高温変形における拡散

及 川 洪*

1. はじめに

金属材料やセラミックスの通常の機械試験では、変形速度はあまり問題にしない。しかし、試験温度上昇に伴って強度特性に及ぼす変形速度の影響は明瞭となり、ひずみ速度は材料特性を論じる上で重要な条件となる。高い温度では原子の長範囲の移動がかなり生じるので、変形をある温度以上で行うと定常状態(ひずみ量を増しても応力レベルは変化しない)が出現する(図1左側参照)。このような状態が出現する変形を一般に高温変形と呼んでおり、実験室的な機械試験では

図1 一定ひずみ速度試験と一定応力試験の比較⁽¹⁾。

$0.4 \sim 0.5T_m$ (T_m はその材料の融解温度)以上がこの温度域に相当する。

このような条件の下では、一定の応力を負荷していても時間とともにひずみは増加し続け、クリープ試験を行うことが可能となる。図1には通常の機械試験(公称ひずみ速度一定)とクリープ試験(公称応力一定)における応力 σ 、ひずみ ϵ 、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の時間 t による変化を、低温と高温の場合について模式的に示してある。

高温変形で定常状態が出現する場合には、その定常状態では通常試験の結果 $\sigma_s(\dot{\epsilon})$ とクリープ試験の結果 $\dot{\epsilon}_s(\sigma)$ とは互換性がある。したがって両試験法によって得られた結果は統一して記述できる。なお、定常状態に入る前の段階については、両者を一括して記述できる場合(多くの高合金)とできない場合(通常の純金属)とがある。

この解説では、高温変形を論じる上で拡散をどのように取り込めば良いかについて概観する。

2. 定常クリープ

(1) 定常変形速度式

定常変形におけるクリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ は式(1)(Dorn Equation)で整理できることが経験的に知られている⁽²⁾。すなわち、

$$\dot{\epsilon}_s = AD \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p \quad (1)$$

ここで、 D は拡散係数、 G は剛性率、 b は原子直径、 d は結晶粒径である。 A 、 n 、 p はそれぞれ変形条件(挙動)によって定まる係数(無次元)である。式(1)に示されているように、 $\dot{\epsilon}_s$ は通常 D に比例する(図2参照)。

式(1)に (Gb/kT) という項があるのは、つぎのように理解される。拡散の活性化体積 ab^3 ($a \approx 1$)を考慮して、拡散関与項を

* 東北大学教授；工学部材料物性学科(〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉)

Diffusion in High-Temperature Deformation; Hiroshi Oikawa (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: diffusion coefficient, high-temperature, deformation, steady-state creep, solid solutions, binary alloys, creep mechanisms

1993年1月28日受理

図2 γ -Fe-C合金の1273 Kにおけるクリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ とFeの自己拡散係数 D_{Fe}^* (³)。
(両者は同じ組成依存性を示すことに注目)

$$D\{\exp(+ab^3\tau/kT) - \exp(-ab^3\tau/kT)\} \\ \approx D(2b^3\tau/kT) \approx D(b^3\sigma/kT)$$

とすれば、式(1)はつぎのように変形される。すなわち、

$$\dot{\epsilon}_s = A' \left(\frac{D}{b^2} \right) \left(\frac{b^3\sigma}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{n-1} \left(\frac{b}{d} \right)^p. \quad (1a)$$

右辺の各括弧内は、 (D/b^2) の s^{-1} を除いて、すべて無次元となる。

(2) クリープ挙動(特性)

式(1)における n の値(応力指数)や p の値(粒径指数)は、変形応力範囲によって種々の値をとることが知られている。 n の異なる領域はそれぞれ異なった変形律速機構が働いているものと考えられており、その代表的なものの概略を表1に示す。ただし、材料の性質あるいは変形の条件によっては、出現しない挙動もある。

表1 典型的な高温定常変形挙動。

名 称	式1の係数 n p D	ひずみ発生の主体	律速段階
拡散クリープ	1 3 D^B 1 2 D^L	空孔の移動	空孔の移動
Harper-Dorn クリープ	1 0 D^C 1 0 D^L	転位すべり運動	転位上昇運動? (空孔の移動)
超塑性	2 3 D^B 2 2 D^L	粒界すべり	粒界近くにおける 転位組織の回復 (空孔の移動)
べき乗則 クリープ	純金属型 5 0 D^L 7 0 D^C	転位すべり運動	転位上昇運動 (空孔の移動)
	合金型 3 0 D^L	転位すべり運動	転位すべり運動 (溶質原子の移動)

3. 高温変形で問題となる拡散

(1) 有効拡散係数

結晶中の拡散には、その経路によって格子拡散(拡散係数 D^L)、粒界拡散(D^B)、転位芯拡散(D^C)などがある。すべての温度で後2者は前者よりも著しく速いことが知られているが、後2者の有効断面積 f は通常極めて小さい。したがって、実際の物質輸送においては次式で示される有効拡散係数 D_{eff} が問題となる。

$$D_{eff} = f^L D^L + f^B D^B + f^C D^C \quad (2)$$

(a) 有効粒界拡散係数： D^B の特性を示す粒界の有効厚さを δ とすれば、平均粒径 d の多結晶体における D_{eff}^B は

$$D_{eff}^B \doteq (\pi\delta/d) D^B \quad (3)$$

によって見積もることができる。 D^L と D_{eff}^B がほぼ等しくなる条件は、 $\delta \approx 2b$ と仮定すれば、 $dD^L = 2\pi bD^B$ によって求められる。

(b) 有効転位芯拡散係数：式(2)における f^C は転位芯の有効面積 a と転位密度 ρ との積として見積もることができる。転位の存在による D の増加は転位の種類や方向などによってかなり変わるが、一応 $a \approx 2\delta^2 \approx 8b^2$ と評価してもよい(⁴)。一方、 σ と ρ の関係は通常 $\sigma = \sigma_0 + \beta Gb\sqrt{\rho}$ であるから、 $\sigma_0 = 0$ 、 $\beta \approx 0.3$ とすると、 $\rho \approx (10/b^2)(\sigma/G)^2$ となる。したがって、

$$D_{eff}^C = a \cdot \rho \cdot D^C \approx 80(\sigma/G)^2 D^C \quad (4)$$

が得られる。

なお、合金の場合には溶質(あるいは不純物)の平衡偏析の問題があるので、上記(a)、(b)の見積もりは著しく困難になる場合が多い(⁵)。

(2) 合金における拡散係数

純金属の場合には、空孔の移動と原子そのものの移動とは区別しなくてもよい。しかし、合金や化合物のように複数の拡散種がある場合には、空孔の移動(自己拡散)を必要とする反応と原子の移動(相互拡散)を必要とする反応とでは、用いるべき拡散係数はまったく異なったものになる。

以下では簡単のために、AB2元全率固溶体中(A, Bの原子分率はそれぞれ N_A , N_B)の拡散を例にとって述べる。また、相関因子、熱力学因子(⁶)なども省略して議論する。

(i) 空孔の移動

転位の非保存運動(刃状転位の上昇運動など)の場合のように、空孔の放出あるいは吸収が関与する反応を考える場合に用いる拡散係数として、つぎの2種が考えられる。すなわち、

$$\bar{D} = N_A D_A^* + N_B D_B^* \quad (5)$$

$$\frac{1}{\bar{D}'} = \frac{N_A}{D_A^*} + \frac{N_B}{D_B^*} \left(\bar{D}' = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_B^* + N_B D_A^*} \right) \quad (6)$$

図3 AB 2 元固溶体における空孔拡散係数 $\bar{D}$, $\bar{D}'$ の組成依存性.

図5 AB 2 元固溶体における相互拡散係数 $\bar{D}$, $\bar{D}'$ の組成依存性.

図4 2 元不規則合金における空孔拡散係数の概念図.

図6 2 元不規則合金における溶質拡散係数の概念図.

である. ここで, D_A^* , D_B^* は合金中の追跡子拡散係数である. 図3 に $\bar{D}$ と $\bar{D}'$ の組成依存性の違いを示す.

式(5)で表される拡散係数 $\bar{D}$ は, 図4 (a) に示すように, A と B が独立に移動する場合に対応する. すなわち, 反応に必要な空孔は A, B どちらと位置交換したものでよい場合にも使用できるものである. この種の反応が進行すると, 通常は偏析を生じることになる.

式(6)で示される拡散係数 $\bar{D}'$ は, 図4 (b) に示すように, A と B の移動が連結(直列)反動的に生じる場合に対応する. 通常は図4 に示すように $\bar{D}' < \bar{D}$ であるが, 偏析を生じてはいけない条件の下ではこの $\bar{D}'$ を用いる必要がある.

(ii) 原子の移動

転位が溶質雰囲気を伴って移動する場合には, (溶質)原子そのものの移動が問題となる. このような場合に用いるべき拡散係数として, つぎの2種が考えられる. すなわち,

$$\bar{D} = N_A D_B^* + N_B D_A^* \quad (7)$$

$$\frac{1}{\bar{D}'} = \frac{N_A}{D_B^*} + \frac{N_B}{D_A^*} \left(\bar{D}' = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*} \right) \quad (8)$$

である. 図5 には $\bar{D}$, $\bar{D}'$ の濃度依存について示してある.

式(7)で示される拡散係数 $\bar{D}$ は, 通常の相互拡散係数であって, 図6 (a) に示すように, A と B の移動は互いに独立である場合に対応する. この種の反応の場合には反応速度は速い拡散種の移動によって支配され, 一般に Kirkendall 効果を生じる.

式(8)で示される拡散係数 $\bar{D}'$ は, 図6 (b) に示すように, A と B の拡散は連結(直列)されており, $\bar{D}'$ は遅い拡散種の移動によって支配される. 図5 に示すように $\bar{D}' < \bar{D}$ であるが, Kirkendall 効果を生じないように反応を進める必要がある場合には, $\bar{D}'$ の方を使用する必要がある.

4. 空孔流そのものによる変形

空孔の移動(発生と消滅)そのものによる物質流動(原子は空孔と逆向に移動)に伴って生じる形状変化を拡散クリープ(diffusional creep)と呼んでいる.

1 個の結晶粒に引張応力 σ が加えられた場合(図7)には, σ に垂直な粒界近くでは空孔濃度は高く, 平行な粒界近くでは低くなるので, 図7 に示すような空孔の流れを生じる.

図7 拡散クリープの概念図。破線は変形後の結晶粒形状。点線は格子拡散による，実線は粒界拡散による空孔の流れ。

原子はこれと逆の方向に移動することになるので，結晶粒は破線で示すように引張方向に伸びることになる。このような理由で生じるクリープ変形速度 $\dot{\epsilon}$ は空孔濃度差(低応力下では加えられた σ に比例)ならびに D に比例し，

$$\dot{\epsilon} = K(D\Omega/kT)\sigma \quad (9)$$

と表現される。ここで Ω は空孔の体積である。

拡散経路としては粒内と粒界がある。この種のクリープはごく低い応力の下でしか生じないので，転位芯拡散は通常考慮されない。 D^L が主である場合を体積(格子)拡散クリープ(Nabarro-Herring creep), D^B が主である場合を粒界拡散クリープ(Coble creep)と呼んでいる。

(a) 粒径依存性：係数 K は試片形状や拡散経路によって異なる⁽⁷⁾。ただし，通常 K として示されている表式は，すべての粒界が空孔の放出源あるいは吸収個所として有効に働くと仮定して得たものであることに十分留意する必要がある。実際の材料でこの仮定が成立している場合はむしろ稀と考えられる。

(b) 固溶体：合金(固溶体)における拡散クリープで問題となるのは空孔の拡散係数であるが，粒界部に偏析を生じても良ければ式(5)で示される $\bar{D}$ によって処理してよい。ただし，拡散クリープによって実際に粒界偏析を生じる(生じても良い)かどうかについては疑問がある。

(c) 温度依存性：通常 $Q^B \approx 0.5Q^L$ であるから，金属では高温側で体積拡散クリープ，低温側で粒界拡散クリープを生じる。しかし，酸化物のように， D^L と D^B の大小関係や温度依存性が正負イオンで著しく異なる場合には，律速拡散は単純には決められない。

酸化物 MO では $D_M^L > D_O^L$, $D_M^B < D_O^B$ であることが多く， D_{eff} の温度依存性は図8に示すようになる。格子(体積)拡散クリープと粒界拡散クリープとは互いに独立(並列)であるが，化合物では遅い拡散種の速い拡散で全体が支配される。したがって，図8のような場合には，律速拡散は図中の太線で示したものとなる。これからわかるように，中間試験温度のみを見れば，低温側で体積拡散クリープが出現する場合(金属・合金とは一見逆の関係)がある。したがって，セラミ

図8 酸化物 MO における各拡散種の拡散係数と拡散クリープにおける律速拡散(太線)。

ックスなどの拡散クリープを解析する場合には，律速拡散が何であるかについては十分留意して検討する必要がある⁽⁸⁾。

5. 転位の非保存運動に支配される変形

(1) 転位の非保存運動

結晶体の大きな変形は，その中に含まれる多数の転位がすべり運動(保存運動)した結果生じるものである。この意味では，低温変形も高温変形も違いは無い。高温においては，転位のすべり(通常極めて高速で生じる)に伴って生じる加工硬化は，変形中に回復や再結晶によってある程度復旧される。したがって，高温では一定応力の下でも，その復旧する分だけ変形を続けることが可能となる。

回復の素過程として刃状転位の上昇運動(非保存運動)が考えられている。すなわち，ジョグ(転位の段)の部分で1個の空孔が消滅(原子の放出)あるいは生成(原子の吸収)すると，このジョグは転位線にそって1原子分だけ(横に)移動する。これはその部分の転位の位置が1原子分だけ上昇あるいは下降したことに相当している。したがって，この転位上昇速度(回復速度)はジョグ部への空孔の供給速度(空孔の拡散係数)に比例する。それゆえ，転位回復クリープの速度式(式(1))で用いるべき D は空孔の拡散係数である。また，合金の場合に用いるべき空孔拡散係数は，偏析を生じない D' (式(6))である。

(2) べき乗則クリープ(純金属型挙動)

実験室的に手軽に行うことのできる実験条件下でもっとも普通に出現するのは， $n \approx 5$ となるべき乗則クリープ(power-law creep)である。純金属の高温クリープと一般に称されているものは，この種の挙動であり，その(見かけの)活性化エ

図9 純金属における高温(べき乗則)クリープと(格子)自己拡散の活性化エネルギー⁽⁹⁾。

エネルギー Q_c は純金属の(格子)自己拡散の活性化エネルギー Q^* にはほぼ等しい(図9)。

なお、いくつかの金属では、 Q_c と Q^* とは著しく異なると思われる場合がある。その原因の一つとして、 Q_c の見積もり方に問題がある場合がある。 Q^* と比較できるのは、式(1)と同様の

図10 多結晶 Al のクリープに対する活性化エネルギーの温度依存性。実線は見かけの値として従来報告されていたもの。丸印は大変形クリープの結果⁽¹¹⁾、破線は D^L と D^C から予想される活性化エネルギー。

$$\dot{\epsilon}_s = A'' \left(\frac{Gb}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp(-Q_c/RT) \quad (10)$$

で求めた Q_c である。しかし、クリープの温度依存性は実際には G の影響を考慮せずに求められている場合も多い。 G の温度依存性の大きい金属の場合には、 G の影響は無視できない。たとえば、 α -Ti の高温変形では G の影響を正しく取入れた場合と無視した場合で、 Q_c には 40 kJ/mol にも及ぶ差がある⁽¹⁰⁾。

変形の活性化エネルギーは温度域によって変わることがある。この種の変化は、変形機構の変化として説明されることが多いが、有効拡散経路の違いによっても生じ得ることに留意する必要がある。たとえば、Al 多結晶体のクリープにおける Q_c は、図10(実線)に示すように、約 450 K (0.5 T_m) を境にして異なった値をとると報告されている。加工硬化組織の回復は、高温側では刃状転位の上昇運動によるもの(空孔の拡散)であるが、低温側では転位の交差すべり(異なったすべり面への乗換え)によるものであるとされていた。その後の再実験の結果、この Q_c の変化は空孔の有効拡散経路が通常の格子から転位芯に変わったためであると説明されるようになった⁽¹¹⁾。

6. 原子(溶質)の移動に支配される変形

(1) 溶質雰囲気

転位の周囲には、種々の理由によって、溶質濃度 N が素地とは異なる部分が形成される場合がある。その典型的な例は、刃状転位の周囲に寸法の異なる原子が弾性論的理由によって集合する Cottrell 雰囲気である。また、拡張転位(2本の半転位)の中にできる積層欠陥で、化学ポテンシャルの違いによって生じる溶質濃度の変化(鈴木効果)などもその例である。

このような雰囲気を伴う転位は、純金属の場合のように自由には(すべり)運動できない。転位の運動速度 v とそれに必要な応力 τ^* との関係は低速(低応力)の場合には、 $v \propto (D/N)\tau^*$ となる。 D は雰囲気を構成している溶質の(格子)拡散係数である。転位をある程度以上の速さで移動させると、雰囲気は取り残される。

(2) マイクロクリープ(合金型挙動)

純金属の場合には、転位のすべり運動速度は極めて速い。したがって、すべり(加工硬化)と上昇(回復)の内、回復の速度がクリープ変形を決めてしまう。しかし、転位の周囲に溶質雰囲気ができると、転位のすべり速度もかなり遅くなる場合がある。すべり速度が著しく遅くなって、転位の上昇速度は問題とならなくなった状態でのクリープをマイクロクリープ⁽¹²⁾、あるいは(転位の)粘性クリープと呼ぶ。転位のすべり運動速度によって支配されている場合のクリープ挙動では、応力指数 n は約3となる。この挙動を示す場合

を合金型挙動と呼ぶ場合が多い。Al-Mg 合金はこの転位粘性クリープ挙動を示す典型的な合金例として知られている。粘性クリープで注目すべき拡散は、溶質原子そのものの拡散である。雰囲気移動に伴って Kirkendall 効果を生じては困るので、用いるべき拡散係数は、 $\bar{D}$ ではなく $\bar{D}'$ である。

なお、転位のすべり運動速度が著しく遅くなる場合であっても、この種の挙動が常に出現するとは限らない。それは、転位論的な理由で、合金化によって転位の上昇が著しく困難になる場合があるためである。これは合金化に伴う拡散速度の変化とは無関係な話である。そのような場合には、転位のすべり運動は明らかに粘性的なものであっても、クリープ変形全体は転位の上昇運動(回復)に支配されてしまう。Cu-Al 合金のクリープなどは、この種の典型的な例である。

7. お わ り に

高温変形はその材料中の拡散と密接に関連している。クリープは通常拡散に支配されており、定常クリープ速度は拡散係数 D に比例する。ただし、何の拡散に注目すべきであるかは、変形機構によって大幅に異なる。したがって、高温

変形を論じる場合には、 D として何を選ぶかについて十分留意する必要がある。

文 献

- (1) H. Oikawa, N. Kuriyama, D. Mizukoshi and S. Karashima: *Mater. Sci. Eng.*, **29**(1977), 131.
- (2) J. E. Bird, A. K. Mukherjee and J. E. Dorn: *Quantitative Relation between Properties and Microstructure*, eds. D. G. Brandon and A. Rosen, Israel Univ. Press, Jerusalem, (1969), p. 255.
- (3) O. D. Sherby: *Acta Metall.*, **10**(1962), 135.
- (4) R. W. Balluffi: *Phys. Status Solidi*, **42**(1970), 11.
- (5) E. D. Hondros and P. D. Henderson: *Metall. Trans.*, **14A**(1983), 521.
- (6) R. Fuentes-Samaniego and W. D. Nix: *Scr. Metall.*, **15**(1981), 15.
- (7) B. Burton: *Diffusional Creep of Polycrystalline Materials*, Trans Tech Pub., Aedermannsdorf, (1977).
- (8) T. G. Langdon and F. A. Mohamed: *J. Mater. Sci.*, **13**(1978), 473.
- (9) O. D. Sherby and P. M. Burke: *Prog. Mater. Sci.*, **13**(1968), 323.
- (10) 崔 明勲, 及川 洪: *日本金属学会誌*, **49**(1985), 195.
- (11) H. Luthy, A. K. Miller and O. D. Sherby: *Acta Metall.*, **28**(1980), 169.
- (12) J. Weertman: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**(1960), 207.