鉄および鉄合金の極低温塑性

蔵元 英一* 青野 泰久** 北島 一徳***

1. 序 論

BCC(体心立方)金属の塑性変形に関する研究は FCC(面心立方)金属に約10年遅れて1960年頃から本格的に始まった。しかし FCC 金属、たとえば銅においては1950年代にすでに4.2 K までの塑性変形のデータが得られているのに対し、BCC 金属で4.2 K までの塑性変形が可能になってきたのは比較的最近である。それは高完全度の BCC 金属試料の作製が従来困難であったこと、また低温での変形が双晶の発生、種々の原因の破壊、発熱による塑性不安定性等の理由で極めて困難であったことによる。従って多くの研究は不純物原子をある程度含んだ試料(多くは多結晶)を用いて77 K 以上の温度で行われてきた。実験結果の際立った特徴は FCC 金属と異なり降伏強度の温度依存性が大きいということである。Stein と Low⁽¹⁾は不純物炭素原子を極端に減らした鉄単結晶を変形し特に低温で降伏応力が減少することを見出し不純物原子の役割を強調した。低温の高い降伏強度の原因が結晶に本質的(intrinsic)なものなのか、不純物原子(主に侵入型)の影響かについてその後も議論されたが、BCC 金属の塑性変形のもう1つの特徴である異方塑性の解釈、および電子顕微鏡による低温変形試料中の直線的転位線の観察等を通し、次第に intrinsic な性質の重要性が認識されるようになってきた。一方理論的にもラセン転位に対する大きなパイエルス力が BCC 結晶構造そのものに由来していることが Suzuki⁽²⁾によって唱えられて以来、大型計算機を用いた転位芯構造の解析および応力下での転位運動のシミュレーションが Vitek⁽³⁾⁽⁴⁾、Yamaguchi⁽⁵⁾、Minami、Kuramoto、Takeuchi⁽⁶⁾⁽⁷⁾らによって行われた。さらに近年の高完

全度試料の作製技術の進歩と相まって実験と理論の十分な比較がようやくできる段階になったと言える。以下鉄および鉄合金についての低温塑性の研究の現状を主に九大応力研グループの仕事を中心に述べる。

2. 極低温塑性変形の可能性

従来、極低温での塑性変形を困難にしてきた原因は鉄の場合は主に双晶の発生である。ところがこの双晶発生の応力にはサイズ依存性があり、試料径が減少するほど上昇する傾向にある。このことは試料径を細くしていけば双晶変形と転位による塑性変形の競合関係が逆転して、極低温でもすべりによる塑性変形が優先する可能性を示唆している。表1に種々の太さの鉄単結晶を種々の温度で引張変形し、すべりと双晶に分類した結果を示す。ここに RE は再電解鉄単結晶(金属不純物~100 質量 ppm)、MRC は MARZ 級のものを純化した水素中(湿水素中2回、乾水素中5回)と 10^{-4} Pa の真空中(2回)で帯溶融精製して得られた高純度鉄単結晶である。括弧内の数字は結晶の直径を mm の単位で表わしたものである。単結晶化は数回の中間線引、中間焼鈍後、通常の歪焼鈍法にて行われた。高純度鉄の場合には grain growth をある程度抑制するために若干量の窒化を行ない、単結晶化後乾水素中で十分焼鈍して窒素を除去するという手続きをとった。高純度鉄単結晶の残留抵抗比は約3500である。表1からわかるように試料サイズが細くなるほど極低温塑性変形が可能になり、0.2 mm 径の場合には RE, MRC 両方共4.2 K 変形が可能である。従って以後このサイズを標準サイズとして実験を行なった。図1に0.2 mm 径の単結晶試料の応力-歪曲線の例を示す。実験の詳細については他の発表論文にゆずる^{(8)~(11)}。

3. 鉄単結晶の低温塑性の特性とその機構

(1) 降伏応力の温度依存性

図2に種々の温度で高純度鉄単結晶を引張変形して得られた応力-歪曲線を示す。歪速度は $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で

* 九州大学助教授；応用力学研究所

** 九州大学大学院；応用力学研究所

*** 九州大学教授；応用力学研究所

Low Temperature Plasticity of Iron and Iron Alloys;
Eiichi Kuramoto, Yasuhisa Aono, Kazunori Kitajima
(Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu
University, Fukuoka)
1980年1月28日受理

表 1 鉄の変形様式.

温度 (K)							RRR _H =3500				RRR _H ~400			
	RE(0.2)		RE(0.5)		RE(1)		MRC(0.2)		MRC(0.4)		MRC(0.2)		MRC(0.4)	
	no-p	p	no-p	p	no-p	p	no-p	p	no-p	p	no-p	p	no-p	p
200	○		○		○		○		○					
90	○		○		○		○		○					
77	○		○		○		○		○					
64	○		○		○		○		○					
4.2	△	○	△□	△	○ △ △ △ ■	■	○		○ △ □ ○△		△	△	□	△□

* p: 予歪 0.5~3%, 295 K

** ○ すべり, △ すべり+双晶, □ 双晶+へき開, ■ へき開

図 1 種々の方位を持った MRC(0.2)鉄の 4.2 K における応力 - 歪曲線.

図 2 高純度鉄の応力 - 歪曲線 (A 方位).

ある. 図 3 に降伏応力の温度依存性を示す. 降伏応力は 0.5% 塑性歪における値をとっており最大剪断応力面に分解してある. 高純度鉄の特徴は 200~250 K 付近に上に凸の領域(hump)があることである. 比較のために図示してある Fe-150 原子 ppm C ではこの hump が認められない. 図 4 に hump の部分を拡大して示してある. この hump は他の研究者によっても見出されている (Quesnel ら⁽¹⁴⁾, Diehl ら⁽¹⁵⁾, Tseng and Tangri⁽¹⁶⁾, Matsui ら⁽¹⁷⁾). Quesnel らは hump の原因が残存水素

図 3 高純度鉄および Fe-150 原子 ppm C の降伏応力の温度依存性.

図 4 図 3 の中間領域の拡大図.

原子である可能性を指摘しているが, 図 4 中には 573 K 真空焼鈍した純鉄の結果も示してあり有意の差はなく intrinsic なものであることを示している. 最近の電顕観察によっても殊更に特異な転位構造はこの温度領域では認められていない⁽¹³⁾.

この hump の原因として現在考えられる最も妥当と思われる機構は次のようなものである。これまでになされてきた多くの実験, 理論計算の上に立ち, ラセン転位の運動に及ぼすパイエルス・ポテンシャル(Peierls potential)の影響が変形の支配的機構であるとして議論を進める。竹内ら⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾の計算機シミュレーションの結果によればラセン転位の芯構造は原子列間ポテンシャルの形によって図 5 (a)に示すような安定配置が 2 通りある場合(縮退型)と図 5 (b)に示すような安定配置が 1 つの等方的な場合(非縮退型)がある。ただしこの分類はそれほど厳密なものではなくある程度幅をもったものである。非縮退型の場合更に重要なことは隣接する転位の安定位置の中間に図 5 (c)に示すような準安定位置が存在することである。すなわち図 5 (d)に示すようにラセン転位に対するパイエルス・ポテンシャルはらくだの背(camel hump)型になっている。このようなポテンシャルに対して通常の転位線の弦モデル(string model)によるキンク対(double kink)形成エネルギー $U(\tau)$ を応

図 5 計算機シミュレーションによるラセン転位の芯構造, (a) 縮退型, (b) 非縮退型, (c) (b) の準安定配置, (d) (b) に対応するパイエルス・ポテンシャルの形。

図 6 引張試料の結晶方位のステレオ投影および ϕ, χ の定義。P は観察されたすべり面の方向。

図 7 4.2 K における純鉄の ϕ - χ 関係。

力 τ の関数として求めてみると $U(\tau)$ は hump を持つこと、すなわち降伏応力の温度依存性に hump が表われることがわかる。しかし定量的に実験データを再現するパイエルス・ポテンシャルの形を求めることは容易ではなく今後の問題である。この議論を裏付けるもう1つの事実は鉄中のラセン転位は本質的には(110)面上を運動する傾向にあることがすべり線の観察結果から判明したことである⁽¹³⁾。すなわちいわゆる ϕ - χ 関係(ϕ , χ の定義は図6に示す)が図7に示すように $\phi=0^\circ$ に一致する($\chi=30^\circ$ では $\phi=60^\circ$ も等確率で観察される)ことである。ラセン転位の芯構造の立場からこの事実を説明するには図5の(a)と(b)のうち(b)でなければならない。というのは(a)の型の場合は2つの転位芯構造を交互に取りながら(112)面上を双晶方向に動くことが計算機シミュレーションの結果から結論されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾のに対し、(b)の場合には(110)面を動くことが予想されるからである⁽¹⁸⁾。

(2) 降伏応力の方位依存性

図8に最大剪断応力面に分解した降伏応力の方位依存性を示す。 $\chi=0^\circ$ に対しほぼ対称になっているが $\chi>0^\circ$ の側が少し高い値をとっている。単純に考えれば $\chi=\pm 30^\circ$ では Schmid 因子の減少の分だけ降伏応力が上昇することが予想されるが図8は若干の非対称を別にすればほぼ予想通りである。この非対称の解釈はまだ十分に

図8 種々の温度における降伏応力の χ 依存性 (純鉄単結晶)。

は行われていない。より詳細な転位構造の電顕観察、あるいはより詳細な計算機シミュレーション等が必要と思われる。いずれにしても鉄におけるこのような方位依存性は鉄特有のものであり、他の BCC 金属では χ の増加に伴って降伏応力も単調に増加する。しかし 4.2 K のデータがあるのは Ta だけである⁽²⁰⁾。鉄の特異性はとりもなおさずラセン転位の芯構造からきていと考えられる。すなわち単純な推論をすれば鉄だけが図5の(b)タイプであり他の BCC 金属(Ta, Mo, W, Nb...)は(a)タイプということになる。電子論の基礎の上に立った最近の Masuda, Sato ら⁽²¹⁾の計算(d -band の変形を考慮に入れた)によれば、図8に示す鉄の特性に近いものが得られており、BCC 金属の塑性の本質の解明に有用性大であることがうかがえる。

図8に示す 4.2 K の降伏応力の絶対値は $\chi=-30^\circ$, 0° , 30° に対してそれぞれ 400, 350, 425 MPa であるがこれらの値は他の研究者の値, 450 MPa ($\chi=-30^\circ$, Conte ら⁽²²⁾), 400, 527 MPa ($\chi=0^\circ, 30^\circ$, Meshii, Sato⁽²³⁾) に比べてかなり低く、純度の高い Matsui ら⁽¹⁷⁾の結果 (350 MPa) とほぼ同じである。

(3) 極低温塑性と量子効果

図9に通常の方法で求められた純鉄単結晶の活性化エンタルピー ΔH_{exp} の温度依存性を示す。古典的アレニウスの式で塑性変形を議論する際には $\Delta H_{\text{exp}}/kT$ が一定となるため縦軸にこの値しかも高温の値で規格化してプロットしてある。ところが実際には図9に示すように 30 K 以下で急激に減少しており、pre-exponential 因子の変化を多少とり入れても古典的な議論では説明は困難である。量子統計に従えば熱振動の平均エネルギー kT_e は kT_e と書かれ低温になると差が大きくなる。 $(kT_e > kT)$

$$T_e = (\sum_i \alpha_i^2 \epsilon_i) / (k \sum_i \alpha_i^2) \quad (1)$$

$$\alpha_i = \sqrt{2 Q_i} / (\sqrt{M} \omega_i) \quad (2)$$

図9 活性化エンタルピーの温度依存性(純鉄)。

$$\epsilon_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1} \quad (3)$$

ここに $\epsilon_i, \omega_i, M_i$ および Q_i は熱振動の第 i 番目のモードの平均エネルギー, 振動数, 有効質量および振動の規格化された固有ベクトルである. アレニウスの式に代わる表式は Alefeld⁽²⁴⁾ の結果を転位運動に應用して歪速度式は

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp(-\Delta H/kT_e) \quad (4)$$

となる. 低温では近似的に転位線の振動の基本モードのみに注目して

$$T_e = \frac{T_0}{2} \coth \frac{T_0}{2T} \quad (5)$$

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k} \quad (6)$$

となる. パイエルス・ポテンシャルの谷の中で振動する転位線に対して⁽²⁵⁾

$$\omega_0 = v_s [(\pi/L)^2 + \tau_0/E]^{1/2} \quad (7)$$

ここで v_s は横波の速度, L は振動する転位線の長さ, τ_0 はパイエルス力, E は転位線のエネルギーである. 純鉄についての値を用い ($L=50$ b とし), 新しい表式 (4) から計算した $(\Delta H_{\text{exp}}/kT)/(\Delta H_{\text{exp}}/kT)_{T \rightarrow \infty}$ の値は図 9 中実線で示されている. 取り扱いの単純化を考えれば実験値との一致はかなりよいと言える. しかし問題は式 (3) 右辺の第 1 項零点振動の項であり低温ではこの項の寄与が大である. 零点振動が熱活性化に寄与するか否かについては Alefeld 自身も疑問を持っており他の側面からの検証が必要である. しかしこの項を除いてしまうと実験との不一致ははなはだしい. 従って他の機構, たとえばトンネル効果, 転位の運動エネルギーの効果等を考慮しなければならない. トンネル効果に関しては転位の質量の見積り方にかなり任意性があるものの通常極低温 (<1 K) で重要になると考えられる⁽²⁶⁾. また運動エネルギーに関しては低温の異常というこの現象が BCC, FCC, イオン結晶を問わずかなり普遍的にはほぼ同様の温度範囲で見られることから考えて即座に肯定するのは危険である. いずれにせよこの現象の最終的解釈はまだ先であると思われる.

4. 鉄合金単結晶の低温塑性の特性とその機構

(1) 侵入型鉄合金

微量の侵入型不純物原子が BCC 金属の塑性に大きな影響を及ぼすことは古くから知られていた. 図 10, 11 に純鉄に窒素を微量添加した単結晶試料の降伏応力の温度依存性と窒素濃度依存性を示す. 窒素添加は冷却した高純度液体アンモニア中を通した水素ガス中で試料を加熱することにより行われた. 添加量は試料の電気抵抗を測定することにより決定された. 窒素が試料中で移動クラスタを形成するのを防ぐため試料は急冷後液体窒素

図 10 鉄窒素合金単結晶の降伏応力の温度依存性.

図 11 鉄窒素合金単結晶の降伏応力の合金濃度依存性.

中に保存された. 実験の詳細については他の発表論文を参照されたい⁽¹²⁾. 図 10, 11 の特徴は中間温度領域 (150, 200 K) で軟化が見られそれ以外の温度域では硬化のみ起っていることである. 77 K 以上に関しては Nakada, Keh⁽²⁷⁾ のデータと類似している. スキャベンジング (Scavenging) 効果による固溶軟化はこれまでに数多く報告されているが⁽²⁸⁾, 高純度金属をベースにした侵入型合金のうち鉄以外, たとえば Ta-N, Nb-N^{(29) (30)} では軟

図 14 鉄シリコン合金単結晶の降伏応力の合金濃度依存性.

し中間の温度では濃度の増加に対して一度軟化が見られる。4.2 K では高濃度になると双晶が発生するために降伏応力の測定が困難になる。しかし軟化はみられていない。むしろ少し硬化が生じている。

Suzuki⁽³⁵⁾の BCC 合金の固溶硬化、および軟化の理論によれば、高温あるいは高濃度ではキソクのサイドモーション(side motion)に対する溶質原子の影響は modulus, size 両効果を通して硬化に働く。300 K での直線的硬化はほぼ理論の予想するところである。しかし低温、低濃度ではキソク対形成が律速過程であり溶質原子との相互作用の結果キソク対形成エネルギーが減少し大きな軟化が起こることが期待される。しかし実験結果は 4.2 K でそのような軟化を示さず溶質原子濃度のゆらぎからくる局所的なキソク対形成エネルギーの減少は巨視的性質に反映していないことを示唆している。これは極低温では活性化される転位セグメントの長さが長いいため局所的性質の影響を受けにくいことによる。極低温で見られる若干の硬化は jog 形成によるものと考えられる。いずれにせよ更に詳しい電顕による変形組織の観察、すべり線の観察等が必要である。

文 献

- (1) D.S.Stein and J.R.Low, Jr. : Acta Met., **14** (1966), 1183.
- (2) H.Suzuki : *Dislocation Dynamics*, McGraw-Hill, New York, (1968), 679.
- (3) V.Vitek : Phil.Mag., **21** (1970), 1275.
- (4) V.Vitek : Crystal Lattice Defects, **5** (1974), 1.
- (5) M.Yamaguchi and V.Vitek : J.Phys. F, **5** (1975), 11.
- (6) F.Minami, E.Kuramoto and S.Takeuchi : Phys. Status Solidi (a), **12** (1972), 581.
- (7) E.Kuramoto, F.Minami and S.Takeuchi : Phys. Status Solidi(a), **22** (1974), 411.
- (8) E.Kuramoto, Y.Aono, K.Kitajima, K.Maeda and S.Takeuchi : Phil.Mag.A, **39** (1979), 717.
- (9) K.Kitajima, Y.Aono, H.Abe and E.Kuramoto : *Strength of Metals and Alloys*, 5th Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Aachen, (1979), 965.
- (10) K.Kitajima, Y.Aono, H.Abe and E.Kuramoto : Scripta Met., **13** (1979), 1033.
- (11) E.Kuramoto, Y.Aono and K.Kitajima : Scripta Met., **13** (1979), 1039.
- (12) Y.Aono, K.Kitajima and E.Kuramoto : Scripta Met., **14** (1980), 321.
- (13) Y.Aono, K.Kitajima and E.Kuramoto : Scripta Met, to be published.
- (14) D.J.Quesnel, A.Sato and M.Meshii : Mat. Sci.and Eng., **18** (1975), 208.
- (15) J.Diehl, M.Schreiner, S.Staiger and S.Zwiesele : Scripta Met., **10** (1976), 949.
- (16) D.Tseng and K.Tangri : Scripta Met., **11** (1977), 719.
- (17) H.Matsui, S.Moriya, S.Takaki and H.Kimura : Trans. JIM, **19** (1978), 163.
- (18) S.Takeuchi and E.Kuramoto : J.Phys. Soc. Japan, **38** (1975), 480.
- (19) S.Takeuchi : Phil. Mag. A, **39** (1979), 661.
- (20) S.Takeuchi, E.Kuramoto and T.Suzuki : Acta Met., **20** (1972), 909.
- (21) K.Masuda and A.Sato : Phil. Mag., **37** (1978), 531.
- (22) R.Conte, P.Groh and B.Escaig : Phys.Status Solidi, **28** (1968), 475.
- (23) M.Meshii and A.Sato : *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*, Gatlinburg, Tennessee, USA, (1975), 977.
- (24) G.Alefeld : Phys.Rev.Letters, **12** (1964), 372.
- (25) G.Leibfried : *Dislocation and Mechanical Properties of Crystals*, New York, John Wiley, (1957), 495.
- (26) V.D.Natsik, A.I.Osetskii, V.P.Soldatov and V.I.Startsev : Phys. Status Solidi (b), **54** (1972), 99.
- (27) Y.Nakada and A.S.Keh : Acta Met., **16** (1968), 903.
- (28) R.Gibara and T.E.Mitchell : Scripta Met., **7** (1973), 1143.
- (29) R.Lachenmann and H.Schultz : Scripta Met., **4** (1970), 709.
- (30) D.K.Bowen and G.Taylor : Acta Met., **25** (1977), 417.
- (31) K.Maeda and K.Sakamoto : Scripta Met., **10** (1976), 147.
- (32) J.P.Cottu, J.P.Peyrade, P.Chomel et al. P. Groh : Acta Met., **26** (1978), 1179.
- (33) A.Sato and M.Meshii : Acta Met., **21** (1973), 753.
- (34) R.J.Arsenault and T.Cadman : *Defects and Defect Clusters in BCC Metals and Alloys*, NBS, Gaithersburg, Maryland, (1973), 41.
- (35) H.Suzuki : *Rate Process in Plastic Deformation of Materials*, ASM, (1975), 47.