

論 文

クリープ初期における過飽和空孔の挙動について

大 原 秀 晴*

Hideharu Ohara: Behavior of Super-saturated Vacancies during the Initial Stage of Creep. From the analysis of the data obtained by creep tests of OFHC copper it is suggested that the initial part of the creep curve at high temperature corresponds to a rate process where the diffusion of super-saturated vacancies is the rate-determining process. Assuming that the extinction of one vacancy by diffusion contributes a unit amount of strain, which induces the climbing motion of a dislocation and the progress of the polygonization, and that the decrement of the vacancies is proportional to the number of the vacancies existing at that moment, it is shown that the proportional constant obeys the equation of the rate process, and that the activation energy of this constant is 23 kcal/mol, which is about the half value of the activation energy of self-diffusion of copper.

(Received July 6, 1957)

I. 緒 言

クリープに関する最近の研究⁽¹⁾ではクリープ歪の実質は結晶粒内および粒界の迂りと polygonization とであるが、このうち、迂りは瞬間歪以外は転位の climb による恢復によらなければ起り難く、かつこの転位の climb は原子空孔によつてその速度が規制されるということが示唆されて来た⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。さらにこの場合の空孔としては負荷の瞬間における転位の交錯によつて生じた過飽和空孔と熱平衡的に存在する空孔とがあることが指摘されており、前者の拡散の活性化エネルギーは後者のそれ、すなわちその金属の自己拡散の活性化エネルギー Q_a の約 $1/2$ であろうといわれている。かゝる観点から、クリープ曲線を過飽和空孔によつて律速される部分と熱平衡の空孔によつて律速される部分とよりなる二つの速度過程として取扱うことができると考えられる。このうち、熱平衡の空孔の律速過程としての取扱いは従来、全クリープ曲線ないしは定常クリープ速度に対して行われていたものであつて、少くともその金属の融点 T_m (°K) の 0.45 以上のクリープではその活性化エネルギーはその金属の Q_a とかなりよく一致することが示されている⁽²⁾。一方、過飽和空孔の律速過程となる部分を取扱つたものは少く、クリープの初期の部分や $0.45 T_m$ 以下においてはクリープの活性化エネルギーは必ずしも Q_a と一致しないことが最近指摘された程度である⁽¹⁾⁽⁵⁾。すな

わち、その一つは Ancker, Parker, Hazlett⁽⁶⁾のニッケルのクリープにおける sub-structure の発生に関する X線回折による研究で、これによれば sub-structure は 700° —約 4 kg/mm^2 の試験において約 15 min で認められた。この sub-structure の形成がニッケルの $Q_a=61 \text{ kcal/mol}$ なる活性化エネルギーを必要とする熱平衡の空孔によつて律速されたものとすれば、その所要時間は実に $1.1 \times 10^6 \text{ hr}$ となり説明に困難である。そこでかれらはこの sub-structure の形成には過飽和空孔が関与したものと考えた。すなわち、過飽和空孔の場合には空孔形成のための活性化エネルギーは不要であるから、その拡散のための活性化エネルギーは $1/2 Q_a$ であるとし、その結果 sub-structure の形成に要する時間は 16 sec となつた。また Tietz, Dorn⁽⁷⁾は銅の $0.45 T_m$ 以下のクリープ試験において、クリープの活性化エネルギーとして $37 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ を得た。これは銅の $Q_a=48 \text{ kcal/mol}$ よりはかなり小さな値であり、この結果をかれらは高温では過飽和空孔は速やかに消滅するため、クリープの律速過程は熱平衡の空孔の拡散のみが関与するため、その活性化エネルギーは Q_a となるが、 $0.45 T_m$ 以下ではその消滅が緩慢であり、過飽和空孔は長く残存して熱平衡の空孔とともに律速過程に加わるためであると解した。このように過飽和空孔のクリープへの寄与が高温ではクリープの極く初期において存在し、低温ではクリープの全期間にわたつて存在することが示唆されている。こゝでは高温において過飽和空孔が消滅するまでの初期の部分について検討を行つてみることにする。

II. 解 析

Ancker, Parker, Hazlett の研究によれば高温における過飽和空孔の寄与による sub-structure の形成は極めて急速であり、計算では 16 sec, X線回折では 15 min であつ

* 日立製作所中央研究所

- (1) 大原：本誌，21 (1957), A-143, 161.
- (2) J. E. Dorn : J. Mech. Phys. Solids, 3(1954), 84.
- (3) H. C. Chang : N. J. Grant, 4(1952), 619.
- (4) F. N. Rhines, W. E. Bond, M. A. Kissel : Trans. ASM, 48(1956), 919.
- (5) B. Ancker, E. R. Parker, T. H. Hazlett : Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engag., 250(1954), 1155.
- (6) T. E. Tietz, J. E. Dorn : J. Metals, 8(1956), 156.

Table 1 t_B , α and kV_0 obtained for all the conditions tested.

t_B, α, kV_0	$t_B(\text{sec})$					$\alpha(\text{sec}^{-1})$					$kV_0(0.01 \text{ mm})$					
	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	346	460	566	670	767	346	460	566	670	767	346	460	566	670	767
Stress kg/mm^2																
1	—	—	—	40	40	—	—	—	0.0272	0.0435	—	—	—	0.92	163	
2	—	—	150	40	25	—	—	0.00834	0.0345	0.10	—	—	3.5	28	155	
3	—	—	55	—	—	—	—	0.0192	—	—	—	—	10	—	—	
4	—	43	20	—	—	—	0.0266	0.145	—	—	—	17	170	—	—	
5	120	28	—	—	—	0.0149	0.0908	—	—	—	24	48	—	—	—	

の時間による2階微分の時間に対する変化の様相を求めたものが Fig. 3 である。Fig. 1 に従つて、Fig. 2 より kV を求め、時間に対して打点したものが Fig. 4 である。これより $V = V_0 e^{-\alpha t}$ なる関係が認められる。各クリープ試験条件について求めた α および V_0 を Table 1 に示す。 α と絶対温度 $T(^{\circ}\text{K})$ の逆数との関係を求めれば Fig. 5 を得る。Fig. 5 より $\alpha = Ae^{-Q/RT}$, $Q = 23 \text{ kcal/mol} \approx Q_a$ を得る。

III. 検 討

以上によつて高温のクリープにおいてクリープ速度の急激に変化する初期の部分においては負荷の際の転位の交錯によつて生じた過飽和空孔が重要な役割をもっていることが示唆された。これはクリープにおける X 線回折⁽⁹⁾や内部摩擦測定⁽¹⁰⁾において sub-structure が負荷後 15~30min にしてすでに認められることを説明することができる。また、このようにして負荷の効果の一部が消滅し、それ以後は熱平衡の空孔によつて律速される過程に入るものとするれば、この過飽和空孔の消滅する期間は負荷と熱平衡状態との間の遷移期間であるとして、こゝに高温における遷移クリープに対する新しい考え方を提出することができる。

しかし、Ancker, Parker, Hazlett の研究⁽⁹⁾において sub-grain の形成に要する時間として実測の 15 min に対して計算で 16 sec とでたことは計算において活性化エネルギーを低く見積りすぎたことを意味し、また Tietz, Dorn の研究では低温の銅のクリープ活性化エネルギーとして 28 kcal/mol⁽⁹⁾を予想したのに対して、実験からはそれより高い値 $37 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ を得ている。これらから考えると過飽和空孔と熱平衡の空孔との律速過程を明確に分離することは困難であつて、多くの場合 $1/2 Q_a$ と Q_a との中間の値が予想される。

また、先に著者が高温の銅の全クリープに対して求めた活性化エネルギーが 39.4 kcal/mol であり、横堀, 大原⁽¹⁰⁾が常温の銅線のクリープ加速およびクリープ破断に関して得た活性化エネルギーが同じく 39.4 kcal/mol であ

り、これらがいずれも応力に依存することと、Tietz, Dorn⁽⁹⁾が $0.45 T_m$ 以下で求めた銅のクリープの活性化エネルギーの値も上記の値と同一範囲である $37 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ であることと、こゝに得た結果との比較からもさらにクリープに関して複雑な機構の存在することが考えられる。例えば Dorn らの考えによれば高温のクリープ活性化エネルギーは 48 kcal/mol で、かつ、これは応力に依存しないはずであり、またこれが著者の得たように 39.4 kcal/mol で応力に依存すれば、こゝで得た結果も $1/2 \times 48 \text{ kcal/mol}$ ではなくして、かつ応力に依存するはずである。

Dorn は高温のクリープの律速過程は空孔の拡散による転位の climb であり、応力は転位の迂り面内の運動には寄与するが、垂直な動きには寄与せず、従つてクリープの活性化エネルギーは応力に依存しないとしているが、Mott⁽¹²⁾はその転位の climb によるクリープ理論において応力は λb^2 (λ は螺旋状転位の jog 間の距離、 b はバーガース・ベクトル) なる係数をもつて活性化エネルギーの項に入るとし、Dorn との相違を指摘しており、さらに Feltham⁽¹³⁾ は $\lambda = \lambda_0 e^{-Q/RT}$ なる関係を実験から帰納している。

これらを考え併せるとこゝで得た結果は未だ検討の余地があり、さらに多くの試験を行うことが望ましい。

IV. 結 言

クリープにおける polygonization の重要性が明らかになって以来、転位の climb の素因として空孔の拡散が問題となつてきた。なかでも高温における負荷直後の sub-structure の形成および低温におけるクリープ活性化エネルギーの自己拡散のそれよりの低下は熱平衡の空孔の拡散としては説明し難い現象である。

こゝではそのうち高温における負荷直後のクリープ曲線を負荷の際の転位の交錯によつて生じた過飽和空孔の消滅過程として取扱つた。この際 1 箇の過飽和空孔の消滅は単位の歪に寄与するものとし、またある時刻における過飽和空孔の消滅の割合はそのとき存在する過飽和空孔の量に比例するものとして、過飽和空孔の消滅のための活性化エネルギーを求めてこれが自己拡散のその 1/2 になることを無酸素銅を用いて示した。このことは逆にいえば、こゝで得た活性化エネルギーが自己拡散のその 1/2 であつたと

(9) J. A. Brinkman, C. E. Dixon, C. J. Meechan : Acta Met., 2(1954), 38.

(10) 大原, 横堀 : 1957年4月 本会東京大会に発表

(11) 横堀, 大原 : 日本機械学会 1957年春期講演会(東京)に発表

(12) N. F. Mott : Rep. Conf. N. P. L. Creep Fracture Metals, (1956), 21, London.

(13) P. Feltham : Phil. Mag., 2, 8th ser. (1957), 584.

いうことは高温のクリープの初期においては過飽和空孔が
律速過程となつていることを示唆するものである。

終りに臨み、本文の発表を許可された本研究所菊田所長
ならびに種々御教示頂いた橋口、横堀両教授に深く感謝の
意を表する次第である。
