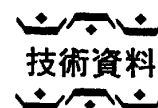


相変態・析出におよぼす応力の影響



佐藤 彰一*・加藤 雅治*

Effects of Stress on Phase Transformations and Precipitations

Akikazu SATO and Masaharu KATO

1. はじめに

結晶中に相変態や析出がおこるとき、一般には歪みの発生と弾性定数の場所による変動を伴う。この時、外力が負荷されていたり固体自身が内部応力状態にあつたりすると、相変態や析出は応力の影響を受けることになる。ではこの応力効果は、相変態や析出を担う原子移動のどの段階で支配的な役割を演ずるのであろうか。ここでは無拡散変態であるマルテンサイト変態と、拡散を伴う析出現象に分けて、従来得られている研究成果を概観し、この問題を考えてみることにする。

2. マルテンサイト変態におよぼす応力効果

マルテンサイト変態におよぼす応力効果に関しては、過去大きく分けて次のような三通りの観点から議論されてきた。

- (1) 全形状変化におよぼす効果
- (2) 格子変形におよぼす効果
- (3) 歪み誘発変態とする見方

実際にはこのような観点を独立に考えることは必ずしも正しくはないかもしれないが、以下に筆者らの主張も交えて順を追ってこれらの観点をまとめてみる。

2.1 全形状変化におよぼす応力効果—純熱力学的観点

マルテンサイト変態は一般に原子の連携的なせん断移動によりもたらされ、長距離拡散を伴わない一次相変態であり、その特徴の一つとして変態は母相とマルテンサイト相の化学的自由エネルギーの等しくなる温度 T_0 でおこらず過冷却した M_s 点ではじめておこるということが挙げられる。このことは変態をおこすには駆動力 (driving force—母相とマルテンサイト相の化学的自由エネルギー差) が必要であり、非化学的エネルギーの寄与が大きいことを示すものである。この非化学エネルギーとしては、一般にマルテンサイト発生に伴う弾性エネルギー、母相とマルテンサイト相の境界における界面エネルギー、変態転位の運動に要する活性化エネルギーなどが考えられ、これらの非化学エネルギー分だけ変態の駆動力が必要であり、それが過冷却現象となつて現

る。

単体の固体におけるマルテンサイト変態では、上記 T_0 は高温相 (母相) と低温相 (マルテンサイト相) との熱力学的な平衡変態温度に等しい。合金のような多成分系では次のように解釈できる。今、Fig. 1 のように A- c_0 %B 二元合金を考える。この合金の 1 mol の母相とマルテンサイト相の化学的自由エネルギー (ギブスの自由エネルギー) をそれぞれ G_P , G_M とすると、それらの温度変化は模式的に Fig. 1(a) のように表せる。温度 T_0 で G_P と G_M は交わり、これがこの合金での両相の熱力学的平衡温度である。しかし、上述のように実際には ($T_0 - M_s$) だけの過冷却をしてはじめてマルテンサイト変態がおこり、 M_s 点では駆動力は $\Delta G_{P \rightarrow M}$ に等しい。Fig. 1 (b), (c) はそれぞれ温度 T_0 , M_s における両相の自由エネルギー—組成曲線を模式的に示したものである。これからわかるように、A- c_0 %B 合金では温度 T_0 , M_s は共に平衡状態図では二相共存領域内にあり、原子の長距離拡散を許せば二相の組成は共通接線法により c_1 と c_2 (T_0 において) または c_1' と c_2' (M_s において) と決まるべきものである。したがつてもし完全な平衡を達成できれば、Fig. 1 (c) に示されるように温度 M_s でこの合金のモル自由エネルギーは G_0 なのであるが、マルテンサイト相は G_1 というより高い自由エネルギーをもち、これがマルテンサイト相が準安定相と呼ばれる理由である。

実験的には外力を加えると M_s 点が変わることが知られている。一軸応力の場合には一般に M_s 点は上昇し、静水圧の場合にはマルテンサイト変態に伴う体積変化に依存し M_s 点は上昇 (体積収縮のとき) または下降 (体積膨張のとき) する^{1)~3)}。今、一軸応力の場合を考えよう。このとき M_s 点は応力 σ の増加関数であり、これを $M_s(\sigma)$ と表す。そのとき 1 mol あたりの $M_s(\sigma)$ 点における化学的駆動力を $\Delta G'_{P \rightarrow M}$ 、応力 σ が変態のためにした仕事を 1 mol あたり $W (> 0)$ とすれば、非化学エネルギーは外力によらず一定という仮定のもとに近似的に次式が成り立つと考える。

$$\Delta G'_{P \rightarrow M} + W = \Delta G_{P \rightarrow M} \dots \dots \dots (1)$$

昭和 58 年 5 月 4 日受付 (Received May 4, 1983) (依頼技術資料)

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科 工博 (Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku Yokohama 227)

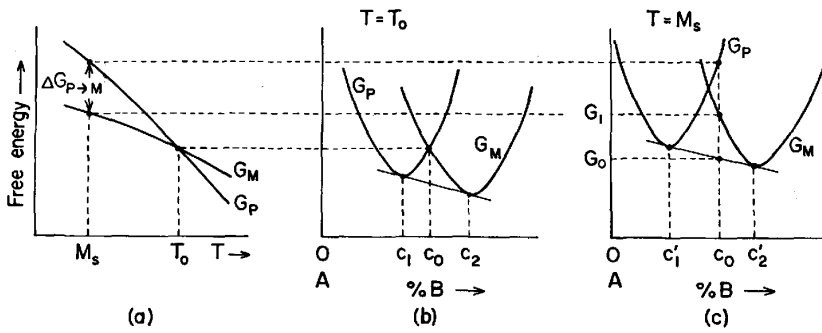


Fig. 1. A schematic illustration of free energy curves associated with a martensitic transformation. (a) free energy-temperature curves, (b) free energy-composition curves at $T=T_0$, (c) free energy-composition curves at $T=M_s$.

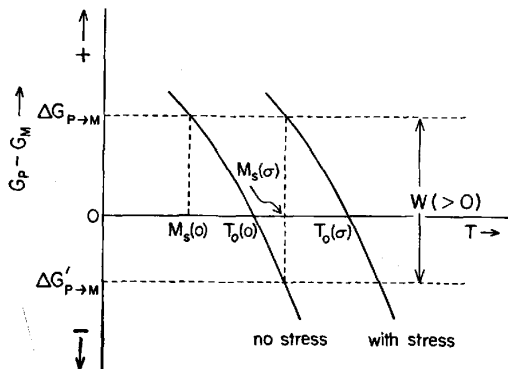


Fig. 2. A schematic diagram showing the effect of applied stress on the T_0 and M_s temperatures.

鉄合金でのマルテンサイト変態のように過冷却 ($T_0 - M_s$) が 100°C 以上にもわたる場合は、たとえ応力を加えても $M_s(\sigma)$ は応力のかからないときの T_0 より低く、したがって $\Delta G'_{P \rightarrow M} > 0$ であろうが、過冷却が小さい場合には $\Delta G'_{P \rightarrow M} < 0$ になる可能性もある¹⁾。このような場合を Fig. 2 に示す。二本の曲線は外力が加わったことによる系のギブスの自由エネルギー変化を模式的に示したものである。 M_s 点も T_0 点も応力の増加関数であり、さらにこの図の場合は $M_s(\sigma) > T_0(0)$ となっている点に注目していただきたい。筆者らは、たとえば BUKART と READ による In-Tl 合金 (この合金では $(T_0 - M_s)$ は $2 \sim 3^\circ\text{C}$ と小さい) を用いたマルテンサイト変態温度の応力依存性の実験結果⁴⁾は、Fig. 2 のような状況下でのものと考えている。

(1) 式の応力のした仕事 W の最も簡単な評価方法は、母相試料に $M_s(0)$ 点以上の温度で一軸応力 σ を加えてマルテンサイト変態をおこさせ、試料の変態による伸び歪み ϵ^{tr} を測定すればよく、単位体積あたり

$$W_0 = \sigma \cdot \epsilon^{tr} \dots \dots \dots (2)$$

と求まる。また試験温度や応力をいろいろ変えることにより変態温度と応力との関係を知ることもできる。Fig. 3 は一軸応力を加えたときの塑性変形開始応力を温度の関数として模式的に示したものである^{5)~12)}。 $M_s(0) < T < M_s(\sigma_1)$ の温度範囲では塑性変形はマルテンサイト変態によつておこり、図のように変態応力は勾配が正の温度依存性をもつ。 $T > M_s(\sigma_1)$ でも M_d 点までは変態が認

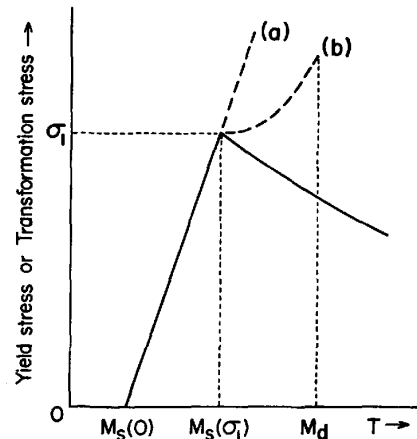


Fig. 3. Yield stress or transformation stress as a function of temperature.

められるが、塑性変形はまずすべりによつておこり、降伏応力は通常の温度依存性を示す ($M_s(\sigma_1)$ 点はふつう M_s 点と呼ばれている)。

Fig. 3 の正の温度依存性部分は $M_s(\sigma)$ の応力依存性を表す図とも解釈できるが、 T_0 も同じ勾配の応力依存性をもつと考えてみよう[†]。このとき一次相変態における Clausius-Clapeyron の式が成立すると考える。すなわち弾性定数一様の仮定のもとに

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H_{P \rightarrow M}}{T_0 V_0 \epsilon^{tr}} = \frac{\Delta S_{P \rightarrow M}}{V_0 \epsilon^{tr}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで $\Delta H_{P \rightarrow M}$ は変態のモル潜熱、 $\Delta S_{P \rightarrow M}$ はエントロピー変化 V_0 は母相のモル体積である。したがって Fig. 3 の変態応力の正の温度依存性の勾配が (3) 式の左辺を与えると考えれば ϵ^{tr} は実験から求まるので変態の潜熱やエントロピー変化を見積もることができる⁴⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。

以上の解析法は試料全体に着目したマクロな見方に基づくものであつた。しかしこのような方法にはおのずからその適用限界がある。たとえば Fig. 4 (b), (c) に示したようにたとえ $\epsilon^{tr} (= \Delta l^{tr}/l_0)$ が同一であつても発生したマルテンサイトの量や種類が異なることがあり得る。この場合熱力学的な状態は異なつているにもかかわらず (2) 式や (3) 式では同一視してしまうことになる。

† この仮定はとくに $(T_0 - M_s)$ の小さな合金系では妥当であろう¹³⁾。

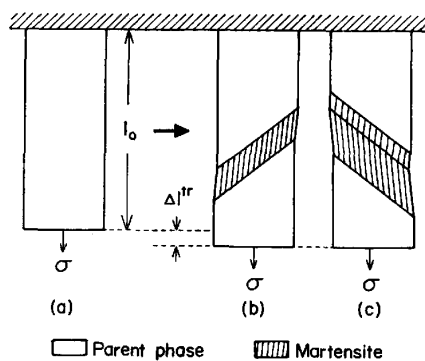


Fig. 4. Schematic figures showing the specimen elongation caused by a martensitic transformation. Note that (b) and (c) are in different thermodynamic states.

PATEL と COHEN²⁾ は(2)式のかわりに個々のマルテンサイトに着目し、応力のした仕事を次のように計算した。簡単のためにマルテンサイトを平板状とし、全変態歪みを板(晶癖面)に平行なせん断成分 γ_t と垂直な成分 ϵ_t に分解する。 γ_t は常に正にとり、 ϵ_t は変態に伴う体積膨張、収縮に応じて正または負ととれば、単位体積あたり一軸応力 σ が変態に際してした仕事 W_p (P は板状—plate—の意) は次式で表せる。

$$W_p = \sigma (\gamma_t \cos \theta \cos \alpha + \epsilon_t \cos^2 \theta) \quad \dots \dots \dots (4)$$

($\sigma > 0$...引張り, $\sigma < 0$...圧縮)

ここで θ は応力軸と晶癖面法線のなす角、 α は応力軸とせん断方向のなす角である。ここでも母相とマルテンサイト相の弾性定数は等しいと仮定している。当然ながら(2)式と(4)式は一般には異なる値をもつ。(2)式は試料全体をみたときであり、(4)式は一個のマルテンサイト板に着目したときのものである。もし母相が単結晶であり、一定応力下のもとで 100% 単一バリエーションのマルテンサイトに変態するときには(2)式と(4)式は一致する。

PATEL と COHEN は与えられた応力下では(4)式の W_p が正、とくに最大となるような θ , α をもつバリエーションが他に優先して発生すると考えた³⁾。これは外力が変態に伴うマルテンサイトの全形状変化を助けるように働くという考え方の上にたつものである。¹²⁾ 彼らは(4)式に基づいて鉄合金のマルテンサイトの熱力学的な議論も行っている。これは(2)式、(3)式に基づく議論より詳細に立ち入った議論と言うことができよう。

筆者らはここにマルテンサイト変態の多様性の一面があると考えている。ひとくちにマルテンサイト変態といっても、あるものは応力下で単一バリエーションがゆつくりと成長するし、あるものはバースト的に一度に多くのバリエーションが発生する。したがって扱っている合金系によ

り応力効果を(2)式や(3)式で十分説明し得るものもあれば(4)式まで考慮しなければならないものもある。ときには(4)式でも不十分なこともある。たとえば(4)式のような考え方を Cu-Fe 合金中に析出した球状 Fe 粒子のマルテンサイト変態にあてはめると、一軸応力のした仕事は単位体積あたり

$$W_s = \sigma \frac{\Delta V_{P \rightarrow M}}{3V_0} \quad \dots \dots \dots (5)$$

と表せる。ここで $\Delta V_{P \rightarrow M}$ は変態に伴う Fe 粒子の体積変化、 V_0 は変態前の γ -Fe 粒子の体積である。(5)式にせん断成分が現れない理由は、変態によつておきる内部双晶によるせん断歪みは互いに打ち消しあうように働き¹⁷⁾、変態全体を見たときの形状変化は球状→球状と記述されるからである。(5)式によれば応力は母相とマルテンサイト相の格子定数によつて決まる体積変化のみに寄与することになる。これはバリエーションによらず一定であるので、一軸応力を加えてもすべてのバリエーションが同じ割合で発生しなければならないはずであり後述する実験結果と矛盾する。筆者らは、(2)、(4)、(5)式のような応力のした仕事が正であることは特定バリエーションの優先発生に対しての熱力学的な必要条件ではあるが、必ずしも十分条件ではないと考えている。すなわち、たとえ仕事が正(または最大)であつても優先発生しないバリエーションもあり得ると考え、以下の議論を述べることにする。

2.2 格子変形におよぼす応力効果

マルテンサイト変態の現象論¹⁸⁾¹⁹⁾によれば、前述のような変態に伴う全形状変化は(i)格子変形、(ii)格子不変変形、(iii)剛体回転の三要素によつてもたらされる。このうち母相の結晶格子からマルテンサイトの格子への変化は(i)の要素で完了する。(ii)、(iii)の要素が必要な理由は、マルテンサイトは最終的には変態に伴う弾性エネルギーを最小にするような形状をとる²⁰⁾²¹⁾という考え方によるものである。現象論では(i)~(iii)の要素の実際におこる順序については何も言わないが、まず格子変形がおこると考えるのが常識であろう。なぜなら格子変形もおこらないのに格子不変変形や剛体回転が必要な理由がないからである。それならば変態初期の格子変形におよぼす応力効果を調べてみようと思うのは自然なことである。

格子変形としては、鉄合金の γ (f.c.c.) $\rightarrow\alpha$ (b.c.c. または b.c.t.) マルテンサイト変態における Bain 変形がよく知られている。KURDJUMOV-SACHS²²⁾、NISHIYAMA²³⁾、BOGERS-BURGERS²⁴⁾ らはこの Bain 変形をさらに素過程に分けたせん断系の組み合わせとして考え¹²⁾。母相 f.c.c. 格子での $\{111\}\langle 11\bar{2}\rangle$ せん断系の働きが格子変形をおこすのにまず必要なものであることを提唱し

¹²⁾ OLSON と COHEN¹⁶⁾ は後に PATEL と COHEN の考え方はマルテンサイトの核におよぼす応力効果にも適用できると言っているがその場合には γ_t や ϵ_t を解釈しなおさなくてはならない。

¹³⁾ 格子変形時の体積膨張(収縮)成分は、一般にせん断成分の大きさに比べて小さく、ここでは無視する。

た. 事実, ごく小さな変態初期のマルテンサイトと思われる platelet の成長面は鉄合金では母相の $\{111\}$ 面に平行であり, 成長しきつたマルテンサイトの非有理数晶癖面とは異なるという観察もある^{25)~27)}.

MORI らの一連の研究^{17)28)~31)}はこのような変態初期段階のせん断系に及ぼす応力効果を系統的に調べたものである. 彼らは $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態をおこす Fe-18Ni-14Cr²⁸⁾, Fe-24Ni-5Cr²⁹⁾³⁰⁾, Cu-Fe¹⁷⁾, Fe-30Ni-0.5C³¹⁾ の各単結晶を試料に用いた. このうち Fe-18%Ni-14Cr では ϵ -マルテンサイト (h.c.p.) も発生するが, 他のもは直接 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態をひきおこす. しかし α -マルテンサイトの形状は各合金で異なり, それぞれラス状 (Fe-18Ni-14Cr), 針状 (Fe-24Ni-5Cr), 球状 (Cu-Fe), 板状 (Fe-30Ni-0.5C) となる. すなわちマルテンサイトの全形状変化は大きく異なっている. ところが彼らは, もし母相の同一方向から引張りまたは圧縮によつてマルテンサイト変態をおこさせると, 優先発生するバリエントと母相との方位関係はマルテンサイトの形状によらず同一であることを明らかにした. このことは外力と全形状変化との相互作用のみでは説明のつかないものである (たとえば前述のように (5) 式では優先バリエントの存在すら説明できない). しかし, 外力と格子形を変える変形である $\{111\}\langle 11\bar{2} \rangle$ せん断系との相互作用を考えれば実験事実はきれいに説明し得るものであつた, なぜならマルテンサイトの形状にかかわらず f.c.c. \rightarrow b.c.c. という格子変形に関しては上記の合金系は皆同一のものであるからである. また, この考え方によると (4) 式や (5) 式が正または最大であつても発生しなかつたバリエントの説明も可能であつた. 以上のように変態初期の格子形を変える変形に対する応力効果という考え方が新たに出現したわけである.

筆者らはこの項の考え方が正しく, (4) 式や (5) 式に基づいた考え方が誤りであると言いたいのではない. むしろここで述べた応力と格子変形との相互作用の条件と (4) 式 (5) 式が正であることの双方を満足することが, 特定バリエントの優先発生に対する必要十分条件であると考えている.

2.3 歪み誘発変態とする見方

Fig. 3 で述べたように $M_s(\sigma_1) < T < M_d$ の温度範囲では降伏はまずすべりによつておこり塑性変形が導入された後にマルテンサイト変態がおこる. この温度範囲において変形により変態が開始したときの応力は正の温度依存性の部分を延長した破線 (a) のようにはならず破線 (b) のように (a) より低い応力で変態がおこる. このことから, この温度範囲では応力そのものの効果ではなく母相に導入された塑性歪みによつて変態のための新たな核が生成されたための効果と考えるのが歪み誘発変態とする見方⁹⁾¹¹⁾³²⁾である.

このような考え方にたつと, M_d 点以上の温度で塑性

歪みを与えマルテンサイトの核となり得る場所の数を増せばその後の冷却によつては, 単純冷却のときの M_s 点より高い温度で変態が開始されることが予想できる. すなわち歪みにより M_s 点は上昇するはずである. 事実そうである場合もあるが, M_s 点が逆に下降する場合も報告されている³³⁾³⁴⁾. この現象は塑性歪みの効果として考えることは不可能であり現在のところ定性的に塑性歪みによつて母相が硬化したためと考えられている¹²⁾³³⁾³⁴⁾. すなわち塑性変形によつて転位などの格子欠陥が導入されることにより新たな内部応力が発生し, それがマルテンサイトの成長を阻止する効果をおよぼすと考えるのである. しかしこの内部応力の効果はあくまでも応力の効果であり, 歪みの効果ではない. このように歪み誘発変態とする見方においてさえ応力の効果という考え方が必要になつてくるわけである.

歪みの効果ではなく応力の効果と考えても Fig. 3 の破線 (b) を説明することができる. すなわち塑性変形により導入, 増殖された可動転位やその堆積の近傍には外部せん断応力を集中拡大した局所的内部応力が存在する. この内部応力が外部応力を拡大する役割を果たしていると考えれば, それらの転位が導入された分だけ低い外部応力でマルテンサイト変態がおこり得るわけである. この応力の拡大器 (amplifier) としての転位の役割は, Fe-Cr-Ni 合金の二段階引張りにおける $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態³⁵⁾, 並びに Cu-Fe 合金の Fe 粒子における $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態³⁶⁾ の場合に論じられている. このようにとくにマルテンサイト変態では, 外部応力のみならず不均一な内部応力による効果も見逃せない場合が多く, これが現象をより複雑なものとしている.

3. 時効析出におよぼす応力効果

前節で述べたマルテンサイト変態とここで述べる析出との根本的な相違は, 前者が無拡散で進行するのに対し後者は原子の長距離拡散によつておこる点にある. たとえば Fig. 5 に示すように A-B 二元合金のある温度に

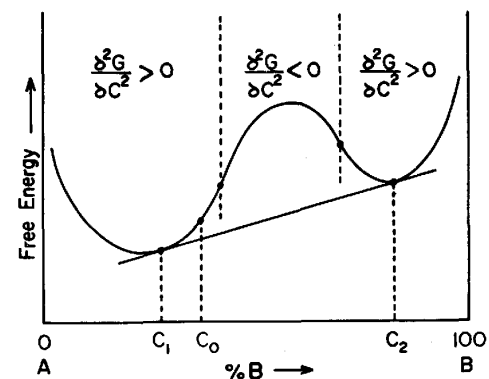


Fig. 5. A schematic illustration of the free energy-composition curve in a typical miscibility gap system.

おける自由エネルギー組成曲線を考えよう。このとき、B原子濃度が $c_1\%$ と $c_2\%$ の間にある合金は完全な平衡状態においては $A-c_1\%B$ および $A-c_2\%B$ の二相に分離するはずである。このような合金の過飽和固溶体をつくり、この温度で時効すると、

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right|_{T,p} < 0 \quad (T, p \text{ はそれぞれ温度と圧力}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

を満たす濃度域では Fick の第二法則の要請により合金中の濃度ゆらぎ振幅が大きくなつていわゆるスピノーダル分解(化学スピノーダル)をおこし³⁷⁾,

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right|_{T,p} > 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

の濃度域では逆にゆらぎは消失する傾向にある。しかし $A-c_0\%B$ 合金のように(7)式の濃度域にあるものでも、溶質B原子が長距離拡散を行う間にたまたま大きな濃度ゆらぎを生ずる場所があると、二相分離をおこす可能性がある。鉄中の窒素等の格子間型固溶体や原子空孔を含む純金属についても Fig. 5 と同様な自由エネルギー曲線を描くことができる。ただしこれらの場合は溶質の濃度が著しく小さく、二相分離は析出の形態をとる。そして一般には析出の初期段階にあらわれる相は完全な安定相とは異なるものである。

このようにして形成される析出物や、固溶している異種原子は一般にミスフィット歪みをもち、かつ母相と弾性定数を異にする。このため析出過程も外力や内部応力場の影響を受けることになる。ミスフィット歪みや弾性定数の違いが等方的な場合は静水圧効果によつて析出速度が変化する可能性はあるが、最終的に得られる析出物の形態に変化はおこらないであろう。ところが多くの場合時効析出は方向性のあるミスフィット歪みを伴つておこり、析出物の形状は必ずしも球状とはならず、結晶学的に等価なくつかの低指数面あるいは方向と特定の方位関係を示すことになる。したがつてマルテンサイト変態の場合と同様に、応力の向きと符号に依存して特定バリエーションの発生が促進されたり抑制されたりすることになる。

ミスフィット歪みに方向性があるという観点から一軸応力の効果が期待できそうな、あるいはすでに観察されている物質には、置換型固溶体の Al-Cu^{38)~41)}, Ni 基合金⁴²⁾, Cu-Co⁴³⁾, Fe-Mo⁴⁴⁾ など、また侵入型固溶体の Fe-N^{45)~47)}, Ti-H⁴⁸⁾, Zr-H⁴⁹⁾ などがある。さらに同様の応力効果は純金属中の格子間原子や原子空孔の集合過程にも観察されている。たとえば高エネルギー粒子(イオン、中性子、陽子、電子、 γ 線など)を結晶中に照射して導入される点欠陥の回復過程は外力の影響を受け、照射クリープの要因になつている⁵⁰⁾⁵¹⁾。また最近の研究で急冷によつて Al 中に導入された過飽和原子空孔もその集合過程で一軸応力の効果を受けることが確認さ

れている⁵²⁾。

以上述べたような特定方位の析出物の優先的な形成を配列効果と呼ぶ。配列効果をもたらす原因は何も応力に限らず、物質の電氣的、磁氣的性質に応じて電場や磁場の場合もあるが、ここでは応力効果に話を集中する。

応力効果が時効析出のどの時期にどんな原因で現れるかという問題に的をしぼると次の三つの場合を考えることができよう。

- (1) 特定バリエーションの核生成を促進または抑制する。
- (2) 特定バリエーションの成長を促進または抑制する。
- (3) 特定バリエーションの Ostwald ripening を促進する。

これらのうちの段階が重要なのかを探る有力な手段として二段時効⁵³⁾と応力時効を組み合わせる方法がある。たとえば SAUTHOFF⁵⁴⁾はこの方法を Fe-Mo-Au 合金の時効析出に適用して(1), (2)よりは(3)の段階で応力効果が現れると結論している。しかしこの結論を筆者らは支持することができない。なぜなら彼は、核発生の進行した段階でも母相に残された固溶元素の過飽和度にほとんど変化がないという点と核の安定さは時効温度に強く依存するという点を見過ごしており、したがつて実験結果が(3)の段階に対する応力効果を示しているとは確定できないと考えるからである。筆者らの知るかぎりでは、他に(2), (3)の段階で顕著な応力効果が現れるとする研究はないようである。

以下では板状析出物を例にとり、ミスフィット歪みの主成分の符号が異なる二種類の固溶体、Fe-N および Al-Cu について従来行われてきた実験およびその解析法を紹介し、筆者らの主張である(1)における応力効果の重要性を示すことにする。

3.1 正のミスフィット歪みを持つ析出物

高温(～860K)で窒素を固溶させ、急冷して得られる Fe-N 希薄合金には格子間型の過飽和窒素原子が b.c.c. 格子の八面体位置に導入される。この固溶体を 300～400K で時効すると $Fe_{16}N_2$ を単位胞とする⁵⁵⁾ 板状析出物が三つの等価な {001} 面上に現れる。板面に垂直な方向を 3 軸にとる直交座標系ではミスフィット歪み(transformation strain)は

$$\epsilon_{ij}^T = \epsilon \delta_{ij} + \epsilon' \delta_{i3} \delta_{j3}, \quad (\delta : \text{Kronecker delta}) \dots (8)$$

と書ける。窒素原子の結合エネルギーが 0.07 eV⁵⁶⁾であることを考慮すると析出物の歪みは $\epsilon = -0.05$, $\epsilon' = 1.0$ で与えられ、(8)式で $\epsilon_{11}^T = \epsilon_{22}^T = -0.05$, $\epsilon_{33}^T = 0.95$ となり歪みの主成分は正となる。この場合時効中たとえば [001] 方向に引張応力を加えると、(001)面を晶癖面とするバリエーションが優先析出し、圧縮応力を加えると(100)面および(010)面を晶癖面とするバリエーションが優先析出する。NAKADA ら⁴⁵⁾はこの事実を電顕観察により示した。Li⁵⁷⁾は古典的核生成理論を用いた計算で 10kg/mm²

の引張応力は $Fe_{16}N_2$ の核生成速度を 100 倍以上にする
と述べ、NAKADA らの実験結果を支持している。しかし
彼らの研究では核生成期における外力効果を論じている
にもかかわらず外力は時効初期から完了まで負荷された
ままであり、前述の(1)、(2)、(3)の区別があいまい
である。

森-堀江⁴⁶⁾はこの点を指摘し、二段時効の方法で核生
成期と核成長期を分離し、外力が核生成期に大きな効果
を与えることを確認している。さらに TANAKA ら⁴⁷⁾は
 $Fe_{16}N_2$ の核生成速度におよぼす窒素濃度と外力の 影響
を定量的に調べ、反応速度論と古典的核生成理論の両面
から観察結果を解析し、応力効果は等価な三方向に固溶
していた窒素原子が特定の板面に析出することにより外力
のポテンシャルを低下させるためにおきると結論して
いる。Photo. 1 は TANAKA らによつて示された観察結
果の一例である。(a)の写真は急冷した Fe-N 固溶体を
297K で 4 h 自由時効し、 $Fe_{16}N_2$ の核生成がある程度進
行した後 373K で成長させた時のものであり、三つの
{001} 面に等価に析出がおこっている。(b)の写真は二
段時効の温度を(a)と同一にし、初期時効中に矢印の
[001] 方向から引張応力を加えた時のものである。引張
軸に垂直な析出物のみ優先発生し、かつ時効時間が(a)
とほぼ等しいにもかかわらず析出物の密度が著しく増加

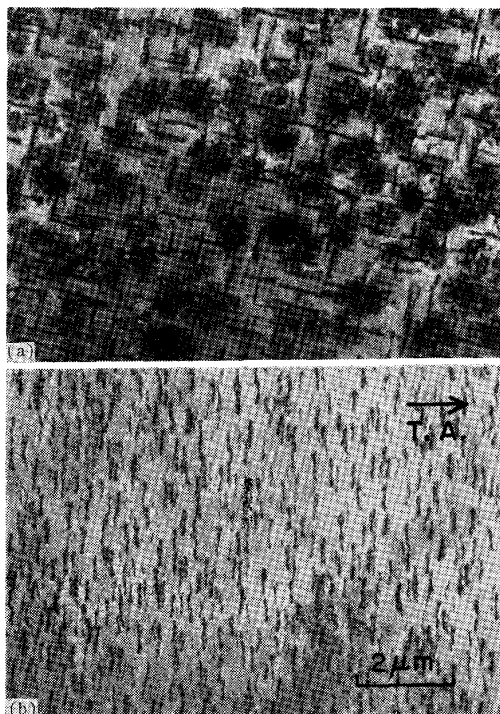


Photo. 1. Effect of tensile stress on the formation of $Fe_{16}N_2$ in an Fe-0.037 wt%N solid solution. (a) Initial aging at 298K for 4h without external stress, (b) Initial aging at 298K for 4.5h with tensile stress of 98 MN/m² applied along the [001] direction. Final aging was given at 373K for 1h for both (a) and (b).

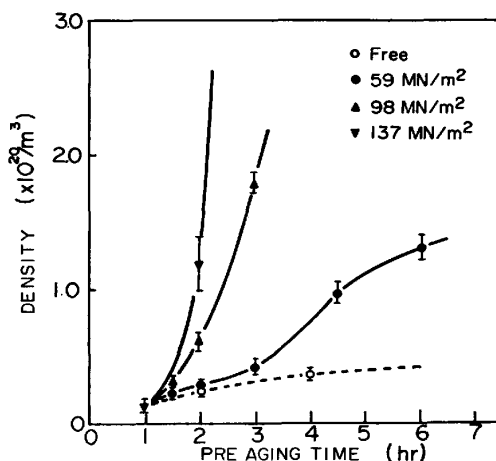


Fig. 6. Effect of stress aging on the density of $Fe_{16}N_2$ in an Fe-0.037 wt%N solid solution. Aging temperatures are the same as in Photo. 1.

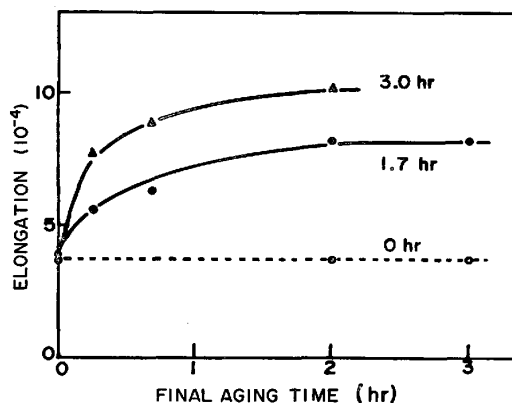


Fig. 7. Tensile strain measured during the final (free) aging at 373K of Fe-0.037 wt%N specimens with reference to the length before nitridation. Initial aging was given under the tensile stress of 98 MN/m² at 298K for various periods as indicated in the figure.

している点に注目していただきたい。Fig. 6 は核生成
のおこる初期時効 (298K) 中に負荷する応力の大きさを
変えて核生成速度の変化を調べたもので、自由時効の破
線と比べ応力を負荷したものでは著しい核生成の促進が
認められる。

応力効果が核生成期に重要であることを示す例をもう
一つ Fig. 7 にあげる。図は急冷前の長さと比較した試
片の伸び歪みを後期 (自由) 時効時間に対してプロット
したもので、最初の点は急冷によつてランダムに導入さ
れた窒素原子による伸びを示している。初期時効中応力
時効を行った試片では、実線で示したように優先核発生
した析出物が成長してより大きな伸びが生じている。ま
た初期応力時効時間の長さ (1.7 h または 3 h) によら
ず伸びの初期値が急冷した状態と同じであることから、
固溶窒素のほとんどが母相に残っている時期に特定バリ
アントの核生成がおこっていると結論できる。

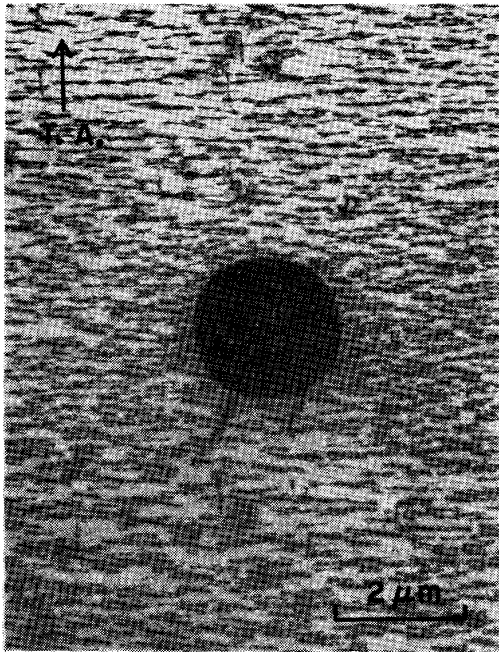


Photo. 2. Stress disturbance caused by a spherical inclusion detected through the distribution of Fe_{16}N_2 precipitates.

TANAKA らの反応速度論を用いた計算⁴⁷⁾では、二段時効におけるみかけの臨界核として約 11 個の窒素原子を含むクラスターを得ている。一方 Li⁵⁷⁾と同様に VOLMER-WEBER⁵⁸⁾ 流の古典的核生成理論を Fig. 6 に適用して臨界核の体積を見積ると $1.3 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ となり、 Fe_{16}N_2 の構造を考慮して窒素原子の臨界核中の個数を求めると約 13 個となり、反応速度論より得られた結果とよく一致する⁴⁷⁾。

以上示したように板面に垂直な正のミスフィット歪みを持つ析出物の核生成は、板面に垂直な引張応力により著しく促進される。その原因は臨界核に達するまでの窒素原子の集合過程で応力のなす仕事が核生成の活性化エネルギーを低下させるためと理解できる。

この結果の応用として析出の様子から内部応力の分布を知ることでもできる。Photo. 2 は [001] 方向から引張応力を加えて Fe_{16}N_2 を析出させたものであるが⁵⁹⁾、鉄中に不純物として混在していた球状のスラグ粒子が母相より小さい弾性定数を持つために、負荷された応力が粒子の周囲で乱れ、応力効果の程度に分布を生じていることがわかる。

以上、代表例として Fe-N 系についてのみ述べたが、同様の応力効果は種々の h.c.p. や b.c.c. 金属を母相とする侵入型固溶体でも観察されている^{48) 49) 60)}。

3.2 負のミスフィット歪みを持つ析出物

例として最も良く知られている Al-Cu 合金をとりあげる。Cu 原子が溶質である場合この合金系では時効の進展に伴い G.P. [I], G.P. [II], θ' , θ'' と {001} 面上により安定な相が形成されてゆく。応力時効の研究と

しては HOSFORD と AGRAWAL⁴⁰⁾ の行つたものがある。彼らは [001] 引張応力によつて軸と垂直な (001) 面上に θ' が優先析出すると述べている。しかしながら θ' は板面に垂直に負のミスフィット歪みを持つとされており³⁹⁾、彼らの結果は我々の直感とは矛盾する。Ero ら⁴¹⁾ は、Al-3.7%Cu 合金単結晶を用いた実験で、上記の結果とは逆に [001] 圧縮で (001) 面上の析出が促進され、同軸の引張りでは (001) 面上の析出は抑制されるという理にかなつた結果を得ている。さらに二段時効と応力時効を組み合わせた方法で Al-Cu の場合も応力効果は析出物の核生成にのみ強い影響をおよぼすと結論している。

Photo. 3 は応力を負荷する時期の重要性を示す良い例である。これら二枚の写真は同一の時効温度履歴を持つた試料のものであるが、(a), (b) はそれぞれ後期時効中、初期時効中のみ [001] 圧縮応力を負荷している点が異なつている。これから応力効果が現れるのが核生成期であり、成長期ではないことが良くわかる。

以上のように応力効果が析出初期の核生成に強い影響をおよぼすという事実は Fe-N 系でも Al-Cu 系でも共通した特徴である。しかしこの両者には溶質原子のもつ歪み場の性質に根本的な相違がある。Fe 中の N 原子のミスフィット歪みは (8) 式に示した Fe_{16}N_2 と同様に強い方向性があるのに対し、Al 中の Cu 原子では $\epsilon_0 \delta_{ij}$ な

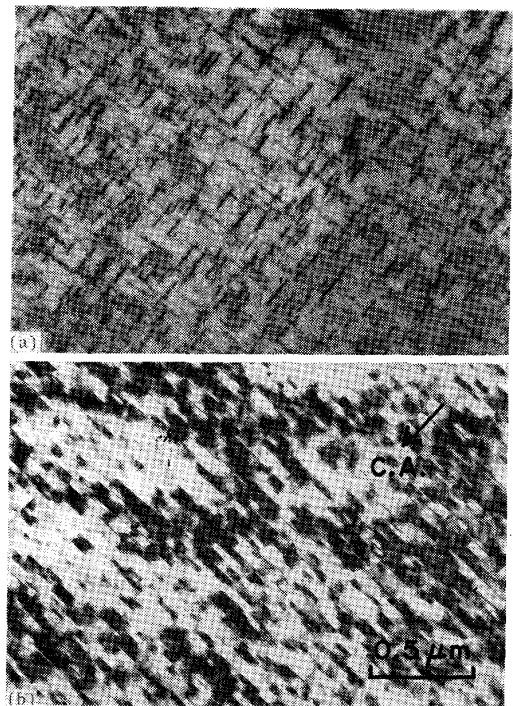


Photo. 3. Effect of compressive stress on the formation of G.P. zones in an Al-0.37 wt%Cu alloy. (a) Compressive stress of 73.5 MN/m^2 was applied after the free aging for 5 min at 443K. (b) The same stress was applied for 5 min in the beginning of aging.

る等方的な形をしている。したがって Al-Cu 合金で観察された配列効果は、Fe-N 合金の場合のように単純に個々の原子の向きが応力によつて揃つたためであると解釈することはできない。

Al-Cu の場合と類似した現象に過飽和原子空孔集合体の形成がある⁵²⁾。急冷によつて導入された原子空孔は {111} 面上に集合してつぶれ、積層欠陥ループとなり板面に垂直に負のミスフィット歪みを持つ。したがって一軸応力時効によつて圧縮応力の働いた {111} 面上に優先的にループの核発生がおこる⁵²⁾。このように Cu 原子や原子空孔は個々で存在すれば δ_{ij} 型のミスフィット歪みをもつが、それらが集合して板状析出をするときは、 δ_{ij} 型から (8) 式型に変換されると考えることができる。結局ミスフィット歪みの符号のいかんによらず、一軸応力が最も効率良く仕事をする向きのバリエーションが優先発生することになる。

3.3 弾性定数の違いによる効果

ここまではミスフィット歪みに起因する応力効果に注目して話を進めてきたが、最後に弾性定数の相違による効果について簡単な説明を加えておく。

もし母相と析出物の間にミスフィット歪みがなく弾性定数の違いのみがあると応力場に置かれたことによるエネルギーの変化は応力の符号によらず同一となつてしま⁶¹⁾、圧縮と引張りでの優先発生バリエーションの相違は期待できない。しかしミスフィット歪みと弾性定数の違いが共存する場合 (実はこれが一般の場合である) は、両者の効果をとり入れて考察することになる。これは弾性論に出てくる等価介在物⁶¹⁾⁶²⁾という概念を用いることによつて可能であり、板状析出物についての具体的な式も求められている⁴¹⁾。ただ析出物の弾性定数の評価は必ずしも容易ではなく、厳密にこのような析出物と応力との相互作用エネルギーの値を求めるのは困難である。試みに Al-Cu 合金の析出物の弾性定数をバルクの Cu と等しいとして計算するとミスフィット歪みの効果に比べて弾性定数の違いによる効果は析出物の優先核生成の問題にはあまり本質的な役割を果たさないようである⁴¹⁾。

4. おわりに

相変態・析出におよぼす応力効果に関する研究は多く、本稿では書き尽くせない問題がたくさん残されているが、応力効果が相変態・析出の初期に重要な役割を果たすという点に関しては十分御理解いただけたと思う。なおここで取り扱つたマルテンサイト変態と時効析出を比較してわかる根本的な相異は応力効果を支配する歪みの成分にある。一般に無拡散マルテンサイト変態ではせん断型 (ϵ_{12} 型)、拡散支配の析出では伸長・収縮型 (ϵ_{11} 型) の歪みが特定バリエーションの優先発生に寄与すると結論できよう。

文 献

- 1) L. KAUFMAN and M. COHEN: Prog. Met. Phys., 7 (1958), p. 165
- 2) 西山善次: マルテンサイト変態, 基本編(1971), p. 191 [丸善]
- 3) J.R. PATEL and M. COHEN: Acta Metall., 1 (1953), p. 531
- 4) M.W. BUKART and T.A. READ: Trans. Metall. Soc. AIME, 197 (1953), p. 1516
- 5) J.F. BREEDIS and W.D. ROBERTSON: Acta Metall., 11 (1963), p. 547
- 6) G.F. BOLLING and R.H. RICHMAN: Phil. Mag., 19 (1969), p. 247
- 7) G.F. BOLLING and R.H. RICHMAN: Acta Metall., 18 (1970), p. 673
- 8) R.H. RICHMAN and G.F. BOLLING: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2451
- 9) G.B. OLSON and M. COHEN: J. Less-Common Metals, 28 (1972), p. 107
- 10) 牧 正志, 友田 陽, 田村今男: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 871
- 11) P.C. MAXWELL, A. GOLDBERG, and J.C. SHYNE: Metall. Trans., 5 (1974), p. 1305
- 12) M. TOKIZANE: Proc. 1st Japan Inst. Metals Int. Symp., Japan (1976), p. 345 [JIM]
- 13) P. WOLLANTS, M.D. BONTE, L. DELAEY, and J.R. ROOS; Z. Metallkd., 70 (1979), p. 298
- 14) K. OTSUKA, C.M. WAYMAN, K. NAKAI, H. SAKAMOTO, and K. SHIMIZU: Acta Metall., 24 (1976), p. 207
- 15) K. OTSUKA, H. SAKAMOTO, and K. SHIMIZU: Acta Metall., 27 (1979), p. 585
- 16) G.B. OLSON and M. COHEN: Ann. Rev. Mater. Sci., 11 (1981), p. 1
- 17) M. KATO, R. MONZEN, and T. MORI: Acta Metall., 26 (1978), p. 605
- 18) M.S. WECHSLER, D.S. LIEBERMAN, and T.A. READ: Trans. Metall. Soc. AIME, 197 (1953), p. 1503
- 19) J.S. BOWLES and J.D. MACKENZIE: Acta Metall., 2 (1954), p. 129, p. 138, p. 224
- 20) T. MURA, T. MORI, and M. KATO: J. Mech. Phys. Solids, 24 (1976), p. 305
- 21) M. KATO, T. MIYAZAKI, and Y. SUNAGA: Scripta Met., 11 (1977), p. 915
- 22) G. KURDJUMOV and G. SACHS: Zeits. Phys., 64 (1930), p. 325
- 23) Z. NISHIYAMA: Sci. Rep. Tohoku Univ., 23 (1934), p. 637; 25 (1936), p. 79
- 24) A.J. BOGERS and W.G. BURGERS; Acta Metall., 12 (1964), p. 255
- 25) C.L. MAGEE: Phase Transformations, ed. by H.I. AARONSON (1970), p. 219 [ASM]
- 26) J. GAGGERO and D. HULL: Acta Metall., 10 (1962), p. 995
- 27) S. DASH and N. BROWN: Acta Metall., 14 (1966), p. 595
- 28) Y. HIGO, F. LECROISEY, and T. MORI: Acta Metall., 22 (1974), p. 313
- 29) M. KATO and T. MORI: Acta Metall., 24 (1976), p. 853
- 30) M. KATO and T. MORI: Acta Metall., 25

- (1977), p. 951
- 31) A. SATO, M. KATO, Y. SUNAGA, T. MIYAZAKI, and T. MORI: *Acta Metall.*, 28 (1980), p. 367
- 32) G.B. OLSON and M. COHEN: *Metall. Trans.*, 7A (1976), p. 1897, p. 1905
- 33) 田村今男, 牧 正志, 中西睦夫, 岡 裕: 水曜会誌, 17 (1970), p. 75
- 34) M. TOKIZANE: *Scripta Met.*, 10 (1976), p. 459
- 35) A. SATO, H. KASUGA, and T. MORI: *Acta Metall.*, 28 (1980), p. 1223
- 36) R. MONZEN, A. SATO, and T. MORI: *Trans. JIM.*, 22 (1980), p. 65
- 37) J.E. HILLIARD: *Phase Transformations*, ed. by H.I. AARONSON (1970), p. 497 [ASM]
- 38) V. GEROLD: *Z. Metallkd.*, 45 (1954), p. 599
- 39) R.B. NICHOLSON, G. THOMAS, and J. NUTTING: *J. Inst. Metals*, 87 (1958-59), p. 429
- 40) W.F. HOSFORD and S.P. AGRAWAL: *Metall. Trans.*, 6A (1975), p. 487
- 41) T. ETO, A. SATO, and T. MORI: *Acta Metall.*, 26 (1978), p. 499
- 42) J.M. OBLACK, D.F. PAULONIS, and D.S. DUVALL: *Metall. Trans.*, 5 (1974), p. 143
- 43) E. HORNBOGEN: *J. Appl. Phys.*, 32 (1961), p. 975
- 44) C.P. BEAN, J.D. LIVINGSTON, and D.S. RODBELL: *Acta Metall.*, 5 (1957), p. 682
- 45) Y. NAKADA, W.C. LESLIE, and T.P. GHURAY: *Trans.*, ASM, 60 (1967), p. 223
- 46) 森 勉, 堀江正明: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 581
- 47) Y. TANAKA, A. SATO, and T. MORI: *Acta Metall.*, 26 (1978), p. 529
- 48) M.R. LOUTHAN Jr.: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227 (1963), p. 1166
- 49) D.G. WESTLAKE: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 1229
- 50) G.W. LEWTHWAITE: *Phil. Mag.*, 28 (1973), p. 1287
- 51) P.T. HEALD and M.V. PEIGHT: *Acta Metall.*, 23 (1975), p. 1389
- 52) A. SATO, Y. SUGIZAKI, and T. MORI: *Acta Metall.*, 31 (1983), p. 805
- 53) C.A. WERT: *J. Appl. Phys.*, 21 (1950), p. 1196
- 54) G. SAUTHOFF: *Z. Metallkd.*, 66 (1975), p. 106; 67 (1976), p. 25; 68 (1977), p. 500
- 55) K.H. JACK: *Proc. Roy. Soc.*, A208 (1951), p. 216
- 56) D. KEEFER and C. WERT: *J. Phys. Soc. Japan*, 18, Suppl. III (1963), p. 110
- 57) J.C.M. LI: Appendix to Reference (45)
- 58) M. VOLMER and A. WEBER: *Z. Phys. Chem.*, 119 (1926), p. 277
- 59) A. SATO, T. MORI, and Y. TANAKA: *Acta Metall.*, 27 (1979), p. 131
- 60) S. TAKANO and T. SUZUKI: *Acta Metall.*, 22 (1974), p. 265
- 61) J.D. ESHELBY: *Proc. Roy. Soc.*, A241 (1957), p. 376
- 62) 村外志夫, 森 勉: マイクロメカニクス (1976), p. 105 [培風館]