

論 文

UDC 669.15'26'786-194.3 : 539.4.016.3 : 539.389.3

低炭素-窒素・高クロム-鉄合金のひずみ時効と低温 における流れ応力*

篠 田 哲 守**・中 村 正 久***

Flow Stress at Low Temperatures and Strain Aging of High Cr-Fe Alloys with Small Amounts of C and N

Tetsumori SHINODA and Tadahisa NAKAMURA

Synopsis :

Mechanical properties and aging responses of 1 mm thick plate specimens of 24-26% Cr-Fe alloys with small amounts of C and N were studied in the temperature range from -196 to 200°C .

The thermal components of the flow stress at low temperatures ($\leq -20^{\circ}\text{C}$) were found to be independent of the heat treatments employed for the specimen preparation. However, in the specimens solution treated above 1200°C and subsequently quenched, the solid solution hardening due to interstitial atoms was identified to contribute significantly to the flow stress increases at higher temperatures. The air cooled and the aged (1 h at 400°C) specimens were identical in the yield stress and the tensile strength, while they were different in the Luders elongation. Some of strain aging characteristics of the aging at 200°C were similar to those of the aging of the pure iron. Water quenched specimens showed the highest low-temperature ductility.

1. 緒 言

前報¹⁾で著者らは、高温で加熱された低(C+N)-24~26%Cr-Fe合金の室温での強さ(ここで強さは降伏応力 σ_y および引張強さ σ_B を総称した意味で用いる)に対する加熱温度、時間あるいは冷却速度などの依存性について論じ、そこで空冷および水冷両試料の σ_y の差 $\Delta\sigma_y$ がHall-Petchの式での粒径依存項 $k_y d^{-1/2}$ の差 $\Delta(k_y d^{-1/2})$ だけでは説明しえず、摩擦項 σ_i の差 $\Delta\sigma_i$ をも考慮しなければならぬことを指摘した。しかし空冷および水冷両試料の地相を電子顕微鏡観察した限りでは、相互の組織に特徴的差異たとえば微細析出物の有無といった点での差異は認められず、 $\Delta\sigma_i$ がなにに起因するか不明であった。

本報告ではひきつづき、空冷および水冷両試料の変形の熱力学的パラメータを比較することにより、 σ_i のうちの熱的成分 σ_i^* に両者の差が認められるかどうかを検討することにした。これが本報告の第1の目的である。

第2の目的は、水冷した試料のひずみ時効実験結果について論ずることである。これらの実験は冷却過程に起こる時効との比較を行なうため、溶体化温度ごとのC、Nの固溶量の差異を確認するために行なった。

2. 実験方法

試料には前実験¹⁾で用いたと同じ26-3a(以下単に26-3とする)と24-3の2種の合金を用いた。これら合金の化学組成および加工工程の詳細は前報¹⁾にゆずり、概略化学組成を重量パーセントで示せば

26-3合金: 25.8%Cr-3%Mo-0.6%Si-0.011%

C-0.0053%N-残 Fe,

24-2合金: 24.1%Cr-2.1%Mo-0.5%Mn-0.003%

C-0.0041%N-残 Fe

である。いずれの合金も約13mm厚の熱間圧延板より、中間焼鈍なしに圧延方向を一定にして1mm板まで冷間圧延し、これより圧延方向にそつて平行部幅5mm、長さ28.5mmの板状引張試験片を作成した。これら試片は

* 昭和51年10月4日受付 (Received Oct. 4, 1976)

** (株)日立製作所 日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)
東京工業大学 (Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro-ku Tokyo 152)

*** 東京工業大学 工博 (Tokyo Institute of Technology)

所定の熱処理後、試料表面を電解研磨あるいはペーパー研磨し試験に供した*。試験にはインストロン型引張試験機を用い、所定のクロス・ヘッド速度および試験温度にて引張試験を行なった。試料の熱処理および引張試験条件は実験目的により次のとおりとした。

第1の実験：熱処理条件を変えた試料につき、 $-196\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、クロスヘッド速度を適当なひずみ間隔で $3\text{ mm/min}\rightleftharpoons 0.3\text{ mm/min}$ (最初 3 mm/min よりスタートする) と変えて引張試験を行なった。恒温浴には試験温度に応じ、シリコン・オイル、水、アルコール、フロンおよび液体窒素を用いた。測温には -100°C 以上で通常の精度の水銀あるいはアルコール温度計を、 -100°C 以下で銅-コンスタンタン熱電式温度計を用い、相互間の温度補正を行なって測温した。

熱処理は高純度アルゴンを通じた環状電気炉を用い、次の条件で行なった。

26-3 合金： $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow$ 空冷(記号1000-A.C.)
 $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow$ 水冷(〃1000-W.Q.)
 $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow$ 炉冷(〃1000-F.C.)
 $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow$ 空冷(〃1100-A.C.)

24-2 合金： $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \rightarrow$ 水冷(〃1000-W.Q.)

同一熱処理条件の試料は同一試料束として所定温度の炉中に挿入して熱処理した。冷却方法についての詳細は前報¹⁾にゆずるが、炉冷は 600°C まで約 200°C 1hで冷却しそのご水冷したものである。

第2の実験(その1)：26-3合金、1000-W.Q.の試料を冷却後直ちに 200°C で最高1hまで時効させた場合、および同じく26-3、1000-W.Q.の試料を冷却後直ちに $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ の範囲で1h時効させた場合につき、室温にてクロス・ヘッド速度 3 mm/min で引張試験を行なった。

第2の実験(その2)：26-3、1000-W.Q.、1100-W.Q.および1200-W.Q.の試料につき、水冷後直ちに $-25(\pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ で所定の予備ひずみを与え、その後ただちに1000-W.Q.では150、173および 195°C の3温度で、また1100-W.Q.および1200-W.Q.では 150°C のみで最高1h時効させ、 $-25.5(\pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ にてクロス・ヘッド速度を $3\text{ mm/min}\rightleftharpoons 0.3\text{ mm/min}$ と変えて、引張試験を行なった。所定の予備ひずみはそれぞれの熱処理条件で得られた結晶粒径に比例するように選び、1000-W.Q.、1100-W.Q.および1200-W.Q.につき、それぞれ $0.5(\pm 0.05)\%$ 、 $1.37(\pm 0.05)\%$ および $1.73(\pm 0.05)\%$ とした。これら予備ひずみはクロス・ヘッド速度 0.3 mm/min で与えた。予備ひずみを結晶

粒径に比例させたのは粒内の転位密度をほぼ同一にする²⁾ことを狙ったためである。

3. 実験結果

3.1 低温における引張性質

Fig. 1に σ_y および σ_B の温度依存性を示す。ここで σ_y は降伏強さを示し、降伏点を示す場合は下降伏点を、示さない場合は0.2%耐力を意味する。 σ_B は公称の引張強さであり、これら σ_y および σ_B はひずみ速度 $0.105/\text{mm}$ (クロス・ヘッド速度 3 mm/mm)の値をとつてある。26-3合金の σ_y についてみると、高温側で1000-A.C.と1000-W.Q.および1000-F.C.との差が大きい、温度低下とともにこの差は縮まり、 -200°C 付近ではほぼ同程度となる。1000-F.C.は低温側で1000-W.Q.よりやや低い値を示す。24-2合金、1000-W.Q.の σ_y は26-3、1000-W.Q.のそれとほぼ平行した温度変化を示している。 σ_B については熱処理による差が全体に減少しているが、傾向は σ_y における場合と同様である。

Fig. 2にひずみ速度 $0.105/\text{mm}$ で引張つた場合の破断までの全伸び ϵ_t 、一様変形伸び ϵ_u および n 値の温度依存性を示す。26-3合金では、1000-W.Q.が -200°C 付近まで比較的大きな延性を示すのに対し、1000-A.C.あるいは1000-F.C.では -150°C 付近で脆化している。1100-A.C.では全温度域で ϵ_t および ϵ_u が低く、同じく -150°C 付近で脆化している。24-2合金、1000-W.Q.は $-100\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で大きな延性を示

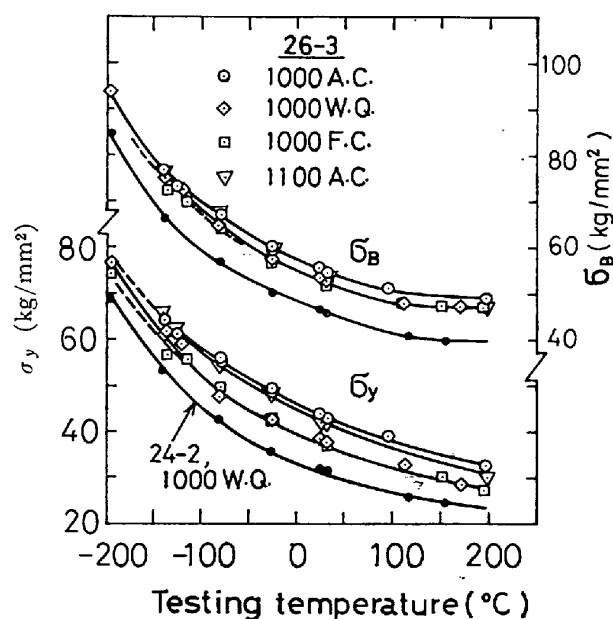


Fig. 1. Changes in yield stress, σ_y , and tensile strength, σ_B , as a function of testing temperature.

* 試料表面状態の試験結果への影響は無視しえるものであった。

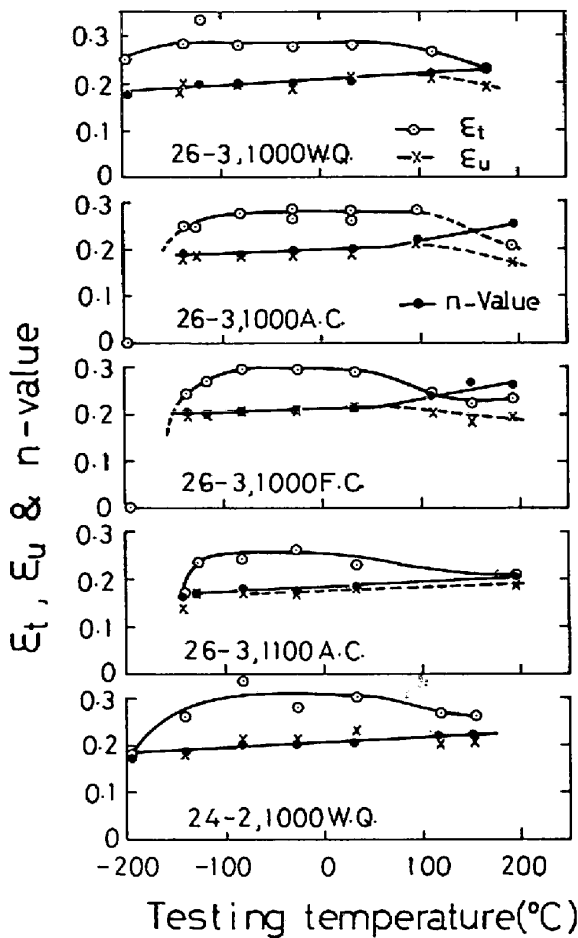


Fig. 2. Changes in total strain at fracture, ϵ_t , uniform strain, ϵ_u , and n -value as a function of testing temperature.

すが、 -200°C 付近では 26-3 合金, 1000-W.Q. より小さな延性を示している。

全般に 100°C 以上の高温では ϵ_u および ϵ_t はふたたび低下する。

n 値は約 100°C 以下では ϵ_u とよく一致し、温度低下とともに温度にほぼ比例して減少しているが、約 100°C

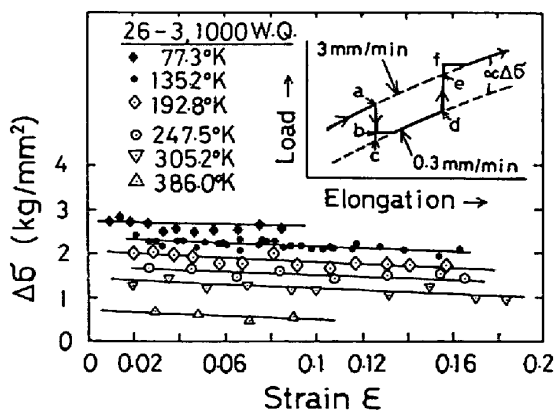


Fig. 3. Change in flow stress, $\Delta\sigma$, due to the strain rate change at a given plastic strain, ϵ , for alloy 26-3.

C 以上では n 値が温度とともに上昇するのに比し、 ϵ_u は逆に低下し両者の差が広がる傾向にある。

Fig. 3 は 26-3, 1000-W.Q. を例にとり、クロスヘッド速度変化 ($3\text{ mm/min} \rightleftharpoons 0.3\text{ mm/min}$) に伴う流れ応力の変化 $\Delta\sigma$ と塑性ひずみ量 ϵ との関係を示す。ここで ϵ は真ひずみをとつてある。

ひずみ速度変化に伴つて、荷重-伸び曲線には Fig. 3 中に模式的に示したような過渡現象が認められた。ひずみ速度を増す場合に生ずる荷重増加 \overline{ef} は ϵ の増加とともに大きくなり、高温側で大きくなる傾向を示したが、ひずみ速度減少の場合にみられる \overline{bc} は ϵ が小さいとき大きく、高温側で小さい傾向を示した。 $\Delta\sigma$ は、この模式図で \overline{ac} あるいは \overline{de} に対応する荷重変化より求めたものである。

いずれの熱処理の場合も、Fig. 3 に見られるように、 ϵ の増加とともに $\Delta\sigma$ はゆるやかに減少したが、低温側ではその勾配はやや減少し、とくに 24-2, 1000-W.Q. での 77.3°K の場合、勾配は無視できるほど小さかつた。

$\epsilon = 0.02$ に対応する $\Delta\sigma$ の温度依存性をまとめて Fig. 4 に示す。熱処理ごと、あるいは合金間での $\Delta\sigma$ - T 関係 (以下 T は K で示した試験温度を示す) の差は僅なことがわかる。特徴的なことは 100K 以下になつても $\Delta\sigma$ の低下は認められないこと、また 400K 以上では急激に $\Delta\sigma$ が減少することである。

26-3, 1000-A.C. 以外では $\epsilon = 0.02$ に対応する流れ応力 σ (σ には真応力を取り、 $\epsilon = 0.02$ に対する σ を $\sigma_{0.02}$ のように記す) を、また 26-3, 1000-A.C. では

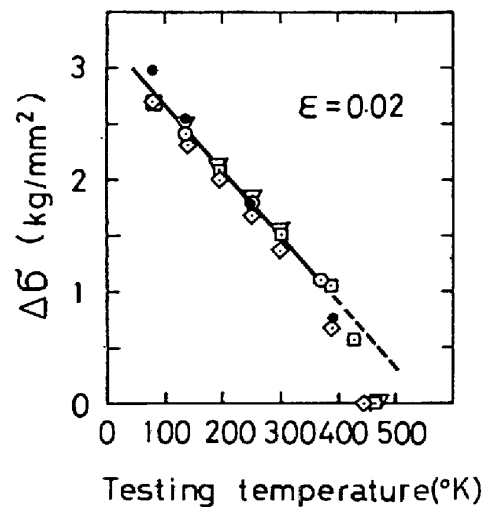


Fig. 4. Dependence of $\Delta\sigma$ (at ϵ of 0.02) on testing temperature for variously heat-treated alloys. The marks are used in common with those in Fig. 1.

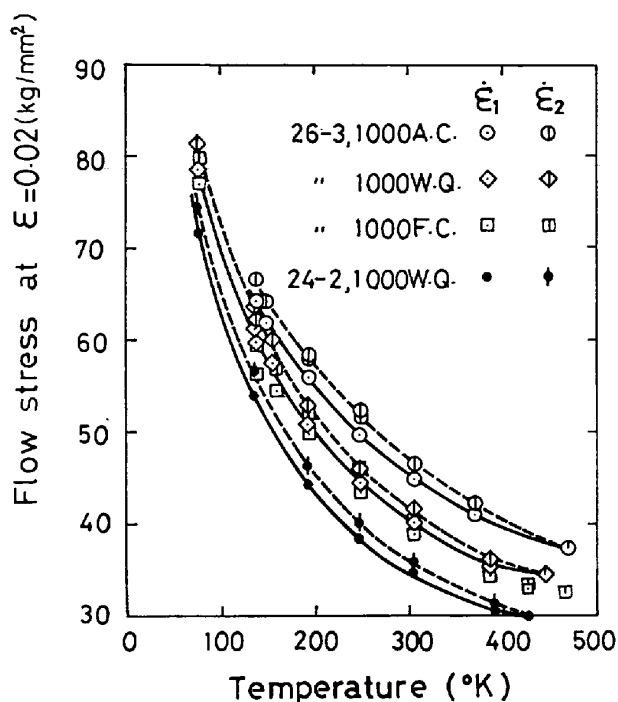


Fig. 5. Temperature dependences of the flow stress at ϵ of 0.02. $\dot{\epsilon}_1$ is 0.0105/min and $\dot{\epsilon}_2$ is 0.105/min.

$\sigma_{0.03}$ を求め、その温度依存性を示したのが Fig. 5 である。A.C. または F.C. ではリュウダースひずみ ϵ_1 が生ずるため、 ϵ が十分小さい場合の σ を実測できず、 $\epsilon=0.02$ を基準ひずみとしたが、26-3, 1000 A.C. では ϵ_1 がさらに大きく $\epsilon=0.03$ を基準ひずみとする必要があった。

煩雑をさけるため、Fig. 5 には 26-3, 1100-A.C. のデータを省いてあるが、これは 26-3, 1000 A.C. と 26-3, 1000-W.Q. のほぼ中間に位置していた。26-3, 1000-A.C. で ϵ を 0.03 から 0.02 に下げた場合に見込まれる応力低下は 1.5~2.0kg/mm² で、この値は高温側で大きかった。高温側で σ の温度依存性は減少するが、1000-A.C. および 1100-A.C. では 450K を越えても σ は減少傾向を示している。しかし 470K 付近では動的ひずみ時効によると思われる荷重-伸び曲線止の不規則変化を生じ、この温度以上での σ の実測は困難であった。

Table 1 に、表中 T_a で示した温度での $\epsilon=0.02$ に対する流れ応力を Fig. 5 より求め、これを $\sigma^{A,0.02}$ とし、各熱処理条件ごとに示してある。以下このようにして求めた σ^A を σ の非熱的成分、また $\sigma^* = \sigma - \sigma^A$ で決まる σ^* を σ の熱的成分とみため、以下の整理に用いた。

Fig. 6 に変形のための見掛の活性化体積 V^* と σ の関係を示す。ここで V^* は

$$V^* = kT \left[\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \sigma^*} \right]_T \dots \dots \dots (1)$$

Table 1. Athermal parts of flow stress, σ^A , at strain of 0.020 and temperature T_a

Alloy & heat treat.	$\sigma^{A,0.020}$ (kg/mm ²)	T_a (°K)
26-3		
1000-A.C.	37.2**	470
1000-W.Q.	34.5	450
1000-F.C.	32.5	465
1100-A.C.	35.5	475
24-2		
1000-W.Q.	29.7	450

* σ^A is defined as the flow stress at the temperature of T_a .

** This value is the σ^A at $\epsilon=0.03$.

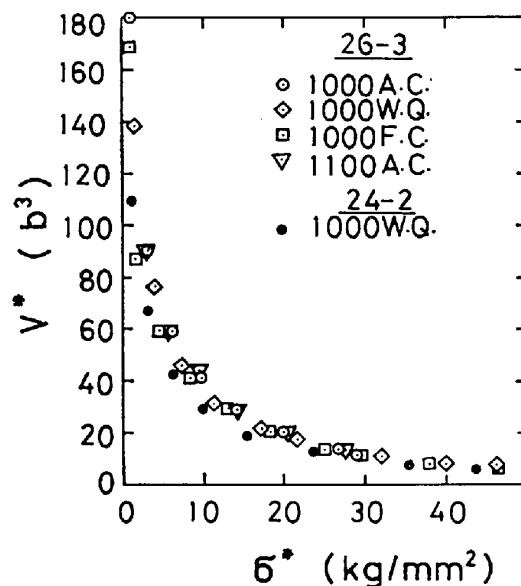


Fig. 6. Relation between the apparent activation volume for deformation, V^* , and the thermal component of flow stress, σ^* .

として求めた。 k はボルツマン定数であり、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度を示す。 $\Delta \sigma^*$ は σ^* の微小変化量を示すが、これは $\Delta \sigma$ に等しいと見なせるので、Fig. 4 で示した $\epsilon=0.02$ に対応する $\Delta \sigma$ より求めた。 V^* に対応する σ^* は $\epsilon=0.02$ および $\dot{\epsilon}=0.105/\text{min}$ に対する値である。ただし、26-3, 1000-A.C. では $\dot{\epsilon}=0.105/\text{min}$ での $\sigma_{0.03}^*$ を用いてある。 Fig. 6 よりわかるように、 $V^* - \sigma^*$ 関係は熱処理条件によらず、ほぼ一義的関係にある。

Fig. 7 には変形のための見掛の活性化エネルギー U^* と σ^* の関係を示す。ここで U^* は

$$U^* = -k \left[\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta (1/T)} \right]_{\sigma} \dots \dots \dots (2)$$

として求めた。具体的には Fig. 5 の曲線より、一定の σ に対応するそれぞれの $\dot{\epsilon}$ での温度を求めることにより計算した。なお $\epsilon=0.02$ に対応するデータの中には 26-3, 1000-A.C. での $\epsilon=0.03$ に対応するデータが含まれている。図より、 σ^* が大きい側では熱処理条件に

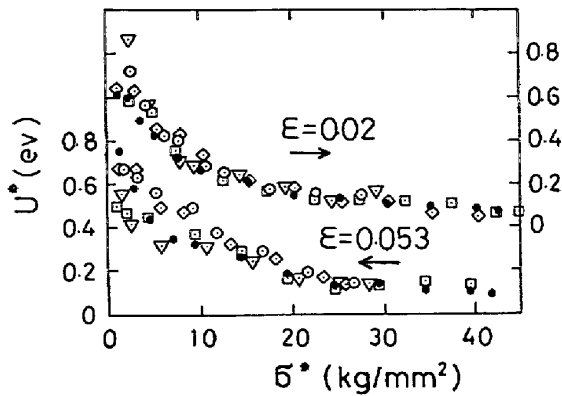


Fig. 7. Relations between the apparent activation energy for deformation, U^* , and σ^* at plastic strains of 0.02 and 0.053. The marks are used in common with those in Fig. 6.

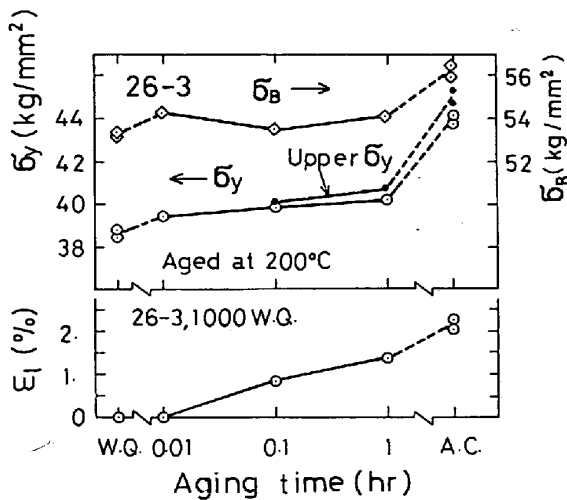


Fig. 8. Comparisons between the values of σ_y , σ_B and Lüders strain, ϵ_l for the specimens after annealing at 1000°C followed by air cooling (A.C.) and those for the specimens aged for various times at 200°C after annealing at 1000°C followed by water quenching (W.Q.).

よらず、ほぼ一義的な $U-\sigma^*$ 関係が認められる。同様にして求めた $\epsilon=0.053$ の $U^*-\sigma^*$ 関係を同図に示してある。この場合 σ^* が小さい側では熱処理条件によって $U^*-\sigma^*$ 関係に差が生じている。

3.2 ひずみ時効性

Fig. 8 に 26-3, 1000-W.Q. を 200°C で時効させた場合の σ_y , σ_B および リューダースひずみ ϵ_l の時効時間にもとづく変化を、 1000-A.C. のそれらの値と対比して示してある。図より、時効時間の増加とともに σ_y および ϵ_l は漸増するが 1000-A.C. のそれぞれの値までには達していないことがわかる。 σ_B は水冷のままの値とほとんど変わっていない。

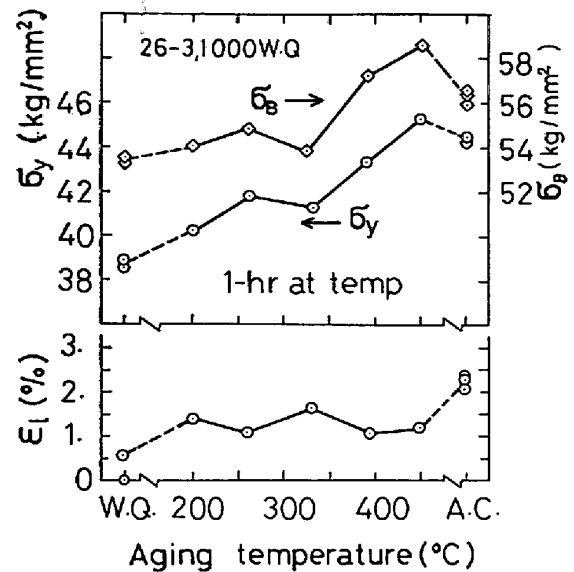


Fig. 9. Comparisons between the values of σ_y , σ_B , and ϵ_l for A.C. specimens and those for the specimens aged 1 hr at $200\sim 400^\circ\text{C}$ after annealing at 1000°C followed by water quenching (W.Q.).

時効温度を高めた場合の σ_y , σ_B および ϵ_l の変化を Fig. 9 に示す。ここで時効前処理は 26-3, 1000-W.Q. であり、時効時間は 1h である。 330°C 付近までは 200°C での σ_y あるいは σ_B とあまり変わっていないが、 400°C を越えると σ_y だけでなく σ_B も上昇する。 1000°C 空冷試料の σ_y および σ_B は 1000°C 水冷試料の $380\sim 420^\circ\text{C}$ 付近での時効によるそれらと一致している。一方 ϵ_l は時効温度を高めてもあまり変化せず、空冷の場合のそれより低い。

26-3, 1000-W.Q. につき、 -25°C で、0.5% の予備ひずみを与えたあと、 $150, 173$ および 195°C で時効させた場合の σ_y , σ_B , ϵ_l および $\Delta\sigma_y$ の変化を Fig. 10 に示す。ここで $\Delta\sigma_y$ は時効後の σ_y より時効直前の流れ応力 ($\sigma_{0.005}$) を引いた値である。 σ_y の時効に伴う変化は $\Delta\sigma_y$ をとることによつて、より明りようとなる。 $\Delta\sigma_y$ の変化をみると、第1期の潜伏期、 $\Delta\sigma_y \propto t^m$ と置いたときの m が $1.3/3\sim 1.8/3$ の第2期、 m が $\sim 0.2/3$ の第3期より成ることがわかる。 ϵ_l の立ち上りは $\Delta\sigma_y$ のそれより早く起こり、この傾向は時効温度の低いほど顕著である。 σ_B は僅かであるが時効とともに上昇する。

時効に伴う $\Delta\sigma$ (ひずみ速度変化に伴う流れ応力の変化) の変化を 195°C 時効の場合を例にとつて示すと Fig. 11 のようである。図から時効によつて $\Delta\sigma-\epsilon$ 関係はほとんど変化しないと見なされる。

Fig. 12 は 26-3, 1000-W.Q., 1100-W.Q. および

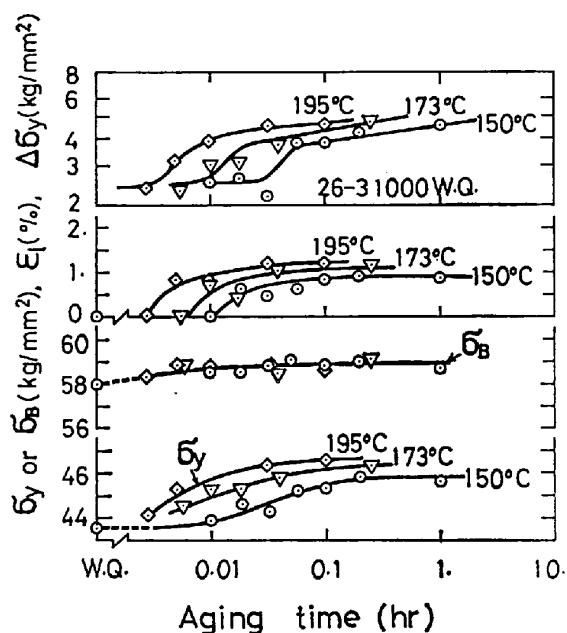


Fig. 10. Changes in σ_y , σ_B , ϵ_l and $\Delta\sigma_y$ with aging time at 150~195°C after annealing at 1000°C-W.Q. and subsequently straining by 0.5% at -25°C. $\Delta\sigma_y$ is defined as (σ_y after aging - flow stress at $\epsilon=0.005$ just before aging).

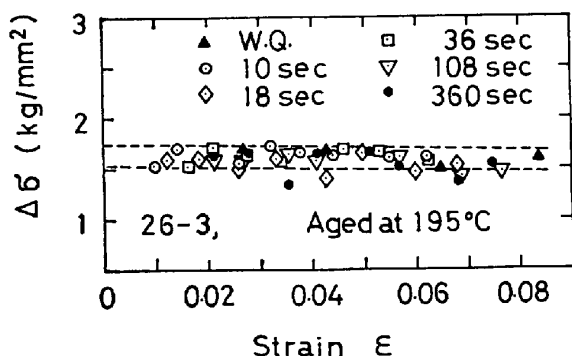


Fig. 11. Change in $\Delta\sigma$ by the same aging treatment at 195°C in Fig. 10, as a function of plastic strain ϵ . $\Delta\sigma$ is the change in flow stress due to strain rate change as shown in Fig. 3.

1200-W.Q. について、-25°C でそれぞれ 0.5%、1.37% および 1.73% の予備ひずみを加えたあと、ただちに 150°C で時効させた場合の $\Delta\sigma_y$ および ϵ_l の変化を示す。図の $\Delta\sigma_y$ の変化から明らかのように、上記条件のもとでは 1200-W.Q. で立ち上がりがもつとも早く、1100-W.Q. と 1000-W.Q. ではほぼ同時に立ち上っている。 $\Delta\sigma_y$ の飽和値は溶体化温度が高いほど、また予備ひずみが大きいほど大きくなっている。 ϵ_l についてもその飽和値は溶体化温度が高いほど大きい。 ϵ_l の立ち上り位置は 1200-W.Q. では $\Delta\sigma_y$ のそれより遅れており、1100-W.Q. および 1000-W.Q. において ϵ_l の立ち上

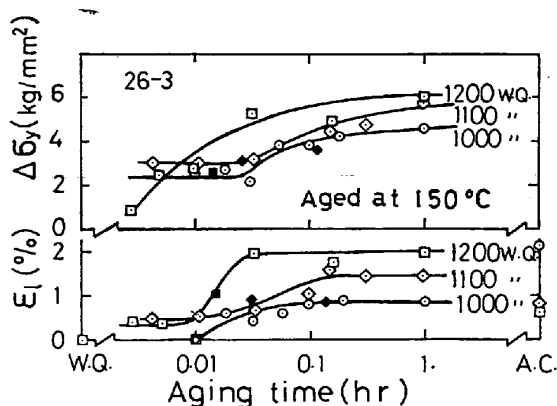


Fig. 12. Changes in $\Delta\sigma_y$ and ϵ_l with aging time at 150°C after annealing at 1000, 1100 and 1200°C-W.Q. and subsequently straining by 0.5, 1.37 and 1.73%, respectively, at -25°C. Full marks \blacksquare and \blacklozenge are the ceses of annealing at 1200 and 1100°C respectively, with an equal subsequent straining of 0.5%.

りが $\Delta\sigma_y$ のそれより早いのと対照的である。なお図中で黒くぬりつぶした点は予備ひずみを 0.5% にした場合の 1200-W.Q. および 1100-W.Q. の値を示しており、点数が少なく明りょうなことはいえないが、予備ひずみを減らすと $\Delta\sigma_y$ の立ち上がりが遅れることは確かであろう。

4. 考 察

4.1 流れ応力の熱的成分

(2)式で U^* が与えられることは、 $\dot{\epsilon}$ がアレルニウス型の速度式

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-U^*/kT) \dots\dots\dots (3)$$

で記述されることを意味する。このような実験的に求められた U^* が変形の素過程の平均的な活性化エンタルピー h^* に一致するためには

- (i) 変形がほぼ単一の素過程によつて律速されること、
- (ii) 素過程より求められる $\dot{\epsilon}_0$ に対応する量 $\tilde{\epsilon}_0$ が T および活性化転位に働く平均的な有効剪断応力 τ^* にほとんど依存しないこと、
- (iii) U^* を求める実験的手法が適切であり、温度を変化させて $\dot{\epsilon}$ の変化を計測する際に $\tilde{\epsilon}_0$ に変化が生じないこと。

などを主要前提とすることが知られている^{3)~5)}。

(i)については BCC 金属の低温変形がらせん転位の迂り運動に律速されると考えられており²⁾、その妥当性が諒解できる。(iii)については、通常 U^* を求めるのに変形途中で温度の急変を与える方法をとるのに対し、本実

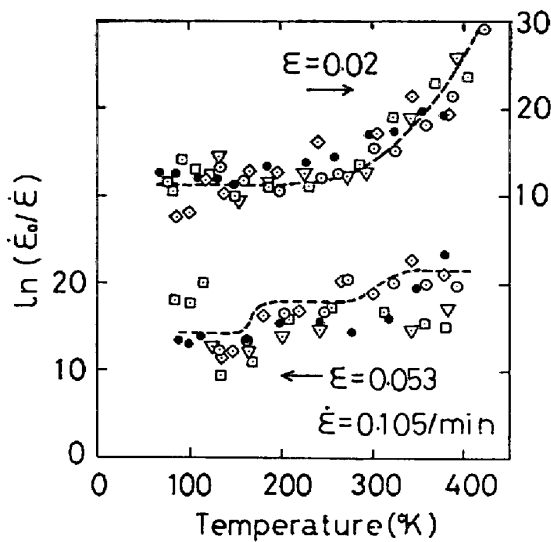


Fig. 13. Temperature dependences of pre-exponential factor, $\dot{\epsilon}_0$, in the equation, $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-U^*/kT)$. The marks are used in common with those in Fig. 14.

験では間接的方法をとっている点で多少問題がある。しかし $\dot{\epsilon}_0$ が材料定数と見なせるような場合には、間接的に求められた U^* も温度急変法で求めたそれとほぼ一致するであろう。そこで(3)式より $\ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon}) = U^*/kT$ として、 $\ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon})$ を求め、 T との関係を示すと Fig. 13 のようになる。図から $T \leq 250K$ の領域では $\ln \dot{\epsilon}_0$ は定数的とみなされる。しかし $\epsilon = 0.02$ で、 $T \geq 250K$ では $\ln \dot{\epsilon}_0$ の温度依存性は大きくなるので、この領域に対応する U^* について絶対値を議論するのは適当ではない。

(ii)についても、 $\dot{\epsilon}_0$ が定数的であれば一応この条件が満足されるものと考えられる。一方 $\tilde{\epsilon}_0$ は

$$\tilde{\epsilon}_0 = (\rho_m b v_0 L / M) \exp(S^*/k) \dots\dots\dots (4)$$

と表わされる^{3)~5)}。ここで ρ_m は可動転位密度、 b はバークス・ベクトル、 v_0 は転位が活性化を試みようとする頻度、 L は活性化に成功した転位が動く距離、 S^* は活性化エントロピー、そして M はいわゆる Taylor 因子である。 $\dot{\epsilon}_0$ が $\tilde{\epsilon}_0$ に一致する場合は、 $\dot{\epsilon}_0$ は(4)式のような意味をもち、 $\dot{\epsilon}_0$ は ρ_m によつて大きく影響される量と考えられる。 $\dot{\epsilon}_0$ が $\tilde{\epsilon}_0$ に一致しない場合でも、 $\dot{\epsilon}_0$ が ρ_m に依存していることは確かであろう。Fig. 13 において高温側で $\dot{\epsilon}_0$ が大きく、また一方 ϵ が大きくなるとともに $\dot{\epsilon}_0$ が減少するのは ρ_m の変化に対応するものと理解される。

Fig. 3 において、 $\Delta\sigma$ が ϵ とともに減少する理由として、NAKADA ら⁶⁾ は ρ_m の減少によるとしているが、この考えによれば、低温側で $\Delta\sigma$ の ϵ 依存性が減少するのは ρ_m が変化しないことを意味する。また Fig. 13

で、低温側 (100~150K) の $\dot{\epsilon}_0$ が ϵ の大小によつてあまり変化しないことも、低温側で ρ_m が変化しないことで理解できそうである。

(1)式で与えられる V^* についても、(i)~(iii)と同様な条件が満される場合、 V^* が変形の素過程の平均的な活性化体積 v^* に比例した量となる。(i)~(ii)が満される条件のもとでは、 $v^* = kT (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \tau^*)_T$ であり^{3)~5)}、運動転位の場に働く平均的外部剪断応力 τ ($= \tau^* + \tau^A$) が流れ応力 σ と $\sigma = M \cdot \tau^*$ の関係で結ばれ、かつ τ^A が非熱的成分で T の依存性が無視できる場合、 $\Delta\sigma \approx M \cdot \Delta\tau^*$ となり、次の近似

$$v^* = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau^*} \right)_T \approx MkT \left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \sigma} \right)_T \equiv M \cdot V^* \dots\dots\dots (5)$$

が成り立つ。本実験では $(\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \sigma)_T$ が (iii) の意味で適切に求められていることはいうまでもない。

以上の議論より、比較的低温域 (<250K) で求められた U^* および MV^* はそれぞれ h^* および v^* をある程度忠実に表わしたものであることが知れた。このような観点で Fig. 6, 7 を見れば、熱処理が異なつても低温側の変形の活性化過程には差はなく、 ρ_m が熱処理ごとで変わらなければ τ^* にも差は生じないことが推論できる。

Fig. 1 より、水冷での $\sigma_y^* (= \sigma_y - \sigma_y^A)$ が炉冷や空冷でのそれらに比して若干大きいことがわかるが、この理由として (a) C, N の固溶量の差によるか、(b) 可動転位密度の差によるかの二つが考えられる。鈴木(秀)の BCC 金属の固溶硬化理論⁹⁾ に従えば、 τ^* は固溶量によつてその変化が期待でき、低温側でその変化は小さく、高温側でその変化は大きいとされている。この意味において、(a) は Fig. 1 におけるように低温域で σ_y^* の差が広がる傾向を説明する根拠になり難い。一方 Fig. 13 で低温側での $\dot{\epsilon}_0$ に熱処理による多少のばらつきが存在し、たとえば 26-3 の W.Q. と F.C. の $\dot{\epsilon}_0$ を比較すると W.Q. で小さく、もし $\dot{\epsilon}_0$ が ρ_m の大小に比例していれば低温で W.Q. の σ_y が F.C. のそれより大きくなるのが期待でき、Fig. 1 での事実と対応する。したがつて (b) の可能性が大きいと考えられる。

高温側 ($\geq 250K$) についていえば、固溶量の差による τ^* の差が期待できるが³⁾、高温側で実測された V^* や U^* にはその差による影響は現われていない。Fe 中の N 固溶量を変えて V^* や U^* を測定した NAKADA らの実験でも⁶⁾、固溶量差による V^* や U^* の変化は現われていない。ところで NAKADA らは

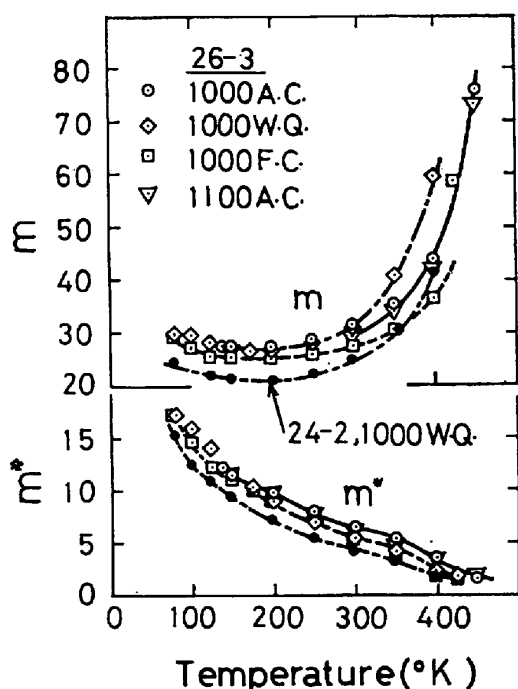


Fig. 14. Temperature dependences of the strain rate and stress exponents, m , and m^* which are defined as $(d \ln \dot{\epsilon} / d \ln \sigma)_{\epsilon, T}$ and $(d \ln \dot{\epsilon} / d \ln \sigma^*)_{\epsilon, T}$, respectively, where σ^* is effective stress.

$$m = \left(\frac{d \ln \dot{\epsilon}}{d \sigma} \cdot \sigma \right)_{\epsilon=0, T} \dots\dots\dots (6)$$

なる量 m が N 固溶量によつて変わることを指摘している⁶⁾。Fig. 14 は m の T 依存性を示す。(6)式で m を求める際、 $\epsilon=0.02$ に対応する $\Delta\sigma$ と $\sigma_{0.02}$ を用いた。図より、26-3 合金についていえば C, N 固溶量の大きいと思われる順に m が大きく、定性的に NAKADA らの実験と良く符号していることがわかる。冷却方法が同じ 1000・A.C. と 1100・A.C. で m に差がないことも指摘できる。図中 $m^* = [(d \ln \dot{\epsilon} / d \sigma) \cdot \sigma^*]_{\epsilon=0, T}$ であり、この値が C, N 固溶量によらないことは NAKADA からも指摘している⁶⁾。以上の事実は、高温側では冷却速度による C, N 固溶量の差によつて τ^* が変わり、したがつて流れ応力 σ も変化する可能性を示唆している。

4.2 空冷中に生ずる時効の性質

Fig. 8 の結果から考えて、空冷中に起こる時効が 200°C 付近での時効によるものではないことがわかる。一方 Fig. 9 より、空冷の強さに達しうするには、水冷後 400°C × 1h 程度の時効が必要であることがわかる。しかしリュウダースひずみは空冷のそれと一致しない。リュウダースひずみの大きさが Hall-Petch 式 $\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-1/2}$ の $K_y d^{-1/2}$ 項に比例するとすれば¹²⁾、空冷では $K_y d^{-1/2}$ 項が大きく、400°C × 1h 時効では小さいこと、 σ_i 項はこれとは逆の関係にあると考えられる。

400°C × 1h 時効ではいわゆる α' 相 (Cr 富化相) の析出はないと思われるので、 σ_i の増加は別の原因による。空冷中の σ_i の増加¹⁾ を含めて、本合金での時効に基づく σ_i の増加の原因は不明であり、その説明は今後の課題であろう。

4.3 低温時効と C, N 過飽和度

COTTRELL-BILBY のひずみ時効理論によれば、時効初期に転位へ偏析する C あるいは N の量 n は

$$n = \alpha n_0 L \left(\frac{A D}{k T} t \right)^{2/3} \dots\dots\dots (7)$$

で与えられる。ここに n_0 は C あるいは N の時効直前の固溶量、 L は転位密度、 A は転位と C あるいは N との相互作用エネルギーに比例する量、 D は C あるいは N の拡散恒数、 t は時効時間、 α は定数である。 $\Delta\sigma_y$ が n に比例するとすれば、 $D = D_0 \exp(-\Delta H / k T)$ とおき、これを (7) 式に代入して

$$\log(1/t) = C - 3/2 \cdot \log \Delta\sigma_y - \Delta H / 2.3 k T \dots\dots\dots (8)$$

なる関係をうる。ここで $C = 3/2 \log \alpha' n_0 L + \log(A D_0 / k T)$ であり、 α' は比例定数である。(8)式を Fig. 10 の $\log \Delta\sigma_y - \log t$ 関係に適用すれば ΔH がも定められる。(8)式の $\Delta\sigma_y$ として、Fig. 10 の $\Delta\sigma_y$ の飽和値の 50% をとり、それに対応する時間を t_a とし、 $\log 1/t_a - 1/T$ 関係を求めたのが Fig. 15 である。図から $\Delta H \approx 17.3 \text{ kcal/mol}$ であり、この値は Fe 中の C あるいは N の拡散のための活性化エネルギーに近いものである。Fe-Cr 系で報告されている C の拡散エネルギー 30.2 kcal/mol ¹⁰⁾ に比べると、この値はかなり小さいことが注目される。

Fig. 10 の $\log \Delta\sigma_y - \log t$ 関係は、さきに指摘したように三つの領域よりなつている。第 2 領域は $\Delta\sigma_y$ の立ち上り部分で、ここでは $t^{2/3}$ 則がほぼ成立し、時効初期段階と考えられる。第 3 領域は時効の後期段階ということになるが、注目されることは Fig. 11 に示されるように全領域にわたつて、 $\Delta\sigma / d \ln \dot{\epsilon}$ に変化がないこと、すなわち V^* に変化がないことである。この点は Fe の低温ひずみ時効 (20°C) で時効初期段階で V^* が増加し、後期段階で一定となるとする角山ら¹¹⁾の結果と対照的である。WILSON ら¹²⁾は Fe の低温ひずみ時効 (60°C) が、リュウダースひずみ ϵ_1 と $k_y d^{-1/2}$ の増加をともなう $\Delta\sigma_y$ の増加 (初期段階) と、 ϵ_1 は増加せず σ_i の増加をともなう $\Delta\sigma_y$ の増加 (後期段階) よりなるとしている。本実験では、 $\Delta\sigma_y$ の増加の初期段階は ϵ_1 の飽和後に現われており、この点は WILSON らのいう初期段階には対応しないようである。

(7)式によれば、転位密度 L が同じ場合、初期固溶量 n_0 が大きいほど $\Delta\sigma_y$ の立ち上りも短時間側に来ること

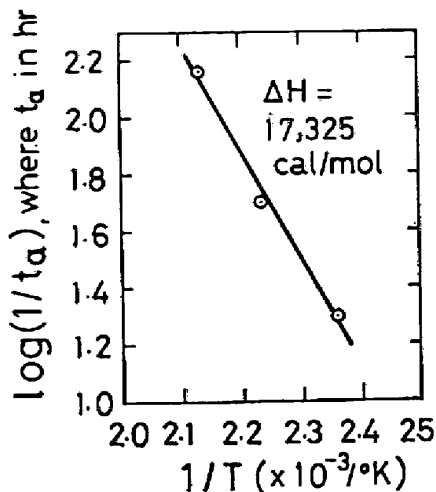


Fig. 15. Relationship between the aging time necessary for the given value of $\Delta\sigma$, in Fig. 10, and the aging temperature, T .

になる。したがって溶体化温度が高くなることにより n_0 が増すのであれば、溶体化温度の高いほど $\Delta\sigma_y$ の立ち上りも早いであろう。Fig. 12 はほぼこの予想が正しいことを裏付けている。問題は L が同じかどうかという点であろう。この場合予備ひずみを結晶粒径に比例させているが、一般に転位迂り量を x とすれば、ひずみ $\epsilon = \alpha bLx$ とおける。したがって変形量の小さい段階で x が粒径に比例するとすれば²⁾、予備ひずみ ϵ を粒径に比例させることにより L は同じになると考えられる。実際このような考えの妥当性を McLEAN らの実験結果¹³⁾ は裏付けている。

予備ひずみを同じにしたデータ (Fig. 12 中黒点) を比較しても、1200-W.Q. では 1000-W.Q. におけるより $\Delta\sigma_y$ の立ち上りは短時間側にくることが予想され、1200-W.Q. での n_0 は少なくとも 1000-W.Q. でのそれより大きいことは確かであろう。1100-W.Q. と 1000-W.Q. では n_0 の差は大差ないことも考えられ、このことは Fig. 14 での m が 1000-A.C. と 1100-A.C. とで差がないことと対応するかも知れない。

4.4 延性および n 値の温度依存性

前報¹⁾でも、(C+N)の少ない24-2合金が(C+N)の多い26-3に比して延性の小さいことを指摘したが、本実験においても Fig. 2 よりわかるように、24-2のほうが低温での延性低下が著しいことが知れる。

100°C以上での延性低下はこの温度域での変形がC、N原子の拡散などからんで複雑なものであることを予想させる。

n 値は延性と密接に関係するわけであるが、Fig. 2 にみられる n 値の温度依存性や前報¹⁾ に示した高温加熱に

より n 値が減少する理由をどう考えるかは難問である。これらがC、Nなどの溶質原子の増加や低温化に伴って起こるといわれる波状迂りから直線的迂りへの転移⁶⁾といつたものと関連するかどうかは興味深い問題である。

5. 結 言

1000°C以上で加熱した低(C+N)-24~26%Cr-Fe合金(1mm板)を-196~200°Cの範囲で引張変形させ、変形の熱力学的パラメータを求め、また水冷後150~400°Cで時効させ引張性質の変化を調べ、以下の結論を得た。

- 1) 低温(≤ 250 K)での変形のための見掛の活性化エネルギーおよび見掛け活性化体積は加熱温度や水冷、空冷あるいは炉冷などの冷却速度にほとんど依存しなかった。
- 2) 高温($\geq 250\sim 300$ K)ではひずみ速度の応力依存指数 m が炉冷、空冷および水冷、の順で大きくなった。また、ひずみ時効速度より求めたC、Nの固溶量は1200°C加熱 > 1100°C加熱 \geq 1000°C加熱の順であった。
- 3) 200~300°C × 1h 時効では降伏強さ σ_y は増加したが、引張強さ σ_B は変化せず、いずれも空冷での σ_y に達しなかった。400°C × 1h 時効で σ_y 、 σ_B とともに空冷でのそれらに接近したが、リュウダースひずみは空冷での値より小さかった。
- 4) 150~200°Cでのひずみ時効性は、時効のための見掛の活性化エネルギーがFe中のCあるいはNの拡散エネルギーに近い点や、時効後の σ_y の増加“ $\Delta\sigma_y$ ”の変化が $t^{2/3}$ 則に従うなどの点で、Feの低温ひずみ時効と類似したが、 $\Delta\sigma_y$ の変化がリュウダースひずみ変化より遅れる点、また時効初期から後期にかけて見掛の活性化体積が変化しないなどの点で特異的であった。
- 5) 低温における延性低下は空冷、炉冷で顕著であり、水冷はより低温まで延性を示した。(C+N)の小さい合金は大きいものに比し、同じ水冷でも低温での延性低下が顕著であった。延性低下は100°C以上の高温でも現われた。

本研究は文部省受託研究として東京工業大学金属工学教室で実施したものである。実験にあたり終始有益な教示をいただいた森 勉教授に謝意を表し結びとする。

文 献

- 1) 篠田哲守, 中村正久: 鉄と鋼, 63(1976) No. 8, p.1331
- 2) J. C. M. Li and Y. T. Chou: Met. Trans., 1 (1970), p.1145
- 3) 鈴木秀次: “金属の強さ”(1972), p.132 アグネ社
- 4) 角野: 日本金属学会々報, 11(1972), p.31, p.135
- 5) J. C. M. Li: “Dislocation Dynamics” Rosenfield

-
- et al. ed., (1968), p.87, McGraw Hill
- 6) Y. NAKADA and A. S. KEH: *Acta Met.*, 16 (1968), p.903
- 7) R. LAGNEBORG: *ASM Tr. Quart.*, 60 (1967), p.67
- 8) A. H. COTTRELL and B. A. BILBY: *Proc. Phys. Soc.* 62A (1949), p.49
- 9) J. D. BAIRD: *Iron Steel*, 44 (1963), p. 326
- 10) J. J. DEMO: *Corrosion-NACE*, 27 (1971), p.531
- 11) 角山浩三, 鈴木秀次: *日本金属学会誌*, 39 (1975), p.836
- 12) D. V. WILSON and B. RUSSELL: *Acta Met.*, 8 (1960), p.36
- 13) D. J. DINGLEY and D. McLEAN: *Acta Met.*, 15 (1967), p.885
-