

# 焼付硬化性におよぼす結晶粒度と 固溶体型強化元素の影響

花井 諭\*・竹本長靖\*<sup>2</sup>・徳永良邦\*<sup>3</sup>・水山弥一郎\*<sup>3</sup>

## Effects of Grain Size and Solid-solution Strengthening Elements on the Bake-hardenability of Low Carbon Aluminum-killed Steel

Satoshi HANAI, Nagayasu TAKEMOTO, Yoshikuni TOKUNAGA,  
and Yaichiro MIZUYAMA

### Synopsis:

Effect of metallurgical factors on the bake hardenability (BH) of low carbon Al-killed steel is studied. The yield stress change due to baking ( $\Delta YS$ ) is determined by grain size and dissolved (C+N) content. On the other hand, the ultimate tensile stress change due to baking ( $\Delta TS$ ) depends mostly on the dissolved (C+N) content. The locking mechanism of dislocation is discussed in relation to grain size dependence of these properties. The influence of alloying elements (Mn, Si, and P) on BH through their metallurgical factors is also studied. Mn decreases  $\Delta YS$  through the reduction of dissolved C content. Si gives rise to the increase of dissolved C content and grain refining up to 0.5% Si content. Over 0.5% Si content, the grain becomes coarser in turn. Consequently,  $\Delta YS$  increases up to 0.5% Si content and levels off after that. Though the addition of 0.06% P does not affect the dissolved (C+N) content, it gives rise to a little increase of  $\Delta YS$  through grain refining. Larger grain size dependence of  $\Delta YS$  is observed at  $\sim 5$  ppm of dissolved (C+N) content for 0.06% P containing steel.

### 1. 緒 言

自動車の剛性向上や軽量化を目的として高強度鋼板を使用する気運が高まっている。しかし、鋼板の高強度化は必然的にプレス成形を難しくする方向であることは、鋼板の軟質化がプレス成形用鋼板の歴史であつたことを考えれば明らかである。この問題の解決は、基本的には部品の設計形状の改善、プレス技術の向上で解決すべきであるが、材料面からは焼付硬化性鋼板 (BH 鋼板) の使用も一つの対策である。焼付硬化性 (Bake Hardenability, BH) とは、鋼板を所定の形状に成形した後塗装を施して、塗料の焼付処理を約 170~200°C で約 20 min 行う時に鋼板が硬化する<sup>1)2)</sup> 性質をいう。この鋼板の利点は、比較的軟質の鋼板を使用し、容易にプレス成形を行うことができる一方、自動車として使用する時には一段階高強度の鋼板を使用した場合と同等の性能を発揮する点にある。その具体的な効果としては、つぎの2点が考えられる。; i) パネルの耐デント性が向上する<sup>3)</sup>。デント深さは  $\sigma_y t^{2.0-2.5}$  ( $\sigma_y$ : 降伏点,  $t$ : 板厚) に比例す

る<sup>4)5)</sup> ので焼付処理によつて降伏点が上昇することが必要である。ii) 衝撃エネルギー吸収能が向上する可能性がある。一般に鋼板の吸収エネルギーは  $\sigma_B t^2$  ( $\sigma_B$ : 引張強さ,  $t$ : 板厚) に比例する<sup>6)</sup> といわれる。引張強さが焼付処理により向上すれば吸収エネルギーの向上が期待されるが、この点については今後の研究に待つところが大きい。

焼付硬化性は冶金的には一種の高温歪み時効と考えられる。すなわち、プレス成形時に導入された転位に固溶している炭素や窒素が拡散、集積して固着することによつて起こると考えられる<sup>7)</sup>。歪み時効、特に低温歪み時効については、すでに半世紀も前から数多くの報告がなされており、そのレビューも、かなりの数にのぼる<sup>8)9)10)11)</sup>。これらの研究の実験方法は、固溶炭素量を変えた試料について、予歪み後一定温度たとえば 60°C での保持時間を変えて機械的性質の時間的変化を調べている例が多い<sup>12)13)</sup>。それに対して焼付硬化性の研究は、特定の歪み時効条件下 (焼付処理条件として一般には 170°C × 20 min で試験されているものが多い。) における材料学

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 10 月 13 日受付 (Received Oct. 13, 1981)

\* 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 工博 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

動の解明なので、実験条件には大きなへだたりがあるが、歪み時効における知見は役立つことになる。従来、焼付硬化性そのものについて、冶金学的因子を調べた報告は、固溶炭素量の影響<sup>14)</sup>、固溶体強化元素 (Mn, Si, P) 添加の影響<sup>15)</sup>などがあるが、総括的に調査した報告は見当たらない。

本研究は、焼付硬化性におよぼす冶金的要因は結晶粒度と固溶炭素、固溶窒素であることを明らかにして、その硬化機構を考察した。さらに、固溶体強化元素 (Mn, Si, P) の添加が上記の冶金的要因を通じて、どのように焼付硬化性に影響するかを明らかにした。

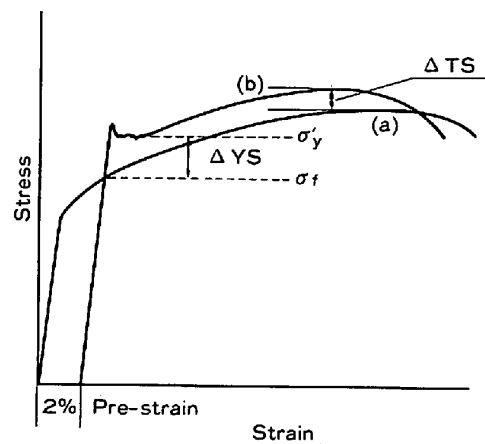
## 2. 実験方法

供試材は、低炭素 Al キルド鋼を主として用いて、一部 B 添加した Al キルド鋼も使用した。それらの代表成分を Table 1 に示す。Al キルド鋼では炭素含有量 0.04% のものを一般に使用した。それらを熱延、冷延の工程で 0.8 mm 厚の冷延鋼板に圧延した。結晶粒度の調整は、加熱速度と焼鈍温度、焼鈍時間を変えて行つた。一般的には、焼鈍加熱速度をあげると細粒化する傾向になる。Al キルド鋼の場合には、焼鈍加熱速度を遅くして結晶粒が大きくなったものは延伸粒になる。B 添加 Al キルド鋼は結晶粒の大きさによらず等軸粒なので、焼付硬化性などへの延伸粒形の影響をチェックする意味で調べた。しかし、粒形による違いはないことを確認したので、ほとんどのデータは Al キルド鋼で求めた。また、固溶炭素量 ( $\underline{C}$ )、固溶窒素量 ( $\underline{N}$ ) (以下  $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$  を使う) は  $A_1$  点近傍からの冷却速度を変えて、さまざまな水準の値に制御した試料を作成した。C が 0.015% の Al キルド鋼は、箱焼鈍をして冷却した場合 (冷却速度は約 30 °C/h) 約 5 ppm の  $\underline{C}$  が残るので、その近辺のデータを求めるのに使用した。このようにして、結晶粒度と ( $\underline{C} + \underline{N}$ ) を調整した試料は、一部内部摩擦測定用試料を切り出してから、1% のスキンプスを圧延方向にかけて焼付硬化性の測定に供した。

焼付硬化量の測定法は Fig. 1 において、一般に外板パネルの変形量に相当する 2% の予歪みを圧延方向に与えた鋼板を塗装焼付時の焼付処理に相当する 170°C × 20 min の熱処理を与えてから、予歪みと同じ方向に引張つて評価した。焼付処理による降伏点の上昇量 ( $\Delta YS$ )

Table 1. Chemical compositions of the steels.

Specimen	(wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B
A1	0.041	0.021	0.24	0.009	0.011	0.055	0.0049	
A2	0.015	0.012	0.23	0.010	0.011	0.056	0.0048	
B1	0.027	0.006	0.12	0.010	0.005	0.022	0.0055	0.0030



Curve (a) : Strained after tempered. Curve (b) : Restrained after 2% strain and baking treatment.

Fig. 1. Schematic stress-strain curve showing the evaluation method of bake hardenability.

を一般に焼付硬化量と呼んでいる。また、ここでは前章で述べたような観点から、焼付処理による引張強さの上昇量 ( $\Delta TS$ ) も測定して焼付硬化性の機構の考察に役立てた。

$\underline{C}$  および  $\underline{N}$  の測定について述べる。焼鈍ままの鋼板 (約 0.8 mm 厚) から幅 1.5 mm, 長さ 150 mm の試料を調整し、逆づりねじり振動内部摩擦測定装置を用い、約 1 Hz の周波数で振動させ、真空中で温度 -30~120 °C の範囲を 1°C/min で上昇させながら振動波形を 70~100 点採取した。各点で振動波形をフーリエ変換して妨害成分を除去し、内部摩擦の値 ( $Q^{-1}$ ) を測定し、炭素と窒素のピーク高さの分離計算を最小二乗法で求めた。 $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$  は、 $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$  (wt%) =  $0.0043 \times T_S \times Q^{-1}_{max}$ <sup>16)</sup> で計算した。

結晶粒度は JIS G 0552「鋼のフェライト結晶粒度試験方法」の切断法にしたがつて、倍率 400 倍の顕微鏡で、直交する二つの線分の長さ 100 mm × 6 本について測定し、3 視野の平均個数から結晶粒の粒径を求めた。なお、延伸粒については、直交する二つの線分を長径と短径の方向に合致させて平均した。

## 3. 実験結果

### 3.1 $\Delta YS$ , $\Delta TS$ と結晶粒度, ( $\underline{C} + \underline{N}$ ) の関係

Fig. 2 は 700°C の加熱温度からの冷却速度と  $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$  の関係を示す。Al キルド鋼でも、高温では  $A_{1N}$  が分離した  $\underline{N}$  が存在しており、冷却速度が速くなるにつれて、試料中には  $\underline{C}$  と  $\underline{N}$  が残るようになる。したがって、実験データは、( $\underline{C} + \underline{N}$ ) を指標にして整理したが、( $\underline{C} + \underline{N}$ )  $\geq$  15 ppm の試料では  $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$  の両方が存在しており、( $\underline{C} + \underline{N}$ )  $\leq$  15 ppm では、ほとんど  $\underline{C}$  のみが存在していると考えてよい。

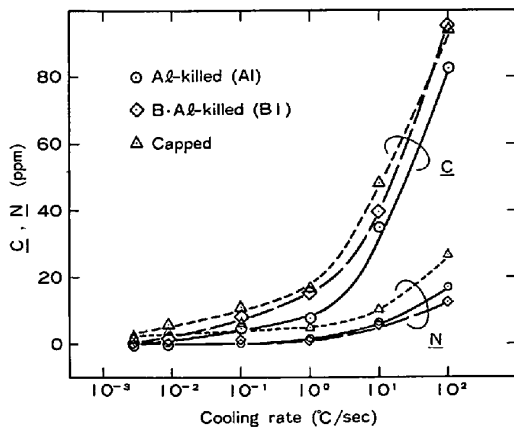


Fig. 2. Effect of cooling rate after annealing at 700°C on dissolved C and N contents.

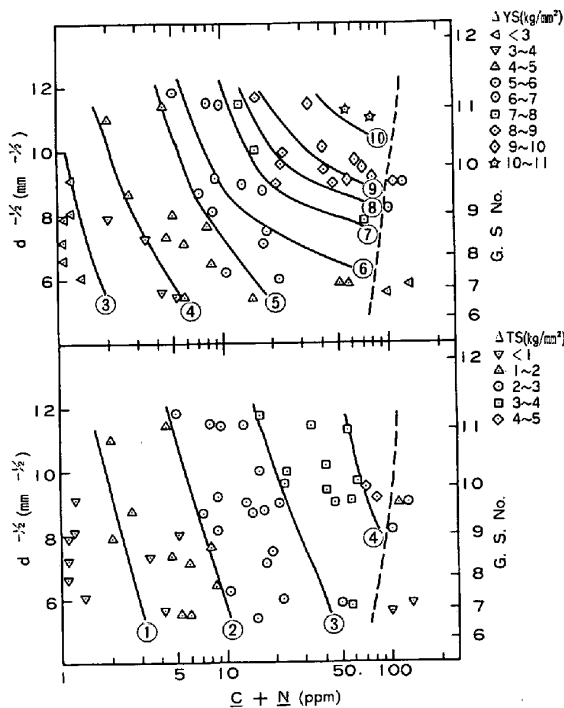


Fig. 3. Effect of grain size and dissolved (C+N) content on  $\Delta YS$  and  $\Delta TS$  of low carbon Al-killed steel.

$\Delta YS$  と  $\Delta TS$  を測定して、結晶粒度と  $\log(C+N)$  について整理すると Fig. 3 のようになる。 $(C+N)$  が 80ppm を越えるようになると、予歪み時の流動応力、引張強さが著しく上昇するために  $\Delta YS$ ,  $\Delta TS$  は急に小さくなる。 $\Delta YS$  は  $(C+N)$  の大きな領域で結晶粒度による依存性が大きいように見える。それをもつとわかりやすく示すために、粒径 (mm) の平方根の逆数が 6 と 11 のデータについて、 $(C+N)$  に対して  $\Delta YS$  を示すと Fig. 4 のようになる。 $\Delta YS$  は  $(C+N)$  の小さい領域では  $(C+N)$  に比例して上昇するが、ある点から  $(C+N)$  が増えても一定値になる。これは、従来から得られてい

るデータ<sup>14)</sup>と同様な結果であるが、その飽和を始める  $(C+N)$  の値および  $\Delta YS$  の飽和値は結晶粒度によって異なり、結晶粒の小さい方が  $\Delta YS$  は大きな値に到達することがわかった。一般に得られる細粒は、粒度番号で 11 くらいなので  $\Delta YS$  の最大値は Fig. 3 から約 10 kg/mm<sup>2</sup> といえる。

一方、 $\Delta TS$  は Fig. 3 に示すとおり、 $(C+N)$  によって決まる傾向にあり、 $(C+N)$  の増加とともに増える傾向になる。

$\Delta YS$  について、 $(C+N) < 25$  ppm の領域で Fig. 3 の横軸を  $\log(C+N)$  から  $(C+N)$  に変えて示すと Fig. 5 のようになる。

Fig. 6 には  $(C+N)$  の水準が、5 ppm, 10 ppm, 20 ppm における焼付処理後の下降伏応力  $\sigma'_y$ , 2% 予歪みにおける流動応力  $\sigma_f 2\%$ , および  $\Delta YS$  を結晶粒の大きさ  $d^{-1/2}$  に対して示した。 $\sigma'_y = \sigma'_i + k'_y d^{-1/2}$ ,  $\sigma_f 2\% = \sigma_i + k_f d^{-1/2}$ ,  $\Delta YS = \sigma_1 + k_1 d^{-1/2}$  と表したときの  $k'_y$ ,  $k_1$ ,  $k_f$  の値を Table 2 にまとめて示した。

### 3.2 固溶体強化型合金元素添加の影響

外板パネル用の焼付硬化性鋼板として、Table 1 の A2 に示すような  $C \leq 0.02\%$  の Al キルド鋼を箱焼鈍したものが用いられる<sup>17)</sup>。この場合、 $C$  は 5 ppm 前後

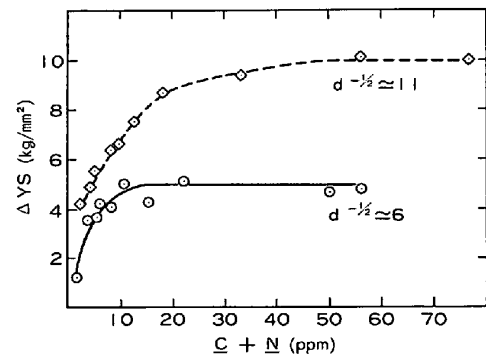


Fig. 4. Effect of dissolved (C+N) content on  $\Delta YS$ .

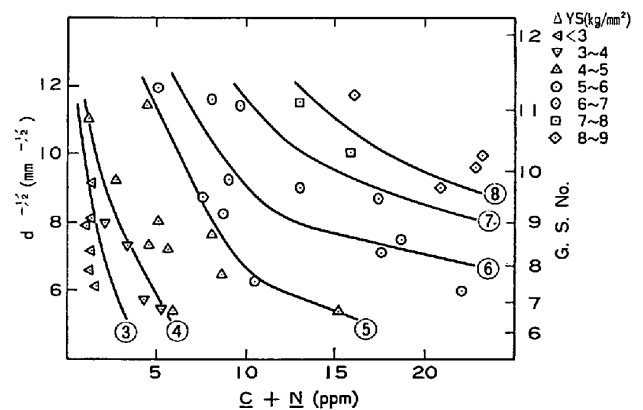


Fig. 5. Effect of grain size and dissolved (C+N) content on  $\Delta YS$  of low carbon Al-killed steel.

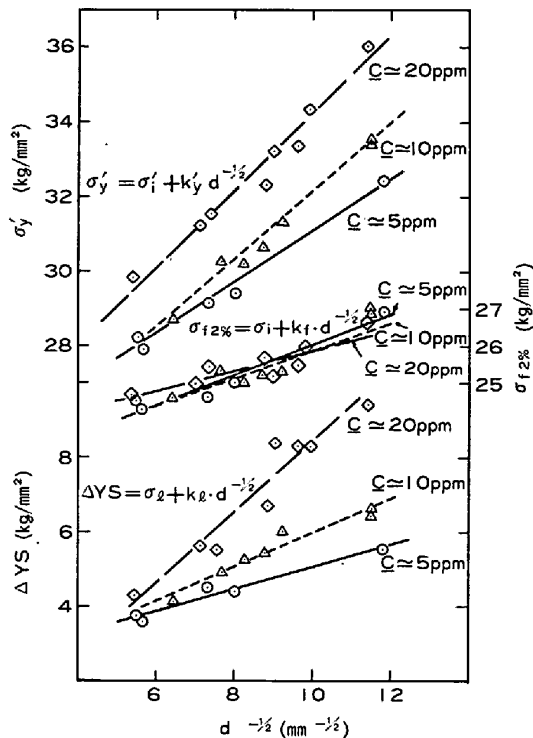


Fig. 6. Effect of dissolved carbon content on the variation of  $\sigma'_y$ ,  $\sigma_{f2\%}$  and  $\Delta YS$  with  $d^{-1/2}$ . ("d" is a grain diameter.)

Table 2. Effect of (C + N) content on the grain size dependence of  $\sigma'_y$ ,  $\sigma_{f2\%}$  and  $\Delta YS$ .

C + N (ppm)	$\sigma'_y$	$\sigma_{f2\%}$	$\Delta YS$
	$k'_y$ (kg·mm <sup>-3/2</sup> )	$k'_f$ (kg·mm <sup>-3/2</sup> )	$k_1$ (kg·mm <sup>-3/2</sup> )
5	0.69	0.41	0.30
10	0.92	0.37	0.46
20	1.03	0.30	0.96

で、 $\Delta YS$  も 3~5 kg/mm<sup>2</sup> の水準にある。これを、強度を上げて引張強さが 35~40 kg/mm<sup>2</sup> 級の BH 鋼板にするには、Al キルド鋼の持つ高い  $r$  値を劣化させないで強度上昇を図るために、窒化物を形成しない元素である Mn, Si, P を添加する方法が考えられる。これらの元素が焼付硬化性に与える影響は低 Mn, 高 Si, 高 P ほど焼付硬化性は大きくなるといわれている<sup>17)</sup>。本研究の結果、焼付硬化性は Fig. 3, Fig. 5 のように (C+N) と結晶粒度で整理できることが示された。そこで、これら固溶体強化型元素が焼付硬化性にどのように影響するかを研究した。

3.2.1 Mn 添加の影響

Mn 添加の影響を調べるために、Table 1 の A2 の Al キルド鋼と同じ基本成分で、Mn 量を 3 段階に変えた鋼を真空溶解で溶製した。通常の方法で 0.8 mm 厚に冷延した後、箱型炉で同時に焼鈍し、冷却速度 30°C/h で冷却して、その  $\Delta YS$ ,  $C$ ,  $N$  および結晶粒度を調査し

た。

その結果、 $\Delta YS$  の挙動は Fig. 7 に示すように、Mn 添加による  $C$  と結晶粒度の変化を通して、うまく説明できる。すなわち、Mn 量が高くなると従来からいわれている結果<sup>17)</sup>と同様に  $\Delta YS$  は低下する。その原因は結晶粒度はあまり大きく変化しないものの、主として  $C$  が減少するためである。

3.2.2 Si 添加の影響

Si 添加の影響を調べるために、Table 1 の A2 の Al キルド鋼と同じ基本成分で Si 量を 5 段階に変えた鋼を真空溶解で溶製した。これらの鋼を上述述べたと同様に箱型炉で同時に焼鈍し、冷却速度 30°C/h で冷却して、その  $\Delta YS$ ,  $C$ ,  $N$  および結晶粒度を調査した。この場合、内部摩擦の結果は  $N \approx 0$  で、 $C$  のピークのみが存在した。3%Si では、1 Hz 近くの振動数で約 63°C と 85°C に第 2, 第 3 のピークが存在するという報告<sup>18)</sup>もあるが、そのようなピークに相当する内部摩擦は観察されなかつたので、約 40°C 近くにする主ピークの対数減衰率から前述の方法で  $C$  を求めた。

結果は Fig. 8 に示すように、Si を添加すると約 0.5

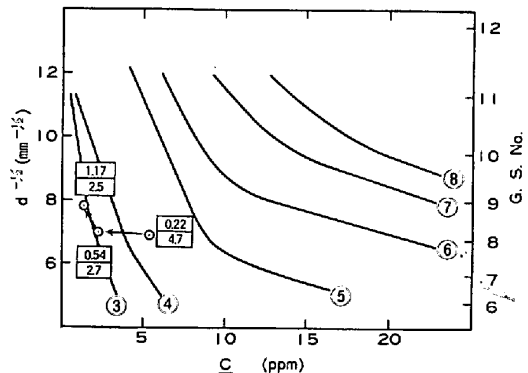


Fig. 7. Effect of Mn content on  $\Delta YS$  of low carbon Al-killed steel. (upper figure=Mn (%), lower figure= $\Delta YS$ )

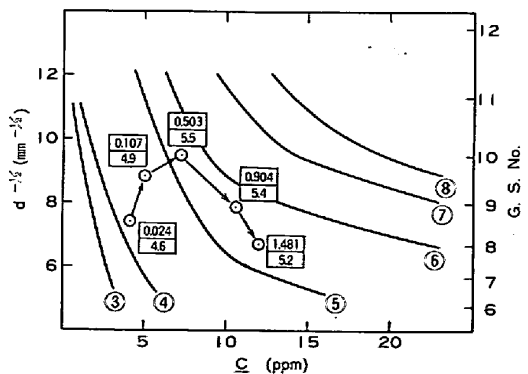


Fig. 8. Effect of Si content on  $\Delta YS$  of low carbon Al-killed steel. (upper figure=Si (%), lower figure= $\Delta YS$ )

%までは $\Delta YS$ は増加するが、それ以上では飽和する傾向にある。そのときの $\underline{C}$ はSi量の増加とともに増加する。一方、結晶粒度は0.5%のSi量までは細粒化するが、それ以上Si量が高くなると逆に結晶粒は大きくなっていく。したがって、Si量が0.5%までは、 $\underline{C}$ の増加と細粒化によつて $\Delta YS$ は上昇する。しかし、0.5%を越えてSiを添加しても、 $\underline{C}$ は依然として増加するものの結晶粒が大きくなるので、これらの要因が相殺しあつて、 $\Delta YS$ はほぼ一定になつていくことがわかる。このように、Si添加材の $\Delta YS$ の挙動は $\underline{C}$ と結晶粒度の変化を通して、うまく説明がつくことがわかつた。

3.2.3 P添加の影響

Pを0.06%狙いに添加した $\underline{C} \approx 0.010\%$ のAlキルド鋼と、 $\underline{C}$ を0.01~0.03%の間で変えた通常のP量のAlキルド鋼 (Table 1のA1, A2と同じ水準の成分)を冷延状態で採取して、箱焼鈍炉で $670^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ の焼鈍を行つて $30^\circ\text{C/h}$ で冷却した。その $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$ を測定してみると、Pを添加した場合には $\underline{N} \approx 1\text{ppm}$ が検出された。それに対して、通常のP量のものはせいぜい $\underline{N} \approx 0.2\text{ppm}$ である。 $\underline{C}$ については正規のピークから計算された値は通常のP量の鋼に比べていくらか低目であるが、P添加鋼ではFe-Pサイトに捕捉された $\underline{C}$ によつて内部摩擦ピークが高温側にふくらむといわれている<sup>19)</sup>。本実験では、サブピークが約 $60^\circ\text{C}$ に観察されたが、そこから計算される $\underline{C}$ は緩和強度を主ピークのそれと同じと仮定すると $\underline{C} \approx 0.7\text{ppm}$ で、主ピークの $\underline{C} \approx 5\text{ppm}$ の約1割であつた。内部摩擦から計算されるこれらの固溶量を加算して、 $(\underline{C} + \underline{N})$ を求めると、Fig. 9のようになつて、P添加によつて $(\underline{C} + \underline{N})$ はほとんど変化しない。

一方、結晶粒度については、通常のP量のものが8.0番に対してP添加材は9.0番となつて約1番ほどP添加

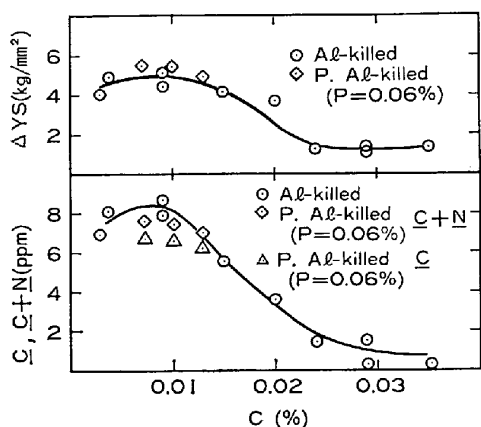


Fig. 9. Effect of carbon content on  $\Delta YS$  and dissolved  $(\underline{C} + \underline{N})$  content.

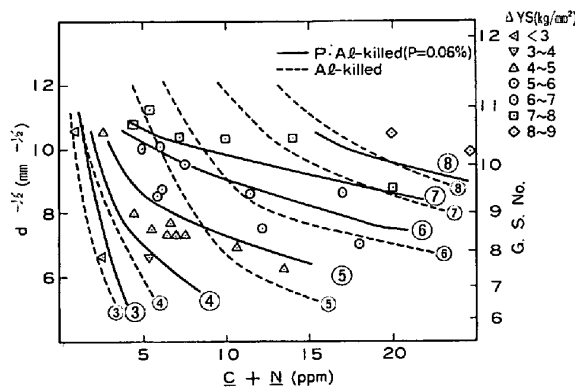


Fig. 10. Effect of grain size and dissolved  $(\underline{C} + \underline{N})$  content on  $\Delta YS$  of rephosphorized Al-killed steel.

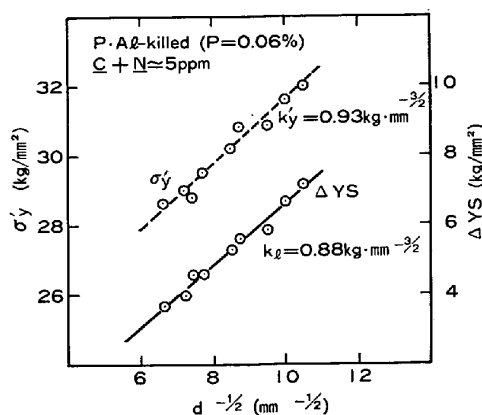


Fig. 11. Effect of grain size on  $\sigma'_y$  and  $\Delta YS$  of rephosphorized Al-killed steel.

によつて細粒化している。P添加鋼を通常のP量の鋼と同一炭素量の試料と比較すると $\underline{C}$ ,  $\underline{N}$ は同一レベルであるが、細粒化の影響でいくらか $\Delta YS$ は高くなる傾向にある。

さらに、 $P=0.06\%$ 添加して、その他の成分についてはTable 1のA1, A2と同様な試料を供試材として、結晶粒度と $(\underline{C} + \underline{N})$ を変えて $\Delta YS$ の分布を調査した。その結果をFig. 10に示す。 $(\underline{C} + \underline{N}) = 20 \sim 60\text{ppm}$ の高いところでの $\Delta YS$ は、 $(\underline{C} + \underline{N})$ と結晶粒度に関してFig. 3と変わらない水準にあるが、 $(\underline{C} + \underline{N}) \approx 5 \sim 10\text{ppm}$ では、細粒部において $\Delta YS$ はFig. 3よりも高い値になる。 $(\underline{C} + \underline{N}) \approx 5\text{ppm}$ における $d^{-1/2}$ と $\sigma'_y$ ,  $\Delta YS$ の関係をFig. 11に示す。 $\Delta YS$ の係数 $k_1$ は通常P量の鋼の $\underline{C} \approx 5\text{ppm}$ のそれに比べて大きく、 $\underline{C} \approx 10\text{ppm}$ のそれに近い値になつており、P添加鋼では $(\underline{C} + \underline{N})$ の低い水準まで $\Delta YS$ の結晶粒度依存性が強くなつている。

4. 考 察

焼付処理条件下での $\Delta YS$ と $(\underline{C} + \underline{N})$ の関係については、 $(\underline{C} + \underline{N})$ を大きくしていくと $\Delta YS$ はある値に飽

和することが、すでに報告されている<sup>20)</sup>。本報告では結晶粒度が、その飽和値を決定していることを見出した。低温歪み時効の研究でも、 $\underline{C}$ 、 $\underline{N}$  と時効量の関係については多くの報告がある<sup>21)~23)</sup>。それらの結果は  $\underline{C}$ 、 $\underline{N}$  を増加させていつたときの  $\Delta YS$  の挙動については Fig. 4 と同様であるが、その飽和値については報告により大きな違いがある。これらの違いは Fig. 4 の結果から考えると使用した試料の結晶粒度の相違と考えられる。結晶粒度によつて、 $\Delta YS$  の飽和値が異なるのは Fig. 6 に示すように、 $(\underline{C} + \underline{N}) \geq 10$  ppm の領域で  $\sigma'_y$  の結晶粒度依存性が大きくなるためである。

このように  $(\underline{C} + \underline{N})$  によつて  $\sigma'_y$  の結晶粒度依存性が変化するの、転位の固着機構が  $(\underline{C} + \underline{N})$  によつて異なっていることを示している。

WILSON and RUSSELL<sup>19)</sup> はリムド鋼の試料に 4% 予歪みをかけて 60°C の時効時間を変えた実験において、時効時間と転位固着機構の関係を考察している。彼らの実験では時効の主体は  $\underline{N}$  であり、本実験では  $\underline{C}$  である。また、彼らの実験では、60°C の時効時間を変えて転位に集積する侵入型原子の数を変えているのに対して、本実験においては、時効条件は 170°C × 20 min に一定にして、試料中の  $\underline{C}$  を変えている違いはある。しかし、Fig. 6 の結果は、彼らの Fig. 4 と同様の関係になっている。すなわち、 $(\underline{C} + \underline{N}) \approx 10$  ppm と 20 ppm での  $\sigma'_y$  は、 $k'_y$  はほぼ等しく  $\sigma'_i$  のみが異なっているのに対して、 $(\underline{C} + \underline{N}) \approx 5$  ppm の  $k'_y$  は 0.69 kg·mm<sup>-3/2</sup> であつて、 $(\underline{C} + \underline{N}) \approx 10, 20$  ppm の  $k'_y$  と  $k_f$  の値の中間の値になつている。さらに詳細に彼らのデータと Table 2 にまとめた本実験のデータとの対応を検討した。

WILSON<sup>24)</sup> は析出物ないしクラスターによる転位の固着の場合 (Stage II) には  $k'_y \approx 1.03$  kg·mm<sup>-3/2</sup>、 $k_1 \geq 0.34$  kg·mm<sup>-3/2</sup> を得ている。また、Cottrell 型固着 (Stage I) では、 $k'_y$  は  $k_f$  から Stage II での  $k'_y$  までの中間の値になり、 $k_1$  は 0.34 kg·mm<sup>-3/2</sup> 以下になるとしている。Table 2 の結果も、 $\underline{C} \approx 10 \sim 20$  ppm での  $k'_y$  は Stage II の  $k'_y$  にほぼ等しい値であり、かつ、 $k_1 > 0.34$  kg·mm<sup>-3/2</sup> になつているので析出物ないしクラスターによる転位の固着と考えられる。 $\Delta TS$  の値もほぼ 2 kg/mm<sup>2</sup> 以上で、引張強さの上昇は、これらの析出物による析出硬化で起こると考えられるので、この点でも妥当な結論である。

一方、 $\underline{C} \approx 5$  ppm では、 $k'_y$  は Stage II のその値よりも一段と低く、 $k_1$  も 0.34 kg·mm<sup>-3/2</sup> よりいくらか小さい。 $\Delta TS$  はほぼ 1 kg/mm<sup>2</sup> と小さいことから、析出物による固着の起こる前段、すなわち、Cottrell 雰囲気

による固着と考えるのは妥当であろう。また、170°C × 20 min の処理が「Full aging」の条件に近いとすれば、「Full aging」では Cottrell 型固着のためには  $\underline{C} \approx 5$  ppm 以下が必要<sup>19)24)</sup> としている結論とも一致している。もちろん、前述のように、彼らの実験条件と著者らの実験条件とでは、いくつかの違いがあるにもかかわらず、これだけの一致を示すことは興味深いものがある。

$(\underline{C} + \underline{N})$  が 10~20 ppm の水準以上に多くなつていくと、焼付処理によつて転位に析出する炭、窒化物が多くなるために摩擦応力 ( $\sigma'_i$ ) が増加するので、 $\sigma'_y$  および  $\Delta YS$  は増加していく。しかし、 $(\underline{C} + \underline{N})$  が 80 ppm 以上に多くなると、予変形中に  $\underline{C}$  や  $\underline{N}$  が転位に偏析して固着するために、 $\sigma_f$  が異常に上昇する。その結果、Fig. 3 に示すように  $\Delta YS$ 、 $\Delta TS$  は見かけ上減少する傾向を示すものと考えられる。

Mn, Si, P の固溶体型強化元素による焼付硬化性への効果は三者三様である。Mn が  $\underline{C}$  を減少させるのは、自由にセメンタイト中に溶けて<sup>25)</sup>、セメンタイト中の C の活動度を下げるので<sup>26)</sup>、炭化物の析出核形成が早くなつて<sup>27)</sup>  $\underline{C}$  が減少するものと考えられる。

Si を添加した場合に、LEAK and LEAK の実験<sup>18)</sup> の場合と異なり、本実験では内部摩擦の  $\underline{C}$  のサブピークが観察されなかつたが、その理由は Si 量の差と試料作成上の違いによると考えられる。彼らの実験では、試料を 1,200~600°C の高温から焼入れして測定しているが、焼入前の温度が低くなるにつれて第 2、第 3 のピークは主ピークに比べて小さくなつている。本実験では、試料を 30°C/h で徐冷しているので、 $\underline{C}$  の存在状態はかなり低温での平衡状態に近いと考えれば、本実験の場合には第 2、第 3 のピークが観察されなかつたことの説明はつく。

また、Si の添加によつて、 $\underline{C}$  が著しく増加するのは次のように考えられる。Si はセメンタイト中に溶解しないので、セメンタイトの成長に伴いセメンタイトから外に拡散して逃げる必要がある<sup>28)29)</sup>。セメンタイトの周囲は C の活動度を増加させる Si の雰囲気にもまれるために、C の析出速度は抑制される。したがつて、Si が高くなると C の平衡固容量が著しく減少するにもかかわらず、本実験のように 30°C/h の冷却速度では残留する  $\underline{C}$  は増加するものと考えられる。

一般に合金元素の添加は、結晶粒の成長を妨害して細粒にする傾向を持つており、Si を 0.5% まで添加した場合および P 添加鋼の場合に、それが現れている。しかし、Si は 0.5% を越えて 1.5% までに増えたら逆に結晶粒が大きくなつていつた。同様な現象は古くから多く

の報告がある<sup>30)31)</sup>。Siが高くなると平衡固溶炭素量が著しく減少する<sup>18)</sup>ので、焼鈍時の結晶粒成長がよくなる効果が考えられる。

P添加鋼では、 $\underline{C}$ と $\underline{N}$ の定量について考察する必要がある。P添加鋼は、通常P量の鋼に比べて $\underline{C}$ がいくらか少なくなっているが、この結果は以下の理由で確かなものと考えられる。それは、i) 約60°Cに出現するサブピークの大きさは、主ピークの約1割なので、この緩和強度の値を少々変えて見積もっても、全体の $\underline{C}$ の値は大きくは変わらない、ii) Pは、 $\underline{C}$ と反撥するといわれている<sup>32)</sup>ので、フェライト中にP量が多くなると、Cの析出が促進されて $\underline{C}$ が少なくなる可能性がある。

P添加鋼には約1ppmにあたるNのピークが出現したが、青木ら<sup>33)</sup>によると、高P鋼(>0.03%)では $\underline{N}$ の7割しか内部摩擦には現れなかつたとしている。その補正を考えても、P添加鋼の $(\underline{C}+\underline{N})$ はFig. 9の結果をほとんど変えるものではなく、通常P量のそれとほとんど変わらないと考えられる。

さて、P添加鋼では $(\underline{C}+\underline{N})\approx 5$  ppmの固溶量の少ないところでも、 $\Delta YS$ の結晶粒度依存性が、低炭素Alキルド鋼に比べて大きくなっていることを述べた。上記の考察より $(\underline{C}+\underline{N})$ の内部摩擦による定量がほぼ正しいとすれば、P添加によつて、こうしたことが起こる原因は、次の二つのことが考えられる。i) 高P材は低P材よりも転位に集積したCは、低濃度のうちからクラスターまたは析出物を形成して、強い固着力を発揮する。ii) 侵入型元素の固着に加えてPによる固着が加わつて転位を強く固着する。このように転位が強く固着されると、再変形時の降伏応力( $\sigma'_y$ )は、予歪み時に導入した転位の「unpinning」の応力ではなく、降伏域の先端において結晶粒界を越えて塑性変形が次の結晶粒に伝播する応力によつて決まる<sup>24)</sup>ので、 $\sigma'_y$ の結晶粒度依存性が大きくなると考えることができる。i)の可能性については、高P材では $\underline{N}$ が約1ppm残ることにより $\underline{C}$ と $\underline{N}$ による時効が起こっている事実を求めることができる。それに対して低P材およびMn, Siなどを添加したAlキルド鋼は、ほとんど $\underline{N}$ が検出されず、 $\underline{C}$ 単独の時効と言える。 $\underline{C}$ と $\underline{N}$ が共存したときに時効しやすくなつたり<sup>34)</sup>、複合化合物(carbonitride)をつくつて析出しやすくなることはいくつか報告<sup>35)</sup>されている。転位に集積したC, Nについても、Cだけの場合よりも、CとNが共存した場合には小さい集積密度で析出物形成が起こることは十分考えられる。次に、ii)のPによる時効については、侵入型原子と共存する場合、170°Cという温度では、ほとんど無視できる<sup>36)</sup>ものと考えられ

る。しかし、現段階では確実なことは言えないので、今後の検討が必要と考える。

## 5. 結 論

低炭素Alキルド鋼の焼付硬化性の研究により、次のことが明らかになった。

1) 焼付硬化量( $\Delta YS$ )は結晶粒度と $(\underline{C}+\underline{N})$ で整理できる。一方、 $\Delta TS$ はほとんど $(\underline{C}+\underline{N})$ に依存する。 $(\underline{C}+\underline{N})\geq 80$  ppmでは室温での時効の進行が早くて予歪みの応力が高くなるために、 $\Delta YS$ ,  $\Delta TS$ は減少する。

2) Fig. 3より、 $\Delta YS$ の最大値は約10~11 kg/mm<sup>2</sup>、 $\Delta TS$ は約4 kg/mm<sup>2</sup>である。

3)  $\Delta YS$ は $\underline{C}\leq 5$  ppmでは、結晶粒度依存性は小さいが、 $(\underline{C}+\underline{N})\geq 10$  ppmでは、結晶粒度依存性が大きくなる。時効の機構は、前者はCottrell雰囲気による転位の固着、後者は析出物による転位の固着と考えられる。

Mn, Si, Pの固溶体型強化元素の焼付硬化量におよぼす影響を調査し、次の結果を得た。

4) Mnを添加すると、主として、 $\underline{C}$ が減少するために $\Delta YS$ は減少する。

5) Siを添加すると、主として、 $\underline{C}$ が増加するために $\Delta YS$ は増加する。結晶粒度はSi 0.5%添加までは細粒化して $\Delta YS$ の増加に寄与するが、それ以上添加するとむしろ結晶粒は大きくなつて、 $\underline{C}$ の増加の効果と相殺する。

6) Pを添加すると、主として、細粒化により $\Delta YS$ はいくらか増加する。P添加によつて $\underline{N}$ がいくらか残るものの $(\underline{C}+\underline{N})$ としては、ほとんど変わらない。

7) P添加鋼(P=0.06%)では、 $\Delta YS$ と結晶粒度、 $(\underline{C}+\underline{N})$ の関係が、低炭素Alキルド鋼(P=0.010%)のそれと比べて変わってくる。特に、 $(\underline{C}+\underline{N})\approx 5$  ppmで $\Delta YS$ の結晶粒度依存性が大きくなる傾向を持つ。

## 文 献

- 1) R. D. BUTLER and J. F. WALLACE: "Recent Developments in Annealing", (ISI Special Rep. 79) (1963), p. 131 [ISI London]
- 2) Metalworking Prod., (1969) Feb. 113, p. 8
- 3) 中岡一秀, 荒木健治, 金原 理, 吉原直武, 福中司郎: 鉄と鋼, 61 (1975), S151
- 4) J. A. DICELLO and R. A. GEORGE: SAE paper 740081 (1974)
- 5) 柚島善之, 野村伸吾, 小久保一郎, 石垣秀生: 塑性と加工, 21 (1980), p. 168
- 6) 坂本 徹: 鉄と鋼, 62 (1976), A135
- 7) A. H. COTTRELL and B. A. BILBY: Proc. Phys. Soc., 62A (1949), p. 49
- 8) J. D. BAIRD: Metals and Materials, 5 (1971), p. 1
- 9) J. D. BAIRD: Iron Steel, 36 (1963), p. 186, 326, 368, 400, 450

- 10) *W. WEPNER*: Arch. Eisenhüttenw, 26 (1955), p. 71
- 11) *J. R. LOW* and *GENSAMER*: Trans. AIME, 58 (1944), p. 207
- 12) *D. V. WILSON* and *B. RUSSELL*: Acta Met., 8 (1960), p. 36
- 13) *D. V. WILSON* and *B. RUSSEL*: 同上, p. 468
- 14) *K. NAKAOKA*, *K. ARAKI*, and *K. KURIHARA*: Fromable HSLA and Dual Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME, p. 126
- 15) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, 66 (1980), S367
- 16) 青木宏一, 関野昌蔵, 藤島敏行: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 156
- 17) 岡本篤樹, 高橋政司, 日野貴夫: 鉄と鋼, 66 (1980), A209
- 18) *D. A. LEAK* and *G. M. LEAK*: JISI, 189 (1958), p. 256
- 19) *W. DICKENSCHIED* and *H. J. SEEMANN*: Rev. Mét., 55 (1958), p. 872
- 20) *E. T. STEPHENSON*: Trans. ASM, 55 (1962), p. 635
- 21) *J. F. BUTLER*: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 89
- 22) *S. SEKINO* and *T. FUJISHIMA*: Trans. JIM, 7 (1966), p. 142
- 23) *J. F. ENRIETTO*: JISI, 204 (1966), p. 252
- 24) *D. V. WILSON*: Acta Met., 16 (1968), p. 743
- 25) *K. KUO* and *L. E. PERSSON*: JISI, 178 (1954), p. 39
- 26) *G. LAGERBERY*: Acta Met., 7 (1959), p. 137
- 27) *A. S. KEH* and *W. C. LESLIE*: Mater. Sci. Res., 1 (1963), p. 208
- 28) *W. S. OWEN*: Trans. ASM, 46 (1954), p. 812
- 29) *W. C. LESLIE*: Acta Met., 9 (1961), p. 1004
- 30) *R. A. HADFIELD*: JISI, (1889), p. 221
- 31) 太田鷄一: 鉄と鋼, 28 (1942), p. 969
- 32) *H. MABUCHI*, *C. J. McMAHON, Jr.*: Trans. JISI, in press (accepted on Dec. 1, 1981)
- 33) 青木宏一, 木村 勲, 関野昌蔵, 藤島敏行: 製鉄研究, (1961) 235, p. 3352
- 34) *C. A. WERT*: J. Appl. Phys., 20 (1949), p. 943
- 35) *C. WERT*: Acta Met., 2 (1954), p. 361
- 36) *C. C. LI*, *E. J. DZIURA*, and *W. C. LESLIE*: Met. Trans., 8A (1977), p. 705