

低炭素鋼の過時効後の時効特性に及ぼすMoの影響

谷口 裕一*・岡本 力*・吉永 直樹*²・丸山 直紀*³

Effect of Mo on Strain Aging Behavior of Low Carbon Steel Sheets with Over Aging

Hirokazu TANIGUCHI, Riki OKAMOTO, Naoki YOSHINAGA and Naoki MARUYAMA

Synopsis : Aging behavior of low Carbon steel depends on over aging condition and chemical compositions. Over aged samples with Mo after quenching are tensile tested and the effect by Mo on aging parameters are investigated.

The following results are obtained: 1) Bake Hardenability of Mo added samples show high value at early stage of over aging than as quenched samples, 2) Tensile strength and Yield strength of the samples with Mo show higher value than those of the sample without Mo for 230 ppm carbon steel, 3) Snoek Peak Height of the samples with Mo show lower value than those of the sample without Mo for 70 ppm carbon steel, but show higher for 230 ppm carbon steel. 4) These phenomena can be explained by assuming the presence of Mo-C-Va cluster which are made during quenching.

Key words : bake hardening; over-aging; Mo addition; vacancy-solute clusters; strain-aging.

1. 緒言

薄鋼板において時効現象は、プレス時のストレッチャーストレイン発生の起因となったり、パネルでのデント特性を向上するBH (Bake Hardening) に利用されたりし、工業的に重要な現象であるため、その挙動については、従来から、多くの研究がなされている¹⁻⁶⁾。

ストレッチャーストレインは、Cにより固着された転位がプレス加工時に開放され、不均一な塑性変形をなすために発生する面不良であり、歪時効の弊害である一方、焼付け硬化 (BH) 現象はプレス時の歪と170°C×20 min程度の焼付け塗装の熱によって降伏点が上昇する現象であり、デント性 (耐くぼみ性) を向上することができる有益な効果である。この特性を高めたBH鋼板は、自動車のドアやフードの外板に多用されている。このBH量は、鋼板の成分や製造条件により影響を受ける。

成分の影響に関しては、たとえば、MnやCrが少ないほど、また、SiやPが多い程BH性が向上する⁷⁻⁹⁾。また、著者らは、先に、Moを添加した極低炭素BH鋼板において、YP (降伏点) やYP-EI (降伏点伸び) の測定にもとづき時効速度を調査した結果、Mo添加により常温時効が抑制されることを明らかにしている¹⁰⁾。

一方、製造条件においては、通常、低炭素鋼板は、連続焼鈍ラインで製造され、この工程では、鋼中の固溶Cを低減させるための過時効処理が行われる。固溶Cを効率よく

低減するための各種の温度パターンが提唱されており¹¹⁾、通常、350~400°C×数分の過時効処理が行われる。しかし、この過時効処理では固溶Cが完全にはなくなり、過時効条件により固溶C量は影響を受け、それに伴いBH量も変動する。

これまで、過時効後のBH性に与える置換型元素の影響についての記述は、多くは、見当たらない。本報告は、Moが添加された低炭素鋼板に、焼鈍、冷却、過時効処理を施し、その機械特性値、BH量および固溶Cを測定し、低炭素鋼板のBHに及ぼす過時効条件とMoの影響を研究したものである。

2. 試料および実験方法

実験に用いた試料の化学成分をTable 1に示す。

C濃度2水準、Mo濃度3水準の組み合わせによるもので、試料TM00は、C:76 massppmとし、TM05はTM0にMoを0.05%加えた成分系、TM10は、Moを0.1%添加した成分系とした。また、TCM00は、Cを230 ppm程度とし、TCM05は、TCM00に対してMoを0.05%添加したもので、TCM10は、TCM00に対してMoを0.1%添加した成分とした。

以降、TM00、TM05およびTM10をTMグループ、TCM00、TCM05およびTM10をTCMグループと称する。

Table 1に示した6種類の鋼をラボ真空溶解炉で溶製し、

平成16年9月29日受付 平成16年10月29日受理 (Received on Sep. 29, 2004; Accepted on Oct. 29, 2004)

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

* 2 新日本製鐵 (株) 君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵 (株) 鋼材第一研究部 (Steel Products Lab-I, Nippon Steel Corp.)

鑄型鑄造したものを、1200°Cに加熱し、仕上げ温度:910°Cで熱間圧延した後、冷却速度20°C/sで650°Cまで冷却し、AIN生成によるNの固定を目的として650°C×2h保持し、その後炉冷却した。次に、圧延率:70%で、最終板厚:1.0mmまで冷間圧延し、760°C×60sの均一化焼鈍の後、700°Cで3min保持した後、冷却速度:50°C/sで室温まで冷却した。その後、TMグループでは、250°C、300°Cおよび350°C、TCMグループでは、200°C、250°Cおよび300°Cの各温度でそれぞれ、3、10、30および60min保持した後、冷却速度50°C/sで室温まで冷却した (Fig. 1)。これにそれぞれ1.2%の調質圧延を行い、JIS5号引張試験片を作成し、インストロン型引張り試験機で評点間距離50mm、引張り速度10mm/minで引張り試験を行った。

200°Cから350°Cでの熱処理を過時効処理と称する。引張り試験での上降伏強度をYPとし、降伏点の出ない場合には、0.2%耐力をYPとした。

伸びは、全伸び(T-El)と降伏点伸び(YP-El)を測定した。

BHは、試験片に2%の引張り歪を室温に加え、その後170°Cのオイルバス中で20min保持する熱処理を施した後、室温で引張り試験を行い、そのときのYPから熱処理前の応力値を差し引いた値とした。

Table 1. Chemical compositions of the vacuum-melted samples.

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Mo	N
TM00	76	0.02	0.21	0.011	0.006	0.031	0.00	9
TM05	77	0.02	0.21	0.011	0.006	0.031	0.05	9
TM10	76	0.02	0.21	0.011	0.006	0.031	0.10	9
TCM00	242	0.01	0.21	0.011	0.006	0.038	0.00	9
TCM05	233	0.01	0.21	0.011	0.006	0.039	0.05	9
TCM10	232	0.01	0.21	0.011	0.006	0.037	0.10	9

C,N:mass ppm, others mass%

また、4.8×115mmの試験片を切り出し、縦型ねじり振動装置を用い、周波数:1.5Hz、測定温度範囲:-20~130°C、加熱速度:2°C/minでの条件で内部摩擦を測定し、そのスネークピーク高さを求めた。

NとCの分離は、理論上のCとNの内部摩擦カーブ式の和と測定カーブの差が最小となるパラメーターを求めて、それぞれのカーブの分離を行い、ピーク値を求めた。

3. 実験結果

Fig. 2は、急冷まま材、および250°C×10minの熱処理を行ったTCM00、TCM10の光学顕微鏡での組織写真を示す。急冷ままでは、両サンプルとも析出物が観察されないのに対し、過時効材では、双方共粒内に多数の析出物が形成されている。本実験でのC濃度では、200~350°Cでは、Cは過飽和であり、固溶Cは炭化物を形成する過程をたどる。

Fig. 3は、TMグループの各過時効条件でのYP、TSおよびT-Elを示す。

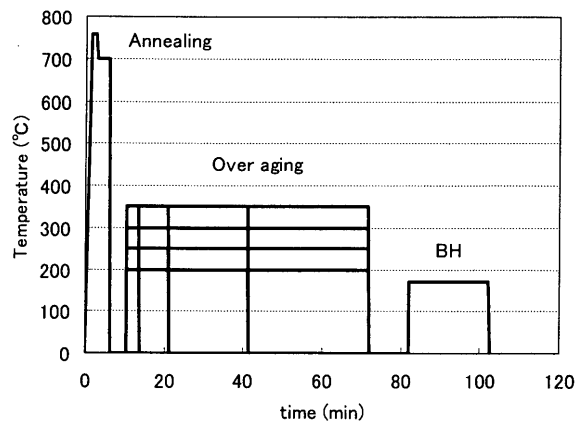


Fig. 1. Schematic diagram of the heat pattern.

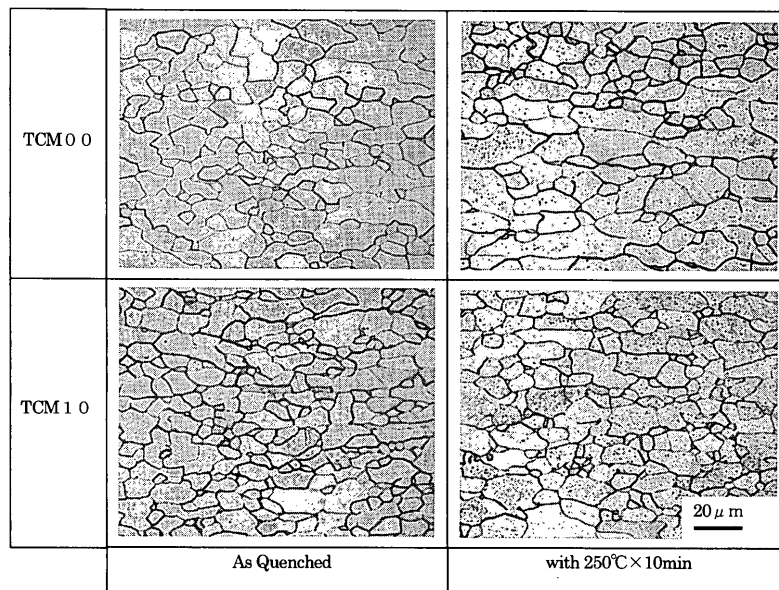


Fig. 2. Optical micrographs of the samples TCM00 and TCM10.

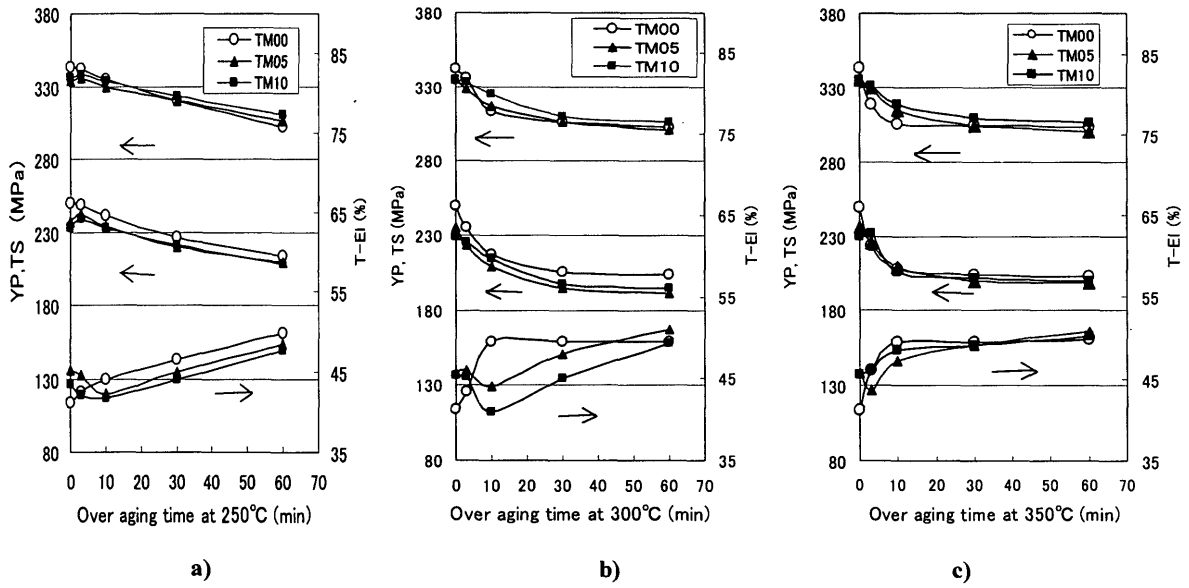


Fig. 3. Mechanical properties of the samples with 250, 300 and 350°C over aging.

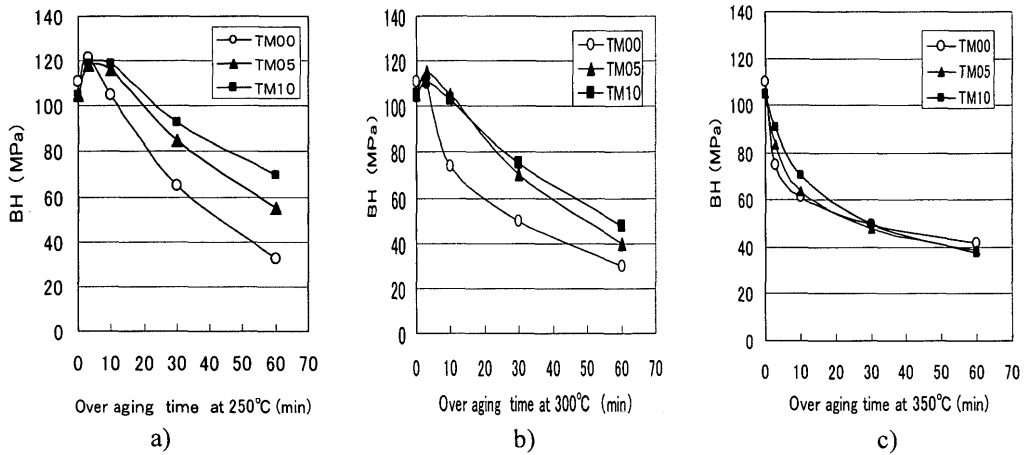


Fig. 4. Variation in BH with over aging.

250°C過時効処理においては、TM05およびTM10の3min過時効処理のYPおよびTSは、急冷ままの値に対して、わずかに上昇が見られる。

TM05およびTM10のT-EIは、10minまで低下し、その後、増加する。低下の程度は、TM10の方がTM05より多く、Mo添加量の増加に従ってその傾向が強い。また、T-EIが一度低下する傾向は300°C過時効でも同様である。一方、TM00のT-EIは、そのような低下が見られず、過時効時間の増加とともに次第に大きくなる。

Fig. 4は、TMグループの各過時効処理におけるBHを示したものである。250°C過時効において、TM05およびTM10は、3, 10min処理では、急冷まま材より15MPa高い値を示し、30minでは、低下に転じている。TM00では、3min過時効でピークを示し、10min以降で減少に転じている。また、過時効処理時間が3および10minでは、TM10, TM05, TM00の順にBH値が高い値を示す。また、急冷ままのBHは、TM05およびTM10は、TM00より低い

値を示す。

300°C過時効では、TM00では、10min経過で75MPaまで低下しているが、TM05, TM10では、10min経過では、大きく低下せず、100MPa以上を示し、TM00よりも高い値を示す。30min以降で低下しており、250°C過時効と同じく、TM10, TM05, TM00の順にBH値が高くなっている。

350°C過時効では、各試料とも、BHが上昇することはなく、過時効時間の増加とともに低下するが、3min, 10min処理時のTM05, TM10のBHは、TM00より高い値を示す。

このようにTMグループにおいて、Mo添加系では、BHが過時効初期で大きく上昇すること、また、BHの低下速度が遅延していることがわかる。

Fig. 5は、各過時効処理を行ったTMグループのスネークピーク高さ(Q_{max}^{-1})を示したものである。

急冷まま材においては、TM00は、 43×10^{-4} であるのに対し、TM05, TM10では、それぞれ、 14.6×10^{-4} および

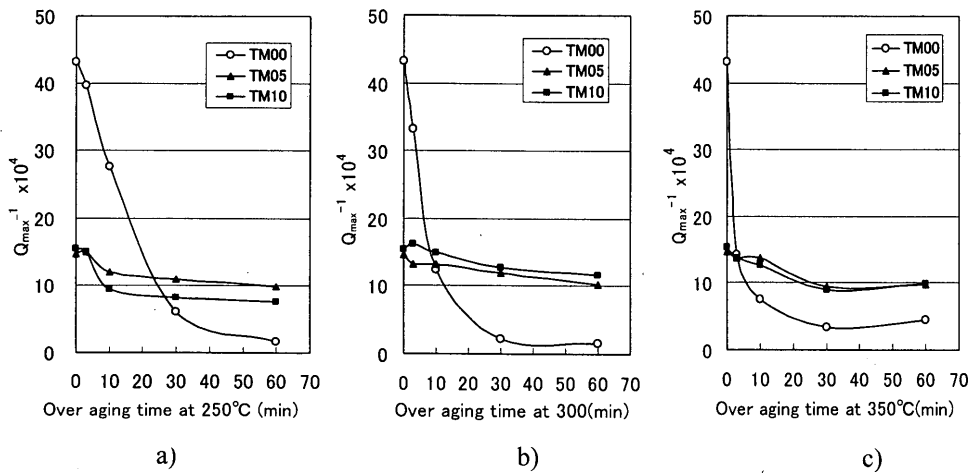


Fig. 5. Variation in Snoek Peak Height of the samples with aging at 250°C, 300°C and 350°C.

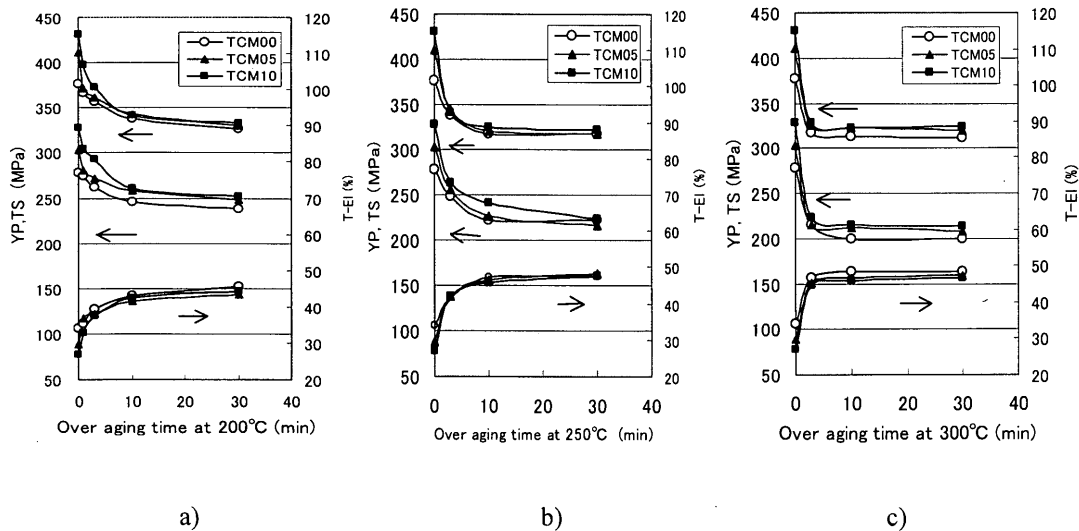


Fig. 6. Mechanical properties of the samples with over aging.

15.4×10^{-4} であり、TM00の値にくらべて低い。また、TM05およびTM10の Q_{\max}^{-1} の低下速度は、TM00より緩やかで、60 min過時効後では、TM00より値が大きくなっている。250°C過時効では、TM05、TM10では、3 min過時効時に、わずかに Q_{\max}^{-1} が上昇している。また、300°C過時効でも、TM10は、3 min過時効で Q_{\max}^{-1} が、わずかに上昇している。

次にTCMグループについての結果を示す。

Fig. 6は、TCMグループの各過時効条件におけるTS、YPおよびT-EIを示したものである。200°C過時効においては、急冷まま材では、TCM00のTSは、377 MPaであるのに対し、TCM05は、411 MPa、TCM10では、431 MPaで、10%以上高い値を示す。TCM10、TCM05、TCM00の順で、高いTSを示し、Moの添加量が多いほど、高いTSを示す。この傾向は、1 minもしくは3 min過時効後も同じである。また、YPについても、Mo添加量が多いほど高いYPを示す。

T-EIは、いずれの試料も、過時効時間の増加とともに、上昇しているが、過時効初期においては、Moの添加量が

多い系ほど、低い値を示している。300°Cおよび350°C過時効においてもほぼ同様な傾向になるが、過時効温度が高いほど、それぞれの変化速度は速くなり、より短時間で一定値に達する。

Fig. 7は、TCMグループの各過時効温度での過時効時間に対するBHを示したものである。

200°C過時効処理では、TCM05およびTCM10においては、急冷まま材のBHより、1、3 min処理時の値が高く、10 minでピークを示した後低下している。TCM00では、1 min経過でわずかに上昇するが、過時効時間の増加とともに低下している。

250°C過時効のTCM05およびTCM10のBHは1 min過時効でTCM00のBHより高く、鋭いピークを示し、その後低下する。

急冷ままの場合、Mo添加系はMo非添加系よりもBHが低いのはTMグループでも同様である。

Fig. 8は、TCMグループでの各過時効条件と Q_{\max}^{-1} の関係である。200°C×1 min過時効時の Q_{\max}^{-1} は、TCM10、

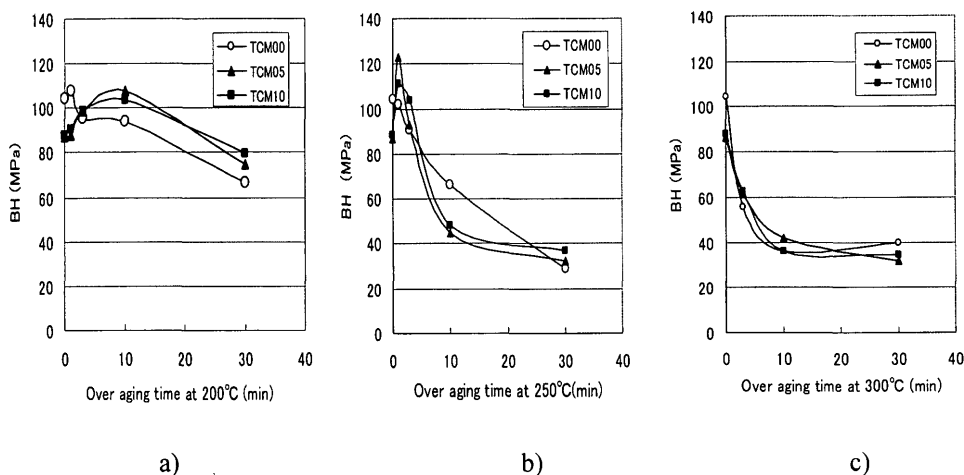


Fig. 7. Variation in BH with over aging.

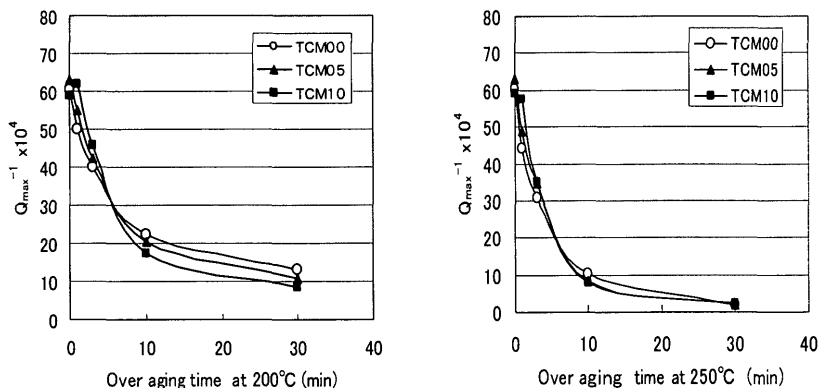


Fig. 8. Variation in Snoek Peak Height with over aging.

TCM05, TCM00の順に大きく、Mo添加量の順となっている。3min経過時点でも同様である。しかし、急冷ままで、TCM10の Q_{max}^{-1} は、最も高い値とはなっていない。

250°C過時効においては、過時効時間に対する固溶Cの低減速度は200°Cの場合よりも速くなっている。また、1min過時効での Q_{max}^{-1} は、TCM10, TCM05, TCM0の順で高い値を示し、200°C過時効と同様、Mo添加量が多いほど高い Q_{max}^{-1} を示す。

4. 考察

低炭素鋼板の製造工程において、過時効処理は、通常350~400°C程度で数分保持される。この処理により、固溶Cはセメントサイトを形成し、残留する固溶Cは、数ppmとなり、ある程度の期間が経っても、降伏点伸びが発生せず、プレス成形時のストレッチャーストレインの発生が抑制できる。BHは過時効で残存した固溶Cが転位に偏析することによる降伏点の上昇であり、おおむね固溶Cと相関した値を示す¹²⁾。

しかし、Fig. 4とFig. 5,あるいは、Fig. 7とFig. 8から、過時効温度が250°C以下では、過時効時間と共に、固溶Cが

低減するにもかかわらず、BHは低減せず、上昇する時間域がある。

Fig. 9は、各時効温度、時効時間に対してBHをプロットしなおしたものである。図には等BH線を示した。Moを含まないTCM00では、高温、長時間になるほど、BHが単純に低下していることがわかる。一方、TCM05およびTCM10では、BHにピークゾーンがあり、また、その位置は、高温ほど短時間側にシフトすることがわかる。

Mo系で高BHを得るには、最適な過時効条件が存在することがわかる。

メカニズムの観点から見ると、Mo添加系では、固溶Cがセメントサイトを形成することによるBH低下に加えて、他のBH上昇機構が重畳していることが考えられる。

その機構として、冷却時に形成されたCのクラスターを仮定し検討を行った。

低炭素鋼板では、急冷時、凍結されたC以外に、Cの集合体や空孔(Va)と結合したVa-Cクラスターが存在する事はいくつか報告されている^{13,14)}。

Vynhal¹⁵⁾らは、Fe-C系での焼き入れ実験において、CとVaのペアが凍結されるとしており、これが、セメントサイトのクラスターの核になるとしている。

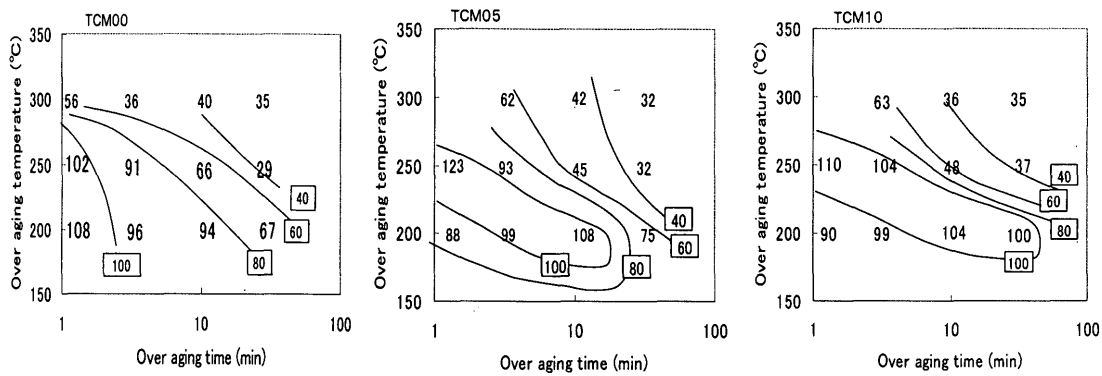


Fig. 9. Relationship between BH and over aging condition.

阿部¹⁶⁾らは、C: 0.02 mass% を含んだ鋼を急冷した後、過時効を行った実験において、過時効初期に微細なC集合体(クラスター)が形成され、その後、これらが、一度固溶し(reversion)、次にセメントサイトを形成するとしている。

これらのことから、本実験においても、急冷後には、Cのクラスターが存在することは十分考えられる。

Faulkner¹⁷⁾は、 α 鉄中のC拡散時の活性化エネルギーに及ぼす添加元素の影響を理論的に検討し、各添加元素と空孔との結合エネルギーを計算し、Moと空孔の結合エネルギーを0.308 eV (29.5 KJ/mol)としており、他の元素での値、V: 0.197 eV, Cr: 0.029 eVと比較して大きな値を提案している。

また、沼倉らは、Fe中の置換型元素とCとの相互作用の研究の中で、MoとCの相互作用エネルギーを16 KJ/mol¹⁸⁾としている。

このような報告から、Mo添加系では、Mo-Cダイポールや、これに空孔が結合したMo-Va-Cの結合体が存在すると考えられ、冷却中にはこれらがCクラスターの生成核となり、Cクラスターが多量に生成されると考えられる。Mo添加系においては、急冷後には、このCクラスターが多量に、微細に形成されるものと考えられる。

急冷まま材でのTCM05やTCM10のTSおよびYPは、TM00の値より大きくなっており (Fig. 6)、また、TCM05よりTCM10のほうが、高く、Moの添加量が多いほど、CクラスターによるTSおよびYPの上昇が大きいと考えられる。

また、TMグループの Q_{\max}^{-1} は、Mo添加系で低減しており、Cクラスターを形成した分だけ、測定される固溶Cが低減したと考えられる。

また、固溶Cが減少したため、固溶Cからセメントサイトへの析出の駆動力が減少¹⁹⁾し、固溶Cの減少速度が低下していると考えられる。

一方、TCMグループでは、Mo系の固溶Cが非添加系の固溶Cより低減していないが、これは、添加Cが230 ppmであり、Cクラスターを形成しても、冷却後に残る固溶Cが減少するほどのC量にはなっていないためと考えられ

る。

このようにMo添加系では、Cクラスターが多く形成されると考えられる。

次にこれらCクラスターとBHの関係について検討した。TMグループ、TCMグループにおいて、Mo添加系では、200°Cや250°C過時効において、過時効初期のBHは、急冷まま材の値よりも大きくなっている。原因のひとつとして、過時効中にCクラスターが分解することが考えられる。

冷却時に形成されたCクラスターは、多量の空孔を含み、過時効温度では不安定であり、時間とともに分解することが予想される。分解したCは、マトリックスに固溶するか、転位上に偏析することが考えられる。測定される固溶Cは過時効時間によって大きな上昇が見られないことから、偏析する割合が多いと考えられる。これに関し、大橋²⁰⁾は、急冷後に冷間加工を行った低炭素鋼板を300°Cで時効した際、電気抵抗は増えるが、内部摩擦による固溶Cは上昇せず、この原因として、微細な炭化物が分解されたときに生成するCは、転位との相互作用があるため内部摩擦では観測されないとしている。

Fig.10は、このことを調べるため、TMグループの250°C過時効における過時効時間とYP-EIの関係を示したものである。この時の試料は、スキンプラス無しとした。3, 10 minの過時効において、TM05およびTM10のYP-EIは急冷ままの値より大きくなっており、また、急冷ままではTM00より小さくなる。YP-EIは、可動転位が減少することにより大きくなる機械特性値であり、10 min過時効でのYP-EIの上昇は、過時効中に固着された転位が増えたことを示す。TM05, TM10では、10 minでYP-EIが最大となり、その後低減していくが、その傾向は、BHの場合と同じであり、転位に固着されたCが、BHに寄与していることがわかる。

歪時効は、転位上へのCの偏析によるステージと、偏析したCがさらに析出するステージからなる事²¹⁾を考えると、すでに転位に析出し、内部摩擦に反映されないCもBHに寄与していると考えられる。

以上の機構をまとめると、

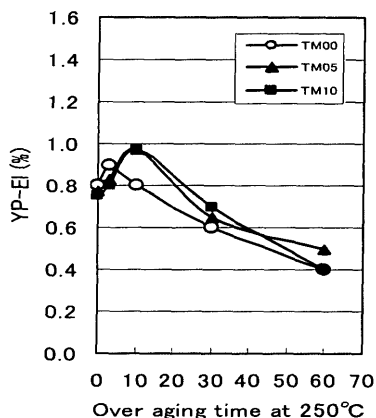


Fig. 10. Relationship between YP-EI and over aging time at 250°C.

Mo添加系においては、急冷時にCクラスターが形成され、急冷まま材では、固溶CとCクラスターが共存しており、過時効中には、Cクラスターが分解し、分解したCは、転位と雰囲気を形成している。このCは、BHの予歪で導入された転位に再析出し、BHは上昇する。過時効が進むと固溶CやCクラスターは、安定した粗大なセメントイトとなり、BHは低減していくと考えられる。このような機構により、Mo添加系においては、BHが過時効条件に対してピークゾーンが存在すると考えられる。

これらを検証するにはさらなる詳細な実験が必要であり、今後検討していく予定である。

5. 結言

低炭素鋼の急冷材の過時効処理を行い、BHに及ぼすMoの影響を検討した結果、以下の結果を得た。

(1) Mo添加材のBHは、急冷ままに比べて、過時効初期で上昇する現象が見られる。また、冷却ままでのBHは、Mo添加系はMo非添加系よりも低い。Mo非添加系では、

過時効時間とともに概ねBHが低下していくのに対し、Mo添加系では、BHが最も高くなる最適な過時効条件が存在する。

(2) 70 ppmの極低炭素系における Q_{max}^{-1} は、Mo添加材では非添加系の半以下になっており、低下速度も遅い。一方、C: 230 ppmの試料では、Mo添加系の過時効初期でのTSやYPは、非添加系に比べて高い値を示す。固溶Cは、Mo添加系の方が、非添加系よりも高い値を示す。

(3) 以上の現象は、Cクラスターの存在を考えると説明ができる。Mo添加系では、冷却時には、このクラスターが微細に多量に形成され、過時効処理中にこのクラスターの分解がおこり、BHが上昇するものと考えられる。

文 献

- 1) A.H.Cottrell and B.A.Billyby: *Proc. Phys. Soc.*, **62A** (1949), 49.
- 2) S.Harper: *Phys. Rev.*, **83** (1951), 709.
- 3) B.Jones and R.A.Owen-Barnett: *J. Iron Steel Inst.*, June (1954), 209.
- 4) M.Sekino and T.Fujishima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 213.
- 5) B.B.Hundy: *J. Iron Steel Inst.*, (1954), 34.
- 6) H.P.Tardif and C.S.Ball: *J. Iron Steel Inst.*, January (1956), 9.
- 7) M.Takahashi and A.Okamoto: *J. J.F.S.*, **66** (1980), S367.
- 8) M.Sekino and T.Fujishima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 220.
- 9) A.Okamoto, M.Takahashi, T.Hino and S.Nakai: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1369.
- 10) H.Taniguchi, K.Gotou, R.Okamoto, M.Sugiyama and K.Yamazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 808.
- 11) O.Akisue, T.Yamada, S.Ueda and K.Takashina: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1388.
- 12) S.Hanai, N.Takemoto, Y.Tokunaga and Y.Mizuyama: *ISIJ Int.*, **68** (1982), 1169.
- 13) K.Abiko and H.Kimura: *Trans. JIM*, **17** (1976), 383.
- 14) H.Abe and T.Suzuki: *Trans. ISIJ Int.*, **20** (1980), 690.
- 15) R.F.Vynhal and S.V.Radcliffe: *Acta Metall.*, **20** (1972), 435.
- 16) M.Abe and K.Ushioda: *Scand. J. Metall.*, **13** (1984), 276.
- 17) R.G.Faulkner: *Mater. Sci. Technol.*, **1** (1985), 442.
- 18) K.Okamura and H.Numakura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 558.
- 19) K.Koyama, H.Katou and Mi.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 823.
- 20) N.Ohashi, M.Konishi and Y.Arima: *Kawasaki Steel Giho*, **15** (1973), 6.
- 21) P.Elsen and P.Hougardy: *Steel Res.*, **64** (1993), 431.