



Title	合金内析出物の熱的安定性におよぼす弾性ひずみの影響に関する研究
Author(s)	佐藤, 進
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3067994
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

合金内析出物の熱的安定性におよぼす 弾性ひずみの影響に関する研究

佐 藤 進

合金内析出物の熱的安定性におよぼす 弾性ひずみの影響に関する研究

平成5年(1993年)

佐 藤 進

目 次

第1章 緒 論

1. 1節 金属材料の特性と析出物	1
1. 2節 整合析出物の形状遷移	2
1. 3節 IF鋼内炭化物の熱的安定性と塑性変形	3
1. 4節 研究の趣旨	4
参考文献	5

第2章 Cu-Co合金内Co析出物の形状遷移に およぼす整合ひずみの影響

2. 1節 緒 言	7
2. 2節 整合析出物を含む系のエネルギー	8
2. 2. 1 計算モデル	8
2. 2. 2 形状関数の Fourier 変換	11
2. 2. 3 計算方法	16
2. 2. 4 計算結果	17
2. 3節 実 験	21
2. 3. 1 実験方法	21
2. 3. 2 実験結果	21
2. 4節 理論計算と実験の比較	27
2. 5節 結 言	29
参考文献	29

第3章 α -Fe内TiCの熱的安定性におよぼす 塑性変形の影響

3. 1節 緒 言	32
3. 2節 実験方法	33
3. 3節 実験結果	35
3. 3. 1 溶体化・析出処理後のTiCの析出状態	35

3. 3. 2	TiC の熱的安定性におよぼす熱延ひずみ 速度の影響	37
3. 3. 3	TiC の熱的安定性におよぼす冷延の影響	39
3. 4 節	考 察	
3. 4. 1	塑性変形の付加によるTiCの溶解機構	40
3. 4. 2	整合TiC と転位群の弾性相互作用エネルギー	42
3. 4. 3	弾性相互作用によるTiC溶解の可能性	47
3. 5 節	結 言	49
	参考文献	49

第4章 IF鋼の再結晶集合組織に影響する

Nb, Ti炭化物の熱的安定性

4. 1 節	緒 言	51
4. 2 節	実験方法	52
4. 2. 1	熱延条件の影響	52
4. 2. 2	熱延前の加熱温度の影響	53
4. 3 節	実験結果	54
4. 3. 1	熱延板および冷延板の組織におよぼす 熱延条件の影響	54
4. 3. 2	再結晶挙動におよぼす熱延条件の影響	57
4. 3. 3	IF鋼の材料特性におよぼす熱延前 加熱温度の影響	63
4. 4 節	考 察	66
4. 4. 1	冷延加工組織の変化	67
4. 4. 2	回復・再結晶核生成過程の変化	68
4. 4. 3	再結晶粒の成長過程の変化	68
4. 4. 4	炭化物の熱的安定性の変化	69
4. 5 節	自動車用鋼板への応用	71
4. 5. 1	自動車用鋼板に要求される材料特性	71
4. 5. 2	IF鋼による超深絞り性鋼板の開発	71

4. 6 節 結 言	79
参考文献	80
第 5 章 結 論	83
参考文献	84
謝 辞	86
発表論文	87

第1章 緒 論

1. 1 節 金属材料の特性と析出物

材料は単一相の状態で使用されることはほとんどない。体積の多い母相に対して、体積がかなり少ない第2相を析出物と称することが多い。Al-Cu合金（ジュラルミン）でのCu系析出物や鉄合金での炭化物などがその好例である。これら析出物は金属材料の特性、とくに機械的性質に重大な影響をおよぼす。一般に析出物は塑性変形時の転位のすべり運動の障害になるため、機械的特性において降伏強度や耐力を上昇させる^{1,2)}。また、析出物は金属材料の疲労特性や高温特性（クリープ強度など）を向上させるにも有効である。したがって、金属材料の特性を制御する上で析出物を積極的に利用することが多い。

析出物を用いて金属材料の特性を制御するとき、析出物の種類、体積率、粒径分布、形状などが重要因子である。析出物の種類および体積率が一定の場合には、粒径分布がもっとも重要な制御因子となる。一般に小さなサイズの析出物は母相との界面において両相間の結晶格子が連続的に対応する。このとき、析出物は母相に対し整合であるという。通常、整合析出物の格子定数は母相のそれと異なるので、ミスマッチひずみが生じる。整合析出物を含む金属材料では、このひずみ場のために転位のすべり運動の抵抗となり降伏強度が顕著に増加することが多い。とくに、積層欠陥エネルギーが低い金属材料では転位が部分転位に拡張しているため、整合析出物が形成するひずみ場を回避するための交差すべりが生じにくい。このため、Schmid因子最大の1次すべり系とすべり面を共有する共面すべり系など1次すべり系以外の転位が活性化される必要がある。その結果、変形応力は上昇する。逆に、析出物が粗大化して整合性を失うと、材料の降伏強度は整合析出物が存在するときよりも低下しやすい。したがって、析出物が整合性を有するかどうかは析出物を利用する材料ではきわめて重要である。

整合析出物によるひずみ場に関しては、Eshelbyらが弾性論に基づき理論解析しマイクロメカニックスとして体系化した^{3~7)}。マイクロメカニックスによれば、

ミスフィットひずみ (eigenひずみ) を母相と析出物の格子定数の差 $((a_P - a_m)/a_m)$, a_m : 母相の格子定数, a_P : 析出物の格子定数) と定義することにより, 整合析出物内外の弾性ひずみ場および弾性ひずみエネルギーの計算が可能である。ただし, これまでの研究は計算の容易さから, 等方性材料内の均一析出物(析出物の弾性定数が母相のそれと同一) の場合が多かった。また, 析出物の形状も球体や楕円体など単純なことが多かった。実材料ではほとんどが異方性を有し, かつ析出物の弾性定数は母相のそれと異なるので不均一系である。さらに, 析出物の形状も一般には対称性が低かったりして複雑である。本研究では整合析出物に関連する諸現象について, その解析手法としてマイクロメカニクスには基づくが, 実材料の系(異方性, 不均一, 実形状の析出物) を前提としている。

1. 2 節 整合析出物の形状遷移

析出物の形状は材料の機械的性質の異方性などに影響する。これまで, 鉄鋼材料での酸化物の形状や, Ni基超合金での γ' 相の形状などに関し多くの研究がある^{8~11)}。古典的熱力学によると第2相を含む系の自由エネルギーは析出物の体積に比例する化学自由エネルギーと界面積に比例する界面エネルギーの和によって表される。このとき, 析出物の形状は界面エネルギーが等方的であると, 球体がもっとも単位体積あたりの界面積が小さく, 平衡形状となる。界面エネルギーが異方性をもつ場合, たとえば{111}界面が最も最小エネルギーとすると, {111}面が優先的に界面を形成する形状が安定となる。

析出物は核生成後, 平衡体積率に到達するまで成長する。その後は粗大化過程(オストワルド成長)である。このうち析出物が核生成後微細なときには, 母相に対して整合性を有することが多い。前述のように, 整合析出物はミスフィットひずみ場を形成するので, 析出物形状を解析するためには化学自由エネルギーおよび界面エネルギーのほかに, 弾性ひずみエネルギーを考慮する必要がある。弾性ひずみエネルギーは整合析出物の形状に強く依存する。したがって, 整合析出物の平衡形状は弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの相互関係によって決定される。

整合析出物の形状についてはこれまで多くの合金において多種類の形状が報告されている。たとえば, Ni超合金では第2相の γ' の形状として, 球体, 立方体,

直方体などが報告されている^{8,10,11)}。整合析出物はその体積の増加に伴い形状遷移をおこすことが多い。たとえば、Cu-Co合金ではCo析出物の形状がサイズの増加とともに、球体から十四面体 (tetrikaidecahedron) などに遷移することが知られている^{12~14)}。本研究の第2章では、複雑形状の整合析出物を含む系の弾性ひずみエネルギーを異方性不均一系のマイクロメカニクス理論に基づいて計算し、Cu-Co合金を用いた実験結果と比較検討する。

1. 3 節 IF鋼内炭化物の熱的安定性と塑性変形

鉄鋼材料の多くは析出物を積極的に利用している。ただし、その多くは第2相による析出強化を目的としている。NbCなどの炭化物を利用した高強度鋼がその典型的な例である。これに対し、おもに自動車のパネルなどプレス成形部品に使用されるIF鋼 (Interstitial-Free鋼) では、析出強化よりも鋼中のCを炭化物として析出固定することを主眼としている。

IF鋼ではCが0.01mass% (100mass ppm)以下の極低炭素鋼を基本成分とし、これにNb, Tiなどの強い炭化物形成元素を添加する^{15~18)}。自動車のパネルなどのプレス加工用途には約1 mm板厚の冷延鋼板がおもに用いられる。IF鋼を素材とする冷延鋼板は製鋼工程で精錬・ casting後、熱間圧延 (熱延) によりいったん熱延鋼帯とする (板厚約3 mm)。熱延鋼帯を酸法により表面酸化物を除去し、冷間圧延 (冷延) により所定の板導の鋼帯とする。このままでは加工が困難なため、再結晶焼鈍により目的とする材料特性を確保する。

自動車用鋼板としては材料特性のうち深絞り性がとくに重要である。深絞り性は鋼板の結晶方位に支配され、板面垂直方向に{111}集積度が高いほど優れた深絞り性を示す。IF鋼では、従来自動車用冷延鋼板の素材として用いられていた低炭素鋼 (C~0.05mass%) よりも強い{111}再結晶集合組織が発達しやすい。この理由として、IF鋼では熱延板の段階でほとんどのCがNbCなどの炭化物として析出固定されていることが重要と考えられている。これは、微量 (約0.001mass%) でも固溶状態のCが再結晶時に存在すると、{111}再結晶粒の生成を著しく阻害するからである^{19,20)}。

IF鋼の炭化物の一部はオーステナイト (γ) 温度域 (約1173K以上) での熱延中に析出する^{21~23)}。熱延後に鋼帯は $\gamma \rightarrow \alpha$ (フェライト) 変態し、常温に至る。 γ 域で析出した炭化物はこの変態を経るために α 母相に対して非整合と考えられる。一方、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態後 α 相中に析出する炭化物は整合性を有する可能性がある²⁴⁾。IF鋼においては、熱延板の段階でCを析出固定した炭化物が再結晶温度域 (約1000K) まで熱的に安定であることが重要である。熱延板は冷間圧延されて再結晶焼鈍に供されるので、圧延により導入された転位組織中に炭化物が存在することになる。

本研究の第3章ではFe-Ti-C合金を用い α -Fe中のTiCの熱的安定性におよぼす塑性変形の影響を検討した。整合性を有すると推定される微細なTiCの一部が塑性変形の付加と引き続く加熱処理により溶解することを見出した。この現象について、整合TiCと転位群の弾性相互作用エネルギー⁶⁾を、異方性、均一系のマイクロメカニクス理論に基づき解析・考察した。

第4章ではNbまたはTi添加IF鋼の再結晶集合組織の形成におよぼす炭化物の影響を検討した。IF鋼で{111}再結晶集合組織を発達させるためには、上述のように炭化物を再結晶温度域まで熱的に安定にすることに加えて、{111}再結晶粒の成長を促進させるために炭化物を粗大にすることも重要な技術的ポイントであることを明らかにした。最後に、以上の知見に基づき開発した自動車用超深絞り性鋼板を紹介した。

1. 4 節 研究の趣旨

本研究の目的は、合金内の析出物、とくに整合析出物の熱的安定性におよぼす弾性ひずみの寄与を明らかにすることである。析出物の熱的安定性に関わる現象として、(1) Cu-Co 合金内整合Co析出物の形状遷移、および(2) IF鋼内整合炭化物と転位群の弾性相互作用による炭化物の溶解、を取り上げた。これら現象を解析するために、実材料に適合する異方性、不均一系 (母相と析出物の弾性定数が異なる系) のマイクロメカニクス理論に基づき、現象(1)および(2)についてそれぞれ弾性ひずみエネルギーおよび弾性相互作用エネルギーを計算した。計算と実験結果を比較・考察することで、上記現象におよぼす弾性ひずみの役割を明確にした。

参 考 文 献

- 1) E.Orowan:Proc.Internal Stress in Metals and Alloys ed.by G.M. Rassweiler and W.L.Grebe,Inst.of Metals,London(1948),p.59.
- 2) E.W.Hart:Acta Met., **20**(1972),P.275.
- 3) J.D.Eshelby:Proc.Roy.Soc.,**A241**(1957),p.376.
- 4) N.Kinoshita and T.Mura:Phys.Stat.Sol.,(a) **5** (1971),p.759.
- 5) T.Mori and K.Tanaka:Acta Metall,**21**(1973),p.571.
- 6) 村外志夫, 森 勉:マイクロメカニックス, 培風館, 東京, (1976).
- 7) A.G.Khachaturyan:Theory of Structural Transformations in Solids, Wiley, Berlin, (1983).
- 8) A.J.Ardell and R.B.Nicholson:J.Phys.Chem.Solids,**27**(1966),p.1793.
- 9) E.R.Thompson,D.A.Koss,and J.C.Chestnutt:Met.Trans., **1** (1970), p.2807.
- 10) J.K.Tien and S.M.Copley:Met.Trans., **2** (1971),p.215.
- 11) T.Miyazaki,H.Imamura,and T.Kozakai:Mater.Sci.&Eng.,**54**(1982),p.9.
- 12) V.A.Phillips:Trans.Met.Soc.AIME,**230** (1964),p.967.
- 13) V.A.Phillips:Acta Met.,**14**(1966),p.271.
- 14) M.F.Ashby and L.Johnson:Phil.Mag.,**20**(1969),p.1009.
- 15) 福田宣雄, 清水峯男:塑性と加工, **13**(1972),p.841.
- 16) 秋末治, 高階喜久男:日本金属学会誌, **36**(1972),p.1124.
- 17) R.E.Hook,A.J.Heckler,and J.A.Elias:Met.Trans., **6A**(1975),p.1683.
- 18) 橋本修, 佐藤進, 田中智夫:鉄と鋼, **67**(1981),p.1683.
- 19) A.Okamoto and M.Takahashi:Proc.6th ICOTOM,ISIJ.Tokyo(1981),p.148.
- 20) N.Takahashi,M.Abe,O.Akisue,and H.Kato:Proc.Metallurgy of Continuously-annealed Sheet Steel ed.by B.L.Bramfit and P.L.Mangonon, TMS-AIME,Warrendale,.Pennsylvania(1982),p.51.
- 21) J.M.Gray,D.Webster,and J.H.Woodhead:JISI, **203** (1965),p.812.
- 22) R.E.Hook and J.A.Elias:Met.Trans.,**3** (1972),p.2171.

- 23) 佐藤進, 入江敏夫, 橋本修: 鉄と鋼, **69**(1983), p.283.
- 24) 植森龍治, 佐賀誠, 森川博文: 日本金属学会会報, **30**(1991), p.498.

第2章 Cu - Co 合金内 Co 析出物の 形状遷移におよぼす整合ひずみの影響

2. 1 節 諸 言

合金内整合析出物の粒成長および粗大化過程における弾性ひずみ誘起による形状遷移には2種類ある。第1の種類は対称性維持の遷移である。この場合、形状遷移前後の対称性は不変か、または対称性が高まる^{1,2)}。Ni基の超合金における球体から立方体への遷移³⁾などがこの例である。2種類めは対称性が低下する場合である⁴⁾。例として、球体から楕円体、立方体から直方体などへの遷移があげられる。Ni基の超合金では直方体形状の第2相がよく観察される⁵⁾。

整合析出物の平衡形状遷移は、そのサイズの増加に伴い、全エネルギーに対する弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの相対的寄与が変化するために生じる。界面エネルギーを最小とする析出物形状は必ずしも弾性ひずみエネルギーを最小とはしない。弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの割合は析出物のサイズとともに変化するため、形状遷移は連続的または非連続的に生じる。通常、析出物が小さなサイズのときは、界面エネルギーを最小とする形状が有利であり、大きなサイズとなると、弾性ひずみエネルギーが析出物体積に比例するために、弾性エネルギーを最小とする形状へ遷移する傾向がある。

析出物の形状遷移に関するこれまでの実験および理論に基づく研究は、比較的形状が単純な球体、楕円体、立方体、および直方体の場合が多い^{4,6-10)}しかしながら、Cu-Co合金に関する以前の研究によると、正八面体や十四面体 (tetraikaidecahedron) の複雑な形状が観察されている¹¹⁻¹⁴⁾。したがって、対称性維持の形状遷移に関する知見を拡大するために、本研究では、Cu-2at%Co合金内Co富化相（以降Co析出物）の弾性ひずみ誘起形状遷移について、理論および実験の両面から検討を加えた。このために、最初に立方体、正八面体、およびtetraikaidecahedron形状の整合析出物を含む系の弾性ひずみエネルギーを計算した。計算は異方性、不均一系（析出物の弾性定数が母相と異なる系）についてEshelby³⁾の第一次近似理論に基づいて行った。次に弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの和（全エネルギー）

を析出物の体積の関数として表し、平衡析出物形状を検討した。さらに、透過電子顕微鏡 (TEM) による Co 析出物の形状観察を行い、実験と理論計算結果について比較検討した。

2. 2 節 整合析出物を含む系のエネルギー

2. 2. 1 計算モデル

本節では 1 個の整合析出物を含む系の弾性エネルギーおよび界面エネルギーを、その形状と体積の関数として求める。形状としては球体、立方体、正八面体、および十四面体 (tetrakaidecahedron) を取り扱う。最初に、析出物の体積率は、整合析出物間の弾性相互作用を無視しうるなど十分低いことを前提にする。また、析出物と母相の弾性定数が異なる不均一系を考える。界面エネルギーは、等方性および異方性を有する場合の両者について検討する。

孤立かつ母相と異なる格子定数を有する 1 個の整合析出物を含む系の全エネルギーは (E_{total}), 以下のように表される。

$$E_{total} = E_{self} V_p + \sum_n \gamma_n S_n^p \quad (2.1)$$

ここで E_{self} は析出物単位体積あたりの弾性自己エネルギー, V_p は析出物の体積, γ_n は法線 n をもつ特定面の単位面積あたりの界面エネルギー, および S_n^p は析出物の界面のうち法線 n 面の界面積である。

次に弾性自己エネルギー (E_{self}) を Eshelby の方法³⁾ により求める。外部応力がない無限大の母相中に孤立して存在する 1 個の整合析出物を想定する。その析出物は均一な eigen ひずみ (ミスフィットひずみ, ϵ_{ij}^T) および母相の弾性定数 (C_{ijkl}^m) とは異なる弾性定数 (C_{ijkl}^p) をもつとする。このような系における E_{self} は Eshelby により以下のような一次近似式で与えられる³⁾。

$$\begin{aligned} E_{self} &= E^h + \Delta E \\ &= E^h + \frac{1}{2} \int \Delta C_{ijkl}(\mathbf{r}) \epsilon_{ij}^h(\mathbf{r}) \epsilon_{kl}^h(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで $\Delta C_{ijkl}(\mathbf{r})$ は析出物内で $C_{ijkl}^p - C_{ijkl}^m$, それ以外では零である。また $\mathbf{r}$ は位置ベクトル, ϵ_{ij} は弾性ひずみ, h は均一系 (析出物の弾性定数が母相のそれと等しい

系) と仮定した場合を示す。式(2. 2)の積分は系の体積V全体で行われる。

最初に、異方性固体中の任意形状析出物について、 ΔE を求める。このために、以下の形状関数 $\theta(\mathbf{r})$ を定義する。

$$\theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \text{ is outside a particle} \\ 1, & \mathbf{r} \text{ is inside a particle} \end{cases} \quad (2.3)$$

この形状関数を使うことにより、

$$\Delta C_{ijkl}(\mathbf{r}) = (C_{ijkl}^p - C_{ijkl}^m) \theta(\mathbf{r}) = \Delta C_{ijkl} \theta(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

次に均一系と仮定したときの弾性ひずみ、 ϵ_{ij}^h 、はeigenひずみ、 ϵ_{ij}^T 、により次式で与えられる。

$$\epsilon_{ij}^h(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [u_{i,j}(\mathbf{r}) + u_{j,i}(\mathbf{r})] - \epsilon_{ij}^T \theta(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ここで、 $u_{i,j}$ は変位 u_i を座標成分 x_j で微分することを表す。式(2. 2)の ΔE は、 $\Delta C_{ijkl} = \Delta C_{jikl} = \Delta C_{klij}$ および $\theta^3(\mathbf{r}) = \theta^2(\mathbf{r}) = \theta(\mathbf{r})$ の関係を用いることにより次式で表される。

$$\Delta E = \frac{1}{2} \Delta C_{ijkl} \int_V [\epsilon_{ij}^T \epsilon_{kl}^T - 2 \epsilon_{ij}^T u_{k,l}(\mathbf{r}) + u_{i,j}(\mathbf{r}) u_{k,l}(\mathbf{r})] \theta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Khachaturyanの方法⁷⁾によると、均一系における変位場のFourier変換は次のように表される。

$$U_i(\mathbf{k}) = -i \frac{1}{k} \Omega_{ij}(\mathbf{n}) C_{jkmn}^m \epsilon_{mn}^T n_k \Theta(\mathbf{k}) \quad (2.7)$$

ここで

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k} \quad (2.8)$$

$$\Omega_{ij}^{-1}(\mathbf{n}) = C_{iklj}^m n_k n_l \quad (2.9)$$

$$\Theta(\mathbf{k}) = \int_V \theta(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

式(2. 7)の逆Fourier変換および微分により, $u_{i,j}(\mathbf{r})$ は, 次式で表される。

$$\begin{aligned} u_{i,j}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} n_j \Omega_{ik}(\mathbf{n}) C_{klmn}^m \varepsilon_{mn}^T n_l \Theta(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} U_{i,j}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.11)$$

形状関数 $\theta(\mathbf{r})$ は式(2. 10)を逆Fourier変換することにより,

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (2.12)$$

式(2. 6)に式(2. 11), (2. 12)を代入する際, Diracのデルタ関数, $\delta(\mathbf{k})$, を用いた次式を適用する。

$$\int_V e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'') \quad (2.13)$$

式(2. 6)は最終的に次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{2} \Delta C_{ijkl} [\varepsilon_{ij}^T \varepsilon_{kl}^T V_p - \frac{2\varepsilon_{ij}^T}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} U_{k,l}(\mathbf{k}) \Theta(-\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} U_{i,j}(\mathbf{k}) U_{k,l}(\mathbf{k}') \Theta(-\mathbf{k}-\mathbf{k}') d\mathbf{k} d\mathbf{k}'] \end{aligned} \quad (2.14)$$

ここで, V_p は析出物の体積, $U_{i,j}(\mathbf{k})$ は式(2. 11)中に定義される。また, 系の弾性的特性および結晶学的関係は, 式(2. 14)の積分項のうち $U_{i,j}(\mathbf{k})$ に, 析出物の形状および体積に関する情報は $\Theta(\mathbf{k})$ に含まれている。

式(2. 2)における E^h , すなわち, 整合析出物を含む系が均一系(析出物と母相の弾性定数が等しい系)の弾性エネルギーは, 次式で与えられる⁷⁾。

$$E^h = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} [C_{ijkl}^m \varepsilon_{ij}^T \varepsilon_{kl}^T - n_j C_{ijqr}^m \varepsilon_{qr}^T \Omega_{ji}(\mathbf{n}) C_{lmst}^m \varepsilon_{st}^T n_m] |\Theta(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.15)$$

式(2.14)および式(2.15)の和が1個の任意形状の整合析出物を含む不均一系(析出物と母相の弾性定数が異なる系)の弾性自己エネルギーとなる。また、式(2.14)および式(2.15)を用いれば、異方性材料での計算が可能である。

2.2.2 形状関数のFourier変換

弾性自己エネルギーの計算には析出物の形状関数のFourier変換が必要である。球体および立方体形状などについてはすでに求められている。ここでは、正八面体から十四面体(tetrakaidecahedron)への遷移途中の複雑な形状について、形状関数のFourier変換を求める。この形状遷移を取り扱うために、本論文では、Fig.2.1に定義するパラメーター、 A ，を用いる。 x, y, z 軸はそれぞれ $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$ 方向に対応するとする。 $\{111\}$ 面で囲まれた正八面体の $\langle 100 \rangle$ 方向において、原点から頂点までの長さを a とし、 $\{100\}$ 面で切られた長さを t とするとき、 $A=t/a$ で定義される。 $A=0$ は $\{111\}$ 面に囲まれた正八面体、 $A=2/3$ は $\{100\}$ 面に囲まれた立方体にそれぞれ対応する。 $0 < A < 2/3$ が $\{100\}$ および $\{111\}$ 子面から構成される十四面体(tetrakaidecahedron)を表す。

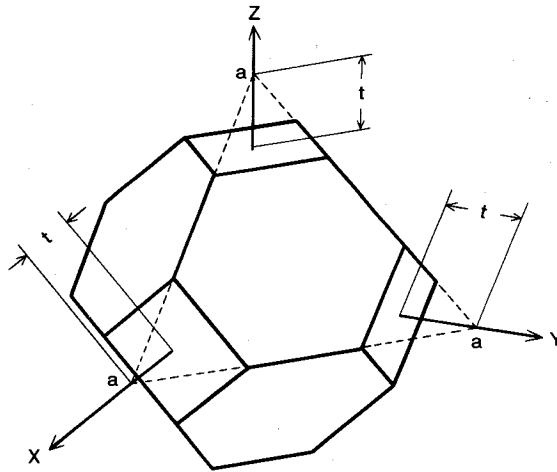


Fig.2.1 Tetrakaidecahedron is constructed from $\{100\}$ and $\{111\}$ facets. Shape parameter, A , is defined by $A=t/a$, where $A=0$ is octahedron and $A=2/3$ is cube.

本節では $A = 0 \sim 2/3$ の範囲で形状関数のFourier変換を A の関数として求める。
 形状関数, $\theta(\mathbf{r})$, のFourier変換は式(2.10)で定義される。具体的な変換は $A = 0 \sim 1/2$, $A = 1/2 \sim 2/3$ に分割して行った。この範囲のときの析出物の形状を第1象限のみそれぞれFig.2.2, Fig.2.3に示す。これら形状のときの形状関数のFourier変換は対称性を考慮して次式で表される。

$$\Theta(\mathbf{k}) = \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^8 \int_{V_i} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

ここで V_i は i 象限の析出物の体積を表す。

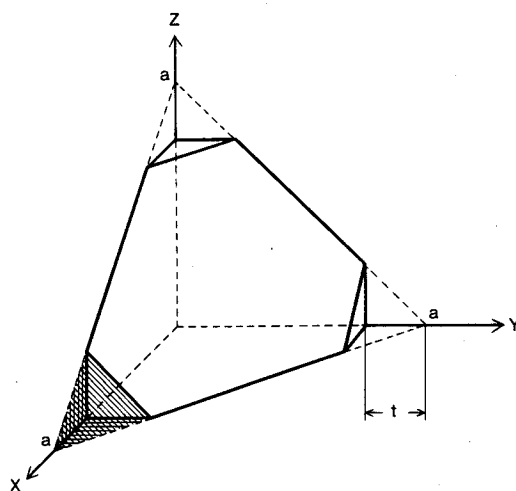


Fig.2.2 Coordinate system and notation used for Fourier transform of shape function of tetrakaidecahedron ($0 \leq A \leq 1/2$).

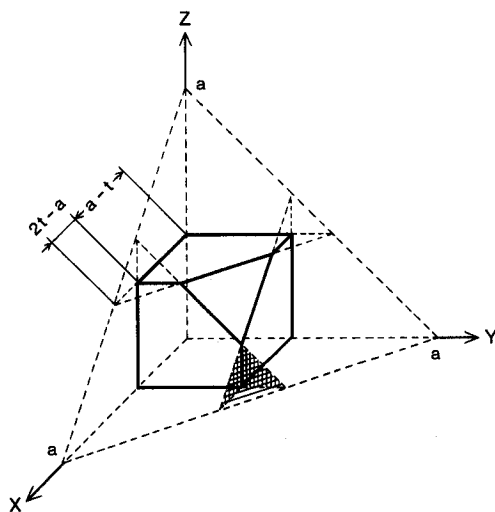


Fig.2.3 Coordinate system and notation used for Fourier transform of shape function of tetrakaidecahedron ($1/2 \leq A \leq 2/3$).

Fig.2.2において, $A = 0$, すなわち, 正八面体の第1象限部分のFourier変換は

$$\begin{aligned} \int_{V_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} &= \int_0^a dx \int_0^{a-x} dy \int_0^{a-x-y} dz e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= i \left[\frac{e^{-ik_x a}}{k_x(k_x - k_y)(k_z - k_x)} + \frac{e^{-ik_y a}}{k_y(k_x - k_y)(k_y - k_z)} + \frac{e^{-ik_z a}}{k_z(k_y - k_z)(k_z - k_x)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{k_x k_y k_z} \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。全象限の総和により, 正八面体の形状関数のFourier変換は次式で与えられる。

$$\Theta_{\text{octa}}(\mathbf{k}) = 8 \frac{k_x(k_y^2 - k_z^2)\sin(k_x a) + k_y(k_z^2 - k_x^2)\sin(k_y a) + k_z(k_x^2 - k_y^2)\sin(k_z a)}{(k_x^2 - k_y^2)(k_y^2 - k_z^2)(k_z^2 - k_x^2)} \quad (2.18)$$

同一変換形は最近Tsakalakos¹⁵⁾によっても求められた。

次に $0 \leq A \leq 1/2$ 範囲のtetraikadehedronの形状関数のFourier変換, $\Theta_{\text{tetra}}(\mathbf{k})$ を次式から求める。

$$\Theta_{\text{tetra}}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^8 [\Theta_{\text{octa}}^i(\mathbf{k}) - (\Theta_x^i(\mathbf{k}) + \Theta_y^i(\mathbf{k}) + \Theta_z^i(\mathbf{k}))] \quad (2.19)$$

ここで, たとえば, $\Theta_x^i(\mathbf{k})$ は, i 象限 x 軸方向の除去されるべき体積部分の積分値を示す。この部分はFig.2.2では斜線を引いた体積に相当する。したがって,

$$\begin{aligned} \Theta_x^1(\mathbf{k}) &= \int_{a-t}^a dx \int_0^{a-x} dy \int_0^{a-x-y} dz e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= \frac{e^{-ik_x(a-t)}}{ik_x k_y k_z (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)} [-k_y k_z (k_y - k_z) e^{-ik_x t} \\ &\quad - k_z k_x (k_z - k_x) e^{-ik_y t} - k_x k_y (k_x - k_y) e^{-ik_z t} \\ &\quad - (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)] \end{aligned} \quad (2.20)$$

同様に,

$$\Theta_y^1(\mathbf{k}) = \int_{a-t}^a dy \int_0^{a-y} dx \int_0^{a-x-y} dz e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

$$= \frac{e^{-ik_y(a-t)}}{ik_x k_y k_z (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)} [-k_y k_z (k_y - k_z) e^{-ik_x t} - k_z k_x (k_z - k_x) e^{-ik_y t} - k_x k_y (k_x - k_y) e^{-ik_z t} - (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)] \quad (2.21)$$

$$\Theta_z^1(\mathbf{k}) = \int_{a-t}^a dz \int_0^{a-z} dx \int_0^{a-x-z} dy e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ = \frac{e^{-ik_z(a-t)}}{ik_x k_y k_z (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)} [-k_y k_z (k_y - k_z) e^{-ik_x t} - k_z k_x (k_z - k_x) e^{-ik_y t} - k_x k_y (k_x - k_y) e^{-ik_z t} - (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)] \quad (2.22)$$

8 象限すべての総和により, $0 \leq A \leq 1/2$ の場合は,

$$\Theta_{tetra}(\mathbf{k}) = \frac{-8}{(k_x^2 - k_y^2)(k_y^2 - k_z^2)(k_z^2 - k_x^2)} \times \{ (k_x^2 - k_y^2) [k_x \sin(k_x \alpha) \cos(k_z \beta) + k_z \cos(k_x \alpha) \sin(k_z \beta) + k_y \sin(k_y \alpha) \cos(k_z \beta) + k_z \cos(k_y \alpha) \sin(k_z \beta)] \\ + (k_y^2 - k_z^2) [(k_y \sin(k_y \alpha) \cos(k_x \beta) + k_x \cos(k_y \alpha) \sin(k_x \beta) + k_z \sin(k_z \alpha) \cos(k_x \beta) + k_x \cos(k_z \alpha) \sin(k_x \beta)] \\ + (k_z^2 - k_x^2) [(k_z \sin(k_z \alpha) \cos(k_y \beta) + k_y \cos(k_z \alpha) \sin(k_y \beta) + k_x \sin(k_x \alpha) \cos(k_y \beta) + k_y \cos(k_x \alpha) \sin(k_y \beta))] \} \quad (2.23)$$

ここで, $\alpha = (1-A)a$, $\beta = aA$, $\gamma = (2A-1)a$ と定義した。

Fig. 2.3 に示す $1/2 \leq A \leq 2/3$ の範囲の tetrakaidecahedron について, 形状関数の Fourier 積分は次式で与えられる。

$$\Theta_{tetra}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^8 [\Theta_{octa}^i(\mathbf{k}) - (\Theta_x^i(\mathbf{k}) + \Theta_y^i(\mathbf{k}) + \Theta_z^i(\mathbf{k})) + (\Theta_{xy}^i(\mathbf{k}) + \Theta_{yz}^i(\mathbf{k}) + \Theta_{zx}^i(\mathbf{k}))] \quad (2.24)$$

ここで, たとえば, $\Theta_{xy}^1(\mathbf{k})$ は第 1 象限で xy 面に接した Fig. 2.3 で斜線で示す部分の Fourier 積分項と定義される。他の項も相似的に定義される。 $\Theta_{xy}^1(\mathbf{k})$ は次式で表される。

$$\begin{aligned}
\Theta_{xy}^1(\mathbf{k}) &= \int_{a-t}^t dx \int_{a-t}^{a-x} dy \int_0^{a-x-y} dz e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\
&= \frac{e^{-i(k_x + k_y)(a-t)}}{ik_x k_y k_z (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)} [-k_y k_z (k_y - k_z) e^{-ik_x(2t-a)} \\
&\quad - k_z k_x (k_z - k_x) e^{-ik_y(2t-a)} - k_x k_y (k_x - k_y) e^{-ik_z(2t-a)} \\
&\quad - (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)] \tag{2.25}
\end{aligned}$$

同様にして,

$$\begin{aligned}
\Theta_{yz}^1(\mathbf{k}) &= \int_{a-t}^t dy \int_{a-t}^{a-y} dz \int_0^{a-y-z} dx e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\
&= \frac{e^{-i(k_y + k_z)(a-t)}}{ik_x k_y k_z (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)} [-k_y k_z (k_y - k_z) e^{-ik_x(2t-a)} \\
&\quad - k_z k_x (k_z - k_x) e^{-ik_y(2t-a)} - k_x k_y (k_x - k_y) e^{-ik_z(2t-a)} \\
&\quad - (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)] \tag{2.26}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Theta_{zx}^1(\mathbf{k}) &= \int_{a-t}^t dz \int_{a-t}^{a-z} dx \int_0^{a-z-x} dy e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\
&= \frac{e^{-i(k_z + k_x)(a-t)}}{ik_x k_y k_z (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)} [-k_y k_z (k_y - k_z) e^{-ik_x(2t-a)} \\
&\quad - k_z k_x (k_z - k_x) e^{-ik_y(2t-a)} - k_x k_y (k_x - k_y) e^{-ik_z(2t-a)} \\
&\quad - (k_x - k_y)(k_y - k_z)(k_z - k_x)] \tag{2.27}
\end{aligned}$$

式(2.24)に従い各積分項を総和することにより, $1/2 \leq A \leq 2/3$ の tetrakaidecahedron の形状関数の Fourier 積分は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
\Theta_{tetra}(\mathbf{k}) &= \frac{8}{(k_x^2 - k_y^2)(k_z^2 - k_x^2)(k_z^2 - k_y^2)} \\
&\times \{ (k_x^2 - k_y^2) [k_x \sin(k_x \alpha) \cos(k_y \alpha) \cos(k_z \gamma) + k_y \cos(k_x \alpha) \sin(k_y \alpha) \cos(k_z \gamma) \\
&\quad + k_z \cos(k_x \alpha) \cos(k_y \alpha) \sin(k_z \gamma)] \\
&\quad + (k_y^2 - k_z^2) [k_x \sin(k_x \gamma) \cos(k_y \alpha) \cos(k_z \alpha) + k_y \cos(k_x \gamma) \sin(k_y \alpha) \cos(k_z \alpha) \\
&\quad + k_z \cos(k_x \gamma) \cos(k_y \alpha) \sin(k_z \alpha)] \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +(k_z^2 - k_x^2)[k_x \sin(k_x \alpha) \cos(k_y \gamma) \cos(k_z \alpha) + k_y \cos(k_x \alpha) \sin(k_y \gamma) \cos(k_z \alpha) \\
& + k_z \cos(k_x \alpha) \cos(k_y \gamma) \sin(k_z \alpha)] \\
& \frac{1}{k_x k_y k_z (k_x^2 - k_y^2)(k_y^2 - k_z^2)(k_z^2 - k_x^2)} \\
& \times [k_x^2 k_y^2 (k_x^2 - k_y^2) \sin(k_x \alpha) \sin(k_y \alpha) \sin(k_z \gamma) + k_y^2 k_z^2 (k_y^2 - k_z^2) \sin(k_x \gamma) \sin(k_y \alpha) \sin(k_z \alpha) \\
& + k_z^2 k_x^2 (k_z^2 - k_x^2) \sin(k_x \alpha) \sin(k_y \gamma) \sin(k_z \alpha)] \quad (2.28)
\end{aligned}$$

ここで α , β , γ はそれぞれ $(1-A)a$, Aa , $(2A-1)a$ と定義した。

2. 2. 3 計算方法

以上, 2. 2. 1 項, 2. 2. 2 項で述べた方法により, 異方性材料の不均一系 (析出物の弾性定数が母相と異なる系) における正八面体から tetrakaidecahedron, さらに立方体までの複雑な形状の整合析出物を含む系の弾性自己エネルギーの計算が可能である。また式 (2. 1) に示したように, 析出物の界面エネルギーの項を加えることにより, 整合析出物を含む全エネルギーが計算できる。

本論文では Cu-Co 合金中の整合 Co 粒子の場合について計算する。計算に用いた弾性定数, eigen ひずみを Table 2.1 に示す。母相の弾性定数として 300K での Cu の弾性定数を¹⁶⁾を用いた。一方, FCC 構造の Co の弾性定数は実験的には求められていない。そこで, 本計算ではいくつかの Co-Fe 合金 (FCC) で得られている弾性定数 (298K) を用い, Fe 濃度を零に外そうしたときの値を使った¹⁷⁾。また, Co 粒子中の微量 Cu の弾性定数への影響は無視した。

Cu-Co 系の界面エネルギーは実験および理論計算により求められているが, そ

Table 2.1 Elastic constants, eigen strain, and interfacial energy used in calculations.

	C_{11}	C_{12} (10^4MNm^{-2})	C_{44}	eigen strain	γ (Jm^{-2})
Cu	16.84	12.14	7.54	-0.018	0.30
Co	24.00	15.82	12.94		

の値は900K近傍において 0.18 J m^{-2} から 0.53 J m^{-2} の範囲内にある^{18~21)}。本計算では等方性界面エネルギーとして、 0.30 J m^{-2} の値を用いた。

式(2.14), 式(2.15)に示した弾性自己エネルギーの計算はGauss公式による数値積分法(6次元積分:24点法, 3次元積分:64点法)で行った。

2. 2. 4 計算結果

Fig.2.4にCu母相内におけるCo整合析出物の弾性自己エネルギーを, 形状パラメーターAの関数として示す。そのエネルギーは同一体積の球形析出物の弾性自己エネルギーにより規格化した。比較のために, 均一系(析出物の弾性定数が母相のそれと同一と仮定した系)の場合の弾性自己エネルギーも示す。形状パラメーターAとは無関係に, 不均一系の弾性自己エネルギーは均一系のそれより高い値を示した。その差がもっとも顕著になるのはAが小さな値, すなわち, 形状が正八面体に近い場合である。立方体($A=2/3$)は球体の場合より低いエネルギー値を示す。これに対し, 正八面体形状の析出物は球体および立方体形状の析出物よりも高い弾性自己エネルギーを有することがわかった。

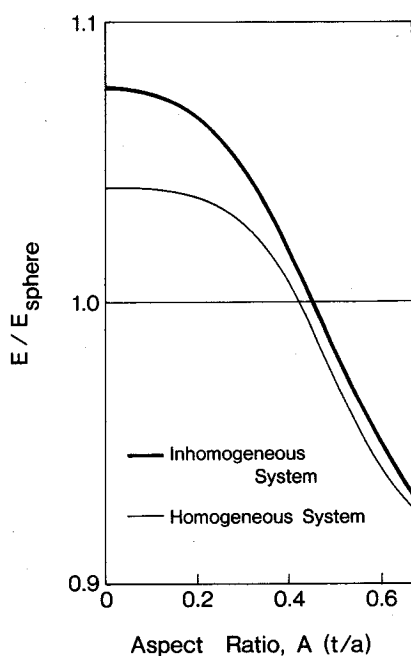


Fig.2.4 Elastic self energy of tetrakaidecahedral Co-rich precipitate is plotted as a function of shape parameter A. The energy is normalized by energy of spherical particle with the same volume.

次に式(2. 1)に従い、全エネルギーを種々の形状および界面エネルギーの場合について計算し、Figs.2.5~2.7に示す。いずれの場合も、全エネルギーは同一体積の球形析出物の全エネルギーで規格化した。

Fig.2.5は界面エネルギーが等方性($\gamma=0.30 \text{ J m}^{-2}$)と仮定したときの全エネルギーを示す。析出物が小さいとき、球体が最小の全エネルギーを有し、立方体($A=2/3$)が最大の全エネルギーを示す。球形析出物は、析出物の体積が増加し 10^5 nm^3 以上となり、立方体形状の析出物が最小全エネルギーとなるまでの間、最小全エネルギーを維持する。界面エネルギーが等方性の場合、正八面体およびtetrakaidecahedron形状の析出物は出現しないことを意味する。

次に界面エネルギーが異方性を有する場合について、全エネルギーを求めた。球形および $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 面で囲まれた形状の析出物において界面エネルギーを比較するために、3種類の界面エネルギー、 γ_{iso} 、 γ_{100} 、および γ_{111} を定義した。 γ_{iso} は等

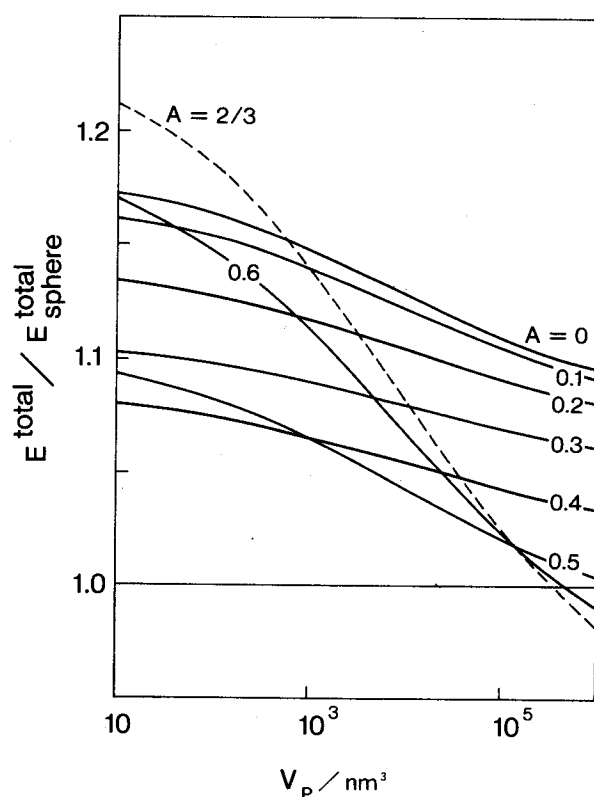


Fig.2.5 Total energy of tetrakaidecahedron normalized by total energy of sphere of the same volume is plotted as a function of precipitate volume for various shapes, A . Interfacial energy is assumed to be isotropic.

方性界面エネルギーとしてTable2.1の γ と同じ値を用いた。 γ_{100} および γ_{111} は、それぞれCu母相とCo粒子間の $\{100\}$ 面および $\{111\}$ 面の界面エネルギーとする。FCC-FCC間の界面構造に関する理論解析より²²⁾、 $\gamma_{111}/\gamma_{iso} < 1$ であることが推定される。また、 $\{110\}$ 界面エネルギーは $\{111\}$ 面のそれよりも高いことが知られているので²²⁾、以下の計算では $\gamma_{100}/\gamma_{iso}=0.8$ および $\gamma_{100}/\gamma_{iso}=1$ の2種類を想定し、かつ $\gamma_{111}/\gamma_{iso}=0.7$ と仮定した。

Fig.2.6は $\gamma_{111}/\gamma_{iso}=0.7$ 、 $\gamma_{100}/\gamma_{iso}=0.8$ の場合について全エネルギーを析出物の体積を関数として示す。析出物の体積が小さいとき、異方性界面エネルギーは tetrakaidecahedron形状の析出物の全エネルギーを球体、および立方体形状の場合より顕著に低下させる。しかしながら、析出物の体積が増加すると、tetrakaidecahedronの弾性自己エネルギーの項の寄与が増加し、球体および立方体形状の析出物の全エネルギーとの差は縮小する。

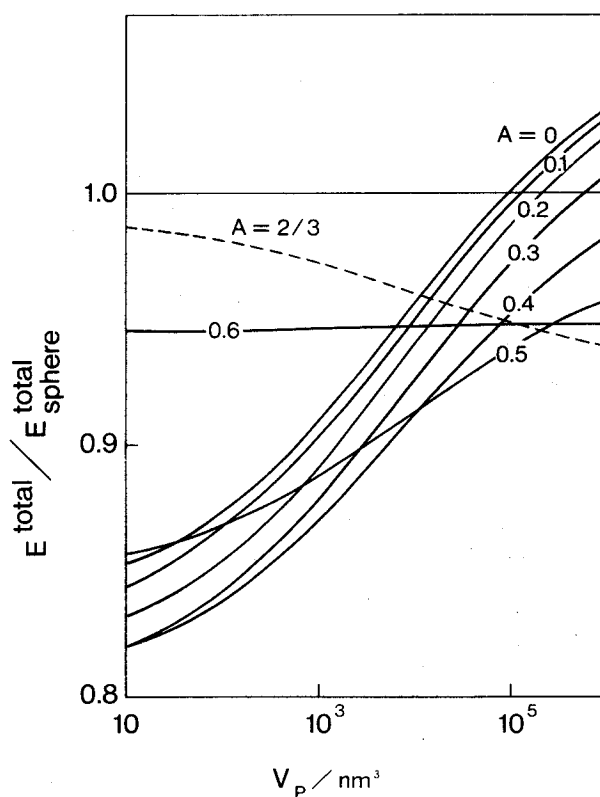


Fig.2.6 Total energy of tetrakaidecahedron normalized by energy of sphere of the same volume is plotted as a function of shape parameter A and precipitate volume. Interfacial energy is assumed to be anisotropic ($\gamma_{111}/\gamma_{iso}=0.7$, $\gamma_{100}/\gamma_{iso}=0.8$).

Fig.2.7は $\gamma_{111}/\gamma_{iso}=0.7$, $\gamma_{100}/\gamma_{iso}=1$ の場合について同様の計算を行った結果である。析出物の体積が小さいときには、正八面体が最小の全エネルギーを有し、立方体が最大の全エネルギーを示す。また、析出物体積の増加に伴い、正八面体形状からtetrakaidecahedronが平衡論的に安定な形状になることが推定される。さらに、析出物のサイズが増大するとtetrakaidecahedronの $\{100\}$ 子面の面積が増加(パラメーターAの増加)する方が全エネルギーを低下させることがわかる。別の観点からは、種々の形状の析出物の相対的安定性が、弾性自己エネルギーのほかに界面エネルギーの異方性に非常に敏感であることがわかった。

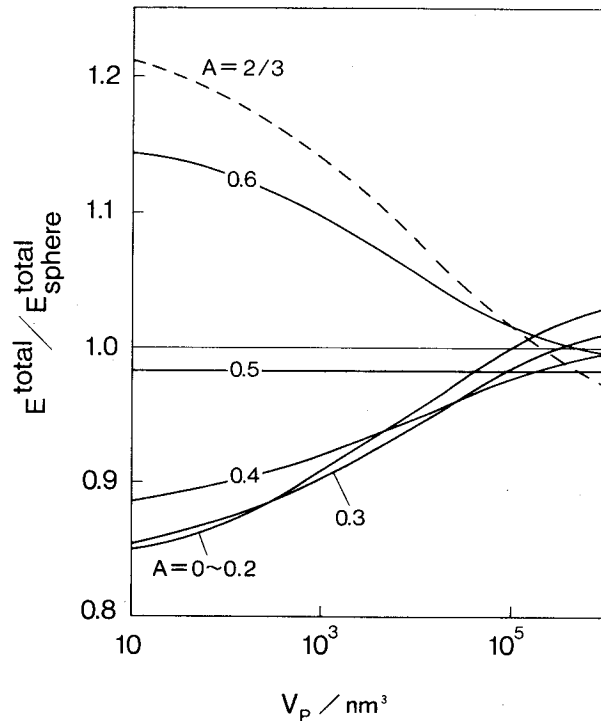


Fig.2.7 Total energy of tetrakaidecahedron normalized by energy of sphere of the same volume is plotted as a function of shape parameter A and precipitate volume. Interfacial energy is assumed to be anisotropic ($\gamma_{111}/\gamma_{iso}=0.7$, $\gamma_{100}/\gamma_{iso}=1$). Octahedron has the lowest energy at small precipitate sizes.

2. 3 節 実験

2. 3. 1 実験方法

純度99.999%のCuおよびCoを用い、Cu-2at%Co合金を真空溶製した。鋳塊を石英管に真空封入し、1273K-259.2ks(3 days)の均一化処理を行った。このあと最終板厚が100 μ mまで冷間圧延した。試料は再び石英管に真空封入し、1223K-3.6ksの溶体化処理を行い、ひき続き時効温度1023Kに冷却し、180sから172.8ks(2 days)保持した。最終冷却は水焼き入れであった。623K以下で生じる¹¹HCP構造のCo相の出現を回避するため、試料を溶体化温度から直接時効温度まで冷却した。Cu-2at%Co合金を1023Kで保持するとき、Co富化相の平衡体積率は約1%で、Co富化相内の平衡Cu組成は2.5%である²³⁾。

直径3.0mm円板状試料を223Kに保持した25%硝酸-75%メチルアルコール溶液で電解研磨し、中央部に穴が開くまで薄膜化した。電解研磨の電圧および電流は試料の時効時間に依存したが、おおむねそれぞれ10~15Vおよび10~15mAであった。Co析出物の観察は120keVの加速電圧でJEOLおよびPhilipsの透過電子顕微鏡で行った。明視野(BF)像は $s > 0$ の強い2波条件とした。weak-beam暗視野(WBDF)像は $\mathbf{g}$, $3\mathbf{g}$ の条件を用いた。Co粒子の形状変化を調べるために、Cu母相において $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ などの低指数方位の結晶粒内をおもに観察した。

2. 3. 2 実験結果

約20nmの直径を有する析出物は、Fig.2.8に示すようにほぼ等軸粒であった。この写真は240s時効した試料の $[110]$ 方位粒内で $\mathbf{g} = [\bar{0}02]$ の条件のものである。Fig.2.8の像はミスフィットひずみを有する球形析出物のときにみられる典型的なひずみコントラストを有している¹¹⁾。析出物の内部に存在するコントラスト線は $\mathbf{g}$ に対し直角であった。同様の粒径の析出物に関する観察によれば、Co粒子の形状は実際にはわずかに楕円体であったが、ほぼ球形といえる。

直径が40nmを超えるCo粒子では、球形からほぼ正八面体に近い形状へ遷移した。この遷移の例をFigs.2.9, 2.10に示す。Fig.2.9は240sの時効試料において、Co析出物が球形から $\{111\}$ 子面に囲まれた正八面体形状へ遷移する途中を示す。Fig.2.9

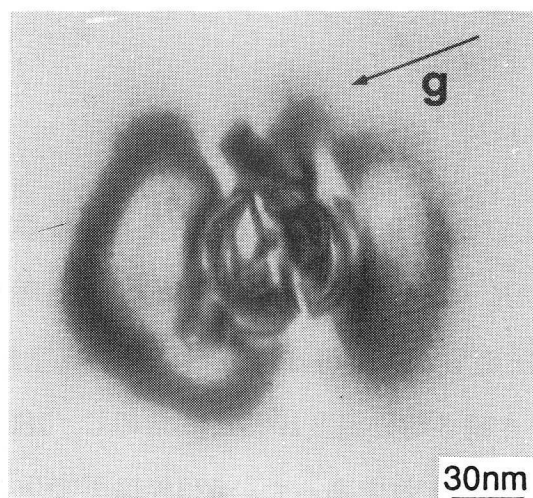


Fig.2.8 Transmission electron micrograph for specimen aged at 1023 K for 240 s. Image was taken under the condition of $\mathbf{g} = [002]$ in $[110]$ oriented grain.

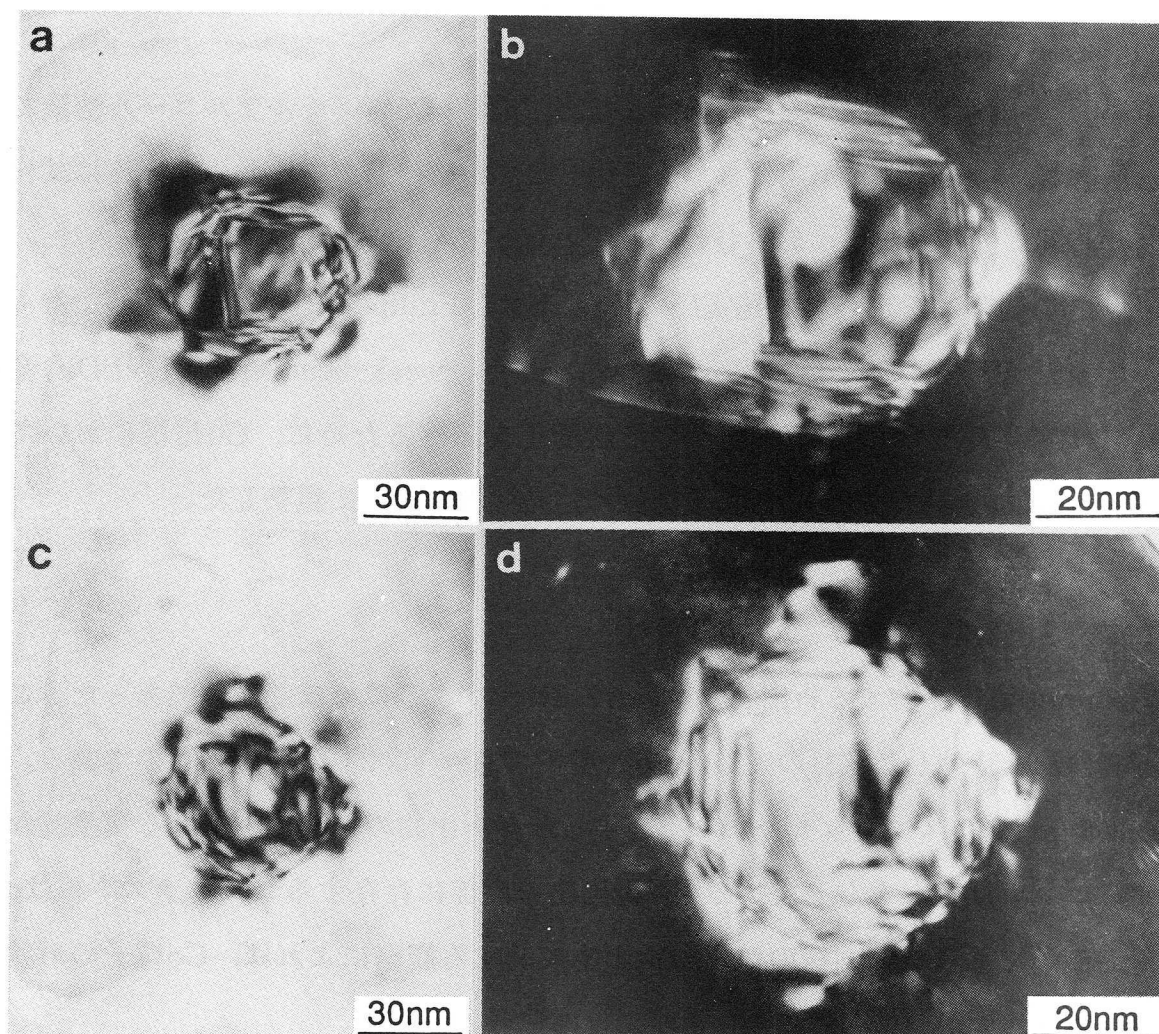


Fig.2.9 Equiaxed particle with $\{111\}$ facets is shown. Micrographs are a set of bright field and weak-beam dark field images. Foil was rotated from $[110]$ direction in (a) and (b) to $[100]$ direction in (c) and (d) for the same particle.

では同一析出物に関し4枚の写真が示されている。Figs.2.9aおよびFig.2.9bは入射方向が $[110]$ 方向でそれぞれBF像とWBDF像である。またFig.2.9cおよびFig.2.9dは同一析出物の $[100]$ 入射方向のものである。析出物には $\langle 110 \rangle$ 方向に階段状の模様と、析出物の周囲に若干の転位が観察された。この階段状模様は厚さ、あるいは変位フリンジと考えられる。

Fig.2.10にはほぼ完全に $\{111\}$ 面に囲まれた正八面体形状のCo析出物が示されている。しかしながら、この場合も界面に近接する領域は若干の階段状模様を含んでいる。Fig.2.9と同様にFig.2.10においてもCo析出物に接する領域には明確なミスフィットひずみコントラストが認められた。Co粒子の最初の形状遷移として、球形に近い等軸形状から正八面体にきわめて近い形状への形状遷移が明らかになった。

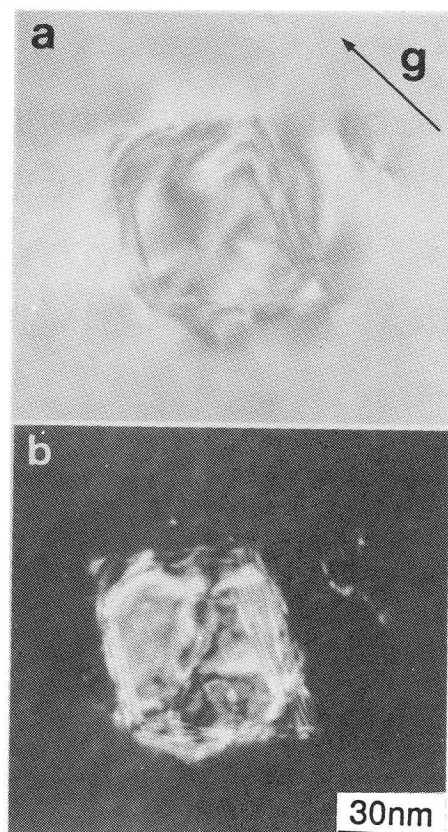


Fig.2.10 Bright field image showing the late stage of morphology transition from spherelike particle to octahedronlike precipitate in specimen aged for 240 s. Foil direction and g vector are $[110]$ and $[002]$, respectively.

Fig.2.11は、1.8ks析出処理の試料におけるCo析出物を示す。析出物は粗大化しても正八面体形状を維持している。ただし、頂点部分は $\{100\}$ 子面で切られた形状(厳密には曲面)をしており、十四面体(tetrakaidecahedron)に近いといえる。この析出物の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った辺の長さは約50nmであった。Fig.2.11では析出物と母相が同一結晶方位関係にあるとき両者の格子定数の差に起因して生じる平行Moire'模様が明確に認められた。これに対し、前述のFigs.2.8, 2.9, 2.10に示したような短時間析出処理の試料では、Co析出物内に明瞭な平行Moire'模様は観察されなかった。また、Fig.2.11から比較的大きなサイズに成長したCo析出物が、依然として界面に近接した領域に強いひずみコントラストを有することがわかる。注意深く調整した2波回析条件のもとでは、ミスフィット転位網および押し出された転位群のいずれも観察されなかった。この結果は、Cu-3at%Co合金内のCo析出物の界面構造に関するKinsman and Aaronson¹³⁾の実験結果と一致する。したがって、少なくとも一辺の長さが50nm程度までのCo析出物は整合性を維持していると考えられる。

Fig.2.12に析出処理時間が86.4ks(1 day)のときの析出物の暗視野像を示す。入射ビームは母相の $[100]$ 方向である。析出物の端部に沿って点線状コントラストが認められる。点線状コントラストはMoire'模様の方向以外の $\mathbf{g}$ と平行な $[011]$ 方向にも認められる。点線状コントラストの間隔はMoire'模様のそれとは一致していない。

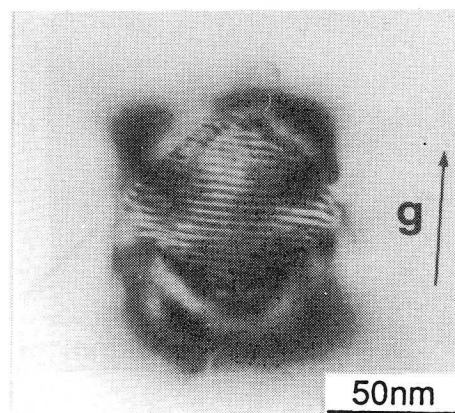


Fig.2.11 Typical tetrakaidecahedral Co-rich particle in specimen aged for 1.8 ks (30min). Bright field image was taken by $[220]$ principle operating reflection in $[110]$ oriented grain.

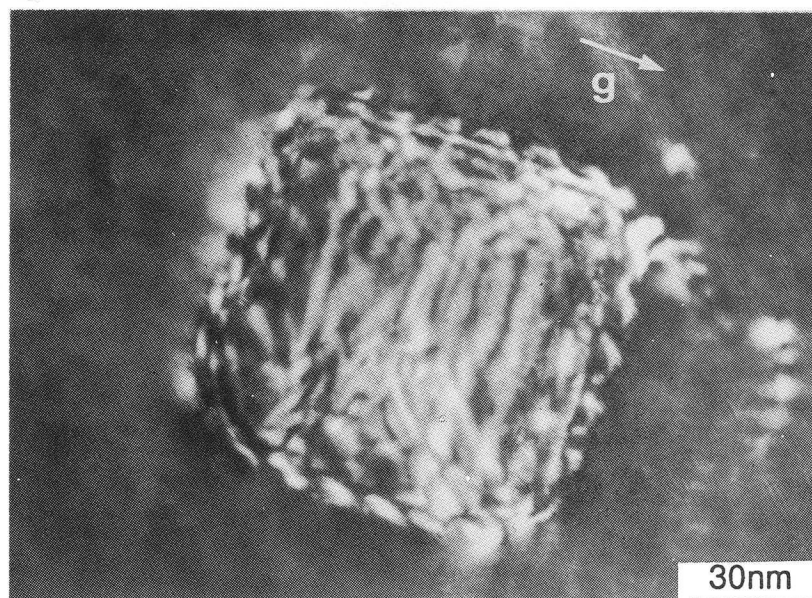


Fig.2.12 Weak-beam dark field image of tetrakai-decahedral precipitate in $[100]$ oriented grain of specimen aged for 86.4 ks (1 day).

辺長が80nmを超えるような大きな析出物では、Fig.2.13に示すような線状欠陥コントラストが時々観察された。試料は172.8ks(2 days)析出処理されたもので、 $[110]$ 方位において2つの $\mathbf{g}$ により観察した。Fig.2.13aの $\mathbf{g} = [\bar{1}11]$ の像では、界面上で1つの $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って明瞭な線状コントラストが認められた。一方、 $\mathbf{g} = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ の場合(Fig.2.13b), そのコントラストは完全に消失した。他の回折条件でも観察した結果、この線状欠陥は積層欠陥と考えられる。しかしながら、両方の回折条件におけるひずみコントラストは、前述の小さな析出物のときと比較すると弱いことがわかる。

18ksから172.8ksの間の長時間析出処理の場合、Fig.2.14に示すような変形した形状の析出物がときたま観察された。Fig.2.14は析出処理時間が86.4Ksの試料で $[100]$ 方位の母相中で $\mathbf{g} = [00\bar{2}]$ の条件で観察したものである。変形析出物は一つの $\langle 110 \rangle$ 方向へ伸びた形になっている。この場合は析出物の周囲には弱いひずみコントラストと界面に沿って明瞭な点線状コントラストが認められた。

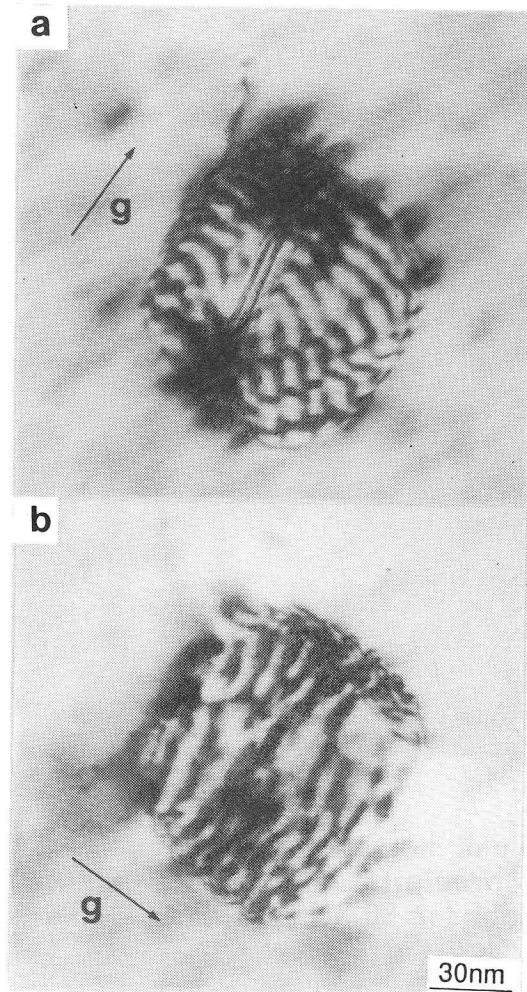


Fig.2.13 Bright field image of tetrakaidecahedron in specimen aged for 172.8 ks (2 days). Micrographs were obtained by two different g vectors in $[110]$ oriented grain.

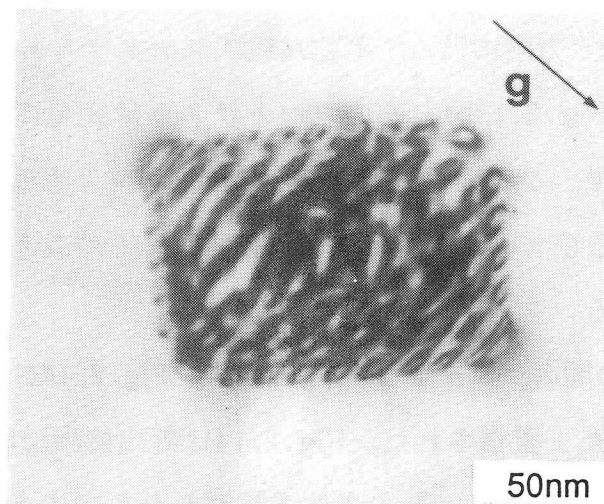


Fig.2.14 Bright field image of tetrakaidecahedron in specimen aged for 86.4 ks (1 day). Micrograph was taken with $[002]$ principle operating reflection in $[100]$ oriented grain.

2. 4 節 理論計算と実験の比較

実験のTEM観察によると，Cu-Co合金内のCo析出物は小さなサイズのときは球体に近く，その後サイズの増加に伴い正八面体に変化した。さらにサイズが増加すると，正八面体の頂点は{100}子面に囲まれたtetrakaidecahedronに近い形状となった。また，大きなサイズの析出物の一部は1つの $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた変形した形状となった。

最初の球体から正八面体への形状遷移は，弾性ひずみに誘起された平衡形状遷移としては説明できない。Fig.2.4に示した弾性自己エネルギーの計算結果によると，正八面体は球体より高い弾性エネルギーを有する。平衡形状は全エネルギー（弾性エネルギーと界面エネルギーの和）によって判定される。Fig.2.5～Fig.2.7の全エネルギーの計算結果は，等方性界面エネルギーおよび異方性界面エネルギーいずれの場合も，球体から正八面体への形状遷移を支持していない。

実験と計算の不一致の理由として次のことが考えられる。実験で観察された小さなサイズの析出物は成長過程の非平衡形状と考えることができる²⁴⁾。比較的短時間の析出処理では，析出物は平衡形状の正八面体となることが時間的に困難と推定される。理論計算結果，たとえばFig.2.7に示したように，正八面体は平衡形状と考えられる。Fig.2.7では，正八面体が析出物サイズが増加してもtetrakaidecahedronに対して安定な形状であることを示している。Fig.2.9，Fig.2.10に示した析出物の形状変化は，非平衡の球体から平衡状態の正八面体への形状遷移と解釈できる。上述の運動力学的因子は整合析出物の成長がledgeの生成と運動に支配される場合に重要であることが知られている²⁵⁾。

正八面体からtetrakaidecahedronへの形状遷移はエネルギー計算の予測どおり現出した。ただし，厳密にいうと $\langle 100 \rangle$ 方向の子面は完全ではなく，析出物の頂点部分は若干丸味をおびていた。この理由として以下の2つが考えられる。エネルギー的に{100}子面より曲面頂点の方が安定な可能性がある。実際，最近の研究によると²⁶⁾，4回対称の析出物の2次元エネルギー計算では，完全な子面よりも曲面頂点の方が安定であることが知られている。2番目の理由としては，やはり運動力学的要因が考えられる。すなわち，{100}子面で切られた完全なtetrakaidecahedronを

形成する途中の形状が観察された可能性がある。

次にtetrakaidecahedronから1つの〈110〉方向に伸びた変形tetrakaidecahedronへの形状遷移について述べる。この形状遷移についてはエネルギー計算で考慮しなかった。しかしながら、この種の形状遷移に類似した遷移は等方性および異方性立方晶材料で観察および予測されている。たとえば、弾性ひずみ誘起の球体から楕円体⁴⁾および立方体から直方体¹⁰⁾などの遷移である。一般的には、球体および立方体形状がいかなる析出物サイズのときにも平衡形状である。しかしながら、ある特定の材料パラメーターの組み合わせのもとでは、対称形状は安定性を失い、変形した形状(楕円体や直方体など)となる。いずれの場合も、対称性の低下により界面エネルギーは増加するが、弾性ひずみエネルギーの低下量がそれを上回れば対称性の低い変形形状が現出する。本実験で観察された変形tetrakaidecahedronは上述の対称性低下の形状遷移と定性的に同様と考えられる。

エネルギー計算では、析出物は整合性を有すると仮定した。平衡形状の析出物間の形状遷移は弾性ひずみ効果なしではありえない。TEM観察によると、正八面体形状のCo析出物において〈110〉方向の1辺の長さが約70nmまでのサイズでは整合性を保っていると考えられる。この正八面体形状および、これより小さなサイズの球形析出物では整合析出物に特有のAshby-Brownひずみコントラスト¹¹⁾が観察された。析出物の周囲に若干の転位が観察されることがあったが、整合性を消失した直接的証拠ではない²⁷⁾。これに対し、80nmを越えるサイズの析出物では、(a)弱いひずみコントラスト、(b)辺上に沿った点線状コントラスト(Fig.2.12参照)、(c)線状欠陥(Fig.2.13参照)が観察された。Phillips¹²⁾はこの点線状コントラストは界面転位列によるものと判断した。以上のことから、80nmより大きなサイズの析出物はおそらく部分的整合性を有するものと推定される。

一方、Phillips¹²⁾は正八面体に近いtetrakaidecahedron形状の析出物は非整合と考えた。彼の示したCo析出物のTEM像には界面転位網と解釈される網目状模様がみられたからである。しかしながら、Cu-3at%Co合金を用いたKinsman and Aaronson¹³⁾の研究によると、100nmのサイズまでのCo析出物では界面転位が観察されなかった。彼らはPhillipsの示した網目状模様は多波回析条件下のMoire'模様であると推定した。本実験でも、2波回析条件下では網目状模様は観察されなかった。

2. 5 節 結 言

(1) 最初に異方性—不均一系(母相と析出物の弾性定数が異なる系)における整合析出物の弾性自己エネルギーをEshelbyの第一次近似理論に基づき計算した。析出物の形状として球体, 立方体, 正八面体, および十四面体(tetrakaidecahedron)を扱い, 析出物はCu母相内のFCC Co相とした。弾性自己エネルギーと界面エネルギーの和から, Co析出物の平衡形状を析出物サイズの関数として求めた。

(2) 界面エネルギーを等方性と仮定すると, 球形から立方体への形状遷移のみ予測された。この場合, 正八面体およびtetrakaidecahedronの形状は現出しない。界面エネルギーが異方性を有し, $r_{111}/r_{iso} < 1$, $r_{100}/r_{iso} \cong 1$ の場合, 小さなサイズでは正八面体が平衡形状であり, サイズの増加に伴いtetrakaidecahedronおよび立方体への形状遷移がありうる事が判明した。

(3) Cu-2at% Co 合金を用いCo析出物の形状遷移をTEMにより観察した。析出処理が短時間で粒径約40nmのとき, 球体から $\{111\}$ 面に囲まれた正八面体への形状遷移が生じた。この遷移は全エネルギー計算から求めた平衡形状遷移とは理解し難く, 非平衡形状遷移と考えられる。

(4) 析出物のサイズの増加に伴い, 正八面から $\{100\}$ 面および $\{111\}$ 面に囲まれた十四面体(tetrakaidecahedron)に近い形状へ遷移した。この遷移は異方性界面エネルギーを採用した全エネルギーの計算結果と一致した。

(5) さらに析出物のサイズが増加すると(約70nm), 一部の析出物は一つの $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びた非対称の変形tetrakaidecahedronへ遷移した。この遷移にも弾性ひずみエネルギーおよび界面エネルギー両者が寄与していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) P.Curie: J.Physique, (1894), vol.3.
- 2) J.W. Cahn and G. Kalonji: International Conference on Solid-Solid Phase Transformations (Edited by H.I. Aaronson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka and M.Wayman): 1982, Metall.Soc. A.I.M.E., Warrendale,

PA (1982), p.3.

- 3) A.J. Ardell and R.B. Nicholson with Appendix by J.D. Eshelby: **14** (1966), p.1295.
- 4) W.C. Johnson and J.W. Cahn: Acta Metall., **32**(1984), p.1925.
- 5) T.Miyazaki, H.Imamura and T.Kozakai: Mater. Sci.Eng., **54**(1982), p.9.
- 6) M.Doï, T.Miyazaki and T.Wakatsuki: Mater. Sci. Eng., **74**(1985), p.139.
- 7) A.G. Khachaturyan: Theory of Stuctural Transformations in Solids, Wiley, Berlin, (1983).
- 8) A.G. Khachaturyan, S.V. Semenovskaya and J.W. Morris Jr.: Acta Metall., **36**(1988), p.1563.
- 9) J.K. Lee, D.M. Bamett and H.I. Aaronson: Metall. Trans., **8A**(1977), p.963.
- 10) W.C. Johnson, M.B. Berkenpas and D.E. Laughlin: Acta Metall., **36**(1988), p.3149.
- 11) M.F. Ashby and L.M. Brown: Phil. Mag., **8**(1963), p.1083.
- 12) V.A. Phillips: ActaMet., **14**(1966), p.271.
- 13) K.R. Kinsman and H.I. Aaronson, Proceedings international Conference on Solid—Solid Phase Transformations, edited by H.I. Aaronson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka, and C.W. Wayman: The Metallurgical Society, American institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Warrendale, PA, U.S.A., (1982), p.599.
- 14) V.A. Phillips: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), p.967.
- 15) T.Tsakalakos, "On the Strain Energy of Transfomation inhomogeneities in Solids" in Micromechanics and Inhomogeneity, ed. by G.J. Weng, M.Taya, and H.Abe, Springer, N.Y., (1990), p.488.
- 16) J.Rayne: Phys. Rev., **112**(1958), p.1125.
- 17) H.J. McSkimin and P.Andreatch, Jr.: Appl. Phys., **43**(1972),

- p.2467.
- 18) A.J. Ardell and R.B. Nicholson: J.Phys. Chem. Solids, **27**(1966), p.1793.
 - 19) A.J. Ardell: Acta Met., **20**(1972), p.61.
 - 20) I.S. Servi and D. Tumbull: Acta Met., **14**(1966), p.161.
 - 21) G.J. Shiflet, Y.W. Lee, H.I. Aaronson and K.C. Russell: Scripta Met., **15**(1981), p.719.
 - 22) Y.W. Lee and H.I. Aaronson: Acta Met., **28**(1980), p.539.
 - 23) T.Nishizawa and K.Ishida: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **5**(1984), p.161.
 - 24) G.J. Shiflet, H.I. Aaronson and T.H. Courtney: Acta Metall., **27**(1979),p.377.
 - 25) M.Enomoto: Acta Metall., **35**(1987), p.935.
 - 26) P.W. Voorhees, G.B. McFadden and W.C. Johnson: Acta Metall. in press (1992).
 - 27) M.F. Ashby and L. Johnson: Phil. Mag., **20**(1969), p.1009.

第3章 α -Fe内TiCの熱的安定性に およぼす塑性変形の影響

3. 1 節 緒 言

鉄鋼材料の材料特性を制御する上で、TiCおよびNbCの役割はきわめて大きい。この典型的な応用例は、おもに自動車の車体に使われるTiあるいはNb添加性低炭素鋼を素材とする超深絞り性冷延鋼板である¹⁻⁶⁾。この自動車用冷延鋼板は製鋼工程で成分を調整後、連続鑄造(連鑄)－熱間圧延(熱延)－酸洗－冷間圧延(冷延)の工程を経たのち、冷延で導入された加工組織を焼鈍によって回復・再結晶させる。深絞り性はこの再結晶過程で形成される再結晶集合組織に支配される。鋼板面に垂直方向に{111}集合組織が強く発達するほど良好な深絞り性が得られる。

上述のTi、Nb添加極低炭素冷延鋼板では、再結晶焼鈍前の段階(熱延板)でCを安定な炭化物として析出固定することが重要である。これは再結晶過程で存在する固溶Cが{111}集合組織の発達を著しく阻害するからである^{4,7)}。したがって、出発素材のC量に対して、炭化物として析出固定するに十分な量のTi、Nbが製鋼段階で添加される。しかしながら、最終冷延鋼板の深絞り性は鋼成分のみでは決定されない。通常の製造条件下では、冷延前の熱延板の段階でTiCあるいはNbCを適度に粗大化することが{111}再結晶集合組織を発達させる上できわめて有効である^{8,9)}。

この理由として次の二つが考えられる⁹⁾。第1は、炭化物の粗大化が回復・再結晶の速い{111}再結晶の粒成長を促進し、{111}方位以外の再結晶粒を吸収してしまうことである。第2は、熱延板で存在する微細な炭化物が冷延および焼鈍による加熱過程において不安定(溶解)となり、固溶Cが再結晶初期に存在する可能性である。この結果、{111}集合組織の発達が阻害される。本研究では後者の可能性について、実験と計算を行った。実験では、Fe-Ti-C合金を用い析出条件を制御することにより、TiCの粒径分布を変化させ、ひき続き圧延を加え加熱処理したときのTiCの安定性を評価した。計算は、整合TiCと加工により導入された転位群の弾性相互作用エネルギーをマイクロメカニクス理論に基づき求め、全自由エネルギー変化を計算した。得られた実験と計算結果に基づき、加工－焼鈍過程における微細炭化物の

不安定化(溶解)の可能性について考察した。

3. 2節 実験方法

Fe-0.05mass%Ti-0.002mass%C合金を真空溶製し、50kg鋼塊とした。鋼塊を1523Kで3.6ks均一化处理後、熱延にて30mm板厚のシートバーとした。さらにシートバーを1523Kに再加熱し、熱延にて3mm板厚の熱延板とした。このときの熱延仕上温度は1173Kであった。熱延板から試験片を切り出し、両表層を研削加工することで2mm板厚とした。この試験片をArガス雰囲気下で1573K-7.2ksの溶体化処理を施し、水焼き入れした。

この状態での鋼成分をTable3.1に示す。TiはNおよびSと結合し、それぞれTiN, TiSを形成する。TiN, TiSはTiCよりも高温で形成するので、TiCを形成する有効Ti量(Ti*)として、Table3.1の脚注に示した式に従い計算した。実験材の $Ti^*(at\%)/C(at\%)$ は5.4であり、TiはCと結合するに十分な量添加されている。また、Si, Mnなどの不純物元素は可能な限り低減した。

Table 3.1 Chemical composition of alloy used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	N	O	Al	Ti	Ti*(at%)/C(at%)
0.0021	0.01	0.01	0.001	0.001	0.0018	0.0020	0.018	0.053	5.4

$$Ti^*(mass\%) = Ti(mass\%) - (48/32)S(mass\%) - (48/14)N(mass\%)$$

溶体化処理-水焼き入れ試料は873Kから1073Kの温度で60sから3.6ksの等温析出処理を施した。このようにして、TiCの析出状態を変化させたのち、2種類の加工を付加した(Figs. 3.1, 3.2)。最初の方法ではFig.3.1に示すように、析出処理後ひき続いて圧下率50%の熱延を加えた。このとき、ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)を52~1226s⁻¹に変化させた。熱延後ただちに試料を水焼き入れした。熱延-水焼き入れ試料を最終処理として773K-180sの加熱処理し水焼き入れした。温度773Kは転位組織を維持し、かつTiCの再析出を防止する目的で設定された。第2の加工方法は、Fig.3.2に示すように冷延である。等温析出処理した2mm板厚の試料を冷延にて0.5mm板厚とした(圧下率:75%)。冷延試料を673K-1073Kに180s保持後水焼き入れした。

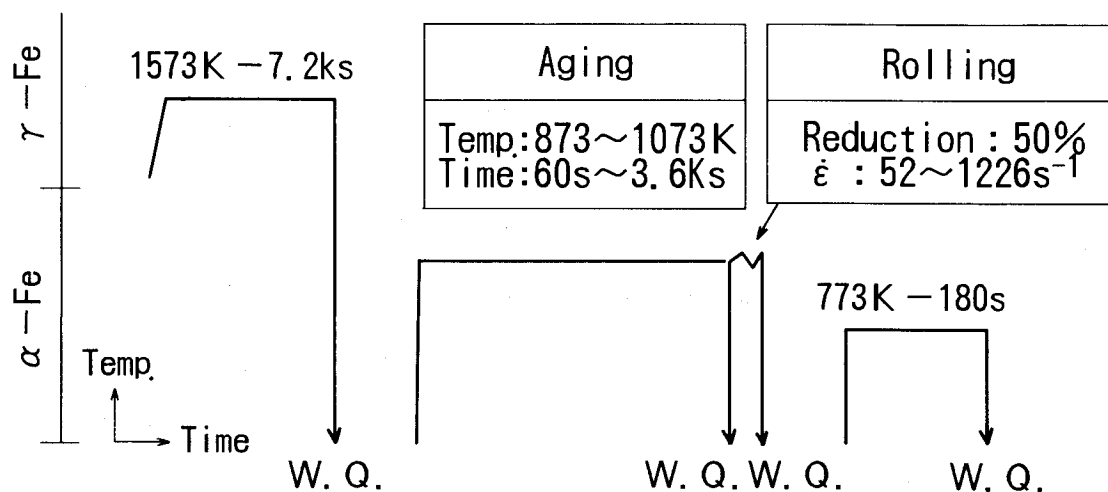


Fig.3.1 Schematic illustration of thermo-mechanical treatment process used in experiment for hot-rolling.

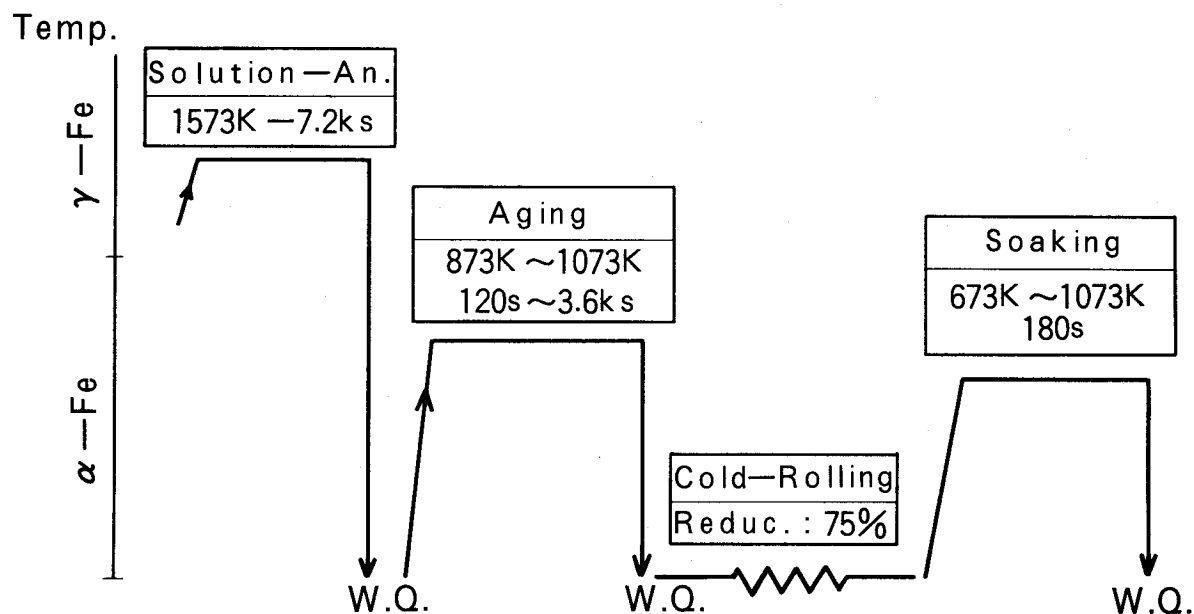


Fig.3.2 Schematic illustration of thermo-mechanical treatment process used in experiment for cold-rolling.

TiCの安定性(固溶Cの変化)を評価するために、引張試験による時効指数(AI)の測定を行った。本研究では、2%引張ひずみ時の変形応力といったん除荷し373K-1.8ksの時効処理後再引張時の下降伏応力の応力差をAIと定義した。AIは固溶N量にも影響される。しかしながら、溶体化処理試料において化学分析したところ、Nのほぼ全量はTiNとして析出固定されていることを確認した。固溶Nが存在しないとき、40MPaのAIは約0.0005mass%の固溶C量に相当する¹⁰⁾。本実験では、熱延

および冷延後の高い転位密度の状態での固溶C量の評価となる。Fig. 3.3は固溶Cが存在する熱延板を冷延し、773K-180sの加熱処理(回復過程：高転位密度の状態)を施したときのAIの変化を示す。熱延板の固溶C量は内部摩擦法で測定した。また、鋼板はTi, Nbなどの炭化物形成元素を含まない極低炭素鋼である。熱延板とそれを冷延し回復処理した状態では、固溶C量はほぼ不変と考えられるにもかかわらず、冷延一回復処理材のAIは熱延板のそれよりも見かけ上低い値となっている。高転位密度下の10MPaのAIは約0.0003mass%の固溶C量に相当すると考えられる。

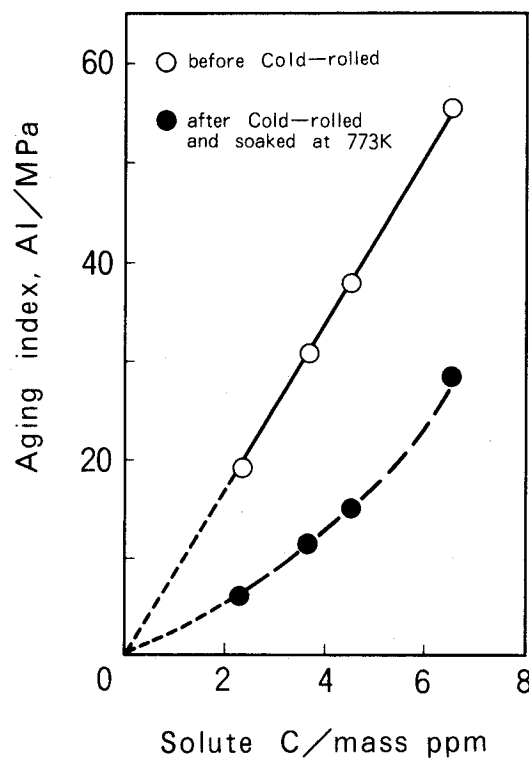


Fig.3.3 Change in aging index before cold-rolling, and after cold-rolling and soaking at 773 K for 180s in plain steels with no strong carbide-forming elements.

3. 3 節 実験結果

3. 3. 1 溶体化-析出処理後のTiCの析出状態

Fig. 3.4に溶体化処理材および析出処理材のAIを示す。溶体化状態では約0.0005 mass%の固溶Cが存在した。973Kおよび1073K析出処理では保持時間に関係なく

きわめて低いAIを示した。これに対して、低温の873K処理では、保持時間を長くしても溶体化処理材とほぼ同じAIを示した。973Kおよび1073K処理での顕著なAIの低下はTiCの析出に対応すると考えられる。

Fig. 3.5は973K-120s処理材の透過電子顕微鏡(TEM)組織である。Fig.3.5(a)に示すように、きわめて微細な析出物が認められた。Fig.3.5(b)はFig.3.5(a)の高倍率の写真である。析出物の形状は球体もしくは楕円体に近い。ほかの結晶方位の粒内に存在する析出物も同様な形状であることがわかった。微細な析出物はミスフィットひずみを有する球形整合析出物特有のひずみコントラストを有していた¹¹⁾。強いひずみコントラストのため正確な測定は困難であったが、微細析出物の平均半径は約2 nmであった。

Fig. 3.6は973Kで長時間の3.6ks析出処理材のTEM組織である。短時間析出処理材(Fig.3.5参照)のときと比較すると、多くの析出物は粗大化していた。また、析出物の周囲のひずみコントラストはFig.3.5.(b)に比較すると明らかに弱かった。973Kで120sおよび3.6ks析出処理した試料の析出物を電解抽出し、X線回折法により分析したところ、立方晶TiCであることが判明した。

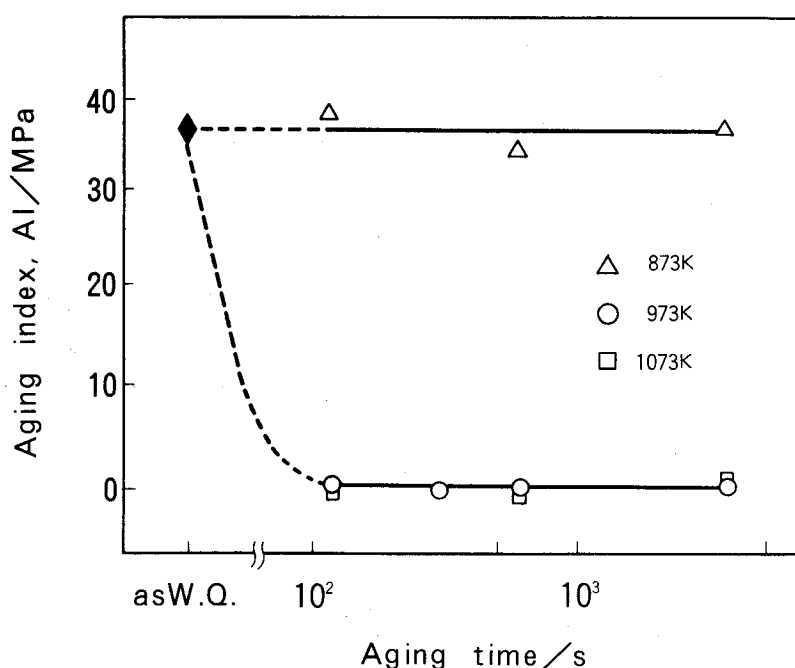


Fig.3.4 Aging index (AI) of solution-treated and aged specimens.

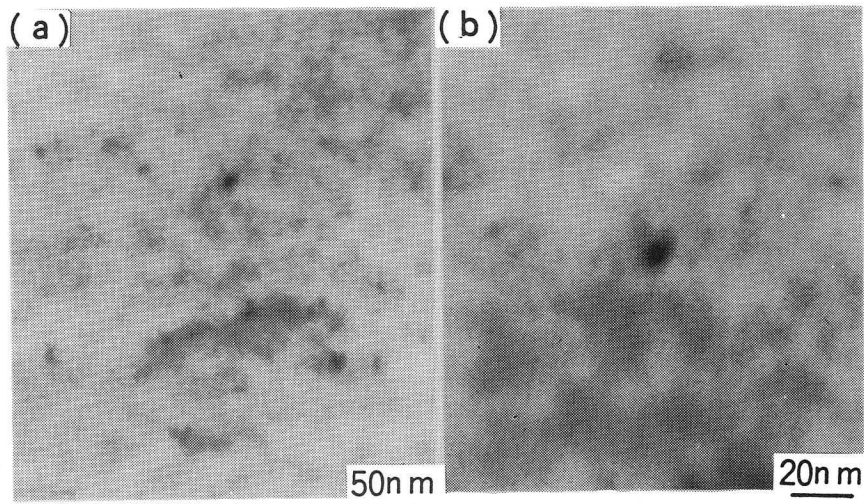


Fig.3.5 Transmission electron micrographs of specimen aged at 973 K for 120s. Photo (b) is a magnified micrograph of (a).

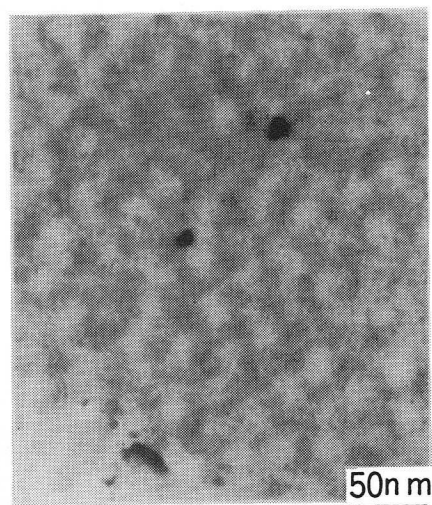


Fig.3.6 Transmission electron micrograph of specimen aged at 973 K for 3.6ks.

3. 3. 2 TiCの熱的安定性におよぼす熱延ひずみ速度の影響

973Kで120sおよび3.6ks析出処理した2種類の試料を、等温処理後ただちにひずみ速度を変化させて熱延した。熱延後、773K-180sの加熱処理を施したときのAIとひずみ速度の関係をFig. 3.7に示す。短時間析出処理で微細TiCが観察された試料については、熱延ひずみ速度の増加に伴い顕著なAIの増加が認められた。これらの圧延材では塑性変形により導入された高密度の転位が存在する。したがって、AIから正確な固溶C量を評価することは難しい。しかしながら、Fig.3.3に示した関係より、973K-120s析出処理材で高ひずみ速度($1226s^{-1}$)熱延後加熱処理した試

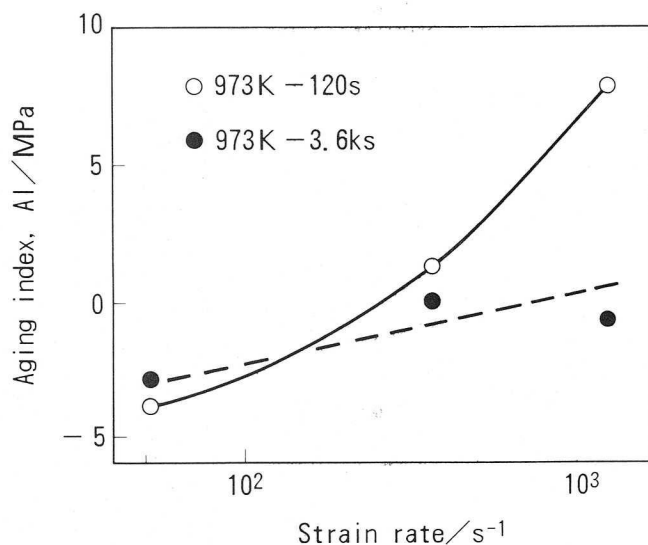


Fig. 3.7 Effect of strain rate on AI of specimens deformed and subsequently soaked at 773 K for 180s.

料については、そのAIから約0.0003mass%の固溶Cが存在することが推定される。換言すれば、一部の微細TiCは熱延によるひずみとその後の加熱処理によって溶解したことを示唆する。この現象はTiCが微細に存在するとき顕著である。

Fig. 3.8は973K-120s析出処理材をひずみ速度 52s^{-1} (a)および 1226s^{-1} (b)で熱延した直後のTEM組織である。観察は母相〈111〉近傍方位で行った。高ひずみ速度熱延材では低ひずみ速度のものより転位密度が高かった。

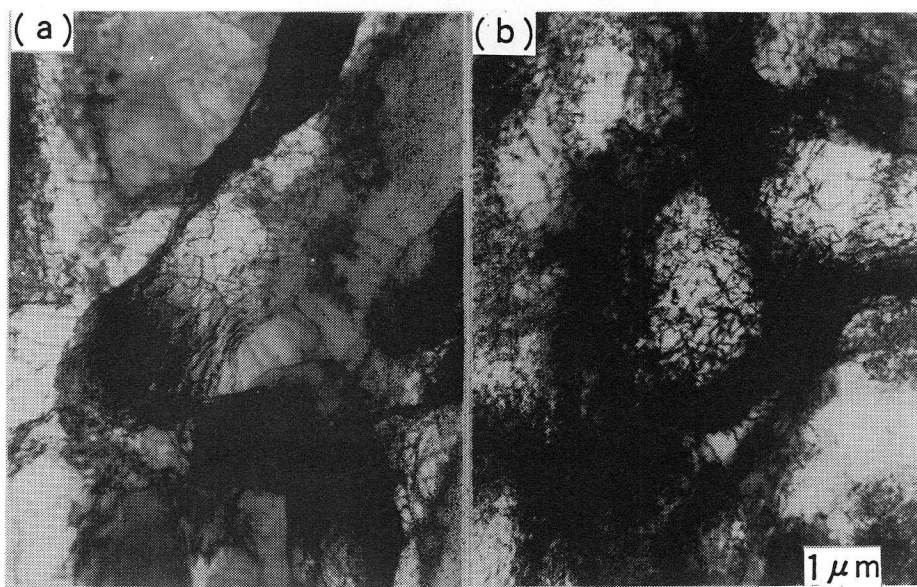


Fig. 3.8 Transmission electron micrographs of specimens immediately after rolling at strain rates of (a) 52s^{-1} and (b) 1226s^{-1} after aging at 973 K for 120s.

3. 3. 3 TiCの熱的安定性におよぼす冷延の影響

本項では、塑性変形として冷延を施したときの実験結果を述べる。973Kで析出処理した試料に圧下率75%の冷延を施した。その後、673Kから1073Kで180s加熱し、最後に水焼き入れした。Fig. 3.9に冷延後の加熱温度と試料の硬度の関係を示す。硬度変化から、析出処理時間に関係なく約800Kで再結晶が開始することがわかる。Fig. 3.10に973Kで析出処理し、かつ冷延ー加熱(773K)処理した試料のAIを示す。冷延後の均熱温度773KはFig.3.9に示したように試料の再結晶初期に対応する。冷延前の析出処理状態では、AIは低く固溶Cがきわめて少ないことを示している。その後の冷延および773Kでの加熱処理により、析出処理時間が短い試料のみ高いAIを示した。このことは微細なTiCが存在する試料では冷延およびひき続く再結晶初期に相当する加熱処理により固溶Cが明らかに増加したことを意味している。

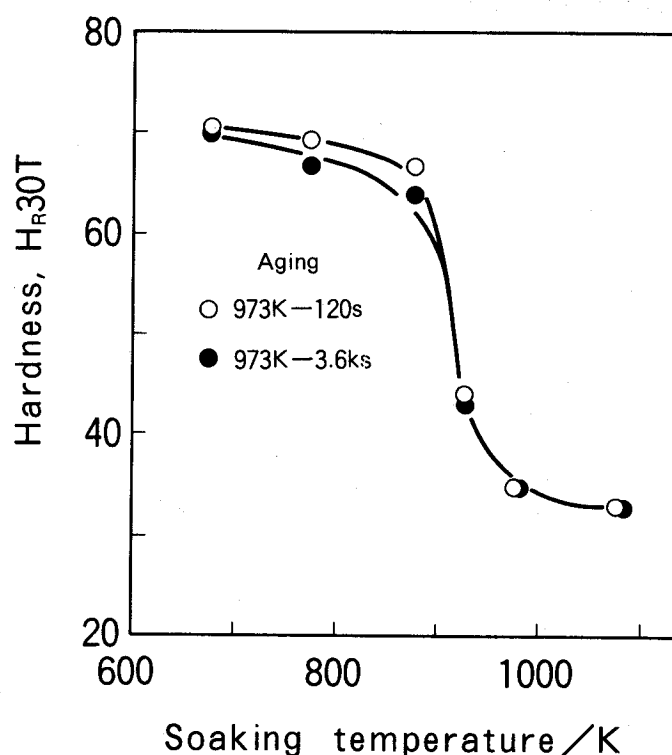


Fig. 3.9 Relationship between soaking temperature and hardness of specimens aged at 973 K for 120s and 3.6ks.

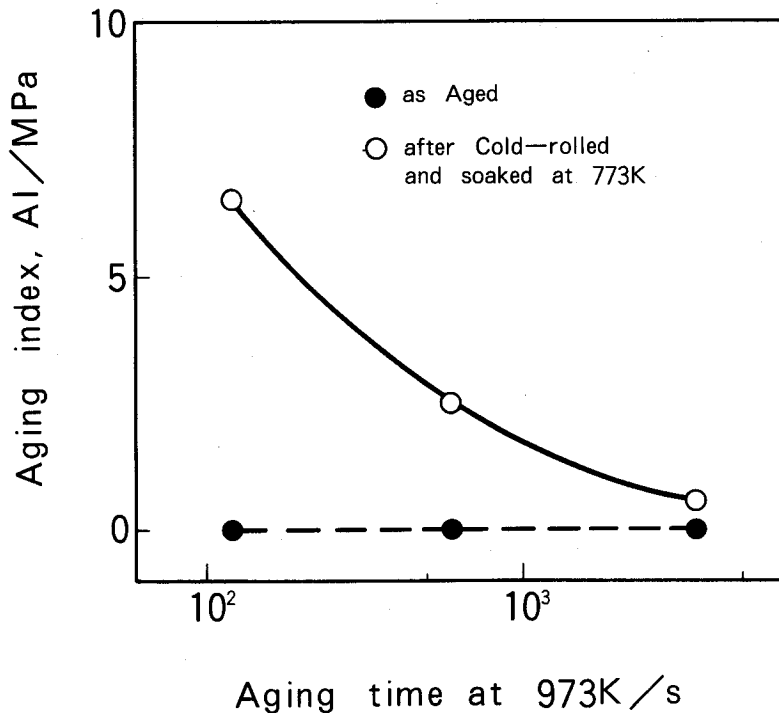


Fig.3.10 Effect of cold-rolling and soaking on aging index of specimens aged at 973 K.

3. 4 考 察

3. 4. 1 塑性変形の付加によるTiCの溶解機構

本項では、実験で明らかになった微細なTiCを含む試料に高ひずみ速度熱延あるいは冷延を付加し、さらに加熱処理を行うと固溶Cが増加する現象について、その機構を考察する。推定される機構は以下の三つである。

(1) 塑性変形の付加による試料の温度上昇

一般に、塑性変形の付加により加工材の温度は上昇する。とくに、ひずみ速度を増加させると試料の温度は上昇する。この温度上昇により、TiCが溶解すると固溶Cが増加する可能性がある。しかしながら、本実験範囲内での塑性変形では、試料の温度上昇が30K以下であることを確認した。また、TiC周辺で局所的に温度が上昇し、かつある一定時間高温が保持されるとは考えにくい。したがって、試料の温度上昇はTiC溶解の機構として考えられない。

(2) 粒界に存在するCと転位の結合

塑性変形により導入された転位は粒界近傍に局所的に高密度で存在する。この転位群と粒界のCが結合すると粒内のCが増加する。このCがAIの測定で検知される可能性がある。しかしながら、転位とCの結合エネルギーは $30\text{--}50\text{kJmol}^{-1}$ ¹²⁾であるのに対し、Cの粒界偏析エネルギーは 80kJmol^{-1} ¹³⁾であるので、Cは粒界に存在する方が明らかに安定である。したがって、粒界Cと塑性変形により導入された転位との結合による固溶Cの増加は考えにくい。さらに、この機構ではTiCのサイズの違いにより固溶C量が異なる現象が説明困難である。

(3) 転位群とTiC間の弾性相互作用によるTiCの溶解

微細なTiCは α -Fe母相に対して整合性(あるいは部分的整合性)を有していると考えられる。整合析出物は転位と同様に弾性ひずみ場を形成する。一方、熱延および冷延により塑性変形を加えると転位が導入される。とくに、高ひずみ速度熱延の場合には圧延安定方位の一つである $\{111\}$ 方位粒内の転位密度を著しく増加させる。高密度の転位群と整合TiCのひずみ場同志の相互作用がある臨界値を越えるとTiCの分解がありうる。以下、この機構を検討する。

自由エネルギー変化(ΔG)を次の二つの状態のエネルギー差と定義する。Fig. 3. 11に示すように、最初は転位群と整合析出物が共存し、弾性相互作用が存在する状態である。第2はTiCが溶解した状態である。 ΔG は転位の自由エネルギー(G^D)、析出物の自由エネルギー(G^P)、およびそれらの相互作用エネルギー(G^{P-D})によって、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\Delta G &= G^D - (G^P + G^D + G^{P-D}) \\ &= \Delta G^P + \Delta G^{P-D}\end{aligned}\quad (3.1)$$

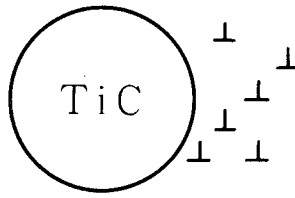
ここで、 ΔG^P および ΔG^{P-D} は次のように定義される。

$$\Delta G^P = -(\Delta G_{chem}^P V_P + \gamma A_P + E_{el}^P V_P) \quad (3.2)$$

$$\Delta G^{P-D} = -\lambda E_{el}^{P-D} \quad (3.3)$$

ΔG_{chem}^P および γ はそれぞれ α -Fe内Ti-C系の化学自由エネルギーおよび界面エネルギーを示す。析出物の体積と界面積はそれぞれ V_P および A_P で表している。 E_{el}^P は整合析出物の単位体積あたりの弾性自己エネルギーである。整合析出物と転位の弾性相互作用の自由エネルギー変化は式(3. 3)のように表すことができる。ここ

(a)



(b)

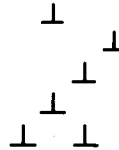


Fig.3.11 Schematic illustration showing (a) initial state and (b) TiC-dissolution state for calculating free energy change.

で、 λ は定数であり、 E_{el}^{P-D} は整合析出物の 1 個の転位の弾性相互作用エネルギーである。 λ は TiC と相互作用する転位の密度と密接な関係にあるパラメーターとして扱う。式(3. 1)が負値をとるとき TiC は溶解しうる。

以下の考察では、この機構(3)の可能性を検証するために、単純化した系の E_{el}^{P-D} を計算し、その値を系の自由エネルギーと比較する。

3. 4. 2 整合TiCと転位群の弾性相互作用エネルギー

本項では、マイクロメカニクスに基づき整合TiCと転位群の弾性相互作用エネルギー (E_{el}^{P-D}) を計算する。Table3.2は室温における α -Fe⁽¹⁴⁾ および TiC⁽¹⁵⁾ の弾性定数を示す。同表には Zener の異方性比 (ω) も示されている。 α -Fe と TiC の弾性定数は大きく異なる。また、 α -Fe の異方性は大きい。したがって、弾性相互作用エネルギーに関する以下の計算では、不均一でかつ異方性の系を前提とした。

Table 3.2 Elastic constants used in calculations. (10^4 MNm^{-2})

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	ω
α -Fe	22.6	14.0	11.6	2.7
TiC	50.0	11.3	17.5	0.9

$\omega = 2 C_{44} / (C_{11} - C_{12})$

最初に、以下の単純な系を仮定した、1個の孤立した整合TiCおよび1個の刃状転位が拘束のない外表面に囲まれていると考える。析出物は均一な eigen ひずみ (ϵ_{ij}^T) を持ち、その弾性定数 (C_{ijkl}^P) は母相の弾性定数 (C_{ijkl}^M) と異なるとする。計算に用いた α -Fe母相に基づく座標系をFig.3.12に示す。座標軸 x_1 , x_2 , および x_3 はそれぞれ α -Feの $[100]$, $[010]$, および $[001]$ に対応する。析出物TiCは、TEM観察結果を参考にして、半径 R_p の球体と仮定した。 x_1 軸に平行な刃状転位は析出物の外側に位置するとした。その eigen ひずみを β_{ij}^T で表した。

上述の系について、弾性相互作用エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{el}^{P-D} = \int_V \sigma_{ij}^P(\mathbf{r}) \beta_{ji}^T(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

ここで、 σ_{ij}^P は整合TiCによる応力を表す。積分は系の体積(V)について行われる。析出物の形状を表すに便利な形状係数 $\theta(\mathbf{r})$ を次のように定義する。

$$\theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \text{ is outside a particle} \\ 1, & \mathbf{r} \text{ is inside a particle} \end{cases} \quad (3.5)$$

形状関数を用いると、応力場は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^P(\mathbf{r}) &= C_{ijkl}(\mathbf{r}) \epsilon_{kl}(\mathbf{r}) \\ &= C_{ijkl}(\mathbf{r}) \left\{ \frac{1}{2} (u_{k,l}(\mathbf{r}) + u_{l,k}(\mathbf{r})) - \epsilon_{kl}^T \theta(\mathbf{r}) \right\} \end{aligned} \quad (3.6)$$

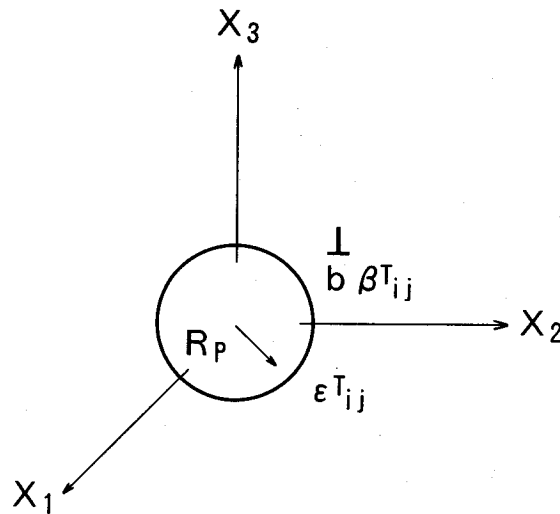


Fig.3.12 Coordinate system based on α -Fe matrix for calculating elastic interaction energy.

ここで、 $u_{k,l}$ は変位 u_k を座標成分 l で微分したものである。系の弾性定数 $C_{ijkl}(\mathbf{r})$ は形状関数を用いて次式で定義される。

$$C_{ijkl}(\mathbf{r}) = C_{ijkl}^M + \Delta C_{ijkl} \theta(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

ここで、 $\Delta C_{ijkl} = C_{ijkl}^P - C_{ijkl}^M$ である。式(3.6), (3.7), および $\theta^2(\mathbf{r}) = \theta(\mathbf{r})$ の関係を用いると、式(3.4)は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} E_{el}^{P-D} = & -C_{ijkl}^M \int_V u_{k,l}(\mathbf{r}) \beta_{ji}^T(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & -\Delta C_{ijkl} \int_V u_{k,l}(\mathbf{r}) \beta_{ji}^T(\mathbf{r}) \theta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & +C_{ijkl}^P \varepsilon_{kl}^T \int_V \beta_{ji}^T(\mathbf{r}) \theta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.8)$$

均一なeigenひずみを有する球形析出物を含む不均一系について、変位場の Fourier 変換 ($U_i(\mathbf{k})$) は、Khachaturyan¹⁶⁾によって求められた。拘束ひずみ (constrained strain) を ε_{ij}^* とすると、 $U_i(\mathbf{k})$ は次式で表される。

$$U_i(\mathbf{k}) = -i \frac{1}{k} \Omega_{ij}(\mathbf{n}) \bar{\sigma}_{jk} n_k \Theta(\mathbf{k}) \quad (3.9)$$

ここで、

$$\mathbf{n} = \mathbf{k} / k \quad (3.10)$$

$$\Omega_{ij}^{-1}(\mathbf{n}) = C_{iklj}^M n_k n_l \quad (3.11)$$

$$\bar{\sigma}_{ij} = C_{ijkl}^P \varepsilon_{kl}^T - \Delta C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \quad (3.12)$$

$$\Theta(\mathbf{k}) = \int_V \theta(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

式(3.9)の逆Fourier変換および座標成分での微分により、変形こう配は次式で与えられる。

$$u_{i,j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} U_{i,j}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} n_j \Omega_{ik}(\mathbf{n}) \bar{\sigma}_{kl} n_l \Theta(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

一方、形状関数 $\theta(\mathbf{r})$ は式(3.13)を逆Fourier変換することにより、

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (3.15)$$

転位のeigenひずみは同様の手順により次式で表される。

$$\beta_{ji}^T(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} B_{ji}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (3.16)$$

ここで、

$$B_{ji}(\mathbf{k}) = \int_V \beta_{ji}^T(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

式(3.14), (3.15), および(3.16)を式(3.8)へ代入し、かつDiracのデルタ関数, $\delta(\mathbf{k})$, を含む次の関係

$$\int_V e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}+\mathbf{k}')$$

を用いることにより、弾性相互作用エネルギーは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_{el}^{P-D} = & -\frac{C_{ijkl}^M}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} U_{k,l}(-\mathbf{k}) B_{ji}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ & -\frac{\Delta C_{ijkl}}{(2\pi)^6} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} U_{k,l}(\mathbf{k}) B_{ji}(\mathbf{k}') \Theta(-\mathbf{k}-\mathbf{k}') d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \\ & +\frac{C_{ijkl}^P}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} B_{ji}(\mathbf{k}) \Theta(-\mathbf{k}) d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (3.18)$$

次に〔100〕方向に平行な直線状の刃状転位について $B_{ji}(\mathbf{k})$ を求める。転位のBurgersベクトルは $\mathbf{b} = b[010]$ と仮定し、Fig.3.12に示した座標系の表示に従い $[0, D_2, D_3]$ に位置するとした。 $\beta_{ji}^T(\mathbf{r})$ は次式で与えられる¹⁷⁾。

$$\beta_{ji}^T(\mathbf{r}) = \beta_{32}^T(\mathbf{r}) = bH(x_2 - D_2)\delta(x_3 - D_3) \quad (3.19)$$

ここで $H(\mathbf{x})$ はHeavisideの段階関数である。式(3.19)のFourier変換により、

$$B_{ji}(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi b}{ik_2} \delta(k_1) e^{-ik_2 D_2} e^{-ik_3 D_3} \quad (3.20)$$

半径 R_p の球形析出物の形状関数について、そのFourier変換は次式で与えられる。

$$\Theta(\mathbf{k}) = 3V_p \frac{\sin(kR_p) - kR_p \cos(kR_p)}{(kR_p)^3} \quad (3.21)$$

式(3.20)および式(3.21)を式(3.18)に代入すると、弾性相互作用エネルギーの計算が可能になる。次にTiCと α -Fe母相の結晶学的方位関係を次のように仮定する¹⁸⁾。

$$(001)\text{TiC} // (001)\alpha - \text{Fe}$$

$$[100]\text{TiC} // [110]\alpha - \text{Fe}$$

$$[010]\text{TiC} // [\bar{1}10]\alpha - \text{Fe}$$

この方位関係を用いて、TiCの弾性定数(C_{ijkl}^P)を α -Feの座標系に座標変換した。析出物のeigenひずみ(ϵ_{ij}^T)は両相の格子定数、($a_{\alpha\text{-Fe}} = 0.2866 \text{ nm}$)と($a_{\text{TiC}} = 0.4380 \text{ nm}$)、および上記方位関係に従い、次式で与えられる。

$$\epsilon_{ij}^T = \begin{pmatrix} 8.049 \times 10^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 8.049 \times 10^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & -2.360 \times 10^{-1} \end{pmatrix}_{\alpha\text{-Fe}} \quad (3.22)$$

ここで、TiCはNaCl型の結晶構造であるので、 ϵ_{33}^T は $a_{\text{TiC}}[001] = a_{\text{TiC}}/2$ の関係を仮定して求めた。Eshelby¹⁹⁾の等価介在物の方法により、拘束ひずみ(ϵ_{ij}^*)は、次のように求まった。

$$\epsilon_{ij}^* = \begin{pmatrix} 5.710 \times 10^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & 5.710 \times 10^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & -1.670 \times 10^{-1} \end{pmatrix}_{\alpha\text{-Fe}} \quad (3.23)$$

Fig. 3.13に球形整合TiC ($R_p = 2 \text{ nm}$)と1本の刃状転位の弾性相互作用エネルギーの計算結果を等高線として示す。式(3.18)の数値積分はGaussの公式(24点法)で行った。エネルギー値は式(3.2)に示した析出物の弾性自己エネルギーで規格化してある。転位はTiCの外側の任意の位置に存在する。転位がTiCに近接し、かつ α -Fe母相の座標系で $x_3 < 0$ の領域に位置するとき、高い正の弾性相互作用エネルギー

が生じる。

不均一系(析出物の弾性定数が母相のそれと異なる系)では、転位の弾性ひずみ場と不均一析出物そのものとのもう一つの弾性相互作用エネルギー(E_{el}^I)を考慮する必要がある¹⁷⁾。これまでに求めた E_{el}^{P-D} はeigenひずみ(ϵ_{ij}^T)を有する整合析出物と転位の弾性相互作用エネルギーであった。不均一TiCの内部の応力が析出物の中心の応力と等しく一定と仮定することにより、 E_{el}^I を計算した。その結果、 E_{el}^I は E_{el}^{P-D} の5%以下であったので、以下の考察では E_{el}^I の寄与を無視する。

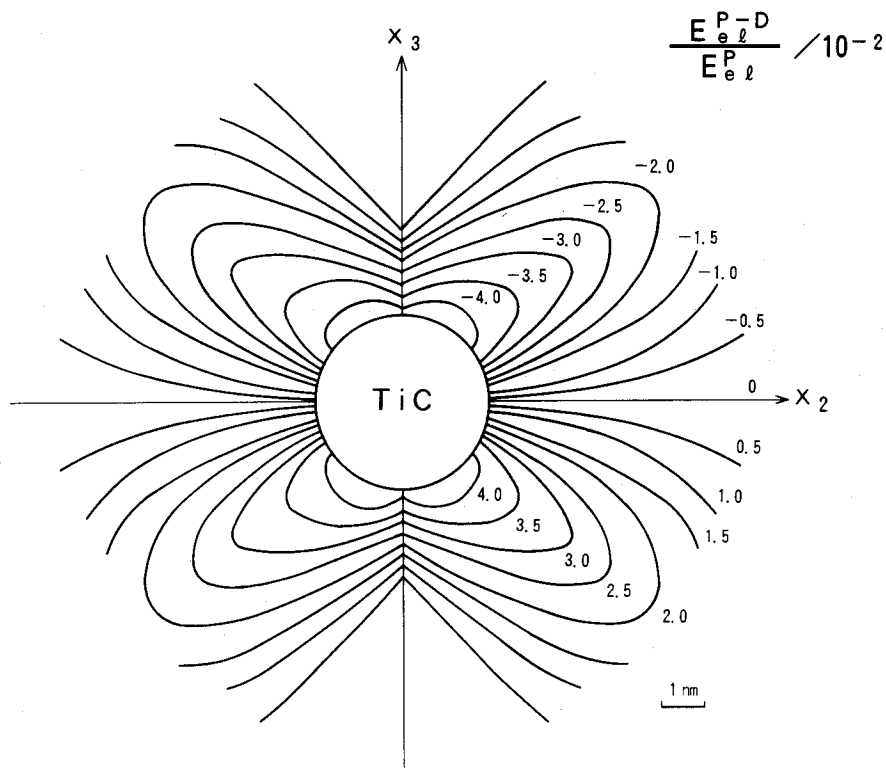


Fig.3.13 Contour map of elastic interaction energy between spherical coherent TiC ($R_p = 2\text{nm}$) and straight-edge dislocation. Energy is normalized by self elastic energy.

3. 4. 3 弾性相互作用によるTiC溶解の可能性

この項では、前項で求めた整合TiCと転位の弾性相互作用エネルギーを用い、式(3. 1)の自由エネルギー変化(ΔG)を求める。それにより、弾性相互作用によるTiC溶解の可能性を議論する。

ΔG の計算にあたって、 α -Fe内Ti-C系の化学自由エネルギー (ΔG_{chem}^P) として長谷部²⁰⁾が求めた次式を用いた。

$$\Delta G_{chem}^P = -188754 + 22.504T \quad (3.24)$$

ここでTは温度(K)である。また、式(3. 2)の界面エネルギー(γ)としては $1Jm^{-2}$ を使用した²¹⁾。Fig. 3. 14に $\Delta G(R_p = 2nm, T = 673, 773, 873K)$ の計算結果を式(3. 3)に示した λ の関数として示す。 E_{el}^{P-D} としてFig. 3. 13に示した正の最大弾性相互作用エネルギーを用いた。 ΔG は析出物の化学自由エネルギーで規格化してある。 λ が8～9で ΔG は負値をとることがわかった。この結果は、弾性ひずみ場は重ね合わせが可能なのでTiCに近接する特定の位置に転位群が集積すると、TiCは不安定になり溶解することを意味する。ただし、TiCの周囲の転位分布は実際には複雑で、全体の弾性相互作用エネルギーは各転位とTiCの弾性相互作用の総和になる。

以上の計算結果、微細な整合TiCが熱延あるいは冷延により導入された高密度の転位群との弾性相互作用により溶解する可能性が明らかになった。

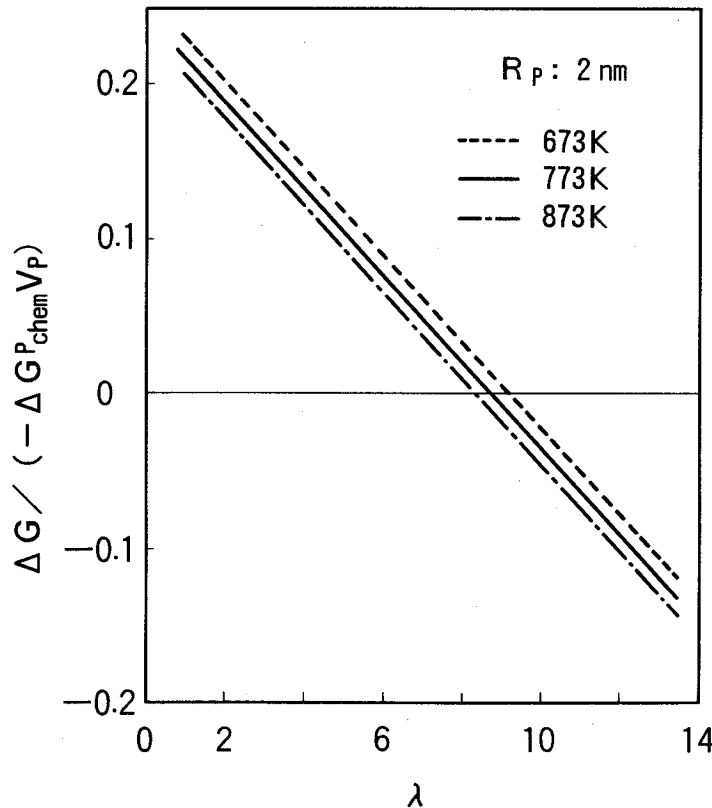


Fig. 3.14 Free energy change as a function of λ in Eq. (3. 3) ($R_p: 2nm$, $T: 673K$ to $873K$).

3. 5 節 結 言

Fe-0.05mass%Ti-0.002mass%C合金を用い、 α -Fe内TiCの熱的安定性におよぼす塑性変形の影響を研究した。

- (1) 溶体化処理後Feの α 域温度で短時間(973K-120s)析出処理すると、微細TiCが析出した。この析出物は透過電子顕微鏡像において強いひずみコントラストを有したので、母相に対して整合(または部分的整合)と推定される。
- (2) 微細TiCが析出した試料に高ひずみ速度(1226s^{-1})の熱延を施し、ひき続き加熱処理(773K-180s)すると、固溶Cが顕著に増加した。これは一部の微細TiCが不安定となり、溶解したことを示唆する。
- (3) 同様に、微細TiCを含む試料に冷延を加え加熱処理(773K-180s)すると、固溶Cが増加した。この加熱処理は試料の再結晶初期過程に相当する。
- (4) 以上の現象は、整合TiCと塑性変形により導入された転位群の弾性相互作用により、TiCが熱的不安定となり溶解したためと考えられる。この機構は、EshelbyおよびKhachaturyanの方法により求めた弾性相互作用エネルギーを考慮した全自由エネルギー変化の計算から支持された。

参 考 文 献

- 1) 福田宣雄, 清水峯男: 塑性と加工, **13**(1972), p.841.
- 2) J.A. Elias and R.Hook: Proc.of the 13th Mechanical Working and Steel Processing Conf., ISS-AIME, Warrendale, PA,(1971), p.348.
- 3) 橋本 修, 佐藤 進, 田中智夫: 鉄と鋼, **67**(1981), p.1962.
- 4) N.Takahashi, M.Abe, O.Akisue and H.Kato: Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel, ed. by B.L.Branfitt and P.L.Margonon, Jr., TMS-AIME, Warrendale, PA,(1982), p.51.
- 5) N.Kino, M.Yamada, Y.Tokunaga and H.Tsuchiya: Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products, ed. by R.Pradhan, TMS-AIME, Warrendale, PA,(1990), p.197.

- 6) K.Tsunoyama, T.Obara, S.Satoh, H.Abe, O.Shibasaki and N.Uesugi:
Kawasaki Stell Tech. Rep.,(1991), No. 24, p.84.
- 7) A.Okamoto and M.Takahashi: The 6th Int. Conf. on Textures of
Materials, ISIJ, Tokyo,(1981), p.148.
- 8) S.Satoh, T.Obara and K.Tsunoyama: Trans. ISIJ, 26(1986), p.737.
- 9) S.Satoh, T.Obara, M.Nishida and T.Irie: Techonlogy of Continuously
Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R. Pradhan, TMS-AIME,
Warrendale, PA,(1984), p.151.
- 10) 山崎義男, 松岡才二, 佐藤 進, 加藤俊之 : CAMP-ISIJ, 1 (1991), p.827.
- 11) M.F.Ashby and L.M.Brown: Phil. Mag.,**8**(1963), p.1083.
- 12) K.Furusawa and K.Tanaka: J.Jpn. Inst. Met.,**33**(1969), p.985.
- 13) H.J.Grabke, W.Panlitchke, G.Tauber and H.Viefhans: Surf. Sci., **63**
(1977), p.377.
- 14) J.Leese and A.E. Lord, Jr.: J.Appl. Phys., **39**(1968), p.3986.
- 15) J.J.Gilman and B.W.Roberts: J.Appl. Phys., **32**(1961), p.1405.
- 16) A.G.Khachaturyan: Theory of Structural Transformations in Solids,
Wiley, Berlin,(1983).
- 17) 村外志夫, 森 勉 : マイクロメカニックス, 培風館, 東京, (1976).
- 18) 植森龍治, 佐賀 誠, 森川博文 : 日本金属会会報, **30**(1991), p. 498.
- 19) J.D.Eshelby: Proc. Roy. Soc. (A), **241** (1957), p.376.
- 20) M.Hasebe: Private communication with authors.
- 21) W.Kesternich: Phil. Mag., **52**(1985), p.533.

第4章 IF鋼の再結晶集合組織に影響する Nb, Ti炭化物の熱的安定性

4.1節 緒言

$C \leq 0.01 \text{mass}\%$ の極低炭素鋼に、強い炭化物形成元素であるTi¹⁾あるいはNb^{2~4)}などを添加し、冷延前の熱延板の段階でほとんどのCをTiC, NbCとして析出固定した鋼をIF(Interstitial-Free)鋼という。IF鋼を冷延後再結晶焼鈍すると、深絞り性向上に有効な{111}再結晶集合組織が発達しやすい。また、IF鋼を素材とすると、急速加熱—短時間均熱—急速冷却の連続焼鈍法あるいは連続溶融亜鉛めっき法においても優れた深絞り性が得られる^{1,4)}。このため、IF鋼は、自動車の車体部品などのプレス加工用途において、広範囲にかつ大量に使用されている。

IF鋼において強い{111}再結晶集合組織が発達する理由については、以下の機構が提案されている。(a)純化(scavenging)の効果^{5,6)}：侵入型原子であるCが安定炭化物として析出固定される効果。(b)析出物の効果^{7,8)}：析出固定によって生じた炭化物などの析出物そのものの効果。(c)固溶X(Ti, Nbなど)の効果^{3,9)}：炭化物形成元素X(Ti, Nbなど)が炭素量よりも過剰に含有するときの固溶Xの効果。

このうち、固溶Xがきわめて微量と推定される場合にも、強い{111}再結晶集合組織が発達する⁴⁾。したがって、機構(c)固溶Xの効果は重要でないと判断される。一方、析出物の効果に関しては多くの研究がある。しかしながら、これまでの研究からは明確な結論が得られていないと考えられる。その理由は、冷延・焼鈍前の熱延板の段階で析出物の存在状態を変化させるときに、熱延板の結晶粒径あるいは固溶C量も同時に変化してしまうことが多いからである。さらに、これまでの研究では焼鈍方法として徐熱($5 \times 10^{-3} \text{Ks}^{-1}$)程度を行うことが多く、再結晶途中において析出物の存在状態が変化する可能性が高い。

本研究では、IF鋼の強い{111}再結晶集合組織発達の機構として(b)析出物の効果を明らかにするために、供試鋼および熱延条件の選択により析出物の存在状態のみ大幅に変化させた。また、熱延前の加熱条件も変えて、析出物の存在状態を変化させた。これら熱延板について、冷延後急熱(35Ks^{-1})の焼鈍を行い、再結晶集合

組織の形成過程を研究した。なお、機構(b)析出物の効果については、前章で述べた炭化物の熱的安定性も含まれる。炭化物が冷延によるひずみ付加と焼鈍における加熱により熱的に不安定となり分解すると、固溶Cが生じる。固溶Cの増加は機構(a)純化効果を損なう。したがって、炭化物の熱的安定性は機構(a)および(b)の両者に関与する。

4. 5節では、本研究で得られた知見を応用した製品開発(おもに自動車用冷延鋼板および表面処理鋼板)の例を述べる。

4. 2節 実験方法

4. 2. 1 熱延条件の影響

供試鋼(50kg真空溶解鋼)の化学成分をTable4.1に示す。0.005mass% Cの極低碳素アルミキルド鋼にNbをC量に対して原子比で1.0となるように添加した。鋼塊を1523Kに加熱後、熱延にて10mmおよび30mm板厚のシートバーとした。析出物の存在状態を変化させるために、これらシートバーにTable4.2に示す条件で熱延を施した。熱延板BはAより熱延のパス数が多く、かつ全圧下率が高い。その他の条件は一定とした。これら熱延板(3.8mm板厚)を室温まで空冷後、973K-18ksの均熱処理を施し、 $8.3 \times 10^{-3} \text{Ks}^{-1}$ で冷却した。この処理は実機熱延でのコイル巻取後の熱履歴に相当する。

Table 4.1 Chemical composition of steel used. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	N	Al	Nb	Nb(at%)/C(at%)
0.005	0.01	0.15	0.03	0.005	0.0042	0.027	0.039	1.0

Table 4.2 Hot-rolling conditions for controlling precipitate dispersion.

Specimen	Thickness of sheet bar (mm)	Heating temperature (K)	Reduction (%) [Pass No.]	Rolling speed (ms^{-1})	Finishing temperature (K)
A	10	1523	$\frac{62}{[2]}$	6.7×10^{-1}	1223
B	30	1523	$\frac{87}{[3]}$	6.7×10^{-1}	1223

上記2種類の熱延板を用い、圧下率79%の冷延により0.8mm板厚とした。このあと35Ks⁻¹の急速加熱で、773K～1123Kに加熱し、30s保持後水焼き入れした。

熱延板の平均結晶粒径および冷延焼鈍板の再結晶組織は光学顕微鏡で調査した。熱延板および冷延焼鈍板の析出物の存在状態は、板厚方向表面から1/4板厚部分について薄膜試料とし透過電子顕微鏡(TEM)で調査した。また、熱延板および再結晶途中の固溶C量を測定する目的で時効指数(AI)を測定した。本研究では、AIを2%引張ひずみ時の変形応力と、除荷後373K-1.8ksの時効処理を行い再引張したときの変形応力の上昇量と定義する。

熱延板および冷延焼鈍板の集合組織は、板厚方向表面から1/4板厚部分についてX線回折法により調査した。また、再結晶途中の回復挙動を把握するため、(222)および(200)の $K\alpha_1$ ピークの半価幅(W)を測定した¹⁰⁾。さらに(222)および(200)の回析線幅広がりの残存率(R)を次式で求めた。

$$R = (W_T - W_R) / (W_c - W_R) \quad (4.1)$$

ここで、 W_T は温度Tに加熱したときの半価幅、 W_R は再結晶が完了したときの半価幅、 W_c は冷延ままの状態での半価幅である。

4. 2. 2 熱延前の加熱温度の影響

Table4.3に供試鋼(100kg真空溶解鋼)の化学成分を示す。極低炭素アルミキルド鋼を基本組成とし、NbあるいはTiを添加した。Ti添加鋼ではほとんどのSおよびNがTiと結合していたため、Cの析出固定に有効なTi量(Ti*)はTable4.3の脚注に示す式に従い計算した。一方、Nb添加鋼で有効Nb量(Nb*)はNb含有量そのものとした。Ti*あるいはNb*とC量の原子比をTable4.3に示す。

Table 4.3 Chemical composition of steels used. (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	N	Al	$\frac{X}{(Nb, Ti)}$	$X^*(at\%)/C(at\%)$
C1	0.002	0.01	0.10	0.01	0.007	0.0024	0.032	—	—
N1	0.002	0.01	0.10	0.01	0.008	0.0021	0.035	Nb0.005	0.3
N2	0.002	0.01	0.06	0.01	0.008	0.0025	0.032	Nb0.012	0.8
N3	0.002	0.02	0.08	0.01	0.009	0.0026	0.040	Nb0.100	6.5
T1	0.002	0.01	0.05	0.01	0.012	0.0021	0.049	Ti0.032	0.9
T2	0.002	0.01	0.06	0.01	0.010	0.0017	0.036	Ti0.053	4.0
T3	0.002	0.01	0.06	0.01	0.011	0.0023	0.049	Ti0.100	9.5

$$Ti^*(mass\%) = Ti(mass\%) - (48/32)S(mass\%) - (48/14)N(mass\%)$$

$$Nb^*(mass\%) = Nb(mass\%)$$

鋼塊を1523Kに加熱し、熱延にて30mm板厚のシートバーとした。室温まで空冷されたシートバーを再度熱延にて3.5mm板厚の熱延板とした。このとき、熱延前の加熱温度を1273～1523Kに変化させた。加熱時間は1.2ksと一定とした。シートバーの加熱から熱延開始までの時間を調整することで、熱延仕上温度は1153Kと一定にした。熱延板は室温まで空冷した。

熱延板を酸洗後、冷延にて0.8mm板厚(圧下率：77%)の冷延板とした。焼鈍は、加熱速度 35Ks^{-1} 、均熱 $1003\text{K}-40\text{s}$ 、冷却速度 10Ks^{-1} で行った。焼鈍板に0.5～0.8%の調質圧延を施し、以下の方法で材料特性を調査した。

引張試験片はJISNo.5(幅25mm、標点長さ50mm)とした。Lankford値(r 値)は15%引張ひずみで除荷後、幅変化を測定し求めた。全伸び(El)および r 値は圧延方向に対し、 0° (L)、 45° (D)、および 90° (T)の3方向について測定した。平均全伸び($\overline{El}$)および平均 r 値($\bar{r}$)は次式に従い計算した。

$$\overline{El} = (El_L + 2El_D + El_T) / 4 \quad (4.2)$$

$$\bar{r} = (r_L + 2r_D + r_T) / 4 \quad (4.3)$$

時効指数(AI)の測定は、4. 2. 1項と同様であるが、引張予ひずみは7.5%とした。試験片は圧延方向(L)とした。なお、AI試験において予ひずみ量2～10%の範囲ではAI値がほとんど変化しないことを確認している。

熱延板の析出物は透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。また電解法により析出物を抽出し、化学分析およびX線回折法により同定した。

4. 3節 実験結果

4. 3. 1 熱延板および冷延板の組織におよぼす熱延条件の影響

Table4.1に示す鋼を用い、Table4.2に示す熱延条件で熱延板としたときの結晶粒径ほかの調査結果をTable4.4に示す。熱延時全圧下率の高い試料Bの方が、試料Aより平均結晶粒径は若干小さかった。析出物は試料Bの方が明らかに粗大に分布することがわかった。析出物はNbC、AlN、およびMnSと同定されたが、もっとも粒径の小さいものはNbCであった。熱延板の時効指数(AI)は試料A、Bともに零であった。したがって、両熱延板とも、冷延前の状態では固溶C量は0.0001mass %以下¹¹⁾と考えられる。X線回折法により、熱延板A、Bの極点図を求めたが、両

試料とも強い集合組織はみられずほぼランダム方位であった。

Fig.4.1 に熱延板A, Bの透過電子顕微鏡組織を示す。Table4.4に示したように、高圧下率の熱延板Bの方が、低圧下率の熱延板Aより析出物のサイズが大きく、かつ粗に分布していることがわかった。熱延板Aで微細な析出物はNbCが多かった。低圧下率の熱延では γ 域の熱延時においてNbCの析出が促進されず、冷却時の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を経た低温域でNbCが析出するため微細に分布すると考えられる¹²⁾。 α 域で析出した微細NbCは母相に対して整合性を有している可能性が高い¹³⁾。

次に冷延板の組織について述べる。Fig.4.2は、熱延板A, Bを冷延したときの集合組織((200)極点図)である。両冷延板とも典型的な冷延集合組織であるRD/ $\langle 011 \rangle$ の繊維組織を示し、大きな差異は認められなかった。なお、RDは圧延方向を

Table 4.4 Grain size, precipitate dispersion and aging index of hot bands.

Specimen	Average grain diameter (μm)	Average precipitate diameter (nm)	Density of precipitate (10^{18}m^{-2})	Aging index (MPa)
A	30	11	8.8	0
B	24	14	4.6	0

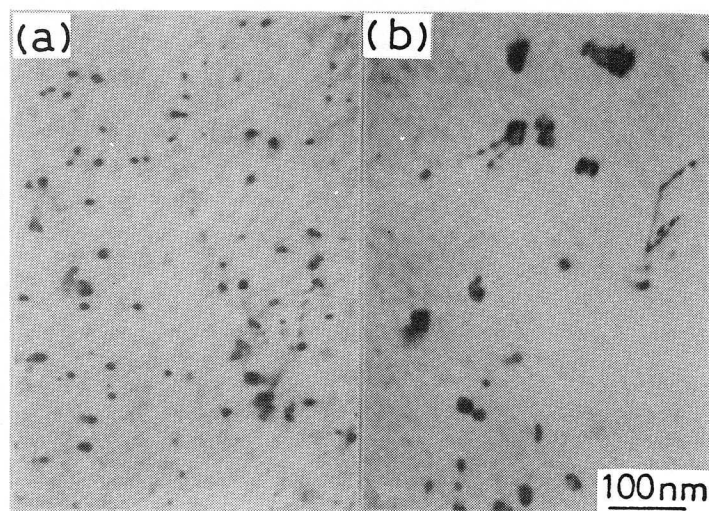


Fig.4.1 Transmission electron micrographs of hot bands ((a) Specimen A, (b) Specimen B).

表す。Fig. 4. 3には冷延板 A, B の透過電子顕微鏡組織を示す。観察は両試料とも ND // $\langle 111 \rangle$ 近傍方位粒で行った。ND は試料板面垂直方向を表す。熱延板で微細な析出物の密度が高かった冷延板 A の方が、冷延板 B よりわずかにセルサイズが小さかった。

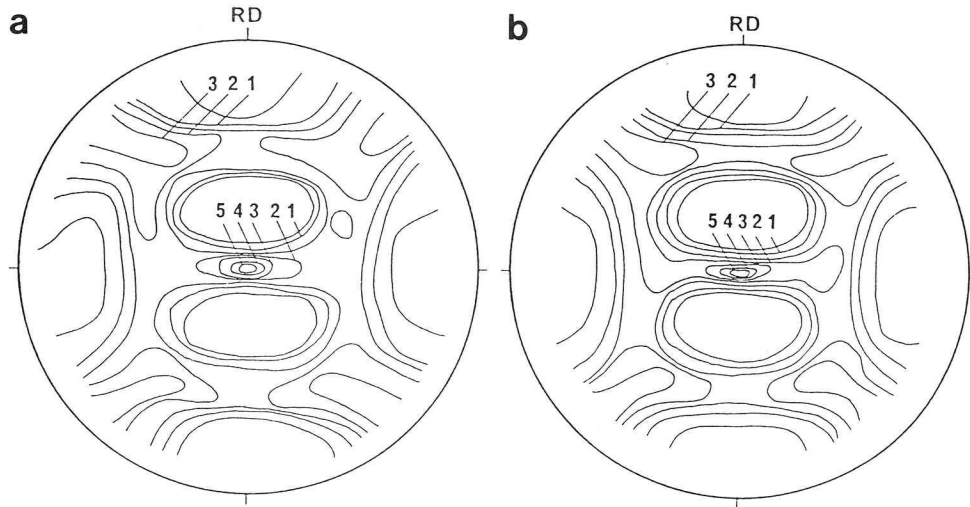


Fig. 4. 2 (200) pole figures of as-cold-rolled sheet steels ((a) Specimen A, (b) Specimen B).

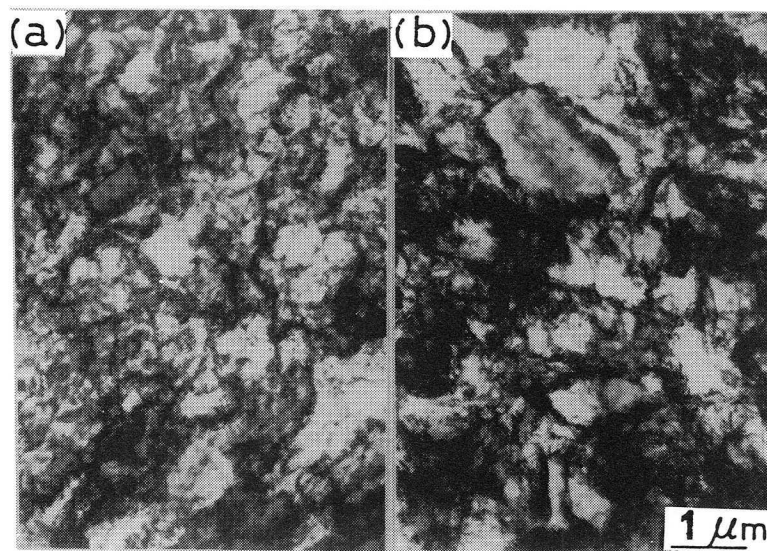


Fig. 4. 3 Transmission electron micrographs showing as-cold-rolled structure of $\{111\}$ oriented grains ((a) Specimen A, (b) Specimen B).

4. 3. 2 再結晶挙動におよぼす熱延条件の影響

冷延後1123Kに加熱し、完全に再結晶させたときの集合組織を**Fig.4.4**に示す。熱延圧下率の高い試料Bの方が強い{111}再結晶集合組織を示した。両試料の平均Lankford値($\bar{r}$ 値)は試料AおよびBで、それぞれ1.68と2.07であった。 $\bar{r}$ 値の差は**Fig.4.4**の再結晶集合組織の差に対応している。**Fig.4.5**に冷延後1123Kに加熱し、完全に再結晶させた試料の透過電子顕微鏡組織を示す。急熱(35Ks^{-1})焼鈍のため、冷延焼鈍後も熱延板での析出物分布がほぼ保たれていた。

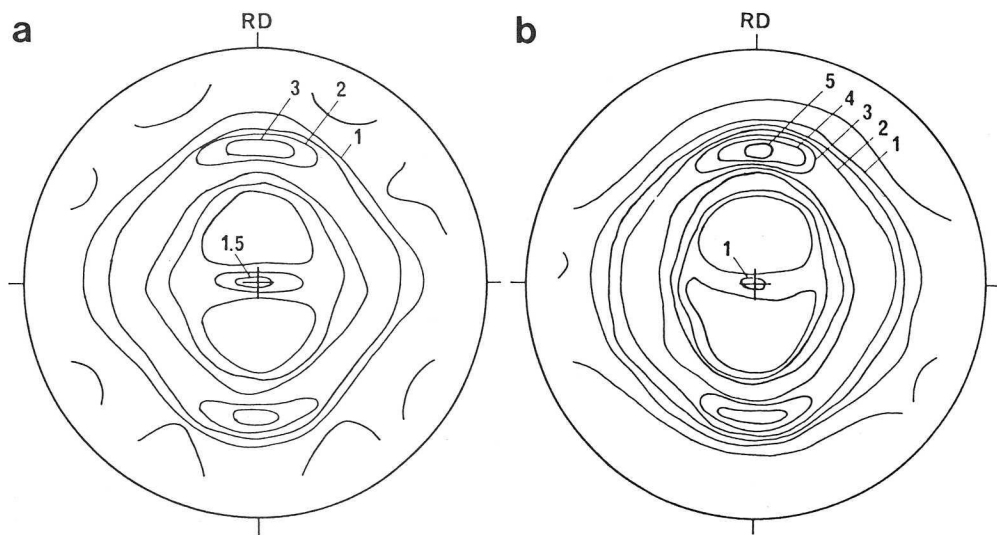


Fig.4.4 (200) pole figures of full-annealed sheet steels ((a) Specimen A, (b) Specimen B).

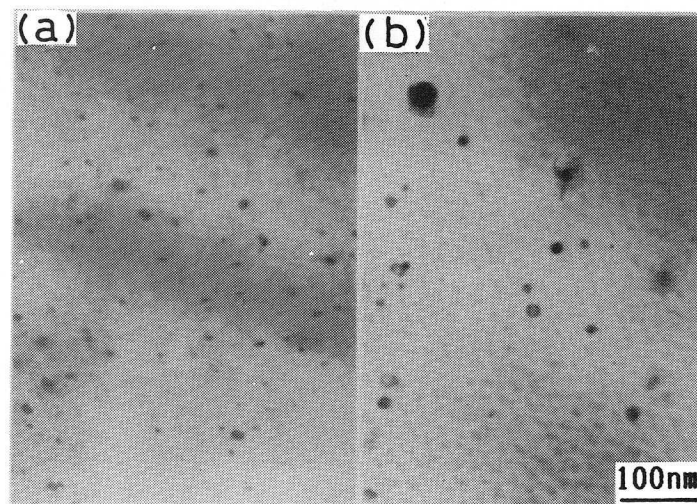


Fig.4.5 Transmission electron micrographs of full-annealed sheet steels ((a) Specimen A, (b) Specimen B).

次に、冷延後再結晶が完了するよりも低温域で焼鈍したときの組織および集合組織の変化を示す。Fig.4.6に加熱温度と硬度の関係を示す。高圧下率で熱延し、析出物が粗大であった試料Bは試料Aよりも速く再結晶が進行した。一次再結晶の終了温度は試料AおよびBでそれぞれ約1073Kおよび約1023Kであった。Fig.4.7に再結晶途中の試料の光学顕微鏡組織を示す。同図には面積法により求めた再結晶率を併記した。

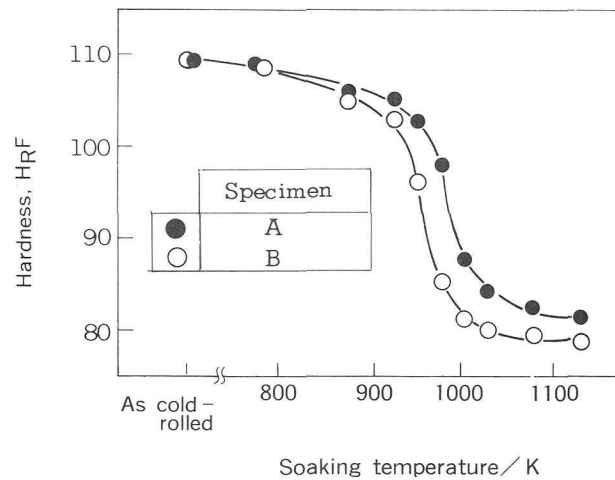


Fig.4.6 Hardness change in annealed sheet steels plotted against soaking temperature.

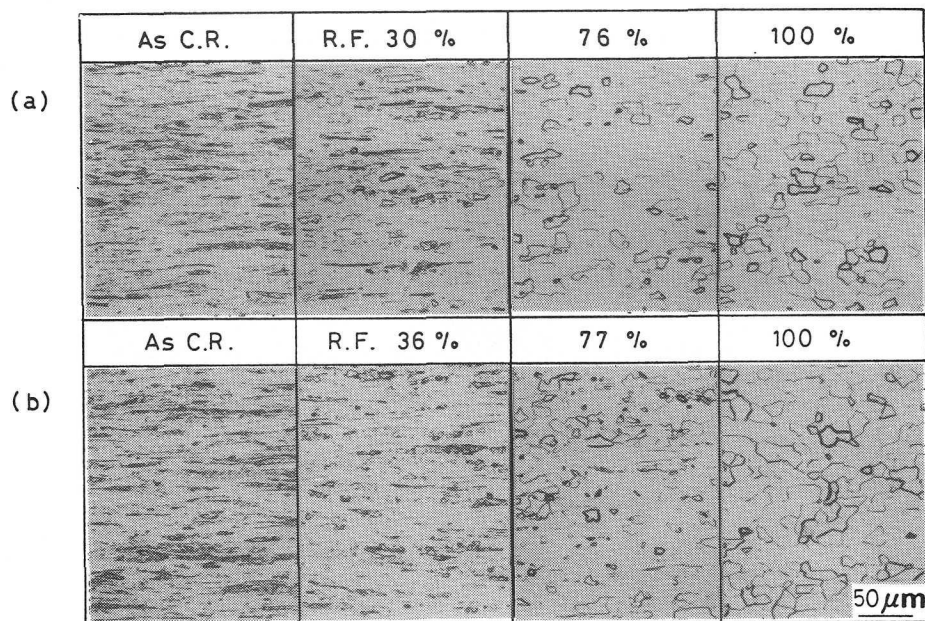


Fig.4.7 Optical micrographs of as-cold-rolled and annealed sheet steels ((a) Specimen A, (b) Specimen B).

(110), (200), および(222)積分回折強度と加熱温度の関係をFig. 4.8に示す。冷延ままの状態では試料A, Bにおいて3方位の強度がほぼ同じであった。試料A, Bともに, {110}強度は加熱温度にはほぼ関係なく弱かった。再結晶の進行とともに, 両試両で(200)強度は低下し, (222)強度は増加した。しかしながら, その変化量に大きな差があった。再結晶率の増加により, 試料Bでは試料Aよりも(200)が大きく低下し, (222)が急激に増加した。

Fig. 4.9に(200)および(222)回折線幅広がり率の残存率(R)と加熱温度の関係を示す。式(4.1)に定義したようにRの低下は回復の進行を表す。再結晶の速い試料B (Fig.4.6参照)の方が試料Aより回復が速い。また同一試料では(222)方位粒の方が(200)方位粒より回復が速いことがわかった。

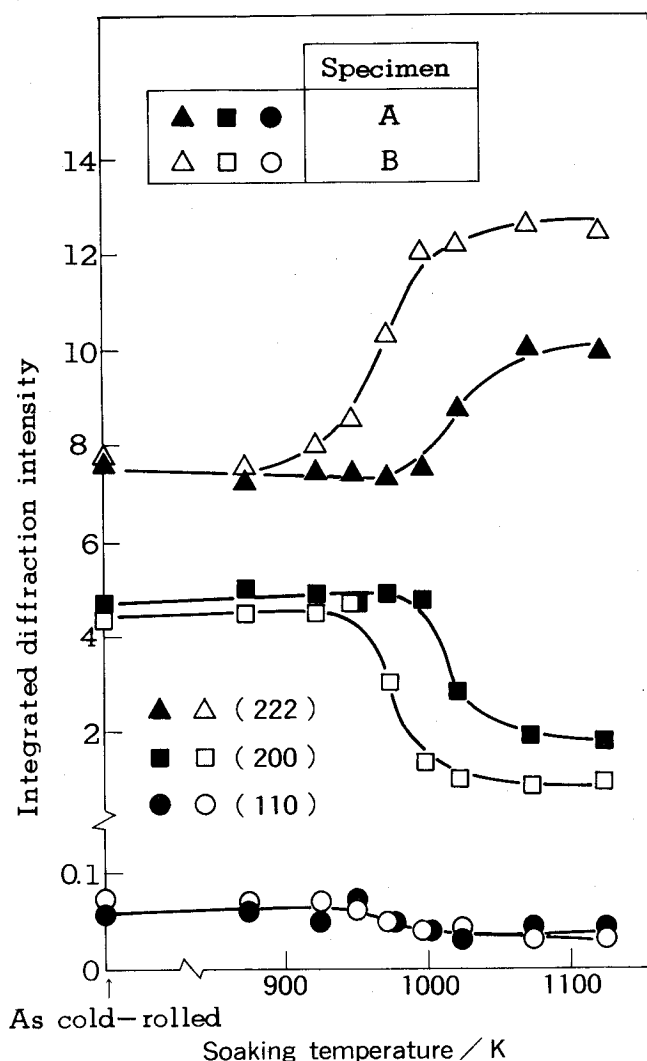


Fig. 4.8 Integrated diffraction intensity plotted against soaking temperature.

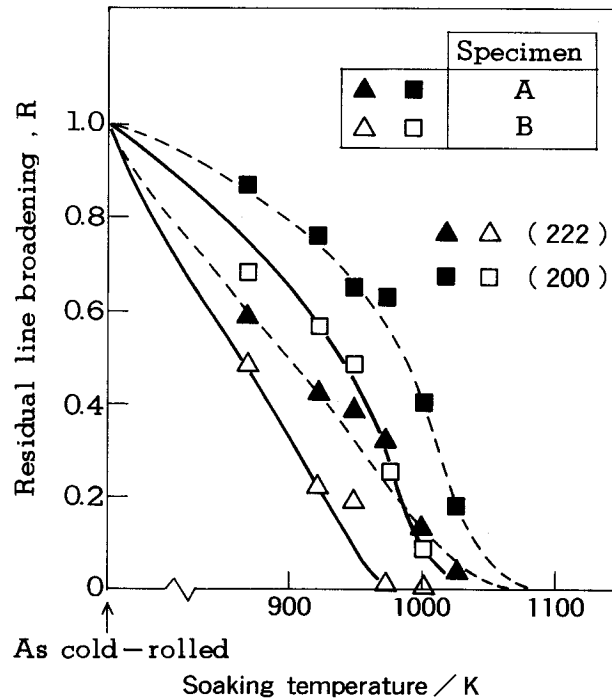


Fig.4.9 Residual line broadening (R) plotted against soaking temperature.

次に、再結晶の初期における組織を透過電子顕微鏡で観察した。再結晶率が約10%の試料A, Bの代表的組織をFigs.4.10, 4.11に示す。ほとんどの{111}再結晶粒は、ND//〈111〉回り10度以内の回転角で{111}方位粒内に核生成していた。一方、微細な析出物は再結晶粒の成長をpinning効果により抑制する。透過電子顕微鏡観察によると、微細な析出物の密度が高い試料Aでは、再結晶粒と回復組織間の境界、および再結晶粒同志の境界において界面が局所的にわん曲していた。Fig.4.12に試料Aで再結晶率が76%のときの透過電子顕微鏡組織を示す。微細な析出物によるpinning効果により、再結晶粒間の界面が局所的にわん曲していた。

次に、炭化物の熱的安定性に関して述べる。Table4.4に示したように熱延板の段階で時効指数AIは試料A, Bともに零であり、固溶C量はきわめて少ない状態にあった。これら熱延板を冷延せず、773~1023Kに加熱し水焼き入れ処理しても、AIは零であることを確認した。すなわち、熱延板に未加工で加熱処理を施しても炭化物は熱的に安定であることを意味している。Fig.4.13に熱延板A, Bを冷延(圧下率79%)後加熱したときのAIを示す。析出物が粗大であった試料Bではこの処理においてもAIは零であり、炭化物は安定であった。これに対して、微細な炭

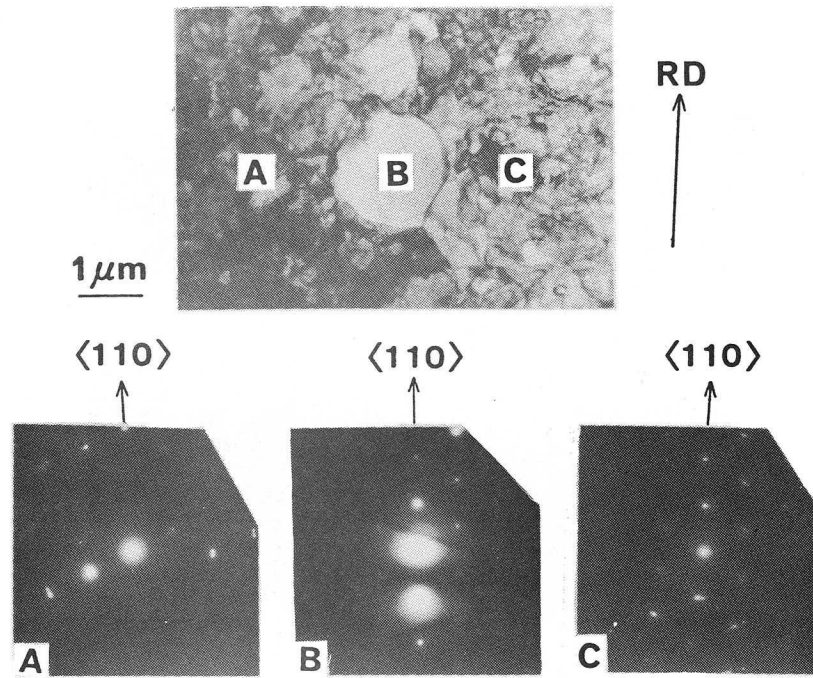


Fig.4.10 Transmission electron micrographs showing the beginning stage of recrystallization in Specimen A (recrystallization fraction:10%).

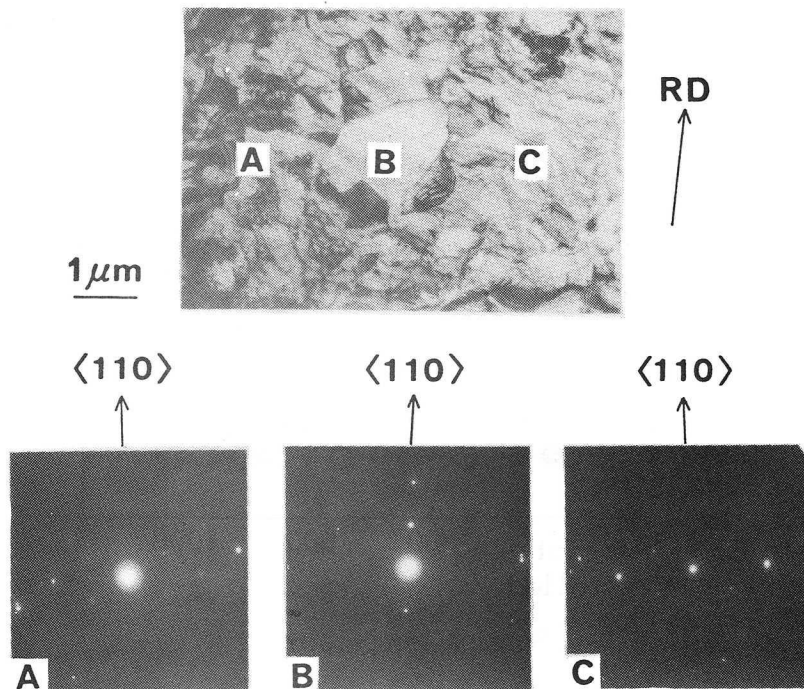


Fig.4.11 Transmission electron micrographs showing the beginning stage of recrystallization in Specimen B (recrystallization fraction:11%).

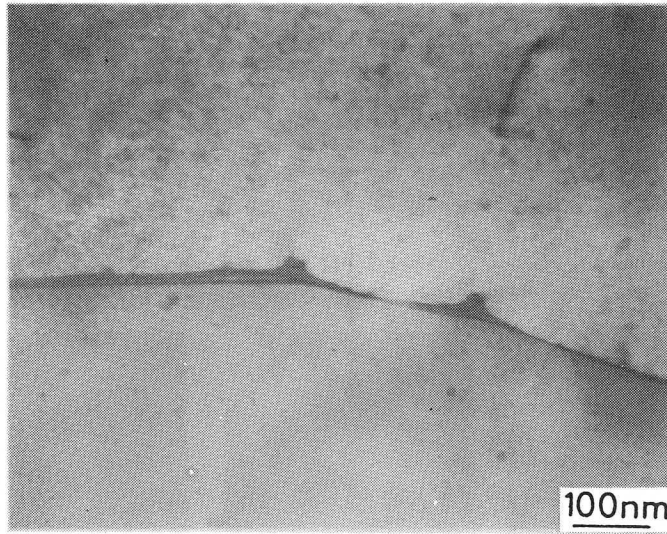


Fig.4.12 Transmission electron micrographs showing the eating stage of recrystallized grains in Specimen A (recrystallization fraction: 76%).

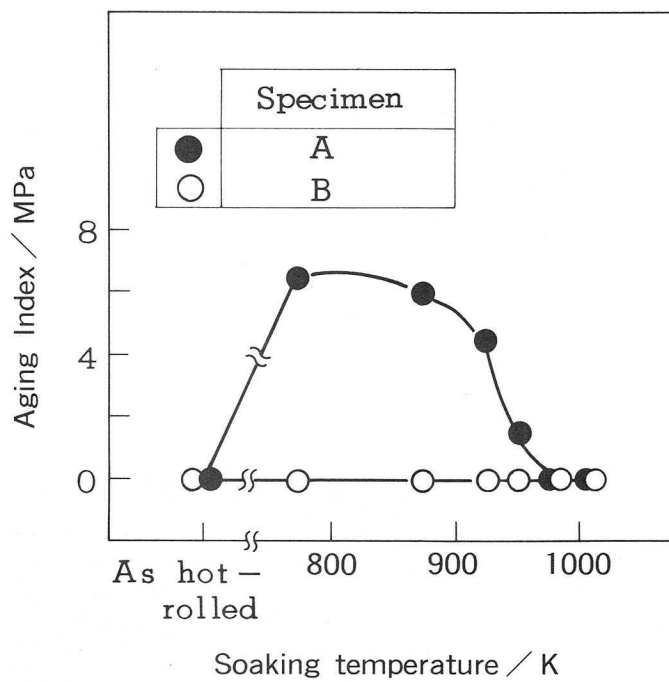


Fig.4.13 Change in aging index during annealing after cold-rolling.

化物が多い試料Aでは回復および再結晶初期過程においてAIの増加が認められた。これは、前章でも述べたように、微細な(整合と推定される)炭化物と転位群の弾性相互作用により炭化物が熱的に不安定となり、分解した可能性を示唆している。前章Fig.3.3に示した実験結果より、試料Aの800K近傍での固溶C量は約0.0003mass%と推定される。なお、時効指数AIは固溶C以外に固溶Nも検知する。本供試鋼のNはAlNあるいはNbNとして析出固定されている¹⁴⁾。これら窒化物もNbCと同様に微細(整合)の場合は熱的に不安定となる可能性があり、Fig.4.13の試料AにおけるAIの増加には固溶Nも寄与していると考えられる。

4. 3. 3 IF鋼の材料特性におよぼす熱延前加熱温度の影響

前項の実験結果より、IF鋼を素材とする冷延鋼板のLankford値(r 値)は冷延前の熱延板における析出物の状態に影響されることが明らかになった。前項では、析出物の状態に影響する因子として圧下率など熱延条件に着目した。本項では、IF鋼において r 値を含む材料特性におよぼす熱延前加熱温度の影響について述べる。

Table4.3に示す供試鋼のうち鋼C1, T1, N2を用い、熱延前加熱温度を1273~1523Kに変化させて一定の熱延条件(熱延仕上温度: Ar_3 点直上の1153K)で熱延板とし、引き続き冷延・焼鈍したときの材料特性をFig.4.14に示す。 r 値および平均全伸び(El)は熱延前の低温加熱により増加した。とくに鋼T1(Ti添加鋼)での増加が顕著であった。一方、冷延焼鈍板の時効指数(AI)におよぼす熱延前加熱温度の影響はほとんどなかった。

Fig.4.15に r 値におよぼす合金添加量および熱延前加熱温度の影響を示す。TiおよびNb添加鋼両者において合金添加量が多い場合には、 r 値におよぼす熱延前加熱温度の影響は小さかった。合金添加量が低下してくると、 r 値は熱延前低温加熱により顕著に増加した。この傾向はとくにTi添加鋼で顕著であった。

Fig.4.16にTi添加鋼T1の熱延板の透過電子顕微鏡組織におよぼす熱延前加熱温度((a)1273K, (b)1523K)の影響を示す。熱延前低温加熱材では粒半径が50nm以上の粗大な析出物が観察された。これら析出物はTi炭窒化物およびTi硫化物と同定された。一方、高温加熱材では粗大な析出物が少なく、逆に熱延時もしくは熱延後の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態後に析出したと推定される微細な析出物が多く認められた。これら

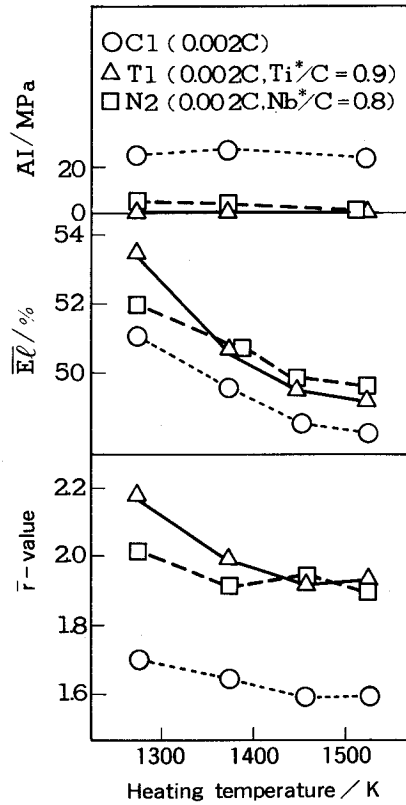


Fig.4.14 Relationship between heating temperature before hot-rolling and mechanical properties of continuous-annealed sheet steels.

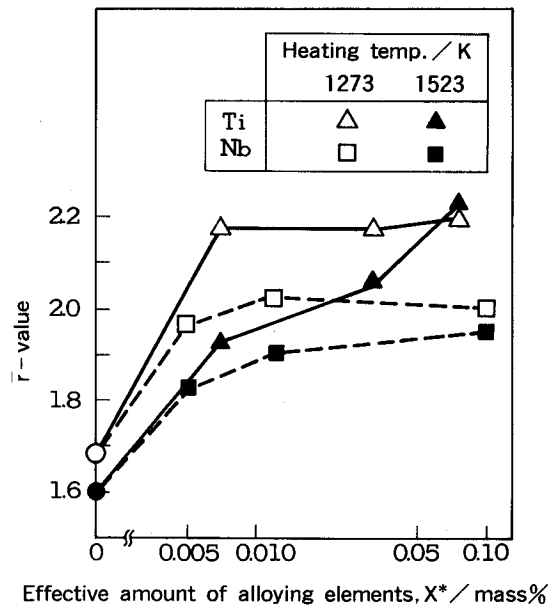


Fig.4.15 Effects of amount of alloying elements and heating tempertue before hot-rolling on r-value of continuous-annealed sheet steels.

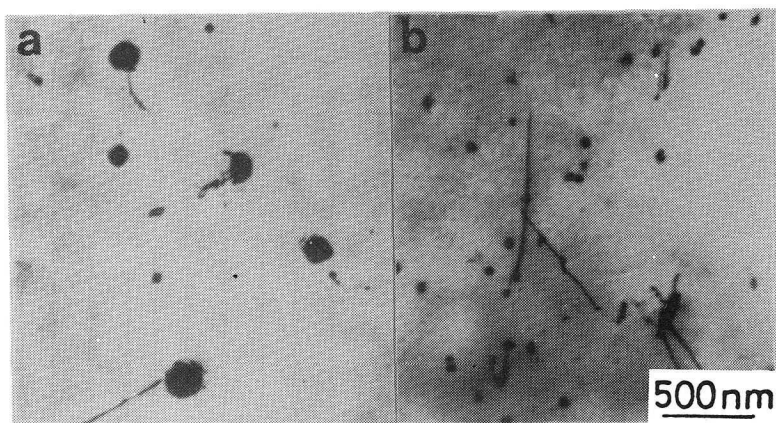


Fig.4.16 Transmission electron micrographs showing the effect of heating temperature before hot-rolling on dispersion of precipitates in hot bands of Steel T1 (heating temperature: (a) 1273K, (b) 1523K).

微細な析出物はおもにTiCと同定された。

次に，熱延前の加熱時における析出物の状態を調べる目的で，加熱後ただちに水焼き入れ処理した試料について，析出物を電解法で抽出し化学分析およびX線回折法により同定を行った。鋼C1，N2，およびT1について，各析出物の量(熱延板での析出物との割合)と熱延前加熱温度の関係をFig.4.17に示す。鋼C1(Nb，Ti無添加鋼)および鋼N2(Nb添加鋼)では高温加熱時にMnSの一部が存在するが，AlNはほぼ全量溶解した。低温加熱では熱延板の析出量の80%以上のMnSおよびAlNが加熱時に存在することがわかった。ただし，Nb添加鋼においてNbCは高温加熱，低温加熱いずれにおいても存在しなかった。一方，Ti添加鋼の場合，高温加熱時に約30%のTi炭窒化物，約80%のTi硫化物が析出していた。これを低温加熱すると，両析出物とも80%以上が熱延前の段階で析出していた。

析出物以外の熱延板の組織におよぼす熱延前加熱温度の影響を以下に述べる。熱延板の結晶粒径および集合組織におよぼす熱延前加熱温度の影響はきわめて小さかった。Table4.5に鋼C1，N2，およびT1について熱延板の時効指数(AI)と熱延前加熱温度の関係を示す。Nb添加鋼(N2)およびTi添加鋼(T1)ともに熱延板のAIは加熱温度に関係なく約5 MPaで固溶C，N量は少なかった。

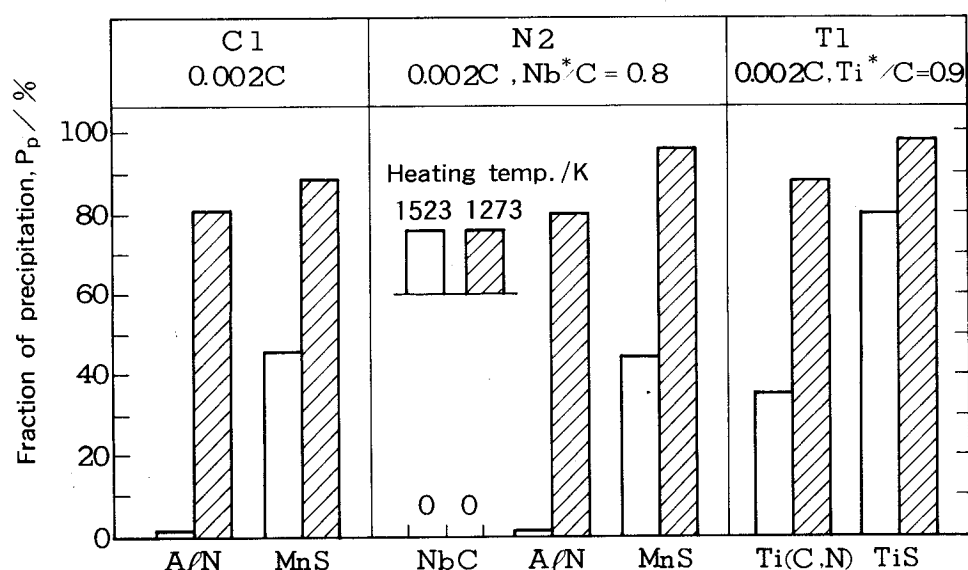


Fig.4.17 Effect of heating temperature on amount of precipitates in specimens followed by water-quenching as a percentage of that after hot-rolling.

Table 4.5 Aging index (MPa) of hot bands.

Heating temperature (K)	Steel		
	C1 (Ti, Nb-free)	N2 (Nb*/C=0.8)	T1 (Ti*/C=0.9)
1273	21	6	6
1523	18	5	6

4. 4 節 考 察

前節の実験により，IF鋼の{111}再結晶集合組織(あるいは r 値)が熱延条件(加熱温度，圧下率)に大きく影響されることがわかった。熱延条件によらず熱延板の状態で固溶C，N量はきわめて少なく，また特定方位の集合組織は形成されなかった。しかしながら，熱延圧下率を変化させた場合，熱延板の平均結晶粒径は高圧下率で $24\mu\text{m}$ ，低圧下率で $30\mu\text{m}$ と差があった。熱延板では細粒の方が{111}再結晶集合組織の発達に有利であることが知られている。Matsuo et al¹⁵⁾ は{111}再結晶粒は多重すべりが起こりやすい結晶粒界近傍で核生成する頻度が高いので，熱延板の結晶粒径は小さいほど{111}再結晶集合組織が発達しやすいとした。しかしながら，彼

らの実験では平均粒径が $30\mu\text{m}$ と $300\mu\text{m}$ の極端に異なる熱延板を用いている。したがって、本実験結果Fig.4.4に示したような大きな集合組織の変化を、熱延板粒径のわずかな差で説明することは困難と考えられる。

以下の考察では、熱延条件による再結晶集合組織の変化について、熱延板の析出物の状態の差にとくに着目し、その機構を検討する。熱延板の析出物の状態が異なる場合、ひき続く冷延および焼鈍過程において次のような変化が考えられる。

- (1) 冷延加工組織の変化
- (2) 回復・再結晶核生成過程の変化
- (3) 再結晶粒の成長過程の変化
- (4) 炭化物の熱的安定性の変化

4. 4. 1 冷延加工組織の変化

秋末ほか²⁾は2種類のNb添加極低炭素鋼を用いて冷延・焼鈍時の再結晶挙動におよぼすNb炭窒化物の密度の影響を調査した。2種類の熱延板における析出物の直径は $5\sim 20\text{nm}$ の範囲であり、密度が異なっていた。しかしながら、熱延板の析出物の平均粒径は明示されていない。Nb炭窒化物が高密度の試料では、 $\{111\}$ 加工粒内のセル径が減少し、再結晶後強い $\{111\}$ あるいは $\{554\}$ 集合組織が発達した。彼らはこの現象について、微細な析出物が高密度で存在すると、 $\{111\}$ 加工粒内の蓄積ひずみエネルギーが増加しやすいためと考えた。さらに、微細で高密度の析出物は $\{110\}$ 再結晶粒の核生成を抑制するために $\{111\}$ あるいは $\{554\}$ 再結晶集合組織の発達を促進すると考えた。

本研究では同一鋼を用い熱延の圧下率を変えて熱延板の析出物分布を変化させた。この場合、析出物の平均粒径が小さくかつ密度が高い試料Aでは $\{111\}$ 加工粒内のセル径は析出物が大粒径で低密度の試料Bより小さかった。この析出物密度と $\{111\}$ 加工粒内のセル径の関係については秋末ほかの結果と一致する。しかしながら、Fig.4.4およびFig.4.8に示したように、再結晶過程における $\{111\}$ 集合組織の発達と析出物密度の関係は、秋末ほかの結果と逆の傾向である。また、Fig.4.8から、試料A、Bにおいて $\{110\}$ 再結晶粒の発達に差異は認められなかった。したがって、再結晶挙動が熱延板の析出物分布に依存する現象を冷延加工組織の変化だけで説明

することは困難と考えられる。

4. 4. 2 回復・再結晶核生成の過程変化

焼鈍の回復過程では転位などの格子欠陥が再配列、消滅する。微細な析出物は格子欠陥の移動度を低下させ、その結果、回復を遅らす。実際に、熱延圧下率を変化させた実験において析出物が微細な試料Aでは析出物が粗大な試料Bより回復が遅かった。しかしながら、Fig.4.9に示したように両試料とも{111}方位粒の回復は{100}方位粒のそれより速かった。このことは{111}再結晶粒が{100}再結晶粒よりも速やかに核生成することを意味する。一方、Figs.4.10, 4.11に示したように、{111}再結晶粒は{111}加工組織内に高頻度で in situ 核生成した。この過程そのものも、析出物分布の異なる試料A, B間において同様であった。したがって、本実験範囲の析出物分布の差異は{111}および{100}方位粒の回復・再結晶核生成過程に本質的な影響を与えないと考えられる。

4. 4. 3 再結晶粒の成長過程の変化

再結晶粒の成長は析出物のpinning効果により抑制される。再結晶粒の成長過程を、(1)回復組織内での成長過程、および(2)再結晶粒同志の食い合い過程、の2過程にわけて考える。(1)の過程について、久保寺ほかは再結晶粒の成長の駆動力(F_1)として次式を提案した¹⁶⁾。

$$F_1 = EV - 8.6\sigma Vf / r - 2\sigma V / R \quad (4.4)$$

ここで、E：再結晶粒と回復組織の自由エネルギー差

σ ：再結晶粒の界面エネルギー

f：析出物の体積率

r：析出物の平均半径

R：再結晶粒の半径

V：モル体積

この式において、第2項は析出物の分布に依存する。粒成長の駆動力は析出物の半径の低下あるいは析出物の体積の増加により低下する。

再結晶粒の食い合い過程(2)においては、Zener¹⁷⁾が成長の駆動力として次式を与

えた。

$$F_2 = 2\sigma V / R - 3\sigma V f / 2r \quad (4.5)$$

ここで、記号の意味は(4. 4)と同じである。式(4. 4)と同じく、第2項が析出物のpinning効果による駆動力の低下を表す。熱延圧下率を変化させた試料AおよびBの熱延板における析出物の r および f を式(4. 5)に代入すると、試料AおよびBの F_2 はそれぞれ 0.14 Jmol^{-1} および 0.25 Jmol^{-1} となった。なお、 $\sigma = 6 \times 10^{-7} \text{ Jmm}^{-2}$, $V = 7 \times 10^3 \text{ mm}^3 \text{ mol}^{-1}$, および $R = 10^{-2} \text{ mm}$ とした。析出物が存在しないときの F_2 は 0.84 Jmol^{-1} であるので、上述の試料AおよびBの駆動力の差は無視できない差と考えられる。

Fig.4.9より、 $\{111\}$ 方位粒は $\{100\}$ 方位粒よりも速く回復する。しかしながら、式(4. 4)より再結晶粒の成長は析出物分布により大きく影響される。析出物が粗大な試料Bでは成長の駆動力(F_1)が試料Aよりも大きく、回復組織内で速やかに再結晶粒の成長が生じる。次に、再結晶粒同志の食い合い過程では、大きな粒が小さな粒を吸収する。また、式(4. 5)より食い合いの過程においても、析出物のpinning効果により析出物が粗大な試料Bは試料Aより速く食い合い過程が進行する。したがって、上述の二つの効果により、試料Bでは $\{111\}$ 再結晶粒の成長が促進され、試料Bより強い $\{111\}$ 再結晶集合組織が発達したと考えられる。

この機構は、熱延前低温加熱し熱延板の析出物を粗大とすると、冷延・焼鈍後の r 値($\{111\}$ 集積度と強い相関)が増加した現象にも関係すると考えられる。

4. 4. 4 炭化物の熱的安定性の変化

熱延圧下率を変化させた実験において、熱延板A、Bの時効指数(AI)は零で固溶Cはきわめて少なかった。また熱延板を冷延せずに773~823Kに加熱してもAIは零であった。したがって、試料A、Bともに熱延板の状態では炭化物(NbC)がきわめて安定といえる。しかしながら、Fig.4.13に示したように、微細な炭化物を含む試料Aでは、冷延およびひき続く773~973Kでの加熱処理によりAIが増加した。このとき粗大な炭化物となっている試料Bでは、同一処理でAIは零のままであった。このことは、試料Aでは再結晶の初期(約850K)において、試料Bより多くの固溶Cが存在したことを示唆している。この現象は、第3章で述べた整合TiC

と転位群の弾性相互作用に起因するTiCの不安定化現象と同様の機構によるものと考えられる。

高橋ほか¹⁸⁾および岡本ほか¹⁹⁾は、完全に脱炭脱窒した試料を冷延し、再結晶焼鈍時に浸炭あるいは浸窒することで、再結晶挙動におよぼす固溶C、N量の影響を研究し、微量の固溶C、Nの添加で{111}再結晶集合組織の発達が顕著に抑制されることを明らかにした。彼らはこの理由として、再結晶初期過程における転位の移動と消滅が固溶C、Nにより阻害されることに関連するとした。しかしながら、理論的には解明されていない部分が多い。現象論としては、ほかの研究^{1,4,6)}からも再結晶過程において固溶Cが{111}集合組織の発達を阻害することが明らかである。

以上のことより、熱延板の炭化物が微細で整合性を有する場合には、冷延・焼鈍過程でその一部が溶解し{111}再結晶集合組織の発達が抑制されたと考えられる。なお、熱延圧下率を変化させた実験で用いた試料A、B(Nb添加極低炭素アルミキルド鋼)において、NはAlNもしくはNbNとして存在した。これら窒化物の一部も微細で整合性を有する場合にはNbCと同様の機構により熱的に不安定となり再結晶集合組織の形成に影響を与えられとされる。また、上述の機構は、熱延前高温加熱し熱延板の析出物の微細なとき、冷延・焼鈍後低い r 値({111}集積度の低下)となった現象にも関係すると考えられる。

以上の考察より、IF鋼で熱延条件(加熱温度、圧下率)を変化させて熱延板の炭化物を粗大とすると強い{111}再結晶集合組織が発達する機構として、(a)炭化物のpinning効果が弱いため回復・再結晶の速い{111}再結晶粒の成長が促進されること、(b)炭化物が再結晶初期にも熱的に安定で固溶C量が少ないこと、の二つがもっとも有力である。なお、析出物が微細な場合、(b)の機構により炭化物が溶解すると、(a)のpinning効果が弱くなると推定される。しかしながら、転位群との弾性相互作用により熱的に不安定となる析出物は微細なもののうち整合性(部分的整合性を含む)を有する一部のものであり、pinning効果が顕著に弱くはないと考えられる。

4. 5 節 自動車用鋼板への応用

4. 5. 1 自動車用鋼板に要求される材料特性

冷延鋼板は熱延鋼帯を酸洗—冷延—焼鈍して製造される。冷延鋼板は高い平坦度、寸法精度および高加工性を有するので、自動車のパネル類などに広く使用されている。このうち、自動車のパネル部分はプレス成形されるため、材料特性として①深絞り性、②延性、および③耐時効性が要求される。前述のとおり、①深絞り性はLankford値(r 値)で評価される。 r 値は焼鈍後の再結晶集合組織に支配され、板面垂直方向に $\{111\}$ 方位の集積度が高いほど高 r 値となり、深絞り成形性に優れる。②延性は伸び(El)で評価され、結晶粒径が適度に大きく、析出物が粗大で、固Cが少ないほど有利である。③耐時効性は時効指数(AI)で評価される。冷延鋼板に多量の固溶C、Nが存在すると、常温でC、Nの転位への拡散・固着が起こり、ひずみ時効硬化によりプレス成形性が劣化する。現在では、鋼の基本成分としてアルミキルド鋼もしくはTi添加鋼とするので、NはAlNあるいはTiNとして析出固定される。したがって、通常耐時効性で問題になるのは固溶Cである。AIが40MPa以上、あるいは固溶C量が約0.0010mass%(10mass ppm)以上では、常温3カ月以内で材料特性の時効劣化が顕在化する。

IF鋼では、Cを安定なTiCあるいはNbCとして析出固定することが容易なので優れた耐時効性が得られる。また、炭化物のサイズ、密度を制御し、かつ結晶粒径を適度に大きくすることで高延性(高El)も得やすい。一方深絞り性については前述の炭化物制御が応用できる。冷延前の段階で炭化物を粗大とし、かつ熱的に安定にすると、再結晶時の固溶C量を低減でき、回復の速い $\{111\}$ 再結晶粒の成長を促進することができる。この結果、強い $\{111\}$ 再結晶集合組織が形成され、高 r 値となる。本節ではこの原理を応用した自動車用超深絞り性鋼板の開発例を述べる。

4. 5. 2 IF鋼による超深絞り性鋼板の開発

おもに自動車の車体部品に使用される冷延鋼板の等級はその材料特性に応じて区別される。Fig. 4.18に冷延鋼板の等級別の r 値とElを示す。低等級からJIS規格でSPCC, SPCD, SPCEと区分され、それぞれの材料特性の範囲が同図に示されて

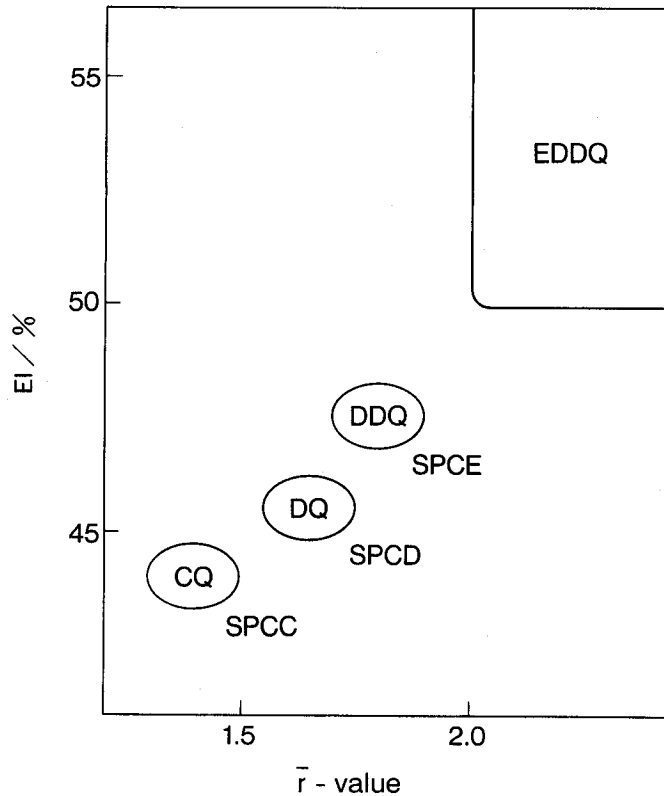


Fig.4.18 Total elongation (El) and Lankford-value ($\bar{r}$ -value) of cold-rolled and annealed products.

いる。これら等級は特性のレベルを表す表現として、低等級からCQ(Commercial Quality), DQ (Drawing Quality), およびDDQ (Deep Drawing Quality)とも表される。本項で述べる超深絞り性鋼板はJIS規格にないSPCE(あるいはDDQ)以上の $\bar{r}$ 値, Elを有するEDDQ(Extra-Deep Drawing Quality) 等級である。具体的には $\bar{r}$ 値 ≥ 2.0 , El $\geq 50\%$ の鋼板である。

冷延鋼板の $\bar{r}$ 値およびElにおよぼすC量および炭化物形成元素(Ti, Nb)量の影響をFigs.4.19, 4.20に示す。供試真空溶解鋼は基本成分がアルミキルド鋼で, Si $\sim 0.01\text{mass}\%$, Mn $\sim 0.1\text{mass}\%$, P $\sim 0.01\text{mass}\%$, S $\sim 0.005\text{mass}\%$, N $\sim 0.0015\text{mass}\%$, Al $\sim 0.04\%$ であった。有効Ti量, $\text{Ti}^*(\text{mass}\%)$, は全Ti量からSおよびNと結合する量を差し引いたものである。これはTi添加鋼の場合はTiCより高温域でSはTiS, NはTiNとして析出固定されるからである。Nb添加鋼ではNはおもにAl, SはMnと結合するので全Nb量を有効Nb量とした。供試鋼塊をシードバーとした後, 実験室において1523Kに加熱し, 圧下率89%, 仕上温度1133Kで熱延した。

熱延後、823K-3.6ks の均熱処理し、 $2.8 \times 10^{-3} \text{ Ks}^{-1}$ で徐冷した。熱延板を酸洗後、79%の圧下率で冷延、 10 Ks^{-1} で急速加熱し、1123K-20sの焼鈍を行った。C量を0.003mass%(30mass ppm)以下とし、かつNb/CあるいはTi/C(原子比)を1以上とすることで高r値および高Elが得られる。ただし、C量を一定としたときNbあるいはTiを過剰に添加してもその効果は飽和した。また、C量、合金添加量を同一条件とすると、Ti添加鋼の方がNb添加鋼より高r値、高Elとなった。

Fig. 4.21にTi添加鋼(0.0024mass%C, $\text{Ti}^*/\text{C}=3.6$)、Nb添加鋼(0.0022mass%C, $\text{Nb}/\text{C}=3.8$)の熱延板の析出物(抽出レプリカ、透過電子顕微鏡)を示す。Fig. 4.22に両熱延板の析出物の粒径分布を示す。鋼成分および熱延を同一条件としたとき、Ti添加鋼の方がNb添加鋼より微細析出物が少なかった。析出物分析により、この微細析出物はおもに炭化物であった。以上の理由として、TiCの方がNbCより γ 域

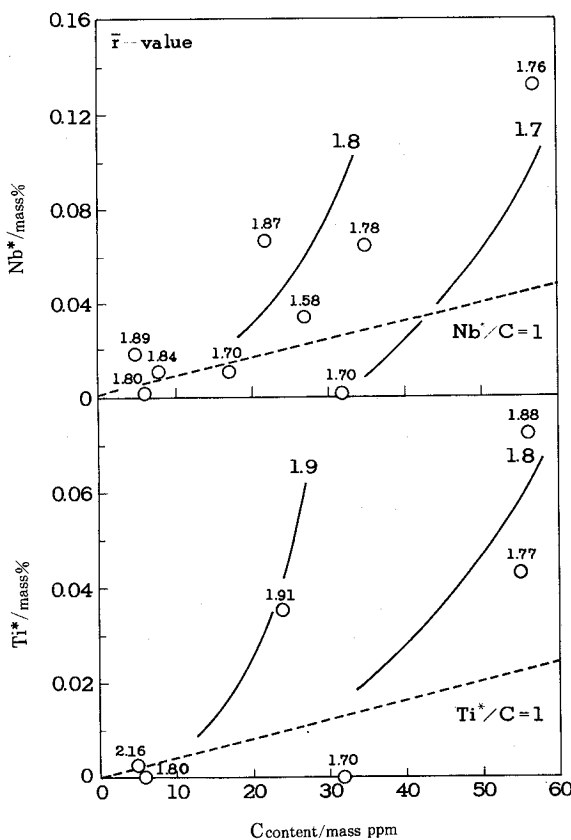


Fig.4.19 Average r-value of annealed sheet steels as functions of C content and effective amount of Ti or Nb.

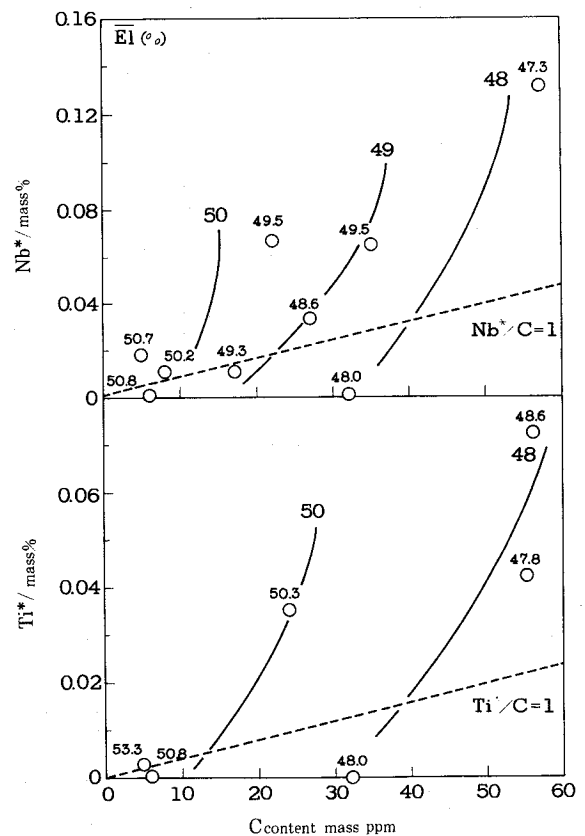


Fig.4.20 Average total elongation of annealed sheet steels as functions of C content and effective amount of Ti or Nb.

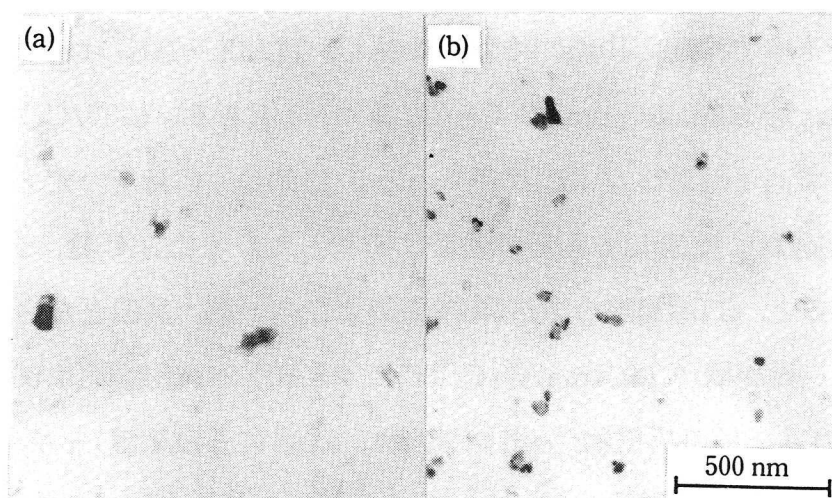


Fig.4.21 Transmission electron micrographs of (a) Ti- and (b) Nb-bearing hot bands.

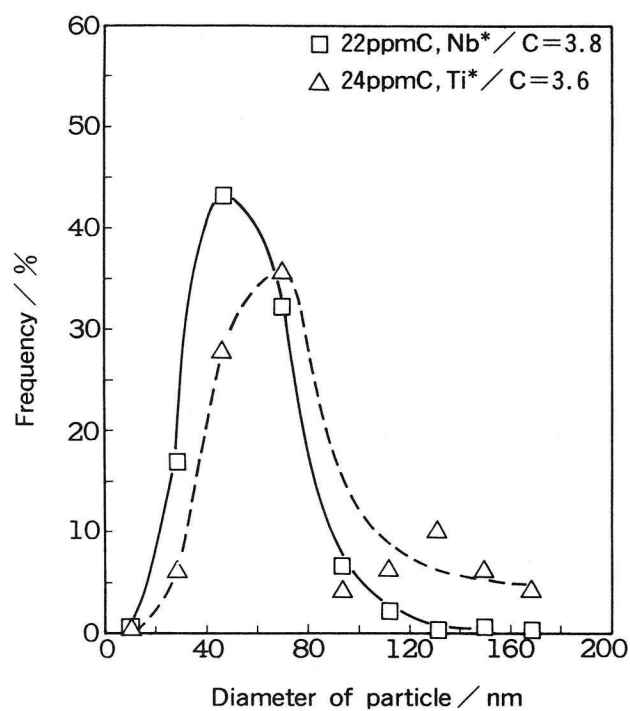


Fig.4.22 Distribution of precipitate diameter of Ti- and Nb-bearing hot bands.

で高温から析出しやすく^{20,21)}，熱延後 α 域で析出する微細炭化物が減少するためと考えられる。

α 域で析出する微細炭化物(一部は整合性を有すると推定される)を粗大化する目的で，熱延後 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態した鋼帯を高温で巻取り徐冷する方法が有効である。Fig. 4.23にNb添加鋼(0.003mass%C, Nb/C=1.7)を実機熱延したときのコイル巻取温度(CT)と冷延・焼鈍材の材料特性の関係を示す。約950K以上の高CT処理することにより，Nb添加鋼においても高 r 値，高EIを得ることができる。なお，供試鋼の他の成分はFigs.4.19, 4.20のときと同様であり，熱延前の加熱温度は1493K，仕上熱延圧下率は約92%，仕上温度(FT)は約1183Kであった。また冷延は圧下率75%，焼鈍は 35Ks^{-1} で加熱し，1103K-40sの均熱を行った。Fig. 4.24に上述の熱延板の透過電子顕微鏡組織を示す。高CTにすることで析出物が粗大化し，微細な炭化物が減少していた。

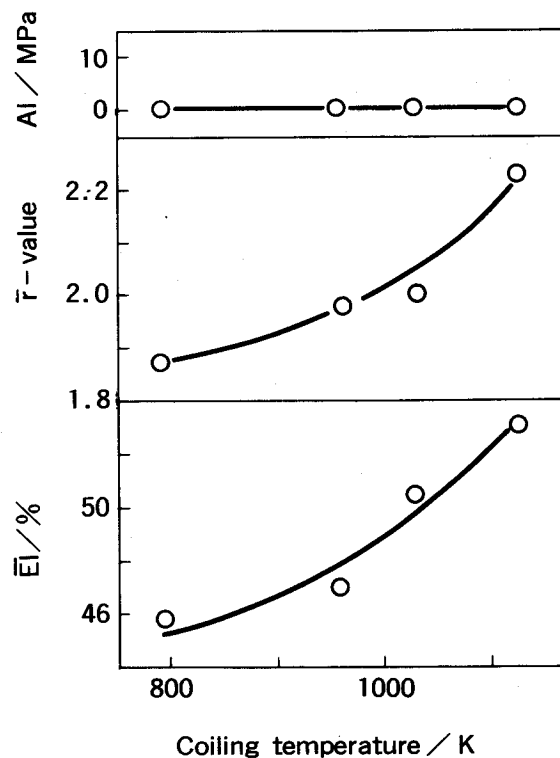


Fig.4.23 Effect of coiling temperature (CT) after hot-rolling in the tandem mill on mechanical properties of cold rolled and annealed sheet of 0.003mass% C steel where Nb/C =1.7.

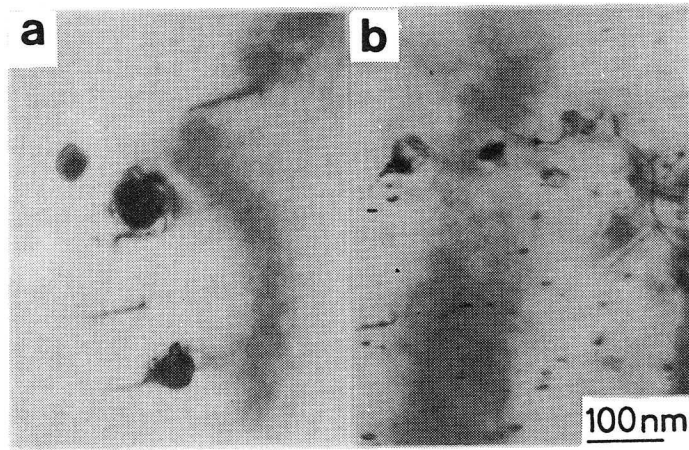


Fig.4.24 Effect of coiling temperature after hot-rolling in the tandem mill on precipitate dispersion in hot bands with 0.003 mass% C and Nb/C =1.7 (CT:(a) 1123K, (b) 793K).

上述の r 値および El は式(4.2)および式(4.3)に従って求めた圧延方向に対し 3 方向の平均値であった。実際のプレス成形でプレス割れを律速するのは鋼板の面内特定方向であることが多いため、下式に定義する面内異方性が重要である。

$$\Delta El = (El_L - 2El_D + El_T) / 2 \quad (4.6)$$

$$\Delta r = (r_L - 2r_D + r_T) / 2 \quad (4.7)$$

Fig.4.25に0.002mass%Cのアルミキルド鋼にNb, Ti, V, W, Crを添加したときの冷延・焼鈍材の ΔEl , Δr を示す。供試鋼は実験室において、熱延前加熱温度1523K, 圧下率87%, 仕上温度1153Kの条件で熱延した。熱延後973K-3.6ksの均熱, $8.3 \times 10^{-3} Ks^{-1}$ で冷却した。これら熱延板を圧下率79%で冷延し, 加熱速度 $35 Ks^{-1}$, 均熱1103K-40sの条件で焼鈍した。 El , r 値ともに面内異方性の低減にはNbがもっとも効果的である。

Figs.4.19, 4.20において, 同一製造条件であればTi添加IF鋼の方がNb添加IF鋼より材料特性に優れることを述べた。しかしながら, Ti添加鋼の場合 El , r 値の面内異方性 ($\Delta El, \Delta r$) が大きい傾向にある。そこで, Ti添加IF鋼を基本成分とし, Nbを複合添加した。Fig.4.26はTi添加IF鋼($C \sim 0.002\text{mass}\%$, $Ti^*/C \sim 2$)にNbを複合添加したときの材料特性を示す。実験条件はFigs.4.19, 4.20と同一である。約0.01mass%の微量のNbを複合添加すると, ΔEl , Δr が低減し, 同時に El , r

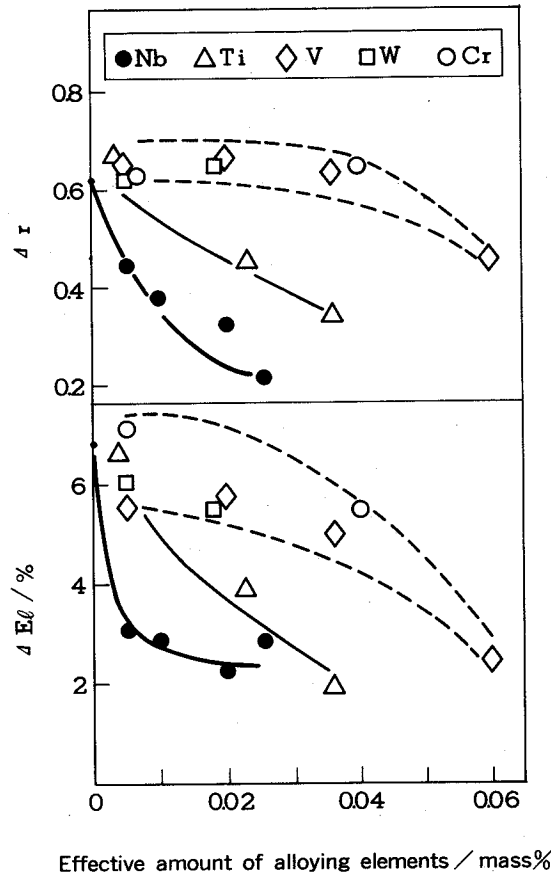


Fig.4.25 Effect of alloying elements on planar anisotropy of mechanical properties of cold-rolled and continuous-annealed sheet steels (0.002mass%C).

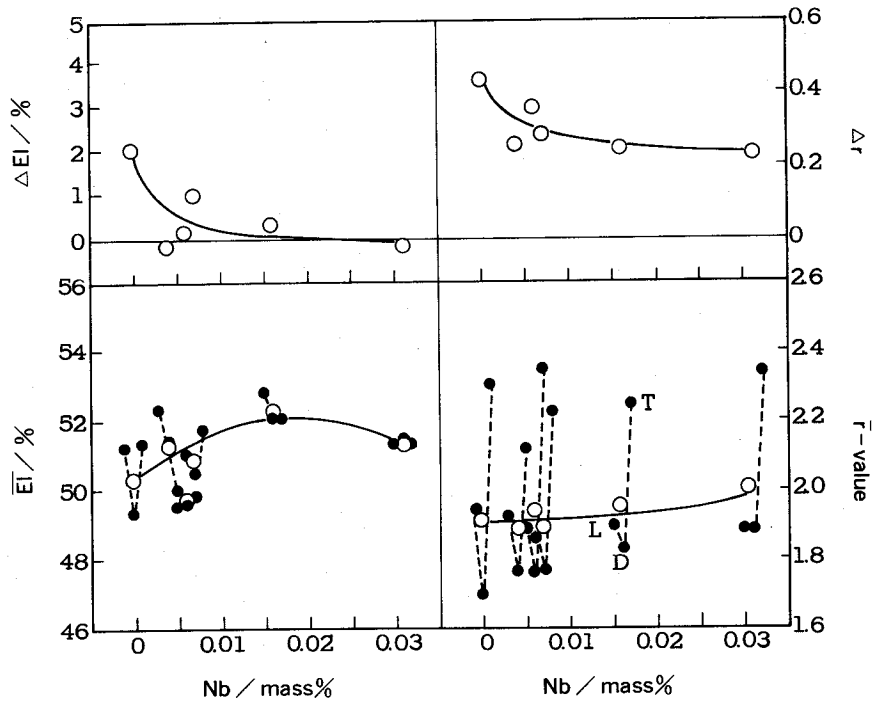


Fig.4.26 Effect of Nb addition to Ti-based sheet steels on planar anisotropy of elongation and r -value (annealing temperature: 1123K).

値の平均値が向上した。**Fig. 4.27**にTi単独添加鋼とTi-Nb複合添加鋼の熱延板の光学顕微鏡組織を示す。Nbを複合添加すると、熱延板の結晶粒が細粒化する。Ti*/C 1 以上のTi添加鋼にNbを複合添加すると、Nbはほとんどが熱延時において固溶状態と考えられる。Ti-Nb複合添加鋼の熱延板が細粒となったのは、固溶Nbによる熱延時の再結晶抑制効果が主因と考えられる。熱延板が細粒化すると、 r 値、Elの面内異方性を助長する $\{hk0\} \langle 001 \rangle$ 再結晶集合組織の発達が抑制される¹²⁾。

以上の知見に基づき開発された超深絞り性鋼板の材料特性を**Table 4.6**に示す。開発鋼 I, IIはNb添加IF鋼をそれぞれ連続焼鈍法、および連続溶融亜鉛めっき法で製造した。開発鋼IIIはTi-NbIF鋼を連続焼鈍法により製造した。いずれも比較鋼SPCEに対し、高El, 高 r 値を有する。**Fig. 4.28**に開発鋼板の r 値と限界円筒深絞り比の関係を示す。鋼板の板厚0.7mm, ポンチ径33mm, しわ押え力5 kNの条件であった。 r 値2.0以上の開発鋼板は優れた深絞り成形性を示した。なお、これら開発鋼をベースとすることにより、超深絞り性高強度鋼板^{22~24)}, 焼付硬化型超深絞り性鋼板^{25~28)}など、多くの自動車用鋼板(表面処理鋼板を含む)が開発された。

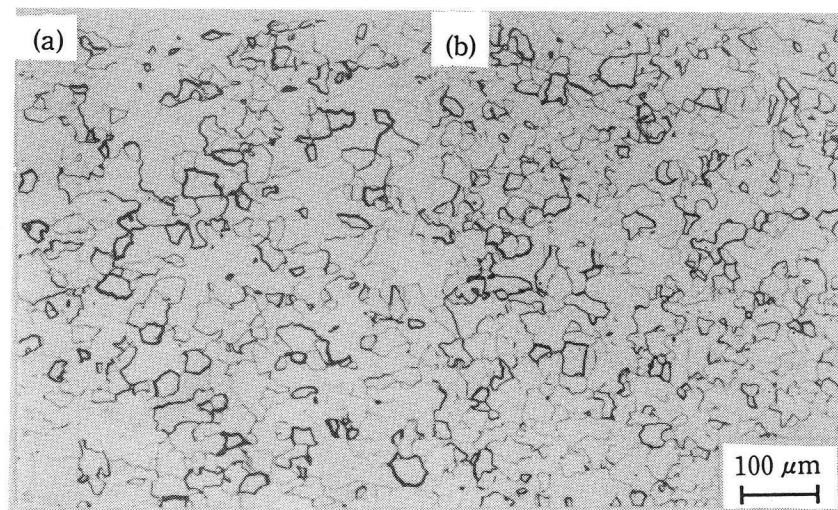


Fig. 4.27 Optical micrographs of (a) Ti-bearing and (b) Ti-Nb co-added hot bands.

Table 4.6 Mechanical properties of developed sheet steels (0.8 mm thick).

Steel	Chemical composition (mass%)	Product	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	El [$\Delta E1$] (%)	r-value [Δr]
I	0.002C-0.015Nb	Cold-rolled	146	293	51 [2.3]	2.2 [0.3]
II	0.002C-0.015Nb	Galvannealed	143	286	50 [1.8]	2.0 [0.2]
III	0.002C-0.05Ti-0.003Nb	Cold-rolled	137	276	54 [4.1]	2.5 [0.3]
SPCE	0.04C	Cold-rolled	172	303	[5.2]	[0.6]

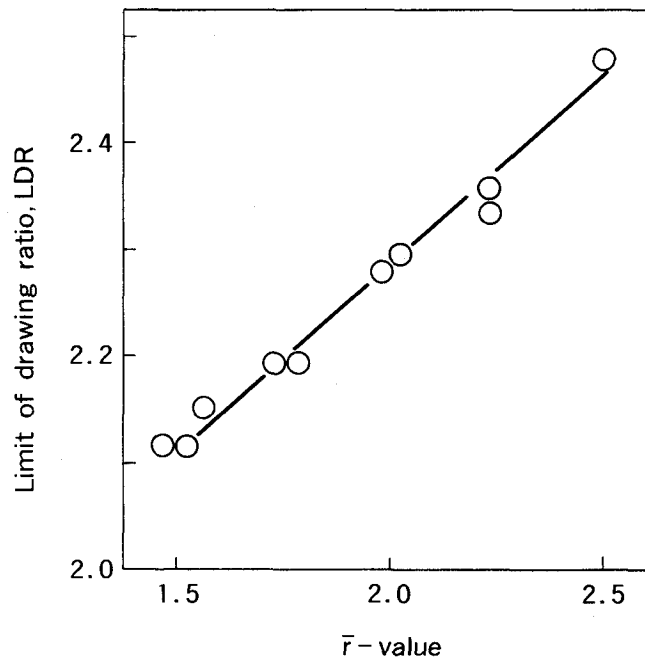


Fig.4.28 Limit of drawing ratio in deep drawing test as a function of r-value of cold-rolled products including developed sheet steels.

4. 6 節 結 言

IF鋼の{111}再結晶集合組織の発達におよぼすNb, Ti炭化物の影響を調べるために、熱延前の加熱温度および熱延圧下率を変化させて熱延板の炭化物分布を大幅に変えた。冷延後の焼鈍は熱延板での炭化物の状態を極力保存するために急速加熱とした。

(1) 熱延前に低温加熱および熱延で高圧下率とすると、熱延板の炭化物は粗大とな

り、冷延・焼鈍後強い{111}再結晶集合組織が発達した(または、高いLankford値となった)。

(2) 熱延圧下率を変化させて熱延板の炭化物を粗大とした試料では、微細な試料より回復・再結晶が速かった。しかしながら、両者で{110}極密度に差がなく、また両試料とも{111}方位粒は{100}方位粒より回復・再結晶が速かった。

(3) 微細な炭化物を含む試料では、{111}再結晶粒の成長が回復組織内および食い合い過程でpinning効果により抑制され、また熱延板の状態では零であった時効指数(AI)が再結晶初期に増加した。

(4) IF鋼の熱延板で炭化物を粗大とすると、冷延・焼鈍後強い{111}再結晶集合組織が発達する機構として、(a)炭化物のpinning効果が弱いため回復・再結晶の速い{111}再結晶粒の成長が促進されること、(b)炭化物が再結晶初期にも熱的に安定なため{111}再結晶粒の生成を阻害する固溶Cが少ないこと、の二つが考えられる。

以上の研究結果を自動車用鋼板の開発へ応用した。

(5) Nb添加鋼において熱延後の α 域で析出するNb炭化物を高温巻取処理により粗大とすることで、 r 値2.0以上、EI50%以上の超深絞り性冷延鋼板および超深絞り性溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。

(6) Ti添加IF鋼でTi炭化物を粗大とし、かつNbを微量複合添加することで r 値およびEIの面内異方性がきわめて小さい超深絞り性鋼板を開発した。

参 考 文 献

- 1) 福田宣雄, 清水峯男: 塑性と加工, **13**(1972), p.841.
- 2) 秋末 治, 高階喜久男: 日本金属学会誌, **36**(1972), p.1124.
- 3) R.E.Hook, A.J.Heckler, and J.A.Elias: Met. Trans., **6A**(1975), p.1683.
- 4) 橋本 修, 佐藤 進, 田中智夫: 鉄と鋼, **67**(1981), p.1962.
- 5) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, **64**(1978), p.2158.

- 6) N.Takahashi, M.Abe, O.Akisue, and H.Kato: Proc. Metallurgy of Continuously—Annealed Sheet Steel ed. by B.L. Bramfitt and P.L. Mangonon, TMS—AIME, Warrendale, Pennsylvania (1982), p.51.
- 7) P.R.Mould and J.M. Gray: Met. Trans. **3** (1972), p.3121.
- 8) 松岡 孝, 高橋政司: 鉄と鋼, **61**(1975), p.2350.
- 9) R.H.Goodenow and J.F.Held: Met. Trans., **1** (1970), p.2507.
- 10) W.A.Rashinger: J.Sci. Instrum., **25**(1948), p.254.
- 11) 小西元幸, 小原隆史, 田中智夫, 大橋延夫, 大橋善治: 鉄と鋼, **65**(1979), A79.
- 12) S.Satoh, T.Obara, M. Nishida, and T.Irie: Trans. ISIJ, **24**(1984), p.838.
- 13) 植森龍治, 佐賀 誠, 森川博文: 日本金属学会会報, **30**(1991), p.498.
- 14) 佐藤 進, 入江敏夫, 橋本 修: 鉄と鋼, **69**(1983), p.283.
- 15) M.Matsuo, S.Hayami, and S. Nagashima: Proc. ICSTIS II, Suppl to Trans., ISIJ, **11**(1971), p.867.
- 16) 久保寺治朗, 稲垣裕輔: 日本金属学会会報, **7** (1968), p.383.
- 17) C.Zener: referred by C. Smith in Trans. AIME, **175** (1948), p.48.
- 18) 高橋政司, 岡本篤樹: 鉄と鋼, **64**(1978), p.2167.
- 19) A.Okamoto and M. Takahashi: Proc. 6th ICOTOM, ISIJ, Tokyo (1981), p.148.
- 20) H.Chino and K.Wada: Yawata Tech. Rep., **251**(1965), p.5817.
- 21) R.P.Smith: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p.1651.
- 22) N.Ohashi, T.Irie, S.Satoh, O.Hashimoto, and I.Takahashi: SAE paper, 810027(1981).
- 23) O.Hashimoto, S.Satoh, T.Irie, and N.Ohashi: Proc. Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels, The Metals Society, London(1982), p.95.
- 24) S.Satoh, A.Tosaka, T.Kato, M.Shinozaki, T.Obara, and M.Nishida: Proc. 2nd International Pacific Conference on Automotive Engineering, Tokyo (1983).
- 25) T.Irie, S.Satoh, A.Yasuda, and O.Hashimoto: Proc. Metallurgy of

Continuous—Annealed Sheet Steel ed. by B.L.Bramfitt and P.L. Mangonon, TMS—AIME, Warrendale, Pennsylvania (1982), p.155.

- 26) 佐藤 進, 入江敏夫, 橋本 修: 鉄と鋼, **68**(1982), p.1362.
- 27) K.Tsunoyama, K.Sakata, T.Obara, S.Satoh, K.Hashiguchi, and T.Irie: Proc. Hot—& Cold—Rolled Sheet Steels ed. by R.Pradhan and G. Ludkovsky, TMS—AIME, Warrendale, Pennsylvania(1984), p.155.
- 28) S.Satoh, T.Irie, T.Obara, and M.Nishida: Proc. International Association for Vehicle Design Congress, Geneva(1984), T1.

第5章 結 論

合金内析出物の熱的安定性は合金の特性を把握する上で重要な因子である。本論文ではCu-Co合金およびFe-Ti-C合金を用い、それぞれCo析出物およびTiC析出物の熱的安定性におよぼす弾性ひずみの影響を研究した。得られた知見は、実用材料である極低炭素鋼（IF鋼）の材料特性と炭化物の関係を理解することおよびIF鋼による自動車用超深絞り性鋼板の開発に応用された。

第2章ではCu-Co合金内のCo整合析出物の形状遷移におよぼす弾性ひずみの影響を研究した。Co析出物は短時間の析出処理では球体に近く、その後{111}面に囲まれた正八面体からその頂点が{100}面で切られた十四面体（tetraikaidcahedron）へ形状遷移した。〈110〉方向の辺の長さが約70nmまでのサイズのCo析出物は、透過電子顕微鏡像の強いひずみコントラストから判断して、母相に対して整合であると推定された。形状遷移のうち正八面体から十四面体への遷移は、整合Co析出物の弾性ひずみエネルギーを異方性不均一系におけるEshelbyの第一次近似理論に基づき計算し、界面エネルギーの異方性を考慮したエネルギー解析で理解できた。一方、球体から{111}面に囲まれた正八面体への形状遷移はエネルギー解析結果と一致せず、非平衡形状遷移と考えられる。

第3章では α -Fe内TiCの熱的安定性におよぼす塑性変形の影響を研究した。母相に対し整合と推定される微細TiCを多く含む材料に熱延あるいは冷延後加熱処理を施すと固溶Cが増加した。この現象は、整合TiCと塑性変形により導入された転位群の弾性相互作用により、TiCが熱的不安定となり溶解したためと考えられる。この機構は、異方性不均一系におけるEshelbyおよびKhachaturyanの方法で求めた弾性相互作用エネルギーの計算より支持された。

第4章ではIF鋼（Interstitial-Free鋼：強い炭化物形成元素を添加した極低炭素鋼）の{111}再結晶集合組織の発達におよぼす炭化物の熱的安定性の影響を研究した。熱延前に低温加熱あるいは高圧下率で熱延すると、熱延板の微細炭化物が減少し、冷延焼鈍後強い{111}再結晶集合組織が形成した。この理由として、(a)炭化物のpinning効果が弱いため回復・再結晶の速い{111}再結晶粒の成長が促進される

こと、(b)炭化物が再結晶初期に熱的に安定なため{111}再結晶粒の核生成を阻害する固溶Cが少ないこと、の二つが考えられる。

この知見に基づき、強い{111}集合組織を有し深絞り性にきわめて優れた自動車用鋼板を開発した^{1~17)}。

参 考 文 献

- 1) 佐藤 進, 橋本 修, 入江敏夫: 日本国特許公報, 特公昭60-45689 [登録番号: 1318402] .
- 2) 佐藤 進, 小原隆史, 西田 稔, 橋本 修, 佐藤広武: 日本国特許公報, 特公昭60-45692 [登録番号: 132663] .
- 3) 佐藤 進, 入江敏夫: 日本国特許公報, 特公昭61-54089 [登録番号: 1388256] .
- 4) 佐藤 進, 入江敏夫: 日本国特許公報, 特公昭61-9365 [登録番号: 1346282] .
- 5) 佐藤 進, 鈴木日出夫, 小原隆史, 西田 稔: 日本国特許公報, 特公昭63-4626 [登録番号: 1458242] .
- 6) 佐藤 進, 小原隆史, 西田 稔: 日本国特許公報, 特公昭63-34209 [登録番号: 1548559] .
- 7) 佐藤 進, 入江敏夫, 橋本 修: 日本国特許公報, 特公平1-37455 [登録番号: 1559332] .
- 8) 佐藤 進, 入江敏夫, 橋本 修: 日本国特許公報, 特公平2-1212 [登録番号: 1574900] .
- 9) 佐藤 進, 橋本 修, 入江敏夫, 松野伸男: 日本国特許公報, 特公平2-4657.
- 10) 佐藤 進, 鈴木日出夫, 小原隆史, 西田 稔, 橋本 修: 日本国特許公報, 特公平3-2224 [登録番号: 1640748] .
- 11) 佐藤 進, 小原隆史, 西田 稔: 日本国特許公報, 特公平3-21611 [登録番号: 1658497] .
- 12) 佐藤 進, 小原隆史, 西田 稔: 日本国特許公報, 特公平3-29844 [登録番号: 1664487] .
- 13) 佐藤 進, 小原隆史, 西田 稔: 米国特許登録番号4,576,656, 欧州特許登録

番号0,120,976, カナダ国特許登録番号444,798.

- 14) 佐藤 進, 橋本 修, 入江敏夫: 米国特許登録番号4,576,657, 欧州特許登録番号0,101,740.
- 15) 佐藤 進, 橋本 修, 入江敏夫, 松野伸男: 米国特許登録番号4,908,073, 欧州特許登録番号0,085,720, カナダ国特許登録番号415,044.
- 16) 佐藤 進, 鈴木日出夫, 小原隆史, 西田 稔, 橋本 修: 米国特許登録番号4,615,749, 欧州特許登録番号0,152,665, カナダ国特許登録番号1,229,750.
- 17) 佐藤 進, 黒沢光正, 鈴木日出夫, 小原隆史, 角山浩三: 米国特許登録番号4,750,952, 欧州特許登録番号0,171,208, 韓国特許登録番号2,284.

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、大阪大学工学部材料物性工学科山根壽己教授に終始丁寧なご指導を賜りました。また、論文の審査にあたり貴重なご意見を頂きました大阪大学工学部材料物性工学科山本雅彦教授、馬越佑吉教授、永井宏教授に深謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、熱心に激励下さいました近畿大学理工学部藤田廣志教授（大阪大学名誉教授）、カーネギーメロン大学William C. Johnson教授に感謝いたします。

本論文完成にあたり、ご認可とご指導を頂きました川崎製鉄株式会社技術研究本部長柳澤治明専務取締役、鉄鋼研究所長中西恭二取締役、鉄鋼研究所角山浩三副所長、薄板研究部橋本修部長、薄板研究室加藤俊之室長、薄板研究室森田正彦課長に感謝いたします。

また、本論文のほとんどは筆者が鉄鋼研究所薄板研究室に在籍のとき実施したもので、多くの点でご指導いただきました川鉄テクノリサーチ株式会社社長大橋延夫博士、同社田中智夫博士、川鉄電磁鋼板株式会社社長伊藤庸博士、川鉄鋼板株式会社常務取締役入江敏夫博士、同社小西元幸博士、株式会社中村自工西田稔博士、川崎製鉄株式会社エンジニアリング事業部鋼構造研究所高橋功博士、水島製鉄所冷間圧延部菅沼七三雄部長、技術研究本部鉄鋼研究所鋼材研究部阿部英夫部長、鉄鋼研究所橋口耕一部長補、電磁鋼板研究部小原隆史部長補、千葉製鉄所管理部高崎順介課長、第2冷間圧延部安田顕課長に感謝いたします。

また、研究の遂行にあたりお世話になりました鉄鋼研究所薄板研究室松岡才二主任研究員、山崎義男研究員、ならびに技術研究本部研究企画部榎本英二職責、水島研究業務課磯崎富輝職責ほか関係者の皆様に深謝いたします。

本論文の内容は下記に発表した論文をまとめたものである。

- 1) Cu-8at%Al合金の共面すべりにおよぼす試料形状効果と結晶方位
日本金属学会誌, **42** (1978), 179-185.
- 2) Effects of Alloying Elements and Hot-rolling Conditions on the Mechanical Properties of Continuous-Annealed Extra-low C Steel Sheet
Proc. Technology of Continuously Annealed Cold-rolled Sheet Steel ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1984), 151-166.
- 3) A New Process for Manufacturing Deep-Drawing Cold-Rolled Steel Sheets from Extra-Low Carbon Steels
Kawasaki Steel Technical Report, No.12 (1985), 36-44.
- 4) Effect of Precipitate Dispersion on Recrystallization Texture of Niobium-Added Extra-Low Carbon Cold-Rolled Steel Sheet
Transactions ISIJ, **26** (1986), 737-744.
- 5) 極低炭素鋼のフェライト域熱延-再結晶焼鈍過程における集合組織形成におよぼす熱延ひずみ速度の影響
鉄と鋼, **74** (1988), 2330-2336.
- 6) Recent Advance in Interstitial-Free Steels for Formable Cold-Rolled Sheet Applications
Proc. Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products ed. by R. Pradhan, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1990), 127-141.
- 7) Progress of Continuous Annealing Technology for Cold-Rolled Sheet Steels and Associated Product Development
Kawasaki Steel Technical Report, No.22 (1990), 48-56.
- 8) Development of Extra-Deep Drawing Cold-Rolled Sheet Steel for Integrated Automobile Parts
Stahl und Eisen, Special Issue on Steel in Motor Vehicle Manufacture,

Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf (Germany), (1990), 113.

- 9) Influence of Deformation on Stability of TiC Precipitates in α -Fe
ISIJ International, **32** (1992), 764-770.
- 10) Carbide Dissolution in Interstitial-Free Steels during Continuous Annealing
Proc. Recent Developments in the Annealing of Steels ed. by R. Pradhan TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1992), 177-183.
- 11) A Comparison Between Calculated and Observed Elastically-Induced Precipitate Shape Transitions in a Cu-2at%Co Alloy
Met. Trans. A, **23A** (1992), 2761-2773.