

# 極低炭素BH鋼板の歪時効速度に及ぼすMoの影響

谷口 裕一\*・後藤 貢一\*<sup>2</sup>・岡本 力\*・杉山 昌章\*<sup>3</sup>・山崎 一正\*<sup>4</sup>

Effect of Mo on Strain Aging Behavior in Ultra Low Carbon Steel Sheets

Hirokazu TANIGUCHI, Kouichi GOTO, Riki OKAMOTO, Masaaki SUGIYAMA and Kazumasa YAMAZAKI

**Synopsis :** In the autobody fabrication, both delayed aging properties at room temperature to suppress stretcher-strain and high bake hardenability are required for bake hardening steel sheets. In relation to the requirement, the effect of Mo on aging behavior has been investigated for ultra low carbon steels. Obtained results are as follows. Increase of yield point elongation during aging at 40°C after skinpass rolling is retarded by the addition of 0.025 mass% Mo. The effect of Mo for reducing aging deterioration is enfeebled as aging temperature rises, then bake hardening treatment at 170°C for 20 min provides high hardenability. Thus, it is concluded that the addition of Mo is effective to compromise delayed aging properties and high bake hardenability. The effect of reducing aging deterioration is considered to be caused by short-range atomic interaction.

**Key words :** strain-aging; Mo; BH steel.

## 1. 緒言

鋼板における歪時効現象については古くから研究が行われている<sup>1-7)</sup>。鋼の歪時効とは、調質圧延で降伏点を消去した後、室温近傍の温度に長時間放置した場合に、降伏点が復元し、降伏応力の上昇や降伏点伸びの発生をもたらす現象であり、鋼中のCやNが調質圧延で導入された転位を固着することに起因する。特に降伏点伸びが、ある範囲を超えるとプレス時にストレッチャーストレインとよばれる歪模様が表面に発生し、成形部品の商品価値を著しく損なう。

一方、この歪時効による降伏点の上昇を工業的に利用する鉄鋼製品にBH (Bake Hardening) 鋼板がある。BH鋼板は自動車製造工程での焼付け塗装時 (プレスの後に実施) の熱 (170°C程度) を利用して、降伏点を上昇させ、耐 Dent 性を向上するために開発されており、自動車のドアやフード部の外板に多用されている。

BH性は、固溶Cの増加によって向上するが、これは一方では、歪時効によるストレッチャーストレインの発生を助長する弊害も併せ持っている。したがって、BH鋼板には、高BH性と同時に、室温近傍での歪時効を抑制する、いわゆる遅時効性も要求されることになる。

鋼中の合金元素によってBH性が変化することは、ある程度は知られており、例えば、MnやCrが少ないほど、またSiやPが多い程BH性は向上する<sup>8)</sup>。非時効化に役立つ

TiやNbは、CとNを炭化物や窒化物として、完全に固定するので、BH性を劣化するので好ましくない。

室温近傍では、Cと相互作用を持って遅時効化に役立ち、一方塗装焼き付きの高温では、Cを解放して高BH性をもたらすような合金元素の添加が理想的である。

これに関連して、Moについては、高温 (300~600°C) ではあるが、Cとの相互作用が報告されており<sup>9)</sup>、本報では、高BH性と常温での遅時効性との両立にかかわるMoの寄与を検討した。

## 2. 試料および実験方法

実験には、真空溶製した5種類の鋼を使用し、その化学成分をTable 1に示す。

ここで、Ex.Cは、[C]: C量, [Nb]: Nb量 (いずれも

Table 1. Chemical composition of the vacuum-melted sample.

SampleNo	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Nb	Mo	Ex.C
C1	20	0.04	0.5	0.03	0.008	0.035	25	0.013	0.010	0	7
C2	30	0.04	0.5	0.03	0.008	0.035	25	0.013	0.010	0	17
M1	18	0.04	0.5	0.03	0.008	0.035	25	0.013	0.010	0.025	9
M2	31	0.04	0.5	0.03	0.008	0.035	25	0.013	0.010	0.025	18
M3	25	0.04	0.5	0.03	0.008	0.035	25	0.013	0.010	0.025	13

C,N,Ex.C: mass ppm, the others mass%.

Ex. C = [C] - (12/92) [Nb] where [C] and [Nb] are C and Nb contents in mass ppm

平成 14 年 6 月 20 日受付 平成 14 年 8 月 12 日受理 (Received on June 20, 2002; Accepted on Aug. 12, 2002)

\* 新日本製鐵 (株) 名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476-8686)

\* 2 新日本製鐵 (株) 名古屋製鐵所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵 (株) 解析科学研究部 (Material Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

\* 4 新日本製鐵 (株) 技術開発企画部 (Technical Development Planning Div., Nippon Steel Corp.)

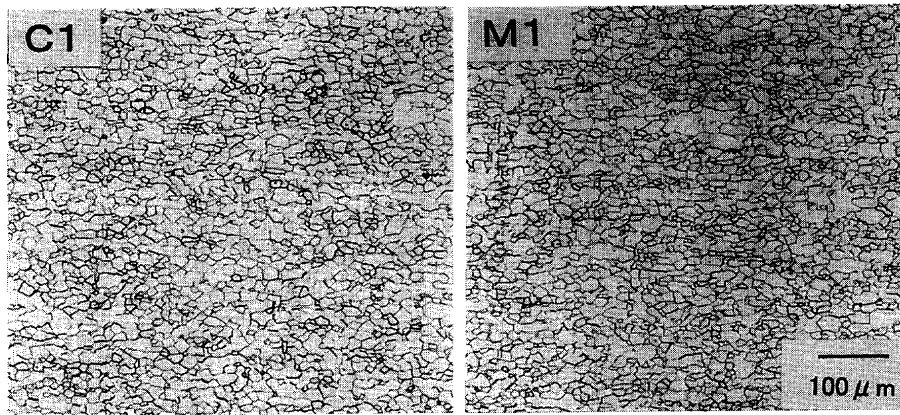


Fig. 1. Optical micrographs of sample C1 and sample M1.

mass%) として,  $Ex.C=[C]-(12/92)[Nb]$  のように定義した。NはTiによって固定されているとみなせば, Ex.Cに対応する量の固溶Cが歪時効に関与することになる。なおMo量は, Ex.Cに対して試料M1, M2, M3それぞれ, 原子比で3.5倍, 1.7倍, 2.7倍となっている。溶製したこれらの鋼を, 1200°Cに加熱後, 仕上温度: 910°Cで熱間圧延した後, 巻取温度: 650°Cに相当する熱処理を行った。次に, 圧延率: 80%で, 最終板厚: 0.7mmに冷間圧延したのち, 焼鈍条件: 800°C×40s, 冷却速度: 100°C/sで室温まで冷却を行う処理を行った。最後に, 1.2%の調質圧延を施して試料とした。時効は, 40°C, 100°Cおよび170°Cのオイルバス中に所定時間保持し, 室温での降伏点伸び (YP-EI), および, 時効前の耐力を基準にした場合の時効後の降伏点増分 ( $\Delta YP$ ) を測定した。また, JIS5号試験片に2%の引張り歪を付加した際の応力 (FSとする) を測定し, 次に, この試験片を170°C×20minの時効を行い, 再び, 引張試験を行って, 上降伏点 (UYP) を測定し, 得られたUYPとFSとの差がBH量になる。

### 3. 実験結果

調質圧延直後における各試料の機械特性値をTable 2に, 光学顕微鏡による組織をFig. 1に示すが, いずれも, 成分による差異は, 認められなかった。

Fig. 2には, 各試料を40°Cで時効した場合の時効時間とYP-EIとの関係を示す。ここで, YP-EIが小さいほど, 遅時効性にすぐれていることを意味する。

ほぼ同じEx.Cである試料C2と試料M2とを比較すると, C2が3d経過時点でYP-EIが上昇しているのに対し, M2では, 10d経過時点よりYP-EIの上昇がみられ, 上昇開始時点が遅延している。また, その後の上昇量についてみると, 例えば, 70d経過時点でのYP-EIは, C2では, 0.36%であるのに対し, M2では, 0.14%と低くなっている。また, 試料C1とM1との比較では, いずれも, 30d経過後にYP-EIの上昇がみられるが, 100d経過後の, M1のYP-EI

Table 2. Mechanical properties after skinpass rolling.

SampleNo	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Total elongation/%
C1	206	340	41.5
C2	205	341	42.5
M1	209	343	42.1
M2	210	347	41.1
M3	212	348	41.4

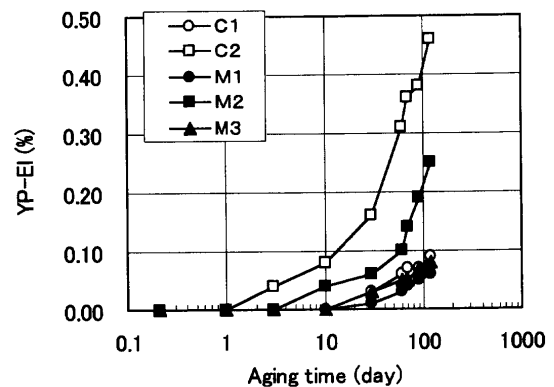


Fig. 2. Variation in yield point elongation with aging at 40°C.

値は, 0.05%であり, C1の0.08%程度に比べてその上昇量は少ない。

C1とM1に比較して, C2とM2では, Ex.Cが多いため, YP-EIの上昇開始時点が早まり, 同時にその後の上昇量も大きくなったと考えられる。

M3に関しては, C1よりも高いEx.Cにもかかわらず, YP-EIは, ほぼC1と同様な値となっており, 時効が抑制されている。

Mo無添加のC1とC2に比べて, Moを添加したM1, M2およびM3では, それぞれYP-EIの上昇開始時点が遅延し, その後のYP-EI上昇量も低下している。歪時効の素過程は, 転位に向かう固溶Cの拡散であるから, Fig. 2の結果は, 少なくとも室温近傍の温度域では, MoによりCの拡散が抑制され, 歪時効抑制効果が現れることを示唆している。

また, 各試料について, 40°Cでの時効時間における $\Delta YP$ の推移をFig. 3に示す。

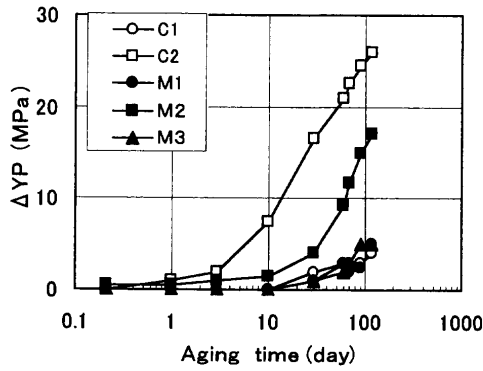


Fig. 3. Variation in increment of yield strength ( $\Delta YP$ ) with aging at 40°C.

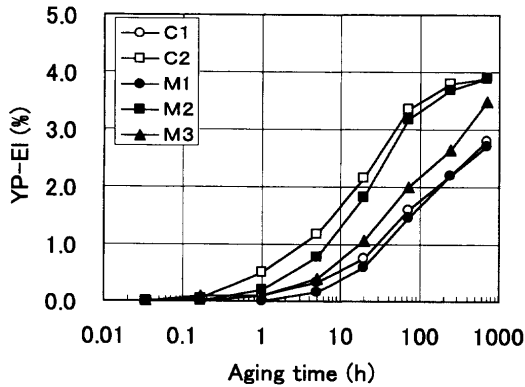


Fig. 4. Variation in YP-EI with aging at 100°C.

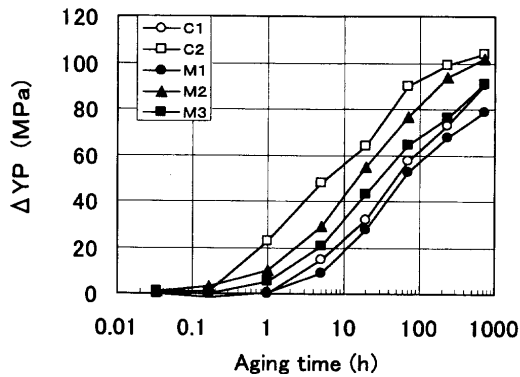


Fig. 5. Variation in  $\Delta YP$  with aging at 100°C.

$\Delta YP$ の推移は、Fig. 2で示したYP-EIの場合と同様、C2が最も上昇量が大きくM2がこれに次いでいる。また、C1、M1、M3では、100d時効後でも $\Delta YP$ は、5MPa程度にとどまっている。

次に、100°Cで時効した場合のYP-EIの変化をFig. 4に、また、 $\Delta YP$ の変化をFig. 5に示すが、40°C時効よりもYP-EIおよび $\Delta YP$ の上昇速度が早くなっている。また、C2、M2のYP-EI値の上昇開始時点および上昇量は、C1、M1、M3の場合よりも早くなっており、40°C時効の場合と類似した傾向を示している。

したがって、Mo添加による歪時効抑制効果は、40°C時

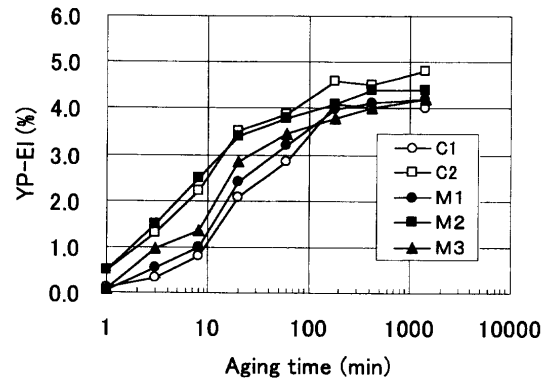


Fig. 6. Variation in YP-EI with aging at 170°C.

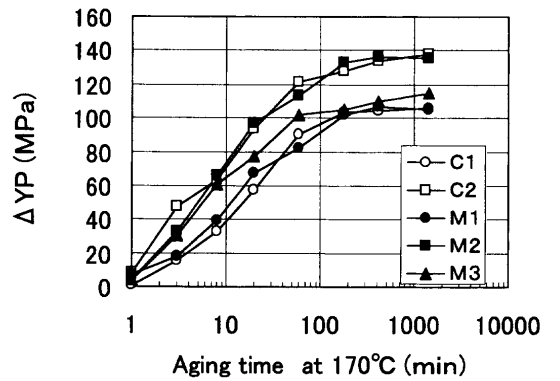


Fig. 7. Variation in  $\Delta YP$  with aging at 170°C.

効の場合と同様に100°C時効でも存在することが確認できる。

100°Cでの10hまでの各試料のYP-EIの増加プロファイルは、40°C時効における100dまでのプロファイルと類似した傾向を示す。しかし、100°Cでの10h以降では、M2のYP-EIの値はC1の値に近づくようになり、700h経過時点では、ほぼ同じ値となる。

このことから、Mo添加の効果は、YP-EIの上昇量を小さくするものではなく、上昇速度を遅延させるものと考えられる。

さらに、170°C時効でのYP-EIおよび $\Delta YP$ の推移をそれぞれ、Fig. 6、Fig. 7に示す。

170°Cでは、500min程度で飽和しており、それぞれ一定値に収束している。

M2のYP-EIは、C2のYP-EIに比較して少し低い値を推移するものの、その差はほとんどないと考えられる。また、M1のYP-EIに関しても、飽和後の値は、C1とほとんど同じになっており、Ex.Cに応じた値となっている。

以上の実験結果を総合すれば、100°Cでは、40°Cの場合と比べて、さらに170°Cでは100°Cでの結果と比べて、それぞれ、Moによる遅時効性の効果が低下していることがわかる。

すなわち、Moによる歪時効抑制効果が時効温度の上昇にともない減衰することがわかる。

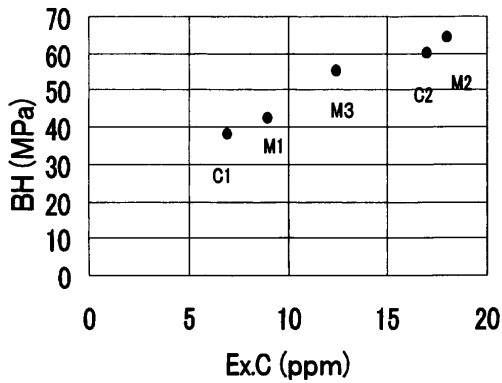


Fig. 8. Relationship between bake hardening (BH) and Ex.C.

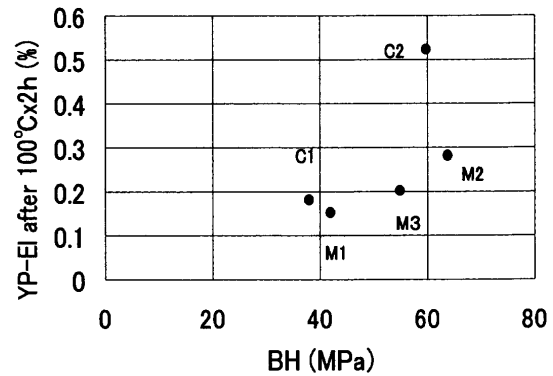


Fig. 10. Relationship between BH and YP-EI with aging at 100°C×2h.

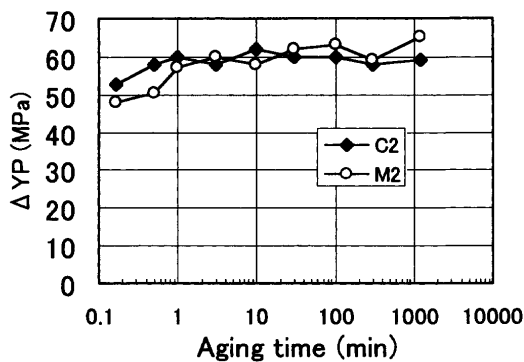


Fig. 9. Variation in  $\Delta YP$  with aging at 170°C after 2% straining.

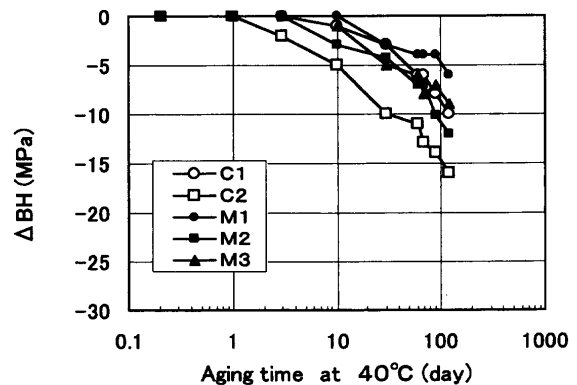


Fig. 11. Variation in decrement of BH ( $\Delta BH$ ) with aging at 40°C.

このことは、Mo添加によってもBH性は、ほとんど影響を受けないことを示唆する。また、BH処理では、予歪として2%の引張り歪が付与されているため、転位密度が増加して、転位に到達するCの拡散距離が小さくなっているものと考えられる。したがって、Moによる遅時効効果が存在したとしても、170°C×20minの時効でCによる転位の固着が完了している可能性が高いと考えられる。

Fig. 8にそれぞれの試料におけるEx.CとBH量をプロットした。

BH量はEx.Cによりほぼ一意的に決まっており、Mo添加によってもBH性が低下していないことがわかる。

BH量は2%歪負荷の後170°C×20minの時効を行い、その時効による応力増分として定義されるが、この場合の時効時間を変化させ、BH量に相当する応力増分( $\Delta YP$ )の変化を調べた。その結果をFig. 9に示すが、Mo添加の有無にかかわらず、BH量の測定条件下(20min時効)では、 $\Delta YP$ がすでに飽和していることを示している。

各試料のBH量と100°C×2h時効後のYP-EIを対比してFig.10に示す。

Mo無添加のC2に比べて、Moを添加したM1とM2では、それぞれ同程度のBH量に対して100°C時効後のYP-EIが小さい。この100°C時効は室温近傍における歪時効の促進試験に相当するから<sup>10)</sup>、Fig.10の結果は、Mo添加によっ

てBH性と常温遅時効性の両立が可能であることを示している。

鋼板は、調質圧延の後、プレス成形が行われるまでの間、輸送や倉庫保管のための時間を要する。その際、常温時効のためBHが低下する。これに対するMoの効果を見るため、40°Cの歪時効を行ったときの、処理時間とBH量を測定した。その結果をFig.11に示す。ここで、 $\Delta BH$ は、40°Cの歪時効によるBHの減少量を表す。

Mo無添加のC2に比べてMoを添加したM2では、40°Cで100d程度までの時効を経ても、BH量の低下はそれほど大きくない。また、M1では、その低下が非常に少なくなっており、Mo添加によりBHの低下が抑制されていることがわかる。このことは、Mo添加によりBH鋼板の使用時点での実用特性が向上することを示唆しており、工業的にも意義が大きい。

しかし、BH後の降伏点応力は、常温時効によってほとんど変化することはない。すなわち、耐デント性は、Moの有無によって変化することはないと考えられる。Fig.12は、40°C時効を行った試料のBH、2%歪付与時点での応力( $\sigma_{2\%}$ )および $\sigma_{2\%}+BH$ を示すものである。BH後の降伏応力は、 $\sigma_{2\%}$ にBHを加えたものであるが、どちらの特性もCの時効現象によって影響を受けるものであり、Mo添加によって、BHの低下が抑制されても、 $\sigma_{2\%}$ の上昇も抑制

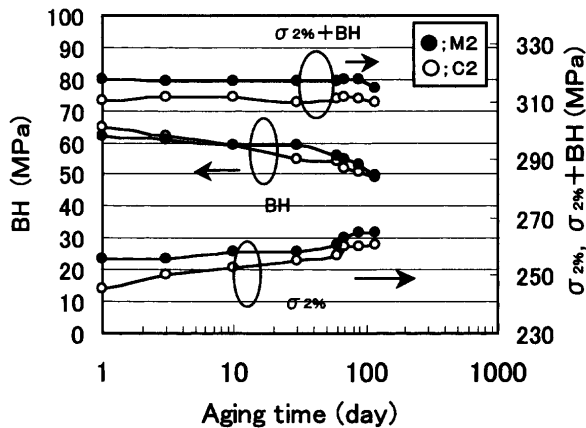


Fig. 12. Variation in BH,  $\sigma_{2\%}$  and  $\sigma_{2\%}+BH$  with 40°C aging.

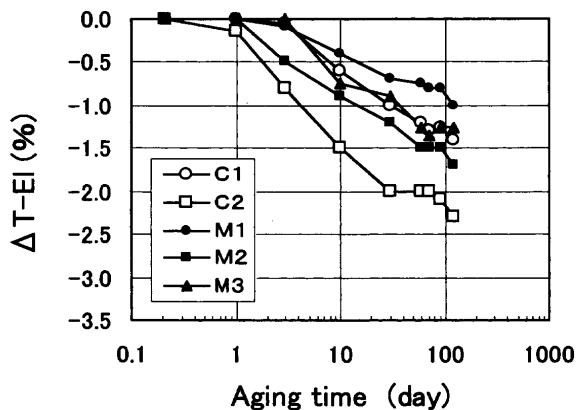


Fig. 13. Variation in  $\Delta T-EI$  of each sample after aging at 40°C.

されるため、その和は一定になると考えられる。

また、歪時効によって、鋼板の全伸び (T-EI) が低下する。これは、Cの転位への固着によるn値の低減によって、均一伸び後の破断までの伸びが低減するものと考えられている<sup>11)</sup>。40°C時効による全伸びの低下代  $\Delta EI$  の変化を Fig.13に示すが、Mo添加のM2では、 $\Delta T-EI$ の低下が小さくなっている。T-EIはプレス成形時の破断限界を左右する特性値であるため、パネル部品での成形においては、重要であり、Mo添加によるT-EIの低下抑制は、プレス成形性の向上が期待できる。

以上のことから、Mo添加により40°Cでの時効を抑制でき、常温保持で発生するYP-EI出現やBH性劣化、全伸び劣化が抑制されることがわかった。一方、Moは、170°CでのCとの相互作用が弱く、BH量の劣化がないことがわかった。

#### 4. 考察

MoとCの析出物としては、 $Mo_2C$ が知られている<sup>12)</sup>。本研究の試料におけるMoとCの存在状態を予測するため、C: 20 ppm, Mo: 300 ppm, の場合を想定して $Mo_2C$ の生成

温度域を Thermo-calcにより試算した。この条件では、 $Mo_2C$ は450°C以下で安定となり、BH処理温度領域である170°Cでも分解しないことが予測され、そのため、 $Mo_2C$ の析出現象を仮定することでは今回の実験結果を説明できない。この場合のMoとCの結合エネルギーは45 kJ/molであり、より低い相互作用エネルギーをもつ状態にあることが示唆された。

本実験の場合、MoとCは析出物よりは結合力の弱いクラスター<sup>13)</sup>あるいはダイポールを形成している可能性が考えられる。ダイポールについては、すでにMn-C系が提案されているが<sup>14,15)</sup>、これと同様に考えれば本実験結果では、Moの最近接サイトにCが配位した場合の、MoとCの間に働く短範囲の相互作用が想定される。

これに関連して、沼倉<sup>16)</sup>らは、置換型溶質原子の近傍でのポテンシャルエネルギーの分布から侵入型原子がそこにトラップされるとし、CrやMoの遷移金属とCやNの侵入型元素との相互作用エネルギーを、相互作用母係数の実験データや内部摩擦のスネーク緩和プロファイルの実験から求めている。

$$\text{Trapping ratio} = \frac{2C_M \exp(Qb/R/T)}{1 - 2C_M + 2C_M \exp(Qb/R/T)} \dots\dots\dots(1)$$

$Qb$ : 置換型溶質原子と侵入型元素の相互作用エネルギー  
 $R$ : ガス定数  
 $C_M$ : 置換型溶質原子濃度  
 $T$ : 温度 (K)

また、2準位トラップモデルを用い、置換型溶質原子による侵入型元素のトラップ比率を導出した報告<sup>17)</sup>があり、式(1)により、トラップ比率を求めている。

MoとCの相互作用エネルギーを15~24 kJ/molの範囲で変動させ、式(1)からMoによるCのトラップ比率を求めた結果を Fig.14に示す。最近の報告では、 $\alpha Fe$ 中におけるMoとCの相互作用エネルギーは16~18 kJ/molといわれており<sup>18)</sup>、Fig.14に従えば、相互作用が18 kJ/molの場合、40°CでのCのトラップ率は0.3程度、170°Cでは0.05程度となる。この結果は、室温ではトラップ割合が高く時効が抑制されており、BH処理の温度ではトラップ割合が低く、本実験から得られたように、高温時効ほどMoの時効抑制効果が減衰する現象と定性的に対応する。

一方、転位とCの相互作用エネルギーは70 kJ/mol程度であり<sup>19)</sup>、これはMoとCの相互作用エネルギーより大きい。したがって時効の過程では、Moにトラップされいったんはダイポールを形成したCも、最終的には歪歪によって導入された転位にCが拡散し、そこに偏析あるいは析出して平衡状態に達する。

このような動的な観点からは、CottrellとBilby<sup>1)</sup>や、Harper<sup>20)</sup>らが、Fe-Cの2元系において、転位の応力場を考

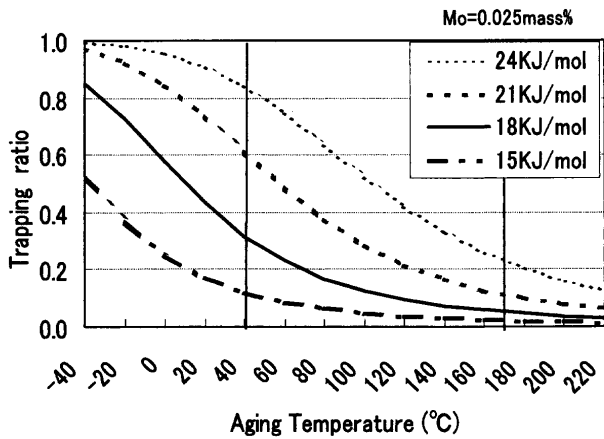


Fig. 14. Temperature dependence of C trapping ratios calculated from assumed volumes of binding energy with Mo.

慮したCの拡散偏析過程を記述しており、Blazek<sup>21)</sup>は、置換型原子が、侵入型原子のトラップサイトであると仮定して、ジャンプ計算を行い、みかけの拡散係数と置換型原子の濃度との関係を導出しており、また、Koiwa<sup>22)</sup>はトラップサイト近傍でのポテンシャルカーブを仮定して、拡散係数を評価し、置換型元素の濃度比によって拡散係数が変化することを計算にて検討している。

このように、遷移金属と侵入型元素の短範囲の相互作用を論じる場合、ある瞬間的な静的な状態を記述すれば、ダイポールによるトラップの考え方になり、また、動的な扱いをすれば、拡散が遅延すると考えられる。

本報におけるMo添加鋼の場合には、静的な観点からは、Cがある割合でMo-Cのダイポールを形成していると考えられ、一方、動的な観点からは、Moの近接サイトを通過するときに、Cは、Moの相互作用を受け、拡散が遅延すると考えられる。すなわち、Moの影響を受けない範囲にある場合には、Cの拡散速度は、Moが含まれない鉄中の拡散速度と同じであるが、Moの近接サイトにあつて、そこから離れるときのジャンプ確率は相互作用の分だけ低下するものと考えられ、マクロ的にみた場合、Cの拡散が遅くなると考えられる。

## 5. 結言

極低炭素BH鋼板において、歪時効に及ぼすMoの影響を、降伏点 (YP)、降伏点伸び (YP-EI) およびBH量を測定することにより検討した。その結果、Mo添加によりBH性を損なうことなく、常温での遅時効性を確保できること

を見いだした。

(1) 40°Cでの時効実験では、Mo添加により降伏点伸びYP-EI値の時効時間に対する上昇開始点ならびに上昇量が抑制される。100°Cの時効でも、時効初期の降伏点伸びは抑制されるが、その抑制効果は長時間側で低減する。さらに、170°C時効では、Moによる時効抑制効果はほとんどみられない。このことから、Moによる時効抑制効果は、温度の上昇と共に低減するものと考えられる。

(2) BH量は2%予歪付与後の170°C×20 minの時効による応力増分として定義されるが、Mo添加でもBH性は変わらず、BH量はほぼEx.Cによって決定される。

これは、170°CにおけるMoのCに与える時効速度抑制効果がほとんどなくなることによる。また、同時に2%歪によって高密度の転位が導入され転位に至るCの拡散距離が短縮されたため、Moが存在しても、20 minで十分転位に達したものと考えられる。

(3) MoによってCの拡散が抑制されるメカニズムとして、MoとCの原子レベルでの相互作用 (ダイポール) が考えられる。

## 文 献

- 1) A.H.Cottrell and B.A.Billby: *Proc. Phys. Soc.*, **62A** (1949), 49.
- 2) P.Elsen and P.Hougaard: *Steel Res.*, **64** (1993) No. 8/9, 431.
- 3) D.V.Wilson and B.Russell: *Acta Metall.*, **8** (1960), 468.
- 4) T.Katayama, K.Ushioda and M.Takita: *Adv. Technol. Plast.*, **3** (1990), 1361.
- 5) W.D.Nix, R.Gasca Neri and J.P.Hirth: *Philos. Mag.*, **23** (1971), 1339.
- 6) T.Nishizawa, K.Ishida, H.Ohtani, C.Kami and M.Suwa: *Scand. J. Metall.*, **20** (1991), 62.
- 7) A.Okamoto, K.Takeuchi and M.Takagi: *Sumitomo Met.*, **39** (1989), 183.
- 8) M.Takahashi and A.Okamoto: *J. J.F.S.*, **66** (1980), S367.
- 9) T.Abe, H.Onodera, K.Kimura and H.Kushima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 717.
- 10) Handbook of Ease or Difficulty in Press Forming, Nikkan Kogyo Shimbun Sya, Tokyo, (1987), chap.9-43.
- 11) 薄板マニュアル冷延鋼板編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1973), 76.
- 12) R.Chijiwa, H.Tamehiro, Y.Yuzuru, K.Funato, R.Uemori and Y.Horii: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **348** (1993), 55.
- 13) H.Abe and T.Suzuki: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 690.
- 14) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1984), 215.
- 15) H.Abe, T.Suzuki and K.Tobimatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), S531.
- 16) H.Numakura, N.Okamoto, K.Moriya and M.Koiwa: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 2807.
- 17) R.Kirchheim: *Acta Metall.*, **30** (1982), 1069.
- 18) K.Okamura and H.Numakura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 558.
- 19) K.Kamber, D.Keefer and C.West: *Acta Metall.*, **9** (1961), 403.
- 20) S.Harper: *Phys. Rev.*, **83** (1951), 709.
- 21) K.E.Blazek: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1978), 253.
- 22) M.Koiwa: *Acta Metall.*, **22** (1974), 1259.