

Fe-Si-Mn-C 合金中の Mn-C dipole の形成に及ぼす Si の影響

田 頭 孝 介* 住 田 則 行**
早 川 尚** 菊 地 千 之*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 3 (1987), pp. 167-173

The Effect of Si on the Formation of Mn-C Dipoles in Fe-Si-Mn-C Alloys

Kohsuke Tagashira*, Noriyuki Sumita**, Hisashi Hayakawa**
and Kazuyuki Kikuchi*

Effect of Si on the formation of Mn-C dipoles in low carbon steels has been investigated. The changes in electrical resistivity were measured at 77 and 273 K during isothermal ageing for quenched Fe-Si-Mn-C alloys containing various Si contents (0-0.8 at%). The deviation from Matthiessen's Rule(DMR) was given by the difference between the electrical resistivities at 77 and 273 K. In the Si-free steel the DMR decreased during the ageing when quenched from 823 and 973 K, whereas the DMR increased when quenched from 673 and 773 K. This result showed that Mn-C dipoles retained after quenching were decomposed during ageing and single Mn atoms in solution increased. The amount of Mn-C dipole or its binding energy increased with the increase of Si content up to 0.4 at%. It was suggested that the potential energies at the Fe-Mn, Fe-Fe and Fe-Si interstitial sites increased in that order by the addition of Si to the Fe-Mn-C system. Thus C atoms were trapped at the Fe-Mn interstitial sites, accelerating the formation of Mn-C dipoles. The amount and the binding energy of the Mn-C dipole became saturated with the Si content in excess of 0.4 at%. The formation of dipoles at the Fe-Mn sites was considered to be restrained by the repulsive interaction with excessive Si atoms.

(Received November 14, 1986)

Keywords: low carbon steel, manganese-carbon dipole, electrical resistivity, deviation from Matthiessen's rule, iron-silicon-manganese-carbon alloy, quench-ageing, solute chemical interaction, binding energy

I. 緒 言

通常の低炭素鋼には種々の微量の置換型固溶原子や侵入型固溶原子が添加元素あるいは不純元素として含まれている。これらの置換型固溶原子と侵入型固溶原子とが鋼中で相互に作用することは以前から注目され、電子顕微鏡観察や内部摩擦測定により研究されてきた。例えば、Enrietto⁽¹⁾は Fe-Mn-N 合金の内部摩擦測定により、Mn 原子はその回りの N 原子に対して通常の Fe-Fe 格子間位置より低いポテンシャル・エネルギーの Fe-Mn 格子間位置を与えるとしている。Fast⁽²⁾や Dijkstra と Sladek⁽³⁾も

Enrietto と同様に、Mn 原子の N 原子に対する局所的な自由エネルギーの低下を議論している。さらに Wert⁽⁴⁾は、Mn 原子は C 原子に対しても N 原子の場合と同様の効果を持つことを見いだしている。しかし、Lagerberg⁽⁵⁾のように Mn 原子は C 原子と相互作用を持たないという報告もある。いずれにしても鋼中の置換型原子と侵入型原子の相互作用に関する研究は 1950~60 年代に活発であったが、その後あまり発展していない。その大きな理由として、内部摩擦のデータが結晶粒径や集合組織の違いによって大幅に変動することが挙げられよう。

最近、Abe ら⁽⁶⁾は、Fe-Mn-C 合金の溶体化処理後の時効中における電気抵抗率とその電気抵抗率の Matthies-

* 室蘭工業大学機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

** 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, Muroran)

sen 則からのずれ(DMR)を測定した結果, かなり高温ですでに置換型固溶原子 Mn と侵入型固溶原子 C の対, Mn-C dipole が形成され, それが時効中の炭化物の析出にともない分解することを示唆している. Abe らが提唱している dipole は, 以前から議論されている dipole とは本質的には違わないまでも, その生成は弾性的な相互作用によるものではなく化学的なものであり, 鉄鋼材料の基礎的な性質を検討する上で一つの新しい知見であるといえよう.

一方, 冷延鋼板の再結晶集合組織の形成に置換型固溶原子と侵入型固溶原子が複合的に作用することは以前から認められている. 鋼板におけるこの複合効果が dipole の生成, 分解に密接に関係している可能性は十分考えられ⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾, 工業的にも重要な意味を持つと思われる.

本研究では, C と repulsive な相互作用を持つとされている Si を意図的に添加した Fe-Si-Mn-C 合金について, 時効中の電気抵抗率測定から, Mn-C dipole の生成と分解に及ぼす Si の影響を調べ, その性質を検討した.

II. 実験方法

素材は電解鉄を真空溶解と真空鋳造で作成したもので, これを分塊圧延, 仕上げ圧延し Si 量の異なる 5 種類の板厚 3 mm の低炭素鋼熱延板を作成した. その化学組成を Table 1 に示す. これらの熱延板を 1203 K で 1.8 ks 加熱後空冷し固溶 N を AlN として析出させ, さらに 1053 K で 3.6 ks 加熱炉冷しセメントタイトの粗大化を計った. これを板厚 0.8 mm まで冷間圧延した後, 約 0.8 mm 角の棒を切り出し, 直径 0.65 mm まで線引きした. これらの鋼線試料を乾燥 Ar 気流中 973 K で 1.2 ks 溶体化処理後氷水に焼入れ, 373~548 K (25 K 間隔) の温度範囲で等温時効 (373 K と 398 K はシリコンオイル浴, 423~548 K は塩浴) した. 電気抵抗率は時効中任意の時間で試料を取り出し液体窒素 (77 K) と氷水 (273 K) に浸漬して測定した.

Table 1 Chemical composition (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	N
1	0.042	Tr	0.05	0.004	0.002	0.030	0.0030
2	0.043	0.06	0.05	0.005	0.002	0.027	0.0030
3	0.043	0.11	0.05	0.005	0.002	0.032	0.0032
4	0.042	0.20	0.05	0.006	0.002	0.029	0.0030
5	0.045	0.40	0.05	0.005	0.002	0.030	0.0030

また, 溶体化処理温度を変えた試料と脱炭した試料(以後脱炭シリーズと呼ぶ)についても 523 K 時効の電気抵抗率を測定した. 脱炭シリーズは湿り H₂ ガス中 973 K で 108 ks の焼鈍後, 973 K で 1.2 ks の溶体化処理を行った. 溶体化処理温度を変えた試料については, あらかじめ 973 K で 1.2 ks の再結晶焼鈍を施した後, 溶体化処理を 673 K で 126 ks, 773 K で 18 ks, 823 K で 8.1 ks 行った. こ

の場合の溶体化処理時間は $d = \sqrt{2Dt}$ (ここで D および t はそれぞれ拡散係数および時間) より, 拡散距離 d が約 300 μm になるように選んだ. なお, 脱炭シリーズの C の分析値は 18 mass ppm であった. 電気抵抗測定は 4 端子法 (直流電流: 0.5000 A) で行った. 導線には十分脱炭・脱窒処理した純鉄線 (直径 0.50 mm) を用い, 溶体化処理前に試料にスポット溶接した.

III. 実験結果および考察

1. DMR に及ぼす鋼中の Mn-C dipole の影響

Fig. 1, 2, 3 はそれぞれ Si 量 0, 0.2, 0.8 at% の試料を 973 K で溶体化処理し, 373~548 K の温度範囲で等温時効したときの 77 K における電気抵抗率 $\rho_{77\text{K}}$ を正規化したものである. Fig. 4 は脱炭シリーズと溶体化処理を 673, 773, 823, 973 K で行ったものを, 523 K で等温時効したときの電気抵抗率 $\rho_{77\text{K}}$ の変化である. 脱炭シリーズの Si 量 0% 試料では $\rho_{77\text{K}}$ はほとんど変化していない. これから空孔の電気抵抗率への影響は考慮しなくてもよいと思わ

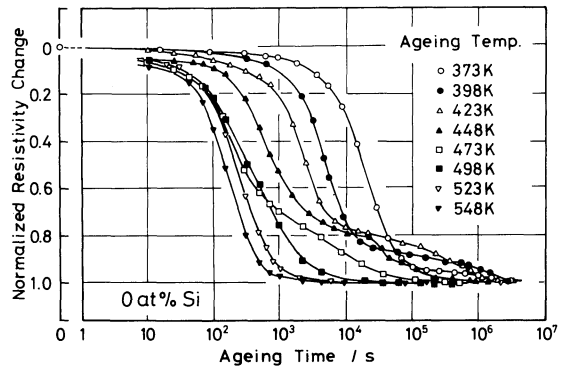


Fig.1 Changes in normalized electrical resistivity at 77 K during ageing at various temperatures for a Fe-0%Si alloy quenched from 973 K to 273 K.

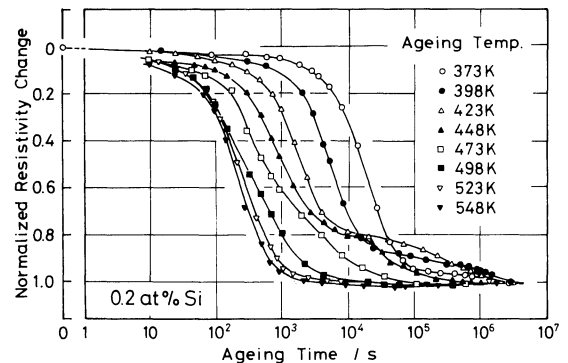


Fig.2 Changes in normalized electrical resistivity at 77 K during ageing at various temperatures for a Fe-0.2%Si alloys quenched from 973 to 273 K.

れる。しかし、Si 量の増加とともに $\rho_{77\text{K}}$ は増加し、その増加量も大きくなっている。Fig.1, 2, 3 に示すように、Si 量 0% の試料では時効温度 373, 398 K および 498~548

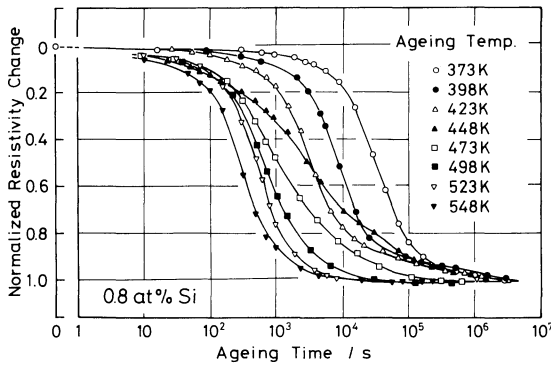


Fig.3 Changes in normalized electrical resistivity at 77 K during ageing at various temperatures for a Fe-0.8 at% Si alloy quenched from 973 to 273 K.

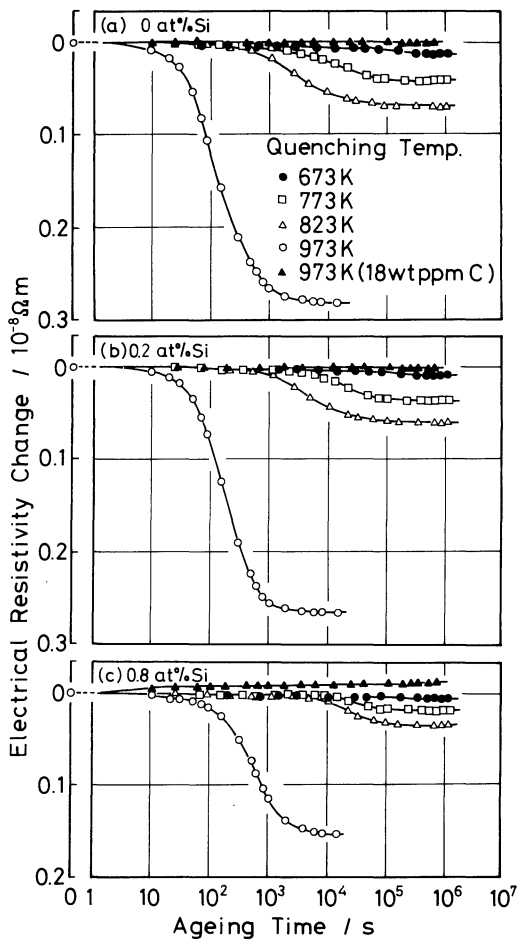


Fig.4 Electrical resistivity change during ageing at 523 K after quenching from various temperatures to 273 K.

K のとき $\rho_{77\text{K}}$ はほぼ単調に減少しているのに対し、423~473 K 時効では 2 段階変化を示している。1 段階目は ϵ 炭化物、2 段階目はセメントイトの析出に対応するものと考えられる。 $\rho_{77\text{K}}$ の減少開始時期は Si 量の増加とともにわずかに遅れている。これは現象的には、藤田ら⁽¹²⁾ や Owen⁽¹³⁾ の報告と一致する。ただしこの遅れに対する両者の説明は異なっている。藤田らは Si 原子による弾力的な C の一時捕獲作用と考えているのに対し、Owen は Si が析出炭化物に固溶できず析出 site から放出され、その結果析出物周囲のフェライトの Si 濃度が高くなり、C 原子の析出 site への拡散を駆動する C 活量の勾配を減少させるからであると考察している。しかし、Si の拡散は他の置換型原子と同様に非常に遅く、Owen のように比較的低温で Si 原子が炭化物周囲のフェライトに集積することは考えにくい。また、化学的に repulsive な相互作用を考慮するとそれほど強い弾性的捕獲能力は持ち得ないと考えられる。

Fig.5 は、523 K で時効中の 77 K と 273 K での電気抵抗率の差 $\Delta\rho (= \rho_{273\text{K}} - \rho_{77\text{K}})$ 、すなわち時効中の DMR の変化である。脱炭シリーズでは、Si 量 0% のとき時効中の DMR は変化しないが、Si 量が多くなるにつれて DMR は減少し、その減少量は大きくなっている。Si の電気抵抗率の温度係数が負とはいえ、523 K 時効中に Si 原子がクラスタ状に析出することは考えられない。また、

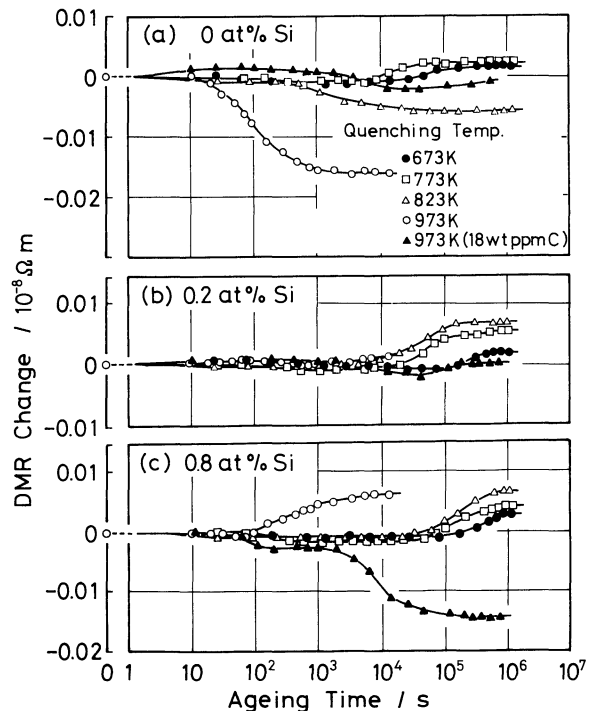
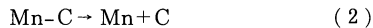
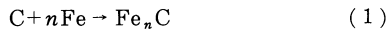


Fig.5 The change in deviation from Matthiessen's Rule (DMR) during ageing at 523 K after quenching from various temperatures to 273 K.

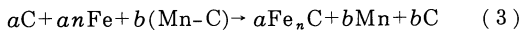
微量 (18 ppm) の C 原子が時効中にすべて析出したと仮定しても DMR の減少量は多すぎ、今のところ理解できない。溶体化処理温度 973 K の場合 DMR は Si 量の増加にともない減少から増加へ変わる。この傾向は 373~548 K の時効においても共通に認められた。溶体化処理温度が低い場合は Si 0% 試料においても DMR は増加している。これは DMR の増加に寄与しているのが Si 原子そのものではないことを示している。このことは Si は典型元素で価電子のバンド遷移はありえないことから理解できる。Campbell 氏⁽¹⁴⁾によれば、Si の DMR への寄与の値は室温で約 $1.8 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ である。今回の測定条件での寄与の値はこの値よりさらに小さいと考えられる。かりにこの値を用いても Fig.5 の DMR の増加量は大きすぎ、Si-C 対の分解による単原子固溶 Si 原子の増加からは説明できない。したがって、時効中の DMR 増加に寄与しているのは Mn-C dipole の分解による単原子固溶 Mn の増加であり、Si は Mn-C dipole の生成に間接的に影響を及ぼしていると考えた方が妥当であろう。

時効中は炭化物析出反応と Mn-C dipole 分解反応が同時に起こっていると考えられ⁽⁶⁾、それぞれ次式で表すことができる。



以下、Abe 氏⁽⁶⁾の解析と同じ手法で考える。

それぞれの反応量を a, b とすると



$x = b, y = a - b$ とおくと、 y はフェライト中の固溶 C の減少量、 $x + y = a$ は析出に寄与した C 量である。 x は dipole の分解量である。

時効中の ρ_{TK} と $\Delta\rho$ の変化量は、それぞれ

$$\begin{bmatrix} \Delta\rho_{\text{TK}} \\ \Delta(\Delta\rho) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{\text{C}} - \alpha_{\text{Fe}_n\text{C}} & \alpha_{\text{Mn}} + \alpha_{\text{C}} - \alpha_{\text{Mn-C}} \\ \beta_{\text{C}} - \beta_{\text{Fe}_n\text{C}} & \beta_{\text{Mn}} + \beta_{\text{C}} - \beta_{\text{Mn-C}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -(x+y) \\ x \end{bmatrix} \quad (4)$$

となる。ここで、 $\alpha_{\text{C}}, \alpha_{\text{Fe}_n\text{C}}, \alpha_{\text{Mn}}, \alpha_{\text{Mn-C}}$ と $\beta_{\text{C}}, \beta_{\text{Fe}_n\text{C}}, \beta_{\text{Mn}}, \beta_{\text{Mn-C}}$ は、それぞれ固溶 C、炭化物、固溶 Mn、Mn-C dipole の ρ_{TK} と $\Delta\rho$ への寄与の値である。

ϵ 炭化物の電気抵抗率への寄与の値はセメントタイトのそれに比べ大きいものと思われる。これは、両者の析出物の形態、分布状態、界面の整合性などの相違による伝導電子の散乱能への影響が異なると考えられるためである。Abiko と Kimura⁽¹⁵⁾は、 ϵ 炭化物の寄与の値を $140 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ と報告している。この値は多少大きすぎと思われるが、ここでは $\alpha_{\text{Fe}_n\text{C}}$ の値として、 ϵ 炭化物 (本実験では時効温度 373, 398 K のとき析出) に対して $140 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ 、セメントタイト (時効温度 423~548 K) に対して 0 と仮定した。また、著者らの Fe-Mn-N 合金中の Mn-N dipole に関する報告⁽¹⁶⁾によると、dipole の電気抵抗率

への寄与を無視すると実験結果に矛盾を生じるが、その寄与の値を固溶 N のそれと同じくらい、すなわち約 $700 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ 、と仮定すると実験結果をうまく説明できるとしている。さらに、宋⁽¹⁷⁾は $\alpha_{\text{Mn-C}}$ は約 $560 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ で、 $\alpha_{\text{C}} < \alpha_{\text{Mn-C}} < \alpha_{\text{Mn}} + \alpha_{\text{C}}$ の関係が成り立つとしている。以上を考慮し $\alpha_{\text{Mn-C}}$ を α_{C} と同じ $634 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ ⁽¹⁸⁾ と仮定し x, y を求めた。結局、 $\alpha_{\text{C}} = 634 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ 、 $\alpha_{\text{Fe}_n\text{C}} = 140 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ 、 $\alpha_{\text{Mn}} = 200 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ ⁽¹⁶⁾、 $\alpha_{\text{Mn-C}} = 634 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ 、 $\beta_{\text{C}} = 67 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、 $\beta_{\text{Fe}_n\text{C}} = 0$ 、 $\beta_{\text{Mn}} = 250 \times 10^{-8} \Omega\text{m/mol}$ ⁽¹⁶⁾、 $\beta_{\text{Mn-C}} = 0$ とした。

溶体化処理温度 973 K、時効温度 523 K の時の時効中の x, y および $x+y$ の変化を Fig.6 に示す。 x の変化開始時期はどの試料においても、 y のそれより少し遅れている。しかし、 x と y の変化終了時期はほぼ一致している。また x の変化量は、Si 量が 0.4 at% までは Si 量が多くなるにしたがって大きくなっていくが、それ以上では飽和傾向を示している。 y の変化量は Si 量が多くなるにしたがって小さくなっていく。これは全時効温度に共通して認められた。このことから、Mn-C dipole の分解は、単原子固

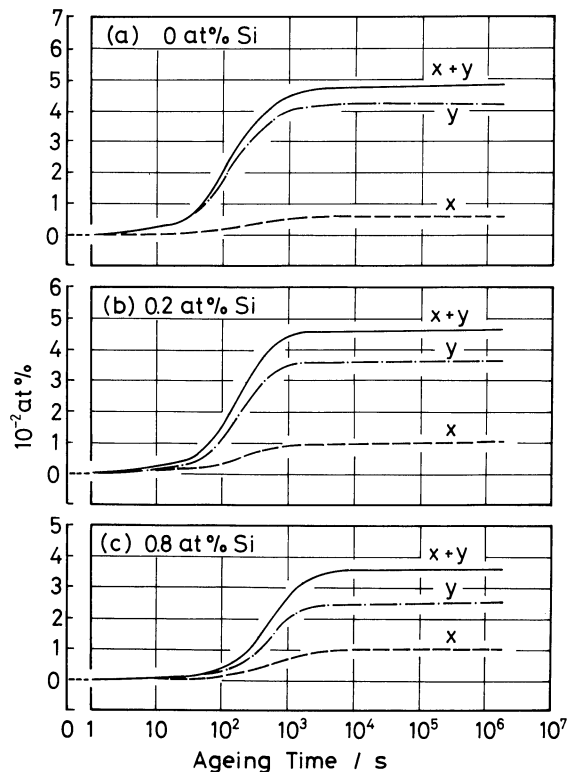


Fig.6 The changes of x, y and $x+y$ during ageing at 523 K for steels with various Si contents. x : mole fraction of C (or Mn) decomposed from Mn-C dipoles during ageing, y : mole fraction of single C in solution partially contributing to the carbide precipitation, $x+y$: mole fraction of C atom contributing to carbide precipitation.

溶 C が多少減少した段階で始まり、その後の分解反応は単原子固溶 C の減少に追従して起こると考えられる。

Fig.7 は単原子固溶 C (y) の対数と溶体化処理温度の逆数の関係で、Fig.8 は Mn-C dipole を形成している C (x) の対数と溶体化処理温度の逆数との関係である。ただし、 x , y は 523 K で 100 ks 時効後の値である。 y は溶体化処理温度が高いほど大きい、Si 量の増加とともに減少する。この直線の傾き、すなわち、セメントの溶解熱は Si 量によらずほぼ一定の値で約 66.8 kJ/mol である。

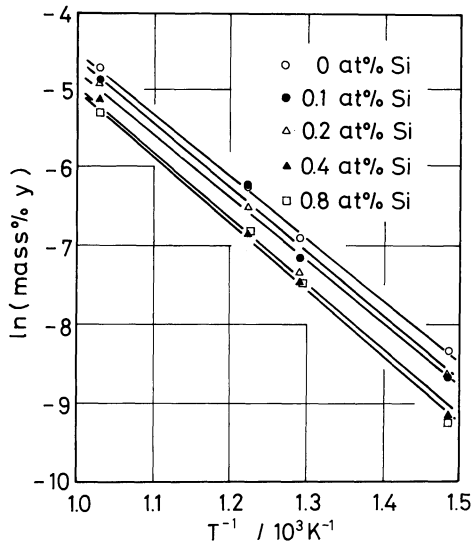


Fig.7 Relation between logarithm of y and reciprocal quenching temperature. Ageing temperature: 523 K, ageing time: 100 ks.

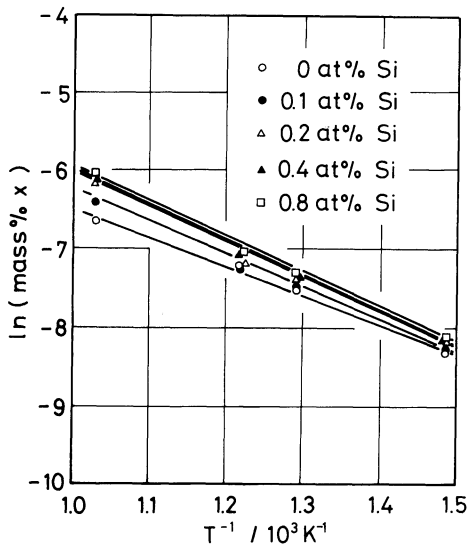


Fig.8 Relation between logarithm of x and reciprocal quenching temperature. Ageing temperature: 523 K, ageing time: 100 ks.

x についても y と同様溶体化処理温度が高いほどその値は大きい。これは温度の上昇に伴って固溶 C 量が増加した結果、dipole の生成量も増加したためであると考えられる。しかし、この量は Mn 量や C 量にかなり敏感であり、一概に温度のみに依存するとは言えないであろう。Mn-C dipole 量は、Si 量 0.4 at% までは Si 量の増加とともに増加しているが、それ以上ではほぼ一定値を示している。この Si 量の増加に対する x の傾向は、 y の場合と逆である。フェライト中に Si と Mn 原子が共存する場合、C は単原子として固溶するより Mn-C dipole の形で固溶しやすいのではないかと推論される。それぞれの Si 量での dipole を形成している C の平衡濃度 C [mass%] は、以下となった。

$$0 \text{ at\% Si: } C[\text{mass\%}] = 0.06 \exp(-B/kT), \\ B = 0.51 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$0.1 \text{ at\% Si: } C[\text{mass\%}] = 0.11 \exp(-B/kT), \\ B = 0.55 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$0.2 \text{ at\% Si: } C[\text{mass\%}] = 0.16 \exp(-B/kT), \\ B = 0.58 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$0.4 \text{ at\% Si: } C[\text{mass\%}] = 0.18 \exp(-B/kT), \\ B = 0.58 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$0.8 \text{ at\% Si: } C[\text{mass\%}] = 0.20 \exp(-B/kT), \\ B = 0.59 \times 10^{-19} \text{ J}$$

ここで、 k は Boltzmann 定数である。

Fig.8 での直線の傾きは Mn-C dipole の結合エネルギーを表しており、Mn-C dipole の結合エネルギーに及ぼす Si 量の影響は dipole 生成量に及ぼす影響と同様 Si 量 0.4 at% ぐらいで飽和する傾向を示している。

Fig.9 は 523 K での C の溶解度を 0 として、それぞれ

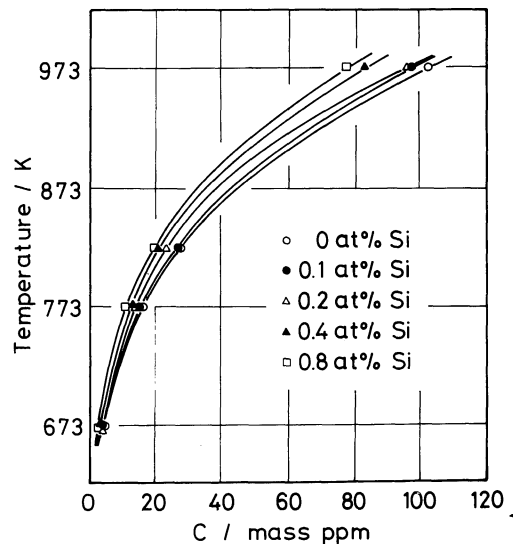


Fig.9 The carbon solubility curves for various Si contents on the assumption that the solubility of C at 523 K is zero.

の Si 量について溶体化処理温度と全固溶炭素量($x+y$)の関係のプロットしたものである。この図は相対的な C の溶解度曲線を示していると考えてもよい。C の溶解度は Si 量の増加とともにわずかに減少している。

2. Mn-C dipole の結合エネルギー

上記で求めた x, y の値から阿部⁽²¹⁾と同じ以下の方法で Mn-C dipole の結合エネルギーを求めた。

α 鉄中において C 原子の侵入しやすい位置は八面体 site であり、その数は 1 mol 中 $3N$ (N : Avogadro 数) である。八面体セルの格子点の Fe 原子に代わって Mn 原子の置き代わる数を n とすると、 $0 \leq n \leq 6$ の八面体が考えられる。しかし本研究で用いた試料では、八面体の格子点が 2 個以上の Mn 原子で占められる確率はほぼ 0 に等しいため、 $n \geq 2$ を無視できる。 n が 0 と 1 とでは八面体に C 原子を侵入させるのに必要なエネルギー ϵ_n は異なり、さらに八面体に入り得る C 原子はただ 1 つであるという Pauli の禁制原理に完全に従うと仮定すると、C 原子の分布状態は、つぎの Fermi-Dirac 分布関数を満足する。

$$f_n = \frac{C_n}{P_n} = \frac{1}{1 + \exp\{(\epsilon_n - \epsilon_p)/kT\}} \quad (5)$$

ただし、 ϵ_p は完全結晶体の 0 K における基底エネルギーである。 P_n は 1 mol 中で n 個の Mn 原子を含む八面体セルの数、 C_n は C 原子の侵入している ($n = n$) 八面体セルの数である。実験によって求められた Mn-C dipole を形成している固溶 C のモル分率 x と単原子固溶 C のモル分率 y はそれぞれ $C_1/N, C_0/N$ である。

しかし、 $\exp\{(\epsilon_n - \epsilon_p)/kT\}$ は 1 よりかなり大きく、式 (5) は Maxwell-Boltzmann の式で近似でき、 $n = 0$ と $n = 1$ の場合の差をとると、つぎの式 (6) となる。

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = -kT \ln(f_1/f_0) \quad (6)$$

ϵ_0 は C 原子を単原子として固溶させるのに必要なエネルギー、 ϵ_1 は C 原子を dipole として固溶させるのに必要なエネルギーであるから、その値の差が dipole の結合エネルギーとなる。

各時効温度と各溶体化処理温度に対する Si 量と Mn-C dipole の結合エネルギーの関係をそれぞれを Fig. 10 と Fig. 11 に示す。結合エネルギーは Si 量が 0.4 at% までは増加し、それ以上ではほぼ一定になる。この傾向は溶体化処理温度や時効温度に依存していない。0.05% Mn-0% Si の時の結合エネルギーは約 0.51×10^{-19} J で、Fig. 8 から求めた値とほぼ一致している。阿部⁽²¹⁾は 0.1~1.2 mass% Mn における Mn-C dipole の結合エネルギーを求めている。そのデータから推定すると 0.05% Mn-0% Si のときは 0.43×10^{-19} J 以上で、著者らの値はそれと良い一致を示している。

今回の結果では、Si 量の増加とともに析出 C 量に対する Mn-C dipole 量が増加した。これは、Si と C がどの程度の原子間隔まで repulsive な関係を保つかに影響されると考えられる。合金元素がランダムに分布しているなら、

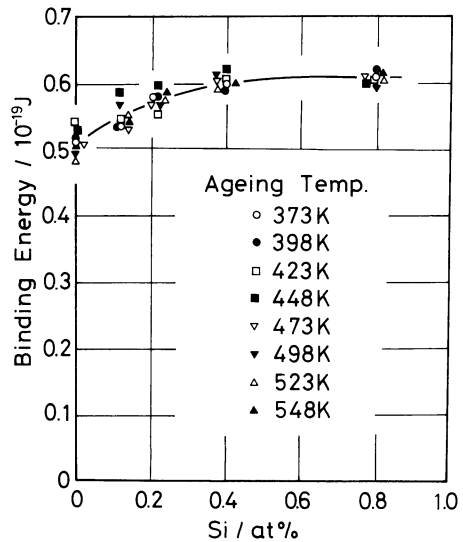


Fig.10 Relation between the binding energy of Mn-C dipole and the Si content for various ageing temperatures.

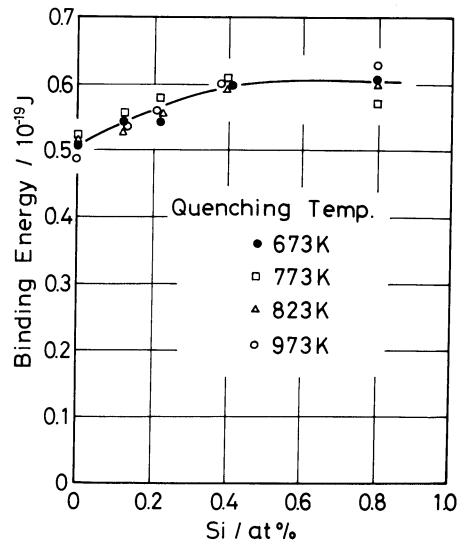


Fig.11 Relation between the binding energy of Mn-C dipole and the Si content for various quenching temperatures.

0.4 at% Si の試料では、Si 原子は Fe 原子 6.3 個おきに、Mn 原子は Fe 原子 12 個おきに存在する。C 原子にとって Fe-Mn 格子間位置はエネルギー的に安定な格子間位置であると考えられている。一方、Fe-Si 格子間位置は C 原子にとって不安定な格子間位置であると思われ、Si 原子は安定な Fe-Mn 格子間位置への C 原子の活量を増加させるように作用し、結果的には Mn-C dipole の量とその結合エネルギーを増加させるのではないかと推論できる。しかし、Si 量が 0.8 at% 以上になると Si 原子どうしの距離

は Fe 5 原子間隔以下となる。原子間で作用する距離は一般にせいぜい 1 原子間距離程度と考えられているが、今回の結果からは Si と C の repulsive な作用は約 2 原子程度に及び、それらの repulsive な影響は Fe-Fe 格子間位置のみならず Fe-Mn 格子間位置にまで作用しているように思われる。その結果、Fe-Mn 格子間位置のポテンシャル・エネルギーは高くなり、C 原子にとってその格子間位置は不安定になると考えられる。この場合、藤田らが考察しているように Si 原子が弾性的相互作用により C 原子を一時的に捕獲する可能性⁽¹²⁾ もあろう。以上のように Mn-C dipole の生成量とその結合エネルギーはある程度の Si 含有量(約 0.4 at%)までは増加するが、それ以上では一定であると考えられる。

IV. 結 言

Si 含有量の異なる Fe-Si-0.05 mass%Mn-0.04 mass% C 合金を 673~973 K から焼入れ、それらの時効過程(373~548 K)における電気抵抗率を測定し次の結論を得た。

- (1) Si と C の repulsive な相互作用を考慮すると、Mn-C dipole 量は溶体化処理温度が高いほど多く形成され、0.4 および 0.8 at%Si のとき 0.01 at%(溶体化処理温度: 923 K, 時効温度: 523 K)であった。
- (2) Si 原子の Mn-C dipole の形成に及ぼす影響は、0.4 at% 以上になると飽和した。
- (3) Si の添加により C の溶解度は減少した。
- (4) dipole の結合エネルギーは Si 量とともに増加し、0.4 at%Si で一定となり約 0.6×10^{-19} J であった。この値は溶体化処理温度や時効温度にほとんど依存しなかった。

本研究の内容をご検討頂いた東京大学名誉教授 阿部秀夫先生に、また試料の提供でご協力頂いた日本鋼管(株) 大沢紘一、栗原 極両氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) J. F. Enrietto : Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 43 and 1119.
- (2) J.D.Fast : The Iron and Coal Trades Rev., 176 (1950), 6.
- (3) L.J.Dijkstra and R.J.Sladek : Trans. AIME, 197(1953), 69.
- (4) C.Wert : Phys. Rev., 79(1950), 601.
- (5) G.Lagerberg : Acta Metall., 7(1959), 137.
- (6) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada : Trans. JIM, 25(1984), 215.
- (7) 田頭孝介, W.B.Hutchinson, I.L.Dillamore : 日本金属学会誌, 46(1982), 679.
- (8) 稲垣裕輔 : 鉄と鋼, 70(1984), A116.
- (9) 大沢紘一, 栗原 極 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1986・10月), 99.
- (10) 鈴木竹四, 阿部秀夫, 柳本 勝 : 鉄と鋼, 70(1984), S553.
- (11) W.B.Hutchinson and K.Ushioda : Scand. J. Metall., 13(1984), 269.
- (12) 藤田英一, 小野 寛, 井口征夫 : 日本金属学会誌, 32(1968), 328.
- (13) W.S.Owen : Trans. ASM, 46(1954), 812.
- (14) T.A.Campbell, A.Fert and A.R.Pomeroy : Phil. Mag., 15(1967), 977.
- (15) K.Abiko and H.Kimura : Trans.JIM, 17(1976), 383.
- (16) 田頭孝介, 住田則行, 佐藤一雄, 早川 尚, 菊地千之 : 日本金属学会講演概要, (1986・4月), 86.
- (17) 宋亦王, 木原諄二, 阿部秀夫 : 日本金属学会講演概要, (1986・4月), 85.
- (18) G.R.Speich : Trans.Met.Soc.AIME, 245(1969), 2553.
- (19) H.Wagenblast and S.Arajs : J. Appl. Phys., 39(1968), 5885.
- (20) J.C.Swartz and L.J.Cuddy : Bull.Amer.Phys. Soc., March(1969), 307.
- (21) 阿部秀夫 : 東京大学工学部最終講義, “低炭素鋼板の研究”, (1985).