

(討16) Fe系マルテンサイトの内部摩擦

京大工学部

田村今男 黒岩和也

マルテンサイトの内部摩擦を、1 cps程度の低周波で測定すると、約200°C中の広い緩和型のピークを生じる。このマルテンサイトの200°Cピーク、あるいはこのピークと同じような機構で生じると思われるB.C.C.の加工ピーク(Köster peak)については、今までに多く研究され(例えば Kösterら1961; T. Gladmanら1966; 菅野ら1963)侵入型固溶原子C, N等と転位との何らかの相互作用ではないかといわれているが、その詳細は明らかではない。そこで本研究においては、変態双晶をもつFe-Ni-Cマルテンサイト、双晶をもたず転位のみを有するFe-Ni-Cr-Cマルテンサイトおよび両者との比較のため市販のFe-Cを試料とし、これらの鋼種によりマルテンサイトの内部摩擦ほどのような相異を示すか、さらにFe-Ni-Cマルテンサイトを加工すればどのような変化をするか等について研究し、またピークの活性化エネルギーを求め、このピークの機構について析出物の方から定性的に考えた。

試料, 方法

試料は、電解鉄ニッケルクロムを真空溶解炉で溶解して作製した。その化学組成をTable 1に示す。ここに示すとおりC量におおいてNi, Cr量を变化させMs点を0°C付近にした。試料の熱処理は、すべて910°Cで30分オーステナイト化後0°Cの氷水に投入した直ちに液体窒素に深冷した。また試料の形状はすべて0.98mmφ140mm長さの棒である。

実験装置は逆振り振り振子法であり、周波数約0.5~2 cpsで測定した。振りの最大表面歪は約 1×10^{-5} 以下加熱速度は2°C/minであった。また測定は 10^{-3} mmφ程度の真空中でおこなった。測定値は対数減衰率 δ であらわした。

結果

Fig. 1はFe-Ni-Cの四つの試料について測定した内部摩擦の温度変化曲線である。この図からわかるとおり、ピークの

Table 1 Chemical Composition.

Alloy	No.	C	Ni	Cr	Si	Mn
Fe-Ni-C	N1	<0.003	30.3	0.10	0.05	0.28
	N2	0.01	31.32	0.10	0.01	0.03
	N3	0.22	27.05	0.13	0.09	0.24
	N4	0.61	19.95	0.07	0.01	0.03
Fe-Ni-Cr-C	NC1	0.01	11.05	12.84	0.02	0.02
	NC2	0.26	6.70	14.41	0.12	0.39

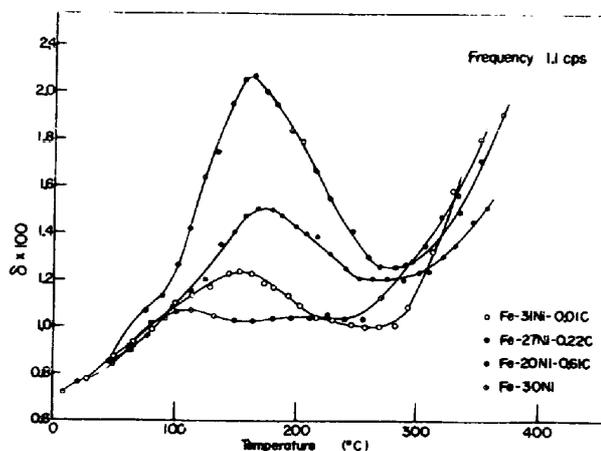


Fig. 1. Change of internal friction of Fe-Ni-C martensite with temperature.

温度が1 cpsで150°C~170°Cと普通のFe-Cマルテンサイトとくらべてかなり低温にピークがあらわれる。T.S.K2 (Scientia Sinica 4(1957)21)らも低炭素2.7%Ni-Fe合金の内部摩擦を約2 cpsで測定し、約150°Cにピークを認め、これをマルテンサイト中のC原子の stress-induced diffusionとして説明したがその後P.G.Winchell (Trans. A.I.M.E. 230(1964)216)らはFe-Ni-C合金で Snoek peak について詳細に研究した結果、Ni量が増すとピークは低温側へ移動し、16.5 wt% Ni以上では Snoek peak はあらわれないと報告しており、また普通のマルテンサイトではほとんど Snoek peak は認められていない。だからこのピークはFe-Cマルテンサイトで1 cpsで30°C近くにあられるピークが低温側へ移動したものと考えられる。

Fig.2はFe-Ni-Cr-Cマルテンサイトの測定結果であり1 cpsで約195°Cにピークがある。また室温から90°C位まで内部摩擦の急激な増加が認められる。

ピークの高さはC量に従って高くなることはT.Gladman (J.I.S.I (1966) 112), H. Marquis (Mém. Sci. Rev. Mét. 59(1962) 119)らによって報告されている。

Fig.3は本研究で得られたピークの高さとC量の関係を示したものである。T.Gladmanらの測定結果と本研究の結果とではピークの高さのC量依存性(勾配)がかなり異なるが、これは測定時の加熱速度の相異、試料のC以外の不純物原子の影響、焼入条件の相異等によるものと思われるが明らかではない。また本研究で求めた三つの鋼種によってもその勾配は異なる。

双晶をもつFe-Ni-Cマルテンサイトで0.4% C以上の高炭素の試料を加工する場合、双晶で変形する可能性があることを発表者の一人田村(日本金属学会誌 (1966) No.11)らは報告したが、このような変形様式の相異という点からもFe-Ni-Cマルテンサイトの加工による内部摩擦変化は興味ある問題

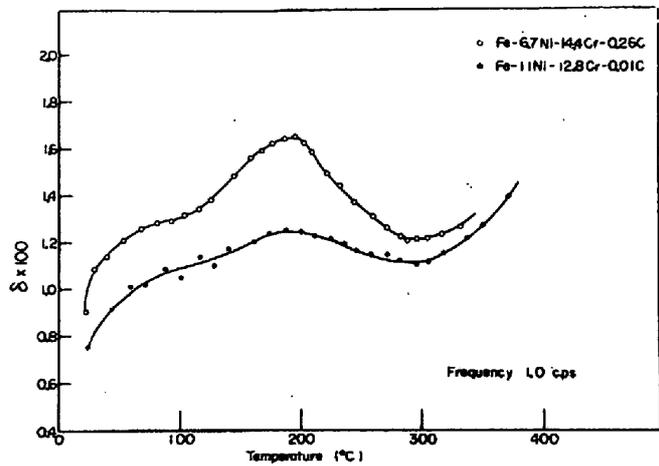


Fig.2. Change of internal friction of Fe-Ni-Cr-C martensite with temperature.

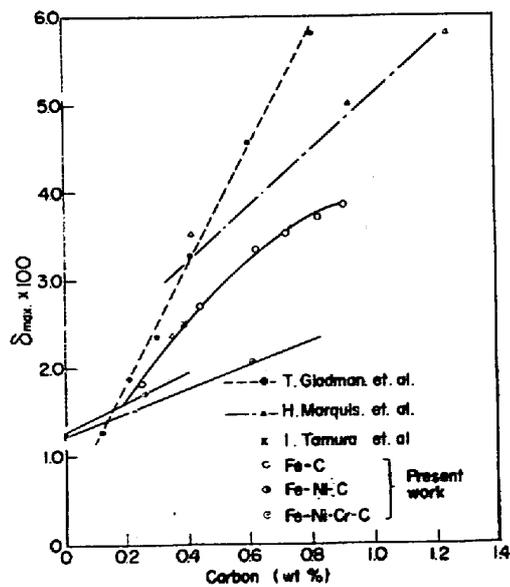


Fig.3 Effect of carbon content of alloy on the martensite peak height.

であり実験した結果を Fig. 4 に示す。この図から三種の試料とも同じような傾向として δ -Fe の加工の場合とは逆に加工することによりピークの高さは低くなり、ピークの温度は高温側へ移動する。これは容易に説明のつく問題ではないが、マルテンサイトを加工することにより転位どおし、あるいは転位と双晶の交叉がおこり転位の易動度が小さくなったためではなからうか。

Table 2 は振動数と δ をかえて内部摩擦を測定しピークの温度を求め従来の方法によって活性化エネルギーを求めた結果を今までの二つの結果と共に示したものである。

考察

Fig. 3 からわかるとおり、ピークの高さは C 量と共に 1% C 程度まではほぼ比例して高くなる。

したがって C がこのピークに寄与していることは明らかであるかどうのうな状態の C が関係しているのかわかるか。

A. H. Cottrell (Proceeding of Phys. Soc. (1949) 49) は $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の高い転位密度でもその雰囲気を作るに要する C 量は

せいぜい 0.01% C 程度であると述べている。今このピークを G. Schoeck (Act. Met. 11 (1963) 617) あるいは W. Köster (Eisenhüttenw. 25 (1954) 569) の提唱するよう溶質炭素原子(雰囲気)と転位との相互作用であり、析出物は転位の固着のみに関係すると考えらるら 1% C 程度までもピークの高さが増加するとは考えられない。むしろ 1% C 以上の高炭素マ

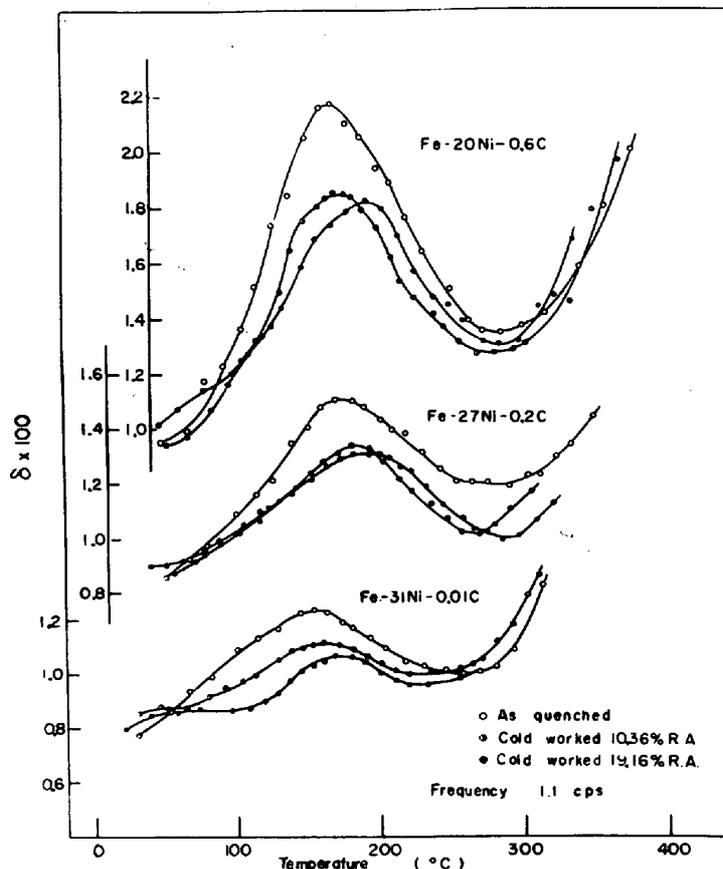


Fig. 4. Effect of cold work on the internal friction of Fe-Ni-C martensite.

Table 2. Activation energy, peak temperature and preexponential factor associated with the martensite peak.

Alloy	Activation energy (Kcal/mole)	Peak temp.	-Log T ₀	Frequency (cps)	Condition of specimen	Worker
Fe-0.90C	42.0	263	17.9	0.90	Quenched in He gas cooled	I. Tamura
Fe-0.70C	40.0	259	17.2	0.90	by liq. N ₂	T. Mura
Fe-2.4Si-0.39C	35.4	235	16.0	0.90	W.Q.	J.O. Brittain
Fe-0.85C	32.6	220	15.3	1.0	Tempered at 250°C	T. Ichijima et al.
Fe-20Ni-0.6C	27.3 ± 2	166	14.4 ± 1.2	1.0	910 °C W.Q.	Present work.
Fe-27Ni-0.22C	28.7 ± 1	168	15.1 ± 0.5	1.0	1 hr. at -196 °C	
Fe-27Ni-0.22C	29.1 ± 1	179	14.9 ± 0.5	1.0	910 °C W.Q.	
Fe-31Ni-0.01C	26.0 ± 1	152	14.2 ± 0.5	1.0	Cold worked 10.36% R.A.	
Fe-67Ni-14.4Cr-0.26C	31.9 ± 2	199	15.6 ± 1.0	1.0	1 hr. -196 °C	

マルチサイトの場合には析出物の固着効果のため ρ - γ の高さはかえって低くなる
は不である。この点から析出物中の炭素原子も何らかの形で ρ - γ に寄与している
ものと考えなければならぬ。

また Table 2 に示したようにこの ρ - γ の活性化エネルギーは $26 \text{ kcal/mole} \sim 42 \text{ kcal/mole}$
と変化する。G. Schoeck の理論によれば、この ρ - γ の活性化エネルギーは C の拡散の
エネルギーと一致するはずである。彼が示したように転位近くの C の拡散の活性化
エネルギーが母相中よりいくらか高くなるとしても、このように ρ - γ の活性化エネ
ルギーが大きく変化することは理解出来ない。以前発表者の一人田村ら (J. Appl. Phys.
32 (1961), 92) は非常に小さい析出物の核が転位近くで形成され、転位の運動につれてそ
の析出核が溶解、成長をくりかえすとしてこの ρ - γ を説明し、その活性化エネルギー
 Q は析出物から C, N が母相へ溶解、拡散するとの活性化エネルギーであり、これを析
出核の核生成エネルギーと考えれば C が析出物との結合をとり母相へ移動するため
のエネルギーとも考えられる。すなわち $Q = Q_a + Q_b$ とすることが出来る。ここで Q_a は
溶質原子の拡散のエネルギーであり、 Q_b は析出物と溶質原子の結合エネルギーである。

マルチサイト中での C の拡散のエネルギー Q_b は α -Fe よりいくらか高く 21 kcal/mole
程度と考えられ ϵ -carbide と C の結合エネルギー Q_{cb} は約 6 kcal/mole [C. Crussard, C. R. Acad.
Sci. 255 (1962) 2961; C. Damascio, et al. Act. Met. 12 (1964) 341]。また ϵ - γ と C の結
合エネルギー $Q_{c\gamma}$ は約 21 kcal/mole [R. Smith Trans. A. I. M. 224 (1962) 105] と考えられる。ゆえ
に、 ϵ -carbide 中の C が母相へ溶解、拡散するための活性化エネルギー Q_e および ϵ - γ
中の C が母相へ溶解、拡散するための活性化エネルギー Q_c は、それぞれ $Q_e \approx 27 \text{ kcal/mole}$
 $Q_c \approx 42 \text{ kcal/mole}$ とはなり、これは Table 2 に示した ρ - γ の活性化エネルギーの最小値、最大
値とほぼ一致する。ゆえにこの ρ - γ はそれぞれ Q_e, Q_c なる活性化エネルギーをもつ
二つの ρ - γ のかたまりであったとあり Table 2 に示した活性化エネルギーは合
成された ρ - γ のみかけ上の活性化エネルギーでははなはかと考えられる。

しかしながら内部摩擦測定中に ϵ -carbide および ϵ - γ の析出核は時と刻を
変化してゆき C, N の共存する Snoek Peak のように簡単には分離しえない。とか T. S. Ke
(Scientia. Scienza 5 (1956) 19). H. Marguis らも認めているように、0.25% C 以上の高炭素マル
チサイトは内部摩擦で 1 cps で約 130°C と小さい ρ - γ がある。これは T. S. Ke のいう
coherent は ϵ -carbide 界面での stress-induced movement によるものでははなはか ϵ -carbide 核
の溶解、拡散によるものでははなはかと考えられる。