

Fe-Cu合金における高温での析出強化

中島 孝一*・二村 裕一*・土山 聡宏*²・高木 節雄*²

Precipitation Strengthening at Elevated Temperature in Fe-Cu Alloys

Koichi NAKASHIMA, Yuichi FUTAMURA, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : The mechanism of strengthening by copper (Cu) particles at 873K was discussed in terms of the interaction between dislocation and Cu particles in aged Fe-Cu alloys. The moving dislocation was pinned by the Cu particles and passed through them when the bowing angle reached some critical value (θ_c). The value of θ_c at 873K was around 33 degree regardless of the Cu particle size, although the θ_c at room temperature increased with an increase in the diameter of particle. This indicates that the interaction at 873K is significantly different from that at room temperature. TEM observation for the 3%Cu steel deformed by 1.9% at 873K revealed that the strain around dislocation is released at the particle/matrix interface and the attractive interaction is working between the dislocation and the Cu particles. The precipitation strengthening was evaluated by considering the effect of mean particle spacing (λ) and the θ_c , and it was found that the increment of yield stress was smaller than the Orowan stress.

Key words: Fe-Cu alloy; precipitation strengthening; elevated temperature; Cu particle; bowing angle of dislocation; mean particle spacing; attractive interaction.

1. 緒言

鉄鋼材料に含まれる銅(Cu)は、時効処理や焼きならし処理によりCu粒子として鉄基地中に微細に析出して材料の強度を大幅に増大させるため、近年、構造用部材の強化手段としてその積極的な利用が試みられている。実際にCu含有鋼は、高 r 値と高強度を併せもつ高張力鋼板として自動車用に利用されており¹⁾、また、高いクリープ強度が要求される耐熱鋼に適用された例も報告されている²⁻⁴⁾。これらのCu含有鋼において、目的に応じた機械的性質を得るには、Cuの析出挙動を制御する技術の確立は当然必要であるが、それと同時に析出強化機構を理解し、Cu粒子の分散状態と強化量の関係を明らかにしておくことが重要である。

鉄鋼材料に析出粒子として主に使用される炭化物の場合、これが鉄基地よりもはるかに高い強度を有しているため、粒子がせん断されない大きさを有しているときには、室温で運動する転位は、粒子を通過する際にループを残して迂回することになる⁵⁾。このときの強化量は、転位が張り出す粒子間の隙間間隔の関数としてOrowan応力で見積もることができる⁶⁾。しかしながら、Cu粒子は純銅に近い組成であるため⁷⁾、運動する転位によって容易にせん断される可能性がある。前報で著者らは、時効処理したFe-Cu合金において、室温でのCu粒子による析出強化機構を検討し、大きさが70nm以下のCu粒子については、転位が粒子を迂回するのではなく粒子をせん断して通過する

(cutting機構)ことを報告した⁸⁾。また、その際の強化量は、粒子間の隙間間隔のみならずCu粒子のサイズにも依存することを指摘しており、Cu粒子のサイズが粒子間に張り出す転位の臨界角度を決定して強度に寄与することも報告した⁸⁾。

一方、高温での変形においては、変形中に原子の拡散が関与しうするため、上昇運動により転位が析出粒子を乗り越える現象⁹⁻¹¹⁾や転位と析出粒子の間に引力型相互作用が働く現象^{12,13)}が生じることも知られており、Cu粒子による析出強化機構に関しても、室温の場合とは大きく異なると考えられる。

本研究では、Fe-Cu二元合金の873Kでの変形について、前報と同様に耐力に及ぼすCu粒子間の隙間間隔および粒子径の影響を明らかにし、Cu粒子/転位間の相互作用のしかたを粒子間での転位の張り出し角度で評価することにより、高温でのCu粒子による析出強化機構の検討を行った。

2. 試料作製および実験方法

供試材の化学組成をTable 1に示す。試料は、高周波真空溶解炉を用いて溶製し、1223Kで3.6ks保持した後、厚さ205mmから約25mmまで熱間圧延した。これらの供試材は、オーステナイト単相域で溶体化処理後水冷し、ついで、873K-0.06~243.6ksの条件で時効処理後水冷した。なお、溶体化処理の条件は、2%および3%Cu鋼では1473K-

平成14年8月30日受付 平成15年1月16日受理 (Received on Aug. 30, 2002; Accepted on Jan. 16, 2003)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaiki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

*2 九州大学大学院工学研究院 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

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

	Cu	C	N	Si	Mn	P	S	Fe
1%Cu steel	0.99	0.007	0.0016	<0.01	0.006	0.001	0.0013	bal.
2%Cu steel	1.98	0.007	0.0018	<0.01	0.008	0.001	0.0010	bal.
3%Cu steel	2.98	0.007	0.0023	<0.01	0.007	0.001	0.0011	bal.

1.8ksとしたが、1%Cu鋼では結晶粒が粗大化しやすいため1273K-1.8ksとした。

組織観察は、光学顕微鏡（以下、光顕）および透過型電子顕微鏡（以下、TEM）を用いて行った。光顕組織は、研磨紙での湿式研磨および Al_2O_3 懸濁液によるバフ研磨の後、3%ナイトル溶液により腐食した試料について観察した。TEM組織は、パルク試料から放電加工により ϕ 3mmの板を切り出した後、10%過塩素酸-90%酢酸溶液を用いたツイングジェット研磨法により作製した薄膜試料について観察した。硬さは、ピッカース硬度計を用いて98Nの荷重で測定し、5点以上の平均値で評価した。結晶粒径は、ASTM標準組織を用いて比較法により測定した。析出粒子の平均粒子径； \bar{d}_p は、TEM組織より200~300個の析出粒子の直径を直接測定した値を平均して評価した。粒子間の隙間間隔(mean particle spacing; λ)は、析出粒子がランダムに分散した空間で任意の一つの面内の平均的な隙間間隔を与える次式⁶⁾で求めた。

$$\lambda = [1.25(\pi/6f)^{1/2} - (\pi/4)]\bar{d}_p \dots \dots \dots (1)$$

引張試験は、室温および高温(873K)において、インストロン型試験機によりクロスヘッド速度が 1.67×10^{-2} mm/s(初期歪速度； $\dot{\epsilon} = 1.67 \times 10^{-3}$ s⁻¹)の条件下で行った。なお、高温引張試験に際しては、試験片を0.3K/sの速度で昇温し、873Kで温度が一定となった直後に試験を開始した。

3. 一般的な析出強化理論

Fig. 1のように運動している転位が析出粒子によりピン止めされるとき、転位がある角度(θ)まで張り出すのに必要なせん断応力($\Delta\tau$)は、 θ と粒子間の隙間間隔(λ)の関数として次式のように表される。

$$\Delta\tau = (\alpha Gb/\lambda) \sin \theta \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 G は基底フェライトの剛性率、 b はバーガースベクトル、 α は定数である。粒子間の隙間間隔(λ)は、厳密には粒子の分散状態だけでなく、転位の張り出し角度にも依存する¹⁴⁾ことが知られているが、本実験の調査範囲

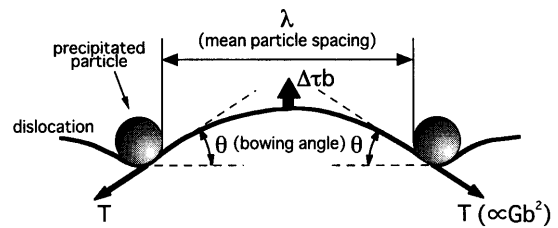


Fig. 1. Schematic illustration showing a dislocation bowing-out between precipitates.

($\lambda = 45 \sim 340$ nm)では、粒子の分散状態だけを考慮した(1)式で近似的に見積もることができる[†]。せん断応力にTaylor因子(M)を乗じて、係数 $M\alpha$ を β で書き換えると、引張応力($\Delta\sigma$)が次式で与えられる。

$$\Delta\sigma = (\beta Gb/\lambda) \sin \theta \dots \dots \dots (3)$$

ここで、係数 β については、析出強化機構としてOrowan機構が成り立つ炭化物粒子を分散させた鋼において($\theta = 90^\circ$)、室温における耐力と粒子間の隙間間隔から 3.2^{12} という値が得られている。なお、係数 β は、転位のすべり系に依存するTaylor因子¹⁵⁾と転位芯ならびに転位の応力場の大きさに依存する線張力の係数¹⁶⁾から構成されるため、その温度依存性は小さいと考えられる。基地の剛性率(G)は、その温度依存性を考慮して62GPa¹⁷⁾(室温では80GPa¹⁷⁾)、バーガースベクトル(b)は鉄原子の大きさとして0.25nmを用いた。cutting機構や上昇運動によって転位が析出粒子を通過するような $\theta < 90^\circ$ の場合についても、転位が粒子から離脱する際の臨界角度が与えられれば、(3)式により、析出強化量($\Delta\sigma$)を見積もることが可能となる。この臨界角度は、析出粒子と転位の相互作用を反映したパラメータであり、析出強化量に大きく影響する。そこで、本論文では、この臨界張り出し角度を θ_c と定義し、873KでのCu粒子と転位の相互作用の評価に用いた。そして、Fe-Cu合金における析出強化量を θ_c と λ の影響を考慮に入れて定式化した。

4. 結果および考察

4.1 時効処理前の初期組織

Fig. 2は、溶体化処理後水冷したFe-Cu合金の光顕組織を示す。いずれの試料においても、結晶粒界が不規則な形状をしたマッシュフェライト組織が観察され、その結晶粒径は、1%Cu鋼では80 μ m、2%Cu鋼では170 μ m、3%Cu鋼では50 μ mである。また、2%Cu鋼と3%Cu鋼では、矢印で

† 粒子間隔に及ぼす転位の張り出し角度の影響を考慮したFriedelの理論¹⁸⁾によると、粒子間の隙間間隔は転位の張り出し角度の関数として(4)式のように表される。(4)式と(1)式により算出したそれぞれの隙間間隔の差は10~20nm程度と小さく、本研究においてCu粒子による析出強化量を見積もるにあたり、(1)式を用いても問題ないことを確認している。

$$\lambda = [(\sin \theta_c)^{-1/2}(\pi/6f)^{1/2} - (\pi/4)]\bar{d}_p \quad (\theta_c < 40^\circ) \dots \dots \dots (4)$$

†2 前報では係数として2.8を採用したが、その後、炭化物粒子を分散させた多数の鋼を用いてより詳細な検討を行った結果、3.2がより妥当な値であることが判明した。

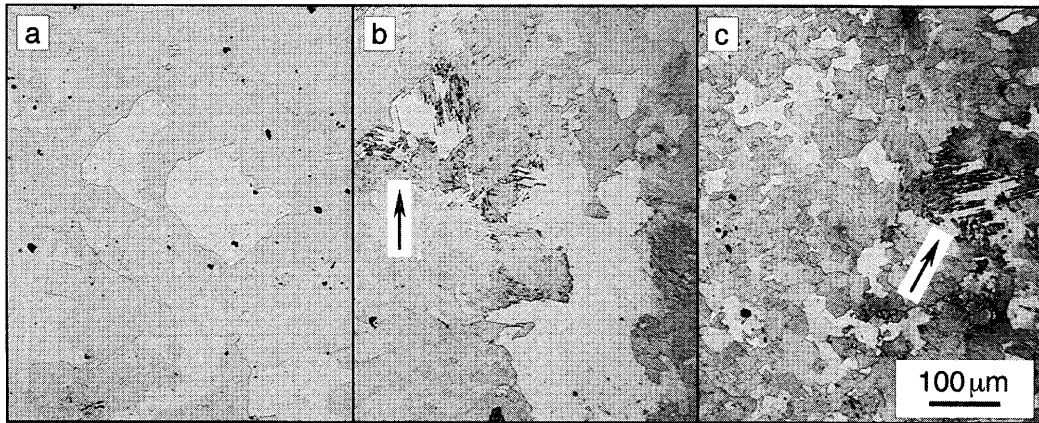


Fig. 2. Optical micrographs of 1%Cu (a), 2%Cu (b) and 3%Cu (c) steels. Specimens were water-quenched after the solution treatment in an austenite single phase region.

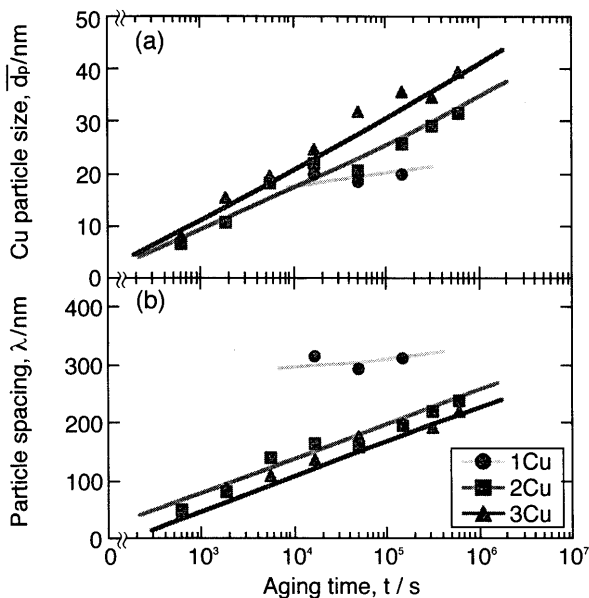


Fig. 3. Changes in the mean Cu particle size; \bar{d}_p and spacing; λ in Cu bearing steels as a function of aging time at 873K.

示すように針状のマルテンサイト組織も一部生成していることがわかる。ただし、時効処理材においては、マルテンサイト組織中に存在する転位による強化や結晶粒微細化による強化は析出強化に比べて十分に小さいことを確認しており⁸⁾、時効処理した試料の強度の上昇は、Cu粒子の析出強化に起因すると考えてよい。また、これらの試料の結晶方位解析を行った結果、いずれの試料もランダムな結晶方位を有することを確認しており、弾性異方性の影響もほとんどない。

4・2 Cu粒子間の隙間間隔(λ)の評価

Fig. 3は、873Kの時効処理に伴う平均Cu粒子径(a)と(1)式から求めた粒子間の隙間間隔(b)の変化を示す⁸⁾。時効処理時間の経過に伴いCu粒子は成長し、それに対応して粒子間の隙間間隔も大きくなることがわかる。また、Cu量の増加に伴い粒子間の隙間間隔は小さくなる傾向に

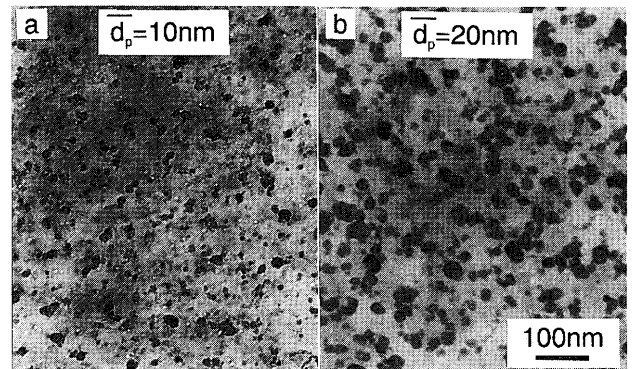


Fig. 4. Transmission electron micrographs of 2%Cu steel aged for 1.8 ks at 873K (a) and then followed by the heating at 0.3K/s to testing temperature; 873K (b).

もある。このように、Cu粒子間の隙間間隔は、時効処理時間とCu量により広い範囲で制御できる。しかしながら、高温引張試験に寄与する場合は、試験片を試験温度まで昇温する間にCu粒子が成長し、粒子間の隙間間隔も変化してしまうことを考慮しなければならない。Fig. 4は、時効処理した試料のTEM組織と高温引張試験温度まで0.3K/sの速度で昇温した試料のTEM組織を比較した一例を示す。時効処理のみを施した試料(a)のCu粒子径は10 nmであるのに対して、時効処理後に昇温処理した試料(再加熱材)(b)では20 nmとなっており、明らかに粒子の成長が確認される。Fig. 5は、再加熱材の平均Cu粒子径(a)と粒子間の隙間間隔(b)を時効処理時間で整理した結果を示す。Cu粒子径の変化(a)については、時効処理のみを施した試料の結果も示している。いずれの鋼種においても、5.4 ksより短時間の時効処理を施した試料では、時効処理後のCu粒子は20 nm以下の微小なサイズになっており、引張試験温度までの昇温過程においてそれらは若干成長していることがわかる。しかしながら、5.4 ks以上の長時間の時効処理を施した試料では、高温引張試験温度までの再加熱によるCu粒子の成長は無視できることもわかる。以上のことか

ら、Cu粒子間の隙間間隔を評価する際、時効処理時間が5.4ks以内の試料では再加熱材の粒子径を、それ以上の時効処理を施した試料では時効処理材の粒子径を採用することにした。

4.3 Cu粒子による析出強化量($\Delta\sigma$)の見積もり

時効処理した試料の降伏応力を構成する成分のうちCu粒子による析出強化の大きさは、降伏応力から基地の強度を差し引いた値で評価すればよい。873Kでは、フェライト基地中に0.66 mass%¹⁹⁾のCuが固溶しており、Cuで固溶強化されたフェライトの強度が基地の強度となる。Fig. 6

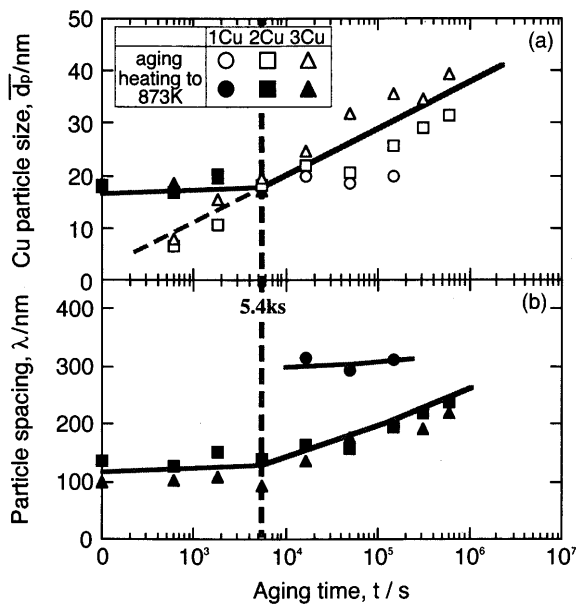


Fig. 5. Changes in mean Cu particle size; \bar{d}_p and spacing; λ as a function of aging time at 873K. Open and solid symbols denote the results for the specimens with only the aging treatment and with heating to 873K after the aging treatment, respectively.

は、純鉄と0.5%Cu鋼の873Kにおける降伏応力を固溶Cu量の(1/2)乗¹³⁾で整理した結果を示す。降伏応力が(1/2)乗則に従い直線的に増加しているとすると、0.66 mass%のCuが固溶したフェライトの降伏応力は63 MPaと見積もられる。したがって、本論文では、高温引張時の降伏応力から63 MPaを差し引いた値をCu粒子による析出強化量として評価することにした。

4.4 Cu粒子による析出強化機構

Fig. 7は、室温(a)および873K (b)でのCu粒子による析出強化量($\Delta\sigma$)を粒子間の隙間間隔(λ)の逆数で整理した結果を示す。なお、両図中の細線は、臨界張り出し角度を様々に与えた場合の粒子間の隙間間隔と析出強化量の関係を示している。いずれの温度においても、Fe-Cu合金における転位の臨界張り出し角度は90°以下であり、これらの結果

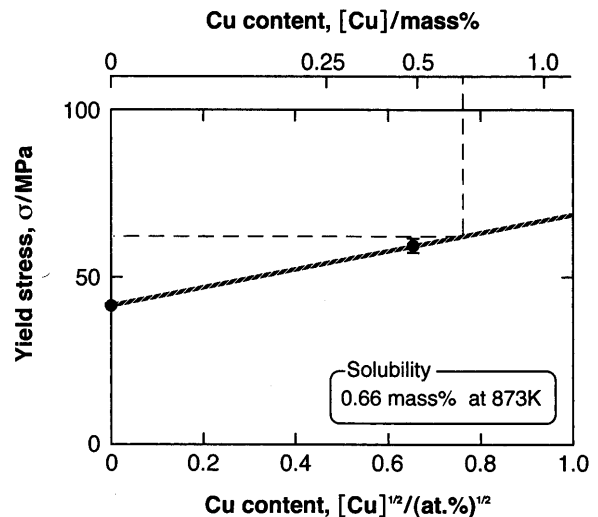


Fig. 6. Relation between yield stress at 873K and solute Cu content in Cu bearing steels.

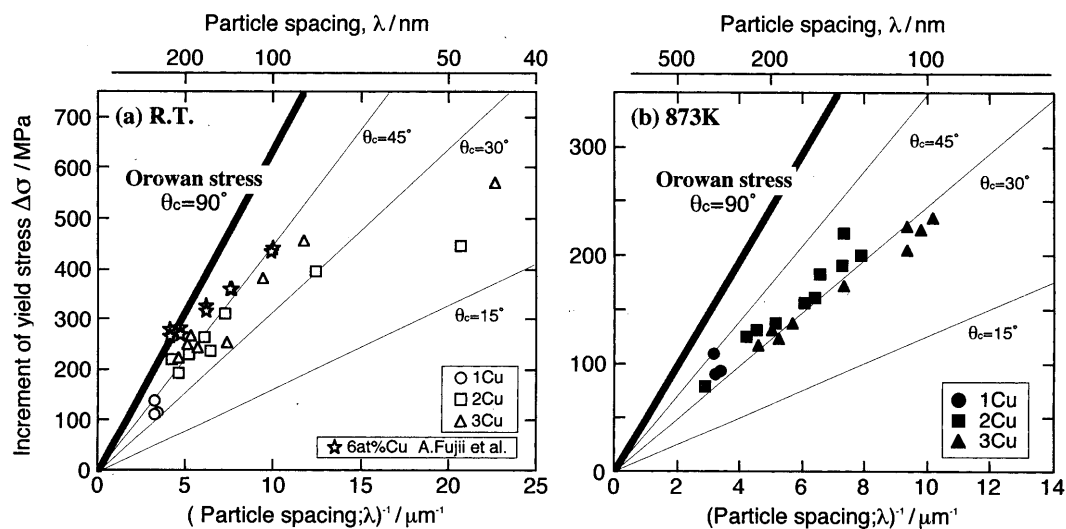


Fig. 7. Relations between mean particle spacing; λ and increment of yield stress; $\Delta\sigma$ by precipitation of Cu particles at room temperature (a) and 873K (b) in Fe-Cu binary alloys. Specimens were aged at 873K after the solution treatment. Straight lines are theoretical precipitation strengthening using various critical bowing angle of dislocation; θ_c .

13 一般に、溶質濃度の小さい合金系では、固溶強化量は溶質原子濃度の1/2乗に比例することが知られている²⁰⁾。

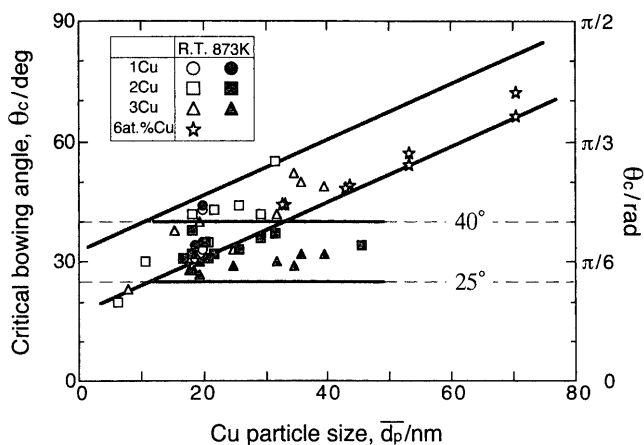


Fig. 8. Relation between Cu particle size; \bar{d}_p and critical bowing angle of dislocation; θ_c which was estimated from the results of Fig. 7. Open and solid symbols show the results at room temperature and 873K, respectively.

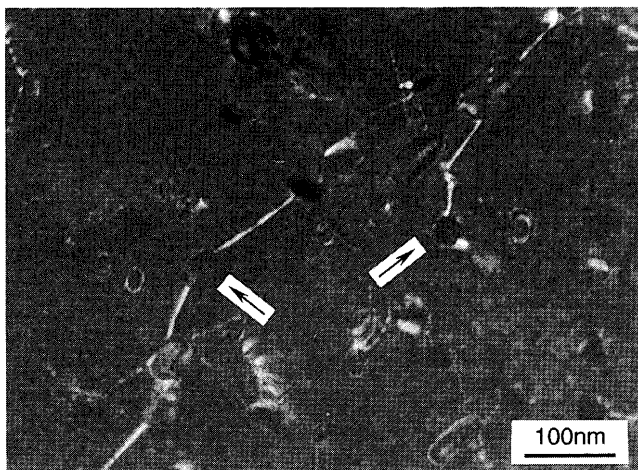


Fig. 9. TEM micrograph taken with the Weak-beam method in 3%Cu steel tensile-deformed by 1.9% at 873K.

はCu粒子による析出強化がOrowan機構($\theta_c=90^\circ$)で説明できないことを意味している。Fig. 8は、前掲Fig. 7に示した析出強化量と粒子間の隙間間隔の関係から、(3)式を用いて算出した転位の臨界張り出し角度(θ_c)と平均Cu粒子径(\bar{d}_p)の関係を示す。臨界張り出し角度は、室温ではCu粒子径が大きくなるとともに連続的に増加するのに対して、873Kでの臨界張り出し角度は25°から40°の範囲でほぼ一定であり、粒子径依存性は認められない。室温でのCu粒子による析出強化機構は転位が粒子をせん断する機構(cutting機構)により説明できるが、Fig. 8の結果は高温での析出強化機構が室温の場合とは本質的に異なっていることを示唆している。Fig. 9は、873Kで1.9%の引張歪を付与した3%Cu鋼についてWeak-Beam法により観察したTEM組織を示す。約30nmのCu粒子がフェライト基地中に分散しており、転位がそれらの粒子に絡まっている様子が観察される。また、転位はCu粒子表面に対してほぼ垂

直に接しており、粒子の内部や表面に明瞭な転位のコントラストは確認できない。このことから、転位の応力場が粒子/母相界面で緩和され、その効果によって、転位/粒子間に引力型相互作用が働いているものと考えられる。同様な現象はAl-Mg-Mn合金²¹⁾やAl-Be合金²²⁾など、基地中に非整合の析出粒子が分散した金属材料の高温変形において報告されており、これらの強化はSrolovitz機構により説明されている。この機構では、転位が粒子間を通過するとき、粒子に接した部分の転位がいったん消滅し、その後ピン止め粒子から離脱していく際には転位が再生されねばならないため、それに要する応力が強化量になる²³⁾。その場合、転位の張り出し角度は、粒子/母相界面での転位の線張力と界面エネルギーとのバランスで決定されるので、ポアソン比と転位の性質(刃状転位、らせん転位、混合転位など)のみに依存する²⁴⁾。本研究で見積もった臨界張り出し角度は、材料全体での平均的な値であり、転位の種類による影響を分離することはできないが、臨界張り出し角度に粒子径依存性が認められなかった実験結果は、転位/粒子間の相互作用がSrolovitz機構に基づくことを示唆している。

4.5 873KでのCu粒子による析出強化量

前掲Fig. 8の結果のように、873Kでの引張変形においては転位の臨界張り出し角度が33°(±8°)とほぼ一定であることから、Cu粒子による析出強化量は、 $\theta_c=33^\circ$ を(3)式に代入し、粒子間の隙間間隔のみの関数として次式で表せる。

$$\Delta\sigma=(3.2Gb/\lambda)\sin 33^\circ=1.7Gb/\lambda$$

$$=27[\text{Pa}\cdot\text{m}]/\lambda[\text{m}] \dots\dots\dots(5)$$

ここで、Srolovitz機構における強度予測式は、Scattergoodら²⁴⁾によっても導出されており、転位同士の相互作用により析出強化量が粒子径にも依存するという本研究での(5)式とは異なった式となっている。しかし、彼らの理論式における析出強化量の粒子径依存性は、本研究で得られた転位の張り出し角度から見積もられる析出強化量の誤差範囲に比べると非常に小さく、また(5)式が3節で記述した隙間間隔の誤差を含んだ簡素化された式であることを考慮すれば、Cu粒子による析出強化量は近似的に(5)式で与えられると考えてよいだろう。

Fig.10は、(5)式から求めた873KでのCu粒子による析出強化量ならびに平均Cu粒子径を粒子間の隙間間隔の逆数に対して示した結果である。873KでのCu粒子による析出強化量は、粒子間の隙間間隔の逆数に対して直線的に増加する。例えば、粒子径20nmのCu粒子が分散している場合、粒子間の隙間間隔は1%Cu鋼では310nm、2%Cu鋼では150nm、3%Cu鋼では110nmと見積もることができ、そのときの強化量はそれぞれ85、180、240MPaと増加することになる。ただし、これらの値は、Orowan応力により見積もられる値の約2/3程度である。粒子の体積率を大きく

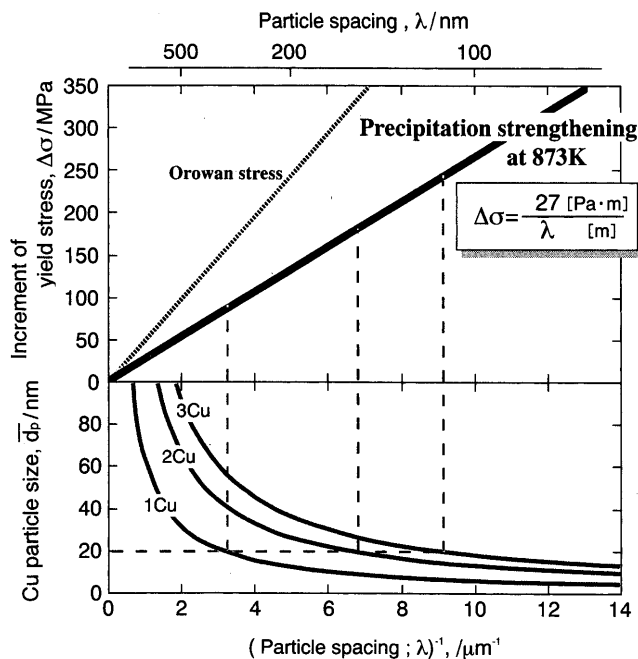


Fig. 10. Change in the theoretical increment of yield stress; $\Delta\sigma$ by precipitation of Cu particles at 873K as a function of mean particle spacing; λ , and relation between mean particle spacing; λ and particle size; d_p in Cu bearing steels aged at 873K.

すれば、強度も当然増大するが、鋼中の炭化物を多くするにも延性や靱性の観点から制限がある。それに対して、Cuはオーステナイト域での溶体化処理とその後の時効処理により最大7vol%の析出物を容易に分散させることが可能であり、室温での靱性もあまり損なわないという特徴を有する。したがって、室温での強度-靱性バランスを確保しながら耐熱鋼の高強度化を計ってゆくには、Cu粒子と炭化物の複合析出の利用が有効であると思われる。

5. 結言

Fe-Cu二元合金について、高温(873K)での強度とCu粒子の分散状態の関係を調査した。そして、Cu粒子/転位間相互作用に着目して高温でのCu粒子による析出強化機構を室温での析出強化機構と比較・検討し、以下の結論を得た。

(1) 高温での変形時にCu粒子に接した転位は、原子の拡散の関与によりその応力場がCu粒子/母相界面で緩

和されるため、Cu粒子との間に引力型相互作用を生じる。

(2) 転位がCu粒子から離脱する際の臨界張り出し角度は、室温の変形では粒子径が大きくなるに従い大きくなるのに対して、873Kでは25°から40°の範囲でほぼ一定の値をとり、粒子径依存性は認められない。

(3) 873KでのCu粒子による析出強化量は、粒子間の隙間間隔のみの関数として、次式により与えられる。

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= 1.7Gb/\lambda \\ &= 27[\text{Pa}\cdot\text{m}]/\lambda[\text{m}]\end{aligned}$$

また、その強化量は、Orowan応力の約2/3割程度の値となる。

文 献

- 1) H.Kishida and O.Akisu: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 759.
- 2) Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **41** (2001), S106.
- 3) R.Sasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **53** (1967), 1251.
- 4) H.Senba and Y.Sawaragi: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1788.
- 5) E.Orowan: Discussion in the Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals, London, (1948), 451.
- 6) 高木節雄: 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001), 69.
- 7) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Loe, Jr.: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2371.
- 8) K.Nakashima, Y.Futamura, T.Tsuchiya and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1541.
- 9) R.S.Shewfelt and L.M.Brown: *Philos. Mag.*, **30** (1974), 1135.
- 10) R.S.Shewfelt and L.M.Brown: *Philos. Mag.*, **35** (1977), 945.
- 11) R.Lagneborg and B.Bergman: *Met. Sci.*, **10** (1976), 20.
- 12) D.J.Srolovitz, M.J.Luton, R.Petkovic-Luton, D.M.Barnett and W.D. Nix: *Acta Metall.*, **32** (1984), 1079.
- 13) D.J.Srolovitz, R.Petkovic-Luton and M.J.Luton: *Philos. Mag.*, **A48** (1983), 795.
- 14) 加藤雅治: 入門転位論, 裳華房, 東京, (1999), 142.
- 15) D.Hull and D.J.Bacon: Introduction to Dislocations, Pergamon Press, Oxford, (1984), 248.
- 16) D.Hull and D.J.Bacon: Introduction to Dislocations, Pergamon Press, Oxford, (1984), 82.
- 17) 技術資料金属材料の弾性係数, 日本機械学会, 東京, (1998), 43.
- 18) 木村 宏: 材料強度の考え方, アグネ, 東京, (1999), 323.
- 19) E.Räsänen: *Scand. J. Metall.*, **2** (1973), 257.
- 20) R.L.Fleischer: The Strengthening of Metals, Reinhold Publishing Corp., New York, (1964), 121.
- 21) H.Nakashima, K.Iwasaki, S.Goto and H.Yoshinaga: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 35.
- 22) Y.Yeh, H.Nakashima, H.Kurishita, S.Goto and H.Yoshinaga: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 284.
- 23) 中島英治: 高温強度の材料科学, 丸山公一編, 内田老鶴圃, 東京, (1997), 77.
- 24) R.O.Scattergood and D.J.Bacon: *Acta Metall.*, **30** (1982), 1665.