

討20 鉄鋼の歪時効

東京大学工学部

阪本 甲子郎

1. 緒言

鉄鋼の歪時効の現象は工業的にも、また理論的にも重要な問題であつて、これまで実験的及び理論的研究が数多く発表されている。また歪時効に関する膨大な集録が発表されていて、特に Baird¹⁾は多くの文献を引用して詳しい総合報告を行なっている。ここぞは鉄鋼の歪時効の機構に関して重要と思われるもの及び最近の研究を紹介して討論会の資料としたい。

2. 歪時効の Kinetics

まわりの結晶格子を歪ませるような固溶不純物原子は、塑性変形により導入された転位による応力場と相互作用する。塑性変形後、適当な温度で時効を行なうと、固溶原子はこの相互作用により、転位のまわりの、よりエネルギーの低い方へと引きよせられ、転位のまわりに不純物原子の雰囲気 (Cottrell atmosphere) を作る。この問題を最初に理論的に取扱ったのは Cottrell と Bilby²⁾ であつて、刃状転位への固溶原子の析出を、転位との相互作用による "drift force" のみを考慮して求めた。

刃状転位と固溶原子との相互作用エネルギー V は

$$V = A \sin \alpha / r \quad (1)$$

と与えられる。ただし A は相互作用の大きさを示すパラメーターで、母結晶の弾性定数、転位のバーガスベクトル及び固溶不純物原子による歪に關係する。(鉄中の C に対しては $A \approx 3 \times 10^{-20} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^2$) 固溶原子の drift 速度 w は

$$w = -(D/kT) \text{grad } V \quad (2)$$

と与えられる。ここで D は固溶原子の拡散係数、 k は Boltzmann 定数、 T は時効温度である。最初、均一に分布していた固溶原子の、時間 t 後の析出の割合 $f(t)$ は

$$f(t) = 3\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \wedge \left(\frac{ADt}{kT}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

となる。ここで $\wedge$ は転位密度である。析出が $t^{\frac{2}{3}}$ 則に従うことを示している。この理論では固溶原子の濃度勾配による拡散の効果を見逃している、この式は析出の初期に於てのみ成立する。

Harper³⁾ は析出の速度が、すでに析出した量に比例して減少すると仮定して、Cottrell らの理論を修正して次の式を得た。

$$f(t) = 1 - \exp\left[-3\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \wedge \left(\frac{ADt}{kT}\right)^{\frac{2}{3}}\right] \quad (4)$$

Harper は α -鉄中の C 及び N の歪時効を内部摩擦の Snoek ピークを測定して、 f が約 0.8 までこの式がよく成立することを示している。この式は

$$\ln(1-f) = -(t/\tau)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

となるから、 $\ln(1-f)$ 対 $t^{\frac{2}{3}}$ の直線の勾配から τ を求め、適当な定数を代入することにより転位密度 $\wedge$ を求めることができる。Harper の式は、Cottrell らの式と同様、濃度勾配による拡散の影響あるいは転位の芯に於ける飽和の影響を考慮していないにもかゝらず、Harper 自身の外に、Thomas と Leak⁴⁾ や Pitsch と Lücke⁵⁾ からも実験結果とよく合うことを報告している。

その後、Ham⁶⁾ は "drift force" と同時に、濃度勾配による拡散の影響も考慮して歪時効を取

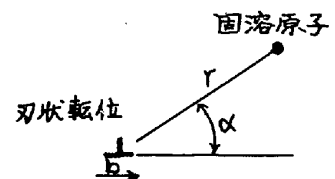


図 1

扱った。相互作用エネルギー V として刃状転位に対する(1)式の外に、らせん転位に対して

$$V = -B/r \quad (6)$$

とした。これは Cocharadt ら⁷⁾の b.c.c. 格子中の介在型不純物原子は、らせん転位とも相互作用をもつという計算結果に基づいたものであるが、らせん転位廻りの角度による V の変化を無視して(6)式で近似した。転位芯での境界条件として、適当な“有効捕獲半径”を考え、そこでは固溶原子濃度 $C = 0$ とおいた。計算の結果、 t の小さいときは $t \propto \tau$ 則が成立するが、 t の大きいときは析出の割合 f は

$$f = 1 - \exp(-t/\tau) \quad (7)$$

なる形で表され、Harper の式とも、実験結果ともよく合わないことが判った。これは転位芯附近での境界条件が適当でないためと考えられる。

Bullough と Newman は^{8~11)}は歪み場の理論的取扱いを4つの論文で発表している。(以下 I, II, III 及び IV とする。) 刃状転位と固溶原子との相互作用エネルギーとして、図2に示すように

$$V = E_D \sin^2(\pi r/d) + \phi(r, \alpha) \quad (8)$$

とした。 d は半径方向の平均格子面間隔、 E_D は脱離の活性化エネルギーである。 $\phi(r, \alpha)$ は(1)式で表されるものであるが、簡単のため α の角度依存性を無視して

$$\phi = -A/r \quad (9)$$

を用いた。(この簡単化は Friedel⁽¹²⁾によっても行われている。) 図3で A と B の中間点の濃度を

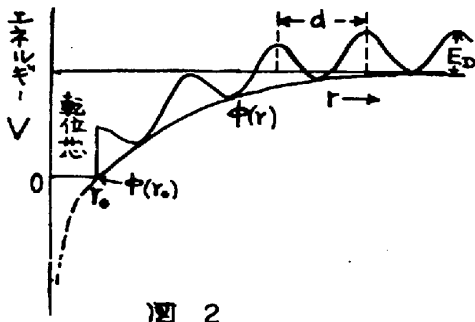


図 2

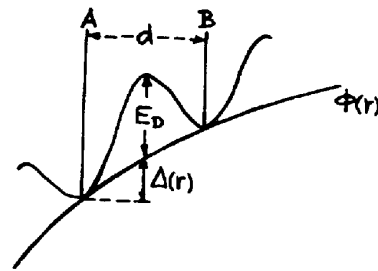


図 3

$C(r, t)$ とすると、A 点の濃度は $C(r, t) - \frac{d}{2} \frac{\partial C}{\partial r}(r, t)$ 、B 点のそれは $C(r, t) + \frac{d}{2} \frac{\partial C}{\partial r}(r, t)$ となる。 β_1 を原子の振動数、エントロピー及び幾何学的因子に関連するパラメーターとすると、A から B への半径方向の流れは

$$F_{AB} = \hat{r} \beta_1 \left[C(r, t) - \frac{d}{2} \frac{\partial C}{\partial r}(r, t) \right] \exp(-(E_D + \Delta)/kT) \quad (10)$$

同様に

$$F_{BA} = \hat{r} \beta_1 \left[C(r, t) + \frac{d}{2} \frac{\partial C}{\partial r}(r, t) \right] \exp(-(E_D - \Delta)/kT) \quad (11)$$

こゝで

$$\Delta(r) = \frac{d}{2} \frac{d\phi}{dr}(r) = \frac{Ad}{2r^2} \quad (12)$$

結局、半径方向の固溶原子の流れは $F \hat{r}$ となる。 F は $D = d^2 \beta_1 \exp(-E_D/kT)$ であるから、

$$F = -\frac{2D}{d} C(r, t) \sinh(\Delta/kT) - D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \cosh(\Delta/kT) \quad (13)$$

連続の条件から $\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = -\text{div } F \hat{r}$ (14)

$L = A/kT$ とおき, I ぞは $\Delta = Ad/2r^2$ が小さいとして

$$\frac{1}{D} \frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} + \frac{L}{r} \right) \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} - \frac{L}{r^3} C(r,t) \quad (15)$$

論文 I ぞはこの方程式を次の境界条件で解いた. $r = r_0$ を転位芯の半径とし, その内部ぞは拡散は充分に早く濃度は均一とする. $r = r_0$ の境界ぞは固溶原子は外部の濃度 $C(r_0, t)$ に比例して転位芯に入り込み, 他方, 内部の濃度に比例して転位芯から出てゆくとした. その結果の 1 例を圖 4 に示す. PQ の範囲ぞのみ $t^{3/2}$ 則と傾斜が一致する. 論文 II⁹⁾ ぞは転位芯内部ぞは I と同様, 濃度は均一で $C_g(t)$ とし,

$$C_g(t) = C(r_0, t) \quad (16)$$

とする. そして転位芯からの back flow は考えないで, 転位芯にある固溶原子は確率 P ぞ析出物に変換して C_g から取去られるとする.

$$\pi r_0^2 \frac{dC_g(t)}{dt} = 2\pi r_0 F(r_0, t) - \pi r_0^2 C_g(t) P \quad (17)$$

F は外部からの flow である.

$P \rightarrow \infty$ ならば $C(r_0, t) = 0$ となり Ham⁶⁾ の与えた境界条件となる. $L = A/kT$ が小さいとして近

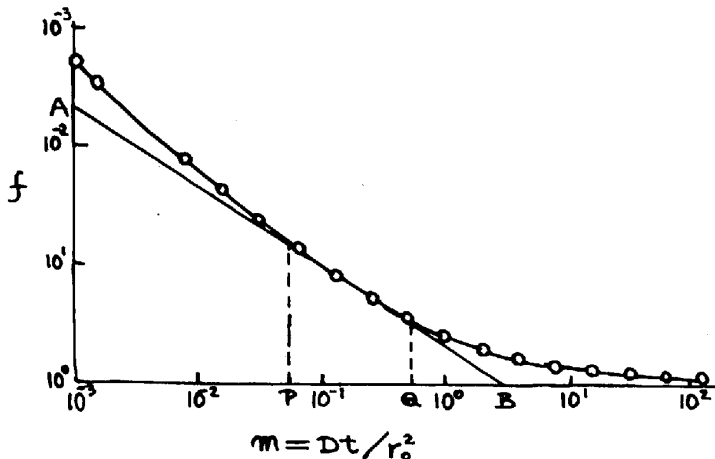


圖 4. 換算時刻時間 m に対する析出の割合, AB は $t^{3/2}$ 則の傾斜, PQ の範囲ぞのみ $t^{3/2}$ 則に合う. (Bullough & Newman⁸⁾)

似すると, $\alpha^2 = r_0^2 P/D \leq 0.1$ に対しては

$$f(t) = 1 - \exp[-\lambda_0^2 M]$$

$$\lambda_0^2 \approx 2 \left[\ln(1/K) - \frac{1}{2} + 2/\alpha^2 \right]^{-1} \quad (18)$$

となる. ただし $M = Dt/R^2$, $K = r_0/R$, $R = (\pi \Lambda)^{-1/2}$ である. この場合も $t^{3/2}$ 則に合わない. III¹⁰⁾ ぞは析出物は考えないで転位のまわりの固溶原子の雰囲気成長を取扱っている.

IV¹¹⁾ ぞは, II と同様, 半径 r_0 の転位芯に析出物が生成するとし, 2 つのモデルを考えた. 第 1 のモデルは転位芯にそって間隔 Z ぞ析出物が生成するとした. 転位芯ぞの自由な固溶原子の濃度を $C_g(t)$ とすると,

$$\frac{d}{dt} \left\{ Z \pi r_0^2 C_g + 2\pi Z \int_{r_0}^R r C(r,t) dr \right\} = -2\pi r_0^2 K_p C_g \quad (19)$$

右辺は K_p なる確率ぞ析出物に変化することを示す. 数値計算の結果は実験結果と合わなかった. 第 2 のモデルは転位芯に連続した密な棒状の析出物が生成するとした. 半径 r_0 の転位芯の外部のマトリックスから K_c なる確率ぞ転位芯に入つて析出物となる.

$$\frac{d}{dt} \left\{ 2\pi \int_{r_0}^R r C(r,t) dr \right\} = -2\pi r_0 K_c C(r_0, t) \quad (20)$$

こぞ境界 $r = r_0$ ぞの析出物への変換確率 K_c を

$$K_c = K_c^0 \exp \left[-\frac{\gamma W(t)/W(\infty)}{kT} \right] \quad (21)$$

とした. $W(t)$ は析出量, K_c^0 は歪のないときの K_c の値, γ は常数である. 適当な常数を入れて

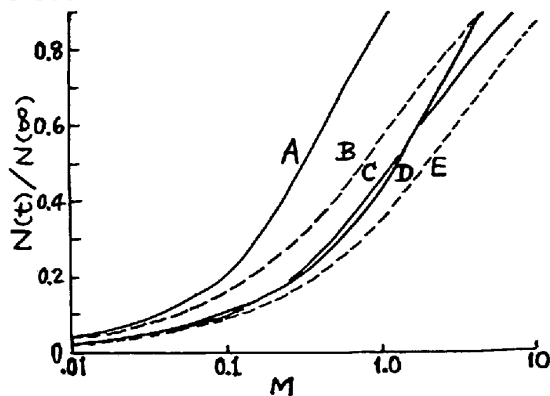


図5 換算時刻時間 $M = Dt/R^2$ に対する析出の割合 ($R = (\pi \Lambda)^{-1/2}$).

曲線 A: 変換確率 $K_c = \infty$

B: Harper の式による, 転位密度 $\Lambda = 6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

C: 変換確率 $\beta^2 = 0.02 \exp(-2W(t)/W(\infty))$,
 $\beta^2 = 2r_0 K_c / D$

D: $\alpha^2 = 0.01$, 転位密度の変換率一定

E: Harper の式による, 転位密度 $\Lambda = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

点線は Harper の式による, 実線はすべて転位密度 $\Lambda = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (Bullough と Newman¹¹⁾)

計算した結果は図5に示すように, 実験値によく合う。この図から, Harperの式は実際の転位密度より高く見積り過ぎるようである。

Mura¹³⁾は刃状転位へ析出を(1)式によるVを用いて, 解析的に求めている。

最近Meisel¹⁴⁾は数値計算により歪時効のKineticsを取扱った結果, Harperの式(4)からS形に偏差があることを示した。実験を正確に行なえばこの偏差が検出されると予見している。

Novotný と Kroupa¹⁵⁾は転位dipoleと固溶原子との相互作用を求め、 h が小さいときは, 析出のKineticsは $t^{1/2}$ 則に従うことを示した。加工した鉄ホイスカーの内部摩擦の回復過程が $t^{1/2}$ 則に従うという実験結果をdipoleとの相互作用で説明している。¹⁶⁾

3. 歪時効に伴う諸性質の変化

歪時効の進行に伴う転位による内部摩擦及び弾性率の回復(Köster効果), 機械的性質の変化(特に $\Delta\sigma$)等について討論の予定である。

4. 結び

以上の外, b.c.c.格子中の転位と今在型不純物との相互作用の特徴と, それが歪時効に及ぼす影響。C, N以外の不純物原子による鉄鋼の歪時効にも触れる予定である。

文 献

- 1) J. D. Baird, Iron and Steel __, 186, 326, 368, 400 and 450 (1963).
- 2) A. H. Cottrell and B. A. Bilby, Proc. Phys. Soc. 62, 49 (1949).
- 3) S. Harper, Phys. Rev. 83, 709 (1951).
- 4) W. R. Thomas and G. M. Leak, J. Iron and Steel Inst. 180, 155 (1955).
- 5) W. Pitsch and K. Lücke, Arch. Eisenhüttenw. 27, 45 (1956).
- 6) F. S. Ham, J. Appl. Phys. 30, 915 (1959).
- 7) A. W. Cocharadt, G. Schoek, and H. Wiedersich, Acta Met. 3, 533 (1955).
- 8) R. Bullough and R. C. Newman, Proc. Roy. Soc. A249, 427 (1959).
- 9) R. Bullough and R. C. Newman, Phil. Mag. 6, 403 (1961).
- 10) R. Bullough and R. C. Newman, Proc. Roy. Soc. A266, 198 (1962).
- 11) R. Bullough and R. C. Newman, Proc. Roy. Soc. A266, 209 (1962).
- 12) J. Friedel, Dislocations, Pergamon Press (1964) p. 405.
- 13) T. Mura, E. A. Lautenschlager, and J. O. Brittain, Acta Met. 9, 453 (1961).
- 14) L. V. Meisel, J. Appl. Phys. 38, 4780 (1967).
- 15) J. Novotný and F. Kroupa, Czech. J. Phys. B17, 1 (1967).
- 16) E. Schürerova, Czech. J. Phys. B18, 1047 (1968).

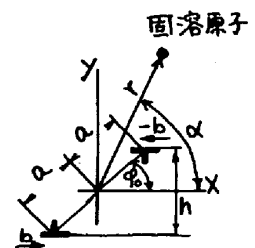


図6. 転位dipoleと固溶原子