

クリープにおける結晶粒界のすべりと 粒界孔の発生

石 田 洋 一

クリープ破断のおもな原因である粒界孔発生の機構と、その原因である粒界すべりの機構の分析をおこなった。

耐クリープ材料の条件としては、クリープ変形しにくいこと、すなわち、クリープ変形速度が、きめられた温度、応力等の条件の下で小さいということよりは、むしろ、その条件で、クリープ破断が長時間たためと起こらないことの方が大切な場合が多い。そこでこの粒界破断の面から、耐クリープ材への提案を試みた。

ま え が き

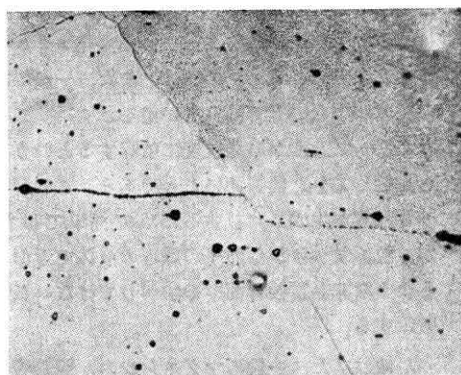
金属などを高温にさらしておく、かかっている応力が一定なのにもかかわらず、時がたつとともに、次第に変形してゆく現象がみられ、これをクリープと呼んでいる。近時、材料の耐熱性への要求がたかまってきたのでこのような現象の研究がなござりにできないものになってきた。

回復現象のいちじるしい高音域のクリープでは、結晶粒界がすべる。すなわち変形にともなって、そこで相接している二つの結晶粒はお互いにすべるとい現象が見られる。これを粒界すべりとよぶ^{1)~3)}。図1はその1例である。この写真では引っぱり軸は水平の方向であり、ななめに走っているのが粒界である。水平に走っている点線が粒界のところできい違っているのが見られる。このくい違いが粒界すべりによって起こったものである。クリープ変形が進むと、もう一つ別の現象が見られる。粒界孔 (cavity) とよばれるもので図2に示すような孔

が粒界に発生し、成長し、お互いにつながりあって粒界にそった大きな割れ目となって、ついには粒界破断をさせるにいたるものでこれがクリープ破断の代表的な原因であるということがわかってきた。ところで、この二つの現象はお互いに無関係なものではない。粒界すべりは粒界孔発生の主要な原因であることがあきらかになってきたので、クリープ破断の分析にあたっては両者を一緒にして考察する必要が出てきた。本稿では、まず粒界すべりについて紹介し、その原理的解明をこころみ、それが粒界孔の発生をうながす機構についてふれ、最後に以上の分析の結果考えられる耐クリープ材料へのヒントを簡単にまとめてみようと思う。

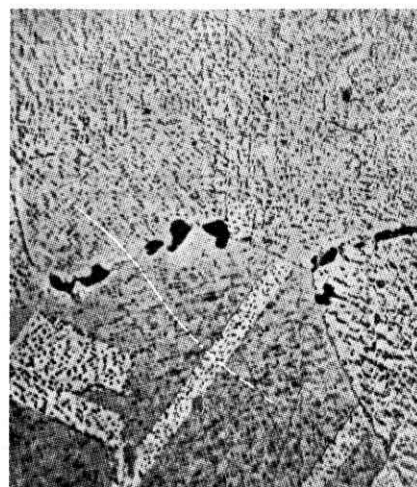
粒界すべりの特徴

結晶粒界すべりは、粒内変形にともなって起こる結晶面上に規定されたすべりとは本質的に違う。英語では前者を *sliding* とよび、後者を *slip* と称し区別している



純アルミニウム (99.995%)。260°C。クリープ速度 2%/hr、伸び 10.2%。倍率 570

図1 試料内部での粒界すべりの1例 (横方向の線は、標識のアルミナ粒がフッ酸水溶液で腐食した結果あらわれたもの。引張り軸はこの写真で水平方向。)



Nimonic 90 合金、応力 3.9 kg/mm²。倍率 500 (McLean. による。1962)

図2 クリープ変形中に生じた粒界孔 (Cavitation)

が日本語では適当な訳がない。しいて訳して境界ずれとでもよんだ方がまちがいがなくて良いかも知れない。ここでは習慣にしたがって境界すべりとよぶことにする。このようなすべりによって、試片ののびた量を境界すべりによる境界のび E_{gb} と名づける。この値は、一般には、多くの境界で境界相互のずれを測定し、幾何学的条件を考慮に入れて平均するという操作によって得られる。たとえば、ある単位長さ l の線を引っぱり軸に平行に引いた場合、図3に示すように、無数に引いた横線が境界で

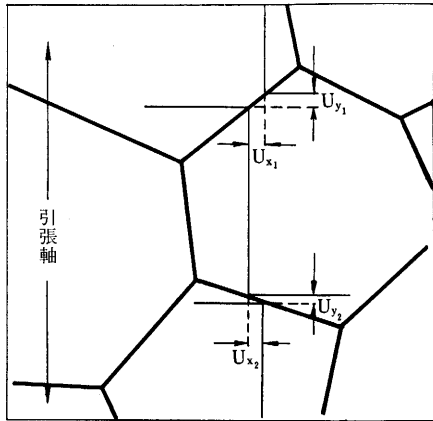


図3 境界すべりの測定方法

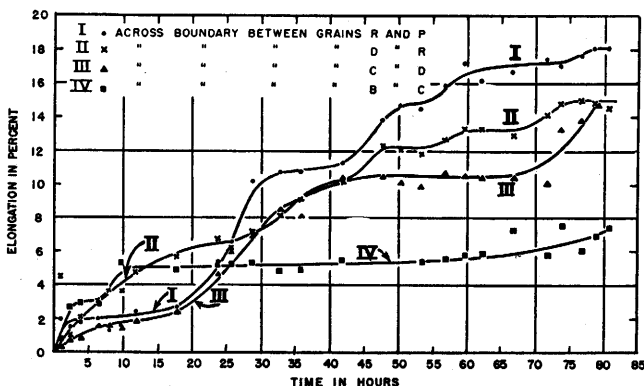
ずれた量 U_{yi} を、この単位線 l と境界との交点で測定して、合計し、単位長さ l で割れば、境界すべりによる材料ののびがわかる。これを式にあらわすと、下のようになる。

$$E_{gb} = \sum_i U_{yi} / l \quad (1)$$

もし、引っぱり軸にすい直な横線が得られないときには、この引っぱり軸に平行な単位線 l が、おのおの境界でずれた量 U_{xi} を測って、下の式で合計平均する。

$$E_{gb} = 2 \sum_i U_{xi} \cot \beta / l \quad (2)$$

ここで、 β は境界線と引っぱり軸との角度を試料面上で求めたものである。右辺に2という因子がつくのは、3



純アルミニウム、371°C、応力 60 g/mm^2 (Chang, Grant による。1953)

図4 境界すべりクリープ曲線

次元の効果をいれたものである。この式は後述する内部標識法で一つの標識線しか得られない場合にもちいる。このほかにも、試験条件や測定方法にそくして、いろいろな式が導かれているが、ようするに幾何算術であってここでは省略する。このほかに、結晶粒の平均ののびを測り、試片全体ののびから引き算して、境界すべりによるのびを算出する方法も考案されているが、これについては後にくわしく述べる。

境界は単純引っぱり条件のもとでは、引っぱり軸にななめ 45 度の方向、すなわち最大せん断応力のはたらく面に境界が向いているときに、一番すべりやすいから、すべりは境界面上のせん断応力によるものであることが推察できる。すべり量は、統計的には、なめらかに時間とともに増えるが、個々の境界はすべったり止ったりしていることがわかっている^{4)~6)} (図4)。もっとも、このような動きは粒内変形についても同様で、クリープ変形はどれも皆統計的にのみなめらかな量であって、このような動きが境界クリープに独得な現象であるというわけではないようである。境界すべりは、一般に回復のない低温域のクリープでは見られない。このことは、境界すべりが境界での回復を必要とする現象であることを示している。

境界すべりによるのび E_{gb} と全体ののび E_t との比 E_{gb}/E_t (以後 γ とよぶ) は、境界すべりの貢献度を示す基準としてよく使われる(表1)。この値は一般に高温で応力が低いとき大きいのであるが、クリープの測定可能な範囲に比べ、温度や応力の効果が大きすぎるために温度や応力の広い範囲にわたっての分析ができず、どちらの因子がきいているか分離するのはむずかしい。Dornらの結果では⁷⁾、 γ は温度に無関係で応力にびん感であった。低温の側で、 γ が一般に低いのは実験的に測定可能なクリープを起こすために加えなければならない応力が高いためであるとしている。この結果は、境界すべりの活性化エネルギーが、粒内クリープの活性化エネルギーに一致することを意味する。 γ の値は、また、一般に結晶の粒度が小さい方では大きい値を示す^{8)~10)}。これはクリープ速度が結晶粒度に依存するということが比較しても、興味深いことである。この解釈はサブ境界が生成したりするために簡単ではないが、境界すべりが数原子の厚さの液体で近似されるような非晶質境界面でのすべりではないことを暗示する。

γ 値はまた、一般にマグネシウム、亜鉛等の稠密六方格子系の金属で大きく、アルミニウム、鉄等の面心体心立方格子系では一般に低いことが知られている。これは粒内のすべり系の異方性に関係があると見られる。境界すべりが、その異方性をおぎなうというけん地から、稠密六方格子系

表 1 粒界すべりによる引張り伸びへの貢献度 (γ 値)

金属種類	γ 値 (%)	温度 (°C)	応力 (kg/cm ²)	粒度 (mm)	クリープ速度 (%/hr)	試験条件, 研究者
純 Al	7.6	377	17.6	2.5		定応力 11% 伸 B. Fazan, O. D. Sherby and J. E. Dorn, Trans. AIME 200, 919 (1954).
	6.5	367	17.6	2.5		
	6.5	427	17.6	2.5		
	6.8	474	17.6	2.5		
純 Al	13.2	260		0.12	2.0	定速伸, (20%) Y. Ishida, A. W. Mullendore and N. J. Grant, Trans. AIME 233, 204 (1965).
	16.0	260		0.12	0.14	
	25.0	260		0.12	0.05	
純 Al	15.0	200	78.8	0.11	0.04	定応力 D. McLean, NPL Creep Conference (1954).
	1.7	200	78.8	1.0	0.02	
Al-Cu	12.6	200	78.8	0.3	0.002	同 上
Al-Mg	13.8	200	78.8	0.28	0.003	
Al-Zn	9.0	200	78.8	0.25	0.14	
純 Mg	93	315	21.1	0.08	0.005	定応力 4~5% 伸 S. L. Couling and C. S. Roberts, Trans. AIME 209, 1252 (1957)
	67	315	52.7	0.08	0.047	
純 Zn	77	150	70.3	0.03	0.063	定荷重 D. McLean and M. H. Farmer, J. Inst. Met. 85, 41. (1956-57)
純 Cd	46	100	98.4	0.25	0.4	同 上
純 Sn	5.1	22	33.8	0.8	0.3	同 上
純 Cu (OFHC)	50	400	204	0.99	0.002	同 上
純 Fe	14	550	394	0.33	2.0	同 上

で γ 値が大きいのは当然のように見られるが、粒界すべりのモデルが確立していないために、まだ厳密な解釈ができていない。 γ 値への合金効果は大きいことが多い¹¹⁾¹²⁾が、粒界析出物の効果は大きいとはかぎらない。むしろ、粒内組織の違いの方が大きな影響を及ぼすことがある。筆者ら¹³⁾は、Al-3% Cu 析出合金で粒界すべりを測定し γ 値が熱処理の違いで、大幅に変わることを見だし、それが粒界析出物の効果ではなくて、むしろ粒内析出物の効果であることを示した。

γ 値は一般に、純金属よりも合金、それも耐クリープ実用材で大きいことが知られており、変形量そのものでも工業的に粒界クリープが無視できないこともありうることを示している。

Rachinger 法

粒界すべりの測定法には、もう一つまったく別な方法が報告されている¹⁴⁾。Rachinger によって考案されたもので、クリープ後の結晶粒の寸法を引っぱり軸に平行の向き (D_L)、および、すい直の向き (D_T) に測り、その寸法の違いが結晶粒がのびた結果おこったものとして、そののび量を全体の試片ののび量から差し引いてやり、残りが粒界すべりによるのび量とするものである。下の二つの式によって粒界すべり量を算定する。

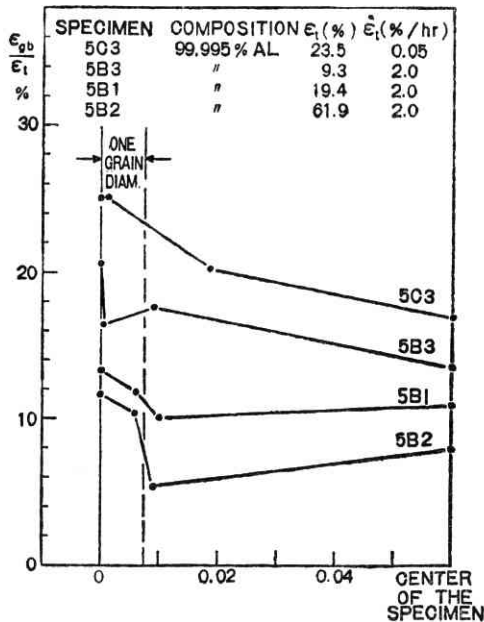
$$E_g = (D_L/D_T)^{2/3} - 1 \quad (3)$$

$$E_{gb} = E_t - E_g \quad (4)$$

この方法の特色は、とくに粒界上に標識をつける必要が

ないので、試験片内部での測定が容易にできることであった。Rachinger はこの方法をアルミニウムに適応してみた結果、アルミニウムの表面では γ 値は 300°C, 0.1%/hr のクリープ速度で 20% の程度だが、試料内部では 95% にも達することを見だし、このように大きな表面効果があるから、表面で測定した粒界すべりの値は使えないこと、またこの条件ではアルミニウムのクリープ変形は本質的には粒界すべりによって起こっているのだと結論したのである。これまで一般に、粒界すべりは粒内の変形にくらべて小規模であり、従属的現象であると考えられていたから、これは驚くべき結果であり注目をあび、ここ 10 年ほどにわたり、粒界すべりを論ずるさいには、必ず特筆されていた実験であったのである。当然それに対しては、反論がなされた。その一つとして Mclean¹⁵⁾ は粒界表面エネルギーが作用するのではないかと考えた。いったん引きのばされた結晶粒がその表面エネルギーを減少させるために、粒界移動を起こして、再び異方性のない粒形にまでもどってしまうのではないかというのであった。これに対して Rachinger は冷間加工を加えて、あらかじめ引きのばした結晶粒からなるアルミニウム試片をクリープ変形させ、試験中に結晶粒がまるまって異方性がなくなる、というようなことを示し¹⁶⁾、そのような表面エネルギーの効果は存在しないことを立証して見せ、疑問に終止符を打ったかのごとく思われていたのである。

筆者らは再びこの問題にとり組み¹⁷⁾、アルミ試片内部にアルミの酸化物からなる内部標識を入れることによって、この実験結果を再検討してみた。その結果によるとまず図 5 のようにアルミの表面でも、内部でも粒界すべり量にそれほど大きな違いのないこと、また γ の値は Rachinger の結果よりは半分低く、30% 以下であることを確かめた。この違いは Rachinger 法が γ 値を実際より大きく見つめるためであることを二つの手法を併用することによって示した。それでは何が原因でこのようなことが起こるのであろうか。粒界がすべるクリープ条件では試片中の変形は均一にはならない。図 6 に示すように粒界がどちらの方向を向いているかによって、粒界 3 重点の近くで、変形が大きい部分と小さい部分ができる。変形の大きい部分は当然変形にともなってちく積されたエネルギーのレベルが高く、この部分が変形の少ない。したがってエネルギーレベルの低い隣接した結晶粒によって喰われる。すなわち、粒界移動が起こるわけであると推察できる。単純引っぱりテストの場合には、この



純アルミニウム, 260°C, 粒度 8 粒/mm, 内部標識法による.

図 5 E_{gb}/E_t 値に及ぼす表面効果

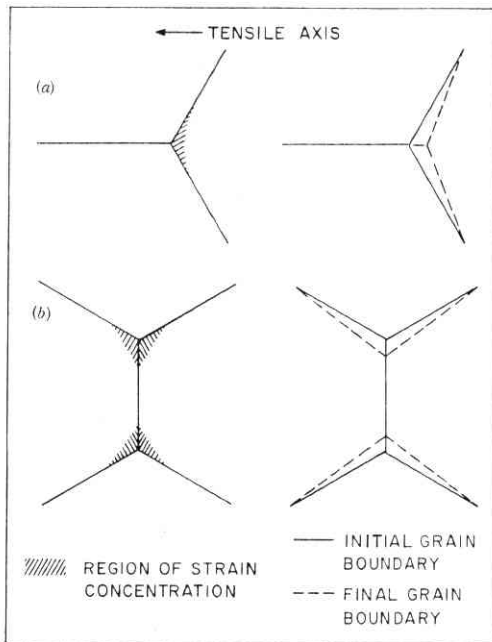
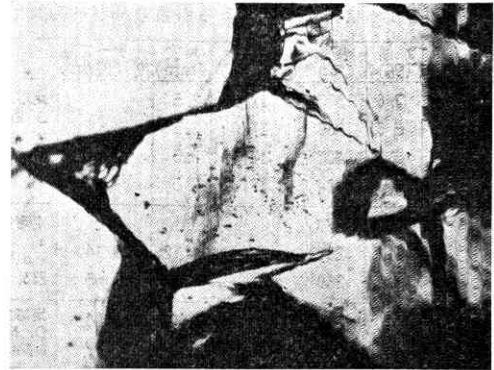
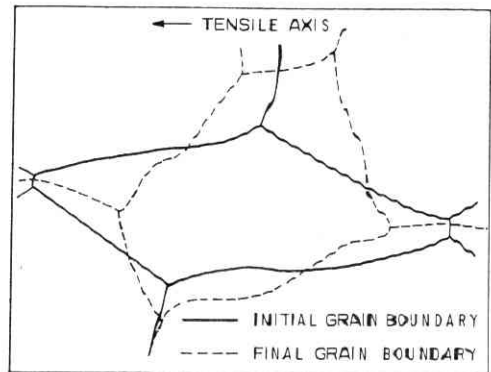


図 6 クリープ変形でおこる部分的な伸び集中と粒界移動の方向との関係. 引張軸は水平方向.

粒界移動が起こる方向が, たまたま引きのばされた粒をもとにもどしてしまう方向と一致するのである. 図 6 に示すような粒界移動が実際に起こっているかどうか, 長時間のクリープをおこなって調べた結果統計的にその存在が確かめられた (図 7). この研究に続いて, 同じような内部標識の方法がマグネシウム合金についてもおこ



(a)



(b)

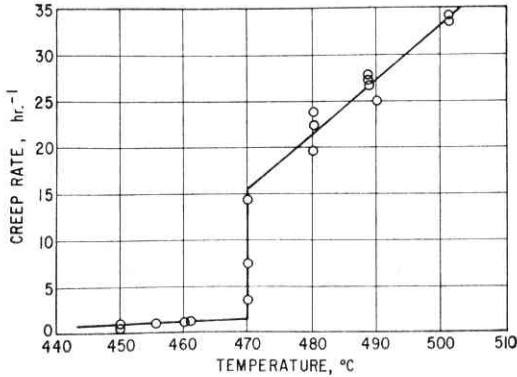
純アルミクープ試験, 260°C, 伸び 22.9%, 倍率 180

図 7 (a) 試験表面での粒界移動. (b) (a) の写真における試験前の粒界: 実線, とクープ試験後の粒界の位置: 点線.

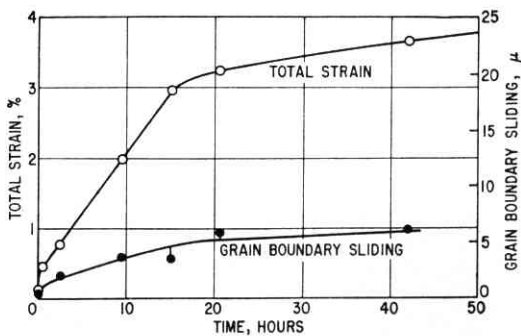
なわれ¹⁸⁾, 同様に表面効果を否定するような結論になっている. ただマグネシウムは稠密立方格子の金属であるから γ の値はアルミニウムより高い. これらの結果, Rachinger 法は条件によっては使えないこと, 従来の試験表面での粒界すべり測定値が内部のそれと, それほど違っていないことが結論され, 問題は結着したと思われるのであるが, まだ内部標識法の実験例は少なく, Rachinger 法を依然として使っている研究者はまだ多い.

粒界すべりの機構

粒界すべりによるのび-時間曲線は, クリープのそれとよく似ているのが普通である. したがって, γ 値はのびにかかわらずほぼ一定のことが多い¹⁹⁾²⁰⁾. これは E_{gb} と E_t が密接な関係にあることを示す. 粒界すべりの活性化エネルギーの値も同様に全体のクリープの活性化エネルギーにほぼ一致²⁰⁾²¹⁾, したがって粒界すべりは粒界拡散の活性化エネルギーにしたがわず, むしろ粒内での拡散活性化エネルギーに一致する. β 黄銅の実験では²²⁾, 温度を上げて規則格子の組織から不規則格子の組織に変化させると, クリープ速度は図 8(a) に示すように 10 倍

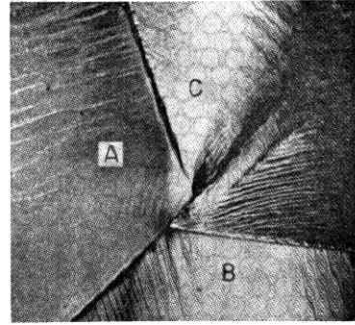


β 黄銅, 応力 0.25 kg/mm² (Martin らによる, 1957)
 図 8 (a) クリープ速度の温度による変化



Cu-0.37%, Be 合金, 400°C, 応力 5.4 kg (Mclean らによる 1956-57)
 図 8 (b) クリープ曲線と粒界すべり曲線

ほど増加するが、粒界のび速度も同時に 10 倍くらい増加した。Cu-Be の合金では¹¹⁾、図 8 (b) に示すようにクリープ途中で、時効現象が起こりクリープ速度が低下するが、粒界すべり速度も同じ程度低下することが示されている。以上の 2 例では、冶金学的な変化は結晶粒内に起こったものであり、その変化が同じ比率で粒界すべりに影響したということは、粒内変形が粒界変形の原因であることを示すと思われる。粒内変形速度が粒界すべり速度をきめる機構としては、以下に述べるような機構が考えられる。一つは、粒界すべりが単に粒界上のでこぼこによってさまたげられた場合である。粒界がすべるためには、このようなでこぼこな部分で結晶粒が変形しなければならぬ。粒界すべり速度は、このような場合には結晶のでこぼこ部分の変形速度にしたがうであろう。もう一つのよく論じられる機構は、粒界 3 重点の効果である。多結晶の場合は、粒界は常にその両端が三つの粒界の集まる点、すなわち粒界 3 重点で終わっている。もしその粒界が自由にすべるものだとすれば、そのすべりは必ず 3 重点で相対する粒内 (図 9, C 粒) での変形をともしなう。このような変形は、folding とよばれている²³⁾。folding という粒内変形が、障害になって粒界すべり速度を律速すると考えられる。この考えは、しかし 3 重点を持たない bicrystal の実験で、一般に粒界が



Al-20% Zn 合金, クリープ温度 250°C, 倍率 75, (chang らによる 1956)

図 9 A, B 粒間の粒界がすべって C 粒に fold が発生した例

意外にすべりにくいという現象を説明できない。そこでもう一つの考えとして、粒界すべり変形が実際には粒界上に起こるのではなくて、粒界に隣接したサブ粒界の変形で起こるとした議論もあった⁵⁾が、実験的に変形の大部分は粒界上のきわめて狭い部分に集中しており、サブ粒界寸法ほどの広がりをもたない²⁴⁾。

以上提案されたモデルは、その多くのものが粒界がもしなめらかなら容易にすべるということを前提としている。ところが当初にことわつたように、粒界面は結晶のすべり面とは本質的に違うのであり、このような前提は無条件に認めるわけにはいかないのである。そこで、粒界とは、原子配列の点から見てどんなものであるか、ということが問題となってくる。小傾角粒界ならば、転位が面上にならんだものとして分析できることは周知のことであるが、一般の傾角の大きい結晶粒界については (以後この文で粒界とは、このような大傾角の粒界を意味する)、まだ結論がはっきりしていない。古くから使われてきたモデルの一つは、粒界を数原子間かくの厚さの液体相として近似するというものである。これにしたがえば、粒界はもし平たんであるならば、あたかも液体で潤滑されたかのようにすべるはずで、上述の議論がなりたつわけである。ところが、電界放出形イオン顕微鏡²⁵⁾や、後述する透過電子顕微鏡の結果から、どうやら粒界はそのようなものではないらしいことがわかってきた。古く Mott²⁶⁾が主唱したように、粒界は、となり合った二つの結晶の原子配列同志が、ちょうどうまく合う面とそれが合わなくなって配列がみだれた領域とからなっているとされる。ちょうど配列のうまく合った面 (Good fit island とよばれる) が配列のみだれた領域 (Bad fit) の中に、いわば島が海の中に散らばっているようなかっ好になっていると考えられている。Good fit 面とは、Brandon ら²⁵⁾にしたがえば、Coincidence Lattice という、むしろ双晶面に似たような境界で、したがって粒界エネルギーがずっと低い。ところがこのような面は、一般に粒界の巨視的な面方向とは一致しないので、Bad fit の領

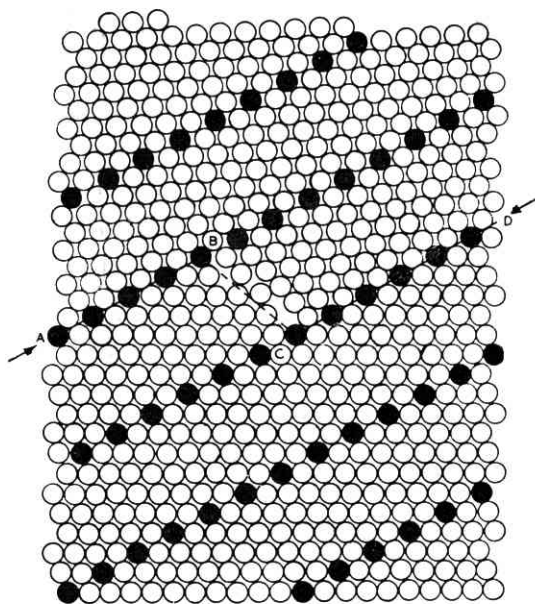


図 10 Coincidence-site 格子関係の 2 次元的 1 例 (Brandon らによる, 1964)

域が段階をなして、それをおきなっていると考えられる (図 10). Coincidence Lattice の関係は、となり合う二つの結晶粒のお互いの方向が特別な関係のとき生ずるものであって、一般にはその角度でない。その角度からのずれは粒界上に転位をふくむことによって、つじつまを合わせていると考えられている。その転位は当然 Bad fit の領域に分配吸収されていると考えられている。

このような Good fit 面をもった粒界がすべる場合のモデルは当然複雑になる。Good fit であるとはいえ、すべり面ほどの規則性には欠け、面の方向も粒界の巨視的方向とくい違ような面が、そう簡単にすべるとは考えられないので、Good fit 面が、あるしゅん間に溶けて変形をおこすという説²⁷⁾や、Good fit 面はすべらないが、その近くの粒内を転位が動き、Bad fit 領域の応力場で阻止されていて、それが上昇運動によって脱出して動いていく⁶⁾という説も提唱された。これらの説は、いずれも粒内変形速度が粒界すべり速度を規制するという事情を説明しにくい。そこで考えられたのが、転位が実際に粒界上にあって、回復クリープの温度条件では、粒界にそって上昇成分をふくむ動きをするという機構である。この転位が粒内から粒界にとう達したものであるとすれば、粒界すべりの速度は、粒内からの転位の供給速度、すなわち粒内変形の速さに依存するわけである。図 11 は、このような転位の動きが、粒界すべりとして測定されることを示したものである。このような考えはすでに 1955 年に Weertman²⁸⁾ が、彼の有名な転位上昇クリープモデルの論文の脚注で言及している。Crussard と Friedel²⁹⁾ はもっと進めて粒界上に達した転位は、いくつもの部分転位に分解し、そのうちでバーガースベクトルが

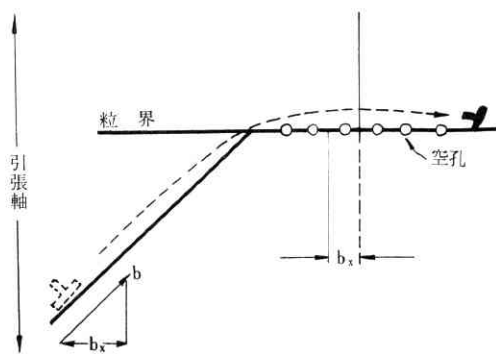
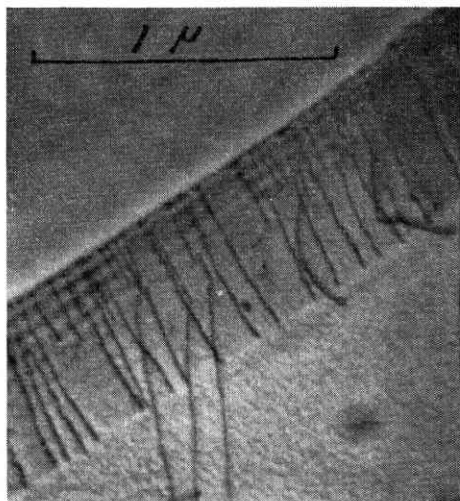


図 11 粒内より粒界に至った転位が粒界にそって動いた結果期待される粒界でのせん断変位と、その際発生する空孔

たまたま粒界上にあるものが早く動き出し、Frank-Read 源のように増殖して粒界すべりを起こすと考えた。いずれも透過電顕がはじまっていない当時のこととて、議論は推論のままにとどまっていた。ところが、薄膜の透過電顕で粒界を見ると、しばしば転位像が見えることがある (図 12)。筆者らは、これに着目してこれらの粒界上



Fe-0.75% Mn-0.01% N, 500°C でクリープ試験したもの。応力 8.00 kg/mm², 伸び 0.94% 倍率 41,000

図 12 粒界上の転位像

(またはその近傍)にある転位の分析をおこなった³⁰⁾。結晶粒界は焼鈍した材料では、回折条件をみだす場合に粒界の干渉じま (Fringe) が見える以外は何も見えないのが普通である。ところがクリープ試験した材料では、この干渉じまのほかに転位の像がしばしば粒界に見られる。加工硬化した材料では、粒界転位量がのびとともに非常に高い密度となり、ついには個々の転位を区別するのがむずかしいくらいになることが知られている³¹⁾。これらの転位が、しばしば直線をなしており、その両端が粒界と上下の薄膜面との交差によって生ずる 2 本の平行線の上に終わっていることは、これらの転位が粒界上にあるか、または電顕では見わけられないほどに、粒界の

近傍にあることを示している。図 12 に示したように、転位が粒内からのびて粒界上に吸収されている例もたまには見られ、これら粒界上の像が、確かに転位の像であることを示している。ここで転位が粒界に達したときに、はっきりした角度（ほとんど 90 度）をなすことから、転位が粒界上に達すると、なんらかのエネルギーの節約になって吸着されるのではないかと推察される。粒界と転位の干渉については、すでに Jaswon ら³²⁾の分析があり、お互いに反撥しあうという結論になっていて、この観察結果に合わない。Jaswon らの分析は転位の芯エネルギーの部分を無視しているのも、もしかしたら、転位の芯エネルギーは、一般に考えられているほど小さいものではなく、したがって、そのエネルギーを節約する効果が大きく、そのために転位が粒界に吸収されるのかもしれない。ここでもう一つ注目すべきことは、転位のまわりの応力場が、となりの結晶粒内にも入りこんでいるということである。一方の結晶粒から粒界に吸収されている転位は、となりの結晶粒だけ回折している条件では、全体が消え去るのではなく、その転位のうち粒界上にある部分だけは回折像をあたえる。このように転位のまわりの応力場が、となりの結晶粒内にも入り込むということは、粒界を数原子の厚さの液体として考えては理解しにくい。何故なら、そのモデルにしたがえば、粒界の厚みは、すくなくとも 2~3b あるのにくらべ、転位によるのびは大きくても b 程度であるからである。このことから粒界は Mott の主唱するようなモデルが正しいと考えられる。

この粒界上の転位が粒内で持っていたと同じバーガースベクトルを保持しているものか、それとも前述の Crussard らのモデルに主張されたように、部分転位に分解してしまっているものかをしるために、これら粒界上の転位のバーガースベクトルを分析してみた。これでもって粒界上の転位がどのようにして粒界すべりに貢献しているかがわかるわけである。転位のバーガースベクトルの測定は試料を回転して、単一回折条件にした時の粒界転位の暗視野像を明視野像とくらべ、転位のうち消えているものを見つけ出すという方法でおこなった。透過電顕像理論によれば、バーガースベクトル \vec{b} が、この回折面のベクトル \vec{g} と直交するとき、すなわち $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ となるととき像が消える³³⁾。だから、その時の \vec{g} がわかれば消えた転位のバーガースベクトルは推察がつくわけである。このような方法で粒界転位のバーガースベクトルを分析した結果を表 2 に示す。データ量が少ないことによるばらつきを考えれば、Dingley ら³⁴⁾が粒内の転位について分析した値と非常によく一致する。したがって、粒界上の転位は粒内において持っていたバーガースベクトルを保持していると考えて良いと思われる。今まで集めた粒界転位の写真のかぎりでは、転位が粒界に達

表 2 転位のバーガースベクトルの比率
(粒内と粒界での比較)

\vec{b}	$\frac{1}{2}a\langle 111 \rangle$	$a\langle 100 \rangle$	$a\langle 110 \rangle$
\vec{g}	(321)	(310)	(222)
粒内転位 (%)	60	20	20
粒界転位 (%)	48	26	26

してから部分転位に分解したと思われる例は見つかっていないし、Frank-Read 源のようなものも見つかっていない。したがって、粒界すべりはバーガースベクトルが粒界上にあるような特別な転位による変形ではなくて、粒内から粒界にいたった転位が部分転位に分解せず、そのまま粒界上を動くためにおこると考えてよいであろう。粒界すべりが粒界拡散の活発な高温条件で起こることもこの考えを支持するであろう。上述したように、粒界では Mott らの考えるような good fit の面が粒界の一般的面方向と一致せず、粒界全体としては単一な平面ではないと考えられるので、バーガースベクトルが結晶粒界面に平行な転位がもしあったとしても、ただ自由に粒界面上をすべることは、実はできないわけである。だからその動く速度はバーガースベクトルが粒界面上にならないものにとくらべて、けた違いに早いということはないことがわかる。転位の粒界での上昇速度は、粒界拡散が粒内拡散より早いために、粒内での上昇速度よりずっと早い。したがって、この粒界クリープを律速する段階は速度ののろい方、すなわち粒内の変形速度ということになって、粒界すべり速度は粒内変形速度に律速されるはずである。これは前述した実験結果に合致する。

クリープ粒界破断

以上述べてきた粒界すべりの研究は、その理論的な興味は別にして、工業的には粒界変形が粒内変形に従属し、その変形量も粒内変形量にくらべ一般的に小さいゆえに、クリープ変形量そのものとしては、比較的軽視できるものでむしろクリープ粒界破断と関連して重要なのである。耐クリープ材料のクリープ破断は、そのほとんどが粒界孔の発生によって起こることが知られている。クリープ変形の最終段階である加速クリープは、冶金学的な組織変化が原因で起こる場合をのぞくと、今のところこの粒界孔成長によるものしかないことが知られている。クリープ変形が進むにつれて、小さな孔が粒界にあらわれ、成長し、互いにつながり合い、ついには粒界破断にいたるわけである。粒界孔には 2 種類のものがある。一つはむしろ割れ目とでもいうべきもので、粒界 3 重点に生ずるくさび形の孔である (図 13)。このような孔はその形状から、粒界すべりの結果そこに応力集中がおこり粒界が引きはなされたと解釈されている。応力集中の度合は、この場合粒界の長さで制限されるので、ある応力以下では割れ目を生じないはずである³⁵⁾。たしか



Nimonic 90 合金. クリープ応力 12.5 kg/mm² 500 倍
(McLean による. 1962.)

図 13 粒界 3 重点での粒界割れ

にこのタイプの粒界孔は応力の高い条件でみられる。くさび形の粒界孔は現象的にはクリープ中粒界 3 重点から Fold を生じやすい材料や、粒界移動をしやすい材料には起こりにくい。第 2 のタイプの粒界孔は結晶粒界にそって生ずるもので (図 2), くさび形粒界孔よりは応力の低いクリープ条件であらわれる。単純引っぱりクリープの場合、粒界孔は引っぱり軸にすい直に近い粒界で多くあらわれ、引っぱり軸に平行な粒界には生じない。また黄銅のクリープにおいては、真空中で実験して亜鉛が蒸発してにげる条件では、粒界孔が生じやすく、銅ばかりの場合とか窒素ふん囲気中でやったクリープの場合には、粒界孔が生じなかった³⁶⁾。また静圧力を併加してクリープをおこなった場合は、併加せずにクリープした場合にくらべ粒界孔は生じにくかった³⁷⁾。以上三つの実験は、いずれも粒界孔の発生には、空孔の濃度が関係することを示している。引っぱり軸にすい直に近い粒界では、引っぱり応力はその部分の空孔濃度を引き上げていると想像されるし、亜鉛が脱出しつつある黄銅のクリープでは空孔濃度は異常に高いであろう。逆に静圧力を併加したクリープでは、空孔生成のエネルギーは上がり、空孔濃度はしたがって低いであろう。粒界に空孔が折出するという機構が、そこで予想されるわけである。前述の黄銅の実験で、亜鉛が脱出することによって過剰に生じた空孔は、応力のかかっていない場合には粒内、粒界の区別なく孔を生ずるのに、クリープ条件のもとでは、圧倒的に粒界にそって孔を生ずることが知られており、粒界に何かそのような核ができることが明らかである³⁶⁾。その核とは何であろうか。黄銅の場合は別として、一般に空孔が折出するためには、ある寸法以下の孔は、もし存在しても、その表面エネルギーのために消えてしまうという典型的な核発生の困難さがあるはずで、粒界がどの

ようにして、そのような臨界寸法以上の核を提供しているかが問題なわけである。粒界すべりはこのような核の形成に大きな役割りをするとみられている。単純引っぱりクリープの場合、粒界が引っぱり軸にすい直に近いときは、粒界孔が多く生ずるのに、粒界が引っぱり軸に真にすい直で、粒界すべりが起こらない場合には粒界孔が生じないことがわかっている³⁸⁾。一般に粒界が軸ついたりして、粒界上にでこぼこがあれば、粒界すべりの結果、応力集中が起こって、これが粒界孔発生の核となることは容易に想像できるし、また事実このような場所に粒界孔が多く見られることがわかっている。そこで、このような粒界上のでこぼこ (ledge) を想定して、それが粒界すべりによって開いて、粒界孔になるというモデルが妥当であろう。粒界上のでこぼこは ledge でなくても粒界析出物でもよいわけである。ことわっておくが、この機構はあくまでも核発生に関するもので、粒界すべりだけで粒界孔ができるとしているものではない。もしそうなら、粒界すべり量の一番大きいのは、引っぱり軸に 45 度の粒界であるから、粒界孔はこのような粒界に一番生じやすいはずであって、事実と反するわけである。

引っぱり軸にすい直な粒界で、応力 σ によって空孔ができる時は、応力の方向へ向ってなされた仕事は $\sigma\Omega$ である。ここで Ω は空孔の体積を意味する。この応力のもとでの空孔の平衡濃度を C_{σ} とし、応力を加えなかった時の空孔の平衡濃度を C_0 とすると、次の式が成り立つ。

$$\sigma\Omega = kT \ln \frac{C_{\sigma}}{C_0} \quad (5)$$

この程度の空孔濃度で臨界状態になる粒界孔の寸法を r_c とする。もとにもどって、 r なる寸法の孔を考えると、それを応力によって拡大するさいに加えられる仕事量は $4/3 \pi r^3 \sigma$ であり、そのさいに生ずる粒界孔の表面エネルギー γ の量は $4 \pi r^2 \gamma$ である。差し引きのエネルギー量 W が r が増大しても、もう増えなくなるところが臨界の寸法 r_c であるから W を r で微分してゼロとおくと下のようになる。

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 \sigma - 4 \pi r^2 \gamma$$

$$\left. \frac{dW}{dr} \right|_{r_c} = 0 \quad \therefore r_c = \frac{2\gamma}{\sigma} \quad (6)$$

いったん r_c 以上の寸法の粒界孔ができてしまえばそれは空孔を吸収してどんどん成長する。逆に r_c 以下の寸法のもの、粒界すべりによって発生しても再び消失してしまうわけである。この臨界寸法 r_c が粒界孔の核発生に大きな影響をおよぼす。この寸法 r_c が大きいほど、そのような寸法の核が生ずるひん度は少ないであろう。そのような寸法の孔が粒界すべりによってできるとすると、粒界すべりの速度と粒界拡散の速度が、あたかも競走関係にあるかのように作用していると

思われる。粒界すべりが粒界拡散にくらべて遅ければ、この孔はたえず拡散してきた原子でうめられて孔にならないはずだからである。粒界孔が粒界のそばによって起こる場合でも、粒界折出物によって生ずる場合でもこれは同じことで、McLean³⁹⁾やHarris⁴⁰⁾の計算にしたがうとそのような粒界拡散に耐えられるようなでこの高さや、粒界折出物の大きさは、1000 Å 程度のものが必要になり、そのような大きな寸法は実際と合わない。この結果は、もとはといえば、原子は粒界拡散でうめにくるのに、粒界すべりの方は粒界拡散よりはけたはずれに遅い粒内拡散にしたがっていることが原因と思われる、その根は深い。以上のようなわけで、Harrisはこの春のイギリス冶金学会でこのモデルが頓座したむね発表した⁴¹⁾。ところが筆者らによると⁴²⁾これらのモデルは、むしろ粒界を非晶質の液体として考えた結果であり、上述したようなMott型の粒界を想定し、粒界すべりを粒界上に吸収された転位の動きとしてとらえると大分様子が違ってくる。図11のように転位が粒界にそって動く場合には、この転位は平均して空孔を放出しながら動いていく。このような一群の転位がledgeを通り抜けていくさい、当然この区域の粒界の空孔の濃度は高くなっており、原子が粒界にそって拡散してきてもledgeにとう達するまでに吸収されてしまうであろう。もちろん個々の転位は自分が放出した空孔の濃度からの反発を受けているので、転位にかかっている応力にみ合う程度の空孔濃度しか生じないはずであるが、ledgeのそばでは、そただけ転位の進行が遅くなるのでループ状になり、ループの半径程度の応力集中がおこるはずである。引っぱり軸にすい直に近い粒界では、粒界に吸収された転位は加えられた応力により空孔を放出しながら動いていくので、このような状態が実際におこっているのであると考えられている。まったく逆のことが引っぱり軸に平行な粒界では起こっており、ここでは空孔濃度は平衡状態より低いと考えられる。中間の45度粒界では空孔を吸収する転位と放出する転位が、5分5分に存在し、粒界すべり量は大きくても、平均しての空孔濃度は平衡に近いと近いと考えられる。それゆえに、45度粒界ではすべり速度が早くledgeが早く開いても、粒界孔を生じないのである。

耐クリープ材への応用

以上の分析で得られた結果を耐クリープ材開発のヒントとしてまとめてみると、次のようになるであろう。

粒界すべり阻止

粒界すべりを、粒内からきた転位が粒界上を動くためにのみ起こるものとすれば、材料強度を上げて、粒界上に粒内から転位がやってくるのをさまたげてさえやればよいわけである。クリープ強度が強くと、そして粒内が変

形しないという条件では、粒界もすべらないはずなのである。もっとも、いつたん同じだけの変形が起こってしまった場合には、このようなクリープ強度のある材料ほど、軟かい材料にくらべて粒界すべり量や、粒界孔発生量が増える傾向があるのは周知の事実である。粒界に非常にCoherencyの良い粒界折出物があれば、粒界すべりを阻止するのに有効であると一般にされている。転位の上昇をある程度さまたげる可能性はあるであろう。しかし、一つの結晶粒に対してCoherencyが良い折出物とは、となりの結晶粒に対してはIncoherentになるはずで、問題は簡単でない。折出物の密度が高く、深く粒内にくい込んでいくこと、それでいてせん断されないように折出物自体の強度も強いことが、粒界すべりを阻止するためには、すくなくとも必要であろう。粒界方向をすべて引っぱり軸に平行、またはすい直になるようそろえることができたなら、粒界すべりが起こらぬので有効なはずであるが、これは製法が問題となろう。

粒界孔の発生阻止

空孔の濃度を下げるような操作、たとえば材料に静水圧がかかるように設計できれば有効である。粒界孔の表面エネルギーも、粒界孔の臨界寸法をきめる上で重要で、これが不純物などによって低下しないようにする必要がある。粒界孔の発生核が、粒界上のでこぼこやIncoherentな粒界折出物だと考えられるので、このようなでこぼこが軟かくてすぐつぶれることや、Incoherentな粒界折出物がないことが良いとされている。また、いつたん粒界孔ができ始めても、粒界移動が起これば孔が粒内に吸収される可能性もあるわけで、粒界移動のしやすい材料も有効かもしれない。しかし、これらの条件を満たすために、材料が軟かくなってクリープ変形そのものが大きくなっては何にもならないわけである。

(1966年12月5日受理)

文 献

- 1) D. McLean, Mechanical Properties of Metals, John Wiley & Sons, New York (1962).
- 2) F. Garofalo, Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals, Macmillan, New York (1965).
- 3) R. C. Gifkins, Fracture, John Wiley & Sons, New York (1959).
- 4) H. C. Chang and N. J. Grant, Trans. AIME 197, 1175(1953).
- 5) F. N. Rhines, W. E. Bond and M. A. Kissel, Trans. ASM 48, 919 (1956).
- 6) S. K. Tung and R. Maddin, Trans. AIME 209, 905 (1957).
- 7) B. Fazan, O. D. Sherby and J. E. Dorn, Trans. AIME 200, 919 (1954).
- 8) D. Mclean, J. Inst. Met. 81, 133, (1952—3.).
- 9) A. W. Mullendore and N. J. Grant, Trans. AIME 227, 319 (1963).
- 10) R. C. Gifkins, J. Aust. Inst. Met. 8, 148 (1963).
- 11) D. McLean and M. H. Farmer, J. Inst. Met. 85, 41

(1956—7).
 12) H. Brunner and N. J. Grant, Trans. AIME **218**, 122 (1960).
 13) Y. Ishida, A. W. Mullendore and N. J. Grant, Trans. AIME **230**, 1454 (1964).
 14) W. A. Rachinger, J. Inst. Met. **81**, 33 (1952—3).
 15) D. McLean, Grain Boundaries in Metals, Oxford Press (1957).
 16) W. A. Rachinger, Acta Met. **7**, 374 (1959).
 17) Y. Ishida, A. W. Mullendore and N. J. Grant, Trans. AIME **233**, 204 (1965).
 18) C. Graeme-Barber and R. L. Bell J. Inst. Met. **93**, 551 (1964—5).
 19) D. McLean and M. H. Farmer, J. Inst. Met. **83**, 1 (1954—8).
 20) J. G. Harper, L. A. Shephard and J. E. Dorn, Acta Met. **6**, 509 (1958).
 21) D. McLean, J. Inst. Met. **80**, 507 (1951—2).
 22) J. A. Martin, M. Herman and N. Brown, Trans. AIME **209**, 78 (1957).
 23) H. C. Chang and N. J. Grant, Trans. AIME **206**, 169 (1956).
 24) R. C. Giffkins, J. Aust. Inst. Met. **1**, 134 (1956).
 25) D. G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan and M. S. Wald, Acta Met. **12**, 813 (1964).
 26) N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **60**, 391 (1948).
 27) P. Feltham, Proc. phys. Soc. **56**, 865. (1953)
 28) J. Weertman, J. Appl. Phys. **26**, 1213 (1956).
 29) C. Crussard and J. Friedel, Creep and Fracture of metals at Elevated Temperatures H. M. S. O. London, 243 (1956).
 30) Y. Ishida and M. Henderson-Brown, to appear in Acta Met.
 31) T. L. Lin and D. McLean to be published.
 32) M. A. Jaswon and J. E. Foreman, Phil Mag. **43**, 201, (1952)
 33) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Films, Butterworths, London (1966).
 34) D. J. Dingley and K. F. Hale, to be published.
 35) D. McLean, J. Inst. Met. **85**, 468 (1956—7).
 36) L. M. T. Hopkin, J. Inst. Met. **85**, 422 (1956—7).
 37) D. Hull and D. E. Rimmer, Phil. Mag. **4**, 673 (1959).
 38) C. W. Chen and E. S. Machlin, Trans, AIME **9**, 829 (1957).
 39) D. McLean, J. Aust. Inst. Met. **8**, 45 (1963).
 40) J. E. Harris, Trans. AIME **233**, 1509 (1965).
 41) J. E. Harris, Institute of Metals Discussion on Creep and Fracture, London, May. (1966).
 42) Y. Ishida and D. McLean, to appear.

次 号 予 告 (3月号)

研 究 解 説

線材の捻回試験について..... 鈴 木 弘

変位およびひずみの測定におけるモワレ法について..... 川 股 重 也

研 究 速 報

弾塑性問題における剛性マトリクス..... 山 田 嘉 昭

プレスの静的および動的特性の研究..... 輪 竹 千 三 郎
 山 田 嘉 昭

コンスタント・ハンガの動特性試験..... 重 田 達 也
 井 原 博 碧
 柴 田

4 サイクルガソリン機関の吸入行程中の熱の影響について..... 塚 峨 定 夫

逆起電力法による直流電動機速度制御の一方式..... 沢 井 善 三 郎
 稲 葉 和 博 武
 里

光速面積変化方式による色価連続測定装置..... 山 口 楠 雄 郎
 櫻 井 正 郎

リン酸塩の微結晶セルローズ薄膜クロマトグラフィ..... 高 井 信 治 也
 飯 田 貴 武
 山 辺