低合金耐熱鋼中の転位と溶質原子の相互作用について*

門 間 改 三** 須 藤 一**

Kaizo Monma and Hajime Suto: On the Interaction Between Dislocation and Solute Atom in Low Alloy Heat Resisting Steels. In a previous paper, it has been pointed out experimentally that the role of interaction between dislocations and "I.S." atmosphere is very important for the high temperature strength of low alloy steels. The "I.S." atmosphere named by the authors is the atmosphere of the complex of interstitial atoms (I) and substitutional atoms (S) combined chemically to each other. In this paper, the dragging force due to various solute atmospheres is calculated with Cottrell's equations. It is concluded that the dragging force due to "I.S." atmosphere in the iron-2% chromium alloy is about 4 kg/mm² at a creep rate of 0.01%/hr at 800°K.

(Received December 17, 1965)

I. 結 言

著者らはさきに高温硬度法により、低合金耐熱鋼の強化機構を研究した結果を報告した⁽¹⁾。そのなかで、従来ほとんど着目されなかつた I.S. 効果、つまり侵入型固溶原子 (I) である C, N と、これらとの化学的相互作用の強い置換型固溶原子 (S) である Cr, Mn, Mo, W, V などの原子が互いに化学的に引き合つて転位のまわりに複合雰囲気ないしクラスターをつくり、青熱脆性と類似の機構によつて強化作用を示すことが、高温で長時間使用する低合金耐熱鋼の強化機構の一つとして極めて重要であることを指摘した。さらに著者らは時効硬化、Portevin-Le Chatelier 効果、降伏遅れ、あるいは降伏点の粒度依存性などに対する合金元素 Cr, Mo の役割を研究し、上述の I.S. 効果の存在を確かめた⁽²⁾。本報では簡単な理論による概算を行ない、I.S. 効果が実用低合金耐熱鋼の高温強化に役立つものか否かを検討する。

II. I.S. 対 の 結 合 エ ネ ル ギ

転位のまわりの弾性的応力場の作用で溶質原子が転位近傍に集まる現象は周知のとおり Cottrell 効果と呼ばれている⁽³⁾⁽⁴⁾。一方 C, N 原子と、これらと化学的相互作用の大きい Cr, Mo 原子などが共存固溶していると、これら置換型原子のまわりに C, N 原子が集まるのが容易に考えられる。Fig. 1 に著者らの測定した Fe-0.9% Cr 合金 (N < 0.1%) の内部摩擦と温度の関係を示す⁽⁵⁾。850°C より急冷した場合をみると、30°C 付近にいわゆる N による Snoek ピークが現われ、これに近接して 55°C 付近にもう一つのピークが現われる。このような現象は他の合金元素を添加した場合にもしばしば認められる^{(6)~(12)}。そして低温側の

(4) 鈴木: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, (1957), 361.

(5) 門間, 須藤, 熊谷: 学振 123 委分科会報告, (1965) 2 月.

(6) J.L.Snoek: *Physica*, **6** (1939), 591.

(7) J.L.Snoek: *Physica*, **8** (1941), 711.

(8) L.J.Dijkstra and R.J.Sladak: *Trans. AIME*, **197** (1953), 69.

(9) W.R.Thomas and G.M.Leak: *Phil. Mag.*, **45** (1954), 656, 986.

(10) C.A.Wert and C.Zener: *Phys. Rev.*, **76** (1949), 1169.

(11) C.A.Wert: *Phys. Rev.*, **79** (1950), 601.

(12) C.A.Wert: *J. Metals*, **4** (1952), 602.

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering Tohoku University, Sendai)

* 1965 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 門間, 須藤, 早乙女, 根本: 本誌, **29** (1965), 191.

(2) 門間, 須藤, 小北: 本誌, **29** (1965), 941.

(3) A.H.Cottrell: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, (1958).

ピークは Fe 原子のまわりの N 原子の量に比例し、高温側のピークは Fig.1 の場合、Cr 原子のまわりの N 原子の量

熱は 20.1 kcal/mol⁽¹⁴⁾ (C 1 mol 当り 10 kcal/mol), Mn₄N の生成熱は 31.2 kcal/mol⁽¹⁵⁾である。このような値から, I. S.

Fig.1 Internal friction of Fe-0.9%Cr alloy charged with nitrogen (<0.1 wt%) after wet hydrogen treatment.

に比例すると考えられている。本実験では、ピークの高さの Q^{-1} の値を 1.4 倍した値が、それぞれの位置における N 原子の量 (wt%) に相当する。したがって図にみるとおり、0.9 wt% というわずかな Cr 原子のまわりに、固溶 N 原子の 1/2 以上が集まっていることになる。Cr と Fe の原子半径はほとんど等しいので、Cr 原子のまわりに N 原子が集まるのは主に化学的相互作用によると考えられる。以上述べたことは固溶体中での事柄であるが、転位の周囲に Cottrell の弾性的相互作用によつて雰囲気を形成している C, N 原子が Cr や Mn などの置換型原子を引寄せることが考えられる。このためには適当な高温と時間とが必要なことはいふまでもない。

転位と C, N との弾性的相互作用は 0.45~1 eV, すなわち 10~23 kcal/mol と考えられている⁽¹³⁾。

固溶体中での N 原子と Cr 原子との相互作用は明らかでないが、つぎのごとき概算を行なつてみた。

Cr 原子のまわりの N 原子の濃度 a_{Cr} と Fe 原子のまわりの N 原子の濃度 a_{Fe} との間に次式が成立すると考える。

$$- \Delta F = RT \ln a_{Cr}/a_{Fe}$$

Fig.1 を参照すると, $R=2 \text{ cal/mol}$, $T=1123^\circ\text{K}$, $a_{Cr}=0.0033 \times 1.4 \div 9/1000=0.51(\text{wt}\%)$, $a_{Fe}=0.003 \times 1.4 \div 991/1000=0.0042(\text{wt}\%)$ であり、したがって ΔF はつぎのとおりとなる。

$$- \Delta F = 10.8 \text{ kcal/mol}$$

また CrN の生成熱は 29 kcal/mol⁽¹⁴⁾, Cr₇C₃ の生成熱は 42.5 kcal/mol⁽¹⁴⁾ (C 1 mol 当り 14 kcal/mol), Cr₃C₂ の生成

効果が期待される侵入型原子と置換型原子との間の化学的相互作用は大体 10~20 kcal/mol 程度と考えられる。すなわちこの化学的相互作用の大きさは、転位と C, N 原子との間の弾性的相互作用と同じ程度であることが判る。すなわち置換型原子の拡散可能な条件のもとでは、容易に I. S. 雰囲気形成される。

このような I. S. 雰囲気をもつた転位が外力によつて運動しようとする場合に、つぎのように雰囲気からの抵抗を受ける。

III. 運動転位と溶質原子の相互作用

Cottrell⁽³⁾ は転位と溶質原子の相互作用

の近似計算法を示している。すなわち、転位より F なる力を受けた溶質原子が転位に向つて動く速さ v は次式で示される。

$$v = (D/KT) \cdot F \quad (1)$$

ここで D は溶質原子の拡散速度であり, K, T はそれぞれボルツマン定数および温度である。一方, F は転位と溶質原子間の弾性的相互作用に関する係数 A と、転位と溶質原子間の距離 r とによつて次式のごとく与えられる。

$$F = A/r^2 \quad (2)$$

$$\therefore v = (D/KT) \cdot (A/r^2) = Dl/r^2 \quad (3)$$

$$\text{ただし } l \equiv A/KT \quad (4)$$

Cottrell は l を characteristic length と呼び、十分発達した雰囲気の半径は l の程度であるとしている。(3)式で与えられる r よりも離れた位置にある溶質原子は、 v なる速度で移動する転位についていくことはできない。

転位のまわりの溶質原子の分布は次式で示される。

$$C = C_0 \exp(AkT/r) = C_0 \exp(l/r) \quad (5)$$

ここで、転位より r なる位置の溶質原子の濃度を C とし溶質原子の平均濃度を C_0 としている。

r が増すほど C が急速に減少することを考慮して、Cottrell は、 $r=l/2$ を十分発達した雰囲気の有効半径と考え、この半径内での溶質原子の濃度は $r=l/2$ の濃度と等しく、転位との相互作用もすべて $r=l/2$ の位置での溶質原子と転位との作用に等しいとみなして、転位の雰囲気から受ける抵抗 σ_c , および $r_c=l/2$ の半径の雰囲気を引きずつていくことが出来る転位の最大速度 v_c を求めている。すなわち

$$v_c = 4D/l \quad (6)$$

$$\sigma_c = 28AC_0n/b \quad (7)$$

ここで n は単位体積中の原子の数であり, b はパーガースベクトルの大きさである。

(15) F.Trombe: Compt. rend., 218(1944), 457.

† Fe-Cr-C 系において同様の実験を行なつたところ、Cr-site peak の高さは Fe-site peak の高さの約 1/2 であった。したがって、Fe-Cr-N 合金の場合と同様に、Cr 原子のまわりに C 原子の集まる傾向が大きい、その程度はやや小さい。

(13) 文献(3), p.134.

(14) J.Fisher: Z.Anorg. Chem., 219(1934), 1.

v_c にくらべて、転位の移動速度が小さい場合は、雰囲気の大きさは十分大きい、その雰囲気を引きずることによって受ける抵抗は粘性的に速度に依存して変ると考えられる。簡単にその抵抗の大きさ σ_1 は v/v_c に比例すると考えると、 σ_1 は次式で与えられる。

$$\sigma_1 = (v/v_c) \sigma_c = 7 C_0 A^2 v n D b K T \quad (8)$$

これに対して $v > v_c$ なる場合は (この場合については Cottrell は何も述べていない)、雰囲気を引きずることに基づく抵抗 σ_2 は $\{(\text{雰囲気半径})/r_c\} \sigma_c$ で与えられると仮定すれば、容易に次式を得る。

$$\sigma_2 = 56 C_0 n A^{1/2} D^{1/2} K^{1/2} T^{1/2} / b v^{1/2} \quad (9)$$

さて置換型原子、たとえば Cr を固溶する場合、転位のまわりに C の雰囲気が出来、この C に Cr が引き寄せられて I.S. 雰囲気が出来あがる。後述するが、低合金耐熱鋼の使用状態でのクリープの条件では、C 雰囲気は完成されるが、これを引きずることによる抵抗は小さい。一般に転位と I 原子の間の弾性的相互作用 F_E にくらべて I 原子と S 原子の間の化学的相互作用 F_C が大であれば、転位を急速に動かしたとき、I.S. 原子は結びついたまま転位から離れる。逆に $F_E > F_C$ であれば、S 原子だけが置き去られる。運動転位と I.S. 雰囲気の相互作用を (1) 式の導出に準じた考え方で論ずる場合、 D は雰囲気の数速度を律する S 原子の拡散速度、 F は F_E と F_C のうち小さいほうの値を代入して計算すればよい。ところで I-S 原子間の相互作用は、電導電子による screening の結果 * (2) 式のように $r^{-1/2}$ に比例して減衰するとは考えられず、もつとずつと急速に減衰すると思われる。鉄鋼の場合 I.S. 効果が問題になるのは (Cr, Mo, W, Mn) - (C, N) の組合せであるが、このとき I.S. 間の結合エネルギーはいずれも 10 kcal/mol 程度であり、この値は転位と (C, N) 原子の結合エネルギーと同程度である。そうすると、結合エネルギー U と F の関係から考えて、I.S. 隣接原子間距離程度では F_E よりも F_C が大きいと思われる。また C 原子のまわりの Cr 雰囲気の大きさは実際に隣接原子間距離と考えてよからう。すなわち、I.S. 雰囲気の有効半径は I 原子の半径 [(4) 式] によって決められる。そして転位の運動に抵抗を与える I.S. 原子対の濃度は (5) 式に対応するものとして

$$C = C_0^I \exp(U_E/KT) C_0^S \exp(U_c/KT) \quad (5')$$

で与えられる。ここで C_0^I , C_0^S はそれぞれ I 原子, S 原子の平均濃度、 U_E , U_c はそれぞれ転位と I 原子の間の弾性的相互作用, I, S 原子間の化学的相互作用のエネルギーである。実際には C_0^S は 1% あるいはそれ以上であり、 U_c を 10 kcal/mol と考えると、 $C_0^S \exp(U_c/KT)$ は 1 以上になる。これは物理的に意味がないと思われるので、 $C_0^S \exp(U_c/KT) \equiv 1$ とおくと (5) は (5) 式と同じことになる。つまり

I.S. 雰囲気中の I 原子はすべて S 原子と結びついていることになる。以上のごとく考えることにより、(9) 式までの各式は I.S. 雰囲気の場合もそのまま利用することが出来る。

IV. 計算結果とその検討

純鉄や炭素鋼のように侵入型原子のみからなる Cottrell 効果では、 A を $3 \times 10^{-20} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2(3)}$ とおき、 D については窒素の場合

$$D = 0.003 \exp(-Q/RT) \quad Q = 18.2 \text{ kcal/mol} \quad (10)$$

を採用する^{(16)†}。n は鉄の場合 $7.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。 C_0 については著者らの結果を Fig. 2 に示す⁽⁵⁾。このうち純鉄

Fig. 2 Solubilities of carbon and nitrogen in iron, iron-chromium, and iron-molybdenum alloys determined by internal friction method.

に対する C, N の溶解度は Dijkstra の結果⁽¹⁷⁾ と一致する。以上の諸数値を (6) ~ (9) 式に代入して計算を行なった。すなわち、 v_c と T との関係は Fig. 3 に、 σ_c と T との関係は Fig. 4 に示す。また v = 一定 の場合、引きずり抵抗 σ_1 , σ_2 が温度とともに変る様子を Fig. 5 に示した。

変形速度 $\dot{\epsilon}$, 転位密度 ρ , バーガースベクトルの大きさ b としたとき、転位の平均移動速度 v はしばしば次式で与

(16) C. Wert: Phys. Rev., **79** (1950), 601 および文献 (2) 参照。

† 鉄および鋼中の C の拡散については邦武の集録 [本会会報, **3** (1964), 466] 参照のこと。

(17) L. J. Dijkstra and R. J. Sladak: Trans. AIME, **197** (1953), 69; **185** (1949), 252.

* 1 価金属の中にある多価金属原子のまわりのポテンシャルは Thomas-Fermi の自由電子模型を用いて計算されている (たとえば N. F. Mott and H. Jones, Properties of Metals and Alloys Oxford 1936 年参照)。

えられる。

$$v = \dot{\epsilon} / \rho b \quad (11)$$

Fig. 3 Maximum speed of dislocation dragging perfect atmosphere in iron and iron-2% chromium alloys containing carbon or nitrogen.

Fig. 4 Maximum dragging resistance of atmosphere to the moving dislocations in iron and iron-2% chromium alloys containing nitrogen or carbon.

$\rho = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と仮定して普通の静的試験の場合を考えると $v = 10^{-3} \text{ cm/sec}$ 程度となる。したがって Fig. 3 より dragging force が最高となる温度を求めると、約 500°K (223°C) となり、そのときの dragging force は 6 kg/mm^2 となる。従来の研究⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾を参照すると、温度は 250°C 、青熱脆性による引張強さの増加量は 15 kg/mm^2 程度であるから、上の計算結果は大体一致するが、必ずしも完全な一致とはいえない。また青熱脆性は普通の引張試験の歪速度で $100^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ の広い温度範囲にわたって観測されるものであるが、Fig. 5 の計算結果では数 10 kg/mm^2 という抗張力ないし、塑性流動応力にとって dragging force の寄与が $1\sim 2 \text{ kg/mm}^2$ である温度区間はせいぜい 100°C である。この不一致の原因として、第一に各転位の運動速度が等しくないことが考えられる。窒素による青熱脆性では Fig. 5 にみるとおり、高速度で運動する転位に対しては、より高温でより大きな dragging force が現われる。したがって少数の高速度で運動する転位に対する抵抗が高温強度に大きく寄与すると考えるならば、高温側に計算値以上の drag-

ing force が現われることになる。またつぎの不一致がみられる。Fig. 1 で、転位の速度が 1 cm/sec のときの青熱脆

Fig. 5 Relation among the velocity of moving dislocations (v), temperature and the dragging resistance (σ_1 , σ_2) in iron containing nitrogen.

性の極大温度は約 600°C である。作井ら⁽¹⁹⁾の結果では 10 m/sec の衝撃引張でも青熱脆性の最大の温度は 500°C であり、 40 m/sec の衝撃引張りではかえって低温側に移る。このような不一致には変形に伴う発熱と、これによる回復とが関与しているのであろう。

以上述べた諸点を考慮しながら、I.S 効果について計算を行なってみよう。例として Fe-2% Cr 合金の場合を考える。この合金中の N, C の溶解度は Fig. 2 に示した。これにみるとおり、2% Cr 合金では N の溶解度は C の溶解度の数分の 1 となる。したがって (7), (8), (9) 式中の C_0 としては N の効果を見捨て C の溶解度を考えればよい。また Fe 中の Cr の拡散速度 D_{Cr} は次式で与えられる⁽²⁰⁾。

$$D_{\text{Cr}} = 10 \exp \left[-60 \text{ (kcal/mol)} / RT \right] \quad (12)$$

ここで問題にしている温度範囲 $\sim 900^\circ\text{K}$ 以下では $10^{-3} D_{\text{Cr}} > D_{\text{Cr}}$ であるから、I.S. 雰囲気中の拡散係数は近似的に D_{Cr} に等しいとおいてよい。一方、I.S. 雰囲気をもつ転位は、その雰囲気中の Cr 原子を引きつけている力は C-Cr 原子間の化学的相互作用のエネルギー U_c にもとづく。この U_c は大体 15 kcal/mol である。しかし実用低合金鋼の場合、(2) $\sim$ (9) 式中の A は転位と C 原子との弾性的相互作用の $3 \times 10^{-20} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^2$ を用いる。これらの値を代入して計算した結果を図示したのが Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 6 である。

さて低合金耐熱鋼の最高使用温度は約 800°K である。

(18) M. Hempel and Luce: Mitt. K. W. I. Eisenforsch., **23** (1941), 53.

(19) 作井, 中村, 布村: 鉄と鋼, **48** (1962), 28.

(20) R.A. Wolf and H.W. Paxton: Trans. AIME, **230** (1964), 1426.

Fig.3 によれば, 800°K における v_c は $2.4 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる. 一方著者らの実験によると⁽²¹⁾, クリープ中の転

Fig.6 Relation among the velocity of moving dislocation (v), temperature and the dragging resistance (σ_1 , σ_2) in the iron-2% chromium alloy containing carbon.

位密度 ρ は 10^9 cm^{-2} 程度である. したがって, そのときのクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ は (11) 式より約 $0.01\% \text{ hr}$ となる. またこのときの σ_c は 5 kg/mm^2 となる. したがって普通のクリープ試験条件は, I.S. 効果がもつとも強く現われる条件でもある (Fig.3 参照). $0.0001\% \text{ hr}$ ($v \approx 2.4 \times 10^{-10}$ に相当) といった極めて長時間の使用を目的とするクリープ限度に対しては, 計算結果では Fig.6 にみるとおり, I.S. 効果はほとんど考慮する必要がないほど小さくなる. しかし Fe-N 系について述べたごとく, 実際の靱性脆性は約 400°C という広い温度区間で起るものである. 将来電子顕微鏡で直接観察すれば明らかになるであろうが, 転位は平均的な速度で定常的に動くものではなく, おそらく過発的な運動をすると考えられる. そして比較的少数の転位が平均速度より相当速い速度で移動することによつてマクロ的なクリープが起るのではなからうか. したがって, このような特定の転位に着目すれば, 速度が増すほど dragging force は

大となる. このように考えるならば, $0.0001\% \text{ hr}$ というクリープ速度で使用される低合金耐熱鋼においても I.S. 効果は強化に寄与するところ大であろう. すなわち, 上記の条件のもとでのクリープ限度は 15 kg/mm^2 程度である. Fig.6 より I.S. 効果は数 kg/mm^2 の大きさであると考えられるので, 耐熱鋼の強化を考える上に, I.S. 効果は無視することが出来ないといえよう.

なお, Fig.4~Fig.6 において, σ_c は高温になるほど大となり, ついに経験値よりもはるかに大きくなり得る. このように経験値と計算結果の不一致の原因の一つは (5) 式にあるように思われる. すなわち, 高温になるほど C の溶解度 C_0 が急に増すが, これに応じて転位のまわりの溶質原子の濃度 C も高くなる. しかし炭素原子の濃度は炭化物中の濃度以上にはなることが出来ないであろう. このような制限のため, 転位のまわりの溶質原子の濃度には制約があり, 実際の σ_c は高温で計算値ほどは大きくならないであろう. この意味から, Fig.4 では曲線の一部を破線で示した.

V. 結 論

Cottrell の靱性脆性に関する理論を多少拡張, 利用して, 低合金耐熱鋼の高温強度に I.S. 効果が期待出来るか否かを検討した. これによると, 800°K では, 普通のクリープ試験条件である $0.01\% \text{ hr}$ なるクリープ速度で I.S. 効果は極大を示し, クリープ強度に対して 4 kg/mm^2 程度の寄与をする. なお, 実際は計算値よりも広い温度範囲で靱性脆性が現われることから, さらに正確な理論が必要であることが判つた. この第一の改善は転位の速度の分布状況を考慮することであろう. もし, 小数の高速度で動く転位によつてクリープが進行するものであるならば I.S. 効果はさらに高温, 低クリープ速度の変形に対しても有効に働くことが期待される.

なお, 低合金耐熱鋼のクリープの律速過程が, 転位の粘性運動にあるのか, 上昇運動にあるのか, あるいは他の過程であるのかが明らかでない. したがって上述の理論は重要な点で不完全である. しかし, I.S. 効果は置換型固溶原子の拡散を伴うものであり, 転位の上昇運動が起るような条件で現われる. それゆえ上昇運動が律速過程と考えられるクリープ条件においても, I.S. 効果は直接, 間接, 変形抵抗に寄与するであろう. この点についてはなお電子顕微鏡直接観察法などで解明していきたい.

(21) 門間, 須藤, 中村: 1965 年 10 月本会福岡大会で講演.