陽電子消滅法を用いたFe–Cu合金の 低温時効硬化の評価

山下 孝子*・勝山 仁哉*²・佐藤 馨*・水野 正隆*³・荒木 秀樹*³・白井 泰治*⁴

Positron Annihilation Study of Hardening of Fe–Cu Alloy during Low Temperature Aging

Takako YAMASHITA, Jinya KATSUYAMA, Kaoru SATO, Masataka MIDZUNO, Hideki ARAKI and Yasuharu SHIRAI

Synopsis : The hardness of Fe–Cu alloys is known to increase by the precipitation of Cu clusters during thermal aging. We reported previously that the precipitation of Cu clusters accelerate due to the introduction of lattice defects by pre-strain obtained through tensile test or cold rolling, thus reducing the starting temperature of the hardness increase. However, the mechanism has not yet been clarified. In this study, the positron annihilation lifetime and coincidence Doppler broadening techniques have been used to investigate the recovery behavior of lattice defects such as vacancies, vacancy clusters and dislocations as well as the diffusion behavior of Cu atoms of cold rolled and thermally-aged Fe–Cu alloys.

Lattice defects were densely introduced when Fe–1.5%Cu alloys were cold rolled at a reduction rate of more than 30%, and vacancies were approximately 20% of the defects. Both vacancies and dislocations were annealed out through the aging process. On the other hand, some dislocations remained even after aging at 550°C, although the vacancies almost disappeared after aging at 300°C. Cu clusters started to precipitate mainly on the dislocations above 200°C in the cold rolled Fe–1.5%Cu alloys. The hardening due to the Cu clusters occurs with the recovery of vacancies. Thus, both vacancies and dislocations accelerate the diffusion of Cu atoms and the precipitation of Cu clusters.

Key words: Fe–Cu alloy; aging; hardening; Cu cluster; coincidence Doppler broadening; positron lifetime.

1. 緒言

金属材料の強化機構において強化法として利用しやすく、かつ、強化量が大きく最も有効な機構が析出強化である。鉄鋼材料においても、炭化物による析出強化が積極的に活用され、熱処理のみで容易に大きな強度上昇を実現できるため、古くから実用的に用いられている。一方で、炭化物はその析出形態が複雑であり、セメントナイトなど一部の炭化物は、結晶粒界に優先的に析出・成長する傾向が強く析出強化粒子として有効に作用しないばかりか脆性破壊の原因になる可能性もある。

それに対して、Cuは鉄中でのCu原子の拡散速度が小さいために、セメントナイトと比較すると成長速度は著しく遅く、マトリクス中に微細に分散して析出するという特徴をもつ。特にFe–Cu合金は500°C以下の低温時効により硬度が上昇するが、これはCuクラスターの析出によるものである¹⁻³⁾。Fe–Cu合金における析出強化の特徴は、オーステナイト領域から急冷したCu過飽和のフェライト相の時効処理により大きな析出強化が得られる点にあり、析出物(Cuクラスター)は、母相と整合なbccのCu析出物相の形

成と成長、およびこの相が9R構造を経てfcc(ϵ)相へ変態し、さらにはロッド状に変化することが知られている^{4,5)}。ここでCuクラスターとは、bcc-Cuをそのように呼ぶことも多いが、本論文ではFe–Cu合金の短時間の低温時効処理で得られるbcc-Cu, 9R, および粗大化する前のfcc-Cuの5nm程度の微細なものを含めて、Cuクラスターと呼ぶことにする。

またCuの時効析出は、予歪みを加えることにより促進されることが知られており⁶⁾、Cu添加による析出強化技術はステンレス鋼板および構造用鋼などの分野ですでに実用化されている⁷⁻¹⁰⁾。このようにCuはさまざまな特性向上に有効な添加元素であるが、韌性劣化や熱間脆性を引き起こす元素でもあり、使いにくい元素である¹¹⁻¹⁴⁾。

一方、近年では地球環境保護のために材料のリサイクルが義務づけられるようになった。Cuはトランプエレメントであるため、Cuを含有した再利用できない鉄スクラップの増加につながる可能性があり、Cuの鉄鋼材料中での有効な活用方法の検討が急務であった。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)では、Cuを含む新規鉄鋼材料開発を目的として、2001年から2005年までの5年間、実

平成23年4月11日受付 平成23年7月25日受理 (Received on Apr. 11, 2011; Accepted on July 25, 2011)

* JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

*2 (独)日本原子力研究開発機構 (Japan Atomic Energy Agency)

*3 大阪大学大学院工学研究科 (Osaka University)

*4 京都大学大学院工学研究科 (Kyoto University)

Table 1. Mean positron lifetime τ (ps) of Fe, Cu matrix and lattice defects in Fe.

	Mean positron lifetime (ps)
Matrix(pure-Fe)	105~110
Matrix(pure-Cu)	105~110
Edge dislocation	140
Mono vacancy	176

用金属材料ナノメタルプロジェクトが実施された。ナノメタルプロジェクトでは、Cuを含有した新規の高強度薄鋼板が開発された一方で、非古典的核生成理論およびLanger-Schwartzモデルを用いて等温時効中のCu析出挙動をシミュレートするプログラムが開発され¹⁵⁾、予歪みにより導入された転位および過剰原子空孔のCuクラスターの核生成および析出挙動に及ぼす影響¹⁶⁾について調べられた。しかしながら、既報告では、Fe-Cu合金における転位や原子空孔など空孔型欠陥の挙動については詳細な検討を行っておらず、Cuクラスターの析出メカニズムと空孔型欠陥の関係について十分な知見は得られていない。

本研究では、転位や原子空孔など空孔型欠陥を、ppmオーダーまで非常に敏感に検出することができる陽電子寿命測定法を用いて、Fe-Cu 2元系合金における空孔型欠陥形成に及ぼすCu添加および予歪みや圧延による加工の効果について調べた。陽電子消滅法は、たとえばTable 1に示すように、純Fe・純Cuの完全結晶や、鉄マトリクス中の空孔および刃状転位に対して消滅する陽電子の寿命値が報告されている¹⁷⁾。また、刃状転位・単一空孔・空孔クラスター（空孔集合体）の順に自由体積が大きくなるほど、それにほぼ比例して陽電子寿命値が長くなることが知られている^{18,19)}。この特性を活かし、加工によって導入された欠陥成分が空孔であるか転位であるかを評価するのに有効である²⁰⁾と考えられる。また、これまでも原子力用圧力容器分野などでCu微細析出強化についての多くの研究例がある^{21,22)}。なかには、20%圧延を施した試料を用いて加工の影響を調べた研究もあるが²³⁾、いずれもCu微細析出や分布あるいは第3元素の影響に着目したCuクラスター生成に関する研究が多く、多成分系の実用鋼では解析が困難な空孔や転位などの欠陥成分に着目して詳細に解析した例は少ない。

そこで今回は、特に加工によって導入された欠陥成分の変化を明確にするために、10%程度の引張加工による予歪みのみならず、さらに強加工した圧下率30%から70%の冷間圧延後のFe-Cu合金を用いて、それらの欠陥成分およびCu析出挙動について調査した。

Table 2. Chemical composition of alloys (mass%).

	Cu	C	Si	Mn	P	S	N	O
Pure Fe	0	0.001	0.003	0.01	0.001	0.007	0.001	0.0028
Fe-0.1%Cu	0.11	0.001	0.01	0.01	0.001	0.007	0.001	0.003
Fe-1.5%Cu	1.47	0.001	0.01	0.01	0.001	0.007	0.001	0.0019

2. 実験方法

用いた試料は、高周波真空溶解炉で溶製したCu添加量を変化させた純FeおよびFe-Cu 2元系合金である。化学組成をTable 2に示す。Ar雰囲気中で1150°Cの加熱後4mmまで熱間圧延したシートバーを、両面研削後75%の冷間圧延を施し、Ar雰囲気中830°C、1800sの溶体化処理を行った。これらは再び両面研削し、引張試験による10%の予歪みを付加、あるいは、圧下率30、50、70%の冷間圧延を行ったものを供試材とした。

陽電子寿命測定^{21,24)}はfast-fast coincidence system（時間分解能 約170ps）で行い、カプトン箔で密封された22Na線源(1.1 MBq)を2枚の試料でサンドイッチすることにより測定を行った。陽電子寿命スペクトル解析にはPOSITRONFIT EXTENDED²⁵⁾を用いた。平均陽電子寿命は、陽電子寿命スペクトルを1成分解析（線源成分を除く）した結果をその値とした。ここで、1成分解析の結果 Variance (χ^2/q)が強く、複数のサイトで陽電子が消滅していると考えられる場合について、多成分解析²⁶⁾を行った。Fe-Cu合金の場合、陽電子は、①単一空孔または空孔クラスターにトラップされる、②転位にトラップされる、③Cu析出物にトラップされる、④熱化した陽電子がFeマトリクスで消滅するの4項目が考えられる。ここで、後述の同時計数ドップラー拡がり測定^{27,28)}で得られた陽電子の多くは、トラッピングに基づき寿命値が大きく異なる単一空孔および空孔クラスター（①）、転位（②）およびマトリクス（③および④）の3成分に分けられるものと仮定して解析を実施した。

多成分解析では、 χ^2/q が1.0程度まで小さくなることを目安とし、空孔や転位などの成分数を増やして解析を行うとともに、陽電子がマトリクスの自由電子と対消滅した場合の τ_f をトラッピングモデルに基づき算出し、欠陥が存在しない純Feおよび純Cuの陽電子寿命（それぞれ約105ps）とほぼ等しい、あるいは空孔成分・転位成分の寿命値がTable 1の値に近いことをもって、その多成分解析の妥当性を確認した。

時効処理温度による陽電子寿命の変化はFig. 1に示すような方法で測定した。温度による陽電子寿命値の変化を厳密に得るために、加工ままの状態で陽電子消滅測定を行った試料を用いて、低温度側から100°Cごとの等時焼鈍（所定の時効温度に加熱し、900s保持した後水中に急冷）したものを室温にて陽電子消滅測定を行うという作業を繰

Fig. 1. Conditions of sample treatment and measurements of positron annihilation.

Fig. 2. Variation of micro-Vickers hardness for Fe-1.5Cu alloy with aging temperature. The aging time is 900 s.

り返した。このとき、ある温度から冷却、再加熱でその温度に到達するまでの陽電子寿命の変化はないものと仮定した。また、Cu クラスター生成評価のために、Fig. 1 に示した陽電子寿命測定と同様のタイミングで同時計数ドップラー拡がり (CDB: Coincidence Doppler Broadening) 測定、およびビッカース硬度測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 Cu による時効硬化への加工度の影響

Fig. 2 に、Fe-1.5mass%Cu 合金を 10% 引張、30%、70% 圧延で加工量を変化させた試料の時効処理温度による硬さ変化を示す。まず、加工なしの試料の硬さは 500°C を超えると硬度が上昇し、600°C でピーク時効となり 650°C では軟化する。

一方、加工を加えた試料については、加工ままの状態において加工量に応じて加工硬化していることがわかる。また、時効処理温度に伴う変化としては、10% 引張を加えたものは 200°C より硬度は上昇し、500°C でもう 1 段階上昇する。その後、650°C において加工なしの試料と同様の軟化を示す。本実験の熱処理方法は、通常用いられる別々の試料を 200°C から 650°C まで 50°C 間隔で 900 s 熱処理を施して硬さ測定を実施するのではなく、同じ試料を 200°C に加熱後急冷し測定、再び 300°C に加熱と熱処理と測定を

Fig. 3. Variation of mean positron lifetime with Cu addition and prestraining.

同一試料で繰り返し実施したが、Fig. 2 の硬さ変化は既報告¹⁶⁾の通常の熱処理による硬さ変化とほぼ一致する。さらに加工量が多い 30% 圧延・70% 圧延試料では、10% 引張の場合と異なり、時効処理開始直後から約 500°C までほぼ連続的に硬度上昇が認められる。また、ピーク時効温度も加工量が増加するに伴って、低温側にシフトする。

3.2 平均陽電子寿命

3.2.1 Cu 添加の影響

まず、Fe-Cu 合金の陽電子寿命値の変化を基礎的に理解するために、Cu 添加量の影響について調査した。Fig. 3 に純 Fe、Fe-0.1%Cu 合金および Fe-1.5%Cu 合金について、予歪みなしの試料と、10% 予歪みを付加した試料の平均陽電子寿命値 τ_m を示す。図より、予歪みを施さなかった試料の平均陽電子寿命はいずれも 105 ps ほどであり、これは Table 1 に示した欠陥のない Fe の完全結晶部における陽電子寿命の実験値¹⁷⁾、および第一原理計算により求められる理論計算値 (105 ps) とよく一致した。したがって、予歪みなしの純 Fe および Fe-Cu 合金には空孔や転位などの欠陥は検出下限以下であることがわかる。

さらに、純 Fe に予歪みを付加すると平均陽電子寿命は 133 ps まで増加する。また、Fe-0.1%Cu 合金に予歪みを加えたときの平均陽電子寿命は、純 Fe のそれとほぼ一致した。一方、Fe-1.5%Cu 合金に予歪みを付加すると、平均陽電子寿命は 146 ps となり前者と比べ 13 ps ほど増加した。このことは、1.5 mass% の Cu を添加した場合、同一の予歪みでも転位または空孔などの欠陥成分の生成または残留量が増加する一方、Cu の添加量が少ない場合には、その影響は小さいことを示唆している。

次に、Cu の添加量と欠陥の関係について検討するため、10% 予歪みを加えたこれらの試料および Fe-1.5%Cu 合金の予歪みなし材を 200°C から 600°C まで加熱し、平均陽電子寿命測定および多成分解析した。時効処理温度に対する τ_m の変化を Fig. 4 に示す。

まず、Fe-1.5%Cu 合金の予歪みなし材の平均陽電子寿命は、時効処理中も 500°C まで約 105 ps で変化せず、Variance も小さく 1 成分解析で十分であると考えられることから、前述のようにこの試料には空孔など欠陥が検出下限以下であることがわかる。600°C において陽電子寿命が上昇するのは、Cu 析出物の粗大化によるものであり、1.5%Cu

Fig. 4. Annealing temperature dependencies of mean positron lifetime and variance during thermal aging of 900 s with Cu addition and 10% prestraining.

合金では予歪みあり／なしにかかわらず同じ値になっており、欠陥の増加によるものではない。ここで、1.5%Cu合金の600°Cの寿命値が前述の純Cuの値よりも大きい数値を示すのは、粗大化に伴いCu析出物がロッド状に成長し、非整合な界面が増加して、その界面で陽電子が消滅しているためと考えられる。

以上の平均陽電子寿命の変化は、Fig. 2の予歪みなし材の硬度の温度変化と一致する。

一方、予歪みを加えた試料では、前述のように予歪みを加えない試料に比べていずれも平均陽電子寿命が増加し、試料中に転位および空孔が導入されたことを示しているが、これらの試料の陽電子寿命は200~300°Cの時効処理により減少する。これは、予歪みにより導入されたこれらの欠陥が200~300°Cで移動し回復していると考えられる。そこで、10%予歪み材の時効処理による転位および空孔の回復温度の解析を試みたが、これらの試料の陽電子寿命値は1.5%Cu合金以外は140ps以下であり多成分解析では欠陥成分を区別して解析することができなかった。そこで、加工量を増加する目的で圧延を施した試料を用いて欠陥成分を解析することとした。

3・2・2 Fe-1.5%Cu合金における陽電子寿命への加工量の影響

Fe-Cu合金の加工により導入される欠陥成分を詳細に解析するために、Fe-1.5%Cu合金を30%、50%、70%圧延した試料を用いて、時効処理過程の平均陽電子寿命を測定した。結果をFig. 5に示す。図より、圧延による欠陥成分導入に

Fig. 5. Variation of mean positron lifetime and variance during aging temperature for 900 s with cold rolling in Fe-1.5%Cu alloy.

より平均陽電子寿命は160ps程度まで上昇することがわかる。また、時効処理によりいずれの試料も250°Cから400°Cの時効処理で寿命値が大幅に減少し、欠陥成分が消失して回復していると予想されるが、ここで注目すべきは、400°C以上の温度域では陽電子寿命値はあまり減少しないということである。しかも、550°Cにおける平均陽電子寿命値が115ps以上と純Feの完全結晶の寿命値よりも高く、フィッティング誤差を示すVarianceの値も1.0以上である。それに対して、Fig. 4における10%予歪み材の場合は、500°Cにおける陽電子寿命値はいずれの試料でもほぼ110psになっていることから、圧延30%以上の高加工材では、高温でも欠陥成分が残存していると考えられる。

これらのスペクトルより3成分による多成分解析を実施し、転位、空孔およびCuクラスターに陽電子が捕獲される割合を求めたものをFig. 6に示す。図は30%圧延材の解析結果で、転位、空孔およびCuクラスターに陽電子が捕獲される割合（3成分相対強度）、3成分に分解したそれぞれの τ /psとフィッティング後のVariance χ^2/q を示す。3成分の相対強度の図より、240ps程度の空孔成分は250°C付近から回復し始め、350°Cでは空孔はすべて消滅することがわかる。また、転位成分の比率は250°Cより下がり始めるが完全にはゼロにはならず、500°Cにおいても、相対強度で20%程度残存することが明らかとなった。一方、Cuクラスターは空孔が回復する温度付近の250°Cより生成し始め、しだいに強度を増す。ここで、温度上昇とともに転位の相対強度が減少するのは、転位が回復するだけではな

くCuクラスターに陽電子が捕獲される割合が増加するためでもある。

次に、50%圧延材および70%圧延材の多成分解析の結果を、3成分の相対強度の結果のみFig. 7に示す。図より、空孔成分に関しては加工量によらずFig. 6と同様の傾向を示しており、350°Cでは完全に消失すること、加工量を増加するほど高温における転位成分の強度比率が増加することがわかった。

以上より、圧延において30%以上の加工を施したものは、350°Cの時効処理により空孔成分は消滅する。同時に転位も回復するものの、550°Cにおいても残存していることが明らかになった。

Fig. 6. Result of multi-component analysis of the lifetime spectra for 30% rolled Fe-1.5%Cu alloy during thermal aging of 900 s.

Fig. 7. Results of multi-component analyses for 50% and 70% rolled Fe-1.5%Cu alloy during thermal aging of 900 s.

3・3 CDB測定によるCuクラスター生成の評価

時効処理によりCuクラスターがある程度成長したFe-Cu合金においては、陽電子の多くはCu析出物に捕獲されて析出物内のCuの電子と消滅する。しかし、本実験のように低温でしかも短時間の時効処理の場合はCuクラスターは数nmφと微細であり100%Cuのクラスターになっていない可能性がある¹⁵⁾。そこで、Fe-1.5%Cu合金の試料のCuクラスター生成を評価するためにCDB測定を行った。CDBは高運動量の電子の情報を精度よく検出するので、元素分析に優れている。さらにCuクラスターの生成の有無についても、Cuクラスターの生成を正確に測定できるので適している²¹⁾。

Fe-1.5%Cu合金の代表的なCDB比率曲線として、加工なし材と30%圧延材の純Feに対するCDB比率曲線の時効温度による変化をFig. 8に示す。図には、比較のために純CuのCDB曲線も示している。ここで、 $25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ 付近の幅の広いピークがCuの3d電子との消滅に由来するものであり、 $0 \sim 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ の低運動量分布領域も凹のピークを示すことが特徴である(図中に↑で示す)^{22,23)}。これに対して、Fig. 8(a)の加工なし材の時効前と200°C処理材のスペクトルは純Feの値1に近似し、これらの試料では陽電子はFeの電子と消滅、すなわちCuクラスターは生成されていないと判断できる。加工なし材においては300°C以上でCuに特徴的な $25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ の山と低運動量領域の $10 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ の谷のCuのピークが見え始める。

一方、Fig. 8(b)の30%圧延材では、図中に↑で示したように時効処理前の圧延まより $0 \sim 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ の低運動量分布領域のピークが現れており、Cuクラスターの生成の可能性が示唆されたが $25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ のピークは明瞭には得られていない。これらは、時効温度の上昇に伴い250°Cでは $25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3$ のピークが明確になり、500°Cで純Cuのスペクトルとほぼ一致した。

以上のCDB比率曲線の加工量による変化を明確にするために、Fe-1.5%Cu合金の加工なし材および30, 50, 70%圧延材のCDB比率曲線を、純Cuのものと比較して時効処理前と200°Cから500°Cまで100°CごとにFig. 9に示す。まず、

Fig. 8. Ratio curves of the coincidence Doppler broadening (CDB) spectra for aging in Fe-1.5%Cu alloy with undeformed and 30% cold rolling. For a reference, the curve for pure Cu.

Fig. 9. Variation of ratio curves of the coincidence Doppler broadening (CDB) spectra in Fe-1.5%Cu alloy with undeformed and 30%, 50%, 70% cold rolling.

圧延材のスペクトルはほぼ一致し、30%圧延以上の加工であれば、低運動量領域の谷ピークが得られる。 $25 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ のピークはいずれも明確ではない。次に、Fig. 9(b)の200°Cでは、 $25 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ 付近の幅の広いピークが30%圧延以上の加工で得られるようになるが、70%圧延板のみ、 $0 \sim 15 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ の谷のピークが30、50%圧延材よりも大きくなる。300°Cになると、加工なし材でも $25 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ 付近の幅の広いピークが見られるようになり、400°Cではそれぞれのスペクトルが近づき、Fig. 9(e)の500°Cでは各加工量のFe-1.5%Cu合金のスペクトルは純Cuのスペクトルとほぼ一致するようになる。

ここで、Fig. 6, 7におけるこれらの試料の多成分解析結果では、500°C時効処理材はいずれの加工においても転位成分およびCuクラスターで消滅すると解析されている。一方、CDBスペクトルによると陽電子は100%Cuと対消滅するのであるから、Cuは焼鈍による空孔の回復に伴いシンクスである転位に移動し、Cuクラスターを形成したものと考えられる。その結果、陽電子は転位とCuに対して同時に対消滅するものと考えられる。

4. 陽電子寿命測定によるFe-1.5%Cu合金の時効処理における硬度変化の評価

以上、陽電子消滅の平均寿命とCDB比率スペクトルにより明らかになったFe-1.5%Cu合金におけるCuクラスター生成と格子欠陥の観点から、時効処理に伴う硬さ変化について考察する。

まず、加工ままの試料では加工量により硬さが増加する。これは、加工硬化と考えていたが、CDB比率曲線の結果より、30%圧延以上の加工では圧延ままにおいて $0 \sim 15 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ の谷のピークが得られCuクラスター生成による硬化が示唆された。ここで、陽電子寿命測定とCDBにより得られる結果は、本来同じ消滅サイトの特性を示しているが、Fig. 6, 7の陽電子平均寿命の多成分解析ではCuクラスター成分はゼロであった。また、CDBスペクトルの低運動量領域は、圧延によって導入された空孔は室温で移動することができるために^{29,30}空孔クラスターを形成しそこに捕獲されていることを示したものであると考えられるので、加工ままの試料の $0 \sim 15 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ のピークは欠陥の多量導入によるものと思われる。

さらに、加工ままの平均陽電子寿命では、 τ_m が10%引張よりも30%、50%圧延の順に上昇する。しかしながら、70%圧延材では圧延ままの τ_m は30%圧延材よりも減少した。一方、Fig. 7に示した高温の転位成分の比率は50%よりも増加しており、 τ_m の変化は硬度変化とも対応しなかった。これは、70%圧延板では空孔よりも陽電子寿命の短い転位の量が空孔量に比べて相対的に増加したことが原因と考えており、70%圧延材の200°CのCDBスペクトル

に現れたように、空孔の多量導入により30、50%圧延材に比べて低い温度でCuが拡散することが可能になったと思われる。

一般的に圧延などで導入された転位密度はTEM観察やX線回折法で評価され、それらは硬度上昇と対応することも知られている。一方で陽電子寿命法により空孔濃度を定量的に評価することも可能であり、その場合にはTEM観察などにより転位密度を分析するとともに、陽電子消滅法では空孔と転位の比捕獲速度を用いることとなる。

次に、200°Cの焼なましを施すと、Fig. 9(b)に示したとおり、欠陥成分との対消滅は高く、なおかつ $5 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ 付近のピークも観察されることから、空孔が移動するに伴いCuが拡散し、転位などのシンクス周辺でCuクラスターが形成したものと考えられる。したがって、Cuクラスターが生成しているといえるのは、 $25 \times 10^{-3} \text{ m}^{\circ}\text{C}$ の山ピークが明確に得られている200°C以上である。

最後に、Fig. 2の時効処理過程の硬度変化についてまとめる。まず、10%予歪みの変化については、既報¹⁶⁾でも述べたように300°Cにおいて過剰空孔によるCuクラスター生成による硬度上昇があり、500°Cにおいて加工なしと同様の析出強化が開始する。それに対して、本論文の強加工した圧延材は、転位の導入により圧延ままより時効開始とともに連続的に硬度が上昇する。CDB比率曲線よりCuクラスターは200°C以上で生成していると考えられ、10%引張による予歪みの場合よりも低温から析出強化が開始している。一方で、転位は10%引張の予歪みと同様に250°C以上で減少するが、高加工材では400°C以上では減少せずに550°Cでも残存していることが新たにわかった。550°Cの高温で欠陥成分が残存していることは画期的であり、フェライト単相においても高温域で歪みを確保するという観点で、非常に有用な知見であると思われる。

5. 結言

転位や空孔のような空孔型欠陥に非常に敏感な陽電子寿命測定法および同時計数ドップラー拡がり法(CDB)を用いて、Fe-Cu合金におけるCu添加および加工の効果について調べた。以下のことが明らかとなった。

(1) Fe、およびFe-Cu 2元系合金に10%引張りの予歪みを付加すると、Fe-1.5%Cu合金ではFe、Fe-0.1%Cuよりも多くの欠陥成分が導入される。

(2) 1.5%Cu合金を冷間圧延を用いてさらに強加工するとより多くの欠陥(転位、空孔)が導入される。30%以上の冷延圧下率で、空孔成分の相対強度はその20%程度である。

(3) 時効処理により空孔・転位とも減少し、空孔成分は300°Cではほとんど消滅する。一方、冷間圧延した試料は、550°Cで時効処理した後も転位が残存する。

(4) 強加工したFe-1.5%Cu合金は200°C以上の時効処理でCuクラスターが生成する。これらのクラスターは転位上に生成しているものが存在する。

以上の知見は、冷延して用いるCu添加鋼の析出開始温度および熱処理における歪みの回復挙動を示唆するものであり、冷延材を使用するCu添加鋼の今後の材料開発および管理に役立つ。

文 献

- 1) E.Hornbogen: *Trans. ASM*, **57** (1964), 120.
- 2) S.R.Goodman, S.S.Brenner and J.R.Low: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2363.
- 3) K.C.Russel and L.M.Brown: *Acta Metall.*, **20** (1972), 969.
- 4) M.R.Krishnadev and R.C.Glenn: *JISI*, **208** (1970), 458.
- 5) E.Hornbogen and S.C.Glenn: *TMS-AUME*, **218** (1960), 1064.
- 6) Symposium of Ferrous Nano-metal Project Improvement of Various Properties of Steels Utilizing Nano-sized Cu Precipitates, ISIJ and JRCM, (2006).
- 7) C.P.Larabee and S.K.Coburn: *Proc. 1st Int. Cong. on Metallic Corrosion*, Butterworths, London, (1972), 276.
- 8) J.B.Vrable, R.T.Jones and E.H.Phillips: *Mater. Perform.*, **18** (1979), 39.
- 9) S.P.Ewing: *Corrosion*, **11** (1955), 497.
- 10) INCO. Ltd.: *IN-787 A Precipitation Hardening Alloy Steel, Properties and Application*, New York, (1978).
- 11) M.Hasegawa, N.Nakajima, K.Kurosaki and K.Suzuki: *Trans. Japan Inst. Metals*, **16** (1975), 42.
- 12) T.Otake, K.Ishizaki and N.Eguchi: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **21** (1957), 640.
- 13) M.Wolf: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 351.
- 14) D.A.Melford: *JISI*, **200** (1962), 290.
- 15) C.Zhang, M.Enomoto, T.Yamashita and N.Sano: *Metall. Mater. Trans. A*, **35A** (2004), 1263.
- 16) T.Yamashita, N.Sano, C.Zhang, M.Enomoto and Y.Shirai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **68** (2004), No. 12, 1020.
- 17) Y.Shirai, H.-E.Schaefer and A.Seeger: *Positron Annihilation*, ed. by L.Doikens-Vanpraet, M.Dorikens and D.Segers, World Scientific, Singapore, (1989), 419.
- 18) M.J. Puska and R.M.Nieminen: *J. Phys. F*, **13** (1983), 333.
- 19) Y.Shirai, K.Matsumoto, G.Kawaguchi and M.Yamaguchi: *Mater. Sci. Forum*, **105-110** (1992), 1225.
- 20) E.Kuramoto: *Materia Jpn.*, **35** (1996), 110.
- 21) M.Hasegawa: *Materia Jpn.*, **35** (1996), 93.
- 22) T.Toyama, Y.Nagai, Z.Tang, K.Inoue, T.Chiba, M.Hasegawa, T.Ohkubo and K.Hono: *Tetsu-to-Hagane*, **95** (2009), No. 2, 118.
- 23) T.Onitsuka, M.Takenaka, E.Kuramoto, Y.Nagai and M.Hasegawa: *Kyushu Daigaku Sogorikogaku Hokoku*, **23** (2001), 193.
- 24) Y.Shirai: *Materia Jpn.*, **27** (1988), 869.
- 25) P.Kirkegaard and M.Eldrup: *Comput. Phys. Commun.*, **7** (1974), 401.
- 26) Y.Shirai: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 61.
- 27) M.J.Puska and R.M.Nieminen: *Rev. Mod. Phys.*, **66** (1994), 841.
- 28) P.Asoka-Kumar, K.G.Lynn and D.O.Welch: *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), 4935.
- 29) P.Hautojarvi, J.jonsson, T.Judin, P.Moser, M.Puska, A.Vehanes and J.Yli-Kaupilla: *Proc. 5th Int. Conf. on Positron Annihilation*, Lake Yamanaka, Japan, (1979), 737.
- 30) E.Kuramoto, H.Abe, M.Takenaka, F.Hori, Y.Kamimura, M.Kimura and K.Ueno, *J. Nucl. Mater.*, **54** (1996), 239.