最近の研究

高温破壊の機構

堀内 良* 大塚 正久**

1. はじめに

鉄はあついうちに打て、という。この言葉の、たとえ話としての含蓄を捨てた文字通りの意味は、鉄は——金属は——といってよいが——高温にすると変形抵抗が減少し、変形能が増加して大きな変形が与え易い、ということであろう。ところで、例外の多いことも世のならい。せっかく高温に加熱して軟かく変形し易い条件にもっていったはずなのに、たたいてみるとすぐ割れてしまうことがある。このような高温破壊には、不純物の粒界偏析が原因で粒界などで局部的融解が生じてしまったり、融解しないまでも不純物の偏析で粒界の結合力が低下したためと考えられるものも多い。マトリックスに対して相対的に粒界が弱くなる場合は、ひずみ速度を大きくすると変形応力が大きくなるため、破壊は顕著になるはずである。ところがもう1つ、ひずみ速度が遅い場合に顕著になるという、おかしな高温破壊がある。

図1は、鈴木ら⁽¹⁾によって行われたNbを含むSi-Mn鋼のグリーブル試験機による引張試験結果である。この鋼は、制御圧延によって結晶粒を微細化し、強度と靱性を向上させてパイプラインなどに用いられる量産材の1つで、Nbの添加はオーステナイト低温域での加工の際の再結晶を抑制する効果をもっている。図から明らかにように、1023 K付近でひずみ速度が遅いものほど絞りで示される延性の低下が目立っている。この延性の低下は、連铸片の表面横割れの原因となっているという指摘もあり、生産現場でも対策を必要とする現象といわれている。この鋼は、1023 K程度に冷えてくると、オーステナイト粒界にフェライトが層状に析出する。この2相共存状態が破壊の原因と考えられている。しかし、図2

に示すように、オーステナイト単相であるFe-20質量%Ni合金についても同じような結果が得られている⁽²⁾ことから、相変態以外にもその原因を探る必要がある。

このような高温破壊の特徴の1つは粒界破壊である。しかし、破断までにはある程度の変形が生じており、粒界破面にも浅いディンプル模様が見られるのが普通である。ひずみ速度の遅い試験で延性が最も低下する温度での試験でも、ひずみ速度を高くして変形応力が高い状態

図1 含Nb鋼の延性に及ぼす温度およびひずみ速度の影響⁽¹⁾。

図2 Fe-20%Ni合金(γ 単相)の延性に及ぼす温度およびひずみ速度の影響⁽²⁾。

* 宇宙科学研究所教授

** 宇宙科学研究所助教授

Mechanisms of Intergranular Fracture at High Temperatures; Ryo Horiuchi, Masahisa Otsuka (The Institute of Space and Astronautical Science, Tokyo)

Keywords: high temperature, ductility, intergranular fracture, creep, cavity, grain boundary sliding, metals

1982年8月17日受理

にすると、延性は改善されて破面も粒内破壊に変化する。したがって、はじめから粒界が弱いとは考えられないことになる。このような高温破壊のからくりはどう考えたらよいのだろうか。

この謎解きの第一歩は、Greenwood (1954) ⁽³⁾ が高温変形中に粒界キャビティが形成されることに注目し、引張応力の作用する粒界上に空孔が凝集し、キャビティ核が形成され、成長すると考えたことに始まっている。その後、今日まで多くの検討が加えられており、しばしばクリープ破壊機構とも呼ばれている。本稿では、この種の破壊機構に関する研究の進展の流れをできるだけ整理してみたいが、現在模索中の問題も多く、現象の解析に明快な指針となるような形でまとめることはできていない。

2. キャビティの成長機構

クリープ粒界破壊は、キャビティの形成、成長、合体という一連の過程を経て起るが、このうちの成長過程がクリープ破断時間を支配するものとみなして、この成長則を考えることが従来の 1 つの主流となっている。これまでに提唱されたキャビティの成長機構は、(1) キャビティへの空孔の拡散による成長モデル、(2) 塑性変形による成長モデル、(3) 組合せモデル、の 3 つに大別される。以下では、それぞれの場合にどのような成長則が導かれるかを述べる。成長速度は体積増加率または半径増加率で表わされるが、これらを積分することにより成長律速の場合の破断時間が求まる。

(1) 拡散成長

(i) 単純な拡散成長

粒界キャビティの成長は、転位の切合いによって結晶内に導入される過剰空孔の凝集 ⁽³⁾ よりも、むしろ粒界を source とする空孔の拡散によって起ることが Balluffi (1957) ⁽⁴⁾ により示唆された。粒界を空孔の涸渇することのない source と考えて、拡散によるキャビティの成長を最初に定式化したのが Hull と Rimmer (1959) ⁽⁵⁾ で、考え方の基本は、引張応力下の粒界ではキャビティの表面よりも空孔の化学ポテンシャルが高いため、粒界からキャビティへ向けての空孔の流れが生じキャビティが成長する、というものである。ただし、Hull らの計算ではキャビティとキャビティの中間位置での化学ポテンシャル勾配が 0 なる境界条件が考慮されていない。ここでは、Hull らのモデルを発展させた Speight と Harris (1967) ⁽⁶⁾ の速度論を紹介しよう。

キャビティは球形とし、その半径を r 、平均間隔を λ 、粒界にはたらく垂直応力を σ_n とする。図 3 に示すように、空孔は r と $\lambda/2$ にはさまれた環状領域で $\mathcal{B}$ なる速度で一様に形成され、キャビティへ向けて拡散するも

図 3 空孔の拡散によるキャビティの成長。Speight-Harris ⁽⁶⁾ モデル。紙面が粒界面。

のと考える。このとき、キャビティの中心からの距離 R における空孔の平衡濃度 C は、連続の式 (1) を満たさなければならない。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C}{\partial R} + \frac{\mathcal{B}}{D_v} = 0 \quad (1)$$

ここに、 D_v は空孔の粒界拡散係数である。式 (1) の解は A_1, A_2 を定数として次式により与えられる。

$$C = -\mathcal{B} R^2 / 4D_v + A_1 \ln R + A_2 \quad (2)$$

$R = \lambda/2$ で $\partial C / \partial R = 0$ であるから、 $\mathcal{B} = 8D_v A_1 / \lambda^2$ となる。ゆえに式 (2) は

$$C = A_1 (\ln R - 2R^2 / \lambda^2) + A_2 \quad (3)$$

となる。ところで、キャビティ表面 ($R=r$) での空孔の化学ポテンシャルは $-2\gamma_s \Omega / r$ 、キャビティとキャビティの中間点 ($R=\lambda/2$) でのそれは $-\sigma_n \Omega$ であるから、式 (3) は以下の条件を満たさなければならない (γ_s は表面エネルギー、 Ω は原子体積)。

$$\begin{cases} C_{R=r} = C_0 \exp(2\gamma_s \Omega / r kT) \\ C_{R=\lambda/2} = C_0 \exp(\sigma_n \Omega / kT) \end{cases}$$

ここに、 C_0 は外力 0 のときの空孔の平衡濃度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。これから決定される A_1 および A_2 を式 (3) に用いれば、単位時間あたりキャビティに流れ込む空孔の数は、粒界厚さを δ_b とすると $(2\pi r D_v \delta_b / \Omega) (\partial C / \partial R)_{R=r}$ で与えられる。他方、この量は $(4\pi r^2 / \Omega) (dr/dt)$ とも表わされるから、結局成長速度として次式が導かれる。

$$\frac{dr}{dt} \simeq \frac{D_b \delta_b \Omega (\sigma_n - 2\gamma_s / r)}{2kT [\ln(\lambda/2r) - (\lambda^2 - 4r^2) / 2\lambda^2]} \left(\frac{1}{r} - \frac{4r}{\lambda^2} \right) \quad (4)$$

ただし、 $\sigma_n \Omega / kT \ll 1$, $2\gamma_s \Omega / r kT \ll 1$ と仮定している。 D_b は粒界拡散係数である。この成長過程がクリープ破壊を律速する場合、破断時間 t_f は式 (4) を積分することによって求めることができる。すなわち $t=0$ で $r=r_0$ (初期キャビティ寸法)、 $t=t_f$ で $r=\lambda/2$ とおけば

$$t_f \simeq kT \lambda^3 I / 8\Omega D_b \delta_b \sigma_n \quad (5)$$

ここに、 I はキャビティの初期配列パラメータ $2r_0/\lambda$ によって決まる定数で、次式により与えられる。

$$I = \int_{x_0}^1 \frac{X^3 (2 \ln X - X^2 + 1)}{(K - X)(1 - X^2)} dX$$

ただし, $X=2r/\lambda$, $X_0=2r_0/\lambda$, $K=4\gamma_s/\sigma_n\lambda$ であり, $K=10^{-3}$, $X_0=10^{-1}$ とすれば $I \approx 1$ である.

空孔が粒界キャビティに流れ込むということは, 原子がキャビティから粒界に向かって流れることであり, これがキャビティ近傍の粒界に堆積することによって局所的な応力分布が変化する. このことを考慮した解析が Weertman (1974)⁽⁷⁾ および Speight と Beeré (1975)⁽⁸⁾ によって行われた.

また, Raj と Ashby (1975)⁽⁹⁾ は, 粒界エネルギー γ_b とキャビティの表面エネルギー γ_s との釣合いにより粒界キャビティは図 4 に示すような半頂角 $\alpha = \cos^{-1}(\gamma_b/2\gamma_s)$ のレンズ形になるとして, キャビティの成長則をが求めている (純金属の典型的値とされている $\gamma_b \approx \gamma_s/2$ では $\alpha \approx 1.3 \text{ rad} (75^\circ)$ となる).

図 4 粒界上のレンズ形(spherical cap)キャビティ.

これらの修正は式(5)で導かれた破断時間とキャビティの間隔, 温度, 応力との関係

$$t_f \propto \lambda^3/D_b \sigma_n \quad (6)$$

の比例定数が異なる程度のものである.

クリープあるいは高温変形中の試料にしばしば観察されてきた粒界キャビティの成長は, このように一応合理的な解釈が与えられたが, 破断時間の温度, 応力依存性は Monkman と Grant (1956)⁽¹⁰⁾ が実験式としてまとめたように,

$$\dot{\epsilon}_m t_f = \text{const} \quad (7)$$

すなわち

$$t_f \propto 1/\dot{\epsilon}_m \propto 1/D_L \sigma^n \quad (8)$$

となる場合が多く, 式(6)が予想するものとは大きく異なっている ($\dot{\epsilon}_m$: 最小クリープ速度, D_L : 体積拡散係数).

この溝を埋めようとする努力として, キャビティの拡散成長の立場ではキャビティの形状変化やキャビティの成長に対する周囲の結晶粒の拘束が考えられた.

(ii) キャビティの形状変化

ある量の空孔がキャビティに導入された場合, キャビティが球形である場合よりも, 薄い円板状である場合の方が当然半径方向の成長速度は大きくなる. 前述の Raj と Ashby (1975)⁽⁹⁾ が考えた粒界エネルギーとキャビティの表面エネルギーとの釣合いで決まるキャビティのレンズ形は, $D_s \gg D_b$ の場合の平衡状態の形状で, D_s が D_b に比してさほど大きくない場合あるいは $D_s < D_b$ のときは, キャビティはその半径が増大するとともに偏平

なクラック状のものに変化することになる.

このキャビティ形状の遷移に関する定量的な検討が Chuang ら (1973)⁽¹¹⁾, 1979⁽¹²⁾ により行われている. 彼らは, キャビティ表面形状に擾乱を与えたとき, 表面拡散によってそれが初めの平衡形状に戻るまでに要する時間 τ_s を, キャビティ進展時間 r/v ($2r$ はキャビティ長さ, $v=dr/dt$ は成長速度) と比較することによって, キャビティが平衡形状を維持するかあるいはクラック状に変化するかを判別した. 詳細は原論文にゆずるが, 軸対称キャビティに関して, もし $\tau_s \ll r/v$ (または $r^3 v/B \ll 24$) ならば平衡形状をとるが, 逆に $\tau_s \gg r/v$ (または $r^3 v/B \gg 24$) ならばクラック状となる. ただし $B=D_s \delta_s \Omega \gamma_s/kT$, δ_s は表面層の厚さである. このクラック状キャビティの成長速度および破断時間はそれぞれ以下のように表わされる.

$$v = \frac{27}{8} \frac{D_s \delta_s \Omega \gamma_s}{\lambda^3 k T \Delta^3} \times \left\{ \frac{(1+0.6 \sum \Delta)^{1/2}-1}{0.6(1-4\Delta^2/\lambda^2)} \right\}^3 H\left(\frac{2r_0}{\lambda}\right) \quad (9)$$

$$t_f \approx 0.015 \frac{\lambda^4 k T}{D_s \delta_s \Omega \gamma_s} \times \left\{ \frac{\Delta}{(1+0.6 \sum \Delta)^{1/2}-1} \right\}^3 H\left(\frac{2r_0}{\lambda}\right) \quad (10)$$

ここに, $\Delta=D_s \delta_s/D_b \delta_b$, $\sum=2\sigma_n \lambda/3\gamma_s \sin(\alpha/2)$, $H(2r_0/\lambda)$ はキャビティの初期配列パラメータ $2r_0/\lambda$ によって決まる定数である. 2つの極限の場合について式(10)を考えると, まず $0.6 \sum \Delta < 0.5$ ならば式(10)は

$$t_f \approx 1.83 \frac{\lambda k T \gamma_s^2}{D_s \delta_s \Omega \sigma_n^3} H\left(\frac{2r_0}{\lambda}\right) \sin^3\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (11)$$

となるが, 実際には Δ が大きいのでこの条件が満たされることはまれである. 他方, $0.6 \sum \Delta > 100$ ならば式(10)は次のように近似できる.

$$t_f \approx 0.058 \frac{\lambda^{5/2} k T \gamma_s^{1/2} (D_s \delta_s)^{1/2}}{\sigma_n^{3/2} \Omega (D_b \delta_b)^{3/2}} H\left(\frac{2r_0}{\lambda}\right) \sin^{3/2}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (12)$$

この条件は高応力では満たされることが考えられ, 実際, 式(12)から予測される応力依存性 $t_f \propto \sigma_n^{-3/2}$ が Cu 双結晶の実験で得られている.

(iii) キャビティの拡散成長に対する拘束

拡散によるキャビティ成長のモデルを適用する際, 通常粒界にはたらく垂直応力 σ_n は外力 σ に等しいものと仮定して, 成長速度や破断時間の理論値が評価される. しかし, Dyson (1976)⁽¹³⁾ が指摘したように, もしキャビティを含む粒界が孤立しており, かつ, キャビティの成長に伴い粒界に堆積する原子の層の増加速度が, この粒界をとりまく周囲結晶のクリープ速度よりも高ければ, キャビティの成長は拘束され $\sigma_n < \sigma$ となる. クリープ速度は一般に power-law (後出の式(15)参照)に従い, 拡散によるキャビティ成長速度は応力に比例するから, この

種の拘束が問題となるのは、クリープ速度が相対的に小さくなる低応力域においてである。拘束下でのキャビティの成長は粒界拡散によって起るものの、破断時間はクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ によって決定されることになる。Rice (1981) ⁽¹⁴⁾ によれば破断時間は d を粒径として

$$\dot{\epsilon} t_f \propto \lambda/d \quad (13)$$

により与えられる。ただし、この関係はキャビティを含む孤立した粒界上でキャビティが合体するまでの時間が t_f に等しいと仮定して導かれたものであって、より厳密には初めキャビティを含まなかった粒界での破断に要する時間も考慮する必要があるものと考えられる。

(2) 塑性変形によるキャビティの成長

拡散によるキャビティの成長が無視しうような低温でも、塑性変形によるキャビティの成長・合体が起り延性破壊をもたらすことはすでに知られている ⁽¹⁵⁾。この塑性変形のみによるキャビティの成長は、高温クリープ変形下でも生じることが考えられ、実際 Hancock (1976) ⁽¹⁶⁾ がこの問題を取扱っている。線形粘性体中の半径 r なる球形キャビティを考えると、 r とひずみ ϵ との間には、橢円孔キャビティに対する関係式

$$dr/d\epsilon = r \quad (14)$$

が近似的に成立つ。他方、高温クリープ変形では、線形則の代りに一般に次のような power-law が成立する。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (15)$$

ここに A は温度に依存する係数である。このとき、加工硬化材における hole 成長 ⁽¹⁷⁾ との類推から、2 軸応力下でのキャビティの成長はほぼ次式で記述される。

$$\ln \frac{r}{r_0} = \frac{\sqrt{3}\bar{\epsilon}}{2(1-1/n)} \sinh \left[\frac{\sqrt{3}(1-1/n)(\sigma_a + \sigma_b)}{2\bar{\sigma}} \right] \quad (16)$$

ここに、 σ_a, σ_b は主応力、 $\bar{\epsilon}, \bar{\sigma}$ はそれぞれ相当ひずみ、相当応力である。単軸引張の場合 ($\sigma_a = \sigma, \sigma_b = 0$)、式 (16) は

$$dr/d\bar{\epsilon} = \kappa r \quad (17)$$

となる。ただし、 κ は定数で、 $n=4\sim 8$ に対し $\kappa \approx 0.8$ である。図 5 は粘性変形によるキャビティ成長速度を Hull-Rimmer ⁽⁵⁾ が求めた拡散による成長速度と比較したもので、キャビティが小さいうちは拡散成長が優越するが、成長が進んでキャビティが大きくなると逆に変形による成長が支配的となることがわかる。変形が粘性的ではなく、式 (15) のような power-law に従う場合にもこの関係は変らない。式 (17) はまた

$$dr/dt = \kappa r \dot{\epsilon} \quad (18)$$

とも書けるから、これを積分することにより

$$\dot{\epsilon} t_f = \ln(\lambda/2r_0)/\kappa \quad (19)$$

が得られる。ただし、キャビティの初期配列パラメータ $\lambda/2r_0$ の値は、小さく見積っても $\lambda/2r_0 \geq 10$ であろうか

図 5 粒界拡散および粘性流動による円孔の成長速度の比較。1%Cr-1/2%Mo フェライト鋼, 923 K における計算値 ⁽¹⁶⁾。

ら、式 (19) より $\dot{\epsilon} t_f \geq 2.9$ となり、高温粒界破壊において通常観測される値 $\dot{\epsilon} t_f = 0.05 \sim 0.5$ に比べて異常に大きな延性を与えてしまうことになる。また、以上の解析の枠内では、キャビティが粒界で優先的に成長すべき必然性がない。

しかし、例えば粒界すべりのような局所的なせん断ひずみの集中が起れば、このような困難は取除くことができる ⁽¹⁸⁾。詳細は省くが、粒界すべりによるせん断ひずみを γ_{gbs} とすると、応力軸と $\pi/4$ をなす粒界上でのキャビティ成長速度は

$$dr/d\gamma_{gbs} = \kappa r/2 \quad (20)$$

となり、 $\gamma_{gbs} = \sqrt{2}\xi\epsilon/d/\delta_z$ を用いれば

$$\dot{\epsilon} t_f = \sqrt{2}\delta_z \ln(\lambda/2r_0)/\kappa\xi d \quad (21)$$

がえられる (δ_z : 粒界すべり厚さ、 ξ : 粒界すべりひずみの全ひずみに対する比、 d : 結晶粒径)。 $\delta_z = 10^{-7}$ m, $\xi = 10^{-1}$, $d = 10^{-4}$ m, $\lambda/2r_0 = 10^2$ ととれば、式 (21) より $\dot{\epsilon} t_f \approx 0.1$ と一応合理的な値が得られる。またキャビティ成長速度と延性に粒度依存性が現われている。

なお、塑性変形による粒界キャビティの成長が、粒界すべりによって粒界 3 重点に形成された楔型クラック先端の応力集中により助長されるとするモデルを Nix ら (1977) ⁽¹⁹⁾ が提案している。

(3) 組合せモデル

このようにキャビティ成長の考察が進むと、これらの主要な機構を組合せた形で高温粒界破壊を理解し、現象との不一致を克服しようとする試みに発展する。Beeré と Speight (1978) ⁽²⁰⁾, Edward と Ashby (1979) ⁽²¹⁾, Needleman と Rice (1980) ⁽²²⁾ は、キャビティが空孔拡散とマトリックスのクリープ変形の組合せで成長するとしてキャビティの成長則を求め、高温破壊の解析を行い、通常の実験が行われている範囲では、ほとんどの場合キャビティ成長に拡散と変形が同時に寄与すること、それ

ぞれ単独に考えたときに生じた Monkman-Grant の実験式 $\dot{\epsilon} t_f = C_{MG}$ ($C_{MG} = 0.05 \sim 0.5$) との矛盾も解決されることを示した。

最近, Chen と Argon (1981)⁽²³⁾ は, キャビティの拡散成長とマトリックスのクリープ変形による成長に加えて, キャビティ形状の影響も考慮に入れた解析を行って, かなり見通しのよい結果を得た。この結果を簡単にまとめてみよう。

Chen らは, 図 6 のように粒界上に配列するキャビティを軸対称の要素にモデル化し, 全体が付加応力 σ の下でひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の指数関数型のクリープ (power-law creep, 式 (15)) をするとした。キャビティの成長は, キャビティ表面に沿っての表面拡散, 粒界拡散およびマトリックスのクリープの 3 つの過程が, 質量の保存, 変位の連続性と適合性を満足するように組合された。得られた結果は, キャビティの形状が平衡状態になるか扁平なクラック状になるかによってそれぞれ次式のようになる。

$$\left(\frac{4\pi h(\alpha)}{\dot{\epsilon} r} \frac{dr}{dt} \right)_{\text{quasi-equilibrium}} = 2\pi \left(\frac{\Lambda}{r} \right)^3 \times \left[\ln \left(\frac{r+\Lambda}{r} \right) + \left(\frac{r}{r+\Lambda} \right)^2 \times \left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r}{r+\Lambda} \right)^2 \right) - \frac{3}{4} \right]^{-1} \quad (22)$$

$$\left(\frac{4\pi h(\alpha)}{\dot{\epsilon} r} \frac{dr}{dt} \right)_{\text{crack-like}} = \zeta \left(\frac{\Lambda}{r} \right)^{5/2} \times \left[\ln \left(\frac{r+\Lambda}{r} \right) + \left(\frac{r}{r+\Lambda} \right)^2 \times \left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{r}{r+\Lambda} \right)^2 \right) - \frac{3}{4} \right]^{-3/2} \quad (23)$$

図 6 垂直応力を受ける軸対称な粒界キャビティ⁽²³⁾

図 7 平衡キャビティとクラック状キャビティの成長速度⁽²³⁾

ここに, $h(\alpha)$ は $4\pi r^3 h(\alpha)/3$ が平衡なレンズ形 (spherical cap) キャビティの体積となるような幾何的因子で, $h(\alpha) = [(1 + \cos \alpha)^{-1} - (\cos \alpha)/2] / \sin \alpha$ で与えられる。また, $\Lambda = (D_b \delta_b Q \sigma / k T \dot{\epsilon})^{1/3}$ はキャビティの周りの環状拡散領域の拡がり (図 6) であり, キャビティの扁平度を決定するパラメータ ζ は次式で与えられる。

$$\zeta \left(\alpha, \frac{D_b \delta_b}{D_s \delta_s}, \frac{\sigma \Lambda}{\gamma_s} \right) = \frac{4\pi h(\alpha)}{[4 \sin(\alpha/2)]^{3/2}} \times \left[\left(\frac{D_b \delta_b}{D_s \delta_s} \right) \left(\frac{\sigma \Lambda}{\gamma_s} \right) \right]^{1/2} \quad (24)$$

この結果を図示したのが図 7 で, $\zeta=0$ がキャビティ形状が平衡状態の場合で, Beéré-Speight の結果および Needleman-Rice の有限要素法による解析とよく一致している。 ζ が大きくなるほどキャビティは扁平なクラック状の形となり, 成長速度はキャビティが成長するにつれて一度極小を示し, その後また増大する。

式 (22), (23) の右辺を $M(r/\Lambda)$ とおくと

$$\int_{t_i}^{t_f} \dot{\epsilon} dt = \int_{\ln(r_i/\Lambda)}^{\ln(r_f/\Lambda)} \frac{4\pi h(\alpha)}{M(r/\Lambda)} d \ln \left(\frac{r}{\Lambda} \right) \quad (25)$$

によって Monkman-Grant の関係と比較することが出来る (添字 i と f はそれぞれキャビティの初期および最終状態に対応する)。 $2r_i/\lambda = 10^{-2}$, $2r_f/\lambda = 10^{-0.25}$ とし, $\zeta=10$ および 30 について計算した結果が図 8 で, 図中に破線で示した Monkman-Grant の実験結果⁽¹⁰⁾ の特徴である $\dot{\epsilon} t_f$ が $\dot{\epsilon}$ の低下とともにゆっくり低下する傾向や, 破断歪の大きさについてもほぼ一致している。

Chen らの解析では成長するキャビティの核は一定間隔で分布し, 変形と同時に成長を開始すると仮定している。しかし, 前述の Monkman-Grant の実験について

図 8 ϵt_f と $\dot{\epsilon}$ との関係⁽²³⁾. 実線が計算値で, $\dot{\epsilon} \propto \sigma^7$ を仮定している. 破線は Monkman と Grant⁽¹⁰⁾ による実験値.

この仮定が成立しているかどうかは疑わしい. この仮定をよく満たすと考えられる実験の 1 つに, 粒界の酸化物を持つ Ag を水素で還元して, 水蒸気の気泡を粒界に導入し, このキャビティの成長による高温破壊を扱った Goods と Nix (1978)⁽²⁴⁾ の実験がある. この実験では, 573~823 K の温度で破断時間 t_f と破断ひずみ ϵ_f が求められており,

$$t_f \propto 1/\sigma^{3.7} \exp(-Q/RT), \quad Q = 85.5 \text{ kJ/mol}$$

であったと報告されている. Goods と Nix は前述の Chuang と Rice⁽¹¹⁾ のキャビティの形状変化を考えた成長モデルで $D_s \delta_s / D_b \delta_b \ll 1$ の条件 (キャビティがまったく扁平なクラック状に進行する条件) の解が, $t_f \propto 1/\sigma^3 D_s$ となり実験結果をよく説明することから, 一般に考えられている $D_s > D_b$ の関係が, キャビティ表面への水蒸気の吸着によって $D_s \ll D_b$ となったものとして理解できるとした. したがって, Goods らの解釈では, この気泡を粒界に導入した実験は, 通常のキャビティの成長とは D_s が著しく異なるため一般化できないことになるが, Chen と Argon の組合せモデルによると, 図 9 に示すように, D_s が特別に小さくなるという考え方を捨てて, この実験条件から合理的と考えられる $\zeta = 4 \sim 13$ として理論から予測したものとよく一致している. この解析で用いられた物性値は, 以下のように文献から得られる代表的な値をとっている. $D_b \delta_b = 6.0 \times 10^{-15} \pm 0.5 \exp(-Q_b/RT)$, $Q_b = 90.3 \text{ kJ/mol}$, $Q = 1.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, $h(\alpha) = 0.61$, $\gamma_s = 1.14 \text{ J/m}^2$.

このように, 組合せモデルは, 低応力クリープにおけるキャビティが球形に近いものとなり, 応力の増加とともにクラック状に遷移することも説明でき, 高温粒界破壊の特徴をかなりよく説明できる. しかし, 定量性を高

図 9 組合せモデルによるキャビティ成長速度の理論値と Goods-Nix⁽²⁴⁾ の実験値との比較⁽²³⁾.

図 10 連続的なキャビティ形成を伴う場合の破断時間と温度の関数に及ぼすひずみ速度の影響⁽⁹⁾. SiO_2 粒子を含む Cu について計算したもの. 形成位置は粒界と粒子との交線 (図 11(d) 参照). $\alpha + \beta - \phi = 0.35 \text{ rad}$, $d = 10^{-5} \text{ m}$, 粒子密度 $= 10^{10} \text{ m}^{-2}$.

めることや, 現象の解釈にとどまらず現象の予測についても有効性を確保するためには, まず成長するキャビティの密度と分布に対する理解が深められなくてはならず, さらに, 変形の進行中にこれがどのように変化するかについての知識も必要になる. また, 粒界すべりによって応力分布が局所的な変動 (介在物の周囲, 粒界 3 重点の近傍) を示すことのキャビティ成長速度に及ぼす影響などの知識が深められなくてはならない.

これらのうち, 変形中もキャビティの形成が進行する

場合のキャビティ成長過程の解析が Raj と Ashby⁽⁹⁾により試みられている。Raj らは、平衡形状のキャビティについて、古典核形成理論⁽²⁵⁾に基づくキャビティ形成速度式を、連続的核形成を伴わない場合の破断時間式を組合せる手法によって、変形中も核形成を伴う場合の破断時間を計算し、図 10 に示すような結果を得た。図のように Raj らのモデルは、高温破壊の特徴の 1 つである ductility minimum (図 1, 2 参照) を予測しうるものの、破断ひずみの絶対値が大きすぎる (最小値でも $10^2 \sim 10^3 \%$) など検討の余地を残している。

なお、拡散による成長、変形による成長とは別のキャビティ成長機構として、粒界すべりに注目した 2, 3 のモデル^{(26) (27)}がかなり以前に提唱されたことがあるが、いずれも理論として十分洗練されたものとはいえず、また紙数も足りないのでここでは割愛させていただく。

3. キャビティの核形成

前節式 (5) で示したように、単純なキャビティの拡散成長を考えたときの破断時間は、キャビティ間隔 λ の 3 乗に比例する。したがって、高温破壊を考える場合、キャビティの成長過程はもとより、その核形成の問題をさけることはできない。

粒界におけるキャビティの核形成機構として、これまで粒界すべりによるものと、空孔の凝集 (clustering) によるものとが考えられている。前者については、すでに Harris (1965)⁽²⁸⁾ が指摘したように粒界 3 重点、レッジ、カスプなどよりも第 2 相粒子の方がキャビティ形成位置として有利と考えられるが、定量的な速度論的検討はなされていない。そこで以下では、後者の空孔凝集によるキャビティ形成について考えてみよう。

曲率半径 ρ の球面をもつキャビティの芽が、垂直応力 σ_n を受ける粒界上にゆらぎによって形成されたとすれば、これに伴う系の自由エネルギー変化は次式で与えられる。

$$\Delta G = -\rho^3 F_v \sigma_n + \rho^2 (\gamma_s F_s - \gamma_b F_b) \quad (26)$$

ここに、 $\rho^3 F_v$ 、 $\rho^2 F_s$ 、 $\rho^2 F_b$ はそれぞれキャビティの体積、表面積、キャビティにより占有された粒界面積であり、 γ_b は粒界エネルギーである。上式の右辺第 1 項は外力のなした仕事、第 2 項は界面エネルギー変化を表わす。したがって、キャビティの芽が核となるための ρ および ΔG の臨界値はそれぞれ以下のように表わされる。

$$\rho_c = 2\gamma_s / \sigma_n \quad (27)$$

$$\Delta G_c = 4\gamma_s^3 F_v / \sigma_n^2 \quad (28)$$

いま、 $\gamma_s = 1 \text{ J/m}^2$ 、 $\sigma_n = 10^2 \text{ MPa}$ ととれば、式 (27) から $\rho_c \approx 2 \times 10^{-8} \text{ m}$ となる。これに相当する空孔数

$$n_c = \rho_c^3 F_v / \Omega = 8\gamma_s^3 F_v / \sigma_n^3 \Omega \quad (29)$$

を、球形キャビティ ($F_v = 4\pi/3$) について見積ると、 $n_c \approx 1 \times 10^6$ となり、通常の条件下でゆらぎによって形成されるには大きすぎる値が得られてしまう⁽²⁹⁾。したがって、この種の困難を伴わずに核形成が行われるためには、以下の条件のいずれかあるいはすべてが満たされなくてはならないと考えられる。

- (1) 空孔の過飽和度を増大させる
- (2) γ_s を減じる
- (3) F_v を減じる
- (4) σ_n を上昇させる

このうち (1) については、拡散対での Kirkendall 効果による空洞形成からも類推されるように、例えば変形中に粒界析出が起る場合、あるいは照射を受ける場合には過剰空孔が導入される可能性はあるが、現在までのところこの問題に対する定量的な検討は試みられていない。また (2) については、一般に合金元素や不純物元素によって表面エネルギーは減少する傾向を示すが、その大きさは純金属の値の高々 $1/2 \sim 1/3$ 程度にとどまるものと考えられる。したがって、 γ_s の減少のみによって核形成を説明することは困難であろう。

次に (3) については、キャビティの臨界曲率半径 ρ_c は同じであっても、キャビティの形状が異なれば F_v はかなり大幅に減少しうることが Raj (1978)⁽³⁰⁾、および Gandhi と Raj (1982)⁽³¹⁾ によって指摘されている。すなわち、図 11 に示すように、キャビティの形成位置として (a) 2 つの結晶粒の界面 (two grain junction)、(b) 3 つの結晶粒が会合する線 (three grain junction)、(c) 4 つの結晶粒が会合する点 (four grain junction)、(d) 第 2 相粒子と粒界との交線をと考えると、同一の ρ_c に対して F_v は (a) → (d) の順に減少し、特に (d) の場合には角度パラメータ $\theta = (\alpha + \beta - \phi)/2$ を用いると F_v は次式で表わされる。

$$F_v(\theta) = (4\pi/3) (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (30)$$

また、古典核形成理論⁽²⁵⁾を適用すると、定常状態におけるキャビティ核の形成速度 $\dot{N}$ は

図 11 粒界キャビティの形成位置⁽⁹⁾。(a) 2-grain junction, (b) 3-grain junction, (c) 4-grain junction, (d) 粒界と粒子との交線。

$$\dot{N} = \frac{4\pi\gamma_s D_b \delta b}{\Omega^{4/3} \sigma_n} \left(1 + \frac{\sigma_n \Omega}{kT}\right) (N_{\max} - N) \times \exp\left[-\frac{4\gamma_s^3 F_v(\theta)}{\sigma_n^2 kT}\right] \quad (31)$$

により与えられる⁽⁹⁾。パラメータ θ を決定する角度 α , β , ϕ , したがって界面エネルギー $\gamma_s, \gamma_b, \gamma_{ib}$ (マトリックス/粒子界面), γ_i (粒子表面) のすべてについて信頼性の高い値が知られている場合はほとんどない。このため, Raj⁽³¹⁾ は $F_v(\theta)$ を adjustable parameter とみなし, 式(31)から導かれるキャビティ核形成のためのしきい応力の理論値を, 316 ステンレス鋼双結晶で測定された値と対比することにより, $F_v(\theta) = (2 \sim 5) \times 10^{-5}$ を得ている。すなわち, 同一の ρ_c に対して, n_c は球形キャビティのその約 $1/10^5$ となる。このように, Raj⁽³¹⁾ は粒界と粒子との交線を形成位置と考えることによって, 比較的低い応力でもキャビティ形成が可能であることの解釈を与えている。

σ_n の増大については, 粒界すべりにより粒子のところに発生する応力集中が考えられている。Raj⁽³⁰⁾ によれば, Cu の場合定常クリープ中に応力集中が生ずるためのひずみ速度は 10^{-1} s^{-1} 以上となり, したがって通常のクリープ試験で応力集中が期待できるのは遷移クリープ段階のみである。他方, Argon, Chen と Lau (1981)⁽³²⁾ は, power-law creep と拡散による緩和をも考慮に入れ, 粒界すべりによって粒子界面に生ずる垂直応力分布を計算している。それによると, 粒界すべりの開始後, 秒のオーダー以下の短い時間内に最大値が外力の 10~20 倍程度の垂直応力分布が生じるため, キャビティ核はクリープ開始とほとんど同時に形成される。この応力分布は, 例えば $0.5 T_m$ (T_m : 融点) では 10~100 s で緩和されてしまうが, その後も個々の粒界で突発的に起る粒界すべりによって, 再び応力集中が生じる。こうしてクリープ変形中も継続的にキャビティが形成されることになる。他方, 粒界すべりによって粒界3重点近傍では外力の2倍程度の応力集中が生じ, キャビティの成長が促進される。したがって, いわゆる楔型クラック⁽³³⁾は, この促進されたキャビティ成長および合体の結果であって, それ自体独立したキャビティ形成機構ではないというのが Argon らの考え方である。

最近, Kikuchi, Shiozawa と Weertman (1981)⁽³⁴⁾ は Ni 基の超合金 Astroloy を室温で変形し, その後焼鈍すると粒界上の炭化物の端部にキャビティが形成されることを見出した。その観察結果の解釈として, 弾性変形しにくい楕円形の介在物が, 塑性変形するマトリックスに埋っていると考えて, マトリックスが塑性変形した場合に介在物の近傍に生ずる残留応力を計算した[†]。楕円

形介在物の短軸 ($2b$) と長軸 ($2a$) の比 $b/a = 1/4$ としたときの, 介在物とマトリックスの界面でマトリックスに生じる残留せん断応力は図 12 のようになる。この残留せん断応力の分布は, 図の x 軸方向に引張変形させた場合も y 軸方向に変形させた場合も同一で, 介在物の両端部に鋭いピークをもっている。介在物とマトリックスの界面にはたらく垂直応力は図 13 に示すようで, (a) の場合は介在物の端部に引張の残留応力, (b) の場合には圧縮の残留応力が形成される。Kikuchi らの推論によると, 図 12 に示した残留せん断応力の集中によって介在物の端部からすべり帯が生れる。このすべり帯に集積する転

図 12 楕円柱介在物/マトリックス界面でマトリックスにはたらく最大残留せん断応力 ($\tau_{\max}$) の分布⁽³⁴⁾。
 $b/a = 1/4$ の場合, μ : 剛性率, ϵ : 塑性ひずみ, ν : ポアソン比。

図 13 楕円柱介在物/マトリックス界面にはたらく垂直応力 (σ_N) および粒界にはたらく垂直応力 (σ_{yy}) の分布⁽³⁴⁾。引張軸と介在物の長軸が (a) 平行, および (b) 垂直の場合, $b/a = 1/4$ 。

[†] Kikuchi らは Eshelby (Proc. Roy. Soc., A241 (1957), 376) に従って計算を進めている。この種の問題の解は森 (日本金属学会会報, 17 (1978), 821, 920) によってより洗練された形で与えられている。

位の応力場を評価すると、約1%の塑性ひずみをマトリックスに与えると介在物とマトリックスの界面にはたらく垂直応力集中は理想強度($\sim E/10$)に達し、界面剥離の形でキャビティの核が形成されることになる。したがって、その後高温で焼鈍すると図13に示した残留応力に駆動された空孔の拡散によって、図(a)の場合は介在物の端部にキャビティが成長する。したがって、この場合は予変形の方に平行な粒界にキャビティは成長し、垂直な粒界では残留応力が圧縮型のため、キャビティの成長は抑制されることになり、観察結果との対応もよい。

Kikuchi らはクリープ変形中のキャビティの形成についても、このような介在物周囲の応力分布を考えることにより、次のような特徴の理解が進められる可能性を示唆している。

1つはキャビティ数が塑性ひずみに比例するという観察結果^{(35)~(37)}で、例えばNeedhamとGladman(1980)⁽³⁷⁾によると、347 オーステナイトステンレス鋼では粒界キャビティの数は定常クリープひずみに比例して、温度や応力にはほとんど依存していない。このことは、クリープひずみにより介在物の端部に生じるせん断応力集中に由来するキャビティの核形成が、より小さな応力集中で生じるものから順次進行してゆくためと考えられる。

また、クリープ変形中のキャビティの形成は、冷間加工焼鈍の場合と異なって、応力軸に垂直な粒界に優先する。これは空孔の拡散を駆動する応力が外力によっているためと考えられるが、PavlinichとRaj(1977)⁽³⁸⁾やDyson(1976)⁽¹³⁾が外力のみとして計算したキャビティの成長速度よりも実験結果が小さな値を与えていると報告していることは、この種の粒界に作用すると考えられる圧縮の残留応力に関連させて考えることもできる。

この解析では、マトリックスと介在物とのひずみの適合を弾性変形のみで賄うことを前提として、大きな残留応力あるいは内部応力を求めている。しかし高温の変形では、容易に進行する塑性変形や拡散によって、これらの応力は緩和されるはずである。したがって、この解析も高温破壊については定性的な示唆と理解すべきものであろう。変形が破壊を導くという高温破壊の特徴を理解するには、介在物以外にも粒界すべりを含めて変形中に局所的に形成される応力集中の挙動、性格の知識を深めることが1つの鍵になるものと思われる。

以上、粒界キャビティの形成機構に関する従来の考え方の概要を述べたが、未だ考察をつめる余地を多く残している成長過程に比べても、核形成過程については更に曖昧な知識しか得られていないのが現状である。

文 献

(1) 鈴木洋夫, 西村 哲, 山口重裕: 鉄と鋼, **65** (1979), 2038.

- (2) 鈴木洋夫, 西村 哲, 今村 淳, 中村 泰: 鉄と鋼, **67** (1981), 1180.
- (3) J.N.Greenwood, D.R.Miller and J.W.Suiter: Acta Met., **2** (1954), 250.
- (4) R.W.Balluffi and L.L.Seigle: Acta Met., **5** (1957), 449.
- (5) D.Hull and D.E.Rimmer: Phil. Mag., **4** (1959), 673.
- (6) M.V.Speight and J.E.Harris: Metal Sci. J., **1** (1967), 83.
- (7) J.R.Weertman: Met. Trans., **5** (1974), 1734.
- (8) M.V.Speight and W.Beeré: Metal Sci., **9** (1975), 190.
- (9) R.Raj and M.F.Ashby: Acta Met., **23** (1975), 653.
- (10) F.C.Monkman and N.J.Grant: Proc. ASTM, **56** (1956), 593.
- (11) T.-J.Chuang and J.R.Rice: Acta Met., **21** (1973), 1625.
- (12) T.-J.Chuang, K.I.Kagawa, J.R.Rice and L.B.Sills: Acta Met., **27** (1979), 265.
- (13) B.F.Dyson: Metal Sci., **10** (1976), 349.
- (14) J.R.Rice: Acta Met., **29** (1981), 675.
- (15) 例えば, 武智 弘: 日本金属学会会報, **12** (1973), 845.
- (16) J.W.Hancock: Metal Sci., **10** (1976), 319.
- (17) F.A.McClintock: J. Appl. Mech., **35** (1968), 363.
- (18) F.A.McClintock, S.M.Kaplan and C.A.Berg: Int. J. Fract. Mech., **2** (1966), 614.
- (19) W.D.Nix, D.K.Matlock and R.J.DiMelfi: Acta Met., **25** (1977), 495.
- (20) W.Beeré and M.V.Speight: Metal Sci., **12** (1978), 172.
- (21) G.H.Edward and M.F.Ashby: Acta Met., **27** (1979), 1505.
- (22) A.Needleman and J.R.Rice: Acta Met., **28** (1980), 1315.
- (23) I.-W.Chen and A.S.Argon: Acta Met., **29** (1981), 1759.
- (24) S.H.Goods and W.D.Nix: Acta Met., **26** (1978), 739.
- (25) R.Becker and W.Döring: Amer. Phys., **24** (1935), 719.
- (26) H.E.Evans: Phil. Mag., **23** (1971), 1101.
- (27) J.A.Williams: Phil. Mag., **15** (1967), 1289.
- (28) J.E.Harris: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1509.
- (29) J.H.Hollomon and D.Turnbull: Prog. Metal Phys., **4** (1953), 333.
- (30) R.Raj: Acta Met., **26** (1978), 995.
- (31) C.Gandhi and R.Raj: Acta Met., **30** (1982), 505.
- (32) A.S.Argon, I.-W.Chen and C.W.Lau: *Three-Dimensional Constitutive Relations and Ductile Fracture*, Ed. by S.Nemat-Nasser, North-Holland, (1981), 23.
- (33) D.McLean: J. Inst. Metals, **85** (1956/57), 468.
- (34) M.Kikuchi, K.Shiozawa and J.R.Weertman: Acta Met., **29** (1981), 1758.
- (35) R.G.Fleck, D.M.R.Taplin and C.J.Beevers: Acta Met., **23** (1975), 415.
- (36) N.G.Needham and T.Gladman: Metal Sci., **14** (1980), 64.
- (37) T.Johannesson and A.Thölen: J. Inst. Metals, **97** (1969), 243.
- (38) W.Pavlinich and R.Raj: Met. Trans., **8A** (1977), 1917.