

(討11) 鉄鋼の窒素による時効現象

東京工業大学

中村 正久

鉄鋼中のNによる時効現象の討論会のまえあきとして、なるべく純粋な条件のもとにおいて調べられた現象 時効機構および確認ができている析出物などについて紹介することを目的にした。

1 鉄中のNの溶解度 α 鉄中のNの溶解度はFe-Mn合金の場合とともに図1に示した。Fe-Mnにおける溶解度は高温では純Feのそれにきわめて近いが、250°C以下の温度では大きくなっている。なお窒化物には Fe_4N と Fe_3N ($Fe_{16}N_3$)とがあり、後者はずっと溶解度が大きく250°C以下において存在するということがあるけれども、とくにMn添加の場合に Fe_3N 化合物が確認されるということはないようである。むしろ、Mnを含む場合にはMn原子の近傍でN原子のミフロ偏析があるといわれる。

2. 純Fe-N系の時効現象 Mnが存在しない合金中のNの時効における析出はきわめて短い時間から起っている。析出速

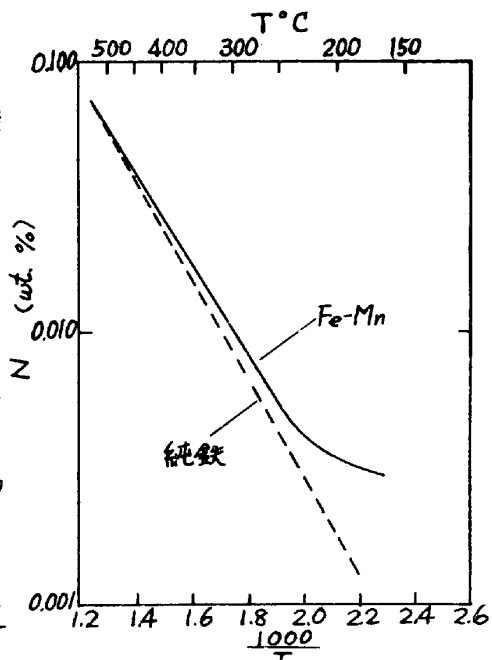


図1. α Fe中のNの溶解度。
Fe-N Fast, Verrijp.¹⁾
Fe-Mn-N: Enrietto.^{2) 3)}
Mn: 0.15 ~ 0.75 wt. % の結果。

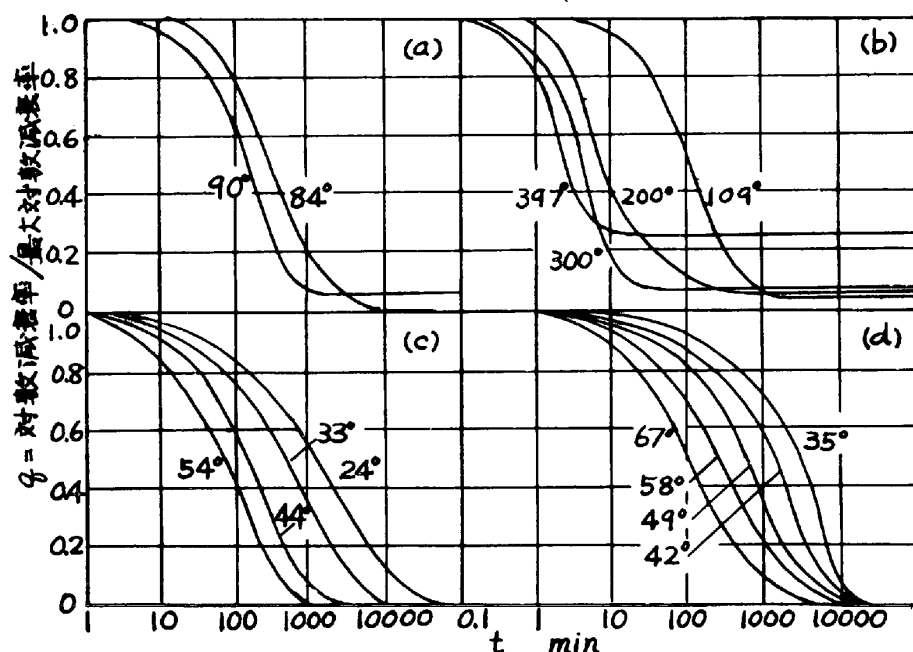


図2. N, Cの時効曲線⁴⁾ (a): 0.015 wt % N合金の焼入(580°C)時効。 (b): 0.015 wt % C合金の焼入(700°C)時効曲線。 (c): (a)と同じ試料に7%のひずみを与えて時効。 (d): (b)と同じ試料に7%のひずみを与えて時効。

- 1) D. Fast, M.R. Verrijps J. Iron Steel Inst. 176 (1954) 24
- 2) J. F. Enrietto Trans. Met. Soc. AIME 224 (1962) 43
- 3) L. J. Dijkstra, R. J. Sladek Trans. AIME 197 (1953) 69
- 4) W. R. Thomas, G. M. Leak J. Iron Steel Inst. 180 (1955) 155.

度が大になった部分では、一般に Cottrell と Bilby の析出則に従って、溶質原子はまず転位に集まり、温度 T において t 時間後に転位に集まる単位体積中の溶質原子の数を $n(t)$ とすると、時効のはじめでは

$$n(t) = \alpha n_0 L (ADt/kT)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

という関係が成立して初期濃度 n_0 に比例するが、ある程度時効が進むと溶質原子の固溶体中に残存する濃度の变化が大きいから

$$dq/dt = (1-q)\alpha L (ADt/kT)^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

の形のほうが実験によく合うようになる。ここで、 n_0 は溶質原子のはじめの固溶濃度、 D は溶質原子の拡散定数、 L は単位体積中にある転位の長さ、 α は常数で、 A は溶質原子によって生じる格子ひずみに関係した常数である。いろいろ時効条件における Fe-N および Fe-C 合金の時効曲線は図2に示した。このようなデータは、析出量 q が 0.5 程度までは $1-q$ と $(Dt/T)^{\frac{2}{3}}$ とがよい直線関係があり式(1)に従うが、その後の測定は $\log q$ と $t^{\frac{2}{3}}$ が直線関係になり式(2)に従う。

最近、時効のきわめて初期において、ひずみを与えると溶質原子の Snoek 型の規則化によって降伏現象の回復が生じることを、Fe-N 合金と Fe-C 合金の $-50 \sim 20^\circ\text{C}$ の低温時効について求められている。図3には Fe-N のこの現象を示した。図の(a)は実験の手順を示しており、(b)は $\Delta\sigma$ の予ひずみ後の時効時間との関係を示した。この初期時効は予ひずみ量にはあまりよらず、予ひずみの繰返しでも現われる。溶質原子はまだ固溶体中にある状態であるので上記のように溶質原子の規則化によるものとされている。Keh と Nakata はこの時効曲線をもとに整理しているが、藤本と今中²⁾は $t^{\frac{2}{3}}$ のほうがよく合うといっている。活性化エネルギーはやはり C, N 原子の拡散のそれと同一になっている。

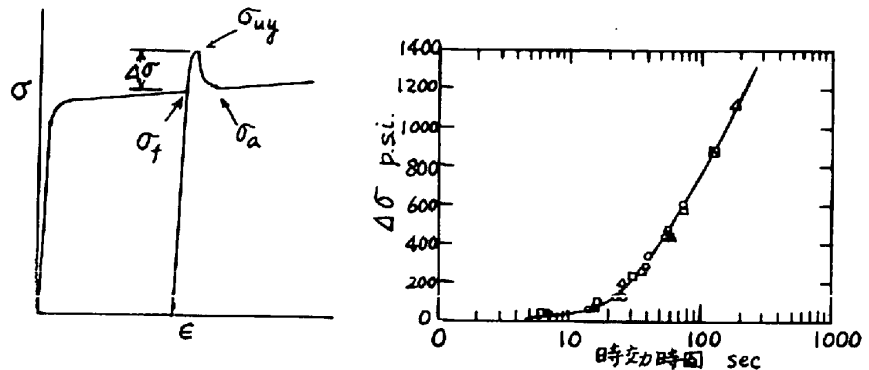


図3. 0.0012% C-0.027% N 純鉄 (Ferrovac E) の -37°C における初期ひずみ時効。この状態では内部摩擦の実験(図2(c))が示すように溶質原子はまだ固溶体中にあるものと思われる。(b)の時効曲線中の表示の異なる点は予ひずみの時効サイクルの相異を示す。

3. Fe-Mn-N 系の時効

鉄鋼にはふつう Mn を含んでいるので、上のようなきわめて早い変化は起こらない。その他の合金元素も大切であるが、研究例が

比較的少ないのと著者の整理が十分でないので、取りあえず時効に及ぼす Mn の影響について述べておく。実験結果の一例を図4に示す。Mn はとくに 200°C 以下の時効において、その速度をいちじるしく遅くしている。この原因として Mn は鉄の格子を局部的に自由エネルギーを下げ、そのような低エネルギーの位置に N 原子がミcro偏析をすることができると、および他の Mn 濃度と同一の濃度の N 化合物(パラ化合物)および Mn 濃度が高い化合物(オルソ化合物)ができることなどが論じられている。以上の実験でわずか 0.15% の Mn が入ると鉄の窒化物生成が非常におこえられており、それは Fe-N 析出温度においてもいちじるしく、とくに N 溶解度の急増の範囲と一致している。

1) Y. Nakata, A.S. Keh Acta Met. 15 (1967) 879.

2) 今中, 藤本 Int'l Conf. Str. Met. Alloys (1967) Preprint. 239.

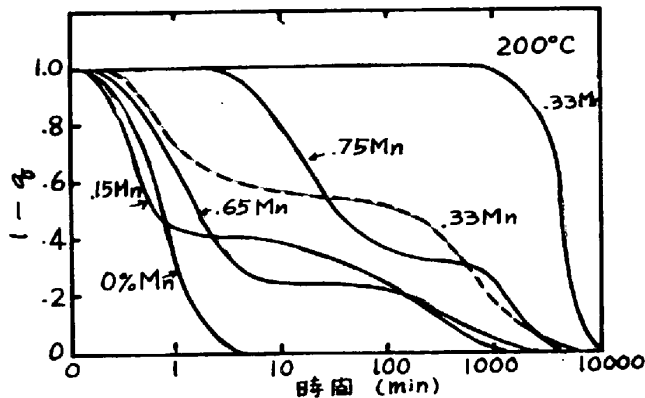


図4. 200°時効における Snoek ピークの変化。
N = 0.055 wt %. 点線は 2 段時効 0.33 Mn.

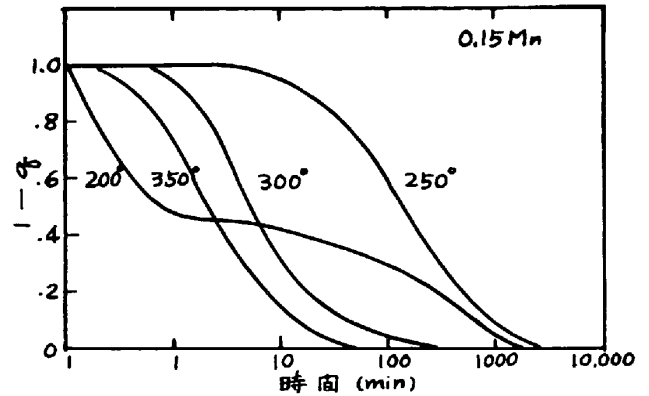


図5 Fe-0.15 Mn-0.055 N 合金の時効曲線に
およぼす時効温度の影響

図5には 0.15% Mn-N 合金の時効温度の影響を示した。以上の2図を比較して、200°時効だけが2段時効をしているのは、はじめの析出物は Fe_3N 、後段の変化は Fe_4N である。200°以上の温度のものでは Fe_4N だけが析出する。

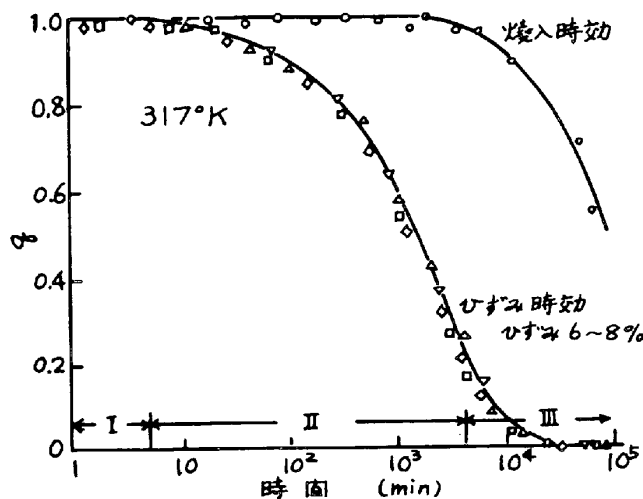


図6. Fe-N 系の時効段階。
表示の異なるプロットは時効条件の相異。

4. 時効硬化の段階 多くの場合時効硬化の進行を、内部摩擦、電気抵抗の場合には、 $q = (Q_t - Q_{\min}) / (Q_{\max} - Q_{\min})$ 、また降伏点などでは $y = \Delta\sigma / \sigma_f$ または $y = (Y_t - Y_{\min}) / (Y_{\max} - Y_{\min})$ などに表わすことがある。前者は溶質原子の濃度減少を、後者は転位の付近に零囲気を作る割合を考えている。(図6) 図6の両表示方法をとった時効中の曲線の変化は I, II, III で表わす3段階の変化と考えることができる。

I 段の時効: ひずみ時効は現われるが、固溶原子の変化はない段階である。降伏強さの変化は小さく、

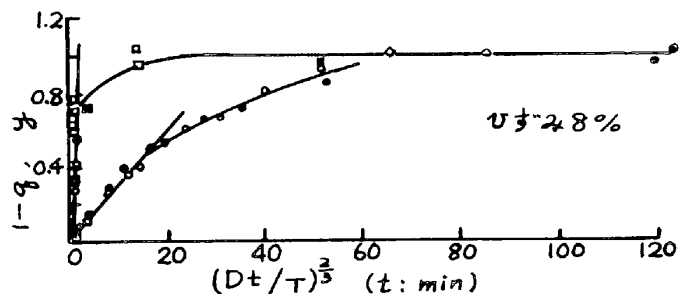
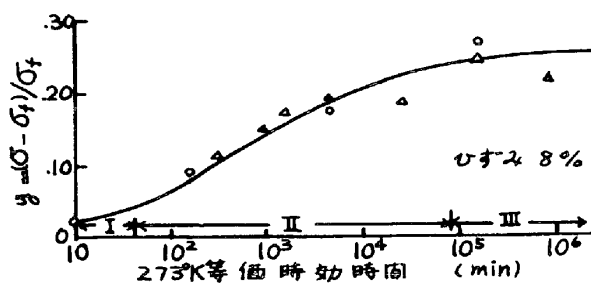


図7. ひずみ時効中の $1-q$ および y の Cottrell プロット。
表示の相異は時効条件の相異をあらわす。

Snoek 規則化によるものである。

II 段の時効: 固溶原子濃度の急激な低下がある。降伏点のするとながら増しかつ上昇する。固溶原子は転位へ析出しはじめ、Cottrell 型のプロットがよく合う段階である。(図7)

Ⅲ段の時効：降伏点のするとは最大に達し、なおも固溶原子の減少が時間とともにゆるやかながら続行し、さらに降伏強さもゆるやかに増大を続ける段階である。焼入時効はこの段階からはじめて現われる。超顕微鏡的な析出が生じはじめるが、転位の雰囲気は飽和し析出物の核発生があり、この核は溶質原子を集めるために、転位には溶質原子のための空席ができる。すなわち、転位が溶質原子で飽和した後にも続く時効現象であり、純粋な析出である焼入時効の場合にはこの段階から変化が起り始める。

5. 析出物の形態、窒化物の直接観察としてもっとも詳しいと思われた Keh と Wriedt の研究からつぎのように分類してみた。

実験 状態 温度	転位密度が低い場合 (10^8 cm^{-2}) 再結晶後窒化処理焼入	15% ひずみを与え回復処理 その後窒化処理焼入	7段から 空冷し変態によって 不規則な副粒界の形で転位 を導入。窒化処理焼入。
焼入状態 の観察	孤立転位	不規則な副粒界と孤立転位	左に同じであるが、やや転 位密度が小さい。
25°時効	$N = 220 \text{ ppm}$ 格子内に均一に核発生。径約 500 Å のループ状に析出。地の {100} 面上空格子歪のラスターへ Fe_{16}N_2 が析出	$N = 50 \sim 200 \text{ ppm}$ 上の両方の転位へ析出が起る。 孤立転位上の析出物は {100} 面 上にある。副粒界のものより大きい。 Fe_{16}N_2 が主。Nが多いと独立析出あり。	$N = 120 \text{ ppm}$ 左に同じ。
100°時効	$N = 220 \text{ ppm}$ 格子内に均一に核発生。円板状 に成長。 $N = 430 \text{ ppm}$ になると析出物は 多くなるが結晶粒界から 800 Å 以内では析出がない。	$N = 200 \text{ ppm}$ 孤立転位、副粒界の両方に析 出。孤立転位の析出はデンドラ イト状で {100} 面上。 副粒界の平行な転位の間に析 出が起り、時間がとつと少数 の大きい析出物となる。 積層欠陥らしい部分、複雑な構 造の部分にも析出がある。	左に同じ。
200°時効	$N = 200 \text{ ppm}$ 主に転位上の析出。時として結 晶粒界析出がある。	$N = 200 \text{ ppm}$ はじめは孤立転位と副粒界転 位の両方に析出。時間の経過 とともに副粒界のものは分解 し、孤立転位のものが成長す る。孤立転位のものは地の {100} 面上にある。	左に同じ。

1) A. S. Keh, H. A. Wriedt Trans. Met. Soc. AIME 224 (1962) 560