

極低炭素鋼板の歪時効速度に及ぼす Mn の影響

谷口 裕一*・清川 哲司*²・水谷 政昭*³・岡本 力*⁴

Effect of Mn on Strain Aging Behavior of Ultra Low Carbon Steel Sheets

Hirokazu TANIGUCHI, Tetsuji KIYOKAWA, Masaaki MIZUTANI and Riki OKAMOTO

Synopsis : Aging behavior of low Carbon steel depends on chemical compositions. Mn were reported to reduce BH (Bake Hardening) value at low carbon mild steel, but its mechanism are not cleared. In this paper, strain aging behavior of ultra low carbon steel with Mn were examined by measuring Yield Point, Yield Point Elongation and BH.

The following results are obtained:

- (1) Aging rate is reduced by 1.0% Mn addition. BH value is also reduced by Mn addition, which means that Mn does not improve the relationship between aging rate and BH value.
- (2) The BH values of 300 min aging of the samples with Mn show higher values than the BH with 20 min, and show almost same values of the samples without Mn. It seems that no stable phase is formed by Mn addition.
- (3) Atomic level interaction between Mn and Carbon is assumed to exist and its value is smaller than that of Mo-C. The trapping ratio of C by Mn at 25°C is smaller than that of Mo, and the trapping ratio of C by Mn at 170°C is larger than that of Mo, which cause the BH deterioration at Mn added steel.

Key words: strain-aging; Mn; BH; ultra low carbon steel.

1. 緒言

薄鋼板において時効現象は、プレス時のストレッチャーストレイン発生の起因となったり、パネルでのデント特性^{1,2)}を向上するBH (Bake Hardening)に利用されたりするため、その挙動については、従来から、多くの研究がなされており³⁻⁸⁾、また、時効に及ぼす添加元素の影響についての研究もなされている。

Mnは、添加元素の中でも、最も一般的に使用されている元素であり、Mnの時効特性に及ぼす影響については、いくつか、報告があり、低炭素軟鋼板において、Mnの添加によりBH (Bake Hardening)が低下することが報告されている^{9,10)}。

一方、鋼板中のMnとCの間には、原子間レベルでの相互作用の存在が報告され、阿部^{11,12)}や田頭^{13,14)}は、Mn-Cはダイポールを形成しているとの見解を示している。また、著者らは、先に、極低炭素BH鋼板において、Mo添加によって、常温時効が抑制され、かつ、BHが大きくは低下しない¹⁵⁾ことを報告し、この原因がMoとCの相互作用によるものである可能性があることを報告した。

このようなことから、Mo-C系鋼板と同様に、Mn-C系

の鋼板においても、原子レベルの相互作用により、時効速度やBH量が影響を受けることが考えられる。

しかし、従来、取り扱われた低炭素鋼板は、C濃度が0.04 mass%程度であり、セメンタイトやパーライトが存在し、これらは、Cの消滅サイトであるので、その分布状態により時効特性は大きく影響を受ける。また、そのC濃度は、焼鈍温度での固溶限度よりも多い。Mo添加の場合、Cの固溶限度は変わること¹⁶⁾が報告されており、Mnによってもその可能性がある。これらのことから、歪時効速度に及ぼすMnの影響についてのメカニズムを検討する場合、極低炭素鋼板について挙動を調べることが望ましい。

そこで、本報告では、C濃度が、20から40 mass ppmの極低炭素鋼板にMnを添加した試料について、等温熱処理を行い、その降伏点、降伏点伸び、BHなどの機械特性値を測定し、また、ダイポールの概念に基づいた相互作用エネルギーと時効特性との関係から、歪時効速度に及ぼすMnの影響について研究を行い、Mo添加の場合と比較し考察を行った。

平成17年4月4日受付 平成17年5月17日受理 (Received on Apr. 4, 2005; Accepted on May 17, 2005)

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

*2 大同工業大学大学院 (現: (株) サンレックス) (Graduate School of Engineering, Daido Institute of Technology, now SUNREX Co., Ltd.)

*3 新日本製鉄 (株) 名古屋品質管理部 (Nagoya Quality Management Div., Nippon Steel Corp.)

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

2. 試料および実験方法

本実験で用いた鋼の化学成分を Table 1 に示す。

C, Mn 量は、それぞれ 2 水準とし、4 種類の組合せとした。すなわち、PLC はベース成分、PC は、PLC に対して C 濃度を上げた系、PLMN は、PLC に Mn を 1.0% 添加した系、PMN は、PC に Mn を 1% 添加した系とした。

これら 4 種類の鋼を真空溶解炉で溶製したものを、加熱温度：1200°C、仕上げ圧延温度：900°C、仕上げ板厚：6 mm、圧延終了温度：700°C で熱延を行った後、700°C×1 h で AIN の析出を目的とした保持を行った後、空冷した。その後 4 mm に研削加工し、さらに冷間圧延により、板厚：1.0 mm まで圧延した。圧延した冷延板を Fig. 1 の熱サイクルで焼鈍を行い、最後に 1.3% の調質圧延を行い、この鋼板から、JIS 5 号引張試験片を作製した。

機械特性値を求めるため、インストロン型 100 kN 引張試験機にて、引張速度 10 mm/min、評点間距離 50 mm で引張試験を行い、応力-歪曲線より、U-YP（上降伏点強度）、TS（引張強度）、YP-EI（降伏点伸び）、T-EI（全伸び）を測定した。U-YP が出ない場合には、0.2% 耐力を用いた。オイルバスにて 60, 80, 100, 120, 140 および 160°C の各温度で、1, 10, 100 および 1000 min の各時間で時効後、室温にて引張試験を行った。時効後の U-YP と時効前の YP の差を ΔYP と定義した。

また、JIS 5 号試験片に 2% の引張り歪を付加した際の応力 ($\sigma_{2\%}$ とする) を測定し、次に、この試験片に 170°C×20 min の時効処理を行い、再び、引張試験を行って、上降伏点 (U-YP) を測定し、得られた U-YP と $\sigma_{2\%}$ との差を BH 量とした¹⁷⁾。

3. 実験結果

Table 2 に調質圧延後の各試料の機械特性値を示す。

PLMN, PMN は、PLC, PC と比較すると YP, TS が高く、T-EI は低くなっている。また、PC は PLC より、PMN は PLMN より YP, TS が高くなっており、また、結晶粒度に関しては、PLMN, PMN は、PLC, PC と比較すると結晶粒径が微細になっている。

光学顕微鏡による組織では、いずれの成分でもフェライト単相組織になっており、光学顕微鏡レベルでの炭化物は認められなかった。

Fig. 2 に各時効温度、時間における ΔYP の経時変化を示す。

時効時間が増えると共に、各試料の ΔYP が大きくなっている。

PLC, PLMN を比較すると、同じ時効条件での ΔYP は、概ね、PLMN の方が低い。

例えば、100°C×100 min 時効での ΔYP は、PLC は 45 MPa

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

(mass%)									
Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ti	S-AL	N	Fe
PLC	0.0022	0.006	0.01	0.001	0.001	0.004	0.039	0.001	bal.
PC	0.0040	0.007	0.01	0.001	0.001	0.004	0.040	0.001	bal.
PLMN	0.0026	0.007	1.06	0.001	0.001	0.004	0.040	0.001	bal.
PMN	0.0041	0.007	1.04	0.001	0.001	0.004	0.044	0.001	bal.

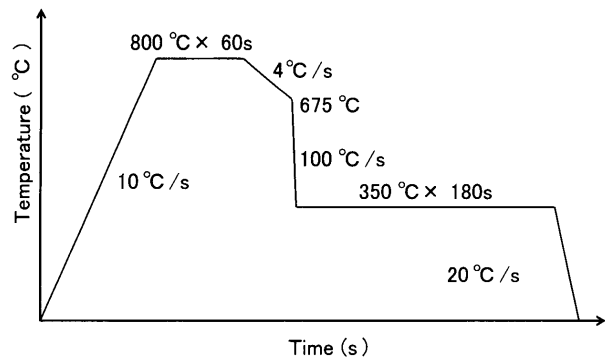


Fig. 1. Heating pattern of the samples.

Table 2. Mechanical properties of the samples after skin-pass rolling.

Sample No.	t (mm)	YP (MPa)	TS (MPa)	T-EI (%)	YP-EI (%)	G.S.No.
PLC	0.8	186	263	55.8	0.0	8
PC	0.8	209	285	50.2	0.0	9
PLMN	0.8	228	320	46.1	0.0	10
PMN	0.8	249	336	42.8	0.0	10

であるのに対し、PLMN では 32 MPa と低くなっており、また、160°C の 1000 min 経過時での ΔYP は、PLC が 110 MPa 程度であるのに対し、PLMN では 64 MPa と低くなっている。

PC, PMN の比較では、PMN の ΔYP は PC の値に対して小さくなっている。例えば、60°C×100 min 経過時での ΔYP は、PC は 40 MPa であるのに対し、PMN では 28 MPa と低くなっており、160°C×100 min 経過時での ΔYP は、PC は 100 MPa であるのに対し、PMN では 83 MPa と低くなっている。

以上の結果より、C 濃度が、いずれの場合にも、Mn 添加により、時効速度が遅延していることがわかる。

一方、PC は、PLC より、また、PMN は、PLMN より、 ΔYP の上昇速度が速くなっており、C 濃度が高い方が、時効速度が速くなっている。

Fig. 3 は、各時効温度、時間における YP-EI の値を示す。各試料は、時効時間が増えるに従い、YP-EI が大きくなっている。

PLC, PLMN を比較すると、PLMN の方が時効速度が遅い。たとえば、140°C×1000 min では、PLC の YP-EI は、4.5% であるのに対して、PLMN は、2.8% であり、小さくなっている。

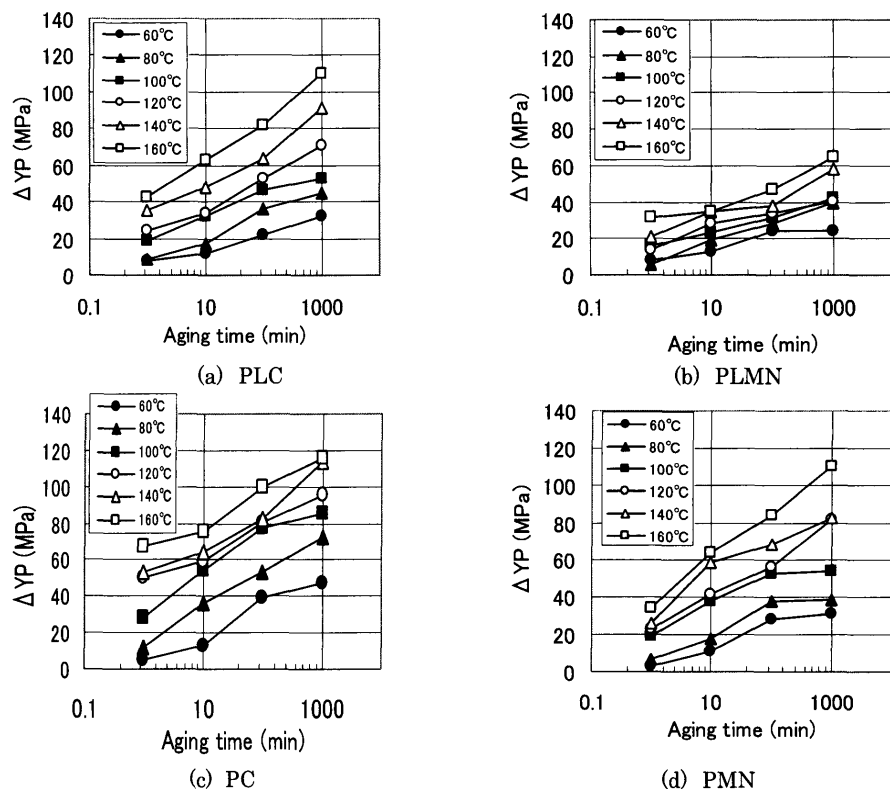


Fig. 2. Variation in increment of ΔYP of each sample with aging.

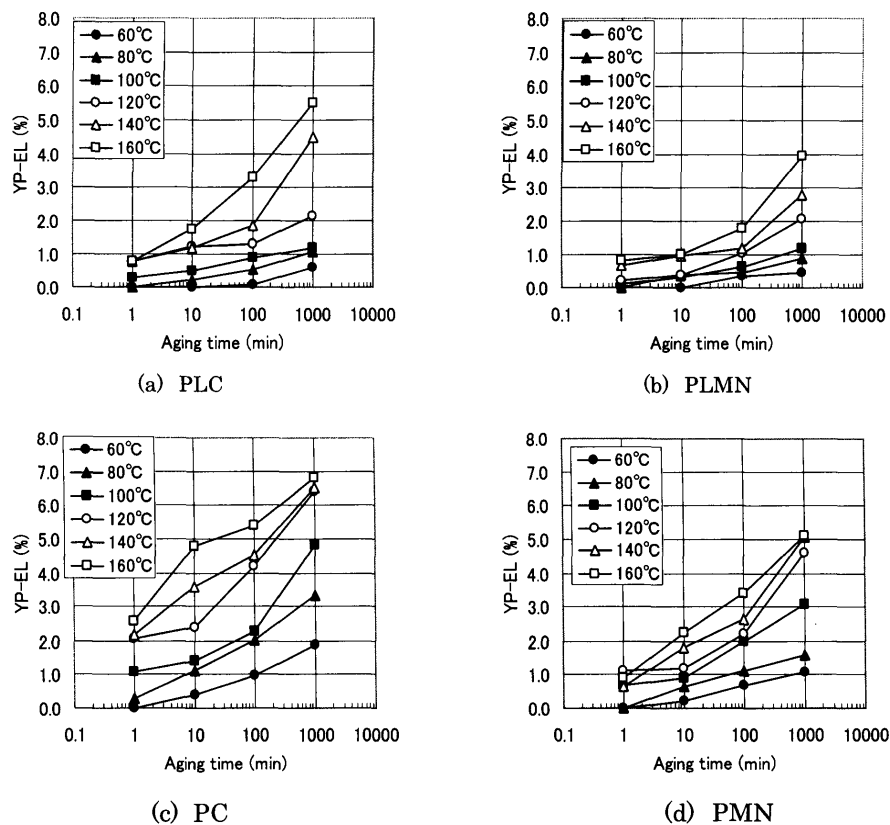


Fig. 3. Variation in YP-EL of each sample with aging.

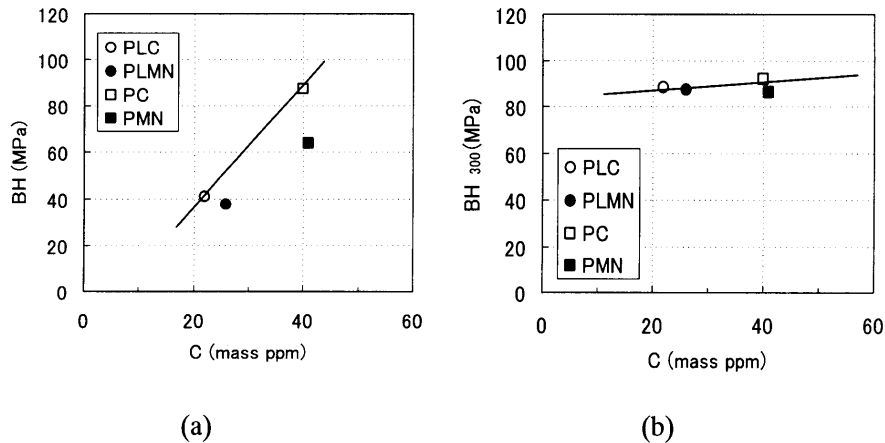


Fig. 4. Relationship between BH and C.

また、PC、PMNを比較すると、PMNの時効速度は、総じてPCよりも遅くなっている。

このようにYP-EIの指標においても、Mn添加により時効速度は抑制されている。

次にBHに及ぼすMnの影響を調査した。

Fig. 4(a)に各試料のBH量をC量に対してプロットした。

Cの増加に従い、BH量も大きくなっている。Mn無添加のPLCとPCを結んだ直線に対して、PLMNは10 MPa程度、PMNでは20 MPa程度のBH量の低下が見られる。Mn添加によって、同じC量に対してBHが低下していることがわかる。

また、2%予歪後、170°C×300 min保持した時のΔYP (BH₃₀₀と表記する)を、C量に対してプロットした図をFig. 4(b)に示す。Mn添加系のPLMNおよびPMNは、170°C×20 minでのBHの値よりも高くなり、それぞれ、Mn無添加系とほぼ同じ値になっている。このことからMnを添加しても、MnとCの安定な相が形成されて恒久的に時効が抑制されるものでなく、BHの上昇速度が抑制されるものと考えられる。

Fig. 5は、100°C×1 h時効後の各試料のYP-EIとBHの関係を示す。

100°C×1 hの時効は、促進時効の評価として用いられ、このときのYP-EIが低い方が時効特性に優れていると考えられ、同じBH量に対して、YP-EIが低い方が、遅時効であり、工業的に価値があると考えられる。

Mn無添加のPLCとPCを結んだ直線に対し、PLMNおよびPMNの値は大きく低下しておらず、Mn添加によっても、BHに対するYP-EIの低下は改善されていない。

したがって、Mn添加は、Mo添加の場合と異なり、遅時効の観点からは、工業的な価値が少ない。

次にMnによる歪時効の活性化エネルギーへの影響を検討した。

歪時効は、転位へのCの移動および偏析によるものであるが、時効が進むにしたがい、転位上に偏析したCが析出

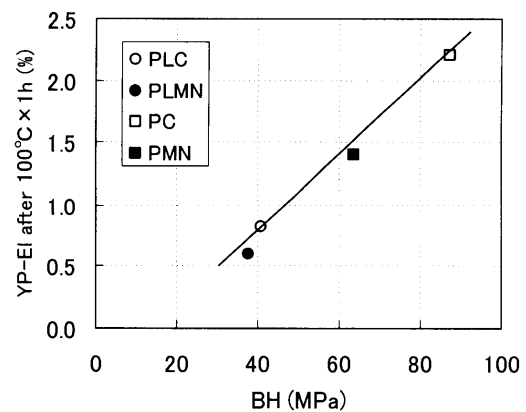


Fig. 5. Relationship between BH and YP-EI with aging at 100°C×1 h.

する反応も重畳してくる^{18,19)}。また、時間に対する時定数も、1/3乗や、2/3乗などいくつかの報告があり、統一的な見解がなされていない。このため、ΔYPを時間に対して単純にアレニウスプロットしても、正確な活性化エネルギーが求められにくい。

そこで、Hundyが提案した式を用いて、時間項を補正し、各時効カーブの連続性より、定性的ではあるが、その値の評価を行った。

Hundy²⁰⁾は、同じ歪時効量を起こすための温度と時間の相対的な関係を、式(1)のように導いている。

$$\log \frac{t_0}{t} = K \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) - \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \dots \dots \dots (1)$$

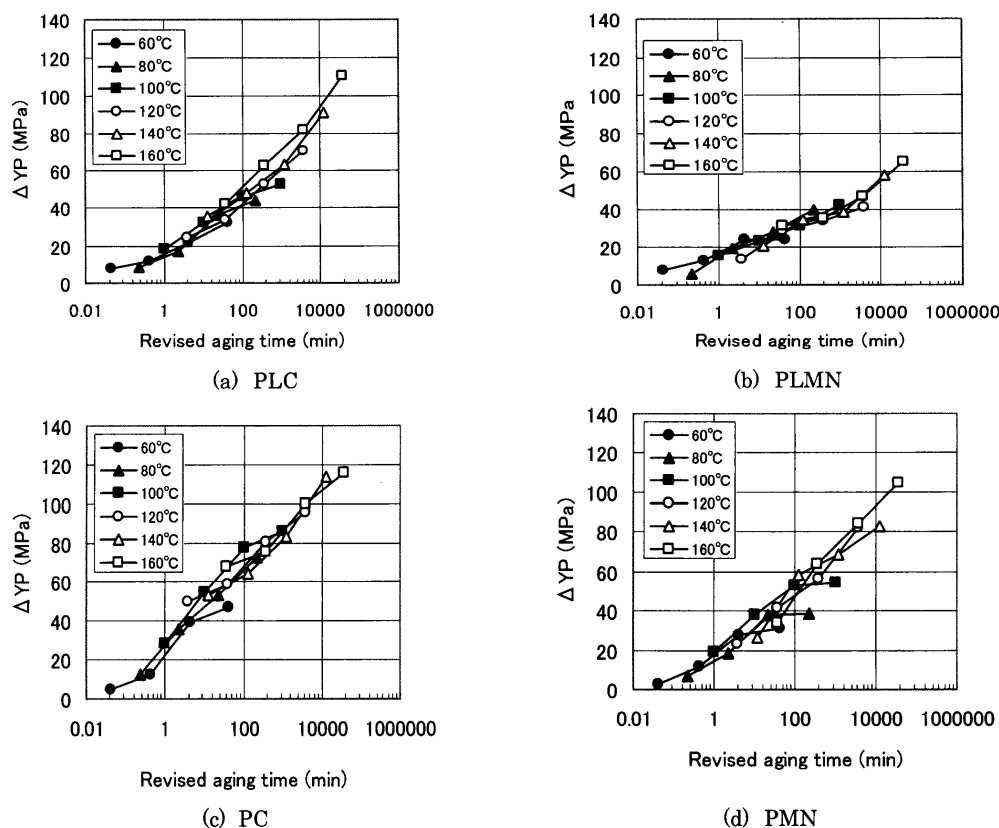
T_0, t_0 : 基準となる温度(K)および時間(s)

T, t : 対象となる時効温度(K)および時効時間(s)

K : 定数

定数項 K は、Cのα鉄中での拡散の活性化エネルギー: 84100 J/mol²¹⁾を、ガス定数 8.314 J/K·molで除し、さらに、ln(10)で除した値であり、4400としている。

式(1)を変形すると、式(2)が得られる。

Fig. 6. ΔYP plotted against revised aging time by Hundy's equation.

$$t = \exp \left(\log t_0 - K \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) \dots \dots \dots (2)$$

基準となる t_0 を 60 s, T_0 を 373 K とし, K を 4400 とした場合の ΔYP と補正時間との関係を Fig. 6 に示す。

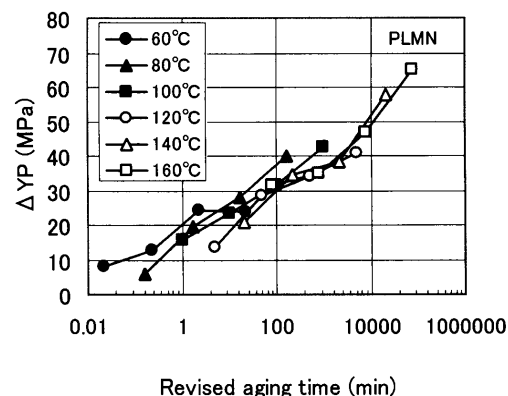
各成分において, Mn 有無に関わらず, 概ね, 連続した曲線群となる。

比較のため, K を 20% 高くした値を用いて時間を補正した場合の結果を Fig. 7 に示す。この場合, 高温での曲線は, 長時間側にシフトし, 低温側の曲線が短時間側にシフトし, それぞれの曲線が左右方向に分離するようになり, 連続性が保たれない。また, 図には示さないが, K を 20% 小さくした場合には, その反対の方向にシフトし, やはり, 連続性が保たれない。20% はこの差が分かるように大きな値を選択した例であるが, K の値を 10% 以上偏移させた場合, 曲線の分離が顕著となる。このことから, やや定性的ではあるが, Mn による時効の活性化エネルギーの変動は, Mn のない場合の活性化エネルギーに対して, 10% を超えないと推定される。

4. 考察

4.1 Mn による時効抑制メカニズムの検討

Mn 1.0% 添加により, 時効速度は抑制されるが, BH も

Fig. 7. ΔYP plotted against revised aging time by using smaller binding energy.

同様に減少し, 遅時効性という観点では, Mo より効果が少ない。この原因について Mo と比較しながら考察を行った。

Mn-C 系においては, Mn と C のダイポールの存在が阿部ら^{11,12)}により提案されている。

阿部らは, Mn を含有した炭素鋼板を時効し, その電気抵抗変化を測定し, 計算より予測される電気抵抗値からのずれの存在から, その原因を, Mn-C ダイポールによるものとしている。

置換型溶質原子による侵入型元素のトラップ比率は,

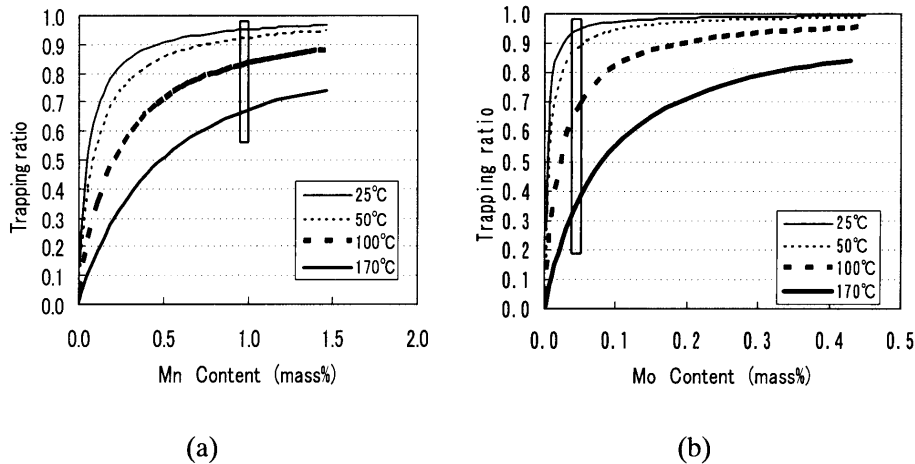


Fig. 8. Calculated trapping ratio of C assuming M-C interaction.

$$\text{Trapping-ratio} = \left(\frac{2C_{\text{Mn}} \exp(Q_b/RT)}{1 - 2C_{\text{Mn}} + 2C_{\text{Mn}} \exp(Q_b/RT)} \right) \dots\dots\dots (3)$$

Q_b ：置換型溶質原子と侵入型元素の相互作用エネルギー (J/mol)

R ：ガス定数 (8.314 J/K·mol)

C_{Mn} ：溶質原子濃度（この場合，Mn原子濃度）

T ：絶対温度 (K)

2準位モデルによれば，式(3)のように表現できる²²⁾。この相互作用エネルギーの値については，いくつか報告されている。ここでは，相互作用エネルギーの絶対値を検討することよりも，MoとMnについての相対的な関係について検討を行うため，両者のエネルギーを同じ手法で求めている沼倉らの値を採用した。沼倉ら²³⁾は，置換型溶質原子の近傍でのポテンシャルエネルギーの分布から，CrやMnの遷移金属とCやNの侵入型元素との相互作用エネルギーを検討しており，相互作用母係数の実験データおよび内部摩擦のスネーク緩和プロファイルの実験から相互作用エネルギーのデータベースを整備している。

それによれば， αFe 中におけるMnとCの相互作用エネルギーは，16.2 kJ/mol，MoとCの相互作用は，24.1 kJ/molである。

Fig. 8は，これらの値を用い，25～170℃までの各温度において，添加元素濃度によってトラップされるCの割合を計算した結果であり，(a)は，Mnについて計算した結果，(b)は，Moについての結果である。

図(a)より，Mnが増えるにしたがって，また，温度が低いほど，トラップ率が高いことがわかる。

しかし，Mn 1.0%において，25℃のトラップ率は，0.95程度であるが，170℃のトラップ率も，0.7近くあり，Mn添加は，BH量を低下させることを示唆する。25℃でのトラップ率が低く，かつ，25℃と170℃のトラップ率の差が大きいほど，工業的な価値が増す。Moの場合の計算結果をFig. 8(b)に示すが，Mo: 0.05%の場合，25℃のトラップ

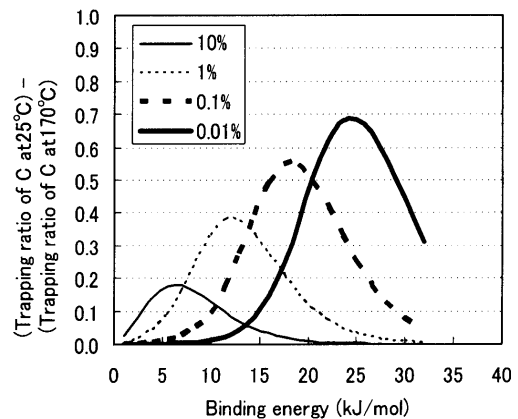


Fig. 9. Difference between C trapping ratio at 25°C and that at 170°C plotted against binding energy.

率と170℃のトラップ率の差は，0.6程度あり，Mnに比較して，大きな差となっている。Mnにおいては，0.3から0.5%の範囲では，トラップ率の差は1.0%の場合より大きくなるが，25℃でのトラップ率が0.8～0.9程度に低下し，常温時効劣化の可能性がある。

以上のことから，Mnの場合，常温時効の抑制効果はあるが，BHも大きく低下し，また，時効抑制には，Moよりも多量の添加が必要であることがわかる。

Fig. 9は，25℃でのCのトラップ率から，170℃でのトラップ率を引いた値（トラップ率差と表記する）を，添加元素濃度および各相互作用エネルギーに対して示したものである。この値が大きいほど，遅時効でありBH低下が少なく，工業的な価値が大きい，最大となる添加量は，相互作用エネルギーによって変わることがわかる。すなわち，添加元素はそれぞれ，Cと固有の相互作用エネルギーを持つので，トラップ率差が最大となる固有の添加量があることがわかる。しかし，その最大値は，相互作用エネルギーが低い場合，必要添加量は多くなり，また，トラップ率差が小さく，工業的な価値が少なくなる。従って，Mnの場合は，相互作用エネルギーがMoより低く，トラップ率差

が小さいことがわかる。

4.2 時効の活性化エネルギーとM-C相互作用エネルギーとの関係

時効実験から得られる活性化エネルギーは、Cの拡散エネルギーに比べて、大きく異なる値にはなっていない。これについて検討を行った。

転位とCの相互作用エネルギーは、50 kJ/mol程度であり²⁴⁾、これまで検討されてきたMnとCの相互作用エネルギーより大きい。したがって時効の過程では、Mnにトラップされ一旦はダイポールを形成したCも、最終的には転位に拡散し、そこに偏析あるいは析出する。

このような動的な観点からは、CottrellとBilby³⁾や、Harper⁴⁾らが、Fe-Cの2元系において、転位の応力場を考慮したCの拡散偏析過程を記述している。また、Blazek²⁵⁾は、置換型原子が、侵入型原子のトラップサイトであると仮定して、ジャンプ計算を行い、みかけの拡散係数と置換型原子の濃度との関係を導出しており、また、Koiwa²⁶⁾はトラップサイト近傍でのポテンシャルカーブを仮定して、拡散係数の置換型元素による変化を検討し、式(4)を提案している。

$$D' = D / (1 - 2C_s + 2C_s \cdot \exp(Q_b/RT)) \quad (4)$$

D' : 添加元素がある場合のCの拡散係数 (m^2/s)

D : 添加元素がない場合のCの拡散係数 (m^2/s)

$$D = D_0 \exp(-Q_m/RT)$$

C_s : 添加元素濃度

Q_b : M-C相互作用エネルギー (J/mol)

Q_m : Cの拡散エネルギー (J/mol)

R : ガス定数 (J/K·mol)

T : 絶対温度 (K)

本実験の成分においては、 C_s は、Mn濃度に相当し、 Q_b は、MnとCの相互作用エネルギーに相当する。

Fig.10は、Mnについて、式(4)より拡散係数を計算し、温度に対してプロットしたものである。Mn濃度が高くなるほど、また、温度が低くなるほど、拡散係数は低下する。この拡散係数の対数を温度の逆数に対してプロットするとアレニウス型プロットとなり、この傾きから活性化エネルギーが求まる。

これに対して、斉藤ら²⁷⁾は、見かけの活性化エネルギーとM-C相互作用エネルギーとの関係を、式(5)に示している。

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

Q_{app} : 見かけの活性化エネルギー (J/mol)

Q_m : Cの拡散エネルギー (J/mol)

η : 係数

Q_b : M-Cの相互作用エネルギー (J/mol)

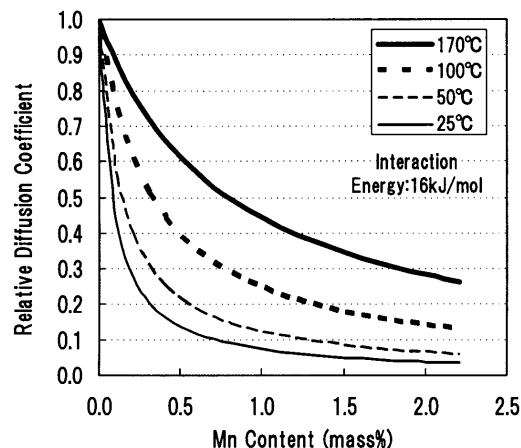


Fig. 10. Calculated relative diffusion coefficient with respect to Mn content.

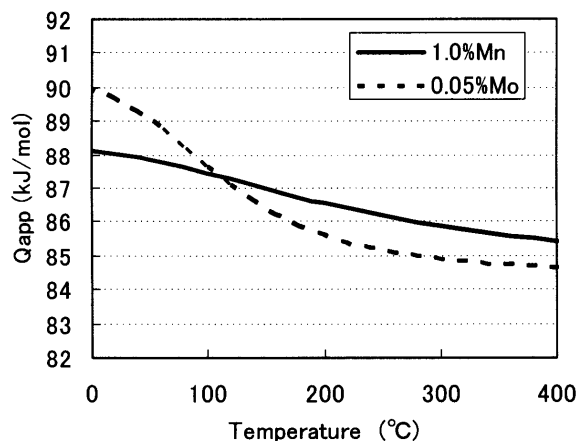


Fig. 11. Calculated apparent activation energy for the case of 1.0% Mn and 0.05% Mo plotted against temperature.

R : ガス定数 (J/K·mol)

T : 絶対温度 (K)

そこで、 Q_m : 82 kJ/mol, Q_b : 16 kJ/mol, C_s : 1.0 mass%, として式(5)より求めた活性化エネルギーを温度に対してプロットしたものをFig.11に示す。

図には比較のため、0.05% Moを想定した値(Q_b : 24.1 kJ/mol, C_s : 0.1 mass%)を用いて計算した結果もプロットした。

低温になるほど、 Q_{app} が高くなる。25°Cでの Q_{app} が高い方が、単位濃度あたりの常温時効抑制の効果が大きいと考えられ、Moの方が、 Q_{app} が高いことから、Mnより常温時効抑制効果が高いことがわかる。そのため、Mnの場合、Moより多量の添加が必要であると考えられる。一方、BH量は、170°Cでの Q_{app} が低いほうが望ましいが、Mnの方が Q_{app} が高く、Moより不利であることがわかる。

Q_{app} は、 Q_m に比べて、大きな差になっておらず、Mnの場合、25°Cでも、2.6 kJ/mol程度の差しかなく、 Q_m の3%程度である。

以上のように、時効の活性化エネルギーの値は、溶質と

Cの原子間の相互作用エネルギーがCの拡散エネルギーにそのまま重畳するのではなく、溶質原子濃度も関与した値となる。

したがって、Mnのように活性化エネルギーが低い場合でも、添加量を1.0%に増やした場合、添加量の寄与によりトラップ率が高くなり、また、拡散速度も低下し、それにより、常温での時効抑制に効果がある。

4・3 Mnによる時効速度低減効果に対するC量の影響

Fig. 2から、同じ時効条件において、PCに及ぼすMnの影響度は、PLCに対するMnの影響よりも小さい傾向にある。例えば、140°C×1000 min時効の場合、PLMNはPLCの64%の ΔYP であるのに対して、PMNは、PCの73%の ΔYP である。そうでないケースもあるが、おおむねMnによる影響度は、C濃度が高いサンプルの方が少ない。一般に、所定時間時効後の ΔYP やBH量は、固溶C量の増加にしたがって、増加するが、その増加割合は次第に低下してくる¹⁰⁾。これに従えば、Mn添加によって、トラップされるC量が低下した場合、BHや ΔYP への影響度は、高C濃度のサンプルの方が、低C濃度のサンプルより、小さくなると考えられる。したがって、Mn添加による常温での時効速度低減には、低C濃度の方が効果が大きいと考えられる。

4・4 結晶粒径と時効速度の関係

本実験では、Mn添加により、結晶粒径は、小さくなる(Table 2)。結晶粒が小さくなるほどBHは高くなることは、低炭素系で、報告されており^{7,10)}、粒界Cや、歪導入時の転位の増加度の影響などが考えられる。本実験の場合、Mn添加によって、結晶粒径は小さくなっているにも関わらず、BHや ΔYP は、低下している。したがって、Mn添加による時効抑制の効果は、本来、さらに大きい可能性があり、Mnによる時効速度低下の理由は、粒径の観点からは考えにくい。本実験のような極低炭素鋼板の場合、粒径の影響がどの程度あるのかは別途実験が期待される。

5. 結言

歪時効におよぼすMnの影響を、降伏点(YP)、降伏点伸び(YP-EI)、BH量、組織観察、結晶粒度および内部摩擦を測定することにより検討した結果、次の結論が得られた。

(1) 各試料のYP上昇量(ΔYP)は、時効温度、時効時間の増大と共に、大きくなる。Mn 1.0%の添加により、時効速度は抑制される。

C濃度がほぼ同じ試料において、Mnによって時効が抑制されているが、同時にBHも低下している。このことから、Mnの添加は、遅時効であるがBHも低下しており工業的な意味でのメリットは少ない。

(2) BH量に関して、170°C×300 minの保持を行った長

時間BHでは、170°C×20 minのBH量より大きくなっており、Mn有無によるBH量の差が小さくなっていることから、遅時効の原因は、MnとCの安定相形成によるものでなく、ダイポールなどの弱い相互作用によるものと考えられる。

(3) MnとCの原子レベルでの相互作用(ダイポール)を仮定した場合、その相互作用エネルギーは、Moの場合より低いと考えられ、このため、常温での遅時効効果に対してBHの低減割合が、Moの場合より大きいと考えられる。

Hundyの式を用いて時間補正を行った曲線群より、Mn 1.0%添加によっても、時効の活性化エネルギーは、10%以上、変化していないことが予測できる。斉藤らの式から、活性化エネルギーの変化代は、結合エネルギーに添加元素量に関与するので、結合エネルギーと同レベルの値にはならないことが理解できる。

Mnの場合、Moよりも結合エネルギーが低いと考えられるが、Moよりも多量の添加(例えば、1.0 mass%)により、常温での時効抑制効果が期待できる。しかし、その場合、170°Cでのトラップ率が高いため、BHが低下する。

文 献

- 1) Y.Yutori, S.Nomura, I.Kokubo and H.Ishigaki: *J. JSTP*, **21** (1980), No. 229, 168.
- 2) 薄鋼板成形技術研究会編: プレス成形難易ハンドブック—第2版—, 日刊工業, 東京, (1997), 331.
- 3) A.H.Cottrell and B.A.Billby: *Proc. Phys. Soc.*, **62A** (1949), 49.
- 4) S.Harper: *Phys. Rev.*, **83** (1951), 709.
- 5) B.Jones and R.A.Owen Barnett: *J. Iron Steel Inst.*, (1954), June, 209.
- 6) M.Sekino and T.Fujishima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **39** (1975), 213.b
- 7) D.V.Wilson and B.Russell: *Acta Metall.*, **8** (1960), 468.
- 8) P.Elsen and P.Hougardy: *Steel Res.*, **64** (1993), No. 8/9, 431.
- 9) A.Okamoto, M.Takahashi, T.Hino and S.Nakai: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1369.
- 10) S.Hanai, N.Takemoto, Y.Tokunaga and Y.Mizuyama: *ISIJ Int.*, **68** (1982), 1169.
- 11) H.Abe and T.Suzuki: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 690.
- 12) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1984), 215.
- 13) K.Takazawa and K.Tagashira: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 910.
- 14) K.Tagashira, T.Mutsuji and T.Endo: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 466.
- 15) H.Taniguchi, K.Gotou, R.Okamoto, M.Sugiyama and Yamazaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 808.
- 16) J.A.Lobo and G.H.Geiger: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 1347.
- 17) JISハンドブック 鉄鋼II, 日本規格協会編, (1999), 157.
- 18) H.P.Tardif and C.S.Ball: *J. Iron Steel Inst.*, (1956), January, 9.
- 19) H.E.Rosinger: *Met. Sci.*, **9** (1975), 1.
- 20) B.B.Hundy: *J. Iron Steel Inst.*, (1954), 34.
- 21) C.A.Wert: *Phys. Rev.*, **79** (1950), 601.
- 22) H.Numakura, G.Yotsui and M.Koiwa: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 705.
- 23) 鉄鋼材料の計算機支援による組織制御, 日本鉄鋼協会, 東京, (2000)
- 24) K.Kamber, D.Keefer and C.Wert: *Acta Metall.*, **9** (1961), 569.
- 25) K.E.Blazek: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **19** (1978), 253.
- 26) M.Koiwa: *Acta Metall.*, **22** (1974), 1259.
- 27) N.Saito, K.Abiko and H.Kimura: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995), 601.