疲労強度におよぼす析出物の影響*

小切間 正彦** 平山 俊成**

Masahiko Ogirima and Toshinari Hirayama : Effect of Precipitates on Fatigue Strength.

Many high-strength alloys, such as Cu-Be alloy, Al-Cu-Mg-Zn alloy (duralumin), 17-7 PH stainless steel and maraging steel are strengthened by dispersing fine precipitates into a matrix. However, the increase of fatigue strength by precipitation hardening is usually smaller than the values expected from other mechanical properties. For example, carbon steel has a value $\sigma_w/\sigma_B = 0.4 \sim 0.5$ (σ_w : fatigue limit, σ_B : tensile strength), but as for duralumin, $\sigma_w/\sigma_B = 0.2 \sim 0.3$. These properties particular to fatigue strength of precipitation-hardening alloys are assumed to be mainly due to the generation of lattice vacancies or interstitials during fatigue process. So, the effect of excess vacancies on ageing process during fatigue is very interesting.

Then the effects of point defects generated by fatigue during the ageing process and the influence of fine precipitates on fatigue strength were investigated for Cu-Be alloy, Fe-Ni-Ti alloy, and Fe-Cr-Mo alloy which have relatively high recrystallization temperatures.

As a result of experiments, the fatigue strength of these alloys was found to increase by precipitating fine particles in the matrix. The precipitating process is accelerated by the generation of lattice vacancies and interstitials during fatigue. When precipitation-hardening alloys are aged isothermally, the increase rate of fatigue strength is larger than that of other mechanical properties. However, the absolute value for the increase of fatigue strength is small as compared with other mechanical properties. The influence of the size and distribution of fine precipitate on fatigue strength was investigated using a transmission electron microscope.

(Received October 8, 1970)

I. 緒 言

現在実用に供されている高強度材の多くは析出硬化型の合金である。たとえば Cu-Be 合金, Al-Cu-Mg-Zn 合金 (ジュラルミン), 17-7 PH ステンレス鋼, マルエージング鋼などは全て母相中に微細な析出物を析出させて強化している。しかしこれらの合金では析出時効によって抗張力や降伏点が増すほど疲労強度は増さない。炭素鋼などのような材料では σ_w/σ_B (σ_w は疲労限, σ_B は抗張力) が $0.4 \sim 0.5$ に達するのに対し, 17-7 PH ステンレス鋼, マルエージング鋼などの高強度材では, 析出硬化させた状態での σ_w/σ_B の値は通常 $0.2 \sim 0.3$ である。Cu-Be 合金, ジュラルミンについても同様のことがいえる。したがってこれらの高強度材を実際に使用する場合, 繰返し数の多い条件下で使われるときには疲労強度が隘路になって析出硬化型合金の特徴を十分に生かすことができない。このような析出硬化型合金の疲労強度に特有な問題は主として疲労中の点欠陥の発生に起因していると考えられる。そこで析出硬化型合金の析出状態と, その各々の析出段階での疲労強度との関係を点欠陥の発生を考慮に入れて検討することが, 上記の問題の解決にとって有効であろう。Al 合金については, それが航空機材料として多く用いられている関係上すでに多くの現象論的および理論的研究が行なわれている⁽¹⁾⁽²⁾ のでここではとりあげず, Al 合金よりも再結晶温度が高く, かつ

微細な析出物が析出時効によって得られる Cu-Be 合金, Fe-Ni-Ti 合金, Fe-Cr-Mo 合金について析出物と疲労強度との関係を詳細に調べた。これら 3 種類の合金を用いると熱処理条件を適当に選ぶことにより, $100 \text{ \AA}$ 以下から 1μ 以上までの広範囲な大きさの析出物を析出させることができる。実験方法としてはとくに透過電子顕微鏡によって析出過程を観察し, 内部微細構造と疲労強度との関係を考察した。また疲労強度との比較のために抗張力, 硬度などの測定も行ない合わせて検討した。

II. 実験方法

用いた試料の化学成分を Table 1 に示す。Cu-Be 合金は 1.0 mm 厚まで, Fe-Cr-Mo 合金, Fe-Ni-Ti 合金は 0.8 mm 厚までそれぞれ冷間圧延して, これらの圧延板から Fig. 1 に示すような形状の疲労試験片, 引張試験片を切削した。ばね限界値 (Federungs Grenze) 試験片は 10 mm 幅, 150 mm 長の短冊型である。また別途に 0.2 mm 厚まで冷間圧延した板から電子顕微鏡による直接観察用の試験片を切削した。各試験片を切削後 Table 2 に示すような種々の熱処理を施した。引張試験はインストロン型の試験機を用い, 疲労試験は Fe-Cr-Mo 合金, Fe-Ni-Ti 合金については電磁式共振型曲げ疲労試験機⁽³⁾を, Cu-Be 合金については片持曲げ疲労試験機を用いて行なった。周波数は前者が 400 c/s , 後者は 30 c/s である。Cu-Be 合金の場合, 炭

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

* 1970 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 志村: 金属学会会報, 7 (1968), 88.

(2) 志村: 金属学会会報, 7 (1968), 210.

(3) 山根: 機械学会論文集, 28-115 (1962), 71.

Table 1 Chemical composition of the specimens (wt%)

Alloys	Cu	Be	Co	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Ti	Si	C
Cu-Be	Bal	1.8	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe-Ni-Ti	—	—	—	Bal	—	41.18	0.32	0.45	2.56	0.48	—
Fe-Cr-Mo	—	—	—	Bal	14.6	—	0.5	7.8	—	—	0.008

Fig. 1 Form and size of test pieces

(a) Tensile-test piece (scale in mm)

(b) Mechanical fatigue-test piece (scale in mm)

Table 2 Heat treatment of each specimen

Alloys	Solution treatment	Isochronal ageing	Isothermal ageing	Note
Cu-Be	800°C × 30 min in H ₂	—	300°C 0~400 min in Salt Bath	—
Fe-Ni-Ti	1000°C × 60 min in H ₂	650~800°C 30 min in H ₂	700°, 750°C 0~400 min in H ₂	—
Fe-Cr-Mo	1100°C × 30 min in H ₂	—	700°C 0~400 min in H ₂	750 × 40 min in H ₂ for 50% as-rolled sheets

素鋼ほど明瞭な疲労限があらわれな
いが、S-N 曲線は $10^6 \sim 10^7$ 回にか
けてほぼ横軸 (繰返し数) に平行にな
るので、 10^7 回まで破断しなかった
公称応力振幅をもって疲労限とした。
ばね限界値は DIN 式試験機⁽⁴⁾
を用い、硬度はマイクロヴィッカ
ース硬度計を用いてそれぞれ測定し
た。電子顕微鏡による直接観察のた

(4) 森本, 鈴木, 土方: 金属学会
誌, 30 (1966), 346.

めの薄膜試料は全てリン酸+無水クロム酸 (飽和) であって
電流密度は $2 \sim 5 \text{ A/cm}^2$ である。用いた電子顕微鏡は日立
HU-11 A で加速電圧は 100 kV である。

III. 実験結果

1. Cu-Be 合金

まず等温時効による抗張力等の変化を示し、次いで同じ
熱処理を施したときの疲労強度の変化を対比させて示す。

Fig. 2 は溶体化処理後 300°C で等温時効したときの抗張力
(σ_B)、ばね限界値 (Federungs Grenze K_B)、硬度 (Hv) の時間
に対する変化を示している。0~400 min の範囲でばね限
界値は 3 段、硬度は 2 段の変化をみせている。抗張力に関
しては 100 min での上昇が不明瞭だが、やはり曲線は 2 段
と思われる。図中に示したようにばね限界値は stage I,
stage II の変化を示すが、同じ時効時間内で抗張力、硬度
は 1 段の変化を示す。**Fig. 3** には 300°C で等温時効したと
きの疲労限 (σ_w) の変化を示すが、曲線は 1 段で 8~10 min
で最大値に達している。100 min までの σ_w の等温時効曲
線は **Fig. 2** の中の σ_B , Hv の時効曲線と類似している。

Fig. 4 に Cu-Be 合金の二、三の S-N 曲線を示すが、析出
時効が進行するにつれて S-N 曲線のまわりの点のバラツ
キが大きくなっていることがわかる。

2. Fe-Ni-Ti 合金

40 min で等時時効を行なうと、ばね限界値は約 700°C
で最大値を示すので、この 700°C において等温時効を行な
い、ばね限界値の変化をみると **Fig. 5** のようになる。同図
にはまた 700°C および 750°C での抗張力の等温時効曲線
を示してある。Fe-Ni-Ti 合金の場合、抗張力、ばね限界値
の変化は 100 min 以下では共に 1 段である。一方疲労限は
Fig. 6 に示すように 750°C の熱処理では 0.1 min です

Fig. 2 Isothermal ageing curve of mechanical properties of Cu-Be alloy

にその最大値に達しており、以後 100 min まで一定の値を保つ。

Fig.3 Isothermal ageing curve of fatigue limit of Cu-Be alloy

Fig.4 S-N curves of Cu-Be alloy

Fig.5 Isothermal ageing curve of proportional limit and tensile strength of Fe-Ni-Ti alloy

Fig.6 Isothermal ageing curve of fatigue limit of Fe-Ni-Ti alloy

3. Fe-Cr-Mo 合金

この合金については疲労強度のみをしらべ、Fig.7 のような等温時効曲線を得た。溶体化処理材を時効処理した場合には疲労限はほとんど増加しないが、冷間加工したままの材料を時効処理した場合には Fig.7 中に示したように疲労限は約 20% も増大する。なお疲労寿命は Fig.8 に示したように等温時効によってほとんど変化しない。

Fig.7 Isothermal ageing curve of fatigue limit of Fe-Cr-Mo alloy

Fig.8 Isothermal ageing curve of fatigue life of Fe-Cr-Mo alloy (stress amplitude: 30 kg/mm²)

IV. 結果の検討

1. 析出時効による抗張力、ばね限界値、硬度の変化

Cu-Be 合金の析出過程については多くの研究がみられるが辺見ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾によると、結晶粒内での析出過程は

α 相 $\rightarrow$ G.P. zone $\rightarrow r'$ 相 $\rightarrow r$ 相

とされている。Fig.2 においてはばね限界値の変化が 3 段になっているが、その各々の stage が上記の各析出段階に対応するものと考えられる。すなわち 0.1~1.0 min の stage I は G.P. zone の形成、2~30 min の stage II は r' 相の析出、50~400 min の stage III は r 相の析出によるものであろう。G.P. zone の形成によるばね限界値の上昇はごく小さいが、これは G.P. zone の分散が非常に細かいため各 G.P. zone の応力場が転位に対して互いに打消し合うためと考えられている⁽⁶⁾。抗張力、硬度については stage

(5) 辺見、永井：金属学会誌，30(1966)，400。

(6) 辺見、永井：金属学会誌，30(1966)，857。

I と stage II の区別が判然としない。γ 相の形成による硬化は各機械的性質にあらわれているが、抗張力への寄与は小さい。γ 相は粒内から析出せず、粒界からのみ発達してくる⁽⁵⁾ (いわゆる粒界反応)。この粒界反応生成物により、後述するように S-N 曲線のバラツキが大きくなる。硬度は約 400 min の時効で低下しはじめる。Fe-Ni-Ti 合金の場合 (Fig.5) は γ オーステナイト相中に γ' 相 (Ni₃Ti) が析出することが知られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。析出相は γ' 相のみであって各機械的性質も一段の変化を示している。

Fe-Cr-Mo 合金の析出過程は不明である。

2. 析出時効による疲労強度の変化

(1) Cu-Be 合金

Cu-Be 合金の場合、等温時効による疲労強度の変化は硬度および抗張力の変化とほぼ同じ傾向を示している。すなわち、300°C×0.6 min の時効処理によって多少の上昇をみせてはいるが、未だ最大値には達していない。透過電子顕微鏡観察および制限視野回折によれば、0.6 min の時効処理ですでに G.P. zone が形成されている。このことはばね限界値の変化が 0.6 min の時効処理でほぼ stage I の値に達している事実からも裏づけられる。G.P. zone の出

Photo.1 Transmission electron micrograph of precipitates in aged Cu-Be alloy
(a) Aged at 300°C for 10 min after solution treatment (×37500×3%)
(b) Aged at 300°C for 300 min after solution treatment (×30000×3%)

現による疲労限の変化については詳しいことはわからないが、各機械的性質の等温時効曲線からみて、あまり大きな変化はないと思われる。次に、約 10 min の時効処理によって疲労強度は最大値に達し、同時に他の機械的性質も stage II をほぼ終了する。この stage II が γ' 相の析出によるものであることは先に述べた。stage II が終了する段階での析出状態を Photo.1 (a) に示す。以後 100 min 以上の時効処理によっても疲労強度は変化しない。Photo.1 (b) は 300°C で 300 min 時効処理した Cu-Be 合金の析出物を示すが、細かい析出物 (約 100 Å) が多数存在しており、粒界反応生成物 (γ' 相) が観察される他は析出物 (γ' 相) の大きさ、分布密度などは 10 min 時効処理したものとはほとんど変わらない。長時間時効処理したものは Fig.4 にも示したように S-N 曲線のバラツキが大きくなるが、これは粒界反応によって γ 相が析出し、粒界に沿ってクラックが伝播することがしばしばあるからであり、このような粒界でのクラック伝播の例が多く観察された。

また、Cu-Be 合金の溶体化処理材の積層欠陥エネルギーは透過電子顕微鏡下でみられる部分転位の extended node の曲率半径から計算すると約 7 ergs/cm² となり、前報⁽⁹⁾で得られた Cu-Ge 合金の結果から予想される疲労強度 (約 15 kg/mm²) とほぼ一致した値が得られた。

(2) Fe-Ni-Ti 合金

Fe-Ni-Ti 合金の等温時効による疲労強度の変化は Cu-Be 合金の場合と同じく 1 段であるが、その上昇速度は他の機械的性質にくらべて非常に速く、750°C×0.1 min の時効処理によってすでに飽和値に達している。0.1 min の時効処理では疲労強度以外の機械的性質は全く増加せず、抗張力などは 1 min を経過してから上昇を開始している。0.1 min の時効処理によっては通常の電子顕微鏡の倍率 (約 100000 倍) では析出物は全く観察されないし、また制限視野回折によっても析出物に対応する回折スポットも認められない。1 min の時効処理後、析出物の像が extinction contour の部分に認められる。4 min の場合は析出物が明瞭になり (Photo.2 (a)) 析出物の径は 100 Å 以下で、観察した部分の板厚を 2000 Å と仮定すると、析出物の密度は約 $6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ である。750°C×10 min の時効処理を施すと、Photo.2 (b) に示すように、析出物の大きさは 100 Å 程度まで大きくなり、密度は 4 min の場合とほとんど等しい。40 min 経過すると析出物は大きくなり約 300 Å になる。密度は析出物の大きさが増すにつれて小さくなる。析出硬化合金の強度についてはかなり以前から転位論的立場から論ぜられており、主として析出物のまわりの応力場と、転位の応力場との相互作用の結果硬化するとされている。したがって析出物の大きさ、分散度、および母相との coherency が強化の主たる要因と考えられている。しかしなが

(7) G.R.Speich : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 754.
(8) 辺見, 永井, 北城 : 金属学会誌, **32** (1968), 498.

(9) M.Ogirim, T.Hirayama and H.Ohara : Proc.Int. Conf. Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans.JIM, **9** (1968), p.1008.

Photo.2 Transmission electron micrograph of precipitates in aged Fe-Ni-Ti alloy
(a) Aged at 750°C for 4 min after solution treatment ($\times 15000 \times \frac{3}{4}$)
(b) Aged at 750°C for 10 min after solution treatment ($\times 15000 \times \frac{3}{4}$)

ら疲労限の場合、時効処理過程のごく初期に最大値に達したまま、長時間の時効処理後にも同一の値を保っているという点からみて少なくとも Fe-Ni-Ti 合金の場合、他の機械的性質とは異なった影響を析出物から受けていると考えるのが妥当である。さらに Fe-Ni-Ti 合金の場合、時効温度を 700°C に保つとその疲労強度の最大値は小さくなることが認められた。17-7 PH ステンレス鋼⁽¹⁰⁾および本報告中の Cu-Be 合金においてもこのような事実が見出されている。Cu-Be 合金の場合、最近、高疲労強度熱処理法として、硬度などが最大値を示す 300°C での時効処理よりもやや高い温度すなわち 330°~340°C での時効処理が行なわれている⁽¹¹⁾。

さて疲労限の大きさは前報⁽⁹⁾にも述べたように主としてクラックの伝播の容易さで決定される。したがってクラックの伝播が容易な部分が存在すればクラックはその部分に沿って伝播するので疲労限は低くなる。積層欠陥エネルギーの高い合金中に形成される intense slip band はその容易伝播路の例である。他方クラックが何らかの障害物に当たればクラックの進行は阻止され、その伝播は困難になり疲労限は高くなる。このような見地からみた場合、粒内に存在する多くの析出物はクラックの伝播の障害物となって疲労限を高める役割を果たす。以上のような検討から、析出

硬化型合金の疲労強度は析出物の密度に影響されるところが大きいといえる。さらに考慮せねばならない他の因子として、疲労中に発生する原子空孔および格子間原子がある。これらの点欠陥によって疲労中に、析出に寄与する原子の拡散が促進される。無酸素銅においては疲労中に再結晶さえも起こり得ることが認められている⁽¹²⁾。しかし実際に時効が促進されるのは迂り帯のごく近傍に限られる。これは交叉迂りによって迂り帯内に発生した空孔が拡散してゆくうちに近くの sink に捕獲されてしまうからである。したがって迂り帯(このうちのいくつかは疲労中に intense slip band に成長して疲労クラックの伝播路となる)のごく近傍に存在する析出物の核が空孔による拡散の促進を受け成長する。時効処理のごく初期には析出物はあまり発達せず、他の機械的性質は大きな変化を示さないが、この状態のものを疲労試験にかけると析出が促進され、疲労強度は増大する。析出物の核の数は時効温度および析出 site の多少に依存する。

Photo.3 に Fe-Ni-Ti 合金を溶体化処理後 750°C で 10 min 時効処理した後疲労させたものの透過電子顕微鏡写真を示す。迂り帯に沿って母相よりも大きな析出物が多数存在している(矢印)のがみられる。このような迂り帯に沿っ

Photo.3 Large precipitates (A) along intense slip-band (fatigued after ageing at 750°C for 10 min, constant strain amplitude: $\pm 5.6 \times 10^{-3}$, $N=22000$) ($\times 30000 \times \frac{3}{4}$)

Photo.4 Transmission electron micrograph of precipitates formed by grain boundary reaction in Fe-Ni-Ti alloy ($\times 15000 \times \frac{3}{4}$)

(10) 小切間, 平山: 未発表.

(11) 坂本: 機器用ばね材料, 工業日新新聞社刊, (1964) .

(12) 小切間, 平山, 中島: 金属学会誌, **34** (1970) , 717.

た析出物の発達はほとんど全てのり帯についてみられ、上述した疲労中の析出物の発達の一つの証左であるといえよう。

また Fe-Ni-Ti 合金においても析出が進むにつれて S-N 曲線のバラツキは大きくなるが、これは Cu-Be 合金と同様に粒界反応生成物の影響とみられる (Photo. 4)。

(3) Fe-Cr-Mo 合金

この合金は約 600°C~800°C の時効処理によって析出硬化を起こすが、溶体化処理したときの硬度の上昇は小さく、増加率は時効処理前の約 20% である。疲労限に関しては Fig. 7 に示したように溶体化処理材の時効処理による増加は小さく、約 1 kg/mm² で誤差の範囲である。しかし冷間

圧延材は 700°C×40 min の時効により、28.5 kg/mm² から 33.5 kg/mm² まで疲労限が増大している。このことは 2. (2) 項で述べた議論から推論すれば、析出 site が多いためと解釈される。事実 Photo. 5 (a), (b) からわかるように、冷間圧延材では溶体化処理材に比して析出物の数が圧倒的に多い。これは冷間加工状態で大きな転位密度をもっているため、析出 site が多いからである。溶体化処理材では析出物の大きさは大きい密度は小さい。冷間加工材では、時効処理後は Photo. 4 (b) にみられるように、時効前に存在していた多くの転位は anneal out されてしまっている。このように加工によって多くの転位 (すなわち析出 site) が導入された場合の方がクラックの伝播速度は遅くなり、疲労強度は増大する。

V. 結 論

Cu-Be 合金, Fe-Ni-Ti 合金, Fe-Cr-Mo 合金の 3 種類について析出硬化現象と疲労強度との関係をしらべたの結論を得た。

(1) 等温時効を施した場合、上記 3 種類の合金の疲労限の変化は時効時間に対して全て 1 段の変化を示す。とくに Fe-Ni-Ti 合金は 0.1 min (at 750°C) の時効処理で、その時効温度での最高の疲労限を示す。

(2) Cu-Be 合金中の G.P. zone 形成による疲労限の増大は小さい。

(3) 析出硬化型合金の疲労限の等温時効曲線は他の機械的性質とは異なった変化を示すことが多いが、これは疲労中の点欠陥の発生による時効の促進を考慮することによって説明される。析出硬化型合金の疲労限は析出物の分布密度によって規定される。

(4) 冷間加工によって多くの転位が導入されると、これが析出 site になって転位線上に多くの析出物の核が生じ、疲労限は増大する。

本研究の遂行にあたって、日立製作所中央研究所大原秀晴博士、土井俊雄博士、佐藤喜久治博士に多くのご助言をいただいた。また実験にあたっては同所篠田敏三氏にご助力いただいた。これらの方々に深謝する。

Photo. 5 Transmission electron micrograph of precipitates in aged Fe-Cr-Mo alloy
(a) Aged at 700°C for 150 min after solution treatment (×15000× $\frac{1}{3}$)
(b) Aged at 700°C for 30 min after cold rolling (50%) (×22500× $\frac{1}{3}$)