

鉄鋼材料の疲労特性向上に向けたCuナノ析出制御の応用

Application of Controlled Cu Nano-Precipitation for Improvement in Fatigue Properties of Steels

横井 龍雄^{*(1)} 高橋 学^{*(2)} 丸山 直紀^{*(3)} 杉山 昌章^{*(4)}
 Tatsuo YOKOI Manabu TAKAHASHI Naoki MARUYAMA Masaaki SUGIYAMA

抄 録

疲労特性を向上させるためにはき裂発生抑制と進展抵抗の増大が有効な手段である。後者が主に結晶粒界、結晶方位等のミクロン領域での材料の特徴に影響を受けるのに対して、前者は析出物、すべり、転位運動等のナノ領域での材料の特徴に影響を受ける。一方、Cuは疲労き裂発生抑制に効果があるがその理由については不明な点が多い。そこで、鋼中のCuが疲労特性を向上させるメカニズムを明らかにするために透過型電子顕微鏡による転位構造、析出物の観察と分析を行い、固溶もしくはクラスタ状態のCuが交差すべりを抑制することにより疲労き裂発生が抑えられることを明らかにした。

Abstract

In order to improve fatigue properties of steels, it is essential to inhibit crack initiation and crack propagation. Crack propagation mainly depends on the micro-order structure, for example, the grain boundary and the texture. To the contrary, crack initiation depends on the nano-order structure, for example, precipitation, slip and dislocation motion. By the way, it is reported that Cu in steel exhibit high resistance to fatigue crack initiation, but the mechanisms causing Cu to have this effect have not yet been clarified in details. Thus, in order to clarify the mechanisms that make Cu in steel improve fatigue properties of steel, dislocation structure and precipitates of Cu added steels under different precipitation conditions have observed and analyzed with electron microscopy. Consequently, it is clarified that reduction of the cross-slip frequency by Cu solid solution or Cu cluster in steel retards fatigue crack initiation.

1. 緒 言

自動車、船舶等の輸送機械や橋梁等構造物の破損事例の多くが直接または間接的に疲労に起因していると言われている。もちろん、これら構造物の信頼性、耐久性を向上させるために応力集中を低減させる形状、構造の適用やある程度の安全率が見込まれた設計がなされるが、これらの配慮は環境保護、ランニングコスト低減という面では相反する場合が多い。そのためこれらの耐久性を向上させるのに資する材料の開発への期待は大きい。例えば、疲労耐久性でその板厚限界が決まっている自動車部品の場合は、疲労特性の優れた材料を適用し薄肉化することで部品重量の低減が図られ、燃費が向上し、環境保護の貢献につながる。

鉄鋼材料の疲労特性を向上させるためにはき裂発生抑制と進展抵抗の増大が有効な手段である。後者が主に結晶粒界、結晶方位等のミクロン領域での材料の特徴に影響を受けるのに対して、前

者は析出物、すべり、転位運動等のナノ領域での材料の特徴に影響を受ける。船舶、橋梁等の大型構造物においては、その使用される鋼材の板厚は比較的厚く、そのためき裂伝播の停留や伝播速度の低減効果が十分期待できるが、自動車部品のように板厚が薄い場合は如何にき裂発生を抑制するかが重要となる。

一方、Cuは室温では鉄中にほとんど固溶しないにもかかわらず800°C前後では2%程度固溶する。従って、十分溶体化した後冷却し得られた過飽和固溶体を熱処理することでその存在状態を固溶、クラスタ、bcc整合析出、fcc非整合析出と変化させることができる^{1,2)}。また、Cuはその析出強化能が高い元素であるばかりでなく、疲労き裂発生抑制に効果的であるという報告³⁻⁵⁾があるが、その理由については不明な点が多い。そこで、疲労特性を向上させるメカニズムを明らかにするために鋼中のCuの存在状態を変化させ、疲労試験に供した試験片の透過型電子顕微鏡による転位構造、析出物の観察と分析を行った。

*⁽¹⁾ 大分技術研究部 主任研究員
 大分県大分市大字西ノ洲1番地 〒870-0992 TEL:(097)553-2282

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主幹研究員 Ph.D.

*⁽³⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 Ph.D.

*⁽⁴⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は進入型固溶元素の影響を排除するためにTi添加極低炭素鋼の成分を基本としてCu添加量を無添加, 1.5%と変化させている。供試材の化学成分を表1に示す。供試材は300kg真空溶解炉にて製造し, 得られたインゴットを図1に示すように1200°Cに再加熱後熱間圧延して40mmの粗バーとし, 再度仕上げ圧延温度を Ar_3 変態点温度以上として熱間圧延して5mmの板とした。得られた熱間圧延鋼板の1/4厚でのミクロ組織を図2に示す。Cu添加鋼は若干混粒傾向であるがその平均粒径はCu無添加鋼とほぼ同等である。

このようにして得られた鋼板をCuの存在状態を変化させるために450~750の温度で60分の熱処理を行った。表2に熱処理条件とCuの存在状態の関係の代表例を示す。

2.2 引張試験

引張試験はJIS5号試験片を用いてJIS Z 2241の金属材料引張試験方法に基づいて行った。ただし, 引張方向は圧延方向と平行である。

2.3 平面曲げ疲労試験

図3に示す形状の疲労試験片を圧延方向と試験片長手方向が平行

になるように切出し, さらに, 表面の影響を排除するために試験片の表裏面を研削した。平面曲げ疲労試験は電気油圧サーボ型疲労試験機を用いて応力比 $R = -1$, 完全両振り, \sin 波5~15Hzで行った。

2.4 ひずみ制御疲労試験

図4に示す形状の疲労試験片を圧延方向と試験片長手方向が平行になるように切出した。また, 疲労試験中の表面状態の変化を確認できるように試験片表裏面に化学研磨を施した。ひずみ制御疲労試験は電気油圧サーボ型疲労試験機を用いて差動トランス型ひずみ計の信号にて制御しながら行い, 軸荷重, 応力比 $R = -1$, 完全引張圧縮で三角波ひずみ速度 $4 \times 10^{-3} / s$ にて実施した。

2.5 表面粗度観察

ひずみ制御疲労試験の試験片において疲労き裂の起点の発生挙動を観察するために繰返し数 1×10^6 回での表面観察を走査型レーザー顕微鏡にて行った。

2.6 透過型電子顕微鏡観察

ひずみ制御疲労試験において所定の試験を実施後に図4に示す位置の1/4厚より透過型電子顕微鏡試料を採取し観察に供した。透過型電子顕微鏡(TEM)は加速電圧が200~400kVのものを用い, さらにEDSを用いて試料のCu定量分析も同時に行った。

表1 供試鋼の化学成分
Chemical compositions of investigated steels

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N	Cu
A	0.0018	0.01	0.20	0.004	0.004	0.04	0.05	0.0016	<0.002
B	0.0020	0.01	0.20	0.004	0.004	0.04	0.05	0.0016	1.51

Values in mass%

表2 各供試材の熱処理条件とCuの存在状態
Heat treatment and expected Cu state of specimens

Specimen	Heat treatment	Cu state
A	As rolled	Cu free
B1	As rolled	Solid solution
B2	550°C × 60min	Fine precipitation

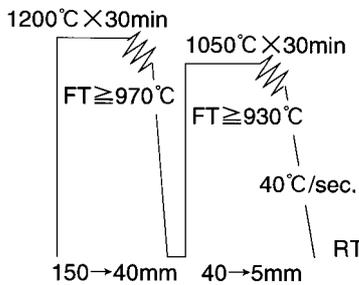


図1 供試材の製造条件
Process of hot rolling

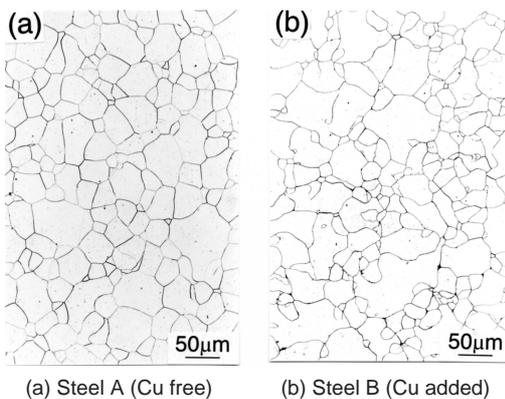


図2 供試材のミクロ組織

Optical micrographs of microstructure of investigated steels

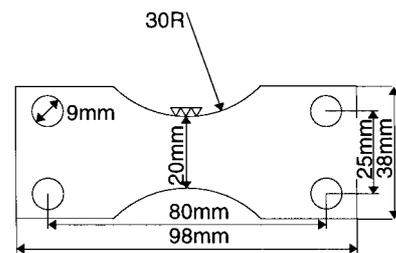
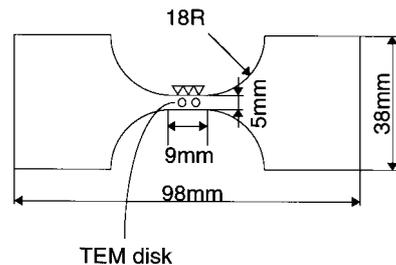


図3 平面曲げ疲労試験片

Dimension of the specimen for stress controlled fatigue test (Plane bending test)



TEM disk

図4 ひずみ制御疲労試験片

Dimension of the specimen for strain controlled fatigue test (Axial tension-compression test)

3. 実験結果

3.1 疲労強度に及ぼすCu添加の効果

図5にCu添加鋼とCu無添加鋼の引張強度に及ぼす熱処理温度の影響を示す。Cu無添加鋼が熱処理温度による強度依存性がほとんどないのに対して、Cu添加鋼は550°Cと650°Cで著しく強度が上昇している。

図6にCu添加鋼とCu無添加鋼の熱処理温度と繰返し数 2×10^6 回の時間強度(以下疲労強度)の関係を示す。Cu無添加鋼は引張強度同様に疲労強度も熱処理温度の影響をほとんど受けないが、Cu添加鋼は、550°Cと650°Cで疲労強度が上昇する。しかし、引張強度ほどの上昇はない。

図7に引張強度と疲労強度の関係を示す。図中の破線は疲労強度の引張強度に対する比(以下疲労強度比)を表している。通常、疲労強度比は0.4~0.6程度が一般的であるが、Cu添加鋼に450°Cまたは750°Cの熱処理を施したものは0.7程度の非常に高い疲労強度比を示す。これは、鋼中の固溶もしくはクラスター状態のCu、さらには引張強度への寄与が小さい非整合の粗大Cu析出物が疲労強度の向上に何らかの寄与をしていることを示すものである。

3.2 繰返し変形挙動に及ぼすCu添加の影響

応力集中が生ずるような欠陥がない十分に平滑な試験片での疲労寿命はその寿命割合のほとんどがき裂の発生寿命である。すなわち、き裂の発生を抑制できれば寿命が延び疲労強度比も上昇する。一方、き裂の発生現象が局所的には繰返しの塑性変形であることから繰返し塑性変形に対する抵抗が大きければ高い疲労強度が得られる。そこで、Cu添加の有無さらにはCuの存在状態を熱処理で変化

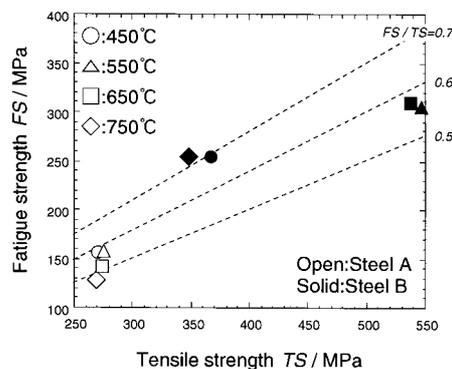


図7 引張強度と疲労強度の関係
Relationship between tensile strength and fatigue strength of investigated specimens

させた場合の繰返し変形挙動を調査した。

図8はひずみ振幅一定のひずみ制御疲労試験の結果である。同一ひずみにおいて応力振幅が大きい方が塑性変形に対する抵抗が大きい。Cu無添加鋼が熱処理なし材と550°C熱処理材で応力応答曲線の形にほとんど違いがないのに対して、Cu添加鋼は熱処理の有無で応力応答曲線の形が大きく違う。

図9に横軸を破断寿命で、縦軸を引張強度で規格化した応力応答曲線を示す。繰返し数のごく初期ではCuの添加により応力振幅は増大している。ただし、Cu添加熱処理なし材(以下Cu固溶材)はどの繰返し数においても破断まで安定した応力振幅を示すのに対して、Cu添加熱処理材(以下Cu析出材)は繰返し数の初期にピークを迎えた後に破断まで応力振幅の低下が続き、繰返し軟化する挙動を示す。

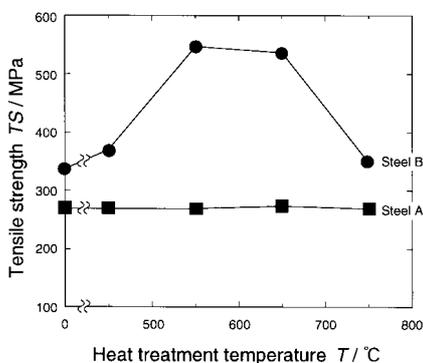


図5 引張強度におよぼす熱処理温度の影響
Effect of heat treatment temperature on tensile strengths of the two investigated steels

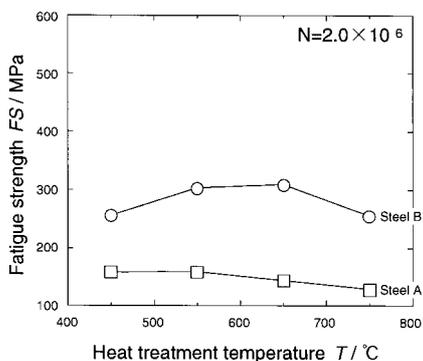
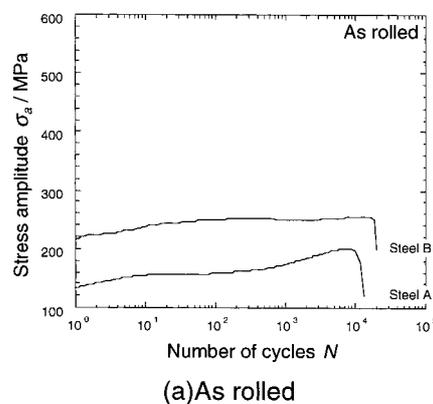
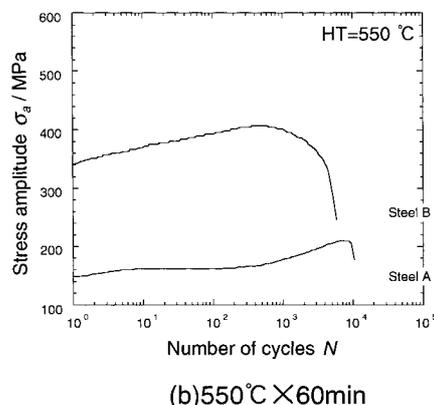


図6 疲労強度におよぼす熱処理温度の影響
Effect of heat treatment temperature on fatigue strengths at 2.0×10^6 of the two investigated steels



(a)As rolled



(b)550°C×60min

図8 供試材の応力応答曲線
Cyclic stress response curves at total strain amplitude, 0.3%

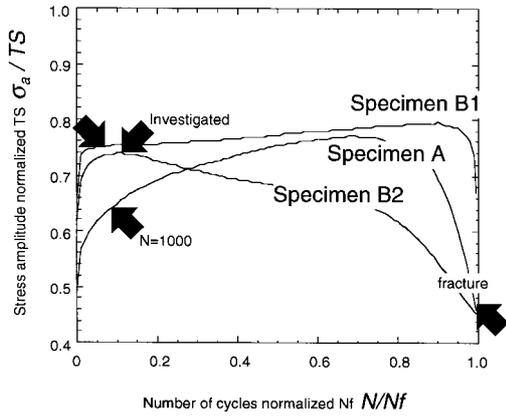


図9 供試材の繰返し硬化/軟化挙動

Cyclic stress response behaviors for the three investigated specimens

3.3 き裂発生挙動に及ぼすCu添加の影響

疲労き裂発生はその前段階である材料表面でのき裂起点となる凹凸の形成と直接的な関係がある。そこで破断繰返し数のごく初期である 1×10^3 回で疲労試験を中断し、繰返しひずみで形成された試験片表面の凹凸の深さとその数的分布を測定した。図10に結果を示す。Cu添加材は熱処理条件によらずCu無添加材と比較して浅い凹凸の割合が多い。これはCu添加によりき裂起点となる表面での凹凸の形成が抑制されることを意味しており、凹凸が浅いことで応力集中が低減され、き裂発生が抑制されることが疲労強度の向上に繋がったと考えられる。

3.4 転位構造に及ぼすCu添加の影響

図11にCu無添加材、Cu固溶材、Cu析出材それぞれの 1×10^3 回のTEM写真を示す。 1×10^3 回の繰返し数は破断寿命の約1/10に相当し、Cu析出材では繰返し硬化のピーク前である。Cu無添加材では転位構造が典型的なCell構造を呈しているのに対して、Cu固溶材はVeir(葉脈状)構造であり、Cu析出材はPlanar-array(転位の直線的な配列)構造を呈している。

図12に各材料の破断後のTEM写真を示す。Cu無添加材はCell構造、Cu固溶材はVein構造で変化がないが、Cu析出材はPlanar-arrayからVein構造に変化している。Cu析出材の転位構造の変化は図9に示す繰返し硬化から軟化への応力応答挙動と対応している。

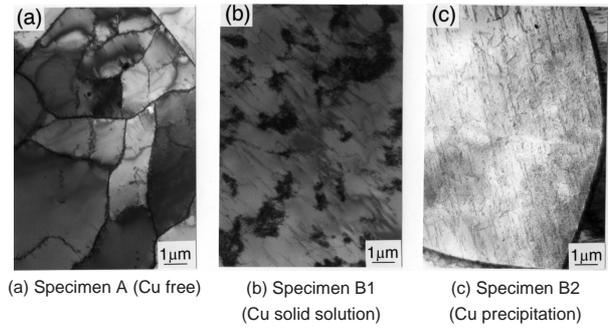


図11 破断寿命の1/10における供試材の転位構造
TEM micrographs of specimens at 1/10Nf cycles

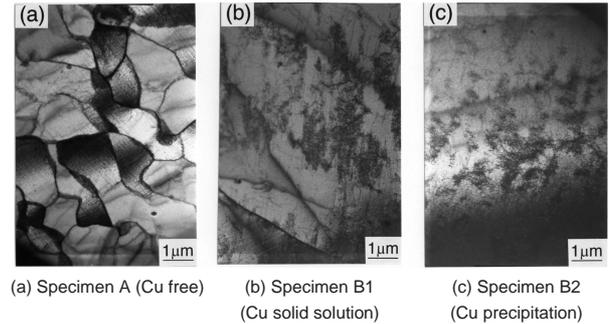


図12 破断後における供試材の転位構造
TEM micrographs of ruptured specimens

4. 考 察

これまでの実験結果と観察結果を表3にまとめた。Cu無添加材の疲労強度比(FS/TS)は一般的な値であるのに対してCu固溶材のそれは非常に高い。これは、Cu固溶材がひずみ制御疲労試験においてどの繰返し数においても破断まで安定した高い応力振幅を示すことと関係していると思われる。すなわち、Cuの添加によって転位運動が制限され転位構造が変化した結果、表面におけるすべりによる凹凸の形態が変化しき裂発生が遅延したと考えられる⁶⁾。

Al合金をはじめとするfcc金属においては、繰返し荷重下で形成される転位構造を特徴づける要因として負荷応力と積層欠陥エネルギー(SFE)の二つが明らかにされている⁷⁻⁹⁾。さらに、鉄鋼材料のよ

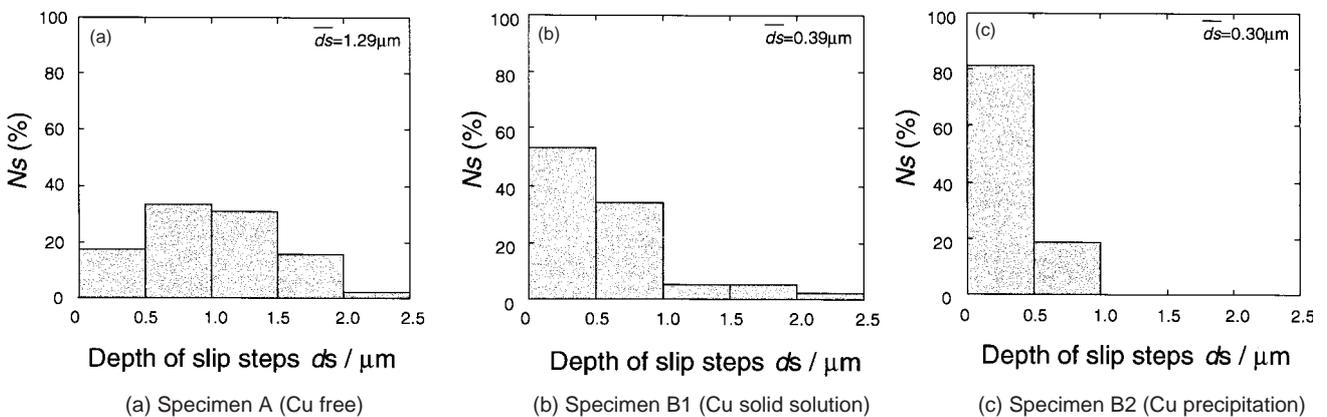


図10 供試材の疲労試験中における表面凹凸の状況

Distribution histograms of depth for slip steps on the surface of specimens

表3 各供試材の疲労特性と転位構造、表面状態の関係
Fatigue properties including substructure and surface condition

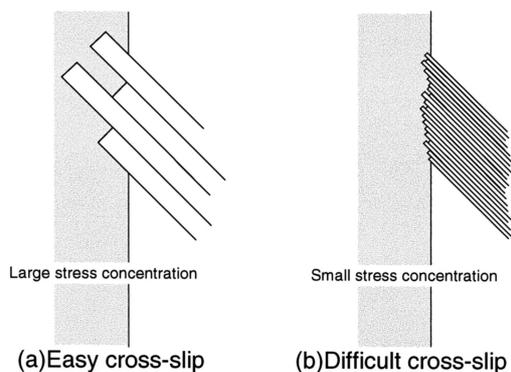
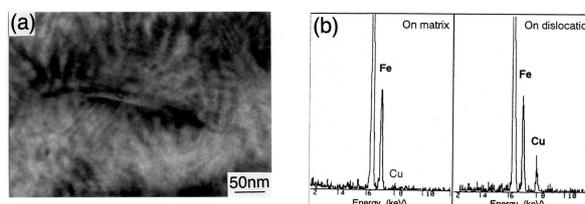
Specimen	FS/TS	Cyclic response	Substructure		Slip steps
			N=1000	Fracture	
A (Cu free)	0.58	Gradually hardening	Cell	Cell	Deep
B1 (solid solution)	0.69	Steady hardening	Vein	Vein	Shallow
B2 (precipitation)	0.55	Softening from peak	Planar-array	Vein	Shallow

うにSFEが定義できないbcc金属においては、これの代用として交差すべりの頻度が提案されている¹⁰⁻¹²。純鉄のような易交差すべり材では繰返し荷重下で形成される転位構造はCell構造を示し¹³、Fe-Si合金のような難交差すべり材では転位が主すべり面を離れることが難しいために低負荷応力下ではplanar-arrayな転位配列を示し、高負荷応力下ではVein構造等を示す¹⁴ことが報告されている。

一方、表面の極表面層においてもその転位構造は交差すべりの頻度が重要な要因であり¹⁵、表面の凹凸の形成に深く関わっている固執すべり帯(Persistent Slip Bands: PSBs)はその形成に交差すべりを必要とするので、難交差すべり材では観察されない。表層で形成されるPSBsの領域はCellの形成領域と対応し、繰返し変形でのすべり面もその形成領域の境界に限定される。さらにPSBsの端は表面において疲労き裂の起点となる凹凸に対応しており、疎で深い凹凸はPSBsの形成に起因している¹⁶。一方、難交差すべり材において、形成される表面の凹凸は密で浅く、図13に示すようにこのことが表面での応力集中を緩和し、疲労き裂の発生の遅延に繋がっている¹⁷。

Cu析出材の疲労強度比はCuが添加されているにも関わらずCu無添加材と同等程度であり、Cu添加の効果が得られていない。これはひずみ制御疲労試験においてCu析出材が破断寿命の1/10程度の繰返し数で応力振幅が最大値を示した後、破断まで繰返し軟化挙動を示すことに対応していると思われる。そこで、Cu析出材にて繰返し軟化が起こる原因を明らかにするために繰返し数 1×10^3 回後のCu析出物を観察するためにTEM観察およびEDS測定を行った。

図14にTEM写真とEDSスペクトル測定結果代表例を示す。Cuのピークは観察した転位上のすべてで得られた。Cuの定量測定結果の詳細を表4に示す。Cu固溶材では転位上とそれ以外の領域でCu量は変わらないが、Cu析出材では転位上にCuの偏析が認められる。すなわち、繰返し転位運動で微細なCu析出物がcuttingされた結果、Cu析出物が熱力学的に不安定となり再固溶した¹⁸⁻²⁰ために析出強化

図13 易交差すべり材と難交差すべり材の表面凹凸の違い
Schematic illustrations of slip steps growing into intrusions and extrusions on the surface

(a) TEM micrograph in a dislocation. Arrowhead indicates an analyzed point for the EDS.

(b) EDS spectra on matrix and in a dislocation

図14 Cu析出材の転位上のCu偏析
Results of the TEM observation and the EDS analysis表4 各供試材の1000回でのCu量のEDS分析値
Quantitative EDS analyses in Cu segregation at 1000 cycles

Specimen	On matrix	In dislocation
B1 (solid solution)	1.57	1.57
B2 (precipitation)	1.52	2.85

Values in mass%

能が失われ、繰返し負荷中に軟化挙動を示したと考えられる。従って、Cu析出材は引張強度が上昇するほどには疲労強度が上昇しない。

5. 適用例

上述においてCuの存在状態を適切に制御すると鉄鋼材料の疲労特性が大幅に向上することを示し、また、その向上メカニズムを明らかにした。ここでは、このようなCuの効用を疲労特性の向上が望まれている高強度鋼板に適用した事例を紹介する。

疲労特性向上に効果的にCuを適用するためにはその存在状態を固溶もしくはクラスター状態に制御しなければならない。熱間圧延工程においてコイル巻取り後にCuを析出させないためには、このコイル巻取り温度をCuの析出温度より十分に低い1400°C以下にすることが望ましい。一方、現在、高疲労強度鋼板として実用化されている熱間圧延DP鋼板²¹はそのフェライト-マルテンサイト複合組織を得るためにコイル巻取り温度が400°C以下で製造されている。そこで、製造条件がCuの存在状態に適した熱間圧延DP鋼板にCuを添加し、疲労特性を向上させることを実験的に試みた。

図15に応力集中下での疲労強度を示す。疲労試験は平面曲げ試験片の切り欠き形状を変化させて行った。応力集中係数が3.0を超えると切り欠き感受性が高い高強度鋼板は軟質鋼板と同等程度の疲労強度しか得られないが、Cu添加DP鋼板は応力集中係数が3.0以下で同等の引張強度を有する鋼板よりも高い疲労強度が得られている。

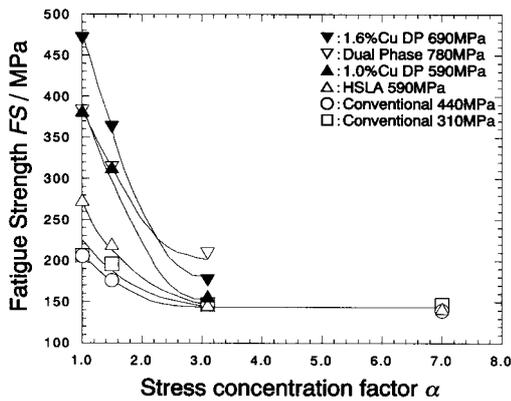


図15 Cu添加DP鋼の疲労特性

Fatigue strength of Cu added dual phase steel under stress concentration

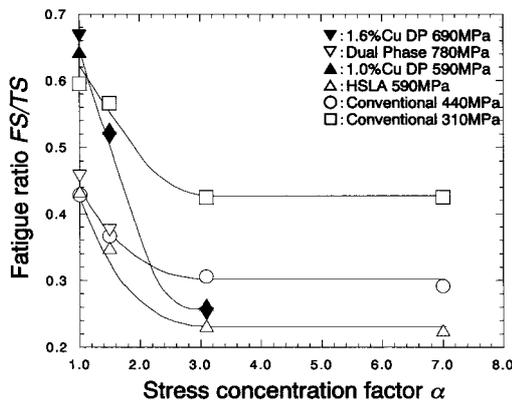


図16 Cu添加DP鋼の疲労強度比に及ぼす応力集中の影響
Fatigue ratio of Cu added dual phase steel under stress concentration

図16に図15の結果を疲労強度比で整理した結果を示す。応力集中係数が3.0以下でこれまでにない優れた疲労強度比が得られている。

6. 結論

鋼中のCuが疲労特性を向上させるメカニズムを明らかにするために疲労試験および透過型電子顕微鏡による転位構造、析出物の観察等と分析を行い、以下のことが明らかとなった。

1. 固溶もしくはクラスター状態のCuは疲労特性向上に効果がある。Cuは交差すべりを抑制し繰返し負荷時の転位構造をCellからVein構造に変化させ、表面の凹凸を浅くすることで疲労き裂発生を抑制する。
2. 微細なCu析出物は疲労強度を引張強度ほどは向上させない。微細なCu析出物は寿命のごく初期で転位のcuttingにより再固溶してしまうため、その析出強化能が失われてしまう。
3. 熱間圧延DP鋼板にCu添加による疲労特性の向上シーズを適用し、その効果を確認した。応力集中係数が3.0以下の領域では同一強度レベルの従来鋼と比較して高い疲労強度比が得られる。

参考文献

- 1) Worrall, G.M., Buswell, J.T., English, C.A., Hetherington, M.G., Smith, G.D.W.: J. Nuclear Mater. 148, 107 (1987)
- 2) Othen, P.J., Jenkins, M.L., Smith, G.D.W.: Phil. Mag. A. 70, 11 (1994)
- 3) McGrath, J.T., Bratina, W.J.: Phil. Mag. 21, 1087 (1970)
- 4) Le May, I.: J. Materials. 6, 436 (1971)
- 5) Fournelle, R.A., Grey, E.A., Fine, M.E.: Met. Trans. 7A, 669 (1976)
- 6) Yokoi, T., Takahashi, M., Maruyama, N., Sugiyama, M.: J. Mat. Sci. 36, 5757 (2001)
- 7) Feltner, C.E., Laird, C.: Acta Met. 15, 1621 (1967)
- 8) Feltner, C.E., Laird, C.: Acta Met. 15, 1633 (1967)
- 9) Feltner, C.E., Laird, C.: Trans AIME. 242, 1253 (1968)
- 10) Yoshida, A., Uemura, M., Kawabe, H., Yamada, T.: Proc. 13 Japan Congress on Materials Research. 1970, p.58
- 11) Ivanova, V.S., Orlov, L.G., Terentev, V.F.: Physics of Metals and Metal Science. 33, 627 (1972)
- 12) Terentev, V.F., Kogan, I.C., Orlov, L.G.: Physics of Metals and Metal Science. 41, 601 (1976)
- 13) Lukas, P., Klesnil, M., Rys, P.: Z. Metallkde. 56, 109 (1965)
- 14) Lukas, P., Klesnil, M.: Proc. 2nd Int. Conf. On Corrosion Fatigue. Devereux O.J., McEvily, A.J., Staehl, R.W. Ed. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1972, p.118
- 15) Laird, C.: Work Hardening in Tension and Fatigue. Thompson, A.W.: AIME New York, 1977, p.150
- 16) Finney, J.M., Laird, C.: Phil. Mag. 31, 339 (1975)
- 17) Lukas, P., Klesnil, M., Rys, P.: Phys. Stat. Solidi. 37, 833 (1970)
- 18) Broom, T., Mazza, J.A., Whittaker, V.N.: J. Inst. Met. 86, 17 (1977)
- 19) Keh, A.S., Leslie, W.C., Sponseller, D.L.: Precipitation from Iron-Base Alloys. Speich, G.R., Clark, J.B., Eds. Gordon and Breach, New York, 1965, p.281
- 20) Habraken, L., Greday, T.: Copper in Low Carbon and Low Alloy Steels. National Centre of Metallurgical Research. Liege, 1965
- 21) Dutta, V.B., Suresh, S., Ritchie, R.O.: Metall. Trans. 15A, 1193 (1987)