

Siを含む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*・小幡 晃久*²・田頭 孝介*³

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

Kohji TAKAZAWA, Akihisa OBATA and Kohsuke TAGASHIRA

Synopsis : The interaction between silicon and carbon atoms is discussed in Fe-Si-C steels which have been quenched from 823–973K to 273K and then aged at 523K. The changes in electrical resistivity and its deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging were examined for 0.04 mass% carbon steels containing from 0.01 to 0.56 mass% silicon. The DMR was obtained from the difference between the electrical resistivity measured at 77K and 273K. The electrical resistivity during aging decreases for all steels which have been quenched from the ferrite phase region. The DMR increases for steels except the 0.01 mass% silicon steel. The more the silicon content, the more the increments in DMR. These results can be explained from the assumption that the Si-C pairs formed in the as-quenched ferrite matrix would be decomposed with the precipitation of carbide during aging, corresponding to Mn-C(N) dipoles in Fe-Mn-C(N) alloys. The amount of solute carbon atoms, which was occurred by the decomposition of Si-C pairs and then contributed to the precipitation of carbide, increases with the increase of silicon content. The Si-C pairs may be formed in a short time during quenching by elastic interaction between silicon and carbon atoms, whereas the Mn-C(N) dipoles were combined at high temperature during solid solution treatment by chemical interaction between manganese and carbon atoms.

Key words: iron-silicon-carbon; low carbon steel; silicon carbon pair; electrical resistivity; deviation from Matthiessen's rule; ferrite; quench-aging; solute interaction.

1. 緒言

鋼中に置換型固溶原子 Mn と侵入型固溶原子 C や N が共存すると、冷延鋼板の(111)再結晶集合組織の形成が抑制され、鋼板の深絞り性が低下することが知られている^{1,2)}。著者らの一人は、Mn と N を含む極低炭素リムド鋼板の冷延・再結晶集合組織の形成に対する、Mn と N との複合効果について報告している¹⁾。この複合効果に関して、Abe らは、低炭素鋼の焼入時効過程で電気抵抗率のマチーセン則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下 DMR)が増加することから、フェライト鋼中の Mn-C dipole の存在を推定している^{3,4)}。この Mn-C dipole は、Mn 原子と C 原子の固溶状態での対であり、鋼板の連続焼鈍過程における再結晶集合組織の形成に大きな要因の一つとなると指摘している。著者らも、N を含む極低炭素鋼中で Mn-C dipole と類似の Mn-N dipole が形成・分解することを報告した⁵⁾。このような鋼中の dipole の存在は、斎藤および潮田⁶⁾による内部摩擦測定、宗、木原および潮田⁷⁾による電気抵抗率および内部摩擦測定からも支持されている。一方、Shohoji^{8,9)}も、オーステナイト鋼中の dipole について検討している。これらの dipole は、以前から内部摩擦等で議論

されている置換型固溶原子と侵入型固溶原子との複合体と本質的に異なるものではない。しかし、その形成に起因する力は、単なる弾性的な相互作用によるものではなく、高温度域における化学的なものであると考えられている³⁻⁹⁾。

上述のような鋼中で侵入型固溶原子と dipole を形成する置換型固溶原子は、遷移元素 (Mn, Cr 等) であることが多い。これは、熱力学的に求められた置換型固溶原子と侵入型固溶原子との相互作用¹⁰⁾と同様の傾向である。しかし、一般に C と斥力が作用するとされている元素 (Si, Cu 等) の場合は、dipole の形成と DMR の関係について不明な点がある。例えば、著者らは、Fe-Mn-Si-C 系合金の焼入時効過程で DMR が増加することを見出している¹¹⁾。その要因として、Si 原子と C 原子との斥力が溶体化処理時における Mn-C dipole の形成を促進することを指摘している。一方、Si と同様に C と斥力が作用するとされている Cu を含む低炭素鋼の焼入時効過程において DMR が増加することを見出し、焼入れ直後のフェライト中に Cu-C pair (上述で dipole とした以外の置換型-侵入型原子対については、以下、pair と称す) が存在することを推定している¹²⁾。そこで本研究では、Si を 0.01~0.56 mass% 含む低 C・低 Mn 鋼について、焼入時効過程における電気抵抗率および

平成 10 年 1 月 12 日受付 平成 10 年 7 月 24 日受理 (Received on Jan. 12, 1998; Accepted on July 24, 1998)

* 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050-8585)

* 2 室蘭工業大学大学院生 (現: 新日本製鐵 (株)) (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, now Nippon Steel Corp.)

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

Table 1. Chemical compositions of Fe-Si-C alloys (mass%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.01Si	0.038	0.01	0.002	0.003	0.0009	0.017	0.0019
0.28Si	0.037	0.28	0.002	0.003	0.0007	0.022	0.0018
0.56Si	0.038	0.56	0.002	0.002	0.0008	0.033	0.0023

DMRの変化を測定し、フェライト中におけるSiとCの相互作用について検討した。

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、電解鉄を基に真空溶解と真空鑄造で作製したSi含有量の異なる3種類の低炭素鋼である。この鋼塊を1173Kで熱間圧延し板厚2.9mmとした。次に1203Kで600s加熱後空冷し、さらに623KのAr雰囲気中に3.6ks保持した後炉冷した。その後冷間圧延により板厚1.0mmとした。この時点における3種類の鋼の化学組成をTable 1に示し、以後、試料については表中の試料記号を用いる。

この冷間圧延板を直径0.65mmまで線引き加工し、4端子法による電気抵抗率測定用の試料とした。試料には、1003Kの湿水素中で100h脱炭・脱窒した直径0.50mmの純鉄線を電流及び電圧端子としてスポット溶接した。これらの試料を、真空中(10^{-3} Pa以下)で973Kに840s保持した後、氷水中(273K)に焼入れた。また、溶体化温度を変えた試料として、973Kに840s保持後、923、873および823Kの3種類の温度まで炉冷し、それぞれ1500、2820および5760s保持した後、氷水中に焼入れたものも作製した。これらの溶体化時間は、それぞれの溶体化温度における固溶C原子の拡散距離が試料の半径と等しくなる時間とした。焼入れた試料は、523K(塩浴: 56%KNO₃+44%NaNO₂)で等温時効を行った。

時効中任意の時間で試料を塩浴槽から取出し、液体窒素中(77K)および氷水中(273K)における電気抵抗率、 ρ_{77K} および ρ_{273K} を4端子法(DC: 0.5000 A)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、その平均値を用いた。DMRは、値として77Kと273Kの電気抵抗率の差($=\rho_{273K}-\rho_{77K}$)を採用した^{3-5,7,11,12})。また、固溶Siの電気抵抗率およびDMRへの寄与を求めるために、上記試料を湿水素中で十分脱炭脱窒してC含有量を0.003 mass%以下とした試料について、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。

2.2 pair (あるいは dipole) の濃度の算出方法

一般に、析出によって固溶原子濃度が減少すると、電気抵抗率およびDMRは減少する。しかし、焼入れたFe-Mn-C系^{3,4,7}あるいはFe-Mn-N系⁵合金を時効すると、電気抵

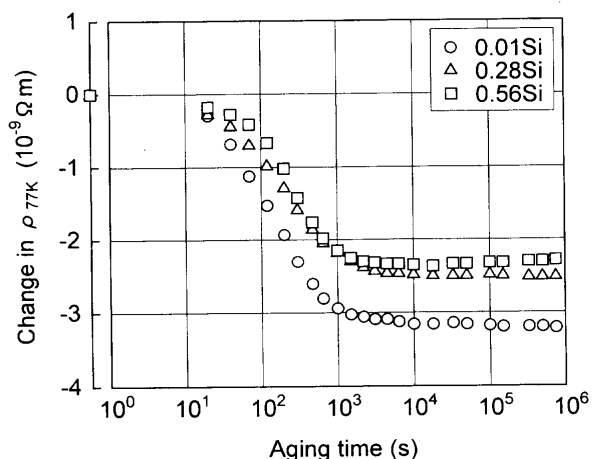


Fig. 1. Change in electrical resistivity at 77 K, ρ_{77K} , during isothermal aging at 523 K after quenching from 973 K.

抗率は減少しDMR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 dipoleが時効中に分解し、単原子固溶Mnが増加するためであると結論されている^{3-5,7})。

今、Fe-M-I系(M:置換型固溶原子, I:侵入型固溶原子)で時効中に単原子固溶Iの析出とM-I pair (あるいは dipole) の分解が起こっていると仮定する。このとき、時効中の ρ_{77K} およびDMRの変化量 $\Delta\rho_{77K}$ および ΔDMR は、分解したM-I pair (あるいは dipole) のモル分率を x 、析出した単原子固溶Iのモル分率を y とすると、

$$\Delta\rho_{77K}=(\alpha_M-\alpha_{M-I}+\alpha_{\text{FeI}})x+(-\alpha_I+\alpha_{\text{FeI}})y \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta\text{DMR}=(\beta_M-\beta_{M-I}+\beta_{\text{FeI}})x+(-\beta_I+\beta_{\text{FeI}})y \dots\dots\dots(2)$$

と表すことができる^{3-5,7,11,12})。ここで、係数 α_M , α_I , α_{FeI} , α_{M-I} はそれぞれ単原子固溶M, 単原子固溶I, 析出物(ここでは炭化物および窒化物), M-I pair (あるいは dipole) の ρ_{77K} への寄与の値で、係数 β_M , β_I , β_{FeI} , β_{M-I} はDMRへの寄与の値である。523Kの等温時効において、析出がほぼ完了した時点で存在する炭化物および窒化物は、主としてFe₃C¹³)およびFe₄N¹⁴)であることが知られている。これらの電気抵抗率への寄与は、固溶原子のそれと比較して極めて小さいと考えられている^{3,4})。そこで、本研究では、析出物の ρ_{77K} およびDMRへの寄与を無視し、 $\alpha_{\text{FeI}}=0$ および $\beta_{\text{FeI}}=0$ 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、973Kから焼入れた後、523Kで等温時効したときの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。各試料はすべて、時効時間10sから10⁴sにかけて電気抵抗率が減少している。これは、主としてフェライ

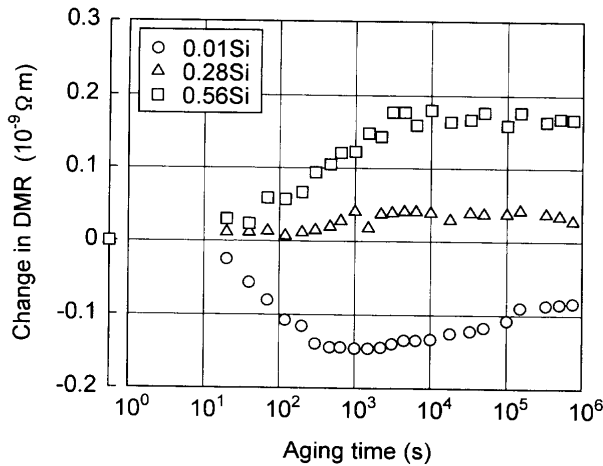


Fig. 2. Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during isothermal aging at 523K after quenching from 973K.

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。電気抵抗率の減少量は、Si含有量が多いほど小さい。

Fig. 2に、各試料の等温時効過程におけるDMRの変化を焼入れ直後のDMRとの差で示す。0.01Si試料のDMRは時効時間の経過とともに減少する。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、0.28Siおよび0.56Si試料では、DMRは時効時間とともに増加している。また、Si含有量が多いほどDMRの増加量は大きい。

一般に、炭化物の析出によってフェライトマトリックス中の固溶C濃度が減少すると、固溶C原子による伝導電子の散乱が小さくなるため、電気抵抗率およびDMRはともに減少する^{3,4)}。確かに、0.01Si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、0.28Siおよび0.56Si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。このような現象そのものは、焼入時効過程でMn-CあるいはMn-N dipoleが形成・分解するFe-Mn-C系^{3,4,7,11)}あるいはFe-Mn-N系合金⁵⁾と類似のものである。従って、本研究で用いた試料の焼入時効過程においても、Si-C pairの形成・分解が関係するようと思われる。

しかし、SiとCは、液相、オーステナイトおよびフェライト中において(強い)斥力が作用するとされている¹⁰⁾。そのため、本試料におけるDMRの増加は、(1)空孔とFe以外の固溶原子とのpair、(2)N原子とFe以外の固溶原子とのpair、あるいは(3)C原子とSi以外の置換型固溶原子とのpairの分解によるものではないか、とも考えられる。(1)については、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 $1.9 \times 10^{-19} \text{ J}$ ³⁾と見積ると約 $6.2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ である。一方、固溶原子としてはC、SiおよびAlが挙げられる。3.2および3.3で述べるようにこれらのDMRへの寄与の値はそれぞれ

$\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ 、 $\beta_{Si} = 0.4 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ および $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ であるが、これらの中でDMRへの寄与の値が最も大きいAlについて考える。ここで、空孔および空孔-Al pairのDMRへの寄与の値は無視できるとすると、全ての空孔がAl原子とpairを形成しそれが時効中に分解したとしても、DMRの変化量は、 $\beta_{Al} \times (973\text{K}$ における空孔濃度) $= 3.72 \times 10^{-13} \text{ } \Omega\text{m}$ と極めて小さい。従って、空孔と固溶原子のpairの形成・分解があったとしても、DMRの変化にはほとんど寄与していないといえる。(2)については、本試料のN含有量 $8 \times 10^{-5} \text{ mol}$ は、C含有量 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の5%程度である。しかも、本試料にはAlが約 $5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 含まれており、Nの大部分は窒化アルミニウムとして存在するであろう。従って、0.28Siおよび0.56Si試料におけるDMRの増加を固溶Nの影響として説明することは難しい。(3)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¹⁵⁾を考慮すると、全試料に含まれているAlの存在が無視できない。この場合は、Si原子がAl-C pairの形成を促進しているという考え方も成り立つ。以下、DMRの変化に及ぼすAlとSiの影響を考察してみる。

3.2 Al-C pairが形成されると仮定した時のDMRの変化

オーステナイトおよびフェライト中に固溶しているAl原子とC原子の間には引力が作用する、とされている^{10,16)}。本研究で用いた試料にはAlが0.017~0.033 mass%含まれており、Al原子に隣接した侵入位置にC原子が侵入して、Al-C pairを形成する可能性が考えられる。そこで、(1)、(2)式のMをAlに、IをCに置換えて、分解したAl-C pairのモル分率 x を求めてみる。ここで、単原子固溶Alと単原子固溶Cの $\rho_{77\text{K}}$ への寄与の値は、 $\alpha_{Al} = 5.7 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ と $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ とし^{7,12,15)}、Al-C pairの $\rho_{77\text{K}}$ への寄与の値 α_{Al-C} は変数とした。また、DMRへの寄与の値は $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ 、 $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ 、 $\beta_{Al-C} = 0.35 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ とした^{7,12,15)}。 $\Delta\rho_{77\text{K}}$ および ΔDMR の値には、析出がほぼ完了したと考えられる 10^5 s 以降の値の平均値を代入した。これら $\Delta\rho_{77\text{K}}$ および ΔDMR の値をTable 2およびTable 3に示す。

973Kから焼入れた各試料について分解したAl-C pairのモル分率 x と α_{Al-C} との関係をFig. 3に示す。固溶Al原子とC原子がpairをつくると仮定すると、電子状態の変化や格子歪の緩和によって $\alpha_{Al-C} < \alpha_{Al} + \alpha_C = 10.6 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ となるはずで、Fe-Si-Al-C系合金の場合 α_{Al-C} は $3 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ として計算されている¹⁵⁾。しかし、0.56Si試料では、 $\alpha_{Al-C} < 9 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ とすると試料のAl含有量($6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$)以上のAl-C pairが形成・分解することになり、矛盾が生じる。また、0.28Si試料で $\alpha_{Al-C} = 3 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m/mol}$ とすると、試料に含まれるAlのほとんどがAl-C pairを形成することになる。以上のことから、Al-C pairの存在そのものを否定できないが、焼入時効過程にお

Table 2. Average values of the change in ρ_{77K} of specimens which were quenched from several solution treatment temperatures and then aged at 523K over 10^5 s (10^{-9} Ω m).

Specimen	Solution treatment temperature			
	823 K	873 K	923 K	973 K
0.01Si	-0.854	-1.140	-1.750	-3.196
0.28Si	-0.738	-0.983	-1.585	-2.514
0.56Si	-0.496	-0.676	-1.317	-2.300

Table 3. Average values of the change in DMR of specimens which were quenched from several solution treatment temperatures and then aged at 523K over 10^5 s (10^{-9} Ω m).

Specimen	Solution treatment temperature			
	823 K	873 K	923 K	973 K
0.01Si	-0.013	-0.031	-0.066	-0.086
0.28Si	0.016	0.016	0.020	0.035
0.56Si	0.025	0.035	0.058	0.169

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。従って、本報ではDMRの変化に及ぼす固溶Al原子の影響を無視する。

3.3 Si-C pairが形成されとした場合の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 ρ_{77K} とDMRの変化を説明するために、焼入時効過程におけるSi-C pairの形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が炭化物として析出する反応と、時効処理以前に形成されたSi-C pairが分解するという反応、が起きていると仮定する。Si原子とC原子が隣接したSi-C pairによる伝導電子の散乱は、固溶Si原子やC原子がそれぞれ単独で存在している場合の和より小さいことが期待できる。従って、Si-C pairの電気抵抗率およびDMRへの寄与はこれらSi, C原子それぞれ単独の寄与の和よりも小さく考えられる。Si-C pairが分解すると、pairから離脱したC原子は析出サイトへ拡散し、残されたSi原子は単原子固溶状態となる。この単原子固溶Siにより伝導電子の散乱が大きくなるため、結果としてDMRが増加するものと思われる。そこで、(1), (2)式のMをSiに、IをCに置換えて、分解したSi-C pairのモル分率 x を求めてみる。ここで、係数 α_{Si} , α_C および α_{Si-C} は、それぞれ単原子固溶Si, 単原子固溶CおよびSi-C pairの ρ_{77K} への寄与の値であり、係数 β_{Si} , β_C および β_{Si-C} はDMRへの寄与の値である。固溶Cの ρ_{77K} およびDMRへの寄与の値は、3.2と同様に $\alpha_C=4.9 \times 10^{-6}$ Ω m/molおよび $\beta_C=0.1 \times 10^{-6}$ Ω m/molとした。

Fig. 4は、脱炭処理した試料について、973Kから焼入れた直後の ρ_{77K} およびDMRをSi含有量に対してプロットしたものである。 ρ_{77K} とDMRはSi含有量に対して直線で近似でき、この直線の勾配から、固溶Siの ρ_{77K} およびDMRへの寄与の値は、それぞれ $\alpha_{Si}=6.5 \times 10^{-6}$ Ω m/molおよび

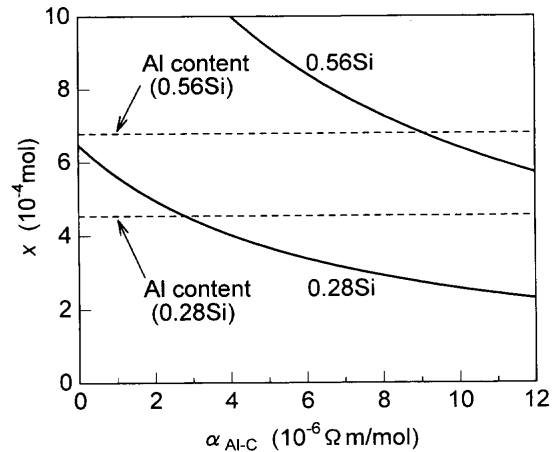


Fig. 3. Relationship between α_{Al-C} and x . α_{Al-C} : the value of the contribution of Al-C pairs to ρ_{77K} , x : the amount of decomposed Al-C pairs.

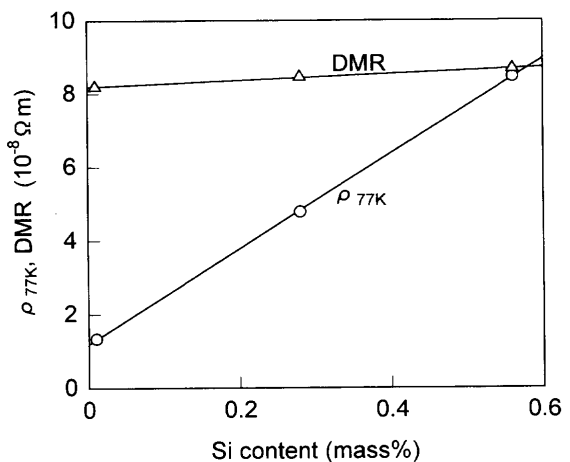


Fig. 4. Relationship between silicon content and the electrical resistivity at 77K, ρ_{77K} , and the deviation from Matthiessen's rule (DMR) for decarburized specimens quenched from 973K.

$\beta_{Si}=0.4 \times 10^{-6}$ Ω m/molとなった。

次に、Si-C pairの ρ_{77K} およびDMRへの寄与の値 α_{Si-C} および β_{Si-C} であるが、現段階で一切の仮定なしにこの値を求める実験手段はない。しかし、前述したように、Si-C pairの形成によって伝導電子の散乱は小さくなるため、 $\alpha_{Si-C} < \alpha_{Si} + \alpha_C = 11.4 \times 10^{-6}$ Ω m/molおよび $\beta_{Si-C} < \beta_{Si} + \beta_C = 0.5 \times 10^{-6}$ Ω m/molであると考えられる。これは、宋、木原および潮田の研究⁷⁾からも支持される。また、pair(あるいはdipole)のDMRへの寄与は無視できるか、あるいは固溶Cの寄与と同程度の小さな値だと考えられている^{3-5,7,11,12)}。本研究では $\beta_{Si-C}=0.1 \times 10^{-6}$ Ω m/mol(= β_C)と仮定した。次に、Table 2およびTable 3に示した炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる 10^5 s以降の $\Delta\rho_{77K}$ および Δ DMRの平均値と(1)および(2)式より、 α_{Si-C} をパラメータとして、Si含有量と析出に寄与した全てのCのモル分率 $x+y$ との関係を求めた。その結果をFig. 5に示す。 $x+y$ は、0.01Si試料では α_{Si-C} の値にかかわらずほぼ一定、0.28Siお

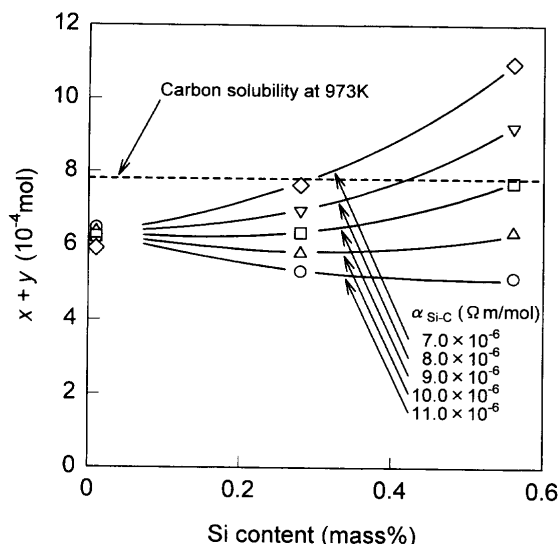


Fig. 5. Relationship between silicon content and the calculated carbon concentration contributing to the precipitation of carbide, $x+y$. x : the amount of decomposed Si-C pairs, y : the amount of single solute carbon atoms, $\alpha_{\text{Si-C}}$: the value of the contribution of Si-C pairs to $\rho_{77\text{K}}$.

よび0.56Si試料では $\alpha_{\text{Si-C}}$ を小さく見積もるほど大きくなる。しかし、すべての試料で $x+y$ が973KにおけるCの固溶限約0.017mass%¹⁷⁾ (7.8×10^{-4} mol)を超えないためには、 $\alpha_{\text{Si-C}}$ を 9.0×10^{-6} $\Omega\text{m/mol}$ 以上として見積る必要がある。以上の条件を満たす値として、本研究では $\alpha_{\text{Si-C}}=9.0 \times 10^{-6}$ $\Omega\text{m/mol}$, $\beta_{\text{Si-C}}=0.1 \times 10^{-6}$ $\Omega\text{m/mol}$ を採用した。

Fig. 6およびFig. 7は、それぞれSi含有量と x および y との関係で、溶体化処理温度をパラメータとして表したものである。 x はSi含有量の増加とともに増加している。このことは、Si含有量が多いほど焼入れ直後のフェライト中にSi-C pairが多く存在することを示唆している。なお、0.01Si試料では、溶体化処理温度が823K以上で x が負の値になっている。これは、供試材が純粋なFe-Si-C系合金ではないこと、あるいは $\alpha_{\text{Si-C}}$ および $\beta_{\text{Si-C}}$ の設定の誤差に起因するものと思われるが、詳細は現段階において不明である。一方、 y はSi含有量の増加とともに x とは逆に減少している。これら x および y の変化から次のことがいえる。すなわち、焼入れ直後のフェライト中において、Si含有量が多いほどSi-C pairとして存在するC量が増加するため、逆に、単原子で固溶しているC量は減少する。また、Si含有量が同じならば、0.01Si試料の x を除く全ての x および y は溶体化処理温度が高いほど大きい。これは、溶体化処理時の固溶C量が多いほど、焼入れ直後のフェライト中におけるSi-C pairおよび単原子固溶Cの量がともに多くなることを示唆している。823, 873, 923および973Kにおけるフェライト中の固溶C量は、それぞれ 1.4×10^{-4} , 2.7×10^{-4} , 4.7×10^{-4} および 7.8×10^{-4} molとされている¹⁷⁾。しかし、これらの値はFig. 7における0.01Si試料の y の値と比較すると、823Kの場合を除きいずれもわずかに大きい。

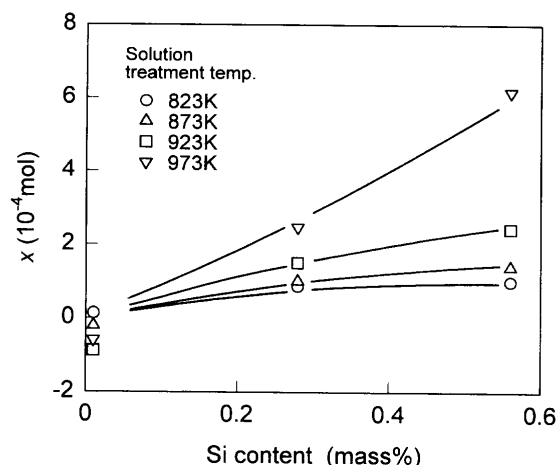


Fig. 6. Relationship between silicon content and the mole fraction of x for various solution treatment temperatures.

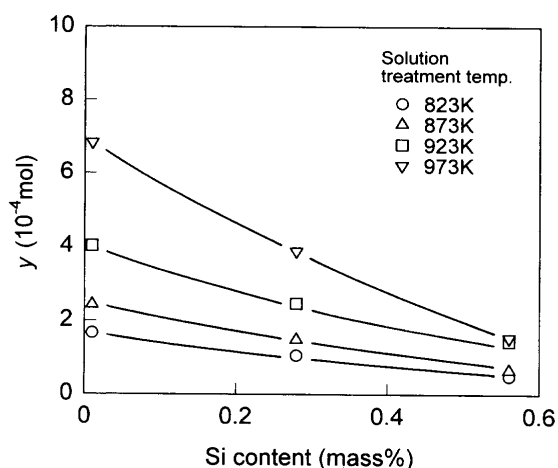


Fig. 7. Relationship between silicon content and the mole fraction of y for various solution treatment temperatures.

この差は、0.01Si試料の x の値が負になることとあわせて現段階では不明である。

ここで、Si-C pairがいつどのようにして形成されるのかについて考える。TagashiraらはFe-Si-Mn-C系合金における研究で、Si原子とC原子の間には斥力が作用するため溶体化処理中にSi-C pairが形成されるのではなく、SiがMn-C dipoleの形成を促進する、と説明している¹¹⁾。確かにこの考えは、Fe中におけるMnとCとは引力、SiとCとは斥力が作用する、という一般的な見解¹⁰⁾に矛盾していない。しかし、本研究の試料、すなわちMnを含まないFe-Si-C系合金では、溶体化処理後の焼入れ開始直後から時効開始直前までのどの時点でSi-C pairが形成されたのかを考察しなければ、時効中のDMRの変化を説明しづらい。そこで、本研究の試料でSi-C pairが形成される要因として、Si原子とC原子との弾性的相互作用¹⁸⁾を考える。すなわち、(1)フェライト域の溶体化処理温度で、固溶Si原子とC原子は互いに反発し単独に分布している、(2)焼入れ時の比較的低い温度域で、極めて短時間にC原子はSi原子のまわ

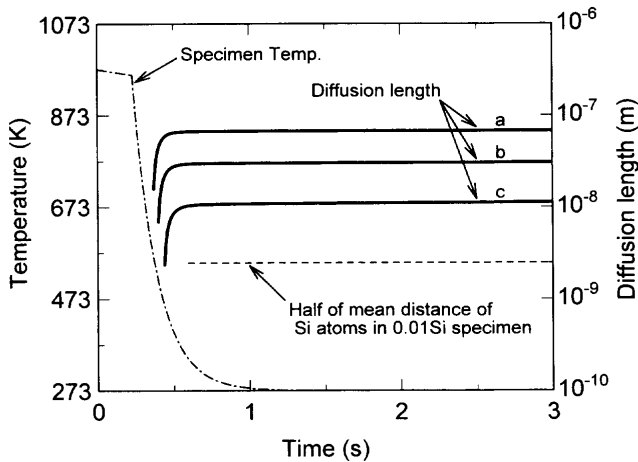


Fig. 8. The change in the estimated temperature of specimen and the diffusion length of solid solute carbon atom during quenching from 973K to 273K. The trapping of carbon atoms into Fe-Si octahedral site is assumed to occur under the upper limit temperature of a; 573K, b; 523K and c; 473K.

りの格子歪を緩和するためにSi原子に隣接した侵入位置に侵入し、Si-C pairが形成される。なお、弾性的相互作用によるC原子の侵入位置としては、フェライトマトリックス中におけるSi原子の原子半径がFe原子のそれよりも小さい¹⁹⁾ことから、5Fe-Siからなる八面体サイト(Fe-Siサイト)が考えられる。また、このように高温フェライト域ではSi-C pairは形成されないとすることで、Si添加低炭素鋼板の再結晶集合組織および高温引張強さに対して鋼中のSiとCの複合効果はないとする大沢らの結果²⁰⁾も理解できる。

次に、焼入れ時に短時間で固溶C原子がFe-Siサイトに拡散し得るか否かを考えてみる。Fig. 8に、焼入れ過程における時間と試料温度(計算値)および固溶C原子の拡散距離(計算値)との関係を示す。試料の温度変化は微小物体の非定常熱伝導方程式より求めた。また、固溶C原子の拡散距離は、弾性的相互作用によりC原子がFe-Siサイトに捕捉され始める温度を設定し、その温度から氷水温度へ冷却される過程での微小時間における拡散距離の合計として求めた。ここで、Fe-Siサイトでの捕捉は、(a) 573K、(b) 523Kおよび(c) 473Kの3種類の温度以下で起こると仮定して計算した。これら固溶C原子の拡散距離は、図中に示したように、試料が各温度に到達後0.2s経過した時点で0.01Si試料における固溶Si原子の平均間隔の1/2を越えている。このことは、焼入れ中に固溶C原子がFe-Siサイトへ拡散・侵入することが可能なことを示している。また、Si含有量が増加すると固溶Si原子の平均間隔は減少するため、0.28Siおよび0.56Si試料ではSi-C pairを形成する確率がより大きくなる。これはFig. 5の傾向とも一致する。

以上で推察した焼入れ時のpairの形成はMn-C dipoleの形成^{3,4)}とは区別して考えるべきもので、高温域でC原子と斥力が作用する置換型固溶原子¹⁰⁾を含む炭素鋼にお

いて常に起こり得ると思われる。例えば、Fe-Cu-C系合金について著者らはかつてCu-C pairは高温域で形成されるものとして報告¹²⁾したが、その後再考察した結果、焼入れ時の比較的低温域で形成されるものと推測している²¹⁾。ただし、これらのpairは熱的に非平衡状態で形成されるため、その結合エネルギーを求める際にMn-C dipole^{3,4)}やMn-N dipole⁵⁾の場合と同じ手法は適用できないと考えられる。

4. 結言

Si含有量の異なる3種類の低C・低Mn鋼を823~973Kから焼入れ、それらの523Kでの等温時効過程における77Kと273Kの電気抵抗率およびマラーセン則からのずれを測定し、以下の結論を得た。

(1) 各試料の電気抵抗率は時効時間とともに減少する。しかし、マラーセン則からのずれは、Si含有量が0.01 mass%の試料では減少するが、0.28および0.56 mass%の試料では増加し、その増加量はSi含有量の増加とともに増加する。

(2) 時効過程におけるマラーセン則からのずれの増加は、焼入れ直後のフェライト中に存在するSi-C pairが時効中に分解すると考えることで説明できる。この場合、Si含有量が多いほど、焼入れ直後に存在するSi-C pairの量は増加し、単原子固溶C量は減少する。

(3) Si-C pairは、焼入れ時、すなわち溶体化処理温度から急冷される過程の短時間に、弾性的相互作用によって形成され则认为される。

終わりに、本研究の遂行にあたり、試料を提供して頂いた当時日本鋼管(株)中央研究所大沢絃一、小野賢両氏、ならびに本実験にご協力頂いた当時室蘭工業大学大学院生の大西正敏氏に厚く御礼申し上げます。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) K.Tagashira, W.B.Hutchinson and I.L.Dillamore: Trans. Jpn. Inst. Met., **26** (1985), 79.
- 2) W.B. Hutchinson and K.Ushioda: Proc. 7th Int. Conf. on Textures of Materials, Netherlands Society for Materials Science, (1984), 409.
- 3) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: Trans. Jpn. Inst. Met., **25** (1984), 215.
- 4) H.Abe: J. Korean Institute of Metals, **24** (1986), 612.
- 5) K.Tagashira, H.Hayakawa and M.Ohnishi: Mater. Trans. JIM, **33** (1992), 454.
- 6) 斎藤 肇, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75** (1989), 2045.
- 7) 宗亦 王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75** (1989), 2051.
- 8) N.Shohoji: Surf. Coat. Technol., **28** (1986), 365.
- 9) N.Shohoji: J. Mater. Sci., **21** (1986), 2147.
- 10) 西澤泰二: 日本金属学会報, **12** (1973), 401.
- 11) K.Tagashira, N.Sumita and H.Hayakawa: Mater. Trans. JIM, **30** (1989), 10.
- 12) 高澤幸治, 野戸 滋, 田頭孝介: 鉄と鋼, **83** (1997), 760.
- 13) W.C.Leslie: Acta Metall., **9** (1961), 1004.

- 14) 安彦兼次, 今井勇之進: 日本金属学会誌, **39** (1975), 657.
- 15) 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.
- 16) 小田克郎, 藤村浩志, 井野博満: 日本金属学会誌, **57** (1993), 7.
- 17) W.C.Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Publishing Corp., New York, (1981), 74.
- 18) 藤田英一, 小野 寛, 井口征夫: 日本金属学会誌, **32** (1968), 328.
- 19) H.W.King: J. Mater. Sci., **1** (1966), 79.
- 20) 大沢紘一, 栗原 極: 鉄と鋼, **75** (1989), 948.
- 21) K.Tagashira and K.Takazawa: ISIJ Int., **38** (1998), 875.