

フェライト鋼における降伏点の発現機構に関する研究

荒木, 理

<https://hdl.handle.net/2324/2236179>

出版情報 : Kyushu University, 2018, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

フェライト鋼における
降伏点の発現機構に関する研究

荒木 理

第1章 緒論	・・・1~21
1.1	研究の背景
1.2	フェライト鋼における降伏点の発現機構に関する従来の研究
1.2.1	コットレル理論
1.2.2	ジョンストン・ギルマン理論
1.3	降伏点現象に及ぼす軽加工(可動転位導入)の影響
1.4	結晶粒微細化強化機構に関する従来の研究
1.4.1	Pile-up 理論
1.4.2	Ledge 機構
1.4.3	粒界三重点への溶質元素の偏析
1.4.4	結晶粒微細化強化に伴って発現する不連続降伏点現象
1.4.5	Hall-Petch 係数に影響を及ぼす諸因子
1.5	本研究の目的
第2章 時効処理に伴う下降伏点の変化とその転位論的解釈	・・・22~44
2.1	緒言
2.2	実験方法
2.2.1	供試材作製および加工熱処理
2.2.2	各種試験
2.3	実験結果および考察
2.3.1	Hall-Petch 係数に及ぼす時効処理の影響
2.3.2	Hall-Petch 係数と粒界偏析量の関係
2.4	結言
第3章 臨界粒界強度に及ぼす炭素の粒界偏析の影響	・・・45~66
3.1	緒言
3.2	実験方法
3.2.1	供試材作製および加工熱処理.
3.2.2	各種試験
3.3	実験結果および考察
3.3.1	時効処理に伴う硬さと最大せん断応力の変化
3.3.2	粒界偏析量と臨界粒界強度の関係
3.4	結言

第4章 上降伏点の発現機構とそれに及ぼす諸因子の影響	・・・67~89
4.1 緒言	
4.2 実験方法	
4.2.1 供試材作製および加工熱処理	
4.2.2 各種試験	
4.3 実験結果および考察	
4.3.1 フェライト鋼の上降伏点に及ぼす炭素と窒素の影響	
4.3.2 IF鋼における降伏点現象	
4.3.3 上降伏点の発現機構	
4.4 結言	
第5章 総括	・・・90~91
参考文献	・・・92~94

第1章 緒論

1.1 研究の背景

我々が身の回りで使用しているさまざまな構造物において、その形状と強度を保つ役割を担っているのが構造材料であり、その構造物が壊れることなく安全に機能できるように、構造材料には用途に応じたさまざまな力学特性が求められている。その中でも、塑性変形が開始する臨界の応力である降伏強度は、部材の肉厚や寸法を決める重要な力学特性のひとつであり、構造物の設計を行ううえで構造材料の降伏強度は極めて重要な要素となる。鉄鋼材料は最も基本的で重要な構造材料であり、その降伏強度や降伏時の変形挙動については数多くの研究がなされてきた。特に、BCC 構造を有するフェライト鋼が引張変形時に示す不連続な降伏挙動、すなわち降伏点現象については、その工業的な重要性から世界各国で基礎研究が進められ、さまざまな解釈がなされてきた。一般的な知見として、微量の炭素や窒素を含むフェライト鋼を引張試験に供すると、引張初期は弾性変形と共に応力が上昇し、塑性変形が開始する臨界点である上降伏点に達すると同時に下降伏点まで急激に応力が低下する。その後の引張変形により試験片肩部からリュウダース帯と呼ばれる塑性変形帯が出現し、それが成長して平行部全体に拡大するまで降伏点伸びが現れる。工業的には薄鋼板のプレス成型時にこのような降伏点現象が生じると、ストレッチャーストレインと呼ばれる不均一模様が発生することが問題となる^(1,2)。特に、予歪加工を施した材料が時効処理された後に生じる顕著な降伏点上昇と不連続降伏点現象、いわゆる歪時効については、製品の加工性や性能に直結する性質であり、その研究の歴史も長い。古くは1950年代以前から降伏強度に及ぼす時効温度、時効時間、予歪量の影響について数多くの報告がなされており、Cottrell^(3,4)らによって体系づけられた。最近ではDe Coomanら^(5,6)が、極低炭素鋼を用いて、降伏強度に及ぼす時効温度の影響を定量的に調査しており、時効温度が高いほど短時間で時効硬化が生じること、またHartley⁽⁷⁾は時効処理時間の2/3乗に比例して増大することなどを報告している。また、Baker⁽⁸⁾や丸山ら⁽⁹⁾は予歪量の影響について調査し、短時間時効では予歪量が大きいほど降伏強度の上昇が急速に起こるが、時効時間が長くなるにつれ予歪量が小さい方が硬化量は大きくなると述べている。

炭素を含有するフェライト鋼においてこのような降伏点現象が発現する原因としては、Cottrellらが提唱したコットレル固着機構^(3,4)が最も一般的な発現機構として認知されている。これは転位の周囲にある応力場の存在により、固溶している炭素や窒素などの侵入型元素が転位周囲に偏析することで転位の移動が抑制され、転位が固着から外れる際に降伏点が現れるというものである。転位が固着されることで変形に対する抵抗が大きくなるため、固溶炭素・窒素量に応じて降伏強度が変化すると考えられている。しかしながら、コットレル理論では、降伏時の転位増殖の起点が粒内の転位源とされているため、降伏応力が粒界とその転位源までの距離という未知のパラメータに依存することになり、降伏点を一義的に与えることができないという問題点がある。さらに、固溶炭素・窒素を極限まで低減させたIF鋼においても結晶粒径や熱処理条件を変化させることで降伏点が発現する場合がある。こ

れは降伏点の発現機構として固溶炭素・窒素による転位の固着が必要条件ではないことを示唆している。一方で、コットレル固着説に対して Johnston と Gilman^(10,11)は粒内に存在する可動転位の運動に対する摩擦力だけを考えることで降伏点現象における降伏点降下を説明し、転位の固着機構と無関係な降伏点の理論を報告しているが、この理論は単結晶に対しては成り立つものの、多結晶鉄に関する実験結果との一致は定性的なものにすぎず、降伏点の結晶粒径依存性を説明できない。さらに、上降伏点と下降伏点のそれぞれの発現機構の明確な区別がなされておらず、降伏点の発現機構について十分な理解が得られていないのが現状である。

1.2 フェライト鋼における降伏点の発現機構に関する従来の研究

前節で述べたように、降伏点現象の発現機構としては、1940年代に Cottrell らが提唱したコットレル固着機構、ならびに 1960年代に Johnston と Gilman らが提唱した可動転位の運動を考慮した機構が代表的な考え方である。しかしながら、両理論ともに実際に発現する現象をすべて説明できる完全なものではない。コットレル理論では降伏点に及ぼす固溶炭素・窒素や結晶粒径の影響についてはよく説明できているが、IF 鋼での降伏点現象をうまく説明できない。一方、ジョンストン・ギルマン理論は上降伏点から下降伏点への降伏点降下現象をうまく説明しているが、降伏点の結晶粒径依存性を説明することができていない。本研究でフェライト鋼の降伏点現象を見直すにあたり、本節では報告されているこれらの理論の詳細についてまとめた。

1.2.1 コットレル理論

Cottrell らは、転位の周囲に存在する応力場⁽¹²⁾に炭素や窒素などの侵入型元素が偏析し⁽¹³⁾、転位を固着し転位運動が抑制されることで降伏点が発現することを報告している。Cottrell と Bilby⁽³⁾は時間 t に転位の単位長さあたりに偏析する溶質原子の数 $N(t)$ について次式を報告している。

$$N(t) = n_0 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.1)$$

$N(t)$ は時間 t の間に単位体積当たりの転位に拡散した溶質原子の数、 n_0 は初期固溶濃度、 D は拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 A は転位と溶質原子の相互作用パラメータである。Harper⁽¹⁴⁾は転位に偏析した溶質原子の割合 w について、時効の進行に伴う転位周囲のマトリックスの溶質元素濃度の減少を考慮して(1.1)式を元に(1.2)式を導いた。

$$w = 1 - \exp \left[-3\rho \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{ADt}{kT} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (1.2)$$

w が温度と時間だけでなく、転位密度 ρ の関数になっていることが示されている。ただし、これらの式は偏析濃度の小さい場合、すなわち短時間時効の場合にのみ適用できることに注意しなければならない。さらに、偏析サイトとしては転位だけではなく、結晶粒界に対しても偏析していることが考えられるが、粒界偏析が時効硬化に及ぼす影響については考慮されていない。一方で、Cottrell 雰囲気形成を支持するような実験結果がいくつも報告されている。Fig. 1-1 に Low と Gensamer⁽¹⁵⁾が種々の時間、湿水素処理を施すことで焼鈍した普通鋼の公称応力-歪曲線の変化を調査した結果を示す。湿水素中で焼鈍を行うことにより、固溶炭素および窒素の除去が可能であり、降伏点に及ぼす侵入型元素の影響を見ることが

できる。初期の固溶炭素および窒素量は不明であるが、湿水素処理時間の増大すなわち高純度化に伴って降伏点伸びが減少し、降伏応力が低下していることが確認できる。また、Enrietto⁽¹⁶⁾は降伏強度に及ぼす窒素の影響を報告している。Fig. 1-2に乾水素処理と真空焼鈍処理を施したリムド鋼の降伏応力の変化を比較した結果を示す。降伏応力は真空焼鈍処理を施しても変化しないのに対し、乾水素処理を施すと、固溶窒素量の減少に伴って徐々に低下している。これらの結果についてはいずれも、侵入型元素である炭素および窒素に起因して生じており、高純度化にともなって Cottrell 雰囲気の形成が抑制されたことが原因であると考えられている。

一方で、Cottrell は上降伏応力の結晶粒径依存性を以下の式で説明しようとした⁽⁴⁾。

$$\sigma_y = \frac{\sigma_i + \sigma_d(l/d)^{1/2}}{1 + (l/d)^{1/2}} \quad (1.3)$$

ここで、 σ_y は降伏応力、 σ_i は摩擦力、 l はパイルアップ転位から最近接転位源までの距離、 $2d$ は粒径、 σ_d は固着から離脱するための応力である。 $(l/d)^{1/2}$ は転位のパイルアップによって転位源に及ぼす応力集中を表している。一般的に $d \gg l$ であり、このとき (1.3) 式は以下のように表すことができる。

$$\sigma_y = \sigma_i + (\sigma_d l^{1/2}) d^{-1/2} \quad (1.4)$$

結晶粒径が小さいほど降伏応力は大きく、炭素・窒素が転位や転位源に偏析することで固着力 σ_d が上昇すると考えた。すなわち、降伏点は、転位が固着状態から離脱する応力に依存することを示している。しかしながら、これらの理論では固溶炭素・窒素を含まない IF 鋼での降伏点現象を説明することはできないという問題点がある。

1.2.2 ジョンストン・ギルマン理論

Johnston らは、可動転位の運動と降伏点降下現象の関係を調査するため LiF 結晶を用いてエッチピット法による転位観察を行った。Fig. 1-3 は LiF 結晶に対して応力を加えながら腐食した際の腐食孔の写真である。正負の転位対が逆方向に移動しており、その速度は一樣ではなく、数 μm ごとに跳躍運動をしていることが示されている。さらに、この腐食孔の実験から、結晶を成長させたときから存在していた転位は変形が進行しても動かず増殖が生じないが、結晶を劈開するときには作られる転位対などの固着されていない転位が動く著しい転位増殖が生じることを見出した。これは単結晶における降伏点が転位の固着力によって決まらないことを示していると考えられる。Johnston らは結晶の変形速度は転位の数とその速度によって変化すると考え、さらに試験機の剛性の影響を考慮することで応力-歪曲線を計算により求めた。Fig. 1-4 は引張試験を施した LiF 結晶の(a)実測した応力-歪曲線、(b)

計算により求めた応力-歪曲線を示す。計算した結果は初期転位密度を $10^6/\text{cm}^2$ 、すべての転位が同速度で動くと仮定し求めた応力-歪曲線であり、実験結果と類似した挙動が得られている。これらの考えをもとに、Hahn⁽¹⁷⁾や武内⁽¹⁸⁾らは鉄の降伏点の調査を行っているが、鉄の降伏点についての多くの実験には多結晶試料が用いられており、Johnston らの単結晶を対象とした実験とは異なる。一方、不純物元素を含まない鉄単結晶試料においては、Johnston らが求めた応力-歪曲線のように非常に大きな降伏点降下現象が生じることが知られおり(後述 Fig. 1-7)⁽¹⁹⁾、降伏強度が摩擦力によって決まると考えられている。すなわち、固着された転位源からの転位放出に依存せず、粒内に存在する可動転位の運動により降伏点降下現象が説明できると考えられ、この点については Cottrell 理論とは本質的に異なっている。しかしながら、ジョンストン・ギルマン理論では降伏点の結晶粒径依存性が考慮されておらず、降伏点降下後の下降伏点の発現についても可動転位の運動だけでは説明できないと考えられる。

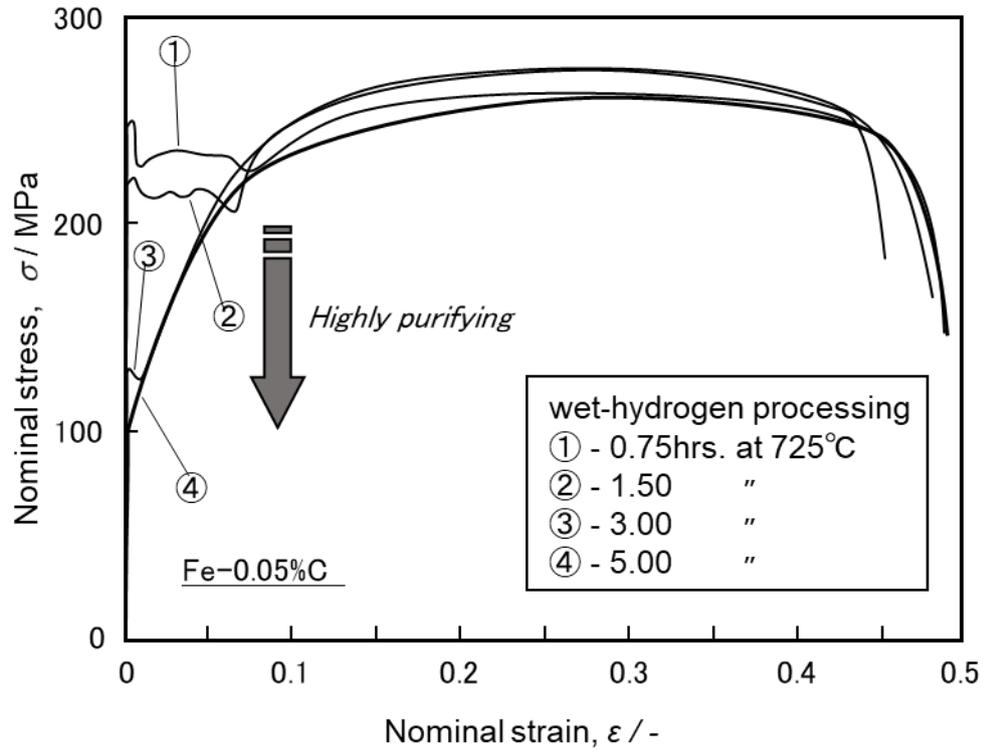


Fig. 1-1 Nominal stress-strain curves of Fe-0.05C with wet-hydrogen processing⁽¹⁵⁾.

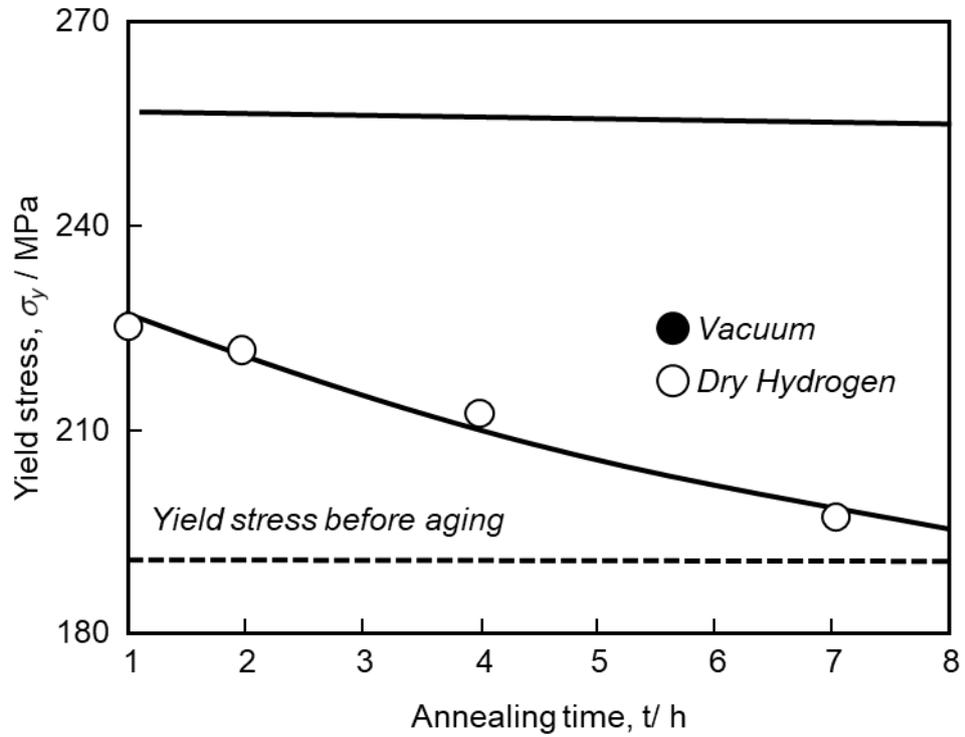


Fig. 1-2 Relation between yield stress and annealing time on low carbon steel annealed in vacuum and dry hydrogen⁽¹⁶⁾.

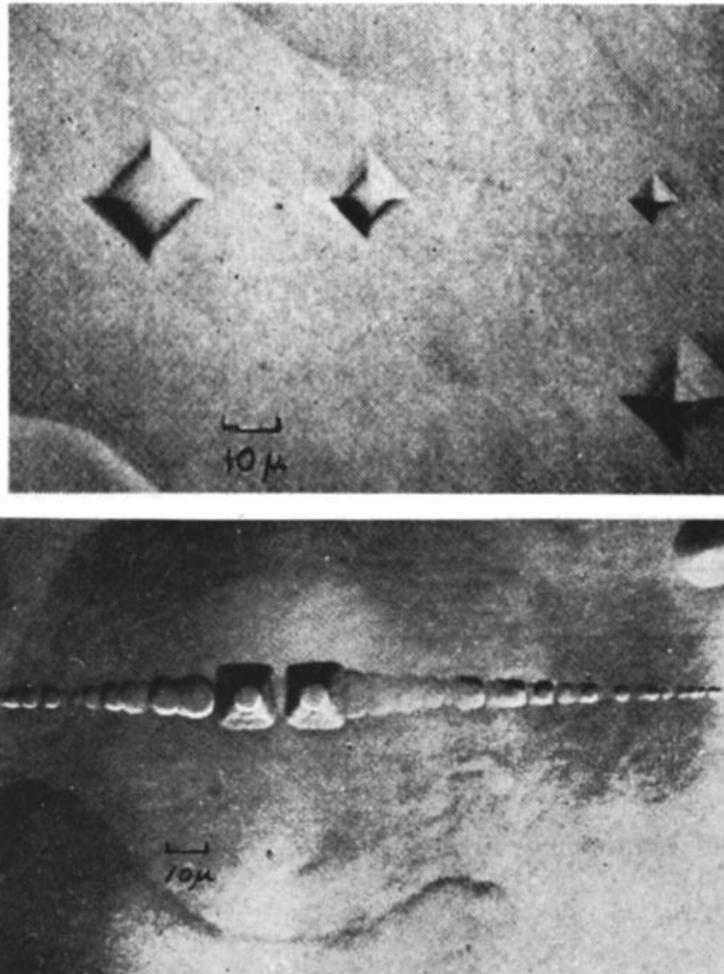


Fig. 1-3 Movement of dislocation revealed by repeated etching^(10,11).

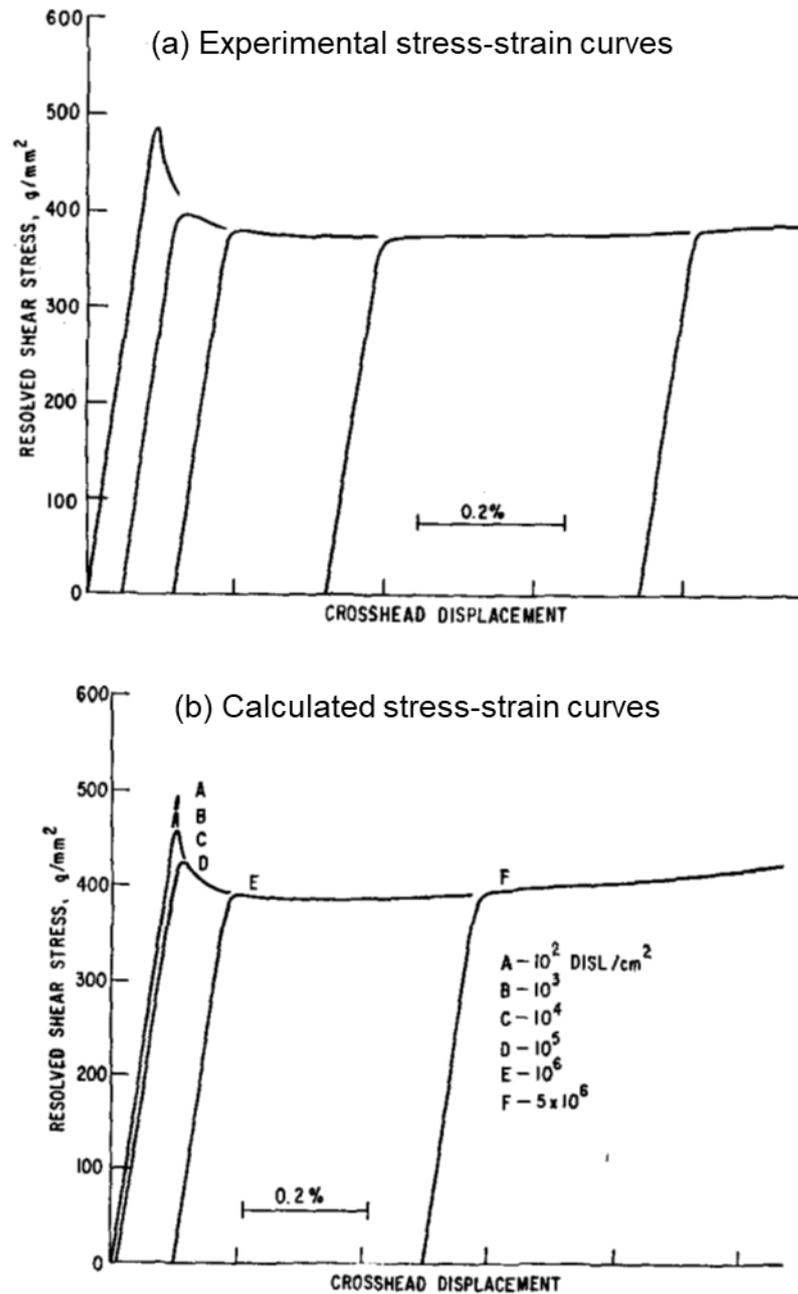


Fig. 1-4 (a) Experimental stress-strain curves corresponding to increasing amounts of pre-strain and (b) calculated curves with change of initial density of mobile dislocations^(10,11).

1.3 降伏点現象に及ぼす軽加工（可動転位導入）の影響

一般的に数 %程度の軽圧延を施すことで、降伏応力が低下することが知られている。Fig. 1-5 に Honeyman ら⁽²⁰⁾が軟鋼を用いて、焼鈍まま材と 1 %圧延を施した圧延材の公称応力-歪曲線を比較した結果を示す。焼鈍まま材では明瞭な降伏点を確認できるが、わずか 1 %の圧延を施すことで降伏応力が著しく低下しており、降伏点が消失していることがわかる。これは圧延により可動転位が増加するためであると考えられている。また、Fig. 1-6 は Goldman ら⁽²¹⁾が、圧延率を変化させた低炭素鋼の降伏強度を調査した結果を示す。圧延率 1 %程度までは降伏応力が低下しているが、その後は徐々に強度が上昇している。これについて Goldman は 1 %圧延までは可動転位が増加することにより降伏応力が低下するが、その後は転位強化により強度が上昇していくと報告している。焼鈍まま材において高い降伏応力が得られたのは、焼鈍後は基地中の可動転位が少ないためであると考えられている。これに関連し、転位を含まないひげ結晶の場合は、降伏応力が非常に高いことが知られている。一例として Fig. 1-7 は大蔵ら⁽¹⁹⁾が報告した鉄完全結晶における引張曲線を示す。約 1 %の歪で降伏点現象に類似した急激な応力低下が生じ、その後加工硬化を示すことなく塑性変形している。上記のように降伏点の発現機構についてはさまざまな考えが存在するが上降伏点は下降伏点と比較して不安定であり、試験片の表面状態や形状等の影響を受けやすいことが報告されており、真の機構は十分解明されていない。

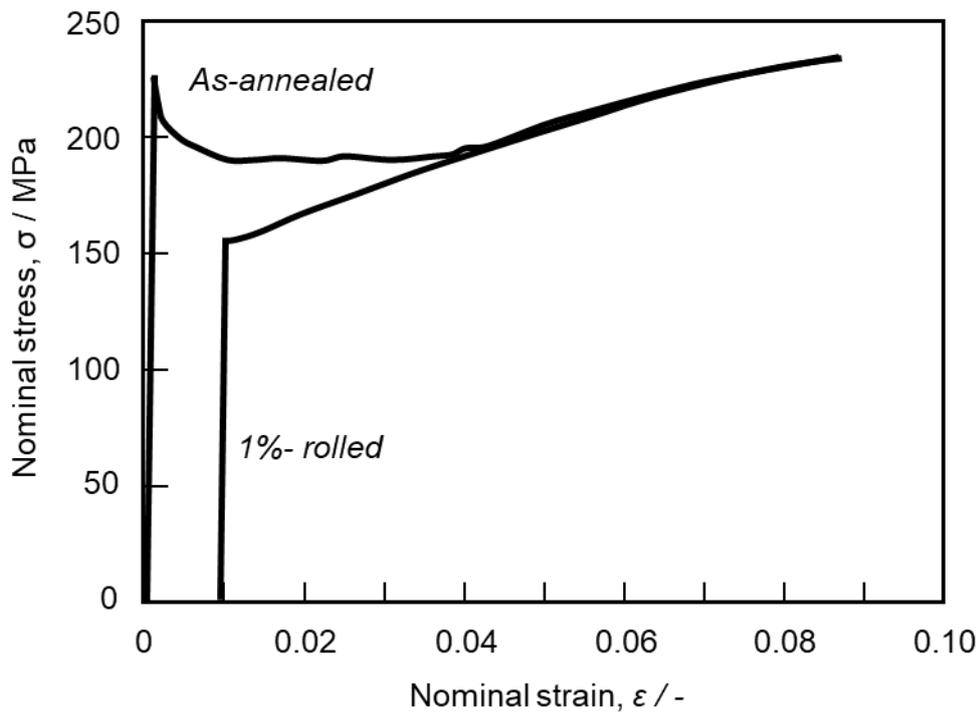


Fig. 1-5 Nominal stress-strain curves on as-annealed and 1% temper rolled mild steel ⁽²⁰⁾.

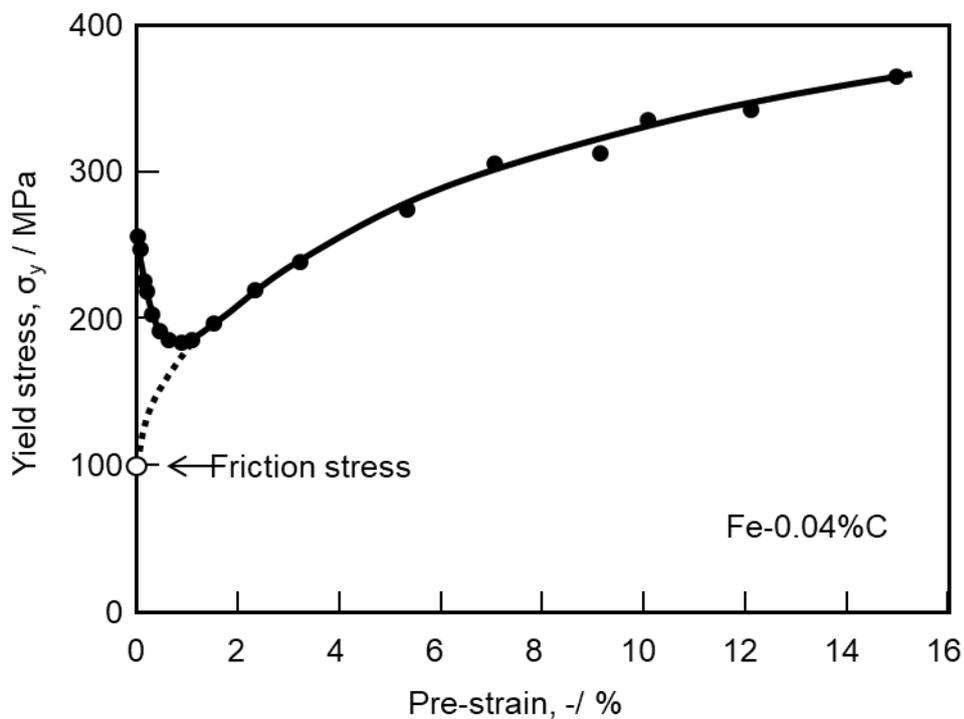


Fig. 1-6 Effect of rolling to yield strength on Fe-0.04%C ⁽²¹⁾.

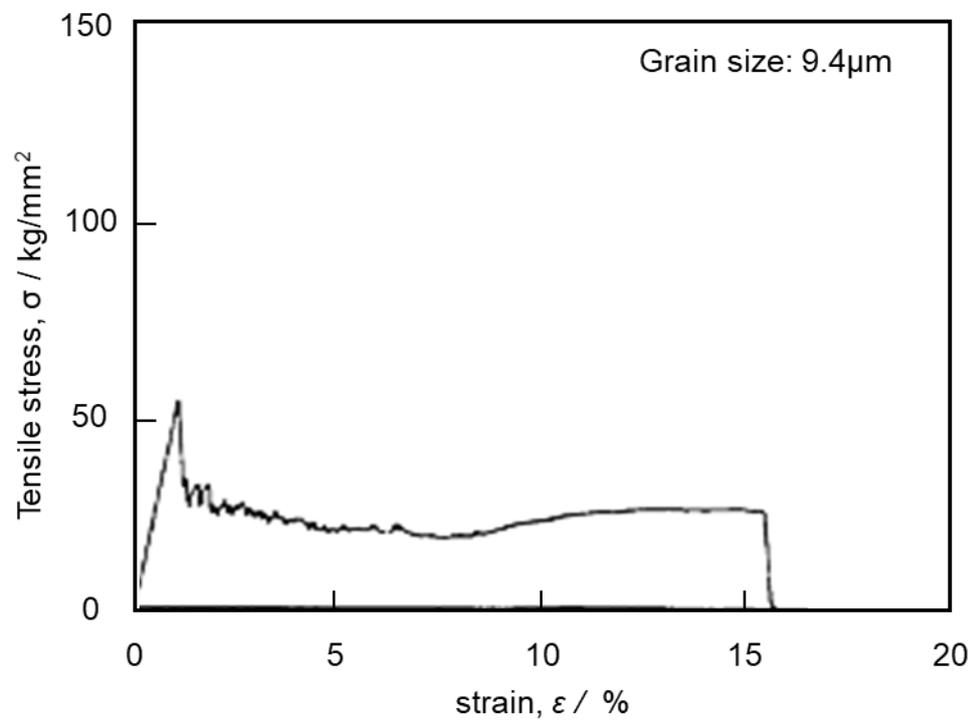


Fig. 1-7 Stress-strain curve on iron perfect crystal⁽¹⁹⁾.

1.4 結晶粒微細化強化機構に関する従来の研究

降伏応力には結晶粒径依存性、一般的に降伏応力が結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例して上昇する、いわゆる Hall-Petch の式がよく知られている⁽²²⁻²⁴⁾。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} \quad (1.5)$$

ここで σ_0 は摩擦力、 d は結晶粒径、 k_y は Hall-Petch 係数を示す。Fig. 1-8 に Etou ら⁽²³⁾ が報告した炭素量の異なる低炭素フェライト鋼における Hall-Petch の関係を示す。固溶炭素量に変化しても同一直線上にプロットすることができ、Hall-Petch 係数 k_y は組成によらず約 $600\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ の一定値となることがわかる。このような Hall-Petch の関係に基づく降伏応力の結晶粒径依存性の理由については、結晶粒界からの転位放出という観点から多くの報告がなされている。本節では報告されている降伏応力の結晶粒微細化強化の影響についてまとめた。

1.4.1 Pile-up 機構⁽²⁵⁾

結晶粒微細化強化については Pile-up 機構による解釈が一般的である。粒内の転位源から結晶粒界への距離を a とすると、粒界に堆積する転位量は以下のようなになる⁽²⁶⁾。

$$n = \frac{\pi k a \Delta \tau}{G b} \quad (1.6)$$

ここで e は転位の性格に依存した定数でポアソン比を ν とすると、らせん転位では $k = 1$ 、刃状転位では $k = 1 - \nu$ 、混合転位では $k = (1 - \nu)/(2 - \nu)$ となる、また G は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 $\Delta \tau$ は有効せん断応力である。 $\Delta \tau$ はせん断応力 τ_0 と転位の摩擦応力 τ_c を用いて $\Delta \tau = \tau_0 - \tau_c$ と表せる。粒界に Pile-up した転位のうち、先頭の転位が受ける応力集中は $\tau = n \Delta \tau$ となる。ここで、粒界が隣接粒に二次すべりを導入する限界強度を τ^* とすると、 $\tau = \tau^*$ となることで降伏が生じる。よって

$$\tau^* = \frac{\pi e a \Delta \tau^2}{G b} \quad (1.7)$$

また、降伏に必要な有効せん断応力は以下のようなになる。

$$\Delta \tau = \sqrt{\frac{G b \tau^*}{\pi e a}} \quad (1.8)$$

テイラー因子を用いると摩擦応力を除いた粒界の存在により降伏に必要な引張応力は以下ようになる。

$$\Delta\sigma = M \sqrt{\frac{Gb\tau^*}{\pi ea}} \quad (1.9)$$

ここで、粒径を d とし、 $a = d/2$ が成立すると仮定すると、Hall-Petch の関係より $\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma = \sigma_0 + k_y d^{1/2}$ となるため、Hall-Petch 係数 k_y は以下の式となる。

$$k_y = M \sqrt{\frac{2Gb\tau^*}{\pi e}} \quad (1.10)$$

上記の式中で、 τ^* を除いた因子はすべて材料に依存したパラメータである。つまり、Hall-Petch 係数は τ^* に依存して変化すると考えられる。

1.4.2 Ledge 機構

Li ら⁽²⁷⁾は粒界への転位の Pile-up は純鉄では観察されず、合金のみでしか直接観察されていないこと、また Worthington と Smith⁽²⁸⁾の実験により Fe-3%Si で降伏より低い応力を付与した際に Pile-up なしで粒界から転位が生成し、さらにその際の応力が粒径に依存していなかったことから Pile-up 機構とは別の降伏機構が存在すると考えた。

粒界を転位源と考え、さらにその能力は粒径に依存せず、粒界構造や組成に依存すると考える。ここで、 m を降伏時の単位粒界面積当たりで発生する全転位の長さ、 d を粒径とすると、降伏時の転位密度 ρ は粒を球形と近似することにより以下ようになる。

$$\rho = \frac{1}{2}(\pi d^2 m) \div \frac{1}{6}(\pi d^3) = 3m/d \quad (1.11)$$

この式より Bailey-Hirsch の式は以下のように変換できる。

$$\sigma = \sigma^* + \alpha Gb\sqrt{3md}^{-1/2} \quad (1.12)$$

上式より粒径の変化による強度上昇の傾きつまり Hall-Petch 係数は以下のように表せる。

$$k = \alpha Gb\sqrt{3md}^{-1/2} \quad (1.13)$$

ここで注目すべきは転位の発生が困難になることで強度が上昇する Pile-up 機構とは異なり、Li らの考えでは、降伏時の転位の生み出しが容易であるほど転位間相互作用が促進さ

れて強度が上昇するので、Hall-Petch 係数が上昇するという点である。粒界が転位の発生源であるか否かということに関しては、Carrington と McLean⁽²⁹⁾がエッチピット法を用いた光顕観察によって大半の転位が粒を横切らず粒界から生成しているように見えること、またそれが降伏の初期段階から発生していることを報告しており、こういった研究結果は多く存在することから粒界が転位の発生源となることは間違いないと考えられている。ではどのようにして粒界から発生するのだが、Li は粒界に存在する凹凸である Ledge からの転位の発生を提案している。Ledge の観測は多くの研究者によって行われており、Fig. 1-9 に Ledge の観察例を示す。こういった Ledge からの転位の発生は想像ではなく、分子動力学計算による結果⁽³⁰⁾からも Ledge が存在する場合、そこから転位が発生し、またその際の応力も小さいことが調査されている。

粒界からの転位の生成能は粒界 Ledge の密度によって変化すると考えられ、Ledge 密度は溶質原子濃度と焼鈍温度に依存して変化するとされている。溶質原子が粒界上に存在する場合 Ledge は安定化すると考えられ、これにより冷却後に存在する Ledge 量が増加する。Hook⁽³¹⁾は焼入れや炉冷などの焼鈍条件によって鋼中の転位量が異なると報告しており、さらにその TEM 像からは熱処理条件による粒界構造の変化が見られている。また、Fe-C 鋼に中性子を照射した際に Hall-Petch 係数が低下することが知られている⁽³²⁾。これは鋼中に導入された空孔と炭素原子間の相互作用が原因であり、この相互作用により粒界上の炭素は粒界上から脱着し、それにより Ledge の安定度が低下するため Ledge 量が低下し Hall-Petch 係数が低下したと考えられている。

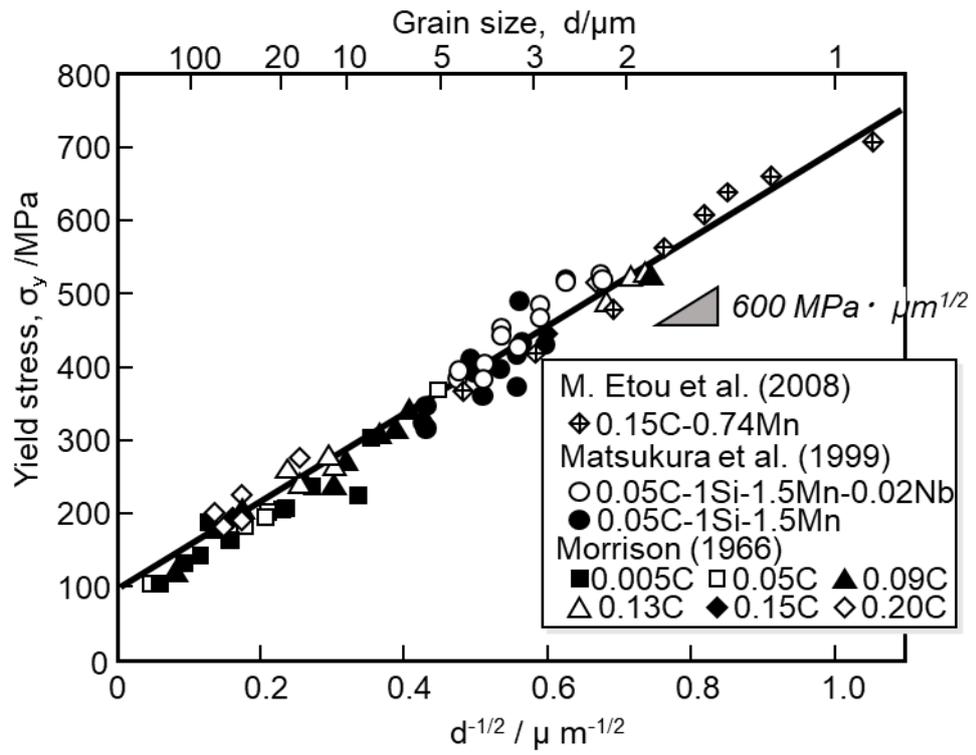


Fig. 1-8 Hall-Petch relation of low carbon steels⁽²³⁾.

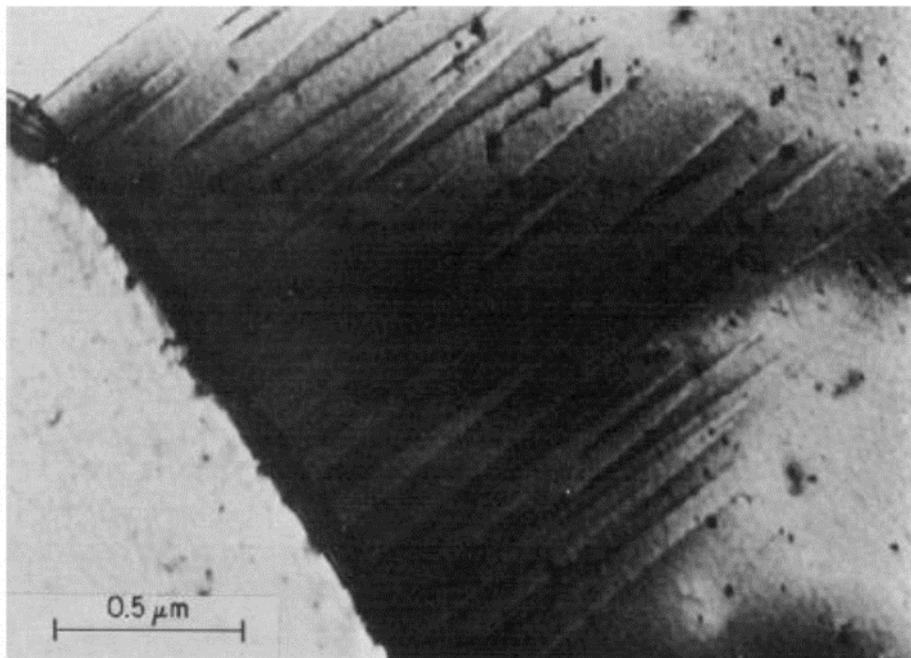


Fig. 1-9 TEM microstructure of ledges in grain boundary⁽²⁷⁾.

1.4.3 粒界三重点への溶質元素の偏析

上記二つの理論以外にも Massardier と Merlin⁽³³⁾は時効処理を行うことによる降伏強度上昇の粒径依存性について、炭素の粒界三重点への偏析による効果を挙げている。Fig. 1-10 に概略を示す。時効処理を行うと炭素は粒界へ偏析する、このとき偏析サイトとして粒界面よりも粒界三重点への偏析がより容易に起こると考えられる。粒界に何らかの応力集中が発生し、粒界から転位が生み出される際に、粒界面上にある一定の長さが必要であると考えられる。粒界三重点に炭素が偏析すると、粒界の特性が変化し転位を生み出すことのできる領域が減少する。ここで、ある熱処理条件後、粒界偏析によって覆われた割合を粒界被覆率 θ と定義すると、 θ は粒径によって大きな変化はない。よって、粒界に対する炭素原子の影響範囲は変わらないが、粒径そのものが小さくなっているため図に示すように転位を生み出すのに必要な領域は小さくなる。この領域が小さくなるほど転位の発生は容易ではなくなるため、より大きな応力が必要となり降伏強度上昇量に粒径依存性が発生すると考えられている。

1.4.4 結晶微細化強化に伴って発現する不連続降伏現象

辻ら⁽³⁴⁾は圧延した鋼材を積み重ねて何度も圧延を繰り返す ARB(Accumulative Roll-Bonding)法を用いて IF 鋼の超微細組織^(35,36)を作製し引張試験を行うことで、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下における降伏強度の変化を報告している。Fig. 1-11 に粒径の異なる IF 鋼の応力-歪曲線を示す。粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下になると降伏点現象が発現し、粒径が小さいほど降伏強度はさらに上昇していく。炭素や窒素などの固溶元素を含まない IF 鋼においても降伏点降下のような現象が発現しており、降伏点現象と結晶粒界の間に大きな関連が存在することがうかがえる。

1.4.5 Hall-Petch 係数に影響を及ぼす諸因子

Fig. 1-12 は作井ら^(37,38)が低炭素鋼を用いて種々の温度、歪速度での Hall-Petch の関係を調査した結果を示す。温度が低いほど、また歪速度が速いほど σ_0 が上昇していることがわかる。しかし、傾き k_y はほとんど変化していない。この結果から作井らは k_y に及ぼす試験温度、歪速度の影響は小さいと報告している。また、Codd と Petch⁽³⁹⁾は B と Mo による Hall-Petch の関係の変化を調査し、B は Hall-Petch 係数を上昇させること、一方で Mo は Hall-Petch 係数に影響を与えないことを報告している。Morrison ら⁽⁴⁰⁾は、Cr は Hall-Petch 係数の変化に影響を与えないが、Si や Ni は Hall-Petch 係数を上昇させる効果があると報告している。さらに、Hall-Petch の関係に及ぼす固溶炭素・窒素の影響の調査も行われている。前述したように一般の鋼材については炭素濃度に依存せず k_y は一定である。しかしながら、Wilson⁽⁴¹⁾は微量炭素を含む鋼の Hall-Petch 係数について低温での時効処理の影響を調査し、時効処理により k_y が変化することを報告している。Fig. 1-13 に示すように炭化物の析出の起こらない条件⁽⁴²⁾で時効処理を行うことで Hall-Petch 係数は炉冷材の値とほぼ同値まで上昇

している。Wilson は水冷時の転位の導入を避けた材料でも同様に時効による Hall-Petch 係数の上昇が観測されたことから粒界への炭素の偏析量の増加により Hall-Petch 係数の上昇が発生したと述べている。

それに対して、Takeda ら⁽⁴³⁾は、炭素と窒素をそれぞれ極微量添加したフェライト鋼における Hall-Petch 係数の差異について調査し、固溶炭素・窒素量が 60 ppm 以下になると k_p が徐々に低下し、炭素と窒素ではその影響が異なることを報告している。Fig.1-14 はそれぞれ固溶炭素・窒素量が約 60 ppm、30 ppm の炭素鋼と窒素鋼および IF 鋼における Hall-Petch の関係を示す。固溶炭素・窒素を低減した IF 鋼と比べて、炭素・窒素が存在する場合は k_p が大きいことがわかる。また、炭素量が増加すると k_p が大きな上昇を見せるのに対して、窒素量が増加しても k_p に変化は見られない。Takahashi ら⁽⁴⁴⁾はこれらの材料について 3DAP を用いて粒界偏析量を測定しており、その結果から粒界偏析傾向は炭素と窒素では炭素の方が大きいことを報告している。しかしながら、これらの報告は焼鈍まま材について得られた結果であり、冷却過程や室温保持時における時効の効果を考慮すれば炭素・窒素の本質的な k_p への影響をとらえられていない可能性がある。特に窒素に関しては、焼鈍まま材では粒界偏析量が少なかったため、その効果が単に顕在化しなかつただけという可能性もあり、従来、鉄鋼材料において同等の効果をもたらす元素と考えられてきた炭素と窒素の影響は明確にはわかっていないのが現状である。

$\phi_{g1} > \phi_{g2}$ and $S_1 > S_2$ for a given value of θ

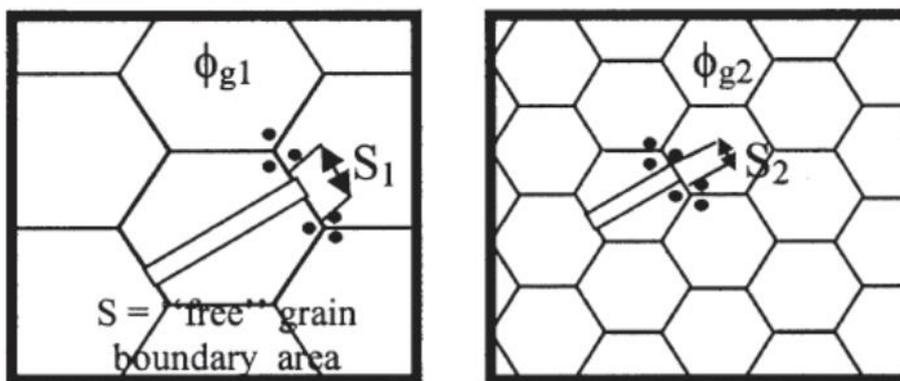


Fig. 1-10 Interperression of effect of grain size⁽³³⁾.

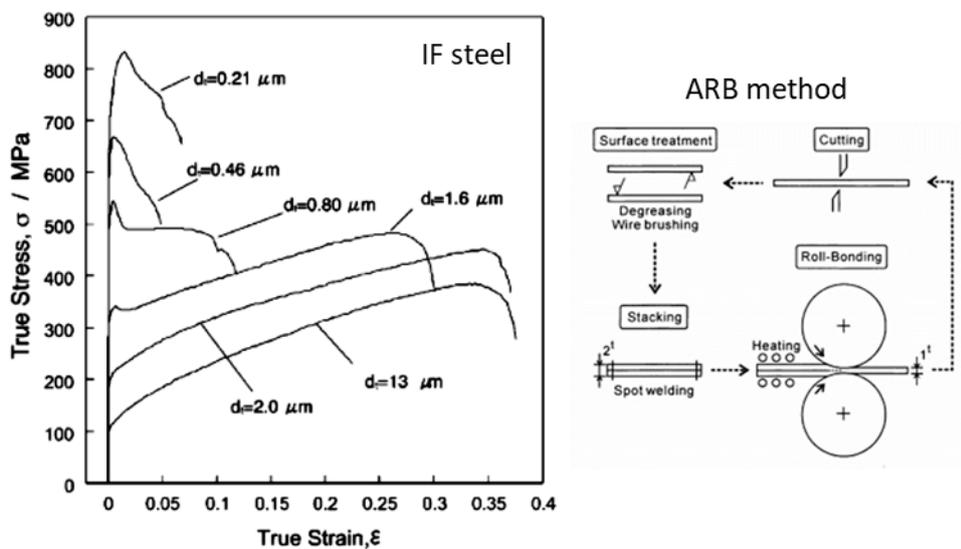


Fig. 1-11 True stress-strain curves of IF steel controlled grain size by ARB method^(35,36).

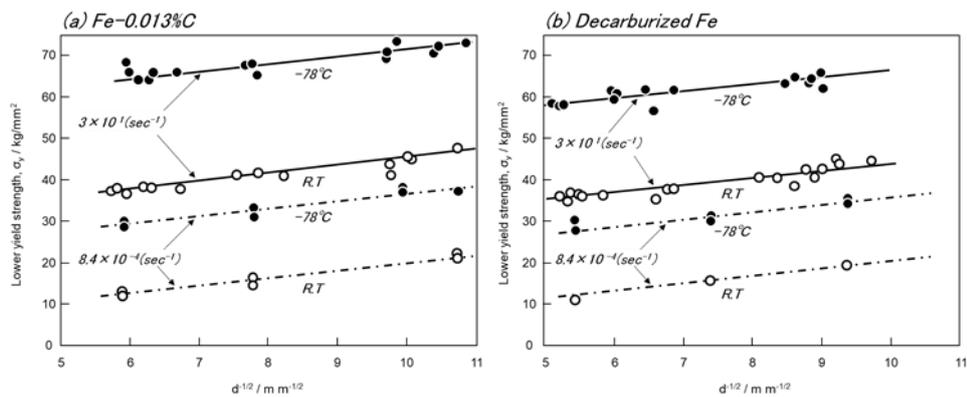


Fig. 1-12 Effect of temperature and strain rate on Hall-Petch relationship of low carbon steel and pure iron^(35,36).

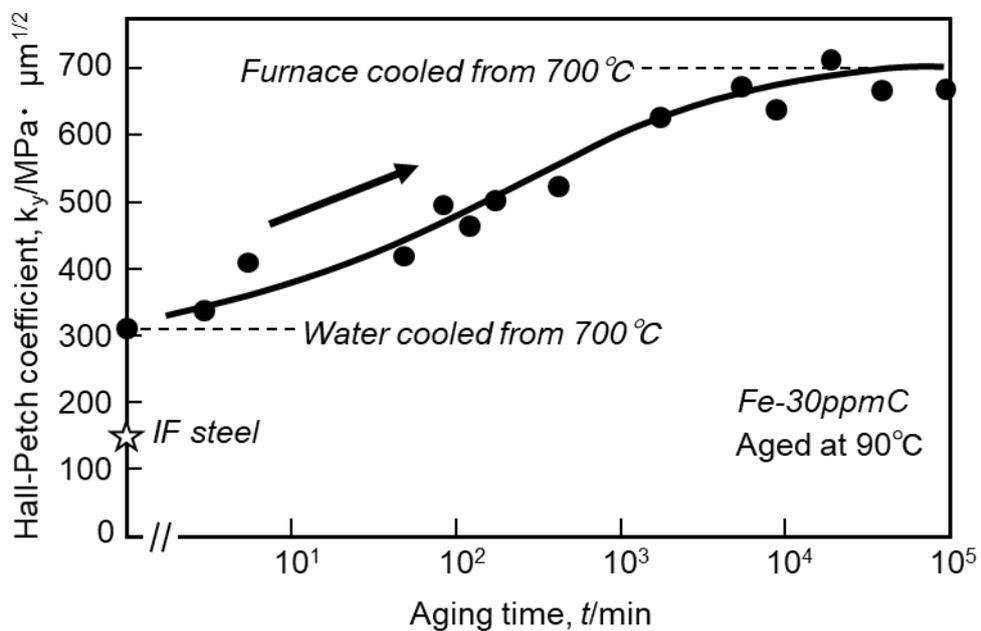


Fig. 1-13 Change in Hall-Petch coefficient with aging at 90°C⁽⁴¹⁾.

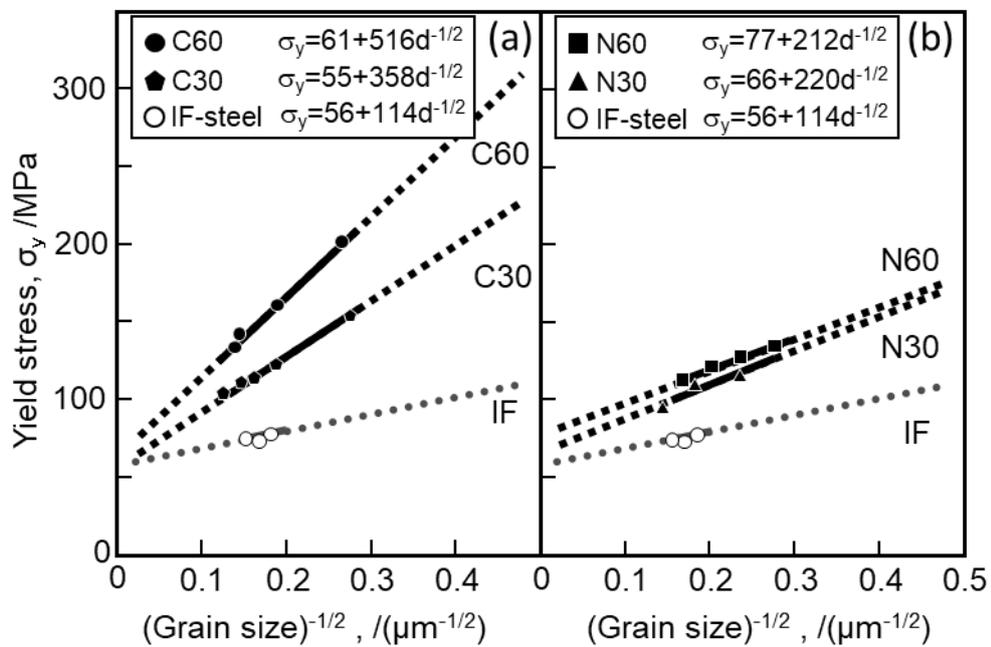


Fig. 1-14 Hall-Petch relations on low carbon (a) and nitrogen (b) steels⁽⁴³⁾.

1.5 本研究の目的

本研究では、炭素・窒素の粒界偏析、粒内転位固着、可動転位密度などの影響を総合的に評価して、降伏点に及ぼす炭素・窒素の影響と降伏点の発現機構を明らかにする目的で、微量炭素を添加した極低炭素鋼を引張試験などの各種実験に供した。また、微量窒素を添加したフェライト鋼および IF 鋼を比較材として用いることで、降伏点に及ぼす炭素と窒素の影響についても検討を行った。

本論文は以下の内容によって 5 章から構成されている。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景を述べた。

第 2 章では、Hall-Petch 係数に及ぼす時効処理の影響を調査した。炭素および窒素の粒界偏析を促進する目的で時効処理を施し、粒界での偏析炭素および窒素の影響の観点から Hall-Petch の関係を検討し、時効処理に伴う炭素・窒素の粒界偏析量と Hall-Petch 係数の対応関係を明らかにした。

第 3 章では、粒界上でナノインデンテーション試験を行い、pop-in 現象が生じる応力を測定することで、降伏に必要な粒界強度の測定を行った。粒界偏析に伴う粒界強度の変化を明らかにし、Hall-Petch 係数と粒界強度の関係から下降伏点の発現機構について考察した。

第 4 章では、上降伏点に及ぼす炭素および窒素の影響と時効処理によるその変化について調査し、前章までの下降伏点や IF 鋼における降伏点現象と比較しながら粒界偏析、粒内転位固着、可動転位密度の観点から上降伏点の発現機構の検討を行った。

第 5 章では、各章での結果を総括した。

第2章 時効処理に伴う下降伏点の変化とその転位論的解釈

2.1 緒言

フェライト単一組織を有する工業用純鉄や低炭素鋼の場合、Hall-Petch 係数 k_y は約 600 MPa・ $\mu\text{m}^{1/2}$ の一定値を示すことが報告されている^(23,24)。しかし Ti により固溶炭素を析出物として固定した Interstitial Free steel (IF 鋼)では約 150 MPa・ $\mu\text{m}^{1/2}$ と非常に小さい k_y が報告されており^(40,45)、炭素や窒素などの侵入型元素が固溶した場合、それが極微量であっても k_y の値に顕著な影響を及ぼすことが示唆される。Wilson ら⁽⁴¹⁾は、43 ppm 炭素を含む鋼に時効処理を施すと k_y が徐々に上昇し、およそ 700 MPa・ $\mu\text{m}^{1/2}$ で最大値に達することを報告するとともに、その理由として時効に伴う炭素の粒界偏析の可能性を指摘している。一方、Takeda ら⁽⁴¹⁾は、フェライト鋼の k_y に及ぼす炭素および窒素の微量添加の影響を調査し、数十 ppm 程度の極微量炭素によって結晶粒微細化強化が顕著となり、 k_y が固溶炭素量の増加に伴って大きくなることを定量的に示している。また同時に、窒素の効果は炭素に比べると非常に小さいことを示し、同じ侵入型元素であっても原子種によって k_y への影響が異なることも明らかにしている。この Takeda らの試料について Takahashi ら⁽⁴⁴⁾は、3次元アトムプローブ法を用いた原子マッピングによって炭素と窒素の粒界偏析挙動を調査し、炭素は焼鈍まま材でも顕著に粒界に偏析しているが、窒素は炭素に比べて粒界偏析し難く、偏析濃度は非常に低いことを報告した。この偏析量の測定結果は Takeda らによる k_y の上昇が粒界偏析によりもたらされるとする考えを強く支持するものである。

しかし、これらの結果は定性的な傾向を示しているにすぎず、 k_y の粒界偏析量依存性について定量的な説明はなされていない。結晶粒微細化強化に及ぼす炭素および窒素の役割を理解するためには、単に添加される炭素・窒素含有量だけではなく、 k_y に及ぼす粒界での偏析炭素および窒素量の観点から Hall-Petch の関係を再検討する必要がある。そこで本章では、固溶炭素・窒素を単独添加したフェライト鋼について、粒界偏析量を変化させる目的で時効処理を施した試料を作製した。そして、時効処理に伴う炭素・窒素偏析量変化と k_y 変化の対応関係を定量的に考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材作製および加工熱処理

本研究で使用した各鋼種の化学組成を **Table 2-1** に示す。炭素を微量添加した C60 と窒素を微量添加した N60 の 2 種類の鋼を用いており、他の合金元素については極力添加を抑えている。**Fig. 2-1** に各鋼種に施した加工熱処理行程を示す。真空溶解にて溶製した横断面 110 mm 四方のインゴット (25 kg) に対して 1523 K にて 3.6 ks の均質化処理を施し、厚さ 10 mm まで熱間圧延した。得られた熱延鋼板を 90 %冷間圧延後、粒径制御および固溶化処理を目的として、添加した炭素、窒素が完全に固溶する 973 K で 0.015 ks~3.6 ks 保持後水冷し、オイルバス中にて 373 K で 0.6 ks~60 ks の恒温時効処理を行い、各種試験に供した。ただし、室温での時効の進行をできるだけ抑制するため、試料はおよそ 223 K に保持した冷蔵庫で保管し各種試験は迅速に執り行った。以降、時効前後の試料をそれぞれ焼鈍まま材、時効材と呼ぶ。

2.2.2 各種試験

(a) 組織観察

光学顕微鏡 (光顕)、および透過型電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-2010、加速電圧 200 kV、以下、TEM) を用いて組織観察を行った。光顕観察については、エメリー紙での湿式研磨およびアルミナ懸濁液によるバフ研磨後、3 %ナイトル液 (硝酸:アルコール= 3:97) により腐食した試料を用いて行い、TEM 観察については、放電加工機により $\phi 3$ mm の円盤状に切り出し、エメリー紙により約 0.1 mm まで湿式研磨後、以下の条件でツイングジェット研磨法により薄膜化した試料を用いて行った。

電解溶液； 酢酸：過塩素酸 = 9：1 (体積比)

電解研磨； 電流密度：40 mA/cm²

研磨温度； 室温

研磨時間； 0.15 ks

(b) 結晶方位解析

結晶方位の解析をナノインデンテーション試験用の供試材に対して、FE-SEM (Carl Zeiss 製 SIGMA500) に搭載された方位像顕微鏡 (Orientation Imaging Microscope: OIM) を用いた電線後方散乱回折法 (Electron Back Scatter Diffraction Patterns: EBSD) により行った。方位解析時の条件は、加速電圧 20 kV、ステップサイズ 0.6 μm とし、得られたデータについては TSL 社製の OIM システム (OIM Analysis Ver 7.1.0×64) により解析した。なお、方位測定結

果の信頼性を高めるために、測定したデータの不完全部分を補完するために、OIM システムに導入されているクリーンアップ処理によって像の補正を行った。

(c) 結晶粒径の測定

本研究では組織観察にて得られる光顕写真を用いて求積法⁽⁴⁶⁾により求めた結晶粒径を公称粒径として評価した。Fig. 2-2 に求積法の概略図を示す。まず、組織観察面上に面積既知の長方形 (S) を描く。長方形の角が含まれる結晶粒の数、角以外の周線部と交わる結晶粒の数、長方形内に完全に含まれる結晶粒の数をそれぞれ $1/4$ 、 $1/2$ 、 1 個と数えた。求めた結晶粒の数の和をその面積内に含まれる結晶粒の総数 (n) とし、結晶粒 1 個あたりの平均面積 (\bar{a}) を S/n で求めた。結晶粒を正方形近似することにより、 \bar{a} を平方根でひらき、得られた値を公称粒径 (d) と定義した。本研究では各試料に引張試験を行った後に、それぞれの引張試験片の肩部を切り出し粒径の測定を行った。

(d) 引張試験および強度の評価

JIS13 号 B に則った板状試験片を用いて、インストロン型引張試験機 (島津製作所 AG-100kNX) により室温において、クロスヘッドスピード 3 mm/min (初期歪速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) の条件下で引張試験を行った。そして得られた降伏強度、引張強度を時効時間で整理し時効挙動についての調査を行った。

(e) 電気抵抗測定

定電流装置 (高砂製作所製)、デジタルマルチメータ (横河メータ&インスルメンツ株式会社製) を使い、液体窒素中で 4 端子法⁽⁴⁷⁾により電気抵抗 (ρ) の測定を行った。使用した装置の外観と回路の概略図を Fig. 2-3 に示す。試験片 ($50 \text{ mm}^1 \times 1 \text{ mm}^w \times 1 \text{ mm}^t$) を放電加工により切り出したのち、電解研磨を施した。各端子には純 Ni 線を点溶接し、試料を液体窒素中 (77 K) に 1 分間保持したのち、電流の向きを変え 2 回電流および電圧を測定し、電気抵抗値の平均値を求めた。

電気抵抗においては、マティーンセンの法則 ($\rho = \rho_L + \rho_i$) が成立することが知られている⁽⁴⁸⁾。ここで、 ρ_L は格子振動に由来する項で温度依存性を有するが、 ρ_i は不純物等に由来し温度依存性がないため、液体窒素中で測定することにより ρ_L の影響を除外し、組成が電気抵抗に及ぼす影響を評価した。

(f) 粒界偏析量の測定

粒界偏析炭素・窒素量を測定するため 3 次元アトムプローブ (3DAP) 装置を用いた。3DAP

の測定条件は、電圧モードでは、パルス/DC 電圧比 20 %とし、試料温度は 65 K、レーザーモードではレーザーパルスエネルギーを 30 pJ とし、試料温度は 50 K で行った。電圧モードとレーザーモードでの定量性に違いがないことを確認している。各試料ごとに、一般大角粒界を 2 箇所測定し、 $N=2$ の平均として粒界偏析量を求めた。また、粒界偏析量は単位粒界面積当たりの過剰偏析原子数を表す **Interfacial excess** 値として評価した。(本研究では N を質量電荷比スペクトルにおいて N^+ のピークとして同定した。)

Table 2-1 Chemical composition of specimens used in this study (mass ppm).

	C	N	Si	Mn	P	S	Al	O	Ti	Fe
IF	<10	<1	<30	<30	<20	<10	50	18	240	bal.
C60	56	11	<30	<30	<20	<3	40	39	-	bal.
N60	5	54	<30	830	<20	<3	40	21	-	bal.

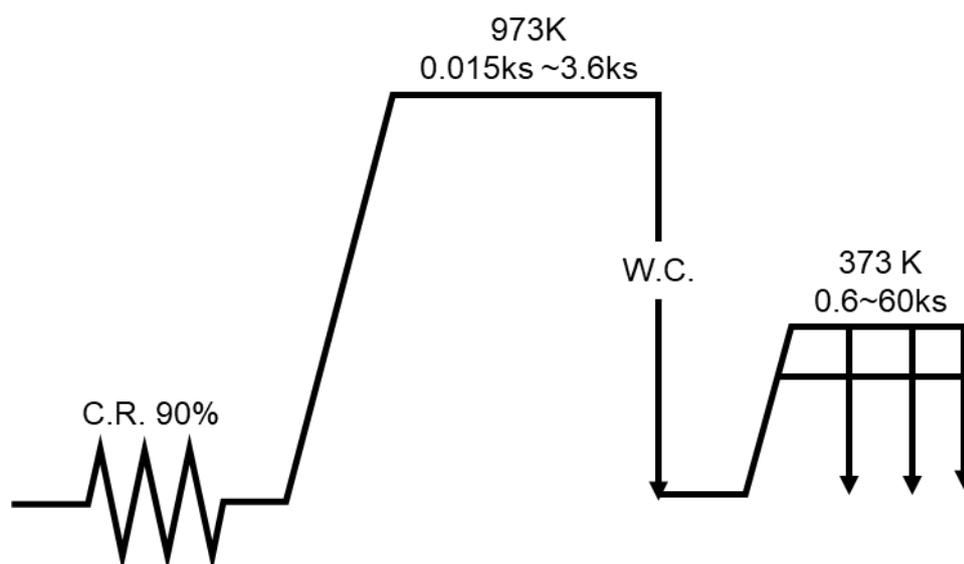
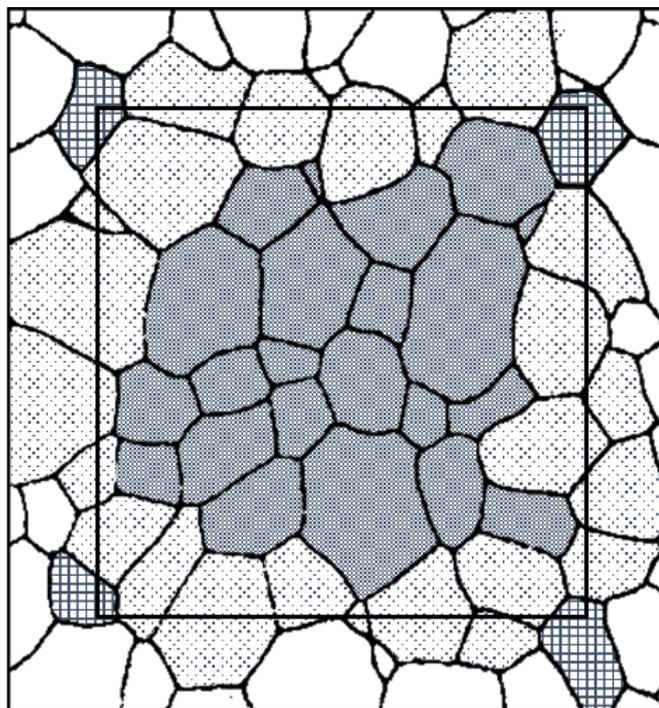


Fig. 2-1 Heat treatment for controlling grain size and the following aging conditions.



Total number of grains (n) in Square area (S).

$$n = \frac{1}{4} \left[\text{grid} \right] + \frac{1}{2} \left[\text{stippled} \right] + \left[\text{solid gray} \right]$$

Average area per one grain (\bar{a})

$$\bar{a} = \frac{S}{n}$$

Nominal grain size (d) = $\sqrt{\bar{a}}$

Fig. 2-2 Evaluation of ferrite grain size by the quadrature method.

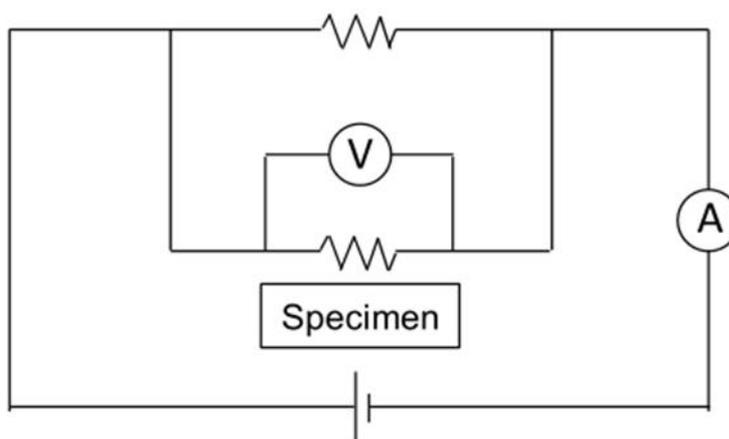
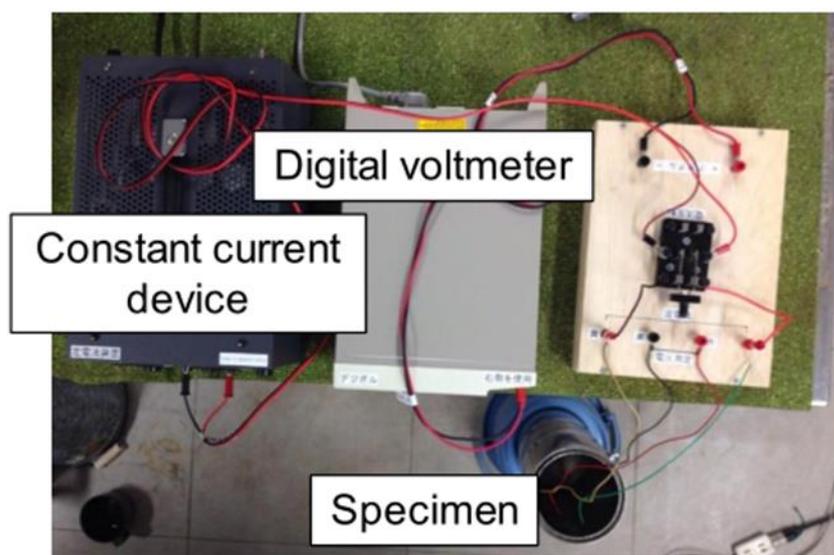


Fig. 2-3 Appearance of electrical resistivity measurement and schematic diagram of electrical circuit.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Hall-Petch 係数に及ぼす時効処理の影響

Fig. 2-4 に組織観察結果の一例として、973 K で焼鈍した C60 および N60 の結晶方位マップと逆極点図を示す。両鋼種とも等軸な再結晶フェライト組織を呈しており、結晶粒の結晶方位はほぼランダムに分布していると思わせる。求積法で求めた結晶粒径はそれぞれ C60 が 18 μm 、N60 が 19 μm であり、両者に顕著な差異は見られない。Hall-Petch 係数を調査する目的で焼鈍時間を制御し、結晶粒径を最大 55 μm まで成長させた試料を作製しているが、ほぼ均一に粒成長を生じ、結晶粒の方位分布にも顕著な変化が生じないことを確認している。**Fig. 2-5** に結晶粒径の異なる C60、N60 焼鈍まま材の公称応力-ひずみ曲線を示す。両鋼種とも明瞭な降伏点を示し、結晶粒の微細化に伴う下降伏点の上昇が確認できるが、同一粒径の C60 と N60 を比較すると、N60 よりも C60 の方が高い下降伏点を示している。また、**Fig. 2-6** には粒径を約 30 μm で一定とし、373 K で時効処理時間を変化させた C60、N60 の公称応力-ひずみ曲線を示す。時効処理により両鋼種とも下降伏点が上昇しており、明瞭な降伏点伸びの増大も確認されるが、下降伏点については依然として N60 よりも C60 の方が高い。

以上のように、窒素よりも炭素の方がフェライトの降伏強度を増大させること、またいずれの鋼種においても時効処理により下降伏点が増大することが明らかとなった。しかし、強度を担う機構の内訳には (2.1) 式に示されるように、摩擦力 (σ_0) と結晶粒微細化強化 ($k_y d^{1/2}$) の項が存在することから、強化機構を議論するにはそれぞれを別個に評価しておく必要がある。摩擦力は転位が運動する際の抵抗力に相当し、一定の温度とひずみ速度のもとでは、固溶強化のみに依存する値である。したがって時効処理により炭化物や窒化物の析出が生じると、フェライト基地中の固溶炭素・窒素濃度が減少し σ_0 の値は低下すると考えられ、さらにこの変化によって Hall-Petch プロットから見積もられる k_y の値にも影響が生じる可能性がある。つまり時効処理に伴う k_y の変化を正確に求めるには、各時効処理材における σ_0 の値が必要となるわけであるが、結晶粒径が無限に大きい多結晶体の降伏強度に相当する σ_0 を実験的に実測することは困難であるため、本研究では固溶炭素・窒素濃度を実験的に測定し、以下に示す換算式を用いて σ_0 への変換を試みた。ここで、(2.1)式の切片は室温での BCC 鉄の臨界せん断応力の値^(49,50)から算出した。

$$\sigma_0[\text{MPa}] = 40 + 4500 \times \{\text{mass}\%(C + N)\} \quad (2.1)$$

Cracknell⁽⁵¹⁾は、窒化処理により窒素濃度を増大させて（炭素+窒素）量を約 0.004 ~ 0.026 mass%の範囲で変化させたフェライト鋼における Hall-Petch の関係の切片の値から (2.1) 式の傾きを算出している。ただし、使用された試料には一部析出物生成していると述べられており、(2.1) 式が純粹に固溶炭素・窒素の影響のみを表しているわけではないこと、また、上式は固溶炭素量が非常に少なく、主に固溶窒素量を変化させた試料を用いて導出されて

いる点に注意すべきである。本研究では(2.1)式が成り立つと仮定し、固溶元素量の変化を高い感度で検出が可能な電気抵抗測定⁽⁵²⁻⁵⁴⁾を用いて時効処理に伴う固溶量変化の評価を行った。**Fig. 2-7**に時効処理に伴う各鋼(結晶粒径:約20 μm)の電気抵抗の変化を示す。電気抵抗値は所定の時効処理終了後、液体窒素温度で測定されたものである。析出を生じないIF鋼については、時効処理による電気抵抗変化は見られない。それに対してC60およびN60の電気抵抗は、両鋼種とも6ksまではほとんど変化しないが、その後大きく低下している。すなわち、6ks以上の時効処理を施すと炭化物や窒化物の析出が生じ、固溶炭素・窒素量の低下が生じていると考えられる。さらに時効時間が 10^3 ks以上になると電気抵抗の値はほぼ一定となり、373Kでの固溶限まで固溶炭素・窒素量が低下したと判断される。なお、電気抵抗変化が見られない6ks以下の時効処理においても、後述のように炭素および窒素の粒界偏析が進行していることが確認されているが、結晶粒径が20 μm の場合には粒界が占める体積割合が小さいことから粒界偏析による粒内固溶量の低下は非常に小さく⁽⁵⁵⁾、電気抵抗値には影響が現れなかったと推察される。**Fig. 2-8**に時効処理を施したC60、N60それぞれの組織についてTEM観察を行った結果を示す。6ks以下の時効処理では析出物は観察されなかったが、60ks時効材では両試料において析出物の存在が認められ、電気抵抗測定の結果と一致している。構造解析の結果、C60に観察される樹枝状の析出物はセメントタイト(Fe_3C)であり、N60の60ks時効材における塊状の析出物は Fe_4N と同定された。ただし、これらの析出物の核生成頻度は高くはなく、基地中にまばらに分散している。そのサイズも数十から数百nmの粗大なものが多く、強度にはあまり寄与していないようである。以上の測定結果を用いて、各試料の時効処理に伴う固溶炭素・窒素量の変化を算出した。まず時効処理前の試料については、フェライト単相域から急冷されているため、全ての炭素と窒素が基地中に固溶していると仮定した。なお、一部の炭素と窒素は粒界に偏析しているが、本実験で用いた結晶粒径の範囲(16 μm ~55 μm)ではフェライト基地中濃度に及ぼすその影響は小さいと見なせる。さらに、時効温度373Kでの固溶限は炭素、窒素ともに1ppm以下と非常に小さいため、電気抵抗の下限値においては、すべての固溶炭素・窒素が析出していると仮定した。**Fig. 2-9**に電気抵抗値の減少量から見積もった炭素および窒素の固溶量と時効処理時間の関係を示す。求めた各時効材の固溶量を(2.1)式に代入することでそれぞれ σ_0 をそれぞれの切片として固定し、最小二乗法により直線関係を描いて求めたHall-Petchの関係を**Fig. 2-10**に示す。ここで、IF鋼においては固溶炭素・窒素は存在しないとみなし、(2.1)式より σ_0 は40MPaとした。C60、N60ともに全ての時効条件で、結晶粒径の平方根の逆数と降伏応力の間に関係が見られ、時効材の降伏応力がHall-Petchの関係で整理できることがわかる。電気抵抗測定から算出した σ_0 の変化量は高々25MPa程度であり、 σ_0 の見積もりに多少誤差があったとしても k_y への影響は小さいと考えてよい。**Fig. 2-10**の結果から明らかのように、時効時間の増加に伴いC60、N60、両鋼種ともその傾き、すなわちHall-Petch係数 k_y が増加する傾向にある。**Fig. 2-11**に k_y と時効処理時間の関係を整理した。まず焼鈍材に着目すると、N60では k_y の値がIF鋼のそれとほぼ同等であるが、C60ではIF鋼よりかなり大きな k_y が得られている。これはTakedaらの報告と一致する結果であり、炭素が存在

することで結晶粒微細化強化の寄与が大きくなることを示している。時効処理を施すと両鋼ともに k_y が上昇していく。これまでは固溶窒素量を変化させても k_y が変化しないことから窒素の k_y への影響は小さいと考えられていたが、時効処理を施すことでその効果が助長され、窒素も炭素と同様に k_y を増大させることが明らかとなった。しかし両者を比較すると、いずれの時効時間においても C60 の方が大きな k_y を示している。電気抵抗測定の結果 (Fig. 2-7) と併せてここで注目すべき点は、両鋼種とも 6 ks の時効処理によって k_y は大きく上昇しているにもかかわらず、電気抵抗がほとんど変化していないことである。この事実は、 k_y を増大させる要因として炭化物や窒化物の析出は無関係であり、固溶している炭素と窒素が極微量粒界偏析することにより結晶粒微細化強化能が高められていることを物語っている。

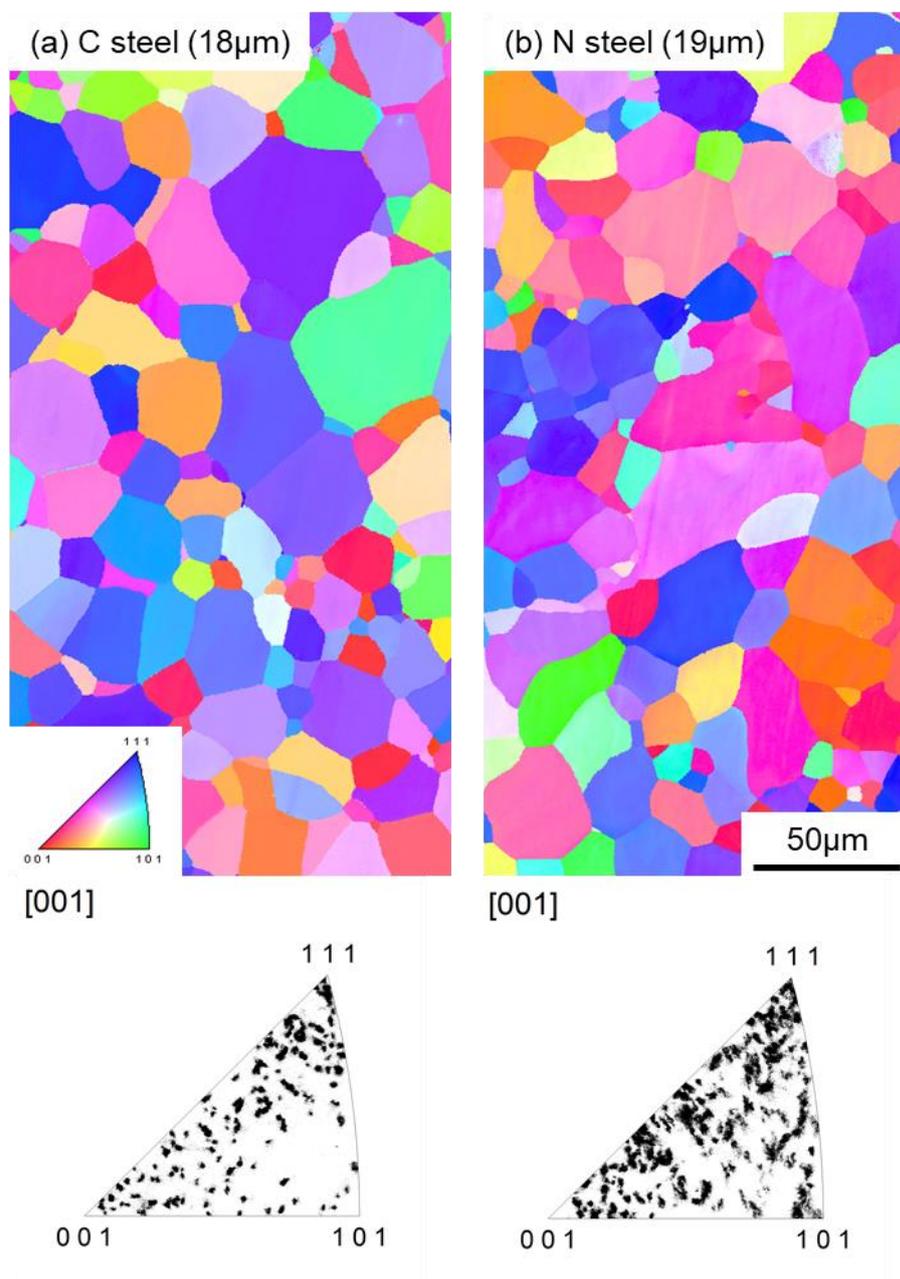


Fig. 2-4 Orientation imaging maps and inverse pole figures of annealed C60 steel at 973K for 20s (a) and of annealed N60 steel at 973K for 15s (b).

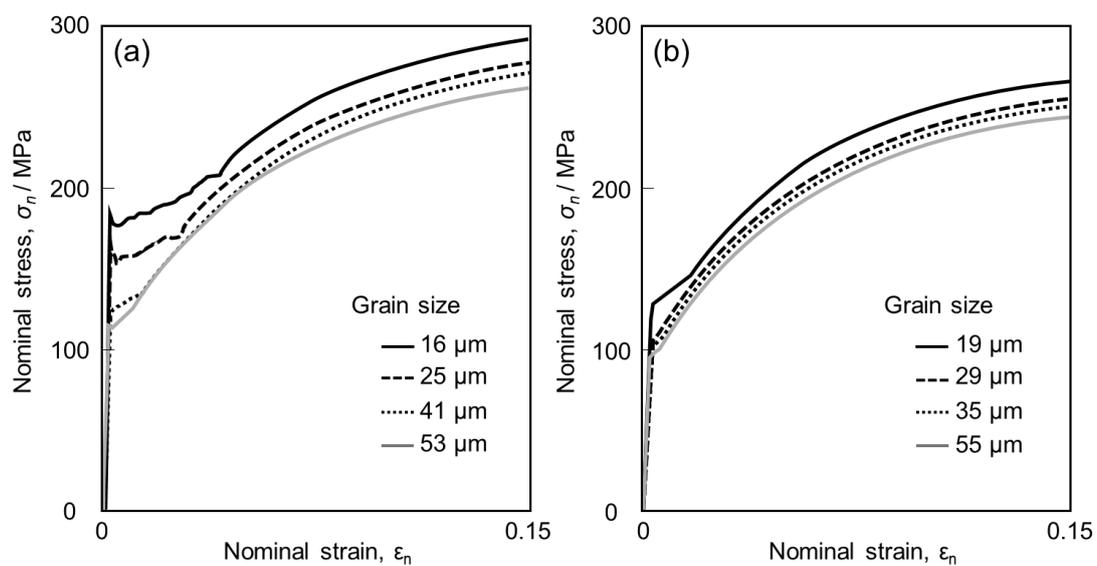


Fig. 2-5 Nominal stress-strain curves in as-annealed specimens of C60 steels (a) and N60 steels (b) controlled grain size.

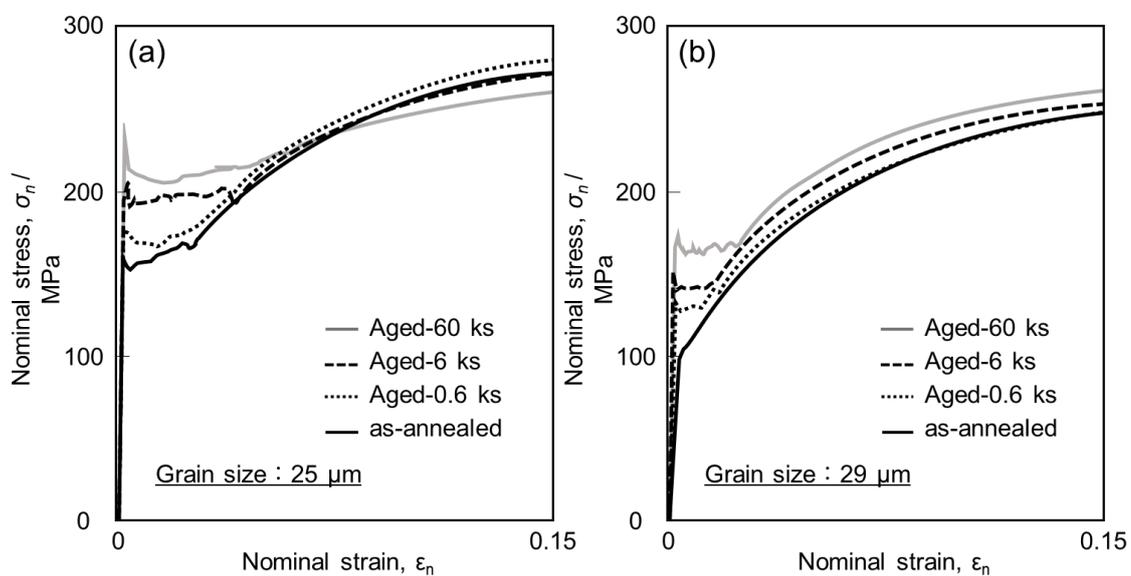


Fig. 2-6 Nominal stress-strain curves of C60 steels (a) and N60 steels (b) aged at 373K.

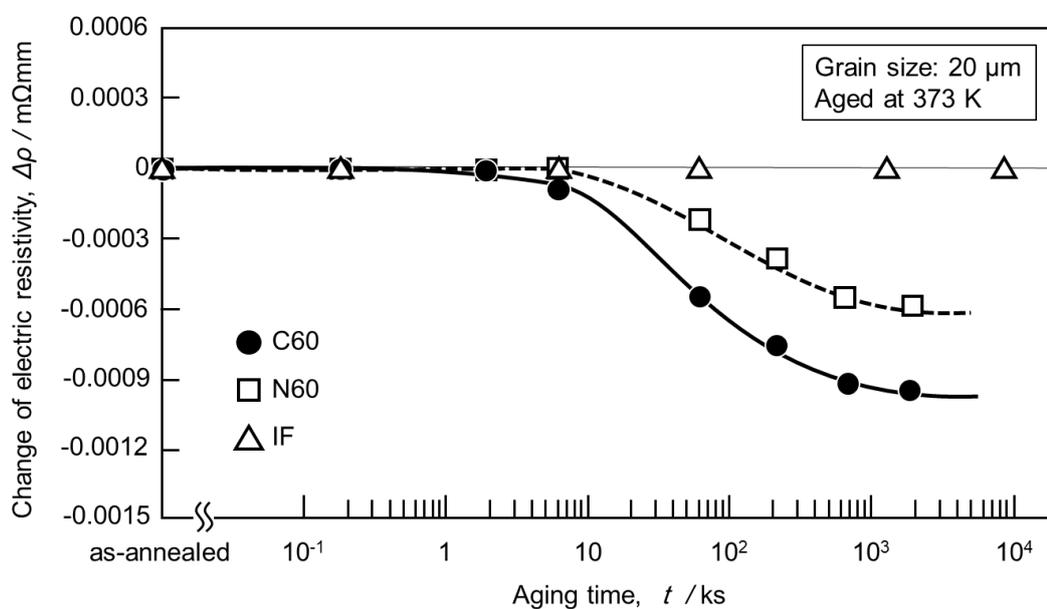


Fig. 2-7 Changes in electric resistivity of C60 steel and N60 steel with aging at 373K.

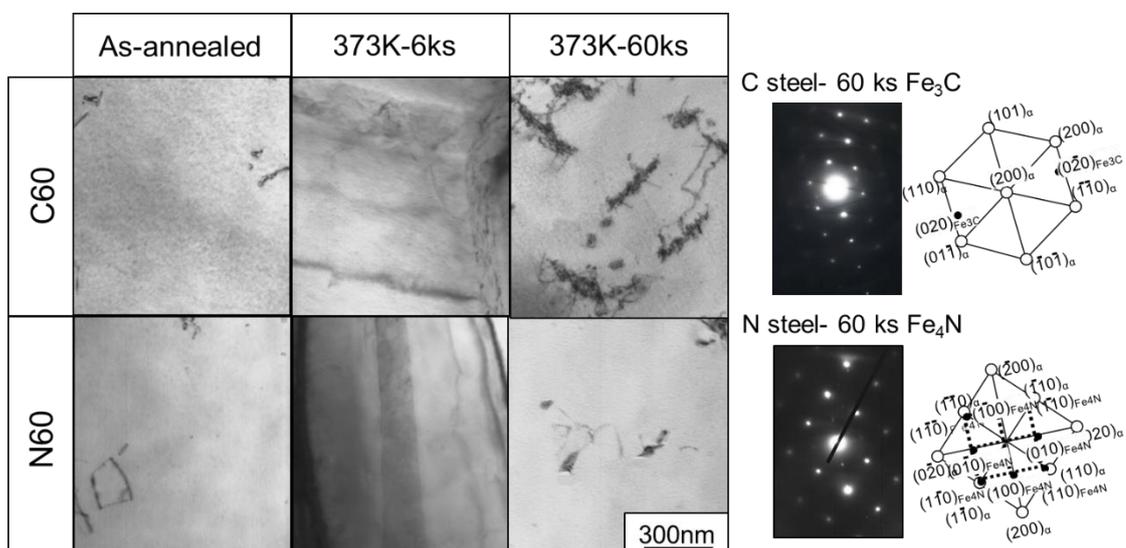


Fig. 2-8 TEM images showing precipitates in C60 steel and N60 steel aged at 373K.

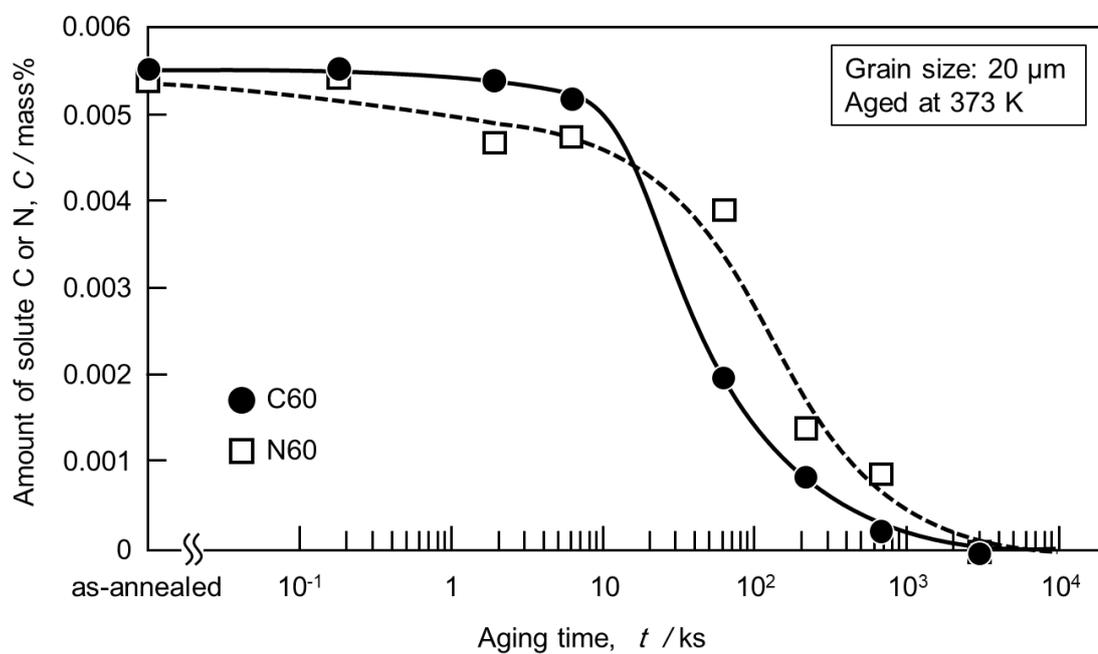


Fig. 2-9 Changes in solute C or N of C60 steel and N60 steel with aging at 373K.

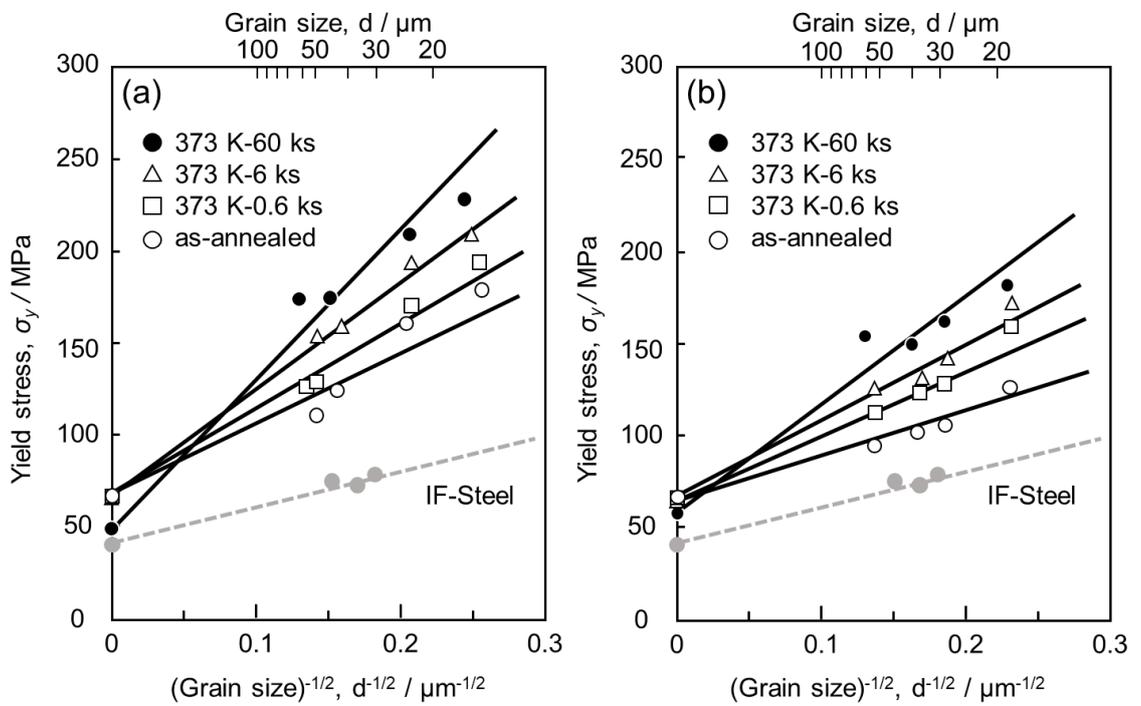


Fig. 2-10 Changes in Hall-Petch coefficient in C60 steel (a) and N60 steel (b) with aging at 373K.

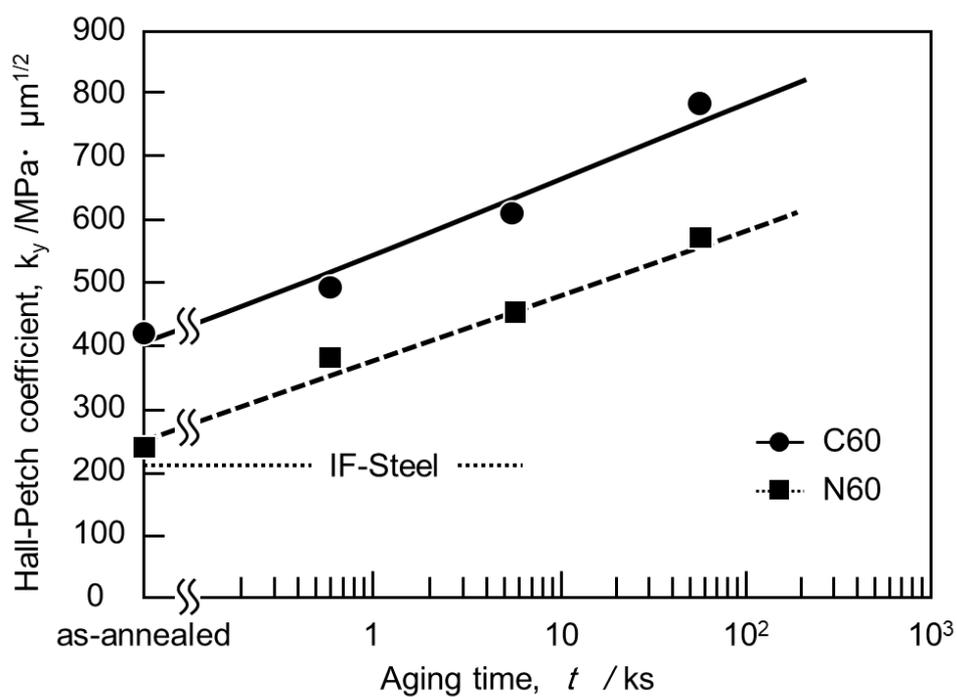


Fig. 2-11 Effect of aging time at 373K on Hall-Petch coefficient.

2.3.2 Hall-Petch 係数と粒界偏析量の関係

多結晶金属における結晶粒微細化強化を説明する理論のひとつとして Pile-up モデル^(25,26)が知られている。転位源から生成した転位は結晶粒界でその運動が止められ、後続の転位もその後方で前進できずに次々と堆積 (Pile-up) して転位列を形成する。その転位列によって粒界に応力集中が生じ、それが結晶粒界からの二次転位放出に必要な臨界値を超えると転位が粒界から生み出されると考えるものである。Wilson ら⁽⁴¹⁾はエッチピット法により降伏時の転位の挙動を調査し、粒界が転位運動の障壁としての役割と転位源としての役割の両方を担い、時効による粒界への炭素の偏析量の増加により Hall-Petch 係数が上昇すると述べている。本研究における k_y の上昇についても粒界偏析の影響と考え、その傾向が窒素に比べて炭素の方が強いと考えれば実験結果をうまく説明できる。

Takahashi ら⁽⁴⁴⁾は、C60、N60 焼鈍材の粒界偏析量について 3次元アトムプローブ (3DAP) を用いて調査しており、C60 焼鈍材における偏析炭素量は、1 nm²の単位粒界面積あたりの原子数で表すと 7.6 atoms/nm²であるが、N60 焼鈍材における偏析窒素量は 2.1 atoms/nm²程度であることを示した。また、N60 焼鈍材では、不可避免的に混入している 5 ppm の炭素が 1.6 atoms/nm²もの粒界偏析を起こしており、炭素は窒素に比べて偏析傾向が極めて強いことを報告している。このように焼鈍時にすでにそれぞれの偏析量に相違が現れていることから、時効処理に伴う粒界偏析挙動が両元素で異なっても不思議ではない。そこで、時効処理材についても同様に 3DAP を用いて粒界偏析量の定量評価を行った。分析結果の一例として Fig. 2-12 (a) は C60、N60-6 ks 時効材における炭素と窒素の 3次元原子マップ、Fig. 2-12 (b) には C60、N60 の焼鈍材と 100°C-6 ks の時効材における粒界偏析量の測定結果を示している。ここで偏析量を示す縦軸は Interfacial excess である。100°C-6 ks の時効処理条件は、既述の通り k_y は著しく増大するが析出は確認されない条件である。時効処理により両鋼種とも粒界偏析量が増加しており、C60 では炭素の粒界偏析量が 9.1 atoms/nm²に上昇し、N60 でも窒素の偏析量が焼鈍材の約 3 倍に当たる 5.8 atoms/nm²まで上昇している。このように粒界偏析量の増加と k_y の上昇がよく対応しており、これらの結果も炭素、窒素の粒界偏析に伴って k_y が上昇するという考えを強く支持するものである。Fig. 2-13 は粒界に偏析した炭素と窒素の総量と k_y の関係を示す。図中の C60 と N60 に関する 4 点については k_y および偏析量ともに実測値を示している。参考データとして示した C30 (Fe-28 ppm C-11 ppm N) と N30 (Fe-11 ppm C-24 ppm N) に関する 2 点については、 k_y の値として Takeda らの報告値⁽⁴³⁾を、粒界偏析量として以下に示す McLean の式⁽⁵⁶⁾により見積もった推定値を採用している。

$$\frac{X_I^\phi}{X_I^{\phi*} - \sum_{j=1}^{M-1} X_j^\phi} = \frac{X_I}{1 - \sum_{j=1}^{M-1} X_j} \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{RT}\right) \quad (2.2)$$

ここで、 X_I は添加元素 I の固溶原子濃度 [at%]、 X_I^ϕ は粒界原子濃度 [at%]、 $X^{\phi*}$ は最大偏析濃度 [at%]、 ΔG_I は偏析のギブスエネルギー [J/mol]、 R は気体定数 [J/(mol · K)]、 T は温度

[K]である。(2.2)式において、炭素と窒素の最大偏析量 $X^{\phi*}_i$ はそれぞれを Fe_3C 、 Fe_4N が析出する濃度と仮定し 25 at%、20 at%とした。また ΔG_C を -78 kJ/mol、 ΔG_N を -56 kJ/mol⁽⁵⁷⁾ とし、焼鈍温度 973 K での C30、N30 における炭素、窒素の平衡偏析濃度を算出した。Fig.2-13 より k_p は粒界偏析（炭素+窒素）量の増加と共に増大することがわかる。このように炭素と窒素総量の関数として一律に k_p が整理されるという事実は、炭素と窒素では粒界の強化能の差異は小さいことを示唆している。すなわち、同一時効条件で N60 より C60 の方が大きな k_p を示したのは単に粒界偏析した（炭素+窒素）量が異なっていたためと考えられる。ただし、粒界偏析傾向は窒素より炭素の方がはるかに大きく、両者で偏析傾向挙動が異なる理由として、固溶限に起因した偏析の駆動力の差異⁽⁵⁸⁾、あるいは炭素、窒素と粒界との相互作用力の差異によって生じている可能性がある。しかし一方では、N60 には溶製の際に混入した不純物である約 0.08 mass% の Mn が存在しており、Mn-C の相互作用の報告がされているように⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾、窒素の偏析・析出挙動に Mn-N との引力型相互作用⁽⁶²⁾の影響がなかったとは言いきれない。極微量の侵入型原子の鉄格子中での拡散については微量でも置換型元素の影響は無視できないと思われるが、それ以前に Hall-Petch 係数に及ぼす置換型元素自体の影響について明らかにしておく必要もあろう。

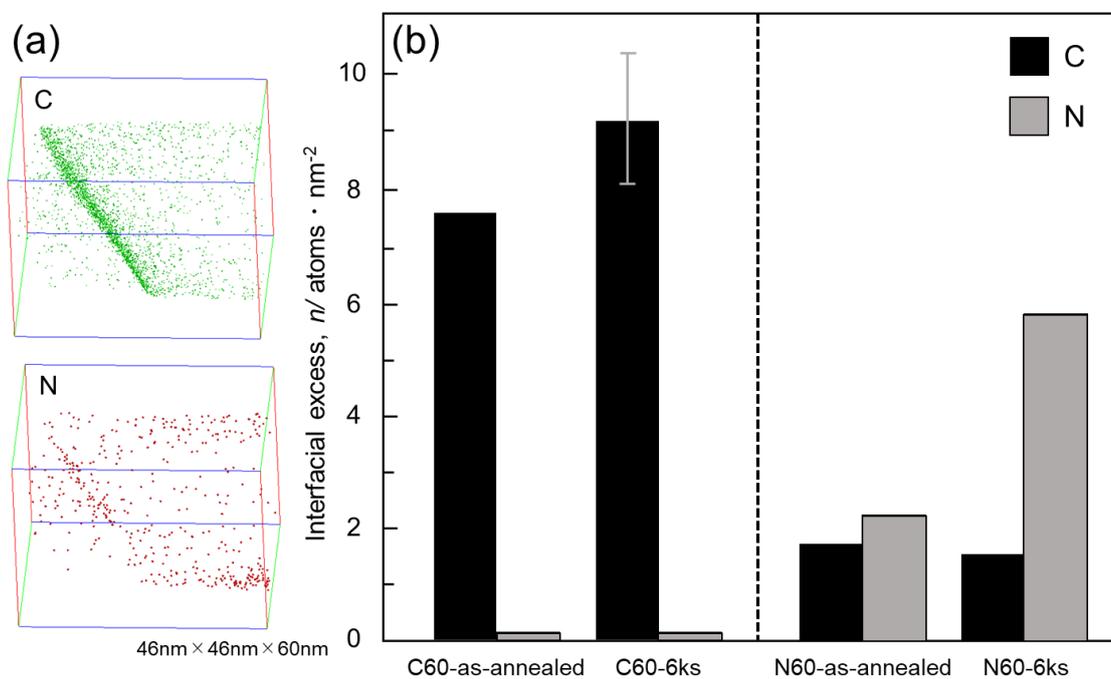


Fig. 2-12 3D elemental maps in aged C60 and N60 steel at 6ks (a) and average amount of interfacial carbon and nitrogen excesses in C60 steel and N60 steel at the grain boundaries (b).

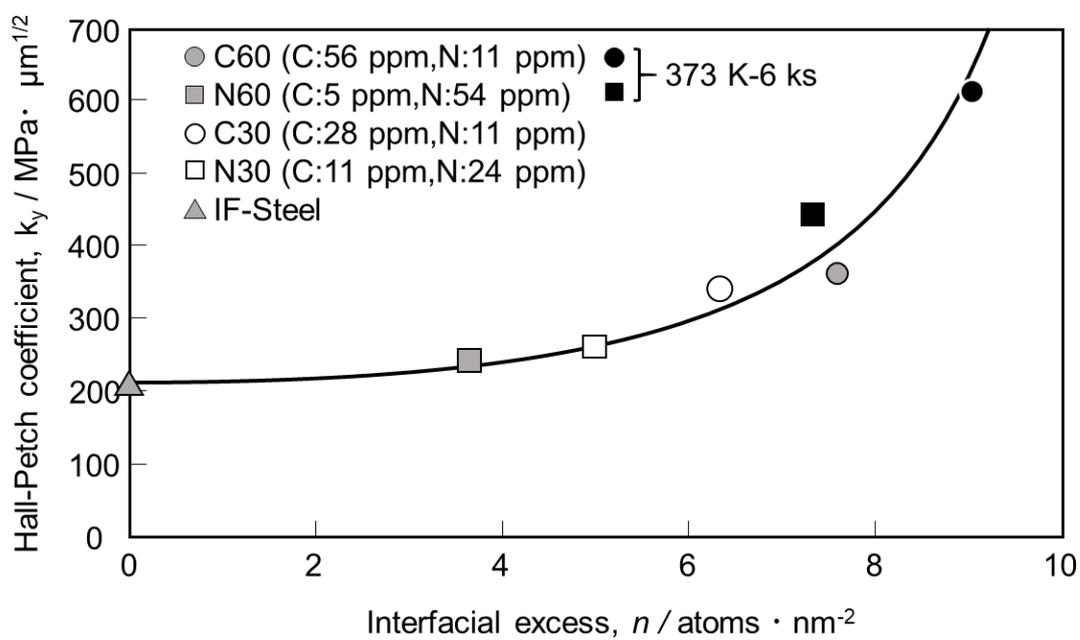


Fig. 2-13 Effect of carbon and nitrogen segregation at grain boundary on Hall-Petch coefficient.

2.4 結言

微量炭素・窒素をそれぞれ個別に添加したフェライト鋼の Hall-Petch 係数(k_y)に関して 373K での低温時効処理の影響を調査し、粒界偏析挙動との関連について考察を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 焼鈍材の Hall-Petch 係数 k_y は、窒素鋼では IF 鋼と同程度であったが、炭素鋼では IF 鋼よりも明らかに大きな値を示す。また、時効処理を施すと、両鋼ともに k_y は上昇し、同一の時効処理条件では、炭素鋼の k_y は窒素鋼のそれに比べて常に大きな値を示す。
- (2) 時効処理に伴う k_y の増大は、炭素と窒素の粒界偏析の促進によりもたらされており、その傾向は粒界偏析量の変化と対応している。ただし、 k_y に及ぼす炭素と窒素の偏析量当たりの影響は同等であり、 k_y の値は炭素と窒素の総偏析量(炭素+窒素[atom/nm²])で整理できる。
- (3) 同一の時効処理条件で炭素鋼の k_y が窒素鋼のそれよりも大きな値を示すのは、炭素の粒界偏析傾向が窒素よりも大きく、いずれの時効処理時間においても炭素が窒素よりも高い偏析量を維持していたためである。

第3章 臨界粒界強度に及ぼす炭素の粒界偏析の影響

3.1 緒言

炭素を微量に含むフェライト鋼では、固溶炭素量が 60 ppm 以下になると k_y が低下しはじめ、極限まで固溶炭素を低減させた Interstitial Free steel (IF 鋼) においては k_y が約 $150 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ と低炭素鋼フェライト鋼の 4 分の 1 程度まで小さくなることが報告されている^(40,45)。前章では、同一組成であっても低温時効処理を施すことで k_y が上昇することを見出した。これは、時効処理により炭素や窒素のような侵入型元素の粒界偏析量が増加することで粒界強度が上昇し、粒界からの転位放出が抑制されるためであると説明し、 k_y と粒界偏析量間の定量的な関係を示した。

しかしながら、粒界偏析による粒界強度の上昇については、転位論に基づいた推論に過ぎず、時効処理に伴う粒界強度の変化が実測された研究例は見当たらない。そこで、本章では微小領域の変形応力が測定可能なナノインデンテーション試験を用いて、粒界強度の測定を試みた。ナノインデンテーション試験で得られる荷重-変位曲線では、圧子押し込みから除荷までの試料の力学挙動を示しているが^(63,64)、しばしば圧子押し込み時にこの曲線が不連続になる pop-in 現象が生じる。これは圧子直下で転位が急激に増殖し、変形抵抗が低下するために発生する現象であることが報告されている⁽⁶⁵⁾。したがって、粒界の直上でナノインデンテーション試験を行い、pop-in 現象が生じる応力を測定し、粒界からの転位放出に必要な応力を見積もることで降伏に必要な粒界強度（臨界粒界強度）を直接測定できると考えた。この手法を本研究に適用すれば、前章までに示した降伏現象は粒界での転位放出に起因して生じ、Hall-Petch 係数 k_y が臨界粒界強度に依存することを証明することが可能となる。

そこで、本章では 373 K にて種々の時間時効処理を施した C 鋼を用いて、ナノインデンテーション試験による粒界強度測定を行い、炭素の粒界偏析と粒界強度の関係について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材作製および加工熱処理

本研究で使用した各鋼種の化学組成を **Table 3-1** に示す。炭素を単独に約 50 ppm 添加した C50 と、炭素を十分に固定し得る量の Ti を添加した IF 鋼を用いており、他の合金元素については共に極力低減している。真空溶解にて溶製した横断面 110mm 四方のインゴット (25 kg) を 1523 K にて 3.6 ks の均質化処理を施し、厚さ 10 mm まで熱間圧延した。その後、引張試験片用の試料については、90 %冷間圧延後に、粒径制御および固溶化処理を目的として、添加した炭素が十分に固溶する 973 K で 0.015 ks~3.6 ks 保持後水冷した。一方、ナノインデンテーション試験用の試料については、30 %冷間圧延後に 1073 K にて 3.6 ks 保持後水冷した。その後両供試材ともにオイルバス中にて 373 K で 0.6 ks~60 ks の恒温時効処理を行い各種試験に供した。ただし室温で時効の進行をできるだけ抑制するため、試料はおおよそ 263 K に保持した冷蔵庫で保管し、各種試験迅速に執り行った。以降、時効前後の試料をそれぞれ焼鈍まま材、時効材と呼ぶ。

3.2.2 各種試験

ここでは第2章と同様な実験方法については省略し、新たなものについてのみ記述する。

(a) 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とは、設定した荷重になるまで圧子を試料に押し込み、一定時間保持後、除荷する一連の行程における圧子の押し込み深さと圧子に加わる荷重をプロットすることで荷重変位曲線を作成し、その曲線から硬さなどの値を得る手法である。本研究ではナノインデンテーション試験機として Hysitron 製 TI950 Triboindenter を用い、最大荷重 1000 μN にて測定を行った。圧子は Berkovich 型を用い、圧子先端は熔融シリカの標準試料を用いて校正を行った。圧子先端の解析および硬さ計算は、Oliver と Pharr の方法を用いた⁽⁶³⁾。

試料の測定面の表面を、エメリー紙による湿式研磨およびダイヤモンドペーストを用いたバフ研磨を行い、その後表面の加工層の影響を除去するため、以下の条件で Struers 社製の LectroPol-5 を用いて電解研磨を行った。

電解溶液： エタノール 78 ml
 蒸留水 90 ml
 エタノール 730 ml
 ブチルセロソルブ 100 ml
 電解研磨電圧： 45 V

電解研磨電流： 19 A
 研磨温度： 278 K
 研磨時間： 20 s
 Flow rate： 18

粒内の測定箇所を選択については、力学特性が面方位により変化することが考えられるため、<111>方向に垂直な面を有する結晶粒のみを選択し、結晶方位の依存性による測定値のばらつきを抑えた。また、粒界での測定においても粒界性格による影響が考えられるため⁽⁶⁶⁾、ND方向から見ると方位差が小さく、TD方向から見ると方位差が大きいランダム粒界のみを選択し試験を行った。ナノインデンテーション試験では測定領域が微小であるがゆえに、表面起伏の影響を受けることが報告されていることから⁽⁶⁷⁾、試験を行う直前に TI950 Tribointender に備え付けられている nm オーダーの分解能を持つ走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) 観察を行い、起伏の小さい水平で平滑な面を測定箇所として選択した。Fig. 3-1 に示すように、粒内での測定では粒界から十分に離れた箇所とし、粒界での測定では粒界を挟む2つの粒表面の段差が 60 nm 以下の粒界に絞って粒界直上で測定を行った。信頼性を増すため測定回数は粒内・粒界ともに 30 点以上とし、その平均値を用いて評価した。

3.2.3 ナノインデンテーション試験による測定の原理 (Hertz の接触理論)

Hertz は、弾性体同士の接触による変形や応力を求めるための理論、Hertz の弾性接触理論を提唱しており⁽⁶⁸⁾、弾性体の押し込み荷重と押し込み深さとの関係について次式を報告している。

$$h = \sqrt[3]{\frac{9}{16} \frac{P^2}{E^{*2}} \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_s} \right)} \quad (3.1)$$

(3.1)式において P は押し込み荷重、 E^* は複合ヤング率、 R_i と R_s は圧子先端と試料表面の曲率半径、 h は押し込み深さをそれぞれ示している。ここで、ナノインデンテーション試験における圧子と試料との関係において、試料表面は平坦であるので、(3.1)式において $R_s = \infty$ と仮定し P について整理すると(3.2)式のように表すことができる。

$$P = \frac{4}{3} E^* R_i^{1/2} h^{3/2} \quad (3.2)$$

さらに、Hertz が提唱した弾性接触理論において、曲率半径 R_i の圧子と、試料の平坦な表面が荷重 P_c で弾性接触しているときに発生する最大せん断応力 τ_{max} は、次式で表すことがで

きる。

$$\tau_{max} = 0.18 \left(\frac{E^*}{R_i} \right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{1}{3}} \quad (3.3)$$

また、圧子押し込み時に荷重-変位曲線が不連続になる pop-in 現象が頻繁に発生することが知られている(69,70)。本章では、pop-in 現象が生じた荷重と (3.3) 式を用いて降伏時に粒界に働く最大せん断応力を算出した。

また、この τ_{max} が生じる位置は圧子の中心軸上であり、距離 z_0 とすると、 z_0 は次式で表される。

$$z_0 = 0.47 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 P \cdot R_i}{4 E^*}} \quad (3.4)$$

粒界直上でのナノインデンテーション試験では、試料表面に対して粒界が垂直ではない場合に粒界の特性を十分に測定できない疑念が考えられるが、本章で得られた結果を (3.4) 式に代入することで粒界上での pop-in 発現時に最大せん断応力が加わっている箇所の深さを算出すると、試料表面から約 40~50 nm 程度であったため、試料表面に対して粒界が垂直に存在せず、傾いていたとしても粒界上に荷重を負荷することができたと考えられる。

Table 3-1 Chemical composition of specimens used in this study (mass ppm).

	C	N	Si	Mn	P	S	Al	Ti	O	Fe
C50	48	6	<30	<30	<20	3	80	<20	16	bal.
IF	<10	<1	<10	<30	<20	<10	50	140	18	bal.

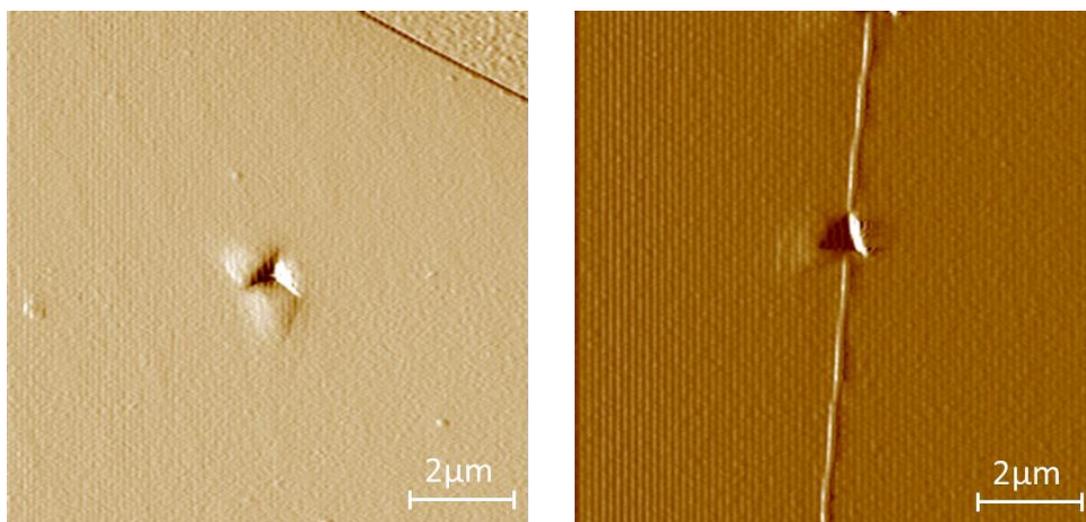


Fig. 3-1 Scanning Probe Microscope images in nanoindentation on C50 steel.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 時効処理に伴う硬さと最大せん断応力の変化

第二章で用いた C60 (56 mass ppmC) と本章で用いた C50 (48 mass ppmC) では固溶炭素量が若干異なるため、第二章と同様に降伏応力および Hall-Petch 係数の調査を行った。Fig. 3-2 は粒径を変化させた C50 焼鈍まま材の公称応力-ひずみ曲線を示す。明瞭な降伏点を示し結晶粒の微細化に伴って降伏応力が上昇していることが確認できる。Fig. 3-3 には 373 K にて時効処理を施した粒径約 23 μm の C50 の公称応力-ひずみ曲線を示す。時効時間とともに下降伏点が上昇している。これらの結果と電気抵抗測定の結果から各時効材の σ_0 を求め、整理した Hall-Petch の関係を Fig. 3-4 に示す。第二章で得られた結果と同様の結果が得られ、固溶炭素量の影響は小さいと考えられるため、これらを用いて粒界強度の調査を行った。

Fig. 3-5 は 1073 K にて焼鈍した C50 および IF 鋼の結晶方位マップである。両鋼種とも等軸なフェライト組織を呈しており、再結晶が完了していることがわかる。また、その粒径はともに 200 μm 以上であり単一粒内および粒界を測定するのに十分な大きさの粒径を有している。これらの試料に対してナノインデンテーション試験を行った。C50 および IF 鋼焼鈍まま材の粒内と粒界におけるナノインデンテーション試験から得られた荷重-変位曲線を Fig. 3-6 に示す。すべての硬さ試験で押し込み時に曲線が不連続となる pop-in 現象が確認される。本研究では、ほぼすべての測定において pop-in 現象が発現した。

Fig. 3-6 に示す破線は (3.2) 式に、荷重-変位曲線から求めた E^* と R_i をそれぞれ代入して算出した弾性理論曲線である。粒内および粒界ともに、荷重-変位曲線と破線が非常によく一致していることがわかる。大村ら⁽⁷¹⁾は、Fe-Si 合金へのナノインデンテーション試験で得られた荷重-変位曲線での pop-in 現象以前の曲線が、Hertz の弾性理論式 (3.2) 式によく一致することから、pop-in 現象以前の変形は弾性変形であると考察している。さらに、TEM その場ナノインデンテーション試験を用いることで、pop-in 現象の発生と同時に転位が急激に増殖していることが確認されており⁽⁷²⁾、pop-in 現象が生じる際の荷重(以降、pop-in 荷重 P_c) は、弾性変形から塑性変形へ移行する際の臨界応力すなわち塑性変形開始応力と解釈できる。今回も同様に C50 や IF 鋼では、pop-in 現象の前では弾性変形しており、Hertz の接触理論式で示される曲線から離脱する pop-in 現象以後では塑性変形していると考えられる。

まず、Fig. 3-6(a) に示した C50 と IF 鋼の粒内での pop-in 荷重 P_c に着目する。C50 の P_c は IF 鋼よりも大きい。これは C50 の粒内での転位増殖に必要な応力は IF 鋼よりも大きいことを示している。この結果は、大村らが報告している極低炭素鋼と IF 鋼でのナノインデンテーション試験結果⁽⁷³⁾ と一致しており、大村らはこの結果について以下のように考察している。Fig. 3-7 に示すように、転位密度が低い焼鈍材では、ナノインデンテーション試験での極微小領域の応力場に転位が含まれる可能性は低く、pop-in 現象は無欠陥領域に転位ループが生成し、そこからフランクリード源が形成される機構により転位が増殖する。容易に交差すべりを起こす bcc では二重交差すべりによりフランクリード型の転位源が形成するモデル (3.5) 式が考えられる。

$$\Delta\tau \propto \frac{Gb}{\lambda} \quad (3.5)$$

ここで、 $\Delta\tau$ はフランクリード源の活性化応力、 λ はフランクリード長さ、 G は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさである。ピン止め点が形成する位置は、二重交差すべりが完了するまでに転位ループの刃状成分が移動した距離に依存する。大村らは Fe-Si 合金の P_c が IF 鋼よりも大きい理由の説明として、固溶 Si による影響で局所的に剛性率 G が大きくなり、 $\Delta\tau$ が上昇し P_c が大きくなる可能性があるとしているが⁽⁷¹⁾、炭素が固溶している場合、剛性率をむしろ低下させることが報告されており⁽⁷⁴⁾、炭素鋼の P_c が上昇する理由は 剛性率の変化では説明できない。固溶炭素の影響により、刃状転位の易動度が低下し、ピン止め点間の距離が小さくなることで、(3.5)式より、必要な臨界応力 $\Delta\tau$ が大きくなり、結果として P_c が大きくなると考えられる。さらに、転位増殖のために必要な全応力について考えると、必要な応力 τ は以下の (3.6) 式で表されるように、フランクリード源活性化応力 $\Delta\tau$ の他に、転位を動かすための臨界せん断応力 τ_c も必要である。

$$\tau = \Delta\tau + \tau_c \quad (3.6)$$

臨界せん断応力 τ_c は固溶強化により上昇するため、C 鋼の転位増殖に必要な応力 τ は τ_c の上昇に伴い増加したと考えることで P_c の上昇を説明できる。

次に、Fig. 3-6(b)に示した粒界での pop-in 荷重 P_c に注目すると、C50 と IF 鋼焼鈍まま材の P_c の間に大きな違いは見られなかった。また、粒内と粒界を比較すると、両鋼種ともに粒界の P_c は粒内より小さく、粒界は粒内よりも転位が低応力で発生しやすいことを示している。Fig. 3-8 に C50 の荷重-変位曲線の時効処理による変化を示す。時効処理を施しても点線で示した Hertz の弾性理論の曲線は pop-in 現象の前とほぼ一致しており、pop-in 以前では弾性変形が支配的である。

373 K で時効処理を施した C50 および IF 鋼の粒内と粒界でのナノインデンテーション試験から得られた硬さの平均値を Fig. 3-9 に示す。C50 は IF 鋼より硬さが大きく、両鋼種共に粒内よりも粒界の硬さが大きい傾向にある。Fig. 3-9(a)の結果から、粒内では時効処理に伴う硬さ変化はほとんどない。しかし、TEM 観察では C50 において時効処理に伴い析出物が形成されることを観察しており、析出が生じているにも関わらず測定された硬さに変化が生じなかった。この原因としては、C50 の添加炭素量が 48 ppm と微量なため析出物の量が非常に少ないことに加え、最大押し込み荷重が 1000 μN と非常に小さいため粒内では硬さの測定範囲に析出物が含まれる可能性が低く、硬さへの析出物の影響が小さかったと考えられる。また、Fig. 3-9(b)を見ると、粒界においても硬さ変化はほとんどなかった。試料に対して最大荷重まで押し込み、塑性変形させて硬さを測定していることから、粒界だけではなく粒界近傍の粒内の影響も含んでおり硬さが平均化されたため、変化量が微量であっ

たと推察される。

続いて pop-in 荷重 P_c から圧子先端に生じる最大せん断応力への変換を試みる。(3.3)式を用いることで R_i を考慮した形で、 P_c を τ_{max} として整理することができる。ここで、求めた τ_{max} は臨界せん断応力と見なすことができるため、以後 τ_{indent}^* と表記する。C50 および IF 鋼の時効処理に伴う τ_{indent}^* の変化を Fig. 3-10 に示す。粒内における τ_{indent}^* の値は C50 では約 7 GPa、IF 鋼では約 6 GPa であり、報告されている純鉄 (約 6 ~ 8 GPa) に近い値であった⁽⁷³⁾。ここで完全結晶における理想強度 τ_0 は、バーガースベクトルの大きさ b とすべり面間隔 h が等しいと仮定すると以下の式で表すことができる。

$$\tau_0 = \frac{G}{2\pi} \quad (3.7)$$

(3.7)式より純鉄の理想強度 τ_0 は、約 13 GPa と見積もられる。本研究にて測定した粒内の τ_{indent}^* の値は理想強度の約 1/2 もの値に達しており、pop-in 現象が完全結晶における塑性変形開始の応力に対応していることを示唆している。また、C50 の粒内 τ_{indent}^* が IF 鋼よりも大きい理由は先ほどと同様に臨界せん断応力の上昇で説明できる。TEM 観察の結果、60 ks 時効材で析出物が観察されたが、時効にともなう粒内 τ_{indent}^* の変化はほとんど見られなかった。(3.4)式より最大せん断応力 τ_{indent}^* が生じる圧子直下の深さは、40 ~ 50 nm と非常に浅いことから、 P_c 測定時の圧子直下に析出物が存在した可能性は低く、析出物の影響がなかったと考えられる。

Fig. 3-10 (a) 粒内と Fig. 3-10 (b) 粒界の τ_{indent}^* を比較すると、C50 と IF 鋼ともに粒界は、粒内よりも τ_{max} の値が小さい。この結果から粒界は転位の発生源として働いており、粒内よりも低いせん断応力で転位増殖が生じることがわかる。さらに、IF 鋼では時効処理による τ_{indent}^* の変化見られないが、C50 では時効時間に伴って粒界での τ_{indent}^* が徐々に上昇している。第 2 章で示した 3DAP 測定の結果と併せて考慮すると、本章の結果は炭素の粒界偏析量の増加によって粒界が安定化し、粒界での転位放出に必要な応力が増大したことを示している。

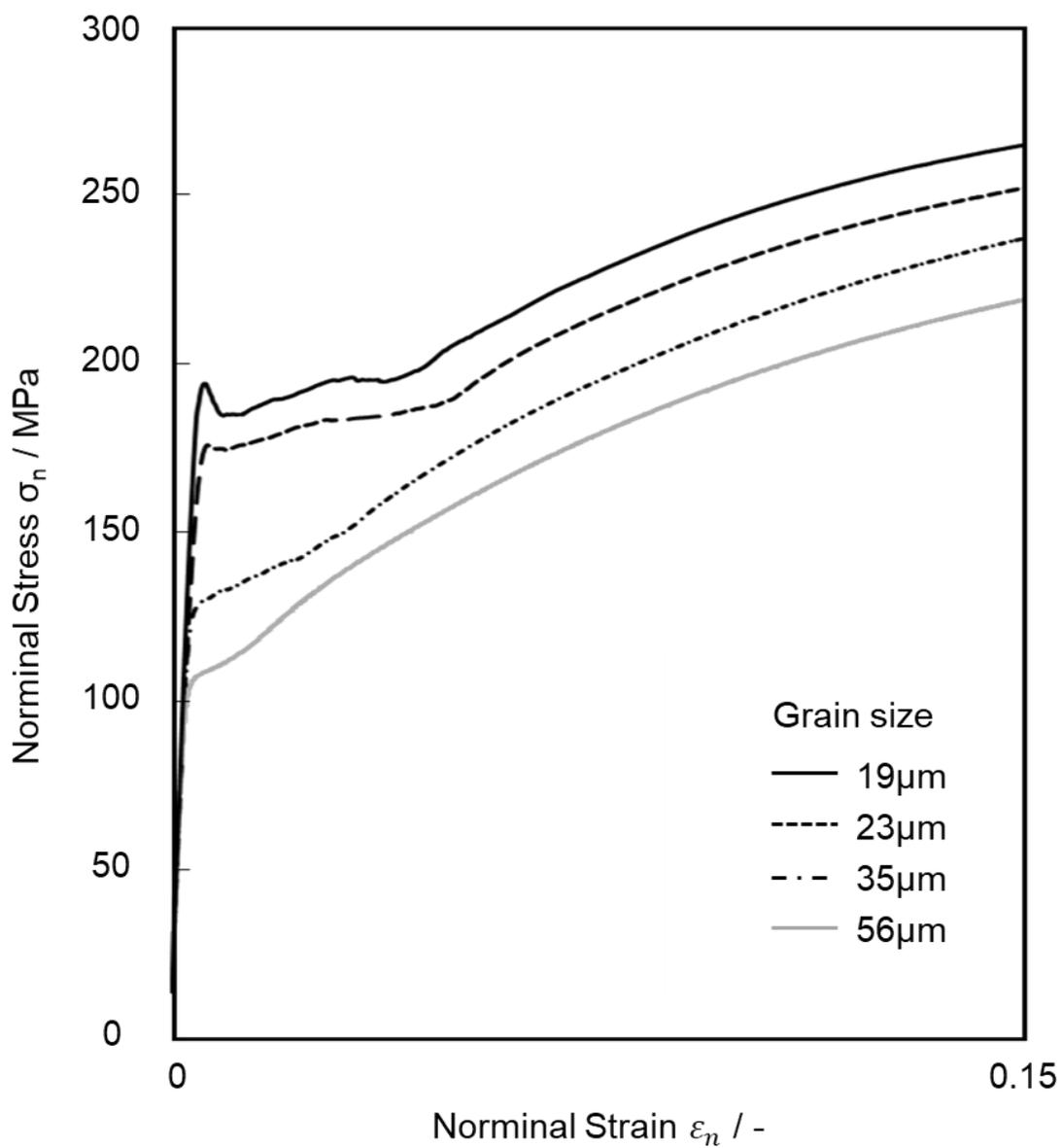


Fig. 3-2 Stress-strain curve of as-annealed C50 steel controlled grain size.

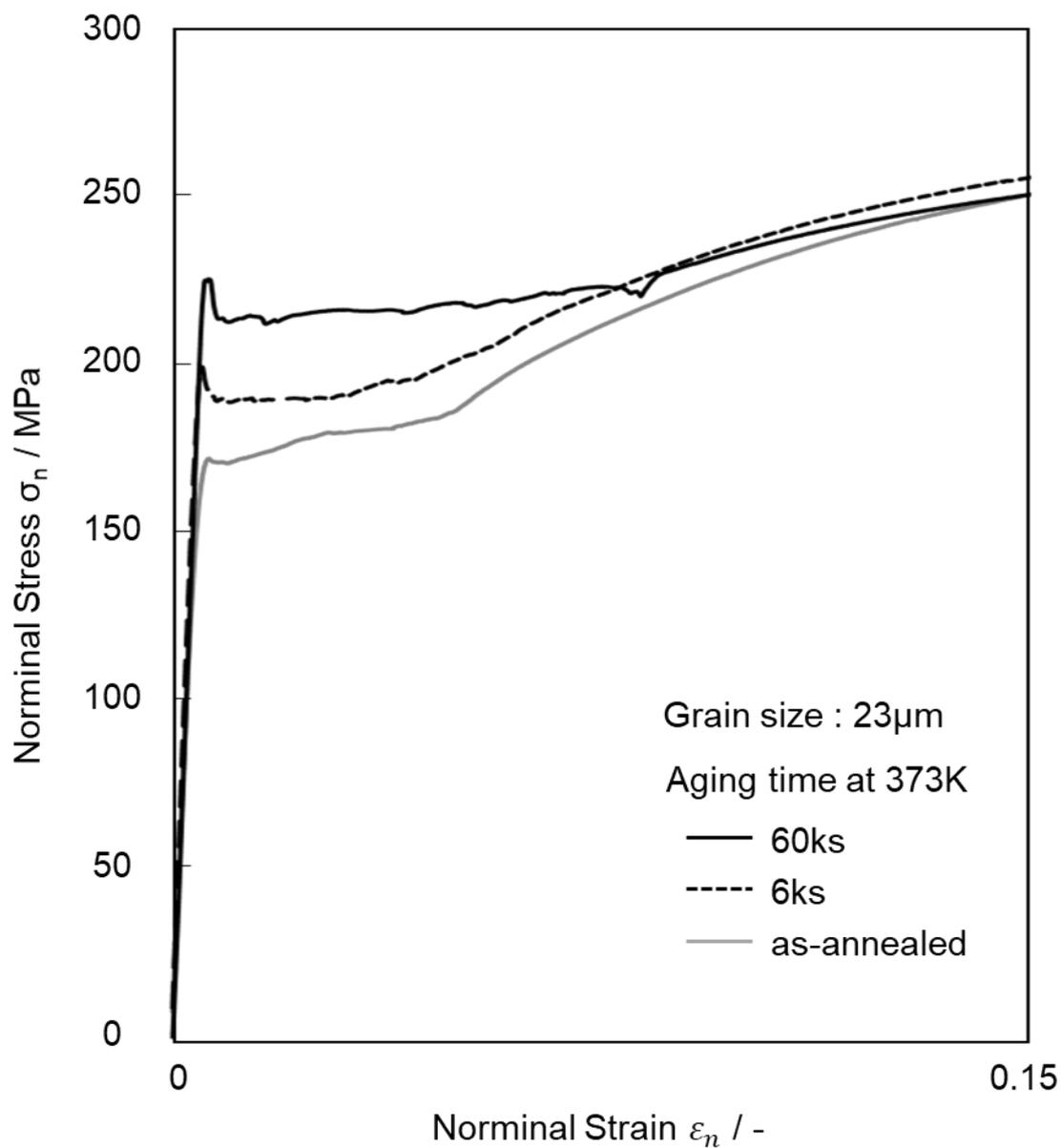


Fig. 3-3 Stress-strain curve of C50 steel aged at 373K.

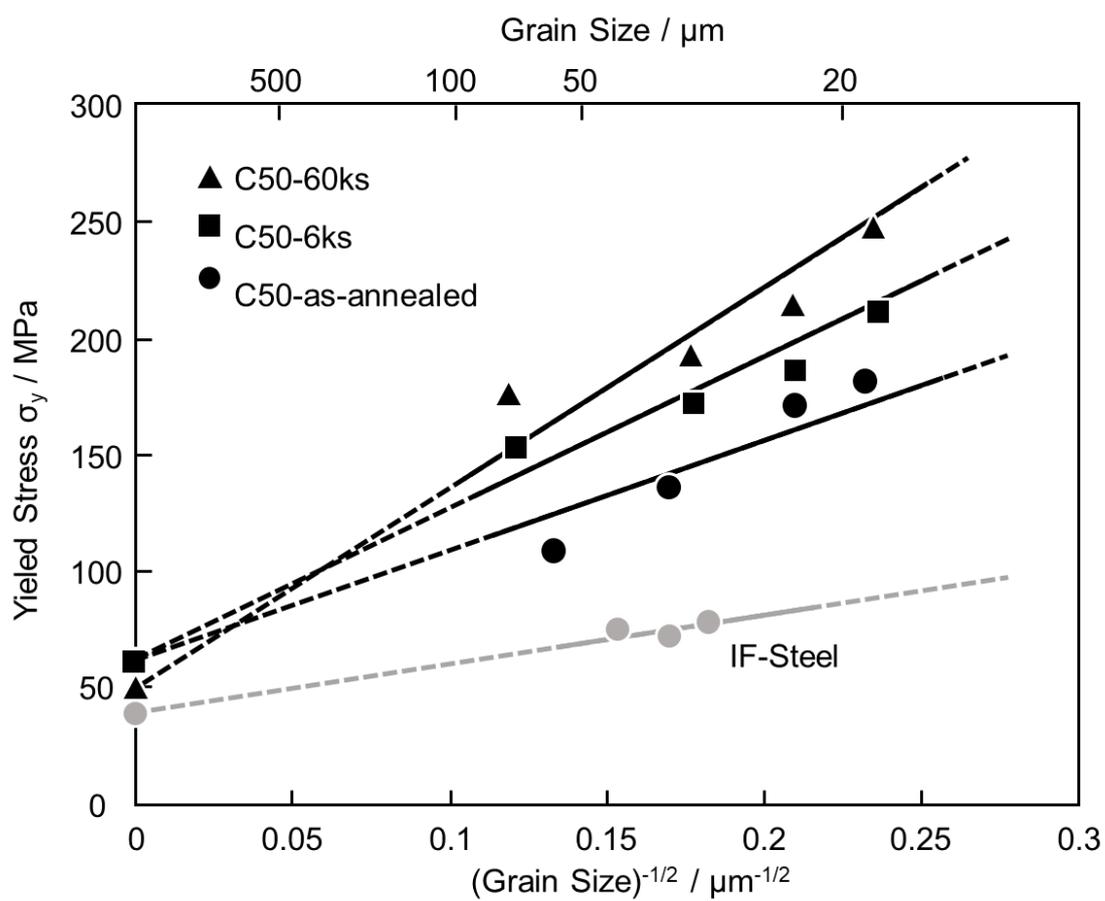


Fig. 3-4 Changes in Hall-Petch coefficient of C50 steel with aging at 373 K.

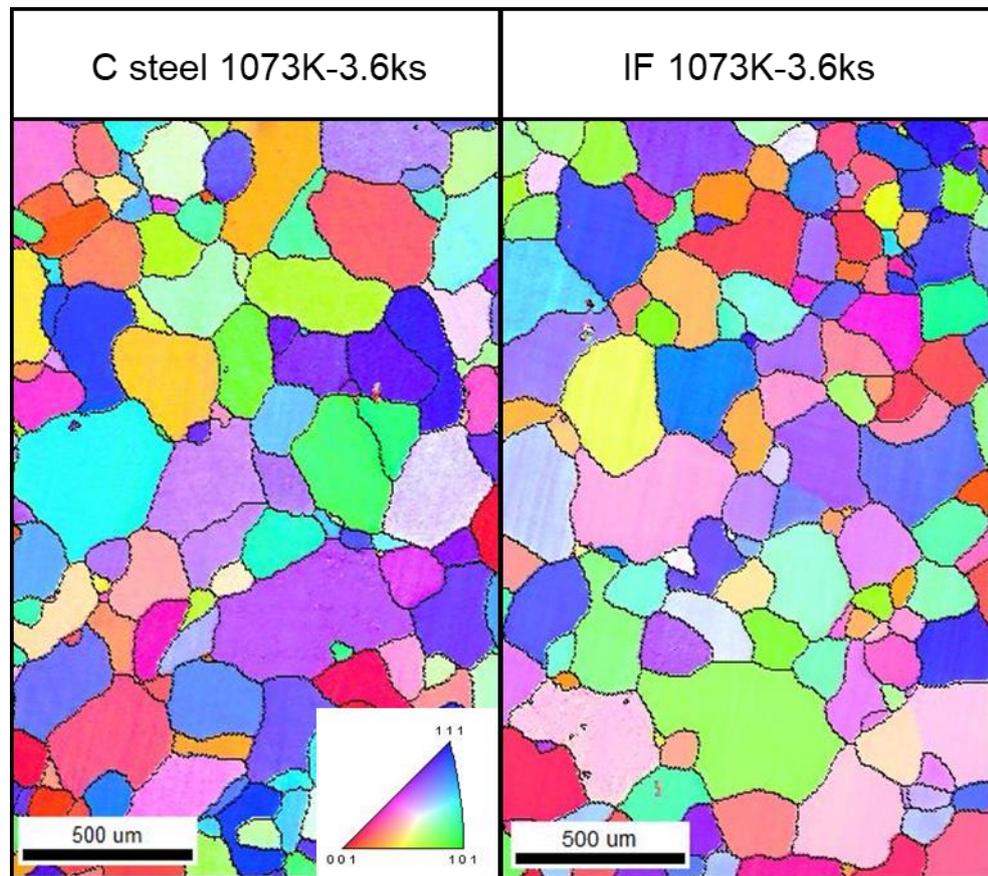


Fig. 3-5 Orientation imaging maps of C50 steel and IF steel.

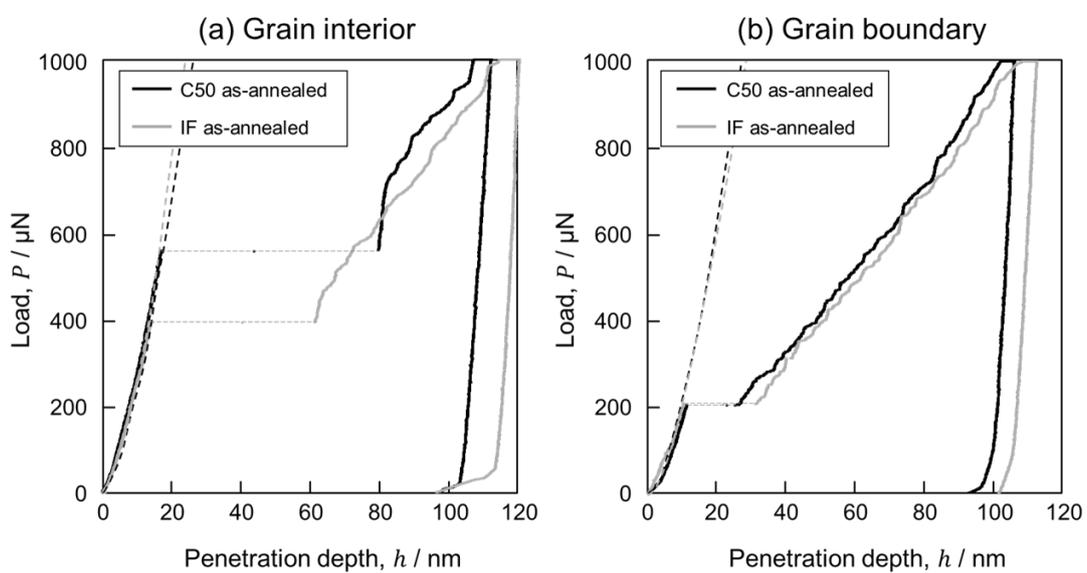


Fig. 3-6 Load-displacement curves of C50 steel and IF steel on (a) grain interior and (b) grain boundary.

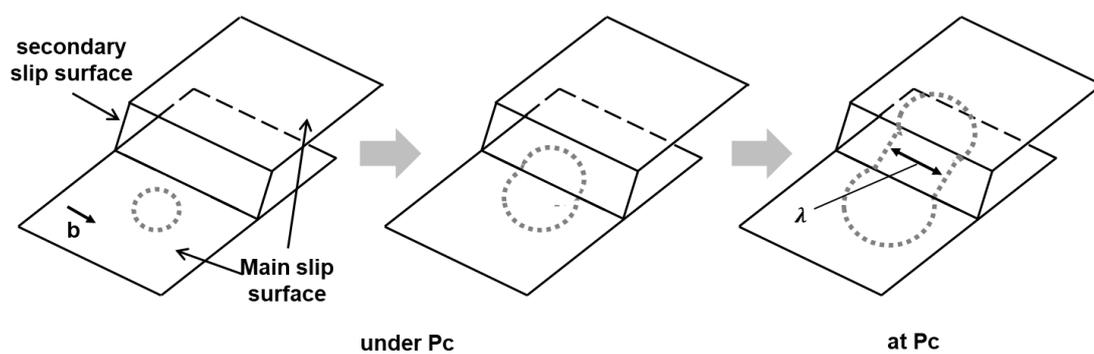


Fig. 3-7 Formation of dislocation source by double cross slip on Pop-in phenomenon ⁽⁶⁷⁾.

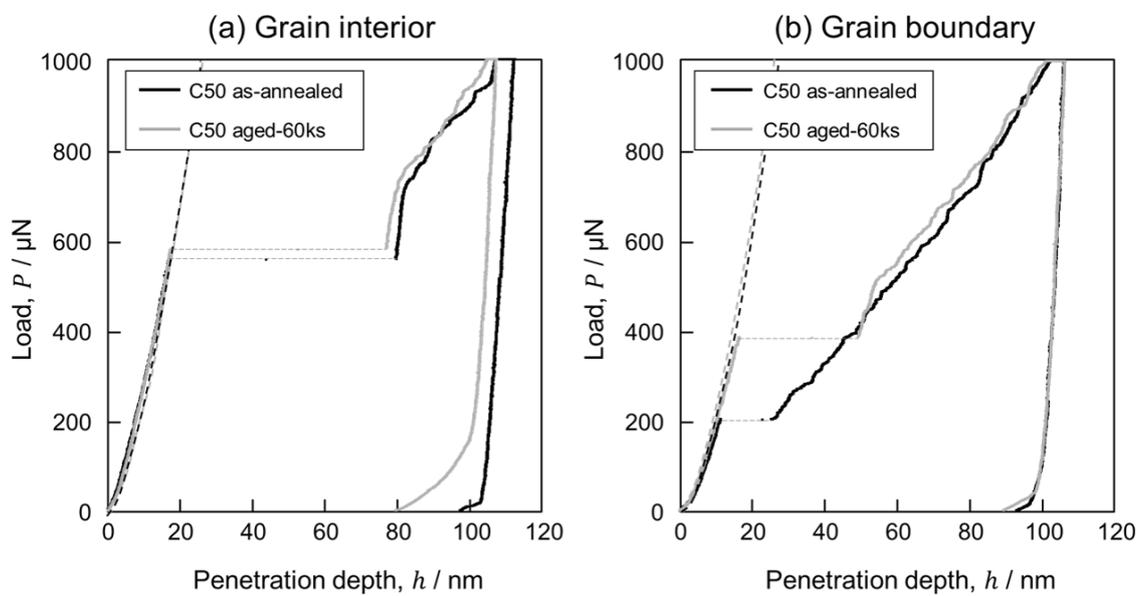


Fig. 3-8 Load-displacement curves of as-annealed and aged C50 steel on (a) grain interior and (b) grain boundary.

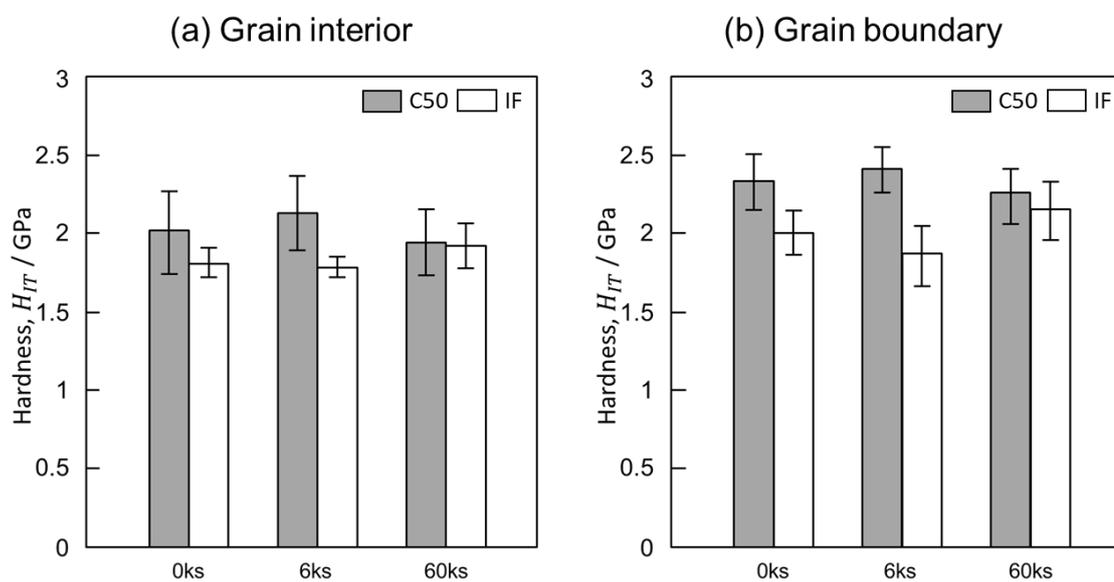


Fig. 3-9 Changes in hardness of C50 steel and IF steel with aging at 373 K on (a) grain interior and (b) grain boundary.

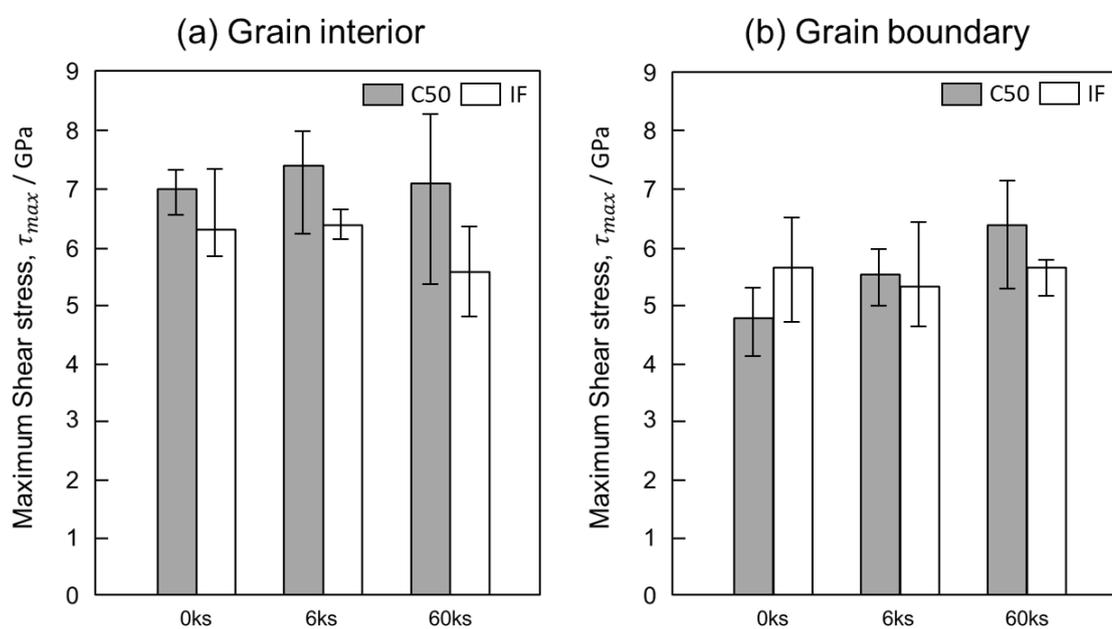


Fig. 3-10 Changes in maximum shear stress of C50 steel and IF steel with aging at 373 K on (a) grain interior and (b) grain boundary.

3.3.2 粒界偏析量と臨界粒界強度の関係

前節ではナノインデンテーション試験で得られた P_c を臨界粒界せん断応力 τ^*_{indent} に変化して求め、時効処理に伴い C50 における粒界の τ^*_{indent} が上昇することを明らかにした。本節では、引張試験で得られた Hall-Petch 係数 k_y を臨界粒界せん断応力 ($\tau^*_{tensile}$) に変換し、ナノインデンテーション試験での τ^*_{indent} との値の比較を行う。

臨界粒界せん断応力以上のせん断応力が粒界に付与した際に、粒界から二次すべりが発生し降伏が生じるとする Pile-up モデル^(25,26)に基づくと、Hall-Petch 係数 k_y と降伏時の臨界粒界せん断応力 τ^* との関係は以下の式で表される。

$$k_y = M \sqrt{\frac{2Gb\tau^*}{\pi e}} \quad (3.8)$$

ここで、 M は Taylor 因子、 b はバーガースベクトルの大きさ、 e は転位の性質に依存した定数 ($e = 0.86$) である。C 鋼の引張試験結果 (Fig. 3-4) から測定されたそれぞれの時効時間における k_y の値について、(3.8)式を用いて臨界粒界せん断応力 $\tau^*_{tensile}$ に変換して時効時間で整理した結果を Fig. 3-11 に示す。引張試験から求めた $\tau^*_{tensile}$ は時効処理により 4 GPa から 12 GPa へ上昇している。 $\tau^*_{tensile}$ の上昇は τ^*_{indent} の上昇 (4.7 GPa から 6.4 GPa) に比べ顕著であった。これは、引張試験では粒界にパイルアップした転位の交差すべりによる緩和が生じていると考えられ、粒界に臨界せん断応力を加えるために必要な引張応力が大きく、結果的に τ^* を過大評価している可能性がある。しかし、引張試験から求めた $\tau^*_{tensile}$ もナノインデンテーション試験から求めた τ^*_{indent} も連続的に上昇しており、時効処理により粒界強度が上昇することを示している。

ここで、時効処理により炭素が粒界偏析することで粒界強度が上昇していると考えられるため、時効処理に伴う炭素の粒界偏析量と粒界強度の関係を整理した結果を Fig. 3-12 に示す。本章で用いた C50 と第2章で用いた C60 とでは炭素量が若干異なるが、時効処理による粒界偏析量の変化が同様であると仮定し、粒界偏析量は第2章で測定した結果を用いて整理を行った。 τ^*_{indent} と $\tau^*_{tensile}$ の値に差があるものの、粒界偏析量の増加にともなって臨界粒界強度が上昇しており、下降伏点の上昇と対応している。この結果は、時効処理に伴う炭素の粒界偏析によって臨界粒界せん断応力が上昇することで Hall-Petch 係数 k_y が上昇することを示している。すなわち、フェライト鋼においては、結晶粒界での転位放出に起因して降伏現象が生じ、Hall-Petch 係数 k_y は臨界粒界強度の大きさに依存するという Pile-up 理論の妥当性を示唆するものである。

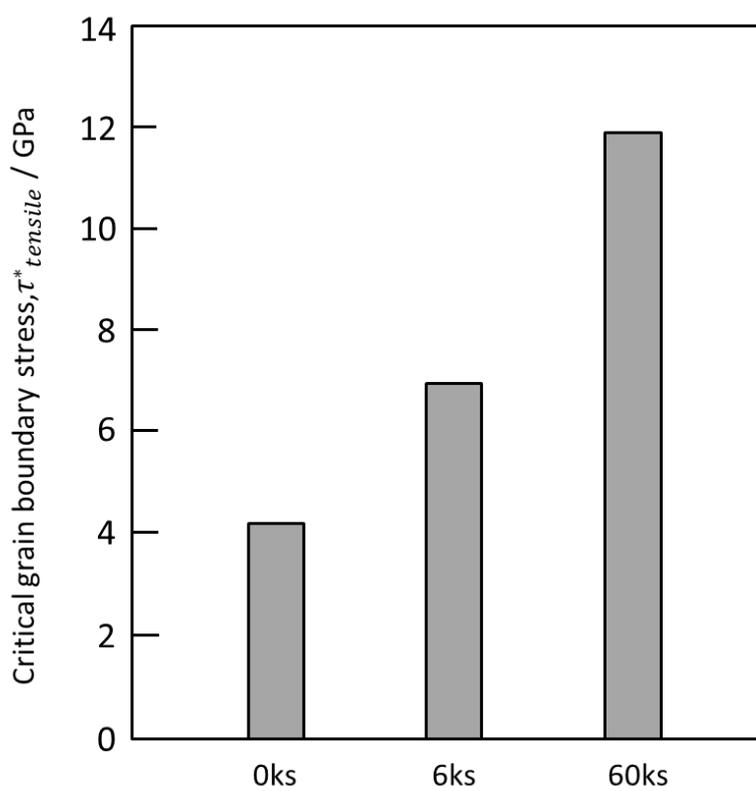


Fig. 3-11 Critical grain boundary strength on tensile test with aging at 373 K.

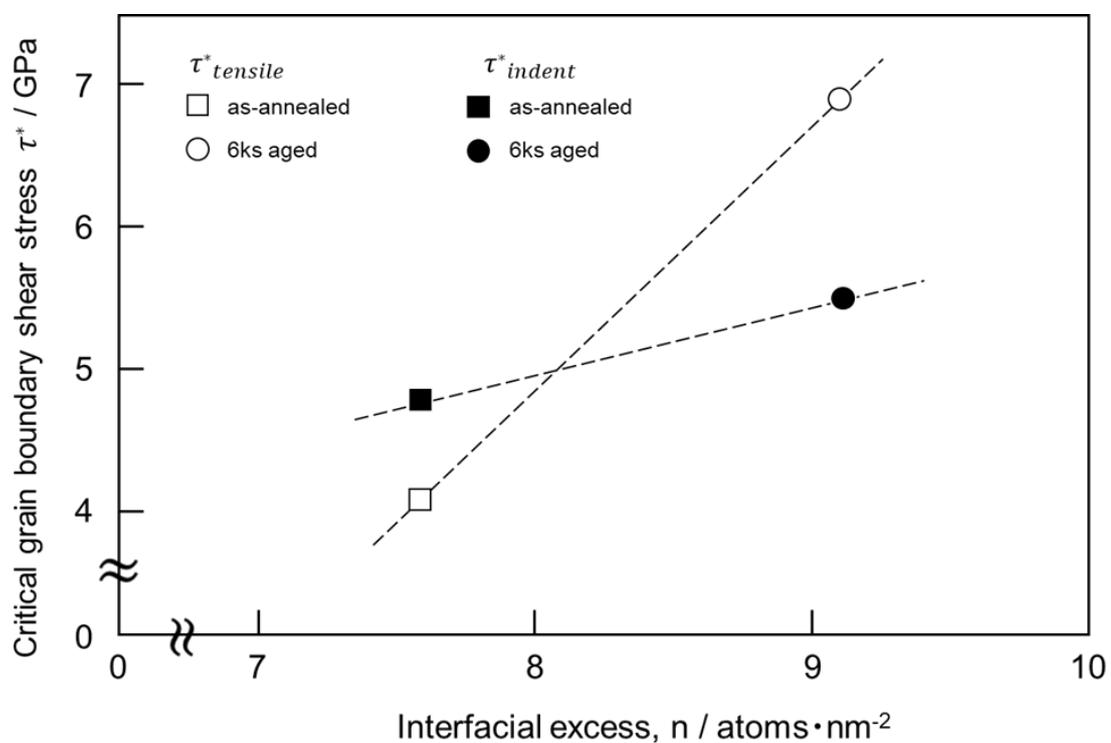


Fig. 3-12 Relation between critical grain boundary strength and amount of grain boundary segregation.

3.4 結言

373 K にて時効処理を施した極微量炭素を添加したフェライト鋼の粒界強度の変化を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 粒界における pop-in 発現時の最大せん断応力 τ_{max} は、粒内の τ_{max} より小さい。これは粒界では粒内よりも転位の生成が生じやすいことを示している。
- (2) 粒界における pop-in 発現時の最大せん断応力 τ_{max} は、時効処理により上昇する。これは炭素の粒界偏析量が増加することで、粒界を安定化させたためであると考えられる。
- (3) 時効処理に伴う Hall-Petch 係数 k_y の増大は、(2)の効果により粒界強度が上昇し、粒界での転位生成に必要な応力が上昇するためであると考えられ、フェライト鋼の下降伏点は粒界での転位放出に起因して発現する。

第4章 上降伏点の発現機構とそれに及ぼす諸因子の影響

4.1 緒言

前章までに、フェライト鋼の下降伏点は摩擦力と結晶粒微細化強化の和で与えられ、Hall-Petch 係数 (k_y) に依存して変化することを明らかにした。また、同一組成であっても、時効処理を施すことで k_y が上昇し、下降伏点が増加することを示した。この k_y の上昇については、時効処理により炭素や窒素が粒界偏析することで粒界の構造が安定化され、粒界からの転位の放出が抑制されることに起因するという機構を提唱した。そして、ナノインデンテーション試験を行うことで臨界粒界せん断応力を実測し、粒界偏析量に応じてその値が増加することを実証した。上記の機構によると、フェライト鋼の下降伏点は粒界に加えられるせん断応力が臨界粒界せん断応力に達したときの外部負荷応力ということになる。つまり、結晶粒径が小さく応力集中が生じ難い材料ほど、また粒界偏析によって粒界が強化された材料ほど下降伏点は高くなると理解できる。

一方フェライト鋼は、組成や熱処理条件によっては下降伏点に達する前に、それよりも高い応力（上降伏点）まで弾性変形が継続し、急激な降伏点降下を生じることが知られている(19,76)。前章で用いた 373 K 時効処理の場合、上降伏点が顕著に現れることはなかったが、時効処理温度を高めて 443 K で時効処理を施すと非常に大きな降伏点降下を伴う上降伏点が発現することがわかっている。このような条件で発現する高い上降伏点については、上記の下降伏点の考え方だけでは説明できないが、強度設計を行う上で上降伏点を含めた降伏点の発現機構を明らかにすることは極めて重要である。そこで、本章では極低炭素鋼および極低窒素鋼（以下、C60、C50 および N60 と呼ぶ）において上降伏点が発現する 443 K 時効材を主に用いてその発現メカニズムについて検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材作製および加工熱処理

本章では前章までの供試材を用いた。厚さ 10 mm まで熱間圧延した熱延鋼板を 90%冷間圧延後、粒径制御および固溶化処理を目的として、添加した炭素、窒素を十分に固溶する 973 K で 0.015 s~3.6 ks 保持後水冷し、上降伏点を発現させるため、オイルバス中にて 443 K で 0.6 ks~600 ks の恒温時効処理を行い、各種試験に供した。ただし、室温での時効をできるだけ避けるため、試料はおよそ 223 K に保持した冷蔵庫で保管し各種試験は迅速に執り行った。以降、時効前後の試料をそれぞれ焼鈍まま材、時効材と呼ぶ。

4.2.2 各種試験

ここでは第 2、3 章と同様の試験方法については省略し、新たな手法についてのみ記述する。

(a) X 線回折

X 線発生装置(RINT2100 理学電機社製)を用いた X 線回折法により以下の条件で転位密度を評価した。

ターゲット; Cu
 加速電圧; 40 kV
 加速電流; 40 mA
 スリット: DS(ダイバージェンススリット); 1°
 SS(スキヤッターリングスリット); 1°
 RS(レシービングスリット); 0.3 mm
 ローテーション; 有

(b) リラクゼーション試験

リラクゼーション試験を、JIS13 号 B に則った板状試験片を用いて、インストロン型引張試験機(島津製作所 AG-100kNX)により室温において、クロスヘッドスピード 3 mm/min (初期歪速度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) の条件下で行った。降伏時の可動転位密度を測定するため、弾性変形域にて、応力一定で保持し、その時の応力緩和を測定した。そして得られた応力緩和量・応力緩和速度から可動転位密度に及ぼす時効処理の影響を調査した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 フェライト鋼の上降伏点に及ぼす炭素および窒素の影響

Fig. 4-1 に再結晶処理を施した C60 と N60 の光顕組織を示す。両鋼種とも等軸なフェライト組織を呈しており、再結晶が完了していることが確認できる。また、その粒径は約 20 μm であり、両鋼種ともにほぼ同粒径であった。本章ではこの 20 μm 材を用いて、上降伏点に及ぼす炭素および窒素の影響について調査した。Fig. 4-2、4-3 は、焼鈍後、443 K で種々の時間時効処理を施し、引張試験を行った C60 と N60 の公称応力-歪曲線をそれぞれ示す。いずれの鋼種においても下降伏点については、第 2 章で示した 373 K 時効の場合と同様に時効処理により緩やかに上昇している。C60 と N60 を比較すると、C60 の方が高い下降伏点を示すことや 6 ks 以上の時効では時効硬化が飽和する点についても 373 K と同じ傾向である。443 K 時効材において 373 K 時効材と比べ、明らかに異なる点は顕著な降伏点降下が発現していることである。時効に伴う上降伏点の上昇は、下降伏点の上昇に比べて急であり、6 ks 以上の時効処理で引張強さを上回る高い応力を示している。この上降伏点と下降伏点の時効に伴う変化を比較するために、373 K および 443 K におけるそれぞれの降伏応力を焼もどしパラメータ $T (\log t + C)$ ($C \approx 20$) で整理した結果を Fig. 4-4 に示す。ただし、焼鈍まま材における降伏応力は上降伏点と下降伏点の区別ができないため、それぞれの降伏応力が同一であるとして示している。両鋼種とも 373 K 時効材の降伏応力から 443 K 時効材の降伏応力へ連続的に上昇していることがわかる。つまり、両時効温度ともに生じる現象は同じであり、373 K での結果は焼入時効の硬化挙動の初期段階に相当すると考えられる。下降伏点については第 2 章の結果と同様に、短時間で飽和し、その硬化量は小さい。これは前章で述べたように時効処理により炭素および窒素が粒界偏析し、粒界強度が上昇することで説明でき、粒界偏析量が飽和したためであると考えられる。それに対して、上降伏点は下降伏点に比べて時効処理による上昇量が著しく大きく、600 ks 時効材では焼鈍まま材の約 2 倍に上昇している。時効処理に伴う上降伏点の増大については、炭素鋼のひずみ時効に関する過去の研究によって多方面から検討がなされており、予歪量、時効温度、時効時間などの影響が明らかにされている。一方、その発現機構については、下降伏点と同様に扱われることが多く、それぞれを区別した報告例は少ない。本研究では結晶粒径の影響の観点から降伏点の発現機構を検討するため、粒径の異なる C50 の引張試験を実施した。Fig. 4-5 は結晶粒径を 3 段階に変化させた C50-60 ks 時効材の公称応力-歪曲線を示す。下降伏点と同様に結晶粒径に依存して上降伏点も大きく変化していることがわかる。その他の時効材における引張試験結果も含めて、C50 の上降伏点を Hall-Petch の関係で整理した結果を Fig. 4-6 に示す。なお、直線の切片は、第 2 章と同様に電気抵抗測定により求めた固溶炭素量から算出している。C50 の上降伏点でも良好な直線関係が成立しており、Hall-Petch の関係が成り立っている。また、時効処理により Hall-Petch 係数が徐々に上昇しており、下降伏点と同様の傾向が見られる。上降伏点が Hall-Petch の関係で整理されるということは、上降伏点で生じる降伏点降下（多数の転位の同時発生）が粒界に起因した現象であることを意味しており、その応

力値が時効処理で増大するという事は、塑性変形の開始点である転位源が時効処理によって強化されるという機構で説明されるべきである。この点については、粒界偏析による τ^* の増大によって説明された下降伏点の場合と同様であるが、上降伏点はそれよりも著しく高い応力であるため、別の塑性変形抑制機構を考えなければならない。粒界での転位のパイラップが生じる前の現象であると考えらるなら、まず最も有力な考えが「粒内転位源からの転位放出の臨界応力が上降伏点を決める」というものであろう。Cottrell⁽⁴⁾は、粒界から1だけ離れた転位源が固着力 σ_d で炭素原子によりピン止めされている場合、次式で与えられる臨界の外部応力が負荷されたときにピン止めが外れてバースト的な降伏現象が生じると考えた。

$$\sigma_y = \sigma_i + (\sigma_d l^{1/2}) d^{-1/2} \quad (4.1)$$

$(\sigma_d l^{1/2})$ は Hall-Petch の係数 k_y に相当し、Fig. 4-6 に示した上降伏点の Hall-Petch 係数の上昇は、この式を用いると、時効処理により炭素や窒素が転位や転位源に偏析することで固着力 σ_d が上昇したとすれば説明できる。すなわち、上降伏点の発現には固溶炭素、窒素の偏析が必要であり、転位が固着状態から離脱する応力に依存することを示している。しかしながら次節で述べるように、炭素を含まない IF 鋼でも熱処理のやり方によっては明瞭な上降伏点と降伏点降下を発現する場合がある。炭素による粒内転位源のピン止めがなければ、そこから容易に転位の放出が可能のため上降伏点は発現しないはずである。すなわち、炭素添加は上降伏点の上昇をもたらすが、上降伏点発現の必要条件ではないといえる。以上の事実から、上降伏点を理解するには単に Cottrell 固着だけではなく、固着されていない転位、すなわち可動転位の挙動に関する考察を同時に行っていく必要があると考えられる。

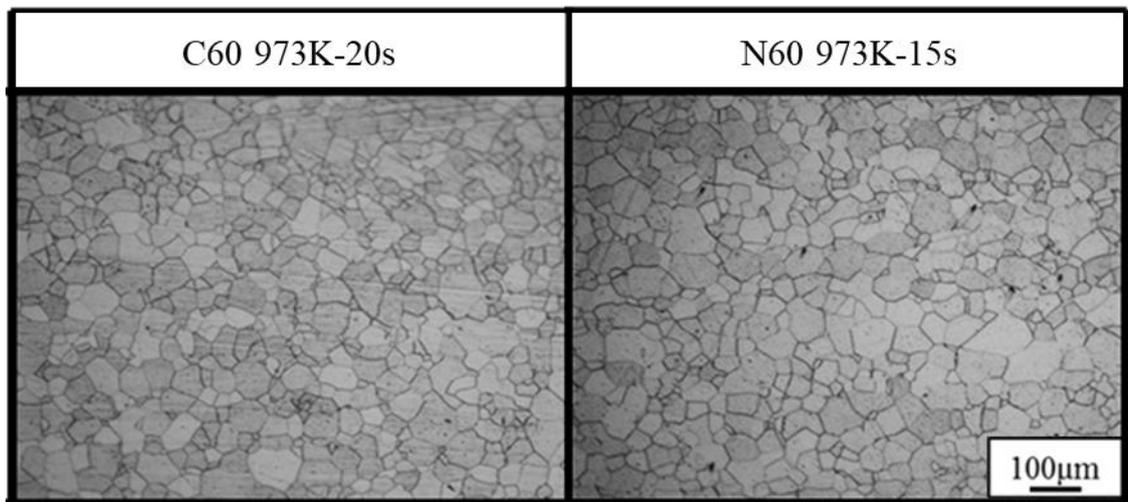


Fig. 4-1 Optical microstructures of as-annealed C60 and N60 steels.

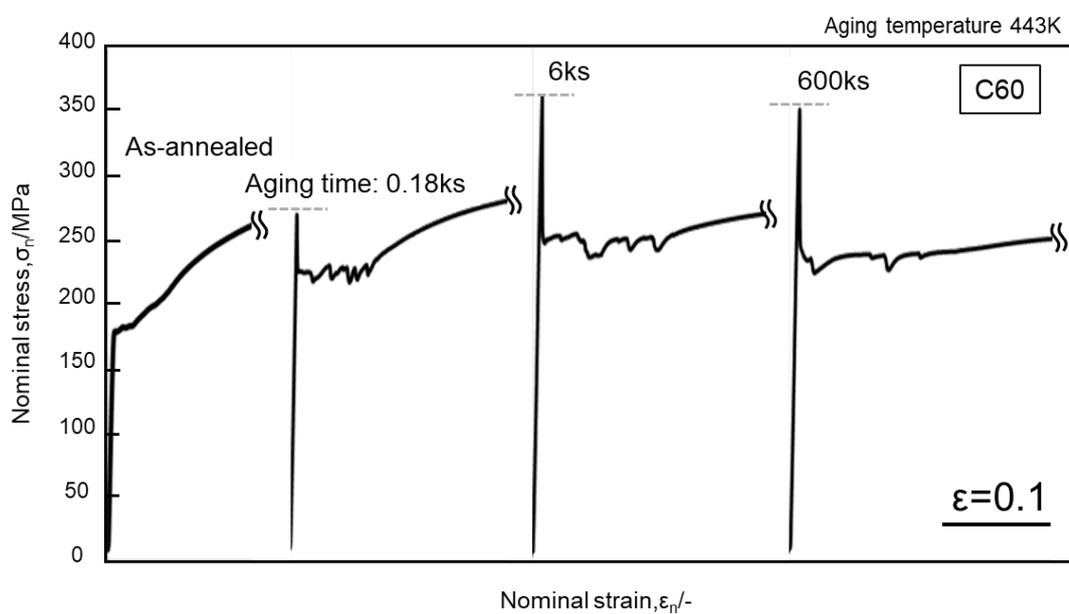


Fig.4-2 Nominal stress-strain curves in C60 steel aged at 443K.

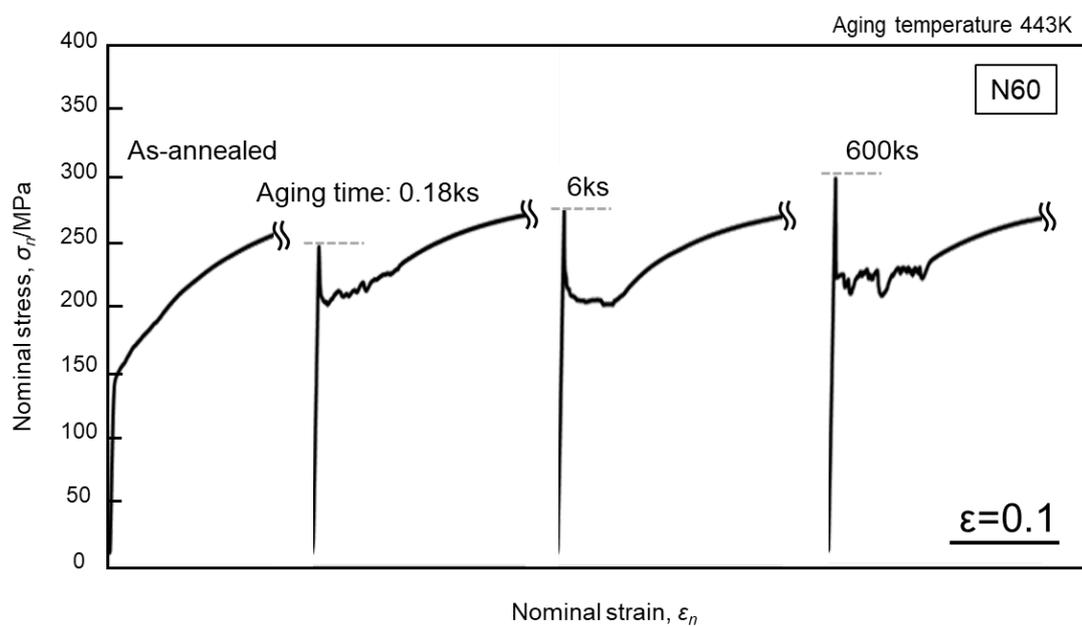


Fig. 4-3 Nominal stress-strain curves in N60 steel aged at 443K.

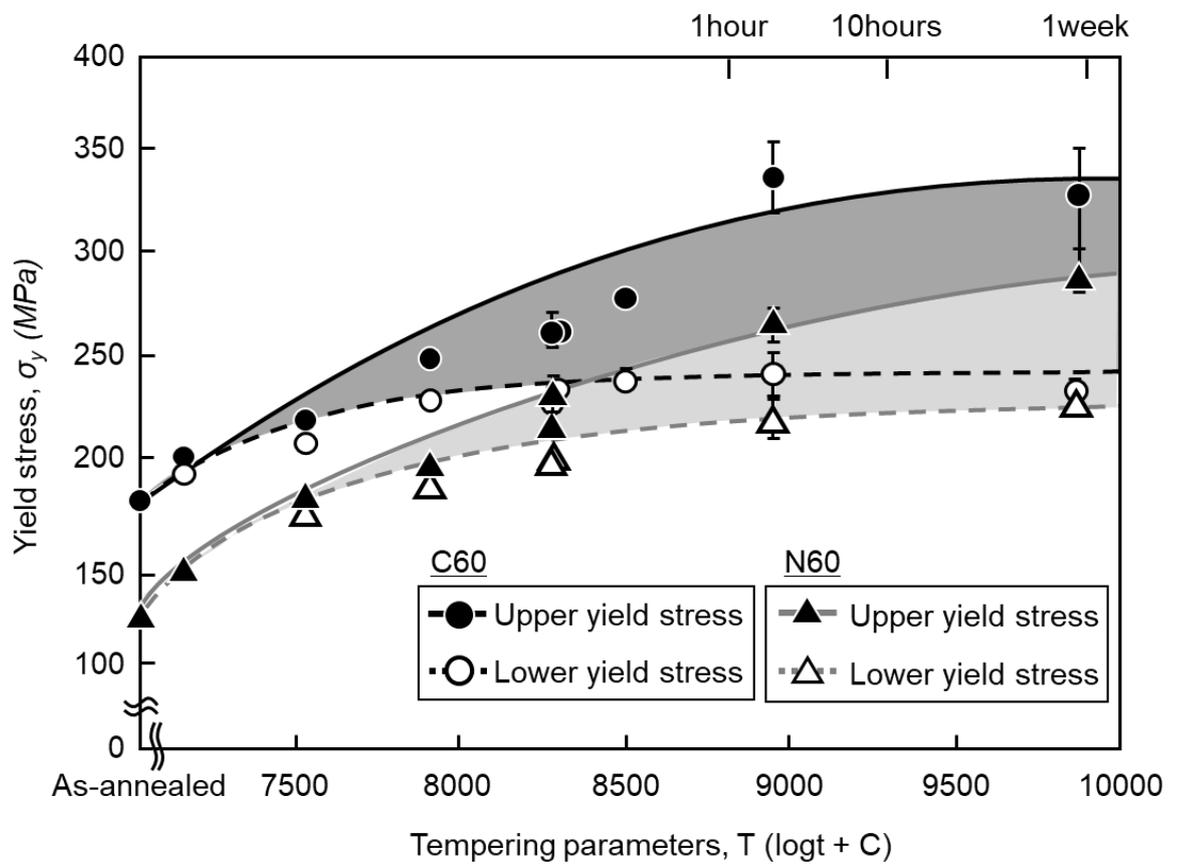


Fig. 4-4 Changes in upper and lower yield stress of C60 and N60 steels aged at 373 K and 443 K.

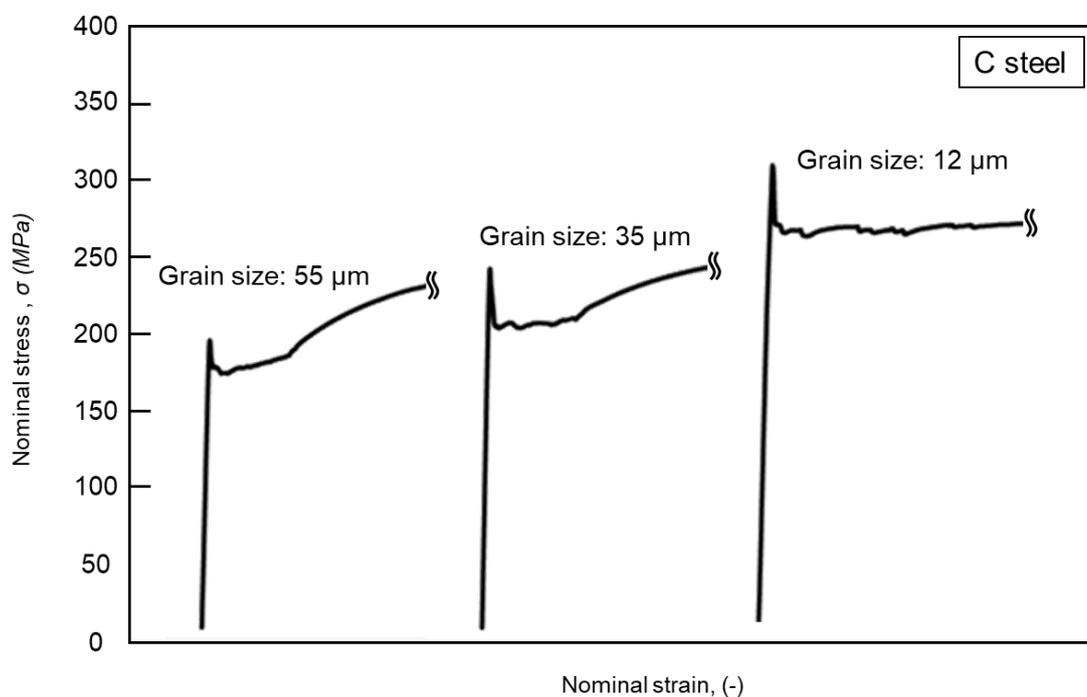


Fig. 4-5 Nominal stress-strain curves of C50 steel with different grain size aged at 443K.

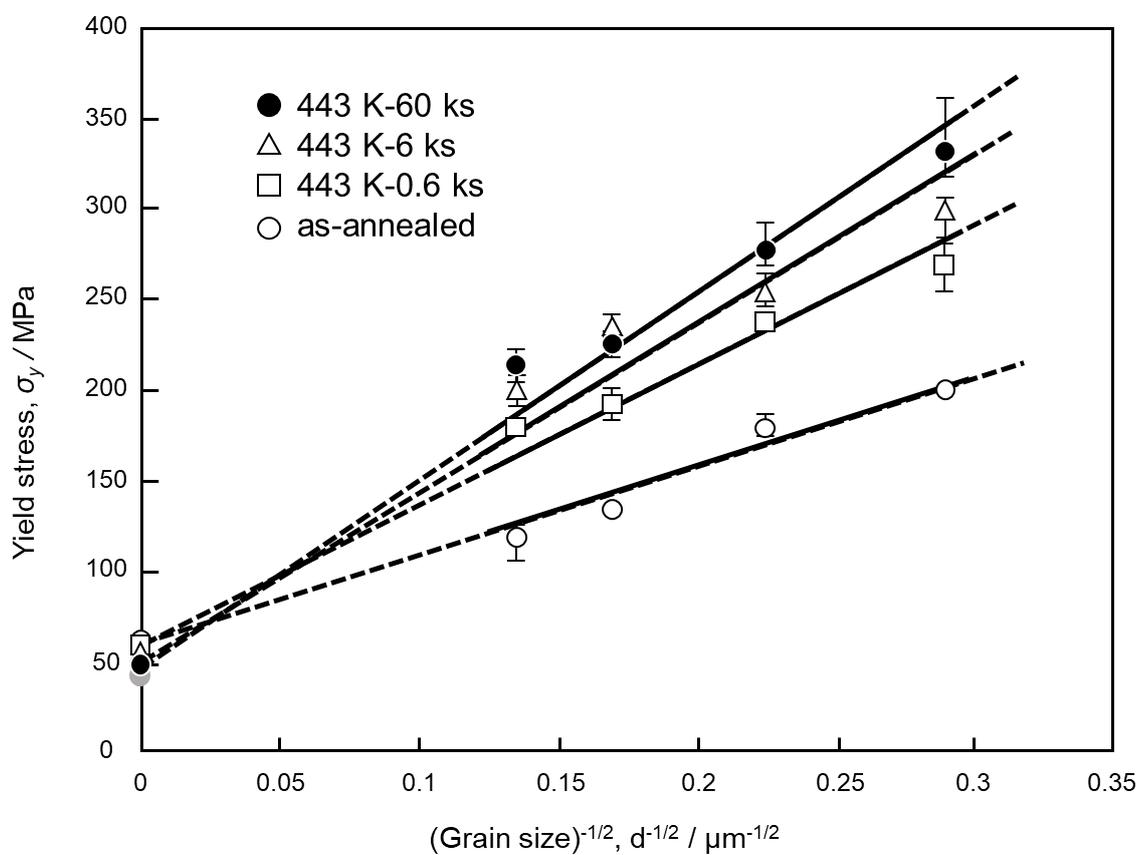


Fig. 4-6 Changes in Hall-Petch coefficient for upper yield stress in C50 steel aged at 443 K.

4.3.2 IF 鋼における降伏点現象

Ti や Nb の添加により炭素、窒素を炭窒化物として固着させることで固溶量を極限まで低減させた IF 鋼においては、一般的に連続的な降伏を示すことが報告されており、不連続な降伏点現象は通常は発現しない。しかしながら、本研究においてフェライト域での焼鈍後の冷却速度を変化させると、上降伏点が発現することが明らかとなった。Fig. 4-7 に 973 K で焼鈍後、水冷および空冷を施した IF 鋼の公称応力-歪曲線を示す。水冷材では明瞭な上降伏点を確認できず、一般的に報告されている IF 鋼の応力-歪曲線である。一方で、空冷材では加工硬化や引張強さは同等であるが、明瞭な上降伏点が発現していることがわかる。ただし、降伏点降下後にリュウダース変形を生じることなく、直ちに加工硬化段階に移行している。Fig. 4-8 は結晶粒径を種々変化させた IF 鋼の公称応力-歪曲線を示す。これらの試料は、すべて焼鈍後に同じ冷却速度で空冷している。前節に示した C50 の結果と同様に、結晶粒径に依存して上降伏点が大きく変化していることがわかる。やはりリュウダース変形は生じておらず、IF 鋼では下降伏点を定義することは難しい。Fig. 4-9 は IF 鋼の上降伏点について Hall-Petch の関係で整理した結果を示す。IF 鋼の上降伏点についても Hall-Petch の関係が成り立っており、Hall-Petch 係数 k_y は、下降伏点の k_y よりやや大きい値を示している。冷却速度を変えることによって生じたこのような降伏現象の顕著な相違は、固溶炭素が存在しない IF 鋼の場合、冷却時の熱応力の影響と考えるべきであろう。冷却速度が早いほど熱応力を緩和するための転位が多く導入され、それが可動転位としてより高密度に材料中に残存した可能性がある。そこで両試料の転位密度を比較するため X 線回折を行った。Fig. 4-10 に 973 K にて焼鈍後の IF 鋼を室温まで空冷および水冷した試料の (110)_{bcc} と (211)_{bcc} の X 線ピークプロファイルを示す。なお、それぞれの結果を比較するために、測定データを規格化して示している。空冷材の半価幅と比較して、水冷材の半価幅は広がっていることがわかる。半価幅の広がりには転位密度の大きさに対応する。すなわち、十分に焼鈍した試料においては転位が非常に少なく、焼鈍後の水冷時の熱応力の影響により転位が増加したと考えられる。実際に、半価幅の情報から転位密度を評価することができる Williamson-Hall 法⁽⁷⁷⁾により転位密度を求めると、空冷材は約 $1.3 \times 10^{13} \text{ (m}^{-2}\text{)}$ 、水冷材は約 $1.9 \times 10^{13} \text{ (m}^{-2}\text{)}$ であり、空冷材の方が転位密度が低いことがわかった。ただし、これらの転位密度は可動転位密度を示しているわけではない。金属中に可動転位が存在すれば、それらが低い応力レベルで運動を開始し、運動した転位の数に応じた塑性歪が発生する。可動転位の運動に起因した塑性変形挙動はリラクセーション試験でより明確に検出できる。そこで、可動転位密度の変化を定量的に評価するためにリラクセーション試験を行った。リラクセーション試験では、ある一定荷重を負荷した後、クロスヘッドを停止させ、そのときの応力緩和を測定し、その緩和速度から可動転位密度や内部応力を評価する手法である。一般にリラクセーション試験は塑性変形域にて行われているが、本研究では降伏前の可動転位密度を調査するため、弾性変形域にてリラクセーション試験を行った。Fig. 4-11 は、973 K で焼鈍後、空冷および水冷した IF 鋼についてリラクセーション試験を行った結果を示す。なお、空冷材、水冷材ともに弾性域である応力で停止した。両試料とも応力負荷停止後に応力が緩和していることがわかる。ま

た、その緩和量をみると、空冷材では約 14 MPa、水冷材では約 17 MPa の応力緩和が生じており、水冷材の緩和量は大きく、空冷材では応力緩和量が小さい。鋼中の可動転位が運動することで、それに対応する分の応力緩和が生じて負荷荷重が低下したと考えられる。つまり、これらの応力緩和量が可動転位の数に比例すると仮定すると、空冷材は水冷材よりも約 20% 可動転位が少ないことを示している。これらの結果から、上降伏点は下降伏点と同様に結晶粒径に依存した降伏点であり、固溶炭素が存在しなくても粒内の可動転位密度が減少すれば上降伏点が発現しうると推察される。以上の実験事実から上降伏点の発現機構を考察すると、次のように考察できる。可動転位密度が高い水冷材では、外部応力の負荷によって十分な数の転位が粒界にパイルアップすることができるため、粒界に働くせん断応力が容易に臨界せん断応力 τ^* に達し、低応力で降伏に至る。ところが、可動転位密度が低い空冷材では粒界にせん断応力 τ^* を与えるためのパイルアップ転位数が少ないため応力集中の程度が低くなり、より高い応力負荷、あるいは別の応力集中機構（粒内での転位増殖または弾性異方性による応力集中）が付加的に必要なと考えれば現象をうまく説明できる。高い応力（上降伏点）に達した後、一度せん断された粒界からは多量の可動転位が放出されて著しい応力低下を生じるが、その後は導入された可動転位の粒界パイルアップが生じるため下降伏点の考え方が適用できる。ただし IF 鋼の場合、結晶粒微細化強化で決まる下降伏点が非常に低いため、それが明瞭に現れることなく加工硬化段階に移行したと考えられる。

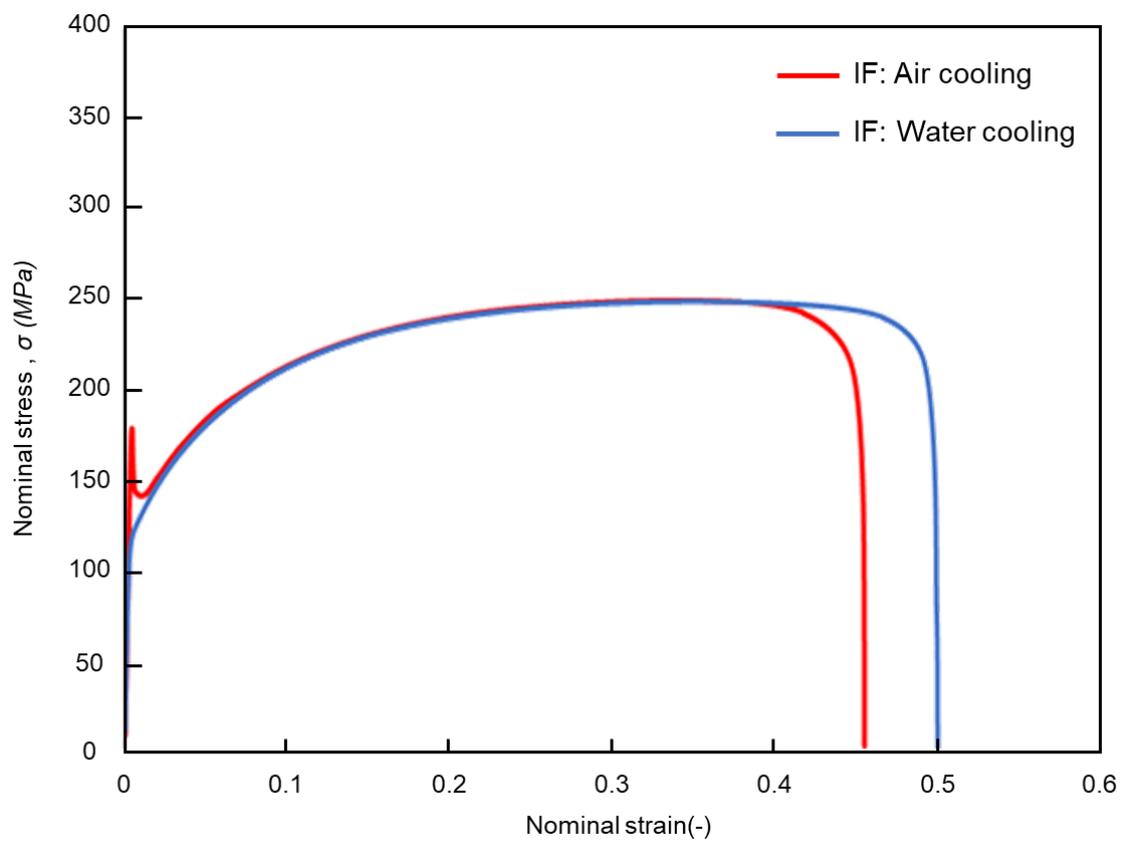


Fig. 4-7 Nominal stress-strain curves of air-cooled and water-cooled IF steels .

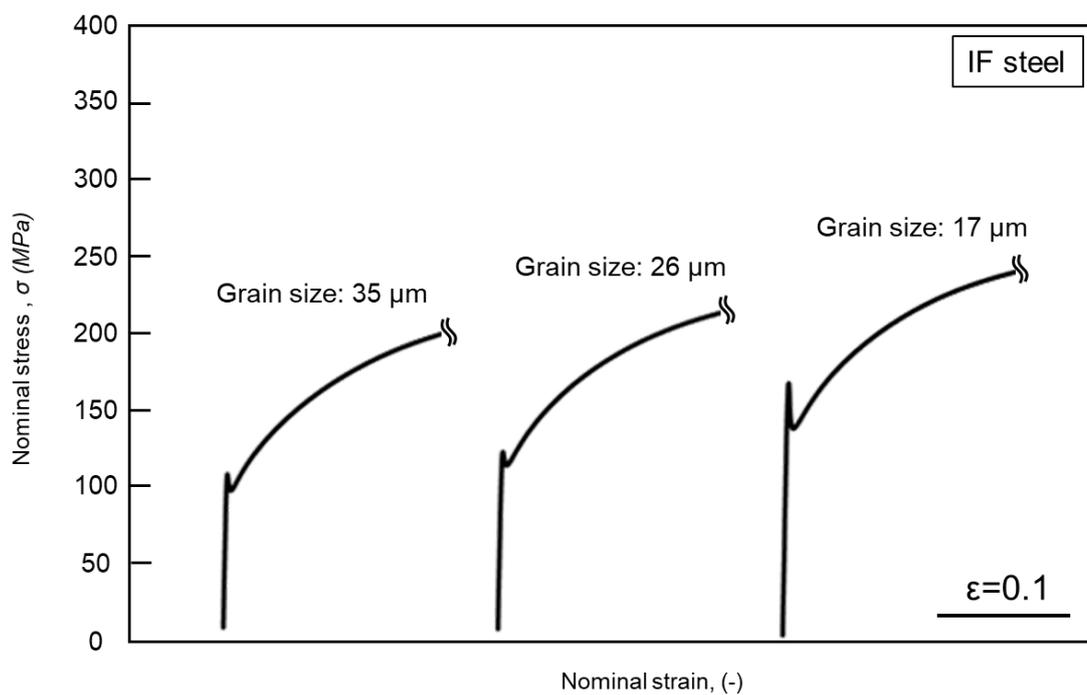


Fig. 4-8 Nominal stress-strain curves of IF steels with different grain size.

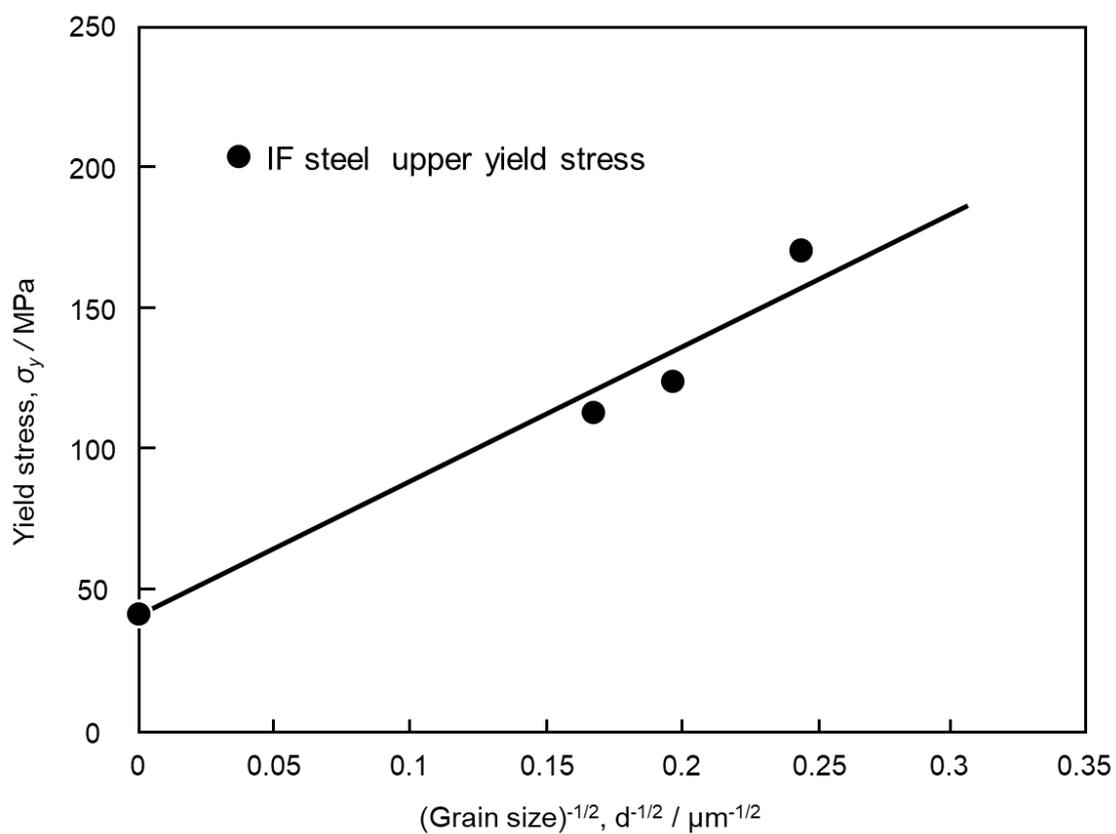


Fig. 4-9 Changes in Hall-Petch coefficient for upper yield stress in IF steel.

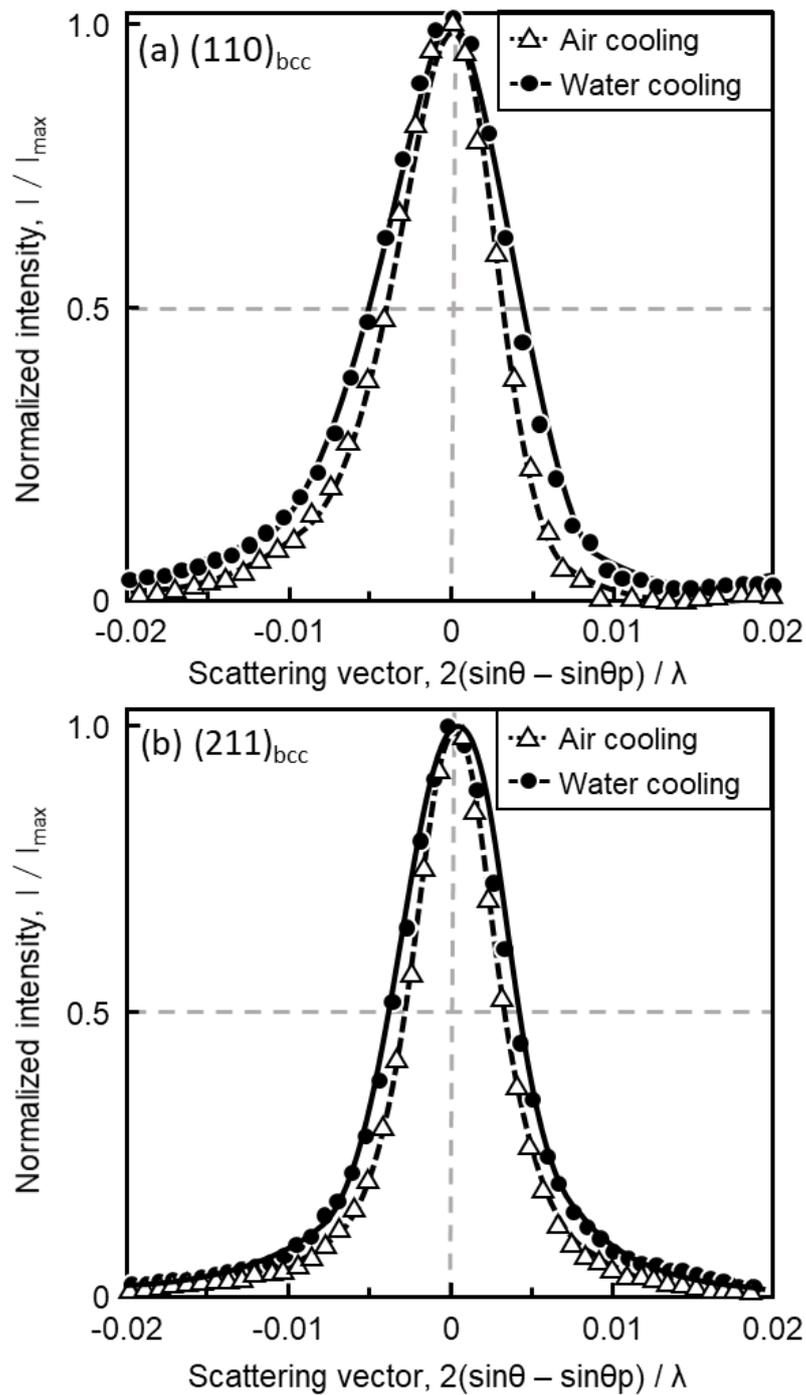


Fig. 4-10 X-ray line profiles of the air-cooled and water-cooled IF steel for (a) $(111)_{bcc}$ and (b) $(211)_{bcc}$.

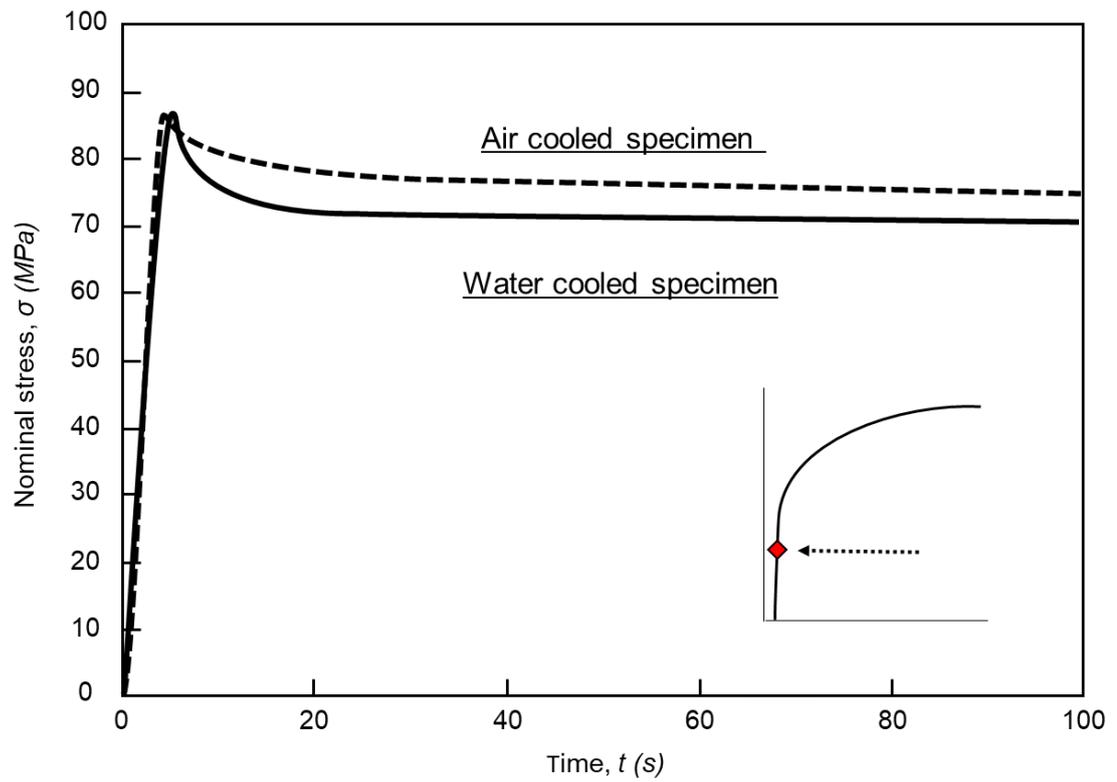


Fig. 4-11 Stress relaxation curves of air-cooled and water-cooled IF steels.

4.3.3 上降伏点の発現機構

前節の IF 鋼における降伏点現象の調査結果から、上降伏点の発現に炭素や窒素の存在が必要条件ではないことを示したが、炭素や窒素によって上降伏点が上昇し、降伏点現象が顕在化することは確かである。この事実を前節によって説明した上降伏点の発現機構に対応させるためには、炭素・窒素によって、また時効処理によって可動転位密度が低下することを示せばよい。そこで、炭素を含むフェライト鋼における可動転位密度、および時効処理に伴うその変化を調査するため、前節の IF 鋼と同様に C50 の焼鈍まま材および時効材においてもリラクセーション試験を行った。Fig. 4-12 は、焼鈍まま材と 443 K-600 ks 時効した C50 においてリラクセーション試験を行った結果を示す。焼鈍まま材、時効材ともに弾性域である約 160 MPa で引張試験を停止した。両試料とも応力負荷停止後に応力が緩和しているが、その緩和量を比較すると、焼鈍まま材では約 22 MPa、時効材では約 9 MPa であり、時効処理により応力緩和量が著しく小さくなっている。前節と同様に、この応力緩和量から可動転位の数を考えると、時効によって約 60 %の可動転位が減少したことを示している。この結果は、時効処理に伴う上降伏点の上昇と傾向的によく一致している。ただし実際に上降伏の起点となる粒界は、試験片の片部などマクロな応力集中サイトに存在し、その中でも粒径が大きくミクロな応力集中が最も大きくなる粒界と考えられるので、測定値のバラつきも大きく、リラクセーション試験で見積もられる可動転位量と平均結晶粒径によって上降伏応力を定量的に説明することは難しい。

なお、時効処理によって可動転位が減少する理由として、焼鈍温度の 443 K が鉄原子の拡散が生じない低温であることから判断して、回復による転位消滅によるものではないと考えられる。したがって可動転位減少のメカニズムとして、炭素原子の転位への拡散に伴う Cottrell 固着による不動化、または転位上での炭化物析出によるピン止め効果の可能性がある。しかし、このうち後者の炭化物によるピン止めは以下の理論により否定される。Orowan 機構に基づく粒子分散強化量として以下の式が報告されている⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾。

$$\Delta\sigma = \frac{2M\beta Gb}{\lambda} \quad (4.2)$$

ここで、 M はテイラー因子、 β は転位の線張力係数、 G は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 λ は平均自由行程である。引張試験の結果から上降伏点は最大で約 320 MPa に達し、摩擦力を 60 MPa とすると時効処理により上降伏点は約 260 MPa 上昇したことになる。そこで、粒内の転位に対して固溶炭素がすべて偏析し、転位上に均一に析出物を形成した場合を考えると、約 30 nm の析出物が転位線上に約 180 nm の間隔で析出すれば、本研究のような降伏点の上昇を説明できる。しかしながら、TEM 観察(Fig. 4-13)では数百 nm 程度の粗大な炭化物がランダムに析出しており、析出物による転位のピン止めでは上降伏点の発現を説明できない。結局、炭素原子と転位の弾性的相互作用、すなわち Cottrell 固着による可動転位の不動化が上降伏点発現の本質的な機構になっていると考えられる。

従来の考え方では、Cottrell 固着から転位が外れる臨界の応力が上降伏点に対応するとの考え方が主流であった。しかし、4.3.2 節で示した固溶炭素が存在しない IF 鋼における高い上降伏点を Cottrell 固着では説明できないうえに、同理論において上降伏点と下降伏点の相違に関する議論は十分なされていなかった。本研究では、あらゆる現象を矛盾なく説明するため、上降伏点と下降伏点を別の機構でそれぞれ説明している。以下に本研究で提案する降伏機構をまとめて示す。Fig. 4-14 に可動転位密度の異なる試料の降伏時の模式図を示す。熱処理温度から急冷され可動転位が十分に存在する場合は、可動転位による粒界へのパイルアップによって生じる応力集中により粒界から転位放出が生じ降伏が起こる。そのため、上降伏点は発現せず、下降伏点のように低応力で降伏が生じ、塑性変形が開始すると考えられる。一方で、熱処理後の冷却速度が遅いことによって粒内の可動転位が少ない場合、あるいは炭素・窒素による転位の固着により転位の不動化が生じた場合は、粒界へパイルアップする転位の数が減少し、粒界への応力集中が小さくなっていると考えられる。そのため、下降伏応力の負荷によって生じるパイルアップによる応力集中だけでは臨界粒界せん断応力を超えることができない。多結晶体は巨視的には等方弾性体とみなすことができるが、微視的にはそれぞれの結晶粒は弾性異方性を有しており、多数の結晶粒が互いの変形を拘束しあひながら存在する。変形時には、弾性異方性に起因して結晶粒界への応力集中が生じていると考えられる。引張試験の進行により高い応力が加わることで、結晶粒の弾性異方性による応力集中が大きくなり臨界粒界せん断応力に達することが可能になると考えれば、上降伏点への粒界の影響を説明することができる。上降伏点に達した後は、粒界からの急激な転位の増殖により局所的な塑性変形が生じ、転位が伝播する際に粒界が障壁となるため下降伏点が発現する。すなわち、上降伏点、下降伏点どちらも粒界からの転位放出に起因した現象であり、臨界粒界強度に依存した発現メカニズムであるが、粒界への応力集中機構の相違によって降伏点現象が変化すると考えられる。ただし、炭素による固着力や粒界への応力集中の大きさは実験で定量的な測定を行うことは難しく、今後は計算シミュレーションを用いた調査を行うことで、降伏点と粒界や可動転位との関係をより詳細に把握できると思われる。

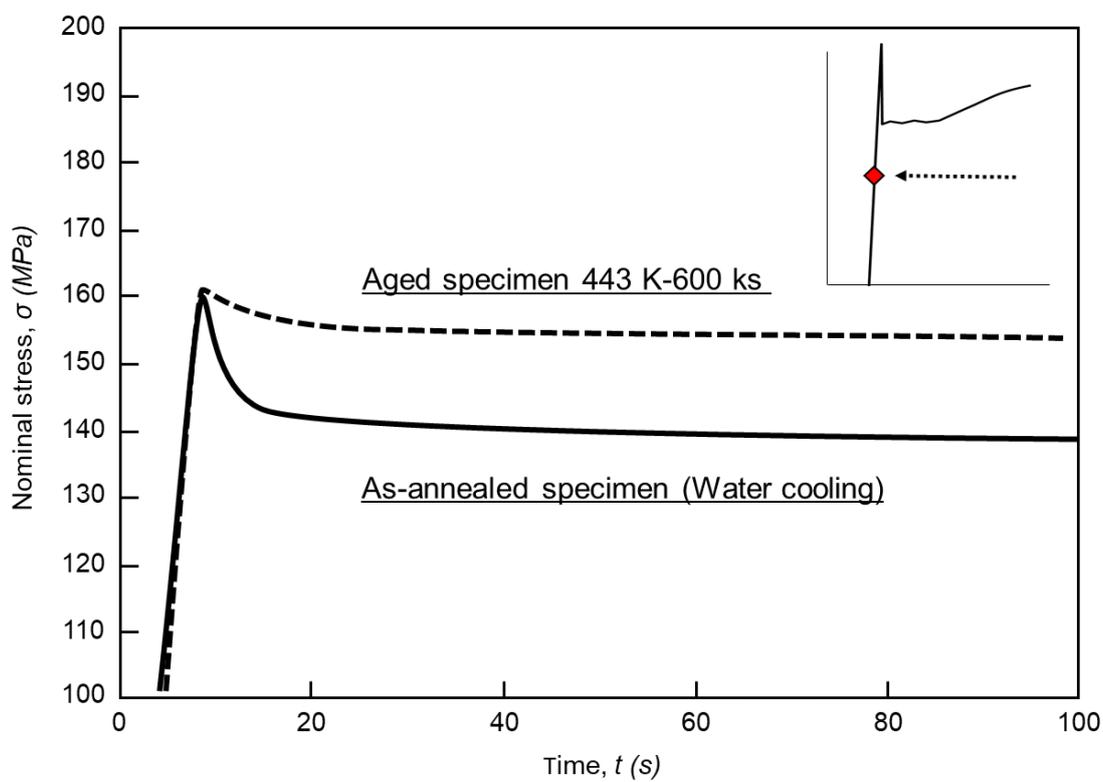


Fig. 4-12 Stress relaxation curves of as-annealed and aged C50 steels.

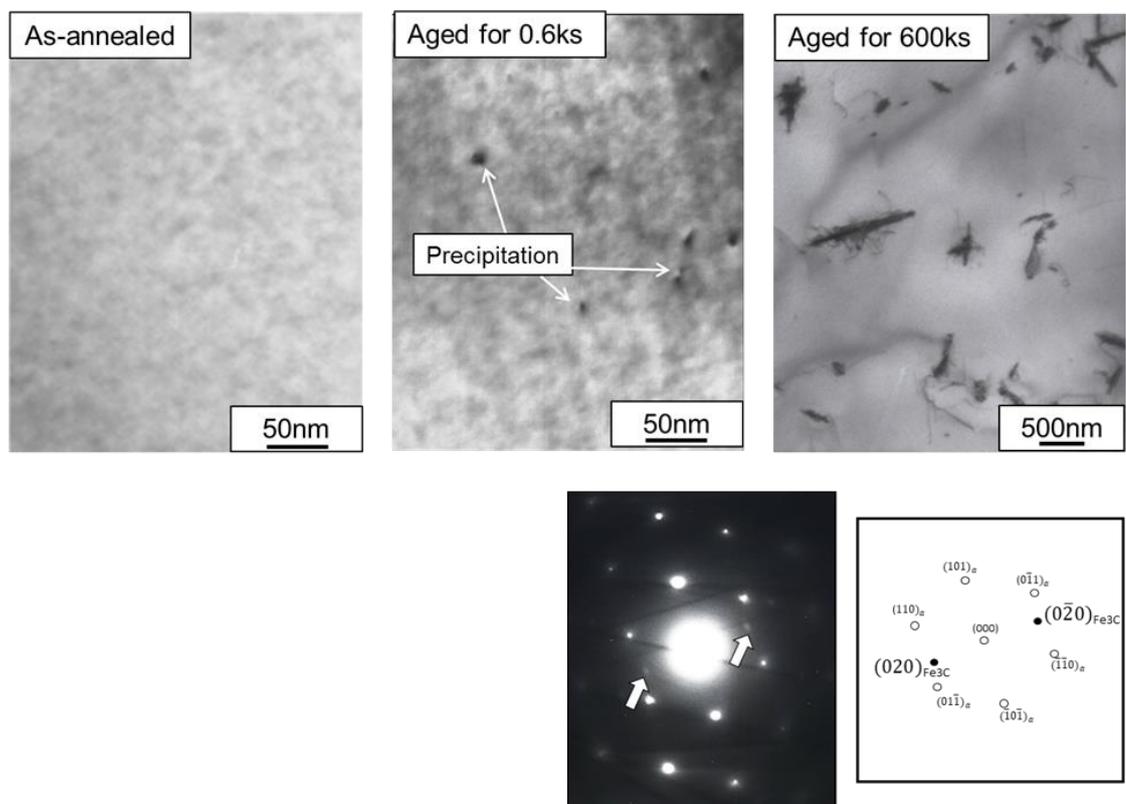


Fig. 4-13 TEM images showing precipitates in C50 steels aged at 443K.

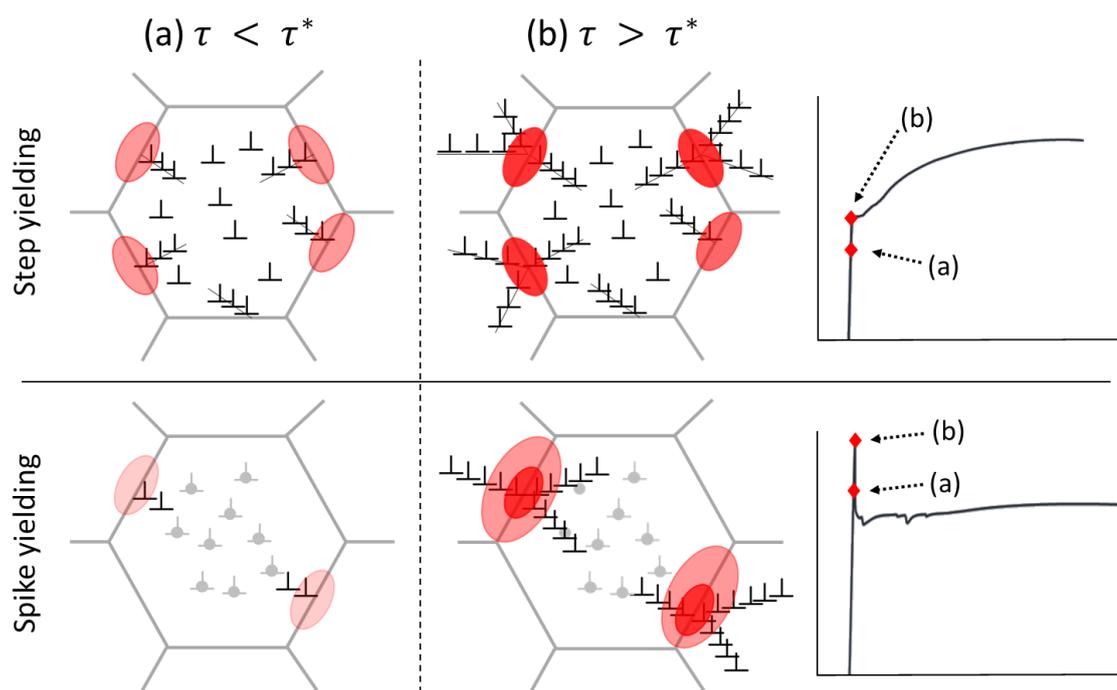


Fig. 4-14 Difference in yielding mechanism in ferritic steel depending on mobile dislocation density.

4.4 結言

443 K 時効処理を施した極低炭素および極低窒素フェライト鋼の上降伏点の変化を調査し、その発現機構について考察した結果、以下の知見を得た。

(1) 443 K 時効処理を施すことで顕著な上降伏点が発現し、時効時間とともに上昇する。その上昇量は下降伏点に比べて著しく大きく、焼鈍まま材の約2倍まで上昇する。また、上降伏点に及ぼす炭素と窒素の影響を比較すると、時効処理に伴う時効硬化挙動は同様の傾向を示すが、極低窒素鋼よりも極低炭素鋼の方が常に大きな上降伏点を示す。

(2) 固溶炭素を含まないIF鋼においても、冷却速度を遅くすることで可動転位密度が低下し、顕著な上降伏点が発現した。すなわち、上降伏点の発現に対してコトレル固着は必要条件ではなく、固溶炭素・窒素が存在しなくても粒内の可動転位が減少すれば上降伏点が発現すると考えられる。

(3) 極低炭素鋼およびIF鋼で発現した上降伏点はどちらも粒径依存性を有しており、極低炭素鋼では下降伏点と同様に時効処理によってHall-Petch係数が上昇する。これは、上降伏点は下降伏点と同様に結晶粒界と密接な関係があり、粒界偏析による粒界強度の上昇に対応するためであると考えられる。

(4) 上降伏点は粒径依存性を有することから、下降伏点と同様に粒界からの転位放出に起因している可能性がある。可動転位が少なくなると粒界へのパイルアップ量が減少するため、それによる応力集中が低減して臨界粒界せん断応力に達することが困難となるが、結晶粒の弾性異方性による応力集中が加わることで、粒界から転位放出が可能となり上降伏点が生じると考えられる。

第5章 総括

本研究では、フェライト鋼の降伏点現象について、炭素・窒素の粒界偏析、粒内転位固着、可動転位密度などの影響を総合的に評価して、降伏点に及ぼす炭素・窒素の影響と降伏点の発現機構の調査を行い、以下の結論を得た。

第1章では、本研究の背景と目的について概説した。

第2章では、下降伏点に及ぼす炭素および窒素の影響を明らかにするために、極微量炭素・窒素を単独にそれぞれ添加したフェライト鋼に対して時効処理を施し、下降伏点に対する Hall-Petch の関係に及ぼす時効処理条件の影響を調査した。その結果、時効処理に伴い炭素と窒素の粒界偏析が進行すると Hall-Petch 係数が上昇し、下降伏点に対する結晶粒微細化強化の寄与が大きくなることが確認された。時効処理の効果を炭素鋼と窒素鋼で比較すると、窒素鋼よりも炭素鋼において大きな降伏点上昇が認められた。これは窒素よりも炭素の方が粒界偏析傾向が強く、炭素の偏析量がより高濃度になるためと判断された。しかし、炭素と窒素の偏析量が同一の場合には下降伏点は同程度となり、炭素と窒素の粒界の強化能の差異は本質的に小さいことが示された。以上の結果から、下降伏点は炭素と窒素の粒界偏析量に依存する結晶粒微細化強化に対応する値であると考察された。

第3章では、前章での下降伏点に関する考えを実証するため、極低炭素鋼と IF 鋼を用いて、粒界直上でナノインデンテーション試験を行うことで粒界強度（臨界粒界せん断応力）の直接測定を行った。Hertz の弾性接触理論を用いて pop-in 荷重から転位放出の臨界せん断応力を測定した結果、粒内よりも粒界の方が転位放出が生じやすいこと、また炭素の粒界偏析量が増加すると臨界粒界せん断応力が上昇することが示された。また、その値が Hall-Petch 係数から得られた臨界粒界せん断応力と対応していることが明らかとなった。つまり、炭素の粒界偏析によって粒界強度が増大し、それに起因して Hall-Petch 係数が上昇すると考える転位論は定量的にも妥当であること、そして下降伏点が結晶粒界からの転位放出の臨界応力で決まるという前章の推論が実証された。

第4章では、時効処理を施した極低炭素鋼、極低窒素鋼および IF 鋼を用いて、フェライト鋼の上降伏点の発現機構について調査した。まず、上降伏点は下降伏点と同様に結晶粒径依存性を有することを明らかにした。一方で、上降伏点は固溶炭素・窒素の有無に関係なく、粒内の可動転位量の減少に伴って発現することが明らかとなった。これらの結果から総合的に考えて、上降伏点は、下降伏点と同様に結晶粒界からの転位放出に必要な臨界の外部応力であるが、可動転位密度が低い場合は粒界へのパイルアップによる応力集中が低減するため、より高い外部応力が必要となり降伏点が上昇すると考察した。上降伏点に達した後は、粒界からの急激な転位の増殖により局所的な塑性変形が生じ、転位がすべり運動する際に

粒界が障壁となるため下降伏点まで応力低下が生じると結論した。

最後に、第 5 章で各章の研究成果を総括した。

参考文献

- (1) J.F.Butler: J.Mech. Phys. Solids., 10 (1962), p.313.
- (2) D.V.Wilson and Y.A.Konnan: Acta Met., 12 (1964), p.617.
- (3) A.H.Cottrell and B.A.Bilby: Proa. Phys. Soc. A. Vol.62 (1949), pp.49.
- (4) A.H.Cottrell: Transactions of The Metallurgical Society of AIME (1958), pp.192-202.
- (5) A.K.De, S.Vandeputte and B.C.De Cooman: Scripta Mater, Vol.41 (1999), pp.831-837.
- (6) A.K.De, S.Vandeputte and B.C.De Cooman: Scripta Mater, Vol.44 (2001), pp.695-700.
- (7) C.S.Hartley: Acta Metall., 14 (1966), p.1237.
- (8) L.J.Baker, J.D.Parker and S.R.Daniel: Materials Science and Technology, Vol.18 (2002), pp.355-367.
- (9) 丸山直紀, 高橋学: 鉄と鋼, Vol.93 (2007), pp.506-512.
- (10) W.G.Johnston and J.J.Gilman: J. Appl. Phys., 30 (1959), p.129.
- (11) J.J.Gilman and W.G.Johnston: Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, (1957), John Wiley and Sons, p.116.
- (12) Y.Hanlumuang, et.al: Acta Materialia Vo.58, (2010), pp.5481-5490.
- (13) J.Z.Zhao, A.K.De, B.C.De Cooman: Metall. Mater, Trans A. Vol.32, (2001), pp.417-423.
- (14) S.Harper: Phys. Rev., 83 (1951), p.709.
- (15) J.R.Low and M.Gensamer: Trans. A.I.M.E., 158 (1944), p.207.
- (16) J.F.Enrietto, et.al: Iron Steel Inst., 204 (1966), pp.252.
- (17) G.T.Hahn: Acta Met, Vol.10 (1962), p.727.
- (18) 武内朋之: 金属物理, Vol.9 (1963), p.115.
- (19) 金子恭二郎, 大蔵明光 : 鉄と鋼 10 (1971), pp.1714-1720.
- (20) A.J.K.Honeyman; Sheet Metal Ind., 34 (1957), p.51.
- (21) A.J.Goldman: Trans. ASM, 57 (1964), p.900.
- (22) S.Takaki, et al.: Journal of Materials Processing Technology, vol.117 (2001), pp.359-363.
- (23) M.Etou, S.Fukushima, T.Sakai, Y.Haraguchi, K.Miyata, M.Wakita, T.Tomida, N.Imai, M.Yoshida and Y.Okada: *ISIJ Int.*, **48** (2008), p.1142.
- (24) Y.Kimura and S.Takaki: Journal of the JSTP, 41 (2000), 468, pp.13-17.
- (25) R.W.Armstrong, C.S.Coffey, W.L.Elban: Acta Metall. 30 (1982), pp.2111-2116.
- (26) J.D.Eshelby, et.al: Philosophical Magazine, 42 (1951), pp.351-364.
- (27) J.C.M.Li, Y.T.Chou: Metall. Trans., 1 (1970), pp.1145-1159.
- (28) P.J.Worthington and E.Smith:Acta Met., 12 (1964), pp.1277.
- (29) W.E.Carrington and D. McLean: Acta. Metall., 13 (1965) pp.493-499.
- (30) L.Capolungo, et.al: Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 55 (2007) pp.2300-2327.
- (31) R.E.Hook: Met. Trans., Vol.1 (1970), p.85.
- (32) H.Wagenblast and A. C. Damask: J.Phys.Chem.Solids Pergamon Press, 23 (1962), pp.221-227.

- (33) V.Massardier and J.Merlin: *Metall.Mater.Trans, A*, 40 (2009), pp.1100-1109.
- (34) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Minamino: *Scripta Materialia*, 47 (2002), pp.69-76.
- (35) S.H.Lee, et.al: *Scripta Materialia*, 46 (2002), pp.281-285.
- (36) N.Tsuji, Y.Ito, Y.Saito, Y.Minamino: *Scripta Mater*, Vol.47 (2002), pp.893-899.
- (37) 作井誠太, 森勉, 樋口充宏: *日本金属学会誌*, 28(1964),p.717.
- (38) 作井誠太, 森勉: *日本金属学会誌*, 28(1964), p.443.
- (39) I.Codd and N.J.Petch: *Philosophical Magazine* vol. 5 (1960), pp.30-42.
- (40) W.B.Morrison and W.C.Leslie: *Metall Trans.*, 4 (1973), pp.379-381.
- (41) D.V.Wilson: *Metal Science Journal*, 1(1967), pp.40-47.
- (42) K.F.Hale and D.McLean: *J. Iron Steel Inst.*, 201 (1963), p.337.
- (43) K.Takeda, N.Nakada, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **48** (2008), p.1122.
- (44) J.Takahashi et.al: *Scripta Mater*, 66 (2012), pp.207-210.
- (45) R.Matoba, N.Nakada, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), p.513.
- (46) JIS Hand Book Iron and Steel I, Japan Standard Association, Tokyo, (2006), p.638.
- (47) K.Osamura and F.Nakamura: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **33**(1983), No. 1, p.55.
- (48) P. L. Rossiter, "The electrical resistivity of metals and alloys", Cambridge University Press, (1987), pp.9-10.
- (49) K.Kitajima, Y.Aono, H.Abe and E.Kuramoto: *Strength of Metals and Alloys*, Proc. 5th International Conference, Aachen, Germany, Edited by P.Haasen, V.Gerold and G.Kostorz, (1979), pp.965-970.
- (50) R.Conte, P.Groh and B.Escaig: *Phys. Stat. Sol.*, 28 (1968), pp.475-488.
- (51) A.Cracknell and N.J.Petch: *Acta Metallurgica*, vol.3 (1955), pp.186-189.
- (52) G.R.Spech and W.C.Leslie: *Metall. Trans.*, **3** (1972), p.1043.
- (53) A.M.Sherman, G.T.Eldis and M.Cohen: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), p.995.
- (54) S.Komatsu and T.Muramatsu: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **50** (2000), p.518.
- (55) S.Takaki, D.Akama, N.Nakada and T.Tsuchiyama: *Mater. Trans.*, **55**, 1(2014), p.28.
- (56) D.McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957), p.116.
- (57) H.J.Grabke: *Steel Res.*, **57**(1986), p.178.
- (58) M.P.Seah: *Metal Phys.*, **10**(1980), p.1043.
- (59) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: *Trans. J. Inst. Met.*, **25** (1984), p.215.
- (60) K.Tagashira, T.Mutsuji and T.Endo: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), p.466.
- (61) H.Taniguchi, T.Kiyokawa, M.Mizutani and R.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), p.662.
- (62) H.Numakura: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), p.1272.
- (63) W. C. Oliver and G. M. Pharr: *J. Mater. Res.* 7 (1992) p.1564.
- (64) T.Sawa and K.Tanaka: *J. Mater. Res.*, 16(2001), p.3084.
- (65) A.M.Minor: *Nature Materials* 5 (2006).

- (66) T.Watanabe, S.Kitamura and S.Karashima: Acta Metall, 28 (1980), pp.455–463.
- (67) Y.Shibutani and A. Koyama: J. Mater. Res. 19 (2004), p.183.
- (68) K.L.Johnson: Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1985).
- (69) K.Sekido, T.Ohmura, T.Hara and K.Tsuzaki: Materials Transactions, Vol. 53, No. 5 (2012) pp. 907-912
- (70) A.Barnoush, M. T. Welsch and H. Vehoff: Scr. Mater. 63 (2010) pp.465-468.
- (71) T.Ohmura, L.Zhang, K.Sekido and K.Tsuzaki: J. Mater. Res., 27, (2012).
- (72) A.M.Minor, S.A.S.Asif, Z.Shan, E.A.Stach, E.Cyranowski, T.J.Wyrobek and O.L.Warren: Nat. Mater., 5 (2006), p.697.
- (73) K. Sekido et al.: Materials Science and Engineering, A 530 (2011), pp.396–401.
- (74) Y. Hosoi ステンレス鋼の科学と最新技術, ステンレス協会, (2011) pp.177-179.
- (75) T.Ohmura, L.Zhang, K.Sekido and K.Tsuzaki: J. Mater. Res., in press.
- (76) 大蔵明光, 金子恭二郎: 生産研究, 23 卷 10 号 (1971), pp.420-431.
- (77) G.K.Williamson and W.H.Hall: Acta. Metall., 1 (1953) p.22.
- (78) S.Takaki: Materia Jpn., 36 (1997), p.675.
- (79) K.Nakashima, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: Tetsu-to-Hagane, 89 (2003), p.524.
- (80) T. Kitaura, H. Hidaka, T. Tsuchiyama, S. Takaki: Tetsu-to-Hagane, 91 (2005), p.796.

謝辞

本論文の遂行および本論文の作成に際して、終始変わらぬご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院材料工学部門教授 高木節雄先生、土山聡宏先生に心から感謝の意を表します。

また、本論文の審査過程において、貴重なご意見とご指導を賜りました九州大学大学院工学研究院材料工学部門教授 田中將己先生、物質材料研究機構 大村孝仁先生に心より感謝いたします。

研究の遂行に関して数多くのご助言とご激励を賜りました、九州大学鉄鋼リサーチセンター教授 植森龍治先生、九州大学大学院工学研究院材料工学部門助教 中田伸生先生（現：東京工業大学准教授）、同特任助教 赤間大地先生（現：三菱重工業株式会社）、同特任助教 増村拓朗先生、新日鐵住金株式会社 高橋淳氏に深く感謝いたします。これまでの研究過程において数々のご指導を賜りました、塚原大和氏（現：高周波熱錬株式会社）、下地いずみ氏（現：日本精工株式会社）、古賀紀光氏（現：横浜国立大学助教）、築山訓明氏（現：岡山県工業技術センター）、戸畑潤也氏（現：JFE スチール株式会社）、真島克弥氏（現：日本タングステン株式会社）に感謝いたします。

なお、本研究では供試材の提供に際し、新日鐵住金株式会社のご協力を賜っており、心より謝意を表します。

最後に本論文の作成、研究室生活において多方面より惜しみなくご協力いただきました松村道代秘書、越智由香里秘書、井芹絵美子秘書、田中友基氏、日新製鋼株式会社 森田一成氏、平田健太郎氏、岡義洋氏、PD Macadre Arnaud 氏（現：山口大学准教授）、ならびに高木・土山研究室の諸先輩方、同輩、後輩諸君、寛容な心で支援してくれた両親に感謝いたします。