

セラミックス粒子を微細分散させた フェライト棒鋼の再結晶集合組織とヤング率

山本 祐義*・阿佐部 和孝*・西口 勝*²・前原 泰裕*

Recrystallization Texture and Young's Modulus of Ceramic Particle Dispersed Ferrite Steel Bars

Suke Yoshi YAMAMOTO, Kazutaka ASABE, Masaru NISHIGUCHI and Yasuhiro MAEHARA

Synopsis : Formation behavior of recrystallization texture of ceramic particle dispersed ferrite steel bars has been studied in order to achieve high Young's modulus. The ferrite steel bars containing high amounts of ferrite stabilizing elements and small amount of fine Y_2O_3 particles, which were prepared by mechanical alloying and subsequent hot-extrusion, exhibits considerably high recrystallization temperatures. By the recrystallization at temperatures around 1625K, extremely strong $\langle 111 \rangle$ texture is formed. As a result, the Young's modulus in the extrusion direction reaches 282GPa, which is just below the theoretical value of 284GPa. The recrystallization temperature to achieve strong $\langle 111 \rangle$ texture depends considerably on the hot-extrusion conditions and amount of ceramic particles. Another texture formation such as $\langle 311 \rangle$ by the annealing at higher temperatures will also be discussed.

Key words : Young's modulus ; texture ; recrystallization ; particle dispersed steel ; mechanical alloying ; hot-extrusion.

1. 緒言

材料のヤング率は機械部品や構造物の設計上重要である。ヤング率を高めることにより、弾性変形が抑制され、また機械部品の小型化、あるいは騒音防止の効果が期待できる¹⁾。最近の自動車エンジン部品等では鉄鋼材料をはじめとする多結晶金属材料の高ヤング率化によって、応答性や静粛性²⁾の向上、小型軽量化が検討されている。

しかし、多くの場合ヤング率は材料固有の値として取り扱われ、例えば鉄鋼材料では等方的な多結晶体としての平均値である206GPa前後の定数として扱われることが多く、高ヤング率化の本格的な研究は緒についたところである。

高ヤング率化の代表的な方法³⁾としては、(1)合金元素の添加、(2)セラミックスとの複合組織化、(3)結晶方位によってヤング率が異なることを利用した集合組織制御が、挙げられる。

合金元素添加による方法では、金属結合を強化することによって弾性係数を高めることが期待され、純鉄に対してはRe, Co, Crの添加が有効と報告されている⁴⁾。しかし、この方法では例えば約10at%のCrの添加によっても高々215GPa程度のヤング率しか得られていない。

また、複合組織化による方法では、高ヤング率セラミックス粒子を鋼マトリックスに分散させることによってほぼ

複合則に則ってヤング率が向上する⁵⁾。SUS304に TiB_2 粒子を30vol%分散させた例では、290GPaのヤング率が得られている⁶⁾。しかし、この方法では、ヤング率増大のためにセラミックス粒子の配合率を増加させると延性が著しく損なわれるという難点がある。

一方、集合組織制御を利用する方法では、フェライト(α)相の高ヤング率方位である $\langle 111 \rangle$ もしくはこれに近い方位を、特定方向に集積させる。鋼板での例を挙げると、伊丹と小山⁷⁾は、オーステナイト相域での圧延集合組織がフェライト(α)相に引き継がれる変態集合組織を利用して、圧延幅方向に最高240GPaのヤング率を得ている。また、Goss方位($\{110\}\langle 001 \rangle$)として知られている電磁鋼板の再結晶集合組織⁸⁾では、圧延方向から面内に、 45° の方向に $\langle 111 \rangle$ が著しく集積するのでこの方向のヤング率が高くなる。このことを利用すればスパイラル鋼管の長手方向に $\langle 111 \rangle$ 方位を集積できるので、管の曲げ剛性を高め得ることが期待される⁹⁾。

しかし、これらの方法による集合組織制御は工業的にみて十分とは言い難い。すなわち、前者での鋼板幅方向への $\langle 111 \rangle$ 方位の集積は十分ではなく、後者では高ヤング率方位が鋼板面内 45° に限定されるため使用には制約が多い。

ところで、電磁鋼板におけるGoss方位の集積にはAlNやMnS粒子が再結晶を抑制するインヒビターとして用いられ、再結晶焼鈍過程でこれら分散粒子が $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で固溶し

平成8年2月28日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Feb. 28, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)関西製造所特殊管事業所 (Kansai Steel Division Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

て一挙にピンニング力を失い、所望の方位の結晶粒が成長する原理を用いている。セラミックス粒子の微細分散を利用すれば、ピンニング力がさらに高温域まで持続することが予想されるので、全く新しい再結晶集合組織制御の可能性が秘められているものの従来検討例は見当たらない。

そこで本研究では、粒子の微細分散によって粒界ピンニング力を高め、再結晶温度を高温にした場合の集合組織形成挙動とヤング率の変化に注目した。その結果、セラミックス粒子を微細分散させたフェライト鋼を熱間押出しし、熱処理することで著しい<111>再結晶集合組織を形成させることにより、棒鋼の長手方向に理想的な高ヤング率が達成できることが判明した。

2. 実験方法

2・1 供試材

セラミックス粒子を微細分散させる供試材の試作には、今回はメカニカルアロイング(以下MAと呼ぶ)法を採用した。原料粉末には電解鉄粉とCr, Al, Y₂O₃(結晶子径: 2nm)の粉末試薬を用いた。化学組成をTable 1に示す。配合組成は、Steel A: Fe-13Cr-3Al-0.5Y₂O₃, Steel B: Fe-13Cr-3Al-1.0Y₂O₃(いずれも mass%)である。CrとAlを多量に添加した目的は室温から固相線までをα単相とすることによって、相変態による再結晶集合組織の分解を防止するためである。MA処理には、乾式アトリクション型ボールミル(5kg/ch)を用い、240rpmの回転速度でAr雰囲気中にて173ks処理した。MA処理粉末を直径66mm, 長さ190mmの軟鋼製カプセルに充填率約60%で充填し、673Kで7.2ksロータリーポンプで真空引き後封入した。これらを1323Kまたは1423Kに加熱した後、減面率80%または90%の条件で熱間押出加工した。Y₂O₃の含有率をYの分析値から化学量論組成として求めたところ、Steel A, Bでそれぞれ0.48mass%, 0.97mass%であり、添加量がほぼ保存されていることが確認された。これらの押出材をアルゴン雰囲気中、昇温速度0.25Ks⁻¹で1473~1703Kの所定の温度に加熱し3.6ks保持した。

2・2 評価方法

ヤング率の測定には直径16mm, 長さ150mmの試験片を供試材中心部から押出方向と平行に採取し、縦共振法により1次共振周波数を測定し、次式によってヤング率を算出した。

$$E = 4 \cdot \rho \cdot f^2 \cdot L^2 \cdot 10^{-9} \dots\dots\dots (1)$$

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

Steel	C	Si	Mn	Cr	Al	Y	O	N
A	0.02	0.06	0.02	13.2	2.86	0.36	0.299	0.017
B	0.02	0.05	0.02	13.1	2.91	0.71	0.424	0.035

ここで、

E: ヤング率(GPa) , ρ: 密度(kg/m³)

f: 1次共振周波数(s⁻¹), L: 試料長さ(m)

である。

熱処理に伴う組織変化の観察は光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡(TEM)によった。光学顕微鏡組織の顕出には、王水にフッ酸を微量添加した液を用いた。TEM観察用の薄膜試料作製は、双ジェット法による電解研磨(電解液: 10%過塩素酸-酢酸)によった。セラミックス分散粒子の観察と分析には抽出レプリカ法も併用した。

集合組織の評価にはX線回折法を用い、{110}反射極点図ならびに、{200}, {110}, {211}, {222}, {622}の積分強度比(対ランダム試料比)を測定した。ランダム試料には、平均粒径3μmの電解鉄粉を用いた。

3. 実験結果

3・1 ヤング率

Fig.1およびFig.2にヤング率の測定結果を示す。Fig.1には、Steel Aを用いて熱間押出条件を変えた場合の結果を示す。熱間押出温度が1423K, 減面率が90%の試料(Fig.1の■印)は押出ままではヤング率が217GPaと低いのが1623Kの熱処理を施すことによって281GPaにまで増大する。このように、熱処理温度が少なくとも1623~1673Kの範囲では熱処理温度の上昇と共にヤング率が増大しているものの、1703K熱処理材では214GPaと押出ままたと同程度の値を示している。

一方、減面率は変えずに押出温度を1323Kに下げた場合(□印)は、ヤング率は1473Kから増大し始め、1573Kで282GPaと最大値を示した後に低下し、1673Kでは182GPaと熱処理前よりもはるかに低い値を示すようになる。このように押出温度が低いとヤング率を増大させるための熱処理温度が低温側に移行する。また、減面率を80%と低くした場合(◆印)には、1673Kの熱処理によってのみヤング率が増大しており、加工度が小さいとヤング率が増大する熱処理温度は高温側に移行している。

熱処理条件によってヤング率が変化する現象は再現性よく確認されており、その原因は後で述べるようにヤング率の結晶方位依存性と、熱処理に伴う集合組織の変化によるものである。

Fig.2に押出条件が同一でY₂O₃の添加量を変えた場合の結果を示す。Steel AよりもY₂O₃添加量を増したSteel Bでは、高ヤング率化のための熱処理温度が高温側に移行しており、最高値も低い。

このように、ヤング率が増大する熱処理温度は、押出条件や分散粒子(Y₂O₃)の添加量に依存する。これは、加工歪の導入量と残留量ならびに粒界移動時の粒子のピンニング力によって再結晶集合組織を形成する温度が変化するためと考えられる。

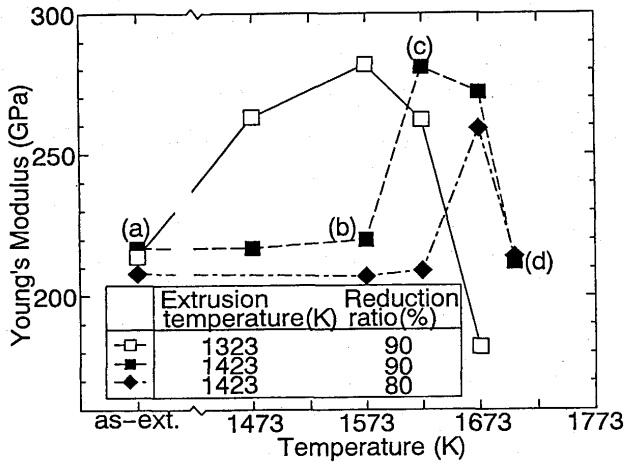


Fig. 1. Influence of heat treatment temperature on the Young's modulus in the longitudinal direction of Steel A.

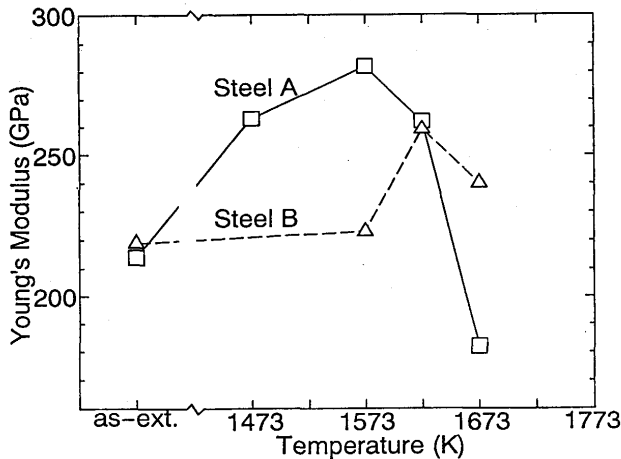
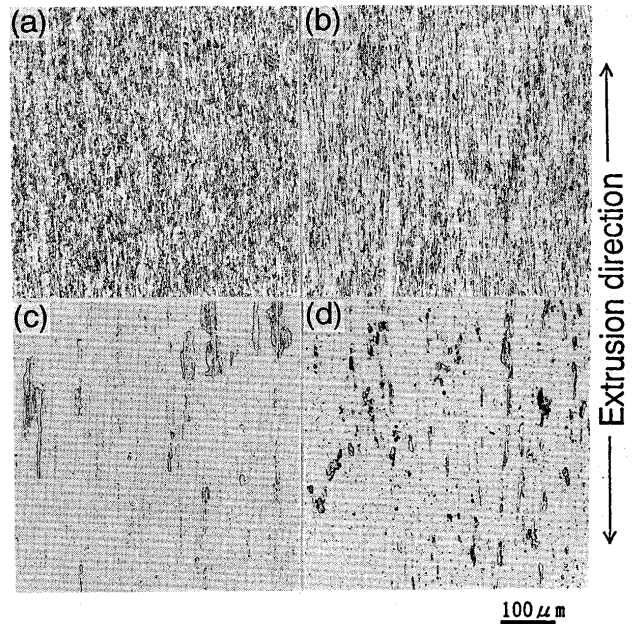


Fig. 2. Influence of heat treatment temperature on the Young's modulus. The extrusion temperature and reduction ratio were 1323K and 90%, respectively.

3・2 組織観察結果

代表例として、1423K加熱後、減面率90%で熱間押し出したSteel Aの熱処理に伴う光学顕微鏡組織変化をFig.3に示す。押し出された組織は(a)のように押し出方向に著しく伸長している。これを少なくとも1623K以上で熱処理すると(c), (d)のように再結晶が進行した粗粒組織を呈するようになる。この組織変化がヤング率の変化(Fig.1の■印)に対応している。すなわち、1573Kまでの熱処理では、未再結晶組織が維持されたままであり、ヤング率もほとんど変化しないのに対して、1623Kでは再結晶による結晶粒の粗大化とともにヤング率が著しく増大する。しかし、1703Kで再結晶させると、一見1623K熱処理材と同様の再結晶組織を呈するにもかかわらず、ヤング率は再び押し出された組織と同程度にまで低下する。ここで、得られたヤング率は再結晶を起こさせる温度で決まることを強調しておく必要がある。すなわち、例えば1623



(a) as extruded (b) 1573K
(c) 1623K (d) 1703K

Fig. 3. Optical micrographs on the longitudinal section of Steel A. The specimens were hot-extruded at 1423K to 90% in reduction and heat treated at temperatures given above.

Kで一旦再結晶させたものを1703Kに再加熱してもヤング率は変わらなかった。

Fig.3に示した試料のTEM観察結果をFig.4に示す。押し出された組織は(a)に示すように、押し出方向に伸長した微細な亜結晶粒組織を呈しており、その大きさは幅が $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、長さが $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度である。1573K熱処理材では(b)のように亜結晶粒の粒成長が進行しており、粒径は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度にまで達している。1623K熱処理材では完全に再結晶が完了しており、(c)のようにマトリックスに粒子が微細分散した組織が観察された。1703K熱処理材は1623K熱処理材と同様の組織を呈するが、分散粒子が粗大化している点異なる。

Fig.5(a)に、Steel Aの押し出された組織の抽出レプリカ像を示す。抽出された分散粒子径は、約 $10\sim 200\text{nm}$ 程度に分布している。Fig.5(b)に示すEDXによる分析の結果、分散粒子にはYとAlが富化していることが確認された。このことから、分散粒子は Y_2O_3 と Al_2O_3 の複合酸化物かあるいは両酸化物の複合体粒子と推定される。検出されたAlについては合金元素として添加したものがMA中に、雰囲気中か原料粉末中の酸素と反応して微細な Al_2O_3 粒子を生成したか Y_2O_3 と反応して複合酸化物を形成した可能性が考えられる。

3・3 集合組織

Fig.6(a)(b)(c)に、押し出温度1423K、減面率90%で熱間押し出したSteel Aの、押し出された組織と垂直な断面における{110}反射極点図を示す。(a)に示すように、押し出された組織では、押し出方向に{110}

面が集積している(以下<110>集合組織と表記)。一方, 1623K熱処理材では(b)に示すように押出方向(極点図の中心)から35.3°の円周上付近に110回折線が集積することから, 押出方向に<111>集合組織が形成していることがわかる。さらに, 1703K熱処理材では35.3°以外に31.5°と64.8°の円周上付近にも110回折線が集積することから<111>集合組織と<311>集合組織が混合して形成していると判断された。

これら集合組織の変化は, ヤング率や組織の変化とよく対応している。すなわち, 押出まま材では微細な加工組織を呈し<110>集合組織を示すのに対して, 1623K熱処理材では再結晶と共に<111>集合組織に変化し, 同時にヤング率が增大する。また, 1703K熱処理材では<111>と<311>

の集合組織を形成し, ヤング率は押出まま材とほぼ同等となる。

(d)に示す110極点図は, 押出温度1323K, 減面率90%で熱間押出したSteel Aの1703K熱処理材におけるものであり, <311>集合組織と同定される。

Fig.7に, Steel A (押出温度: 1423K, 減面率: 90%)のX線積分強度比に及ぼす熱処理温度の影響を示す。110強度は熱処理温度が1623Kのとき減少し, 同時に111強度が増大する。その集積度は対ランダム強度比で100倍以上にも達する。一方, 1703K熱処理材では111強度は減少し, 311強度が増大する。なお, 100強度, 211強度についてはいずれの熱処理温度についてもほとんど観測されなかった。

これらの結果は, Fig.6の(a)~(c)の極点図から推定した集合組織の変化を裏付けるものである。すなわち, 熱処理温

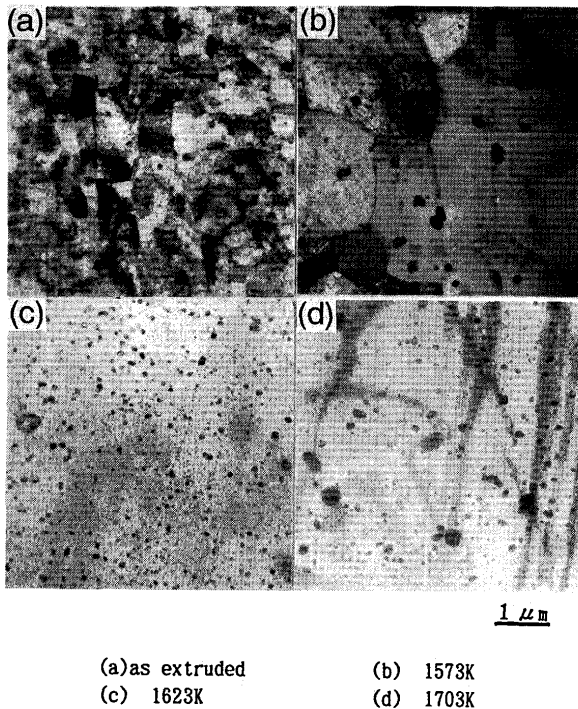


Fig. 4. TEM micrographs on the longitudinal section of Steel A. The specimens were hot-extruded at 1423K to 90% in reduction and heat treated at temperatures given above. The dispersing particles are oxides of Y and/or Al.

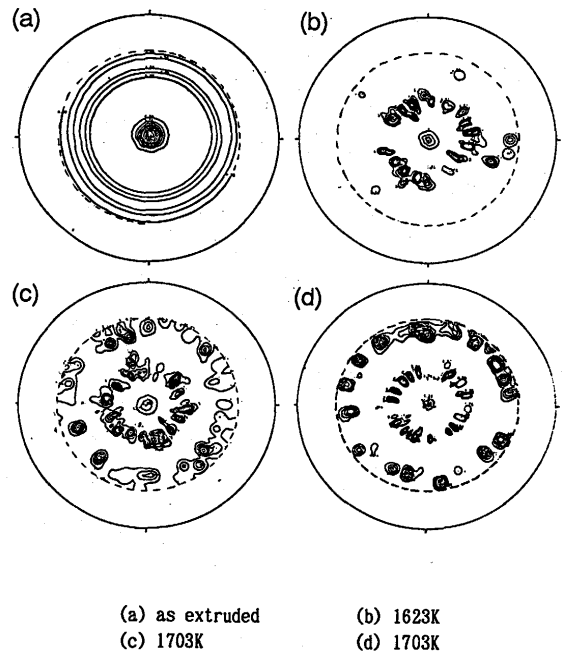


Fig. 6. {110} pole figures on the transverse section of Steel A. The specimens were hot-extruded at (a)~(c)1423K and (d)1323K to 90% in reduction, and heat treated at temperatures given above.

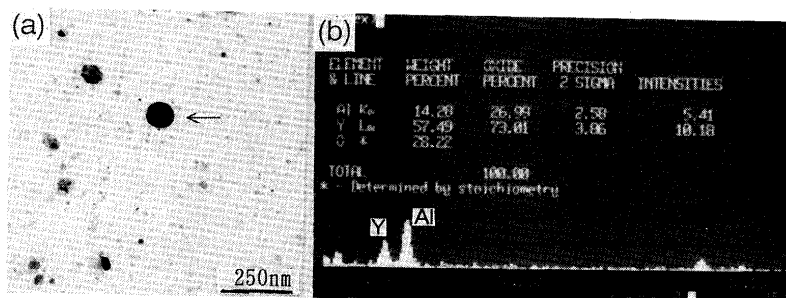


Fig. 5. (a)Extraction replica image and (b)result of EDX analyses, on the longitudinal section of Steel A. The specimen was hot-extruded at 1423K to 90% in reduction.

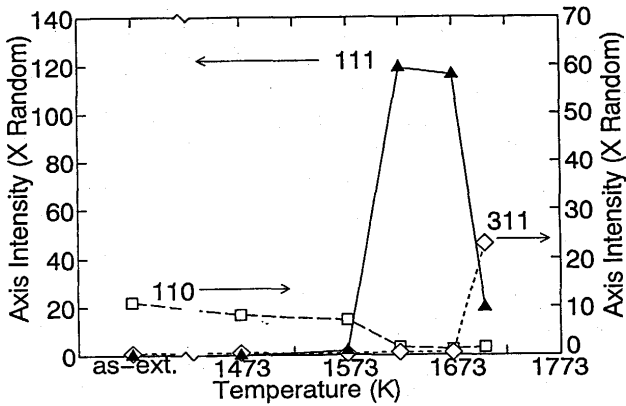


Fig. 7. Influence of heat treatment temperature on the axis intensity of Steel A. The specimens were hot-extruded at 1423K to 90% in reduction.

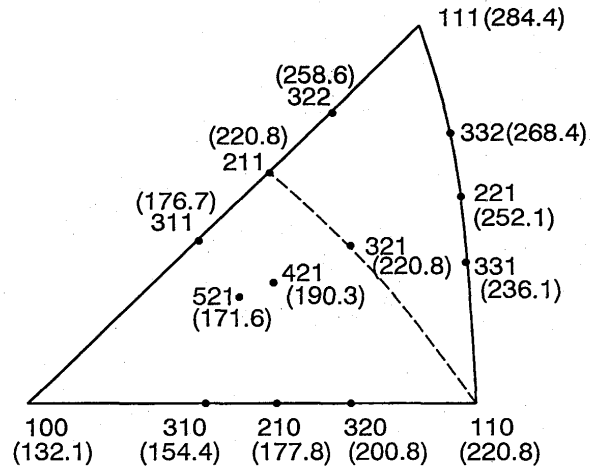


Fig. 8. Crystallographic orientation dependence of Young's modulus (GPa) in pure iron single crystal, which was theoretically calculated.¹⁰⁾

度が1623~1673Kの場合は、 $\langle 110 \rangle$ 押出集合組織から $\langle 111 \rangle$ 再結晶集合組織に変化するのに対して、熱処理温度が1703 Kの場合は、 $\langle 111 \rangle$ と $\langle 311 \rangle$ の混合した再結晶集合組織が形成される。

4. 考察

4.1 高ヤング率鋼の生成要因

以上の結果から、 Y_2O_3 粒子を微細分散させたフェライト鋼では、特定の熱処理温度条件下で著しい $\langle 111 \rangle$ 再結晶集合組織が発達し、これに伴い、その方向のヤング率が著しく高まることがわかった。

従来、フェライト鋼のヤング率は結晶方位に依存することが知られており、例えば長嶋¹⁰⁾や北川¹¹⁾は材料力学的な計算によってフェライト鉄のヤング率の結晶方位依存性を示している。その計算式を用いて種々の結晶方位のヤング率を計算した結果をFig.8に示す。 $\langle 111 \rangle$ 方位のヤング率が284.4 GPaと最も高い。

本研究で得られたヤング率は最高で282GPaと理論値に極めて近く、また111のX線強度は対ランダム比で100倍以上を示した。これらの結果から、再結晶の際に $\langle 111 \rangle$ 方位の結晶粒が優先成長し、単結晶に匹敵する集積度を持つ再結晶集合組織が形成した結果、理論値に近いようなヤング率が発現したものと結論できる。

一方、Fig.6(d)に示したように大部分が $\langle 311 \rangle$ 再結晶集合組織となる場合には、ヤング率はFig.8からも予想される通り182GPaという低い値を示した。

本研究における再結晶集合組織形成過程については以下のように推察される。押出まま材では分散粒子が転位をピンニングする効果によって多くの残留歪が蓄積された状態になっている。この歪エネルギーと、微細な再結晶粒組織中の粒界エネルギーを駆動力として再結晶が進行するもの

と考えられるが、このとき微細な分散粒子は、オロワン機構やZenerの提唱した粒界ピンニング効果によって、転位や粒界の移動を妨げる働きを持つために、1600K程度の高温度まで再結晶が開始しない。そして、ある温度において分散粒子がオストワルド成長などによってピンニング力を失った結果、突如として急激な優先粒成長が進行し、上述の再結晶集合組織が形成されると考えられる。

再結晶集合組織形成機構の詳細については不明であるが、深絞り用薄鋼板の $\{111\}$ 集合組織形成機構として提唱された説などと合致する点もある。稲垣¹²⁾は $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 再結晶集合組織形成の原因として、圧延による変形時に結晶粒間の相互作用が結晶方位依存性を持つために、粒界近傍に生成する再結晶粒が優先方位を持つことを示唆している。すなわち、圧延時に $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ と $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ の方位を持つ結晶粒が隣接して存在する場合、変形に伴う結晶回転によりその粒界近傍に高歪領域が形成されて $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 再結晶核を生成するという説である。また、北川¹¹⁾は、ヤング率の結晶異方向性が鉄の変形や再結晶挙動に影響を及ぼす可能性を次のように示唆している。すなわち、多結晶材料に応力を負荷した場合、 $\langle 111 \rangle$ 方位はヤング率が最大であるために塑性変形が開始するまでの歪量が小さい。したがって、応力負荷方向に $\langle 111 \rangle$ 方位を有する結晶粒の歪エネルギーの蓄積が最も大きく、この領域から再結晶核生成が起こるといふ、配向核生成説を提唱している。本研究における $\langle 111 \rangle$ 再結晶集合組織についても、押出成形加工時に材料中に蓄えられる転位等の歪エネルギーが $\langle 111 \rangle$ 方位を有する結晶粒に集中し、熱処理時にそれらの領域から再結晶核が生成して異常粒成長が進行するために $\langle 111 \rangle$ 再結晶集合組織が形成する可能性が考えられる。

$\langle 311 \rangle$ 再結晶集合組織形成機構についてはこの考え方は説明できず、さらに分散粒子の分布状態などの要因が働

いている可能性が高い。すなわち、熱処理温度の上昇に伴って分散粒子が粗大化し分布密度が低下する現象(Fig.4(c)(d))が、 $\langle 111 \rangle$ から $\langle 311 \rangle$ への集合組織変化と対応している。

いずれにしても、優先方位を持つ結晶粒の存在比率は再結晶温度以下ではランダム試料に比較して極めて低く(Fig.7)、特に $\langle 111 \rangle$ 方位の結晶粒については少なくともX線的には検出されなかったことから、熱処理時に優先的に核生成し、それらが成長した可能性が高い。このことは、本研究における再結晶集合組織形成機構が配向核生成説に基づくことを示唆している。

4・2 押出条件および分散粒子量の再結晶温度に及ぼす影響

押出条件や分散粒子量の異なる材料では、高ヤング率化のための熱処理温度が異なることを示した(Fig.1,2)。これは再結晶開始温度が、加工条件や粒子量によって影響を受けるためである。

押出条件については、減面率が大きいほど、また押出温度が低いほど加工歪の蓄積量が大きくなり、歪エネルギーを駆動力として、より低温で再結晶が進行する。

また、分散粒子量については、多い方が歪の解放や再結晶粒界の移動を阻止する働きが強くなり、より高温まで再結晶を抑制する。その結果、再結晶集合組織形成温度が高温になる。

粒子の分布状態については、 Y_2O_3 の添加量に加えてアルミナ粒子の生成量によっても影響を受ける。すなわち、分散粒子の平均粒子径や平均粒子間隔によって粒界ピンニング力が変化するために再結晶集合組織形成挙動に影響を与える。

5. 結言

セラミックス粒子を微細分散させたフェライト鋼粉末(配

合組成:Fe-13Cr-3Al-0.5 Y_2O_3 , Fe-13Cr-3Al-1.0 Y_2O_3)を種々の条件で熱間押出加工し熱処理を施した材料について、そのヤング率と再結晶集合組織形成挙動の関係を調べ、以下の結果を得た。

(1) 特定温度領域(1623~1673K)で熱処理を施すことにより、押出方向にヤング率が約30%増大し、フェライト鉄の理論最大値に近い282GPaの値を得た。これは、 $\langle 110 \rangle$ 押出集合組織から $\langle 111 \rangle$ 再結晶集合組織への変化によるものである。

(2) $\langle 111 \rangle$ 再結晶集合組織を形成させるための熱処理温度は、押出条件と分散粒子量の影響を受け、減面率が高く、押出温度が低く、分散粒子量が少ないほど低温となる。

(3) 熱処理温度が上記の特定温度領域よりも高い場合には、 $\langle 311 \rangle$ 再結晶集合組織が主方位となり、その結果ヤング率は低下する。

本研究の遂行中、激励と有益なご助言を頂いた住友金属工業(株)未来技術研究所 志田善明博士、福田匡氏、前田尚志博士、同 総合技術研究所 屋鋪裕義博士および山本三幸氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 有持和茂：私信
- 2) 藤田貫也，小野川馨，山崎龍雄，河合秀治：自動車技術会学術講演会前刷集，911 (1991)，447.
- 3) 鉄系金属の新機能発現化技術の調査研究報告書，日本機械工業連合会・金属材料系研究開発センター，(1994)，59.
- 4) 金属材料の弾性係数，日本機械学会編，(1980)，60.
- 5) 牧野泰三，山本三幸：鉄と鋼，82 (1996)，81.
- 6) 田中浩司，斎藤 卓：材料とプロセス，7 (1994)，1562.
- 7) 伊丹 敦，小山一夫：材料とプロセス，5 (1992)，865.
- 8) N.P.Goss：U.S.Patent，1,965,559，(1934)
- 9) 屋鋪裕義，金子輝雄：日本特許，特開平02-147118.
- 10) 長嶋晋一：多結晶の結晶方位分布の制御と材料特性(セミナーテキスト)，日本金属学会編，東京，(1992)，41.
- 11) 北川 孟：材料，29 (1980)，691.
- 12) 稲垣裕輔：鉄と鋼，62 (1976)，1000.