

## 5. 金属材料の機械的性質 – 熱処理による材料の高強度化–

一般に用いられる構造用金属材料のほとんどは熱処理が施される。これは、多くの場合、熱処理を用いて材料の組織を制御することにより、その機械的特性（主に強度）を向上させる。熱処理による金属材料の機械的性質の向上を理解するためには、金属の強化機構について学ぶ必要がある。

金属材料の塑性変形は、多くの場合すべり面に沿った転位の運動により担われる。したがって、結晶中の転位運動の難易が、材料の強度とみなすことができる。金属材料の強化は、塑性変形を担う転位のすべりを抑制する（すべりに要する応力を増大させる）ことに対応する。その強化方法には、固溶強化、転位強化、析出強化（分散強化も含む）、粒界強化の4つに分類される。本講義の対象とする熱処理による金属材料の強化は、ほとんどの場合、**固溶強化**（solid solution strengthening）、**析出強化**（precipitation strengthening）によるものである。今回の講義では、合金の熱処理による組織の変化の理解を基に、金属材料の固溶強化と析出強化の適用を学習する。

### 5.1 金属材料の熱処理による組織変化

前回講義で学習した A-10%B 合金の熱処理（溶体化処理及び時効処理）に伴う組織変化（図 5.1）を基に、熱処理による合金の強化を考えてみる。A-10%B 合金を温度  $T_{st}$ （A-10%B 合金において $\alpha$ 単相領域）にて溶体化処理（図 5.1 (a,b)）することによって、合金の組織は $\alpha$ 相単相組織（10%の B 元素が固溶している）となる（図 5.1 (c)）。溶体化処理を施した合金を $\alpha+\beta$  2相領域（温度  $T_2$ ）にて時効処理（図 5.1 (b)）ことにより、 $\alpha$ 母相から $\beta$ 相が析出する。このとき $\alpha$ 母相の B 原子濃度は減少するが、多量の B 元素を含む $\beta$ 相が析出する。時効後、平衡状態に達すると、 $\alpha$ 相の B 元素濃度は  $T_2$ における平衡濃度である 5%まで減少する。それに伴って、 $\beta$ 相の析出物の体積率も飽和する。（図 5.1 (e)）。

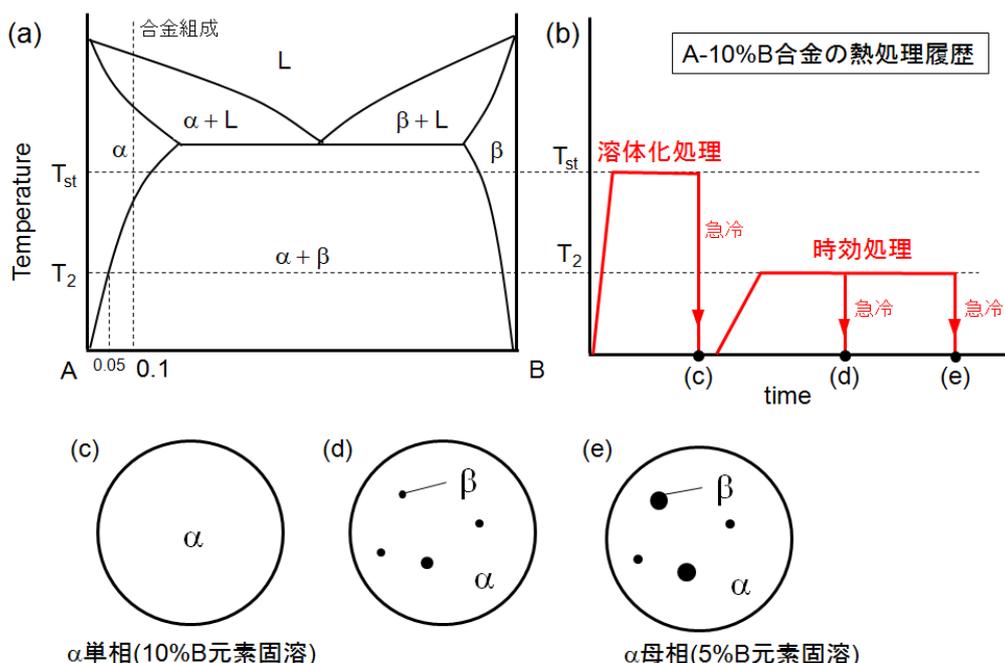


図 5.1 A-10%B 合金の熱処理（溶体化処理及び時効処理）に伴う組織変化

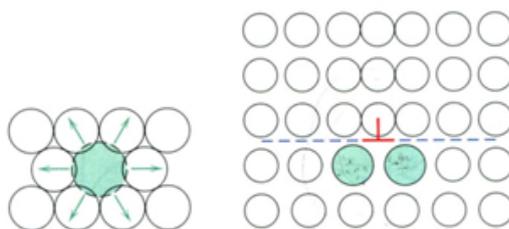
これらの組織変化を基に強化機構を考えると、溶体化処理された A-10%B 合金は固溶 B 元素によって固溶強化されていることがわかる。その後、時効処理を施すとβ相の析出によって析出強化が作用するが、α母相の B 元素濃度は低下するため、固溶強化能は減少する。このように実際の合金の強度は、ほとんどの場合幾つかの強化機構に依存している。そのため、各合金における支配的な強化機構を熱処理後の組織から判断する必要がある。

## 5.2 固溶強化

固溶強化 (solid solution strengthening) は、結晶中に固溶した異種元素 (不純物元素も含む) と転位との相互作用によって転位の運動が抑制され、材料が強化される現象を示す。これは結晶を構成している原子と固溶する原子の原子半径の違いで理解できる。

図 5.3 に、(a) 大きな原子半径の固溶原子と (b) 小さな原子半径を持つ固溶原子 (solute atoms) 周りのひずみ場 (応力場) とそれらの転位との相互作用を模式的に示す。ここでは、置換型元素の固溶原子の場合を議論する。図 1.2 で示されるように、刃状転位の転位線の直上では圧縮のひずみ場 (圧縮応力が負荷される) が生じ、その直下では引張のひずみ場 (引張応力が負荷される) が存在する。大きな半径を持つ原子が固溶すると、その周りには圧縮のひずみ場が生じる (図 5.3 (a))。この固溶原子による圧縮ひずみ場を緩和しようとするため、固溶原子は転位線下に生じる引張のひずみ場と相互作用する。その結果、大きな半径を持つ固溶原子は転位線直下に局在する傾向を持つ (図 5.3 (a))。この転位と固溶原子の引力型の相互作用は、転位運動に要する臨界せん断応力を上昇させ、結果として材料の強度を向上させる。小さな半径を持つ固溶原子についても同様に理解できる。小さな半径を持つ固溶原子周りには引張のひずみ場が生じるため、その固溶原子は転位線上に生じる圧縮のひずみ場と相互作用する。そのため、小さな半径を持つ固溶原子は転位線直上に局在する傾向を持つ (図 5.3 (b))。

(a) Large-sized solute atoms



(b) Small-sized solute atoms

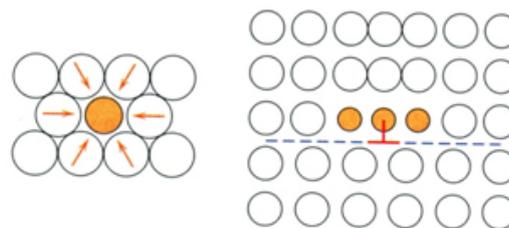


図 5.3 (a) 大きな半径の固溶原子と (b) 小さな半径を持つ固溶原子周りの応力場とそれらの転位との相互作用[1]

図 5.4 は、Cu-Ni 合金の(a) 引張強度 (tensile strength), 降伏強度 (yield strength), 伸び (elongation) を固溶 Ni 濃度の関数として示したものである。Cu の原子半径は  $1.273 \text{ \AA}$  ( $\text{\AA} : 10^{-10} \text{ m}$ ) であり, Ni の原子半径は  $1.246 \text{ \AA}$  である。したがって, 小さな半径を持つ固溶 Ni と Cu 結晶 (fcc 構造) 中に存在する転位の相互作用であると理解できる。純 Cu の引張強さは約  $220 \text{ MPa}$  であるが, Ni を 50%まで添加すると  $400 \text{ MPa}$  まで増加する。Cu-Ni 2 元系合金は fcc 構造の全率固溶体を形成するため, 他の相による影響 (析出強化) はない。したがって, この強度向上は Ni による固溶強化に起因する。一方, 固溶 Ni 濃度の増加に伴って伸びは減少する。前述した転位強化同様, 固溶強化による強度の向上は, 延性 (ductility) の低下を伴う。

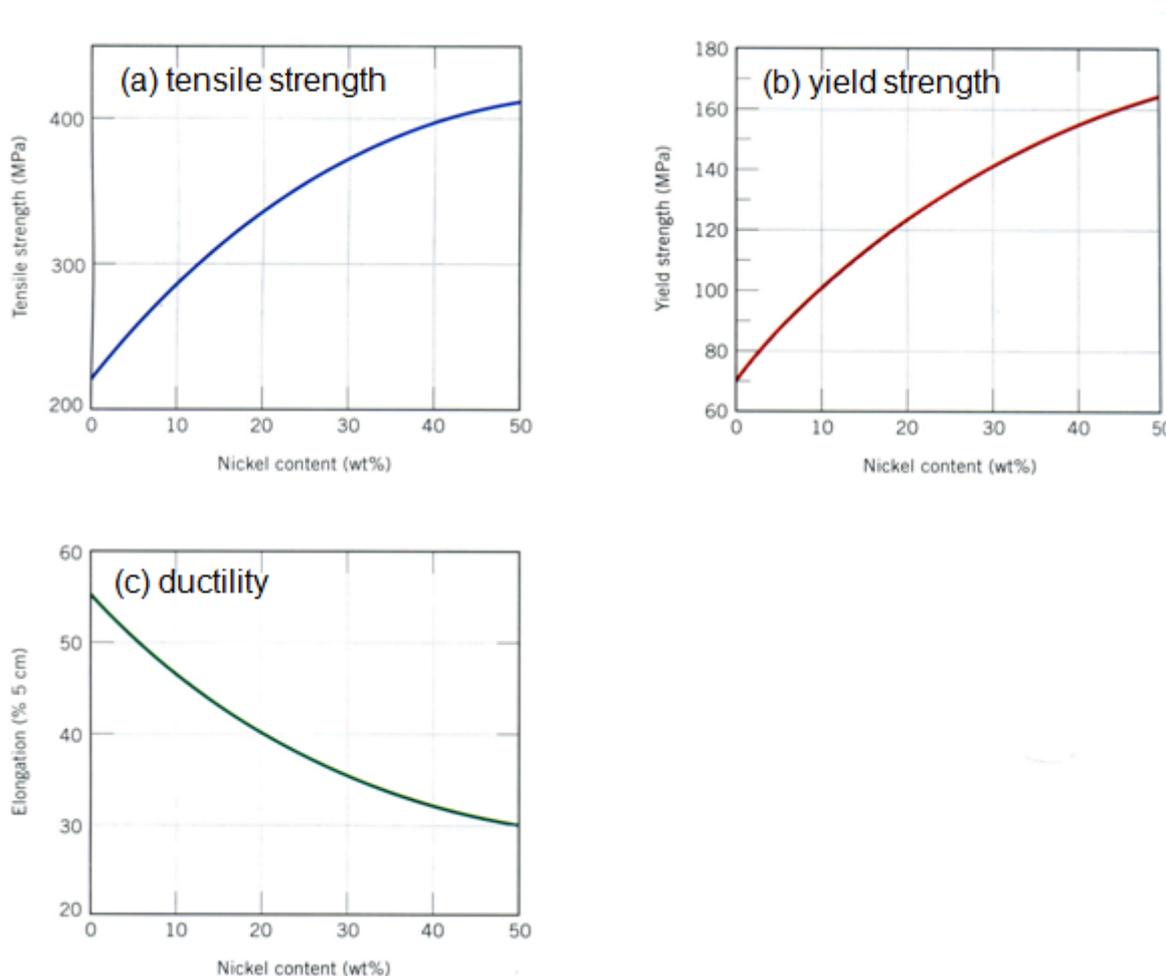


図 5.4 固溶 Ni 濃度に伴う Cu-Ni 合金の(a) 引張強度, 降伏強度, 伸びの変化[1]

図 5.5 は, 異なる原子半径を持つ固溶元素を含む Cu 合金の臨界分解せん断応力を示す。いずれの固溶元素においても臨界分解せん断応力は固溶原子濃度と線形の関係を持ち上昇するが, 元素の種類によって強度の向上幅が異なる。これは, 母結晶を構成する原子と固溶原子の半径の違いで定性的に理解できる。Cu より著しく大きな原子半径を持つ Sb, Sn, In は低い濃度の固溶で大きな強度の向上が認めら

れる。したがって、母結晶と異なる原子半径を持つ元素の添加が固溶強化に有効であるが、多くの場合原子半径の大きく異なる原子の固溶できる量は少ない。

一般に固溶強化によるせん断応力の上昇 ( $\Delta\tau$ ) は、添加した固溶元素濃度 ( $\Delta c$ ) を用いて次式で表される。

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta c} = CG\varepsilon^{3/4} \quad (5.2)$$

ここで、Cは定数、Gは剛性率である。 $\varepsilon$ は母結晶と固溶原子の原子半径に由来する格子ひずみをあらわす因子である。 $\varepsilon = (da/a) / dc$ の式で表せ、固溶元素を濃度  $c$  添加すると母結晶の格子定数の変化する比 ( $da/a$ ) を意味する。したがって、せん断応力の上昇 (強度向上) は格子定数の変化をもたらす原子半径の違いに大きく依存することがわかる。

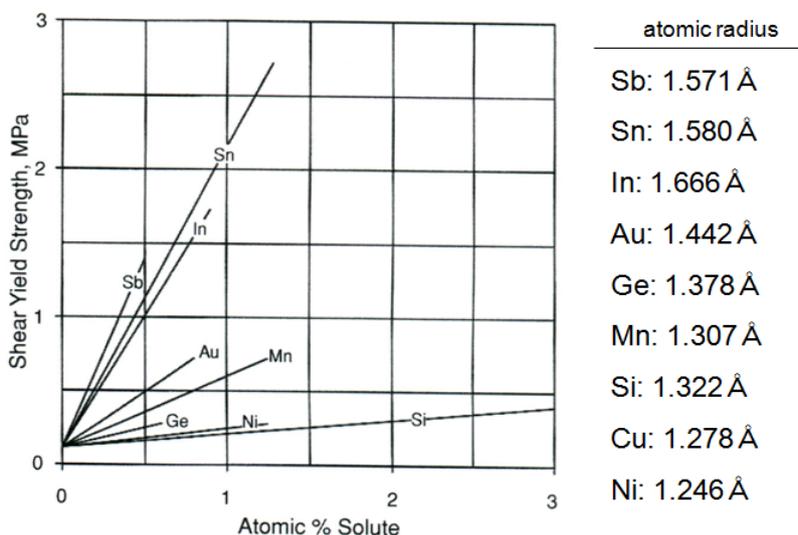


図 5.5 異なる原子半径を持つ固溶元素を含む Cu 合金の臨界分解せん断応力[2]

以上のような理解は、置換型固溶元素の寸法効果 (size effect) によるものである。侵入型元素による固溶強化、転位周りの溶質濃度の分布による影響 (寸法効果によって生じる Cottrell 雰囲気)、積層欠陥を含む拡張転位と固溶原子の相互作用 (化学的相互作用を意味する鈴木効果) など、固溶元素と転位の相互作用の提唱されている機構は幾つかある。本講義では省略するが、実際の合金の強度における固溶元素の影響は結晶中の固溶元素の濃度や転位の状態などによって大きく異なる [3-5].

### 5.3 析出強化および分散強化

析出強化 (precipitation strengthening) は、結晶中に転位の障害物となる異なる結晶構造を持つ析出物 (precipitate) を分散させ、転位運動を抑制する現象を示す。(固溶強化と転位強化も、固溶原子と林転位 (不動転位) を材料中に導入すると考えればそれぞれ同じように扱うことができる)。

すべり面上に粒子（転位運動の障害物）が平均間隔  $L_0$  で分布している場合を考える。1本の運動転位を考え、その転位上には粒子（障害物）が平均間隔  $L$  で存在しているものとする。外部せん断応力  $\tau$  によってこの転位を動かす場合、転位の運動は障害物のところで阻止され、図 5.6(a)のような転位の張り出しが起こる。転位が臨界角度  $\phi_c$  をなすように円弧状に曲がる場合、転位の線張力（赤色の矢印）の合力によって障害物を乗り越えることができると仮定する。この場合、粒子が強い障害物であるほど  $\phi_c$  は小さくなり、絶対的な障害物の場合は転位は半円形まで張り出し、 $\phi_c = 0$  となる。1つの障害物が、相互作用によって転位に作用する最大力を  $F_m$  とすると、絶対零度で（熱活性化過程のない条件）転位が障害物を乗り越えるのに必要な外部せん断応力  $\tau_a$  は以下のように表される。

$$\tau_a L b = F_m \quad (5.3)$$

転位線が粒子から外れる瞬間に、 $F_m$  と転位の線張力（赤色の矢印）の合力が釣り合う。

$$\tau_a L b = T_L \cdot \cos(\phi_c/2) \quad (5.3)$$

(5.3)式より、変形応力 ( $\tau_a$ ) を求めるためには、 $\phi_c$  すなわち  $F_m$  と  $L$  を調べる必要があることがわかる。

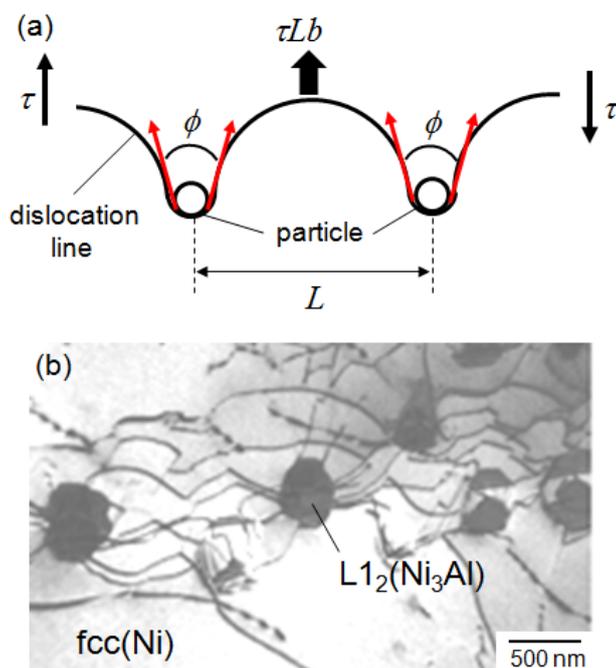


図 5.6 (a) 障害物として働く粒子によって湾曲された転位線に働く力，  
(b) 変形後の Ni 基合金における析出物と転位の相互作用を示した電子顕微鏡像。

粒子間距離 ( $L$ ) は第二相粒子の転位運動に対する障害としての強固さによって、以下のように分類できる。

1. 強い障害物の場合： $\phi_c \cong 0$ （転位は大きく湾曲し， $L \cong L_0$ ）
2. 弱い障害物の場合： $\phi_c \cong \pi$ （転位は湾曲せず， $L \gg L_0$ ）

一般に，析出強化は障害物の粒子である析出物が微細であり，塑性変形可能な場合もあるため弱い障害物として作用すると理解される。一方，強固な障害物の粒子（母相に対して硬く塑性変形が困難な相）を分散させた場合は分散強化として区別される [6]。本講義では，粒子が転位運動の障害物として作用する典型例である分散強化について述べる。

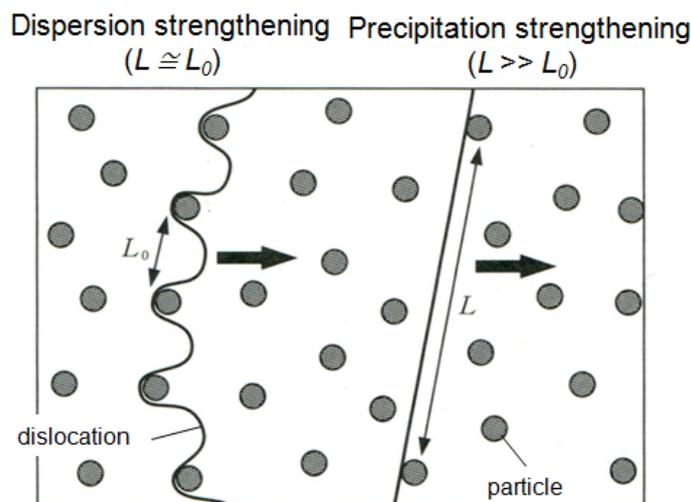


図 5.7 異なる強さの障害物として働く粒子と転位線（分散強化と析出強化） [6]

分散強化において，粒子は転位に切られることのない強固な障害，絶対的な不動点であると仮定する。したがって， $F_m/2T_L=1$ ， $\phi_c=0$  が成り立つ。このとき，転位は大きく湾曲し， $L \cong L_0$ と仮定することができる。したがって，粒子間を突破するために必要な応力 $\tau_m$ は，線張力 $T_L = Gb^2/2$ と近似できるため以下のように表される。

$$\tau_m = \frac{2T_L}{bL_0} = \frac{Gb}{L_0} \quad (5.4)$$

この応力をオロワン応力（Orowan stress）と呼ぶ。(5.4)式より，分散強化された材料の変形に要する応力（強度）は粒子間距離に依存することがわかる。この場合，転位は半円形になるまで張り出すが，その後粒子の周りにオロワンループと呼ばれる転位ループを残す。この機構をオロワン機構（Orowan mechanism）と呼ぶ。

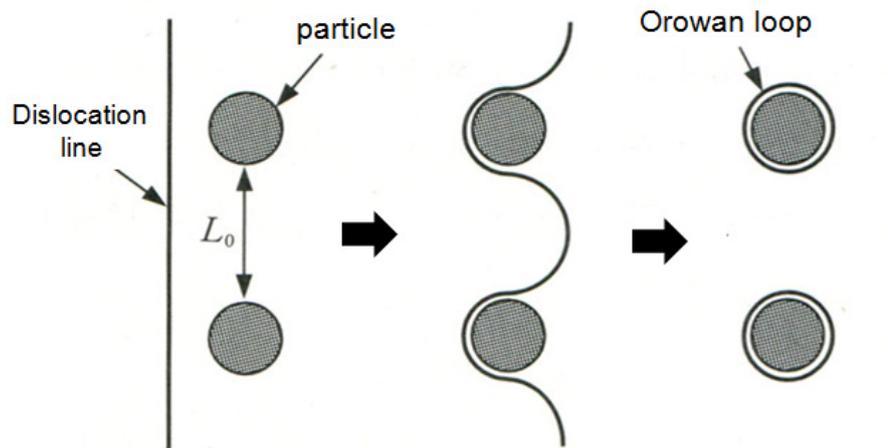


図 5.8 分散強化におけるオロワン機構の模式図 [6]

#### 参考図書

- [1] Materials Science and Engineering 8th edition, William D. Callister and David G. Rethwisch, Wiley (2011).
- [2] Mechanical behavior of Materials, William F. Hosford, Cambridge (2005).
- [3] 転位論入門, 鈴木秀次, アグネ (1967).
- [4] 金属の物理的性質, 鈴木平 (日本物理学会編) 裳華房 (1968).
- [5] 材料強度の考え方, 木村宏, アグネ技術センター (2004).
- [6] 入門転位論, 加藤雅治, 裳華房 (1999).
- [7] 結晶転位論 鉄から窒化ガリウムまで, 坂公恭, 丸善出版 (2015).