

k, k_c : インゴットおよび鋳型材の熱伝導度
(cal/cm·sec·°C)
 L, L_1 : 冷却帯全長および鋳型実効長さ (cm)
 t : 温度 (°C)
 t_m, t_w : メタル凝固温度および冷却水温 (°C)
 w : インゴット引抜き速度 (cm/sec)
 W : インゴットの厚さの半分 (cm)
 x : 引抜き方向と垂直な方向への位置座標 (cm)
 x_i : 凝固厚さ (cm)
 $x_{i,1}$: 鋳型部下端における凝固厚さ (cm)
 z : 引抜き方向への距離 (cm)
 ρ : インゴット密度 (g/cm³)
 λ : メタル凝固潜熱 (cal/g)
 π : 円周率 (—)

文 献

- 1) R. W. RUDDLE: "The Solidification of Casting" (Inst. Metals, 1957), p. 253
- 2) D. M. LEWIS: J. Inst. Metals, 82 (1953/54), p. 395
- 3) J. SAVAGE and W. H. PRITCHARD: J. Iron Steel Inst., 178 (1954), p. 269
- 4) H. KRAINER and B. TARMANN: Stahl u. Eisen, 69 (1949), 813,
- 5) R. D. PEHLKE: Metals Eng. Quart., 4 (1964), 2, p. 42
- 6) E. A. MIZIKAR: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1747
- 7) 吉田, 守末, 三塚, 川口: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1697
- 8) D. L. MCBRIDE and T. E. DANCY: "Continuous Casting" (Interscience Publ., 1962), p. 155

鉄基二元系合金の結晶粒界内部摩擦*

白石 春樹**・荒木 透**

Study on Grain Boundary Internal Friction of Iron-base Binary Alloys

Haruki SHIRAISHI and Toru ARAKI

Synopsis:

The temperature dependence of the internal friction and the shear modulus of several iron binary alloys (alloying elements: C, Co, V, Al, Ti, Zr) was measured under cold-worked and primarily recrystallized condition. Some resemblance was seen between the temperature dependence of as-cold-worked internal friction or shear modulus and that of as-annealed.

The effects of the alloying elements on the so-called grain boundary internal friction phenomena are as follows:

- 1) With increasing size-factor and content of the alloying element, the activation energy of the solvent peaks and the solute peaks increases.
- 2) If the size-factor is large, even a small addition of the alloying element causes a transition from solvent peak to solute peak.
- 3) The alloying elements increase half-value width of the peak.
- 4) The correspondence of the internal friction peak height and the ΔM effect is missed in some cases.

In place of the grain boundary sliding model which has many difficulties on its application, a new mechanism was proposed based on movement of the sub-boundary dislocation or migration of a special boundary i. e. a coincidence site lattice boundary on which sub-boundary dislocation net-work is superimposed.

(Received Feb. 17, 1968)

1. 緒 言

1947年に、T. S. KÊは Al, Cu, Fe など一連の純金属の内部摩擦の温度依存曲線を測定し、振動数が約 1 cps のとき、約 $T_m/2$ (T_m : 融点) の温度にピークが存在することを見出した。彼はこのピークが単結晶に存在せず、多結晶体のみに存在することから、結晶粒界ピ

ークと名付け、さらにその機構として粒界の相互すべりによる応力緩和過程を考えた。その後、多数の実験者によつて、純金属、合金系について実験が行なわれたが、単純な粒界すべり機構では解釈困難な事実も見い出され

* 昭和43年2月17日受付

** 東京大学工学部 工博

てきた。大傾角あるいは小傾角粒界の移動によるものなされているが、現時点では確定的なことは何もいえない状況である。

粒界すべりモデルに対しては、つぎの諸批判がなされる。

(1) 大傾角粒界の構造は最近の格子点整合モデル (coincidence site lattice) によると、粒界面は滑らかな平面あるいは曲面ではなく、段 (step) あるいは ledge) を含んでいると考えられる。したがって粒界すべりは困難であろう。

(2) Fig. 1 に示すごとく純金属間において緩和強度にいちじるしい差がある。

結晶粒界はせん断応力を支えることができない。試験片にせん断応力を加えると、このため、粒界すべりを生じる。この粒界すべりは粒界三重点の存在によつてある一定量で停止する。この粒界すべりによつて、弾性歪のほかに附加的歪を生じ、剛性率の低下を惹起する。ZENER¹⁵⁾ および K&E¹⁶⁾ によるとこの大きさは次式で与えられる。

$$(G_U - G_R)/G_U = (21 - 30\nu)/5(7 - 4\nu)$$

ここで、 G_U ：無遅滞弾性率、 G_R ：遅滞弾性率、 ν ：ポアソン比である。

緩和強度 Δ は、 $\Delta = (G_U - G_R)/(G_U G_R)^{1/2}$ で与えられる。上式にそれぞれの金属のポアソン比を代入して計算した Δ をプロットしたものが Fig. 1 の理論曲線である。

単一な緩和時間を有する標準線型体の場合、緩和強度は、 $\Delta = Q_m^{-1}/2\pi$ より求められる。ここで Q_m^{-1} は内部摩擦の温度依存曲線のピーク高さである。結晶粒界ピークは分布緩和時間を有している。このため、上記の理論値と比較するためには、各分布時間を有する緩和強度の積算値を用いなければならない。この具体的手順については後述 4.2 を参照されたい。4.2 の (19) 式よりこの積算値を各金属について求め Fig. 1 にプロットした。実際にこのようにして求めた積算緩和強度は平均結晶粒径などによつて変化する。図中の値は各金属につきこれまで実測された値のなかで最大のものを示す。

理論値と実測値との一致はきわめて不満足である。また、Al と Ag では緩和強度が 10 倍以上となる。このような結果は粒界すべりモデルの不完全さを示しているものと思われる。

CORDEA²⁾ によると、Al, Ni, Cu, Ag について緩和強度と積層欠陥エネルギーとの間につぎのような線型の関係が成立する。

$$\Delta = 2.1 \times 10^{-3} \gamma - 0.014$$

ここで γ 、積層欠陥エネルギー (erg/cm²) である。

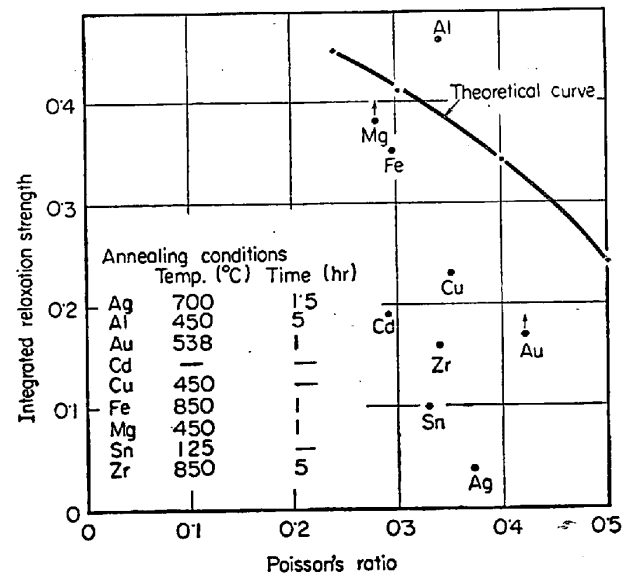


Fig. 1. Comparison of the relaxation strength calculated¹⁵⁾ and the maximum relaxation strength observed experimentally^{16)~29)}.

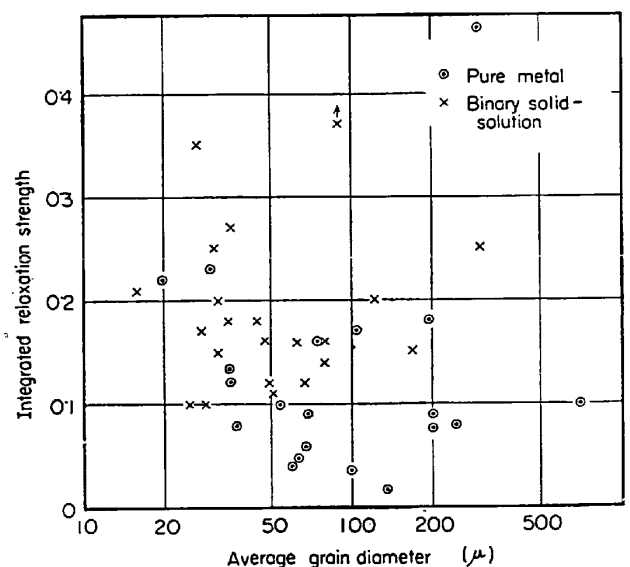


Fig. 2. Comparison of relaxation strength of pure metal and relaxation strength of the solute peak of solid solution. For the solute peak, the various solute content data are contained.^{16)~29)} Integrated relaxation strength was calculated from equation (19).

なぜこうした関係が存在するかについて粒界すべりの観点からは説明しにくい。

(3) 緩和強度は一般に平均結晶粒径が大きくなるほど小さくなるといわれているが、過去のデータをまとめると Fig. 2 に示すようにばらつきが非常に大きく、結晶粒度以外の要因が存在することを示唆しているように思われる。

(4) ピーク半値幅が理論値より大であることの原因は結晶粒度に分布があることに帰せられているが、定量

的な検討はまだなされていない。

(5) 溶媒ピークと溶質ピークの関係の未解明

(6) 二重ピークの問題

これらの諸事実を粒界すべりモデルが明確に説明できぬ以上、現在の実験事実を解釈する上においても根本的に異なつた他の角度からの見方が必要になり、また新たな角度からの実験も必要になつてくる。

当報告では、内部摩擦現象に対する冷間加工および合金元素添加の影響について述べる。加工した試料の高温における内部摩擦値は、再結晶焼鈍試料に比較するといちじるしく大きい。この原因としては、転位密度が高いこと、これらの転位分布が高温において不安定であることを指摘できるが、具体的な機構は不明である。

さて、冷間加工状態の試料の内部摩擦を惹起する機構と、再結晶焼鈍後の内部摩擦の機構とがまったく異なるものであるか、それとも同じではないにしても何らかの共通点をもっているのか考える。ここで加工状態の内部摩擦とは、加工状態のまま温度を isochronal にあげながら測定すると、内部摩擦は再結晶前の温度域でいちじるしく大きな値を示すことを指している。また、再結晶焼鈍後の内部摩擦とは、いわゆる結晶粒界内部摩擦をさす。現在いわれているように粒界内部摩擦が真に粒界すべり機構によるものであり、加工内部摩擦が加工により導入された過剰な転位によるものであるならば、両者は独立した相互に無関係な現象のはずである。しかるに再結晶後のいわゆる粒界ピークが再結晶後にも残留している転位網や亜粒界によるとすると、再結晶前後の内部摩擦はいずれも転位が関係していると考えられるから、両者間には類似点が存在することが予想される。すなわち、加工内部摩擦と粒界内部摩擦の関係を論じることによつて、これまでの粒界すべり機構に批判を加えることが当論文の第1の目的である。

さらに第2点として合金元素の影響について述べる。これまで純金属に他元素を添加して合金にすると、純金

属の内部摩擦ピーク (solvent peak) が消滅し、新たなピークがより高温に現われることが知られている (solute peak)。溶質ピークも溶媒ピークと同様に結晶粒界に關係している現象と推測されているが、その具体的機構はまったく不明である。現段階では、この溶質ピークを現象面からもつと厳密に追求することが必要である。

この実験を遂行するにあたってはつぎの諸点に注意をはらつた。

(1) Nowickら³⁾⁴⁾の解析法を利用し、結果をできる限り定量的に表現すること。

(2) 合金元素の影響を大きさ因子によつて整理する。

(3) 緩和強度を内部摩擦および剛性率測定 of 双方より独立に求め比較すること。これによつて結晶粒界内部摩擦が、標準線型体モデルにしたがうか否かを検証できる。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

当実験では2系統の試料を用いた。

1) Puron 鉄

2) 電解鉄にそれぞれの合金元素を添加して真空溶解したもの。

Puron 鉄の組成はつぎのとおりである。

C : 0.006% N : 0.0094% Si : 0.0070%

Mn : <0.0005% P : 0.00x% S : 0.0040%

Al : 0.0019% Ni : <0.0022% Co : 0.0019%

Cr : 0.0008% V : 0.0013% Cu : 0.0014%

2) の系統の試料は Co, V, Al, Ti, Zr をそれぞれ 0.2 および 1.0 at% 添加することを目標とした。実際の分析値は Table 1 に示す。試料の番号順に合金元素の大きさ因子は大きくなつていく。試料の溶解には 7 kg の BALZER の真空溶解炉を用いた。鉄との二元系合金を溶製することが目的であつたが、No 1, No 2, No 3

Table 1. Chemical composition of samples (at%).

	C	N	Mn	Si	S	P	Co	V	W	Al	Ti	Zr
No 1	0.28	0.008	<0.01	0.032	0.007	<0.0009	0.011	0.015	<0.003	—	<0.01	<0.006
No 2	0.14	0.016	〃	0.034	0.010	〃	0.23	<0.01	〃	—	〃	〃
No 3	0.23	0.016	〃	0.024	0.007	〃	1.02	〃	〃	—	〃	〃
No 4	0.014	0.016	〃	0.038	0.009	〃	≤0.011	0.22	〃	—	〃	〃
No 5	0.023	0.024	〃	0.052	0.009	〃	〃	0.96	〃	0.025	〃	〃
No 7	0.037	0.012	〃	0.042	0.010	〃	〃	<0.01	〃	0.041	〃	〃
No 8	0.014	0.008	〃	0.044	0.007	〃	〃	〃	〃	0.58	〃	〃
No 9	0.019	0.024	〃	0.036	0.007	〃	〃	〃	〃	—	0.18	〃
No 10	0.023	0.016	〃	0.040	0.009	〃	〃	〃	〃	—	1.11	〃
No 11	0.016	0.016	〃	0.044	0.007	〃	〃	〃	〃	0.029	<0.01	0.086

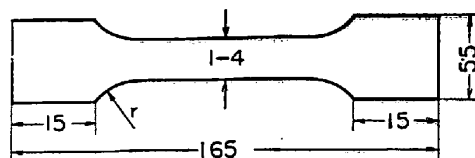


Fig. 3. Specimen size for the internal friction measurement.

Thickness : 0.35 mm $r=10$ mm

の試料はカーボン脱酸をおこなったところ、かなり多量の炭素が残留した。No 5 と No 11 の試料はとくにAlを添加したわけではなく、溶解にはすべて同一のルツボを用いたので、前溶解の際の Al が混入したものと思われる。

Puron 鉄は 10 mm ϕ の丸棒素材をスウェーjingと冷間引抜によつて 1 mm ϕ の線とし、これより 300 mm 長さの内部摩擦測定試片をきりだした。一方、真空溶解した No 1~No 11 のインゴットは 10 mm 角まで熱間鍛造し、さらに 0.35 mm 厚みまで冷間圧延でおとした。これより Fig. 3 に示す形状寸法の内部摩擦測定試片を作製した。冷間加工率は, puron 鉄 99% (断面減少率) No 1~No 11 の各試料 96.5% (断面減少率)であつた。

これまでのこの種の実験では線材を用いるのが普通であるが、当実験では試料作製の容易さを考えて圧延薄板を用いたが、とくに不都合な事態を生じることはなかつた。

Puron 鉄と No 1~No 11 の試験片では断面形状は異なるが、ほぼ等しい自由振動数を与える。すなわち、振動数はそれぞれ次式で与えられる。

丸棒に対して

$$f_1 = 6.553 \times 10^3 \times r^2 / M^{1/2} \quad (\text{cps})$$

矩形棒に対して

$$f_2 = 8.533 \times 10^3 \times (a^3 b / M)^{1/2} (1 - 0.315 a / b) \quad (\text{cps})$$

ここで、 r : 丸棒半径 (cm), $2a$, $2b$: 矩形棒断面の短辺と長辺の長さ (cm), M : 慣性体の質量 (g)

$r = 5 \times 10^{-2}$ (cm), $a = 1.75 \times 10^{-2}$ (cm), $b = 2 \times 10^{-1}$ (cm), $M = 100$ (g) とおくと, $f_1 = 1.64$ cps, $f_2 = 0.86$ cps が得られる。

試験片の断面寸法、慣性体の重さをかえることにより測定振動数を自由にかえることができる。

2.2 実験方法

内部摩擦の測定に使用した装置は、K&E が用いた低周波振振子法によるものと同様であるから詳細は略す。ただ、試料に縦軸方向の力を加えぬために、慣性板などの重さに釣合うカウンターバランスをつけた逆吊り型である。振幅の検出には光電計を用い、カメラで記録する。

吊り線としてはナイロン糸を用いている。ふつうは金属線を使うようである。この装置で測定できた最小の内部摩擦値は、 $Q^{-1} \approx 2 \times 10^{-4}$ であつた。すなわち、装置自身の損失はこれ以下であり、当実験の目的には十分であつた。

高温における測定に際しては、酸化を防止するために真空にした。真空度は 10^{-4} mmHg の程度である。測定温度範囲は常温~1000°C まで、精度は $\pm 2^\circ\text{C}$ である。

鉄のような強磁性体では磁性に関連した内部摩擦をのぞく必要がある。この目的で 150o. の直流磁場中で測定を行なうようにした。

試料表面の最大振幅は $(4 \sim 8) \times 10^{-5}$ である。

剛性率の温度変化は、剛性率が固有振動数の自乗に比例することから各温度で振動数を測定し、それより計算した。

粒界内部摩擦の測定は、加工試料を装置にとりつけ、そのままで再結晶焼鈍を行なつた後、温度を下げる過程でおこなつた。再結晶焼鈍後、一度室温まで冷却した後に昇温しながら測定を行なつた場合もあつたが、両者間に差異はなかつた。再結晶焼鈍の温度、時間は Table 2 中に示す。光学顕微鏡による検鏡では再結晶は完了している。

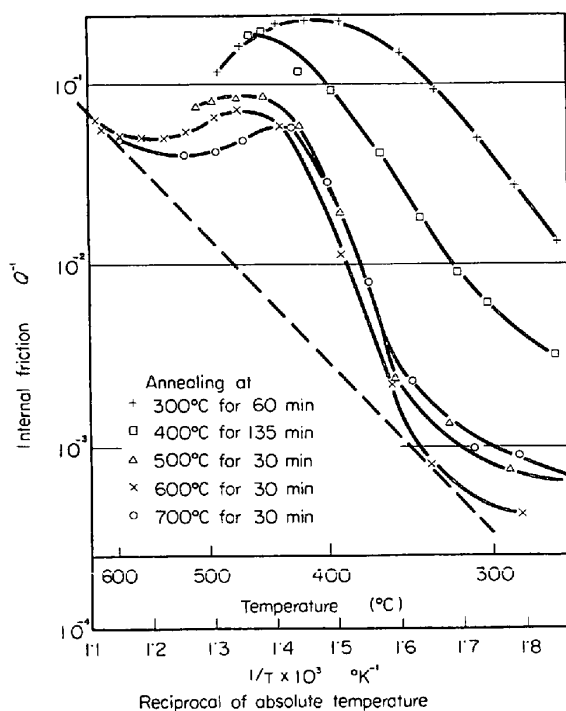


Fig. 4. Change of internal friction curves of heavily cold-worked puron iron by annealing at various temperatures. frequency ≈ 1 cps.

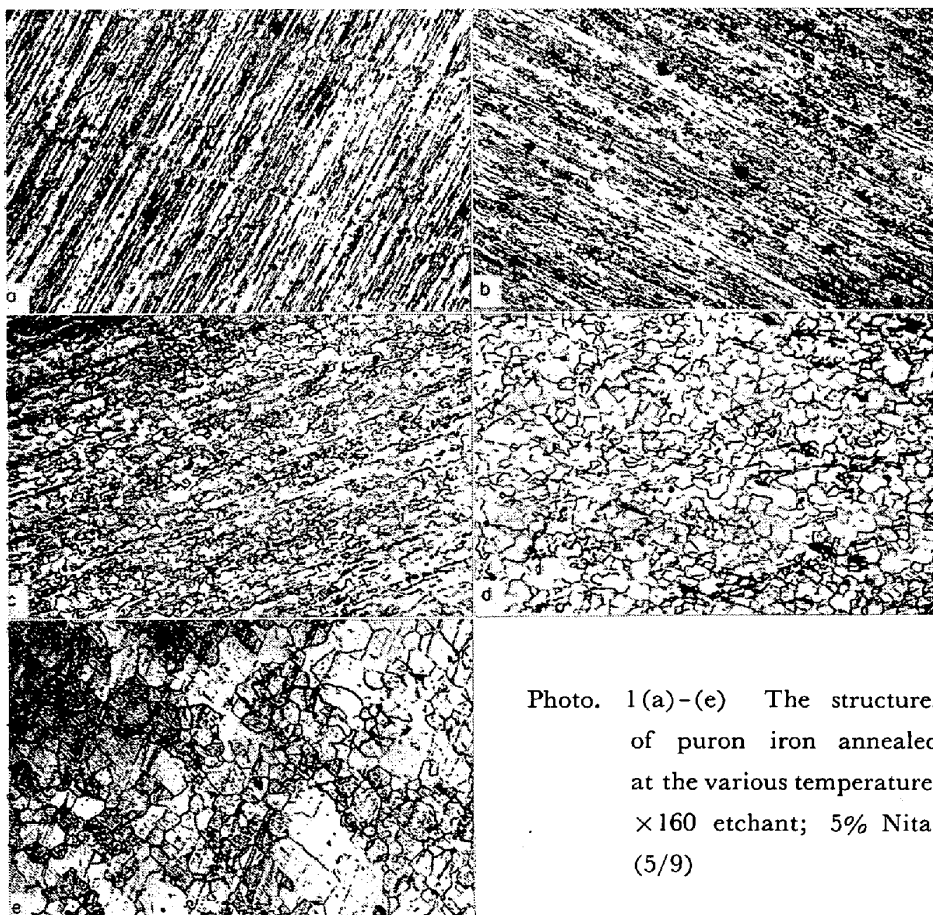


Photo. 1(a)-(e) The structures of puron iron annealed at the various temperature. $\times 160$ etchant; 5% Nital (5/9)

3. 実験結果

3.1 Puron 鉄の冷間加工内部摩擦とその焼鈍による変化

Fig. 4 に各温度に焼鈍した後の puron 鉄の内部摩擦の温度依存性を示す。この図は $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で試料の温度をあげつつ測定した結果である。いずれの焼鈍温度に対しても、すなわち未再結晶、再結晶状態のいかにかわらず、 $Q^{-1}-1/T$ 曲線はピークを有し、その形は相似している。ただし、焼鈍温度の高いときほど内部摩擦は小さくなる。400 $^{\circ}\text{C}$ 以下の焼鈍では試料は再結晶しておらず、500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の焼鈍では完全に再結晶している。Photo. 1 参照。Photo. 1 a では完全な冷間引抜組織である繊維組織を示している。400 $^{\circ}\text{C}$ 焼鈍においてはじめて新しい再結晶粒が観察されるようになる。500 $^{\circ}\text{C}$ 焼鈍では 30 min 以内で再結晶は完了している。これより高温の焼鈍においては結晶粒成長を生じる。

これまで、500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の再結晶状態において見い出されるピークは結晶粒界によるもの、400 $^{\circ}\text{C}$ 以下の焼鈍材における異常に大きな内部摩擦は、加工によって導入された過剰な転位によるものとされ、両者はまったく無関係と考えられてきた。しかし、両者間には、同じ温度領

域で生じることや、 $Q^{-1}-1/T$ 曲線がすべて似ているなど現象的な共通点がある。

未再結晶試料に現われるピークは再結晶による転位密度の激減によつて生じるピークであり、これは見かけ上のピークであり、焼鈍材の粒界ピークとは異なるが、この事実が必ずしも加工試料の高温バックグラウンド内部摩擦と再結晶材の粒界内部摩擦間の無関係を示していることにはならない。むしろ、両者の内部摩擦の現象的な類似性を考慮すると、この点についてはつぎの 3.2 で述べるように、鉄の二元系合金についても示されるが、両者が同様な機構から生じている可能性を否定し去ることはできない。

3.2 鉄二元系合金の冷間加工内部摩擦と剛性率

Fig. 5 は No 1, No 3, No 8, No 10, No 11 試料の冷間圧延板の内部摩擦の常温より 800 $^{\circ}\text{C}$ までの温度依存性を示す。内部摩擦はいずれの試料においても 300 $^{\circ}\text{C}$ は付近より急増する。ただし、Fe-

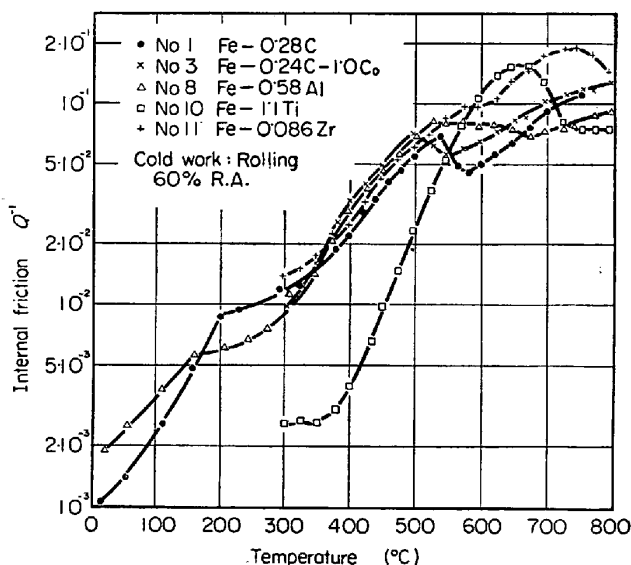


Fig. 5. Internal friction curves of as-rolled specimens of No 1, 3, 8, 10 and 11 samples. The effect of alloying element is quite similar to those of the grain boundary internal friction. frequency ≈ 1 cps

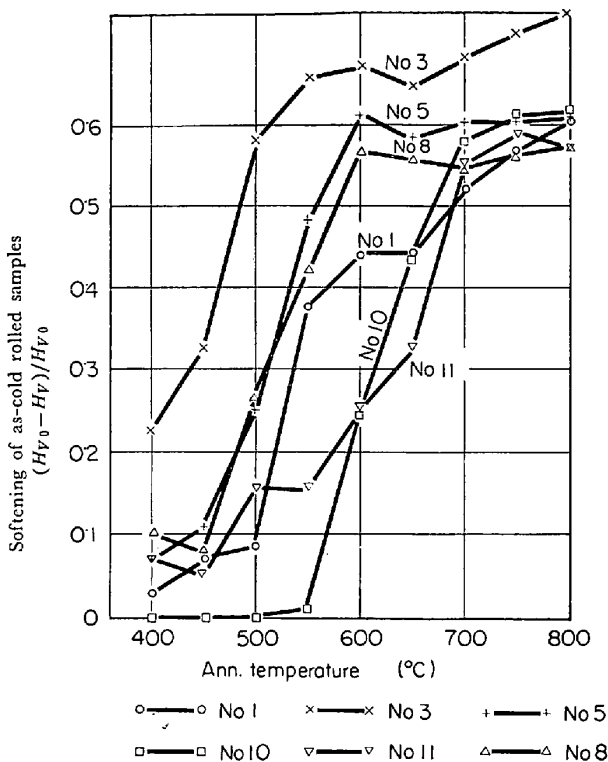


Fig. 6. Softening of various cold-rolled samples. H_{V0} and H_V are respectively the Vicker's hardness of as cold-rolled samples and as annealed samples at each temperature for 1 hr.

1.1 at% Ti ではこの急増域が高温側にずれている。各試料とも曲線上にピークを有している。そのピーク温度は、No 3, No 8, No 1, No 10, No 11 の順に高くなっている。すなわち, Co, Al, C, Ti, Zr の順である。これは再結晶挙動ならびに粒界内部摩擦の挙動と似た結果である。

Fig. 6 は冷間圧延した各試料を各温度に 1 hr 焼鈍したときのビッカース硬度の変化を示す。硬度がほぼ完全に軟化する温度を再結晶終了温度とすると、その順序は低温側より Co, Al, C, Ti, Zr となり上記ピーク温度の順序と一致する。

Fig. 7 には、Fig. 5 の内部摩擦変化に対応する剛性率の温度変化を示す。剛性率は固有振動数の 2 乗に比例する。この図では、常温あるいは 300°C の振動数 f_0 を基準にとり、 $G/G_0 = f^2/f_0^2$ であることを考慮して f^2/f_0^2 を各温度についてプロットしている。 $Q^{-1} \sim T$ 曲線上のピークに先立つて剛性率は異常低下を示す。

剛性率の温度変化は 4 つの部分に分けることができる。低温側より、(1) 温度の上昇に対して剛性率が直線的に低下する領域、(2) 剛性率が異常低下し、(1) の領域の直線部分の延長より下側にはずれる領域、(3) 剛性

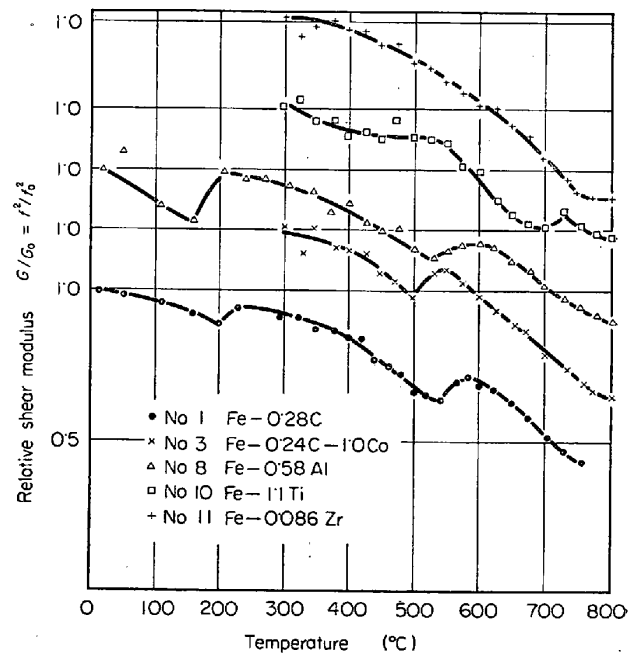


Fig. 7. Shear modulus change of as-rolled No 1, 3, 8, 10 and 11 specimens by temperature. The recovery of modulus above about 500°C shows the recrystallization. The abnormal modulus fall before the recrystallization begins also is observed on the specimens well recrystallized.

率が上昇する領域、(4) 再び剛性率がほぼ直線的に低下する領域、である。(3) の領域は冷間圧延試料についてのみ見られ、ここにおける剛性率の上昇、内部摩擦の低下は、硬度の回復曲線からも明らかなごとく再結晶によって惹起されるものである。

以上の多くの試料のなかから 3 種を選んで、冷間圧延状態と焼鈍状態の内部摩擦と剛性率の温度変化を比較して Fig. 8 および Fig. 9 に示す。焼鈍試料も加工試料も変化はほとんど同様である。内部摩擦において、Fe-Ti 系と Fe-Al 系では絶対値は異なるが、その温度変化は両状態でまったく同様といつてよい。とくに Fe-Ti 系ではピークが明確、Fe-Al 系ではピークが不明確という両試料間の差が、加工状態、焼鈍状態においてまったく共通に表われている点は注目し値する。これに対して、Fe-C 系ではピーク温度もピークの形もかなりちがっている。

剛性率については各試料間の類似性はさらに顕著である。剛性率の温度による低下は低温では直線とほぼ近似される。内部摩擦ピークの温度域では剛性率はこの直線より下側にはずれて異常低下を示す。(後述 Fig. 20 参照) 注目すべきことはこの 3 種の試料のすべてにおいて、この異常低下の開始温度が、冷間加工状態と焼鈍状態とでほぼ同じであり、低下するときの温度に対する勾配も同じであることである。ただ、本質的に異なる点は、加工

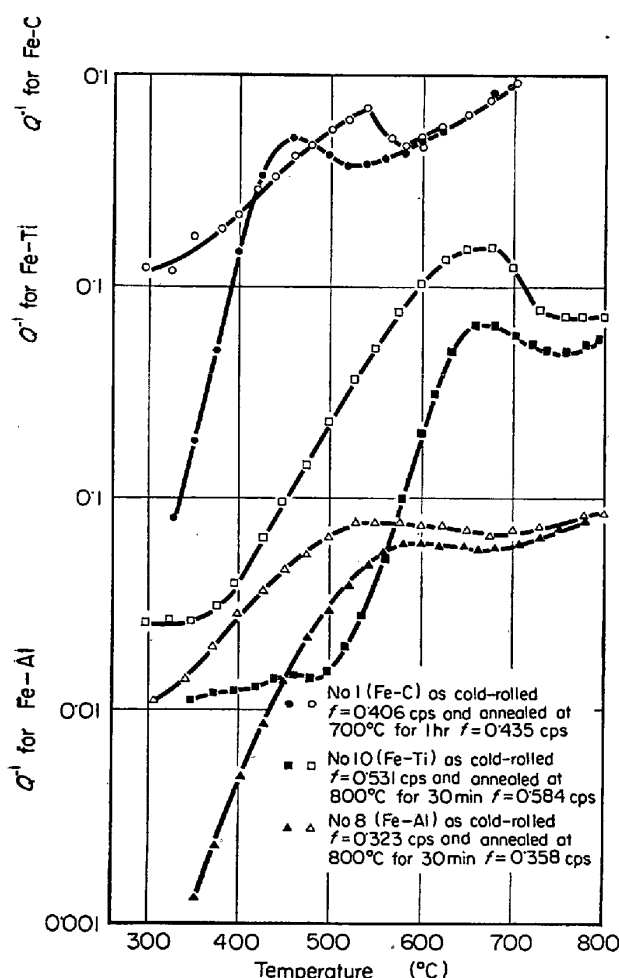


Fig. 8. Comparison of temperature change of internal friction of three samples at the as-cold-rolled and as-annealed condition. The longitudinal axis is shifted for the each sample.

試料においては再結晶に伴う剛性率の上昇が認められることである。しかしながら、この上昇を除いて考えるならば、剛性率の温度変化は、加工状態および焼鈍状態において、再結晶の前後の温度領域においてまったく同様な挙動を示すといえる。

3.3 粒界内部摩擦に対する合金元素の影響

添加した合金元素は Co, V, Al, Ti, Zr の 5 元素であつたが、Fe-Co 系では脱酸のため C を添加したので事実上は Fe-C-Co の 3 元系となつた。

さて、異種原子と結晶粒界の相互作用を弾性的なものに限って考えるならば、鉄原子と合金元素の原子の大きさの差を表わしている大きさ因子が主因子となる。

各合金元素の大きさ因子は

合金元素	Co	V	Al	Ti	Zr
Size factor	0.8%	6.0%	15%	18%	28%

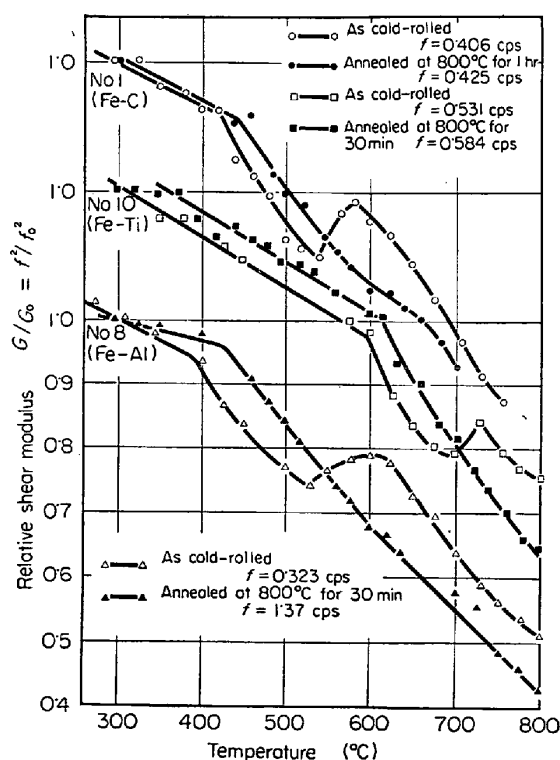


Fig. 9. Comparison of temperature change of shear modulus of three samples at the cold-rolled and as-annealed conditions. The longitudinal scale is shifted for each sample.

である。

ここで注意しなければならないのは、上記元素は Co を除き、いずれも炭化物、窒化物を形成する元素である。これらの析出物は粒界に優先的に析出することもあると考えられるから、固溶体としての影響と析出物による影響とが重畳されてくる可能性がある。しかし電子顕微鏡で観察した限りでは、再結晶焼鈍下では粒界析出物は認められなかつた。Photo. 2~4 は Fe-C, Fe-0.58Al, Fe-1.1Ti 系の結果である。したがって当実験では、粒界析出物の影響は考える必要はない。

Fig. 10~14 に内部摩擦に関する結果を示す。Fe-C 系では 470°C 付近にピークが認められる。Fe-C 系に Co を添加すると見かけ上ピークは消滅した。しかしながら $\exp(\text{const.}/RT)$ の形でバックグラウンド内部摩擦を除くとやはりピークが認められる。後に解析で示すように、ピークが非常に幅広くなるために見かけ上ピークが消失することがわかる。Fe-V 系では、V の少ないとき (0.2at%V) には溶媒ピークが認められる。しかし、ピーク高さはかなり低下している。V が多くなると (1.0 at%V) 曲線上に 2 個の変曲点が認められる。低温側の変曲点は溶媒ピークに、高温側のそれは溶質ピークに対応すると思われる。Fe-Al 系では Al の少ないとき (0.04

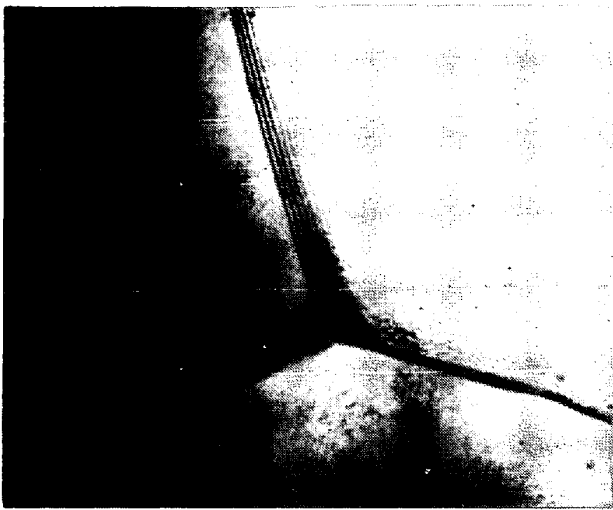


Photo. 2. Electron microscope of No 1 (Fe-C) sample. This shows no grain boundary precipitation. $\times 20,000$ (1/2)

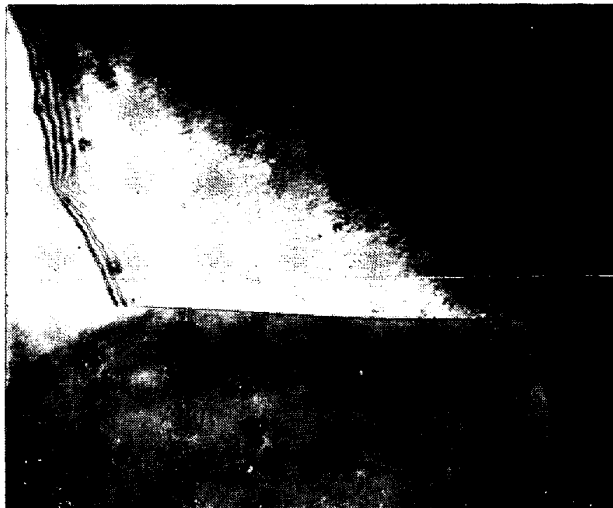


Photo. 3. Electron microscope of No 8 (Fe-Al) sample. This shows no grain boundary precipitation. $\times 20,000$ (1/2)

at%Al) には溶媒ピークがはつきりと認められる。Alの多いときには 580°C にわずかに溶質ピークを生じる。この場合、Vと比較すれば添加量が少ないにもかかわらず、ほぼ同様な効果をおよぼすから、同量では Al の効果がより大きいといえる。Fe-Ti 系では、添加量が 0.2 at% のときにすでに溶媒ピークはなく、溶質ピークが見られる。添加量が増すとピーク高さは増し、ピーク温度は高温側に移動する。最後に Fe-Zr 系では、添加量がわずかであったため溶質ピークは認められないが溶媒ピークも完全に消失している。約 700°C 付近に変曲点が認められるから、これが溶質ピークに相当していると考えられる。

以上合金元素の影響をまとめると、

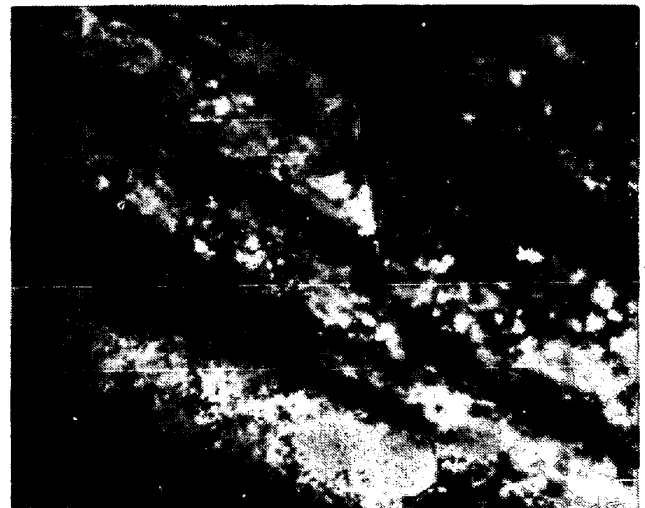


Photo. 4. Electron microscope of No 10 (Fe-Ti) sample. This shows no grain boundary precipitation. $\times 20,000$ (1/2)

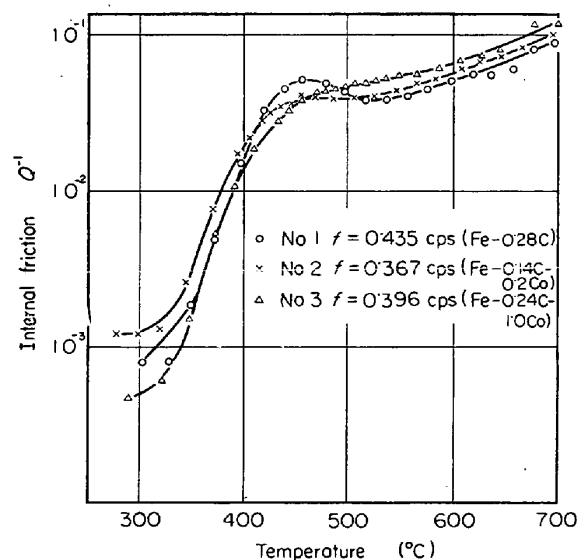


Fig. 10. Temperature dependence of internal friction of No 1, 2 and 3 samples (Fe-C and Fe-C-Co) annealed at 700°C for 1 hr.

(1) 合金元素は溶媒ピークを抑制し、高温側に新たな溶質ピークを生ぜしめる。この溶媒ピークから溶質ピークへの遷移は合金元素の大きさ因子が大であるほど、添加量の少ないところでおこる。

(2) 溶質ピークの温度は合金元素の大きさ因子の大きいほど、また添加量の多いほど高くなる。

(3) 溶質ピークの見かけの高さは、同一添加量では大きさ因子の大きいほど高い。ただし、この点については結晶粒度の影響も考える必要がある。

(4) 溶媒ピークと溶質ピークは同時には現われない。すなわち、両ピークは相互に反発し合っていること

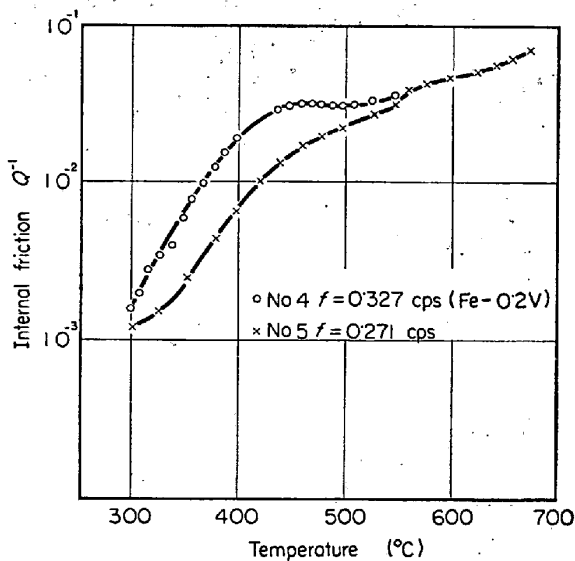


Fig. 11. Temperature dependence of internal friction of No 4 and 5 (Fe-V) samples annealed at 700°C for 1hr.

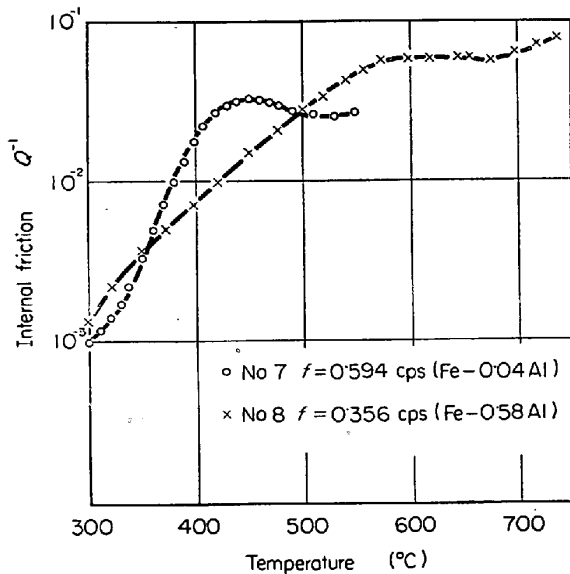


Fig. 12. Temperature dependence of internal friction of No 7 and 8 samples (Fe-Al) annealed at 700°C for 1hr.

くみえる。このことはこの現象の機構を考えるにあたって注目すべき点である。

3.4 内部摩擦ピークの活性化エネルギーにおよぼす合金元素の影響

活性化エネルギーを決定するためには、この現象に対して1つのモデルを仮定しなければならない。ここでは標準線型体を仮定して解析を行なう。しかしながら、データを一見してわかるごとく、標準線型体モデルではこの現象を正確に記述しているとはいえない。すなわち実際のピークの半値幅は、理論で予想される値の数倍にも達

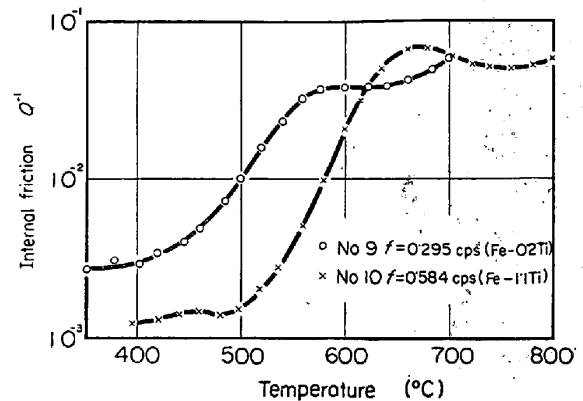


Fig. 13. Temperature dependence of internal friction of No 9 and 10 samples (Fe-Ti) as-annealed. No 9: 700°C 1hr
No 10: 750°C 1hr

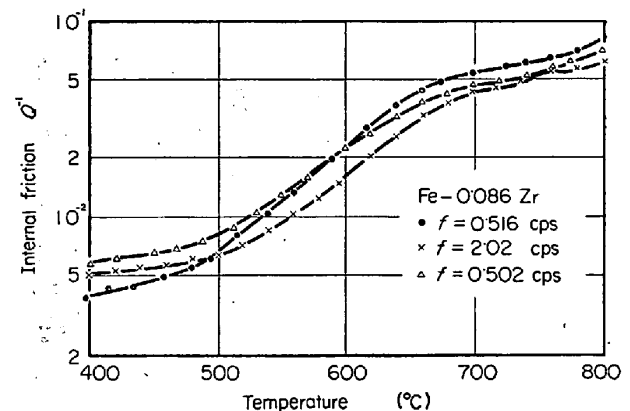


Fig. 14. Typical damping curves of No 11 specimen annealed at 800°C for 30 min.
Because the annealing treatment was insufficient in this case, internal friction curves were different for each successive measurement.

しているのである。この矛盾を解決するためには、緩和時間が1つの固有値を有するのではなく、ある範囲に分布していると考えなければならない。したがって、分布緩和時間を有している現象の活性化エネルギーを単一緩和時間の場合と同様に求めうるか否かが問題となる。

A. S. Nowick らによると、緩和時間がある値のまわりに対数正規 (log-normal) な分布をしているときの諸定数の決定の仕方を理論的に考察しているが、この場合に単一緩和過程を仮定して求めた活性化エネルギーは、複合過程の素過程の活性化エネルギーの平均に相当する。

活性化エネルギーを測定するときは、同一の試片に対して、振動数をかえて $Q^{-1}-1/T$ 曲線を測定する。この場合、理論によると2つの曲線は $1/T$ 軸に対して相互に平行移動させた関係にある。このとき次式にしたがつて活性化エネルギーを算出できる。

Table 2. Summary of internal friction and relative modulus change measurement.

Sample	Heat treatment	Average grain dia. μ	Frequency cps	Peak height	Peak temp.	β	$\Delta I.F.$	ΔM	$\frac{1}{G_0} \frac{\partial G}{\partial T}$	Activation energy H_I kcal/mol	Internal friction at 700°C
No 1	700°C 1hr	29.5①	0.435 1.74	0.0422 0.0413	460 476	4.0	0.241	0.19	6.7×10^{-4}	82	0.085 0.063
No 2	700°C 1hr	22.9	0.367 1.41	0.0276 0.0305	458 469	5.5 ③	0.263	0.24	6.7	104 ②	0.095 0.082
No 3	700°C 1hr	12.9	0.396 1.45	0.0305 0.0324	492 506	7.0	0.336	0.35	6.0	80	0.11 0.074
No 4	700°C 1hr	44.8	0.539 2.02	0.0148 0.0138	450 463	3.0	0.076	0.17	5.0	56	0.068 0.046
No 5	700°C 1hr	25.6	0.271 1.06	④ inflexion	—	—	—	0.22	6.7	50 ②	0.070 0.054
No 7	700°C 1hr	42.2	0.594 2.34	0.0217 0.0186	445	3.0	0.102	—	—	62	0.062 0.052
No 8-1	700°C 1hr	12.2	0.338 1.34	0.0336 0.0293	574 594	4.25	0.227	0.25	6.7	79	0.068 0.056
No 8-2	700°C 1hr	20.9	0.617 2.34	—	—	—	—	—	—	—	—
No 9	700°C 1hr	59.9	0.395 1.70	0.0182 0.0191	575 599	2.25	0.064	0.21	6.7	88	0.055 0.046
No 10-1	750°C 1hr	22.9	0.371 1.35	0.0447 0.0452	619 629	2.75	0.208	0.21	8.0	98	0.048 0.038
No 10-2	800°C 30 min	41.5	0.584 2.02	—	—	—	—	—	—	100	—
No 11	800°C 30 min	—	—	④ inflexion	—	—	—	—	7.0	—	—

① Average grain diameter was determined after measuring of internal friction.

② There were no peaks in these specimen. Activation energy was determined by shift of the point of inflection.

③ It was assumed that activation energy was 80 kcal/mol in determining β -value.

④ It means point of inflection on internal friction-temperature curve.

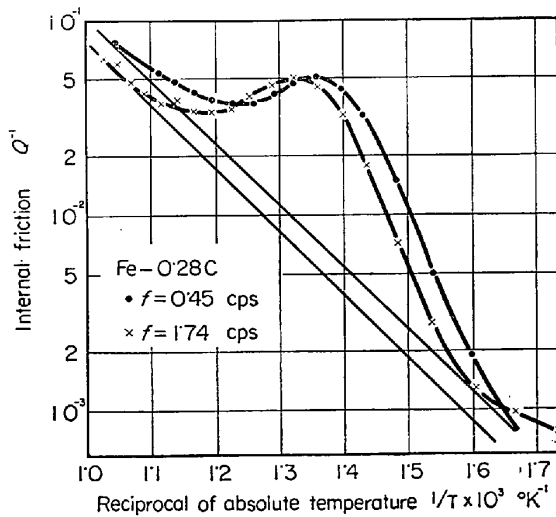


Fig. 15. The shift of internal friction curve of No 1 sample by change of measuring frequency.

$$Q = 2.3R(\log f_2 - \log f_1) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad \dots (1)$$

ここで、 f_1 および f_2 はそれぞれ測定振動数、 T_1 , T_2 はそれぞれ内部摩擦温度曲線上のピーク温度、 R はガス定数である。

No 1, No 8, No 10試料についての測定結果をFig. 15~Fig. 17に示す。ほかの試料に関する測定結果は省略

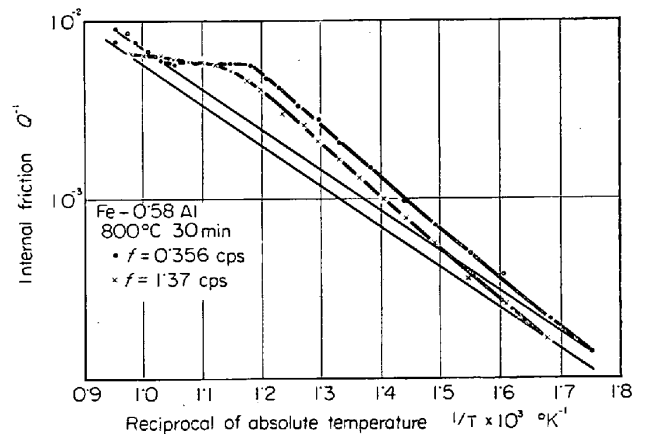


Fig. 16. The shift of internal friction curve of as-annealed No 8 sample by change of measuring frequency.

し、結果のみを Table 2 に示す。これらの図から2つの曲線は理論どおり、平行移動関係にあることがわかる。

Table 2 から、合金元素の影響についてはつぎのようにまとめられる。

(1) 侵入型と置換型元素では両者とも純鉄に比較して活性化エネルギーを増すが、とくに前者においてその作用がいちじるしい。

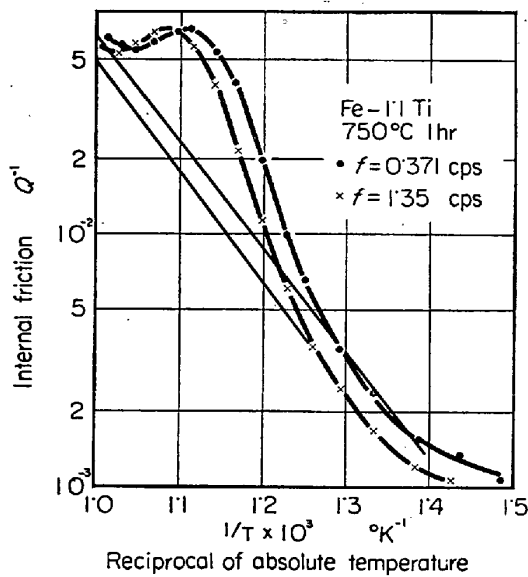


Fig. 17. The shift of internal friction curve of as-annealed No 10 sample by change of measuring frequency.

(2) 置換型元素では、大きさ因子の大なるほど、また同一元素では添加量の大なるほど活性化エネルギーを増す。

3.5 剛性率の温度変化におよぼす合金元素の影響

標準線型体における応力の緩和過程は、内部摩擦の温度依存曲線上にピークを惹起すると同時に、剛性率の低下をもたらす。剛性率の低下量を ΔM とし、内部摩擦ピークの高さを $Q^{-1}_{\max}$ とすると、両者間には次式が成立する。

$$\Delta M = 2Q^{-1}_{\max} \quad \dots\dots\dots (2)$$

当論文でとりあつかっている粒界内部摩擦は、単一緩和時間を有するのではなく、分布緩和時間を有している。このようなときには、上式は成立しないが、緩和時間の分布の程度のパラメータと $Q^{-1}_{\max}$ を知ることができれば、全緩和強度を算出できる。これを $\Delta I.F.$ とする。粒界内部摩擦が上記の仮定、すなわち、分布緩和時間を有する標準線型体モデルで記述できるならば、次式が成立しなければならない。

$$\Delta M = \Delta I.F. \quad \dots\dots\dots (3)$$

逆に上式が成立するか否かを知ることは、粒界内部摩擦の本質を知る上できわめて重要な情報を得ることとなる。

振動数の自乗から求めた剛性率の温度変化を Fig. 18 および Fig. 19 に示す。剛性率は粒界内部摩擦とは無関係に温度の上昇につれて低下する部分と、粒界内部摩擦のピークに対応する温度域において急激に減少する部分とが認められる。これを典型的に示すと Fig. 20 のよう

に表わすことができる。 $T \leq T'$ および $T \geq T''$ の温度域では剛性率は直線的に減少する。 $T' \leq T \leq T''$ の温度域は内部摩擦ピークの観察される温度域と一致しなければならない。この温度域で剛性率は異常低下を示し、その低下量 ΔM は図のごとく簡単に求める。

Fig. 18, Fig. 19 において内部摩擦ピークの温度を矢印で示している。これらの結果より剛性率の異常低下が予想どおり一応認められるものの、Fig. 20 に示したような典型的な経過を示していないこと、ならびに内部摩擦のピーク温度が剛性率の急減域の中央に位置していないことを指摘できる。さらに注目すべきことは、No. 5 試料のごとく、内部摩擦ピークが認められていないものについても剛性率の挙動はピークの存在する場合とほとんど同一であることである。これは剛性率の挙動が内部摩擦の場合のようにピークとバックグラウンド成分に明確に分離できないことを意味しているようにも思われる。この結果は標準線型モデルから予想されるところと矛盾している。この点についてはさらに 4.3.4 において考察する。

4. 考 察

4.1 冷間加工内部摩擦と粒界内部摩擦の類似性

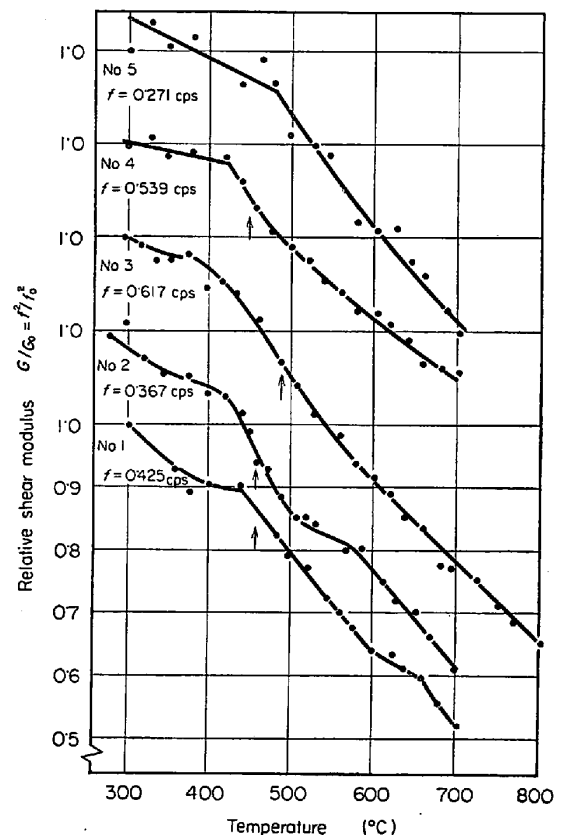


Fig. 18. Temperature dependence of relative shear modulus of No 1, 2, 3, 4 and 5 samples.

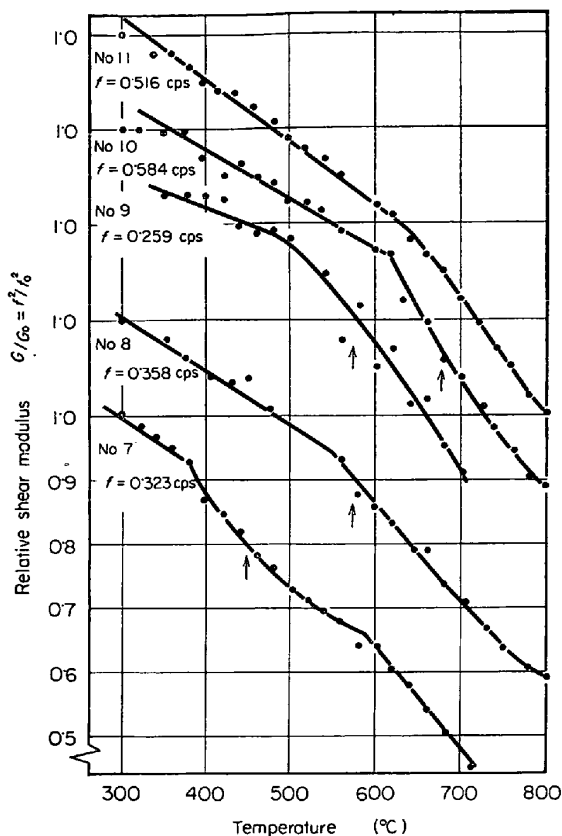


Fig. 19. Temperature dependence of relative shear modulus of No 7, 8, 9, 10 and 11 samples.

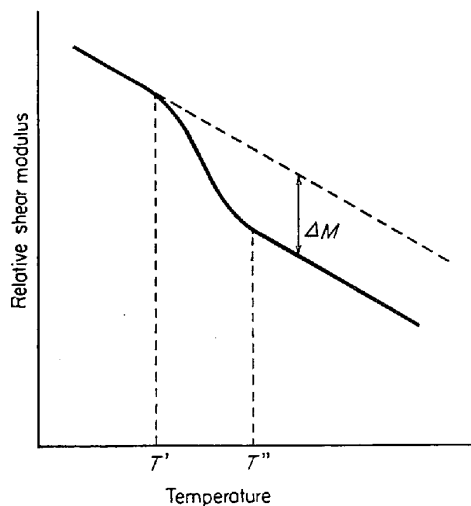


Fig. 20. Typical temperature dependence of relative shear modulus. (schematic)

今までに明らかにされている諸文献および当実験の結果から、加工状態と焼鈍状態の内部摩擦現象間につぎの類似点を指摘できる。

(1) 多くの純金属において、粒界ピークとバックグラウンド内部摩擦は分離して観察されるのではなく、粒界ピークは増大するバックグラウンドに重畳している。すなわち、粒界ピーク温度とバックグラウンドが増大を

始める温度との間には相関があると考えられる。

(2) 約 1 cps の振動数で内部摩擦を測定するとき、加工材の見かけのピーク温度と再結晶材の粒界ピーク温度はほぼ等しい。また、粒界ピーク温度が再結晶温度にほぼ等しいことも知られている。

(3) 合金元素添加の影響が、加工内部摩擦と粒界内部摩擦にたいしてきわめて似た形で表われる。

(4) 剛性率の温度上昇による異常低下量を比較すると、加工材では再結晶に伴う剛性率の上昇が認められるが、この点を除くと両者の挙動はきわめて似ている。

現在、結晶粒界内部摩擦と呼ばれている現象を粒界すべりによつて説明しようとする試みは大きな困難に直面している。これまで、再結晶材の粒界ピーク、バックグラウンド内部摩擦、および冷間加工材のバックグラウンド内部摩擦は相互に無関係な現象と考えられてきた。粒界すべりモデルの困難性、当論文で述べたこれら内部摩擦の類似性を考慮すると、従来の粒界すべりモデルを破棄し、これらの内部摩擦が本質的には同じ原因によると考えるのが妥当と思われる。

高温における内部摩擦の増大、剛性率の低下を生じるべき非弾性歪として、各種の転位構造が本質的な役割りを果たしていると考え、これらの現象はきわめて容易に理解される。転位構造による非弾性歪を惹起せしめる機構としてはつぎのものが考えられる。

- (1) Frank net-work 転位の節間張り出し
- (2) 亜粒界転位の (1) と同様な張り出し
- (3) 亜粒界転位の全体としての移動

このような転位構造は、未再結晶、再結晶のいずれの状態においても存在し、同じ非弾性歪を生じるから、その大きさに差異はあるとしても、加工状態、再結晶の両状態において相似た内部摩擦、剛性率効果を有すると考えられる。すなわち、MOTT⁵⁾ および FRIEDEL⁶⁾ によると、上記の過程で生じる付加歪は (1) に対しては次式で与えられる。

$$\delta\epsilon/\epsilon \simeq (1/6) N l^3 \dots\dots\dots (4)$$

ここで ϵ は弾性歪、 $\delta\epsilon$ は付加歪、 l は節間の転位の長さ、 N は単位体積中の節間の転位の本数である。

上式は転位の張り出しが応力に完全に釣合う位置まで実現されたときで、このためには転位は上昇運動を必要とする。上昇運動が不可能なときは、次式となる。

$$\delta\epsilon/\epsilon \simeq (1/20) N l^3 \dots\dots\dots (5)$$

(2) の亜粒界に対しては、それぞれ (4)、(5) 式に対応して次式で与えられる。

$$\delta\epsilon/\epsilon \simeq (1/6) N l^3 \simeq (1/6) (l/x) \dots\dots\dots (6)$$

$$\delta\epsilon/\epsilon \simeq (1/20) Nl^3 \simeq (1/20) (l/x) \dots\dots\dots (7)$$

ここで x は亜粒界中転位の間隔である。

(4), (5)式においては, $Nl^3 \simeq 1$ であるから剛性率の低下量 $-\delta\mu/\mu = \delta\epsilon/\epsilon \simeq 0.05 \sim 0.17$ となる。亜粒界転位においては $l/x > 1$ であるから, この値はさらに大きくなる。これらの値はほぼ実測値と一致する。さらに注目すべきことは, 上記の付加歪の大きさが転位密度によらないことである。すなわち, 加工状態でも再結晶状態でも同じ剛性率の低下量を与える。これも Fig. 9 の結果と一致する。ただし, 当実験では加工内部摩擦といつても, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ のゆつくりした加熱速度で温度をあげながら内部摩擦を測定しているので, 試料は当然回復やポリゴン化の現象を生じていることが期待されるのであり, (4)~(7)式の適用が妥当なのである。

この付加歪が内部摩擦ピークを与えるためには, 転位構造の運動が熱活性化過程によらなければならない。純金属の場合, 単なる節間転位の張り出しを考えるだけでは実測されている活性化エネルギーの大きさを説明できない。運動に対する適当な律速過程は, 上記の転位の上昇運動, 他の転位構造, 大傾角粒界との相互作用によつて与えられる: とくにこの現象は単結晶では観察されていないわけであるから, 結晶粒界が重要な役割を演じていることが考えられる。

以上, 加工内部摩擦と結晶粒界ピークの類似性を強調してきたが, 両者がまったく同一の現象というわけではない。内部摩擦を決定する因子として, 転位構造の種類, 転位密度, 節間距離, 結晶粒径などが考えられるが, 再結晶の前後においてこれらが大きく変化するのであるから, 両状態において相異を生じるのも当然である。

いままでの内部摩擦に関する文献中において, 光学あるいは電子顕微鏡によつて, 転位構造との対応を調べたものはほとんどない。今後はこの種の実験を行なうことが望ましい。

4.2 緩和時間が対数正規な分布を有すると仮定した内部摩擦データの解析

すでに述べたごとく粒界応力緩和過程は, 分布緩和時間を有する。緩和時間の分布状況を定量的に表現し, これに基づきこの現象の諸定数を定量的に決定することが望ましい。

Nowickら^{3,4)}は, 緩和時間が対数正規な分布にしたがうときの解析法を示した。ここでは彼らの方法によつてデータの整理を行なう。

応力と歪の間に次式が成立することを仮定する。

$$\epsilon = J^* \sigma \dots\dots\dots (8)$$

ここで J^* は複素コンプライアンスである。

$$J^* = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \dots\dots\dots (9)$$

ここで, ω は角振動数である。

このとき, 標準線型体モデルでは

$$J_1 = J_u + \delta J / (1 + \omega^2 \tau^2) \dots\dots\dots (10)$$

$$J_2 = \delta J \cdot \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \dots\dots\dots (11)$$

ただし, τ は緩和時間である。

このとき, 動的剛性率と内部摩擦は

$$G = 1/J_1(\omega) \dots\dots\dots (12)$$

$$Q^{-1} = J_2(\omega) / J_1(\omega) \dots\dots\dots (13)$$

で表わすことができる

ここで緩和時間の分布を考えるが, 全緩和強度 δJ を惹起する全過程のうち緩和時間が τ と $\tau + \delta\tau$ の間にある過程の緩和強度が $\delta J \phi(\ln \tau) \delta\tau$ で与えられるとする。このとき,

$$J_1(\omega) = J_u + \delta J \int_{-\infty}^{\infty} [\phi(\ln \tau) / (1 + \omega^2 \tau^2)] d(\ln \tau) \dots\dots\dots (14)$$

$$J_2(\omega) = \delta J \int_{-\infty}^{\infty} [\phi(\ln \tau) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)] d(\ln \tau) \dots\dots\dots (15)$$

$\phi(\ln \tau)$ は次の形を仮定する。

$$\phi(z) = (1/\beta\sqrt{\pi}) \exp[-(z/\beta)^2] \dots\dots\dots (16)$$

ただし, $z = \ln(\tau/\tau_m)$

さらに, 変数をつぎの形におきかえて最終的につぎの形を得る。

$$[J_1(x) - J_u] / \delta J = (1/\sqrt{\pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \cdot \frac{du}{1 + \exp[2(x + \beta u)]} \dots\dots\dots (17)$$

$$J_2(x) / \delta J = (1/2\sqrt{\pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \operatorname{sech}(x + \beta u) du \dots\dots\dots (18)$$

すなわち, 動的剛性率と内部摩擦は β と x の関数として与えられる。ただし, $x = \ln(\omega \tau_m)$, ここで τ_m は平均の緩和時間で平均の活性化エネルギーを Q_m で表わすと, $\tau_m = \tau_0 \exp(Q_m/RT)$ で与えられるから, 剛性率と内部摩擦は β と温度の関数として与えられる。 β のいくつかの値について標準曲線を作製しておけば, 実際のデータをこれと比較することによつて β 値を決定することができる。 β はその定義から明らかごとく確率関数の広がり程度をあらわし, β の小さいときほど緩和時間は平均値のまわりに集中的に存在することとなる。

内部摩擦を温度の関数と考えたときのピーク高さは分布緩和時間のために全緩和強度を与えない。平均緩和時間 τ_m を有する単一過程に換算したときの緩和強度 $A_{1.F.}$ は見かけの内部摩擦ピーク高さ β 値から次式によつて

算出される。

$$\Delta I.F. = Q_{\max}^{-1} [f_2(\beta) - Q_{\max}^{-1} f_1(\beta)] \quad \dots (19)$$

$$f_1(\beta) = (1/\sqrt{\pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \frac{du}{1 + \exp(2u\beta)}$$

$$f_2(\beta) = (1/2\sqrt{\pi}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u^2) \operatorname{sech}(\beta u) du$$

ここで $Q_{\max}^{-1}$ は内部摩擦ピーク高さである。

緩和強度は一方剛性率の低下量からも測定できる。Fig. 21~Fig. 23 に No 1, No 8, No 10 試料についての解析結果を示す。温度軸は温度そのものではなく他の尺度に変換してある。

すなわち、緩和時間 τ は、 $\tau = \tau_0 \exp(Q_m/RT)$ で与えられるから、 $x' = \log(\tau/\tau_m)$ であり、温度軸 x' は内部摩擦ピークの平均緩和時間 τ_m からの緩和時間のずれを τ_m で規格化したものを意味している。

また内部摩擦値もピーク高さによつて規格化してある。これらの図においてプロットされた点は実測値、実線が理論曲線である。両者はよく一致している。他試料についての図は省略したが、すべての場合においてこのような解析がよく一致することを示している。このようにして求めた β 値、内部摩擦より求めた緩和強度 $\Delta I.F.$ 、剛性率より求めた緩和強度 ΔM の値をまとめて Table 2 に示した。この表において特徴的なことを指摘すると：

(1) β 値は合金元素の添加によつて大きくなるが、その程度は合金元素の種類によつて異なる。Fe-C-Co系がもつとも大きく、Fe-Al系がこれにつぎ、Fe-Ti系が最小である。

(2) 内部摩擦から求めた緩和強度 $\Delta I.F.$ と剛性率の低下より求めた ΔM とはほぼ一致している。しかしなが

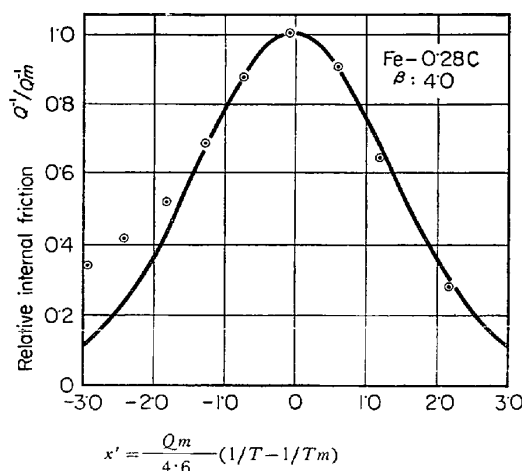


Fig. 21. The analysis of grain boundary internal friction of No 1 (Fe-0.28C) sample, when the relaxation time is assumed to be given by log-normal distribution.

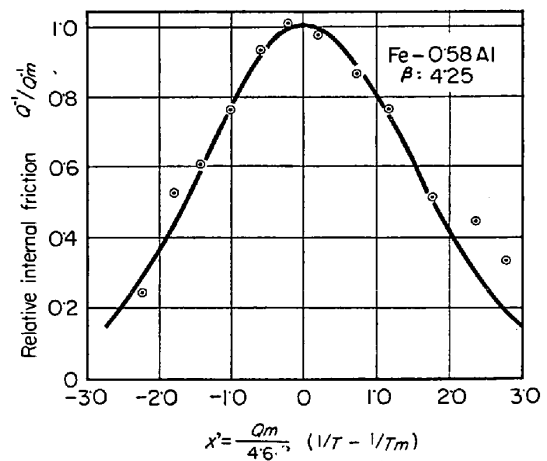


Fig. 22. The analysis of grain boundary internal friction of No 8 (Fe-0.58Al) sample, when the relaxation time is assumed to be given by log-normal distribution.

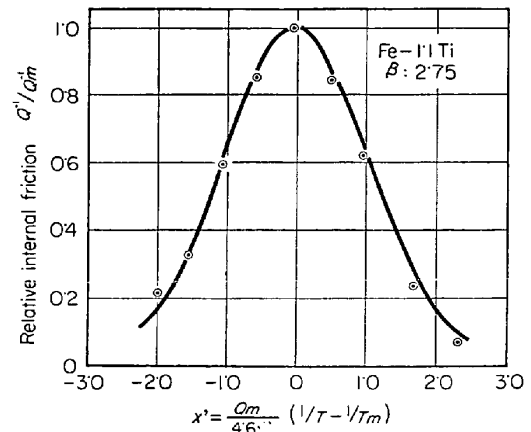


Fig. 23. The analysis of grain boundary internal friction of No 10 (Fe-1.1Ti) sample, when the relaxation time is assumed to be given by log-normal distribution.

ら数個の例外が認められる。No 4 と No 9 試料ではピークの高さはかなり低いにもかかわらず、 ΔM は予想されるほど小さくなつていない。とくに No 5 試料においては $Q^{-1}-T$ 曲線にはまったくピークが認められないにもかかわらず、剛性率の低下量はピークが認められている場合と同程度である。これは (3) 式と一致せず、標準線型体モデルと矛盾する。この点については後にさらに述べる。

(3) 平均結晶粒径と緩和強度 $\Delta I.F.$ の関係は予想されるように粒径が小さいほど $\Delta I.F.$ は増大している。

(4) 活性化エネルギーは、侵入型の C が存在するとき微量でもいちじるしく大きくなる。置換型元素の場合には大きさ因子の大きいほど、添加量の多いほど活性化エネルギーも大きい。

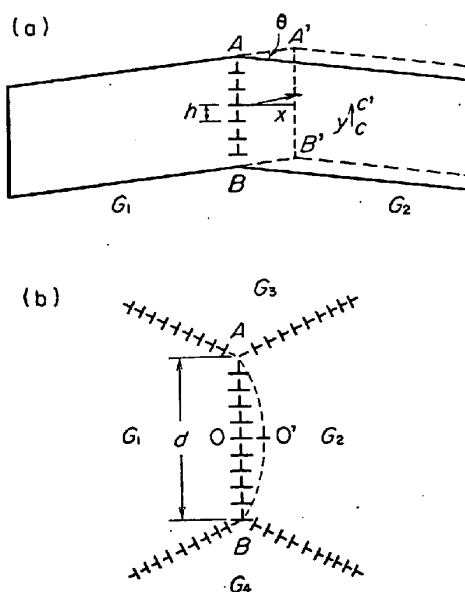


Fig. 24. The migration of the low angle tilt boundary under the applied stress.

4.3 結晶粒界すべりと粒界内部摩擦

4.1 において加工内部摩擦と粒界内部摩擦の類似性を指摘し、これより粒界ピークを諸種の転位構造と関連づけることを試みた。そこでは歪は、転位のすべりによつて生じると考えた。この原則は変わらないが、ここでは粒界すべりの観点から取り扱う。

4.3.1 亜粒界の移動と粒界すべり

Fig. 24 のように、1 個の単純な傾角亜粒界を有する双結晶を考える。単純という意味は、同じバーガスベクトルを有する平行な転位群より形成されていることである。外部応力が加えられると亜粒界は AB より $A'B'$ に移動し、歪を生じる。この歪は、見方を変えると粒界すべりと同じ効果をもつ。すなわち、このとき左側の粒 G_1 を固定して考えると、右側の粒 G_2 の重心は C から C' に移動する。移動距離の粒界 AB に平行な成分を y 、 A 、 B の移動距離を x とすると次式が成立する。

$$y = \theta x \quad (20)$$

ただし $\theta \approx 0$ であり、 θ は 2 個の結晶の方位差である。

この場合には双結晶であるから亜粒界 AB は自由に移動できる。しかし、結晶が多数の亜結晶粒から構成されているときは事情が異なってくる。Fig. 24 (b) に示すように、3 個の亜結晶粒が相接している亜粒界の三重点 A 、 B などが存在する。3 個の亜粒界中の転位はそれぞれ異なつたすべり面上にのつているから、三重点 A は転位のすべり運動のみでは分解することなしに移動できない。したがつて小さな応力の下では 3 重点は不動と考えることができる。外部応力の下では、亜粒界ははり出し

て $AO'B$ の形をとるだろう。このときの粒界すべり量は、亜粒界がはいった体積に比例すると考えたと式で与えられる。

$$y_1 = (2/3) \theta x_1 \quad (21)$$

このような亜粒界が移動したときの歪は、それを構成する転位のすべり面に平行なせん断歪として正しくは表現すべきであろうが、これまで粒界内部摩擦は粒界すべりによつて解釈されてきたので、ここでも粒界すべりに変換して考えるほうがこれまでの理論とも比較しやすいと考え、このようにしたのである。

亜結晶粒の平均直径を d とすると、この粒界すべりによるせん断歪はおおよそ次式で与えられる。

$$\epsilon_{an} \approx y_1 / d \quad (22)$$

外部応力下での亜粒界のはり出し距離 OO' をきめるには 2 個の因子を考えなければならない。

(1) はり出しによる転位の線エネルギーの増加

(2) G_1 、 G_2 の亜結晶粒が相対的にすべるとき、 G_3 、 G_4 による反発力

(1) によつて亜粒界の移動距離がきまるとするならば弾性歪よりはるかに大きな付加歪が生じることが示される。これは実際と合わない。したがつて (2) による結晶粒相互の干渉作用が支配的と考えられる。4.1 の議論は (1) の因子で歪がきまると考えている。したがつてここで考える亜粒界の場合は 4.1 の議論から除かねばならぬ。

この亜粒界のはり出しの過程が内部摩擦ピークを与える。しかし、このような亜粒界は移動がきわめて容易であるから、現実の粒界内部摩擦のような高温にはピークを生じないであろう。この矛盾を解決するために、(b) 図のごとき単純な亜粒界に他のバーガスベクトルとすべり面をもつ他の一組の転位群を導入する。すなわち、転位網状の亜粒界を考える。このような亜粒界は転位のすべりだけでは動きえない。このような意味で第 2 の転位群をピン止め転位と呼ぶことにする。亜粒界が動くためにはピン止め転位が上昇運動をしなければならない。すなわち、上昇運動の速度が亜粒界の移動速度を律速する。転位間隔が十分大きいときは、上昇過程の活性化エネルギーは体積自己拡散のそれに一致する。それに対して転位間隔が小さくなると転位による短絡拡散、すなわち亜粒界に沿つての拡散が過程を律速するようになるであろう。すなわちこの過程の活性化エネルギーは体積自己拡散の値と粒界自己拡散の値の間のある値となることが期待される。

4.3.2 大傾角粒界への拡張

BRANDON ら⁷⁸⁾によると大傾角粒界を次の 2 種に分類することができる。

(A) 格子点整合粒界

(B) (A)以外の乱れた原子配列を有する粒界

(A) の粒界では、整合格子点の密度をきめると2つの結晶粒の方位差も完全にきまる。この特定な方位からはずれているときは、粒界に亜粒界転位と同様な転位網を導入することによって任意の方位差を作ることができる。すなわち、ある種の大傾角粒界は原子の整合性の比較的よい格子点整合粒界に亜粒界を重ね合わせたものと考えうる。

このような粒界が移動するときはその中に含まれる亜粒界転位も移動する。亜粒界転位網が大傾角粒界（とくに格子点整合粒界）に含まれているときにも4.3.1と同じ機構で粒界すべりを生じると考える。すなわち、(21)式が成立する。ただし、このとき θ は2つの粒の方位差でなく転位群によって作られている方位差を指す。

BRANDON⁹⁾によると(A)の形の粒界に亜粒界転位網を導入することによって全方位差の42%を実現できる。いいかえると、実際の粒界の42%はこの種の粒界と考えることができる。これに反してランダムな粒界は移動しても付加歪を伴わない。すなわち、内部摩擦現象に関与しているのは特定の粒界のみである。

このときは粒界移動が律速過程となるから活性化エネルギーは粒界移動の、したがって粒界自己拡散の活性化エネルギーになるであろう。4.3.1と4.3.2では亜粒界と大傾角粒界に分けて考えたが、実際の多結晶では方位差は連続的に変化しているから、両者間に区別をもうけることは無意味である。しかし、粒界内部摩擦にもつとも強く関与する粒界が亜粒界に近いものであるか、大傾角粒界に近いものであるかによって実測される活性化エネルギーも、体積自己拡散のそれに等しくなるかまた粒界自己拡散のそれに等しくなるのである。実際観測されている活性化エネルギーはこれら両者のその中間にあることが見い出されている⁹⁾。

4.3.3 粒界ピーク温度

以上の考え方にそつて鉄の粒界ピーク温度を計算する。このためにまず必要な粒界すべり量を計算し、つぎに実際の測定条件より必要なすべり速度を計算し、これを(21)式を用いて粒界移動速度に換算する。粒界移動速度は、GORDON および VANDERMEER¹⁰⁾ によつて理論式が与えられているので必要な粒界移動速度を与える温度、すなわちピーク温度を計算できる。

緩和強度は弾性歪と非弾性歪の比によつて与えられる。

$$\Delta \approx \varepsilon_{an} / \varepsilon \quad (23)$$

ε_{an} すなわち、粒界すべり量を理論的に算出できるこ

とが望ましいが、4.3.1で述べたように隣接粒よりの反発力によつて粒界すべり量がきまる場合、正確な計算は困難である。ここでは実験式を利用する。

実験によれば緩和強度は、平均粒径がある値以下の細粒のときは粒度によらず一定、それより大であるときは平均粒径に逆比例する。すなわち、

$$\Delta = \text{const} = \Delta_0 \quad D \leq D_0 \quad (24)$$

$$\Delta = k/D \quad D > D_0 \quad (25)$$

粒界移動量 x_1 は (21), (22), (23), (24) 式より

$$x_1 \approx 3\Delta_0 D \varepsilon / 2\theta \quad (26)$$

と表わされる。

粒界ピーク温度において、粒界は上式によつて与えられる量だけ移動しなければならないから、粒界移動速度は測定振動数を f cps として

$$V_1 \approx x_1 f = 3\Delta_0 D \varepsilon f / 2\theta \quad (27)$$

と表わすことができる。

GORDON および VANDERMEER¹⁰⁾ によれば粒界移動速度は、つぎの式で与えられる。

$$V = (D^{GB} / \lambda) (z / RT) \quad (28)$$

ここで、 λ : 粒界の幅、 z : 粒界移動の1モル当たりの駆動エネルギー、 $D^{GB} = D_0^{GB} \exp(-Q_{GB}/RT)$: 粒界の自己拡散定数、 Q_{GB} : 粒界自己拡散の活性化エネルギー

である。

鉄の粒界拡散定数は、GUIRDENQ および LACOMBE¹¹⁾ によつてつぎのように測定されている。

$$D^{GB} \lambda = 2.5 \times 10^{-7} \exp(-41700/RT) \quad (29)$$

駆動エネルギーについては大傾角粒界中の亜粒界転位に外部応力が直接働くとするとき次式となる。

$$Z = nb\sigma V = \theta\sigma V \quad (30)$$

ここで、 V はモル体積、 n は単位面積中の亜粒界転位数である。

(28), (29), (30) より粒界移動速度は

$$v = 2.5 \times 10^{-7} (\theta\sigma V / \lambda^2 RT) \exp(-41700/RT) \quad (31)$$

になり、

(27), (31) 式を等しいとおくと

$$(1/RT) \exp(-41700/RT) = (3D\Delta_0 f \lambda^2 / \mu\theta^2 V) \times 10^6 \quad (32)$$

になる。ここで μ は剛性率である。

各パラメータに以下の適当な値を代入してピーク温度を求めると、

$$D = 20\mu = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}, \quad \Delta_0 = 0.1, \quad f = 1 \text{ cps}, \quad \lambda = b = 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad \mu = 8 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2, \quad V = 7 \text{ cm}^3, \quad \theta = 10^{-1}$$

となる。

このとき、

$$\begin{aligned} \text{粒界移動量} & \quad x_1 = 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ \text{粒界移動速度} & \quad V_1 = 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm/sec} \quad \dots (33) \\ \text{粒界すべり量} & \quad y_1 = 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ \text{粒界ピーク温度} & \quad T_P = 479^\circ\text{C} \end{aligned}$$

になる。

須藤¹²⁾によると実測値は、 $700^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 焼鈍材において、 $f = 1 \text{ cps}$ で $T_P = 476^\circ\text{C}$ となる。LEAK¹³⁾によると、 $D = 34 \mu$, $f = 1 \text{ cps}$ で $T_P = 458^\circ\text{C}$ となる。計算値と実測値はよく一致していると考えられる。

上記の計算で注意しなければならないことが 2 つある。第 1 には θ の値をどうとるべきかということである。亜粒界が亜粒界としての性質をもつのは通常 $\theta \leq 15^\circ = 0.26$ と考えられている。ここでは一応 $\theta = 0.1$ とした。第 2 に LACOMBE らによる粒界拡散定数の測定値はランダム粒界について求められたものと考えられるが、ここで考えている粒界は特殊な粒界であるから、上記の値をそのまま用いてよいか疑問を生じる。鉄の場合は、粒界拡散の活性化エネルギーと粒界ピークの活性化エネルギーは実験的にもほぼ等しいから問題ないと考えられる。しかし、一般的には、(32)式よりピーク温度を計算するときは、粒界拡散より粒界内部摩擦の活性化エネルギーを用いるべきであろう。

4.3.4 そのほかモデルから予想されること

4.2.3 で計算より求めたピーク温度が実測値とほぼ一致することを示したが、そのほかにもモデルから予想されることを示す。

(1) 内部摩擦ピーク温度が再結晶温度とほぼ等しいことについて。

再結晶時の粒界の移動速度を評価してみる。純鉄の再結晶は VENTURELLO ら¹⁴⁾によれば、 457°C においては、 200 min の焼鈍で約 80% に達している。平均粒径を 20μ とすると、

$$V_r = 2 \times 10^{-3} / 1.2 \times 10^4 = 1.7 \times 10^{-7} \text{ cm/sec} \quad \dots (34)$$

再結晶駆動エネルギーは

$$Z_r = (\mu b^2 / 2) A V \quad \dots (35)$$

である。ここで A は転位密度である。再結晶時と粒界内部摩擦時での粒界移動速度の比をとると、両者がともに (28) 式の形で表わされるとして

$$V_r / V = Z_r / Z \exp [-(Q/R)(1/T - 1/T_r)] \quad \dots (36)$$

になる。

1 cps の振動数での粒界ピーク温度における粒界移動速度と、 200 min で再結晶が完了するときの粒界移動

速度の比は、(33), (34)式より

$$V_r / V \approx 1$$

になり駆動エネルギーは、(30), (35)式より

$$Z_r / Z = b^2 A / 2 \varepsilon \theta \approx 0.6$$

ただし、 $A = 10^{10} / \text{cm}^2$, $\varepsilon = 5 \times 10^{-5}$, $\theta = 0.1$ である。

すなわち、(36)式において速度、駆動エネルギーの項はほぼ等しいから、当然両者の温度も等しくなることが期待される。

(2) 結晶粒度の影響

粒界すべりを抑止する力は結晶粒相互の干渉から生じる。平均結晶粒径が試料の厚みあるいは径の数分の 1 程度になるとこの干渉による力は減少を始め、粒径が試料の厚み程度になると完全に消失する。内部摩擦ピーク高さは平均粒径が試料の厚みに応じるある値以下では一定となり、この値を越えると減少を始め、試料の厚み程度の平均粒径でゼロとなることが期待される。これに対して剛性率の低下量は、粒界すべりそのものは消失するわけではないから不変であると考えられる。

平均粒径が試料の厚みより大きなときにも、より小さな亜結晶が含まれているならやはり内部摩擦ピークを生じるべきである。ただしこのときの活性化エネルギーはすでに述べたごとくより高いことが期待されるからピーク温度も高くなる。今まで観察されている第 2 ピークはこのようにして現われると考えることができる。

(3) 合金元素添加の影響について

粒界の移動過程は、GORDON ら¹⁰⁾によれば不純物量がある値より少ないときには溶媒原子の粒界拡散が律速し、ある値より多いときには溶質原子の粒界拡散が律速する。これに対応して、ある純度以上においては溶媒ピークが、合金元素がある量より多いときには溶質ピークが期待される。合金元素量を連続的に増したとき、溶媒ピークから溶質ピークへの遷移が連続的に行なわれず、溶質ピークが高温に新しく生じるように見えるのはつぎのように考えられる。

合金元素量が中間の段階では、ある粒界には合金元素が多量に富化されるが、他の粒界ではほとんど富化が行なわれない状態を生じる。このため緩和時間の分布の広がり大きくなるのが期待される。内部摩擦ピークもこのとき半値幅が大きくなつて、見かけ上ピークが消滅したようになる。すなわち、全緩和強度は減少しないが、見かけの内部摩擦ピークは消失する。これに対し剛性率の低下は常に各素過程の積分として表われるから、全低下量は分布時間の広がりによつては影響されない。これは Table 2 の結果と一致する。

(4) 活性化エネルギー

さきに述べたように、体積自己拡散と粒界自己拡散の活性化エネルギーの値の中間に位置することが期待される。現象に関与する粒界の性質に敏感である。

(5) 歪依存性

(32)式が示しているように、内部摩擦ピーク温度は測定応力には依存しない。

(6) 加工内部摩擦に対しても、この機構を適用する。

以上述べたように、粒界内部摩擦と呼ばれている現象の基本的性質をほぼ説明できるように思われる。

5. 結 言

冷間加工内部摩擦と剛性率の温度変化が焼鈍材のそれら（いわゆる粒界内部摩擦）と似ていることを指摘し、これらを転位構造に関連づけて解釈することが妥当であることを示した。

結晶粒界内部摩擦に対する合金元素の影響をピーク温度、ピーク半値幅、緩和強度、活性化エネルギーなどについて調べ、合金元素の大きさ因子によってこれらの性質が系統的に変化することを見出した。また実験結果を説明するために、従来の粒界すべり機構にかわつて粒界移動によるモデルを提案し、これにしたがつてピーク温度を計算し実測値とよい一致を得た。この粒界移動モデルは、大傾角粒界の格子点整合モデルに基づいており内部摩擦現象の再結晶との関係、平均粒径の影響、溶質ピークの性質、活性化エネルギーなどについて妥当な解釈を与える。

粒界内部摩擦は、本質的には標準線型体モデルにしたがう。ただし、緩和時間はある分布を有するもので、純金属および合金元素が多量に含まれるときには、緩和時間は対数正規な分布を有するが、中間の合金量添加の場合には緩和時間の分布の広がり非常に大きくなり、見かけ上内部摩擦ピークを示さなくなる。

文 献

- 1) T. S. Kê: J. Appl. Phys., 21 (1950) 5, p. 414
- 2) J. N. CORDEA and J. W. SPRETNAC: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) 12, p. 1685
- 3) A. S. NOWICK and B. S. BERRY: IBM Journal, 10 (1961), p. 297
- 4) A. S. NOWICK and B. S. BERRY: IBM Journal, 10 (1961), p. 312
- 5) N. F. MOTT: Phil. Mag., 43 (1952), p. 1151
- 6) J. FRIEDEL: Dislocations, (1964), p. 234 (Pergamon Press)
- 7) D. G. BRANDON, B. RALPH, S. RANGANATHAN and M. S. WALD: Acta Met., 12 (1964) 7, p. 813
- 8) D. G. BRANDON: Acta Met., 14 (1966) 11, p. 1479
- 9) 門間改三, 須藤一, 今井徹: 日本金属学会報, 4 (1965), p. 319
- 10) P. GORDON and R. A. VANDERMEER: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962) 10, p. 917
- 11) P. GUIRDENQ and P. LACOMBE: Acta Met., 13 (1965) 1, p. 51
- 12) 須藤一: 学振 133 委資料
- 13) G. M. LEAK: Proc. Phys. Soc., 78 (1961), p. 1520
- 14) G. VENTURELLO, C. ANTONIONE and F. BONACCORSO: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963) 12, p. 1433
- 15) C. ZENER: Phys. Rev., 60 (1941), p. 906
- 16) T. S. Kê: Phys. Rev., 71 (1947), p. 533
- 17) L. ROTHERHAM and S. PEARSON: Trans. AIME, 206 (1956), p. 881
- 18) W. KÖSTER, L. BANGERT and W. LANZ: Z. Metallk., 46 (1955), p. 48
- 19) K. J. MARSH: Acta Met., 2 (1954), p. 530
- 20) S. WEINIG and E. S. MACHLIN: J. Metals, 9 (1957), p. 32
- 21) T. S. Kê: J. Appl. Phys., 20 (1949), p. 274
- 22) K. BUNGARDT and H. PREISENDANZ: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 241
- 23) W. J. BRATINA and W. C. WINEGARD: J. Metals, 8 (1956), p. 186
- 24) S. PEARSON and L. ROTHERHAM: J. Metals, 8 (1956), p. 894
- 25) D. R. MASH and L. D. HALL: J. Metals, 5 (1953), p. 937
- 26) Y. L. YOUSEF and R. KAMEL: J. Appl. Phys., 25 (1954), p. 1064
- 27) L. ROTHERHAM, A. D. N. SMITH and G. B. GREENOUGH: J. Inst. Metals, 79 (1951), p. 439
- 28) J. WINTER and S. WEINIG: Trans. AIME, 215 (1959), p. 74
- 29) G. M. LEAK: Proc. Phys. Soc., 78 (1961), p. 1529