α 鉄における C の固溶限およびスネークピークに 及ぼす P の影響*

斎藤 肇** 潮田 浩作***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 6 (1991), pp. 639-645

Influence of P on Solubility of C and on Snoek Peak in Low Carbon Steels*

Hajime Saitoh** and Kohsaku Ushioda***

The influence of P on the solubility of C in ferrite equilibrium with cementite was investigated in low carbon steels containing P ranging from 0 to 0.21 mass% over a temperature from 573 to 973 K. Internal friction method was employed together with chemical analysis of C by means of the infrared absorption method after combustion.

It has been clarified that P increases the solubility of C in ferrite in equilibrium with cementite, whereas P reduces the Snoek peak height despite the fact that the amount of C in solid solution is constant. The proportionality constant K in the equation, $\text{Sol. C (mass ppm)} = K \times Q_{\text{max}}^{-1} (10^{-4})$, was experimentally determined as a function of P content and it was clarified that K increases with increasing P content.

Taking into account the fact that the reduction of Snoek peak height increases with Co, Mn, and P addition in this order, the elastic strain around the substitutional atom due to the difference in atomic radius is postulated to be the main reason why Snoek peak height decreases with the addition of alloying elements. Here, the solute C in the lattice-strained region is supposed to be unable to contribute to the Snoek peak.

(Received January 16, 1991)

Keywords: low carbon steel, Snoek peak, internal friction, solubility of carbon, phosphorus, cementite

I. 緒 言

鉄鋼材料の性質が鋼中に含まれる C 量, 特に固溶 C 量によって著しく影響されることはよく知られている. 実際, 固溶 C 量を mass ppm のオーダーで制御しなければ, 所望の材質が得られない鋼種がある. このような材質制御を行う場合, 鋼中の C の固溶限は最も重要で基本的な情報である.

Fe-C 2 元系合金においてセメントイトと平衡する C の固溶限に関しては, 多くの研究があり, その結論については異論がないように思われる. それに反して, Fe-C-X 3 元系合金になると, 従来多くの実験がなされてきたにもかかわらず⁽¹⁾, それらの結果は研究者により異なり, いまだ定説がない状態であると思われる. これは以下のことが最も大きな原因になっていると考えられる. すなわち, α 鉄に固溶する C 量を実験的に正確に決定するには, 内部摩擦測定が適しているが, 合金元素 X を添加すると, 内部摩擦のスネークピークには, 高さの低下や形状の変化が生

じる. 従来の研究では, 合金元素のスネークピークへの影響に十分な配慮がなされていなかった場合が多いと思われる. 例えば, Fe-C-Mn 合金の場合, Mn 量の増加によって, スネークピーク高さが低下するが, Kleemola・Kuusisto⁽²⁾ は, この結果を単に C の固溶限の減少と判断した. これに対して, 著者ら⁽³⁾ は内部摩擦測定と燃焼赤外線吸収法による化学分析とを併用して, C の固溶限は Mn によってほとんど変化しないことを明らかにした. この結論は上述した二つの方法に電気抵抗測定をも加えた宋ら⁽⁴⁾ の研究によっても確認され, Mn は C の固溶限をほとんど変えないものと思われる. これは, 従来の研究結果, すなわち Mn が C の固溶限を減少させるという説⁽²⁾⁽⁵⁾ や増加させるという説⁽⁶⁾⁽⁷⁾ とは異なるものである.

P は鋼板の強度を増加させるために多用される代表的な合金元素の一つであるが, C の固溶限に及ぼす P の影響については, ほとんど報告されていない. 著者らは, α 鉄における C の固溶限を実験的に決定するには, 内部摩擦測定と化学分析を併用する手法が有効であると考えた⁽³⁾. 本研究にも同様の手法を適用して, セメントイトと平衡す

* 1987年4月日本金属学会春期大会に発表

** 新日本製鉄(株)薄板研究センター, 現在: 半導体材料研究センター (Sheet and Coil Lab., Nippon Steel Corporation, Futtsu, Chiba. Present address: Semiconductor Materials Research Lab., Hikari, Yamaguchi)

*** 新日本製鉄(株)薄板研究センター (Sheet and Coil Lab., Nippon Steel Corporation, Futtsu, Chiba)

る C の固溶限に及ぼす P の影響を解明することを目的とした。

また、実用上重要となるのが、スネークピーク高さから固溶 C 量に換算する際必要となる換算係数である。本論文では、合金元素と Fe の原子半径差に基づく格子ひずみの考えを導入し、換算係数に及ぼす合金元素の影響を统一的に説明できる仮説を提案した。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

実験に用いた試料の化学成分を **Table 1** (a), (b) に示す。Table 1(a) は Fe-C-P 合金の試料の化学組成であり、Table 1(b) は、スネークピーク高さに及ぼす合金元素の影響を解明するために特別に作製した Fe-C-Co 合金の化学組成である。いずれの試料も、C は α 相での最大固溶限より若干多めに添加し、注目する合金元素以外の不純物はできるだけ低減した単純な 3 元系合金である。また、固溶 N がスネークピークに寄与することを避けるために 0.04 mass% 程度の Al を添加した。この添加量は通常の商用 Al キルド鋼に含まれる Al 量と同程度である。

10 kg のインゴットを真空溶製した後、熱延、熱処理、冷延を順に行った (**Fig. 1**)。冷延前に 973 K-3600 s の熱処理を施すことにより、すべての N が AlN として完全に固定され、本実験における内部摩擦には固溶 N に基づくスネークピークは含まれないことを確認した。冷延によって板厚を 0.8 mm とした後、内部摩擦測定用の試験片 ($115 \times 5 \times 0.8 \text{ mm}^3$) を作製した。

2. 実験方法

Fig. 1 の工程を経た **Table 1** (a) の試験片に対して、以後 **Fig. 2** の (a), (b) 2 種類の熱処理を施した。

Fig. 2 における熱処理 (a) はスネークピーク高さを固溶 C 量に換算する係数および 973 K においてセメンタイト

Fig. 1 Sample preparation.

Fig. 2 Heat treatment following cold rolling in **Fig. 1**.

と平衡する C の固溶限を求めるための熱処理である。各試験片をまず 973 K に保たれた電気炉にて、大気中で任意の時間脱炭し、種々の Total C 量を含有する試験片を作製した。次に、これらの試験片を 973 K に保定されたソルトバス中に 300 s 浸漬し、水冷した後、内部摩擦を測定した。ここで、973 K-300 s の熱処理が、板厚方向における C の分布を均一化するのに十分であること、さらに、これ以上長時間熱処理してももはやスネークピーク高さが変化しないことを確認した。内部摩擦を測定し終えた試験片の Total C 量を燃焼赤外線吸収法 (化学分析) により分析した。

熱処理 (b) においては、冷延されたすべての試験片をまず、973 K で再結晶させた。この温度で 300 s 保定することにより、スネークピーク高さは飽和値に達する、すなわち、C が固溶限いっぱいまで固溶していることを確認した。300 s 保定した後は、水冷し、内部摩擦を測定した。さらに、一部の試験片については、573~873 K の各温度で一定のスネークピーク高さになるまでに十分な時間 (18000~600 s) 保定した後、水冷し、内部摩擦を測定した。熱処理 (a) で求めた換算係数を用いることによって、これらの温度においてセメンタイトと平衡する固溶 C 量が求まる。

Table 1 (b) の試料については、**Fig. 1** の工程を経た試験片を 973 K で 300 s 保定後、水冷し、内部摩擦を測定した。

熱処理 (a), (b) において、特殊な治具を用いることにより、水冷時に試験片が反らず、かつ冷却がスムーズに行わ

Table 1 Chemical composition of specimens used (mass%).

(a) Fe-C-P

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.029	0.007	0.01	0.0001	0.0001	0.038	0.0006
0.045	0.001	0.001	0.078	0.0009	0.040	0.0009
0.045	0.001	0.001	0.21	0.0009	0.040	0.0009

(b) Fe-C-Co

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Co
0.029	<0.005	0.008	0.0010	<0.001	0.031	0.0048	0.16
0.028	<0.005	0.006	0.0012	<0.001	0.030	0.0047	0.42
0.028	<0.005	0.007	0.0011	<0.001	0.028	0.0051	1.00

れるように注意を払った。試験片をソルトバスから取り出し、水槽中に急冷するまでの時間は 1 s 未満であった。熱処理をした試験片はただちに氷水で囲まれた容器内で約 30 s 酸洗し、その後、内部摩擦の測定直前まで液体窒素中に保存した。内部摩擦測定には縦型ねじり振動タイプの装置を用いた。試料の振動周波数は約 1.5 Hz であり、ねじり振動によって、試験片に付加される最大のひずみ量は約 10^{-4} であった。磁場は加えなかった。試料を 0.033 K/s で加熱し、昇温しながら内部摩擦を測定した。試料系は 1.3×10^3 Pa の He ガス雰囲気中におかれ、試料の温度は試料から数 mm 離れた位置にある熱電対によって測定した。周波数が 1.5 Hz の場合、C のスネークピークは理論的には 315 K 付近に現れるはずであるが、試料の実際の温度と熱電対の温度とのずれのためにデータではみかけ上 320 K 付近にピークが現れている。また、スネークピークを少し過ぎた 340 K 付近まで内部摩擦を測定した後、試料をそのままの状態 で 253 K まで冷却し、再び昇温し内部摩擦を測定した場合にも、スネークピークの高さは全く変化しないことを確認した。したがって、測定中の C の析出によるスネークピークへの影響はないものと考えられる。

III. 実験結果

熱処理(b)において、973 K-300 s 焼鈍後、水冷した試料の内部摩擦測定の結果を Fig. 3 に示す。P 含有量の増加と共に、スネークピーク高さが低下する。P 量の増加によって半値幅が最大 10% 程度高温側に広がる傾向が見られるが、本実験の範囲内では明瞭なスネークピークの分離現象は観察されなかった。

熱処理(a)における 973 K-300 s 焼鈍後、水冷した各試料の $Q_{\max}^{-1}$ (スネークピーク高さからバックグラウンドの内部摩擦値を差し引いた値) を縦軸にとり、同一試験片 (内部摩擦測定後の残材) を化学分析して求めた Total C 量を横軸にとると、Fig. 4 が得られる。 $Q_{\max}^{-1}$ は、試料の Total C 量の増加とともに増大した後、最大値に達するが、それ以上 Total C 量が増えても $Q_{\max}^{-1}$ は一定のままである。こ

Fig. 3 Internal friction spectra after water-quenching from 973 K.

Fig. 4 Relationship between total C content determined by chemical analysis and Snoek peak height ($Q_{\max}^{-1}$) after water-quenching from 973 K.

の変曲点における横軸の値 (Total C 量) が 973 K においてセメントイトと平衡する固溶限であると考えられる。973 K における C の固溶限は 0.078 mass% の P 量によって著しく増加するが、それ以上の P 量ではほとんど増加しない。同図から、実用上重要な次式 (1) における $Q_{\max}^{-1}$ と固溶 C 量との間の換算係数 K が求められる。

$$\text{Sol. C (mass ppm)} = K \times Q_{\max}^{-1} (10^{-4}) \quad (1)$$

ここで、P 添加による半値幅の増加を考慮せず、スネークピーク高さだけから K を求めた。換算係数を P 量に対して、プロットし直すと Fig. 5 が得られる。

α 相の他の温度における C の固溶限は、熱処理(b)を施した後、内部摩擦測定によって得られる $Q_{\max}^{-1}$ にこの換算係数を乗ずることによって求めた。Fig. 6 に示すように 573~973 K の温度範囲において、C の固溶限は P 量が 0.078 mass% になると増加し、それ以上の P 量の増加によってあまり変化しない。

Fig. 5 Changes in proportionality constant K in relation to P content.

Fig. 6 Influence of P on solubility of C.

IV. 考 察

1. Cの固溶限に及ぼすPの影響

Cの固溶限に及ぼすPの影響を実験的に求めた研究はほとんど知られていない。α相の場合にはHofmannらの報告⁽⁸⁾しかないように思われる。また、γ相の場合には大谷の最近の報告⁽⁹⁾がある。Hofmannら⁽⁸⁾は熱処理後、P量の多い試料のほうが、セメンタイトの量が少ないことを光学顕微鏡によって観察した。これはPがCの固溶限を増加させるためであると推定しているが、定量的な実験は行っていない。大谷⁽⁹⁾はγ相においてセメンタイトと平衡するCの固溶限を熱力学的に検討し、PはCの固溶限を広げると報告している。

本研究では、内部摩擦と化学分析とを併用することによりPがCの固溶限を拡大するという結論を得た。しかし、Fig. 6に示すように、P量を0.078 mass%から0.21 mass%まで増加してもCの固溶限はもはや増加しなかった。この理由は今のところ明らかではないが、以下のように推測している。すなわち、973 KでのPの固溶限は1 mass%以上ある⁽¹⁰⁾とされているが、実際にはPの中心偏析が生じたものと思われる。Table 1(a)と同様な成分系で0.4 mass%のPを含んだ熱延板を冷延した際、板厚の中央層を境にして板が二つに破壊した。これは熱延板の板厚中央部にPが高濃度に偏析していたためと考えられる。本研究で用いた0.21 mass%Pの試料の場合には、試料作成の工程において板が破壊することはなかったが、試料内のPの存在状態が不均一になっていた可能性がある。

α相におけるCの固溶限は、例えば西沢⁽¹¹⁾によって報告されている次式を用いて評価することができる。

$$\ln \{C/C_0\} \approx [3(1 - K^{\text{cem}/\alpha}) - W_{\text{MC}}^{\alpha}/kT]x \quad (2)$$

ここでCは合金元素がx at%存在する場合のCの固溶限であり、C₀はFe-C 2元系の場合のCの固溶限である。また、K^{cem/α}は合金元素のセメンタイトとα相との分配係数であり、W_{MC}^αはα相中のCと合金元素との相互作用パラメーターである。合金元素がPの場合には、W_{MC}^α > 0であり、またPはセメンタイト中には入らないので、K^{cem/α} < 1である。式(2)から分かるように、K^{cem/α}の項とW_{MC}^αの項は固溶限に対して、相殺する方向に働くと推定される。いずれにしても、定量的に明らかにするには今後の検討を要する。

2. スネークピークに及ぼす合金元素の影響

スネークピークは、固溶C量だけでなく、合金元素や結晶粒径⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾、集合組織⁽¹⁵⁾などの影響を受ける。以下に、これらの要因について考察する。

(1) 集合組織

冷延・焼鈍後の集合組織はP量の影響を受けるが、良く知られているように板面{111}が主方位となる。そこで、P量の異なるすべての試料の集合組織がほぼランダムとなるように、冷延した試験片をいったんγ相の1203 Kで120 s間加熱した後、空冷して、α→γ→α変態させた⁽¹⁶⁾。その後、973 Kにて300 s間の焼鈍を行い、水冷後、内部摩擦を測定した。このような熱処理によっても、スネークピーク高さはP量の増加によって著しく減少した。したがって、Pの増加によってスネークピーク高さが低下した主な原因は、集合組織以外にあると考えられる。

(2) 結晶粒径

実験に用いた試料の結晶粒径は、0%P材が31 μm、0.078 mass%P材が10 μm、0.21 mass%P材が8.5 μmであった。結晶粒界の影響としては、(i)粒界近傍では鉄の格子がゆがむために対称性が乱れ、粒界近傍に存在する固溶Cは内部摩擦に寄与しない、(ii)熱処理温度で粒界に平衡偏析する固溶Cが内部摩擦に寄与しない、(iii)熱処理後、冷却中にCが粒界に偏析・析出する、の三つが可能性として考えられる。これらの要因を順に考察する。

(i)の場合

簡単のため単純立方格子として計算する(体心立方格子とした場合とほとんど結果は同じである)。直径10 μmの球状の結晶粒を考えると、この球の中には約4×10¹³個のFe格子点がある。一方、この球の表面(一原子層の結晶粒界)には、約5×10⁹個のFe格子点がある。格子がひずんでいる領域を3原子層⁽¹⁷⁾とすると、1.5×10¹⁰個のFe格子点がひずんでいることになる。したがって、粒径10 μmの場合、格子がひずんでいるために内部摩擦に寄与しない領域は球全体の中でわずか3×10⁻⁴の割合しかない。つまり、粒径10 μmの結晶は粒径無限大(粒界が無い場合)の結晶と比べても、スネークピーク高さは0.03%しか低下しないことになり、Fig. 3のようなP添加によ

る著しいピーク高さの減少は説明できない。

(ii) の場合

結晶粒径 10 μm の場合、973 K での平衡粒界偏析量は $2 \times 10^{-4} \text{at}\%$ 程度と計算されている⁽¹⁸⁾。バルクの固溶限は 0.018 mass% なので、粒界偏析によるスネークピークの低下分は 1% 程度にしかない。したがって、この場合も Fig. 3 の結果を説明することはできない。

(iii) の場合

本実験における熱処理後の冷却速度は数 1000 K/s 程度とかなり速いものと見積もられるが、冷却中に C が結晶粒界へ偏析・析出する可能性が考えられる。ところが、過飽和度が低いため、冷却中の C の偏析・析出が極めて少ないと考えられる 573 K から水冷した場合も、P 量の異なる試料間のスネークピーク高さの比は、973 K から水冷した Fig. 3 の場合と全く一致した。したがって、Fig. 3 におけるスネークピーク高さの試料間の相違は、冷却中の粒界への C の析出量による差とは考えにくい。したがって、本実験で得られた P 添加によるスネークピーク高さの低下は P 原子それ自身が主な原因になっているものと考えられる。

(3) 化学的相互作用

置換型原子 X と侵入型原子 C との間に引力相互作用が存在する場合には、X 原子付近には C 原子の存在する確率が増し、X-C 複合体が形成されることが考えられる。このような仮説は古くからいわれ、例えば、Dijkstra・Sladek⁽¹⁹⁾ は Fe-N-X 3 元系合金の内部摩擦を測定し、X-N 複合体が存在することを仮定して、N の副ピークについて考察している。また、阿部⁽²⁰⁾ は X-C 複合体を形成した C 原子はスネークピークを生じないと示唆している。

しかしながら、川本⁽²¹⁾ は α 鉄における C の析出に及ぼす P の影響を調べ、P と C との間には引力の相互作用は、考えにくいことを示唆している。また、C と合金元素との間の化学的相互作用を示す W_{Mc}^{L} は液相中では系統的に求められており、P は斥力、Mn は引力の相互作用があるとされている⁽¹¹⁾。P の場合、 α 相中での W_{Mc}^{L} はまだ求められていないが、西沢⁽¹¹⁾ によれば、 γ 相および α 相でも、液相の場合と同様の傾向をもつとされている。以上のような報告を考慮すると、P 添加によるスネークピーク高さの低下を化学的相互作用に起因させることは難しいものと思われる。

(4) 合金元素による格子ひずみの影響

スネークピークは stress-induced diffusion⁽²²⁾ に基づき、体心立方格子の対称性を有するマトリックスにおいて生ずるとされる。マトリックスの原子と比べて、原子半径の異なる置換型原子 X が存在すると、X 原子の周囲の格子はゆがみ、体心立方格子の対称性は乱れることが考えられる。したがって、C 原子がマトリックス内で均一に存在していても、X 原子のごく周囲では、正常なスネークピークが生じなくなることが予想される。格子のゆがみの程

度はもっとも単純には、Fe との原子半径差の比： $|r_{\text{Fe}} - r_{\text{X}}|/r_{\text{Fe}}$ (r_{X} : X 原子の原子半径) によって、評価されると考えられる。原子半径として、P: 0.110 nm, Mn: 0.13 nm, Fe: 0.124 nm⁽²³⁾ を用いて計算すると、原子半径差の比は、P の場合、0.11, Mn の場合には 0.05 となるので、P のほうが Mn よりも格子ひずみの程度が大きいと考えられる。前報⁽³⁾ の Mn 添加の場合より、本報の P 添加の場合のほうが著しくスネークピーク高さが減少した事実を考慮すると、添加した置換型原子半径と Fe の原子半径との差が大きいほど、スネークピーク高さの減少率が大きくなることが予想される。

この仮説を確認するために、原子半径が Fe のそれに極めて近い Co (原子半径、0.125 nm⁽²³⁾) を合金元素として選び、以下の実験を行った。すなわち、Table 1 (b) に示す合金に対し、973 K-300 s の熱処理を行い、水冷後、内部摩擦を測定した。結果を Fig. 7 に示す。Co 添加量の増加によるスネークピーク高さの低下は極めて少ない。また、P や Mn⁽³⁾ を添加すると、スネークピークの半値幅は増加するが、Co の場合には、1% 添加しても半値幅の増加は見られない。

C の固溶限に及ぼす Co の影響は今のところ明らかではないが、西沢⁽¹¹⁾ によれば、C と Co との間の化学的相互作用は小さいので、C の固溶限への影響は非常に小さいと推定される。本論文ではこれを仮定して解析する。置換型原子を $x \text{at}\%$ 添加したときのスネークピーク高さ $Q_{\text{max}}^{-1} (>x \text{at}\%)$ を Fe-C 2 元系合金のスネークピーク高さ $Q_{\text{max}}^{-1} (0 \text{at}\%)$ に対する比で表すと、Fig. 8 のようになる。ここで、同一量の固溶 C が存在する条件のもとで、比を計算した。これは換算係数 K の逆数を $\text{at}\%$ で表示し直したことに相当する。Fig. 8 は Fe との原子半径差の大きい置換型原子ほど、みかけ上スネークピーク高さを減少させる効果が大きいと考えたと説明できそうである。

置換型原子の周囲には Fe との原子半径差に基づく格子ひずみが存在し、この格子ひずみの大きさがある一定値以上となる範囲(以下では、高ひずみ領域とよぶ)内に存在する固溶 C は正常なスネークピークには寄与しないと仮定し、少し定量的な議論を行う。Fe の格子定数を a とし、

Fig. 7 Internal friction spectra after water-quenching from 973 K.

Fig. 8 Influence of substitutional atoms on Snoek peak height ($Q_{\max}^{-1}$).

一辺が N_0 個の Fe 原子からなる立方体の試料を考え、その体積を $V_0 (= (N_0 a)^3)$ とする (Fig. 9). 高ひずみ領域の半径を na とし、試料に含まれる置換型原子の総数を N とすると、高ひずみ領域全体の体積 V_s は $4\pi/3 \cdot (na)^3 \cdot N$ となる。 $Q_{\max}^{-1}(x \text{ at\%})$ と $Q_{\max}^{-1}(0 \text{ at\%})$ の比は濃度 x が小さく、置換型原子の影響領域が変わらない範囲では式 (3) で表せる。

$$\begin{aligned} \frac{Q_{\max}^{-1}(x \text{ at\%})}{Q_{\max}^{-1}(0 \text{ at\%})} &= 1 - \frac{V_s}{V_0} \\ &= 1 - \frac{4\pi/3 \cdot (na)^3 \cdot N}{(N_0 a)^3} \\ &= 1 - \frac{4\pi}{3} n^3 \frac{N}{N_0^3} \\ &= 1 - \frac{8\pi}{3} n^3 \frac{x}{100} \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、単位胞の中には 2 個の Fe 原子があるので、 $x/100 = N/(2N_0^3)$ であることを用いた。

Fig. 8 における低濃度域の直線の傾きから各元素に対応した n が求まる (Table 2). 非常に粗い近似であるが、Table 2 の値 (n) の外側の領域に存在する固溶 C だけが、Fe-C 2 元系合金の場合のスネークピークを生ずると考えられる。その境界領域での格子ひずみを見積もってみる。Eshelby⁽²⁴⁾ によれば、格子ひずみは距離の 3 乗に反比例して減少する。置換型原子が存在する格子点を原点とし、距離 n における格子ひずみを計算すると、Fig. 10 に示すように原子の種類によらず、 $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ とほぼ同様の値となる。逆に言えば置換型原子が存在することにより、格子ひずみが生じ、そのひずみが $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ 以上となる高ひずみ領域内では、純鉄中の固溶 C が示すようなスネー

Fig. 9 Schematic illustration showing the regions around substitutional atoms where C atoms in solid solution do not contribute to Snoek peak.

Table 2 Cut-off radius for various alloying elements (in the unit of lattice constant).

Element	Co	Mn	P
Cut-off radius n	1.6	2.5	3.4

Fig. 10 Changes in lattice strain with distance from the center of various substitutional atoms.

クピークは生じない。高ひずみ領域の大きさは Fe との原子半径差の大きい置換型原子の場合ほど広がる。

実際には、高ひずみ領域を境にして、スネークピークが突如消失するという単純な現象ではないであろう。高ひずみ領域内の境界付近に存在する C 原子は別の活性化エネルギーで stress-induced diffusion を行い、315 K 以外の温度に副ピークを生じさせる場合があると考えられる。Fe-C-Mn 合金、Fe-C-P 合金の場合に見られるスネークピークの半値幅の広がり、この副ピークの重ね合わせの結果による可能性が考えられる。これら境界領域付近の C のスネークピークへの寄与を検討するためには、各副ピークに寄与する C の単位量あたりの緩和強度を知る必要があるが、現状では緩和強度は不明である。本論文ではこのような複雑な現象を無視し、上述のようなモデルを提案した。

以上のように、置換型合金元素の添加によるスネークピーク高さの減少は、格子ひずみという考え方を仮定すれば、X-C 複合体の存在を仮定せず、C 原子が Fe 中で均一に分布するとして説明できる。C の固溶限は熱力学に従い、置換型原子と C 原子との間の化学的相互作用によって影響されるが、スネークピーク高さは置換型原子周囲の格子ひずみによって影響されるものと考えられる。

V. 結 言

α 鉄においてセメンタイトと平衡する C の固溶限に及ぼす P の影響を P 量が 0~0.21 mass% で、温度範囲が 573~973 K のもとで、内部摩擦と燃焼赤外線吸収法による化学分析とを併用することにより調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) P は C の固溶限を増加させる。
 - (2) P は C の固溶限を増加させるにもかかわらず、スネークピーク高さは P の増加によって低下する。Sol. C (mass ppm) $= K \times Q_{\max}^{-1} (10^{-4})$ における換算係数 K は P 量の増加とともに増大する。これは、P 原子の周囲に生ずる格子ひずみに起因するものと推察される。
- すなわち、置換型原子の周囲には Fe と置換型原子との原子半径差に起因する格子ひずみが存在し、 $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ 以上の高ひずみ領域内にある固溶 C はスネークピークに寄与しないと考えた。高ひずみ領域の範囲は、Co, Mn, P の順に大きくなるが、これは実測したスネークピーク高さの低下率の順序と対応した。

おわりに、本研究を遂行するにあたり、有益なご助言をいただきました、高村仁一 京都大学名誉教授(現:新日本製鉄(株)顧問)、阿部秀夫 東京大学名誉教授(現:住友金属工業(株)顧問)、木村 宏 東北大学名誉教授(現:神奈川大学教授)、新日本製鉄(株)薄板研究センター 吉永直樹氏に深く感謝致します。温かい励ましをいただきました新日本製鉄(株) 武智 弘参与、加藤 弘薄板研究センター所長に深く感謝致します。

文 献

- (1) 例えば、今井勇之進、増本 健、坂本政紀: 日本金属学会会報, **7**(1968), 137.
- (2) H. J. Kleemola and E. A. Kuusisto: Scand. J. Metall., **5**(1976), 151.
- (3) H. Saitoh and K. Ushioda: ISIJ Int., **29**(1989), 960.
- (4) 宋 亦王, 木原諄二, 潮田浩作: 鉄と鋼, **75**(1989), 2051.
- (5) H. Borchers und W. König: Arch. Eisenhüttenwes., **34**(1963), 453.
- (6) E. F. Petrova, M. I. Lapshina and L. A. Shvartsman: Metalloved i Termichesk, Obrabotka Metal No. 4 (1960), 22.
- (7) 阿部秀夫: 低炭素鋼板研究委員会報告書(日本鉄鋼協会編), (1987), 203.
- (8) H. P. Hofmann, K. Löhberg und W. Reif: Arch. Eisenhüttenwes., **41**(1970), 975.
- (9) 大谷博司: 東北大学博士論文, (1985).
- (10) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, Ed. by R. F. Mehl, McGraw-Hill Book Company, INC., (1958), 693.
- (11) 西沢泰二: 日本金属学会会報, **12**(1973), 401.
- (12) G. Lagerberg and E. G. Wolff: Acta Metall., **6**(1958), 136.
- (13) P. Stark, B. L. Averbach and M. Cohen: Acta Metall., **6**(1958), 149.
- (14) 青木宏一, 関野昌蔵, 藤島敏行: 日本金属学会誌, **26**(1962), 47.
- (15) L. J. Dijkstra: Philips Res. Rep., **2**(1947), 357.
- (16) B. Seter, U. Bergstrom and W. B. Hutchinson: Scand. J. Metall., **13**(1984), 214.
- (17) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Ed. by W. Jackson *et al.*, Oxford at the Clarendon Press, (1957), 119.
- (18) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Ed. by W. Jackson *et al.*, Oxford at the Clarendon Press, (1957), 130.
- (19) L. J. Dijkstra and R. J. Sladek: Trans. Metall. Soc. AIME, **197**(1953), 69.
- (20) 阿部秀夫: 日本学術振興会内部摩擦第133委員会第114回研究会資料, (1986).
- (21) 川本明人, 安彦兼次, 木村 宏: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1988), 266.
- (22) W. S. Gorsky: Physikalische Zeit. Sowjetunion, **8**(1935), 457.
- (23) A. H. コットレル著, 木村 宏訳: コットレルの金属学, アグネ, (1969), 51.
- (24) J. D. Eshelby: J. Appl. Phys., **25**(1954), 255.