高温硬度計による軟鋼の歪時効硬化の研究*

遠 藤 信** 行 方 二 郎**

Makoto Endoh and Jirou Namekata: Study of Age-Hardening of Soft Steel by Means of High-Temperature Hardness Meter. The phenomenon which is called strain-aging reaction—the hardening of metal by aging reaction after cold working—brings us face to face with various problems. It was confirmed that strain-age hardening is caused by C and N dissolved in α iron, and the phenomenon in consequence of fixing C or N as TiC or TiN by can be nearly totally prevented adding proper amount of Ti, and extremely decreasing the amount of C or N dissolved in α iron. But there is no definite theory on the influence of small amount of C or N dissolved in α iron on strain-aging reaction. In our research in connection with the age hardening phenomenon, the hardness of mild steel was measured at various temperature in the range from room temperature to 340°C, using specimens of 0.07% C steel, in which were the amount of C or N being dissolved in α iron was variously increased or decreased by heat treatment. As the result it was found that the 1st peak of hardness occurred by coagulation of C or N in the vicinity of the dislocation at various temperature below 200°C according to the solubility of C or N in α iron, and the 2nd peak was caused by recovery of N in α iron at temperature from 210°C to 240°C.

(Received July 17, 1961)

1. 緒 言

今日金属の加工，熱処理等の複雑化に伴ない各種金属に見られる温度変化に伴ない特異な硬度変化は種々な研究問題を提示している．純金属の温度上昇に伴ない硬度変化は多く⁽¹⁾⁽²⁾の研究により今日すでに明らかにされている．一般的に温度上昇に伴ない，硬度(対数目盛で表わした場合)は直線的に低下する．Westbrookによれば種々の純金属に関して近似的に次の関係が成立することが判っている．

$$H = Ae^{-BT}$$

H : 硬度(kg/mm²); T : 絶対温度(°K); A, B : 常数
縦軸に $\log H$, 横軸に T を取り, 実験値を図示すれば常

数 A, B の各々異なる交叉する 2 本の直線 (Fig.1) が得られる．この交点温度はそのものの再結晶温度を示すものであり金属の融点に関係があるように思われる．実際は交点

Fig.1 Relation between hardness and temperature in pure copper. (J.H Westbrook)

** 防衛大学校，機械工学教室 (Defense Academy Mechanical Engineering)

* 1960 年 10 月本会札幌大会に発表

(1) J.H.Westbrook: Trans. ASM, 45(1953), 221.

(2) E.C.Bishop & M.Cohen: Metal Progress, 43 (1953), 413.

温度は融点の0.4~0.6の位置に見出されるものである。純金属の硬度と温度の関係が解明されているのに比して、純鉄や鋼の硬度と温度の関係はごく限られた範囲のみ研究されているに過ぎない。

温度上昇に伴う硬度変化は歪時効 (strain aging), 回復 (recovery), 再結晶 (recrystallization) 等の種々の現象の存在と密接な関係を有している。われわれは0.07% Cの炭素鋼を使用して事前の熱処理により α 鉄中に固溶する窒素および炭素の量を種々に増減させた数種の材料について、温度変化に伴う硬度変化を常温より360°Cまでの温度範囲に亘って高温硬度試験機を使つて調べた結果について報告する。

II. 供試材料および実験装置

供試材料は Table 1 に示す通り 0.07% C steel のを使
Table 1 Chemical composition of specimen.

C	Mn	Si	P	S	N
0.07	0.47	0.26	0.008	0.027	0.007

つた。C, N の固溶量の温度上昇に伴う変化を状態図から見ると725°CにおいてCが、590°CにおいてNが最も多く固溶するので、Table 2 に示すようにこの温度から炉冷、空冷、水冷等を行ないC, N の固溶量を変化せしめた。

本実験に使用したビッカース式高温硬度計 (真空炉断面図 Fig. 2) は試料を真空中で所望の高温に保ちながら、ダイ

Table 2 Description of steel tested.

Code	Kind of steel	Heat treatment
No.1	dead mild steel	590°2hr, Furnace cooled
No.2	dead mild steel	590°2hr, Air cooled
No.3	dead mild steel	725°2hr, Furnace cooled
No.4	dead mild steel	725°2hr, Air cooled
No.5	dead mild steel	150°10day, annealed
No.6	dead mild steel	590°2hr, Water quenched
No.7	dead mild steel	725°2hr, Water quenched

Fig. 2 Sectional elevation of hot hardness tester.

ヤモンド圧子によって圧痕を印する機構を持つ一種の真空炉であつてビッカース式硬度試験機のテーブルに取り付け

使用するものである。圧痕の大きさは室温まで冷却した後試料を炉から取外して測定した。

III. 実験結果および考察

1. 純鉄の温度上昇に伴う硬度変化

Fig. 1 は Westbrook によつて、純銅に関して求められた結果で代表的な純金属の関係を示している、この結果が純金属の一般的形態を表示するものと解するならば、純鉄に関してこれに類似の形態が予想されるが純鉄 (電解鉄を真空溶解したもの) について、われわれが行つた実験の結果は Fig. 3 に示した通りであつて、Fig. 1 の結果と趣を異に

Fig. 3 Relation between hardness and temperature in pure iron.

している。この形態は通常の炭素鋼に見られる形態に類似しており、確かに歪時効による硬化現象が含まれていると考えられよう。この実験における歪時効に基づく硬化現象は主として、ダイヤモンド圧子が試料面に接してから、全荷重が掛かるまでの加工の過程において惹起されるものと考えられる。われわれの実験においてはこれに要する時間をダンパーのついたカム装置によつて確実に 5 sec に規制している。

高温硬度計を使用して、歪硬化現象を求めた最近の論文⁽³⁾によれば窒素含有量の少ない (0.0001 % N) 純鉄においては硬度の増大が約 120°C 附近から始まることが測知されている。われわれの実験結果においては 60°C 附近から硬度の増加が起つている (Fig. 3), これは恐らく窒素含有量が比較的多いために、窒素による歪硬化が早い時期にあらわれたものと考えられる。このことは上記の論文において窒素含有量が 0.001 % 前後の純鉄が窒素含有量 0.0001 % の純鉄の 120°C よりも低い 50°C 附近から、すでに硬度の増加が見られることで明らかである。また上記論文における試料の炭素含有量はいずれも 0.005% で、われわれの試料では 0.01% であり、これらは室温における α 鉄の炭素固溶限は極めて微量であるから、室温から 200°C までの低い温度範囲ではあまり歪硬化に関与できないものと考えられる。 α 鉄中に固溶して存在する微量の炭素と窒素が転移の周辺に偏析すればその移動を抑制し硬化現象を惹起するというは一般によく知られているところである。実験によつて測定される程度にこの種の歪硬化が起るためには α 鉄中に固溶して存在する炭素或いは窒素が最小限どれくらいの量が必要であるということは未だ明らかでない

(3) F. Garofalo, G. V. Smith & D. C. Marsden; Trans. ASM, 49 (1957), 372.

が、純鉄中に窒素が0.0004%程度⁽³⁾入つておれば歪硬化が起ることが明らかにされている。窒素は室温で歪硬化を惹起することはすでに明らかであるが炭素は100°C以下では見出し難い。

2. 極軟鋼の温度上昇に伴う硬度変化 (1) 焼鈍をほどこした試料

われわれは Table 1 に示したような化学組成を有する試料に Table 2 に示したような種々の異なつた熱処理をほどこしてそれらの試料の各温度における硬度を測定した。その結果は Fig. 4, 5 の通りである。炉中冷却の場合においては約70°Cまで硬度の下降を示すが70°C附近から硬度が上昇して、150°Cにおいて第1のピークを示し再び220°Cまで硬度が緩慢に下降するが以後ほとんど変化なく240°Cあたりから再び下降する。ここに240°Cあたりを第2のピークと称しておく。空中放冷をしたものもこれとはほぼ同様な傾向を示している。150°C×10日間の焼鈍をしたものは硬度が上昇し始める温度および第1のピークを示す温度が高温側に20°Cぐらいつれた結果を示した。

Fig. 4 Variation of hardness with temperature of annealed low carbon steels containing different content of nitrogen in α -iron.

Fig. 5 Variation of hardness with temperature of annealed low carbon steels containing different carbon content in α -iron.

Fig. 6 は α -鉄中に単独に炭素及び窒素が固溶して存在する場合、ならびに炭素及び窒素が共存している場合についてそれぞれの析出の様相がどのようなものであるかを内部摩擦の測定によつて求めた Wert⁽⁴⁾ の実験結果である。すなわち炭素あるいは窒素がそれぞれ単独に存在すれば、曲線 a および b に示されたようにそれぞれ 22°C および 40°C に内部摩擦のピークを示すものであるが両者共存の場合には sum-curve (a+b) で示された一つの複合曲線となることが明らかにされている。この結果から見ればわれわれの実験の結果のような二つのピークを示すことは一見奇

異に考えられるものである。しかしながら次のように考えるならば一応の説明が出来るものと見られる。すなわち

Fig. 6 The internal friction of a dual solid solution of C and N_2 in α -iron. VS. temperature. Curves a and b are the normal nitrogen and carbon peaks. The sum curve is $a+b$, where the maximum heights of a and b have been adjusted to give the experimental values at 22° and 40°C. (C. Wert)

れわれの実験結果は当初から α -鉄に固溶していた微量の炭素および窒素が dislocation 周辺へ偏析してくることに基づく時効現象と見なすことが出来る。しかしながらこの場合の固溶炭素量および固溶窒素量は極めて微量であるため、170~210°C 程度の温度範囲においてはいわゆる over-aging の過程を取るものと考えられるのである。さらに 210°C 以上において再び硬化現象が認められ 240°C 附近において第2のピークに達するのは温度上昇に伴う α -鉄中の固溶窒素量の急激な増大に伴う当然の結果と考えられる。この 240°C 以上における軟化はいわゆる over-aging の現象である。次に歪時効の現象には固溶している炭素および窒素のいずれがより大きな影響を与えるかという問題を検討して見る。常温における炭素の α -鉄中への固溶限は 10⁻⁶% 程度、または窒素の α -鉄中への固溶限は 10⁻³~10⁻⁴% 程度であつてともに極めて小である。固溶限の温度上昇に伴う変化はこれまでの固溶限を調べた報告によれば、炭素の場合においては 400°C 以上にならねば固溶限の増大はあまり期待出来ないが、これに反して窒素固溶限は 100~200°C 程度の低温においてもすでに相当量の増加を示すことが明らかである。このことは Köster⁽⁵⁾ の実験結果からみても固溶窒素量の変化が熱処理温度によつて如何に大きな変化をもたらすものであるか、また固溶炭素量の変化が如何に少量であるかがうかがわれる。Fig. 5 に示したわれわれの実験の長時間焼鈍した極軟鋼の場合の結果において第1段の硬化現象が比較的高温側にづれて弱くなつているのはこの試料が比較的低い温度で長時間焼鈍をほどこした結果、 α -鉄中に固溶する炭素量および窒素量が極端に低下したためと解

(4) C. Wert: Acta Mat., 2(1954), 361.

(5) W. Köster und L. Banger: Acta Met., 3(1955), 274.

することが出来る。これに反して 240°C 附近にピークを有する第 2 段の硬化現象はほとんど焼鈍操作の内容如何に関係なく同じ温度に同程度にあらわれている。

この第 2 のピークを惹起する素因は焼鈍操作の有無換言すれば室温における炭素および窒素の固溶量の大小には無関係なものと考えられ、主として温度上昇に伴う固溶窒素量の回復増大に起因するものといえる。

(2) 焼入れをほどこした試料

α -鉄に対する炭素固溶度の最大である 725°C、および窒素固溶度の最大である 590°C から焼入れをほどこした試料の実験結果を Fig. 7 に示したが、温度上昇に伴う硬度変化は前述の焼鈍をほどこした場合と可成り異なつた結果を示した。すなわち硬度は常温から温度を上げるにつれて漸次増大しそれぞれ 90°C および 120°C に第 1 のピークを示し、そののち硬度は逐次減少し 210°C 附近から再び上昇を示し、240°C 附近を最大値とする第 2 のピークを示す。さらに 240°C 以降において硬度が次第に減少している。

この結果を焼鈍試料と比較して見ると第 2 のピークはそのあらわれる温度および大きさに左程の差異を示さないが、第 1 のピークはそのあらわれる温度および大きさに非常な差異を示していることが判る。この場合の第 1 のピークは勿論過飽和元素（侵入型に固溶する主として炭素および窒素）の転位周辺への偏析によつて惹起される歪時効による硬度増加に起因するものである。従つて歪時効は上記の通り一種の過飽和状態に関係するものであるから、時効性の強弱は単にその材料の製法に関係があるのみならず、その熱的取扱によつても異なるものであることは当然であろう。端的に言えば高温から急冷したものは歪時効性が強く徐冷したものは弱いのである。725°C より焼入したものは窒素量、炭素量共に多量に固溶するように熱処理をほどこしたものであり、590°C より焼入したものは主として窒素量を多量にして、炭素の固溶量を極く少量に抑えるようにしたものである。これら両試料に見られる第 1 のピークの温度および大きさの差異は 725°C より焼入したものにおいては窒素量および炭素量の両方によつて惹起せしめられた歪時効の影響が sum-up されて第 1 のピークを形作るために 590°C より焼入したものにおける窒素量のみの影響による場合と較べて、その影響が著しく大きくなつたものと考えられる。次に第 2 のピークは前述の如く、焼鈍したものと較べて、そのあらわれる温度および大きさに左程の差異がないが、この第 2 のピークに示された硬度の増大は前にも述べたように、温度上昇に伴う α -鉄中の固溶窒素量の回復増大に伴う必然的現象で

あつて、熱処理の如何にかかわらず除去することが出来ない。

Fig. 7 Relation between hardness and temperature of annealed low carbon steels, which is saturated carbon or nitrogen in α -iron.

Photo. 1 Slip lines on the surface of indented specimens. Magnification 40×10

3. 高温圧痕周辺の顕微鏡的観察

室温 (20°C) ~ 330°C において測定した高温硬度のダイヤモンド圧子による圧痕およびその周辺の顕微鏡組織を

Photo. 1 に示した、硬度測定中の試料加熱容器内の真空度は 0.001 mmHg にして本実験の最高加熱温度は 350°C であるので、その間に熱腐食を受け、 α -鉄の結晶粒界あるいは圧痕周辺の加工に伴う“沁り線”発生状況などは試料を炉内より取り出したままの状態のもので写真に示したように極めて明瞭に観察することが出来る。“沁り線”発生の状況の温度上昇に伴う変化として挙げられる特徴は、温度の低い方では発生する“沁り線”の密度が非常に大であるが、温度上昇に伴って次第に粗になつてくることである。

さらに加熱温度 200°C 以上になると圧痕周辺に存在する α -鉄の結晶粒界の一部に太目にあらわれてくる。このことはこの程度の高温になると圧痕に伴う加工変形が α -鉄の結晶内のみならず α -鉄結晶粒界にも可成りに大きな影響をもたらすものであることを如実に示すものである。次にこれらの試料を研磨したのち 5% 硝酸アルコールで腐食した場合の検鏡結果を **Photo. 2** に示した。

Photo. 2 Microstructures of the section of specimen in close vicinity to indentation (5% nital). Magnification 40×10

Photo. 2 (a) に示したものは圧痕周辺より可成り離れた位置すなわち圧子による加工の影響を全然受けておらぬ部分の組織であつて、 α -鉄の単一相であり、炭化物、窒化物などの析出はこの程度の倍率 (400 倍) では認められない。これに反し Photo. 2 (b) および (c) に示したものは圧痕周縁部の組織であつて、“沁り線”に沿った明瞭な析出物の存在を認めることが出来る。これらの析出物は炭化物 (Fe_3C) および窒化物 (Fe_4N)、主として窒化物であろうと考えられ、ダイヤモンド圧子の圧入加工によつて発生する“沁り線”には炭素および窒素などの固溶元素が容易に偏析し、濃化せしめられ、これらのものが室温までの冷却中に析出したものとするのが妥当であろう。

IV. 結 言

歪時効による硬化量とそれにおよぼす炭素と窒素の影響を吟味するため、Fig. 4 に示した 590°C より炉中冷却を行つたものの初期の硬度減少の勾配の延長線を基準線とし、これに対する各種熱処理をほどこした試料の各温度における硬度の増加量を取りまとめて図示したものが Fig.

8 である。この結果 725°C より焼入をほどこしたものが第 1 のピークの硬度増加量が最大で、150°C×10 日間の焼鈍をほどこしたものが最小となつた。この結果から考察すれば、歪時効効果に影響をおよぼす最大の素因をなすものは、侵入型固溶元素としての窒素であり、さらに副次的影響をおよぼすものとして炭素が挙げられることが判る。このことは熱処理の状況から見ても明白のように 590°C から焼入をほどこしたものが示す硬化量の増大は主として窒素の影響によつて惹起されたものであり、725°C から焼入をほどこしたものが示す硬化量の増加は窒素および炭素の影響が sum-up されて惹起されたものであり、両者の硬化量の差からも了解することが出来る。以上の結果から極軟鋼の歪時効について大体次のように考えることが出来る。

すなわち (i) 200°C 以下の温度において認められる歪時効の第 1 段のピークは α -鉄中に微量固溶して存在していた初期の窒素および炭素が転位の周辺に析出してきることによつて惹起されるものと解せられ、事前の熱処理の如何に

よつて大きく左右されるものである。すなわち高温から急冷せられた固溶の窒素量および炭素量ともに大である試料

Fig. 8 Hardness increase from standard line of low carbon steels containing various content of carbon and nitrogen.

においては比較的低温側にこれが現われ、それに伴う硬化量も非常に大きい。これに反し高温から比較的緩徐に冷却された試料においては硬化度も低く、また高温側に現われ

るようになる。

(ii) 240°C 前後に認められる第 2 段のピークは焼入れあるいは焼鈍などの事前処理の如何にかかわらず、すべて同程度の硬化現象を示すものであつて、温度上昇に伴う α -鉄における窒素固溶量の回復増大の結果必然的に惹起され

た歪硬化現象であるとみることができる。

以上の結論から極軟鋼または軟鋼の材料の保管中に生ずるいわゆる歪時効現象は硬度変化に対する熱的影響を知悉し、熱処理による改善策を研究することによつて十分に軽減あるいは除去し得るものであることが判る。