

© 1988 ISIJ

低炭素アルミニウムキルド鋼板の過時効過程の電気抵抗-熱電能測定による検討

論文

田 淵 正 明*・伊 藤 邦 夫*²

Study of Over-ageing Process of Al-killed Low Carbon Steel Sheet by Measurements of Electrical Resistivity and Thermoelectric Power

Masaaki TABUCHI and Kunio ITO

Synopsis :

The following points are studied using Al-killed low carbon steel sheet for two ageing processes ; ageing after quenching from 650-700°C to 0°C and reheating to 300-450°C (Q.A. process), and ageing after direct quenching from these annealing to ageing temperatures (D.A. process). The slope of thermoelectric power versus electrical conductivity plot is determined to be $295 \pm 5 \mu\text{VK}^{-1} \mu\Omega \text{cm}$, irrespectively of the processes. Residual solute carbon concentration after Q.A. is reconfirmed to be a little less than that after D.A.. Dependence of precipitation kinetics on grain sizes and quenched-in supersaturation of carbon is found to be different between the two processes, when the annealing temperature is low and the ageing temperature is high. A calculation based on a model of diffusion of carbon shows that the differences correspond to observed different distribution densities of carbides particles. The result indicates promotion of carbide nucleation by the reheating stage of the Q.A. process. Time to attain an equilibrium partition of carbon atoms to Mn-C dipole sites and to interstitial sites free from manganese atoms is estimated to discuss measured relative concentrations of carbon in the two sites. The estimation demonstrates difficulty of quenching for the equilibrium partition.

Key words : over-ageing ; low carbon steel sheet ; precipitation ; solute-carbon interaction ; thermoelectric power ; modelling.

1. 緒 言

深絞り用鋼板の製造工程に連続焼鈍を適用するときには、歪み時効性を低減させるために焼鈍熱サイクルに過時効処理と呼ばれる析出時効処理が付け加えられる。この処理では、短時間で固溶炭素濃度が十分に低下し、かつ析出炭化物による分散硬化が起こらないことが必要である¹⁾。過時効過程においてはその開始時における固溶炭素濃度が重要な因子であり、時効温度が一定ならば析出炭化物密度²⁾ および析出速度³⁾ は過飽和固溶炭素濃度によって支配され、過時効開始前の固溶炭素濃度は焼鈍温度からの冷却速度と結晶粒径に支配される⁴⁾⁵⁾ と報告されている。

すなわち、冷却速度と結晶粒径が大きいときには、冷却中の結晶粒界への析出が少なく、その結果過時効処理中に結晶粒内に炭化物の析出が起こり、析出速度が大になる。焼鈍後の冷却中に粒界析出が起こりすぎると過時

効処理中の結晶粒内での炭化物核生成が起こらず、その結果析出速度が小になり、固溶炭素濃度の低下が不十分になる。したがって、炭素が結晶粒界に析出するか結晶粒内に炭化物粒子として析出するかが過時効速度と過時効後の機械的性質にとつての要点である。

一方、SWARTZ⁶⁾によれば、結晶粒内に析出した炭化物粒子と平衡する固溶炭素濃度は炭化物粒子のもたらす析出歪みのために、結晶粒界に粗大に析出した炭化物に平衡する濃度よりも高い。このことが過時効処理後の固溶炭素濃度に対してどのような意味を持つかの検討はいまだ不十分であるように思える。

本研究では、溶体化温度と冷却速度によつて固溶炭素濃度を変化させた低炭素鋼について過時効処理に相当する温度での時効過程で、熱電能と電気伝導度の変化を測定した。炭素の析出・固溶過程において熱電能を電気伝導度に対してプロットした勾配は析出物の歪み状態によつて変化する⁷⁾ので、この勾配測定によつて析出粒子の

昭和 61 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 61 年 11 月 12 日受付 (Received Nov. 12, 1986)

* 東京大学大学院 (現: 金属材料技術研究所) (Graduate School, The University of Tokyo, Now National Research Institute for Metals)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

歪み状態が時効条件に依存するか否かを調べるとともに、本実験によつて得られたセメント析出過程の勾配を以前に報告された⁷⁾ ϵ -炭化物の析出及びセメントの固溶過程の勾配と比較した。さらにこのような時効温度における析出速度および時効後の固溶炭素濃度が、室温まで冷却後時効温度に再加熱した場合も、焼鈍温度から時効温度に直接冷却した場合も、焼入固溶炭素濃度が同じならば同じになるか否かについても再検討した。

また阿部らは、固溶炭素の中でマンガン原子に隣接しているもの、すなわち Mn-C ダイポール、と隣接していないもの、すなわち Free C、を区別して定量する方法を提案している⁸⁾。本研究ではこの方法で求めた Mn-C ダイポール濃度が時効過程でどのように変化するかについても若干の検討を行った。

2. 実験方法

素材は Table 1 に示す組成の工業的に生産された熱間圧延板である。これに最終板厚が 0.75 mm となるように 1 回目の冷間圧延を加えた後、920°C 2 h の焼鈍を行い、25 K/h で 680°C まで冷却さらに室温まで炉冷した。20%、40%、75% の 2 回目の冷間圧延を行った板から切り出した短冊上の試験片を再結晶-溶体化温度 ($T. Q. = 650^\circ\text{C}, 670^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$) の塩浴中で 20 min 保持後氷水中に焼入れ、時効温度 ($T. A. = 300^\circ\text{C}, 350^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}$) の塩浴で再加熱し、時効後再び氷水焼入れした。以下この処理を Q. A. (Quench Ageing) 処理、この処理をした試料を Q. A. 材と略記する。再結晶-溶体化後時効温度の塩浴に焼入れ、そのまま時効後氷水焼入れした処理を D. A. (Direct Ageing) 処理、この試料を D. A. 材と略記する。20%、40%、75% の冷間圧延後の再結晶-溶体化処理によつて得られた結晶粒径 (平均切片長 $\bar{l} = 1/N_{Lg} (\mu\text{m})$) は $T. Q. = 700^\circ\text{C}$ のとき 33, 20, 12, $T. Q. = 670^\circ\text{C}$ のとき 32, 19, 11, $T. Q. = 650^\circ\text{C}$ のとき 30, 18, 10 であつた。焼入時の冷却速度は Q. A. 処理で約 1500 K/s, D. A. 処理で約 300 K/s であつた。

電気抵抗の測定は液体窒素中および 0°C の氷水中で直流 4 端子法で行い、熱電能は参照用試料と測定試料で熱電対を作り低温接点を 0°C、高温接点を室温として熱起電力を測りこれを両接点の温度差で除して求めた。これらの方法は阿部らの方法⁷⁾⁸⁾ と本質的に同じである。

Table 1. Chemical composition (mass %).

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Insol. Al	Sol. N
0.046	0.01	0.35	0.02	0.018	0.030	0.010	0.006

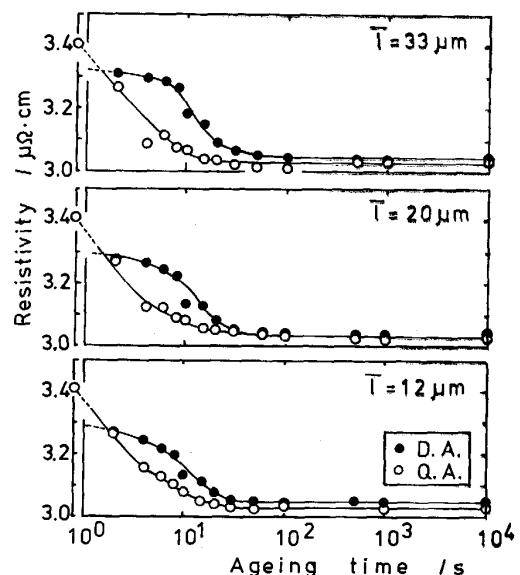
内耗のスネークピークの測定は約 2 Hz の捻り振動、約 1 K/min の連続加熱によつて行つた。時効後の析出粒子の観察では、Speed 法で電解研磨した試料に走査型電子顕微鏡を用いた。観察面に引いた線によつて切られる結晶粒界の単位線長当たりの数を N_{Lg} 、同じく単位線長当たりの析出粒子数を N_{Lp} とし、観察面単位面積当たりの析出粒子数を N_{Ap} とし、析出粒子の直径 (フェレ径) の平均を \bar{X} とした。なお計測対象の粒子は結晶粒内に析出したと見られるものに限つた。また結晶粒径の測定は光学顕微鏡で行つた。

3. 結果および考察

3.1 熱電能-電気伝導度プロット

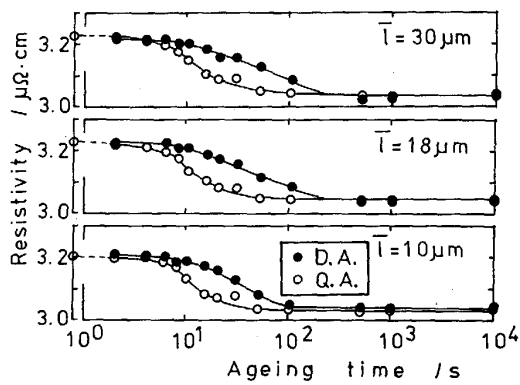
Fig. 1, 2, 3 に液体窒素温度で測定した電気抵抗の時効による変化の例を示す。図の枠の左側の目盛り線上的プロット点は氷水焼入れした状態の値である。熱電能および 0°C で測定した電気抵抗もこれらとほぼ平行に変化した。Fig. 5, 6, 7 は熱電能を 0°C での電気抵抗の逆数に対してプロットしたものの例である。図中の数字は時効時間 (s) を表し、 g はプロット点に直線を当てはめたときの勾配を表す。

阿部らの研究⁷⁾ によれば、セメントの分解によつてマトリックスの炭素濃度の増加する過程では勾配は $g = 260 \mu\text{VK}^{-1} \mu\text{Qcm}$ 、150°C 時効における ϵ -炭化物の析



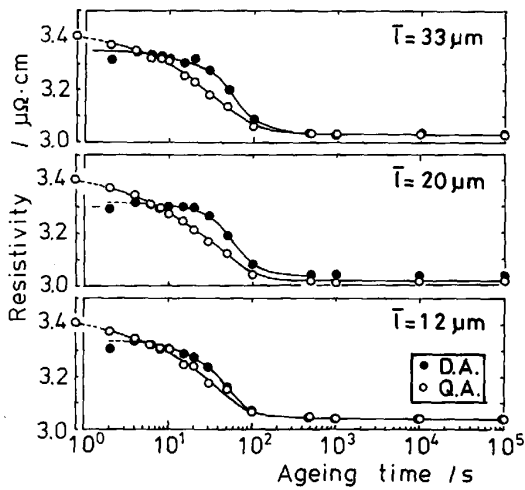
\bar{l} represents mean intercept length of grain size. Temperature of quenching ($T. Q.$) = 700°C, temperature of ageing ($T. A.$) = 400°C.

Fig. 1. Changes in electrical resistivity at -196°C during ageing after quenching directly (D.A.) or quenching to 0°C and reheating (Q.A.) to ageing temperature.



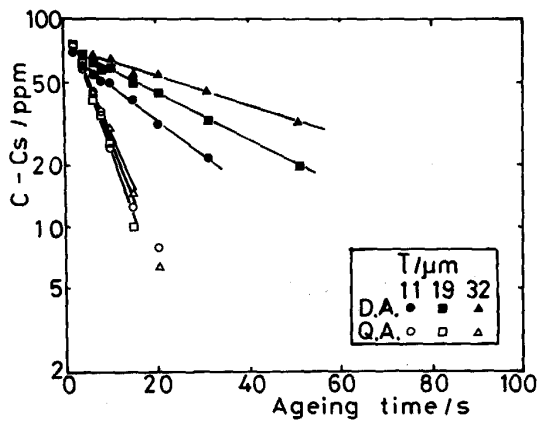
$T. Q. = 650^{\circ}C$ $T. A. = 400^{\circ}C$

Fig. 2. Changes in electrical resistivity during ageing.



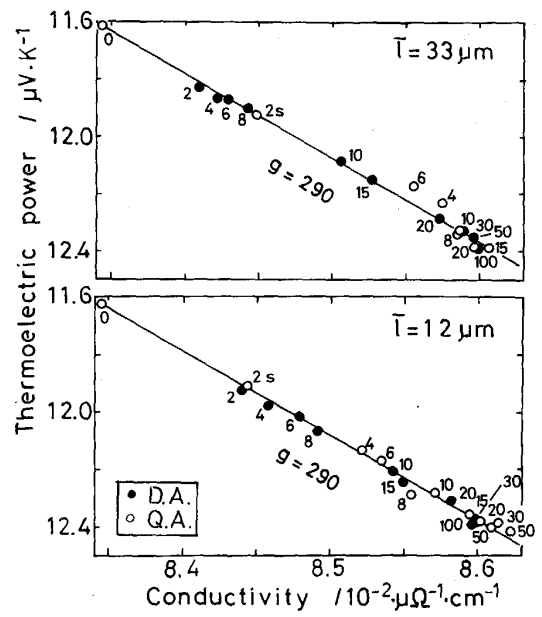
$T. Q. = 700^{\circ}C$ $T. A. = 300^{\circ}C$

Fig. 3. Changes in electrical resistivity during ageing.



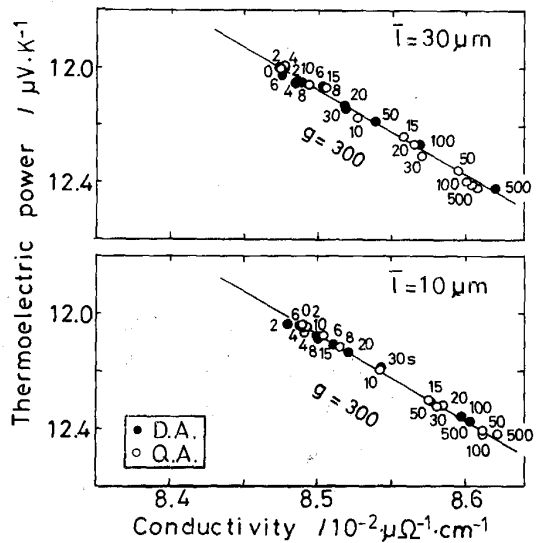
$T. Q. = 670^{\circ}C$ $T. A. = 400^{\circ}C$

Fig. 4. Changes in supersaturation of carbon during ageing. $C - C_s$ is converted from $\rho(t) - \rho_s$ using a factor of 339 mass ppm/ $\mu\Omega$ cm, where $\rho(t)$ and ρ_s are electrical resistivities at $-196^{\circ}C$ after ageing t and 10^4 s, respectively.



$T. Q. = 700^{\circ}C$ $T. A. = 400^{\circ}C$

Fig. 5. Ageing process presented by plot of thermoelectric power measured between $0^{\circ}C$ and $20^{\circ}C$ vs. electrical conductivity at $0^{\circ}C$



$T. Q. = 650^{\circ}C$ $T. A. = 400^{\circ}C$

Fig. 6. Ageing process presented by plot of thermoelectric power vs. electrical conductivity.

出による炭素濃度の減少過程では $g = 390 \mu V K^{-1} \mu \Omega cm$ であり、この二つの値の差は ϵ -炭化物の析出が整合歪みを伴うためであると考えられた。本実験で得られた値 $g = 295 \pm 5 \mu V K^{-1} \mu \Omega cm$ は阿部ら⁷⁾の $300^{\circ}C$ 時効の値 $300 \mu V K^{-1} \mu \Omega cm$ に等しく、セメントタイトの析出過程を示す値であると考えられる。D. A. 処理と Q. A. 処理では、後述するように析出粒子密度には 10 倍以上の差があるにもかかわらず、勾配 g には差が認められなかつ

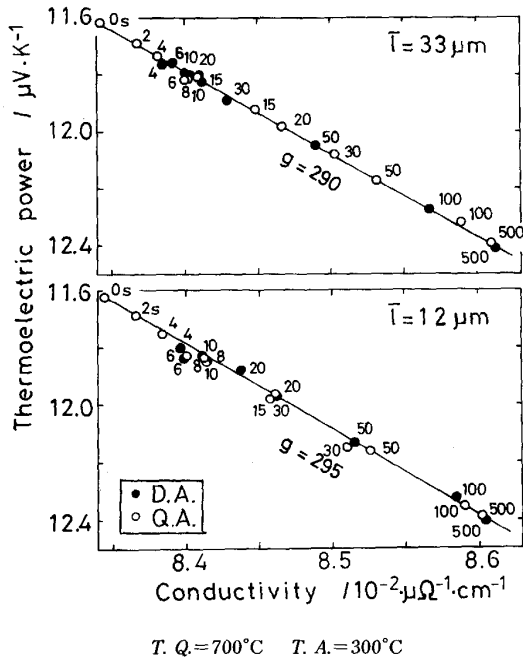


Fig. 7. Ageing process presented by plot of thermoelectric power vs. electrical conductivity.

Table 2. Concentration of solute carbon C after long ageing measured by electrical resistivity (ρ) or sneok peak (Q^{-1}).

T.A. (°C)	t (s)	\bar{l} (μm)	Quenching	C (ppm)	Method
400	10^5	12	D.A.	8.2	ρ
400	10^5	12	Q.A.	5.7	ρ
400	200	12	D.A.	9.4	Q^{-1}
400	200	12	Q.A.	6.7	Q^{-1}
300	10^5	12	D.A.	2.8	ρ
300	10^5	12	Q.A.	2.2	ρ

T. Q. = 700°C

た. すなわち, D. A. 処理と Q. A. 処理の間の析出粒子のもたらす歪みの違いは電気伝導度-熱電能プロットの勾配の差として検出されるほど大きくはなかつた.

3.2 残留固溶炭素濃度

長時間時効後の固溶炭素濃度の測定例を Table 2 に示す. 表中の Method ρ は 400°C (あるいは 300°C) で時効後さらに 250°C 50 h の析出時効を行い, このときの液体窒素温度での電気抵抗変化を係数⁹⁾ 339 mass ppm/ $\mu\Omega\text{cm}$ によつて炭素濃度に換算したことを示す. 後述するように, Mn-C ダイポールと Free C を区別することは現状では疑問が残つていると考えられるので, ここではより単純な方法を用いた. Q^{-1} はスネークピーク高さを係数¹⁰⁾ mass% = 0.0043 $T_p Q^{-1}$ によつて炭素濃度に換算したことを示す.

Table 2 の値および Fig. 1-3 の電気抵抗の値はいずれも, 残留固溶濃度は D. A. 材と Q. A. 材とでほぼ同じないしは Q. A. 材の方が低濃度であることを示している. この結果は TAKAHASHI ら²⁾ の結果とも一致している.

したがつて, SWARTZ のいう析出歪みのある炭化物と歪みのない炭化物の平衡濃度の違いは過時効過程では意味を持たず, 析出速度の点からむしろ Q. A. 材の方が低炭素濃度が達成されやすいと結論される.

3.3 析出速度

時効過程全体の析出速度を記述するには核生成過程の定量化が必要である. ここでは核生成過程を核生成位置となる介在物等の分布を知らずに解析的に記述するのは困難¹¹⁾ と考え, そこには立ち入らず, 炭素濃度の減少速度が最大となる段階での析出速度を扱うにとどめる.

C は固溶炭素濃度 (mass ppm) を, C_s はその時効温度における平衡濃度を意味するとする. ただし実験上は炭素濃度は Fig. 1-3 に示すような電気抵抗変化から換算した. Fig. 4 に例を示したような $\log(C - C_s)$ を時効時間 t に対してプロットした曲線の勾配が最大となる部分で

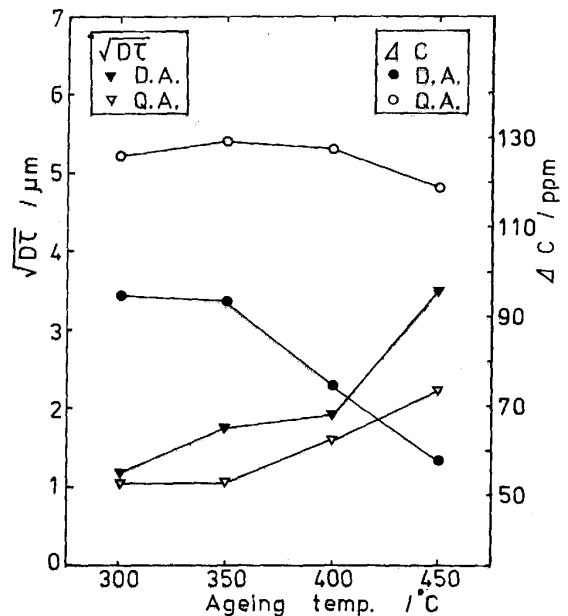
$$1/\tau = -2.30d[\log(C - C_s)]/dt \dots\dots\dots (1)$$

によつて求められた τ を $\sqrt{D\tau}$ として示したのが Fig. 8, Fig. 9 である. 炭素の拡散定数 $D(\text{cm}^2/\text{s})$ は

$$\ln D = -2.087 - 1.197\chi + 0.0037\chi^2 \dots\dots\dots (2)$$

ただし $\chi = 10^4/T(\text{K}^{-1})$, によつて計算した¹²⁾.

Fig. 8 は溶体化温度 (T. Q.) を一定にしたとき, 時効温度 (T. A.) によつて過飽和炭素濃度 ΔC と析出速度



D and τ are diffusivity of carbon in ferrite at ageing temperature and gradient $-[d(\ln(C - C_s))/dT]^{-1}$, respectively. The initial supersaturation of carbon ΔC is converted from $\rho(2) - \rho_s$ (D.A. treatment) or ρ as quenched to 0°C - ρ_s (Q.A. treatment).
T. Q. = 700°C $\bar{l} = 12\mu\text{m}$

Fig. 8. Dependence of ageing kinetics $\sqrt{D\tau}$ and initial supersaturation ΔC on ageing temperature.

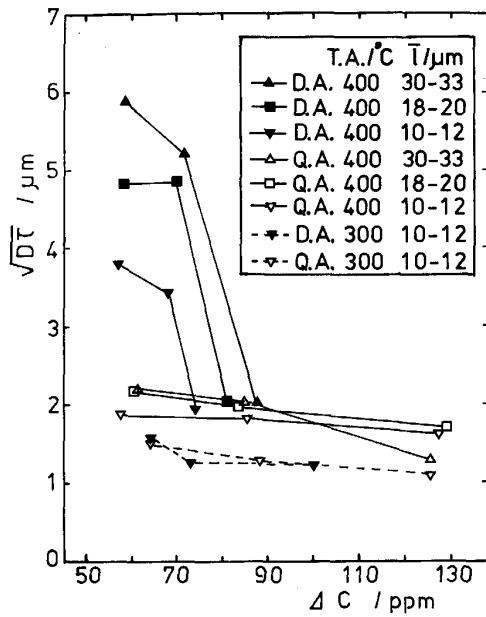


Fig. 9. Dependence of ageing kinetics on initial supersaturation.

$\sqrt{D\tau}$ がどのように変化するかを示している。なお Q. A. 材の $T. A.=300^{\circ}\text{C}$ の ΔC の値が $T. A.=350^{\circ}\text{C}$ の値よりも小さくなっているのは測定の誤差によるものであろう。これらの温度での平衡濃度の差は小さいから、二つの ΔC の値はほぼ等しくなるべきである。 $T. A.$ が高いときには D. A. 処理における冷却速度が小さいので、D. A. 材と Q. A. 材の間の ΔC の差は大きく、これに対応して $\sqrt{D\tau}$ にも違いが見られる。

Fig. 9 では実線あるいは点線で結ばれた 3 個のプロット点は ΔC の高い方から $T. Q.=700^{\circ}\text{C}$, 670°C , 650°C に対応している。従ってこの図は、 $T. A.$ 一定のとき $T. Q.$ によつて $\sqrt{D\tau}$ が変化する様子を示すとともに、結晶粒径による ΔC の変化が D. A. 材では系統的差として認められるほど大きい、Q. A. 材ではそれほど大きくないことも示している。本実験で得られた焼入炭素濃度の冷却速度と結晶粒径による変化を小山ら⁵⁾ の計算と比較すると、炭素濃度の結晶粒径による違いは例えば D. A. 材についての計算値 (文献 5) の Fig. 6) は 50~60 ppm となるが、測定では 10 ppm 程度である。冷却速度による差は計算と測定がほぼ一致している。

過飽和炭素濃度が高いほど析出速度が大きいという傾向は KURIHARA ら³⁾ の結果と一致している。しかし $T. A.$ が低いときには D. A. 材と Q. A. 材の $\sqrt{D\tau}$ はほぼ同じ ΔC 依存性を示し、 $T. A.$ が高く $T. Q.$ が低いときには D. A. 材の $\sqrt{D\tau}$ の方が Q. A. 材のそれよりも強い ΔC 依存性を示した。したがつてこの実験条件下では、析出

Table 3. Dispersion of precipitated carbide particles after ageing for 100s at 400°C and comparison of calculated and observed $\sqrt{D\tau}$. a and Δ_3 are respectively average radius and center-to-center distance of the particles.

T.Q. ($^{\circ}\text{C}$)	Quenching	\bar{l} (μm)	a (μm)	Δ_3 (μm)	$\sqrt{D\tau}$ (μm) Calc.	Obs.
670	D.A.	11	0.96	4.4	2.5	3.5
670	Q.A.	11	0.57	1.5	1.0	1.8
650	D.A.	10	0.78	6.8	3.3	3.8
650	Q.A.	10	0.88	1.9	1.0	1.9

速度が過飽和炭素濃度のみで決まる³⁾ とは考え難い。

D. A. 材と Q. A. 材で $\sqrt{D\tau}$ に大きな違いが生じた場合について時効後の析出粒子を観察した結果を Table 3 に示す。この観察結果と $\sqrt{D\tau}$ の結果を対応させるために次のモデルを考えた。式 (1) によつて τ を定義したことはマトリックス中の固溶炭素濃度の減少を

$$-dC/dt = (1/\tau)(C - C_s) \dots\dots\dots (3)$$

と置いたことに対応している。炭素濃度の減少がマトリックスから析出のシンク (Sink) への炭素の流出によつて起こると考え、 $-dC/dt = S(dC/dX)$ と置く。ここに S は試料単位体積中のシンクの界面面積であり、 (dC/dX) はシンク界面におけるマトリックス中の濃度勾配である。

析出のシンクとして既析出の粒子を考えると、粒子の周りのマトリックス中の拡散場については内半径 a 、外半径 b の球殻とし、粒子自身は半径 a' の円板状とする。ここに $a' = (2/\pi)\bar{X}$ 、 a は a' に等しいとおき、 b は $4\pi b^3/3 = 1/N_{Vp}$ 、 $b = 1.120\Delta_3$ によつて与えられるとする。 $N_{Vp} = (2/\pi)(N_{Ap}^2/N_{Lp})$ は粒子の体積分布密度であり、 $\Delta_3 = 0.554N_{Vp}^{-1/3}$ は粒子の中心-中心間距離である¹³⁾。球殻状拡散場中の濃度分布を定常分布とすると、 $dC/dX = (b/a)(C(b) - C(a))/(b - a)$ であり、球殻中の平均濃度 \bar{C} は $\bar{C} = (1/2)\{a(2a + b)C(a) + b(a + 2b)C(b)\}/(b^2 + ab + a^2)$ となる。 $C(a) = C_s$ として $\bar{C} \gg C(a)$ とすると、既析出粒子への析出においては

$$SD(dC/dX) = 4\pi a^2(0.554/\Delta_3)^3(\bar{C}/a)DF \dots (4)$$

が得られる。ここに $F = 2(b^2 + ab + a^2)/(a + 2b)(b - a)$ である。

析出のシンクとして結晶粒界を考えると、界面における濃度勾配およびマトリックス中の平均濃度が、半径 R の球対称拡散場を初期条件として球内で濃度一様、境界条件として球表面で濃度一定としてそれぞれ級数解によつて解き、それぞれが第一項のみによつて近似されたとすると⁵⁾、

$$dC/dX = (1/R)(\pi^2/3)\bar{C} \dots\dots\dots (5)$$

となる。ただし球表面濃度は C_s に等しく、 $\bar{C} \gg C_s$ と

している。単位体積中の結晶粒界面積は $S_g = 2N_{Lg} = 2/\bar{l}$ であり、単位体積中の結晶粒数は $N_{Vg} = 0.422/\bar{l}^3$ である¹³⁾。式(5)の R は、結晶粒内に析出粒子の無いときには $(4\pi/3)R^3 = 1/N_{Vg}$ によつて与えられ、析出粒子のあるときには粒子表面でも濃度は C_S に保たれることを考慮して $(4\pi/3)R^3 = 1/N_{Vp}$ によつて与えられるとすると、結晶粒界への析出に対しては

$$SD(dC/dX) = (2/\bar{l})(\pi^2/3)(4\pi/3)^{1/3} \cdot 0.554(1/\Delta_3)D\bar{C} \dots\dots\dots (6)$$

ただし $N_{Vg} > N_{Vp}$ のとき (結晶粒内析出の無いとき) $\Delta_3 = 0.554 \cdot 0.422^{-1/3} \bar{l}$ とする。

全析出速度は式(4)と式(6)の和として与えられるとし、 τ を求めた部分における析出粒子の寸法、分布密度の時効時間による変化を無視し、式(3)においても $C \gg C_S$ とし、式(3)の C と式(4)、式(6)の \bar{C} を等しいと置くと、最終的に

$$\sqrt{D\tau} = \bar{l} \sqrt{2.1(a/\Delta_3)(\bar{l}/\Delta_3)^2 F + 5.9(\bar{l}/\Delta_3)} \dots\dots (7)$$

の関係が得られる。ただし $\Delta_3 > 0.74\bar{l}$ のとき (結晶粒内析出の無いとき) $\sqrt{D\tau} = 0.35\bar{l}$ であり、 $\bar{l}/\Delta_3 \rightarrow \infty$ のとき (結晶粒界への析出が無視し得るとき) $\sqrt{D\tau} = \Delta_3/\sqrt{2.1(a/\Delta_3)F}$ である。

式(7)による $\sqrt{D\tau}$ の計算値を Table 3 に示してある[†]。計算値と実測値が傾向として一致していることより、Fig. 9 の問題の D. A. 材と Q. A. 材の $\sqrt{D\tau}$ の違いは析出粒子の分布密度の違いの結果であることを示していると解釈される。

この場合に分布密度が異なるということは、溶体化温度が低く (ΔC が小さく) 時効温度が高いときには、同じ ΔC に対しても Q. A. 材の方が D. A. 材よりも析出炭化物の核生成が起こりやすいということである。これは Q. A. 材の場合には焼入後の時効温度への再加熱時に、時効温度よりも低い温度で核が生成するためであろう。

時効温度が低いとき ($T. A. = 300^\circ C$)、および時効温度が高くて ($T. A. = 400^\circ C$) 溶体化温度が高く ($T. Q. = 700^\circ C$) ΔC の値そのものが高いときには、D. A. 処理と Q. A. 処理の冷却速度の違いによつて ΔC に差が生じて、両処理の $\sqrt{D\tau}$ は共通の ΔC 依存性による差を示すだけである。これらの事実は、結晶粒内での炭化物の核生成には臨界濃度以上の固溶炭素濃度が必要であり、この臨界濃度は時効温度が低いほど低いという報告⁴⁾に基づけば、定性的には理解されるであろう。

† 析出炭素量から予想される値に比べて、Q. A. 材の a, Δ_3 の値は a/Δ_3 として約 2 倍大きい。これは主として a の測定誤差によると考えられる。 a/Δ_3 を小さくして $\sqrt{D\tau}$ の値を計算すると測定値との一致は良くなる。

3.4 Mn-C ダイポール濃度の変化

阿部ら⁸⁾と同じ方法すなわち固溶炭素を析出させたときの電気抵抗の変化 ($\Delta\rho$) およびその Matthiessen 則からのずれの変化 ($\Delta(\Delta\rho)$) から、マンガン原子に隣接している固溶炭素、すなわち Mn-C ダイポールの濃度 [Mn-C] とマンガン原子に隣接していない固溶炭素の濃度 [Free C] の時効中の変化を求めた。阿部らの $-y$ が [Free C] に、 x が [Mn-C] に対応する。本実験では阿部らの式(3)に対応しては

$$\begin{bmatrix} \text{[Free C]} \\ \text{[Mn-C]} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.73 \times 10^5 & -1.46 \times 10^5 \\ -5.13 \times 10^4 & 4.86 \times 10^5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\rho_{-196^\circ C} \\ \Delta(\Delta\rho) \end{bmatrix}$$

を用いた。

測定結果を Fig. 10 に示す。図中の水平波線は T. Q. から氷水に焼入れた状態での値を示す。この図は [Mn-C]/[Free C] の比が T. A. にも、Q. A.・D. A. 処理にも、時効時間にも依存しないことを示している。この事実は以前の報告¹⁴⁾と本質的に同じである。熱平衡状態では

$$\text{[Mn-C] / [Free C]} \approx 2 \cdot X_{Mn} \cdot \exp(-\Delta H / kT) \dots\dots\dots (8)$$

あるいは

$$\text{[Mn-C] / [Free C]} \approx 6 \cdot X_{Mn} \cdot \exp(-\Delta H / kT) \dots\dots\dots (8')$$

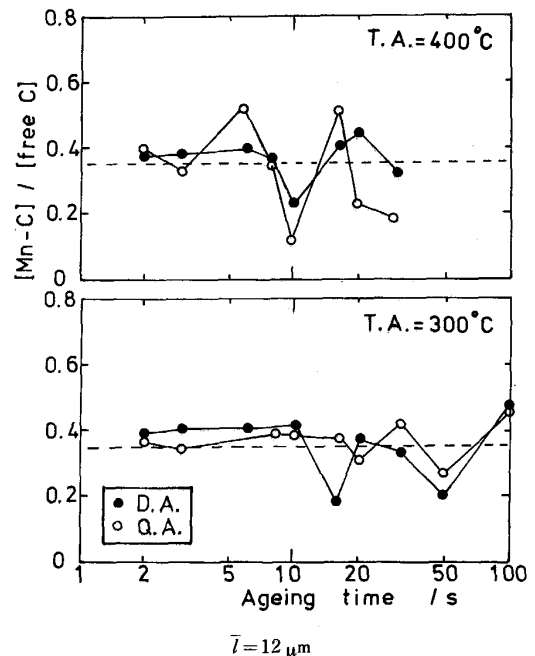


Fig. 10. Changes in ratio of concentration of Mn-C dipoles to concentration of single solute carbon atoms during ageing, being calculated from changes in electrical resistivity and its deviation from Matthiessen's rule. The horizontal broken lines present the value as quenched from T. Q. (= 700°C) to 0°C.

である (Appendix および文献 15) 参照). 本実験では $X_{Mn} = 0.0035$ であるから, Fig. 10 の波線が 700°C の平衡分配値を示すと考えると, 式(8)を用いるとき $\Delta H = -0.33 \text{ eV}$ となる. このとき 400°C では $[\text{Mn-C}]/[\text{Free C}] = 2.1$ となる.

一方分配比のこの変化に要する時間は (Appendix 参照, $R_S = 6$ とする) 分配比が $[X_{Mn-C}]_0/[X'_F]_0$ から $([X_{Mn-C}]_0 + \Delta X_{Mn-C}(t))/([X'_F]_0 - \Delta X_{Mn-C}(t))$ に変化する時間であるから, X_F を 700°C における固溶炭素濃度⁶⁾ から 0.0008 と見積もり ν を式(2)および $a = 2.87 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ によつて計算すると, 400°C では $7.4 \times 10^{-7} \text{ s}$ となる. また室温でも再分配に要する時間は 10^2 s 程度である.

この計算結果によれば, 焼鈍温度における炭素原子の $[\text{Mn-C}]/[\text{Free C}]$ への平衡分配比の室温への凍結は不可能となる. これを可能であるとするためには, 冷却中の相対的低温では例えばマンガン原子と炭素原子の弾性的相互作用など, 両原子が近付かない特別の原因があると考えなければならない. なお式(13)は原子空孔と侵入型不純物原子の結合についても成立するから, 原子空孔の凍結もまた困難であると考えられる.

もし時効中に測定された $[\text{Mn-C}]/[\text{Free C}]$ の値が室温における平衡値を表しているとするれば, Fig. 10 に示された比が一定であるという事実は説明できる. このように考えたときには式(8)に $[\text{Mn-C}]/[\text{Free C}] \approx 0.4$, $T = 300 \text{ K}$ を代入して $\Delta H = -0.10 \text{ eV}$ となる. この時 700°C では侵入位置にある炭素原子のうちおよそ 2.4% が Mn-C ダイポールを作っていることになる.

4. 結 言

低炭素鋼の過時効過程について以下の点を検討・考察するために, 溶体化温度 ($T. Q.$), 時効温度 ($T. A.$), 結晶粒径, 焼入時効熱サイクル (Q. A. 処理 = 氷水への焼入れ一時効, D. A. 処理 = 時効温度への直接焼入れ一時効) を変化させた時効過程の電気抵抗と熱電能の変化を測定すると共に一部スネークピーク測定, 析出粒子測定も行った.

(1) 過時効過程における熱電能-電気伝導度プロットの勾配は $295 \pm 5 \mu\text{VK}^{-1} \mu\Omega\text{cm}$ と決定された. D. A. 処理と Q. A. 処理による析出炭化物のもたらす歪みの差はこの勾配の変化としては検出されない程度であった.

(2) Q. A. 処理後の残留固溶炭素濃度は D. A. 処理のそれと同程度ないしそれよりも低いことが再認識された.

(3) 電気抵抗の減少速度が最大となる付近での固溶炭

素濃度の減少速度は, 時効温度が高く ($T. A. = 400^\circ\text{C}$) 溶体化温度が低い ($T. Q. = 650^\circ\text{C}, 670^\circ\text{C}$) ときには結晶粒径と焼入れ-時効熱サイクルに強く依存することが示された. すなわち, 過飽和固溶炭素濃度が同じであつても Q. A. 処理した方が炭素の減少速度が大であり, D. A. 処理したときには結晶粒径が小さいほど炭素の減少速度が大となつた.

(4) 既析出の炭化物粒子と結晶粒界への析出に基づく固溶炭素の減少速度の計算モデルを作り, 観察された炭化物粒子の分布と固溶炭素の減少速度を対応させたところ, 上記(3)の D. A. 処理と Q. A. 処理による減少速度の違いは炭化物粒子の違いとはほぼ一致していた.

(5) 焼入速度の大きい Q. A. 処理では, 焼入後の過飽和固溶炭素濃度は高く, 結晶粒径にも依存しないことが示された. これに対応して固溶炭素の濃度減少速度も結晶粒径に依存しなかつた. 時効温度が低い ($T. A. = 300^\circ\text{C}$) ときには, 過飽和固溶炭素濃度が同程度であれば, D. A. 処理でも Q. A. 処理でも固溶炭素原子の減少速度は同程度であつた.

(6) 上記(3)と(5)については(4)を考慮し, 結晶粒内での炭化物の核生成には臨界濃度以上の固溶炭素濃度が必要であり, この臨界濃度は析出温度が低いほど低いとし, Q. A. 処理においては焼入後時効温度への再加熱中に炭化物の核生成が起り得るとして説明した.

(7) マンガン原子に隣接した固溶炭素原子と鉄原子のみによつて囲まれた固溶炭素原子の濃度比は, 時効中ほとんど変化せず時効温度にも依存しないという結論になつた. この二つの型の固溶炭素原子の平衡が達成されるのに必要な時間を推算した結果も考慮すると, 高温の分配比を低温に焼入れることは困難であると結論された. マンガン原子に隣接した固溶炭素原子の濃度およびその時効中の挙動についてはさらに検討を要す.

Appendix

Mn-C ダイポールの平衡濃度

侵入位置として不整 8 面体位置を考え, 第一隣接位置にある 2 個の金属原子がすべて Fe 原子である位置を "Fe 位置", 2 個のうち 1 個が Mn 原子である位置を "Mn 位置" とする. X_{Mn} は十分小さく, 2 個の Mn 原子が 1 個の侵入位置を共有することはないとすると, $I_{Mn} = R_S \cdot M_{Mn}$, $I_{Fe} = R_I (M_{Fe} + M_{Mn}) - R_S \cdot M_{Mn}$ となる. (記号については文末参照, 不整 8 面体の 6 頂点のすべてが Fe 原子である位置を "Fe 位置", 6 個のうち 1 個が Mn 原子である位置を "Mn 位置" とするときには $R_S = 18$ である.) 分配比 p によるエントロピー変化は配置エントロピーの変化のみとする.

系のエンタルピーのうち分配比 p に依存する部分は

$$H = (1-p)F_I \cdot H_{Fe} + p \cdot F_I \cdot H_{Mn} \\ = F_I \cdot H_{Fe} + \Delta H \cdot p \cdot F_I \quad \dots\dots\dots (9)$$

である。

$(1-p)F_I$ 個の炭素原子を I_{Fe} 個の Fe 位置に配置する場合の数は ${}_{I_{Fe}}C_{(1-p)F_I}$ であり、 $p \cdot F_I$ 個の炭素原子を I_{Mn} 個の Mn 位置に配置する場合の数は ${}_{I_{Mn}}C_{p \cdot F_I}$ である。STIRLING の近似式を用いると

$$\ln [{}_{I_{Mn}}C_{p \cdot F_I}] = I_{Mn} \ln I_{Mn} - \{p \cdot F_I \ln (p \cdot F_I) \\ + (I_{Mn} - p \cdot F_I) \ln (I_{Mn} - p \cdot F_I)\} \quad \dots\dots\dots (10)$$

STIRLING の近似式を用い、さらに $I_{Fe} \gg (1-p)F_I$ に基づく近似をすると

$$\ln [{}_{I_{Fe}}C_{(1-p)F_I}] \\ = (1-p)F_I \{1 - \ln((1-p)F_I / I_{Fe})\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

が得られる。 $S = k \{ \ln [{}_{I_{Mn}}C_{p \cdot F_I}] + \ln [{}_{I_{Fe}}C_{(1-p)F_I}] \}$ に(10)、(11)を代入、さらに(9)とともに $G = H - TS$ に代入し、 $dG/dp = 0$ と置くと、分配比 p は次のように求まる。

$$\frac{p \cdot I_{Fe}}{(1-p)(I_{Mn} - p \cdot F_I)} = \exp(-\Delta H / kT) \quad \dots\dots\dots (12)$$

さらに濃度を用いると

$$\frac{p(R_I - R_S \cdot X_{Mn})}{(1-p)(R_S \cdot X_{Mn} - p \cdot X_F)} = \exp(-\Delta H / kT) \quad \dots\dots\dots (12)'$$

となる。 $[Mn-C]/[Free C] = p/(1-p)$ であるから、 $R_I/R_S \gg X_{Mn}$ 、 $R_S \cdot X_{Mn} \gg p \cdot X_F$ とし、 $R_S = 6$ と置くと本文の(8)式が、 $R_S = 18$ と置くと(8)'式が得られる。

Mn-C ダイポールの形成速度

炭素原子は不規則酔歩する、マンガン原子と出会うとダイポールを作る、形成したダイポールは解離しない、とする。

n 回の不規則酔歩の間、常に Fe 位置を占め続ける確率を ϕ とすると、

$$\phi = [I_{Fe} - (F_I - M_{Mn-C})] / (I_{Fe} + I_{Mn} - F_I)^n \\ \approx [1 - (R_S \cdot X_{Mn} - X_{Mn-C}) / R_I]^n \\ \approx 1 - n(R_S \cdot X_{Mn} - X_{Mn-C}) / R_I$$

であり、1 個の炭素原子が dt 時間内に Mn-C ダイポールを形成する確率 dq は

$$dq = 1 - \phi = n(R_S \cdot X_{Mn} - X_{Mn-C}) / R_I \\ = \nu \cdot dt \cdot (R_S \cdot X_{Mn} - X_{Mn-C}) / R_I$$

である。ここに $n = \nu \cdot dt$ において $\nu = 24D/a^2$ はジャンプ頻度であり、 a は格子定数、 D は拡散定数である。

時効による Mn-C ダイポールの増加高 ΔX_{Mn-C} は

$$d\Delta X_{Mn-C} = X'_F \cdot dq = (\nu / R_I) \cdot \{ [X'_F]_0 - \Delta X_{Mn-C} \} \cdot \\ (R_S \cdot X_{Mn} - [X_{Mn-C}]_0 - \Delta X_{Mn-C}) \cdot dt$$

を解いて

$$\Delta X_{Mn-C}(t) = [X'_F]_0 \cdot (R_S \cdot X_{Mn} - [X_{Mn-C}]_0) \cdot (1 - f(t)) / \\ \{ [X'_F]_0 - (R_S \cdot X_{Mn} - [X_{Mn-C}]_0) \cdot f(t) \} \quad \dots\dots\dots (13)$$

と求まる。ただし、

$$f(t) = \exp\{(\nu / R_I) \cdot (R_S \cdot X_{Mn} - [X_{Mn-C}]_0 \\ - [X'_F]_0) \cdot t\} = \exp\{(\nu / R_I)(R_S \cdot X_{Mn} - X_F) \cdot t\}$$

である。

記 号

- M_{Fe} : Fe 原子数 I_{Fe} : Fe 位置の数
- M_{Mn} : Mn 原子数 I_{Mn} : Mn 位置の数
- M_{Mn-C} : ダイポールの数
- F_I : 侵入位置にある炭素原子数
- R_I : 金属原子 1 個あたりの侵入位置の数 (=3)
- R_S : 金属原子 1 個を共有する侵入位置の数 (=6)
- p : 炭素原子の分配比、 $M_{Mn-C} = p \cdot F_I$ $X_{Mn} = M_{Mn} / (M_{Fe} + M_{Mn})$ $X_F = F_I / (M_{Fe} + M_{Mn})$ $X_{Mn-C} = M_{Mn-C} / (M_{Fe} + M_{Mn})$ $X'_{Mn} = X_{Mn} - X_{Mn-C}$ $X'_F = X_F - X_{Mn-C}$
- $[X'_F]_0, [X_{Mn-C}]_0$: X'_F, X_{Mn-C} の時効開始時の値
- H : エンタルピー S : エントロピー
- G : Gibbs の自由エネルギー
- H_{Fe} : 炭素原子 1 個を Fe 位置に入れた時の H の増加高
- H_{Mn} : 炭素原子 1 個を Mn 位置に入れた時の H の増加高
- $\Delta H = H_{Mn} - H_{Fe}$

文 献

- 1) 武智 弘: 第 88・89 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1983), p. 45
- 2) N. TAKAHASHI, M. ABE, O. AKISUE and H. KATOH: Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel, Conf. Proc. Metall. Soc. AIME, ed. by B. L. BRAMFITT and P. L. MANGONON, Jr. (1982), p. 51
- 3) K. KURIHARA and K. NAKAOKA: Technology of Continuous Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, Conf. Proc. Metall. Soc. AIME, ed. by R. PRADHAN (1984), p. 95
- 4) T. OBARA, K. SAKATA and T. IRIE: Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel, Conf. Proc. Metall. Soc. AIME, ed. by B. L. BRAMFITT and P. L. MANGONON, Jr. (1982), p. 83
- 5) 小山一夫, 黒田幸雄, 加藤 弘, 南雲道雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1497
- 6) J. C. SWARTZ: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 68
- 7) H. ABE and T. SUZUKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 20 (1980), p. 690
- 8) H. ABE, T. SUZUKI and S. OKADA: Trans. Jpn. Inst. Met., 25 (1984), p. 215
- 9) G. R. SPEICH: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2553
- 10) 青木宏一, 関野晶蔵, 藤島敏行: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 156
- 11) 小山一夫, 加藤 弘, 南雲道彦: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 823
- 12) J. R. G. da SILVA and R. B. MCLELLAN: Mater. Sci. Eng., 26 (1976), p. 83
- 13) E. E. UNDERWOOD: Quantitative Stereology (1970), p. 85, p. 91 [Addison-Wesley]
- 14) H. ABE: Scand. J. Metall., 13 (1984), p. 226
- 15) 阿部秀夫: 東京大学工学部最終講義, 低炭素鋼板の研究 (1985年3月) H. ABE: J. Korean Inst. Met., 24 (1986), p. 612