

Mo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*・田頭 孝介*²

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

Kohji TAKAZAWA and Kohsuke TAGASHIRA

Synopsis : The formation and decomposition of Mo-C dipoles during quench-aging in 0.03 mass% C steels containing from 0 to 1.01 mass% Mo is discussed. The changes in electrical resistivity and its deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 523K were examined for the steels just after quenching from 973 to 273K. The difference between the electrical resistivity measured at 77K and 273K was regarded as the value of the DMR. The electrical resistivity decreases for all steels during aging. Also the DMR decreases for steels except 1.01 mass% Mo steel. The decrease in electrical resistivity and DMR is largest in 0.25 mass% Mo steel. Increment of lattice constant of ferrite with increase of Mo content in 0 to 0.25 mass% Mo steels aged for 10⁵ s after quenching is less than that in 0.51 to 1.01 mass% Mo steels. These results can be explained from the assumption that following two reactions occur during aging, 1) Mo-C dipoles existing in quenched ferrite matrix decompose in accordance with precipitation of carbides, 2) solid solute Mo atoms in quenched ferrite matrix decrease with precipitation of carbides containing Mo. The Mo-C dipoles may be formed at the solution treatment temperature by chemical interaction between Mo and C atoms, similarly Mn-C(N) dipoles in Fe-Mn-C(N) alloys. The amount of Mo-C dipoles increases with increase of Mo content. The binding energy of a Mo-C dipole is calculated to be approximately -5.7×10^{-20} J.

Key words: iron-molybdenum-carbon; low carbon steel; molybdenum carbon dipole; electrical resistivity; deviation from Matthiessen's rule; binding energy; quench-aging; solute interaction.

1. 緒言

Mn, Cr, Moのような置換型元素とC, Nのような侵入型元素とが複合的に添加された鋼は、それぞれが単独に添加された鋼よりも高温クリープ強度や高温硬さに優れることが知られている¹⁻⁴⁾。このような機械的性質の向上は、析出粒子や、単独で固溶している置換型あるいは侵入型固溶原子だけではなく、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との対（以下、ダイポール）が転位の上昇運動や移動を妨げることによって起こると考えられている⁵⁾。

一方、鋼中に固溶Mn原子と固溶CやN原子とが共存すると、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報告されている^{6,7)}。このことに関して、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、フェライト中のMn-Cダイポールの存在を推定し、その結合エネルギーを算出している^{8,9)}。そして、このMn-Cダイポールは、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⁹⁾。

著者らも、Nを含む極低炭素鋼の焼入時効過程における

DMRの変化から、鋼中でMn-Cダイポールと類似のMn-Nダイポールが形成・分解することを示し、その結合エネルギーを推定した¹⁰⁾。このような鋼中のダイポールの存在は、斎藤および潮田による内部摩擦測定¹¹⁾、宗、木原および潮田による電気抵抗率および内部摩擦測定¹²⁾からも支持されている。また、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、高温領域における化学的なものであると考えられている⁸⁻¹²⁾。

いずれにしても、上述のようなダイポールの結合エネルギーを予測することは、鉄鋼材料の高温特性を議論する上で大変重要である。本研究では、耐熱鋼の主要な添加元素の1つであるMoを0~1.01 mass%含む低炭素鋼について、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Mo-Cダイポールの形成・分解およびその結合エネルギーについて検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

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Mo含有量の異なる6種類の低炭素鋼であ

平成10年7月21日受付 平成10年9月17日受理 (Received on July 21, 1998; Accepted on Sep. 17, 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 (Muroran Institute of Technology)

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

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	N
0.00Mo	0.032	0.001	0.001	0.001	0.002	0.020	—	0.0008
0.07Mo	0.028	0.006	0.001	0.004	0.003	0.032	0.070 (0.041mol%)	0.0005
0.12Mo	0.027	0.004	0.001	0.001	0.002	0.022	0.119 (0.069mol%)	0.0009
0.25Mo	0.033	0.005	0.001	0.002	0.004	0.022	0.251 (0.146mol%)	0.0011
0.51Mo	0.035	0.001	0.001	0.002	0.003	0.022	0.514 (0.299mol%)	0.0012
1.01Mo	0.033	0.001	0.001	0.004	0.004	0.020	1.008 (0.588mol%)	0.0015

る。この鋼塊を1373Kで加熱後、板厚4.0mmまで熱間圧延し室温に放冷した。この時点における6種類の鋼の化学組成をTable 1に示す。以後、試料の表記には表中の試料記号を用いる。以下の実験には、これら熱間圧延板を板厚2.5mmとなるまで両面を均等に平面研削し、表面近傍部を除去した鋼板を用いた。

2.2 電気抵抗率の測定

2.1で述べた板厚2.5mmの鋼板を板厚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、4端子法による電気抵抗率測定用の試料（以下、Fe-Mo-C系線試料）とした。試料には、973Kの湿水素中で173.8ks脱炭・脱窒した直径0.50mmの純鉄線を電流および電圧端子としてスポット溶接した。

これらの試料を、1223Kのアルゴン雰囲気中に600s保持した後、973Kまで炉冷し再び600s保持した後氷水中に焼入れた。なお、1223Kから973Kまでの炉冷に要した時間は約3ksであった。焼入れた試料は523Kの油浴で等温時効を行った。時効中任意の時間で試料を油浴槽から取出し、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: 0.3000A)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^{8-10,12-15})。また、固溶Moの電気抵抗率およびDMRへの寄与を求めるために、Fe-Mo-C系線試料を973Kの湿水素中で173.8ks脱炭・脱窒してC含有量を0.003mass%未満とした試料（以下、脱炭系線試料）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。

2.3 格子定数の測定

2.1で述べた板厚2.5mmの鋼板を板厚0.375mmまで冷間圧延した試料（以下、Fe-Mo-C系板試料）について、2.2と同様の焼入時効過程におけるフェライトの格子定数をX線回折（ディフラクトメーター法）で調べた。各試料におけるフェライトの(110), (200), (211), (220), (310)および(222)面の反射角からそれぞれ計算した格子定数を、 $\cos 2\theta/\sin \theta$ で外挿し、 $\theta=90^\circ$ における値をその試料のフェライトの格子定数とした¹⁶⁾。また、フェライトの格子定数への固溶Moの影響を調べるために、Fe-Mo-C系板試料を

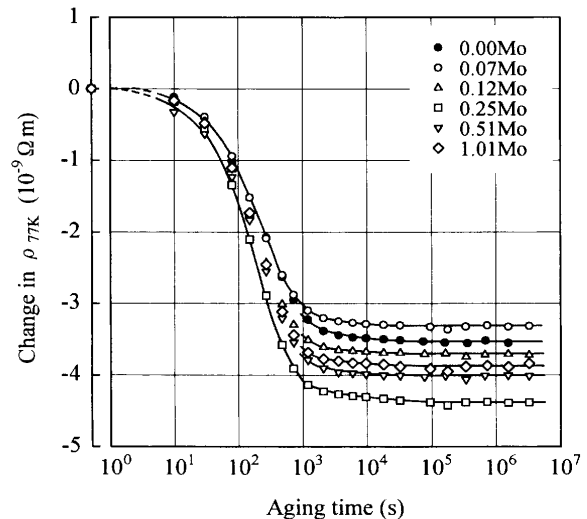


Fig. 1. Change in electrical resistivity at 77K (ρ_{77K}) during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K.

973Kの湿水素中で173.8ks脱炭・脱窒してC含有量を0.003mass%未満とした試料（以下、脱炭系板試料）について、同様の手順で焼入時効過程における格子定数を測定した。

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-Mo-C系線試料について、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。各試料は全て、時効時間10sから 10^3 sにかけて電気抵抗率が減少している。Fig. 2は、Fig. 1で示した電気抵抗率に対応するDMRの変化を焼入れ直後のDMRとの差で示したものである。0.00Moから0.51Mo試料のDMRは時効時間10sから 10^3 sにかけて減少している。しかし、1.01Mo試料のDMRは時効時間とともに増加している。0.00Mo試料における電気抵抗率およびDMRの変化は、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ことによるものと考えられる。しかし、0.07Moから1.01Mo試料では、3.3で述べるようにMo-Cダイポールの形成・分解や、Moを含む炭化物の析出によってフェライト中の固溶

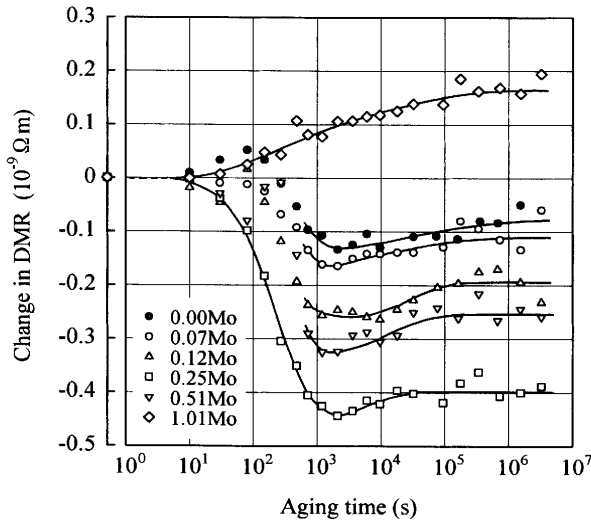


Fig. 2. Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 523K for the specimens corresponding to Fig. 1.

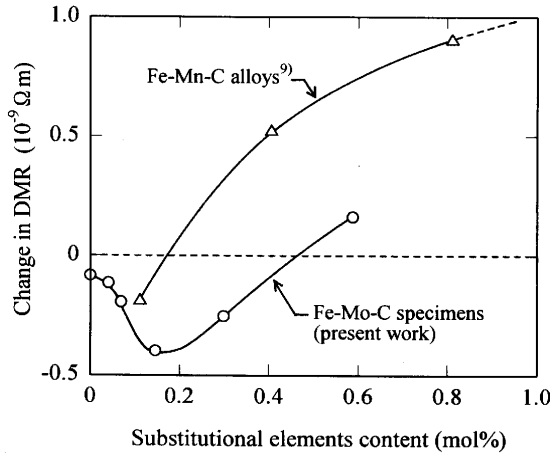


Fig. 3. Relationship between the content of substitutional elements and the value of change in DMR in Fe-Mo-C specimens which were quenched from 973K and then aged at 523K for more than 10^5 s.

Mo量が減少することも電気抵抗率およびDMRの変化に影響しているであろう。

Fig. 3は、Fig. 2で示した各試料におけるDMRの変化量を、Mo含有量に対してプロットしたものである。これらDMRの変化量は、析出がほぼ完了したと考えられる 10^5 s以降の平均値を用いている。なお、図中には、Fe-Mn-C系合金において、973Kの溶体化処理時に形成されたMn-Cダイポールが焼入れ後の523Kの時効中に分解する場合のDMRの変化量^{8,9)}もあわせて示してある。DMRの減少量は、0.00Mo (0 mol% Mo)から0.25Mo試料 (0.146 mol% Mo)ではMo含有量とともに増加しているが、0.51Mo試料 (0.299 mol% Mo)では減少している。そして、1.01Mo試料 (0.588 mol% Mo)ではDMRが増加している。この0.25Moから1.01Mo試料におけるMo含有量に対するDMRの変化量の傾向は、Mn-Cダイポールが形成・分解するFe-Mn-C

系合金^{8,9)}と同様の傾向を示している。また、MoとCの間には強い引力が作用する¹⁷⁾ことを考慮すると、本研究の試料においてもMo-Cダイポールが形成・分解していることが類推される。

3.2 Mo-Cダイポール以外の要因によるDMRの変化

ここで、DMRの変化に影響を及ぼす要因として、3.1で述べた以外に、(1)固溶原子とN原子とのダイポールあるいはペア (Mo, MnとC, Nとの対以外は、以下、ペアと称す)、(2)固溶原子と空孔とのペア、あるいは(3)Mo以外の置換型固溶原子とC原子とのペアの形成・分解、が考えられる。

(1)については、各試料のN含有量 $2 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ molは、C含有量 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-3}$ molの2~4%程度である。しかも、各試料にはAlが $4 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$ 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。したがって、各試料におけるDMRの変化を固溶Nの影響として説明することは難しい。

(2)については、固溶原子としてC, AlおよびMoが挙げられる。これらのDMRへの寄与の値はそれぞれ $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol^{12)}$ 、 $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol^{18)}$ および3.3で述べるように $\beta_{Mo} = 1.8 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ であるが、DMRへの寄与の値が最も大きいMoについて考えてみる。一方、溶体化処理温度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 $1.9 \times 10^{-19} J^8)$ と見積ると約 6.2×10^{-7} molである。ここで、溶体化処理時に全ての空孔がMo原子とペアを形成し、それが焼入れ後の時効中に分解したと仮定する。この場合、Mo-空孔ペアおよび空孔のDMRへの寄与の値を無視(=0 Ωm)すると、DMRの変化量は、 $\beta_{Mo} \times (973K \text{における空孔濃度}) = 1.1 \times 10^{-12} \Omega m$ と極めて小さい。したがって、固溶原子と空孔とのペアの形成・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。

(3)については、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、とする報告がある¹⁹⁾。本研究で用いた試料にはAlが $4 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$ mol含まれており、C原子がFe-Alサイトに侵入してAl-Cペアを形成する可能性が考えられる。そこで、Moを含まない0.00Mo試料において、時効中に、フェライト中に過飽和に固溶している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Al-Cペアが分解するという反応が起きていると仮定する。このとき、焼入れ直後から析出が完了したと思われる 10^5 s以降までの ρ_{77K} およびDMRの変化量 $\Delta\rho_{77K}$ および ΔDMR は、分解したAl-Cペアのモル分率をx、析出した単原子固溶Cのモル分率をyとすると、

$$\Delta\rho_{77K} = (\alpha_{Al} - \alpha_{Al-C} + \alpha_\theta)x + (-\alpha_C + \alpha_\theta)y \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta DMR = (\beta_{Al} - \beta_{Al-C} + \beta_\theta)x + (-\beta_C + \beta_\theta)y \dots\dots\dots(2)$$

と表すことができる^{14,15,18}。ここで、係数 α_{Al} 、 α_C 、 α_{Al-C} および α_θ はそれぞれ単原子固溶Al、単原子固溶C、Al-Cペアおよび炭化物の ρ_{77K} への寄与の値で、係数 β_{Al} 、 β_C 、 β_{Al-C} 、 β_θ はDMRへの寄与の値である。Fe-C系合金を523Kで等温時効した場合、析出がほぼ完了した時点で存在する炭化物は、主としてセメントイトであることが知られている²⁰。この炭化物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^{8,9,12-15,18}。また、時効中に析出する炭化物の体積は、溶体化処理温度973Kにおける固溶C量²¹より推測すると単純計算で0.28 vol%程度であり、複合則の観点からは微量であると考えられる。そこで、本研究では、炭化物の ρ_{77K} およびDMRへの寄与を無視し、 $\alpha_\theta=0$ および $\beta_\theta=0$ とした。また、 $\alpha_{Al}=5.7 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\alpha_C=4.9 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\alpha_{Al-C}=3.0 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_{Al}=0.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_C=0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_{Al-C}=0.35 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ とした^{12,18}。

以上の数値を式(1)および(2)に代入して計算すると、0.00Mo試料におけるAl-Cペアの分解量 x は、約-0.0062 mol%と負の値となる。これは、523Kの時効中に形成されたAl-Cペアが 10^5 s以降においても存在することを意味するが、523Kにおける固溶C量がほとんど無視できる値²¹であることと矛盾する。この場合、Al-Cペアの形成・分解を仮定した式(1)および(2)の各係数の値が適切ではないことも考えられる。しかし、3・3で述べるMo-Cダイポールの形成・分解に基づいた式(7)および(8)で計算した場合、 x はほぼ0となる。したがって、Al-Cペアの寄与の値がMo-Cダイポールのそれに近いとしても、その影響は無視できると思われる。これらのことから、0.00Mo試料において、Al-Cペアの存在そのものは否定できないが、電気抵抗率およびDMRの変化をAl-Cペアの形成・分解で説明することは困難である。これは、すなわち、0.00Mo試料以外のMoを含む試料においても同様のことがいえる。

以上のことから、焼入時効過程における電気抵抗率およびDMRの変化をMo-Cダイポール以外の要因で説明することは困難である。

3.3 Mo-Cダイポールの形成・分解によるDMRの変化

3.1および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、焼入時効過程におけるMo-Cダイポールの形成と分解から考察する。

Moを含む炭素鋼の析出物として、Moが固溶したFe炭化物、Mo炭化物あるいはFeとMoの複炭化物が知られている^{1,3-5}。したがって、溶体化処理温度973Kにおいて、各試料に含まれるMoはフェライト中に固溶しているだけでなく、Fe炭化物中に固溶しているか、Mo炭化物あるいはFeとMoの複炭化物として存在しているであろう。このことに関して、佐藤らは、種々のMo添加鋼について973Kでの等温変態を行い、鋼中のMo/C原子比と炭化物中

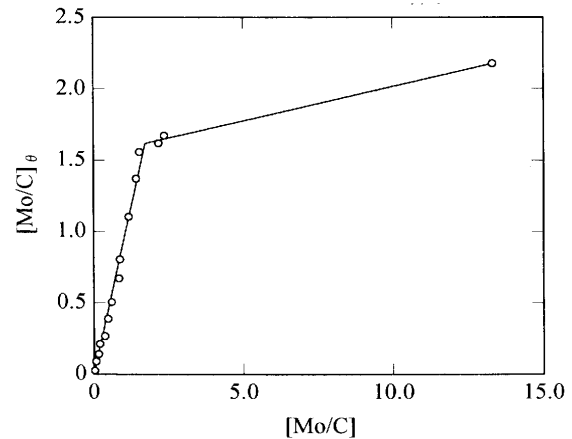


Fig. 4. Relationship between $[Mo/C]$ and $[Mo/C]_\theta$ in Mo added carbon steels from the data in Ref. 22). $[Mo/C]$: molar ratio of Mo to C in steel, $[Mo/C]_\theta$: molar ratio of Mo to C in carbide at 973K.

のそれとの関係を調べている²²。この結果を基に、鋼中のMo/C原子比、 $[Mo/C]$ 、と炭化物中のMo/C原子比、 $[Mo/C]_\theta$ 、との関係を改めて整理したのがFig. 4である。 $[Mo/C]$ が約1.730未満では

$$[Mo/C]_\theta = 0.935 \times [Mo/C] \quad \dots \dots \dots (3)$$

$[Mo/C]$ が約1.730以上では

$$[Mo/C]_\theta = 0.048 \times [Mo/C] + 1.533 \quad \dots \dots \dots (4)$$

となっている。

本研究における0.00Moから0.25Mo試料には(3)式が、0.51Moおよび1.01Mo試料には(4)式が適用される。また、Fe-Mo-C系合金の973Kにおける固溶C量は、LoboらはMo含有量の増加とともに減少するとしているが²³、西沢の集録によると変化しないとしている¹⁷。本研究では、溶体化処理温度973Kにおいて、Cの固溶限はMo含有量によらず一定であり、それ以上の含有Cは炭化物として存在するものとして解析する。973KにおけるCの固溶限の値としては、0.0781 mol%²¹を用いた。以上の仮定を各試料に適用して、溶体化処理温度973Kにおけるフェライト中および炭化物中へのMoとCの配分量を計算した。計算に用いた鋼中のCおよびMo量、そして $[Mo/C]$ および $[Mo/C]_\theta$ の値をTable 2に、得られた結果をTable 3に示す。

次に、時効中の析出物であるが、これも溶体化処理時と同様に、Moが固溶しているFe炭化物、Mo炭化物あるいはFeとMoの複炭化物が考えられる。このことに関して、Thomsonらはオーステナイト域から焼入れたCrおよびMoを含む炭素鋼を623~723Kで時効させたとき、時効中に析出する炭化物中にCrおよびMoが濃縮されていることを示している²⁴。また、Raynorらは、オーステナイト域から焼入れたFe-Mo-C系合金を823Kで時効させたとき、時効中に析出したセメントイト中に炭化モリブデンが形成される

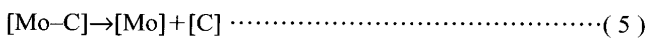
Table 2. Values of $[Mo/C]_{\theta}$ in specimens, that were calculated on the basis of relations of Fig. 4. c_C : C content in specimen, c_{Mo} : Mo content in specimen.

Specimen	c_C	c_{Mo}	$[Mo/C]$	$[Mo/C]_{\theta}$
0.00Mo	0.149	—	0	0
0.07Mo	0.130	0.041	0.315	0.295
0.12Mo	0.125	0.069	0.552	0.516
0.25Mo	0.153	0.146	0.954	0.892
0.51Mo	0.163	0.299	1.834	1.621
1.01Mo	0.154	0.588	3.818	1.717

Table 3. Calculated partitions of C, Mo between ferrite and carbide at 973K (mol%). $c_{C\alpha}$: solubility of C at 973K²¹⁾, $c_{C\theta}$: C concentration in carbide ($=c_C - c_{C\alpha}$), $c_{Mo\theta}$: Mo concentration in carbide ($=c_{C\theta} \times [Mo/C]_{\theta}$), $c_{Mo\alpha}$: Mo concentration in ferrite ($=c_{Mo} - c_{Mo\theta}$).

Specimen	C		Mo	
	$c_{C\alpha}$ ²¹⁾	$c_{C\theta}$	$c_{Mo\alpha}$	$c_{Mo\theta}$
0.00Mo	0.078	0.071	—	—
0.07Mo	0.078	0.052	0.026	0.015
0.12Mo	0.078	0.047	0.045	0.024
0.25Mo	0.078	0.075	0.079	0.067
0.51Mo	0.078	0.085	0.161	0.138
1.01Mo	0.078	0.076	0.458	0.130

ことを見出している²⁵⁾。これらのことを考慮すると、本研究のMoを含む試料においても、時効中に析出する炭化物中にMoが含まれていることが十分考えられる。そこで、各試料の時効過程において次の2つの反応が起きていると仮定する。すなわち、時効処理以前に形成されたMo-Cダイポール、 $[Mo-C]$ 、が分解するという反応と、フェライト中に過飽和に固溶しているCがMoを含む炭化物、 $[Fe_n Mo_m C]$ 、として析出する反応である。これらの反応を模式的に表すと以下の2式ようになる。



ここで、係数 n および m は、炭化物中におけるFeおよびMoの量とC量との比を表す。

Mo原子とC原子が隣接したMo-Cダイポールによる伝導電子の散乱は、固溶Moと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。したがって、Mo-CダイポールのDMRへの寄与は、MoおよびC原子それぞれの単独での寄与の和よりも小さくなると考えられる。このことは、Fe-Mn-C系合金における宗らの研究¹²⁾からも支持される。Mo-Cダイポールが分解すると、ダイポールから離脱したC原子は析出サイトへ拡散し、残されたMo原子は単独で固溶している状態となる。この単原子固溶Moがそのままフェライト中に残留すると、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。

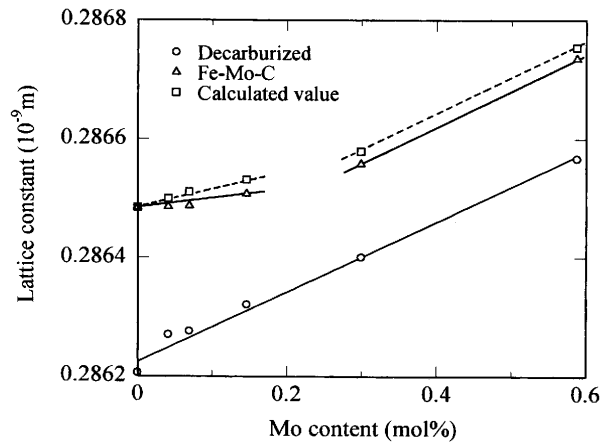


Fig. 5. Relationship between Mo content and lattice constant. Calculated lattice constants are on the basis of the assumption that solid solute Mo atoms in ferrite just after quenching are still retained during aging. Decarburized specimens: quenched from 973K, Fe-Mo-C specimens: quenched from 973K and then aged at 523K for 10⁵ s.

しかし、時効中に、このダイポールの分解によって生成した単原子固溶Mo、あるいは時効処理以前から単独で固溶していたMoが析出する炭化物に取込まれると、その分だけDMRは減少する。

このとき、焼入れ直後から析出終了後までの ρ_{77K} およびDMRの変化量 $\Delta\rho_{77K}$ および ΔDMR は、Mo-Cダイポールから分解し炭化物として析出したC量を x 、単独で固溶した状態から析出したC量を y とすると、

$$\Delta\rho_{77K} = \{(1-m)\alpha_{Mo} - \alpha_{Mo-C} + \alpha_{\theta}\}x + (-m\alpha_{Mo} - \alpha_C + \alpha_{\theta})y \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta DMR = \{(1-m)\beta_{Mo} - \beta_{Mo-C} + \beta_{\theta}\}x + (-m\beta_{Mo} - \beta_C + \beta_{\theta})y \dots\dots\dots (8)$$

と表すことができる。ここで、係数 α_{Mo} 、 α_C 、 α_{Mo-C} および α_{θ} は単原子固溶Mo、単原子固溶C、Mo-Cダイポールおよび炭化物の ρ_{77K} への寄与の値で、係数 β_{Mo} 、 β_C 、 β_{Mo-C} および β_{θ} はDMRへの寄与の値である。 m は炭化物中のMo原子とC原子との比である。以下では、この連立方程式の各係数を決定して、 x および y の値を求める。

まず、炭化物中のMo原子とC原子との比、 m 、について考える。Fig. 5は、Mo含有量とフェライトの格子定数との関係を示している。973Kから焼入れた脱炭系板試料におけるフェライトの格子定数は、Mo含有量の増加とともに直線的に増加している。この関係より、フェライトの格子定数への固溶Moの寄与は $0.059 \times 10^{-9} \text{ m/mol}$ となる。一方、973Kから焼入れた後、523Kで 10^5 s 時効したFe-Mo-C系板試料におけるフェライトの格子定数も、Mo含有量の増加とともに増加している。ただし、その勾配を脱炭系板試料と比較すると、0.00Moから0.25Mo試料では $0.016 \times 10^{-9} \text{ m/mol}$ と小さく、0.51Moから1.01Mo試料では

Table 4. Values of m in specimens. m : calculated molar ratio of Mo to C in carbide precipitated during aging at 523K after quenching from 973K.

Specimen	m
0.00Mo	0
0.07Mo	0.145
0.12Mo	0.243
0.25Mo	0.515
0.51Mo	0.515
1.01Mo	0.515

0.061×10^{-9} m/mol とほぼ等しくなっている。これは、試料に含まれる Mo の一部が溶体化処理時および時効中に析出する炭化物中に取込まれ、フェライト中の固溶 Mo 量が減少することと関係していると思われる。そこで、Table 3 で示した溶体化処理温度 973K におけるフェライト中の固溶 Mo が、時効中も炭化物に取込まれずに全て残留すると仮定して計算したフェライトの格子定数を Fig. 5 に破線で示す。ここで、523K における固溶 C 量は 0 mol% であるとし、炭化物が存在することによるフェライトの格子定数の変化は Mo 含有量によらず一定であるとした。この格子定数と 10^5 s 時効した Fe-Mo-C 系板試料の格子定数との差を、上述したフェライトの格子定数への固溶 Mo の寄与の値で除した値は、時効中に析出する炭化物に取込まれフェライト中から減少する Mo 量となるであろう。したがって、この計算から得られた Mo 量と、Table 3 で示した 973K における固溶 C 量との比が、時効中に析出した炭化物中の Mo 原子と C 原子の比、 m 、となる。これらの値を Table 4 に示す。

次に、単原子固溶 Mo、単原子固溶 C、Mo-C ダイポールおよび炭化物の ρ_{77K} および DMR への寄与の値について考える。まず、3.2 と同様に、0.00Mo 試料における炭化物の電気抵抗率への寄与は無視できる^{8,9,12-15,18}。また、Mo を含む試料においても、Mo を含む炭化物の電気抵抗率への寄与は、3.2 で述べた複合則の観点から無視できると思われる。したがって、本研究では、炭化物の ρ_{77K} および DMR への寄与を無視し、 $\alpha_{\text{Mo}}=0$ および $\beta_{\text{Mo}}=0$ とした。また、固溶 C の ρ_{77K} および DMR への寄与の値は、3.2 と同様に、 $\alpha_{\text{C}}=4.9 \times 10^{-6}$ Ω m/mol および $\beta_{\text{C}}=0.1 \times 10^{-6}$ Ω m/mol とした^{12,18}。

Fig. 6 は、脱炭系試料について、973K から焼入れた直後の ρ_{77K} および DMR の値を Mo 含有量に対してプロットしたものである。 ρ_{77K} と DMR は Mo 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 Mo の ρ_{77K} および DMR への寄与の値は、それぞれ $\alpha_{\text{Mo}}=4.2 \times 10^{-6}$ Ω m/mol および $\beta_{\text{Mo}}=1.8 \times 10^{-6}$ Ω m/mol となった。Mo-C ダイポールの ρ_{77K} および DMR への寄与の値 $\alpha_{\text{Mo-C}}$ および $\beta_{\text{Mo-C}}$ は、現段階で一切の仮定なしに値を求めることは不可能である。しかし、前述したように、Mo-C ダイポールの形成によって伝導電子の散乱は小さくなると考えられるため¹²、 $\alpha_{\text{Mo-C}} <$

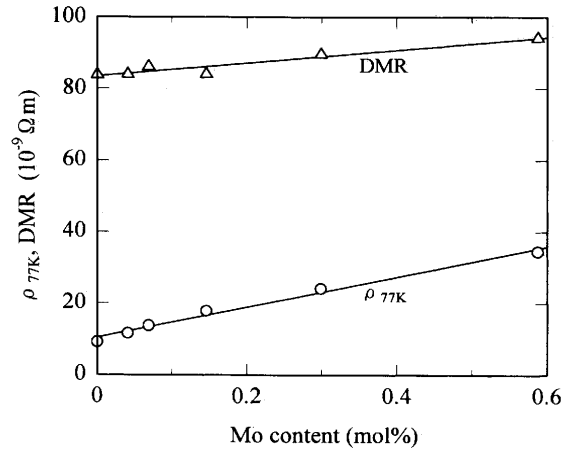


Fig. 6. Relationship between Mo content and ρ_{77K} , DMR in decarburized specimens quenched from 973K.

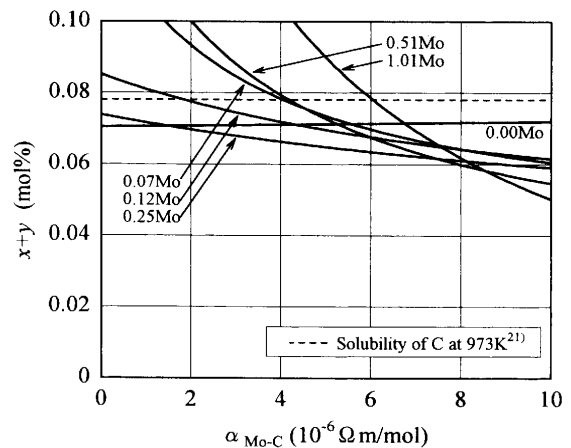


Fig. 7. The variation in the calculated carbon concentration contributing to the precipitation of carbide, $x+y$, for $\alpha_{\text{Mo-C}}$: x : the amount of decomposed Mo-C dipoles, y : the amount of precipitated single solute C atoms, $\alpha_{\text{Mo-C}}$: the value of the contribution of Mo-C dipoles to ρ_{77K} .

$\alpha_{\text{Mo}} + \alpha_{\text{C}} = 9.1 \times 10^{-6}$ Ω m/mol および $\beta_{\text{Mo-C}} < \beta_{\text{Mo}} + \beta_{\text{C}} = 1.9 \times 10^{-6}$ Ω m/mol であると考えられる。また、ダイポールの 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^{8-10,12-15}。本研究では $\beta_{\text{Mo-C}} = 0.1 \times 10^{-6}$ Ω m/mol ($=\beta_{\text{C}}$) とした。次に、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 ΔDMR の平均値と (7) および (8) 式より、 $\alpha_{\text{Mo-C}}$ と析出に寄与した全ての C 量 $x+y$ との関係性を求めた。その結果を Fig. 7 に示す。 $x+y$ は、0.00Mo 試料において $\alpha_{\text{Mo-C}}$ の値にかかわらずほぼ一定、0.07Mo から 1.01Mo 試料では $\alpha_{\text{Mo-C}}$ を小さく見積るほど大きくなる。しかし、全ての試料で $x+y$ が 973K における C の固溶限 0.078 mol%²¹) を超えないためには、 $\alpha_{\text{Mo-C}}$ を 6.0×10^{-6} Ω m/mol 以下として見積る必要がある。本研究では $\alpha_{\text{Mo-C}} = 6.0 \times 10^{-6}$ Ω m/mol とした。

3.4 Mo-C ダイポールの結合エネルギー

前節 3.3 で決定した各係数を (7) および (8) 式に代入し、各試料について、時効中に Mo-C ダイポールから分解

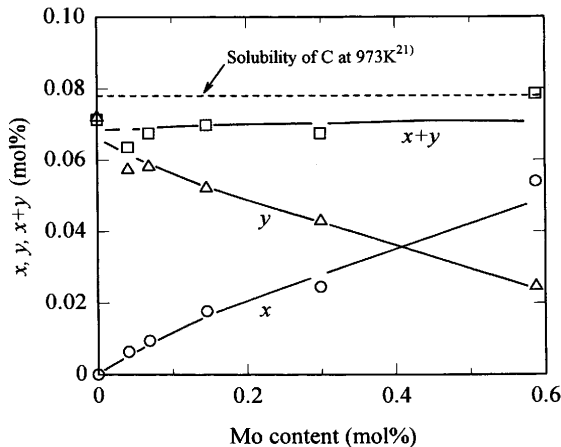


Fig. 8. Relationship between Mo content and x, y, x+y.

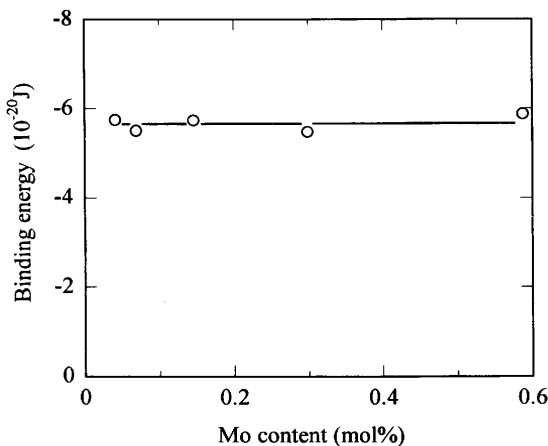


Fig. 9. Relationship between Mo content and binding energy of Mo-C dipole.

し炭化物として析出したC量xおよび単独で固溶した状態から析出したC量yを計算した。Fig. 8に、Mo含有量とx, yおよびx+yとの関係を示す。xはMo含有量の増加とともに増加するが、逆に、yは減少している。このことは、焼入れ直後のフェライト中において、Mo含有量が多いほどMo-Cダイポールとして固溶しているC量が多く、逆に、単原子で固溶しているC量が少ないことを示唆している。溶体化処理温度973Kにおける組織がそのまま焼入れによって凍結されているならば、算出されたxおよびyは、973Kにおけるフェライト中のMo-Cダイポール量および単原子固溶C量を表している。また、x+yは溶体化処理温度973Kにおける固溶C量を示しているといえる。Fig. 8で、x+yはMo含有量によらずほぼ一定となっている。

上述のxおよびyの値をセルモデル^{8,9)}に適用して、973Kのフェライト中におけるMo-Cダイポールの結合エネルギーを求めてみる。Mo-Cダイポールの結合エネルギーは、Fe-Moサイトに1個のC原子を侵入させるのに要するエネルギー ϵ_1 とFe-Feサイトのそれ ϵ_0 との差 $\epsilon_1 - \epsilon_0$ で与えられ、

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = -kT \cdot \ln\{(1 - \theta_{Mo}) \cdot (6\theta_{Mo})^{-1} \cdot x \cdot y^{-1}\} \dots\dots\dots (9)$$

となる^{8,9)}。ここで、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、 θ_{Mo} は、Table 2に示した溶体化処理温度973Kにおけるフェライト中の固溶Mo量である。Fig. 9にMo含有量とMo-Cダイポールの結合エネルギーとの関係を示す。Mo-Cダイポールの結合エネルギーは、Mo含有量によらず約 $-5.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ (-0.35 eV)とほぼ一定の負の値である。これは、Fe-MoサイトにC原子が侵入するのに必要なエネルギーが、Fe-Feサイトのそれよりも小さいことを示している。すなわち、フェライト中に固溶しているMoとC原子の間には引力が作用するといえる。また、このMo-Cダイポールの結合エネルギーの値は、Mn-Cダイポールの結合エネルギー $-4.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ (-0.27 eV)⁹⁾よりも大きい。このことは、MoのほうがMnよりも高温度における鋼の機械的性質の向上に対する寄与が大きい⁴⁾ことと一致する。

4. 結言

本研究では、Cを0.03 mass%、Moを0~1.01 mass%含む6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そのMatthiessen則からのずれの変化を測定し、973Kのフェライト中におけるMo-Cダイポールの量およびその結合エネルギーを推定した。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10~10³sにかけて減少する。Matthiessen則からのずれはMoを0~0.51 mass%含む試料では減少し、1.01 mass%含む試料では増加する。
- (2) 時効過程における電気抵抗率およびそのMatthiessen則からのずれの変化は、時効中に、Mo-Cダイポールの分解とMoを含む炭化物の析出が起きていると考えられることで説明できる。
- (3) 973Kのフェライト中において、Mo含有量が多いほどMo-Cダイポールを形成するC量は増加し、単独で固溶しているC量は減少する。
- (4) 973Kのフェライト中におけるMo-Cダイポールの結合エネルギーは $-5.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ でMn-Cダイポールの結合エネルギーより大きい。

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(現在、弘前大学理工学部)、伊藤誠司両氏に厚くお礼申し上げます。なお、本研究の一部は杉山工業(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.J.Irvine and F.B.Pickering: J.Iron Steel Inst., **194** (1960), 137.
- 2) 門間改三, 須藤 一, 早乙女和巳, 根本 正: 日本金属学会誌, **29** (1965), 191.
- 3) J.H.Woodhead and A.G.Quarrell: J.Iron Steel Inst., **203** (1965), 605.
- 4) J.D.Baird and A.Jamieson: J.Iron Steel Inst., **210** (1972), 841; 847.
- 5) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋: 鉄と鋼, **81** (1995), 821.

- 6) K.Tagashira, W.B.Hutchinson and I.L.Dillamore: Trans. Jpn. Inst. Met., **26** (1985), 79.
- 7) W.B.Hutchinson and K.Ushioda: Proc. ICOTOM7, (1984), 409.
- 8) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: Trans. Jpn. Inst. Met., **25** (1984), 215.
- 9) H.Abe: J.Korean Inst. Met., **24** (1986), 612.
- 10) K.Tagashira, H.Hayakawa and M.Ohnishi: Mater. Trans. JIM, **33** (1992), 454.
- 11) 斎藤 肇, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75** (1989), 2045.
- 12) 宗 亦王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75** (1989), 2051.
- 13) K.Tagashira, N.Sumita and H.Hayakawa: Mater. Trans. JIM, **30** (1989), 10.
- 14) 高澤幸治, 野戸 滋, 田頭孝介: 鉄と鋼, **83** (1997), 760.
- 15) K.Tagashira and K.Takazawa: ISIJ Int., **38** (1998), 875.
- 16) B.D.Cullity: Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Reading, Massachusetts, (1978), 359.
- 17) 西澤泰二: 日本金属学会報, **12** (1973), 401.
- 18) 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.
- 19) 小田克郎, 藤村浩志, 井野博満: 日本金属学会誌, **57** (1993), 7.
- 20) W.C.Leslie: Acta Metall., **9** (1961), 1004.
- 21) W.C.Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Pub. Corp., New York, (1981), 74.
- 22) 佐藤知雄, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, **24** (1960), 395.
- 23) J.A.Lobo and G.H.Geiger: Metall Trans. A, **7A** (1976), 1347.
- 24) R.C.Thomson and M.K.Miller: Acta Metal., **46** (1998), 2203.
- 25) D.Raynor, J.A.Whiteman and R.W.K.Honeycombe: J.Iron Steel Inst., **204** (1966), 1114.