

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol. (1969) No.3

低炭素鋼のCの析出におよぼすSeの影響

The Influence of Selenium on the Ageing of Low Carbon Steel

鶴岡 一夫(Kazuo Tsuruoka) 小野 寛(Yutaka Ono) 清水 洋(Yo Shimizu) 西田 稔(Minoru Nishida) 小林 邦彦(Kunihiko Kobayashi)

要旨：

Fe-0.018%C系合金および Fe-0.018%-0.009%Se 系合金の2種の試料を、710°Cから焼入れた後、電気抵抗を測定して、Cの析出過程を調べた。時効処理としては、等時焼鈍および等温焼鈍を併用した。Se無添加材では、142°Cおよび236°Cを中心とする温度範囲で、顕著な電気抵抗減少が認められた。これらのstageは、それぞれ準安定炭化物およびセメントタイトの析出に対応するものである。一方、Se添加剤では、2つのstageは、それぞれ130°Cおよび230°Cを中心とする温度範囲で認められ、またこの2つのstageの間には、電気抵抗の増加する遷移過程も認められた。さらに2種の試料とも、50°C以下に電気抵抗のわずかな減少する過程がある。これは不安定炭化物の析出に対応すると解釈できる。100°Cで等温焼鈍を行なった時の電気抵抗変化を解析し、Seは準安定炭化物の核生成を促進させる作用をもつことがわかった。このことは硬度測定および電顕観察によって確かめられた。またひとつの試みとして遷移過程についての計算を行ない、実験結果と比較的よい一致をみた。

Synopsis :

Carbon precipitation in Fe-0.018%C and Fe-0.018%C-0.009%Se alloys was studied by measuring electrical resistivity after quenching from 710°C. Ageing treatment was carried out by isochronal and isothermal annealing. In the alloy without selenium, two stages of resistivity change were observed, one at about 142°C, associated with the formation of metastable carbide, and the other at about 236°C, associated with the formation of cementite. In the alloy with selenium, however, two stages occurred at about 130°C and 230°C respectively, and a transitional stage accompanied with the increase of resistivity was observed between these two stages. Further, in both alloys, small resistivity change was observed below 50°C. This stage can be interpreted in terms of the formation of unstable carbide. From the analysis of the resistivity change during isothermal annealing at 100°C it is suggested that selenium acts upon nucleation of metastable carbide. This is confirmed by hardness measurement and electron microscopic observation. The transitional stage is also discussed qualitatively.

本文は次のページから閲覧できます。

低炭素鋼のCの析出におよぼすSeの影響

The Influence of Selenium on the Ageing of Low Carbon Steel

鶴岡 一夫* 小野 寛**

Kazuo Tsuruoka

Yutaka Ono

清水 洋*** 西田 稔****

Yo Shimizu

Minoru Nishida

小林 邦彦*****

Kunihiko Kobayashi

Synopsis:

Carbon precipitation in Fe-0.018%C and Fe-0.018%C-0.009% Se alloys was studied by measuring electrical resistivity after quenching from 710°C. Ageing treatment was carried out by isochronal and isothermal annealing. In the alloy without selenium, two stages of resistivity change were observed, one at about 142°C, associated with the formation of metastable carbide, and the other at about 236°C, associated with the formation of cementite. In the alloy with selenium, however, two stages occurred at about 130°C and 230°C respectively, and a transitional stage accompanied with the increase of resistivity was observed between these two stages. Further, in both alloys, small resistivity change was observed below 50°C. This stage can be interpreted in terms of the formation of unstable carbide. From the analysis of the resistivity change during isothermal annealing at 100°C it is suggested that selenium acts upon nucleation of metastable carbide. This is confirmed by hardness measurement and electron microscopic observation. The transitional stage is also discussed qualitatively.

1. 緒 言

α 鉄の焼入れ時効過程で析出する炭化物については、すでに多くの研究が行なわれており、時効

温度が低い場合には析出相は準安定な ϵ カーバイドであるが、温度が高くなるにしたがい安定なセメントイトが析出すると報告されている¹⁾²⁾。また準安定相から安定相に移行する温度は、Fe-C系合金では約150°C、Fe-0.45%Mn-C系合金で

* 技術研究所物理研究室室長

*** 技術研究所珪素鋼研究室

***** 技術研究所物理研究室

** 技術研究所特殊鋼研究室主任研究員

**** 技術研究所水島研究室

は約60°C, Fe-3.25%Si-C系合金では約600°C¹⁾と合金元素の存在により影響されることが知られている。

本研究では低炭素鋼に合金元素としてSeを微量添加し、焼入れ時効過程でのCの析出におよぼす影響を、電気抵抗、硬度の測定および電顕観察により検討し、同時に準安定相から安定相への移行の機構に考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材

電気抵抗測定には、真空溶解した4kgの鋼塊を鍛造後直径1.0mmに線引したものをを用いた。また前記鋼塊の一部を鍛造後圧延、熱処理して厚さ1.0mmの板状試料を作り、硬度測定および電顕観察に用いた。Table 1に供試材の化学成分を示す。なお結晶粒度の影響を除くため、圧延あるいは線引後の試料を1000°Cで焼準し、結晶粒を約20 μ の大きさにそろえた。

Table 1 Chemical composition of alloys used (wt%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Al	N	Se
1 Fe-0.018%C alloy	0.018	<0.005	0.030	<0.001	0.004	0.003	0.012	0.001	0.0031	—
2 Fe-0.018%C-0.009% Se alloy	0.018	<0.005	0.030	<0.001	0.004	0.003	0.011	0.001	0.0030	0.009

2.2 電気抵抗測定

前記の方法で作った線材を長さ8cmに切断しこれに同一組成の線材を電圧端子(端子間距離7cm)として点溶接した。Cを固溶させるため、この試料をたて型真空焼入れ炉(真空度:約10⁻²mm Hg)で710°C×10min加熱し、炉内雰囲気 Ar ガスで置換した後、0°Cの氷水中に焼入れた。固溶化処理後試料両端に銅線を点溶接し、支持台に固定させ、オイルバスに浸漬して、0~230°Cの等時焼鈍(10°C/5min)または0~210°Cの温度範囲での等温焼鈍を施し時効させた。電気抵抗は、試料を時効過程の各段階でオイルバスより取り出し、液体窒素温度で測定した。測定後再びその試料をオイルバスに浸漬し、時効を進行さ

せた。それらの操作を繰り返すことにより、同一試料について等時ないし等温焼鈍時の電気抵抗変化を追跡した。電気抵抗の測定には電位差計を用い、試料と十分脱炭されかつ抵抗値がすでに測定されている基準試料とを直列に接続し、回路に流す電流により各端子間に誘起された電圧を測り、その相対比から試料の抵抗値を算出した。その際各端子に発生する熱起電力の影響を、電流の流れる向きを逆転させた2回の測定の平均値をとることにより取除いた。

2.3 硬度測定

時効に伴う試料の硬度変化を微小硬度計を用いて測定した。固溶化処理および時効条件を電気抵抗測定の場合と同一とし、試料焼入れ後板表面を化学研磨し、同一試料について時効および硬度測定を繰り返すことにより、等温焼鈍過程での硬度変化を調べた。硬度は1条件について12点測定し、最大および最小値を捨て、残り10点の平均値をもって代表値とした。

2.4 電顕観察

電気抵抗および硬度測定による析出曲線に対応させ、析出相を直接観察するため、所定の時効処理を施した板状試料につき、透過電顕像の観察を行なった。また復元過程での析出相の変化を調べるため、Cがほぼ完全に ϵ カーバイトとして析出している薄膜試料を、電顕鏡筒内で加熱し、セメントタイトへ移行する過程を連続的に観察した。

3. 実験結果

試料1,2の等時焼鈍過程での電気抵抗変化およびその微分曲線を、Fig. 1, 2に示す。この結果から、測定温度領域での抵抗値の減少する過程

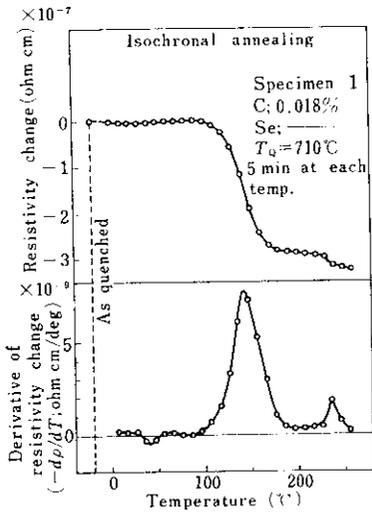


Fig. 1 An isochronal annealing curve of quenched Fe-0.018%C alloy by the electrical resistivity measurement. The lower curve is its temperature derivative

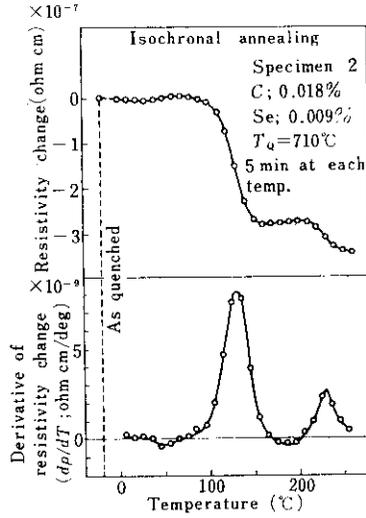


Fig. 2 An isochronal annealing curve of quenched Fe-0.018%C-0.009%Se alloy by the electrical resistivity measurement. The lower curve is its temperature derivative

は、0~30°C の stage I, 急激な抵抗減少を伴う80~170°C の stage II, 減少量が余り大きくない 200~250°C の stage III の3つに分けられる。また stage I と stage II および stage II と III の間には僅かであるが電気抵抗の増加する遷移過程が認められる。これをかりに stage I' および stage II' とすると、250°C までの温度領域には5つの過程が存在するものと考えられる。これら2つの試料について、各 stage での電気抵抗の変化量を最大にさせる温度 (T_{max}) を Table 2 に示す。この表より、Se を添加した場合、 T_{max} は stage II では 12°C, stage III では 6°C 低温側に移行し、かつ stage II' が明確に存在していることがわかる。

Fig. 3, 4 は試料 1, 2 について 100°C, 130°C および、70°C の3温度で行なった等温焼鈍の結果をまとめたものである。これらの図の縦軸は、等温

Table 2 Temperature corresponding to $d\rho/dT_{max}$ (°C)

Stage	I	I'	II	II'	III
Specimen 1	—	40	142	—	236
2	—	45	130	185	230

焼鈍時の抵抗の全変化量を 1 として規格化した値で示されている。各温度で析出が50%進行した時間($t_{1/2}$)および析出速度($d\rho/d(\log t)$)の最大に対応する時間(t_c)を Table 3 に示す。いずれの温度においても、試料2の $t_{1/2}$ および t_c は、試料1のそれらの値に比して小さく Se が存在することにより、stage II での C の析出の進行が早くなっている。

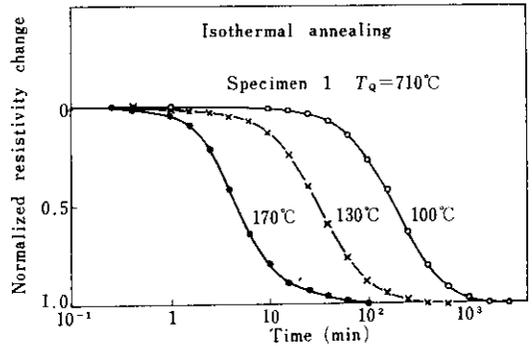


Fig. 3 Isothermal annealing curves of quenched Fe-0.018% C alloy by the electrical resistivity measurement

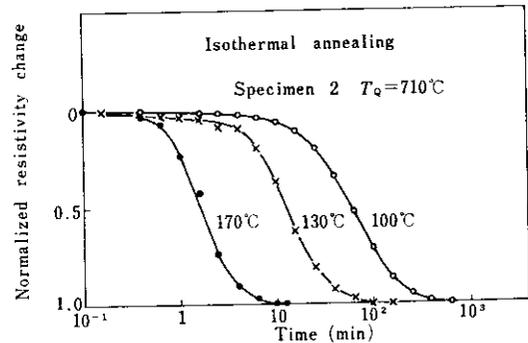


Fig. 4 Isothermal annealing curves of quenched Fe-0.018%C-0.009%Se alloy by the electrical resistivity measurement

Table 3 $t_{1/2}$ and t_{ϵ} at stage II (min)

	Temp Specimen	100°C	130°C	170°C
		$t_{1/2}$	185	33
	2	60	13.4	1.8
t_{ϵ}	1	230	32	4.0
	2	70	12	1.7

$t_{1/2}$: Time corresponding to 50% resistivity

t_{ϵ} : Time corresponding to $[d\rho/d(\log t)]_{\max}$

この過程での析出状態を比較するため、100°Cで20 min 時効させた試料1, 2の電顕写真を**Photo 1**に示す。20 minの時効処理は、電気抵抗測定結果から判断すると、試料1では3%、試料2では15%析出が進行した状態に対応する。この段階での析出物は微細であり、形状および晶へき面など判然としないが、マトリックスおよび転位の両方に析出している。その数は試料1では約 $1.9 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 、試料2では約 $1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ と計算され、両者の間に顕著な差が認められる。また100°Cでの析出状態の変化を電顕観察により調べた。試料1では、はじめ 0.1μ 以下の大きさであるが析出がほぼ完了した段階 (**Photo. 2 (d)**) では $0.3 \mu \sim 0.4 \mu$ 程度にまで成長している。これに対して試料2では、析出物の成長が余り顕著でなく**Photo. 3(d)**に示すように95%析出が進行した試料でも、たかだか 0.2μ 程度の大きさである。また制限視野回折の結果、析出物は(100)面に平行な板状であることがわかった。この種の析出物は多くの研究者が報告している(100)面を晶へき面

とする ϵ カーバイトに、対応するものと考えられる¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

Fig. 5は、100°Cの等温焼鈍過程での硬度変化を示したものである。硬度が最大値に達する時間は、試料1では約70min、試料2では約40minである。これらの時間は、電気抵抗の測定結果から推定すると、試料1では約20%、試料2では約30%析出が進行した状態に対応する。**Fig. 3, 4**および**5**と比較すると、硬度の増加し始めるのは電気抵抗が1%程度減少した状態に対応することがわかる。次いで5~10%析出が進行すると硬度の増加は顕著になる。硬度の最大値は、試料2が試料1に比して大きい。硬度は最大値に達した後、減少するが試料1ではほぼ焼入れ後の値に戻るのに対し、試料2では比較的高い値のままである。

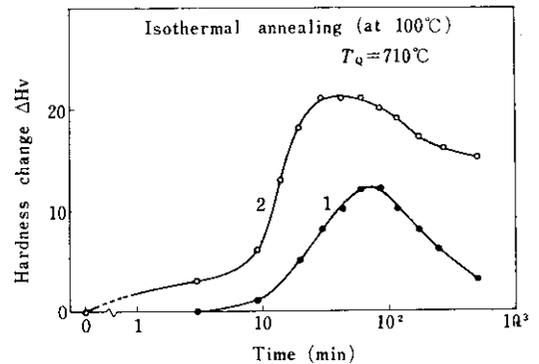
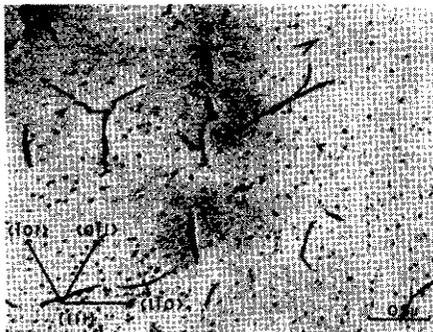


Fig. 5 Isothermal annealing curves of quenched Fe-0.018%C and Fe-0.018%C-0.009%Se alloys by the hardness measurement

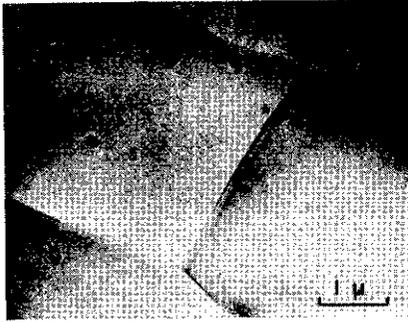


a) Fe-0.018% C alloy quenched from 710°C, then aged 20 min at 100°C

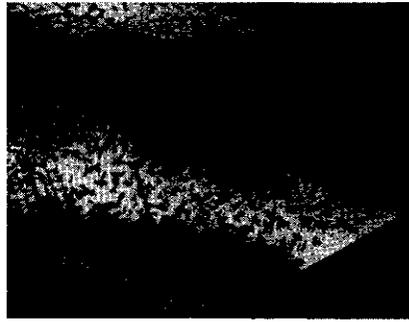


b) Fe-0.018% C-0.009% Se alloy quenched from 710°C, then aged 20 min at 100°C

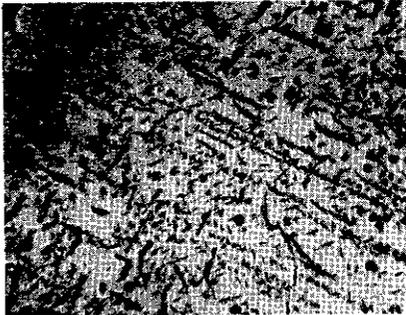
Photo. 1 Electron micrographs of two alloys



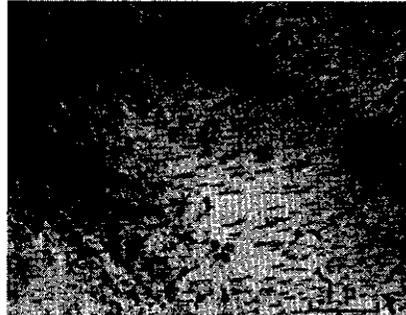
(a) Quenched from 710°C



(b) Quenched from 710°C, then aged 90 min at 100°C

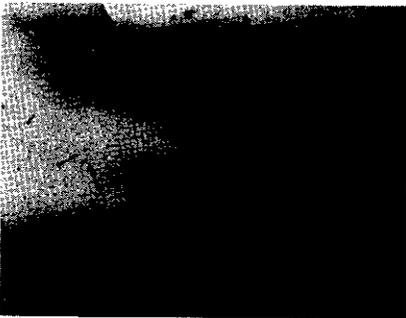


(c) Quenched from 710°C, then aged 360 min at 100°C

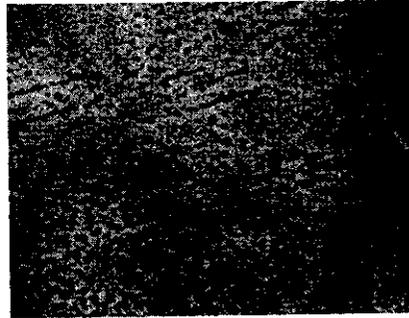


(d) Quenched from 710°C, then aged 1300 min at 100°C

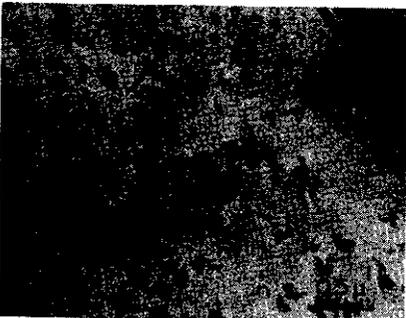
Photo. 2 Electron micrographs of quench-aged Fe-0.018%C alloy



(a) Quenched from 710°C



(b) Quenched from 710°C, then aged 20min at 100°C



(c) Quenched from 710°C, then aged 85 min at 100°C



(d) Quenched from 710°C, then aged 260 min at 100°C

Photo. 3 Electron micrographs of quench-aged Fe-0.018%C-0.009%Se alloy

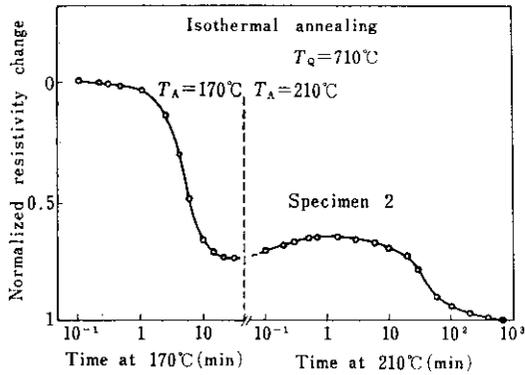


Fig. 6 Isothermal annealing curves of Fe-0.018%C-0.009% Se alloy quenched from 710°C, then aged at 170°C and 210°C by electrical resistivity measurement

stage II' での現象を調べるため、試料を焼入れ後 170°C で等温焼鈍を行ない、 ϵ カーバイドの析出をほぼ完了させた後、さらに 210°C で等温焼鈍した。その際の電気抵抗変化を Fig. 6 に示す。210°C での等温焼鈍時の電気抵抗変化は、最初時間とともに増加するが、数分で最大値に達

Table 4 $\Delta\rho_{\max}$, t_M and t_c at transitional stage

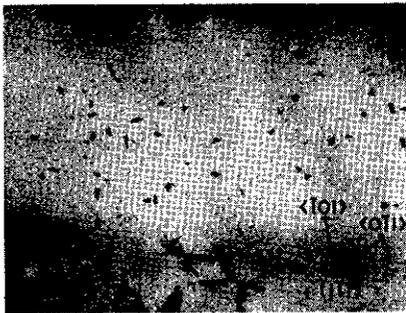
Specimen	1	2
$\Delta\rho_{\max}(\times 10^{-8} \Omega \text{cm})$	2.39	2.89
$t_M(\text{min})$	2.5	0.9
$t_c(\text{min})$	80	60

t_M : time corresponding to $\Delta\rho_{\max}$

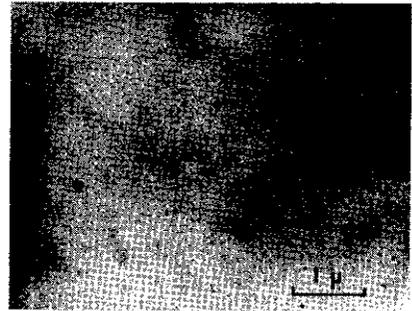
t_c : time corresponding to $[d\rho/d(\log t)]_{\max}$

し次いで減少する。この傾向は試料 1, 2 とも同様である。この過程での電気抵抗の最大増加量 ($\Delta\rho_{\max}$), それに対応する時間 (t_M) およびセメントイトの析出速度 ($d\rho/d(\log t)$) が最大になる時間 (t_c) を Table 4 に示す。試料 1 に比し電気抵抗の増加量が大きく、かつ最大値に達する時間も短い。

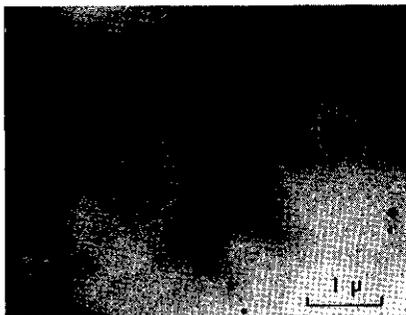
この復元過程での析出状態の変化を知るため、170°C で ϵ カーバイドの析出を完了させた試料を電顕の鏡筒内で加熱し、連続的な観察を行なった。その結果を Photo. 4 に示す。170°C での時効により析出した ϵ カーバイドは、300°C \times 20min



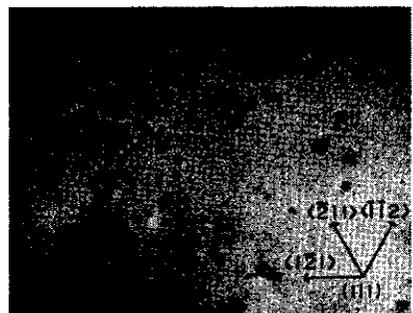
(a) Aged 12.5 min at 170°C



(b) Heated 15 min at 300°C



(c) Heated 20 min at 300°C



(d) Heated 54 min at 300°C

Photo. 4 Electron micrographs of Fe-0.018%C-0.009%Se alloy heated at 300°C after quenching from 710°C and ageing at 170°C

(温度は校正曲線より換算した値で正確な試料温度ではない)の加熱により、かなりの量が消失し100 min 後には最初存在していた ϵ カーバイトと形態が異なる析出物が現われる。この析出物は同定しなかったが、セメンタイトと考えられる。また **Photo. 4** で、はじめ転位上にあった析出物も加熱によって消失し、その後新たに転位上にセメンタイトとして析出しているのが認められる。

4. 考 察

4.1 stage I および stage I' について

固溶化処理した低炭素鋼の等時焼鈍過程において、5つの stage が認められた。このうち stage I および stage I' は、他の stage に比し、変化量は少ないが、再現性のあることからみて、 ϵ カーバイトが析出する前の独立した過程と認めてさしつかえないと考えられる。これらの stage が如何なる析出過程に対応するか、十分検討していないが、1つの可能性として、stage I で ϵ カーバイトよりさらに不安定な炭化物ないしは C のクラスターが形成され、stage I' で、C が再固溶し ϵ カーバイトへ移行すると考えられる。竹山⁹⁾らは、リムド鋼を固溶化処理して30°C ないし 60°C の温度で時効すると、準安定な ϵ カーバイトの他に、160°C ないし 200°C での短時間加熱で、容易に溶解する不安定な炭化物が析出することを報告している。このような炭化物の存在を認めると、stage I は不安定炭化物の析出過程、stage I' は炭化物の還元過程と対応づけることが出来る。これらの stage は純度の高い材料を用いた高村⁶⁾および藤田⁷⁾の研究では、認められていない。また竹山⁹⁾も、Johnson Mattheyの純鉄では、不安定な炭化物の存在を認めていない。したがって不純物元素の存在が低温でCの析出挙動に、強い影響を与えているものと考えられる。

4.2 stage II について

この stage は、(100)面を晶へき面とする

ϵ カーバイトの析出に伴う stage に対応するが、等時焼鈍時の最大析出速度に対応する時間が、Seの存在により12°C低温側に移行している。また等温焼鈍時の最大析出速度対応時間も2試料間に差がある。この傾向は硬度変化についても認められ、試料2は試料1に比し硬度増加が早く、かつその増加量も大きい。その理由として、試料2は析出の進行が早く、また析出物の数の多いことがあげられる。これらのことは電顕の観察結果ともよく一致している。

stage II を律速する活性化エネルギーを求めるため、等温焼鈍時の電気抵抗変化から、50%析出に対応する時間(t_{50})を求め、温度(T :K)の逆数に対しプロットすると **Fig. 7** が得られる。この図の直線の傾斜から活性化エネルギーは、試料1に対し、17.5 kcal/mol、試料2に対し 16.6 kcal/mol と求められる。Wert⁸⁾ は α Fe 中の C の拡散の活性化エネルギーとして 20.1 kcal/mol という値を得ているが、見かけ上は 15 kcal/mol 程度の値として測定されると指摘している。本実験で得られた 17 kcal/mol 前後の値も、核形成過程を区別せずに計算されたもので、見かけ上の値として取扱うべきである。

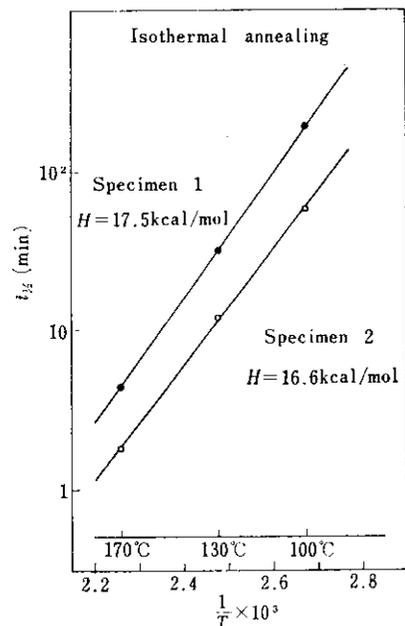


Fig. 7 $\log(t_{50})$ vs $1/T$ plotting from the isothermal annealing data at 100°C

C の析出の kinetics に関しては、種々の取扱いがなされており、たとえば、Wert⁸⁾は次のような実験式を提示している。

$$W = \frac{c(t)}{c_0} = 1 - \exp\left\{\left(-\frac{t}{\tau}\right)^p\right\} \quad \dots\dots(1)$$

ここで c_0 : 固溶 C の初期濃度

$c(t)$: 時刻 t における固溶 C 濃度

τ : 温度, c_0 などに依存する常数

p : 常数

この実験式より 100°C での等温焼鈍のデータを、解析し、その結果を Fig. 8 に示す。また 100°C, 130°C および 170°C の等温焼鈍のデータから得られた p, τ の値を Table 5 に示す。 p の値は 100°C では 1.3 程度であるが、温度が高くなるにつれて大きくなる。析出が C の拡散のみに支配されると考えたこの取扱いは、析出物の形状により p の値が異なり、球状析出物に対して $p=1.5$, 板状に対して $p=2$, 円柱状に対して $p=2.5$ としている。Wert は αFe 中の Fe_3C の析出 (Wert の用いた時効処理条件から判断すると、析出物は Fe_3C でなく ϵ カーバイトと考えられる) を、内耗によって測定し、 $p=1.2\sim 1.7$ という値を得た。その結果、このカーバイトの形状は球状であると推定した¹²⁾。その後の電顕による研究¹³⁾あるいは本実験による結果から、 ϵ カーバイトは板状であることが明らかである。したがって p の物理的意味はあまり明確とはいえない。 τ は C の拡散速度、拡散距離に依存し、 $\tau=L^2/D=L^2/D_0\exp(H/RT)$ という形式で表わされる。ここで L は C が析出核まで拡散する距離、 D_0 は頻度因子、 H は拡散の活性化エネルギーである。活性化エネルギーが Se の存在に影響されないとすれば、 τ の小さいことは L が小さいことを意味し、析出核の数が多く C の拡散すべき距離が短かいと解釈出来る。この点は本実験の電顕観察結果と一致する。この Wert の解析法は、定性的に電顕観察などと一致する面もあるが、常数の物理的意味があいまいで、析出核形成過程を考慮していない。

藤田³⁾は核形成を考慮して、析出過程を取扱い次式を導いた。

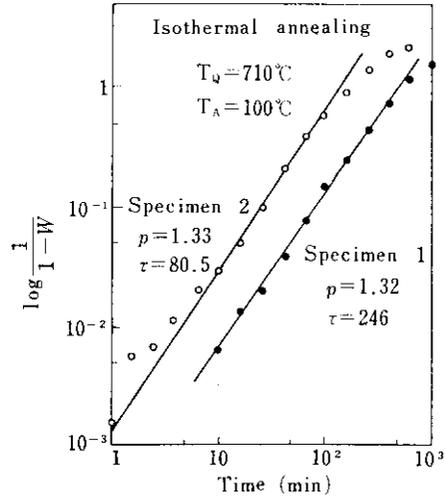


Fig. 8 $\log\{\log(1/(1-W))\}$ vs $\log(t)$ plotting from the isothermal annealing data at 100°C

Table 5 p and τ

Specimen	100°C		130°C		170°C	
	p	τ	p	τ	p	τ
1	1.32	246	1.30	43	1.76	5.64
2	1.33	80.5	1.69	15.9	2.18	2.04

$$\ln\left(\frac{1}{n}\right) = \frac{K}{N} \left\{ t - \frac{1 - \exp(-NK't)}{NK'} \right\} \quad \dots(2)$$

n : 固溶状態にある溶質原子濃度

N : 1つの析出核あたりの溶質原子数

K : n の時間変化を表わす反応常数

K' : 核生成に関係する反応常数

この式で $K/N=1$ とおき、 NK' をパラメーターとし、 n の時間に対する変化を求めると、Fig. 9 になる。 NK' が変わると析出速度および析出曲

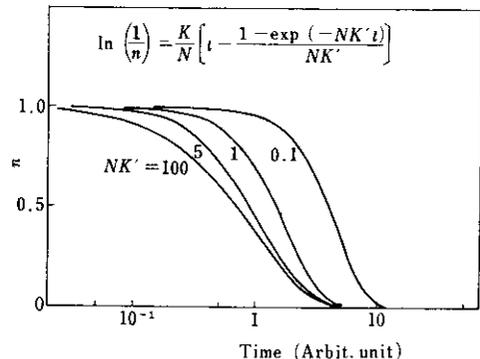


Fig. 9 Theoretical curves for precipitation in alloys calculated from Eq. (2)

線の形も変わる。時間軸を適当にずらし、実験値に最も良く合う理論曲線を決めれば、NK' が求められる。

100°Cの等温焼鈍のデータとこのようにして決めた理論曲線とを Fig. 10 に示す。また試料 1, 2 に対する NK' の値として、それぞれ 0.0408, 0.128 が得られ、後者が前者に比し約3倍大きい値を示している。析出初期の析出核1個あたりの溶質原子数Nが、試料によって変りないと仮定すると、この取扱いでは、NK' が大きいことは、析出核の数が多いことを意味する。

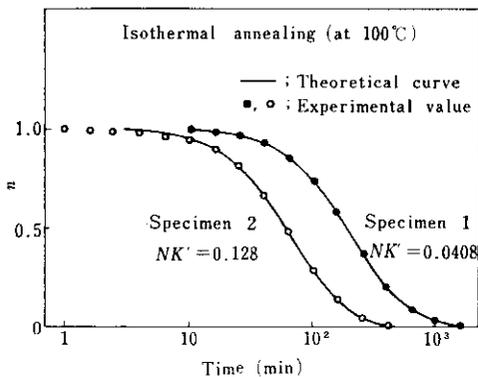


Fig. 10 Comparison of the theoretical curves from Eq. (2) and the electrical measurement of carbon precipitation in the two alloys

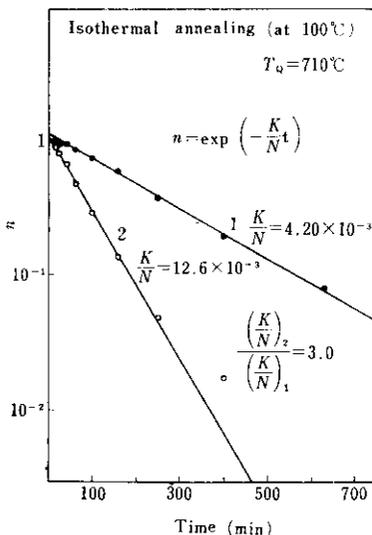
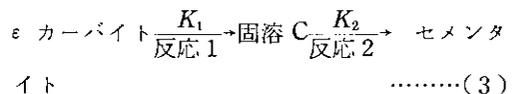


Fig. 11 $\log(n)$ vs t plotting from isothermal annealing data

2つの試料の NK' の比は、電顕観察によって得られた析出物の数の比とほぼ一致する値である。したがって Se は α Fe 中の C の析出に際し、核の数を増し、析出速度を大きくする効果を与えると結論出来る。(2)式は t が大きい時に、 $\ln(1/n) \approx Kt/N$ となり、一次の反応速度論的取り扱いと一致する。100°C 等温焼鈍のデータを、 $\log(n)$ と t の関係として図示すると、Fig. 11 となる。一次反応の速度常数に相当する K/N の値は Fig. 11 の直線の傾斜から求まり、試料2の K/N の値は、試料1の値の3倍という結果が得られた。

4.3 stage II' および stage III について

stage II' は、試料1では認められないが、試料2では顕著な電気抵抗の増加により、その存在が確認される。この stage は準安定な ϵ カーバイトが安定なセメンタイトへ移行する遷移過程と考えられ、抵抗増加を固溶 C の増加に起因するものとすれば、 ϵ カーバイトがセメンタイトに移行する際、C が一度固溶し、新たにセメンタイトが析出すると解釈出来る。この stage での固溶 C 濃度の変化を定性的に調べるため、(3) 式のような過程を考える。



2つの反応がいずれも一次反応で、逆反応が起こらないとすれば、 ϵ カーバイトの分解過程に対し、次式が与えられる。

$$-\frac{dn_c}{dt} = K_1 n_c \quad \dots\dots(4)$$

固溶 C については、 ϵ カーバイトの分解による増加とセメンタイト析出に伴う減少とがあるので

$$-\frac{dn}{dt} = K_2 n - \left(-\frac{dn_c}{dt}\right) \quad \dots\dots(5)$$

が成立する。ここで。

n : 固溶 C 濃度

n_c : ϵ カーバイトとして存在する C の濃度

K_1 : ϵ カーバイト分解の反応常数

K_2 : セメンタイト析出の反応常数

である。等時焼鈍の場合、 K_1, K_2 が温度 ととも

に変わるので、この式の取扱いは複雑になるが、等温焼鈍の場合には、 K_1 および K_2 を常数として扱えるため、比較的簡単に解を求めることが出来る。したがって以下の論議では、 K_1, K_2 を一定値とみなせる等温焼鈍時の n の時間変化を対象とする。これら2つの微分方程式を、 $t=0$ で $n=n_0$ および $n_\epsilon=n_{\epsilon_0}$ の初期条件のもとで解くと

$$n_\epsilon = n_{\epsilon_0} \exp(-K_1 t) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$n = \left(n_0 + \frac{K_1 n_{\epsilon_0}}{K_1 - K_2} \exp(-K_2 t) - \frac{K_1 n_{\epsilon_0}}{K_1 - K_2} \right) \exp(-K_1 t) \quad \dots\dots\dots(7)$$

が得られる。またセメントイトとして存在する C の濃度を n_c 試料中の全 C 量を c で表わすと、 $n_c = c - (n + n_\epsilon)$ となる。(6), (7) 式より、 n_0, n および n_c は定性的に Fig. 12 で示されるような時間変化をたどる。(7) 式より、 n の最大値 n_{max} およびそれに対応する時間 t_{max} は、次式で与えられる。

$$n_{max} = \alpha \exp\left\{ -\frac{K_2}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1 \beta}{K_2 \alpha} \right\} - \beta \exp\left\{ -\frac{K_1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1 \beta}{K_2 \alpha} \right\} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$t_{max} = -\frac{1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1 \beta}{K_2 \alpha} \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$\alpha = n_0 + \frac{K_1 n_{\epsilon_0}}{K_1 - K_2}$$

$$\beta = -\frac{K_1 n_{\epsilon_0}}{K_1 - K_2}$$

n_{max} が存在するための条件は

$$n_{\epsilon_0} > \frac{K_2}{K_1} n_0 \quad \dots\dots\dots(10)$$

である。

次に Fig. 6 のように、170°C で ϵ カーバイトを完全に析出させ、次いで 210°C で等温焼鈍した場合について考察を加える。 ϵ カーバイトと共存する C の固溶限は Butler¹¹⁾ により与えられており、170°C では約 0.0011%，210°C では約 0.0022% である。本実験の試料中の C は 0.018% であるが、210°C の等温焼鈍開始前の状態は、170°C での平衡状態と考えられるので、 $n_{\epsilon_0}/n_0 = (0.018 - 0.0011)/0.0011 \approx 17$ となる。(10) 式より K_1, K_2 の満足すべき条件を求めると、 $K_1 > 1/17 K_2$ である。すなわち 210°C で固溶 C の増加

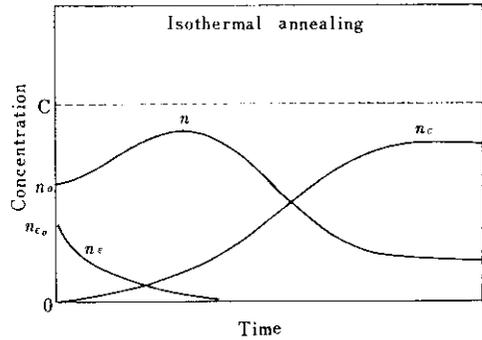


Fig. 12 Qualitative representation of solute concentration change during transitional stage

が認められるためには、 ϵ カーバイトの分解速度常数 K_1 が、セメントイトの析出速度常数 K_2 の 1/17 より大きいことが必要条件であると推定される。簡単にするために $n_{\epsilon_0}=1, n_0=0$ と置き換えると、(6)~(9) 式は次のようになる。

$$n_\epsilon = \exp(-K_1 t) \quad \dots\dots\dots(6')$$

$$n = \frac{K_1}{K_1 - K_2} \{ \exp(-K_2 t) - \exp(-K_1 t) \} \quad \dots\dots\dots(7')$$

$$n_{max} = \frac{K_1}{K_1 - K_2} \left\{ \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{\frac{K_2}{K_1 - K_2}} - \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{\frac{K_1}{K_1 - K_2}} \right\} \quad \dots\dots\dots(8')$$

$$t_{max} = \frac{1}{K_1 - K_2} \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \quad \dots\dots\dots(9')$$

このうち K_2 の値は 210°C の等温焼鈍におけるセメントイトの析出曲線を、一次反応とみなして解析すると比較的正確に求められる。このようにして解析した結果を Fig. 13 に示す。 K_2 の値は、試料 1, 2 とも大差なくほぼ 6×10^{-3} である。試料 1 について、実測された $t_{max} = 2.5$ min および $K_2 = 6 \times 10^{-3}$ を代入すると $K_1 \approx 2.4$ となる。同様の手法を試料 1 に適用すると、 $K_1 \approx 8$ と求められる。Fig. 14 は K_1 を変えた時の n の時間変化を計算したもので、 $\bar{K}_1 = 2$ とおき、 $K_1 = s \bar{K}_1, K_2 = 6 \times 10^{-3}$ とし、 s の値を変えて K_1 を変化させた。この図より s が大きくなるにつれて、 t_{max} は小さくなり、 n_{max} は大きくなるのがわかる。

(3) 式で示される過程のうち、反応 1 は ϵ カーバイトの表面で起きていると考えられるため、

(4) 式の右辺の n_ϵ は、 ϵ カーバイトの分解に

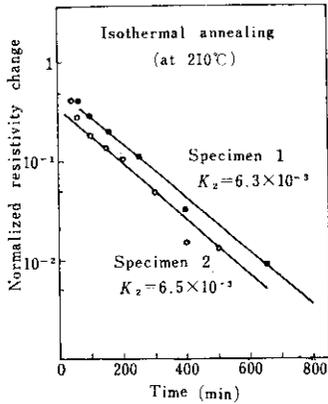


Fig. 13 log($\Delta\rho$) vs t plotting from isothermal annealing data

寄与するC原子の濃度を表わしたものでなければならぬ。したがって n_c に対し補正を行なう必要がある。近似的な取り扱いとしては、カーバイトの全表面積に比例した常数 a を用い、(4)式の右辺の n_c を $a \times n_c$ で置き換える方法がある。これは形式的には K_1 を $a \times K_1$ に置き換えることと同等であり、前述の結果と同様、 a が大きくなると t_{max} は小さく、また n_{max} は大きくなるという結論が得られる。この実験では、試料2の ϵ カーバイトの数が試料1より多いことが観測されており、 ϵ カーバイトの全表面積は試料2の方が大きいと考えられる。したがって全表面積に比例した常数 a も、試料2の方が大きい値となり t_{max} および n_{max} などの大小関係は、この近似的な取り扱いで一応定性的な説明がつく。

しかしながら、以上の取り扱いでは、(i)析出物の形状が考慮されていないため、定量的な取り扱いがなされていない。(ii) Fig. 15 から明らかのように、 n_{max} が1に近い値になる、などの問題が残されている。そこでこれらの問題点を修正し、実験結果に良く合うよう、2, 3の修正を試みた。

まず (i) に関して、反応の方程式 (4) を

$$-dn_c/dt = \bar{K}_1 S$$

と書き改める必要がある。ここの S は常数でなく、ある時刻 t における析出物の表面積を表わしたもので、 n_c の関数である。したがって前記の反応の方程式は、

$$-dn_c/dt = K_1 S = K_1 A_0 f(n_c) = A f(n_c)$$

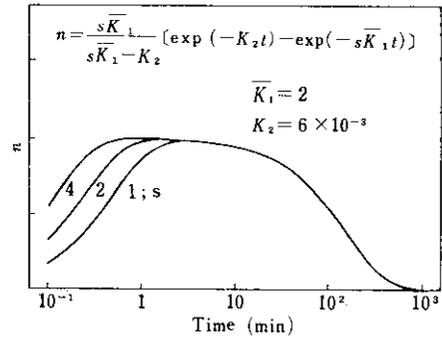


Fig. 14 Theoretical curves calculated from Eq. (7') for solute concentration change during the transitional stage ($K_1 = s\bar{K}_1, K_2 = 6 \times 10^{-3}$)

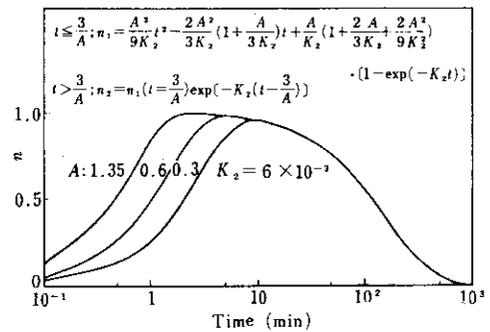


Fig. 15 Theoretical curves calculated from Eqs. (12) and (14) for solute concentration change during transitional stage

と書き改めることが出来る。 A_0 は析出物の形状により変る常数である。

この式を用い球状と板状の析出物について、計算した結果は次のようになる(計算過程については付録参照)

(a) 半径 r の球状析出物の場合

$t \leq 3/A$ のとき:

$$n_c = \left(1 - \frac{A}{3}t\right)^3 \dots\dots\dots(11)$$

$$n_1 = \frac{A}{K_2} \left(1 + \frac{2A}{3K_2} + \frac{2A^2}{9K_2^2}\right) \cdot \{1 - \exp(-K_2 t)\} + \frac{A^3}{9K_2} t^2 - \frac{2A^2}{3K_2} \cdot \left(1 + \frac{A}{3K_2}\right)t \dots\dots\dots(12)$$

$t \geq 3/A$ のとき:

$$n_c = 0 \dots\dots\dots(13)$$

$$n_2 = n_1 \left(t = \frac{3}{A}\right) \exp\left\{-K_2 \left(t - \frac{3}{A}\right)\right\} \dots\dots(14)$$

$$A = K_1 \left(\frac{36\pi}{\delta^2} \right)^{1/2} m^{1/2} \dots\dots\dots(15)$$

ここで δ は、単位体積の析出物中の C の全 C 量に対する割合であり、 m は析出物の数である。

(b) 半径 r 、厚さ d の円板状析出物の場合

(b-1) 上下面から分解する場合

$t \leq 1/A$ のとき：

$$n_c = 1 - At \dots\dots\dots(16)$$

$$n_1 = \frac{A}{K_2} \{1 - \exp(-K_2 t)\} \dots\dots\dots(17)$$

$t \geq 1/A$ のとき：

$$n_c = 0 \dots\dots\dots(18)$$

$$n_2 = n_1 \left(t = \frac{1}{A} \right) \exp \left\{ -K_2 \left(t - \frac{1}{A} \right) \right\} \dots\dots\dots(19)$$

$$A = 2\pi r^2 m K_1 \dots\dots\dots(20)$$

(b-2) 側面のみから分解する場合

$t \leq 2/A$ のとき：

$$n_c = \left(1 - \frac{A}{2} t \right)^2 \dots\dots\dots(21)$$

$$n_1 = \frac{A(A + 2K_2)}{2K_2} \{1 - \exp(-K_2 t)\} - \frac{A^2 t}{2K_2} \dots\dots\dots(22)$$

$t \geq 2/A$ のとき：

$$n_c = 0 \dots\dots\dots(23)$$

$$n_2 = n_1 \left(t = \frac{2}{A} \right) \exp \left\{ -K_2 \left(t - \frac{2}{A} \right) \right\} \dots\dots\dots(24)$$

$$A = K \left(\frac{4\pi md}{\delta} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(25)$$

(b-3) 上下および側面から分解する場合(ただし $r = \rho d$ なる関係を保ったまま分解すると考える)

$t \leq 3/A$ のとき：

$$n_c = \left(1 - \frac{A}{3} t \right)^3 \dots\dots\dots(26)$$

$$n_1 = \frac{A}{K_2} \left(1 + \frac{2A}{3K_2} + \frac{2A^2}{9K_2^2} \right) \cdot \{1 - \exp(-K_2 t)\} + \frac{A^3}{9K_2} t^2 - \frac{2}{3} \frac{A^2}{K_2} \cdot \left(1 + \frac{A}{3K_2} \right) t \dots\dots\dots(27)$$

$t \geq 3/A$ のとき：

$$n_c = 0 \dots\dots\dots(28)$$

$$n_2 = n_1 \left(t = \frac{3}{A} \right) \exp \left\{ -K_2 \left(t - \frac{3}{A} \right) \right\} \dots\dots\dots(29)$$

$$A = 2K_1 \left(\frac{m\pi}{\rho\delta^2} \right)^{1/2} (1 + \beta) \dots\dots\dots(30)$$

以上の取扱いでは、 t_{max} は A に逆比例した値である。たとえば (a) で示された計算結果は、 $t_{max} = 3/A$ である。 t_{max} として実験で得られた 2.5 sec (試料 1 についての値) を使えば、おのおのの取扱いについて A が決定出来る。その結果 n の時間変化を与える理論曲線が求まる。

Fig 15~17 はこのようにして得られたもので、(a) と (b-3) による取り扱い、形式的に同等であり、 n の変化は Fig. 15 で代表出来る。Fig. 15 では、 t_{max} から求めた A の値は 1.35 であるが、 A を変えた場合の t_{max} および n_{max} の変化を知るため、 A を 0.6, 0.3 とした場合の n の変化も併記した。いずれの場合でも、 t_{max} および n_{max} の変わり方は同じ傾向を示す。等温焼鈍の場合、 A は m のみの関数として表示出来る。すなわち、(a), (b-3) では $m^{1/3}$ 、(b-1) では m 、(b-2) では $m^{1/2}$ に比例する。したがって

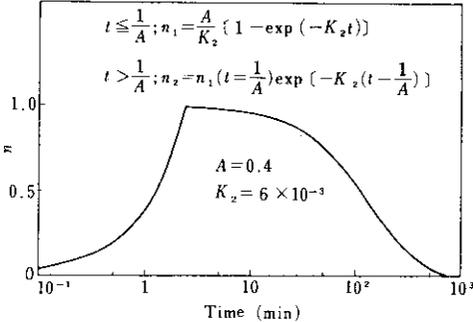


Fig. 16 Theoretical curve calculated from Eqs. (17) and (19) for solute concentration change during transitional stage

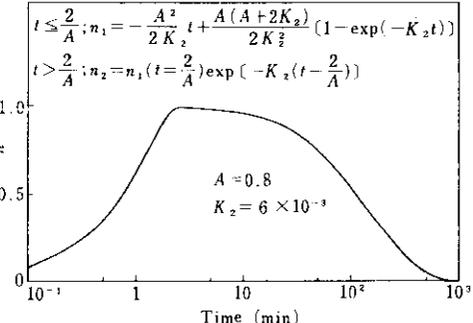


Fig. 17 Theoretical curve calculated from Eqs. (22) and (24) for solute concentration change during transitional stage

析出物の数が、 t_{\max} および n_{\max} を変えると結論出来る。電顕観察の結果得られた m の値は試料1と試料2では倍の差があり、また t_{\max} に約2～3倍の差があることが明らかになっている。この差を説明出来るモデルとして(b-2)の取扱いが妥当と考えられるが、結論をくだすためにはまだ検討の余地がある。

次に問題点の(ii)に対する修正として、1段目の等温焼鈍温度 T_1 (この実験では 170°C) と2段目の温度 $T_2(210^\circ\text{C})$ におけるCの固溶限を考慮する必要がある。それぞれの温度での固溶限を $n(T_1)$, $n(T_2)$ とする。 ϵ カーバイトの分解する速度は、存在する ϵ カーバイト量 n_c および固溶しているC量とその温度でのCの固溶限 $n(T_2)$ との差に比例すると考えられるから、

ϵ カーバイトの分解に対して

$$-\frac{dn_c}{dt} = K_1 n_c \{n(T_2) - n\} \quad \dots\dots\dots(31)$$

セメンタイト析出に対して

$$-\frac{dn_c}{dt} = K_2 n \quad \dots\dots\dots(32)$$

全C量は一定であるから

$$n + n_c + n_e = C = 1 \quad \dots\dots\dots(33)$$

という3つの式が成立する。これから n_c に対して

$$\frac{d^2 n_c}{dt^2} - \frac{1}{n_c} \left(\frac{dn_c}{dt} \right)^2 - \left(n_c - \frac{K_2}{K_1} \right) \frac{dn_c}{dt} - K_2 n_c n(T_2) = 0 \quad \dots\dots\dots(34)$$

という微分方程式が得られ、これを $t=0$ において $n=n(T_1)$, $n_c=1-n(T_1)$ という初期条件のもとで解けばよい。しかしながらこの取り扱いでは(i)で考慮した、 ϵ カーバイトの分解がその表面で行なわれるという機構を無視している。

(31)式にこの考えを加えると、微分方程式はさらに複雑になるが、測定結果を良く説明出来る解が得られるはずであり、この問題は今後検討すべき課題である。

5. 結 び

低炭素鋼に、Seを微量添加し、Cの析出におよぼす影響を、主として電気抵抗測定によって調

べた。固溶処理した低炭素鋼中のCは 250°C 以下の温度で、不安定炭化物、準安定炭化物(ϵ カーバイト)および安定炭化物(セメンタイト)の形で析出し、これに対応して3つのstageが、電気抵抗測定により観測された。また不安定相から準安定相および安定相へ移行する過程で、電気抵抗の増加が認められた。不安定炭化物は、合金元素の存在により、析出挙動が左右され、本実験で用いた純度の材料では、電気抵抗測定により、その析出が観測出来る。Seは、 ϵ カーバイトおよびセメンタイトの析出温度を低め、 ϵ カーバイトの析出速度を早くする効果をもっていることが明らかとなった。また ϵ カーバイトからセメンタイトへ移行する過程で、Seを添加した試料では顕著な電気抵抗増加が観測された。この2つの現象は、Seが ϵ カーバイトの析出核を多くすることにより起こるもので、電顕観察により確認された。 ϵ カーバイトからセメンタイトへ移行する遷移過程の電気抵抗変化を説明するため、固溶C量の時間変化を数式化し、実験結果と定性的に一致する解を得た。

おわりに、本研究をまとめるに当たり、有益なご助言を賜った大阪大学教授藤田英一博士に深く感謝の意を表します。

付 録

析出物の形態を考慮した復元過程の計算

(a) 半径 r の球形析出物の場合

析出物の全表面積は $S=4\pi r^2 m$

全体積は $V=\frac{4}{3}\pi r^3 m$ また、一般に $n_i=V\delta$

である。これより

$$S=\left(\frac{35\pi}{\delta^2}\right)^{1/3} m^{2/3} n_i^{1/3}$$

したがって

$$-\frac{dn_i}{dt}=K\left(\frac{35\pi}{\delta^2}\right)^{1/3} m^{2/3} n_i^{1/3}=An_i^{1/3} \quad \dots\dots\dots(35)$$

$$-\frac{dn}{dt}=K_2 n + \frac{dn_i}{dt} \quad \dots\dots\dots(36)$$

$$=K_2 n - An_i^{1/3}$$

(35) 式を、 $t=0$ で $n_i=1$ の初期条件のもとで解くと

$$n_i=\left(1-\frac{A}{3}t\right)^3 \quad \dots\dots\dots(11)$$

これを (36) 式に代入すると

$$\frac{dn}{dt}+K_2 n=A\left(1-\frac{A}{3}t\right)^2 \quad \dots\dots\dots(37)$$

となる。一般に線形微分方程式

$$\frac{dy}{dx}+P(x)y=Q(x)$$

の解は

$$y=C \exp\left\{-\int P(x)dx\right\} + \exp\left\{-\int P(x)dx\right\} \cdot \int Q(x)dx \cdot \exp\left\{\int P(x)dx\right\}$$

で与えられる。この方法により、(37)式を解くと次式が得られる。

$$n=\frac{A}{K_2}\left(1+\frac{2A}{3K_2}+\frac{2A^2}{9K_2^2}\right) \cdot \{1-\exp(-K_2 t)\} + \frac{A^3}{9K_2^2} t^2 - \frac{2A^2}{3K_2} \cdot \left(1+\frac{A}{3K_2}\right)t \quad \dots\dots\dots(12)$$

(11) 式より、 $t=3/A$ で $n_i=0$ となり、分解が完了したことになる。したがって、 $t \geq 3/A$ では、 n は単純に指数関数的に減少すると考えること

が出来るので

$$n_i=0 \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$n_2=n_1\left(t-\frac{3}{A}\right)\exp\left\{-K_2\left(t-\frac{3}{A}\right)\right\} \quad \dots\dots(14)$$

が得られる。

(b) 半径 r 、厚さ d の円板状析出物の場合

(b-1) 上下の面から分解するとき

表面としては上下および側面があるが、分解に寄与する上下面のみを考えると

$$S=2\pi r^2 m$$

$$V=\pi r^2 dm$$

$$n_i=V\delta$$

r は一定であるから、 S は n_i によらず一定である。したがって

$$-\frac{dn_i}{dt}=2\pi r^2 m K=A \quad \dots\dots\dots(38)$$

$$-\frac{dn}{dt}=K_2 n - 2\pi r^2 m K \quad \dots\dots\dots(39)$$

(37) 式より

$$n_i=1-At \quad \dots\dots\dots(16)$$

(38) 式より

$$n_1=\frac{A}{K_2}\{1-\exp(-K_2 t)\} \quad \dots\dots\dots(17)$$

(16) 式より $t=1/A$ で $n_i=0$ となり、以後は、一次反動的に減少する。よって、 $t \geq 1/A$ では

$$n_i=0 \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$n_2=n_1\left(t-\frac{1}{A}\right)\exp\left\{-K_2\left(t-\frac{1}{A}\right)\right\} \quad \dots\dots(19)$$

(b-2) 側面から分解するとき

分解に寄与する表面は側面のみであるから

$$S=2\pi r dm$$

$$V=\pi r^2 dm$$

$$n_i=V\delta$$

これより変数 r を消去すると

$$S=\sqrt{\frac{4\pi md}{\delta}} \sqrt{n_i}$$

となる。よって

$$-\frac{dn_i}{dt}=K\sqrt{\frac{4\pi md}{\delta}} \sqrt{n_i}=A\sqrt{n_i} \quad \dots\dots\dots(40)$$

$$-\frac{dn}{dt}=K_2 n - An_i \quad \dots\dots\dots(41)$$

(40) 式より

$$n_i = \left(1 - \frac{A}{2}t\right)^2 \dots\dots\dots(21)$$

(41) 式に代入すると

$$-\frac{dn}{dt} = K_2 n - A \left(1 - \frac{A}{2}t\right)^2$$

となる。これを (a) の場合に準じて解くと

$$n_i = \frac{A(A+2K_2)}{2K_2^2} [1 - \exp(-K_2 t)] - \frac{A^2 t}{2K_2} \dots\dots\dots(22)$$

が得られる。(21)式より、 $t=2/A$ で $n_i=0$ となるから、 $t \geq 2/A$ のとき

$$n_i = 0 \dots\dots\dots(23)$$

$$n_2 = n_1 \left(t - \frac{2}{A} \right) \exp \left\{ -K_2 \left(t - \frac{2}{A} \right) \right\} \dots\dots(24)$$

(b-3) 上下および側面から分解するとき (ただし $r=\phi d$ なる関係を保ったまま分解すると考え

る。 $\phi : \text{const}$)

$$\begin{aligned} S &= m(2\pi r^2 + 2\pi r d) \\ &= m(2\pi\phi^2 d^2 + 2\pi\phi d^2) \\ V &= \pi r^2 dm = \pi\phi^2 d^3 m \\ n_i &= V\delta \end{aligned}$$

これらより d を消去すると

$$S = 2 \left(\frac{m\pi}{\delta^2 \phi} \right)^{1/2} (1 + \phi)^{3/2}$$

となる。よって

$$-\frac{dn_i}{dt} = 2K_1(1 + \phi) \left(\frac{m\pi}{\delta^2 \phi} \right)^{1/2} n_i^{3/2} \equiv A n_i^{3/2} \dots\dots\dots(42)$$

これは A の値を除いて、(35) 式と同一であるので以下は省略する

参 考 文 献

- 1) W. C. Leslie : Acta Met., 9(1961), 1004
- 2) H. F. Hale et al.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), 337
- 3) 藤田, 小野, 井口 : 日本金属学会誌, 32(1968), 320, 325, 328
- 4) H. Wagenblast et al.: Acta Met., 12 (1964), 347
- 5) 竹山, 松坂, 山田 : 鉄と鋼, 53 (1967), 572
- 6) 高村, 高橋 : 鉄と鋼, 52 (1966), S 149
- 7) F. E. Fujita : J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964), 640
- 8) C. A. Wert : Phys. Rev., 79 (1950), 601
- 9) C. A. Wert : J. Appl. Phys., 20(1949), 950
- 10) W. C. Leslie & A. S. Keh : J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 200(1952), 722
- 11) J. F. Butler : J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 204 (1966), 127
- 12) C. A. Wert : J. Appl. Phys., 20(1949), 943