Cu添加極低炭素冷延鋼板の析出硬化に及ぼす予ひずみの影響

小野寺 隆二郎*・水井 直光*²

Effects of Prestrain on Precipitation Hardening of Cu added Ultra Low Carbon Cold Rolled Steel Sheet

Ryujiro ONODERA and Naomitsu MIZUI

Synopsis: Effect of prestrain on the precipitation hardening in 1.4%Cu-added ultra-low carbon Ti-added steel has been studied. The specimens were aged at temperatures below 550°C after annealing or subsequent prestrain up to 10%.

The as-annealed specimens showed considerable precipitation hardening only around 550°C. While the prestrained specimens hardened at a temperature as low as 350°C. The electrical resistivity and hardness measurements revealed that there existed a new nose for Cu aging around 400°C in addition to normal one around 600°C. The former nose can be related to formation of metastable phase, and was largely accelerated by the prestrain. This acceleration effect can be explained in terms of higher diffusivity of Cu atoms due to excess vacancies formed by the prestrain.

Key words: copper added steel; ultra-low carbon steel; titanium-added steel; continuous annealing; precipitation hardening; prestrain.

1. 緒言

自動車の燃費向上のために高張力鋼板の適用による車体の軽量化が進められている¹⁾。高張力鋼板を適用する場合、一般に高強度化に伴って成形不良が生じやすくなるという問題がある。

このような問題を解消するために焼付硬化 (BH: Bake Hardening) 性高張力鋼板が開発された²⁾³⁾。この鋼板は成形時には軟質で、その後、塗装焼付け工程において受ける熱履歴により降伏強さが30~50N/mm²上昇する。主として車体の外板に適用されているが、車体の外板パネルは部材剛性維持の観点からこれ以上の薄肉化は困難であると考えられている。したがって、今後、対象となるのは内板パネル、メンバー類への高張力鋼板の適用であろう。

このような部材では衝突時の座屈強度、疲労強度が要求される。前者は降伏強さに、後者は引張り強さに依存するため、引張り強さがわずかに上昇しないBH鋼板の適用のみでは大きな軽量化は期待できない。そこで、このような用途には熱処理により引張り強さが上昇するCu添加鋼板が適していると考えられる⁴⁾。すなわち、この鋼板では550°C近傍の熱処理によりε-Cuが析出して⁵⁾、降伏強さ、引張り強さともに約150N/mm²上昇する。

しかし、近年の同部材のほとんどが表面処理鋼板として

用いられることを考慮すると、表面皮膜の耐食性および化成処理性を劣化させないように熱処理温度を350°C位まで下げる必要がある。添野⁶⁾は、Fe-Cu合金を20%以上線引き加工し、ε-Cuの析出に及ぼす冷間加工の影響について調査し、加工度が20%以上と高い試料においては、析出の活性化エネルギーが低下することを報告している。しかしながら、自動車用材料として用いられる場合、プレス加工により加わるひずみはおおむね10%以下である。

本研究の目的は、Cu添加鋼における析出硬化温度を軽度の予ひずみによって下げられるかどうかを明らかにすることである。著者らは、10%以下の予ひずみを加え、その後の等温析出過程を調べた。その結果、予ひずみを加えて時効した場合、60N/mm²以上の降伏強さおよび引張り強さの上昇が従来より低い温度で認められたので報告する。

2. 実験方法

供試材は、成形性を考えて極低炭素 Ti 添加 IF (Interstitial Free) 鋼に1.4%Cuを添加したもので、実験室の小型真空炉にて溶解した。その化学組成をTable 1に示す。なお、フェライト中のCuの最大固溶限は約1.5%⁷⁾⁸⁾である。

以降の実験方法を模式的にFig. 1に示す。まず、50kgインゴットを熱間鍛造によって厚さ20mmの実験用スラブに加

平成4年8月12日受付 平成5年2月4日受理 (Received on Aug. 12, 1992; Accepted on Feb. 4, 1993)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (現: 和歌山製鉄所) (Iron & Steel Research Laboratories, now Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 2 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

Table 1. Chemical composition of steel (wt.%).

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

Fig. 1. Schematic illustration of experimental procedure.

工した。スラブをAr雰囲気中にて1100°Cで30min保持後、950°C以上の温度域で厚さ6mmまで熱間圧延し、直ちに室温まで水スプレーにより冷却した。スケール除去のため表面層を削り、厚さ4.0mmとした後、0.8mmまで圧下率80%の冷間圧延を施した。これらを赤外線加熱式連続焼鈍シミュレーターにて10°C/sの昇温速度で850°Cまで加熱し、40s保持した後、10°C/sの冷却速度で室温まで冷却した。焼鈍板よりJIS 5号引張り試験片を素材圧延方向と平行に採取し、引張り試験機により2, 5, 10%の伸びひずみ（以下、予ひずみと呼ぶ）を加えた。その後、170~550°Cの種々の温度で20min時効し、再び引張り試験を行って強度の変化を測定した。また、予ひずみを加えたJIS 5号引張り試験片から硬度測定用試料および0.8×4.5×50mmの電気抵抗測定用試料を採取した。これらを350~600°Cの種々の温度で等温時効を行い、ロックウェルスーパーフィシャル硬さ30Tおよび電気抵抗の変化を測定した。なお、電気抵抗測定は純度99.35%のNi線を端子間長さが30mmとなるように点溶接し、液体窒素中で四端子法により1Aの定電流を流して行った。さらに、透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察を行った。

3. 実験結果

3・1 降伏強さおよび引張り強さの上昇量に及ぼす時効温度と予ひずみ量の影響

時効に伴う降伏強さの上昇量 (ΔYS) はFig. 2に示すように予ひずみを加えた場合の変形応力と時効後の降伏強さの差として求めた。一方、引張り強さの上昇量 (ΔTS) は予ひずみを加えない試料の引張り強さと予ひずみを加えてから時効した試料の引張り強さの差として定義した。

Fig. 3に種々の量の予ひずみを加えた試料を種々の温度で20min時効した後の ΔYS と ΔTS に及ぼす時効温度の影響を示す。予ひずみを加えない場合、550°C時効で降伏強さおよ

Fig. 2. Schematic illustration of increases in yield and tensile strengths in the tensile test.

Fig. 3. Change in yield and tensile strengths with aging temperature in specimens with various amounts of prestrain. The aging time is 20min.

び引張り強さがそれぞれ190, 110N/mm²上昇したが、時効温度が450°C以下では強度に変化がなかった。一方、2%の予ひずみを加えた場合、450°Cの時効でも降伏強さ、引張り強さはそれぞれ約75, 50N/mm²上昇した。さらに、10%の予ひずみを加えた場合には、350°Cの時効でも降伏強さ、引張り強さはそれぞれ約80, 70N/mm²上昇した。このような予ひずみの時効過程に及ぼす影響を詳細に調べるため硬さおよび電気抵抗の測定を行った。

3・2 硬さの変化

Fig. 4 に等温時効した時の硬さの変化を、顕著な違いが見られた350°Cと500°Cの場合について示す。500°Cでは、硬さは予ひずみ量によらず 1×10^3 s から急激に上昇し、約 $2 \times$

Fig. 4. Changes in hardness during isothermal aging at 350°C and 500°C of the specimens with various amounts of prestrain.

(a) No prestrain (b) 2% prestrain (c) 10% prestrain

Fig. 5. Isothermal age-hardening diagram of 1.4% Cu added steel with various amounts of prestrain.

10^4 sで極大値に達した後、低下した。350°Cでは、予ひずみの有無にかかわらず本実験の範囲内では硬度上昇が極大値に達しなかった。予ひずみを加えない試料の硬さは 8.6×10^5 s 時効してもほとんど変化しなかった。一方、予ひずみを加えた試料では硬さは時間の経過とともに上昇し、予ひずみ付与による時効硬化促進が認められる。また、2%の予ひずみを付与した試料では矢印で示すように 3×10^3 s, 5×10^5 s で硬さが階段状に上昇している。

各時効温度における硬さ変化から求めた等温時効硬化曲線をFig. 5に示す。図中の数字は硬さの上昇量を示している。予ひずみを加えなかった場合、硬さが1.5上昇した点を結んだ時効初期の曲線において400°C付近でノーズが見られた (Fig. 5 (a))。しかし、硬さ上昇量が3以上の点を結んだ曲線には、ノーズは見られず、従来から知られている600°C近傍のノーズの低温側の裾と一致している。また、予ひずみを加えた試料においても、ノーズは約400°C付近で見られ、しかも、硬さ上昇量が3以上の点を結んだ曲線においても同温度にノーズが見られた (Fig. 4 (b), (c))。また、予ひずみを加えると等温時効硬化曲線が短時間側に移動し、移行量は500°Cよりも400°C付近でより大きい。

3・3 電気抵抗の変化

等温時効中の電気抵抗の変化をFig. 6に示す。500°Cでは、電気抵抗は約 10^2 s 付近から急激に減少し、約 3×10^5 s 時効後、予ひずみ量によらず約 $4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 減少してほぼ飽和している。また、予ひずみ量の増加とともに同一時効時間における電気抵抗の減少量は大きくなるが、その量はわずかである。一方、350°Cでは、電気抵抗の減少は予ひずみ量によらずわずかであり、 3×10^6 s 時効しても飽和値には達していない。

Fig. 6. Changes in electrical resistivity during isothermal aging at 350°C and 500°C of 1.4% Cu added steel with various amounts of prestrain.

(a) No prestrain (b) 2% prestrain (c) 10% prestrain

Fig. 7. Isothermal aging diagram of 1.4%Cu added steel with various amounts of prestrain.

Fig. 6 (a)において、 1×10^3 sおよび 2×10^5 s時効した時、矢印で示すように階段状の変化が認められる点も硬さ変化のそれと同様である。また、予ひずみ量の増加に伴って、電気抵抗の減少量は大きくなっている。

今、 500°C 、 3×10^6 sの時効によって析出がほぼ完了していると考え、その時の電気抵抗の減少量 $4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を基準に、各々の温度、時間における析出率を計算した。これらを元にして描いた等温時効析出曲線をFig. 7に示す。図中の数字は析出率を示している。予ひずみを加えない試料では、10%析出した初期段階で 400°C 付近のノーズが見られるが、析出が進行した段階、たとえば30%の析出曲線にはノーズは見られない。一方、予ひずみを加えた試料にもノーズは約 400°C 付近で見られるが、さらに析出が進行した20%以上の曲線が、短時間側に移動するように変化し、その変化量は 500°C 付近よりも 400°C 以下において大きい。以上の結果は、等温時効硬化曲線から得られたFig. 5の結果とよく一致している。

4. 考察

4・1 低温時効時に観察される析出ノーズについて

Hornborgenら⁵⁾によって報告されているFe-Cu合金の等温時効析出曲線は、 600°C 付近にノーズを示している。これは、最終的に安定なfcc結晶構造を有する ϵ -Cuが析出する前に、過飽和固溶状態とクラスターを経ることが報告されており⁹⁾¹⁰⁾、また、中間段階でG.P.ゾーンを形成するという報

告もある¹¹⁾。その後、Goodman¹²⁾のAP-FIMを用いた研究により、bcc結晶構造を有する準安定なCuの析出形態であることが明らかにされている。本研究では、従来の研究とは異なる 400°C 以下での析出過程を硬さと電気抵抗の変化により調査し、新たに低温側のノーズが存在することを明らかにした。従来の知見と今回の知見を合わせると、Fe-Cu合金の等温時効析出曲線にはFig. 8に示すように2つのノーズが存在することになる。

Fig. 8. Schematic isothermal aging diagram and effect of prestraining on 10% precipitation curve of Cu.

Fig. 9. Change in derivative curve of electrical resistivity (of 1.4%Cu added steel with various amounts of prestrain) during isothermal aging at 350°C and 500°C .

a) Before aging b) 500°C for 1.2×10^3 s c) 500°C for 1.7×10^5 s
d) 350°C for 1.2×10^3 s e) 350°C for 1.7×10^5 s

Fig. 10. TEM micrographs of specimens aged in various conditions.

このノーズの部分での析出形態を明らかにするために、350°Cおよび500°Cで時効した試料のTEM観察を行った結果をFig. 9に示す。時効前は、析出粒子が全く観察されなかった。500°Cで 1.2×10^3 s時効した場合でも、球状粒子が観察されなかった。過時効に相当する 1.7×10^5 s時効した後によく球状粒子が観察された。一方、350°Cでは 1.7×10^5 s時効しても、球状粒子は観察されず、低温のノーズにおける析出形態は分からなかった。

そこで、再度500°Cと350°Cで時効した場合の電気抵抗変化に着目し時間微分曲線を求め、Fig. 10に示した。500°Cの場合、微分曲線は極小値を1つしかもたない。従来の実験結果とあわせて考えると、この極小値が現れる時間で、bcc-Cuから ϵ -Cuへ析出形態が変化すると考えられる。一方、350°C時効においては、極小値が3個存在する。1つ目は空孔の消滅、3つ目はbcc-Cuから ϵ -Cuへと変化する析出の素過程に対応していると考えられる。2つ目の極小値は3つ目の変化の前段階の変化が存在し、それはbcc-Cuの前駆段階の存在によると考えられる。

4・2 予ひずみによる析出過程の加速

予ひずみを加えてから時効した場合、低温に現れたノーズが著しく短時間側に移動した。この結果は、Al-Cu 2元系合金を引張り変形した後に低温で時効した場合、G.P.ゾーンの形成が著しく促進されることを指摘したGraftら¹³⁾、松浦ら¹⁴⁾の結果と類似している。これらの結果に対しては、変形

中に形成された格子欠陥がG.P.ゾーンの形成を促進したという説明がなされている。格子欠陥の影響は合金の種類によって異なるから¹⁵⁾、Fe-Cu合金の場合の析出過程を核生成過程と成長過程に分けて、以下考察を行う。

4・2・1 核生成に及ぼす予ひずみの影響

まず、転位上への優先核生成についてのみ考える。金属中の溶質原子と転位との弾性的相互作用 F_1 は次式で与えられる¹⁶⁾。

$$F_1 = 4\mu b r_B^3 \cdot \epsilon / R_d$$

μ は剪断率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 r_B は溶質原子の半径、 R_d は転位線からの距離、 ϵ は次式で与えられる。

$$\epsilon = (r_B - r_A) / r_A$$

溶質原子Bの原子半径と地の金属Aの原子半径の差が大きいほど ϵ は大きくなり、結果として F_1 が大きくなる。ところが、Fe原子とCu原子は原子半径の差が小さいため、 F_1 は小さいと考えられる。実際、HornborgenらはTEMによってCuの析出過程を観察し、 ϵ -Cu粒子が転位とはほとんど無関係に析出したことを報告している⁹⁾¹⁰⁾¹⁵⁾。以上から予ひずみ付与による核生成頻度の増大は小さいと考えられる。

Fig. 11には5%の予ひずみを付与し、350°Cと500°Cで 1.7×10^5 s時効した後のTEM観察結果を示す。析出粒子は転位と無関係に分布しており、これまで述べた考察と一致する。

4・2・2 成長過程に及ぼす予ひずみの影響

予ひずみが付与された場合、転位同士の切り合いによって、空孔が生じる。ここでは、それらの空孔を過剰空孔と呼び、熱平衡状態として存在する空孔とは区別する。まず、熱平衡状態における空孔濃度 C_v は次式で与えられる¹⁷⁾。

$$C_v = A \cdot \exp(-E_f / kT)$$

E_f は空孔の形成エネルギー、 k 、 T 、 A はそれぞれボルツマン定数、温度、定数である。鉄の場合、 E_f は約1.5eVであり、 A を1として400°Cでの C_v を計算すると約 10^{-12} 程度となる¹⁷⁾。一方、予ひずみ付与による過剰空孔量 C_E はf.c.c金属におい

(a) 350°C (b) 500°C

Fig. 11. TEM micrographs of specimens pre-strained with 5% elongation and subsequently aged at 350°C and 500°C for 1.7×10^5 s.

て次式で与えられる¹⁸⁾。

$$C_E = \alpha \varepsilon^m$$

ここで、 ε はひずみ量、 α 、 m はそれぞれ定数である。 ε が小さい時、 $\alpha \sim 10^{-4}$ 、 $m = 1$ になることが知られており、2%程度のひずみが付与された場合の C_E は約 10^{-6} となる。 C_E の値についてはKelly, Nicolsonらがほぼ近い値になることを言及している¹⁹⁾。また、上の式はb.c.c金属の場合にも適用することができるから¹⁸⁾、点欠陥量は約 10^6 倍増加すると推定される。すなわち、Cu原子がある距離を拡散するのに要する時間は約1000分の1に短縮されることになる。しかし、空孔はシンクへ移動して消滅するから、時効中にどの程度安定であるかについても考慮しておく必要がある。主なシンクとしては予ひずみによって導入される転位が考えられる。Harperによると5%程度の引張り予ひずみを加えた時の転位密度は $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ である²⁰⁾。2%の予ひずみでも少なくとも 10^{10} cm^{-2} の転位が存在するとして、転位間の平均間隔を求めると約 $0.1 \mu\text{m}$ となる。空孔の拡散係数は次式で与えられる¹⁷⁾。

$$D = D_0 \cdot \exp(-(E_f + E_m)/kT)$$

E_f は空孔を1個作るのに必要なエネルギー、 E_m は空孔が移動するときに必要な移動エネルギーである。予ひずみ付与によってすでに過剰空孔が形成されているから E_f を0eVとし、 E_m 、 D_0 をそれぞれ1.1eV、 $118 \text{ cm}^2/\text{s}$ とする¹⁷⁾。室温、350°C、500°Cについてそれぞれ D を計算し、平均転位間(距離)の半分を移動するのに必要な時間を計算すると、室温では約2日間程度存在可能であるが、350°C、500°Cではそれぞれ約 10^{-4} s 、約 10^{-6} s であり、温度の違いもなく瞬時に消滅し、Cu原子の拡散に過剰空孔がほとんど寄与しないことを示している。

Fig.12(a)には時効30s後、電気抵抗の変化の差を予ひずみ量に対して示した。その結果、予ひずみを加えるほど時効30s後の電気抵抗減少量が大きく、上の考察と矛盾している。したがって、実際には空孔がもっと安定でなければならない。空孔の安定性についての定量的な検討は本実験の範囲内では困難であるが、過剰空孔の安定性を増す原因としては以下のようなことが考えられる。まず、b.c.c金属の場合、加工によって導入される転位のほとんどがらせん転位であり、空孔のシンクとなり得る刃状転位はかなり少ない²¹⁾。また、時効温度が低い場合、らせん転位が動いて刃状成分が増加することも考えにくい²²⁾。さらに上述した計算における数値の仮定は純鉄についてのものであり、合金元素が添加された場合、空孔と溶質原子との相互作用が生じる可能性がある。これらを考慮すると時効によっても空孔は消滅せず、Cuの拡散を促進し電気抵抗が急激に減少したと考えられる。木村¹⁸⁾によるとひずみが与えられた時、空孔濃度は転位どうしの交差によるジョグの形成によりFig.

Fig. 12. Change in electrical resistivity difference of 1.4%Cu added steel with and without pre-strain aged for 30s, vacancy concentration¹⁸⁾ and dislocation density²⁰⁾ with prestrain.

12(b)のように増加し、また、Harper²⁰⁾によると転位密度はフランクリード機構によりFig.12(c)のように増加する。転位密度がほとんど変化しない領域においても、予ひずみ量の増加に伴い空孔量は増加し、電気抵抗の減少量も増加している。これは、Cu原子の拡散に空孔が影響したためと考えられる。

溶質原子の転位に沿った拡散、すなわち、パイプ拡散については、先に述べたように溶質原子と転位との相互作用が大きくないこと、また、転位に沿ってCu粒子が析出していないことから考えると、パイプ拡散は起こりにくいと考えられる。Fig.12(a)において、予ひずみ量に対する電気抵抗の変化は転位密度が飽和に達した後も増加している。このことは、転位の影響が小さいことを示している。

5. 結言

Cu添加IF鋼板の焼鈍後の熱処理硬化温度を低減するために、Cu添加鋼に予ひずみを付与した後の種々の温度で等温焼鈍し、その後の機械的性質および電気抵抗変化について調査した。その結果、以下の知見を得ることができた。

(1)連続焼鈍に相当する熱処理を行い、その後に時効し

た場合、550°C以上の温度で強度上昇し、その時の引張り強さの上昇量は約120N/mm²であった。一方、2%の予ひずみを付与した後に時効した場合、450°Cでも40N/mm²強度上昇した。さらに、時効前に10%の予ひずみを付与した後に時効した場合には、350°Cという従来よりも低い温度でも若干の強度上昇が認められた。

(2)時効過程を硬さと電気抵抗の変化により調べた結果、予ひずみの有無によらず、従来から知られている550°C近傍の析出ノーズの他に400°C近傍で中間状態と考えられるノーズが存在する。

(3)時効前の予ひずみ付与によって低温側のノーズは短時間側に移動したが、高温側のノーズは変化しなかった。

(4)低温側のノーズの短時間側への移動は、予ひずみが付与された時にできる空孔がCuの拡散を加速したためと考えられる。

(5)極低炭素Ti-Cu添加鋼を自動車用鋼板に適用する場合、プレス成形時に導入される予ひずみと ϵ -Cuの準安定状態を有効に活用することによって、低温熱処理によっても十分な強度上昇を得ることができ、今後、メンバー類等、内板部材への適用が可能である。

終わりに本研究をまとめるにあたり、東京大学名誉教授阿部秀夫博士に有益な御助言、御指導をいただいた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 武智 弘：鉄と鋼，**68** (1982)，p.1244
- 2) 岡本篤樹，高橋政司，日野貴夫，中居修二：鉄と鋼，**68**(1982)，p.1369
- 3) A. Okamoto, K. Takeuchi and M. Takagi: Sumitomo Search, **39** (1989)，p.183
- 4) 岸田浩司，秋末 治：鉄と鋼，**76** (1990)，p.759
- 5) E. Hornborgen and H. P. Jung: Z. Metallkd., **55** (1964)，p.691
- 6) 添野 浩：日本金属学会誌，**31** (1967)，p.1309
- 7) T. Norton: Trans. Metall. Soc. AIME, **116** (1935)，p.386
- 8) O. Kubaschewski, J. F. Smith and D. M. Bailey: Z. Metallkd., **68** (1977)，p.495
- 9) E. Hornborgen and R. C. Glenn: Trans. Metall. Soc. AIME, **218** (1960)，p.1064
- 10) E. Hornborgen: Trans. Am. Soc. Met., **57** (1964)，p.120
- 11) A. H. Qureshi: Z. Metallkd., **52** (1961)，p.791
- 12) S. R. Goodman, S. S. Brenner and J. R. Low, JR: Metall. Trans., **4** (1973)，p.2363
- 13) R. Graft et A. Guinier: Compt. rend, **238** (1954)，p.2175
- 14) 松浦圭介，幸田成康：金属物理，**4** (1958)，p.162
- 15) たとえば，E. Hornborgen: Acta Metall., **10** (1962)，p.525
- 16) A. H. Cottrell: Dislocation and Plastic Flow in Crystals, (1953)，p.57 [Clarendon Press, Oxford]
- 17) たとえば，幸田成康：金属物理学序論，(1989)，p.93[コロナ社]
- 18) 木村 宏：転位論—その金属学への応用— (日本金属学会編)，(1971)，p.1 [丸善]
- 19) A. Kelly and R. B. Nicolson: Prog. Mater. Sci., **10** (1963)，p.273
- 20) S. Harper: Phys. Rev., **83** (1951)，p.709
- 21) 鈴木秀次：転位論入門，(1968)，p.328 [丸善]
- 22) 転位のダイナミックスと塑性 (鈴木 平編)，(1985)，p.93 [裳華房]