

第 12 章 強度の温度・ひずみ速度依存性

図 12.1 と図 12.2 には、それぞれ銅-ニッケル固溶体合金単結晶と純 Fe 単結晶の降伏応力（臨界分解せん断応力）の温度依存性が示されている。両図を見てまず気が付くことは、縦軸のスケールの相違である。Fe は低温では非常に強度が高くなっている。次に、図 12.1 の純 Cu では降伏応力の温度依存性が小さいが、Ni を含んだ固溶体となると、Ni 量が増加するにつれて固溶強化のために硬化すると共に、降伏応力の温度依存性が顕著になっている。図 12.2 の純 Fe では、純物質にもかかわらず、降伏応力の温度依存性が非常に大きい。本章では、これらのことを理解するために、降伏応力の温度およびひずみ速度依存性について、転位の熱活性化運動過程を考えて理解してみたい。

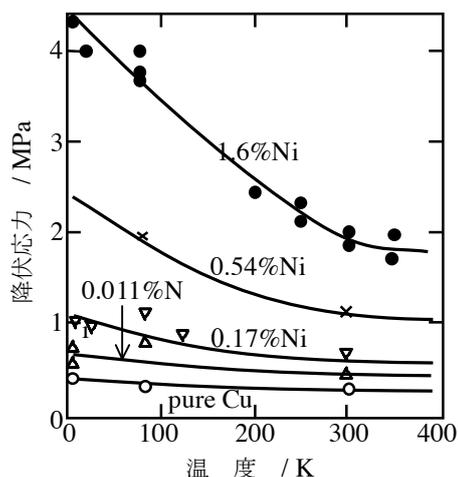


図 12.1 銅および銅-ニッケル合金単結晶の降伏応力の温度依存性

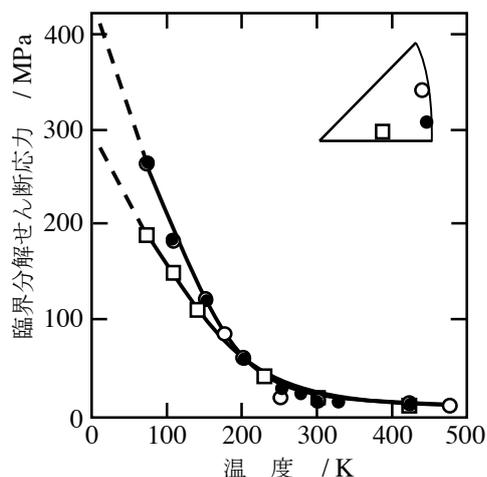


図 12.2 種々の方向から引っ張った Fe 単結晶の臨界分解せん断応力の温度依存性

12.1 エネルギー，力と熱活性化過程

第 11 章で扱った強化学論には、2.3 節で紹介したような熱活性化過程が考慮されていない。もしこれを考慮するならば、転位が障害物に打ち勝って運動するためのエネルギー供給源として、外力による仕事に加えて原子振動の熱エネルギーも利用できるということになる。

塑性変形や転位の運動に対する熱活性化過程を理解する基礎として、まず、エネルギーと力の関係を勉強しておく。図 12.3(a) のように、摩擦のない滑らかな床の上で小物体を左から右 (x の正の方向とする) に「ゆっくりと」動かす状況を考える。床が平坦ならば、わずかな力を加えただけで小物体はどこまでも x の正方向へ動くが、床に山があると小物体を動かすためには力が必要となる。物理学ではこれを「小物体を位置エネルギーの小さな位置から大きな位置へと移動するためには、小物体に外から力を加えて仕事をしなくてはならない」と理解する。加える力の大きさは山の斜面の勾配が大きくなるにつれて大きくなり、最大値 F_m に達した後、山の頂上ではゼロとなる。再び山の右斜面をゆっくりと下る際には、今度は x の負方向（小物体の進行方向とは逆の方向）へ力を加え、小物体が斜面をすべり落ちるのを防がなくてはならない。したがって、小物体の左から右へのゆっくりした運動を起こすために必要な外力は (b) のように変化する。

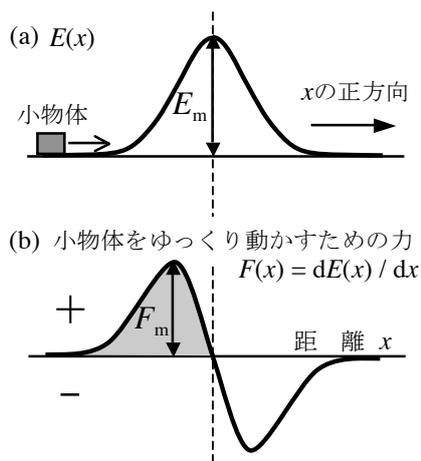


図12.3 (a) エネルギー-距離曲線と (b) 力-距離曲線

(a)と(b)を見比べると、次のことが理解できる。(a)の山の曲線は小物体の位置エネルギーの変化を表すと理解して良いので、これを $E(x)$ と表すことにする。このとき、(b)の「力-距離曲線」 $F(x)$ は

$$F(x) = \frac{dE(x)}{dx} \quad (12.1)$$

となる。すなわち、「エネルギー-距離曲線」の1回微分が「力-距離曲線」となる。

統計熱力学によれば、ある温度 T で、ある原子が E と $E+dE$ の間のエネルギーを持って熱振動している確率は

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE \quad (12.4)$$

に比例する。2.3節で学んだように、 $\exp(-E/kT)$ はボルツマン因子、 k はボルツマン定数である。多数の原子を考えると、その中でエネルギーが E と $E+dE$ の間にある原子の割合が(12.4)であるとも考えることもできる。さて、図12.3のような障害物の山を原子の熱振動のエネルギーで乗り越えるためには、熱振動のエネルギーが E_m より大きくなってはならない。そこで、ある原子が E_m より大きなエネルギーを持つ確率 p_m （多数の原子があるとき、エネルギー E_m より大きなエネルギーを持つ原子の割合 p_m と言っても良い）を考えてみよう。(12.4)式から、これは次式のように求められる。

$$p_m = \frac{\int_{E_m}^{\infty} \exp(-E/kT) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-E/kT) dE} \quad (12.5a)$$

実際に計算すればわかるが、

$$p_m = \exp(-E_m/kT) \quad (12.5b)$$

と、再びボルツマン分布の形になる。

図12.4は(12.5b)の p_m を温度の関数として示したものである。温度が低いときは E_m 以上のエネルギーを持つ確率は小さいが、温度が高くなると急激に大きくなるのがわかる。すなわち、図12.3のような障害物の山（エネルギー障壁） E_m を熱活性化で乗り越える過程は、高温ほど容易になることが予想される。

すでに2.3節で学んだことである

が、あまり低温でなければ、個々の原子は振動数 ν_D （ $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 程度の大きさ）で熱振動しているから、(12.5b)より、1個の原子が1秒間に E_m の高さの山を乗り越える頻度 p は

$$p = \nu_D \exp(-E_m/kT) \quad (12.6a)$$

となることは容易に理解できよう。また、 t 秒間の間に障害物の山を乗り越えられる確率は

$$pt = \nu_D t \exp(-E_m/kT) \quad (12.6b)$$

となる。(12.6b)からわかるように、確かに高温ほど、また長時間ほど山の乗り越えは起こりやすくなる。このように原子の熱振動のエネルギーの助けを借りてエネルギーの山を乗り越える過程を熱活性化過程 (thermal activation process) という。また、そのとき乗り越えるべき山の高さ E_m を活性化エネルギー (activation energy) という。

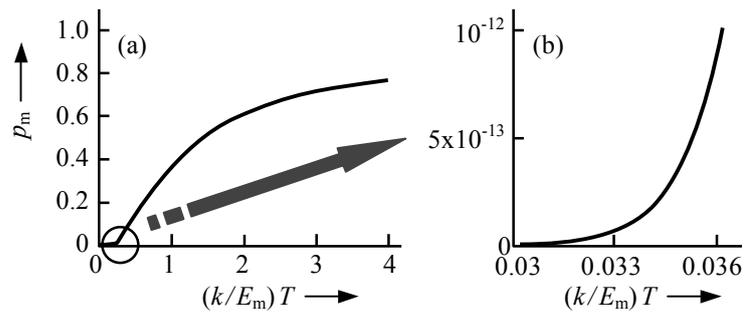


図12.4 原子が以上のエネルギーを持つ確率の温度依存性(a)とその拡大図(b)

結晶の塑性変形の問題の場合には、転位がすべり面上を運動するとき、第11章で学んだようなさまざまな障害物に遭遇する。転位の運動方向を x とすれば、転位の運動に対する障害物は、ちょうど図12.3(b)のような「力-距離曲線」の山で表現することができる。そして、この山を乗り越える過程で、外から加える力による仕事以外に、原子振動の熱エネルギーも利用できる時、転位は熱活性化過程の助けを借りて障害物を乗り越えるという。

図12.5には、転位の運動に対する4種類の障害物の山（力-距離曲線）が示されている。それぞれの山の高さは第11章や図12.3で F_m と定義したのになっており、 F_m の大小（すなわち、山の高低）が障害物の強弱の判定基準なので、図12.5では、(a)、(b)が弱い障害物、(c)、(d)が強い障害物を表しているものとする。また、障害物は熱活性化のみで乗り越えることは不可能で、原子の熱振動のエネルギーは、障害物の乗り越え過程に対して、部分的な寄与をするものとしている。すなわち、山の中にハッチを入れた部分の面積は、ある温度で熱活性化によって乗り越えられるエネルギーの大きさを模式的に示したのもので、ここではどの山でも同じ面積になるように描いてある。もちろん、温度が高いほどハッチ部の面積は大きくなる。

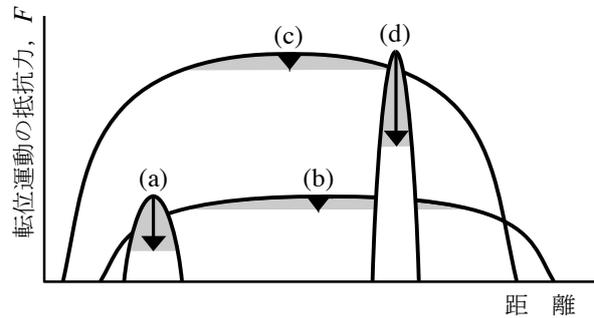


図12.5 種々の障害物を表した力-距離曲線
 (a) 弱い障害物で短距離障害物
 (b) 弱い障害物で長距離障害物
 (c) 強い障害物で長距離障害物
 (d) 強い障害物で短距離障害物

転位が障害物を乗り越えるためには、山全体の面積からハッチ部の面積を引いた残りの面積に相当する仕事を外部応力から供給しなければならないことになる。

ここで、熱振動のエネルギーが山の高さの低下にどの程度の寄与をするかを考えよう。(a)、(d)では、山の幅が狭いので、同じハッチ分の面積でも山の高さは大きく低下する。その結果、温度が上昇するにつれて外部応力がすべき仕事はどんどん減少する。一方、(b)、(c)では山の幅が広く、ハッチ部の寄与があっても、山の高さはほとんど変わらない。したがって、温度が上昇しても外部応力からの仕事はあまり減少しない。(a)の例は第11章の析出物（析出強化）や溶質原子（固溶強化）であり、10.4.2項で述べたパイエルズ障壁もここに入る。確かに図12.1（固溶強化）や図12.2（パイエルズ障壁）では、降伏応力（臨界分解せん断応力）の温度依存性が顕著になっている。図12.5(c)の例は分散粒子（分散強化）である。(b)、(d)の例は11章では述べなかったが、たとえばスピノーダル分解を利用した強化機構は(b)の範疇に入ることが知られている。

以上のように、山の高さのみならず、山の幅によって障害物を分類するという新しい分類も重要な意味を持つ。学問的な言葉としては、幅の狭い障害物を短距離（short-range）障害物、広い障害物を長距離（long-range）障害物という。すぐ下で学ぶように、前者が支配的な材料では降伏応力や変形応力の温度およびひずみ速度依存性が大きく、後者が支配的な材料では小さい。

12.2 熱活性化の単位過程

ここで転位が障害物を乗り越えて進む1回の素過程を考えよう。外部せん断応力 τ の作用下で、図12.6(a)のように長さ $2L$ の転位部分1が大きさ d^* の障害物を熱活性化によって乗り越えて転位2の状態になったとする。転位2から転位3までは障害物がないので、転位は自由に動ける。したがって、この熱活性化の素過程が起こったときに転位の掃いた面積 S は転位1と転位3で囲まれた部分の面積となる。

一方、運動転位の密度を ρ とすれば、図12.6(a)のような熱活性化過程の起こり得る単位体積当たりの数 N_0 は $N_0 \approx \rho/L$ と見積もれる。4.5節で学んだ式(4.10) $\gamma = \rho b x$ において、平均的には $x = S/L$

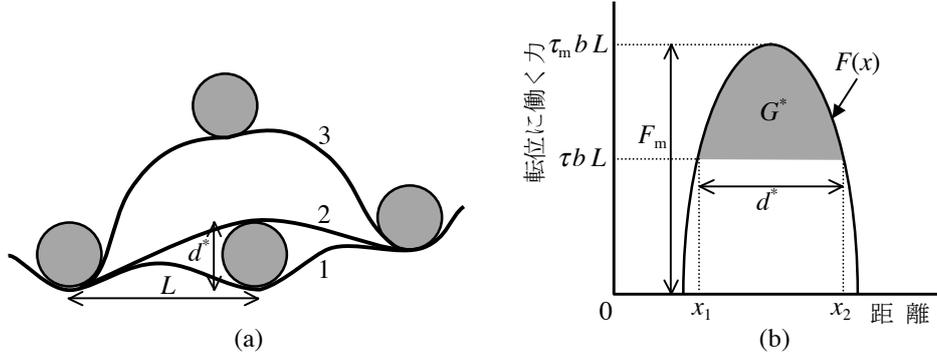


図 12.6 転位の熱活性化運動の単位素過程

として良いので、1回の熱活性化がこれらの全ての場所で起こったときに生じる塑性せん断ひずみ γ は(4.10)と上の関係より次式のようになる。

$$\gamma = N_0 b S \quad (12.7)$$

ここで、再び障害物を図 12.6(b)のように力-距離曲線 $F(x)$ の山で表す。図の G^* の面積に相当する活性化エネルギーが熱振動のエネルギーから得られれば、 τ だけの外部せん断応力(縦軸の $\tau b L$ に相当)を与えれば、転位はこの障害物を乗り越えて進むことができる。図 12.6(b)より、

$$G^* = \int_{x_1}^{x_2} \{F(x) - \tau b L\} dx = \Delta G - \tau v^* \quad (12.8)$$

と書ける。ただし、

$$\Delta G \equiv \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (12.9a)$$

$$v^* \equiv b L d^* \quad (12.9b)$$

と置いた。ここでの v^* は活性化体積 (activation volume) とよばれ、(12.9b)の式を見ると分かるように、図 12.6(a)の、転位1と転位2で囲まれる部分の面積 ($s^* \equiv L d^*$: 活性化面積, activation area) に転位のバーガースベクトルの大きさ b を掛けたものになっている。

原子の熱振動数を ν_D と置くと、長さ L の転位切片の振動数 ν は $\nu = \nu_D (b/L)$ であることが知られている。したがって活性化エネルギーが G^* のとき、単位時間当たりはこの熱活性化過程の起こる頻度 p は(12.5)式と同様に

$$p_{\perp} = \nu \exp(-G^*/kT) = \nu_D (b/L) \exp(-G^*/kT) \quad (12.10)$$

と表せることになる。(12.7)、(12.10)よりひずみを時間 t で微分したひずみ速度 $\dot{\gamma}$ ($\equiv d\gamma/dt$) は

$$\dot{\gamma} = N_0 b S \times p_{\perp} = N_0 b S \nu_D (b/L) \exp(-G^*/kT) \quad (12.11)$$

と表される。

図 12.6(b)のような障害物の山 $F(x)$ を簡単のために幅 d^* 、高さ $\tau_m b L$ の角型と近似すると、(12.8)は

$$\begin{aligned} G^* &= \int_{x_1}^{x_2} \{F(x) - \tau b L\} dx = \tau_m b L d^* - \tau b L d^* \\ &= \tau_m b L d^* (1 - \tau/\tau_m) = \Delta G (1 - \tau/\tau_m) \end{aligned} \quad (12.12)$$

となる。ここで、 τ_m は絶対零度での臨界分解せん断応力を意味する。障害物の山が角型ではなく、もっと一般的な場合は

$$G^* = \Delta G \{1 - (\tau / \tau_m)^q\}^r, \quad (0 \leq q \leq 1, 1 \leq r \leq 2) \quad (12.13)$$

と表わされる。(12.11)から、温度を一定としてひずみ速度 $\dot{\gamma}$ が増大したとき G^* は減少することがわかる。一方、(12.12)にせよ(12.13)にせよ G^* は応力 τ の減少関数なので、結局、 $\dot{\gamma}$ の増大は τ の増大をもたらす。

G^* が原子の熱振動のエネルギーから供給されるときは、熱エネルギーが温度に比例するので、

$$G^* = m k T, \quad (m : \text{比例定数}) \quad (12.14)$$

となるはずである。

さて、実験で熱活性化過程が測定されるとき、 G^* はある範囲の中に含まれる値を持つはずである(問題 7.1 参照)。実際、塑性変形の熱活性化過程では、(12.14)の比例定数 m は ($\dot{\gamma}$ にもよるが) 20 から 25 程度の大きさであることが実験によって確認されている。

(12.13)、(12.14)より、応力 τ と温度 T の関係式が得られる。

$$\tau = \tau_m \{1 - (m k T / \Delta G)^{1/r}\}^{1/q} \quad (12.15)$$

図 12.5 は、 $q=0.5$ 、 $r=1.5$ の場合の(12.9)式をグラフで示したものである。(12.9)は、降伏応力の温度依存性を表すと考えてよく、温度上昇にともなって降伏応力は減少することがわかる。また、図 12.5 は図 12.1 や図 12.2 の形を良く再現していることもわかる。

(12.15)式や図 12.7 では、 $\Delta G = m k T_1$ となる温度 T_1 において $\tau=0$ になる。このことは、短距離障害物だけを含む場合、温度 T_1 以上では障害物効果がゼロになることを意味している。しかし、実際の材料では、短距離障害物も長距離障害物も混在しているので、降伏応力が完全にゼロになることは、もちろんない。

以上のことから降伏応力(変形応力でも同様)の温度およびひずみ速度依存性を模式的に示すと図 12.8 のようになる。上記の T_1 より低いある温度 T での CRSS τ は、2つの成分 τ^a と τ^* に分けて考えることができる。すなわち、

$$\tau = \tau^a + \tau^*(T, \dot{\gamma}) \quad (12.16)$$

τ^a は長距離障害物に由来するもので、温度やひずみ速度にほとんど依存しない非熱的(athermal)成分(内部応力というよび方もある)である。ただし、弾性定数(剛性率)の温度依存性を通じて、温度に弱く依存する。 τ^* は短距離障害物に由来するもので、温度・ひずみ速度依存性があり、熱的(thermal)成分(有効応力というよび方もある)である。もちろん熱活性化過程に関係するのは後者の応力である。

図 12.8 の高温側で応力が再び減少しているのは、高温変形の温度範囲に入ったためである。これについては別の講義に譲る。

10.4.2 項で bcc のらせん転位の運動に対するパイエルズ障壁は異常に大きいことを述べた。前述のように、パイエルズ障壁も短距離障害物なので、Fe などの bcc 金属では τ^* 成分が大きく、fcc や hcp 金属に比べて降伏応力の温度・ひずみ速度依存性が非常に大きい。このことが図 12.2 の強

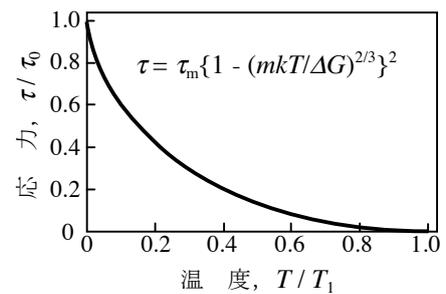


図 12.7 図中の式で表される τ の温度依存性のグラフ。 $T_1 = \Delta G / (mk)$ と置いた。

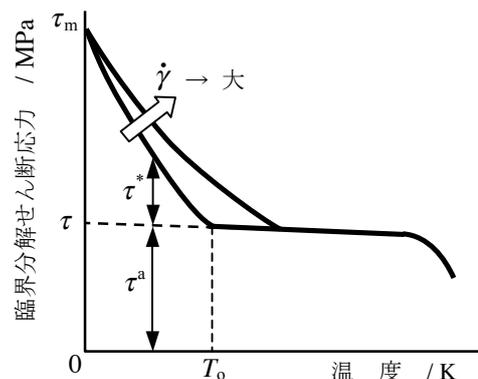


図 12.8 臨界分解せん断応力の温度・ひずみ速度依存性の模式図

い温度依存性を説明し、さらには鉄鋼材料の、とくに室温以下での温度の変形挙動に大きな影響を与えている。

12.1節でも触れたように、析出強化や固溶強化の理論式(たとえば(11.14), (11.15), (11.17)など)の導出時には熱活性化過程の考察がなされていなかった。したがって、これらの理論式は絶対零度での強化量 τ_m を与えるものと考えて良い。温度が高くなると強化量は小さくなるが、(12.15)が成り立つとすると、強化は τ_m には比例するので、理論式中の f , c , r などに対する依存性は、有限温度でも成り立つことになる。一方、分散強化の分散粒子は長距離障害物なので、理論式(11.5)~(11.7)は有限温度でもそのまま成り立つ。

第7回練習問題

問題 7.1 (12.6a)は、さまざまな熱活性化過程を考える際に必ず出てくる頻度項である。ある一定温度で考えると、この式中の活性化エネルギー E_m が小さいときは、 p は大きな値をとり、現象はほぼ自発的に、どんどん起こってしまう。逆に E_m が大きいたまは p は小さな値をとる。この場合は熱活性化過程では現象の進行が不可能になる。すなわち、 E_m が大きすぎても小さすぎても、実験では熱活性化過程としては観察されないことになる。

(a) もし熱活性化過程をある実験によって捉えられるためには、頻度が $1\text{s}^{-1} \leq p \leq 10^4\text{s}^{-1}$ の範囲にある必要があるなら、 E_m はどの範囲の大きさか? kT を単位として答えよ。ただし、 $\nu_D = 10^{13}\text{s}^{-1}$ とせよ。

(b) $E_m = 100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ のとき、上の条件でこの熱活性化過程が実験で捉えられる温度は室温(300 K), 500 K, 1000 Kのうちいずれか? (ヒント: 第2章(2.4)式の下で述べたことに注意せよ。)

問題 7.2 (12.9b)で定義した活性化体積は応力 τ の関数で、

$$v^*(\tau) \equiv -(\partial G^* / \partial \tau)_T$$

とも定義できる。この2つの定義が同等であることを、角型ではない一般的な力-距離曲線でも成り立つ(12.12)の積分、

$$G^* = \int_{x_1}^{x_2} \{F(x) - \tau b L\} dx = \tau_m b L d^* - \tau b L d^*$$

を用いて証明せよ。ただし、一般的な場合は積分の上下限 x_1 , x_2 も応力の関数であることに注意せよ。

問題 7.3 簡単のために、図12.6(b)のような力-距離曲線の山を高さ F_m 、幅 d^* の角型と考える。 $\mu = 5 \times 10^{10}\text{Pa}$, $b = 2.5 \times 10^{-10}\text{m}$ として、以下の間に答えよ。

(a) これが強い障害物の極限のとき、 F_m の値を求めよ。

(b) 活性化エネルギーが $G^* = 25kT$ で表されるとき、室温(300 K)での G^* の値を求めよ。

(c) $d^* = 10^{-8}\text{m}$ のとき、この角型障害物は室温で短距離障害物または長距離障害物のいずれと考えるべきであろうか?

第13章 おわりに

本講義では格子欠陥、転位を主題とし、終わりの方では材料強度学一般を概観してきた。材料の種々

の力学的性質の中で、1本の転位だけを考えればすむ現象に対しては比較的理解が進んでいる。強化機構などの降伏応力の理解はその部類に入る。一方、複数の転位を考えなければ理解できない現象は、取り扱いが格段に難しくなる。加工硬化がその例である。ひずみの関数として転位密度を予測することでさえ、見通しの良い理解には未だ程遠い。さらに、延性や破壊となると、材料中のさまざまな不均一性までが問題になるので、なおさら難しい。難しいためか、研究が地味なためかは知らないが、これらの問題に果敢にアタックしようとする研究者の数は現在では非常に少なくなっている。

しかし、スカイツリーや明石海峡大橋を代表とする巨大な構造物や建築物を構成する構造用材料から、電子材料、機能材料のようなナノテク・ハイテク材料に至るまで、実は地道な力学的性質の研究があればこそ実現化できたものなのである。21世紀を「安心、安全」の世紀とすれば、まさにこのクラスで学んだ知識をさらに発展させて、力学的性質の本質に迫る研究の必要性は高まる。我々はこの分野の「挑戦者」の継続的出現に大きな期待を抱いている。