

討19 鉄中の置換型固溶元素と機械的性質

東京大学物性研究所

竹内 伸

ここで述べる内容は、炭素窒素の少いいわゆる純鉄に対する置換型固溶元素の機械的性質への影響であるが、その内二、三の特徴的な問題に話の焦点をしばることとする。

鉄およびその合金の降伏強度が、温度および歪速度に強く依存すること、また低温で急激に伸びが無くなることはよく知られている。図1にLeslie らによる鉄合金多結晶に関する広汎なデータ¹⁾の内から著者がreplotした、合金化による σ_y -T曲線の変化の典型的な例を示す。彼等はbaseとして固溶炭素および窒素の影響を除去するためTiをgetterとして0.15%添加したものをを用いている。図に見られるように合金化による影響として、(1)高温での固溶体硬化作用と(2)低温での固溶体軟化作用が特徴的である。図2にシャルピー試験の結果を例示するが、じん性-脆性の遷移温度が合金によって著しく変わることが分かる。

室温の強度

一般に降伏強度 σ_y は熱活性化を伴う温度依存成分 σ^* と温度に依存しない成分 σ_0 に分離して論じられる。鉄の場合は室温を σ^* が零になる温度(T_c)と考え、室温の σ_y を σ_0 と見做す場合が多いが、これはあくまで近似である。 σ_0 は本来歪速度 $\dot{\epsilon}$ によらない量と考えられるが、室温においても歪速度を大きくすると σ_y は急速に上昇する。図3(a)に室温で $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^3$ の高歪速度での σ_y の結果を示す。(cf. 図1)一方、図3(b)は -120°C での低速変形の場合の結果を示すが、これらがよく類似していることは歪速度を大きくすることが、温度を下げることにほぼ同等であることを意味している。ところで、低歪速度で実際に高温まで σ_y -T曲線を求めた結果では²⁾合金では T_c として 250°C 辺に取る方が妥当と思われる。しかし室温以上では一般に σ_y がほぼ各合金について比例的に減少するので、室温の低速変形下での σ_y を σ_0 に対する固溶体硬化

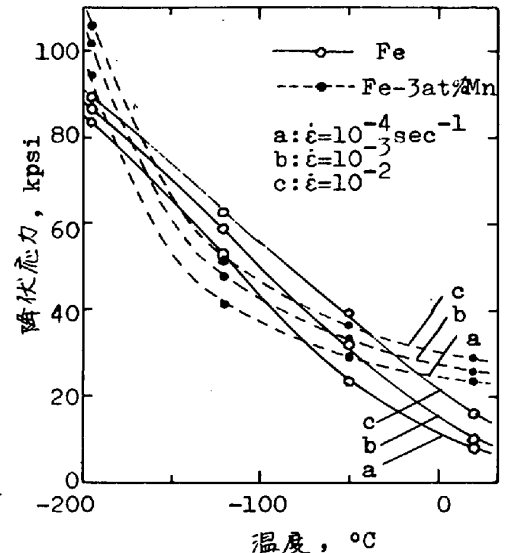


図1. 合金化による降伏応力の変化の典型的な例。

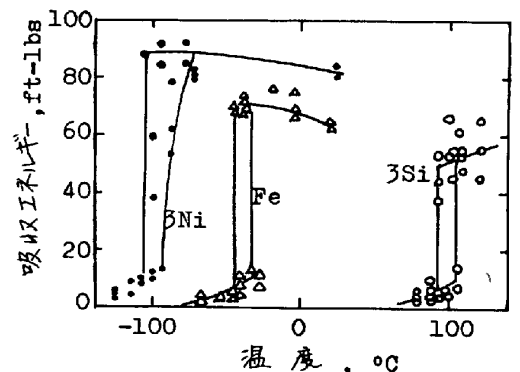


図2. シャルピー試験による合金化に伴うじん性の変化¹⁾

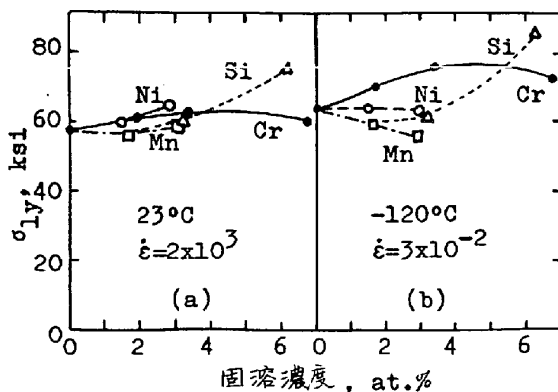


図3 異った条件での合金の強度

のmeasureとして考えることは近似として許される。

室温での降伏強度は、単結晶に関する実験では図4に示すように合金濃度にほぼ比例する場合が多いが、多結晶に関するデータでは上に凸になる場合も多い。(総合的なデータについては拙著を参照されたい³⁾)さて、 σ_0 の固溶体硬化の機構として(α)固溶原子の大きさが鉄原子と異なることに基く転位と固溶原子との弾性的相互作用(サイズ効果)(β)固溶原子の剛さが他と異なることによる転位と固溶原子との弾性的相互作用(剛性率効果)(γ)固溶原子の電子構造が

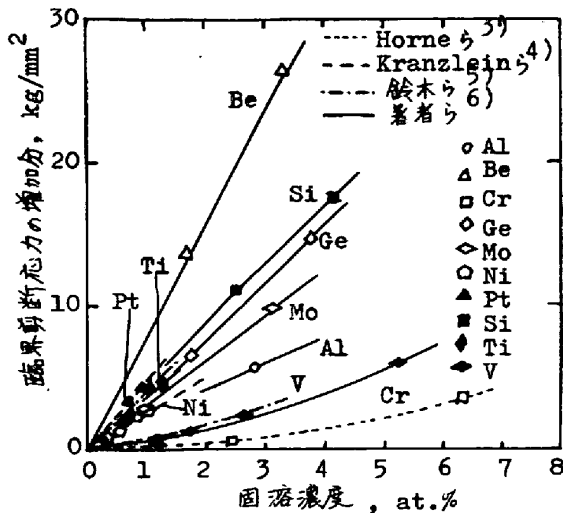


図4 鉄合金単結晶の臨界剪断応力の濃度依存性

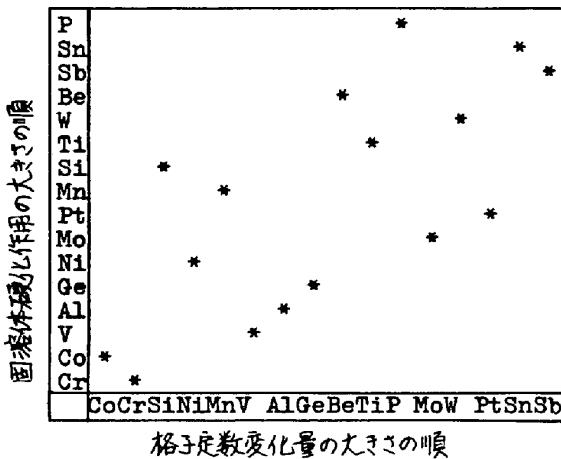


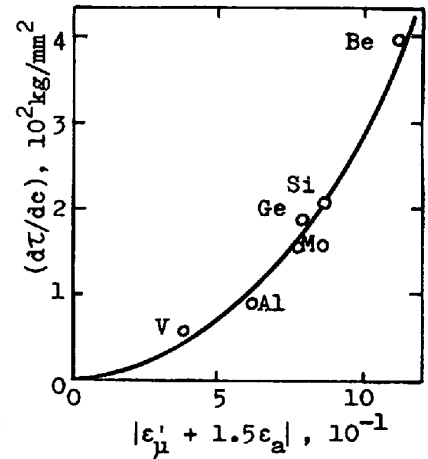
図5 固溶原子サイズと固溶体硬化との相関
いこと¹⁰⁾などから主要な因子になっているとは考え難い。一、直接観察によると室温で変形した各種合金中にはらせん転位が多いことが分っている⁹⁾。結局、図6の相関関係が偶然的なものでないとすると、らせん転位と固溶原子との間の弾性的相互作用が主要な原因の固溶体硬化機構と考えることができる。
低温での強度

鉄に限らずbcc遷移金属の降伏強度の合金化による変化の特徴は、温度依存性が弱くなり、少くともある温度範囲ある合金濃度範囲で固溶体軟化が見られることが多いことである。(図1)(Leslieらの実験¹⁾では室温でも歪速度が大きい場合には固溶体軟化が起っているが、これは前述のように低温の現象に対応するものと考えることができる。)低温での降伏強度の変化は単純ではなく、数%の固溶原子濃度の所で極小が生じ、高濃度では再び温度依存性が強くなる傾向がある。図7にその一例を示す。また、液体窒素温度附近で図1のように固溶体軟化が再び固溶体硬化に変わる傾向も見られるが、双晶変形がからむためこの点は明確ではない。

固溶体軟化の現象を、置換型固溶元素が侵入型固溶元素の固溶量を下げ地をきれいにする効果(scavenging effect)で説明する試みもあるが

鉄原子と異なることによる転位と固溶原子の電子的相互作用(短範囲規則格子が存在することに基く硬化作用、等)が考えられる。サイズ効果については昔から論じられており、図5に多結晶についての固溶元素の強化作用の順(従来のデータを整理して大雑把に決めた順)と合金化による格子定数変化の順(主としてPearsonによる⁸⁾)との関係を示すように、ある程度相関が見られるがよい相関があるとはいえない。図4の単結晶のデータについても同様である。一、剛性率効果についてはあまりデータがないが、図6は単結晶の固溶体硬化率 dc/dc と、剛性率パラメーター ϵ_μ とサイズパラメーター ϵ_a の荷重加算値との間に成立つ最もよい相関関係を示す⁹⁾。 ϵ_μ の絶対値は一般に ϵ_a より一桁大きいので、剛性率効果のweightがはるかに大きいこと

なる。(c)の電子的相互作用については固溶体硬化率との間に相関は見られない。(d)は現在最も不明確な問題であり、正当な評価が下せない。しかし、降伏強度が合金濃度の1乗に比例すること、高温から急冷しても降伏強度が変わらないこと、加工



硬化率に大きな差がないこと¹⁰⁾などから主要な因子になっているとは考え難い。一、直接観察によると室温で変形した各種合金中にはらせん転位が多いことが分っている⁹⁾。結局、図6の相関関係が偶然的なものでないとすると、らせん転位と固溶原子との間の弾性的相互作用が主要な原因の固溶体硬化機構と考えることができる。

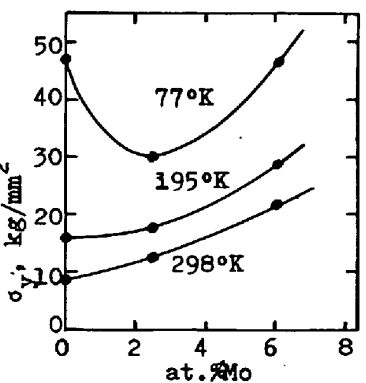


図7 降伏応力の濃度依存性の温度による変化の例

、置換型元素の種類によらず起こることや Leslie らのように Ti により C, N を trap した鉄を base とした合金でも同様なことから、一般的説明にはならない。(但し、C, N がかなり入った鉄での Cr や V との合金について室温でも見られる固溶体軟化は恐らく上記のような原因であろう。) ではこのような bcc 金属での固溶体軟化がどのような原因で起こるかについては、現在のところよく説明されていない。熱活性化を伴う変形の場合の変形速度は

$$\dot{\gamma} = nbA\nu \exp\left\{-\frac{H(T^*)}{kT}\right\} \quad (1)$$

と書ける。ここで、 n は可動転位密度、 b はバースベクトルの大きさ、 A は素過程中に転位の掃く面積、 ν は頻度因子、 H は活性化エネルギーで有効応力 σ の減少関数である。実際に (1) 式に含まれるパラメーターの合金化による変化を、降伏応力の歪速度および温度依存性の実験から求めた例は数少ないが、^{(11)~(14)} それらによると合金化によって活性化エネルギー H が減少している。(図 8) (この図で $T^* = 0$ への H の外挿値 H_0 については T_c の取り方にあいまいさがあるのであまり議論できないように思われる。)

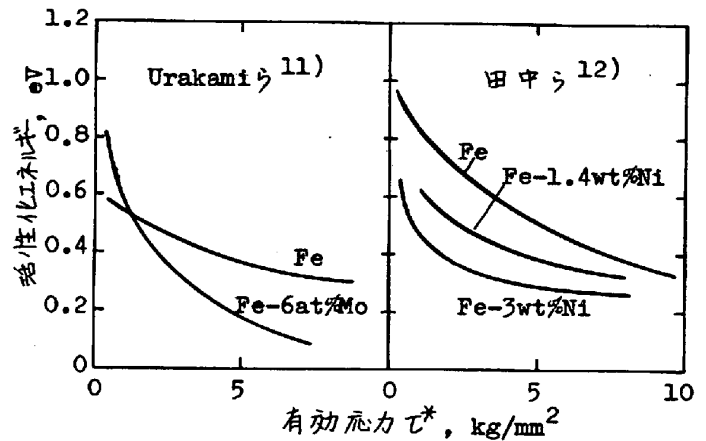


図 8 合金化による活性化エネルギーの変化
それらによると合金化によって活性化エネルギー H が減少している。(図 8) (この図で $T^* = 0$ への H の外挿値 H_0 については T_c の取り方にあいまいさがあるのであまり議論できないように思われる。)

転位の運動の熱活性化過程を支配するのがパイエルス機構であるという立場からすると、活性化エネルギー H の減少の原因として (1) 合金化による剛性率の減少によりダブルキックの形成エネルギーが小さくなる、(2) 固溶原子による歪みの影響で転位の中が広がりパイエルス応力が減少する。⁽¹³⁾ (3) 固溶原子と転位との相互作用力の助けでダブルキックの形成が容易になる。⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ などの可能性が考えられる。この内 (1) では定量的に説明できそうもない。⁽¹²⁾ (2) は低濃度の合金では考えにくい。(3) の機構は図 9 に示すように、転位と固溶原子間に引力が働く場合には、A, B の場所でのダブルキック形成エネルギーが C の場所でのそれより小さく、転位の運動が A, B の場所でのダブルキックの形成で律速されていることになるのである。(引力が働く場合も同様なことはいえる。) 数%の合金濃度で σ^* が極小になる実験事実からは (3) の機構が最も理解しやすい。すなわち、数%の濃度はダブルキックの形成の活性化面積中に固溶原子が大体 1/4 入る濃度に相当するからである。また、この機構では σ^* の減少が転位と固溶原子との相互作用の強さに依存することになるが、室温で固溶体硬化の大きい合金ほど温度依存性が小さくなる傾向⁽⁶⁾ も定性的にこの機構を支持している。一オ、擬パイエルス機構の立場からすると、固溶体軟化現象を合金化により積層欠陥エネルギーが変化することで説明することになるが、この機構を積極的に支持する事実はないように思われる。

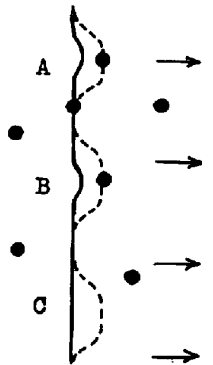


図 9 合金中でパイエルス機構

侵入型固溶元素によっても固溶体軟化を起こすことが報告されているが、⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ これらの場合には数百 ppm の濃度で σ^* が極小となり、また活性化エネルギーも純鉄と変らないという実験事実から、⁽¹⁸⁾ 置換型の場合と機構が異なるのかも知れない。Nakada ら⁽¹⁹⁾ は窒素の固溶により (1) 式の pre-exponential factor が増加することを示し、固溶体軟化を可動転位密度 n の増加に帰して説明している。

じん性への影響

じん性に関しては、結晶粒度、S, P 等の不純物量、炭化物の存在その分布など多くの因子が関与するので単純ではない。ここでは粒内破断の場合のみを問題にする。

古くからMn, Ni等オーステナイトを安定化する置換型固溶元素は、じん性-脆性遷移温度を下げることで、一方Si等は図2に見られるように遷移温度を著しく上げる。しかし、脱炭した鉄をbaseにした場合はMnは遷移温度を下げる働きをしないこと¹⁹⁾から軟鋼baseの場合にはMnは炭化物の大きさと分布を変える²⁰⁾ことがじん性の改善の原因と考えられている。ところが、Niについては脱炭した純鉄baseの場合にも遷移温度を下げることで知られており、²¹⁾ Ni, Ir, Rh, Pt等のnoble metalの固溶によるじん性の改善²²⁾は鉄自身の性質の変化と考えられる。その説明として、合金化によって(1)原子の結合力自身が変わる²²⁾という考え方と(2)変形に伴う応力集中の大きさや応力緩和の難易が変わる^{1), 2)}という考え方ができるが(1)は推測の域を脱しない。(2)では変形応力の歪速度および温度依存性の合金化による変化が関係する。すなわち、低温で固溶体軟化が起るかあるいは歪速度依存性が小さくなればじん性が改善される。ところで、Leslieらの実験では他の合金系に比べてFe-Ni合金で特にそのような事実は見られず、低温および高速での変形で交叉にりNiの添加によって容易になり、応力緩和が起り易いことがじん性改善の原因であると解釈している。¹⁾

一般に双晶の発生が脆性と密接な関係があることはよく知られている。ところが双晶発生応力は交叉にりによる降伏応力ほど温度や合金濃度によって変らないので、固溶体硬化の大きいFe-Si等は高温でも双晶が発生しやすい。一方交叉にりに¹⁾応力緩和は地の固溶体硬化により必然的に起り難くなり脆くなるという結果になると考えられる。いずれにせよ、じん性の問題は(1)固溶体硬化や高歪速度による応力上昇と(2)局所的な応力集中度の問題(双晶の発生およびその厚さ、交叉にりのシャープさ等が関与) (3)応力集中の緩和機構の問題(交叉にりの数、交叉にりの難易等が関与) がからんでおり単純な問題ではない。

文 献

- 1) W.C.Leslie, R.J.Sober, S.G.Babcock and S.J.Green: to be published in Trans. ASM.
- 2) J.D.Baird and A.Jamieson: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), 793.
- 3) G.T.Horne, R.B.Roy and H.W.Paxton: J. Iron Steel Inst., 203 (1963), 161.
- 4) H.H.Kranzlein, M.S.Burton and G.V.Smith: Trans. AIME, 233 (1965), 64.
- 5) 鈴木, 矢田, 佐藤: 私信
- 6) S.Takeuchi, H.Yoshida and T.Taoka: Suppl. Trans. Japan Inst. Metals, 2 (1968), 715.
- 7) 著者: 鉄と鋼, 55 (1969), 69.
- 8) W.B.Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, (1958), Pergamon Press, London.
- 9) 著者: to be published
- 10) S.Takeuchi, T.Taoka and H.Yoshida: Trans. ISIJ., 2 (1969), 105.
- 11) A.Urakami, H.L.Marcus, M.Meshii and M.E.Fine: Trans. ASM, 60 (1967), 344.
- 12) 田中, 渡辺: 川鉄技報, 1 (1969), 8.
- 13) R.J.Arsenault: Acta Met., 7 (1966), 831.
- 14) G.C.Das and R.J.Arsenault: Scripta Met., 2 (1968), 495.
- 15) J.Weertman: J. appl. Phys., 12 (1958), 1685.
- 16) 鈴木(孝次): 結晶格子欠陥と金属の機械的性質, (1966), 第6章, 日本金属学会.
- 17) K.Sakamoto, H.Wada and T.Sugeno: Suppl. Trans. JIM, 2 (1968), 720.
- 18) Y.Nakada and A.S.Keh: Acta Met., 16 (1968), 903.
- 19) W.Jolley: J. Iron Steel Inst., 206 (1968), 170.
- 20) G.T.Hahn, B.L.Averbach and M.Cohen: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), 306.
- 21) W.Jolley: Trans. AIME, 242 (1968), 306.
- 22) S.Floreen and H.W.Hayden: Trans. AIME, 239 (1967), 1405.