



Cu 添加マルテンサイト超高強度鋼における析出硬化挙動と機械的性質

長滝 康伸*・佐藤 馨*・細谷 佳弘*

Precipitation Hardening and Mechanical Properties in Cu Added Martensitic Ultra-high Strength Steels

Yasunobu NAGATAKI, Kaoru SATO and Yoshihiro HOSOYA

Synopsis : Cu precipitation hardening behavior and mechanical properties were investigated in Cu added martensitic ultra-high strength steels. In this work, hardness measurement, TEM observation, lattice parameter measurement and tensile testing were conducted for 0.19%C–1.5%Mn steels with addition of up to 4% Cu those were water-quenched followed by aging at 250 through 550°C for 20 s through 360 min. Cu added steels exhibited higher hardness than a Cu free steel in each aging condition. Precipitated Cu content estimated by lattice parameter well corresponded to hardness increment in 4% Cu steels compared with Cu free steels aged at the same aging condition. Regarding the tensile properties of the aged Cu free and 4% Cu steels, 4% Cu steel exhibited superior balance of tensile strength and elongation with tensile strength level of 1300 MPa. Lower activation energy estimated by peak hardness increment than that of Cu diffusion in bcc-Fe matrix suggested that high dislocation density introduced by martensitic transformation accelerated the growth of Cu precipitates. And smaller Cu precipitation hardening in martensite matrix compared with that in ferrite matrix was also discussed taking into consideration nonlinear summation of dislocation hardening and precipitation hardening.

Key words : Cu addition; martensite; ultra-high strength steel; precipitation hardening; dislocation hardening.

1. 緒言

ナノメタル鉄系研究体¹⁾では、将来のリサイクル社会において含有量が増加していくことが予想される元素のひとつとして銅 (Cu) に着目し、これを積極的に活用する研究を実施した。本論文は、今後、自動車用鋼材分野において車体の衝撃吸収能の向上と軽量化で重要性を増す、引張強度が 980 MPa を超える超高強度鋼板の加工性向上への Cu 活用の有効性について、当プロジェクトで検討を行った結果を報告する。

Cu は鉄 (Fe) 中に過飽和に固溶させた後、400~600°C で時効処理することで、母相に微細な Cu 粒子を分散させることができる。このため、Cu 添加鋼は析出強化鋼として機械的性質や Cu の析出挙動あるいは析出強化機構について多くの研究²⁻⁶⁾がなされてきた。このような微細析出 Cu を活用した自動車用高強度鋼板では、Ti 添加した極低炭素鋼に Cu を 1% (以後、特記ないかぎり重量%を示す) 程度添加し、熱延–冷延–焼鈍後に Cu の析出処理を行い深絞り性の優れた 590 MPa 級のハイテンを得る、いわゆる ϵ -Cu ハイテン⁷⁻⁹⁾ が良く知られている。しかし、当該ハイテンは、引張強度レベルでは高々 590 MPa 級であり、自動車の衝撃吸収部材として軽量化効果の高い 980 MPa を超え

る超高強度鋼板に対して Cu の活用を検討した例ではない。これは、自動車用鋼板においては水焼入れ設備に代表される急冷設備を有する連続焼鈍炉が実用化^{10,11)}されていることから、低炭素 (C) 当量成分系で容易にマルテンサイト組織を得て超高強度化し、かつ、焼戻し温度の制御やフェライト相との分率や硬さの差を制御することにより種々の特性バランスが得られる^{12,13)}ことも背景にあげられる。

そこで本研究では、自動車用鋼板において実用化されている連続焼鈍設備^{10,11)}を活用して容易に得られるマルテンサイトを母相とし、焼戻しによる母相の加工性回復と Cu の析出強化による強度補完により、従来にない強度–延性バランスを有する超高強度鋼の開発の可能性を検討した。また、これまでの研究では、比較的 C 添加量が低い成分⁴⁾での検討が多いが、本研究では、超高強度を目標特性とするため、より高い C 量を有する 0.19%C–1.5%Mn 鋼をベースとした。また、母相のマルテンサイトの転位密度を高くすることにより Cu の析出硬化が促進され、 ϵ -Cu ハイテンなどで必要となる 2 時間といった長時間の時効⁷⁾が短縮され、生産性の観点でも有利に働かせられることも期待された。

2. 実験方法

2.1 供試材と機械的性質評価方法

本研究では、マルテンサイト組織を得るためにオーステナイト域での溶体化処理を行う。オーステナイト域ではフェライト域における固溶限 2.1%⁴⁾を超えて多量の Cu を固溶させることができるため、オーステナイト化温度を 950°C とした場合に固溶できる 4% を Cu 添加の上限として添加した。供試鋼の成分分析値を Table 1 に示す。

実験では、Table 1 に示す成分の鋼を実験室にて真空溶解し 50 kg の鋼塊としたのち、分塊圧延により板厚 50 mm のシートバーとした。このシートバーより、表面を機械研削仕上げした 200 mmW×100 mmL×30 mmH の熱間圧延素材を作製した。Cu 含有鋼を 1080°C を超えて加熱すると、スケール地鉄界面に濃化した Cu が溶融し、粒界に沿って下地 Fe 中に浸入して熱間加工時に表面疵や割れを生じさせる¹⁴⁾ことから、熱間圧延に先立つ加熱温度は 1050°C とした。熱間圧延では仕上げ板厚を 4 mm とし、圧延終了後は室温まで空冷して Cu の析出を抑制した。

この後、熱延板表面を研削して板厚 2.7 および 3 mm に仕上げ、続いて、Cu を完全に固溶させたマルテンサイト組織を得るため、オーステナイト単相域の 950°C に 30 min 均熱した後、直ちに水冷した。焼入れ後は、250~550°C で 20 s~360 min 時効処理を行い、断面のヴィッカース硬さ（荷重：10 kg）を測定するとともに光学顕微鏡および SEM による組織観察を行った。また、一部の時効処理材については、引張試験に供するとともに、TEM により母相の転位組織と析出物を観察した。なお、引張試験は圧延直角方向に対して JIS13 号 B 試験片（平行部幅：12.5 mm、標点間距離：50 mm）を用いて行った。

2.2 格子定数測定による時効中の析出 Cu 量の定量

Cu の固溶は α -Fe の格子定数を増加させるので、析出の進行はマトリクスの固溶 Cu 量の減少による格子定数の減少として定量化することが可能である。Cu 添加鋼の格子定数におよぼす固溶 Cu 量の影響に関する研究は、1~2% 程度 Cu を添加した α -Fe における実験^{15,16)} やシミュレーション¹⁷⁾ によるものがあり、1 at% Cu あたりの格子定数変化として $0.8\sim1.2\times10^{-3}\text{ \AA}$ が示されている。本研究では、焼き入れのままの Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼の格子定数差 $0.0026\text{ \AA}$ から、従来知見よりもやや小さい $0.751\times10^{-3}\text{ \AA}/1\text{ at\% Cu}$ を得た。

そこで、同条件で時効処理した 4% Cu 添加鋼と Cu 無添加鋼の格子定数差が、4% Cu 添加鋼における固溶状態の Cu 量に相当すると考え、下式 (1) を用いて Cu 析出量を定量化した。

$$Cu_{\text{as-Precipitates}} = 3.46 - \Delta a / 7.51 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (1)$$

$Cu_{\text{as-Precipitates}}$: Cu 粒子として母相に析出した Cu 量

Table 1. Steel chemistry of steels used (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	Cu
0%Cu	0.191	0.01	1.51	0.001	0.001	0.047	0.0014	-
1%Cu	0.190	0.01	1.49	0.001	0.001	0.042	0.0014	1.01
2%Cu	0.188	0.01	1.50	0.001	0.001	0.043	0.0015	2.03
4%Cu	0.185	0.01	1.48	0.001	0.001	0.044	0.0014	3.95

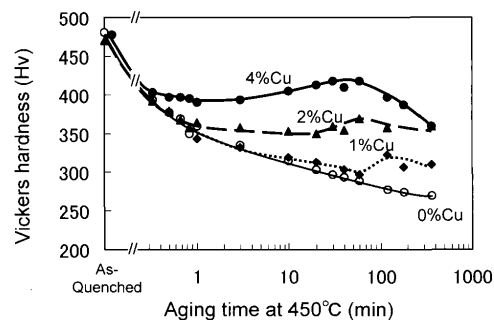


Fig. 1. Change in Vickers hardness of each steel aged at 450°C.

(at%)

3.46 : 4% Cu 添加鋼の焼入れのままの固溶 Cu 量 (at%)

Δa : 同条件で時効させた Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼の格子定数の差 ($\text{\AA}$)

$\Delta a / 7.51 \times 10^{-4}$: 時効処理時の 4% Cu 添加鋼における固溶 Cu 量 (at%)

格子定数の測定に際しては、研削加工によりサンプルの板厚のほぼ中央を平滑に仕上げたのち、加工による歪を除去する目的から $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上を化学研磨により除去して鏡面仕上げとした。こののち、Cu 陰極の X 線回折装置で $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, $\{220\}$, $\{310\}$ および $\{222\}$ 面について回折角度を測定し、Nelson-Reilly¹⁸⁾ の外挿法により格子定数を求めた。

3. 実験結果

3.1 Cu 添加マルテンサイト鋼の時効硬化挙動におよぼす時効温度と時間の影響

供試鋼を 450°C で時効した時の断面硬さの変化を Fig. 1 に示す。焼入れままでは、Cu 添加量にかかわらずいずれの鋼でもヴィッカース硬さは 470~480 でほぼ同じである。時効時間の増大にともない、Cu 無添加鋼ではヴィッカース硬さは単調に低下し、時効時間 360 min では 270 まで低下している。一方、Cu 添加鋼では、時効初期では Cu 無添加鋼と同様に時効時間の増大にともないヴィッカース硬さが低下するが、その後、硬さが上昇し始める。さらに時効時間が増大すると、硬さは極大値を示したのち再び低下を始める。硬さ低下の鈍化は、Cu 添加量の増大にしたが

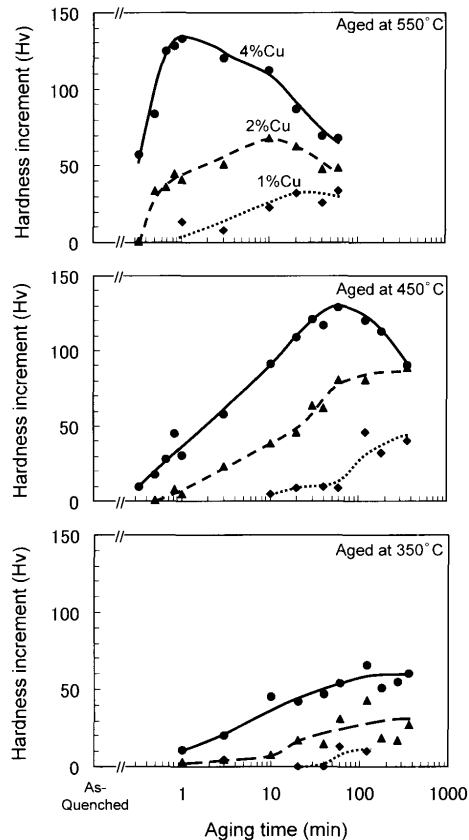


Fig. 2. Change in hardness increment of each steel aged at 350 through 550°C.

い顕著になり、4% Cu 添加鋼では、時効 1 min 以内の極めて初期の時効段階から硬さ低下の鈍化が認められる。また、Cu 添加量が増大すると、一旦硬さが低下した後、硬さが上昇して極大値を迎える時効時間は短時間化し、ヴィッカース硬さの極大値は上昇する。4% Cu 添加鋼では、40~60 min で時効硬化のピークを迎え、ヴィッカース硬さは 420 を示した。

本研究では、母相がマルテンサイトであるため、時効過程における硬さの変化はマルテンサイトの焼戻しによる硬さの低下と Cu 粒子の析出による硬さの上昇が複合した現象と考えられる。そこで、時効過程での Cu 粒子による析出硬化挙動を明確化するため、同一時効条件における Cu 無添加鋼に対する Cu 添加鋼の硬さ上昇量 (Hardness Increment) を計算した。時効温度 350, 450 および 550°C における硬さ上昇量におよぼす時効時間の影響を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より、時効過程での硬さ上昇量は、それぞれの時効温度において時効時間の増大とともに上昇し、Cu 添加量の増加とともに増大している。時効温度 450 と 550°C では、硬さ上昇量は最大値を持ち、さらに時効時間が増大すると低下している。また、時効温度 450 と 550°C での硬さ上昇量の最大値は、4% Cu 添加鋼ではヴィッカース硬さで 130 に達している。4% Cu 添加鋼の時効温度 500°C における硬さ上昇量の最大値もヴィッカース硬さで 130 で

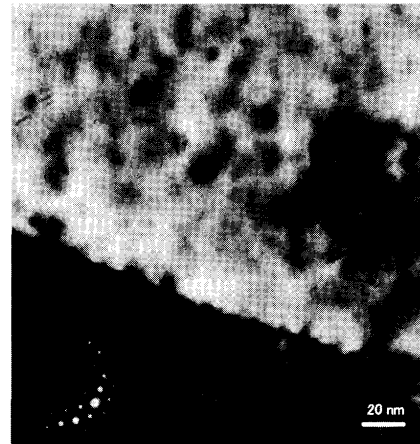


Fig. 3. TEM image of a 4% Cu steel aged at 450°C for 60 min.

あり、時効温度 450~550°C の範囲では、硬さ上昇量の最大値はほぼ一定である。また、硬さ上昇の最大値を示す時効時間は、時効温度 450°C に比べて 550°C では、著しく短時間化している。一方、時効温度 350°C では、本研究で実施した時効時間内では、硬さ上昇値はピークに到達していないこともあるが、最高硬さ上昇量は、時効温度 450 および 550°C の 30~40% 程度に留まっている。

3・2 4% Cu 添加鋼の時効過程における Cu 析出挙動

4% Cu 添加鋼を 450°C で 60 min 時効処理し、硬さ上昇量が最大値を示した材料について TEM 観察した結果を Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示す。Fig. 3 より、当該材料では粒径 10 nm 以下の微細な粒子が析出していることがわかる。これらの析出物は、Fig. 4 に示す EDX 分析結果より Cu 粒子であり、ラス境界近傍でやや粒径が大きい粒子が分布しているが、ラス内では微細な粒子が均一に分布している。なお、450°C で 20 min 時効処理した材料、あるいは 350°C で 60 min 時効処理した材料では、同倍率では Fig. 3 に示す明瞭な析出物は観察されなかった。

4% Cu 添加鋼を 450°C および 550°C で時効した時に、Cu 粒子として析出した Cu 量の変化を、格子定数の変化より定量化した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、1 min 以内の非常に短時間の時効において析出 Cu 量は急激に増加し、さらに時効時間が長くなると析出 Cu 量は引き続き増加するが、増加率は緩やかである。450°C 時効に比べて 550°C 時効では、より早く析出が進行していることがわかり、Fig. 2 に示す硬さ上昇量の変化と良く対応している。また、450°C および 550°C 時効において、硬さ上昇が最大値を示す時効時間は、それぞれ 60 min と 1 min であり、後者では著しく短時間化しているが、この時の析出 Cu 量はいずれも約 2.3 at% で良く一致している。

3・3 Cu 添加マルテンサイト鋼の機械的性質におよぼす時効温度の影響

Cu 無添加鋼、2% Cu 添加鋼および 4% Cu 添加鋼を

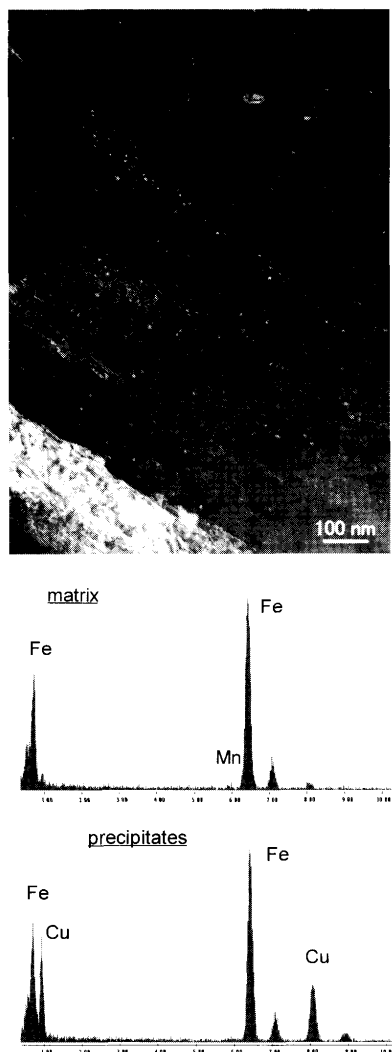


Fig. 4. TEM dark field image and EDX spectra of precipitates and matrix of a 4% Cu steel aged at 450°C for 60 min.

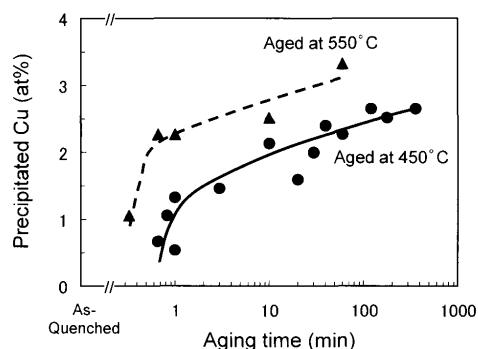


Fig. 5. Change in the amount of precipitated Cu in a 4% Cu steel aged at 450 and 550°C.

250~450°C で 60 min 時効処理した時の引張強度および伸びの変化を Fig. 6 に示す。250°C 時効では、Cu 添加量が多い順に引張強度が高くなっているものの、いずれの鋼も 1300 MPa 前後で、それほど大きな差は認められない。さらに時効温度が高くなると、いずれの材料も引張強度は低下するが、硬さ変化と同様に、Cu 添加量の増加にともな

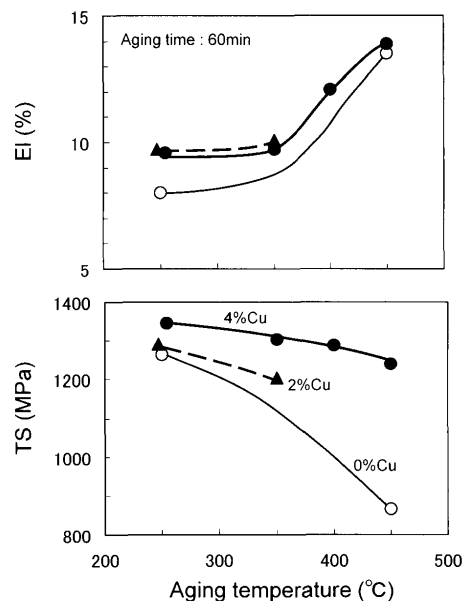


Fig. 6. Effect of aging temperature on the tensile properties of each steel.

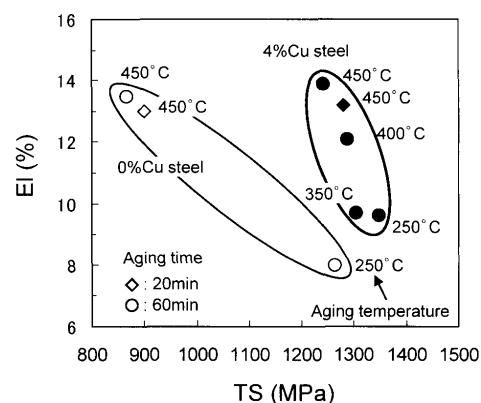


Fig. 7. Tensile strength and elongation balance of 0% Cu and 4% Cu steels.

い強度低下量は小さくなる。450°C 時効では、Cu 無添加鋼では引張強度が 880 MPa まで低下しているのに対して、4% Cu 添加鋼では 1240 MPa という超高強度を維持している。

上述したように引張強度のレベルは鋼種毎、時効温度毎で異なるが、伸びは、ほぼ時効温度で同じ値となっている。250°C 時効材では伸びは 8~10% 程度であるが、時効温度の上昇とともに増大し、450°C の時効ではいずれの材料でも 14% にまで増大している。ただし、Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼では引張強度が大きく異なるため、強度-延性バランスでは 4% Cu 添加鋼が優れる。

Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼を 250~450°C で時効処理した材料の強度-延性バランスを Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、Cu 無添加鋼を 250°C で 60 min 時効した材料と、4% Cu 添加鋼を 450°C で 60 min 時効した材料では、引張強度がほぼ 1250 MPa とほぼ等しいにもかかわらず、後者において伸びが 6% も高いことがわかる。また、450°C で 20

min 時効した材料の強度-延性バランスを同じく Fig. 7 に示している。Cu 無添加鋼、4% Cu 添加鋼ともに、450°C で 60 min 時効処理した材料に比べてやや強度が高く伸びも低いものの、4% Cu 添加鋼では 1300 MPa に近い超高強度ながら伸びが 13% と良好な材質が得られている。薄鋼板の場合、時効時間が 20 min であれば連続焼鈍ラインを活用して効率的に製造することも可能なレベルである。

4. 考察

4.1 マルテンサイト相における Cu 粒子の析出挙動

Cu 添加鋼を 400~700°C で時効した時の Cu 粒子の析出挙動については、フェライトを析出母相とした材料について、従来より TEM^{2,3,19)} や APFIM^{5,6)} を用いた直接観察や、SANS^{20,21)} による統計的分布解析など、種々研究がなされてきた。この結果、析出の初期過程では、母相と整合な bcc 構造を有する準安定な Cu 粒子が析出し、その後、成長にともない 9R 構造を経て最終的に fcc 構造の安定相 (ϵ -Cu) へと変化する^{2,3,6)} ことが明らかとなっている。このような析出物の構造変化は、析出硬化挙動に大きく影響をおよぼし、析出硬化の最大値を示すのは、析出する Cu 粒子が bcc 構造^{2,3,6,22)} であるとされている。そこで、本研究において得られた時効時間に対する Cu 粒子の析出挙動と析出硬化量の変化を従来知見と比較し、析出母相を転位密度の高いマルテンサイトとした場合の Cu 粒子の析出挙動を考察した。

本研究において、4% Cu 添加鋼を 450°C および 550°C で時効した材料について、時効時間に対する析出硬化量、析出 Cu 量および析出物粒径を整理した結果を Fig. 8 に示す。析出物粒径については、450°C 時効材に関する三次元アトムプローブによる同材料の観察結果²⁴⁾ と本研究における TEM 観察結果よりの概略値をプロットした。いずれの時効温度においても、時効時間の増大にともない Cu 粒子の析出および成長が進行し、これとともに析出硬化量が大きくなっている。時効温度 450°C および 550°C において、最大析出硬化を示す時の析出 Cu 量は、前述したようにいずれの条件でも約 2.3 at% であり、全添加量の 66% である。フェライトを母相にした場合であるが、Cu 添加鋼における最大析出硬化を示す時の析出 Cu 量については、SANS による研究から同じく比率を求めると全添加量の 40~44%^{5,21)} である。本研究において得られた結果は、これらよりやや高い値となっている。しかし、前述したように格子定数におよぼす固溶 Cu 量の影響の定量値は過去の研究においてもレンジを持っており、例えば、最も大きい係数を用いると 42% が得られる。時効過程での析出 Cu 量の変化についてはより詳細な検討が必要と思われるが、今回の検討結果からは、最大析出硬化を示す時の全添加量に対する析出 Cu 量の比率は、マルテンサイトを母相にした

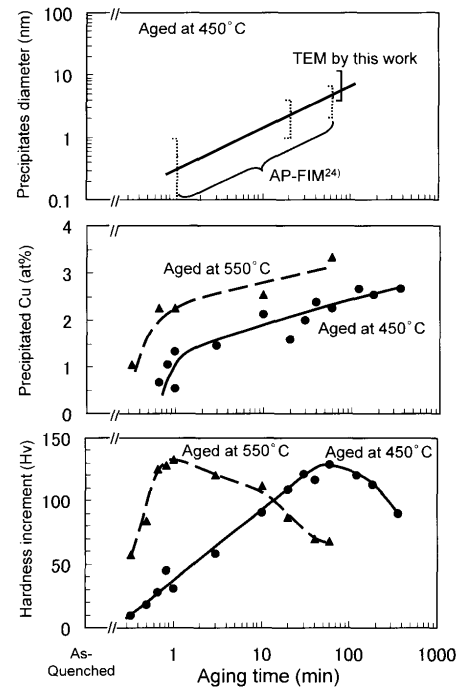


Fig. 8. Summary of precipitation and hardening behavior of a 4% Cu steel aged at 450 and 550°C.

場合とフェライトを母相にした場合とで大きく異ならないと考えられる。

一方、析出 Cu 粒子の粒径に関しては、450°C の時効材のみの整理であるが、時効時間 1 min の材料では粒径 1 nm 未満の非常に微細な粒子が析出し、時効時間が長くなり最高硬さを示す 60 min の時効では直径 2~10 nm 程度に成長していることがわかる。Osamura ら²⁵⁾ は、1.4% の Cu を添加した極低炭素鋼を用いた研究において、bcc Cu 粒子が成長して 9R 構造に遷移する時に整合歪が低下するため、bcc 構造から 9R 構造に遷移する直前の直径 3 nm 程度が、硬化の極大値を示す時の Cu 粒子径であるとしている。また、Deschamps ら²¹⁾ は、同様に 0.8% の Cu を添加した極低炭素鋼を用いて、同臨界の直径を 6 nm としている。本鋼においては、4% Cu というこれらより多量の Cu を添加し、かつ母相が転位密度の高いマルテンサイトとなっているが、Fig. 8 より臨界の直径は 5 nm と概略見積られ、これらの研究とほぼ一致している。

次に、Cu 粒子の析出硬化挙動がほぼ同じと考えられる 450~550°C の時効において、硬さ上昇量の最大値を示す時効時間と時効温度をアレニウスプロットし、傾きより活性化エネルギーを算出した。Fig. 9 はアレニウスプロットを示す。これより活性化エネルギーは 2% Cu および 4% Cu 添加鋼の場合でそれぞれ 179 kJ/mol、202 kJ/mol と見積られた。 α -Fe 中の Cu 拡散の活性化エネルギー 244 kJ/mol²⁶⁾ と比較すると、それぞれ 73%、83% と小さい値である。一方、bcc 鉄において置換型原子の粒界上での拡散の活性化エネルギーは、母相における拡散の活性化エネルギーに

対して 68%²⁷⁾ であり、 α -Fe 中の Cu について計算すると 166 kJ/mol となり、この値よりはやや大きい。

Cu 添加鋼における析出 Cu 粒子の分布形態については、これまで多くの研究で観察されているが、冷間加工による転位が導入された場合においても、転位上あるいは転位間にかかわらずほぼ均一に析出する^{2,3,19)} という報告が多い。本研究においても、Fig. 4 に示すように析出硬化の最大値を示す条件においても、ラス近傍でやや大きな Cu 粒子が分布するものの、微細な Cu 粒子については母相中に均一に分布している。一方で、析出硬化の最大値に関しては、Cu 粒子の成長とこれに伴う構造変化が支配因子になる。とくに本鋼のように転位密度の高いマルテンサイト組織を母相とする場合、転位あるいはラスといった格子欠陥近傍の析出物が早く成長して bcc 構造から 9R 構造あるいは fcc 構造に構造変化を生じることが析出硬化の最大値に対して支配的であると考えられる。以上のことを考慮すると、本研究で得られた活性化エネルギーが、 α -Fe 中の Cu 拡散の活性化エネルギーと比較して小さい値になることが理解できる。

また、本研究では、Fig. 2 に示すように、350°C の時効でも硬化能は小さいものの明瞭な析出硬化が認められる。このような 400°C 未満の低温時効条件での Cu 粒子の析出については、主に Cu 添加フェライト鋼で予歪を加えた検討^{1,8,23)} で同じく認められている。予歪を加えない場合に

は、このような低温時効で硬化現象が認められないことから、転位との相互作用が強く示唆されるものである。本研究では、Cu の析出母相を転位密度の高いマルテンサイト組織としており、佐野ら¹⁹⁾ が指摘するように、転位の導入によりクラスターの析出が促進され、350°C の時効温度においてもこのような明瞭な析出硬化が観察されたものと考えられる。

4・2 マルテンサイト相に析出した Cu 粒子の析出硬化能

本研究で得られた Cu の析出硬化量を、過去の文献値^{1,19,25,28)} と比較して Table 2 にまとめた。これらの値より、析出硬化量を Cu 添加量で整理した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 より、析出硬化量の最大値は、マルテンサイトを母相とした場合、フェライトを母相とした場合に比べて、同一添加量で約 50% 程度と小さいことがわかる。Maruyama ら²⁸⁾ は、本研究と同じく 1.5% Cu 添加鋼と Cu 無添加鋼をマルテンサイト組織とした後、時効処理における両者の硬さ変化を評価しているが、この結果から算出した Cu 添加鋼と無添加鋼との硬さの差とも良く一致している。一方で、前節では、マルテンサイトを母相に Cu 粒子を析出させる場合でも、最大析出硬化を示す場合の Cu 粒子径、添加 Cu 量に対する析出 Cu 量の比率は、フェライトを母相にした場合と大きく異ならないとした。そこで、本節では、前節の考察結果を前提として、このように析出母相によって Cu 析出硬化能に差が生じる要因を、強化機構の加算性

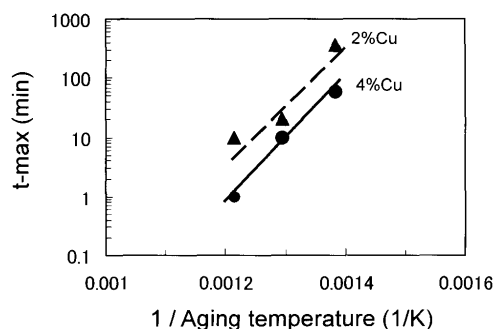


Fig. 9. Arrhenius plot of the aging temperature and the aging time at the maximum hardness increment condition of 2% Cu and 4% Cu steels aged at 450 and 550°C.

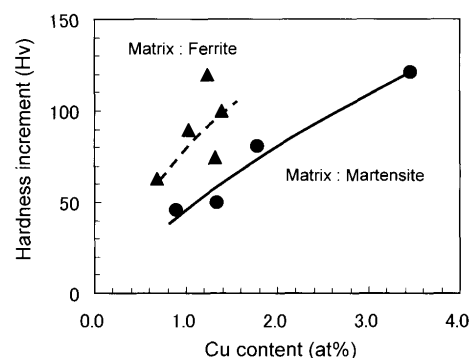


Fig. 10. Relationship between Cu content and hardness increment.

Table 2. Summary of the hardness increment in typical studies on Cu bearing steels with ferrite and martensite matrix.

	ref.	Matrix	Chemical composition						SQRT at%Cu	Aging temp. (°C)	Hardness increment (Hv)	Corrected hardness increment (Hv)
			C	Si	Mn	Ni	Cu	Cu				
			wt%					at%				
This work	–	martensite	0.19	0.01	1.49	–	1.01	0.88	0.94	450	46	103
This work	–	martensite	0.188	0.01	1.5	–	2.03	1.78	1.33	450	81	148
This work	–	martensite	0.185	0.01	1.48	–	3.95	3.46	1.86	450	121	196
Takaki et al.	1	ferrite	0.007	0.005	0.01	–	1.5	1.32	1.15	600	75	–
Deschamps et al.	21	ferrite	0.0014	0.005	0.032	–	0.78	0.69	0.83	500	63	–
Osamura et al.	25	ferrite	0.019	0.002	0.01	–	1.17	1.03	1.01	500	90	–
Osamura et al.	25	ferrite	0.0061	0.024	0.25	0.27	1.41	1.24	1.11	500	120	–
Maruyama et al.	28	ferrite	0.0011	0.005	0.014	–	1.57	1.38	1.18	550	100	–
Maruyama et al.	28	martensite	0.072	0.256	1.9	–	1.52	1.33	1.15	500	50	–

の観点より考察する。

Cu 添加鋼の析出強化能は、主に、析出物と母相の剛性差によるモデル²⁹⁾と、母相と析出物との間に生じる整合歪³⁰⁾に起因したモデルで検討がなされている。ここでは、Osamura ら²⁵⁾が適合するとした後者によるモデルで考えてみる。Cu 添加鋼において、析出初期から最大硬化を示すまでの領域においては、析出物粒径は $(R/b) < 10$ と十分小さく³⁰⁾、転位は析出物をせん断する領域と考えられる。この場合、析出硬化能は析出物粒径、体積率および整合歪とにより下式(2)で表される³⁰⁾。

$$\Delta\tau = 3G(Rf/b)^{1/2}\varepsilon_c^{3/2} \dots\dots\dots (2)$$

G : 剛性率

b : バーガーズベクトル

R : 析出物の半径

f : 析出物の体積率

ε_c : 析出物による整合歪

4% Cu 添加鋼において、450 および 550°C の時効における析出 Cu 量と硬さ上昇量の関係をプロットした結果を Fig.11 に示す。式(2)より整合歪が一定であれば、析出の進行とともに体積率と粒径の積の平方根に比例して硬化量は大きくなる。Fig. 8 に示すように、析出 Cu 量の増大とともに Cu 粒子の体積率は増加し、同時に粒径も大きくなるので、Fig.11 において、硬化能の上昇量は析出の進行とともに加速的に増大している。一方、硬化能のピークを過ぎると、析出 Cu 量の増大とともに急激に硬さ上昇量が低下している。このような急激な変化は、析出物と母相との間の整合歪の減少と、粒径および粒子分散間隔増大にともなうものと考えられる。

フェライトを母相とした場合の硬さに比較して、マルテンサイト鋼をベースにした場合、強化因子がより複雑であり、後者の場合、トータル硬さは下式(3)のように表される。

$$Hv_{tot} = Hv_{BM} + Hv_{GS} + Hv_{sol.C} + Hv_{Aging} + Hv_{DIS} + Hv_{Cu.p.h.} \dots\dots (3)$$

Hv_{tot} : トータル硬さ

Hv_{BM} : 母相硬さ

Hv_{GS} : 結晶粒径による硬さ寄与

$Hv_{sol.C}$: 固溶 C による硬さ寄与

Hv_{Aging} : 時効による硬さ寄与

Hv_{DIS} : 転位による硬さ寄与

$Hv_{Cu.p.h.}$: 析出 Cu 粒子による硬さ寄与

上式は強化の線形の加算性が成立するとした場合であるが、とくに Hv_{DIS} と $Hv_{Cu.p.h.}$ については、両者の加算性を考慮する必要がある。マルテンサイト鋼の転位密度は、例えば、 $1 \times 10^{15}/m^2$ ³¹⁾を用いると転位の間隔は平方根の逆数として約 32 nm となる。これに対して、Cu 粒子の平均粒子間隔は、例えば Osamura ら¹⁸⁾が 1.5% Cu 添加鋼に關す

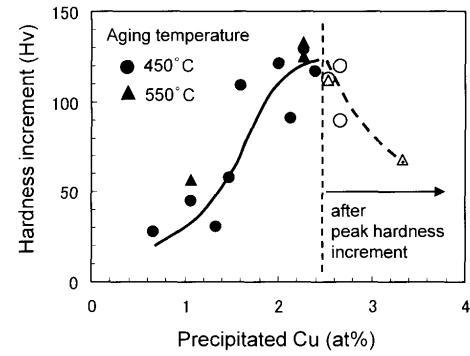


Fig. 11. Relationship between precipitated Cu content and hardness increment in a 4% Cu steel aged at 450 and 550°C.

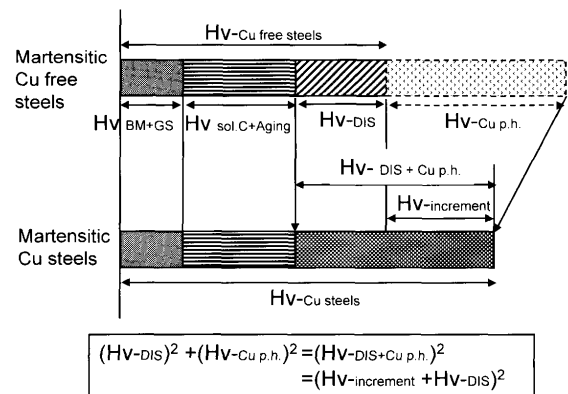


Fig. 12. Schematic illustration of calculation logic of Cu precipitation hardening.

る SANS を用いて行った解析結果より約 20 nm を得ている。すなわち、両者は転位運動に対する障害物として、同じスケールレベルとみなせるため、 Hv_{DIS} と $Hv_{Cu.p.h.}$ は単純に線形で加算できないと考えられる。そこで、転位強化と析出強化の加算性を考慮して Cu 粒子による析出強化能の補正を試みた。

Foreman ら³²⁾の計算によれば、異なる 2 種類の弱い障害物同士がランダムに分散した場合、トータルの応力 σ は、下式(4)に良く一致することを明らかにしている。

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 \dots\dots\dots (4)$$

これより、下式(5)を得る。

$$Hv_{DIS+Cu.p.h.}^2 = Hv_{DIS}^2 + Hv_{Cu.p.h.}^2 \dots\dots\dots (5)$$

マルテンサイト鋼における各強化因子の寄与については、津崎³³⁾が過去の文献より再評価している。これより本研究で用いた 0.2% C マルテンサイト鋼において、各強化因子の比率は、 $Hv_{BM} + Hv_{GS}$ が 20%、 $Hv_{sol.C} + Hv_{Aging}$ が 47%、 Hv_{DIS} が 33% と概略読みとられる。そこで、Fig.12 に示すロジックにより転位強化との加算を考慮した $Hv_{Cu.p.h.}^2$ が算出される。本研究で得られた Cu による最大析出硬化量を上記計算により補正した結果を Table 2 に示す。

また、式 (2) より

$$\Delta H_v \propto (f)^{1/2} \dots \dots \dots (6)$$

ここで、

$$f \propto \text{at\%Cu} \dots \dots \dots (7)$$

より下式 (8) を得る。

$$\Delta H_v \propto (\text{at\%Cu})^{1/2} \dots \dots \dots (8)$$

そこで、本研究で得られた最大析出硬化量の補正值と、フェライトを母相にした従来の研究の最大析出硬化量を、at%Cu の平方根に対して整理した結果を Fig.13 に示す。上記の補正により、Cu による析出硬化能は、析出母相にかかわらず at%Cu の平方根と良好な直線関係にのることがわかる。すなわち、マルテンサイトを母相にした場合、フェライトを母相にした場合に比較して Cu 析出による硬化能が小さい現象は、高密度に存在する転位との共存による強化能の加算性を非線形で扱うことにより、比較的定量的に説明できる。

4・3 Cu 添加マルテンサイト鋼の強度-延性バランス向上におよぼす析出 Cu の影響

Fig. 7 より、Cu 添加低炭素鋼を焼入れてマルテンサイト鋼とした後、450°C で時効することにより、引張強度が 1300 MPa という超高強度を維持しつつ延性を向上できることがわかる。Cu 無添加鋼では、同強度を得るために 250°C という低温で焼戻す。したがって、Cu 添加鋼でこのような延性向上が達成された要因として、マルテンサイトの焼戻しの進行にともなうマルテンサイト組織の回復とマトリクスに分散している Cu 粒子の影響が考えられる。

そこで、250°C および 450°C で 60 min 時効処理した Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼について、引張試験時の応力-歪曲線より真歪に対する加工硬化率の変化を比較した結果を Fig.14 に示す。450°C で 60 min 時効処理した Cu 無添加鋼は、同時効条件で処理した 4% Cu 添加鋼に対して、引張強度が 850 MPa と低強度であるが、延性はほぼ同じである。250°C で 60 min 時効処理した Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼は、いずれも低歪域で高い加工硬化率を示したのち歪の増大とともに急激に低下し、ほぼ同じ挙動を示している。450°C で 60 min 時効処理した Cu 無添加鋼の加工硬化率は、250°C で 60 min 時効処理した場合に比較して、低歪域での加工硬化率は低いものの、より高歪域まで高い加工硬化率を維持している。一方、4% Cu 添加鋼では、低歪域の加工硬化率は Cu 無添加鋼よりもむしろ低いものの、歪の増大とともに増加し、より高歪域まで低歪域での加工硬化率のレベルが維持されている。このため高歪域での加工硬化率は、4% Cu 添加鋼の方が高くなっている。すなわち、両者において延性はほぼ同じであるが、加工硬化挙動は全く異なっている。また、時効条件が同じであるので、マト

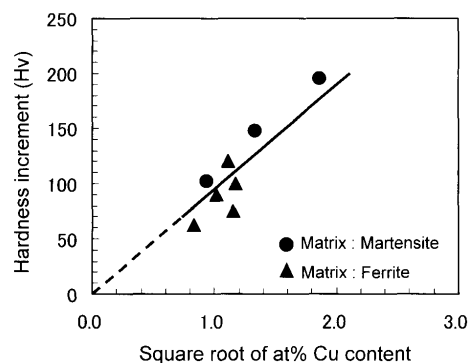


Fig. 13. Relationship between square root of Cu content and hardness increment.

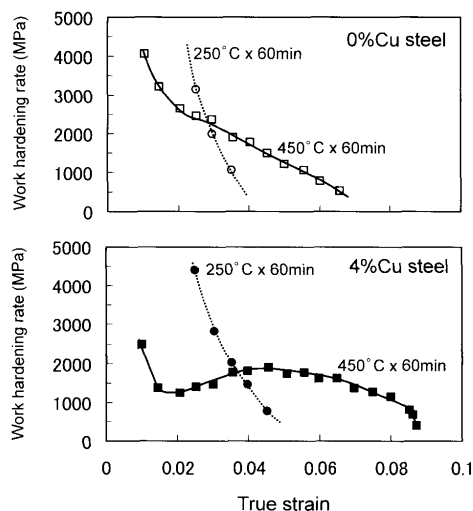


Fig. 14. Comparison of work hardening behavior of 0% Cu and 4% Cu steels aged at 250 and 450°C for 60 min.

リクスのマルテンサイト組織の回復状態には大きな差はないと考えられ、加工硬化挙動の差に対して Cu 粒子分散の寄与が示唆される。

Hornbogen ら²⁾ は、 ϵ -Cu 粒子を分散させた鋼を変形させて粒子の変形挙動を観察し、材料の塑性変形が進むにつれ Cu 粒子自体も塑性変形し、球形から次第に伸びた形状に変化していくことを明らかにしている。すなわち、母相に分散する Cu 粒子は軟質であるために高歪域まで塑性変形して破壊されずに存在し、転位との相互作用も高歪域まで持続されるものと考えられる。

本研究で超高強度を維持しつつ高延性化が達成された鋼においてマトリクスに分散している Cu 粒子は、Hornbogen らの上記の研究におけるものよりサイズも小さく fcc 構造に変化していない状態と考えられる。しかし、1.5% Cu 添加鋼に関する家口らの XAFS による検討結果³⁴⁾ が示すように、fcc 構造に完全に変化していない状態の Cu 粒子も、塑性変形を加えることで fcc 構造の Cu 粒子への変化が促進されることが示されており、このような構造変化が Cu 添加鋼における強化³⁵⁾ や加工硬化率の上昇²¹⁾ に寄与していることも示唆されている。以上のような知見を考

慮すると、本研究で認められた 450°C で 60 min 時効した 4% Cu 添加鋼における高歪域での加工硬化率の向上に対しても、Cu 粒子分散が寄与していると説明することは可能である。

ただし、Cu 析出強化鋼に関して、本研究で得られたような明瞭な強度-延性バランスの向上を示した報告は少なく、マルテンサイトの焼戻しによる転位密度の低下も相乗的に寄与している可能性も考慮すべきと考える。

5. 結言

0.19%C-1.5%Mn 鋼に Cu を最大 4% まで添加した実験室溶解材を用い、マルテンサイト組織をベースとした場合の Cu 析出硬化挙動および機械的性質を検討した。この結果、以下の点が明らかとなった。

(1) Cu 添加量の増大とともに時効処理後の強度は高くなり、4% Cu 添加鋼を 450°C で時効した場合においては、引張強度は 1200~1300 MPa に維持された。また、伸びは 13~14% であり、Cu 無添加鋼を低温で焼戻して同強度レベルとした材料に比べて 5~6% 向上した。

(2) 析出強化の最大値を示す時効時間より求めた活性化エネルギーは 179~202 kJ/mol であり、 α -Fe 中における Cu の拡散の活性化エネルギーより小さい値であった。これは、マルテンサイト変態で導入された転位により、Cu 粒子の成長過程が促進されたためと考えられた。

(3) 析出硬化の最大値が得られる時の Cu 粒径および添加量に対する析出比率は、従来のフェライトを母相とした研究とほぼ一致した。一方で、マルテンサイトを母相とした場合の析出硬化能は、フェライトを母相とした場合に比べて 50% 程度と小さい値を示した。これに関して、転位強化と Cu 粒子による析出強化の加算性を非線形として見積ると、フェライトを母相とした場合の析出強化能と良く一致した。

(4) 時効処理した Cu 無添加鋼と 4% Cu 添加鋼の加工硬化挙動を比較検討した結果、450°C で 60 min 時効処理した 4% Cu 添加鋼での延性向上が、母相に分散析出した Cu 粒子の影響である可能性が示唆された。

なお、本研究は、財団法人金属系材料研究開発センター(JRCM)が新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)*「ナノテクノロジープログラム/ナノマテリアル・プロセス技術「ナノメタル技術」*において業務委託し実施した「ナノ領域金属材料組織制御技術」の研究成果であることを記し、謝辞を表します。

文 献

- 1) S.Takaki, M.Fujioka, S.Aihara, Y.Nagataki, T.Yamashita, N.Sano, Y.Adachi, M.Nomura and H.Yaguchi: *Mater. Trans.*, **45** (2004), No. 7, 2239.
- 2) E.Hornbogen and R.C.Glenn: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **218** (1960), 1064.
- 3) E.Hornbogen: *Acta Metall.*, **10** (1962), 525.
- 4) E.A.Wilson: *J. Iron Steel Inst.*, (1968), February, 164.
- 5) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low, Jr.: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2363.
- 6) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low, Jr.: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2371.
- 7) K.Kishida and O.Akisue: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 759.
- 8) R.Onodera and N.Mizui: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 671.
- 9) M.Morita, K.Sato and Y.Hosoya: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 48.
- 10) H.Naemura, Y.Fukuoka, S.Oosaka and H.Ishioka: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **73** (1977), 47.
- 11) S.Kanetoh, S.Iwadoh, N.Matsui, M.Yamasaki, A.Honda and Y.Kuze: *NKK Tech. Rep.*, **56** (1989), 1.
- 12) Y.Hosoya, S.Tsuyama, Y.Nagataki, S.Kanetoh, T.Izushi and Y.Takada: *NKK Tech. Rep.*, **145** (1994), 33.
- 13) K.Hasegawa, K.Kawamura, T.Urabe and Y.Hosoya: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 603.
- 14) S.Akamatsu, T.Senuma, Y.Takada, and M.Hasebe: *Mater. Sci. Technol.*, **15** (1999), 1301.
- 15) H.A.Wriedt and L.S.Darken: *Trans. Met. Soc. AIME*, **30** (1960), 218.
- 16) J.Syarif, T.Hoshino, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 558.
- 17) G.J.Ackland, D.J.Bacon, A.F.Calder and T.Harry: *Philos. Mag. A*, **75** (1997), 713.
- 18) 物理測定技術 第2巻 結晶解析, 朝倉書店, 東京, (1966), 80.
- 19) N.Sano and Y.Machara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **60** (1996), 261.
- 20) K.Osamura, H.Okuda, K.Asano, M.Furusaka, K.Kishida, F.Kurosawa and R.Uemori: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 346.
- 21) A.Deschamps, M.Militzer and W.J.Poole: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 196.
- 22) S.Pizzini, K.J.Roberts, W.J.Phythian, C.A.English and G.N.Greaves: *Philos. Mag. Lett.*, **61** (1990), 223.
- 23) C.Zhang, M.Enomoto, T.Yamashita and N.Sano: *Metall. Mater. Trans. A*, **35A** (2004), 1263.
- 24) 平成15年度成果報告書ナノテクノロジープログラム(ナノマテリアル・プロセス技術)ナノメタル技術プロジェクト実用金属材料分野ナノメタル技術開発, NEDO (<http://www.nedo.go.jp/database/index.html>) (アクセス日: 2008.9.4), (2003), 50.
- 25) K.Osamura, H.Okuda, S.Ochiai, M.Takashima, K.Asano, M.Furusaka, K.Kishida and F.Kurosawa: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 359.
- 26) H.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1489.
- 27) D.W.James and G.M.Leak: *Philos. Mag.*, **12** (1965), 491.
- 28) N.Maruyama, M.Sugiyama, T.Hara and H.Tamehiro: *Mater. Trans., JIM*, **40** (1999), 268.
- 29) K.C.Russell and L.M.Brown: *Acta Metall.*, **20** (1972), 969.
- 30) V.Gerold and H.Haberkorn: *Phys. Status Solidi*, **16** (1966), 675.
- 31) S.Morito, J.Nishikawa and T.Maki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1475.
- 32) A.J.E.Foreman and M.J.Makin: *Can. J. Phys.*, **45** (1967), 511.
- 33) 津崎: 鉄鋼の高強度化の最前線, 日本鉄鋼協会, 材料の組織と特性部会鉄鋼の高強度化研究会シンポジウム, (1995), 77.
- 34) H.Yaguchi, M.Nomura and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 86.
- 35) M.F.Fine and D.Isheim: *Scr. Mater.*, **53** (2005), 115.