第6章 強化機構

6.1 材料のさまざまな強化法

構造材料はもちろんのこと電子材料・磁気材料などの機能材料においても材料の高強度化を計るこ とは必須のこととなっている. 表 8.1 に示されているように材料の強化は様々な方法で行うことがで きるが,強化機構を理解するためには,今まで学んだような力学や転位論の知識が必要となる. 表 8.1 に示されている強化法のうち,加工硬化と結晶粒微細化による材料強化については,前章ですでに触 れられており,転位密度の上昇による変形応力の増加(加工硬化による強化)は,ベイリー・ハーシ ュの関係(6.16)によって,結晶粒の微細化による降伏応力の向上(結晶粒微細化による強化)はホ ール・ペッチの関係(6.18)によって記述される.

材料強化の指針の一つは、微視的な障害物(obstacle)によって塑性変形を担う個々の転位の運動 を抑制することにある.材料内に障害物が多数存在すればするほど、そして障害が強固なものであれ ばあるほど、個々の転位のすべり運動は困難になり、材料を塑性変形させるためにはより大きな応力 が必要となる.材料強化のもう一つの指針は、強固な第2相(強化相)を導入し材料を巨視的に複合 化することである.これによって材料中の強化相により多くの応力を負担させ、母相に加わる応力を 同一の外力のもとで母相のみの材料に加わる応力に比較して低減させることができる.表 4.1 の固溶 強化(solid-solution strengthening)と析出強化(precipitation strengthening)は前者の指針に 従う典型例であり、複合材料強化(composite strengthening)は後者の指針に従う典型例と言える. 分散強化(dispersion strengthening)では2つの指針が共存して材料の強化が達成されている.

本章ではそれぞれの強化法の詳細よりも、むしろ基本的概念を述べる. 固溶強化、析出強化そして 分散強化において障害物の種類は異なるものの、微視的な障害物の導入による材料強化についてはか なり統一的な理解が可能となっている. また、転位が障害物を乗り越えていく過程で重要になる熱活 性化過程についても、その基礎を詳述してある. さらに、複合材強化についてもその機構の特徴を記 した. さまざまな強化機構の理論が互いに関連して系統的に構築されていること、これを学ぶことが 本章の目的である.

強化法	特徵
固溶強化	置換型または侵入型固溶原子の導入による
析出強化	主に時効熱処理によって、微細な第2相析出物を分散させる
	広義にはスピノーダル分解による強化も含まれる
分散強化	酸化物などの粒子を散りばめる
加工硬化	塑性変形によって転位密度を高める
結晶粒微細化強化	結晶粒の大きさを小さくする
複合材料強化	異なる材料を複合化する

表 6.1 さまざまな材料強化法

6.2 障害物を乗り越える降伏過程

6.2.1 巨視的降伏

多くの転位のうちの1本のみが運動しても、それによるせん断変形量はわずかなものなので、材料 の巨視的な降伏は起こりそうもない.したがって、材料の巨視的な降伏応力(臨界分解せん断応力) とは、多数のすべり転位が様々な障害物に打ち勝って長距離運動を起こすのに必要な最小の外部せん 断応力のことであると考えることができよう.しかし,もし多数のすべり転位のどれもが材料内で同 じような環境にあるときは,代表として1本の転位を選び,それが長距離運動可能かどうかを知れば, その材料の塑性変形が起こる(降伏する)かどうかを知ることができる.

6.2.2 障害物の強弱

今,転位の運動に対する障害物がすべり面上に平均間隔 L_o で分布しているとする.具体的な障害物としては,固溶原子(固溶強化),析出物(析出強化),分散粒子(分散強化),すべり面上にない林立転位(加工硬化)などが考えられる.まず,1本のすべり転位を考え,その上に,障害物が平均間隔Lで存在しているとする.後述するように,このLは一般には L_o とは等しくない.

外部せん断応力*t*を加えて転位を動かそうとすると、転 位の運動は障害物のところで阻止されるので、障害物以外 の場所での転位の張り出しが起こる(図 6.1).転位の自己 エネルギーが転位の種類によらないと近似すると、この張



図 6.1 障害物間を張り出す転位.転位と 障害物の相互作用は (a)引力型, (b)斥力型

り出した転位の形は円弧状である.転位と障害物との相互作用が引力型であっても反発型であっても,図 6.1 のように転位が障害物のところである臨界角度 ϕ_c をなすように曲がったら,図の ϕ_c を挟む矢印のような転位の線張力 T_L の合力によって障害物を乗り越えられると考える.障害物が強いものであるほど ϕ_c は小さくなり,障害物が絶対的なピン止め点の場合は、5.2節と同様に張り出しは半円形になるまで起こり、このときは $\phi_c = 0$ となり、話は簡単である.

障害物が絶対的なピン止め点より弱い抵抗の場合を考えてみよう.相互作用によって1つの障害物 が転位に作用する最大力を F_m (>0) とすると、絶対零度で転位を障害物から外して長距離動かすのに 必要な外部せん断応力 τ_a は、

$$F_{\rm m} = \tau_{\rm a} b L$$

(6.1)

で与えられる.また、障害物から外れる直前には $F_{\rm m}$ と図 6.1の転位の線張力の合力が釣り合うはずだから転位は

 $F_{\rm m} = 2T_{\rm L} \cos(\phi_{\rm c}/2)$

(6.2)

の関係で決まる角度 ϕ_c だけ曲がることになる. 絶対的なピン止め点のように F_m が非常に大きいときは, (6.2)式で $\phi_c = 0$ として $F_m / (2T_L) = 1$ になる. すなわち, $F_m / (2T_L)$ の意味のある最大値は1である.

以上のことから、種々の転位運動に対する障害物を2種類に分ける.もちろん中間的なものもある.

・強い障害物・・・ $F_{\rm m}/(2T_{\rm L})\approx 1$, $\phi_{\rm c}\approx 0$ (転位は半円形まで張り出す)

・弱い障害物・・・ $F_m/(2T_L) << 1$, $\phi_c \approx \pi$ (転位は半円形になる前に障害物に打ち勝つ) 形式的にはこれだけのことであるが,問題は F_m (または臨界角 ϕ_c)やLの値が分からなければ降伏応 力が分からないことにある. さらにLの値は F_m に依存して変化する. すなわち,図6.2 に示されるよ うに,(a) $F_m/(2T_L) \approx 1$ で ϕ_c がゼロに近い強い障害物があれば,転位は大きく曲がっており,Lはす べり面上の障害物同士の平均間隔 L_o と同程度の長さとなるであろう.一方,(b)弱い障害物の極限で, $\phi_c \approx \pi$ ならば転位は直線状であり,そのときの転位上の平均障害物間隔 L_1 は L_o より大きくなるであろ う.(c)中間的な強さの障害物では, $L_o < L < L_1$ となるはずである.

ここで、 L_o や L_1 を見積もってみよう. 簡単のために障害物を半径rの球粒子とし、その体積率をfとすると、粒子1個の占める体積は $V_p = 4\pi r^3/(3f)$ で表される. 図 6.3(a)のように転位が完全に直線状 ($\phi_c = \pi$)ならば、転位の周りの半径rの円筒内に中心をもつ粒子は転位と交わるから、転位線上の 平均粒子間隔は



図 6.2 すべり面上の障害物の平均間隔が *L*_oのとき,(a)強い障害物,(b)弱い 障害物,(c)中間的な強さの障害物 による転位の曲がり方と転位上の障 害物の平均間隔の相異

線上の平均粒子間隔はL。そのもので、これは



(b) 完全にフレキシブルに曲がる転位の場合(L)

 $L_1 = 4r/3f$ (6.3) で与えられる. 一方,図 6.3(b)のように転位が完全にフレキシブルに曲がる($\phi_c = 0$)ときは、転位

$$L_{\rm o} = \sqrt{\frac{2\pi}{3f}} r \approx \sqrt{\frac{2}{f}} r \tag{6.4}$$

となる. L_{o} は L_{1} よりおよそ \sqrt{f} の因子だけ小さい. このように, F_{m} や Lを簡単に評価できる場合の 考察は単純となり,そうでない場合は複雑となるわけである. 単純な場合の代表例は以下の分散強化 である.

6.3 分散強化理論

分散強化の分散粒子は母相に比較して硬く塑性変形しにくい粒子 であり、絶対的なピン止め点と考えられる. すなわち(6.2)で $F_{\rm m}/(2T_{\rm L})=1$, $\phi_{\rm c}=0$ であり、転位は大きく曲がる. このときはLを平均の分散粒子間隔 $L_{\rm o}$ と等しいと置いて(6.1), (6.2)より

$$\tau_{\rm a} = \tau_{\rm OR} = \frac{2T_{\rm L}}{bL_{\rm o}} = \frac{\mu b}{L_{\rm o}} \tag{6.5}$$

が成り立つ.この臨界分解せん断応力 τ_{OR} をとくにオロワン応力 (Orowan stress)と呼ぶ.(6.5)は、やはり絶対的なピン止め点を 考えた式(6.6)のフランク・リード機構の場合と同形であり、転位は 半円形になるまで張り出す.この機構をオロワン機構(Orowan



図 6.4 分散強化のオロワン機構

mechanism)と呼ぶ.転位は張り出した後,分散粒子を迂回し,粒子の周りに転位ループ(オロワンル ープ, Orowan loop)を残して運動する(図 6.4).

分散強化の強化量は本質的には式(6.5)がすべてで簡単明瞭である.分散粒子を半径 rの球とし、その体積率をfとすると、 L_{o} は(6.4)で与えられる.これを(6.5)に代入すると次式を得る.

$$\tau_{\rm OR} = \frac{\mu b}{L_{\rm o}} \approx \frac{0.7\mu b\sqrt{f}}{r} , \quad (F_{\rm m}/(2T_{\rm L}) = 1 \ \mathcal{O} \succeq \textcircled{e})$$

$$\tag{6.6}$$

以上では rに比べて L_o が十分大きいと仮定したが、分散粒子が密に存在するときは、すべり面上の 分散粒子間を張り出す転位の最小半径は $L_o/2$ ではなく $(L_o - 2\bar{r})/2$ となるであろう. ここで \bar{r} は粒子 とすべり面との交わる円の平均半径で、ランダム分布の場合 $\bar{r} = (\pi/4)r$ である. このことや、転位の 種類による線張力の相違、粒子の統計的分布の考慮などを行った後、(6.5)に相当するより詳しい式の 一例として次のようなものが提案されている.

$$\tau_{\rm OR} = 0.84 \frac{\mu b}{2\pi (1 - \nu)^{1/2} (L_{\rm o} - 2\overline{r})} \ln \left(\frac{2\overline{r}}{r_{\rm o}}\right)$$

ここで vはポアソン比, r。は転位芯の半径である.

6.4 固溶強化と析出強化

6.4.1 弱い障害物による強化法

分散強化とは異なり,一般に固溶強化 (solid-solution hardening) や析出強化 (precipitation hardening) では, 前節で定義した弱い障害物を強化の原因として利用している.

表 6.1 のように,固溶強化とは溶質原子を母相に固溶させ て固溶体合金(solid-solution alloy)とすることによって 得られる強化法で,障害物は溶質原子1個1個,または転位 の周囲に雰囲気(atmosphere)を作った複数の溶質原子であ る.図6.5に示したように,固溶体合金を作ることによって, 純金属よりも顕著に大きな臨界分解せん断応力を持たせるこ とができる.

一方,析出強化 (precipitation strengthening) とは,高
 温では単相,低温では2相となる合金系を用いて,溶体化処
 理 (solution treatment)→焼入れ (quenching)→時効 (aging)



(6.7)

図 6.5 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

という熱処理を経て母相中に微細な析出物を分散させて得られる強化法である.析出強化における析 出物と分散強化における分散粒子との違いは,析出物は母相内を運動してきた転位によって切られ, 塑性的に変形することにある.



図 6.6 Al-Cu 二元系平衡状態図(Al 側)と Al-4mass%Cu 合金の溶体 化処理温度(A)と時効温度(B)

析出強化のよく知られた合金系として A1-Cu 系の熱処理法を図 6.6 に示す. ここでは A1-4mass%Cu 合金を考える. この合金はた とえば 500 ℃ では A1 の固溶体であるα単相であるが, 200 ℃ で



時効時間 / log t 図 6.7 析出強化合金の硬さの 時効時間依存性の模式図

は α 相と金属間化合物 Al₂Cu (θ 相) の2相となる. 500 °C で溶体化処理 して α 単相とした合金を常温に急 冷(焼入れ)したとき、非平衡に α 単相状態が得られる(これを過飽和 固溶体と呼ぶ). これをたとえば 200 °C に保持(時効)すると、その 温度での平衡状態である2相状態 となるために過飽和固溶体から θ 相が析出するが、その前段階として、 いくつかの準安定な中間相の微細かつ密な析出がある.中間相の一つは A1 母相中に Cu 原子が微細な 円盤状に集合したものがあるが,これは GP ゾーンと呼ばれる.このとき,合金は図 6.7 に模式的に示 すように析出強化する.これを時効に伴う硬化という意味で時効硬化 (age hardening) と言うことも ある.時効時間が長すぎると析出物が粗大化してしまい,障害物間隔が大きくなるので,合金は再び 軟化する (過時効, overaging).

6.2.2節で述べたように、弱い障害物の場合、(6.1)、(6.2)の F_m 、 ϕ_c 、Lを見積もることができなければ強化機構の定量的な評価ができないことになる、それには転位との相互作用が決める F_m の中味を知る必要がある、以下では固溶原子、析出粒子をまとめて単に障害物と呼ぶ、

6.4.2 障害物と転位との相互作用

障害物と転位との相互作用にはいくつかの種類があるが、ここではまず金属材料で最も重要な弾性 的相互作用を考える. 溶質原子,析出物などの転位の運動に対する障害物を半径 r の球と考える. こ の障害物と転位との弾性的相互作用エネルギーは 2.5 節のような弾性理論によって、また相互作用力 は(5.1)のようなピーチ・ケーラーの式によって評価される.

障害物と周囲の母相との間に,原子の大きさや格子定数の相違があると,5.4.2 で学んだようにミスフィットひずみ ϵ による寸法効果を生じる.このとき,(5.10)のような表式を微分して得られる F_m (F_m^s と書こう)は大体は次式で与えられる.

 $F_{\rm m}^{\rm s} \approx \mu b r | \varepsilon |$, (寸法効果)

(6.8)

ここで溶質原子の場合の ε は式(4.7)あるいはより実際的には $\varepsilon \equiv d \ln a / dc$ (a:固溶体合金の格子定数, c:溶質原子の濃度(原子分率,無次元量))であり,整合析出粒子の場合は $\varepsilon \equiv (a_p - a) / a$ (a:母相結晶の格子定数, a_p :析出物結晶の格子定数)である.

障害物と母相の弾性定数に相違がある場合には剛性率効果(modulus effect)と呼ばれるもう一つの相互作用もあるが、それによる F_m (F_m^m と書こう)を

 $F_{\mathrm{m}}^{\mathrm{m}} \approx \mu b^{2} |\eta| / 20,$ (剛性率効果) く近似してみる.ここで,溶質原子の場合は $\eta \equiv d \ln \mu / d$ (6.9)

と粗く近似してみる.ここで,溶質原子の場合は $\eta \equiv d \ln \mu / dc$ (μ :固溶体合金の剛性率)であり, 整合析出粒子の場合は $\eta \equiv (\mu_p - \mu) / \mu$ (μ :母相結晶の剛性率, μ_p :析出物結晶の剛性率)である. 溶質原子のときは $r \approx b/2$ であり,一般に $|\varepsilon| \approx |\eta| / 20$ は1に比べて小さい量なので,(6.8),(6.9) の F_m は共に $F_m / (2T_L) \ll 1$ となる.析出粒子の場合もrがあまり大きくなければこの不等式が成り立 つであろう.

析出粒子のときは、上記の弾性的相互作用に加えて転位が析出物を切ることによる新生界面の付加的エネル
 ギーや、析出物が規則相のときは逆位相境界の生成のための付加的エネルギーなども考慮する必要がある.ここでは前者を考えてみよう.図6.8のように、転位1本が2r動いて析出物の赤道を貫通すると、2×2r×b=4rb図6.8 転位が析出物を貫通することによって生

だけの新生界面を生じる.したがって Γ を析出粒子/母 じる新生界面



$$E(x) = 4rb\Gamma \times \left(\frac{x}{2r}\right) = 2b\Gamma x$$

(6.10)

のように表せるであろう.したがって、(3.19)式より、転位に働く抵抗力はxに依存せずに

$$F_{\rm m}^{\rm n} = \left| \frac{\mathrm{d}E(x)}{\mathrm{d}x} \right| = 2b\Gamma \,, \quad (\mathrm{新}\pm\mathrm{R}\,\mathrm{m}\,\mathrm{s}\mathrm{m}\,\mathrm{s}\mathrm{m}) \tag{6.11}$$

と求まる. $\Gamma = 100 \,\mathrm{mJm^{-2}}$, $b = 2.5 \times 10^{-10} \,\mathrm{m}$ とすると $F_{\mathrm{m}}^{\mathrm{n}} = 5 \times 10^{-11} \,\mathrm{N}$ であり、これは $2T_{\mathrm{L}} = \mu b^{2}$ (お よそ10⁻⁹N程度の大きさ)に比べて小さい.したがってこの効果に対しても $F_m/(2T_1) \ll 1$ が成り立ち, 析出物は弱い障害物となる.

6.4.3 析出強化理論

今, 析出物の体積率を f とする. 転位が析出物1個1 個の障害物を外しながら運動していく過程を考えると, 図 6.9 で 1 の状態にあった転位が 2 の状態になるこ とが転位運動の素過程となる.このとき、図でハッチで 示した転位が掃いた面積は,すべり面上で粒子1個を含 む面積である(6.4)での L^2_0 に等しい.一方,この面積 は,転位上の析出物の平均間隔Lと図の角度のを使って,

> $L_0^2 = L^2 \theta$ (6.12)

と見積もることができよう. ここで平均的・統計的には $\theta = \pi - \phi_c$ と置ける. (6.1), (6.2), (6.12) で式が3

つできたので、これからLとのが消去できる. のが1に比べて小さいという近似を適用して、(6.4)の $L_{0} = (\sqrt{2/f})r$ を使うと、析出強化の強化量として

$$\tau_{\rm a} = \frac{F_{\rm m}^{3/2}}{b^2 r} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$
(6.13)

が求まる. F_mに(6.8), (6.9) や(6.11)を代入すれば, それぞれの効果が重要な場合の強化式を得る. たとえば、寸法効果の場合は次式となる.

$$\tau_{a} = \mu \left| \varepsilon \right|^{3/2} \sqrt{\frac{fr}{b}}, \quad (\forall \& \exists A \mathbb{R})$$
(6.14)

この式の形はジェロルド (Gerold) とハーバーコーン (Haberkorn) によって導かれたもので,現在で もしばしば引用されている.

前述のように析出粒子が大きく強くなって、転位が析出物を切って進むことができなくなると、分 散強化のオロワン機構が変形を支配するようになる. 寸法効果の場合の(6.14)の適用範囲を決める析 出物の臨界半径 r_c は $F_m/(2T_L)=1$ を用いて

で与えられる. $|\varepsilon| = 10^{-2}$, $b = 2.5 \times 10^{-10}$ m とすれば、半径 25 nm 以上の析出物は、もはや分散強化 と同様な強い障害物となる.したがって,析出強化に寄与する析出物は非常に微細である必要がある.

6.4.4 固溶強化理論

 $r_{\rm c} = b / |\varepsilon|$

固溶強化の場合の溶質原子の大きさはr=b/2程度なので、寸法効果が支配的な場合は、(6.8)から F_m /(2T_L) <<1は必ず満たされる.したがって,溶質原子は弱い障害物に分類される.

固溶強化については未知の部分も多いが、ここでは析出強化と同様に導かれる理論、すなわち、転 位が溶質原子1個1個の障害物を外しながら運動する過程に対する理論を紹介する.溶質原子の濃度 (無次元量)をcとする.これは析出強化の場合の析出物の体積率fに対応する.さらに、r=b/2と して、これらを(6.13)に代入すれば、固溶強化による強化量として



図 6.9 析出強化において,転位が一個の析出物

から外れる過程

(6.15)

$$\tau_{\rm a} = \frac{2F_{\rm m}^{3/2}}{b^3} \sqrt{\frac{c}{\mu}}$$

が直ちに求まる.この式の形はフライシャー (Fleischer) やフリーデル (Friedel) によって求めら れたもので、固溶強化量は溶質原子濃度の 1/2 乗に比例する.このように、1回の転位運動の素過程 を1個の溶質原子から外れる過程とする考え方をフリーデル限界 (Friedel limit) という.フリーデ ル限界では F_m の中味がわかれば $\phi_c \ge L$ が定量的に評価できるのでかなり簡明な話になり、本質的に図 6.9の状況で説明される.

しかし,図 6.10 のように溶質原子の濃度が大きくなって個々の 原子の周りの弾性場が重なり合うようになると,1回の転位運動の 素過程に複数の溶質原子が関与するようになることが指摘された. これをラバッシュ限界(Labusch limit)と言う.この場合はフリ ーデル限界のような簡単明瞭な考察はできない.考察の結果だけ書 くと,臨界せん断応力は近似的に



図 6.10 ラバッシュ限界

$$\tau_{\rm a} = \left[\frac{F_{\rm m}^4 c^2 w}{8b^7 T_{\rm L}}\right]^{1/3} = \left[\frac{F_{\rm m}^4 c^2 w}{4\mu b^9}\right]^{1/3} \tag{6.17}$$

で与えられ, 濃度の 2/3 乗に比例する.ここで, w は転位と溶質原子の相互作用の及ぶ範囲を示すパラメーターで,大体 5b 程度と考えられる.強化量の濃度の 2/3 乗に依存性が実験と合う場合も多い.

現在では、フリーデル限界よりラバッシュ限界の方が合理的と考えられてはいる.しかし、数多くの実験を整理した結果、転位と溶質原子の相互作用の詳細にはあまり依存せずに、応力によって整理されるただ1つの機構が固溶強化を支配しているという指摘がなされた.しかし、その具体的な機構については解明されておらず、固溶強化の理解は未だ非常に不完全であると言えよう.

★ 6.5 スピノーダル分解による強化理論

析出強化とよく似ているが、スピノーダル分解(spinodal decomposition)によって結晶中の溶質 原子の濃度が場所の関数として周期的に変動する場合は、格子定数も周期的に変わるのですべり面上 に周期的な内部応力場が発生する.転位はこれと相互作用を起こす.

今,3つの<100>方向に振幅 A,波長 λ で濃度変動が起こっている fcc スピノーダル合金を考える. この場合,x-y すべり面({111}面)上の周期的内部応力のせん断成分 τ_i は次のように書ける.

$$\tau_{\rm i} = -\sqrt{\frac{2}{3}} A \varepsilon Y \sin\left(\frac{2\pi x}{\sqrt{2}\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{\sqrt{6}\lambda}\right) \tag{6.18}$$

ここで、*ε*は(6.8)にあるもので、Yは立方晶の場合

 $Y = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})/C_{11}$

と書ける弾性定数の次元を持つ量である.外部せん断応力 τ を加えたとき、この内部応力を受けなが ら安定に存在する転位の形 y = f(x)は

$$T_{\rm L} \frac{\mathrm{d}^2 y / \mathrm{d}x^2}{\left\{1 + (\mathrm{d}y / \mathrm{d}x)^2\right\}^{3/2}} - \sqrt{\frac{2}{3}} A \varepsilon Y b \sin\left(\frac{2\pi x}{\sqrt{2}\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{\sqrt{6}\lambda}\right) + \tau b = 0$$
(6. 20)

という力の釣り合いの微分方程式を解けば得られる.この式の第1項は転位が曲がっていることによる転位自身の自己力で、 $(d^2y/dx^2)/{1+(dy/dx)^2}^{3/2}$ は曲率(曲率半径の逆数)である.第2,第3 項はそれぞれ内部応力 τ_i ,外部応力 τ が転位に及ぼす力である.解析の結果,外部応力がある値 τ_c 以上では内部応力の周期と一致する周期的な転位の形 y = f(x)が式(6.20)の解として得られないことがわ

(6.16)

かった.この τ_{c} は非常に良い近似で

$$\tau_{\rm c} = \frac{A \left| \varepsilon \right| Y}{\sqrt{6}} \tag{6.21}$$

と表せる.外部応力 τ ,内部応力 τ_i の共存の下で安定に存在する転位は内部応力の周期と一致する周期 で曲線状になっているはずなので、それが実現する上限値である(6.21)がスピノーダル分解による強 化量を与える.この τ_c を決めている転位はバーガースベクトルと転位線の方向が 60°となる混合転位 であり、(6.21)はスピノーダル分解による強化が濃度変調の振幅 A に比例し、波長 λ には無関係となる ことを示している.

6.6 有限温度での転位の障害物乗り越え過程

今までに扱った強化理論には転位の熱活性化運動過程が考慮されていない.したがって得られた降 伏応力(臨界分解せん断応力)は絶対零度でのそれである.有限温度では転位が障害物に打ち勝って 運動するためのエネルギー補給源として,外力による仕事に加えて原子の熱振動のエネルギーも利用 できる.

オロワン機構が働く場合のように障害物が非常に強いときやスピノーダル分解の周期的内部応力の ように周期が大きい場合は、いかに有限温度といえども原子の熱振動のエネルギー程度では障害物を 乗り越える助けにはならない.このような障害物の場合(しばしば長距離障害物とか非熱的障害物と か言う)には、以下の熱活性化運動過程を考える意味はない.したがって、(6.5)、(6.6)、(6.21)は 有限温度でも成り立つと考えて良い.一方、固溶原子や微細な析出物のような弱い障害物(短距離障 害物とほぼ同義)の場合には以下の議論が有効となる.

6.6.1 熱活性化の素過程

図 6.11(a)のように、外部せん断応力 τ の作用下で長さ 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、この熱活性化の単位過程が起こったときに転位の掃く面積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 13.4(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_o は $N_o \approx \rho/L$ と見積もれる.5.4節で学んだ式(1.11) $\gamma = \rho bx$ において、平均的にはx = S/L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(1.11)と上の関係より次式のようになる.

$\gamma = N_0 bS$

(6.22)

ここで、障害物を図 6.11(b)のように力–距離曲線 F(x)の山で表す.この山の最大点が今までに考えた $F_{\rm m}$ に相当する.外部せん断応力 τ が付加されたとき、図の G^* の面積に相当する活性化エネルギー (activation energy) が熱振動のエネルギーより与えられれば、転位はこの障害物を乗り越えること





ができる.図 6.11(b)より,

$$G^* = \int_{x_1}^{x_2} \{F(x) - \tau bL\} dx = \Delta G - \tau \upsilon^*$$
(6.23)

ただし, $\Delta G \equiv \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx$, $v^* \equiv bLd^*$ と置いた. ここでの v^* は活性化体積(activation volume)と 呼ばれ, 物理的には図 6.11(a)の, 転位1と転位2で囲まれる部分の面積(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を掛けたものである.

原子の熱振動数を $v_{\rm D}$ ($10^{12} \sim 10^{13} {\rm s}^{-1}$ 程度の大きさ)と置くと、 G^* の活性化エネルギーの山を単位時間あたりに乗り越えられる頻度 p は、ボルツマン分布より

$$p = v_{\rm D} \exp(-G^* / kT)$$
 (6.24)

で与えられる.この考えを転位に対して当てはめると、長さLの転位切片の振動数vは $v = v_{\rm D}(b/L)$ であるから、単位時間当たりに転位運動の熱活性化過程の起こる頻度 p_{\perp} は

$$p_{\perp} = v_{\rm D}(b/L)\exp(-G^*/kT) \tag{6.25}$$

と表せる. (6.22), (6.25)よりひずみ速度 $\dot{\gamma}$ (=d γ /dt) は $\dot{\gamma} = N_{o}bSp_{\perp} = N_{o}bSv_{D}(b/L)\exp(-G^{*}/kT)$ (6.26)

となる.

X2

図 6.11(b)のような障害物の山F(x)を簡単のために幅 d^* ,高さ $\tau_o bL$ の角型と近似すると、(6.23) は

$$G^{*} = \int_{x_{1}} \{F(x) - \tau bL\} dx = \tau_{o} bL d^{*} - \tau bL d^{*}$$
$$= \tau_{o} bL d^{*} (1 - \tau / \tau_{o}) = \Delta G (1 - \tau / \tau_{o})$$
(6.27)

となる.ここで、 τ_{o} 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

$$G^* = \Delta G\{1 - (\tau / \tau_o)^q\}^r, \quad (0 \le q \le 1, \ 1 \le r \le 2)$$
(6.28)

(6.29)

(6.30)

と表わされる.いずれにしろ G^* は応力 τ の減少関数であるが、これが原子の熱振動のエネルギーから供給されるときは、熱振動のエネルギーは温度に比例するので、

 $G^* = m kT$, (m : 比例定数)

となるはずである. 固溶強化では, m≈20~25程度の値である.

(6.28), (6.29)より, 応力 てと温度 T の関係式が得られる.

$$\tau = \tau_{\rm o} \left\{ 1 - \left(m \, kT \, / \Delta G \right)^{1/r} \right\}^{1/q}$$

この関係式は、降伏応力の温度依存性を表すもので、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、実験結果からqやrを見積もることもできる.さらに(6.25)より、一定温度でひず み速度を上昇させたときは、 G^* が減少するはずなので、 τ は増加することがわかる.また、(6.30)が 成り立てば、ある温度Tでは $\tau \propto \tau_o$ となるので、定数を除けば、(6.13)、(6.14)、(6.16)などの熱活 性化過程の関与する強化の理論式の濃度や体積率依存性は、有限温度に対しても成立することになる.

★ 6.6.2 臨界分解せん断応力の温度・ひずみ速度依存性

上の熱活性化過程の考察で考えた応力(熱的成分と呼び,これからは τ^* と表そう)は短距離障害物 の存在に起因するものであった.先に述べたように,一般に材料中には熱活性化過程に寄与しない長 距離障害物も存在する.この応力成分(非熱的成分と呼び τ^* と表そう)は温度やひずみ速度には本質 的には依存しない(ただし,剛性率の温度依存性を通じて温度に弱く依存する).双方の応力成分が存



図 6.12 臨界分解せん断応力の温度・ひず み速度依存性の模式図

在するときは、臨界分解せん断応力(CRSS) τ_c は τ^* と τ^a の 和で表される.

図 6.12 に今までの考察で理解できる τ_c の温度・ひずみ速 度依存性を模式的に表す.図 6.11(b)や式(6.28)でわかるよ うに、 G^* が ΔG と等しくなるような温度 T_o 以上では τ^* はゼ ロとなるので、 τ_c は温度にほとんど依存しなくなる.また、 図 6.12 の高温側で τ_c が再び減少するのは、今まで考えた熱 活性化過程とは別種の変形機構が働くためで、これは高温変 形の範疇に属する.

図 6.5 は固溶体合金の CRSS の温度依存性であった. もちろん,これらにも図 6.12 のような温度依存性が見られるが,極低温と室温付近での CRSS の相違はあまり顕著ではない.

一方,図 6.13 は bcc である純鉄の CRSS の温度依存性で ある.この場合は、極低温と室温付近での CRSS に 10 倍以 上の相違がある.このように、一般に、bcc の CRSS には非 常に大きな温度依存性があるのが特徴である.この大きな CRSS の温度依存性は、熱的成分が大きいこと、すなわち、 短距離障害物の寄与が大きいことを意味している.bcc では、 らせん転位が結晶中を運動するときに、結晶格子から非常 に大きな抵抗を受ける.これは純粋に bcc の結晶構造(原 子の幾何学的配列)に由来するもので、この抵抗をパイエ ルス障壁(またはパイエルスポテンシャル)と呼ぶ.これ に関する詳細な議論によると、低温側での CRSS の温度依存 性は、(6.27)式で p=1, q=5/4 で表されることがわかっ ている.



図 6.13 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

第6章問題

Problem 6.1

(a)「短距離障害物」,「長距離障害物」と,「弱い障害物」,「強い障害物」とは必ずしも同じ意味では ない.このことを説明せよ.

(b) 「強い障害物」と「弱い障害物」では,一見,強い障害物を使った方が強化には有利と思えるが, 本当にそうであろうか?

Problem 6.2 (6.3), (6.4)を導け.

Problem 6.3 (6.24)式は、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.この 式中の活性化エネルギーの山 G^* が小さいときは、pは大きな値をとる.すなわち、現象はほぼ自発的 に、どんどん起こってしまう、逆に G^* が大きいときはpは小さな値をとる.この場合は原子の熱振動 の助けでは不十分なほど活性化の山が高く、熱活性化過程は現象を支配する因子ではない、すなわち、 G^* 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) もし熱活性化過程が,ある実験によって捉えられるためには,頻度が $1s^{-1} \le p \le 10^4 s^{-1}$ の範囲にある必要があるなら, G^* はどの範囲の大きさか? kTを単位として答えよ.ただし $v_D = 10^{13}s^{-1}$ とせよ. (b) 今,活性化エネルギーが $G^* = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である現象があるとき,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(300K),500K,1000Kのうちのいずれか? この問題では,活性化エネルギーとボルツマン定数の単位に十分注意して答えよ.

Problem 6.4 簡単のために,図 6.11(b)のような力–距離曲線の山を高さ $F_{\rm m}$,幅 d^* の角型と考える. $\mu = 5 \times 10^{10}$ Pa, $b = 2.5 \times 10^{-10}$ m として,以下の問に答えよ.

(a) これが強い障害物の極限のとき、 $F_{\rm m}$ 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) $d^* = 10^{-8}$ 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?

Problem 6.5 何らかの実用材料を例にとり、材料強化法がどのように利用されているかを調べよ.