

11.4 析出強化（弱い障害物）

析出強化とは、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)という熱処理を経て母相中に微細な析出物を多数分散させることによって転位の運動の障害物を作る強化法である。析出強化における析出物は分散強化における分散粒子とは異なり、弱い障害物として働く。すなわち、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。

11.2.1節で述べたように、弱い障害物の場合、(11.1)、(11.2)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。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。

ここでも簡単のために析出物を半径 r の球とする。微細な析出物の場合、母相結晶と整合であることが多い。整合析出物は、析出物を構成する結晶と母相を構成する結晶の構造が同じまたは類似で、格子定数（母相を a 、析出物結晶を a_p とする）がわずかに異なっている場合に実現される。このとき、ミスフィットひずみが

$$\varepsilon \equiv (a_p - a) / a \quad (11.8)$$

と定義される。通常、 $|\varepsilon|$ は1に比べて小さい値である。

ミスフィットひずみを持つ整合析出物と転位は弾性的な相互作用を持つ。詳細は拙書「入門転位論」に譲るが、この相互作用によって転位が析出物から受ける最大抵抗力は

$$F_m^s \approx \mu b r |\varepsilon| \quad , \quad (\text{ミスフィット効果}) \quad (11.9)$$

程度と近似される。これと $T_L = \mu b^2 / 2$ を比較すると、もし、

$$r |\varepsilon| \ll b \quad (11.10)$$

ならば、 $F_m / (2T_L) \ll 1$ が成り立ち、析出物が弱い障害物であることが保証されることがわかる。このことは、析出物が微細であることを意味する。析出物が粗大になると、それは分散粒子と同様に強い障害物となり、分散強化として理解すべきものになる。

析出物と転位との相互作用にはこの他にも何種類か考えられる。たとえば、転位が析出物を切ることによって新生界面が生じるが、この界面エネルギーの増加が重要になる場合もある。図11.5(a)のように析出物が半径 r の球のとき、転位1本が $2r$ 動いて析出物の赤道を貫通すると、 $2 \times 2r \times b = 4rb$ だけの新生界面を生じる。したがって、 Γ を析出粒子/母相界面の単位面積当たりの界面エネルギーとすると、 $4rb\Gamma$ だけのエネルギーを付加的に与える必要があることになる。転位が $2r$ 動いてこれだけのエネルギー上昇が起こるから、図11.5(b)のように転位が x だけ動いたときの界面エネルギー増加 $E(x)$ は

$$E(x) = 4rb\Gamma \times \left(\frac{x}{2r} \right) = 2b\Gamma x \quad (11.11)$$

のように表せるであろう。したがって、転位に働く抵抗力は x に依存せずに

$$F_m^n = \left| \frac{dE(x)}{dx} \right| = 2b\Gamma \quad , \quad (\text{新生界面効果}) \quad (11.12)$$

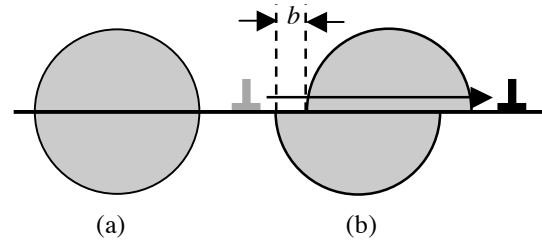


図 11.5 転位が析出物を貫通することによって生じる新生界面

と求まる． $F = 100 \text{ mJm}^{-2}$ ， $b = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ とすると $F_m^n = 5 \times 10^{-11} \text{ N}$ であり，これは $2T_L = \mu b^2$ （およそ 10^{-9} N 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 $F_m / (2T_L) \ll 1$ が成り立ち，析出物は弱い障害物となる．

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 11.6 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，粒子 1 個に割り当てられるすべり面の面積であり， L_o^2 に等しい (L_o は (11.4))．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 θ を使って，

$$L_o^2 = L^2 \theta \quad (11.13)$$

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．(11.1)，(11.2)，(11.13) で式が 3 つできたので，これから L と θ が消去できる． θ が 1 に比べて小さいという近似を適用して，(11.4) の $L_o = (\sqrt{2/f})r$ を使うと，析出強化の強化量として

$$\tau_m = \frac{F_m^{3/2}}{b^2 r} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (11.14)$$

が求まる． F_m に (11.9) や (11.12) 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．

$$\tau_m = \mu |\epsilon|^{3/2} \sqrt{\frac{f r}{b}}, \quad (\text{寸法効果}) \quad (11.15)$$

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．ミスフィット効果の場合の (11.15) の適用範囲を決める析出物の臨界半径 r_c は (11.10) を等式と置いた

$$r_c = b / |\epsilon| \quad (11.16)$$

で与えられる． $|\epsilon| = 10^{-2}$ ， $b = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 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．

11.5 固溶強化（弱い障害物）

固溶強化とは異種の溶質原子（原子の種類によって置換型も侵入型もある）を母相結晶に混入させて固溶体合金 (solid-solution alloy) を作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．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，(11.10) 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，ここではまず，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，溶質

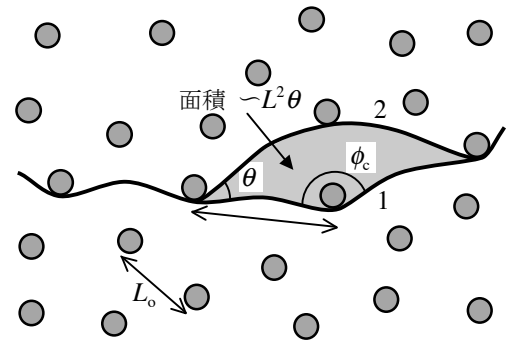


図 11.6 析出強化において，転位が一個の析出物から外れる過程

原子の半径を $r = b/2$ と考えよう．これらを (11.14) に代入すれば，固溶強化による強化量として

$$\tau_m = \frac{2F_m^{3/2}}{b^3} \sqrt{\frac{c}{\mu}} \quad (11.17)$$

が直ちに求まる． F_m に $r = b/2$ とした (11.9) を代入すれば，ミスフィット効果（サイズ効果ともいう）のときの強化式を得る．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 $1/2$ 乗に比例し，希薄固溶体合金でよく成り立つ．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．

実験によれば，溶質原子濃度が高くなると強化量はむしろ濃度の $2/3$ 乗に比例することの方が多い．高濃度では個々の原子の周りの弾性場が重なり合うため，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．結果だけ書くと，強化量は近似的に

$$\tau_m = \left[\frac{F_m^4 c^2 w}{8b^7 T_L} \right]^{1/3} = \left[\frac{F_m^4 c^2 w}{4\mu b^9} \right]^{1/3} \quad (11.18)$$

で与えられ，濃度の $2/3$ 乗に比例する式を得る． 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．

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．

11.6 合金の時効に伴う強化機構の変化

11.4 で述べたように，合金を溶体化処理した状態では固溶体になっているので，固溶強化機構が働くであろう．この合金を時効し，微細な析出物が分散された状態では，析出強化機構が働く．転位は析出物（弱い障害物）を貫通して（切断して）進むことができ，この状態のときに，しばしば，最大の強化が得られる．さらに時効を継続し，過時効（overaging）状態になると，析出物が粗大化するとともに非整合化し，転位が析出物を切断して進むことが困難になる．こうなると，析出物は分散強化の分散粒子（強い障害物）として働き，転位は粒子を迂回して進むため，粒子周りにオロワンループを残すことになる（オロワン機構）．

今，析出物あるいは粗大化した分散粒子を球形と近似し，半径を r ，体積率を f とする．たとえば析出強化による析出強化では，強化量は (11.15) のように， $\mu b^{-1/2} |\epsilon|^{3/2} f^{1/2} r^{1/2}$ に比例する．また，分散強化では，(11.6) のように， $\mu b f^{1/2} r^{-1}$ に比例する．この 2 つの式を関数として示したのが図 11.7 で，粒子切断機構から粒子バイパス機構へと変化する粒子サイズは (11.6) と (11.15) を等しいと置いて

$$r_i = 0.7b / |\epsilon| \quad (11.19)$$

と求まる．(11.19) が (11.16) とほぼ等しいことは非常に興味深い

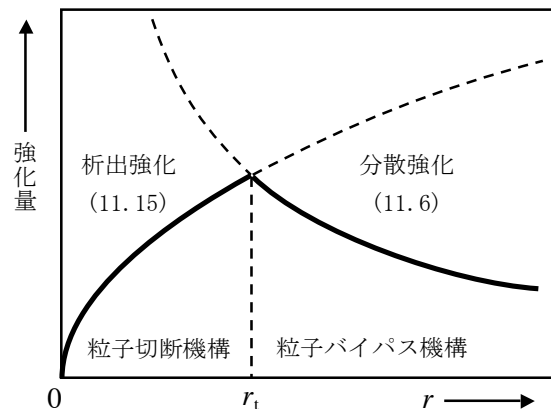


図 11.7 析出物の成長・粗大化に伴う強化機構の変化

11.7 様々な強化機構の加算性

実用材料では、上に述べたような様々な強化機構のうちの1つだけを使用していることはむしろ稀で、いくつかの強化機構を同時に利用していることの方が多い。このとき、異なる強化機構同士にどのような加算則が成り立つであろうか？ 実はこの問題はかなり難解である。一般に、異なるスケールの強化機構の重ね合わせ（たとえば固溶強化と分散強化の共存など）では、強化量に対して、ほぼ単純な加算則が成り立つと考えて良い場合もあるが、同種あるいは同じようなスケールの強化機構（たとえば異なる2種類の固溶原子による固溶強化の重ね合わせ）では、単純加算則より小さな強化量しか得られないことが多い。このような場合、強化原因1による強化量 τ_{m1} と強化原因2による強化量 τ_{m2} の複合効果による強化量 τ_{mt} を図11.8のようにベクトル的な加算によって考察することがある。たとえば、図11.8(a)のときは $(\tau_{m1})^2 + (\tau_{m2})^2 = (\tau_{mt})^2$ であり、(c)のときは $\tau_{m1} + \tau_{m2} = \tau_{mt}$ である。

さらに、強化機構同士が相互作用を及ぼす場合もある。たとえば、析出強化と結晶粒微細化強化は強化原因のスケールが圧倒的に異なるので線形加算則が成り立つと考えて良いが、問題5.3にあるように、析出強化合金では一般にすべりが局在化する。このときは結晶粒界で停止するすべり面上に転位の堆積が顕著になり、ホール・ペッチの関係(10.13)において、 σ_y を $d^{-1/2}$ でプロットしたときの傾きが大きくなることが知られている。これは析出強化と結晶粒微細化強化の相互作用と理解できる。さらに、固溶強化と析出強化も、もし固溶原子が析出物に取り込まれるときには相互作用が起こる。このように、強化機構の加算性を議論するには、様々な因子を考慮しなければならない。

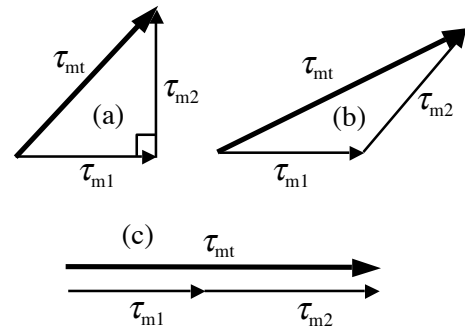


図 11.8 2種類の強化機構が共存するときの全体としての強化量 τ_{mt} のベクトルによる理解

第6回練習問題

問題 6.1 第10章で強い障害物と弱い障害物の分類を学んだ。それならば、材料を強化するためには、一見、強い障害物の方が有利と思えるが、本当にそうであろうか？

問題 6.2 (a) (11.12)の新生界面効果（化学効果ともよばれる）の場合の F_m を(11.14)に代入し、この効果が支配的な場合の強化量と析出粒子サイズの関係を求めよ。

(b) 新生界面効果が強い障害物となるためには、単位面積あたりの界面エネルギー Γ がどの程度の大きさの必要があるか？

問題 6.3 分散強化の材料ではすべりは均一に起こり、析出強化の材料ではすべりが局在する傾向にあることを説明せよ。