Fe-Cr-N 合金の内部摩擦および窒化クロムの析出

添 野 浩* 土 屋 正 利*

Kô Soeno and Masatoshi Tuchiya : Internal Friction of Fe-Cr-N Alloys and Precipitation of Chromium Nitride. Nitrogen diffusion peaks in iron chromium alloys containing less than 1.5 atomic pct chromium were measured at the frequencies of 1.0 and 10^2 c/s. Two abnormal peaks were observed on both temperature sides of the usual nitrogen peak in unalloyed iron. From peak shifts, activation energies for the low and the high temperature peak were calculated as 16 kcal/mol and 20 kcal/mol, respectively. The high temperature peak is put down as being due to nitrogen atoms in the vicinity of chromium atoms, while the mechanism of the low temperature peak is interpreted as jumps of nitrogen atoms in strained Fe-Fe interstices which are produced by the addition of chromium atoms. Although it is not obvious whether the high temperature peak is describable in terms of a single relaxation time or not, it is reasonable for the low temperature peak to introduce a distribution of relaxation times.

Precipitation of nitride phases, Fe_3N , Fe_4N and CrN , from Fe-Cr-N alloys were investigated by measuring electrical resistivity. Internal friction peaks were also measured after the precipitation of the chromium nitride as a function of chromium contents. Precipitation of the chromium nitride was clearly observed even in 0.2 atomic pct chromium alloy. Consequently, soluble nitrogen atoms in alpha iron-chromium alloys are decreased due to the precipitation of the chromium nitride.

(Received December 24, 1965)

I. 緒 言

α -Fe 中の C および N による内部摩擦, すなわち Snoek's Peak については, くわしく考察されていて^{(1)~(4)}, C, N の溶解度・拡散係数・析出などの測定, あるいは侵入型溶質原子の濃度やその存在状態と密接な関係がある降伏現象や歪時効などの研究に利用されるなど, その応用は広い範囲にわたっている⁽⁵⁾.

しかし鉄合金の N による Snoek's Peak は一般に複雑で, 純鉄で測定されるピークと異なる緩和時間をもつピークがいくつかあらわれる場合がある^{(6)~(11)}. しかもこれらのピークが N 原子のどのような jump によるかが明らかにされていないため, 鉄合金の場合, 純鉄のような定量的な解析に用いることは困難である.

本報では, Fe-Cr (≤ 1.5 at%) -N 合金の Snoek's Peak を測定した結果の他に α -Fe に対する N の溶解度におよぼす

Cr の影響および窒化クロムの析出などを考察した結果を報告する.

II. 実 験 方 法

1. 試 料

合金の溶製に用いた純鉄は, 市販の電解鉄(純度 99.9%) を約 5 mm 角に碎き, $650^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ で 8 時間 水素還元後 $950^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ で 8 時間真空焼鈍して, これを電子線衝撃溶解炉を用いて 10^{-5} mmHg の真空中で繰返し溶解したものである. このインゴットから採取した試料について, 内部摩擦を測定してみると, 約 6~10 ppm 程度の N による Snoek's Peak だけが認められた.

上記の純鉄に純度 99.99% の電解 Cr を配合し, 約 70 g の母合金を非消耗電極型アーク炉でアルゴン雰囲気中で溶解した. 母合金の化学分析を行なった後, 目的とする合金成分になるよう上記純鉄と母合金とを秤量配合(総量約 70 g) し, 非消耗電極型アーク炉で Table 1 に示す試料を溶

Table 1 Compositions of iron-chromium alloys.

Nominal composition	Analysed Cr (at%)
Fe-0.25 at%Cr	0.20
Fe-0.5 at%Cr	0.40
Fe-0.75 at%Cr	0.80
Fe-1.0 at%Cr	1.00
Fe-1.5 at%Cr	1.40

製した. 約 10 mm ϕ に熱間鍛造後, 1000°C で 24 時間の真空焼鈍を行ない, 中間焼鈍を行ないながら 0.7 mm ϕ あるいは 1.0 mm ϕ に冷間線引した. これを 0.7 mm ϕ $\times$ 160 mm (振り振動用) あるいは 1 mm ϕ $\times$ 110 mm (横振動用) に切断後 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 変態を繰返して集合組織をランダム化し, 約 650°C で湿水素焼鈍して C と N のピークが全く認められない

* 株式会社日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi)

- (1) D. Polder: Philips Res. Rep., **1** (1946), 5.
- (2) L. J. Dijkstra: ibid., **2** (1947), 357.
- (3) C. Zener: *Elasticity and Anelasticity of Metals*. Chicago, (1948).
- (4) A. S. Nowick: *Progress in Metal Physics*, **4** (1953), 1.
- (5) 市山: 富士製鉄技報, **11** (1962), 138; **12** (1963), 14, 270, 397; **13** (1964), 27.
- (6) L. J. Dijkstra and R. J. Sladek: Trans. AIME, **197** (1953), 69.
- (7) D. A. Leak, W. R. Thomas and G. M. Leak: Acta Met., **3** (1953), 501.
- (8) R. Rawlings and P. M. Robinson: J. Iron Steel Inst., **197** (1961), 211.
- (9) F. H. Laxar, J. W. Frame and D. J. Blickwede: Trans. ASM, **53** (1961), 683.
- (10) J. F. Enrietto: Trans. AIME, **224** (1962), 1119.
- (11) 橋口, 井形, 渡辺: 第 52 回金属学会講演概要集 (1963), 16.

ことを内部摩擦の測定によつて確認した[†]. これを 330°~380°C 間の適当な温度で 5 分間 NH₃ ガスで窒化し, 950°C で 1 時間均質化焼鈍後水中に急冷して内部摩擦の測定を行なった.

2. 内部摩擦の測定法

振り振動の場合には, 0.7 mmφ×160 mm^l の試料を用い, Kê⁽¹²⁾ の振り振子法により, 振動の自由減衰から内部摩擦 (Q^{-1}) を求めた. 周波数は 0.63~0.95 c/s の範囲である. 試料全長にわたり温度差を約 1°C 以内に押え, -40° から 120°C まで 0.5°~0.6°C/min で昇温しながら測定した. 雰囲気は空気であるが, とくに低温領域では吸湿剤により空気中の水分を除去するようにした. 試料表面の最大剪断歪は 2.3×10^{-5} で, 慣性錘のため試料にかかる重量は 380 g/mm² であった. なお, 約 290 Oe の磁場中でも測定を試みたが, 磁場をかけない場合と同一結果が得られるため, 後に示される結果はいずれも磁場をかけないで測定したものである.

横振動装置のブロック線図を Fig.1 に示す. 回路は試

① Start or Stop, ② Oscillator, ③ Amplifier
④ Driving Electrode, ⑤ Specimen, ⑥ Pick-up Electrode, ⑦ A.C. Bridge Circuit, ⑧ Amplifier
⑨ Cathode Ray Osc. (Monitor), ⑩ Pulse Height Analyser, ⑪ Timer, ⑫ Scaler

Fig.1 Block diagram of apparatus.

料の共振周波数で発振する自励発振方式で, 試料の駆動, ピックアップとも静電方式で行なつた. スタート・ストップ回路の信号で励振を止め, 検出回路からの出力を波高検出回路に入れ, 振幅が 1/2 に減衰するまでの波数をカウントした. この値から対数減衰率 (δ) および $Q^{-1} (= \delta/\pi)$ を求めた.

1 mmφ×110 mm^l の試料を振動の節に相当する部分で 0.15 mmφ の Ni 線で吊り, さらに同一寸法の試料に熱電対を点溶接したものを行なべておき, この温度を Q^{-1} 測定用試料の温度とした. 測定槽内は 10^{-5} mmHg に排気した. 横振動の場合普通板状試料が用いられ, 本実験においても最初 0.7×8×110 mm³ の板状試料を用いたが, 試料全体の

温度不均一が大きくなること, また同一形状の測温試料の指示温度と Q^{-1} 測定用試料の温度差が大きく, かつ再現性に乏しいことなどの理由で 1 mmφ×110 mm^l の試料を用いた.

3. 電気抵抗の測定法

窒化クロムの析出を調べるために, 内部摩擦の他に通常の電位差計法によつて電気抵抗の測定も行なつた. すなわち, 所定の熱処理を行なつた 0.7 mmφ×120 mm^l の Fe-Cr-N 合金を液体窒素 (-196°C) 中に入れ, さらに 0.01 Ω の標準抵抗を用いて 0.1 A の定常電流を流し, 試料両端の電位差を測定して電気抵抗を求めた.

III. 実験結果および検討

1. 内部摩擦

測定結果の一例を Fig.2 および Fig.3 に示す. 純鉄中

Fig.2 Internal friction curves of Fe-Cr alloys.

の N については, その緩和時間が

$$\tau = 0.71 \times 10^{-14} \exp(18200/RT) \quad (1)$$

のようにまとめられているので⁽¹³⁾, この式から N のピーク温度をそれぞれの周波数について求めると, 振り振動で 18°~21°C, 横振動で 91°~93°C である. Fig.2 および Fig.3 の測定結果からみて, このような温度より低温側と高温側に少なくとも, 一つずつ別なピークがあることがわかるので, 便宜上これら 3 個のピークを低温側から順に P_L , P_{Fe} , P_H とよぶ. P_H はいずれの合金にも認められるが, P_L は 0.75 at% Cr 以上の合金でないと明瞭でない. P_L および P_H のピーク温度と測定周波数との関係を Fig.4 に示すが, P_H のピーク温度は Cr 量が 0.25~1.5 at%, また P_L のピーク温度は Cr 量が 0.75~1.5 at% の範囲で変化してもほぼ同様な温度に測定されることがわかる.

Fig.2 の曲線および Fig.3 中の 0.5 at% Cr 合金について示された曲線は, (1) 式および Fig.4 に示すように, それぞれ単一の緩和時間をもつ 3 個の緩和ピーク P_L , P_{Fe} ,

(13) 青木, 関野, 藤島: 鉄と鋼, 48 (1962), 156.

[†] このように調整した試料を真空溶融ガス分析法 (1800°C で 20 分間抽出) で分析した結果の一例を示すと, N: 3 ppm, O: 460 ppm, H: 2.6 ppm である. また C の微量分析も行なつたが検知されなかつた.
(12) T.S.Kê: Phys.Rev., 71 (1947), 533.

P_H の重畳であるとして解析を試みた結果で、Table 2 に各成分ピークの大きさとピーク温度とを示した (煩雑さを

示された曲線は、内部摩擦の極大のところに P_L および P_H のピーク温度をとって解析を試みた結果である。実測曲線

Fig.3 Internal friction curves of Fe-Cr alloys.

さけるため成分ピークの図示を省略)。なお back-ground として示した曲線は、装置による外部ロスも含めて、問題にしている緩和とピーク以外の諸種の原因による内部摩擦で、振り振動では -30°C 以下および 100°C 以上の測定値間を直線で結び、また横振動では約 20°C および 190°C 以上の測定値間を曲線で結んだ。振り振動の場合の back-ground の大きさは装置による外部ロスにほぼ等しいが、横振動の場合 back-ground 曲線のひき方がかなりあいまいであるから実測曲線と計算結果との比較も定性的な意味し

Fig.4 Frequency dependence of peak temperatures.

と計算曲線との一致は 0.75 at% Cr 合金の方が 1.5 at% Cr 合金よりもよいことがわかる。なお 1.0 at% Cr 合金の場合も、0.75 at% Cr 合金と同程度の一致が得られた。横振動で測定された 0.75~1.5 at% Cr 合金の場合も、 P_L と P_H のピーク温度の間隔をもう少し大きくとるなどの操作によって実測曲線と計算曲線との一致をさらによくすることもできるが、横振動の測定結果に対してそのような操作を行なつて P_L と P_H のピーク温度を詳しく追究しても余り意味がない。その主な理由は、back-ground のとり方にかんがりのあいまいさがあることと†、 P_L あるいは P_H に寄与する位置にある N 原子の数が後に示される (2) および (3) 式などから明らかなように、測定温度の上昇にともない活発に変化すると考えられるからである††。ただ 0.75~1.5 at%

Table 2 Analysed results of internal friction curves in Fig's.2 and 3.

Alloy	Frequency (c/s)	P_L		P_{Fe}		P_H		Nitriding*	N-content** (ppm)
		Peak Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak Height ($\times 10^4$)	Peak Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak Height ($\times 10^4$)	Peak Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak Height ($\times 10^4$)		
Fe-0.25 at%Cr	0.78	5 $^{\circ}$	3.4	21 $^{\circ}$	27.3	42 $^{\circ}$	36.6	330 $^{\circ}\text{C} \times 5$ min	109
Fe-0.5 at%Cr	0.78	4 $^{\circ}$	4.6	21 $^{\circ}$	10.9	42 $^{\circ}$	48.5	350 $^{\circ}\text{C} \times 5$ min	
Fe-0.75 at%Cr	0.63	2 $^{\circ}$	13.3	19 $^{\circ}$	4.9	41 $^{\circ}$	42.8	365 $^{\circ}\text{C} \times 5$ min	
Fe-1.0 at%Cr	0.69	3 $^{\circ}$	18.0	19 $^{\circ}$	6.5	40 $^{\circ}$	38.1	370 $^{\circ}\text{C} \times 5$ min	
Fe-1.5 at%Cr	0.80	4 $^{\circ}$	33.2	21 $^{\circ}$	5.5	42 $^{\circ}$	37.4	380 $^{\circ}\text{C} \times 5$ min	
Fe-0.5 at%Cr	360	79 $^{\circ}$	7.3	93 $^{\circ}$	5.5	119 $^{\circ}$	15.5	345 $^{\circ}\text{C} \times 5$ min	

* Heated in NH_3 -gas.

** Extracted by vacuum-fusion ($1800^{\circ}\text{C} \times 15$ min)

かも得ない。Table 2 から明らかなように、Cr 量 0.75 at% 以上の合金においては、 P_{Fe} の高さが P_L および P_H の大きさに比較してかなり小さく、一方 0.25 at% および 0.5 at% Cr 合金では P_L の高さが最も小さい。

Fig.5 および Fig.6 は 0.75 at% Cr および 1.5 at% Cr 合金について N 量を変えた試料で測定した結果で、図中に

† Fig.4 の直線で与えられる 350 c/s における P_L と P_H のピーク温度に、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の誤差があるとして直線を引いても活性化エネルギーには ± 1 kcal/mol 程度の変動しかおこらない。

†† これは振り振動の場合にもおこるが、横振動の方がピークが高温に移るため、より活発に進行すると推定される。

Cr 合金の場合、 P_L と P_H が主要ピークがあることは注目しておく必要がある。

Curve	Frequency (c/s)	$Q_{ML}^{-1} \times 10^4$	$Q_{MH}^{-1} \times 10^4$	Nitriding	N-content (ppm)
1	310	20.4	21.7	350°~360°C x 15 min	83
2	345	17.5	16.0	350°~355°C x 10 min	
3	355	11.1	4.4	350°C x 5 min

Fig.5 Internal friction curves of Fe-0.75 at% Cr alloy.

Curve	Frequency (c/s)	$Q_{ML}^{-1} \times 10^4$	$Q_{MH}^{-1} \times 10^4$	Nitriding	N-content (ppm)
1	350	22.5	5.1	370°~375°C x 10 min	61
2	320	12.1	1.7	370°C x 5 min

Fig.6 Internal friction curves of Fe-1.5 at% Cr alloy.

振り振動と横振動で測定した結果では、各成分ピークの相対の大きさに差があり、とくに Cr 量 0.75~1.5 at% の合金では、 P_L と P_H の相対の大きさが逆になっているが、これについては後述することにして、まず P_L と P_H が N 原子のどのような jump によるかを検討してみる。

侵入型溶質原子が占める位置のうち、Cr 原子に最も近い位置 (nearest neighbour site) を (Fe-Cr)-site, 2 番目に近い位置 (second nearest neighbour site) を (Fe-Fe)'-site, その他の位置を (Fe-Fe)-site とよぶことにする。Cr 量が高々 1.5 at% の合金を扱っているので、2 個の Cr 原子が隣接して存在する可能性を無視し、また N 原子の jump は最隣接位置の間だけでおけるとすると、Cr 原子の添加によって新たにあらわれる jump の形式は、(Fe-Cr) → (Fe-Fe)' と (Fe-Fe)' → (Fe-Cr) である。しかし N 原子と Cr 原子との相互作用は最隣接位置の関係にあるときだけあらわれるとすると、(Fe-Fe)' → (Fe-Cr) は (Fe-Fe)-site 間の jump と区別できないことになる。Dijkstra ら⁽⁶⁾ の見解がこれで、測定結果をそれぞれ (Fe-Fe)-site 間および (Fe-Cr) → (Fe-Fe)' に相当する P_{Fe} と P_H の重ね合わせによって説明する立場をとっている。本実験の結果によれば、 P_L の存在が確実であるから、Dijkstra らの見解をそのまま用いられないことになる。一方 Enrietto⁽¹⁰⁾ は Fe-Mn-N 合金の研究において、本実験と類似した結果を得ているが、その考え方を借用すると活性化エネルギーの最も小さい P_L は (Fe-Fe)' → (Fe-Cr) の jump に相当することになる。しかしこのような見解をとつ場合、 P_L の大きさが、 P_{Fe} および P_H の大きさから期待される値よりもはるかに大きいピークとして観測されることを説明するのが困難なように思われる。すなわち、単位体積の系を考え、含有されている N 原子の個数を n とし、(Fe-Cr)-site, (Fe-Fe)'-site および (Fe-Fe)-site の個数をそれぞれ S_H , S_L , S_{Fe} とし、またこれらの site に分布している N 原子の個数をそれぞれ n_H , n_L , n_{Fe} とすると、 n が小さい場合、近似的に

$$\frac{n_L}{n_{Fe}} = \frac{S_L}{S_{Fe}} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\frac{n_L}{n_H} = \frac{S_L}{S_H} \exp\left(-\frac{\Delta H + \Delta H'}{RT}\right) \quad (3)$$

ただし

$$\Delta H = 18.2 \text{ kcal/mol} - 16.0 \text{ kcal/mol} = 2.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H' = 20.0 \text{ kcal/mol} - 18.2 \text{ kcal/mol} = 1.8 \text{ kcal/mol}$$

考えている単位体積の系に含まれている Fe と Cr 原子の数を L とすると、 $S_H + S_L + S_{Fe} = 3L$ で、また 1 個の Cr 原子によつて 6 個の (Fe-Cr)-site と 12 個の (Fe-Fe)'-site が導入されることを考慮すると

$$\frac{S_L}{S_H} = 2, \quad \frac{S_L}{S_{Fe}} = \frac{4c}{1-6c} \div 4c \quad (4)$$

ただし c : 100 c が Cr の原子パーセント、 $c \ll 1$.

P_L , P_{Fe} , P_H のピーク温度 (°K) をそれぞれ T_L , T_{Fe} , T_H , またピークの高さを P_L , P_{Fe} , P_H とすると、 $P_L = k_L (n_L/T_L)$, $P_{Fe} = k_{Fe} (n_{Fe}/T_{Fe})$, $P_H = k_H (n_H/T_H)$ とおける。ここで

k_L , k_{Fe} , k_H は比例定数で⁽³⁾⁽⁴⁾ 大体同じオーダの数値をとると推定される。これから、 n_L/n_{Fe} および n_L/n_H はそれぞれ P_L/P_{Fe} および P_L/P_H に比例するとみることができるので、ピークの相対比として Table 2 の値を用い、また振り振動の場合 n_L/n_{Fe} , n_L/n_H は室温付近の平衡分布に近い値になっているとして、これらの値を (2)~(4) 式を用いて計算し、 k_L/k_{Fe} および k_L/k_H の近似値を求めると、いずれの合金においても説明困難な大きい値になる。たとえば 1 at% Cr 合金の場合、 $k_L/k_{Fe} \approx 3 \times 10^3$ および $k_L/k_H \approx 2 \times 10^2$ である。また (3) 式および (4) 式から、 P_L/P_H は Cr 量が増加してもほぼ一定に保たれると推定されるが、Table 2 から明らかなように、Cr 量の変化にとまかなり変動していることも問題になろう。

以上のような難点は、 S_L の数が S_H とくに S_{Fe} に比較して (4) 式で与えられるよりもはるかに多いとしなければ解決が困難である。 P_H は Cr が少ない合金にも明瞭に認められるピークであるから、Cr 原子の近傍における N 原子の jump によると推定されるので、 P_L の機構としてつぎのように考えれば Cr 量の少ない合金にも多数の S_L を導入できる。すなわち、Cr の添加によつて結晶格子の広い範囲にわたつて歪が発生するが、このような領域のうち、Cr 原子の近傍すなわち P_H に寄与する部分を除いた領域における N 原子の jump によつて P_L があらわれる。この場合 P_L の緩和時間は単一なものではなく分布したものを考えなければならぬので、単一緩和過程と仮定しての解析は正しい結果を与えないことになる。ただ P_H は (Fe-Cr) $\rightarrow$ (Fe-Fe)' に相当する単一緩和過程としてよいか、ある程度の拡がりをもつ領域を考えて分布した緩和時間をとるべきか、本実験の結果だけでは明確な結論を導けないようである。すなわち、(2) 式と (3) 式から

$$\frac{n_H}{n_{Fe}} = \frac{S_H}{S_{Fe}} \exp\left(\frac{\Delta H'}{RT}\right) \quad (5)$$

が得られるが、 S_L の評価ができないので、これを無視しても大きい誤差を生じないと思われる 0.25 at% Cr 合金について、 $S_{Fe} \approx 3L - S_H$ とおき、また S_H として Cr 原子の nearest neighbor site をとつて $S_H = 6Lc$ とし、Table 2 の

nearest neighbor site までを数えると k_H/k_{Fe} は約 6.5 になるので、少なくともこの程度までの範囲を考えた方がよいようであるが、計算の精度からみて明らかでない。Cr 量が非常に少ない場合、結晶格子にほとんど歪が発生していない領域も考えられるので、(Fe-Fe)-site 間の jump に相当する P_{Fe} が存在してもよいが、 P_L と P_H の緩和時間に分布したものとすると、Table 2 の P_{Fe} の高さはさらに小さくすると推定される。

つぎに P_L/P_H が振り振動と横振動で測定した場合で著しく異なる主な原因について簡単にふれておくと、これは (3) 式から明らかなように、 n_L/n_H が温度によつて著しく変化することによるものである。すなわち、 n_L/n_H は振り振動の場合 $T_1^\circ K (\approx 293^\circ K)$ 、横振動で $T_2^\circ K$ の平衡分布に近い値をとつていけるとすると、同一 Cr 量の試料について

$$\begin{aligned} \frac{(n_L/n_H) T_1}{(n_L/n_H) T_2} &= \frac{(P_L/P_H) T_1}{(P_L/P_H) T_2} \\ &= \exp\left\{\frac{\Delta H + \Delta H'}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} \end{aligned} \quad (6)$$

Fig.7 Isochronal aging curves (30 min at each temperature) after quenching from 950°C.

Table 3 Internal friction measurements of the specimens shown in Fig.7 and 9.

Specimens in Fig.7 (950°C × 30 min → W.Q.)				
Alloy	$Q_M^{-1}(L) \times 10^4$	$Q_M^{-1}(Fe) \times 10^4$	$Q_M^{-1}(H) \times 10^4$	$\Sigma Q_M^{-1} \times 10^4$
Fe-0.25 at%Cr	0	83.0	62.8	145.8
Fe-0.5 at%Cr	7.5	16.1	72.6	96.2
Fe-1.0 at%Cr	20.1	16.6	64.8	101.5
Specimens in Fig.9 (950°C × 30 min → W.Q.)				
Alloy	$Q_M^{-1}(L) \times 10^4$	$Q_M^{-1}(Fe) \times 10^4$	$Q_M^{-1}(H) \times 10^4$	$\Sigma Q_M^{-1} \times 10^4$
Fe-0.5 at%Cr	5.0	17.2	94.4	116.6
Fe-0.75 at%Cr	13.2	11.6	63.0	87.8
Fe-1.0 at%Cr	20.1	16.6	64.8	101.5

0.25 at% Cr 合金から得られる P_H/P_{Fe} を用いて k_H/k_{Fe} を求めると約 1.3×10 になる。 S_H として Cr 原子の second

なる近似式が得られる。たとえば $(P_L/P_H) T_1$ として Table 2 の値をとり、 $T_2 \approx 373^\circ K$ として (6) 式から横振動の場合

を推定すると、Fig.3~Fig.5 にみられる P_L と P_H の相対的大きさは不合理なものではない。ただすでに述べた理由

Fig.8 Schematic representation of Fe-N and Fe-Cr-N alloys.

によって解析が近似的であり、また Enrietto⁽¹⁰⁾ の Fe-Mn-N 合金の測定結果などを参考にとると、 P_L/P_H が N 量によって変化することも考えられるので、これ以上の検討を省略する。

2. 窒化クロムの析出および Fe-Cr 合金に対する N の溶解度

Fig.7 は Fe-Cr-N 合金を 950°C で 30 分間加熱後水中に急冷した後、100°~800°C で 30 分間

Fig.9 Internal friction curves of specimens aged at 700°C and 800°C.

当するピークに分ける方法で示すと Table 3 の上段に示した数値をとる。Table 3 の下段に示した数値は後に述べる Fig.9 の測定に用いた試料を同様な方法であらわした数値である。

Fe-N 合金には、 Fe_3N と Fe_4N が Fig.8 のような関係で存在することが知られているが^{(14)~(16)}、Fig.7 の結果はさらに、窒化クロムの存在を考えてつぎのように説明される。すなわち、時効温度が約 150°C になるまでの抵抗減少は Fe_3N の析出によるもので、さらに時効温度が上昇すると Fe_3N が溶解して⁽¹⁷⁾ Fe_4N の析出がおこるが、 Fe_4N の析出速度がおそければ、それが十分進行しないうちに C 点以上の領域 (Fig.8 参照) に入り、ほぼ焼入れ状態にまで電気抵抗が増加する。約 500°C 以上における抵抗の減少は窒化クロムの析出によると考えなければならないが、その析出相は従来の研究結果^{(18) (19)} からみて CrN と推定される。

CrN の析出によつて N の固溶量は減少するので、Fig.7 の結果をもとに、700°C および 800°C で CrN を析出させた後水中に急冷した試料の内部摩擦を測定した。Fig.9 がその結果で、1 at% Cr および 700°C で時効した 0.75 at% Cr 合金のピークはかなり小さい。したがって、Cr 量を少なくとも 0.75 at% 以上にして約 700°C 以下で CrN の析出を行なわせれば固溶 N 量がかかなり減少することが推定される。Fig.9 の 0.5 at% Cr 合金および 800°C で時効した 0.75 at% Cr 合金の測定結果を、仮りに、単一緩和過程に相当する 3 個のピークに分ける方法で解析した結果を Table 4 に示す。Fe-Cr-N 合金の場合固溶 N 量と内部摩擦との関係が明らかでないため、目下のところ Table 4 の結果を N の濃度には換算できない。

IV. 結 論

本報告の要点をまとめるとつぎの通りである。

(1) Fe-Cr (≤ 1.5 at%) 合金について N による内部摩擦を温度の関数として測定した結果によれば、純鉄中の N に

Table 4 Analysed results of the internal friction curves in Fig.9.

Alloy	Aging	$Q_{M(L)}^{-1} \times 10^4$	$Q_{M(Fe)}^{-1} \times 10^4$	$Q_{M(H)}^{-1} \times 10^4$	$\Sigma Q_M^{-1} \times 10^4$
Fe-0.5 at%Cr	700°C x 30 min	1.32	5.47	24.38	31.17
	800°C x 30 min	3.72	9.54	43.91	57.17
Fe-0.75 at%Cr	800°C x 30 min	4.88	3.19	23.88	31.95

時効して電気抵抗を測定した結果である。所定の熱処理を行なつた試料を液体窒素 (-196°C) 中に入れて冷却し、その温度で測定した。1. に述べたように、 P_L , P_{Fe} , P_H のうち少なくとも P_L については分布した緩和時間をとる方が妥当と考えられる理由を明らかにしたので、内部摩擦の測定結果を単一緩和過程のピークの重ね合わせで表現するのは不適当であるが、Fig.7 の測定に用いた試料の内部摩擦測定結果を計算の便宜上、仮りに 3 個の単一緩和過程に相

(14) L.J.Dijkstra: Trans. AIME, **185** (1949), 252.

(15) J.D.Fast and M.B.Verrijp: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), 337.

(16) R.Rawlings and D.Tawbini: J. Iron Steel Inst., **184** (1956), 302.

(17) M.Nacken und J. Rahmann: Arch. Eisenhütt., **33** (1962), 131.

(18) 今井, 増本, 前田: 本誌, **29** (1965), 860, 866.

(19) E. T. Turkdogan and S. Ignatowicz: J. Iron Steel Inst., **188** (1958), 242.

よる Snoek's Peak に対応する P_{Fe} の低温側と高温側に、 P_L と P_H が認められる。振動数を変えたときのピーク温度のずれから P_L と P_H の活性化エネルギーを求めると、それぞれ 16 kcal/mol および 20 kcal/mol である。

(2) P_H は Cr 量の少ない合金にも明瞭に認められるピークであるから、Cr 原子近傍における N 原子の jump によるピークと推定される。 P_L は Cr 原子の添加によつてあらわれる格子歪をもつ領域内における N 原子の jump によるピークと推定され、分布した緩和時間を考えた方がよい。

(3) いずれの合金においても、約 500°~550°C 以上の温度領域で CrN の析出が急速に進むのが認められ、700°~800°C で CrN を析出させた後の試料について内部摩擦を測定した結果によれば、1 at% Cr 合金および 700°C-時効後の 0.75 at% Cr 合金の固溶 N 量はかなり減少していることが推定された。

以上の実験を行なうに当り御後援をいただいた当所小野健二博士ならびに根本 正博士に深甚なる謝意を表するとともに、熱心に実験を遂行された小野寺久吉、橋本健一、田口和夫の諸氏にも併せて謝意を表する。