

単相金属・合金の高温クリープ挙動：

その理解と問題点 その2

及 川 洪*

(前稿からの続き)

- 既述章題目 1・1 はじめに
 1・2 粘性すべり/すべり運動律速の変形
 1・3 間欠すべり/上昇運動律速の変形
 1・4 粘性すべり/上昇運動律速の変形

2・1 積層欠陥の影響

2・1・1 一般的な理解

固溶体のクリープは2種に大別される。積層欠陥エネルギー γ が中程度以上の値をとる場合には、溶質原子は(寸法差があれば)刃状転位の周囲にCottrell型の雰囲気を作り、転位のすべり運動の抵抗となる(粘性すべり律速)。合金化と共に γ が低下し、幅の広い(溶質濃度の異なる)積層欠陥が形成される場合には、積層欠陥は移動(すべり運動)し難くなるが、それ以上に上昇運動が障げられ、結局粘性すべり/上昇運動律速型になる。

一般に γ の低い材料の方が(温度にかかわらず)強いことが認められている。高温クリープにおける強化の理由としては、ジョグ密度の低下とジョグ移動速度の低下が考えられる。ジョグは転位の交切で生じるが、積層欠陥の幅が広いほど積層欠陥を閉じる(ジョグを形成する)ために大きな応力が必要であり、同じ負荷応力であれば、 γ の低い材料の方がジョグ形成数(密度)は少ない。またジョグも他の部分と同様に広がっている方がエネルギー的には安定であるので、 γ の低い合金の中では、ジョグも拡張していると考えられている。この様な拡張ジョグの移動(上昇運動)はかなり複雑で、部分空孔(partial vacancy)のジョグ(面)内移動を考慮した解析が試みられている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、まだ完成した理論にはなっ

ていない。

2・1・2 一般的なデータの整理

積層欠陥エネルギー γ がクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ に及ぼす影響については、理論的にはまだどのような関数関係にあるかさえ判っていない。

実験的には $\dot{\epsilon}_s$ は (γ/Gb) の何らかの関数であるとしてクリープ方程式の中に入れられており、一応

$$\dot{\epsilon}_s/D \propto (\gamma/Gb)^x$$

が提唱されている。 x の値には色々の提案がされているが、Mohamed-Langdon⁽³⁾の整理(図2・1参照)に従って、 $x \approx 3$ とされることが多い。

なお、 γ はサブグレイン寸法 d_{sg} に対して大きな影響をもつので、その結果として $\dot{\epsilon}_s$ にも影響が現れるという説もあった⁽⁴⁾。しかし、より詳細なサブグレイン寸法の解析⁽⁵⁾の結果、各種金属・合金について、

$$d_{sg}/b \approx 10(\tau/G)^{-1}$$

が当てはまり(図2・2参照)、 d_{sg} は γ にはほとんど影響されなことが明らかにされている。したがって、 γ は $\dot{\epsilon}_s$ に直接的に影響を及ぼしていると考えられる。

2・1・3 定量的関係見積の問題点

上で示した $\dot{\epsilon}_s/D \propto (\gamma/Gb)^3$ という関係は、実は確立された実験事実ではない。以下にその問題点を示す。

(a) 整理に利用されている γ 値の確からしさ

金属(合金)の γ としては通常Gallagher⁽⁶⁾やRemy-Pineau⁽⁷⁾の集録が利用されている。しかし、 γ の値を実測(電顕組織観察)できるのは銀($\gamma_{Ag} \approx 22 \pm 13 \text{ mJ/m}^2$)の平衡半転位間隙 $d \approx 20b$ のみである。銅($\gamma = 55 \text{ mJ/m}^2$, $d \sim 11b$)では実測はもう極めて困難で20%の誤差を見込む必要があ

* 東北大学名誉教授(〒982-0804 仙台市太白区鉤取3丁目2-2)

Power-law Creep Behavior of Single-phase Metallic Materials: Its Understanding and Unsolved Problems Part 2; Hiroshi Oikawa (Professor emeritus, Tohoku University, Sendai)

Keywords: power-law creep, single phase materials, climb control, glide control, sigmoidal primary creep, solute concentration effect, grain size effect, stacking-fault energy effect, low-stress regime, high-stress, regime

2009年9月30日受理

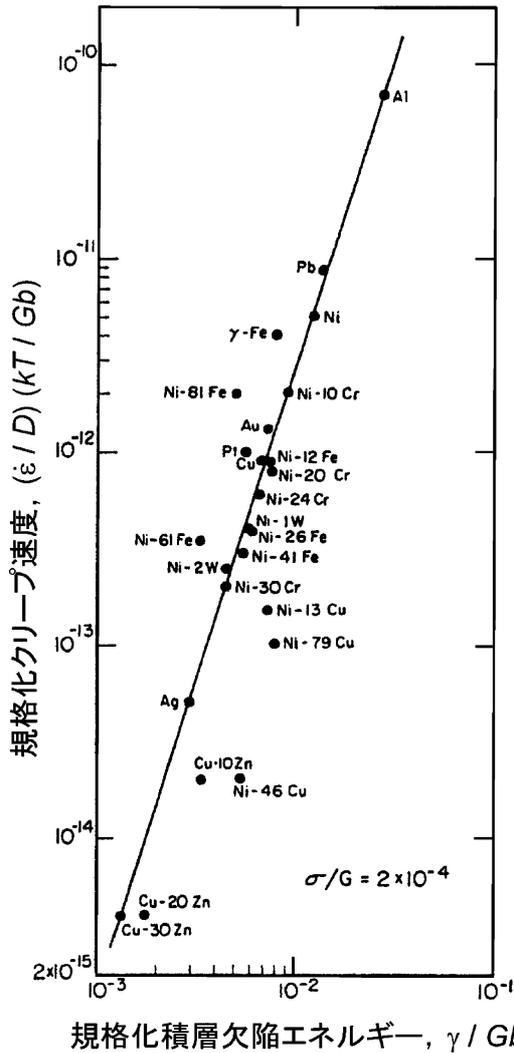


図2.1 $\sigma = 2 \times 10^{-4} G$ の下でのクリープ速度 ($\dot{\epsilon}_s/D$) と積層欠陥エネルギー (γ/Gb) との関係⁽³⁾.

る。ニッケル、アルミニウムなどでの値は電顕組織観察では全く求められない。

最近の理論計算(例えば⁽⁸⁾⁽⁹⁾)では、 γ の値として上記集録よりも低い値が見積もられる場合が多い。この様な結果は、図2.1で γ の高い材料の測定値が、より左側に移ることを示唆するものである。

(b) $x=3$ の確からしさ

Mohamed-Langdon⁽³⁾の整理(図2.1)は、各種金属・合金について、 $\sigma = 2 \times 10^{-4} G$ の応力下での $\dot{\epsilon}_s/D$ を比較したものである。彼らが仮定したように、応力指数 n は γ に無関係であれば、この条件の選定には問題はない。しかし、実際には図2.3に示すように、 n は γ によって4.4(Al)~5.3(Ag)の範囲に変わることが知られている。

$n=5.0$ の時、 $\sigma = 2 \times 10^{-4} G$ で $x=3.0$ (図2.1では実際には $x=3.15$)を基準にすれば、 n が変わるとすると、 $\sigma = 1 \times 10^{-4} G$ では $x=3.7$ 、 $\sigma = 4 \times 10^{-4} G$ では $x=2.8$ となる。すなわち、 n が γ によって変わるとすれば、 x は無視できない程度に変動することになる。

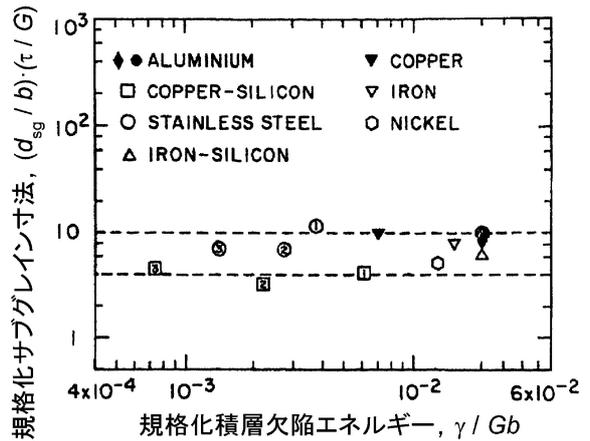


図2.2 各種金属・合金のクリープ時に生じるサブグレイン寸法 (d_{sg}/b) と負荷応力 (τ/G) の関係に及ぼす積層欠陥エネルギー (γ/Gb) の影響⁽⁵⁾.

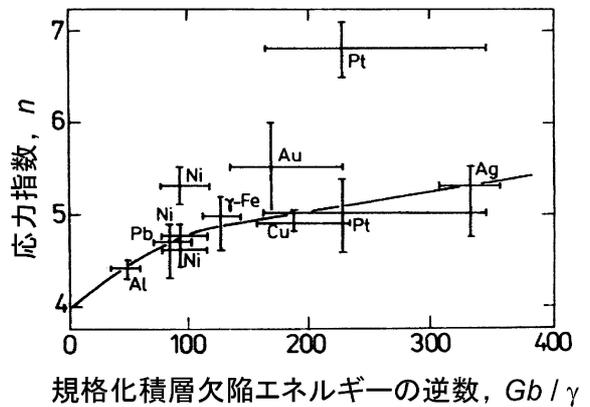


図2.3 純金属における応力指数 n と積層欠陥エネルギー (Gb/γ) との関係⁽¹⁰⁾.

(c) 他の関数関係の可能性

Mohamed-Langdon が示した図2.1からは、 $\dot{\epsilon}_s/D \propto (\gamma/Gb)^3$ の関係はもっとものように見える。しかし、軸比を変えてみると、図2.4に示すように、母線からはずれているものが約1/3あることが明瞭になる。特にCu合金では明らかに別の傾向を示している。

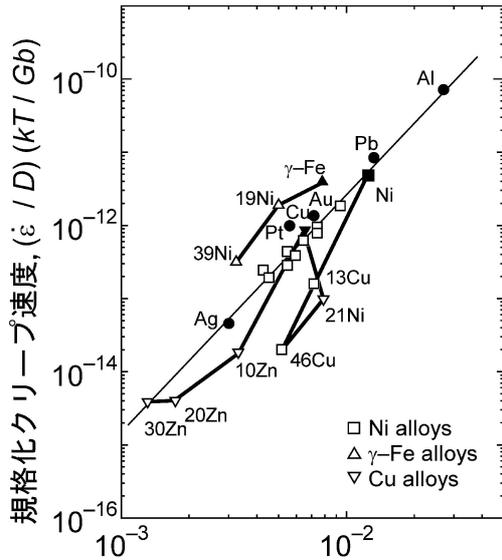
γ の低い合金では累乗則の関係を満たさない実験結果が複数報告されている(例えば⁽¹¹⁾⁽¹²⁾)。図2.5はその一例である。これらの合金では $\dot{\epsilon}/D \propto (\gamma/Gb)^x$ の関係よりも

$$\dot{\epsilon}/D \propto \exp(A\gamma/Gb)$$

の方が適合する。図2.6にはCu-Al合金と4種の純金属について、指数関数的整理をした例を示す。少なくともこの図の範囲では、純金属でも指数関数則は成立しないとは言えない。最近の γ 理論計算値(従来よりも低い値が多い)を考慮すれば、ますます指数関数則に適合する傾向になる。

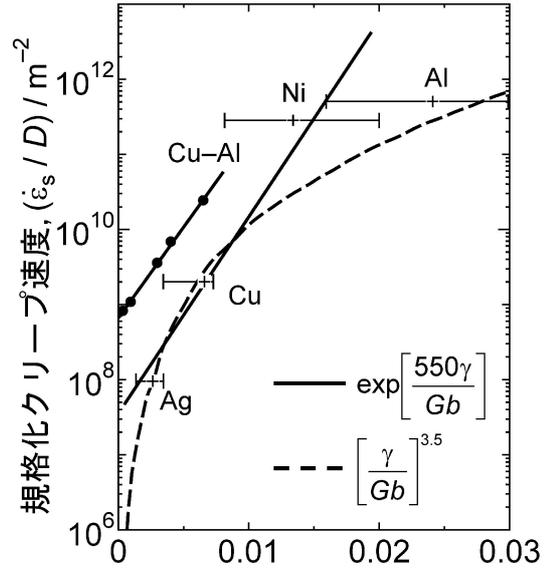
(d) 積層欠陥エネルギーの温度依存性

これまでの議論では、 γ としてすべて室温で測定された値 γ_{RT} を用いており、 γ の温度依存性については配慮されていない。剛性率などのように、温度上昇に伴って(融点 T_m で



規格化(室温)積層欠陥エネルギー, $(\gamma / Gb)_{RT}$

図2.4 クリープ速度と積層欠陥エネルギーの関係(図2.1のデータの軸比を変えた表現).



規格化積層欠陥エネルギー, $(\gamma / Gb)_{RT}$

図2.6 銅合金と純金属におけるクリープ速度 $(\dot{\epsilon}_s/D)$ と積層欠陥エネルギー (γ/Gb) との関係⁽¹²⁾. 実線: 指数関数則表示, 破線: $x=3.5$ とする累乗則表示⁽¹³⁾.

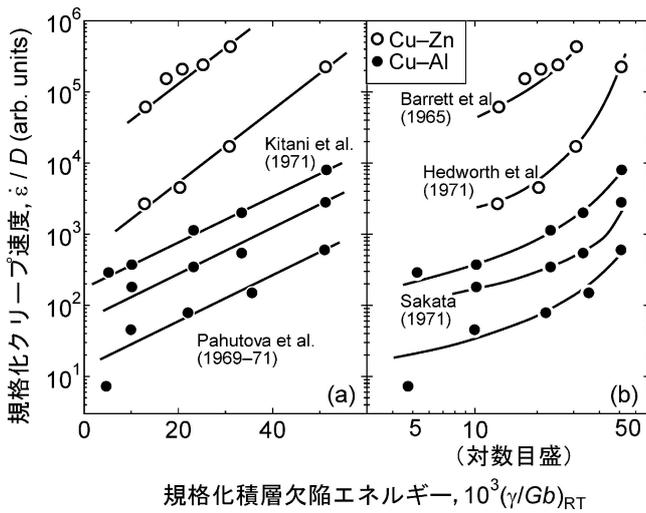


図2.5 銅合金におけるクリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ と積層欠陥エネルギー (γ/Gb) との関係⁽¹²⁾.

(a) 指数関数則表示, (b) 累乗則表示.

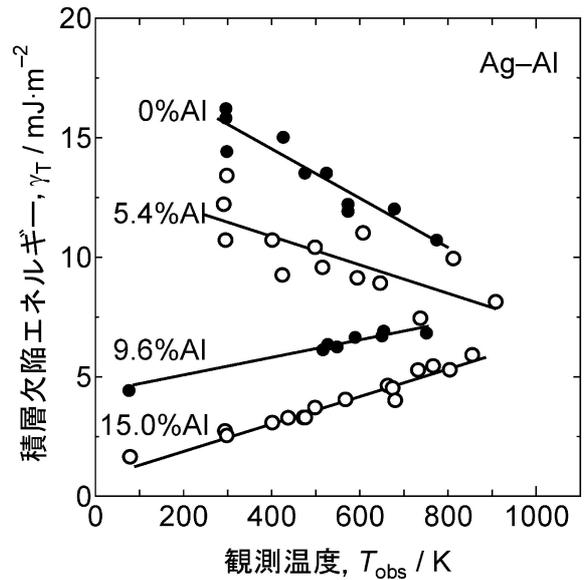


図2.7 Ag-Al 合金における積層欠陥エネルギーの(観測)温度依存性⁽¹⁴⁾.

規格化すれば)類似の低下傾向を示すような特性の場合には, 試験温度における値ではなく, 室温における値を用いても, 定性的な議論としては大きな問題にはならない.

γ の場合には, 図2.7に Ag-Al 合金の実測例を示すように, 大きな温度依存性がある. しかもその程度は溶質濃度によって大幅に異なり, $d\gamma/dT$ の正負さえ変わる. Cu-Al 合金についても, 図2.8に示すように, γ は観察温度上昇に伴って増大することが実測されている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

従って, 室温で測定された γ_{RT} の値に基づいて高温変形の定量的な議論を行うことには極めて慎重であるべきで, これまでの整理は定量的には全く無意味である可能性さえある.

残念ながらクリープが問題となるような温度で γ を直接測定した例は極めて少ない.

2.2 結晶粒径の影響

2.2.1 全般的傾向

材料の強度(クリープ速度の逆)に対する結晶粒径 d の大小の影響は, 温度域によって全く逆の傾向を示すと一般的に

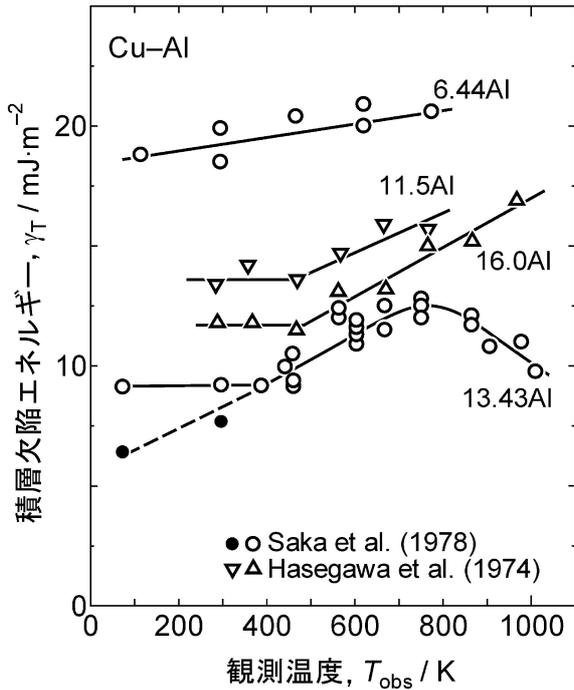


図2.8 Cu-Al合金における積層欠陥エネルギーの(観測)温度依存性⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

は理解されている。

低温では、降伏強度 σ_y と d の間に成立するとされている Hall-Petch の関係 ($\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{d}$) に従って、結晶粒径が小さいほど強度は向上(クリープ速度でいえば低下)する。一方、高温では、結晶粒界は弱点(回復速度の大きい部分)として作用するために、 d が小さいほどクリープ速度は上昇(強度は低下)する。

中間温度域では両者の特徴が現れ、ある粒径を境にして、 d が大きくなっても小さくなくてもクリープ速度は上昇(強度は低下)する。このような挙動の典型例を図2.9(a)に示す。この例では $d \approx 100 \mu\text{m}$ を中心に、 d の大きい側では $\dot{\epsilon}$ はほぼ d^2 に、 d の小さい側ではほぼ d^{-1} に比例している。

2.2.2 高温クリープ域における典型例

立方晶純金属の高温クリープ強度に対する結晶粒径 d の影響については、Barrett 他⁽¹⁸⁾が丁寧な実験を純銅について行っている。主要な結果を図2.9(b)に示す。 $d \approx 0.1 \text{ mm}$ を境に、低粒径側では d 減少に伴って、クリープ速度はゆるやかに増加する。しかし $d \geq 0.1 \text{ mm}$ では、クリープ速度はほとんど変化しない。

その後、多結晶試片と単結晶試片を用いたクリープ試験が α 鉄⁽²⁰⁾、アルミニウム⁽²¹⁾、銅⁽²²⁾などで行われ、多結晶と単結晶のクリープ強度は本質的に変わらないという結果が報告されている。図2.10に α 鉄の実験結果を例示する。

これらの実験結果に基づいて、高温クリープの解析では(微細粒の場合を除いて)クリープ速度は結晶粒径に依存しない(粒径指数 $p=0$)として処理されるのが一般的である。こ

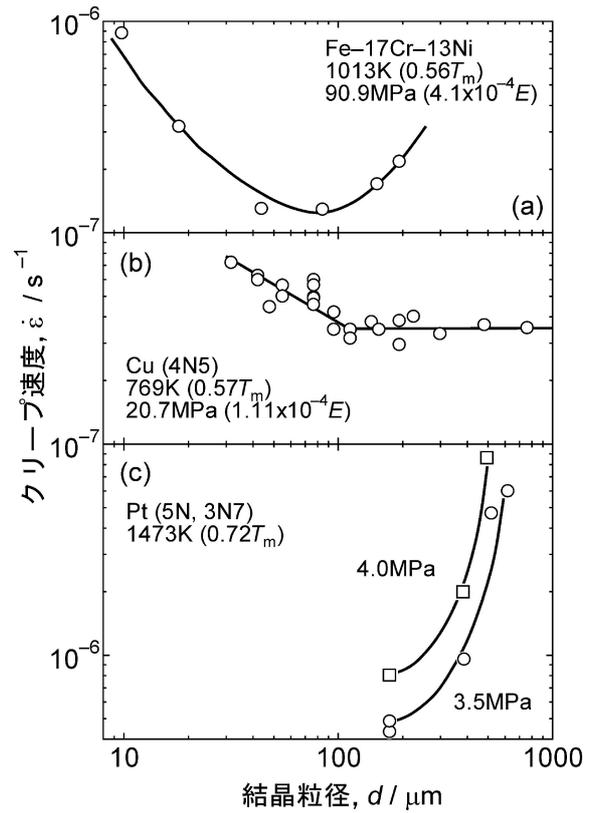


図2.9 各種材料におけるクリープ速度の結晶粒径依存性。(a) オーステナイト鋼⁽¹⁷⁾、(b) 純銅⁽¹⁸⁾、(c) 純白金⁽¹⁹⁾。

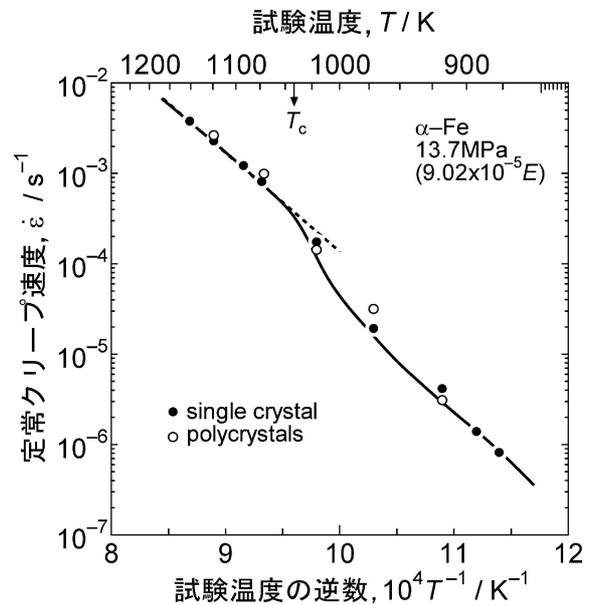


図2.10 α 鉄単結晶(2重すべり方位)と多結晶試料($d \sim 80 \mu\text{m}$)のクリープ速度の温度依存性⁽²⁰⁾。

れは(粗大)結晶粒では遷移クリープ期に形成されるサブグレインが、その後の変形に大きく関与するためと理解されている。

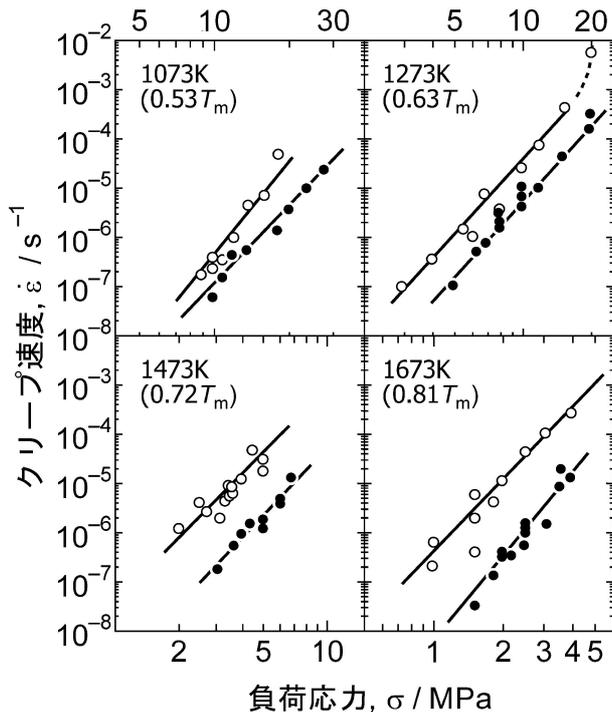


図2-11 高温における白金のクリープ速度と応力の関係⁽¹⁹⁾。白丸(粗粒)： $d \approx 0.6$ mm，黒丸(細粒)： $d \approx 0.2$ mm。

2-2-3 白金についての研究結果

浜田⁽¹⁹⁾は、高純白金および商用白金多結晶試料について実験を行い、上述の一般的定説とは極めて異なる結果を報告している。その実験結果を図2-11に示す。

結晶粒径としては、一般に粒径依存性は認められないとされている範囲に入る約0.2 mm(細粒)と約0.6 mm(粗粒)の2水準を選んでいる。実験はこれまでに行われた粒径依存性の研究よりも極めて広い温度範囲(1273 K~1873 K; $0.53 T_m \sim 0.82 T_m$ に相当)、広い応力範囲(1 MPa~30 MPa; $0.24 \times 10^{-4} G \sim 4.9 \times 10^{-4} G$ に相当)で行われている。

図2-11からわかるように、この粒径範囲で、粒径の大きい方がクリープ速度は明らかに大きい。その増加の程度は、図2-9(c)に例示するように、図2-9(a)の例と同程度となっている。

この白金についてのクリープ研究結果のように0.8 T_m に達するような高い温度域で、クリープ速度がこのような著しい(正の)結晶粒径依存性を示すことは、従来予想されていなかった。この現象については、その一般性の検討、理由の解明など、今後更なる研究が望まれる。

2-3 高応力域での挙動

2-3-1 クリープ速度の応力依存性

実験室的に処理し易い条件、例えば $\sigma \approx 1 \times 10^{-4} G \sim 5 \times 10^{-4} G$ ではクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ は応力 σ (あるいは剛性率規格化

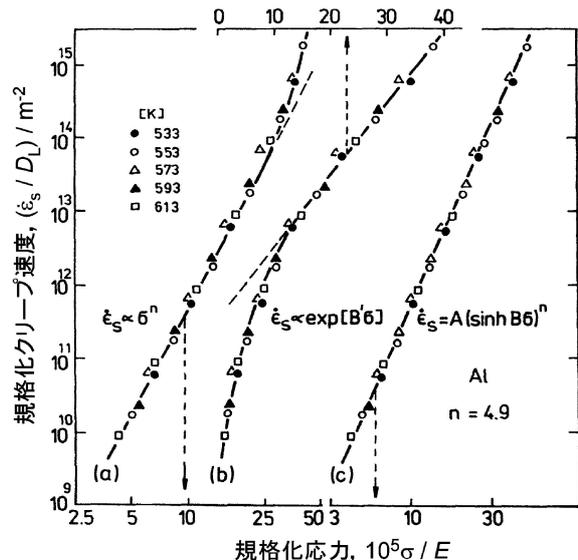


図2-12 純アルミニウムにおけるクリープ速度の応力依存性の関数関係。(文献(23)の図3.6)

応力 σ/G の累乗則に従って増加する(図2-12曲線(a))。高応力では σ は累乗則より大きい効果を示すようになり、この範囲のデータは σ の指数関数則に従う(曲線(b))。形式的には、双曲線関数によって、かなり広い応力範囲のデータを一括表示できる場合が多い(曲線(c))。

これらの応力域で生じている現象は、1領域として理解すべきなのか、あるいは2領域として理解(解析)すべきなのかについては、必ずしも明らかではない。クリープ機構を論じるような研究では、累乗則域に重点を置いた2領域としての取り扱いが主流である⁽²⁴⁾。

これまで示してきたように、累乗則域でのクリープ変形については多くの実験的、理論的検討が行われてきた。一方、指数関数則域については研究(解析)が進んでいないため、その変形(律速)機構などについてはほとんど判っていない。

2-3-2 累乗則崩壊(Power-law breakdown: PLB)

Sherby 他⁽²⁵⁾は各種金属の実験結果から、累乗則クリープは $\dot{\epsilon}_s/D \sim 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 以上では成立しなくなるとした。ただし、この累乗則が成立しなくなる(PLB)条件の必然性は理論的に説明されているわけではない。教科書的には、これが一般金属に共通のPLB条件として記述されている場合が多くある。

その後、Raj⁽²⁶⁾によって、より詳細なデータ処理が行われた。その結果、図2-13に示すように、PLBの条件は $\dot{\epsilon}/D$ (あるいは $(\dot{\epsilon}/D)(kT/Gb)$) ではなく、 σ/G によって定まることが示された。多くの純金属でPLBの条件は $\sigma_{PLB} \approx 5 \times 10^{-4} G$ である。ちなみに、この応力レベルは転位密度が約 $3 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ となる条件に相当する。

PLBとなる $\dot{\epsilon}_s/D$ の値は金属の積層欠陥エネルギー γ によって変る。高 γ 金属であるアルミニウムでは、Sherby-Burkeの言うように、 $\dot{\epsilon}_s/D \approx 10^{13} \text{ m}^{-2}$ がPLBの条件である

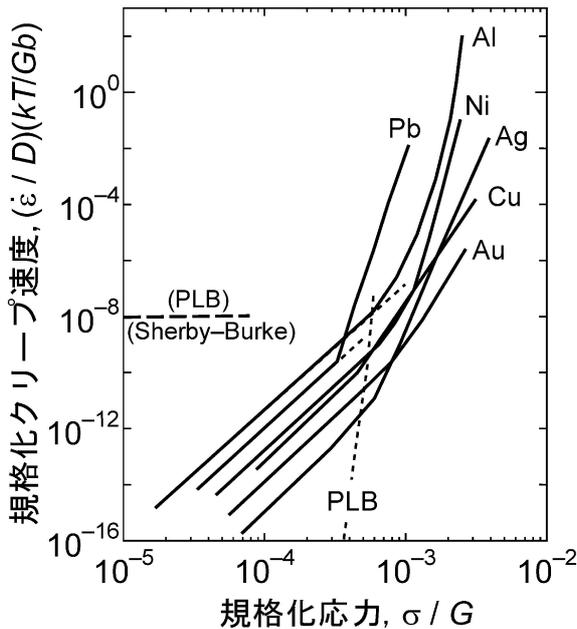


図2-13 各種金属における累乗則崩壊の条件⁽²⁶⁾.

が、 γ の低い銀ではこの条件はもっと小さな値(約3桁低い)になる。このPLB条件の γ 依存性は、クリープ速度の γ 依存性と類似しており、

$$(\dot{\epsilon}_s/D)(kT/Gb)_{PLB} \propto (\gamma/Gb)^{3.5}$$

の関係が成立する。

2.4 低応力域での挙動

2.4.1 遷移期

単相(のつもり)であっても、低応力下におけるクリープ挙動については、統一的な話はない。

純金属(立方晶)では、低い応力といっても micro-yielding (転位論的な意味での真の降伏)よりもかなり高い応力に相当している。いわゆる低応力の下であっても、負荷直後(マクロ的な瞬間伸び)にすでに大量の転位が発生、移動している。従って、純金属の遷移期(正遷移クリープ期)は、実は急速変形材の応力下回復過程を観察していることになる。

micro-yielding 応力の高い合金や、すべり面が限定されている hcp 金属・合金などでは、負荷応力があまり高くなければ、遷移段階の初期では「転位の発生と、転位がある程度堆積するためには、時間(ひずみ)が必要である」ことの効果が明瞭になることがある。これらの材料の低応力下クリープ変形における極初期の挙動は、教科書的に認められている立方晶(純)金属の場合とはかなり異なったものになることがある(例えば Ni-Cr 合金単結晶⁽²⁷⁾、 α -チタニウム単結晶⁽²⁸⁾など)。

従って、合金では純金属の話そのまま適用するわけにはいかない場合があることに留意する必要がある。実用的な材料のクリープ挙動は、この様な条件下での挙動であることが多いと思われる。

2.4.2 定常クリープ

(a) しきい応力

低応力側では、 $\dot{\epsilon}_s$ の応力依存性が大きくなる場合がある。変形機構は基本的に変っていないとしても、しきい応力が存在すると、有効応力が急激に減少し、見かけの(外部)応力依存性が急に変化する(応力依存性増大)。

しきい応力は1種とは限らないので、負荷応力の低下に伴って、応力依存性は何度も変わることがある。

(b) 拡散クリープ

転位が関与しない高温変形として、拡散クリープ($n=1$)が挙げられる。粒径依存性(指数 p)は体積拡散支配なら $p=2$ (Nabarro-Herringクリープ)、粒界拡散支配なら $p=3$ (Cobleクリープ)である。融点に近い(極)高温、低応力の下では、bamboo組織の試料で、実際にこのクリープが認められている。

実験室的な普通のクリープ試験においても、低応力域で $n \approx 1$ に近くなり、拡散クリープが示唆されるとする報告が時々ある。しかし、拡散クリープ理論から予測される(理論的)クリープ速度は実測値より何桁も小さいのが普通であり、通常の中温域クリープ実験で拡散クリープが主役となることは極めて考え難い。

通常言われているNHクリープあるいはCobleクリープの理論値は、粒界拘束のない場合(可能な上限値)に対応するものである。実際が多結晶体では、拡散クリープ速度は単純な理論値よりも常に小さくなる⁽²⁹⁾。

(c) Harper-Dorn クリープ

低応力下では、通常の転位クリープ($n=3 \sim 5$)以外の(転位)機構による変形が進行する可能性がある。極高温、極低応力の下で観察されると言われるものに Harper-Dorn クリープがある⁽³⁰⁾。これは $n=1$ 、粒径依存性なし、転位密度は応力やひずみに無関係などの特徴があるとされる。このHDクリープの出現については長い間賛否両論があった(例えば文献⁽³¹⁾⁽³²⁾)。

最近高純度アルミニウム(5N)単結晶(試料径 25 mm)を用いて注意深い実験が行われた⁽³³⁾。その結果を図2-14に示す。図からも判るように、外部応力とクリープ速度や転位密度の関係は、より高応力域(通常累乗則クリープ域)からの延長線上にあり、 $n \approx 1$ の領域は認められない。Harper-Dornの報告したデータもしきい応力(彼らは初期の実験でその存在を認めた)補正をやめれば、Kumar等のデータと極めて近い値となる。これらのことから、HDクリープの存在は否定されたと考えてよい。

(d) 粒界すべり(超塑性変形)

結晶粒界が粘性的にすべり、隣接結晶粒同士が相対的に位置を変えるような変形も考えられる。この場合はその応力指数は $n=2$ となる。支配的な拡散が格子拡散であれば $p=2$ 、粒界拡散であれば $p=3$ とされている。

粒界すべりのみで多結晶体がマクロ的に大変形することは極めて困難であり、実際には粒内転位が関与する結晶粒自体

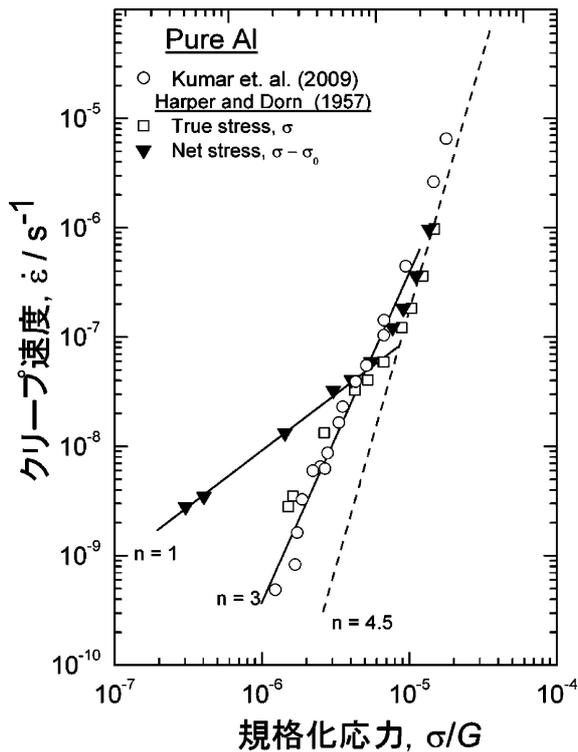


図2-14 高純度アルミニウムの融点に近い温度域における低応力下のクリープ実験結果⁽³³⁾。

の変形が同時に生じている。変形機構の詳細は必ずしも明らかにされているわけではないが、いわゆる微細粒超塑性は現象としては明らかに生じている。

微細粒超塑性の構成方程式(実験式)は Lüthy 他⁽³⁴⁾によって提唱されている。これは各種合金についての多数の実験データを統合して得たものであるため、特定の材料に対して適用した場合に、どの程度確からしいかについては不明であることに留意する必要がある。

2.5 変形機構領域図

この解説を執筆中に、変形機構領域図については北園⁽³⁵⁾が、純アルミニウムを例にとり、比較的最近の研究結果をも含めた丁寧な解説を発表したので、詳細はそちらに譲ることにする。

なお、この種の図は、特に低温度側あるいは低応力側領域について極めて不完全であることには留意する必要がある。

例えば、高温低応力域で出現されるとされていた HD クリープは、2-4(c)で示したように、ごく最近の注意深い研究⁽³³⁾によって、その存在を否定された。また、高純度アルミニウムにおいて、低温側では $n \approx 5$ ではあるが、 $Q = 20 \sim 30 \text{ kJ/mol}$ の新しいタイプの転位クリープが報告されている⁽³⁶⁾。この挙動は $\sigma \sim 3 \times 10^{-4} E$ では約 420 K 以下で、 $\sigma \sim 11 \times 10^{-4} E$ では約 250 K 以下で認められると報告されている。

この種の図は Ashby の命名に従って変形機構領域図(「領

域」は日本名として意識的に付け加えられた)とされているが、実際には拡散クリープ以外は実験式を利用した現象論に基づいている。従って、むしろ変形挙動領域図と稱される方が適切である。

現在、変形機構領域図は $\dot{\epsilon}$ をパラメーターとして、 $\sigma-T(-d)$ 図として描かれるのが一般的である。しかし、高温加工などを念頭におけば、 σ をパラメーターとした $\dot{\epsilon}-T(-d)$ 図⁽³⁷⁾の方が利用し易い場合がある。

2.6 おわりに

すべり運動律速変形：中・高温-中応力域で認められる粘性すべり/すべり運動律速の定常クリープ挙動は、理論的にかなり良く解明されている。遷移段階は定性的には一応説明されているが、加速段階についてはまだ解明されたわけではない。

この種の合金の高応力側での挙動は、溶質雰囲気から離脱した転位の動きが関与しているとされ、離脱応力は実験的にも、理論的にもかなり良く理解されている。しかし、高応力下での変形過程全体が解明されているわけではない。

低応力側については、内部応力レベルがほぼ外部応力に等しい状態で変形しているとされているが、クリープ挙動そのものについてさえ、まだ実験事実が確定したとは言い難い。

上昇運動律速変形：上昇運動が律速段階であると考えられているクリープ挙動については、実験結果は豊富にあるものの、理論的な解明はまだ全く成功していない。広義の回復の転位論はまだ未完成であり、どこで何が起きていることを問題にすれば良いかが判っていない。

最大の問題は、回復の素過程であるジョグの移動(刃状転位の上昇運動)に伴って、他の転位がどのように移動(再配列)するかについての見積りが出来ていないことにある。ジョグは転位の交切によって(もっぱら外部応力による、温度の影響は少ない)形成されるとされているが、それ以上のこと、例えばジョグの形成過程、形成位置、形成数などは判っていない。また積層欠陥エネルギーの定量的な影響については、実験的にも確定していないし、理論的にも見積られていない。

上昇運動律速型のクリープについては、各種の基本的モデルは(素朴なものではあるが)1960年代にすでにほとんど提案されている。しかし、現在でもなおクリープ速度の応力依存性、温度依存性の両方を満足に説明できる理論は完成していない。今後の break-through が期待される。

この解説の執筆にあたって、図面作成などについて、東北大学助教 鈴木真由美博士の協力を得たことに謝意を表します。

文 献

- (1) A. S. Argon and W. C. Moffatt: "Climb of extended edge dislo-

