

(討19) 低炭素鋼の時効におよぼすSeの影響

川崎製鉄 技術研究所

鶴岡一夫 西田 稔

清水 洋 小林邦彦

§1 序

α鉄の焼入時効過程での浸入型不純元素の析出についてはすでに多くの研究が行われており、時効温度が低いと準安定な析出物が出るが、温度が高くなるにしたがい安定な析出物となることが知られている。⁽¹⁾⁽²⁾ またこの準安定相から安定相へ移行する温度は添加元素によって異なり、⁽¹⁾ 2, 3の元素によって析出過程に著しい変化とよぶことが報告されている。

本研究は低炭素鋼中の炭素の析出過程に影響をおよぼす添加元素としてSeと選り、電気抵抗、硬度の測定および電顕観察により検討を行ない、同時に準安定相から安定相への移行の機構に考察を加えたものである。

§2 実験方法

電気抵抗測定に用いた試料は、真空溶解して4kgの銅塊と鍛造後1.0mm^φに線引きしたものである。また硬度測定および電顕観察には、前記銅塊の一部と鍛造後圧延、熱処理しては上り1.0mm厚の板状試料を用いた。(その組成はTable 1に示す) 電気抵抗は溶体化処理(710°Cより急冷)した試料に、0~260°Cの温度範囲の等時焼鈍を、⁽¹⁾ びに100°C~210°Cの等温焼鈍を施し、液体窒素中で測定した。硬度測定および電顕観察は、電気抵抗の測定結果に対応させ析出処理した試料につき行った。

| Specimen | C | Si | Mn | P | S | Cu | Ni | Al | N | Se |
|----------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 1 | 0.018 | <0.005 | 0.030 | <0.001 | 0.004 | 0.003 | 0.012 | 0.001 | 0.0031 | — |
| 2 | 0.018 | <0.005 | 0.030 | <0.001 | 0.004 | 0.003 | 0.011 | 0.001 | 0.0030 | 0.009 |

Table 1.

(単位; %)

§3 実験結果

試料1, 2の等時焼鈍過程の電気抵抗変化およびその微分曲線はFig 1, Fig 2, に示す。電気抵抗変化から、測定温度領域で抵抗値の減少する過程は0~30°CのStage 1, 急激な減少を伴う80~170°CのStage 2, 減少量はStage 2より少ないが200~260°CのStage 3の3つに分けられる。またStage 1とStage 2およびStage 2とStage 3の間には、わずかにあるが電気抵抗の増加する遷移過程が認められ、これらと依りStage 1', Stage 2'とすると、260°Cまでの温度領域には5つの過程が存在するものと考えられる。2試料について各過程での電気抵抗変化が最大となる温度をTable 2に示す。この結果からSeの存在によってStage 2, 3が早められ、かつStage 2'の様相が異なることがわかる。このうちStage 2での相異を調べると、100°Cでの等温焼鈍の結果をFig 3に示す。

| Specimen | Stage | | | | |
|----------|-------|----|-----|-----|-----|
| | 1 | 1' | 2 | 2' | 3 |
| 1 | — | 40 | 142 | — | 236 |
| 2 | — | 45 | 130 | 185 | 230 |

Table 2. (単位; °C)

Fig 3は等温焼鈍時の電気抵抗変化と、全変化量と1と規格化した場合の値として表わしたものである。

この図で変化量最大の時間は、試料1については12.230 min, 試料2については70 Minであり, SeがStage 2を早めていることが明らかである。この過程での析出状態と比較するため, 100°Cで20 Minの処理を施した試料1, 2の電顕写真と Fig 4, Fig 5に示す。

この段階での析出物は微細であり, マトリクスおよび転位に析出している。その数は試料1では約 $1.9 \times 10^{14} / \text{cm}^2$, 試料2では約 $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ と両者の間に約5倍程度の差が認められ, Seの存在により析出核が多くなることがわかる。また Fig 6は機械的性質との関連を知るため, 100°Cでの硬度変化を示したものである。硬度が最大値に達する時間は, 試料1で約70 Min, 試料2では約40 Minである。また増加量は試料2が試料1に比し約2倍大きい。これらの結果には電気抵抗測定および電顕観察結果と一致した傾向が現われており, 時刻過程におよぼすSeの効果を示すものといえる。

Stage 2での現象を調べため, 試料2に170°Cの等温焼鈍を施し準安定相の析出がほぼ完了した後, 3

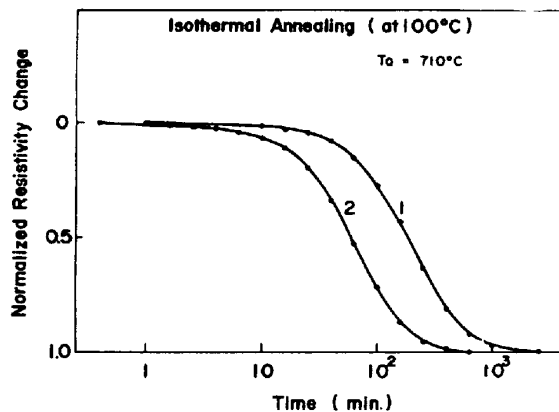


Fig 3

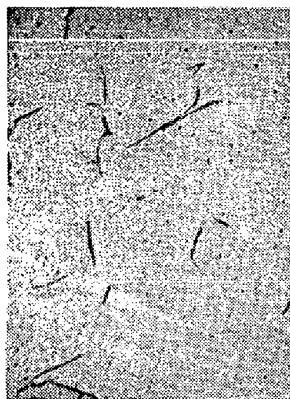


Fig 4 Specimen 1 0.5μ



Fig 5 Specimen 2 0.5μ

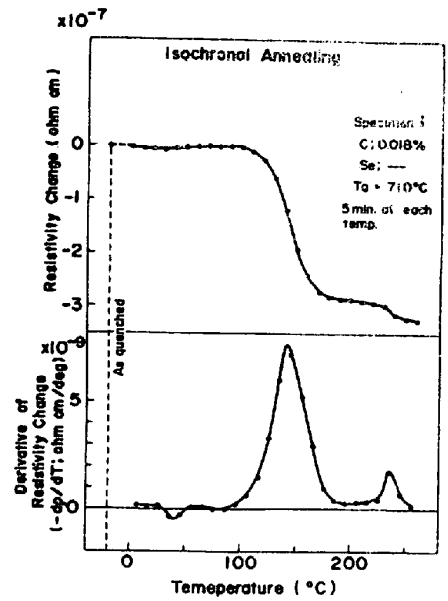


Fig 1

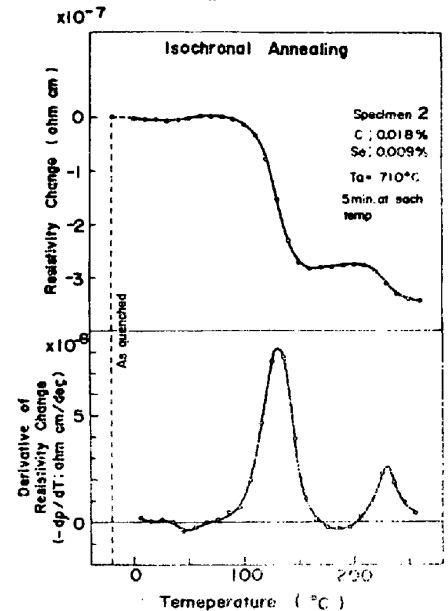


Fig 2

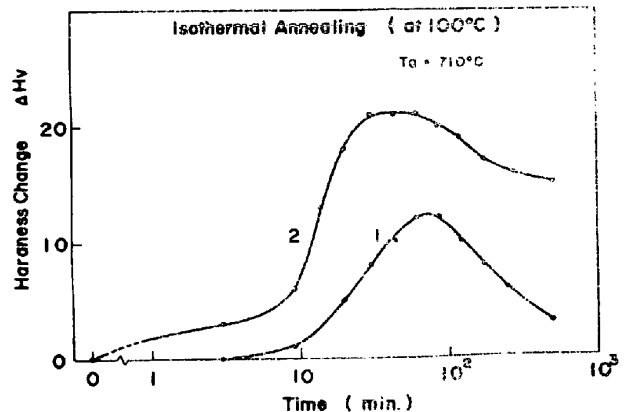


Fig 6

らに 210°C で等温焼鈍を行なった。4 の際の電気抵抗変化を Fig 7 に示す。210°C の等温焼鈍に移行した時、電気抵抗は、はじめの時間と共に増加するが、最大値に達した後減少する。試料 1 でも同様の傾向はあつたが、増加量が少なく、かつ最大値に達するまでの時間が長いことが差として認められた。

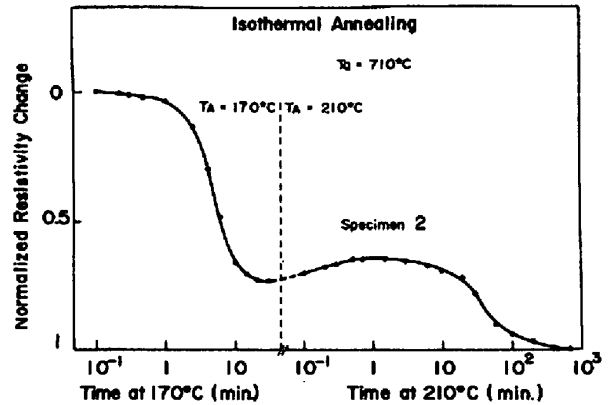


Fig 7

§4 考察

溶体化処理した低炭素鋼の等時焼鈍過程

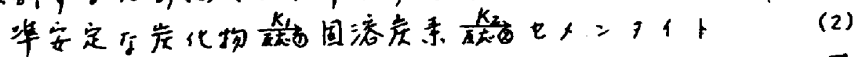
で5つの Stage が認められた。このうち Stage 1 および Stage 1' は他の Stage に比し変化量が少ないが、再現性のあることから考え、一応その存在は認められたいように思う。これらの Stage は純度の高い材料では認められていない⁽³⁾⁽⁴⁾。不純物元素の存在が影響をおよぼしている可能性が考えられる。この点について検討を行なつていないので、明確な解釈を加えることが出来な。次の Stage 2 は Stage 2' と共に Se と含んだ試料 2 の特徴として掲げることが出来る。また Stage 2 については (100) 晶癖面上で準安定相の析出に伴う Stage に対応するが、Se の存在により等時焼鈍の最大析出速度に対応する温度が 12°C 低温側にずれている。また等温焼鈍でも最大析出速度を示す時間に差が認められる。この Stage 2 の析出は析出核生成過程を考慮した次式⁽⁵⁾を適用して、解析が加えられている⁽⁶⁾。

$$\log(1/n) = K/N \left(t - \frac{1 - \exp(-NK't)}{NK'} \right) \quad (1)$$

n ; 固溶状態にある析出原子濃度, N ; 1つの析出核当りの析出原子数
 K ; n の時間変化を表わす反応恒数, K' ; 核の生成に関係する反応恒数

Fig 3 の等温焼鈍の電気抵抗変化に (1) 式を適用して、試料 1, 2 の NK' の値を決め両者の比をとると 1:3 になり、試料 2 の核生成速度が大きいことが示される。また電顕観察結果も析出粒子数に差が認められており、この Stage 2 の析出に対し、Se は核生成の促進に寄与しているものと考えることが無理なく説明出来る。

Stage 2' は準安定な炭化物から安定なセメンタイトへ移行の過程であるが、Se と含んだ試料 2 では顕著な電気抵抗増加を示している。一応この Stage 2' の固溶炭素濃度の変化を定性的に検討するため (2) 式を示すような過程を考える。



2 → の反応が必ずしも一次反応であり、逆反応は起らないと仮定すると、Fig 7 に示す遷移過程に対しては (3), (4) 式が成立する。

$$-\frac{dn_c}{dt} = K_1 n_c \quad (3)$$

$$-\frac{dn}{dt} = K_2 n - \frac{dn_c}{dt} \quad (4)$$

n ; 固溶炭素濃度, n_c ; 準安定炭化物の形に存在する炭素濃度,
 K_1, K_2 ; 反応恒数,

$t = 0$ で $n = n_0, n_c = n_{c0}$ とする初期条件を与え、(3), (4) 式を解くと (5) 式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} n &= \alpha \cdot e^{-k_2 t} - \beta \cdot e^{-k_1 t} \\ n_e &= n_{e_0} e^{-k_1 t} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$T: T: L \quad \alpha = \frac{K_1 n_{e_0}}{K_1 - K_2} + n_0, \quad \beta = \frac{K_1 n_{e_0}}{K_1 - K_2}$$

(5)式より、 n が最大になる時間 t_{max} 及びその時の最大固溶炭素量 n_{max} は次のようになる。

$$t_{max} = \frac{1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1 \beta}{K_2 \alpha} \quad (6)$$

$$n_{max} = \alpha \cdot \exp\left\{-\frac{K_2}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1 \beta}{K_2 \alpha}\right\} - \beta \cdot \exp\left\{-\frac{K_1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1 \beta}{K_2 \alpha}\right\} \quad (7)$$

試料中の全炭素含有量を C とすれば、セメントサイトの形で存在する炭素濃度 n_e は、

$$n_e = C - (n_e + n) \quad (8)$$

となる。(5)、(8)式を用いると、Fig 7 に示すような遷移過程での固溶炭素濃度の時間変化は定性的に Fig 8 のようになる。

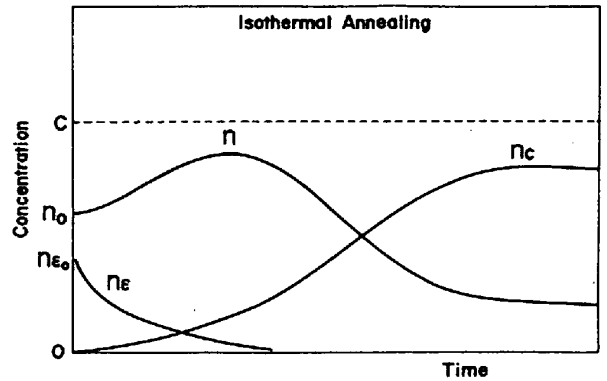


Fig 8

(3)式の反応は一応準安定な炭化物の表面で起こるため、(3)式の右辺の n_e は反応に参与する炭素原子の濃度を表わしたものでなければならぬ。したがって n_e に対し補正を行なう必要がある。

一次近似的に炭化物の全表面積に比例した定数を S とし、(3)式の n_e を $S \times n_e$ と置きかえると、 t_{max} 、 n_{max} は S の大きさによって変化する。すなわち $S \rightarrow \infty$ とすれば $t_{max} \rightarrow 0$ 、 $n_{max} \rightarrow \infty$ となる。試料1と試料2では準安定な炭化物の析出し終った段階での析出物の数は異なるため、 S が大きいと考えられ、Fig 7 に示すように Se と含有する試料2のセメントサイトへの移行過程に顕著な抵抗増加が認められるものと思ふ。

以上主要約すると固溶処理した低炭素鋼の析出過程に対し、Se は準安定炭化物の析出核形成に参与し、析出を速めると同時に、 Fe_3C への遷移過程で顕著な電気抵抗の増加をもたらし効果があるものといえる。

References

| | | |
|-----------------------------------|---------------------|----------------|
| 1) W. G. Leslie: | Acta Meta., | 9 (1961) 1004 |
| 2) K. F. Hale et al.: | J. I. S. I., | 201 (1963) 337 |
| 3) F. E. Fujita and A. C. Damask: | Acta Meta., | 12 (1964) 331 |
| 4) J. Takamura et al.: | Tetsu-To-Hagane | 52 (1966) S149 |
| 5) F. E. Fujita: | J. Phys. Soc. Japan | 19 (1964) 640 |
| 6) F. E. Fujita: | Tetsu-To-Hagane | 52 (1966) S156 |