

炭化物とナノ Cu 粒子を複合利用したハイブリッド鋼の創製

研究代表者 九州大学大学院工学研究院 助教 中田伸生
共同研究者 九州大学大学院工学府 修士課程 高永洋平

1. 緒言

粒子分散強化は鉄鋼材料の基本的な強化機構の一つであり、一般的にセメンタイトを始めとして Nb 系や V 系、Ti 系などの様々な炭化物が分散強化粒子として使用されている。近年ではそれらのサイズをナノレベルで制御することにより鉄鋼材料の特性をさらに向上させようとする試みがなされており、数 nm～数十 nm の微細な炭化物粒子を加工熱処理によりフェライト基地中に均一分散させる技術が開発されている^[1]。一方、炭化物系ナノ粒子と共に Cu ナノ粒子の利用も最近注目されている。鉄鋼材料中の Cu はセメンタイトよりも極めてオストワルド成長が遅いため、数 nm の微細粒子を時効処理により容易に析出させることができる。また Cu はオーステナイト(γ)中へ最大で 10mass%(%)ほど固溶すること^[2]から、フェライト(α)中に高濃度に過飽和固溶させた後に析出させることで、数 vol.%の多量の粒子を緻密に分散できる特徴も有する。Cu 粒子のもうひとつの特徴として、粒子自体が鉄基地に比べて軟質であり、硬質な炭化物粒子とは異なった特性を鋼に与える点が挙げられる。一般的に、硬質粒子は、ある臨界粒子径以上であれば、転位が粒子の周りにループを形成して通過するため(Orowan 機構)、降伏後の塑性変形域において後続転位の障害として働き、大きな加工硬化を生み出す^[3]。それに対して、Cu 粒子は転位とあまり大きな相互作用を示さず、転位が粒子内部を通過する(Cutting 機構)と考えられており、高歪域において粒子近傍に生じた応力集中の緩和効果が期待できる。つまり、Cu 粒子は鋼の延性をあまり損なわずに降伏強度を高めるには有効と考えられるが、加工硬化率の観点からは硬質粒子に比べてその増大効果が小さいために、引張強度はあまり上昇させないと言える。

しかしながら、硬質炭化物粒子と軟質 Cu 粒子を併用し、両者の特長を同時に引き出すことができれば、従来の特性を大幅に向上させることが可能となる。つまり、降伏強度を Cu 粒子で、加工硬化率を硬質炭化物粒子でそれぞれ上昇させれば、延性を大きく損なわずに高降伏強度かつ高加工硬化率を有した鋼を創製することができると期待される。そして、このような性質の異なる両分散粒子を複合析出させた鋼(ハイブリッド鋼)は、 α 組織のみならず、マルテンサイト組織やパーライト組織など鉄鋼材料の様々な組織にも応用できるであろう。

本研究では、単相組織の中でも特に大きな加工硬化率を有するパーライト鋼に対して、Cu 粒子を分散させた Cu 含有パーライト鋼を作製し、恒温変態の挙動、得られるパーラ

イト組織ならびにその機械的特性に及ぼす Cu 添加の影響を調査し、パーライト型ハイブリッド鋼の有用性を吟味した。

2. 実験方法

供試材には 0.8mass%C-(0, 2)mass%Cu 鋼(以下、Base 鋼、Cu 鋼)を用いた。試料は、所定の成分になるように母材である SK5 と純 Cu を秤量・混合したものを、高周波溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気中にて溶解後、 $100^h \text{ mm} \times 50^w \text{ mm} \times 28^t \text{ mm}$ の金型に铸造することで作製した(1.5kg インゴット)。詳細な化学組成は **Table1** に示す。その後、インゴットは、铸造組織を壊すため 1223 K で厚さ 10 mm まで熱間圧延を行った。これらの供試材は所定の寸法に切り出し、 γ 単相域の 1123 K で 1.8 ks の溶体化処理を施した後、直ちに塩浴炉へ移して(723~923) K で(0.005~1.8) ks の恒温保持後水冷した。このようにして得られた試料について各種試験に供した。

組織観察は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。組織の結晶方位の測定は、SEM に搭載された方位像顕微鏡(Orientation Imaging Microscope ; OIM)を用いて行い、EBSD(Electron Back Scattering Diffraction)法により得られたデータについて、TSL 社製の OIM システム(OIM analysis)により解析した。また、引張試験は、平行部 $\phi 3\text{mm} \times 10\text{mm}$ の丸棒試験片に対して、インストロン型引張試験機により室温にて初期歪速度 ; $1.0 \times 10^{-3}/\text{s}$ で行った。

Table1 Chemical composition of specimens used in this study.

	(mass%)								
	Cu	C	N	O	Si	Mn	P	S	Fe
Base steel	0.06	0.814	0.0026	0.0011	0.27	0.35	0.009	0.002	bal.
Cu steel	2.06	0.823	0.0041	0.0018	0.26	0.35	0.008	0.001	bal.

3. 結果および考察

3.1 パーライト鋼の組織に及ぼす Cu 添加の影響

3.1.1 恒温変態に及ぼす Cu 添加の影響

Fig.1 は、1123 K で 1.8 ks 溶体化処理した後、923 K で種々の時間恒温変態処理を施した Base 鋼、Cu 鋼の光顕組織を示す。なお、恒温変態途中の組織については恒温変態部を白矢印で示す。Base 鋼では、30s の恒温保持により試料観察面の半分程度を恒温変態部が覆っており、

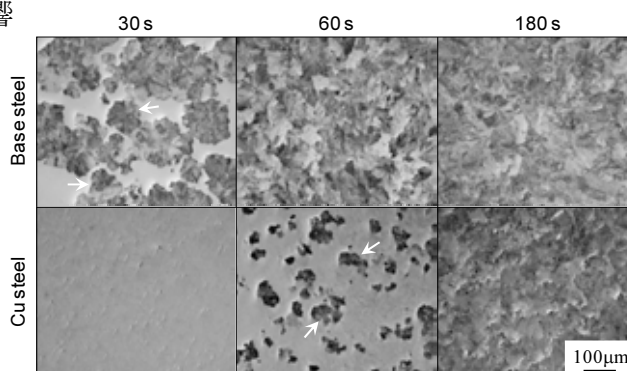


Fig.1 Optical micrographs of Base steel and Cu steel. These were isothermally heat treated at 923K.

さらに保持時間が60sになると恒温変態が完了している様子が観察される。それに対し、Cu鋼では30s保持しても恒温変態部は全く観察されない。60sの保持により試料の一部に恒温変態部が確認できるものの、その面積割合は3割程度であり、最終的に変態が完了するのに180sを要した。同様の組織観察を種々の温度で保持した試料について行うことで作成したBase鋼、Cu鋼のT.T.T.線図をFig.2に示す。なお、変態開始線・終了線は組織観察により確認できる変態率の差も考慮して描いた。各供試材のT.T.T.線図を比較するとCu添加量の増加に伴い変態開始線・終了線は長時間側に移行しており、Cuの添加が共析鋼の恒温変態を遅らせていることがわかる。一般的に、炭素鋼に合金元素を添加することで拡散変態が遅くなる理由として、 γ の熱力学的安定化や炭素の拡散が困難になることなどが挙げられる。ただし、変態完了後のCu鋼について抽出残渣の後に化学分析を行ったところ、いずれの試料においても共析組織中のセメンタイトにはCuがまったく含まれていないことが明らかとなった。つまり、Cu添加による変態の遅延は、上記の理由に加えて、 γ 中のCuが変態界面近傍もしくは界面上において α とセメンタイト相間で分配することにも起因すると考えられる。Fig.3は、923 K、823 Kおよび723 Kで恒温変態を完了させた直後の各供試材のSEM組織を示す。鋼種間での大きな組織変化は確認できないものの、両鋼において923 Kおよび823 Kの保持により試料全面で層状のパーライト組織が得られているのに対し、723 Kで変態を完了させた試料ではベイナイト組織が観察される。以上の結果は、T.T.T.線図(Fig.2)では判別し難いが、どちらの鋼も823~723 Kに変態のnoseがあることを示唆しており、共析鋼の恒温変態のnose温度に及ぼすCu添加の影響は小さいと言える。以降の実験では、パーライト組織が得られる試料について詳細に調査を行った。

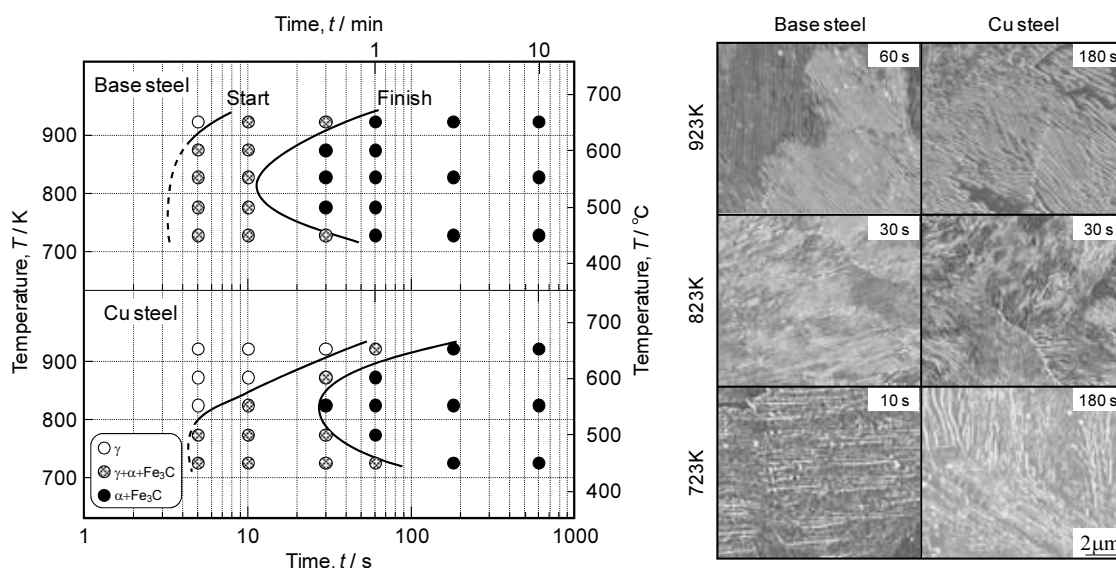


Fig.2 T.T.T diagrams of Base steel and Cu steel. Fig.3 SEM micrographs of Base steel and Cu steel. These were water-quenched after finish of isothermal transformation at several temperatures.

3.1.2 パーライト組織に及ぼす Cu 添加の影響

パーライトは **Fig.4** に示すように α とセメンタイトから成る層状組織であり、パーライト鋼の強度と加工硬化能はセメンタイト層間隔(ラメラ間隔)に依存することがよく知られている。一方、高橋らはフェライトの結晶方位が一定の領域をブロックと定義し、ブロックサイズがパーライト鋼の延性や靱性を支配する重要な組織因子であることを明らかにしている^[4]。それゆえ、パーライト鋼の特性を知るうえでラメラ間隔とブロックサイズを把握することが重要となる。**Fig.5** は、823~923 K で恒温変態を完了させた直後の各供試材のラメラ間隔を保持温度で整理した結果である。過冷度の増加に起因して、ラメラ間隔は小さくなっているが、いずれの保持温度の場合も Cu 添加によるラメラ間隔の大きな変化は認められない。**Fig.6** は、同様の熱処理により 923 K で恒温変態処理を完了させた各供試材における α の結晶方位マップを示す。結晶方位マップ中の様々な色は、観察面と平行な結晶方位を示しており、方位差が 15°以上の粒界は黒線で示している。どちらの試料も方位差 15°以上の大角粒界によって囲まれたフェライト粒が多数観察され、これがブロックに相当することがわかる。ただし、どの試料もブロックサイズが 50 μm 程度であることから、パーライト鋼のブロックサイズに及ぼす Cu 添加の影響も小さいと言える。パーライト鋼のラメラ間隔およびブロックサイズは保持温度の低下、つまり過冷度の増加に伴って小さくなること^[4]を考慮すると、Cu はオーステナイト安定化元素であるため T_0 点を低下させると考えられるが、2%程度の Cu の添加はパーライト組織に影響を及ぼすほど駆動力を大きく変化させないことを示唆している。

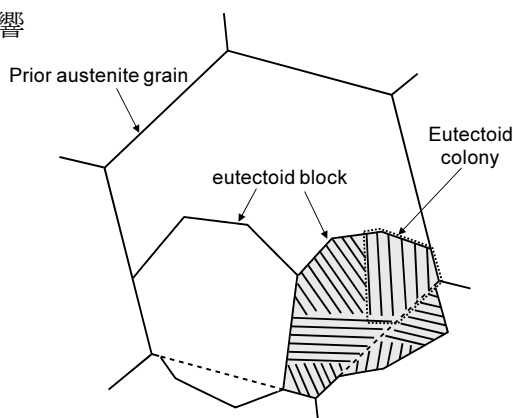


Fig.4 Schematic illustration of pearlite structure.

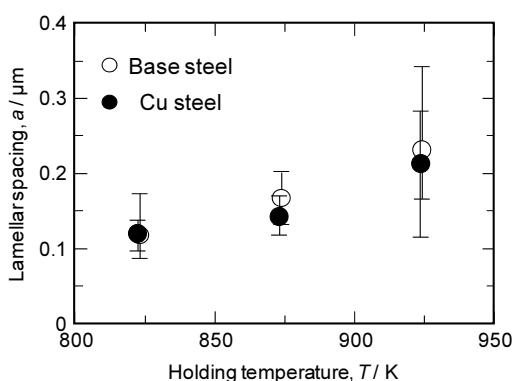


Fig.5 Effects of Cu addition and isothermal holding temperature on lamellar spacing in 0.8%C steel.

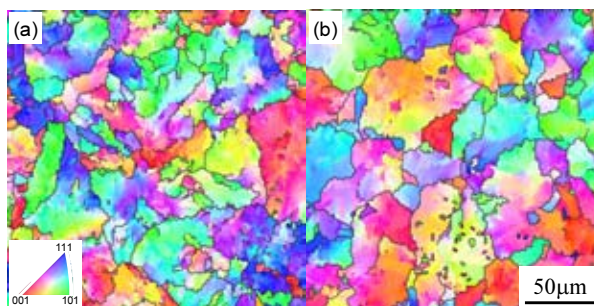


Fig.6 Crystallographic orientation imaging maps of Base steel and Cu steel. These were isothermally heat treated at 923K.

3.2 パーライト鋼の機械的特性に及ぼす Cu 添加の影響

3.2.1 Cu 添加によるパーライト鋼の高強度化

Fig.7 は、823K で 0.3ks 保持することで恒温変態を完了させた各試料の公称応力-公称歪曲線を示す。両試料とも降伏直後から同様の大きな加工硬化を示し、十分な延性を確保しているが、Cu 鋼は Base 鋼に比べて、200MPa 程度高い降伏強度を有している。一般的に、パーライト鋼の強度はラメラ間隔のみで整理できることが知られており、強度(σ)とラメラ間隔(S_0)の間には式[1]が成立する^[5]。

$$\sigma = \sigma_0 + kS_0^{-1} \dots \dots [1]$$

そこで、Fig.7 と同様に種々の温度で恒温変態を完了させた各供試材を引張試験に供し、その 0.2%耐力をラメラ間隔(S_0)の逆数で整理した結果を Fig.8 に示す。どちらの鋼種も良好な直線関係が成立しており、Cu 含有パーライト鋼も従来通り、その強度はラメラ間隔に大きく依存することがわかる。ただし、Cu 鋼は、Base 鋼よりも高い強度レベルで同程度の傾きを有した直線関係を維持しており、Cu の添加によりパーライト鋼の基本的強度を高めることができるといえる。

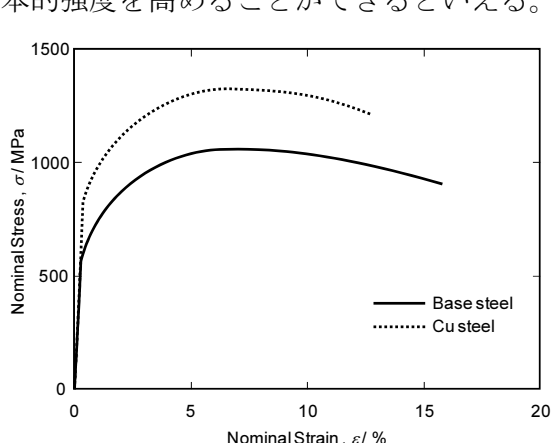


Fig.7 Nominal stress- nominal strain curves of Base steel and Cu steel. These were isothermal heat treated at 823K for 0.3ks.

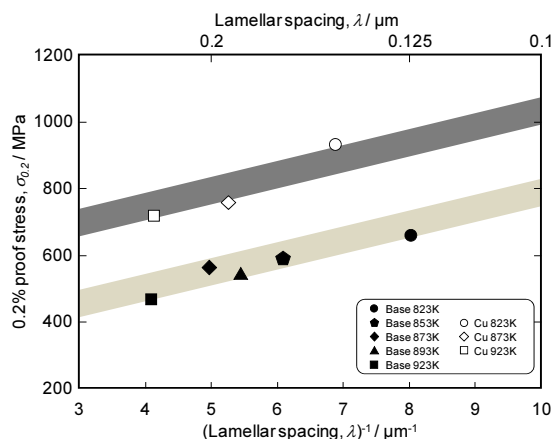


Fig.8 Relation between of 0.2% proof stress and lamellar spacing.

Fig.9 は、923K で恒温変態を完了させた Base 鋼と Cu 鋼の TEM 組織を示す。両鋼とも典型的なパーライト組織を呈しているが、Cu 鋼では、 α 中に平均粒子径 15nm 程度の微細な Cu 粒子が析出していることが確認できる((c),(d))。Chairuang斯里らは、過共析鋼を用いて、変態途中の γ /パーライト界面に fcc-Cu(ϵ -Cu)が析出する(相界面析出)ことを報告していることから^[6]、本鋼種においても同様の析出現象が生じたも

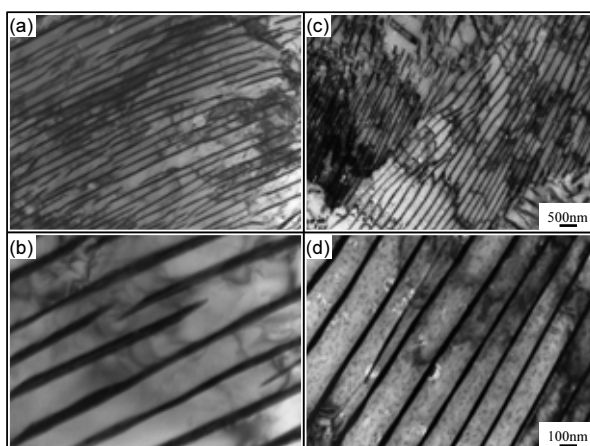


Fig.9 TEM micrographs of Base steel and Cu steel isothermally heat treated at 923K.

のと考えられる。そこで、この Cu 粒子がパーライト鋼の強度に及ぼす影響を検討するために、923 K および 823 K で恒温変態完了後さらに恒温保持した Base 鋼および Cu 鋼の保持時間の増加に伴う硬さの変化を Fig.10 に示す。Base 鋼ではどちらの保持温度でもラメラ間隔の拡大に起因すると思われる硬さの低下が若干みられるものの、保持時間の増加に伴う大きな硬度変化はない。それに対して、Cu 鋼は保持温度 923 K では過時効軟化、保持温度 823 K では時効硬化と過時効軟化が明瞭に確認できる。このことから、923K では変態完了時にすべての Cu 粒子が析出し終わっている一方で、823K では変態完了後も α 中に遅れて Cu 粒子の析出が生じたことがうかがえ、これらの Cu 粒子の析出強化によってパーライト鋼の降伏強度は上昇したと言える。

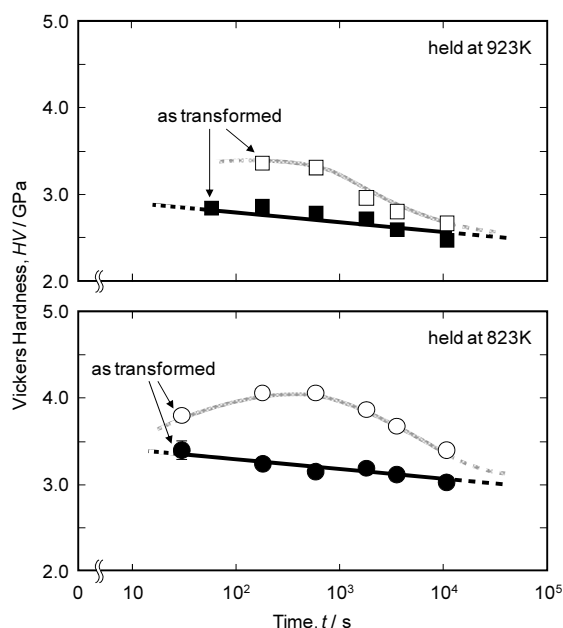


Fig.10 Change in hardness of Base steel and Cu steel held at 823K and 923K after finish of eutectoid transformation.

3.2.2 Cu 含有パーライト鋼の加工硬化挙動

Fig.11 は、923K で恒温変態を完了させた Base 鋼と Cu 鋼の冷間圧延に伴う硬度変化を示している。両鋼は、いずれの圧延率においても初期硬度差である約 0.5GPa を維持しながら加工硬化していることから、まったく同じ加工硬化挙動を示していることがわかる。パーライト鋼の加工硬化挙動は主にラメラ間隔に支配される^[7]ため、Cu 含有パーライト鋼の加工硬化挙動もラメラ間隔にのみ依存し、 α 中の Cu 粒子には影響されないといえる。このうち、圧延前および 70%の冷間圧延を施した

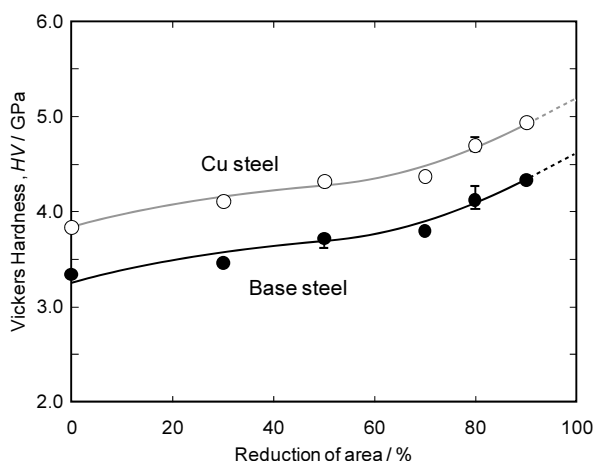


Fig.11 Change in hardness as a function of reduction by cold-rolling in Base steel and Cu steel isothermally heat treated at 923K.

Cu 鋼の TD 面の TEM 組織を Fig.12 に示す。圧延前後の組織を比較すると、パーライト鋼で従来報告されるように、供試材のラメラ組織は圧延方向に配向し、ラメラ間隔が狭

くなっている様子が観察される。そして、フェライト中の Cu 粒子は、球状であったものが圧延方向に伸長した楕円形状になっており、その周りには局所的に絡み合った転位は確認できない。これは、Cu 粒子が軟質であることに起因するものであり、圧延によってフェライト母相とともに Cu 粒子も塑性変形することで転位の障害にならないことを示唆している。一般的に、炭化物などの硬質第二相粒子が分散した鋼を加工した際には、粒子を起点とした転位の堆積・絡み合いにより応力集中が生じ、粒子/母相界面でのボイドの形成や粒子自体の破壊により材料は破断に至るため、パーライト組織中の Cu 粒子は延性には大きな害を及ぼさないと考えられる。以上の結果より、Cu 含有パーライト鋼はラメラ間隔と Cu 粒子の分散状態を組み合わせることで、延性を低下させることなく降伏強度と加工硬化挙動を独立して制御できると期待される。

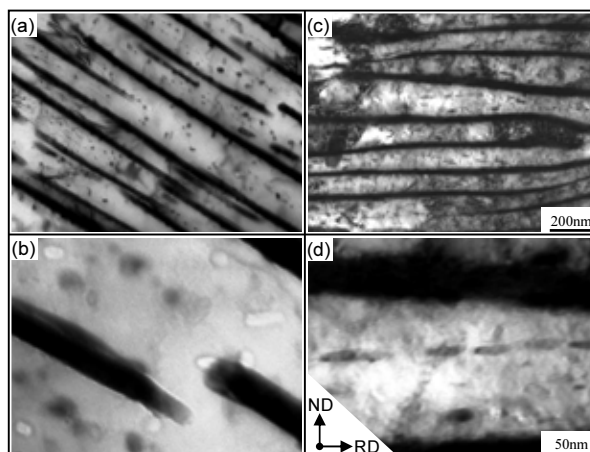


Fig.12 TEM micrographs of Cu steel before and after cold-rolling. These were isothermally heat treated at 923K.

4. 結論

2mass%の Cu を添加した 0.8mass%C 共析鋼の共析変態挙動、共析組織ならびにその機械的特性を調査することで、以下の結論を得た。

1. 恒温変態によって得られるパーライト組織の形態やサイズは添加 Cu 量に依存しないが、Cu 添加によって共析変態は遅延する。これは、Cu 添加によるオーステナイトの熱力学的安定化や炭素の拡散が困難になったことに加え、オーステナイト/パーライト界面近傍もしくは界面上での Cu の分配ならびに界面析出に起因すると考えられる。
2. Cu 含有パーライト鋼の降伏強度は、通常のパーライト鋼と同様にラメラ間隔に依存することに加えて、フェライト中に析出する微細な Cu 粒子に起因して上昇する。この Cu 粒子は、オーステナイト/パーライト変態界面で析出すると考えられるが、低温で変態した場合は、一部の Cu 粒子が変態後にフェライト中に新たに析出する。
3. Cu 含有パーライト鋼を塑性変形した場合、フェライト中の Cu 粒子もフェライトとともに塑性変形する。その結果、Cu 粒子は鋼の加工硬化挙動に影響を及ぼさない。

5. 参考文献

- [1] 例えば Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita T. Yamamoto and E. Maeda : ISIJ Int., 44(2004), pp.1945.

- [2] E. Räsänen : *Scand. J. Metall.*, 2(1973), pp.257.
- [3] M. F. Ashby: *Phil. Mag*, 14(1966), pp.1157.
- [4] 高橋稔彦, 南雲道彦, 浅野巖之 : 日本金属学会誌, 42(1978), pp.708.
- [5] A.R.Marder, B.L.Bramfitt : *Metallurgical Transaction A*, 7A(1976), pp.365.
- [6] T.Chairuangri and D.V.Edmonds : *Acta Materialia*, 48(2000), pp.3931.
- [7] 山田凱朗, 隱岐保博, 水谷勝治, 嶋津真一 : *R&D 神戸製鋼技報*, 36-4(1986), p71