

転位強化した鋼の降伏強度に及ぼす固溶Cuの影響

Junaidi SYARIF*・中島 孝一*²・土山 聡宏*²・高木 節雄*²

Effect of Solute Copper on Yield Strength in Dislocation-strengthened Steels

Junaidi SYARIF, Koichi NAKASHIMA, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : The effect of solute Copper (Cu) on yield strength was investigated in dislocation-strengthened iron such as martensitic steels and cold-rolled steels having various dislocation densities. Yield strength of the Cu bearing martensitic steels increases with increasing the solute Cu content. However, the increment of yield strength by Cu solid solution is smaller in the martensitic steels than in the ferritic steels. Dislocation density of martensitic steels increases with increasing Cu content, and yield strength is also enhanced depending on the dislocation density. The increment of yield strength can be reasonably explained by dislocation strengthening mechanism based on Bailey-Hirsch relationship. In the cold-rolled Cu bearing ferritic steels, the strengthening by Cu solid solution is significant but it tends to disappear with increasing the dislocation density. These facts indicate that yield strength of the steels with high dislocation density is determined by dislocation strengthening and the contribution of Cu solid solution disappears due to the high density of dislocations.

Key words: Cu bearing steel; yield strength; solid solution strengthening; dislocation strengthening.

1. 緒言

鉄スクラップのリサイクルを目的として、近年、トランプエレメントの一つである銅(Cu)を鉄鋼材料の合金元素として積極的に有効利用しようとする試みが盛んになされている。Cu含有鋼の最大の特徴は、(フェライト+Cu)二相域での時効処理^{1,2)}やオーステナイト域からの空冷³⁾によって鉄基地中にCuを微細に析出させ、鋼を大幅に強化できる点にある。実際に、析出Cu粒子については数多くの報告がなされており¹⁻⁷⁾、Cuを利用した析出強化型の鋼の開発⁸⁻¹⁰⁾もなされている。一方、Cuは析出粒子としてだけでなく、鉄基地中に固溶したCu原子の状態であっても鋼の特性改善に大きく貢献することがわかっている。例えば、著者らは前報¹¹⁾にて、フェライト鋼の機械的性質に及ぼす固溶Cuの影響を定量的に評価し、1)硬度が固溶Cuの濃度の1/2乗と線形関係にあり、2)その比例定数がHV26相当になることを報告しており、冷間加工と組み合わせることにより更なる強化が期待される。しかしながら、マルテンサイト鋼や強加工したフェライト鋼のように高密度の転位を有する鋼について、置換型元素による固溶強化と転位強化の加算則を詳細に検討した例はない。つまり、高密度の転位を有する鋼においては、Cuの固溶によって生じた格子ひずみが周囲の転位がもつひずみによって相殺され、転位強化による寄与とCuの固溶強化の寄与を単純に加算できなくなる可能性もある。

本研究では、マルテンサイト単一組織を有するFe-8mass%Ni-Cu合金ならびにフェライト単相組織を有するFe-Cu二元合金を用いて、降伏強度に及ぼす固溶Cuの影響を基地組織と関係づけて調査した。ついで、冷間圧延により種々の転位密度を有するFe-Cu合金を作製し、Cuの固溶強化に及ぼす転位密度の影響についても検討を行った。

2. 実験方法

供試材には、ラスマルテンサイト(以下、 α')単一組織を有するFe-8mass% (以下、%) Ni-Cu合金とフェライト(以下、 α)単相組織を有するFe-Cu二元合金を用いた。これらの鋼の化学組成をTable 1に示す。試料は、高周波真空溶解炉を用いて溶製し、1223Kで熱間圧延した。Fe-8%Ni-Cu合金は、オーステナイト(以下、 γ)単相域の1273Kあるいは1473Kで1.8~3.6 ksの溶体化処理後水冷し、ただちに77K-1.8 ksのsub-zero処理を施した。一方、Fe-Cu二元合金は、結晶粒径を100 μm 程度にそろえるため、56%の冷間圧延後、 α 単相域の1073Kあるいは1123Kで1.8 ks焼鈍することにより再結晶させた。ついで、これらの試料は α 基地中に転位を導入させるために10~90%の圧延率で冷間圧延を施した。組織観察は、光学顕微鏡(以下、OM)および透過型電子顕微鏡(以下、TEM)を用いて行った。OM観察は、研磨紙での湿式研磨および Al_2O_3

平成17年4月20日受付 平成17年6月30日受理 (Received on Apr. 20, 2005; Accepted on June 30, 2005)

* 九州大学ベンチャービジネスラボラトリー (Venture Business Laboratory, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

*2 九州大学大学院工学研究院 材料工学部門 (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University)

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

		Ni	Cu	C	Si	Mn	Fe
Fe-8%Ni-Cu	8%Ni	8.02	<0.01	0.004	<0.01	0.15	bal.
	8%Ni-0.5%Cu	7.94	0.48	0.003	<0.01	0.15	bal.
	8%Ni-1%Cu	8.01	0.92	0.003	<0.01	0.21	bal.
	8%Ni-2%Cu	8.00	1.86	0.003	<0.01	0.13	bal.
	8%Ni-3%Cu	7.92	2.86	0.003	<0.01	0.14	bal.
Fe-Cu	pure iron	-	<0.01	0.008	<0.01	0.005	bal.
	0.5%Cu	-	0.49	0.009	<0.01	0.007	bal.
	1%Cu	-	1.00	0.007	<0.01	0.006	bal.
	1.5%Cu	-	1.40	0.003	0.02	0.17	bal.

others: P: 0.010, S: 0.010, N: 0.004

懸濁液によるバフ研磨後、3%ナイトル溶液あるいは3%ピクリン酸溶液により腐食した試料について行った。TEM観察は、バルク試料から放電加工により $\phi 3$ mmの円盤を切り出した後、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行った。結晶粒径は、ASTM標準組織を用いて比較法により測定し、公称粒径で評価した。引張試験は、インストロン型試験機を用いて、室温にて初期歪速度 10^{-3} s^{-1} の条件で行った。試験片は、Fe-8%Ni-Cu合金については $\phi 3 \times 10$ mmの丸棒状試験片を、Fe-Cu合金については厚さが1 mmで評点間距離6 mmの板状試験片を用いた。なお、いずれの鋼種とも明瞭な降伏点が確認されないことから、降伏強度は0.2%耐力で評価した。 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態点は熱膨張試験機により測定した。試験片には $\phi 3 \times 10$ mmの丸棒を使用し、これを2 K/sで昇温し、1273 Kで100 s保持した後、20 K/sで冷却した際の変態点を測定した。転位密度はX線回折法により測定した。まず、 α 相の(110)面、(211)面、(220)面における回折線をRachingerの方法¹²⁾により分離し、 $K_{\alpha 1}$ 線の半価幅(β_m)を測定した後、転位密度の低い標準試料(再結晶させた純鉄)の半価幅(β_0)で装置による半価幅の広がりを補正することにより真の半価幅(β_r)を求めた((1)式¹³⁾)。

$$\beta_r = (\beta_m^2 - \beta_0^2)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

その後、Hallの方法((2)式¹⁴⁾)を用いて回折ピークの半価幅から局所歪み(ε)を求め、(3)式¹⁵⁾により転位密度(ρ)を求めた。

$$\beta_r \cos \theta / \lambda = (2\varepsilon \sin \theta / \lambda) + (0.9/D) \dots \dots \dots (2)$$

$$\rho = (14.4 \times \varepsilon^2) / b^2 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 θ は各回折面でのピーク角度、 λ は $K_{\alpha 1}$ 線の波長($=0.179$ nm)、 D は結晶子サイズ、 b は転位のバーガースベクトル($=0.25$ nm)である。

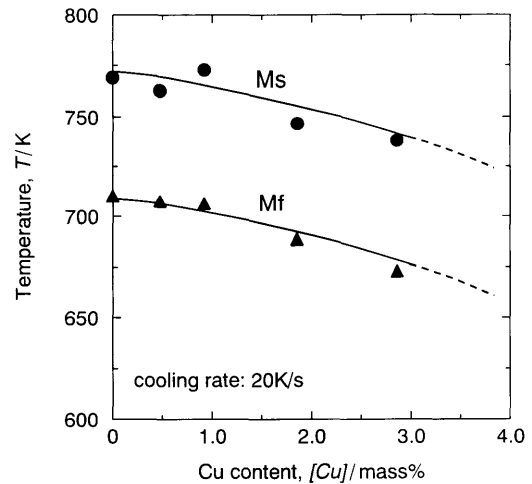


Fig. 1. Changes in Ms and Mf temperatures of 8%Ni-Cu steels as a function of Cu content.

3. 結果および考察

3.1 焼入れ後の8%Ni-Cu鋼の組織

Fig. 1は、熱膨張試験により得られた8%Ni-(0~3)%Cu鋼の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態開始点(Ms点)ならびに変態終了点(Mf点)をCu量で整理した結果を示す。溶体化処理は1273 K-100 sで、その後の冷却速度は20 K/sとした。Cu量が増加するにつれて、MsおよびMf点は低下する傾向にあり、低下量はいずれも1% Cuの添加あたり約10 K程度である。いずれの試料においても、Mf点は室温(≈ 300 K)より十分に高く、室温で残留 γ はほとんど存在しないものと考えられる。Fig. 2は、溶体化処理後水冷し、ただちにsub-zero処理(以下、単に焼入れと記す)して完全に α' 単一組織とした8%Ni-(0~3)%Cu鋼のOM組織とTEM組織を示す。いずれの試料においても、パケットやブロック(OM組織)、ラス(TEM組織)で構成された典型的なラス α' 単一組織を呈している。溶体化処理条件により旧 γ 粒径を200 μm 程度に揃えているため、各試料間で下部組織の形態やサイズに差異はない。また、 α' 組織中に析出物は観察されず、X線回折により測定した格子定数の変化からも、いずれの試料においても添加したCuやNiはすべて基地中に固溶していることを確認した。一方、Fig. 3は焼入れした8%Ni-(0~3)%Cu鋼の転位密度とCu量の関係を示す。いずれの鋼種においても α' の転位密度は $3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 前後の値であり、極端な差異はないもののCu量の増加に伴い確実に増加していく傾向にある。同様な傾向はFe-Cr-Cu合金においても確認されており¹⁶⁾、このようなCuの添加に伴う転位密度の上昇はMs、Mf点の低下と関係があるようである。前掲Fig. 1に示したように、Cu量の増加によりMs、Mf点が低下すると、 α' 変態の際の変態歪(体積膨張)が大きくなり、補足変形時に導入される転位の量が増加する。また、 α' 変態後の自己焼戻しによる転位の消失も変態温度の低下によって抑制されるため、 α' の転位密度は上昇

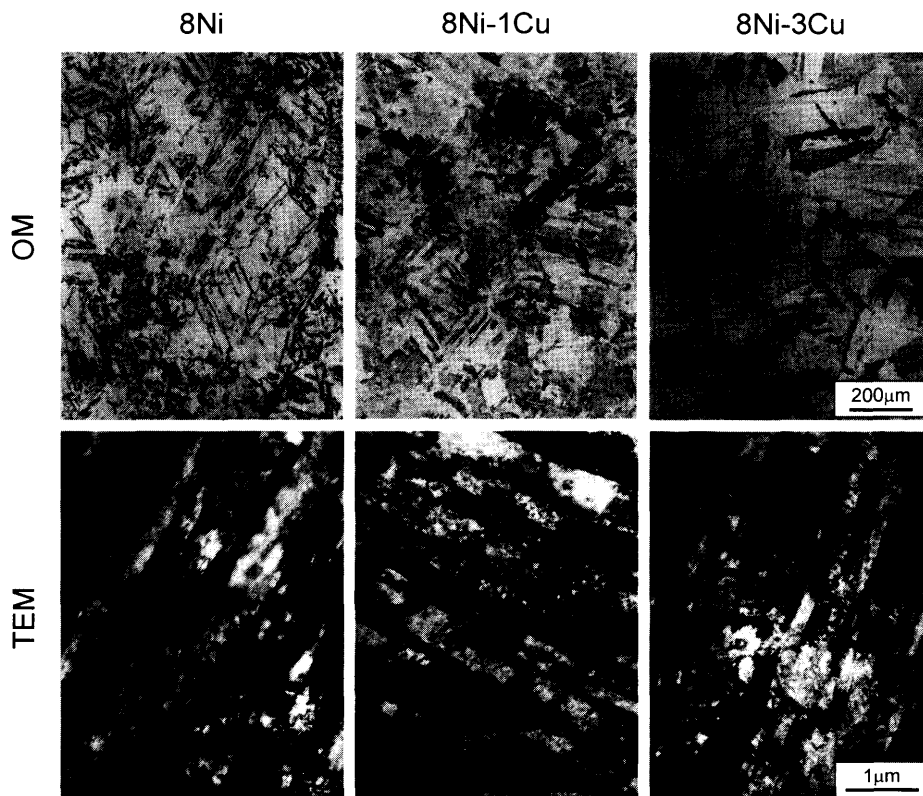


Fig. 2. Optical micrographs and transmission electron micrographs of martensitic steels.

するものと考えられる。

3・2 Cu含有マルテンサイト鋼の降伏強度

α' 鋼の強度は、固溶強化、転位強化、結晶粒微細化強化等の複数の要因に依存することが知られており、Norströmらは、 α' 鋼の降伏強度(σ_y)がそれらの加算で与えられるとする次式を提案している^{17,18)}。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_i + K_y D^{-1/2} + K_s d^{-1/2} + \beta G b (\rho + k[\%C])^{1/2} \dots\dots (4)$$

ここで、 σ_0 , K_y , K_s , β , k は定数、 σ_i は置換型合金元素の固溶強化、 D はパケットのサイズ、 d はラスの幅、 G は剛性率、 $[\%C]$ は炭素量を示している。本研究で用いた α' 鋼では、試料によらず炭素量が約0.004%で極微量であり、またパケットおよびラスは同等なサイズであることから、(4)式に従えば8%Ni-Cu α' 鋼の強度は、Cu量の増加に伴う転位密度の上昇による強化とCuの固溶強化の加算により次式のように与えられることとなる^{†1)}。

$$\sigma_y = \sigma'_0 + \sigma_i + \beta G b \rho^{1/2} \dots\dots (5)$$

ここで、 σ'_0 はパケットのサイズ(D)、ラスの幅(d)の寄与を含む定数である。Fe-Cu二元合金について、著者らは前報¹¹⁾にて、その固溶強化量が溶質原子濃度の(1/2)乗に比例することを明らかにしており、8%Ni-Cu α' 鋼についても

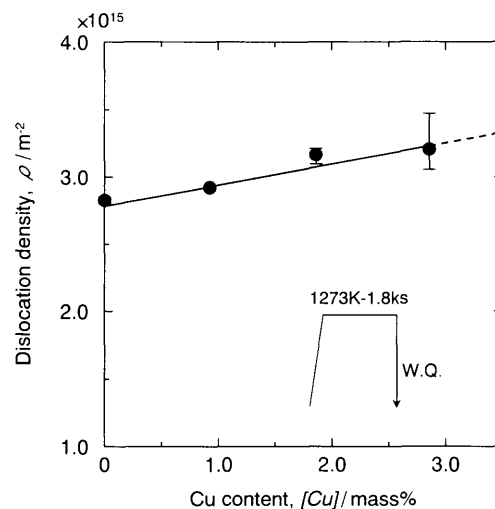


Fig. 3. Relation between Cu content and dislocation density in 8%Ni-Cu martensitic steels.

0.2%耐力を固溶Cu濃度の(1/2)乗で整理した結果をFig. 4に示す。比較のため、図中にはCuを固溶させた α 鋼のデータも同時に示している。いずれの鋼種においても、Cu量の増加に伴い降伏強度が単調に上昇する傾向は見られるが、その強度上昇の割合は基地組織によって大きく異なっている。Cu含有 α 鋼における強度上昇はCuの固溶強

†1 Fe-Cu合金でのCuの固溶強化は転位強化の十数%もの強化量を有しており、両強化機構の加算則を議論する上で無視できるほど小さい範囲ではないことを確認している。

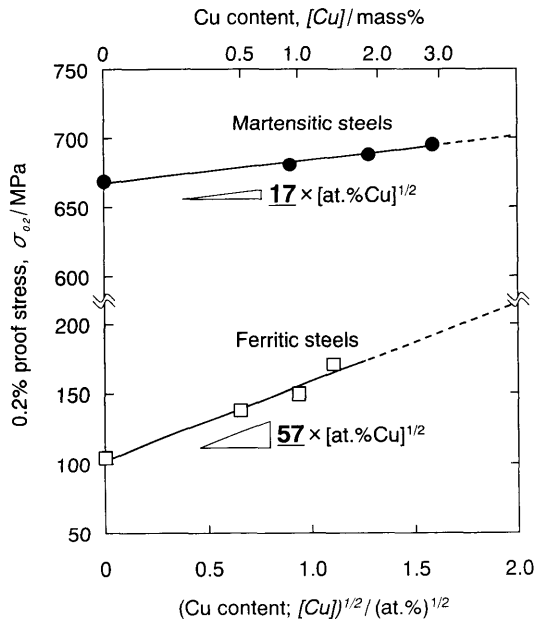


Fig. 4. Relation between Cu content and 0.2% proof stress in 8%Ni-Cu martensitic steels and ferritic Cu bearing steels.

化によってもたらされるものであり、その上昇率は $57 \text{ MPa}/(\text{at}\%)^{1/2}$ である。一方、8%Ni-Cu α' 鋼については、強度上昇率がCu含有 α 鋼のおよそ1/3の $17 \text{ MPa}/(\text{at}\%)^{1/2}$ 程度にすぎない。このことは、Cu含有 α' 鋼に関しては、Cuの固溶強化と転位強化を単純に加算することができず、Cuの固溶強化の寄与が小さくなってしまっていることを示している。Fig. 5は、8%Ni-Cu α' 鋼におけるCu添加に伴う降伏強度の上昇量の実測値(solid circle)を、Cuの固溶強化量(前掲Fig. 4での α 鋼のデータ; grey line)、転位強化量(grey square)ならびに両強化機構を加算した値(open square)と比較した結果を示す。なお、転位強化量は、前掲Fig. 2の転位密度を次式のBailey-Hirschの関係に代入することにより求めた。

$$\Delta\sigma_y = \beta G b (\rho^{1/2} - \rho_0^{1/2}) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 β は係数($=0.5$)¹⁹⁾、 ρ と ρ_0 はそれぞれ、Cu含有 α' 鋼とCuフリー α' 鋼の転位密度である。いずれの鋼種においても、実測の0.2%耐力の上昇量は、Cuの固溶強化と転位強化の加算値よりもはるかに小さく、Cuの固溶強化のみによる強化量にも及ばない。ここで注目すべきは、転位強化量の見積もりにはいくらかの誤差があるものの、それらの値が実測の0.2%耐力に近い値を示していることである。そこで、これらの鋼において転位強化のみを考慮して降伏強度を計算し、実測の降伏強度と比較した結果をFig. 6に示す。なお、降伏強度の計算には、種々の転位密度を有する冷間加工 α 鉄の0.2%耐力と実測の転位密度の関係から得られた次式のBailey-Hirschの関係を用いた¹⁹⁾。

$$\sigma_y = 0.1 + 0.5 G b \rho^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

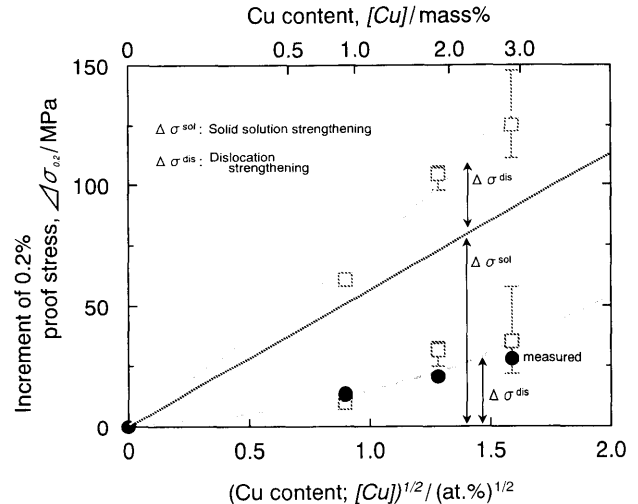


Fig. 5. Relation between Cu content and increment of 0.2% proof stress in 8%Ni-Cu martensitic steels (solid circle). The contributions by dislocation strengthening (grey square) and solid solution strengthening (grey line), and besides, summation of two strengthening mechanisms (open square) are also shown in the figure.

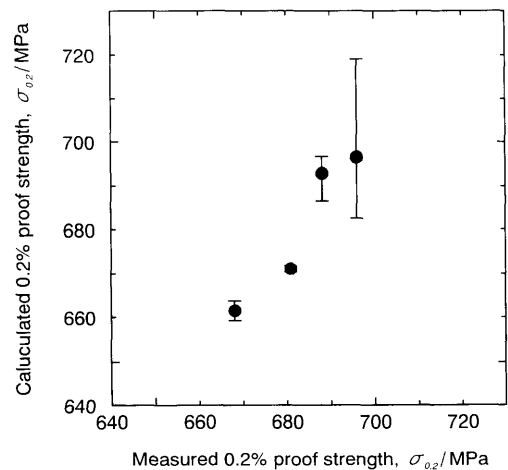


Fig. 6. Relation between measured 0.2% proof stress and calculated 0.2% proof stress in 8%Ni-Cu martensitic steels.

8%Ni鋼、8%Ni-1%Cu鋼では、実測値よりも計算値がわずかに低い値となっているが、両者の間には良好な対応関係があることがわかる。つまり、Cu量の増加に伴う α' 鋼の降伏強度の上昇は転位密度の増大によりもたらされたものであり、固溶したCuによる固溶強化は実際の降伏強度にほとんど寄与していないと結論できる。

3・3 冷間加工したフェライト鋼の降伏強度に及ぼすCu固溶強化の寄与

転位強化された鋼における固溶強化の寄与を明確にするため、種々の加工率で冷間圧延したCu含有 α 鋼を用いて、転位密度の上昇に伴う固溶強化量の変化を調査した。Fig. 7は、冷間圧延前の焼鈍ままの純鉄(a)と1% Cu鋼(b)のOM組織を示す。なお、Cu添加鋼では、いずれもTEM組織中

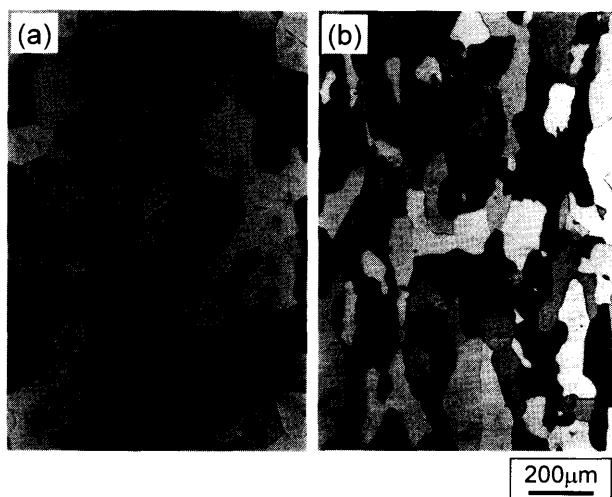


Fig. 7. Optical micrographs showing recrystallized pure iron (a) and 1% Cu steel (b).

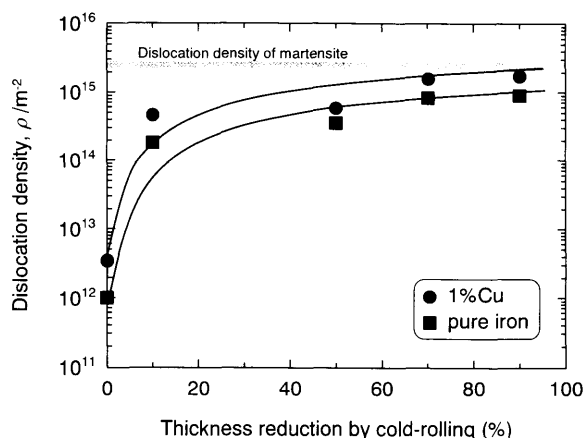


Fig. 8. Changes in dislocation density of pure iron and 1% Cu ferritic steel as a function of thickness reduction by cold rolling.

に析出物がないこと、またX線回折により測定した格子定数の変化¹¹⁾よりCuが過飽和に固溶していることを確認している。両試料ともフェライト単相組織を呈しており、その結晶粒径はそれぞれ110 μm, 90 μmである。若干、粒径が異なるが、結晶粒微細化強化量や加工組織の発達過程に顕著な差異を生じるほどのものではない。Fig. 8は、これらの試料の冷間加工に伴う転位密度の変化を示す。1% Cu鋼では純鉄に比べてわずかに高い転位密度を有する傾向にはあるが、両試料とも、加工の初期段階で転位密度は 10^{14} m^{-2} 程度にまで急激に上昇し、70%冷間圧延すると 10^{15} m^{-2} に達してほぼ一定となり、 α' 鋼とほぼ同等の値となる。Fig. 9には、冷間加工した試料の組織の一例として、70%冷間圧延を施した純鉄(a)と1% Cu鋼(b)のTEM組織を示す。両試料とも、圧延加工により得られる典型的な層状組織を呈しており、その形態については両者間で違いがないことがわかる。Fig. 10には、冷間圧延 α 鋼の0.2%耐力とCu量の関係を示す。いずれの試料においても、Cu原子濃

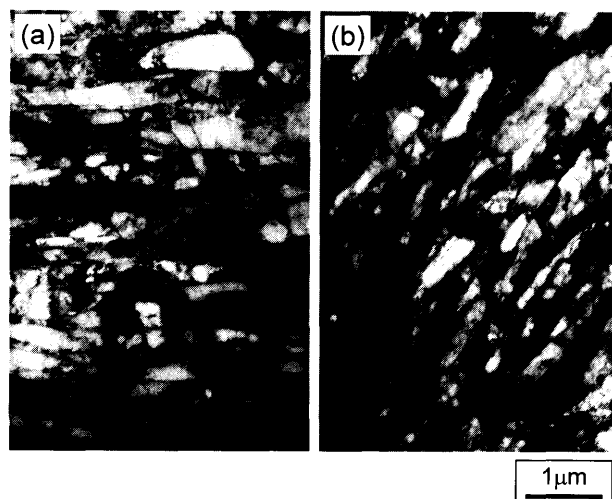


Fig. 9. TEM images of pure iron (a) and 1% Cu ferritic steel (b), which were cold-rolled up to 70% in thickness reduction.

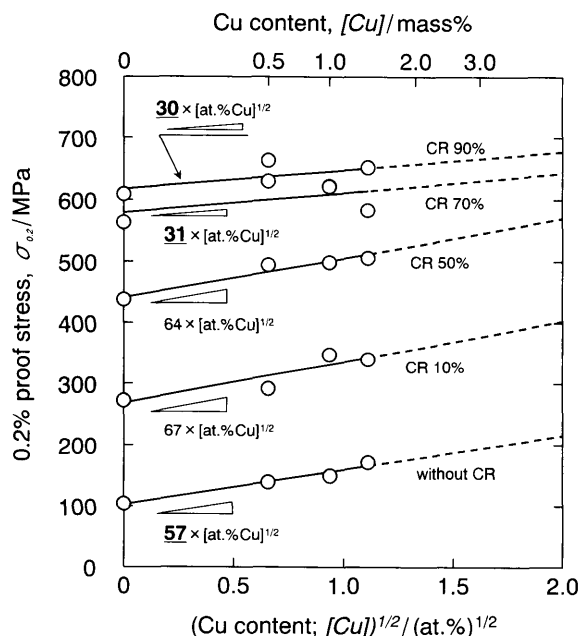


Fig. 10. Relation between Cu content and 0.2% proof stress of cold-rolled ferritic Cu steels.

度の1/2乗に対して降伏強度は直線的に上昇する傾向を示しているが、70%以上の高加工率ではその上昇量が著しく小さくなることがわかる。実際に降伏強度の上昇量を見積もると、無加工材での57 MPa/(at%)^{1/2}に対して、70%、90%の加工率ではそれぞれ、31 MPa/(at%)^{1/2}, 30 MPa/(at%)^{1/2}となって、8Ni-Cu α' 鋼での値(17 MPa/(at%)^{1/2})に近くなる。Cuの固溶強化の寄与と転位密度の関係を明確にするため、Fig. 11には1% Cu α 鋼と純鉄の降伏強度の差を転位密度(1% Cu α 鋼)で整理した結果を示す。転位密度の上昇に伴い、固溶強化の寄与は小さくなり、転位密度が約 $1.8 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ に達するとCuの固溶強化は完全に消失してしまうことがわかる。以上の結果は、Cuの固溶強化が基

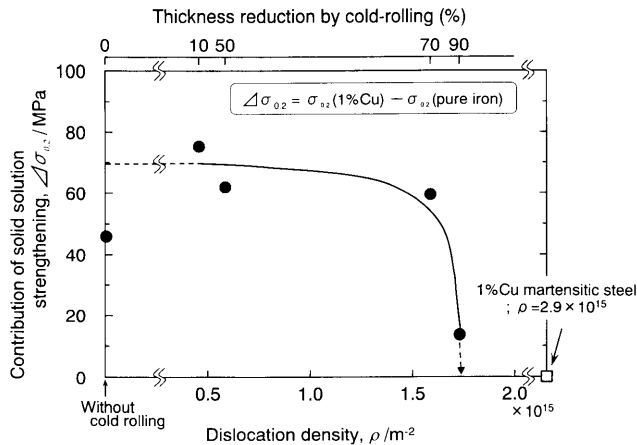


Fig. 11. Changes in contribution of solid solution strengthening as a function of dislocation density.

地の転位密度に大きく影響されることを示しており、 $(2.8\sim 3.0)\times 10^{15}\text{ m}^{-2}$ もの高密度の転位を有する α' 鋼では、固溶強化の寄与がなくなった事実とよく対応している。現在のところ、その理由については明らかではないが、転位/固溶元素の相互作用が転位同士の相互作用に比べて著しく小さいこと¹²⁾や、固溶元素の周囲の弾性応力場が密に存在する転位の応力場で相殺されてしまうためと考えられる。

現用の高強度鋼では、金属材料の基本的な強化機構である結晶粒微細化強化、粒子分散強化、転位強化、固溶強化を経験的な知見に基づき、複合的に利用することでその高強度化が達成されている。しかしながら、本研究で明らかになったように、場合によっては各強化機構の加算則が成立しないことも起こりえるので、今後は各強化機構間の複合的な寄与を明確にしたうえで強度設計の指針を立てることが重要である。

4. 結言

8%Ni-Cu マルテンサイト鋼ならびに種々の転位密度を有する冷間圧延Cu鋼を用いて、高密度の転位を有する鋼の降伏強度に及ぼす固溶Cuの影響を調査し、以下の知見を得た。

(1) 固溶Cu量の増加に伴い、マルテンサイト鋼の降

伏強度は上昇する。しかしながら、マルテンサイト鋼のCu添加による強度上昇量はフェライト鋼におけるそれよりも小さく、強化はCuの固溶強化ではなく、転位密度の増大に起因することが明らかとなった。

(2) マルテンサイト鋼や強加工された鋼のように高密度の転位を有するCu含有鋼においては、加工強化の寄与が小さい場合には固溶強化と転位強化の加算則が成立する。しかしながら、Cu含有フェライト鋼における固溶強化は転位密度の上昇とともに小さくなり、転位密度が約 10^{15} m^{-2} 以上となるマルテンサイト鋼や強冷間加工フェライト鋼ではその寄与は消失してしまう。

なお本研究は、日本鉄鋼協会戦略的研究課題（平成15年度-16年度）として実施されたものであり、研究助成に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) E.Hornbogen and R.C.Glenn: *Trans. AIME*, **218** (1960), 1064.
- 2) A.Fujii, M.Nemoto, H.Suto and K.Monma: *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.*, **9** (1968), 374.
- 3) Y.Kimura and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 290.
- 4) K.C.Russell and L.M.Brown: *Acta Metall.*, **20** (1972), 969.
- 5) K.Osamura, H.Okuda, S.Ochiai, M.Takashima, K.Asano, M.Furusaka, K.Kishida and F.Kurosawa: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 359.
- 6) A.Deschamps, M.Militzer and W.J.Poole: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 196.
- 7) K.Nakashima, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1541.
- 8) H.Kishida and O.Akisu: *Tetsu-to-Hagane*, **76** (1990), 759.
- 9) Y.Okamura, M.Okushima, M.Tanaka, H.Tamehiro and R.Yamaba: *Materia Jpn.*, **34** (1995), 638.
- 10) H.Semba, Y.Sawaragi, K.Ogawa, A.Natori and T.Kan: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 120.
- 11) J.Syarif, T.Hoshino, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagane*, **86** (2000), 558.
- 12) 日本材料学会：X線材料強度学，養賢堂，東京，(1973)，330.
- 13) B.D.Cullity 著，松村源太郎訳：カリティ新版X線回折要論，アグネ承風社，東京，(2002)，259.
- 14) 早稲田嘉夫，松原英一郎著：X線構造解析，内田老鶴圃，東京，(1998)，123.
- 15) G.K.Williams and R.E.Smallman: *Philos. Mag.*, **8** (1956), 34.
- 16) Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Proc. of Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99 (JIMIC-3)*, Edited by M. Koiwa, K. Otsuka, T. Miyazaki, The Japan Inst. Metals, Sendai, (1999), 1601.
- 17) L.-Å.Norström: *Scand. J. Metall.*, **5** (1976), 159.
- 18) L.-Å.Norström: *Met. Sci.*, **10** (1976), 429.
- 19) K.Nakashima, M.Suzuki, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Mater. Sci. Forum*, to be published.

¹²⁾ 転位論に基づく強化機構では、1本の転位が運動して障害物のところで張り出し、それを通過する際に必要となる応力が材料の強度として反映されると考えられている。その張り出し角度は固溶強化と転位強化の場合でそれぞれ、 2° 、 90° とされており、固溶元素と高密度の転位が混在した場合には、転位/転位間での張り出しによって固溶元素/転位間でのそれが覆われてしまう可能性がある。