

低炭素鋼の時効中の炭化物形成におよぼす添加元素の影響についてのモデル化からの検討

谷口 裕一*・岡本 力*2

Analysis of Carbide Precipitation with Alloy Element during Aging of Low Carbon Steel by Modeling

Hirokazu TANIGUCHI and Riki OKAMOTO

Synopsis : Over aged samples with Mo added steel after quenching show high tensile strength than that of without Mo steel and show peculiar BH curve plotted against over aging time. To analyze these phenomena, kinetic model for carbide precipitation was derived, which deal with both cementite and cluster. The following results are obtained.

(1) Low carbon steel with Mo, clusters are formed at room temperature after quenching. The site number used for cluster is $10^{15}/\text{mm}^3$, which indicates Mo-C dipole is considered to be the site of cluster nucleation. Clusters are dissolved with the aging temperature at 200°C in short time.

(2) Clusters are dissolved during BH treatment (170°C×20 min), which reduce the BH value for the sample without over aging. On the other hand, the drop of BH with 200°C×10 min over aging is lower, because clusters are dissolved during over aging. This causes that BH plotted against aging time shows the curve with peak.

(3) The strength by calculation in the case of lower carbon show less value than that of higher carbon case, because cluster nucleation rate deeply depends on carbon content.

Key words: BH; kinetic model; cluster; cementite; Mo; low carbon steel.

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ッチ発生起因となったり、パネルでのデント特性¹⁾を向上するBH(Bake Hardening)に利用されたりするため、これまで多大な研究がなされている^{2,3)}。また、その挙動は、添加元素の影響を大きく受けるため⁴⁻⁶⁾、これまで、著者らは、炭素鋼中のMoおよびMnが時効に及ぼす影響について研究を行ってきており、極低炭素鋼においては、MoやMnの添加は、室温での時効速度を抑制し、また、Mo添加により、BHは低下しないことを明らかにした⁷⁾。また、低炭素鋼においては、Moが添加された場合、急冷後の時効初期に、非添加鋼に対して、数10MPa強度が高くなり、また、その時のBHは、時効時間に対して単純に低下せず、一度ピークを示した後、低下する事を報告した⁸⁾。

このようなMo添加鋼の時効時の強度挙動を理解するには、固溶Cのみならず、微細な炭化物を考慮する必要がある。阿部ら⁹⁾は、急冷した0.02% C鋼の時効中の硬度測定を行っており、時効時間に対する硬度曲線に2つのピークを確認しており、TEM観察から、クラスターとセメンタイトの形成がそれぞれの強度上昇因子であるとしている。

クラスターとセメンタイトが複合した系においては、これら2つの炭化物について定量的なアプローチが必要となる。セメンタイトに関しては、小山ら¹⁰⁾は、低炭素鋼を製造する連続焼鈍工程の時効工程において、炭化物析出の定式化を行っている。核生成と成長からなるモデルにより時効中のセメンタイトの析出速度や成長速度を定式化し、固溶C量の時間推移を定量的に記述している。しかし、クラスターを考慮に入れた定式化はこれまでに報告が見当たらない。

そこで、小山らのモデルをベースにクラスターについても定式化を行い、セメンタイトの系と合わせて数値解析を行い、Moが添加された鋼板の時効時のクラスター個数、粒径推移、固溶C推移の定式化を行った。さらに析出物の密度から強度を計算し、添加元素による強度への影響についての解析を試みた。

2. モデルの検討

炭化物は、セメンタイトとクラスターの2つを仮定した。ここでのクラスターは、原子レベルの弱い相互作用をもつダイポール¹¹⁾のようなものではなく、核生成を必要とする数10原子レベルの構造体を仮定した。

平成17年12月26日受付 平成18年2月22日受理 (Received on Dec. 26, 2005; Accepted on Feb. 22, 2006)

* 新日本製鉄(株)技術開発企画部 (Technical Development Planning Div., Nippon Steel Corp., 6-3 Otemachi 2-chome Chiyoda-ku Tokyo 100-8071)

*2 新日本製鉄(株)名古屋技術研究所 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

セメンタイトに関する小山らのモデル¹⁰⁾の概略を以下に示す。式(1)から(3)までは、その基本となる式である。

$$\text{核生成: } \frac{dm}{dt} = K_1 \cdot D \cdot N_s \left(1 - \frac{m}{N_s}\right) (C - C_s) \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{粒成長: } (C_2 - C_s) dR^2/dt = 2 \cdot K_2 \cdot D \cdot (C - C_s) \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{粒界析出炭素量: } dC_g/dt = (\pi/a)^2 \cdot D \cdot (C - C_s) \dots\dots\dots(3)$$

- m : 結晶粒内セメンタイトの個数密度(個/mm³)
 - t : 時間(s)
 - K_1, K_2 : 定数
 - D : フェライト中のCの拡散係数(mm²/s)
 $D = D_0 \exp(-Q_m/RT)$ (J/mol)
 - Q_m : フェライト中のCの拡散エネルギー (J/mol)
 - R : ガス定数(8.3144 J/mol·K)
 - T : 絶対温度(K)
 - N_s : セメンタイトの核生成サイトの個数密度(個/mm³)
 - C : マトリックス中の固溶炭素濃度 (mass%)
 - C_s : セメンタイトに対するフェライト中のCの固溶限¹²⁾ (mass%)
 $C_s = 9.65 \exp(-6100/T)$
 - C_g : 粒界析出炭素量 (mass%)
 - C_2 : セメンタイト中の炭素割合 (mass%)
 - ΔF : セメンタイト核生成のための臨界自由エネルギー (J/mol)
 $\Delta F = A \cdot R \cdot (T^2 \ln(C/C_s))^2$, A : 定数
 - a : 結晶粒径(mm)
- クラスターの場合、式(1)と同様な考えにより、式(4)を導いた。

$$\frac{dm}{dt} = K_c \cdot D \cdot N_c \left(1 - \frac{m}{N_c}\right) (C - C_c) \exp\left(-\frac{\Delta F_c}{RT}\right) \dots\dots\dots(4)$$

- m_c : 結晶粒内クラスターの個数密度(個/mm³)
 - K_c : 定数
 - N_c : クラスター核生成サイトの個数密度(個/mm³)
 - C_c : クラスターに対するフェライト中のCの固溶限 (mass%)
 - ΔF_c : クラスター核生成のための臨界自由エネルギー (J/mol)
- また、拡散係数は、添加元素の影響を受けるため¹³⁾、見かけの活性化エネルギーを、式(5)のように定義した。

$$Q_{app} = Q_m + 2\eta \cdot C_s \cdot Q_b \cdot \exp(Q_b/RT) / (1 + 2\eta \cdot C_s \cdot \exp(Q_b/RT)) \dots\dots\dots(5)$$

- Q_{app} : 添加元素がある場合のフェライト中Cの見かけの活性化エネルギー (J/mol)
- Q_m : フェライト中のCの拡散エネルギー (J/mol)
- η : 係数
- Q_b : 添加元素とCの相互作用エネルギー (J/mol)
- R : ガス定数 (J/K·mol)
- T : 絶対温度 (K)

クラスターの粒成長に関しては、セメンタイトでの粒子界面の条件と同じと仮定し、セメンタイトの粒成長の式(2)と同様の考え方で、式(6)を用いた。

$$\text{クラスターの粒成長: } (C_3 - C_c) dR^2/dt = 2 \cdot K_2 \cdot D \cdot (C - C_c) \dots\dots\dots(6)$$

- C_3 : クラスター中の炭素割合 (mass%)
 - C_c : クラスターに対するフェライト中のCの固溶限 (mass%)
 - K_2 : 定数 セメンタイトの場合と同じ値とした。
- また、マトリックス中の固溶Cが、クラスターに対する固溶限度以下になった場合、式(6)より、粒の成長は、負となる。計算途上で、半径が0以下になった場合の粒は、総個数から除いた。全炭素元素の釣り合いは、初期マトリックスC量 = マトリックス中の固溶C量 + セメンタイト中C量 + クラスター中C量 + 粒界析出C量である。各式より、ステップ時間毎のマトリックス中の固溶C量、クラスター核生成数、クラスター径、クラスター中のC濃度、セメンタイト核生成数、セメンタイト径、セメンタイト中のC濃度、粒界C析出量などを計算した。強度計算は、高木らの提案¹⁴⁾による強度計算式を用いた。

クラスターの直径は、計算上では、10 nmを超えず、また、TEM観察においても、数10 nmの析出物は認められなかったため、クラスターによる強度は、カッティング機構によるものとし、式(7)を用いた。

$$\Delta\sigma = 2\pi(0.9V_f^{-1/2} - 0.8) \dots\dots\dots(7)$$

- $\Delta\sigma$: 強度上昇代 (MPa)
 - τ : 析出物の降伏せん断強度 (1800 MPa)
 - V_f : 析出物の体積率
- セメンタイトによる強度は、オロワン機構と考えられるが、セメンタイトは、MnSへの不均一核生成であり、核生成した数があるまま強度には、反映されない。しかし、別の実験において、Mo添加系では、セメンタイトが生成されると考えられる温度域で強度上昇が認められるので、オロワン機構による強度上昇の一部が強度に寄与すると仮定して、定数項を用いた式(8)を用いた。

$$\Delta\sigma = K_c \cdot 3.2Gb/\lambda \dots\dots\dots(8)$$

- K_c : 定数項(0.1とした)
- G : フェライトの剛性率(80 GPa)

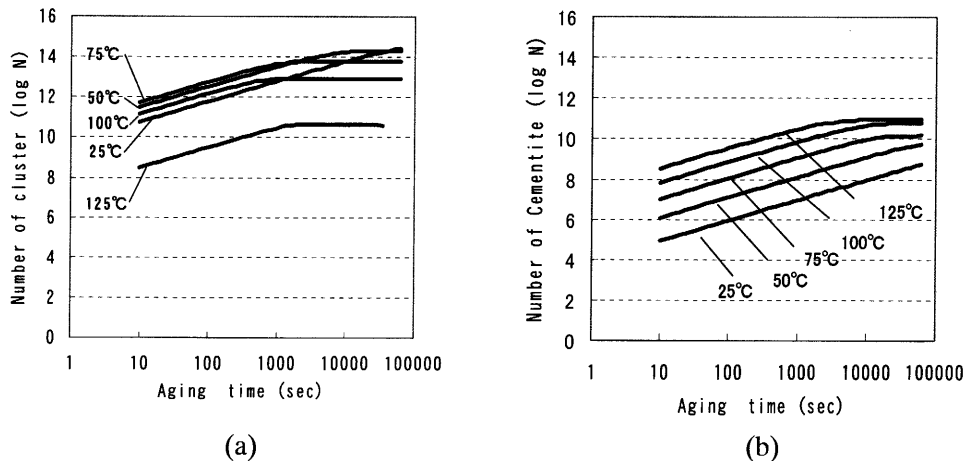


Fig. 1. Calculation of the number of cluster and cementite with aging at 25–125°C.

b : バーガースペクトル (nm)

λ : セメンタイト粒子間隔 (nm)

また、固溶Cによる強度上昇は、C: 100 ppmあたり、100 MPaとした¹⁵⁾。

3. 計算結果

クラスターの核生成の式(4)については、核生成サイト数、核生成のための臨界自由エネルギー、固溶限度を与える必要がある。核生成サイトに関しては、セメンタイトの場合、MnSが核生成サイトと考えられている¹⁶⁾が、クラスターの場合、転位や空孔などが核生成サイトと考えられており^{17,18)}、その数は、セメンタイトのサイト数よりはるかに多いと考えられる。阿部ら⁹⁾は、急冷後時効した低炭素鋼において、セメンタイト以外の微細なクラスターが 10^8 個/mm³程度生成している事をTEM観察から確認しており、また、竹山¹⁹⁾は、C-Mn系の鋼で急冷後の時効実験で、 10^{12} 個/mm³程度の微細析出物を観察している。ちなみに、ダイポールをクラスターの核生成サイトとして考えると、C: 0.01 mass%の場合、Cの個数密度は、 8.5×10^{15} 個/mm³であり、Mo: 0.10%の場合、ダイポール比率は30%程度^{7, 11)}であるので、ダイポールの個数密度は、 10^{15} 個/mm³のオーダーとなる。これより、クラスターの核生成サイト数を 10^{15} 個/mm³とした。焼鈍後の冷却中で形成されるダイポールのダイナミックな計算を別途行ったが、ダイポールは、冷却途中から多数形成されるので、クラスターの核生成サイトと成り得ると考えられる。

クラスター核生成のための臨界自由エネルギーは、明らかではないが、クラスターの核が小さいとすると、その値は小さいことが予測される²⁰⁾。そこで、今回の計算では、セメンタイトの場合の値の1/10とした。

クラスターに対するCの固溶限度に関しては、低温で生成される炭化物ほど固溶限度は、大きいと考えられる²¹⁾ので、 ϵ カーバイドに対するCの固溶限度²²⁾より、さらに大

きな値をとる式(9)を与えた。

$$C_c = 60 \cdot \exp(-4000/T) \dots \dots \dots (9)$$

なお、セメンタイトの核生成サイト数は、内部摩擦による固溶Cの時効時の推移とのフィッティングから、Moの無い系では 3×10^{10} 個/mm³とし、Moの有る系については、 10^{11} 個/mm³とした。

上記の境界条件を与えた場合の計算結果を、以下に示す。

Fig. 1は、25°Cから125°Cまでの各温度、10sから60000sまでの各時間におけるクラスターおよびセメンタイト核生成数の総和を示したものである。

クラスター(a)の場合には、時効初期の個数は、75°Cで最も多く、次いで、50°C、100°Cの順になっている。125°Cでは、最も核生成数が少ない。式(4)より、核生成数は、過飽和度と拡散係数の関数となっており、単純に、高温ほど、核生成数が多いことにはならないと考えられる。すなわち、核生成において、温度上昇とともにジャンプ頻度は増えるが、平衡固溶Cが上昇することによる析出の駆動力が小さくなるため、温度上昇に伴って単純にクラスターが増加することにはならないと考えられる。また、それぞれ時効の途中から、核生成が停止する。これは、粒成長により、マトリックス中の固溶Cが低減し、核生成の駆動力が低下したことによる。また、いずれの温度でも、クラスターの個数は、 10^8 個/mm³以上あり、セメンタイトの個数とくらべて、大きな値になっている。

セメンタイト(b)では、温度が高いほど、同じ時間における核生成個数は多くなる。この温度範囲では、セメンタイトに対するCの固溶限度は小さく、過飽和度が大きいので、温度上昇によるジャンプ頻度の寄与の方がより大きく、温度上昇とともに、核生成数が多くなると考えられる。

Fig. 2には、25°Cから125°Cまでの時効温度において、クラスター、およびセメンタイトとして存在しているC量を計算した結果を示す。クラスターとして存在しているC

量は、時効初期では、100°Cで最も多く、次いで、75°Cの順である。Fig. 1での核生成数の順とは一致しない。すなわち、C量は、核数とクラスターの径の関数であるため、核数だけの順にはならないことと理解できる。125°Cでは、時効初期にクラスターが成長してC量が増えるが、時効の後半でセメントイトが粒成長するため、固溶Cが低減して、クラスターが溶解し、クラスターとしてのC量が低下する。

Fig. 3にマトリックス中の固溶C量の推移を示す。100°Cまでは、温度が高くなるほど、速くマトリックス中の固溶Cが低下する。しかし、固溶限度は、温度が高くなるほど多いので、収束値は100°Cが最も高い値となる。125°Cでは、Fig. 2より、主にセメントイトの成長によってマトリックス中の固溶Cが低減している。比較のため、200~300°Cにおけるセメントイトの核生成数とセメントイト中のC量の推移をFig. 4に示す。(a)は、セメントイトの核生成数を計算した結果であり、温度が高いほど核生成速度が速い。それぞれ、ある時間以降でほぼ一定値となる。(b)は、セメントイトとして存在しているC量を示したが、時効温度が高いほど、その値は早く上昇する。

次に、強度についての計算結果を示す。Fig. 5は、25~125°Cの温度範囲における強度上昇代($\Delta\sigma$)を計算した結果を示す。100°Cでの $\Delta\sigma$ が最も高い値を示し、時効初期では、温度が高いほど、 $\Delta\sigma$ が高い。カッティング機構では、その強度は、析出物の体積率の関数であり、クラスターとして存在するC濃度を示したFig. 2(a)の結果と傾向は概ね同じとなる。ただし、100°Cおよび125°Cでの $\Delta\sigma$ は、他の温度の $\Delta\sigma$ に対し、相対的に上昇している。これ

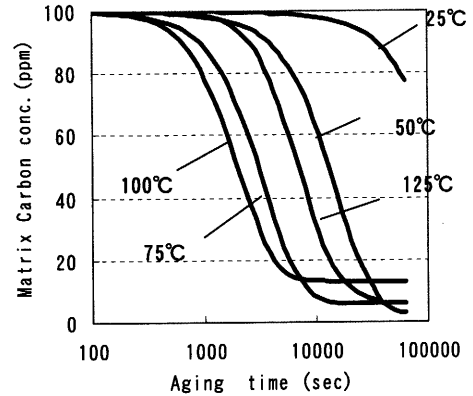


Fig. 3. Variation in matrix C with aging at 25–125°C.

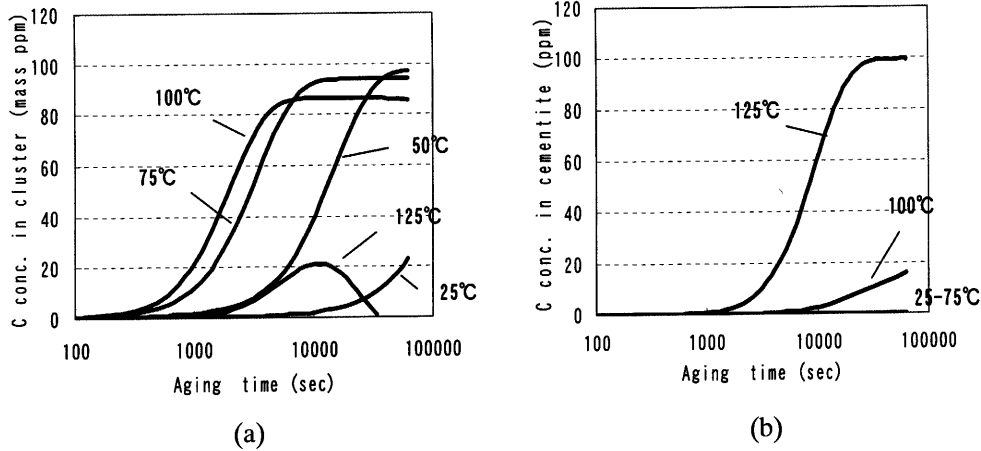


Fig. 2. Variation in C conc. in cluster and in cementite with aging at 25–125°C.

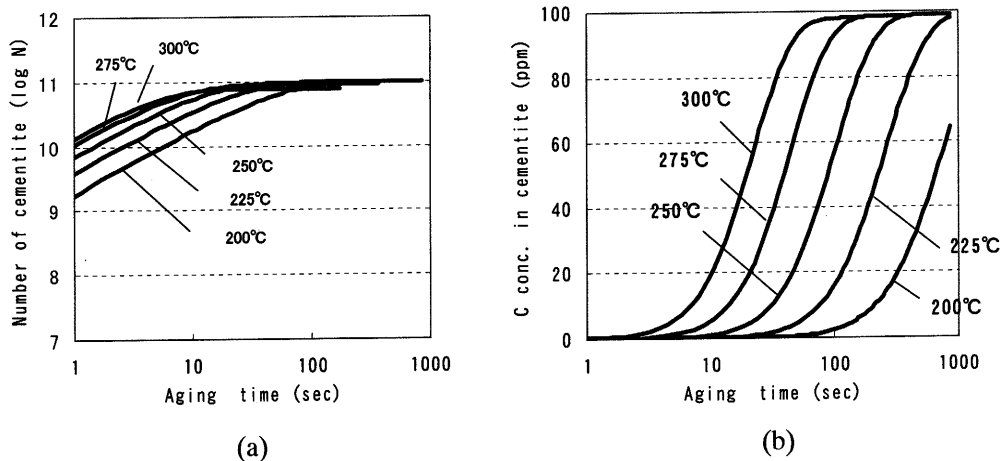


Fig. 4. Variation in the number of cementite and C conc. in cementite with aging at 200–300°C.

は、高温では、セメンタイトの寄与も重畳することによる。一方、25°Cでは、強度上昇速度は低いものの、40000s程度で、50 MPaに達する。すなわち、室温で数日の保持中で強度が上昇する事を意味し、Mo添加鋼の強度が高い要因として考えられる。

次に、室温で保持したサンプルを時効した場合の強度推移のメカニズムを理解するため、25°C×26h保持したのち、200°Cに昇温した条件での計算を行った。その結果をFig. 6に示す。(b)は、初期の部分を拡大して表示したものである。ここでの σ は、クラスター、セメンタイトおよび固溶Cによる強度を示した。 σ は、時効初期には160 MPaであるが、30sで110 MPaまで減少しており、その後は緩やかに低下する。式(9)より、200°Cでは、クラスターに対する平衡固溶Cは、127 ppmであり、マトリックス中のC量より多いので、式(6)より、クラスターは分解して、体積率は減少し、個数も減少して行く。時効初期ではクラスター径の減少による体積率減少が主に起こり、これに従って、 σ が低下する。一方、セメンタイトの寄与に関しては、200°Cでは、マトリックス中のCは、過飽和状態であり、セメンタイトの核生成が起こり、強度上昇が起こる。

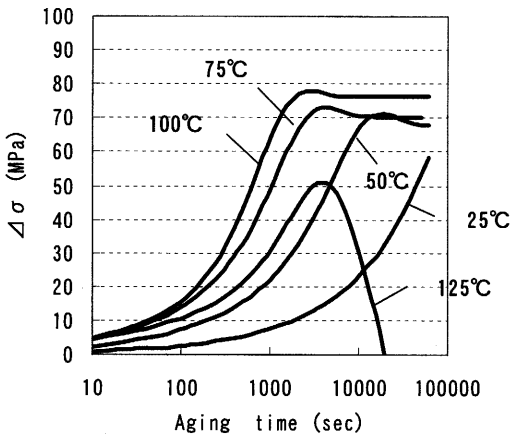
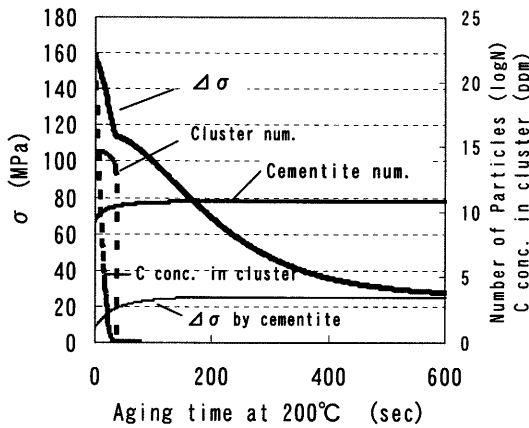
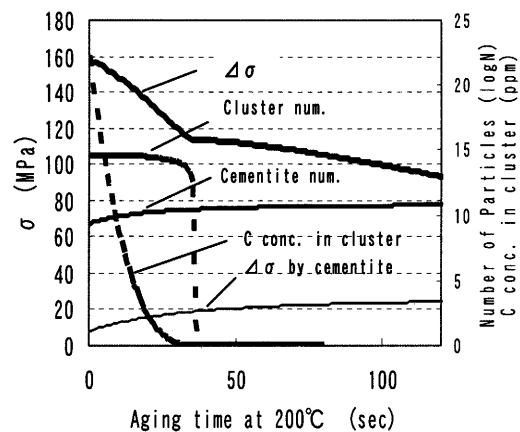


Fig. 5. Calculated $\Delta\sigma$ with aging at 25–125°C.



(a)



(b)

Fig. 6. Calculation of $\Delta\sigma$, number of clusters and C conc. in cluster on the condition of aging temperature 200°C after 25°C×26h aging.

このケースでは、20 MPa程度の上昇が見られる。このような要因が重なり、30sの時効で、約40 MPaの σ の減少が起こる。今回、クラスターによる強度は、カッピングモデルを使用したが、オロワンモデルで計算した場合、強度は、クラスター個数に強く依存するので、時効初期の強度低下が小さく、時効半ばの個数減少時に大きく σ が低下する計算結果となり、実験結果をうまく説明できないことがわかった。

Fig. 7は、Table 1に示す成分の試料を700°Cで3 min保持した後、冷却速度：50°C/sで室温まで冷却した後、200°Cで時効を行ったときの、時効時間とTSの関係を示したものである。YP-EIの影響を少なくするため、スキンプラスは、5%とした。Moが添加されたTCM10では、時効1 minで大きく低下し、3 minで少し低下が停滞し、その後、なだら

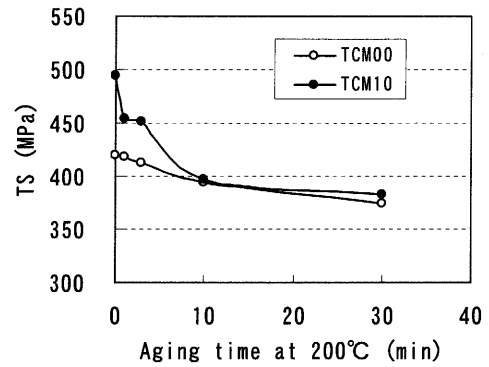


Fig. 7. Experimental TS with aging at 200°C.

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

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Mo	N
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%

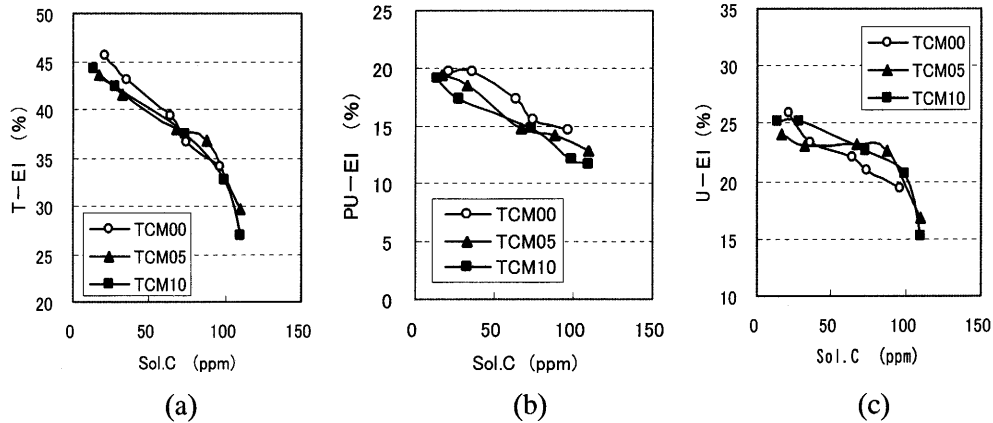


Fig. 8. Relationship between Elongation and Sol. C. with aging at 200°C.

かに低下していく。Mo非添加鋼であるTCM00では、そのような急激な上昇はなく、時間とともにだだらかにTSが低下しており、クラスターの存在の可能性は低い。また、1 minから3 min付近にかけて強度低下に停滞が認められるが、計算から明らかなように、この時間域では、セメンタイトが形成されており、セメンタイト形成による強度上昇が重畳し、TSの低下が停滞しているものと考えられる。Mo非添加鋼では、そのような停滞はないことから、Mo添加によってセメンタイトの個数密度も上昇している可能性も考えられる。

以上の結果から、Mo添加鋼における急冷材の高い強度は、室温で試料が保持されている間に形成されたクラスターによるものと考えられ、また、時効中では、それが、分解して強度低下が起こっていると考えられる。

4. 考察

4.1 クラスターの検討

Mo添加鋼では、急冷材で、非添加鋼よりも高い強度を示すのは、上述した計算結果より、室温で形成されるクラスターの影響によるものと考えられ、Mo添加により、クラスターが多数、形成された可能性が高い。Mo添加鋼では、Mo-Cのダイポールの存在が考えられ、これが、クラスター形成の核生成サイトとして、寄与していると考えられる。また、Moと空孔(Va)の結合エネルギーが大きい²³⁾ことから、これにCが結合したMo-Va-Cの結合体も核生成サイトになることも考えられる。

阿部ら²⁴⁾は、低炭素鋼の時効実験で、固溶Cや微細析出物と機械特性値の関係を研究しており、固溶Cが多い場合には、局部伸びが低下し、微細析出物が多い場合、均一伸びが低下するとしている。これに従って、前報の実験⁸⁾について、固溶Cと伸びの関係をFig. 8に示した。実験は、Table 1に示す成分の試料を700°C×3 min保持した後、冷却速度：50°C/sで室温まで冷却した後、200°Cで時効を行った。固溶Cは、内部摩擦より求められた Q_{MAX}^{-1} に 1.6×10^4

を乗じたものを用いた。Fig. 8(a)は、全伸び(T-EI)と固溶Cの関係を示すが、100 ppm以上の高固溶C域では、直線関係からずれている。(b)は、局部伸び(PU-EI)と固溶Cの関係であり、概ね直線関係を示すが、(c)の均一伸び(U-EI)と固溶Cの関係においては、固溶Cが多い領域では、直線関係からずれる。このことは、阿部らの知見に従えば、固溶Cの多い時効初期や急冷まま材では、クラスターが多く存在している可能性が高いと考えられる。

計算結果より、クラスター形成には、低温で、ある程度の時間が必要なことから、クラスターは、急冷後、引張り試験までの数日の室温保持中に形成されたと考えられる。そこで、これを確認するため、あらかじめJIS5号片を作成してから、急冷を行い、引張り試験の直前まで試料温度を0°C以下として、常温時効に注意した実験を行った。100°Cで時効を行った時のTSおよび均一伸びと時効時間の関係をFig. 9に示す。急冷ままでは、Mo添加鋼と非添加鋼のTSは大きな差がないことがわかる。Mo添加鋼(TCM10)では、時効時間とともにTSが上昇しており、一方、U-EIは、低減している。U-EIは、クラスターによって影響を受ける指標であるから、100°Cの時効でクラスターが形成されたと考えられる。Mo非添加鋼(TCM00)では、TSおよびU-EIはほぼ一定である。

以上のことから、Mo添加鋼では、クラスターが多く形成され、形成時期は、急冷直後ではなく、室温保持中であると考えられる。

4.2 BHの挙動の解釈

急冷後、時効を行った試料のBHは、時効時間によって単純に低下していくのではなく、一度ピークを示した後、低下する⁸⁾。このことについて、計算での解釈を試みた。

25°Cで形成されたクラスターは、200°Cで保持された場合、Fig. 6に示したように分解する。同様に、170°Cで保持されるBH処理中には、クラスターが分解し、強度低下を起こすことが考えられる。すなわち、急冷まま材では、BHの熱処理中にクラスターが分解し、本来のBHを押し下げる現象が起こっている可能性があり、一方、200°Cの

時効を行った後BHを測定したものは、時効中にクラスターが分解するため、170°CでのBH時には、クラスターの分解による強度低下が少ないと考えられる。

そこで、25°C×26hの時効を行い、その後、200°C×1, 3, 10 min保持した後に170°C×20 min保持した場合、および200°Cの時効を行わず、そのまま170°C×20 min. 保持した条件での強度低下量を計算で求めた。その結果をTable 2に示す。時効時間に伴って、強度低下代が少なくなっている。ただし、クラスターの分解は、200°Cの時効では、1 min以内に完了しており、1, 3 minの時効後のBHでは、主にマトリックス中の固溶Cの減少が強度低下の要因となっている。固溶Cは、この温度では、粒界への析出はほとんど無く、シンクサイトは、セメントタイトである。すなわち、Mo添加系では、200°Cの時効中にセメントタイトが多数形成され、固溶Cの低減速度を高めたものと考えられる。

次に、実験から得られたそれぞれのBHの値に対して、Table 2の値を補正した。その結果を、Fig.10に示す。(a)は、Moを添加した系について200°Cで時効を行った場合、(b)は、250°C時効でのケースについての結果を示した。補正を行ったBHは、時効時間に対してピークを示すことな

く、概ね、なだらかに低下する曲線になる。

以上のことから、Mo添加系での時効に対するBHでのピークの原因は、時効時間が短い間は、BH処理中に、クラスターの分解や、セメントタイトに析出する固溶Cの低減により強度が下がり、BH値を押し下げることが原因と推測される。

4.3 時効中の強度のC依存性について

前報の実験⁸⁾において、Mo添加鋼では、C量が230 ppmの試料においては、大幅なTSの上昇が見られたのに対し、76 ppmの試料では、TSの上昇が見られなかった。この理由を検討するために、初期C量を、20 ppmから100 ppmの5水準での計算を行った。Fig.11(a)は、25°Cでの時効時間における各初期C量でのクラスターの核生成数の推移を、また、Fig.11(b)は、そのときの強度推移を示す。強度は、固溶Cの寄与を除き、クラスターによるものだけとした。同一時間において、C量が多いほど核生成個数が多く、強

Table 2. Calculated $\Delta\sigma$ during 170°C×20 min after 200°C aging.

Aging time at 200°C(min.)	0	1	3	10	30
$\Delta\sigma$ during BH	-55	-41	-29	-2	0

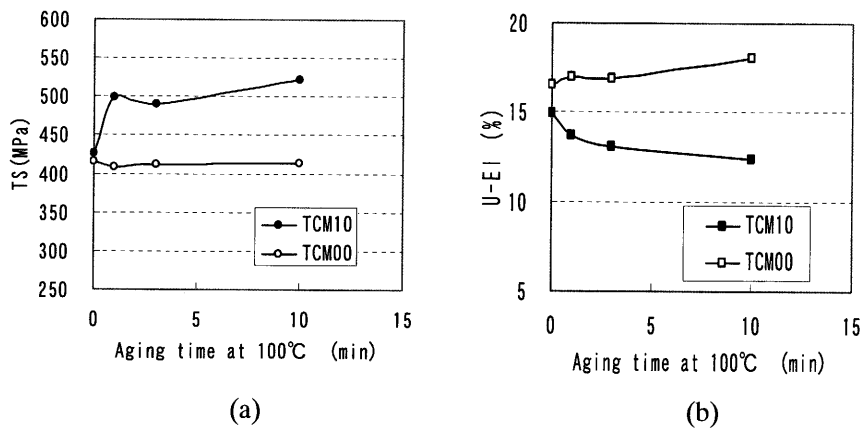


Fig. 9. Variation in experimental TS and U-EI with aging at 100°C.

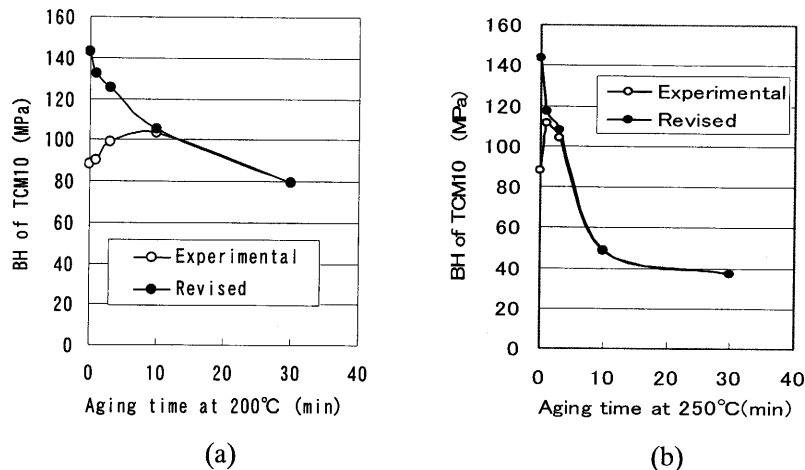


Fig. 10. Experimental BH and revised BH by calculated $\Delta\sigma$ during 170°C×20 min.

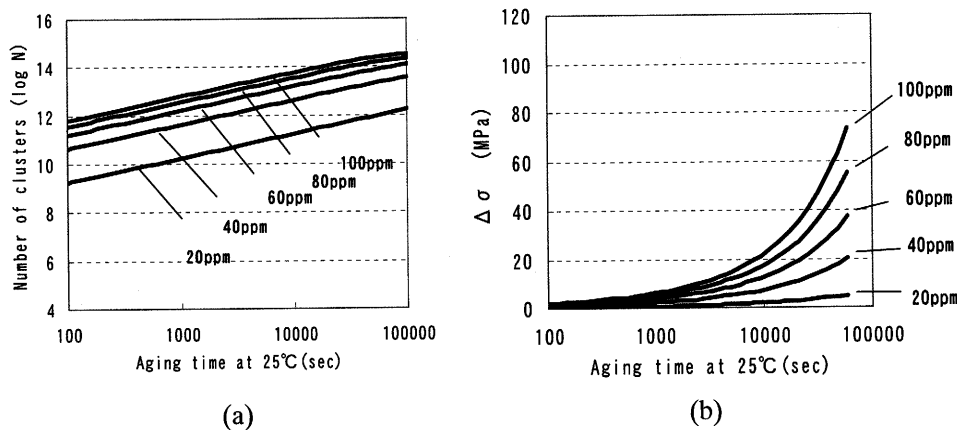


Fig. 11. Relationship between cluster number and matrix carbon conc. with aging at 25°C.

度も高くなる。20ppmの低C量では、100000s後でも強度の上昇が非常に少ない。式(4)と式(7)から、初期固溶Cが、クラスタの固溶限に対してあまり大きくない場合、クラスタの核生成頻度は小さくなると考えられる。したがって、あるC濃度以下では、クラスタによる強度上昇が非常に小さくなることを理解できる。この計算上でのC量と実試料での固溶Cとの定量的な整合性は、明確ではないが、低炭素濃度で時効前の試料強度の差が無く、高炭素濃度で大きく強度が上昇する傾向は理解できる。

今回の計算は、あるパラメーターセットでの計算結果を示したものであり、強度の絶対値やクラスタ分解の時間などは、実験値と全く一致するものではないが、これまでの実験結果に対して定性的な理解が得られたものと考えられる。

5. 結言

合金元素が添加された低炭素鋼板における時効中の強度挙動を理解するために、セメントタイトとクラスタの2つの系からなる炭化物の生成挙動を定式化し、計算によるシミュレートを行った。その結果、以下のことが考えられる。

(1) Moが添加された低炭素鋼は、急冷後、室温での保持中に、常温時効によりクラスタが形成され、強度が上昇すると考えられる。境界条件として与えたクラスタのサイト数は、 10^{15} 個/mm³であり、Mo-Cダイポールなど非常に多数存在している物質がその核生成サイトと考えられる。また、室温時効の後、200°Cに昇温した条件では、クラスタは短時間で分解すると考えられる。

(2) 急冷後の時効において、Mo添加鋼のBH量は、時効時間に対して一度上昇した後、低下するが、時効が短い状態では、170°C×20minのBH処理中に、クラスタが分解し、また、セメントタイトが多数形成され固溶Cが低減す

るために、強度が低下し、BH量を押し下げることが原因と考えられる。

(3) C量が低い系では、急冷後の強度はMo添加により上昇しないが、計算においては、C量が低いほど、強度上昇が低い結果となる。低C量では、クラスタの核生成数が少なく、強度上昇が少なくなるためと考えられる。

文 献

- 1) Y.Yutori, S.Nomura, I.Kokubo and H.Ishigaki: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **21** (1980), No. 229, 168.
- 2) A.H.Cottrell and B.A.Billby: *Proc. Phys. Soc.*, **62A** (1949), 49.
- 3) D.V.Wilson and B.Russell: *Acta Metall.*, **8** (1960), 468.
- 4) M.Takahashi and A.Okamoto: *J. J.F.S.*, **66** (1980), S367.
- 5) M.Sekino and T.Fujishima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 220.
- 6) A.Okamoto, M.Takahashi, T.Hino and S.Nakai: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1369.
- 7) H.Taniguchi, K.Gotou, R.Okamoto, M.Sugiyama and K.Yamazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 808.
- 8) H.Taniguchi, R.Okamoto, N.Yoshinaga and N.Maruyama: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 292.
- 9) M.Abe and K.Ushioda: *Scand. J. Metall.*, **13** (1984), 276.
- 10) K.Koyama, H.Katou and Mi.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 823.
- 11) H.Numakura, G.Yotsui and M.Koiwa: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 705.
- 12) C.A.Wert: *Phys. Rev.*, **79** (1950), 601.
- 13) N.Saito, K.Abiko and H.Kimura: *Mater. Trans., J. Inst. Met.*, **36** (1995), 601.
- 14) 鉄鋼材料の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001).
- 15) Y.Hosoya, T.Takahashi, H.Kobayashi, T.Shimomura and K. Matsufuji: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 396.
- 16) K.Kawasaki and H.Kato: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 928.
- 17) K.Abiko and H.Kimura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **17** (1976), 383.
- 18) H.Abe and T.Suzuki: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 690.
- 19) T.Takeyama: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **9** (1968), 369.
- 20) T.Sakuma: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1981), 247.
- 21) H.Yamaguchi and N.Ichimura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **36** (1972), 531.
- 22) J.Chipman: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 55.
- 23) R.G.Faulkner: *Mater. Sci. Technol.*, **1** (1985), 442.
- 24) M.Abe, Y.Kogou, S.Arai and T.Hayami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45** (1981), 942.