

技術報告

純金属の高温硬さと硬さクリープ特性

岡田 厚正*・山本 恭永*²・依田 連平*

Hot-hardness and Indentation Creep Characteristics of Pure Metals

Atsumasa OKADA, Yasuhisa YAMAMOTO and Renpei YODA

Synopsis:

In this study, eighteen kinds of polycrystalline pure metals were provided to investigate the hot-hardness and the indentation creep characteristics at elevated temperatures.

The inflection temperatures where the hot-hardness started to decrease quickly with increasing temperature were observed in the range from 0.35 to 0.68 T_m (where T_m was melting point on the absolute scale), and were calculated as 0.49 T_m on the average.

However, in some semi-conductor metals such as Si or Ge, the second inflection temperature appeared.

The slope of the plot of $\log HV - \log t$ (t was indentation creep time in sec.) which was defined as "indentation creep rate" was the largest in Mo and the smallest in Si at 0.60 T_m . There was a tendency for the indentation creep rate to increase linearly with increasing homologous temperature, and the slope of the line was the largest in bcc and it became smaller with fcc and cph systems.

On the other hand, in the case of semiconductors the indentation creep rate decreased with increasing temperature up to the second inflection temperature.

The activation energies of pure metals calculated from the indentation creep were close to those for self-diffusion.

Key words: pure iron; nonferrous metal; semi-conductor metal; hot-hardness; indentation creep; mechanical testing; activation energy.

1. 緒 言

材料の高温物性をしらべる方法の一つに高温硬さ試験法があり、少量の試験片によつて最も容易に材質評価ができることは古くから知られている。

この試験法は金属から非金属に至るまで硬さが広範囲にわたつて異なるほとんどすべての材料の硬さ測定に適用できる。また試験結果は、測定温度 (TK) と試料の溶融温度または溶融開始温度 ($T_m K$) との比である等価温度 (Homologous temperature T/T_m) を用いれば、溶融点の違うすべての材料の硬さを同一のスケールのもとに容易に比較できるが、数多くの材料の高温硬さを同じスケールにおいて比較するこのような試みは現在までまだ行われていない。また、ある温度以上の高温においては荷重保持時間の増加とともに硬さの低下するいわゆる硬さクリープという高温硬さ特有の現象を生じるが、硬さクリープは 30~60 min の短時間試験であるから、試験時間が数 100 h から 10 000 h を超える一般の高温

引張りクリープ試験の結果とは直ちに比較できないものと考えられ、硬さクリープに着目して材料の高温特性を評価しようとする研究はあまり見あたらない。

しかし、硬さクリープは圧縮クリープに類するものであつて、荷重の増加や数 10 h にもおよぶ長時間試験はかえつて好ましくない因子を導入することになり、むしろ短時間にて有効に高温特性に関する情報を得られるものと考えられる。

そこで本研究においては数多くの金属材料に高温硬さ試験を適用して高温硬さや硬さクリープを求め、硬さクリープ速度には結晶構造依存性があり、また硬さクリープ速度から算出した活性化エネルギーと一般の自己拡散の活性化エネルギーとの間には相関があるなどのことを明らかにし、硬さ値から見た各種材料の耐熱性の評価や、長時間引張りクリープとの対比などの可能性を見出したので、本報告ではまず各種純金属についての結果をのべることとした。

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 8 月 18 日受付 (Received Aug. 18, 1986)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology)

2. 実験方法

この研究に用いた 18 種類の純金属試料は、Table 1 に示す 8 系列の結晶構造すなわち体心立方 (bcc) 面心立方 (fcc) 最密六方 (cph) 斜方六面体 (rh) 体心正方 (bct) 面心正方 (fct) 六方 (h) 及びダイヤモンド立方 (dc) のいずれかに属する多結晶体である。試料はいずれも市販の純金属より採取し、適温で焼なましたのち、 $5 \times 5 \times 10$ mm の試験片に切り出し、硬さ測定面にはバフ仕上げを施した。試験片には 0.3 mm 径のアルメルクロメル熱電対をスポット溶接または機械的に固定し、 9×10^{-5} Torr 以下の真空中にてマイクロビッカース高温硬さ計のタングステン発熱素子により加熱し、常温から 1000°C までの間の各温度にて硬さ測定を行った。この場合高温において炭素と反応しやすい金属にダイヤモンド圧子を使用することは避けなければならない。たとえば純鉄試料は 900°C 以上にて圧子の先端を浸食し、著者らも高真空下の純鉄が 600°C においてダイヤモンド圧子を損傷することを経験している¹⁾。ところがこれに対してサファイヤ (Al_2O_3) は $1650 \sim 1700^\circ\text{C}$ まで使用できる最適の圧子材料であり、高温酸化やほとんどの試料との反応もおこらず、しかも熱伝導率がダイヤモンドの約 $1/5$ という低い値をもつていて、圧子を通つての外部への熱損失が小さくなり、一定時間の高温保持を必要とする硬さクリープ試験の測定精度が高められる。そこで本研究においては全体が人造サファイア製の圧子を使用することとした。

Table 1. Pure metals used.

Samples	Crystal structure	Purity (%)	Melting point ($^\circ\text{C}$)
Mo	bcc (fcc $> 912^\circ\text{C}$)	99.8	2610
Cr		99.2	1875
Fe		99.7	1537
Co	(cph $< 417^\circ\text{C}$)	99.99	1495
Ni		99.97	1453
Cu	fcc	99.9	1083
Al		99.999	660
Pb		99.9999	327
Ti	(bcc $> 880^\circ\text{C}$) cph	99.5	1668
Zn		99.5	420
Cd		99.9999	327
Sb	rh	99.9999	631
Bi		99.99	271
Sn	bct (dc $< 13.2^\circ\text{C}$)	99.9999	231
In	fct	99.999	156
Te	h	99.99	450
Si	dc	99.9999	1410
Ge		99.9999	937

bcc : Body-centered cubic
bct : Body-centered tetragonal
fcc : Face-centered cubic
fct : Face-centered tetragonal

cph : Cross-packed hexagonal
rh : Rhombo hexagonal
dc : Diamond cubic
h : Hexagonal

試料は所定の温度に達してから 300 s 保持し、さらに試験面にサファイヤ圧子を 300 s 間密着させて予熱し、試験中の温度変動幅を約 $\pm 2^\circ\text{C}$ に抑えた。低融点金属の場合には氷やドライアイス・メチルアルコールまたは液体窒素などを用いて最低 -180°C の低温まで冷却し、ビッカース硬さ試験機にて低温硬さを測定した。この場合、硬さの測定荷重は 100 gf、荷重保持時間は 30 s に一定とした。

硬さクリープ測定においては高温硬さ曲線上に生ずる屈曲点 (Inflection point) 以上の 2 ないし 5 水準の温度に試料を保持し、100 gf の荷重を 30, 60, 300, 900, 1800 s の各時間保持して硬さの時間変化をしらべた。

3. 実験結果

3.1 高温硬さ

各純金属の加熱温度と高温硬さとの関係を求め、Cu より高融点の金属群 7 種類、Al より低融点の金属群 9 種類、Si のような半導体金属群 2 種類の 3 グループにわけて図示したところ、Fig. 1~3 のとおりいずれの金属も温度とともに硬さが減少しある温度を超えると屈曲点を生じて硬さが急減した。高温硬さ挙動のこのような特徴はすでに多くの純金属について示されており^{1)~6)}、屈曲点より低い温度域では主としてすべり変形が、また高温度域では拡散に支配される高温変形がおこるものと考えてよい。これらの純金属試料は融点が広範囲にわたって異なるので、同一のスケール上にて高温硬さを比較するため、前述の等価温度 (T/T_m) を用いて Fig. 4

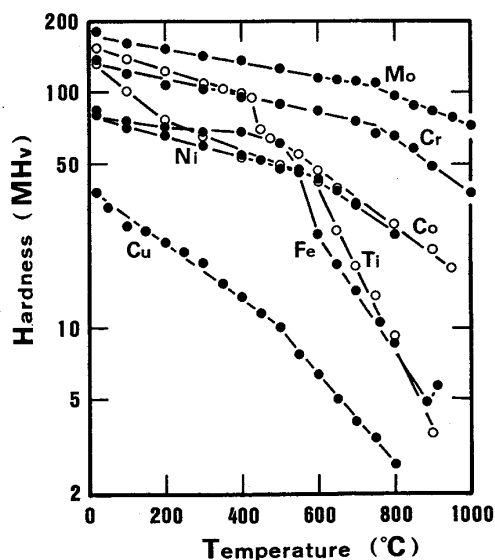


Fig. 1. Hot-hardness of several higher temperature melting pure metals at elevated temperatures.

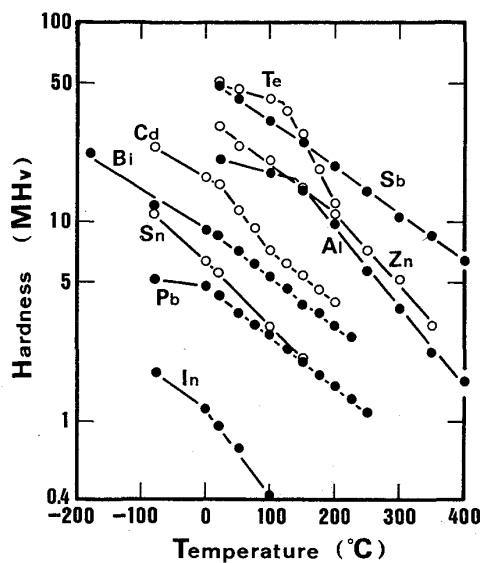


Fig. 2. Hot-hardness of several lower temperature melting pure metals at elevated temperatures.

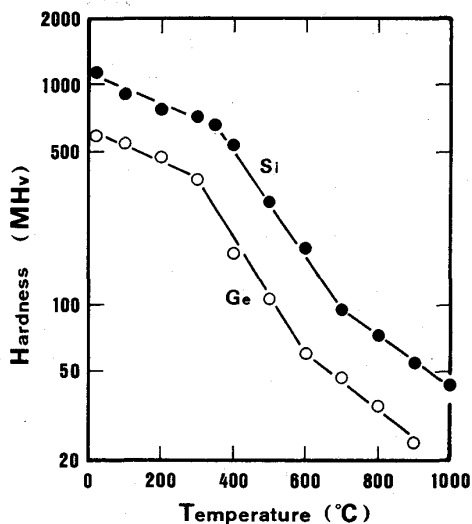


Fig. 3. Hot-hardness of semi-conductor metals at elevated temperatures.

に代表的金属試料の高温硬さ曲線を表した。曲線群はいずれも同図中にまとまって示され、屈曲点の等価温度はほぼ $0.4 \sim 0.5 T_m$ 前後に、また半導体金属 Si, Ge は第2屈曲点が $0.6 \sim 0.7 T_m$ 付近にあらわれた。一般に屈曲点温度は試料の純度、試験法、圧子の種類などによって変動し、純度が低下すると屈曲点は高温側へ、圧子の熱伝導率が大きいと熱損失が大きくなり屈曲点は高温側へ移動しやすい。Cu の場合は鋼球圧子を用いた LUDWIK⁷⁾ の古い文献値では $0.5 T_m$ に対して本実験値は $0.42 T_m$ となり、Al の場合にも文献値は $0.53 T_m$ 、本実験値は $0.44 T_m$ といずれも低値を得ている。

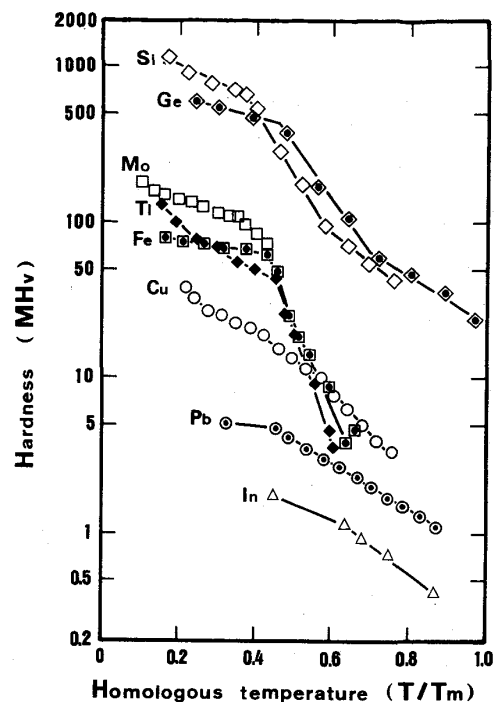


Fig. 4. Hot-hardness of several pure metals vs. homologous temperature.

Fig. 1 において Fe はいつたん低下した曲線が 400°C 付近でわずかに再上昇し、Ti は低温側にもう一つの屈曲点が見える。すべり変形が主役をなす低温側において、Fe 中の C や N などの不純物は歪み時効硬化による青熱硬さ (Blue-hardness) 現象を起こし、温度上昇による硬さ変化の停滞や上昇を生じることがあるが、本研究試料として用いた Fe や Ti 中には若干の不純物が含まれ、屈曲点に影響しているものと見られる。また Fe の硬さ曲線が 900°C 以上で上昇しているのは、 910°C での $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によるものである。

3.2 硬さクリープ

純金属の高温硬さ測定にあたり、屈曲点以下の温度においては荷重の保持時間を長くしても硬さに変化は生じなかったが、屈曲点以上の温度においては荷重保持時間の増加とともに高温硬さは低下し、Fig. 5 の関係が得られた。Fig. 5a は融点の高い金属について、Fig. 5b は低融点側の金属についての結果を示しているが、荷重保持時間の増加とともに硬さが直線的に低下するクリープ現象はいずれの試料にも認められた。他の純金属試料の場合にも同様の直線関係が成り立つたが、Pb, Bi, In などは室温でも硬さクリープ現象を示した。

硬さクリープに対する荷重の影響を見るために室温の Pb に 50 gf から 1000 gf までの範囲にて荷重をかえ、30s から 13 h までの硬さクリープ試験を行つたところ、

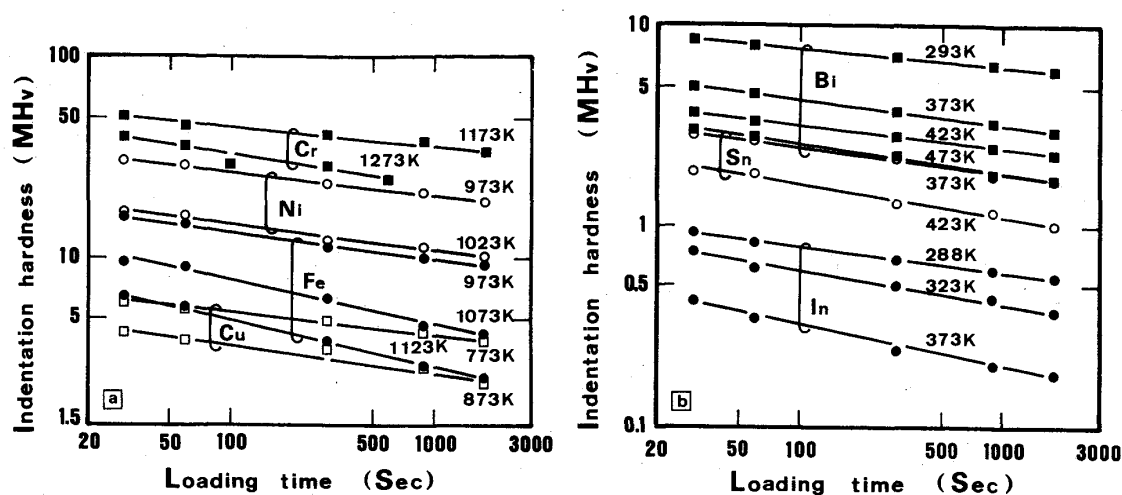


Fig. 5. Indentation hardness for several metals at various temperature vs. loading time.

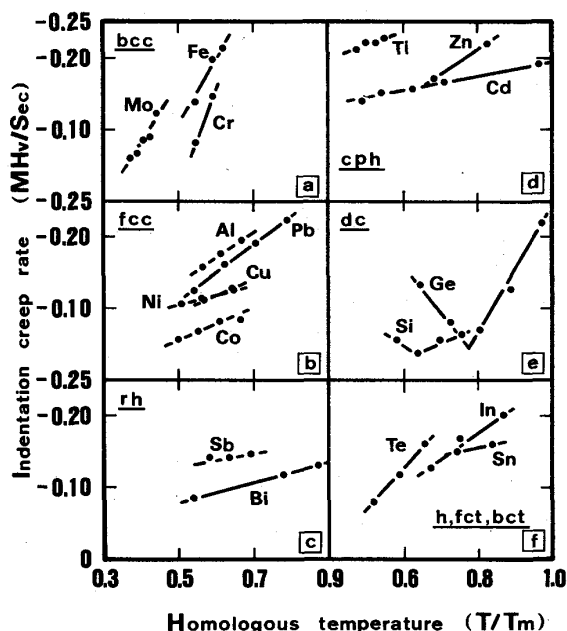


Fig. 6. Indentation creep rate for several orystal systems of metals vs. homologous temperature.

硬さクリープ曲線に対する荷重の影響はなかった。

Fig. 5 における硬さクリープ直線の傾斜は、試料や試験温度によって若干の差異が見られる。そこで単位時間内における硬さ変化の割合をここでは“硬さクリープ速度” (Indentation creep rate) と定義し、各試料の等価温度と硬さクリープ速度との関係をしらべたところ、Fig. 6 のように試料の結晶構造によってその傾向を異にすることがわかった。たとえば bcc 構造の金属試料については Fig. 6a に、また fcc 構造のものは Fig. 6b にまとめてあるが、等価温度と硬さクリープ速度 (HV/s) との関係線図の勾配が、結晶構造ごとに異なつてあらわ

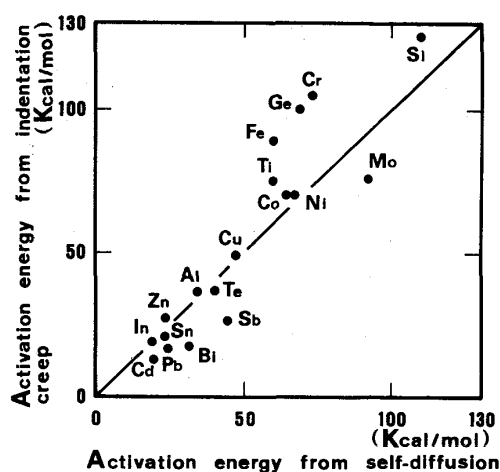


Fig. 7. Activation energies from indentation hardness and self-diffusion.

Table 2. Indentation creep rate at $0.60 T_m$ (HV/s).

Metal	Rate	Metal	Rate
Mo	0.27	Sn, Te	0.13
Ti	0.21	Ni, Cu, Sb	0.12
Fe	0.20	Bi	0.09
Al	0.17	In	0.08
Cd	0.16	Co	0.07
Cr, Pb, Ge	0.15	Si	0.05
Zn	0.14		

された。dc 半導体金属の Si と Ge は他の金属とは異なり、Fig. 6e のように第 2 屈曲点までは負の相関を有している。Fig. 6 より各純金属の $0.60 T_m$ における硬さクリープ速度を外挿値も含めて求めたところ Table 2 の数値が得られた。つぎにこれらの硬さクリープ直線群を用いて各純金属の硬さクリープ変形の活性化エネルギーを Cross-cut 法により求め、それぞれの金属の自己拡散の活性化エネルギー値と対比させたところ、Fig.

7 のとおり多少のばらつきはあるが両者の値がほぼ一致していることがわかった。

4. 考 察

4.1 屈曲点における高温硬さ

各金属の溶融点絶対温度の逆数と屈曲点の硬さとの関係は、Fig. 8 に示したように屈曲点硬さは溶融点温度と直線関係にあり、低硬さ側の直線上には、配位数 12 の fcc 金属と配位数 8 の bcc 金属が集まり、配位数の低い dc, h, bct, fct 金属は高硬さ側の直線上に集まった。なお屈曲点が 2 か所にあらわれる dc の場合、図中には第 1 屈曲点の硬さを示したが、第 2 屈曲点の硬さ値は低硬さ側の直線に近くなった。LARSON-BADSE⁸⁾ は純金属の高温硬さに関する文献値から $0.25 T_m$ と $0.55 T_m$ の 2 か所にて屈曲する曲線を描き、純金属の溶融点に対し低温、中温、高温、さらに自己拡散の順に高くなる互いに平行な見かけの活性化エネルギー値を得ている。本研究に用いた高純度の Si と Ge のような半導体においては、低温域では価電子帯から伝導帯への電子の直接励起はほとんど起こらないが、高温になると十分な熱エネルギーのために大量の電子が励起されるが、このような遷移過程において第 2 の屈曲点があらわれるものと推察される。

すでに PETTY ら⁹⁾ も各種純金属の高温硬さと熱膨張係数や弾性係数などの物理的性質との関係を示しているが、高温硬さがこれらの物性変化によく対応することは

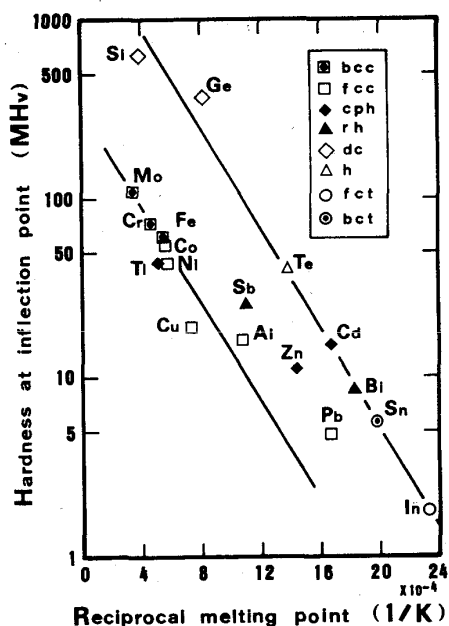


Fig. 8. Hardness at inflection point of pure metals vs. reciprocal melting point.

極めて興味深い事実といえよう。

4.2 高温硬さ曲線式の解析

従来より高温硬さ曲線を示す式は数多く求められており、例えば純銅の高温硬さは次の式によつて与えられている³⁾。

$$H = A \exp(-BT) \dots\dots\dots (1)$$

ただし H : 高温硬さ, A : 0K における固有硬さ, B : 熱

Table 3. "A" and "B" value of samples.

Samples	Crystal structure	Below inflection point		Above inflection point	
		A	B($\times 10$)	A	B($\times 10$)
Mo Cr Fe	bcc	206.5	0.624 7	562	1.604
		160.4	0.769 9	1 052	2.608
		94.8	0.578 6	10 736	6.689
Co Ni Cu Al Pb	fcc	399.6	2.410	414	2.793
		104.7	1.003	444.6	2.660
		78.6	2.479	310.6	4.457
		36.4	1.958	710	9.154
		6.309	1.000	24.1	5.895
Ti Zn Cd	cph	149.0	1.430	34 759	7.822
		153.5	5.572	540	8.233
		59.4	4.650	73.3	6.150
Sb Bi	rh	224.5	5.208	245.6	5.420
		34.9	4.860	42.5	5.537
Sn	bct	40.5	6.750	53.9	7.730
In	fct	4.82	5.250	18.7	10.2
Te	h	94.6	2.190	14 026	14.9
Si Ge	dc	1 631.7	1.503	1 229	2.643
		1 028.0	1.782	683.4	2.787

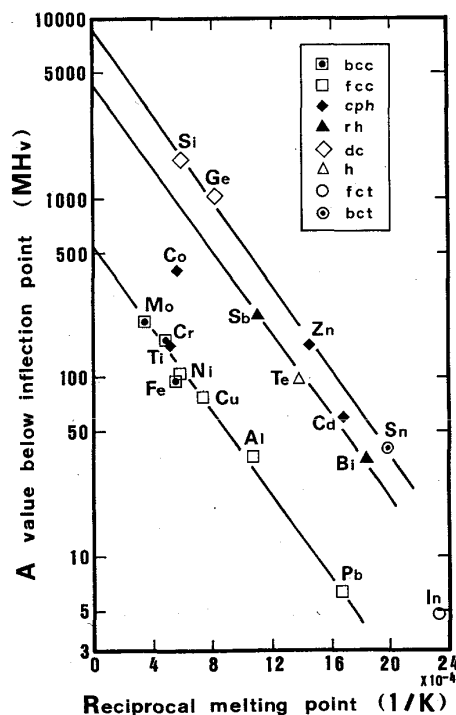


Fig. 9. "A" value of pure metals below inflection point.

軟化係数, T : 試験温度 (K)

であり, 係数 A , B は屈曲点前後においてそれぞれ異なった1組の値を持つている. この関係式は多くの純金属の高温硬さ曲線にも広く適用されているので, 本実験の結果を(1)式によつて整理し, 屈曲点前後の各 A , B 値を求めて Table 3 に示した. なお二つの屈曲点をもつ dc の場合は第1屈曲点以前及び第2屈曲点以後の数値である.

屈曲点より低温側の定数 A は, 溶融点の逆数との間に Fig. 9 のとおりの関係をもち, Co, In, Ti など2, 3の例外はあるが, 各種純金属の絶対零度における硬さは, 結晶構造別に層別された3本の平行な直線上に並んで現れた. 配位数の高い bcc や fcc 金属の集まっている低硬さ側の直線上においては, 溶融点の高い金属ほど硬さも大きい, この直線と縦軸との交点すなわち無限大の溶融点をもつ仮定の bcc 及び fcc 金属の絶対零度の硬さは, HV 500 であつた. 配位数6の rh と h 両金属が集まっている直線の外挿硬さは HV 3800 になり, 配位数4の dc 金属は更に硬い3本目の直線上に集まり, 外挿硬さは HV 8500 にも達する.

以上のように配位数の低い元素は価電子数が増して共有結合的となり, 純粋な金属結合よりも原子間の結合力が強く, 硬さの上昇をもたらすものと考えられるが, 屈曲点以上の高温度域から得られる定数 A に対しては, 溶融点その他の物理的性質との間に明らかな相互関係が得られず, WESTBROOK³⁾ もこれを認めている.

つぎに(1)式における熱軟化係数 B の値を屈曲点より低温側及び高温側について求め, 溶融点の逆数との関係としてそれぞれ Fig. 10 及び Fig. 11 に示した. い

ずれの図においても高融点の金属ほど熱軟化係数 B は低くなり, 基準斜線の上下に分布してあらわれている.

とくに基準斜線より B 値の低い金属は温度上昇による軟化が基準値より低いことを意味するので, 硬さ耐熱性の観点からは望ましい. しかし, 低温域の B 値が基準線より低い金属でも, 高温域の B 値が必ずしも基準線より低いとは限らず, 高低両域を通じ B 値の低い金属は Pb のみであつた.

金属の耐熱性を高温硬さによつて評価する場合, 高温硬さ曲線上の屈曲温度が高く, しかも屈曲点以上の高温における B 値が小さいほうが耐熱性はよいことになる. たとえば, 高い屈曲点等価温度を示した In や Te は, Fig. 11 によれば B 値が極端に大きい. これに反し Cr や Mo の屈曲点等価温度は低いが, B 値は非常に小さい. このように高温硬さ特性の観点を屈曲点温度に置くか高温耐軟化性に置くかによつて, 高温硬さによる耐熱性の評価が変わってくることになる.

4.3 硬さクリープ速度

硬さ耐クリープ性の観点からすれば高温における硬さクリープ速度は遅いほど, また硬さクリープ速度の温度依存性は小さいほど好ましい. 前出の Fig. 6 より求められた硬さクリープ速度の温度による変化率は, 溶融点の逆数との間に Fig. 12 の関係が見られ, 若干のばらつきはあるが結晶構造別に傾斜の異なる6本の直線としてあらわれた. 同一直線上では溶融点の高い金属ほど硬さクリープ速度は遅くなっているが, 各直線の傾斜から各結晶系の耐硬さクリープ性を比較すると bcc, dc, fcc, cph の順に低下し, 四つの bcc からなる fct 金属の In

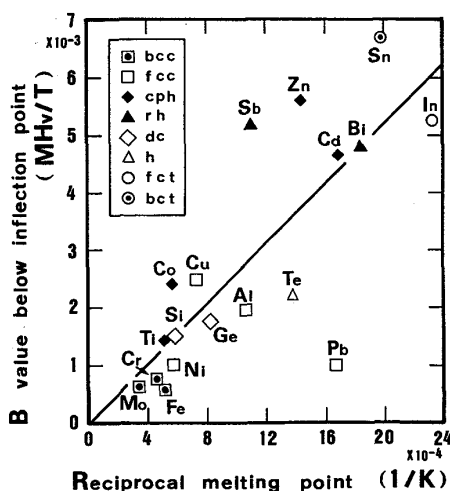


Fig. 10. “ B ” value of pure metals below inflection point.

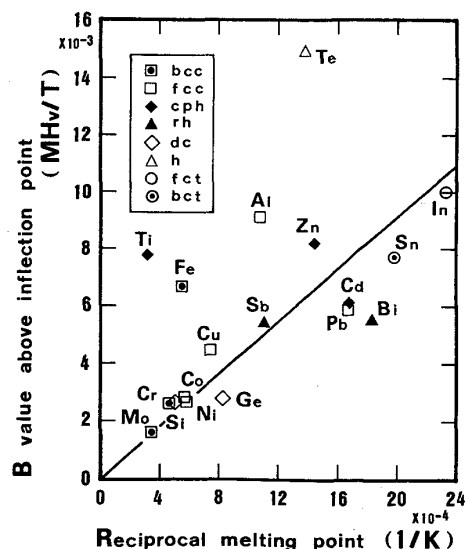


Fig. 11. “ B ” value of pure metals above inflection point.

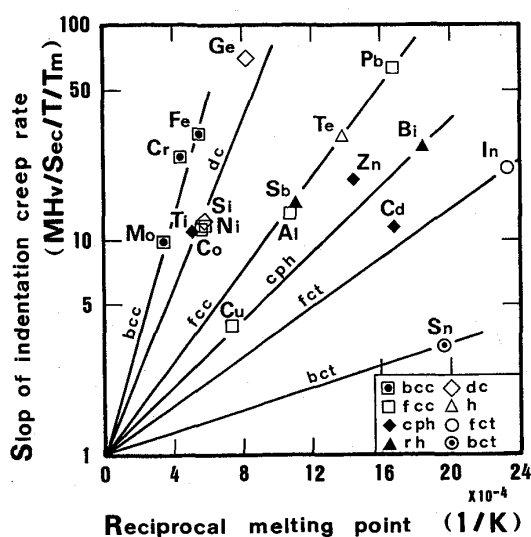


Fig. 12. Slope of indentation creep rate of pure metals.

がこれにつぎ、二つの fcc からなる bct 金属の Sn が最小となる。このうち dc は第 2 屈曲点温度以上のクリープ速度を用いているので除外すると、上記の順位は Fig. 6 に示した硬さクリープ速度の順位に一致するとともに、純金属の結晶系と高温クリープ抵抗値との関係のべた SHERBY¹⁰⁾ の結果ともよく一致している。

5. 結 言

全体が人造サファイア製の圧子をセットしたマイクロピッカース高温硬さ試験機にて、結晶構造の異なる 18 種類の多結晶純金属の常温から 1000°C に至る各温度の高温硬さと、その屈曲点温度以上における硬さクリープを求め、硬さ耐熱性を比較検討した結果を要約すると次のとおりである。

(1) 高温硬さが急減する屈曲点温度は、 $0.35 T_m$ から $0.68 T_m$ までの範囲内にあり、全試料の平均値は $0.49 T_m$ となる。また屈曲点温度には結晶構造因子の影響も認められた。

(2) 屈曲点硬さは溶融点温度と直線関係にあるが、結晶構造因子の影響もみられ、配位数の大きい金属は平均より低硬さ側、小さい金属は高硬さ側にある。

(3) 硬さ曲線式から求めた 0K における固有硬さと融点との間に結晶構造別に 3 本の平行斜線が得られ、配位数の小さい金属ほど高硬さ側に並んだ。

(4) 屈曲点前後の熱軟化係数は高融点のものほど低いが、その値が基準値より高いものと低い金属がある。屈曲点前後の両温度域を通じて低い金属は Pb のみであった。

(5) 等価温度 (T/T_m) に対する硬さクリープ速度の傾斜は結晶構造に支配されており、bcc, fcc, cph 金属の順にゆるやかになり、dc 金属では逆の傾斜となる。

(6) 溶融点と硬さクリープ速度の温度依存性との関係も結晶構造毎に配列でき、その傾斜は bcc, dc, fcc, cph, fct, bct 金属の順に低下し、各直線上では溶融点の高い金属ほど温度による硬さクリープ速度は遅くなる。

(7) 硬さクリープから求めた活性化エネルギーは、自己拡散のそれにほぼ一致しており、硬さクリープ変形も定常クリープと同様な動的回復過程によつて変形が進行していることを示す。

文 献

- 1) 依田連平, 佐藤有一, 真下美佐男, 山内 勘: 日本金属学会誌, **34** (1970), p. 526
- 2) D. TABOR: The Hardness of Met., Oxford (1951)
- 3) J. H. WESTBROOK: Trans. Am. Soc. Met., **45** (1953), p. 221
- 4) C. J. SMITHELLS: Met. Reference Book (1955)
- 5) O. P. HARTREE: Priv. Communication, A. E. I. Research Lab., Aldermaston (1960)
- 6) 木下拓次, 傍島 勝, 山根可雄: 材料, **20** (1971), p. 425
- 7) P. LUDWIK: Z. Phys. Chem., **91** (1916), p. 232
- 8) J. LARSEN-BADSE: International Conference on the Strength of Metals and Alloy (1967) Sept., p. 206
- 9) E. R. PETTY and H. O' NEILL: Metall., **63** (1961), p. 25
- 10) O. D. SHERBY: Acta Metall., **10** (1962), p. 135