

論文

UDC 669.15'293-194.2 : 620.192.45 : 661.862.22 : 539.4

微細介在物の噴射分散による鋼の強化*

長谷川 正義**・竹下 一彦***

Strengthening of Steel by Spray-Dispersion of Fine Oxide Particles

Masayoshi HASEGAWA and Kazuhiko TAKESHITA

Synopsis:

A new technique has been developed to make dispersion strengthened steels, i.e., oxide particles are sprayed into steel streams. The mechanical properties of the steel with dispersed aluminum oxide or zirconium oxide has been studied.

The main results obtained are summarized as follows:

(1) For fine dispersed aluminium oxide or zirconium oxide of less than 1 200 Å in particle size, the hardness of the steel increases with their volume fraction, but little change occurs in the hardness of the steel for the oxides of 1 700 to 2 600 Å in particle size.

(2) Both of the 0.2 pct. proof stress and tensile strength increase with a volume fraction for fine dispersed oxides of less than 1 200 Å in particle size.

(3) The increment of the 0.2 pct. proof stress is proportional to the reciprocal of the planar interparticle spacing in this case, and this fact supports Orowan's by passing mechanism. The work hardening behavior of this steel can be explained by the theory of Fisher-Hert-Pry or Ashby.

(4) An increase in transition temperature ($Tr E$) and a decrease in maximum absorbed energy are observed as a volume fraction of particles increases. By the observation of the fracture surface, it is obvious that the existence of finer particles has little effect on ductile fracture surface.

(5) From these results, it is found that the steels are strengthened by spray-dispersion of oxides of below 2 volume pct..

1. 緒論

すでに著者ら¹⁾は溶鋼流に微粉状の酸化物を噴射して分散型の鋼を製造することの可能性を示したが、この場合酸化物の分散は、主として溶鋼の界面因子に支配され接触角、あるいは界面張力を減少させることにより、噴射した酸化物分散相の平均粒子径を700Å程度まで低下させ得ることを報告した。すなわち酸化物の微細化には、酸化物と溶鋼間の接触角が小さいこと、あるいは溶鋼への合金元素の添加はCr, V, Ti, NbなどのうちNbが最も効果的であることなどである。

本報では接触角が異なる酸化物として、 Al_2O_3 および ZrO_2 を代表的に選び、また分散媒には0.5at%Nb鋼を選択し、前報と同様な方法で作製した酸化物分散鋼が強化材料として適用できるか否かを検討した。

このため分散相の体積率、あるいは平均粒子径を種々変化させた試料を作製し、分散相の機械的性質におよぼ

す影響について調査した。すなわち、まず分散相の体積率あるいは平均粒子径とかたさの関係を予備的にしらべて強化の可能性を検討した後、分散相の体積率と常温引張性質および衝撃性質の関係を求め、この噴射法によつて分散強化鋼が作製できることを明らかにしようとするものである。なお非金属介在物の疲労性質におよぼす影響を調査する目的などで原理的には同様な方法による非金属介在物添加を行つた研究²⁾もあるが、この方法による分散強化合金作製の成功例はない。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は前報と同様、小型高周波炉によりベースとして少量のNbをふくむNb鋼を大気溶解した後、Si, Mnおよび0.1% Alで脱酸した2~5kgのキルド鋼を溶製し、金型に鋳込む途中の溶鋼流に、5 atm以下のArガスとともに固体酸化物粉末を噴射した。添加酸化物は

* 昭和49年11月、昭和50年4月本会講演大会にて発表 昭和50年12月22日受付 (Received Feb. 22, 1976)

** 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

*** 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, 4-170 Nishiōkubo Shinjuku-ku Tokyo)

Table 1. Chemical composition of specimens used and mean particle diameter and volume fraction of oxide particles in them.

Specimen No.	Nb content (at %)	Mean diameter (\AA)	Planar interparticle spacing (μ)	Volume fraction (%)	Oxide
A	0.50	1930	—	0~0.74	Al_2O_3
B	0.50	1080	0.57~1.04	0~0.60	Al_2O_3
C	0.50	990	0.51~1.15	0~0.65	Al_2O_3
D	0	2600	—	0~2.04	ZrO_2
E	0.09	1700	—	0~1.38	ZrO_2
F	0.25	1150	—	0~1.40	ZrO_2
G	0.50	800	0.62~1.31	0~1.15	ZrO_2

C : 0.002~0.005%, Si : 0.04~0.06%, Mn : 0.08~0.09%

平均粒度 5μ の ZrO_2 , または 20, 5 および 1μ の Al_2O_3 である。酸化物の体積率を変化させるために, Ar ガス圧を適宜変化させた。Table 1 に供試材の化学組成、酸化物の平均粒子径および体積率を示す。得られた鋼塊は 1000°C で 5 h 均質化焼なましを行ない、熱間鍛伸（鍛伸比 15）後、所定の熱処理 ($1220^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, 焼ならし) を施して各種試験片を作製した。なおこの熱間加工によつて分散酸化物の形状には変化のないことを確かめた。

2.2 試験方法

引張試験は板厚 2 mm, 平行部幅 10 mm, 標点間距離 38 mm の板状試験片を用い、クロスヘッド速度 0.5 mm / min にてインストロン型試験機で行なつた。V ノッチ・シャルピー衝撃試験にはサブサイズ試験片 ($5 \times 5 \times 55$ mm, 1 mm V ノッチ) を用い、10 kg·m 小型試験機を使用した。なお本実験では遷移温度としてエネルギー遷移温度 TrE を採用した。

鋼中酸化物の分散状態は、主に 2段レプリカ法による電子顕微鏡観察 (1% ブロムアルコール腐食) により行なつた。なお平均粒子径、平均粒子間距離、体積率などの算出はレプリカ写真より UNDERWOOD³⁾ の方法で行なつた。また走査型電子顕微鏡による衝撃破面の観察も併せて行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 分散におよぼす Al_2O_3 , ZrO_2 の比較

以下に示した理由により、添加酸化物 Al_2O_3 および ZrO_2 を選択した。

(1) 鋼と酸化物間の接触角が異なること、換言すれば分散状態、あるいは相互の結合力に差があること (Al_2O_3 : 141° , ZrO_2 : 92° ⁴⁾)。

(2) 酸化物の熱膨張係数に差があること (Al_2O_3 : $8.0 \times 10^{-6}/\text{deg}$, ZrO_2 : $5 \sim 5.6 \times 10^{-6}/\text{deg}$ ⁵⁾)。

まず溶鋼中の Nb 量の変化に対する ZrO_2 の平均粒子径の変化を、Fig. 1 および Photo. 1 に示す。本鋼に

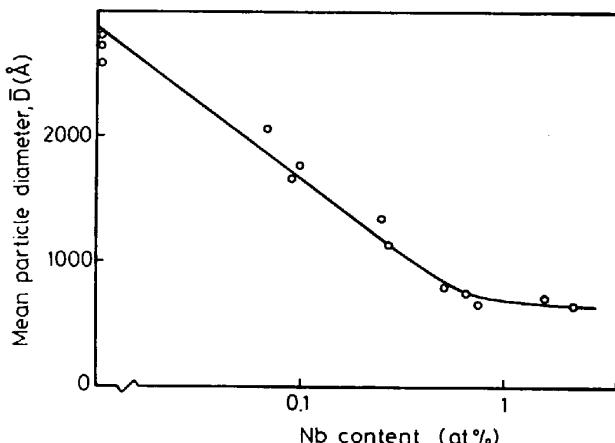


Fig. 1. Relation between mean diameter of zirconium oxide particles and niobium content in matrix steel.

おいても、前報の 20%Ni 鋼の場合¹⁾と同様、溶鋼-酸化物界面で置換反応を起こす Nb の添加により界面張力は低下し、したがつて鋼中の分散 ZrO_2 の平均粒子径は小さくなる。本報告では、主として分散相の微細化がほぼ飽和する 0.5 at% の Nb を添加した試料について以下機械的性質の検討を行なつた。

前報¹⁾で示したように、噴射によって Al_2O_3 , ZrO_2 を鋼に添加するとき、溶鋼との“濡れ”の因子となる接觸角は ZrO_2 の方が Al_2O_3 より小さいため、微細な分散相が得られるはずである。

Fig. 2 は Nb 量一定 (0.5 at%) の溶鋼 (マトリックス) に Al_2O_3 , ZrO_2 を分散させたときの、 $100\mu^2$ 中の粒子分布を示したものである。図より明らかなように Al_2O_3 を添加した場合では各粒子径に対応する分散粒子数が減少し、またその分布は $0 \sim 5000\text{\AA}$ の間に広く分散する。これに対して ZrO_2 を添加した場合の分布は 4000\AA 以下の粒子が大半を占め、しかも 1000\AA 以下の粒子の数が多くなる。したがつて平均粒子径は Al_2O_3 添加の場合より小さくなり、また体積率も増加した。このように添加酸化物の種類による分散状態の相違は、前

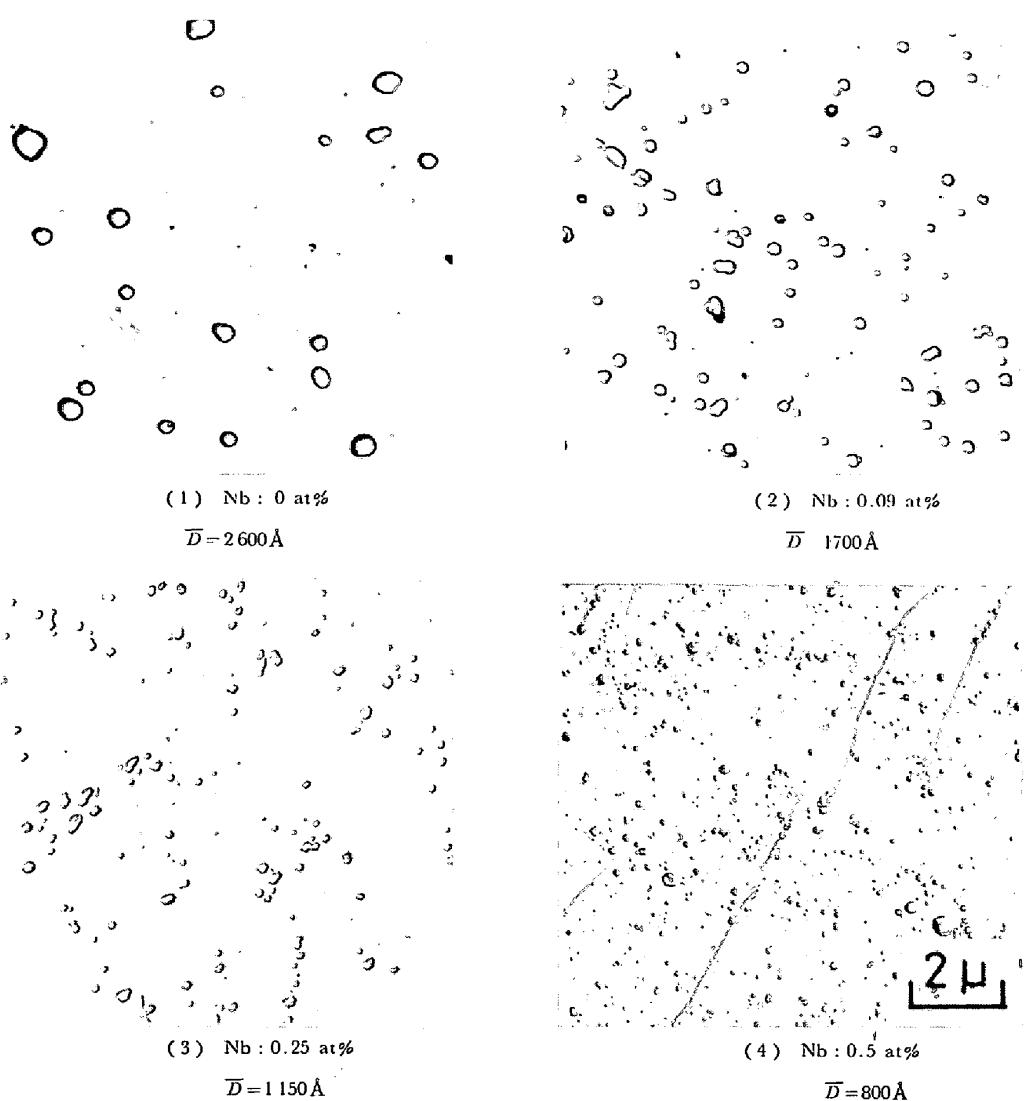


Photo. 1. Effect of niobium content of matrix steel on the distribution of zirconium oxide particles (\bar{D} : mean particle diameter).

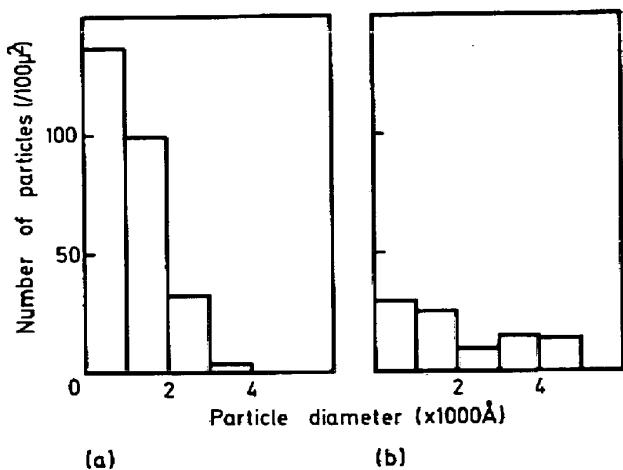


Fig. 2. Distribution of oxide particles in matrix steel. (a) zirconium oxide, (b) aluminium oxide.

報の結果と一致している。

3.2 分散相の結晶粒径におよぼす影響

分散相の結晶粒径におよぼす影響について調べた結果を Fig. 3 に示した。最も微細な平均粒子径 $\bar{D} = 800\text{\AA}$ の ZrO_2 分散試料について、分散相の体積率増加とともに結晶粒径の変化はほとんど認められなかつた。また Nb 量の低い試料、いいかえれば平均粒子径の小さい分散相を含んだ試料についても同じ傾向を示した。

平均粒子径の異なつた 3 種の Al_2O_3 分散試料の場合、分散相の体積率増加による結晶粒径の変化は認められなかつた。したがつて分散相の体積率が約 2 %までの範囲内では、分散相の種類、あるいは粒径のいかんにかかわらず、分散相の結晶粒径におよぼす影響はほとんどないと考えることができる。

3.3 かたさの増加

まず強化への効果として分散相の体積率とビッカースかたさ (荷重: 10 kg) の関係を求めた。Fig. 4 には \bar{D}

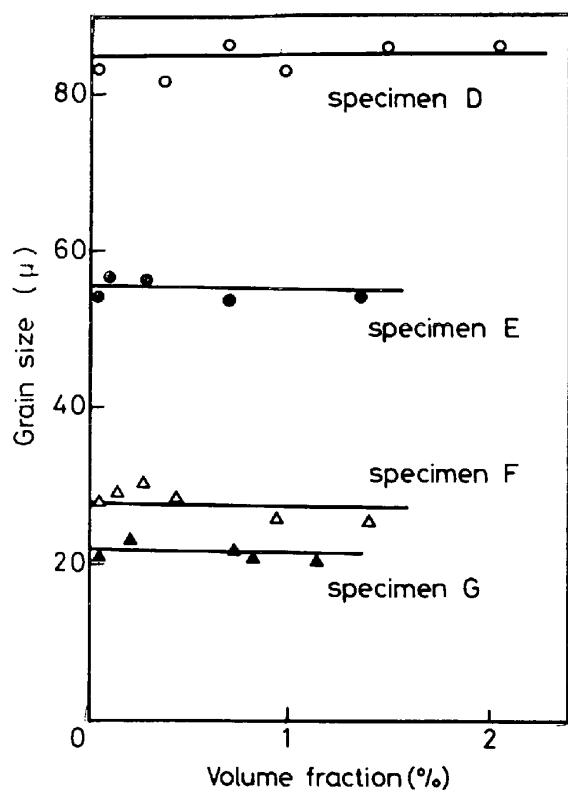


Fig. 3. Relation between volume fraction of zirconium oxide particle and grain size of matrix steel.

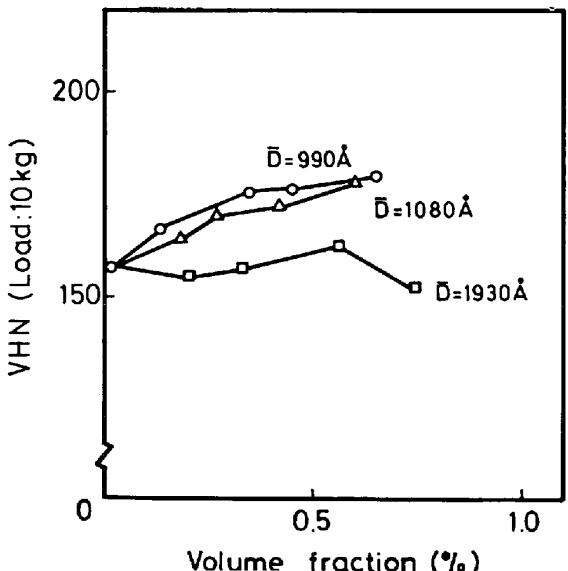


Fig. 4. Effect of mean diameter (\bar{D}) and volume fraction of aluminium oxide particles on hardness.

$=1930, 1080, 990\text{ \AA}$ の Al_2O_3 分散試料について、また Fig. 5 には $\bar{D}=2600, 1700, 1150, 800\text{ \AA}$ の ZrO_2 分散試料について、体積率とかたさの関係を示した。

Al_2O_3 分散試料のうち、 $\bar{D}=1930\text{ \AA}$ の場合には体積率增加にともなうかたさの変化は小さいが、 $\bar{D}=1080\text{ \AA}$

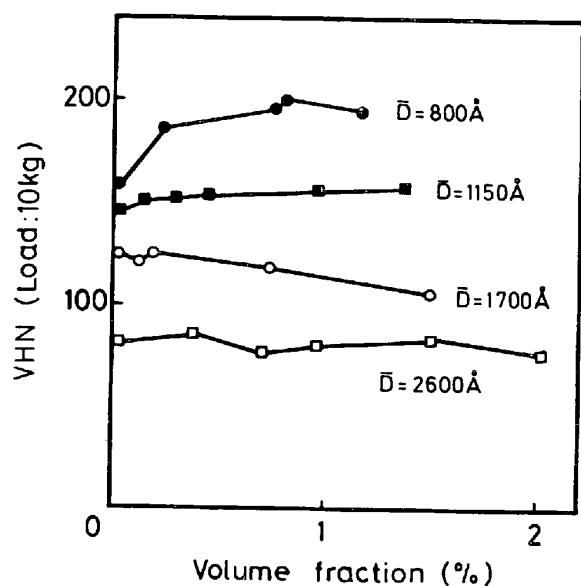


Fig. 5. Effect of mean diameter (\bar{D}) and volume fraction of zirconium oxide particles on hardness.

あるいは 990 \AA と分散相の平均粒子径が小さくなるにしたがつて硬化の傾向が明確に現われ、 $\bar{D}=990\text{ \AA}$ の場合、体積率 $f=0.65\%$ のときビッカースかたさ VHN の増加量は約 20 であった。また ZrO_2 を分散させた場合にも、Fig. 5 に示すように同様の硬化が認められた。すなわち $\bar{D}=1700\text{ \AA}, 2600\text{ \AA}$ の ZrO_2 分散試料では VHN には大きな変化は認められないが、 $\bar{D}=1150\text{ \AA}$ ないし 800 \AA とその平均粒子径が減少するにしたがつて、体積率增加とともにかたさの増加が大きくなる。ちなみに $\bar{D}=800\text{ \AA}$ の ZrO_2 分散試料について、 $f=1.15\%$ のとき VHN は約 40 増加した。

以上記したように、およそ 1200 \AA 以下の Al_2O_3 および ZrO_2 分散相は、いずれもかたさを増加させることが明らかとなつた。

3.4 耐力および引張強さの増加

前節により分散硬化に寄与する Al_2O_3 、あるいは ZrO_2 の平均粒子径は、およそ 1200 \AA 以下であることが判明した。そこで、分散硬化した 4 種の試料について引張試験を行ない、耐力および引張強さにおよぼす分散相の影響について検討した。

まず $\bar{D}=990\text{ \AA}$ および 1080 \AA の Al_2O_3 を分散させた 0.5at\% Nb 鋼 について引張性質を調べた。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

Fig. 6 および Fig. 7 より明らかなように、 $\bar{D}=990\text{ \AA}, 1080\text{ \AA}$ の Al_2O_3 分散試料の 0.2% 耐力および引張強さは、体積率とともに増加する。たとえば、 $\bar{D}=990\text{ \AA}$ の Al_2O_3 分散試料の場合、 $f=0.65\%$ のとき、

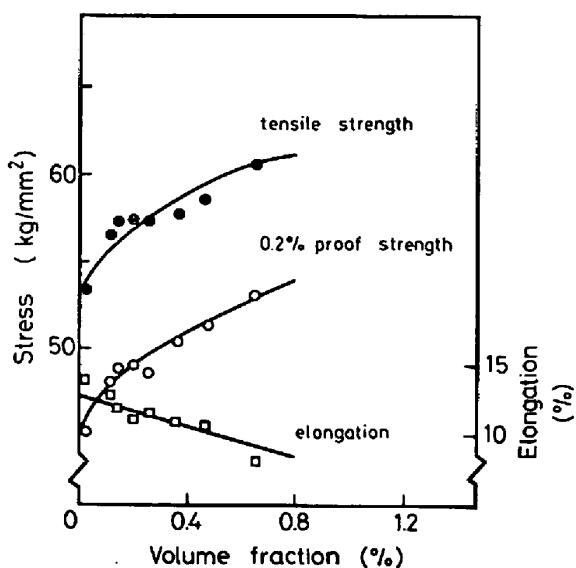


Fig. 6. Effect of volume fraction of aluminium oxide particles (mean diameter : 990 Å) on tensile properties.

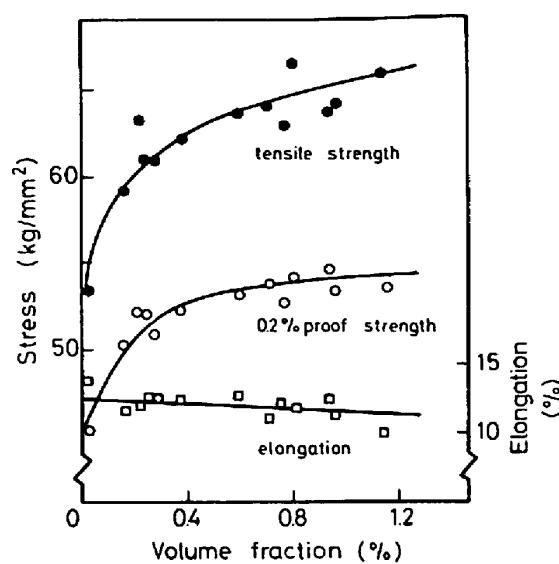


Fig. 8. Effect of volume fraction of zirconium oxide particles (mean diameter : 800 Å) on tensile properties.

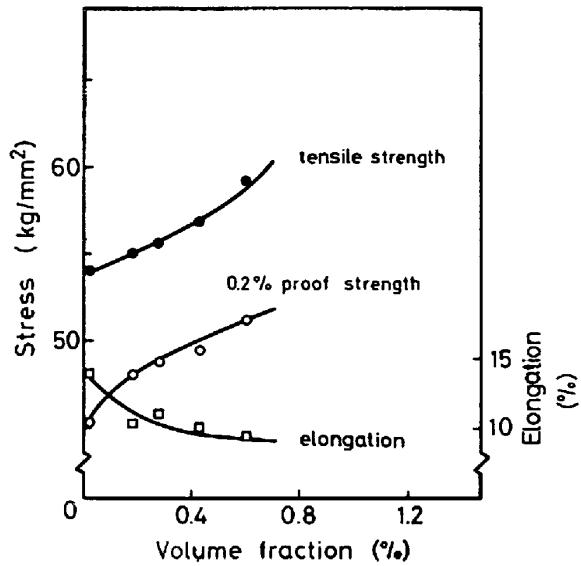


Fig. 7. Effect of volume fraction of aluminium oxide particles (mean diameter : 1080 Å) on tensile properties.

0.2% 耐力で約 7 kg/mm², 引張強さで約 5 kg/mm² の増加が認められた。

Fig. 8 に示すごとく, $\bar{D}=800\text{\AA}$ の ZrO_2 分散試料の 0.2% 耐力および引張強さは体積率の増加とともになつて上昇し, $f=1.15\%$ における増加量はそれぞれ 8.1 kg/mm² および 9.6 kg/mm² であった。また Fig. 9 にみるように, $\bar{D}=1150\text{\AA}$ の ZrO_2 分散試料についても同様に強度の増加が認められるが、同一体積率における強度の増加は $\bar{D}=800\text{\AA}$ の ZrO_2 分散試料の場合よりも小さい。すなわち本鋼の強化への寄与は微細な分散相の方が大きいことを示唆している。

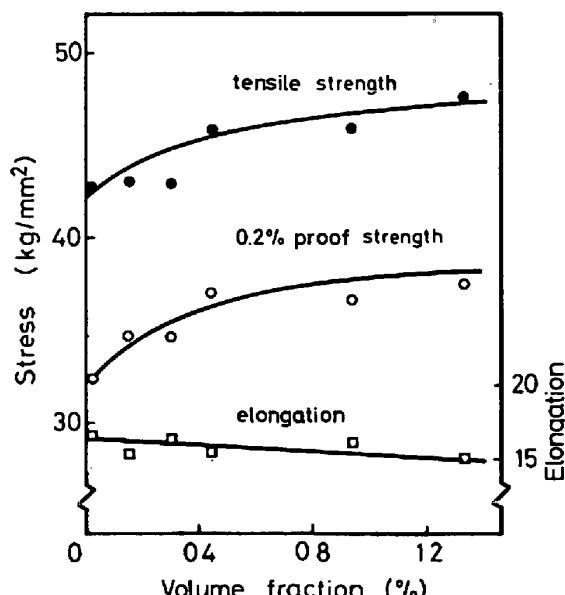


Fig. 9. Effect of volume fraction of zirconium oxide particles (mean diameter : 1150 Å) on tensile properties.

以上の引張試験結果よりみれば、本方法により鋼中に分散させた Al_2O_3 あるいは ZrO_2 は鋼の強化に寄与することが明らかである。

析出強化合金あるいは分散強化合金の降伏応力は平均粒子間距離の逆数に比例することが多くの研究^{6)~8)}により確められている。Fig. 10 に $\bar{D}=990\text{\AA}$, 1080\AA の Al_2O_3 および $\bar{D}=800\text{\AA}$ の ZrO_2 を分散させた 0.5at %Nb 鋼における 0.2% 耐力と平均粒子間距離 λ (μ) の逆数との関係を示した。著者らがねじり試験より求めたマトリックスの剛性率 $G_m=0.552 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ とと

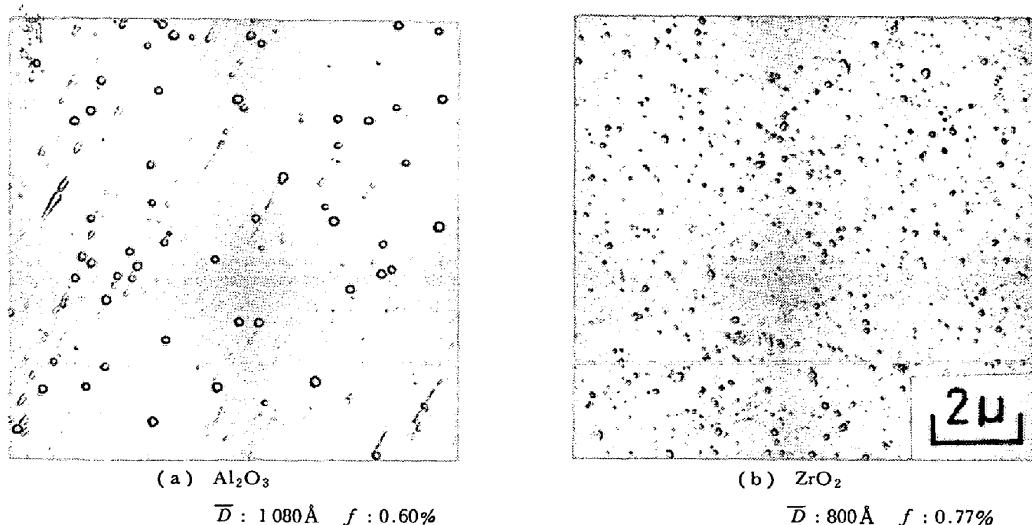


Photo. 2. Two examples of oxide particles morphology in matrix steel (D : mean particle diameter, f : volume fraction).

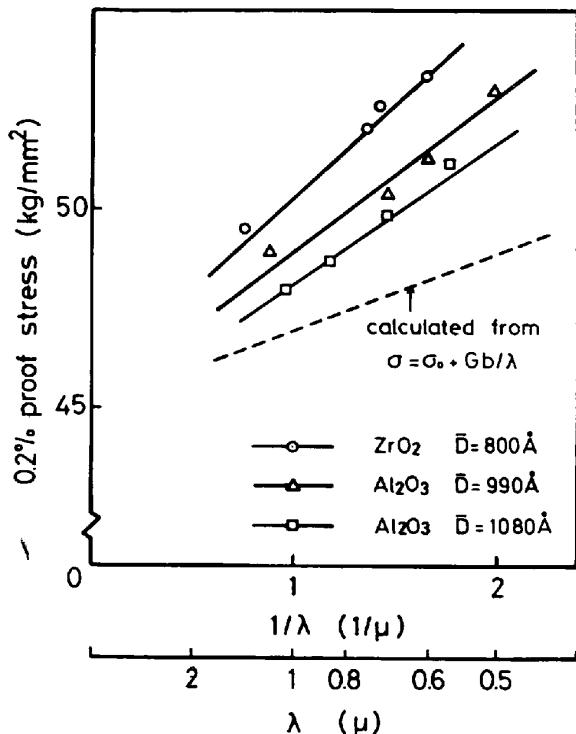


Fig. 10. Relation between planar interparticle spacing $\lambda (\mu)$ and 0.2% proof stress.

もに、バーガースベクトル $b = 2.48 \text{ \AA}$ を OROWAN の by-pass 機構⁵⁾によつて説明される場合の式に代入し、その概算値を図中に示した。図より明らかなように、3 試料とも 0.2% 耐力と $1/\lambda$ との間には次のような直線関係が成立している。

$$\sigma_y = 45.2 + 5.1/\lambda(\mu) \quad (\text{分散相: } \text{ZrO}_2, D = 800 \text{ \AA})$$

$$\sigma_y = 45.2 + 3.8/\lambda(\mu) \quad (\text{分散相: } \text{Al}_2\text{O}_3, D = 990 \text{ \AA})$$

$$\sigma_y = 45.2 + 3.2/\lambda(\mu) \quad (\text{分散相: } \text{Al}_2\text{O}_3, D = 1080 \text{ \AA})$$

分散した Al_2O_3 、あるいは ZrO_2 の形状が、ともに

Photo. 2 に示したようにほぼ球形であり、また 3.2 節より分散相の体積率増加とともに結晶粒径の変化が小さいことから、これらの 0.2% 耐力におよぼす影響は無視できると考えられる。したがつて 0.2% 耐力と $1/\lambda$ の間に直線関係が成立した事実は、0.2% 耐力の増加が bypass に依存していることを裏付けている。

Fig. 10 に示した 3 種の試料はともに OROWAN の式より求めた概算値にくらべて平均粒子間距離の影響がやや大きくなつてゐるが、これは熱処理時におけるマトリックスと分散相の熱膨張係数の差によつて導入された、分散相周辺の微視的応力によるものと推論できる。 ZrO_2 の方が Al_2O_3 より強化の割合が大きくなつた原因としては、マトリックスとの熱膨張係数は ZrO_2 の方が大きいため、分散相周辺に導入された熱応力場が実質的な平均粒子間距離を小さくしていることが考えられる。

周知のように分散強化合金のもう 1 つの特徴は、著しい加工硬化を示すことである。

Fig. 11 に $D = 800 \text{ \AA}$ の ZrO_2 分散試料および $D = 1080 \text{ \AA}$ の Al_2O_3 分散試料における、加工硬化量（変形応力と降伏応力の差： $\sigma - \sigma_0$ ）と体積率の関係を示した。両者ともせん断ひずみ $\epsilon = 1\%$ および $\epsilon = 3\%$ の各ひずみ量での加工硬化量と、体積率の $3/2$ 乗、あるいは $1/2$ の関係はほぼ直線関係にある。この結果から、乗と加工硬化量は低ひずみ域において体積率の $3/2$ 乗に、高ひずみ域において $1/2$ 乗に比例するという FISHER-HART-PRY⁹⁾、あるいは ASHBY¹⁰⁾¹¹⁾ の理論にしたがつてゐることがわかる。また分散相が ZrO_2 と Al_2O_3 の場合を比較すると、直線の傾きが異なつてゐる。すなわち $D = 800 \text{ \AA}$ の ZrO_2 分散試料の方がわずかに大きい。前記の理論などによつてよく知られているように、加工硬化量

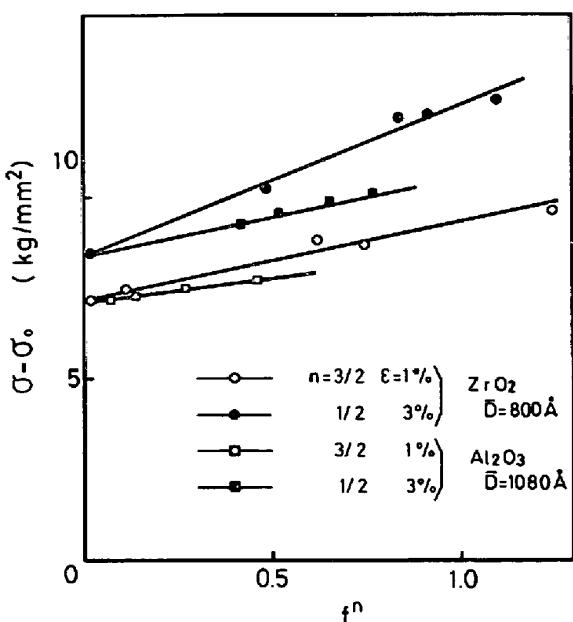


Fig. 11. Relation between volume fraction and increment of work hardening.

には分散相の粒子径が大きく影響する。したがつてこのことが直線の傾きに差を生じさせた原因と考えられる。

以上示したように、本方法によつて作製した分散鋼は従来の粉末冶金法、あるいは共沈法などによる分散強化合金である SAP¹²⁾¹³⁾、TD-Ni¹⁴⁾¹⁵⁾にみられるような微細酸化物による降伏応力、引張強さの増加と同様の傾向が確認された。

なお引張試験における伸びは、いずれの場合も分散相の体積率が増加するにしたがつてやや低下する傾向を示した。しかし両者の低下の割合を比較すると、Al₂O₃を分散させた試料の方がその割合は大きい。これはマトリックスとの接触角が大きいことから、相互の結合力が小さく、したがつて引張変形中に界面での剥離が起こるために生じた現象と考えられる。

3・5 衝撃性質

サブサイズ・シャルピー衝撃試験によつてえられた遷移曲線を Fig. 12 に示した。Al₂O₃ および ZrO₂ を分散させた試料における吸収エネルギーの最高値は、試験温度 140°C 以下の範囲では、分散相の体積率の増加とともに減少する。また一定の試験温度における吸収エネルギーも減少する傾向が認められた。

つぎに遷移温度についてみると、Al₂O₃ 分散試料の場合、f = 0~0.65% の間に 36°C 上昇し、ZrO₂ 分散試料では、f = 0~1.15% の間に 66°C 上昇するが、両者とも分散相の体積率の増加にしたがい、遷移温度はほぼ同じ割合で高温側へ移行しており、添加した酸化物の種類による差は認められなかつた。

以上の結果より、微細酸化物を分散させた鋼の衝撃性質は、分散相の体積率の増加に比例して低下することが明らかとなつた。

つぎに、Photo. 3 に分散相を含まない試料の試験温度 64°C におけるシャルピー衝撃破面を示し、また Photo. 4 に D = 800 Å の ZrO₂ 分散試料 (f = 1.15%) の試

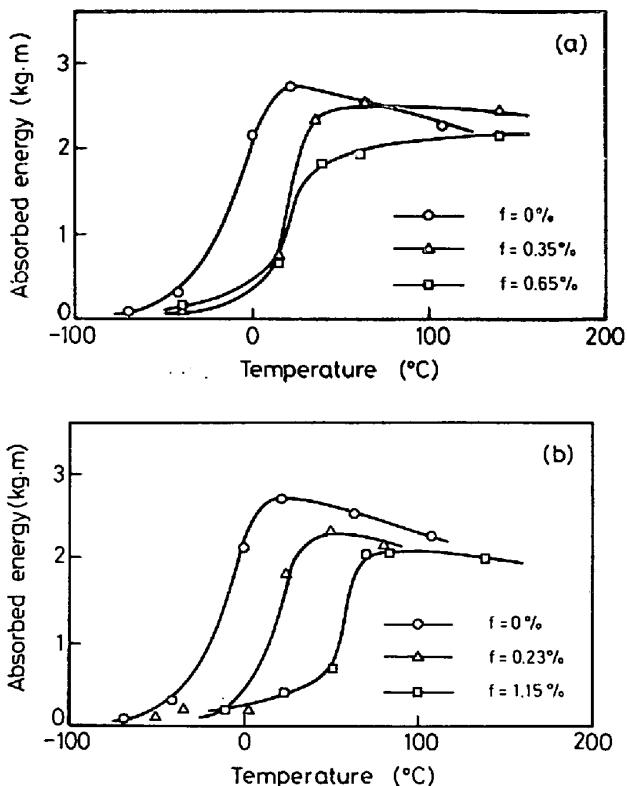


Fig. 12. Effect of particles on Charpy transition curves of matrix steel. (a) aluminium oxide particle (mean diameter: 990 Å) (b) zirconium oxide particle (mean diameter: 800 Å).

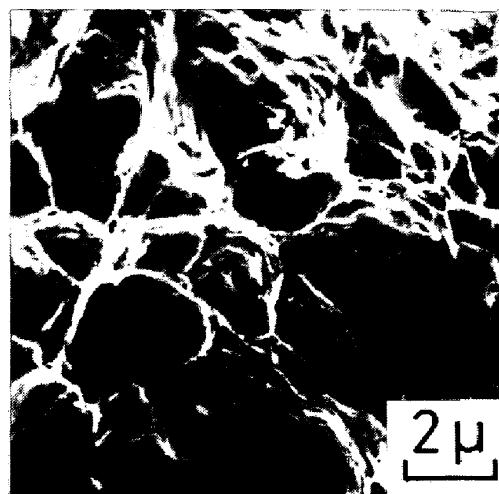


Photo. 3. Fractograph of non-dispersed steel (impact tested at 64°C).

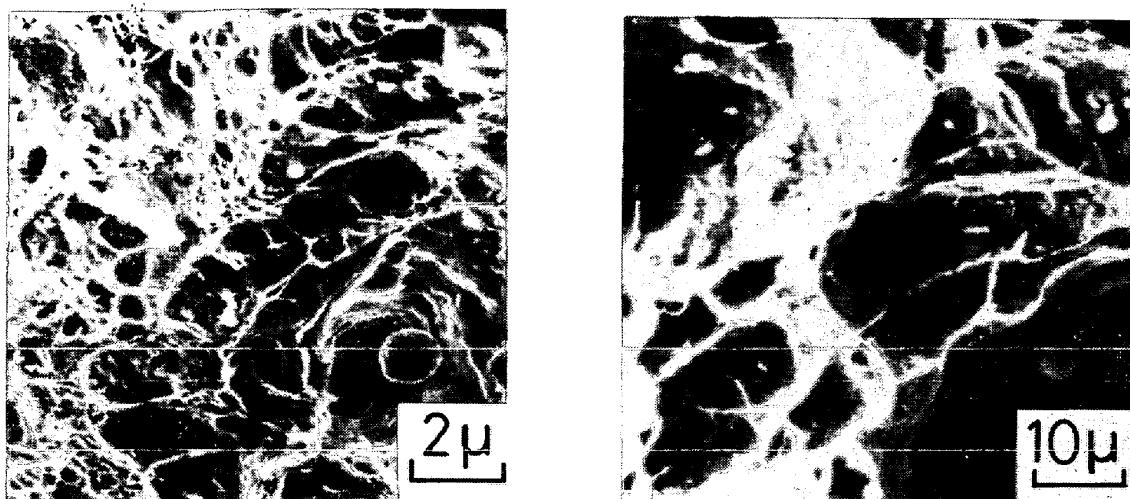


Photo. 4. Fractographs of zirconium oxide particle dispersed steel (mean diameter : 800 Å, volume fraction : 1.15%, impact tested at 120°C).

験温度 120°C におけるシャルピー衝撃破面を示す。破面は両者とも典型的な dimple pattern を呈しているが、分散相を含まない基本試料の延性破面には、大きく、かつ深い dimple が認められた。ZrO₂ 分散試料 ($f = 1.15\%$) の延性破面では、dimple の径が若干小さくなり、また浅くなる傾向がうかがえるが、その相違はさほど顕著でなく、両者とも主として粗大な介在物が dimple 形成に優先的に寄与しているものと思われる。さらに高倍率での観察では微細な分散相は dimple の側面に認められており、また一部が微細な dimple の内部に存在している程度である。

以上示した破面観察の結果から、鋼の強化に寄与する程度の微細な分散相は、延性破面に大きな影響を与えないことが知られる。このことは内部酸化法によつて得られた Cu-SiO₂ の場合¹⁶⁾、ある臨界の大きさ以下の SiO₂ は dimple 形成にほとんど関与しないという知見に一致している。

5. 結 論

噴射によつて外部から溶鋼に微粉状の酸化物を強制的に添加する方法によつて作製した微細 Al₂O₃ および ZrO₂ 分散鋼の機械的性質を検討し、つきのような結果を得た。

(1) 微細な Al₂O₃、あるいは ZrO₂ を分散させた鋼では、体積率の増加とともにかたさの増加が認められた。しかし平均粒子径 $\bar{D} = 1700 \sim 2600 \text{ \AA}$ の粗大な酸化物を分散させた鋼では、かたさにはほとんど変化が現われない。

(2) $\bar{D} = 990 \text{ \AA}$ 、あるいは 1080 \AA の微細な Al₂O₃ を分散させた鋼では、体積率の増加とともに 0.2% 耐力および引張強さが増加した。ZrO₂ についても同様の傾

向を示し強化への寄与も Al₂O₃ より大きい。

(3) この場合、酸化物の分散による 0.2% 耐力の増加量は、平均粒子間距離の逆数に比例し、OROWAN の機構にしたがうことを明らかにした。なお実験値は OROWAN の式より求めた概算値を若干上回つたが、これはこの方法による熱処理時のマトリックスと酸化物の熱膨張係数の差によつて導入された、酸化物のまわりのひずみ場によるものと考えられる。なお加工硬化については従来の理論によく一致した。

(4) 酸化物の体積率の増加による強度の増大にともない、衝撃最大吸収エネルギーは低下し、かつ遷移温度は高温側へ移行する傾向が認められた。また微細な酸化物を分散させた場合、その体積率増加による延性破面の変異が小さいことから、微細分散相は延性破面に大きな影響をおよぼさないことが明らかとなつた。

(5) 以上の結果により、本方法で作製した酸化物分散鋼は、体積率 2 %以下の酸化物分散によつても、引張性質において強化の傾向が認められることを明らかにした。

終わりに、本実験の遂行にあたり終始熱心に協力された菊地良輝、小川裕、高荷道雄、三君に感謝する。

文 献

- 1) 長谷川、竹下：鉄と鋼，62(1976)，p. 201
- 2) R. E. UNDERWOOD: Quantitative Stereology, [Addison-Wesley Publ. Co.] (1970)
- 3) W. E. DUCKWORTH and E. INESON: ISI Special Report 77, (1963), p. 87
- 4) M. HUMENIK, Jr. and W. D. KINGERY: J. Amer. Cer. Soc., 37(1954), p. 18
- 5) サムソノフ監修：酸化物便覧、日ソ通信社 (1967)
- 6) E. OROWAN: Symposium on Internal Stresses

- in Metals and Alloys. P. 451, Institute of Metals, London (1948)
- 7) N. HANSEN: Acta Met., 18(1970), p. 137
- 8) M. von HEIMENDAHL: Acta Met., 15(1967), p. 1441
- 9) J. C. FISHER, E. W. HART, and R. H. PRY: Acta Met., 1(1953), p. 336
- 10) M. F. ASHBY and R. EBELING: Phil. Mag., 13 (1966), p. 805
- 11) M. F. ASHBY: Phil. Mag., 14(1966), p. 1157
- 12) E. GREGORY and M. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 200(1954), p. 247
- 13) D. CRATCHLEY and A. A. BRAKER: Ceramic Bulletin, 46(1967), p. 191
- 14) M. von HEIMENDAHL and G. THOMAS: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 1520
- 15) G. S. DOBLE and R. J. QUIGG: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 410
- 16) I. G. PALMER and G. C. SMITH: 2nd Boston Landing Conf. on Oxide Dispersion Strengthening, Lake George, N. Y. (1966)