

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.1 (1969) No.1

低炭素鋼の歪時効の機構について

Kinetics of Strain Ageing in Low Carbon Steels

藤元 克己(Katsumi Fujimoto) 今中 拓一(Takuichi Imanaka) 峰 公雄(Kimio Mine) 村松 治(Ko Matsumura)

要旨：

低炭素鋼の歪時効初期に、降伏応力の増加と転位による内部摩擦の逆数の $1/4$ 乗はいずれも $t^{1/3}$ に比例して増加する。一方、スネーク内部摩擦と電気抵抗は $t^{2/3}$ に比例して減少し、この $t^{2/3}$ 依存時間は降伏応力の増加の $t^{1/3}$ 依存時間よりも約 100 倍長い。これらの現象は次のような機構で解釈できる。(1) スネーク内部摩擦と電気抵抗はマトリックスになお固溶している炭素濃度に依存し、それは Cottrell-Bilby の式に従って刃状転位心に流れこむ量だけ時間とともに減少する。(2) 降伏応力と転位による内部摩擦はおもにらせん転位の自由長さに依存し、それは刃状転位からの転位心をとる炭素原子の拡散によるらせん転位線上の炭素濃度の増加により時間とともに減少する。

Synopsis：

During the early stages of strain ageing in low carbon steels, the increase in yield stress and the $1/4$ power of the reciprocal of the dislocation damping increase proportionately to $t^{1/3}$, where t is an ageing time. Concurrently, the Snoek damping and the resistivity decrease proportionately to $t^{2/3}$ for a longer period by a factor of 100 than that of the $t^{1/3}$ dependence of the increase in yield stress. These phenomena may be interpreted in terms of the following mechanisms. (1) The Snoek damping and the resistivity are dependent on the concentration of carbon atoms still in solution, which decreases during ageing by the amount of the carbon atoms segregated from the matrix to the edge dislocations. (2) The yield stress and the dislocation damping are dependent on the average free segment length of the screw dislocations, which decreases during ageing by the carbon atoms supplied by pipe diffusion from the edge dislocations.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

低炭素鋼の歪時効の機構について

Kinetics of Strain Ageing in Low Carbon Steels

藤 元 克 己*

Katsumi Fujimoto

今 中 拓 一**

Takuichi Imanaka

峰 公 雄**

Kimio Mine

松 村 治***

Ko Matsumura

Synopsis:

During the early stages of strain ageing in low carbon steels, the increase in yield stress and the $\frac{1}{t}$ power of the reciprocal of the dislocation damping increase proportionately to $t^{\frac{1}{2}}$, where t is an ageing time. Concurrently, the Snoek damping and the resistivity decrease proportionately to $t^{\frac{1}{2}}$ for a longer period by a factor of 100 than that of the $t^{\frac{1}{2}}$ dependence of the increase in yield stress.

These phenomena may be interpreted in terms of the following mechanisms.

- (1) The Snoek damping and the resistivity are dependent on the concentration of carbon atoms still in solution, which decreases during ageing by the amount of the carbon atoms segregated from the matrix to the edge dislocations.
- (2) The yield stress and the dislocation damping are dependent on the average free segment length of the screw dislocations, which decreases during ageing by the carbon atoms supplied by pipe diffusion from the edge dislocations.

1. 緒 言

歪時効とは材料にあらかじめ歪を与えてから放置すると、その性質が時間の経過とともに変化する現象をいう。侵入型不純物原子をふくむ bcc 金属の歪時効については、ばう大な数の研究が発表されており、時効による機械的性質や物理的性質の変化は予歪を与えるとき材料に導入された転位の影響のもとに溶質不純物原子の分布が何らかの変化を起こすことと結びつけられることが示され

ている。炭素をふくむ鉄の場合、最初、Cottrell¹⁾ や Nabarro²⁾ は転位のまわりの応力場での炭素原子の Snoek ordering や偏析を示唆し、ついで Cottrell と Bilby³⁾ が炭素原子の転位心に向かう流れの式を解いて、初期に転位にあつまる炭素原子の数が時効時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することを導いて以来、多くの実験的事実はそのモデルにそって解釈されてきたが、機械的性質を対象とするとき、歪時効硬化の機構については、いまだ十分に解明されたとはいいい難く、疑問の余地が残されている。

この報文では、低炭素鋼の歪時効初期における

* 技術研究所次長工学博士

*** 技術研究所薄板研究室

** 技術研究所物理研究室

降伏応力の増加、転位による内部摩擦、スネーク内部摩擦および電気抵抗の変化についての実験的事実を述べ、それらを矛盾なく解釈する機構について考察を加え、とくに刃状転位とらせん転位の挙動の相違について示唆を与える。

2. 降伏応力

歪時効による機械的性質の変化の一つとして、降伏応力の増加がしばしば測定される。その典型的な一例として Wilson と Russell⁴⁾ の実験をあげよう。

彼らは0.014wt.%(C+N)を固溶する多結晶軟鋼に引張予歪4%を与えた後、20°Cで時効させるときの降伏応力の増加の時間的変化を調べて、結果を Fig. 1 のように示し、最初の急激な増加AB部分を転位の応力場の中で炭素または窒素原子が1または2ジャンプして応力誘起規則配列をとる過程すなわち Snoek ordering に、つぎの $t^{1/3}$ に比例する直線BC部分を炭素または窒素原子の転位に向かう長距離拡散による Cottrell 雰囲気形成の過程に、そしてその後の硬化CD部分を析出物形成の過程にそれぞれ対応させた。

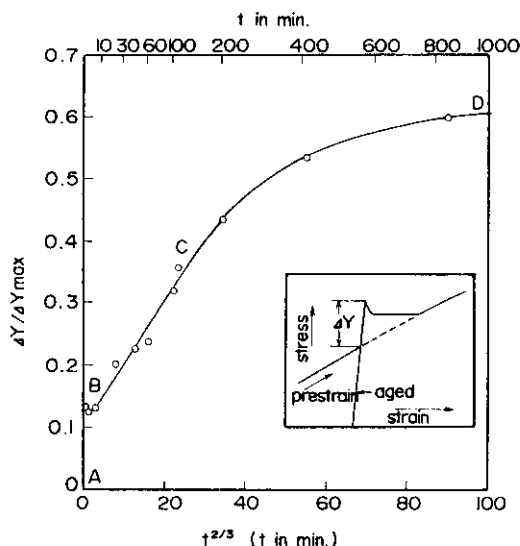


Fig. 1 Fractional return of the yield point as a function of $t^{1/3}$ for specimens quenched from 600°C and prestrained 4%. (Wilson and Russell)⁴⁾

しかし筆者ら⁵⁾は類似の実験の場合、時効初期の降伏応力の増加が $t^{1/3}$ でなく、むしろ $t^{1/2}$ に比例することを見だし、Wilson と Russell の結果を $t^{1/2}$ に対してプロットしたところ、Fig. 2 に示すように、原論文の $t^{1/3}$ プロットよりも適合性のよい直線部分が、より長い時効時間にわたって得られ、かつこの直線が原点をとることがわかった。

さらに筆者ら⁶⁾が0.012wt.%(C+N)をふくむ多結晶鉄について、種々の温度で引張予歪12%を与えた後、同温度で時効させ再引張するときの降伏応力の増加 $\Delta\sigma$ と時効時間の関係を求めた結果は Fig. 3 に示すとおりで、低温では最初の急上昇の後、 $t^{1/2}$ 比例部分があり、高温では原点をとる $t^{1/2}$ 比例部分があることが確かめられた。

10°C以下の低温でみられる最初の $\Delta\sigma$ の急上昇は、その完了時間が炭素原子の1ないし2ジャンプの時間に相当し、かつその大きさがEshelbyの理論値にはほぼ合致することから、Snoek orderingによる硬化過程と考えられる。そしてこの硬化が20°C以上の高温の実験で観測されないのは、採用した歪速度($1.67 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$)で予歪を与えるとき、すでにこの現象が起こっており、Fig. 4に

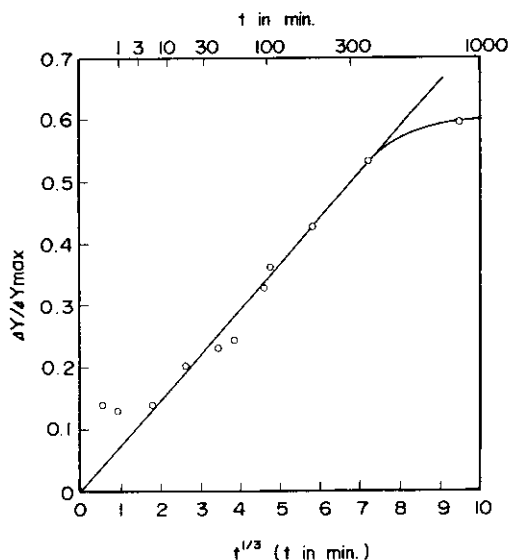


Fig. 2 Fractional return of the yield point as a function of $t^{1/3}$ for specimens quenched from 600°C and prestrained 4%. (Re-plotted from the results of Wilson and Russell)⁴⁾

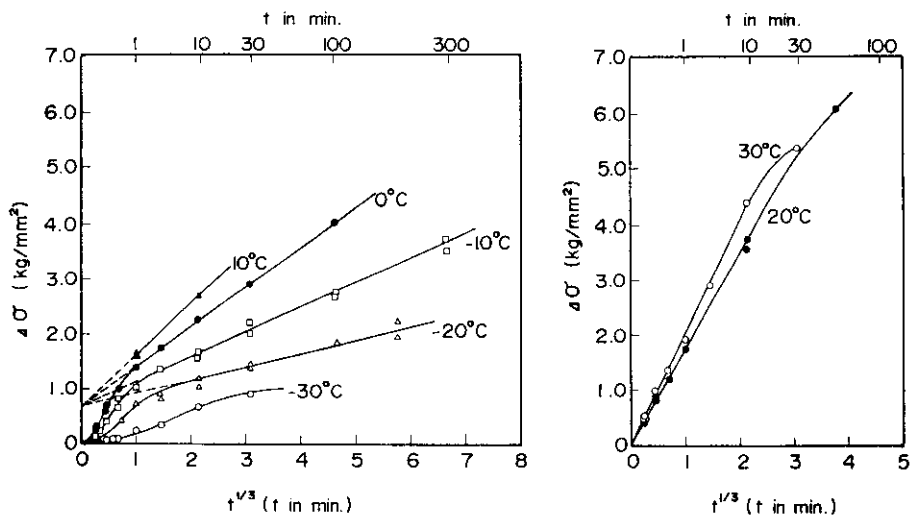


Fig. 3 The increase in yield stress as a function of $t^{1/3}$ for specimens quenched from 600°C and prestrained 12%. (T. Imanaka and K. Fujimoto)⁵⁾

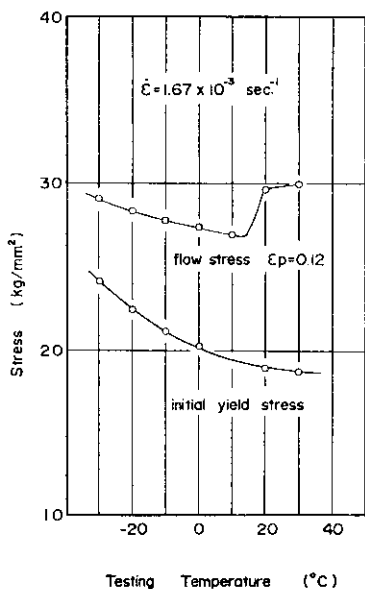


Fig. 4 Temperature dependence of the initial yield stress and the flow stress at $\epsilon_p=0.12$ for specimens quenched from 600°C. (T. Imanaka and K. Fujimoto)⁵⁾

示すように変形応力の上昇となっているからであると解釈される。つぎに Fig. 3 の直線部分の傾斜と温度との関係から、この過程の活性化エネルギーを求めると、20,000cal/mol の値が得られ、それは α -鉄中の炭素原子の拡散の活性化エネルギーの値とよく一致している。また時効中の予歪応

力レベルよりの応力緩和曲線の傾斜から運動転位密度の変化割合を求め、降伏が単一熱活性化変形機構により起こるとして求めた $\Delta\sigma$ の計算値は観測値とよい一致を示した。

以上のことから軟鋼の歪時効初期における降伏応力の増加の時間則は、従来ひろく受入れられている $t^{1/3}$ 法則ではなく、 t 法則とすべきであると結論される。

3. 転位による内部摩擦

金属の内部摩擦の測定は格子欠陥ならびに格子欠陥と不純物原子との相互作用について有益な知見を与える。鉄の場合、一般に機械的振動エネルギーの材料内部での散逸には磁気起因のもの、すなわち磁壁の運動によるものが含まれるが、歪振幅がきわめて小さい範囲での歪振幅に依存しない内部摩擦では磁気起因のものは小さく、その原因はもっぱら転位の運動によるとみなして差しつかえないと考えられる。

筆者ら⁷⁾ は厚さ 1 mm の板状鉄試料を用い、電磁型横振動法により、室温、 10^{-2} mm Hg で振動数 440 Hz、最大歪振幅 3×10^{-7} における内部摩擦を測定し、その値を転位による内部摩擦とみなした。0.014 wt.% (C+N) を固溶する多結晶鉄試料

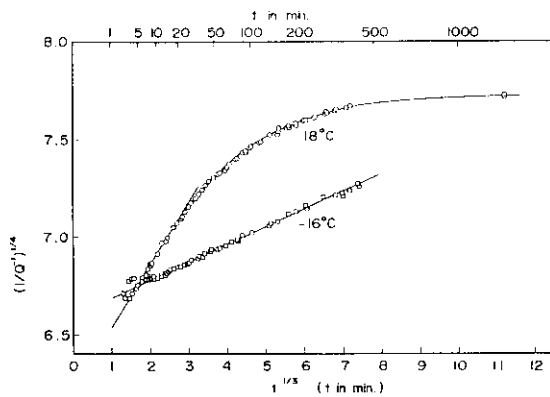


Fig. 5 Plots of $(1/Q^{-1})^4$ vs. $t^{1/2}$ for specimens quenched from 600°C, prestrained 10% and aged at 18°C and -16°C; Q^{-1} represents the dislocation damping, and t is an ageing time.

に-75°Cで10%引張り歪を与えた後、-16°Cおよび18°Cで時効させたときの内部摩擦 Q^{-1} の変化を Fig. 5 に示す。図には $(1/Q^{-1})^4$ と $t^{1/2}$ との関係がプロットされており、時効初期にこの二つの量の間に次式で表わされる直線関係が成立する過程があることがわかる。

$$\left(\frac{1}{Q^{-1}}\right)^4 = a + b \cdot t^{1/2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに a , b は常数である。

いま、観測された内部摩擦を Granato と Lütker⁶⁾ による転位の固着点間 free segment の弦振動モデルで表わせば

$$Q^{-1} = \frac{\alpha \Omega \omega B A}{\pi^3 C} L^4 \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。ここに

α : 転位の free segment 長さの分布によりきまる常数で, exponential 分布の場合には $\alpha = 3.34 \approx 120$

Ω : 結晶の方位による常数, 多結晶の場合 $\Omega = 1/25 \sim 1/50$

ω : 測定角周波数 (sec^{-1})

B : 転位の運動に対する摩擦係数 ($\text{dyne} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$)

A : 転位密度 (cm^{-2})

C : 転位の線張力 (dyne)

L : 転位の固着点間 free segment の平均長さ (cm)

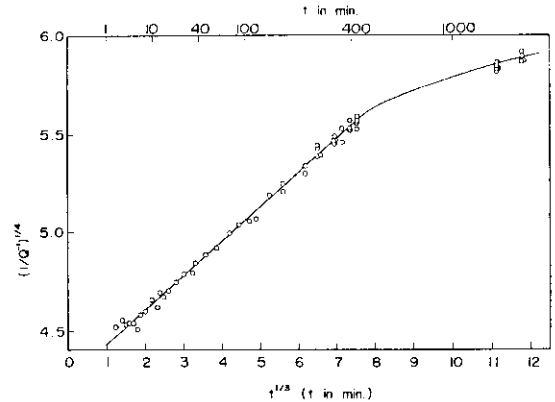


Fig. 6 Plot of $(1/Q^{-1})^4$ vs. $t^{1/2}$ for specimens containing 0.001 wt% (C+N) in solution, prestrained 10% and aged at 20°C; Q^{-1} represents the dislocation damping.

である。いま

n_0 : 単位体積中の転位線上の $t=0$ における不純物原子の数 (cm^{-3})

$n(t)$: 時効時間 t の間に単位体積中の転位線にあつまる不純物原子の数 (cm^{-3})

とすれば

$$\frac{A}{L} = n_0 + n(t) \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)を(2)に代入すると

$$\left(\frac{1}{Q^{-1}}\right)^4 = \left(\frac{\pi^3 C}{\alpha \Omega \omega B A}\right)^4 \frac{1}{A} \times \{n_0 + n(t)\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

(1)と(4)を比較すると

$$n(t) = \left(\frac{\alpha \Omega \omega B A}{\pi^3 C}\right)^4 A \cdot b \cdot t^{1/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

が得られ、時間 t の間に転位線にあつまる不純物原子の数は $t^{1/2}$ に比例することになる。

このように $(1/Q^{-1})^4$ の $t^{1/2}$ 比例部分が転位の固着点間の平均距離の減少に対応するならば、この過程は転位密度が高いほど、あるいは不純物原子濃度が少ないほど、より長い時間にわたって成立するであろう。実際に0.001wt.%(C+N)を固溶する多結晶鉄試料を20°Cで10%引張り歪を与えた後、20°Cで時効させたときの内部摩擦を前と同じ方法によって測定し、同様のプロットを行なうと、Fig. 6のように、 $t^{1/2}$ 比例部分が約400分

まで成立することが示される。

4. スネーク内部摩擦と電気抵抗

時効初期の降伏応力と転位による内部摩擦が転位線上の炭素原子の分布についての知見を与えるのに対して、 α -鉄格子に侵入固溶する炭素原子はその量に比例するスネーク内部摩擦と電気抵抗の増加を起こすので、時効中のこれらの量を測定することによって、マトリックスに残留する固溶炭素の量の変化を知ることができる。

スネーク内部摩擦による時効の追跡は、実際に使用できる振り振子の振動数によって定まる緩和ピークの起こる温度を時効温度とすることが実験技術上便利であり、Harper⁹⁾、Thomas と Leak¹⁰⁾ および Lautenschlager と Brittain¹¹⁾ が純度の高い鉄に炭素あるいは窒素を添加した針金状試料に10%前後の引張予歪を与えた後、この方法によって残留固溶量の変化を測定した実験はこれらすべて室温または室温より高い時効温度についてである。これらの結果はいずれも時効の進行に伴う固溶炭素または窒素の量の変化が全変化量の0.4ないし0.6の変化に対応する時間まで原点をとる $t^{1/2}$ 比例法則に従うことを示している。

Thomas と Leak¹⁰⁾ は降伏応力とスネーク内部摩擦の測定結果が完全に相補的であると考えたが、Lautenschlager と Brittain¹¹⁾ は同一履歴の試験片の降伏応力とスネーク内部摩擦を測定して、この両現象を利用して得られる二つの時効曲線が全く同じではないことを指摘した。すなわち Fig. 7 に示すように、0.02wt.% C を固溶する多結晶鉄試料に8%引張予歪を与えた後、44°C で時効させたとき、 $t^{1/2}$ プロットで降伏応力では30分まで、スネーク内部摩擦では1500分まで直線がひかれ、後者では前者よりおよそ2桁長い時間まで $t^{1/2}$ 法則が成立している。

また Wilson と Russell¹²⁾ は商用リムド鋼について時効中の下降伏点と電気抵抗の変化を測定し、Fig. 8 に示すように、下降伏点の増加率の $t^{1/2}$ 比例領域の時間よりも、より長い時間において電気抵抗の変化が $t^{1/2}$ に比例することを明らかにした。

しかし、ここに掲げた2例は降伏応力の増加に対して $t^{1/2}$ プロットを用いており、前に述べたように降伏応力の増加の $t^{1/2}$ 直線依存性には疑問の余地があるので、同一履歴試料の降伏応力とスネーク内部摩擦または電気抵抗の時効中の変化の並行測定を追試する必要があると考えられる。

筆者ら¹³⁾は0.022wt.%(C+N)を固溶する高純度の鉄の同一結晶粒度(平均径0.07 mm)の板(厚さ1 mm)と針金(径1 mm)の試料に20°Cで10%引張予歪を与えた後、20°Cで時効させ、それぞれの室温横振動内部摩擦と-196°Cの電気抵抗の変化を測定した。Fig. 9 (a) に示すように $(1/Q^{-1})^{1/2}$ の $t^{1/2}$ 比例部分は10分までで終り、 $t=20$ 分では直線からはずれている。それと同時に、図

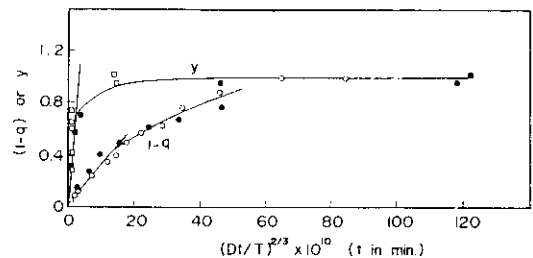


Fig. 7 Ageing curves as a function of $(Dt/T)^{2/3}$ for specimens quenched from 700°C and prestrained 8%; $(1-q)$ represents the fraction of precipitated carbon as determined from the Snoek peak, and y is the normalized return of the yield point. (Lautenschlager and Brittain)¹¹⁾

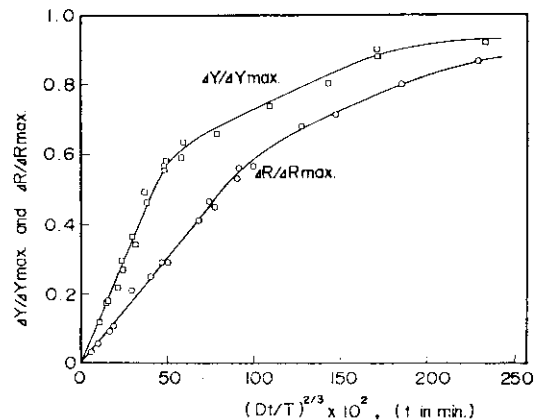


Fig. 8 Fractional changes in lower yield stress and resistivity as a function of $(Dt/T)^{2/3}$ for specimens quenched from 200°C and prestrained 4%. (Wilson and Russell)¹²⁾

に併記した荷重—伸び曲線でみるように、降伏後の変形応力の上昇がみとめられた。一方 Fig. 9(b) は電気抵抗の変化が $t=1000$ 分でもなお $t^{1/2}$ 法則に従うことを示している。

5. 考 察

炭素をふくむ α -鉄の歪時効初期において、転位の free segment の長さに依存する降伏応力および転位による内部摩擦は $t^{1/2}$ 法則に従って変化するが、一方固溶炭素原子の量に比例するスネーク内部摩擦および電気抵抗は $t^{1/2}$ に比例して減少する。そして前二者が直線からはずれ、変形応力の上昇がみとめられる段階にいたっても、なお後二者の変化は直線的に進行する。

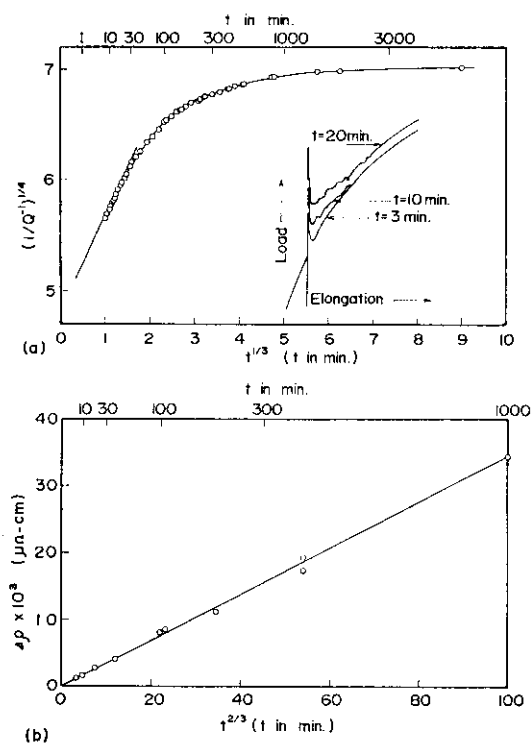


Fig. 9 (a) Plot of $(1/Q^{-1})^{1/4}$ vs. $t^{1/2}$
(b) Plot of $\Delta\rho$ vs. $t^{1/2}$

Ageing curves for specimens quenched from 710°C, prestrained 10% and aged at 20°C; Q^{-1} and $\Delta\rho$ represent the dislocation damping and the change in resistivity, respectively.

よく知られている Cottrell と Bilby³⁾ の取扱いはマトリックスから刃状転位にあつまる炭素原子の数がそのまま転位線上の炭素原子の平均間隔をきめるとして、降伏応力の増加が $t^{1/2}$ に比例することを導いており、上に述べた降伏応力の増加の $t^{1/2}$ 依存の事実と合わない。この不一致は彼らがマトリックスから炭素原子をあつめる転位と強度をきめる転位とを全く同一とみなしたことによると考えられる。

筆者の一人¹⁴⁾ は α -鉄格子中の転位の近傍における炭素原子の侵入可能位置のエネルギーとして、Cochardt, Schoeck と Wiedersich¹⁵⁾ の値を用いて、炭素原子の流れを計算し、刃状転位では転位心に向かう炭素原子の長距離拡散が可能で、かつ $t^{1/2}$ 法則に従うが、らせん転位では転位心に向かう炭素原子の長距離の流れはきわめて起こり難いことを示した。すなわち刃状転位は周囲のマトリックスから炭素原子をあつめるが、らせん転位はマトリックスから直接には炭素原子をあつめない。したがって、もしらせん転位線上の炭素原子の濃度増加が起こるとすれば、それは転位心とおる拡散によるしかないことになる。

時効中に転位の free segment の長さは変化するが、それは平均長さや分布函数の変化として表わされる。しかも上に述べたように、刃状転位とらせん転位とでは炭素原子のあつまる機構が異なるから、それぞれの free segment の長さの時間的变化は異なるであろう。予歪を与えた直後には刃状転位線上の炭素原子濃度はらせん転位線上のそれよりわずかに低い、時効の進行とともに前者は後者より急速に増加し、両者が等しくなった時点より以後は圧倒的にらせん転位の free segment の長さの方が大となると考えられる。したがってこの時期には降伏応力や転位による内部摩擦はもっぱららせん転位の固着点間距離に依存し、簡単のために時効中のその分布函数の形の変化を無視すれば、らせん転位の free segment の平均長さに依存するとみなすことができる。

このように考えると、軟鋼の歪時効初期にマトリックスの固溶炭素原子の量は Cottrell と Bilby の式に従って刃状転位にあつまる量に相当する量だけ $t^{1/2}$ に比例して減少し、らせん転位線上の炭

素原子濃度は降伏応力や転位による内部摩擦の変化が $t^{1/2}$ 法則に従う間、 $t^{1/2}$ とともに増加し、らせん転位線上の炭素原子濃度がある値に達したときに析出物の形成がはじまると結論される。

このモデルの妥当性を確かめるためには、予歪を与えるとき導入される転位を双状型とらせん型の別にわけて考慮し、さらにらせん転位線上の炭素原子濃度の増加の時間則の理論的裏付けがなされる必要があるであろう。

6. 総 括

炭素または窒素原子をふくむ α -鉄の歪時効の初期に次のような性質の変化が観測される。

- (1) スネーク内部摩擦と電気抵抗は $t^{1/2}$ に比例して減少する。
- (2) 降伏応力の増加は $t^{1/2}$ に比例する。
- (3) 転位による内部摩擦 Q^{-1} は時間とともに減少し、 $(1/Q^{-1})^{1/2}$ と $t^{1/2}$ の間に直線関係が成立する。
- (4) 降伏応力と転位による内部摩擦の $t^{1/2}$ 直線依存期間は一致し、それが直線よりはずれる

ときに初めて変形応力の上昇が起こる。

- (5) スネーク内部摩擦と電気抵抗の $t^{1/2}$ 直線依存性は、降伏応力と転位による内部摩擦の $t^{1/2}$ 直線依存性よりも、より長い時効時間にわたって成立する。

これらの現象は次のような機構を考えることによって合理的に解釈できる。

- (1) 侵入型不純物原子は双状転位との相互作用による力のもとに双状転位心に向かって流れ、その時間則はCottrellとBilbyの $t^{1/2}$ 法則に従う。それによるマトリックス中に残存固溶する炭素または窒素原子の量の減少がスネーク内部摩擦と電気抵抗の変化として測定される。
- (2) らせん転位については、侵入型不純物原子のマトリックスから直接転位心に向かう長距離拡散は起こらず、らせん転位線上の炭素または窒素原子の濃度の増加は双状成分からの転位心に沿う拡散によって生じる。それによるらせん転位のfree segmentの長さの減少が降伏応力の増加および転位による内部摩擦の減少として測定される。

参 考 文 献

- 1) A. H. Cottrell: "Strength of Solid" Phys. Soc. Conf., (1948), 30
- 2) F. R. N. Nabarro: ibid, (1948), 38
- 3) A. H. Cottrell and B. A. Bilby: Proc. Phys. Soc., 62A (1949), 49
- 4) D. V. Wilson and B. Russell: Acta Met., 7 (1959), 628
- 5) K. Fujimoto, T. Imanaka and M. Konishi: Trans. JIM, 8 (1967), 208
- 6) T. Imanaka and K. Fujimoto: Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 364
- 7) 今中: 未発表
- 8) A. Granato and K. Lücke: J. Appl. Phys., 27 (1956), 583
- 9) S. Harper: Phys. Rev., 83 (1951), 709
- 10) W. R. Thomas and G. M. Leak: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), 155
- 11) E. Lautenschlager and J. O. Brittain: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 48
- 12) D. V. Wilson and B. Russell: Acta Met., 8 (1960), 468
- 13) 今中: 未発表
- 14) 今中: 未発表
- 15) A. Cocharadt, G. Schoeck and W. Wiedersich: Acta Met., 3 (1955), 533