

# Cu添加低炭素鋼の焼入時効過程における マチーセン則からのずれ

高澤 幸治\*・野戸 滋\*<sup>2</sup>・田頭 孝介\*<sup>3</sup>

The Deviation from Matthiessen's Rule during Quench-aging of Copper Added Low Carbon Steels

Kohji TAKAZAWA, Shigeru NOTO and Kohsuke TAGASHIRA

**Synopsis :** The interaction between copper atom and carbon atom in 0.03mass% carbon steels, containing from 0 to 0.55mass% copper, has been studied by the measurement of electrical resistivity and its deviation from Matthiessen's rule (DMR). The electrical resistivity measured at 77K and 273K decreases during isothermal aging at 523K for all steels which were quenched from 973K in the ferrite single phase region. Its DMR increases during aging for steels except copper-free steel. The increments of the DMR increases with the increase of copper content of steels. These phenomena can be explained in terms of Cu-C pairs in the solid solution of the present steels, analogous to Mn-N pairs in Fe-Mn-N alloys. The Cu-C pairs may be formed in as-quenched ferrite and be decomposed with the precipitation of cementite during aging. According to the concept, the amount of carbon atoms as Cu-C pairs increases, whereas the amount of carbon atoms as single atom in the solid solution decreases at the solution treatment temperature of 973K as the copper content of steels increases. The formation of Cu-C pairs in the alpha irons is also suggested from the hardness comparison between the present Fe-Cu-C steels and the decarburized Fe-Cu ones just after quenched. The binding energy of a Cu-C pair is calculated to be approximately  $-5.1 \times 10^{-20}$ J.

**Key words :** iron-copper-carbon ; low carbon steel ; copper carbon pair ; electrical resistivity ; deviation from Matthiessen's rule ; binding energy ; ferrite ; solute interaction.

## 1. 緒言

鋼中に添加したCuの働きとして、大気中における耐食性、すなわち耐候性の向上がある。この耐候性やCuの析出硬化による鋼の高強度化の目的で、低合金高張力鋼にCuを合金元素として添加することが多くなってきている<sup>1)</sup>。一方、鉄スクラップ中のCuは通常の製鋼過程で除去されにくく、鉄鋼材料のリサイクルプロセスで徐々に蓄積されていく傾向にある元素(一般にトランプエレメントと呼ばれる)の1つとして最近、問題となっている<sup>2)</sup>。これらの理由から、鋼の諸特性におよぼすCuの影響、主としてCuの析出の影響について、研究が多くなされている。

希薄合金系である低炭素鋼の特性は、析出相だけでなく、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との相互作用にも影響されることが知られており<sup>3)</sup>、その相互作用については以前から内部摩擦等によって研究がなされている。最近では、AbeらあるいはTagashiraらは、Fe-Mn-C系<sup>4)</sup>あるいはFe-Mn-N系<sup>5)</sup>の低炭素鋼について、焼入時効過程における電気抵抗率

のMatthiessen則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下DMR)を測定し、フェライト域の溶体化温度で置換型固溶原子と侵入型固溶原子との対, pair(本論文ではcomplexあるいはdipoleと同じ意味で使う), が形成され、それが時効中の炭化物の析出にともない分解することを指摘している。このようなpairの結合エネルギーが侵入型固溶原子と転位とのそれと同程度であるならば, pairを形成している侵入型固溶原子は転位や粒界の移動, 結晶粒成長時の方位選択性に影響すると考えられる。

著者らは、鋼中における種々の置換型固溶原子と侵入型固溶原子との相互作用について、電気抵抗率およびDMRの変化から検討してきた<sup>5,6-8)</sup>。本研究では、液相中において強い斥力的、オーステナイト中において弱い斥力的相互作用を有するとされている<sup>9)</sup>固溶Cu原子と固溶C原子が、フェライト中で相互に斥力なのか引力なのかを調べた。すなわち、Cu量の異なる5種類の低炭素鋼について、焼入時効過程における電気抵抗率およびDMRの変化を測定し、フェライト中におけるCuとCの相互作用について検討した。

平成9年6月25日受付 平成9年7月17日受理 (Received on June 25, 1997; Accepted on July 17, 1997)

\* 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

\* 2 室蘭工業大学大学院生 (現: 大和製罐(株)) (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, now Daiwa Can Company, Ltd.)

\* 3 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology)

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材および実験方法

本研究で用いた供試材は、Cu量の異なる5種類の低炭素熱間圧延鋼板(厚さ4mm)である。これらは1373Kで加熱後熱間圧延し室温に放冷されたもので、CuおよびC以外の元素の含有量を極力少なくしたものである。Table 1に供試材の化学組成を示す。これらの素材を厚さ0.8mmまで冷間圧延した後、線引き加工で直径0.65mmの鋼線とし、電気抵抗率測定用端子をスポット溶接し試料とした。端子線には湿り水素中で十分脱炭脱窒した純鉄線(直径0.50mm)を用いた。

この試料を、温度973Kのアルゴン雰囲気中に600s保持し氷水中に焼入れた後、523Kの油浴中で等温時効を行った。時効中任意の時間で油槽から取り出し、液体窒素中(77K)および氷水中(273K)における電気抵抗率を4端子法(DC: 0.3000A)で測定した。測定時の熱起電力の影響を極力少なくするために、電流端子および電圧端子の極性を逆転させて同様な測定を行い、その平均値を測定値とした。また、Cuの電気抵抗率とDMRへの寄与を求めるために、上記試料を湿り水素中で十分脱炭脱窒し、同様の手順で焼入時効過程における電気抵抗率を測定した。

各試料の焼入れ直後の硬さの測定には、供試材である熱延板を長さ30mm、幅10mm程度の短冊状に切断したものをを用いた。電気抵抗率測定の場合と同様に、湿り水素中で十分脱炭脱窒した試料についても硬さを測定した。焼入れ条件は電気抵抗率測定と同じである。硬さの測定はマイクロビッカース硬さ計(試験荷重2.942N)で行った。

以後、供試料については特に断わらない限りTable 1に示した試料記号を用い、Fe-Cu-C系試料と総称する。これらを脱炭脱窒した試料については脱炭系試料と総称する。

### 2.2 pairの濃度の算出方法

一般に、希薄合金の電気抵抗率は、

$$\rho_T = \rho(c) + \rho(T) + \Delta(c, T) \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $c$ は欠陥(ここでは溶質原子)の濃度、 $T$ は温度である。右辺の第1項と第2項がMatthiessen則、第3項がMatthiessen則からのずれ(DMR)を示す。本研究の場合 $T$ は77Kと273Kである。77Kと273Kの電気抵抗率の差 $\Delta\rho (= \rho_{273K} - \rho_{77K})$ は、

$$\Delta\rho = \rho(273K) - \rho(77K) + \Delta(c, 273K) - \Delta(c, 77K) \quad \dots \quad (2)$$

右辺の第1項と第2項は焼入れ後の時効中には変化しない項である。時間 $t=0$ 、 $t$ の時の溶質原子濃度をそれぞれ $c_0$ 、 $c_t$ とすると、 $\rho_{77K}$ と $\Delta\rho$ の変化は、

$$\Delta\rho_{77K} = \{\rho(c_t) - \rho(c_0)\} + \{\Delta(c_t, 77K) - \Delta(c_0, 77K)\} \quad \dots \quad (3)$$

$$\Delta(\Delta\rho) = \{\Delta(c_t, 273K) - \Delta(c_0, 273K)\} - \{\Delta(c_t, 77K) - \Delta(c_0, 77K)\} \quad \dots \quad (4)$$

となる。測定温度は常に一定であるので、時効中の $\Delta\rho_{77K}$ と $\Delta(\Delta\rho)$ に変化があればそれは溶質原子濃度の変化に起因すると考えてよい。

一般に、析出によって溶質原子濃度が減少すると、電気抵抗率およびDMR( $\Delta\rho$ )は減少する。しかし、Fe-Mn-C系<sup>4)</sup>あるいはFe-Mn-N系<sup>5)</sup>では、電気抵抗率は減少するもののDMR( $\Delta\rho$ )が増加することがある。これは、溶体化処理時に形成されたMn-CあるいはMn-N pairが時効中に分解し、新たに生成された単固溶CあるいはN原子が析出するためであると結論されている。

今、Fe-M-I系(M:置換型固溶原子, I:侵入型固溶原子)で時効中に単固溶I原子の析出とM-I pairの分解とが同時に起こっていると仮定する。このとき時効中の $\Delta\rho_{77K}$ と $\Delta(\Delta\rho)$ の変化は、分解したM-I pairのモル分率を $x$ 、析出した単固溶I原子のモル分率を $y$ とすると、

$$\Delta\rho_{77K} = (\alpha_M - \alpha_{M-I} + \alpha_{FeI})x + (-\alpha_I + \alpha_{FeI})y \quad \dots \quad (5)$$

$$\Delta(\Delta\rho) = (\beta_M - \beta_{M-I} + \beta_{FeI})x + (-\beta_I + \beta_{FeI})y \quad \dots \quad (6)$$

と表すことができる。ここで係数 $\alpha_M$ 、 $\alpha_I$ 、 $\alpha_{FeI}$ 、 $\alpha_{M-I}$ はそれぞれ単固溶M原子、単固溶I原子、析出物、M-I pairの $\rho_{77K}$ への寄与の値で、係数 $\beta_M$ 、 $\beta_I$ 、 $\beta_{FeI}$ 、 $\beta_{M-I}$ は $\Delta\rho$ への寄与の値である。ただし、本研究では、析出物(炭化物)の $\rho_{77K}$ および $\Delta\rho$ への寄与を無視し、 $\alpha_{FeI}=0$ および $\beta_{FeI}=0$ とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 時効中の電気抵抗率およびDMRの変化

Fig. 1に、Fe-Cu-C系と脱炭系試料の等温時効過程における電気抵抗率の変化を、焼入れ直後の電気抵抗率との差で示す。Fe-Cu-C系試料はすべて、時効時間10sから10<sup>4</sup>sにかけて電気抵抗率が減少している。これは、後述するようにM-I pairの影響もあるが、主として、フェライト中に過飽和に固溶しているC原子が炭化物として析出するためであろう。この電気抵抗率の減少量はCu含有量が多いほど大きい。Cu含有量の多い0.30Cuおよび0.55Cu試料の電気抵抗率は10<sup>5</sup>sを過ぎたあたりから再び減少している。これは、脱炭系試料の電気抵抗率の変化から、過飽和に固溶したCu原子の析出によるものと判断される。

Fig. 2に、各試料の等温時効過程における273Kと77Kでの

Table 1. Chemical composition of specimens (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
0.00Cu	0.032	0.001	0.001	0.001	0.002	0.020	—
0.07Cu	0.030	0.001	0.001	0.001	0.001	0.024	0.071
0.15Cu	0.030	0.001	0.001	0.001	0.002	0.023	0.150
0.30Cu	0.027	0.001	0.001	0.001	0.001	0.023	0.295
0.55Cu	0.025	0.001	0.001	0.001	0.001	0.023	0.550

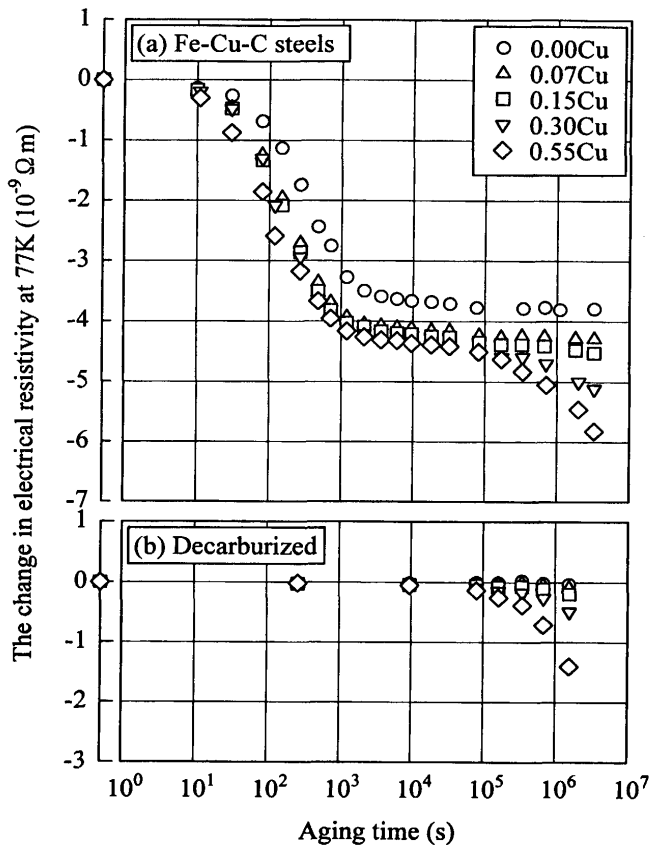


Fig. 1. The change in electrical resistivity at 77K during isothermal aging at 523K for Fe-Cu-C and decarburized steels quenched from 973K.

電気抵抗率の差 ( $\Delta\rho = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ ) の変化, すなわちDMRの変化を焼入れ直後のDMRとの差で示す。このDMRの変化量は, Fig. 1 に示した電気抵抗率の変化量よりも1桁小さい。時効時間の経過とともに, 0.00Cu試料のDMRは減少する。これは電気抵抗率の変化と同様に, 炭化物の析出によるものといえる。しかし, これ以外のすべてのFe-Cu-C系試料で, 時効時間の経過とともにDMRが増加している。また, Cu含有量が多いほど, DMRの増加量は大きい。なお, 0.55CuのDMRが $10^6$ s近傍から減少しているのは, 電気抵抗率の減少と同様に固溶Cu原子の析出に対応したものであろう。なぜなら, 脱炭系0.55Cu試料においても時効時間 $10^6$ s以上でDMRは減少している。

いずれにしても, 炭化物の析出によって系の固溶C原子濃度が減少すると, 固溶C原子による局所的な電子散乱能が低下するため, 本来なら電気抵抗率およびDMRはともに減少するはずである。確かに, 0.00Cu試料では電気抵抗率およびDMRともに減少している。しかし, 0.07Cuから0.55Cu試料では, 電気抵抗率は減少するものの, DMRは増加している。このような挙動は, フェライト中でMn-CあるいはMn-N pairを形成する, Fe-Mn-C系<sup>4)</sup>あるいはFe-Mn-N系<sup>5)</sup>と類似のものであり, 熱処理過程でのCu-C pairの生成と分解が関係するようと思われる。このCu-C pairに関する

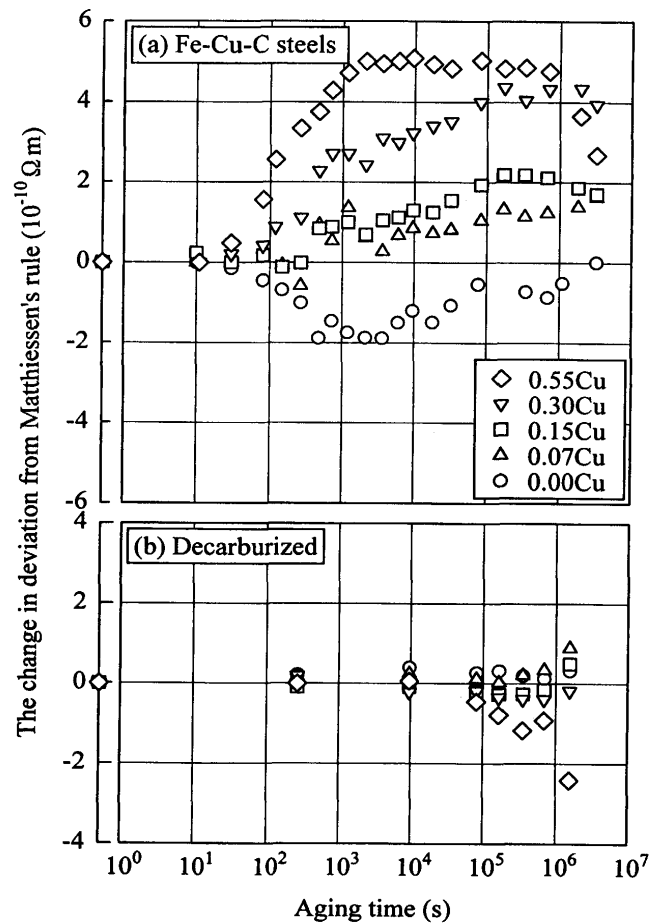


Fig. 2. The change in deviation from Matthiessen's rule during isothermal aging at 523K for the steels corresponding to Fig. 1.

考え方は, 前述の阿部らが提案しているMn-C pairの生成・分解機構に関する概念<sup>4,10)</sup>と同じものである。すなわち, もし, CuとCとの間に引力的相互作用があるなら, Cu原子に隣接した侵入位置(Fe-Cu site)は, Cu原子に隣接しないそれ(Fe-Fe site)と比較して, C原子にとって安定な侵入位置となる。

Fig. 3は, Cu含有量と973Kから焼入れした直後の硬さの関係である。ここで,  $\Delta H_v$ は, Fe-Cu-C系試料と脱炭系試料との硬さの差である。脱炭系試料の硬さはCu含有量の増加とともにわずかに増加している。これは, 固溶Cu量の増加によるものと考えられる。しかし, Fe-Cu-C系の0.30Cuおよび0.55Cu試料では,  $\Delta H_v$ からわかるように, Cuの固溶強化の分以上に硬さが増加している。このような硬さの変化からも, 固溶Cu原子と固溶C原子との相互作用の存在が推測される。

一般に, CuとCとの相互作用は液相中では強い斥力的, オーステナイト中では弱い斥力的であることはよく知られており, フェライト中においても同様であるとの考えがある<sup>9)</sup>。そのため, 本研究で用いた試料については, 空孔とFe以外の元素, あるいはC原子とCu以外の置換型固溶原子とがpairを形成しているのではないかと, とも考えられる。前者につ

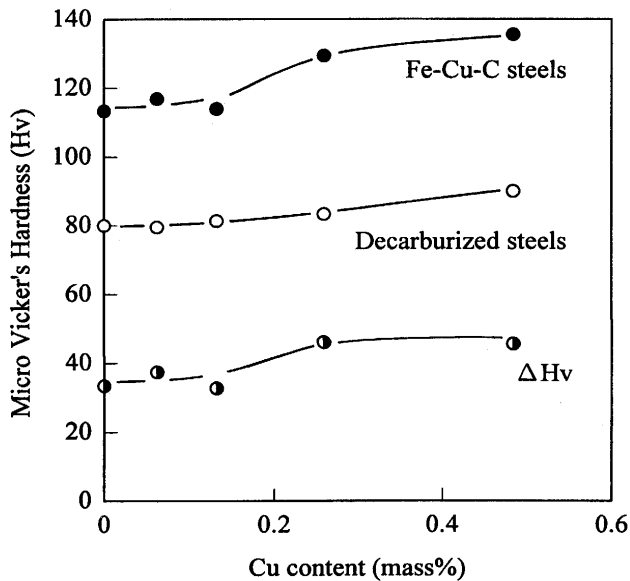


Fig. 3. Relationship between copper content and Micro Vicker's Hardness of Fe-Cu-C and decarburized steels quenched from 973K.  $\Delta$  Hv: difference from Fe-Cu-C and decarburized.

いては、本研究での溶体化温度973Kで熱平衡状態にある空孔の濃度は、その形成エネルギーを $19 \times 10^{-20}$ Jと見積ると約 $6.2 \times 10^{-7}$ であり、すべての空孔がFe以外の元素と結合したとしてもDMRの増加にはほとんど寄与しないのは明らかである。後者については、著者らの一人によるFe-Si-Al-C系合金のDMR測定データ<sup>8)</sup>を考慮すると、Table 1で全試料に共通に含まれているAlの存在が無視できない。この場合は、Cu原子がAl-C pairの生成を促進しているという考え方も成り立つ。以下、Alの影響とCuの影響を考察してみる。

### 3.2 Al-C pairが生成すると仮定した時のDMRの変化

Al原子とC原子は、オーステナイトおよびフェライト中で引力的相互作用を有するとされている<sup>9,11)</sup>。本研究で用いた5種類の供試材すべてにAlが0.020~0.024mass%含まれており、溶体化時にAl原子に隣接した侵入位置(Fe-Al site)にC原子が侵入して、Al-C pairを形成する可能性は十分考えられる。そこで、(5)、(6)式のMをAlに、IをCに置き換えて、分解したAl-C pairのモル分率xを求めてみる。ここで、単固溶Al原子、単固溶C原子、Al-C pairの $\rho_{77K}$ への寄与の値は、 $\alpha_{Al} = 5.7 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\alpha_{Al-C}$ は変数とし、 $\Delta\rho$ への寄与の値は $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_{Al-C} = 0.35 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ とした<sup>8)</sup>。 $\Delta\rho_{77K}$ および $\Delta(\Delta\rho)$ には、Fig. 1およびFig. 2において、炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる $10^4$ s近傍の値を代入した。

各試料について分解したAl-C pairの量xと $\alpha_{Al-C}$ との関係を図4に示す。固溶Al原子とC原子が電氣的にpairをつくと仮定すると、電子状態の変化や格子歪の緩和によって $\alpha_{Al-C} < \alpha_{Al} + \alpha_C = 10.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ となるはずで、著者ら

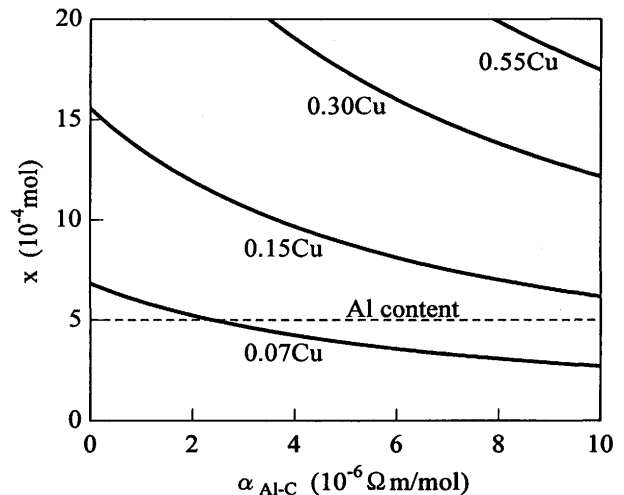


Fig. 4. The variation in the calculated mole fraction of decomposition of Al-C pair, x, for  $\alpha_{Al-C}$ , which is the value of the contribution of Al-C pair to  $\rho_{77K}$ , for various copper content.

の一人によるFe-Si-Al-C系合金の場合 $\alpha_{Al-C}$ は $3 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ として計算されている<sup>8)</sup>。しかし、0.07Cu以外の試料では、 $\alpha_{Al-C}$ を $10.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 未満とすると、試料のAl含有量( $5 \times 10^{-4} mol$ )以上のAl-C pairが生成・分解していることになり、矛盾が生じる(ここでは1個のAl原子に対して2個以上のC原子が集まるcomplexは考えにくい)。0.07Cu試料の場合でも、 $\alpha_{Al-C}$ を $3 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ とすると、固溶しているC原子のほとんどがAl-C pairを形成してしまうことになる。前述のようにAl-C pairの存在は否定できないが、以上のことから、焼入時効過程におけるDMRの増加を、Al-C pairの分解で説明することは困難である。よって、以下では固溶Al原子の影響を無視して考察する。

### 3.3 Cu-C pairが生成すると仮定した時のDMRの変化

3.2の結論に基づき、Fig. 1とFig. 2で示した時効中の $\rho_{77K}$ とDMRの変化を説明するために、Cu-C pairの生成と分解を考察してみる。すなわち、時効過程において、次の2つの反応、フェライト中の固溶C原子が炭化物として析出する反応と、973Kからの焼入で過飽和に固溶しているCu-C pairが分解するという反応、が起きていると考える。Cu原子とC原子が隣接しCu-C pairを形成すると、本来固溶CuやC原子が単独で持つ電子の散乱能は弱められ、Cu-C pairのDMRへの寄与の値はこれらCu、Cそれぞれの値を加算したものよりも小さくなるはずである。このようなCu-C pairが分解すると、Cu原子とC原子は再び単独で強い電子散乱能を持つようになるため、DMRが増加するものと思われる。そこで、(5)、(6)式のMをCuに、IをCに置き換えて、時効中に分解したCu-C pairのモル分率xを求めてみる。ここで、 $\alpha_{Cu}$ 、 $\alpha_C$ 、 $\alpha_{Cu-C}$ は単固溶Cu原子、単固溶C原子、Cu-C pairの $\rho_{77K}$ への寄与の値で、 $\beta_{Cu}$ 、 $\beta_C$ 、 $\beta_{Cu-C}$ は $\Delta\rho$ へのそれである。 $\alpha_C$ および $\beta_C$ は、3.2と同様に $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ および $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ とした<sup>8)</sup>。

Fig. 5は、脱炭系試料のCu含有量と焼入れ直後の $\rho_{77K}$ および $\Delta\rho$ との関係である。どちらもCu含有量に比例しており、Cuの $\rho_{77K}$ と $\Delta\rho$ への寄与の値はそれぞれ $\alpha_{Cu} = 3.7 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ ,  $\beta_{Cu} = 1.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ となった。

次に、Cu-C pairの $\rho_{77K}$ への寄与の値 $\alpha_{Cu-C}$ と $\Delta\rho$ への寄与の値 $\beta_{Cu-C}$ であるが、現段階においてこの値を求める有効な実験手段はない。そこで、Fig. 1およびFig. 2において、炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる $10^4s$ 近傍の値を(5)、

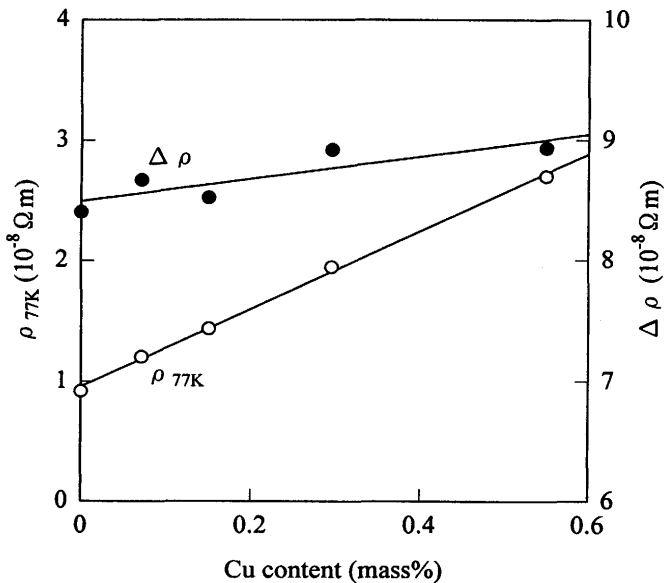


Fig. 5. Relationship between copper content and the electrical resistivity at 77K,  $\rho_{77K}$ , and the deviation from Matthiessen's rule (DMR),  $\Delta\rho$ , for decarburized specimens quenched from 973K.

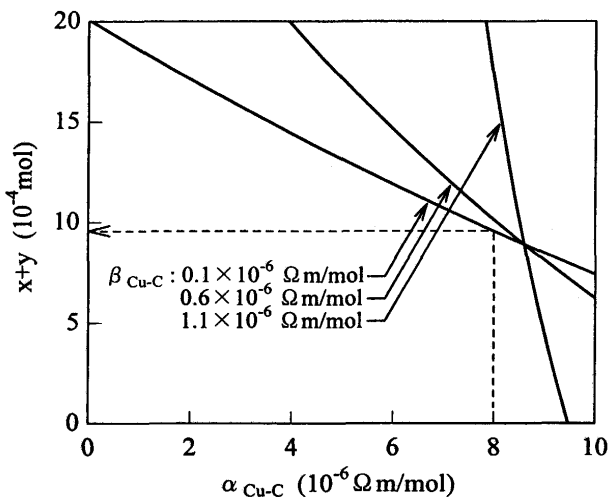


Fig. 6. The variation in the calculated carbon concentration contributing to the precipitation of carbide,  $x+y$ , i.e., the sum of the amount of decomposition Cu-C pairs,  $x$ , and single carbon atoms in solid solution,  $y$ , for  $\alpha_{Cu-C}$ , which is the value of the contribution of Cu-C pair to  $\rho_{77K}$ , for several values of  $\beta_{Cu-C}$ , which is the value of the contribution of Cu-C pair to  $\Delta\rho$ .

(6)式に代入して、 $\beta_{Cu-C}$ をパラメータとするCの全析出量 $x+y$ を $\alpha_{Cu-C}$ の関数として求めた。0.55Cu試料の例をFig. 6に示す。 $x+y$ は $\alpha_{Cu-C}$ の増加とともに減少する傾向を示し、 $\beta_{Cu-C}$ を大きく見積もるほどその変化量は大きくなる。しかし、実際には、 $x+y$ が0.55Cu試料のC含有量である0.025 mass% ( $11.6 \times 10^{-4} mol$ )以上になることはありえない。Cu-C pairの $\rho_{77K}$ への寄与は、 $\alpha_{Cu-C} < \alpha_{Cu} + \alpha_C = 8.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ となるはずである。また、Cu-C pairの形成によって、Feマトリックス中のCuの局部的電子散乱は減少し、 $\beta_{Cu-C}$ は大きく見積もっても固溶C原子と同程度かそれ以下であると思われる。以上の条件を満たす値として、本研究では $\alpha_{Cu-C} = 8.0 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ ,  $\beta_{Cu-C} = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ を用いた。

Fig. 7は、Cu含有量とCu-C pairの分解量 $x$ 、単固溶Cの析出量 $y$ 、および全析出量 $x+y$ 、の関係である。Cu含有量の増加にともない $x$ は増加するが、逆に $y$ は減少する。すなわち、溶体化温度973Kにおいて、Cu含有量が多いほど、Cu-C pairが多く存在し、単固溶C原子が少ない。これらの値は、上述の $\alpha_{Cu-C}$ および $\beta_{Cu-C}$ の設定によって変化するが、定性的な傾向は変わらない。Fig. 3で、Cu含有量の多い試料でCuの固溶強化の分以上に硬さが増加しているが、これは、焼入れ直後のフェライト中に存在するCu-C pairと転位との相互作用は、単独の固溶C原子や固溶Cu原子と転位とのそれより強く、硬さが増加することに対応している。このことはまた、鋼中のMo原子とN原子のpairが、高温時の流動応力の増加をもたらす<sup>3)</sup>ことと類似の機構によるものであろう。

上述の $x, y$ をセルモデル<sup>10)</sup>に適用して、Cu-C pairの結合エネルギーを求めてみる。pairの結合エネルギーは、Fe-Cu siteに1個のC原子を侵入させるのに要するエネルギー $\epsilon_1$ とFe-Fe siteのそれ $\epsilon_0$ との差 $\epsilon_1 - \epsilon_0$ で与えられ、

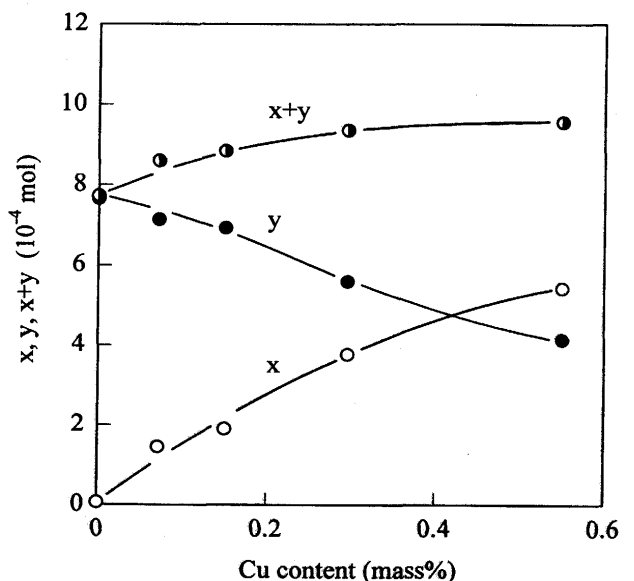


Fig. 7. Relationship between copper content and the mole fraction of  $x, y$ , and  $x+y$ .

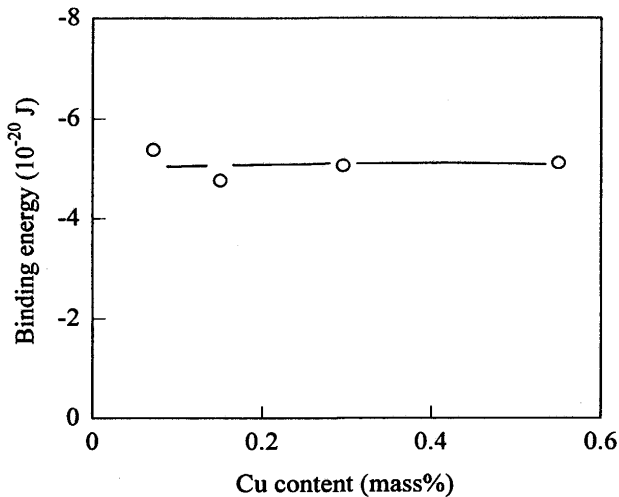


Fig. 8. Relationship between copper content and the binding energy of Cu-C pair calculated from "cell model"<sup>10)</sup>.

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = -kT \cdot \ln \{ (1 - \theta_{Cu})^x \cdot (6 \theta_{Cu} y)^{-1} \}$$

である<sup>10)</sup>。ここで、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $\theta_{Cu}$ は各試料のCu含有量である。Fig. 8にCu含有量とCu-C pairの結合エネルギーとの関係を示す。Cu-C pairの結合エネルギーは、Cu含有量によらず約 $-5.1 \times 10^{-20} \text{J}$ とほぼ一定の負の値である。これは、Fe-Cu siteにC原子が侵入するのに必要なエネルギーが、Fe-Fe siteのそれよりも小さいことを示している。すなわち、フェライト中の固溶Cu原子と固溶C原子は引力的な相互作用を有しているといえる。

#### 4. 結言

Cu含有量の異なる5種類の低炭素鋼を973Kから焼入れ、それらの等温時効過程での77Kと273Kにおける電気抵抗率およびMatthiessen則からのずれを求めた。また、焼入れ直後における各試料の硬さを調べた。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 各試料の電気抵抗率は時効時間とともに減少した。しかし、Matthiessen則からのずれはCuを含まない試料では減少したが、Cuを含む試料では増加し、その増加量はCu含有量が多いほど大きくなった。

(2) 時効過程におけるMatthiessen則からのずれの増加は、焼入れ時にCu-C pairが形成され時効中にそれが分解すると考えることで説明できる。この場合、溶体化温度973Kにおいて、Cu含有量が多いほど、Cu-C pairを形成するC量は増加し、単固溶C量は減少する。

(3) Fe-Cu-C系の試料と、それを脱炭したFe-Cu系の試料における焼入れ直後の硬さの比較からも、Cu-C pairの存在が示唆された。

(4) Cu-C pairの結合エネルギーは約 $-5.1 \times 10^{-20} \text{J}$ となった。

終わりに、試料を提供して頂いた新日本製鐵(株)室蘭技術研究部の佐藤 洋、伊藤誠司両氏、ならびに本実験にご協力頂いた室蘭工業大学大学院学生の近藤雅宣、鈴木剛両氏、に厚くお礼申し上げます。なお、本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会および杉山工業(株)の助成により実施されましたので、記して謝辞とします。

#### 文 献

- 1) 鉄鋼と合金元素(上)、日本学術振興会製鋼第19委員会編、誠文堂新光社、東京、(1966)、347.
- 2) 片山裕之、水上義正：まてりあ、**35** (1996)、1283.
- 3) W. C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1981)、134.
- 4) H. Abe, T. Suzuki and S. Okada: Trans. JIM, **25** (1984)、215.
- 5) K. Tagashira, H. Hayakawa and M. Ohnishi: Trans. JIM, **33** (1992)、454.
- 6) K. Tagashira, N. Sumita and H. Hayakawa: Trans. JIM, **30** (1989)、10.
- 7) 田頭孝介：低炭素鋼板研究委員会報告書、日本鉄鋼協会編、東京、(1987)、87.
- 8) 田頭孝介：極低炭素鋼板の金属学、日本鉄鋼協会編、東京、(1993)、77.
- 9) 西沢泰二：日本金属学会会報、**12** (1973)、401.
- 10) 阿部秀夫：東京大学工学部最終講義(1985).
- 11) 小田克郎、藤村浩志、井野博満：日本金属学会誌、**57** (1993)、7.