

## 論 文

UDC 669.14.018.292-122.2-415 : 621.785.3-932 : 621.785.616 : 539.389.3

## 二相組織を有する冷延高張力鋼の時効性

栗原 極\*・荒木 健治\*・中岡 一秀\*<sup>3</sup>

## Aging Properties of High Strength Cold Rolled Steels with Dual Phase Microstructure

Kiwami KURIHARA Kenji ARAKI and Kazuhide NAKAOKA

## Synopsis :

Aging properties of cold rolled high strength steels produced with WQ CAL process (continuous annealing line equipped with a water quenching device) were studied with regard to the factors characterizing these steels such as the second phase (martensite) and a considerable amount of solute C, N atoms in ferrite phase. The results are as follows ;

1. The second phase suppresses the recovery of yield point elongation (YP-El). The extent of this suppression depends on the volume fraction and the hardness of the second phase.

2. Because of this suppression, no recovery of YP-El is observed until the aging advances to such high degree that the activation energy of aging, determined from the increase in yield stress ( $\Delta YS$ ) or YP-El, is 26 to 30 kcal/mol.

3. Following consecutive cycles of temper-rolling and subsequent aging (at 170°C for 20 min), discontinuous yielding repeats appearing and disappearing. The solutes C and N decrease distinctively during the first aging treatment and no appreciable change is detected in subsequent treatments.

On the basis of these results, the reason and the condition for the remarkable feature of these steels, as characterized by the large  $\Delta YS$  after the BH-treatment (an aging treatment at 170°C for 20 min) and no YP-El after the room temperature aging (simulated by storage at 38°C for 30 days), are discussed. Discussion on the difference in the influence of carbon and nitrogen and the related aging mechanism is also made. Finally overall picture of the aging behaviour of those dual phase steels is proposed.

## 1. 結 言

水焼入連続焼なまし法により製造した高張力冷延鋼板は、通常の塗装焼付処理等の比較的低温の熱処理により降伏応力が大幅に増加する性質すなわち Bake-Hardenability (BH 性) を有している<sup>1)</sup>。一方、この材料を室温で時効させても降伏点の回復は起こらない (簡単のため、「室温で遅時効」という)。

この BH 性を有しかつ室温で遅時効という性質は、従来の軟質鋼板には見られなかつたものであり、上記の高張力冷延鋼板に特有の性質である。しかしながら、この性質に関する研究は、この種の高張力冷延鋼板の登場からいまだ日が浅いため、ほとんどなされていない。

筆者らは、上記の性質を得るための条件およびその理

由を解明するためのいくつかの実験を重ねた結果、この種の鋼の時効性についてその全体像が得られたので、ここに報告する。

研究は、まず試料の組織がフェライトとマルテンサイトの二相組織となつていることが時効性にどのような影響を与えているかを明らかにすることから始めた。次にそのような第 2 相の影響のもとでの時効現象が、通常のフェライト単相の鋼の場合と同じかどうかを調べた。最後に時効機構の考察を行うため、時効処理における転位の影響を調べた。

本報告は上に述べた研究内容を、「第 2 相の影響」と「母相中の C, N 原子の影響」の二つの観点から整理したものである。

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 1 月 30 日受付 (Received. Jan. 30, 1980)

\* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwataridacho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*2 日本鋼管(株)技術研究所 (現:京浜製鉄所) (Technecal Research Center, Now Keihin Works, Nippon Kokan K. K.)

\*3 日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

## 2. 時効におよぼす第2相の影響

ここでは、素材C量と熱処理により第2相の種類（組織）、体積率および強度（硬度）を変化させた試料を用いて、時効におよぼす第2相の影響を調べた。

また、フェライト単相およびマルテンサイト単相の試料（単相試料）を用いて、時効前後の応力-歪み曲線の変化を調べ、二相試料との比較を行った。

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 素材

試料の素材には、C量のみ変化させ他の成分元素を一定とした Al キルド鋼（参考として Si-P 系の Al キルド鋼も用いた）およびキャップド鋼の工場製造熱延板（板厚 2.3~4.4 mm）を用いた。素材の化学成分を Table 1 に示す（steel 1~15）。

#### 2.1.2 供試材の製造

供試材の製造は、素材（熱延板）の冷間圧延、焼入れ、焼もどし、調質圧延の順で行った。

冷間圧延は、仕上げ厚をすべて 0.8 mm にそろえて行った。

焼入れは、焼入温度を 850~600°C の範囲で変えて行い、原則として焼入温度に等しく保持したソルトバスに 1 min 浸漬した後、氷水中で急冷したが、焼入温度が 800°C 未満の場合は 800°C に保持したソルトバスに 1 min 浸漬した後、焼入温度まで空冷を行ってから氷水

中で急冷した。第2相をパーライトとする試料についても、焼入温度を 600°C とすること以外は、これと同じ焼入条件（800°C 加熱-空冷-氷水中焼入れ）を用いた。

焼もどしは、焼入後の試料すべてについて行った。焼戻条件は、Al キルド鋼に対しては 250°C×1 min 空冷、キャップド鋼に対しては 300°C×1 min 空冷とした。これは、Al キルド鋼についてはN原子がAINとして固定されるので、侵入型固溶原子としてC原子を残し、キャップド鋼についてはN原子が侵入型固溶原子として残っているため、C原子を析出させるためである。このような熱処理を行った Al キルド鋼とキャップド鋼を、それぞれ固溶C型、固溶N型の試料と呼ぶことにする。

調質圧延は、焼戻後のすべての試料について、伸張率 1.0%（第2相がパーライトの試料については 1.5%）で施して降伏点伸びを 0% とした後、供試材とした。

以上の製造条件のうち熱処理条件を Table 2 に示す。なお、とくに応力-歪み関係を調べるための試料として、steel 15 を 900°C より焼入れて全量マルテンサイトとしたマルテンサイト単相試料と、steel 11 を 700°C 加熱-空冷-600°C 焼入れの熱処理により全量フェライトとしたフェライト単相試料についても、300°C×1 min 空冷の焼もどしの後、調質圧延を行い供試材とした。以上を Table 3 に示す。

#### 2.1.3 時効試験

調質ままの供試材は、BH 処理として 170°C×20 min、室温時効処理として 38°C×30 d の時効処理を行い引張試験に供した。これらの時効条件は、それぞれ自動車製造工場における塗装焼付処理の際に鋼板が受ける熱サイクル、および室温（約20°C）で約1年間に対応する促進時効処理条件である。

結果の評価は、BH 性については BH 処理後の降伏応

Table 1. Chemical composition (%) of steels.  
(a) Al killed steel

No.	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	N
1	0.06	0.02	0.32	0.012	0.017	0.05	0.0044
2	0.09	0.05	0.42	0.010	0.021	0.05	0.0039
3	0.11	0.06	0.41	0.012	0.017	0.04	0.0043
4	0.16	0.07	0.73	0.014	0.024	0.04	0.0057
5	0.07	0.27	0.51	0.059	0.004	0.03	0.0062
6	0.08	0.29	0.52	0.066	0.004	0.03	0.0070
7	0.10	0.30	0.51	0.061	0.005	0.05	0.0064
8	0.14	0.28	0.52	0.070	0.005	0.05	0.0069

(b) capped steel

No.	C	Si	Mn	P	S	N	O
9	0.02	tr	0.27	0.010	0.015	0.0018	0.062
10	0.04	tr	0.30	0.012	0.021	0.0017	0.059
11	0.06	tr	0.33	0.013	0.020	0.0010	0.053
12	0.10	tr	0.36	0.013	0.033	0.0022	0.026
13	0.12	tr	0.37	0.010	0.026	0.0013	0.023
14	0.13	0.01	0.45	0.018	0.022	0.0018	0.021
15	0.19	0.01	0.47	0.029	0.022	0.0018	0.017
16	0.06	tr	0.31	0.008	0.015	0.0072	0.042

Table 2. Heat cycle

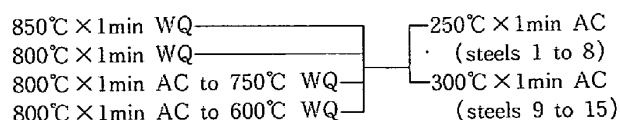


Table 3. Heat cycle and temper rolling reduction,  $\delta$  (in elongation)

Sample	Micro-structure	Steel No.	Heat cycle		$\delta$ (%)
			Quench	Temper	
M	martensite	15	900°C×1min WQ	300°C×1min AC	0.2
D	dual phase	11	800°C×1min WQ		1.0
F	ferrite	11	700°C×1min WQ		1.5

力上昇量 ( $\Delta YS$ ) により、室温時効性については室温時効処理後の降伏点伸び (YPEI) により行つた。室温時効性について降伏点伸びを用いたのは、降伏応力の上昇量が小さい (2~3 kg/mm) 試料が多く、試料の降伏応力自体のばらつきとの分離が困難なためである。

また、時効の進行による時効効果の変化を調べるため、一部の試料についてはさらに  $38^\circ\text{C} \times 8 \text{ d}$  の時効処理結果を得て、 $38^\circ\text{C} \times 30 \text{ d}$  の時効処理結果と比較した。試料としては、第2相がパーライトの試料および第2相がマルテンサイトの試料 (steel 11- $750^\circ\text{C}$  焼入材) を用いた (いずれも焼戻条件は  $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$  空冷)。

応力-歪み関係を調べるための試料 (マルテンサイト、フェライトのそれぞれ単相試料) についても上記と同じ時効処理 ( $170^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ ,  $38^\circ\text{C} \times 30 \text{ d}$ ) を行つた。

## 2.2 実験結果と検討

### 2.2.1 実験結果

#### (1) Al キルド鋼 (固溶C型試料)

実験結果を、第2相体積率と焼入温度で整理して、Fig. 1に示す。BH性は通常の冷延高張力鋼板の第2相体積率の範囲 (20%以下) では高い値を示しており、30%を超えるあたりから緩やかに低下し始めている。一方、室温時効性については、第2相体積率がとくに低い試料を除き、すべて降伏点伸びが0となつている。なお素材の一部用いた Si-P系 Al キルド鋼 (steels 5~8) についても、他の Al キルド鋼 (steels 1~4) と同一の結果を示しており、時効性に関してはほぼ同一と考えられる。

#### (2) キャップド鋼 (固溶N型試料)

実験結果を、(1)と同様、第2相体積率と焼入温度で整理して、Fig. 2に示す。

まず、室温時効性については、全体として第2相体積率の増加にともない降伏点伸びが急激に減少している。同一体積率に対する降伏点伸びは、第2相がパーライトの試料が最も大きく、次いでマルテンサイトで  $800^\circ\text{C}$  焼入れの試料、同じく  $750^\circ\text{C}$  焼入れの順で小さくなる。この順序は、パーライトよりマルテンサイトの方が強度が高いこと、および、フェライト+オーステナイト二相領域におけるオーステナイトのC濃度は低温側ほど高かつたが、マルテンサイト変態後もC濃度が高いため強度が高くなる<sup>2)</sup>ことから、第2相の強度が上昇する順序に一致する。このように、第2相の強度の上昇にともない降伏点伸びが減少する傾向が見られた。

次に、BH処理後の降伏応力増加量 ( $\Delta YS$ ) については、ばらつきが大きいのが、図に示すように焼入温度による整理が一応可能で、焼入温度の低下にともない低い体

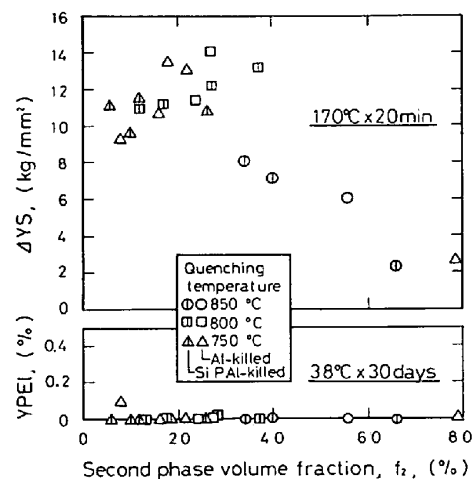


Fig. 1. Effect of second phase on the aging properties of Al-killed dual phase steels tempered at  $250^\circ\text{C}$  (see Table 2, steel No. 1 to 8).  $\Delta YS$  is the increase in yield stress after the aging at  $170^\circ\text{C}$  for 20 min and YPEI is the recovery of yield point elongation after the aging at  $38^\circ\text{C}$  for 30 days.

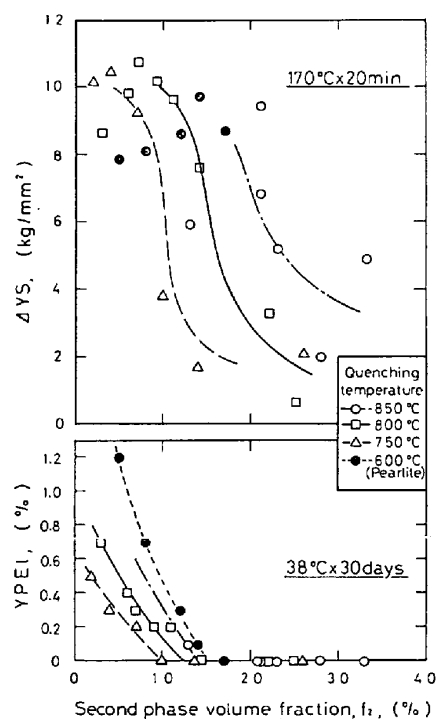


Fig. 2. Effect of second phase on the aging properties of capped dual phase steels tempered at  $300^\circ\text{C}$  (see Table 2, steel No. 9 to 15).  $\Delta YS$ , YPEI: same as in Fig. 1.

積率で  $\Delta YS$  の低下が始まつている。このように、BH処理後の降伏応力についても、第2相体積率および第2相強度の増加にともない時効効果 ( $\Delta YS$ ) が減少する傾向が見られた。

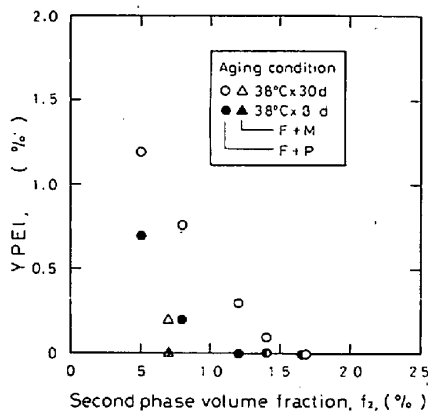


Fig. 3. Effect of aging time on the recovery of YPEI for ferrite-martensite steel (F+M) and ferrite-pearlite steel (F+P). Aging condition: 38°C x 8 to 30 days.

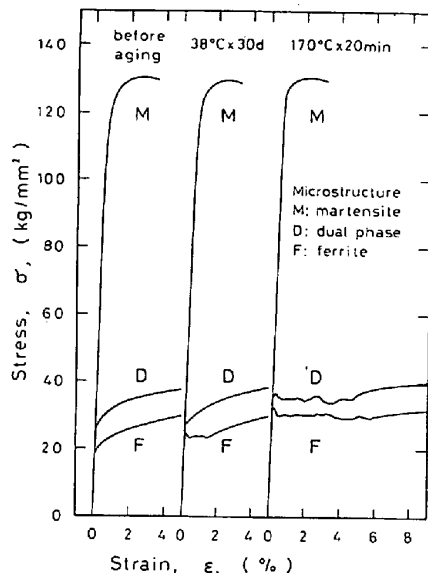


Fig. 4. Effect of aging on the stress-strain curves of dual phase sample (D), ferrite sample (F) and martensite sample (M). Samples: see Table. 3.

一部の試料について得られた時効時間による時効効果の変化を Fig. 3 に示す。時効条件が 38°C x 8d の場合は 38°C x 30d の場合に比べて、いずれも時効効果 (YP-EI) が小さくなっている。とくに第 2 相体積率が 12% と 14% の試料 (第 2 相: パーライト) の試料については、時効時間が 30d の場合は降伏点伸びが生じているのに対し 8d の場合は 0 となっており、時効の程度の差が時効効果の大きな差となつて現れている。参考のため示した第 2 相がマルテンサイトの試料についても同様に降伏点伸びが 0% (8d), 0.2% (30d) となつている。

### (3) 応力-歪み関係

二相組織鋼の母相および第 2 相に対応する単相の試料

の引張試験における応力-歪み線図を Fig. 4 に示す。

フェライト単相の試料は室温時効後で 1.8%, BH 処理後で 6.2% の降伏点伸びを示しているが、マルテンサイト単相の試料はいずれの場合も降伏点が現れず調質圧延ままとほとんど変わらぬ応力-歪み関係を示している。二相試料は、室温時効後は降伏点伸びが 0 で、BH 処理後は同じく 4.8% となり降伏応力の増加が見られる。

これらを比較すると、フェライト相の降伏点伸びが小さい場合は、降伏点を示さない第 2 相により二相鋼としての降伏点伸びが消去され、ある程度大きい場合は、消去されずに残るといった傾向が見られる。

### 2.2.2 実験結果の検討

実験(1)と(2)に共通していえることは、第 2 相体積率の増加にともない、室温時効後の降伏点伸びが減少し 0 となり、さらに BH 性 ( $\Delta YS$ ) が低下し始めるということである。

実験(3)と(2)の一部に共通していえることは、時効の程度が 38°C x 8d から 30d さらに 170°C x 20min と大きくなるにともない、抑えられていた時効効果 (YP-EI) が現れやすくなるということである。

以上をまとめると次のようになる。

(イ) 二相組織鋼においては、第 2 相の存在により時効効果が抑制される。

(ロ) その抑制は、第 2 相体積率の増加にともない強化される。

(ハ) 時効効果は、時効の程度が小さい場合は、第 2 相により抑制されほとんど現れないが、大きくなるのにともない抑制されにくくなり現れてくる。

一方、実験(1)と(2)では時効に及ぼす第 2 相の影響の仕方が異なっている。(1)では低い第 2 相体積率  $f_2$  で室温時効が抑制されかつ高い  $f_2$  まで BH 性が低下しないのに対し、(2)では室温時効を抑制するために必要な  $f_2$  は(1)より高く BH 性が低下し始める  $f_2$  は(1)より低い。このように(1)の Al キルド鋼 (固溶 C 型試料) と(2)のキャップド鋼 (固溶 N 型試料) では、時効に及ぼす第 2 相の影響が異なっている。これについては、後で実験を行い (3.2.1, (2) 項) 考察する (4.5 節)。

また、実験(2)で、第 2 相体積率の影響と同時に、焼入温度 (第 2 相強度) の影響が現れていたが、これについては 4.2 節で考察を行う。

### 3. 時効に及ぼす母相中固溶 C, N 原子の影響

前章では、二相組織鋼の時効性において、第 2 相がその体積率と強度に応じて時効効果を抑制することがわか

つたので、ここでは、時効効果をもたらす母相中の固溶C、N原子の影響を調べた。その場合、常に通常のフェライト単相材におけるC、N原子の時効挙動との比較を行い、二相組織鋼特有の時効機構を考察するための実験を行った。

実験は、まず高いBH性を得るのに必要な固量C、N量を求めるため、固溶C量とBH性の関係を調べた(固溶N量については推定した)。次に、前章で二相組織鋼がBH性を有しかつ室温で遅時効であることの理由を時効の程度の差によるとしたが、これを確認するため時効速度の温度依存性を調べた。さらに、時効におけるC、N原子の挙動(とくに転位との関係)を調べるため、調質圧延と時効処理を交互に繰り返して時効効果の変化を調べた。

### 3.1 実験方法

#### 3.1.1 素材

素材には前掲のTable 1に示すsteel 1 (Alキルド鋼)とsteel 16 (N添加キャプド鋼)を用いた。

#### 3.1.2 供試材の製造

##### (1) 固溶C量とBH性の関係の実験

Alキルド鋼を用い750°Cより焼入れの後250°C~400°Cで1~10 minの焼もどしを行い固溶C量を変化させ、調質圧延により降伏点を消去した。

##### (2) その他の実験

Alキルド鋼 (steel 1) は焼なまし中に固溶NをAlNとして固定し、比較的低温の焼もどしにより固溶CをBH性を示すのに必要な量残した(以下sol C型試料と呼ぶ)。熱サイクルは、800°C×1 min 焼入れ後250°C×1 min 空冷とした。

キャプド鋼は、焼もどし時間を高温・長時間にして、過時効により固溶Cを析出させ、固溶Nのみ残るようにした(以下sol N型試料と呼ぶ)。熱サイクルは750°C×1 min 焼入れ後300°C×20 min 空冷である。

これらの試料はいずれもフェライト+マルテンサイトの二相組織とすることを目的としているが、時効速度の温度依存性を求める実験では、比較材として、フェライト単相組織の試料を加えた。熱サイクルは、焼入条件を

700°C×1 min 焼入れとしたことおよびAlキルド鋼については焼入れ前に、700°C×2 h 炉冷の予備焼なまし(固溶NをAlNとして固定する)を行ったこと以外は、二相組織の試料と同一である。

熱処理後の試料は、調質圧延により降伏点を消去したのち、供試材とした。以上の試料調製条件をTable 4に示す。

#### 3.1.3 時効試験

##### (1) 固溶C量とBH性の関係

調質ままの供試材に、170°C×20 minの時効処理(BH処理)を行い降伏応力上昇量( $\Delta YS$ )を測定した。

##### (2) 時効速度の温度依存性

供試材に、38°Cから200°Cの間の温度(9水準)で、19 s ( $10^{-0.5}$  min)から10週間( $10^5$  min)の時効処理を行った(温度と時間の組み合わせは、結果を見ながら必要に応じて行った)。結果を、降伏応力上昇量( $\Delta YS$ )が5 kg/mm<sup>2</sup>となる時間、およびこれに対応する、降伏点伸び(YP-EI)が2%となる時間で整理し、アレニウスプロットにより活性化エネルギーを求めた。

ここで $\Delta YS=5$  kg/mm<sup>2</sup>を選んだ理由は、

(i) 試料が実験室熱処理材のための降伏応力のばらつきが大きく、2~3 kg/mm<sup>2</sup>に及ぶことと、

(ii) 試料によつては(とくにsol N型試料)YSが7~8 kg/mm<sup>2</sup>前後で飽和し始める場合があることから、時効時間を決定するには、これらの影響を受けない中間の値とする必要があるからである。

##### (3) 時効-調質圧延反復実験

この実験は、時効と調質圧延を交互に繰り返した場合の、降伏応力および固溶C、N量の変化を調べることを目的としている。そこで必要数の試験片を用意し、全部を同一の機会に調質圧延または時効処理を行い、各処理ごとに試験片を取り出し、引張試験および内部摩擦測定を行った。

実験は、供試材(調質圧延まま)に対し次の二通りを行った。(Table 5に示す。)

(a) 170°C×20 minの時効処理(BH処理)を施し、さらに伸張率1%の調質圧延(2回目)とBH処

Table 4. Heat cycle and the second phase volume fraction  $f_2$

Sample	Heat cycle			$f_2$ (%)
	Annealing	Quenching	Tempering	
C1	700°C×2 h. FC	700°C×1 min WQ	250°C×1 min AC	0
C2		800°C×1 min WQ	250°C×1 min AC	11
N1		700°C×1 min WQ	300°C×1 min AC	0
N2		750°C×1 min WQ	300°C×1 min AC	9

Table 5. Consecutive cycles of temper-rolling (TR) and subsequent aging (or BH treatment, BH : 170°C×20 min)

a.	TR <sub>1</sub> —BH <sub>1</sub> —TR <sub>2</sub> —BH <sub>2</sub> —TR <sub>3</sub> —BH <sub>3</sub>
b.	{ TR <sub>1</sub> —200°C×1 h—TR <sub>2</sub> —BH <sub>2</sub> TR <sub>1</sub> —250°C×1 h—TR <sub>2</sub> —BH <sub>2</sub>

理 (2 回目), 同様に 3 回目まで繰り返す。

(b) 上記(a)の最初 (1 回目) の BH 処理のみを, 200°C および 250°C×1 h の時効処理に代え, 以後(a)と同じ処理を行う (3 回目は省略した)。

3.2 実験結果と検討

3.2.1 実験結果

(1) 固溶C量とBH性の関係

固溶C量 (内部摩擦測定より求めた値) とBH性の関係を Fig. 5 に示す。BH性は, 固溶C量の少ない領域では固溶C量に大きく依存するが, 同 30 ppm 以上では飽和する傾向が見られた。これより, BH性を高くする ( $\Delta YS=7\sim 8\text{ kg/mm}^2$ ) には, 焼もどし+調質圧延後の固溶C量が 20 ppm 前後以上必要であり, 5 ppm 程度では全く不足である。

(2) 時効速度の温度依存性

結果を, 時効温度と時効時間で整理しアレニウスプロットを行つたものを Figs. 6, 7 に示す。sol C型試料の低温側を除き, すべて直線上に並んでいる。

アレニウスプロットの勾配より活性化エネルギーを求めると図中に記入したように, 26~30 kcal/mol となる。これは通常の時効について報告されている 20 kcal/mol 前後の値<sup>2)3)</sup>とは明らかになつて異なつている。

(3) 時効-調質圧延反復実験

調質圧延とBH処理の反復実験の結果を Fig. 8 に示す。最初のBH処理 ((i)BH) により降伏応力が上昇し, その間に固溶C, N量は大幅に減少した。その後2

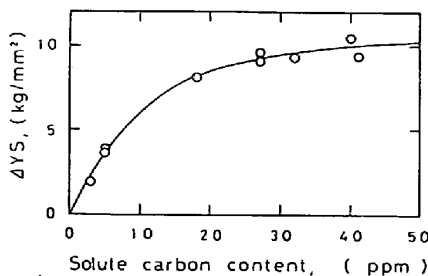


Fig. 5. Relationship between BH property ( $\Delta YS$  after the aging at 170°C for 20 min) and solute carbon content measured with internal friction method. Heat cycle of samples : 750°C WQ-250 to 400°C×1 to 10 min AC.

回目の調質圧延により, 降伏点は消去され, 降伏応力も最初の調質圧延のままの値の近くまでもどつた (正確には, 2 回目の調質圧延による加工硬化の分だけは上昇している)。この間の固溶C, N量の変化はほとんどなかつ

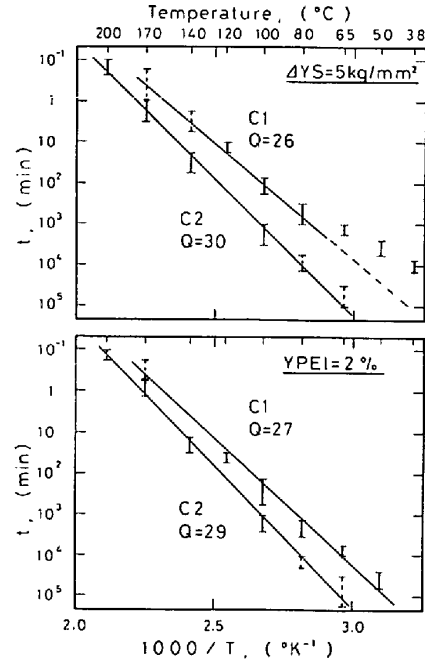


Fig. 6. Arrhenius plot of aging temperature vs. aging time corresponding to  $\Delta YS=5\text{ kg/mm}^2$  or  $YPEI=2\%$ , obtained from sol. C type samples (Table 4, C1 and C2).

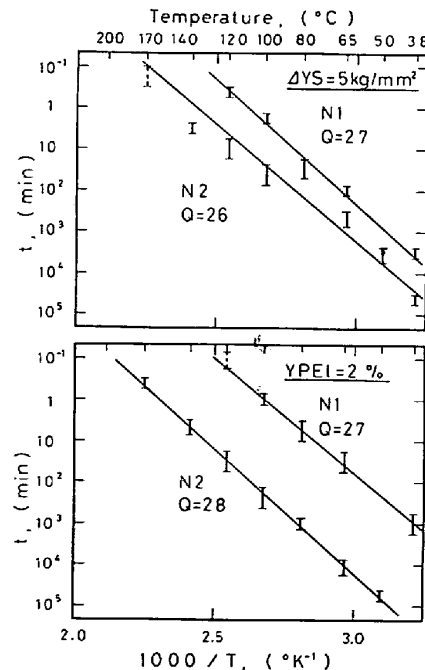


Fig. 7. Arrhenius plot of aging temperature vs. aging time corresponding to  $\Delta YS=5\text{ kg/mm}^2$  or  $YPEI=2\%$ , obtained from sol. N type samples (Table 4, N1 and N2).

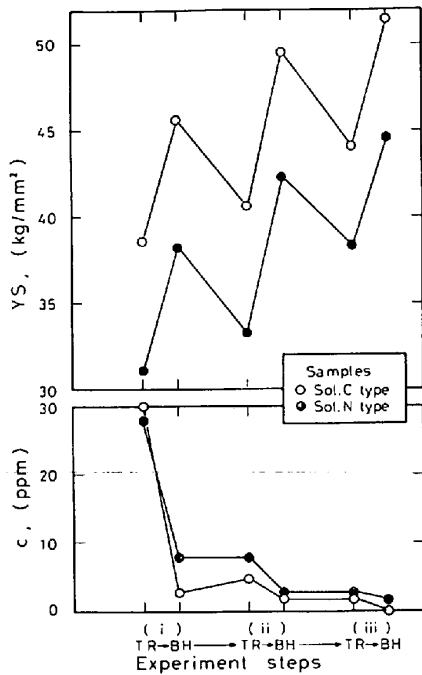


Fig. 8. Change in the yield stress (YS) and the amount of interstitials (c) with consecutive cycles of temper-rolling (TR) and subsequent aging (BH, 170°C×20 min) obtained from samples C2 and N2 in Table 4.

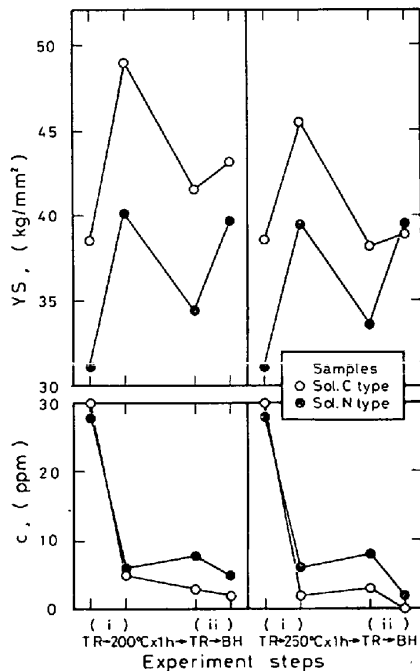


Fig. 9. Effect of accelerated aging treatment on the change in the yield stress (YS) and the amount of interstitials (c) with consecutive cycles of temper-rolling (TR) and subsequent aging (BH, 170°C×20 min) obtained from the samples C2 and N2 in Table 4.

た. 次に, 2回目のBH処理を行うと, 再び最初と同程度の降伏応力上昇が得られた. この図の固溶C, N量の変化(減少)は, わずか2~3 ppmに止まった. 3回目の調質圧延-BH処理の繰り返しにおいても2回目と同様の結果が繰り返された.

次に, 1回目の時効処理をBH処理より高温長時間(200~250°C×1h)にかえた場合(3.1.3(3)の(b))の実験結果をFig. 9に示す. 最初(1回目)の時効処理により降伏応力が増加し, 2回目の調質圧延で降伏点が消去されることは, 前記の実験(調質圧延とBH処理の繰り返し)と同様であるが, 2回目の時効処理(BH処理)による降伏応力上昇量はsol C型試料とsol N型試料で大きく異なり, 前者では2 kg/mm²以下に低下しているのに対し, 後者では6 kg/mm²程度残っていた.

### 3.2.2 実験結果の検討

#### (1) 固溶C量とBH性

焼もどしにより固溶C量を調整した場合, 高いBH性( $\Delta$ YS)を示すために必要な固溶C量は20 ppm前後であり, 5 ppm程度では全く不足であった(3.2.1, (1)). 一方, 時効処理(BH処理)と調質圧延の反復実験の場合は, わずか数ppmで高いBH性を示していた(3.2.1(3)). この両者の場合, C原子の状態は, 前者では焼もどしにより析出したC原子と固溶C原子に, 後者ではその固溶原子の大部分が時効により固溶状態ではない状態になっている. ここで固溶状態といっているのは, 内部摩擦のスネークピークで測定可能な状態を指しており, したがって, たとえ析出物を構成していない原子でも, 格子欠陥等に捕捉されている場合は除かれている. 時効処理と調質圧延の繰り返しにおいて, 2回目以降の時効処理(BH処理)で, 1回目と同様の高いBH性を示したことは, これらの固溶状態にないC原子がBH性に関与していることを示している.

固溶N量とBH性の関係についても, 上記のC原子の場合と同様に推定され, また後述(4.5節)のように, N原子は第2相により時効効果が抑制されやすいことから, C原子で高いBH性を示し得ない数ppmの固溶量では, N原子が高いBH性を示すことは不可能と考えられる.

#### (2) 活性化エネルギー

時効速度の温度依存性の実験結果で, 降伏応力の上昇量で見た場合, sol C型試料の時効時間が低温(65°C以下)で短時間側にずれているが, これは焼入時効の影響として次のように考えられる. 焼入時効の場合, 硬度の時効時間に対する変化はピークを有し, そのピークにおける硬度値は低温側ほど大きい<sup>4)</sup>. したがって, 同一強

度に到達する時間が短時間側にずれたのは、この焼入時効の影響が現れたためであろう。

そこで、このような強度上昇の影響を大きく受ける降伏応力の代わりに、降伏点伸びの結果を見るとほぼ直線上に並んでおり、活性化エネルギーの値はやはり通常の数よりは明らかに大きいといえることができる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 第 2 相による時効効果抑制機構

二相組織を有する材料の変形においては、フェライトとマルテンサイトのように、母相と第 2 相の強度比が大きい場合、硬質相 (第 2 相) の歪みは軟質相 (母相) に比べてはるかに小さいことが知られている<sup>6)</sup>。このため軟質相の歪みは硬質相近傍では小さく他の部分では材料の平均歪みより大きくなり、第 2 相が無い場合に比べて歪みの大きさの分布の幅が大きくなる。この歪み分布を考慮に入れて二相組織を有する材料の応力-歪み関係を一般化して表すと次式のようになる。

$$\bar{\sigma}(\bar{\epsilon}) = f_1 \bar{\sigma}_1(\bar{\epsilon}_1) + f_2 \bar{\sigma}_2(\bar{\epsilon}_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$\bar{\sigma}(\bar{\epsilon}) = f_1 \int \sigma_1(\epsilon) \phi_1(\bar{\epsilon}_1, \epsilon) d\epsilon + f_2 \int \sigma_2(\epsilon) \phi_2(\bar{\epsilon}_2, \epsilon) d\epsilon \dots\dots\dots (2)$$

- $\bar{\sigma}(\bar{\epsilon})$  : 試料全体の応力-歪み関係
- $f_1, f_2$  : 母相, 第 2 相の体積率 ( $f_1 + f_2 = 1$ )
- $\bar{\epsilon}_1, \bar{\epsilon}_2$  : 母相, 第 2 相の平均歪み ( $f_1 \bar{\epsilon}_1 + f_2 \bar{\epsilon}_2 = \bar{\epsilon}$ )
- $\bar{\sigma}_1(\bar{\epsilon}_1), \bar{\sigma}_2(\bar{\epsilon}_2)$  : 母相, 第 2 相の各平均歪みで表した応力-歪み関係
- $\sigma_1(\epsilon), \sigma_2(\epsilon)$  : 母相, 第 2 相の応力-歪み関係
- $\phi_1(\bar{\epsilon}_1, \epsilon), \phi_2(\bar{\epsilon}_2, \epsilon)$  : 母相, 第 2 相の各平均歪みにおける歪み分布関数

これらの式で添字 1 をフェライト相, 添字 2 を第 2 相として、室温時効後の降伏点が消去される過程を応力-歪み曲線により模式的に表すと Fig. 10 のようになる。

- (i) 室温時効後：フェライト相は降伏点伸びを示すが、第 2 相は調圧ままとほとんど変わらない。
- (ii) 歪み分布：第 2 相の存在によりフェライト相内の歪み分布  $\phi_1$  の幅は広がるが、第 2 相は歪み自体が小さいので歪み分布  $\phi_2$  の幅は狭い。
- (iii) 各相についての平均応力：各相の応力-歪み関係  $\sigma_1(\epsilon_1), \sigma_2(\epsilon_2)$  は歪み分布  $\phi_1, \phi_2$  を重み関数として積分される。降伏点伸びを示していた  $\sigma_1$  は  $\phi_1$  により平滑化され、鋭い上降伏点を示さなくなる ( $\bar{\sigma}_1$ )。第 2 相は歪み分布  $\phi_2$  が狭いので積分後 ( $\bar{\sigma}_2$ ) もあまり変わらない。
- (iv) 両相の合成：混合則 (式(1)) により両相の応

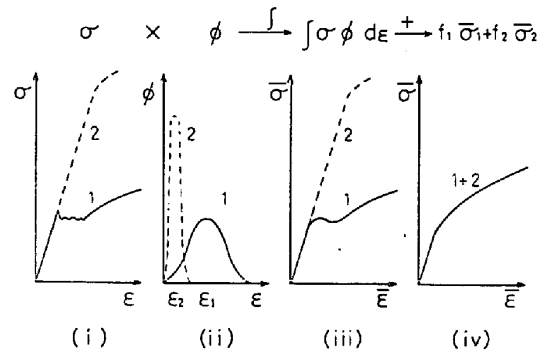


Fig. 10. Schematic illustration of stress-strain curves ( $\sigma$ ) and strain distribution functions ( $\phi$ ) for the understanding of the mechanism of the elimination of YPEL. (ferrite phase, solid line 1; second phase, broken line 2).

力-歪み関係  $\bar{\sigma}_1(\bar{\epsilon}_1), \bar{\sigma}_2(\bar{\epsilon}_2)$  を合成する。第 2 相の歪みは小さく変形初期にあるため、加工硬化率すなわち  $\bar{\sigma}_2$  の増加率が大きい。このため  $\bar{\sigma}_1$  に残っている降伏点伸びは現れにくくなる。

以上の考察によれば、最終的な応力-歪み関係は、各相の応力-歪み関係、歪み分布および体積率により決まる。まず応力-歪み関係については、第 2 相では時効後もあまり変わらずまた単純な形であるから形についてはほぼ同一となり強度を指定すれば全体の形が決まる。一方母相では固溶 C, N 原子と時効条件が一定であれば、概略の形が同じとなる。次に歪み分布については、第 2 相では幅が狭いので応力-歪み関係に影響を与えず、母相では第 2 相の体積率が增大すれば母相中の歪みの不均一が増大するというように第 2 相体積率に依存している。

このように、最終的な応力-歪み関係  $\bar{\sigma}(\bar{\epsilon})$  は主として第 2 相の体積率と強度に依存すると考えることができる。

##### 4.2 第 2 相の体積率と強度による実験結果の整理

二相組織鋼の応力への第 2 相の寄与の割合を式(1)により考えると次のようになる ( $S_2$  で表す)。

$$S_2 = f_2 \bar{\sigma}(\bar{\epsilon}_2) / \{f_1 \bar{\sigma}_1(\bar{\epsilon}_1) + f_2 \bar{\sigma}_2(\bar{\epsilon}_2)\} \dots\dots\dots (3)$$

$$= 1 / [ (f_1/f_2) \cdot \{\bar{\sigma}_1(\bar{\epsilon}_1)/\bar{\sigma}_2(\bar{\epsilon}_2)\} + 1 ] \dots\dots\dots (4)$$

このように試料全体の応力への第 2 相の寄与の割合  $S_2$  は母相と第 2 相の体積率の比 ( $f_1/f_2$ ) と応力の比 ( $\bar{\sigma}_1/\bar{\sigma}_2$ ) で表すことができる。ここで応力の比は歪みとともに刻々変化する値であるが、降伏点近傍を問題とする場合は、両者の降伏応力の比で代用することにより大略の目安をつけることができる。実際には簡単のため、硬度の比で近似することにする。

マルテンサイトの硬度は、C 濃度と焼もどし条件に依



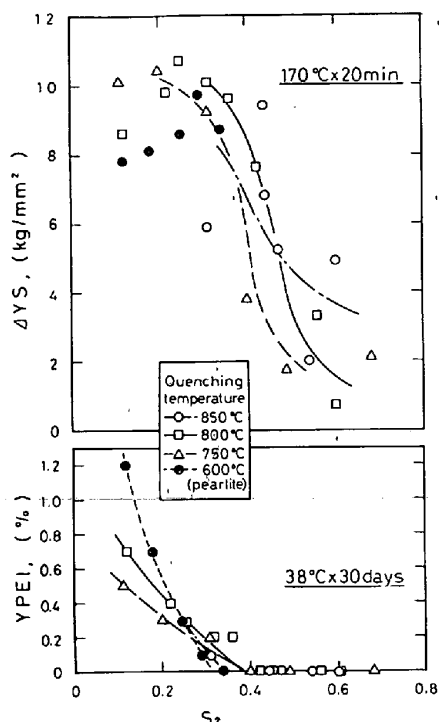


Fig. 11. Rearrangement of Fig. 2 in terms of  $S_2$  instead of  $f_2$ .

存するので、Fe-C系平衡状態図よりC濃度を求めれば硬度を推定することができる。焼入温度850, 800および750°Cに対する第2相のC濃度は、それぞれ0.13, 0.3および0.6%となる。これに対応する硬度は<sup>6)</sup>、焼入ままでそれぞれ約450, 650および900(Hv)である。300°C×1minの焼もどし後の硬度は多少低下するが、比率はほぼこのままと考えると、450:650:900≈1:1.5:2となる。強度の比率も大略この値となる。

マルテンサイトとフェライトの降伏応力の比はFig. 4では約3.5であり、このマルテンサイト試料のC濃度(0.19%)は830°C焼入れの場合の第2相のC濃度にほぼ等しくなる。これらを参考にして、降伏応力の比を焼入温度850, 800および750°Cに対してそれぞれ3, 4.5および6とした。なお第2相がパーライトの試料については、パーライトの強度をマルテンサイトより小さいが、フェライトの2倍以上大きい値として、2.5を選んだ。

以上により第2相の寄与の割合 $S_2$ を計算し、それを第2相体積率の代わりに用いて、Fig. 2を描き直した結果をFig. 11に示す。焼入温度による差異が大幅に縮まっており、第2相の影響が第2相の体積率と強度により整理できることがわかる。

#### 4.3 時効機構

時効-調質圧延反復実験(Fig. 8)において、固溶状態にないC原子が時効を起こすことが示された(3.2.2.

(1))。そのような原子としては、それ以前の時効処理ですでに転位を固着している原子が考えられる。

調質圧延の前後で固溶C, N量の変化がほとんどないこと(Fig. 8)から、これらの原子は調質圧延後も転位を固着しており、逆の見方をすれば、転位に捕捉(trap)されていると考えられる。したがって2回目以降の時効処理(170°C×20min: BH処理)においては、このような転位に捕捉されたC, N原子が、調質圧延により新たに導入された可動転位の近傍に再配列し固着する過程が考えられる。

このような状態下にあるC, N原子の再配列は、転位との相互作用の下での拡散を必要とし、時効機構上、この点が、通常の歪み時効と異なると考えられる。

#### 4.4 時効機構と活性化エネルギー

転位との相互作用がある場合のC, N原子の拡散の活性化エネルギー(C, N原子の転位からの離脱過程に対応)は、内部摩擦におけるKösterピーク<sup>8)9)</sup>あるいは温間疲労試験等で見られる動的歪み時効<sup>10)</sup>について、30~35 kcal/mol となることが知られている。

実験(3.2.1(2))で得られた値は、通常のマトリックス中での拡散に対する値18~20 kcal/molとは明らかに異なり、26~30 kcal/molであった。この値はむしろ転位との相互作用がある場合の値に近い。したがってこの実験の場合も、時効機構に転位との相互作用が関与している可能性が強い。

なお、RASHIDら<sup>11)</sup>は、TiまたはVを添加した鋼の時効試験結果より、時効の活性化エネルギーとして34.5 kcal/molの値を得ており、その理由として上記添加元素の固溶体または析出物との相互作用をあげているが、今回の実験ではそのような添加元素は用いていないので、その相互作用は考えられない。

#### 4.5 転位固着力の差異

フェライト単相試料においては、時効処理によりコットレル雰囲気形成されると時効効果(降伏点伸び等)が現れる。これはC, N原子に共通である。

一方、二相材においては、第2相による時効効果の抑制(第2章)があるため、時効効果が現れるのは更に時効が進んだ段階になつてからであると考えられる。この考え方により今回の実験結果で、第2相により時効効果の抑制を受けやすいのは、室温時効では固溶C型試料、BH処理(170°C)では固溶N型試料であつたこと(2.2.2)を説明すると次のようになる。

まず、室温時効の場合は時効速度の差(Fig. 6,7で、N2はC2の約100倍)により、固溶C型試料はまだ第2相による時効効果の抑制に抗し得るまで時効が進んで

いない。

次に、BH 処理温度 (170°C) においては、両試料とも時効は十分進んでいるが、C 原子が析出物的形態になるのに対し、N 原子は析出物的形態にはならないと考えられ、したがって転位固着力が前者で強く後者では弱くなると考えられる。

#### 4.6 二相組織鋼の時効性の全体像

以上の考察結果より、二相組織鋼の時効性を通常のフェライト単相鋼と比較しつつまとめると次のようになる。

BH 性を有し室温で遅時効である二相組織鋼では、

- 1) 固溶 C, N 量が多い。
- 2) 第 2 相の存在により、時効効果が抑制される。
- 3) したがって、時効効果が現れるのは、時効がかなり進んでからになる。
- 4) そこでは、時効の活性化エネルギーが大きくなり、時効温度依存性が大きくなる。
- 5) 室温時効と BH 処理の時効の進行程度の差異が大きい。(38°C×30 d は等価時間<sup>12)</sup>にして 170°C×20 min の約 0.01 倍以下となる。単相鋼では約 0.2 倍程度)

以上より、第 2 相体積率等が適切であれば、室温で遅時効で、BH 性を示すことが可能となると考えられる。

### 5. 結 論

フェライトとマルテンサイトまたはパーライトより成る二相組織鋼の時効性について、第 2 相の影響と母相中 C, N 原子の影響を調べた。その結果この種の鋼の時効性の特徴が以下のようにほぼ全面的に解明された。

(1) 第 2 相はその体積率と強度に応じて時効効果を抑制する。その抑制の程度は、材料全体の变形応力に対する第 2 相の变形応力の寄与の割合に依存する。

(2) この時効効果の抑制により、時効効果が現れるのは時効がかなり進んだ段階からである。この段階における時効の活性化エネルギーは 26~30 kcal/mol である。

(3) BH 処理 (170°C×20 min の時効処理) と調質圧延の繰り返しにより降伏点は出沒を繰り返す。この場合、固溶 C, N 量は 1 回目の BH 処理で激減し、それ以降の変化は小さい。

(4) 時効処理と調質圧延を繰り返した場合、高温長時間の時効により、以後の BH 処理による降伏応力上昇は、固溶 C 型試料の場合は小さくなり、固溶 N 型試料の場合はあまり変わらない。

(5) 以上の結果より、水焼入連続焼なまし法により製造された高張力冷延鋼板が、BH 性を有しかつ室温で遅時効である理由は、前者 (BH 処理) の場合は時効がかなり進んだ段階であるため第 2 相の影響をあまり受けないのに対し、後者 (室温時効) の場合は時効がそれほど進んでいないため第 2 相の影響を大きく受けるということと説明できる。

### 文 献

- 1) K. ARAKI, S. FUKUNAKA, and K. UCHIDA: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 701
- 2) A. H. COTTRELL and G. M. LEAK: JISI, 172 (1952), p. 301
- 3) S. HARPER: Phys. Rev., 83 (1951), p. 709
- 4) E. S. DAVENPORT and E. C. BAIN: Trans. ASM, 23 (1935), p. 1047
- 5) 友田 陽, 黒木剛司郎, 田村今男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 107
- 6) M. COHEN: Phase Transformation in Solids, (1951), p. 590
- 7) A. H. COTTRELL and B. A. BILBY: Proc. Phys. Soc., 62 I-A (1949), p. 49
- 8) W. KÖSTER and G. KAMPSCHULTE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 809
- 9) M. INO. and T. SUGENO: Acta Met., 15 (1967), p. 1197
- 10) P. G. FORREST: Proc. Roy. Soc., A-242 (1957), p. 223
- 11) M. S. RASHID: Met. Trans., 7A (1976), p. 497
- 12) B. B. HUNDY: JISI, 178 (1954), p. 34