内耗による Fe-C, Fe-N 合金の歪時効の研究*

山 口 秀 夫** 市 村 稔**

Hideo Yamaguchi and Minoru Ichimura: A Study of the Strain Ageing in Fe-C and Fe-N Alloys by Internal Friction. We have studied the process of the strain ageing and the reversion of the meta-stable phase precipitated from the super-saturated solid solution by the internal friction method.

The degree of strain ageing was accelerated and the ageing curve shifted to the side of short ageing time by the increase of strain.

From changes of the exponent (n) determined on the basis of the equation, $W=1-\exp[-(t/\tau)^n]$, the process of the strain ageing was able to separate into two stages.

The non-reversion internal friction obtained from the reversion treatment increased with the increase of strain.

The meta-stable phase precipitated in the 2nd stage of strain ageing was completely resolved by an up-quenching treatment.

All changes of the internal friction was separated into two stages by the level of the up-quenched internal friction value. The changes of the internal friction in each stage was normalized, and the ageing exponents (n_1, n_2) and the time constants (τ_1, τ_2) were determined respectively. This technique of the two stage separation of the strain ageing curve based on the reversion treatment seemed to be more reasonable compared to the other conventional methods.

A relationship of $\rho=6.31 \times 10^8 \times \epsilon^{1.88}$ was obtained between the quantity of the strain (ϵ) and the dislocation density (ρ).

The atmosphere density calculated from both the non-reversion internal friction and the dislocation density was about 1~3 atoms per atom plane threading the edge dislocation line.

The binding energy between the dislocation and the N atom of 0.4 eV was determined from the experiments in the decay of atmosphere

(Received January 10, 1972)

I. 緒 言

α -Fe 中の C および N 原子の挙動を明らかにすることを目的として、前報⁽¹⁾では焼入時効および復元現象に関して得られた結果について報告した。これに続いて本実験では最大固溶量以下の C または N を含む α -Fe 合金の準安定相析出温度範囲での歪時効過程における C, N 原子の挙動に注目し、主として内耗測定により Cottrell atmosphere の形成と炭化物または窒化物の析出との関係を、より明確にすると共に、復元処理に伴う析出物の溶解現象を併用して、歪時効過程を Cottrell atmosphere 形成段階と析出物形成段階とに分離しようとするものである。

II. 試 料 作 製

試料は前報⁽¹⁾と同様の板状のものである。前報⁽¹⁾と同様に脱炭脱窒後、アンモニアガス (20 cc/min) と純水素ガス (150~200 cc/min) の混合ガスにより 490°C, 所定時間窒化した後、精製した高純度アルゴン気流中で 600°C, 長

時間焼なましして窒素分布を均一にした。溶体化処理は高純度アルゴン気流中で 580°C, 10 min 加熱後室温の水に急冷して行なった。また、浸炭処理は前報⁽¹⁾と同様である。

溶体化処理後、Fe-N 系 (NC グループ) の場合は室温で引張変形を行ない、長さ増加率 (%) により歪を与え、Fe-C 系 (CD グループ) および、Fe-N 系 (NB グループ) の場合は室温で圧延して断面減少率 (%) により歪を与えた。

本実験で使用した試料の一覧を Table 1 (Fe-C 系) および Table 2 (Fe-N 系) に示す。

Table 1 Specimens for Fe-C alloy

Specimen group No.	As-quenched internal friction $Q_0^{-1} \times 10^4$	Mean grain dia. (μ)	Strain by rolling (%)	Ageing temp. T_A (°C)	Up-quench temp. T_U (°C)
CD 1	57.0	100	—	40	270
2	47.3	100	11.3	40	270
3	47.4	100	20.0	40	270
4	46.0	100	33.0	40	270

III. 実 験 方 法

内耗測定は、前報⁽¹⁾と同様 1 cps の振り自由振動の振幅の減衰から求めた。なお、以下の内耗値 (Q^{-1}) は全て実測

** 茨城大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

* 1969 年 10 月本会広島大会、1970 年 10 月本会尼崎大会および 1971 年 10 月本会金沢大会に発表

(1) 山口, 市村: 金属学会誌, 36 (1972), 531.

Table 2 Specimens for Fe-N alloy

Specimen group No.	As-quenched internal friction $Q_0^{-1} \times 10^4$	Mean grain dia. (μ)	Weight ppm		Strain by tension (%)	Ageing temp. T_A ($^{\circ}\text{C}$)	Up-quench temp. T_U ($^{\circ}\text{C}$)
			N	C			
NC 1	72.1	200	91	18	—	100	250
	71.5	200	88	17	2.0	100	250
	73.5	200	84	16	4.0	100	250
	71.5	200	89	18	8.2	100	250
NB 1	91.6	450	—	—	9.9	50	250
	86.2	450	—	—	11.0	75	250
	91.6	450	—	—	9.1	100	250
	530.0	450	—	—	10.1	150	300

値から本装置の back ground damping (3×10^{-4}) を差引いたものである。

炭素および窒素分析は前報⁽¹⁾と同様である。

時効はシリコンオイル中で行ない、up-quench はソルトバス中で行なった。

IV. 実験結果および考察

1. 復元条件の決定

Fe-C 系試料 (CD-1) について、40 $^{\circ}\text{C}$ の焼入時効後、種々の温度に up-quench し内耗値が溶体化処理直後の値にまで戻るような完全復元のための条件として、復元温度 270 $^{\circ}\text{C}$ 、復元時間 10 sec を得た。

また、Fe-N 系試料 (NC-1) について、100 $^{\circ}\text{C}$ の焼入時効後の完全復元のための条件として、復元温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 、復元時間 200~2000 sec を得た。

2. 歪時効曲線

歪時効の解析のための基礎となる理論式については、まず Cottrell と Bilby⁽²⁾⁽³⁾ によって (1) 式が与えられている。この場合、析出 (または偏析) 分率, W , は $t=0$ で固溶している溶質原子の量に対するものであることに注意しなければならない

$$W = \alpha \rho (ADt/kT)^{2/3} \quad (1)$$

ここで、 α および A は定数、 ρ は刃状転位密度、 D は拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

(1) 式は歪時効の初期では正しいが時効後期に近づくにつれ不適当となる。Harper⁽⁴⁾ はこれを考慮して (1) 式を修正し (2) 式を導いた。

$$W = 1 - \exp \{-\alpha \rho (ADt/kT)^{2/3}\} \quad (2)$$

しかしながら上式だけで歪時効過程の全体をうまく説明できないことは、内耗^{(5)~(18)}、機械的性質^{(19)~(24)}、透過電顕^{(24)~(27)} などの多くの実験によって示され、歪時効後期では析出物が形成されるであろうとされている。

一方、析出現象に対する一般的な速度式として次式がしばしば使用される。

$$W = 1 - \exp [-(t/\tau)^n] \quad (3)$$

ここで、 n は時効指数、 τ は時間定数と呼ばれるものである。析出現象が簡単な一つの過程で進行するとすれば、(3) 式の n と τ にそれぞれ適当な値を代入することによって、その現象は (3) 式によってうまく表現されることが知られている。

また、時効過程に伴う内耗値変化から、 W は次式で表わされる。

$$W = (Q_0^{-1} - Q_f^{-1}) / (Q_0^{-1} - Q_f^{-1}) \quad (4)$$

(14) F.W.Kunz : Acta Met., **3** (1955), 126.

(15) W.S.Carswell : Acta Met., **9** (1961), 670.

(16) R.H.Doremus and E.F.Koch : Trans.Met.Soc. AIME, **218** (1960), 591.

(17) 井野, 菅野 : 応用物理, **32** (1963), 331.

(18) 井野, 菅野 : 応用物理, **34** (1965), 874.

(19) T.Imanaka and K.Fujimoto : Trans.JIM, **9** (1968), 364.

(20) Y.Nakada and A.S.Keh : Acta Met., **15** (1967), 879.

(21) E.Lautenschlager and J.O.Brittain : Trans.Met. Soc. AIME, **224** (1962), 48.

(22) D.V.Wilson and B.Russell : Acta Met., **7** (1959), 628.

(23) D.V.Wilson and B.Russell : Acta Met., **8** (1960), 36.

(24) D.V.Wilson and B.Russell : Acta Met., **8** (1960), 468.

(25) R.H.Doremus : Acta Met., **6** (1958), 674.

(26) R.H.Doremus : Trans.Met.Soc. AIME, **218** (1960), 596.

(27) A.S.Keh and H.A.Wriedt : Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 560.

- (2) A.H.Cottrell : *Dislocation and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press, (1953), 133, 147.
- (3) A.H.Cottrell and B.A.Bilby : Proc.Phys.Soc., **62** (1949), 49.
- (4) S.Harper : Phys.Rev., **83** (1951), 709.
- (5) W.R.Thomas and G.M.Leak : J.Iron Steel Inst., **180** (1955), 155.
- (6) W.Pitsch and K.Lücke : Arch. Eisenhütt., **27** (1956), 45.
- (7) M.Nacken and W.Heller : Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 103.
- (8) P.Barrand and G.M.Leak : Acta Met., **11** (1963), 158.
- (9) W.Wepner : Acta Met., **5** (1957), 703.
- (10) M.Nacken and F.Jargon : Arch. Eisenhütt., **37** (1966), 989.
- (11) J.E.McLennan : Acta Met., **13** (1965), 1299.
- (12) E.C.Oren and E.T.Stephenson : Metal Science J., **4** (1970), 9.
- (13) L.V.Meisel : J.Appl.Phys., **38** (1967), 4780.

ここで、 Q_0^{-1} は溶体化処理直後の、 Q_t^{-1} は t 時間時効後の、また、 Q_f^{-1} はその過程の最終の内耗値である。

溶体化処理後、室温で種々の歪を加えた試料を時効した時、それに続いて完全復元条件で up-quench した時の内耗値の時間変化を Fig.1 (Fe-C), Fig.2 (Fe-N) に示す。図中、 Q_U^{-1} は up-quench によって到達した内耗値、 Q_e^{-1} はこの温度での最終平衡内耗値である。40°C における α -Fe 中の C の溶解度は無視できる程度に小さい⁽²⁹⁾ ので、Fig.1 においては最終平衡内耗値をゼロとして解析した。また、Fig.2 (Fe-N 系) に示されるように、時効の途中の状態から up-quench によって到達する内耗値と、時効の後期から up-quench によって到達する内耗値はほぼ一致した。ここで、全体の歪時効過程を up-quench によって到達した内耗値を境にして二つの部分 (W_1 と W_2) に分けて考えることにする。すなわち、Fig.1 および Fig.2 中の W_1 は第 1 段階、 W_2 は第 2 段階における W であり、各段階に

Fig.1 Strain ageing at 40°C and up-quenching to 270°C in Fe-C system

(a) 11.3% strain, (b) 20.0% strain, (c) 33.0% strain

対応する実線の曲線についてはあとで説明するが、 T_A は時効温度、 T_U は up-quench の温度を意味するものである。

Fig.2 Strain ageing at 100°C and up-quenching to 250°C in Fe-N system

(a) 2.0% strain, (b) 4.0% strain, (c) 8.2% strain

3. 規格化プロット

歪時効曲線において ($Q_0^{-1} - Q_e^{-1}$) を 1 とし、(3) 式にもとづいて規格化して $\log \{-\ln(1-W)\}$ 対 $\log t$ のプロットをした結果を Fig.3 に示す。Fe-C, Fe-N 系いずれの場合も、 n の変化は非常に複雑で、簡単な一つの過程で歪時効過程を表わすことはできないが、大きく二つの段階に分けて考えることができる。それは、 $n=2/3$ の直線で表わされる第 1 段階と、それに続いて別の傾きをもった直線で表わされる第 2 段階とである。したがって (2), (3) 式を考え合わせると、第 1 段階は Cottrell atmosphere の形成過程と思われる。また、up-quench によって復元する第 2 段階は析出物形成過程と推察される。この推察を支持するものとして、次の事実がある。まず、Fe-N 系においてはレプリカ法によったために残念ながら N の濃度の低い試料および時効の初期においては確認できなかったが、N の濃度の高い試料 (NB-4) においては、150°C における歪時効 (歪量、10.1%) の第 2 段階の末期において、レプリカ法によって

(28) W. Dahl and K. Lücke: Arch. Eisenhütt., **25** (1954), 241.

(29) 今井, 増本, 坂本: 金属学会会報, **7** (1968), 137.

現象に関しては, dislocation damping をその理由とする論文⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾がある。また, Oren ら⁽¹²⁾が観察した vacancy trap によって説明される歪時効初期の内耗値の急減現象が見られる場合もあるが, それが歪量ととくに密接に関連していないこと, ならびに, 全体の内耗値変化を 1 として規格化プロットを行なった時, $n=2/3$ の直線が得られること (Fig.3 参照) から, 本実験においては vacancy trap の量は atmosphere 過程に比較して軽微であると思われるのでとくにそれを考慮せずに解析を進めた。

従来, 歪時効過程の解析方法に関していくつかの実験が成されている。

Wepner⁽⁹⁾ は内耗による歪時効曲線に Knick または Plateau を認め, その時間以後では析出物が形成されるとし, $n_1=2/3$, $n_2=3/2$ と仮定して, τ_1, τ_2 および W_1, W_2 を try and error で決めることによって歪時効曲線を 2 段に分離した。しかしながら, とくに Knick をもつ場合には解析が困難になる。また, $n_1=2/3$ を採用した点については必ずしも妥当ではなく, 実際にはこれより大きな値が使われなければならない。なぜならば, (2) 式の W は全体の内耗値変化を 1 として規格化された析出分率であり, この考え方によれば Fig.3 の第 1 段階においてのみ $n=2/3$ がみとされるはずであって, Fig.4 のように二つの段階に分離した場合の第 1 段階の n の値は, わずかではあるが $2/3$ より大きな値になるはずである。現に本実験では $n_1=0.8$ と求められた。さらにまた, $n_2=3/2$ は焼入時効における他の多くの実験によって求められている時効指数⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾⁽³²⁾⁽³³⁾, より明らかに大きい。本実験では, Fe-C, Fe-N 系に対してそれぞれ $n_2=1.0$, $n_2=0.8$ と実測された。

McLennan⁽¹¹⁾ は, α -Fe に対する最大固溶量以上の C (300 ppm) を含む Fe-C 合金の 20% 歪時効を内耗によって追求し, Wepner の方法に似た方法で解析を行なった。それによると転位の配列状態によって, 異なった二つの機構が考えられるが, その区別のためには更に実験が必要であるとしている。

とくに, W_1, W_2 のとり方および n_1, n_2 の選び方に対して問題があることを彼自身認めている。

一方, atmosphere 形成に対して Meisel⁽¹³⁾ は次式を導いた。

$$(Q_t^{-1} - Q_s^{-1}) = (Q_0^{-1} - Q_s^{-1}) \exp(-Kt) \quad (5)$$

ここで, K は定数, Q_s^{-1} は $t=\infty$ における内耗値である。atmosphere の飽和現象を考慮したこの式において最大の問題点は atmosphere の飽和濃度 (Q_s^{-1}) の決定である。一般に, atmosphere 形成の後期には析出物形成の段階があり Q_s^{-1} の実験的決定が困難であるために, 従来, (5) 式はほとんど使われていなかった。Oren ら⁽¹²⁾ も $Q_s^{-1}=0.1 Q_0^{-1}$ と仮定して解析を行なっている。

これに対して, 本実験の復元処理による W_1, W_2 の決定

方法は, (5) 式の Q_s^{-1} が実験的に求められること, また, 前述の try and error の方法でもないこと, さらにまた, n_1, n_2 を実験的に求めたことなど, すべての点で従来の方法に比べてより妥当な方法であると思われる。

4. $t^{2/3}$ プロット

歪時効前半の atmosphere 形成に対して (1) 式が正しいければ W 対 $t^{2/3}$ のプロットは直線関係にならなければならない。その直線部分の傾き, S , は (1) 式によって次のように与えられる。

$$S = \alpha \rho (ADt/kT)^{2/3} \quad (6)$$

ここで, $\alpha = 3(\pi/2)^{1/3} = 3.49$ ⁽³⁾⁽⁹⁾, $A = 1.5 \times 10^{-20} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^2$ ⁽⁹⁾, である。 α -Fe 中の C および N の拡散係数をそれぞれ $D_C = 10^{-2} \exp(-20000/RT)$ および $D_N = 10^{-2} \exp(-18000/RT)$ として (6) 式により転位密度 (ρ) を求めた。

転位密度 (ρ) と歪量 (ϵ) との関係を Fig.6 にまとめて示す。固溶原子の種類および加工方法の違いにもかかわらず, 両者は両対数プロットにおいてはほぼ直線関係があり, それはほぼ次式で表わされる。

$$\rho = 6.31 \times 10^8 \times \epsilon^{1.88} \quad (7)$$

図中, 従来の結果^{(4)~(7)(9)(10)(28)} も合わせ示してあるが, Wepner の結果⁽⁹⁾ はとくに低歪範囲において著しく高い転位密度を示している。IV-3 ですでに述べたように, 彼の実験の最大の欠点は, W_1, W_2 の決定方法と n_1, n_2 の選び方である。さらに, これも前に述べたように (2) 式の W は全体の内耗値変化を 1 として規格化したものでなければならず, 第 1 段階の時間定数 (τ_1) から (2) 式に基づいて転位密度を計算することは妥当ではない。また, Wepner は彼が求めた転位密度と W_1 とから 1 本の転位, 1 原子面当り捕まっている溶質原子の数を計算しているが, この値も信頼性がうすい。

Fig.6 Strain dependence of dislocation density

(32) C.A.Wert: J.Appl.Phys, 20 (1949), 943.

(33) J.F.Butler: J.Iron Steel Inst., 204 (1966), 127.

5. 非復元量と atmosphere の溶質密度

$(Q_0^{-1} - Q_U^{-1})$ を非復元量とすると、それが Fig. 7 に示すように歪量に比例して増加することから、この非復元量は転位に偏析して Cottrell atmosphere を形成している溶質原子の量に対応すると考えられる。また、非復元量が歪量に比例すること、up-quench によって内耗値がある一定値まで戻ること、および IV-3 で述べた理由からその時析出していた準安定相はすべて再固溶すると考えられる。

一方、Cottrell atmosphere density として、1本の転位、転位線方向の1原子面当り捕まっている溶質原子の数 (m) は次式で示される。

$$m = (p d N \lambda) / (100 A \rho) \quad (8)$$

ここで、 p は転位に偏析している溶質原子の wt%, d は α -Fe の密度、 N はアボガドロ数、 A は溶質原子の原子量、 ρ は転位密度、そして λ は転位線方向の原子面間距離である。今、転位をすべて edge dislocation と考え、 α -Fe の主要すべり面を (110)、主要すべり方向を $[1\bar{1}1]$ とすると $\lambda = 1.17 \text{ \AA}$ となる。Fig. 6 の転位密度と Fig. 7 の非復元量とから (8) 式によって求められた m の値は本実験の場合に約 1~3 となった。この値は、Cottrell による推定値⁽²⁾ とはほぼ一致する。

Fig. 7 Strain dependence of non-reversible internal friction

6. 転位と窒素原子との間の結合エネルギー

Fe-N 系試料 (NC-4) による atmosphere 崩壊実験を Fig. 8 に示す。100°C において 8.2% の歪時効後、250°C への up-quench に続いて 300, 350, 400, 450°C の各温度へ連続的に up-quench した時の内耗値変化を示したものであり up-quench の温度が 250°C と 300°C の場合は内耗値に変化がないが、300°C 以上への up-quench によって内耗値はそれぞれある値まで上昇しており、450°C への up-quench によって溶体化処理直後の内耗値に戻っている。この現象は、100°C での歪時効によって形成された Cottrell atmosphere が 300°C までは変化しないが 300°C 以上では徐々に崩壊して atmosphere を形成する溶質原子の一部が転位から解放されて内耗値が上昇し、450°C で atmosphere が完全に崩壊するためと理解される。

一般に転位の周囲の任意の位置における溶質原子の濃度 (C) は次式で示される。

Fig. 8 Decay of atmosphere in Fe-N alloy (NC-4)

$$C = C_0 \exp(-U/kT) \quad (9)$$

ここで、 C_0 は転位から遠く離れた場所における溶質原子濃度 (原子分率)、 U は濃度が C で示される位置における溶質原子と転位との間の相互作用エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。温度が下がると atmosphere は “dilute” から “condense” の状態に近づく。すなわち、ある温度 (T_c) で $C=1$ となる。また、転位と溶質原子との間の結合エネルギーを V とすると、 $V = -U$ であるから、 T_c における結合エネルギーを V_c とすると (9) 式は次のようになる。

$$1 = C_0 \exp(V_c/kT_c) \quad (10)$$

Fig. 8 によれば “condense atmosphere” と平衡している内耗値は 59.5×10^{-4} であるから C_0 は 2.9×10^{-4} となる。 $T_c = 300^\circ\text{C}$ として (10) 式により計算された V_c は約 0.4 eV となった。この値は、Cottrell の推定値⁽²⁾ (0.45 eV) および Thomas らの計算値⁽⁵⁾ (0.42 eV) と良く一致する。

V. 結 論

最大固溶量以下の C, N を固溶する α -Fe について、準安定相析出温度での歪時効を内耗により追求し復元実験と合わせ検討して次の結論を得た。

(1) 歪時効は歪量の増加により促進され、その時効曲線は短時間側へずれる。

(2) $W = 1 - \exp[-(t/\tau)^n]$ にもとづき、全体の内耗値変化を 1 として規格化した時の時効指数 (n) の変化から、歪時効過程は大きく二つの段階に分かれる。

(3) 復元実験によって求められた非復元量は歪量に比例して増加する。

(4) 歪時効後期に形成される準安定析出物は、up-quench によって完全に再固溶する。

(5) up-quench により到達した内耗値を境にして全体の内耗値変化を二つの段階に分け、それぞれの変化を 1 として規格化した時の時効指数 (n_1, n_2) と時間定数 (τ_1, τ_2) とから各段階に対して計算された曲線によって、実測内耗値変化が良く説明された。なお、復元処理によって歪時効過程を二つの段階に分離する方法は、種々の点で従来の

結果に比べてより妥当なものであると思われる。

(6) $t^{2/3}$ プロットの直線部分の傾きから計算された転位密度(ρ)と歪量(ϵ)との間には、 $\rho \approx 6.31 \times 10^8 \times \epsilon^{1.88}$ の関係がある

(7) 非復元量と転位密度から atmosphere density を計

算し、溶質原子の数として毎原子面当り約 1~3 コの値を得た。

(8) Fe-N 系において、atmosphere 崩壊実験から転位と N 原子との間の結合エネルギーとして約 0.4 eV の値を得た。