

鋼材におよぼす窒素の影響について

[特に時効について]*

座長 東北大金研 工博 今 井 勇之進

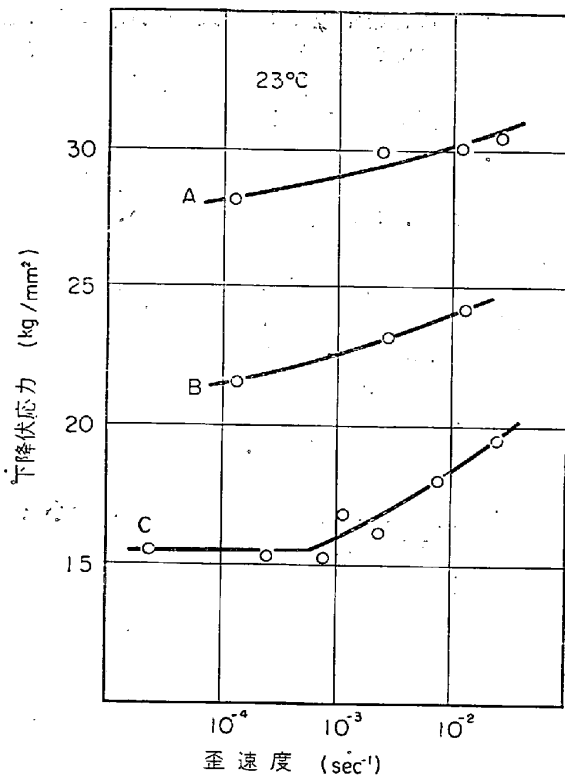
講演：軟鋼のひずみ時効におよぼす窒素の影響*

東洋製鉄鋼板 総研 橋田 担
大堀 光天

【質問】 八幡東研 工博 青木 宏一

1. 下降伏応力の歪速度依存性

C量の異なる Fe-C 合金を 700°C より焼入れ、室温における下降伏応力の歪速度依存性をしらべた結果を図



試料	全C量 (wt %)	固溶C量 (wt %)	粒径 (μ)
A	0.077	> 0.008	20
B	0.030	> 0.015	30
C	0.011	> 0.008	35

図1 700°C から焼入れした Fe-C 合金における下降伏応力の歪速度依存性

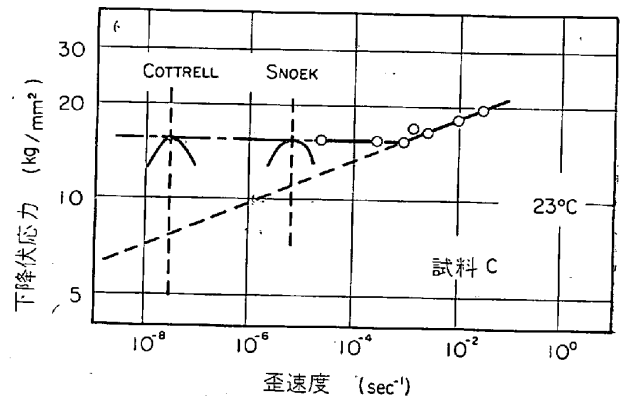


図2 下降伏応力の歪速度依存性

試料	成分 (wt %)		徐冷後の 焼入れ温度	固溶量 (ppm)
	C	N		
D	0.005	0.001	480°C	C 18
E	0.001	0.020	140	N 14

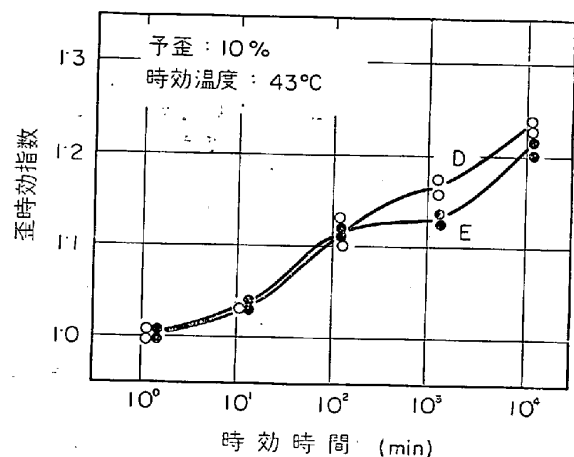


図3 固溶C, Nによる歪時効

1に示す。試料Cでは低歪速度側での下降伏応力は歪速度に依存しない。歪速度が転位速度に比例するものとして(下降伏応力) $m \propto (\text{歪速度})$ と仮定し、著者と同様の Snoek ピーク, Cottrell ピークを考慮すると図2に示すようにCの低歪速度側の挙動を説明できる。一方A, BはCより固溶が多いので Snoek ピーク, Cottrell ピークはCの場合より高いと考えられる。ピーク位置が一定であれば, A, Bの場合下降伏応力が歪速度に依存しない領域はCにおけるよりも高歪速度側に広がるはずである。しかるに図1はこの予想と一致しない。降伏点近傍では動きうる転位の数も変化するから、降伏応力の歪速

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
鉄と鋼: 54 (1968) 3, S319~322

度依存性を議論するには動きうる転位の数も考慮すべきであろう。たとえば冷却中に形成された第二相, それに伴う冷却後の転位密度の変化などが, 降伏点近傍での動きうる転位の数に影響を及ぼすことが考えられる。

2. 歪時効におけるC, Nの比較

同程度の固溶CまたはNを含む試料の歪時効挙動は図3に示すように全く類似している。したがって歪時効においてC, Nいずれが主要であるかは固溶C, Nの量的関係によつて決まると考えられる。

【回答】

Cの材料については指摘されたように $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma_y$ プロットしてモデルによく合致する。しかしこの実験が室温でおこなわれたなら, ピーク値があらわれるひずみ速度は, それぞれ下記のように低速側へずれる。

Snoek peak $7.6 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$

Cottrell peak $4.0 \times 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$

これを考慮してもよくあてはまる。AとBについては, 全C量を考慮する必要があるように思われる。このようなピークを重畳させるモデルによれば, ピーク位置が動きうる転位密度に関係するが, この場合は必ずしもAとBにおいて動きうる転位密度が低いため, ひずみ速度依存性の小さい部分が現われないということではない。組織上からは, 炭化物などが存在していると考えられるAのほうが, たとえばその界面からの転位の放出などで転位密度が大きくなるように思われる。この理由はよくわからないが, ピークを重畳する相手——低温律速機構にもとづく $\sigma_{ly} - \dot{\epsilon}$ の関係——が変化することを考慮する必要がある。

下降伏応力とひずみ速度の関係が JOHNSTON and GILMAN 型にしたがうとして,

$$v = (\tau/\tau_0)^m$$

これに $\dot{\epsilon} = bnv$ を組み合わせて,

$$\tau/\tau_0 = (\dot{\epsilon}/bn)^{1/m}$$

すなわち $\log \tau = (\log \tau_0 - 1/m \log bn) + 1/m \log \dot{\epsilon}$

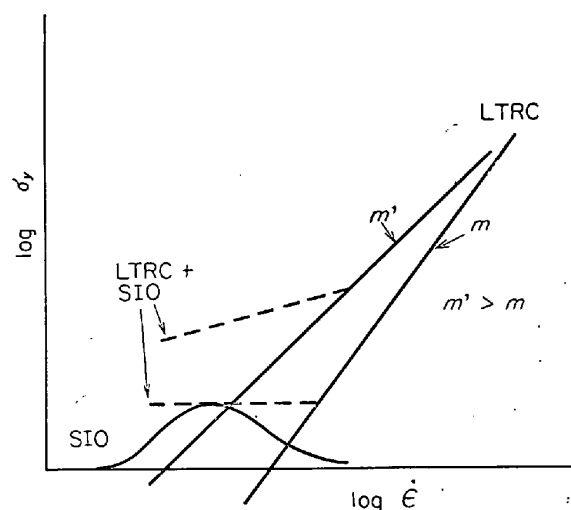
m は純鉄でぐらいであるが, 微細な析出物があるとたとえば 32 ぐらいまで増す (KEH and LESLIE: Precipitation from Iron Base Alloys, (1965) p. 301). 他の値が変わらなくても炭化物の存在などにより m が変わればひずみ速度依存性も変わりうる。この関係の模式図を図4に示す。

【質問】 富士広畑 原田 慎三

商用リムド低炭素冷延鋼板の固溶炭素, 固溶窒素を内部摩擦により測定するとかなり過飽和に共存している。かかる試料を $37^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の時効処理による10%予歪の flow stress 上昇量から時効の活性化エネルギーを求めると 22.7 kcal/mol で, 橋田, 大堀両氏の N, C 共存試料で求められた 21.8 kcal/mol と大略近い値であった。しかしこれよりすぐに時効を支配しているのは炭素であるとは考えられない。上記と同じ材料を内部摩擦で測定できない程度に十分脱炭脱窒したのち, 加窒した試料で同様に時効の活性化エネルギーを求めると 22.8 kcal/mol であった。

flow stress 上昇により追跡した時効挙動は時効飽和値までの 50% までは $t^{2/3}$ 則にしたがった。

窒素あるいは炭素をおおの単独に含有する試料の歪



LTRC: Low temperature rate controlling mechanism
SIO: Stress induced ordering mechanism

図 4

時効の Kinetics を内部摩擦測定により調べた例はかなり報告されており, 時効の活性化エネルギーは窒素あるいは炭素の拡散の活性化エネルギーに一致することが示されているが, 一般の商用低炭素鋼のように炭素・窒素が共存する試料で内部摩擦測定により求められた例はほとんどない。降伏点, 降伏点伸びによつて商用低炭素鋼で時効の活性化エネルギーを求められた例として (H. P. TRADIF and C. S. BALL: J. Iron Steel Inst., (1956) 9) 18.7 kcal/mol がある。

一方, 炭素・窒素共存する低炭素冷延鋼板, 炭素, 窒素単独に含有する試料の炭素, 窒素の固溶量を内部摩擦で求め, 時効による 10% 予歪後の flow stress の上昇量から時効速度を測定した結果では, おおの試料の炭素, 窒素固溶量と各元素の拡散係数の比から求めた計算値と大略の一致を得た。すなわち炭素, 窒素の共存試料のおおの単独で含有する試料もその固溶量とおおの元素の拡散係数によつて単純に決まる。ただしこれは $t^{2/3}$ 則に従う範囲の結果である。

【回答】

われわれがおこなったひずみ時効データの解析法は, 通常のみかけの活性化エネルギーを求める方法と異なっている。すなわち, 時効時間 t と温度 T の間に $t = C \times \exp(Q'/RT)$ の関係を考えて求めたものがみかけの活性化エネルギーである。低炭素鋼のひずみ時効で, このようにして求められた Q' の例は, 電気抵抗測定で $17.0 \sim 21.0 \text{ kcal/mol}$, 硬度測定で $22.0 \text{ kcal/mol}^{1)}$, 降伏点測定で $18.7 \text{ kcal/mol}^{2)}$, 降伏点測定で $18.0 \text{ kcal/mol}^{3)}$ などがある。これらの値が, Fe 中の C, N の拡散の活性化エネルギーに近いことから, 固溶 C, N の拡散が律速段階と考えられてきた。しかしこのみかけの活性化エネルギーをただちに C, N の拡散に結びつけるのは, 必ずしも妥当でない。そこでひずみ時効の初期には Cottrell-Bilby 則が成り立つと考えて, 拡散係数の温度依存性より活性化エネルギーを求める方法を選んだ。すなわち析出した溶質原子の割合が $f(t) = K(ADt/kT)^{2/3}$ で表わされ, 標準化した降伏点増加 $\Delta\sigma/\sigma_f$ が $f(t)$ に比例すると考えると, $f(t) - t^{2/3}$ プロットで直線の勾配が各

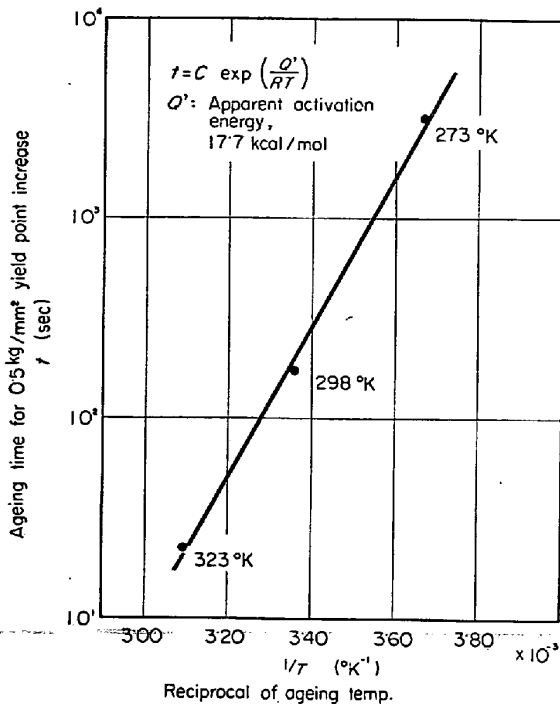


図 5 Calculation of opparent activation energy of strain ageing of low carbon steel.

温度について求まる. $S = df/dt^{2/3} = KA/k^{2/3} \cdot D^{2/3}/T^{2/3}$.
すなわち

$$\log_{10}(ST^{2/3}) = \log_{10} K' + \frac{2}{3} \log_{10} D_0 - \frac{2}{3} \cdot \frac{Q}{(2 \cdot 3RT)} \dots\dots\dots (1)$$

ここで $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ である. $\log_{10}(ST^{2/3}) - 1/T$ プロットから Q が求まる⁴⁾. 21.8 kcal/mol という値はこうにして得た. 一方 $\Delta\sigma = 0.5 \text{ kg/mm}^2$ における $t-T$ の組み合わせから, みかけの活性化エネルギーを求めると 17.7 kcal/mol になる (図 5) ことから, みかけの活性化エネルギーを拡散のそれと結びつけることの危険性がわかる. 求まった活性化エネルギーが 21.8 kcal/mol となつた理由については, (a) 再結晶温度よりかなり急冷しているため固溶 N だけではなく C がひずみ時効に参与している. (b) N が主因であるが不純物などの影響で拡散の活性化エネルギーが高くなっている, (c) 想定した Cottrell-Bilby のモデルが必ずしも当てはまらない, などであろう. (a) の場合は, 指摘いただいたように, 拡散係数の比でひずみ時効速度がきまることは間違いないと思われる. したがって活性化エネルギーは, C と N の含有量の比などで決まってくる性質のものであろう. (b) の場合は, 不純物をかなり含む軟鋼で N の拡散の活性化エネルギーが純鉄のそれと全く同一である必要がないという考えから出発する. 固溶した N は Mn の周辺に偏析しているという報告があり⁵⁾, Fe-Mn または Mn-Mn の位置から N がぬけ出すには, 通常の Fe-Fe 位置を動きまわるよりも大きい活性化エネルギーを必要とする⁶⁾. この値は, N 原子を Mn 周辺の偏析場所から通常の場合へ移すときの自内エネルギー増加 1~2.8 kcal/mol⁵⁾ と N の Fe 中の拡散の活性化エネルギー (18.6 kcal/mol) の和とも考えられる. (21.4 kcal/mol). ただしここでは Mn にトラップされた N がそこ

を抜け出して, ある距離を拡散してひずみ時効を起こすと考えた場合である. N 化合物の析出のような拡散パスの長いときに通常より大きい活性化エネルギー (23.0 kcal/mol) が Mn 2%-Fe-N 合金で求まっている⁶⁾. (c) の立場はまだ定量的な議論をおこなえる段階にないので省略する. ひずみ時効の速度は降伏点の変化で追跡したほうが内部摩擦測定よりも大きい⁷⁾. これは, 稀薄なまたは結合の弱い雰囲気でも機械的強度に大きく影響することを示している. このような観点から, Cottrell-Bilby 則が単純に成立しにくいとも考えられる.

文 献

- 1) A. H. COTTRELL and A. T. CHURCHMAN: J. Iron Steel Inst., 162 (1949), p. 271
- 2) H. P. TARDIF and C. S. BALL: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 9
- 3) E. A. ALMOND and D. HULL: Phil. Mag. 14 (1966), p. 515
- 4) Y. NAKADA and A. S. KEH: Acta Met., 15 (1967), p. 879
- 5) J. F. ENRIETTO: Trans. AIME, 224 (1962), p. 43
- 6) T. GLADMAN and F. B. PICHERING: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 1212
- 7) J. F. ENRIETTO: Trans. AIME, 224 (1962), p. 1119
- 8) L. J. DIJKSTRA and R. J. SLADEK: Trans. AIME, 197 (1953), p. 69
- 9) E. LAUTENSCHLAGER and J. O. BRITTAIN: Trans. AIME, 224 (1962), p. 48

2. 富士製鉄広畑製鉄所 原田慎三氏へ

市販リムド鋼を脱炭脱窒処理後, 加窒した試料のひずみ時効挙動から求められた活性化エネルギーが, 当方の求めた値とほぼ同じ 22 kcal/mol であるのは, 当方としてもやや意外である. もしデータの解析法が同じであつたならば, この一致はひずみ時効時の降伏点上昇の時間則から求まる活性化エネルギーが, 純鉄中の N のそれと必ずしも同じでないことを意味している. この理由は, i) リムド鋼中の N の拡散の活性化エネルギーが純鉄中よりも大きい——たとえば Mn などの存在のため, ii) 降伏点上昇には拡散以外のメカニズムがきいている——たとえば $t^{1/3}$ 乗則などで考えられているようなメカニズム, の 2 つが考えられる. 指摘されるように, 内部摩擦によるひずみ時効の追跡では, 拡散の考え方で説明できることから, ii) の可能性も十分ある. この問題に関しては, さらに検討の必要がある.