

## 材料物性特論 平成 24 年 5 月 21 日の問題

問題  $\alpha$ -Fe 中の侵入型炭素原子の形成エネルギーを  $E_f = 0.73\text{eV}$  とする（みんなが状態図から読み取った値です）。炭素原子が等方的なひずみ場をもつものとして、（１）刃状転位との相互作用エネルギーを求め、（２）室温における刃状転位の周りの炭素原子の濃度分布を求めよ。

（１）

$\alpha$ -Fe 中では炭素原子は八面体中心の格子間隙に入る。Fe 原子の半径を  $R_{Fe}$  とすると、八面体の格子間隙の隙間の大きさ  $R$  は、 $R = (2/\sqrt{3} - 1)R_{Fe} = 0.155R_{Fe}$  である。ここで、 $R_{Fe} = 0.124\text{nm}$  であるので、格子間隙の大きさは  $R = 0.0193\text{nm}$  でしかない。一方、炭素原子の半径  $R_C$  とすれば、 $R_C = 0.072\text{nm}$  であって、格子間隙の大きさよりもかなり大きい。従って、格子間隙に炭素原子が入り込むと周りの Fe 原子を外に向けて押しやる圧縮のひずみ場を形成することになる。

ここで格子定数を  $a$  とすると、単位胞の体積は  $V = a^3$  である。このとき、格子間隙に炭素原子を入れ込むために単位胞を広げる圧力を  $p$  とし、広がった体積を  $\Delta V$  とすれば、なされた仕事は

$$W = \int_{\Delta V} p dV = \int p d\varepsilon_V V = \frac{K\varepsilon_V^2 V}{2} \quad (1)$$

とできる。ここで  $\varepsilon_V = \Delta V/V$  は体積ひずみである。このとき、フックの法則より、圧力と体積ひずみの関係は、 $K$  と体積弾性係数として、

$$p = K\varepsilon_V \quad (2)$$

としている。さらに、弾性係数の関係から、 $K = E/\{3(1-2\nu)\} = 2G(1+\nu)/\{3(1-2\nu)\}$  である。よって、

$$W = \frac{G(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \varepsilon_V^2 V \quad \text{より、} \quad \varepsilon_V = \sqrt{\frac{3(1-2\nu)W}{(1+\nu)GV}} \quad (3)$$

を得る。侵入型炭素原子の形成エネルギーが、このような弾性エネルギーにもっぱら使われたとすれば、 $E_f \approx W$  であることから、

$$\varepsilon_V = \sqrt{\frac{3(1-2\nu)E_f}{(1+\nu)Ga^3}} \quad (4)$$

となる。 $\alpha$ -Fe の格子定数は  $a = 0.287\text{nm}$  であり、また  $G = 82\text{GPa}$ 、 $\nu = 0.29$  より、 $E_f = 0.73\text{eV}$  とす

れば、 $\varepsilon_V = 0.316$  となる。形成エネルギーの値は後に示すように間違いであり、 $E_f = 0.6\text{eV}$  がより

もっともらしい。この値を用いると  $\varepsilon_V = 0.286$  となる。体積ひずみの差は 10% 程度であり、大まかな評価をするうえではあまり問題にはならない。（２）式より、 $\varepsilon_V = 0.3$  のときには  $p = 53\text{GPa}$ 、 $\varepsilon_V = 0.27$  のときには  $p = 48\text{GPa}$  となる。

一方、刃状転位のもつ静水圧的応力場は、

$$\sigma_V = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} = -\frac{Gb(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \frac{\sin\theta}{r} \quad (5)$$

で与えられる。よって、刃状転位の有する応力場中で炭素原子を格子間隙に導入するための実効的な仕事は、

$$\Delta W_{eff} = (p - \sigma_V) \Delta V = (p - \sigma_V) \epsilon_V V \quad (6)$$

として与えられる。ここで、転位の静水圧的応力場の値が、上で求めた  $p = 50(48) \text{ GPa}$  よりもはるかに小さいならば、体積ひずみ  $\epsilon_V$  の値は上で得たもので近似できる。このとき、すでに述べたように、内部応力がない場合の侵入型炭素原子の形成エネルギーは  $E_f = p \Delta V$  となるので、

$$W_{eff} = E_f - \sigma_V \Delta V \quad (7)$$

と簡単に表すことができる。これは、応力場がある場合の実効的な形成エネルギー  $E_{eff}$  である。こ

こで、転位の静水圧的応力がなす仕事、すなわち転位と炭素原子の弾性相互作用エネルギーは

$$W_d = -\sigma_V \Delta V = \frac{Gb(1+\nu)\epsilon_V a^3 \sin \theta}{3\pi(1-\nu)r} \quad (8)$$

で表わされる。具体的に物性値を代入すると、 $\epsilon_V = 0.30$  のとき

$$W_d = -\sigma_V \Delta V = 0.74 \frac{\sin \theta}{r/b} \text{ (eV)} \quad (9)$$

となる ( $E_f = 0.6 \text{ eV}$  のときには、係数が  $0.69$  となる)。(9) 式を用いた相互作用エネルギー  $W_d$  は

下の左の図1に、また、炭素原子の実効形成エネルギー  $E_{eff}$  は下の右の図2に示す。刃状転位直下の  $r = b$ 、 $\theta = -\pi/2$  では、 $W_d \approx -0.7 \text{ eV}$  となる。このように相互作用エネルギーが負の値になるのは、刃状転位直下の引張応力場に炭素原子が引き付けられて、エネルギー的に安定になることを意味している。一方、炭素原子の形成エネルギーもまた転位直下の引張応力場では実質0に近く、無理なく入れることがわかる。

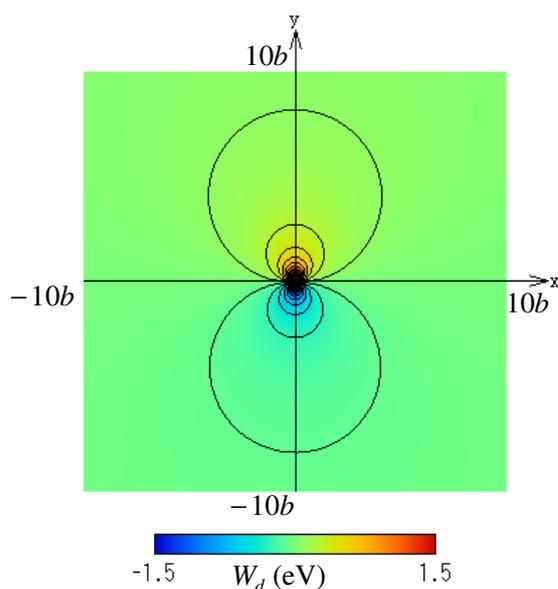


図1. 弾性相互作用エネルギー

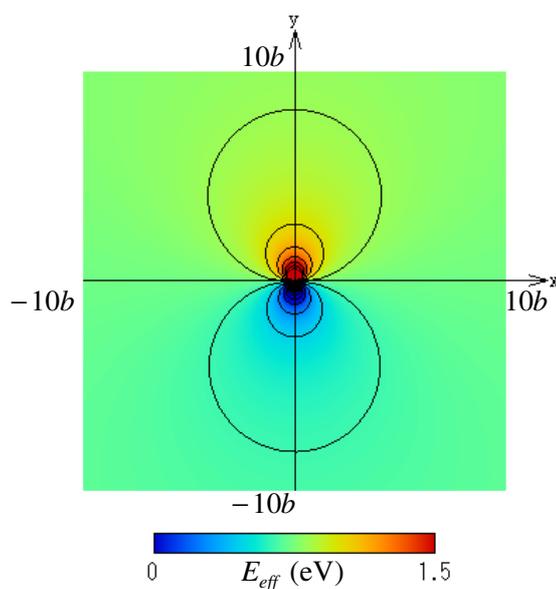


図2. 実効的形成エネルギー

なお、 $\alpha\text{-Fe}$  中の八面体中心に入る炭素原子は[001]方向に周りの原子を押しやり、それとは垂直な方向にはごくわずかだけ近づけて、次のようなひずみ場を作る。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \text{ただし、} \varepsilon_1 < 0, \varepsilon_2 > 0, |\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2|$$

このため、炭素原子は等方的なひずみ場の中心ではなく、[001]軸には大きな圧縮、[100]軸、[010]軸には小さな引張となる異方的なひずみ場の中心として扱わなければならない。この課題では、このような点欠陥のひずみの異方性を取り入れたテンソル解析を要求していないが、結果は似た値となる。また、このように異方的なひずみ場を有するために、炭素原子はらせん転位とも弾性相互作用し、その相互作用エネルギーは刃状転位の場合とほぼ同じである。これらの詳細は参考文献1)、2)にあるので、勉強したい人は読むこと。

加えて、侵入型炭素原子は上記に示す異方的なひずみを有するため、炭素濃度がある一定以上の鋼を焼入れしてマルテンサイト変態を起こさせると、[001]軸、[010]軸（格子定数  $a$ ）は同じだけ縮み、[001]軸（格子定数  $c$ ）は伸びる正方晶が形成される。これは互いのひずみ場が影響しあうようになると伸縮の方向を揃えて、結晶内に蓄積される弾性ひずみエネルギーを減少させるためであり、このときの格子定数  $a$  の減少と格子定数  $c$  の増加は炭素濃度に比例する。

(2)

均一な内部応力場において、 $n$  個の炭素原子があるものとすれば、ギブスの自由エネルギーは、スターリングの近似式を用いて、

$$G = nE_{eff} - k_B T \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (10)$$

$$\approx nE_{eff} - k_B T \{N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)\}$$

とできるので、自由エネルギーが最小となる個数は  $\partial G / \partial n = 0$  より、

$$\frac{\partial G}{\partial n} = E_{eff} + k_B T \ln \frac{n}{N-n} = 0 \quad (11)$$

となる。濃度は  $C = n/N$  であることから、平衡濃度は

$$C = \frac{\exp\left(-\frac{E_{eff}}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_{eff}}{k_B T}\right)} \quad (12)$$

と表せる。ここで、応力がない場合の熱平衡濃度は、濃度が非常に小さいとき

$$C_o = \frac{\exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \approx \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (13)$$

とできることから、

$$C = \frac{C_o \exp\left(\frac{\sigma_V \Delta V}{k_B T}\right)}{1 + C_o \exp\left(\frac{\sigma_V \Delta V}{k_B T}\right)} \quad (14)$$

となる。

応力がない場合の室温での炭素原子の熱平衡濃度は、みんなが評価した  $E_f = 0.73 \text{ eV}$  を (13)

式に代入することで得られる。ボルツマン定数は  $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  なので、室温を  $25^\circ\text{C}$  として

$$C_o = \exp\left(-\frac{0.73}{8.617 \times 10^{-5} \times (273.15 + 25)}\right) = 9.6 \times 10^{-14} \quad (15)$$

となる。このように、 $\alpha\text{-Fe}$  においては、室温で炭素原子はほとんど固溶しない。

しかし、このようにしてみんなが評価した形成エネルギーの値には問題がある。状態図から得られる濃度は重量分率であるが、Fe 原子の質量  $M_{Fe}$  は炭素原子の質量  $M_C$  よりもかなり大きいので、原子分率は重量分率よりも大きくなる。すなわち、炭素原子の重量分率を  $C_w$ 、原子分率を  $C_a$  とすれば、

$$C_w = \frac{M_C C_a}{M_{Fe}(1 - C_a) + M_C C_a} \quad (16)$$

であって、 $C_w \ll 1$  のときには、 $C_w \approx M_C C_a / M_{Fe}$ 、あるいは、 $C_a \approx M_{Fe} C_w / M_C$  となる。鉄の原子量は  $55.845 \text{ g}$ 、炭素の原子量は  $12.011 \text{ g}$  なので、 $C_a \approx 4.65 C_w$  である。従って  $727^\circ\text{C}$  で熱平衡状態にある炭素の重量濃度  $C_{wo} = 0.02 \text{ wt}\%$  は、原子分率では  $C_{ao} = 0.093 \text{ at}\%$  となる。これを用いると、侵入型炭素原子の形成エネルギーは、

$$\begin{aligned} E_f &= -k_B T \ln C_{ao} = -8.617 \times 10^{-5} (\text{eV/K}) \times (727 + 273.15) (\text{K}) \times \ln(0.00093) \\ &= 0.60 \text{ eV} \end{aligned} \quad (17)$$

である。これから推測される室温での熱平衡の炭素濃度は、

$$C_{ao} = 7.2 \times 10^{-11} = 7.2 \times 10^{-9} \text{ at}\% \quad (18)$$

である。

以上で、マトリックスの不純物原子の濃度が熱平衡状態にある場合に、転位の周りの濃度分布を具体的に計算する準備は整った。(17)、(18)式を用いて、(14)式より得られた濃度分布 ( $\log_{10} C_a$  で表している) は下の図3のようになり、このように非常に小さな濃度でも刃状転位の直下では濃度が1に近いことがわかる。参考までに  $T = 150^\circ\text{C}$  のときを考える。この温度では炭素原子は拡散でき、引張試験を行うと動的ひずみ時効が生じて、応力-ひずみ曲線上に応力の変動が現れることは良く知られている。炭素濃度は、熱平衡の  $C_{ao} = 7.1 \times 10^{-8}$  であり、これを基にして刃状転位の周りの濃度分布を描くと図4のようになる。室温の時に比べて全体に濃度が増加していることはもちろんであるが、転位の近傍において炭素濃度が大きくなる領域が拡大していることがわかる。

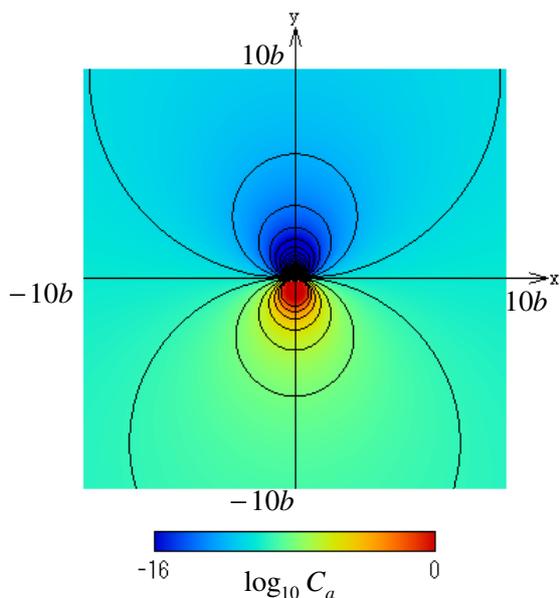


図 3. 室温

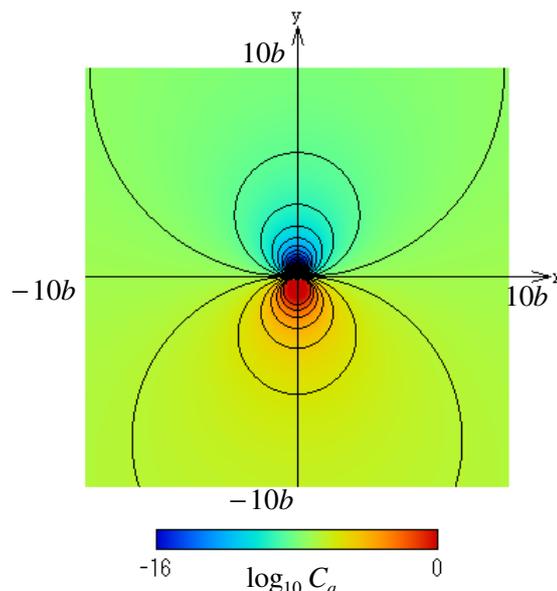


図 4. 150°C

#### 参考文献

- 1) 鈴木秀次、転位論入門、アグネ (高等レベル)
- 2) J.P. Hirth and J. Lothe, Theory of Dislocation, Krieger (高等レベル)
- 3) J. Weertmann and J.R. Weertmann, Elementary Dislocation Theory, Oxford  
日本語版：基礎転位論 (中村正久訳)、丸善
- 4) D. Hull and J. Bacon, Introduction to Dislocations, Butterworth-Heinemann  
日本語版：ハル、転位論入門、共立 (平野賢一訳)
- 5) ハーゼン、金属強度の物理学、アグネ (材料学全般を含むのでまとめによい)
- 6) 加藤雅治、入門転位論、裳華房
- 7) 木村宏、材料強度の考え方、アグネ
- 8) 角野浩二、結晶の塑性、日本金属学会

以下は材料学全般の入門として。

- 1) 渡辺義見、三浦博己、三浦誠司、渡邊千尋、図でよくわかる機械材料学、コロナ社
- 2) W. D. Callister, Materials Science and Engineering, An Introduction, John Wiley & Sons  
同日本語版：キャリスター、材料の科学と工学 1～4 巻、培風館
- 3) C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, The Principle of Engineering Materials, Prentice Hall  
同日本語版：バレット、材料科学入門 1、2 巻、培風館
- 4) 阿部秀夫、金属組織学序論、コロナ