

© 1986 ISIJ

低炭素冷延鋼板の連続焼鈍の過時効中における炭化物析出の定式化

論 文

小山 一夫*・加藤 弘*²・南雲 道彦*³

A Kinetics Model for Carbide Precipitation during Over-aging in Continuous Annealing of Low-carbon, Cold-rolled Sheet Steels

Kazuo KOYAMA, Hiroshi KATO and Michihiko NAGUMO

Synopsis :

Rapid-cooling and over-aging treatment just after recrystallization annealing is necessary to continuous annealing for low-carbon, cold-rolled sheet steels to prevent carbon aging of the products. In this paper, a theoretical model for carbide precipitation kinetics during this stage has been derived. The model involves two rate processes, the one being precipitation to ferrite grain boundaries, and the other within grains. As the latter one, the model expresses nucleation and growth, and besides, heterogeneous nucleation on manganese sulfides.

This model has only one adjusting parameter which was decided experimentally. Nevertheless, one can calculate decay of solute carbon in various cases including such cases that temperature varies.

In order to prove this theory available, an experiment of quench aging using commercially produced low-carbon steel was conducted. Results of theoretical calculation have good agreement with the experimental results, although the theoretical precipitation rate is slightly slower at early stage, and slightly faster at late stage than the experimental value. Arrhenius plotting of the experimental data showing no simple linearity against the inverse of temperature, represents the phenomenon complicated.

Differences between the present theory and the previous ones were discussed.

1. 緒 言

低炭素冷延鋼板にとって製品の耐時効性は重要な特性の一つである。この時効は、鋼中に残存した侵入型固溶原子が、最終工程である調質圧延によつて導入されたひずみに作用して生ずるひずみ時効現象である。固溶原子のうち、窒素は含有量が少なく、通常窒化アルミニウムとして固定される。これに対し炭素は、室温付近の低温では、フェライト鉄に対する固溶限が極めて少ない。その結果、数日間にわたつて冷却される箱焼鈍では、固溶炭素は実質上残存しない。しかしながら全工程が数分という極めて短時間である連続焼鈍では、多量の固溶炭素が残存し、この固溶炭素によるひずみ時効が大きな問題となる。このように炭素時効は連続焼鈍に特有の問題といふことができ、そのため、連続焼鈍では通常、焼鈍後急冷・過時効処理を行つている。急冷により炭素の過飽和度を高め、続く過時効により炭化物析出を促進させようとするものである。この急冷・過時効の方式に関しては、さまざまな方式が、急冷設備との関連も相まつて、報告されている^{1)~5)}。しかし、その定量的な基礎研究は

意外にも少なく、現状は定性的な現象論にとどまつているように思える。そこで本論文では、過時効中における炭化物析出を、速度論に基づいて定式化することを試みる。なお、この定式化における初期値にあたる、急冷直後の過飽和固溶炭素量の定式化については、既に報告している⁶⁾。

連続焼鈍の急冷・過時効の金属学的な意味を Fig. 1 に示す。過時効段階での炭化物析出サイトとしては、フェライト結晶粒界と、結晶粒内の異相その他が考えられる。結晶粒界は、粒界エネルギーが大きく、炭化物(通常、過時効温度ではセメントイト)の核生成も容易であるし、炭素の拡散も容易であるため、バルクと比較すると固溶炭素の大きなシンクと考えられる。しかしながら、冷延鋼板は軟質化の要請により、結晶粒径は 20~30 μm とする必要があり、拡散により粒界に到達するには時間を要する。したがつて粒界析出のみによつて固溶炭素を十分低減させることは難しい。すなわち、短時間に固溶炭素を低減させるには、結晶粒内に新たにセメントイトを核生成させ、炭素の拡散距離を短くする必要がある。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 5 月 22 日受付 (Received May 22, 1985)

* 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)君津技術研究部 工博 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (現: 新日本製鉄(株)第一技術研究所 理博 (Kimitsu R & D Lab., Now R & D Lab.-I, Nippon Steel Corp.))

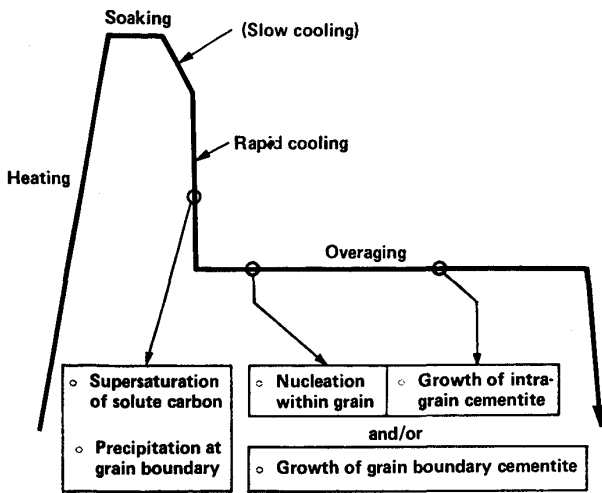


Fig. 1. Typical heat pattern and its metallurgical meanings of continuous annealing.

一方、この粒内セメンタイトがあまり密でありすぎると、その分散効果のために、軟質冷延鋼板としての特徴が失われる⁷⁾⁸⁾。ここに、適度な粒内セメンタイト粒数の調整の必要性がある。

粒内セメンタイトの析出では核生成および成長が同時に進行し、析出速度の定量的取扱いが極めて複雑である。特に、連続焼鈍の熱サイクルを定めるためには、析出速度の温度依存性を知ることが重要である。温度ごとに定数を実験的に求めるというようなやり方では、著しく普遍性を損ねる。本報では、これらも考慮した粒内セメンタイトの核生成と成長が同時に進行するモデル式を提案し、粒界析出と合わせた炭化物析出速度について検討する。

2. 析出モデル式の導出

主な記号の説明

- C : 固溶炭素濃度 C_0 : 全炭素濃度
- C_G : 粒界析出炭素濃度 C_I : 粒内析出炭素濃度
- C_2 : セメンタイト中の炭素濃度
- m : 結晶粒内セメンタイトの個数密度 ($1/\text{mm}^3$)
- D : フェライト鉄中の炭素の拡散係数 (mm^2/s)
- S : フェライト鉄中のセメンタイトの固溶限
- a : 球形と仮定したフェライト結晶粒の半径 (mm)
- r : セメンタイト粒子の半径方向座標
- R : 球状と仮定したセメンタイト粒子の半径 (mm)
- N_S : セメンタイトの核生成サイトの個数密度 ($1/\text{mm}^3$)
- ΔF : 核生成のための臨界自由エネルギー (J/mol)
- ΔG : セメンタイト生成の自由エネルギー (J/mol)
- σ : セメンタイトと基地との界面エネルギー

$$(2.0 \times 10^{-7} \text{ J/mm}^2)^9$$

Ω_θ : セメンタイトのモル体積 ($2.4 \times 10^4 \text{ mm}^3/\text{mol}$)

k : ボルツマン定数 ($1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

R_g : 気体定数 ($8.31441 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)

2.1 結晶粒内セメンタイトの核生成および成長

2.1.1 核生成モデルの導出

核生成に関しては成長と関係づけるために、セメンタイト粒数 m を考える。この m の時間変化 dm/dt が、臨界核生成頻度に比例するとする。古典的均一核生成理論¹⁰⁾に基づいてこれを記述すると、 K_2 を定数として次式を得る。

$$\frac{dm}{dt} = K_2 D N_S \left(1 - \frac{m}{N_S}\right) (C - S) \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \dots (1)$$

(1)式の右辺は、(ジャンプ頻度) × (サイト数) × (周囲の炭素原子濃度) × (活性化の割合) という構造になっている。

ここで、 ΔF は、セメンタイト生成による自由エネルギー低下と、セメンタイト-基地界面エネルギーの増加との関連で、(2)式のように書ける。

$$\Delta F = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G/\Omega_\theta)^2} \dots (2)$$

佐久間によると⁹⁾、 ΔG は次式で与えられる。

$$\Delta G = -\frac{1}{4} R_g T \ln(C/S) \dots (3)$$

以上は均一核生成理論に基づくものである。川崎らによると¹¹⁾、実用冷延鋼板の場合、粒内セメンタイトはほとんど既存析出物をサイトとして析出しており、その既存析出物の約 80% は $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の大きさの硫化マンガンであった。ほかに、窒化アルミニウムや窒化ほう素も観察されたが、これらはほとんどセメンタイトの核生成サイトとはなっていない。彼らは適度な大きさの硫化マンガンが核生成サイトとして好まれる理由を次のように考慮している。硫化マンガンは基地と比べ熱収縮が大きく、冷却過程で引張応力場を基地に与える。これがセメンタイト析出に伴う基地の圧縮応力場を相殺するため核生成しやすい。さらに、界面には炭素原子が偏析しており、臨界核に近い高濃度状態にあると考えられ、これも核生成を容易にしている。応力場および偏析炭素量の関係で、ある程度以上の大きさが必要となる。

彼らは、この硫化マンガンによる不均一核生成により、上述の ΔF は約 1/50 にまで低下していると計算した。以上のことを取り込むために、臨界自由エネルギー低下係数 α を導入する。(1)式は次のようになる。

$$\frac{dm}{dt} = K_2 \cdot D \cdot N_S \left(1 - \frac{m}{N_S}\right) (C - S) \exp\left(-\frac{\alpha \cdot \Delta F}{kT}\right) \dots (4)$$

N_S は均一核生成では格子数に対応するが、不均一核生成では、観察されるサイトの密度になる。サイトの種類および状態の変化は、 α および N_S の変化に対応する。引用文献 11) では、核生成しやすい $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の硫化マンガンに対して $\alpha \approx 0.02$, $N_S \approx 10^9$ 個/ mm^3 であり、これは実用冷延鋼板の代表値と考えられる。

(2)~(4)式より、核生成を規定する式として次式を得る。

$$\frac{dm}{dt} = K_2 D N_S \left(1 - \frac{m}{N_S}\right) (C-S) \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{T^3 \{\ln(C/S)\}^2}\right] \dots\dots\dots (5)$$

ここに、

$$\beta = \frac{256\pi\sigma^3\Omega_\theta^2}{3kR_g^2} = 1.288 \times 10^{12} (K^{-3}) \dots\dots (6)$$

このとき、臨界核は濡れ角の関係で扁平な形状となるが、これと同体積の球の半径を R_{cr} とすると、

$$R_{cr} = 8\sigma\Omega_\theta\alpha^{1/3} / \{R_g T \ln(C/S)\} \dots\dots\dots (7)$$

となる。なお、定数 K_2 には臨界核の表面積の項が含まれ、これは温度依存性を持つが、指数項と比べると温度依存性は小さいので一定とした。

2.1.2 成長モデルの導出

次にこうして生成した核の成長に関するモデル式を考える。セメンタイト粒子は半径 R の球と仮定する。核生成では硫化マンガン上への濡れ角に応じた扁平な形状のセメンタイトを考えたのに対し、球形成長は大きな仮定である。

セメンタイト粒子中の炭素原子の増加と、界面から流入してくる炭素原子の釣合いより、

$$(C_2 - S) \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right) = D (4\pi R^2) \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \dots\dots\dots (8)$$

を得る。粒子界面の条件として WERT and ZENER¹²⁾ の仮定、

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{C-S}{R} \dots\dots\dots (9)$$

を採用する。(8), (9)式より次式を得る。

$$(C_2 - S) \frac{d(R^2)}{dt} = 2D(C-S) \dots\dots\dots (10)$$

粒内セメンタイトとして析出した炭素の濃度 C_I は次式で与えられる。

$$C_I = \frac{4}{3} \pi R^3 m C_2 \dots\dots\dots (11)$$

(10)式における時間は、核生成した時から始まり、 R の初期値は(7)式で与えられる。すなわち、個々のセメンタイト粒子により異なる時間を持つ。このことは数値計算する際に考慮して取り込む。

2.2 粒界析出モデル

結晶粒界を炭素の無限のシンクとし、粒界で $C=S$ という境界条件のもとで FICK の拡散方程式を解けば近似式として次式が導かれる⁶⁾。

$$\frac{dC_G}{dt} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 D (C-S) \dots\dots\dots (12)$$

全炭素原子の釣合いは、

$$C_0 = C + C_G + C_I \dots\dots\dots (13)$$

となる。

ただし、実際の計算にあたっては、 C_0 は初期固溶炭素濃度とし、 $t=0$ で存在した粒界セメンタイト分は差し引いた。

以上で粒内および粒界での析出モデルが記述できた。

数値計算では、 j 番目の時間きざみで核生成したセメンタイト粒子数 m_j およびその大きさ $R_{cr,j}$ を、(5)式および(7)式より求める。ただし、(5)式での m は、

これまでに核生成したすべての核数 $\sum_{i=1}^{j-1} m_i$ である。こ

れ以前の各時間きざみ (例えば i 番目) で核生成したセメンタイトはこの時間きざみ j で成長して $R_j^{(i)}$ となり、これは(10)式より求まる。 j 時間きざみで粒内セメンタイトの成長により減少した基地中の炭素量は、(11)式の替わりに、

$$C_I = \sum_{i=1}^{j-1} \frac{4}{3} \pi (R_j^{(i)})^3 m_i \cdot C_2 \dots\dots\dots (14)$$

より求まる。また、この時間きざみでの粒界析出は(12)式より求まる。

結局、各時間きざみごとに、変数が C, C_G, C_I, m, R に対し、方程式が(5), (10), (11), (12), (13)でこの系は解き得る。

3. 計算結果

2章でのモデルで、必要なパラメーターは、結晶粒度と、核生成サイトに係わる α と N_S , 初期固溶炭素量 C_0 および定数 K_2 である。このうち C_0 は既報⁶⁾にて求まる。定数 K_2 は 200°C での焼入時効の実験より、 m および C の変化を求め計算した。 m は、ピクラーリングし、3000 倍の SEM 像で $0.05 \text{ mm} \times 0.033 \text{ mm}$ の視野中の個数を数え求めた。また、 C はねじり式の内部摩擦測定により求め、固溶炭素への換算は次式にしたがつた¹³⁾。

$$C(\text{wt}\%) = 0.00416 \cdot T_p \cdot Q^{-1} \max. \dots\dots\dots (15)$$

ここに、 T_p はスネークピーク温度で、本実験の場合、約 45°C であった。

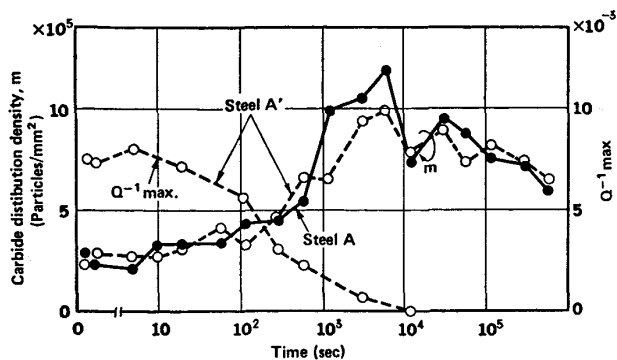


Fig. 2. Changes in the carbide distribution density and solute carbon during quench aging at 200°C. The constant K_2 was determined from these data numerically.

焼入時効の実験結果を Fig. 2 に示す。图中、各鋼の成分は以下のとおりである。鋼A : 0.018C-0.13 Mn-0.005S-0.037Al, 鋼A' : 0.020C-0.14Mn-0.007S-0.023Al-0.0014B。また、この図に限り m は研磨面での個数密度 ($1/\text{mm}^2$) とした。この実験より、 $K_2 = 4.8 \times 10^7 (\text{mm}^{-2})$ と求めた。

以下、粒内析出および粒界析出が競合する場合の計算例を示す。ここで各パラメーターの値を次のようにした。 $\alpha = 0.02$, $N_s = 10^9 (\text{mm}^{-3})$ ¹¹⁾, $a = 0.0124 (\text{mm})$ (結晶粒度番号で 8.5 に相当)。拡散係数 D およびセメンタイトの固溶限 S として(16)および(17)式を用いた。

$$D = 2.0 \exp(-10130/T) (\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$S = 9.65 \exp(-6100/T) (\text{wt}\%)$$

なお、(17)式は引用文献 15) に基づき定式化したもので、この式は実用鋼において良く合う⁶⁾。

Fig. 3 および Fig. 4 は、 $C_0 = 100 \text{ ppm}$ のときの核数 m および析出率 $X \equiv (C_0 - C)/(C_0 - S)$ の等温での

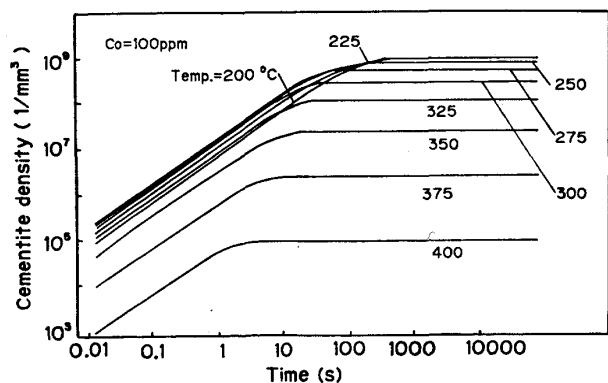


Fig. 3. Theoretical curves for isothermal nucleation. Data used in this calculation are that, site density : $N_s = 10^9 \text{mm}^{-3}$, the decreasing factor of activation energy : $\alpha = 0.02$, radius of ferrite grain : $a = 0.0124 \text{mm}$, and initial solute carbon : $C_0 = 100 \text{ ppm}$. These data are the same in Fig. 4-7.

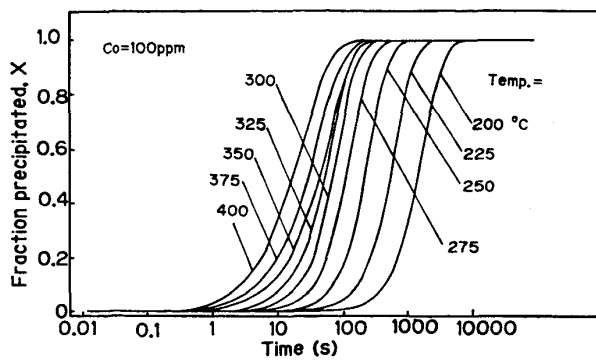


Fig. 4. Theoretical curves for isothermal precipitation.

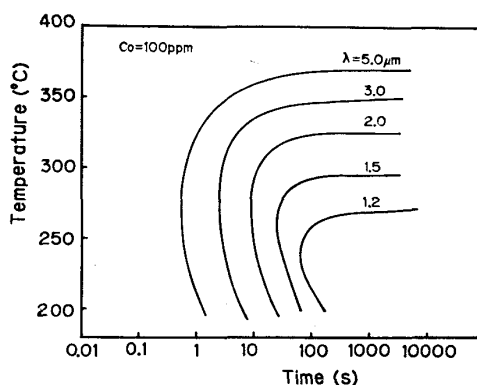


Fig. 5. Time-temperature diagram for mean free path of nucleated cementites by the present theory.

時間変化を示す。なお、 $C_0 = 100 \text{ ppm}$ は、 100°C/s 程度の 1 次冷却速度によつて得られる⁶⁾。粒内セメンタイトの核生成は温度に固有の値に飽和する。また、 X の時間変化は、核生成が活発な低温では潜伏期が長くなるが S 曲線は急となる。

Fig. 5 は、 $C_0 = 100 \text{ ppm}$ のときの、一定核数に対する温度・時間線図である。ここで、 λ は平均のセメンタイト間距離を表す ($\lambda = 1/m$)。Fig. 6 は 50% 析出に対する温度・時間線図で C_0 をパラメーターとしている。Fig. 5 から、 350°C 以上では粒内セメンタイトの核生成は少ない。このことが、Fig. 4 での S 曲線の傾きの差として表れている。すなわち、高温では結晶粒界析出だけであるのに対し、低温ではこの他に結晶粒内の核生成・成長によつても固溶炭素が減少するので、 S 曲線が時間に対して急勾配となる。粒内セメンタイトの核生成は $250 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で大きく、全体として C 曲線となつている。50% 析出に対する温度・時間線図 (Fig. 6) では、過時効温度範囲では C 曲線とならず、高温ほど析出が速い。これに対し、一定残留固溶炭素量に対する温度・時間線図では C 曲線を呈する (Fig. 7)。この C 曲線は、残留固溶炭素量が、セメン

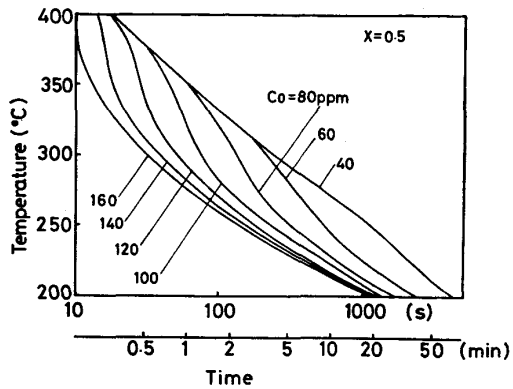


Fig. 6. Time-temperature diagram for 50% precipitation by the theory.

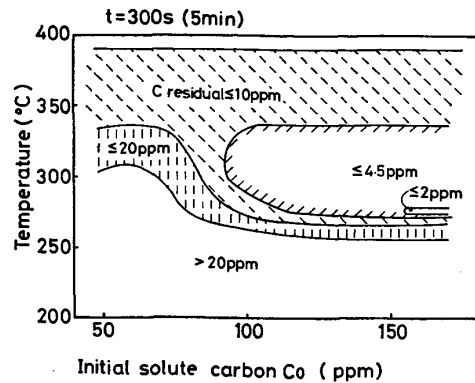


Fig. 9. Theoretical prediction of residual solute carbon on the C_0 -temperature diagram obtained by isothermal over-aging for 5 min.

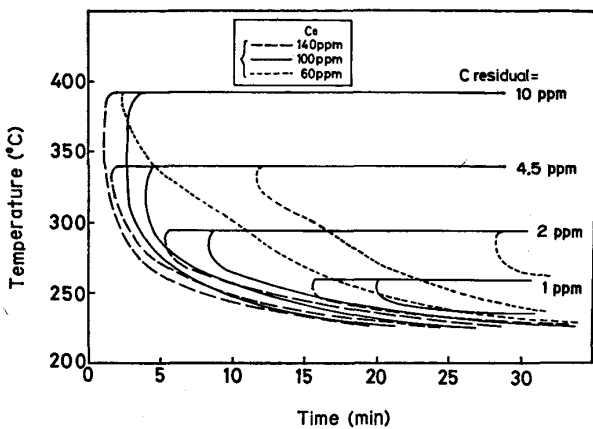


Fig. 7. Time-temperature diagram for constant residual solute carbon by the theory.

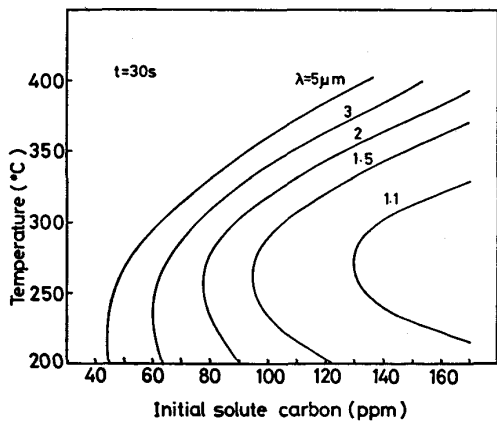


Fig. 8. Isochronal equi-lambda curves on C_0 -temperature diagram at 30 s by the theory. Data for the nucleation sites (N_s and α), and ferrite grain size are the same in Fig. 3., and also in Fig. 9, 12-14.

タイトの平衡固溶限となる温度に漸近する。残留固溶炭素量の 4.5 ppm は時効指数で 30 MPa に相当し、これが実用上非時効の限界値である¹⁶⁾。 C_0 が 100 ppm 程度になるように冷却し、280~340°C で数分間の等温過時効を行えば、残留固溶炭素量は 4.5 ppm 以内に減少す

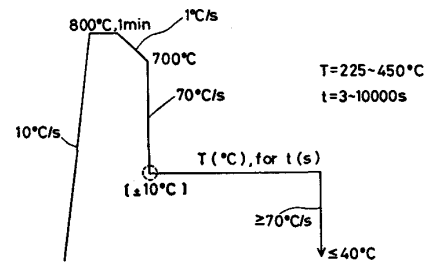


Fig. 10. Annealing and cooling condition for experiment.

ることが、本モデルから予想される。

次に、Fig. 8 および Fig. 9 に、 λ および 残留固溶炭素量の等時変化を、温度と C_0 の関係で示す。 C_0 が大きいほど、すなわち、1次急冷ほど λ は密になる。 $C_0=100$ ppm のとき、250°C で 30 s 保持すると、 λ は約 1.5 μm となる。 λ が密になりすぎると硬質となる。したがって、この図より急冷速度および過時効開始温度を定めればよい。 Fig. 9 からは、実用上非時効である 4.5 ppm 以下とするためには、1次急冷すれば等温過時効で達成できることがわかる。

4. 実験によるモデル式の検証

実機にて採取した 0.024%C-0.15%Mn-0.011%P-0.007%S-0.052%Al-0.0013%N を含有するアルミニウムキルド冷延鋼板 (熱延巻取温度: 700°C, 冷延率: 80%, 板厚: 0.8 mm) を、Fig. 10 に示す再結晶熱処理を行い、70°C/s で急冷後、225~450°C で等温保持を行った。急冷終了温度は $\pm 10^\circ\text{C}$ に入るように冷却を制御したが、225°C 保持の場合のみこれが難しく、この場合だけはいつたん氷水中に焼入れ、30°C/s で再加熱した。固溶炭素量は、内部摩擦により求めた。

Fig. 11 に残留固溶炭素量の時間変化を示す。 Fig. 12 には析出率 X に変換して、実験値と理論値の比較を

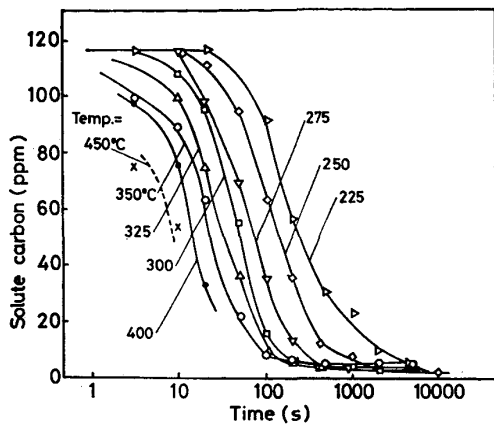


Fig. 11. Isothermal decreasing of solute carbon by internal friction measurement.

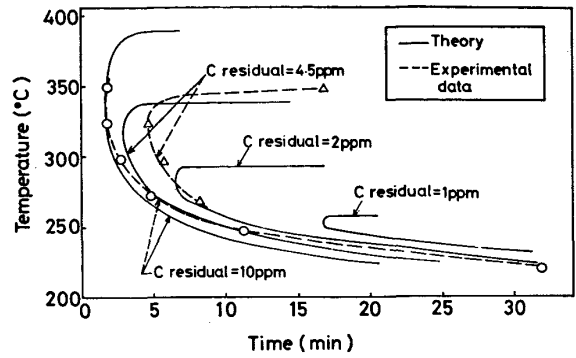


Fig. 13. Comparison of the experimental data for residual solute carbon with the theory on the TT diagram.

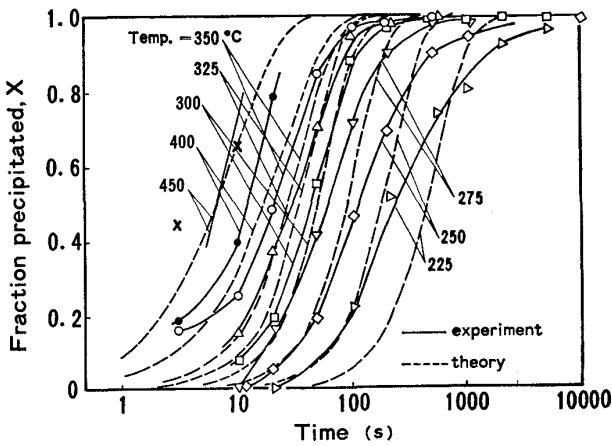


Fig. 12. Comparison of experimental isothermal precipitation curves with the current theory.

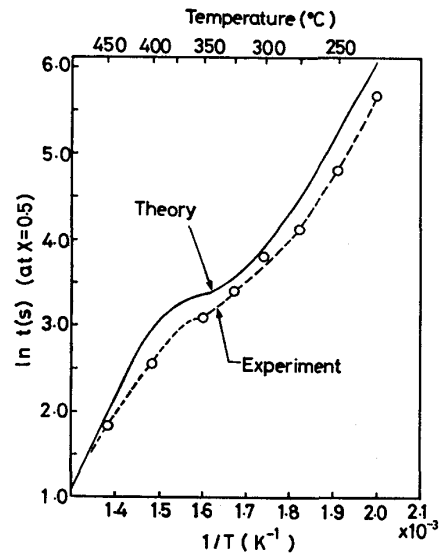


Fig. 14. Comparison of Arrhenius plot for the measured time at 50% precipitation with the theory.

示す。理論計算では初期過飽和固溶炭素量として、冷却ままでの測定値に近い 120 ppm を用い、また、結晶粒度は実測より 8.5 番とした。

理論値と実験値とは、温度依存性を含め、おおむね、良好に一致しているといえる。より詳しくみると、析出速度について初期ないし中期では理論値の方が遅く、後期になるにつれて逆転し、逆に実験データの方が遅くなる。Fig. 13 には、Fig. 11 より各温度ごとに残留固溶炭素量が一定値となる時間を求め、これを理論と比較して示す。残留固溶炭素量が 10 ppm となる条件に対して、理論と実験は一致し、析出末期にあたる 4.5 ppm に対しては、実験データの方がやや長時間側にずれる。

つぎに、Fig. 14 に 50% 析出時間に対するアレニウスプロットを示す。単純な直線関係は示さず、400°C 以上の急勾配域、300°C 以下の低勾配域、および 350°C 付近の遷移域からなる。本理論は、高温側の拡散律速である粒界析出、低温側での粒内セメントタイトの核生成・成長、および両者の競合域からなっており、実験データ

より全体的に若干長時間側にずれるが、複雑な実験結果の傾向をよく説明している。

5. 考 察

5.1 核生成-成長理論

通常、核生成を伴う成長を扱うときは、JOHNSON-MEHL-AVRAMI の式、

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - S} = 1 - \exp\{- (t/\tau)^n\} \dots\dots\dots (18)$$

が使われる。しかし、この式は核数が不変、もしくはその生成頻度が一定ないし時間のべき乗という特殊な場合しか使えない。このように(18)式は物理的意味において限定されるうえに、温度が変化する場合、 n も変化するのが一般的であり、これを一定とすることは、温度依存性の表現に関し極めて不十分である。

核生成と成長を同時に考慮し取り扱った例としては、

BURKE¹⁷⁾および FUJITA¹⁸⁾の研究がある。彼らは別々に、

$$\frac{dm}{dt} = \text{const.} \cdot C(t) \dots\dots\dots (19)$$

という核生成に関する式を立て、成長に関しては、前者は拡散支配の球状粒子成長、後者は1次反応による成長を取り入れ、析出速度を論じている。また、DAMASK et al¹⁹⁾は、クラスター形成に化学反応速度論を適用して、核生成に関する次式を導いた。

$$\frac{dm}{dt} = \text{const.} \cdot C^P \dots\dots\dots (20)$$

ここに、 P は臨界核の原子の個数である。

以上の理論はいずれも均一核生成を仮定している。しかし、木村²⁰⁾は超高純度鉄においても、炭化物析出は何らかの既存のサイトに作用する不均一核生成であることを明らかにしている。これよりはるかに純度の低い実用鋼では、当然、不純物をサイトとする不均一核生成が主体であり、さらに、より大きな析出サイトとして結晶粒界も存在する。したがって、均一核生成に基づくこれらの理論は、実用鋼が対象である連続焼鈍中での炭化物析出には適用できない。あるいはまた、これらの理論も不均一核生成の場合にも拡張して使えるのかも知れないが、その場合、温度依存性が問題となる。はつきりとした形での温度依存性は示されていないが、(19)式および(20)式から推定するに、過飽和度に対する寄与が小さいため、過飽和度と拡散の釣合いにより生じるいわゆる析出のC曲線が得られないようである。これは多くの炭化物観察結果に反する。

5.2 本モデル式の特徴

本モデルの特徴は、①粒内析出、粒界析出という二つの過程が競合して起こっていることに対して、これを考慮していること、②粒内析出に関して、析出物の個数 m を媒介として、核生成と成長を結びつけたこと、③粒内炭化物の核生成に関し、(5)式で示されるように、硫化マンガンによる不均一核生成を、 α および N_s を導入することで表現したこと、にある。調整のための実験定数は K_2 ただ一つであり、これを定めるだけで温度依存性を含め、全過程での炭化物析出が記述できる。したがって、温度が変化する場合でも、過飽和固溶炭素の減少が追える。(ただし、炭化物の溶解については考慮していない。そのため、あまり高い温度域に再加熱する場合等は適用できない。)

③の特徴である(5)式の右辺は、(ジャンプ頻度)×(サイト数)×(周囲の炭素原子濃度)×(活性化の割合)という構造になっている。第2、第4項で、硫化マンガン

による不均一核生成を考慮している。第1項は拡散項であり低温ほど小さくなる。第3、第4項は、炭素の過飽和度の寄与が大きく、高温ほど小さくなる。その結果、核生成の最も活発な、言い換えると、粒内炭化物が最密となる温度条件が存在する。Fig. 8によれば、実用鋼の硫化マンガンに対しての核生成は250~300°Cが最大で、高過飽和度ほど、すなわち1次急冷ほど、若干高温側にシフトする。400°C以上の保持では粒内炭化物は生じない。また、 C_0 が40 ppm以下の低過飽和度となる1次徐冷では、いかなる温度でも短時間保持である限り、粒内炭化物は生じない。

本モデルの示すこのような傾向は、粒内炭化物生成に関する以下のような報告内容と合致している。1次冷却が、ガスジェット冷却(~10°C/s)のように比較的徐冷では粒内セメンタイトは生じない¹⁾。逆に、噴流水中冷却のような急冷では、粒内に微細なセメンタイトが多数生じる²⁾。ただし、この場合は、セメンタイトの核生成は過時効温度である400°Cで生じたのではなく、再加熱昇温過程の200~350°Cで生じたと解釈すべきである。また、100°C/s程度の冷却速度のとき、冷却終了温度が400°C以上では粒内セメンタイトが生じない³⁾。

このように連続焼鈍における固溶炭素減少速度には、粒内セメンタイト生成の有無が大きな要因となっており、その生成のためには、十分な炭素の過飽和度と、適当な温度域での保持が必要となる。したがって、連続焼鈍において炭化物析出の速度を論ずる場合、このことが表現されていなければならない。

本モデルでは、硫化マンガンサイトを不均一核生成を表すために、活性化エネルギー低下係数 α を導入した。また、これに応じて核生成サイト数 N_s を、観察された適度な大きさの硫化マンガンの密度に変えた。この α および N_s の概念は、単に硫化マンガンに対してのみ有効であるのではなく、その他の析出物や欠陥等に対しても、それなりの数値をあてはめればよい。

また、 α の中には、析出に伴うひずみによるエネルギー変化等も、その変化が小さい限り含まれているとみなされる。

5.3 実験との比較

Fig. 12に示す X の等温変化曲線では、理論値は実験データに対し、析出初期はその速度が遅く、後期では速いという差異を示した。初期の差異は1次冷却中の低温域での粒内セメンタイトの核生成、および実験誤差として入る過冷却中の核生成により実験値が速くなつたためと考えられる。理論計算ではこのことは考慮していない。実際に本理論を用い1次冷却中のシミュレーション

計算を行うと、350°C 以下では粒内での核生成が認められる。

一方、後期の差異は粒内セメントタイトの成長モデルにその原因があると考えられる。すなわち、本理論では、核生成では偏平な形状を考えたが、成長は球状と仮定した。実際のセメントタイト成長はむしろディスク状と考えられ、成長律速である析出後期になつて差異となつたものと考えられる。さらに、析出後期では成長は界面反応律速に変化することも考えられ、差異の一因と推察される。

6. 結 言

低炭素冷延鋼板の連続焼鈍の過時効中における炭化物析出の定式化を試みた。理論モデルの主な特徴は、

(1) 粒内析出、粒界析出という二つの過程が競合して起こっていることを考慮し、それぞれのモデル式を組み立て連立させた、

(2) 粒内析出に関して、析出物の個数 m を媒介として核生成と成長を結びつけた、

(3) 粒内セメントタイトの核生成に関し、硫化マンガンによる不均一核生成を、活性化エネルギー低下係数 α および適度な大きさの硫化マンガンの密度 N_S を導入することで表現した、
ことにある。

このモデル式では、調整的な実験定数はただ一つであり、これを実験にて求めた。したがって、素材の結晶粒度、 α および N_S を求めれば、ヒートサイクルにしたがつた固溶炭素の推移が、温度が変化する場合も含めて計算できる。

理論を検証するために、実用冷延鋼板を用い、700°C から 225~450°C の各温度へ、70°C/s の冷却速度で冷却し、その温度で時効して、内部摩擦測定により固溶炭素の減少を追った。

理論値は各温度とも実験データに対し、析出初期はその速度が遅く、後期では速いというずれを示すものの、

総体的には温度依存性を含め、定量的一致を見た。

実験データのアレニウスプロットでは、高温側の急勾配域、低温側の低勾配域と 350°C 付近の遷移域とからなり、単純な直線関係を示さない。理論結果はこの傾向と極めて良く一致し、本理論の有用性が確認された。

文 献

- 1) K. TODA, B. KAWASAKI and T. SAIKI: Iron. Steel Eng., (1973) Oct., p. 44
- 2) 久保寺治朗, 中岡一秀, 荒木健治, 渡辺 馨, 西本昭彦, 岩瀬耕二: 鉄と鋼, 62(1976), p. 624
- 3) 秋末 治, 山田輝昭, 上田 茂, 高階喜久男: 鉄と鋼, 68(1982), p. 1388
- 4) 柳島章也, 下山雄二, 鈴木宗利, 角南秀夫, 芳賀雄彦, 井田幸夫, 入江敏夫: 川崎製鉄技報, 13(1981), p. 195
- 5) P. L. MANGONON, Jr. and B. L. BRAMFITT: J. Met., (1983) May, p. 27
- 6) 小山一夫, 黒田幸雄, 加藤 弘, 南雲道彦: 鉄と鋼 71(1985), p. 1497
- 7) 戸田健三, 権藤 永, 武智 弘, 阿部光延, 上原規正, 小宮邦彦: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2363
- 8) 細谷桂弘, 高橋隆昌, 小林英男, 下村隆良, 松藤和雄: 鉄と鋼, 70(1984), p. 396
- 9) 佐久間健人: 日本金属学会会報, 20(1981), p. 247
- 10) H. I. AARONSON and J. K. LEE: Lectures on the theory of Phase Transformation, ed. by H. I. AARONSON (1975), p. 83 [TMS-AIME]
- 11) 川崎宏一, 加藤 弘: 日本金属学会誌, 49(1985), p. 928
- 12) C. A. WERT and C. ZENER: J. Appl. Phys., 21(1950), p. 5
- 13) 田尻惟一, 青木宏一, 藤島敏行, 関野昌蔵: 製鉄研究 (1959) 226, p. 2403
- 14) C. A. WERT: Phys. Rev., 79 (1950), p. 601
- 15) J. C. SWARTZ: Trans. Metall. Soc. AIME, 239(1967), p. 68
- 16) 加藤 弘, 小山一夫, 小宮邦彦, 白田松男, 藤井力: 鉄と鋼, 70(1984), S 1476
- 17) J. BURKE: Phil. Mag., 5 (1960), p. 176
- 18) F. E. FUJITA: J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964), p. 640
- 19) A. C. DAMASK, G. C. DANIELSON and G. J. DIENS: Acta Metall., 13 (1965), p. 973
- 20) 木村 宏: 第 30 回本多記念講演予稿 (1985) [日本金属学会]