高純度鉄中の溶質原子の挙動と機械的性質*

木 村 宏**

1. はじめに

最近、高純度鋼に対する関心が非常に高まっている。高純度化によって鉄のもつ特性を最大限に活用するためには、まず鉄そのものの性質を知り、さらにそれに対する微量元素や合金元素の影響を、それらの間の相乗相殺効果も含めて、明らかにすることがのぞまれる。ところが、鉄は高純度化の非常に難しい金属のひとつであり、純鉄の性質を調べたという従来の研究では、かなりの量の不純物を含んだ試料を用いたため、不純物の影響を受けた鉄の性質を鉄そのものの性質と誤認している場合がある。そして、このような不純な鉄に微量元素を添加してその影響を調べたとしても、それで鉄の性質に対するその元素の本来の影響を調べたとは言えないおそれがある。どこまで純度をあげたらよいのかというのは難しい問題であるが、純度の影響をもっともうけやすい性質のひとつである機械的性質については、ほぼこれで大丈夫と思われる純度の試料が、実験的に作られるようになった。それはわれわれの研究室において、市販高純度鉄を超高真空電子ビーム浮遊帯溶融法によって精製した鉄である⁽¹⁾。この鉄の純度は99.999%もしくはそれ以上と考えてよい。その後、化学的に高純度鉄を得る方法⁽²⁾が開発されたが、それによる鉄を用いての機械的性質に関する研究はほとんど行われていない。そこでここでは、われわれの研究室での高純度鉄を用いての、ここ数年間の研究を中心に述べることにする。

精製法の詳細については文献⁽¹⁾にゆずるが、帯溶融した高純度鉄は、中間焼鈍なしに、約4 mm 径から0.5 mm 径にまで常温で線引加工できる。この針金に、湿水素、乾水素処理を施して侵入型不純物を除き、さらに表面層を化学研磨除去すると⁽³⁾、抵抗比(273 K での電気抵抗率

を、4.2 K で磁場中で測定した抵抗率で割った値) 4000 ~ 7000 の試料が得られる。他の分析法による結果と比べると、抵抗比(以下 RRR_H とする)が4000 を越えると、ほぼ99.999%を越えていると考えてよいようである⁽⁴⁾。なお、この鉄中のC量は約2原子ppm(約0.5質量ppm)以下で

ある。以後、単に高純度鉄としたときは、この特別に精製した鉄を言うこととし、市販高純度鉄、電解鉄などはそれと断ることとする。

2. 高純度鉄の低温における機械的性質⁽⁵⁾

図1は、4.2 K から60 K までの種々の温度における高純度鉄の応力-歪曲線を示す。試料は粗大粒で、0.5 mm の直径の断面に数個の結晶粒が存在する程度である。固溶Cによる鋭い降伏点は見られず、時折双晶変形によるとと思われる応力低下があるが、大部分の変形はすべりでおこっている。変形の比較的早い時期から局部的

図1 高純度鉄の低温における引張応力-歪曲線⁽⁵⁾。(見やすくするために適当に原点をずらしてある。)

** 東北大学教授；金属材料研究所
Solute Atom Effects and Mechanical Properties in High Purity Iron; Hiroshi Kimura (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ. Sendai)

* 1985年4月2日、東京工業大学における第96回本会大会において講演

Keywords: mechanical properties, high purity iron, effect of minor elements, hydrogen, carbon, low temperature
1985年2月8日受理

図2 市販高純度鉄(a)および高純度鉄((b)- RRR_H 3800, (c)- RRR_H 5000)の多結晶試料の4.2 Kでの破壊⁽⁵⁾。(a)は粒界破壊, (b)は延性破断, (c)はへき開である。

な断面収縮がおこり, ほとんどの場合, 100%断面収縮の延性破断をおこしている。室温で予歪を加えたものは別として, 粗大粒鉄試料が20 K以下ですべり変形したのは, この鉄が最初である。

図2は, 市販高純度鉄(ジョンソン・マッサー鉄, 以下JM鉄と略記)を水素処理した試料, RRR_H が3800と5000の高純度鉄試料の, 4.2 Kでの破面を示す。 RRR_H 3800のものは図1に示した試料と同程度の純度である。JM鉄が粒界破壊しているのに対し, この試料は延性破断である。しかし, RRR_H 5000のものはへき開破断している。

さて, 鉄は低温になると脆くなると考えられているが, 以上の結果を見るとその認識はかなりの修正を要する。従来純鉄として扱われていた電解鉄や市販高純度鉄は, いずれも77 Kもしくはそれ以上の温度で粒界破壊する。しかし, ここに示したように, 高純度鉄では粒界破壊はおこらない。したがって, 粒界破壊による低温脆性は鉄本来の性質ではない。また, 軟鋼などCを含む鉄の低温脆性はへき開である。これらの鉄で粒界破壊がおこらないのは, あとでも述べるように, 粒界に偏析したCのためである。一方, RRR_H 5000の高純度鉄のへき開は4.2 K附近でのみおこり, 77 Kまたはそれ以上というような通常の鉄の脆化する温度ではおこらない。したがって, 軟鋼などで見られるへき開による低温脆性も, 鉄本来の性質ではない。 RRR_H 5000の鉄の4.2 K附近でのへき開については, より一層の研究を要するが, もしこれが普遍的なものであれば, これが鉄本来の低温脆性ということになる。従来考えられていたような鉄の低温脆性は, すべて不純物の影響をうけている鉄の性質である。

図3は, 降伏応力の温度依存性を示したものである。比較のために他の研究者の結果も示した。それらの鉄の純度はおそらく99.99%内外であろう。C量は0.02原子ppmから2原子ppmぐらいと考えてよい。降伏応

図3 高純度鉄の降伏応力の温度依存性⁽⁵⁾。

力は低温になるほどいちじるしく大きくなるが, Satoらのを除けば, 150 K以下では純度にほとんど依存しない。体心立方金属の降伏応力の低温での増加を, 主として不純物に帰する説があるが, この結果はそれを否定するものである。200 Kから300 Kにわたって, 曲線が上に凸になっている。これをハンプと呼ぶが, それを拡大して示したのが図4である。この温度域では純度の悪いものほど降伏応力が低い。これは固溶軟化現象とよばれている現象であり, あとでまた述べる。

定量的に調べてはいないが, この高純度鉄の加工硬化は常温以下でも非常に小さい。常温で4 mm径から0.5 mm径まで容易に線引加工できること, 60 K以下の低温で均一伸びが小さいことなどから加工硬化の小さいことが推察できる。

さて, この高純度鉄の機械的性質に対する添加元素の影響を調べるには, この鉄の純度を損うことなく所定の元素だけを添加しなければならない。これはなかなか困難であり, 現在では, O, C, H, Nなどのいくつかの元

図4 高純度鉄の降伏応力の150 K から330 K までの温度依存性⁽⁶⁾ (図中の数字は試料数)。

素だけが、地の鉄の純度を落さずに添加できる。以下では、O, C, H を添加した効果について述べる。

3. 鉄の粒界破壊と微量元素の粒界偏析

(1) O の影響⁽⁶⁾

O は鉄の粒界に偏析することで粒界破壊の原因になるのではないかとすることが、古くから論じられている。鉄中のOの固溶限は非常に小さいので、粒界偏析の効果ではなく酸化物析出の効果を調べてしまうおそれがある。そこで、侵入型不純物を除くための水素処理装置を利用して、飽和水蒸気を含んだ水素中で高純度鉄試料を加熱し、その表面にごく薄い酸化膜層を作り、それと平衡させてOを固溶させることとした。粒界にはこの固溶Oと平衡してOが偏析するはずである。もちろん、この酸化膜は化学研磨でとりのぞいて実験する。FeO との平衡O固溶度は正確には求められていないが、Frank らの式⁽⁷⁾を用いると、873 K で $(1.2 \times 10^{-3} \sim 6.5 \times 10^{-2})$, 973 K で $(9.1 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-1})$, 1073 K で $(3.3 \times 10^{-2} \sim 1.2)$ 質量 ppm と推定される。2.7 Pa の H₂O を含む H₂ 気流中で上記の温度に加熱して、O を固溶させた。

図5は4.2 K での応力-歪曲線を示す。O量が多いほど脆いことがわかる。破壊様式は粒界破壊もしくは粒界を起点としたへき開である。破面を走査電子顕微鏡で調べたが、析出物のようなものは一切観察されなかった。この粒界破壊はOの粒界偏析によるものと思われる。

図6は、973 K および1073 K でO添加したものを、4.2 K から20 K までの種々の温度で引張試験したとき

の破断までの伸びを示す。20 K になれば、断面収縮率100% のときとほとんど同じ伸びとなり、延性破断を示すようになる。すなわち、Oの粒界偏析による粒界破壊は、平滑試片の引張試験では20 K 前後に遷移温度を有することとなる。Oの偏析は従来一部で考えられていたほどには粒界破壊を促進しないことになるが、これはひとつにはOの固溶量がきわめて小さいため粒界偏析量もかなり小さいであろうためである。これに対しJM鉄を水素処理したもの(高純度鉄でO無添加と同じ条件のもの)は、77 K ですでに粒界破壊し、その破面には析出物と思われる像が見られた。JM鉄の粒界破壊の原因となっている不純物の同定はできないが、この鉄は99.99%に近い純度をもつと考えられるから、こと粒界破壊に関しては、99.99%と99.999%では大きな違いがあることになる。鉄は本来粒界破壊しやすいものか否かという問題は古くから論じられてきたが、そうした論議の基礎になっている実験結果は上述のJM鉄程度の純度の試料によって得られたものである。

図5 O添加した高純度鉄多結晶の4.2 K での応力-歪曲線⁽⁶⁾。

図6 O添加した高純度鉄多結晶の破断伸びの試験温度依存性⁽⁶⁾。

(2) Hによる粒界破壊⁽⁶⁾

鉄中の水素は低温でも大きな拡散係数を有するので、試料を電解液に浸し電解によって試料表面に水素を発生させ、拡散によって試料内部に水素を入れることができ

る。鉄の機械的性質に対する水素の影響で重要なのは、降伏応力および流動応力の変化と水素脆性である。前者についてはあとで述べるとし、ここでは水素脆性について簡単に触れる。

多結晶試料に水素を電解チャージしながら引張試験を行うと、室温以下では高純度鉄と言えども容易に粒界破壊する。不純物は一般にこの粒界破壊を促進するが、Cは次に述べるように粒界破壊を抑制する。C以外にも粒界破壊を抑制する元素があると思われるが、高純度鉄ベースの実験ではまだ確認されていない。鉄単結晶で、粒界破壊をさせて、水素脆性を調べた研究もあるが、ここでは割愛する。

(3) Cの粒界破壊抑制効果⁽⁹⁾

メタンを含んだ水素気流中で加熱することで、純度を損う事なく高純度鉄にCを添加できる。C量を電気抵抗変化で測定すると0.02原子ppmの感度で分析可能である。

図7は、Cを含む鉄と含まぬ鉄について粒界水素脆性の有無を調べた結果である。電解により水素を添加しつつ引張ると、Cを含まぬものは粒界で破れるが、約80原子ppmのCを含むものは粒界破壊せずに延性破断する。80原子ppm(20質量ppm)のCを固溶させるとこれだけ大きな効果がある。これがCの粒界偏析によるものであることは、JM鉄ベースの合金での研究ではあるが、C濃度一定でCの粒界偏析量を変えた処理を行うと、粒界破壊の容易さが変わることで証明されている。

図7 高純度鉄およびそれにC添加(80原子ppm)したものの応力-歪曲線とH添加の影響⁽⁹⁾。

かつて、Oによる鉄の粒界破壊がC添加によって抑制される機構について、CがOを粒内に固定するなど、CとOとの相互作用を考えた説が提案されたこともあるが、Cの効果は、粒界破壊をおこす元素が何であっても見られるので、C独自の作用と考えるのが妥当であろう。Pによる粒界破壊も、Cによって抑制される。高純度電解鉄ベースのFe-P-C合金で、このCの作用の機構が調べられている⁽¹⁰⁾。

4. 高純度鉄の降伏応力、流動応力と微量元素

(1) Cによる固溶軟化と固溶硬化

図4で示したように、約200Kから300Kの間では、不純物を含む鉄の方が降伏応力が低い。これが固溶軟化現象である。固溶軟化は他の体心立方金属の低温変形でも見られる。鉄だけについても、溶質原子の種類と濃度を変えて、固溶軟化がどのように起るかが広く研究されている。本講演は、鉄の本性の解明にあたって微量元素の制御がいかに重要かを示すのが主な目的なので、固溶軟化の詳しい説明はせずに、次のH添加の効果との関連を論ずるに必要な程度に、Cの固溶軟化と硬化について述べる。

Cを固溶させた高純度鉄の降伏応力のC濃度依存性を種々の温度で示したのが図8である⁽¹¹⁾。降伏応力はC添加によりいったん低下するが、C量が多くなると固溶硬化に転ずる。

体心立方金属の低温変形はらせん転位の運動によって

図8 高純度鉄の降伏応力のC添加による変化⁽¹¹⁾。

支配される。体心立方金属ではらせん転位に対するパイエルス・ポテンシャルが高いので、らせん転位が動くときには、その一部がキンク対となって張り出し、キンクがらせん転位にそって動くことが必要である。キンクのらせん転位にそっての運動は容易なので、キンク対の形成頻度がらせん転位の運動速度を決定する。キンク対形成は応力の助けをかりた熱活性化過程である。Cのような侵入型原子が固溶すると、弾性相互作用でらせん転位上のキンク対形成が促進され、らせん転位の運動が容易となって、同じ運動速度を与えるに要する応力が低下する。これがCによる固溶軟化の機構とされている。Cは転位との相互作用力が大きいので、比較的低濃度でも大きな効果がある。固溶軟化は置換型溶質原子を添加してもおこる⁽¹²⁾、この場合溶質濃度は%の程度である。また軟化の温度域も、たとえば降伏応力-温度曲線のハンプの位置がずれたような形でおこる⁽¹²⁾など、Cの場合とはかなり様子がちがう。置換型原子の場合には、鉄の格子の結合力そのものに影響してパイエルス・ポテンシャルの形を変えて軟化を起すという機構も考えられている。

C濃度の大きいところでの硬化は、C原子がキンク対もしくはらせん転位の運動に対して障害となるためである。

(2) Hによる鉄の軟化と硬化⁽⁸⁾⁽¹³⁾

H添加によって鉄の降伏応力または流動応力が上昇するか低下するかは長い間の論争的であったが、高純度鉄を用いた研究によって解決された。

図9は、高純度鉄を引張試験しながら、電解法によってH添加したときの、流動応力の変化を示す。図中下向

図9 高純度鉄の流動応力に対するH添加の効果⁽⁸⁾。

きの矢印のところでH添加を開始し、上向き矢印のところで止める。電解条件など実験条件のくわしいことは省略する。190 K以上の温度では明らかに軟化し、180, 170 Kではいったん軟化してすぐに硬化に転じているようであるが、粒界破壊してしまうのでよくわからない。しかし、歪速度の異なる実験では180 Kでははっきりした硬化がみられた。294 Kでは、H添加の電流密度が小さいとほとんど変化がおこらないが、電流密度を増すと軟化する。

この結果が発表されるまでは、鉄の変形応力に対するHの効果はほとんど常温で調べられており、数%から10%ほどの硬化が見られていた。時に軟化を示す結果もあったが、それらは多くの場合水素チャージの条件が強すぎて鉄中のH濃度が高くなりすぎて H_2 となって析出し、ボイドなどの損傷を生ずるためとされていた。したがって、本結果に対しても軟化は損傷のためであろうという批判が多くなされた。この批判にこたえるために、さまざまな条件での実験を行い、この軟化は水素損傷によるものとは考えられないことを示す多くの結果が得られた。それについての詳しい記述は文献⁽¹³⁾にゆずるとして、ここではもっとも直接的に損傷説を否定すると思われる結果を紹介する。

損傷説で軟化を説明しようとする、次の2つのモデルのいずれかを考えなければならない。ひとつは、損傷部から内部の H_2 圧の助けをかりて刃状転位が発生し、これが変形の担い手となるとするものである。低温の鉄中では、らせん転位よりも刃状転位の方が動きやすいので、刃状転位が変形の主役となれば変形応力は低下する。第2は、損傷部から多数のらせん転位が発生しそのために変形応力が低下すると考えるものである。歪速度は転位密度と転位速度の積に比例するから、密度が増せば転位速度はおそくても同じ歪速度が得られる。転位をゆっくり動かすには応力は小さくてよいから軟化がおこる。第1のモデルを否定するには、H添加した時でも変形の担い手はらせん転位であることを示せばよい。図10は、高純度鉄単結晶にH添加しつつ200 Kで引張試験を行い、7.3%の変形をした時の転位を透過電子顕微鏡で調べたもので、平行ならせん転位の群がみられる⁽¹⁴⁾。これはまさに変形の担い手がらせん転位であることを示すものである。さらに、単結晶ですべり線の観察を行うと、すべり方向に垂直な表面ではらせん転位の運動によって生ずる典型的な波状すべりがみられる⁽¹⁴⁾。これで第1のモデルは否定される。変形後の転位密度は、特に単結晶での変形の後期などでは、H添加した試料における方が大きい。しかしその程度のちがいで、これほど大きな軟化現象の説明はできない⁽⁸⁾。

図10の転位の様子は、H添加によってらせん転位の運動が容易になったことを示すものでもある。H添加しない場合には、変形のごく初期から2次すべり系のらせ

図 10 200 K で H 添加しつつ 7.3% の引張歪を与えた鉄単結晶の転位組織 (主すべり系のらせん転位が平行に並んでいる)。

ん転位も存在する。これは、巨視的な降伏以前に、まず 1 次すべり系の刃状転位が動き、長い 1 次系らせん転位を残す。次に 2 次系の刃状転位が動いて長い 2 次系らせん転位を残すためである。H 添加した試料で 1 次系らせん転位のみがみられるということは、2 次刃状転位の動く前に 1 次らせん転位が動くことを端的に示すものである。この点については次節でも触れる。このように、図 9 に示された軟化は、鉄の変形機構そのものに直接 H が影響を与えた結果なのである。

高純度鉄の変形応力に対する H の影響は簡単に述べれば次のようである：190 K から常温附近までは、H 添加により、らせん転位の易動度が増して軟化する。H がらせん転位の易動度を増すのは、転位の芯に集まった高濃度の H のため鉄の結合力が変化してパイエルス・ポテンシャルが変化したためであろう。H は低温でも大きな拡散係数を有するので、らせん転位と共に動ける。高温になるほど軟化の程度が小さくなるのは、らせん転位が熱的に動きやすくなっているためである。180 K 以下の硬化は、転位芯での高濃度の H が、温度が下がったために H クラスターなどを作って拡散しにくくなり、らせん転位上のキンクの横方向への運動に対して抵抗となるためである。

さて、それでは何故従来は H は鉄を硬化させると考えられていたのであろうか？ ひとつには測定が常温附近で行われ、常温では鉄中のらせん転位の易動度が大きく、H による易動度の増加はわずかなものになり、軟化を見出しにくい条件であったためであるが、最大の理由は試料純度にある。不純な鉄、とくに固溶した侵入型不純物

図 11 種々の純度の鉄に種々の処理を施した時の H 添加の流動応力に対する影響⁽¹⁵⁾。

を含む鉄は H 添加により硬化するのである。図 11 は、種々の純度の鉄に種々の処理を施して、225 K で H 添加の効果を調べたものである⁽¹⁵⁾。EI は電解鉄、JMI は JM 鉄、FZI は高純度鉄を示す。H は侵入型不純物をできるだけ減らしたもの、A は単に焼なましたもの (侵入型不純物は大部分析出)、Q は 1073 K から急冷したもので、侵入型不純物は固溶している。これを見れば、不純な鉄、特に侵入型不純物を固溶した鉄は H により硬化することは明らかである。このようにわずかの純度のちがいで H の効果は逆転する。この種の実験で固溶水素量は数 10 原子 ppm と推定されているが、この程度の微量元素の影響を調べる時には、試料純度には特に注意しなければならない。

結局、鉄の変形応力に対する H の効果は、鉄の純度、電解電流密度 (水素量) によって図 12 に示すように変化する⁽¹⁶⁾。軟化 I は、鉄中のらせん転位に対する H の作用として現われるもの、軟化 II は水素損傷によるもので、

図 12 鉄の流動応力または降伏応力に対する H 添加の影響の試料純度および電流密度依存性⁽¹⁶⁾。

不純物の多い鉄ほどおこりやすい。不純な鉄では水素量の低いところでは、H、不純物、転位3者の相互作用で硬化する。水素量を増すと軟化Ⅰが見られることもあるが、その領域は狭く、軟化Ⅱがひきつづきおこってしまう。さらに不純な鉄では軟化Ⅰは見られず、硬化のつぎに軟化Ⅱとなる。測定温度を上げると、軟化Ⅰの領域はせまくなり、硬化と軟化Ⅱのみが現れる領域が広がる。従来の研究はこの領域で行われており、正しい意味での鉄の変形応力に対する水素そのものの効果は見られなかったのである。

(3) 鉄の変形応力に対する C, H の複合効果⁽¹⁷⁾

鉄の変形応力に対するH添加の効果は、不純物の存在に大きく左右されると述べたが、量と状態を制御してCを加えた高純度鉄を用いての実験でこのことははっきりと示される。

図13はその一例である。H添加前の応力レベルからわかるように、150原子ppmまではC量を増すにつれて流動応力は低下(軟化)するが、150原子ppmを越えると硬化に転じ、500原子ppmを含むものではCを含めぬものより硬い。もちろん、これらのCはすべて固溶した状態である。これにHを添加すると、Cによる固溶軟化が極限まで行っていない150原子ppm以下のCを含む鉄では、さらに軟化をおこすが、150原子ppmを越えてすでに固溶軟化から硬化に転じた試料ではHは硬化をおこす。500原子ppm Cの試料では約15%の硬化が見られる。この硬化量は常温でも余り変らない。この結果は、鉄の変形応力に対するHの影響を調べる際にはC量の制御がきわめて重要であることを示すのみでなく、Hによる軟化とCによる軟化とが非常に関係深いものであることを示している。具体的には、CもHもらせん転位上のキンク形成を容易にしてらせん転位を動きや

図13 種々の量のCを固溶した高純度鉄の流動応力に対するH添加の効果⁽¹⁷⁾。

すくしており、どちらか一方で、らせん転位の易動度が最大になっていれば、他の元素を加えても、それ以上の効果はないことを示す(ただし、CとHとでキンク形成を容易にする機構までが同じとは限らない。むしろ、それは互に異なるものと考えられる)。硬化は、CとHの複合体が形成され、それが転位の運動に対して抵抗になるためと考えられる。

図14は、220原子ppm Cを含む鉄について、Cを固溶させた場合とε炭化物として析出させた場合について比べてある。ε炭化物が析出すると析出硬化によってH添加前の応力レベルは高純度鉄より高いが、H添加すると、高純度鉄と同じように軟化する。Cの量のみならず状態の制御も重要であることがわかる。

図14 220原子ppmのCを固溶させた時と析出させた時でのHの流動応力に対する影響の相違⁽¹⁷⁾。

5. Hを含む高純度鉄単結晶の加工硬化⁽¹⁴⁾

鉄にHを添加すると流動応力の変化することは上述のとおりであるが、Hはまた応力-歪曲線の形すなわち加工硬化挙動にも影響する。図15は、種々の方位をもつ高純度鉄単結晶に、はじめからHを電解チャージしながら、引張試験を行った時の応力-歪曲線を示す。H無添加のもの(点線)が放物線状の応力-歪曲線をもつに対して、H添加したものは、長い容易すべり領域をもった3段階の加工硬化を示す。最大応力はH添加したものの方が大きい。透過電顕観察による転位組織を比べてみると、H無添加のものははじめから2種類以上のすべり系のらせん転位がみられ、それらの相互作用が放物線状硬化の原因となっている。H添加したものは、容易すべり領域では図10に示したように主すべり系のらせん転位のみが見られる。これが加工硬化の小さい理由である。さらに変形が進むと、すでに述べたように、2次すべり系の刃状転位が動き2次らせん転位が形成され、容易すべりが終って大きい加工硬化を示す領域に入り、さらに2次らせん転位も動くようになると転位増殖がいっそう

盛んになって加工硬化が進行する。図 16 は図 15 の A 方位に近い結晶を容易すべり領域を越えて変形させた時の転位組織を示す。図中 $[\bar{1}11]$, $[111]$ とした矢印は、写真上での主すべりおよび 2 次すべりの方向、すなわち 2 種類のらせん転位の方向を示す。図中の転位はこれらの矢印のいずれかに平行になっている。

図 15 種々の方位をもつ高純度鉄単結晶を、H 添加しつつ 250 K で引張った時の応力-歪曲線⁽¹⁴⁾。

(111)

図 16 H 添加しつつ引張変形した鉄単結晶の転位組織(急速な加工硬化領域まで変形した)。

容易すべり領域における変形の担い手がらせん転位であることは、図 10 の転位組織からもわかるが、図 17 に示すような、同じ引張方向で面方位の異なる 2 枚の結晶の加工硬化を比較することからもわかる。A は主すべり方向が広い表面にほぼ垂直になっている。らせん転位はそのすべり方向に直角に動くから、この面方位の結晶では表面に抜けにくい。これに対して B 方位では面方位が逆になっており、主すべり系のらせん転位は容易に結晶から抜け出せる。したがって B 方位の方が容易すべり領域で転位の堆積がおこりにくく、したがって容易すべり領域が長くつづくことになる。変形の担い手が刃状転位であれば、全く逆の事情になる。図 18 は、図 17 に示した A, B 2 種類の試料の応力-歪曲線を示す。B 方位の方が容易すべりが長く、変形の担い手はらせん転位であると結論される。このように、H 添加した鉄単結晶の加工硬化挙動は、H がらせん転位の易動度をあげているとしてはじめて合理的に解釈できる。

図 17 同一引張軸方位で、幅広の面が主すべり方向にほぼ垂直な場合 (A) と、ほぼ平行な場合 (B)⁽¹⁴⁾。

図 18 図 17 に示した結晶を H 添加しつつ引張変形した時の応力-歪曲線⁽¹⁴⁾(点線は H 添加しないもので、方位は異なる)。

6. 今後の問題

今まで述べてきたことから、鉄の基本的性質を調べ、それに対する微量元素、合金元素の影響を調べるためには、高純度鉄を用いた研究が不可欠であることが明らかになったと思う。今後さらに鉄鋼の学理、特に機械的性質に関する基礎的な考え方を確立するためにどのような研究が必要であるかを考えてみよう。

(1) 炭化物の析出核形成と不純物

Fe-C 系は鉄鋼の基本組成であり、C の状態は鉄の機械的性質に深く関係している。特に炭化物の数と分布は重要であるが、それをきめるのは析出核形成過程である。通常の電解鉄程度の純度の鉄中では、 ϵ 炭化物の核形成は不純物原子を優先サイトとしておこっている⁽¹⁸⁾。高純度鉄ベースになると、析出粒子数が減少し、そのため全体の析出速度がおそくなる。そのことを示したのが図 19 である⁽¹⁹⁾。図中曲線に附した数字は C 量を原子 ppm で示しており、数字だけのものは高純度鉄、数字のあとに E をつけたものは電解鉄を示す。横軸は 373 K での時効時間、縦軸は析出にともなう電気抵抗変化を析出が完了するまでにおこる全変化量で規格化したものである。析出速度は C 量に依存する。同じ程度の C 量の試料について比べると、電解鉄ベースのものの方が高純度鉄ベースのものより析出がはるかに速い。これは析出物の数がちがうからで、析出核形成に不純物が影響していることを示す。

図 20 は、高純度鉄ベースの試料で、いったん 343 K で予備時効して 373 K に時効したものと、はじめから 373 K で時効したものとの比較である⁽¹⁹⁾。低温での予備処理で析出粒子数が多くなったため、予備処理したもの

図 20 373 K における ϵ 炭化物の析出速度に対する 343 K での予備時効の影響 (高純度鉄に C を添加したもの)⁽¹⁹⁾。

の方が時効がはやい。電解鉄ベースの試料ではこのような析出粒子数の温度依存性は見られなかった⁽¹⁸⁾。

高純度鉄ベースの試料中での ϵ 炭化物の析出核形成過程を解明する一方、微量第 3 元素を添加してその影響を調べることが、さし当っての課題である。また、この研究では、C 原子と空孔の相互作用についても調べることが必要となろう。一方、このようにして高純度鉄中の C の状態を精密に制御した試料について機械的性質の研究を行うことが重要である。これらの研究は現在われわれの研究室で進められている。

図 19 種々の量の C を含む高純度鉄および電解鉄中の ϵ 炭化物析出に伴う電気抵抗変化⁽¹⁹⁾。

(2) 回復、再結晶

金属の再結晶温度が純度に大きく影響されることは古くから知られており、鉄として例外ではない⁽²⁾。再結晶速度には粒界と不純物の相互作用が関係し、前段階としての回復では、転位と不純物の相互作用が重要となる。高純度鉄ベースの試料で回復、再結晶に対する微量元素の影響を調べ、粒界、転位と微量元素の相互作用を解明することは、機械的性質研究の一環として重要である。

(3) 高純度鉄合金の作製

先にも述べたように、高純度鉄ができても、その純度を損うことなく、かなりの量の均一な組成を

もった合金試料をそれから作るのは非常に難しい。今まで述べた研究成果は、H, C, O など比較的容易に高純度鉄にドーピングできる元素をえらんだものである。N もこの方式で研究できるが、これらの元素についてだけでは高純度鉄の研究としては不足である。超高真空電子ビーム浮遊ゾーンレベリングの適用できる合金元素も、Mo, Ni など比較的少数の元素に限定される。特に、P, S といった脆化元素、通常鋼の中に含まれている Mn, Si などの影響もそれ単独に調べる必要があるが、これらの元素を添加することは非常に難しい。現在、われわれは、高純度鉄ベースの合金と鋼の間を結ぶ意味も考えて、高純度電解鉄ベースの合金でこれらの研究を行っているが、次のステップは高純度ベースでなければならない。高純度鉄合金の作製が次の重要な課題となっている。

7. む す び

高純度鉄を用いた研究が、鉄鋼の学理を確立する上にきわめて重要であることは言うまでもない。微量の不純物が金属の性質、特に機械的性質を大きく変えるのは、格子欠陥との相互作用を通してである。したがって、今まで述べてきた研究は、格子欠陥と不純物の相互作用に帰せられるべきものであるが、同時にその相互作用が逆にバルクの性質にどう関係してくるかを明らかにしなければならない。高純度鉄の研究には、現象として微量元素の影響を正確に把握する一方、金属物理の立場からの理論的なアプローチが是非必要である。

高純度鉄は、そのものが直ちに工業的に利用されるということは、少なくとも現在のところありそうもない。そのために高純度鉄を用いての研究は地味なものである。しかし、鉄鋼材料の性能に対する要求は今後ますますきびしく多種多様なものとなるであろうし、鉄鋼材料はそれに応じて常に生れ変わって高度な技術を支える材料の主役として活躍しなければならない。そうした新しい鉄鋼材料の開発研究に対しては、こうした高純度鉄をベースとした系統的な基礎研究がかならず役に立つ日が来るものと信じている。

このような研究の価値を評価されて本多記念講演に選ばれたことは、われわれの非常に喜びである。この方面の研究者にかかわって関係の皆様方に心からの謝意を表したい。

文 献

- (1) S.Takaki and H.Kimura : Scripta Met., **10** (1976), 1095.
- (2) M.Isshiki and K.Igaki : Trans.JIM, **18**(1977), 412.
- (3) S.Takaki and H.Kimura : Scripta Met., **10** (1976), 701.
- (4) 森谷信義 : 東北大学大学院工学研究科博士論文, (1978).
- (5) H.Matsui, S.Moriya, S.Takaki and H.Kimura : Trans.JIM, **19**(1978), 163.
- (6) 松井秀樹, 木村 宏 : 日本金属学会誌, **47**(1983), 294.
- (7) W. Frank, H. J. Engell and A. Seeger : Z. Metallk., **58**(1967), 452.
- (8) H.Matsui, H.Kimura and S.Moriya : Mat.Sci. Eng., **40**(1979), 207.
- (9) 木村晃彦, 木村 宏 : 日本金属学会誌, **47**(1983), 807.
- (10) K.Abiko, S.Suzuki and H.Kimura : Trans. JIM, **23**(1982), 43 ; 鈴木 茂, 小畑 稔, 安彦 兼次, 木村 宏 : 鉄と鋼, **70**(1984), 2262.
- (11) H.Kimura, H.Matsui, S.Takaki, A.Kimura and K.Oguri : Mechanical Properties of BCC Metals, Met. Soc. AIME, (1982), p.125.
- (12) K.Kitajima, E.Kuramoto, Y.Aono and H.Abe : ibid., p.111.
- (13) 関連した論文が多いので、解説を1編あげておく。木村 宏, 松井秀樹 : 金属物理セミナー, **4** (1980), 239.
- (14) A.Kimura, H.Matsui and H.Kimura : Mat. Sci. Eng., **58**(1983), 211.
- (15) K.Oguri and H.Kimura : Scripta Met., **14** (1980), 1017.
- (16) H.Kimura, H.Matsui and T.Kimura : Proc.2nd JIM Int. Symp. on Hydrogen in Metals, Suppl. to Trans. JIM, **21**(1980), p.533.
- (17) K.Oguri, S.Takaki and H.Kimura : Mat. Sci. Eng., **53**(1982), 223.
- (18) K.Abiko and H.Kimura : Trans. JIM, **17** (1976), 384.
- (19) 高木清一, 大石 匡, 木村 宏 : 未発表。
大石 匡 : 東北大学大学院修士論文, (1985)。