軟鋼の応力下におけるひずみ時効について*

川 崎 正**

Strain Aging of Mild Steel under Tensile Stress

by

Tadashi KAWASAKI

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Although there have been few subjects in the field of physical metallurgy which have attracted more interest and attention than that of aging phenomena of mild steel, but little study has been made so far on the effect of stress upon strain aging. Using a 0.05 wt % C steel, strain aging was carried out with and without tensile stress at temperatures ranging from 55° to 250°C. The specimen was plastically strained about 9% in elongation at room temperature prior to the aging.

The rate of aging was much enhanced by the stress. However, the inherent mechanism of strain aging does not seem to have been changed by the stress, since the apparent activation energy for strain aging is not changed by the stress imposed on the specimens during the aging process.

The activation energy of 16 000 cal/mole was obtained at temperatures below 100°C which is about the same as that for diffusion of nitrogen in alpha iron, while a rather low activation energy of 9 600 cal/mole was obtained at higher temperatures. This difference implies that strain aging is controlled by two different kinds of thermally activated processes. The early stages of strain aging at low temperatures are considered to be associated with migration of solute atoms to dislocations. But in the later stages and at higher temperatures, strain aging is caused by the strain-induced precipitation of carbides or nitrides at dislocations.

It requires considerably more studies to define the effect of stress on strain aging. However, it is considered that the stress effects the vibrational frequency of the atoms around the dislocations and increases the diffusion constant of the solute atoms so that the rate of strain aging is enhanced by the stress.

(Received Dec. 14, 1963)

1 緒 言

応力時効によって軟鋼の強度が著しく改善される¹⁾。これはフェライト中の substructure や双晶境界とか転位などの格子欠陥と溶質原子との相互作用、すなわち時効が応力によって促進されるためである。

軟鋼の時効並びにそれに関連した現象については古くは Davenport 以来多くの研究があり^{2)~4)}、近年になって電子顕微鏡による広範な実験と転位論の進歩に伴い^{5)~11)}、時効の機構もかなり明らかにされつつある。しかし時効現象が応力によって促進されることについて詳細な研究はほとんどみられないように思われる。

炭素量 0.05wt% の市販純鉄に常温で約 9% の引張加工を加えてから、一定応力を加えたままの状態でひずみ時効を行なって、ひずみ時効に及ぼす応力の影響を調べ、その機構について二、三の考察を行なった。そもそも時効現象は溶質原子の拡散に基づくものであるから、応力時効の機構を詳細に知るには拡散に及ぼす応力の影響を調べるべきであるが、それについては

今後の研究はまちたいと思っている。

2 実験方法

用いた試料は Table I に示した成分の軟鋼で直径 19mm に熱間圧延した素材を 880°C で 1 時間焼鈍炉冷

Table I. Chemical analysis of the specimen (wt %).

C	Si	Mn	P	S	N	Cu	Hardness
0.05	0.08	0.28	0.08	0.015	0.0087	0.14	125 DPN

してから実験に供した。

常温でアムスラー万能試験試機により 9% の引張加工を加えてから、55~250°C の各温度で応力時効*およびひずみ時効を行なって硬度の時間的変化を測定した**。硬度は微小硬度計を用いて 500gr の荷重で測定した。時効中に加えた応力は、9% の引張加工に要した応力 σ_0 ($\sigma_0 \approx 32.8 \text{ kg/mm}^2$) の 0.5, 0.75 および 0.95

* 原稿受理 昭和38年12月14日

** 正員 東北大学工学部 仙台市桜小路

* 一定引張力の下でのひずみ時効に対しては一般に認められている言葉ではないが応力時効と呼んでおく¹²⁾。

** 実験方法の詳細は文献(1)に記してある。

倍を選んだ。

3 実験結果

常温加工後のひずみ時効および応力時効に対する時効温度の影響を調べ、時効硬化曲線を Fig. 1 に示した。

Fig. 1(a). Strain-aging curve at various temperatures.

Fig. 1(b). Stress-aging curve at various temperatures.

図の(a)は応力を加えない普通のひずみ時効の場合で、(b)は $0.95 \sigma_0$ の応力の下における時効曲線である。応力の値の異なる場合にも同じような結果を得た。応力時効に対する応力の影響を調べ、その一例として 150°C における時効曲線を Fig. 2 に示した。この図の(b)は

Fig. 2(a). Stress-aging curve at 150°C for annealed specimen.

Fig. 2(b). Stress-aging curve at 150°C for 700°C quenched specimen.

焼鈍試料を引張加工する前に 700°C に 1 時間加熱して水冷した試料に対する結果である。

これらの図から明らかなように、ひずみ時効は応力によって促進され、最大硬度に達するまでの時間 τ_0 が

Fig. 3. Critical time against stress ratio.

Fig. 4. Maximum change in hardness plotted as function of stress ratio.

短くなるのみならず、最大硬化量 $\Delta H_{\max}$ もまた大となる。Fig. 3および4はそれぞれ τ_c および $\Delta H_{\max}$ に及ぼす応力の影響を示したものである。またあらかじめ 700°C から焼き入した試料はフェライト中に多量の過飽和溶質原子が固溶しているために時効の進行が焼鈍試料よりも著しく速いことがわかる。

4 考察

4・1 活性化エネルギー

各温度で最高硬度に達するまでの時間 τ_c と時効温度 $T^\circ\text{K}$ の逆数との関係をFig. 5に示した。応力が働いて

Fig. 5. Temperature dependency on the critical time for the stress-aging and the strain-aging.

いても、いなくても測定点はそれぞれ互いに平行な直線の上にのる。これらの直線群は約 100°C を境にしてその傾斜が変わり、それぞれの傾斜から活性化エネルギーとして 16000cal/mole および 9200cal/mole が得られた。このようにひずみ時効中に応力が働いていなくても活性化エネルギーには変わりが認められないことから、硬化機構そのものは、本質的に両者において変わりないと考えられる。

いま任意の時間 τ における硬化量を ΔH として、 $q = \Delta H / \Delta H_{\max}$ なる q によって時効の進行度を表わすことにする。応力を加えないでひずみ時効したときに、 $q = 0.3, 0.5, 0.6, 0.8$ および 1.0 (最高硬度) に対応する時間 τ と $1/T$ との関係を調べるとFig. 6が得られる。

Fig. 6. Temperature dependency of partial strain-aging.

この図からわかることは、 q の小さい値、すなわち時効の初期を考えるとときには $\tau - (1/T)$ 直線は折線とならずに測定点はそれぞれ一つの直線上にのることである。また、この直線の傾斜は $q=1$ (Fig. 5 の場合) の 100°C より低い温度における直線の傾斜にほぼ等しい。

この結果からひずみ時効の初期では、 $55 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲でひずみ時効も応力時効も一つの活性化速度過程をとるが、時効の進行につれて他の現象が重畳して起こり、その影響をかなり強く受けるようになると思われる。時効温度が低い場合には (約 100°C 以下)、時効は主として第一の過程に支配され、第二の過程は起こらないか、あるいは起こってもその影響はごくわずかなものであろう。

4・2 100°C 以上の時効

以上に述べたように約 100°C 以上では二つの活性化速度過程が重畳して起こるようであるが、その第二の過程は焼き入時効すなわち炭化物とか窒化物などの析出であると思われる。 α 鉄の焼き入時効において約 100°C を境として界なった様相を呈することは電子顕微鏡組織の上から明らかにされている。低温での時効では転位並びに結晶粒内の Matrix 中に一様に析出核が生成されるが、 100°C 以上では析出の場所はほとんど転位に限られている。過飽和固溶体からの第二相の核生成における自由エネルギーの変化を ΔF とすると、

$$\Delta F = \Delta F_V + \Delta F_S + \Delta F_E \quad (1)$$

ここで ΔF_V は化学的自由エネルギーの変化、 ΔF_S は表面エネルギーに基づくもので、 ΔF_E はひずみエネルギーに基づく自由エネルギーの変化である。欠陥のない完全な格子の中における Homogeneous nucleation においては ΔF_E は一般に正であるのに比べて転位の応力場に核生成が起こる場合には ΔF_E は負になることも可能であり、核生成および成長の活性化エネルギーは転位析出のほうが Matrix 中の析出よりもはるかに小さいことが予想される。

α 鉄中における炭化物や窒化物の析出に対する活性化エネルギーについて詳細な値は不明である。そこで Langerberg その他の人々による¹⁴⁾ α 鉄の焼き入時効の電子顕微鏡実験から ϵ 炭化物、 α'' 窒化物および ϵ 炭窒化物が析出を完了したと思われるに要した時間 τ_0 を調べてみると Table II のようである。この表の値から見かけ上の活性化エネルギーを計算すると 10800cal/mol が得られ、Fig. 5 から求められた 9200cal/mol とほぼ等しい。

このようなことから約 100°C 以上の温度で起こる第二の活性化過程はフェライト中の転位における炭化物などの析出であると考えてよからう。

Fig. 5 に示した 100°C 以下の温度における時効対

Table II. The time (τ_0) to complete the precipitation of carbides or nitrides in ferrite.

Alloy	Precipitated phase	τ_0 in (min)				
		90°C	154°C	205°C	260°C	315°C
Fe-C 0.016% C 0% N	ϵ Carbide	960	120	20	—	2
Fe-N 0.005% C 0.084% N	α'' Nitride	600	120	—	—	—
Fe-C-N 0.021% C 0.026% N	ϵ Carbo-Nitride	960	60	20	5	—

する活性化エネルギーの値は 16 000 cal/mol で、フェライト中の炭素¹⁵⁾および窒素¹⁶⁾の拡散に対する活性化エネルギー 20 100 cal/mol および 18 000 cal/mol に比べてやや低いようである。しかし用いた試料の純度も余り高いものではなく、また 55°C 以下の低温における結果も得ていないので測定精度も必ずしも良好でない点などを考慮すると、測定値は炭素あるいは窒素の拡散に対する活性化エネルギーにほぼ等しいと考えてよからう。従って 100°C 以下の低温での時効は主として溶質原子の拡散だけに支配されるいわゆる Coffrell 効果⁵⁾によるものである。そして時効温度が高い場合には時効を支配するものは主として炭化物などの転位における析出と成長であると言えよう。

低温においてももちろん炭化物などの析出は起こり得るが、その前に溶質原子の拡散が必要である。この二つの活性化過程は互いに独立であるから、時効の進行は両者のうちで小さい過程に支配される。一方高温における時効では溶質原子の拡散は非常に早く起こるので、析出硬化の起こる前に観察されるはずの硬化を測定することが困難である。このようなことから約 100°C 以上の温度での軟鋼のひずみ時効に対する見かけ上の活性化エネルギーが低く現れたように思われる*。

4・3 時効温度について

ひずみ時効の初期において時効時間 τ とそのときの時効の進行度 q との間には次ぎの式が導かれている¹⁷⁾。

$$q = 3\rho \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{AD\tau}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

ここで ρ は転位密度、 A は溶質原子によって引き起こされる格子ひずみと転位との相互作用に関する定数、 D は溶質原子の α -Fe 中における拡散係数、 T は絶対温度、 k は Boltzmann の定数である。転位密度 ρ は加工度によって異なるが、この実験では加工度を 9% と一定にしてあるから ρ も一定と考え、 K を一つの定

* Fig. 5 には著者のデータ以外に、二、三の研究者が 100°C 以上の温度で実験したひずみ時効のデータをも参考のために示して置いた。いずれの実験値も著者の測定値に近いものであり、この実験の信頼性を保証している。従って活性化エネルギーの計算値もかなり信頼のおけるものと考えている。ただしこの 100°C 以上での活性化エネルギーは見掛け上のものであることを注意すべきである。

数とすると上の式は次ぎのようになる。

$$q = K \left(\frac{D\tau}{T} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{ここで } K = 3\rho \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{A}{k} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

前項で述べたように測定された活性化エネルギーは 16 000 cal/mole で、窒素の α -Fe 中における拡散の活性化エネルギーの値に近いから、窒素に対する値をとって、 q と $(D\tau/T)^{2/3}$ との関係を調べてみた。拡散定数を D_0 とすると、

$$D = D_0 \exp(-AQ/RT) \quad (4)$$

D_0 および AQ の窒素に対する値はおおの次のようである¹⁸⁾。

$$D_0 = 0.003 \text{ cm}^2/\text{sec}, \quad AQ = 18 000 \text{ cal/mol} \quad (5)$$

ひずみ時効の初期すなわち q の小さい範囲では Fig. 7 に示したように、 $q - (D\tau/T)^{2/3}$ 曲線は原点を通る直線となるが、 q が約 0.5 よりも大きくなると直線からはるかに離れて(2)式は成立しない。ひずみ時効が進

Fig. 7. The effect of temperature on the rate of strain-aging.

Fig. 8. The effect of temperature on the rate of strain-aging.

行するにしたがって(2)式が成立しなくなる一つの原因はフェライト母体の溶質濃度が低くなっていくためである。時効の速度が各瞬間における溶質濃度¹⁸⁾に比例すると考えると(2)式の代りに次ぎの式が得られる。

$$l_n(1-q) = 3\rho \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\tau AD}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

$\log(1-q)$ と $(\tau D/T)^{2/3}$ をプロットすると Fig. 8 が得られた。時効温度が 55°C の場合には $q=1$ まで測定点は直線のにり(6)式に従うことがわかる。しかし時効温度が高くなるにつれて、時効の後期では(6)式に従わ

ないで測定点は直線からはずれて来る。このことから温度が高い場合には、溶質原子の拡散だけによって支配される第一の活性化過程よりも第二の活性化過程である ϵ 炭化物などの析出が著しくなることが裏書きされたものと思われる。

55°Cのような低温では時効が溶質原子の拡散だけによって支配されるとすれば $q=0\sim 1.0$ の範囲で(6)式が成立するのは当然である。Fig. 8の55°Cの直線から転位密度 ρ を計算してみると、 $\rho=5.23 \times 10^{11}$ lines/cm² が得られ、この値は約9%加工した試料に対してはほぼ妥当な値である。

さて、軟鋼の時効が常に第一の活性化過程のみによって支配され(2)および(6)式が正しいものと仮定すると、Fig. 7および8両図における測定点は時効温度には関係なく一つの直線上に乗らなければならない。したがって図のように温度によってそれぞれ違った曲線になるのは(3)式の K が温度によって異なった値をとるためである。 K のなかで変数と考えられるのは A だけであるが、 A は

$$A = \frac{4}{3} G \epsilon r_a^3 \lambda \frac{1+\mu}{1-\mu} \quad (7)$$

与えられ、ここで G はせん断弾性係数、 μ はポアソン比、 r_a と $r_a(1+\epsilon)$ は溶媒原子および溶質原子の原子半径、 λ はせん断ひずみである。従って本来ならば A は温度によって著しく変化するものとは思われない。

しかれども高温での時効中に転位のところに炭化物などの析出が起こって転位の周囲の応力場に変化が起こるならば当然 A の値は変化するはずである。この考えからも軟鋼のひずみ時効は必ずしも単なる溶質原子と転位との相互作用だけではなく、転位での析出現象が重畳して起こるものと考えるべきであろう。

各温度における A の値を Fig. 8から計算して温度との関係を示したのが Fig. 9である。温度が高い場合に

Fig. 9. The parameter A against temperature.

は時効の初期におけるデータに信頼性が乏しいので高温での値はふいた。この図においても約100°Cを境として傾斜を異にする二つの直線が得られた。またこれら二つの傾斜から A に対して次の式を得た。

$$\begin{aligned} A &= 1.20 \times 10^{16} e^{-0.027/T} \quad t \leq 100^\circ\text{C} \\ A &= 1.17 \times 10^{19} e^{-0.0097/T} \quad t \geq 100^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (8)$$

ここで A の単位は dyne cm² である。

4・4 応力の影響

応力時効の結果について(2)および(6)式を検討してみた。一例として100°Cにおける結果を Fig. 10(a)および(b)に示した。ひずみ時効の結果である Fig. 7 および

Fig. 10(a). The effect of stress on the rate of stress-aging.

Fig. 10(b). The effect of stress on the rate of stress-aging.

Fig. 8とほぼ同じ傾向がみられるが、測定点が直線から離れ始める q の値は応力の大きい場合ほど小さい。すなわち応力はひずみ時効を著しく促進し、第二の活性化過程の影響がより早く表われてくることを示している。このことは電子顕微鏡組織の観察からも明らかにされている¹⁸⁾。応力の影響が(2)あるいは(6)式にどのように響くかについて簡単な検討を加えたが、これらの式中の A に対する応力の影響はきわめてわずかなものであろうから、主として拡散係数 D が応力によって変わると考えねばならない。拡散係数 D は(4)式によって与えられるが、Fig. 5の結果によって活性化エネルギー Q は応力によって変化しないので拡散係数が応力によって変化するとすれば、拡散定数 D_0 が応力の影響で変化することになる。今、格子定数を b 、原子の熱振動の Frequency を ν とすると、

$$D_0 = b^2 \nu \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \quad (9)$$

ここで ΔS は Entropy of activation である。

弾性限内の応力のために上の式中の b はごくわずかに変化するが、それに伴うひずみエネルギーの増加によって ν は減少する。また ν の変化は当然 Entropy of activation の変化を伴うものである。従って弾性応力によって拡散定数がかなり増加すると考えても別に矛盾はないであろう。しかし応力による Entropy of activation の変化を推定することはほとんど不可能であるから、Fig. 10 の結果から D_0 の応力による変化を求め Fig. 11 に示した。 $\log D_0$ と σ/σ_0

Fig. 11. Diffusion constants plotted as a function of stress ratio at various temperatures.

との間にはほぼ直線的な関係が得られたので D_0 を次ぎの実験式で表わすことができる。

$$D_0 = 0.003 \exp [(4.18 - 0.009T) \sigma/\sigma_0] \quad (10)$$

このように D_0 の対数と σ/σ_0 との間には直線的関係のあることから、応力によって D_0 が増加するのは主として拡散に対する Entropy of activation が応力によって増加するためであると考えられる。

4・5 時効時間

以上に得られた(8)式と(10)式を(2)あるいは(6)式に代入すると時効の進行に要する時間を計算することができる。拡散係数および活性化エネルギーとして(5)式に示した窒素の値を用い、またフェライ中に固溶してひずみ時効に寄与する溶質原子の総数 n_0 は、

$$n_0 = (\text{固溶窒素原子の数}) + (\text{固溶炭素原子の数}) \left(\frac{D_C}{D_N} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (11)$$

として(2)式から時効進行の時間を計算してみた*。式(11)で D_C は炭素の拡散係数、 D_N は窒素の拡散係数である。計算結果を Table III に示した。計算値と測定値との一致は良好である。この表には $q=0.4$ の場合のみを示したが、 q の異なる値に対してもほぼ満足すべき結果が得られた。

* 計算の詳細なる記述は省略する。

Table III. Time required for 40% aging.

	Temperature (°C)	Stress σ/σ_0	Requires time for $q=0.4$ (min)	
			Calc.	Obs.
Annealed specimen	55	0*	212	200
		0.95	75	70
	100	0	29	30
		0.5	21	20
		0.75	17	9
		0.95	16	15
	150	0	2.7	2.6
		0.5	2.4	2.0
		0.75	2.3	2.3
		0.95	2.1	—
700°C quenched specimen	55	0	32	49
		0.95	11.5	30
	100	0	4.3	3.4
		0.5	3.1	4.5
		0.75	2.6	2.4
		0.95	2.3	1.8

* $\sigma/\sigma_0=0$ means the strain-aging

また、(2)あるいは(6)式からわかるように、時効時間 τ は拡散係数 D に逆比例するから、応力が働いている場合および働いていない場合の拡散係数をおのおの D_0 および D とし、また、 $q=0.4$ に対応する時効時間をおのおの τ_0 および τ とすれば、

$$\tau_0/\tau = D/D_0 \quad (12)$$

D/D_0 を計算して、 τ_0/τ の値と比較したのが Table IV である。両者の一致はきわめて良好である。また、この表からひずみ時効に及ぼす応力の影響は時効温度が

Table IV. Stress dependency of aging time.

Temperature (°C)	Stress σ/σ_0	D/D_0 Calculated	τ_0/τ Observed
55	0*	1.0	1.0
	0.95	0.35	0.35
100	0	1.0	1.0
	0.5	0.71	0.67
	0.75	0.60	0.30
	0.95	0.53	0.50
150	0	1.0	1.0
	0.5	0.91	0.77
	0.75	0.86	0.80
	0.95	0.82	—

* $\sigma/\sigma_0=0$ means the strain-aging

低い場合の方が顕著である。

5 結 言

ひずみ時効中に応力が働いていてもいなくても時効に対する見掛け上の活性化エネルギーには変わりがないので、ひずみ時効と応力時効とにおいて時効の機構は本質的に異なるものではない。応力が働くとき溶質原子の拡散に対する entropy of activation が増加しそれに伴って拡散定数が増加して時効が著しく促進される結果となることが明らかにされた。

時効に対する活性化エネルギーは約100℃を境にして異なった値を取る。これは低温における焼き入時効と約100℃以上の温度における時効とでは析出の様相が異なる事実とも一致しており、ひずみ時効は二つの異なった活性化速度過程に従うものであることを示している。すなわち低い温度では主として溶質原子の拡散だけに支配される Cottrell 効果が優位であり、一方高温では溶質原子の析出の方が優位となる。もち論この二つの過程は時効温度に関係なく重畳して起こると考えるべきものである。

この場合高温における時効に対する活性化エネルギーのほうが低温の場合よりも低い値となったことは些かの矛盾が残されている。これについては転位析出における核生成並びに核成長について詳細な実験と解析をまって再検討したいと考えている。

終りにのぞみこの研究の実験は姫路工業大学材料試験室で行なわれた事を付記し、有益なる討論を賜った京都大学高村仁一先生に感謝の意を表わします。

(昭和38年10月5日、日本材料学会東北支部設立記念講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 川崎 正, 泉久司, 桜井忠一, 金属学会誌, **20**, 492 (1956) ; **23**, 141 (1959).
- 2) Davenport, E.C., and E.C. Bain, Trans. ASM,

23, 1047 (1935).

- 3) Edwards, C.A., H.N. Jones, and B. Walter, J. Iron and Steel Inst. **1**, 341 (1939).
- 4) Wert, C.A., J. Metals, **1**, 252 (1950).
- 5) Cottrell, A.H., "Dislocation and Plastic Flow in Crystals" (1953), Oxford Press, London.
- 6) Nabarro, F.R.N., Repts. on Strength of Solid, **38**, (1948), London.
- 7) Hundy, B.B. Metallurgia, **51**, 203 (1956).
- 8) Doremns, R.H., and E.F. Keck, Trans. AIME, **218**, 591 (1960).
- 9) Leslie, W.C., and A.S. Keh, J. Iron and Steel Inst., **200**, 722 (1962).
- 10) Leslie, W.C., Act. Met., **9**, 1004 (1961).
- 11) Hall, K.F., and D. McLean, J. Iron and Steel Inst., **201**, 337 (1963).
- 12) Harrington, R.H., R.F. Gill, and E.A. Smith, J. Inst. Metals, **78**, 203 (1950).
- 13) Cottrell, A.H., "Theoretical and Structural Metallurgy" (1960). St. Martin's Press INC. New York.
- 14) Langerberg, G., and B.S. Lement., Trans. ASM, **50**, 141 (1958).
- 15) Wert, C., Phys. Rev., **79**, 601 (1950).
- 16) Thomas, W.R., and G.M. Leak, Phil. Mag., **45**, 656 (1954).
- 17) Cottrell, A.H., and B.A. Bilby, Proc. Phys. Soc., **A-64**, 49 (1949).
- 18) Harper, S., Phys. Rev., **83**, 709 (1951).
- 19) 川崎 正, 柴井武彦, 泉 久司, 金属学会誌, **25**, 68 (1961).