アルミニウム稀薄二元系合金の高温クリープ特性

遠藤 孝雄*・渡辺 正一**・圓城 敏男***・足立 正雄***

High temperature creep characteristics of dilute aluminum base alloys

UDC 669.715 : 539.439

ENDO Takao*, WATANABE Sho-Ichi** ENJYO Toshio*** and ADACHI Masao***

The high temperature creep characteristics of dilute aluminum base alloys containing as solute copper, magnesium, silicon and germanium have been investigated with particular emphasis on the activation energy for creep. The activation energies for creep are about 36 kcal/mol for all alloys in the temperature range from 250°C to 300°C, and they gradually decrease as the temperature is decreased from 250°C to 200°C.

The measurements of micro-vickers hardness for the specimens subjected to steady state creep show that the larger the difference in size between a solute atom and a solvent atom, the higher the micro-vickers hardness with an exception of Al-Si alloy. These results can be interpreted by the dragging motion of solute atmospheres around the jogs in screw dislocations.

(Received Mar. 22, 1969)

1. 緒 言

絶対温度で示した金属の融点の約半分以上の温度で観察されるクリープ現象は通常回復クリープと呼ばれ、この温度範囲において認められるクリープ曲線の典型的なものは4つの異なつた段階を示す。すなわち(1)荷重が懸けられた瞬間にひずむ瞬間的ひずみ領域、(2)クリープ速度がひずみ量の増加とともに減少する第1次クリープ(遷移クリープ)、(3)クリープ速度がひずみ量に関係なく一定値をとる第2次クリープ(定常クリープ)、(4)クリープ速度がひずみ量の増加にともなつて増加しついには破断にいたる第3次クリープである。回復クリープにおいては、一般に負荷時の瞬間的伸びが第1次クリープ中の伸びと第2次クリープ中の伸びとの和よりも著しく小さいことが特徴であるから第2次クリープの研究は実用的観点においても大切である。金属のクリープ現象は熱活性化された転位の移動によつて進行する現象であるからクリープ速度はアレニウス型の式によつて記述することができる。すなわち

$$\dot{\epsilon} = A \exp(-Q_c/RT) \quad (1)$$

ここに $\dot{\epsilon}$ はクリープ速度、 A は単位体積中の活性化された場所の数、1つの活性化事象が完了するごとに活性化された転位片が掃く面積の平均、パーガースベクトル、および単位時間に転位片が活性化障壁をこえようと

試みる回数によつて定まる頻度因子で、定常状態においては加工硬化の現象と回復の現象が完全に均衡しているから一定の値である。 Q_c はクリープの見かけの活性化エネルギーで、 R は物質の種類によらないガス定数、 T は絶対温度で示した試験温度である。クリープの活性化エネルギー Q_c は変形機構に対して固有な値であるから実験的にこの値を測定することは変形機構の解明にとつて大切である。純金属のクリープの活性化エネルギーは多くの研究者によつて報告されてきたが工業的見地から見ると、合金に関するクリープの活性化エネルギーは純金属のそれよりもはるかに重要であるにもかかわらず、その報告は少ないように思われる。本実験ではアルミニウムにそれぞれ0.025 at%、0.05 at% および0.10 at% のけい素、銅、マグネシウム、あるいはゲルマニウムを添加したアルミニウム二元系稀薄固溶体合金に関するクリープの活性化エネルギーを測定し、回復クリープにおよぼすこれらの微量添加元素の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

試料に用いた地金の純度は99.99 wt%アルミニウム、99.9 wt%銅、99.99 wt%けい素、99.9 wt%マグネシウムおよび99.99 wt%ゲルマニウムである。溶解はあらかじめ用意した二元系母合金とアルミニウムを高純度アルミ

* 京都大学大学院工学研究科 (京都市) Graduate School of Engineering, Kyoto university. (Kyoto)

** 当時京都大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Kyoto University.

*** 京都大学工学部 Faculty of Engineering, Kyoto University.

ナルツボ中で酸化防止のためアルゴンガスを吹きつけ遮蔽しながら溶解し、 $20 \times 100 \times 140$ mm の金型に鋳込んだ。この鋳塊を 400°C で 24 hr 焼鈍した後表面層を 3~4 mm 程度削り落した。クリープ試験に用いた試験片は、**Fig. 1** に示すような平行部の幅 5.0 mm、厚さ約 1.4 mm、長さ 30 mm の板状で、上記鋳塊を圧延した後、打抜によつてえた。結晶粒度の調整は最終圧延率を変化させることによつてえた。**Table 1** には結晶粒度調整のために行なつた最終の圧延率、熱処理の温度および時間ならびに縦断法により求めた結晶粒度が示してある。**Table 2** には試験片の化学分析値が示してある。

2.2 クリープ試験

Fig. 2 はクリープ装置の主要な部分を示したもので、試験温度の調節は堅型電気抵抗炉の電流を自動的に調節することによつて行なつた。試片に直接石綿の糸でくくり付けたアルメルクロメル熱電対で試験片の温度を測定した結果クリープ試験中の温度変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であつた。クリープ伸びの測定には 1/100 mm の精度を持つダイヤルゲージを用いた。荷重は試片の温度および炉の熱的条件が一定になつてから負荷した。活性化エネルギーは定常クリープ変形中に約 10°C だけ温度を変化させてその前後の定常クリープ速度を測定することにより求めた。なおこの際つぎの温度に達するのに 5~10 min 間要

Fig. 1 Creep specimen size

Table 1 Heat treatments and grain sizes of specimens for creep

symbol	reduction rate (%)	annealing temp. $^\circ\text{C}$ and time (min)	grain size (per mm)
C-1	70	350×50	~ 6
C-2	70	350×50	~ 6
C-3	70	350×50	~ 6
S-1	50	350×50	~ 8
S-2	50	350×50	~ 9
S-3	50	350×50	~ 10
M-1	50	350×50	~ 6
M-2	50	350×50	~ 7
M-3	50	350×50	~ 7
G-1	70	350×50	~ 5
G-2	50	350×50	~ 6
G-3	50	350×50	~ 6
A	70	350×50	~ 6

した。試片の伸びによる応力の変化は数%以内になるようにした。

2.3 マイクロヴィッカースかたさおよびX線背面反射試験

定常クリープ変形中における結晶内部のひずみの程度は、定常クリープ変形の途中で除荷重し、水冷した試験片のマイクロヴィッカースかたさの測定およびX線背面反射像の観察によつて検討した。X線背面反射像については、銅の $K\alpha$ 線を用い (511) 面および (333) 面からの回折線を用いた。

3. 実験結果

3.1 クリープ試験

200°C 、 250°C および 300°C においてえられたクリープ曲線はいずれの合金においても典型的な4つの段階をも

Table 2 Compositions of specimens

symbol	added element	nominal composition		actual composition
		at pct	wt pct	wt pct
C-1	Cu	0.025	0.059	0.050
C-2		0.05	0.118	0.105
C-3		0.10	0.235	0.200
S-1	Si	0.025	0.026	0.026
S-2		0.05	0.052	0.051
S-3		0.10	0.104	0.112
M-1	Mg	0.025	0.023	0.030
M-2		0.05	0.045	0.050
M-3		0.10	0.09	0.09
G-1	Ge	0.025	0.067	0.067
G-2		0.05	0.134	0.134
G-3		0.10	0.270	0.270
A	Al			99.99

Fig. 2 Apparatus for creep test

つクリープ曲線で、定常状態に達する時間は本実験の応力範囲では荷重を負荷した後 5,000~6,000 min 後である。定常状態に達した後に温度を変化させても顕著な第一次クリープを経過することなく新しい温度で定常クリープ変形を示した。このことは式(1)における頻度因子 A が測定温度範囲内で大きく変化しないことを示している。今頻度因子 A が温度によって変化しないと仮定すると応力一定の時式(1)を温度に関して微分すると以下の式をうる。

Table 3 Stresses used in present experiments

symbol	stress (kg/mm ²)		
	200°C	250°C	300°C
C-1	0.6	0.4	0.275
C-2	0.6, 0.7	0.475, 0.5	0.275, 0.3
C-3	0.6, 0.7	0.475, 0.5	0.3
S-1	0.75, 0.9	0.45, 0.5	0.3
S-2	0.7, 0.9	0.55, 0.6	0.3
S-3	0.75, 0.9	0.55, 0.6	0.3, 0.325
M-1	0.6	0.425	0.275
M-2	0.7	0.45	0.3
M-3	0.725	0.45	0.275
G-1	0.6	0.375	0.25
G-2	0.6, 0.7	0.4	0.275
G-3	0.6	0.4, 0.5	0.25, 0.3
A	0.6	0.45, 0.4	0.225

Table 4 Activation energy for creep at various temperatures

symbol	Activation energy (Kcal/mol)		
	200°C	250°C	300°C
C-1	33	36	36
C-2	33	36	36
C-3	33	36	36
S-1	33	36	36
S-2	33	36	36
S-3	33	36	36
M-1	30	36	36
M-2	32	36	36
M-3	31	36	36
G-1	32	36	36
G-2	32	36	36
G-3	32	36	36
A	26	35	36

$$Q_c = -R \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial 1/T} \right)_\sigma \simeq -R \frac{\ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (2)$$

したがって温度変化前後におけるクリープ速度の比を求めることによって式(2)よりクリープの見かけの活性化エネルギーをうることができる。なお定常クリープ速度はいずれの温度においても約 $10^{-4}\%/min$ の速度になるように応力を定めた。**Table 3** には試験温度とそのときの応力が示してあり、**Table 4** には 200°C, 250°C および 300°C におけるクリープの活性化エネルギーが示してある。

3.2 マイクロヴィッカースかたさおよびX線背面反射像

Fig. 3 は 200°C, 250°C および 300°C における定常クリ

Photo. 1 Xray back reflection patterns of the specimens quenched in water during steady state creep at various temperatures for aluminium.

Fig. 3 Micro-vickers hardness as a function of temperature for the specimens subjected to steady state creep

ープ変形の途中で試験片を水冷し、その試験片についてマイクロヴィッカーズでかたさを測定した結果を示したもので、またPhoto. 1 は(511)面および(333)面のX線背面反射像のアルミニウムの例である。200℃においては回折点がつらなつて輪のようになっていたが、250℃および300℃ではその斑点が分離して回折点の数も減少しているのが認められる。このことは250℃および300℃の定常クリープ変形中に交又すべりおよび転位の上昇運動によつて良く発達した下部組織が形成されていることを示しており、他の合金系においても同様の結果がえられた。

4. 考 察

4.1 純アルミニウムのクリープ特性

純アルミニウムに関するクリープの活性化エネルギーは多くの研究者によつてすでに報告されており、これを温度の関数として示すと明瞭にことなる3種の活性化エネルギーすなわち4 kcal/mol, 28 kcal/mol および 36 kcal/mol をもった3つの温度領域に分けられる^{1),2)}。本実験の温度範囲でえられた200℃における活性化エネルギー28 kcal/mol, 300℃における活性化エネルギー36 kcal/mol は、他の研究者達の報告と良く一致している。3種の活性化エネルギーの中で最も高い温度領域で認められる活性化エネルギーすなわち36 kcal/mol は、空孔の自己拡散の活性化エネルギー34 kcal/mol³⁾ にほぼ近い値で、変形の律速過程が原子空孔の形成・移動によつて支配されていることを示している。空孔の自己拡散の活性化エネルギーとクリープの活性化エネルギーとの差は約2 kcal/molで、これは式(1)における頻度因子 A がヤング率の温度依存性を通して温度に依存するためであると考えられる。Barrett らは定常クリープ速度が以下のように記述できることを実験的に示した⁴⁾。すなわち

$$\dot{\epsilon}_s = B(\sigma/E)^n \exp\left(\frac{-Q_{sd}}{RT}\right) \quad (3)$$

ここに $\dot{\epsilon}_s$ は定常クリープ速度、 B は頻度因子、 σ はクリープ応力、 E は試験温度におけるヤング率、 Q_{sd} は自己拡散の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度で n は金属の種類によらずほぼ5である。式(3)を一定応力のもとで温度に関して微分するとクリープの見かけの活性化エネルギー Q_c は以下になることがわかる。

$$Q_c = Q_{sd} - nR \frac{T^2}{E} \left(\frac{dE}{dT} \right) \quad (4)$$

ヤング率の温度変化による見かけのクリープの活性化エネルギーへの寄与は右辺の第2項によつてあらわされ、ヤング率の温度依存性⁵⁾によつて第2項を計算すると2.3 kcal/mol となり、36 kcal/mol からこの値を引くと

Fig. 4 Activation energy for creep as a function of temperature for Al-Cu alloys.

Fig. 5 Activation energy for creep as a function of temperature for Al-Si alloys.

Fig. 6 Activation energy for creep as a function of temperature for Al-Mg alloys.

Fig. 7 Activation energy for creep as a function of temperature for Al-Ge alloys.

純アルミニウムの自己拡散の活性化エネルギー、34 kcal/mol ときわめて良く一致する。

4.2 回復クリープ特性におよぼす微量添加元素の影響

Fig. 4, 5, 6 および 7 は Table 2 に示した活性化エネルギーの値を温度の関数として示したものである。図より明らかなようにいずれの合金においても微量の添加元素は、他の研究者の報告と同様、クリープの活性化エネルギーの大きさに影響を与えない。しかしながらここで注目すべきことは Fig. 4, 5, 6 および 7 の示すようにクリープの活性化エネルギーとして 28 kcal/mol を示す温度領域は合金元素を添加することにより、低温度側に移動していることである。一般に合金元素を添加すると原子空孔と溶質元素との間の結合エネルギーのために空孔の移動の速さが下り、回復が遅れるのが普通でマグネシウムの添加によって回復が速くなるという Perryman の報告⁹⁾はむしろ例外的である。またクリープの活性化エネルギーが、その金属の自己拡散のエネルギーと等しい温度領域からそれよりも低いクリープの活性化エネルギーを示す領域との間の遷移温度が結晶粒度に依存することが純銅について報告されている⁷⁾が本実験の場合は、結晶粒度はいずれの試料も大略同じになるように調整してあるので問題にしくなくとも良いと考えられる。36 kcal/mol の温度領域では空孔の自己拡散によって変形が律速されていることを示しているのであるから、純アルミニウムの場合よりも空孔の自己拡散が溶質元素の添加によって、より低い温度で活発になるという考えは上述の理由によって適当ではない。従来純金属のクリープの活性化エネルギーが空孔の自己拡散の活性化エネルギーに等しくなる温度領域では、刃状転位の上昇運動が変形を律速すると考えられてきた⁸⁾。それはらせん転位が障害物に遭遇した場合には交叉すべりによって容易にすべり面を逸脱するのに刃状転位は上昇運動以外の方法で障害物を回避してすべり運動を続けることができないことを根拠にして、定常状態で残っている転位はすべて刃状転位

であると推論するものである。これに対しらせん転位上のジョグは移動の際に点欠陥を残し、いわゆる非保存運動を続けるものとして、もしこの過程が変形の律速過程であるとするればクリープの活性化エネルギーは空孔形成のエネルギーと空孔が消滅源へ移動するときのエネルギーの和となるから空孔の自己拡散の活性化エネルギーと等しくなりクリープの活性化エネルギーの測定によってどちらの変形機構が妥当であるかを決定することはできない。しかしながら活性化障壁を越えるときの応力の寄与は上の2つの機構が著しくことなる⁹⁾。すなわち前者の変形機構においては、活性化体積は約 10^{-23} cm^3 程度の大きさであると考えられるのに対し、後者の変形機構においては、ジョグが転位同志の交切によって作られると考えれば 10^{-20} cm^3 程度の活性化体積が期待される。著者の一部はアルミニウムおよびアルミニウム合金の活性化体積を高温変形中におけるひずみ速度急変によって求め、 $10^{-21} \text{ cm}^3 \sim 10^{-19} \text{ cm}^3$ 程度であることを明らかにした¹⁰⁾。このことはアルミニウムおよびアルミニウム合金の高温回復クリープの律速過程がジョグを持つたらせん転位の非保存運動であることを示している。ところで、らせん転位上のジョグは複雑な構造を持っていると考えられるから¹¹⁾、らせん転位上のジョグの周囲には溶質原子との間の形状効果¹²⁾および剛性率効果¹³⁾によって溶質雰囲気が作られ、クリープ変形のようにひずみ速度の小さい場合にはこの雰囲気を引きづって移動すると考えられる。このようならせん転位上のジョグのうち空孔形成型のジョグが移動すると原子空孔を作るが、ジョグによって作られた空孔が再びジョグに吸いこまれたらせん転位上のジョグは移動していないことになり、空孔とジョグとの間の弾性的な応力場を振りきって消滅源に移動するには空孔の形成源と消滅源との間の濃度差が必要となる。空孔の消滅源としては、格子間原子形成型のジョグ¹⁴⁾や刃状転位上のジョグ¹⁵⁾が考えられるが銅のように積層欠陥エネルギーの低い金属ではクリープ中にポリゴン化が起こらずいきなり再結晶が起こるのに、積層欠陥エネルギーの高いアルミニウムではクリープ変形中にポリゴン化が起こることを考え合わせると格子間原子形成型ジョグのみならず刃状転位上のジョグも大切な消滅源となつていると考えられる。Lytton ら¹⁾はアルミニウムの単結晶に関するクリープの活性化エネルギーを温度の関数として示すとひずみが小さい所では 36 kcal/mol の温度領域が 700°K で始まるのにひずみが大きくなつて乱流動 (turbulent flow) が起こると 500°K で 36 kcal/mol の温度領域になることを見いだした。このことは、クリープの活性化エネルギーが空孔の自己拡散の活性化エネルギーに等しくなるのは単に温度が高くなつて空孔の移動が容易になるだけでなく、2次すべり系が働いて多くの

格子間原子形成型ジヨグと空孔形成型ジヨグが作られ、その間に空孔の濃度勾配ができることが大切であることを暗示している。**Fig. 3** は 200°C, 250°C および 300°C で定常クリープ変形を続けている途中で除荷重し、直ちに水冷したクリープ試験片のマイクロヴィッカースカたさを示したものであるが、200°C において高いかたさを示したけい素を添加した試料が250°C および300°C ではかなりかたさの低下を示し、少し例外的な結果となつているが200°C を例にとると、かたさの順番はアルミニウム-けい素合金、アルミニウム-銅合金、アルミニウム-マグネシウム合金、アルミニウム-ゲルマニウム合金ついでアルミニウムの順になつていて、この順番はアルミニウム原子と溶質原子との大きさの差の順番と一致している。これは二元系稀薄アルミニウム合金の高温変形に関する結果と一致している¹⁰⁾。らせん転位上のジヨグの周囲の溶質雰囲気移動の粘性的抵抗が変形速度を支配し、かつ溶質原子の拡散定数に大きな差がない場合には原子半径の差の大きい固溶元素を含む合金ほど高い転位密度の下で変形を続けると考えられるので^{10), 16)}、クリープ変形中における転位同志の交切の機会純アルミニウムの場合よりも合金の方が多いであろう。もしこの仮定が正しければ、転位同志の交切の機会が多い合金において、同符号の集団転位環が林転位と交切して空孔形成型ジヨグと格子間形成型ジヨグを作れば純アルミニウムよりも低い温度で 36 kcal/mol の空孔の自己拡散によつて支配される領域に入ることは理解されうる。

ま と め

純アルミニウムおよび銅、けい素、マグネシウムおよびゲルマニウムをそれぞれ 0.025 at%, 0.05 at% あるいは 0.10 at% 添加した稀薄二元系アルミニウム合金に関するクリープ試験を行なつた結果以下のことが明らかになつた。

(1) 250°C および 300°C における純アルミニウムおよび稀薄二元系 Al 合金のクリープの活性化エネルギーは 36 kcal/mol で空孔の自己拡散の活性化エネルギー 34 kcal/mol よりも約 2 kcal/mol ほど高いが、これは頻度因子 A の温度依存性によつて説明される。

(2) この温度領域の律速機構は溶質雰囲気を引きつづいて移動するらせん転位上のジヨグの非保存運動であると

考えられる。

(3) アルミニウムに添加元素を加えると空孔の自己拡散によつて支配される温度領域が低温側に移動するが、これは純アルミニウムよりも、合金の方が高い転位密度のもとで定常状態に達し、したがつて高いジヨグ密度のもとで変形が進んでいるためだと考えられる。

本研究には、軽金属協会高温塑性研究グループの研究費を利用したので感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) O. D. Sherby, J. L. Lytton and J. E. Dorn: *Acta Met.*, **5** (1957), 219.
- 2) J. E. Dorn and N. Jaffe: *Trans. AIME*, **221** (1961), 229.
- 3) T. S. Lundy and J. F. Murdock: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 1671.
- 4) C. R. Barrett, A. J. Andell and O. D. Sherby: *Trans. AIME*, **230** (1964), 200.
- 5) W. Köster: *Z. Metallk.*, **39** (1948), 1.
- 6) E. W. C. Perryman: *Creep and Recovery*, Cleaveland, 1957, page III ASM.
- 7) C. R. Barrett and O. D. Sherby: *Trans. AIME*, **230** (1964), 1322.
- 8) J. Weertman: *J. Appl. Phys.*, **26** (1955), 1213., **28** (1957), 362.
- 9) H. Conrad: *J. Metals*, **16** (1964), 582.
- 10) 遠藤, 荒牧, 圓城, 足立: *日本金属学会誌*, **32** (1968), 1276
- 11) P. B. Hirsh: *Phil. Mag.*, **7** (1962), 67.
- 12) A. H. Cottrell: *Report of the Conference on Strength of Solids*, London Phys. Soc., (1948), 30.
- 13) R. L. Fleisher: *Acta. Met.*, **10** (1962), 835.
- 14) C. R. Barret and W. D. Nix.: *Acta Met.*, **13** (1965), 1247.
- 15) H. P. Stüwe: *Acta Met.*, **13** (1965), 1337.
- 16) T. Endo, T. Enjo and M. Adach: *Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys*, Tokyo 1967, *Trans. JIM, Suppl.*, **9** (1968), 725.