

低炭素鋼における歪時効中の炭素の転位偏析 および析出挙動

丸山 直紀*・高橋 学*

Segregation and Precipitation of Carbon in the Vicinity of Dislocations during Strain Aging in Low Carbon Steels

Naoki MARUYAMA and Manabu TAKAHASHI

Synopsis : Segregation and precipitation behaviour of solute C in the vicinity of dislocations during strain aging was investigated by internal friction (IF) measurements, 3-dimensional atom probe (3D-AP) analysis, and TEM observations. IF measurement has indicated that approximately 3–6 C atoms per atom plane segregated along dislocation after straining. On the other hand, smaller amount of C segregation, 1.3 atoms per atom plane, along a dislocation after aging at 170°C was found by 3D-AP analysis. The distribution of C atoms after aging appears to show C atoms has segregated to dislocation core with strong interaction, whereas C atoms interact weakly with dislocations before aging. It was confirmed that iron carbide plays an important role on strain aging behaviour in low carbon (LC) steels containing more than several wt. ppm of initial solute C. During a strain aging at 170°C, the nucleation kinetics and distribution of iron carbides were observed to be affected by an initial dislocation density, due to the preferential precipitation of the carbides on dislocations. The reason for the pre-strain dependence on strain aging behaviour in the LC steels seems to be well explained as the effect of dislocations on nucleation kinetics and distribution of iron carbides.

Key words : strain aging; atom probe; segregation; dislocations; interstitials; bake hardening.

1. 背景

歪時効とは何らかの塑性変形を施された材料の降伏強度や伸び、韌性などの特性が時効により変化する現象である。正負両面で工業的に重要であることから鋼の歪時効研究の歴史は長く、1950年代以前から現在に至るまで実験面、理論面での数多くの報告がなされている¹⁻¹³⁾。その中で1980年代以降に限ると歪時効を積極的に利用したBH鋼板の開発に関連した検討が多い^{7-9,13)}。BH鋼板とは成形時には低い降伏応力(YS)を有する一方で、170°C程度での塗装焼付け硬化処理を行うと高いYSが得られる鋼板であり、自動車用の外板を中心に広く使われている。実用上は、成形後に170°C前後で時効した際の歪時効硬化量に加えて室温での非時効性も合わせて要求されるので、BH鋼板の開発を行う上では室温から200°C間の温度域での歪時効のメカニズム及びその影響因子を把握することが重要になる。

歪時効によりYSが増加する原因としては、大きく分けて2つのメカニズムが提案されている。一つはCottrellら²⁾により提案されたモデルであり、時効中に成形により導入された可動転位上に侵入型溶質(C, N)が偏析し、転位-侵入型溶質間で強い相互作用を持つことにより可動転位が不動化すると考えるものである。二つ目は析出物としての存

在状態で転位の移動を妨げると考えるメカニズムであり、このモデルでは時効中に析出したC原子集合体あるいは微細炭化物が降伏強度上昇をもたらすと考える⁵⁾。定性的には時効前の初期固溶C量が時効温度における炭化物の固溶限の範囲内であれば前者のメカニズムが支配的であり、一方、固溶限を超える量のCが初期に存在する場合には両者のメカニズムが発現しうると考えられる^{5,10-12)}。

上述した2つのメカニズムの遷移を議論する際に、低温での炭窒化物の析出挙動と共に、転位上へのCの偏析可能量は重要な情報である。これについては内部摩擦法や電気抵抗法から固溶C量を求め、これと転位密度の予想値から間接的に求めた報告⁶⁾がある。しかしながら、転位密度が実測値では無い点と偏析Cと極微細析出Cの存在状態を分離できていない点でデータの定量性に疑問が残り、実際、報告されている値の範囲は転位単位長さ(鉄の110面間距離)あたり0.5~120原子と極めて幅広い。Changら¹⁴⁾、Wildeら¹⁵⁾はアトムプローブ(AP)法を用いて低炭素マルテンサイト鋼中の転位上のC偏析量を直接的に定量しており、転位単位長さあたり5~21原子の値を報告している。しかしながら、彼らが観察している試料は過飽和なCが多量に存在している鋼であり、初期固溶C量が非常に少ない

低炭素(LC)鋼あるいは極低炭素(ULC)鋼の転位上偏析にもこの値が使えるかは検証が必要であると考えられる。さらに、彼らが観察しているのは、マルテンサイト変態後における転位上偏析であり、時効後において転位芯と相互作用しているC分布を観察しているかは必ずしも定かではない。

本研究では、内部摩擦法および3次元アトムプローブ(3D-AP)法を用いて、歪み付加後および時効後の転位上へのC偏析量の実測、及び時効後のC析出挙動の観察を行うことで、LC鋼での歪時効中におけるC存在状態の変化を定量的に明らかにすることを目的とする。また得られた知見を元にして、これまでに原因があまり明確化されていない歪時効挙動の歪量依存性が生じる原因について考察する。

2. 実験条件

0.0043C-0.0007N-0.10Mn-0.01P-0.03Al (mass%)の成分からなる鋼を真空溶解し、熱延を行った後に、80%の圧延率で冷間圧延を行った。次いで、塩浴中で800°C、60秒間の焼なましで完全に再結晶させた後に室温まで水冷を行い、平均粒径約14 μmのポリゴナルフェライト地中に固溶状態のCを過飽和に含んだ素材を作製し、これに伸び率1%のスキンプラス圧延を付与した。この素材から引張り試験片(JIS13B)を採取し、RD方向に引張り予歪(0~10%)を付加し、次いでオイルバス中にて40~170°Cの温度で等温時効処理を行い、最後に予歪付加と同一方向で再引張り試験を行った。引張り試験時の歪み速度は $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。なお、自動車の内外板等に用いられるBH鋼板に含まれる初期固溶C量は数ppm~20ppmの間と考えられており、本実験で用いる鋼板素材は初期状態としてそれより過飽和に固溶Cを含んだ素材(~43ppm)である。このような過飽和な固溶Cを含んだ鋼板は特に時効しやすいため、焼なまし後の各試験間は試料を冷凍保存して時効が起こらないように細心の注意を払った。実際、スキンプラス圧延後の引張り試験では、降伏点伸びが現れないことを確認している。

鋼中のCの存在状態は、内部摩擦法による固溶C量の測定、透過電子顕微鏡法による組織観察、および3次元アトムプローブ法による元素分布測定により定量的に評価した。内部摩擦測定は、内部摩擦測定装置(真空理工IFM1500)を用いて周波数1.5Hz、昇温速度2°C/分の条件で測定を行い、約49°Cに最大値を有する内部摩擦ピークを固溶C起因のものとみなしそのスネークピーク高さから固溶C量を求めた。透過電子顕微鏡観察は抽出レプリカ法により鉄炭化物を抽出した試料と薄膜試料の両方を用いて行い、加速電圧200kVの電界放射型透過電子顕微鏡(日立HF-2000)を用いた。なお、鋼中の転位密度 ρ はTEMによりND//{111}の方位を有する結晶粒内の転位線を観察

し、 $\rho = 2N/(Lt)$ の式により算出した。ここで、 L はTEM写真上に任意に引いた線の総長で N はこの線が転位線と交差した数、 t は試料厚さである。この算出に必要な薄膜の厚さ t は、EELS(電子エネルギー損失分光)を用いて全強度(I_t)とゼロスピーク強度(I_0)を測定し、これらと試料膜厚 t との間の関係式 $t = \lambda \cdot \ln(I_t/I_0)$ を用いて求めた。ここで、 λ は試料中での非弾性散乱電子の平均自由行程であり、EELSの測定条件を考慮して¹⁶⁾、 $\lambda_{\text{Fe}} = 0.103 \mu\text{m}$ の値を使用した。アトムプローブ分析は、2段階電解研磨法¹⁷⁾により作製した針状試料をdelayed-line検出器を有する3次元アトムプローブ装置を用いて、試料温度60K、印加電圧8kV以下、パルス/DC電圧比20%の条件で行った。

3. 結果

3.1 歪時効挙動

Fig. 1は、低温での歪時効挙動の全体像を明らかにするために、引張予歪量が2%の時の40°C、100°Cまたは170°C等温時効に伴う降伏応力の変化 $\Delta\sigma_L$ を調査した結果を示す。ここで、 $\Delta\sigma_L$ は時効後の再引張り試験における降伏応力(降伏点が不明瞭な場合は0.2%耐力)と引張予歪を付加した時の最大引張応力との差を示す。いずれの時効温度についても時効時間を長くするほど $\Delta\sigma_L$ が増加したが、170°Cでの時効では10³分を超えると $\Delta\sigma_L$ の減少が観察された。過去の研究において歪時効前の初期固溶C量が数ppmオーダーで、コトトレル雰囲気による転位固着硬化のみに支配されていると考えられている場合には、ある時効時間以上は $\Delta\sigma_L$ が一定になり $\Delta\sigma$ の減少は観察されない¹⁰⁾ことから、本供試鋼では $\Delta\sigma_L$ の増加に対して鉄炭化物の析出強化が寄与していることが推測される。 $\Delta\sigma_L$ の変化に及ぼす時効温度の影響をみると、低温ほど $\Delta\sigma_L$ の変化が遅れている。 $\Delta\sigma_L$ が50MPaに達するまでの時間と各時効温度との関係から歪時効の見かけの活性化エネルギー Q_{app} を求めると約71 kJ/mol (=0.73 eV)であった(Fig. 2)。この値はbcc鉄中のC拡散の活性化エネルギー78 kJ/mol¹⁸⁾、LC鋼中での ϵ 炭化物の析出の活性化エネルギー70.4~71.2

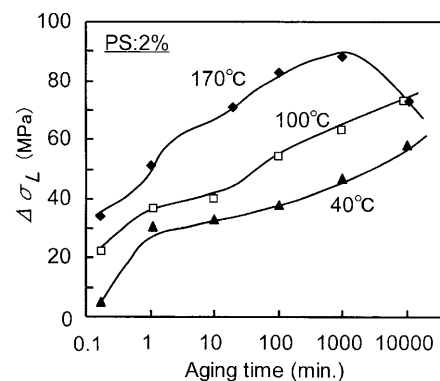


Fig. 1. Increase in yield stress during isothermal aging at various temperatures in 2%-prestrained LC steels.

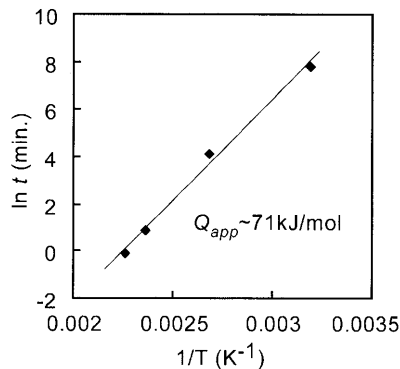


Fig. 2. Determination of apparent activation energy for strain aging in 2%-prestrained LC steels.

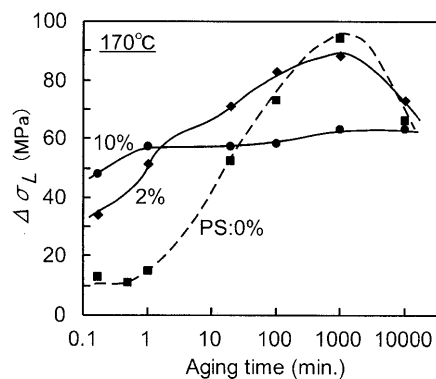


Fig. 3. Effect of prestrain on the increase in yield stress in LC steels aged at 170°C.

$\text{kJ/mol}^{19,20}$ として報告されている値に近かった。

Fig. 3は170°Cでの歪時効挙動に及ぼす予歪量の影響を示す。1分以下の短時間時効条件では、予歪が大きいほど降伏強度の増加はより急速に起こった。しかしながら、時効時間が長くなるにつれて予歪み量の小さい方が $\Delta\sigma_L$ が大きくなり、 10^3 分時効における $\Delta\sigma_L$ の最大値で見ると予歪0%（スキンプラス圧延まま）の場合が一番大きかった。0%、2%予歪条件で見られる析出硬化に伴うと考えられる硬化ピークは10%予歪では小さくなった。10%予歪の場合に見られるこのplateauは55~60 MPa程度であり、Deら¹¹⁾がULC鋼で観察している値 $\Delta\sigma=30$ MPaやLC鋼で観察している値40 MPaに比べてかなり大きかった。後述するように、この差異は本供試鋼では炭化物の分散強化が降伏強度に大きく寄与したためと考えられる。

3.2 歪時効中のCの存在状態変化

3.2.1 TEM観察

Fig. 4は2%の予歪を付加した後に170°Cで20分間の時効を行った試料のTEM像を示す。転位上において粒径数10 nm程度の析出物（図中矢印）が観察され、また転位間のマトリクス内にも頻度は少ないが微細な析出物が観察された。10,000分の時効を行うと、過去に報告されているセメントタイトの析出形態と酷似した樹脂状の炭化物²¹⁾が観察されたことから(Fig. 5(a))、この温度ではセメントタイトの析出と成長が起こっていると考えられる。

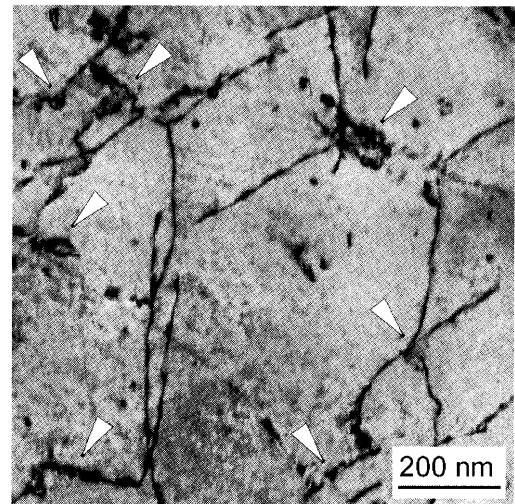


Fig. 4. TEM image in the steel prestrained (2%) and aged for 20 min at 170°C

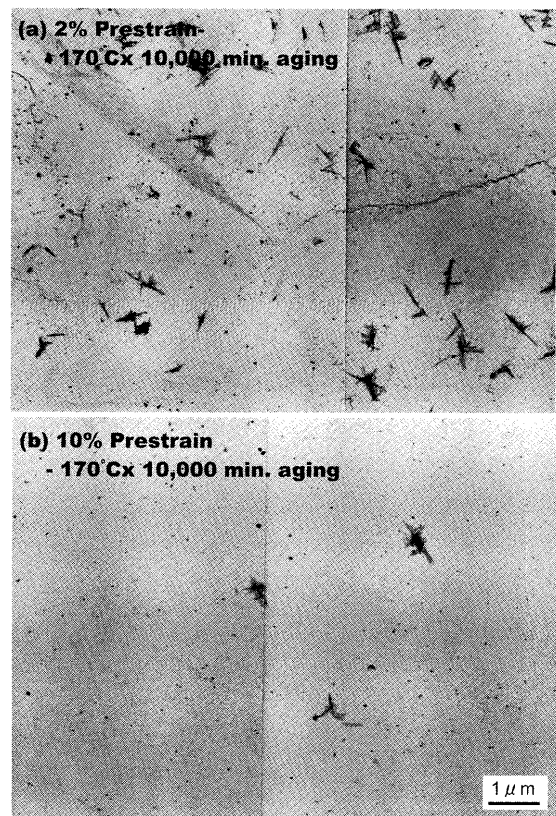


Fig. 5. TEM image by extraction replica method showing the distribution of carbide particles after aging for 10,000 min at 170°C in (a) 2%-prestrained, and (b) 10%-prestrained steels.

Fig. 5は過時効条件に相当する170°C×10,000分時効後のセメントタイトの分布に及ぼす予歪量の影響を示す。予歪量が2%と10%の場合を比較すると、明らかに後者の方が粗大な樹脂状セメントタイトの割合が減少していた。前述したようにセメントタイトの優先析出サイトは転位上と考えられるので、予歪量が大きいものほど炭化物の核生成サイトである初期転位密度が増加し、このため個々のセメントタイト

が粗大に成長しにくかったものと考えられる。

3.2.2 内部摩擦測定

歪付加後のC存在状態変化の有無を確認するために、スキンプラス圧延(SP)後および引張予歪(Prestrain: PS)付加後の固溶C量の変化を内部摩擦法により測定した。焼なまし後スキンプラス圧延前の試料における固溶C起因の49°Cでのスネークピーク高さ Q_c^{-1} は 30.3×10^{-4} であった (Fig. 6中のAs annealed)。ここで添加したC (=43 ppm)が全て固溶状態にあったと仮定して Q_c^{-1} と固溶C量 C_{sol} の変換係数 k を求めると1.4であり、純鉄中でのC量の変換係数として過去に報告されている値1.5~1.8²²⁾より少し小さいもののオーダーは一致した。

$$C_{sol} [\text{wt.ppm}] = k \cdot Q_c^{-1} \cdot 10^4 \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 6に示すように、スキンプラス圧延、更にはその試料に引張り予歪を付加することにより49°Cでのピーク高さのみが減少し、歪み付加に伴うピークシフトや新たなピークの出現は観察されなかった。Fig. 7は、焼なまし後スキンプラス圧延前の試料から求めた k の値($k=1.4$)を用いて予歪付加後の固溶C量 C_{sol} を求めた結果を示す。 C_{sol} は歪み付加量が多いほど減少し、例えば10%の引張り変形後では固溶Cの減少量に換算して7.7 ppmに達した。この C_{sol} の減少は圧延あるいは引張り変形による炭化物析出、あるいは一部C原子が変形による導入された転位と相互作用を持つことに由来すると考えられる。しかしながら、少なくともTEMレベルでは室温での歪み付加による炭化物析出は確認されていないことから、後者の可能性が高いと考えられる。

歪付加後に170°Cで20分間の時効を行うと C_{sol} は更に減少する (Fig. 7)。例えば、2%予歪付加後に時効を行った後の C_{sol} は10.7 ppmであり、時効前の値37.4 ppmと比較するとその差は26.7 ppmに達した。同様にいずれの予歪量でも時効中に固溶Cが減少し、予歪量が大きいものほど時効中の C_{sol} 減少量が大きかった。この結果は低炭素鋼における過去の結果^{23,24)}とほぼ一致し、予歪量が大きいほど炭化物の優先核生成サイトである転位の密度が増加したために、炭化物の析出が早く進んだと考えれば本結果を理解できる。なお、転位上への偏析総量が異なっていたという可能性もあるが、後述するように転位芯近傍に偏析できる総C量は10%の予歪量でも3.3 ppmであり、本供試鋼の場合この寄与分はほとんど無視してよいと考えられる。

3.2.3 3D-AP解析

Cottrell²⁾は時効中に転位近傍に到着した侵入型溶質は、転位芯あるいは周囲の弾性応力場と相互作用をし、転位周囲の弾性エネルギーの緩和をもたらすモデルを提唱しており、実際にAP法により転位周囲へのC偏析^{14,15)}、N偏析²⁵⁾あるいはB偏析²⁶⁾が確認されている。Cottrellらの弾性論モデルでは転位の弾性応力場への溶質元素の偏析量は有限

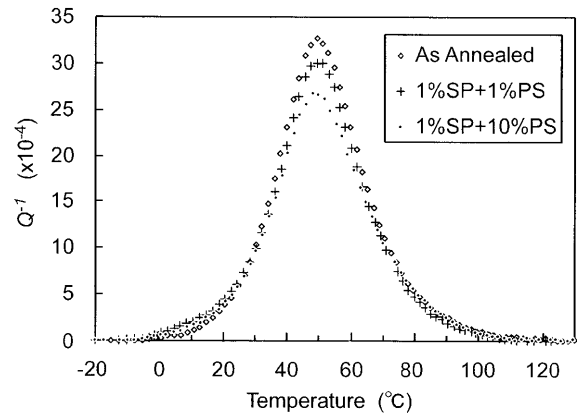


Fig. 6. Internal friction as a function of temperature in LC steels after annealing, after skin pass (SP) rolling by 1% and tensile pre-straining (PS) by 1%, and after skin pass rolling by 1% and tensile pre-straining by 10%.

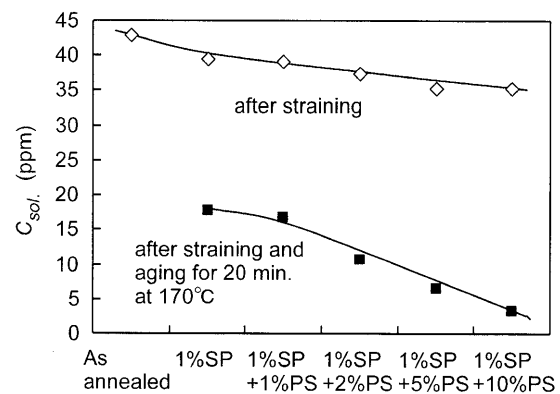


Fig. 7. Concentration of solute carbon in matrix, C_{sol} , estimated by internal friction after various straining, and after subsequent aging for 20 min. at 170°C.

であると考えるので、転位周囲に偏析しきれない過剰な固溶Cがあれば炭化物として析出すると考えることも可能である。そこで転位周囲へのC偏析による転位移動抑制段階から微細炭化物による転位移動抑制段階への遷移を定量的に議論するために必要不可欠である、転位上へのCの最大偏析可能量を3DAP法により実測することを試みた。

測定した試料は引張予歪10%を付加した後170°Cで20分間時効したものである。この歪時効条件は、Fig. 3の歪時効曲線で観ると $\Delta\sigma_L$ がplateauに到達した条件であり、また前節に述べたように転位上を中心にセメントライトが析出しはじめていた条件、すなわち転位上の最大C偏析量に近い条件であると判断し、本試料を測定に供した。

Fig. 8はCの3次元分布マップを示す。1 nm程度の幅を持って、線状にCが濃化している領域 (Fig. 8(a))が観察された。極微細な炭化物の場合には板状あるいは楕円上にCが分布していたことから、このC濃化領域は転位上のC偏析であると判断される。本AP測定におけるイオン検出効率を60%と仮定して転位上でのC偏析量 N_{dis}^C を計算すると、単位転位長さ(d_{110}^{Fe} : 0.20 nm)あたり1.3個であった。こ

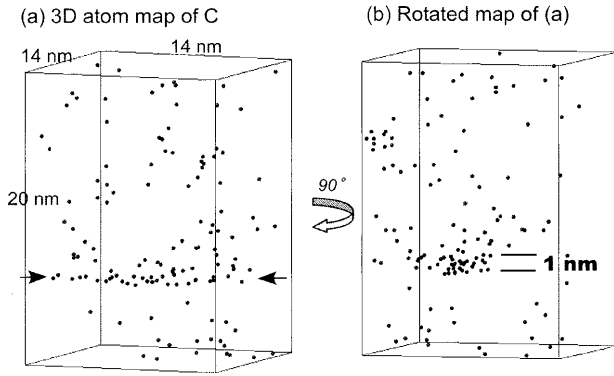


Fig. 8. 3D atom map of C in the steel 10%-prestrained and aged for 20 min at 170°C.

の値はAP法により過去に計測されている値である5~21個^{14,15)}に比べてかなり小さい。

4. 考察

4.1 転位上のC偏析挙動

本節では予歪付加後と時効後に分けてそれぞれの転位偏析挙動について考察する。はじめに、3.2.2節で述べた予歪付加による鋼中固溶C量の減少原因について考える。予歪付加前後で変化しうる因子として鋼中の転位量が考えられるので、ここでは転位上へのC偏析による固溶C量減少という視点で議論する。C原子と転位との相互作用については、熱活性化過程を経て生じる転位芯との強い相互作用(コットレル雰囲気形成)²⁾とコットレル雰囲気形成の前駆段階であるSnoek Orderingと呼ばれる転位周囲の応力場との弱い相互作用²⁷⁾の2つが報告されている。本測定では歪み付加後から内部摩擦測定の間、極力時効しない条件で保持(0°C以下で約3日)したので前者が原因とは考えにくい。Snoek Orderingの活性化エネルギーは0.61~0.65 eVと計算されており²⁸⁾、コットレル雰囲気形成の活性化エネルギーとして報告されている0.75 eV²⁹⁾より小さく、C原子の短距離ジャンプにより短時間で起こる現象であると考えられている²⁷⁾。またコットレル雰囲気による固着と比べて転位移動に対する固着効果も非常に小さく、Snoek Orderingによる降伏強度変化量については高々10~14 MPa^{4,28)}とされている。Fig. 9は引張り予歪を2%付加し、除荷後に室温(20°C)で1分間保持した後、再引張りを行った時の応力歪み線図を示す。転位芯との強い相互作用を引き起こしうる時効条件では無いにもかかわらず再引張り時において約3MPa程度の降伏強度の微小増加が観察されていることから、予歪付加後にSnoek Orderingすなわち固溶Cと転位周囲の応力場との弱い相互作用が生じていることが類推される。

Table 1は内部摩擦試験結果と実測した転位密度から下式により計算した単位転位長さ(α 鉄の110面間距離)当り

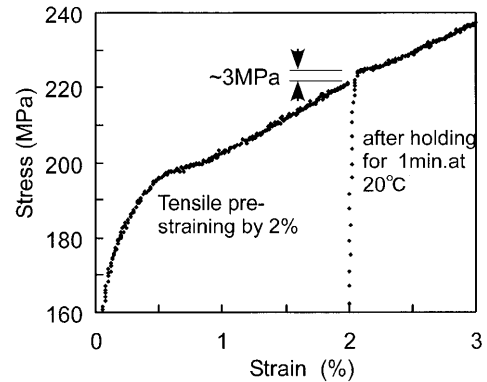


Fig. 9. Stress-strain curve of tensile prestraining (2%), and subsequent tensile straining after holding for 1 min at 20°C.

Table 1. Measured dislocation density ρ and the estimated number of carbon atoms on dislocation N_{dis}^C after straining.

	ρ [m/m ³]	N_{dis}^C [atoms/plane]
After annealing	<1 x 10 ¹²	
1% SP	5.7 x 10 ¹³	4.9
1% SP - 2% PS	8.0 x 10 ¹³	5.6
1% SP - 10% PS	2.0 x 10 ¹⁴	3.1

SP: skin pass rolling, PS: tensile pre-straining, ρ : measured dislocation density after straining

のC原子のトラップ量 N_{dis}^C を示す。

$$N_{dis}^C = N_V \cdot \frac{\Delta C_{sol(strain)} \cdot d_{110}^{Fe}}{\rho} \quad [\text{atoms/plane}] \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 $\Delta C_{sol(strain)}$ は歪み付加により減少した固溶C量(Fig. 7参照)、 ρ はTEM/EELS法により実測した転位密度である。 N_V は単位体積当りのbcc鉄の原子数、 d_{110}^{Fe} はbcc鉄の110原子面の間隔を用いた。Table 1に示すように、転位上へのC偏析量 N_{dis}^C は3.1から5.6の間と見積もられた。なお、転位周囲の応力場に固溶C原子が偏析したタイミングとしては、歪み付加後から内部摩擦測定までの低温保持中か、塑性変形中での転位運動中のいずれかであると推測されるが、Fig. 9の結果に示すようにSnoek Orderingは短時間で起こる現象であるため、現有のデータでは転位周囲の応力場への固溶C原子の偏析時期を断定することは難しい。

一方、予歪10%付加後に170°Cで20分時効した後の転位上のC偏析量 N_{dis}^C は3DAP解析により単位転位長さあたり1.3原子個程度と測定され、前述した時効前のC偏析量である3.1~5.6に比べて少なかった。この理由としては、転位周囲でのC存在位置の変化と炭化物析出の2つの因子を考えることで定性的に理解できると思われる。すなわち、170°Cでの時効により転位上に炭化物の析出が起きる(Fig. 4)が、0.73 eV程度とされている炭化物析出の活性化エネルギー^{19,20)}は、C原子と転位周囲の応力場との相互作用エネルギー(0.61~0.65 eV²⁸⁾)よりも大きいと考えられる。こ

のため、転位周囲の弾性応力場に存在しているC原子は、時効中の拡散により固溶Cと共に炭化物として析出する傾向が強いと考えられる。一方、転位芯とC原子との相互作用エネルギーは理論的には0.75 eV程度²⁹⁾であり、炭化物形成の活性化エネルギーとはほぼ同等である。このため、転位芯と相互作用をするC原子は、転位周囲の弾性応力場と相互作用するC原子に比べて時効中でも比較的安定に存在することができると考えられ、今回3DAPで測定したCはまさに転位芯と相互作用したC原子である可能性が高い。時効後におけるCの偏析幅が1 nm程度以下であり非常に狭かったこと(Fig. 8)、時効により降伏強度の増加すなわち転位の不動化が進んだことも上記推測を支持している。

Wildeら¹⁵⁾は意図的な時効を行っていない転位周囲のC偏析を3DAPで測定し、7 nm程度の広い偏析幅のC偏析を測定している。彼らの試料のC分布を見ると(文献15のFig. 3)、転位芯と思われる位置にはCが少なくその周囲に多量のCが存在しているように見える。おそらく、本実験でも時効前(予歪付加直後)は転位周囲の応力場への同様のC分布がある可能性があると考えられるが、この実証については今後の課題である。

4.2 初期固溶C量と歪時効硬化メカニズム

本節では、歪時効のメカニズムとして提唱されているコットレル雰囲気形成による転位固着機構から炭化物による転位移動抑制機構への遷移について定量的に議論する。Table 2は0%、2%、10%の予歪を付加したものを170°Cで20分間時効処理した後の鋼中Cの存在状態を位置、形態別に定量的に分類したものである。ここで、固溶C量 C_{sol} は内部摩擦試験で得られた値、転位上のC総量 C_{dis} は3DAP結果から得た時効後の N_{dis}^C (=1.3)と実測した転位密度 ρ [m/m³](Table 1参照)から計算した値(Eq. (3))、粒界上のC総量 C_{gb} は粒界C偏析に関するGibbs Free Energy of Excess (~0.57 atoms/nm²)³⁰⁾と単位体積当たりの粒界面積($S_V=0.161$)から計算した値、炭化物として存在するC総量 $C_{carbide}$ は全C量から前記3つのC総量を差し引いたものである。

$$C_{dis} [wt. ppm] = 1.6 \times 10^{-14} \cdot \rho \dots\dots\dots (3)$$

この表から明らかなように、転位上に偏析状態として存在可能なC総量 C_{dis} は2%予歪の場合で1.3 ppm、10%予歪の場合でも3.3 ppmと僅かであり、粒界上に偏析可能なC量 C_{gb} を加えても高々5 ppm程度である。鉄炭化物の170°Cでの固溶限は3 ppm以下と考えられるので³¹⁾、以上の結果より、歪時効による降伏強度増加のメカニズムとして転位芯と固溶Cとの相互作用に基づく転位の不動化(コットレル固着機構)のみが働くか、あるいは析出物によるピンニング効果も併せて働くかの境は、予歪量にも依るが歪時効処理前の原板の固溶C量で2~5 ppmの間であると考えられる。自動車用の内外板に用いられる極低炭素BH鋼板中の初期固溶C量は数 ppmから20 ppm程度の範囲内であると

Table 2. Estimated carbon concentration in each site after annealing, and after straining and aging for 20 min at 170°C.

	C_{sol} [ppm]	C_{dis} [ppm]	C_{gb} [ppm]	$C_{carbide}$ [ppm]
After annealing	43	---	---	---
1% SP - 170°C/ 20 min. aging	17.8	0.9	1.1	23.2
1% SP - 2% PS - 170°C/ 20 min. aging	10.7	1.3	1.1	29.9
1% SP - 10% PS - 170°C/ 20 min. aging	3.3	3.3	1.1	35.3

C_{sol} : C as solute, C_{dis} : segregated C on dislocation, C_{gb} : segregated C on grain boundaries, $C_{carbide}$: C as carbide

考えられるが、原板の固溶C量で5 ppmを超えるような場合は塗装焼付け硬化(BH)性に対して鉄炭化物が寄与している領域であるものと推測される。

4.3 分散強化による歪時効硬化

ここで、歪時効中のセメンタイト分散強化による降伏強度上昇メカニズムを考察する。析出物のlooping機構によって降伏強度の増大が起こっているとすると、その分散強化量は下式により求めることができる³²⁾。

$$\sigma_{orowan} = \frac{2Gb}{(3.741 \cdot f^{-1/3} - 1) \cdot d_{carbide}} \dots\dots\dots (4)$$

Gは剛性率、bはバーガースベクトル、fは炭化物の体積率、 $d_{carbide}$ は炭化物粒子の直径である。この式に2%予歪付加後に170°C×20分間時効した試料に関する実験値を代入すると、 $\Delta\sigma_{orowan} = 142$ MPaになる。ここで、セメンタイトの体積分率fはTable 2の $C_{carbide}$ から換算した値である 4.6×10^{-2} vol%を用い、鉄炭化物粒子の直径 $d_{carbide}$ は抽出レプリカ材のTEM観察から測定した20 nmの値を用いた。これに対して170°C×20分時効による降伏強度上昇量の実験値は70 MPa程度であり、looping機構に基づく上記計算結果は硬化量を過大に見積もっている。

別の分散強化メカニズムとして、析出物のcutting機構³³⁾が提案されている。このメカニズムは分散粒子が比較的小さい場合に適用されると考えられており、降伏強度は $d^{1/2}$ に比例すると考える。セメンタイト粒子の場合、粒径30 nm程度を境にlooping機構からcutting機構への遷移が起こる³²⁾とされており、170°Cでの歪時効において100分以下の時効時間で観察される析出物の大部分は30 nm以下であること、さらには100分までの時効では降伏強度は単調に増加することを考えると、少なくとも170°Cの短時間時効でセメンタイトが降伏強度に影響を及ぼすメカニズムとしてはcutting機構のような考え方のほうが適当であるように思われる。一方、170°Cでも長時間の時効になるとFig. 5(a)に示したように、数100 nmを超える粗大なセメンタイトの割合が増加してくる。このような段階ではlooping機構による分散強化が支配的となると考えられ、実際、1000分を超えると $\Delta\sigma$ の低下が観察されている。

4.4 歪時効曲線の予歪依存性

本節では歪時効曲線の予歪依存性について総括する。3・1節で述べたように、予歪量が増加した際の時効曲線変化の特徴は大きく分けて2点あり、1点目は短時間時効側での降伏強度上昇が早い点であり、2点目は長時間側での最大ピークが弱まる点である。予歪が大きい場合の時効曲線において立ち上がりが早くなる理由は、初期転位密度が高いために核生成速度が大きく、その結果炭化物析出量が初期に急速に増加し(3・1・2節)、分散強化の寄与が短時間時効領域から寄与するためであると考えられる。一方、初期転位密度が低い場合は、炭化物析出サイトが少ないために初期の降伏強度上昇は遅いが、時効が進むにつれて析出量が徐々に増大しかつ転位間のマトリクス内にも微細な炭化物が析出するため降伏強度は大きく増加する。高予歪後の時効曲線でplateauが現れる原因については、核生成サイトが多いために時効初期に急速に炭化物析出が起こってしまい、その後の時効で炭化物の分率も炭化物のサイズも大きく変化しなくなるためであると考えられる。

5. 結論

内部摩擦法およびアトムプローブ法を用いて、歪み付加後および時効後の転位上へのC偏析量の実測、及び時効後のC析出挙動の観察を行うことで、LC鋼での歪時効中におけるC存在状態とその降伏強度への影響に関して以下の結論を得た。

(1) 歪み付加直後において、単位転位長さ(鉄(110)面間隔距離)あたり3~6個程度のC原子が転位周囲に存在している可能性がある。このCは転位芯とはなく転位周囲の弾性応力場と弱い相互作用をしていると考えられる。

(2) 3D-AP法を用いることにより、170°C時効後の転位上に偏析するC量が初めて直接測定された。転位上への偏析幅は1nm程度、偏析量は単位転位長さあたり1.3個程度であり、このC原子は転位芯と強い相互作用をしていると考えられる。

(3) 時効後において転位上に偏析可能なC原子の総量は高々5ppm程度であるので、時効前の固溶Cがそれ以下であればコットレル固着機構のみで歪時効現象を説明できると考えられる。一方、これを超える初期固溶Cを含む素材の歪時効に関しては、炭化物分散の寄与を考える必要がある。

(4) 本実験で用いた鋼に関しては、歪時効挙動に炭化物が大きな寄与をしている。分散強化のメカニズムに関しては数10nm以下の炭化物サイズではcutting機構、それより大きなサイズではlooping機構による分散強化が起こっ

ていると考えると、歪時効による降伏強度変化を理解できる。

(5) 歪時効曲線は予歪量によりその特徴が異なっていた。短時間時効での降伏強度変化の早さと硬化量の最大値 $\Delta\sigma_{Lmax}$ が予歪量により異なるが、この原因は炭化物の核形成サイトである転位の密度の違いが、炭化物の形成速度と分布に影響を及ぼしたためであると考えられる。

文 献

- 1) C.A.Edwards, D.L.Philips and H.N.Jones: *J. Iron Steel Inst.*, **142** (1940), 199.
- 2) A.H.Cottrell and B.A.Bilby: *Proc. Phys. Soc.*, **A62** (1949), 49.
- 3) S.Harper: *Phys. Rev.*, **83** (1951), 709.
- 4) D.V.Wilson, B.Russell and J.D.Eshelby: *Acta Metall.*, **7** (1959), 628.
- 5) D.V.Wilson and B.Russel: *Acta Metall.*, **8** (1960), 36, 468.
- 6) J.D.Baird: *Iron Steel*, **36** (1963), 368.
- 7) S.Hanai, N.Takemoto, Y.Tokunaga and Y.Mizuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1169.
- 8) S.Nomura, M.Miyahara, Y.Yutori, K.Kameno, K.Kawamoto and I.Kokubo: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1283.
- 9) S.Satoh, T.Irie and O.Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1368.
- 10) A.V.Snick, K.Lips, S.Vandeputte, B.C.De Cooman and J.Dilewijn: *Modern LC and ULC Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties*, ed. by W.Bleck, (1998), 413.
- 11) A.K.De, S.Vandeputte and B.C.De Cooman: *J. Mater. Eng. Perform.*, **10** (2001), 567.
- 12) A.K.De, S.Vandeputte and B.C.De Cooman: *Scr. Mater.*, **44** (2001), 695.
- 13) H.Taniguchi, K.Gotoh, R.Okamoto, M.Sugiyama and K.Yamazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 808.
- 14) L.Chang, S.J.Barnard and G.D.W.Smith: *Fundamentals of Ageing and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products*, ed. by G.Krauss and P.E.Repas, Iron and Steel Society, Warrendale, PA, (1992), 19.
- 15) J.Wilde, A.Cerezo and G.D.W.Smith: *Scr. Mater.*, **43** (2000), 39.
- 16) R.F.Egerton: *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York and London, (1986), 180.
- 17) M.K.Miller, A.Cerezo, M.G.Hetherington and G.D.W.Smith: *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, (1996)
- 18) J.R.da Silva and R.B.McLellan: *Mater. Sci. Eng. A*, **A26** (1976), 83.
- 19) H.Abe and T.Suzuki: *Trans Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 691.
- 20) R.H.Doremus: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 596.
- 21) W.C.Leslie, R.M.Fisher and N.Sen: *Acta Metall.*, **7** (1959), 632.
- 22) S.Sekino and T.Fujishima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 213.
- 23) W.Wepner: *Acta Metall.*, **5** (1957), 703.
- 24) R.H.Doremus: *Acta Metall.*, **6** (1958), 674.
- 25) N.Maruyama, and G.D.W.Smith: *Mater. Sci. Eng. A*, **A327** (2002), 34.
- 26) E.Cadel, L.Lemarchand, A.-S.Gay, A.Fraczkiewicz and D.Blavette: *Scr. Mater.*, **41** (1999), 421.
- 27) J.L.Snoek: *Physica VIII*, **7** (1941), 711.
- 28) H.E.Rosinger: *Met. Sci.*, **9** (1975), 1.
- 29) A.W.Cochardt, G.Schoek and H.Wiedersich: *Acta Metall.*, **3** (1955), 533.
- 30) K.Seto, D.J.Larson, P.J.Warren and G.D.W.Smith: *Scr. Mater.*, **40** (1999), 1029.
- 31) J.Chipman: *Metall. Mater. Trans.*, **3** (1972), 55.
- 32) S.Takaki: *The Advance of Strengthening Technology in Steel Products*, ISIJ, Tokyo, (1992), 1.
- 33) H.Gleiter and E.Hornbogen: *Mater. Sci. Eng.*, **2** (1967), 284.