に伴わない急激に減少して最小値を示した後、約 2×10^2 で再び増加し、極大値を経て定常クリープの活性化エネルギー値に近づくという3つの過程が存在する。この活性化エネルギーの変化の傾向は、クロムを添加したものにも認められる(図4)ことから、遷移クリープは従来考えられていたような単純な律速過程によってのみ説明できない、いくつかの過程が関与する複雑なものであると考えられる。この複雑な過程を理解する1つの手かかりを得るために、つぎのように考察した。

鉄-19クロム合金の場合には、クリープひずみが ϵ_m (t_m での値)より小さい範囲(つまり潜伏期間)においては、瞬間ひずみ直後の転位密度が比較的少く、ひずみの増加によって順次増大すること、この転位の多くは直線状であることから転位間の反応は顕著でないと思なされること、遷移クリープの初期段階($\epsilon \rightarrow 0$)の活性化エネルギー(ΔH_i とおく)は非常に大きいことなどを考慮して、1)転位の生成および移動が熱活性化過程に支配され、2)生成のエネルギーが移動のそれと比べて大きく、3)転位の相互作用が無く、4)転位がある一定の距離を移動すると不動化し、再び動くことはないと思定し、各安定位置における転位の存在確率を単純マルコフ連鎖によって求め、遷移クリープ特性の温度、応力依存性を計算した。すなわち、転位の安定位置を a_1, a_2, \dots, a_n とおき、転位が終生する位置を a_1 , sink を a_n とし、転位が a_i から a_{i+1} に飛び出すのに要するエネルギーを ΔH_i , $a_i \rightarrow a_{i+1}$ ($2 \leq i < n$) の移動に要するエネルギーを ΔH_2 とする(図5参照)。このような模型によると、1)クリープひずみの増加に伴わないクリープの活性化エネルギーは減少する、2) a_1 から転位が生成するので a_2, \dots, a_{n-1} に存在する転位は順次増加し、クリープ速度は大きくなるなどの結果が得られる。このような傾向は、鉄-クロム合金の潜伏期間に認められるものであるが、この模型では内部応力および

回復過程などの因子が無視されている。

潜状期間の後期においては、転位密度がかなり増加するので転位の相互作用も無視できないほど大きくなると見なされる。そこで、これらの因子を考慮に入れた模型についても検討を試みる予定である。

d. α 鉄の遷移クリープにおよぼすクロムの影響

クロムは α 鉄の V_i および V_s を減少させる(図6,7 参照)。そのような V_i におよぼすクロムの効果は、温度が低いほどまた応力が大きいほど著しいが、これはクロムが ΔH_i を大きくし、また V_i の応力指数 n を小さくするからである。 V_s におよぼすクロムの効果に関して V_i の場合と同じ観点から説明できる。 V_i と V_s におよぼすクロムの効果を比較すると、低温高応力になるほど V_i におよぼすクロムの効果の方が V_s のそれに比べて大きくなる。それは、鉄-クロム合金の ΔH_i の方が α 鉄のそれより大きく、また前者の n 値の方が後者のそれより小さいからである。

先に述べたように、クロムは ΔH_i の値を非常に増大し、かつ ΔH_i と活性化エネルギーの最小値(ΔH_{min})との差を大きくする。クロムを添加したものに潜状現象が認められ、低温になるほど顕著に現われるのは、 V_i の温度依存性(ΔH_i)が遷移クリープの中期段階のそれ(ΔH_{min})に比べて大きく、高温では $V_i > V_s$ であったものが、低温では $V_i < V_s$ となるためであろう。ただし、 V_i は中期段階におけるクリープ速度である。すなわち、鉄-クロム合金の潜状現象はクロム添加による ΔH_i の増加に関係するものと考えられる。

先に述べたように、クロムは ΔH_i の値を非常に増大し、かつ ΔH_i と活性化エネルギーの最小値(ΔH_{min})との差を大きくする。クロムを添加したものに潜状現象が認められ、低温になるほど顕著に現われるのは、 V_i の温度依存性(ΔH_i)が遷移クリープの中期段階のそれ(ΔH_{min})に比べて大きく、高温では $V_i > V_s$ であったものが、低温では $V_i < V_s$ となるためであろう。ただし、 V_i は中期段階におけるクリープ速度である。すなわち、鉄-クロム合金の潜状現象はクロム添加による ΔH_i の増加に関係するものと考えられる。

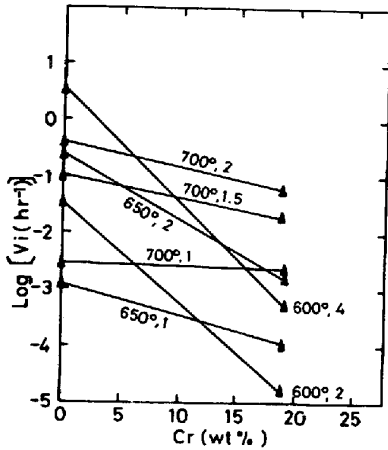


図6 V_i におよぼすクロムの影響

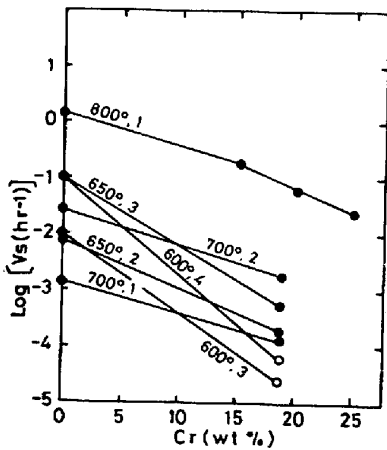


図7 V_s におよぼすクロムの影響

文献

- (1) Y. Ishida, C-Y. Cheng, J.E. Dorn : Trans. AIME, 236 (1966), 964.
- (2) K.L. Murty, M. Gold, A.L. Ruoff : J. Appl. Phys., 41 (1970), 4917.