

© 1991 ISIJ

## 論 文

低炭素鋼のスネークピークに及ぼす Mn の影響  
に関する一つの解釈伊藤 邦夫\*・八木 一夫\*<sup>2</sup>・杉丸 聡\*<sup>3</sup>

## An Interpretation of Effect of Mn on Snoek Peak of Low Carbon Steels

Kunio ITO, Kazuo YAGI and Satoshi SUGIMARU

## Synopsis:

There are two interpretations for the decrease in carbon atom Snoek peak of low carbon steels by addition of manganese, i.e., decrease in solubility of carbon in ferrite and decrease in intensity of internal friction due to formation of carbon-manganese complex. Reported Snoek peak data are analyzed on the following assumptions, on the basis of the reported fact that the solubility of carbon in ferrite is not influenced by presence of manganese:

(1) Solute carbon atoms([C]) are distributed on interstitial sites adjacent to manganese atoms([Mn-C]) and on those free from manganese atoms([Free C]).

(2) Their partition between the two sites is in thermodynamical equilibrium.

(3) Carbon atoms contribute to internal friction in characteristic ways of the two types of occupying sites. The analyzed data including newly measured ones on ageing process are consistently explained by these assumptions under the condition that the equilibrium partition is established at temperatures of measurements.

**Key words:**  $\alpha$  iron; effect of manganese; internal friction; low carbon steel; Snoek peak; solid solution.

## 1. は じ め に

低炭素鋼の炭素原子(C)のスネークピークはマンガン(Mn)の添加によって減少する<sup>1)</sup>。この原因としては、Mnの存在によるCの固溶限の減少とMnとCの結合体の形成による内部摩擦の強度の減少が考えられている。最近、潮田らはスネークピークとCの固溶限に関する研究結果<sup>1)</sup>を援用して、MnとCの結合体は測定されたスネークピークに寄与していないという仮定のもとに、結合体(Mn-Cダイポール)が高温から焼入凍結されると結論した<sup>2)</sup>。

本論文では、彼ら自身のデータを解析することによって、彼らのスネークピークに関する結果には別の解釈が可能であることを示す。さらに今回測定された時効中のスネークピークの変化も考慮して、以前<sup>3)</sup>に指摘したとおり、Mn-C結合体の平衡濃度が焼入凍結されると考えることは非常に困難であることを示す。

## 2. スネークピークの測定

用いた鋼の組成をTable 1に示す。鋼、記号とも潮田ら<sup>2)</sup>のものと同一である。熱間圧延板に窒素を固定するための前処理を行った後、室温でのスエーピングと線

Table 1. Chemical compositions of steels used (mass%).

| Steel | C     | Si    | Mn    | P      | S      | Al    | N      | O      |
|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| M0    | 0.041 | 0.007 | 0.008 | <0.001 | <0.001 | 0.028 | 0.0018 | 0.0046 |
| M1    | 0.043 | 0.004 | 0.11  | <0.001 | <0.001 | 0.030 | 0.0016 | 0.0041 |
| M2    | 0.042 | 0.005 | 0.41  | <0.001 | <0.001 | 0.028 | 0.0018 | 0.0046 |
| M3    | 0.042 | 0.006 | 0.81  | <0.001 | <0.001 | 0.028 | 0.0015 | 0.0052 |
| M4    | 0.043 | 0.006 | 1.22  | <0.001 | <0.001 | 0.025 | 0.0020 | 0.0046 |

平成2年10月26日受付 (Received Oct. 26, 1990)

\* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 (現: 金沢大学医療技術短期大学部) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Allied Medical Profession, Kanazawa University)

\*<sup>3</sup> 東京大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

引きによって 0.6 mmφ の線とした。集合組織と結晶粒径を調整するための中間処理の後、溶体化と時効処理を行った。溶体化温度が 898 K と 873 K のときには、保持時間は 7 min と 10 min とした。これらの熱処理の内容を以下に示す。

前処理 : 1 193 K 2 h-50 K/h-923 K 1 h-空冷

中間処理 : 1 193 K 10 min-230 K/h-923 K 1 h-空冷

溶体化 : 塩化物系塩浴中 923 K 5 min-水冷

時効処理 : 硝酸塩系塩浴中 573 K 20 s~200 s-水冷

スネークピークの測定は、試料を約 230 K まで冷却した後、約 1 K/min で約 380 K まで加熱しつつ、周期が約 1 Hz のねじり自由振動の測定によって行った。測定した振幅の減衰と周期から  $Q^{-1}$  と剛性率  $G$  を計算した。 $G$  に対する (6) 式の当てはめにおいては、 $Q_0$ ,  $\tau_0$ ,  $E$  を Fitting parameter として最小 2 乗法による関数当てはめを適用した。

### 3. 解析の方法と結果の考察

#### 3.1 スネークピークに及ぼす Mn 濃度の影響の表現

阿部ら<sup>4)</sup> および潮田ら<sup>1)2)</sup> にならって、固溶 C 原子には Mn 原子に隣接していない孤立 C ([Free C]) の状態と Mn 原子に隣接して Mn-C 結合体 ([Mn-C]) となっている状態が存在すると考えると、これらの二つの状態への全固溶 C ([C]) の分配は初等的な統計熱力学計算<sup>3)</sup> によって (2)~(4) 式で与えられることになる。

$$[C] = [Mn-C] + [Free C] \quad (1)$$

$$[Mn-C] = q \cdot [Free C] \quad (2)$$

$$q = q_0 \cdot X_{Mn} \quad (3)$$

$$q_0 = 2 \cdot \exp(-\Delta H/kT) \quad (4)$$

濃度は金属原子を基準とする原子分率で表している。

すなわち、 $[C]$ ,  $[Mn-C]$ ,  $[Free C]$ ,  $X_{Mn}$ ,  $\Delta H$  は前報<sup>3)</sup> の  $X_F$ ,  $X_{Mn-C}$ ,  $X'_F$ ,  $X_{Mn}$ ,  $\Delta H$  に同じである。前報の  $p$  との間に  $q = p/(1-p)$  の関係がある。 $[C]$  は潮田ら<sup>1)</sup> に従って、Mn 濃度 ( $X_{Mn}$ ) に依存しないとする。

孤立 C も Mn-C 結合体も (5)~(7) 式で示される形<sup>5)</sup> の内部摩擦および  $\Delta G$  効果を与えるとする。C の二つの状態に対するこれらの式の中のパラメーターの値は近似的にほとんどすべて等しいと見なして、 $K$  のみが二つの状態で異なるを考える。

$$Q^{-1} = 2 \cdot G_0 \cdot Q_0 \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5)$$

$$G = \frac{G_0}{1 + 2 \cdot Q_0 \cdot \frac{G_0}{T} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}} \quad (6)$$

$$Q_0 = \frac{V \cdot C_0 \cdot K^2 \cdot F}{3 \cdot R} \quad (7)$$

ここで、 $Q^{-1}$  は内部摩擦、 $G$  は剛性率である。 $R$  は気体定数、 $V$  はモル体積、 $C_0$  は異種原子の占める侵入位置の割合、 $K$  は侵入原子のもたらす正方晶歪みを表す因子、 $G_0$  は非緩和剛性率、 $F$  は応力の結晶主軸に対する方位因子、 $\tau = \tau_0 \cdot \exp(E/RT)$  は侵入原子の拡散速度に関連する緩和時間、 $2\pi/\omega$  は振動周期である。なお測定された  $G$  に対する (6) 式の当てはめにおいては、析出処理した試料を用いて実験的に温度の 1 次関数として決定した  $G_0$  を使用した。

スネークピークは Mn-C 結合体のもたらす内部摩擦と孤立 C のもたらす内部摩擦の重ね合わせで生じるとして、(8) 式で表す。 $k_1$  および  $k_2$  は Mn 濃度に依存しないとする。Mn 濃度が 0 の試料のスネークピーク強さを  $[IF]_0$  として ((8)' 式)、有限の Mn 濃度をもつ試料のそれとこれとの差を  $\Delta[IF]$  とする ((9) 式) とし、(1), (2), (3) 式の代入によって (10) 式が導かれる。(8)'' 式は潮田ら<sup>1)</sup> が用いた式である (後出)。

$$[IF] = k_1 \cdot [Mn-C] + k_2 \cdot [Free C] \quad (8)$$

$$[IF]_0 = k_2 \cdot [C] \quad (8)'$$

$$[IF] = k_0 \cdot [C] \quad (8)''$$

$$\Delta[IF] = [IF]_0 - [IF] \quad (9)$$

$$\frac{[IF]_0}{\Delta[IF]} = \frac{k_2}{(k_2 - k_1)} \cdot \left(1 + \frac{1}{q_0 \cdot X_{Mn}}\right) \quad (10)$$

実験データの (10) 式に従ったプロットを Fig. 1 に示す。潮田ら<sup>1)</sup> のデータについては、彼らの Fig. 3 中の直線の水平部分の値を  $[IF]$  とした。参考のために今回著者が焼入状態の試料について測定した結果もプロットしてある。図中の説明の温度は溶体化温度である。記号

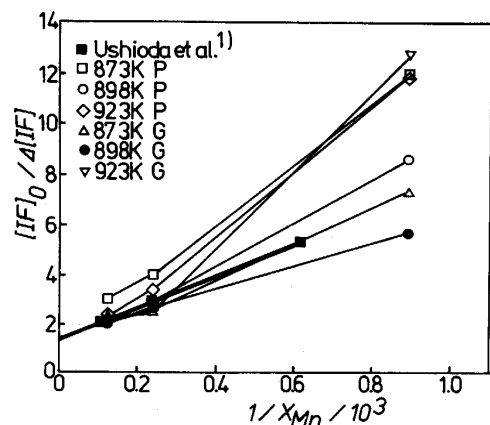


Fig. 1. Plot of Snoek peak data according to equation (10).  $[IF]$  represents intensity of Snoek peak. Numericals in the key explanation indicate quenching temperatures. Characters P and G correspond to the  $[IF]$  values presented by peak of  $Q^{-1} \cdot T$  of equation (5) and  $Q_0$  in equation (6), respectively.

Table 2. Results of re-interpretation of data of USHIODA *et al.*,  $k_1/k_2$  and  $q_0$  of the first line are obtained by fitting equation (10) to the data of the first report<sup>1)</sup> and  $q_0$  of the second line is calculated through application of equations (1), (2) and (3) to the data of the second report<sup>2)</sup>.  $\Delta H/k$  is converted from  $q_0$  by equation (4).

| $k_1/k_2$ | $q_0/10^2$  | $\Delta H/k/10^3/K$ for<br>$T=973\text{ K}$ $317\text{ K}$ |              |
|-----------|-------------|------------------------------------------------------------|--------------|
| 0.31      | 2.3<br>0.51 | -4.6<br>-3.1                                               | -1.5<br>-1.0 |

Table 3. Comparison of values of [Free C]/[C].

| Sample | $X_{Mn}$ | Calculated from $q_0$<br>in Table 2 through<br>eq. 's (1), (2), (3) | Reported by<br>USHIODA <i>et al.</i> <sup>2)</sup> |
|--------|----------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| M1     | 0.00112  | 0.80                                                                | —                                                  |
| M2     | 0.00417  | 0.51                                                                | 0.77                                               |
| M3     | 0.00824  | 0.34                                                                | 0.53                                               |
| M4     | 0.01240  | 0.26                                                                | 0.39                                               |

P は  $Q^{-1} \cdot T$  を  $1/T$  に対してプロットした曲線のピーク値を [IF] としたデータを示す。記号 G は測定した剛性率に対して、(6)式を関数当てはめして得られた  $Q_0$  を [IF] としたことを示す。全データ点についていえば相当のばらつきがあるが、一つの系列について見ればおおむね直線上にある。数多くの測定の平均によっているので信頼性の高いと考えられる潮田らの点は完全に 1 直線上にある。この 3 点について、(10)式を当てはめた結果を Table 2 の第 1 行に示す。Fig. 1 はまた、ピーク高さから見ても、いわゆる  $\Delta G$  効果から見ても、Mn のスネークピークに及ぼす影響はほとんど同じであるということを示している。

この  $q_0$  から (1), (2), (3) 式を用いて計算される [Free C] を Table 3 に示す。比較のために潮田ら (彼ら<sup>2)</sup> の Fig. 8) の求めた値も示した。潮田ら<sup>1)</sup> はスネークピークを (8)"式の形で表して、 $k_0$  が Mn 濃度に依存するとした。著者の解釈では、この  $k_0$  の Mn 濃度依存性は (11) 式に (3) 式を代入することによって得られる。このとき、 $k_2$  は Mn 濃度が 0 のときの  $k_0$  に対応する。

$$k_0 = k_2 \cdot \left( \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{q}{1+q} + \frac{1}{1+q} \right) \dots\dots\dots (11)$$

なお (11) 式は、(8) 式と (8)" 式を等しいと置いて (1), (2) 式を代入することによって導かれる。潮田ら<sup>2)</sup> が [Free C] を求めた方法は、(8) 式において  $k_1 = 0$  としたことに相当している。

潮田ら<sup>1)</sup> も述べているように、Mn 濃度の増加とともにスネークピークの幅は増大する。潮田ら<sup>2)</sup> の考えに従

Table 4. Calculated changes in [Mn-C] and intensities of Snoek peak by equilibration at 573 K after quenching from 923 K. For the calculation of the ratios of [IF] by equation (8),  $k_1/k_2 = 0.31$  and  $k_1/k_2 = 0$  are used in the case of  $\Delta H/k = -4.6 \times 10^3\text{ K}$  and  $\Delta H/k = -3.1 \times 10^3\text{ K}$ , respectively.

| Sample                                | [Mn-C]/[C]  |                 | [IF] equilibrated |
|---------------------------------------|-------------|-----------------|-------------------|
|                                       | As quenched | As equilibrated | [IF] quenched     |
| For $\Delta H/k = -4.6 \times 10^3$ K |             |                 |                   |
| M1                                    | 0.25        | 0.88            | 0.48              |
| M2                                    | 0.55        | 0.96            | 0.54              |
| M3                                    | 0.71        | 0.98            | 0.64              |
| For $\Delta H/k = -3.1 \times 10^3$ K |             |                 |                   |
| M1                                    | 0.06        | 0.35            | 0.69              |
| M2                                    | 0.20        | 0.67            | 0.41              |
| M3                                    | 0.33        | 0.80            | 0.30              |

えば、Mn と結びついた C はスネークピークに寄与しない、しかし Mn の存在によって Mn と結びついていない C のスネークピークの幅は広がる、ということになる。著者の解釈では、Mn と結びついた C も高さが高くかつ幅の広いスネークピークを生成する。しかし Mn と結びついていない C のスネークピークは Mn の存在によって影響されない、ということになる。

### 3・2 高温からの平衡分配の凍結

Table 3 に再録してある潮田ら<sup>2)</sup> の [Free C] に、(1), (2), (3) 式を当てはめることによって求めた  $q_0$  を Table 2 の第 2 行に示す。潮田ら<sup>2)</sup> が主張するように、焼入温度での [Mn-C] が凍結されると考えるならば、(4) 式の  $T$  を 973 とし  $\Delta H$  が求まる。この値も Table 2 に示されている。

溶体化温度での平衡分配が焼入れによって凍結される。さらに時効によって時効温度での (準) 平衡が達成される、と考えたときに、923 K の溶体化温度と 573 K の時効温度の組合せに対して Table 2 の  $\Delta H$  の値から (1), (2), (3) 式を用いて計算された [Mn-C] を Table 4 に示す。As quenched の値は  $T = 923$  の代入に対応していて、As equilibrated の値は  $T = 573$  の代入に対応する。(従ってこの Equilibrated は厳密には Quasi-equilibrated とすべきものである。) 対応して [Free C] も求まる。著者の考えに従うときには (8) 式を用いて、これらの濃度変化に対応するスネークピーク高さの変化を計算できる。潮田ら<sup>2)</sup> の仮定では、[Free C] の変化が直接スネークピークの高さの変化に比例する。このようにして求めたスネークピークの相対値も Table 4 に示す。 $\Delta H/k = 4.6 \times 10^3\text{ K}$  および  $-3.1 \times 10^3\text{ K}$  の場合がそれぞれ著者および潮田らの考えに対応する。いずれの考えに従っても、時効温度での平衡達成にともなってスネークピークは大幅に減少すべきであ

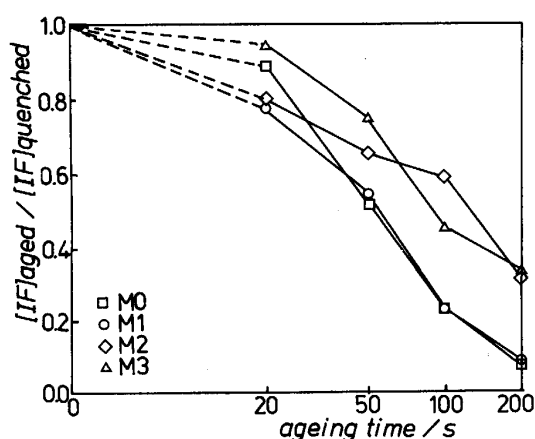


Fig. 2. Observed decay of Snoek peak on ageing at 573 K after quenching from 923 K.

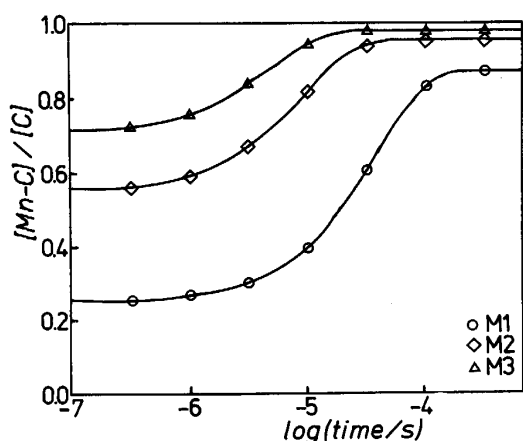


Fig. 3. Evolution of [Mn-C] calculated by equation (12) for equilibration at 573 K after quenching from 923 K. The initial and final values correspond to those as quenched and as equilibrated for  $\Delta H/k = -4.6 \times 10^3$  K in Table 4, respectively.

る。この計算結果に対応する時効中のスネークピーク高さの実測値を、焼入れ時を1として Fig. 2 に示す。

Table 4 の  $\Delta H/k = -4.6 \times 10^3$  K の場合について、この時効中に [Mn-C] が (準) 平衡値に達する過程を計算した結果を Fig. 3 に示す。前報<sup>3)</sup>では、すべての不規則酔歩している孤立 C 原子が Mn 原子に出会うと結合体を作り、一度形成した結合体は解離しないと考えた。本論文では一部修正して、過剰な [Free C] が Mn 原子に隣接する侵入位置に出会うと [Mn-C] を形成すると考えて(12)式によって計算した。(12)式の  $[X'_F]_e$  は、時効温度で平衡に達したときの [Free C] である。その値は Table 4 の時効温度で平衡に達したときの

[Mn-C] に対応している。 $[X'_F]_0$  は、焼入状態の [Free C] である。本報の(12)式は、 $[X'_F]_e$  の項を含むが、それ以外では前報<sup>3)</sup>の(13)式に同じである。

$$\Delta X_{\text{Mn-C}}(t) = [X'_F]_0 \cdot (R_S \cdot X_{\text{Mn}} - [X_{\text{Mn-C}}]_0) \cdot (1 - f(t)) / \{ [X'_F]_0 - [X'_F]_e - (R_S \cdot X_{\text{Mn}} - [X_{\text{Mn-C}}]_0) \cdot f(t) \} \quad (12)$$

著者は、Table 4 の平衡計算結果と Fig. 3 によって示される平衡達成時間の結果に基づいて、溶体化温度での平衡分配が焼入れによって凍結されるならば、時効中には最初に [Mn-C] の増加が起きた後、[Free C] と [Mn-C] は両者の間で平衡分配を保ちながら炭化物の形成に進むはずであると考え、Fig. 2 の 20 s 時効後の値は、時効初期に固溶 C の再平衡にともなって起こるべきスネークピークの減少は観測されないことを示している。電気抵抗と熱電能の測定から計算される [Mn-C] においても、時効初期の [Mn-C] の増加が認められないことはすでに前報<sup>3)</sup>で指摘した。潮田ら<sup>2)</sup>の結果でもこの増加は認められない。

#### 4. 結 び

炭化物と平衡する固溶 C 濃度は Mn の存在によって変化しないという事実に基づき、

(1) 固溶 C は Mn 原子に隣接した C (Mn-C 結合体) と Mn 原子に隣接していない C (孤立 C) に分配されている、

(2) Mn-C 結合体と孤立 C は測定温度での平衡を達成している、

(3) 両者はそれぞれスネークピークに寄与する、と考えることによって低炭素のスネークピークに及ぼす Mn の影響は合理的に解釈できる。

このように考えたときの Mn と C の結合エネルギー  $\Delta H$  の値は Table 2 で  $T = 317$  K (スネークピーク温度) としたときの値程度と推定される。この  $\Delta H$  に対応する Mn-C 結合体の濃度は、すでに指摘した<sup>3)</sup>ように高温ではそれほど大きくない。

#### 文 献

- 1) 斉藤 肇, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2045
- 2) 宋 亦王, 木原諄二, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2051
- 3) 田淵正明, 伊藤邦夫: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 159
- 4) H. ABE, T. SUZUKI and S. OKADA: Trans. Jpn. Inst. Met., **25** (1984), p. 215
- 5) D. POLDER: Philips. Res. Rep., **1** (1945), p. 5