

ナノインデンテーションによる鉄鋼材料組織の不均一性評価と伸び特性

山本, 正之

<https://doi.org/10.15017/1866304>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

ナノインデンテーションによる
鉄鋼材料組織の不均一性評価と伸び特性

山本 正之

目次

第1章 緒論.....	1
1.1 緒言.....	1
1.2 硬さ試験法の分類と特徴.....	4
1.2.1 押し込み（静的）硬さ試験.....	6
1.2.2 動的硬さ試験.....	11
1.3 ナノインデンテーション試験とその測定値.....	12
1.3.1 押し込み硬さ H_T	14
1.3.2 マルテンス硬さ HM	14
1.3.3 押し込み弾性率 E_T	15
1.4 ナノインデンテーション試験とその問題点.....	16
1.5 本研究で用いたナノインデンテーション試験の条件.....	18
1.6 本研究の目的.....	22
1.7 本研究の構成.....	22
参考文献.....	23
第2章 ナノインデンテーション試験による金属組織粒界の硬さ不均一性評価.....	25
2.1 緒言.....	25
2.2 実験方法.....	27
2.2.1 供試材および組織観察.....	27
2.2.2 窒素量の測定.....	28
2.2.3 ナノインデンテーション試験.....	28
2.3 実験結果および考察.....	31
2.3.1 供試材の組織.....	31

2.3.2	SIMS による窒素量の分析	34
2.3.3	ナノインデンテーションによる硬さ測定	37
2.4	結言	39
	参考文献	41
第 3 章	IF 鋼の引張変形におけるボイド発生・成長挙動のナノインデンテーションと EBSD による解析	42
3.1	緒言	42
3.2	実験方法	46
3.2.1	供試材	46
3.2.2	引張試験	47
3.2.3	破面およびボイド観察	47
3.2.4	ナノインデンテーション試験	48
3.3	実験結果	49
3.3.1	供試材組織および強度、伸び特性	49
3.3.2	析出物およびボイド解析	52
3.3.3	引張破面の FE-SEM 観察	58
3.3.4	ナノインデンテーション試験	59
3.4	考察	61
3.5	結論	62
	参考文献	63
第 4 章	フェライト-オーステナイト二相ステンレス鋼のオーステナイト安定性と局部伸び	64
4.1	緒言	64

4.2 実験方法	67
4.2.1 供試材	67
4.2.2 引張試験	70
4.2.3 ナノインデンテーション試験	70
4.2.4 SEMによるボイド観察	73
4.3 実験結果	74
4.3.1 強度と伸び	74
4.3.2 ボイド観察	75
4.3.3 EBSDによるボイド解析	77
4.3.4 ナノインデンテーション試験による硬さ評価	80
4.3.5 加工誘起変態組織	81
4.4 考察	83
4.4.1 二相の硬さ比とボイド成長挙動	83
4.4.2 局部伸びの支配因子	85
4.5 結論	86
参考文献	87
第5章 総括	88
謝辞	91

第 1 章 緒論

1.1 緒言

硬さは、物の強さの程度を表す尺度の一つであり、「圧子」と呼ばれる硬い測定子を介して試料に「力」を加え、これによって試料に生じた「くぼみ」の深さや大きさを測定することによって得られる工業量である。この「硬さ」について、吉沢武男博士は、「ある物体の硬さとは、それが他の物体によって変形を与えようとするとき呈する抵抗の大小を示す尺度である」と述べている⁽¹⁾。

金属の硬さ測定にはロックウェル硬さ **HR**、ビッカース硬さ **HV** など多くの硬さ試験方法が利用されているが、ここで示した **HR** あるいは **HV** は単なる硬さ試験方法を示した「記号」に過ぎず、「単位」ではない。「**300 HV**」のように記号の前に数値（硬さ値）を示して、各試験で得られた測定値を記載する。このように硬さ値は物理量および化学量などとは異なるが、工業的な材料強度を表す指標として最も広く用いられている。その理由としては、引張試験などで求められる引張強度との相関性が高く、試料の形状および寸法を問わず幅広く適用できることが挙げられる⁽²⁾。

工業的硬さ試験の草分けとも言えるブリネル硬さは 1900 年にスウェーデンで発明され、その後、ショア硬さ試験、ビッカース硬さ試験、ロックウェル硬さ試験が立て続けに開発、実用化された。これら 1900 年代初頭に開発された試験法が、現在でも幅広く用いられている⁽³⁾。

一方、金属材料の評価には、光学顕微鏡、電子顕微鏡による組織観察、Electron Back Scatter Diffraction (EBSD) による結晶構造解析、Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS) による元素分析、引張試験による強度評価など、その目的に従って数多くの手法が用いられている。しかし、これらの手法は試料の準備や試験そのものに多大な労力を要するため、比較的簡便に組織の特性を評価でき

る硬さ試験は、その工業的な価値が高く、現在、工業的に、さらには学術的に広く活用されている。しかしながら、上述のブリネル、ショア、ビッカース、ロックウェルなど、代表的な硬さ試験では、用いられる圧子および試験力が大きいことから、マクロスケールでの評価に留まる。

JIS Z 2254 :2009 では、試験力 100 gf (約 980 mN) 以下のビッカース硬さ試験をマイクロビッカース硬さ試験と称しており、ミクロスケールでの硬さ試験に用いられてきた。しかし、くぼみの大きさを顕微鏡で測定するという試験原理のため、高硬度試料の試験およびごく低試験力での試験においては、くぼみ対角線長さが 10 μm 程度以下となるなど、光学的な測定が困難となる。このような顕微鏡的測定法の限界により、ミクロスケール、さらにはそれ以下の領域の硬さ評価が可能な硬さ試験法の開発が望まれてきた。

以上を背景に開発された硬さ試験法が、ナノインデンテーションの名で知られる超微小硬さ試験 (ナノレンジの計装化押し込み硬さ試験) である。日本では、1985 年にナノインデンテーション試験機が開発、実用化されている。この試験で適用される試験力は、一般に 10 mN 以下とごく小さく、微小領域の硬さ評価が可能となった⁽³⁾。

1960 年以後、自動車衝突安全性と車体軽量化の両立という課題を受け、強度と伸びを兼ね備えた数多くの微細組織鋼および二相組織鋼が開発され、現在では次世代型 Fe-N 合金が研究されている。その研究開発においては、金属組織解析のためのミクロスケール、さらにはそれ以下の微小領域の硬さ評価が必要である。著者らの研究グループでは、ナノインデンテーション試験を組織不均一性の評価に利用し、0.85 %C の高炭素鋼でマルテンサイトと上部ベイナイトおよびマルテンサイトと下部ベイナイトの複相組織を作り込み、各相の相別硬さ評価がナノインデンテーション試験により可能であるとの結果を得ている⁽⁴⁾。一方、長島らはフェライト+ベイナイト鋼を試料に供し、ポリゴナルフェライトおよ

びベイニティックフェライト粒内ならびに粒界近傍の硬さをナノインデンテーション試験と Atomic Force Microscopy (AFM) 観察を併用して、転位間相互作用強化および結晶粒微細化強化の解析を行っている⁵⁾。このように、近年、ナノインデンテーション試験は学術研究を中心に普及が進んでいる。本研究では、新たな高強度・高延性鉄鋼材料開発の一助とすべく、ナノインデンテーション試験を利用し、鉄鋼材料組織の不均一性を評価、さらに材料を加工する上で重要な伸び特性との関連を調べた。

1.2 硬さ試験法の分類と特徴

本節では、本研究で利用したナノインデンテーション試験を俯瞰するため、硬さ試験全体について述べる。

硬さ試験は、試験力を静的に負荷することによって圧子を試料に押し込む、押し込み(静的)硬さ試験と、ハンマーあるいはインパクトボディと呼ばれる測定子(圧子)を試料に衝突させる、反発硬さ等の動的硬さ試験に大別される。また、使用する圧子形状と、硬さ値の定義方法によって、硬さの相似則^{(6),(7)}を満足するか否かでも分類が可能である。試験力およびくぼみの大小によらず、同じ硬さ値として評価できることが硬さの相似則を成立する試験法の最大の利点であり、これは、ロックウェルやブリネルのような硬さの相似則が成立しない試験方法では不可能な優れた原理である。ビッカースやナノインデンテーションは原理的に硬さの相似則が成立するため、自由な試験力の設定が可能である。山本らは、この硬さの相似則を満足しつつ、ロックウェルのような簡便さを維持した新しい工業的硬さ試験方法“等価くぼみ硬さ試験⁽⁸⁾”の開発、実用化についても取り組んでいる。

これまでに多種多様な試験方法が開発されているが、現在は Table1-1 に示した JIS および ISO として規格化されている硬さ試験法が主として利用されている。以下に代表的な硬さ試験について述べる。

Table1-1 JIS and ISO standards for hardness tests.

(Revised year : 2017 April)

Classification		Test method/Part1	Testing machines/Part2	Reference blocks/Part3
Brinell	JIS	Z2243 2008	B7724 1999	B7736 1999
	ISO	6506:2014		
Vickers	JIS	Z2244 2009	B7725 2010	B7735 2010
	ISO	6507:2005		
Vickers at elevated temperatures	JIS	Z2252 1991	—	—
Rockwell	JIS	Z2245 2016	B7726 2010	B7730 2010
	ISO	6508:2015		
Shore	JIS	Z2246 2000	B7727 2000	B7731 2000
Knoop	JIS	Z2251 2009	B7734 1997	—
	ISO	4545:2005		
Ultra-low loaded hardness test	JIS	Z2255 2003	—	—
Instrumented indentation test	ISO	14577:2015 (Nano, Micro, Macro Range)		

1.2.1 押し込み（静的）硬さ試験

押し込み硬さ試験には、Table 1-2 に示したロックウェルに代表されるくぼみ深さを利用する方法と、Table 1-3 に示したブリネル、ビッカースを代表とするくぼみの面積を利用する方法がある。

くぼみ深さを利用するロックウェル硬さ試験は、一定の試験力で圧子を試料に押し込み、生じたくぼみの深さ（Fig.1-1 に示す差分深さ Δh ）を測定する。試験力を一定とするので、当然、くぼみが深ければ軟らかい、浅ければ硬い、という結果が得られ、定数から差分深さに係数を乗じた値を減じて、硬さ値が決定される。くぼみの寸法を顕微鏡的に測定する必要がないため、工業的利用価値は大きいものの、くぼみが深い場合は硬さ値が負の値をとる、硬さの定義式には試験力が含まれないため、試験力が異なると同一試料を測定しても同じ硬さ測定値は得られないなどの欠点があり、学術的用途には適さない。一方、試験力負荷と同時に差分深さを測定するため、試料に生じたくぼみを顕微鏡で測定する必要がなく短時間で試験は終了すること、測定者間の誤差が他の試験方法に比較して少ないことが長所として挙げられる。なお、後述のくぼみ面積を用いる試験方法と比較して、試料裏面および試料台の状態（傷、さび、ほこり、油などの付着物）の影響を受けやすいため、測定前によく確認する必要がある。

一方、くぼみの大きさを顕微鏡的に測定する硬さ試験では、圧子を試料に一定の試験力で押し込み、生じたくぼみの面積を利用して硬さを求める。くぼみの直径および対角線長さを測定し、ブリネルとビッカース硬さ試験はくぼみの表面積を、またヌープとマイヤー硬さ試験ではくぼみ投影面積を算出し、どちらも試験力をくぼみ面積で除した値を硬さ値としている。硬さ値を材料強度の理論的指標とする上では、圧子の仕事と相関するくぼみ投影面積で硬さを考えることが妥当であり、ビッカースダイヤモンド圧子のような、いわゆる自己相似形の圧子を用いる場合には、表面積は投影面積に比例するため物理的意味を有する試験

法である^{(9), (10)}。

くぼみ面積を利用した硬さ試験方法は、試料保持の方法（試料裏面の傷、試料－試料台間の異物）の影響を受けにくく、圧子先端形状の誤差による硬さ測定値への影響が小さいという長所を有するが、くぼみ面積（くぼみ直径あるいは対角線長さ）の測定を顕微鏡で行うため、比較的試験に時間を要すること、測定者間誤差の影響を受け易いことが短所として挙げられる⁽¹¹⁾。

Table1-2 Hardness test methods based on measuring the depth of indentation : Rockwell and Rockwell

Hardness Test Method	Symbol	Procedure for Measuring the Dimensions of an Indentation	Formula for Defining Hardness	Unit System When Invented	Indenter			Conceptual Category	Year of Invention
					Material	Indenter Shape	Indentation Shape		
For hard metals	Rockwell	Measure the depth of indenter penetration (1) Apply the initial test force F_0 to determine the origin of depth measurement. (2) Increase the load until the full test force F is reached. (3) Remove the test force until the initial test force F_0 is reached.	Hardness = $100 - 500 \Delta h$	Gravity unit	Diamond	Spherical Tip R 0.2 mm	Not Analogous	Macro	1919
	Rockwell Superficial		Hardness = $100 - 1000 \Delta h$			Cone Angle 120°		Macro (Light test force)	
For soft metals	Rockwell	Then obtain the difference h (mm) in depth between (3) and (1).	Hardness = $130 - 500 \Delta h$		Hard Steel	Ball		Macro	
	Rockwell Superficial		Hardness = $100 - 1000 \Delta h$					Tungsten Carbide	

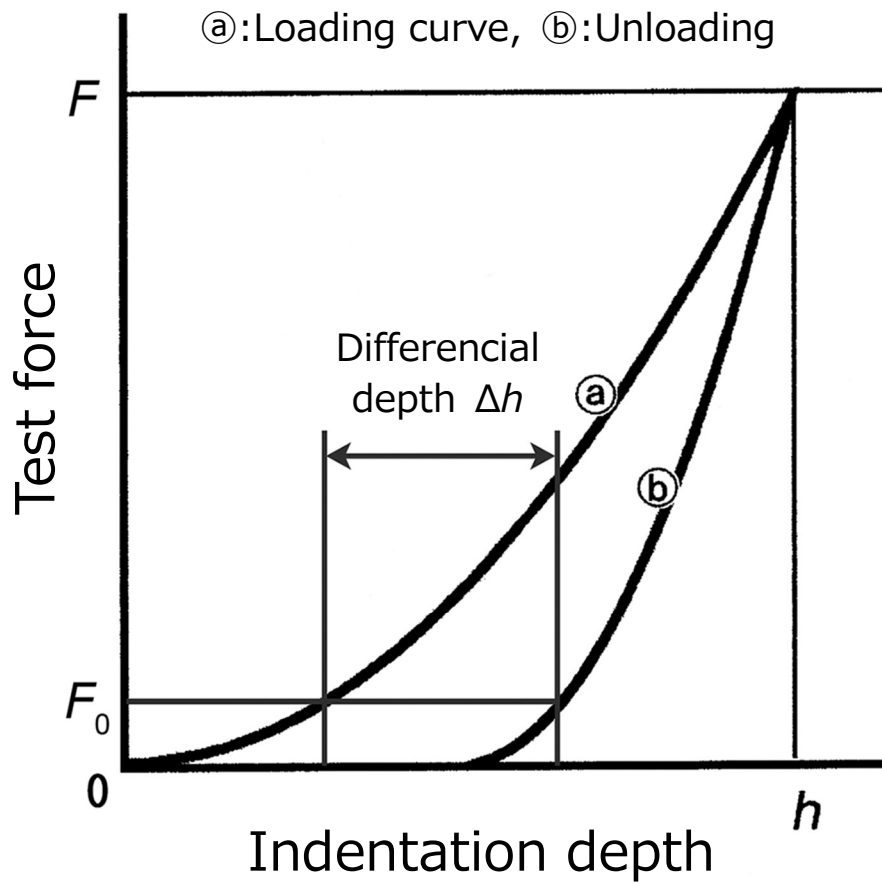


Fig.1-1 "Test force - indentation depth curve" in Rockwell hardness test. (F_0 : Preliminary test force, F : Total test force, h : Indentation depth under applied test force)

Table1-3 Hardness test methods based on measuring area of indentation.

Hardness Test Method	Symbol	Method of Measuring the Dimensions of an Indentation		Definition of Hardness $\text{Hardness} = \frac{\text{Test Force}}{\text{Area of Indentation}}$			Indenter			Conceptual Category			Year of Invention	
		Depth measurement	Microscopic	Surface Area	Projected Area	Unit System when Invented	Material	Indenter Shape	Indentation Shape	M a c r o	M i c r o	N a n o		
Brinell	HB			●				Tungsten Carbide (Hard Steel)	Ball	Not similar				1900
Meyer					●			Tungsten Carbide only for HB Standard				●		1908
Vickers	HV		● After load is removed	●					Regular Square Pyramid Angle between opposite faces: 136°			●		1922
Knoop	HK				●				Quadrangular Pyramid Angle between opposite edges: 172.5 and 130°				●	1939
Berkovich				●				Diamond	Berkovich Triangular Pyramid Angle between indenter axis and face: 65.03°	Analogous		●		1951
Instrumented Indentation	HM	● When load is applied		●			SI		Berkovich and Vickers are mostly used for nanindentation; Ball indenters are also used for other applications.			●	●	ISO 14577 – 2002
	H_{IT}				●									

1.2.2 動的硬さ試験

動的硬さ試験の代表である反発硬さ試験では、硬い測定子（圧子）を試料に衝突させ、その反発の勢いの程度から硬さを求める。

金属試料に衝突しようとする圧子の運動エネルギーは、試料の塑性変形によるくぼみ形成に消費された分だけ減ぜられ、跳ね返ってくる。この結果、反発後の圧子の勢いは弱まる。このような、試料衝突前後の運動エネルギーの変化を、衝突前後の測定子の速度変化あるいは反発高さから読み取り、これを利用して試料の硬さ値に換算することができる⁽¹⁰⁾。

反発硬さ試験機は小型軽量でポータブルなものが多く、大きな試料をそのまま、あるいは製品そのものから特別な試料を採取する必要がなく、現場で測定できるという長所がある。しかし、試料の質量が小さいと衝突により試料の振動等を生じるため、正しい硬さ値が得られず（硬さの質量効果）、圧子先端の形状誤差にも影響を受けやすい点が短所として挙げられる⁽¹²⁾。

1.3 ナノインデンテーション試験とその測定値

本研究で用いたナノインデンテーション試験は、2002年にISO14577 Metallic materials -- Instrumented indentation test for hardness and materials parameters (計装化押し込み試験)として規格化されている⁽¹³⁾。計装化押し込み試験では、試験力 F と圧子の押し込み深さ (試料への侵入量) h を連続的に測定し、その結果として得られる試験力 - 変位 ($F-h$) 曲線 (Fig.1-2) から幾つかの定義による硬さ、押し込み弾性率など様々な機械的性質評価パラメータを得ることができる。理論的には従来試験法のような数 N 以上の大きな試験力でも利用可能であるが、後述の各種補正などの誤差要因を抱えるため、特に、従来法では不可能だった 10 mN 程度以下のごく微小な試験力領域に限定して利用されることが多い。このため、微小試験力領域で行われる計装化押し込み試験は一般に、ナノインデンテーション試験あるいは超微小硬さ試験と呼ばれる。

微小領域の硬さ試験としては、従来から試験力が 100 gf (約 980 mN) 以下のマイクロビッカースが多く用いられてきた。ビッカース硬さ試験は原理的にはごく微小な試験力でも試験可能で、硬さの相似則^{(6),(7)}を満足するため、理想的に硬さの均一な試料であれば、試験力の大小を問わず一定の硬さ値が得られる試験方法である。しかし、くぼみ対角線長さ測定を顕微鏡で行うため、実際には光学顕微鏡の分解能による限界がある。この欠点を解決できる、微小領域を対象とする硬さ試験として、ナノインデンテーション試験の適用が増えつつある。

次に、ナノインデンテーション試験の結果として得られる Oliver-Pharr らの解析手法^{(13),(14),(15),(16)}に基づいた、 H_T および HM など硬さ値各種、押し込み弾性率 E_{IT} などの算出方法について述べる。

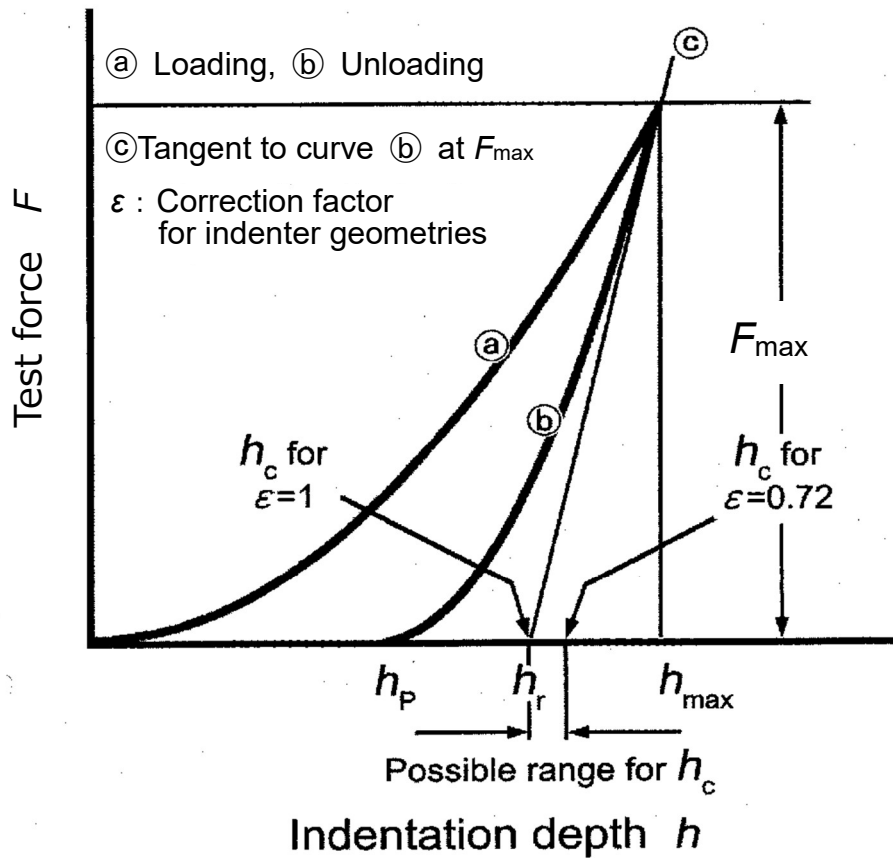


Fig.1-2 Test force - indentation depth curve in Nano-indentation test and various parameters obtained by this test.

(h_c : Depth of the contact of the indenter with the test piece at F_{\max} , h_{\max} : Maximum indentation depth at F_{\max} , h_p : Permanent indentation depth after removal of the test force, h_r : Point of intersection of the tangent © to curve © at F_{\max} with the indentation depth-axis.)

1.3.1 押し込み硬さ H_{IT}

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)}$$

押し込み硬さ (H_{IT} : Indentation hardness) は Fig.1-2 に示す最大試験力 F_{max} 負荷時に圧子と試料とが接していた面積から求める硬さ値である。 $F-h$ 曲線からは、試験力に応じた変位、すなわち試料に対する圧子侵入量 (くぼみ深さ) の情報しか得られないため、接触投影面積 A_p を圧子のエリアファンクション、すなわちくぼみ深さから算出して利用している。接触押し込み深さ h_c は、 $h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r)$ から計算したもので、 $F-h$ 曲線の除荷曲線の接線の取り方により変動するため、 H_{IT} に影響することに注意する必要がある。ここで接触深さの計算に用いられる ε は圧子の形状によって異なる。

ISO14577 には、圧子の幾何学的形状からこの H_{IT} とビッカース硬さ HV との関係式が $HV = 0.0945 H_{IT}$ と定義されている⁽¹³⁾が、これは圧子の幾何学的形状から、くぼみ表面積に換算する定数を乗じただけで、その信頼性については議論の残るところである。

1.3.2 マルテンス硬さ HM

$$HM = \frac{F}{A_s(h)}$$

マルテンス硬さ (HM : Martens hardness) は、試験力 F と試験力負荷時の押し込み深さ h における圧子表面積 A_s から求める硬さ値である。均一な試料に対しては、 $F-h$ 曲線の負荷曲線の傾きからも求めることができ、この場合は HM_S と表記される。

1.3.3 押し込み弾性率 E_{IT}

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}}$$

H_{IT} の計算に用いた接線の傾きから求める値で、試料のヤング率に相当する。ここで、 ν_s : 試料のポアソン比、 ν_i : 圧子のポアソン比、 E_r : 押し込み接点による換算弾性率、 E_i : 圧子の弾性率である。換算弾性率 E_r は

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p(h_c)}}$$

で表す。ここで、 C は接線の傾きである。

1.4 ナノインデンテーション試験とその問題点

前述のとおり、ナノインデンテーション試験は試験中の試験力と圧子の試料への侵入深さを連続的に測定する硬さ試験法である。下記の未解決の問題点を持つ試験法ではあるが、この試験方法が実用化されたことにより、従来法では難しかった超微小領域の硬さが評価可能となった。

(1)圧子先端形状の理想形状からのズレ（圧子先端の欠損の大きさ）：エリアファンクションおよび試験機機枠の弾性変形（試験力負荷による試験機のたわみ）：フレームコンプライアンスが試料への圧子侵入量の測定値に影響するため、試験前に試験機メーカーが推奨する標準試料(BK7, Fused Silica など)を用いてエリアファンクションおよびフレームコンプライアンスなどの補正值算出のための試験を事前に行う必要がある。

(2)試験結果として H_T 、 HM 、 E_T などが得られるが、これらと従来硬さ試験法、あるいは引張試験などの他の手法による試験結果との相関は十分に明らかになっていない。また、その試験結果は補正值算出法の違い、試験機や圧子の個体差のため、絶対値的な扱いが難しく、相対値としての利用に留まる。このように、データの取扱いには注意を要するため、ISO14577 に記載された算出法とは異なる、 E_T の、より相関性の良い新たな算出法についての研究、提案が行われるなどの動きがある^{(17), (18)}。

(3)試験結果の評価、例えば繰返し性を評価する際は、従来の硬さ試験方法と同等に扱ってはならない。ロックウェル硬さ試験においては「硬さのばらつきが 10 %」というと、かなり大きく感じるが、微小試験力のナノインデンテーション試験で「硬さのばらつき 10 %」は、現状では「よく一致している」と言える。このばらつきの原因については、表面粗さなど試料に起因したものなのか、試験力などの適用した試験条件、補正の適否、表面検出、温度ドリフトなどの試験の誤差によるものかを分離して検討する必要があるものの、その分離は困難であ

る⁽¹⁹⁾。小さな試験力を適用すれば、当然、より微小領域の試験が可能になるが、振動や温度ドリフトの影響を強く受けることになり、再現性の低下にも繋がる。

このように、多くの問題点が残る発展途上の試験法ではあるものの、ロックウェルおよびビッカースの様な従来硬さ試験法では評価困難な超微小領域の硬さを、相対的評価ではあるものの評価可能とした、唯一の硬さ試験方法と言える。

1.5 本研究で用いたナノインデンテーション試験の条件

以上の問題点を考慮し、本研究でのナノインデンテーション試験の試験条件を Table1-4 に示す通りとし、補正には Oliver と Pharr の手法⁽⁴⁾を用いた。試験機には、エリオニクス社製計装化押し込み硬さ試験機 ENT-2100 を用い、また、供試材と試験の目的および、試験結果の再現性とのバランスを考慮して、試験力 F_{\max} を 9.807 mN (1 gf) としている。

金属組織の不均一性の評価にナノインデンテーションを適用するには、当然、粒界あるいは粒内であるかなど、その測定位置を把握できる方法を確立する必要がある。つまり、測定（くぼみの）位置と金属組織の両方を把握可能でなければならない。現状のナノインデンテーション試験機では、エッチングによる金属組織の現出にともなう試料表面の僅かな凹凸が、試験直前に行われる試料表面検出の誤差の原因となる。この場合、エッチング後のナノインデンテーション測定は困難である。また、結晶粒界など、金属組織の現出のためにはエッチング処理が必要となるが、ナノインデンテーションによるくぼみはごく微小であり、エッチングによってくぼみを消失する恐れがある。著者らの過去の研究により、試料研磨後にナノインデンテーション測定した後、数秒程度のごく短時間の腐食をする手法を用いることで、結晶粒界の現出とエッチングによるナノインデンテーション試験くぼみの消失防止を両立できること、そして、硬さ測定位置の確認と結晶粒界など金属組織の観察が可能となることを明らかにしている⁽⁴⁾。

Fig.1-3 には、この方法を利用して、炭素工具鋼の下部ベイナイト組織の評価に試験力 10 mN のナノインデンテーション試験を適用した例を示す。図中左はエッチング前、右はエッチング後の同一視野を光学顕微鏡により観察したものである。このように微小な試験力での試験による顕微鏡測定の困難な微小なくぼみを消失せずに組織現出できたため、金属組織の構成相ごとの硬さ評価を可能とした。このような理由から、本研究に供した試料各種は鏡面仕上げの後、ナノ

インデンテーション試験を行い、ナイトル等の腐食液で数秒程度の短時間エッチングを施し、組織観察、各種分析に供することとしている。

ナノインデンテーション試験では、バーコビッチ圧子、モディファイドバーコビッチ圧子、ビッカース圧子が用いられるが、本研究では、Fig.1-4およびTable1-5 に幾何形状を示すバーコビッチダイヤモンド三角錐圧子を利用した⁽²⁰⁾。ナノインデンテーション試験では、一般に先端が三角錐形状の圧子が利用されるが、これは、三角錐圧子は、その3面が理論的には1点で交わるため、圧子先端形状による誤差要因を考慮する必要が少ないためである。

上述の通り、ナノインデンテーション試験は他の試験では不可能な超微小試験力での測定が可能な唯一の硬さ試験法であるが、未解決の問題点も多く、得られるパラメータ各種の算出法にも議論が残るところである^{(17),(18)}。このため、本研究でのナノインデンテーション試験適用においては、その測定値を相対値として扱い、圧子の選択および補正方法等は、試験機メーカー推奨の一般的な条件を採用した。

Table 1-4 Testing conditions of Nano-indentation.

Testing machine	ENT-2100
Testing load	9.807 mN
Test temperature	31°C
Indenter	Berkovich

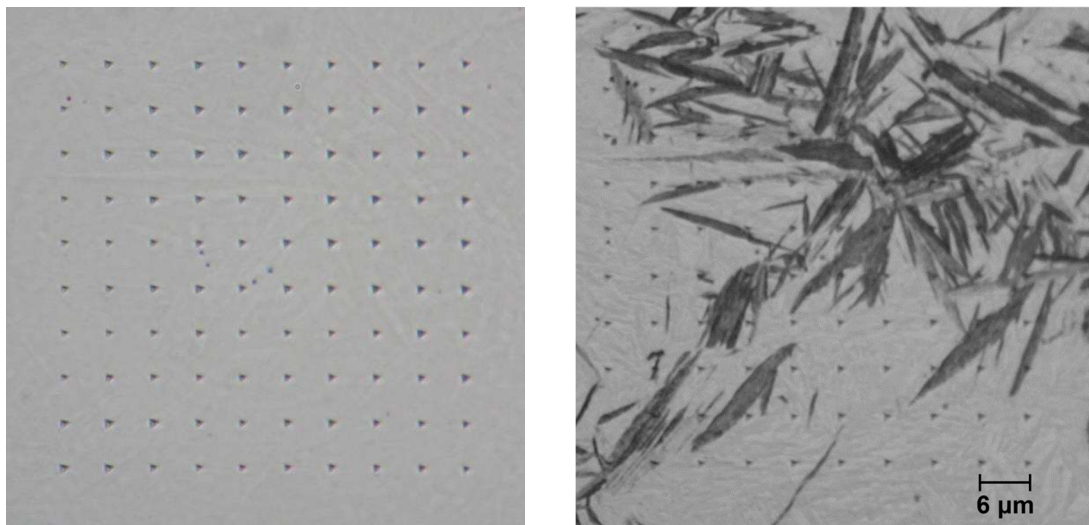


Fig.1-3 Evaluation of phase-specific hardness of Lower bainite structure of eutectoid steel by Nano-indentation test; Left : Before etching, Right:After etching.

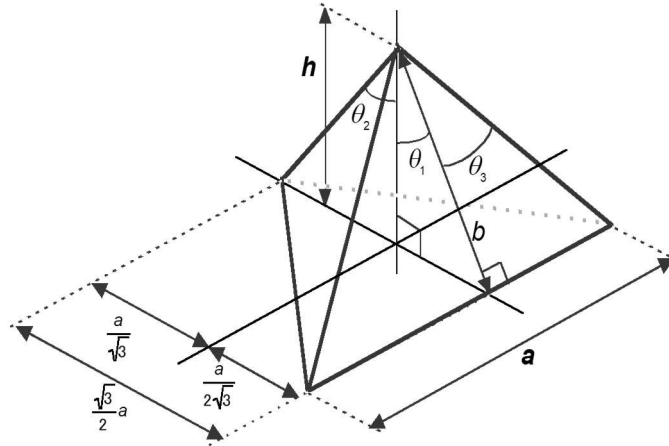


Fig.1-4 Shape of Berkovich indenter.

Table1-5 Dimensions of triangular pyramid indenters.

Symbol	Berkovich	Modified Berkovich	Corner cube
θ_1 deg.	65.03	65.27	35.26
θ_2 deg.	76.89	77.03	54.73
$2\theta_3$ deg.	115.015	115.116	90
h	$a/7.44$	$a/7.52$	$a/2.45$
A_s	$a^2/2.09354=26.4328h^2$	$a^2/2.09760=26.9676h^2$	$a^2/1.3332=4.4990h^2$
A_p	$a^2/2.30940=23.9621h^2$	$a^2/2.30940=24.4943h^2$	$a^2/2.30940=2.5972h^2$

1.6 本研究の目的

本研究では、ナノインデンテーション試験を主として利用し、光学顕微鏡、電子顕微鏡などを用いた組織観察、EBSDによる組織解析、さらにSIMSによる元素分析他手法による分析結果などとナノインデンテーション試験結果を照合し、鉄鋼材料組織の不均一性評価、伸び特性との関連を調べ、金属材料の組織不均一性、強度解析へのナノインデンテーション試験適用の有用性を明らかにすることを目的とした。

1.7 本研究の構成

第1章では、本研究の背景と目的を論じた。

第2章では、Fe-0.02mass%N鋼を対象に、結晶粒内および粒界近傍の硬さに着目し、窒素による固溶強化および析出強化の効果を、EBSDによる解析、SIMSによる分析とナノインデンテーション試験の併用によって評価した。

第3章では、Interstitial Free (IF)鋼および工業用純鉄を対象とし、ナノインデンテーションによる粒界およびその近傍の硬さ変化を評価した。また、その硬さ変化の相違と引張試験における局部伸び、さらには局部変形域でのボイド発生との関連についても考察した。

第4章では、フェライト-オーステナイト二相ステンレス鋼の引張試験試料を対象に、ナノインデンテーション試験により二相の界面の硬さの不均一性を評価し、引張試験によるボイドの発生、成長および連結と局部伸びの関係を考察した。

最後に、第5章において本論文を総括し、主たる結論を述べた。

参考文献

- (1) 吉沢武男(編): 硬さ試験方法とその応用, 裳華房 (1967)
- (2) 関谷三郎,山本正之: 工業量としての硬さ試験、日本材料試験技術協会「現場の硬さ試験」講習会テキスト (2009)
- (3) 小賀正樹: 材料試験硬さ技術の系統化調査,国立科学博物館(2009)
- (4) 内田聡,山本卓,山本正之,古君修: 熱処理, *1* (2010),46
- (5) 長島伸夫,宮原健介,松岡三郎,津崎兼彰,原徹,高橋稔彦: 鉄と鋼, *12* (2000),31
- (6) 山本卓: 金属, *76* (2006),1310
- (7) 山本卓: 金属, *77* (2007),74
- (8) 山本卓,山本正之,宮原健介,石橋達弥: 材料試験技術, *2*(2008),53
- (9) 山本卓,小島光司: 計測と制御, *44* (2005), 722
- (10) D. Tabor (訳 山本卓): The Hardness of Metals 日本語版, 山本科学工具研究社 (2006)
- (11) 山本卓,山本正之,服部浩一郎: 材料試験技術,*2* (2010),57
- (12) 山本卓,宮原健介: 検査技術,*19* (2014)1
- (13) ISO14577-1:2002, Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method
- (14) W.C.Oliver ,G.M.Pharr : J.Mater. Res.*7*(1992)1564
- (15) 服部浩一郎: 精密工学会誌,*12*(2013),1188
- (16) 服部浩一郎,宮原健介,山本卓: 材料試験技術,*4*(2004),49
- (17) Tatsuya Ishibashi, Yusuke Yoshikawa, Kensuke Miyahara, Takashi Yamamoto, Shigeo Katayama, Masayuki Yamamoto: 材料試験技術,
2(2016),60
- (18) Tatsuya Ishibashi, Yusuke Yoshikawa, Shigeo Katayama, Kensuke Miyahara, Motofumi Ohki, Takashi Yamamoto, Masayuki Yamamoto: 材料

試験技術, 2(2017),68

(19) 宮原健介,山本卓,石橋達弥：材料試験技術, 2(2016), 61

(20) 山本普,山本卓,川島博行：日本熱処理技術協会講演大会概要集,(2004), 18

第2章 ナノインデンテーション試験による 金属組織粒界の硬さ不均一性評価

2.1 緒言

鉄鋼材料の高強度化は、自動車、重工業をはじめとする多くの産業界で強く望まれている研究課題である。しかし、強度の増加とともに伸びは低下するため、これらの相反する特性のバランスを高めるために、フェライトとマルテンサイト⁽¹⁾あるいはベイナイト⁽²⁾を混在させた二相組織(Dual Phase: DP)鋼、オーステナイトのマルテンサイトへの加工誘起変態⁽³⁾(Transformed Induced Plasticity: TRIP) を活用した TRIP 鋼⁽⁴⁾など、数多くの高強度鋼板が開発され、DP 鋼および TRIP 鋼の組織と力学特性の関係についての研究がなされている^{(5),(6)}。しかし、これらの鋼板には Mn、Si、Mo、Ti などの合金元素が添加されるため、コスト、資源調達性に課題を残す。このため最近では、ユビキタス元素である窒素による高強度化が注目されている。

窒素の強化機構としては、固溶強化および析出強化が定量的に明らかにされている。フェライトへの窒素固溶量は小さく、その強化能に関するデータは少ないが、一方でオーステナイトへの窒素固溶量は大きいため、オーステナイト系ステンレス鋼における固溶窒素による強化能に関するデータは多く、すでにその強化能が大きいとの結論が得られている⁽⁷⁾。また、析出強化に関してはオーステナイト系ステンレス鋼を対象として、窒化物により強化されることが明らかにされている⁽⁸⁾。しかし、窒素は粒界に偏析する可能性が高く、Fe-N 合金での窒素の粒界偏析に伴う硬さ変化は粒内との硬さの差を生じ、粒界にひずみが集中する要因となる。したがって、Fe-N 合金の開発にあたり、粒界およびその近傍の硬さ評価が重要である。Valle らは、最近開発された微小領域の測定が可能な Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS)を用いて Fe-Al-Mn-C 合金の微小領

域における炭素量を⁽⁹⁾、同様に Christien らは Ni を対象として粒界のケイ素偏析量を測定している⁽¹⁰⁾。したがって、この手法は Fe における窒素の粒界偏析測定に活用できる可能性がある。

以上を背景に、本章では金属組織中の粒界に着目し、基礎試験として、まずフェライト単相組織で析出物、固溶原子が極めて少ない高純度電解鉄において、ナノインデンテーションにより粒界偏析のない試料の粒界およびその近傍の硬さ評価を試みた。その後、Fe-0.02mass%N 合金を対象とし、高温フェライト域で加熱-水冷、およびさらに時効処理した試料について、SIMS により、粒界およびその近傍における窒素の偏析を分析し、粒界と粒内の硬さをナノインデンテーションにより測定し、金属組織中の結晶粒内と粒界、析出物の硬さの相対的な評価を試みた結果を述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材および組織観察

供試材には、Fe-0.02mass%N 合金、また基礎データ取得のための比較用試料として、1173 K、1800 s の条件で焼鈍し、結晶粒を粗大化させた高純度電解鉄 (TOHO ZINC CO., LTD., MIRON SHP) を用いた。Table 2-1 に示したこれら供試材の化学組成から明らかなように、高純度電解鉄試料の固溶元素量および析出物形成元素量は極めて小さい。したがって、粒界偏析および固溶強化、析出強化のナノインデンテーションによる硬さ試験への影響を考慮する必要はなく、粒界そのものの硬さへの影響を明らかにできると判断できる。

Fe-0.02mass%N 合金については、小型真空溶解材をスラブ加熱した後、熱間圧延-冷間圧延-フェライト域高温加熱 (1173 K、10 s) 後に水冷して作製した試料 (以下、加熱水冷材と称す)、また、これを合金中の窒素の存在状態を変化させるため、真空中、473 K で 100,000 s の時効処理を施した試料 (以下、時効材と称す) の 2 種を用いた。

Fe-0.02mass%N 合金では Rolling Direction (RD) に垂直、電解鉄では電析方向に垂直面を観察するように試料を樹脂に埋め込み、3%硝酸-97%アルコール溶液(3%ナイトル)でエッチングし、光学顕微鏡で組織を観察した。また、電解鉄については、さらに、フラットミリング装置 (日立ハイテクノロジーズ社製, IM-3000) により、加速電圧 4 kV で試料傾斜角 80°、試料回転速度 25rpm の条件で Ar スパッタリングを 180 s 行い、表面の損傷層およびコンタミネーションを除去し、Carl Zeiss 社製 FE-SEM (Ultra55) を用い、加速電圧 15 kV の条件で Electron Backscatter Diffraction (EBSD) 像を取得した。Fe-0.02mass%N 合金時効材については、FE-SEM を用い加速電圧 15 kV の条件で EBSD 像を取得して、電子線回折結晶方位解析装置 (Orientation Imaging Microscopy, OIM™) により析出物を同定した。

Table 2-1 Chemical composition of specimens used. (ppm)

Specimen	C	N	P	S	Si	Mn
Electrolytic Iron	9	5	5	13	5	1
Fe-N alloy	5	200	20	5	80	30

2.2.2 窒素量の測定

Fe-0.02mass%N 合金試料の加熱水冷材および時効材から、直径 10 mm、厚さ 1 mm の SIMS による窒素分析用試料を採取した。分析面は Normal Direction (ND) と垂直面とし、アルミナ、さらにコロイダルシリカによる研磨処理を施し、分析面の表面を鏡面状態として、SIMS (CAMECA 製, Nano SIMS 50L) を用いて元素分析を行った。一次イオン源には Cs⁺ を用い、照射電流 1.0 ~ 1.5 pA、電圧 16 keV、時間 50.00 ms/px、真空度 10⁻⁹ Torr の条件で Fe、C、CN を検出した。なお、N 単独では二次イオン化効率が低いため、CN として検出することとした。

2.2.3 ナノインデンテーション試験

現状のナノインデンテーション試験機では、エッチングによる金属組織の現出にともなう試料表面の僅かな凹凸が、試料表面検出の誤差の原因となる。そのため、エッチング後のナノインデンテーション測定は困難である。また、結晶粒界の現出のためにはエッチング処理が必要となるが、ナノインデンテーションによるくぼみはごく微小であり、エッチングによるくぼみ消失の恐れがある。著者らの過去の研究により、試料研磨後にナノインデンテーション測定した後、ご

く短時間の腐食をする手法を用いることで、結晶粒界の現出とエッチングによるナノインデンテーション試験くぼみの消失防止を両立できること、そして、硬さ測定位置の確認と結晶粒界など金属組織の観察が可能となることを明らかにしている⁽¹¹⁾。したがって、本研究では、各種供試材に対し、ダイヤモンドペースト、引き続き、コロイダルシリカで研磨処理を施し、鏡面に仕上げた後、ナノインデンテーション試験に供した。硬さ測定面は組織観察面と同様である。硬さ測定の後、3%硝酸-97%アルコール溶液(3%ナイトル)による、ごく短時間のエッチング処理を施し結晶粒界を現出した。その後、光学顕微鏡を用いて組織観察し、Fig.2-1に示す概略図のように、くぼみと結晶粒界の距離を測定し、測定された硬さと、硬さ測定位置の結晶粒界からの距離との関係を調べた。

ナノインデンテーションによる硬さ試験には、エリオニクス社製ナノインデンテーション試験機 ENT-2100 を用い、押し込み硬さ H_T を測定した。試験条件を Table 2-2 に示すが、バーコビッチ三角錐圧子を使用し、試験力を 9.81 mN (1 gf)、測定点数を 400 点 (20 行×20 列) とした。

測定結果は粒界から 10 μm の位置までは 1 μm 間隔、それ以上では 5 μm 間隔で整理し、実験によって得られた押し込み硬さ H_T の平均値を求めた。また、時効材については、析出した Fe_4N 上を測定したと思われる測定値は別途 Fe_4N の硬さとして整理した。

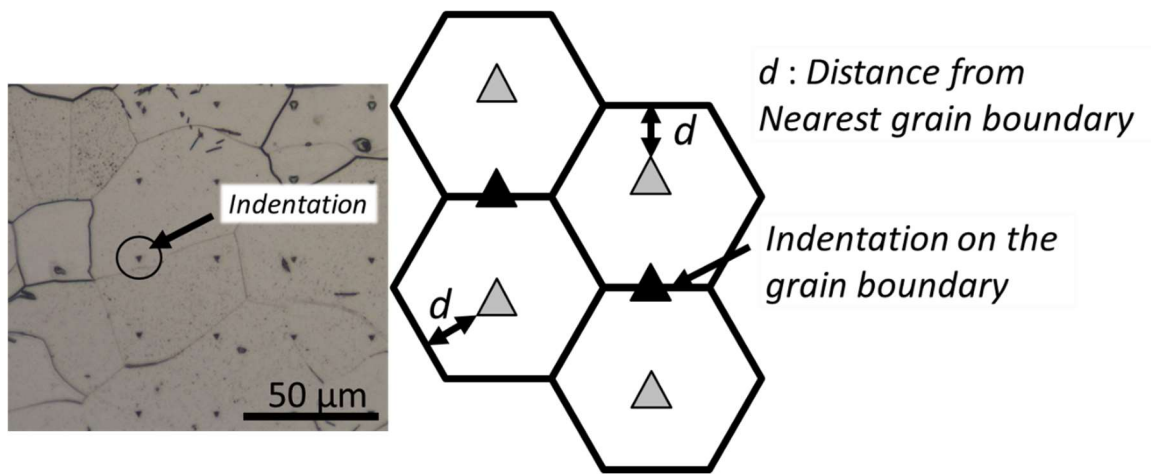


Fig. 2-1 Schematic figure for measuring distance from grain boundaries.

(Photo: Aging treated Fe-0.02mass% alloy)

Table 2-2 Testing conditions of Nanoindentation.

Testing machine	ENT-2100
Testing load	9.807 mN
Test temperature	31°C
Number of indentations	400(20 × 20)
Space between indentations	30 μm
Indenter	Berkovich

2.3 実験結果および考察

2.3.1 供試材の組織

各種供試材の光学顕微鏡組織を Fig.2-2 に示す。電解鉄試料は平均結晶粒径約 100 μm の α 単相組織、Fe-0.02mass%N 合金は、水冷材、時効材ともに平均結晶粒径約 30 μm の α 単相組織である。

Fe-0.02mass%N 合金試料の加熱水冷材では、析出物はほとんど認められなかったが、時効材では粒界上およびその近傍に粗大な析出物が多数観察され、粒内の中央部には析出物は認められなかった。この結果から、時効処理によって窒素原子は粒界およびその近傍で析出物を形成し、さらに、粒界から粒内にかけて窒素量に傾斜が存在していたことが推察される。

つぎに、電解鉄試料の EBSD 解析結果を Fig.2-3 に示すが、ランダムな結晶方位を有していた。Fig.2-4 には、Fe-0.02mass%N 合金時効材の EBSD 解析結果を示す。Fig.2-4 (a)は二次電子 (SE) 像、(b)は bcc および fcc に色分けした EBSD 解析結果である。これらの結果から、時効材の SE 像で認められた析出物は fcc 構造を有すること、並びに、Fe-N 二元系状態図から推察して Fe_4N であると結論した。

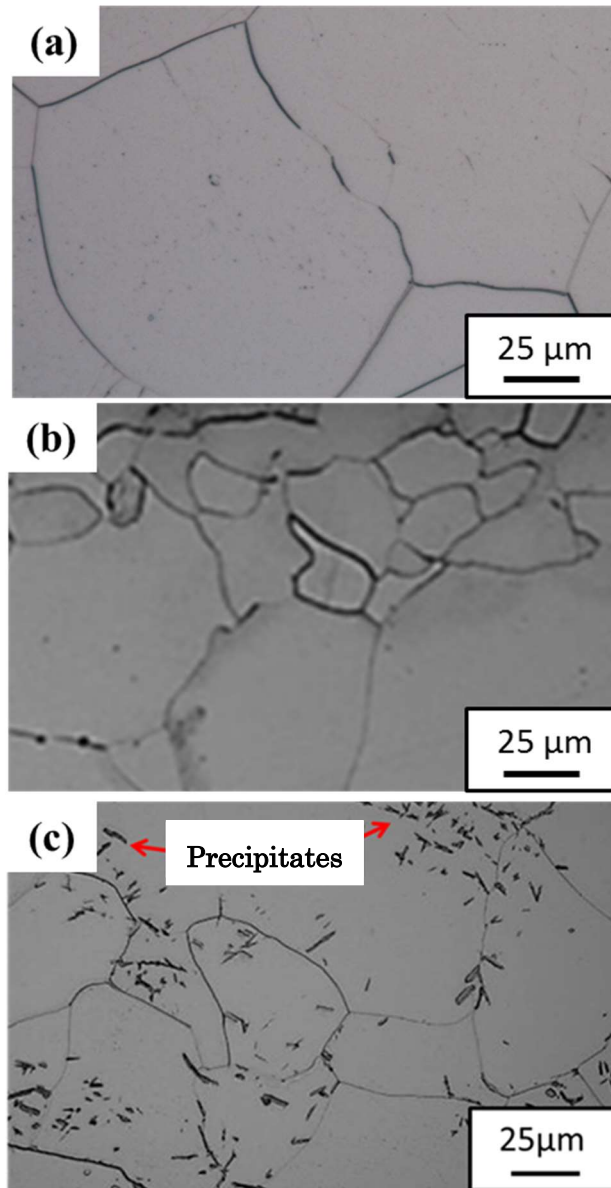


Fig. 2-2 Optical microscopic images of electrolytic iron (a) and Fe-0.02mass%N alloys made by annealing - water quenching process (b), followed by aging process (c).

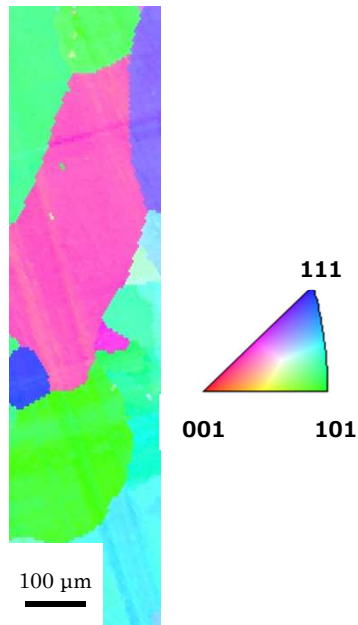


Fig. 2-3 EBSD analysis result of electrolytic iron specimen.

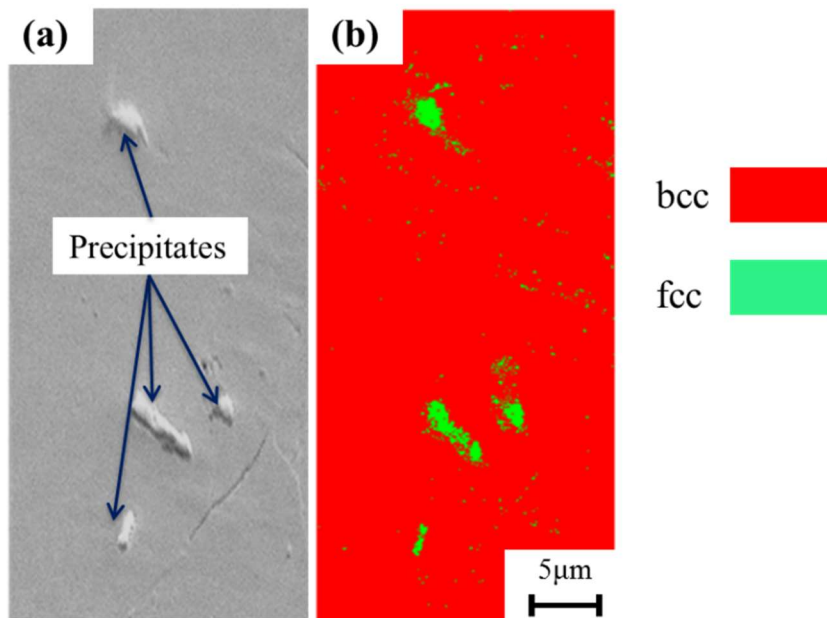


Fig. 2-4 EBSD analysis results of Fe-0.02mass%N alloys aging treated specimen:(a) SE image, (b) Phase map of bcc and fcc.

2.3.2 SIMS による窒素量の分析

加熱水冷材についての SIMS による元素マッピングの結果を Fig.2-5 に示す。Fig.2-5 (a)は SE 像で、粒界が確認できる。この図中の四角で囲まれた領域の元素マッピングを行った。(b)は Fe のマッピングであり、粒界を挟んだ結晶粒ごとに異なるイオン強度が認められ、粒内ではイオン強度が一定であった。この結果は、それぞれの粒の結晶方位が異なることに起因すると推定される。また、粒界およびその近傍でのイオン強度の差は認められなかった。(c) は C のマッピング結果であり Fe と同様に、粒によるイオン強度の差は認められたものの、粒界でのイオン強度の差は認められなかった。(d) は CN の結果である。Fe と C の場合とは異なり、図中に赤色の線で囲んで示した粒界およびその近傍で明らかにイオン強度が強くなっていた。C の粒界でのイオン強度の差が認められなかったことから、窒素原子が粒界および粒界近傍に偏析していることが明らかとなった。Fig.2-6 には粒界近傍の CN のライン分析結果を示す。ラインの幅を 38 μm とした。Fig.2-5(c)で示した C のマッピングの結果、粒界およびその近傍には炭素の偏析が認められなかったことから、このラインプロファイルは、粒界およびその近傍での窒素原子の偏析を示している。

次に時効材の元素マッピング結果を Fig.2-7 に、また、Fig.2-8 にラインプロファイルを示す。加熱水冷材と同様に Fig.2-7 の赤色の線で囲んで示した粒界およびその近傍に窒素が偏析していることが明らかとなった。

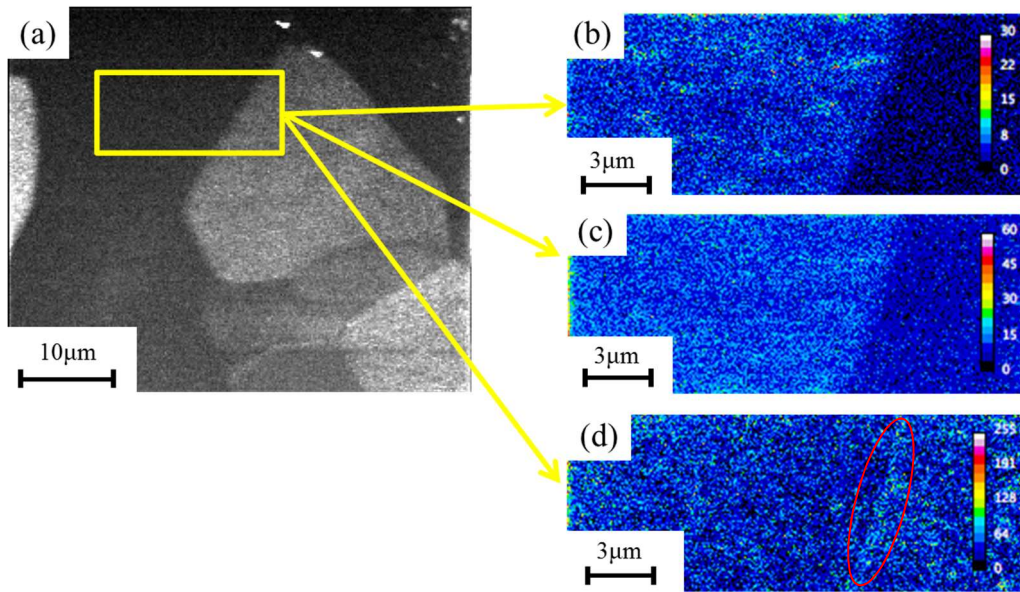


Fig. 2-5 (a)SE image, (b)Fe- mapping, (c)C- mapping and (d)CN- mapping results obtained SIMS analysis for heat treated (water quenching) Fe-0.02mass%N alloy.

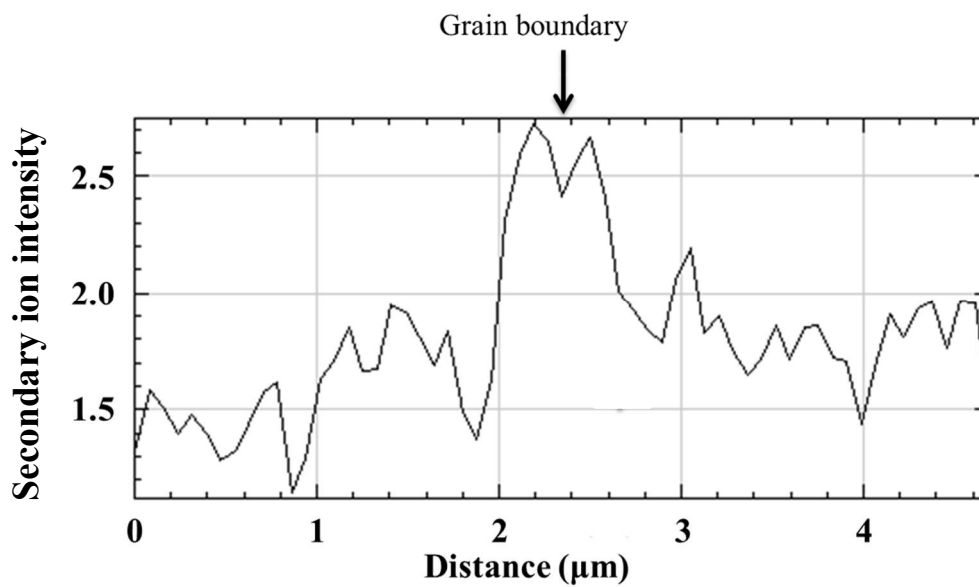


Fig. 2-6 Line profile of CN⁻ obtained by SIMS analysis for heat treated (water quenching) Fe-0.02mass%N alloy.

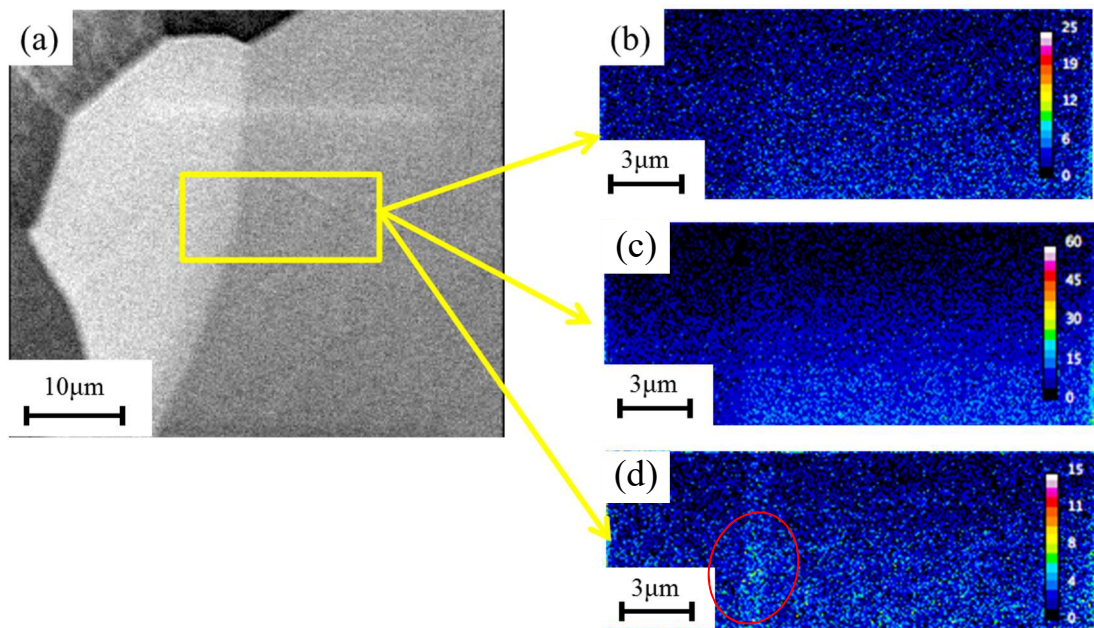


Fig. 2-7 (a)SE image, (b)Fe⁺ mapping, (c)C⁻ mapping and (d)CN⁻ mapping results obtained SIMS analysis for aging treated Fe-0.02mass%N alloy.

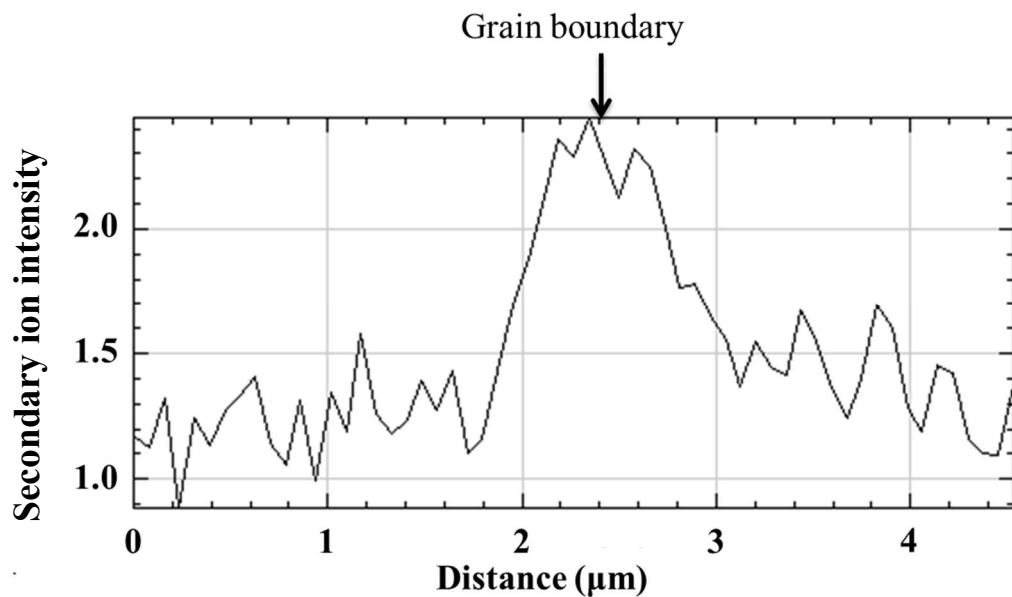


Fig. 2-8 Line profile of CN⁻ obtained by SIMS analysis for aging treated Fe-0.02mass%N alloy.

2.3.3 ナノインデンテーションによる硬さ測定

各試料の粒界からの距離と押し込み硬さ H_T との関係を Fig.2-9 に示す。粒内および粒界近傍の析出物および固溶元素が極めて少ない電解鉄試料では、粒界から粒内まで均一な硬さを示した。したがって、粒界そのものの硬さをナノインデンテーションで評価することは、今回採用した試験条件では出来なかった。

一方、Fe-0.02mass%N 合金試料の加熱水冷材では粒界および粒界近傍で H_T は明確に高い値を示し、粒界から遠ざかるに従って一定値を示した。時効材でも同様な傾向であったが、加熱水冷材に比較して、粒界および粒界近傍で硬さ上昇傾向の程度は小さかった。これは、加熱水冷材では粒界に窒素原子が偏析していることで硬さが粒内に比較して大きくなり、一方、時効材では、時効することで窒素原子が、 Fe_4N となったため、粒界と粒内で硬さが近い値となったと推察される。加熱水冷材と時効材を比較すると、時効材の粒内の硬さは低いが、これは時効による転位の回復および Fe_4N の析出による固溶窒素量の低下に起因すると考えられる。また、時効材の析出物 Fe_4N 上のくぼみの測定値を分別して評価してみても、その硬さは時効材の粒界および粒内中心とほぼ同じ値を示した。このことから、 Fe_4N の析出による硬化効果は非常に小さく、加熱水冷材の測定結果からもわかるように、窒素の固溶による硬化効果の方が大きいと言える。なお、加熱水冷材の粒界からの硬さ上昇範囲は約 15 μm であり、SIMS のラインプロファイルから推定された窒素濃化範囲約 2 μm より大きくなっている。また、Fig.2-2(c)で示したように、粒界から約 15 μm の範囲で Fe_4N が析出しており、時効による窒素の拡散は小さいと考えられる。このことから、窒素の粒界からの濃度分布は約 15 μm で一定となると言える。以上の結果から、SIMS のラインプロファイルと硬さ測定結果のずれは SIMS による窒素の検出限界に起因するものと推察される。このように、硬さ試験の結果と SIMS による窒素の濃度分布は対応しなかったが、加熱水冷材では粒界に窒素原子が偏析し、それに伴った

粒界での硬さ上昇が認められる一方、時効による窒素原子が Fe_4N として析出し、粒界での硬さ上昇が小さくなっていることが明らかとなった。

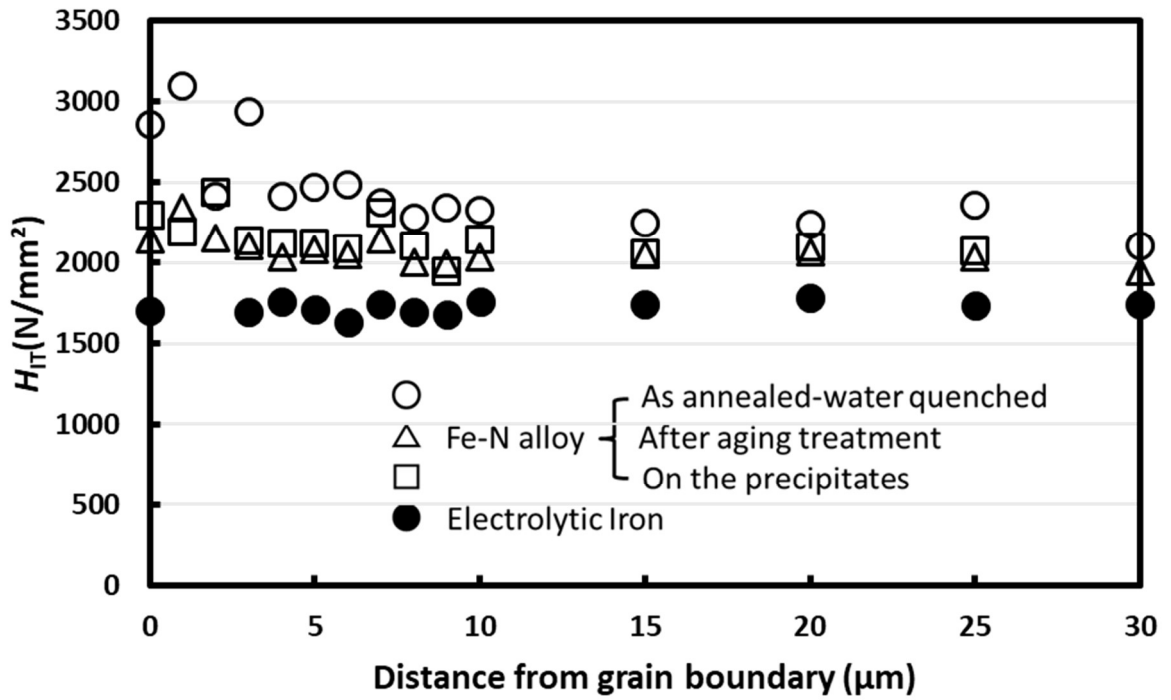


Fig.2-9 Relationships between H_T and distance from grain boundary for electrolytic iron and Fe-0.02mass%N alloy.

2.4 結言

高純度電解鉄の 1173K 焼鈍材、熱間圧延-冷間圧延-加熱-水冷および、その後、時効処理した Fe-0.02mass%N 合金の 3 種の試料を用い、粒界およびその近傍の硬さ分布と微小域の測定が可能な SIMS および EBSD で解析した窒素原子の存在状態を対応させ、ナノインデンテーションによる粒界およびその近傍の窒素濃度分布に起因する硬さ変化の評価の妥当性について考察した。得られた主な結論を以下に示す。

(1) 粒内および粒界近傍の析出物、固溶元素が極めて少ない高純度電解鉄試料において、ナノインデンテーションにより押し込み硬さ H_{IT} を測定した結果、粒界から粒内まで均一な硬さを示した。したがって、粒界での元素の偏析や析出による効果などを含まない、単純に結晶学的な意味での粒界そのものの硬さへの影響をナノインデンテーションで評価することは、本試験条件では出来ないことが明らかとなった。

(2) Fe-0.02mass%N 合金を高温フェライト域で加熱し水冷すると、粒界およびその近傍に固溶窒素原子が偏析していたことが明らかとなった。また、これを時効処理することで、その固溶窒素原子が Fe_4N として析出したことが確認された。これら試料について、ナノインデンテーションにより押し込み硬さ H_{IT} を測定した結果、加熱水冷材の方が、時効材より粒界近傍の硬さ値は高く、窒素原子の Fe_4N としての析出よりも、固溶による硬化能の方が大きいと推定できた。したがって、粒界の固溶窒素の偏析に伴う粒界およびその近傍の硬さ分布はナノインデンテーションで評価できると結論される。また、時効処理により析出した Fe_4N は、結晶粒界および粒内の硬さとほぼ同程度であることが推定された。

これらの結果から、次世代高強度鋼として注目されている Fe-N 合金において、穴拡げ成形性向上に必要な、粒界およびその近傍の硬さ均一性と相関する

局部伸び向上には、粒界に偏析させた窒素を析出させ、粒界およびその近傍の硬さ変化を小さくすることが有効であることが明らかとなった。

参考文献

- (1) S.Hayami and T.Furukawa: *Microalloying 75,2A*, Washington D.C., USA, (1975)78.
- (2) S. Endo, M. Kurihara, N. Suzuki, A. Kato, and M. Yoshikawa: *Materia Japan*, 39(2000), 167
- (3) V.F.Zackay, E.R.Parker, D.Fahr and R.Busch: *Trans. ASM*, 60(1967),252.
- (4) T. Nakamura and K. Wasaka: *Tetsu-to-Hagane*, 61 (1975), 2067.
- (5) Z. Jiang, Z. Guan and J. Lian: *Mater. Sci. Eng. A*, 190(1995), 55.
- (6) X. Wei, R. Fu and L. Li: *Mater. Sci. Eng. A*, 465(2007), 260.
- (7) V. G. Gavriljuk, A. L. Sozinov, J. Foct, Y. Petrov and Y. Polushkin: *Acta Mater.*, 46(1998), 1157.
- (8) N. Glavatska: *Proc. of the 5th Int'l Conf. of High Nitrogen Steels HNS*, 98 at Espoo/Stockholm (1998).
- (9) N. Valle, J. Drillet, A. Perlade and H. N. Migeon: *Applied Sur. Sci.* 255(2008), 1569.
- (10) F. Christien, C. Downing, K. L. Moore and C. R. M. Grovenor: *Surf. Interface Anal.* 45(2013), 305.
- (11) 内田聡,山本卓,山本正之,古君修: *熱処理*,50(2010),46.

第3章 IF鋼の引張変形におけるボイド発生・成長挙動の ナノインデンテーションと EBSD による解析

3.1 緒言

第2章では、ナノインデンテーション試験から得られた微小領域の硬さにより固溶窒素の粒界近傍での偏析による硬さの不均一性が評価できることを明らかにした。本章では Interstitial Free (IF)鋼と工業用純鉄を供試材として、粒界およびその近傍の硬さ分布をナノインデンテーション試験で評価し、さらに、引張試験における局部変形域でのボイド発生との関連性について考察した結果を述べる。

IF鋼とは、炭素および窒素量が0.005%以下の極低炭素、極低窒素鋼に Ti、Nb を単独あるいは複合添加し、炭化物、窒化物、炭窒化物として析出させた鋼である。C および N 原子の拡散を抑制することによって非時効性を向上させ、さらに、圧延条件と焼なまし条件の適性化により、板面平行に(111)集合組織をより多く集積させ、 r 値の向上を図ったものであり、1970年代以後、自動車用外板などに広く用いられてきた⁽¹⁾。

自動車用鋼板では深絞りが多用されるが、当然、深絞りだけで成形されるわけではなく、曲げ、張り出し加工も適用され、それらの成形性は伸び特性に依存する。自動車用鋼板等のプレス成形性からみると、プレス成形モードは曲げ、深絞り、張り出し、伸びフランジに分類される。このなかで、曲げ、深絞り、張り出しは均一変形域での成形であることが多く、局部伸びとの関連はない。したがって、局部伸びの上昇により全伸びを向上させても、成形性の向上には繋がらない。

伸びフランジ性については、穴拡げ試験における穴拡げ率 λ で評価されることが多い。穴拡げ試験は、確かに伸びフランジ加工であるが、パンチで予め穴をあけ、その穴を押し広げるという力学的分類とは異なる金属組織に寄与す

る特殊性を有する。穴をあけた際に穴の端面にボイドが発生することから、Fig.3-1 に示すように、穴拡げ率 λ と局部伸びに相関があることが知られている⁽²⁾。

徳永らは Ti 添加 IF 鋼の全伸びが Ti 無添加鋼より大きいことを⁽³⁾、また、橋本らは、Nb 添加 IF 鋼では Nb/C が高くなると全伸びが低下するとの結果を示している⁽⁴⁾。これらの結果は貴重な実験事実を示しているものの、IF 鋼の伸びに関する支配因子の基礎的説明はいまだになされていない。

全伸びは均一伸びと局部伸びの総和であり、それぞれの伸びの組織学的な支配因子は異なる。ここで、均一伸びは引張試験における最大荷重までの伸びであり、局部伸びは最大荷重から破断までの伸びである。均一伸び領域では、転位の増殖とともにすべり変形と結晶回転が進行する。一方、局部伸び領域では均一変形領域での組織変化に加え、応力三軸度の増加とともにボイドが発生、成長し⁽⁵⁾、最後に連結して破断に至る。したがって、局部伸びはこのボイド発生・成長・連結のプロセスに大きく依存し、組織学的には、析出物、介在物、粒界が重要な要素となるが、この観点から IF 鋼の伸びを研究した例は少ない。ここで言うボイドの成長とは、個々のボイドが連結することなく体積を増加することである。

古君らは、フェライト単相 16%Cr 鋼において、ボイドの発生界面は Cr 析出物であること、また、平板引張試験で得られた全伸びは Cr 析出物間間隔すなわちボイド発生界面間隔が大きくなるに従い増加し、この増加分は局部伸びによることを明らかにした⁽⁶⁾。この結果は、均一伸びと局部伸びではそれらの組織学的支配因子が異なり、局部伸びではボイドの発生・成長・連結が重要な要素を成すことの実験的な証拠である。

また、León-García らは、Ti 添加 IF 鋼の引張変形におけるボイド発生が TiN 起因であり、母相との剥離または TiN 析出物の分断で生じることを光学顕

微鏡、Scanning Electron Microscope (SEM)観察および Electron Back Scattered Diffraction (EBSD)解析で示している⁽⁷⁾。しかし、局部伸びとボイド発生・成長・連結の関係は明らかにされていない。

本研究では、Ti 添加 IF 鋼、および比較材として C と N 量の総和が 0.003mass%と微量でかつ析出物形成元素を含まない工業用純鉄について、母材および引張試験で最大荷重まで負荷後、除荷した試料の粒界近傍の硬さを測定し、両鋼の粒界およびその近傍の硬さ分布を評価した。つぎに、引張試験後の試験片を EBSD 解析し、ボイドの発生界面を特定した。最後に、以上の結果をもとに粒界およびその近傍の硬さ分布とボイドの発生・成長・連結を考察し、局部伸びとの関係について考察した。

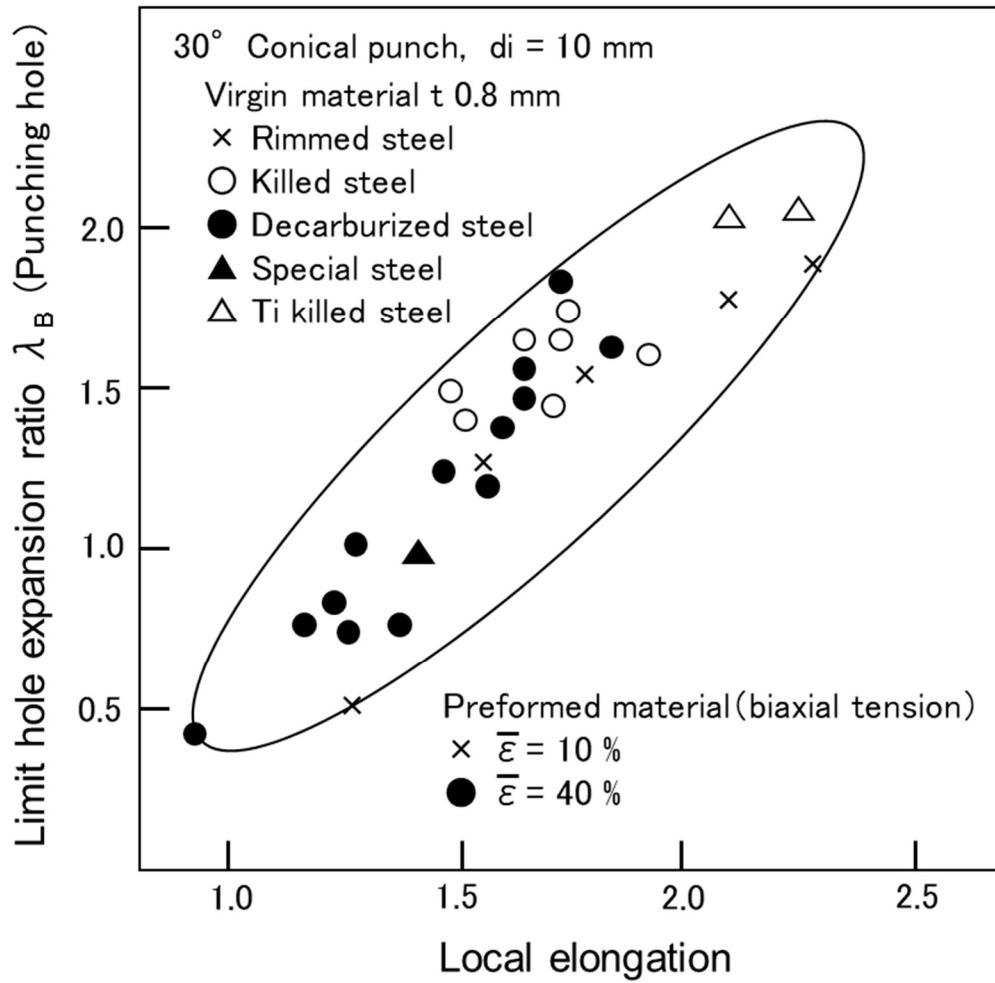


Fig.3-1 Correlation between limit hole expansion ratio and local elongation.

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

供試材には、熱間圧延-焼なましプロセスで作製した Ti 添加 IF 鋼、および極低炭素、極低窒素で析出物形成元素を含まない工業用純鉄を用いた。これら供試材の化学組成を Table 3-1 に示す。焼なまし条件は、IF 鋼で 973 K、150 s 加熱、工業用純鉄では 1138 K、75 s 加熱とした。仕上げ板厚は 4.2 mm および 4.0 mm であった。これら供試材のような極低炭素鋼では、焼なまし後、粒界に炭素が偏析することが実験的に明らかにされ⁽⁸⁾、また、炭素が粒界偏析元素であることが第一原理計算⁽⁹⁾ で明らかにされている。

供試材の板厚中心部から組織観察用試料を微細切断機で切り出し、これを圧延方向(Rolling Direction, RD)に対して垂直面を観察するように樹脂に埋め込んだ。順次 150~2000 番のエメリー紙を用いて湿式研磨し、さらにアルミナによる鏡面研磨仕上げを施した。その後、フラットミリング装置(日立ハイテクノロジーズ社製, IM-3000)により、加速電圧 4 kV、試料傾斜角 80°、回転速度 25 rpm の条件で Ar スパッタリングを 180 s 行い、表面の損傷層およびコンタミネーションを除去し EBSD 観察試料とした。これらの試料について、Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, Carl Zeiss Microscopy GmbH 製, Ultra 55)に付置されている EBSD 装置により、加速電圧 15 kV の条件で EBSD 像を得た。EBSD により得られたデータを電子線回折結晶方位解析装置 Orientation Imaging Microscopy Analysis Software (OIM™, AMETEK 社製, DigiView IV)によって解析した。

IF 鋼中の析出物について、FE-SEM に附置の Energy Dispersive X-ray (EDX)で組成分析を行った。また、EBSD 観察面を 10 %アセチルアセトン-1 %テトラメチルアンモニウムクロリド-89 %メタノール溶液で腐食後、抽出レプリカを採取し FE-SEM により加速電圧 15 kV の条件で析出物を観察した。

Table3-1 Chemical composition of IF steel and industrial pure iron (mass%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	N
A (IF steel)	0.002	0.002	0.14	0.01	0.004	0.046	0.048	0.0020
B (Industrial pure iron)	0.003	0.001	0.16	0.01	0.004	—	0.001	0.0017

3.2.2 引張試験

引張試験に供するため、各試料から板厚 1.2 mm、平行部幅 2 mm、平行部および標点間距離 3 mm の平板引張試験片を RD と平行に、中心偏析を避けるため板厚 1/4 部分から採取した。

これら試料の表面を 1200 番のエメリー紙で仕上げた後、油圧制御型万能試験機（島津製作所製、サーボパルサ 4830）を用いて、初期ひずみ速度 1.0×10^{-3} / s の条件で引張試験を行った。

3.2.3 破面およびボイド観察

引張試験後の破面を FE-SEM により加速電圧 5 kV の条件で観察した。さらに、引張試験破断片の板厚中央部から横断方向 (Transverse Direction, TD) に対して垂直な面を EBSD でボイド観察するように試料を微細切断機で切り出した。EBSD 解析方法は先に述べた供試材に準じたが、その際、SE (Secondary Electron) 像も取得した。

3.2.4 ナノインデンテーション試験

局部伸び域での変形においては、ボイドが発生し、さらに成長するが、均一変形に引き続き、加工硬化も進行する。IF鋼と工業用純鉄の伸びの差異を論じる際には、両者の加工硬化挙動とボイド発生界面近傍の局所的なひずみを考慮する必要がある。局所ひずみ評価法として、Digital Image Correlation (DIC) 法⁽¹⁰⁾あるいはマイクログリッド法⁽¹¹⁾が用いられているが、これらの手法では精緻な定量的解析ができるものの材料表面における解析であり、内部の局所ひずみ評価が出来ない。そこで本研究においては、定量評価には適さないが、ナノインデンテーション硬さ試験による局所ひずみの評価を試みた。

IF鋼と純鉄の加工硬化挙動の差異を明らかにするために、引張試験前と最大荷重で引張試験を中断した試料をTDに対して垂直面の硬さを測定できるように樹脂に埋め込み、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて研磨し、ナノインデンテーション試験機(エリオニクス社製、ENT-2100)で硬さを測定した。測定点数を縦方向20点×横方向20点の計400点、試験力を9.8 mNとし、押し込み硬さ H_T で評価した。硬さ測定後に3%ナイトルで腐食し、粒界と硬さ試験によるくぼみとの最近接距離を求めた (Fig.2-1 参照)⁽¹²⁾。

3.3 実験結果

3.3.1 供試材組織および強度、伸び特性

供試材組織の EBSD 解析結果を Fig.3-2 に示す。IF 鋼、工業用純鉄の平均結晶粒径はそれぞれ 20 μm および 35 μm であり、IF 鋼の方が細粒であった。また工業用純鉄では、粒内に数度の角度差を有する未再結晶粒界が存在していた。

つぎに、引張試験により得られた IF 鋼と工業用純鉄の応力-ひずみ曲線を Fig. 3-3 に、また、各鋼種の 0.2%耐力(0.2%Proof Strength)、引張強さ(Tensile Strength)、均一伸び(Uniform Elongation)および局部伸び (Local Elongation) を Table3-2 に示す。0.2%耐力および引張強さはわずかに IF 鋼のほうが低かった。一方、IF 鋼の均一伸びおよび局部伸びは純鉄に比べ大きく、局部伸びにおいてより大きな差が認められた。この結果は、局部変形領域におけるボイドの発生・成長・連結が両試料で異なっていることを示唆する。この 2つの試料の粒径の差による降伏応力への影響を、Hall-Petch 式^{(13),(14)} から粒径の $-1/2$ 乗の係数、 k_y に及ぼす固溶 C 量の影響を調べた Takeda らの実験式⁽¹⁵⁾を参照して見積もると、結晶粒径の寄与は 0.2%耐力の約 10%である 22 MPa と小さかった。しかし、局部伸び域におけるボイドの発生・成長・連結には、この粒径の差が影響を及ぼすと推定される。本研究では、結晶粒径の差を考慮して IF 鋼と工業用純鉄のボイドの発生・成長・連結の差を論じることとした。

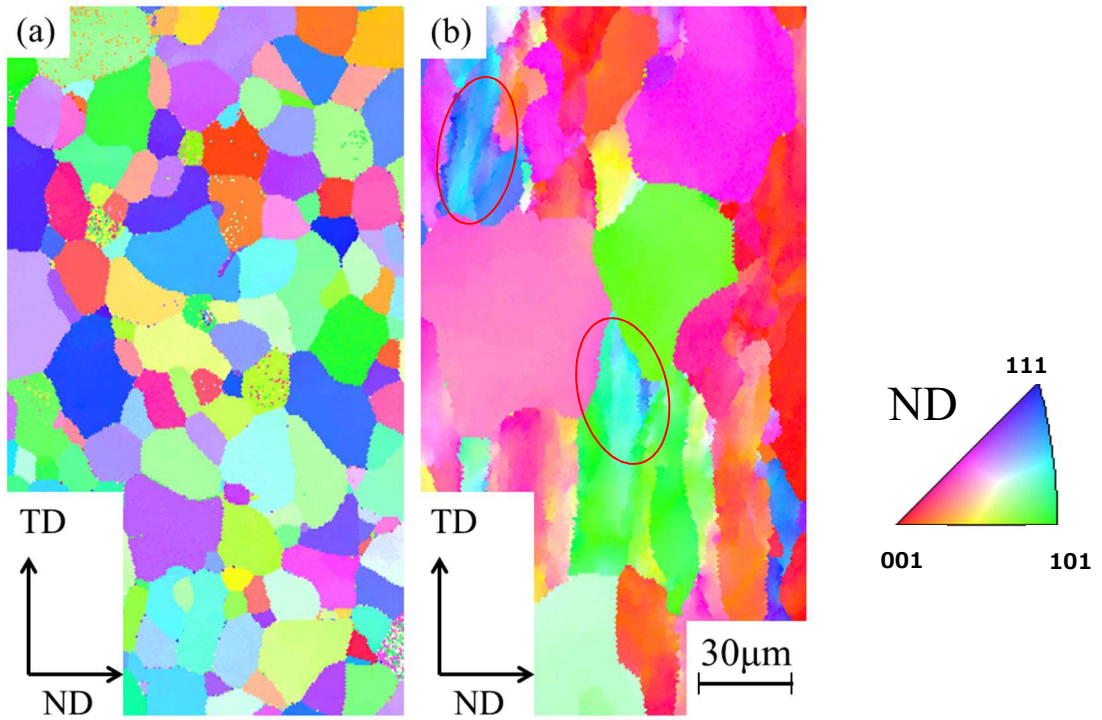


Fig.3-2 EBSD images of hot-rolled and annealed IF steel (a) and industrial pure iron (b).

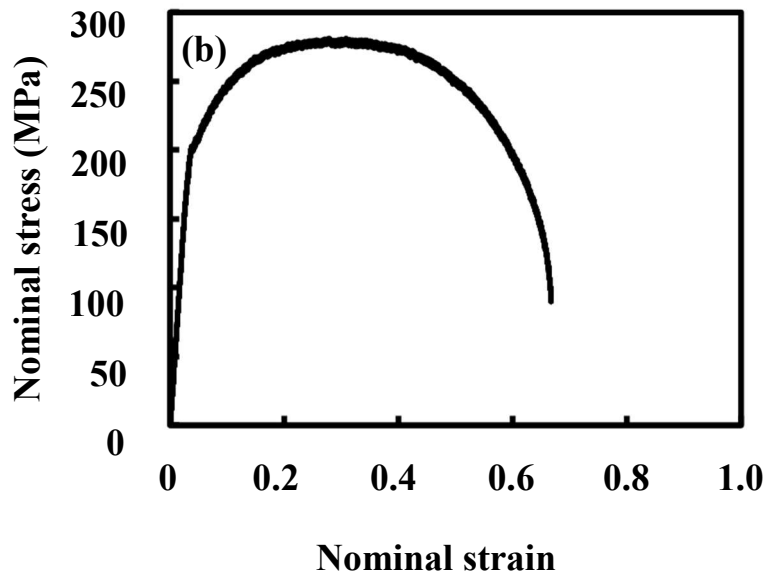
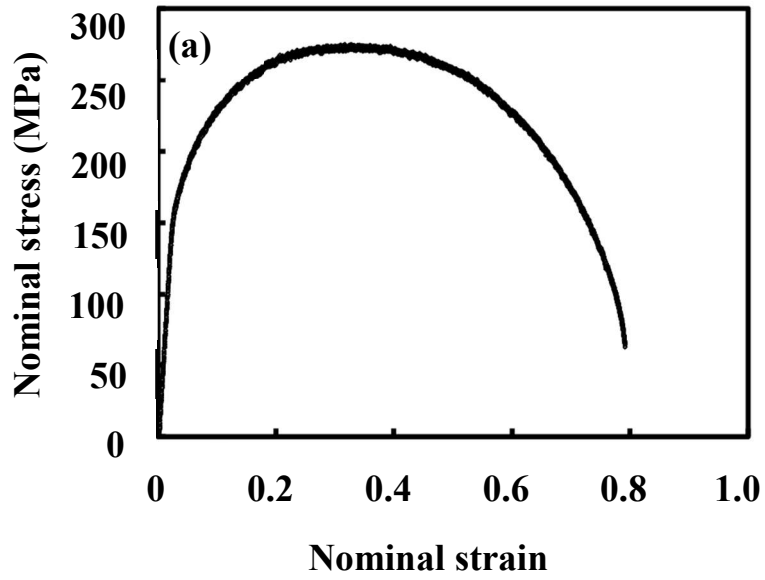


Fig.3-3 Stress-strain curves of hot-rolled and annealed IF steel (a) and industrial pure iron (b).

Table 3-2 Strength and elongation of IF steel and industrial pure iron.

Specimen	0.2% Proof Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Uniform Elongation (%)	Local Elongation (%)
A (IF steel)	188	275	33	46
B (Industrial pure iron)	216	281	28	39

3.3.2 析出物およびボイド解析

IF 鋼中の析出物の EDX 分析結果を Fig. 3-4 に示す。析出物は Ti(C,N)であることが明らかとなった。他の析出物についても分析を行ったが、すべて Ti(C,N)であった。つぎに、抽出レプリカによる析出物観察結果の代表例を Fig.3-5 に示す。図中に析出物を示してあるが、10 視野について 1000 μm^2 あたりの析出物数を測定した結果、平均個数は 14.3 個、最大 18 個、最小 10 個であり、比較的均一に分布していることが明らかとなった。なお、Fig.3-4 に比較して、Fig.3-5 では析出物が小さく、球状に観察されている。これは、抽出レプリカ作成時の電解腐食により、析出物が溶解したものと推察される。

つぎに、IF 鋼および工業用純鉄におけるボイドの発生界面を明確にするため、引張試験後に SE 像観察および EBSD 解析を行った。IF 鋼の結果を、Fig.3-6(a), (b), (c)および Fig. 3-7(a), (b)に示す。なお、ボイド観察視野となる位置の塑性真ひずみを式(1)により ε_p と定義した。

$$\varepsilon_p = \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (1)$$

ここで、 A_0 は試験片の初期断面積、 A は引張試験後の板厚と板幅から求めた断

面積である。

Fig. 3-6、3-7は ϵ_p がそれぞれ 1.2 および 1.1 の領域で観察した結果である。

Fig. 3-6(a) は SE 像、(b)は全組織の Inverse Pole Figure (IPF)像、(c)は Ti(C,N) (Face Centered Cubic Lattice)を抽出した IPF 像である。これらの結果から、(b)におけるノイズの大きい部分はボイドであり、ボイドが粒界上の Ti(C,N)から発生したことが明らかとなった。また、引張方向である RD に伸長したボイドを挟む二つのフェライト粒の結晶方位が違っていたことから、粒界に沿ってボイドが連結したものと推察される。ボイドを繋ぐ二つの Ti(C,N)の方位も異なることから、Ti(C,N)の分断ではなく、近接する Ti(C,N)で個別に発生したボイドが連結したと考えられる。Fig. 3-7(a), (b) は、同じく IF 鋼で違う視野でボイド近傍を観察した SE 像および EBSD 解析結果である。ボイドは粒界で発生していたが、Ti(C,N)は認められなかった。一方、その他の視野の観察によると、粒内の Ti(C,N)からのボイド発生も確認された。ボイド観察した 20 視野について統計的にボイド発生界面を整理すると、粒界が 50%で、粒界の Ti(C,N)が 20%、粒内の Ti(C,N)が 30%となっていた。

工業用純鉄について、ボイド発生界面の EBSD 解析結果を Fig. 3-8(a)、(b)に示す。Fig. 3-8 (a), (b) とともに観察視野の ϵ_p は 0.25 であった。(a)は大角粒界でボイドが発生していることを示す画像であり、(b)は未再結晶粒内の小角粒界（亜粒界）からボイドが発生していることを示す画像である。Fig. 3-2 に示したように、本供試材には引張試験前にすでに数度の方位差の小角粒界を含む未再結晶粒が存在しているので、この箇所からもボイドが発生したものと推定される。なお、20 視野でボイド観察したが、発生界面の 70%が大角粒界であった。

以上の結果から、Ti(C,N)の存在しない工業用純鉄ではボイドは粒界あるいは未再結晶粒内の小角粒界から発生し、Ti(C,N)が析出している IF 鋼では、粒

界の他にボイドの 30%が粒内の Ti(C,N)から発生したことが明らかになった。

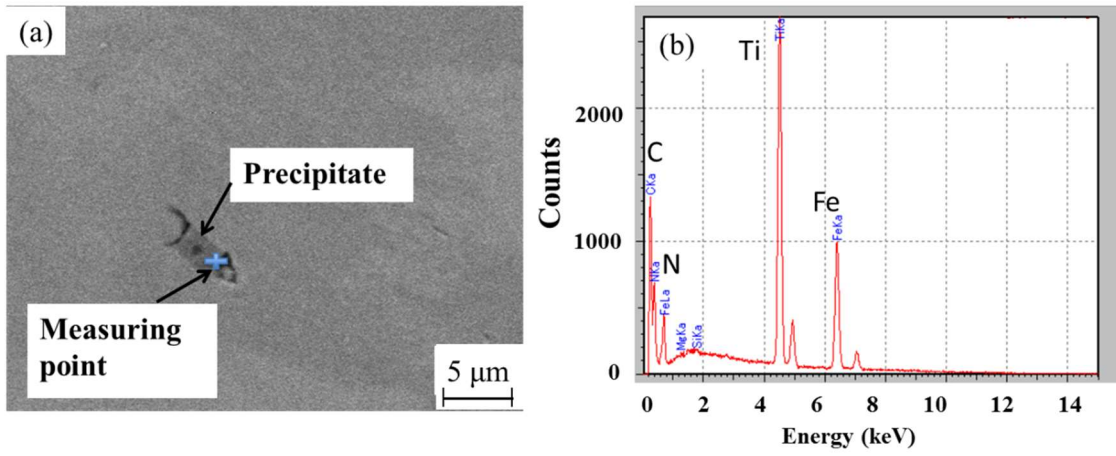


Fig. 3-4 EDX analysis result (b) of precipitate in IF steel (a).

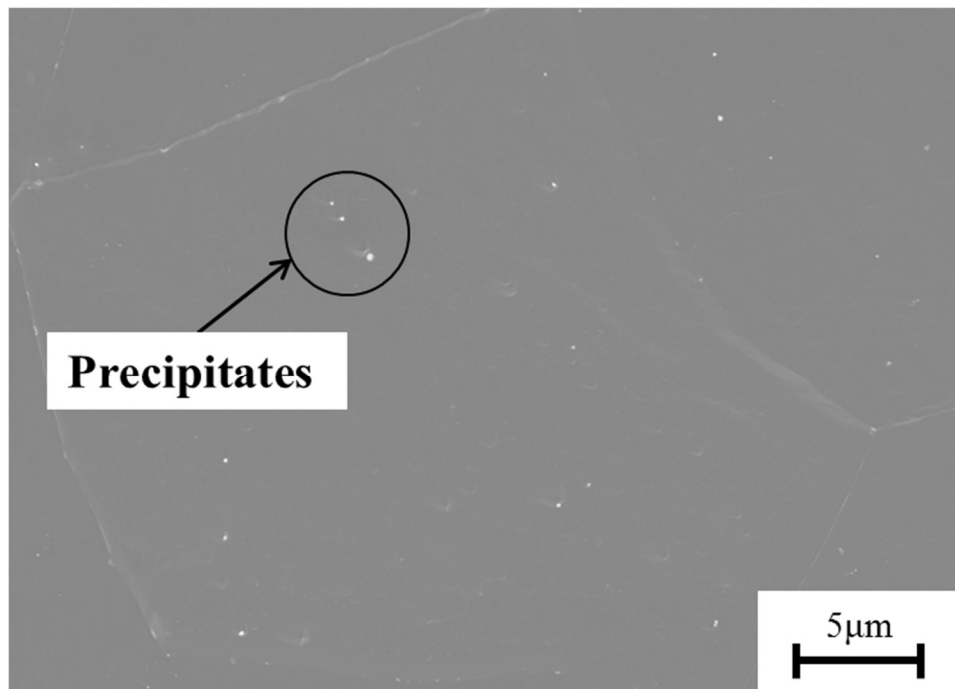


Fig. 3-5 SE image of precipitates by extracted replica for IF steel.

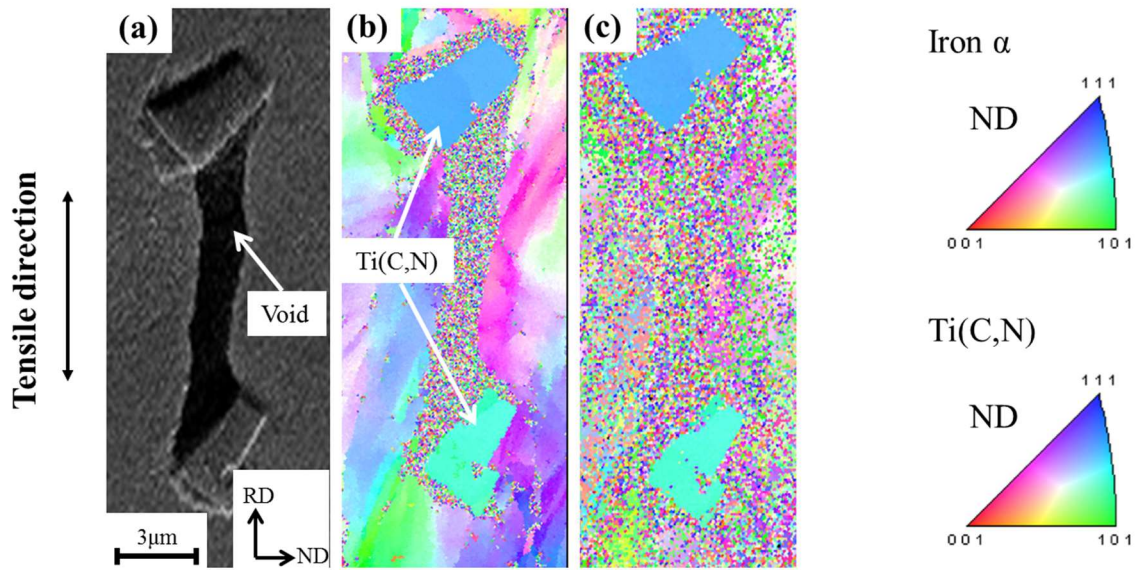


Fig. 3-6 SE (a) and EBSD images (b), (c) after tensile test for IF steel ($\epsilon_p=1.2$) ; (b): IPF map of all phase, (c): IPF map of Ti(C,N) phase. Void nucleation site was Ti(C,N) in grain boundary.

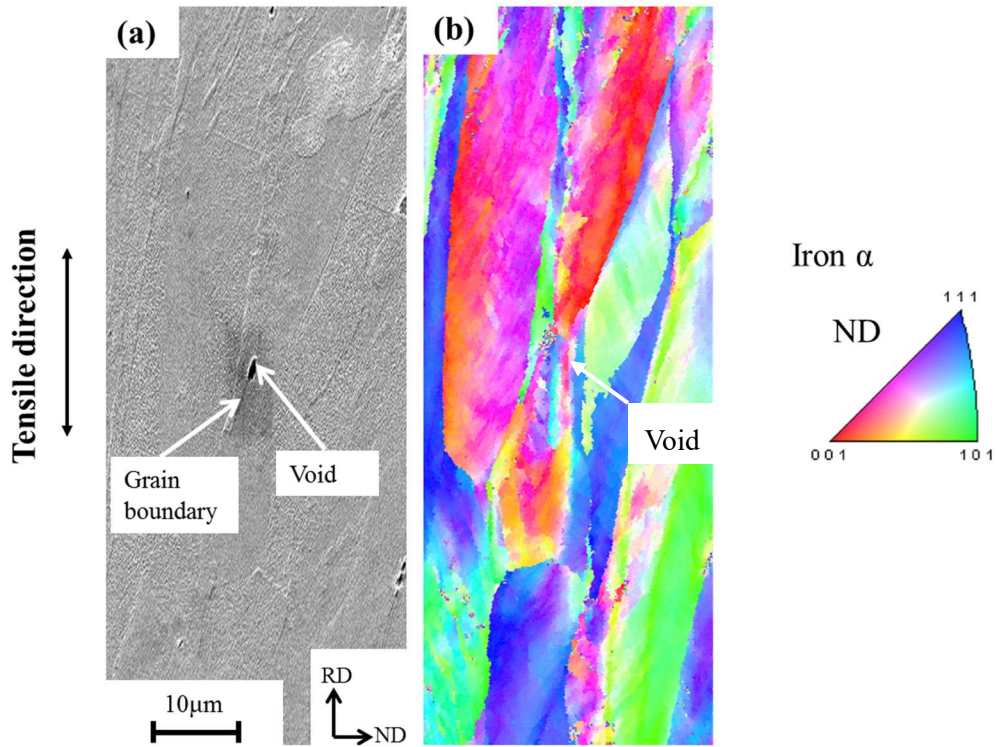


Fig. 3-7 SE (a) and EBSD image (b) after tensile test for IF steel ($\epsilon_p= 1.1$).
Void nucleation site was in grain boundary.

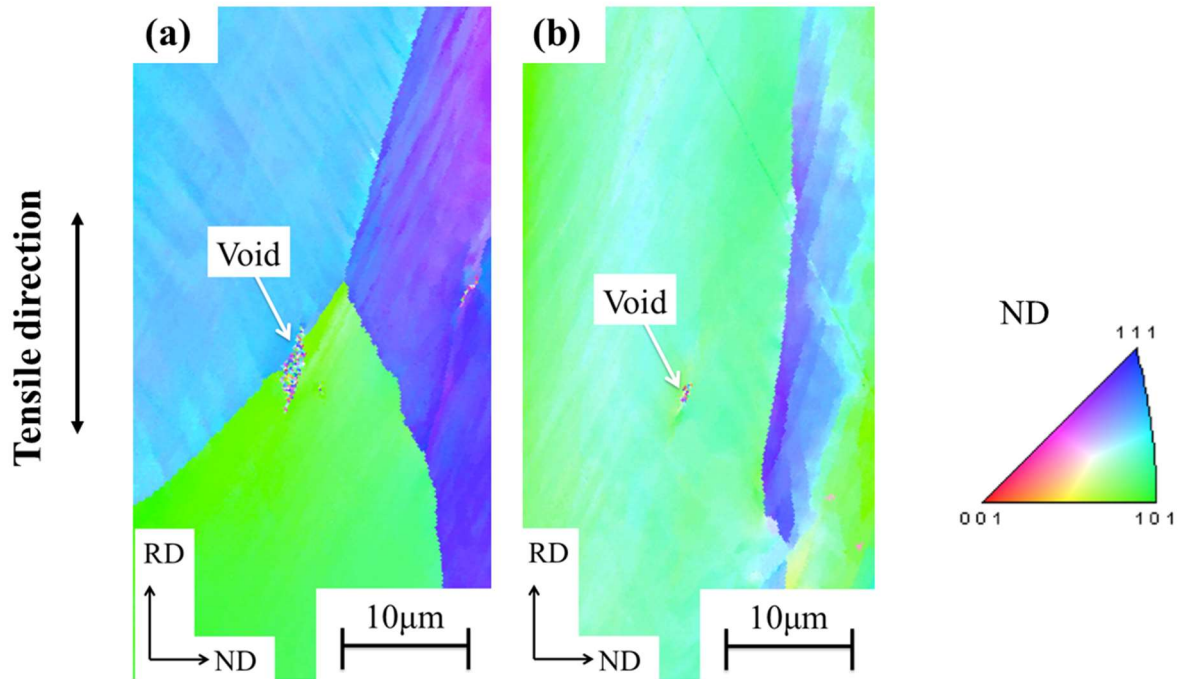


Fig. 3-8 EBSD images after tensile test ($\epsilon_p=0.25$) for industrial pure iron.

Void nucleation sites were (a) grain boundary, (b) internal grain.

3.3.3 引張破面の FE-SEM 観察

IF 鋼および工業用純鉄の引張破面を FE-SEM により観察した結果を Fig.3-9(a)、(b)に示す。IF 鋼の破面では、等軸ディンプルが観察されたが、工業用純鉄では TD 方向に伸長したディンプルが主に観察された。

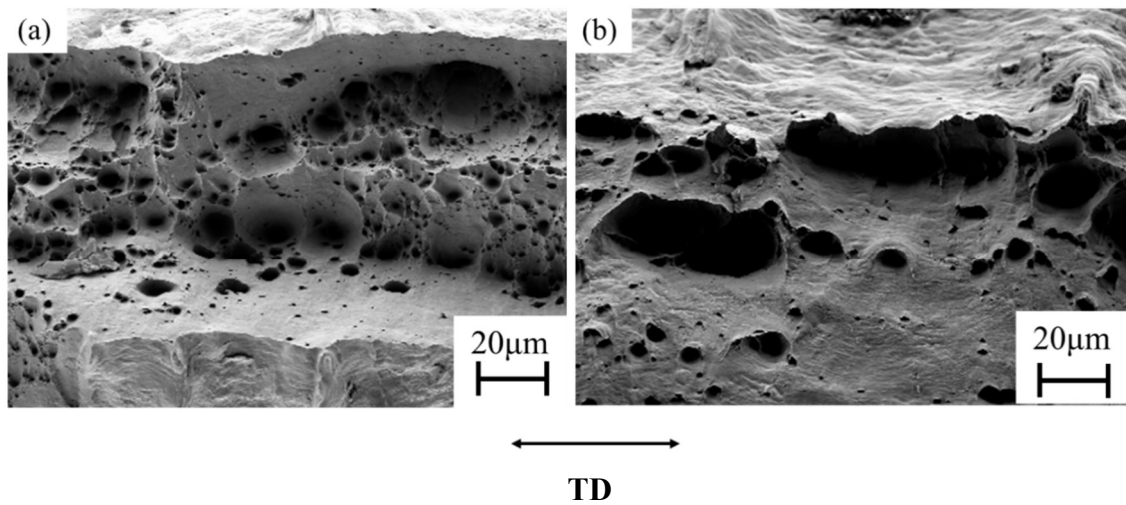


Fig. 3-9 SE images of fractured surfaces of (a) IF steel and (b) industrial pure iron.

3.3.4 ナノインデンテーション試験

IF 鋼および工業用純鉄の引張前と最大荷重まで引張試験した後に除荷した試料について、粒界からの距離に応じた押し込み硬さ H_{IT} の変化を Fig. 3-10 に示す。引張前の試料について見ると、IF 鋼においては粒界からの距離によらず H_{IT} は約 2250 N/mm^2 と一定値を示し、粒界と粒内中心で変わらなかった。一方、工業用純鉄の粒界上およびその近傍の硬さは、粒界から離れた場所に比較して 100 N/mm^2 程度大きな値を示した。この現象は、工業用純鉄では粒界および粒界近傍への C 原子の偏析量が大きい^{(8),(9)}ことに起因すると推察される。なお、N 原子の粒界偏析については不明である。引張試験で最大荷重負荷後に除荷した試料の硬さについて IF 鋼と工業用純鉄を比較すると、工業用純鉄においては粒界上で硬さが増加し、粒界から離れると一定値となった。この傾向は IF 鋼でも同様であったが、粒界上の硬さ上昇は IF 鋼のほうが小さかった。

最大荷重まで引張試験した後に除荷した試験片の硬さは、均一変形域で最大荷重を負荷した時の結果である。したがって、粒界近傍における硬さの増加は局部変形に移行する時に、すでにひずみの不均一化が生じていることを示唆する。これは特に、工業用純鉄の粒界近傍で顕著である。なお、工業用純鉄では引張試験後の粒界から離れた位置における硬さが引張試験前と比較して約 350 N/mm^2 増加していた。

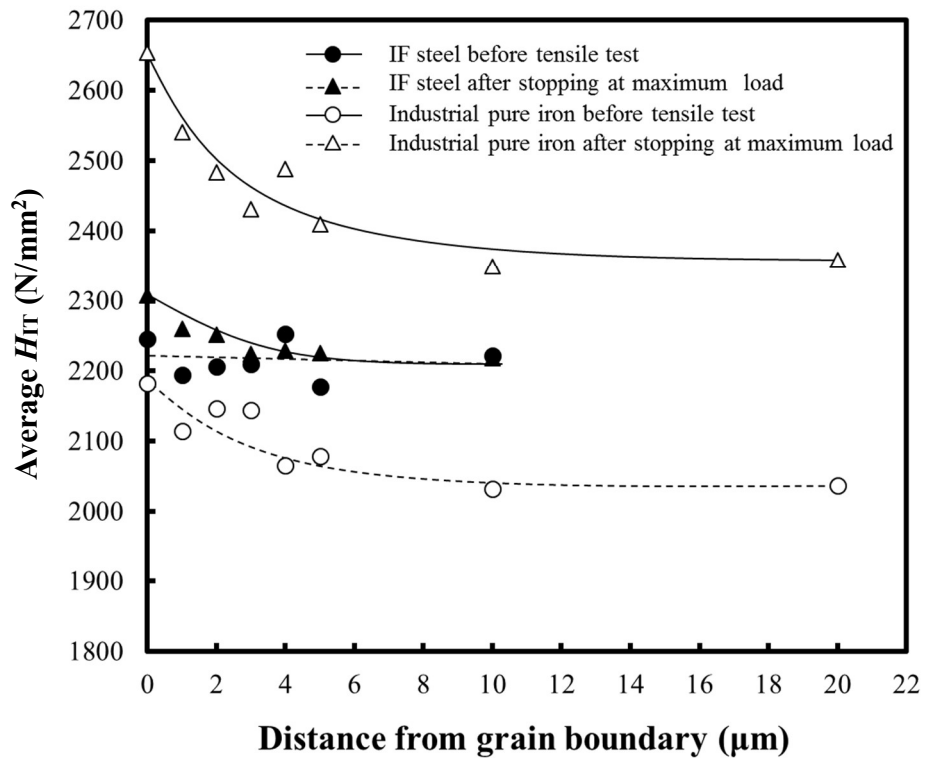


Fig. 3-10 Relationships between average H_{IT} and distance from grain boundary for industrial pure iron and IF steel.

3.4 考察

Ti 添加 IF 鋼の局部伸びは工業用純鉄に比べ大きかった。この理由を、粒界と粒内の硬さに起因する局部伸び領域におけるボイド発生・成長・連結の違いによって考察する。

ボイドの発生界面を見ると、IF 鋼では粒界および粒内の Ti(C,N)から発生しているのに対し、工業用純鉄では、Ti(C,N)などの析出物がないため、大角粒界および未再結晶粒界内の小角粒界から発生していた。IF 鋼では結晶粒径が工業用純鉄に比較して小さく、さらに粒内の Ti(C,N)からもボイドが発生する

(Fig.3-6) ことから、大半が粒界からボイド発生する工業用純鉄と比較して、ボイド発生の可能性がある界面の面積が大きいと推定される。

ナノインデンテーションによる硬さ試験の結果 (Fig. 3-10) から見ると、工業用純鉄では、均一伸び域ですでにボイド界面となる粒界近傍におけるひずみの不均一化が生じていたため、この不均一化が局部伸び域でも影響を与えたため、局部伸びが低かったものと考えられる。

以上述べたように、工業用純鉄では、ひずみ不均一化が大きいことに起因して低ひずみ域でボイド連結が開始したため、IF 鋼に比較して低い局部伸びを示し、その一方で、ひずみ不均一化が小さい IF 鋼では高ひずみ域までボイド連結が抑制され、その結果、高い局部伸びを示したと考察される。

3.5 結論

Ti 添加 IF 鋼の引張試験で得られた局部伸びを、工業用純鉄と比較してボイドの発生および成長の観点から解析した。ボイドの発生界面を引張試験後の試料の EBSD 解析およびナノインデンテーション試験により調べた。得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 熱間圧延-焼なまし処理した IF 鋼と工業用純鉄の局部伸びを比較すると、IF 鋼の方が大きかった。
- (2) IF 鋼のボイド発生界面は、粒界が 50%で、粒界の Ti(C,N)が 20%、粒内が 30%であった。一方、工業用純鉄の発生界面の 70%が大角粒界、30%は数度の角度差を有する未再結晶粒内の小角粒界であった。
- (3) 最大荷重まで引張試験した後にナノインデンテーション試験により微小領域の硬さを測定した結果、IF 鋼では粒界と粒内との硬さの差が小さく、一方、工業用純鉄の硬さの差は大きかった。この結果から、工業用純鉄では引張試験によるひずみの不均一化が粒界近傍で大きかったため、局部伸びが小さく、IF 鋼ではひずみの不均一化が小さかったため、ボイドの連結が抑制され、高ひずみ域までボイドが連結せず、局部伸びが大きくなったものと推察される。

参考文献

- (1) J. A. Elias and R. E. Hook: Automotive Engineering Congress, Detroit, Mich. (Jan. 1972), SAE Paper No. 720018.
- (2) 中川威雄, 滝田道夫, 吉田清太 : 塑性と加工, 11-109(1970), 142.
- (3) Y. Tokunaga, M. Yamada and K. ITO: Tetsu-to-Hagané, **73**(1987), 341.
- (4) O. Hashimoto, S. Satoh and T. Tanaka: Tetsu-to-Hagané, **67**(1981), 1962.
- (5) S. H. Goods and L. M. Brown, Acta Metall., **27**(1979) 1.
- (6) O. Furukimi, S. Niigaki, N. Yamada, M. Aramaki, S. Oue, and Y. Funakawa : Tetsu-to-Hagané, **99**(2013), 60.
- (7) O. León-García, R. Petrov and L. A. I. Kestens: Mater. Sci. Eng. A, **527**(2010), 4202.
- (8) H. Hosoya, T. Suzuki and A. Nishimoto: “Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products” edited by Pradhan, The Minerals, Metals & Materials Society, (1990), 291.
- (9) M. Yamaguchi, J. Japan Inst. Metals, **72**(2008), 657.
- (10) R. Tabata, H. Tsuruzono, S. Sadamatsu and Y. Adachi: NETSU SHORI, **55**(2015), 368.
- (11) N. Ishikawa, K. Yasuda, H. Sueyoshi, S. Endo, H. Ikeda, T. Morikawa and K. Higashida: Acta Mater., **97**(2015) , 257.
- (12) M. Aramaki, S. Uchida, K. Yasuda, M. Oikawa and O. Furukimi: Tetsu-to-Hagané, **100**(2014), 1261.
- (13) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., **64B**(1951), 747.
- (14) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., **174**(1953), 25.
- (15) K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ Int., **48**(2008), 1122.

第4章 フェライト-オーステナイト二相ステンレス鋼の オーステナイト安定性と局部伸び

4.1 緒言

第3章では、IF鋼と工業用純鉄を用い、粒界およびその近傍の硬さ分布によるひずみ不均一化によって、局部変形域でのボイドの発生、成長および連結が促進し、その結果、局部伸びが低下する機構を、ナノインデンテーション試験による硬さ測定から明らかにした。本章では、高い耐食性により化学プラント、精密機械、医療機械分野などで幅広く使用されている、フェライト(α)-オーステナイト(γ)二相ステンレス鋼を対象に、二相界面での硬さ分布をナノインデンテーション試験で評価し、ボイドの発生、成長および連結と局部伸びの関係を考察した結果を示す。

フェライト-オーステナイト二相ステンレス鋼は、 γ 相がマルテンサイト(α')相への変態誘起塑性(TRIP: Transformation Induced Plasticity)現象⁽¹⁾を引き起こす γ 不安定型とTRIPが生じない γ 安定型に大別される。 γ 不安定型に関し、TRIPの活用により高い全伸びが発現すること、また、その機構についても数多くの研究が報告されている。古くは1975年にNakamuraら⁽²⁾が、TRIP現象を活用することで引張試験における全伸びが向上することを明らかにしている。

一方、全伸びは均一伸びおよび局部伸びに分けられ、それぞれの伸びに及ぼす組織学的支配因子は異なる。均一伸び変形域では転位の増殖と移動とともに結晶のすべりと回転が生じる加工硬化が支配し、局部伸び変形域では、加工硬化が引き続くとともに、ボイドが発生、さらなる塑性変形に伴いボイドが成長、そして、ある臨界条件に達した時に急速に連結し破断に至る。均一変形に関してはそのメカニズムが転位論を基本に理論的にも実験的にも解明が進んでいる。それ

に対し、局部変形では非金属介在物、析出物などの第 2 相粒子、あるいは結晶粒界を起点とする内部の微小空孔（ボイド）の発生・成長・連結過程を素過程とし、くびれの発生による応力の多軸化、基地組織の変形能など、力学的および材料組織学的因子が複雑に影響し合っている。この局部変形に関しては、実際の鉄鋼材料を用いたボイド観察実験^{(3)~(5)}、ボイド成長・連結モデル^{(6)~(8)}あるいは破壊力学に基づいた数値計算^{(9),(10)}の観点から多くの研究がなされている。しかし、力学と組織要因を関連させて議論している研究は少ない。

以上述べたように、均一伸びと局部伸びを支配する力学条件および組織要因はまったく異なるが、従来、全伸びを指標として材料特性を論じている研究報告が極めて多い。先に示した Nakamura ら⁽²⁾の論文でも、全伸び向上に対する TRIP 効果のみが示されている。したがって、二相ステンレス鋼における TRIP 現象の局部伸び向上効果は明らかではない。局部伸び支配因子の解明には、力学と組織学の両面を考慮して、ボイドの発生・成長さらには各相の加工硬化挙動の差異の観点を含めて総合的に研究することが有効である。さらに、実験として微細ボイド観察手法および加工硬化挙動を二相組織のそれぞれの相の微細領域で評価する手法の確立が必須である。

著者らの研究グループでは、低加速電圧 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)の二次電子(SE)検出器および角度選択型反射電子 (Angle Selective Backscattered Electron, AsB) 検出器を用いることで、0.1 μm オーダーの大きさのボイドを検出する手法を確立し⁽³⁾、また第 3 章でも述べたように、ナノインデンテーション試験が引張試験後の組織の塑性変形挙動の解析に有効であることを明らかにしてきた^{(4),(11)}。

一般的には、 γ 不安定型は、均一変形域で TRIP の発現を示すが、組成により、局部変形域の高ひずみ条件で TRIP を生じる鋼種もある。本研究では、均一伸び域では TRIP 現象を生じない Ni 量の異なる 2 種の二相ステンレス鋼に

ついて、高ひずみが付与される局部伸び域での **TRIP** 現象の有無が、ボイド発生および成長挙動、さらに伸びに及ぼす影響を調べた結果を述べる。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

供試材には、Table 4-1 に化学組成を示す Ni 量を変化させた局部伸び域での γ 安定系および不安定系の 2 種類の市販 α - γ 二相ステンレス鋼を用いた。これら試料の母材について、引張試験後のボイド観察面と同じ RD および横断方向 (Transverse Direction, TD) に垂直な面を 2500 番のエメリー紙で湿式研磨後、ダイヤモンドペーストおよびコロイダルシリカを用いて鏡面研磨、そして王水による腐食を施し、光学顕微鏡で組織観察した結果を Fig.4-1 に示す。

つぎに、安定系二相ステンレス鋼について、Carl Zeiss 社製 FE-SEM (Ultra55) を用い、加速電圧 15 kV の条件で Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) 像を取得して電子線回折結晶方位解析装置 Orientation Imaging Microscopy Analysis Software (OIM™) により、Fig.4-1 に示した白色と灰色の相がそれぞれ α と γ 相のいずれに対応するかを調べた。その結果を Fig.4-2 に示す。(a) は光学顕微鏡像であり、左端にはマーカーとしたビッカースくぼみの一部が示されている。四角で囲んだ部分の IPF (Inverse Pole Figure) 分析結果を (b) および (c) に示す。それぞれ α 相と γ 相を抽出した結果であり、白色部が α 相、灰色部が γ 相であることが明らかとなった。また、 α : γ 相比は安定系で 6 : 4、不安定系で 7 : 3 であった。

Table4-1 Chemical composition of duplex stainless steels tested (mass%)

Steel A: γ -stable, Steel B: γ -unstable.

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	N
A	0.02	0.50	0.75	7.1	24.9	3.0	0.02	0.11
B	0.02	0.35	0.98	5.4	22.5	3.2	0.03	0.15

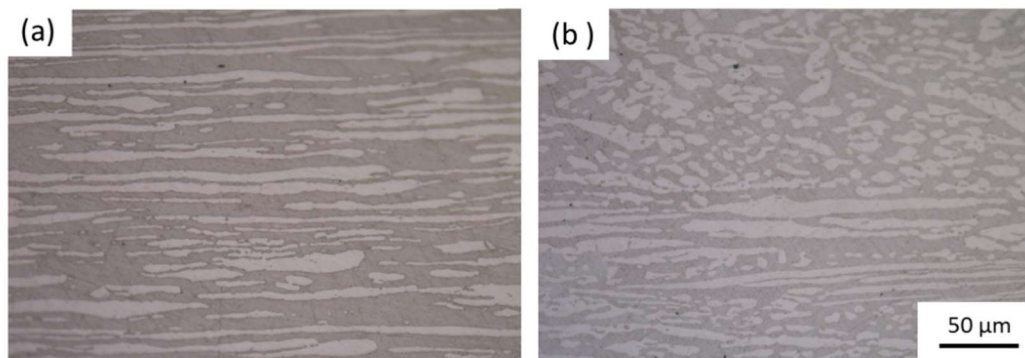


Fig. 4-1 Optical micrographs of (a) γ -stable and (b) γ -unstable steels tested.

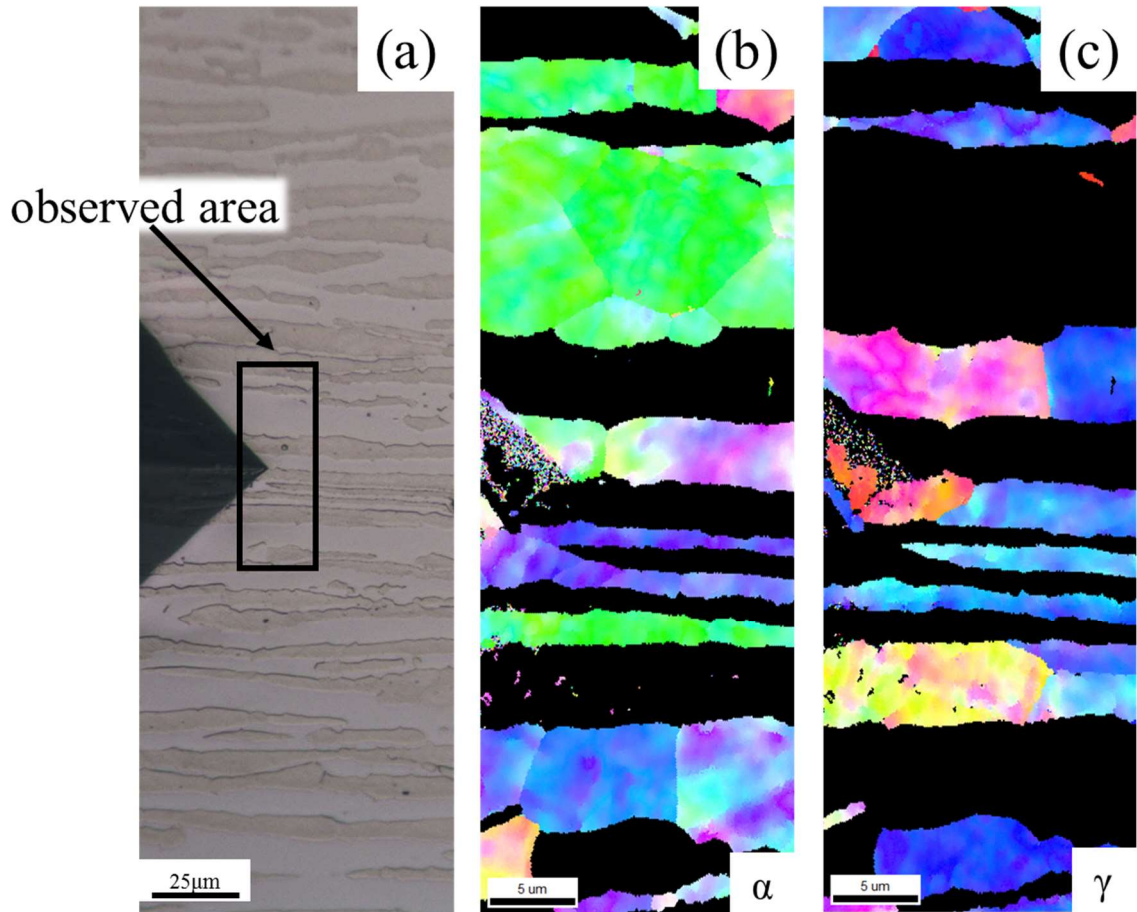


Fig.4-2 EBSD analysis results of γ -stable duplex stainless steel :
(a) Optical microscope image, (b) IPF image of bcc, (c) IPF image of fcc.

4.2.2 引張試験

供試材である二種類の二相ステンレス鋼から、それぞれ圧延方向(Rolling Direction, RD)に平行に直径 6mm の丸棒引張試験片を採取した。形状を Fig.4-3 に示す。

試験条件を初期ひずみ速度 1.0×10^{-3} /s、繰返し数 3 とし、0.2%耐力、引張強さ、均一伸び、局部伸びをそれぞれ求めた。

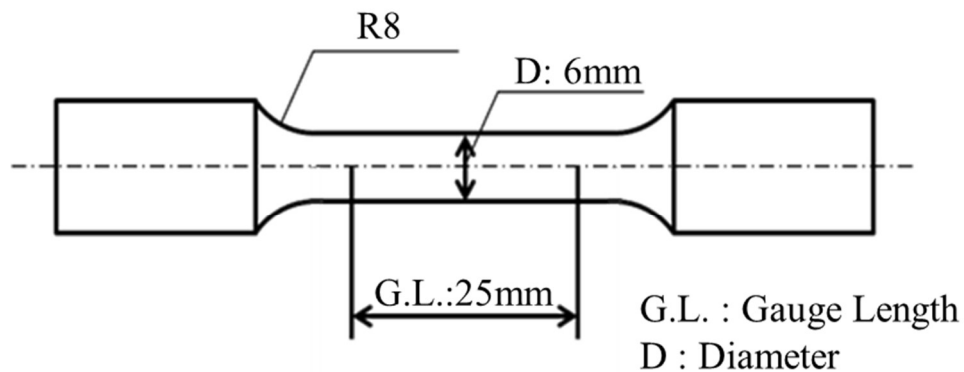


Fig. 4-3 Dimension of tensile test specimen.

4.2.3 ナノインデンテーション試験

ナノインデンテーション試験に供するため、引張試験により破断した試験片から Fig.4-4 に示すように試料を採取した。破面の縦断面を樹脂に埋込み、コロイダルシリカによる研磨処理を施し、破面からの距離に応じた押し込み硬さ H_{IT} の変化をエリオニクス社製計装化押し込み (ナノインデンテーション) 試験機 ENT-2100 で測定した。試験力条件は 9.81 mN とし、測定位置を Fig.4-5 に示す通りとした。測定は破面より 100 μm の位置を起点とし、破面から遠ざか

る方向に約 1.5 mm の位置までを 20 μm 間隔で、また、それ以降を 0.5 mm 間隔で、試料板幅方向に各ライン 20 μm ステップで 5 点測定し、その平均値を試料の変形量に対して整理した。この変形量を、式(1)に示したように、破断面からの距離 x の位置における塑性真ひずみ、 ε_x と定義した。

$$\varepsilon_x = 2 \ln \left(\frac{D_0}{D} \right) \quad (1)$$

ここで、 D_0 は試験片の初期径 ($D_0 = 6 \text{ mm}$)、 D は引張試験後の硬さ測定位置 x における径である。

ナノインデンテーション試験による硬さ測定の後、日立ハイテクノロジーズ社製 SEM (SU6600) を用いて EBSD 像を取得した。そのデータを OIM™ によって解析し、くぼみ位置の相を同定して、 α 相および γ 相それぞれの硬さと ε_x の関係を求めた。なお、粒界上またはボイドおよびそれらの近傍で測定された値は除外した。

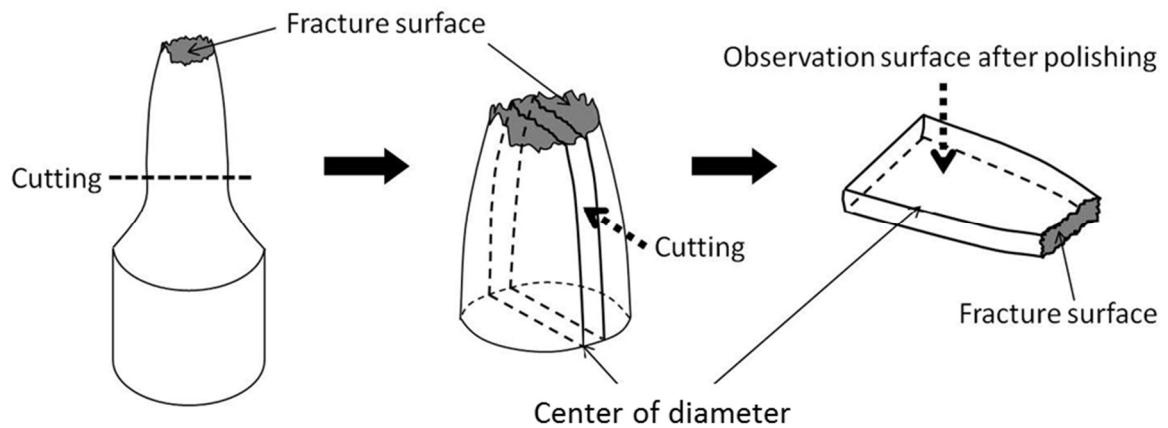


Fig. 4-4 Schematic diagram of the process of specimen preparation.

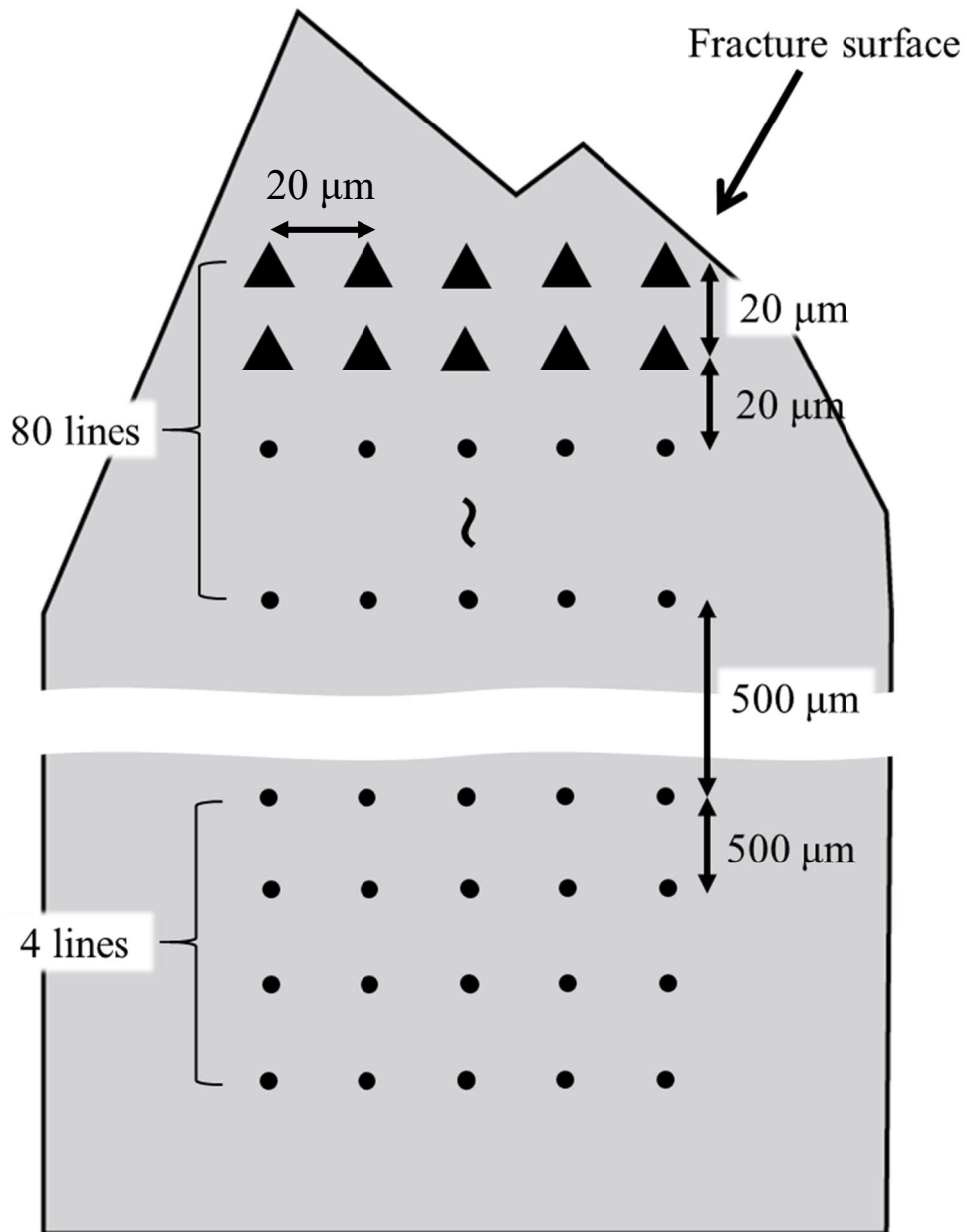


Fig.4-5 Nano-indent positions for specimens after tensile test.

4.2.4 SEMによるボイド観察

引張試験の後、破面垂直面（母材組織観察面と同様）を微細切断機で切り出し、その面を150～2000番のエメリー紙を順次用いて湿式研磨した後、アルミナによる鏡面研磨仕上げを施し、SEM観察用試料とした。

つぎに、日立ハイテクノロジーズ社製フラットミリング装置 (IM-3000) により、加速電圧 4 kV で試料傾斜角 80°、試料回転速度 25 rpm の条件で Ar スパッタリングを 3 分間行い、表面の損傷層およびコンタミネーションを除去した。これらの試料について、Carl Zeiss 社製 FE-SEM (Ultra55) を用い加速電圧 5 kV の条件で AsB 像を取得し、0.1 μm サイズまでのボイド観察を行った。その後、画像解析ソフト (ImageJ) を用いて、ボイド数およびボイド面積率を測定した。

さらに、加速電圧 15 kV の条件で EBSD 像を取得し OIM によってボイド起点を解析した。

4.3 実験結果

4.3.1 強度と伸び

引張試験から得られた応力-ひずみ曲線の一例を Fig.4-6 に示す。0.2%耐力、引張強さともに安定系の方が大きかった。この結果は、本試験で用いた試料では γ 不安定系試料と比較して、 γ 安定系試料の γ の方がひずみ上昇とともに硬くなっていること（後述 Fig.4-12 参照）、 γ 安定系試料の方が γ 比率が大きいことに起因すると考えられる。また、全伸びは安定系の方が大きかった。Fig.4-7 に示すように、全伸びを均一伸びと局部伸びに分離すると、安定系と比較して不安定系の均一伸びが高く、局部伸びは小さかった。

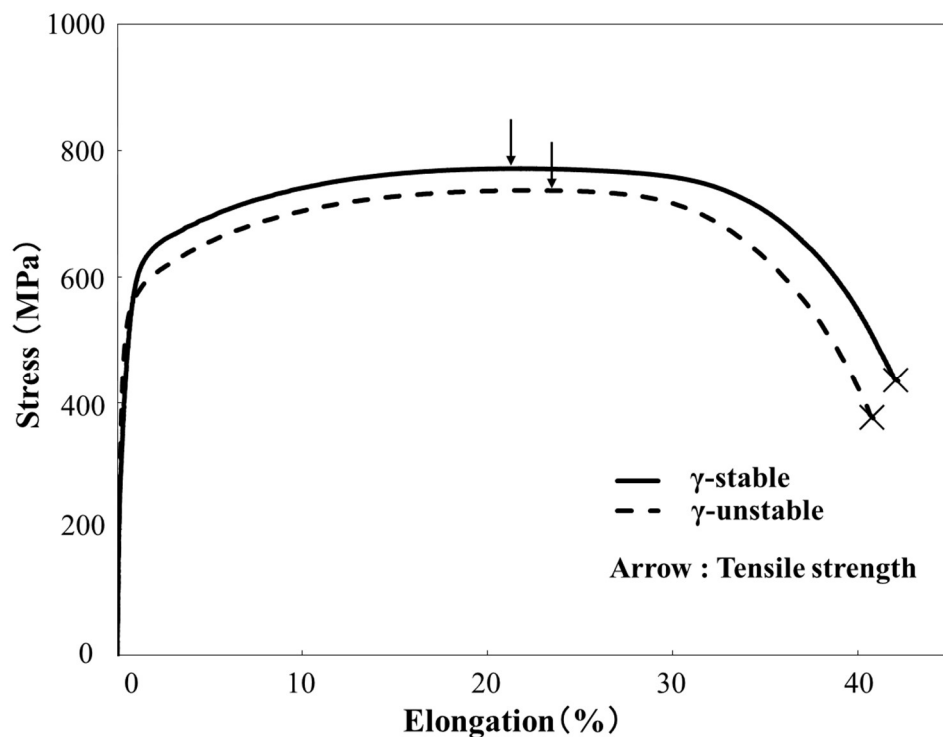


Fig.4-6 Stress-strain curves of (a) γ -stable and (b) γ -unstable duplex stainless steels.

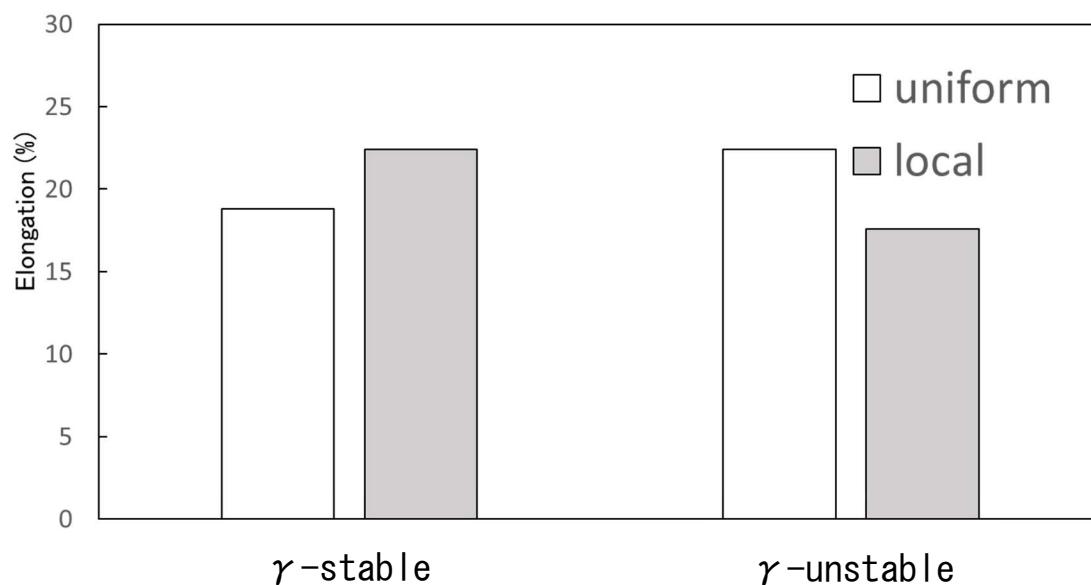


Fig.4-7 Uniform and local elongation obtained by tensile testing for γ -stable and γ -unstable duplex stainless steels.

4.3.2 ボイド観察

破面からの距離に応じた ϵ_x と単位面積 (μm^2) あたりのボイド面積率 S_v およびボイド個数 N_v の関係を Fig.4-8 に示す。なお、ボイド測定面積は各 ϵ_x に対して、長さ $700 \mu\text{m}$ 、幅 $30 \mu\text{m}$ とした。

安定系および不安定系ともに、ひずみ増加に伴いボイド個数は増加した。また、ボイド面積率について見ると、不安定系では破面直下の ϵ_x おいて、急速に増加するのに対し、安定系では、その増加量はわずかであった。つぎに、ボイド面積率をボイド個数で除し、ボイド1個当たりの平均の大きさと ϵ_x の関係を求め、ボイド成長挙動について調べた。その結果を Fig.4-9 に示すが、安定系では破断直前でもボイド成長が小さく、一方、不安定系では破断直前に急速にボイド成長を生じていた。なお、図中には、破面垂直面におけるボイドの破面

直近の最終観察位置を合わせて示す。

以上の結果から、安定系と不安定系でボイド成長挙動が大きく異なっていることが明らかとなった。

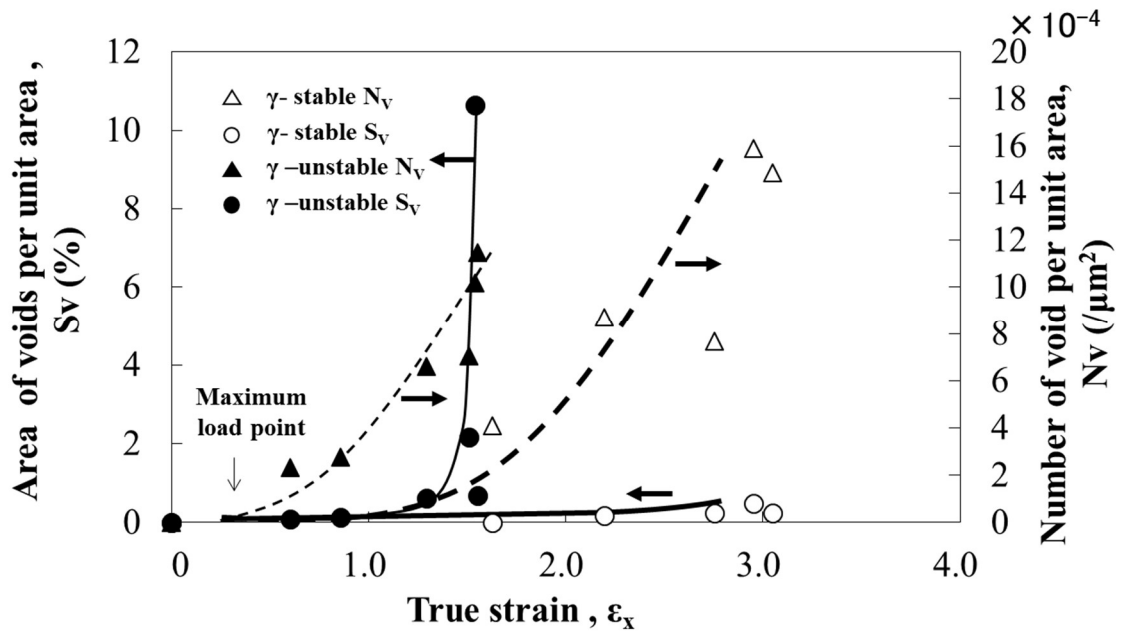


Fig.4-8 Relationships between area of voids, number of voids per unit area and true strain for γ -stable and γ -unstable duplex stainless steels.

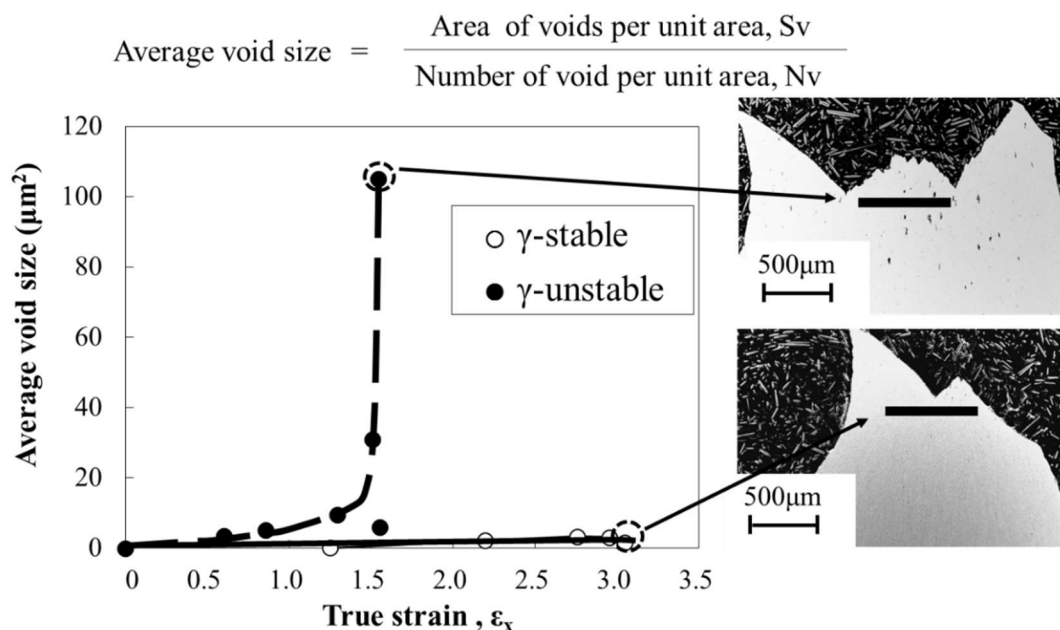


Fig.4-9 Relationships between average void size and true strain for γ -stable and γ -unstable duplex stainless steels.

4.3.3 EBSD によるボイド解析

不安定系について低ひずみ域 ($\epsilon_x=0.28$) における破面垂直面の EBSD 解析結果を、Fig.4-10(a)~(d)に示す。(a)は SEM 像、(b)は全組織の EBSD 解析結果、(c)および(d)はそれぞれ bcc、fcc 構造を抽出した結果である。この解析結果から、ボイドが二相界面から発生していることが明らかとなった。なお、他の視野についても解析を行ったが、ボイドの 80%が二相界面から発生していた。

つぎに、安定系について $\epsilon_x=1.2$ のひずみ域における破面垂直面の EBSD 解析結果を、Fig.4-11 に示す。この結果は、ボイドが、 γ 相内あるいは γ 粒界から発生したことを示唆する。なお、他の視野についても解析を行ったが、ボイドの 90%が γ 相内あるいは γ 粒界から発生していたと推定された。

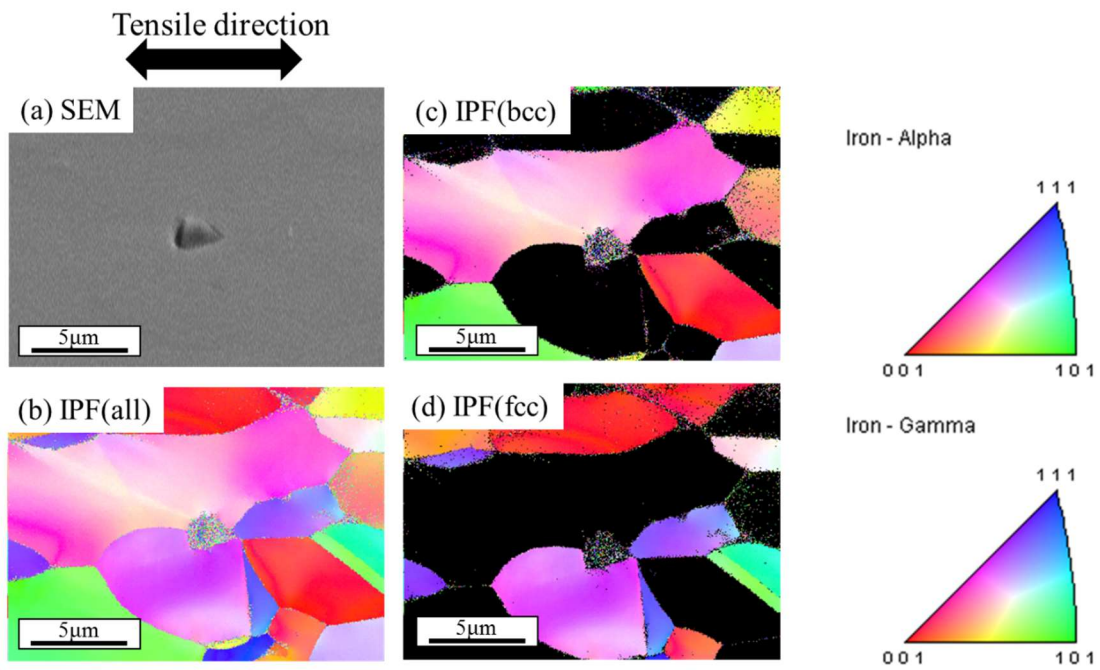


Fig.4-10 Voids nucleation site at true strain of 0.28 analyzed by EBSD in γ -unstable duplex stainless steel by EBSD.

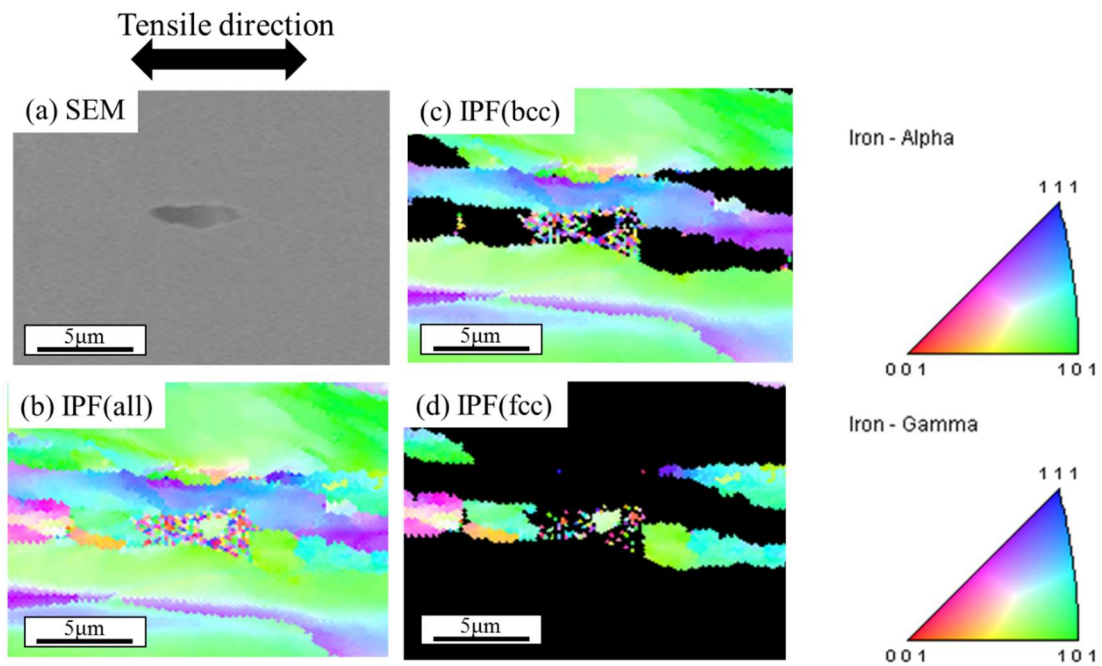


Fig.4-11 Voids nucleation site at true strain of 1.20 analyzed by EBSD in γ -stable duplex stainless steel by EBSD.

4.3.4 ナノインデンテーション試験による硬さ評価

引張試験後の安定系および不安定系二相ステンレス鋼について、ナノインデンテーション試験の結果をそれぞれ Fig.4-12(a)、(b)に示す。両鋼とも、硬さは破面近傍になるにつれて上昇しており、従来の知見⁽¹²⁾と同様に、 α 相よりも γ 相の加工硬化率が大きいとの結果が得られた。また、図中 \square の点は、 α' 相の硬さ値である。不安定系において ϵ_x が 1.57 で γ 相の α' 相への TRIP 現象に起因すると考えられる硬さの上昇が認められた。この点については次節で述べる。

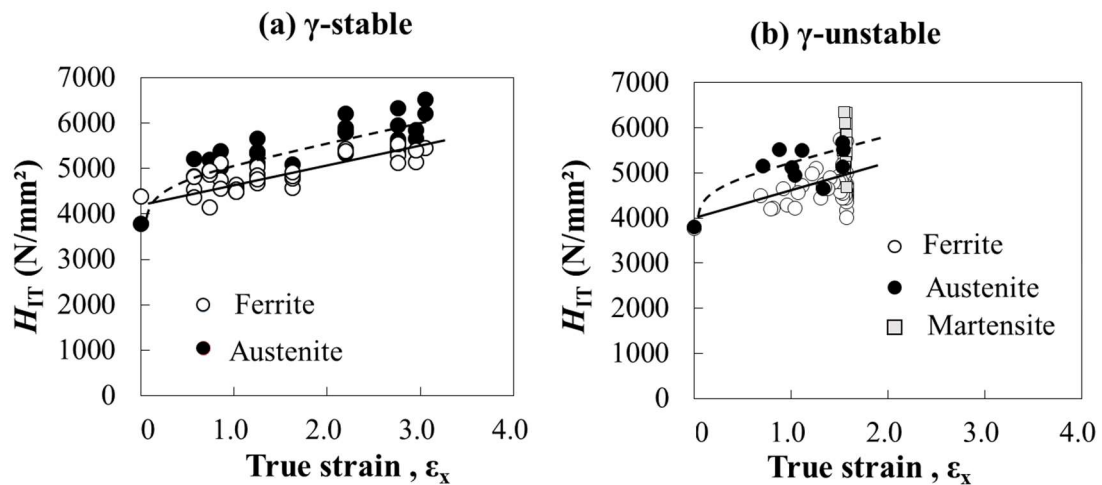


Fig.4-12 Relationship between nano-indentation hardness and true strain in tensile test for (a) γ -stable and (b) γ -unstable duplex stainless steels.

4.3.5 加工誘起変態組織

不安定系二相ステンレス鋼について、破面から 0.2mm 離れた $\epsilon_x = 1.57$ の部位で EBSD 解析した結果を Fig.4-13 に示す⁽⁴⁾。図中、(a)全組織、(b)フェライト、および(c)オーステナイトの IPF 像である。(c)中、黄色の点線で囲んだノイズが多い領域は、加工誘起マルテンサイトと推定され、 $\epsilon_x = 1.57$ と高ひずみ領域において TRIP 現象が生じていたことが明らかとなった。また、(c)中の黄色の実線で囲んだ部分の対応結晶粒界方位を調べたところ、 $\Sigma 3$ 構造を有するとの結果が得られ、変形双晶であることが明らかとなった。

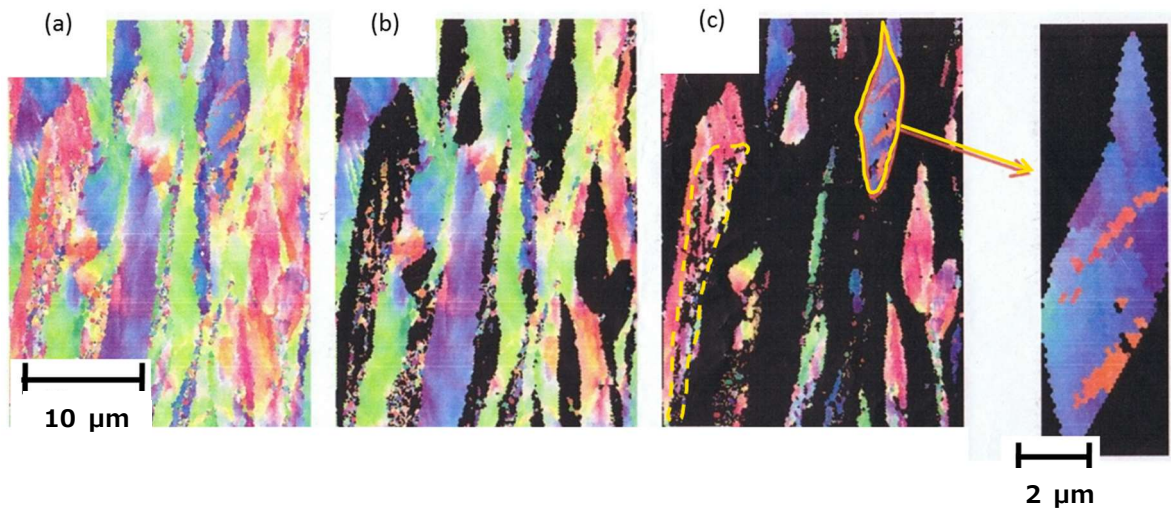


Fig. 4-13 EBSD maps of γ -unstable ferrite-austenite duplex stainless steel obtained near region at 1.57 of true strain : (a) IPF image of two phases, (b) IPF image of ferrite phase, (c) IPF image of austenite phase.

4.4 考察

4.4.1 二相の硬さ比とボイド成長挙動

Fig.4-12 に示した硬さ試験の結果から、安定系、不安定系それぞれについて α 相と γ 相あるいは加工誘起マルテンサイト相の硬さの比を求めた。その結果を Fig.4-14 に示す。安定系では硬さ比の上昇が小さく、一方、不安定系では破面近傍で硬さ比が急速に増加した。前述した Fig.4-12 および 13 で示したマルテンサイト変態の結果とあわせると、 ϵ_x が約 1.5 以上の高ひずみ領域（破断直前）で TRIP 現象が生じていると言える。この硬さ比の急速な増加により、不安定系では Fig.4-9 に示したように、ボイドの急速な成長が起こったと言える。

$$\text{Hardness ratio} = \frac{\text{Austenite or martensite phase}}{\text{Ferrite phase}}$$

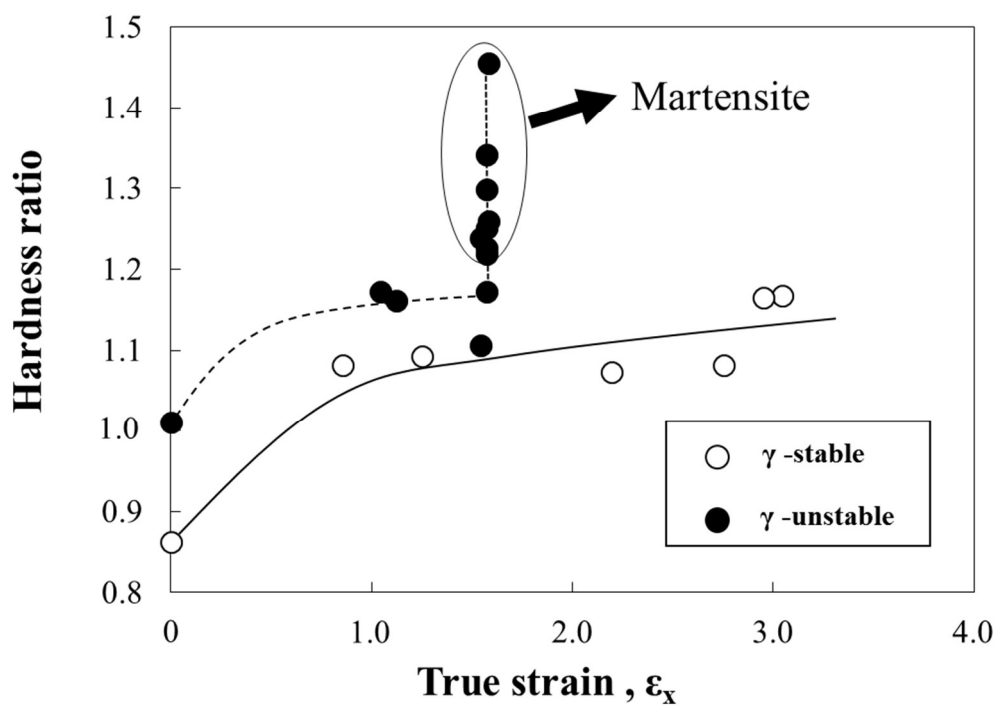


Fig.4-14 Relationship between nano-indentation hardness ratio and true strain in tensile tested specimen of γ -stable and γ -unstable duplex stainless steels.

4.4.2 局部伸びの支配因子

安定系と不安定系の伸びを比較すると、Fig.4-7 に示したように、均一伸びは差が小さいものの、局部伸びについては安定系のほうが大きかった。一方、Fig.4-12 に示したように、均一および局部域に関わらず γ 相と α 相の加工硬化挙動は安定系と不安定系で等しかった。したがって、安定系と不安定系の局部伸びの差は、ボイドの成長過程の差に起因すると考えられる。

Fig.4-8 に示したように、安定系では破断近傍までボイド成長が極めて小さく、破断直前で急速に成長し、一方、不安定系では ϵ_x の小さい領域からボイドが徐々に成長し、かつ、比較的小さい ϵ_x で最終破断に至った。

これらの結果から、不安定系では低ひずみ域からボイドが急速に成長し、その要因で、局部伸びが低下したと推察される。

4.5 結論

高ひずみが付与される局部変形域において、 γ 相が安定な α - γ 二相ステンレス鋼および不安定な α - γ 二相ステンレス鋼を用い、局部伸びに及ぼす γ 安定性の影響を調べた。得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 局部伸び領域でも γ 相が α' 相に変態しない安定系ステンレス鋼の局部伸びは、 α' 相に変態する不安定系ステンレス鋼より大きかった。
- (2) 不安定系ではボイドが主に二相界面で生成した。一方、安定系では γ 相内あるいは γ 粒界でボイドが生成した。
- (3) 安定系では破断直前までボイド成長が極めて小さく、破断直前で急速に成長し、一方、不安定系ではひずみの小さい領域からボイドが徐々に成長し、破断直前で急激に成長し、最終破断に至った。
- (4) 不安定系では、破断近傍での加工誘起 α' 相の生成に伴い、二相間の硬さ比が増加した。

以上の結果から、 α - γ 二相ステンレス鋼の局部伸びを向上させるためには、局部変形域でのオーステナイト相からマルテンサイト相への加工誘起変態を抑制することが重要であるとの結論を得た。

参考文献

- (1) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Busch : Transactions of the ASM, 60(1967), 252.
- (2) T. Nakamura and K. Wasaka : Tetsu-to-Hagane, 61(1975), 2067.
- (3) O. Furukimi, S. Niigaki, N. Yamada, M. Aramaki, S. Oue, and Y. Funakawa : Tetsu-to-Hagane, 99(2013), 60.
- (4) M. Aramaki, S. Uchida, K. Yasuda, M. Oikawa and O. Furukimi : Tetsu-to-Hagane, 100(2014), 1261.
- (5) T. Hirashima, M. Aramaki, M. Yamamoto, K. Yasuda, S. Munetou and O. Furukimi : Tetsu-to-Hagane, 101(2014), 308-314.
- (6) F. A. McClintock: Journal of Applied Mechanics, 35(1968), 353-371.
- (7) P. F. Thomason: Journal of The Institute of Metals, 96(1968), 360-365.
- (8) T. B. Cox and J. R. Low: Metallurgical Transaction, 5(1974), 1457-1470.
- (9) X. Gao and J. Kim: Proc. of ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, (2005), 335.
- (10) T. Fukahori, M. Ohata, F. Minami, Y. Kayamori and T. Inoue: Tetsu-to-Hagane, 94(2008), 222.
- (11) S. Uchida, K. Yasuda, M. Aramaki and O. Furukimi: Netsushori, 52(2012), 255-256.
- (12) ステンレス協会 : “ステンレス便覧”, 日刊工業新聞, 632(1995)

第 5 章 総括

本論文では、微小領域の硬さ評価に適用可能な計装化押込み試験（ナノインデンテーション試験）を主として用い、各種顕微鏡による組織観察、Electron Backscatter Diffraction (EBSD)による組織解析、Secondary-Ion Mass Spectrometry (SIMS) による元素分析などと併用して、鉄鋼材料の組織不均一性が引張試験で求めた伸び特性に及ぼす影響を調べた。各章で得られた結論を以下に示す。

第 1 章では、工業的に利用されている各種硬さ試験の分類とその用途について論じた。さらに、近年普及が進んでいるナノインデンテーション試験の概要とその問題点について言及し、その上で、本試験法を材料評価に利用した実験手法について述べた。

第 2 章では、結晶粒界に元素偏析および析出物が存在しない高純度電解鉄を比較材として、Fe-0.02mass%合金のフェライト域加熱-水冷材および時効処理材の粒界およびその近傍をナノインデンテーションにより測定し、硬さを評価した。比較材として用いた高純度電解鉄試料では、粒界上および粒内の硬さは同じ値を示した。したがって、今回採用した試験力 10 mN では、粒界と粒内の硬さの差を評価出来ないことが推察された。つぎに、Fe-0.02mass%合金を高温フェライト領域で加熱、水冷すると粒界および粒界近傍に窒素が偏析すること、また同試料を時効処理することにより窒素原子の偏析状態に変化がないことを SIMS で確認した。さらに、時効処理により Fe₄N が析出することを EBSD 分析で確認した。これらの結果と、粒界およびその近傍のナノインデンテーション試験の結果を照合することにより、加熱水冷材と時効材では窒素原子の粒界からの濃度分布が同じにもかかわらず、時効処理により窒素原子が Fe₄N として析出することで、粒界から粒内にかけての硬さ分布が均一化する

ことが明らかとなった。この結果から、次世代高強度鋼として注目されている Fe-N 合金において、穴拡げ成形性向上に必要な、粒界およびその近傍の硬さ均一性と相関する局部伸び向上には、粒界に偏析させた窒素を析出させ、粒界およびその近傍の硬さ変化を小さくすることが有効であることが明らかとなった。

第 3 章では、Ti 添加 Interstitial Free (IF) 鋼および工業用純鉄を供試材とし、ナノインデンテーション試験による硬さ評価と EBSD 解析を併用し、引張試験によるボイドの発生、成長が局部伸びに及ぼす影響を調べた。局部伸びはボイドの発生、成長に関係することがすでに報告されている。また、局部伸びは薄鋼板の穴拡げ特性と相関することが明らかにされており、プレス成形性を評価する重要なパラメータである。板厚 1.2 mm の IF 鋼および工業用純鉄の引張試験の結果、局部伸びが、それぞれ 46%と 39%であること、また、EBSD 解析の結果、本実験で用いた IF 鋼のボイド発生界面は、粒界が 50%で、粒界の Ti(C,N)が 20%、粒内が 30%であり、また、工業用純鉄のボイド発生界面の 70%が大角粒界、30%は数度の角度差を有する未再結晶粒内の小角粒界であることが明らかとなった。また、両試料を最大荷重まで引張試験を行ったのち、ナノインデンテーションによる硬さ測定を行った結果、IF 鋼では粒界と母相の硬さの差が小さく、工業用純鉄では差が大きかった。この実験結果から、工業用純鉄では粒界近傍にひずみが集中し、低ひずみ域でボイドの連結が開始したのに対し、IF 鋼では粒界近傍におけるひずみの集中が小さく高ひずみ域までボイド連結が抑制され、高い局部伸びを示したことが推察された。以上、IF 鋼の局部伸びが工業用純鉄に比較して大きい現象を、ナノインデンテーション試験を利用することにより基礎的に明らかにし、伸びを向上させるためには固溶窒素を Ti 添加により析出させ、粒界およびその近傍の硬さ変化を小さくすることが有効であることが明らかとなった。

第4章では、ひずみに対して γ 相が安定な α - γ 二相ステンレス鋼および γ 相が不安定な二相ステンレス鋼の二鋼種を供試材とし、引張試験における局部伸びに及ぼす γ 安定性の影響を調べた。これら試料を引張試験した結果、安定系二相ステンレス鋼の局部伸びは、不安定系二相ステンレス鋼より大きかった。つぎに、引張試験後の試験片を用い、ナノインデンテーション試験により α 、 γ 各相別の硬さを測定し、破面からの距離に応じた硬さの変化と、硬さ測定箇所での塑性ひずみとの関係を調べた。その結果、 γ 安定系二相ステンレス鋼では各相の塑性ひずみに対する硬さの比の変化は小さかったが、 γ 不安定系二相ステンレス鋼では破面近傍で α' 相への加工誘起変態に伴い、 α - α' 相の硬さ比が増加することが明らかとなった。また、EBSD解析により、安定系二相ステンレス鋼では γ 相内あるいは γ 粒界でボイドが発生し、その成長は破断直前まで小さいこと、一方、不安定系二相ステンレス鋼では塑性ひずみの小さい領域で主に α - γ 界面からボイドが生成、その後、塑性ひずみの増加に伴いボイドが徐々に成長、破断直前に γ が α' に加工誘起変態して α - α' 界面で急激に成長し、最終破断に至ったことが明らかとなった。これらの結果から、 α - γ 二相ステンレス鋼の局部伸びを向上させるためには、オーステナイト相の局部変形域でのひずみ安定性を確保することが重要であるとの工業的に価値のある知見を得ることに成功した。

第5章では、本研究を総括、主たる結論を述べた。

本研究のナノインデンテーション試験と各種顕微鏡による組織観察、EBSDによる組織解析およびSIMSによる元素分析を併用し、粒界近傍のひずみ集中が引張試験で求めた局部伸びに及ぼす影響を明らかにした結果は、穴拡げ特性の優れた高強度薄鋼板の開発に繋がることが期待できる。また、本研究の結果により、金属材料の組織不均一性、強度解析へのナノインデンテーション試験適用の有用性が明らかとなった。

謝辞

本研究は九州大学工学研究院 教授 古君修博士のご指導の下、行った研究である。本研究を遂行するにあたり、多大なるご配慮、終始懇切丁寧なご指導をいただいた古君修教授に心より御礼申し上げます。また、九州大学工学研究院 荒牧正俊博士には、的確なご助言、辛抱強くご教唆をいただき、中野博昭博士、黒河周平博士、土山聡宏博士には、本論文をご精読いただき有用なご助言をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

筆者の博士後期課程進学、本研究への遂行にあたっては、国立研究開発法人 物質・材料研究機構 宮原健介博士、千葉大学名誉教授 中村雅勇博士、新潟大学名誉教授 石橋達弥博士、横浜国立大学教授 梅澤修博士をはじめとする、日本材料試験技術協会、材料技術教育研究会、日本熱処理技術協会の諸先輩方には、折に触れて叱咤激励、適切なお助言をいただきました。心より感謝の意を表します。

本研究に関する実験では、九州大学工学研究院 大上悟氏、古君研究室の皆様には多大なるご配慮、ご協力をいただきましたこと、深く感謝申し上げます。また、本研究で行った実験では、九州大学超顕微解析研究センター所有のマイクロカロリメータ分析 SEM SII TES + Zeiss-ULTRA55、東京大学微細構造解析プラットフォーム所有の Nano SIMS 50L を利用させていただき、JFE スチール株式会社殿、新日鐵住金ステンレス株式会社殿には試料をご提供いただきました。ここに深く感謝の意を表します。

最後に、筆者の博士課程進学に際し、快く送り出し、研究活動を支えてくれた父 山本卓をはじめとする(株)山本科学工具研究社の従業員一同、ならびに家族に感謝いたします。