

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14422

研究課題名(和文) コア-シェル構造を有する複合析出物形成による析出強化鋼の高延性化

研究課題名(英文) Toughening of precipitation strengthening steels with core-shell structured precipitates

研究代表者

土山 聡宏 (Tsuchiyama, Toshihiro)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：40315106

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：Fe-2Cu-0.9V-0.19C合金を用いて、フェライトに分散させたVC炭化物粒子の界面に軟質なCu相をin-situ析出させることで、硬質VCコアと軟質シェルからなる複合析出物を形成させる熱処理手法の検討を行った。まず、焼入れおよび焼戻しによってマルテンサイト基地中にVCを析出させ、その後VC+ 二相域まで加熱後、種々の冷却速度で 変態させてVC界面上へのCuの析出を狙った。その結果、冷却速度が遅い場合にVC上へのCuのIn-situ析出が認められた。しかしながら、Cuは界面に核生成した後、特定の結晶方位に優先成長する傾向が認められた。Cuの形態の制御法の確立が今後の課題である。

研究成果の概要(英文)：The heat treatment process was investigated to form core-shell structured precipitates composed of hard VC (core) and soft Cu (shell) particles in Fe-2Cu-0.9V-0.19C alloy. Firstly, VC was precipitated within martensite matrix through quenching and tempering, and then the specimen was heated in the VC+austenite two-phase region, followed by austenite to ferrite phase transformation at various cooling rates to make Cu precipitate on the surface of pre-existing VC. It was found that Cu underwent in-situ precipitation on VC when the cooling rate is slow. However, Cu tended to preferentially grow in a specific crystallographic direction after the nucleation. The method to control the morphology of Cu would be the next subject to be solved in future.

研究分野：鉄鋼材料

キーワード：析出制御 その場析出 相変態 機械的性質

1. 研究開始当初の背景

近年、益々高まりつつある自動車用材料の軽量化・高強度化のニーズに対応するため、応募者は強度と加工性を兼ね備えた鉄鋼材料の開発に関する研究を実施してきた。それらの研究のうち、「軟質 Cu 分散粒子を利用した高加工性鋼板」の研究は学協会においても評価され、科学研究費補助金 基盤研究 (B) (H26~28) にも採択されるに至った。軟質 Cu 分散粒子は、転位との強い引力型相互作用によって著しい降伏強度の上昇をもたらすが、高ひずみ域では粒子自身が塑性変形して界面での応力集中の緩和を生じるため、材料の延性破壊を誘起するボイドの発生を遅延させる効果がある。しかし軟質分散粒子の問題点として、剛性率が低いため、析出粒子が有する加工硬化を高める性能が一般の析出物よりも劣るといった性質が挙げられる。加工硬化性は構造材料の均一伸びを増大させる重要な因子であり、延性破壊の抑制が達成されただけでは材料の加工性が改善されたとは言えない。そこで応募者は、「硬質粒子の加工硬化能」と「軟質粒子のボイド発生抑制能」という相反する機能を兼備した析出強化法を確立するために、*In-situ* (その場) 析出により生成されるコア-シェル構造を有した複合析出物の可能性を提案した。本研究はそれを実現するための基礎研究として、VC が存在するオーステナイトを相変態させる際に生成する Cu の析出サイトや形態の影響を調査した。

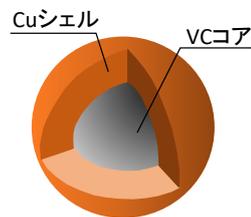


図1 コア-シェル構造を有する VC-Cu 複合析出物の構造 (開発目標)

2. 研究の目的

高剛性の炭化物粒子である VC を核生成サイト都市、低剛性の ϵ -Cu をそこに *in-situ* 析出させることで VC を Cu で被覆したコア-シェ

ル構造を有する複合析出物を形成させるための合金設計ならびに熱処理法について検討を行う。

3. 研究の方法

表1に供試材の化学組成を示す。純鉄、グラフアイト、Fe-3mass%Cu合金、Fe-52mass%V合金を所定の成分になるように秤量・混合したものを、高周波溶解炉を用いて Ar ガス雰囲気にて溶解後、100mmh×50mmw×28mmt の金型に鑄造することで 1.5kg インゴットを作製した。その後、鑄造組織を壊すため、熱間脆性を示さない温度である 1223K で厚さ 20mm まで熱間圧延を行い、1473K で 18ks の均質化処理を施した。そして、取扱い易いサイズにするため再び 1223K で 8mmt までの熱間圧延に供した。その後、図2に示す加工熱処理を行った。オーステナイト単相域の 1473K で 1.8ks の溶体化処理後水冷することでマルテンサイト組織とし、ついで VC 炭化物粒子および Cu 粒子を均一に析出させるために 873K で 3.6ks の焼鈍を施した。その後、1273K で 1.8ks のオーステナイトと VC の二相温度域での部分溶体化処理後、冷却速度を変化させ、空冷(以下空冷材とする)、炉冷(以下炉冷材とする)、873K まで 6h で冷却後水冷(以下徐冷材とする)した 3 種の試料を作製した。

表1 供試材の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	V	Cu
0.23	0.014	<0.003	<0.003	0.001	0.96	2.05

分散粒子の観察には加速電圧 200kV の透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM、JEM-2100HC, 日本電子製以下 TEM) を用いた。TEM 観察に用いた試料を、ワイヤーカッターおよび湿式研磨により $\phi 3\text{mm} \times 0.1\text{mmt}$ のディスクを作製した後、ツインジェット法での電解研磨によって

薄膜化した。分散粒子の平均粒子径については、TEM 写真から粒子を無作為に選定し、それらの平均値で評価した。なお、観察した粒子の形状が球状でない場合には、長軸と短軸の平均値を粒子径とした。

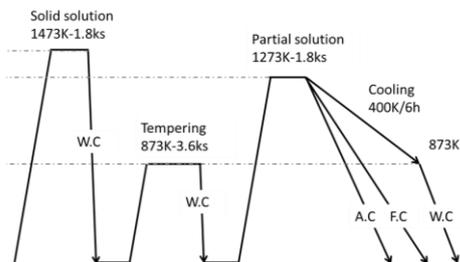


図 2 供試材に施した熱処理

4. 研究成果

4. 1 複合析出鋼の内部組織

図3に熱処理後の(a)空冷材、(b)炉冷材、(c)徐冷材の光顕組織ならびに(d)空冷材、(e)炉冷材、(f)徐冷材のEBSD解析によるIPF(Inverse Pole Figure)マップを示している。光顕組織およびIPFマップから、いずれの試料も等軸なフェライト単相組織であることが確認でき、冷却速度の最も大きい空冷材でもマルテンサイトやベイナイトなどの異なる組織は存在していなかった。平均結晶粒径をIPFマップを用いて求積法により算出したところ、空冷材、炉冷材、徐冷材でそれぞれ7 μm 、13 μm 、15 μm であった。また冷却速度の違いによる転位量の差異を比較するために、塑性ひずみを評価できる KAM(Kernel Average Misorientation)マップを取得した(図4)。これによると冷却速度が大きくなるにつれて KAM値が大きくなっていることから、転位量

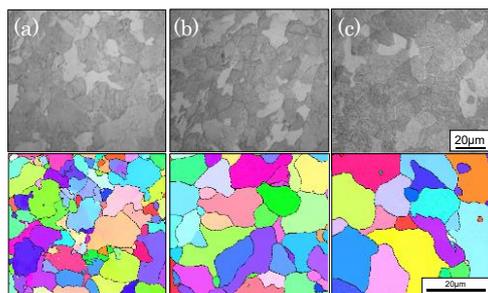


図 3 各試料の光顕組織および IPF マップ
(a)空冷材、(b)炉冷材、(c)徐冷材

が増えていると考えられる。しかし、全面フェライト組織であり、いずれの試料も熱処理中に圧延などの加工も加えていないので、強度に大きく影響するほどの転位密度の差異はないと考えられる。

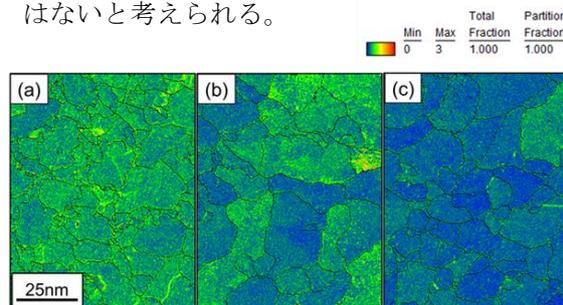


図 4 各試料の KAM マップ
(a)空冷材、(b)炉冷材、(c)徐冷材

次に粒子分散鋼の特性を左右する分散粒子のサイズおよび析出形態を確認するために TEMによる組織の観察を行った。図5に(a)空冷材、(b)炉冷材、(c)徐冷材のTEM組織を示す。なお炉冷材については村上らによって得られたTEM組織を示している。黒色の球状の析出物(図中黒矢印)と白色の棒状の析出物(図中白矢印)が確認できる。伸長している粒子について、Cu粒子はフェライトとK-S関係(Kurdjumov-Sacksの関係： $(011)_{\text{bcc}}//[(111)_{\text{fcc}}, [111]_{\text{bcc}}]/[011]_{\text{fcc}}$)を有し、 $[111]_{\text{bcc}}$ に成長するということが報告されており、本鋼材においても同様の現象が起きていると考えられる。またこれに加え、Cu粒子は電解研磨により抜けやすく、Cu粒子が抜けた後は白くなる。このことより、図5における黒色の球状の粒子はVC粒子、白色の棒状の粒子はCu粒子である傾向が強いと考えられる。これらの析出物粒子の析出形態に着目すると、(a)空冷材、(b)炉冷材ではVC粒子とCu粒子はほぼ独立に存在しており、粒子径も同程度で均一分散していることが確認される。(c)徐冷材では、多くのCu粒子がVC界面やVC粒子間など、VC粒子に隣接してin-situ析出していることが確認できた(図中白丸)。これは粒界偏析傾向が強い粒子の析出が生じたためだと考えられる。次に、分散粒子の平均粒子径を画像解析により

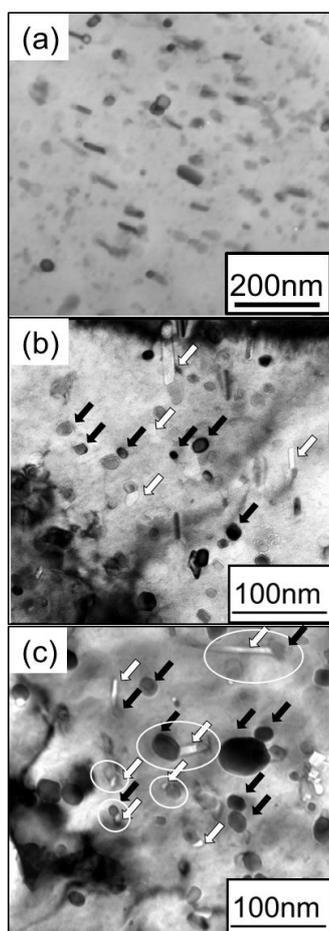


図5 各試料のTEM像
(a)空冷材、(b)炉冷材、(c)徐冷材

測定したところ、空冷材、炉冷材、徐冷材で約44nm、約35nm、約54nmであった。その際VC粒子とCu粒子を区別することなく測定し、また徐冷材において、Cu粒子がVC粒子に隣接して析出している場合は、それらを別個の析出物とみなして測定している。一般的に冷却速度が大きいほど析出物サイズは小さくなることが知られているが、本実験によって得られた空冷材の粒子径は、村上らによって得られた炉冷材の粒子径よりも大きくなっていた。この原因としては、熱処理装置や試料サイズ、TEM観察の手法の相違などによると考えられるので、今後再検討の必要がある。いずれにしても、本実験では部分溶体化処理後の冷却速度を変化させることで、2種の析出物粒子のサイズのみではなく、析出形態も変化させることができることがわかった。ただし、当初の目的であったCuがシェル上にVC

を囲む形状にはなっていない。熱履歴を種々変化させて、Cu形態との関係を明らかにしていくことも必要である。

4.2 複合析出鋼の機械的性質に及ぼす諸因子の影響

複合添加鋼の機械的特性を調査するために硬さ試験と引張試験を行った。各試料の硬さについては、空冷材、炉冷材、徐冷材でそれぞれ313Hv、190Hv、147Hvであった。空冷材はフェライトを母相とした組織でありながら高い硬さを示し、炉冷材に比べ約100Hvの増加がみられた。次に図6には各試料の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。冷却速度が大きくなるほど引張強さが大きくなり、全伸びは小さくなっている。また降伏応力の差異に着目すると、降伏応力のそれぞれの実測値は空冷材で810MPa、炉冷材で410MPa、徐冷材で395MPaであり、IF鋼の降伏強度と比較すると大きく強度が増加している。特に空冷材については徐冷材、炉冷材に比べ約1.5倍の強化量であり、硬さの上昇と対応している。この差異についてどの強化機構が影響しているのか考察していく。まずすべての強化量に加算則が成り立つ固溶強化について考える。本実験で用いた試料はすべてのVCとCuが析出するように熱処理を行っているおり、母相における固溶量は小さいため固溶強化量の差はな

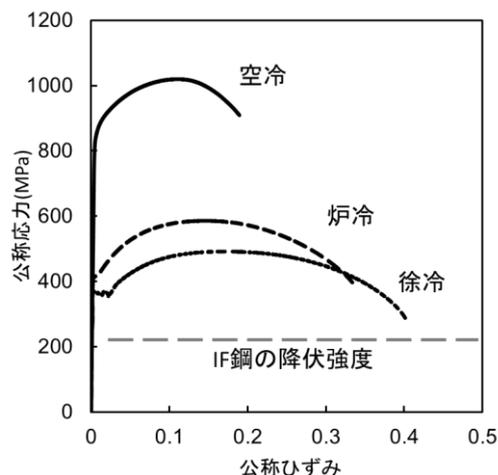


図6 各試料の応力-ひずみ曲線

いと考えられる。次に転位強化については、前節で述べたように各試料は全てフェライト組織を母相としており、加工による転位の導入もないことから転位強化量にはほとんど差がないと思われる。結晶粒微細化強化についてもHall-Petchの関係で今回の結晶粒径の範囲での結晶粒微細化強化量をTakedaらの結果⁽¹⁾を用いて計算すると、29MPaから43MPaと算出され、強化量の差がほとんどないことがわかる。以上のことから固溶、転位、結晶粒微細化強化による降伏応力の上昇量は非常に小さく、粒子分散強化でほとんどの強化量を賄っていると判断できる。よって降伏応力は粒子分散強化のみを考えた(1)式で表わされる。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_p \dots (1)$$

ここで、 σ_0 は鉄基地強度、 $\Delta\sigma_p$ は粒子分散強化量を表している。今回、鉄基地強度としては、IF鋼のHall-Petch則の切片の値である56MPaを用いた。一般的に $\Delta\sigma_p$ は粒子の性質や形態により値が異なり、基本的な機構としてはOrowanとCuttingがある。Orowan機構による $\Delta\sigma_p$ は北浦ら⁽²⁾が実験的に、

$$\Delta\sigma_p = 3.2 \frac{Gb}{\lambda_{VC}} \dots (2)$$

と求めている。ここで、Gは母相の剛性率、bはバーガースベクトル、 λ_{VC} はVC粒子の平均隙間間隔である。ある粒子Xの平均隙間間隔 λ_x は(3)式⁽²⁾で与えられる。

$$\lambda_x = 1.25 \sqrt{\frac{\pi d_x^2}{6f d_x} - \frac{\pi d_x^2}{4}} \dots (3)$$

これら鉄基地強度、粒子分散強化量から降伏応力を求め、実測の降伏強度と比較することで粒子径の評価を行うことができる。ここで、 $\overline{d^2}$ および $\overline{d^3}$ は1つずつの粒子径をそれぞれ二乗および三乗した値の平均値である。一方、Cutting機構による $\Delta\sigma_p$ はNakashimaら⁽³⁾が実験的に求めており、(4)式が提案されている。

$$\Delta\sigma_p = 3.2 \frac{Gb}{\lambda_{Cu}} \sin(24^\circ + 0.92^\circ \times \overline{d_{Cu}}) \dots (4)$$

本実験の複合添加鋼を評価するためにはこの2つの機構を組み合わせた複合強化機構の式が必要であり、村上らによって求められた(5)式⁽⁴⁾で与えられる。

$$\Delta\sigma_p = 3.2 \frac{Gb}{\lambda} \{(1-c)g_1 + cg_2\} \dots (5)$$

cは相対濃度: $c = \frac{f_{Cu}}{f_{VC} + f_{Cu}}$ であり、 $g_1=1$ 、 $g_2 = \sin(24^\circ + 0.92^\circ \times \overline{d_{Cu}})$ と表される。またVC粒子とCu粒子が同時に存在する場合の平均隙間間隔 λ は

$$\lambda = \frac{\lambda_{VC} \lambda_{Cu}}{\sqrt{\lambda_{VC}^2 + \lambda_{Cu}^2}} \dots (6)$$

と与えられる⁽⁴⁾。それぞれの平均自由行程 λ_X を求めるために必要な平均粒子径 $\overline{d_X}$ は

$\overline{d_{VC}} = \overline{d_{Cu}}$ としている。図7には平均粒子径と各強化機構における $\Delta\sigma_p$ の関係を示している。

このグラフから各試料の降伏応力に対する粒子分散強化量の寄与を評価していく。全ての試料で複合強化機構の式((5)式)を用いて評価する。表3は上述の評価方法より求めた降伏応力と実測の降伏応力を表したものである。表3の炉冷材の場合は計算値と実測値にほとんど差がないことから、各粒子が単独かつ均一に析出していれば複合強化機構の式((5)式)で評価できることがわかった。次にin-situ析出を生じている徐冷材について、計算値が実測値を下回っていた。これは今回用いた式は均一分散の場合のみを考慮しており析出形態の影響を含んでいないためであると考えられる。性質の異なるVC粒子とCu粒子が隣接して析出していた場合、転位運動に対する析出物の影響はVC粒子の影響のみではなく、実際にはCu粒子も転位運動を阻害するといった効果があるため、Cu/VC界面では均一分散とは異なる相乗的な強化機構が存在する可能性がある。in-situ析出によって生成した複合析出物による強化機構の考え方は未だ確立されておらず、VC粒子とCu粒子間の相互作用をいかに考慮していくかが今後の課題である。

最後に空冷材については、計算値が実測値を約400MPa下回っており、非常に計算値と実測値の差が大きくなっている。降伏応力の式((2)式)から空冷材の実測の降伏応力810MPaを得るには、ここから基地強度の56MPaを差し引いた754MPaの粒子分散強化量が必要となる。この強化量を得るために必要な平均粒子径を算出したところ、複合強化機構の式((5)式)から平均粒子径が約15nmである必要がある。空冷材の冷却速度は大きくCu粒子は他2つの試料と比較して、より低温

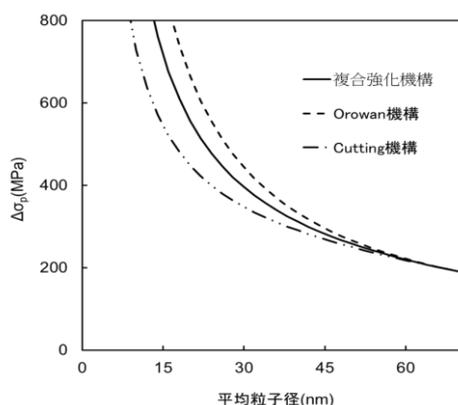


図7 各強化式による強化量の見積もり

で析出するはずである。そのため核生成頻度は大きくなり、核成長速度は小さくなる。その結果、より微細均一に析出している可能性がある。このことから本実験では観察することができなかったが、そのようなナノサイズのCuが多量に析出していることを証明するために、より高倍率での組織観察を行っていく必要がある。

<引用文献>

- (1) K.Takeda, N.Nakada, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **48** (2008), pp.1122-1125.
- (2) T.Kitaura, H.Hidaka, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), pp.796-802.
- (3) Nakashima, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **42** (2002), pp.1541-1545.

(4) 村上真宏,九州大学博士論文,(2011)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

「硬質VC粒子および軟質Cu粒子を分散させたフェライト鋼における局部変形能と延性破壊挙動の相違」

土山聡宏、古賀茉冬、下地いずみ、平林秀：鉄と鋼，投稿中

[学会発表] (計2件)

「硬質粒子と軟質粒子の複合析出鋼における機械的性質」

水口豪也、増村拓朗、土山聡宏、高木節雄
日本金属学会・日本鉄鋼協会 九州支部合同
学術講演会、北九州国際会議場、2018. 6. 23.

「ナノスケールDICによる粒子分散鋼の不
均一変形挙動の評価」

古賀茉冬、増村拓朗、土山聡宏、高木節雄
日本金属学会・日本鉄鋼協会 九州支部合同
学術講演会、北九州国際会議場、2018. 6. 23.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土山 聡宏 (TSUCHIYAMA, Toshihiro)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40315106

(2) 研究分担者

諸岡 聡 (MOROOKA, Satoshi)

国立研究開発法人日本原子力 研究開発機
構・原子力科学研 究部門 物質科学研究セン
ター・研究職

研究者番号：10534422

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし