



# フェライト鋼のひずみ時効特性に及ぼすボロン添加の効果

阿部 太一\*・小野寺 秀博\*

Effect of Boron Addition on Strain Aging Properties of Ferritic Steels

Taichi ABE and Hidehiro ONODERA

**Synopsis :** Effect of B addition on strain aging properties of ferritic steels was examined by Fe–B–C alloys by strain aging tests together with computer simulations. By the addition of B, the strain aging curve of the Fe–C alloy shifted to the longer aging time and the increase in the yield stress,  $\Delta\sigma$ , decreased at any aging time under the present conditions. The activation energy for the strain aging of the Fe–C alloy was similar to those previously reported and the activation energy for bulk diffusion of C in  $\alpha$ -Fe. By the addition of B, the activation energy became larger than that of the Fe–C alloy. It suggests that B addition makes C diffusion slower. From the analysis by Yoshinaga's model, it is found that the maximum concentration of C directly below the extra half planes decreases and the formation of the C atmosphere is delayed with decreasing C concentration. These tendencies are the same as those obtained in the strain aging tests. Thus, it is concluded that the amount of interstitial solute atoms C and N is decreased by B addition. Thermodynamic calculations with Thermo-Calc showed that the C solubility was not affected by the B addition, and that the N solubility was decreased due to the precipitation of BN. From these results, it is concluded that the effect of B addition on the strain aging characteristics in ferritic steels is explained by the reduction of C diffusion rate and the reduction of the total amount of solute elements, C and N.

**Key words:** bake-hardening; boron; Cottrell atmosphere; IF-steel; Yoshinaga's model.

## 1. 緒言

これまでにわれわれのグループでは、クリープ変形中に転位周りに形成される溶質雰囲気と引きずり応力に及ぼす合金元素間相互作用の影響について検討を行ってきた<sup>1,2)</sup>。クリープのような高温変形においては、置換型固溶元素による雰囲気が重要となるが、一方で置換型固溶元素がほとんど拡散できない低温側では、侵入型固溶元素による雰囲気が重要となる。そのような侵入型固溶元素による転位周りの溶質雰囲気が大きな役割を持つ現象として、ひずみ時効硬化が知られており、この強化機構を利用した焼付硬化鋼が自動車用鋼板として幅広く実用に供されている。ひずみ時効硬化については古くから研究が行われてきたが、現在でもその室温時効性改善や耐デント性など機械的特性改善のため多くの研究が行われている<sup>3,4)</sup>。B添加は、ひずみ時効の遅延、時効硬化量を低下させる効果があると報告<sup>5-7)</sup>されていることから、ひずみ時効特性の制御や改善に有望な元素であると考えられるが、Bによるひずみ時効遅延機構はまだ明らかにされていない。

本研究では、B量を変化させた種々のFe–C–B合金を作製し引張試験を行うと共に、吉永らのモデル<sup>8)</sup>を用いて、合金中の転位周りに形成される雰囲気の大さき、雰囲気形成過程の計算を行い、実験とモデル計算の両面からフェライト鋼のひずみ時効特性に及ぼすB添加の影響について検

討することを目的とした。

## 2. 方法

3種類のFe–C–B合金および比較材としてFe–C 2元合金を高周波真空溶解により作製した。溶解原料として電解鉄(99.97% Fe)、添加元素にはFe–15.7wt%B、および黒鉛を用いた。作製した試料は、1 kgの真空溶解を行った後、1373Kで熱間プレス、空冷の後、冷間加工を行い幅20 mm、厚さ1.5 mmの板状に加工した。引張試験片形状は、JIS5号ハーフサイズ(平行部長さ30 mm、平行部幅12.5 mm、厚さ1.5 mm)とした。Table 1に作製した合金の化学組成を示す。C濃度の分析結果にはばらつきが見られたため、表にはその最大値と最小値を示した。また、C0材の一部に水素還元処理を施し、C組成の異なる合金を作製した。

Table 1. Chemical composition of specimens, at%.

	B	C	N
C0	-----	0.008-0.023	0.004
B1	0.011	0.022-0.026	0.002
B2	0.021	0.015-0.026	0.002
B3	0.083	0.009-0.026	0.004
C0-h1	-----	0.007	0.004
C0-h2	-----	0.008	0.003

Al<0.008, Mn<0.0003, Si<0.003, O<0.010

処理温度は1137Kとし、処理時間は360 ks, 900 ksの2種類とした。水素ガスには乾水素を用い、流量は1 l/minとした。水素還元処理後のC濃度は、360 ks時間処理材で0.007 at%、900 ks時間処理材で0.008 at%であった。試験片は、1123K/1800 sで溶体化処理、水焼入れを行った。試験前の試料の平均粒径は、合金組成によらず100~150 μmの範囲内であった。ひずみ速度は約10<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>とし、圧延方向と平行に2%の予ひずみを加えた。予ひずみを与えた時点での応力(σ<sub>2</sub>)は、どの試料も90~110 MPaの範囲内であった。時効処理温度は298~398Kとし、シリコンオイルバスを用いて行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 フェライト鋼のひずみ時効に及ぼすB添加の効果

Fig. 1に種々の時効温度におけるC0とB添加材(B1, B2, B3)の時効硬化量と時効時間の関係を示す。C0材とB添加材の時効硬化量を比較すると、どの時効処理時間、または時効温度においてもB添加材はC0に比べ低い値を示し、B添加によりひずみ時効硬化が遅れていることがわかる。また、時効硬化曲線は、どの時効温度においても23~28 MPaで一定の値をとり、その後再び増加する2段階の硬化挙動を示している。この二つの硬化段階は、0~30 MPa付近までは転位周りに形成される溶質雰囲気による硬化、その後は析出物による硬化<sup>9)</sup>に対応していると考えられる。これまでの報告では、溶質雰囲気による最大硬化量(Δσ<sub>max</sub>)として、極低炭素鋼において約30 MPa<sup>10)</sup>が得られており、

Table 2に示した本研究で得られたΔσ<sub>max</sub>と近い値となっている。また、B添加によりΔσ<sub>max</sub>は、低下する傾向を示しB3材で約24 MPaとなった。C0材では雰囲気による硬化に続いて炭化物の析出による硬化段階が見られたが、B添加材では、ばらつきはあるが、硬化量が低下する傾向を示している。このことからBの添加は炭化物の析出を遅らせる効果があると考えられる。

ひずみ時効硬化現象は、時効中に転位周りに侵入型溶質原子雰囲気形成され転位を固着することにより生じることが知られている。転位直下の侵入型溶質元素濃度の時間変化は、Cottrellら<sup>11)</sup>によって、短時間時効領域では近似的に侵入型固溶元素濃度に比例すること、拡散係数の2/3乗に比例することが示されていることから、次にひずみ時効硬化に及ぼすB添加の影響を明らかにするため、侵入型固溶元素濃度とそれらの拡散過程に及ぼすB添加の影響について検討を行った。

#### 3.2 ひずみ時効の活性化エネルギーに及ぼすB添加の影響

侵入型固溶元素の拡散に及ぼすB添加の影響について検討するため、Fig. 1から溶質雰囲気による最大硬化量の1/2

Table 2. Δσ<sub>max</sub> of alloys aged at 297K, 333K, 373K and 398K.

	Δσ <sub>max</sub> /MPa			
	Aging temperature, T/K			
	298	333	373	398
C0	24	25	27	28
B1	---	24	25	25
B2	---	24	25	24
B3	---	24	24	23

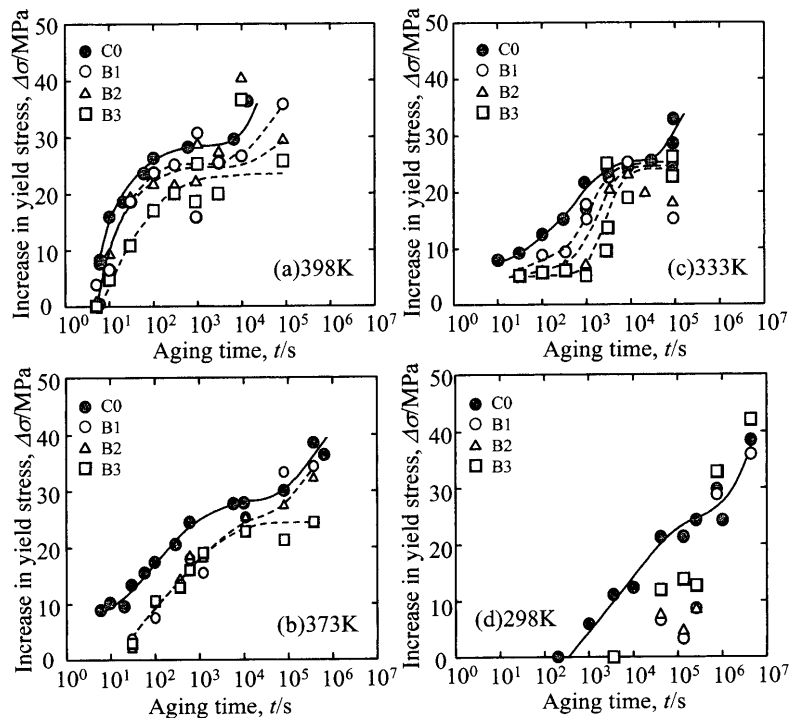


Fig. 1. Strain aging curves of specimens aged at (a) 398K, (b) 373K, (c) 333K, and (d) 298K.

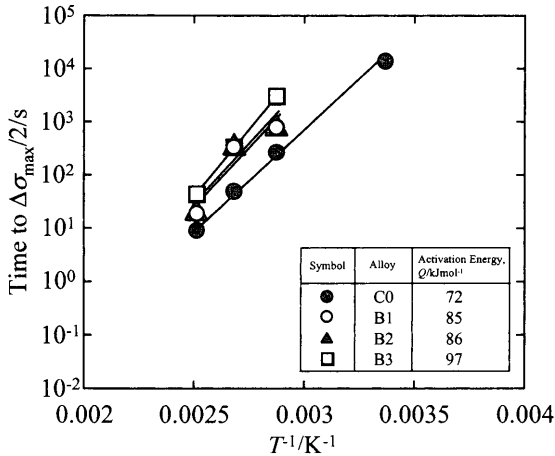


Fig. 2. Effect of B addition on the activation energy for the strain aging.

になるまでの時効時間 ( $1/2 \Delta\sigma_{max}$ ) と時効温度の逆数 ( $T^{-1}$ ) の関係から活性化エネルギーを求めた。これまでに、ひずみ時効硬化の活性化エネルギーとして、76 kJ/mol<sup>12)</sup>, 80 kJ/mol<sup>13)</sup>, 75~84 kJ/mol<sup>14)</sup>が報告されており、本研究で得られた値 (C0材で72 kJ/mol) とも良い一致を示している。また、これらの値は、 $\alpha$ -Fe中のCやNの体拡散の活性化エネルギー<sup>15)</sup>とも近いことから、ひずみ時効硬化はこれら侵入型元素の体拡散によるものと考えられる。Fig. 2に活性化エネルギーに及ぼすB添加の効果を示す。B添加材では298Kにおける $\Delta\sigma_{max}$ が不明瞭であることから、333~398Kの間の活性化エネルギーを求めた。その結果、B添加により活性化エネルギーは増加し、それぞれB1: 85 kJ/mol, B2: 86 kJ/mol, B3: 97 kJ/molとなった。したがって、Cの拡散係数の前指数項がB添加の影響をあまり受けないとすると、B添加による活性化エネルギーの増加は、Cの拡散が遅くなることを示している。これまで、 $\alpha$ -Fe中のCの拡散係数に及ぼすB添加の影響についての報告は見られないが、 $\gamma$ -Fe中ではB添加によりCの拡散係数が僅かに低下することが報告<sup>16)</sup>されている。Kirkaldyら<sup>17)</sup>によると、Fe-C-M (Mは置換型固溶元素) 三元合金中のCの拡散係数は次式で与えられる。

$$D_C = \left(1 - \frac{6}{m} \frac{C_B}{1 - C_C}\right) D_0^* \exp\left(\frac{-Q_C^*}{kT}\right) + \frac{6}{m} \frac{C_B}{1 - C_C} D_0^* \exp\left[\frac{-Q_C^* - (\epsilon_{FeC} - \epsilon_{BC})}{kT}\right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $C_B, C_C, m, k, T, D_0^*, Q_C^*$ は、B濃度、C濃度、幾何学的因子、ボルツマン定数、温度、Fe-C二元合金におけるCの拡散の前指数項、活性化エネルギーである。 $\epsilon_{FeC}, \epsilon_{BC}$ は、Fe-C、B-C対の結合エネルギーであり、B-Cの相互作用パラメータ ( $W_{BC}$ ) と次の関係がある<sup>18)</sup>。

$$\epsilon_{FeC} - \epsilon_{BC} = \frac{-W_{BC}}{zN_a} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $z, N_a$ は、配位数とアボガドロ数である。(1)式および(2)式より(3)式が得られる。

$$\frac{D_C}{D_C^*} = 1 + \frac{6}{m} \frac{C_B}{1 - C_C} \left[ \exp\left(\frac{W_{BC}}{zRT}\right) - 1 \right] \dots\dots\dots (3)$$

Bの添加によりひずみ時効の活性化エネルギーが増加したことから、 $D_C/D_C^* < 1$ であると考え、(3)式から $W_{BC}$ は負の値をとることになり、したがってB-C間には引力型の相互作用が働いていることが示唆される。

また、Si添加により $\epsilon$ -carbideの析出が遅れる<sup>19,20)</sup>、SiやP添加によりCの拡散が遅れる<sup>21,22)</sup>ことが報告されており、その原因としてCとの間の弾性相互作用によりC原子がSi原子にトラップされている可能性が指摘<sup>18)</sup>されている。したがって、Bの添加により時効硬化曲線が長時効時間側に移行した原因の一つとして、Bにおいても同様の機構が働いている可能性がある。

### 3.3 溶体化処理温度における $\alpha$ -Fe中のC, N固溶量

得られたひずみ時効の活性化エネルギーの値は、CやNの体拡散の活性化エネルギーと近いことから、粒界や転位に偏析しているCやNはひずみ時効硬化に寄与していないものと考えられる。CとNは共に粒界や転位に強く偏析する<sup>23)</sup>ことが知られており、溶体化処理後の焼入れ中に起こる転位や粒界へのCとNの偏析が無視できるとすると、溶体化処理時に粒界や転位へ偏析しているCとN量に対するB添加の影響について検討する必要がある。転位偏析については、溶体化処理時の転位密度を $10^{11} \text{ m}^{-2}$ 程度、転位直下にC原子が並んでいるとすると、転位に偏析しているC量はほとんど無視することができる。また、結晶粒径の異なる試料のSnoekピーク高さやC組成の関係の比較<sup>24)</sup>から、本合金中で粒界に偏析しているC、Nの割合は全C、N量の~7%程度であると推定される。以上のことから、本実験条件では、転位と粒界への偏析によるCとN固溶量の低下は小さいと推定される。また、B添加材とC0材で結晶粒径と予ひずみ印加時の応力( $\sigma_2$ )に差が見られないことから、B添加がCとNの粒界と転位偏析量に与える影響は小さいと考えられる。

次にThermo-Calc (SSOL, SUB94 database) を用いて溶体化処理温度(1123K)における $\alpha$ -Fe中の各元素の固溶量、共存する相の量の計算を行った。Table 3に計算結果を示す。Cは、B添加の有無によらず溶体化処理温度においてすべて $\alpha$ -Fe中に固溶しているが、NはB添加により大部分がBNを形成し析出してしまいうため、B添加材ではほとんど固溶しておらず、B添加の有無によりN固溶量に差があることがわかる。

Table 3. Solubility of B, C, and N in  $\alpha$ -Fe and mole fraction of equilibrium phases at 1123K calculated by Thermo-Calc.

	Solubility in $\alpha$ -Fe at 1123K, at. %			Mole fraction of equilibrium phases	
	B	C	N	BN	Fe <sub>2</sub> B
C0	-----	0.023	0.004	0	0
B1	0.009	0.026	$9 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-5}$	0
B2	0.010	0.026	$8 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-5}$	$26 \times 10^{-5}$
B3	0.010	0.026	$8 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-5}$	$210 \times 10^{-5}$

3.4 転位周りのC雰囲気形成過程の解析

刃状転位とその周りに設けた仮想格子点間の溶質原子のジャンプを追跡する吉永らによる方法<sup>8)</sup>を用いて侵入型固溶雰囲気形成過程について計算を行った。静止転位周りの溶質流 ( $J_i$ ) は、サイズ効果による相互作用に起因する流れと、ケミカルポテンシャル勾配による流れの和として次式で表される。

$$J_i = -kTB_i \nabla C_i - B_i C_i \nabla [W_i + kT \ln(\gamma_i)] \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $T, k, B_i, C_i, \gamma_i$  は、時効温度、ボルツマン定数、 $i$  のモビリティ<sup>15)</sup>、濃度、活量係数である。ここで、活量係数は、Thermo-Calc (SSOL database) により求めた。 $W_i$  は、転位-溶質原子間の相互作用エネルギーで、サイズ効果を考えた場合には次式で表される<sup>8)</sup>。

$$W_i = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \epsilon_i \left( \frac{a}{2} \right)^3 \left\{ \frac{y}{x^2+y^2} + \frac{36\pi(1-\nu)}{b(1-2\nu)} \epsilon_i (C_i - C_i^0) \right\} \times (1 - C_i^0) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $a, b, \epsilon_i, \mu, \nu, C_i^0$  は、 $\alpha$ -Fe の格子定数 (0.2866 nm)、バーガースベクトル (0.248 nm)、 $i$  原子のミスフィットパラメータ ( $\epsilon_i = 0.71$ )、母相の剛性率 ( $\mu = 8.1 \cdot 10^{10} [1 - 0.33 \cdot 10^{-3} (T - 300)]^{25}$ )、ポアソン比、溶質  $i$  の平均組成である。B の  $\alpha$ -Fe 中の固溶状態に関しては様々な報告<sup>26,27)</sup>があるが、格子定数測定<sup>28,29)</sup>や Snoek ピークの測定<sup>30)</sup>などにより置換型固溶を示唆する結果が多く得られていることから、ここでは B の固溶状態は置換型固溶であると考えた。Hayashi ら<sup>29)</sup>によると、B の拡散係数は  $D_{\text{eff}} = 3 \cdot 10^{2} \exp(-285000/RT)$  で表され、本時効処理条件下では B の拡散は無視することができるため、本計算では B 濃度は場所によらず均一であるとした。C と同様にひずみ時効の原因となる固溶 N については、C-C 間と C-N 間の相互作用パラメータの値や C と N の拡散係数が近いことから、転位周りの C の拡散のみを取り扱った。溶質雰囲気の形成に及ぼす C の拡散係数の影響を検討するため、時効温度を 373K 一定として、C の拡散係数 ( $D_C$ ) を 0.1~10 倍と変化させて、Fe-100atppmC 合金における転位直下の C 濃度の時間変化の計算を行った。Fig. 3 に示すように、C の拡散係数の低下に伴って曲線は長時間側へ移行し、溶質雰囲気形成は遅れる傾向を示している。このことから、B 添加によるひず

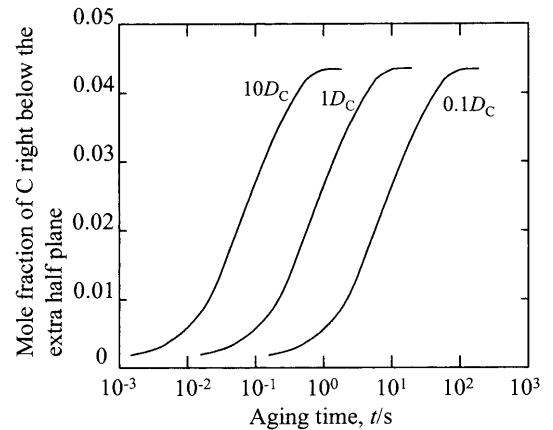


Fig. 3. Effect of the diffusion coefficient of C,  $D_C$ , on the concentration of C directly below the extra half plane in Fe-100atppmC alloys aged at 373K calculated by Yoshinaga's model.

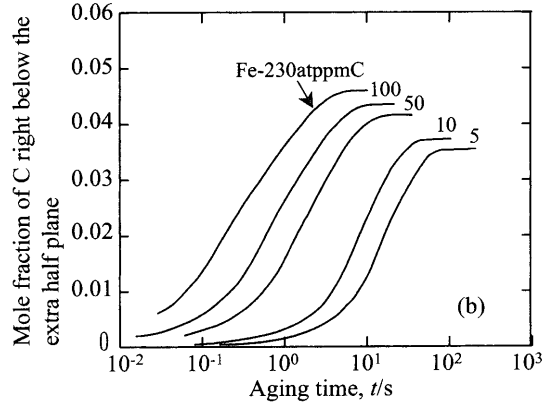
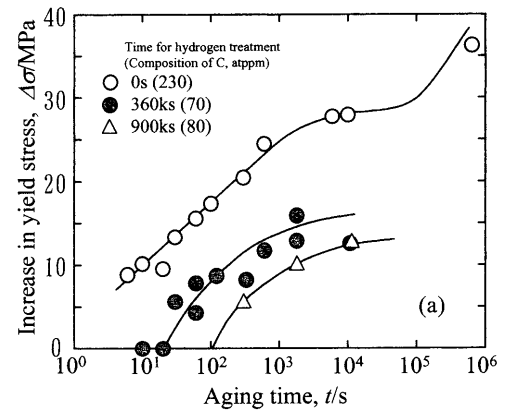


Fig. 4. (a) The strain aging curves of Fe-C alloys aged at 373K and (b) the concentration of C directly below the extra half plane calculated by Yoshinaga's model.

み時効硬化の遅延は、C の拡散速度の低下が一因であると考えられる。しかし、転位直下の C 濃度の最大値は拡散係数の変化により変化していないことから、B 添加による  $\Delta\sigma_{\text{max}}$  の低下を説明することができないと考えられる。

次に溶質雰囲気形成過程に及ぼす C 固溶量の影響について検討を行った。C0 材に水素還元処理を施し C 量の異なる合金を作製し、時効温度を 373K として、それぞれの合金についてひずみ時効硬化曲線を求めた。Fig. 4(a) に得ら

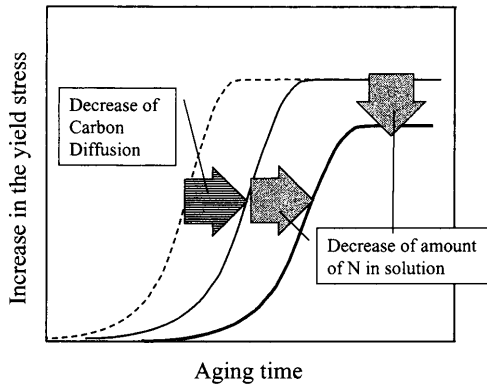


Fig. 5. schematic drawing of the effects of the B addition on the strain aging curve.

れたひずみ時効硬化曲線を示す。水素還元処理の時間が長くなるにしたがって時効硬化曲線は長時間側へ移行し、 $\Delta\sigma_{\max}$ は低下して行く傾向を示した。また、吉永らのモデルを用いてC固容量の異なるFe-C合金における転位直下のC濃度の時間変化を求めた結果をFig. 4(b)に示す。C固容量の低下に伴って、曲線は長時間側へ移行し、転位直下のC濃度の最大値も低下する傾向を示しており、B添加による $\Delta\sigma_{\max}$ の低下はC固容量の低下に伴う最大C濃度が低下すること、すなわち転位周りに形成される溶質雰囲気小さくなることによるものと考えられる。作製した合金中のCは、Table 2に示したように、B添加の有無によらず溶体化処理温度においてすべて $\alpha$ -Fe中に固溶しており、B添加による影響を受けていないが、それに対してB添加材中のNは、その大部分が溶体化処理温度においてBNを形成しているためほとんど固溶しておらず、B添加の有無により大きく異なっていることがわかる。上述のモデル計算では、合金系をFe-C二元合金に単純化させて計算を行ったが、NはCと同様にひずみ時効硬化を生じさせることが知られており、N固容量の低下はひずみ時効硬化に対してC固容量の低下と同じ効果を持つと考えられる。したがって、B添加により $\Delta\sigma_{\max}$ が低下した理由として、BNの形成によるN固容量の低下が一因であると考えられる。

以上のことをまとめて、B添加の効果について模式図をFig. 5に示した。BはCの拡散速度を低下させる効果とN固容量を低下させる効果を持ち、その結果としてB添加によりひずみ時効硬化曲線は長時間側に移行し、 $\Delta\sigma_{\max}$ が低下したのと考えられる。

#### 4. 結論

Fe-C-B合金を作製し、実験、モデル両面からフェライ

ト鋼のひずみ時効特性に及ぼすB添加の影響を検討し次の結果が得られた。

(1) B添加により時効硬化曲線は長時間側へ移行し、溶質雰囲気による最大硬化量は低下する傾向を示した。

(2) B添加によりひずみ時効の活性化エネルギーが増加したことから、B添加はCの拡散を遅らせる効果があることが明らかとなった。

(3) C固容量の低下に伴いひずみ時効硬化曲線は長時間側へ移行し、 $\Delta\sigma_{\max}$ は低下する傾向を示した。吉永らのモデルを用いた計算からも同様の傾向が得られた。Thermo-Calcによる計算結果から、B添加により $\Delta\sigma_{\max}$ が低下した理由として、NはB添加材ではBNを形成しほとんど固溶していないことから、N固容量の低下が一因であると考えられた。

#### 文 献

- 1) T.Abe and H.Onodera: *J. Phase Equilibria*, **22** (2001), 491.
- 2) T.Abe and H.Onodera: Proc. of 4th Workshop on HIPERS21, POSCO, Pohang, (2002), 201.
- 3) A.Tosaka, T.Hira and O.Furukimi: *Kawasaki Steel Giho*, **32** (2000), 7.
- 4) K.Deighani and J.J.Jonas: *Metall. Mater. Trans. A*, **31A** (2000), 1375.
- 5) M.Hasegawa and M.Okamoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1965), 328.
- 6) E.R.Morgan and J.C.Shyne: *J. Iron Steel Inst.*, **185** (1957), 156.
- 7) E.R.Morgan and J.C.Shyne: *Trans. AIME*, **30** (1957), 269.
- 8) H.Yoshinaga and S.Morozumi: *Philos. Mag.*, **A23** (1971), 1367.
- 9) E.Kozeschnik and B.Buchmayr: *Steel Res.*, **68** (1997), 224.
- 10) A.K.De, S.Vandeputte and B.C.De Cooman: *Scr. Mater.*, **44** (2001), 695.
- 11) A.H.Cottrell: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford University Press, London, (1956), 147.
- 12) A.K.De, S.Vandeputte and B.C.Cooman: *J. Mater. Eng. Performance*, **10** (2001), 567.
- 13) H.E.Rosinger: *Met. Sci.*, **9** (1975), 1.
- 14) A.K.De, K.De Blauwe, S.Vandeputte and B.C.De Cooman: *J. Alloys Comp.*, **310** (2000), 405.
- 15) B.Jansson: *Z. Metallkd.*, **85** (1994), 498.
- 16) C.Wells, W.Batz and R.F.Mehl: *Trans. AIME*, **188** (1950), 553.
- 17) J.S.Kirkaldy and G.R.Purdy: *Can. J. Phys.*, **40** (1962), 208.
- 18) N.Saito, K.Abiko and H.Kimura: *Mater. Trans. JIM*, **34** (1993), 202.
- 19) K.Ushioda, N.Yoshinaga, H.Saitoh and O.Akisu: *Defect Diffusion Forum*, **95-98** (1993), 375.
- 20) E.Fujita, H.Ono and Y.Iguchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 328.
- 21) H.Saito and K.Ushioda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 639.
- 22) K.Seto, D.J.Larson, P.J.Warren and G.D.W.Smith: *Scr. Mater.*, **40** (1999), 1029.
- 23) K.Aoki, S.Sekino and T.Fujishima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1962), 47.
- 24) M.F.Ashby: *Acta Metall.*, **20** (1972), 887.
- 25) N.J.Calos, E.Graham, D.R.Cousens, P.Christodoulou, C.H.L.Kennard, L.K.Bekesy and S.F.Parker: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 469.
- 26) W.R.Thomas and G.M.Leak: *Nature*, **176** (1955), 501.
- 27) T.Matsuo, T.Shinoda and R.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 907.
- 28) T.Nakajima, E.Kita and H.Ino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **51** (1987), 263.
- 29) Y.Hayashi and T.Sugeno: *Acta Metall.*, **18** (1970), 693.