鉄 一 窒 素 系 の 研 究 (内耗による鉄-窒素系の析出及び復元について) 山 口 秀 夫, 市 村 稔

The Reversion of Nitride Precipitates in the Fe-N System by an Internal Friction Method

Hideo YAMAGUCHI and Minoru ICHIMURA

Abstract: — The precipitation of nitrides in quenched α -Fe N alloys was studied by an internal friction method.

Specimens (an iron rod) used in this study were high pure iron (Johnson Matthey). The rod is of radius 5 mm and length 150 mm. It was reduced into 0.76 mm diameter by cold-drawing. The main impurities of this specimens were carbon (ca. 0.03 weight %), nitrogen (0.01%) and oxygen (0.01%). Specimens were completely decarburized and denitrided by wet hydrogen treatment, and then arbitrarily contents of nitrogen were charged.

From the precipitation curves, the solubilities of nitrogen in α -iron at two different states, and the heat of solution were obtained as follows.

 $\log N (Fe_4N) = -1480/T + 0.60$ $\Delta H = 6760 \text{ cal/g mol } (250^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C})$ $\log N (Fe_{16}N_2) = -1565/T + 1.22$ $\Delta H = 7150 \text{ cal/g mol } (150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C})$

From the values of the temperature of the maximum internal friction at certain frequency, the activation energy of nitrogen atom in α -iron was determined, and the diffusion constant was calculated.

Q=19000 cal/mol $D_0=1.89 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}$

For the investigation of reversion, the metastable nitride formed at 150° C completely redissolved after up-quenching to 260° C. The overshooting effect of the internal friction is presumed to depend on both of the size and the number of nitride precipitates formed during pre-ageing, and the reason of this effect might be represented by the evaporation of small particles and by partial dissolution of large particles.

I 緒 言

 α 鉄一窒素系に於ける窒化物の析出に関しては、これまで種々の方法で広く研究されて (1),(2),(3) きた。窒化物には二種類あり一つは高温で形成される安定析出物 Fe₄N であり、もう一つ は低温で形成される準安定析出物 Fe₁₆N₂ である。 焼入時効にともなって変化する現象に、 電気抵抗、磁性、格子定数、密度等があり、これらの変化から析出量を正確に知る事は可 能であるが、この外に固溶原子の応力に基く格子間拡散による内耗極大値、 Q^{-1} が固溶原 子の量に比例するという現象を利用する事もできる。

本実験に於ては、α鉄-窒素系の焼入時効に於ける窒化物の析出過程を主として内耗に より追求した。その為に試料を湿水素処理により脱炭脱窒し、歪-焼鈍法により結晶粒を 調整した後、適当に窒化した。

 Q^{-1} と時間の対数, log t との関係から α 鉄中の窒素の固溶限,及び溶解熱を求めた。 又同時に電顕観察により折出物の形,種類,方位なども合せて追求した。

更に復元実験を行い、α鉄に対する窒化物の溶解及び析出過程を主として内耗により追求した。

Ⅱ 試 料 作 製

試料はジョンソンマッセィ社製の 5 mmø×150 mml の高純度鉄を, 0.76 mmø に冷間 線引したものを用いた。その化学成分を表1 に示す。

表1化学組成

	成分	元素	С	Ο	Ν	Si	Mn	Cu	Ag
	含有量	p.p.m.	300	100	100	3	2	1	1
			28 💥		166💥				

※ 本実験の分析値

脱炭脱窒の結果は内粍値からは炭素、窒素ともにその残存が認められなかっつた。表2の 試料グループ A と D はこのあと 500°C で窒化後均一化処理を、580°C で18時間行っ た。試料グループ A をアルゴンガス中で 950°C で5分加熱後水焼入したものの平均結晶 粒径は 50~100 μ の範囲であった。

試料グループ B は脱炭脱窒後、0.76 mmø から 0.70 mmø に冷間線引後、950°C で 10分加熱後炉冷して、880°C で6時間アルゴンガス中で 焼鈍し炉冷した。 窒化は 400~500°C で、又均一化処理は、580°C で18時間行った。このグループの平均結晶粒径は 350~1500 μ であった。

試料グループ C は、 脱炭脱窒後、室温で2回/インチの 捩り加工を与え、890°C で2 時間アルゴンガス中で 再結晶焼鈍を行い、 平均結晶粒径を 700~2500 μ にした。 窒化、 均一化処理は A, B グループと同様である。

又,溶体化処理は 580°C で10分アルゴンガス中で行い水焼入した。 表2に試料一覧を示す。

表2 試 料

グループ	番 号	窒素量 ppm	註 1 $Q_0^{-1} \times 10^4$	註 2 <i>K</i>	結晶粒経 <i>μ</i>	実驗
A	A 1	190	156	1.22	120~140	
	A 2	243	180	1.35	70~100	
	A 3	349	271	1.29	70~100	
	A 4	552	340	1.62	50~100	
	A 5	665	380	1.75		
	A 6	634	365	1.74	50~100	焼入時効(内耗) 150°C
	A 7	520	360	1.45	50~100	250° C 350° C
В	в 1	341	309	1.10	350~1500	
	В 2	430	330	1.30	320~1500	
	В 3	331	267	1.24	350~1500	
	В4	575				電顕
С	C 1		320		700~2500	復元 (内耗)
	C 2		310		700~2500	//
	C 3		300		700~2500	//
	C 4		290		700~2500	
	C 5		260		700~2500	等時加熱曲線
	C 6		299		700~2500	光顕
D	D 1	750				焼入時効(電気抵抗)
	D 2	556				//
	D 3	280				//

註 1) Qo1; 溶体化処理直後の内耗極大値

註 2) K ; $wt\%N = K Q^{-1}$

Ⅲ 実 験 方 法

脱炭脱窒は水素ガスを純水素精製装置により精製し、 50° Cの水蒸気バスを通した湿水素(H_2+H_2O)ガスにより行った。水素ガス流量は約500 cc/min で行った。

室化は NH₃ ガスを分解炉により分解した,所望の (N₂+H₂+NH₃) 混合ガスにより行った。ガス流量30及び 100 cc/min に於て NH₃ ガスの分解率は、98及び65%だった。ガス流量は流量計及び差圧計により調整した。

均一化処理は, 試料を真空ガラスカプセルに封入し, 580°C で18時間焼鈍して窒素分布 を均一にした。均一化処理の一例を図1に示す。

窒素分析は, JIS G-1228 にもとずき,炭素分析は,燃焼中和滴定法を改良したもので行った。



図2 内耗測定装置

電気抵抗は、0.76mmø×750mmlの試料を、0°Cのトランスフォーマーオイル中でダ ブルブリッジ法により測定した。なお標準抵抗は、0.12 のものを 20°C で使用した。 電顕観察はレプリカ法によった。

Ⅳ 実験と結果

1) 定数 K の決定 これまで多くの研究者によって, 窒素量 (wt % N) と内粍ピーク

0.038

0.036

0.034

0.032

0.030

定

0-1

値(Q⁻¹)の定量的関係が得られ、それは次の式で表わされる。

wt%N=K Q^{-1} (1) 彼らの結果によると K の値は結晶粒径及び、固溶窒素量に依存する。 これらの関係は図 3及び図4に示される。ただし、図3の窒素量は、化学分析により求められたものである。



$$D=D_0 \exp(-Q/RT)$$

ただし D_0 ; 拡散恒数

Q;拡散の為の活性化エネルギー

R; ガス定数

両辺の対数をとると

l/Tの関係を示す。この直線の傾きから α 鉄中の窒素の拡散の為の活性化エネルギー, Q=19,000cal/mol 及び拡散恒数, $D_0=1.89 \times 10^{-2}$ cm²/sec の値を得た。





表 3 振動数とピーク温度

振動数 cps	ピーク温度 °C
0.639	16.0
0.84	18.3
1.03	22.0
1.71	25.2
1.77	28.0
1.71	25. 2 28. 0

3) α 鉄中の窒素の固溶体からの析出 焼入時刻に伴う内耗ビーク値の減少を図6に示 す。150°C 時刻は、パラフィインバスにより 250°C 及び 350°C 時刻は ソルトバスで行 った。表4に種々の温度に於ける時刻から求められた平衡内耗値を示した。



析 出 相	時劾温度。C	試料番号	平衝内耗值
安定相 Fe ₄ N	450	A 5	$Q^{-1} \times 10^4 270$
	450	A 7	268
	400	A 5	200
		A 7	187
	250	A 5	140
	350	A 7	110

表 4 固 溶 限

準安定相 Fe_{1s}N₂

250°C 時効に於ける電顕写真を,写真1に示す。

300

250

250

150

写真 1 250°C 時刻による組織変化,電顕レプリカ法 倍率は(a)に同じ

A 5

A 7

A 7

A 6





80

40

130

25

(c) 250°C×5400秒



(b) 250°C×1000秒



(d) 250°C×10000秒

固溶量 (ppm)

103

57



(e) 250°C×56000秒

4) 復元 窒化物の安定相及び準安定相の存在温度範囲を考慮して,前時効温度(T_1) と復元温度(T_2)とを選び, $T_1 \rightarrow T_2$ を,準安定相→準安定相範囲($M \rightarrow M$),準安定相 →安定相範囲($M \rightarrow S$),安定相→安定相範囲($S \rightarrow S$)とに分けた。溶体化処理直後の, 内耗ピーク値 Q_0^{-1} と, T_1 時効の平衡内耗ピーク値 $Q_{T_1}^{-1}$ との差を1として規格化した内 耗量と復元時間の関係を,図7($M \rightarrow M$),図8($M \rightarrow S$),図9($S \rightarrow S$)に示す。図10に overshooting 量と復元温度の関係,図11に復元比と復元温度の関係,図12に等時加熱曲線, 図13に復元一時効一復元曲線を示す。

写真2に、図13に基く光学顕微鏡写真を示す。











7148





(a) 150°C×3.5時間

(b) 220°C×3.5時間



V 考 察

(1) 式の定数 K については、今迄種々の値 が報告されているが、本実験では結晶粒 径が 50~140µ の場合は 1.22~1.75、結晶粒径が 350~1500µ の場合は約 1.30 である。 (図4参照) これらの結果は Wepner 及び Lagerberg ら の結果と矛盾しない事を確認し た。(図4参照)

 α 鉄中の窒素原子の拡散に関しては、拡散係数の対数 $\log D$ とピーク温度の 逆数 1/Tとの関係が図 5の様になったが J. D. Fast や C. A. Wert による $\log D$ と 1/T の関係 を本実験の値と合せてプロットすると図14の様になり、非常に良い一致を示した。



図14 拡散係数の対数 logD とピーク温度の逆数 1/T との関係

α 鉄中の窒素の固溶体からの窒化物の析出に伴って内耗値は減少し,平衡値に近づくが (図6参照)この平衡値は,その時効温度に於ける固溶限に相当する。表4に,種々の時 効温度に於ける、平衡内耗値を示したがこれを基にして、図15に α 鉄に於ける Fe₄N 及 び Fe₁₆N₂ と平衡する窒素の固溶限を示した。





山口,市村: 鉄一窒素系の研究(内耗による鉄一窒素系の析出及び復元について)

又 *ΔH*=8300cal/g mol (380~580°C) であり大体同様の値である。又本実験の結果は 250~450°C (Fe₄N) に於て *Dijkstra*⁽³⁾の結果と非常に良い一致を示した。 又, 図 6 の時 効過程を析出割合として考え,電気抵抗による焼入時効の変化と合せて, 図17に,等温析 出曲線を示した。

図18に Dijkstra の析出曲線から同様にして求めた等温析出曲線を示す。この場合の窒素量は 430ppm である。

写真1は 250°C 時効に於ける組織変化で,(a) と(b) は準安定相析出による内耗値変 化に対応し,(d) と(e) は安定相析出による内耗値変化に対応する。(c) は安定相析出の 直前と考えられ準安定相の析出物が大きく成長している。(d) は安定相の析出物の間に準 安定相の析出物が残っている状態である。(図6参照)(c) 及び(e) から,ステレオ法に よって Fe₄N 及び Fe₁₆N₂ の habit plane が,それぞれ (100)_a, (210)_a である事を 確認 した。

次に復元に関し、図7 ($M \rightarrow M$)の復元曲線によると、 $T_1=150^{\circ}$ C、 $T_2=260^{\circ}$ C で完全 に復元したが $T_2=180\sim 240^{\circ}$ C の範囲では、不完全であった。この試料の準安定相の飽和 固溶温度は図12の曲線 M 及び等時加熱曲線より約 270°C と推定されるが、一方、この 温度は準安定相の安定存在温度範囲のほぼ限界である。

図8 ($M \rightarrow S$)の場合, $T_1 = 150^{\circ}$ C, $T_2 = 300 \sim 370^{\circ}$ C の範囲では,何れも完全に復元 したが,これは準安定相の存在が不安定である温度範囲に, *up-quench* された為である。 この試料の安定相の飽和固溶温度は,図12の曲線 S より約 410°C と推定される。

図9 ($S \rightarrow S$)の場合, T_1 =300°C, T_2 =320~395°C の範囲では, 復元は不完全であった。完全復元には、約 400°C が必要と思われる。又, この試料の安定相の飽和固溶温度は、図12の曲線 S より約 405°C と推定される。

図10の overshooting 量と復元温度の関係は、 $(M \rightarrow M)$ の場合 150°C と約 270°C で0 であり、その中間で最大になった。 $(S \rightarrow S)$ の場合にも、300°C 及び約 410°C の中間に 最大があると思われる。 $(M \rightarrow S)$ の場合には、 T_2 の上昇と共に減少し、約 410°C で0 になるものと思われる。

図11の復元比は $(M \to M)$ の場合, T_2 の上昇と共に増加し, $T_2=260^{\circ}$ C で1になった。 ($S \to S$) の場合も T_2 の上昇と共に増加し, 約 410°C で1になるものと思われる。($M \to S$) の場合には常に1であった。

図12の等時加熱曲線は加熱速度が 20°C/2分, 20°C/10分, 20°C/80分の, 三条件で行っ たが, その変化は大体四段階に分かれる。第一段は,約 80°C からの,内耗値の急激な減 少で,これは準安定相の析出に基く。第二段は,これに続づく約 260°C までの内耗値の 急激な増加で,これは準安定相の固溶限に添っての再固溶に基く。第三段は更に約 260°C からの内耗値のゆるやかな減少でこれは安定相の析出に基く。第四段はそれに続く内耗値 のゆるやかな増加で,これは安定相の固溶限に添っての再固溶に基く。ここで 20°C/2分 の場合,安定相の析出量が少いにもかかわらず,それが再固溶する為の加熱時間が短いの で,内耗値はゆるやかに増加する。之に反し 20°C/30分の場合には,安定相の析出量が多 いにもかかわらず,それが再固溶する為の加熱時間が,充分であるので,内耗値は安定相 の固溶限に添って速やかに上昇するものと考えられる。図中2本の破線 (M 及び S) は 本試料の等温析出曲線の最終内耗値の温度変化であり M が準安定相,S が安定相に基く

ものである。

本実験に於て、全ての復元曲線に overshooting の現象が認められるが、この原因はより 高温(T_{*})に up-quench された時不安定になる微小析出物の消滅及び析出物の部分的溶解 により T_{2} の平衡固溶量よりも余計に固溶される為と考えられる。この考え方は、図13の 復元一時効一復元曲線、及びそれに基く写真2によっても支持される。

図13によると最初の up-quench では overshooting が起るが、それに続く2回目の T_1 時 効で平衡状態まで析出が起ったあとの、2回目の up-quench では overshooting が見られな い。これは、2回目の T_1 時効に於て、新らしく低温で析出したもののみが再固落される 為である。Fe-C 系に於て、D. Keefer ら も同様の結果を得ている。

写真 2 は、復元一時効ー復元曲線(図¹³)に基く組織変化で(a)は T_1 時後(150°C)の状態で、準安定相の微細な析出物が数多く存在する。(b)はこれを 220°C に up-quenchして3.5時間加熱したもので(a)に比べて析出物の数は非常に減少し、且つ大きく凝集している。(c)はこれを T_1 時效(150°C)して平衡状態にしたもので(b)に比べて析出物は多く、又微細のものも混在している。(d)は、これを再び 220°C に up-quench し、同温度で1.5時間加熱したもので、微細な析出物は再び固溶され、析出状態は、(b)とよく似ている。

VI 結 論

1) 内耗最大値と化学分析値より結晶粒径と定数 K の関係を得た。

2) 内耗により、 α 鉄中の窒素の拡散の為の活性化エネルギー Q 及び拡散恒数 D_0 の 値を得た。

3) 時効析出曲線より $Fe_{16}N_2$ 及び Fe_4N と平衡する α 鉄中の室素の固溶限を決定し、 各々の溶解熱を求めた。

4) 電顕写真から、ステレオ法によって、 $Fe_{.6}N_2$ 及び Fe_4N の habit-plane がそれぞれ (100) α , (210) α である事を確かめた。

5) Fe-N 系の復元に於て $(M \rightarrow M)$ に関しては飽和固溶温度以下で 完全復元した。 (S \rightarrow S) に於ても同様である。 $(M \rightarrow S)$ に於ては全ての場合に完全復元した。又, 復元一時効一復元曲線,及び顕微鏡観察によって overshooting の原因が微小析出物の消滅及び析出物の部分的溶解によるものであるると考えられる。

参考文献

- 1) C. A. Wert Acta Met. V. 2 (1954) 361
- 2) C. A. Wert J. Appl. Physics V. 20 (1949) 943
- 3) L. J. Dijkstra J. Metals, Trans (1949) 252
- 4) A. S. Keh, H. A. Wriedt Trans. AIME V. 224 (1962) 560
- 5) W. Wepner Arch. Eisenhüttenw. V. 27 (1956) 449
- 6) G. Lagerberg, A. Jossefsson Acta Met. V. 3 (1955) 236
- 7) R. Rawling, D. Tambini J. Iron Steel Inst. V. 189 (1956) 302
- 8) J. D. Fast, M. B. Verrijp J. Iron Steel Inst. V. 180 (1955) 337
- 9) E. Hundermont "Handbuch der Sonder Stahl Kunde" (1956) 189
- 10) T. Oi, K. Sato Trans. Japan Inst. Met. V. 7 (1966) 129
- 11) D. Keefer, C. Wert Trans. AIME V. 215 (1959) 114