

# Fe-N合金の焼入時効過程におよぼす前処理の効果\*

市村 稔,\*\* 今林 守\*\*

(昭和57年9月8日受理)

## Effect of Preceding Heat Treatments on the Process of Quench Ageing in Fe-N Alloys

MINORU ICHIMURA and MAMORU IMABAYASHI

*Abstract*— A precipitation of nitride from a supersaturated solid solution of  $\alpha$ -iron was studied by an internal friction method.

The purpose of this study is to examine the influences of quenching temperatures (800°C, 580°C, 400°C), a reversion treatment (250°C) and pre-ageing treatments (300°C, 200°C, 50°C) on a process of metastable nitride precipitation at 100°C.

The precipitation process at 100°C was practically unaffected by the changes in quenching temperature and by the reversion treatment. On the other hand, the precipitation of nitride was accelerated remarkably by the pre-ageing treatments and the rate of acceleration was increased with decreasing the pre-ageing temperature.

This acceleration of nitride precipitation by pre-ageing treatments at 50°C and 200°C are caused by the complete and the partial formation of nucleus for metastable nitride, respectively.

The slight acceleration of nitride precipitation observed in case of pre-ageing at 300°C is caused by the preferential nucleation of metastable phase in the interface between a matrix and large stable phases formed by pre-ageing at 300°C.

### 1. 緒 言

Fe-C-N合金の時効過程におけるCおよびNの析出挙動を明らかにするために、これまでFe-C合金およびFe-N合金の焼入時効、復元現象および歪時効等について研究し報告してきた。(1)~(4) 本報ではFe-N合金の100°Cにおける焼入時効過程がその前処理状態、すなわち焼入温度の差、復元処理の有無および予備時効による析出物の種類と量の変化等によってどのような影響を受けるかという点に注目し、これを内耗測定により追求して得られた結果について報告する。

### 2. 実験方法

試料はJohnson Matthey社製純鉄(板状、 $0.5^t \times 5^w \times 170^l$  mm)を750°Cの湿水素処理により脱炭脱窒し、500°Cの分解アンモニアガス( $H_2 + N_2 + NH_3$ )中で窒化した後、純アルゴンガス雰囲気中で950°Cおよび580°Cの均一化焼鈍を行ったものである。溶体化処理は純アルゴンガス雰囲気中で行い、800°C、580°Cおよび400°Cで10min保持後室温のシリコン油中に急冷した。100°C時効はシリコン油浴、50°C予備時効は恒温水槽、200°Cと300°C予備時効および250°Cの復元処理は硝酸

\* 1973年10月 日本金属学会福岡大会にて発表

\*\* 茨城大学工学部金属工学科(日立市中成沢町)

塩浴をそれぞれ用いた。内耗値 ( $Q^{-1} \times 10^4$ ) は 1 Hz 程度の振り自由振動の減衰から求め、約 24°C のピーク値をとった。

Fig. 1 に示した Fe-N 系状態図をもとに試料と熱処理の状況を説明する。試料は 4 種類で、内耗値から推

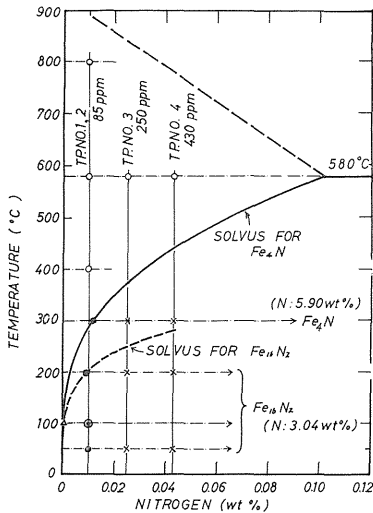


Fig. 1 A part of the equilibrium phase diagram of Fe-N system. Solvus for  $Fe_4N$  after Rawlings et al<sup>(6)</sup> and  $Fe_{16}N_2$  after Fast et al<sup>(7)</sup>.

(1)(8) 定した窒素含有量は No 1 と No 2 が約 85 ppm, No 3 が約 250 ppm, No 4 が約 430 ppm である。まず, No 1 または No 2 を用いて 800°C, 580°C および 400°C から油焼入れた後, 100°C で等温時効を行い内耗測定をした。引続き 250°C で復元処理した後再び 100°C 時効を行い内耗測定をした。この実験によって 100°C 時効過程におよぼす焼入温度および復元処理の影響を検討した。つぎに, No 3 および No 4 を用いて 580°C から油焼入後, 安定相 ( $Fe_4N$ ) の析出する 300°C, 準安定相 ( $Fe_{16}N_2$ ) の析出する 200°C および 50°C で予備時効して固溶窒素量を 100 ppm 程度に下げてから 100°C 時効を行い内耗測定をした。この実験によって 100°C 時効過程におよぼす予備時効の影響を検討した。

### 3. 結 果

Fig. 2 の(1)は No 1 の試料を 580°C から油焼入れして 100°C で時効した時の内耗値変化 (○印,  $QR$ ) と時効終了後に 100°C で析出した準安定相を 250°C での復元処理

(●印) によって完全に再固溶させた後, 再び 100°C で時効した時の内耗値変化 (●印,  $QR$ ) を示したものである。Fig. 2 の(2), (3), (4)は試料 No 2 を 580°C, 800°C および 400°C からそれぞれ焼入れた場合である。

これらの 100°C の時効曲線をいわゆる Johnson-Mehl の式<sup>(9)</sup>

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

にもとづいて解析し, 時効指数 ( $n$ ) と時間定数 ( $\tau$ ) を求めた。なお,  $W$  は析出分率で内耗値の低下割合を規格化したものである。  $\log[-\ln(1-W)]$  対  $\log t$  のプロットにおいて直線の傾きが  $n$  であり,  $\log[-\ln(1-W)] = 0$  となる時間が  $\tau$  である。Fig. 3 は Fig. 2 の結果をこの方法で解析したものである。図示されるように, いずれの場合も  $n$  および  $\tau$  は似たような値を示しており, 焼入温度および復元処理が 100°C 時効に対してほとんど影響しないことを意味している。

この実験で焼入速度が最大で凍結原子空孔量が最大となる 800°C 焼入の場合, 復元中に凍結原子空孔が消滅するため凍結空孔の影響がほとんど無視しうる 250°C 復元処理の場合の 100°C 時効がほぼ完全に一致していることから, 自重落下による通常の焼入れにおいては窒素の拡散移動に影響を与える程多量の空孔<sup>(10)</sup>は試料中に凍結されていないものと考えられる。

Fig. 4 の(1)は窒素量約 250 ppm の No 3 の試料を 580°C から焼入れた後, 300°C (●印), 200°C (□印) および 50°C (△印) で予備時効して固溶窒素を 100 ppm 程度に下げてから 100°C 時効を行った場合の内耗値変化を規格化して示したものである。縦軸 ( $1-W$ ) は 100°C 時効における固溶窒素の低下する割合を意味している。図中参考として, 窒素量約 85 ppm の No 2 の試料を 580°C から焼入れた後 100°C で時効した場合を○印で示した。この図から予備時効による析出物の存在によって 100°C 時効が促進されることがわかる。Fig. 4 の(2)は窒素量約 430 ppm の No 4 の試料による同様の結果を示したものである。予備時効による析出物の量がさらに多くなるために, 100°C 時効促進の程度はさらに大きくなっている。また, 予備時効による 100°C 時効促進の程度は予備時効温度が低い程大きい。

Fig. 5 は Fig. 4 の結果を式(1)にもとづいて解析し,  $\log[-\ln(1-W)]$  を  $\log t$  に対してプロットしたものである。(1)が No 3, (2)が No 4 の試料についての結果である。参考として, No 1 と No 2 の試料による焼入時効および復元再時効の 8 本の直線 (Fig. 3 参照) の平均

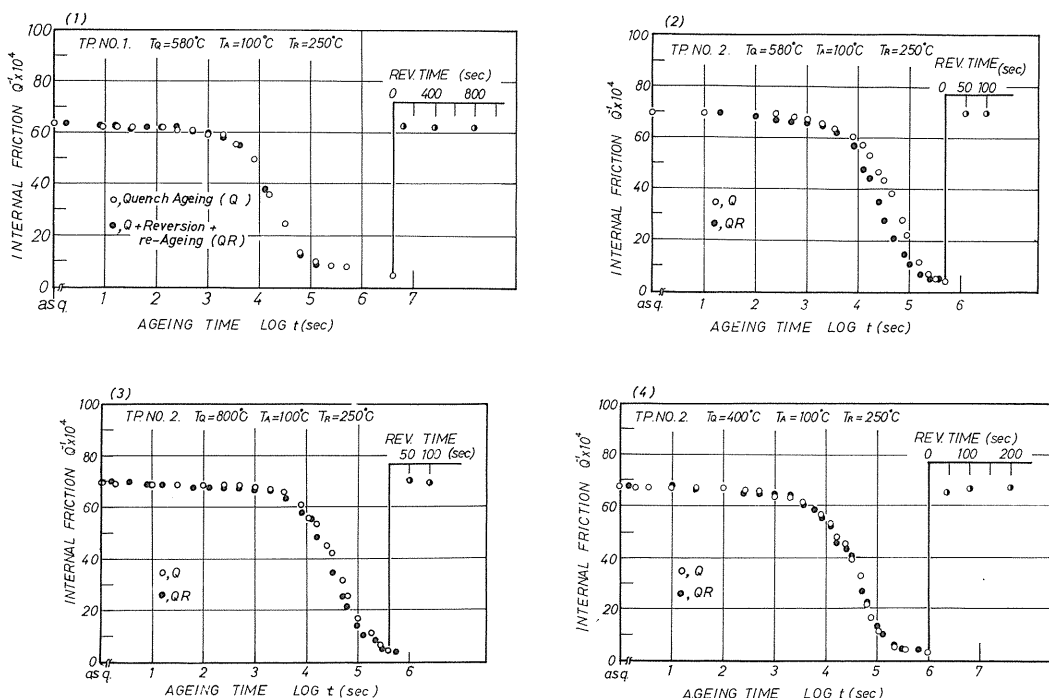


Fig. 2 Changes of the internal friction in Fe-N alloys during ageing at 100°C(○), reversion at 250°C(●) and re-ageing at 100°C(●).  
 (1) specimen No. 1 quenched from 580°C,  
 (2) specimen No. 2 quenched from 580°C,  
 (3) specimen No. 2 quenched from 800°C,  
 (4) specimen No. 2 quenched from 400°C.

直線〔Q, QR〕を破線で示した。予備時効温度が50℃の場合には時効後期を除けば $n \approx 1$ となり〔Q, QR〕の $n$ の値に近い。しかしながら、予備時効温度が300℃と200℃の場合には $n < 1$ となる。このような $n$ の値の相違から析出過程の違いが予想される。一方、 $\tau$ はいずれの場合も〔Q, QR〕のそれより大きく、予備時効によって100℃時効が促進されることが明らかである。

#### 4. 考 察

予備時効による100℃時効促進の現象を検討するために、実験値 $\tau$ からHamの式<sup>(11),(12)</sup>にもとづいて析出粒子半径( $r_0(\infty)$ )と単位体積中の粒子数( $N_p$ )を計算する。

$$\tau = (r_s^2/3D) [(C_1 - C_2)/(C_0 - C_2)]^{1/3} (1 + Z)^{-1/3} \quad (2)$$

$$= r_s^3/3D r_0(\infty) \quad (3)$$

$$Z = (r_0^3(0)/r_s^3) (C_1 - C_2)/(C_0 - C_2) \quad (4)$$

$r_0(0) < r_s$  ならば  $Z \ll 1$  となって  $Z$  が無視できる。

$$\tau = (r_0^2(\infty)/3D) (C_1 - C_2)/(C_0 - C_2) \quad (5)$$

$$f_v = (C_0 - C_2)/(C_1 - C_2)$$

$$= N_p (4\pi/3) r_0^3(\infty) \quad (6)$$

$$N_p = (6/\pi) (1/2 r_s)^3 \quad (7)$$

ここで、 $\tau$ は時間定数、 $r_s$ は析出粒子の周りの拡散球の半径で析出粒子間の平均距離の半分に相当する。 $C_0$ は固溶窒素の初期濃度、 $C_2$ は析出物と平衡する固溶体中の窒素濃度、 $r_0(\infty)$ は析出完了時の平均粒子半径、 $r_0(0)$ は析出開始時の平均粒子半径(析出中心の半径)、 $D$ は $\alpha$ -Fe中のNの拡散係数で、ここでは $D(\text{cm}^2/\text{s}) = 10^{-2} \exp(-18000/RT)$ とした。 $Z$ は $t=0$ における析出分率の $t=\infty$ における析出分率に対する比、 $f_v$ は析出粒子の体積分率、 $N_p$ は単位体積当りの析出粒子数である。実験値 $\tau$ を式(5)に代入して $r_0(\infty)$ を求め、式(3)から $r_s$ を求めて式(7)から $N_p$ を計算した。

Fig. 6はこのようにして得られた $r_0(\infty)$ と $N_p$ を予備時効温度に対してプロットしたものである。ここで、

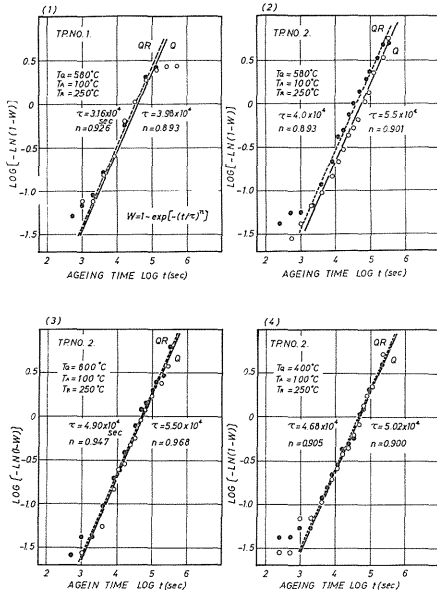


Fig. 3 Log-log plots of the ageing process at 100°C for determination of the constants  $n$  and  $\tau$  in the equation  $W=1-\exp[-(t/\tau)^n]$ . (1) specimen No. 1 quenched from 580°C, (2) specimen No. 2 quenched from 580°C, (3) specimen No. 2 quenched from 800°C, (4) specimen No. 2 quenched from 400°C.

$P$ は予備時効直後、 $PQ$ は予備時効後100°C時効した状態を表わす。参考のために、予備時効析出物のない場合として、焼入時効および復元再時効の平均値 $(Q, QR)$ を一点鎖線で示した。これらの場合はすべて、析出開始時の析出中心の半径、 $r_{0(0)}$ は非常に小さいものとして、式(4)の $Z$ を無視して計算したものである。一方、 $PQ'$ は予備時効で形成された析出物がそのまま引続き100°C時効で成長すると考える場合であり、この時は $r_{0(0)}$ がある大きさをもっているために式(4)の $Z$ を無視することができない。従って、種々の $r_s$ の値の中から式(2)を満足するような $r_s$ の値を試行錯誤によって決定した。この考え方によれば、 $PQ'$ の $r_{0(\infty)}$ は $P$ のそれよりも必ず大きくなければならない。同時に $PQ'$ の $N_p$ は $P$ のそれよりも小さいはずである。この条件は予備時効温度が200°Cと300°C、特に300°Cにおいて明らかに満足されない。このことは300°C予備時効で生じた析出物が100°C時効でそのまま成長しないことを意味している。両温

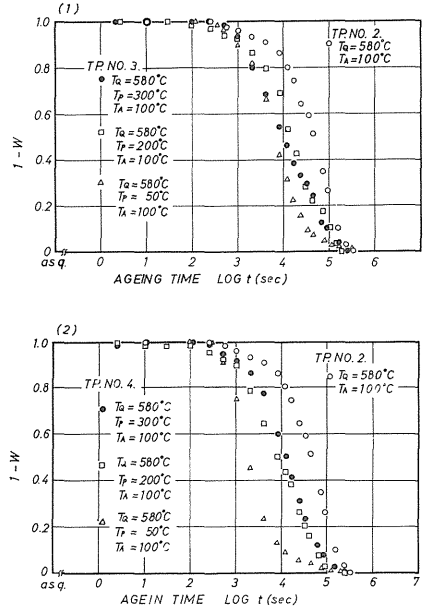


Fig. 4 Normalized changes of the internal friction in Fe-N alloys during ageing at 100°C after quenching from 580°C and pre-ageing at 300°C(●), 200°C(□) and 50°C(Δ). (1) specimen No. 3, (2) specimen No. 4. For comparison, the plots (○) of specimen No. 2 quenched from 580°C and aged at 100°C are shown as for a not-pre-aged specimen.

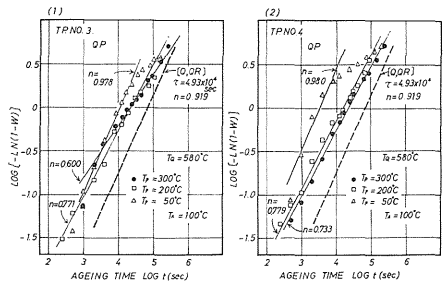


Fig. 5 Log-log plots of the ageing process at 100°C after quenching and pre-ageing for determination of the constants  $n$  and  $\tau$  in the equation  $W=1-\exp[-(t/\tau)^n]$ . (1) specimen No. 3, (2) specimen No. 4.

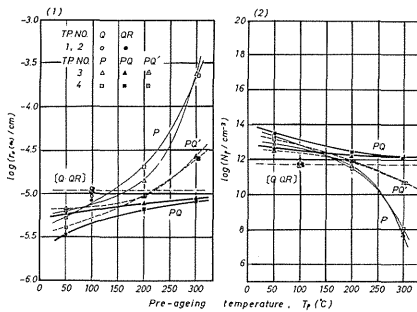


Fig. 6 The final mean radius ( $r_0(\infty)$ ) of particles and the number ( $N_p$ ) of particles per unit volume calculated on the basis of Ham's theory<sup>(11)</sup>. [Q, QR]: after ageing at 100°C of specimen No. 1 and No. 2 which are not pre-aged. P; after pre-ageing followed by quenching of specimen No. 3 and No. 4. PQ and PQ'; after ageing at 100°C followed by quenching and pre-ageing of specimen No. 3 and No. 4. The initial mean radius ( $r_0(0)$ ) of particles was ignored except for PQ<sup>3</sup>.

度における析出物の組成, 構造, habit plane 等の違いを考えればむしろ当然であると思われる。しかしながら, もしも 300°C 予備時効によって析出した安定相が 100°C の準安定相の析出に対して全く無関係であるならば, PQ の  $r_0(\infty)$  と  $N_p$  は [Q, QR] のそれらと一致しなければならない。ところが, PQ の  $r_0(\infty)$  は [Q, QR] のそれより幾分小さく, PQ の  $N_p$  は [Q, QR] のそれよりも幾分大きい。従って何らかの形で, 300°C の予備時効で生じた安定相が 100°C 時効を促進することになる。この原因は恐らく, 安定相とマトリックスとの界面が 100°C 時効の準安定相の有力な析出中心形成場所を提供するためであろうと推察した。これらのことから, 300°C 予備時効の場合の 100°C 時効析出は  $r_0(0)$  が無視できるような PQ 型に近いと考えられる。一方, 50°C 予備時効で生じた細かい準安定相はその後の 100°C 時効でそのまま成長すると考えられる。この場合は PQ' 型の析出となる。また, 200°C 予備時効の場合は 50°C (PQ' 型) と 300°C (PQ 型) の中間的な析出過程 (混合型) が予想される。すなわち, 200°C 予備時効で生じた比較的大きな準安定相はその後の 100°C 時効でそのまま成長するが (PQ' 型), それ以外にもマトリックス中で 100°C での新しい細かい準安定相の析出 (PQ 型)

が同時に進行すると考えられる。従って, 50°C 予備時効による 100°C 時効促進の原因は準安定相の核生成の全面省略, 200°C 予備時効の場合のそれは準安定相の核生成の一部省略によると思われる。

つぎに見方を変えて, 本実験の結果を Fujita の考え<sup>(14)</sup> から従って考察する。すなわち, 析出速度は析出残量 ( $p$ ) の  $\gamma$  乗に比例すると考える。

$$dp/dt = -pmK = -p^\gamma K \quad (8)$$

析出中心の数 ( $m$ ) が一定ならば,  $\gamma = 1$  (1 次反応)

$$dp/dt = -pK_1 \quad (9)$$

$m$  が  $p$  に比例して減少すれば,  $\gamma = 2$  (2 次反応)

$$dp/dt = p^2 K_2 \quad (10)$$

となる。ここで,  $\gamma$  は反応次数,  $K, K_1, K_2$  は比例定数である。なお,  $p$  は  $(1-W)$  に対応する。 $\gamma$  を実験的に求めるには, 式(8)の両辺の対数をとって変形し,  $\log(1-W)$  を  $\log[-d(1-W)/dt]$  に対してプロットして, その直線の傾きを求めればよい。

Fig. 7 の(1)は No 1 および No 2 の試料の焼入時効および復元再時効の場合の  $\log(1-W)$  対  $\log[-d(1-W)/dt]$  プロットである。データにばらつきがあるが, 平均的に引かれた直線 [Q, QR] の傾きから  $\gamma = 1.4275$  を得た。なお, 析出は図の右上から左下に向かって進行する。Fig. 7 の(2)は No 3 の試料で予備時効した場合であり, 比較のために示した [Q, QR] の一点鎖線に比べて全て右側に位置している。すなわち, 予備時効によって 100°C 時効が促進されることを意味している。50°C 予備時効の場合の前半と 300°C および 200°C 予備時効の場合の後半の  $\gamma$  はいずれも [Q, QR] のそれに近いが, 他の部分の  $\gamma$  の値はそれより大きい。Fig. 7 の(3)は No 4 の試料の場合であり, 傾向としては Fig. 7 の(2)と同様である。

$\gamma$  の絶対値が少し異なるけれども, [Q, QR] を 1 次反応, 50°C 予備時効の場合を 1 次 → 2 次反応, 200°C と 300°C 予備時効の場合を 2 次 → 1 次反応とみなしてそれぞれの析出過程を検討する。Fig. 8 は式(8)にもとづいて, 固溶窒素濃度 ( $p$ ) と析出中心の数 ( $m$ ) の時効による変化を模式的に示したものである。(1)は 2 次反応, (2)は 1 次反応, (3)は 1 次 → 2 次反応, (4)は 2 次 → 1 次反応を示す。まず, [Q, QR] の場合は  $m$  が一定であるので(2)の 1 次反応に相当する。つぎに, 50°C 予備時効の場合は(3)に相当する。すなわち, 50°C 予備時効で生じた多数の細かい準安定相が 100°C 時効の前半ではそのまま準安定相の析出中心となって成長するために  $m$  が一定

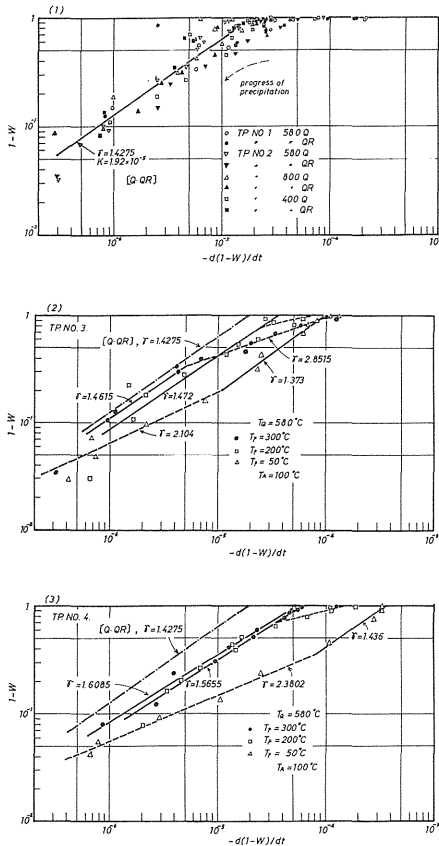


Fig. 7 Determination of the order of reaction ( $\gamma$ ) by plotting of  $\log(1-W)$  versus  $\log[-d(1-W)/dt]$  on the basis of Fujita's theory<sup>(14)</sup>.  
 (1) specimen No. 1 and No. 2,  
 (2) specimen No. 3,  
 (3) specimen No. 4.

で一次反応となるが、100℃時効の後半では  $p$  の低下とともに多数の微細な準安定相が凝集粗大化し、 $m$  が減少して2次反応となる。また、300℃予備時効の場合は(4)に相当する。すなわち、100℃時効の初期においては、300℃予備時効で生じた大きな安定相とマトリックスとの界面で優先的に形成された多数の微細な準安定相の成長にともない、恐らくは界面拡散等の影響によってより安定な析出中心の数 ( $m$ ) が減少して2次反応となるが、次第に100℃における平衡的な析出中心密度に接近し、100℃時効後半では  $m$  が一定となって1次反応となる。さらに、200℃予備時効の場合は300℃の場合と同様に(4)に相当する。すなわち、200℃予備時効で生じた大き

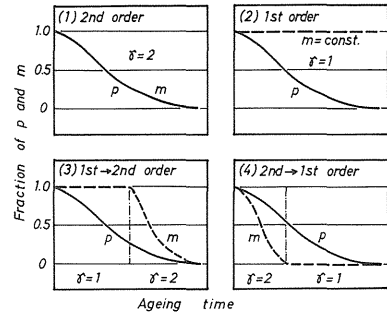


Fig. 8 Schematic changes in the normalized fraction ( $p$ ) of nitrogen in the matrix and the number ( $m$ ) of center of precipitation to the ageing time, on the ground of Fujita's theory<sup>(14)</sup>.

な準安定相は100℃時効でそのまま成長するが、マトリックス内部にも100℃でのより細かい準安定相が析出する。この微細な準安定相は100℃時効の前半でその成長にともなって次第に凝集するとともに、一部はより大きな200℃予備時効析出物に吸収されて、 $m$  が次第に減少して2次反応となるが、100℃の平衡的な析出中心密度に到達した後では  $m$  が一定となって1次反応となる。

以上のように、反応次数にもとづく100℃時効過程の解釈によれば、50℃予備時効の場合は連続成長(1次反応)→凝集粗大化(2次反応)、200℃予備時効の場合は連続成長と併行する核生成および凝集粗大化(2次反応)→定常析出(1次反応)、300℃予備時効の場合は安定相表面での一部準安定相の優先的核生成と凝集粗大化(2次反応)→定常析出(1次反応)となる。従って、予備時効析出物の存在による100℃時効促進の原因は、50℃予備時効の場合は100℃の準安定相核生成の全面省略、200℃予備時効の場合は準安定相核生成の一部省略、そして300℃予備時効の場合は安定相表面での準安定相の優先的核生成にあると推定される。この結果は Fig. 6 の  $r_0(\infty)$  および  $N_p$  の結果とよく対応する。

本実験の結果から、一般に時効開始時点において、すでに析出物が存在する場合にはその後の時効過程の解釈において特別の注意を払う必要があることが示唆される。

### 5. 結論

(A) 約85ppmのNを含むFe-N合金を用い、通常の自重

落下によって800℃, 580℃および400℃から油焼入後, 100℃で等温時効を行い, 引続き250℃で還元処理した後再び100℃時効を行い内耗測定をした結果, つぎの結論を得た。

- (A) 100℃時効過程に対する焼入温度の違いならびに還元処理の有無による影響は認められなかった。なお, 100℃時効の開始時点で析出物は全く存在していない。
- (B) 約250 ppmおよび約430 ppmのNを含むFe-N合金を用い, 580℃から油焼入後300℃, 200℃および50℃で予備時効して固溶窒素を100 ppm程度に下げてから100℃時効を行ってつぎの結論を得た。
- (1) 予備時効は100℃時効過程を促進した。その促進の程度は予備時効温度が低い程大きい。
- (2) 予備時効による100℃時効促進の原因は, 50℃予備時効の場合は100℃での析出核生成の全面省略, 200℃予備時効の場合は100℃での析出核生成の一部省略, 300℃予備時効の場合は安定相表面での一部準安定相析出核の優先的形成であると推定される。

#### 参 考 文 献

- (1) 山口, 市村; 茨城大学工学部研究集報, 16(1968), 139.
- (2) 山口, 市村; 茨城大学工学部研究集報, 17(1969), 69.
- (3) 山口, 市村; 日本金属学会誌, 36(1972), 531.
- (4) 山口, 市村; 日本金属学会誌, 36(1972), 539.
- (5) 今井, 増本, 坂本; 日本金属学会報, 7(1968), 137.
- (6) R. Rawlings and D. Tambini; J. Iron Steel Inst., 184(1956), 302.
- (7) J. D. Fast and M. B. Verrijp; J. Iron Steel Inst., 180(1955), 337.
- (8) 青木, 関野, 藤島; 鉄と鋼, 48(1962), 156.
- (9) H. K. Hardy and T. J. Heal; Progress in Metal Physics, 5(1954), 173.
- (10) R. F. Vyhnał and S. V. Radcliffe; Acta Met., 20(1972), 435.
- (11) F. S. Ham; J. Phys. Chem. Solids, 6(1958), 335.
- (12) W. Wepner, A. Kochendörfer and F. Trimborn; Arch. Eisenhütt., 35(1964), 141.
- (13) A. E. Lord Jr. and D. N. Beshers; Acta Met., 14(1966), 1659.
- (14) 藤田英一; 合金の時効過程とその解釈, 日本金属学会, (1968), 49.; 金属物理, 9(1963), 249.; J. Phys. Soc. Japan, 19(1964), 640.