



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 低炭素鋼の焼入時効過程における置換型固溶原子と固溶炭素原子との相互作用に関する研究

|       |  |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2013-05-15<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 高澤, 幸治<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10258/2075">http://hdl.handle.net/10258/2075</a>                    |

低炭素鋼の焼入時効過程における  
置換型固溶原子と固溶炭素原子との  
相互作用に関する研究

1999年3月

高澤 幸治

①

低炭素鋼の焼入時効過程における  
置換型固溶原子と固溶炭素原子との相互作用  
に関する研究

Study on the Interaction between Solid Solute Substitutional and  
Carbon Atoms during Quench-aging of Low Carbon Steels

March 1999

高澤 幸治

Kohji TAKAZAWA

## 目次

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 第1章 緒論                               | 1  |
| 1-1 本研究の背景と目的                        | 1  |
| 1-2 本論文の構成                           | 2  |
| 1-3 低炭素鋼における Mn-C ダイポール              | 2  |
| 1-3-1 はじめに                           | 2  |
| 1-3-2 マチーセン則からのずれ(DMR)の値             | 2  |
| 1-3-3 焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化     | 4  |
| 1-3-4 時効中の Mn-C ダイポールの分解             | 7  |
| 1-3-5 セルモデル                          | 9  |
| 1-3-6 Mn-C ダイポールの結合エネルギー             | 17 |
| 1-4 引用文献                             | 23 |
| 第2章 低炭素鋼の焼入時効過程における Mo-C ダイポールの形成と分解 | 24 |
| 2-1 緒言                               | 24 |
| 2-2 実験方法                             | 25 |
| 2-2-1 供試材料                           | 25 |
| 2-2-2 電気抵抗率の測定                       | 25 |
| 2-2-3 格子定数の測定                        | 26 |
| 2-3 実験結果および考察                        | 26 |
| 2-3-1 時効中の電気抵抗率および DMR の変化           | 26 |
| 2-3-2 Mo-C ダイポール以外の要因                | 29 |
| 2-3-3 時効中の Mo-C ダイポールの分解             | 32 |
| 2-3-4 溶体化処理温度における Mo-C ダイポールの結合エネルギー | 43 |
| 2-4 結言                               | 52 |
| 2-5 引用文献                             | 52 |
| 第3章 低炭素鋼の焼入時効過程における Si-C ペアの形成と分解    | 54 |
| 3-1 緒言                               | 54 |
| 3-2 実験方法                             | 55 |
| 3-2-1 供試材料                           | 55 |

|       |                               |     |
|-------|-------------------------------|-----|
| 3-2-2 | 電気抵抗率の測定                      | 55  |
| 3-3   | 実験結果および考察                     | 56  |
| 3-3-1 | 時効中の電気抵抗率および DMR の変化          | 56  |
| 3-3-2 | Si-C ペア以外の要因                  | 61  |
| 3-3-3 | 時効中の Si-C ペアの分解               | 62  |
| 3-3-4 | 焼入れ直後における Si-C ペアの濃度          | 67  |
| 3-4   | 結言                            | 76  |
| 3-5   | 引用文献                          | 77  |
| 第 4 章 | 低炭素鋼の焼入時効過程における Sn-C ペアの形成と分解 | 79  |
| 4-1   | 緒言                            | 79  |
| 4-2   | 実験方法                          | 80  |
| 4-2-1 | 供試材料                          | 80  |
| 4-2-2 | 電気抵抗率の測定                      | 80  |
| 4-3   | 実験結果および考察                     | 81  |
| 4-3-1 | 時効中の電気抵抗率および DMR の変化          | 81  |
| 4-3-2 | Sn-C ペア以外の要因                  | 86  |
| 4-3-3 | 時効中の Sn-C ペアの分解               | 87  |
| 4-3-4 | 焼入れ直後における Sn-C ペアの濃度          | 93  |
| 4-4   | 結言                            | 102 |
| 4-5   | 引用文献                          | 102 |
| 第 5 章 | 低炭素鋼の焼入時効過程における Cu-C ペアの形成と分解 | 103 |
| 5-1   | 緒言                            | 103 |
| 5-2   | 実験方法                          | 104 |
| 5-2-1 | 供試材料                          | 104 |
| 5-2-2 | 電気抵抗率の測定                      | 105 |
| 5-3   | 実験結果および考察                     | 105 |
| 5-3-1 | 時効中の電気抵抗率および DMR の変化          | 105 |
| 5-3-2 | Cu-C ペア以外の要因                  | 106 |
| 5-3-3 | 時効中の Cu-C ペアの分解               | 114 |
| 5-3-4 | 焼入れ直後における Cu-C ペアの濃度          | 119 |

|       |                      |     |
|-------|----------------------|-----|
| 5-4   | 結言                   | 131 |
| 5-5   | 引用文献                 | 131 |
|       |                      |     |
| 第6章   | 総括                   | 132 |
| 6-1   | はじめに                 | 132 |
| 6-2   | 溶体化処理時におけるダイポールの形成   | 132 |
| 6-2-1 | 溶体化処理温度におけるダイポールの濃度  | 132 |
| 6-2-2 | 価電子とダイポールの形成         | 136 |
| 6-3   | 焼入れ時におけるペアの形成        | 138 |
| 6-3-1 | 焼入れ中の固溶C原子の拡散距離      | 138 |
| 6-3-2 | 焼入れ直後におけるペアの濃度       | 145 |
| 6-4   | 時効過程におけるダイポール, ペアの分解 | 145 |
| 6-5   | 引用文献                 | 151 |
|       |                      |     |
| 第7章   | 結論                   | 152 |
|       |                      |     |
|       | 謝辞                   | 153 |
|       |                      |     |
|       | 本研究に関する公表論文          | 154 |

# 第1章

## 緒論

### 1-1. 本研究の背景と目的

実用の鉄鋼材料には、Fe 以外の種々の元素が不純元素あるいは添加元素として含まれている。これら鋼中の含有元素は、析出物、置換型固溶原子あるいは侵入型固溶原子として Fe マトリックス中に存在し、材料の諸特性に影響を及ぼす。固溶原子に関しては、しばしばランダムに固溶しているものとして扱われてきたが、一方で、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との間に相互作用が存在することが注目されてきた。例えば、Mn, Cr, Mo のような遷移金属と C, N とが複合的に添加された鋼は、それぞれが単独に添加された鋼よりも高温クリープ特性や高温硬さに優れることが知られている<sup>1-4)</sup>。また、鋼中に固溶 Mn 原子と固溶 C や N 原子とが共存すると、冷延鋼板の(111)再結晶集合組織の形成が抑制され、鋼板の深絞り性が低下することが報告されている<sup>5-7)</sup>。このような現象は、析出物、置換型固溶原子あるいは侵入型固溶原子だけではなく、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との複合体が転位の運動を妨げることによって起こると考えられている<sup>1-8)</sup>。

これらのことに関して、阿部らは、低炭素鋼の焼入時効過程における電気抵抗率のマチーセン則からのずれ (Deviation from Matthiessen's Rule, 以下, DMR) の変化から、フェライト中の Mn-C 複合体 (阿部らにならい, 以下, Mn-C ダイポールと称す) の存在を推定し、その結合エネルギーを算出している<sup>9-12)</sup>。そして、この Mn-C ダイポールは、鋼板の連続焼鈍過程における再結晶集合組織の形成に大きな要因の一つとなると指摘している<sup>11)</sup>。また、田頭らも、N を含む極低炭素鋼の焼入時効過程における DMR の変化から、フェライト中で Mn-C ダイポールと類似の Mn-N ダイポールが形成・分解することを示し、その結合エネルギーを推定している<sup>13)</sup>。このような鋼中の複合体の存在は、斎藤らによる内部摩擦測定<sup>14)</sup>、宋らによる電気抵抗率および内部摩擦測定<sup>15)</sup>からも支持されている。また、その形成に起因する力は、単なる弾性的な相互作用によるものではなく、高温度域における化学的なものであると考えられている<sup>9-15)</sup>。いずれにしても、このような鋼中の複合体の形成・分解およびその結合エネルギーに関する知見は、鉄鋼材料の高温特性や回復・再結晶挙動を議論する上で重要であると考えられる。

鋼中の置換型固溶原子と固溶 C 原子との複合体に関する研究では、議論の対象とな

る置換型元素は遷移金属, 特に Mn が多く, その他の元素に関する報告は少ない。本研究では, Mn 以外の種々の置換型元素を含む低炭素鋼について, 焼入時効過程における電気抵抗率および DMR を測定し, フェライト中の複合体の形成・分解について検討した。

## 1-2. 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

第1章は緒論であり, 本研究の背景と目的を示している。そして, 本研究の発端である, 低炭素鋼中の Mn-C ダイポールに関する研究について概説している。

第2章では, Fe-Mo-C系低炭素鋼について議論している。焼入時効過程における電気抵抗率, DMR および格子定数の変化から, 溶体化処理温度のフェライト中に形成された固溶 Mo と C 原子との複合体 (Mo-C ダイポール) が, 焼入れ後の時効中に分解することを明らかにしている。また, 溶体化処理温度における Mo-C ダイポールの濃度および結合エネルギーを算出している。

第3, 4 および 5 章では, Fe-Si-C系, Fe-Sn-C系および Fe-Cu-C系低炭素鋼についてそれぞれ議論している。一般に, 高温のフェライト中では, 固溶 Si, Sn, Cu と C 原子との間に斥力が作用すると考えられている。しかし, 焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化から, 焼入れ直後のフェライト中に固溶 Si, Sn, Cu と C 原子との複合体 (ダイポールと区別して, Si-C, Sn-C, Cu-C ペアと称している) が存在し, それが時効中に分解していると考えざるを得ないことを示している。このことから, これらのペアは, 焼入れ時の比較的低い温度域で弾性的相互作用によって形成されることを指摘し, その濃度を算出している。

第6章では, 本研究で得られたダイポールおよびペアに関する結果を総括している。

第7章は結論であり, 本研究で得られた知見をまとめている。

## 1-3. 低炭素鋼における Mn-C ダイポール

### 1-3-1. はじめに

本研究では, 低炭素鋼の焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化から鋼中の複合体について議論している。その実験・解析手段は阿部ら<sup>9-12)</sup>, 宋ら<sup>15)</sup>の研究を基本としている。そこで, 以下では, 彼らの Mn-C ダイポールに関する研究について概説する。

### 1-3-2. マチーセン則からのずれ (DMR) の値

阿部らは, 氷水中 (273K) および液体窒素中 (77K) における電気抵抗率,  $\rho_{273K}$  および



$\rho_{77K}$  を測定し、それらの差を DMR の値として用いている ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ )<sup>9,12)</sup>。宋ら<sup>15)</sup>や他の研究<sup>13,16)</sup>でも、DMR の値として阿部らと同じ値を用いている。時効中の電気抵抗率および DMR の変化を示す前に、本節では  $\rho_{273K}$  と  $\rho_{77K}$  との差の変化を DMR の変化と見なせることを示す。

一般に、希薄合金の電気抵抗率  $\rho$  は次式のように示される<sup>17)</sup>。

$$\rho = \rho(C) + \rho(T) + \Delta(C, T) \quad \dots\dots\dots(1.1)$$

ここで、 $C$  は試料の格子欠陥(ここでは主として固溶原子)濃度で、 $T$  は試料の絶対温度(電気抵抗率の測定温度)である。 $\rho(C)$  は試料の格子欠陥濃度のみに依存する項である。 $\rho(T)$  は格子の熱振動、すなわち試料温度(測定温度)のみに依存する項である。式(1.1)の右辺第1項および第2項がマチーセン則(Matthiessen's Rule)と呼ばれる部分である。以前は、希薄合金の電気抵抗率はこのマチーセン則に従うと考えられていた<sup>17)</sup>。しかし、現在では多くの合金で DMR があることがわかっている<sup>17)</sup>。式(1.1)の右辺第3項の  $\Delta(C, T)$  が DMR である。

さて、ある一つの試料において、2つの異なる温度  $T_a$  および  $T_b$  で測定される電気抵抗率  $\rho_a$  および  $\rho_b$  は式(1.1)よりそれぞれ以下のように表される。

$$\rho_a = \rho(C) + \rho(T_a) + \Delta(C, T_a) \quad \dots\dots\dots(1.2)$$

$$\rho_b = \rho(C) + \rho(T_b) + \Delta(C, T_b) \quad \dots\dots\dots(1.3)$$

これら温度  $T_a$  および  $T_b$  で測定される電気抵抗率の差、すなわち  $\rho_b - \rho_a$  より式(1.4)が導かれる。

$$\begin{aligned} \rho_b - \rho_a &= \rho(T_b) - \rho(T_a) + \Delta(C, T_b) - \Delta(C, T_a) \\ \Delta(C, T_b) - \Delta(C, T_a) &= \rho_b - \rho_a - \{\rho(T_b) - \rho(T_a)\} \quad \dots\dots\dots(1.4) \end{aligned}$$

式(1.4)において、 $\rho(T_b) - \rho(T_a)$  は電気抵抗率を  $T_a$  および  $T_b$  で測定する限り一定である。故に、 $\Delta(C, T_b) - \Delta(C, T_a)$ 、すなわち2つの異なる温度における DMR の差は、 $\rho_b - \rho_a$ 、すなわち2つの異なる温度における電気抵抗率の差の変化とともに変化する。

式(1.4)の両辺を格子欠陥濃度  $C$  で微分すると次式が得られる。

$$\frac{d}{dC} \{\Delta(C, T_b) - \Delta(C, T_a)\} = \frac{d}{dC} \{\rho_b - \rho_a\} \quad \dots\dots\dots(1.5)$$

式(1.5)は、格子欠陥濃度の変化に対する  $\rho_b - \rho_a$  の変化を DMR の変化とみなせることを

示している。故に、 $\rho_{273K} - \rho_{77K}$  の変化を DMR の変化とみなすことができる。

### 1-3-3. 焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化

宋ら<sup>15)</sup>は、Mn 量が 0.008 から 1.22mass% の 5 種類の低炭素鋼を実験に供している。これらの化学成分を Table 1-1 に示す。これらの試料を 973K で 1.2ks 保持して氷水中に焼き入れている。焼き入れた試料は 308K から 523K の種々の温度で等温時効している。時効中、任意の時間で氷水中 (273K) および液体窒素中 (77K) における試料の電気抵抗率、 $\rho_{273K}$  および  $\rho_{77K}$  を直流 4 端子法で測定している。

Fig. 1-1 に、時効中の  $\rho_{77K}$  の変化を宋らの論文<sup>15)</sup>から抜粋して示す。各試料とも時効とともに電気抵抗率が減少している。これは、焼入れ直後のフェライト中に過飽和に固溶している C が炭化物として析出するためだとされている<sup>15)</sup>。

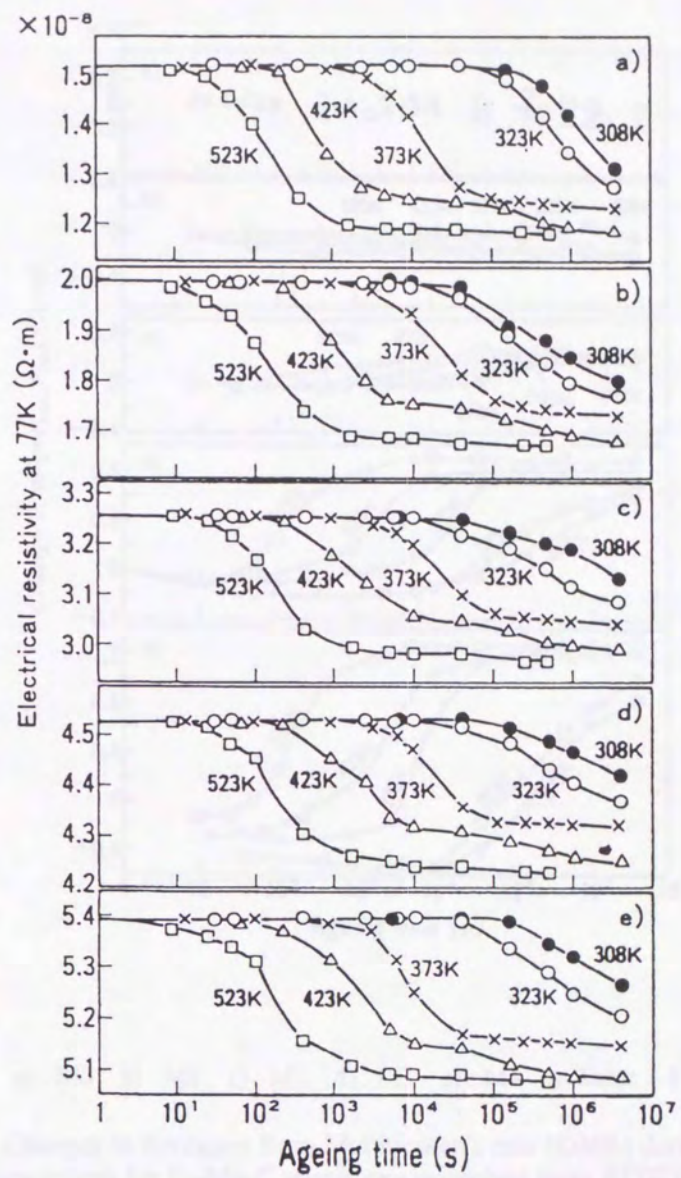
Fig. 1-2 に、時効中の DMR の変化を宋らの論文<sup>15)</sup>から抜粋して示す。DMR の値として  $\rho_{273K}$  と  $\rho_{77K}$  との差を用いている ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ )。M0 および M1 試料では、DMR は時効とともに減少している。しかし、M2 から M4 試料では、DMR は時効とともに増加している。このように、Mn 含有量が多い試料で焼入れ後の時効中に DMR が増加するという傾向は、阿部ら<sup>9-12)</sup>やその他の研究<sup>13)</sup>においても見られる。

Table 1-1(a). Chemical compositions of Fe-Mn-C specimens used by Y. Song<sup>15)</sup> (mass%).

| Specimen | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | N      |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| M0       | 0.041 | 0.007 | 0.008 | 0.001 | 0.001 | 0.028 | 0.0018 |
| M1       | 0.043 | 0.004 | 0.11  | 0.001 | 0.001 | 0.030 | 0.0016 |
| M2       | 0.042 | 0.005 | 0.41  | 0.001 | 0.001 | 0.028 | 0.0018 |
| M3       | 0.042 | 0.006 | 0.81  | 0.001 | 0.001 | 0.028 | 0.0015 |
| M4       | 0.043 | 0.006 | 1.22  | 0.001 | 0.001 | 0.025 | 0.0020 |

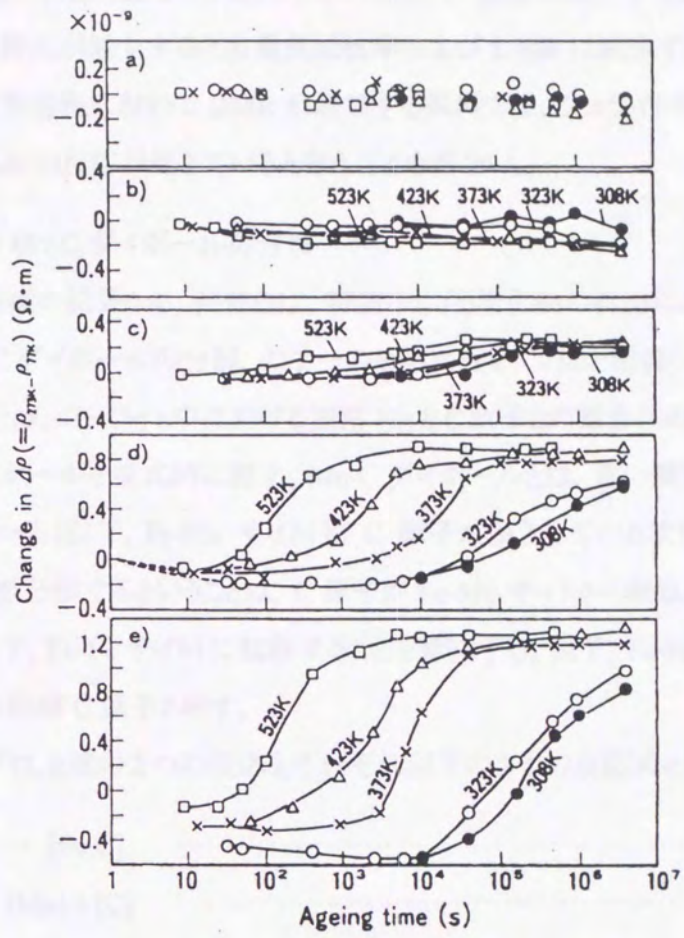
Table 1-1(b). Chemical compositions of Fe-Mn-C specimens used by Y. Song<sup>15)</sup> (mol%).

| Specimen | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | N      |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| M0       | 0.190 | 0.014 | 0.008 | 0.002 | 0.002 | 0.058 | 0.0072 |
| M1       | 0.200 | 0.008 | 0.11  | 0.002 | 0.002 | 0.061 | 0.0064 |
| M2       | 0.195 | 0.010 | 0.42  | 0.002 | 0.002 | 0.058 | 0.0072 |
| M3       | 0.195 | 0.012 | 0.82  | 0.002 | 0.002 | 0.058 | 0.0060 |
| M4       | 0.199 | 0.012 | 1.24  | 0.002 | 0.002 | 0.051 | 0.0080 |



a) : M0 b) : M1 c) : M2 d) : M3 e) : M4 in Table 1-1

Fig. 1-1. Changes in electrical resistivity at 77K ( $\rho_{77K}$ ) during aging at various temperatures for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K (Y. Song<sup>15)</sup>).



a) : M0 b) : M1 c) : M2 d) : M3 e) : M4 in Table 1-1

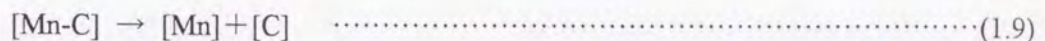
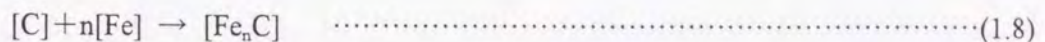
Fig. 1-2. Changes in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at various temperatures for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K (Y. Song<sup>15</sup>). The difference between the electrical resistivity measured at 273K and 77K,  $\Delta \rho = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ , is regarded as the value of the DMR.

一般に、炭化物の析出によってフェライト中の固溶 C 濃度が減少すると、固溶 C 原子による伝導電子の散乱が減少するため電気抵抗率および DMR は減少する<sup>9-12)</sup>。したがって、焼入れ後の時効過程において DMR が増加する試料では、フェライト中の固溶 C 濃度の減少以外に何らかの反応が起きていると考えざるを得ない。

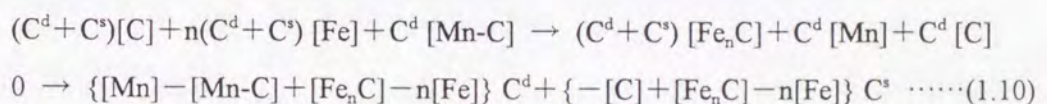
#### 1-3-4. 時効中の Mn-C ダイポールの分解

前節 1-3-3 と同様の結果から、阿部らは、時効中に(1)炭化物の析出による固溶 C 原子の減少、と(2)Mn-C ダイポールの分解、の2つの反応が起きていると指摘している。ここで、Mn-C ダイポールとは、フェライト中における固溶 Mn と C 原子との複合体のことである。Fig. 1-3 に Mn-C ダイポールを模式的に表す。Mn-C ダイポールとは、言い換えると、Mn 原子が属する八面体サイト(以下、Fe-Mn サイト)に C 原子が侵入している状態である。故に、Mn-C ダイポールが分解するということは、C 原子が Fe-Mn サイトから離脱して Mn 原子が属さないサイト(以下、Fe-Fe サイト)に拡散することを意味する。以下、Fe-Fe サイトに侵入している C 原子を単固溶 C 原子と称す。

さて、阿部ら<sup>9-12)</sup>は上述の2つの反応をそれぞれ以下の2つの反応式として表している。



式(1.9)の[C]、すなわち Mn-C ダイポールから分解した固溶 C 原子、は式(1.8)で示される炭化物の析出に寄与する。そこで、焼入れ直後から時効中の任意の時間までに分解した Mn-C ダイポールの濃度を  $C^d$ (阿部らは  $x$  と称している)、焼入れ直後の単固溶 C 原子の濃度を  $C^s$ (阿部らは  $y$  と称している)とすると、式(1.8)および(1.9)の反応量はそれぞれ  $C^d + C^s$  および  $C^d$  となる。したがって、式(1.8)  $\times (C^d + C^s)$  と式(1.9)  $\times C^d$  とを足した次式は全体の反応を表す。



$\rho_{77K}$  への固溶 Mn 原子、Mn-C ダイポール、固溶 C 原子および炭化物の寄与の値を  $\alpha_{Mn}$ 、 $\alpha_{Mn-C}$ 、 $\alpha_C$  および  $\alpha_\theta$  とし、DMR へのそれを  $\beta_{Mn}$ 、 $\beta_{Mn-C}$ 、 $\beta_C$  および  $\beta_\theta$  とすると、 $\rho_{77K}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta DMR$  は式(1.10)より次のように表される<sup>9-12,15,16)</sup>。

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Mn} - \alpha_{Mn-C} + \alpha_\theta) C^d + (-\alpha_C + \alpha_\theta) C^s \quad \dots\dots\dots(1.11)$$

$$\Delta DMR = (\beta_{Mn} - \beta_{Mn-C} + \beta_\theta) C^d + (-\beta_C + \beta_\theta) C^s \quad \dots\dots\dots(1.12)$$

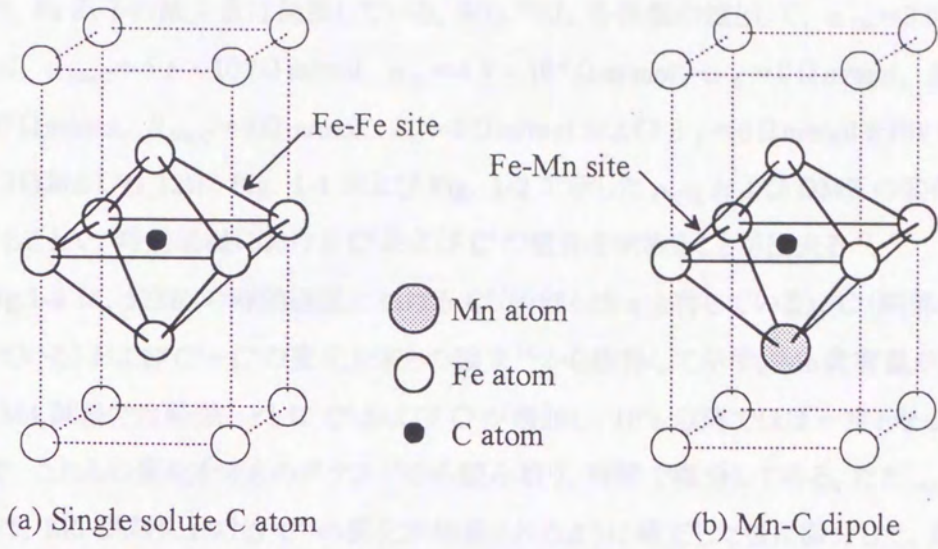


Fig. 1-3. Schematic view of single solute C atom and Mn-C dipole for B. C. C. solid solution of Fe-Mn alloy.

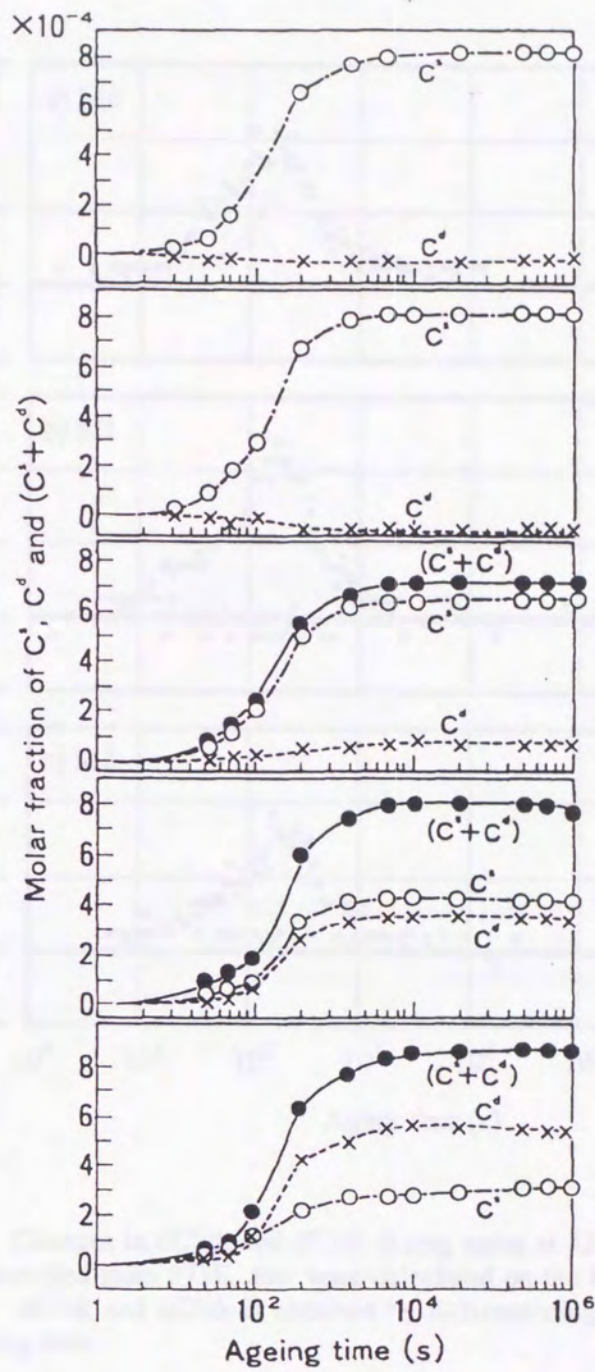
ここで、Fe 原子の減少量は無視している。宋ら<sup>15)</sup>は、各係数の値として、 $\alpha_{\text{Mn}}=3.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\alpha_{\text{Mn-C}}=5.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\alpha_{\text{C}}=4.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\alpha_{\theta}=0 \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_{\text{Mn}}=2.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_{\text{Mn-C}}=0 \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_{\text{C}}=0 \Omega \text{ m/mol}$  および  $\beta_{\theta}=0 \Omega \text{ m/mol}$  を用いている。式(1.11)および(1.12)に Fig. 1-1 および Fig. 1-2 で示した  $\rho_{77\text{K}}$  および DMR の変化量を代入することで、時効過程における  $C^{\text{d}}$  および  $C^{\text{s}}$  の変化を求めることが出来る<sup>9)</sup>。

Fig.1-4 に、523K の時効過程における  $C^{\text{d}}$  (阿部らは  $x$  と称している)、 $C^{\text{s}}$  (阿部らは  $y$  と称している) および  $C^{\text{d}}+C^{\text{s}}$  の変化を宋らの論文<sup>15)</sup>から抜粋して示す。Mn 含有量が多い M2 から M4 試料では時効とともに  $C^{\text{d}}$  および  $C^{\text{s}}$  が増加し、 $10^4\text{s}$  以降でほぼ一定となっている。ここで、これらの変化を宋らのグラフ<sup>15)</sup>から読み取り、時間で微分してみる。ただし、 $C^{\text{d}}$  については、M0 試料における  $C^{\text{d}}$  の変化が相殺されるように補正した後に微分した。具体的な方法としては、各試料の  $C^{\text{d}}$ 、 $C^{\text{s}}$  および  $C^{\text{d}}+C^{\text{s}}$  の変化を全時効時間に関して 200 区間に分割し、各区間における平均変化量をその時効時間における微分値  $dC^{\text{d}}/dt$ 、 $dC^{\text{s}}/dt$  および  $d(C^{\text{d}}+C^{\text{s}})/dt$  とした。これらの値は、任意の時効時間における  $C^{\text{d}}$ 、 $C^{\text{s}}$  および  $C^{\text{d}}+C^{\text{s}}$  の反応速度を示している。Fig. 1-5 に時効時間と  $dC^{\text{d}}/dt$  および  $dC^{\text{s}}/dt$  との関係、Fig. 1-6 に時効時間と  $d(C^{\text{d}}+C^{\text{s}})/dt$  との関係を示す。各試料とも  $10^2\text{s}$  から  $10^3\text{s}$  において  $dC^{\text{d}}/dt$ 、 $dC^{\text{s}}/dt$  および  $d(C^{\text{d}}+C^{\text{s}})/dt$  の値が最大となる。Fig. 1-7 に、Mn 含有量と  $dC^{\text{d}}/dt$ 、 $dC^{\text{s}}/dt$  および  $d(C^{\text{d}}+C^{\text{s}})/dt$  の値が最大となる時間  $t_{\text{dCd-peak}}$ 、 $t_{\text{dCs-peak}}$  および  $t_{\text{d(Cd+Cs)-peak}}$  との関係を示す。 $t_{\text{dCd-peak}}$ 、 $t_{\text{dCs-peak}}$  および  $t_{\text{d(Cd+Cs)-peak}}$  は Mn 含有量によらずほぼ一定の値である。このことから、Mn 含有量は Mn-C ダイポールの分解および単固溶 C 原子の析出速度に寄与しないといえる。

Fig. 1-8 に、Mn 含有量と Fig.1-4 において  $10^4\text{s}$  以降で一定となった  $C^{\text{d}}$ 、 $C^{\text{s}}$  および  $C^{\text{d}}+C^{\text{s}}$  の平均値との関係を宋らの論文<sup>15)</sup>から抜粋して示す。ここで、523K における炭化物の固溶限を無視すると、この一定となった  $C^{\text{d}}$  および  $C^{\text{s}}$  の値は溶体化処理温度 973K における Mn-C ダイポールおよび単固溶 C 原子の濃度を示している。Mn 含有量の増加とともに溶体化処理温度 973K における  $C^{\text{d}}$  は増加、 $C^{\text{s}}$  は減少することがわかる。

### 1-3-5. セルモデル

Fig. 1-3 では、Mn-C ダイポールを、5 個の Fe 原子と 1 個の Mn 原子からなる Fe-Mn サイトに C 原子が侵入している状態として示した。しかし、Mn 含有量の増加にともない Fe-Mn サイトに属する Mn 原子の数が増えることも考えられる。本節では、阿部ら<sup>9-12)</sup>のセルモデルを用いて、Mn 原子が 2 個以上属している Fe-Mn サイトの影響を無視できることを示す。



a) : M0 b) : M1 c) : M2 d) : M3 e) : M4 in Table 1-1

C<sup>d</sup> : the amount of decomposed Mn-C dipoles

C<sup>s</sup> : the amount of precipitated single solute C atoms

C<sup>d</sup> + C<sup>s</sup> : the amount of solute C contributing to the carbide precipitation

Fig. 1-4. Variations in calculated C<sup>d</sup> and C<sup>s</sup> during aging at 523K for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K (Y. Song<sup>15</sup>).



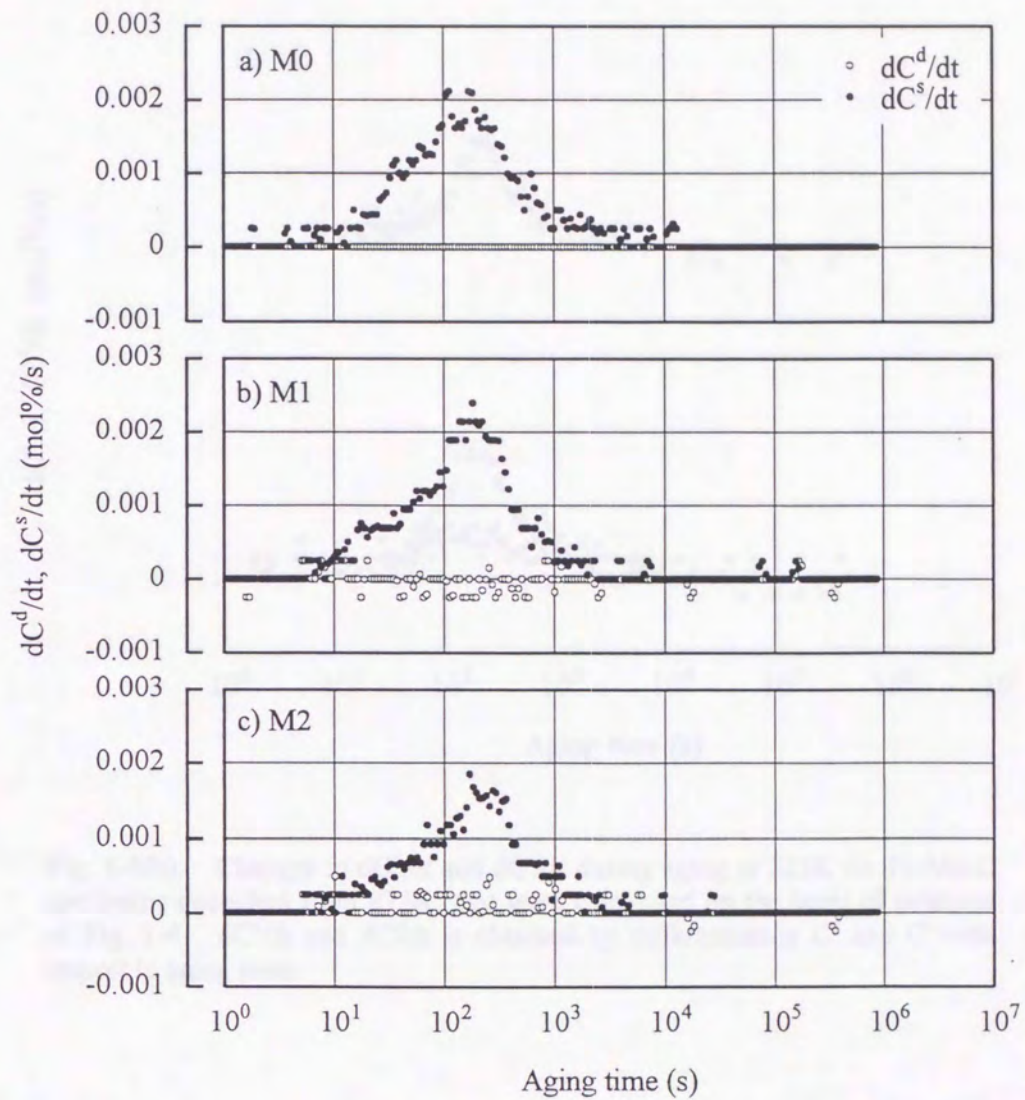


Fig. 1-5(a). Changes in  $dC^d/dt$  and  $dC^s/dt$  during aging at 523K for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 1-4.  $dC^d/dt$  and  $dC^s/dt$  is obtained by differentiating  $C^d$  and  $C^s$  with respect to aging time.

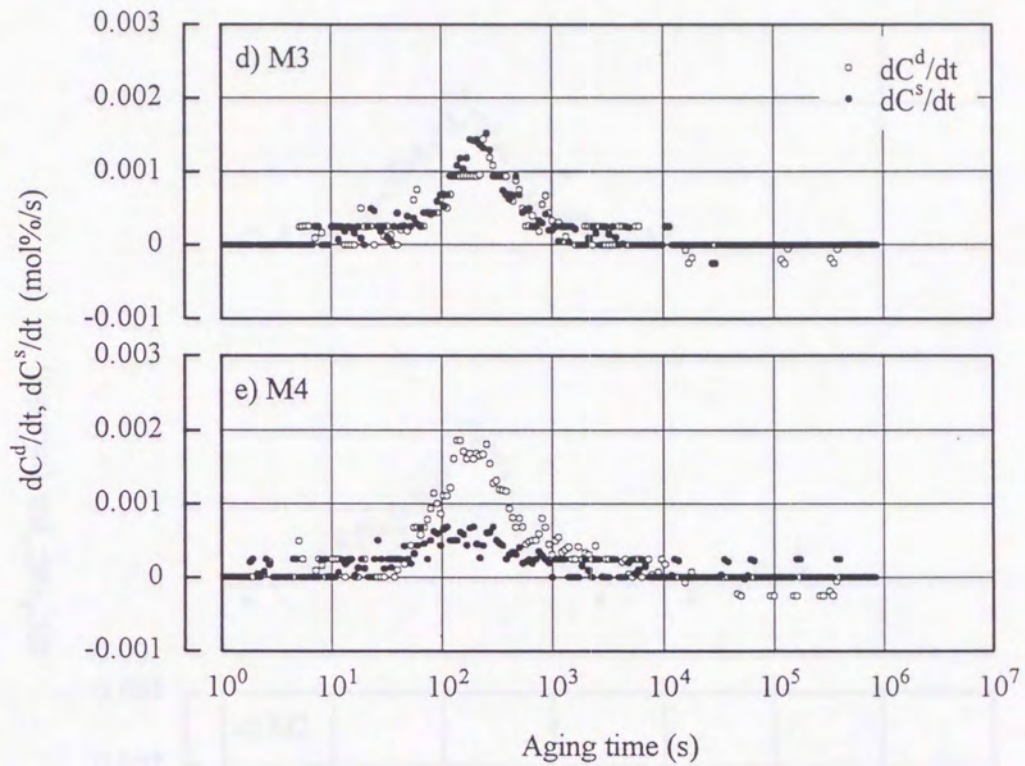


Fig. 1-5(b). Changes in  $dC^d/dt$  and  $dC^s/dt$  during aging at 523K for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 1-4.  $dC^d/dt$  and  $dC^s/dt$  is obtained by differentiating  $C^d$  and  $C^s$  with respect to aging time.

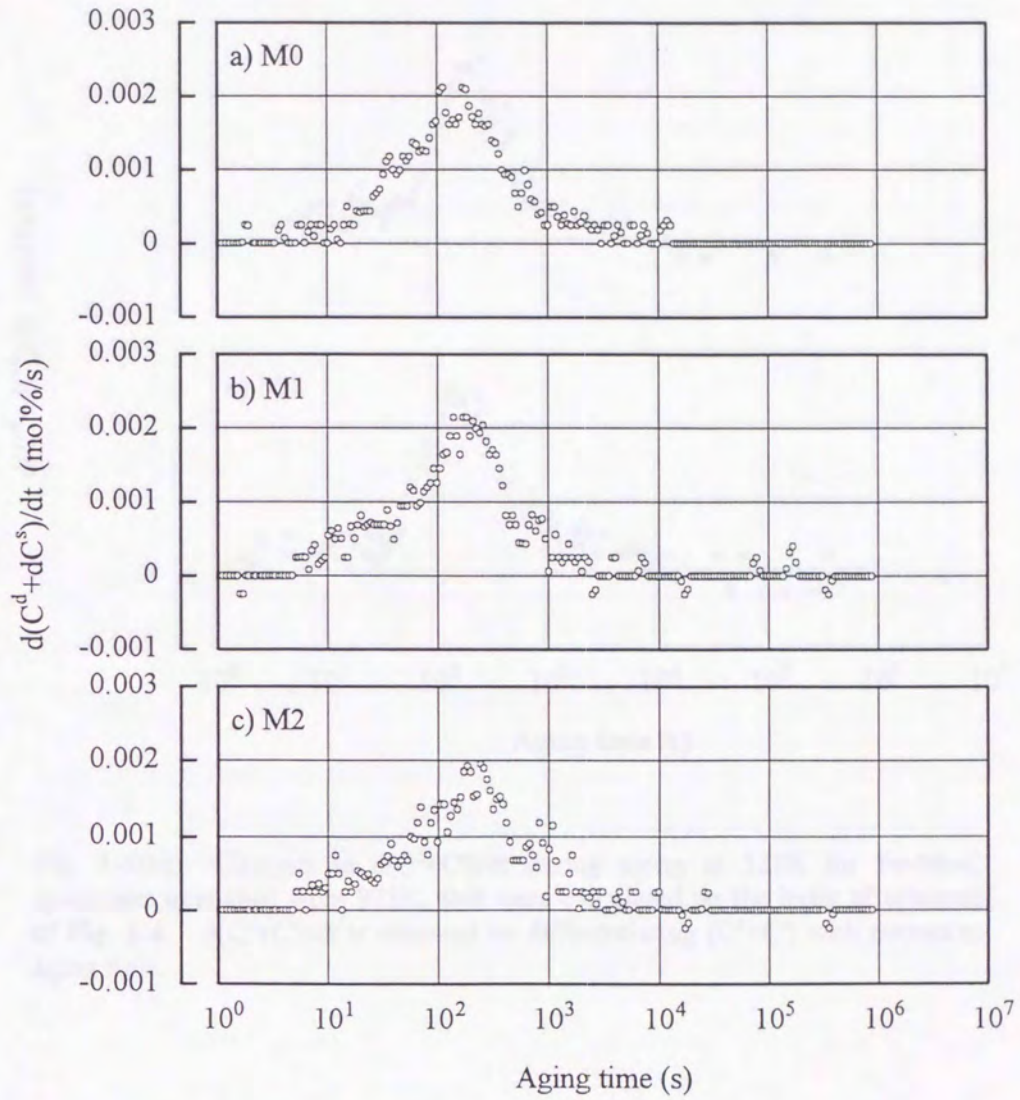


Fig. 1-6(a). Changes in  $d(C^d + C^s)/dt$  during aging at 523K for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 1-4.  $d(C^d + C^s)/dt$  is obtained by differentiating  $(C^d + C^s)$  with respect to aging time.

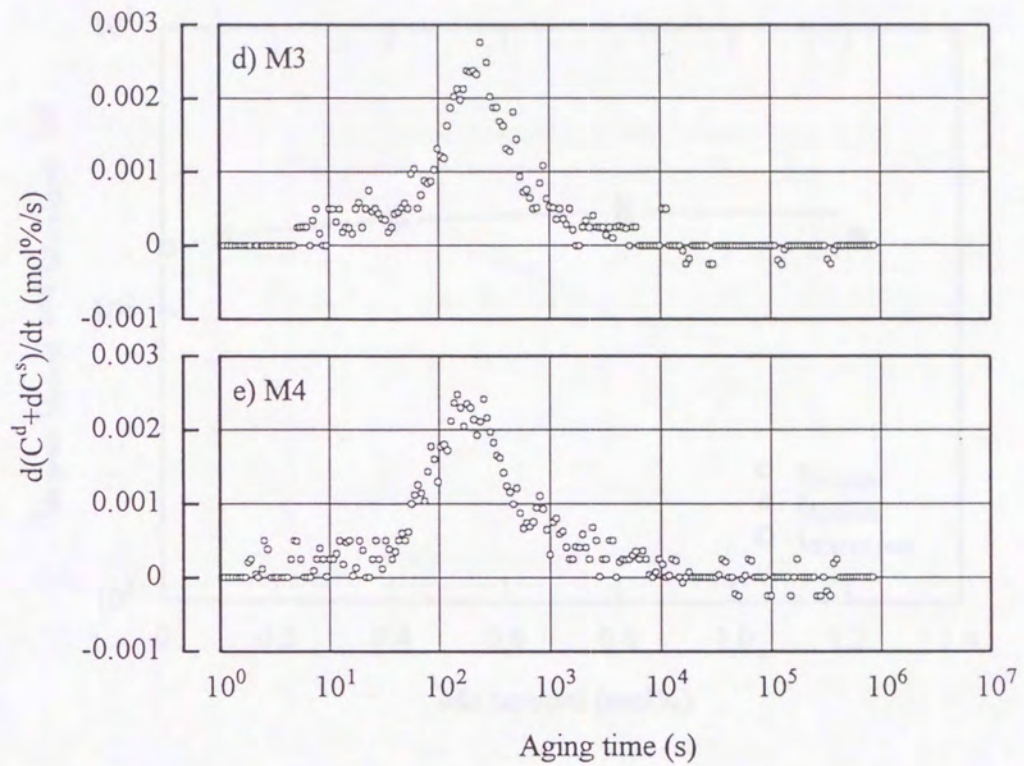


Fig. 1-6(b). Changes in  $d(C^d+C^s)/dt$  during aging at 523K for Fe-Mn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 1-4.  $d(C^d+C^s)/dt$  is obtained by differentiating  $(C^d+C^s)$  with respect to aging time.

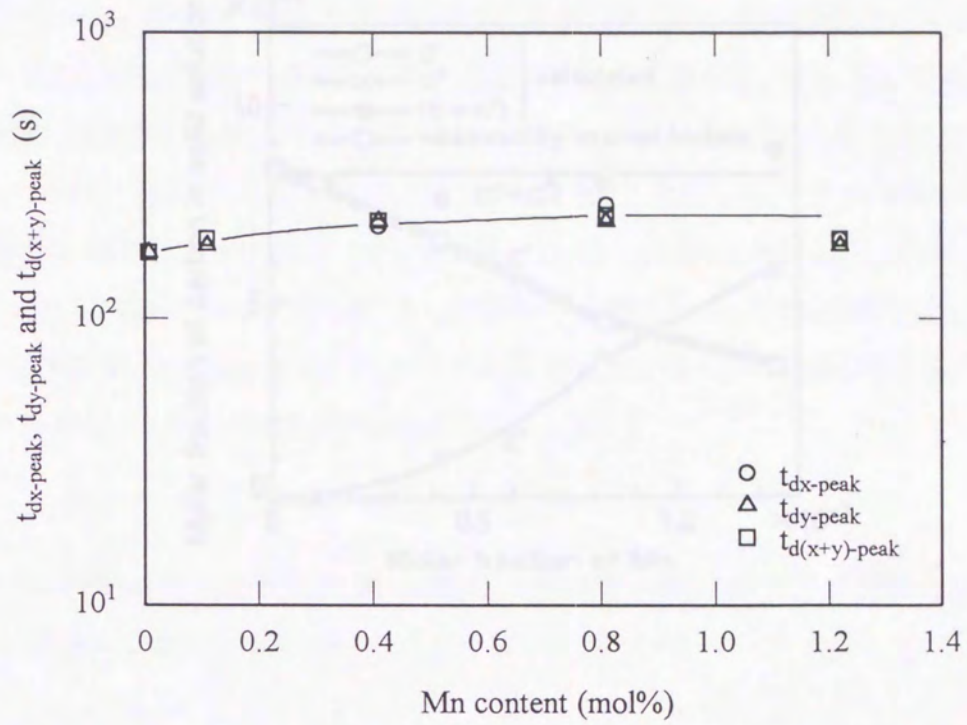
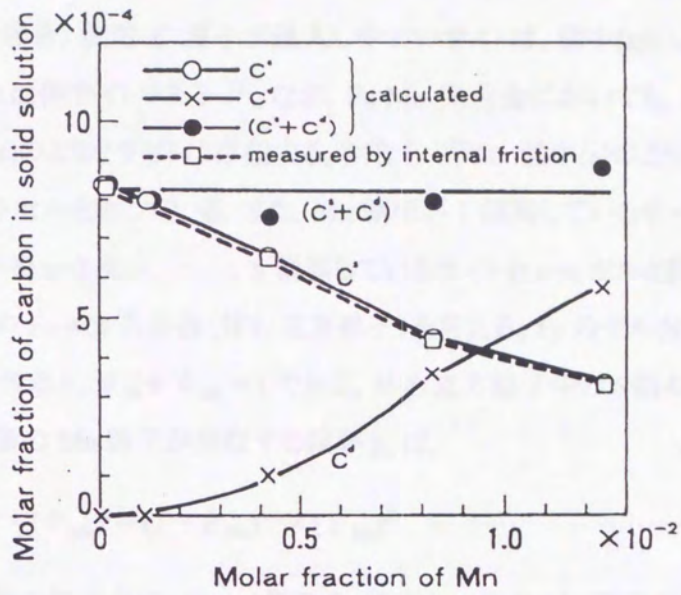


Fig. 1-7. Relationship between Mn content and aging time of  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  and  $d(x+y)/dt$  being maximum,  $t_{dx-peak}$ ,  $t_{dy-peak}$  and  $t_{d(x+y)-peak}$ .



$C^d$  : the amount of decomposed Mn-C dipoles  
 $C^s$  : the amount of precipitated single solute C atoms  
 $C^d + C^s$  : the amount of solute C contributing to the carbide precipitation

**Fig. 1-8.** Relationship between Mn content and change in  $C^s$ ,  $C^d$  and  $(C^s + C^d)$  for Fe-Mn-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 523K for  $10^5$ s or more. Measured  $C^s$  is obtained by internal friction at 973K (Y. Song<sup>15</sup>).

Fig. 1-9 に, Fe-Mn 系合金(体心立方格子)における固溶 C 原子の侵入サイトを模式的に表す。純 Fe の場合, 固溶 C 原子が侵入しやすいサイトは, 図中(a)のように 6 個の Fe 原子で囲まれた八面体サイトである<sup>18)</sup>。なお, Fe-Mn 系合金においても, Mn 含有量が希薄な場合は図中(a)のようなサイトは存在する。阿部ら<sup>9-12)</sup>は, 図中(a)のように Mn 原子が属さないサイトを  $n=0$  セルと称している。また, Mn 原子が 1 個属しているサイトを  $n=1$  セル, 2 個属しているサイトを  $n=2$  セル, …… $n$  個属しているサイトを  $n=n$  セルと称している。

ここで, 1 モルの Fe-Mn 系合金(体心立方格子)を考える。Fe のモル分率を  $\theta_{Fe}$ , Mn のモル分率を  $\theta_{Mn}$  とすると,  $\theta_{Fe} + \theta_{Mn} = 1$  である。体心立方格子中の 6 個の格子点に  $(6-n)$  個の Fe 原子と  $n$  個の Mn 原子が存在する確率  $p_n$  は,

$$p_n = (\theta_{Fe})^{6-n} \times (\theta_{Mn})^n = (1 - \theta_{Mn})^{6-n} \times (\theta_{Mn})^n \quad \dots\dots\dots(1.13)$$

である。それら 6 個の格子点に,  $(6-n)$  個の Fe 原子と  $n$  個の Mn 原子が分布の仕方に関係なく存在する確率  $P_n$  は,

$$P_n = \frac{6!}{n!(6-n)!} (1 - \theta_{Mn})^{6-n} \cdot \theta_{Mn}^n \quad \dots\dots\dots(1.14)$$

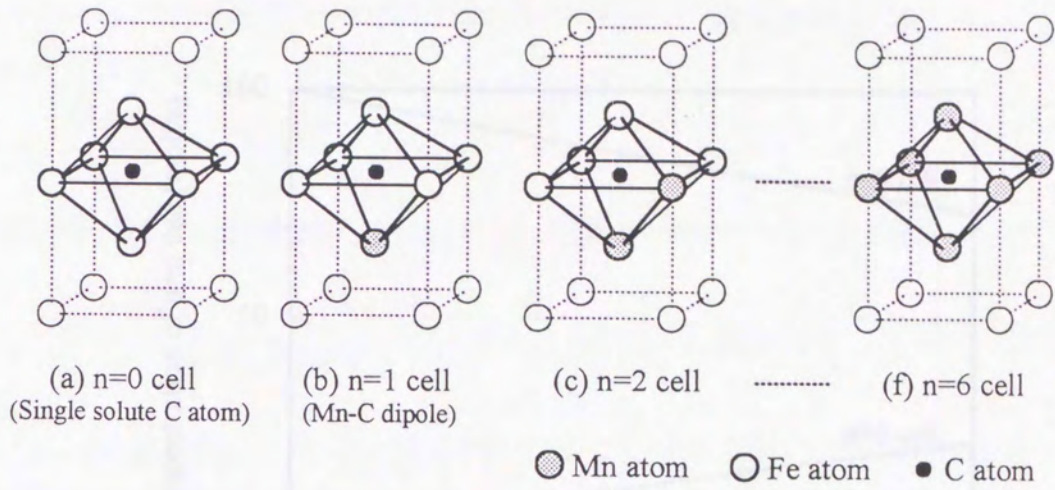
となる。1 モルの Fe 原子からなる体心立方格子の結晶において, 八面体サイトの数はアボガドロ数  $N$  の 3 倍である。したがって, 1 モルの Fe-Mn 系合金(体心立方格子)において,  $(n=n)$ セル, すなわち 6 個の格子点のうち  $n$  個が Mn 原子である八面体サイト, の総数  $N_n$  は次式で示される。

$$N_n = 3N \frac{6!}{n!(6-n)!} (1 - \theta_{Mn})^{6-n} \cdot \theta_{Mn}^n \quad \dots\dots\dots(1.15)$$

Fig. 1-10 に Mn 含有量と  $n=n$  セルの濃度  $N_n/3N$  との関係を示す。阿部ら<sup>9-12)</sup>や宋ら<sup>15)</sup>の用いた試料の Mn 含有量は最大でも 1.2mol%程度である。この場合,  $n=2$  以上のセルの濃度は  $n=0$  および  $n=1$  セルと比較して極めて小さな値である。そこで, 阿部ら<sup>9-12)</sup>は,  $n=2$  以上のセルの影響は無視して,  $n=0$  および  $n=1$  セル中の C 原子, すなわち単固溶 C 原子および Mn-C ダイポール, について議論している。

### 1-3-6. Mn-C ダイポールの結合エネルギー

阿部ら<sup>9-12)</sup>は, 前節 1-3-5 で示したセルモデルおよび Fig. 1-8 と同様の実験結果から, Mn-C ダイポールの結合エネルギーを算出している。まず, 1 個のセルには 2 個以上の C 原子が侵入できないとする。 $n=n$  セルに侵入している C 原子の数を  $C_n$  とすると,  $n=0, 1,$



**Fig. 1-9.** Schematic view of "cell model" for B.C.C. solid solution of Fe-Mn alloy.



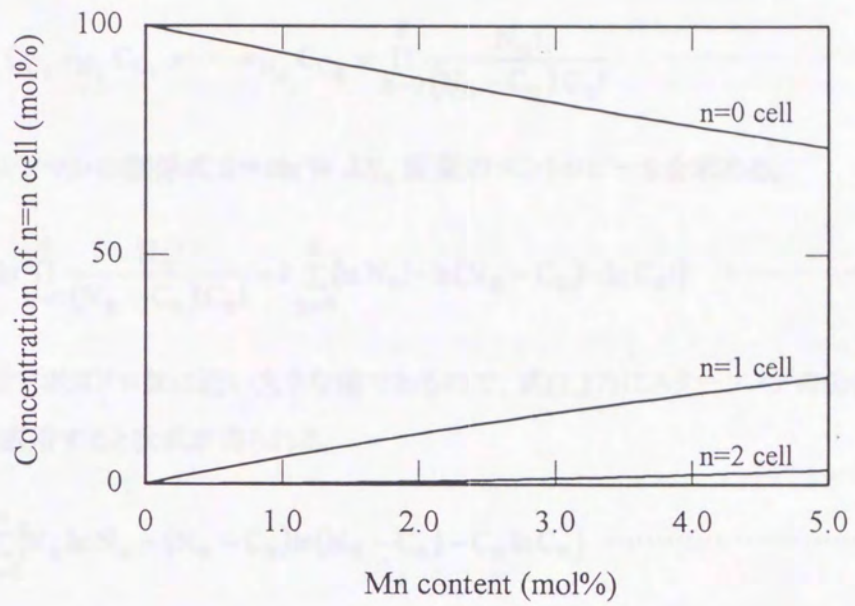


Fig. 1-10. Relationship between Mn content and concentration of n=n cell. n=n cell is octahedral site containing n pieces Mn atom.

…、6セルにそれぞれC原子を侵入させる方法の総数Wは次式で示される。

$$W = N_0 C_{C_0} \times N_1 C_{C_1} \times \cdots \times N_6 C_{C_6} = \prod_{n=0}^6 \frac{N_n!}{(N_n - C_n)! C_n!} \quad \cdots \cdots (1.16)$$

式(1.16)とボルツマンの関係式  $S = k \ln W$  より、配置のエントロピーSを求める。

$$S = k \cdot \ln \prod_{n=0}^6 \frac{N_n!}{(N_n - C_n)! C_n!} = k \sum_{n=0}^6 \{ \ln N_n! - \ln(N_n - C_n)! - \ln C_n! \} \quad \cdots \cdots (1.17)$$

ここで、 $N_n$  はアボガドロ数に近い大きな値であるので、式(1.17)にスターリングの公式  $\ln n! \approx n \ln n - n$  を適用すると次式が得られる。

$$S = k \sum_{n=0}^6 \{ N_n \ln N_n - (N_n - C_n) \ln(N_n - C_n) - C_n \ln C_n \} \quad \cdots \cdots (1.18)$$

また、1個の  $n=n$  セルに1個のC原子を侵入させるのに必要なエネルギーを  $\epsilon_n$  とすると、系の内部エネルギーUは次式で表される。

$$U = \sum_{n=0}^6 \epsilon_n C_n \quad \cdots \cdots (1.19)$$

系の自由エネルギー  $F = U - TS$  は式(1.18)および(1.19)より次式となる。

$$F = \sum_{n=0}^6 [ \epsilon_n C_n - kT \{ N_n \ln N_n - (N_n - C_n) \ln(N_n - C_n) - C_n \ln C_n \} ] \quad \cdots \cdots (1.20)$$

平衡の条件は、式(1.20)の  $C_n$  に関する微分を0に等しいとおくと求まる。

$$dF = dU - TdS = \sum_{n=0}^6 [ \epsilon_n - kT \ln(N_n - C_n)/C_n ] dC_n = 0 \quad \cdots \cdots (1.21)$$

式(1.21)が成立するための条件は次式のとおりである。

$$\epsilon_n - kT \ln(N_n - C_n)/C_n = \text{constant} = \epsilon_p \quad \cdots \cdots (1.22)$$

したがって、 $n=n$  セルと  $n=n$  セルに侵入するC原子との濃度の比  $C_n/N_n$  は、フェルミ・ディラック分布となる。

$$C_n/N_n = [ \exp \{ (\epsilon_n - \epsilon_p)/kT \} + 1 ]^{-1} \quad \cdots \cdots (1.23)$$

式(1.23)において  $\exp$  の項は 1 よりも十分大きいので,  $C_n/N_n$  はマックスウェル・ボルツマン分布に近似できる。

$$C_n/N_n = \exp\left\{-\frac{(\varepsilon_n - \varepsilon_p)}{kT}\right\} \dots\dots\dots(1.24)$$

式(1.24)を  $\varepsilon$  について整理すると次式になる。

$$\varepsilon_n - \varepsilon_p = -kT \ln C_n/N_n \dots\dots\dots(1.25)$$

前節 1-3-5 で示したように,  $n=2$  以上のセルの影響は無視できる。したがって,  $n=0$  および  $n=1$  セルについて式(1.25)を適用すると, 以下の 2 式が得られる。

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_p = -kT \ln C_0/N_0 \dots\dots\dots(1.26)$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_p = -kT \ln C_1/N_1 \dots\dots\dots(1.27)$$

式(1.27) - 式(1.26)より, 次式を得る。

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = -kT \left( \ln \frac{C_1}{N_1} - \ln \frac{C_0}{N_0} \right) = -kT \ln \left( \frac{C_1}{C_0} \cdot \frac{N_0}{N_1} \right) \dots\dots\dots(1.28)$$

ここで,  $\varepsilon_1$  および  $\varepsilon_0$  は  $n=1$  および  $n=0$  セルに C 原子を侵入させるのに要するエネルギーであるから, それらの差  $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$  はある温度のフェライト中で Mn-C ダイポールを形成するために必要なエネルギーである。したがって, これは, ある温度における Mn-C ダイポールの結合エネルギーといえる。 $C_0$  および  $C_1$  は,  $C^s$  および  $C^d$  (阿部ら<sup>9-12</sup>)の  $x$  および  $y$ ) に等しい。また  $N_0$  および  $N_1$  は式(1.15)より求まる。したがって, Mn-C ダイポールの結合エネルギーは次式で表される。

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = -kT \left( \frac{1 - \theta_{Mn}}{6\theta_{Mn}} \cdot \frac{C^d}{C^s} \right) \dots\dots\dots(1.29)$$

宋ら<sup>15)</sup>は, Mn-C ダイポールの形成・分解やその電気抵抗率への寄与を詳細に検討しているが, 結合エネルギーは算出してない。そこで, Fig. 1-8 に示した宋ら<sup>15)</sup>のグラフから読み取った数値に式(1.29)を適用してみる。Fig. 1-11 に, 宋らのデータ<sup>15)</sup>に基づく, Mn 含有量と溶体化処理温度 973K における Mn-C ダイポールの結合エネルギーとの関係を示す。Mn-C ダイポールの結合エネルギーは Mn 含有量の増加とともに増加している。一方, 阿部らは Mn-C ダイポールの結合エネルギーを Mn 含有量によらず約  $-4.3 \times 10^{-20} \text{J}$  ( $-0.27 \text{eV}$ ) と算出している<sup>12)</sup>。

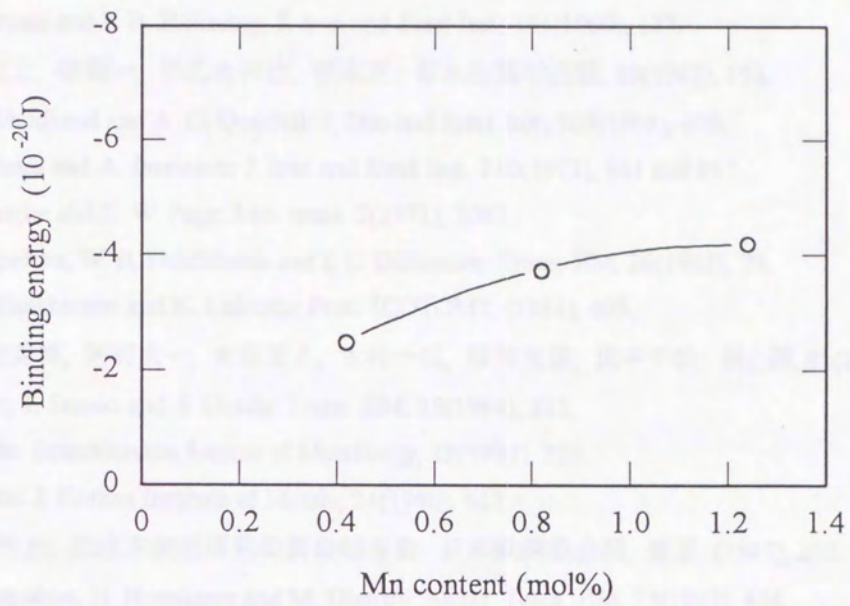


Fig. 1-11. Relationship between Mn content and binding energy of Mn-C dipole, that were calculated on the basis of relations of Fig. 1-8.

## 1-4. 引用文献

- 1) K. J. Irvine and F. B. Pickering: J. Iron and Steel Inst. 194(1960), 137.
- 2) 門間改三, 須藤一, 早乙女和巳, 根本正: 日本金属学会誌, 29(1965), 191.
- 3) J. H. Woodhead and A. G. Quarrell: J. Iron and Steel Inst. 203(1965), 605.
- 4) J. D. Baird and A. Jamieson: J. Iron and Steel Inst. 210(1972), 841 and 847.
- 5) I. F. Hughe and E. W. Page: Met. trans. 2(1971), 2067.
- 6) K. Tagashira, W. B. Hutchinson and I. L. Dillamore: Trans. JIM, 26(1985), 79.
- 7) W. B. Hutchinson and K. Ushioda: Proc. ICOTOM7, (1984), 409.
- 8) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋: 鉄と鋼, 81(1995), 821.
- 9) H. Abe, T. Suzuki and S. Okada: Trans. JIM, 25(1984), 215.
- 10) H. Abe: Scandinavian Journal of Metallurgy, 13(1984), 226.
- 11) H. Abe: J. Korean Institute of Metals, 24(1986), 612.
- 12) 阿部秀夫: 低炭素鋼板研究委員会報告書, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1987), 203.
- 13) K. Tagashira, H. Hayakawa and M. Ohnishi: Mater. Trans. JIM, 33(1992), 454.
- 14) 斎藤 肇, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2045.
- 15) 宗亦王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2051.
- 16) K. Tagashira, N. Sumita and H. Hayakawa: Mater. Trans. JIM, 30(1989), 10.
- 17) 紀 隆雄: 日本金属学会会報, 12(1973), 631-638.
- 18) W. C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Pub. Corp., New York, (1981), 74.

## 第2章

# 低炭素鋼の焼入時効過程における Mo-C ダイポールの形成と分解

### 2-1. 緒言

Mn, Cr, Mo のような遷移金属と C, N とが複合的に添加された鋼は、それぞれが単独に添加された鋼よりも高温クリープ特性や高温硬さに優れていることが知られている<sup>1-4)</sup>。また、鋼中に固溶 Mn 原子と固溶 C や N 原子とが共存すると、冷延鋼板の(111)再結晶集合組織の形成が抑制され、鋼板の深絞り性が低下することが報告されている<sup>5,6)</sup>。このような現象は、析出物、置換型固溶原子あるいは侵入型固溶原子だけではなく、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との複合体(以下、ダイポール)が転位の運動を妨げることによって起こると考えられている<sup>1-7)</sup>。

これらに関して、Abe らは、低炭素鋼の焼入時効過程における電気抵抗率のマーセーセン則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下、DMR)の変化から、フェライト中の Mn-C ダイポールの存在を推定し、その結合エネルギーを算出している<sup>8,9)</sup>。そして、この Mn-C ダイポールは、鋼板の連続焼鈍過程における再結晶集合組織の形成に大きな要因の一つとなると指摘している<sup>9)</sup>。また、Tagashira らも、N を含む極低炭素鋼の焼入時効過程における DMR の変化から、フェライト中で Mn-C ダイポールと類似の Mn-N ダイポールが形成・分解することを示し、その結合エネルギーを推定している<sup>10)</sup>。このような鋼中のダイポールの存在は、斎藤らによる内部摩擦測定<sup>11)</sup>、宋らによる電気抵抗率および内部摩擦測定<sup>12)</sup>からも支持されている。また、その形成に起因する力は、単なる弾性的な相互作用によるものではなく、高温度域における化学的なものであると考えられている<sup>8-12)</sup>。

いずれにしても、上述のようなダイポールの結合エネルギーを予測することは、鉄鋼材料の高温特性を議論する上で大変重要である。本章では、耐熱鋼の主要な添加元素の 1 つである Mo を 0~1.0mass%含む低炭素鋼について、焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化を測定し、フェライト中における Mo-C ダイポールの形成・分解およびその結合エネルギーについて検討した。

## 2-2. 実験方法

### 2-2-1. 供試材料

第2章で用いた供試材料は、電解鉄を基に真空溶解と真空鑄造で作製した Mo 含有量の異なる6種類の低炭素鋼である。この鋼塊を 1373K で加熱後、板厚 4.0mm まで熱間圧延し室温に放冷した。この時点における6種類の鋼の化学組成を、Table 2-1(a)および(b)に、質量百分率およびモル百分率でそれぞれ示す。

以後、試料の表記には表中の試料記号を用いる。以下の実験には、これら熱間圧延板を板厚 2.5mm となるまで両面を均等に平面研削し、表面近傍部を除去した鋼板を用いた。

### 2-2-2. 電気抵抗率の測定

2-2-1 で述べた板厚 2.5mm の鋼板を板厚 0.8mm まで冷間圧延した後、線引き加工で直径 0.65mm の鋼線とし、4端子法による電気抵抗率測定用の試料(以下、Fe-Mo-C 系線試料)とした。試料には、973K の湿水素中で 173.8ks 脱炭・脱窒した直径 0.50mm の純鉄線を電流及び電圧端子としてスポット溶接した。

Table 2-1(a). Chemical compositions of Fe-Mo-C specimens (mass%).

| Specimen | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | Mo    | N      |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0.00Mo   | 0.032 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.020 | —     | 0.0008 |
| 0.07Mo   | 0.028 | 0.006 | 0.001 | 0.004 | 0.003 | 0.032 | 0.070 | 0.0005 |
| 0.12Mo   | 0.027 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.022 | 0.119 | 0.0009 |
| 0.25Mo   | 0.033 | 0.005 | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.022 | 0.251 | 0.0011 |
| 0.51Mo   | 0.035 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.022 | 0.514 | 0.0012 |
| 1.01Mo   | 0.033 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.004 | 0.020 | 1.008 | 0.0015 |

Table 2-1(b). Chemical compositions of Fe-Mo-C specimens (mol%).

| Specimen | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | Mo    | N      |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0.00Mo   | 0.149 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.041 | —     | 0.0032 |
| 0.07Mo   | 0.130 | 0.012 | 0.001 | 0.007 | 0.005 | 0.066 | 0.041 | 0.0020 |
| 0.12Mo   | 0.125 | 0.008 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.045 | 0.069 | 0.0036 |
| 0.25Mo   | 0.153 | 0.010 | 0.001 | 0.004 | 0.007 | 0.046 | 0.146 | 0.0044 |
| 0.51Mo   | 0.163 | 0.002 | 0.001 | 0.004 | 0.005 | 0.046 | 0.299 | 0.0048 |
| 1.01Mo   | 0.154 | 0.002 | 0.001 | 0.007 | 0.007 | 0.042 | 0.588 | 0.0060 |

これらの試料を、1223K のアルゴン雰囲気中に 600s 保持した後、973K まで炉冷し再び 600s 保持した後氷水中に焼入れた。なお、1223K から 973K までの炉冷に要した時間は約 3ks であった。焼入れた試料は 523K の油浴で等温時効を行った。時効中任意の時間で試料を油浴槽から取り出し、液体窒素中(77K)および氷水中(273K)における電気抵抗率、 $\rho_{77K}$  および  $\rho_{273K}$  を 4 端子法(直流 0.3000A)で測定した。測定時の熱起電力の影響を極力少なくするために、電流端子および電圧端子の極性を逆転させて同様な測定を行い、その平均値を用いた。DMR は、値として 77K と 273K の電気抵抗率の差(=  $\rho_{273K} - \rho_{77K}$ )を採用した(1-3-2 参照)<sup>8-10,12-15</sup>)。また、固溶 Mo の電気抵抗率および DMR への寄与を求めるために、Fe-Mo-C 系線試料を 973K の湿水素中で 173.8ks 脱炭・脱窒して C 含有量を 0.003mass%未満とした試料(以下、Fe-Mo 系線試料)について、同様の手順で焼入時効過程における電気抵抗率を測定した。

### 2-2-3. 格子定数の測定

2-2-1 で述べた板厚 2.5mm の鋼板を板厚 0.375mm まで冷間圧延した試料(以下、Fe-Mo-C 系板試料)について、2-2-2 と同様の焼入時効過程におけるフェライトの格子定数を X 線回折(ディフラクトメーター法)で調べた。各試料におけるフェライトの(110), (200), (211), (220), (310)および(222)面の反射角からそれぞれ計算した格子定数を、 $\cos 2\theta / \sin \theta$  で外挿し、 $\theta = 90^\circ$  における値をその試料のフェライトの格子定数とした<sup>16)</sup>。また、フェライトの格子定数への固溶 Mo の影響を調べるために、Fe-Mo-C 系板試料を 973K の湿水素中で 173.8ks 脱炭・脱窒して C 含有量を 0.003mass%未満とした試料(以下、Fe-Mo 系板試料)について、同様の手順で焼入時効過程における格子定数を測定した。

## 2-3. 結果および考察

### 2-3-1. 時効中の電気抵抗率および DMR の変化

Fig. 2-1 に、Fe-Mo-C 系線試料について、973K から焼入れた後 523K で等温時効したときの電気抵抗率の変化を、焼入れ直後の電気抵抗率との差で示す。各試料はすべて、時効時間 10s から  $10^3$ s にかけて電気抵抗率が減少している。

Fig. 2-2 は、Fig. 2-1 で示した電気抵抗率に対応する DMR の変化を焼入れ直後の DMR との差で示したものである。0.00Mo から 0.51Mo 試料の DMR は時効時間 10s から  $10^3$ s にかけて減少している。しかし、1.01Mo 試料の DMR は時効時間とともに増加している。0.00Mo 試料における電気抵抗率および DMR の変化は、主としてフェライト中に過飽和に固溶している C 原子が炭化物として析出することによるものと考えられる。しかし、



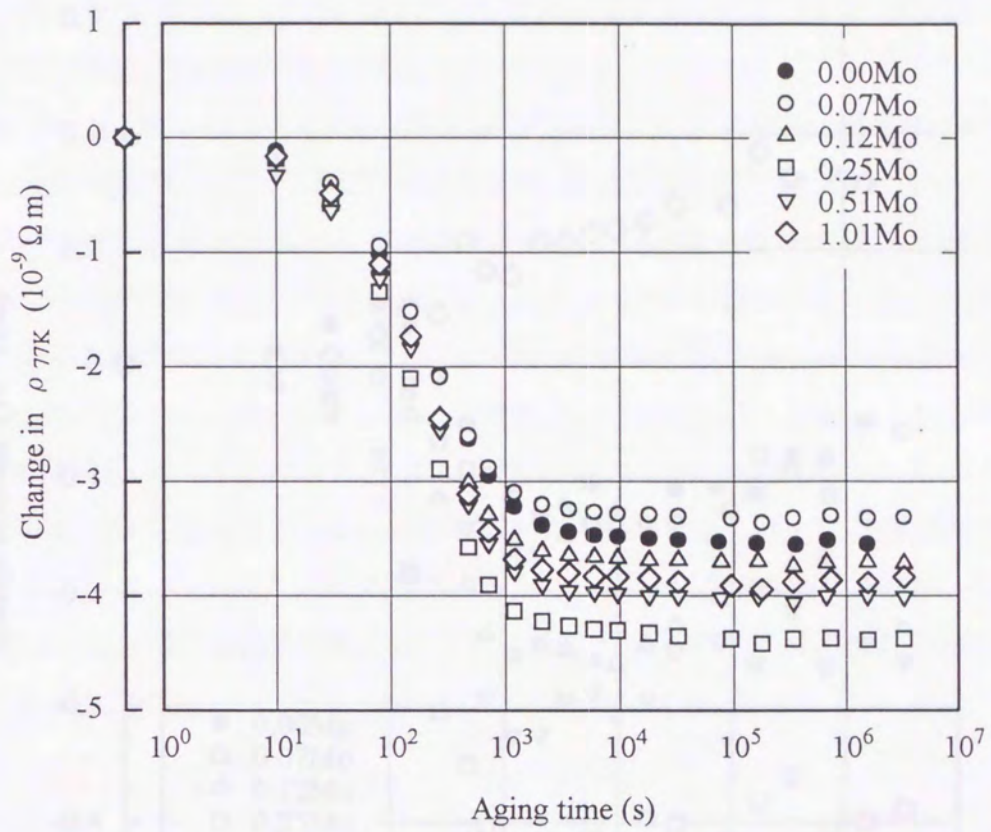


Fig. 2-1. Change in electrical resistivity at 77K ( $\rho_{77K}$ ) during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K.

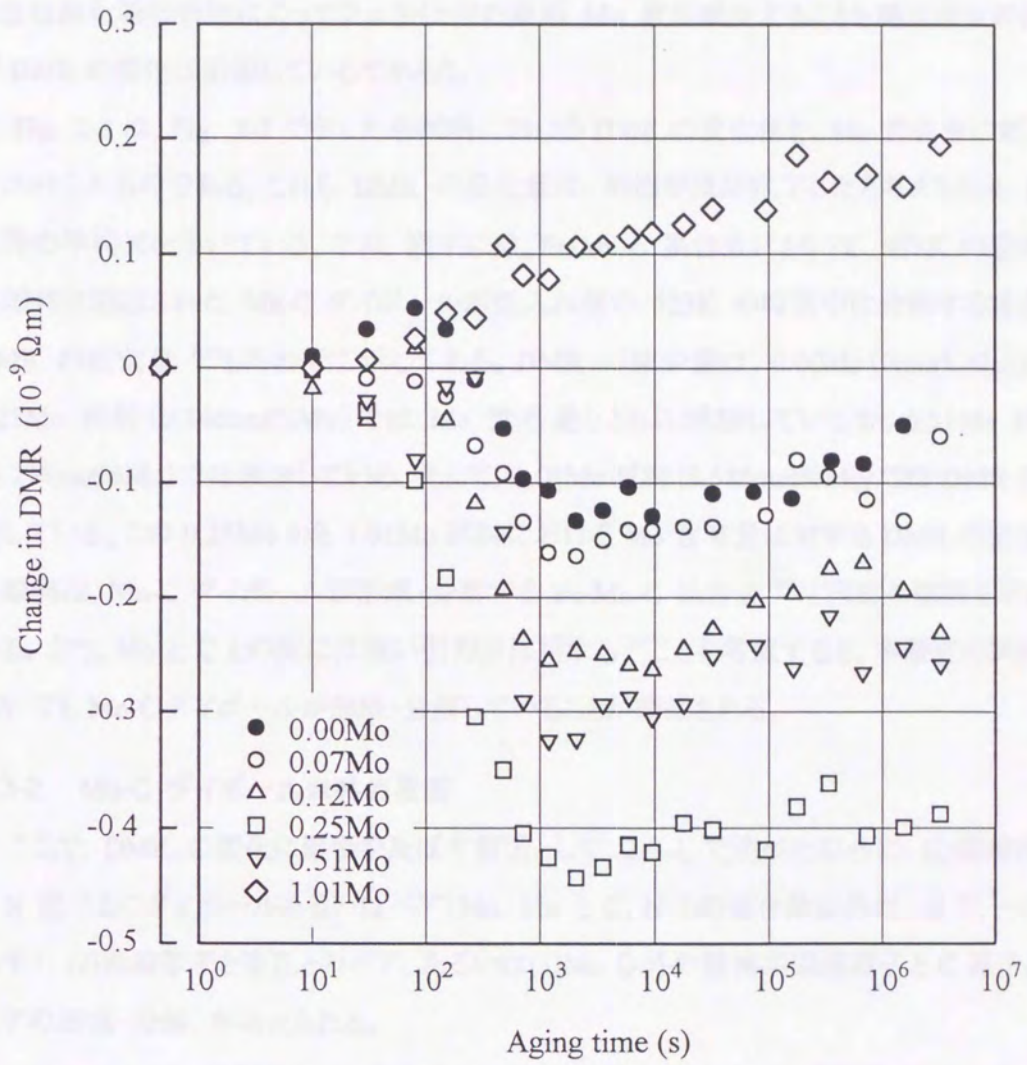


Fig. 2-2. Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K. The difference between the electrical resistivity measured at 273K and 77K is regarded as the value of the DMR ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ ).

0.07Moから1.01Mo試料では、2-3-3で述べるようにMo-Cダイポールの形成・分解や、Moを含む炭化物の析出によってフェライト中の固溶Mo量が減少することも電気抵抗率およびDMRの変化に影響しているであろう。

Fig. 2-3は、Fig. 2-2で示した各試料におけるDMRの変化量を、Mo含有量に対してプロットしたものである。これらDMRの変化量は、析出がほぼ完了したと考えられる $10^5$ s以降の平均値を用いている。なお、図中には、Fe-Mn-C系合金において、973Kの溶体化処理時に形成されたMn-Cダイポールが焼入れ後の523Kの時効中に分解する場合のDMRの変化量<sup>8,9)</sup>もあわせて示してある。DMRの減少量は、0.00Mo(0mol%Mo)から0.25Mo試料(0.146mol%Mo)ではMo含有量とともに増加しているが、0.51Mo試料(0.299mol%Mo)では減少している。そして、1.01Mo試料(0.588mol%Mo)ではDMRが増加している。この0.25Moから1.01Mo試料におけるMo含有量に対するDMRの変化量の傾向は、Mn-Cダイポールが形成・分解するFe-Mn-C系合金<sup>8,9)</sup>と同様の傾向を示している。また、MoとCとの間には強い引力が作用する<sup>17)</sup>ことを考慮すると、本研究の試料においてもMo-Cダイポールが形成・分解していることが類推される。

### 2-3-2. Mo-C ダイポール以外の要因

ここで、DMRの変化に影響を及ぼす要因として、2-3-1で述べた以外に、(1)固溶原子とN原子とのダイポールあるいはペア(Mo, MnとC, Nとの複合体以外は、以下、ペアと称す)、(2)固溶原子と空孔とのペア、あるいは(3)Mo以外の置換型固溶原子とC原子とのペアの形成・分解、が考えられる。

(1)については、各試料のN含有量 $2 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ molは、C含有量 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-3}$ molの2~4%程度である。しかも、各試料にはAlが $4 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$ mol含まれており、Nの大部分は窒化アルミニウムとして存在するであろう。従って、各試料におけるDMRの変化を固溶Nの影響として説明することは難しい。

(2)については、固溶原子としてC, AlおよびMoが挙げられる。これらのDMRへの寄与の値はそれぞれ $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}^{12)}$ 、 $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}^{18)}$ および2-3-3で述べるように $\beta_{Mo} = 1.8 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ であるが、DMRへの寄与の値が最も大きいMoについて考えてみる。一方、溶体化処理温度973Kで熱平衡状態にある空孔の濃度は、その形成エネルギーを $1.9 \times 10^{19} \text{ J}^{8)}$ と見積ると約 $6.2 \times 10^{-7}$ molである。ここで、溶体化処理時に全ての空孔がMo原子とペアを形成し、それが焼入れ後の時効中に分解したと仮定する。この場合、Mo-空孔ペアおよび空孔のDMRへの寄与の値を無視(=0 $\Omega \text{ m}$ )すると、DMRの変化量は、 $\beta_{Mo} \times (973\text{Kにおける空孔濃度}) = 1.1 \times 10^{-12} \Omega \text{ m}$ と極めて小さい。従って、

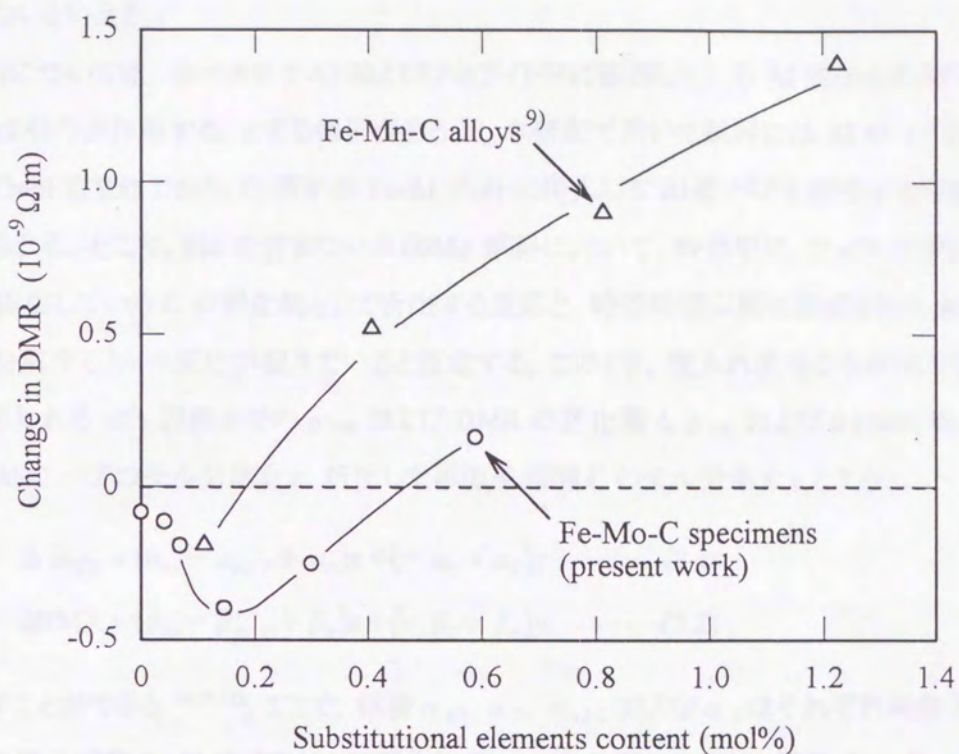


Fig. 2-3. Relationship between the content of substitutional elements and the value of change in DMR in Fe-Mo-C specimens which were quenched from 973K and then aged at 523K for more than  $10^5$ s.

固溶原子と空孔とのペアの形成・分解があったとしても、DMR の変化にはほとんど寄与していないといえる。

(3)については、オーステナイトおよびフェライト中に固溶している Al 原子と C 原子の間には引力が作用する、とする報告がある<sup>19)</sup>。本研究で用いた試料には Al が  $4 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$  mol 含まれており、C 原子が Fe-Al サイトに侵入して Al-C ペアを形成する可能性が考えられる。そこで、Mo を含まない 0.00Mo 試料において、時効中に、フェライト中に過飽和に固溶している C が炭化物として析出する反応と、時効処理以前に形成された Al-C ペアが分解するという反応が起きていると仮定する。このとき、焼入れ直後から析出が完了したと思われる  $10^5$  s 以降までの  $\rho_{77K}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta \text{DMR}$  は、分解した Al-C ペアのモル分率を  $x$ 、析出した単原子固溶 C のモル分率を  $y$  とすると、

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Al} - \alpha_{Al-C} + \alpha_{\theta})x + (-\alpha_C + \alpha_{\theta})y \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

$$\Delta \text{DMR} = (\beta_{Al} - \beta_{Al-C} + \beta_{\theta})x + (-\beta_C + \beta_{\theta})y \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

と表すことができる<sup>14,15,18)</sup>。ここで、係数  $\alpha_{Al}$ 、 $\alpha_C$ 、 $\alpha_{Al-C}$  および  $\alpha_{\theta}$  はそれぞれ単原子固溶 Al、単原子固溶 C、Al-C ペアおよび炭化物の  $\rho_{77K}$  への寄与の値で、係数  $\beta_{Al}$ 、 $\beta_C$ 、 $\beta_{Al-C}$ 、 $\beta_{\theta}$  は DMR への寄与の値である。Fe-C 系合金を 523K で等温時効した場合、析出がほぼ完了した時点で存在する炭化物は、主としてセメンタイトであることが知られている<sup>20)</sup>。この炭化物の電気抵抗率への寄与は、固溶原子のそれと比較して極めて小さいと考えられている<sup>8,9,12-15,18)</sup>。また、時効中に析出する炭化物の体積は、溶体化処理温度 973K における固溶 C 量 (0.0781 mol%)<sup>21)</sup> とセメンタイトの密度 (7.2 g/cm<sup>3</sup>)<sup>22)</sup> より推測すると単純計算で 0.28 vol% 程度であり、複合則の観点からは微量であると考えられる。そこで、本研究では、炭化物の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与を無視し、 $\alpha_{\theta} = 0$  および  $\beta_{\theta} = 0$  とした。また、 $\alpha_{Al} = 5.7 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\alpha_{Al-C} = 3.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_{Al-C} = 0.35 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  とした<sup>12,18)</sup>。

以上の数値を式(2.1)および(2.2)に代入して計算すると、0.00Mo 試料における Al-C ペアの分解量  $x$  は、約 -0.0062 mol% と負の値となる。これは、523K の時効中に形成された Al-C ペアが  $10^5$  s 以降においても存在することを意味するが、523K における固溶 C 量がほとんど無視できる値<sup>21)</sup> であることと矛盾する。この場合、Al-C ペアの形成・分解を仮定した式(2.1)および(2.2)の各係数の値が適切ではないことも考えられる。しかし、3.3 で述べる Mo-C ダイポールの形成・分解に基づいた式(2.7)および(2.8)で計算した場合、 $x$  はほぼ 0 となる。従って、Al-C ペアの寄与の値が Mo-C ダイポールのそれに近いとしても、その影

響は無視できると思われる。これらのことから、0.00Mo 試料において、Al-C ペアの存在そのものは否定できないが、電気抵抗率および DMR の変化を Al-C ペアの形成・分解で説明することは困難である。これは、0.00Mo 試料以外の Mo を含む試料においても同様のことがいえる。

以上のことから、焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化を Mo-C ダイポール以外の要因で説明することは困難である。

### 2-3-3. 時効中の Mo-C ダイポールの分解

2-3-1 および 2-3-2 の結論に基づき、Fig. 2-1 と Fig. 2-2 で示した時効中の  $\rho_{77K}$  と DMR の変化を、焼入時効過程における Mo-C ダイポールの形成と分解から考察する。

Mo を含む炭素鋼の析出物として、Mo が固溶した Fe 炭化物、Mo 炭化物あるいは Fe と Mo の複炭化物が知られている<sup>1,3-5)</sup>。従って、溶体化処理温度 973K において、各試料に含まれる Mo はフェライト中に固溶しているだけではなく、Fe 炭化物中に固溶しているか、Mo 炭化物あるいは Fe と Mo の複炭化物として存在しているであろう。このことに関して、佐藤らは、種々の Mo 添加鋼について 973K での等温変態を行い、鋼中の Mo/C 原子比と炭化物中のそれとの関係を調べている<sup>23)</sup>。この結果を基に、鋼中の Mo/C 原子比、 $[Mo/C]$ 、と炭化物中の Mo/C 原子比、 $[Mo/C]_{\theta}$ 、との関係を改めて整理したのが Fig. 2-4 である。 $[Mo/C]$  が約 1.730 未満では

$$[Mo/C]_{\theta} = 0.935 \times [Mo/C] \quad \dots\dots(2.3)$$

$[Mo/C]$  が約 1.730 以上では

$$[Mo/C]_{\theta} = 0.048 \times [Mo/C] + 1.533 \quad \dots\dots(2.4)$$

となっている。

本研究における 0.00Mo から 0.25Mo 試料には(2.3)式が、0.51Mo および 1.01Mo 試料には(2.4)式が適用される。また、Fe-Mo-C 系合金の 973K における固溶 C 量は、Lobo らは Mo 含有量の増加とともに減少するとしているが<sup>24)</sup>、西沢の集録によると変化しないとしている<sup>17)</sup>。本研究では、溶体化処理温度 973K において、C の固溶限は Mo 含有量によらず一定であり、それ以上の含有 C は炭化物として存在するものとして解析する。973K における C の固溶限の値としては、0.0781mol%<sup>21)</sup>を用いた。以上の仮定を各試料に適用して、溶体化処理温度 973K におけるフェライト中および炭化物中への Mo と C の配分量を計算した。計算に用いた鋼中の C および Mo 量、そして  $[Mo/C]$  および  $[Mo/C]_{\theta}$  の値を Table

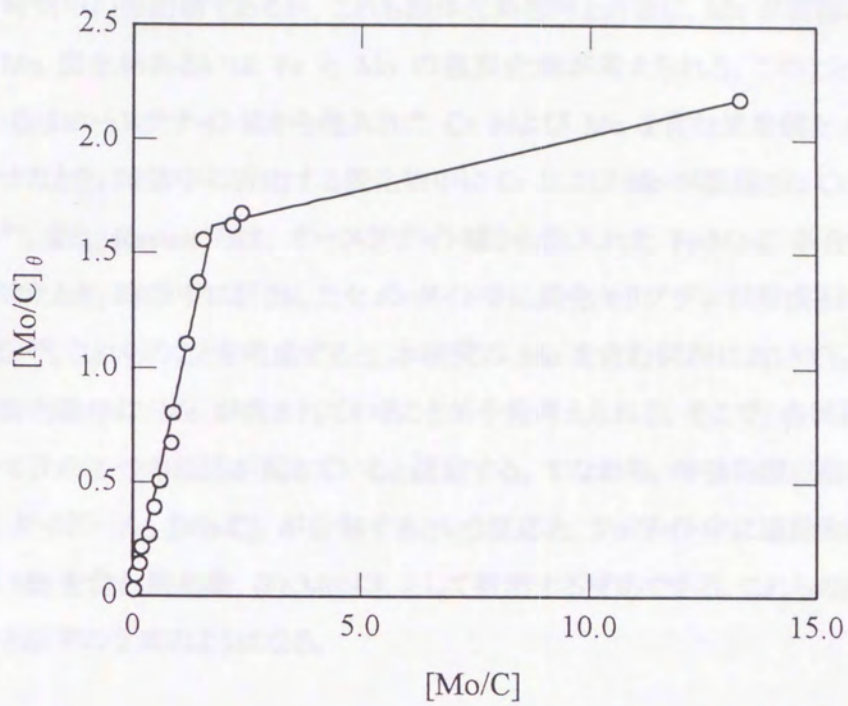


Fig. 2-4. Relationship between  $[Mo/C]$  and  $[Mo/C]_{\theta}$  in Mo added carbon steels from the data in Reference 23 (T. Satoh *et al.*).  $[Mo/C]$ : molar ratio of Mo to C in steel,  $[Mo/C]_{\theta}$ : molar ratio of Mo to C in carbide at 973K.

| [Mo/C] | [Mo/C] <sub>θ</sub> | [Mo/C] | [Mo/C] <sub>θ</sub> |
|--------|---------------------|--------|---------------------|
| 0.1    | 0.1                 | 0.1    | 0.1                 |
| 0.2    | 0.2                 | 0.2    | 0.2                 |
| 0.3    | 0.3                 | 0.3    | 0.3                 |
| 0.4    | 0.4                 | 0.4    | 0.4                 |
| 0.5    | 0.5                 | 0.5    | 0.5                 |
| 0.6    | 0.6                 | 0.6    | 0.6                 |
| 0.8    | 0.8                 | 0.8    | 0.8                 |
| 1.0    | 1.1                 | 1.0    | 1.1                 |
| 1.2    | 1.4                 | 1.2    | 1.4                 |
| 1.5    | 1.6                 | 1.5    | 1.6                 |
| 2.0    | 1.65                | 2.0    | 1.65                |
| 3.0    | 1.7                 | 3.0    | 1.7                 |
| 5.0    | 1.8                 | 5.0    | 1.8                 |
| 10.0   | 2.0                 | 10.0   | 2.0                 |
| 15.0   | 2.2                 | 15.0   | 2.2                 |

Table 2.2. Calculated partition of C, Mo between ferrite and austenite at 973K.  $f_{C, \theta}$ : molar ratio of C in ferrite,  $f_{C, \gamma}$ : molar ratio of C in austenite at 973K.  $f_{Mo, \theta}$ : molar ratio of Mo in ferrite,  $f_{Mo, \gamma}$ : molar ratio of Mo in austenite at 973K.  $f_{C, \theta}$ : molar ratio of C in ferrite,  $f_{C, \gamma}$ : molar ratio of C in austenite at 973K.

| System | C               |                 | Mo               |                  |
|--------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
|        | $f_{C, \theta}$ | $f_{C, \gamma}$ | $f_{Mo, \theta}$ | $f_{Mo, \gamma}$ |
| 0.1%   | 0.178           | 0.178           | -                | -                |
| 0.2%   | 0.178           | 0.178           | 0.125            | 0.125            |
| 0.3%   | 0.178           | 0.178           | 0.190            | 0.190            |
| 0.4%   | 0.178           | 0.178           | 0.278            | 0.278            |
| 0.5%   | 0.178           | 0.178           | 0.380            | 0.380            |
| 0.6%   | 0.178           | 0.178           | 0.495            | 0.495            |
| 0.8%   | 0.178           | 0.178           | 0.648            | 0.648            |

2-2 に、得られた結果を Table 2-3 に示す。

次に、時効中の析出物であるが、これも溶体化処理時と同様に、Mo が固溶している Fe 炭化物、Mo 炭化物あるいは Fe と Mo の複炭化物が考えられる。このことに関して、Thomson らはオーステナイト域から焼入れた Cr および Mo を含む炭素鋼を 623~723K で時効させたとき、時効中に析出する炭化物中に Cr および Mo が濃縮されていることを示している<sup>25)</sup>。また、Raynor らは、オーステナイト域から焼入れた Fe-Mo-C 系合金を 823K で時効させたとき、時効中に析出したセメント中炭化モリブデンが形成されることを見出している<sup>26)</sup>。これらのことを考慮すると、本研究の Mo を含む試料においても、時効中に析出する炭化物中に Mo が含まれていることが十分考えられる。そこで、各試料の時効過程において次の2つの反応が起きていると仮定する。すなわち、時効処理以前に形成された Mo-C ダイポール、 $[\text{Mo-C}]$ 、が分解するという反応と、フェライト中に過飽和に固溶している C が Mo を含む炭化物、 $[\text{Fe}_n\text{Mo}_m\text{C}]$ 、として析出する反応である。これらの反応を模式的に表すと以下の2式のようになる。

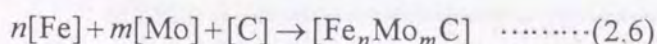
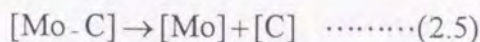
Table 2-2. Values of  $[\text{Mo/C}]_\theta$  in specimens, that were calculated on the basis of relations of Fig. 2-4.  $c_C$ : C content in specimen,  $c_{\text{Mo}}$ : Mo content in specimen.

| Specimen | $c_C$ | $c_{\text{Mo}}$ | $[\text{Mo/C}]$ | $[\text{Mo/C}]_\theta$ |
|----------|-------|-----------------|-----------------|------------------------|
| 0.00Mo   | 0.149 | —               | 0               | 0                      |
| 0.07Mo   | 0.130 | 0.041           | 0.315           | 0.295                  |
| 0.12Mo   | 0.125 | 0.069           | 0.552           | 0.516                  |
| 0.25Mo   | 0.153 | 0.146           | 0.954           | 0.892                  |
| 0.51Mo   | 0.163 | 0.299           | 1.834           | 1.621                  |
| 1.01Mo   | 0.154 | 0.588           | 3.818           | 1.717                  |

Table 2-3. Calculated partitions of C, Mo between ferrite and carbide at 973K (mol%).  $c_{C\alpha}$ : solubility of C at 973K<sup>21)</sup>,  $c_{C\theta}$ : C concentration in carbide ( $=c_C - c_{C\alpha}$ ),  $c_{\text{Mo}\theta}$ : Mo concentration in carbide ( $=c_{C\theta} \times [\text{Mo/C}]_\theta$ ),  $c_{\text{Mo}\alpha}$ : Mo concentration in ferrite ( $=c_{\text{Mo}} - c_{\text{Mo}\theta}$ ).

| Specimen | C                            |               | Mo                    |                       |
|----------|------------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
|          | $c_{C\alpha}$ <sup>21)</sup> | $c_{C\theta}$ | $c_{\text{Mo}\alpha}$ | $c_{\text{Mo}\theta}$ |
| 0.00Mo   | 0.078                        | 0.071         | —                     | —                     |
| 0.07Mo   | 0.078                        | 0.052         | 0.026                 | 0.015                 |
| 0.12Mo   | 0.078                        | 0.047         | 0.045                 | 0.024                 |
| 0.25Mo   | 0.078                        | 0.075         | 0.079                 | 0.067                 |
| 0.51Mo   | 0.078                        | 0.085         | 0.161                 | 0.138                 |
| 1.01Mo   | 0.078                        | 0.076         | 0.458                 | 0.130                 |





ここで、係数  $n$  および  $m$  は、炭化物中における Fe および Mo の量と C 量との比を表す。

Mo 原子と C 原子が隣接した Mo-C ダイポールによる伝導電子の散乱は、固溶 Mo と C 原子がそれぞれ単独で存在している場合の和より小さいことが期待できる。従って、Mo-C ダイポールの DMR への寄与は、Mo および C 原子それぞれの単独での寄与の和よりも小さくなると考えられる。このことは、Fe-Mn-C 系合金における宗らの研究<sup>12)</sup>からも支持される。Mo-C ダイポールが分解すると、ダイポールから離脱した C 原子は析出サイトへ拡散し、残された Mo 原子は単独で固溶している状態となる。この単原子固溶 Mo がそのままフェライト中に残留すると、伝導電子の散乱が大きくなるため、結果として DMR が増加する。しかし、時効中に、このダイポールの分解によって生成した単原子固溶 Mo、あるいは時効処理以前から単独で固溶していた Mo が析出する炭化物に取り込まれると、その分だけ DMR は減少する。

このとき、焼入れ直後から析出終了後までの  $\rho_{77\text{K}}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77\text{K}}$  および  $\Delta \text{DMR}$  は、Mo-C ダイポールから分解し炭化物として析出した C 量を  $x$ 、単独で固溶した状態から析出した C 量を  $y$  とすると、

$$\Delta \rho_{77\text{K}} = \{(1-m)\alpha_{\text{Mo}} - \alpha_{\text{Mo-C}} + \alpha_{\theta}\}x + \{-m\alpha_{\text{Mo}} - \alpha_{\text{C}} + \alpha_{\theta}\}y \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

$$\Delta \text{DMR} = \{(1-m)\beta_{\text{Mo}} - \beta_{\text{Mo-C}} + \beta_{\theta}\}x + \{-m\beta_{\text{Mo}} - \beta_{\text{C}} + \beta_{\theta}\}y \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

と表すことができる。ここで、係数  $\alpha_{\text{Mo}}$ 、 $\alpha_{\text{C}}$ 、 $\alpha_{\text{Mo-C}}$  および  $\alpha_{\theta}$  は単原子固溶 Mo、単原子固溶 C、Mo-C ダイポールおよび炭化物の  $\rho_{77\text{K}}$  への寄与の値で、係数  $\beta_{\text{Mo}}$ 、 $\beta_{\text{C}}$ 、 $\beta_{\text{Mo-C}}$  および  $\beta_{\theta}$  は DMR への寄与の値である。 $m$  は炭化物中の Mo 原子と C 原子との比である。以下では、 $x$  および  $y$  の値を求めるために、この連立方程式の各係数を決定する。

まず、炭化物中の Mo 原子と C 原子との比、 $m$ 、について考える。Fig. 2-5 は、Mo 含有量とフェライトの格子定数との関係を示している。973K から焼入れた Fe-Mo 系板試料におけるフェライトの格子定数は、Mo 含有量の増加とともに直線的に増加している。この関係より、フェライトの格子定数への固溶 Mo の寄与は  $0.059 \times 10^{-9} \text{m/mol}$  となる。一方、973K から焼入れた後、523K で  $10^5 \text{s}$  時効した Fe-Mo-C 系板試料におけるフェライトの格子定数も、Mo 含有量の増加とともに増加している。ただし、その勾配を Fe-Mo 系板試料と比較すると、0.00Mo から 0.25Mo 試料では  $0.016 \times 10^{-9} \text{m/mol}$  と小さく、0.51Mo から 1.01Mo 試料では

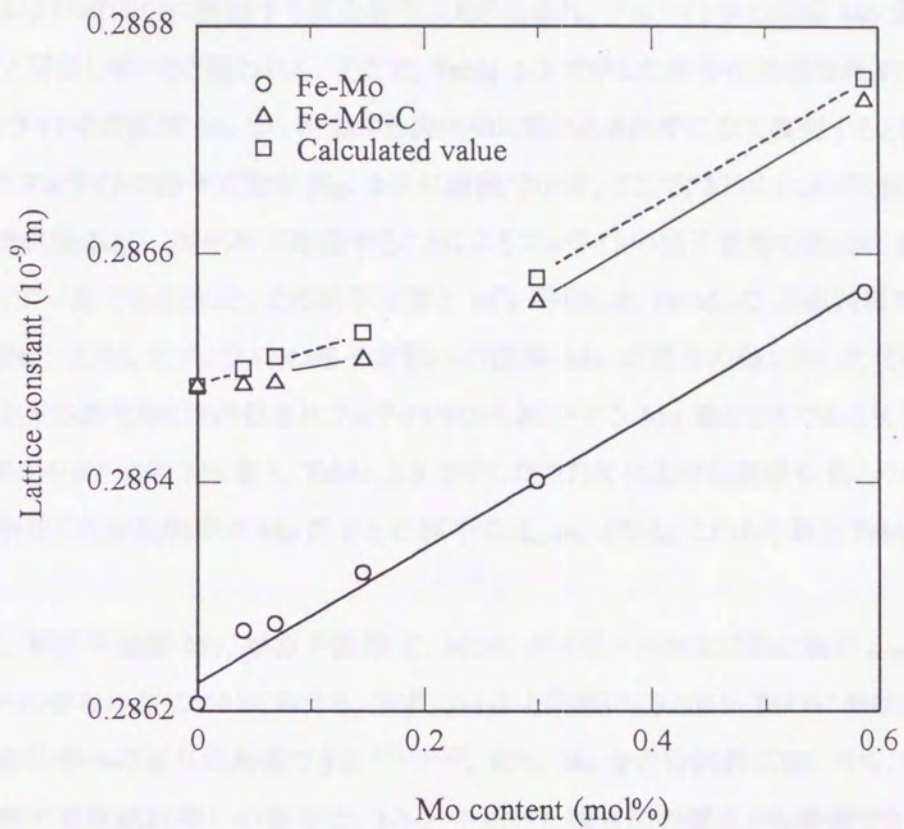


Fig. 2-5. Relationships between Mo content and lattice constant. Calculated lattice constants are on the basis of the assumption that solid solute Mo atoms in ferrite just after quenching are still retained during aging. Fe-Mo specimens: quenched from 973K, Fe-Mo-C specimens: quenched from 973K and then aged at 523K for 10<sup>5</sup>s.

0.061×10<sup>9</sup>m/mol とほぼ等しくなっている。これは、試料に含まれる Mo の一部が溶体化処理時および時効中に析出する炭化物中に取り込まれ、フェライト中の固溶 Mo 量が減少することと関係していると思われる。そこで、Table 2-3 で示した溶体化処理温度 973K におけるフェライト中の固溶 Mo が、時効中も炭化物に取り込まれずに全て残留すると仮定して計算したフェライトの格子定数を Fig. 2-5 に破線で示す。ここで、523K における固溶 C 量は 0mol% であるとし、炭化物が存在することによるフェライトの格子定数の変化は Mo 含有量によらず一定であるとした。この格子定数と 10<sup>5</sup>s 時効した Fe-Mo-C 系板試料の格子定数との差を、上述したフェライトの格子定数への固溶 Mo の寄与の値で除した値は、時効中に析出する炭化物に取り込まれフェライト中から減少する Mo 量となるであろう。従って、この計算から得られた Mo 量と、Table 2-3 で示した 973K における固溶 C 量との比が、時効中に析出した炭化物中の Mo 原子と C 原子の比、*m*、となる。これらの値を Table 2-4 に示す。

次に、単原子固溶 Mo、単原子固溶 C、Mo-C ダイポールおよび炭化物の ρ<sub>77K</sub> および DMR への寄与の値について考える。まず、2-3-2 と同様に、0.00Mo 試料における炭化物の電気抵抗率への寄与は無視できる<sup>8,9,12-15,18</sup>。また、Mo を含む試料においても、Mo を含む炭化物の電気抵抗率への寄与は、2-3-2 で述べた複合則の観点から無視できると思われる。従って、本研究では、炭化物の ρ<sub>77K</sub> および DMR への寄与を無視し、α<sub>θ</sub>=0 および β<sub>θ</sub>=0 とした。また、固溶 C の ρ<sub>77K</sub> および DMR への寄与の値は、2-3-2 と同様に、α<sub>C</sub>=4.9×10<sup>-6</sup>Ω m/mol および β<sub>C</sub>=0.1×10<sup>-6</sup>Ω m/mol とした<sup>12,18</sup>。

Table 2-4. Values of *m* in specimens. *m*: calculated molar ratio of Mo to C in carbide precipitated during aging at 523K after quenching from 973K.

| Specimen | <i>m</i> |
|----------|----------|
| 0.00Mo   | 0        |
| 0.07Mo   | 0.145    |
| 0.12Mo   | 0.243    |
| 0.25Mo   | 0.515    |
| 0.51Mo   | 0.515    |
| 1.01Mo   | 0.515    |

Fig. 2-6 は, Fe-Mo 系試料について, 973K から焼入れた直後の  $\rho_{77K}$  および DMR の値を Mo 含有量に対してプロットしたものである。 $\rho_{77K}$  と DMR は Mo 含有量に対して直線で近似でき, この直線の勾配から, 固溶 Mo の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値は, それぞれ  $\alpha_{Mo} = 4.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  および  $\beta_{Mo} = 1.8 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  となった。

Mo-C ダイポールの  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値  $\alpha_{Mo-C}$  および  $\beta_{Mo-C}$  は, 現段階で一切の仮定なしに値を求めることは不可能である。しかし, 前述したように, Mo-C ダイポールの形成によって伝導電子の散乱は小さくなると考えられるため<sup>12)</sup>,  $\alpha_{Mo-C} < \alpha_{Mo} + \alpha_C = 9.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  および  $\beta_{Mo-C} < \beta_{Mo} + \beta_C = 1.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  であると考えられる。また, ダイポールの DMR への寄与は無視できるか, あるいは固溶 C の寄与と同程度の小さな値だと考えられている<sup>8-10,12-15)</sup>。本研究では  $\beta_{Mo-C} = 0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol} (= \beta_C)$  とした。

次に, 炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる  $10^5 \text{ s}$  以降の  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta \text{DMR}$  の平均値と式(2.7)および(2.8)より,  $\alpha_{Mo-C}$  と析出に寄与した全ての C 量  $x+y$  との関係求めた。その結果を Fig. 2-7 に示す。 $x+y$  は, 0.00Mo 試料において  $\alpha_{Mo-C}$  の値にかかわらずほぼ一定, 0.07Mo から 1.01Mo 試料では  $\alpha_{Mo-C}$  を小さく見積もるほど大きくなる。しかし, 全ての試料で  $x+y$  が 973K における C の固溶限 0.078mol%<sup>21)</sup> を超えないためには,  $\alpha_{Mo-C}$  を  $6.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  以下として見積る必要がある。本研究では  $\alpha_{Mo-C} = 6.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  とした。

以上で決定した各係数を式(2.7)および(2.8)に代入し, 各試料について, 時効中に Mo-C ダイポールから分解し炭化物として析出した C 量  $x$  および単独で固溶した状態から析出した C 量  $y$  を計算した。Fig. 2-8 に, 時効時間とその時効時間における  $x$  との関係を示す。Mo を含まない 0.00Mo 試料では  $x$ , すなわち Mo-C ダイポールの形成・分解に起因する値, は変化しないはずである。しかし, 0.00Mo 試料では,  $x$  は  $10^3 \text{ s}$  までわずかに減少した後, 徐々に増加して 0 に近づいている。この要因としては, 電気抵抗率および DMR の解析において無視した空孔や固溶 Al 原子の影響が考えられるが, 詳細は不明である。他の Mo を含む試料では,  $x$  は時効とともに増加し  $10^5 \text{ s}$  以降でほぼ一定となる。 $10^5 \text{ s}$  以降における  $x$  の値は Mo 含有量が多いほど大きい。Fig. 2-9 に, 時効時間とその時効時間における  $y$  との関係を示す。すべての試料で,  $y$  は時効とともに増加し  $10^4 \text{ s}$  以降でほぼ一定となる。 $10^4 \text{ s}$  以降における  $y$  の値は Mo 含有量が多いほど小さい。

次に, Fig. 2-8 および Fig. 2-9 で示した  $x$  および  $y$  の変化と, それらの和  $x+y$  の変化を時間で微分した。ただし,  $x$  については, 0.00Mo 試料における  $x$  の変化が相殺されるように補正した後に微分した。具体的な方法としては, 各試料の  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の変化を全

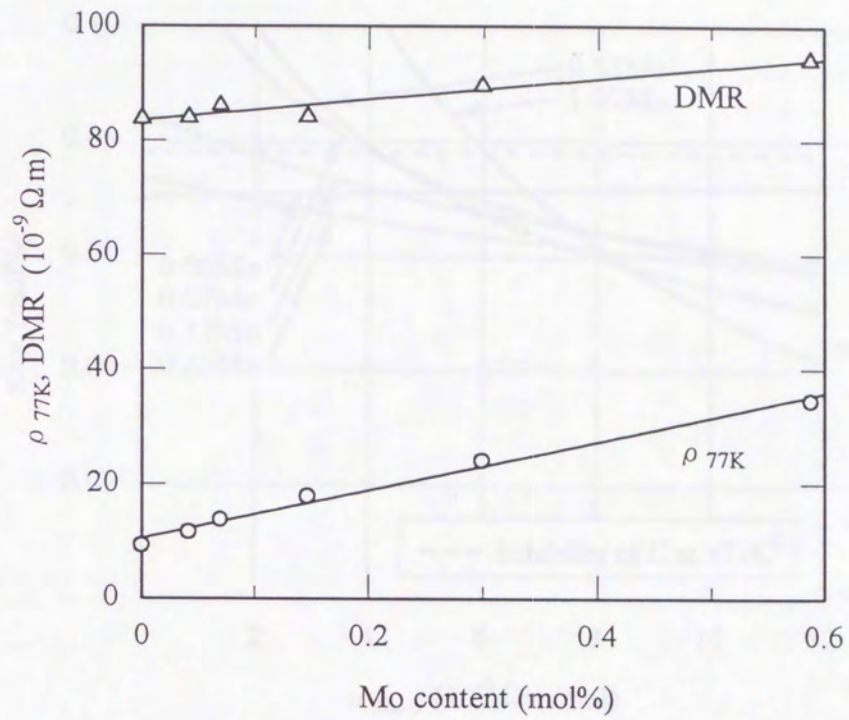


Fig. 2-6. Relationship between Mo content and  $\rho_{77K}$ , DMR in Fe-Mo specimens quenched from 973K.

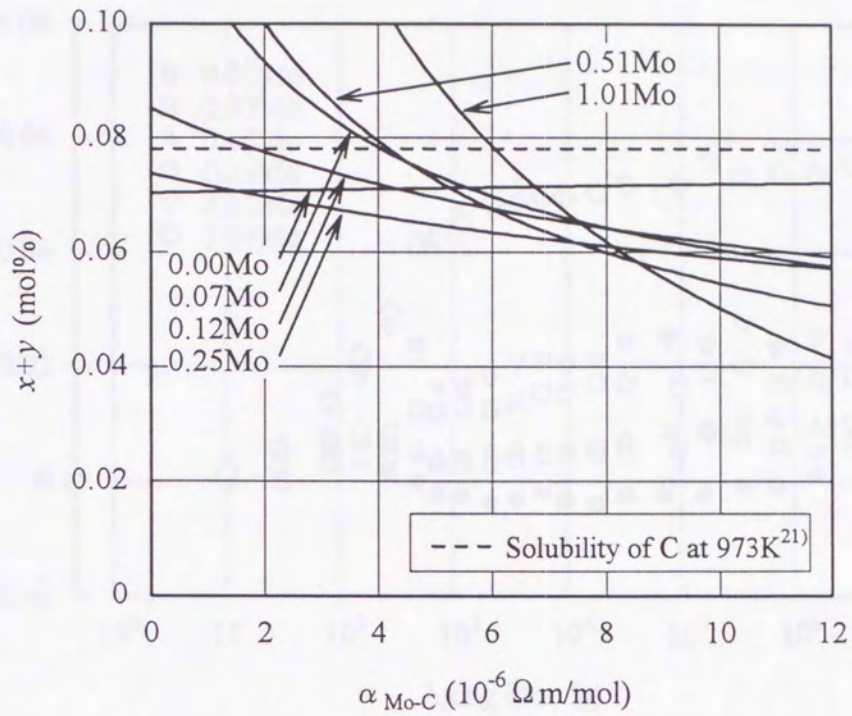


Fig. 2-7. The variation in the calculated C concentration contributing to the precipitation of carbide,  $x+y$ , for  $\alpha_{\text{Mo-C}}$ .  $x$ : the amount of decomposed Mo-C dipoles,  $y$ : the amount of precipitated single solute C atoms,  $\alpha_{\text{Mo-C}}$ : the value of the contribution of Mo-C dipoles to  $\rho_{\text{TK}}$ .

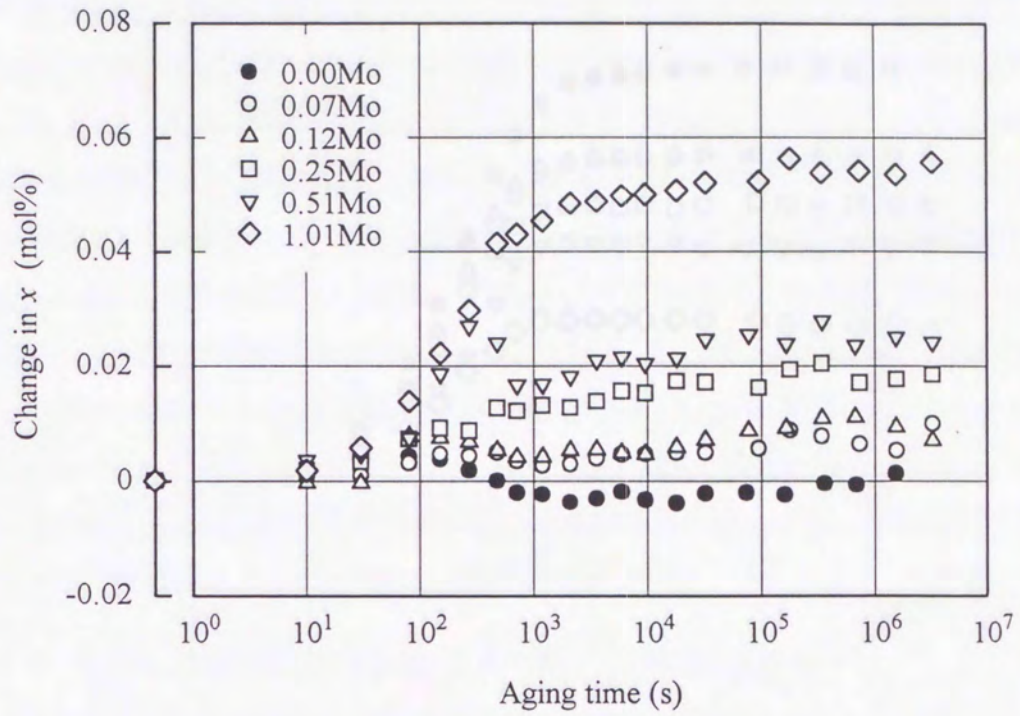


Fig. 2-8. Change in  $x$  during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K.

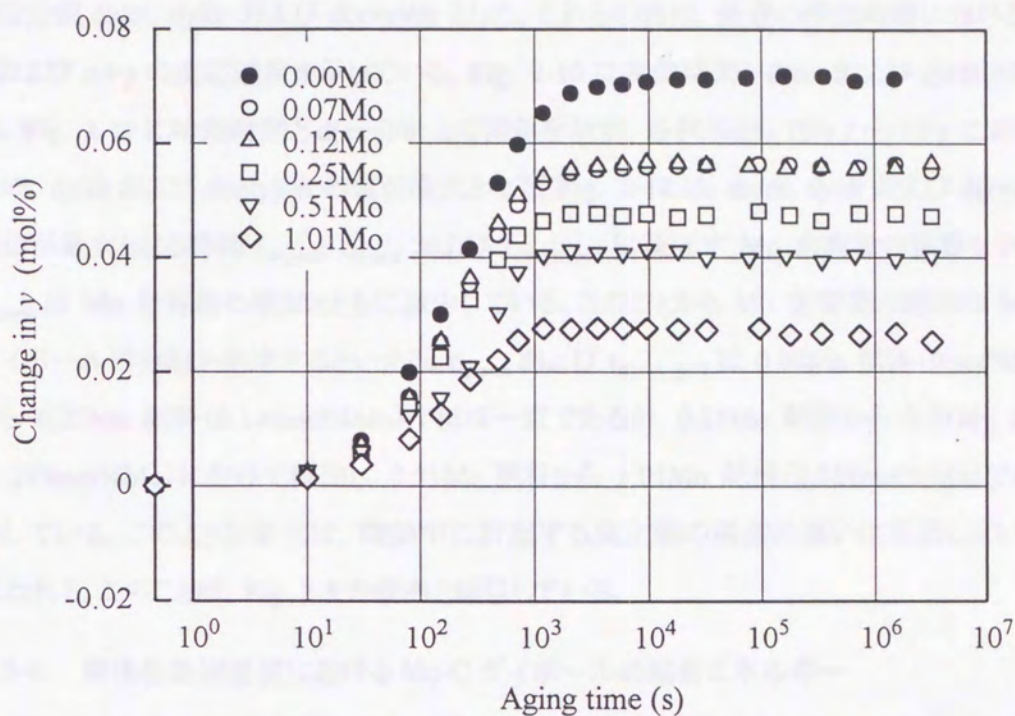


Fig. 2-9. Change in  $y$  during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K.



時効時間に関して 200 区間に分割し、各区間における平均変化量をその時効時間における微分値  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  とした。これらの値は、任意の時効時間における  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の反応速度を示している。Fig. 2-10 に時効時間と  $dx/dt$  および  $dy/dt$  との関係、Fig. 2-11 に時効時間と  $d(x+y)/dt$  との関係を示す。各試料とも  $10^2$ s から  $10^3$ s において  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる。Fig. 2-12 に、 $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる時間  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  に及ぼす Mo 含有量の影響を示す。 $t_{dx\text{-peak}}$  は Mo 含有量の増加とともに減少している。このことから Mo 含有量の増加は Mo-C ダイポールの分解を促進するといえる。 $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  は 0.00Mo 試料 (0mol%Mo) から 0.25Mo 試料 (0.146mol%Mo) ではほぼ一定であるが、0.25Mo 試料から 0.51Mo 試料 (0.299mol%Mo) にかけて増加し、0.51Mo 試料から 1.01Mo 試料 (0.588mol%Mo) では減少している。このような変化は、時効中に析出する炭化物の構造の違いに起因していると思われる。このことは、Fig. 2-5 の傾向と類似している。

#### 2-3-4. 溶体化処理温度における Mo-C ダイポールの結合エネルギー

Fig. 2-13 に、Mo 含有量と  $10^5$ s 以降においてほぼ一定値となった  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  との関係を示す。 $x$  は Mo 含有量の増加とともに増加するが、逆に、 $y$  は減少している。このことは、焼入れ直後のフェライト中において、Mo 含有量が多いほど Mo-C ダイポールとして固溶している C 量が多く、逆に、単原子で固溶している C 量が少ないことを示唆している。溶体化処理温度 973K における組織がそのまま焼入れによって凍結されているならば、算出された  $x$  および  $y$  は、973K におけるフェライト中の Mo-C ダイポール量および単原子固溶 C 量を表している。また、 $x+y$  は溶体化処理温度 973K における固溶 C 量を示しているといえる。Fig. 2-13 で、 $x+y$  は Mo 含有量によらずほぼ一定となっている。

上述の  $x$  および  $y$  の値を式(1.29)に適用して、973K のフェライト中における Mo-C ダイポールの結合エネルギーを求めてみる。Mo-C ダイポールの結合エネルギーは、Fe-Mo サイトに 1 個の C 原子を侵入させるのに要するエネルギー  $\varepsilon_1$  と Fe-Fe サイトのそれ  $\varepsilon_0$  との差  $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$  で与えられ、

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = -kT \cdot \ln \left( \frac{1 - \theta_{\text{Mo}}}{6\theta_{\text{Mo}}} \cdot \frac{x}{y} \right) \dots\dots\dots(2.9)$$

となる<sup>8,9)</sup>。ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\theta_{\text{Mo}}$  は、Table 2-2 に示した溶体化処理温度 973K におけるフェライト中の固溶 Mo 量である。Fig. 2-14 に Mo 含有量と Mo-C ダイポールの結合エネルギーとの関係を示す。Mo-C ダイポールの結合エネルギーは、

Mo 含有量によらず約  $-5.7 \times 10^{-20} \text{J}$  ( $-0.35 \text{eV}$ ) とほぼ一定の負の値である。これは、Fe-Mo サイトに C 原子が侵入するのに必要なエネルギーが、Fe-Fe サイトのそれよりも小さいことを示している。すなわち、フェライト中に固溶している Mo と C 原子の間には引力が作用するといえる。また、この Mo-C ダイポールの結合エネルギーの値は、Mn-C ダイポールの結合エネルギー  $-4.3 \times 10^{-20} \text{J}$  ( $-0.27 \text{eV}$ )<sup>9)</sup> よりも大きい。このことは、Mo のほうが Mn よりも高温における鋼の機械的性質の向上に対する寄与が大きい<sup>4)</sup> ことと一致する。



Fig. 4-19 Change in formation energy of Mo-C and Mn-C dipoles with aging time. The energy values are calculated under the assumption that the energy of the dipole is constant with aging time. The energy values are calculated by differentiating the energy of the dipole with aging time.

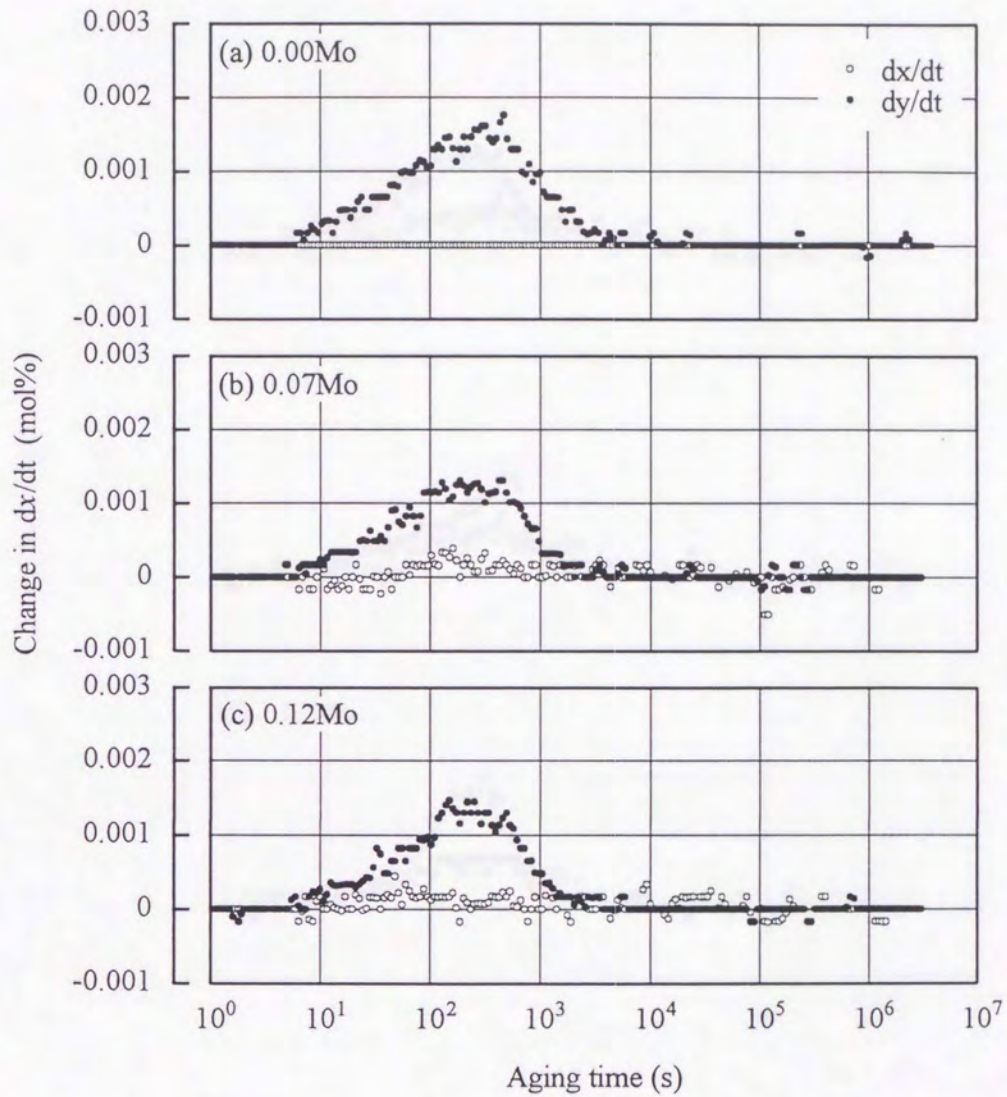


Fig. 2-10(a). Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 2-8 and Fig. 2-9.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

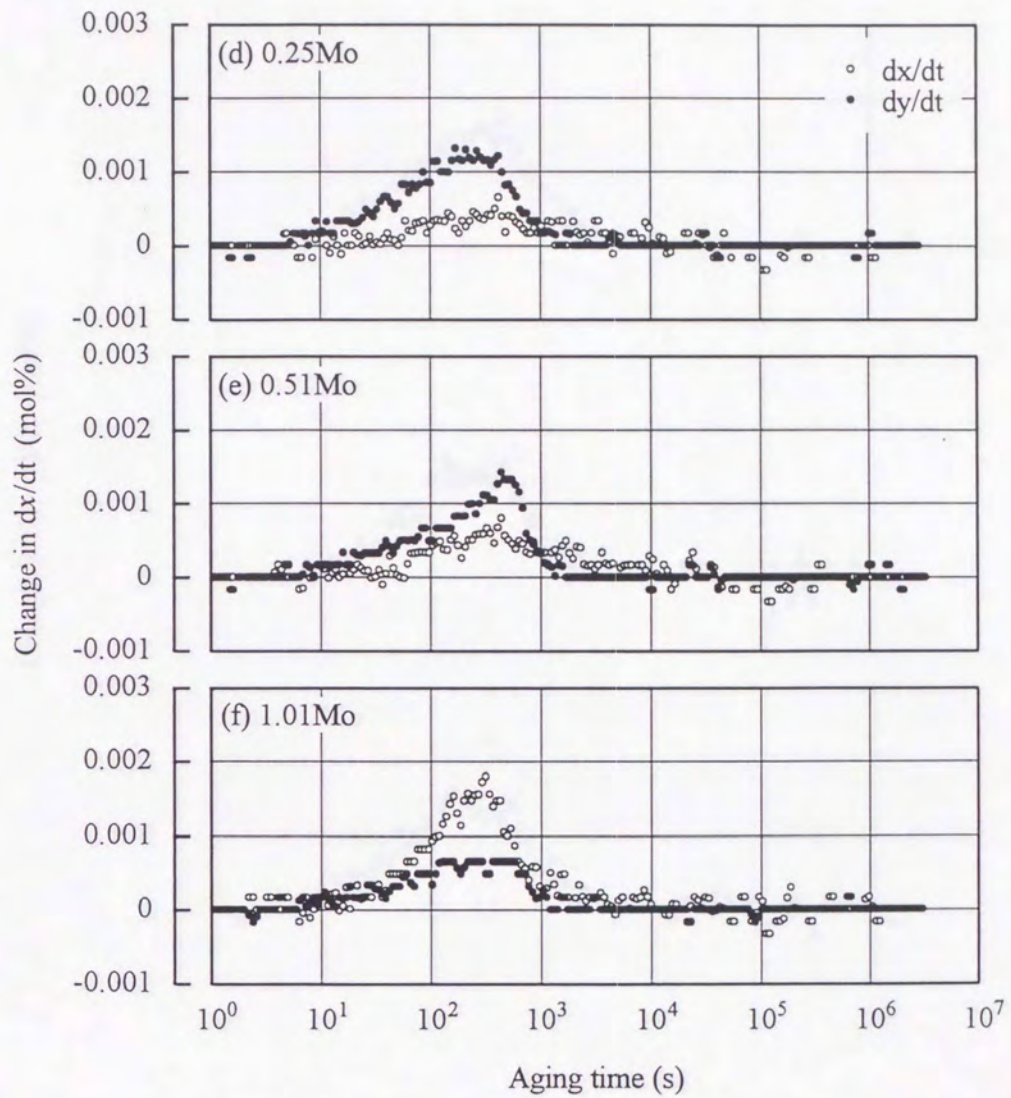


Fig. 2-10(b). Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 2-8 and Fig. 2-9.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

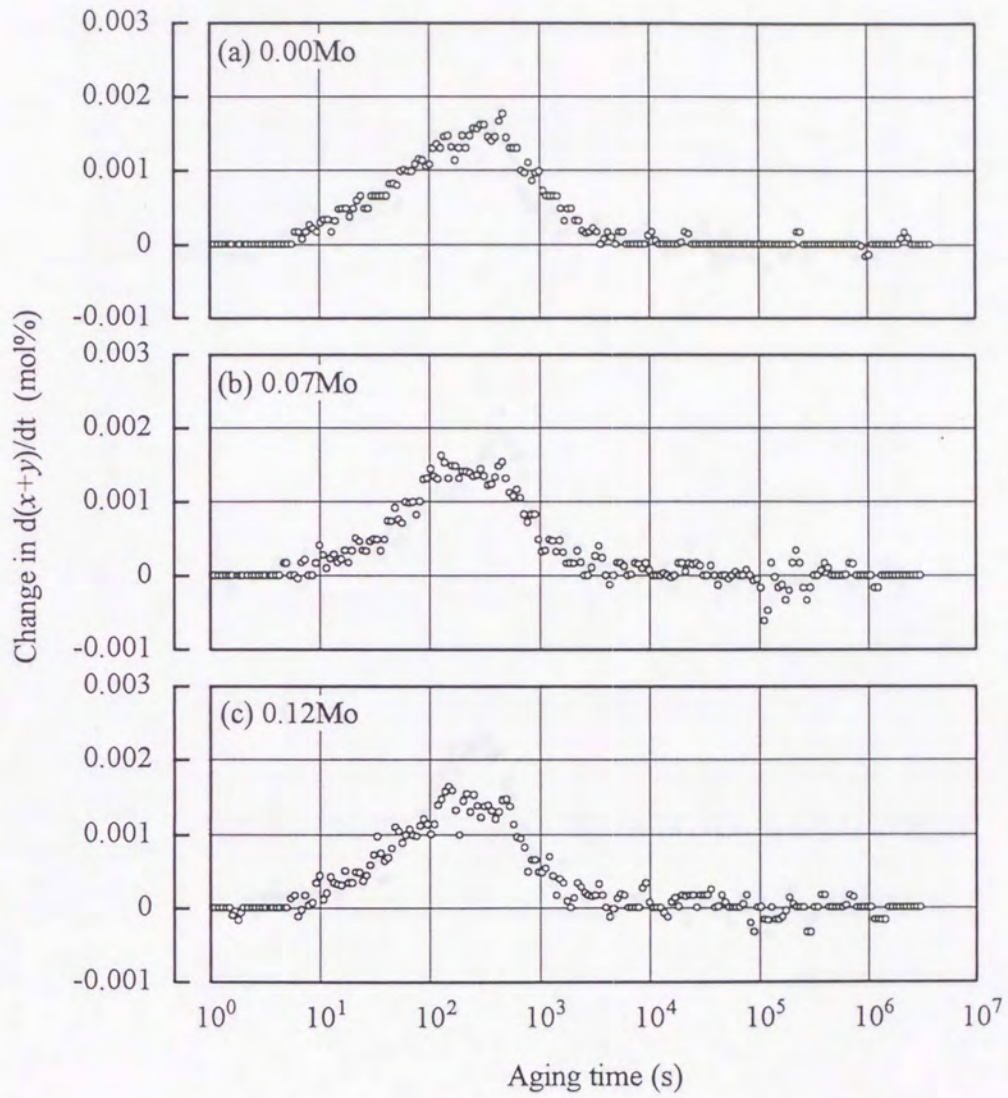


Fig. 2-11(a). Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 2-8 and Fig. 2-9.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x+y$  with respect to aging time.

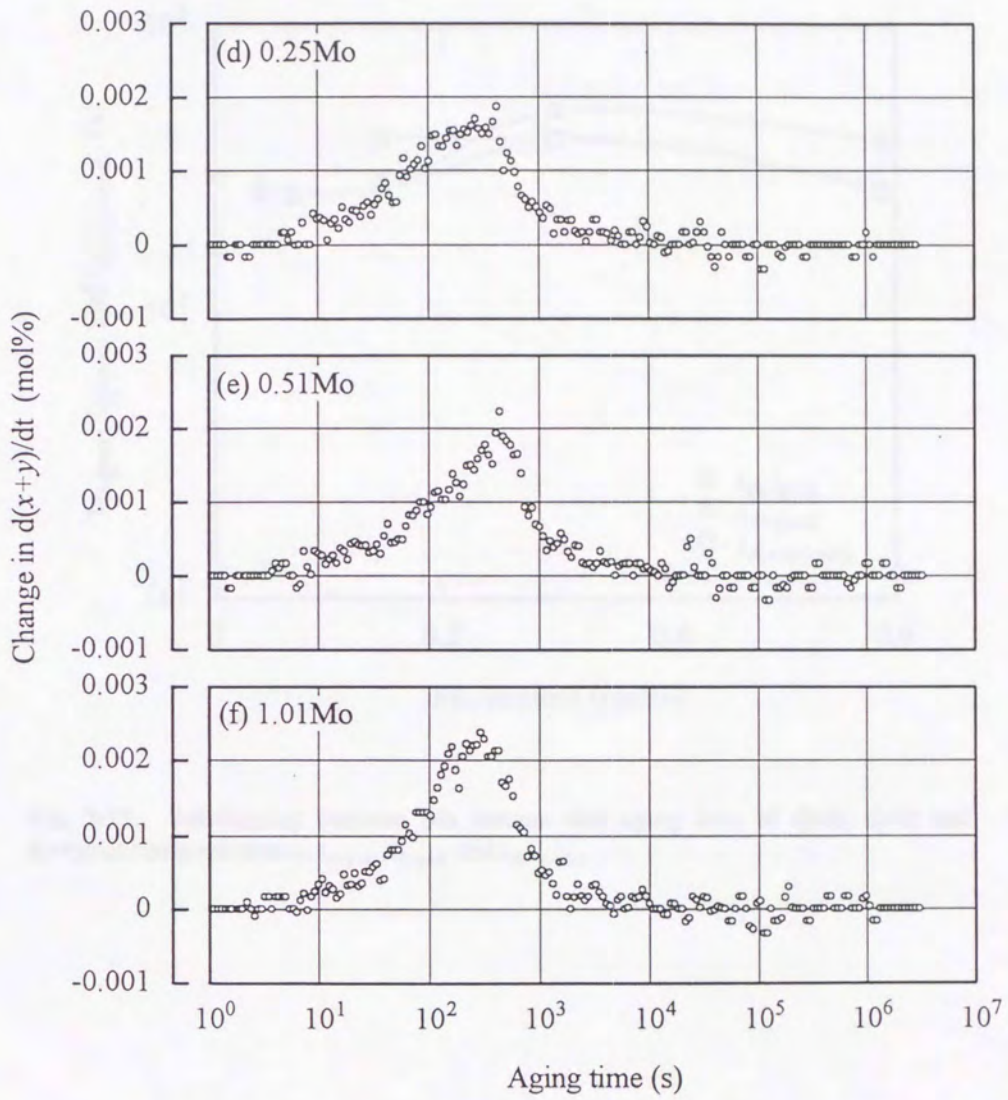


Fig. 2-11(b). Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Mo-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 2-8 and Fig. 2-9.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x+y$  with respect to aging time.

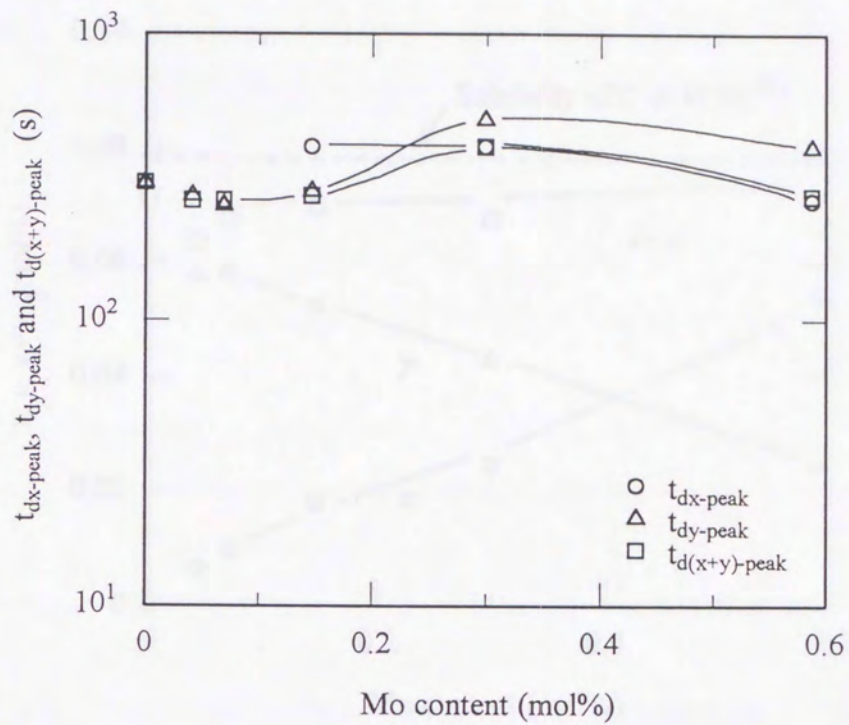


Fig. 2-12. Relationship between Mo content and aging time of  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  and  $d(x+y)/dt$  being maximum,  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  and  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$ .

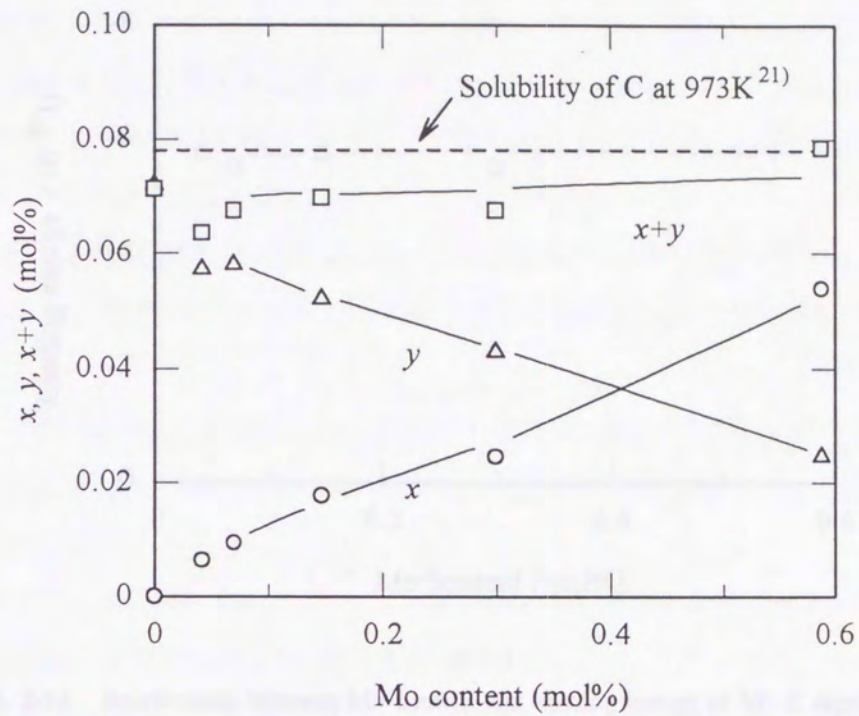


Fig. 2-13. Relationship between Mo content and change in  $x$ ,  $y$ ,  $x+y$  for Fe-Mo-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 523K for  $10^5$ s or more.



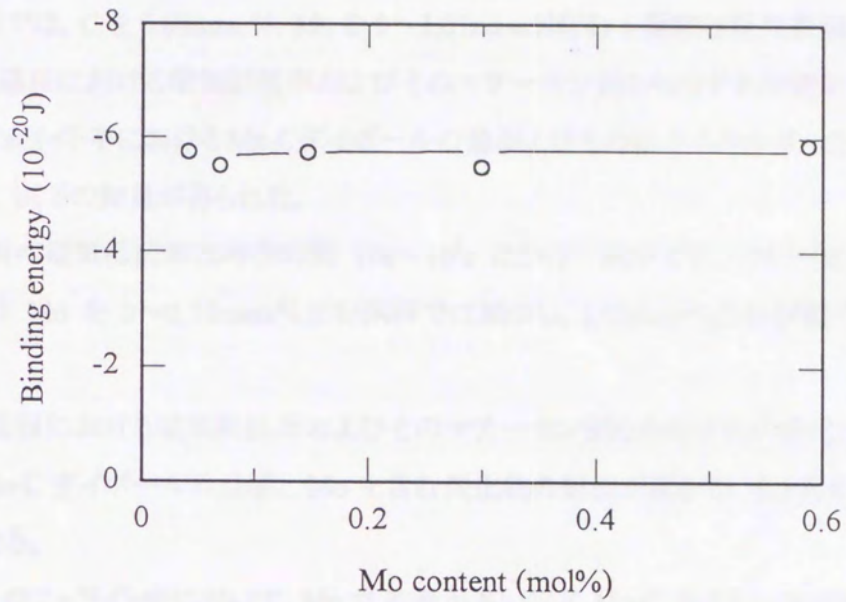


Fig. 2-14. Relationship between Mo content and binding energy of Mo-C dipole in ferrite at 973K.

2-5. 参考文献

- 1) K. J. Fisher and J. E. Pridmore, *J. Iron and Steel Inst.*, 194(1966), 207
- 2) 野村正一, 渡辺一, 森田武雄, 坂本正, 日本冶金学会誌, 28(1964), 294
- 3) J. H. Westbrook and A. G. Chermak, *J. Iron and Steel Inst.*, 210(1962), 461
- 4) J. D. Baker and A. Johnson, *J. Iron and Steel Inst.*, 210(1962), 471 and 494
- 5) K. Tazuke, H. H. Harshman and J. L. DeLooney, *Trans. ASM*, 20(1957), 77
- 6) W. B. Hutchinson and H. Edwards, *Proc. ICI*, 1967, 11(1967), 408
- 7) 野村正一, 渡辺一, 森田武雄, 坂本正, 日本冶金学会誌, 28(1964), 294
- 8) K. J. Fisher, *J. Iron and Steel Inst.*, 204(1964), 213
- 9) H. Abe, *J. Iron and Steel Inst.*, 204(1964), 411
- 10) K. Tazuke, H. Harshman and M. Chandra, *Metall. Trans.*, 20A, 12(1967), 267
- 11) 野村正一, 渡辺一, 森田武雄, 坂本正, 日本冶金学会誌, 28(1964), 294
- 12) 野村正一, 渡辺一, 森田武雄, 坂本正, 日本冶金学会誌, 28(1964), 294
- 13) K. Tazuke, H. Harshman and H. Harshman, *Metall. Trans.*, 20A, 12(1967), 267
- 14) 野村正一, 渡辺一, 森田武雄, 坂本正, 日本冶金学会誌, 28(1964), 294
- 15) K. Tazuke and K. Johnson, *Metall. Trans.*, 20(1967), 473
- 16) R. D. Calvert, *Essays in X-ray Diffraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963

## 2-4. 結言

第2章では、Cを0.03mass%、Moを0~1.01mass%含む6種類の低炭素鋼について、焼入時効過程における電気抵抗率およびそのマシーセン則からのずれの変化を測定し、973Kのフェライト中におけるMo-Cダイポールの量およびその結合エネルギーを推定した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 各試料の電気抵抗率は時効時間  $10\text{s} \sim 10^3\text{s}$  にかけて減少する。マシーセン則からのずれは Mo を 0~0.51mass%含む試料では減少し、1.01mass%含む試料では増加する。
- (2) 時効過程における電気抵抗率およびそのマシーセン則からのずれの変化は、時効中に、Mo-C ダイポールの分解と Mo を含む炭化物の析出が起きていると考えることで説明できる。
- (3) 973K のフェライト中において、Mo 含有量が多いほど Mo-C ダイポールを形成する C 量は増加し、単独で固溶している C 量は減少する。
- (4) 973K のフェライト中における Mo-C ダイポールの結合エネルギーは  $-5.7 \times 10^{-20}\text{J}$  で Mn-C ダイポールの結合エネルギーより大きい。

## 2-5. 引用文献

- 1) K. J. Irvine and F. B. Pickering: J. Iron and Steel Inst. 194(1960), 137.
- 2) 門間改三, 須藤一, 早乙女和巳, 根本正: 日本金属学会誌, 29(1965), 191.
- 3) J. H. Woodhead and A. G. Quarrell: J. Iron and Steel Inst. 203(1965), 605.
- 4) J. D. Baird and A. Jamieson: J. Iron and Steel Inst. 210(1972), 841 and 847.
- 5) K. Tagashira, W. B. Hutchinson and I. L. Dillamore: Trans. JIM, 26(1985), 79.
- 6) W. B. Hutchinson and K. Ushioda: Proc. ICOTOM7, (1984), 409.
- 7) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋: 鉄と鋼, 81(1995), 821.
- 8) H. Abe, T. Suzuki and S. Okada: Trans. JIM, 25(1984), 215.
- 9) H. Abe: J. Korean Institute of Metals, 24(1986), 612.
- 10) K. Tagashira, H. Hayakawa and M. Ohnishi: Mater. Trans. JIM, 33(1992), 454.
- 11) 斎藤 肇, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2045.
- 12) 宗亦王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2051.
- 13) K. Tagashira, N. Sumita and H. Hayakawa: Mater. Trans. JIM, 30(1989), 10.
- 14) 高澤幸治, 野戸 滋, 田頭孝介: 鉄と鋼, 83(1997), 760.
- 15) K. Tagashira and K. Takazawa: ISIJ Int. 38(1998), 875.
- 16) B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Reading.

- Massachusetts, (1978), 359.
- 17) 西澤泰二: 日本金属学会報, 12(1973), 401.
  - 18) 田頭孝介: 極低炭素鋼板の金属学, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1993), 77.
  - 19) 小田克郎, 藤村浩志, 井野博満: 日本金属学会誌, 57(1993), 7.
  - 20) W. C. Leslie: Acta Metall., 9(1961), 1004.
  - 21) W. C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Pub. Corp., New York, (1981), 74.
  - 22) (社)日本化学会編: 化学便覧基礎編改訂3版, 丸善, 東京, (1984), II-493.
  - 23) 佐藤知雄, 西沢泰二, 玉置維昭: 日本金属学会誌, 24(1960), 395.
  - 24) J. A. Lobo and G. H. Geiger: Met. Trans. 7A(1976), 1347.
  - 25) R. C. Thomson and M. K. Miller: Acta mater. 46(1998), 2203.
  - 26) D. Raynor, J. A. Whiteman and R. W. K. Honeycombe: J. Iron and Steel Inst. 204(1966), 1114.

## 第3章

# 低炭素鋼の焼入時効過程における Si-C ペアの形成と分解

### 3-1. 緒言

鋼中に固溶 Mn と C, N 原子とが共存すると, 冷延鋼板の(111)再結晶集合組織の形成が抑制され, 鋼板の深絞り性が低下することが知られている<sup>1,2)</sup>。この Mn と C, N との複合効果に関して, Abe らは, 低炭素鋼の焼入時効過程で電気抵抗率のマチーセン則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下, DMR)が増加することから, フェライト鋼中の Mn-C ダイポールの存在を推定している<sup>3,4)</sup>。この Mn-C ダイポールは, Mn 原子と C 原子の固溶状態での複合体であり, 鋼板の連続焼鈍過程における再結晶集合組織の形成に大きな要因の一つとなると指摘している。田頭らも, N を含む極低炭素鋼中で Mn-C ダイポールと類似の Mn-N ダイポールが形成・分解することを報告している<sup>5)</sup>。このような鋼中のダイポールの存在は, 斎藤ら<sup>6)</sup>による内部摩擦測定, 宋ら<sup>7)</sup>による電気抵抗率および内部摩擦測定からも支持されている。また, Shohoji<sup>8,9)</sup>も, オーステナイト鋼中のダイポールについて検討している。これらのダイポールは, 以前から内部摩擦等で議論されている置換型固溶原子と侵入型固溶原子との複合体と本質的に異なるものではない。しかし, その形成に起因する力は, 単なる弾性的な相互作用によるものではなく, 高温領域における化学的なものであると考えられている<sup>3-10)</sup>。

一方, Tagashira らは, 高温領域で C と斥力が作用するとされている Si を含む Fe-Mn-Si-C 系低炭素鋼の焼入時効過程で DMR が増加することを見出している<sup>11)</sup>。その要因として, 溶体化処理時における固溶 Si と C 原子との斥力が Mn-C ダイポールの形成を促進することを指摘している<sup>11)</sup>。しかし, Mn を含まない Fe-Si-C 系低炭素鋼の焼入時効過程では, DMR がどのように変化するかは不明である。

そこで本章では, Si を 0.01~0.56mass%含む低 C・低 Mn 鋼について, 焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化を測定し, フェライト中における Si と C の相互作用について検討した。

## 3-2. 実験方法

### 3-2-1. 供試材料

第3章で用いた供試材料は、電解鉄を基に真空溶解と真空鑄造で作製した Si 含有量の異なる3種類の低炭素鋼である。この鋼塊を 1173K で熱間圧延し板厚 2.9mm とした。次に 1203K で 600s 加熱後空冷し、さらに 623K の Ar 雰囲気中に 3.6ks 保持した後炉冷した。その後冷間圧延により板厚 1.0mm とした。この時点における3種類の鋼の化学組成を、Table 3-1(a)および(b)に質量百分率およびモル百分率でそれぞれ示す。以後、試料については表中の試料記号を用いる。

### 3-2-2. 電気抵抗率の測定

3-2-1 で述べた冷間圧延板を直径 0.65mm まで線引き加工し、4 端子法による電気抵抗率測定用の試料とした。試料には、1003K の湿水素中で 100h 脱炭・脱窒した直径 0.50mm の純鉄線を電流及び電圧端子としてスポット溶接した。これらの試料を、真空中 ( $10^{-3}$ Pa 以下)で 973K に 840s 保持した後、氷水中(273K)に焼入れた。また、溶体化温度を変えた試料として、973K に 840s 保持後、923, 873 および 823K の3種類の温度まで炉冷し、それぞれ 1500, 2820 および 5760s 保持した後、氷水中に焼入れたものも作製した。これらの溶体化時間は、それぞれの溶体化温度における固溶 C 原子の拡散距離が試料の半径と等しくなる時間とした。焼入れた試料は、523K(塩浴:56%KNO<sub>3</sub>+44%NaNO<sub>2</sub>)で等温時効を行った。

Table 3-1(a). Chemical compositions of Fe-Si-C specimens (mass%).

| Specimen | C     | Si   | Mn    | P     | S      | Al    | N      |
|----------|-------|------|-------|-------|--------|-------|--------|
| 0.01Si   | 0.038 | 0.01 | 0.002 | 0.003 | 0.0009 | 0.017 | 0.0019 |
| 0.28Si   | 0.037 | 0.28 | 0.002 | 0.003 | 0.0007 | 0.022 | 0.0018 |
| 0.56Si   | 0.038 | 0.56 | 0.002 | 0.002 | 0.0008 | 0.033 | 0.0023 |

Table 3-1(b). Chemical compositions of Fe-Si-C specimens (mol%).

| Specimen | C     | Si   | Mn    | P     | S      | Al    | N      |
|----------|-------|------|-------|-------|--------|-------|--------|
| 0.01Si   | 0.176 | 0.02 | 0.002 | 0.005 | 0.0016 | 0.035 | 0.0076 |
| 0.28Si   | 0.171 | 0.55 | 0.002 | 0.005 | 0.0012 | 0.045 | 0.0071 |
| 0.56Si   | 0.175 | 1.11 | 0.002 | 0.004 | 0.0014 | 0.068 | 0.0091 |

時効中任意の時間で試料を塩浴槽から取り出し、液体窒素中(77K)および氷水中(273K)における電気抵抗率,  $\rho_{77K}$  および  $\rho_{273K}$  を4端子法(DC:0.5000A)で測定した。測定時の熱起電力の影響を極力少なくするために、電流端子および電圧端子の極性を逆転させて同様な測定を行い、その平均値を用いた。DMR は、値として 77K と 273K の電気抵抗率の差( $= \rho_{273K} - \rho_{77K}$ )を採用した<sup>3-5,7,11,12</sup>。また、固溶 Si の電気抵抗率および DMR への寄与を求めるために、上記試料を湿水素中で十分脱炭脱窒して C 含有量を 0.003mass%以下とした試料について、同様の手順で焼入時効過程における電気抵抗率を測定した。

### 3-3. 実験結果および考察

#### 3-3-1. 時効中の電気抵抗率および DMR の変化

Fig. 3-1 に、973K から焼入れた後、523K で等温時効したときの電気抵抗率の変化を、焼入れ直後の電気抵抗率との差で示す。各試料はすべて、時効時間 10s から  $10^4$ s にかけて電気抵抗率が減少している。これは、主としてフェライト中に過飽和に固溶している C 原子が炭化物として析出するためであろう。電気抵抗率の減少量は、Si 含有量が多いほど小さい。

Fig. 3-3 に、各試料の等温時効過程における DMR の変化を焼入れ直後の DMR との差で示す。0.01Si 試料の DMR は時効時間の経過とともに減少する。これは電気抵抗率の変化と同様に、炭化物の析出によるものといえる。しかし、0.28Si および 0.56Si 試料では、DMR は時効時間とともに増加している。また、Si 含有量が多いほど DMR の増加量は大きい。

一般に、炭化物の析出によってフェライトマトリックス中の固溶 C 濃度が減少すると、固溶 C 原子による伝導電子の散乱が小さくなるため、電気抵抗率および DMR はともに減少する<sup>3,4</sup>。確かに、0.01Si 試料では電気抵抗率および DMR ともに減少している。しかし、0.28Si および 0.56Si 試料では、電気抵抗率は減少するものの、DMR は増加している。このような現象そのものは、焼入時効過程で Mn-C あるいは Mn-N ダイポールが形成・分解する Fe-Mn-C 系<sup>3,4,7,11</sup>あるいは Fe-Mn-N 系合金<sup>5</sup>と類似のものである。従って、本研究で用いた試料の焼入時効過程においても、Si-C ペアの形成・分解が関係すると思われる。

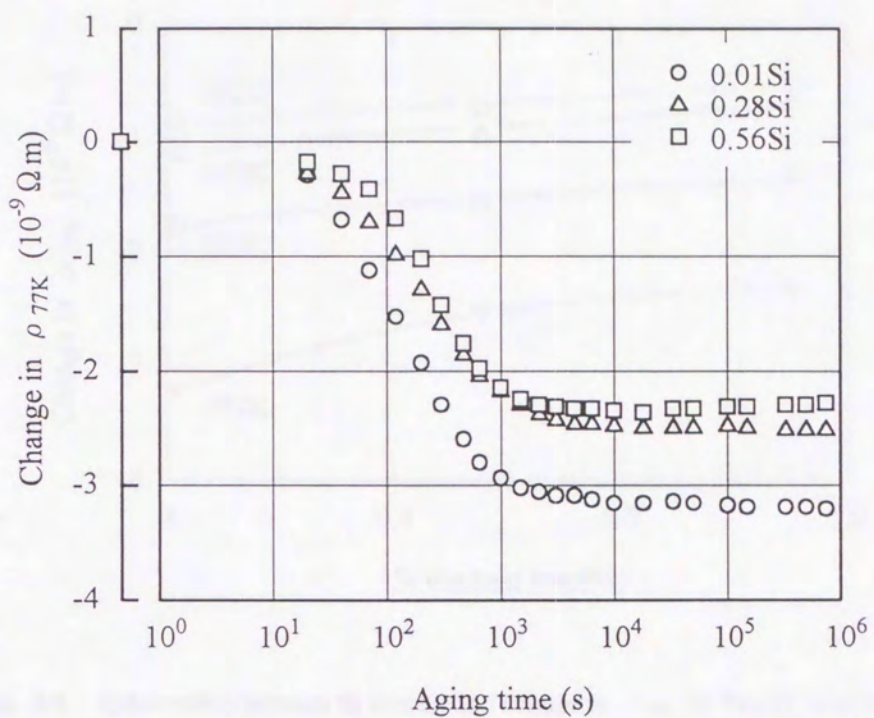


Fig. 3-1. Change in electrical resistivity at 77K ( $\rho_{77K}$ ) during aging at 523K for Fe-Si-C specimens quenched from 973K.

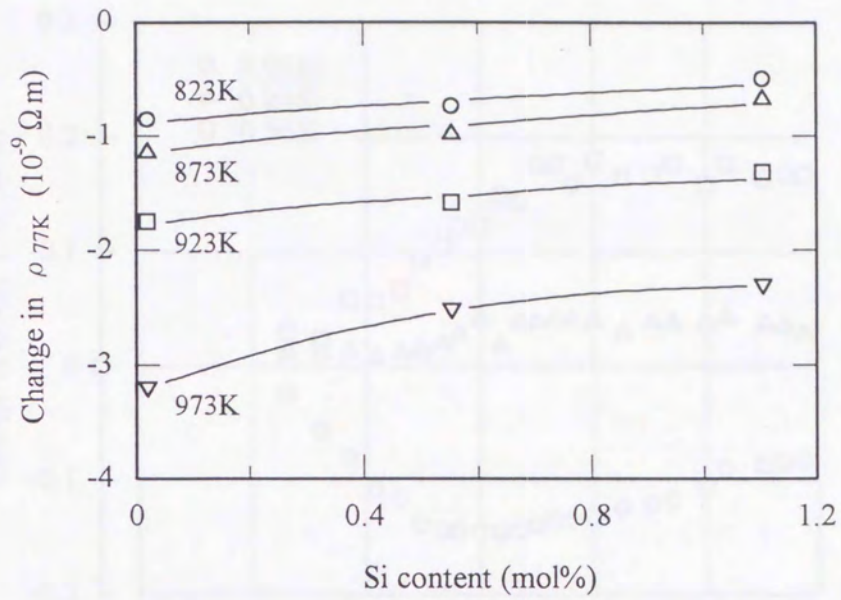


Fig. 3-2. Relationship between Si content and change in  $\rho_{77K}$  for Fe-Si-C specimens which have been quenched from various temperature and then aged at 523K for  $10^5$ s or more.



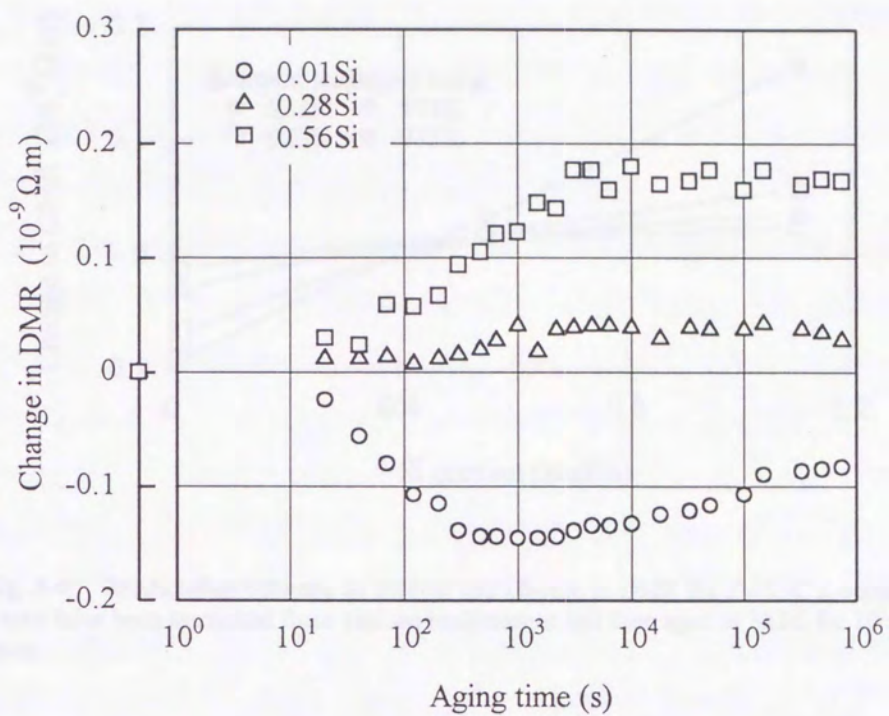


Fig. 3-3. Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 523K for Fe-Si-C specimens quenched from 973K. The difference between the electrical resistivity measured at 273K and 77K is regarded as the value of the DMR ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ ).

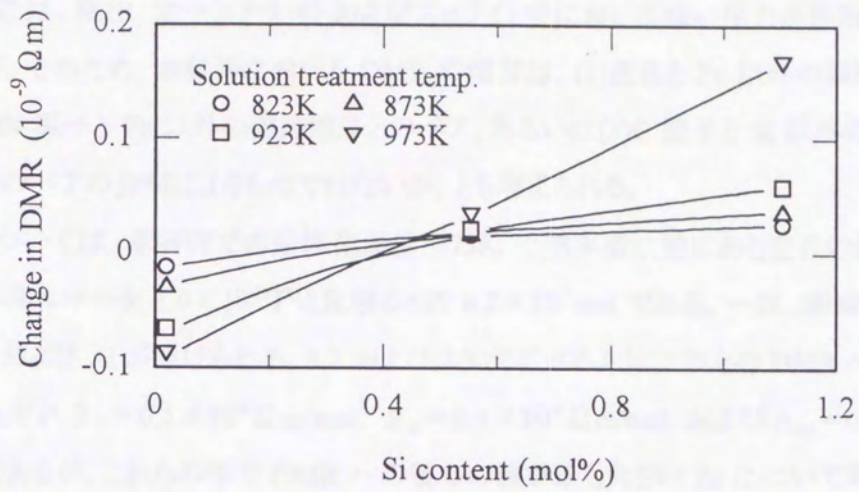


Fig. 3-4. Relationship between Si content and change in DMR for Fe-Si-C specimens which have been quenched from various temperature and then aged at 523K for  $10^5$ s or more.

### 3-3-2. Si-C ペア以外の要因

Si と C は、液相、オーステナイトおよびフェライト中において強い斥力が作用するとされている<sup>10)</sup>。そのため、本試料における DMR の増加は、(1)空孔と Fe 以外の固溶原子とのペア、(2)N 原子と Fe 以外の固溶原子とのペア、あるいは(3)C 原子と Si 以外の置換型固溶原子とのペアの分解によるものではないか、とも考えられる。

(1)については、本研究での溶体化温度 973K で熱平衡状態にある空孔の濃度は、その形成エネルギーを  $1.9 \times 10^{-19} \text{J}^3$  と見積ると約  $6.2 \times 10^{-7} \text{mol}$  である。一方、固溶原子としては C, Si および Al が挙げられる。3.2 および 3.3 で述べるようにこれらの DMR への寄与の値はそれぞれ  $\beta_c = 0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{m/mol}$ ,  $\beta_{\text{Si}} = 0.4 \times 10^{-6} \Omega \text{m/mol}$  および  $\beta_{\text{Al}} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega \text{m/mol}$  であるが、これらの中で DMR への寄与の値が最も大きい Al について考える。ここで、空孔および空孔-Al ペアの DMR への寄与の値は無視できるとすると、全ての空孔が Al 原子とペアを形成しそれが時効中に分解したとしても、DMR の変化量は、 $\beta_{\text{Al}} \times (973\text{K}$  における空孔濃度)  $= 3.72 \times 10^{-13} \Omega \text{m}$  と極めて小さい。従って、空孔と固溶原子のペアの形成・分解があったとしても、DMR の変化にはほとんど寄与していないといえる。

(2)については、本試料の N 含有量  $8 \times 10^{-5} \text{mol}$  は、C 含有量  $1.7 \times 10^{-3} \text{mol}$  の 5%程度である。しかも、本試料には Al が約  $5 \times 10^{-4} \text{mol}$  含まれており、N の大部分は窒化アルミニウムとして存在するであろう。従って、0.28Si および 0.56Si 試料における DMR の増加を固溶 N の影響として説明することは難しい。

(3)については、オーステナイトおよびフェライト中に固溶している Al 原子と C 原子の間には引力が作用する、とする報告がある<sup>10,16)</sup>。本研究で用いた試料には Al が 0.017~0.033mass%含まれており、Al 原子に隣接した侵入位置に C 原子が侵入して、Al-C ペアを形成する可能性が考えられる。また、著者らの一人による Fe-Si-Al-C 系合金の DMR 測定データ<sup>15)</sup>を考慮すると、全試料に含まれている Al の存在が無視できない。この場合は、Si 原子が Al-C ペアの形成を促進しているという考え方も成り立つ。

そこで、時効中に、フェライト中に過飽和に固溶している C が炭化物として析出する反応と、時効処理以前に形成された Al-C ペアが分解するという反応が起きていると仮定する。このとき、Fig. 3-2 および Fig. 3-4 で示した焼入れ直後から析出完了後までの  $\rho_{77\text{K}}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77\text{K}}$  および  $\Delta \text{DMR}$  は、分解した Al-C ペアのモル分率を  $x$ 、析出した単原子固溶 C のモル分率を  $y$  とすると、2-3-2 と同様に、

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Al} - \alpha_{Al-C} + \alpha_{\theta})x + (-\alpha_C + \alpha_{\theta})y \quad \dots\dots\dots(3.1)$$

$$\Delta DMR = (\beta_{Al} - \beta_{Al-C} + \beta_{\theta})x + (-\beta_C + \beta_{\theta})y \quad \dots\dots\dots(3.2)$$

と表すことができる。これらは、式(2.1)および(2.2)と全く同じである。ここで、 $\alpha_{Al-C}$  を変数として考える。その他の各係数の値は、2-3-2 と同様に、 $\alpha_{Al}=5.7 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\alpha_C=4.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\alpha_{\theta}=0 \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_{Al}=0.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_C=0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_{Al-C}=0.35 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_{\theta}=0 \Omega \text{ m/mol}$ , とした<sup>7,12,15)</sup>。

973K から焼入れた試料について分解した Al-C ペアのモル分率  $x$  と  $\alpha_{Al-C}$  との関係を Fig. 3-5 に示す。固溶 Al 原子と C 原子がペアをつくと仮定すると、電子状態の変化や格子歪の緩和によって  $\alpha_{Al-C} < \alpha_{Al} + \alpha_C = 10.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  となるはずで、Fe-Si-Al-C 系合金の場合  $\alpha_{Al-C}$  は  $3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  として計算されている<sup>15)</sup>。しかし、0.56Si 試料では、 $\alpha_{Al-C} < 9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  とすると試料の Al 含有量( $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ )以上の Al-C ペアが形成・分解することになり、矛盾が生じる。また、0.28Si 試料で  $\alpha_{Al-C} = 3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  とすると、試料に含まれる Al のほとんどが Al-C ペアを形成することになる。以上のことから、Al-C ペアの存在そのものを否定できないが、焼入時効過程における DMR の増加を Al-C ペアの分解で説明することは困難である。従って、本報では DMR の変化に及ぼす固溶 Al 原子の影響を無視する。

### 3-3-3. 時効中の Si-C ペアの分解

3-3-2 の結論に基づき、Fig. 3-1 と Fig. 3-2 で示した時効中の  $\rho_{77K}$  と DMR の変化を説明するために、焼入時効過程における Si-C ペアの形成と分解を考察してみる。すなわち、時効過程において次の2つの反応、フェライト中の固溶 C が炭化物として析出する反応と、時効処理以前に形成された Si-C ペアが分解するという反応、が起きていると仮定する。Si 原子と C 原子が隣接した Si-C ペアによる伝導電子の散乱は、固溶 Si 原子や C 原子がそれぞれ単独で存在している場合の和より小さいことが期待できる。従って、Si-C ペアの電気抵抗率および DMR への寄与はこれら Si, C 原子それぞれ単独の寄与の和よりも小さくなると考えられる。Si-C ペアが分解すると、ペアから離脱した C 原子は析出サイトへ拡散し、残された Si 原子は単原子固溶状態となる。この単原子固溶 Si により伝導電子の散乱が大きくなるため、結果として DMR が増加するものと思われる。そこで、分解した Si-C ペアのモル分率を  $x$ , 単独で固溶した状態から析出した C のモル分率を  $y$  とすると、

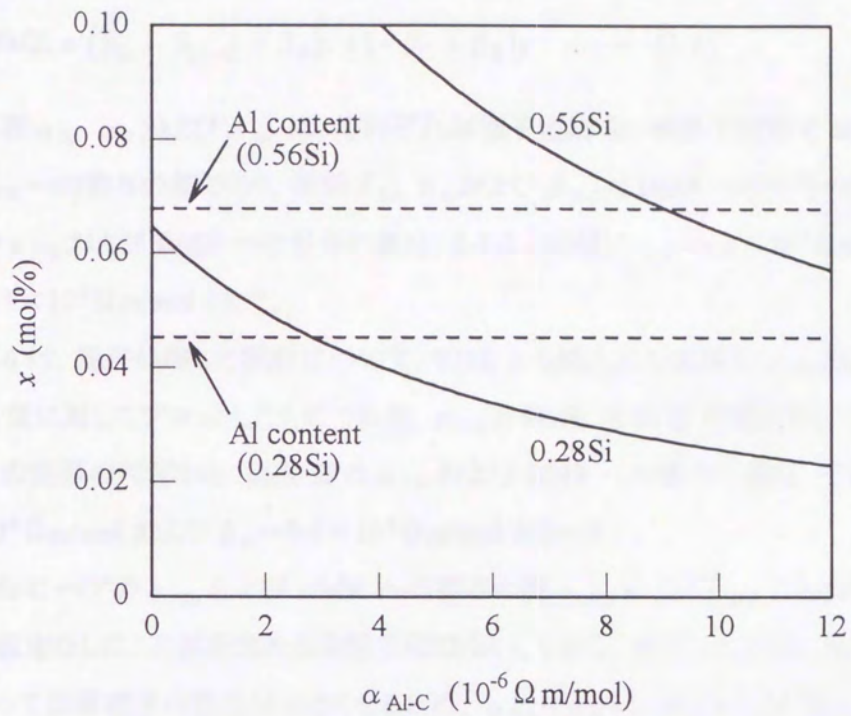


Fig. 3-5. Variation in the calculated concentration of decomposed Al-C pairs,  $x$ , for  $\alpha_{Al-C}$ .  $x$ : the amount of decomposed Al-C pairs,  $\alpha_{Al-C}$ : the value of the contribution of Al-C pairs to  $\rho_{77K}$ .

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Si} - \alpha_{Si-C} + \alpha_{\theta})x + (-\alpha_C + \alpha_{\theta})y \quad \dots\dots(3.3)$$

$$\Delta DMR = (\beta_{Si} - \beta_{Si-C} + \beta_{\theta})x + (-\beta_C + \beta_{\theta})y \quad \dots\dots(3.4)$$

ここで、係数  $\alpha_{Si}$ ,  $\alpha_C$  および  $\alpha_{Si-C}$  は、それぞれ単原子固溶 Si, 単原子固溶 C および Si-C ペアの  $\rho_{77K}$  への寄与の値であり、係数  $\beta_{Si}$ ,  $\beta_C$  および  $\beta_{Si-C}$  は DMR への寄与の値である。固溶 C の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値は、2-3-2 と同様に  $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  および  $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  とした。

Fig. 3-6 は、脱炭処理した試料について、973K から焼入れた直後の  $\rho_{77K}$  および DMR を Si 含有量に対してプロットしたものである。 $\rho_{77K}$  と DMR は Si 含有量に対して直線で近似でき、この直線の勾配から、固溶 Si の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値は、それぞれ  $\alpha_{Si} = 6.5 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  および  $\beta_{Si} = 0.4 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  となった。

次に、Si-C ペアの  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値  $\alpha_{Si-C}$  および  $\beta_{Si-C}$  であるが、現段階で一切の仮定なしにこの値を求める実験手段はない。しかし、前述したように、Si-C ペアの形成によって伝導電子の散乱は小さくなるため、 $\alpha_{Si-C} < \alpha_{Si} + \alpha_C = 11.4 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  および  $\beta_{Si-C} < \beta_{Si} + \beta_C = 0.5 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  であると考えられる。これは、宋、木原および潮田の研究<sup>7)</sup>からも支持される。また、ペア(あるいはダイポール)の DMR への寄与は無視できるか、あるいは固溶 C の寄与と同程度の小さな値だと考えられている<sup>3,5,7,11,12)</sup>。本研究では  $\beta_{Si-C} = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol (= \beta_C)$  と仮定した。次に、Fig. 3-2 および Fig. 3-4 に示した炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる  $10^5s$  以降の  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta DMR$  の平均値と式(3.3) および(3.4)より、 $\alpha_{Si-C}$  をパラメータとして、Si 含有量と析出に寄与した全ての C のモル分率  $x+y$  との関係求めた。その結果を Fig. 3-7 に示す。 $x+y$  は、0.01Si 試料では  $\alpha_{Si-C}$  の値にかかわらずほぼ一定、0.28Si および 0.56Si 試料では  $\alpha_{Si-C}$  を小さく見積もるほど大きくなる。しかし、すべての試料で  $x+y$  が 973K における C の固溶限約 0.017mass% (0.078mol%)<sup>17)</sup> を超えないためには、 $\alpha_{Si-C}$  を  $9.0 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  以上として見積る必要がある。以上の条件を満たす値として、本研究では  $\alpha_{Si-C} = 9.0 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ ,  $\beta_{Si-C} = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  を採用した。

以上で決定した各係数を式(3.3)および(3.4)に代入し、各試料について、時効中に Si-C ペアから分解し炭化物として析出した C 量  $x$  および単独で固溶した状態から析出した C 量  $y$  を計算した。Fig. 3-8 に、時効時間とその時効時間における  $x$  との関係を示す。Si 含有量が極めて少ない 0.01Si 試料では  $x$ , すなわち Si-C ペアの形成・分解に起因する値、はほとんど変化しないはずである。しかし、0.01Si 試料では、 $x$  は  $10^3s$  まで減少した後、徐々

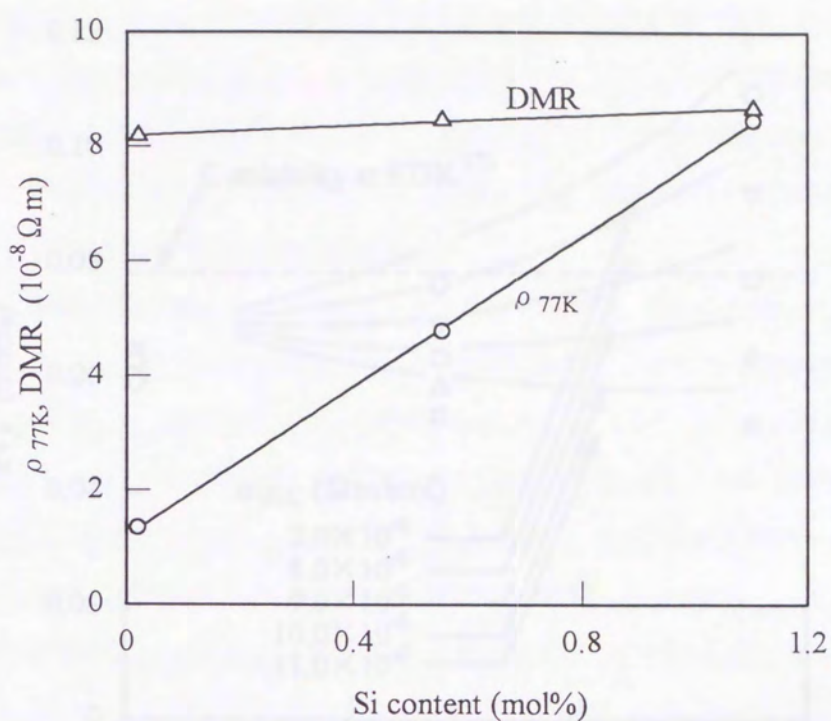


Fig. 3-6. Relationship between Si content and  $\rho_{77K}$ , DMR for Fe-Si specimens quenched from 973K.

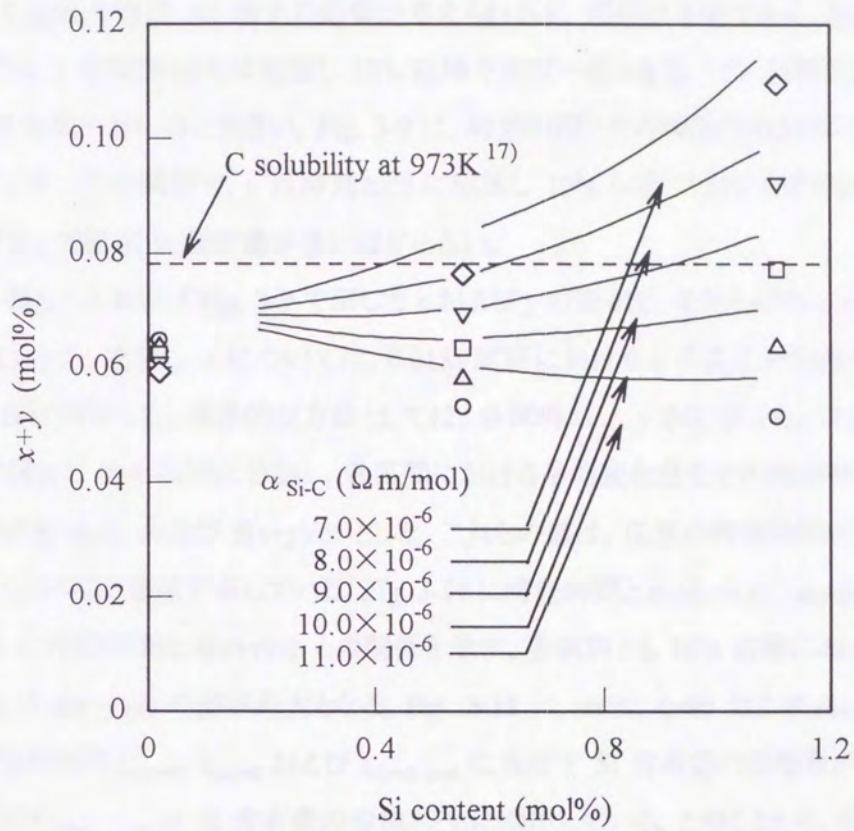


Fig. 3-7. Relationship between Si content and the calculated C concentration contributing to the precipitation of carbide,  $x+y$ .  $x$ : the amount of decomposed Si-C pairs,  $y$ : the amount of single solute C atoms,  $\alpha_{Si-C}$ : the value of the contribution of Si-C pairs to  $\rho_{77K}$ .



に増加して 0 に近づいている。この要因としては、電気抵抗率および DMR の解析において無視した空孔や固溶 Al 原子の影響が考えられるが、詳細は不明である。他の Si を含む試料では、 $x$  は時効とともに増加し  $10^4$ s 以降でほぼ一定となる。 $10^4$ s 以降における  $x$  の値は Si 含有量が多いほど大きい。Fig. 3-9 に、時効時間とその時効時間における  $y$  との関係を示す。すべての試料で、 $y$  は時効とともに増加し  $10^3$ s 以降でほぼ一定となる。 $10^3$ s 以降における  $y$  の値は Si 含有量が多いほど小さい。

次に、Fig. 3-8 および Fig. 3-9 で示した  $x$  および  $y$  の変化と、それらの和  $x+y$  の変化を時間で微分した。ただし、 $x$  については、0.01Si 試料における  $x$  の変化が相殺されるように補正した後に微分した。具体的な方法としては、各試料の  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の変化を全時効時間に関して 200 区間に分割し、各区間における平均変化量をその時効時間における微分値  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  とした。これらの値は、任意の時効時間における  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の反応速度を示している。Fig. 3-10 に時効時間と  $dx/dt$  および  $dy/dt$  との関係、Fig. 3-11 に時効時間と  $d(x+y)/dt$  との関係を示す。各試料とも  $10^2$ s 近傍において  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる。Fig. 3-12 に、 $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる時間  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  に及ぼす Si 含有量の影響を示す。 $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  は Si 含有量の増加とともに増加している。このことから、Si 含有量の増加は Si-C ペアの分解および単固溶 C 原子の析出を遅らせるといえる。このような変化は、藤田らの結果<sup>30)</sup>と類似している。

#### 3-3-4. 焼入れ直後における Si-C ペアの濃度

Fig. 3-13 および Fig. 3-14 は、それぞれ Si 含有量と  $x$  および  $y$  との関係で、溶体化処理温度をパラメーターとして表したものである。 $x$  は Si 含有量の増加とともに増加している。このことは、Si 含有量が多いほど焼入れ直後のフェライト中に Si-C ペアが多く存在することを示唆している。なお、0.01Si 試料では、溶体化処理温度が 823K 以上で  $x$  が負の値になっている。これは、供試材が純粋な Fe-Si-C 系合金ではないこと、あるいは  $\alpha_{\text{Si-C}}$  および  $\beta_{\text{Si-C}}$  の設定の誤差に起因するものと思われるが、詳細は現段階において不明である。一方、 $y$  は Si 含有量の増加にともない  $x$  とは逆に減少している。これら  $x$  および  $y$  の変化から次のことがいえる。すなわち、焼入れ直後のフェライト中において、Si 含有量が多いほど Si-C ペアとして存在する C 量が増加するため、逆に、単原子で固溶している C 量は減少する。また、Si 含有量が同じならば、0.01Si 試料の  $x$  を除く全ての  $x$  および  $y$  は溶体化処理温度が高いほど大きい。これは、溶体化処理時の固溶 C 量が多いほど、焼入れ直後のフェライト中における Si-C ペアおよび単原子固溶 C の量がともに多くなることを示唆している。823,

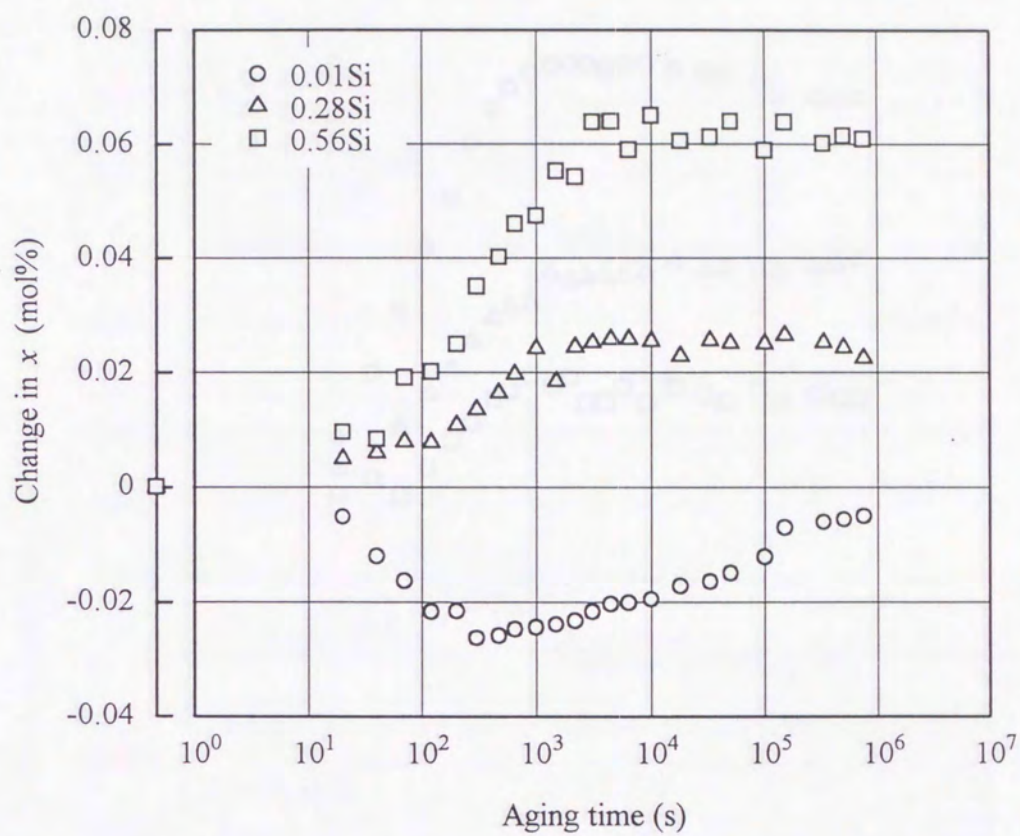


Fig. 3-8. Change in  $x$  during aging at 523K for Fe-Si-C specimens quenched from 973K.

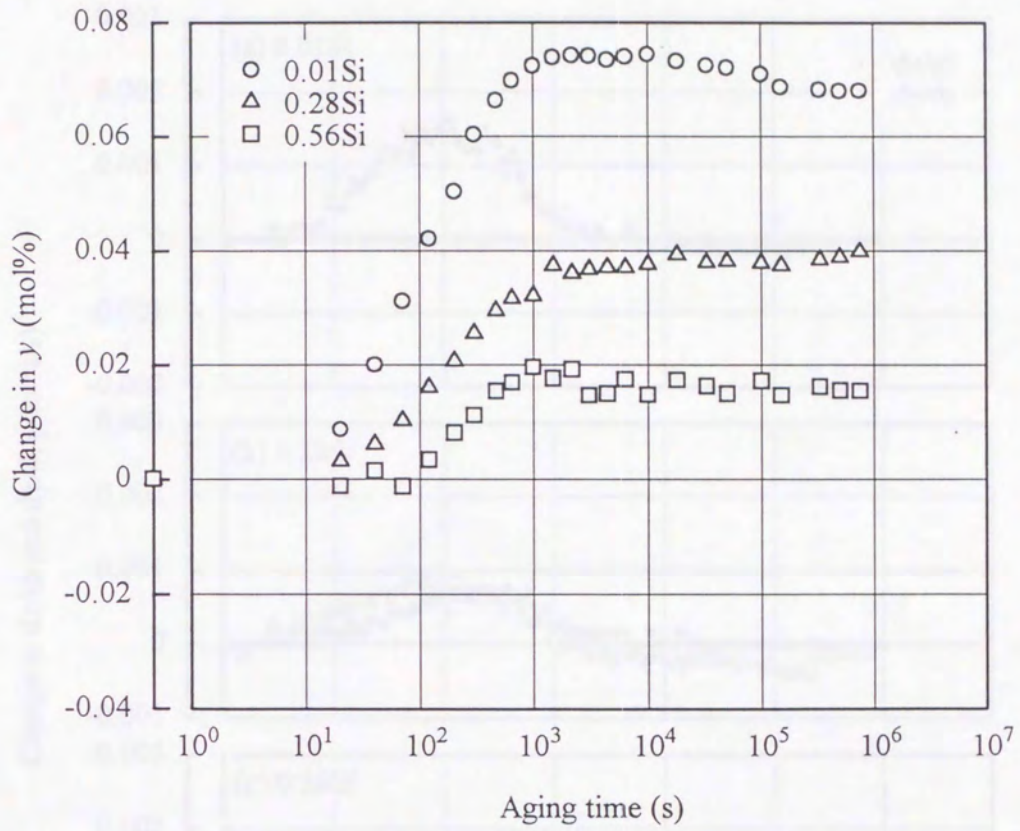


Fig. 3-9. Change in  $y$  during aging at 523K for Fe-Si-C specimens quenched from 973K.

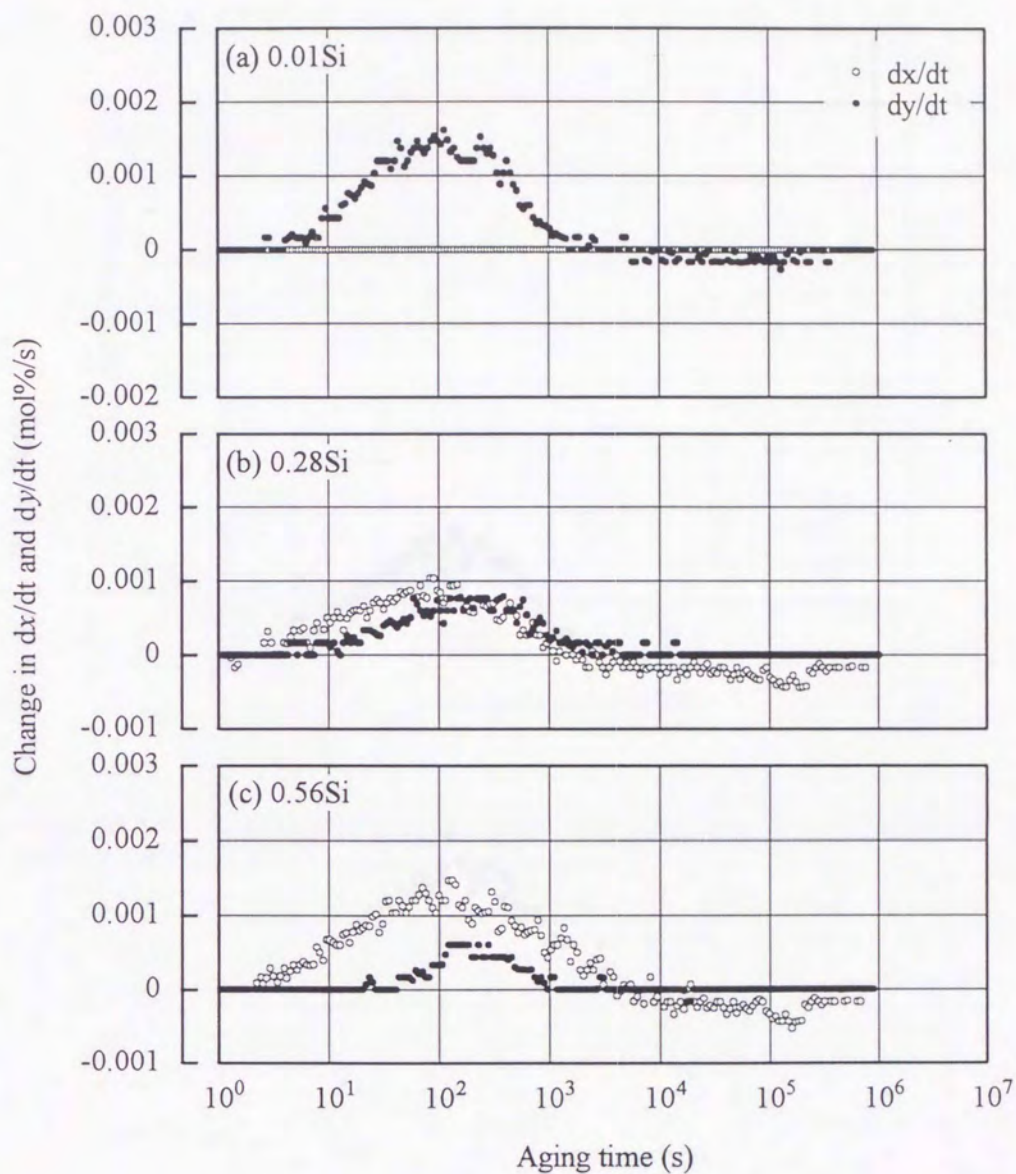
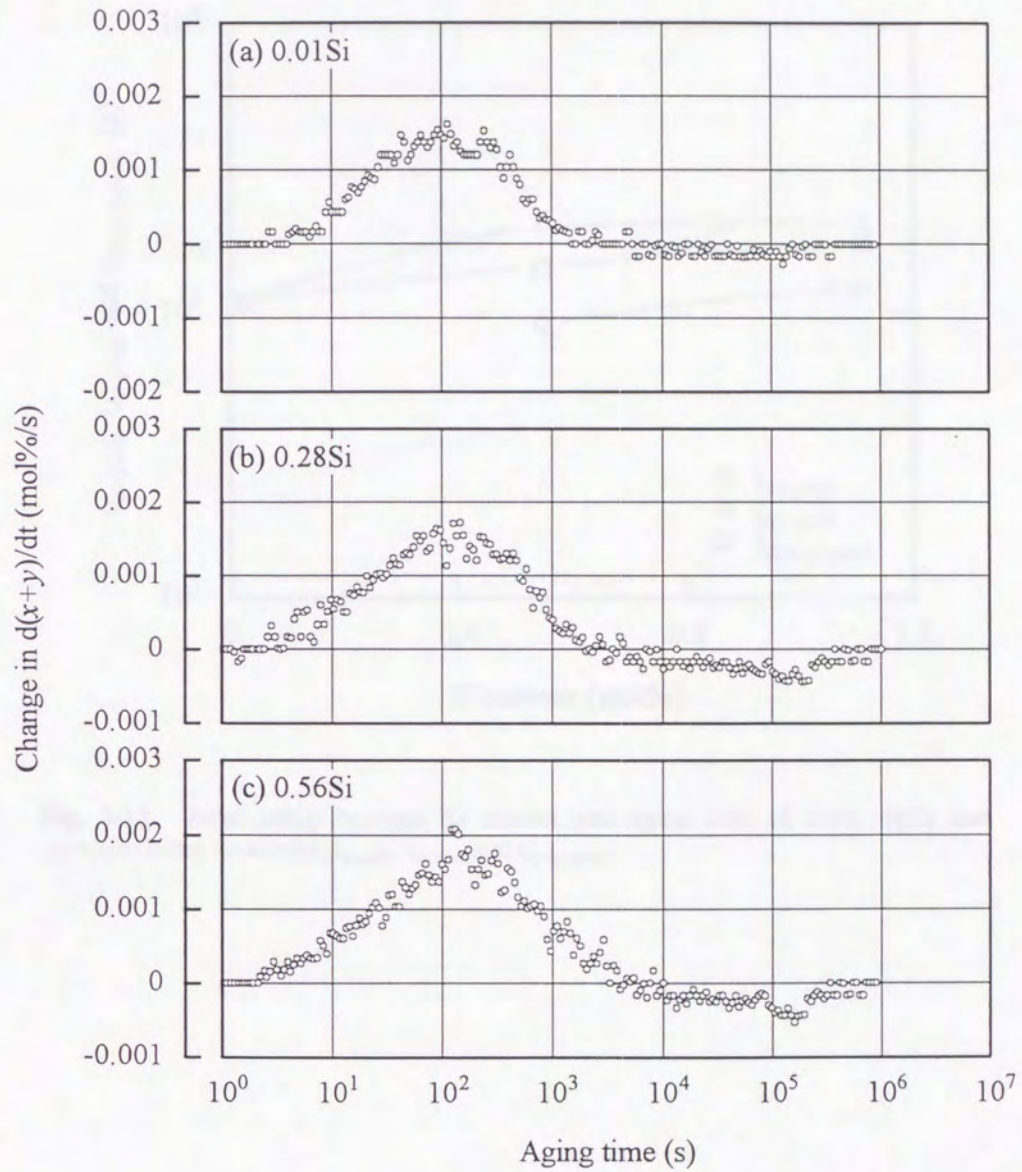


Fig. 3-10. Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Si-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 3-8 and Fig. 3-9.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.



**Fig. 3-11.** Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Si-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 3-8 and Fig. 3-9.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

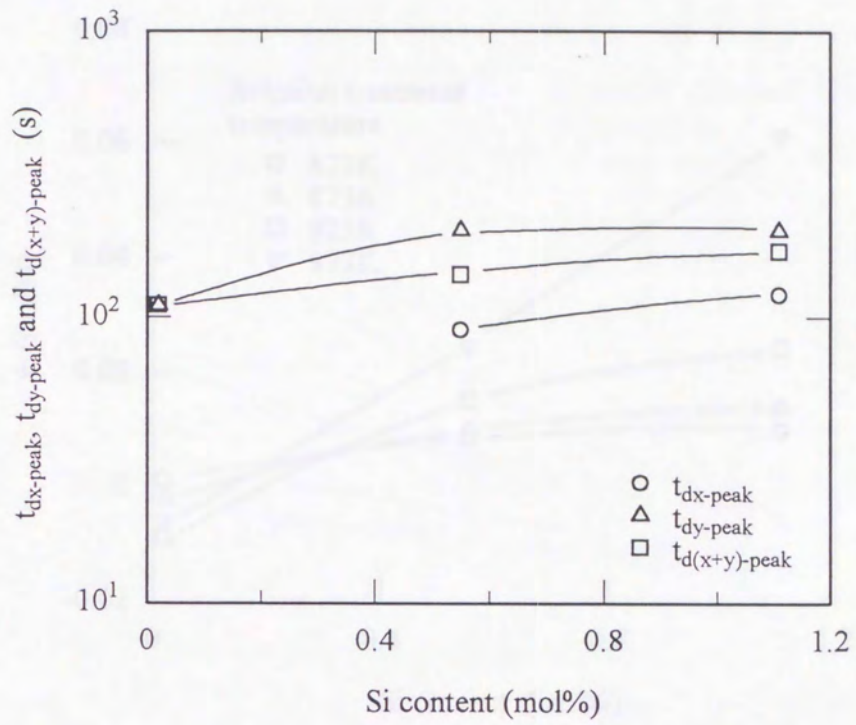


Fig. 3-12. Relationship between Si content and aging time of  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  and  $d(x+y)/dt$  being maximum,  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  and  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$ .

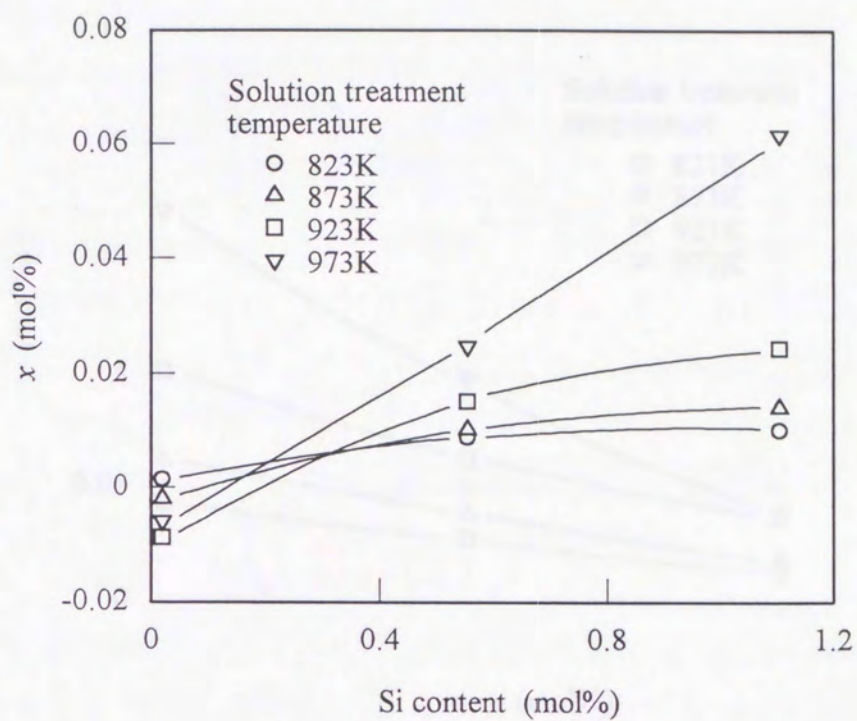


Fig. 3-13. Relationship between Si content and  $x$  for Fe-Si-C specimens which have been quenched from various solution treatment temperatures and then aged at 523K for  $10^5$ s or more.

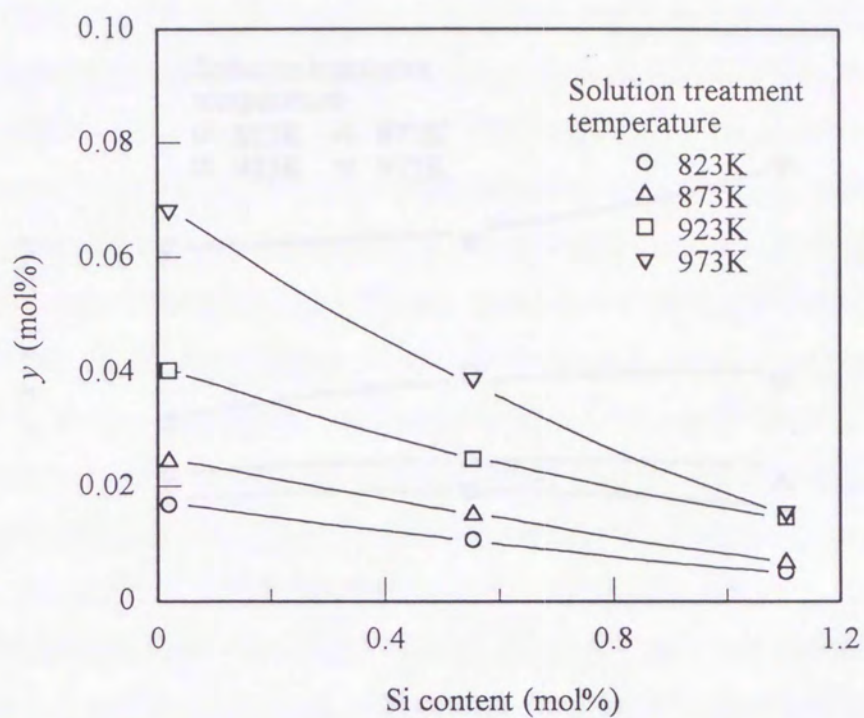


Fig. 3-14. Relationship between Si content and  $y$  for Fe-Si-C specimens which have been quenched from various solution treatment temperatures and then aged at 523K for  $10^5$ s or more.



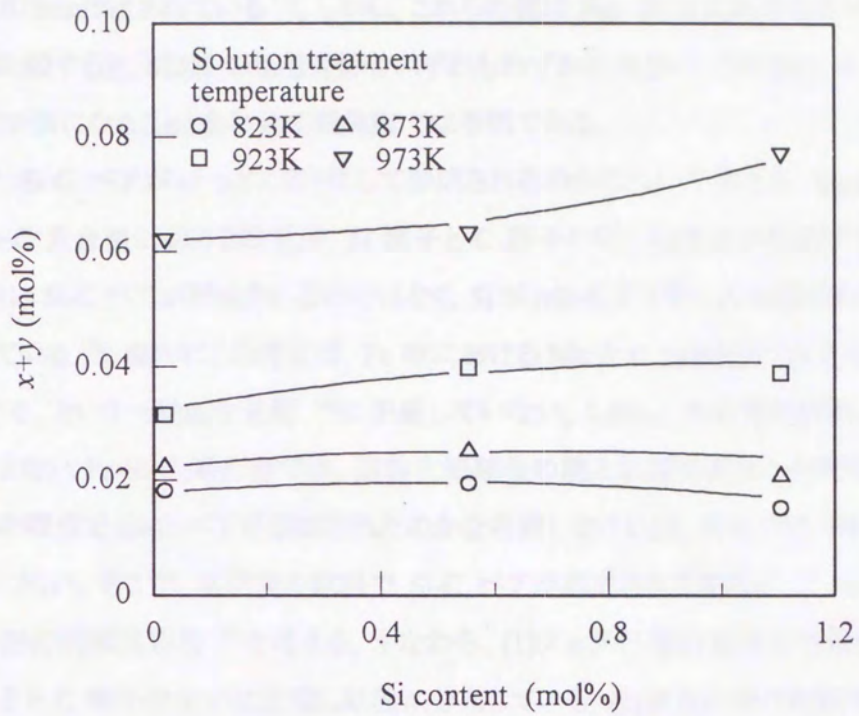


Fig. 3-15. Relationship between Si content and  $x+y$  for Fe-Si-C specimens which have been quenched from various solution treatment temperatures and then aged at 523K for  $10^5$ s or more.

873, 923 および 973K におけるフェライト中の固溶 C 量は、それぞれ 0.014, 0.027, 0.047 および 0.078mol%とされている<sup>17)</sup>。しかし、これらの値は Fig. 3-14 における 0.01Si 試料の  $y$  の値と比較すると、823K の場合を除きいずれもわずかに大きい。この差は、0.01Si 試料の  $x$  の値が負になることとあわせて現段階では不明である。

ここで、Si-C ペアがいつどのようにして形成されるのかについて考える。Tagashira らは Fe-Si-Mn-C 系合金における研究で、Si 原子と C 原子の間には斥力が作用するため溶体化処理中に Si-C ペアが形成されるのではなく、Si が Mn-C ダイポールの形成を促進する、と説明している<sup>11)</sup>。確かにこの考えは、Fe 中における Mn と C とは引力、Si と C とは斥力が作用する、という一般的な見解<sup>10)</sup>に矛盾していない。しかし、本研究の試料、すなわち Mn を含まない Fe-Si-C 系合金では、溶体化処理後の焼入れ開始直後から時効開始直前までのどの時点で Si-C ペアが形成されたのかを考察しなければ、時効中の DMR の変化を説明しづらい。そこで、本研究の試料で Si-C ペアが形成される要因として、Si 原子と C 原子との弾性的相互作用<sup>18)</sup>を考える。すなわち、(1)フェライト域の溶体化処理温度で、固溶 Si 原子と C 原子は互いに反発し単独に分布している、(2)焼入れ時の比較的低い温度域で、極めて短時間に C 原子は Si 原子のまわりの格子歪を緩和するために Si 原子に隣接した侵入位置に侵入し、Si-C ペアが形成される。このとき、Si 含有量が増加すると固溶 Si 原子の平均間隔は減少するため、0.28Si および 0.56Si 試料では Si-C ペアを形成する確率がより大きくなるであろう。これは Fig. 3-13 の傾向とも一致する。なお、弾性的相互作用による C 原子の侵入位置としては、フェライトマトリックス中における Si 原子の原子半径が Fe 原子のそれよりも小さい<sup>19)</sup>ことから、5Fe-Si からなる八面体サイト(Fe-Si サイト)が考えられる。また、このように高温フェライト域では Si-C ペアは形成されないとすることで、Si 添加低炭素鋼板の再結晶集合組織および高温引張強さに対して鋼中の Si と C の複合効果はないとする大沢らの結果<sup>20)</sup>とも矛盾しない。

以上で推察した焼入れ時のペアの形成は Mn-C<sup>3,4)</sup>あるいは Mo-C ダイポールの形成とは区別して考えるべきもので、高温度域で C 原子と斥力が作用する置換型固溶原子<sup>10)</sup>を含む炭素鋼において常に起こり得ると思われる。ただし、これらのペアは熱的に非平衡状態で形成されるため、その結合エネルギーを求める際に式(1.29)は適用できないと考えられる。

### 3-4. 結言

Si 含有量の異なる 3 種類の低 C・低 Mn 鋼を 823~973K から焼入れ、それらの 523K

での等温時効過程における 77K と 273K の電気抵抗率およびマチーセン則からのずれを測定し、以下の結論を得た。

- (1)各試料の電気抵抗率は時効時間とともに減少する。しかし、マチーセン則からのずれは、Si 含有量が 0.01mass%の試料では減少するが、0.28 および 0.56mass%の試料では増加し、その増加量は Si 含有量の増加とともに増加する。
- (2)時効過程におけるマチーセン則からのずれの増加は、焼入れ直後のフェライト中に存在する Si-C ペアが時効中に分解すると考えることで説明できる。この場合、Si 含有量が多いほど、焼入れ直後に存在する Si-C ペアの量は増加し、単原子固溶 C 量は減少する。
- (3) Si-C ペアは、焼入れ時、すなわち溶体化処理温度から急冷される過程の短時間に、弾性的相互作用によって形成されると考えられる。

### 3-5. 引用文献

- 1) K. Tagashira, W. B. Hutchinson and I. L. Dillamore: *Trans. JIM*, 26(1985), 79.
- 2) W. B. Hutchinson and K. Ushioda: *Proc. ICOTOM7*, (1984), 409.
- 3) H. Abe, T. Suzuki and S. Okada: *Trans. JIM*, 25(1984), 215.
- 4) H. Abe: *J. Korean Institute of Metals*, 24(1986), 612.
- 5) K. Tagashira, H. Hayakawa and M. Ohnishi: *Mater. Trans. JIM*, 33(1992), 454.
- 6) 斎藤 肇, 潮田浩作: *鉄と鋼*, 75(1989), 2045.
- 7) 宗亦王, 木原淳二, 潮田浩作: *鉄と鋼*, 75(1989), 2051.
- 8) N. Shohoji: *Surface and Coatings Technology*, 28(1986), 365.
- 9) N. Shohoji: *J. Mater. Sci.*, 21(1986), 2147.
- 10) 西澤泰二: *日本金属学会報*, 12(1973), 401.
- 11) K. Tagashira, N. Sumita and H. Hayakawa: *Mater. Trans. JIM*, 30(1989), 10.
- 12) 高澤幸治, 野戸 滋, 田頭孝介: *鉄と鋼*, 83(1997), 760.
- 13) W. C. Leslie: *Acta Metall.*, 9(1961), 1004.
- 14) 安彦兼次, 今井勇之進: *日本金属学会誌*, 39(1975), 657.
- 15) 田頭孝介: *極低炭素鋼板の金属学*, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1993), 77.
- 16) 小田克郎, 藤村浩志, 井野博満: *日本金属学会誌*, 57(1993), 7.
- 17) W. C. Leslie: *The Physical Metallurgy of Steels*, Hemisphere Publishing Corp., New York, (1981), 74.
- 18) 藤田英一, 小野 寛, 井口征夫: *日本金属学会誌*, 32(1968), 328.
- 19) H. W. King: *J. Mater. Sci.*, 1(1966), 79.
- 20) 大沢紘一, 栗原 極: *鉄と鋼*, 75(1989), 948.

21) K. Tagashira and K. Takazawa: ISIJ Int., 38(1998), 875.

## 低炭素鋼の焼入時効過程における Si-C ペアの形成と分解

### 4-1 緒言

鋼中の Mn, Cr, Mo 等の炭素固定炭素原子と Si 等の焼入時効炭素原子は、高温焼入において化学的析出作用による析出体として、ダイボームを形成し、焼入時効析出炭素原子の形成プロセスに重要な役割を担っていると考えられている<sup>1)</sup>。このことに関して、Mori<sup>2)</sup>、Hara<sup>3)</sup>およびHara<sup>4)</sup>は Fe-Mn-C 系合金の焼入時効過程における焼入炭素原子のダイボーム型析出物として Discrete Fine Martensite's Rule (以下、DFMR)を提案し、焼入時効過程で形成された Mn-C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ダイボームが焼入時の焼入炭素の析出に伴い分解することを示している。

一方、鋼中の Si は、高温焼入において C と反応しようとする<sup>5)</sup>と考えられている。Hara<sup>6)</sup>は Fe-Mn-C 系合金の焼入時効過程における DFMR の炭化<sup>7)</sup>を、Si 原子と C 原子との相互作用が促進化条件下で Mn-C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ダイボームの形成を促進することを指摘している<sup>8)</sup>。しかし、第3章で示したように、Si を炭化しない Fe-Mn-C 系合金において焼入時効過程における DFMR の炭化を調査した結果、炭化<sup>9)</sup>上、Fe-Mn-C 系合金と同様に Si の炭化<sup>10)</sup>ととも DFMR が炭化した<sup>11)</sup>。このことから、焼入時効過程のフェーズ中に炭化炭素原子と Si 原子の複合体(ダイボーム)を形成して、以下、ペアと物質が存在する<sup>12)</sup>と考えざるを得ず、この Si-C ペアは、焼入時効、すなわち焼入時効炭素原子の析出と同時に、化学的析出作用によって形成されるものと推定した<sup>13)</sup>。このことから、高温で焼入された鋼中の Si 原子が C 原子と反応しうる場合でも、焼入時効後のフェーズ中に炭素固定炭素原子と Si 原子とのペアが形成してはいる<sup>14)</sup>とはいえない。

そこで、本稿では、フェーズ中における炭素原子が Fe よりも大きい Si 原子と Si atom を含む Si-C ペア<sup>15)</sup>について、焼入時効過程における焼入炭素原子および DFMR の炭化を調査し、フェーズ中における Si-C ペアの形成・分解について検討した。

## 第4章

# 低炭素鋼の焼入時効過程における Sn-C ペアの形成と分解

### 4-1. 緒言

鋼中の Mn, Cr, Mo 等の置換型固溶原子と C, N 等の侵入型固溶原子は、高温度域において化学的相互作用による複合体(以下, ダイポール)を形成し, 鋼の再結晶集合組織や高温クリープ強度に影響を及ぼすと考えられている<sup>1-3)</sup>。このことに関して, Abeら<sup>4,5)</sup>, 宋ら<sup>6)</sup>および田頭ら<sup>7)</sup>は, Fe-Mn-C(N)系合金の焼入時効過程における電気抵抗率のマチーセン則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下, DMR)を測定し, 溶体化処理温度で形成された Mn-C(N)ダイポールが時効中の炭化物の析出に伴い分解することを示している。

一方, 鋼中の Si は, 高温度域において C と反発しあうと考えられている<sup>8)</sup>。田頭らは, Fe-Mn-Si-C 系合金の焼入時効過程における DMR の変化から, Si 原子と C 原子との斥力が溶体化処理時における Mn-C ダイポールの形成を促進することを推察している<sup>9)</sup>。しかし, 第3章で示したように, Mn を添加しない Fe-Si-C 系合金について焼入時効過程における DMR の変化を測定した結果, 見かけ上, Fe-Mn-C 系のそれと同じように Si の増加とともに DMR が増加した<sup>10)</sup>。このことから, 焼入れ直後のフェライト中には固溶 Si と C 原子との複合体(ダイポールと区別して, 以下, ペアと称す)が存在すると考えざるをえず, その Si-C ペアは, 焼入れ時, すなわち溶体化処理温度から急冷される過程の短時間に, 弾性的相互作用によって形成されるものと推定した<sup>10)</sup>。このことから, 高温度域で置換型固溶原子が固溶 C 原子と反発しあう場合でも, 焼入れ直後のフェライト中に置換型固溶原子と固溶 C 原子とのペアが存在してもおかしくはない。

そこで, 本章では, フェライト中における原子半径が Fe よりも大きい Sn を 0~0.81mass% 含む低 C・低 Mn 鋼について, 焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化を測定し, フェライト中における Sn-C ペアの形成・分解について検討した。

## 4-2. 実験方法

### 4-2-1. 供試材料

本研究で用いた供試材は、電解鉄を基に真空溶解と真空鑄造で作製した Sn 含有量の異なる 4 種類の低炭素鋼である。この 4 種類の鋼の化学成分を Table 4-1(a)および(b)に示し、以後、試料については表中の試料記号を用いる。

### 4-2-2. 電気抵抗率の測定

この鋼塊を熱間圧延および冷間圧延で板厚 1.2mm とした後、線引き加工で直径 0.65mm の鋼線とした。この鋼線に、1003K の湿水素中で 100h 脱炭・脱窒した直径 0.50mm の純鉄線をスポット溶接し、4 端子法による電気抵抗率測定用の試料とした。

次に、これらの試料を Ar 雰囲気中で 973K に 840s 保持した後、氷水中(273K)に焼入れた。また、溶体化温度を変えた試料として、973K に 840s 保持後、923, 873 および 823K の 3 種類の温度まで炉冷し、それぞれ 1480, 2780 および 5620s 保持した後、氷水中に焼入れたものも作製した。これらの溶体化処理時間は、それぞれの溶体化温度における固溶 C 原子の拡散距離が試料の半径と等しくなる時間とした。焼入れた試料は、523K(塩浴: 56%KNO<sub>3</sub>+44%NaNO<sub>2</sub>)で等温時効を行った。

Table 4-1(a). Chemical compositions of Fe-Sn-C specimens (mass%).

| Specimen | C     | Si     | Mn     | P      | S      | Al    | Sn     | N       |
|----------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|---------|
| 0.00Sn   | 0.025 | 0.011  | <0.005 | 0.0010 | <0.001 | 0.015 | <0.001 | 0.0005  |
| 0.22Sn   | 0.026 | 0.011  | <0.005 | 0.0002 | <0.001 | 0.012 | 0.22   | 0.0006  |
| 0.46Sn   | 0.023 | <0.005 | <0.005 | 0.0002 | <0.001 | 0.017 | 0.46   | <0.0004 |
| 0.81Sn   | 0.023 | <0.005 | <0.005 | 0.0002 | <0.001 | 0.017 | 0.81   | 0.0007  |

Table 4-1(b). Chemical compositions of Fe-Sn-C specimens (mol%).

| Specimen | C     | Si     | Mn     | P      | S      | Al    | Sn    | N       |
|----------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|---------|
| 0.00Sn   | 0.116 | 0.022  | <0.005 | 0.0018 | <0.002 | 0.031 | —     | 0.0020  |
| 0.22Sn   | 0.121 | 0.022  | <0.005 | 0.0004 | <0.002 | 0.025 | 0.103 | 0.0024  |
| 0.46Sn   | 0.107 | <0.010 | <0.005 | 0.0004 | <0.002 | 0.035 | 0.217 | <0.0016 |
| 0.81Sn   | 0.107 | <0.010 | <0.005 | 0.0004 | <0.002 | 0.035 | 0.382 | 0.0028  |

以下、既報<sup>7,9-12)</sup>と同じ手法で、時効中の試料を塩浴槽から取り出し、液体窒素中(77K)および氷水中(273K)における電気抵抗率、 $\rho_{77K}$  および  $\rho_{273K}$  を4端子法(DC:0.3000A)で測定した。DMRは、値として77Kと273Kの電気抵抗率の差( $=\rho_{273K}-\rho_{77K}$ )を採用した<sup>4,7,9-12)</sup>。また、固溶Snの電気抵抗率およびDMRへの寄与を求めるために、上記試料を湿水素中で十分脱炭脱窒してC含有量を0.003mass%未満とした試料について、同様の手順で焼入時効過程における電気抵抗率を測定した。

### 4-3. 実験結果および考察

#### 4-3-1. 時効中の電気抵抗率およびDMRの変化

Fig. 4-1に、973Kから焼入れた後、523Kで等温時効したときの電気抵抗率の変化を、焼入れ直後の電気抵抗率との差で示す。各試料はすべて、時効時間 $10^2$ sから $10^3$ sにかけて電気抵抗率が急激に減少している。これは、主としてフェライト中に過飽和に固溶しているC原子が炭化物として析出するためであろう。

Fig. 4-2は、溶体化処理温度をパラメータとしたときのSn含有量と時効時間 $10^6$ sにおける電気抵抗率の変化量との関係を示している。なお、時効時間 $10^6$ sで炭化物の析出はほぼ完了したと考えられる。各溶体化処理温度において、電気抵抗率の減少量はSn含有量の増加とともに増加している。

Fig. 4-3に、Fig. 4-1で示した電気抵抗率の変化に対応するDMRの変化を、焼入れ直後のDMRとの差で示す。0.00Sn試料のDMRは時効時間の経過とともに減少する。これは電気抵抗率の変化と同様に、炭化物の析出によるものといえる。しかし、0.22Sn、0.46Snおよび0.81Sn試料では、DMRは時効時間とともに増加している。Fig. 4-4は、Sn含有量と時効時間 $10^6$ sにおけるDMRの変化量との関係を示している。0.00Sn試料のDMRは、溶体化処理温度823Kの場合を除き減少している。一方、Snを含む0.22Sn、0.46Snおよび0.81Sn試料では、DMRは各溶体化処理温度において増加しており、その増加量はSn含有量の増加とともに増加している。

Fe-C系合金では炭化物の析出によって固溶C濃度が減少すると固溶C原子による伝導電子の散乱が小さくなるため、電気抵抗率およびDMRはともに減少する<sup>4,6,9-12)</sup>。確かに、0.00Sn試料では電気抵抗率およびDMRともに減少している。しかし、0.22Sn、0.46Snおよび0.81Sn試料では、電気抵抗率は減少するものの、DMRは増加している。この傾向は、焼入時効過程でSi-CあるいはCu-Cペアが形成・分解するFe-Si-C系<sup>10)</sup>あるいはFe-Cu-C系合金<sup>11,12)</sup>とよく似ている。従って、本研究で用いた試料の焼入時効過程においても、

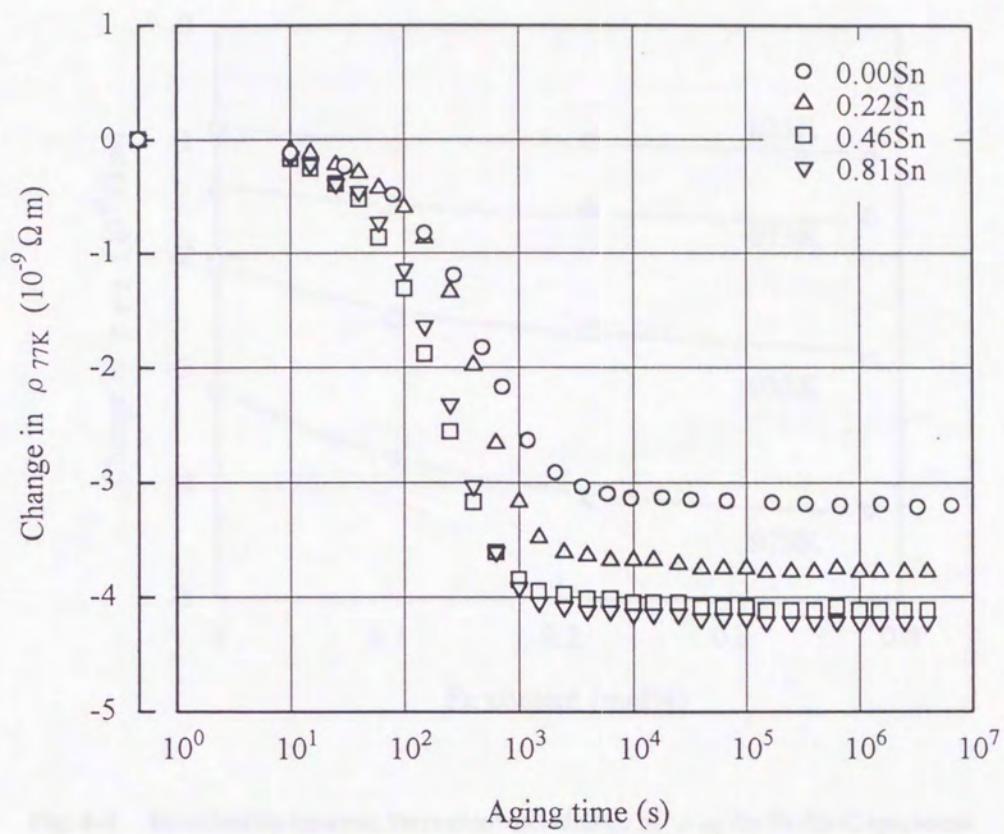


Fig. 4-1. Change in electrical resistivity at 77K ( $\rho_{77K}$ ) during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K.



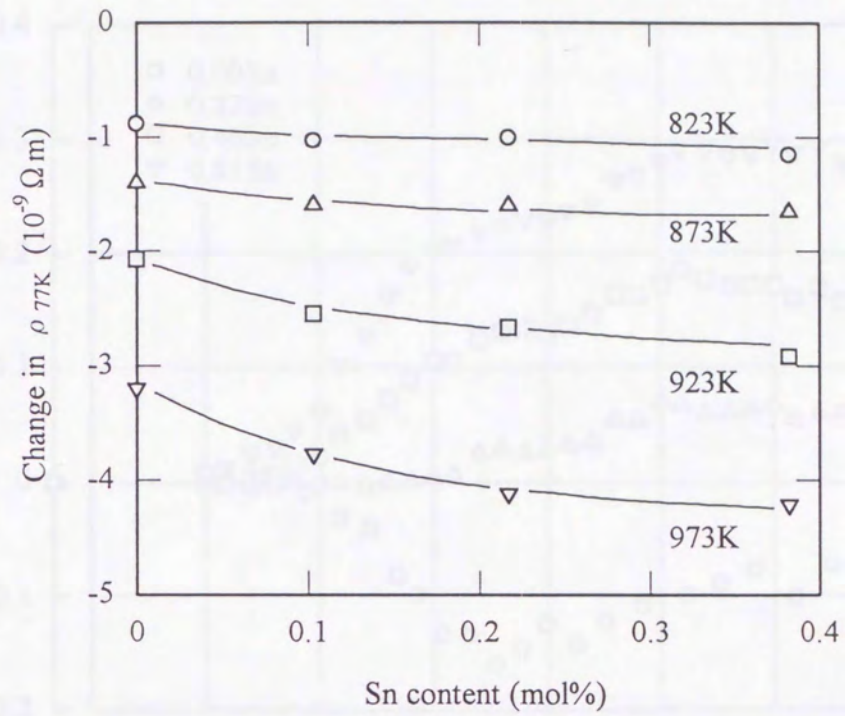
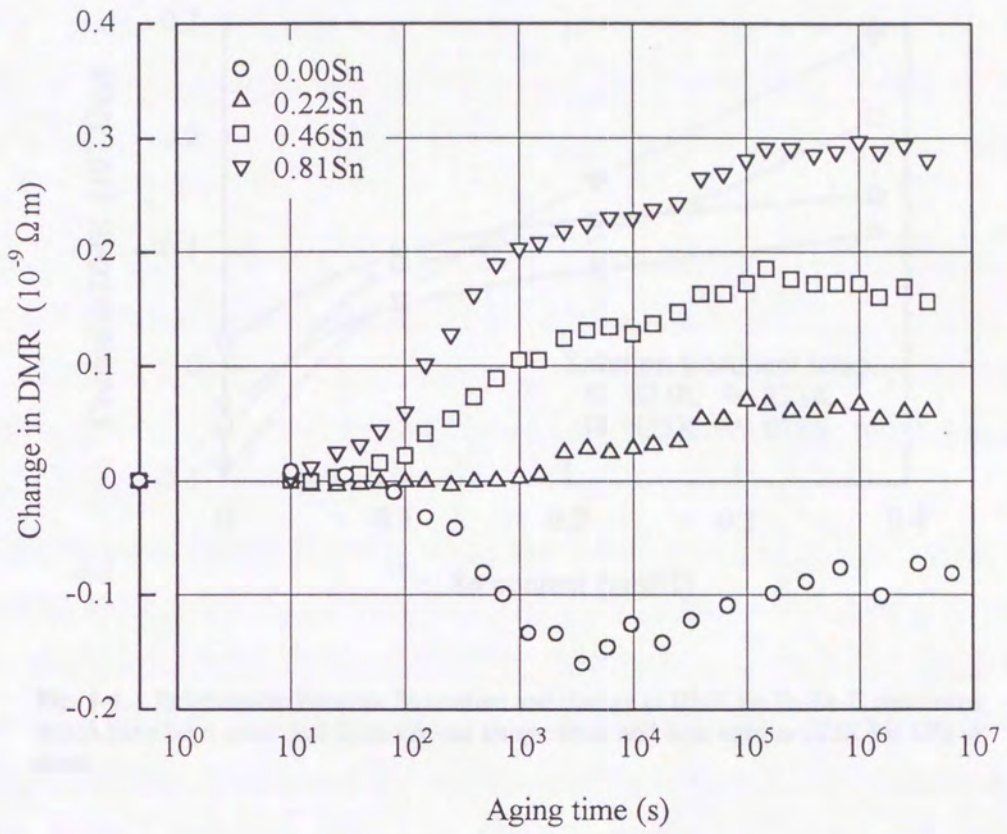


Fig. 4-2. Relationship between Sn content and change in  $\rho_{77K}$  for Fe-Sn-C specimens which have been quenched from various temperature and then aged at 523K for  $10^6$ s or more.



**Fig. 4-3.** Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K. The difference between the electrical resistivity measured at 273K and 77K is regarded as the value of the DMR ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ ).

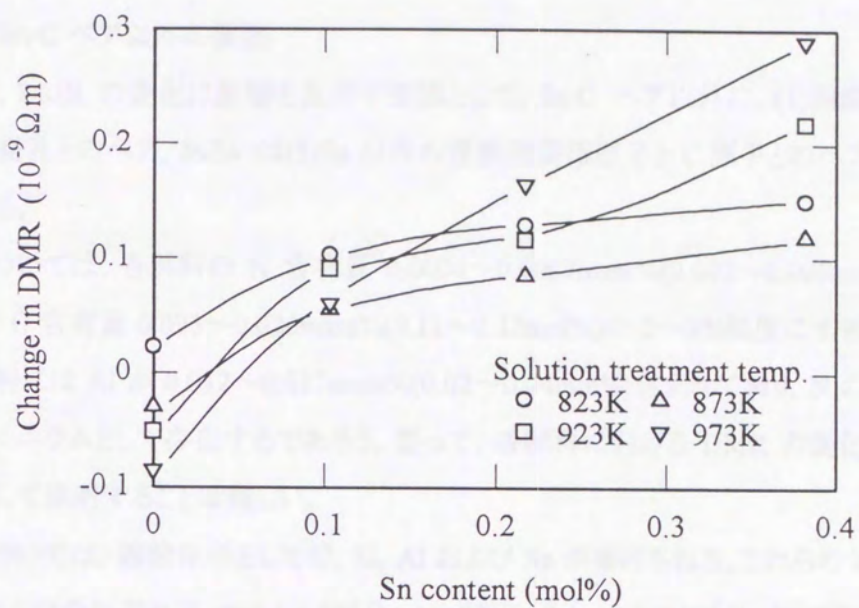


Fig. 4-4. Relationship between Sn content and change in DMR for Fe-Sn-C specimens which have been quenched from various temperature and then aged at 523K for  $10^6$ s or more.

Sn-C ペアの形成・分解が関係するようと思われる。

#### 4-3-2. Sn-C ペア以外の要因

ここで、DMR の変化に影響を及ぼす要因として、Sn-C ペア以外に、(1)固溶 N、(2)固溶原子と空孔とのペア、あるいは(3)Sn 以外の置換型固溶原子と C 原子とのペアの影響が考えられる。

(1)については、各試料の N 含有量 0.0004~0.0007mass%(0.002~0.003mol%)は、モル比率で C 含有量 0.023~0.026mass%(0.11~0.12mol%)の 2~3%程度にすぎない。さらに、各試料には Al が 0.012~0.017mass%(0.02~0.04mol%)含まれており、N の大部分は窒化アルミニウムとして存在するであろう。従って、各試料における DMR の変化を固溶 N の影響として説明することは難しい。

(2)については、固溶原子として C、Si、Al および Sn が挙げられる。これらの DMR への寄与の値  $\beta$  はそれぞれ  $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}^{10-13}$ 、 $\beta_{Si} = 0.4 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}^{10}$ 、 $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}^{13}$  および 3.3 で述べるように  $\beta_{Sn} = 1.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  であるが、DMR への寄与の値が最も大きい Sn について考えてみる。溶体化処理温度 973K で熱平衡状態にある空孔の濃度は、その形成エネルギーを  $1.9 \times 10^{-19} \text{ J}^4$  と見積ると約  $0.62 \times 10^{-6} \text{ mol}$  である。ここで、溶体化処理時に全ての空孔が Sn 原子とペアを形成し、それが焼入れ後の時効中に分解したと仮定する。この場合、Sn-空孔ペアおよび空孔の DMR への寄与の値を無視 ( $=0 \Omega \text{ m}$ ) すると、DMR の変化量は、 $\beta_{Sn} \times (973\text{K} \text{ における空孔濃度}) = 0.81 \times 10^{-12} \Omega \text{ m}$  と極めて小さい。従って、固溶原子と空孔とのペアの形成・分解があったとしても、DMR の変化にはほとんど寄与していないといえる。

(3)については、Si および Al 含有量が無視できない値であり、Si-C ペア<sup>10)</sup>あるいは Al-C ペア<sup>13)</sup>を形成する可能性が考えられる。ここでは Si より含有量の多い Al について考える。時効中に、フェライト中に過飽和に固溶している C が炭化物として析出する反応と、時効処理以前に形成された Al-C ペアが分解するという反応が起きていると仮定する。このとき、Fig. 4-2 および Fig. 4-4 で示した焼入れ直後から析出完了後までの  $\rho_{77\text{K}}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77\text{K}}$  および  $\Delta \text{DMR}$  は、分解した Al-C ペアのモル分率を  $x$ 、析出した単原子固溶 C のモル分率を  $y$  とすると、

$$\Delta \rho_{77\text{K}} = (\alpha_{\text{Al}} - \alpha_{\text{Al-C}} + \alpha_{\theta})x + (-\alpha_{\text{C}} + \alpha_{\theta})y \quad \dots\dots(4.1)$$

$$\Delta \text{DMR} = (\beta_{\text{Al}} - \beta_{\text{Al-C}} + \beta_{\theta})x + (-\beta_{\text{C}} + \beta_{\theta})y \quad \dots\dots(4.2)$$

と表すことができる<sup>10-13)</sup>。ここで、係数  $\alpha_{\text{Al}}$ 、 $\alpha_{\text{C}}$ 、 $\alpha_{\text{Al-C}}$  および  $\alpha_{\theta}$  はそれぞれ単原子固溶 Al、

単原子固溶 C, Al-C ペアおよび炭化物の  $\rho_{77K}$  への寄与の値で、係数  $\beta_{Al}$ ,  $\beta_C$ ,  $\beta_{Al-C}$ ,  $\beta_{\theta}$  は DMR への寄与の値である。本研究では、以後、炭化物の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与を無視し、 $\alpha_{\theta}=0$  および  $\beta_{\theta}=0$  とする<sup>4,6,9-13)</sup>。また、 $\alpha_{Al}=5.7 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\alpha_C=4.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\alpha_{Al-C}=3.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_{Al}=0.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_C=0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_{Al-C}=0.35 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  とした<sup>6,10-13)</sup>。

溶体化処理温度 973K の場合、DMR が増加した 0.22Sn, 0.46Sn および 0.81Sn 試料における Al-C ペアの分解量  $x$  は、それぞれ 0.07, 0.13 および 0.19mol%となる。これらの値は各試料の Al 含有量 0.02~0.04mol%よりも一桁大きな値であり、矛盾している。従って、焼入時効過程における DMR の増加を Al-C ペアの分解で説明することは困難である。このことは、Al の代わりに Si について計算しても同様であった。

#### 4-3-3. 時効中の Sn-C ペアの分解

4-3-2 の結論に基づき、Fig. 4-1 と Fig. 4-3 で示した時効中の  $\rho_{77K}$  と DMR の変化を説明するために、焼入時効過程における Sn-C ペアの形成と分解を考察してみる。すなわち、時効過程において次の2つの反応、フェライト中の固溶 C が炭化物として析出する反応と、時効処理以前に形成された Sn-C ペアが分解するという反応、が起きていると仮定する。このとき、Fig. 4-2 および Fig. 4-4 で示した焼入れ直後から析出完了後までの  $\rho_{77K}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta \text{DMR}$  は、Sn-C ペアから分解し炭化物として析出した C 量を  $x$ , 単独で固溶した状態から析出した C 量を  $y$  とすると、

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Sn} - \alpha_{Sn-C} + \alpha_{\theta})x + (-\alpha_C + \alpha_{\theta})y \quad \dots\dots(4.3)$$

$$\Delta \text{DMR} = (\beta_{Sn} - \beta_{Sn-C} + \beta_{\theta})x + (-\beta_C + \beta_{\theta})y \quad \dots\dots(4.4)$$

と表すことができる。ここで、係数  $\alpha_{Sn}$ ,  $\alpha_C$ ,  $\alpha_{Sn-C}$  および  $\alpha_{\theta}$  は単原子固溶 Sn, 単原子固溶 C, Sn-C ペアおよび炭化物の  $\rho_{77K}$  への寄与の値で、係数  $\beta_{Sn}$ ,  $\beta_C$ ,  $\beta_{Sn-C}$  および  $\beta_{\theta}$  は DMR への寄与の値である。以下では、この連立方程式の各係数を決定し、 $x$  および  $y$  の値を求める。

まず、4-3-2 と同様に、 $\alpha_C=4.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\beta_C=0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ ,  $\alpha_{\theta}=0 \Omega \text{ m/mol}$  および  $\beta_{\theta}=0 \Omega \text{ m/mol}$  とした。Fig. 4-5 は、脱炭処理した試料について、973K から焼入れ直後の  $\rho_{77K}$  および DMR を Sn 含有量に対してプロットしたものである。なお、 $\rho_{77K}$  および DMR の値は焼入れ後、時効しても変化しなかった。Fig. 4-5 より、 $\rho_{77K}$  および DMR と Sn 含有量との関係は直線で近似できる。直線の勾配から、固溶 Sn の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値は、それぞれ  $\alpha_{Sn}=6.4 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  および  $\beta_{Sn}=1.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  であ

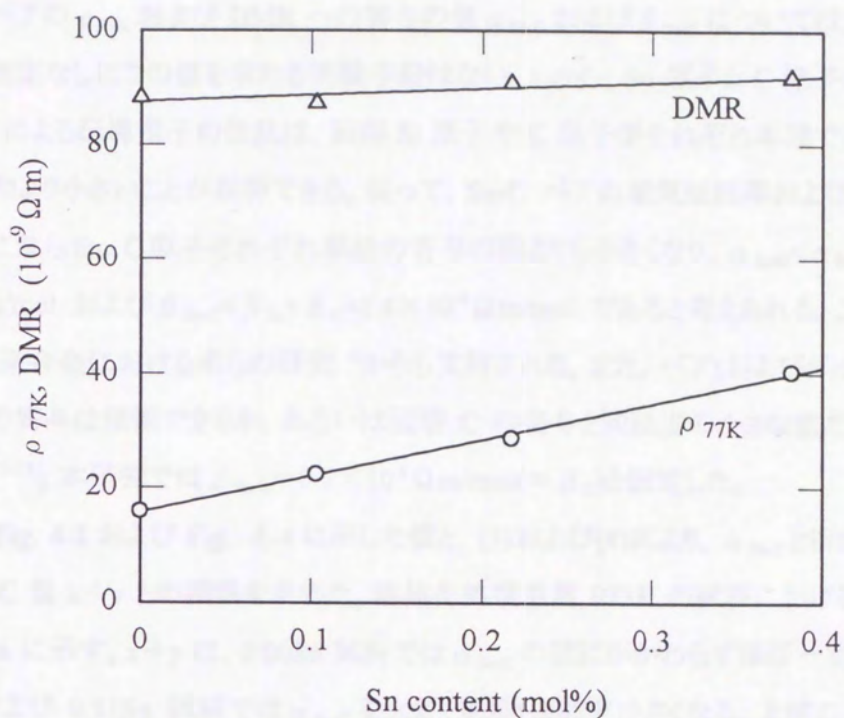


Fig. 4-5. Relationship between Sn content and  $\rho_{77K}$ , DMR for Fe-Sn specimens quenched from 973K.

る。

Sn-C ペアの  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値  $\alpha_{Sn-C}$  および  $\beta_{Sn-C}$  については、現段階で何らかの仮定なしにこの値を求める実験手段はない。しかし、Sn 原子と C 原子が隣接した Sn-C ペアによる伝導電子の散乱は、固溶 Si 原子や C 原子がそれぞれ単独で存在している場合の和より小さいことが期待できる。従って、Sn-C ペアの電気抵抗率および DMR への寄与はこれら Sn, C 原子それぞれ単独の寄与の和よりも小さくなり、 $\alpha_{Sn-C} < \alpha_{Sn} + \alpha_C = 11.3 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  および  $\beta_{Sn-C} < \beta_{Sn} + \beta_C = 1.4 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  であると考えられる。このことは、Fe-Mn-C 系合金における宋らの研究<sup>6)</sup>からも支持される。また、ペア(およびダイポール)の DMR への寄与は無視できるか、あるいは固溶 C の寄与と同程度の小さな値だと考えられている<sup>4,6,7,9-13)</sup>。本研究では  $\beta_{Sn-C} = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol (= \beta_C)$  と仮定した。

次に、Fig. 4-2 および Fig. 4-4 に示した値と、(3)および(4)式より、 $\alpha_{Sn-C}$  と析出に寄与した全ての C 量  $x+y$  との関係性を求めた。溶体化処理温度 973K の試料における計算結果を Fig. 4-6 に示す。 $x+y$  は、0.00Sn 試料では  $\alpha_{Sn-C}$  の値にかかわらずほぼ一定、0.22Sn, 0.46Sn および 0.81Sn 試料では  $\alpha_{Sn-C}$  を大きく見積もるほど小さくなる。上述の仮定、 $\alpha_{Sn-C} < 11.3 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  の範囲では、Sn 含有量が多いほど  $x+y$  の値も大きい。これは、Sn 含有量の増加とともに 973K における C の固溶限も増加することを意味している。Sn 含有量と C の固溶限との関係は明らかではないが、今井らの集録<sup>14)</sup>によると、Fe-M-C 系合金の 973K における C の固溶限は 0.02mass%(0.093mol%)近傍である場合が多い。そこで、0.81Sn 試料の 973K における C の固溶限を 0.093mol%であると仮定し、 $\alpha_{Sn-C} = 10.0 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  とした。

以上で決定した各係数を式(4.3)および(4.4)に代入し、各試料について、時効中に Sn-C ペアから分解し炭化物として析出した C 量  $x$  および単独で固溶した状態から析出した C 量  $y$  を計算した。Fig. 4-7 に、時効時間とその時効時間における  $x$  との関係性を示す。Sn を含まない 0.00Sn 試料では  $x$ 、すなわち Sn-C ペアの形成・分解に起因する値、はほとんど変化しないはずである。しかし、0.00Sn 試料では、 $x$  は  $10^3s$  まで減少した後、徐々に増加して 0 に近づいている。この要因としては、電気抵抗率および DMR の解析において無視した空孔や固溶 Al 原子の影響が考えられるが、詳細は不明である。他の Sn を含む試料では、 $x$  は時効とともに増加し  $10^5s$  以降でほぼ一定となる。 $10^5s$  以降における  $x$  の値は Sn 含有量が多いほど大きい。Fig. 4-8 に、時効時間とその時効時間における  $y$  との関係性を示す。すべての試料で、 $y$  は時効とともに増加し  $10^3s$  から  $10^4s$  以降でほぼ一定となる。 $10^4s$  以降における  $y$  の値は Sn 含有量にかかわらずほぼ同じ値である。

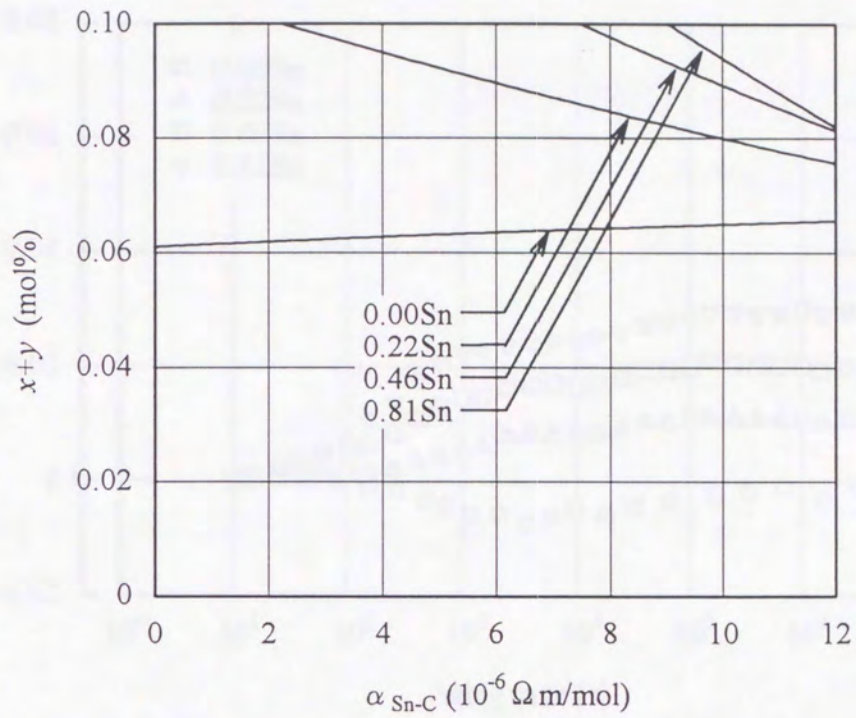


Fig. 4-6. The variation in the calculated C concentration contributing to the precipitation of carbide,  $x+y$ , for  $\alpha_{Sn-C}$  for Fe-Sn-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 523K for  $10^6$ s or more.  $x$ : the amount of decomposed Sn-C pairs,  $y$ : the amount of precipitated single solute C atoms,  $\alpha_{Sn-C}$ : the value of the contribution of Sn-C pairs to  $\rho_{77K}$ .



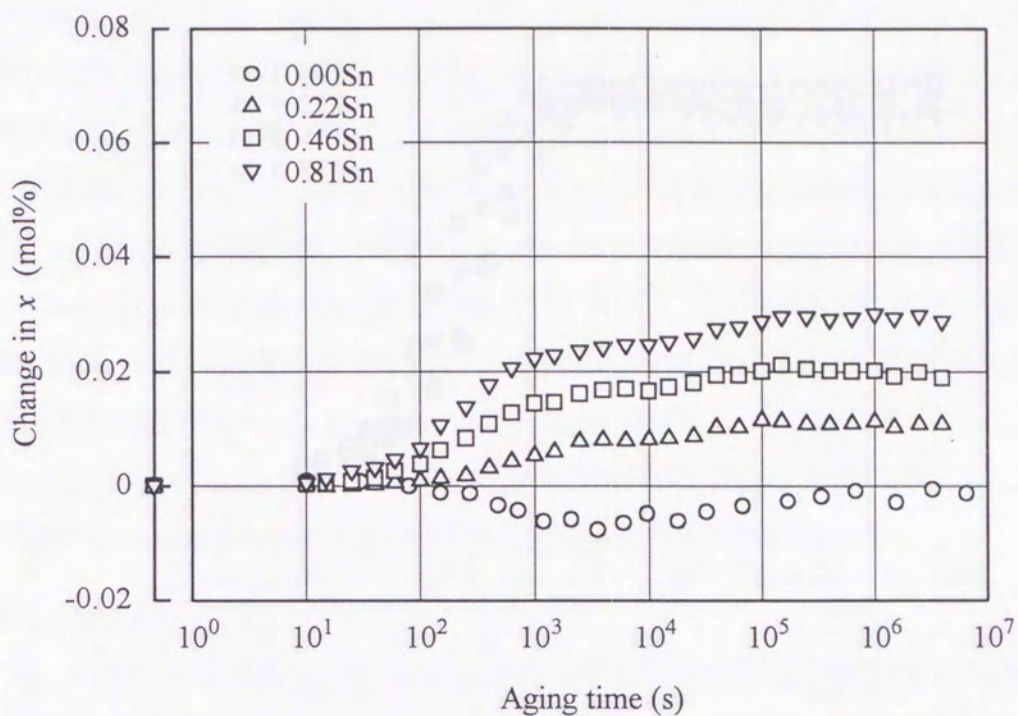


Fig. 4-7. Change in  $x$  during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K.

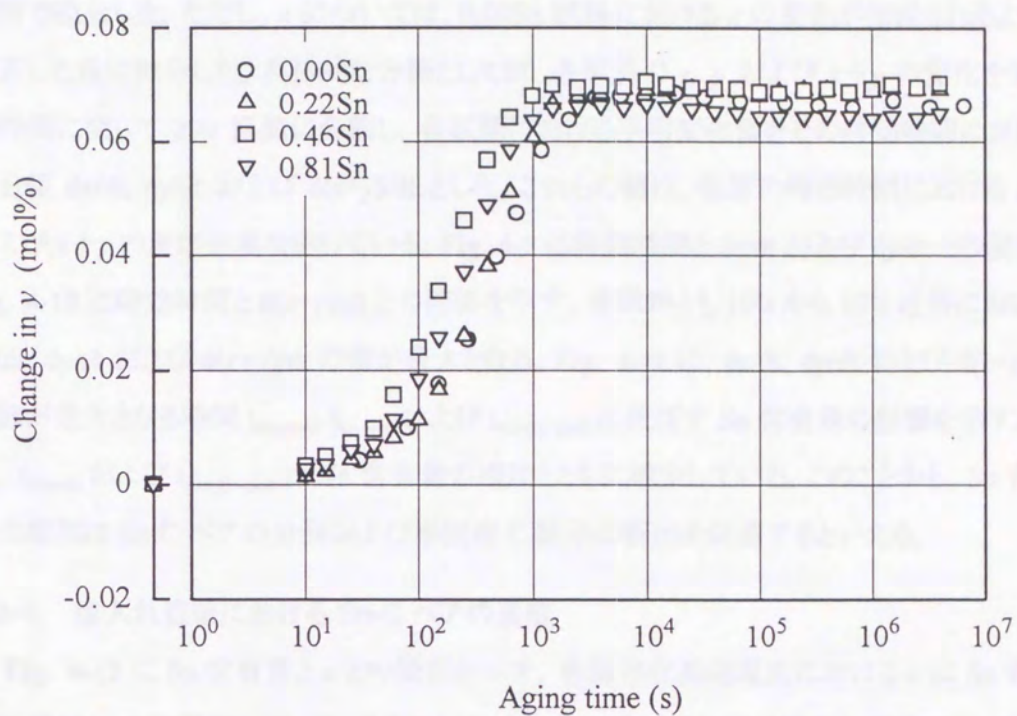


Fig. 4-8. Change in  $y$  during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K.

次に、Fig. 4-7 および Fig. 4-8 で示した  $x$  および  $y$  の変化と、それらの和  $x+y$  の変化を時間で微分した。ただし、 $x$  については、0.00Sn 試料における  $x$  の変化が相殺されるように補正した後に微分した。具体的な方法としては、各試料の  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の変化を全時効時間に関して 200 区間に分割し、各区間における平均変化量をその時効時間における微分値  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  とした。これらの値は、任意の時効時間における  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の反応速度を示している。Fig. 4-9 に時効時間と  $dx/dt$  および  $dy/dt$  との関係、Fig. 4-10 に時効時間と  $d(x+y)/dt$  との関係を示す。各試料とも  $10^2$ s から  $10^3$ s 近傍において  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる。Fig. 4-11 に、 $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる時間  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  に及ぼす Sn 含有量の影響を示す。 $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  は Sn 含有量の増加とともに減少している。このことから、Sn 含有量の増加は Sn-C ペアの分解および単固溶 C 原子の析出を促進するといえる。

#### 4-3-4. 焼入れ直後における Sn-C ペアの濃度

Fig. 4-12 に Sn 含有量と  $x$  との関係を示す。各溶体化処理温度における  $x$  は Sn 含有量の増加とともに増加している。このことは、Sn 含有量が多いほど焼入れ直後のフェライト中に Sn-C ペアが多く存在することを示唆している。

Fig. 4-13 に Sn 含有量と  $y$  との関係を示す。各溶体化処理温度における  $y$  は Sn 含有量にかかわらずほぼ一定の値である。すなわち、焼入れ直後のフェライト中に単独で固溶している C 量は Sn 含有量に依存しない。

Fig. 4-12 および Fig. 4-13 より、各溶体化処理温度における  $x+y$ , すなわち C の固溶限は Sn 含有量の増加とともに増加している。融鉄中の Sn と C とは反発しあうことが知られており<sup>8)</sup>、高温度域のフェライト中においても同様であろう。仮に、弾性的相互作用で C 原子が Sn 原子に一時的に補足されたとしても、高温度域では熱振動で容易に離脱してしまうと考えられる。従って、Sn-C ペアは、Si-C ペア<sup>10)</sup>と同様に焼入れ時の比較的低温域で弾性的相互作用によって形成されると思われる。また、フェライト中における Sn の原子半径は Fe のそれよりも大きいことから<sup>15)</sup>、Sn-C ペアを形成している C 原子は、Sn 原子の第 2 近接侵入位置に存在しているであろう。

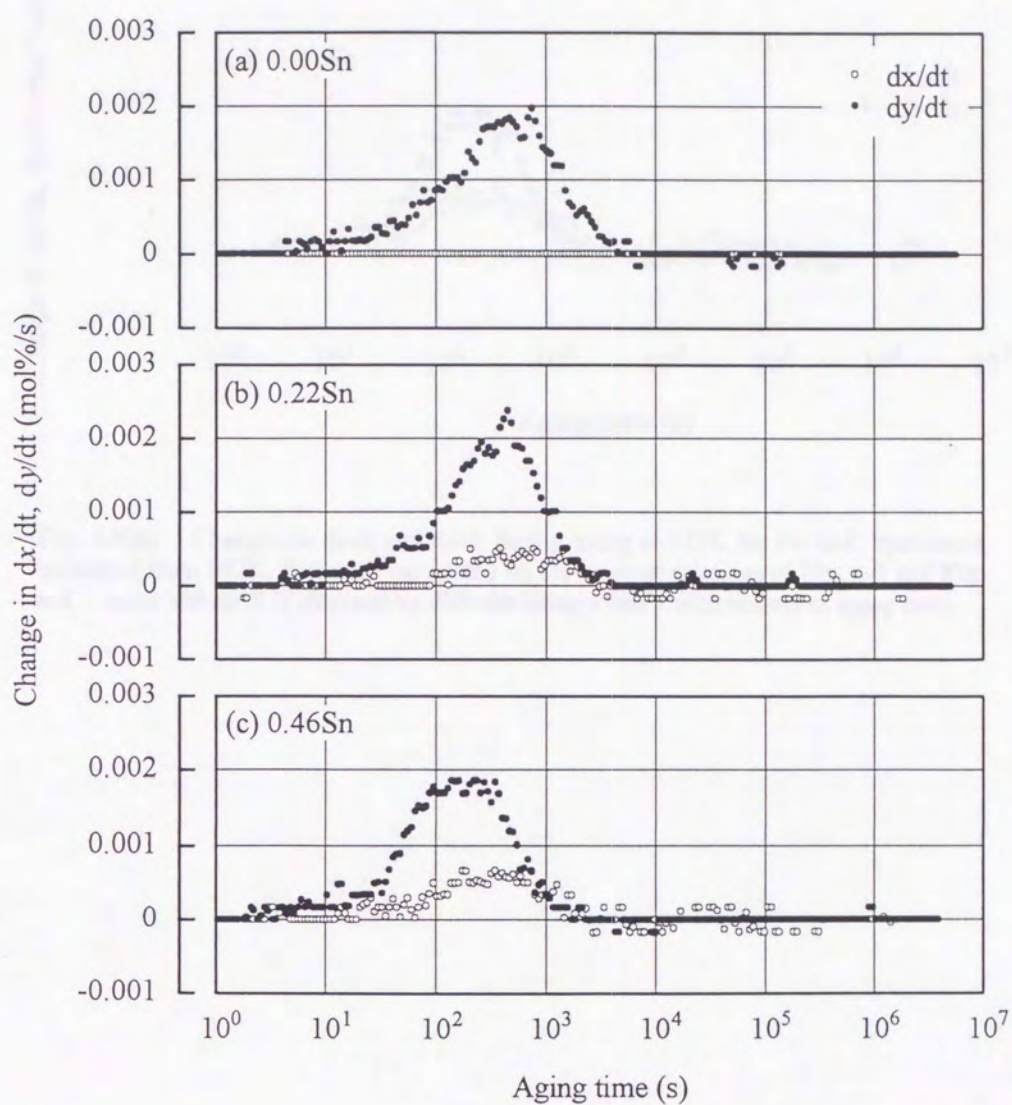


Fig. 4-9(a). Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 4-7 and Fig. 4-8.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

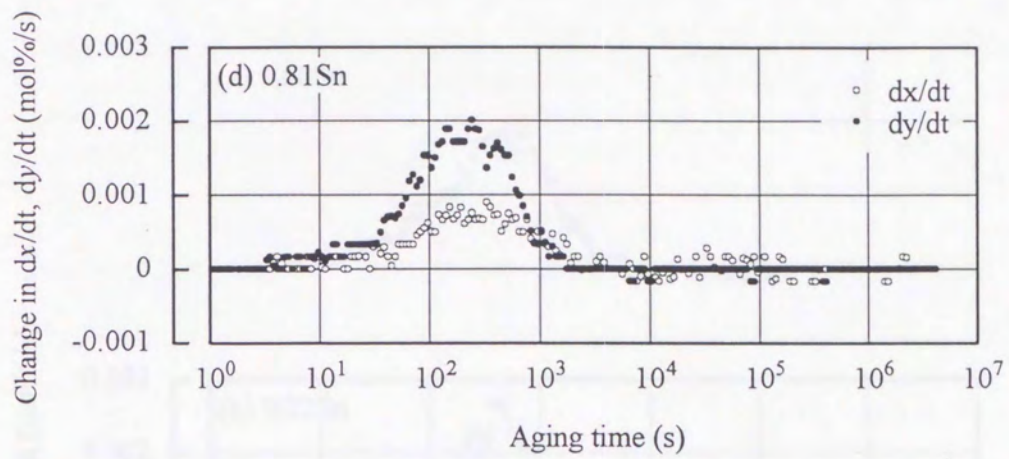


Fig. 4-9(b). Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 4-7 and Fig. 4-8.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

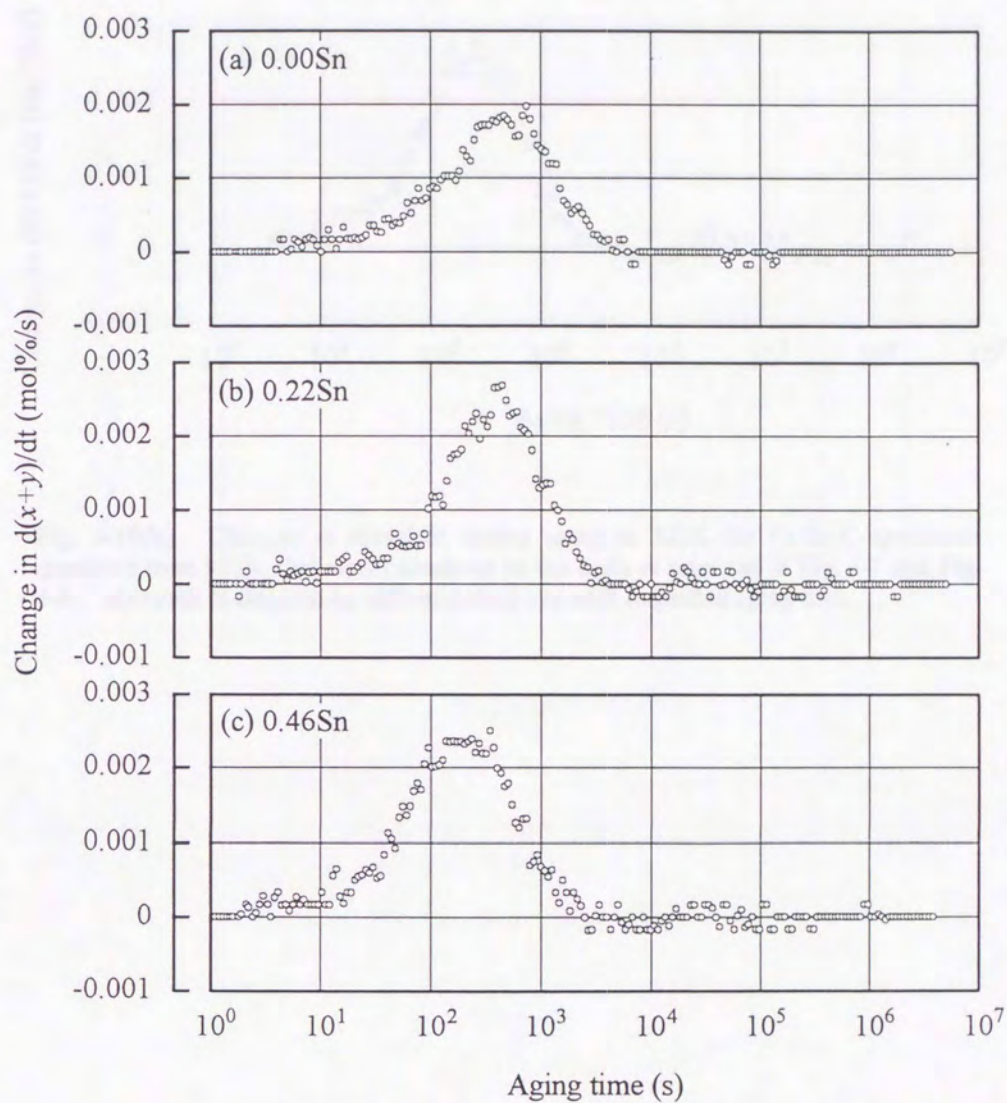


Fig. 4-10(a). Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 4-7 and Fig. 4-8.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x+y$  with respect to aging time.

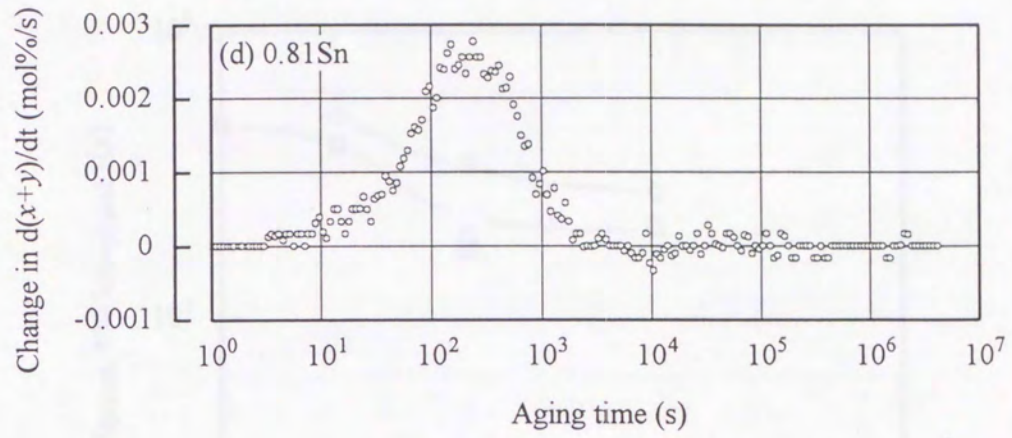


Fig. 4-10(b). Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Sn-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 4-7 and Fig. 4-8.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x+y$  with respect to aging time.

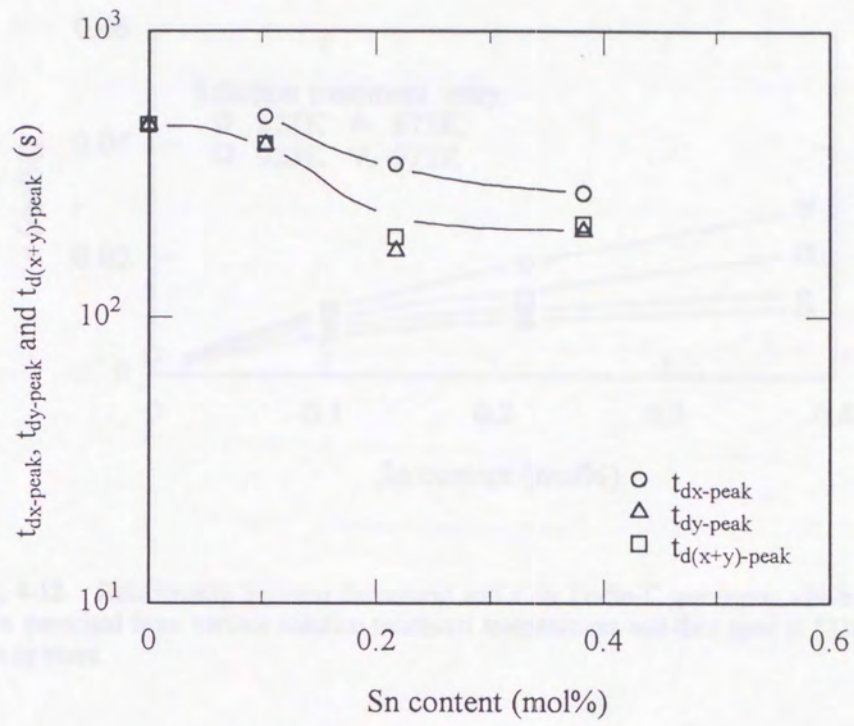


Fig. 4-11. Relationship between Sn content and aging time of  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  and  $d(x+y)/dt$  being maximum,  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  and  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$ .



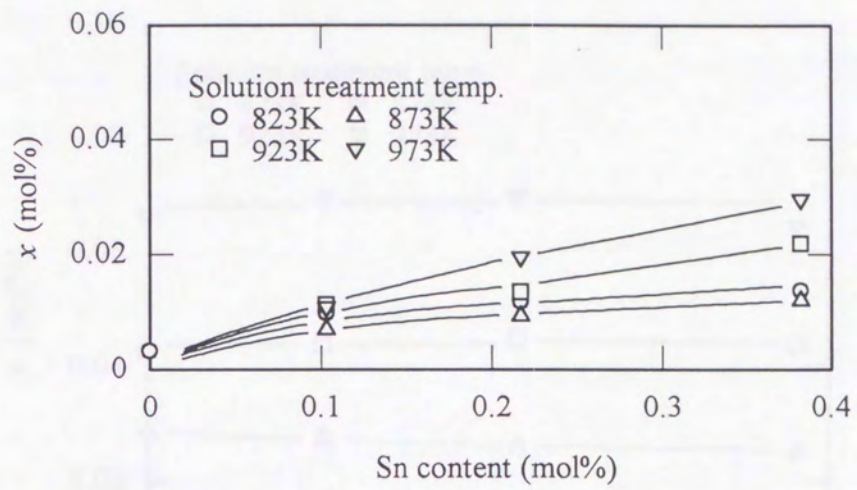


Fig. 4-12. Relationship between Sn content and  $x$  for Fe-Sn-C specimens which have been quenched from various solution treatment temperatures and then aged at 523K for  $10^6$ s or more.

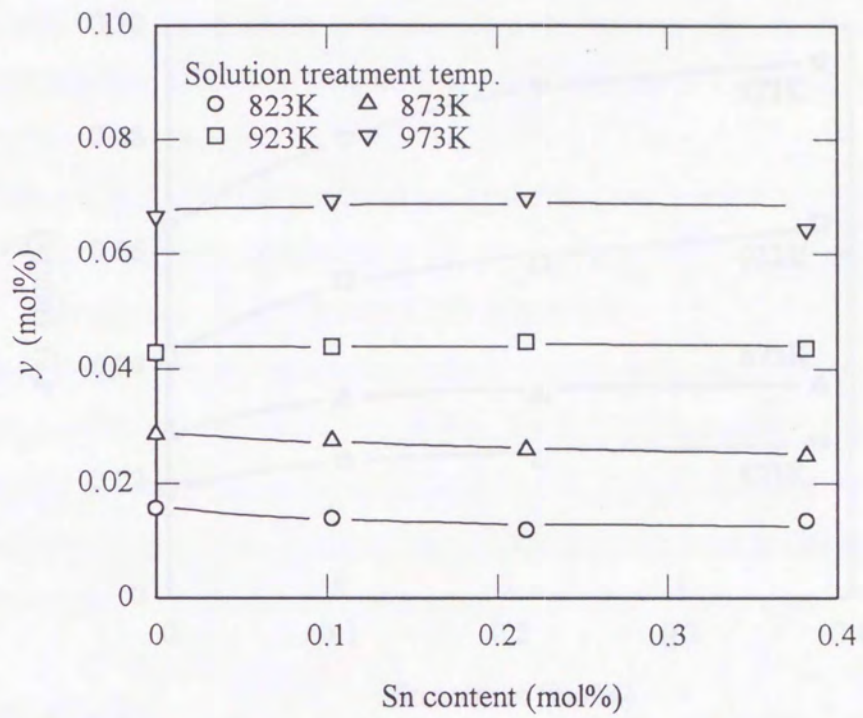


Fig. 4-14. Relationship between Sn content and  $y$  for Fe-Sn-C specimens which have been quenched from various solution treatment temperatures and then aged at 523K for  $10^6$ s or more.

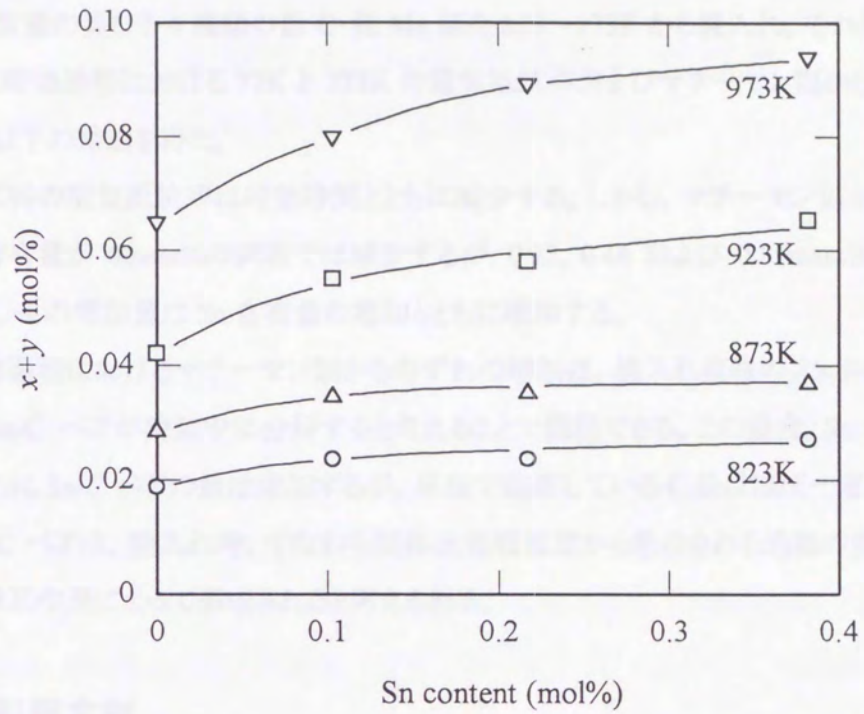


Fig. 4-15. Relationship between Sn content and  $x+y$  for Fe-Sn-C specimens which have been quenched from various solution treatment temperatures and then aged at 523K for  $10^6$ s or more.

#### 4-4. 結言

Sn 含有量の異なる4種類の低C・低Mn鋼を823~973Kから焼入れ、それらの523Kでの等温時効過程における77Kと273Kの電気抵抗率およびマチーセン則からのずれを測定し、以下の結論を得た。

(1)各試料の電気抵抗率は時効時間とともに減少する。しかし、マチーセン則からのずれは、Sn含有量が0mass%の試料では減少するが、0.22, 0.46 および 0.81mass%の試料では増加し、その増加量はSn含有量の増加とともに増加する。

(2)時効過程におけるマチーセン則からのずれの増加は、焼入れ直後のフェライト中に存在するSn-C ペアが時効中に分解すると考えることで説明できる。この場合、Sn含有量の増加とともにSn-C ペアの量は増加するが、単独で固溶しているC量はほぼ一定である。

(3)Sn-C ペアは、焼入れ時、すなわち溶体化処理温度から急冷される過程の短時間に、弾性的相互作用によって形成されると考えられる。

#### 4-5. 引用文献

- 1) J. D. Baird and A. Jamieson: J. Iron and Steel Inst. 210(1972), 841 and 847.
- 2) K. Tagashira, W. B. Hutchinson and I. L. Dillamore: Trans. JIM, 26(1985), 79.
- 3) W. B. Hutchinson and K. Ushioda: Proc. ICOTOM7, (1984), 409.
- 4) H. Abe, T. Suzuki and S. Okada: Trans. JIM, 25(1984), 215.
- 5) H. Abe: J. Korean Institute of Metals, 24(1986), 612.
- 6) 宗亦王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2051.
- 7) K. Tagashira, H. Hayakawa and M. Ohnishi: Mater. Trans. JIM, 33(1992), 454.
- 8) 西澤泰二: 日本金属学会報, 12(1973), 401.
- 9) K. Tagashira, N. Sumita and H. Hayakawa: Mater. Trans. JIM, 30(1989), 10.
- 10) 高澤幸治, 小幡晃久, 田頭孝介: 84(1998), 770.
- 11) 高澤幸治, 野戸 滋, 田頭孝介: 鉄と鋼, 83(1997), 760.
- 12) K. Tagashira and K. Takazawa: ISIJ Int. 38(1998), 875.
- 13) 田頭孝介: 極低炭素鋼板の金属学, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1993), 77.
- 14) 今井勇之進, 増本 健, 坂本政・: 日本金属学会会報, 7(1968), 137.
- 15) H. W. King: J. Mater. Sci., 1(1966), 79.

## 第5章

# 低炭素鋼の焼入時効過程における Cu-C ペアの形成と分解

### 5-1. 緒言

鋼中に添加した Cu の働きとして、大気中における耐食性、すなわち耐候性の向上がある。この耐候性や Cu の析出硬化による鋼の高強度化の目的で、低合金高張力鋼に Cu を合金元素として添加することが多くなってきている<sup>1)</sup>。一方、鉄スクラップ中の Cu は通常の製鋼過程で除去されにくく、鉄鋼材料のリサイクルプロセスで徐々に蓄積されていく傾向にある元素(一般にトランプエレメントと呼ばれる)の一つとして最近、問題となっている<sup>2)</sup>。これらの理由から、鋼の諸特性におよぼす Cu の影響、主として Cu の析出の影響について、研究が多くなされている。

希薄合金系である低炭素鋼の特性は、析出相だけでなく、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との相互作用にも影響されると考えられている<sup>3)</sup>。例えば、鋼中の Mn, Cr, Mo 等の置換型固溶原子と C, N 等の侵入型固溶原子は、高温度域において化学的相互作用による複合体(以下、ダイポール)を形成し、鋼の再結晶集合組織や高温クリープ強度に影響を及ぼすと考えられている<sup>4-6)</sup>。このことに関して、Abe ら<sup>7,8)</sup>、宋ら<sup>9)</sup>および田頭ら<sup>10)</sup>は、Fe-Mn-C(N)系合金の焼入時効過程における電気抵抗率のマチーセン則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下、DMR)を測定し、溶体化処理温度で形成された Mn-C(N)ダイポールが時効中の炭化物の析出に伴い分解することを示している。

一方、鋼中の Si, Sn, Cu 等は、高温度域において C と反発しあうと考えられている<sup>11)</sup>。田頭らは、Fe-Mn-Si-C 系合金の焼入時効過程における DMR の変化から、Si 原子と C 原子との斥力が溶体化処理時における Mn-C ダイポールの形成を促進することを推察している<sup>12)</sup>。しかし、第3, 4章で示したように、Mn を添加しない Fe-Si-C 系および Fe-Sn-C 系合金について焼入時効過程における DMR の変化を測定した結果、見かけ上、Fe-Mn-C 系のそれと同じように Si あるいは Sn 含有量の増加とともに DMR が増加した。このことから、焼入れ直後のフェライト中には固溶 Si, Sn と C 原子との複合体(ダイポールと区別して、以下、ペアと称す)が存在すると考えざるをえず、その Si-C, Sn-C ペアは、焼入れ時、すなわち溶体化処理温度から急冷される過程の短時間に、弾性的相互作用によって形成される

ものと推定した。このことから、高温度域で置換型固溶原子が固溶 C 原子と反発しあう場合でも、焼入れ直後のフェライト中に置換型固溶原子と固溶 C 原子とのペアが存在してもおかしくはない。

そこで、本章では、フェライト中における原子半径が Fe よりも大きい Cu を 0~0.55mass% 含む低炭素鋼について、焼入時効過程における電気抵抗率および DMR の変化を測定し、フェライト中における Cu-C ペアの形成・分解について検討した。

## 5-2. 実験方法

### 5-2-1. 供試材料

本研究で用いた供試材料は、Cu 量の異なる 5 種類の低炭素熱間圧延鋼板(厚さ 4mm)である。これらは 1373K で加熱後熱間圧延し室温に放冷されたもので、Cu および C 以外の元素の含有量を極力少なくしたものである。Table 5-1(a)および(b)に供試材の化学組成を示す。

Table 5-1(a). Chemical composition of Fe-Cu-C specimens (mass%).

| Specimen | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | Cu    | N      |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0.00Cu   | 0.032 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.020 | —     | 0.0008 |
| 0.07Cu   | 0.030 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.024 | 0.071 | 0.0007 |
| 0.15Cu   | 0.030 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.023 | 0.150 | 0.0007 |
| 0.30Cu   | 0.027 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.023 | 0.295 | 0.0008 |
| 0.55Cu   | 0.025 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.023 | 0.550 | 0.0009 |

Table 5-1(b). Chemical composition of Fe-Cu-C specimens (mol%).

| Specimen | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | Cu    | N      |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0.00Cu   | 0.149 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.041 | —     | 0.0032 |
| 0.07Cu   | 0.139 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.050 | 0.062 | 0.0028 |
| 0.15Cu   | 0.139 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.048 | 0.132 | 0.0028 |
| 0.30Cu   | 0.125 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.048 | 0.259 | 0.0032 |
| 0.55Cu   | 0.116 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.048 | 0.483 | 0.0036 |

## 5-2-2. 電気抵抗率の測定

5-2-1 節で述べた素材を厚さ 0.8mm まで冷間圧延した後、線引き加工で直径 0.65mm の鋼線とし、電気抵抗率測定用端子をスポット溶接し試料とした。端子線には湿り水素中で十分脱炭脱窒した純鉄線(直径 0.50mm)を用いた。

この試料を、温度 973K のアルゴン雰囲気中に 600s 保持し氷水中に焼入れた後、523K および 423K の油浴中でそれぞれ等温時効を行った。時効中任意の時間で油槽から取り出し、液体窒素中(77K)および氷水中(273K)における電気抵抗率、 $\rho_{77K}$  および  $\rho_{273K}$  を 4 端子法(DC:0.3000A)で測定した。DMR は、値として 77K と 273K の電気抵抗率の差( $= \rho_{273K} - \rho_{77K}$ )を採用した<sup>7-10,12)</sup>。測定時の熱起電力の影響を極力少なくするために、電流端子および電圧端子の極性を逆転させて同様な測定を行い、その平均値を値とした。また、固溶 Cu の電気抵抗率および DMR への寄与を求めるために、上記試料を湿水素中で十分脱炭脱窒して C 含有量を 0.003mass%未満とした試料について、同様の手順で焼入時効過程における電気抵抗率を測定した。

以後、供試材料については特に断わらない限り Table 5-1 に示した試料記号を用い、Fe-Cu-C 系試料と総称する。これらを脱炭脱窒した試料については Fe-Cu 系試料と総称する。

## 5-3. 実験結果および考察

### 5-3-1. 時効中の電気抵抗率および DMR の変化

Fig. 5-1 に、Fe-Cu-C 系と Fe-Cu 系試料の等温時効過程における電気抵抗率の変化を、焼入れ直後の電気抵抗率との差で示す。Fe-Cu-C 系試料はすべて、時効時間 10s から 10<sup>4</sup>s にかけて電気抵抗率が減少している。これは、後述するように Cu-C ペアの影響もあるが、主として、フェライト中に過飽和に固溶している C 原子が炭化物として析出するためであろう。この電気抵抗率の減少量は Cu 含有量が多いほど大きい。Cu 含有量の多い 0.30Cu および 0.55Cu 試料の電気抵抗率は 10<sup>5</sup>s を過ぎたあたりから再び減少している。これは、Fe-Cu 系試料の電気抵抗率の変化から、過飽和に固溶した Cu 原子の析出によるものと判断される。

Fig. 5-2 に、Fe-Cu-C 系と Fe-Cu 系試料の等温時効過程における DMR の変化を焼入れ直後の DMR との差で示す。時効時間の経過とともに、0.00Cu 試料の DMR は減少する。これは電気抵抗率の変化と同様に、炭化物の析出によるものといえる。しかし、これ以外のすべての Fe-Cu-C 系試料で、時効時間の経過とともに DMR が増加している。また、Cu 含

有量が多いほど、DMR の増加量は大きい。なお、0.55Cu 試料の DMR が  $10^6$ s 近傍から減少しているのは、電気抵抗率の減少と同様に固溶 Cu 原子の析出に対応したものである。なぜなら、Fe-Cu 系の 0.55Cu 試料においても時効時間  $10^6$ s 以上で DMR が減少しているからである。

ここで、 $10^7$ s 程度の時効時間で Cu が析出しないであろう温度、423K、でも焼入時効を行った。Fig. 5-3 および Fig. 5-4 に、Fe-Cu-C 系試料について 973K から焼き入れた後 423K で時効したときの電気抵抗率および DMR の変化を、焼入れ直後における値からの差として示す。電気抵抗率は、各試料とも 10 から  $10^6$ s にかけて減少しているが、減少の傾きは  $10^4$ s から  $10^5$ s と  $10^4$ s から  $10^6$ s とで異なる。これは、Cu の析出ではなく、析出する炭化物の構造の違いによるものであろう。すなわち、10 から  $10^4$ s では  $\epsilon$  炭化物、 $10^4$ s から  $10^6$ s ではセメントタイトが析出していると考えられる<sup>7,10)</sup>。DMR は、0.00Cu 試料以外の試料で、時効時間の経過とともに増加している。また、Cu 含有量が多いほど、DMR の増加量は大きい。なお、0.55Cu 試料を 523K で時効したときに見られた  $10^6$ s 以降における DMR の減少は、423K の時効では起こらない。このことは、423K、 $10^7$ s の時効では Cu が析出しないことを支持する。

Fe-C 系合金では炭化物の析出によって固溶 C 濃度が減少すると、固溶 C 原子による伝導電子の散乱が小さくなるため、電気抵抗率および DMR はともに減少する<sup>7,10)</sup>。確かに、0.00Cu 試料では電気抵抗率および DMR ともに減少している。しかし、0.07Cu から 0.55Cu 試料では、電気抵抗率は減少するものの、DMR は増加している。この傾向は、第 3, 4 章で示した焼入時効過程で Si-C あるいは Sn-C ペアが形成・分解する Fe-Si-C 系あるいは Fe-Sn-C 系合金とよく似ている。従って、本研究で用いた試料の焼入時効過程においても、Cu-C ペアの形成・分解が関係するように思われる。

### 5-3-2. Cu-C ペア以外の要因

一般に、Cu と C との相互作用は液相中では強い斥力的、オーステナイト中では弱い斥力的であることはよく知られており、フェライト中においても同様であるとの考えがある<sup>11)</sup>。そのため、本研究で用いた試料については、空孔と Fe 以外の元素、あるいは C 原子と Cu 以外の置換型固溶原子とがペアを形成しているのではないかと考えられる。前者については、本研究での溶体化温度 973K で熱平衡状態にある空孔の濃度は、その形成エネルギーを  $19 \times 10^{-20}$ J と見積ると約  $6.2 \times 10^{-7}$  であり、すべての空孔が Fe 以外の元素と結合したとしても DMR の増加にはほとんど寄与しないのは明らかである。後者については、著者らの一人による Fe-Si-Al-C 系合金の DMR 測定データ<sup>13)</sup>を考慮すると、Table 5-1 で全試



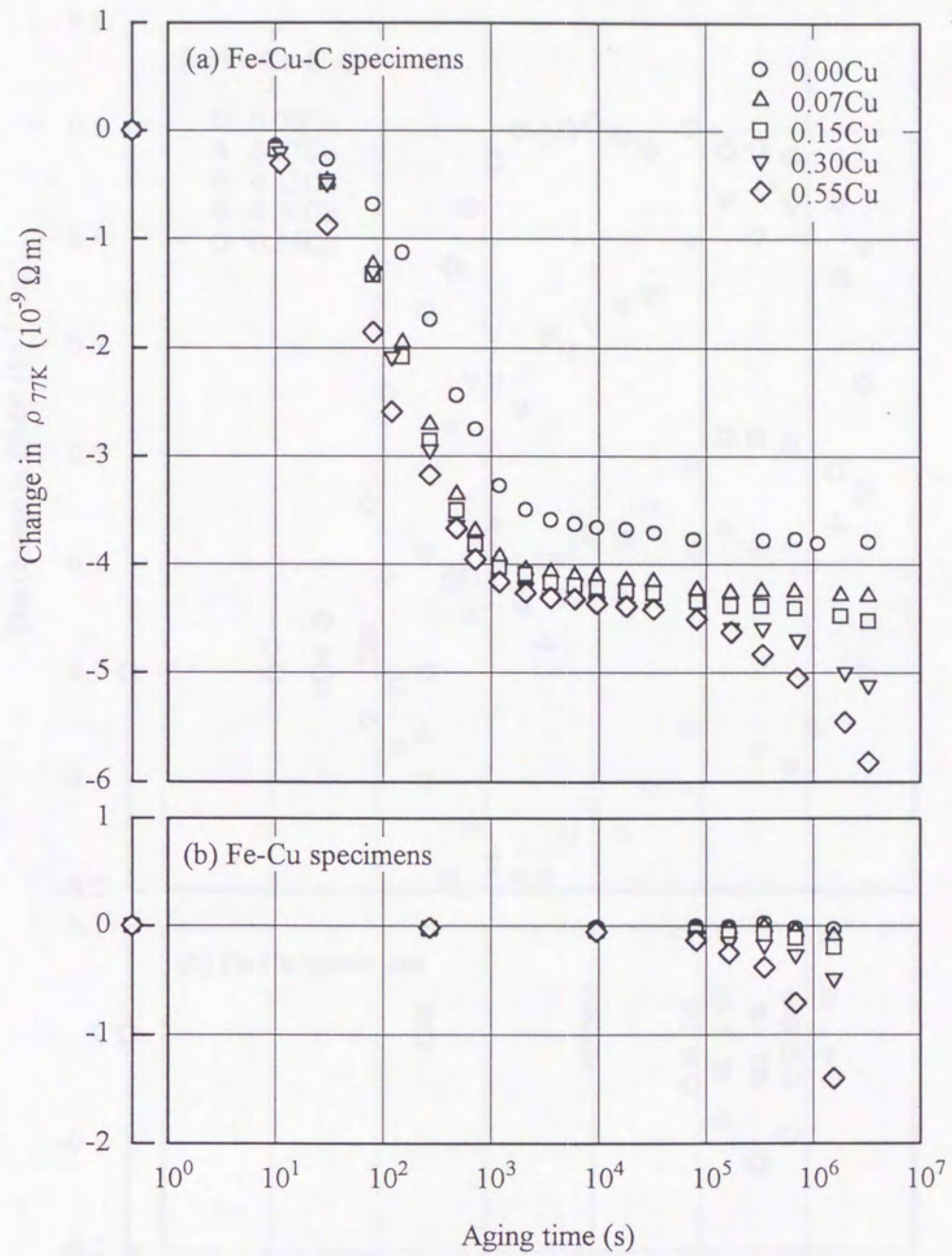


Fig. 5-1. Change in electrical resistivity at 77K ( $\rho_{77K}$ ) during aging at 523K for Fe-Cu-C and Fe-Cu specimens quenched from 973K.

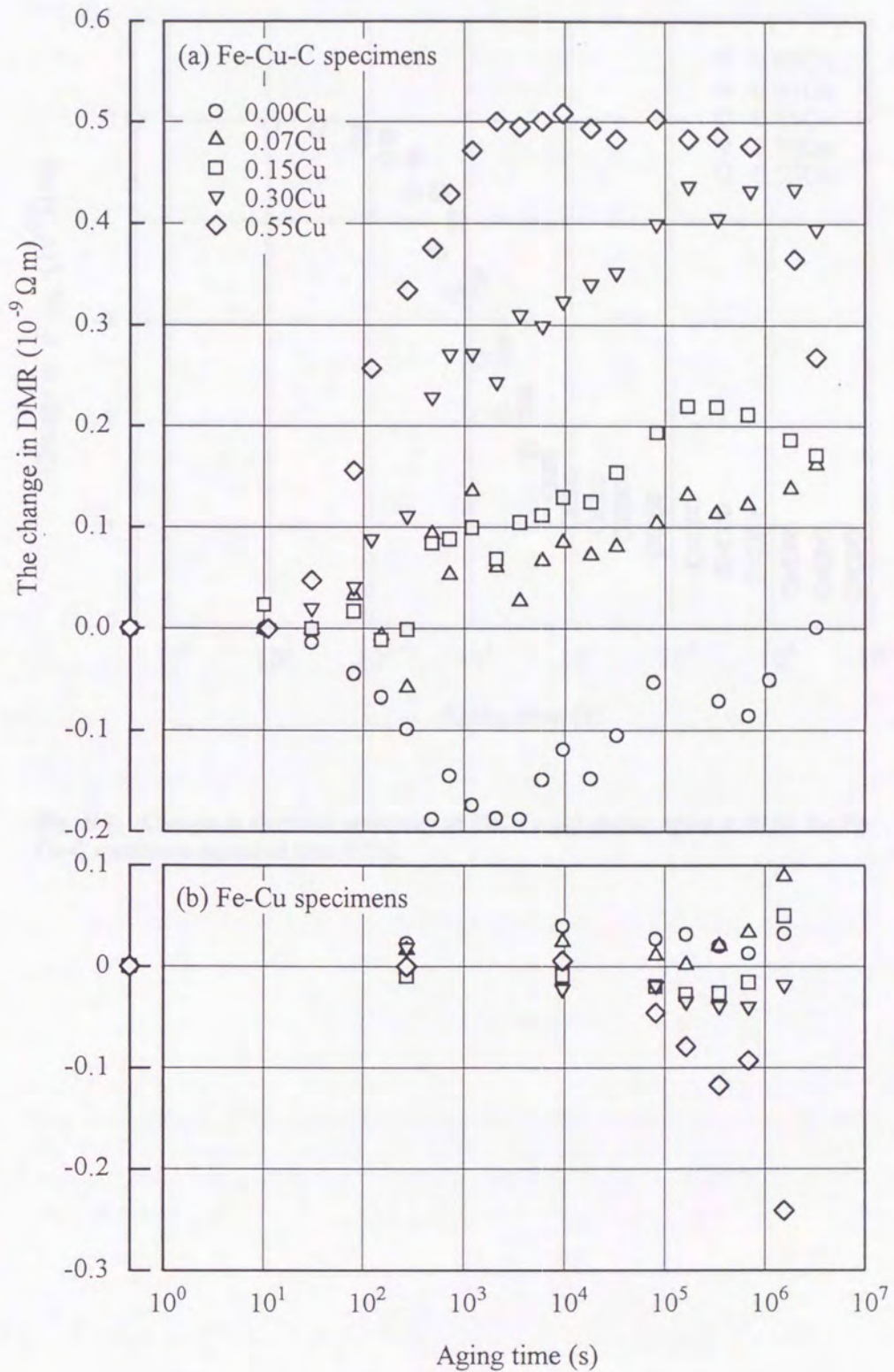


Fig. 5-2. Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 523K for Fe-Cu-C and Fe-Cu specimens quenched from 973K. The difference between the electrical resistivity measured at 273K and 77K is regarded as the value of the DMR ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ ).

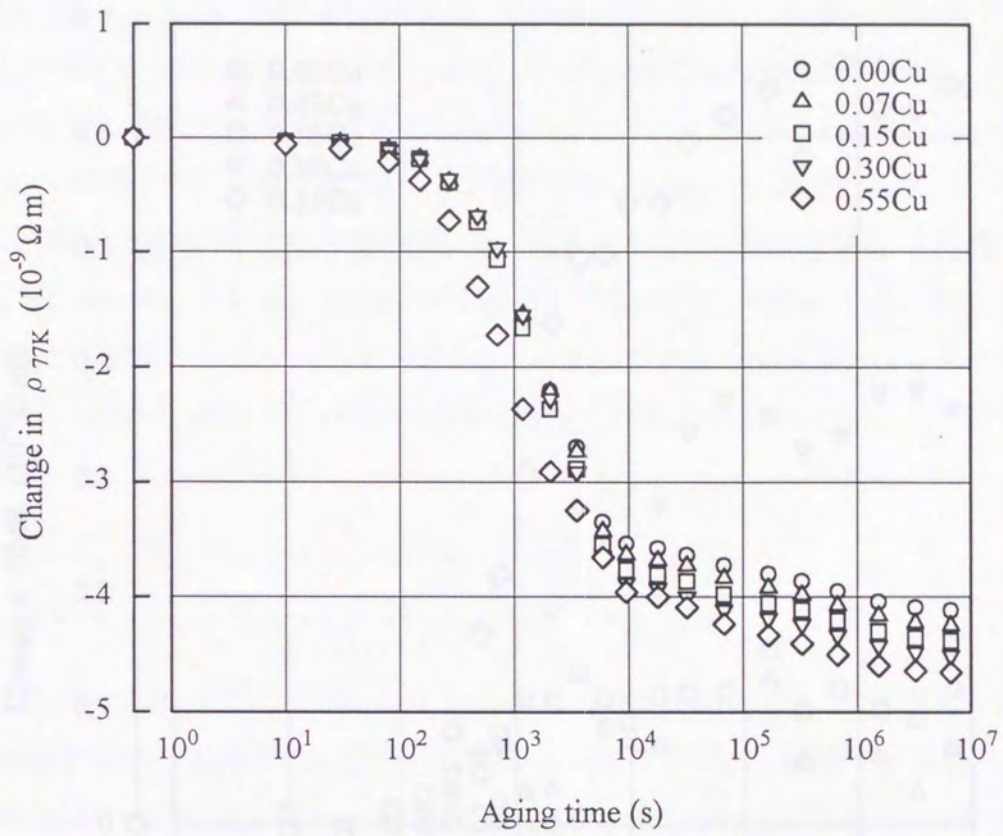


Fig. 5-3. Change in electrical resistivity at 77K ( $\rho_{77K}$ ) during aging at 423K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K.

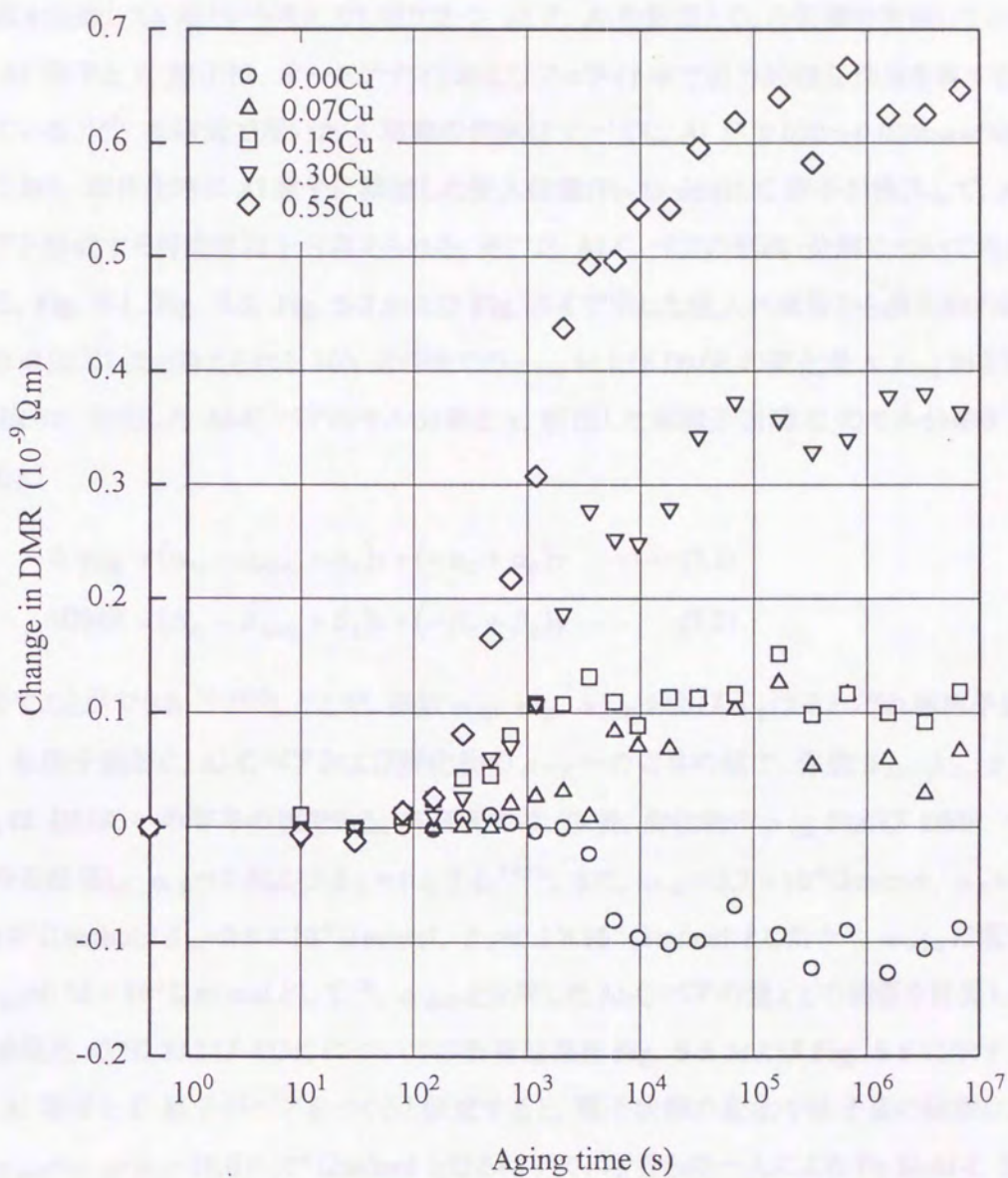


Fig. 5-4. Change in deviation from Matthiessen's rule (DMR) during aging at 423K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K. The difference between the electrical resistivity measured at 273K and 77K is regarded as the value of the DMR ( $DMR = \rho_{273K} - \rho_{77K}$ ).

料に共通に含まれている Al の存在が無視できない。この場合は、Cu 原子が Al-C ペアの形成を促進しているという考え方も成り立つ。以下、Al の影響と Cu の影響を考察してみる。

Al 原子と C 原子は、オーステナイトおよびフェライト中で引力的相互作用を有するとされている<sup>11,15)</sup>。本研究で用いた 5 種類の供試材すべてに Al が 0.020~0.024mass%含まれており、溶体化時に Al 原子に隣接した侵入位置(Fe-Al site)に C 原子が侵入して、Al-C ペアを形成する可能性は十分考えられる。そこで、Al-C ペアの形成・分解について考えてみる。Fig. 5-1, Fig. 5-2, Fig. 5-3 および Fig. 5-4 で示した焼入れ直後から炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる  $10^4$ s 近傍までの  $\rho_{77K}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta$  DMR は、分解した Al-C ペアのモル分率を  $x$ 、析出した単原子固溶 C のモル分率を  $y$  とすると、

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Al} - \alpha_{Al-C} + \alpha_{\theta})x + (-\alpha_C + \alpha_{\theta})y \quad \dots\dots\dots(5.1)$$

$$\Delta DMR = (\beta_{Al} - \beta_{Al-C} + \beta_{\theta})x + (-\beta_C + \beta_{\theta})y \quad \dots\dots\dots(5.2)$$

と表すことができる<sup>7-10,12,13)</sup>。ここで、係数  $\alpha_{Al}$ 、 $\alpha_C$ 、 $\alpha_{Al-C}$  および  $\alpha_{\theta}$  はそれぞれ単原子固溶 Al、単原子固溶 C、Al-C ペアおよび炭化物の  $\rho_{77K}$  への寄与の値で、係数  $\beta_{Al}$ 、 $\beta_C$ 、 $\beta_{Al-C}$ 、 $\beta_{\theta}$  は DMR への寄与の値である。本研究では、以後、炭化物の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与を無視し、 $\alpha_{\theta} = 0$  および  $\beta_{\theta} = 0$  とする<sup>7-9,13)</sup>。また、 $\alpha_{Al} = 5.7 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_{Al} = 0.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$ 、 $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  とした<sup>9,13)</sup>。 $\alpha_{Al-C}$  は変数、 $\beta_{Al-C} = 0.35 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  とした<sup>13)</sup>、 $\alpha_{Al-C}$  と分解した Al-C ペアの量  $x$  との関係を実験的に計算した。時効温度 523K および 423K についての計算結果を Fig. 5-5 および Fig. 5-6 に示す。固溶 Al 原子と C 原子がペアをつくと仮定すると、電子状態の変化や格子歪の緩和によって  $\alpha_{Al-C} < \alpha_{Al} + \alpha_C = 10.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  となるはずで、著者らの一人による Fe-Si-Al-C 系合金の場合  $\alpha_{Al-C}$  は  $3 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  と計算されている<sup>8)</sup>。しかし、0.07Cu 以外の試料では、 $\alpha_{Al-C}$  を  $10.6 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  未満とすると、試料の Al 含有量 ( $5 \times 10^{-4} mol$ ) 以上の Al-C ペアが生成・分解していることになり、矛盾が生じる(ここでは 1 個の Al 原子に対して 2 個以上の C 原子が集まる complex は考えにくい)。423K で時効した 0.07Cu 試料で、 $\alpha_{Al-C}$  を  $8 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  未満としても同様である。523K で時効した 0.07Cu 試料の場合でも、 $\alpha_{Al-C}$  を  $3 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  とすると、固溶している C 原子のほとんどが Al-C ペアを形成してしまうことになる。前述のように Al-C ペアの存在は否定できないが、以上のことから、焼入時効過程における DMR の増加を、Al-C ペアの分解で説明することは困難である。よって、以下では固溶 Al 原子の影響を無視して考察する。

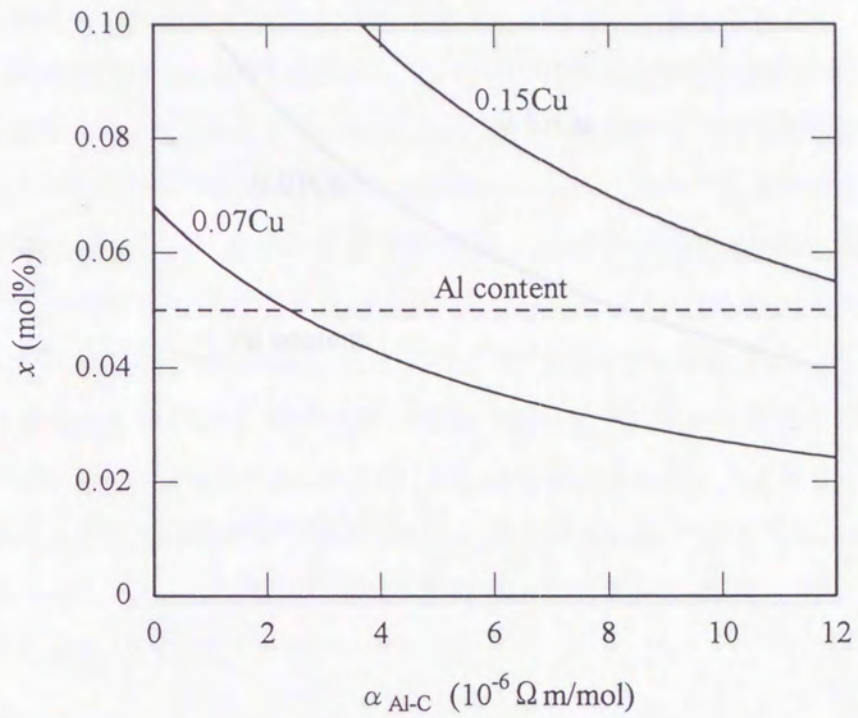


Fig. 5-5. Variation in the calculated concentration of decomposed Al-C pairs,  $x$ , for  $\alpha_{Al-C}$  (aging temperature: 523K).  $x$ : the amount of decomposed Al-C pairs,  $\alpha_{Al-C}$ : the value of the contribution of Al-C pairs to  $\rho_{77K}$ .

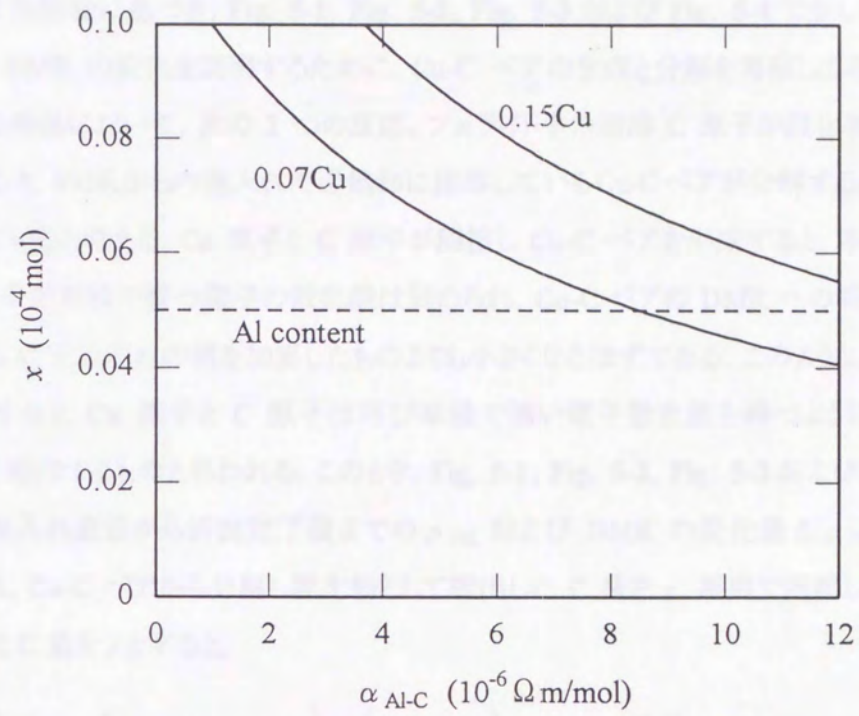


Fig. 5-6. Variation in the calculated concentration of decomposed Al-C pairs,  $x$ , for  $\alpha_{Al-C}$  (aging temperature: 423K).

### 5-3-3. 時効中の Cu-C ペアの分解

5-3-2 の結論に基づき, Fig. 5-1, Fig. 5-2, Fig. 5-3 および Fig. 5-4 で示した時効中の  $\rho_{77K}$  と DMR の変化を説明するために, Cu-C ペアの生成と分解を考察してみる. すなわち, 時効過程において, 次の 2 つの反応, フェライト中の固溶 C 原子が炭化物として析出する反応と, 973Kからの焼入れで過飽和に固溶している Cu-C ペアが分解するという反応, が起きていると考える. Cu 原子と C 原子が隣接し Cu-C ペアを形成すると, 本来固溶 Cu や C 原子が単独で持つ電子の散乱能は弱められ, Cu-C ペアの DMR への寄与の値はこれら Cu, C それぞれの値を加算したものよりも小さくなるはずである. このような Cu-C ペアが分解すると, Cu 原子と C 原子は再び単独で強い電子散乱能を持つようになるため, DMR が増加するものと思われる. このとき, Fig. 5-1, Fig. 5-2, Fig. 5-3 および Fig. 5-4 で示した焼入れ直後から析出完了後までの  $\rho_{77K}$  および DMR の変化量  $\Delta \rho_{77K}$  および  $\Delta$  DMR は, Cu-C ペアから分解し炭化物として析出した C 量を  $x$ , 単独で固溶した状態から析出した C 量を  $y$  とすると,

$$\Delta \rho_{77K} = (\alpha_{Cu} - \alpha_{Cu-C} + \alpha_C)x + (-\alpha_C + \alpha_\theta)y \quad \dots\dots\dots(5.3)$$

$$\Delta DMR = (\beta_{Cu} - \beta_{Cu-C} + \beta_C)x + (-\beta_C + \beta_\theta)y \quad \dots\dots\dots(5.4)$$

と表すことができる. ここで, 係数  $\alpha_{Cu}$ ,  $\alpha_C$ ,  $\alpha_{Cu-C}$  および  $\alpha_\theta$  は単固溶 Cu 原子, 単固溶 C 原子, Cu-C ペアおよび炭化物の  $\rho_{77K}$  への寄与の値で, 係数  $\beta_{Cu}$ ,  $\beta_C$ ,  $\beta_{Cu-C}$  および  $\beta_\theta$  は DMR への寄与の値である.  $\alpha_C$  および  $\beta_C$  は, 5-3-2 と同様に  $\alpha_C = 4.9 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  および  $\beta_C = 0.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  とした<sup>9)</sup>. 以下では, この連立方程式の各係数を決定し,  $x$  および  $y$  の値を求める.

Fig. 5-7 は, Fe-Cu 系試料の Cu 含有量と焼入れ直後の  $\rho_{77K}$  および DMR との関係である. どちらも Cu 含有量に比例しており, 固溶 Cu 原子の  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値はそれぞれ  $\alpha_{Cu} = 3.7 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  および  $\beta_{Cu} = 1.1 \times 10^{-6} \Omega m/mol$  となった.

次に, Cu-C ペアの  $\rho_{77K}$  および DMR への寄与の値  $\alpha_{Cu-C}$  および  $\beta_{Cu-C}$  であるが, 現段階においてこの値を求める有効な実験手段はない. そこで, Fig. 5-1, Fig. 5-2, Fig. 5-3 および Fig. 5-4 において, 炭化物の析出がほぼ完了したと考えられる  $10^4s$  近傍の値を式(5-3) および(5-4)に代入して,  $\beta_{Cu-C}$  をパラメータとする C の全析出量  $x+y$  を  $\alpha_{Cu-C}$  の関数として求めた. 523K および 423K で時効した 0.55Cu 試料の例を Fig. 5-8 および Fig. 5-9 に示す.  $x+y$  は  $\alpha_{Cu-C}$  の増加とともに減少する傾向を示し,  $\beta_{Cu-C}$  を大きく見積もるほどその変化量は大きくなる. しかし, 実際には,  $x+y$  が 0.55Cu 試料の C 含有量である 0.025mass%



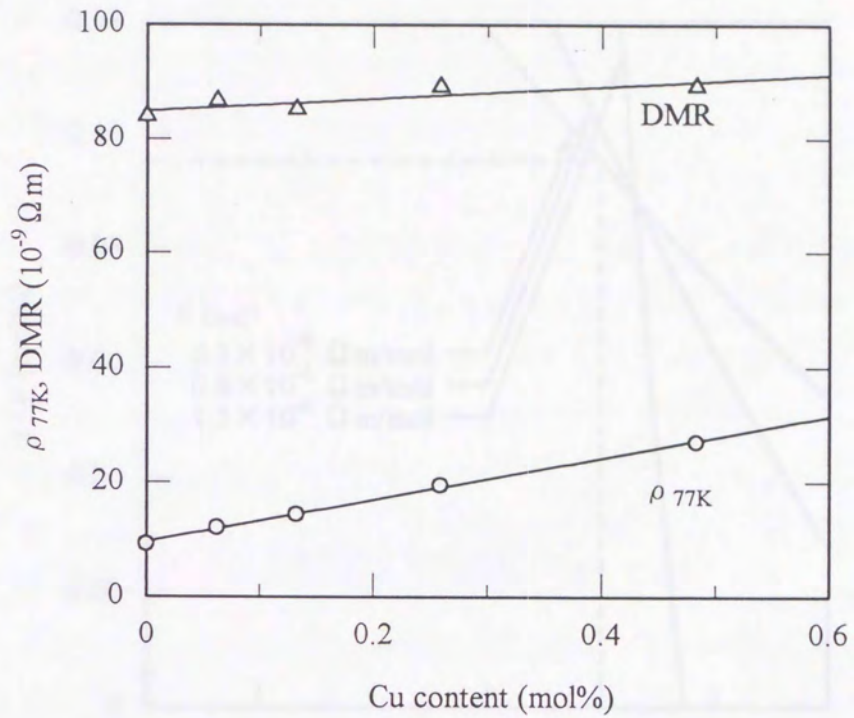


Fig. 5-7. Relationship between Cu content and  $\rho_{77K}, \text{DMR}$  for Fe-Cu specimens quenched from 973K.

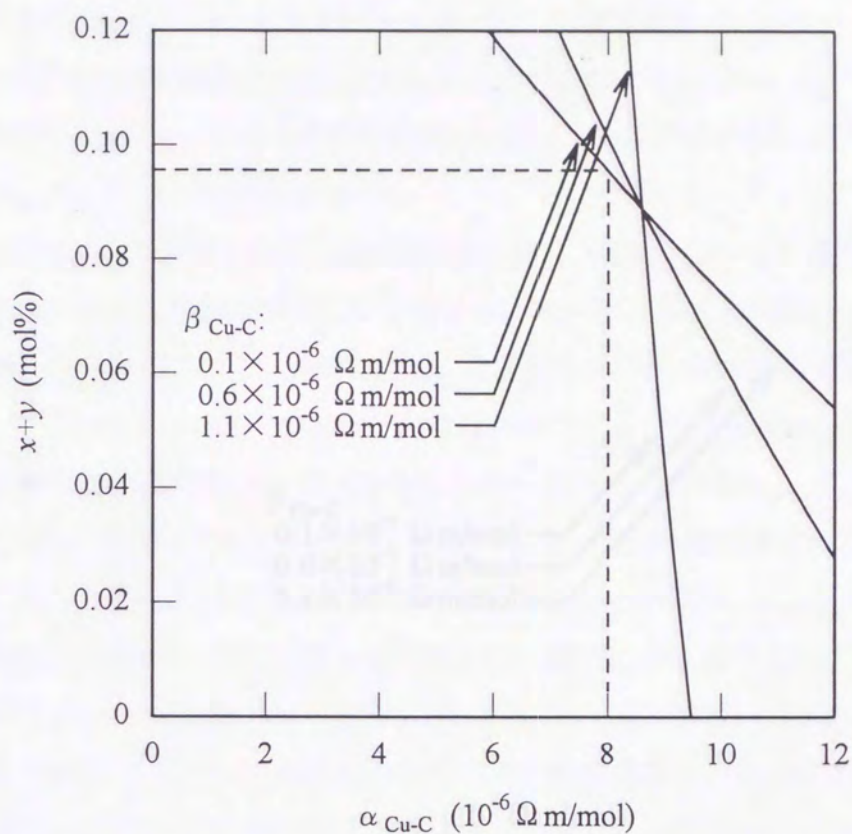


Fig. 5-8. Variation in the calculated C concentration contributing to the precipitation of carbide,  $x+y$ , for  $\alpha_{Cu-C}$  and several value of  $\beta_{Cu-C}$  for Fe-Cu-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 523K for  $10^4$ s.  $x$ : the amount of decomposed Sn-C pairs,  $y$ : the amount of precipitated single solute C atoms,  $\alpha_{Sn-C}$ : the value of the contribution of Sn-C pairs to  $\rho_{TK}$ ,  $\beta_{Sn-C}$ : the value of the contribution of Sn-C pairs to DMR.

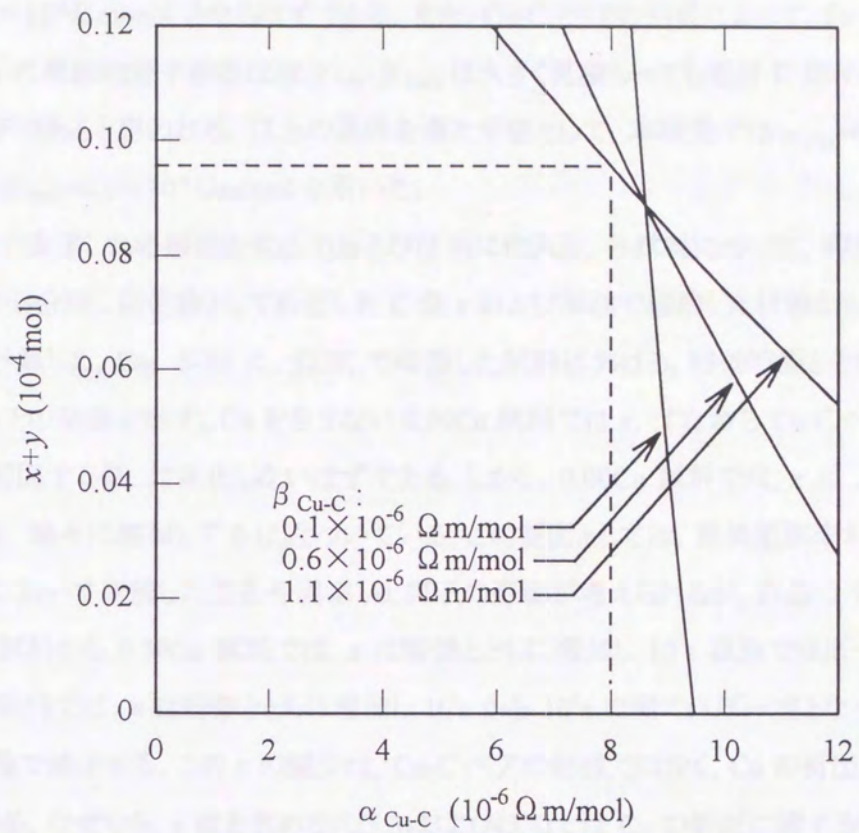


Fig. 5-9. Variation in the calculated C concentration contributing to the precipitation of carbide,  $x+y$ , for  $\alpha_{\text{Cu-C}}$  and several value of  $\beta_{\text{Cu-C}}$  for Fe-Cu-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 423K for  $10^6$ s or more.

( $11.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ )以上になることはありえない。Cu-C ペアの  $\rho_{77\text{K}}$  への寄与は、 $\alpha_{\text{Cu-C}} < \alpha_{\text{Cu}} + \alpha_{\text{C}} = 8.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  となるはずである。また、Cu-C ペアの形成によって、Fe マトリックス中の Cu の局所的電子散乱は減少し、 $\beta_{\text{Cu-C}}$  は大きく見積もっても固溶 C 原子と同程度かそれ以下であると思われる。以上の条件を満たす値として、本研究では  $\alpha_{\text{Cu-C}} = 8.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$ 、 $\beta_{\text{Cu-C}} = 0.1 \times 10^{-6} \Omega \text{ m/mol}$  を用いた。

以上で決定した各係数を式(5.3)および(5.4)に代入し、各試料について、時効中に Cu-C ペアから分解し炭化物として析出した C 量  $x$  および単独で固溶した状態から析出した C 量  $y$  を計算した。Fig. 5-10 に、523K で時効した試料における、時効時間とその時効時間までの  $x$  との関係を示す。Cu を含まない 0.00Cu 試料では  $x$ 、すなわち Cu-C ペアの形成・分解に起因する値、は変化しないはずである。しかし、0.00Cu 試料では、 $x$  は  $10^3 \text{ s}$  まで減少した後、徐々に増加して 0 に近づいている。この要因としては、電気抵抗率および DMR の解析において無視した空孔や固溶 Al 原子の影響が考えられるが、詳細は不明である。0.07Cu 試料から 0.30Cu 試料では、 $x$  は時効とともに増加し  $10^5 \text{ s}$  以降ではほぼ一定となる。0.55Cu 試料では、 $x$  は時効とともに増加し  $10^3 \text{ s}$  から  $10^6 \text{ s}$  の間でほぼ一定となっているが、 $10^6 \text{ s}$  以降で減少する。この  $x$  の減少は、Cu-C ペアの形成ではなく、Cu の析出に起因するものである。なぜなら、 $x$  値を求める式(5.3)および(5.4)では Cu の析出に関する項が無いからである。 $10^4 \text{ s}$  近傍における  $x$  の値は Cu 含有量が多いほど大きい。Fig. 5-11 に、523K で時効した試料における、時効時間とその時効時間までの  $y$  との関係を示す。すべての試料で、 $y$  は時効とともに増加し  $10^3 \text{ s}$  以降ではほぼ一定となる。ただし、0.30Cu および 0.55Cu 試料では、 $y$  は  $10^5$  から  $10^6 \text{ s}$  以降で再び増加する。これは、 $x$  と同様の理由で、Cu の析出に起因するものといえる。 $10^4 \text{ s}$  近傍における  $y$  の値は Cu 含有量多いほど大きい。Fig. 5-12 および Fig. 5-13 は、423K で時効した試料における、時効時間とその時効時間までの  $x$  および  $y$  との関係である。 $x$  および  $y$  は各試料とも時効とともに増加し、 $x$  は  $10^5 \text{ s}$ 、 $y$  は  $10^6 \text{ s}$  以降ではほぼ一定となる。ただし、 $y$  の増加の傾きは  $10$  から  $10^4 \text{ s}$  と  $10^4$  から  $10^6 \text{ s}$  とで異なる。この傾向は、特に、0.00Cu から 0.15Cu 試料で顕著である。これは、5-3-1 で述べた析出物の違い ( $10 \sim 10^4 \text{ s}$ :  $\epsilon$  炭化物、 $10^4 \sim 10^6 \text{ s}$ : セメントイト)を式(5.3)および(5.4)で考慮していないためである。

次に、Fig. 5-10 および Fig. 5-11 で示した  $x$  および  $y$  の変化と、それらの和  $x+y$  の変化を時間で微分した。ただし、 $x$  については、0.00Cu 試料における  $x$  の変化が相殺されるように補正した後に微分した。具体的な方法としては、各試料の  $x$ 、 $y$  および  $x+y$  の変化を全時効時間に関して 200 区間に分割し、各区間における平均変化量をその時効時間における

微分値  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  とした。これらの値は、任意の時効時間における  $x$ ,  $y$  および  $x+y$  の反応速度を示している。Fig. 5-14 に時効時間と  $dx/dt$  および  $dy/dt$  との関係、Fig. 5-15 に時効時間と  $d(x+y)/dt$  との関係を示す。各試料とも  $10^2$ s から  $10^3$ s 近傍において  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる。Fig. 5-18 に、 $dx/dt$ ,  $dy/dt$  および  $d(x+y)/dt$  の値が最大となる時間  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  に及ぼす Cu 含有量の影響を示す。 $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  および  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  は Cu 含有量の増加とともに減少している。このことから、Cu 含有量の増加は Cu-C ペアの分解および単固溶 C 原子の析出を促進するといえる。

#### 5-3-4. 焼入れ直後における Cu-C ペアの濃度

Fig. 5-20 および Fig. 5-21 は、523K および 423K で時効した試料における、Cu 含有量と Cu-C ペアの分解量  $x$ , 単固溶 C の析出量  $y$ , および全析出量  $x+y$ , の関係である。Cu 含有量の増加にともない  $x$  は増加するが、逆に  $y$  は減少する。このことは、Cu 含有量が多いほど焼入れ直後のフェライト中に Cu-C ペアが多く存在し、単独で固溶している C 量が少ないことを示唆している。これらの値は、上述の  $\alpha_{\text{Cu-C}}$  および  $\beta_{\text{Cu-C}}$  の設定によって変化するが、定性的な傾向は変わらない。なお、423K で時効した試料の  $x$  および  $x+y$  は、523K で時効した試料のそれよりも大きくなっている。これは、平衡温度が 100K 低い分、炭化物の固溶限も減少することに関係していると思われる。融鉄およびオーステナイト中の Cu と C とは反発しあうことが知られており<sup>11,16)</sup>、高温度域のフェライト中においても同様であろう。仮に、弾性的相互作用で C 原子が Cu 原子に一時的に補足されたとしても、高温度域では熱振動で容易に離脱してしまうと考えられる。従って、Cu-C ペアは、第 3, 4 章で示した Si-C および Sn-C ペアと同様に焼入れ時の比較的低温域で弾性的相互作用によって形成されると思われる。また、フェライト中における Cu の原子半径は Fe のそれよりも大きいことから<sup>17)</sup>、Cu-C ペアを形成している C 原子は、Cu 原子の第 2 近接侵入位置に存在しているであろう。

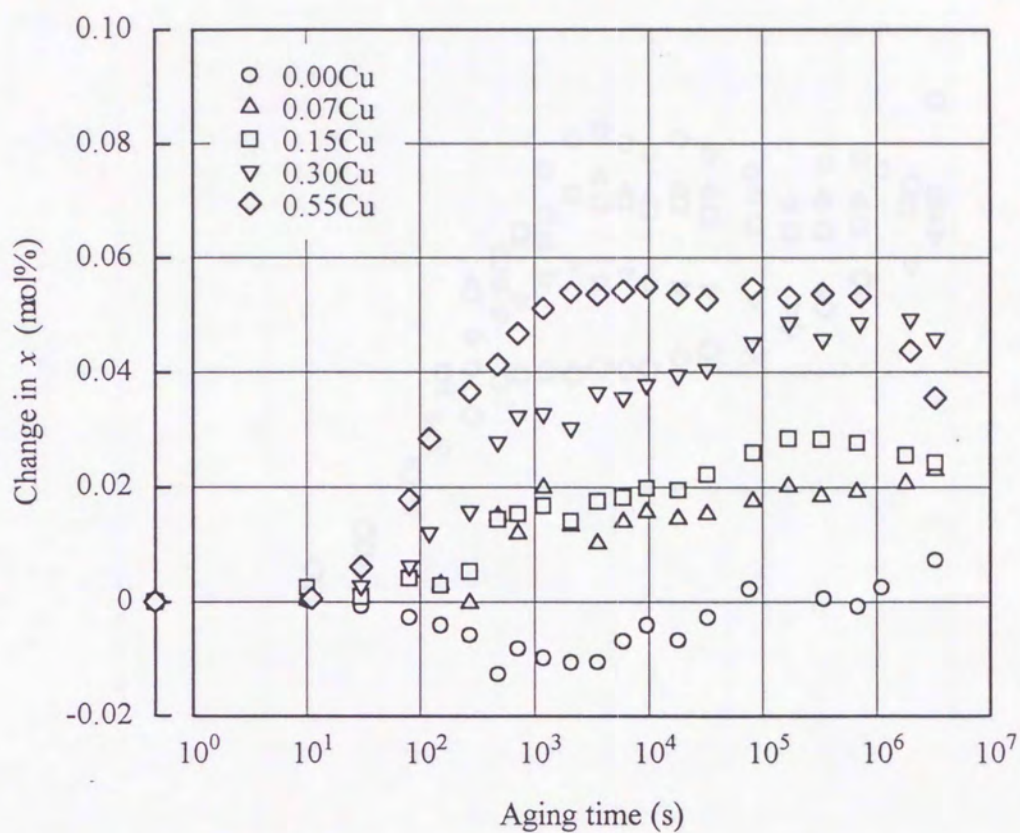


Fig. 5-10. Change in  $x$  during aging at 523K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K.

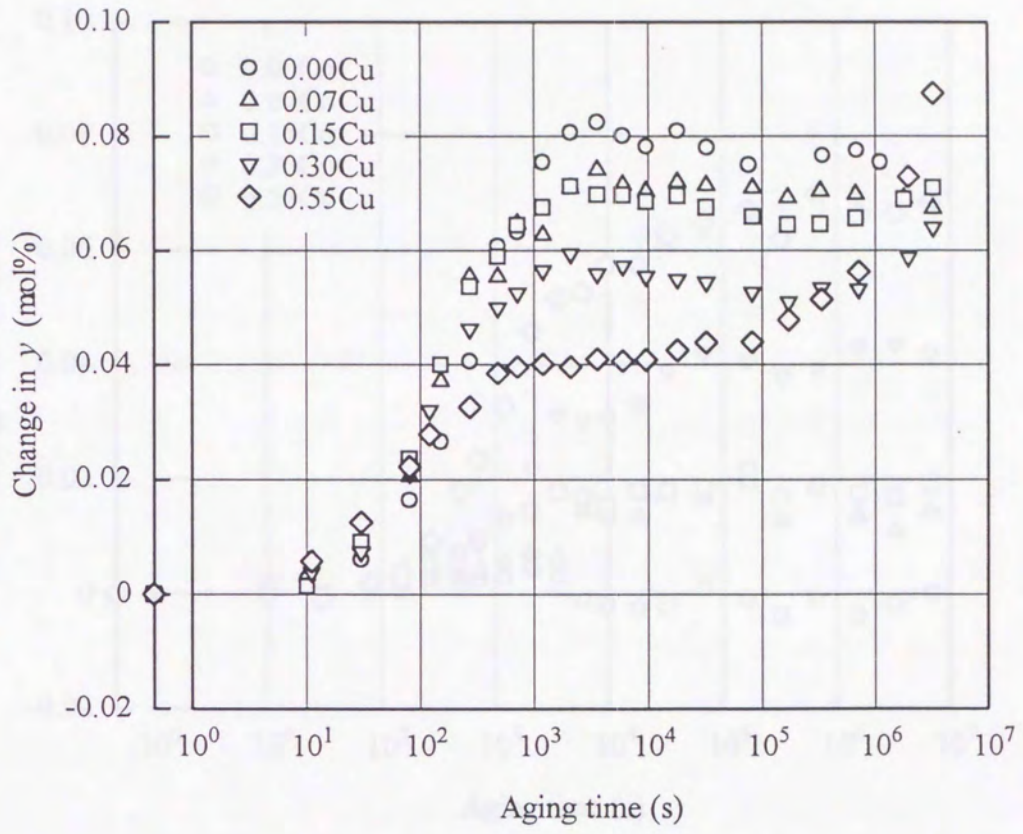


Fig. 5-11. Change in  $y$  during aging at 523K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K.

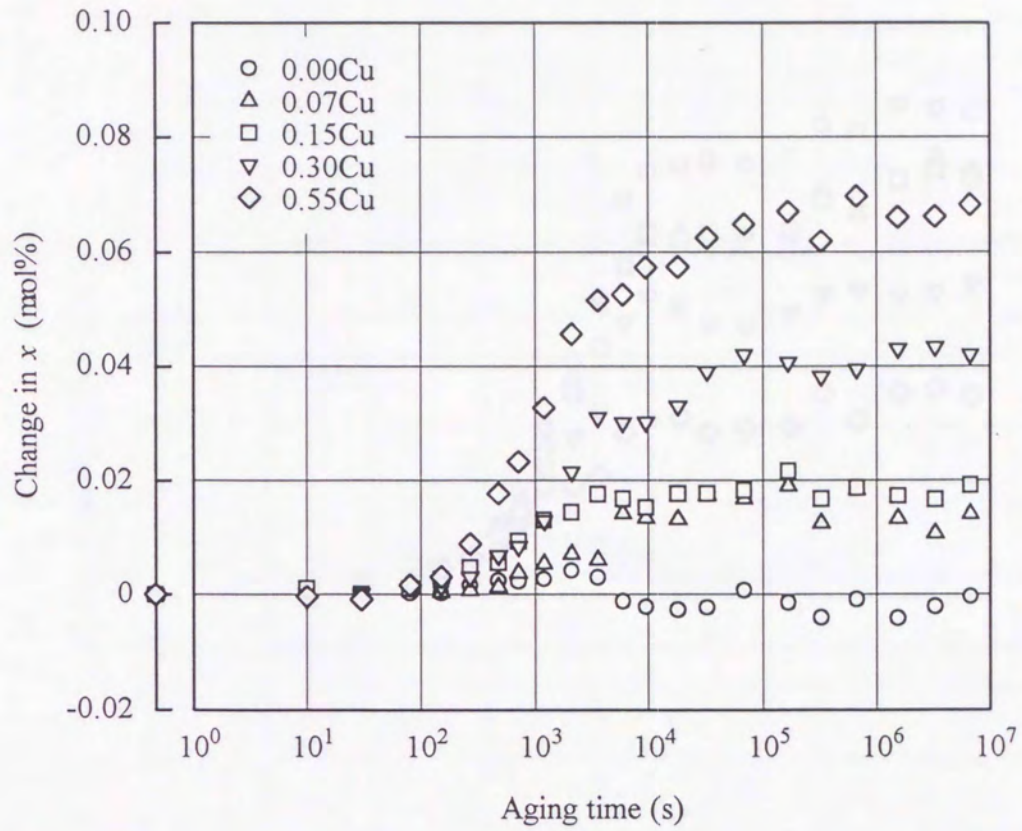


Fig. 5-12. Change in  $x$  during aging at 423K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K.



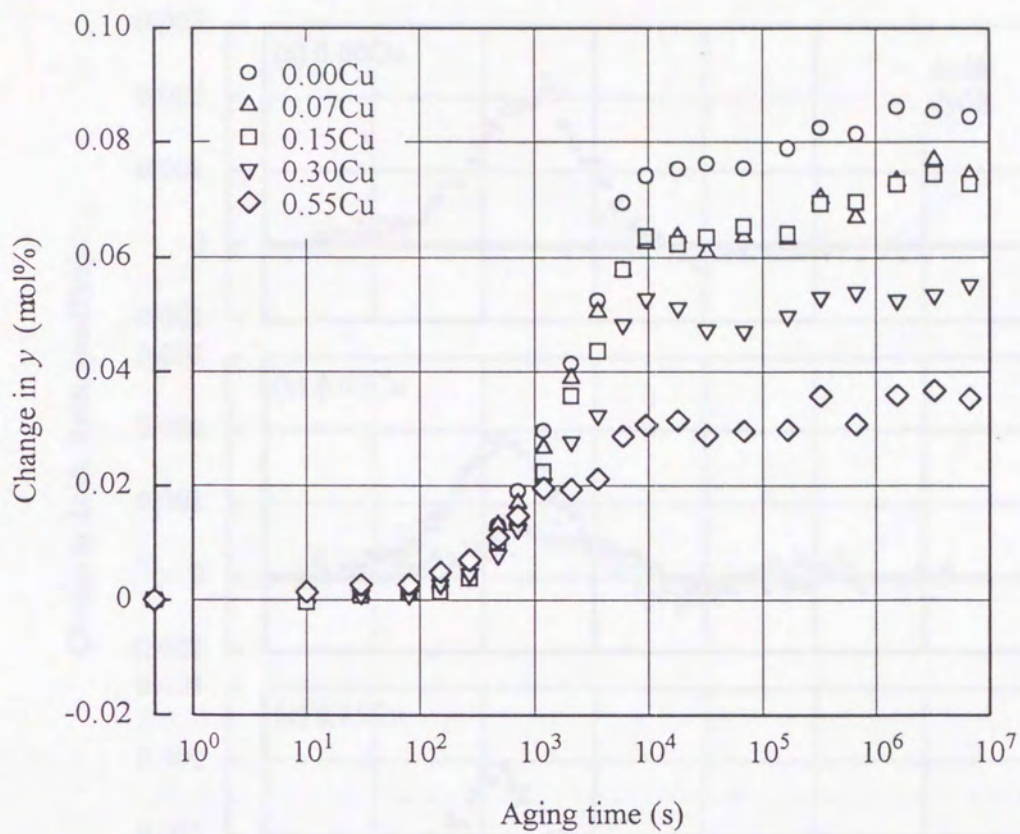


Fig. 5-13. Change in  $y$  during aging at 423K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K.

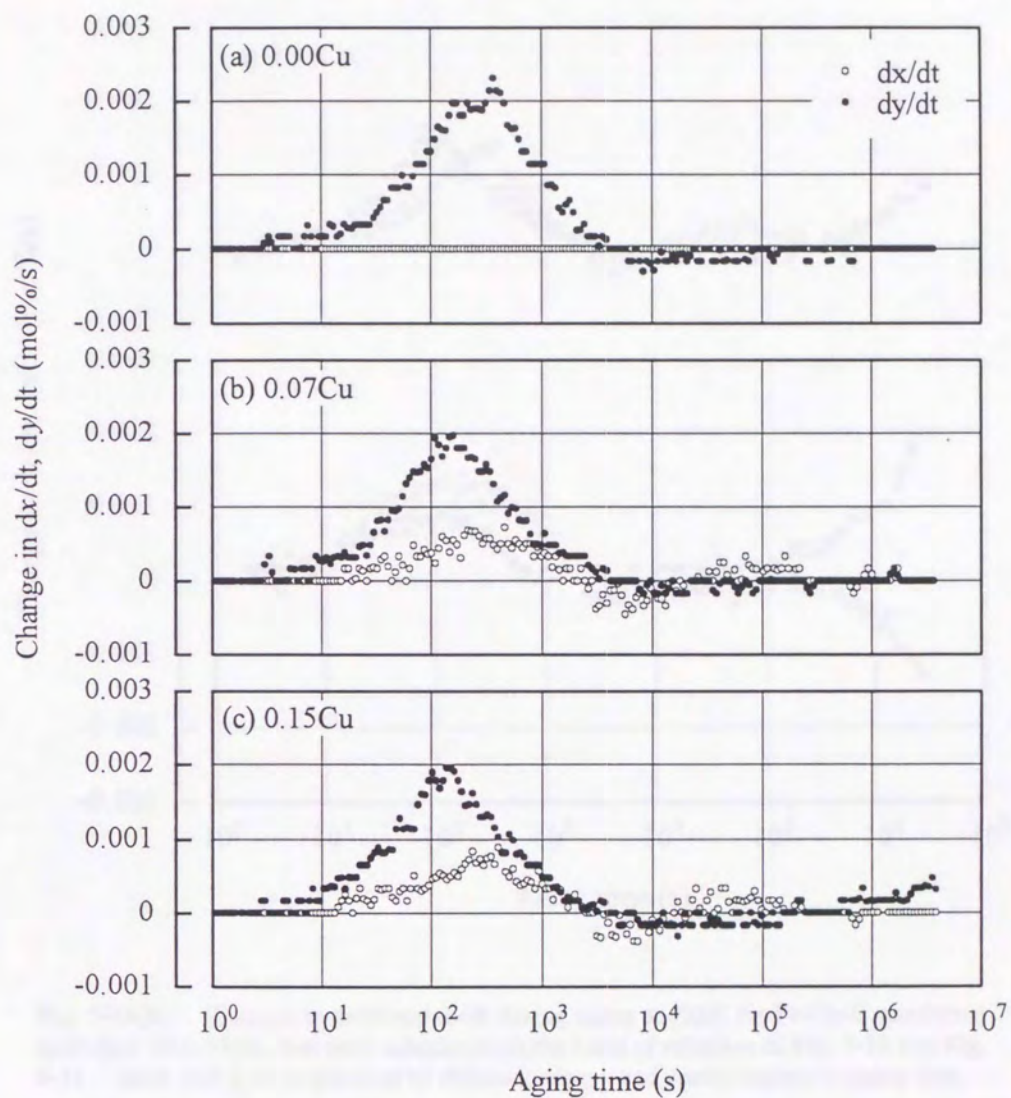


Fig. 5-14(a). Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 5-10 and Fig. 5-11.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

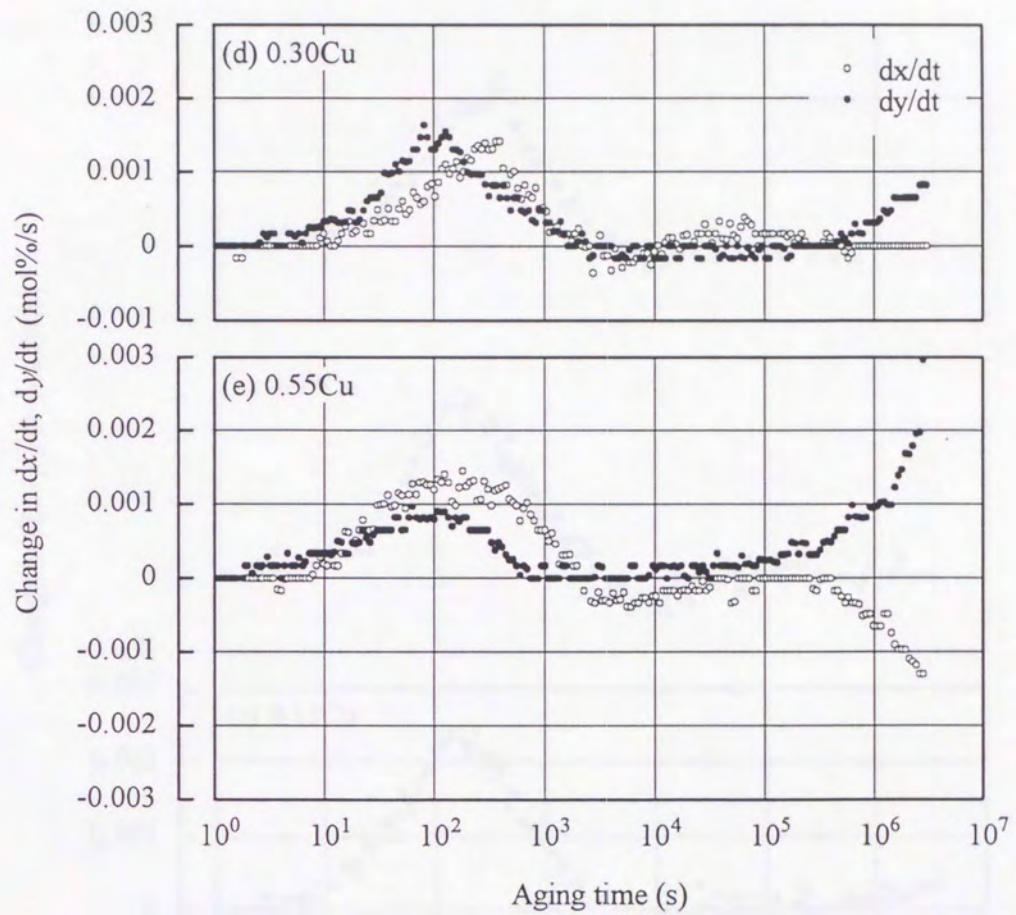


Fig. 5-14(b). Changes in  $dx/dt$  and  $dy/dt$  during aging at 523K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 5-10 and Fig. 5-11.  $dx/dt$  and  $dy/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

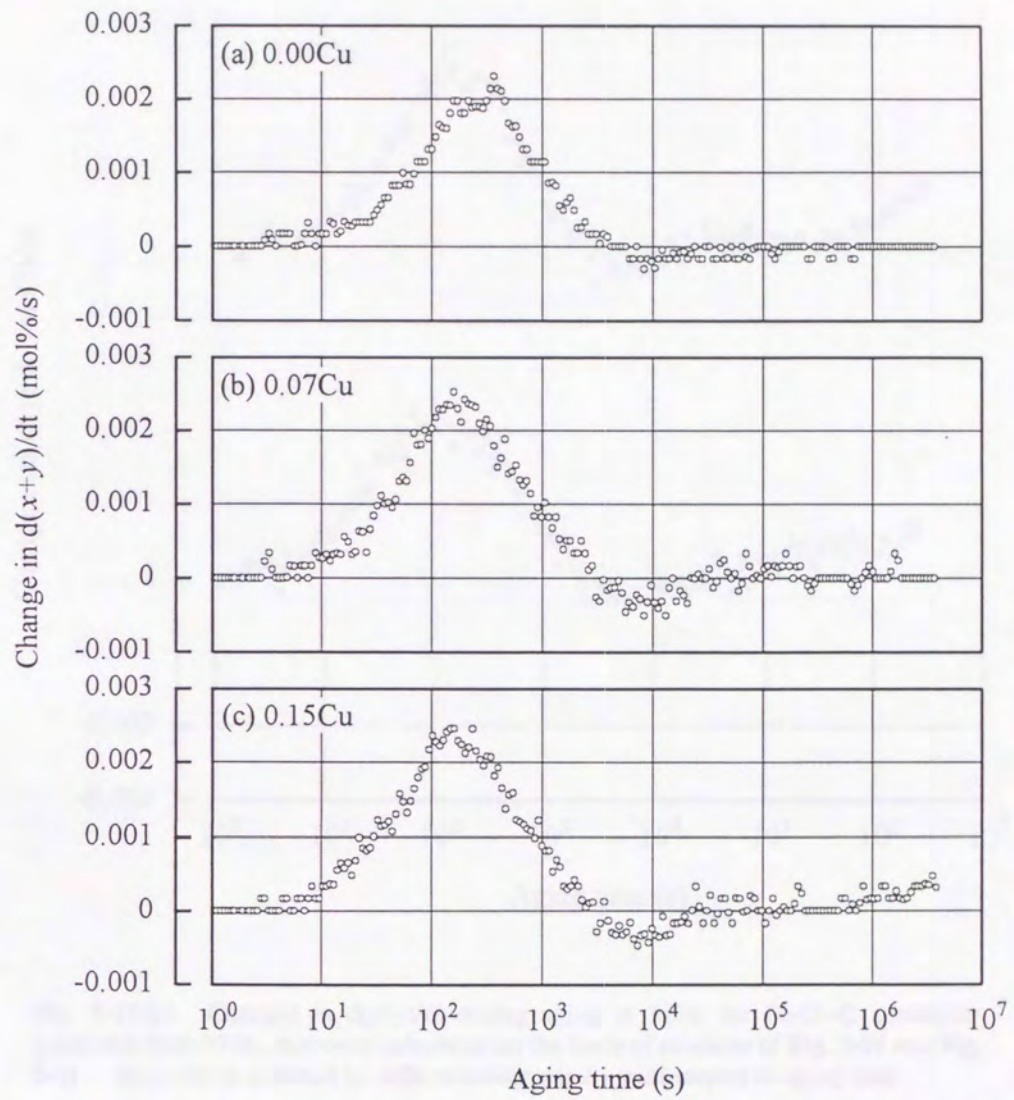


Fig. 5-15(a). Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 5-10 and Fig. 5-11.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

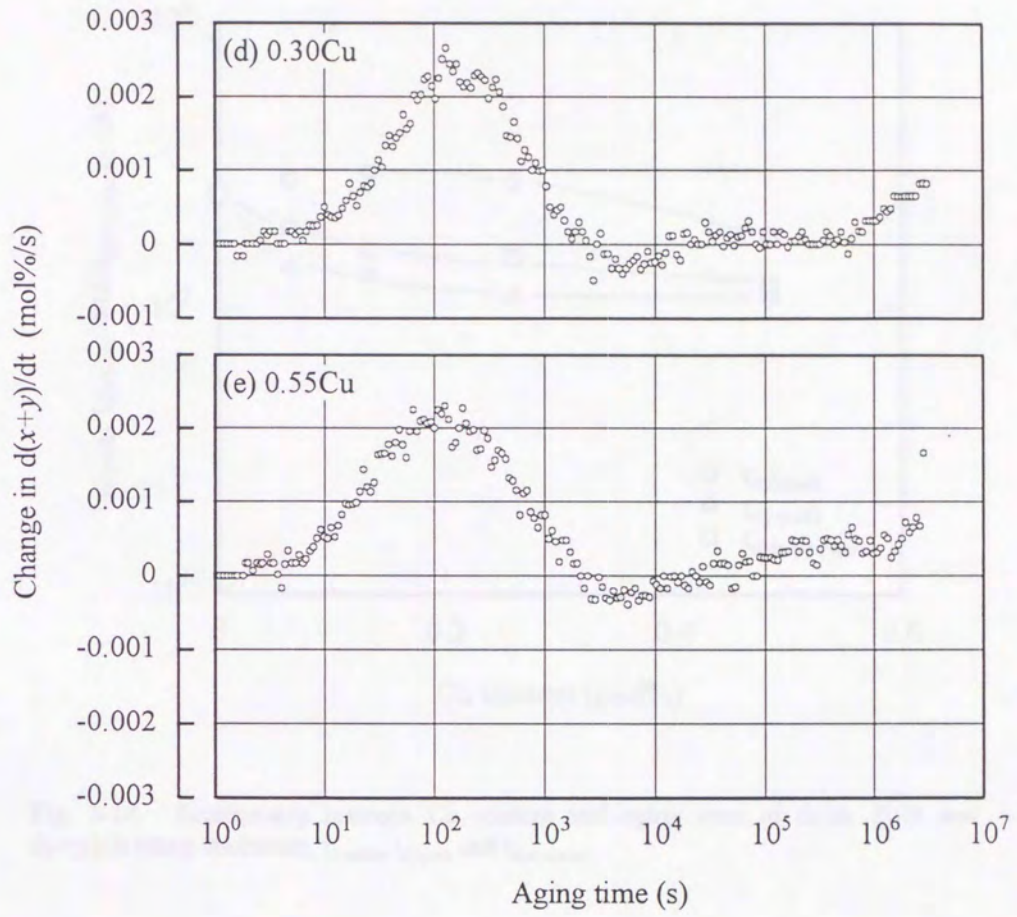


Fig. 5-15(b). Changes in  $d(x+y)/dt$  during aging at 523K for Fe-Cu-C specimens quenched from 973K, that were calculated on the basis of relations of Fig. 5-10 and Fig. 5-11.  $d(x+y)/dt$  is obtained by differentiating  $x$  and  $y$  with respect to aging time.

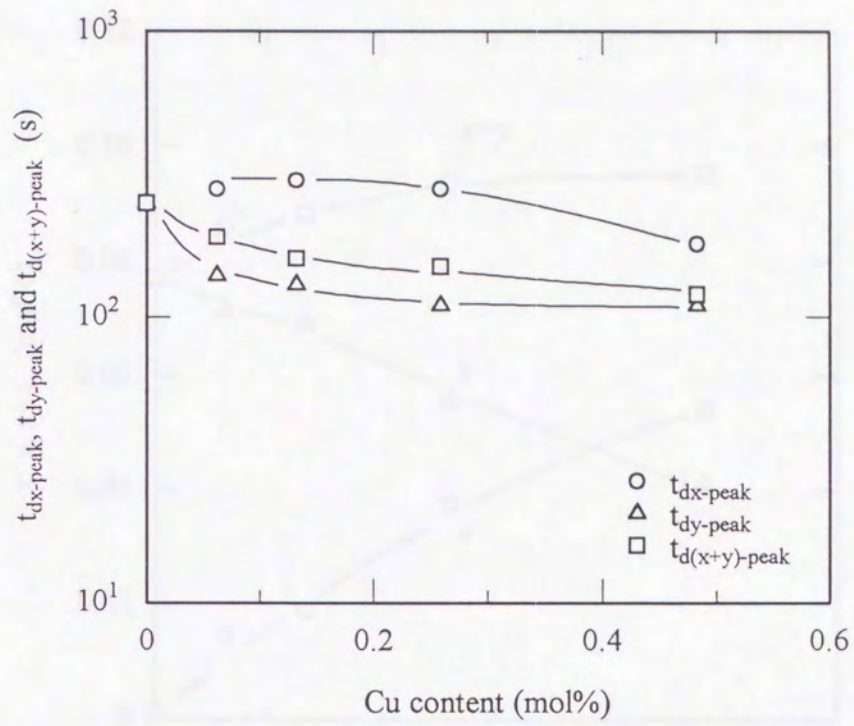


Fig. 5-18. Relationship between Cu content and aging time of  $dx/dt$ ,  $dy/dt$  and  $d(x+y)/dt$  being maximum,  $t_{dx\text{-peak}}$ ,  $t_{dy\text{-peak}}$  and  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$ .

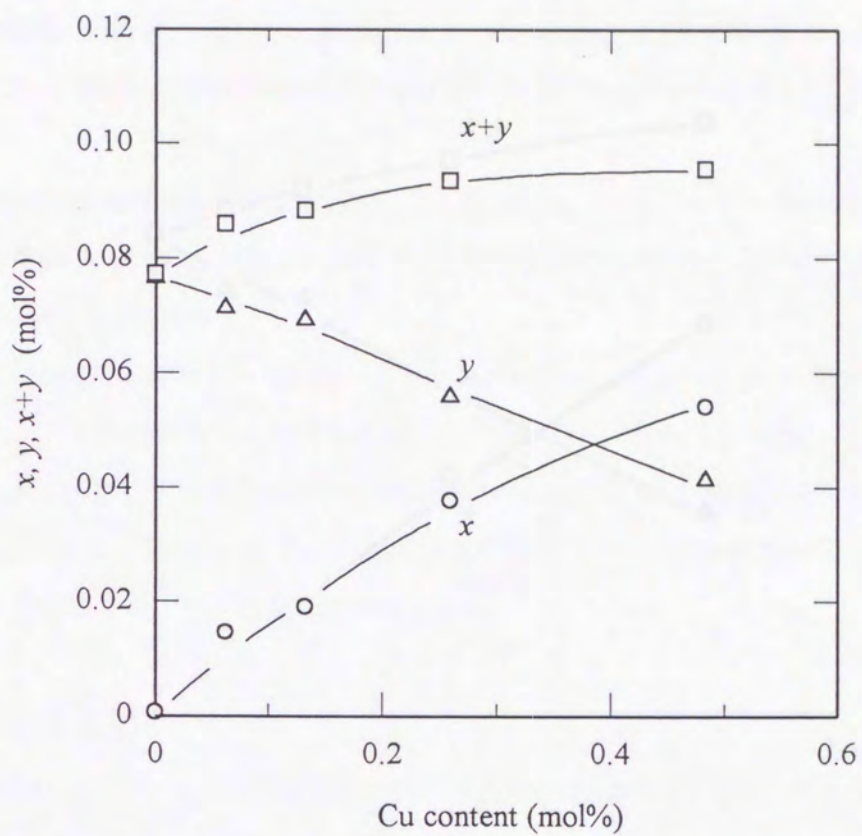


Fig. 5-20. Relationship between Cu content and change in  $x$ ,  $y$ ,  $x+y$  for Fe-Cu-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 523K for  $10^4$ s.

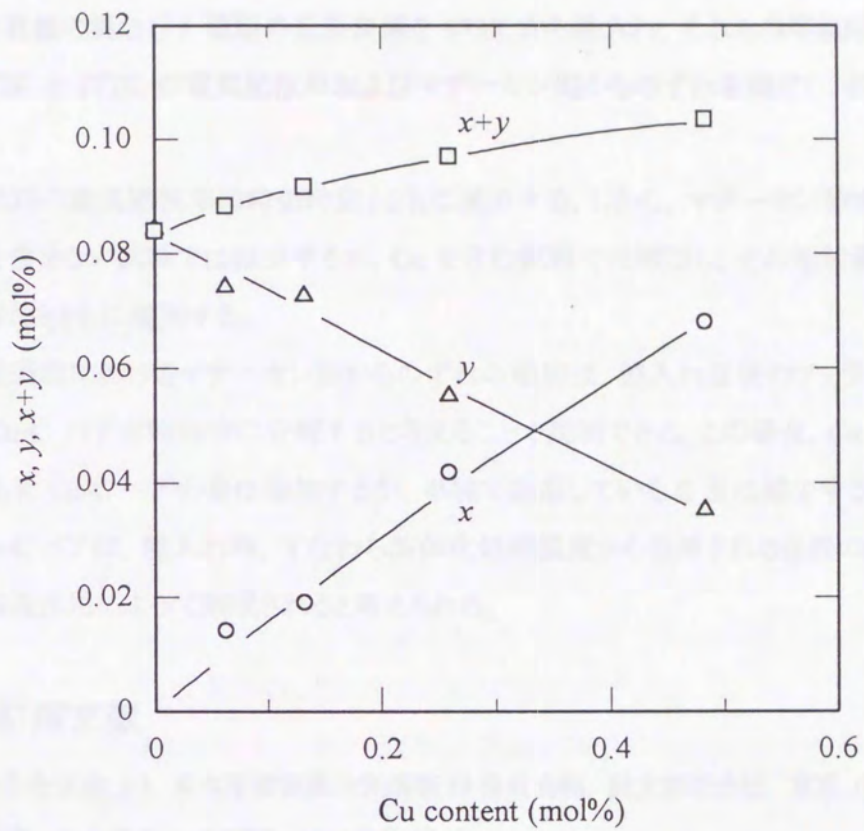


Fig. 5-21. Relationship between Cu content and change in  $x$ ,  $y$ ,  $x+y$  for Fe-Cu-C specimens which have been quenched from 973K and then aged at 423K for  $10^6$ s or more.



#### 5-4. 結言

Cu 含有量の異なる 5 種類の低炭素鋼を 973K から焼入れ、それらの等温時効過程における 77K と 273K の電気抵抗率およびマチーセン則からのずれを測定し、以下の結論を得た。

(1)各試料の電気抵抗率は時効時間とともに減少する。しかし、マチーセン則からのずれは、Cu を含まない試料では減少するが、Cu を含む試料では増加し、その増加量は Cu 含有量の増加とともに増加する。

(2)時効過程におけるマチーセン則からのずれの増加は、焼入れ直後のフェライト中に存在する Cu-C ペアが時効中に分解すると考えることで説明できる。この場合、Cu 含有量の増加とともに Cu-C ペアの量は増加するが、単独で固溶している C 量は減少する。

(3) Cu-C ペアは、焼入れ時、すなわち溶体化処理温度から急冷される過程の短時間に、弾性的相互作用によって形成されると考えられる。

#### 5-5. 引用文献

- 1) 鉄鋼と合金元素(上), 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編, 誠文堂新光社, 東京, (1966), 347.
- 2) 片山裕之, 水上義正: あたりあ, 35 (1996), 1283.
- 3) W. C. Leslie: The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Publishing Corporation, New York, (1981), 134.
- 4) J. D. Baird and A. Jamieson: J. Iron and Steel Inst. 210(1972), 841 and 847.
- 5) K. Tagashira, W. B. Hutchinson and I. L. Dillamore: Trans. JIM, 26(1985), 79.
- 6) W. B. Hutchinson and K. Ushioda: Proc. ICOTOM7, (1984), 409.
- 7) H. Abe, T. Suzuki and S. Okada: Trans. JIM, 25(1984), 215.
- 8) H. Abe: J. Korean Institute of Metals, 24(1986), 612.
- 9) 宗亦王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2051.
- 10) K. Tagashira, H. Hayakawa and M. Ohnishi: Mater. Trans. JIM, 33(1992), 454.
- 11) 西澤泰二: 日本金属学会報, 12(1973), 401.
- 12) K. Tagashira, N. Sumita and H. Hayakawa: Mater. Trans. JIM, 30(1989), 10.
- 13) 田頭孝介: 極低炭素鋼板の金属学, (社)日本鉄鋼協会編, 東京, (1993), 77.
- 15) 小田克郎, 藤村浩志, 井野博満: 日本金属学会誌, 57 (1993), 7.
- 16) C. H. P. Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, (1983), 523.
- 17) H. W. King: J. Mat. Sci., 1(1966), 79.

## 第6章

### 総括

#### 6-1. はじめに

第2章から第5章では、Mo, Si, SnあるいはCuを含む低炭素鋼の焼入時効過程における電気抵抗率のマチーセン則からのずれ(Deviation from Matthiessen's Rule, 以下, DMR)の変化から、低炭素鋼中の置換型固溶原子と固溶C原子との相互作用をそれぞれ議論した。その結果、Fe-Mo-C系の低炭素鋼では、溶体化処理温度において化学的相互作用による固溶MoとC原子との複合体(Mo-Cダイポール)が形成されることを示した。一方、Fe-Si-C系、Fe-Sn-C系およびFe-Cu-C系の低炭素鋼では、焼入れ中に弾性的相互作用による固溶Si, SnおよびCuとC原子との複合体(ダイポールと区別し、Si-C, Sn-CおよびCu-Cペアと称した)がそれぞれ形成されることを推測した。

本章では、これらの結果と第1章で概説した低炭素鋼中のMn-Cダイポールに関する研究とをもとに、溶体化処理時、焼入れ時および時効中の各ステージにおけるダイポール、ペアの形成・分解について総括する。

#### 6-2. 溶体化処理時におけるダイポールの形成

##### 6-2-1. 溶体化処理温度におけるダイポールの濃度

Fig. 6-1に、973Kのフェライト中における置換型固溶原子と固溶C原子との結合エネルギーに及ぼす置換型元素含有量の影響を示す。ここで、結合エネルギーが負の場合は置換型固溶原子と固溶C原子との間に引力が作用してダイポールが形成され、正の場合はそれらの間に斥力が作用して互いに反発しあうように存在する。図中には、阿部ら<sup>1)</sup>および宋ら<sup>2)</sup>の研究から抜粋したMn-Cダイポール(第1章参照)および第2章で示したMo-Cダイポールの結合エネルギーをプロットしてある。また、比較のために、西澤の集録<sup>3)</sup>より抜粋した973Kのフェライト中における固溶Mo, MnあるいはSiとC原子との結合エネルギーもそれぞれ破線で示してある。なお、西澤のデータ<sup>3)</sup>は、本研究における結合エネルギーの定義に整合させるために符号を逆にしている。

阿部ら<sup>1)</sup>および宋ら<sup>2)</sup>によるMn-Cダイポールの結合エネルギーは負の値であり、傾向としては西澤<sup>3)</sup>によるそれと一致している。ただし、阿部らによるMn-Cダイポールの結合エ

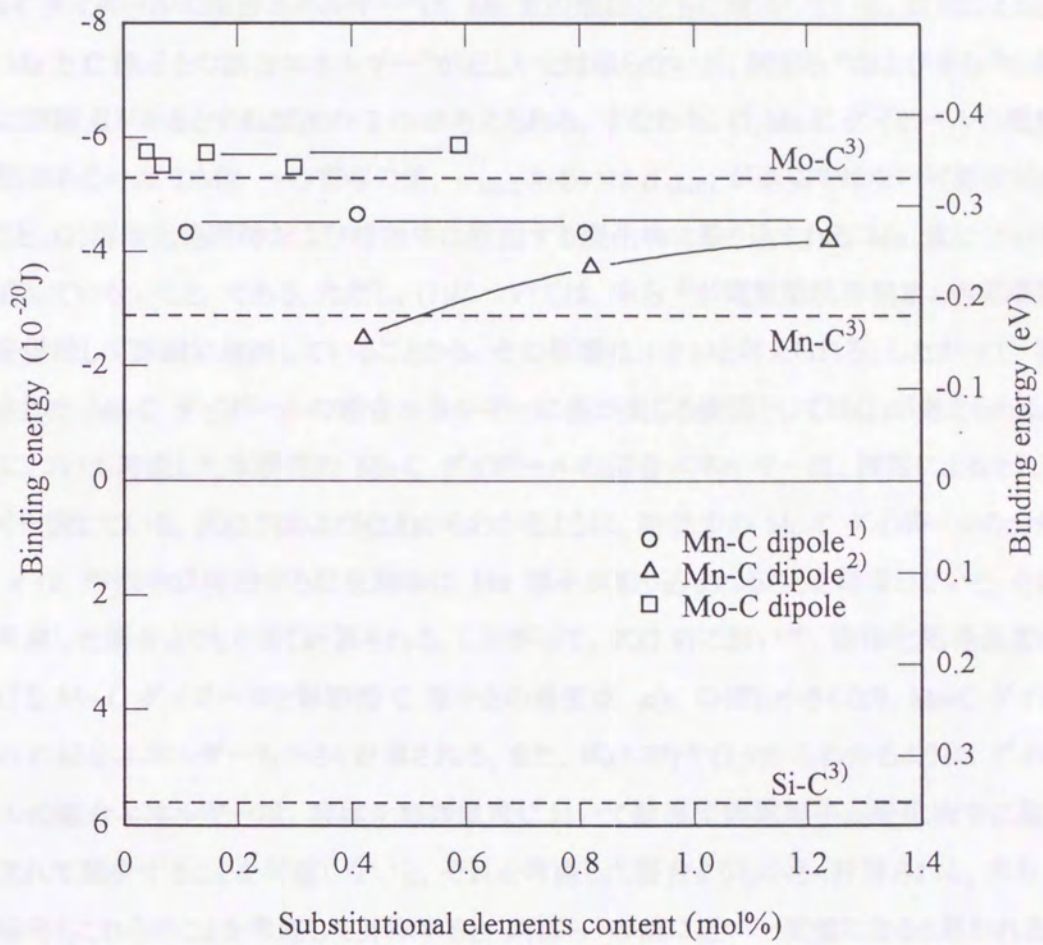


Fig. 6-1. Relationship between substitutional elements content and binding energy of dipole in ferrite at 973K.

エネルギー<sup>1)</sup>はほぼ一定値であるものの、西澤<sup>3)</sup>によるそれより値が大きい。また、宋らによる Mn-C ダイポールの結合エネルギー<sup>2)</sup>は、Mn 量の増加とともに増加している。西澤による固溶 Mn と C 原子との結合エネルギー<sup>3)</sup>が正しいとは限らないが、阿部ら<sup>1)</sup>および宋ら<sup>2)</sup>の解析に問題点があるとすれば次の 2 つが考えられる。すなわち、(1) Mn-C ダイポールの電気抵抗率あるいは DMR への寄与の値、 $\alpha_{\text{Mn-C}}$  あるいは  $\beta_{\text{Mn-C}}$  が適切ではない可能性があること、(2) 溶体化処理時および時効中に析出する炭化物に取り込まれる Mn 量について考慮していないこと、である。ただし、(1)については、宋ら<sup>2)</sup>が電気抵抗率測定と内部摩擦法を併用して詳細に検討していることから、その影響は小さいと考えられる。したがって、算出された Mn-C ダイポールの結合エネルギーに差が生じる要因としては(2)が考えられる。(2)について考慮した本研究の Mo-C ダイポールの結合エネルギーは、西澤によるそれと良く一致している。式(2.7)および(2.8)からわかるように、時効中の Mo-C ダイポールの分解量  $x$  は、時効中に析出する炭化物中に Mo 原子が取り込まれることを考慮しないと、それを考慮した場合よりも小さく計算される。したがって、式(2.9)において、溶体化処理温度における Mo-C ダイポールと単固溶 C 原子との濃度比、 $x/y$ 、の値も小さくなり、Mo-C ダイポールの結合エネルギーも小さく計算される。また、式(1.29)や(2.9)からわかるように、ダイポールの結合エネルギーは、溶体化処理温度において置換型固溶原子が炭化物中に取り込まれて減少することを考慮しないと、それを考慮した場合よりも小さく計算される。宋ら<sup>2)</sup>の場合もこれらのことを考慮して計算すると、阿部ら<sup>1)</sup>の値に近い一定値になるとと思われる。ただし、これらのことについて考慮されていない阿部ら<sup>1)</sup>による値が、西澤<sup>3)</sup>による値よりも大きな一定値になっていることについては不明である。

一方、西澤による固溶 Si と C 原子との結合エネルギー<sup>3)</sup>は正の値であり、これらは互いに反発しあうように存在していると考えられる。第 3 章で、固溶 Si と C 原子は溶体化処理時にダイポールを形成するのではなく、焼入れ中に弾性的相互作用によりペアを形成する、としたのはこのことに基づく。第 4 章および第 5 章で議論したフェライト中の固溶 Sn および Cu と C 原子との相互作用については、結合エネルギーの具体的な数値は不明である。しかし、1823K の融鉄中における合金元素と C との相互作用<sup>3,4)</sup>から類推すると、互いに反発しあう(本研究において結合エネルギーが正の値)と考えるべきであろう。

Fig. 6-2 に、973K における置換型元素含有量と  $x/y$  との関係を示す。ここで、 $x$  および  $y$  はダイポールおよび単固溶 C 原子の濃度である。したがって、 $x/y$  が大きいほどダイポールが形成されやすいといえる。西澤のデータ<sup>3)</sup>に基づく  $x/y$  は、式(1.29)の Mn に関する項を各元素に置き換えた式に、Fig. 6-1 で示した結合エネルギーを代入して逆算した。また、

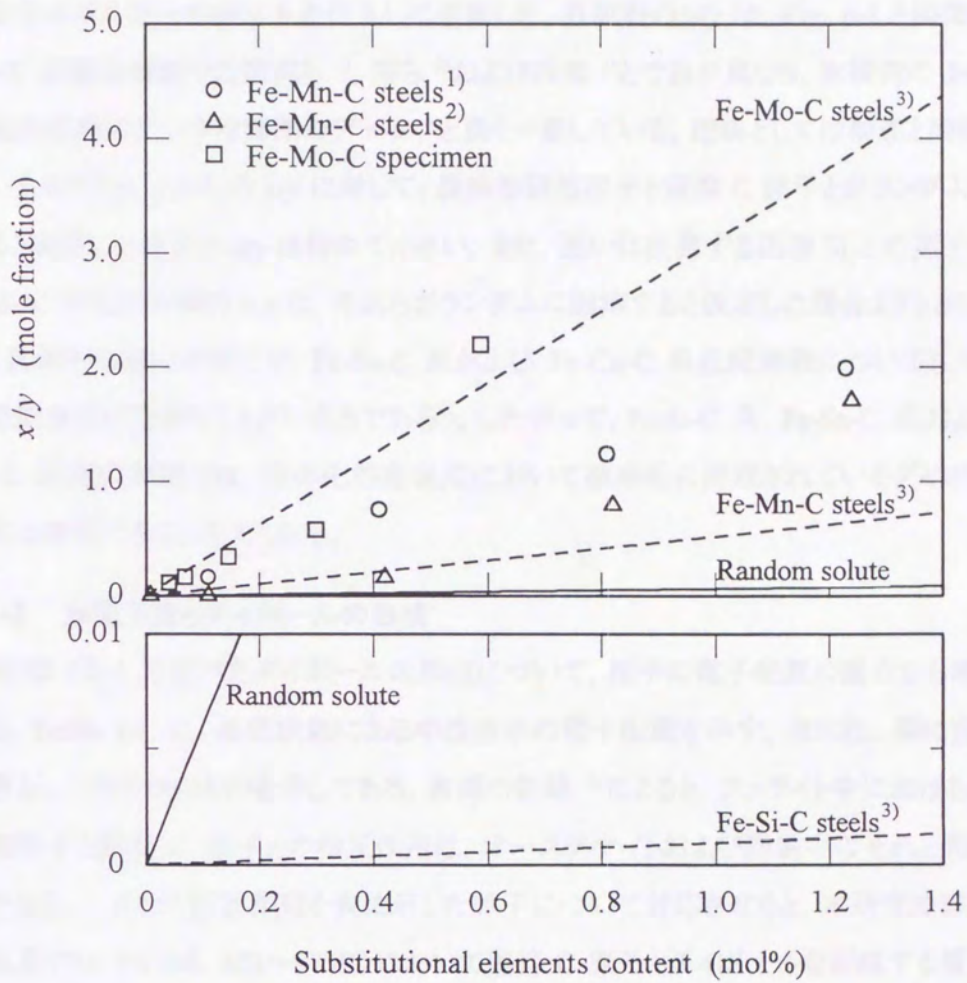


Fig. 6-2. Relationship between substitutional elements content and  $x/y$  in ferrite at 973K.  $x$ : the amount of Substitutional-Interstitial dipoles,  $y$ : the amount of single solute C atoms.

置換型固溶原子と固溶 C 原子とがランダムに固溶すると仮定した場合の  $x/y$  は、式(1.29)の結合エネルギーの項に 0 を代入して逆算した。各試料の  $x/y$  は、Fig. 6-1 と同様に、Fe-Mn-C 系低炭素鋼では阿部ら<sup>1)</sup>、宋ら<sup>2)</sup>および西澤<sup>3)</sup>とで値が異なり、本研究の Fe-Mo-C 系低炭素鋼のデータは西澤のデータ<sup>3)</sup>と良く一致している。理由としては前述と同様のことがいえるだろう。これらの  $x/y$  に対して、置換型固溶原子と固溶 C 原子とがランダムに固溶すると仮定した場合の  $x/y$  は極めて小さい。また、互いに反発する固溶 Si と C 原子を含む Fe-Si-C 系低炭素鋼の  $x/y$  は、それらがランダムに固溶すると仮定した場合よりもさらに小さい。具体的な値は不明だが、Fe-Sn-C 系および Fe-Cu-C 系低炭素鋼についても Fe-Si-C 系低炭素鋼と同様のことがいえるであろう。したがって、Fe-Si-C 系、Fe-Sn-C 系および Fe-Cu-C 系低炭素鋼では、溶体化処理温度において確率的に形成されているダイポールの濃度は無視できると考えられる。

#### 6-2-2. 価電子数とダイポールの形成

前節 6-2-1 で述べたダイポールの形成について、原子の電子配置の観点から考察してみる。Table 6-1 に、基底状態にある中性原子の電子配置を示す。表には、鋼に含まれる元素として代表的なものを示してある。西澤の収録<sup>3)</sup>によると、フェライト中における置換型固溶原子と固溶 C 原子との相互作用は、オーステナイトおよび融鉄中のそれと同様の傾向である。これらの相互作用を表に示した原子について対応させると、本研究の溶体化処理温度(フェライト域, 823~973K)において固溶 C 原子とダイポールを形成する置換型固溶原子は Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo および W, 固溶 C 原子と反発し合うのは Al, Si, P, S, Co, Ni, Cu および Sn となる。ただし、Al に関しては、オーステナイト中で Al と C の複合体が形成されるという報告<sup>9)</sup>があり定かではない。

さて、上記の分類された原子の電子配置をみると、固溶 C 原子とダイポールを形成する置換型固溶原子は Fe よりも 3d(Ti, V, Cr, Mn), 4d(Nb, Mo)あるいは 5d(W)軌道の電子数が少ない遷移金属で、反発し合うのは Fe よりも 3d 軌道の電子数が多い遷移金属(Co, Ni, Cu)およびその他の元素(Al, Si, P, S, Sn)であることがわかる。このことから、ダイポールの形成は、遷移金属原子の 3d, 4d あるいは 5d 軌道と C 原子の価電子との相互作用から説明できそうである。すなわち、1)純 Fe 中では、Fe 原子の 3d 軌道に C 原子の価電子が共有されている、2)Fe よりも d 軌道電子数が少ない遷移金属原子が固溶していると、その原子の d 軌道に優先的に C 原子の価電子が共有される(ダイポールの形成)。この考えに従うと、Fe 中の固溶 C 原子は負のイオン性を有する。したがって、3)Fe よりも d 軌道電子数が多い遷移金属あるいは価電子数の多い原子が固溶していると、Fe 原子の 3d 軌道に

Table 6-1. Electron configuration of elements on the ground state.

| Element | K  |    | L  |    | M  |    |    | N  |    |    |    | O  |    |    |    | P |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
|         | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s |   |
| 6 C     | 2  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 13 Al   | 2  | 2  | 6  | 2  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 14 Si   | 2  | 2  | 6  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 15 P    | 2  | 2  | 6  | 2  | 3  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 16 S    | 2  | 2  | 6  | 2  | 4  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 22 Ti   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 2  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 23 V    | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 3  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 24 Cr   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 5  | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 25 Mn   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 5  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 26 Fe   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 6  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 27 Co   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 7  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 28 Ni   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 8  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 29 Cu   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 1  |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
| 41 Nb   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 4  |    | 1  |    |    |    |    |   |
| 42 Mo   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 5  |    | 1  |    |    |    |    |   |
| 50 Sn   | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 |    | 2  | 2  |    |    |    |   |
| 74 W    | 2  | 2  | 6  | 2  | 6  | 10 | 2  | 6  | 10 | 14 | 2  | 6  | 4  |    | 2  |   |

優先的に C 原子の価電子が共有される(反発)。また, 2)および 3)の相互作用は, Fe 原子と置換型固溶原子との d 軌道電子数(あるいは価電子)の差が多いほど大きくなると思われる。このような議論は古典的ではあるが, 定性的には矛盾しないであろう。

### 6-3. 焼入れ時におけるペアの形成

#### 6-3-1. 焼入れ中の固溶 C 原子の拡散距離

第3章から第5章では, 置換型固溶原子と固溶 C 原子とが溶体化処理温度において互いに反発しあう場合でも, 焼入れ中の比較的低温域において弾性的相互作用によりペアを形成することを推測した。本節では, 焼入れ中の短時間で固溶 C 原子が置換型固溶原子に隣接する侵入サイトに拡散し得るか否かを考えてみる。

Fig. 6-3 に, 焼入れ開始からの経過時間  $t$  と試料温度  $\theta$  (計算値)との関係を示す。試料温度の変化は次式, 微小物体の非定常熱伝導方程式<sup>6)</sup>, より求めた。

$$\theta = (\theta_f - \theta_0) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha S}{c \rho V} \cdot t\right) \right\} + \theta_0 \quad \dots\dots\dots(6.1)$$

ここで,  $\rho$ ,  $S$  および  $V$  は試料の密度, 表面積および体積で,  $\rho = 7.87 \times 10^3 \text{ m}^3$ ,  $S = 2.86 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  および  $V = 4.65 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  である(第3章から第5章参照)。試料の比熱  $c$  は  $500 \text{ J/kgK}$  と設定した<sup>7)</sup>。 $\alpha$ ,  $\theta_f$ ,  $\theta_0$  はそれぞれ試料と周囲との熱伝達係数, 試料の周囲の温度, 試料の初期温度である。ここで, 試料の焼入れは炉内から大気中を経て氷水中へ自由落下させて行っている。まず, 溶体化処理温度(973K)の試料が大気(303Kと設定)に曝される非定常熱伝導について考える。試料と大気との熱伝達係数<sup>6)</sup>を  $\alpha_{\text{air}} = 50 \text{ W/m}^2\text{K}$  とすると次式が得られる。

$$\theta_1 = (303 - 973) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{50 \cdot 2.86 \cdot 10^{-4}}{500 \cdot 7.87 \cdot 10^3 \cdot 4.65 \cdot 10^{-8}} \cdot t\right) \right\} + 973 \quad \dots\dots\dots(6.2)$$

実験装置の構造上, 式(6.2)は焼入れ開始から氷水に曝される直前, 0.23s 後, まで適用される。その時( $t=0.23$ )の試料の温度は 961K になっている。次に, その 961K の試料が 273K の氷水に曝される非定常熱伝導について考える。試料と氷水との熱伝達係数を  $\alpha_{\text{aq}}$  とすると次式が得られる。



$$\theta_2 = (273 - 961) \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{\alpha_{aq} \cdot 2.86 \cdot 10^{-4}}{500 \cdot 7.87 \cdot 10^3 \cdot 4.65 \cdot 10^{-8}} \cdot t \right) \right\} + 961 \quad \dots\dots\dots(6.3)$$

試料と氷水との熱伝達係数<sup>6)</sup>は、 $\alpha_{aq} = 4000 \text{W/m}^2\text{K}$ 、 $\alpha_{aq} = 8000 \text{W/m}^2\text{K}$  および  $\alpha_{aq} = 12000 \text{W/m}^2\text{K}$  の場合についてそれぞれ解析した。溶体化処理温度(973K)の試料は、焼入れによって遅くても1秒程度で氷水温度(273K)近傍へ到達することがわかる。

Fig. 6-4に、焼入れ過程における時間とフェライト中の固溶C原子の拡散係数(計算値)との関係を示す。これは、Fig. 6-3で求めた試料温度の変化を基に計算したものである。

Fig. 6-5, Fig. 6-6 および Fig. 6-7に、焼入れ過程における時間とフェライト中の固溶C原子の拡散距離(計算値)との関係を示す。これらは、Fig. 6-4で求めた拡散係数の変化を基に計算したものである。Fig. 6-5, Fig. 6-6 および Fig. 6-7は、それぞれ  $\alpha_{aq} = 4000 \text{W/m}^2\text{K}$ 、 $\alpha_{aq} = 8000 \text{W/m}^2\text{K}$  および  $\alpha_{aq} = 12000 \text{W/m}^2\text{K}$  の場合に対応している。固溶C原子の拡散距離は、弾性的相互作用により固溶C原子が置換型固溶原子に隣接する侵入サイトに捕捉され始める温度を設定し、その温度から氷水温度(273K)へ冷却される過程での微小時間における拡散距離の合計として求めた。ここで、置換型固溶原子に隣接する侵入サイトでの捕捉は、473K, 523K および 573K の3種類の温度以下で起こると仮定して計算した。なお、図中には、Fe-Si-C系, Fe-Sn-C系およびFe-Cu-C系の低炭素鋼で、置換型元素の含有量が最も少ない試料における置換型固溶原子の原子間隔の1/2の距離もあわせて記してある。

これら固溶C原子の拡散距離は、Fig. 6-7の図中(a)、すなわち  $\alpha_{aq} = 12000 \text{W/m}^2\text{K}$  でC原子の捕捉が始まる温度が473Kの場合を除き、各試料における置換型固溶原子の平均間隔の1/2を越えている。このことは、焼入れ中に固溶C原子が置換型固溶原子に隣接する侵入サイトへ拡散・侵入することが可能なことを示している。また、置換型元素含有量が増加すると置換型固溶原子の平均間隔は減少するため、ペアを形成する確率がより大きくなるであろう。これはFig. 3-13, Fig. 4-12, Fig. 5-20 および Fig. 5-21の傾向とも一致する。これらのことは、置換型固溶原子と固溶C原子とのペアが焼入れ中の短時間で形成されるという推定を支持する。

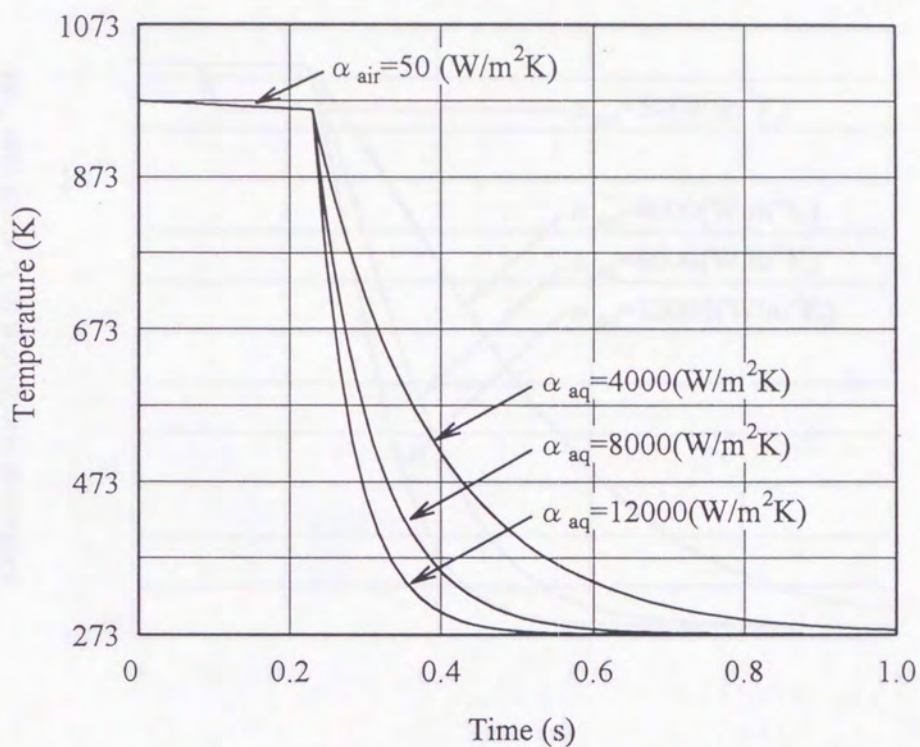


Fig. 6-3. Change in the calculated temperature of specimen during quenching from solution treatment temperature (973K) to water (273K).  $\alpha_{\text{air}}$ : heat transfer coefficient in Ar gas and air at 303K,  $\alpha_{\text{aq}}$ : heat transfer coefficient in water at 273K.

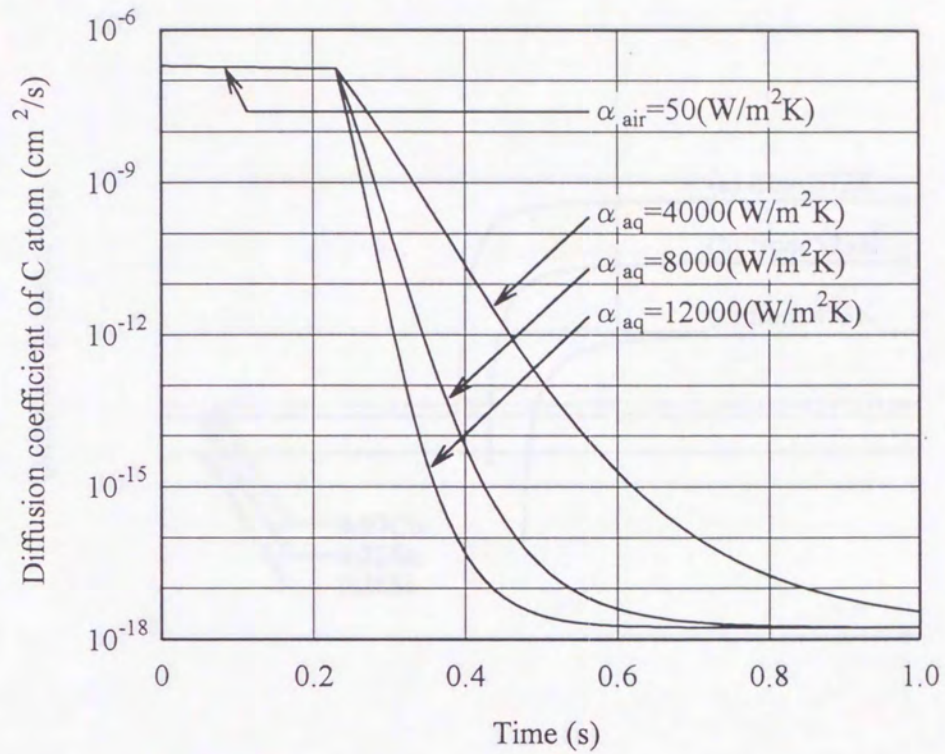
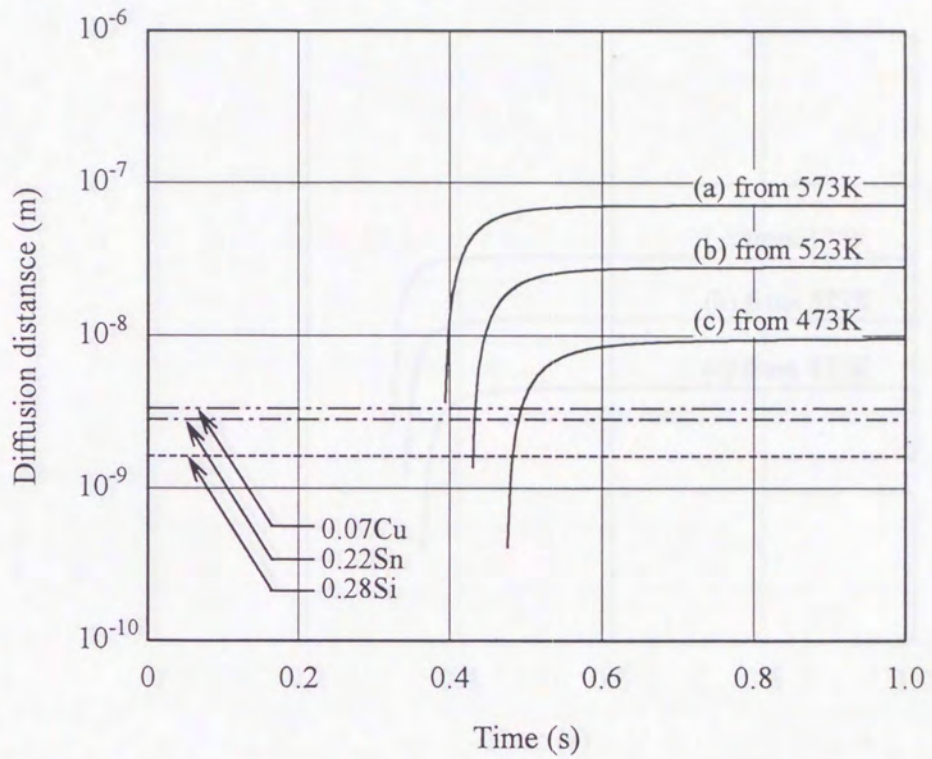


Fig. 6-4. Change in the calculated diffusion coefficient of C atom in ferrite during quenching from solution treatment temperature (973K) to water (273K).  $\alpha_{\text{air}}$ : heat transfer coefficient in Ar gas and air at 303K,  $\alpha_{\text{aq}}$ : heat transfer coefficient in water at 273K.



**Fig. 6-5.** Change in the calculated total diffusion distance of solute C atom in ferrite during quenching from solution treatment temperature (973K) to water (273K). The total distance is summated the distance on minute time during quenching from (a)573K; (b)523K; (c)473K to 273K. Heat transfer coefficient in water at 0°C,  $\alpha_{sq}$ , is 4000(W/m<sup>2</sup>K).

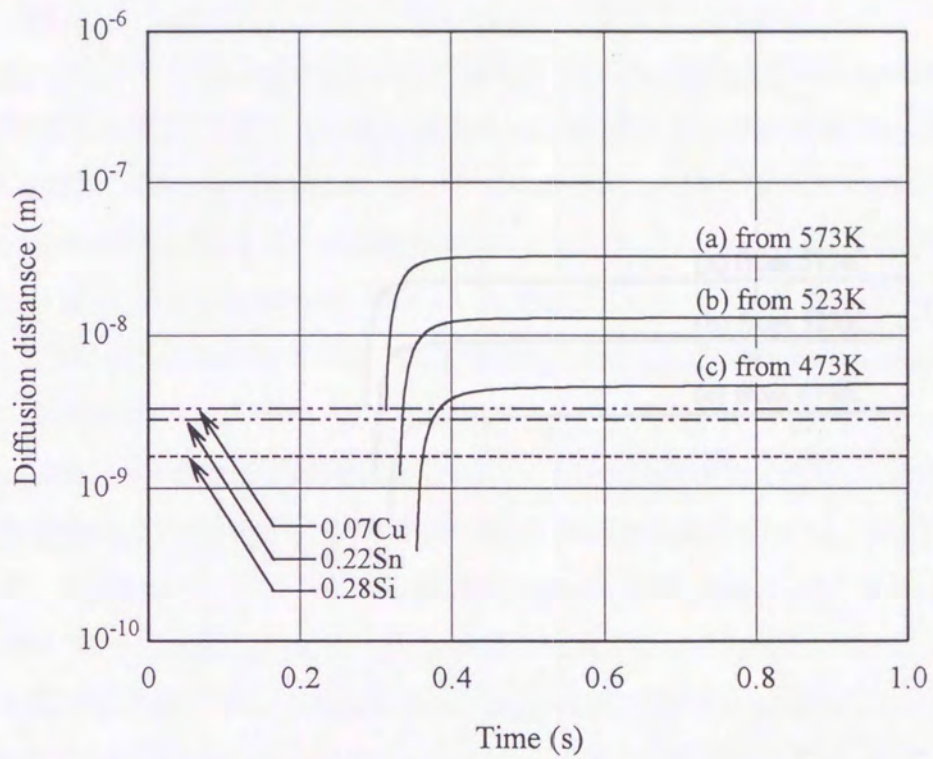


Fig. 6-6. Change in the calculated total diffusion distance of solute C atom in ferrite during quenching from solution treatment temperature (973K) to water (273K). The total distance is summated the distance on minute time during quenching from (a)573K; (b)523K; (c)473K to 273K. Heat transfer coefficient in water at  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha_{\text{aq}}$ , is  $8000(\text{W}/\text{m}^2\text{K})$ .

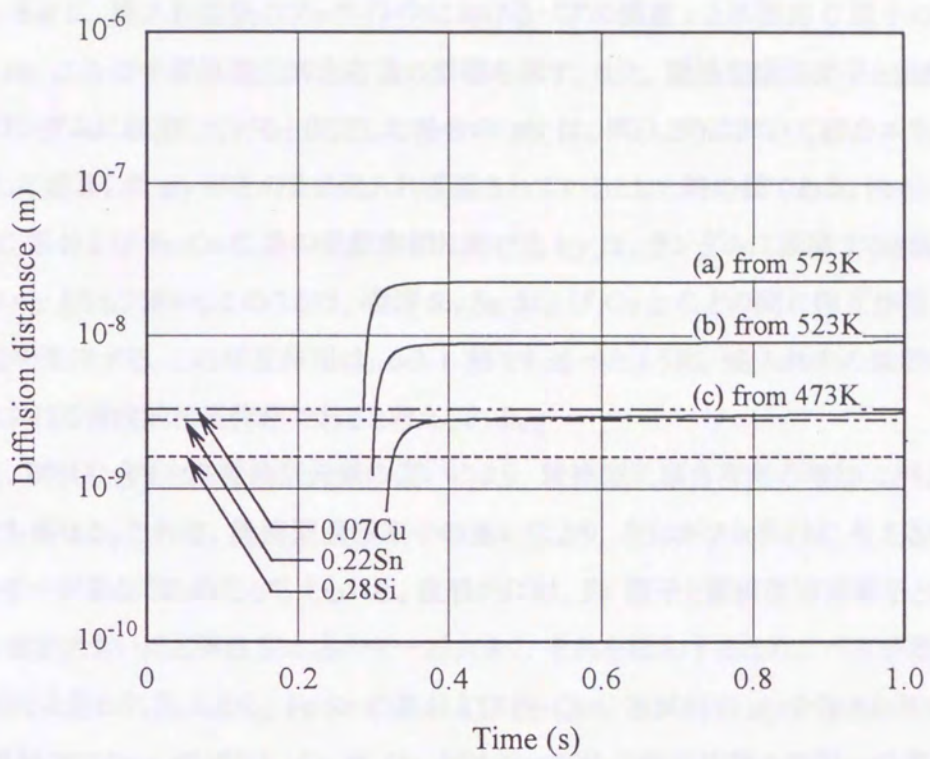


Fig. 6-7. Change in the calculated total diffusion distance of solute C atom in ferrite during quenching from solution treatment temperature (973K) to water (273K). The total distance is summated the distance on minute time during quenching from (a)573K; (b)523K; (c)473K to 273K. Heat transfer coefficient in water at  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha_{aq}$ , is  $12000(\text{W}/\text{m}^2\text{K})$ .

## 6-3-2. 焼入れ直後におけるペアの濃度

Fig. 6-8 に、焼入れ直後のフェライト中におけるペアの濃度  $x$  と単固溶 C 原子の濃度  $y$  との比  $x/y$  に及ぼす置換型元素含有量の影響を示す。また、置換型固溶原子と固溶 C 原子とがランダムに固溶していると仮定した場合の  $x/y$  は、式(1.29)において結合エネルギーを 0 として逆算した  $x/y$  がそのまま焼入れ凍結されているとした時の値である。Fe-Si-C 系、Fe-Sn-C 系および Fe-Cu-C 系の低炭素鋼における  $x/y$  は、ランダムに固溶すると仮定した場合の  $x/y$  よりも大きい。このことは、固溶 Si, Sn および Cu と C との間に相互作用が存在することを支持する。この相互作用は、6-3-1 節でも述べたように、焼入れ中の比較的低温度域における弾性的相互作用であると考えられる。

また、試料に含まれる置換型元素の違いにより、置換型元素含有量の増加にともなう  $x/y$  の変化も異なる。これは、置換型固溶原子の違いにより、それがフェライトに与える弾性歪エネルギーが異なるためだと考えられる。直感的には、Fe 原子と置換型固溶原子との原子半径の差が大きいほど弾性歪エネルギーが大きく、それを緩和するためにペアが形成されやすくなると思われる。しかし、Fe-Sn-C 系および Fe-Cu-C 系試料の  $x/y$  をみるかぎり、そのように単純ではない。なぜなら、Sn は Cu よりもフェライトの格子定数の増加への寄与が大きい<sup>8)</sup>にもかかわらず、Fe-Sn-C 系試料における  $x/y$  は Fe-Cu-C 系試料のそれよりも小さいからである。しかし、置換型固溶原子と  $x/y$  との関係についての詳細は不明である。

以上で推察した焼入れ時のペアの形成は溶体化処理温度におけるダイポールの形成とは区別して考えるべきもので、高温度域で固溶 C 原子と斥力が作用する置換型固溶原子を含む炭素鋼において常に起こり得ると思われる。ただし、これらのペアは熱的に非平衡状態で形成されるため、その形成エネルギーを求める際に 1-3-6 節で示した方法は適用できないと考えられる。

## 6-4. 時効過程におけるダイポール、ペアの分解

各章で、時効時間とダイポールあるいはペアの分解速度  $dx/dt$ 、単固溶 C 原子の析出速度  $dy/dt$  および炭化物の析出速度  $d(x+y)/dt$  との関係を示した。また、置換型元素の含有量と各反応速度が最大になる時間  $t_{dx-peak}$ 、 $t_{dy-peak}$  および  $t_{d(x+y)-peak}$  との関係を示した。以下では、各章で示した置換型元素の含有量と  $t_{dx-peak}$ 、 $t_{dy-peak}$  および  $t_{d(x+y)-peak}$  との関係についてまとめる。

Fig. 6-9 に、置換型元素含有量とダイポールあるいはペアの分解速度  $dx/dt$  が最大になる時間  $t_{dx-peak}$  との関係を示す。置換型元素の含有量の増加にともなう  $t_{dx-peak}$  の変化は、

Fe-Mn-C 系低炭素鋼ではほぼ一定, Fe-Si-C 系低炭素鋼では増加, Fe-Mo-C 系, Fe-Sn-C 系および Fe-Cu-C 系低炭素鋼では減少している。

Fig. 6-10 に, 置換型元素含有量と単固溶 C 原子の析出速度  $dy/dt$  が最大になる時間  $t_{dy\text{-peak}}$  との関係を示す。置換型元素含有量の増加にともなう  $t_{dy\text{-peak}}$  の変化は, Fe-Mn-C 系の低炭素鋼ではほぼ一定, Fe-Si-C 系では増加, Fe-Sn-C 系および Fe-Cu-C 系低炭素鋼では減少している。また, Fe-Mo-C 系低炭素鋼では,  $t_{dy\text{-peak}}$  は 0.00Mo 試料 (0mol%Mo) から 0.25Mo 試料 (0.146mol%Mo) ではほぼ一定であるが, 0.25Mo 試料から 0.51Mo 試料 (0.299mol%Mo) にかけて増加し, 0.51Mo 試料から 1.01Mo 試料 (0.588mol%Mo) では減少している。Fe-Mo-C 系低炭素鋼以外の  $t_{dy\text{-peak}}$  は  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  と同じ傾向を示している。

Fig. 6-11 に, 置換型元素含有量と炭化物の析出速度  $d(x+y)/dt$  が最大になる時間  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  との関係を示す。 $t_{d(x+y)\text{-peak}}$  に及ぼす置換型元素含有量の影響は,  $t_{dy\text{-peak}}$  のそれと同様である。

以上の結果から, 523K の等温時効におけるダイポールあるいはペアの分解速度, 単固溶 C 原子の析出速度および炭化物の析出速度に関して, (1)Mn 含有量は各反応速度に寄与しない, (2)Si 含有量の増加とともに各反応の進行は遅くなる, (3)Sn および Cu 含有量の増加とともに各反応の進行は早くなる, ということがいえる。また, Fe-Mo-C 系試料では, (4)Mo 含有量の増加とともに Mo-C ダイポールの分解速度は早くなる, (5)単固溶 C 原子および炭化物の析出速度は Mo 含有量が 0 から 0.299mol%までは Mo 含有量の増加とともに遅くなるが, それ以上では早くなる。

(2)の Si に関しては, 固溶 Si 原子まわりの格子歪による固溶 C 原子の捕捉(トラップ)効果<sup>9)</sup>といえるだろう。これは, Si-C ペアが焼入れ時の弾性的相互作用により形成される, という第3章および6-2節の結論とも一致する。しかし, (3)の Sn および Cu に関しては, Si と同様に焼入れ時の弾性的相互作用により固溶 C 原子とのペアが形成されるが, 時効中の各反応速度への影響は Si と反対である。このような違いが現れる要因は不明であるが, 置換型固溶原子の原子半径が Fe 原子よりも大きい Sn および Cu と小さい Si とで傾向が分類される。このことにしたがうと, Mn 原子の原子半径は Fe 原子とほぼ同じであるため, 各反応速度への寄与が無いといえる。また, 原子半径が Fe 原子よりも大きい Mo は 0.299mol%Mo 以上で上述の傾向を示している。これらの議論は, 置換型固溶原子の原子半径によって, 固溶 C 原子の侵入サイトが置換型固溶原子の第1近接位置なのか, それとも第2近接位置なのかという議論につながる。また, ここでは原子半径の差にもとづく弾性的相互作用のみから考えたが, 523K という時効温度では化学的相互作用の影響が無



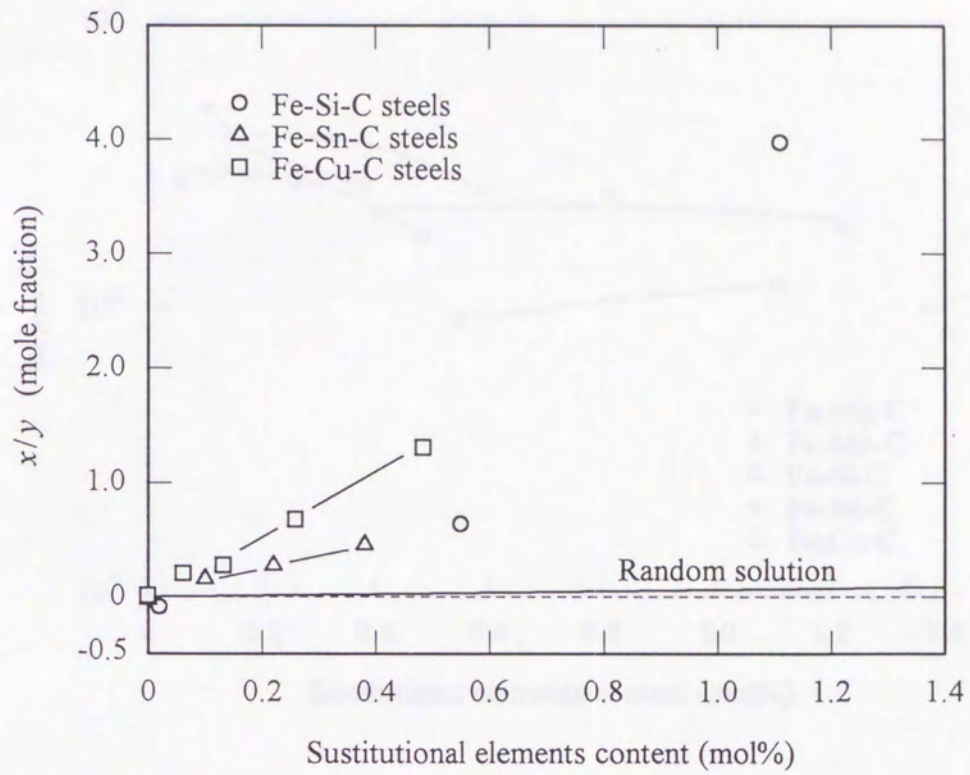


Fig. 6-8. Relationship between substitutional elements content and  $x/y$  in ferrite just after quenching from 973 to 273K.

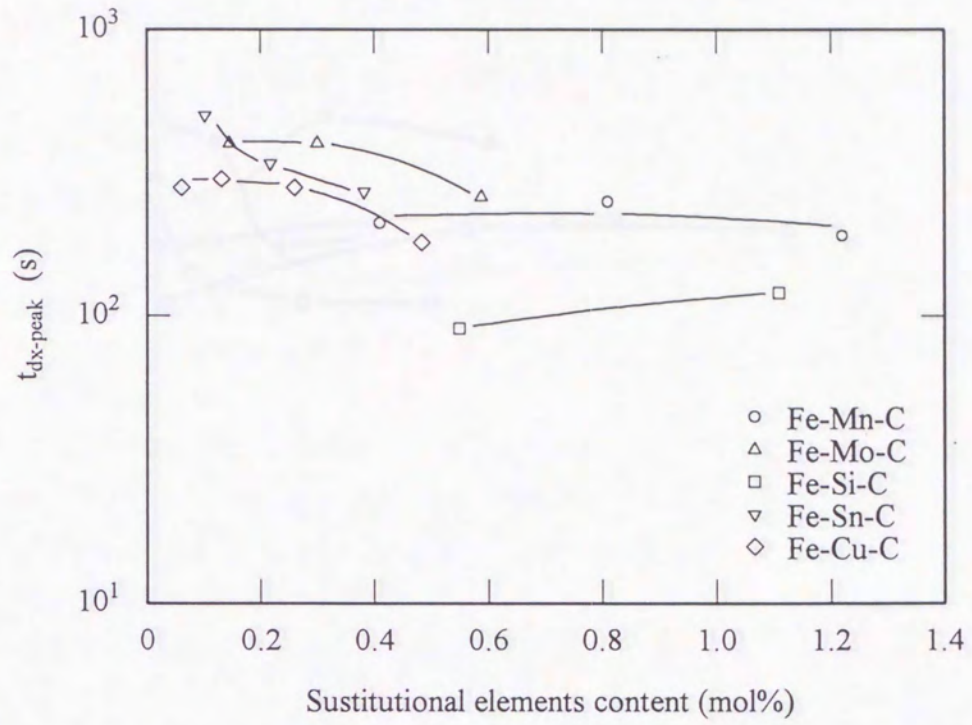


Fig. 6-9. Relationship between substitutonal elements content and aging time of  $dx/dt$  being maximum,  $t_{dx-peak}$ .

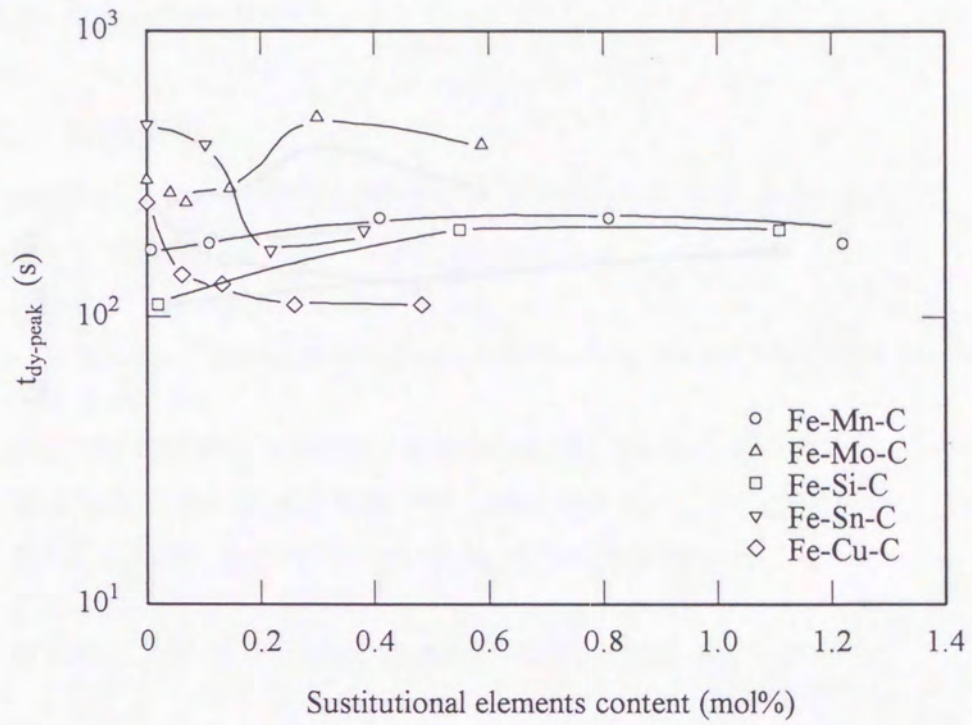


Fig. 6-10. Relationship between substitutational elements content and aging time of  $dy/dt$  being maximum,  $t_{dy-peak}$ .

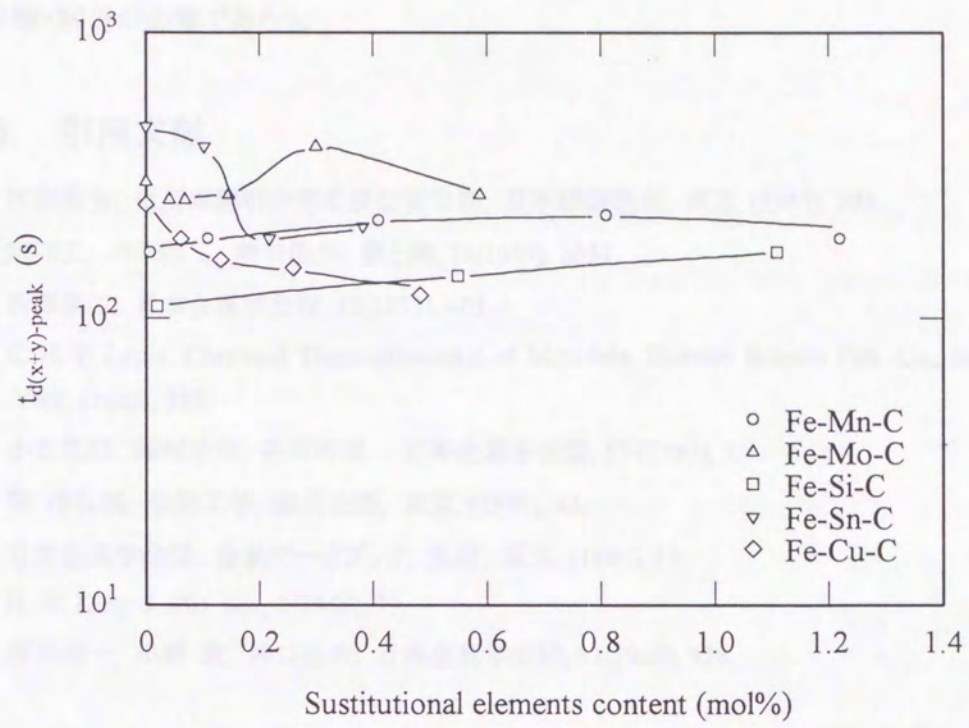


Fig. 6-11. Relationship between substitutional elements content and aging time of  $d(x+y)/dt$  being maximum,  $t_{d(x+y)\text{-peak}}$ .

視できない可能性もある。しかし、いずれにしても、これ以上の追求には時効過程に注目した実験・解析が必要であろう。

### 6-5. 引用文献

- 1) 阿部秀夫: 低炭素鋼板研究委員会報告書, 日本鉄鋼協会, 東京, (1987), 203.
- 2) 宗亦王, 木原淳二, 潮田浩作: 鉄と鋼, 75(1989), 2051.
- 3) 西澤泰二: 日本金属学会報, 12(1973), 401.
- 4) C. H. P. Lupis: Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, (1983), 523.
- 5) 小田克郎, 藤村浩志, 井野博満: 日本金属学会誌, 57 (1993), 7.
- 6) 関 信弘編: 伝熱工学, 森北出版, 東京, (1988), 43.
- 7) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, 東京, (1984), 13.
- 8) H. W. King: J. Mat. Sci., 1(1966), 79.
- 9) 藤田英一, 小野 寛, 井口征夫: 日本金属学会誌, 32(1968), 328.

## 第7章

## 結論

本研究では, Mo, Si, Sn あるいは Cu を含む低炭素鋼について, それぞれの焼入時効過程における電気抵抗率のマチーセン則からのずれ (Deviation from Matthiessen's Rule, DMR) を測定し, フェライト中の置換型固溶原子と固溶 C 原子との相互作用について議論した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 973K のフェライト中において, 固溶 C 原子の一部は固溶 Mo 原子との化学的相互作用により Mo 原子に隣接した侵入位置に引き付けられ, 固溶 Mo と C 原子との複合体 (Mo-C ダイポール) を形成している。鋼中の Mo 含有量が多いほど Mo-C ダイポールとしての C 原子の濃度は増加し, 単独で固溶している C 原子の濃度は減少する。Mo-C ダイポールの結合エネルギーは  $-5.7 \times 10^{-20}$  J である。(第2章)
- (2) 973K のフェライト中において, 固溶 C と Si, Sn, Cu 原子とは化学的相互作用により互いに遠ざけ合うように存在している。しかし, 焼入れ中の比較的低温域で, 固溶 C 原子の一部は弾性的相互作用により置換型固溶原子に隣接した侵入位置に引き寄せられ, 固溶 Si, Sn, Cu と C 原子との複合体 (ダイポールと区別して, それぞれ Si-C, Sn-C および Cu-C ペアと称した) を形成する。焼入れ直後のフェライト中において, 鋼中の置換型元素含有量が多いほどペアとしての C 原子の濃度は増加し, 単独で固溶している C 原子の濃度は減少する。(第3, 4, 5章)
- (3) 焼入れ後の時効過程において, 焼入れ直後のフェライト中にダイポールあるいはペアとして存在していた固溶 C 原子は置換型固溶原子に隣接した侵入位置から離脱し, 炭化物の析出に寄与する。(第2, 3, 4, 5章)

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始変らぬ御指導、御鞭撻を賜った室蘭工業大学・田頭孝介教授に心から感謝の意を表します。また、本論文を作製するにあたり、惜しみない御助言を賜った室蘭工業大学・臺丸谷正志教授、田中雄一教授、西田公至教授ならびに世利修美教授に深く感謝します。

本研究を遂行するにあたり、貴重な実験試料を提供して頂いた新日本製鐵(株)・潮田浩作氏、斎藤 肇氏、日本鋼管(株)中央研究所・大沢紘一氏、小野 賢氏、新日本製鐵(株)室蘭技術研究部・佐藤 洋氏(現在、弘前大学理工学部)、伊藤誠司氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の実験にあたり、ご協力頂きました室蘭工業大学技官・山森英明氏、室蘭工業大学大学院生・野戸 滋氏(現在、大和製罐(株))、近藤雅宣氏(現在、太平洋セメント(株))、鈴木 剛氏、六辻利彦氏をはじめとする田頭研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、公私にわたり惜しみない励ましを頂きました北海道立工業試験場・鴨田秀一主任研究員をはじめとする関係各位に深く感謝します。そして、本論文を完成させるまでの3年間、多岐にわたり協力してくれた家族に心から感謝します。

## 本研究に関する公表論文

### 第2章

- 高澤幸治, 田頭孝介

「Mo 添加低炭素鋼の焼入時効過程におけるマチーセン則からのずれ」  
鉄と鋼(日本鉄鋼協会論文誌), Vol.84, No.12, (1998), pp.910-917.

### 第3章

- 高澤幸治, 小幡晃久, 田頭孝介

「Si を含む低炭素鋼の焼入時効過程におけるマチーセン則からのずれ」  
鉄と鋼(日本鉄鋼協会論文誌), Vol.84, No.11, (1998), pp.770-776.

### 第5章

- 高澤幸治, 野戸 滋, 田頭孝介

「Cu 添加低炭素鋼の焼入時効過程におけるマチーセン則からのずれ」  
鉄と鋼(日本鉄鋼協会論文誌), Vol.83, No.11, (1997), pp.760-765.

- K. Tagashira and K. Takazawa

"The formation and decomposition of Cu-C pairs in quench-aged Fe-Cu-C alloys"  
ISIJ International(日本鉄鋼協会英文論文誌), Vol.38, No.8, (1998), pp.875-880.





inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

