Cu 添加極低炭素鋼における Cu 析出の初期段階

佐野直幸* 前原泰裕**

*住友金属工業株式会社総合技術研究所

**住友金属工業株式会社未来技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 3 (1996), pp. 261-268

Initial Stage of Cu Precipitation in Cu-Added Ultra-low Carbon Steel

Naoyuki Sano* and Yasuhiro Maehara**

*Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd, Amagasaki

**Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd, Amagasaki

Copper precipitation at early stages in Cu-added ultra-low carbon steel has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and atom-probe field-ion microscopy (APFIM). Two exothermic reactions are observed around 638 and 838 K by DSC, of which the activation energies are determined to be 53.1 and 230.2 kJ/mol respectively. The second exothermic reaction is thought to be the formation of ϵ -Cu precipitates and governed by the volume diffusion of Cu in α -Fe matrix. At the first exothermic reaction the formation of Cu clusters consisting of about 10 atoms occurs. The activation energy of the first exothermic reaction and the size of the Cu cluster agree with those of the critical nucleus estimated from the classical nucleation theory. The onset temperature of the first exothermic reaction shifts to a lower temperature by pre-strains, suggesting the important role of defects, such as vacancies and dislocations.

(Received September 14, 1995)

Keywords: copper-added ultra-low carbon steel, precipitation, copper cluster, differential scanning calorimetry, atom-probe field-ion microscopy, mean separation analysis

I. 緒 言

極低炭素鋼(Interstitial Free Steel: IF 鋼)に1~2%のCuを添加しCuの析出硬化を利用したCu添加極低炭素鋼板は高強度と高 $\bar{\alpha}$ 値を併せもつ高張力鋼板⁽¹⁾⁻⁽³⁾として近年、注目されている。一方では、中性子照射をうける原子炉の圧力容器材でFe中に固溶したCuが550 K程度の運転温度でもクラスター化して脆化を引き起こすことが問題となっておりその微細組織が調べられている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

α -Fe中でのCuの析出は古くから調べられており平衡相 ϵ -Cuの出現前に準安定なbcc構造のCu粒子(以後bcc-Cuと呼ぶ)が存在するとの認識でほぼ一致している⁽⁸⁾⁻⁽¹⁸⁾。bcc-Cuは臨界半径に達するとbccからfccに相変態して平衡相の ϵ -Cuになると考えられている。この変態はマルテンサイト変態と考えられており、半径が5 nm以下のCu析出物でも明らかな稠密9R型構造をもっていることが示されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。Cu添加した二相ステンレス鋼においても時効に伴ってbcc構造のCuがmulti-twinned fccに変態していくのが認められている⁽²¹⁾⁽²²⁾。

bcc-Cuについては、平衡相が出現しやすい773 K以上の温

度で短時間時効したときに認められてきた。小野寺と水井⁽²³⁾はCu添加極低炭素鋼の表面処理鋼板としての使用を考慮して、予ひずみを加えてCu析出を促進させ、より低温の時効で強度を上昇させようと試みた。彼らによれば予ひずみ(<10%)はCu析出を促進し、さらに823 K近傍の平衡相の析出ノーズの他に673 K近傍に中間状態と考えられるノーズが存在するとしている。この中間相がこれまでに知られているbcc-Cuの前駆段階であるのか、あるいは別の準安定相であるのかはわかっていない。そこで本研究ではこの中間相の本質を調べるため比較的低温で時効したときのIF鋼中でのCuの析出過程をCu析出の極く初期段階に注目して調べた。

II. 実験方法

試料の化学組成をTable 1に示す。供試材は厚さ6 mmまで熱間圧延後水冷し、表面層を切削して厚さ4 mmとしたものをさらに室温で厚さ0.8 mmまで冷間圧延した薄板である。供試材はCuの固溶を図るためAr雰囲気中、1123 Kにて3.6 ks溶体化し水冷した(以後、溶体化材と呼ぶ)。溶体化材は703~823 Kの所定の温度で等温時効処理し水冷した。なお、一部についてはCuの時効析出挙動に及ぼす予ひずみの影響を

Table 1 Chemical composition (mass%) of Cu-added ultra-low carbon steel.

C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	N	Cu	Fe
0.0033	0.02	0.094	0.009	0.006	0.056	0.033	0.0016	1.42	balance

調べるために等温時効処理前に10%の引張りずみを与えた。

熱処理を終えた試料について、示差走査熱分析(DSC)測定、微小ビッカース硬度測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察およびアトムプローブ電界イオン顕微鏡(APFIM)分析を行い、Cuの時効析出挙動について検討した。

DSC測定には直径5mmの円板状試料を採取した。円板状試料はAl製の簡易型パンに装填し、対照材としてアルミナ粉末を用いた。検出される熱量変化が微小なため3枚の円板状試料を1セットとして測定した。DSC装置はSEIKO社製DSC210で、測定はAr流気雰囲気中(流量60 ml/min)、昇温速度10 K/min、測定温度範囲373~873 Kで行った。

微小ビッカース硬度は鏡面仕上げした試料について荷重0.98 Nで測定し10個の測定値の平均をとった。

TEM観察には試料をエメリー紙によりさらに薄片化し、通常のtwin-jet法電解研磨により薄膜試料を作製した。電解液にはドライアイス投入して約243 Kに冷却した3%過塩素酸-97%メチルアルコールを用いた。電解液の選定、温度には注意を要し、例えば5%過塩素酸-95%酢酸を室温で用いると析出物と極めてよく似たコントラストを示す表面酸化皮膜が形成された。観察はJEOL-200CXおよびJEOL-4000により行った。

APFIM分析にはマイクロカッターにより短冊状に切り出した試料を、エメリー紙でさらに機械研磨し0.3 mm×0.3 mm×15 mm程度の角柱とした後、電解研磨によって針状試料を作成した。装置は日本真空技術製ULVAC AP-FIMで、分析は試料温度50 K、パルス比20~25%、 1.0×10^{-5} PaのNe雰囲気中もしくは 2.0×10^{-8} Paの超高真空中で行った。一原子層厚あたりに採取される原子の数はプローブホールの投影直径と分析時の電圧で決まるが、本実験では概ね50~100個の範囲であった。

III. 実験結果

1. DSCおよび硬度測定

Fig. 1(a)に溶体化材の測定結果を示す。右上がりのベースラインに対して発熱反応であることを示す上側に凸の山が2つ観察される。低温側の山(ΔH_l)は約533 Kから始まり733 Kで終了し、ピークは638 K付近にある。高温側の山(ΔH_h)は約753 Kから始まり、ピークは838 K付近にある。高温側の山は測定温度範囲の制限のため反応終了温度が明らかではないが、ベースラインに対するシフト量から概ね873 K近傍で終了していると判断される。

Fig. 1 DSC thermograms of specimens, (a) as-quenched (i.e., solutionized at 1123 K for 3.6 ks and water-quenched), (b) aged at 823 K for 1.8 ks, and (c) aged at 703 K for 360 s.

高温側の山は、従来から報告されているCuの析出ノーズが現れる温度である約823 K⁽⁷⁾に近く、 ϵ -Cu相の析出によるものと考えられる。このことを確認するために、溶体化材をDSC内で823 Kまで昇温し1.8 ks等温保持して ϵ -Cu相を析出させてから空冷して再度測定するとFig. 1(b)のように何の山や谷も現れなかった。低温側の山は高温側の山に比べるとなだらかなのであるが、ベースラインからのシフト量はFig. 1(b)の結果と比べてみると有意であるように見える。低温側のなだらかな山の原因としては例えば、回復・再結晶や、測定中の試料の酸化による影響の可能性がある。しかし、試料は1123 Kで3.6 ksの溶体化処理を行っているので回復・再結晶は完了しているはずであり、DSC測定の昇温過程で再び回復・再結晶が起こることは考え難い。また、 α -Fe単相領域からの水冷であるので、母相Feのマルテンサイト変態などの結晶構造変化の可能性も当然、除外される。

酸化の影響については、すでに表面が酸化している試料およびCuの入っていない同様な組成のIF鋼を用いて比較実験を行った。その結果、酸化の影響でDSC曲線はベースラインに対して上側にずれてくるのが認められるがそれは583 K以上であり、しかもFig. 1(a)に現れるような山にはならないことが確認された。Fig. 1(c)に溶体化材を703 Kにて360 s時効した試料の測定結果を示す。低温側の山は消失し高温側の山のみ出現していることがわかる。

析出の度合を見るために時効硬化曲線を測定した。Fig. 2に703 K時効での微小ビッカース硬度の変化を示す。時効時

Fig. 2 Micro-Vickers hardness change of the specimen aged at 703 K as a function of aging time, together with the data for specimens given 10% pre-strain and aged at 823 K for 3.6 ks.

間 3.6 ks までは硬度の上昇は小さく、低温側の山の反応が終了しても合金の硬度は殆ど増大しないことがわかる。

溶体化処理後に10%の引張りずみを与えた試料および溶体化処理をしていない冷間圧延ままの試料についても DSC 測定を行った。その結果、高温側の山の開始温度が殆どシフトしないのに対して、低温側の山の開始温度が10%引張材では約 30 K、冷間圧延まま材では 100 K 近くも低下するのが認められた。この結果は低温側の反応が予ひずみ導入によって低温側に移行することを示しており、さらに、山全体が移行しているので予ひずみによって導入された転位の消滅や再配列などの回復過程が観測されたものとは考えられない。

DSC 曲線に現れる発熱反応の活性化エネルギーを Jonson-Mehl-Avrami の式に基づいた解析手法⁽²⁴⁾により求めたところ、低温側の反応では $n=1.10$, $Q=53.1$ kJ/mol, 高温側の反応では $n=1.16$, $Q=230.2$ kJ/mol と求められた。ここで n は Jonson-Mehl-Avrami の式における反応の指数である。

2. TEM 観察

Fig. 3 に 823 K で 3.6 ks 時効した試料の TEM 像を示す。直径約 4~10 nm の球状の Cu 析出物が見られ、なかには転位線に沿って析出しているものも認められた。823 K で 14.4 ks 時効した試料では整合ひずみコントラストを示している析出物の他に、内部に縞模様が見えるものがあった。この析出物内部の縞模様については、Wasynczuk ら⁽²⁵⁾も Fe-1.31% C-3.57% Cu 合金において同様の観察結果を示しており、彼らは縞模様が ϵ -Cu 析出物と母相とのモアレ縞によるとしている。 ϵ -Cu 析出物の内部に見える縞模様についてはモアレ縞の他に積層欠陥による可能性もある⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾⁻⁽²²⁾。そこで高分解能(HRTEM)観察を行った。Fig. 4 に HRTEM 像を示すが、中心部にジグザグ状の原子列が観察され約 6 枚の原子面毎に双晶面が入った構造であることがわかる。さらに、この構造は析出物内部でも中心から離れたところでは見られない。この構造は Othen

Fig. 3 Transmission electron micrograph of the specimen aged at 823 K for 3.6 ks.

Fig. 4 High-resolution electron micrograph of a Cu precipitate, showing faulted (twinned) structure (indicated by arrows).

ら⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾が指摘している稠密 9R 型構造とは一致しないが、双晶が認められていることから bcc-Cu がマルテンサイト変態している途中であると考えられる。中心部にジグザグ状の原子列が観察される析出物の直径は 6~7 nm であるので、bcc-Cu が変態し始める臨界直径もほぼこの程度の値と考えてよいだろう。

Fig. 5 は 703 K で 360 s 時効した試料、すなわち DSC 曲線の低温側の発熱反応は終了しているが ϵ -Cu の析出は始まっていない状態の HRTEM 像である。通常の TEM 像では Fig. 3 や Fig. 4 に示したような析出物は観察されなかった。この点は Fig. 5 の HRTEM 像をもってしても同様であり、明確な析出物は観察されなかった。しかしながら、図中矢印で示しているような 1.5~2 nm の母相とは異なったコントラストを示す領域が認められた。このような領域は溶体化材では認められないことから、Cu の初期析出物の存在を示唆しており、以下この点を APFIM を用いて検証した結果について示す。

Fig. 5 High-resolution electron micrograph of the specimen aged at 703 K for 360 s, showing small regions with different contrast (indicated by arrowheads).

3. APFIM 分析

Fe 合金中の Cu 析出物は FIM 像では Fe 母相に対して暗いコントラストで結像するため、ある程度の大きさをもたないと FIM 像観察のみから Cu 析出物を特定することは困難である。したがって、FIM をもってしても Cu 原子のクラスターを FIM 像から見分けることは困難である。しかしながら APFIM は放射性同位体をも分離できる高い質量分解能と横方向に ~ 2 nm、深さ方向に一原子層厚の空間分解能を有するので、Cu 原子の分布の様子を原子レベルで調べることにより Cu クラスターの存在を立証することができると考えられる。具体的には、Mean Separation Analysis⁽²⁶⁾と呼ばれる統計的手法を用いて、溶質原子の分布の様子をシミュレーションと比較する。

DSC および硬度測定の結果を踏まえて、溶体化材、703 K にて 1 ks 時効した試料および 703 K にて 61 ks 時効した試料の 3 種類を APFIM により分析した。

Fig. 6 に溶体化材の FIM 像を示す。703 K にて 1 ks 時効した試料についても Fig. 6 と殆ど同じ FIM 像が観察され Cu 原子のクラスターを認めることはできなかった。Fig. 7 に各試料の濃度プロファイルの一例を示す。この場合、溶体化材の Cu の平均濃度は統計誤差の範囲内で化学分析値に対応していた。Fig. 7 の縦軸は 50 個のイオンを 1 原子層として計算した Cu 濃度である。703 K にて 61 ks 時効した試料 (Fig. 7(c)) では 4 個の Cu 析出物の領域を分析していることがわかる。析出物の中心を狙った分析ではないので、母相の Fe 原子も同時に取り込まれていると考えられ、その結果析出物の Cu 濃度の最大値は 26 at% 程度までとなっている。溶体化材と 703 K にて 1 ks 時効した試料とでは比較的同様な分布であるが、明らかに後者の場合には 5 at% 程度の濃度スパイクが数多く認められる。

Fig. 6 Field ion micrograph of the as-quenched specimen, imaged with Ne gas at 50 K.

Fig. 7 Cu-concentration profiles of specimens, (a) as-quenched, (b) aged at 703 K for 1 ks, and (c) aged at 703 K for 61 ks.

N. 考 察

1. Mean Separation Analysis

本解析⁽²⁶⁾では溶質原子間距離の大きさの分布を調べて、その分布の様子がランダムに溶質原子が分布している状態からどの程度逸脱しているかを定量的に見積もる。アトムプローブでは原子を 1 個ずつ数えていくので、1 つの原子が「鎖」の 1 コマに対応する「鎖」状のデータをイメージして考えるとわかりやすい。例えば、濃度が 1 at% の溶質原子が均一に分布していれば 99 個の溶媒原子を検出するごとに 1 個の溶質原子を検出すると仮定する。実際のアトムプローブ実験では、プローブホ

ールが覆う面積の広がりをもって深さ方向に掘り進むので、厳密には 1 次元の鎖状データとみなすことはできない。これはプローブホールが一枚の原子面から数十個の原子を取りこみ、その原子面では隣り合った原子が必ずしも連続して電界蒸発するとは限らないからである。しかし深さ方向について考えれば、溶質原子が離れて存在している場合にはある溶質原子が検出されてから次の溶質原子が検出されるまでに多くの溶媒原子が検出されるし、溶質原子が近接して存在している場合には少ない数の溶媒原子が検出される。したがって溶質原子間距離の大きさの分布は、溶質原子の分布の状態を反映したものになる。

溶質原子の濃度を p とすれば溶質原子間の平均距離 $\bar{\mu}$ は、

$$\bar{\mu} = \frac{1-p}{p} \quad (1)$$

と書ける。実験で求めた i 番目と $i+1$ 番目の溶質原子間距離を μ_i とすれば実験的に求められる分散 σ_{exp}^2 は、

$$\sigma_{\text{exp}}^2 = \frac{\sum \mu_i^2}{N} - \bar{\mu}^2 \quad (2)$$

である。ここで N は検出された溶質原子の個数である。 p から推定される分散 σ_{est}^2 は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{est}}^2 = \frac{1-p}{p^2} \quad (3)$$

推定した分散の誤差 τ_{est} は次式で与えられる。

$$\tau_{\text{est}} = \sqrt{\frac{q(1+6q+q^2)/p^4}{N}} \quad (4)$$

ただし $q=1-p$ である。溶質原子間距離の分布が平均的なものからどの程度ずれているかを示すパラメータ S (significance, 以下 S 値と呼ぶ) として上記分散の差を τ_{est} で除したものを採用する。

$$S = \frac{\sigma_{\text{exp}}^2 - \sigma_{\text{est}}^2}{\tau_{\text{est}}} \quad (5)$$

式(5)の値を比較することで溶質原子のクラスター化の程度が定量的に評価できる。さらに μ_i の度数分布をプロットすればより詳細な情報が得られる。

Fig. 8 は Fig. 7 の各試料の濃度プロファイルデータから求めた Cu 原子間距離の度数分布である。 S 値は、それぞれ -0.138 , 1.373 および 43.87 であった。溶質原子がクラスター化していくにつれ、(1)溶質原子間距離が小さくなる頻度が増えるので度数分布のピークはゼロ側にシフトし、(2)平均距離以上に離れた溶質原子が現れてくるので σ_{exp}^2 が増大して S 値が大きくなる、ことが予想される。Fig. 8 の結果はこの予想と良く一致している。

実験結果をさらに検討するためにシミュレーションを行った。全原子数 20000 個、溶質濃度は 1 at% とした。Fig. 9 に溶質原子位置を乱数によってランダムに割り当てた場合の結果 (Fig. 9(a)) と、溶質原子のうちその 2 割が 5~20 原子から成るクラスターを作ってランダムに分布している場合 (Fig. 9(b))

Fig. 8 Frequency distribution of Cu-Cu distances derived from Fig. 7. S value is a significance, which is calculated by mean separation analysis.

~(d))の結果を示す。ランダム分布の結果は溶体化材の結果 (Fig. 8(a)) に、703 K にて 1 ks 時効した試料の結果 (Fig. 8(b)) は 5 原子から成るクラスターの結果に良く一致している。APFIM の検出器の効率は約 60% であるので、これまで予びずみを加えた場合に認められていた中間相⁽²³⁾の本質は 10 個程度の原子から成る Cu 原子のクラスターであると思われる。しかしながら、クラスターを形成する溶質原子の割合 (本シミュレーションでは 2 割と仮定) によっても S 値が変化し、しかもこの割合は実験的には決めることができないこと、および度数分布の形状の類似性は今のところ視覚的な判断によっていることから、クラスターサイズを正確に判定することはできず、この点は今後の課題である。

2. Cu クラスターの形成

上述したように、熱処理の極く初期段階で ~10 個程度の Cu 原子から成るクラスターが生成していると考えられた。また、このとき硬度の増大は殆ど認められない (Fig. 2)。703 K にて 3.6 ks および 36 ks 時効したときの DSC 曲線を Fig. 10 に示す。3.6 ks では低温側の山は消失しているが高温側の山は溶体化材と同様に残存しており、硬度が増大している 36 ks では高温側の山が消失しかかっている。これは高温側の反応が開始しないと硬度の増大が生じないことを示している。高温側の反応

Fig. 9 Simulated frequency distribution of solute-solute distances. Solute concentration, 1 at% and total number of atoms, 20000 were assumed. (a) random distribution of single solute atoms, (b) containing 5-atom solute clusters, (c) 10-atom solute clusters, and (d) 20-atom solute clusters. The number of clusters in (b) to (d) was adjusted so that 20% of total solute atoms compose clusters. The locations of clusters were assigned by generating random numbers.

Fig. 10 DSC thermograms of specimens, (a) aged at 703 K for 3.6 ks, and (b) for 36 ks.

の活性化エネルギーは DSC の測定結果から 230.2 kJ/mol と求められ、この値は Fe 中での Cu の体拡散の活性化エネルギー約 240 kJ/mol⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ に概ね一致している。したがって、高温側の反応は体拡散によって Cu が凝集し析出物を形成していく過程と考えられる。

Cu クラスターが硬度の増大に殆ど寄与しない理由は、その

サイズが小さいために析出強化相としての体積分率が極めて小さくなるためと考えられる。半径 r 、体積分率 f の整合球状粒子のひずみ場 ε による変形応力 τ の増大は Mott と Nabarro らにより指摘されており次式で表される⁽²⁹⁾。

$$\tau = 4.1G|\varepsilon|^{3/2}f^{1/2}(r/b)^{1/2} \quad (6)$$

ここで b はバーカース・ベクトルである。さらに、変形応力の増大には析出粒子と母相の剛性率 G の差によるいわゆる剛性率効果の寄与もあるが、Fujii ら⁽³⁰⁾ は Fe-0.6~6 at%Cu の時効硬化を調べその寄与は小さいと報告している。式(6)で ε は厳密にはひずみ場を表す量であるが、 ε を原子半径差に基づくひずみとすれば、Fe-Cu 系ではわずかに 0.016 (1.6%) である。式(6)で、変形応力への寄与が最大となるのは $r=b/(4|\varepsilon|)$ であると近似されるので、Fe-Cu の場合では $b=0.287$ nm ($=a_{\text{Fe}}$: 純鉄の格子定数) とすれば $r=4.51$ nm ($\approx 16a_{\text{Fe}}$) となる。この値は bcc-Cu 粒子が最高硬さを与えるときの値⁽¹⁷⁾ よりはやや大きい見積もりである。Cu クラスターは今回の結果から $r \approx 2a_{\text{Fe}}$ 程度と見積もられる。一方 f は析出粒子の単位面積あたりの個数を n_s とすると $f=n_s\pi r^2\sqrt{(2/3)}$ で与えられる。Cu クラスターは後続の bcc-Cu 粒子の核となると考えられるので、 n_s は Cu クラスターと bcc-Cu 粒子とで等しいと考えられる。先の r を式(6)に代入して Cu クラスターと bcc-Cu 粒子の変形応力の増大効果の比を見積もると 0.04 程度となり、Cu クラスターが硬度の増大に殆ど寄与しないことがわかる。

低温側の反応の活性化エネルギーは 53.1 kJ/mol と求められた。この値は Fe 中での空孔の移動の活性化エネルギー 125~

135 kJ/mol (1.3~1.4 eV)⁽³¹⁾に比べると遥かに小さいので、低温側の反応が Fe 中での空孔の移動を観測したものとは考えられない。また Cu の入っていない同様な組成の IF 鋼との比較から、この反応が Cu に関与したものであることが示されている。Goodman ら⁽¹⁴⁾は、熱力学的パラメータを見積もり古典的核生成理論によって Fe-Cu 合金での Cu の析出について検討している。彼らの試算によれば bcc の Cu リッチ核 (Cu 濃度が約 70 at%) が生成する場合、その臨界核半径は 0.66 nm (このとき臨界核は 13 個の原子を含んでいる)、臨界核形成の自由エネルギー (臨界核形成のためのエネルギーバリア) は約 54 kJ/mol としている。これらの値は実験的に求めた Cu クラスターの大きさと低温側反応の活性化エネルギー値に驚くほど良く一致している。しかしながら、アトムプローブをもってしても Cu クラスターの組成を正確に決めることはできないので、古典的核生成理論を用いた Goodman らの結果との比較についてはさらに検討を要する課題である。Cu クラスターの構造についても明らかでないが、アモルファスであるとは考えにくく bcc-Cu 粒子よりも小さいので、母相と同じ bcc と考えるのが妥当であろう。

Cu クラスターの生成反応は溶体化材で現れ、予ひずみを導入するとその反応開始温度が低下するという実験事実は、Cu クラスターの生成が点欠陥や線欠陥の存在により促進されることを示唆している。これは中性子照射下 ($1.5 \times 10^{19} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($E > 1 \text{ MeV}$)) では 563 K といった低温でも Cu 析出物 (直径約 3 nm) が TEM により観察されていること⁽⁶⁾とも矛盾しない。興味深いのはさらに少ない照射量でも母相の Cu 濃度が名目組成よりも低下することで、これは Cu がランダムな分布状態から逸脱していることを示唆しているものと考えられる。すなわち、温度が 563 K と低くてもわずかな構造的欠陥があれば Cu 原子は短距離の移動をすると考えられる。1 at% という溶質濃度は平均的には一辺が 4~5 原子の立方体の中に 1 個の溶質原子がある程度であり、それぞれの溶質原子が数原子距離移動すればクラスター程度のものは形成されるであろう。これは上述の中性子照射の報告例とも矛盾するものではなく、本研究結果と合わせて考えれば Fe 中の Cu は短距離であれば極めて容易に移動するものと考えられる。

V. 結 論

Cu 添加極低炭素鋼 (Fe-1.4 mass% Cu) における Cu の析出過程を DSC, TEM および APFIM により調べ、以下の結論を得た。

(1) 水冷した過飽和固溶体の DSC 測定では 2 つの発熱反応が観察され、それぞれの反応の活性化エネルギーは 53.1 kJ/mol および 230.2 kJ/mol であった。低温側の反応は bcc-Cu の前駆段階である Cu クラスターの生成、高温側の反応は Cu の体拡散による bcc-Cu あるいは ϵ -Cu 析出物の成長によるものである。

(2) Cu クラスターは Cu 原子 ~10 個から成ると推定され、700 K, 1 ks 程度の時効により生成する。予ひずみを加えた場合に認められていた中間状態⁽²³⁾はこの Cu クラスターの生成に対応するものである。Cu クラスターは硬度の上昇には殆ど寄与しない。硬度の増大に寄与する Cu 析出物の成長は、Cu 体拡散の熱活性化過程に支配され予ひずみ導入によっても成長速度は殆ど促進されない。

(3) Cu 析出物は bcc 構造から直ちに fcc 構造へ相変態するのではなく、遷移段階として双晶を含んだ稠密構造をとることが確認された。

(4) 溶質原子間距離をパラメータとする解析法 (Mean Separation Analysis) にシミュレーションを組合せると、溶質原子のクラスタリングや析出初期過程の研究に有効な方法となる。

本研究を行うにあたり多大なご助力をいただいた住友金属工業 (株) 未来技術研究所・花房謙二氏、田中俊郎氏、伊藤 豊氏、同総合技術研究所・水井直光氏に感謝致します。また、本報告をまとめるにあたり貴重なご助言をいただいた住友金属工業 (株) 顧問・西沢泰二博士に感謝致します。

文 献

- (1) 岸田宏司, 秋末 治: 鉄と鋼, **76**(1990), 759.
- (2) 岸田宏司, 秋末 治, 池永則夫, 黒澤文夫, 植森龍治: CAMP-ISIJ, **5**(1992), 1827.
- (3) 森田正哉, 佐藤 馨, 細谷佳弘: 鉄と鋼, **80**(1994), 48.
- (4) G. M. Worrall, J. T. Buswell, C. A. English, M. G. Hetherington and G. D. W. Smith: J. Nuclear Mater., **148**(1987), 107.
- (5) M. K. Miller, D. T. Hoelzer, F. Ebrahimi, J. R. Hawthorne and M. G. Burke: J. de. Physique Colloque (supplement), **48**(1987), C6-423.
- (6) J. T. Buswell, C. A. English, M. G. Hetherington, W. J. Phythian, G. D. W. Smith and G. M. Worrall: 14th Intl. Symposium on "Effects of Radiation on Materials", vol. II, ASTM STP 1046, Ed. by N. H. Packan, R. E. Stoller and A. S. Kumar, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1990), 127.
- (7) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu and J. C. Van Duysen: J. Nuclear Mater., **211**(1994), 194.
- (8) E. Hornbogen and R. C. Glenn: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 1064.
- (9) E. Hornbogen: Acta Metall., **10**(1962), 525.
- (10) E. Hornbogen: Trans. ASM, **57**(1964), 120.
- (11) S. K. Lahiri, D. Chandra, L. H. Schwartz and M. E. Fine: Trans. AIME, **245**(1969), 1865.
- (12) S. Nakamura and T. Kurada: Japan J. Appl. Phys., **12**(1973), 159.
- (13) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low, Jr.: Met. Trans., **4**(1973), 2363.
- (14) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low, Jr.: Met. Trans., **4**(1973), 2371.
- (15) 黒澤文夫, 岸田宏司: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1992), 650.
- (16) S. Pizzini, K. J. Roberts, W. J. Phythian, C. A. English and G. N. Greaves: Phil. Mag. Lett., **61**(1990), 223.
- (17) K. Osamura, H. Okuda, M. Takashima, K. Asano and M. Furusawa: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 305.
- (18) K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, F. Kurosawa and R. Uemori: ISIJ Intl., **34**(1994), 346.
- (19) P. J. Othen, M. L. Jenkins, G. D. W. Smith and W. J. Phythian: Phil. Mag. Lett., **64**(1991), 383.
- (20) P. J. Othen, M. L. Jenkins and G. D. W. Smith: Phil. Mag. A, **70**(1994), 1.

- (21) B. Soyulu and R. W. K. Honeycombe: *Proc. Conf. 'Phase Transformations 87'*, The Institute of Metals, Cambridge, July, (1987), 135.
- (22) B. Soyulu and R. W. K. Honeycombe: *Mater. Sci. Technol.*, **7**(1991), 137.
- (23) 小野寺隆二郎, 水井直光: 鉄と鋼, **79**(1993), 671.
- (24) A. Luo, D. J. Lloyd, A. Gupta and W. V. Youdelis: *Acta Metall. Mater.*, **41**(1993), 769.
- (25) J. A. Wasynczuk, R. M. Fisher and G. Thomas: *Met. Trans.*, **17A**(1986), 2163.
- (26) M. G. Hetherington and M. K. Miller: *J. de Physique Colloque* (supplement), **49**(1988), C6-427.
- (27) 及川 洪: 鉄と鋼, **68**(1982), 1489.
- (28) J. Kucera and K. Stransky: *Mater. Sci. Eng.*, **52**(1982), 1.
- (29) L. M. Brown and R. K. Hamm: *Strengthening Methods in Crystals*, ed. by A. Kelly and R. B. Nicholson, Elsevier, London, (1971), 55.
- (30) A. Fujii, M. Nemoto, H. Suto and K. Monma: *Proc. Intl. Conf. on Strength of Metals and Alloys*, Suppl. to *Trans. JIM*, **9**(1968), 374.
- (31) N. Yoshida, M. Kiritani and F. E. Fujita: *J. Phys. Soc. Japan*, **39**(1975), 170.