応力時効した軟鋼の電子顕微鏡組織について*

川崎 正** 柴井武彦*** 泉 久司**

Tadashi Kawasaki, Takehiko Shibai and Hisashi Izumi : Observation of Electron-microscopic Structures of Stress-aged Mild Steel. The electron-microscopic structure of mild steel stress-aged (strain-aged under definite mechanical stresses) at various conditions was examined. The change of structure caused by strain-aging, at 100°C and 200°C for predetermined length of time, was also examined for mild steel which had been stress-aged at various conditions. It was confirmed by electron-microscopic study that the strain aging of mild steel is accelerated without doubt by mechanical stresses imposed on the specimen during the strain-aging so that much more solute atoms in ferrite will be consumed during the stress-aging to produce a great number of fine precipitates. The stress-aged specimens did not show any significant structural change even when they were strain-aged. This means that, after the stress-aging, there is not so many solute atoms in ferrite as may contribute to strain-aging of mild steel. It may be possible to obtain a non-ageable mild steel by utilizing the stress-aging.

(Received September 2, 1960)

** 姫路工業大学 *** 東洋鋼板株式会社

* 1959 年 11 月本会大阪大会に発表

I. 緒 言

軟鋼の歪時効中に応力を加えると、すなわち応力時効⁽¹⁾⁽²⁾を行うと歪時効が促進されて強度が著しく高くなる。また応力時効中には多量の溶質原子が消費されるためか、一度応力時効した軟鋼はその後冷間加工をうけても歪時効をおこしにくい⁽³⁾。そこで応力時効した軟鋼の電子顕微鏡組織の変化を観察して軟鋼の歪時効が応力によつて促進されることについて検討を加えた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

用いた試料は直径 19 mm に熱間圧延した軟鋼丸棒で、その成分を Table 1 に示した。880° で 1 hr 焼鈍したもの

Table 1 Chemical analysis (%)

C	Si	Mn	P	S	N
0.05	0.08	0.28	0.08	0.015	0.0087

および焼鈍してから再び 700° に 100 分間加熱し氷水中に焼入(低温焼入⁽⁴⁾)してから、直径 10 mm、標点距離 60mm

Table 2 Heat treatment and stress-aging condition for pre-treatment.

Photo. number	Heat treatment	Stress-aging for pre-treatment	Strain-aging	Remarks
1	Annealing			Investigation of structure in the state of annealing
2	Annealing		100° 300 min, 1000 min and 200° 100 min after 6% stretched at R.T.	
3	Low temperature quenching		The same	
4	Annealing	Stress-aging of 100° 13 min (pre-strain=4%)	100° 300 min, 1000 min and 200° 100 min after 2% stretched at R.T.	Investigation of structure of three specimens after strain-aging and prior to strain-aging.
5	Annealing	Stress-aging of 100° 80 min (pre-strain=4%)	The same	
6	Annealing	Repeated stress-aging of 100° 80 min.	The same	
7	Annealing	Stress-aging of 200° 6 min (pre-strain=4%)	The same	
8	Annealing	Repeated stress-aging of 200° 6 min	The same	

- (1) 川崎, 泉, 桜井: 本誌, 23 (1959), 141.
 (2) 桜井, 川崎, 泉: 本誌, 20 (1956), 492.
 (3) 桜井, 川崎, 泉: 本誌, 23 (1959), 219.
 (4) 桜井, 川崎: 日本機械学会論文 集, 24 (1958), No. 143, 532.

の引張試験片を旋削した。これら焼鈍試料および低温焼入試料に常温で約 6% の引張加工を加えてから、100° および 200° で歪時効し、組織の変化を調べた。

焼鈍試料に約 4% の引張加工を加えてから、 $\sigma=0.95\sigma_0$ (σ_0 は 4% の加工を加えるに要した応力) の応力を加えたまま、100° および 200° で応力時効した。時効時間は Table 2 に示してあるように 100° では 13 min および 80 min, 200° では 6 min である。これら応力時効をした試料に 2% の常温引張加工を加えて 100° で 300 min および 1000 min, また 200° 100 min の歪時効を行つてから組織を調べた。

つぎに焼鈍試料に 100° 80 min の応力時効をつづけて 2 回行つたもの(連続応力時効)⁽⁵⁾ および 200° 6 min の応力時効をつづけて 2 回行つたものをそれぞれ常温で 2% の引張加工を加えてから、100° および 200° で歪時効して組織を調べた。Table 2 は以上の電子顕微鏡試料の一覧表で、都合 29 箇の試料の電子顕微鏡写真を観察した。

歪時効後試料を長さ約 10 mm に切りとり、約 10×10 mm /mm の円筒試料として、横断面を研磨して検鏡面とした。いずれの試料も 5% ナイタル溶液で 20 sec, さらに 5% ピクルル溶液で 2 分間検鏡腐食した。

レプリカはコロジオン-アルミニウム-クロムシャドウイング(45°) 2 段レプリカ法を採用した。電子顕微鏡は日本電子光学研究所製 JEM-4 型で、加速電圧は 50 kV とし、直接 2,000 倍、写真引伸しを含めて全体として 5,000 倍の倍率である。歪時効した試料はレプリカ採取時以外は電気冷蔵庫に保管した。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

撮影した電子顕微鏡組織の主なものを Photo.1~7 に示した。

1. 焼 鈍 試 料

Photo.1 The structure of annealed specimen. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$

焼鈍試料の組織を Photo.1 に示した。ほぼ一様なフェライトで粒界にセメンタイトの鎖状析出物がでており、また粒内にも細い球状のセメンタイトが一部にみられるが特に注意するような点はない。

2. 焼 鈍 試 料 の 歪 時 効

焼鈍試料に常温で 6% の引張加工を加えてから、100° で 300 min および 1000 min, また 200° で 100 min 歪時効した場合の組織を Photo.2 に示した。Photo.2(a) は加工直後のもので、粒内の多数の“しわ”は変形による歪にもとづくものであろう。Photo.2 (b) は 100° 30 min 時効したもので、最大硬度を僅か過ぎたところで⁽²⁾, Cottrell 効果

が大体完了したところに対応しており、粒内には一面に隆起(mottling)が現われ始めている。

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo.2 Strain-aging of an annealed specimen. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$.

(a) Immediately after 6% stretching (b) Strain-aged at 100° for 300 min. (c) 100°, 1000 min. (d) 200°, 100 min.

時効中に転位の近傍には窒素および炭素原子が集つてくるが、これら溶質原子が富化した部分はナイトルやピクトラルのような稀酸溶液に対し、フェライト母体よりも浸されにくくなるので、この写真のように富化した場所に依じて粒内には隆起がおこるのである⁽⁵⁾⁽⁶⁾。Photo.2 (c) は 100° 1000 min 歪時効したもので、ほぼ Photo.2 (b) と変りない組織を示している。Photo.2 (d) は 200° 1000 min 歪時効したものでかなり過時効の状態である。(b) および (c) に比して粒内の隆起は消えて、極めて微細な析出物らしきものが一面に点在するかのように見える。これはいわゆる Cottrell 効果が完了した後、転位の近傍に集った過剰の溶質原子が微細に析出した状態である。

3. 低温焼入試料の歪時効

Photo.3 (a) は低温焼入⁽⁴⁾ 後 (700°, 100 min 加熱、水焼入) の組織で Photo.1 に比して粒界のセメントライトは著しく小さくなっている。Photo.3 (b) は常温で 6% 引張加工後、100° で 300 min 歪時効したもので粒内には一面に小隆起がおこっていてサブバンダリーがかなり明瞭にみられる (一二矢印で示してある) 結晶粒ごとに隆起の程度はそれぞれ異なっているが、結晶方位に関係するものであろう。Photo.3 (b) は 100° 1000 min 歪時効したもので (b) に比して隆起が大きくなったようである。

Photo.2 (b), (c) に比して Photo.3 (b), (c) の方が組織の

変化が顕著であるのは、低温焼入試料の方がフェライト母体に固密している溶質原子の数が多く、転位へ集積する溶

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo.3 Strain-aging of a specimen quenched from 700°. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$.

(a) After quenched from 700°. (b) Strain-aged at 100° for 300 min after 6% stretching. (c) 100°, 1000 min. (d) 200°, 100 min.

質原子の数も多いためである。Photo.3 (d) は 200° 100 min の歪時効をしたもので、粒内には板状と思われる析出物が極めて明瞭にみられ (一二矢印で示してある)、これは恐らく ϵ 炭窒化物である⁽⁴⁾⁽⁷⁾。析出物の大きさは写真から推定して厚さが約 400~600 Å, 直径は約 2,000~4,000 Å 程度で、軟鋼の焼入時効について実験した安藤⁽⁴⁾ や Tsou⁽⁸⁾ らの結果とよく一致している。Photo.3 (d) では粒内になお隆起は残っており (例えば円内)、Photo.3 (b) (c) に比してその隆起の先端が尖鋭になつており、隆起の先端から析出物が析出し始めたようにみえる。これは時効の初期では溶質原子が転位の近傍に集積していわゆる Cottrell 効果がおこり、時効が進むにつれて転位の近傍に集つてきた過剰な溶質原子が析出するという考えの正しいことを裏書きしているものである。

4. 100° で応力時効した試料の歪時効

Photo.4 (a) は 100° 80 min の応力時効をしたもので、ほぼ最大硬度に対応する状態のものである。これは応力を加えずに 100° で 200 min 歪時効したものに比して⁽³⁾、Photo.2 (b) とほぼ同じ状態であり、Photo.4 (a) と Photo.2 (b) とを比較してみると粒内の隆起の模様はよく似ている。100° 80 min 応力時効した試料を常温で 2% 引張加工してから 100° で 300 min および 1000 min 歪時効したものが Photo.4 (b) および (c) である。いずれも (a) に比して

(5) 安藤：鋼の熱処理におよぼす窒素の影響について、(1958), 55.

(6) F.W.C. Boswell: Proc. ASTM, 57 (1957), 521.

(7) G. Lagerberg and B.S. Lement: Trans. ASM, 50 (1958), 141.

(8) A.L. Tsou, J. Nutting and J.W. Menter: J. Iron and Steel Inst., 172 (1952), 163.

隆起の密度が増加しており、ことに(c)でそれが著しい。

5. 100° 連続応力時効した試料の歪時効

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo.4 Strain-aging of 100° stress-aged specimen. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$.

(a) Stress-aged at 100° for 80 min. (b) The stress-aged specimen was stretched 2% in elongation and then strain-aged at 100° for 300 min. (c) 100°, 1000 min. (d) 200°, 100 min.

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo.5 Strain-aging of 100° repeated stress-aged specimen. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$.

(a) Repeated stress aged at 100°. (b) The repeated stress-aged specimen was stretched 2% in elongation and then strain-aged at 100° 300 min. (c) 100°, 1000 min. (d) 200°, 100 min.

100° 80 min の応力時効を続けて 2 回行つたもの、すなわち連続応力時効した試料の組織を Photo.5(a) に示した。1 回だけ応力時効したもの、すなわち Photo.4(a) に比して粒内は比較的滑らかな様相を呈している。この試料す

なわち 100° で連続応力時効した試料に 2% の常温引張加工を加えて 100° と 200° で歪時効したものが Photo.5(b) ~ (d) である。サブバンダリーに隆起がみられるが(矢印)、いままでの写真と異なり歪時効による組織の変化はあまり顕著でない。これは前処理としての連続応力時効中に溶質原子が多量に消費され、その後の歪時効に当つては時効に寄与する溶質原子が極めて少くなっているために、歪時効がおこりにくくなる。すなわち応力時効の繰返によつて軟鋼の歪時効性は著しく低下することを実証しているものである。

6. 200° で応力時効した試料の歪時効

Photo.6(a) は 200° 6 min の応力時効をした試料の組織である。比較的鋭い隆起(矢印)が粒内に多数みられ、しかもその先端には ϵ 炭化物と思われる析出物がみられる。

Photo.3(d) に示した低温焼入試料、すなわちフェライトに溶質原子を多量に固溶せしめ歪時効がおこり易くしたものの以外では 200° 歪時効によつて明瞭な析出物は観察されなかつたが、この写真のように応力時効を行うと析出物がかかり明瞭にでている。すなわち歪時効は確かに応力によつて促進されるということに対する一つの証拠である。

この試料に常温で 2% の引張加工を加えてから 100° および 200° で歪時効したものの組織を Photo.6(b) ~ (d) に示した。100° で応力時効をした試料と同様に (Photo.4), 常温加工後の加熱によつて幾分かの歪時効が起り⁽³⁾, Pho-

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo.6 Strain-aging of 200° stress-aged specimen. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$.

(a) Stress-aged at 200° for 6 min. (b) The 200° stress-aged specimen was stretched 2% in elongation and then strain-aged at 100° for 300 min. (c) 100°, 1000 min. (d) 200°, 100 min.

to.6(b) ~ (d) のように組織上の変化がみられる。この結果から、1 回だけの応力時効では歪時効に寄与かなりの溶質原子が、フェライト中に残っていると考えることができる。

Photo.7(a)は200° 6 min の連続応力時効をした試料の組織で、Photo.6(a)に比して隆起が細かで緻密になつてい

Photo.7 Strain-aging of 200° repeated stress-aged specimen. Magnification of each micrograph is 5000 times $\times 1/2$.

(a) Repeated stress-aged at 200°. (b) The repeated stress-aged specimen was stretched 2% in elongation and then strain-aged at 100° for 300 min. (c) 100°, 1000 min. (d) 200°, 100 min.

る。100° 応力時効の場合にもそうであつたが、連続応力時効したものは1回の応力時効のものよりも粒内が滑らかで緻密である。これは応力時効の繰返によつて微細な析出物が高密度に分散析出しているためであろう。Photo.7(b)～(d)は200° 連続応力時効した試料を常温で2%引張加工して100° および200° で歪時効した場合の組織である。歪時効によつて組織上に殆んど変化がみられない。これらの

写真から連続応力時効をすると溶質原子の殆んどすべてが消費し尽され、従つてその後加工を加えても歪時効はもはやおこらないことが組織の上からも確められた。

IV. 総 括

焼鈍試料、低温焼入試料および種々なる条件で応力時効した試料について歪時効を行い、その組織の変化を調べたことが明らかになった。

(1) 軟鋼の歪時効の初期は、転位その他の格子欠陥へ溶質原子が移動していわゆる Cottrell 効果がおこる現象である。時効が進行するにつれて転位の近傍は局部的に溶質原子の富化がおこり、その部分は微細な析出物が析出する。(Photo.2～3)。

(2) 電子顕微鏡組織の変化過程からも、軟鋼の歪時効は応力によつて確かに促進される。(Photo.6)

(3) 連続応力時効した試料は、その後の歪時効によつて組織上の変化が殆んどおこらない。すなわち応力によつて極度に時効が促進されたフェライト中には、もはや歪時効をおこすに必要なだけの溶質原子はない。(Photo.5,8)

(4) 連続応力時効した試料の組織が非常に滑らかで緻密にみえるが、これは極めて微細な析出物が高密度に析出したためであると考えられ、応力時効による強度の増加はこのことに原因するものと思われる。

以上の実験により組織上の変化からも応力時効によつて歪時効が促進されることが明らかにされた。これを利用して炭素鋼の機械的強度や時効性を改善することが期待できるが、その方面の実用的研究は今後の課題として取り上げたいと思う。

この研究に対して絶えず御指導御鞭撻下された大阪大学教授篠田軍治博士、東洋鋼板株式会社安藤卓雄博士に厚くお礼の意を表します。