

中Mn鋼の組織制御による強靱化に関する研究

松田, 恭輔

<https://hdl.handle.net/2324/7182417>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



中 Mn 鋼の組織制御による
強靱化に関する研究

松田 恭輔

第1章 緒論	・・・1~22
1.1 研究の背景	
1.2 中 Mn マルテンサイト鋼の組織形成に関する研究	
1.2.1 マルテンサイト変態に及ぼす Mn、C の影響	
1.2.2 旧オーステナイト粒径の制御	
1.2.3 残留オーステナイトの形成	
1.3 韌性に寄与する因子に関する研究	
1.3.1 結晶粒の微細化	
1.3.2 圧延加工組織の利用	
1.3.3 残留オーステナイトの寄与	
1.4 本研究の目的および論文の構成	
第1章 参考文献	
第2章 その場中性子回折による連続昇温中の逆変態挙動の解析	・・・23~42
2.1 緒言	
2.2 実験方法	
2.2.1 供試材作製および昇温前の初期組織の作製	
2.2.2 各種測定	
2.3 実験結果および考察	
2.3.1 昇温前の組織	
2.3.2 昇温中の逆変態挙動	
2.3.3 各逆変態の機構	
2.3.4 逆変態終了後の組織変化	
2.4 結言	
第2章 参考文献	
第3章 中 Mn 鋼の韌性に及ぼす旧オーステナイト粒微細化の影響	・・・43~61
3.1 緒言	
3.2 実験方法	
3.2.1 試料作製および熱処理	
3.2.2 各種測定	
3.3 実験結果および考察	
3.3.1 サイクル熱処理による組織の変化	
3.3.2 旧オーステナイト粒径の微細化が韌性に及ぼす影響	
3.4 結言	

第3章 参考文献

第4章 熱間加工を施した中 Mn 鋼のオーステナイト再結晶挙動 ……62~86

- 4.1 緒言
- 4.2 実験方法
 - 4.2.1 試料作製および二段階圧縮加工試験
 - 4.2.2 各種測定
- 4.3 実験結果および考察
 - 4.3.1 Fe-10%Mn-0.1%C 合金の回復再結晶挙動に対する温度の影響
 - 4.3.2 Fe-10%Mn-0.1%C 合金の回復再結晶挙動に対する加工率の影響
 - 4.3.3 中 Mn 鋼の回復再結晶挙動に対する Mn 添加量の影響
- 4.4 結言

第4章 参考文献

第5章 中 Mn 鋼の靱性に及ぼす加工熱処理の影響 ……87~112

- 5.1 緒言
- 5.2 実験方法
 - 5.2.1 試料作製および熱処理
 - 5.2.2 各種測定
- 5.3 実験結果および考察
 - 5.3.1 加工熱処理による組織の変化
 - 5.3.2 中 Mn 鋼の靱性および破壊形態に及ぼす加工熱処理の影響
 - 5.3.4 加工熱処理による強靱化機構
- 5.4 結言

第5章 参考文献

第6章 加工熱処理を施した中 Mn 鋼の二相域焼鈍に伴う組織と靱性の変化 ……113~138

- 6.1 緒言
- 6.2 実験方法
 - 6.2.1 試料作製および熱処理
 - 6.2.2 各種測定
- 6.3 実験結果および考察
 - 6.3.1 二相域焼鈍に伴う組織の変化
 - 6.3.2 無加工焼入れ材の靱性および破壊形態に及ぼす二相域焼鈍の影響
 - 6.3.3 加工熱処理材の靱性および破壊形態に及ぼす二相域焼鈍の影響
 - 6.3.4 加工熱処理材の二相域焼鈍による強靱化機構
- 6.4 結言

第6章 参考文献

第7章 総括

・・・139-140

第1章 緒論

1.1 研究の背景

従来より低環境負荷のクリーンエネルギーとして天然ガスが注目されており、2000年代後半の北米におけるシェールガスの開発^(1, 2)によってその重要性は増す一方である。また、2020年に掲げられたカーボンニュートラルでは、その実現においてCO₂の回収・貯蓄と利用(Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage, CCUS)や水素やアンモニアを燃料とする新たな発電に関わる技術開発やイノベーションが必要であると考えられている^(3, 4)。ガスの貯蔵や海上輸送においては液化して体積を減少させることが望ましい。液化CO₂は217 K程度、液化天然ガスに至っては111 K以下の極低温であり、それらを貯蔵するためのタンクには低温下での強度韌性に優れた低温用構造材料⁽⁵⁻⁷⁾が用いられる。したがって、この低温用構造材料の開発・改良は、我々を取り巻くエネルギー問題において極めて重要な課題であると言える。

現在、液化ガスの貯蔵タンクに使用される低温用構造材料として、bcc構造のマルテンサイト組織(以下 α' と記す)を有する9mass%(以下単に%と表記)Ni鋼が広く使用されている^(5, 8)。 α' マルテンサイトは体心立方構造を有する金属材料特有の降伏応力の強い温度依存性に起因して、低温では塑性変形が困難となり著しく韌性が損なわれるが、Niの添加はフェライト(α)基地の韌性を本質的に向上させること⁽⁹⁾が確認されている。また、焼戻し中に生成された逆変態オーステナイトがNiやCの濃化により安定化され、き裂の進展の抑制や衝撃エネルギーの吸収をもたらすことが報告されている^(8, 10)。しかしながら、しかし、高価なNiを多量に添加するこの材料の使用は設備の建造コストを高めてしまうことから、Niを比較的安価な元素であるMnで置き換えようとする試みがなされている^(11, 12)。Mnは熱力学的にNiと類似した性質を有しているため、鋼にMnを3~10%添加した材料である中Mn鋼は9%Ni鋼と同様に優れた焼入性を有しており、さらに、適切な熱処理により韌性改善において有効とされる残留オーステナイト⁽¹³⁻¹⁶⁾を多量に形成させることが可能である。ところが鋼へのMn添加は、結晶粒界で材料の分断が生じる「粒界破壊」を誘発し、低温用構造材料に最も求められる特性である低温韌性を著しく低下させるという致命的な問題を引き起こすことが報告されている^(17, 18)。このMn添加による粒界脆化については、Mnおよび不純物侵入型元素が粒界に偏析⁽¹⁸⁻²⁰⁾、粒界破壊応力を低下させる⁽²¹⁾ことが原因であると考えられている。また、Hwangらは延性-脆性遷移温度(DBTT)が303 Kと比較的高いFe-8%Mn合金の焼入れ材にて、へき開破壊を呈することを報告しており⁽²²⁾、Mnの添加は鋼を本質的に脆化させるようである。したがって、中Mn鋼を低温用鋼として利用するためには、脆性破壊を抑制する組織制御が鍵になるといえる。

中Mn鋼の組織形成および韌性に関する研究は古くからなされており、現在に至るまでに数多くの報告がなされている。その中で、本研究ではFe-10%Mn-0.1%C合金に着目した。Mnが多量に添加された本合金ではオーステナイト中の積層欠陥エネルギー(SFE)が低いことに起因して、焼入れ時にhcp構造の ϵ マルテンサイト(ϵ)を介する二段階のマルテンサイト変態、すなわち $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる⁽²³⁾。この変態ではFig. 1-1の模式図に示すように、まずオーステナイト粒内に板状の ϵ が積層欠陥を核として形成し、その後、 ϵ 内部に α' が形成される^(23, 24)。このような過程を経て形成

された Fe-10%Mn-0.1%C 合金のマルテンサイト組織は、**Fig. 1-2** に示すように微細かつ粒状の α' を基地組織として ϵ や残留オーステナイトが混在する複雑な組織となる。一般的に材料の靱性は組織サイズと密接に関係しており、組織の微細化は材料の脆性破壊を抑え、延性脆性遷移温度を低温側に移行させることが知られている^(22, 25, 26)。しかしながら、本合金では上述の通り Mn の添加に起因して結晶粒界 (旧オーステナイト粒界)での分断が生じてしまうため、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態により形成される微細な旧オーステナイト粒内の下部組織が破壊抵抗として寄与することなく破断が生じてしまう。したがって、適切な組織制御により旧オーステナイト粒界での破壊を抑制することができれば、本合金特有の微細組織が有効に活用され、優れた靱性が発現するものと予想される。加えて、特異なマルテンサイト組織を有する本合金では、熱処理の際に一般的な鉄鋼材料におけるマルテンサイト組織では見られない組織形成が生じることが考えられる。組織制御を行うにあたり、組織形成に関する現象の理解は極めて重要となる。

以上を踏まえ本研究では、Fe-10%Mn-0.1%C マルテンサイト合金における加工熱処理時の組織形成に関わる現象についての知見を得、さらに、それを応用した組織制御を行うことで組織形態が靱性および破壊形態におよぼす影響を明確にした。

†本論文において、断りが無い限り化学成分に関する%は mass%を意味する。

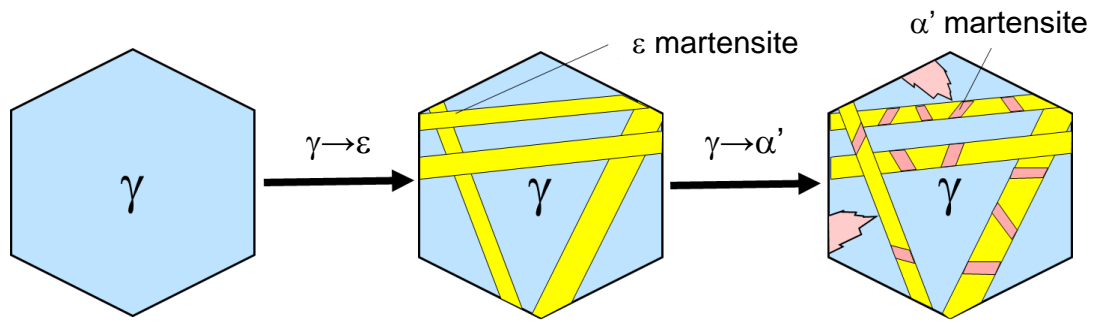


Fig. 1-1 Schematic diagram of $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ transformation.

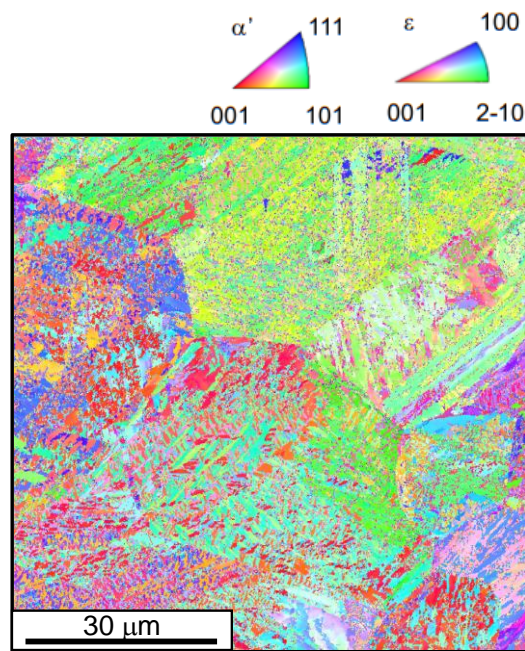


Fig. 1-2 Microstructure of as quenched Fe-10%Mn-0.1%C alloy.

1.2 中 Mn マルテンサイト鋼の組織形成に関する研究

中 Mn マルテンサイト鋼における組織制御の指針は、マルテンサイト組織における旧オーステナイト粒、パケット、ブロックといった各階層組織サイズの微細化や二相域焼鈍による残留オーステナイトの形成が主である。これらの因子は添加元素や熱処理条件に大きく影響を受ける。本項では、過去に報告された中 Mn 鋼における Mn、C 添加量と相変態の関係、旧オーステナイト粒の微細化手法および二相域焼鈍によるオーステナイトの生成に関する知見をまとめる。

1.2.1 マルテンサイト変態に及ぼす Mn、C の影響

Fig. 1-3⁽²⁷⁾は Fe-Mn 二元系のマルテンサイト変態開始温度 (M_s) と Mn 添加量の関係を示す非平衡状態図である。Mn 添加鋼では、Mn 添加量の増大に伴い M_s とマルテンサイト変態の種類に変化が生じる。

Mn 添加量が 10%Mn 以下の場合、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる。Mn 添加量 (mass%) と $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態開始温度 ($M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$) の関係については過去に様々な式が提案されており⁽²⁸⁻³⁰⁾、例えば Andrew らが提案した実験式(1-1)式⁽³⁰⁾がある。

$$M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'} \text{ (K)} = 812 - 423 \times (\%C) - 30.4 \times (\%Mn) - 17.7 \times (\%Ni) - 12.1 \times (\%Cr) - 7.5 \times (\%Mo) \quad (1-1)$$

Mn 添加量が 10%Mn を超えると $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態が生じるようになる。15%Mn 以上では $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態のみによってマルテンサイト変態が生じるようになり、**Fig. 1-4**⁽³¹⁾のようなオーステナイト粒内を ε バンドが横断するようなマルテンサイト組織が形成される。合金元素量 (mass%) と $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態開始温度 ($M_s^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$) の関係については、Hollomon⁽³²⁾や石田ら⁽³³⁾の報告をもとに加藤らが(1.2)式⁽³⁴⁾に示す計算式を提案した。

$$M_s^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \text{ (K)} = 390 - 327 \times (\%C) + 2.8 \times (\%Mn) + 0.148 \times (\%Mn)^2 - 0.01337 \times (\%Mn)^3 - 66 \times (\%Al) + 2 \times (\%Co) - 6 \times (\%Cr) - 41 \times (\%Cu) - 16 \times (\%Mo) - 41 \times (\%Nb) - 29 \times (\%Ni) - 4 \times (\%Si) - 70 \times (\%Ti) - 30 \times (\%V) - 11 \times (\%W) \quad (1-2)$$

$\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態挙動はオーステナイト中の SFE の大きさに依存し、SFE が低い材料ほど $M_s^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ が上昇する、つまり ε は生成されやすくなる⁽³⁵⁾。 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態に有利な SFE の値については複数の報告があり、Schumann は 15~20 mJ / m² 以下⁽³⁶⁾、Lee らは 23~27 mJ / m² 以下⁽³⁷⁾であると計算している。

Mn 添加量が 10~15%Mn の場合には $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じるようになる。この二段階のマルテンサイト変態に及ぼす C 添加量の影響を過去に Imai らが報告した。**Fig. 1-5**⁽³⁸⁾は熱膨張試験によって測定された、Fe-12%Mn 合金の焼入れ組織における α' マルテンサイト、 ε マルテンサイトおよび残留オーステナイト体積率と C 添加量の関係を示す。 α' 体積率は C の増加に伴い単調に減少しているが、その一方で ε 体積率は C の増加とともに増大し、0.25%C をピークにしてその後減少に

転じている。 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態における ϵ の生成に対するC添加の影響について詳細は不明であるが、imaiらは α' 、 ϵ 、残留オーステナイトの体積比はオーステナイトの安定度に強く影響を受け、Cの添加によるオーステナイトの安定度の上昇が **Fig. 1-5** の結果をもたらしたと推察している。また、この $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態で形成されるマルテンサイト組織は **Fig. 1-2** に示したように、一般的なマルテンサイト組織($\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態)とは大きく異なる。これは、**Fig. 1-1** のような特異な変態過程を経るためである。Fe-Mn合金にて $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態により形成される α' の結晶学的特徴については Shimizuら⁽²⁴⁾や Pisarik⁽³⁹⁾などが報告しており、① α' の晶癖面が $\{\bar{1}\bar{1}2\}_\gamma$ であること、②1つの ϵ バンド内に6種類の α' バリエーションが形成されること、③その中で隣接するバリエーションペアが3種類形成され、それぞれのペアは互いに双晶関係にあること、④ γ/ϵ 間に庄司-西山の(S-N)関係 $((111)_\gamma // (0001)_\epsilon$, $\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma // \langle 1\bar{2}10 \rangle_\epsilon$)⁽⁴⁰⁾、 γ/α' 間に Kurudjumove-Sachs(K-S)関係 $((111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$, $\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma // \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle_{\alpha'}$)⁽⁴¹⁾が成立することなどが挙げられる。

以上のように、中Mn鋼の組織はその成分によって大きく変化するため、中Mn鋼の組織制御ではそれぞれの組織形態に合わせた、相変態挙動の理解が重要となる。

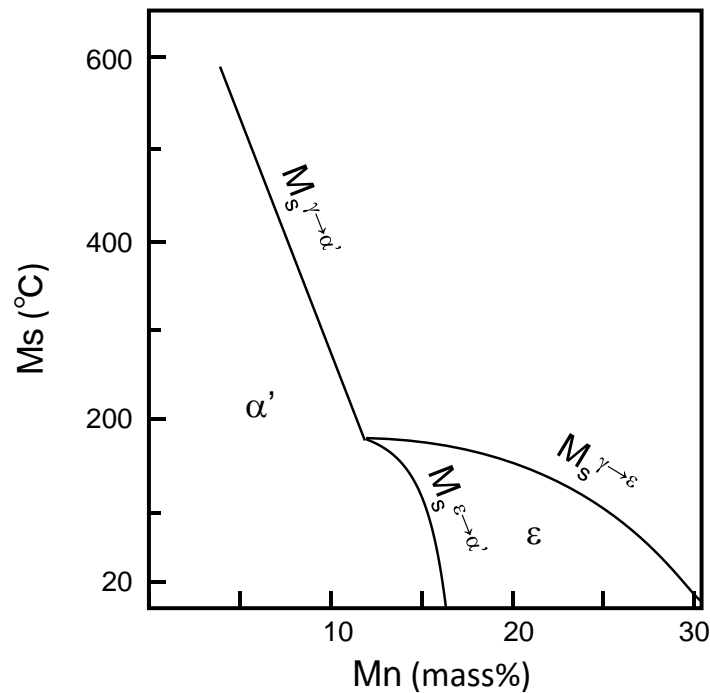


Fig. 1-3 Ms temperature in high-purity Fe-Mn alloys. ⁽²⁷⁾

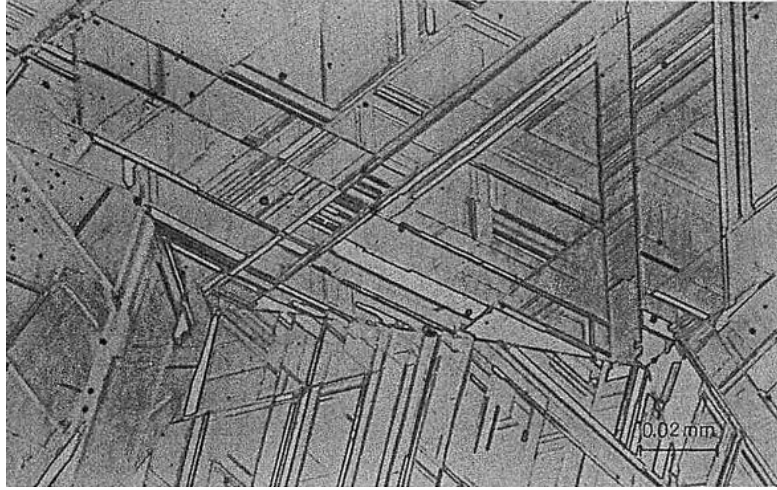


Fig. 1-4 Microstructure of Fe-16.4%Mn-0.1%C alloy. (31)

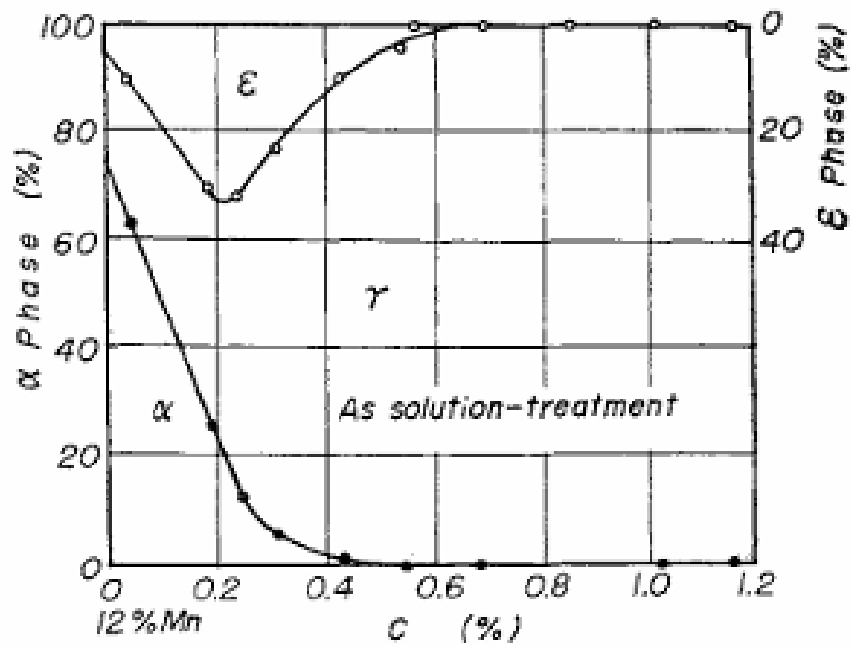


Fig. 1-5 The relationship between Phase fraction and C contents in as solution treated Fe-12Mn alloy. (38)

1.2.2 旧オーステナイト粒径の制御

マルテンサイト変態前のオーステナイト粒径(旧オーステナイト粒径)は、その後のマルテンサイト変態時のパケットやブロックといった階層組織のサイズに影響し⁽⁴²⁾、さらには材料の靱性を議論する際に重要な要素となる。旧オーステナイト粒の微細化においては、オーステナイト化処理温度、オーステナイト逆変態機構が重要な因子となる。

まず、オーステナイト粒径はオーステナイト化温度の低下とともに減少する。**Fig. 1-6** の Fe-Mn-0.1%C 合金の平衡状態図 (Thermo-Calc. (データベース:SSOL7)により計算)に示すように、Mn の添加はオーステナイト単相下限温度を引き下げるため、中 Mn 鋼では比較的低温でのオーステナイト化処理が可能となる。Zhao らが Si 添加 Fe-4%Mn-0.28%C 合金をモデル材として行った、オーステナイト化処理温度と Q&P (Quenching and Partitioning) 処理後の機械的特性の関係について調査した実験では、1173 K から 1033 K へのオーステナイト化処理温度の低下に伴う旧オーステナイト粒の微細化が生じている⁽⁴³⁾。

続いて、オーステナイト逆変態について述べる。マルテンサイト組織を昇温した際に生じるオーステナイト逆変態はその機構の違いによって、形成されるオーステナイト組織に大きく影響を及ぼす。逆変態機構は原子の拡散を伴う拡散型逆変態と原子の拡散を伴わないせん断型逆変態に大別され、添加元素量やその種類、また昇温条件の違いによって異なる機構の逆変態が生じる。逆変態機構の昇温速度依存性について調査された例を示す。**Fig. 1-7**⁽⁴⁴⁾は Nakada らによって示された Fe-5%Mn-0.15%C 合金における昇温速度とオーステナイト逆変態温度の関係である。昇温速度が 300 K/s よりも小さい場合にオーステナイト逆変態温度に昇温速度依存性がみられる。これは変態速度の小さい拡散型逆変態にみられる過熱現象であり、昇温速度が比較的低い場合には拡散型の逆変態が生じることを示している。一方で、300 K/s を超える昇温速度の場合には、オーステナイト逆変態温度に昇温速度依存性は認められない。これはせん断型逆変態においてみられる特徴であり、せん断型逆変態が生じる他の合金でも同様の報告⁽⁴⁵⁾がある。Nakada らは昇温速度の増大によってせん断型の逆変態が発現したと結論付けた。さらに、この昇温速度の変化に伴う逆変態挙動の違いがオーステナイト組織に及ぼす影響についても報告している。**Fig. 1-8**⁽⁴⁴⁾は α' マルテンサイト単相組織の Fe-5%Mn-0.15%C 合金に対し、200, 300, 450 K/s で昇温を行った後に焼入れた試料の結晶方位マップとそれから取得した旧オーステナイト粒界マップである。拡散型逆変態の場合(昇温速度 \leq 300 K/s)には昇温速度の増大によって旧オーステナイト粒が微細になる傾向が確認される。これは過熱度の増大によって、オーステナイトの核生成が促進されたことを示唆するものである。一方で、せん断型逆変態の場合(昇温速度: 450 K/s)には粗大な旧オーステナイト粒が形成されており、部分的に微細なオーステナイト粒の形成が認められる(黒矢印)。せん断型逆変態では、昇温前のマルテンサイト組織における旧オーステナイト方位の再構成、つまりはオーステナイトメモリー⁽⁴⁶⁾が発現することが知られており、逆変態自体による旧オーステナイト粒の微細化は達成されない。ただし、せん断型逆変態で形成された逆変態オーステナイトには、変態歪みの緩和に起因した高密度の転位が導入されている。したがって、せん断型逆変態オーステナイトでは、この転位を駆動力とした再結晶の進行によって旧オーステナイト粒の微細化が達成される。以上のように、オーステナイト逆変態はオーステナイト粒の形態に重要な役割を果たす。ここで示した

例以外にも逆変態については様々な報告がなされており、合金の種類や熱処理条件の違いによって、異なる結果が示されている。任意の合金にて組織制御を行う際には、その合金の逆変態機構について理解することが重要であると言える。

また、旧オーステナイト粒を微細にする手法として、**Fig. 1-9(a)**に示すような A_3 直上でのオーステナイト化処理と焼入れを繰り返し行う熱処理であるサイクル熱処理が過去に Grange らによって提案されており、 $2\sim 3\mu\text{m}$ のオーステナイト粒が得られることを報告している⁽⁴⁷⁾。加えて、Jin らは、Fe-12Ni-0.25Ti 合金に対し、**Fig. 1-9(b)**⁽⁴⁸⁾のようなオーステナイト単相温度への加熱と $(\gamma+\alpha)$ 二相域への加熱を繰り返すようなサイクル熱処理によって、旧オーステナイト粒を $60\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ 程度まで微細化することに成功している。以上のように、サイクル熱処理は旧オーステナイト粒の微細化に非常に有効であることが経験則として知られているが、その微細化機構については詳細な調査が行われた例はない。ただ、このサイクル熱処理は上記のオーステナイト逆変態を繰り返す処理であるとも考えられるので、サイクル熱処理による微細化機構を理解するためには、各合金での逆変態挙動を理解することが重要であると推察される。

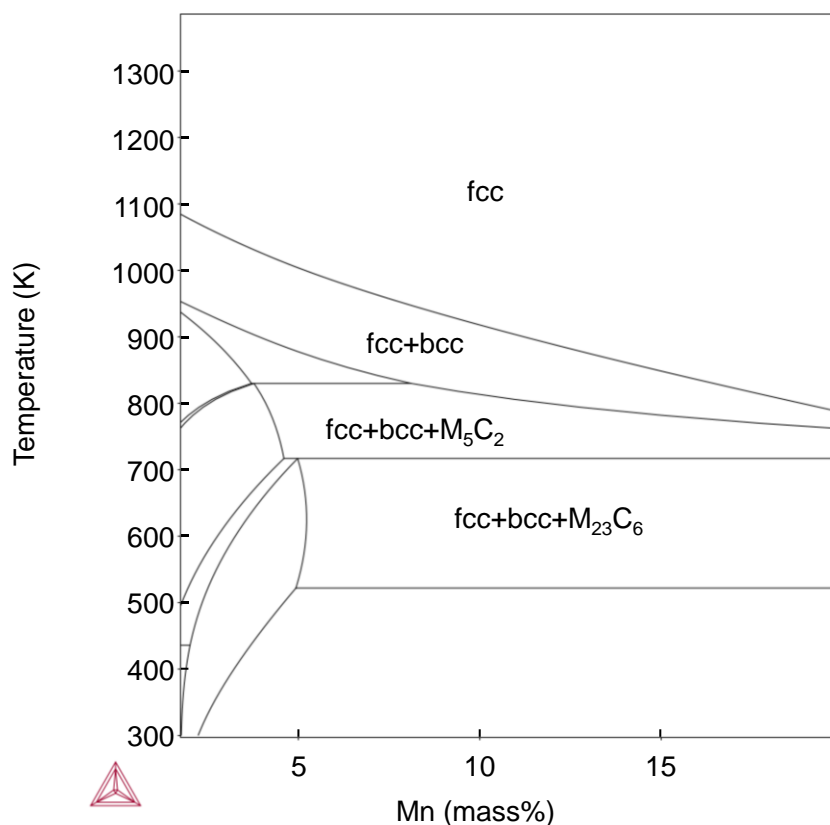


Fig. 1-6 Phase equilibrium diagram of Fe-Mn-0.1 %C alloy.

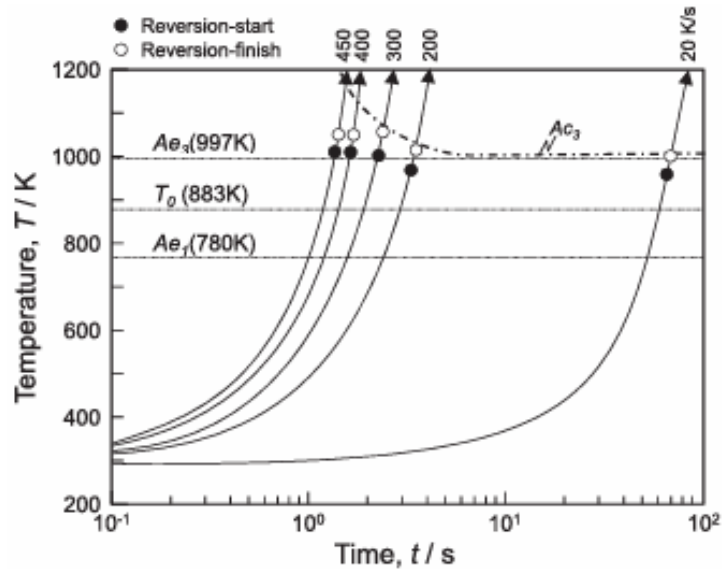


Fig. 1-7 Reverse transformation during heating diagram in Fe-5%Mn-0.15%C alloy. ⁽⁴⁴⁾

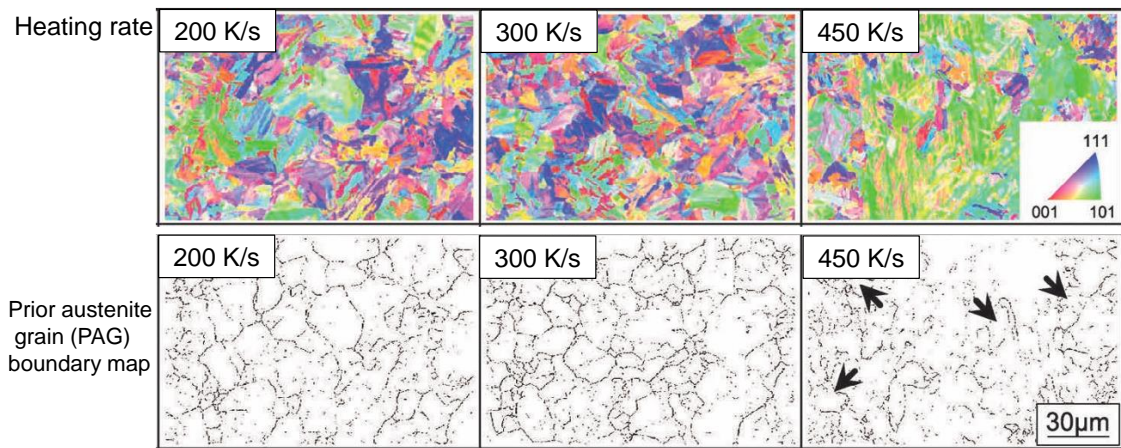


Fig. 1-8 Orientation maps and grain boundary maps of Fe- 5%Mn -0.15%C alloy re-austenitized at heating rates of 200, 300 and 450 K/s. ⁽⁴⁴⁾

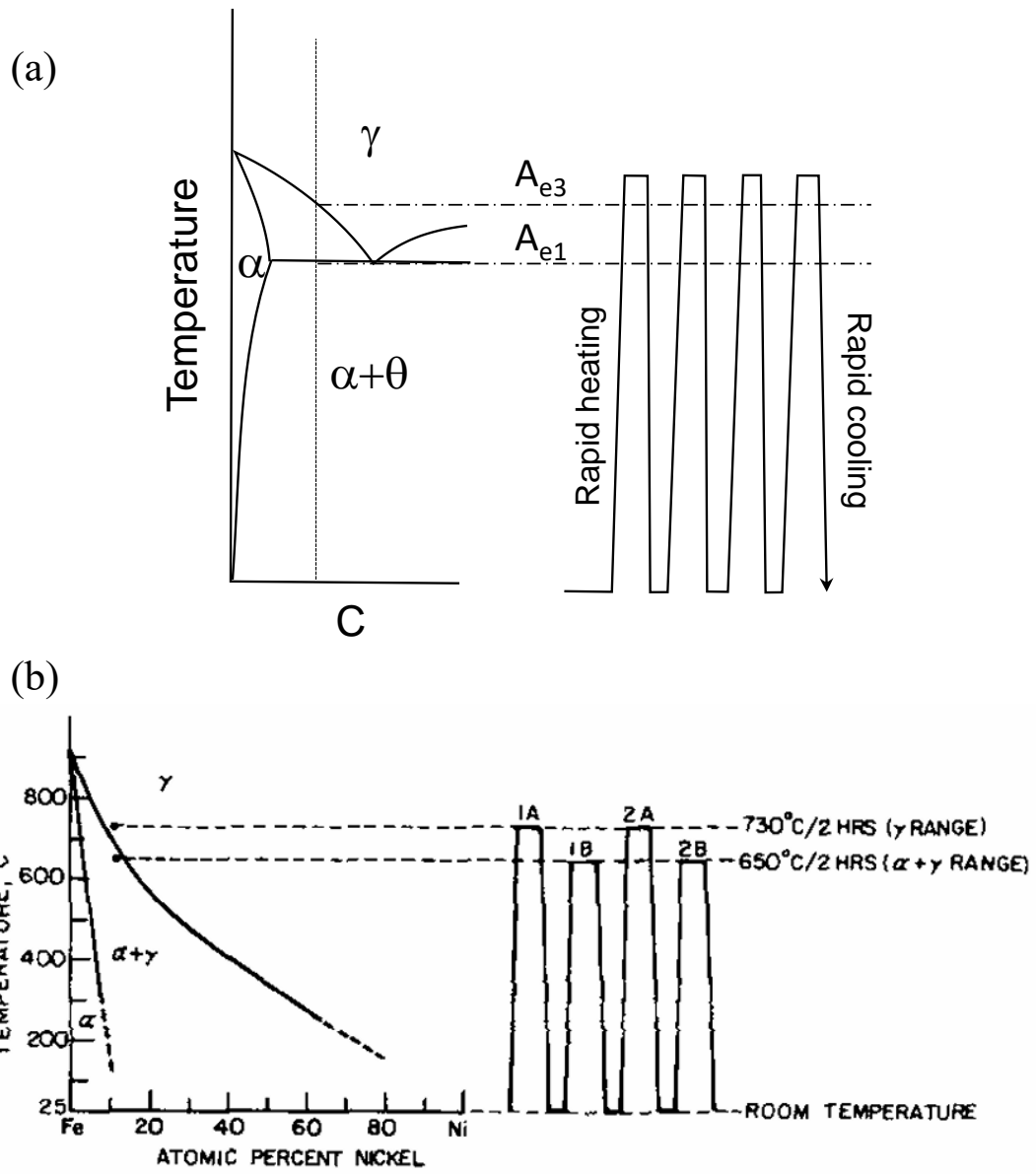


Fig. 1-9 Schematic diagrams of cycle heat treatment performed by (a) Grange ⁽⁴⁷⁾ and (b) Jin ⁽⁴⁸⁾.

1.2.3 残留オーステナイトの形成

低温靱性の改善に対し残留オーステナイトを活用するためには、極低温に冷却しても残留し得る安定な残留オーステナイトを形成させることが重要となる。残留オーステナイトの安定度に寄与する因子としては化学成分や旧オーステナイト粒径、オーステナイト中の転位密度などが挙げられる。

① オーステナイト中への Mn と C の濃化

上記の(1-1)式や(1-2)式のように Mn、C の濃度の増大はマルテンサイト変態点を低下させる。したがって、オーステナイト中に Mn や C を濃化させるような熱処理を行うことで、残留オーステナイトの増大が見込める。このような熱処理として、Si 添加鋼に対して用いられる Q&P 処理⁽⁴⁹⁾や($\alpha+\gamma$) 二相域焼鈍が挙げられる。中 Mn 鋼では二相域焼鈍による残留オーステナイト量の制御がよく用いられる。中 Mn 鋼での二相域温度におけるオーステナイトの生成では、まず炭素のみの拡散と分配を伴うオーステナイト核生成が短時間で生じ、その後の成長では Mn の分配による変態機構が支配的となる⁽⁵⁰⁾。また、オーステナイトへの Mn の分配に関しては、Fig. 1-10⁽⁵¹⁾の模式図のように γ/α 界面と接続した α 中の転位や α/α 大角境界が Mn の高速拡散経路となることで、オーステナイトへの Mn 分配を促進するなどといった報告がされている。

冷却後に残留するオーステナイト量は、二相域温度で生成されたオーステナイトの量や Mn 濃度に強く影響を受けるため、多量の残留オーステナイトを得るためには適した条件を見極めることが重要となる。Ma らの研究では二相域焼鈍温度の違いによって、Fe-12Mn-3Al-0.05C 合金にて冷却後に形成される残留オーステナイト体積率が大きく変化することが示されており、これは各二相域焼鈍温度での生成オーステナイト量やそれに伴う Mn 濃度の変化が影響している⁽⁵²⁾。

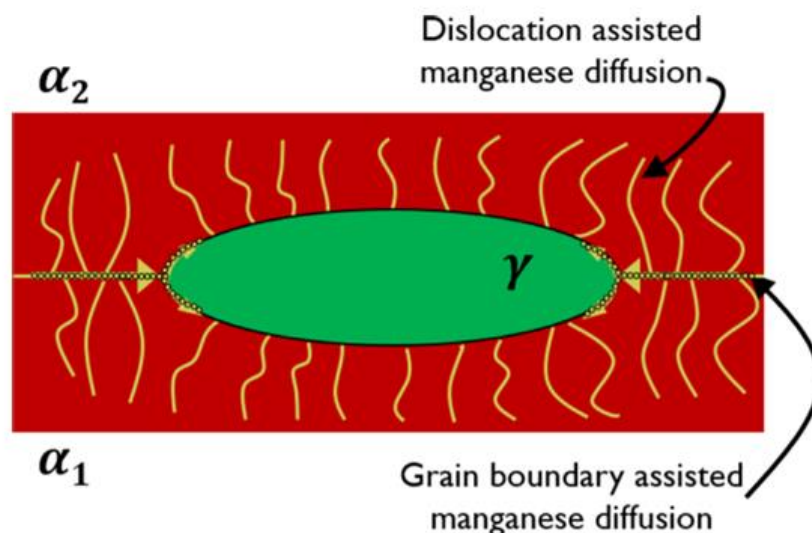


Fig. 1-10 Schematic illustration of Mn diffusion path from α to γ during intercritical annealing⁽⁵¹⁾.

② 旧オーステナイト粒径の影響

$\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態と $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態はともに、旧オーステナイト粒の微細化によって抑制される。**Fig. 1-11(a)**⁽⁵³⁾は Casero らが報告した $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態温度とオーステナイト粒径の関係である。旧オーステナイト粒径の微細化とともに変態温度が低下している。これは、オーステナイト粒の微細化によってオーステナイトの強度上昇⁽⁵⁴⁾や、限られたバリエーションしか形成されなくなり⁽⁵⁵⁾、複数のマルテンサイトバリエーションの形成による変態歪みの緩和(自己緩和機構)が抑制されることなどによって変態に必要な駆動力が増大したことが理由として考えられている。**Fig. 1-11(b)**⁽⁵⁶⁾は Nakatsu らが報告した Fe-15%Mn 合金でのオーステナイト粒径の微細化による $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態に必要な駆動力の変化を示すものであり、縦軸はその変化量を示している。こちらでも、オーステナイト粒の微細化に伴って変態駆動力が増大している。結晶粒界の影響を受けないような粗大なオーステナイト粒内での $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態では、始めに形成された ε バンドが異なる方位の ε バンドに分岐することで変態歪みの緩和が行われるが、オーステナイト粒径が小さい場合には ε バンドの分岐が生じる前にオーステナイト粒界との衝突がおこるため、連鎖的な ε バンドの形成が抑制されるといった説明がなされている。なお、本研究で用いる Fe-10%Mn-0.1%C 合金では $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じるが、こちらについてはオーステナイト粒径との関係について調べられた例はない。

③ オーステナイト中の転位密度

オーステナイトへの熱間加工が $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態と $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態に及ぼす影響について調査された例がある。**Fig. 1-12**⁽⁵⁷⁾は Tsuzaki らが報告した $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる合金 (Fe-9Mn 合金、Fe-23Ni 合金)と $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態が生じる合金 (Fe-16Mn 合金、Fe-24Mn 合金)における M_s とオーステナイトへの熱間加工率の関係を示す。オーステナイトへの熱間加工によって、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態と $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態ともに変態温度が低下しているが、その影響は $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態において強く表れている。この変態温度の低下は、オーステナイト中に導入された転位がマルテンサイト変態時の転位運動を抑制することが原因である。なお、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態と $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態に対する熱間加工の影響の差は、駆動力の変化量に対する変態温度の低下量が二つの変態で本質的に異なるためであると考えられている。 $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる場合でも同様にオーステナイト中の転位によるマルテンサイト変態の抑制効果が表れる可能性がある。したがって、加工オーステナイト組織を利用した組織制御が残留オーステナイトの形成において重要になると考えられる。

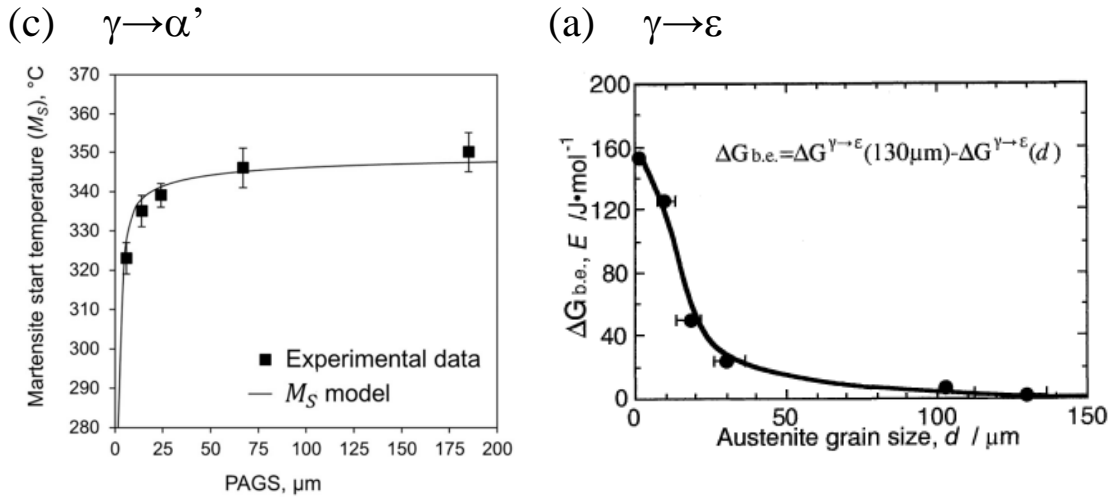


Fig. 1-11 (a) Relationship between $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ and PAG size ⁽⁵³⁾ and (b) change in driving force required for $\gamma \rightarrow \epsilon$ due to refinement of austenite grains (vertical axis is the amount of change) ⁽⁵⁴⁾.

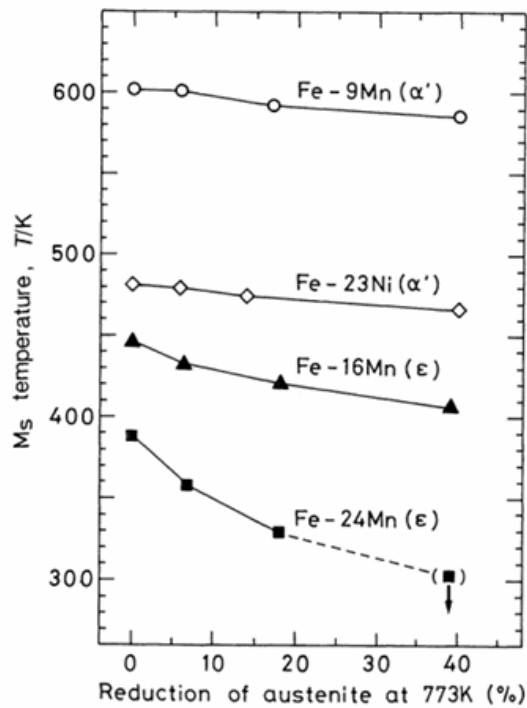


Fig. 1-12 Change in M_s of $\gamma \rightarrow \alpha'$ and $\gamma \rightarrow \epsilon$ by the reduction of austenite at 773 K. ⁽⁵⁷⁾

1.3 韌性に寄与する因子に関する研究

前節では中 Mn 鋼の組織に影響を及ぼす因子について示した。本節では、組織の変化が韌性に及ぼす影響について過去の報告をもとに紹介する。

1.3.1 結晶粒の微細化

結晶粒の微細化は韌性の改善においては常套手段であり、過去に様々な材料においてその効果が示されてきた。例として、**Fig. 1-13**⁽²⁵⁾に Tsuji らが行った IF (Interstitial free) 鋼における α 粒の微細化が DBTT に及ぼす影響について調査した例を示す。 α 粒の微細化に伴い DBTT が線型的に減少している。また、Takaki らも同じく α 粒の微細化に伴う DBTT の低下を報告しており、DBTT と α 粒径 (d) の関係を以下の式で整理している⁽²⁶⁾。

$$\text{DBTT (K)} = 330 - 0.33 \times d^{-1/2} \quad (1-3)$$

一方、階層組織を有するマルテンサイト鋼では、DBTT は有効結晶粒径との関係で整理される。有効結晶粒はマルテンサイトの韌性を支配する組織単位であり、破壊形態によって異なる。Inoue らはへき開破壊が生じる 873K 焼戻し低炭素マルテンサイト鋼では $\{001\}_\alpha$ へき開面がパケット内でおおよそ連続していることから、有効結晶粒径をパケット径であるとし、DBTT の変化をパケット径で整理している⁽⁵⁸⁾。ここでも(1-3)式のようにパケット径の減少に伴う DBTT の低下が示されている。なお、へき開破壊が生じるマルテンサイト鋼の有効結晶粒径については、き裂の進展が $\{001\}_\alpha$ へき開面が不連続となる境界で停止すること、 $\{001\}_\alpha$ へき開面が同一 Bain グループのマルテンサイトバリエーション(**Fig. 1-14**)の集団内で連続していることから、最近ではこの Bain 集団が有効結晶粒になりうると考えられている⁽⁵⁹⁾。また、組織サイズによる整理は行っていないものの、Chauhuri らは旧オーステナイト粒界での破壊が生じる 823 K 焼戻し Fe-12Cr マルテンサイト合金にて、110 μm から 10 μm 程度までの旧オーステナイト粒の微細化によって、30 MPa \sqrt{m} 程度の破壊韌性(K_{Ic})の上昇が生じることを報告している⁽⁶⁰⁾。このような粒界破壊の場合には、旧オーステナイト粒径が韌性を支配する組織単位になるであろう。以上の報告から、いずれの破壊形態においても組織の微細化がマルテンサイト鋼の韌性向上に効果を発揮しうるということがわかる。

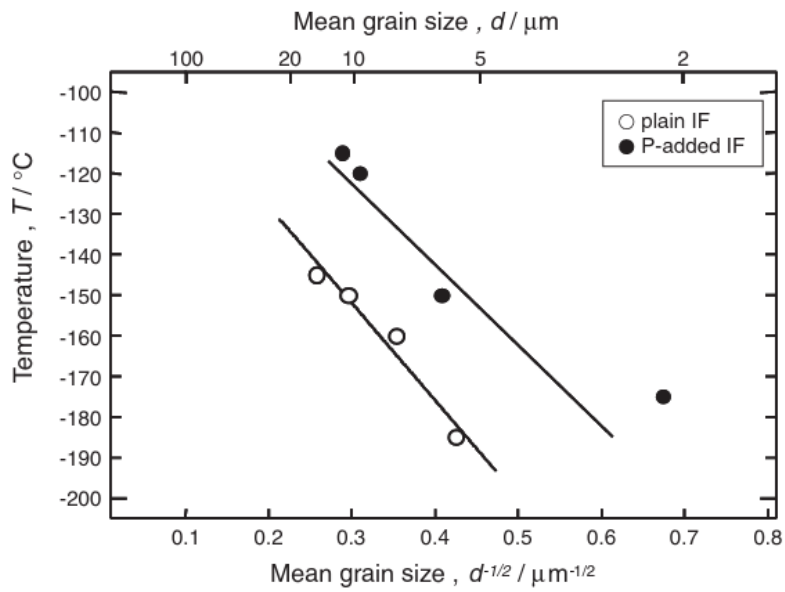


Fig. 1-13 Relationships between DBTT and mean grain size in IF steels. (25)

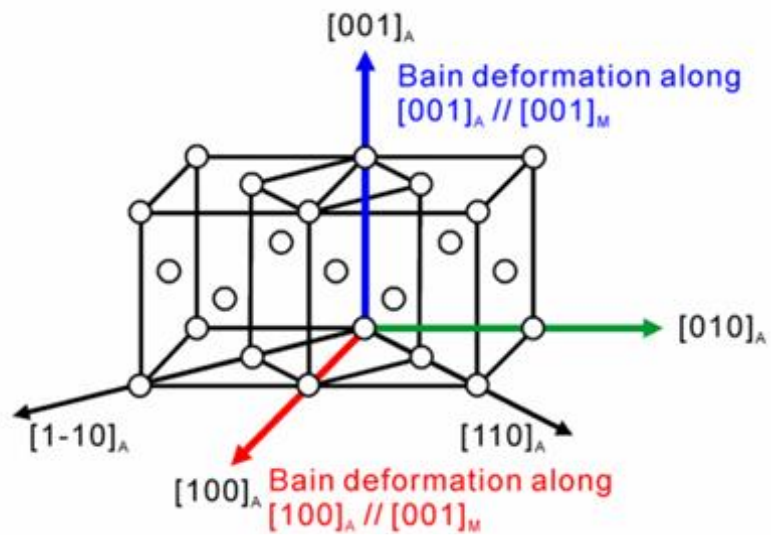


Fig. 1-14 Schematic illustration of lattice deformation from fcc to bcc by Bain deformation. (59)

1.3.2 圧延加工組織の利用

上記の結晶粒径に加え、圧延加工によって形成される伸長組織や集合組織も材料の靱性や破壊形態に大きく影響を及ぼす。例として Kimura らの報告⁽⁶¹⁾を紹介する。Fig. 1-15 は低合金マルテンサイト鋼に対し、焼戻し処理と温間圧延を組み合わせた処理である温間テンプレフォーミングを施した材料(TF 材)の組織である。結晶粒が圧延方向 (RD) に伸長しており、 $\langle 110 \rangle_{\alpha} // \text{RD}$ の圧延集合組織が発達している。Fig. 1-16 は TF 材と焼入れ焼戻しのみを行った試料(QT 材)のシャルピー衝撃試験の結果と破断後の試験片を示している。QT 材では温度の低下に伴い衝撃吸収エネルギーが低下する一般的なエネルギー遷移曲線が見られる。一方、TF 材では衝撃吸収エネルギーは QT 材よりも全体的に高く、また 150 °Cからの温度低下によってエネルギーの増大が生じ、-20~-60°Cの間で最大値となったのちに急激に低下するような、衝撃吸収エネルギーの逆温度依存性を示していることが分かる。この特異なエネルギー遷移は圧延加工で形成された集合組織によって促進されるき裂の分岐に起因する。 $\langle 110 \rangle_{\alpha} // \text{RD}$ の圧延集合組織が発達している場合には多くの $\{100\}_{\alpha}$ へき開面が RD に平行となるため、破断時にこのへき開面に沿ったき裂の分岐が発生する。このき裂の分岐は三軸応力状態の緩和やき裂先端の鈍化によって衝撃吸収値の増大に寄与する⁽⁶²⁾。以上のようなき裂の分岐を伴う破壊はデラミネーション破壊⁽⁶³⁾と呼ばれており、脆弱な界面あるいは面が衝撃方向に対し垂直に存在する場合に引き起こされる。また、デラミネーション破壊は分岐き裂の発生方向に対する衝撃方向の違いによって、Fig. 1-17⁽⁶³⁾のような Crack-arrester 型や Crack-divider 型といった分類分けがされることもある。前者は上記の kimura らが報告した破壊形態に対応する。後者はセパレーション破壊⁽⁶⁴⁾とも呼ばれ、Bourell らは温間圧延を行った Fe-0.2%C 合金において、この破壊形態の発生により低温での衝撃吸収値が上昇することを報告している⁽⁶⁴⁾。いずれも、材料中の脆弱な面が強靱化に寄与するという興味深い現象であり、加工組織の利用が靱性改善において重要な要素となることを示している。

1.3.2 残留オーステナイトの寄与

残留オーステナイトがマルテンサイト鋼の靱性の改善に有効であることは広く知られており、二相域焼鈍により安定な残留オーステナイトを得ることができる中 Mn 鋼では、同処理を行うことによる靱性向上を目的とした研究が数多くなされてきた^(14, 15, 65)。残留オーステナイトは自身の塑性変形やマルテンサイトへの歪み誘起変態に伴う応力集中の緩和によってき裂進展の抑制に寄与すると考えられている⁽⁶⁵⁾。Zhou らは走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、ベイナイト鋼での残留オーステナイトによるき裂進展の抑制を確認している⁽¹⁵⁾。また、Kuzmina らは旧オーステナイト粒界での粒界破壊が生じる Fe-9%Mn 合金に対し 723 K での 336h の焼戻しを行った。その結果、Mn が濃化したオーステナイトの生成と旧オーステナイト粒界の Mn 濃度の低減が生じることを APT (Atom probe tomography)によって確認し、それと同時に室温での衝撃吸収値が上昇することを報告した。これは、生成オーステナイトが旧オーステナイト粒界上の Mn を吸収したことを示唆しており、これが靱性向上に寄与したと説明している⁽²⁰⁾。

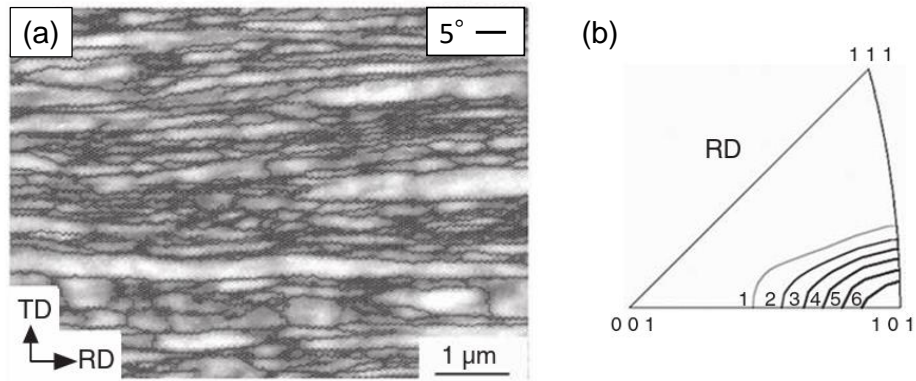


Fig. 1-15 (a) Microstructure of ferrite grain structure elongated by tempforming at 773 K and (b) inverse pole figure for the RD in (a).⁽⁶¹⁾

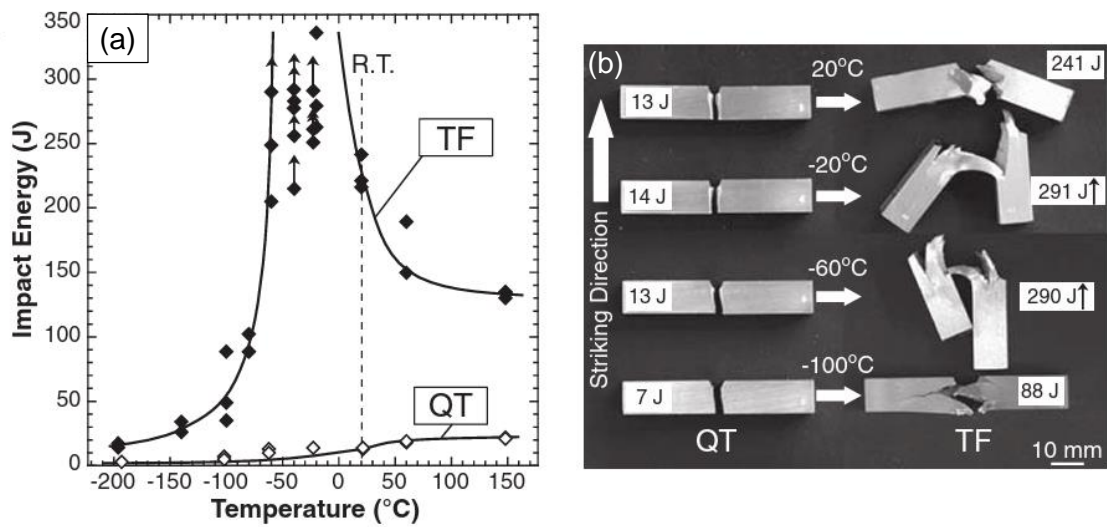


Fig. 1-16 (a) Results of the Charpy V-notch impact test for the specimen shown in Fig. 1-15 and (b) tested specimen after fracture.⁽⁶¹⁾

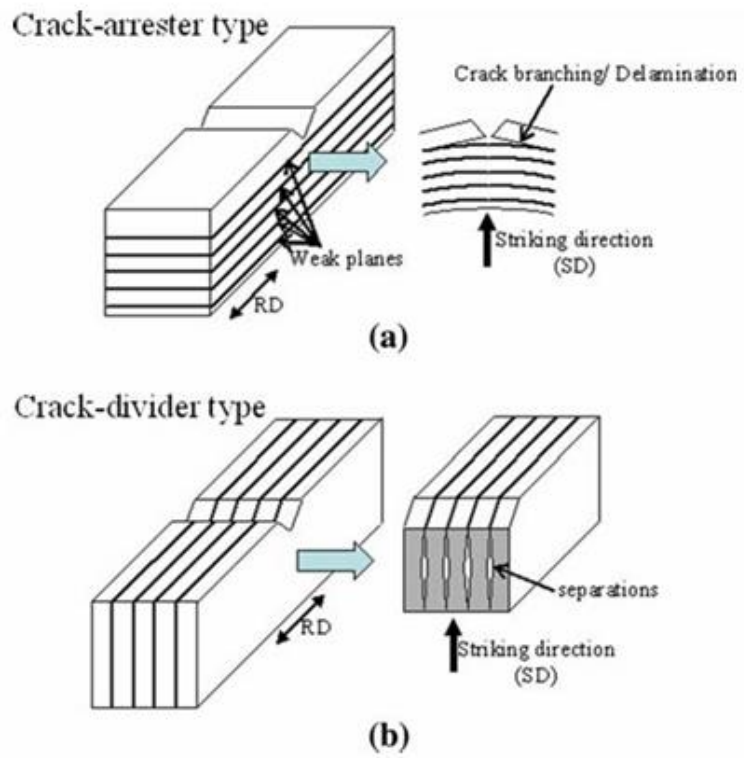


Fig. 1-17 Schematic diagram of delamination fracture ((a)Crack-arrester type (b)Crack-divider type). ⁽⁶³⁾

1.4 本研究の目的および論文の構成

本研究では、粒界破壊に起因して低温靱性が乏しい Fe-10%Mn-0.1%C マルテンサイト合金に対し旧オーステナイト組織の粒径や形態および形成相の制御を行うことで、粒界破壊を抑制し低温靱性の改善を図る。

本論文は以下の内容によって 7 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、 α' マルテンサイト、 ϵ マルテンサイト、残留オーステナイトからなる本合金の焼入組織における昇温過程でのオーステナイト逆変態挙動を明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で明らかにしたオーステナイト逆変態を応用して旧オーステナイト粒を微細化し、本合金の衝撃吸収値および破壊形態に及ぼす旧オーステナイト粒微細化の影響を明らかにした。

第 4 章では、旧オーステナイト粒形態の制御を目的として、本合金における加工オーステナイト組織の再結晶挙動を明らかにした。

第 5 章では、第 4 章で明らかにした再結晶条件をもとに圧延加工によって旧オーステナイト粒を伸長させ、旧オーステナイト粒の形態が焼入れままの本合金の衝撃吸収値および破壊形態に及ぼす影響を明らかにした。

第 6 章では、まず本合金での二相域焼鈍に伴う組織変化を調査した。その後、第 5 章で確認された旧オーステナイト粒形態の変化による破壊形態の変化が、二相域焼鈍材の靱性に及ぼす影響を調査した。

第 7 章では、各章での結果を総括した。

第 1 章 参考文献

- (1) 永井一聡, 溶接学会誌, 83 (2014), 464.
- (2) 田中伸男, 石油技術協会誌, 78 (2013), 295.
- (3) 笠井良真, 国際交通安全学会誌, 47 (2022), 126.
- (4) 北川尚美, 学術の動向, (2023), 47.
- (5) 大川鉄平, 加茂孝浩, 古谷仁志, 若松弘宣, 高橋康哲, 長尾年通, 西上博之, 飯田仁志, 三田俊幸, 圧力技術, 57 (2019), 221.
- (6) 石川圭介, 丸山典夫, 鉄と鋼, 65 (1979), 219.
- (7) 植田圭治, 泉大地, 高田充志, 石田倫教, 伊木聡, 山下正太郎, 小椋智, 才田一幸, 溶接学会論文集, 38 (2020), 211.
- (8) 大岡耕之, 三村宏牌, 矢野清之助, 杉野和男, 樋泉武, 日本金属学会誌, 39 (1966), 442.
- (9) 前野圭輝, 田中將己, 吉村信幸, 白幡浩幸, 潮田浩作, 東田賢二, 鉄と鋼, 98 (2012), 667.
- (10) B. Fultz, J.I. Kim, Y.H. Kim, H.J. Kim, G. O. Fior, and J. W. Morris, Jr., *Met. Trans. A*, 16 (1985), 2237.
- (11) 須藤一, 三宅修一, 三浦勝望, 日本金属学会誌, 36 (1972), 897.
- (12) R.L. Miller, *Met. Trans.*, 3 (1972), 905.
- (13) C. Zhou, Q. B. Ye, J. Hu, T. Zhao, X. H. Gao, Z. D. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, 831 (2022), 142356.
- (14) Y. Zou, Y. B. Xu, Z.P. Hu, X.L. Gu, F. Peng, X. D. Tan, S. Q. Chen, D.T. Han, R.D.K. Misra, G.D. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, 675 (2016), 153.
- (15) S. B. Zhou, F. Hu, W. Zhou, L. Cheng, C.Y. Hu, K. M. Wu, *J. Mater. Res. Technol.*, 14 (2021), 1021.
- (16) K. Sugimoto, H. Tanino, J. Kobayashi, *steel research int.* 86 (2015), 1151.
- (17) 山中和夫, 小若正倫, 日本金属学会誌, 43 (1979), 1151.
- (18) 高木節雄, 加藤 康, 徳永洋一, 日本金属学会誌, 50 (1986), 950.
- (19) M. Nasim, B. C. Edwards, E. A. Wilson, *Mater. Sci. Eng. A*, 281 (2000), 56.
- (20) T. Inoue, K. Yamamoto, S. Sekiguchi, *trans. ISIJ*, 14 (1974), 372.
- (21) K. Ito, H. Sawada, S. Ogata, *Physical Review Materials*, 3 (2019), 013609.
- (22) S. K. Hwang, J. W. Morris, Jr., *Met. Trans. A*, 10 (1979), 545.
- (23) S. Uranaka, S. Tanaka, T. Masumura, T. Tsuchiyama, R. Uemori, H. Shirahata: *J. Jpn Soc. Heat Treat.*, **59**(2019), 271 (in Japanese).
- (24) K. Shimizu, Y. Tanaka, *Trans. JIM*, 19 (1978), 685.
- (25) N. Tsuji, S. Okuno, Y. Koizumi, Y. Minamino, *Mater. Trans. JIM*, 45 (2004), 2272.
- (26) S. Takaki, K. Kawasaki, Y. Kimura, *Journal of Materials Processing Technology*, 117 (2001), 359.
- (27) A. P. Gulyaev, T. F. Volynova, I. Y. Georgieva, *Met. Sci. Heat Treat.*, 20 (1978), 179.
- (28) J. TRZASKA, *Arch. Metall. Mater.*, Vol. 61 (2016), 981.
- (29) A.E. Nehrenberg, The Temperature Range of Martensite Formation, *Transactions AIME*, 167

- (1946), 494.
- (30) K. W. Andrews: *J. Iron Steel Inst.*, 203 (1965), 721.
- (31) H. Schumann: *Eisenhutt.*, 40 (1969), 1027 (in German).
- (32) J.H. Hollomon, L.D. Jaffe, *Ferrous Metallurgical Design*, John Wiley & Sons, New York, (1947) 47.
- (33) 石田清仁, 西沢泰二, *日本金属学会誌*, 36 (1972), 1238.
- (34) 加藤哲男, 藤倉正国, 矢萩慎一郎, 石田清仁, *電気製鋼*, 49 (1978), 90.
- (35) S.T. Pisarik and D. C. Van Aken, *Metall. Mater. Trans. A*, 47 (2016), 1009.
- (36) H. Schumann: *J. Kristall Technik*, 10 (1974), 1141.
- (37) Y. K. Lee, C. S. Choi, *Metall. Mater. Trans. A*, 31 (2000), 355.
- (38) 今井勇之進, 斎藤利生, *日本金属学会誌*, 26 (1962), 283.
- (39) S.T. Pisarik, D.C. Van Aken, *Metall. Mater. Trans. A*, 45 (2014), 3173.
- (40) H. Shoji, *Zeits. Krist.* 77(1931), 381.
- (41) G. V. Kurdjumov and G. Sachs: *Ann Phys*, 64 (1930), 325.
- (42) 牧正志, 津崎兼彰, 田村今男, *鉄と鋼*, 65 (1979), 515.
- (43) Z. Z. Zhao, J. H. Liang, A. M. Zhao, J. T. Liang, D. Tang, Y. P. Gao, *J. Alloys Compd.*, 691 (2017), 51.
- (44) N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, D. Ponge, D. Raabe, *ISIJ International*, 53 (2013), 2275.
- (45) G.-S. Sun, J. Hu, B. Zhang, L.-X. Du: *Mater. Sci. Eng. A.*, **732** (2018), 350.
- (46) S. Matsuda, Y. Okamura: *Trans. ISIJ.*, **14** (1974), 363.
- (47) R.A. Grange: *ASM Trans. Quart.*, 59(1966), 26.
- (48) S. Jin, J. W. Morris, Jr., V. F. Zackay, *Met. Trans. A*, 6 (1975), 141.
- (49) T. Tsuchiyama, Y. Amano, S. Uranaka, T. Masumura, *Tetsu-to-Hagané*, 109 (2023), 344. (In Japanese.)
- (50) H. Luo, J. Shi, C. Wang, W. Cao, X. Sun, H. Dong, *Acta Mater.* 59 (2011), 4002.
- (51) R. S. Varanasi, M. L. -Chwałek, J. Mayer, B. Gault, D. Ponge, *Scr. Mater.* 206 (2022), 114228.
- (52) Y. Ma, W. Song, S. Zhou, A. Schwedt, W. Bleck, *Metals*, 8 (2018), 357.
- (53) C. C.-Casero, J. Sietsma, M. J. Santofimia, *Mater. Des.*, 167 (2019), 107625.
- (54) P.J. Brofman, G.S. Ansell, *Metal. Trans. A* 14 (1983) 1929.
- (55) J. Hidalgo, Maria Jesus Santofimia, *Metall. Mater. Trans. A*, 47 (2016), 5288.
- (56) 中津英司, 高木節雄, 徳永洋一, *日本金属学会誌*, 57 (1983), 858.
- (57) K. Tsuzaki, S. Fukasaku, Y. Tomota, T. Maki, *Mater. Trans. JIM*, 32 (1991), 222.
- (58) T. Inoue, S. Matsuda, Y. Okamura, K. Aoki, *Trans. JIM*, 11 (1970), 36.
- (59) M. Tsuboi, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji, *Metall. Mater. Trans. A*, 48 (2017), 3261.
- (60) S. K. Chaudhuri, *Int. Journ. of Fracture*, 12 (1976) 101.
- (61) Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, K. Tsuzaki, *Science*, 320 (2008), 1057.
- (62) D. W. Kum, T. Oyama, J. Wadsworth, O. D. Sherby, *J. Mech. Phys.* 31, 173 (1983).

- (63) T. Inoue, F. Yin, Y. Kimura, K. Tsuzaki, S. Ochiai, *Metall. Mater. Trans. A*, 41 (2010), 341.
- (64) D. L. Bourell, *Met. Trans. A*, 14 (1983), 2487.
- (65) 矢野清之助, 桜井浩, 三村宏, 脇田信雄, 小沢勉, 青木宏一, *鉄と鋼*, 59 (1973), 752.

第2章 その場中性子回折による連続昇温中の逆変態挙動の解析

2.1 緒言

第1章で述べた通り、マルテンサイト組織を加熱する際に生じるオーステナイト逆変態は、その機構の違いによって形成されるオーステナイト組織のサイズや形態に大きく影響を及ぼすため、中Mnマルテンサイト鋼の組織を制御し、機械的性質を改善するためには、その逆変態挙動の理解が重要となる。オーステナイト逆変態の機構は添加元素の種類や量、あるいは加熱条件の違いによって変化することが知られており⁽¹⁾、 α' ラスマルテンサイト単相組織を有するFe-Ni合金やFe-Mn合金などで研究がなされている⁽²⁻⁴⁾。

本研究で用いるFe-10%Mn-0.1%C合金では、 $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ の二段階マルテンサイト変態が生じることに起因して、微細な α' マルテンサイト、 ε マルテンサイトおよび残留オーステナイトから構成される複相マルテンサイト組織を呈するため、昇温過程において α' マルテンサイトおよび ε マルテンサイトからの γ への異なる2種類の逆変態が生じる。したがって、これまで報告されてきた α' -マルテンサイト単相組織を有する合金における逆変態とは異なる、複雑なオーステナイトの核生成および成長挙動を示すと考えられる。

従来行われてきた α' マルテンサイト単相組織におけるオーステナイト逆変態挙動の研究では、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態のみを検出すればよいので、相変態に伴う体積収縮を利用した熱膨張試験が用いられることが多い⁽¹⁻³⁾。しかし、昇温中に生じる2相からのオーステナイト逆変態について、それぞれの発生過程や発生温度を調査するためには、逆変態によって生じる各相の増減や消滅を確認することが好ましい。そこで、本章では昇温中の α' マルテンサイト、 ε マルテンサイトおよび残留オーステナイトそれぞれの存在量変化を解析することが可能なその場中性子回折法を用いて、複相マルテンサイト組織を有するFe-10%Mn-0.1%C合金の逆変態挙動を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材作製および昇温前の初期組織の作製

真空溶解により、Fe-10%Mn-0.1%C合金の50 kgインゴットを鑄造した。詳細な化学組成を **Table 2-1** に示す。鑄造したインゴットを 1473 K で熱延し、さらに 1473 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理後、水焼入れを行うことで作製した焼入材を初期試料とした。

2.2.2 各種測定

(a) 組織解析

電界放出型走査型電子顕微鏡(SEM)(Carl Zeiss Microscopy GmbH 製、SIGMA 500、加速電圧: 20 kV)を用いた電子線後方散乱回折(Electron Backscatter diffraction: EBSD)法により組織観察を行った。観察試料は湿式研磨後、 CH_3COOH および HClO_4 の混合溶液($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HClO}_4=9:1$)を用いたツイジェット研磨法で作製した。焼入材における昇温前の相分率の測定を大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)に設置された飛行時間型中性子回折計 iMATERIA⁽⁵⁾を用いて行った。8×6×65 mm の角柱とした焼入材をサンプルとし、以下の測定条件で回折データを取得した。

出力	: 520 kW
中性子ビーム径	: 20×20 mm
照射体積	: 8×6×20 mm
測定時間	: 約 600 s
検出器の数	: 132 個
(7 個のグループに分割)	
161、149	: 背面バンク
99、90、81	: 90°バンク
39、31	: 低角バンク
(バンクの数字は検出器が位置する入射ビームに対する角度)	

得られた回折データに対し、Maud ソフトウェアを用いた Rietveld Texture Analysis (RTA)⁽⁶⁾を適用し、初期組織の相分率を求めた。

(b) その場中性子回折

昇温中の逆変態挙動の解析を iMATERIA によって行った。70×10×2 mm の焼入材に対し 529 kW の中性子ビームを照射しながら、10 K/s の速度で室温から 1173 K まで昇温を行った(**Fig. 2-1(a)**)。中性子ビーム径は上記の通りである。また、分解能が高い背面バンク($145^\circ < 2\theta < 165^\circ$)から得られた回折プロファイルを取得した。ここで、得られる回折プロファイルは昇温中に連続的に変化するが、これを 1 s ごとに分割し 1s 間ごとの平均データを取得した。

(c) 熱膨張試験

熱膨張試験機(アドバンス理工株式会社製、トランスマスターII)を用いて、昇温速度を変化させた場合の逆変態挙動の変化を調査した。試験片としてワイヤー放電加工機により焼入材から切り出した $\phi 3 \times 10$ mm の丸棒を使用し、N₂ ガス雰囲気中にて **Fig. 2-1(b)**に示すような昇温冷却を行った。昇温速度を 0.5~50 K/s の範囲で変化させ、1173 K への昇温後 100 K/s で冷却を行った。それぞれの昇温速度での変態温度は接線法を用いて決定した。

Table 2-1 Chemical composition (mass%) of Fe-10%Mn-0.1%C alloy.

C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
0.097	0.019	10.03	<0.001	0.0029	0.012	bal.

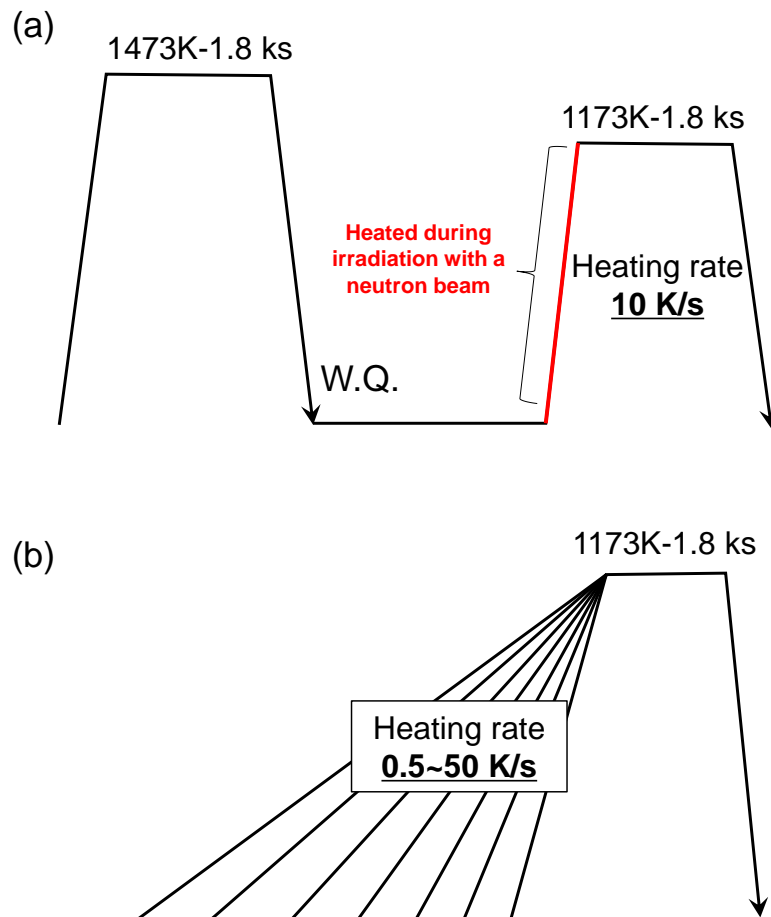


Fig. 2-1 Schematic diagram of heat treatments ((a) preparation of the initial sample and the in-situ neutron diffraction and (b) transformation temperature measurement at various heating rates.)

2.3 実験結果および考察

2.3.1 昇温前の組織

Fig.2-2 に焼入れままの Fe-10%Mn-0.1%C 合金の組織を示す。bcc 構造の α' マルテンサイト、hcp 構造の ε マルテンサイトおよび残留オーステナイトが混在するため、一般的な低炭素鋼のラスマルテンサイト組織と比べて著しく微細で複雑な形態を呈している。Fig. 2-2(b) は α' マルテンサイトの結晶方位情報 (Fig. 2-2(a) から Kurdjumov-Sachs (K-S) 関係 ($\{111\}_{fcc} // \{011\}_{bcc}$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{fcc} // \langle 1\bar{1}1 \rangle_{bcc}$)⁽⁷⁾ に基づき計算された焼入れ前の旧オーステナイトの再構築像⁽⁸⁾を示す。焼入材の旧オーステナイト粒径はおおよそ 140 μm である。Fig. 2-2(c)(d)(e) は焼入材の組織を高倍率で観察した結果を示す ((c) all phase, (d) hcp, (e) fcc)。 α' マルテンサイトのサイズは約 0.46 μm と微細である。また、 α' マルテンサイトと ε マルテンサイトはいずれもアスペクト比が小さい微細な粒状組織であり、ラスマルテンサイトのような板状の形態を有していない。このような組織は焼入れ時に $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ の 2 段階マルテンサイト変態が生じる鋼の特徴であり、オーステナイトからまず板状の ε マルテンサイトが生成した後に、その内部で微細な α' マルテンサイトが核生成することで説明されている⁽⁹⁾。Fig. 2-3 は上記の焼入材の中性子ラインプロファイルおよび RTA により求めた各相のピーク位置を示す。 α' マルテンサイト、残留オーステナイト、 ε マルテンサイト (格子定数はそれぞれ $a_{\alpha'} = 0.2877 \text{ nm}$ 、 $a_{\gamma} = 0.3588 \text{ nm}$ 、 $a_{\varepsilon} = 0.2528 \text{ nm}$ 、 $c_{\varepsilon} = 0.4094 \text{ nm}$) のピークが確認される。3 つの相を含む本合金では多くのピークで重なりが生じている。本実験では、他の相のピークとの重なりが生じていない $200_{\alpha'}$ 、 200_{γ} および $10\bar{1}1_{\varepsilon}$ のピークを用いて昇温過程の逆変態挙動を調査した。また、RTA により焼入材における各相の割合を計算した結果、 α' マルテンサイトが 73 vol.%、 ε マルテンサイトが 18 vol.%、そしてオーステナイトが 9 vol.% と相定量された。

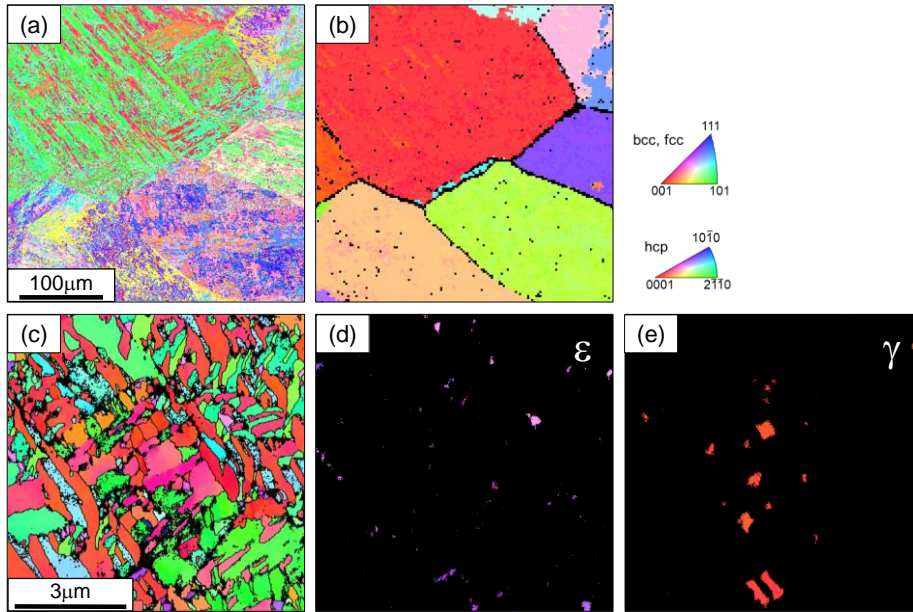


Fig. 2-2 Orientation maps of Fe-10%Mn-0.1%C alloy before heating: (a) low magnification, (b) reconstructed austenite map of (a), (c)-(e) high magnification ((c) all phases (d) hcp (e) fcc).

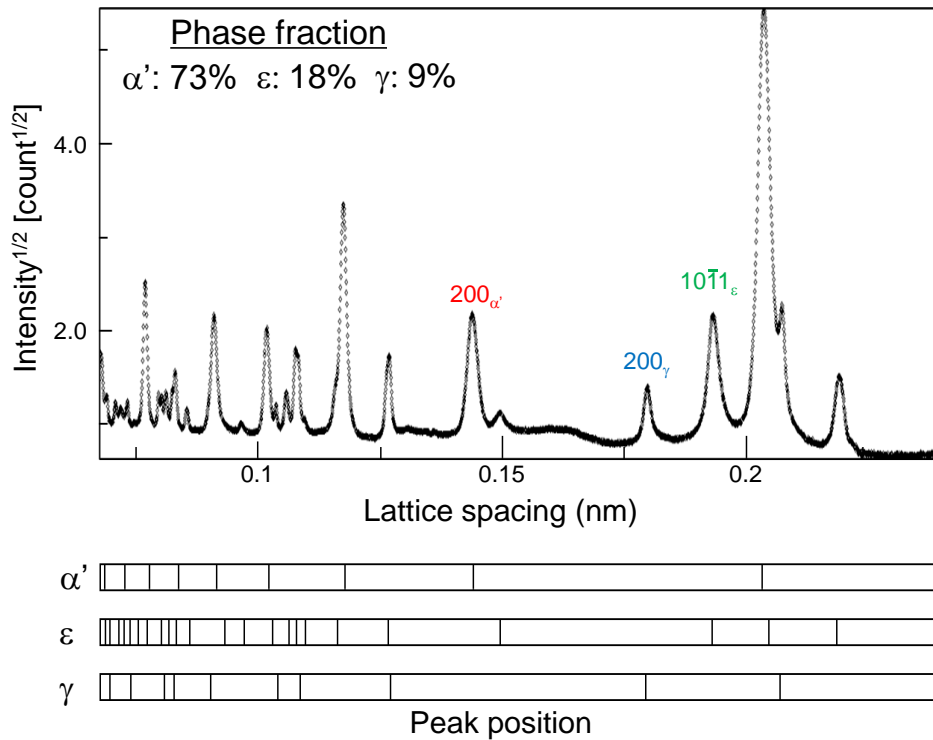


Fig. 2-3 Neutron diffraction line profile of Fe-10%Mn-0.1%C alloy before heating.

2.3.2 昇温中の逆変態挙動

Fig. 2-4 は室温から 10 K/s で昇温している間の中性子ラインプロファイルの変化を 100 K おきに示す。1 s 間の解析で明瞭な回折ピークが得られている。**Fig. 2-5** は昇温中の 200_{α} 、 200_{γ} および $10\bar{1}1_{\epsilon}$ の積分強度の変化を示す。いずれのピークも昇温初期段階では一定の積分強度を示している。ところが、535 K に到達すると $10\bar{1}1_{\epsilon}$ の積分強度が低下し始め、712 K においてピークが完全に消滅している。さらに、この $10\bar{1}1_{\epsilon}$ ピークの積分強度の低下に対応して 200_{γ} ピークの積分強度が増大し、 $10\bar{1}1_{\epsilon}$ ピークの消滅と同時に 200_{γ} ピークの積分強度の増大が停止している。これらの結果は、この温度域で $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じていることを示している。すなわち、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態の開始温度 (A_{ϵ}^s) は 535 K、終了温度 (A_{ϵ}^f) は 712 K である。この温度域は鉄原子や溶質原子の拡散が困難な低温である。また、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じている温度範囲において 200_{α} ピークの積分強度にほとんど変化が生じていないことから、この温度範囲における逆変態に α' マルテンサイトは関与しておらず、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が単独で生じていると判断される。さらに昇温すると、842 K から 950 K の温度範囲で 200_{α} ピークの積分強度の低下および 200_{γ} ピークの積分強度の上昇が確認され、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じていることが分かる。すなわち、 $A_{\alpha'}^s$ は 842 K、 $A_{\alpha'}^f$ は 950 K である。**Fig. 2-6** は昇温に伴う 200_{γ} ピークの半価幅の変化を示す。昇温開始時点において示される大きな半価幅は、本実験の試料作製段階における焼入処理において、周囲のマルテンサイト変態時の形状変化がもたらした残留応力や転位によるものであると考えられる。 A_{ϵ}^s (535 K) 以下の温度では、残留応力の低減によるものと考えられる単調な半価幅の低下が確認される。しかしながら、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じている温度範囲 (535–712 K) において半価幅が顕著に増加している。これは、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態時のわずかな体積膨張により残留オーステナイトの転位密度が顕著に上昇するとは考えにくいので、生成した逆変態オーステナイト自体が高い転位密度を有していると考えることが自然であろう。 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が終了し、さらに昇温を続けると半価幅は単調に低下していく。その後 842 K に達すると $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が開始するが、半価幅は $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態時のように増大せず、連続的に低下している。

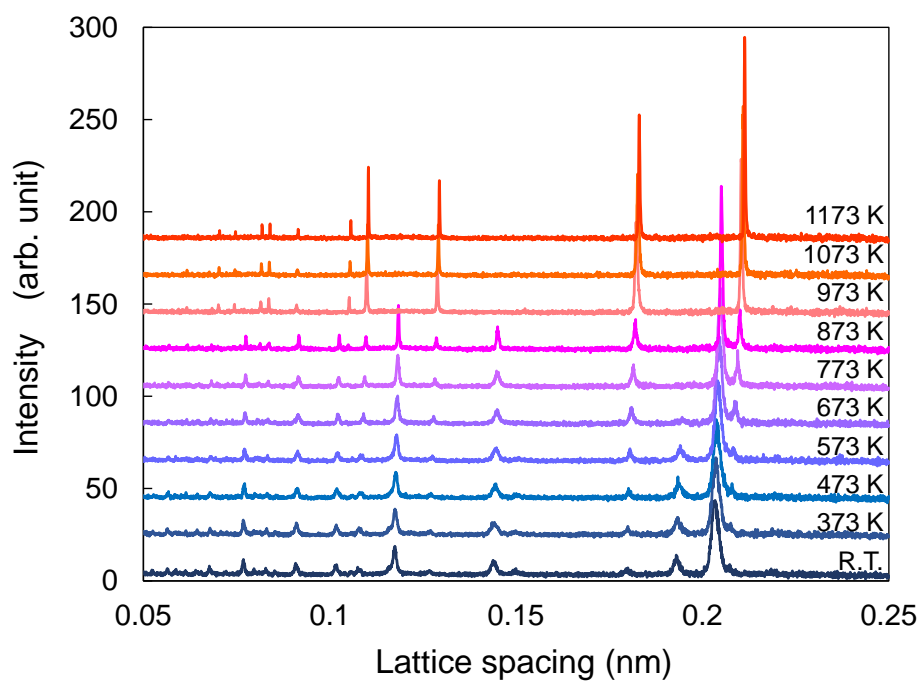


Fig. 2-4 Changes in neutron diffraction line profile during heating

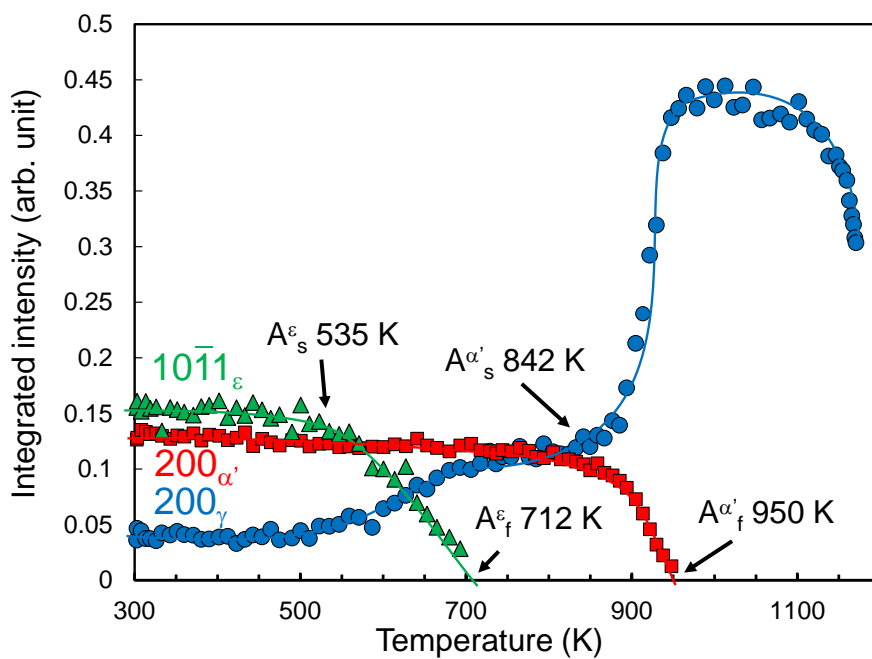


Fig. 2-5 Changes in integrated intensity of $200_{\alpha'}$, 200_{γ} and $10\bar{1}1_{\epsilon}$ during heating.

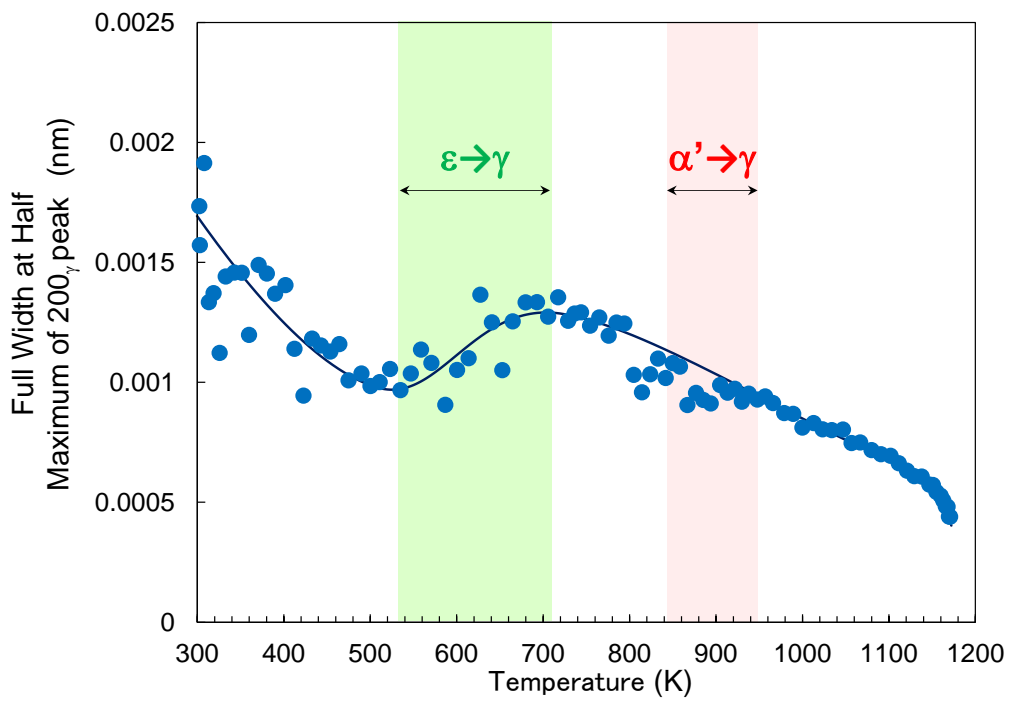


Fig. 2-6 Changes in full width at half maximum of 200_γ during heating.

2.3.3 各逆変態の機構

逆変態機構は、原子拡散が伴う相変態により生じる拡散型逆変態と、原子の拡散をほとんど伴わずマルテンサイト変態的に構造変化を生じるせん断型逆変態に大きく分けられる。さらに、拡散型逆変態は母相と生成相間で溶質原子の再分配を伴う場合と伴わない場合があり、後者はマッシュプ型の拡散型逆変態と呼ばれ、変態界面での短距離拡散により進行する^(10, 11)。これらの逆変態機構を同定するには、合金元素の分配挙動に加えて、変態温度の昇温速度依存性や逆変態オーステナイトの結晶方位の継承(オーステナイトメモリー)の有無などについて議論が必要である^(1, 3, 12-14)。さらに、逆変態時の格子欠陥の導入挙動も逆変態機構が拡散型かせん断型かを区別する重要な情報となり得るため、転位密度の解析が可能なその場中性子回折法は逆変態挙動の調査に対して強力なツールとなる。以下では、既述のその場中性子回折法の結果を踏まえて Fe-10%Mn-0.1%C 合金の $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態および $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態の機構を検討する。

(a) $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態の変態機構

$\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態については、Fe や Mn の拡散がほとんど生じない比較的低い温度域での変態であることや、**Fig. 2-6** で示唆される高密度転位を有する逆変態オーステナイトの生成から判断して、せん断型逆変態^(2, 15)であると予想される。せん断型逆変態時に生じた格子ひずみがマルテンサイトと比較して軟質なオーステナイト自身の塑性変形によって自己緩和されたと考えれば、高密度の転位が逆変態オーステナイトに導入されたことが合理的に理解される。せん断型逆変態のその他の特徴として、逆変態温度に昇温速度依存性がないこと^(1, 13, 14)、および旧オーステナイトと同じ結晶方位のオーステナイトが生成する、いわゆるオーステナイトメモリー⁽¹²⁾が発現することが挙げられる。**Fig. 2-7** は熱膨張試験により逆変態点の昇温速度依存性を調査した結果を示す。上記の通り、本鋼種では $\epsilon \rightarrow \gamma$ 変態と $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態が同時に生じていないことが確認されているため、それぞれの逆変態温度を熱膨張測定でも見積もることが可能である。**Fig. 2-7(a)**の曲線(I)は焼入材を 10 K/s で昇温した場合の熱膨張曲線である。 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 変態と $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態ではそれぞれ体積の膨張および収縮が生じることが知られていることから^(16, 17)、昇温過程の 520 K で生じている膨張開始、および 830 K 付近で生じている収縮開始の温度がそれぞれ A_{ϵ}^s 、および $A_{\alpha'}^s$ に対応すると考えられる。この結果は、中性子回折で得られた結果(**Fig. 2-5**)とも良く一致した温度域である。熱膨張試験で測定した変態点の変化を昇温速度(0.5~50 K/s)で整理した結果を **Fig. 2-7(b)**に示す。また図中には、Thermo-Calc.(データベース:SSOL7)により計算した T_0 点をあわせて示している(図中点線)。 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態では A_{ϵ}^s の昇温速度依存性は認められず、いずれの昇温速度でも A_{ϵ}^s は T_0 点より約 80 K 高温で生じている。このときの過熱度はギブスの自由エネルギー差で 315 J/mol に相当する。なお昇温速度依存性は $A_{\alpha'}^s$ にも認められず、変態機構自体に昇温速度依存性が存在しないと考えて良い。

続いて、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態によって形成された逆変態オーステナイトの結晶方位に関して調査した結果を示す。**Fig. 2-8** はトランスマスター内にて焼入材を $A_{\alpha'}^s$ 直上の温度である 723 K まで 10 K/s で昇温した後に 5 s の恒温保持を行い、直ちに N_2 ガス冷却をした試料の結晶方位マップを示す((a) 全相、(b)fcc のみ)。ここで、**Fig. 2-8(c)(d)**は **Fig. 2-8(a)**中の四角の領域を高倍率で観察した像で

ある((c)全相、(d) fccのみ)。 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じたことで、焼入材と比べて多量の残留オーステナイトが確認される。それらのオーステナイトは集団で同一の結晶方位を有しており、その方位は旧オーステナイトの方位と同じである。つまり、オーステナイトメモリーが発現していると判断できる。また、この昇温冷却過程における熱膨張曲線を Fig. 2-7(a)中の曲線(II)に示す。昇温時に $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態に伴う膨張を示しているが、冷却中では単調に収縮しているのみであり、 $A^{\alpha'}$ 以下の温度からの冷却では $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態や $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態がほとんど起こっていない。これは、昇温、冷却中に α' マルテンサイトからオーステナイトへの炭素の濃化が生じ、安定化したためと考えられる。以上の結果より、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態は中性子回折の結果から予測された通り、せん断型逆変態であると結論できる。

(b) $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態の変態機構

Fig. 2-6 において、 α' マルテンサイトから逆変態したオーステナイトには高密度の転位が含まれていなかったことから、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態は拡散型の機構により逆変態が生じていると予想される。Fig. 2-7(b)中に示すように、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態温度は、昇温速度が小さい場合 (< 10 K/s) には昇温速度に依存して変化している。Han らは初期組織が α' 単相である Fe-(5-9)%Mn-0.05%C 合金の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態温度の昇温速度依存性を調査しており、昇温速度が小さい場合 (< 15 K/s) には変態温度が昇温速度に依存することを報告している⁽³⁾。また、その場合には Mn の拡散を伴う逆変態が進行し、Mn が濃化したオーステナイトが昇温中に形成されることを確認している。本研究でも同様の挙動が生じたと仮定すれば、昇温速度が小さい場合の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態温度の昇温速度依存性は、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が Mn の分配に律速されて生じたことによるものであると推察される。一方、10 K/s 以上の昇温速度の場合、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態温度の昇温速度依存性は確認されない。Han らは、Fe-9%Mn-0.05%C 合金において、昇温速度が速い場合 (> 15K/s)、Mn の分配が起こらず、変態温度も昇温速度に依存しないことを報告している⁽³⁾。したがって、彼らはせん断型逆変態が起こったと結論づけた。しかし、Yang らはこの逆変態において、昇温前の冷間加工により変態が促進されることや、 α' -マルテンサイトとオーステナイトのギブス自由エネルギーの差がせん断型変態を起こすには小さすぎるなどといった拡散型逆変態を支持する特徴が確認されたことを報告した。これにより昇温速度が大きい場合の Fe-9%Mn-0.05%C 合金における $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態は合金元素の分配を伴わない拡散型変態であるマッシュ型変態により進行していると指摘した⁽⁴⁾。本研究の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態(昇温速度: 10 K/s)では生成オーステナイトの転位密度が大きくないこと(Fig. 2-6)を考慮すると、10 K/s 以上の昇温速度で昇温を行った場合の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態の変態機構は Mn の分配を伴わない拡散変態、すなわちマッシュ型の変態であることが予想される。

Fig. 2-9 は焼入材に対し、 $A^{\alpha'}$ の直上温度である 1003 K まで 10 K/s で昇温を行い、直ちに N_2 ガス冷却をした試料の結晶方位マップを示す((a)全相、(b) fccのみ)。Fig. 2-8(b)(d)と比較すると、室温まで残留しているオーステナイトが非常に少ないことが確認される。これは組織全体がオーステナイトになったことで C 分布が均一となり、オーステナイト安定度が低下したためと考えられる。Fig. 2-9(c)は Fig. 2-9(a)に対するオーステナイト再構築像であり、1003 K 昇温時のオーステナイト組織に対応している。焼入材と同等の粒径を有する旧オーステナイト粒が主に観察され、逆変態によりオーステナイトメモリーが発現したことを示している。マッシュ変態による $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態の場合、

変態時に母相との K-S 関係を満たす必要はないが^(10, 11)、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態開始以前から存在していた旧オーステナイト方位を有するオーステナイト(残留オーステナイトおよび $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態で生じたせん断型逆変態オーステナイト)が成長することで $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が進行すると考えられるため、マッシュ型変態でありながら大部分はオーステナイトメモリーを発現したと考えられる。一方で、**Fig. 2-9(c)**の四角の領域を拡大して解析したオーステナイト再構築像である **Fig. 2-9(d)**に示すように、粗大な旧オーステナイト粒の中に、粒径 10~20 μm の細かいオーステナイト粒が生成していることが確認できる。これらのオーステナイト($\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$)は、オーステナイトメモリーが発現したと考えられる周囲のオーステナイト(γ^0)とは異なる方位を有していることが分かる。ここで、この微細なオーステナイト粒と母相 α' との間の K-S 関係の有無を、 γ^0 と γ^{1-3} それぞれのオーステナイトから形成されるマルテンサイト同士の結晶方位差を計算することによって調べた。この計算の概要を **Fig. 2-10**に模式的に示す。オーステナイトメモリーを発現しながら形成された γ^0 の結晶方位から K-S 関係に則って(2-1)式で計算される 24 通りのマルテンサイトバリエント V_i^0 ($i=1\sim 24$)の結晶方位のいずれかは逆変態前の母相 α' マルテンサイトの結晶方位に対応する。

$$M_{V_i^0} = T^{F \rightarrow B_i} M_{\gamma^0} \quad (2-1)$$

ここで、 M_{γ^0} と $M_{V_i^0}$ はそれぞれ γ^0 および γ^0 から計算されるマルテンサイトバリエントの結晶方位を表す行列、 $T^{F \rightarrow B_i}$ は Morito⁽¹⁸⁾らによって示された各マルテンサイトバリエントのオーステナイトとの結晶方位関係から求められるオーステナイト/マルテンサイト間の結晶方位差を表す回転行列である。 M_{γ^0} は OIM analysis software (TSL OIM Analysis 7)⁽¹⁹⁾にて表示されるオイラー角を用いて求めることができる。また、微細なオーステナイト粒($\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$)それぞれから K-S 関係に則って計算されるマルテンサイトバリエント $V_j^{1,2,3}$ ($j=1\sim 24$) (以下 V_j^n と記す)の結晶方位 $M_{V_j^n}$ も(2-1)式と同様に計算される。さらに、 V_i^0 と V_j^n の結晶方位差(γ^n それぞれで 24×24 通り)は以下の式で計算される。

$$D_{ij} = C_m M_{V_i^0} (M_{V_j^n})^{-1} \quad (2-2)$$

$$\Delta\theta = \arccos\{(D_{ij}[1,1] + D_{ij}[2,2] + D_{ij}[3,3] - 1) / 2\} \quad (2-3)$$

C_m ($m=1\sim 24$)は立方晶における等価な結晶方位への変換行列であり、 ij の組み合わせごとに計算結果が最小になるように決定される。 D_{ij} は V_i^0 と V_j^n の結晶方位差を表す行列であり、この対角成分($D_{ij}[1,1], D_{ij}[2,2], D_{ij}[3,3]$)によって(2-3)式より V_i^0 と V_j^n の結晶方位差 $\Delta\theta$ (rad)が求まる。**Fig. 2-11**は V_j^n それぞれの V_i^0 との結晶方位差(24 通り)のうち最小の $\Delta\theta$ を degree に換算して示している。なお、 $V_{1\sim 24}$ は Morito らが定義したバリエント記号($V_{1\sim 24}$)⁽¹⁸⁾に対応する。ここに示した値のうち最小の値が γ^n の γ^0 における K-S からのずれとして考え得る値のうち最小の値となる。 $\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$ ではそれぞれ $8.4^\circ, 16.7^\circ, 6.6^\circ$ が最小の値となっており、 $\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$ は少なくともこれらの値だけ K-S 関係からのずれがあることになる。これらの値は結晶方位差としては無視できない値であり、 $\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3$ は母相 α' と K-S 関係を有さずに形成されたと判断できる。このようなオーステナイト粒は、 A' より高い温度でオーステナイトメモリーを発現せずに新たに核生成したマッシュ型の逆変態オーステ

ナイトや、せん断型 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態で形成された高密度の転位を有するオーステナイトから生じた再結晶オーステナイト粒であると予想される。

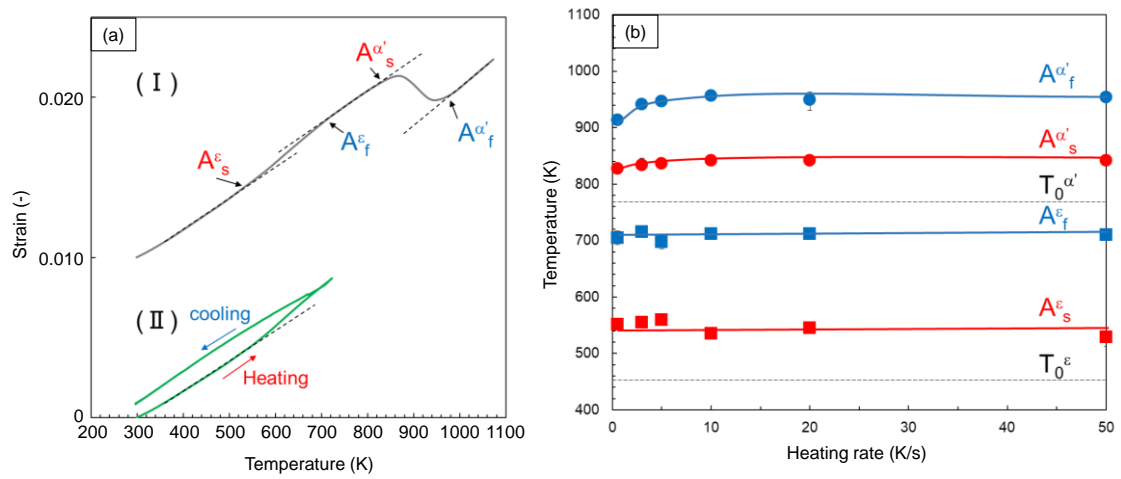


Fig. 2-7 (a)dilatometric curves of Fe-10%Mn-0.1%C alloy heated to (I)1073 K and (II)723 K at a heating rate of 10 K/s and (b)heating rate dependence of transformation start/finish temperature.

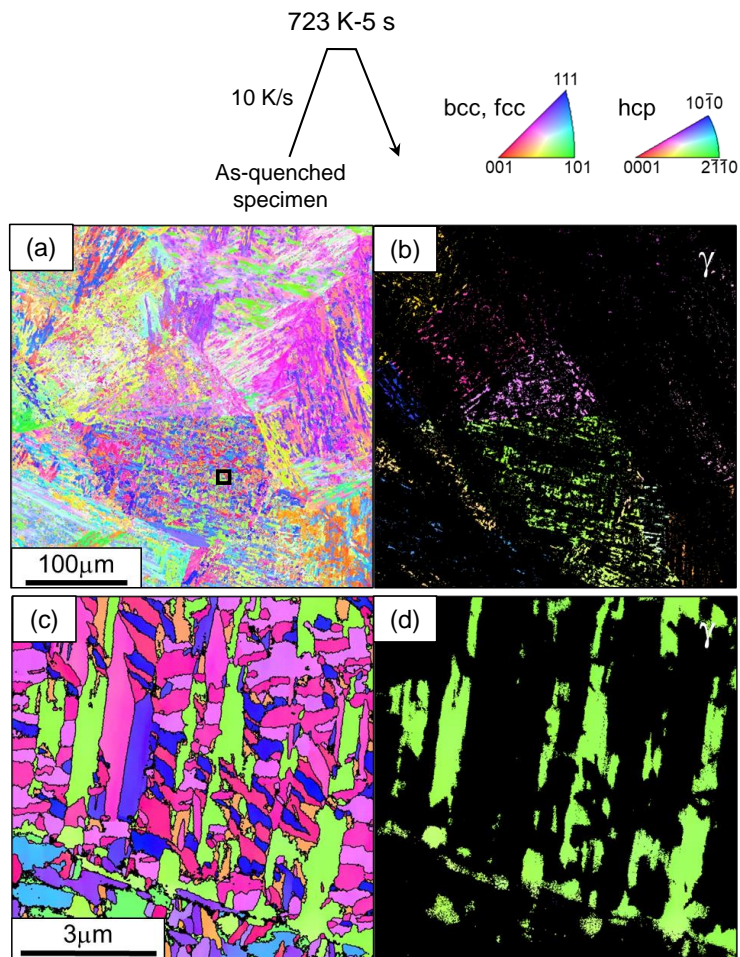


Fig. 2-8 Orientation maps of Fe-10%Mn-0.1%C alloy after heating to heated to 723 K ((a)(b) low magnification ((a) all phases (b) fcc), (c)(d) high magnification ((c) all phases (d) fcc).

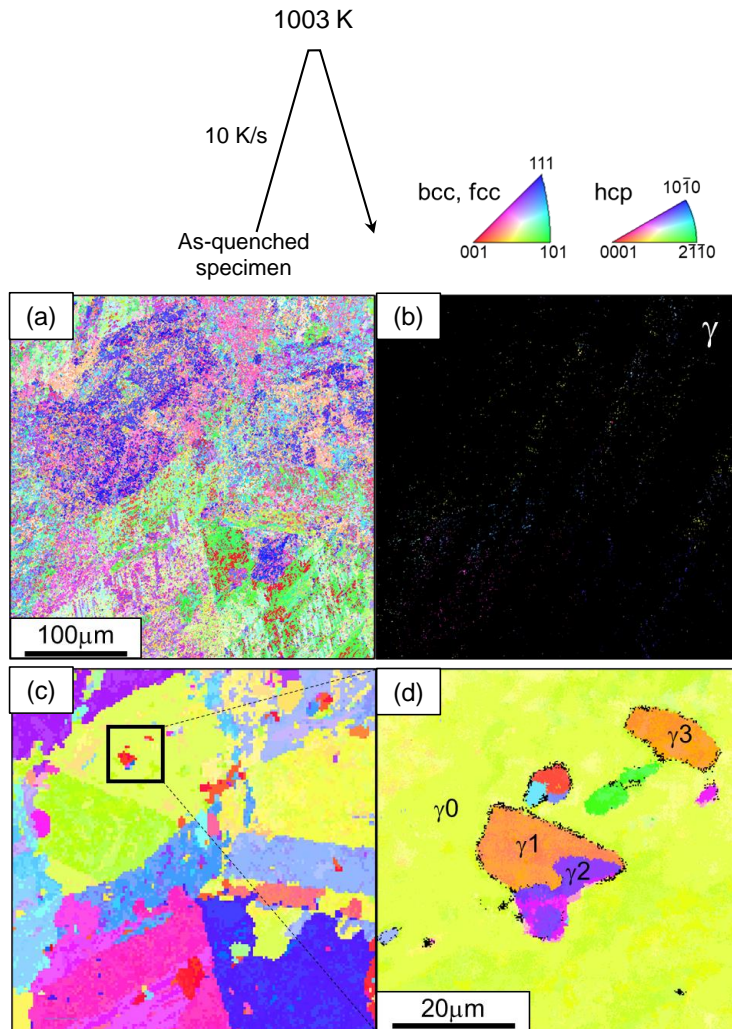


Fig. 2-9 Orientation maps of Fe-10%Mn-0.1%C alloy after heating to heated to 1003 K ((a)(b) low magnification ((a) all phases (b) fcc), (g) austenite reconstructed map of (e), (h) enlarged view of area enclosed by black frame in (g)).

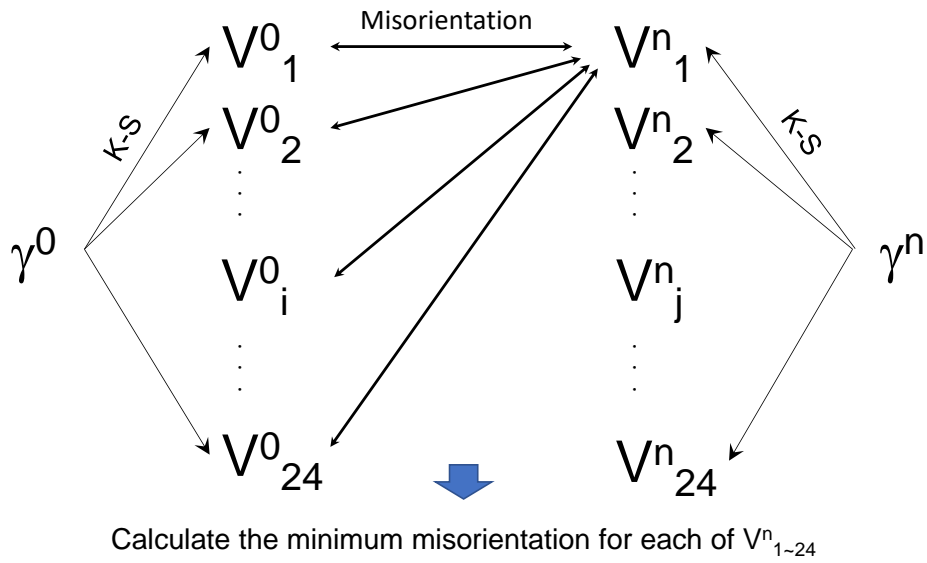


Fig. 2-10 Schematic diagram explaining the calculation of the deviation from the K-S relationship for γ_1 , γ_2 , and γ_3 .

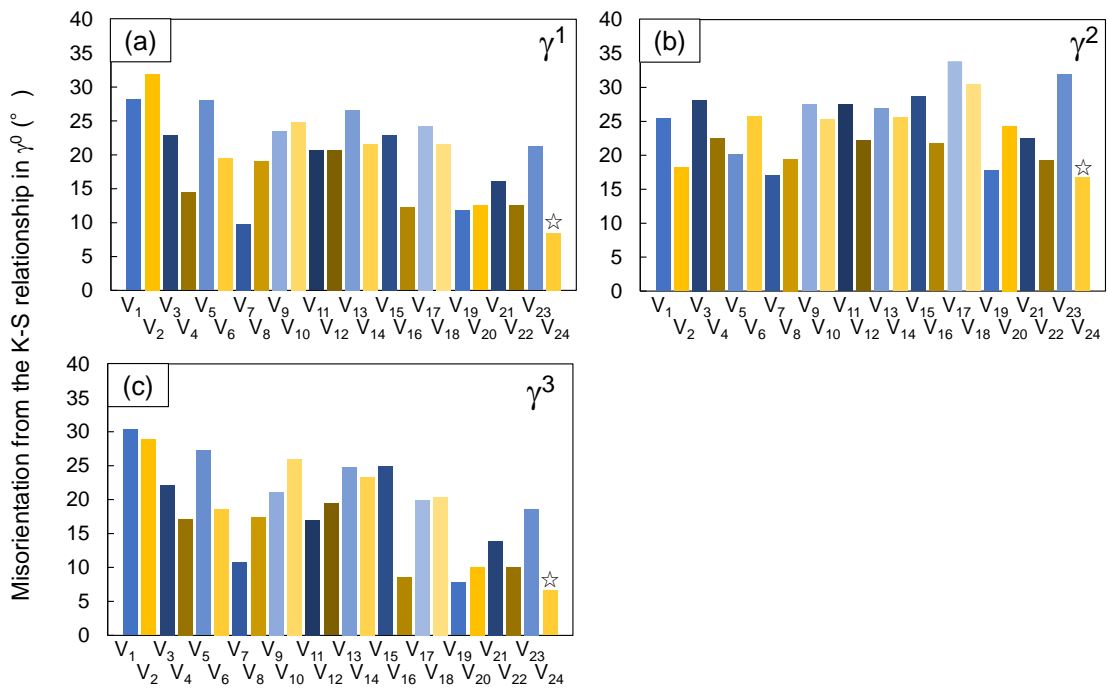


Fig. 2-11 Misorientation from the K-S relationship in γ^0 of martensitic variants that can be formed from (a) γ_1 , (b) γ_2 , and (c) γ_3 .

2.3.4 逆変態終了後の組織変化

オーステナイト逆変態に関する過去の報告で、せん断型逆変態を起こす合金ではその逆変態終了後に生成オーステナイト中に導入された転位を駆動力として、再結晶による細粒化が生じることが報告されている^(1, 2)。本合金でも、昇温前に 18%存在していた ϵ マルテンサイトがせん断型の機構によってオーステナイトへと逆変態していることから、逆変態終了後に再結晶に起因したオーステナイト組織の変化が生じることが十分に考えられる。そこで、逆変態終了後の組織変化について調査した。**Fig. 2-12** は A_{c1} 以降の昇温過程におけるオーステナイトピークの積分強度および半価幅の変化を示す。この温度域ではオーステナイト単相組織となっているため 200_{γ} のみならず複数のオーステナイトピークが使用可能となる。したがって、ここでは 200_{γ} に加え、 111_{γ} 、 220_{γ} 、 311_{γ} の解析結果も併せて示す。

まず、**Fig. 2-12(a)**の積分強度の変化に注目すると、1100 K 以降で 200_{γ} 、 111_{γ} の積分強度が減少していることが確認される。この温度では他の相は存在しておらず、また、**Fig. 1-6** の平衡状態図に示すようにオーステナイト単相温度であることから相変態に起因したものではないと判断できる。X 線回折や中性子回折においてブラッグの回折条件を満たして表れるピークは熱振動によって減衰することが知られており⁽²⁰⁾、この積分強度の低下は温度の上昇に伴う原子の熱振動の増加によってピーク強度が低下したことに起因すると推察される。

一方、**Fig. 2-12(b)**に示すように半価幅はいずれのピークもおおよそ 1140 K まで一定の割合で減少しており、 200_{γ} に関しては $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態温度付近で見られたものと同様の半価幅の減少を示している。これは、温度上昇に伴う $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態で導入された転位の回復の進行に起因するものと推察される。ところが、1140 K よりも高温側でその半価幅の減少量が大きくなる傾向がいずれのピークでも確認される。この 1140 K 付近での組織変化を調査するために、1123 K および 1173 K でのオーステナイト組織の観察を行った。**Fig. 2-9**と同様に種々の温度まで 10 K/s で昇温したのち直ちに N_2 ガス冷却を行い、得られた試料の結晶方位マップからオーステナイト再構築像を取得した。その結果を **Fig. 2-13** に示す。**Fig. 2-13(a)(b)**は 1123 K まで昇温した試料の結晶方位マップとオーステナイト再構築像であり、**Fig. 2-13(c)(d)**は 1173 K まで昇温した試料の結果である。1123 K まで昇温した試料の再構築像では粗大なオーステナイト粒の中に微細なオーステナイト粒が分散した組織を示しており、**Fig. 2-9(c)**とおおよそ同じオーステナイト組織が示されている。つまり、1003 K から 1123 K までの 10 K/s の昇温中においてはオーステナイト粒の形態は大きく変化していないことになる。ところが、1173 K まで昇温した試料の再構築像はおおよそ同サイズのオーステナイト粒が均一に形成された組織を示しており、**Fig. 2-9(c)**や **Fig. 2-13(b)**とは大きく異なる。また、そのオーステナイト粒のサイズは **Fig. 2-9(c)**や **Fig. 2-13(b)**で観察された粗大なオーステナイト粒のそれよりも明らかに小さい。これは 1123 K から 1173 K の昇温過程で、オーステナイト粒の細粒化が生じたことを示している。この組織変化が生じたと考えられる温度が **Fig. 2-12(b)**で半価幅が急激に減少した温度とおおよそ一致していることから、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態で導入された転位を駆動力とした再結晶が進行したと考えることができる。

以上の結果より、Fe-10%Mn-0.1%C 合金では昇温過程において、せん断型機構による $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態、マッシュ型であると考えられる拡散型の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が順に独立して生じ、さらに逆変態終

了後、せん断型逆変態が生じたことに起因すると考えられるオーステナイトの細粒化が生じることが示された。逆変態過程で母相との結晶方位関係をもたずに形成される微細なオーステナイト粒や逆変態後の再結晶がオーステナイト粒径の制御において重要になることが示唆される。

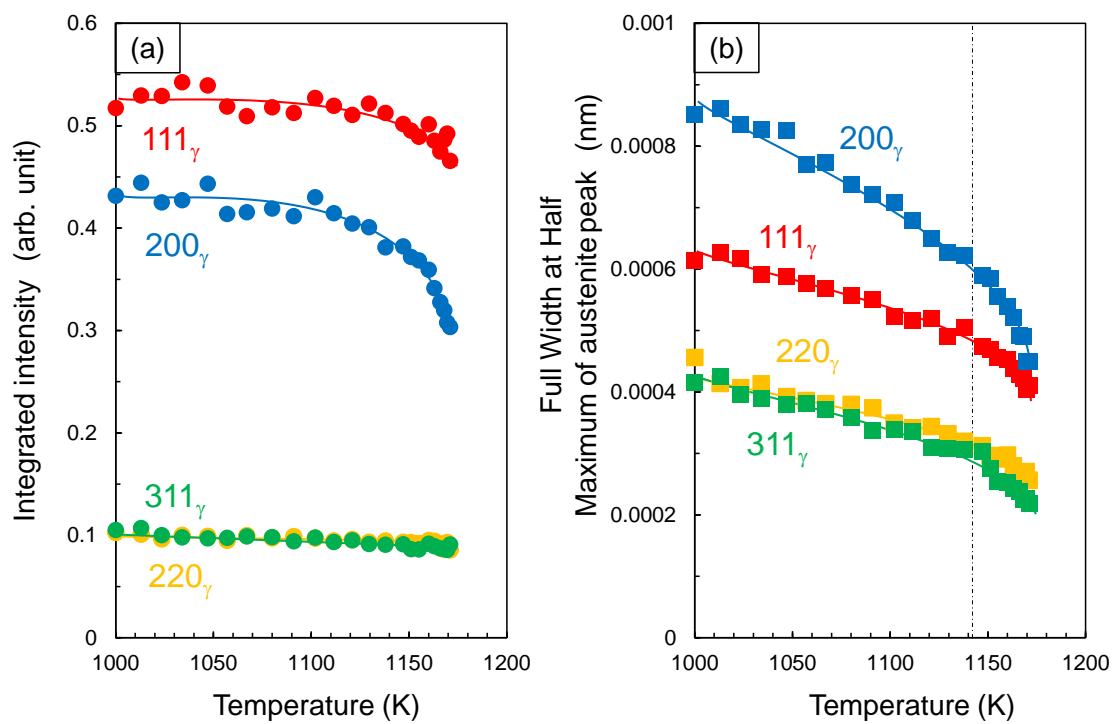


Fig. 2-12 Changes in (a) integrated intensity and (b) full width at half maximum of austenite peaks during heating.

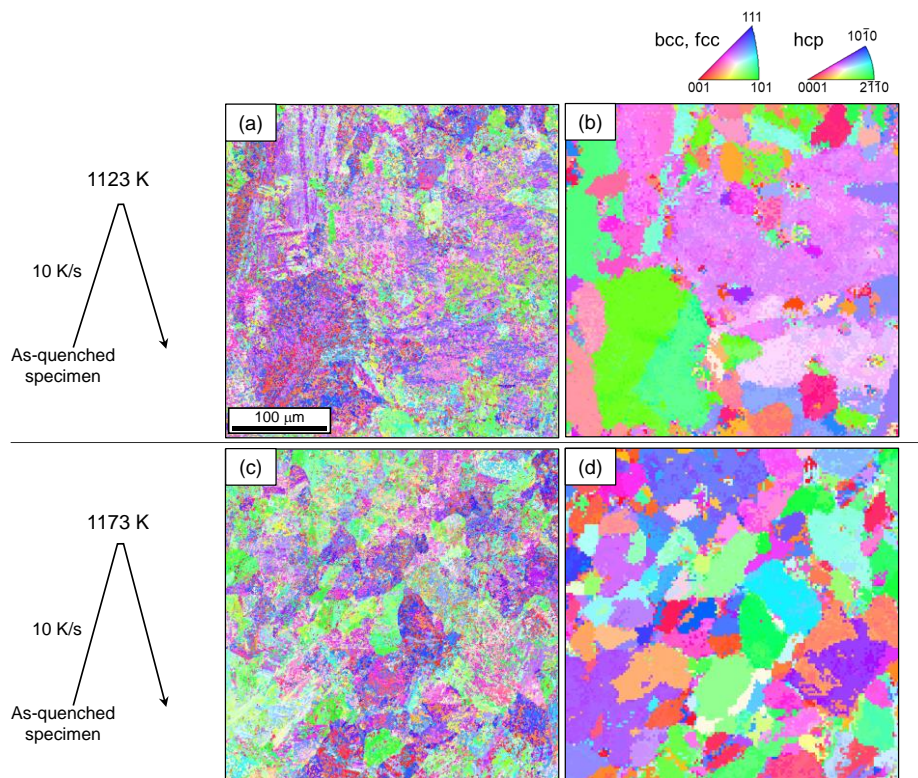


Fig. 2-13 (a)(c) Orientation maps and (b)(d) austenite reconstructed maps of Fe-10%Mn-0.1%C alloy heated to (a)(d)1123 K and (c)(d)1173 K.

2.4 結言

その場中性子回折を用いて、 α' マルテンサイト、 ε マルテンサイト、残留オーステナイトを有する Fe-10%Mn-0.1%C 合金の焼入材における昇温中の逆変態挙動について調査した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 10 K/s で昇温を行うと、まずせん断型変態により $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じ、高密度の転位を有するオーステナイトが生成される。また、生成するオーステナイトはオーステナイトメモリーを発現し、焼入材における旧オーステナイト同様の方位を有する。
- (2) $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が完了した後にさらに昇温を行うと、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が開始する。昇温速度が 10 K/s 以下の場合、逆変態開始温度が昇温速度に大きく依存することから、Mn の分配に伴う拡散型の逆変態機構が進行すると考えられるが、昇温速度を大きくすると昇温速度依存性が消失する。これは、Mn の分配を伴う拡散型逆変態から分配を伴わないマッシュ型逆変態に変態機構が変化したためと考えられる。
- (3) 10 K/s の昇温で生じる逆変態終了直後には、オーステナイトメモリーを発現しながら形成された粗大なオーステナイト粒とその内部に母相との結晶方位関係を満たさない微細なオーステナイト粒が観察された。前者は残留オーステナイトや $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態由来のオーステナイトが成長するように形成された $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態オーステナイトと考えられ、後者は $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態開始温度以降に核生成した $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態オーステナイト、もしくは $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態由来のオーステナイトから生じた再結晶オーステナイトと考えられる。
- (4) 逆変態終了後、さらに昇温を行うとオーステナイト粒の細粒化が進行する。これは $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態由来のオーステナイトに含まれる高密度の転位を駆動力とした再結晶の進行によるものと考えられる。

第2章 参考文献

- (1) N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, D. Ponge, D. Raabe, *ISIJ International*, 53 (2013), 2275.
- (2) H. Shirazi, G. Miyamoto, S. Hossein Nedjad, T. Chiba, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuhashi, *Acta Mater.* 144 (2018), 269.
- (3) J. Han, Y. K. Lee, *Acta Mater.*, 67 (2014), 354.
- (4) D. P. Yang, D. Wu, H. L. Yi, 174 (2020), 11.
- (5) Y. Onuki, T. Hirano, A. Hoshikawa, S. Sato, T. Tomida: *Metall. Mater. Trans. A* 50 (2019), 4977.
- (6) A. Saville, A. Creuziger, E.B. Mitchell, S.C. Vogel, J.T. Benzing, J. Klemm-Toole, K.D. Clarke, A.J. Clarke: *Integr. Mater. Manuf. Innov.* 19 (2021).
- (7) G. V. Kurdjumov and G. Sachs: *Ann Phys*, 64 (1930), 325.
- (8) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhashi: *Acta Mater.* 58 (2010), 6393.
- (9) H. Schumann: *Arch. Eisenhütt.*, 38 (1967) 647; 40 (1969) 1027.
- (10) T.B. Massalski: *Metall. Mater. Trans. A*. 33 (2002), 2277.
- (11) A. Borgenstam, M. Hillert: *Acta Mater.* 48 (2000), 2765.
- (12) S. Matsuda, Y. Okamura: *Trans. ISIJ*. 14 (1974), 363.
- (13) C. A. Apple, G. Krauss, *Acta Metallurgica*, 20 (1972), 849.
- (14) G.-S. Sun, J. Hu, B. Zhang, L.-X. Du: *Mater. Sci. Eng. A*. 732 (2018), 350.
- (15) N. Nakada, R. Fukagawa, T. Tsuchiyama, S. Takaki, D. Ponge, D. Raabe, *ISIJ International*, 53 (2013), 1286.
- (16) H. Schumann: *Eisenhütt.*, 38(1967), 647 (in German).
- (17) H. Schumann: *Eisenhütt.*, 40(1969), 1027 (in German).
- (18) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, *Acta Mater.* 51 (2003), 1789.
- (19) TSL solutions. “OIM 結晶方位解析装置”. <https://www.tsljapan.com/products/oim>, (参照 2023-11-6).
- (20) B. D. Cullity, 松村源太郎訳 (1980). 新版 X線回折要論 123 アグネ承風社株式会社出版.

第3章 Fe-10%Mn-0.1%C 合金の靱性に及ぼす旧オーステナイト粒微細化の影響

3.1 緒言

第1章でも述べた通り、Fe-10%Mn-0.1%C 合金は旧オーステナイト粒界が脆弱であり、低温にて粒界破壊に起因した脆化を生じる。したがって、低温脆性の改善においては、組織制御による粒界破壊の抑制が重要となる。その方針の一つとして、旧オーステナイト粒の微細化が挙げられる。一般に、結晶粒を微細化すると DBTT が低温側に移行することが知られており、これはき裂の進展パスが複雑化することで脆性き裂進展の抵抗が高くなる効果⁽¹⁾や粒界密度の上昇による単位粒界面積当たりの不純物偏析量の低減⁽²⁾によって脆性破壊が抑制されるためであると考えられている。粒界が極めて脆弱な本合金においても、結晶粒微細化に伴うこれらの効果によって粒界破壊が抑制される可能性がある。

旧オーステナイト粒を微細化する手法として、本実験では短時間のオーステナイト単相温度への昇温と焼入れを繰り返すサイクル熱処理⁽³⁾を用いた。第2章にて、本合金では連続昇温中に、オーステナイトメモリーが働いたと考えられる粗大オーステナイト粒に加え、母相との結晶方位関係を有さない微細なオーステナイト粒が形成されることが明らかとなった。昇温と冷却を繰り返すサイクル熱処理では、この母相との結晶方位関係を有さない微細なオーステナイト粒の形成が複数回誘発されることでオーステナイト方位のランダム化が進行し、旧オーステナイト組織の微細化が達成されると考えられる。加えて、本鋼種では多量の Mn 添加に起因してオーステナイト単相組織が得られる下限温度がおおよそ 923 K と低く、一般的な鉄鋼材料に比べ低温でのオーステナイト化処理を行うことが可能である。そこで、本章では 973 K でのオーステナイト化処理と水焼入れを繰り返すことで旧オーステナイト粒を段階的に微細化させ、Fe-10%Mn-0.1%C 合金において旧オーステナイト粒径が DBTT に及ぼす影響についての調査を行った。

なお、先行研究において未再結晶域圧延後焼入れたオースフォームドマルテンサイトに対し、異なる温度でオーステナイト化処理を行うことで旧オーステナイト粒を段階的に微細化させた試料について、靱性と旧オーステナイト粒径の関係が調査されている⁽⁴⁾。ただし、この研究では旧オーステナイト粒を 6 μm 程度まで微細化させた試料において、Fe-10%Mn-0.1%C 合金中の Mn のミクロ偏析に起因すると考えられる特異な破壊が生じたため、靱性に及ぼす旧オーステナイト粒径の影響を調べることはできなかった。したがって、本研究では均質化処理による Mn 偏析帯の除去を行ったうえで、微細化熱処理を施した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製および熱処理

本実験で用いる Fe-10%Mn-0.1%C 合金の化学組成は **Table 1-1** に示したものと同様である。真空溶解により作製したインゴットを 1473 K で熱延した鋼板に対し、1523 K で 5 h の均質化処理を行い、空冷した。得られた試料に対し **Fig. 3-1** に模式的に示すようなサイクル熱処理を実施した。1 サイクルにつき 973 K で 0.6 ks のオーステナイト化処理後に水冷を行い、これを 1、3、5、10 回繰り返した試料を作製した(それぞれ 1C 材、3C 材、5C 材、10C 材)。

3.2.2 各種測定

(a) 組織観察

均質化まま材の組織を光学顕微鏡を用いて観察した。エメリー紙による湿式研磨と 1 μm のダイヤモンド粒子による研磨を行った後、3% ナイタル溶液(硝酸:エタノール=3:97)を用いて腐食した試料を観察した。サイクル熱処理材については、第 2 章と同様の手法で研磨を行い、SEM-EBSD を用いた結晶方位測定によって組織の観察を行った。また、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置された飛行時間型中性子回折計 iMATERIA を用いて相分率の測定を行った。測定条件は **2.2.2** に示した通りである。

(b) ビッカース硬さ試験

エメリー研磨紙による湿式研磨した試料の表面をダイヤモンドスラリーにより鏡面仕上げした後、ビッカース硬さ試験機(AVK-C0, Mitutoyo 社製)を用いて硬さの測定を行った。荷重は 20 kgf、負荷時間は 10 s で測定した。また、測定は一つの試料について中心部に 12 点行い、そのうち最大値・最小値を除いた 10 点の平均値を硬さとした。

(c) シャルピー衝撃試験

靱性の評価を行うため、衝撃試験機シャルピー式堅型(東京衡機(株)製)を用いて吸収エネルギーの測定を行った。試験片形状は、JIS 規格に従い、**Fig. 3-2** に示すように JIS Z2242 号シャルピー試験片 550l×10w×10t mm の形状に加工した試験片を用いた。試験片の破断に要したエネルギー E (J)は(3-1)式を用いて算出した。

$$E = PRg(\cos\beta - \cos\alpha) \quad (3-1)$$

P: 試験機のハンマーの質量(25.442 kg)

R: ハンマーの回転軸中心から重心までの距離(0.6558 m)

g: 重力加速度 (9.8 m/s²)

α : ハンマーの振り上げ角(142.6°)

β : 破断後の振り上がり角

各試験片の靱性は、E を初期断面積 (0.8 cm^2) で除した値をシャルピー衝撃値 (J/cm^2) として評価した。

(d) 破面観察

破面の観察を FE-SEM を用いて行った。5 kV の加速電圧で、破面に対し垂直方向に観察を行った。

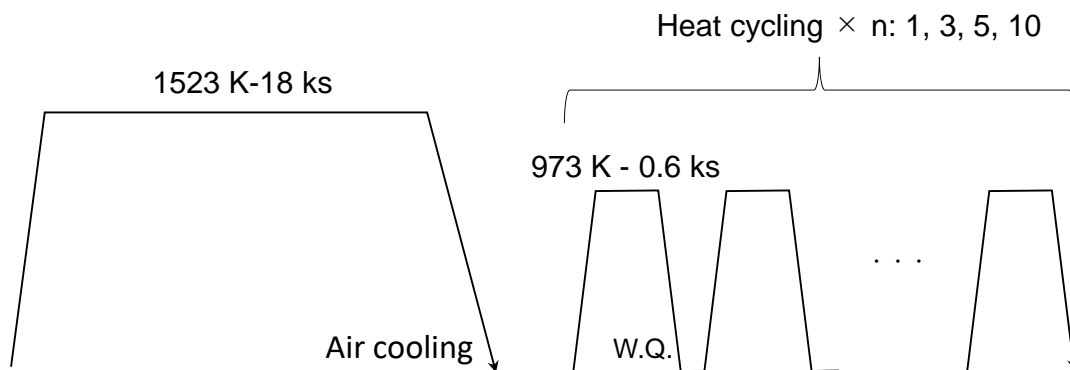


Fig. 3-1 Schematic diagram of homogenization and cycle heat treatment.

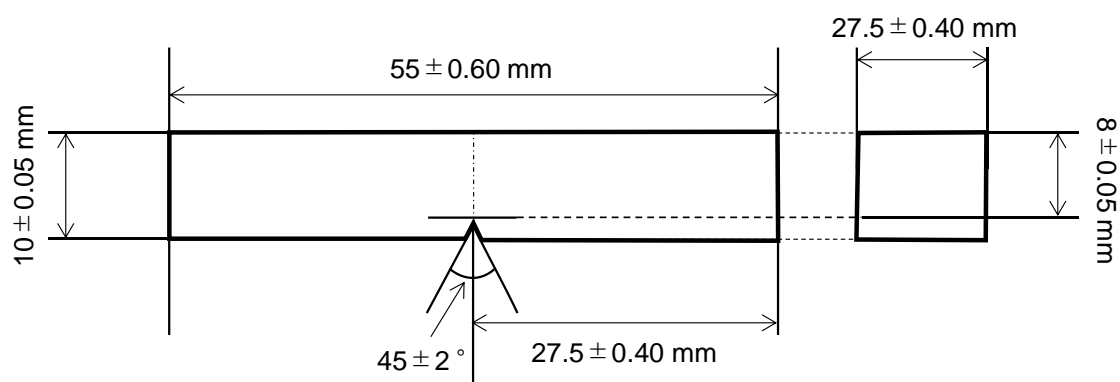


Fig. 3-2 Schematic drawing of the specimen for Charpy impact test.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 サイクル熱処理による組織の変化

Fig. 3-3 はサイクル熱処理を施す前の均質化まま材の光学顕微鏡像である。オーステナイト単相組織からの空冷により得られた組織であり、おおよそ $960\ \mu\text{m}$ の粗大な旧オーステナイト粒の内部に下部組織を有するマルテンサイト組織を呈していることが分かる。また、ビッカース硬さは $496\ \text{HV}$ である。**Fig. 3-4** に各サイクル熱処理材の結晶方位マップ(a)-(d)と、これらの結晶方位マップより得られたオーステナイト再構築像(e)-(h)を示す。また、これらのオーステナイト再構築像をもとに得られた旧オーステナイト粒径とサイクル熱処理回数との関係を **Fig. 3-5** 示す。サイクル数の増大に伴い旧オーステナイト粒が微細化しており、平均旧オーステナイト粒径は 1C 材、3C 材、5C 材、10C 材でそれぞれ $17.1\ \mu\text{m}$ 、 $7.0\ \mu\text{m}$ 、 $4.0\ \mu\text{m}$ 、 $3.8\ \mu\text{m}$ である。5 回のサイクル熱処理までは旧オーステナイト粒の微細化が顕著に進行しているが、それ以降は変化が小さくなる傾向がうかがえる。この旧オーステナイト粒の微細化は、3-1 で述べたように第 2 章で確認された母相との結晶方位関係を持たないランダムな方位のオーステナイト粒が昇温中に生成することに起因すると考えられる。これを確かめるために、次の実験を行った。第 2 章で用いた熱膨張試験機内にて、均質化処理まま材に対し $973\ \text{K}$ への昇温後、直ちに冷却する処理を 1、2、3 回繰り返し行った。得られた試料に対し EBSD による組織観察を行った。その結果を **Fig. 3-6** に示す。**Fig. 3-6(a)** は均質化処理まま材の結晶方位マップを示しており、光学顕微鏡で確認された通り、微細な内部組織を有するマルテンサイト組織であることが分かる。また、**Fig. 3-6(a)** の視野におけるオーステナイト再構築像を示す **Fig. 3-6(b)** では、 $350 \times 350\ \mu\text{m}$ の観察視野を超える大きさの粗大な旧オーステナイト粒の一部が認められる。この均質化まま材を $973\ \text{K}$ まで昇温し、直ちに冷却した組織の結晶方位マップが **Fig. 3-6(c)**、そのオーステナイト再構築像が **Fig. 3-6(d)** である。**Fig. 3-6(d)** 中の大部分は **Fig. 3-6(b)** で認められた粗大なオーステナイト粒であるが、その内部および界面に微細なオーステナイト粒が分散していることが分かる。この旧オーステナイト組織は、第 2 章の **Fig. 2-9(c)(d)** で確認されたものと同様であり、均質化処理まま材の $973\ \text{K}$ までの昇温過程で形成された母相との結晶方位関係を持たないランダムな方位のオーステナイト粒であると考えられる。**Fig. 3-6(e)(f)** と **Fig. 3-6(g)(h)** はそれぞれ、この昇温冷却を 2 回行った試料と 3 回行った試料の結晶方位マップおよびオーステナイト再構築像であり、昇温冷却回数の増加に伴い微細なオーステナイト粒が著しく増殖する様子が確認される。この昇温冷却を繰り返し行うことで引き起こされる旧オーステナイト方位のランダム化が、**Fig. 3-4** および **Fig. 3-5** に示したサイクル熱処理による微細化をもたらしたと考えられる。また、**Fig. 3-4** に示した試料のビッカース硬さは 1C 材、3C 材、5C 材、10C 材でそれぞれ約 $481\ \text{HV}$ 、 $508\ \text{HV}$ 、 $504\ \text{HV}$ 、 $500\ \text{HV}$ であった。

続いて、旧オーステナイト粒の微細化に伴う種々の組織変化について調査した結果を示す。一般的にマルテンサイト組織を構成するブロックやパケットといった階層組織のサイズは旧オーステナイト粒の微細化に伴って小さくなることが知られている^(5, 6)。そこで、各サイクル材のブロックの長径を測定し、旧オーステナイト粒径とブロック長径の関係を調査した。その結果を **Fig. 3-7** に示す。旧オーステナイト粒径の微細化に伴うブロック長径の減少はほとんど認められず、すべてのサイクル材においておおよそ同様の長径を有するブロックが形成されている。これは本鋼種での α' マル

テンサイトがオーステナイトからではなく、 ϵ マルテンサイトを經由して形成されることに起因すると考えられる。過去に観察された $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態で形成された組織ではいずれの場合も、 ϵ マルテンサイトバンド内で核生成した α' マルテンサイトが ϵ/γ 界面を超えて成長していない^(7, 8)。したがって、 ϵ マルテンサイトを經由する α' マルテンサイトのブロックサイズは ϵ マルテンサイトバンドのサイズに大きく依存すると考えられる。 ϵ マルテンサイトバンドのサイズについても、旧オーステナイト粒径に依存する可能性はあるが、本実験では旧オーステナイト粒の微細化に伴う α' マルテンサイトブロックの微細化が生じていなかったことを踏まえると、本実験で達成された旧オーステナイト粒径の微細化の範囲では ϵ マルテンサイトバンドの幅がほとんど変化しなかったものと推察される。また、ポケットについては、旧オーステナイト粒の微細化に伴いそのサイズが小さくなることや形成される種類が減少すること^(5, 9)が知られている。**Fig. 3-8** は 1C 材(a)-(d)と 5C 材(e)-(h)中に確認された 1 つの旧オーステナイト粒におけるポケットの分布を示すものである。1C 材と 5C 材の結晶方位マップである **Fig. 3-8(a)(e)**それぞれから 1 つの旧オーステナイト粒を選出し、その内部の α' マルテンサイトのデータを抽出したものが **Fig. 3-8(b)(f)**である。この解析で使用した旧オーステナイト粒径を縦と横の径の平均として算出した結果、1C 材と 5C 材でそれぞれ 36.0 μm と 5.1 μm となった。なお、**Fig. 3-8(a)(e)**と **Fig. 3-8(b)(f)**で示された α' マルテンサイト方位が異なっているが、これは解析した旧オーステナイト粒内に残留したオーステナイトの(001) $_{\gamma}$ が結晶方位マップの試料座標系に一致するように、**Fig. 3-8(a)(e)**の結晶方位を回転させたものを **Fig. 3-8(b)(f)**に示しているためである。**Fig. 3-8(c)**と(g)はそれぞれ **Fig. 3-8(b)**と(f)のポケットマップ、**Fig. 3-8(d)**と(h)はそれぞれ **Fig. 3-8(b)**と(f)の(001) $_{\alpha'}$ 正極点図であり、ポケットマップおよび正極点図中の色は図中に示したポケット番号に対応する。1C 材では一つの旧オーステナイト粒から形成される可能性のある 4 種類のポケットのうち 3 種類がおおよそ均等に形成されていることが確認される。なお、いずれのポケットにも属さない方位を有する α' マルテンサイトが部分的に観察されるが、これは解析に使用した旧オーステナイトと双晶関係にある旧オーステナイトから変態した α' マルテンサイトであると推察される。一方で、5C 材では 2 種類のポケットのみが観察され、旧オーステナイト粒径の微細化に伴いポケット数が減少する傾向が確認される。

加えて、過去に $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態が生じる Fe-15%Mn 合金において、オーステナイト粒の微細化がその後の ϵ マルテンサイト変態に必要な駆動力を増大させ、オーステナイトの安定化をもたらすことが Nakatsu らによって報告されている⁽¹⁰⁾。 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる本鋼種でも、オーステナイト粒の微細化が 1 段階目の変態である $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を抑制し、相分率を変化させる可能性が考えられたため、中性子回折による各サイクル熱処理材の相分率の測定を行った。その結果を **Fig. 3-9** に示す。各サイクル熱処理材間で大きな差はなく、今回達成された旧オーステナイト粒の微細化は相分率にほとんど影響をもたらしていない。

496 HV

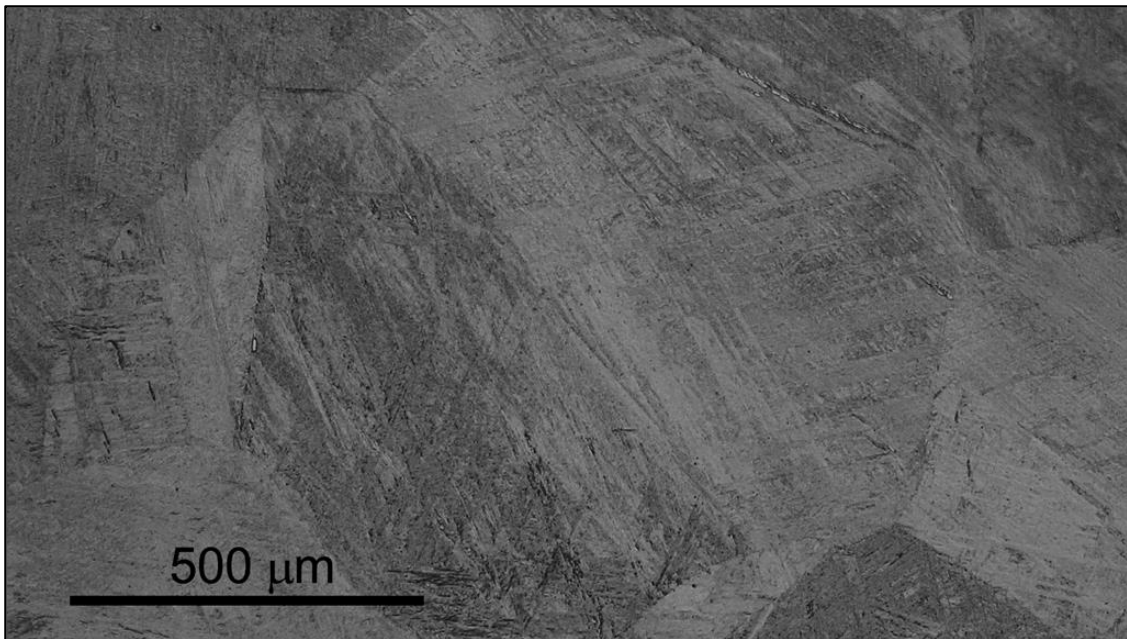


Fig. 3-3 Optical micrograph of as-homogenized specimen.

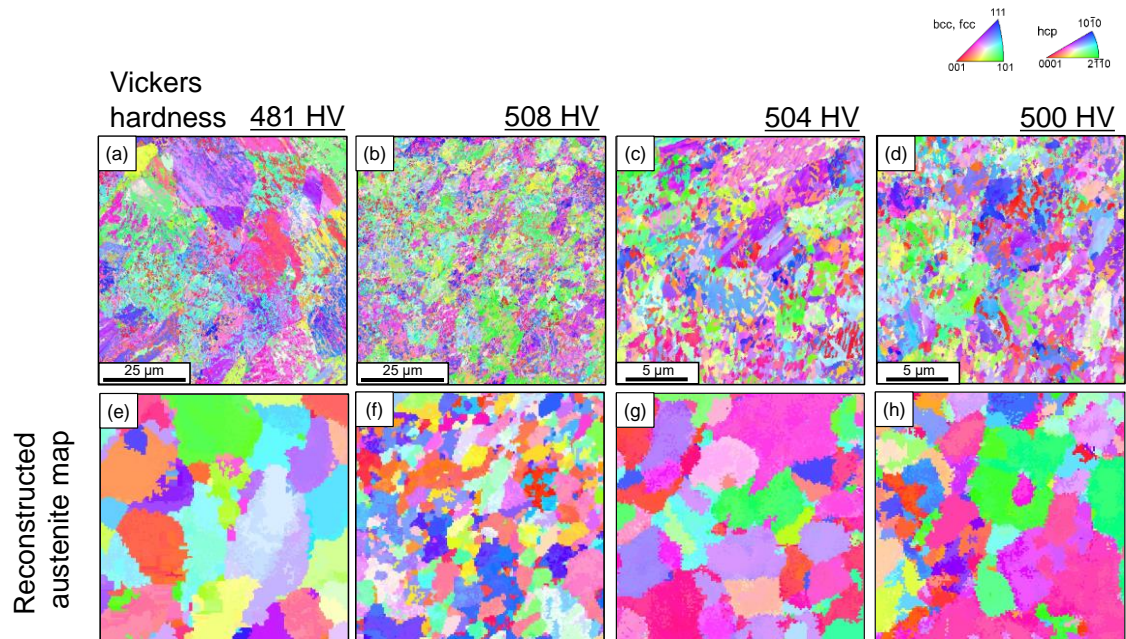


Fig. 3-4 (a)-(d) Crystal orientation maps of cycle heat treated specimens, (e)-(h) reconstructed austenite maps of (a)-(d), respectively ((a)(e): 1C, (b)(f): 3C, (c)(g): 5C, (d)(h): 10C).

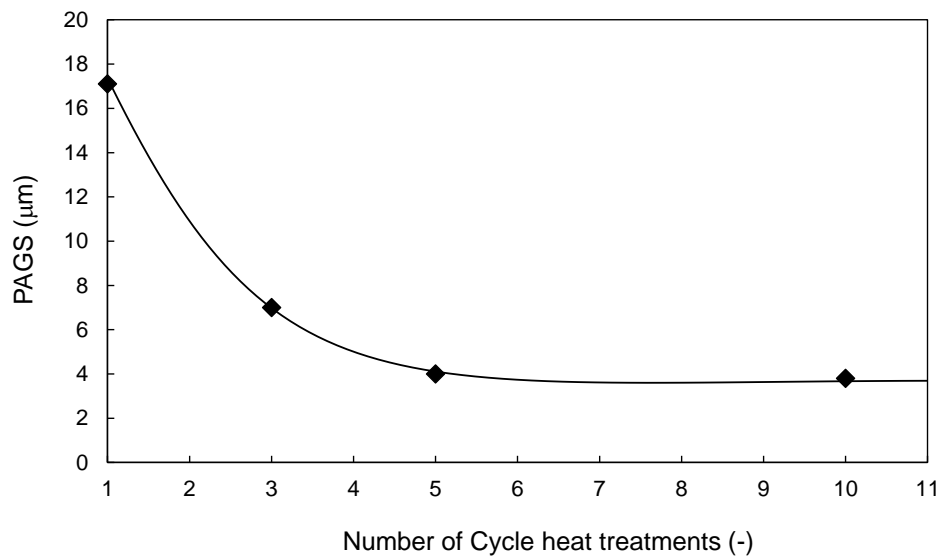


Fig. 3-5 Relationship between prior austenite grain size (PAGS) and number of cycle heat treatment.

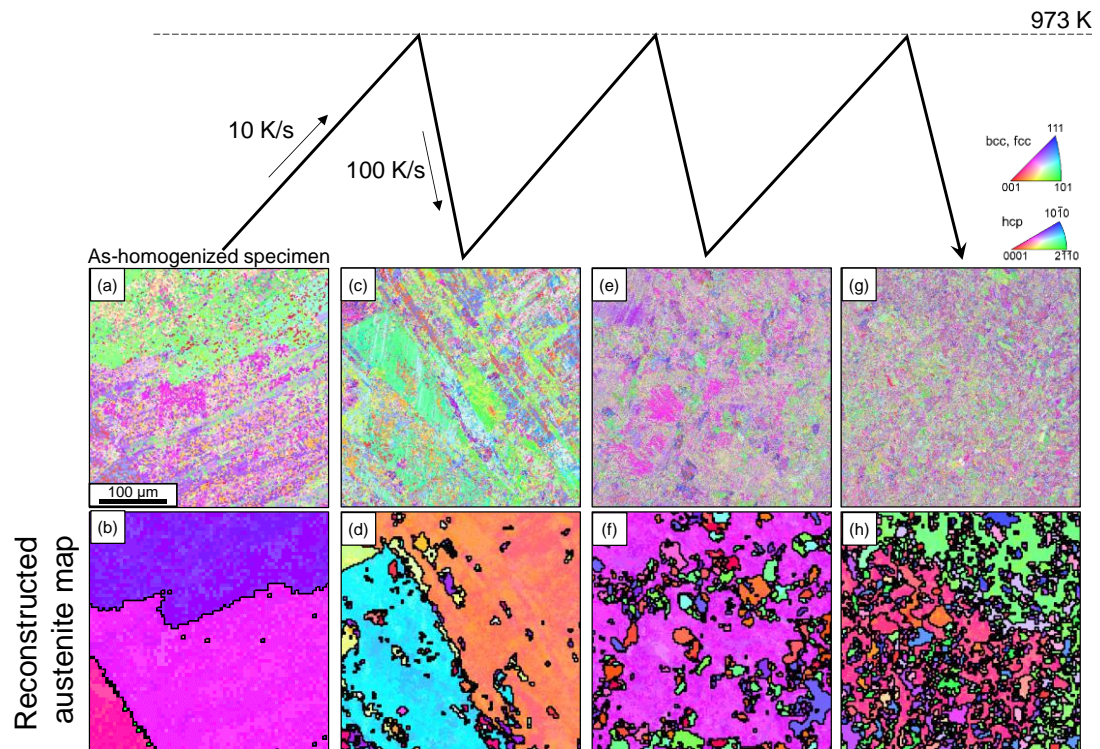


Fig. 3-6 Microstructural changes due to repeated heating at 10 K/s and cooling at 100 K/s. (a)(c)(e)(g) are Crystal orientation maps and (b)(d)(f)(h) are reconstructed austenite maps of (a)(c)(e)(g), respectively. ((a)(b) As-homogenized specimen, (c)-(h) specimens heated and cooled once (c)(d), twice (e)(f) and three times (g)(h).)

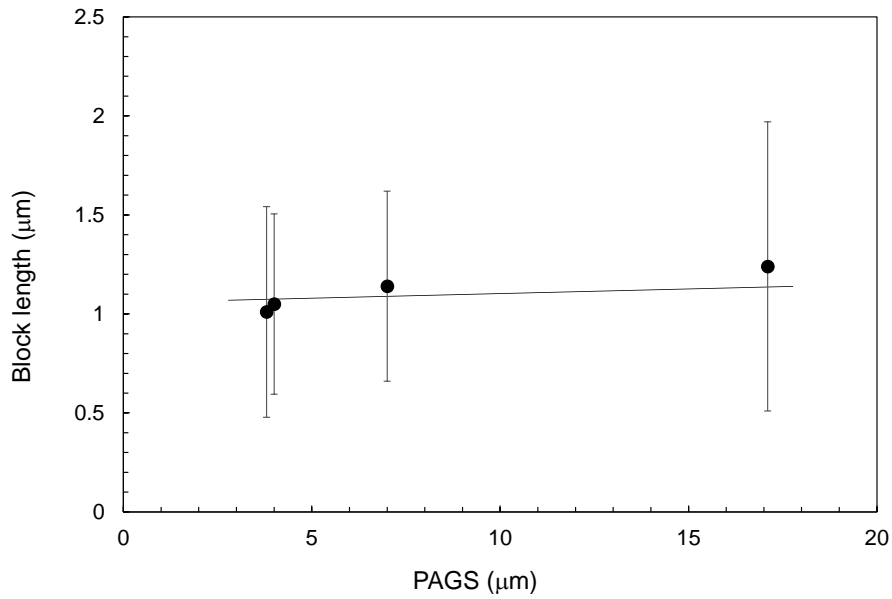


Fig. 3-7 Relationship between block length and prior austenite grain size (PAGES).

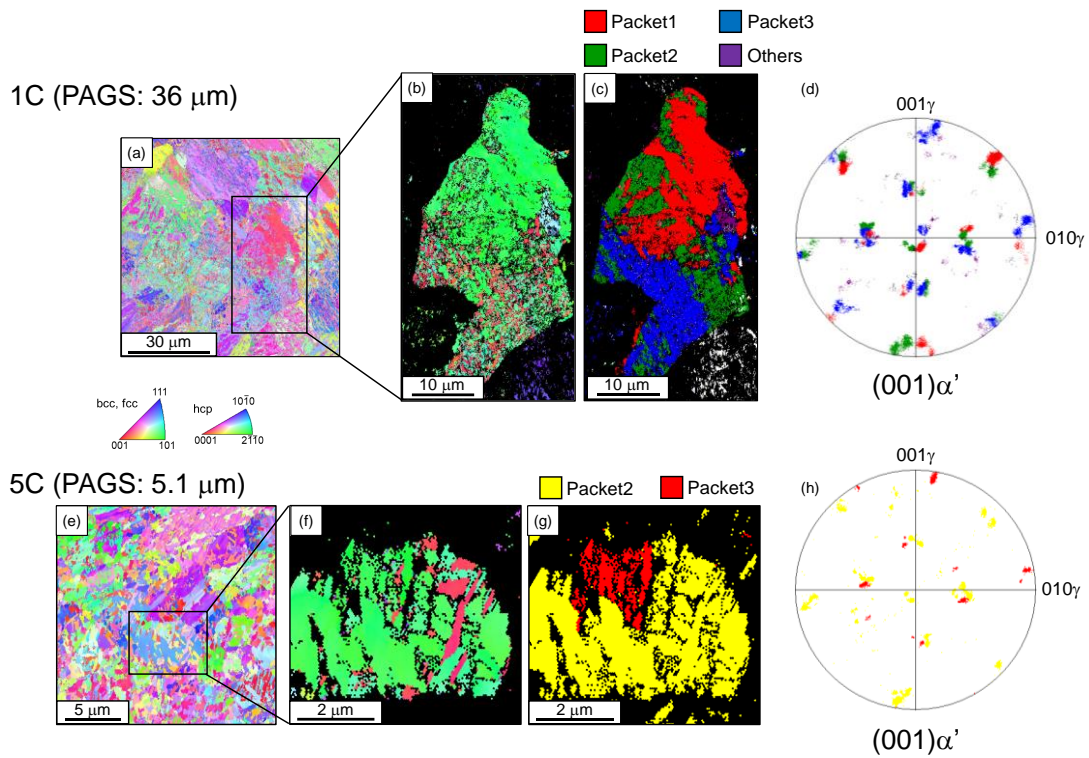


Fig. 3-8 Changes in packet distribution due to changes in PAGES ((a)-(d): 1C, (e)-(h): 5C). (a)(e) are crystal orientation maps. (b)(f) are crystal orientation maps of α' martensite in prior austenite grains within the black frame in (a) and (e), respectively. (c)(g) are packet maps of (b) and (f), respectively. (d)(h) are $(001)\alpha'$ pole figure in (c) and (g), respectively.

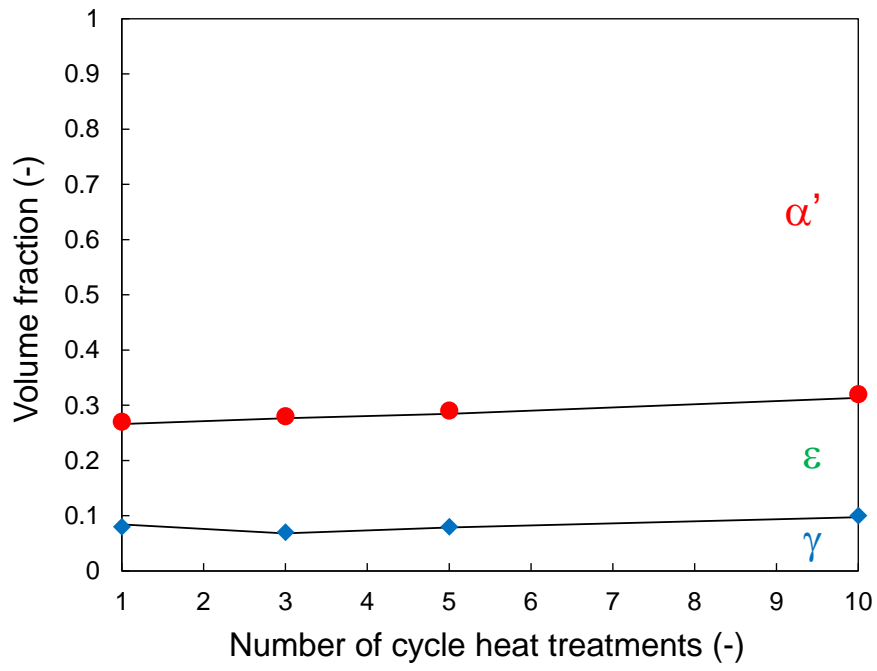


Fig. 3-9 Changes in volume fraction of each phase due to cycle heat treatment.

3.3.2 旧オーステナイト粒径の微細化が靱性に及ぼす影響

Fig. 3-10 は 1C 材、3C 材、5C 材のシャルピー衝撃試験の結果を示す。10C 材については旧オーステナイト粒径が 5C 材とほとんど異なっておらず 5C 材と同様の結果になると考え、シャルピー衝撃試験を実施していない。77 K の結果を除く測定データは 3 回の試験によって得られた値の平均の値である。

まず、1C 材の結果を見ると他の試料の結果に比べ測定データに大きなばらつきが生じていることが分かる。衝撃吸収値にばらつきが生じる原因として、介在物や潜在クラックなどの鋼材の欠陥や結晶粒サイズのばらつき⁽ⁱⁱ⁾が考えられる。前者が原因であるとするれば 1C 材と同様の铸造、均質化処理を経て作製された 3C 材、5C 材でも同程度のデータのばらつきが生じるはずであるが、3C 材、5C 材ともに 1C 材のような大きなデータのばらつきは確認されない。したがって、後者が原因になると考えられるが、**Fig. 3-4(a)(e)**では明確な結晶粒サイズのばらつきは確認できない。ただし、均質化処理後に旧オーステナイト粒の微細化処理(オーステナイト化処理と焼入れ)が一度しか行われていない 1C 材では、オーステナイトメモリーにより復元された粗大な旧オーステナイト粒界(均質化まま材で存在していた旧オーステナイト粒界に対応)と微細化処理によって新たに形成された旧オーステナイト粒界が混在していた可能性が考えられる。この 2 つの旧オーステナイト粒界は形成温度の違いに起因して不純物濃度が異なることが予想される。このような異なる経路で形成された旧オーステナイト粒界での破壊の確率が試験片によって異なる場合、衝撃吸収値の値が試験片によって異なる⁽ⁱⁱⁱ⁾ことが予想され、これによってデータにばらつきが生じる可能性がある。そこで、形成過程の異なる旧オーステナイト粒それぞれで破壊が生じていることを確認するべく、1C 材の破面の観察を行った。**Fig. 3-11** は 1C 材の 373 K(a)(b)と 77 K(c)-(e)での破面を示す。まず、低倍率で取得した 373 K の破面(a)に注目すると粗大な破面単位を有する平滑な領域と不明瞭な領域が混在した不均一な破面となっていることが分かる。粗大な破面単位を有する領域は旧オーステナイト粒界に沿った粒界破面であると考えられる。ただし、そのサイズから微細化処理によって形成された旧オーステナイト粒界に沿った破面であるとは考えづらく、上述のオーステナイトメモリーにより復元された粗大な旧オーステナイト粒界に沿った破面であると考えられる。一方で、不明瞭な領域については **Fig. 3-11(a)**中の白枠内の視野を拡大した **Fig. 3-11(b)**で示されるように、ディンプルに特徴づけられる延性破面と平滑な粒界破面が観察される。この粒界破面は上述の粗大オーステナイト粒界が部分的に表面に出てきたもの、もしくはサイクル熱処理によって形成された旧オーステナイト粒界に沿った粒界破面であると考えられる。低倍率で取得した 77 K における破面(c)でも不均一な破面が観察されるが、こちらの不明瞭な破面は **Fig. 3-11(d)**(**Fig. 3-11(c)**中の白枠内視野)に示されるように微細な粒界破面が主に観察され、ディンプルはほとんど観察されない。以上のように 1C 材ではシャルピー試験温度の低下に伴い、延性破壊と粗大な旧オーステナイト粒界および微細なオーステナイト粒界に沿った粒界破壊が混合した破壊から旧オーステナイト粒界と微細なオーステナイト粒界に沿った粒界破壊への遷移が生じており、いずれの場合も 2 種類の粒界で破壊が生じていることが明らかとなった。したがって、1C 材における衝撃吸収値のばらつきは異なる形成過程で形成された大きさが異なる 2 種類の旧オーステナイト粒界面の混在に起因するものと推察される。

続いて、3C 材、5C 材の衝撃吸収値と破壊形態について示す。Fig. 3-10 より両者の間に衝撃吸収値の差はほとんどなく、サイクル熱処理数の増大が衝撃吸収値に影響を及ぼしていないことが分かる。Fig. 3-12 は 3C 材の 373 K(a)(b)と 77 K(c)(d)での破面を示す。373 K での破面の低倍率像である Fig. 3-12(a)ではわずかに破面単位が大きい平滑な領域が見られるものの、その割合は 1C 材のそれ(Fig. 3-12(a))と比較して極めて小さく、大部分が細かく不明瞭な領域で構成されている。不明瞭な領域(白枠内)を拡大した Fig. 3-12(b)ではディンプル破面と平滑な破面が混在しており、373 K では延性破壊と粒界破壊が混合した破壊が生じたことが分かる。77 K の破面は低倍率像の外観は 373 K とは大きくは変わらないものの、拡大した像では粒界破面が大部分を占めており、3 回のサイクル熱処理によって形成されたと考えられる旧オーステナイト粒界に沿った破壊が生じたことが分かる。5C 材でも同様に 373 K では延性破面と粒界破面(Fig. 3-13(a)(b))、77 K ではほとんどが粒界破面(Fig. 3-13(c)(d))となっており、3C 材と同様の破壊形態の遷移が生じているが、粒界破面における破面単位が 3C 材のものと比較して小さく、Fig. 3-4 および Fig. 3-5 で示された旧オーステナイト粒の微細化に対応した破面の変化が生じている。Fig. 3-10 の結果を踏まえると、破面単位が微細になっているにも関わらず衝撃吸収値が変化していないことになる。旧オーステナイト粒径の微細化に伴う靱性の向上は、き裂の伝播経路が複雑化することで伝播抵抗が高まり粒界破壊強度が向上する考え方で説明されることがある^(1, 12)。これが本鋼種でも適用できるとすれば、破面単位のサイズが異なる 3C 材と 5C 材の衝撃吸収値に差が生じるはずである。しかしながら、両者に衝撃吸収値の差はほとんどないため、本実験の結果を考えるためには異なる説明が必要となる。最近、Yoshimura らによって、粒界破壊が生じる際のマルテンサイトの破壊強度を旧オーステナイト粒内の下部組織粒径で整理する考え方が示された⁽¹³⁾。ここでは、粒界上の脆化相に接する大角境界に囲まれた領域のすべり面長さが長い場合に、粒界上での応力集中が容易となりき裂が発生しやすくなると考えられており、粒界破壊応力を下部組織の長径(d)の平方根の逆数で整理している。その結果、粒界破壊応力と $d^{-1/2}$ はおおむね比例関係を示しており、下部組織のサイズが転位の堆積距離としてき裂発生特性に影響をもたらす可能性があることが示された。これをもとに本実験の結果について考える。本鋼種では多量の Mn 添加に起因して脆性的となった旧オーステナイト粒界に接したブロックの長径が、旧オーステナイト粒界の応力集中に関与する転位の堆積距離におおよそ対応すると考えることができる。本鋼におけるブロックの長径は Fig. 3-7 に示したように旧オーステナイト粒径に依存せずほとんど同じ値を示しているため、いずれの試料でも応力集中に関わる転位の堆積距離が同様であると考えられる。したがって、旧オーステナイト粒径の微細化に伴う粒界破壊強度の変化は生じず、結果的に 3C 材と 5C 材で衝撃吸収値に差がほとんど生じなかったものと推察される。これに加えて、本鋼種は Mn の多量添加に起因して旧オーステナイト粒界が脆弱であることから、本質的に粒界破壊が生じやすく結晶粒微細化の効果が発現しづらかったとも考えられる。

以上の結果より、本鋼種での旧オーステナイト粒の微細化が靱性に及ぼす影響は極めて小さく、低温靱性を高めるためには組織サイズの微細化とは異なるアプローチが必要になることが示された。

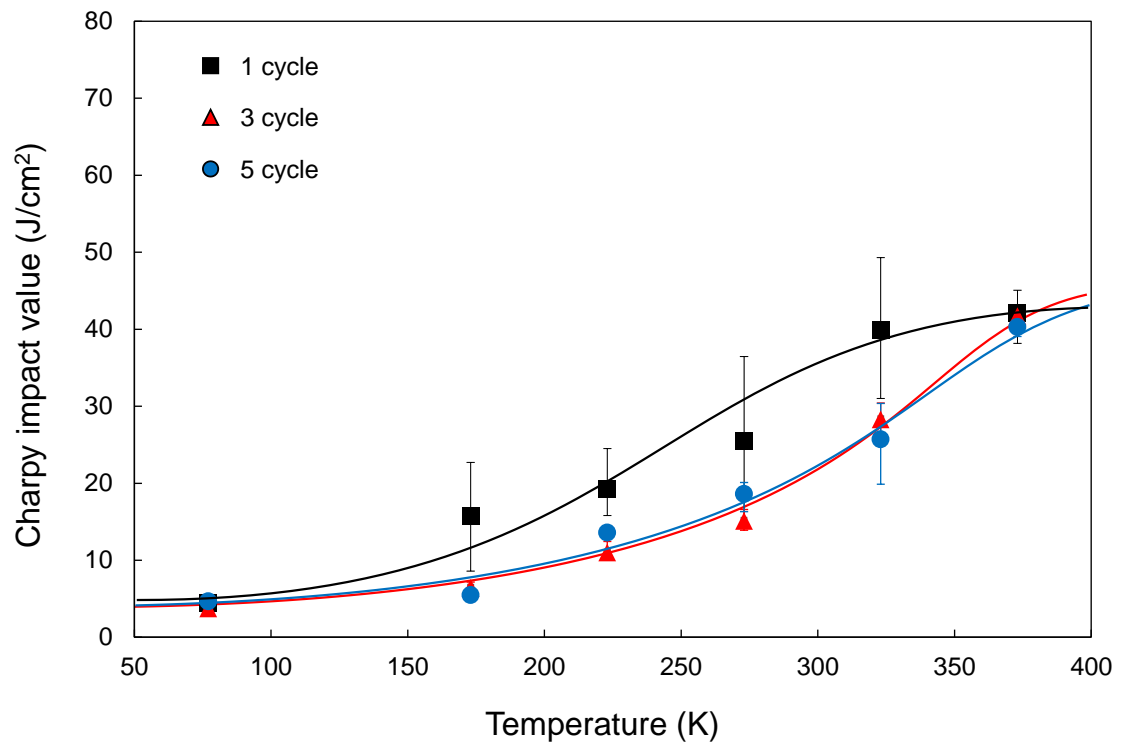


Fig. 3-10 Relationships between Charpy impact value and temperature in 1C, 3C and 5C.

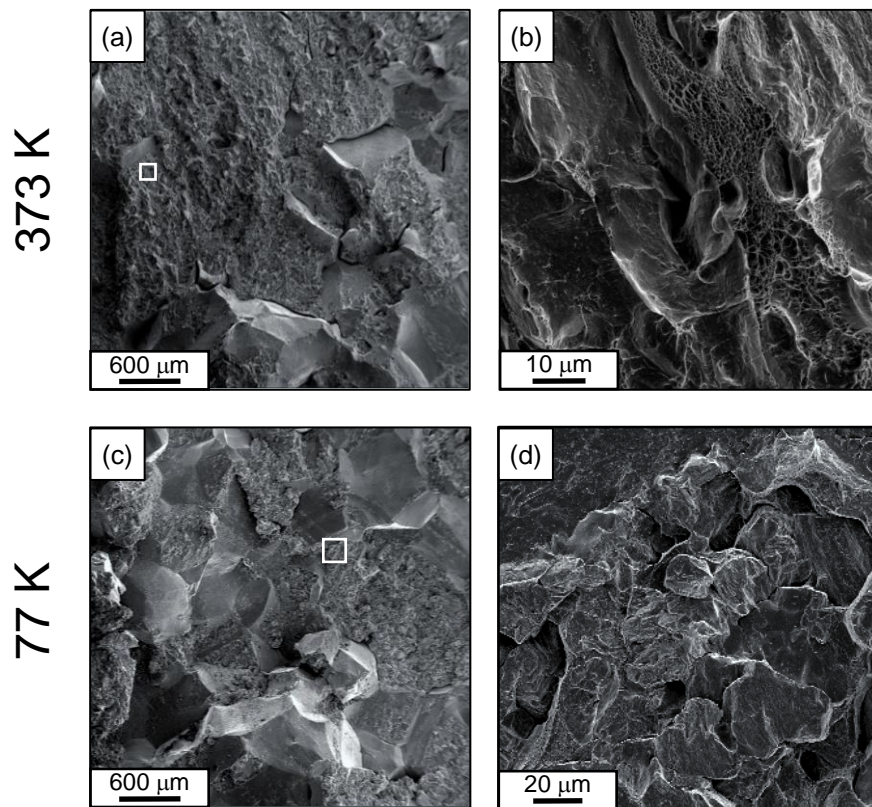


Fig. 3-11 Fracture surfaces of 1C at (a)(b) 373 K and (c)(d) 77 K. ((a)(c) low magnification and (b)(d) high magnification)

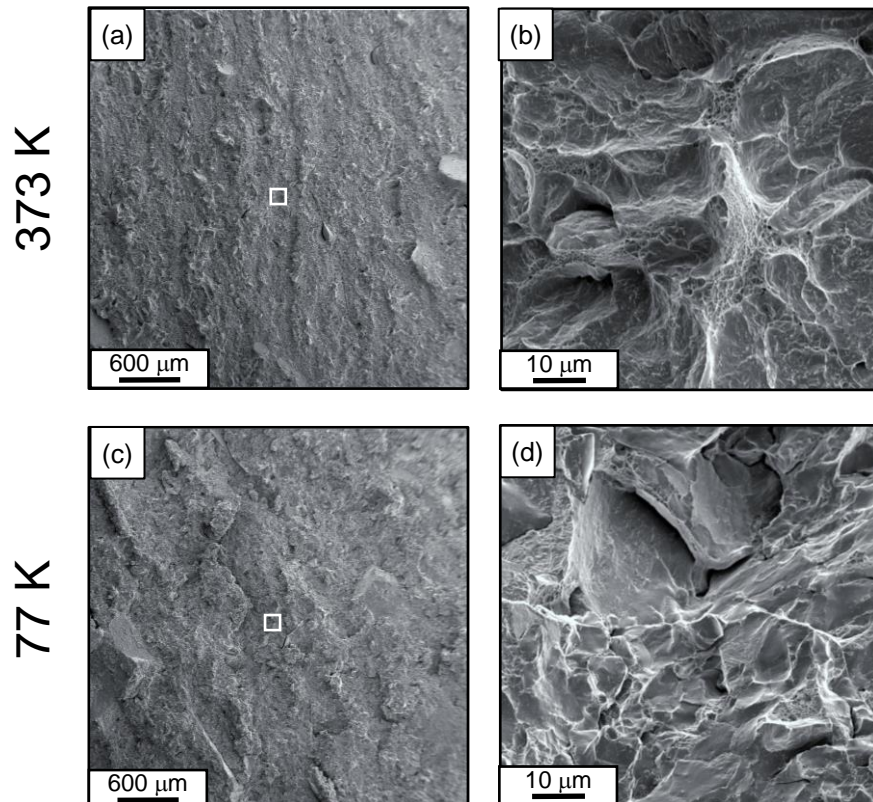


Fig. 3-12 Fracture surfaces of 3C at (a)(b) 373 K and (c)(d) 77 K. ((a)(c) low magnification and (b)(d) high magnification)

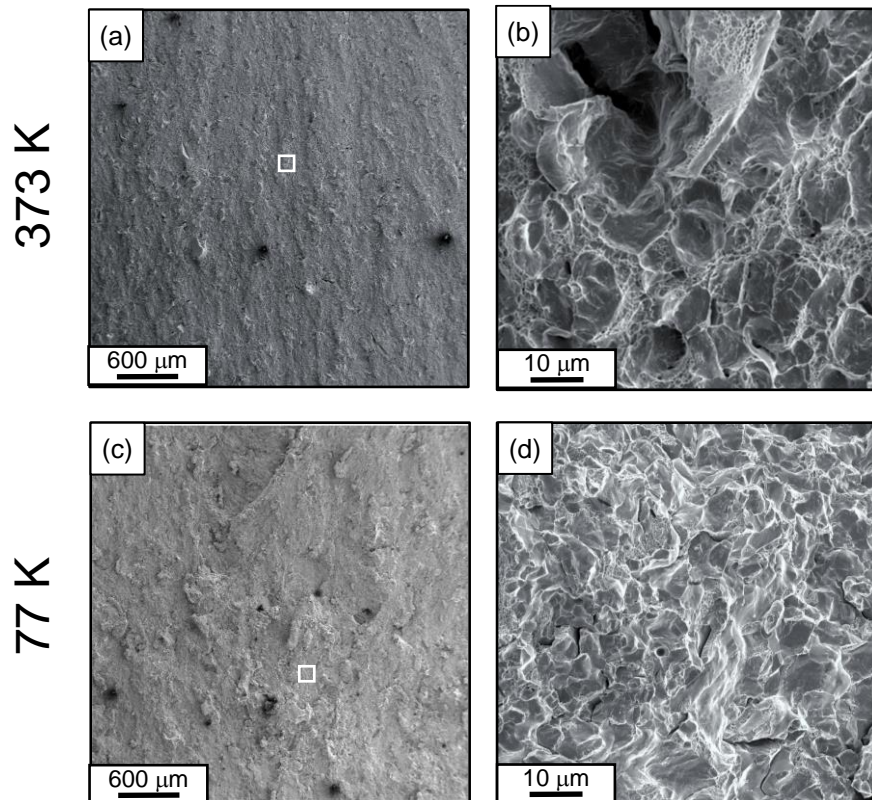


Fig. 3-13 Fracture surfaces of 5C at (a)(b) 373 K and (c)(d) 77 K. ((a)(c) low magnification and (b)(d) high magnification)

3.4 結言

オーステナイト化処理と水冷を繰り返すサイクル熱処理法を用いて旧オーステナイト粒を微細化した Fe-10%Mn-0.1%C 合金の靱性を調査した結果以下の知見が得られた。

- (1) 973 K でのオーステナイト化処理と水冷を繰り返すことで、旧オーステナイト粒が微細化された。これは、昇温過程で形成される母相との結晶方位関係を持たないオーステナイト粒の形成が繰り返され、旧オーステナイト方位のランダム化が進行することによりもたらされる。
- (2) 硬さ、ブロック長径、相分率は旧オーステナイト粒の微細化に伴ってほとんど変化しなかったが、パケットは形成される種類が減少する傾向が見られた。
- (3) サイクル熱処理を1度施した試料は衝撃吸収値のばらつきが大きく、サイズが異なる破面単位を有する粒界破面が混在した破面が観察された。これは、均質化処理完了時点で存在していた粗大な旧オーステナイト粒界が組織中に残存していたことに起因しており、この粗大な粒界とサイクル熱処理により新たに形成された微細な粒界でのき裂の発生が確率的に生じたことで、データのばらつきが生じたものと推察される。
- (4) サイクル熱処理を3回施した試料に比べ、5回施した試料では粒界破面単位が微細になっていたのにも関わらず、両者で衝撃吸収値にほとんど差はなかった。これは、旧オーステナイト粒界の微細化に伴うブロック長径の変化がほとんどなく、応力集中に関わる転位の堆積距離が両試料で同様であったこと、もしくは、旧オーステナイト粒界が極めて脆弱であり結晶粒微細化の影響が表れづかったことに起因していると考えられる。

第3章 参考文献

- (1) 吉江 淳彦, “強靱な鉄で社会を支える厚板”, *Nippon steel monthly*, (2007), 13.
- (2) 中佐啓治郎, 陳効列, 武井英雄, *日本金属学会誌*, 48 (1984), 1060.
- (3) R.A. Grange: *ASM Trans. Quart.*, 59(1966), 26.
- (4) 石原一樹, 卒業論文, (2021).
- (5) 牧正志, 津崎兼彰, 田村今男, *鉄と鋼*, 65 (1979), 515.
- (6) 泉田寛, 阿部望, 山尾憲人, 村井照幸, *ばね論文集*, 49 (2004), 21.
- (7) H. Schumann: *Arch, Eisenhiitt.*, 38 (1967) 647; 40 (1969), 1027.
- (8) K. Shimizu, Y. Tanaka, *Trans. JIM*, 19 (1978), 685.
- (9) J. Hidalgo, Maria Jesus Santofimia, *Metall. Mater. Trans. A*, 47 (2016), 5288.
- (10) 中津英司, 高木節雄, 徳永洋一, *日本金属学会誌*, 57 (1983), 858.
- (11) 松田昭一, 関口昭一, 影山英明, *鉄と鋼*, 64, (1978), 1209.
- (12) 牧正志, “鉄鋼の組織制御”, 内田老鶴圃 (2015), 125.
- (13) 吉村仁秀, 星野学, 藤岡政昭, *鉄と鋼*, 109 (2023), 333.

第4章 熱間加工を施した中 Mn 鋼のオーステナイト再結晶挙動

4.1 緒言

第3章で旧オーステナイト粒の微細化が靱性改善に有効でないことが示された。そこで、加工熱処理により旧オーステナイト粒の形態を制御することで Fe-10%Mn-0.1%C 合金の粒界破壊の抑制を図る。具体的には、オーステナイト単相温度での熱間圧延によって形成される加工硬化オーステナイトを焼入れすることによって、圧延方向に伸長した旧オーステナイト粒を有するマルテンサイト組織を作りこむ。したがって、オーステナイトの回復再結晶が生じない熱間圧延条件の明確化、すなわちオーステナイトの回復・再結晶挙動の理解が重要となる。

金属材料における回復・再結晶挙動の調査は過去に様々な手法によりなされている。例えば、試料を昇温させながら比熱を測定し、回復再結晶の際に歪みエネルギーが放出されることで得られるスペクトルを調べる手法⁽¹⁾や任意の温度で二段階の加工を行うことで得られる2つの真応力-真ひずみ曲線から回復再結晶に伴う流動応力の変化から、回復・再結晶の進行度を評価する方法などが挙げられる⁽²⁾。本研究では、二段階圧縮加工による変形応力の変化と EBSD による結晶方位測定とオーステナイト再構築を用いた組織観察をもとに Fe-10%Mn-0.1%C 合金のオーステナイト静的再結晶挙動の調査を行った。

また、中 Mn 鋼の組織制御という観点では、Mn 添加が再結晶挙動に及ぼす影響を明らかにすることが重要となる。Mn 添加がオーステナイト再結晶挙動に及ぼす影響として、Maehara らが Fe-0.3%Si-0.1%C 合金に対し Mn を添加した場合に、Mn 添加量の増大に伴って再結晶の進行が遅延することを報告している⁽³⁾。この Mn 添加による再結晶遅延効果はソリュートドラッグ効果と呼ばれるものであり、Mn 以外の合金元素の添加においても同様に報告されている。ただし、この報告では Mn の添加量が 2.5%以内という微量添加合金の調査にとどまっており、加えてオーステナイトの静的再結晶に及ぼす Mn の影響について調査された例は他にないため、中 Mn 鋼における Mn 添加範囲 (3~10%) でも同様に再結晶挙動に変化が生じるかどうかについては不明瞭である。そこで本研究では、Fe-10%Mn-0.1%C 合金のオーステナイト再結晶挙動の調査に加え、Mn 添加量のみを変化させた、Fe-2%Mn-0.1%C 合金、Fe-5%Mn-0.1%C 合金および Fe-10%Mn-0.1%C 合金間の再結晶挙動の差異を調査することで、中 Mn 鋼における Mn 添加量の変化が再結晶挙動に及ぼす影響を検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製および二段階圧縮加工試験

本研究では Fe-10%Mn-0.1%C 合金(Fe-10Mn)に加え、Mn 量の異なる鋼材として Fe-2%Mn-0.1%C 合金と Fe-5%Mn-0.1%C 合金(Fe-2Mn と Fe-5Mn)を用いた。Table 4-1 にそれらの詳細な化学組成を記す。

4.2.2 各種測定

(a) 軟化率測定

回復再結晶挙動を調査するために、Fig. 4-1 (a)に示すような二段階圧縮加工試験による軟化率測定を加工フォーモスタ試験機(日鉄テクノロジー(株)富津事業所に依頼)を用いて実施した。加工フォーモスタ試験機内の二段階圧縮加工時に得られる真応力-真ひずみ曲線より、恒温保持前後の変形応力の変化から恒温保持に伴う静的回復・再結晶の進行度を評価した⁽²⁾。静的再結晶の進行は、Fig. 4-1(c)に模式的に示すような一段階目の圧縮加工と二段階目の圧縮加工時の真応力-真ひずみ曲線の変化を解析することで、(3-1)式より得られる軟化率(S)というパラメータを用いて評価することができる。

$$S = \frac{\sigma_x - \sigma_2}{\sigma_x - \sigma_1} \quad (4-1)$$

ここで、 σ_1 と σ_2 はそれぞれ一段階目と二段階目の圧縮加工における 0.2%耐力、 σ_x は一段階目の圧縮加工における最大応力である。恒温保持中に回復再結晶が全く生じていない場合、一段階目の圧縮加工によるひずみ硬化分が二段階目の圧縮加工におけるひずみがない場合の 0.2%耐力にそのまま上乘せられるため、 σ_x と σ_2 が一致し、 $S=0$ を示す。回復再結晶が進行すると加工による歪が緩和され、 σ_2 が減少し軟化率は上昇する。恒温保持中に回復再結晶が完全に進行した場合、 σ_1 と σ_2 は一致し、 $S=1$ を示す。以上のようにして得られた軟化率(-)を縦軸、恒温保持時間(s)を横軸とし軟化率曲線を作成した。

試験片形状は Fig. 4-1 (b)に示す通りである。1473 K まで 10 K/s で昇温し、600 s のオーステナイト化処理を行った。その後、オーステナイト単相温度である 923~1173 K でそれぞれ 20~70% の圧縮加工を行い、種々の時間で恒温保持を行った後に、二段階目の圧縮加工として 30%の圧縮加工を施し、He ガスによる急冷を行った。圧縮加工時のひずみ速度は 15 s^{-1} とした。

(b) 組織観察

恒温保持後の組織観察を目的として、二段階目の圧縮加工を行わずに、恒温保持後 He 冷却を行った試料を用意した。この試料に対し、第 2 章と同様の手法で研磨を行い、SEM-EBSD を用いた結晶方位測定によって組織の観察を行った。さらに得られた結晶方位マップ中の α' マルテンサイトの結晶方位情報を用いて、Kurdjumov-Sachs (K-S) 関係 ($\{111\}_{\text{fcc}} // \{011\}_{\text{bcc}}$, $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{fcc}} // \langle 1\bar{1}1 \rangle_{\text{bcc}}$)⁽⁴⁾に基づき旧オーステナイト方位を計算し、焼入れ前の旧オーステナイトの再構築像⁽⁵⁾を

取得した。

Table 4-1 Chemical compositions of Fe-2Mn alloy, Fe-5Mn alloy and Fe-10Mn alloy (mass %).

	C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
Fe-2Mn	0.099	0.009	2.00	<0.002	0.0024	0.026	bal.
Fe-5Mn	0.099	0.013	5.03	<0.002	0.0026	0.0026	bal.
Fe-10Mn	0.097	0.019	10.03	<0.001	0.0029	0.012	bal.

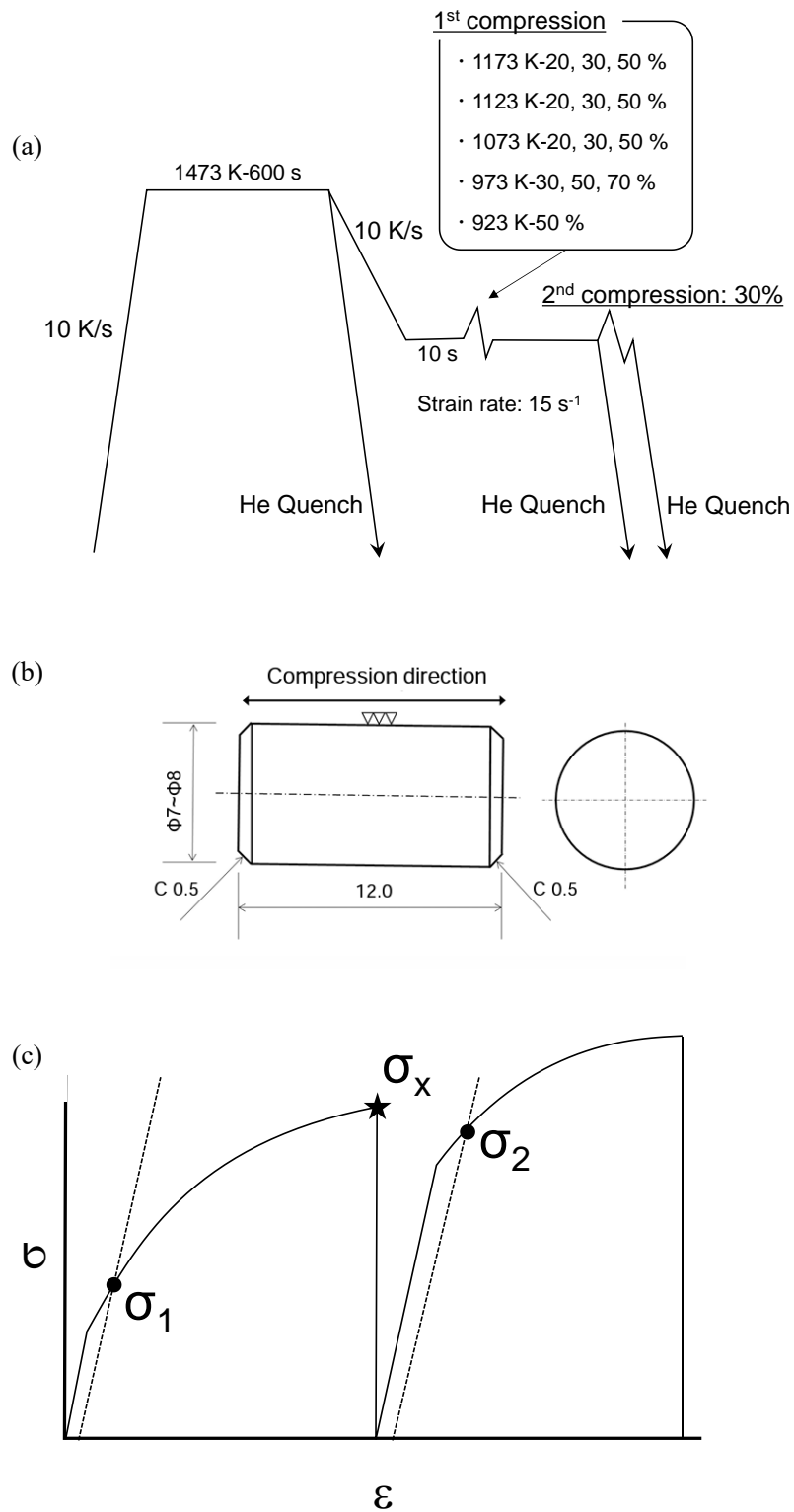


Fig. 4-1 Schematic diagram of (a) double compression test, (b) specimen used for the test and (c) stress-strain curve obtained by the test.

4.3 実験結果および考察

4.3.1 Fe-10Mn の回復再結晶挙動に対する温度の影響

Fig. 4-2 は Fe-10Mn に対し 1173 K で 50%-30%の二段階圧縮加工を行い得られた真応力-真ひずみ曲線である。Fig. 4-2(a)は 1 s の恒温保持、Fig. 4-2(b)は 10 s の恒温保持を行った場合の結果である。Fig. 4-2(a)では σ_1 と σ_2 はそれぞれ 39.1 MPa と 170.5 MPa であり、軟化率 S は 0.19 である。一段回目の圧縮加工によるひずみが緩和されずに、二段回目の圧縮加工ではそのひずみ硬化を受けた 0.2%耐力を示している。なお、一段階目の圧縮加工における真応力-真ひずみ曲線では、真ひずみの増大に伴う真応力の増大が圧縮加工終了時まで続いており、動的再結晶において見られる真応力が一定となる領域⁽⁶⁾が確認されない。したがって、この条件下における圧縮加工では動的再結晶はほとんど起こっていないものと判断できる。また、動的再結晶は変形温度が高いほど生じやすいことが知られているため⁽⁷⁾、本実験での条件下ではいずれも動的再結晶は生じていないと考えられる。Fig. 4-2(b)では σ_1 と σ_2 はそれぞれ 33.9 MPa と 58.6 MPa であり、S は 0.85 である。10 s の恒温保持によってひずみが緩和され軟化が進行したことが分かる。加工温度や恒温保持時間を変化させ同様の軟化率測定を行い、得られた軟化率を恒温保持時間で整理した軟化率曲線を Fig. 4-3 に示す。ここでは 50%-30%の二段階圧縮加工における結果のみを示している。図中には測定点および測定点の分布のみをもとに引いた曲線を示している。いずれの温度においても恒温保持時間の経過とともに軟化が進行している。ただし、軟化が生じる速度は温度ごとに大きく異なっており、温度が高いほど軟化速度が大きくなっている。ここで示される軟化には回復による軟化と再結晶による軟化が含まれる。実際に再結晶が進行しているかどうかを確認するために、恒温保持後に二段階目の圧縮を行わずに冷却を行った試料の組織観察を行った。Fig. 4-4 に (a)(b)923 K、(c)(d)1123 K、(e)(f)1173 K それぞれの温度で 50%の圧縮加工を行い、恒温保持後直ちに冷却した試料の結晶方位マップを示す。図の上下方向が圧縮軸方向である。それぞれの条件に対応する二段階圧縮加工で得られる軟化率も併せて示しており、(a)(c)(e)はほとんど軟化が進行していない場合の組織、(b)(d)(f)は軟化が大きく進行している場合の組織である。いずれの組織でも冷却過程でマルテンサイト変態が生じており、冷却前のオーステナイト組織に関する情報を取得することが困難である。そこで、これらの結晶方位マップにおける α' マルテンサイトの結晶方位情報から、K-S 関係に基づき焼入れ前の旧オーステナイトの再構築像を取得した。これを Fig. 4-5 に示す。上段に示す軟化率が低い試料では、いずれも圧縮軸方向に対し垂直方向にオーステナイト粒が伸長したような組織が大部分を占めており、そのオーステナイト粒内部には方位のばらつきが顕著に確認される。また、部分的に微細なオーステナイト粒が形成しており、わずかながら再結晶が進行していることがわかる。一方で、下段に示す軟化が大きく進行している場合の組織では、伸長したオーステナイト粒はほとんど見られず、等軸かつ粒内方位のばらつきが小さいオーステナイト粒がほぼ全体を占めている。これは恒温保持中に再結晶が大きく進行したことを示しており、Fig. 4-3 に示したような軟化率の上昇が再結晶の進行におおよそ対応していることを表している。再結晶は加工によって組織中に蓄えられたひずみエネルギーを駆動力として、原子の拡散を伴って進行するため、再結晶の進行速度は温度と加工率に大きく影響を受ける⁽⁸⁾。したがって、Fig. 4-3

における再結晶速度の温度依存性の結果は妥当であり、本合金においても再結晶の温度依存性が確認できたといえる。

再結晶は再結晶核となりうる領域の生成とその成長から成り、拡散変態の進行過程と類似している。そのため、再結晶の速度式は(3-2)式に示すような JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) 方程式⁽⁹⁻¹¹⁾によっておおよそ記述することが可能である⁽¹²⁾。

$$X = 1 - \exp(-k t^n) \quad (4-2)$$

X は再結晶の進行割合、t は時間[s]である。k は再結晶粒の形状に依存する定数と核生成速度および成長速度からなるパラメータである。JMAK 理論では再結晶核の粒界が一定の速度で移動し、経過時間に対して粒径が直線的に大きくなると仮定している。さらに、ここでは簡単のため時間によらず核生成速度が一定であるとするので k は定数となる。n は Avrami 指数と呼ばれるパラメータである。核生成速度が一定であると仮定した場合、再結晶核の三次元成長ではその理論値は 4 となる。また、核生成速度が一定でない場合においてはその理論値は減少するが、おおよそ $3 < n < 4$ の値になると Avrami は考察している⁽¹⁰⁾。この式をもとに、本実験で得られた軟化率の値から各温度における再結晶挙動を数式化し、再結晶開始時間および終了時間の予測を試みた。始めに、n を求める。(3-2)式を変形すると、以下のようになる。

$$\text{Log}\{\ln(1 - X)^{-1}\} = n \log t + \log k \quad (4-3)$$

実験から各恒温保持時間における軟化率が得られており、さらには、この軟化挙動はおおよそ再結晶挙動に対応していることが分かっている。したがって、得られた軟化率 S を再結晶率 X とみなし、縦軸を $\text{Log}\{\ln(1 - X)^{-1}\}$ 、横軸を恒温保持時間の常用対数 $\log t$ として得られる直線の傾きから n を求めることができる。Fig. 4-6 に各温度での再結晶における $\text{Log}\{\ln(1 - X)^{-1}\}$ と $\log t$ の関係を示す。ほとんどの温度で直線関係が示されている。しかし、973 K の長時間側ではプロットが直線からずれており、それまでの直線関係から予測される $\text{Log}\{\ln(1 - X)^{-1}\}$ よりも低い値を示していることが分かる。また、直線関係が得られている部分のみを用いて計算された各温度での再結晶における Avrami 指数を Table 4-2 に示す。いずれも、理論値を大きく下回る数値であることが分かる。このような再結晶における実験データと理論との不一致は過去に報告されており、Vandermeer らが Al-Cu 合金で同様の結果を報告している⁽¹³⁾。これは、再結晶粒の成長速度が時間経過とともに遅くなることが理由として考えられる。再結晶速度低下の原因としては、再結晶と競合して生じる回復による再結晶駆動力の低下が考えられている⁽¹³⁾。また、加工時に導入されるひずみはオーステナイト粒の結晶方位の違いや結晶粒界からの距離などに起因して不均一である⁽¹⁴⁾。これによって、材料中のひずみエネルギーの分布に不均一性が生まれる。ひずみエネルギーの高い領域で優先的に再結晶が進行し、時間の経過とともにひずみエネルギーの低い領域での再結晶に遷移することも再結晶速度低下の原因として挙げられる⁽¹⁵⁾。Fig. 4-5 に示した低軟化率の組織でも、わずかに形成された再結晶粒が均一に分布せず、局所的に集まっている様子が見られ、ひずみエネルギー

一分布の不均一性を示唆するものとなっている。(4-3)式で得られた Avrami 指数 n と定数 k をもとに各温度での再結晶曲線を作成した。これを Fig. 4-7 に示す。Fig. 4-3 に示した実験データのプロットも併せて示す。比較的短時間で再結晶が完了する 1073 K 以上での再結晶では実験値と対応した曲線が得られ、本実験で得られたパラメータをもとに再結晶開始時間、終了時間を予測することが可能である。ただし、973 K ではおよそ 1 ks までの再結晶挙動は予測可能であるが、それよりも長時間側の再結晶挙動の予測は JMAK 方程式では困難であり、実際の再結晶終了時間は計算で得られたものよりも長時間側に推移するものと考えられる。923 K も同様に再結晶終了時間は予測できない。計算で得られた数値をもとに、50%の圧縮加工時の Fe-10Mn におけるオーステナイト再結晶の温度-時間グラフを作成した。これを Fig.4-8 に示す。再結晶開始時間として再結晶率が 0.1 となる時間 ($t_{0.1}$)、再結晶終了時間として再結晶率が 0.99 となる時間 ($t_{0.99}$) を採用した。また、再結晶率が 0.5 となる時間 ($t_{0.5}$) も併せて示す。いずれの時間も温度の低下とともに長時間側に遷移している。1073 K 未満の温度であれば加工後の短時間で再結晶が大きく進行することはないと判断できるため、加工オーステナイト組織を得るためには、1073 K 未満の温度で圧延することが好ましいと言える。

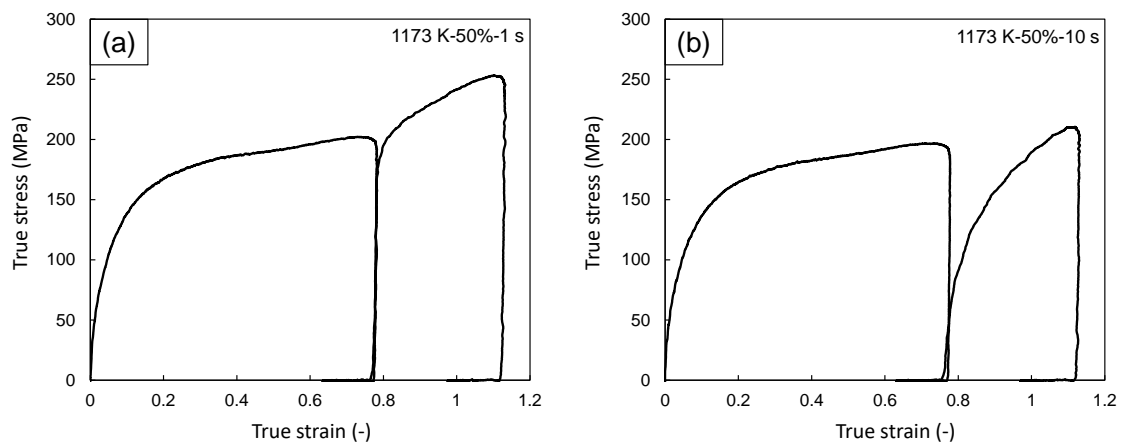


Fig. 4-2 Stress-Strain curves of 50% compressed Fe-10Mn at 1173 K (holding time: (a) 1 s and (b) 10 s).

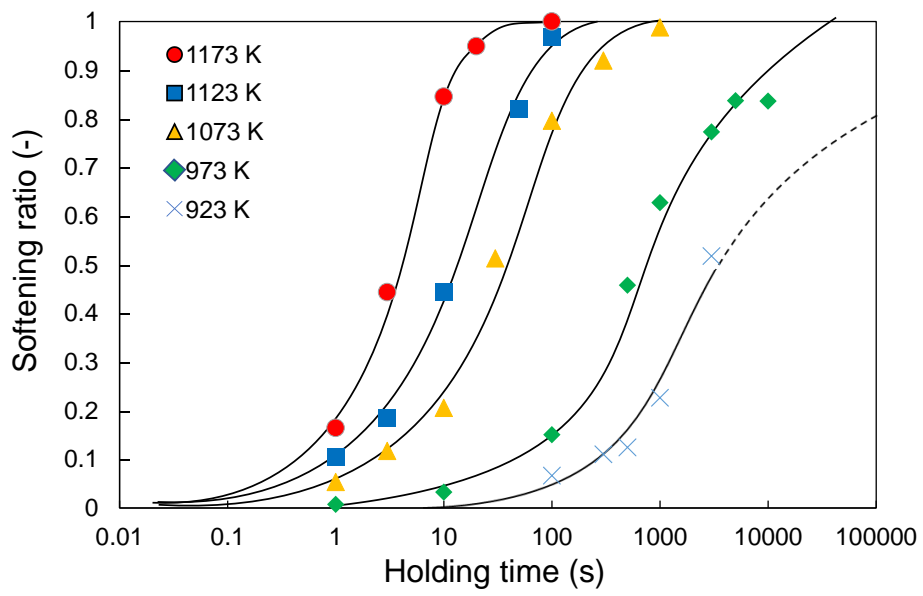


Fig. 4-3 Softening curves of 50% compressed Fe-10Mn.

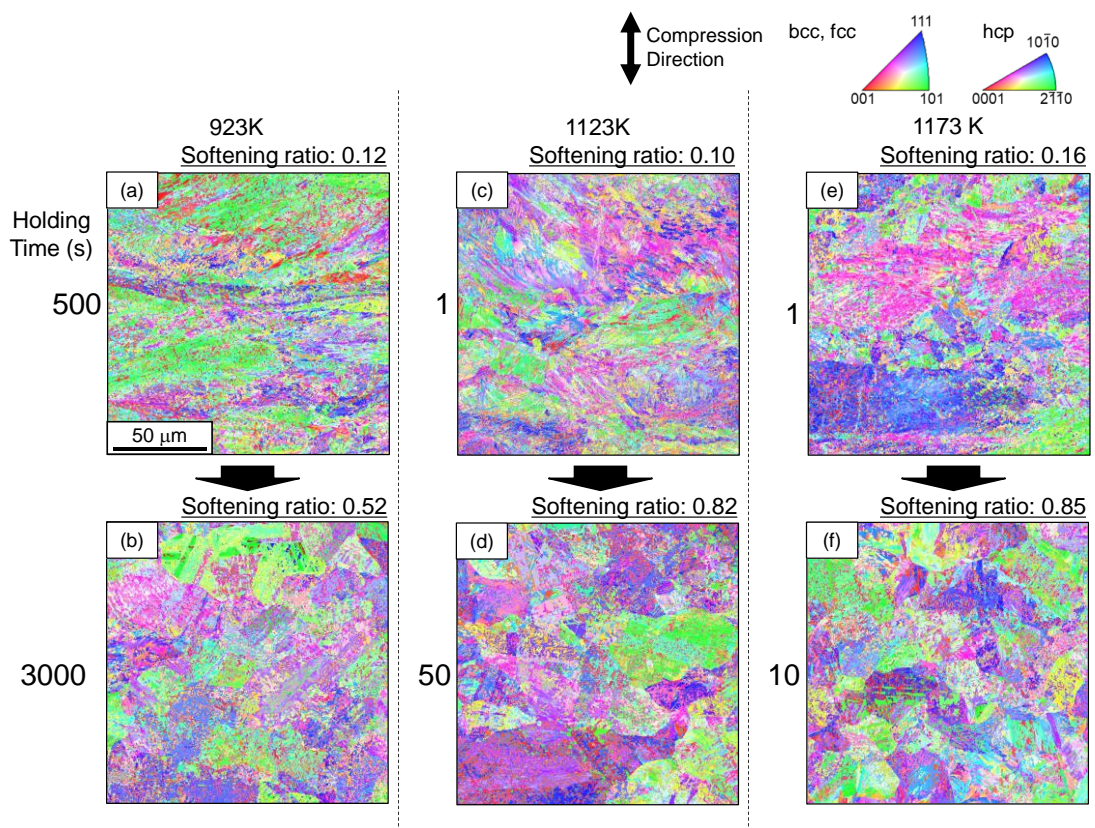


Fig. 4-4 Crystal orientation maps of 50% compressed Fe-10Mn at (a)(b) 923 K, (c)(d) 1123 K and (e)(f) 1173 K ((a)(c)(e) low softening ratio and (b)(d)(f) high softening ratio).

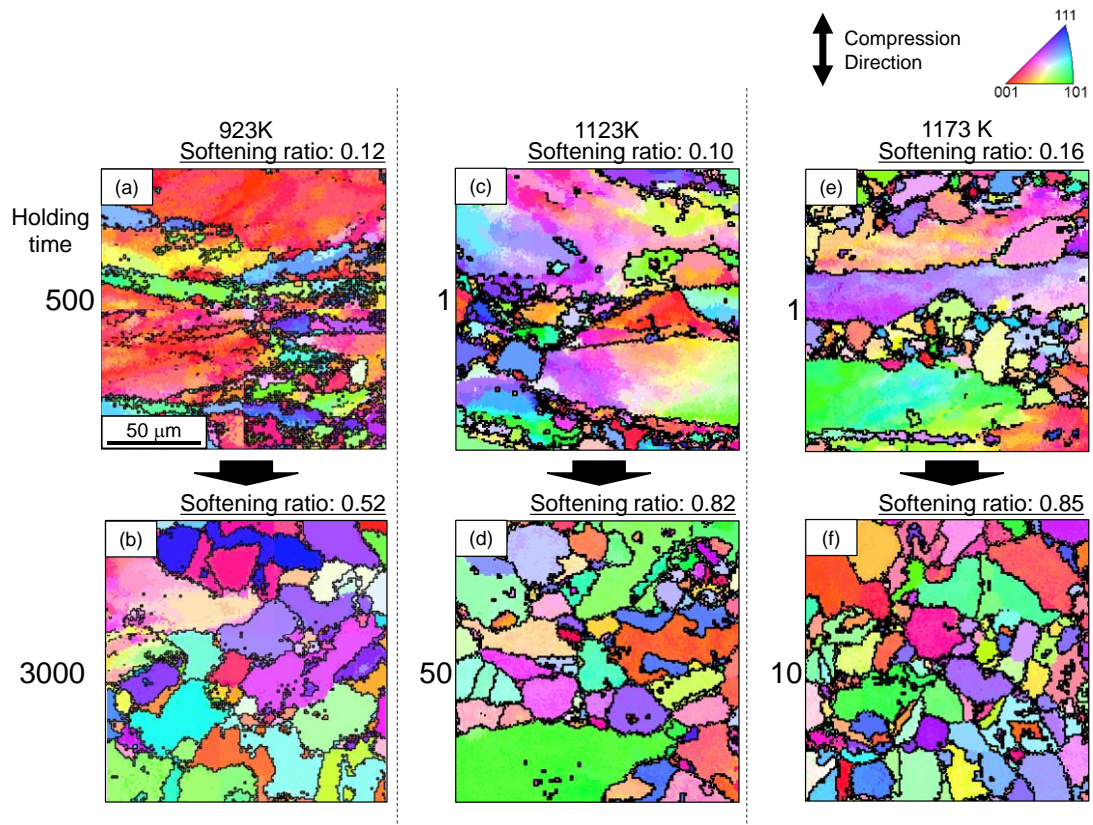


Fig. 4-5 Reconstructed austenite maps of 50% compressed Fe-10Mn at (a)(b) 923 K, (c)(d) 1123 K and (e)(f) 1173 K ((a)(c)(e) low softening ratio and (b)(d)(f) high softening ratio).

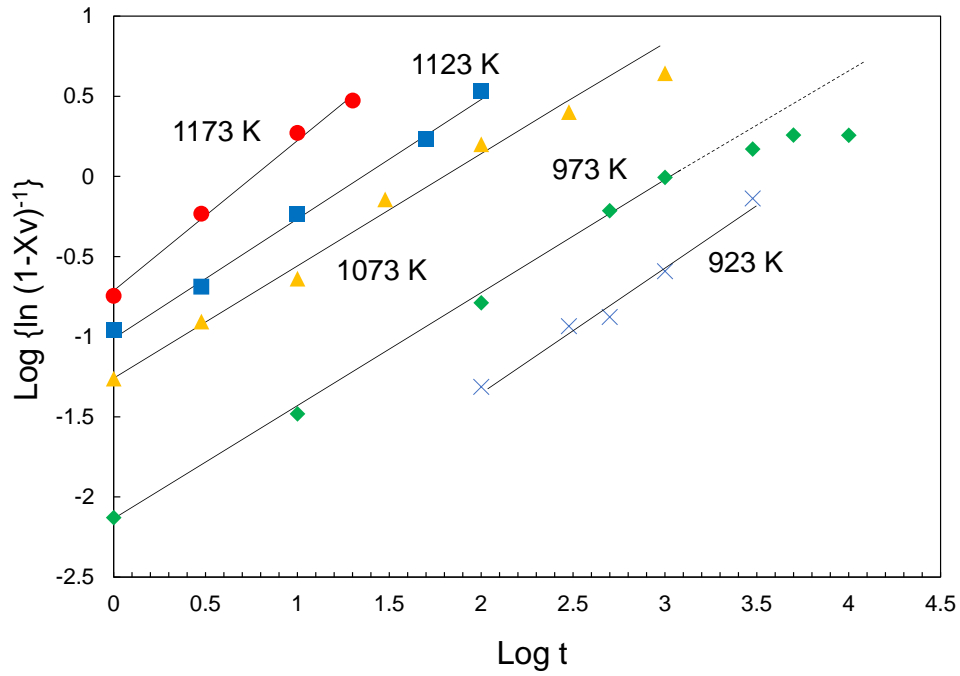


Fig. 4-6 JMAK Plots in 50% compressed Fe-10Mn.

Table 4-2 Avrami exponents in recrystallization at various temperatures.

Temperature (K)	1173	1123	1073	973	923
Avrami exponent (-)	0.93	0.75	0.65	0.71	0.78

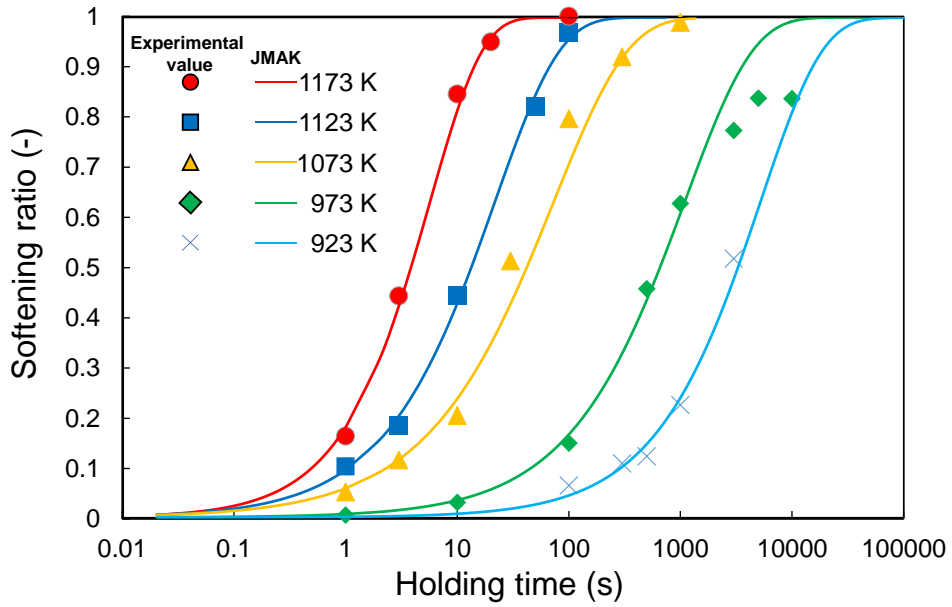


Fig. 4-7 Recrystallization curves of 50% compressed Fe-10Mn calculated by JMAK equation.

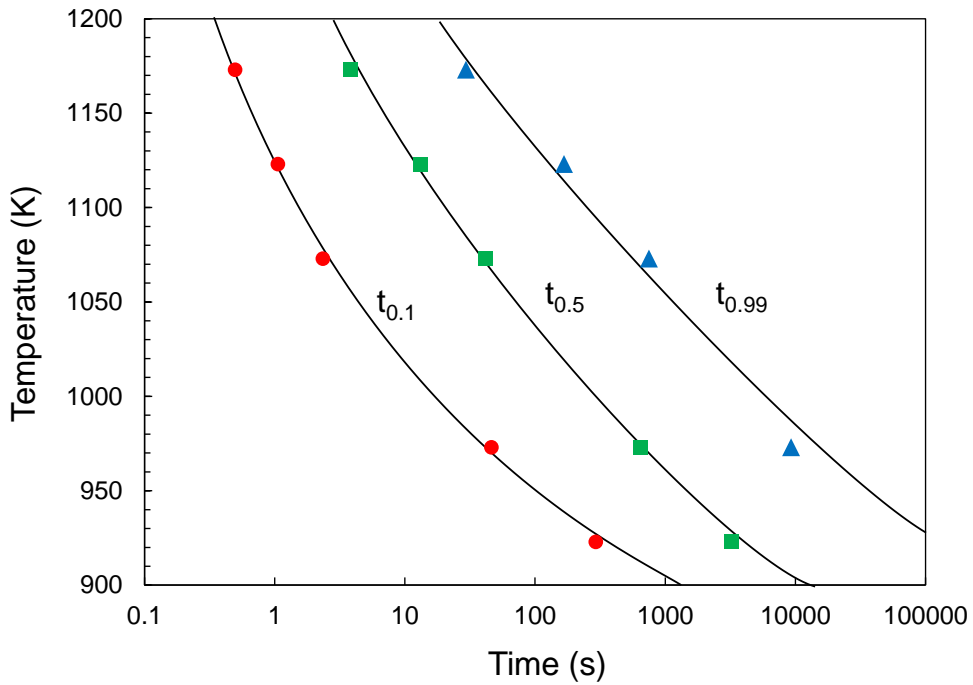


Fig. 4-8 Time-Temperature diagram of recrystallization of 50% compressed Fe-10Mn.

4.3.2 Fe-10Mn の回復再結晶挙動に対する加工率の影響

既述したように、再結晶はひずみエネルギーを駆動力とするため、その速度は加工率に依存する。そこで、再結晶挙動に対する加工率の影響を調査した。Fig. 4-9 は 20~50%の圧縮加工を行った Fe-10Mn の 1123 K における軟化挙動を示している。50%の曲線は Fig. 4-3 に示したものと同様のものである。また、Fig. 4-10 は 20%圧縮加工後 1、3、200 s の恒温保持を行い直ちに冷却した試料の結晶方位マップおよびオーステナイト再構築像である。20%の圧縮であるためオーステナイト粒の伸長は確認し難いが、低軟化率の 1 s 保持材ではオーステナイト粒内に方位のばらつきが顕著にみられ、加工オーステナイト組織が大部分を占めていることが分かる。保持時間の経過とともに再結晶が進行する様子が確認され、軟化率が 0.8 である 200 s 保持材では粒内方位のばらつきがほとんどないオーステナイト組織へと変化している。したがって、20%の圧縮加工でも 1123 K では再結晶が進行しており、軟化率は再結晶率とおおよそ対応することが確認される。加えて、再結晶後のオーステナイト粒径が Fig. 4-5(d)に示した 50%圧縮加工材のものより粗大である。加工率は再結晶核の数に影響し、加工率が大きくなるほど再結晶核の生成頻度が増え、再結晶後の粒径が微細になることが知られている⁽¹⁶⁾。ここでも同様に加工率の減少によって核生成頻度が減少したと考えられる。他の温度でも同様に、加工率を変化させた際の再結晶率の測定を行い、JMAK 方程式によって再結晶曲線を作成した。そこで得られた再結晶曲線から $t_{0.1}$ と $t_{0.5}$ を求め、各温度ごとに加工率との関係を整理した。その結果を Fig. 4-11 に示す。いずれの温度でも加工率の上昇に伴い $t_{0.5}$ が短時間側に移行している。これは、加工率の増大に伴って、再結晶駆動力と再結晶粒の核生成頻度が増大したためであると考えられる。一方、 $t_{0.1}$ ではそのような傾向はなく、加工率に依存せずおおよそ一定である。4.3.1 で述べたように、ひずみの不均一な導入に起因して、高いひずみエネルギーを有する部分で優先的に再結晶が進行することが考えられる。いずれの加工率においても、局所的に形成された高い歪みエネルギーを有する部分での再結晶の進行によって材料全体の軟化が開始したために、再結晶開始時間に差が大きく表れなかったと推察される。なお、再結晶挙動への加工率の影響は 4.3.1 に示した温度の影響と比較すると小さいが、加工率の増大はオーステナイト粒の伸長度、あるいはその後のマルテンサイト変態に影響を及ぼす可能性があるため^(17, 18)、マルテンサイト組織の組織制御においては重要な要素となる。

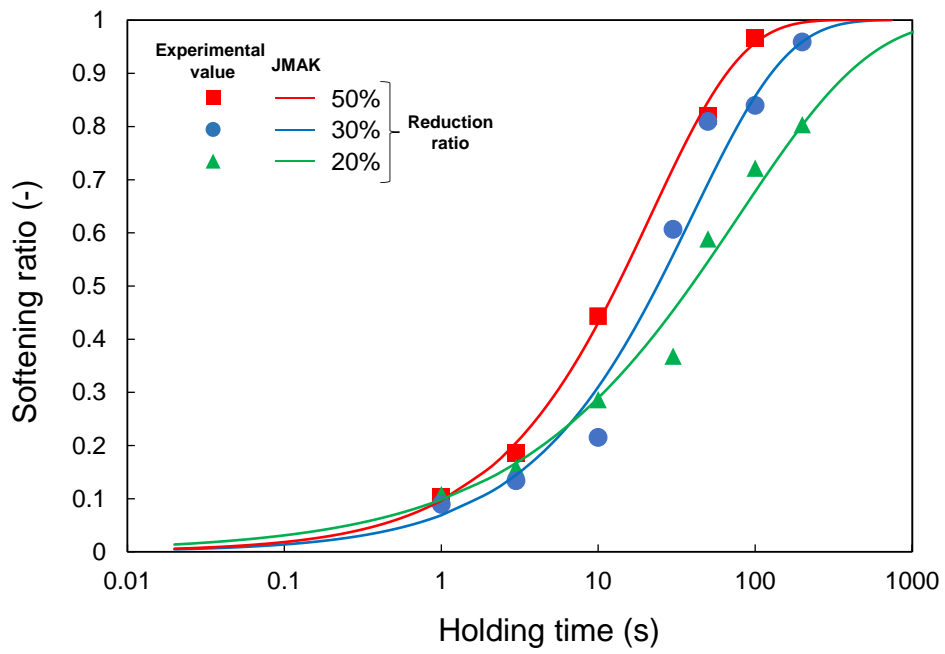


Fig. 4-9 Recrystallization curves of 20, 30 and 50% compressed Fe-10Mn at 1123 K calculated by JMAK equation.

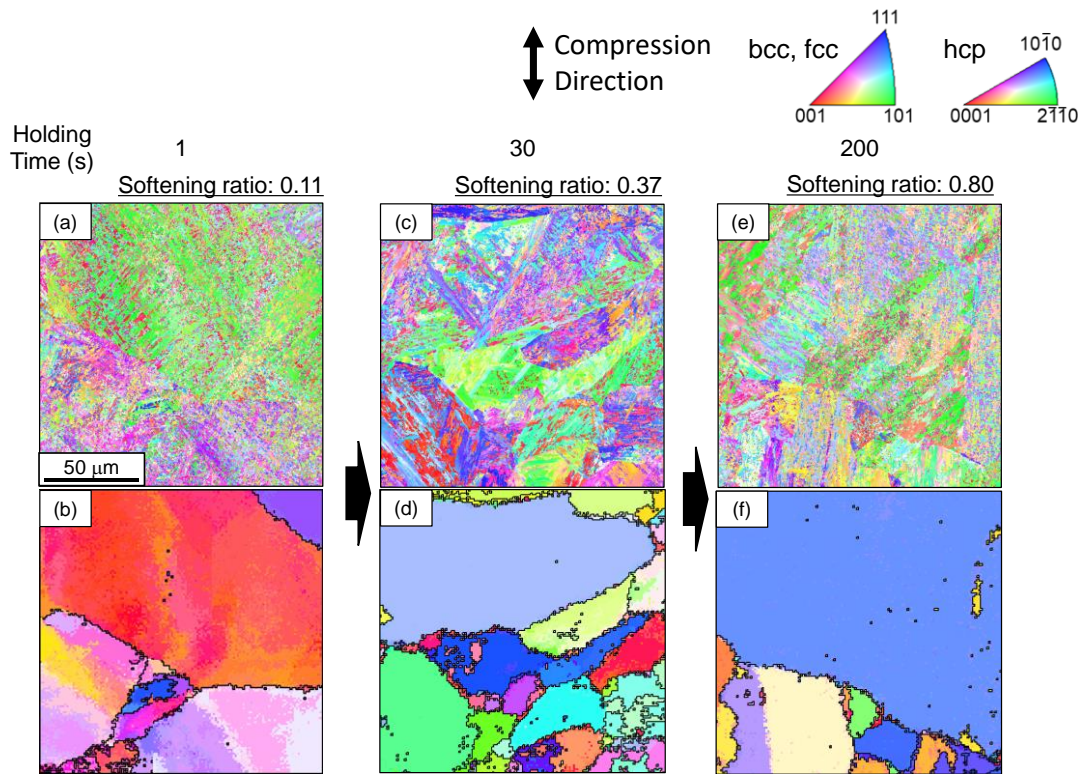


Fig. 4-10 Microstructures of 20% compressed Fe-10Mn at 1123 K, followed by annealing for (a)(b) 1 s, (c)(d) 30 s and (e)(f)200 s ((a)(c)(e) crystal orientation maps and (b)(d)(f) reconstructed austenite maps of (a), (c) and (e) respectively).

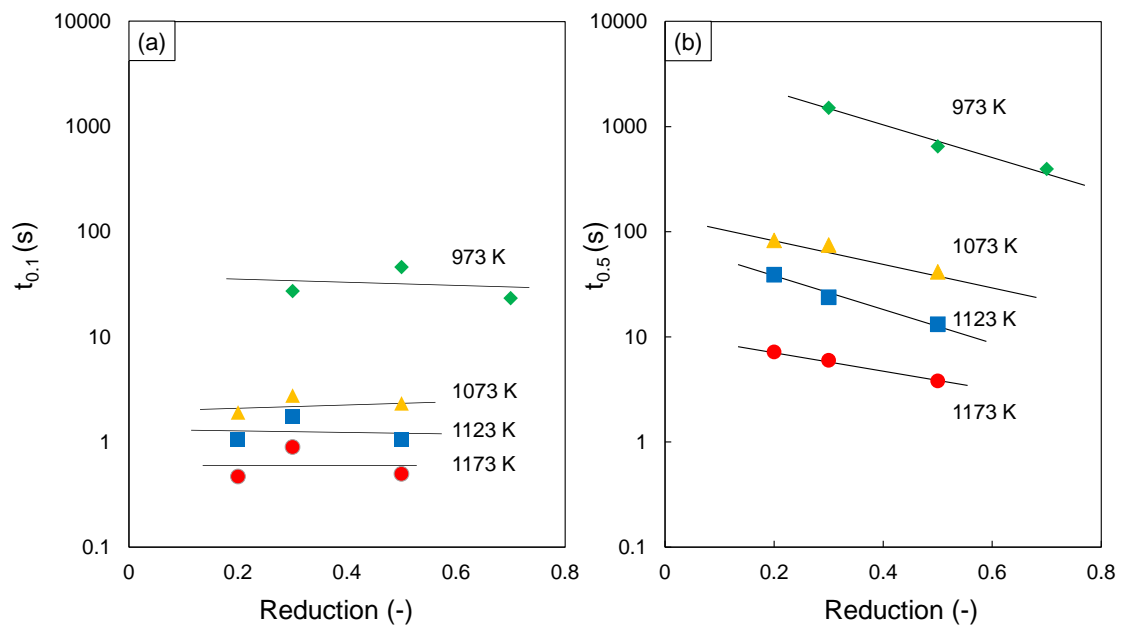


Fig. 4-11 Relationships between recrystallization time ((a) $t_{0.1}$ and (b) $t_{0.5}$) and reduction of Fe-10Mn.

4.3.3 中 Mn 鋼の回復再結晶挙動に対する Mn 添加量の影響

Fig. 4-12(a)に 1123 K で 50%-30%の二段階圧縮加工を行った Fe-2Mn、Fe-5Mn および Fe-10Mn の軟化率曲線を示す。圧縮加工温度はいずれの試料においてもオーステナイト単相温度である。加えて、Fig. 4-13 に Fe-2Mn、Fe-5Mn に対し 50%の圧縮加工後 1、20 s の恒温保持を行い直ちに冷却した試料の結晶方位マップおよびオーステナイト再構築像を示す。Mn 量の増大によって、軟化が遅延していることが確認され、最も軟化速度が大きい Fe-2Mn においては 1 s の段階で軟化率が 0.56 を示している。1 s の恒温保持で得られた組織を見ると、軟化率が 0.56 である Fe-2Mn では等軸かつ粒内方位のばらつきが小さいオーステナイト粒が観察視野の大部分を占めており、軟化率が 0.22 の Fe-5Mn では圧縮軸垂直方向に伸長し、かつ粒内方位のばらつきが顕著なオーステナイト粒が観察される。その一方で、軟化率が大きい 20 s 保持材では粒内方位のばらつきが小さい等軸なオーステナイト粒がほぼ全面を占めていることから、いずれの試料でも恒温保持中に再結晶が進行している。したがって、Mn 量の増大に伴う軟化の遅延は再結晶速度の低下によるものであると判断できる。再結晶速度は $t_{0.5}$ の逆数で定義される⁽¹⁹⁾。Fig. 4-12(b)は Fig. 4-12(a)から得られる再結晶速度と Mn 量の関係であり、中 Mn 鋼における Mn 添加量の範囲においても Mn の再結晶遅延効果が表れていることが分かる。合金元素添加がもたらす再結晶遅延効果については過去に多くの研究がなされており、その遅延メカニズムはおおよそ溶質元素によるソリュートドラッグ効果^(3, 20-22)と析出物によるピン止め効果^(23, 24)に分けられる。本実験の圧縮加工温度はいずれの試料でもオーステナイト単相の温度であり、圧縮加工による加工誘起析出⁽²⁵⁾などによる圧縮加工温度での析出は起こりえない。したがって、本実験の Mn 添加による再結晶の遅延は、過去に報告された Mn の微量添加の場合⁽³⁾と同様に固溶 Mn のソリュートドラッグ効果によって再結晶粒界の移動速度が低下したことに起因すると考えられる。ソリュートドラッグ効果は再結晶粒界の移動の際に、粒界に偏析した溶質原子の移動が必要となるために粒界の易動度が下がり、再結晶が遅れる現象である⁽²²⁾。したがって、ソリュートドラッグ効果が発現していれば再結晶は Mn の拡散により律速されており、再結晶と Mn の不純物拡散の両者の活性化エネルギーが近い値をとると考えられる。そこで、Fe-10Mn の 1073~1173 K で 50%の圧縮加工を行った際の再結晶曲線を用いて、Fe-10Mn における再結晶の活性化エネルギーを計算し、過去に報告されている Fe-Mn 合金における Mn の不純物自己拡散の活性化エネルギーとの比較を試みた。Fig. 4-14 に Fe-10Mn の 50%圧縮加工材におけるアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットでは、 $t_{0.5}$ の対数を縦軸に、恒温保持温度の逆数を横軸にしてグラフを描くことで直線を得ることができる。この直線はアレニウスの式と呼ばれる(4-4)式を用いて表される⁽²⁶⁾。

$$V_R = \frac{1}{t_{0.5}} = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4-4)$$

V_R は再結晶速度[s⁻¹]、T は保持温度[K]、R は気体定数[J/mol K]、また、C は定数[-]、Q は活性化エネルギー[J/mol]である。この活性化エネルギーを求めることで現象を支配している要素過程を推定することができる。アレニウスの式は原子の集団がある平衡状態から別の平衡状態へ移行

する過程が生じる確率を統計熱力学的に表示したものであり、この過程を再結晶現象に置き換えると、再結晶粒界に接する母相の原子が熱振動により、再結晶粒内部側に移動する現象に対応する。Fig. 4-14 に示す直線の傾きは(4-4)式によると活性化エネルギー Q を気体定数 R で除した値であるため、この傾きから Fe-10Mn における見かけの再結晶の活性化エネルギーは 248 kJ/mol と求められる。再結晶と拡散の活性化エネルギーの関係については諸説あり、再結晶の活性化エネルギーは格子拡散と近い値をとるといふものと、粒界拡散と近い値をとるといふものがある⁽²⁷⁾。また、Mn の自己拡散について、Nohara らは Fe-Mn 合金におけるオーステナイト中の Mn 原子の格子拡散の活性化エネルギーは Mn 量に依存し、10.41at%Mn (10.26mass%Mn) の場合おおよそ 267 KJ/mol であると報告している⁽²⁸⁾。加えて、Smith らは γ Fe 中の Mn 原子の粒界拡散エネルギーを 187 ± 18 KJ/mol と報告している⁽²⁹⁾。計算された再結晶の活性化エネルギーの値は格子拡散の活性化エネルギーと近い値であることから、Fe-10Mn の再結晶は Mn の格子拡散に支配されており、固溶 Mn によるソリュートドラッグを受けた再結晶粒界の移動が生じていることが分かる。

続いて、Mn 添加量の増大による再結晶粒界の移動速度の遅延の程度を見積もった。再結晶粒界の移動速度 v は(4-5)式⁽³⁰⁾で示される。

$$v = MP \quad (4-5)$$

M は粒界易動度 [$\text{m}^4/\text{J s}$]、 P は粒界移動の駆動力 [J/m^3] である。ソリュートドラッグを受けた粒界の易動度 M は(4-6)式⁽³¹⁾で表される。

$$M = \frac{D_M^\gamma}{\lambda RT X_M (K_M^{\text{seg}} - 1)^2} \quad (4-6)$$

D_M^γ は溶質原子の格子拡散係数、 λ は粒界移動時の原子が動く距離、 K_M^{seg} は溶質原子の粒界偏析係数、 X_M は溶質原子のバルク濃度であり、 R は気体定数、 T は温度である。 K_M^{seg} は Hillert-Ohtani モデル^(32, 33)に基づいて Mn の液相平衡濃度 (Mn 粒界濃度) を Mn のバルク濃度で除すことで得た。それぞれの濃度は Thermo-calc (Database: SSOL7) を用いて求めた。 D_M^γ は Nohara らの報告で Mn 添加量ごとに示された振動数因子 D_0 と Mn の格子拡散の活性化エネルギー Q_M ⁽²⁸⁾ を引用し、(4-7)式で求めた。

$$D_M^\gamma = D_0 \exp\left(-\frac{Q_M}{RT}\right) \quad (4-7)$$

続いて、再結晶粒界移動の駆動力 P はひずみエネルギーであり、(3-7)式で表される。

$$P = \alpha \rho G b^2 \quad (4-8)$$

α は定数、 ρ は転位密度 [$1/\text{m}^2$]、 G は剛性率 [N/m^2]、 b は転位のバーガースベクトル [m] である。

圧縮加工を受けたオーステナイト組織の転位密度を直接求めることは難しいため、今回は真応力真ひずみ曲線から一段階目の圧縮加工時のひずみ硬化量 $\Delta\sigma$ を求め、Bailey-Hirsch の式((4-9)式)⁽³⁴⁾にひずみ硬化量を代入することで間接的に転位密度を評価した。

$$\Delta\sigma = \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4-9)$$

ここで、駆動力 P は(4-8)式と(4-9)式によって(4-10)式のように表すことができる。

$$P = \frac{\Delta\sigma^2}{G\alpha} \quad (4-10)$$

(4-5)式、(4-6)式、(4-7)式および(4-10)式を用い、Mn 量に大きく依存しないと考えられるパラメータを定数 C とすると、それぞれの Mn 濃度における再結晶粒界移動速度は(4-11)式で表すことができる。

$$v = C \frac{\Delta\sigma^2 D_0 \exp(-\frac{Q_M}{RT})}{X_M (K_M^{seg} - 1)^2} \quad (4-11)$$

Fe-2Mn、Fe-5Mn および Fe-10Mn それぞれにおける、各パラメータを **Table 4-3** にまとめる。ここで得られた各合金の v を Fe-2Mn の v で除すことによって、Fe-2Mn に対する Fe-5Mn と Fe-10Mn の粒界移動速度の比をもとめた。さらに **Fig. 4-12** に示した Fe-2Mn の再結晶速度の実験値に対し、計算で得られた Fe-2Mn に対する粒界移動速度の比をかけることで、Mn 量増大による再結晶遅延効果の計算値を算出した。これを **Fig. 4-15** に示す。実験データである **Fig. 4-12** の結果とは多少のずれはあるものの、傾向はおおよそ一致している。活性化エネルギーの結果に加え、粒界移動速度の遅延効果のみを考慮した計算結果で再結晶の遅延をおおよそ再現できたことから、やはり中 Mn 鋼における Mn 添加量の範囲でも Mn 添加がソリュートドラッグ効果に起因した再結晶の遅延をもたらしていると結論付けられる。

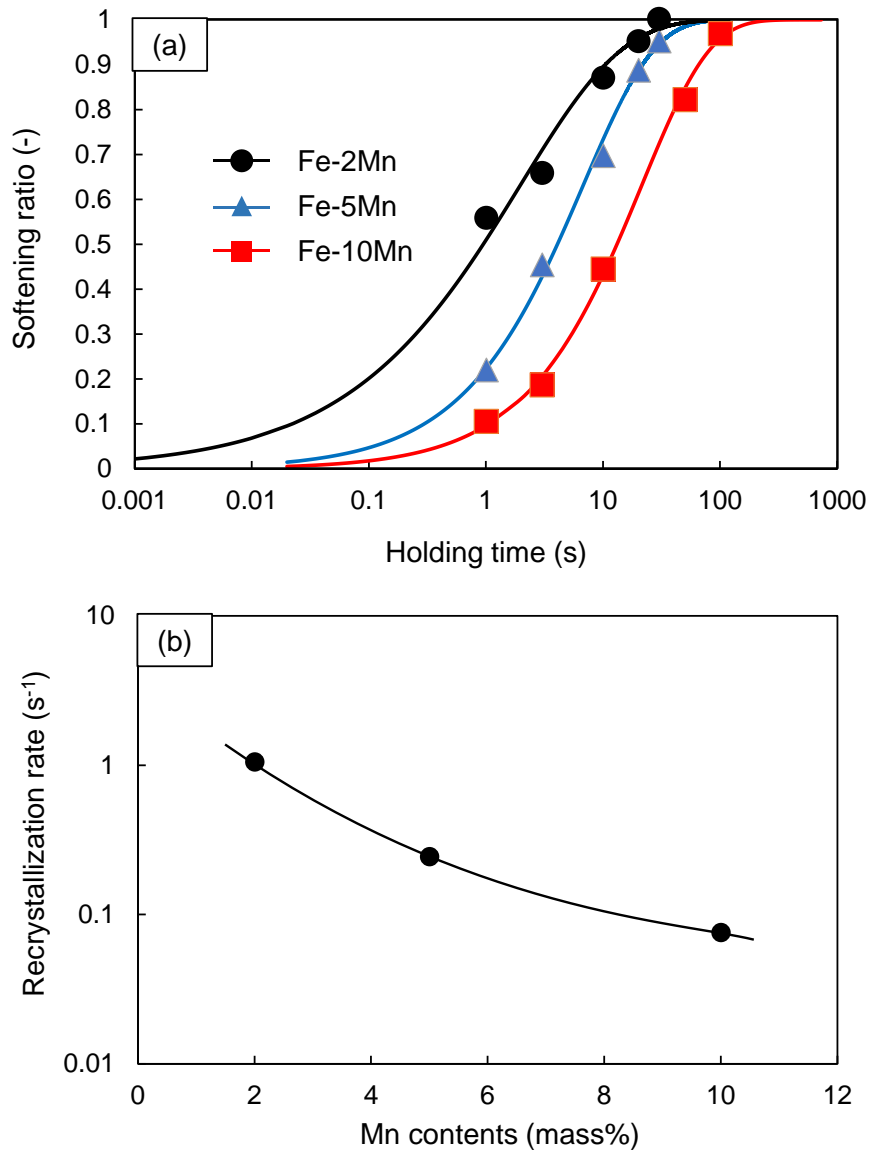


Fig. 4-12 (a) Recrystallization curves of 50% compressed Fe-2Mn, Fe-5Mn and Fe-10Mn at 1123 K and (b) relationship between recrystallization rate and Mn contents.

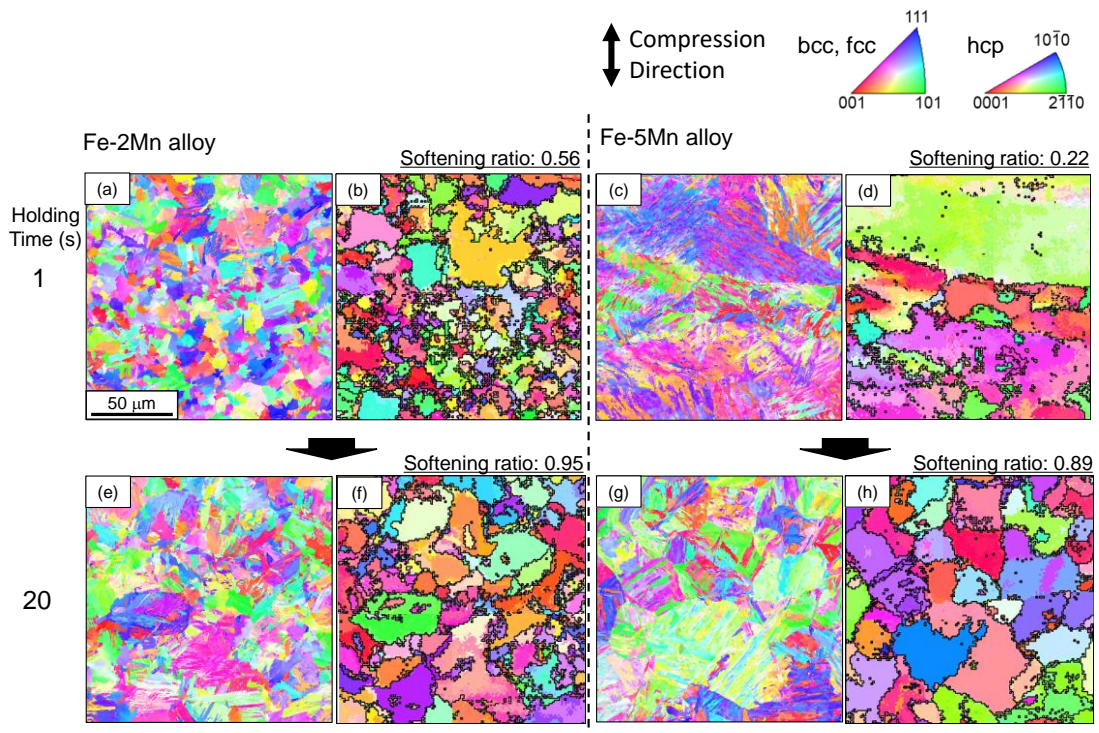


Fig. 4-13 Microstructures of 50% compressed (a)(b)(e)(f) Fe-2Mn and (c)(d)(g)(h) Fe-5Mn at 1123 K annealed for (a)-(d) 1 s, (e)-(h) 30 s ((a)(c)(e)(g) crystal orientation maps and (b)(d)(f)(h) reconstructed austenite maps of (a), (c), (e) and (g) respectively).

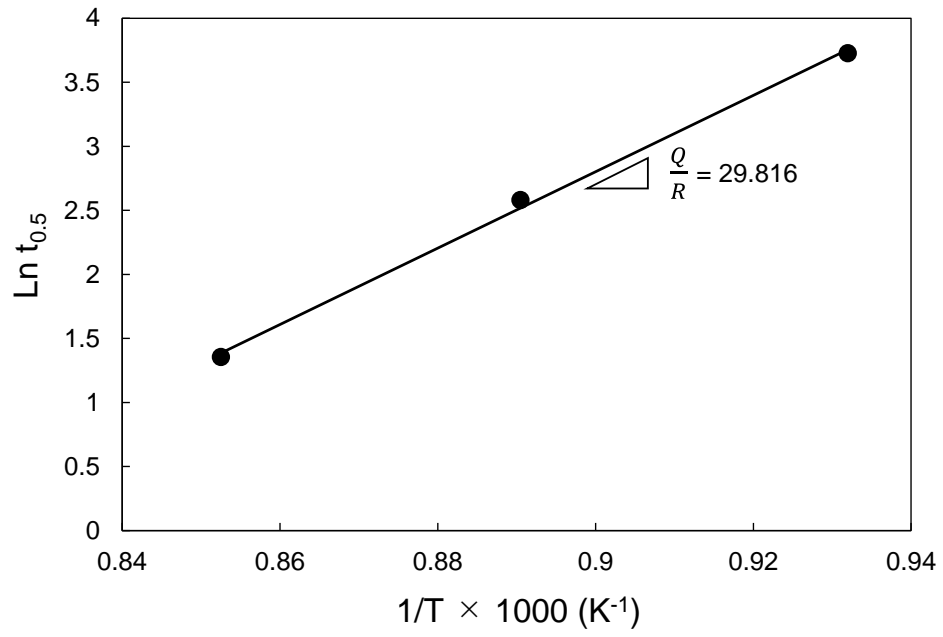


Fig. 4-14 Temperature dependence of recrystallization rate (Arrhenius Plot) of Fe-10Mn.

Table 4-3 Parameters related to speed of grain boundary migration in Fe-2Mn alloy, Fe-5Mn alloy and Fe-10Mn alloy.

	$\Delta\sigma$ [$\times 10^8$ Pa]	K_{Mn}^{seg} at 1123 K [-]	$D0^{(28)}$ [$\times 10^{-6}$ m ² /s]	$Q^{(28)}$ [$\times 10^3$ J/mol]
Fe-2Mn	1.59	1.52	2.00	235
Fe-5Mn	1.66	1.51	1.70	229
Fe-10Mn	1.7	1.44	29.0	267

	D_M^γ at 1123 K [$\times 10^{-17}$ m ² /s]	V [m/s]	
Fe-2Mn	2.34	$111 \times C$	
Fe-5Mn	3.79	$82.0 \times C$	
Fe-10Mn	1.10	$16.5 \times C$	C: constant

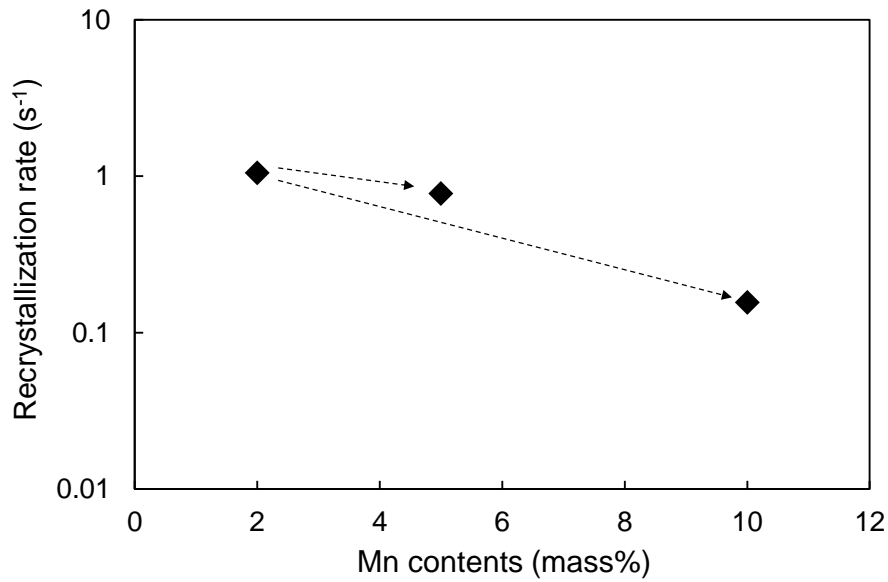


Fig. 4-15 Changes in recrystallization rate due to Mn addition determined using the ratio of grain boundary migration speed obtained by calculation.

4.4 結言

Fe-10%Mn-0.1%C 合金におけるオーステナイトの静的再結晶挙動、および Mn 添加が再結晶挙動に及ぼす影響を調査した結果以下の知見を得た。

- (1) Fe-10%Mn-0.1%C 合金の再結晶速度は温度の低下によって著しく減少し、再結晶開始時間、終了時間ともに長時間側へ移行した。また、比較的短時間で再結晶が完了する 1073~1173 K での再結晶の場合には、JMAK 方程式によって再結晶挙動を開始から終了まで再現することが可能であるが、973 K 以下の場合には JMAK 方程式の結果と実験データで再結晶過程の後半にずれが生じる。
- (2) Fe-10%Mn-0.1%C 合金の再結晶速度は加工率の増大によって大きくなる。ただし、再結晶開始時間はほとんど変化しない。また、加工率の増大による再結晶後のオーステナイト粒径の微細化が確認された。なお、再結晶速度に及ぼす影響は温度に比べて小さい。
- (3) Fe-2%Mn-0.1%C 合金、Fe-5%Mn-0.1%C 合金および Fe-10%Mn-0.1%C 合金の再結晶挙動を調べた結果、Mn 量の増大による再結晶速度の低下が確認された。Fe-10%Mn-0.1%C 合金の再結晶の活性化エネルギーが Mn の自己格子拡散の活性化エネルギーに近い値をとることとソリュートドラッグを受けた粒界移動の計算のみによって再結晶の遅延がおおよそ再現されたことから、中 Mn 鋼における Mn 添加量の範囲においても固溶 Mn のソリュートドラッグによる再結晶の遅延が生じることが示された。
- (4) 本実験の結果より、伸長した旧オーステナイト粒を有する Fe-10%Mn-0.1%C 合金を得るためには、1073 K 未満の温度での熱間圧延が適していると判断される。

第4章 参考文献

- (1) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Oct. 25, 232 (1955), 252.
- (2) C. Ouchi, Tetsu to Hagane, 70 (1984) 2081.
- (3) 前原泰裕, 邦武立郎, 藤野允克, 鉄と鋼, 67 (1981), 362.
- (4) G. V. Kurdjumov and G. Sachs: Ann Phys, 64 (1930), 325.
- (5) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhashi: Acta Mater. 58 (2010), 6393.
- (6) K. Huang, R. E. Logé, Mater. and Des., 111 (2016), 548.
- (7) 古林英一, “再結晶と材料組織”, (2000), 27, 内田老鶴圃出版.
- (8) 古林英一, “再結晶と材料組織”, (2000), 29, 内田老鶴圃出版.
- (9) W. Johnson and R. F. Mehl, Metals Tech., T. P., 1089 (1939).
- (10) M. Avrami, J. Chem. Phys., 9 (1941), 177.
- (11) A. N. Kolmogorov: Izv. Akad. Nauk. USSR-Ser-Matemat., 1 (1937), 355.
- (12) J. E. Burke, D. Turnbull, Recovery and recrystallization of Metals in “Progress in Metals Physics”, (1952), 220, Pergamon Press.
- (13) R. A. Vandermeer and P. Gordon, “Recovery and Recrystallization of metals”, (1963), 211, Interscience Publishers.
- (14) J. Humphreys, G. S. Rohrer, A. Rollett, (2017) “Recrystallization Third Edition” pp. 277-280, Elsevier Published.
- (15) W. B. Hutchinson, S. Jonsson and L. Ryde: Scripta Met., 23 (1989), 671.
- (16) 古林英一 “再結晶と材料組織”, (2000), 31, 内田老鶴圃出版.
- (17) K. Tsuzaki, S. Fukasaku, Y. Tomota, T. Maki, Mater. Trans. JIM, 32 (1991), 222.
- (18) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhashi, Acta Mater. 60 (2012), 1139.
- (19) 古林英一 “再結晶と材料組織”, (2000), 32, 内田老鶴圃出版.
- (20) 榎本正人, まてりあ, 54 (2015), 65.
- (21) C. Antonione, G. D. Gatta, A. Lucci, G. Riontino and G. Venturello : ActaMet., 18 (1970).
- (22) 牧正志 “鉄鋼の組織制御”, (2015), 162, 内田老鶴圃.
- (23) 久保田学, 小林由起子, 潮田浩作, 高橋淳: 日本金属学会誌, 80 (2016), 620.
- (24) A. Abdollah-Zedeh, D. P. Dunne, ISIJ International, 43 (2003), 1213.
- (25) S. Akamatsu, Y. Matsumura, T. Senuma, H. Yada and S. Ishikawa: Tetsu-to-Hagane, 75 (1989), 933.
- (26) G. R. Speich and R. M. Fisher: in “Recrystallization, Grain Growth and Textures” (1966), 563, ASM.
- (27) 古林英一 “再結晶と材料組織”, (2000), 34, 内田老鶴圃出版.
- (28) K. Nohara, K. Hirano, (1971). Diffusion of Mn⁵⁴ in iron and Iron-Manganese Alloys. Proc. ICSTIS, Sec. 6, 11, 1267.
- (29) A. F. Smitll, R. Hales, Metal Science, 9:1 (2013), 181.

- (30) J. Humphreys, G. S. Rohrer, A. Rollett, (2017) "Recrystallization Third Edition", 249, Elsevier Published.
- (31) M. Hillert : The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids, Institute of Metals, (1963), 231.
- (32) M. Hillert, Lectures on the Theory of Phase Transformations, ed. by H.I. Aaronson (AIME, New York, 1975), 36.
- (33) H. Ohtani, M. Enoki: Proceedings of the 5th ISSS, Nov., (2017), 13.
- (34) J. E. Bailey and P. B. Hirsch, "The dislocation distribution, flow stress, and stored energy in cold-worked polycrystalline silver", Philosophical Magazine, 5 (1960), 486.

第5章 Fe-10%Mn-0.1%C 合金の靱性に及ぼす熱間圧延の影響

5.1 緒言

第1章で紹介したデラミネーション破壊による衝撃吸収値の逆温度依存性⁽¹⁾の発現に関する報告や、セパレーション破壊による低温衝撃吸収値の上昇⁽²⁾に関する報告に見られるように圧延により得られる積層構造は、材料の靱性に対し有効に働くことが示唆されている。いずれもマルテンサイト組織の温間圧延により発達した $\langle 110 \rangle_{\alpha} // RD$ の圧延集合組織が、NDへの脆弱な $\{100\}_{\alpha}$ へき開面の積層構造を作り出し、主き裂進展時に $\{100\}_{\alpha}$ へき開面へのき裂の分岐が生じることで靱性の向上が達成されている。本研究では、未再結晶域圧延により伸長した加工オーステナイト組織を焼入れることにより、扁平化した旧オーステナイト粒が積層したマルテンサイト組織を作製した。旧オーステナイト粒界が脆弱であるFe-10%Mn-0.1%C合金では積層した旧オーステナイト粒界に沿ったき裂の分岐が生じることが予想され、これに起因して靱性が向上するものと期待される。

本実験では、粒界破壊が生じるFe-10%Mn-0.1%C合金の靱性に及ぼす、旧オーステナイト粒形態の影響について調査することを目的として、第4章で明らかにした本合金の再結晶条件をもとに未再結晶域圧延を行い、得られた焼入れまま試料に対しシャルピー衝撃試験を実施した。なお、比較材としてへき開破壊が生じるFe-5%Mn-0.1%C合金に対して同様の実験を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製および熱処理

Fe-5%Mn-0.1%C 合金と Fe-10%Mn-0.1%C 合金の 50 kg インゴットを真空溶解炉で作製した。試料の化学組成を **Table 5-1** に示す。得られたインゴットに対し **Fig. 5-1** に示す 2 段階の熱間圧延を実施した。1473 K にて 7.2 ks のオーステナイト化処理を行った後、1 段階目の熱間圧延として 1253 K 以上の温度での 50%の圧延を施した。この温度域は第 4 章で示された通り再結晶が短時間で生じる温度域である。続いて、2 段階目の熱間圧延として再結晶の進行速度が比較的小さい 1017~1060 K の温度範囲にて 75 %の熱間圧延を行い、直ちに水冷した。以下、上記の 2 段階の熱間圧延を施した Fe-5%Mn-0.1%C 合金と Fe-10%Mn-0.1%C 合金をそれぞれ 5RQ 材と 10RQ 材と示す。また、熱間圧延の靱性への影響を調査するための比較材として、両合金に対し 1473 K での 1.8 ks のオーステナイト化処理後、熱間圧延を施さずに水冷を行った試料を作製した (5AsQ 材と 10AsQ 材)。加えて、Fe-10%Mn-0.1%C 合金の破壊機構の考察のために、極低碳素の Fe-10%Mn-0C 合金 (10Mn-0C) も用意した。化学組成は **Table 1** の通りである。10Mn-0C については、1473 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理を行った後、973 K での 75%の熱間圧延を行い水冷した熱間圧延材とオーステナイト化処理後直ちに水冷を行った無加工圧延材を作製した。以上の試料を各種測定に供した。

5.2.2 各種測定

(a) 組織観察

第 2 章と同様の手法で研磨を行い、SEM-EBSD を用いた結晶方位測定によって組織の観察を行った。また、第 3 章と同様の手法で各試料における相分率の測定を行った。

(b) ビッカース硬さ試験

第 3 章と同様の手法で研磨を行い、ビッカース硬さ試験機 (AVK-C0, Mitutoyo 社製) を用いて硬さの測定を行った。測定条件は第 3 章と同様である。

(c) マルテンサイト変態開始温度 (Ms 点) 測定

第 4 章で用いた加工フォーマスタ試験機内にて得られる冷却時の熱膨張曲線に対し、接線法を適用することで 5AsQ と 10AsQ のマルテンサイト変態に起因する膨張が開始する温度を測定した。なお、10AsQ では $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じるが、収縮が生じる $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態温度と膨張が生じる $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態温度が極めて近く、両変態温度の独立した測定が困難である。そこで $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態の結果生じる膨張の開始温度を Ms 点とした。

(d) シャルピー衝撃試験

第 3 章と同様の手法、条件でシャルピー衝撃試験を実施した。

(e) 破面観察

破面観察を①主破面、②サブクラック内部、③衝撃方向断面について、FE-SEM を用いて行った。

① 主破面

第3章と同様の条件で破面に対し垂直方向に観察を行った。

② サブクラック内部

サブクラック内部は、加速電圧 5 kV の条件で、主破面垂直方向(RD)から ND に 70°傾斜させた方向から観察を行った。

③ 衝撃方向断面

衝撃方向断面は、破面に対し Ni メッキを行った後導電樹脂に埋め込み断面(TD 面)を湿式研磨、ダイヤモンド粒子研磨、コロイダル研磨の順に研磨し破面断面方向(TD)から加速電圧 5 kV の条件で観察を行った。

Table 5-1 Chemical compositions of Fe-10%Mn-0.1%C

		C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
5Mn	AsQ	0.095	0.021	4.98	0.0011	0.0027	0.018	bal.
	RQ	0.099	0.013	5.03	<0.002	0.0026	0.0026	bal.
10Mn	AsQ	0.097	0.019	10.03	<0.001	0.0029	0.012	bal.
	RQ	0.097	0.037	10.03	<0.002	0.0033	0.018	bal.
10Mn-0C		<0.001	0.016	9.92	<0.001	0.0027	0.014	bal.

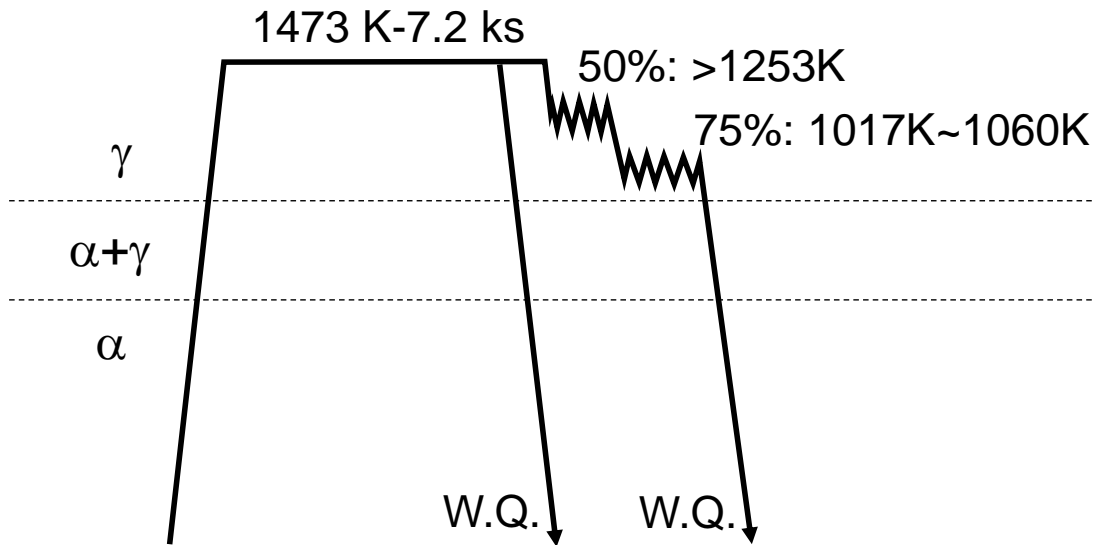


Fig. 5-1 Schematic diagram of heat treatment process for specimens used in this study.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 組織評価

Fig. 5-2 に 5AsQ 材(a)-(c)と 10AsQ 材(d)-(f)の組織を示す。Fig. 5-2(a)の結晶方位マップより、5AsQ は典型的な α' 単相のラスマルテンサイト組織を呈しており、焼入れ時に $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が進行したと判断できる。Fig. 5-2(b)は Fig. 5-2(a)中の α' マルテンサイトの結晶方位情報から計算した旧オーステナイト方位の再構築像である。旧オーステナイト粒は等軸であり、観察視野における平均旧オーステナイト粒径は求積法によりおおよそ 208 μm であると求められる。また、ブロック幅はおおよそ $2.4 \pm 1.3 \mu\text{m}$ であった。Fig. 5-2(a)中の黒枠で囲まれた領域の Phase マップを示す Fig. 5-2(c)では残留オーステナイトは観察されなかった。一方で、10AsQ では第 2 章で説明した通り 2 段階のマルテンサイト変態 ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ 変態)が生じるため、10AsQ のマルテンサイト組織は Fig. 5-2(d)(f)が示すように 5AsQ とは大きく異なっている。 $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ 変態に起因する α' マルテンサイト、 ε マルテンサイトおよび残留オーステナイトを含む複相マルテンサイト組織を呈しており、第 2 章にて示したものと同様のものである。旧オーステナイト粒径は Fig. 5-2(e)からおおよそ 147 μm と求められ、ブロック幅は $0.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$ と 5AsQ に比べ著しく微細である。この両合金におけるマルテンサイト変態過程の違いは形成相やブロック形態のみならず α' マルテンサイトの結晶学的な特徴に対しても大きく影響を及ぼす。Fig. 5-3 は Fig. 5-2 で示した像よりも高倍率で取得した 5AsQ と 10AsQ の結晶方位マップを K-S 関係に基づく α' マルテンサイトバリエントごとに異なる色で整理したものである。図中のバリエント記号は Morito 記号⁽³⁾に対応している。5AsQ の結晶方位マップである Fig. 5-3(a)中における隣接バリエント対に注目すると、V2/V5 や V3/V6 といった方位差の小さいバリエント同士が隣接する傾向が確認され、サブブロックを形成していることが分かる。対照的に、10AsQ では Fig. 5-3(b)に示される通り、V19/V20、V21/V22、V23/V24 といった双晶関係のバリエント対が多く確認される。このようなバリエント対の違いは、過去に低炭素マルテンサイト鋼と高炭素マルテンサイト鋼間で確認されており、方位差の小さいバリエントの隣接傾向は低炭素マルテンサイト鋼、双晶関係のバリエント対は高炭素マルテンサイト鋼で主に観察される。前者のバリエント対は変態駆動力が小さい場合に発達し^(4, 5)、方位差が小さいことに起因した低い界面エネルギー⁽⁶⁾や格子不変変形の際に活動するすべり系の共有^(6, 7)によって説明されている。5AsQ でも同様の機構によってバリエント対が発達したものと考えられる。一方、後者のような方位差の大きいバリエント対は、変態温度の低下や炭素濃度の増加に起因したオーステナイト強度の増大によって、自己緩和機構⁽³⁾による変態歪みの緩和が生じるようになることで発達する。10AsQ では多量の Mn 添加に起因してマルテンサイト変態開始温度が低く、Table 5-2 に示すように 5AsQ に比べ著しく低温である。また、 α' マルテンサイトの変態母相がオーステナイトではなく ε マルテンサイトであることから、オーステナイトを変態母相とする $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の場合に比べ母相の塑性変形による変態ひずみの緩和が起こりづらく、自己緩和機構が強く発現したものと推察される。

Fig. 5-4 に 5RQ の組織を示す。Fig. 5-4(a)、(c)-(f)は観察試料から直接得られた結晶方位マップおよび逆極点図を示しており、Fig. 5-4(b)は Fig. 5-4(a)のオーステナイト再構築マップを示す。また、Fig. 5-4(a)(b)は圧延垂直方向(TD)の結晶方位の情報、Fig. 5-4(c)(d)は圧延方向(RD)の結晶方

位情報、**Fig. 5-4(e)(f)**は圧延面法線方向(ND)の結晶方位情報を示している。圧延方向に伸長した旧オーステナイト粒が認められ、加工オーステナイトが再結晶することなくマルテンサイト変態したと判断できる。**Table 5-2**に示すようにビッカース硬さは5AsQに比べて高い値を示している。これは、未再結晶域圧延によってオーステナイト中に導入された転位がマルテンサイト変態後にも引き継がれる、いわゆるオースフォーミング⁽⁸⁾の効果が発現したことに由来すると考えられる。また、ブロック幅は5AsQよりも微細になっており、これもオースフォーミングの影響であると考えられる⁽⁸⁾。続いて、RDの結晶方位について考える。**Fig. 5-4(c)(d)**より、 $\langle 011 \rangle_{\alpha} // RD$ となる結晶が多く集積していることが確認される。Kimuraら⁽¹⁾やBourellら⁽²⁾は温間圧延を施したマルテンサイト鋼において $\langle 011 \rangle_{\alpha} // RD$ の形成を確認している。ただし、これらはマルテンサイトの温間圧延による結晶回転によって生じた圧延集合組織であり、圧延された加工オーステナイトからのマルテンサイト変態により得られた5RQの組織とは異なる。実際にNDの結晶方位をみると、 $\langle 111 \rangle_{\alpha} // ND$ となっており、体心立方金属の圧延集合組織である $\{001\} \langle 011 \rangle$ とは異なった結晶方位となっている。5RQのような熱間加工された材料におけるマルテンサイト変態終了時点で形成される集合組織は、変態前の加工オーステナイト中の転位組織に依存したバリエーション規制によって議論されることもある^(9, 10)。

Fig. 5-5は10RQの組織であり、**Fig. 5-4**と同様に結晶方位マップ、逆極点図およびオーステナイト再構築像を示している。5RQと同じく圧延方向に伸長した旧オーステナイト粒を呈しており、加工オーステナイトからのマルテンサイト変態が生じたと判断できる。しかし、硬さの変化は5RQとは異なり、10AsQと10RQでビッカース硬さにほとんど差がない。これは、熱間圧延に伴う相分率の変化が影響していると考えられる。**Fig. 5-6**は**Fig. 5-4(a)**と**Fig. 5-5(a)**の観察視野(それぞれ5RQと10RQ)のphaseマップである。5RQには α' 以外の相は認められず、5AsQと同様に α' 単相組織である。一方、10RQには α' マルテンサイトに加え ϵ マルテンサイトと残留オーステナイトが認められる。また、**Table 5-2**より10AsQにくらべ10RQ中には多量の残留オーステナイトを含んでいることが確認される。これは、熱間圧延によりオーステナイト中に導入された転位がオーステナイトの安定度を高める、オーステナイトの加工安定化⁽¹¹⁾が作用したことに起因すると考えられる。一般的にマルテンサイト中の残留オーステナイトの増大は硬さの低下につながる^(12, 13)。したがって、残留オーステナイトの増大による軟化がオースフォーミングによる硬化と競合したことによって、熱間圧延による硬さの変化がほとんど起こらなかったものと考えられる。また、ブロック幅については、減少する傾向にはあるものの10AsQと比べてほとんど変化していない。続いて、RDの結晶方位に注目すると、この観察視野では5RQで認められたような明瞭な $\langle 011 \rangle_{\alpha} // RD$ は発達しておらず、NDの結晶方位も5RQとは異なっている。このようなオースフォームドマルテンサイト鋼中の結晶方位の試料座標との関係は観察視野によってずれが生じる。ただ、加工オーステナイトから直接 α' マルテンサイトへの変態が生じる5RQとは異なり、10RQでは ϵ を介して変態が生じるため、加工オーステナイト組織の α' マルテンサイト方位への影響が異なる可能性も考えられる。このマルテンサイト変態過程の違いが5RQと10RQ間の α' マルテンサイト方位の相違に関与した要因の一つであると予想される。

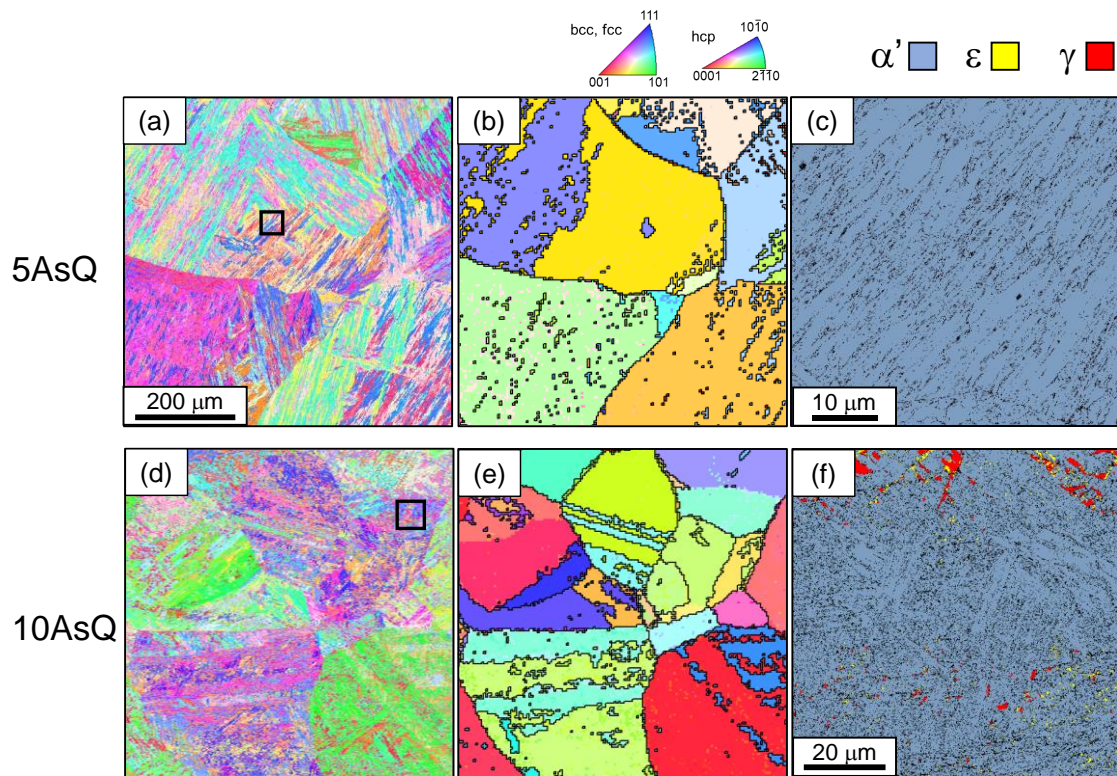


Fig. 5-2 Microstructures of (a)-(c) 5AsQ and (d)-(f) 10AsQ: (a)(d) crystal orientation maps, (b)(e) reconstructed austenite maps of (a) and (c) respectively, (c)(f) phase maps of black framed area in (a) and (d) respectively.

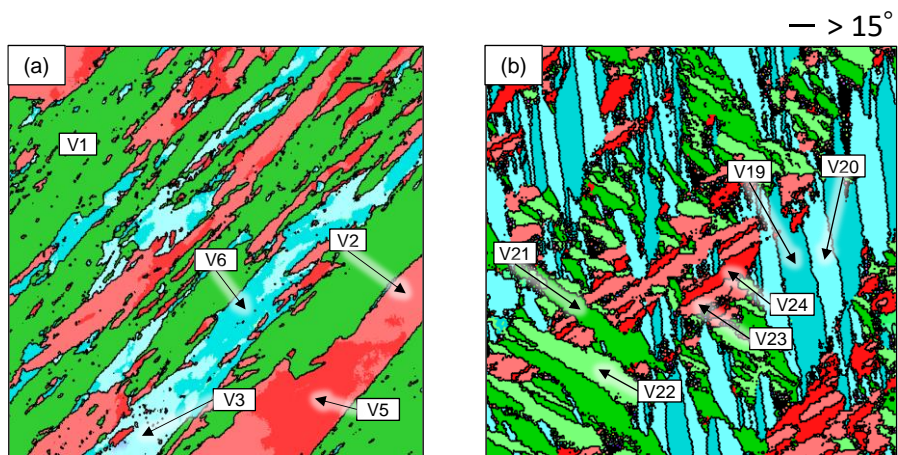


Fig. 5-3 Orientation maps color-coded by variants of (a) 5AsQ and (b) 10AsQ.

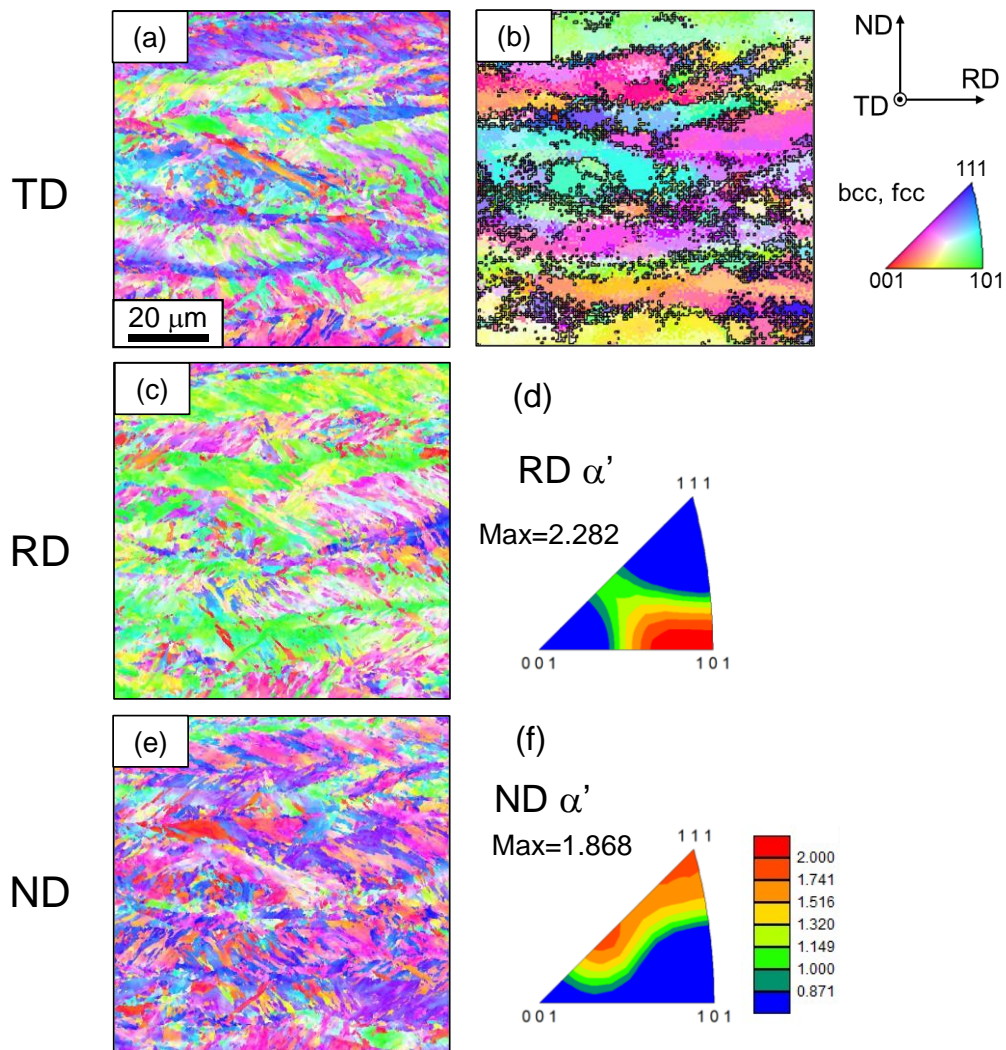


Fig. 5-4 Microstructures of 5RQ: (a)(c)(e) crystal orientation maps for the TD, RD and ND respectively, (b) reconstructed austenite map of (a), (d)(f) Inverse pole figures (IPF) of the fields of view in (a) for the RD and ND respectively.

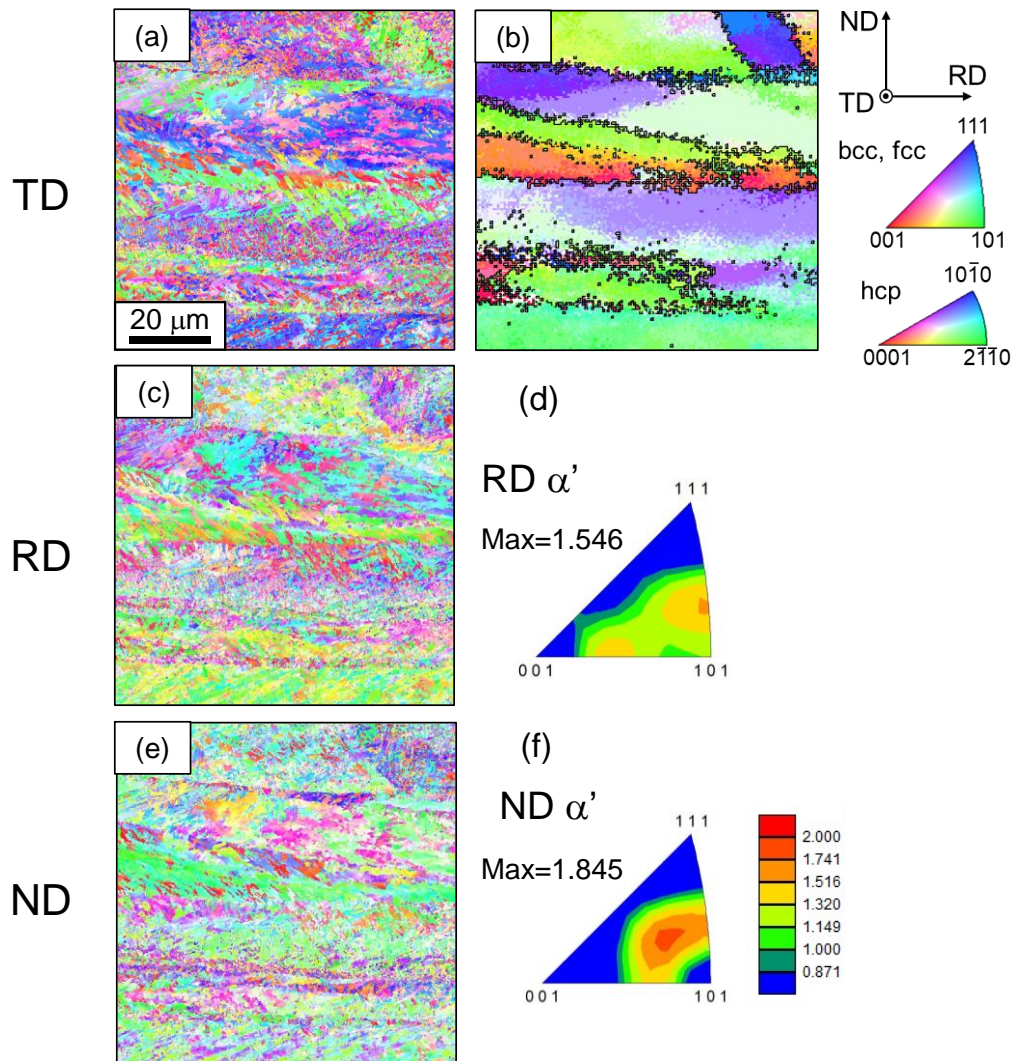


Fig. 5-5 Microstructures of 10RQ: (a)(c)(e) crystal orientation maps for the TD, RD and ND respectively, (b) reconstructed austenite map of (a), (d)(f) Inverse pole figures (IPF) of the fields of view in (a) for the RD and ND respectively.

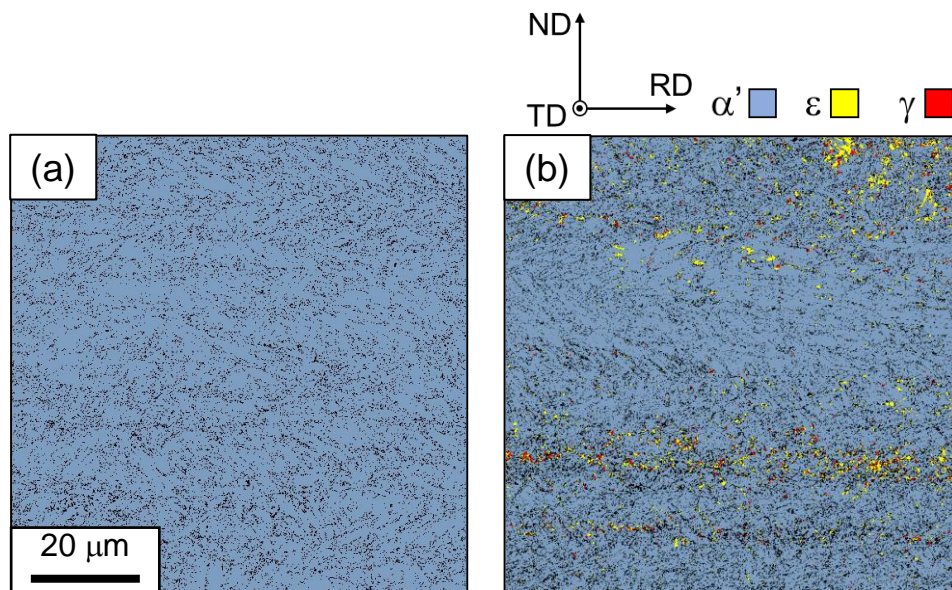


Fig. 5-6 Phase maps of (a) 5RQ and (b) 10RQ.

Table 5-2 Phase fraction, hardness, PAGS, block width and Ms temperature of each specimen.

	Vickers hardness	PAG size (μm)	Block width (μm)	Volume fraction (%)			Ms (K)
				α' -martensite	ϵ -martensite	Retained γ	
5AsQ	410 ± 10	208	2.4 ± 1.3	100	-	-	614
5RQ	421 ± 4	-	1.4 ± 0.8	100	-	-	-
10AsQ	471 ± 13	147	0.4 ± 0.2	73	18	9	451
10RQ	473 ± 11	-	0.3 ± 0.2	61	20	19	-

5.3.2 中 Mn 鋼の靱性および破壊形態に及ぼす熱間圧延の影響

Fig. 5-7 は 5AsQ と 5RQ のシャルピー衝撃吸収値と試験温度の関係、Fig. 5-8 と Fig. 5-9 はそれぞれ 5AsQ と 5RQ の破面の SEM 像を示す。両試料ともに典型的なエネルギー遷移曲線を示しており、シャルピー衝撃吸収値の最大値と最小値の中間の値を示す温度 (vT_E) は熱間圧延によりわずかに低温側へ遷移していることが分かる。また、5RQ は 5AsQ に比べ、373 K 以上の温度での衝撃吸収エネルギーが低い値を示している。Fig. 5-8(a)(b) と Fig. 5-9(a)(b) に示した 373 K での破面はいずれもディンプルに特徴づけられる延性破面を呈していることから、5AsQ に比べ 5RQ では延性破壊に要するエネルギーが低下していると考えられる。この熱間圧延による上部棚エネルギーの低下は Table 2 に示したオースフォーミング効果によると考えられる α' マルテンサイトの硬さの上昇に起因して、延性破壊時のすべり変形が抑制されたためであると考えられる。続いて、77 K の衝撃吸収値に注目すると、両試料ともに 0 に近い値を示しており、熱間圧延の影響はほとんどない。5AsQ の 77 K での破面である Fig. 5-8(c)(d) では段差もつ平滑な破面が大部分を占めており、へき開破壊のような粒内脆性破壊が生じたことを示している。また、旧オーステナイト粒界での破断が起こったと考えられる破面単位が比較的大きい平滑な破面も部分的に観察される(黄色矢印)。77 K での試験片断面の結晶方位マップを Fig. 5-8(e) に示す。図中の赤矢印は、破面上に表出した α' マルテンサイトブロックの $\langle 001 \rangle$ を示している。破面はいずれの箇所でもおおよそ $\{001\}$ におおよそ平行であり、へき開破壊が生じたことを示している。一方で、Fig. 5-9(c)(d) に示す 5RQ の 77 K での破面は段差を有する平滑な破面が全体を占めており、粒界破面は確認されない。この粒界破面の減少は旧オーステナイト粒が伸長したことによる幾何学的な要因に起因すると考えられる。また、Fig. 5-9(e) の試験片断面の結晶方位マップ中の α' マルテンサイトブロックの $\langle 001 \rangle$ を表す赤矢印が示すように 5AsQ と同じくへき開破壊が生じていることが分かる。ここで、Fig. 5-8(e) と Fig. 5-9(e) からへき開面のサイズを推定すると、5AsQ では $55 \pm 30 \mu\text{m}$ 、5RQ では $57 \pm 20 \mu\text{m}$ となり、両者に大きな差はなかった。したがって、Fig. 5-7 で確認された熱間圧延を施した 5RQ における vT_E のわずかな低下は、旧オーステナイト粒の伸長に伴う粒界破壊の抑制によってもたらされたと推測される。

Fig. 5-10 は 10AsQ と 10RQ のシャルピー衝撃吸収値と試験温度の関係、Fig. 5-11 と Fig. 5-12 はそれぞれ 10AsQ と 10RQ の破面の SEM 像を示す。5AsQ、5RQ の場合とは大きく異なり、エネルギー遷移曲線が熱間圧延によって大きく変化しており、特に 77 K における衝撃吸収値が著しく増大している。10AsQ では 373 K 以下の温度で急激に衝撃吸収値が低下し、77 K の衝撃吸収値は 0 に近い値となっている。Fig. 5-11(a)(b) に示す 10AsQ の 373 K での破面は部分的に粒界破面であると考えられる平滑な破面が混在しているものの、大部分がディンプルに覆われており、主に延性破壊が生じたことを表している。また、77 K における破面の SEM 像である Fig. 5-11(c)(d) では旧オーステナイト粒界での破断が生じたことを示す、平滑な粒界破面が確認される。その破面単位は $150 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であり、Table 5-2 に示した旧オーステナイト粒径におおよそ対応している。したがって、10AsQ における温度低下に伴う衝撃吸収値の低下は延性破壊から粒界破壊へと遷移した結果であると理解される。一方で、10RQ では 373 K から 273 K まで上部棚エネルギーであると考えられる高い衝撃吸収値を維持しており、それ以下の温度で衝撃吸収エネルギーが低下しているものの、77 K においてもおおよそ 40 J/cm^2 を示しており、熱間圧延による明確な低温靱性の改善

が認められる。**Fig. 5-12 (a)(b)**のように 10RQ の 373 K における破面では、10AsQ で部分的に観察された粒界破面は全く確認されないものの、全面ディンプルでおおわれており 10AsQ と同様に延性破壊が生じたことを表している。ところが、77 K における破面は 10AsQ のそれとは大きく異なる。**Fig. 5-12(c)**は 10RQ の 77 K における破面である。衝撃方向に平行なサブクラックが 100~200 μm の間隔で複数形成されている。この主破面と衝撃方向に平行なサブクラックで構成された破面は Bourell ら⁽²⁾が報告したようなセパレーション破壊^(2, 14)が生じた際に形成される。観察方向を変えてサブクラックの側面を示した **Fig.5-12(e)(f)**からは、サブクラック表面が脆性的な平滑破面を呈していることが確認できる。さらに、サブクラック間の RD に垂直な破面表面には、**Fig.5-12(d)**に示されるように 77 K での破面にもかかわらずディンプルに特徴づけられる延性破面が観察される。ここで、このサブクラックの進展経路を明らかにするために、77 K の破面におけるサブクラック周辺の結晶方位を調査した。**Fig. 5-13** は 10RQ における 77 K での破面の衝撃方向断面を観察したものであり、サブクラック周囲の結晶方位マップを示している。この観察視野では ϵ マルテンサイトや残留オーステナイトはほとんど確認されず、 α' マルテンサイトのみが観察された。**Fig. 5-13(a)**の縦方向が RD であり、サブクラックはその方向に進展している。**Fig. 5-13(a)**のサブクラック極近傍を拡大した **Fig. 5-13(b)**をみると、サブクラックを境に α' マルテンサイトの結晶方位が大きく変化していることが分かる。**Fig. 5-13(b)**から取得したオーステナイト再構築マップである **Fig. 5-13(c)**をみると旧オーステナイト界面をサブクラックが進展した様子が明瞭に確認される。以上の結果より、10RQ では 77 K にて延性破壊を伴いながら旧オーステナイト粒界をサブクラックの進展経路とするセパレーション破壊が生じることが明らかとなり、さらに熱間圧延による低温靱性の向上は、粒界破壊からこのセパレーション破壊への破壊形態の変化に起因すると考えられる。

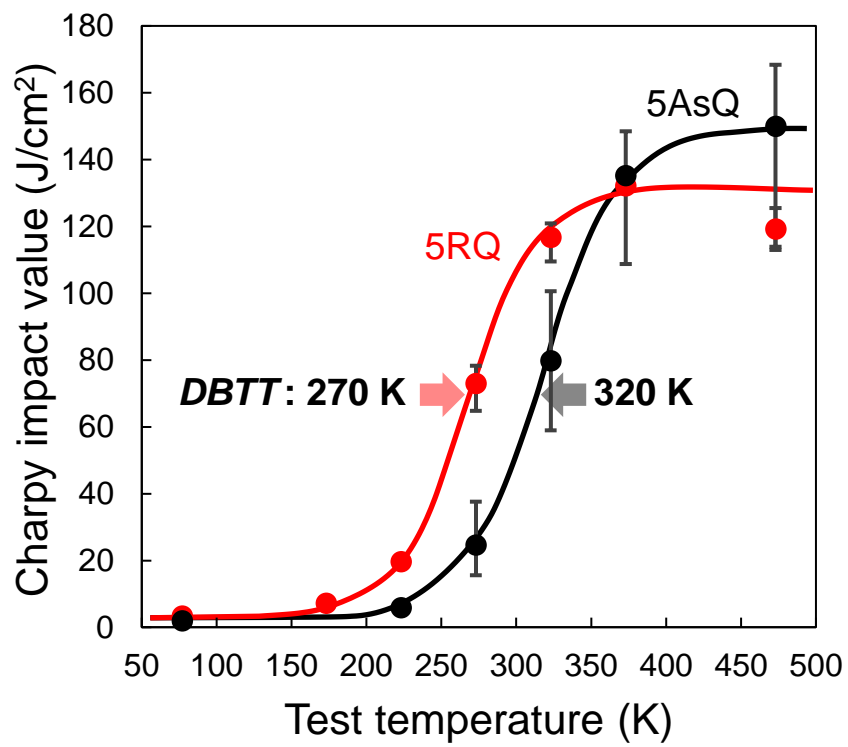


Fig. 5-7 Charpy impact value vs. temperature curves of 5AsQ and 5RQ.

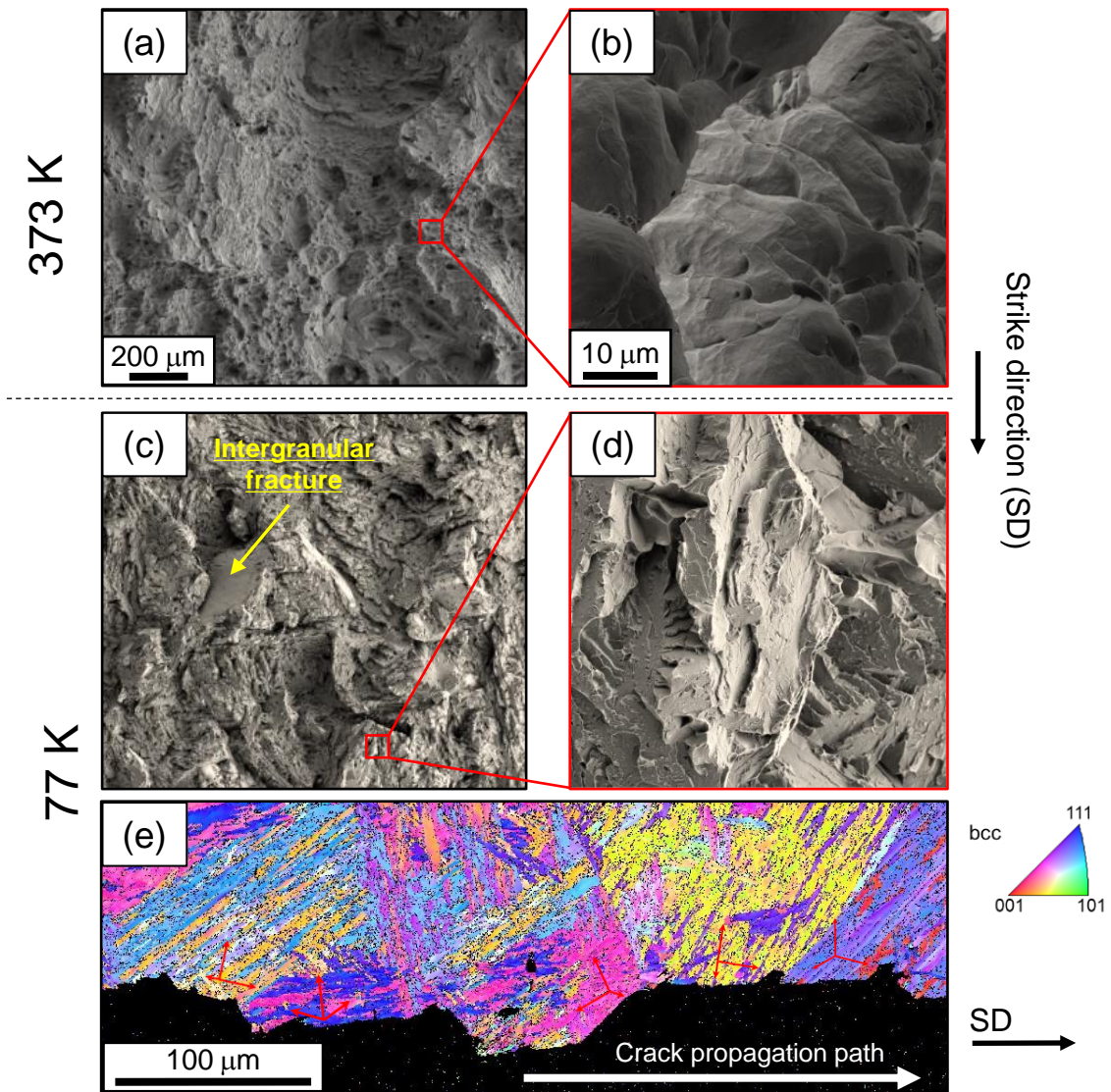


Fig. 5-8 Fracture surfaces of 5AsQ: (a)(b) tested at 373 K ((a) low magnification, (b) enlarged view of (a), respectively), and (c)–(e) 77 K ((c) low magnification, (d) enlarged view of (c), and (e) cross-sectional EBSD fractographs observed in the ND of 5AsQ fractured at 77 K. Red arrows indicate the $\langle 100 \rangle$ orientations of blocks exposed on the fracture surface).

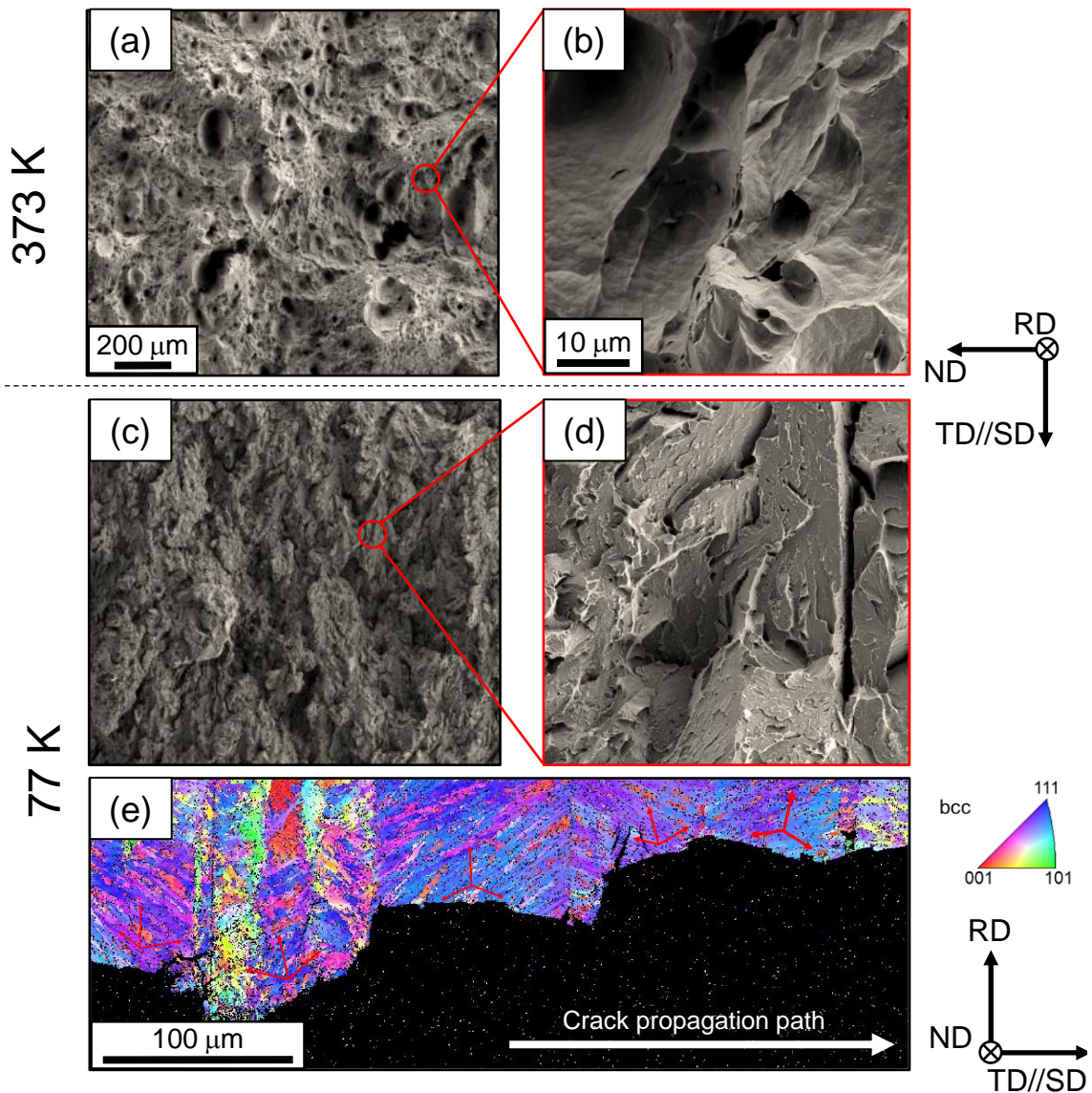


Fig. 5-9 Fracture surfaces of 5RQ: (a)(b) tested at 373 K ((a) low magnification, (b) enlarged view of (a), respectively), and (c)–(e) 77 K ((c) low magnification, (d) enlarged view of (c), and (e) cross-sectional EBSD fractographs observed in the ND of 5RQ fractured at 77 K. Red arrows indicate the $\langle 100 \rangle$ orientations of blocks exposed on the fracture surface).

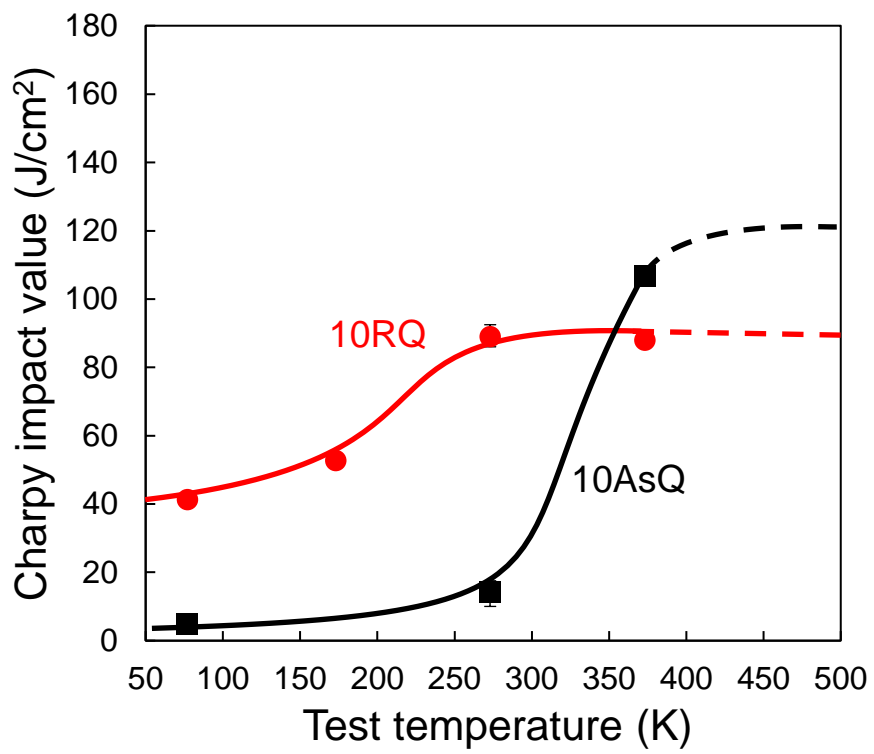


Fig. 5-10 Charpy impact value vs. temperature curves of 10AsQ and 10RQ.

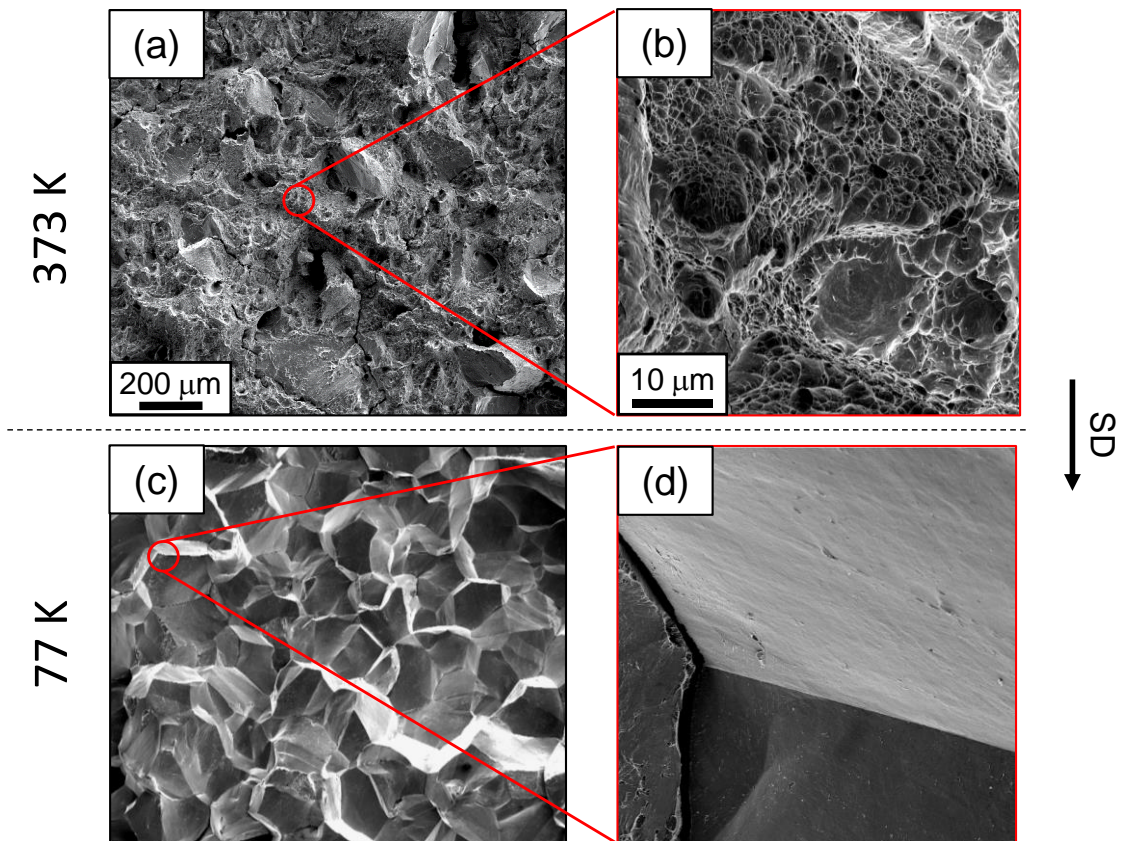


Fig. 5-11 Fracture surfaces of 10AsQ: (a)(b) tested at 373 K ((a) low magnification, (b) enlarged view of (a), respectively), and (c)–(e) 77 K ((c) low magnification, (d) enlarged view of (c)).

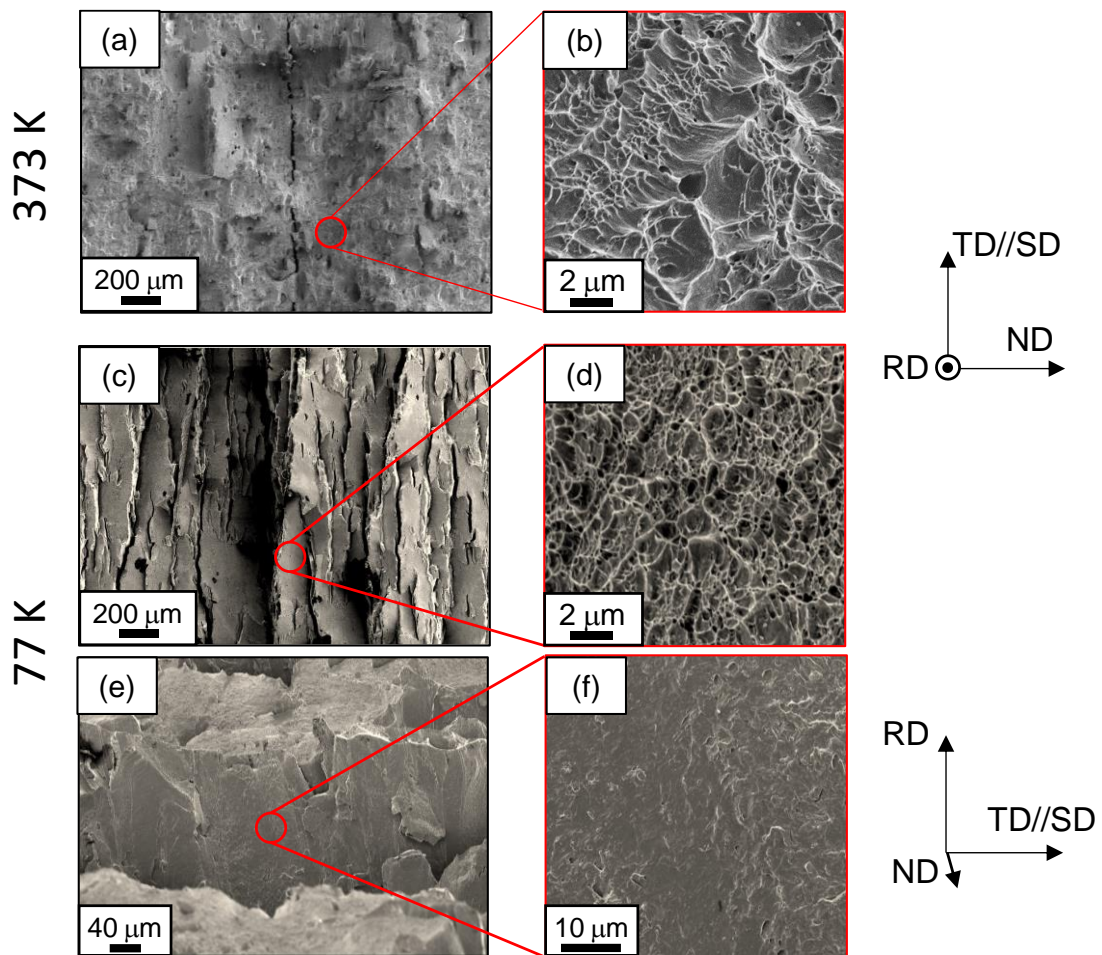


Fig. 5-12 Fracture surfaces of 10AsQ: (a)(b) tested at 373 K ((a) low magnification, (b) enlarged view of (a), respectively), and (c)–(e) 77 K ((c) low magnification, (d) enlarged view of (c)).

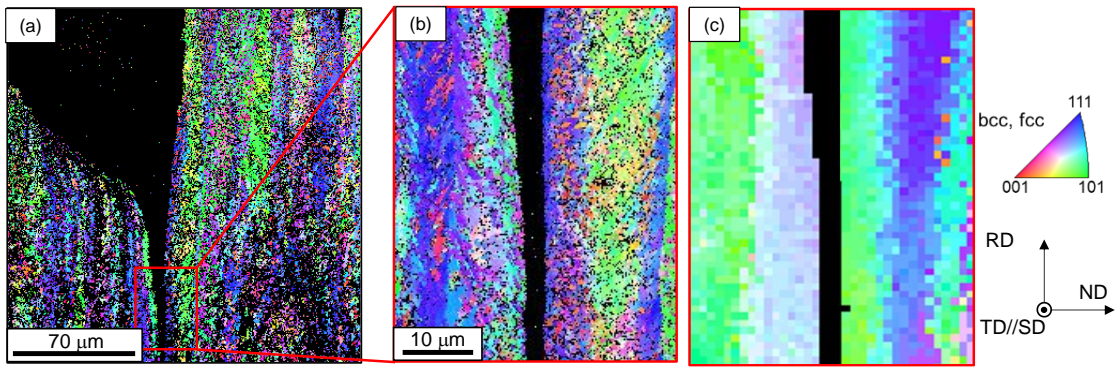


Fig. 5-13 (a) Cross-sectional EBSD fractographs observed in the SD of 10RQ fractured at 77 K, (b) enlarged view of red framed area in (a), (c) reconstructed austenite map of (b).

5.3.3 熱間圧延による強靱化機構

77 K での破壊形態が熱間圧延によって大きく変化せずともへき開破壊であった 5AsQ および 5RQ では、低温靱性の改善は見られずいずれも 0 に近いシャルピー衝撃吸収値を示した。一方で、10AsQ と 10RQ では熱間圧延によって 77 K での破壊形態が粒界破壊から延性的な主き裂の進展を伴うセパレーション破壊へと変化し、それに伴い 77 K でのシャルピー衝撃吸収値はおおよそ 0 から 40 J/cm² を超える値へと上昇した。したがって、10RQ における低温靱性の改善にはこのセパレーション破壊の出現が大きく関与していると考えられる。セパレーション破壊が生じると、サブクラックの形成により衝撃試験片の外観が複数の薄板が積層したような形へと変化するため、その破壊形態は薄板の破壊形態に類似したものとなる⁽¹⁵⁾。板厚が主き裂先端の塑性域よりも十分に大きい場合、主き裂先端は三軸応力状態となり、塑性変形が周囲の弾性域によって拘束される。一方で、板厚が小さい場合には、板厚方向に応力が存在しない平面応力状態が支配的となり、主き裂先端での塑性変形が促進される。Kimura らはサブクラックの形成により、主き裂先端の三軸応力状態の緩和や主き裂の鈍化が生じることでき裂進展が抑制されることを示唆している⁽¹⁾。10RQ のサブクラックの形成に伴う低温靱性の向上にもこれらの要因が関与していると考えられる。このサブクラックの形成に加え、10RQ の靱性向上を考えるうえでさらに重要となるのが、微細なディンプルを特徴とする粒内破壊である。まず、熱間圧延による粒界破壊の抑制については、伸長した旧オーステナイト粒がもたらした幾何学的な要因によるものであると考えられる。粒界破壊が抑制された結果、10RQ の破壊には Fe-10%Mn-0.1%C 合金特有の $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態に起因した 0.5 μm を下回る微細な複相マルテンサイト組織が関与することになる。粒内破壊の場合、その吸収エネルギーは材料の組織サイズに大きく依存し、過去に 1 μm を下回る微細なフェライト鋼が 83 K でも微細なディンプルを伴う延性破壊を示すことが報告されている⁽¹⁶⁾。10RQ では旧オーステナイト粒内の微細な α' マルテンサイト組織が脆性破壊を抑制したと考えられ、これが 77 K という極低温における延性破壊の発現および靱性の向上に寄与したと考えられる。

旧オーステナイト粒内の微細な複相マルテンサイト組織による靱性向上効果を明らかにするために、極低炭素の Fe-10%Mn-0%C 合金 (10Mn-0C) を比較材とした実験を行った。この合金は Fe-10%Mn-0.1%C 合金と同様に多量の Mn 添加に起因した粒界破壊を起こす一方で、 ϵ マルテンサイトを介することなく $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が生じるため、Fe-5%Mn-0.1%C 合金に近い典型的な α' 単相のラスマルテンサイト組織を有する。ビッカース硬さは 280 HV であった。この 10Mn-0C に対し熱間圧延を施した試料においても 10RQ と同様に延性破壊を伴うセパレーション破壊が起こる場合、10RQ の破壊に対する微細複相組織の顕著な寄与はないものと判断することができる。そうでなければ、微細複相組織による延性破壊の発現が靱性に大きく関与していると考えられる。Fig. 5-14 はオーステナイト化処理後、直ちに焼入れを行った 10Mn-0C の結晶方位マップと phase マップ、および熱間圧延を施した 10Mn-0C の結晶方位マップおよび RD と ND の逆極点図を示している。Fig. 5-14(a)-(c)より、熱間圧延が施されていない 10Mn-0C は Fig. 5-2(a)-(c)に示したような Fig. 5AsQ と類似した等軸な旧オーステナイト粒を有する α' 単相のマルテンサイト組織を呈していることが確認される。また、Fig. 5-14(d)-(f)より熱間圧延を施した 10Mn-0C は圧延方向に伸長した旧オーステナイト粒を有する α' マルテンサイト組織を呈しており、RD と ND の結晶方位は同じく加工オー

ステナイトからの $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる 5RQ のものと大きくは異なっていない。Fig. 5-15 は 10Mn-0C の 77 K における破面の SEM 像である。Fig. 5-15(a) は熱間圧延が施されていない試料の破面を示しており、Fig. 5-11(c)(d) の 10AsQ で観察されたような粒界破面を呈していることが分かる。ところが、熱間圧延を施した試料の破面は 10RQ のそれとは明確に異なる。Fig. 5-15(b)(c) に示されるように粒界破壊ではないものの、延性破面は観察されず 5RQ で確認されたもの (Fig. 5-9(c)(d)) に近いへき開破面が認められる。したがって、10RQ で 77 K における延性破壊の発現には $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態により形成された微細複相組織がおおきく関与していると判断できる。

以上の結果を踏まえて、5AsQ、5RQ、10AsQ および 10RQ における低温度域での破壊形態を Fig. 5-16 に模式的に示す。等軸な旧オーステナイト粒を有する 5AsQ では、部分的に粒界破壊を起こしながらへき開破壊を主とした破壊が起こる。熱間圧延により旧オーステナイト粒が伸長した 5RQ では、幾何学的な要因により粒界破壊が完全に抑制され、へき開破壊のみによる破壊が生じる。この粒界破壊の抑制により延性-脆性遷移温度のわずかな低温への移行が起こる。等軸な旧オーステナイト粒を有する 10AsQ では脆性的な旧オーステナイト粒界に沿った粒界破壊が生じるが、その一方で、10RQ では伸長した旧オーステナイト粒に起因した二つの効果によって、延性破壊を伴うセパレーション破壊の発現および低温靱性の向上が生じた。一つは圧延方向に伸長した脆弱な旧オーステナイト粒界に沿ったサブクラックの形成である。これは、三軸応力状態の緩和やき裂先端の鈍化によって主き裂進展の抑制に寄与すると考えられる。二つ目は、旧オーステナイト粒内の $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態を経て形成された微細複相組織による脆性破壊の抑制である。これら二つの効果の重畳により 10RQ での低温靱性の向上が達成されたと結論付けられる。

なお、10RQ では ϵ マルテンサイト、残留オーステナイトが存在しているため、これらが靱性向上に関与した可能性も考えられるが、これについては次章にて取り扱う。

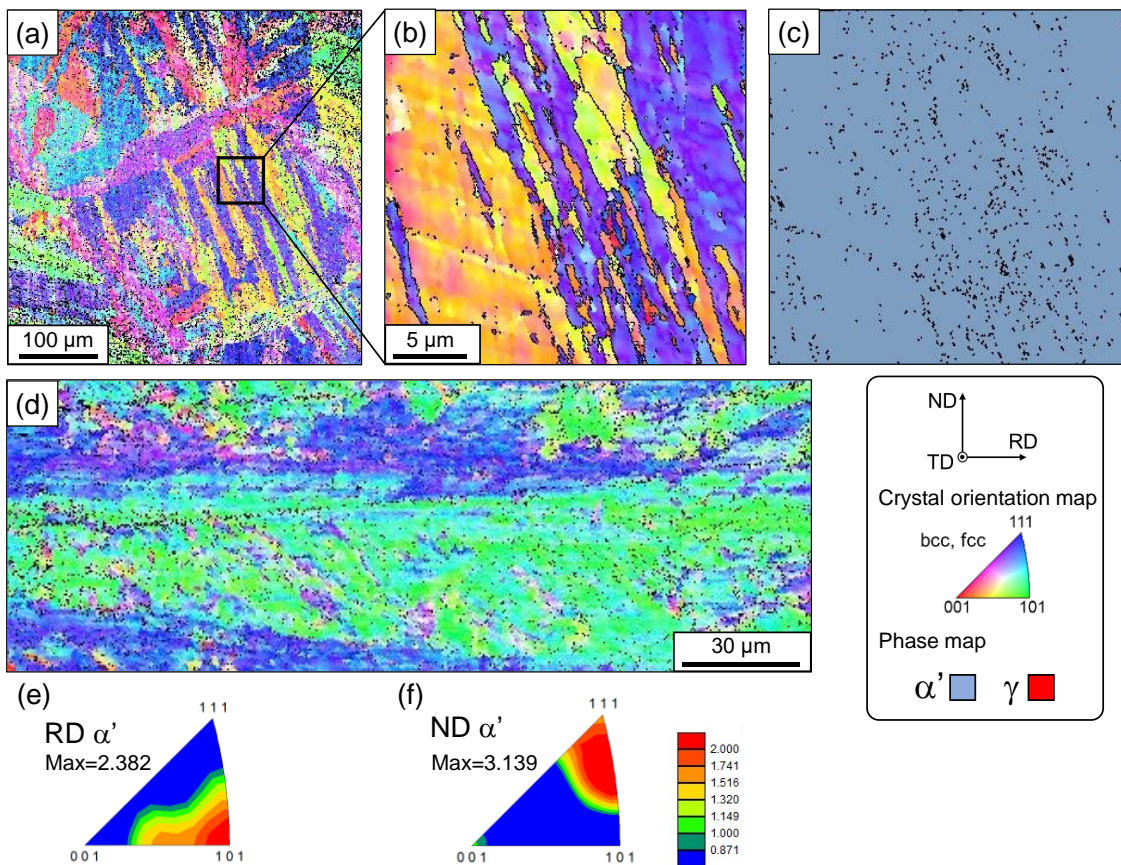


Fig. 5-14 Microstructures of (a)-(c) as quenched and (d)-(f) hot rolled 10Mn-0C: (a) crystal orientation maps of as quenched 10Mn-0C, (b) enlarged view of black framed area in (a), (c) phase map of (b), (d) crystal orientation maps of hot rolled 10Mn-0C for the TD and (e)(f) IPF of field of view in (d) for the RD and ND respectively.

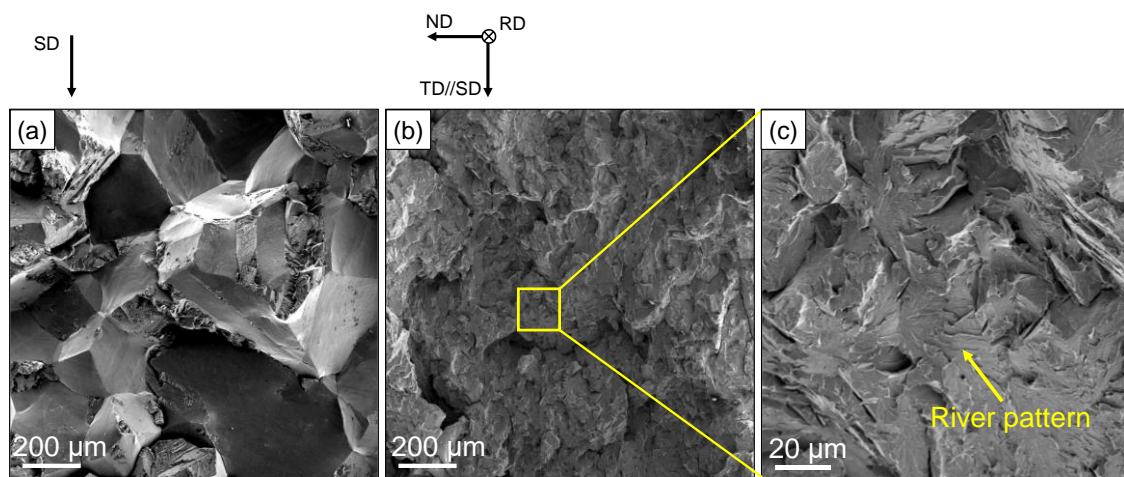


Fig. 5-15 Fracture surfaces of (a) as quenched and (b)(c) hot rolled 10Mn-0C tested at 77 K ((c) is enlarged view of (b)).

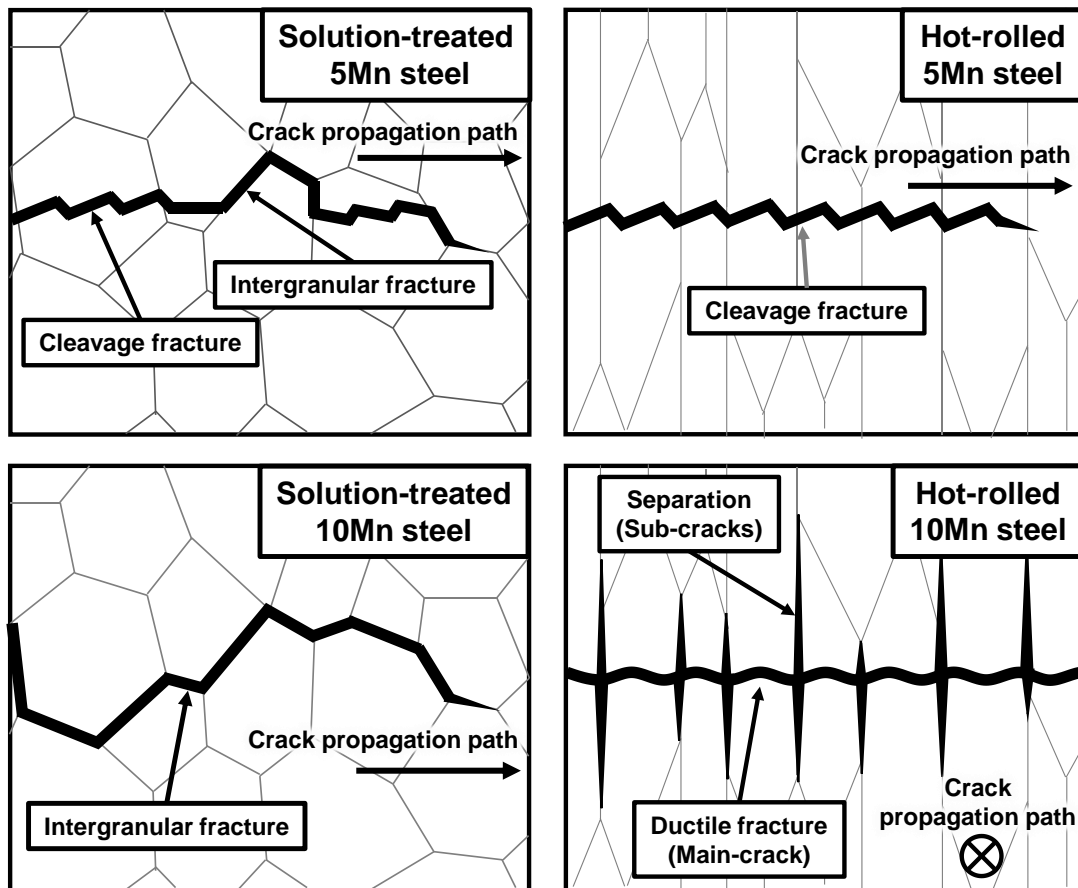


Fig. 5-16 Schematic illustration of fracture behavior in the medium-Mn steels with and without hot rolling.

5.4 結言

$\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる Fe-5%Mn-0.1%C 鋼と $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じる Fe-10%Mn-0.1%C 鋼の組織および靱性に及ぼす熱間圧延の影響を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 等軸な旧オーステナイト粒を有する Fe-5%Mn-0.1%C 合金では、77 K において部分的に粒界破壊を起こしながらへき開破壊を主とした破壊が起こる。この粒界破壊は熱間圧延により旧オーステナイト粒を伸長させることで抑制することができ、また、これに伴いわずかに延性-脆性遷移温度が低温に移行する。
- (2) 等軸な旧オーステナイト粒を有する Fe-10%Mn-0.1%C 合金では、77 K において脆弱な旧オーステナイト粒界に沿った粒界破壊が起こる。一方で、熱間圧延により伸長した旧オーステナイト粒を有する場合には、延性破壊を伴うセパレーション破壊が生じ、それに伴う 77 K での衝撃吸収値の向上が確認された。セパレーション破壊におけるサブクラックは伸長した旧オーステナイト粒界を進展経路として形成される。
- (3) 延性破壊を伴うセパレーション破壊による低温靱性の向上は、サブクラックの形成による三軸応力状態の緩和やき裂先端の鈍化によるき裂進展抑制効果と $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態に起因した微細なマルテンサイト組織による脆性破壊の抑制効果の重畳によって達成されたと考えられる。

第5章 参考文献

- (1) Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, K. Tsuzaki, *Science*, 320 (2008), 1057.
- (2) D. L. Bourell, *Met. Trans. A*, 14 (1983), 2487.
- (3) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, *Acta Mater.* 51 (2003), 1789.
- (4) T. Furuhashi, H. Kawata, S. Morito and T. Maki: *Mater. Sci. Eng. A* 431(2006), 228.
- (5) T. Furuhashi, H. Kawata, S. Morito, G. Miyamoto and T. Maki: *Metall. Mater. Trans. A*, 39 (2008) 1003.
- (6) N. Takayama, G. Miyamoto and T. Furuhashi: *Acta Mater.*, 60 (2012), 2387
- (7) K. Iwashita, Y. Murata, Y. Tsukada and T. Koyama: *Philos. Mag.* 91(2011), 4495.
- (8) S. W. Seo, G. S. Jung, J. S. Lee, C. M. Bae, H. K. D. H. Bhadeshia, D. W. Suh, *Mater. Sci. Technol.* 31(2015), 436.
- (9) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhashi, *Acta Mater.* 60 (2012), 1139.
- (10) 富田俊郎, *まてりあ*, 53 (2014), 253.
- (11) K. Tsuzaki, S. Fukasaku, Y. Tomota, T. Maki, *Mater. Trans. JIM*, 32 (1991), 222.
- (12) B. A. Tabatabae, F. Ashrafizadeh, A. M. Hassanli, *ISIJ. International*, 51 (2011), 471.
- (13) S. Inthidech, K. Boonmak, P. Srichaenchai, N. Sasaguri, Y. Matsubara, *Mater. Trans.* 51 (2010), 1264.
- (14) Y. Li, X. Han, L. Ji, Y. Feng, C. Huo, *Proc. 7th Int. Pipeline Conf. ICP2008-64* (2008), 139.
- (15) M. Iino, *Trans. ISIJ*, 18 (1978), 339.
- (16) N. Tsuji, S. Okuno, Y. Koizumi, Y. Minamino, *Mater. Trans. JIM*, 45 (2004), 2272.

第6章 加工熱処理を施した中 Mn 鋼の二相域焼鈍に伴う組織と靱性の変化

6.1 緒言

本章では Fe-10%Mn-0.1%C 合金に対し二相域焼鈍を施すことで低温靱性の向上を目指す。二相域焼鈍を施すことによる中 Mn 鋼の組織変化や強靱化に関する研究は過去に多様に行われており、後者は同処理により生成された残留オーステナイトによるき裂の発生や進展の抑制効果によって説明されることが多い^(1,2)。組織変化として Luo らは Fe-5%Mn-0.2%C 合金を用いて、2 相域焼鈍中のオーステナイトの核生成と成長の機構について、炭素のみの拡散と分配を伴うオーステナイト核生成が短時間で生じ、その後の成長で Mn の分配による変態機構が支配的になると報告した⁽³⁾。靱性に関して、Kuzmina ら⁽⁴⁾は Fe-9%Mn 合金においてオーステナイト中への Mn 濃化による粒界の Mn 濃度低減や、形成された残留オーステナイト自体の TRIP 効果によるき裂伝播の抑制により粒界破壊が抑制され、室温での靱性が向上すると報告している。Murakami らは極低温で粒界破壊が生じる Fe-6%Mn-0.05%C 合金に二相域焼鈍を行った結果、173 K よりも高温域では大幅に靱性が向上することを確認した。しかし、この報告において 77 K では二相域焼鈍後でも粒界破壊が抑えられず、生成した残留オーステナイトの影響が限定的であったことを報告している⁽⁵⁾。したがって、2 相域焼鈍を施すことによる中 Mn 鋼の低温靱性の向上においては、まず粒界破壊を抑制することが先決となる。

第5章にて、未再結晶域圧延を施すことで旧オーステナイト粒を伸長させた Fe-10%Mn-0.1%C 合金が 77 K においても粒界破壊を起こさずに、延性破壊を伴うセパレーション破壊が発現することが示され、それに伴いシャルピー衝撃吸収値が向上することが明らかとなった。この未再結晶域圧延を施した試料に対し二相域焼鈍を施した場合、旧オーステナイト粒の形態の効果と残留オーステナイトによる効果が重畳することで優れた低温靱性を発現することが期待される。

本研究では、第5章で示した未再結晶域圧延により伸長粒組織とした Fe-10%Mn-0.1%C 合金における二相域焼鈍の効果を明らかにすることを目的として、通常の焼入処理により得られた等軸状の旧オーステナイト粒組織(第5章における 10AsQ)、ならびに本加工熱処理により伸長した旧オーステナイト粒組織(第5章における 10RQ)とした Fe-10%Mn-0.1%C 合金に対して二相域焼鈍を行い、組織の評価ならびにシャルピー衝撃試験を実施した。そして、伸長粒組織を有する中 Mn 鋼における二相域焼鈍材について、組織および破面形態の変化の観点からその強靱化機構について考察を行った。なお、本章では第5章における 10AsQ を AsQ 材、10RQ を RQ 材と表記する。

6.2 実験方法

6.2.1 試料作製および熱処理

本実験では第5章の10AsQと10RQに対し二相域焼鈍を施した。したがって、本実験の焼入れまま試料であるAsQ材とRQ材の組成と熱処理はTable 5-1とFig. 5-1に示したものと同様である。このAsQ材とRQ材に対し、Fig. 6-1に示す873 K - 3.6 ksの条件で二相域焼鈍を行った。これをそれぞれQ-IA材とRQ-IA材と示す。さらに、77 Kでの組織の観察および相分率を測定する目的で上記の4種類の試料に対し、液体窒素による300 sのサブゼロ処理を行った。

6.2.2 各種測定

(a)組織観察

SEM-EBSDを用いた結晶方位測定によって組織の観察を行った。組織観察に用いた試料については、コロイダルシリカによる機械化学研磨による仕上げを行った。また、第3章と同様の手法で各試料における室温での相分率の測定を行った。

(b)ビッカース硬さ試験

第3章と同様の手法で研磨を行い、ビッカース硬さ試験機(AVK-C0, Mitutoyo 社製)を用いて硬さの測定を行った。測定条件は第3章と同様である。

(c)その場中性子回折

2相域焼鈍中の相の体積率の変化を同装置によるその場加熱中の中性子回折により測定した。その場中性子測定では、873 Kに加熱した70 × 10 × 2 mmの試験片に対して529 kWの中性子線を入射しデータを取得した。

(d) ビッカース硬さ試験

第3章と同様の手法で研磨を行い、ビッカース硬さ試験機(AVK-C0, Mitutoyo 社製)を用いて硬さの測定を行った。測定条件は第3章と同様である。

(e) 破面観察

第5章と同様に破面観察を①主破面、②サブクラック内部、③衝撃方向断面について、FE-SEMを用いて行った。

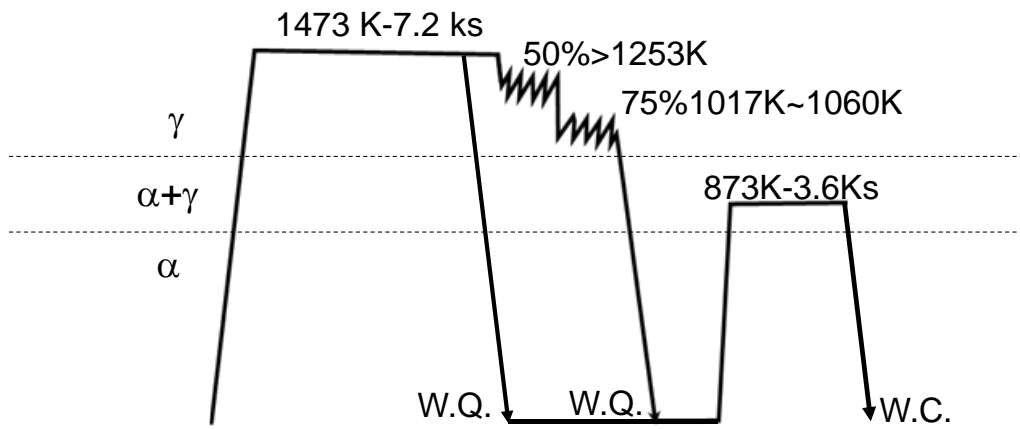


Fig. 6-1 Schematic diagram of heat treatment process for specimens used in this study.

6.3 実験結果および考察

6.3.1 二相域焼鈍に伴う組織の変化

第2章にてAsQ材を1173 Kまで昇温した際の逆変態挙動を示した。ここではAsQ材とRQ材を室温から二相域焼鈍温度である873 Kまで昇温する過程において生じる相変態挙動をその場加熱中性子回折により調査した結果を示す。Fig. 6-2は10 K/sで昇温したAsQ材(a)およびRQ材(b)の $200\alpha'$ 、 200γ 、 $10\bar{1}1\epsilon$ 回折ピークの積分強度変化を示す。両試料ともに、535 K付近で $10\bar{1}1\epsilon$ ピークの積分強度の低下および 200γ ピークの積分強度の増加が確認できることから、第1段階として $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じていることが確認できる。第2章で示したように、本鋼種における $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態は元素分配を伴わないせん断型の変態であり、生成したオーステナイトは高密度転位を有している。 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態はAsQ材では約712 K、RQ材では約650 Kで終了し、さらに昇温を続けると二相域焼鈍温度よりもわずかに低い約823 Kで $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が開始している。この変態はMn分配を伴わない拡散変態(massive-type transformation)であると推測される。その後873 Kの二相域焼鈍温度に到達した時点での相比については、AsQ材およびRQ材において、昇温前の残留オーステナイト量がそれぞれ9vol.%、19vol.%であること、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態量がそれぞれ18vol.%、20vol.%であること、および昇温中の積分強度変化量から見積もられたおおまかな $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態量の推定値がそれぞれ7vol.%、3vol.%程度であったことを考慮すると、オーステナイトの体積率はAsQ材およびRQ材でそれぞれ約34vol.%、42vol.%であると推測され、残りの基地が焼戻された α' マルテンサイトとなる。

Fig. 6-3はAsQ材(c)およびRQ材(d)において873 Kの二相域焼鈍温度で恒温保持中のオーステナイト体積率の変化、ならびにオーステナイト中のひずみ量に対応する 200γ ピークの半価幅(FWHM)の変化を示す。なお、Fig. 6-3において1.8 ksより短時間側の一つのプロットのデータは、そのプロット前後の300 s間の平均のデータをそれぞれ解析した結果であり、1.8 ksより長時間側のプロットのデータは、プロット前後の1.8 ks間の平均データである。図中には、昇温過程の積分強度の変化から推測した873 K昇温時点でのオーステナイト体積率(○)も併せて示している。両鋼種ともに $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が873 Kの恒温保持中に進行しており、およそ3.6 ksの保持により873 Kでの平衡オーステナイト量である69vol.%に近い値に達し、変態率が飽和している。このとき、昇温時点で存在していた経路の異なる3種類のオーステナイト、すなわち焼入れ時から存在している残留オーステナイト、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態および $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態によりそれぞれ生成したオーステナイトが成長することでさらに逆変態が進行すると考えられる⁽⁶⁾。二相域焼鈍時には、 γ/α' 界面で局所平衡が成立しているため⁽⁷⁾、 α' マルテンサイトからオーステナイトへのMn分配を伴いながら界面移動によって変態が進行する。界面に掃かれた領域に生成した逆変態オーステナイト中では、Mn濃度が平衡組成(約13mass%)に近い値に達していると予想されるが、オーステナイト中における873 KでのMnの拡散速度が非常に小さいため、昇温時点で存在していたオーステナイト内部まではMnは濃化することができないことがDICTRAによるシミュレーションで明らかにされている⁽⁷⁾。それに対して侵入型元素であるCは873 Kでも十分にオーステナイト内部へ拡散できるので、 α' マルテンサイト中のすべてのCがオーステナイトへ濃化したと仮定すると、約0.14%までC濃度が増加することになる。一方、各試料から得られる 200γ ピークの半価幅は時間とともに徐々に低下する傾向を

示しているが、その値は RQ 材では常に AsQ 材よりも大きいことを示している。これは、RQ 材では熱間圧延により導入された転位が二相域焼鈍時にも残存し、保持時間の経過と共に徐々に減少していくが、3.6 ks 以降でも完全には消失せずに残存することを意味している。

上記に示した 873 K-3.6 ks で二相域焼鈍を施した AsQ 材および RQ 材を室温まで水冷した試料(Q-IA 材および RQ-IA 材)における結晶方位マップおよび phase マップを Fig. 6-4 に示す。Q-IA 材では等軸な旧オーステナイト粒、RQ-IA 材では圧延方向に伸長した旧オーステナイト粒が確認され、ともに二相域焼鈍前の旧オーステナイト粒の形態と大きな差異はなく、オーステナイトの再結晶は生じていない。Table 6-1 に示すように Q-IA 材と RQ-IA 材の硬さはそれぞれ 360 HV、368 HV であり、いずれも二相域焼鈍前に比べ大きく低下している。本試料における相分率について中性子回折により測定を行った結果を Table 6-1 に、また焼入れ段階→二相域焼鈍完了→その後の水冷に伴う相比の推移を Fig. 6-5 にまとめて示す。二相域焼鈍完了後に水冷した試料では、焼入れ段階の試料に比べて残留オーステナイト体積率が著しく増大しており、Q-IA 材と RQ-IA 材で残留オーステナイト体積率がそれぞれ 41vol.%、51vol.%にまで達している。(結晶方位マップと中性子回折の結果が良く対応していない場合もあるが(例えば、Q-IA 材の ϵ マルテンサイト量)、試料表面の残留オーステナイトの安定度が低く、 ϵ マルテンサイトや α' マルテンサイトへと変態したためであると考えられる。)一方、fcc 相のみを抽出した Fig. 6-4(c)(g)より、逆変態後も旧オーステナイト粒内では同一結晶方位の残留オーステナイトが集団的に存在しており、オーステナイトメモリーが発現していることがわかる^(6, 8)。Q-IA 材では、873 K-3.6 ks の二相域焼鈍時点で 26vol.%の焼戻し α' マルテンサイトと 74vol.%のオーステナイトの複相組織であるため、74vol.%のオーステナイトのうち、14vol.%分がフレッシュ α' マルテンサイト、19vol.%分が ϵ マルテンサイトに再変態し、41vol.%分がそのまま残留したと考えられる。

RQ-IA 材では、Q-IA 材よりも 10vol.%も多い残留オーステナイトが得られている。しかしながら、RQ-IA 材における焼入れ段階での($\epsilon+\gamma$)体積率が AsQ 材のそれよりも多いことから、二相域焼鈍中に生成した高濃度の Mn を含むオーステナイトは Q-IA 材よりも少ないことが予想される。つまり、RQ-IA 材でのオーステナイトの安定度には、Mn や C の濃化だけでなく、200 γ ピークの半価幅の結果で示された、熱間圧延で導入された転位による加工安定化が依然として寄与していると考えられる。二相域焼鈍中に形成された高濃度の Mn を含む拡散変態オーステナイト(27vol.%)に加え、RQ 材で残留していた高転位密度を有する残留オーステナイト(19vol.%)が RQ-IA 材で残留していると考え、RQ-IA 材における多量の残留オーステナイト量を上手く説明できる。

Table 6-1 Phase fraction, hardness, PAGS and block width of specimens at R.T. and 77 K.

		Vickers hardness	PAG size(μm)	Block width(μm)	Volume fraction (%)		
					α' -martensite	ϵ -martensite	Retained γ
At R.T.	AsQ	471 ± 13	147	0.4 ± 0.2	73	18	9
	RQ	473 ± 11	-	0.3 ± 0.2	61	20	19
	Q-IA	360 ± 8	166	0.4 ± 0.1	40	19	41
	RQ-IA	368 ± 8	-	0.5 ± 0.2	36	13	51
At 77 K	AsQ	490 ± 13	168	0.4 ± 0.1	79	19	2
	RQ	478 ± 11	-	0.3 ± 0.1	75	19	6
	Q-IA	357 ± 12	188	0.4 ± 0.1	47	39	14
	RQ-IA	351 ± 7	-	0.3 ± 0.2	47	27	26

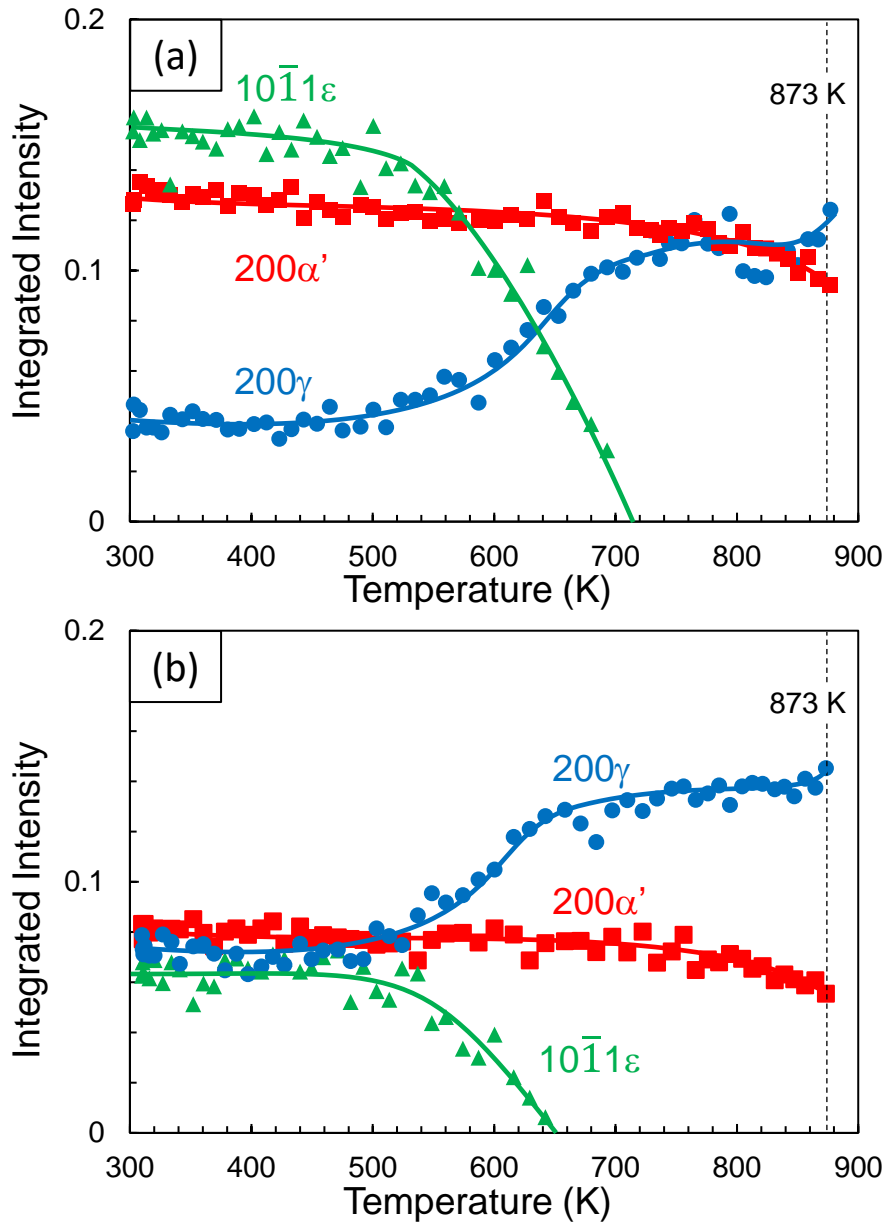


Fig. 6-2 Changes in the integrated intensity of $200\alpha'$, 200γ , and $10\bar{1}1\varepsilon$ during heating to 873 K in (a) AsQ and (b) RQ.

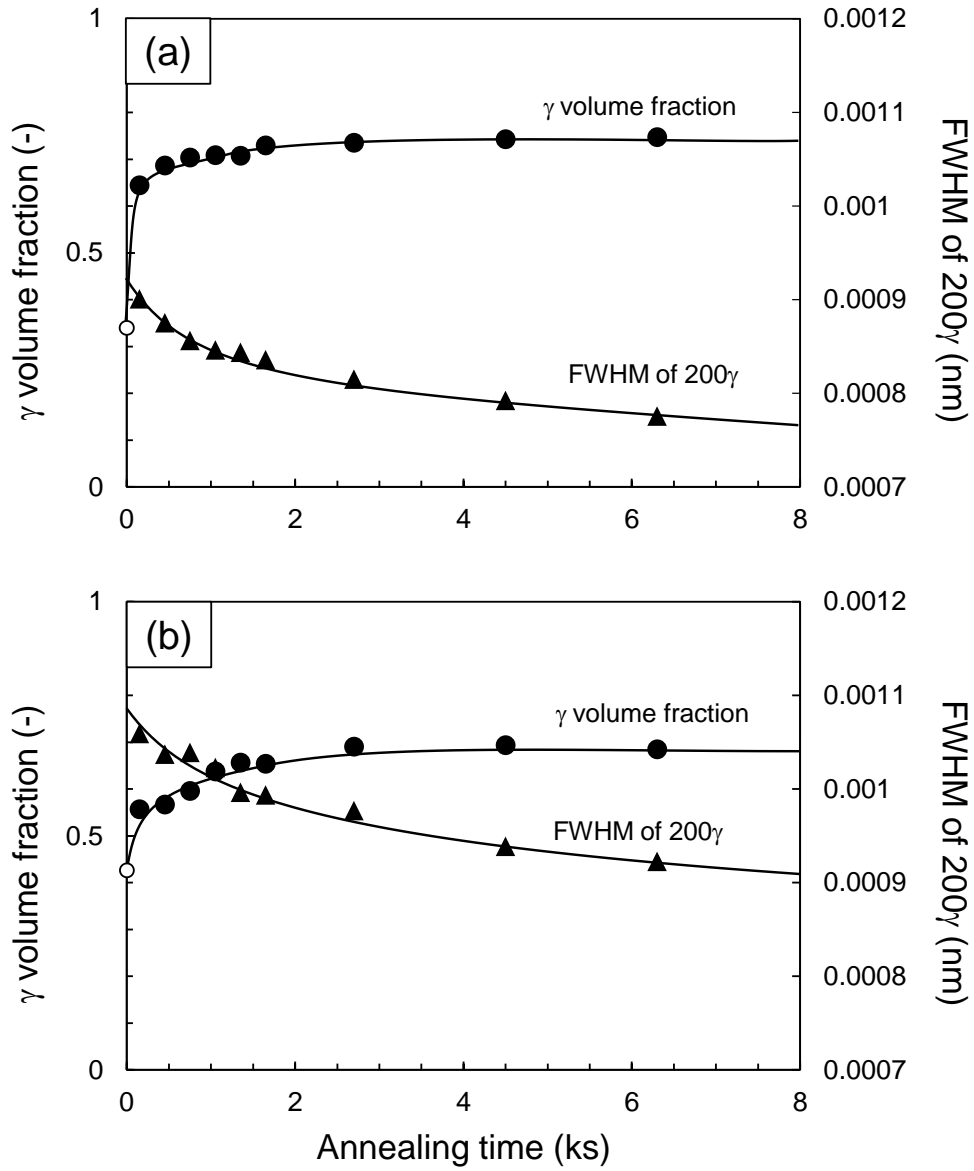
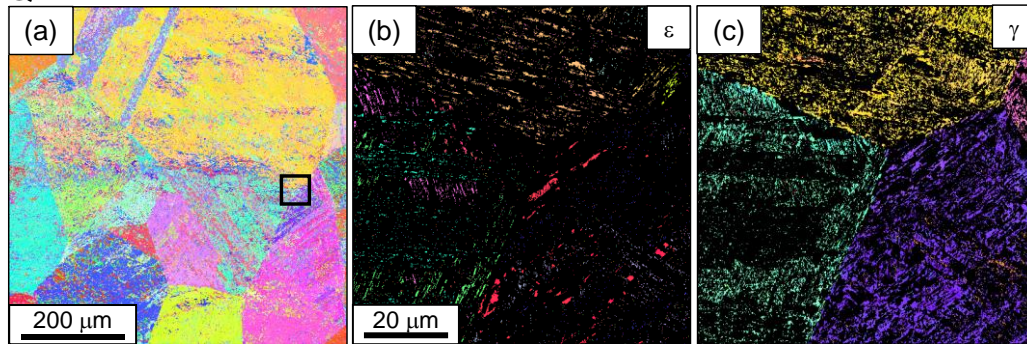


Fig. 6-3 Changes in the volume fraction of austenite and the Full Width Half at Maximum (FWHM) of 200 γ peaks during intercritical annealing at 873 K in (a) AsQ and (b) RQ.

QT



RQT

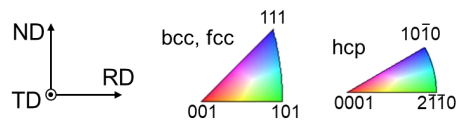
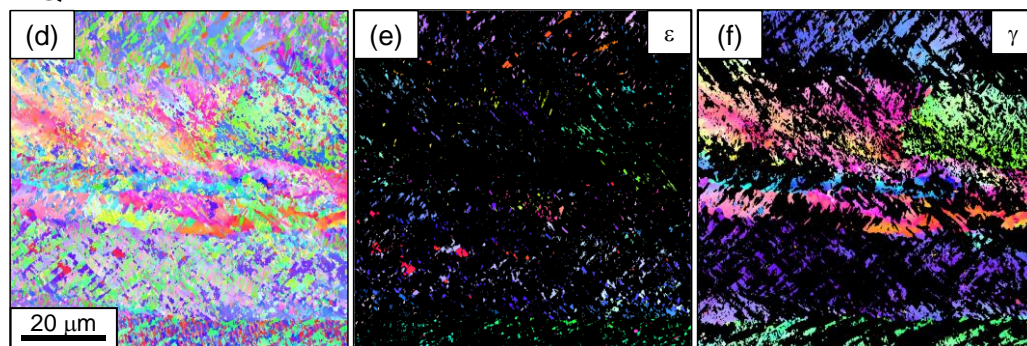


Fig. 6-4 Microstructures of (a)–(c) Q-IA and (e)–(g) RQ-IA: ((a)(e) all phases (b)(f) hcp (c)(g) fcc).

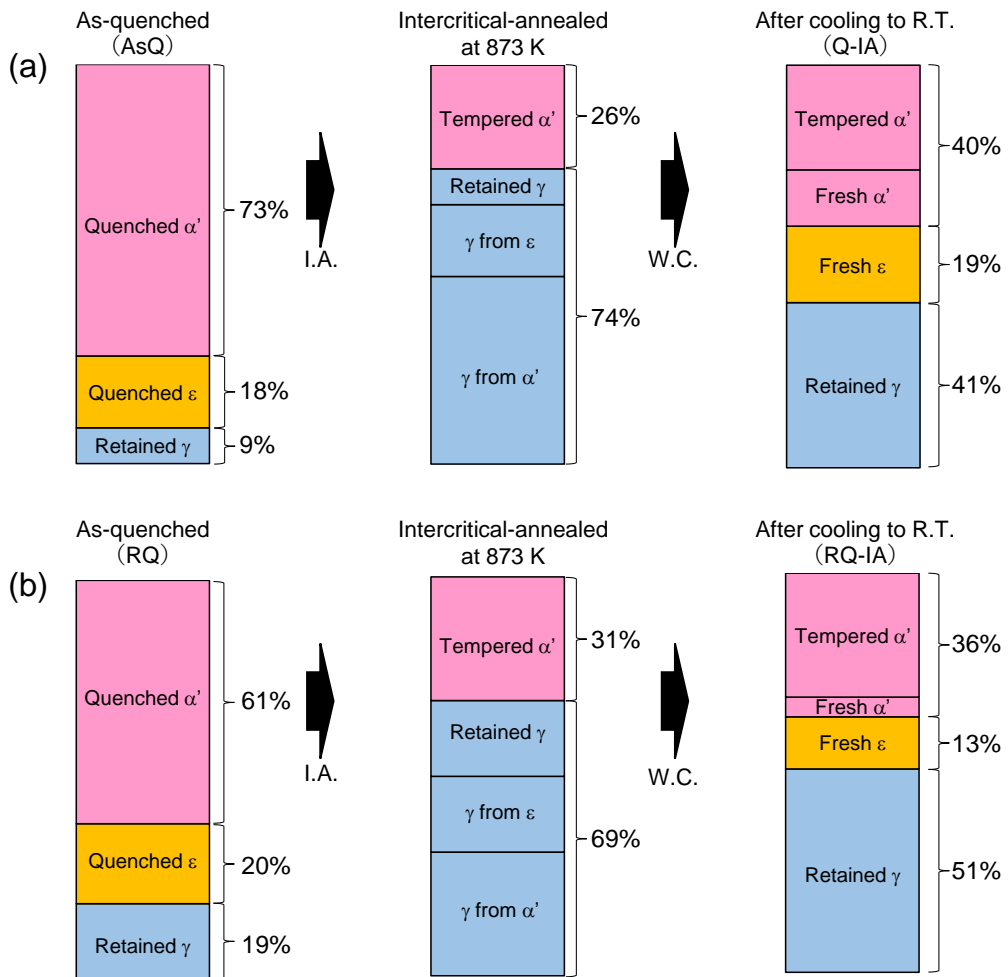


Fig. 6-5 Changes in the volume fraction of each phase via intercritical annealing at 873 K for 3.6 ks in (a) AsQ and (b) RQ.

6.3.2 無加工焼入れ材の靱性および破壊形態に及ぼす二相域焼鈍の影響

Fig. 6-6 に AsQ 材と Q-IA 材のシャルピー衝撃吸収エネルギーと温度の関係(延性-脆性遷移曲線)、Fig. 6-7 は Q-IA 材の 373 K (a)(b)、77 K (c)(d)でのシャルピー衝撃試験後の試験片破面の SEM 像を示す。AsQ 材の破面は第 5 章の Fig. 5-11 に示している。273 K 以上の試験温度では二相域焼鈍により吸収エネルギーが上昇している。373 K における破面観察の結果、AsQ 材、Q-IA 材ともに部分的には平滑な粒界破面が混在しているが、大部分はディンプルに特徴づけられる延性破面を呈していることが分かる。Table 6-1 に示す通り、Q-IA 材では AsQ 材に比べ、硬さが低く、また残留オーステナイトが多く含まれている。したがって、延性破壊が生じる温度域では母相 α' マルテンサイトの軟化による塑性変形の促進、残留オーステナイト自身の塑性変形および残留オーステナイトや ϵ マルテンサイトの α' マルテンサイトへの歪み誘起変態^(4, 9, 10)によって、靱性改善が達成されたと考えられる。

一方で、173 K 以下の試験温度では AsQ 材と Q-IA 材の衝撃値の差が小さく、77 K ではいずれも同様に衝撃値はゼロに近くなる。77 K における破面はいずれも明瞭な粒界破壊であり、破面単位がおおよそ 150~200 μm と旧オーステナイト粒径とおおよそ対応している。すなわち、本鋼種では二相域焼鈍後も 77 K で旧オーステナイト粒界が極めて脆弱であることがわかる。ただし、粒界破面表面の様子は両者で異なる。第 5 章の Fig. 5-11(c)(d)で示しているように AsQ 材では平坦な粒界破面であるのに対し、Fig. 6-7(c)(d)の Q-IA 材の粒界破面表面には微小な凹凸が確認される。77 K での衝撃試験前の組織を確認するため、AsQ 材と Q-IA 材を 77 K まで冷却し、組織観察および相分率の測定を行った。その結果を Fig. 6-8 と Table 6-1 に示す。AsQ 材では冷却前と比較して ϵ マルテンサイトの体積率はほとんど変化していないが、残留オーステナイト量が減少している。一方、Q-IA 材では冷却前と比べて、 ϵ マルテンサイトの増大と残留オーステナイトの減少が生じている。これは冷却過程においてオーステナイトから変態した ϵ マルテンサイトの大部分が、 α' マルテンサイトへと変態せずに残留したこと意味する。AsQ 材と Q-IA 材の 77 K への冷却による相分率変化の違いは、冷却前の残留オーステナイトの Mn 濃度に起因していると考えられる。Gulyaev らは、Fe-Mn 合金における Mn 濃度増加は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態よりも $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態を抑制する効果のほうが大きいことを報告している⁽¹¹⁾。残留オーステナイトへの Mn 濃化が残留オーステナイト自身の安定度のみならず、 ϵ マルテンサイトの安定度も高めたと推察される。また、冷却後の Q-IA 材では、AsQ 材に比べより多くの残留オーステナイトと ϵ マルテンサイトが均一に分布している。旧オーステナイト粒界上に着目すると、とくに偏在している傾向はみられないものの、粒内と同様に残留オーステナイトと ϵ マルテンサイトが存在していることが確認できる。したがって、Q-IA 材における粒界破面表面の微小な凹凸は粒界に存在していた残留オーステナイトと ϵ マルテンサイトの痕跡であると考えられる。過去にも残留オーステナイトを含む 9%Ni 鋼や 6%Mn 鋼で類似した破面が確認されている^(5, 12)。破面に凹凸が生じたにもかかわらず二相域焼鈍による衝撃値の上昇がほとんど生じていないことから、粒界上に存在している ϵ マルテンサイトや残留オーステナイトが粒界破壊時の吸収エネルギーへ及ぼす影響は小さいと見なせる。また、粒界破壊が生じる場合、粒内の塑性変形をほとんど伴わずに粒界上をき裂が進展するため、二相域焼鈍による母相の軟化も靱性の向上に寄与しなかったものと推察される。

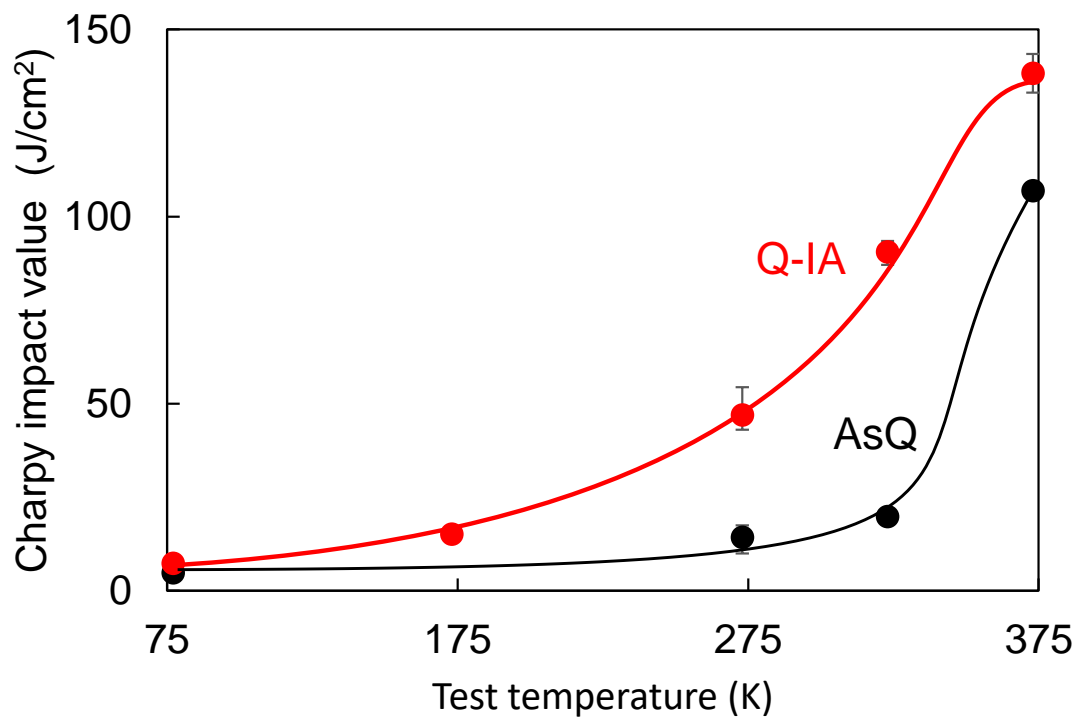


Fig. 6-6 Charpy impact value vs. temperature curves of AsQ and Q-IA.

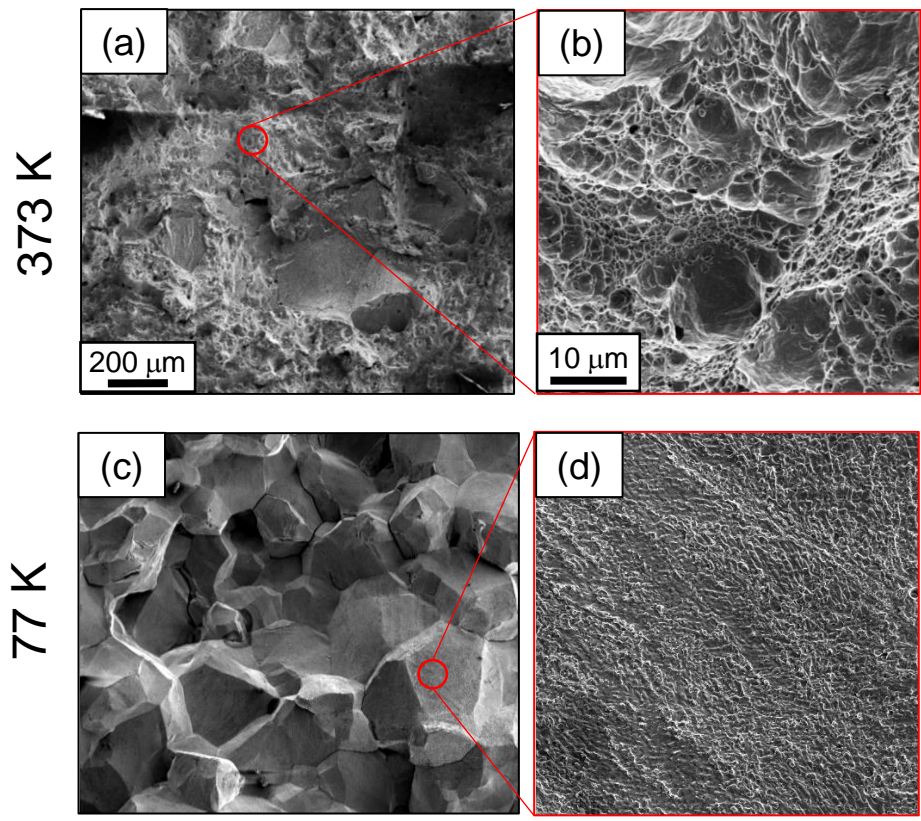


Fig. 6-7 Fracture surfaces of Q-IA: (a)(b) tested at 373 K and (c)(d) 77K ((a)(c) low magnification, (b)(d) enlarged view of (a) and (c), respectively).

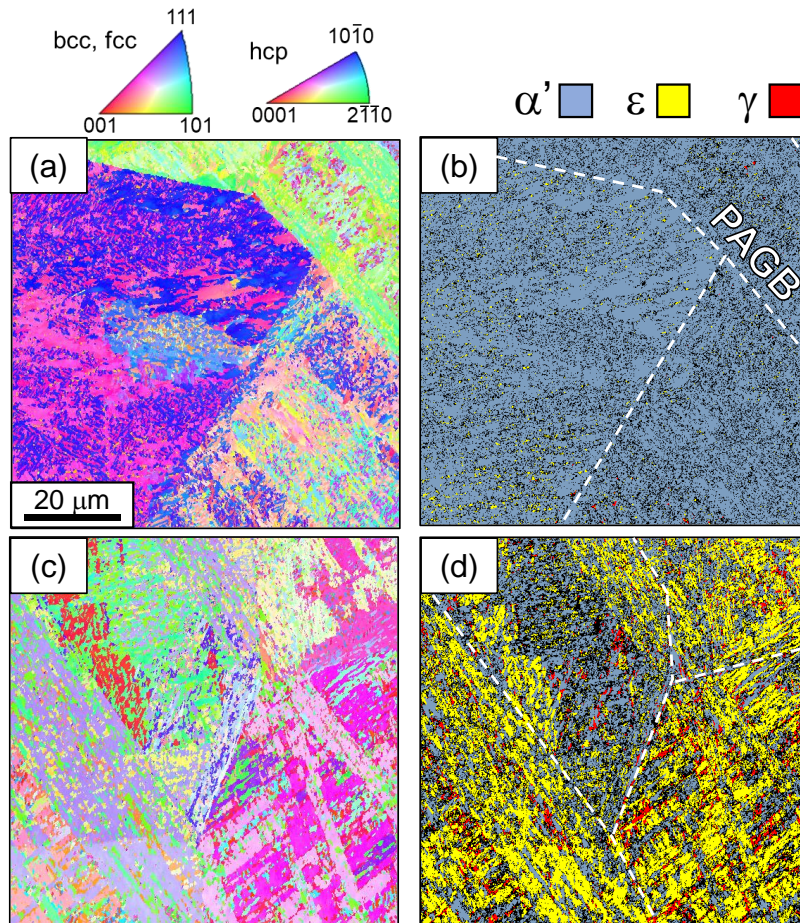


Fig. 6-8 Microstructures of (a)(b) AsQ and (c)(d) Q-IA after cooling at 77K: ((a)(c) crystallographic orientation map (b)(d) phase map).

*PAGB: Prior austenite grain boundary

6.3.3 加工熱処理材の靱性および破壊形態に及ぼす二相域焼鈍の影響

Fig. 6-9 に RQ 材と RQ-IA 材のシャルピー衝撃値と温度の関係(延性-脆性遷移曲線)を、Fig. 6-10 に RQ-IA 材の 373 K (a)(b)、および 77 K (c)-(f)でのシャルピー衝撃試験後の試験片破面の SEM 像を示す。RQ 材の破面は第 5 章の Fig. 5-12 に示している。AsQ 材や Q-IA 材の場合とは異なり、すべての試験温度において二相域焼鈍による衝撃吸収値の上昇が生じている。373 K で衝撃試験を行った試料では、RQ 材と RQ-IA 材ともに完全な延性破面を呈しており、AsQ 材や Q-IA 材の 373 K での試験片破面で部分的に確認された粒界破面はほとんど確認されない。これは、伸長した旧オーステナイト粒による幾何学的な要因に起因すると考えられる。次に AsQ 材や Q-IA 材とは大きな相違が認められた低温域での試験結果について考察する。77 K における衝撃値に着目すると、Fig. 6-9 の通り、二相域焼鈍により著しい衝撃値の上昇が生じており、二相域焼鈍の効果がほとんど表れなかった Q-IA 材の 77 K での試験とは大きく異なる結果となっている。RQ-IA 材の 77 K の破面は、Fig. 6-10(c)(d)(e)(f)に示す通り RQ 材と同様のサブクラックと延性破面を呈している。Fig. 6-11 は RQ-IA 材の破面断面を TD 方向から観察したサブクラック周辺の EBSD 像である。サブクラック近傍の結晶方位マップをもとに再構築した旧オーステナイト方位マップ(c)より、RQ-IA 材でも RQ 材と同様にサブクラックが旧オーステナイト粒界に沿って形成していることが分かる。ここで、セパレーション破壊ではサブクラックの長さが三軸応力状態の緩和に影響を及ぼすことが知られているので⁽¹³⁾、RQ 材と RQ-IA 材におけるサブクラックの長さを測定した。Fig. 6-12 は Fig. 6-11 と同様の方向から観察した試験片断面の SEM 像である。複数のサブクラックが RD 方向に進展している。その平均長さを測定した結果、RQ 材と RQ-IA 材でそれぞれ 1.25 ± 0.75 mm と 1.65 ± 1.19 mm となった。わずかに RQ-IA 材のほうがサブクラック長が大きい傾向にあるがその差は小さく、衝撃値に影響を与えるような有意な差であるとは考え難い。Fig.5-12(c)と Fig. 6-10(c)より、サブクラックの間隔についても RQ 材と RQ-IA 材間で大きな差がないことが確認されたことから、二相域焼鈍による RQ 材の低温度域での靱性の改善は、セパレーション破壊における破壊形態の変化によってもたらされたものではないと判断できる。

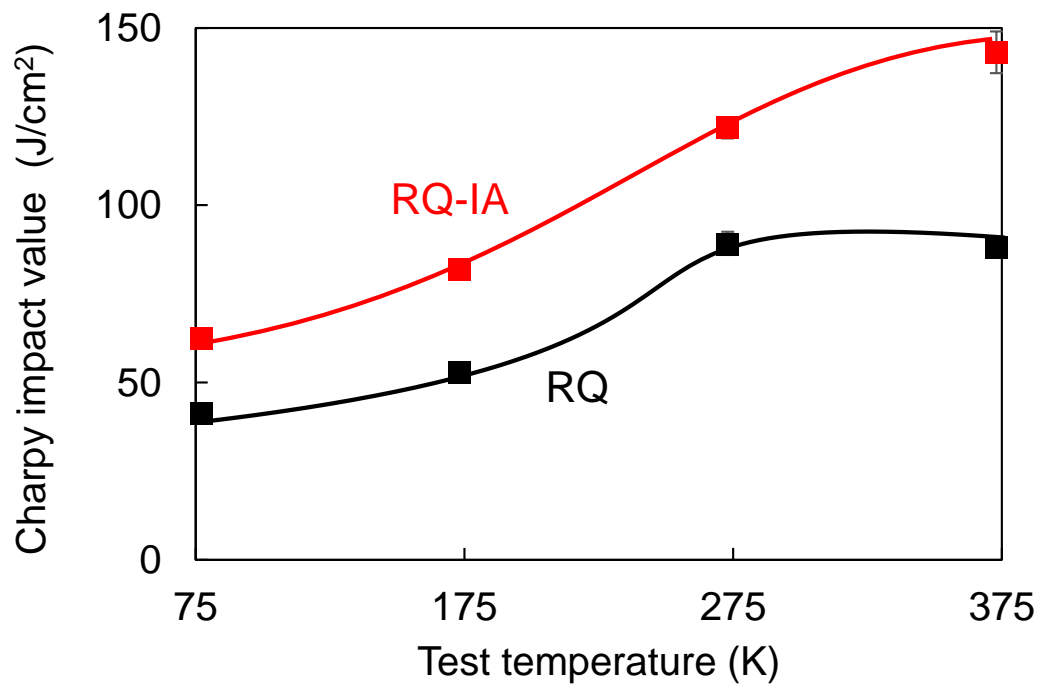


Fig. 6-9 Charpy impact value vs. temperature curves of RQ and RQ-IA.

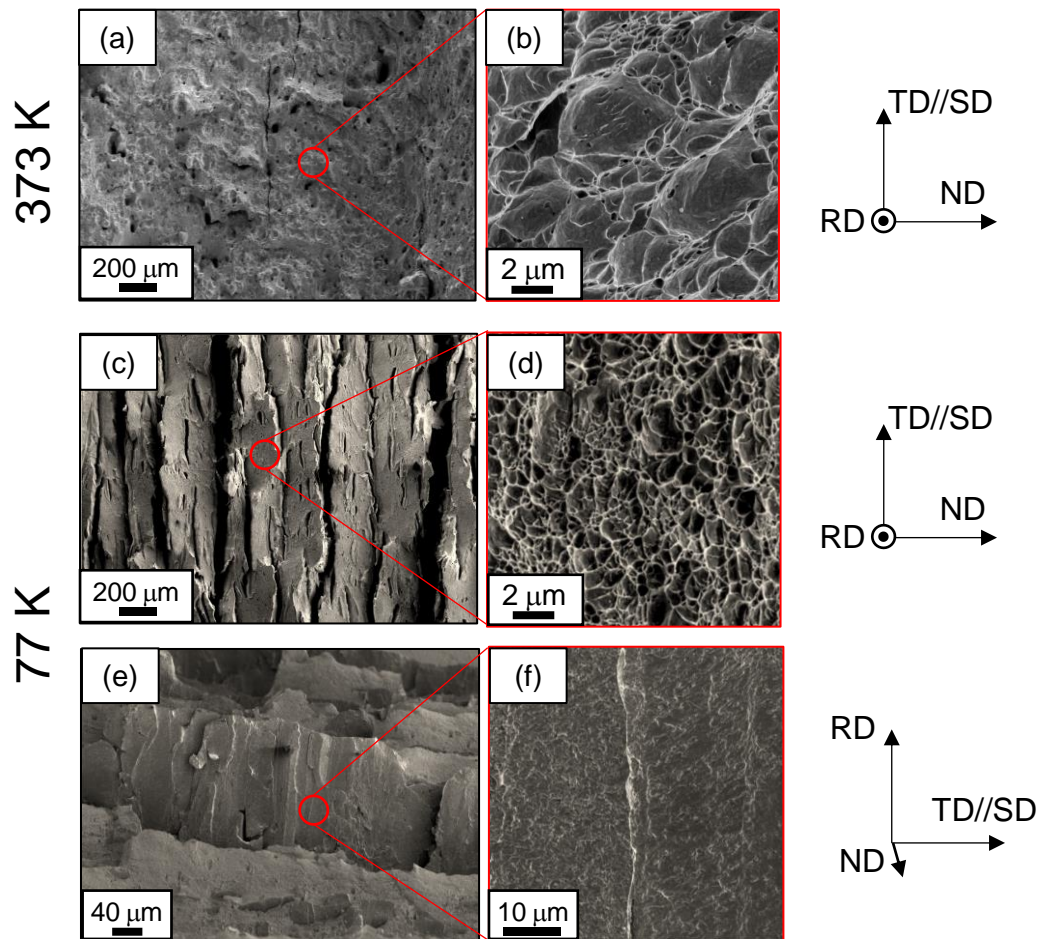


Fig. 6-10 Fracture surfaces of RQ-IA: (a)(b) tested at 373 K ((a) low magnification, (b) enlarged view of (a)), and (c)–(f) 77 K ((c) low magnification, (d) enlarged view of (c), (e) tilted specimen, and (f) enlarged view of (e)).

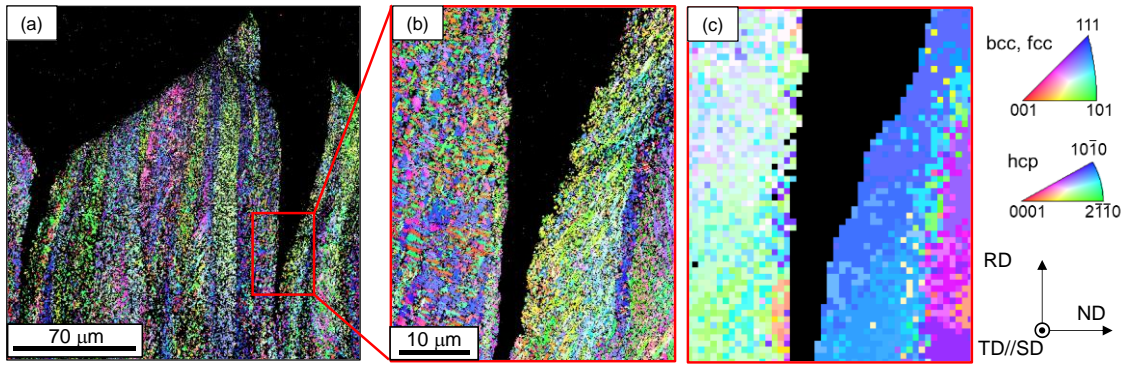


Fig. 6-11 Cross section of RQ-IA Charpy impact tested at 77 K ((a) low magnification, (b) the enlarged view of red-framed area in (a), and (c)(f) reconstructed austenite map of (b)).

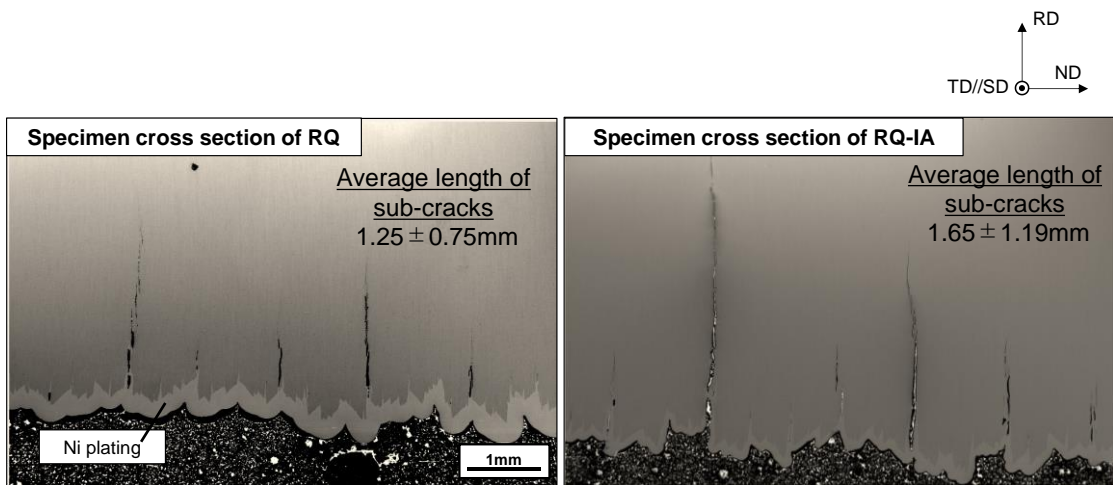


Fig. 6-12 Cross section of (a) RQ and (b) RQ-IA Charpy impact tested at 77 K.

6.3.4 加工熱処理材の二相域焼鈍による強靱化機構

延性破壊が生じる高温域においては、RQ 材の衝撃値が二相域焼鈍によって上昇した理由は一般的なマルテンサイト鋼と同様であり、マルテンサイト基地の軟化に伴う塑性変形促進によって説明されるであろう。しかし、低温域で二相域焼鈍が RQ 材の衝撃値を上昇させた機構については、6.3.2 で説明した粒界破壊が生じる Q-IA 材の場合とは破壊機構が異なるため別の理解が必要となる。すなわち、RQ-IA 材の低温での高靱性を理解するには、セパレーション破壊が生じる条件下での二相域焼鈍による組織変化が靱性にもたらす影響を明らかにしなければならない。既述のとおり、セパレーション破壊の形態には二相域焼鈍の影響が小さいため、本研究では、主破面において延性破壊が生じていたことに着眼し、二相域焼鈍による組織変化が延性き裂を進展させるために要するエネルギーを増大させたと考えた。Fig. 6-13 は 77 K に冷却した RQ 材と RQ-IA 材の結晶方位マップおよび phase map である。Table 6-1 にも示している通り、77 K でも RQ 材に比べ RQ-IA 材では多量の ϵ マルテンサイトと残留オーステナイトが含まれている。したがって、77 K における衝撃吸収エネルギーの上昇には、 ϵ マルテンサイトや残留オーステナイトの塑性変形および相変態がき裂進展挙動に影響している可能性が考えられる。衝撃試験に伴う ϵ マルテンサイト量および残留オーステナイト量の変化を明らかにするため、Fig. 6-14(a) に RQ-IA 材の 77 K でのシャルピー衝撃試験片における、衝撃方向から観察した試験片断面の SEM 像、ならびに Fig. 6-14(b)-(e) に SEM 像中に黒枠で囲んだ領域の結晶方位マップと Phase マップを示す。SEM 像において左端が破面である。破断面から大きく離れた領域 (Fig. 6-14(b)) では、Fig. 6-13(d) と同様に多量の ϵ マルテンサイトと残留オーステナイトが確認される。しかしながら、それらの量は破断面に近づくにつれ減少しており、破断面付近 (Fig. 6-14(e)) ではほとんど確認されない。これは、破断面周辺の ϵ マルテンサイトおよび残留オーステナイトが主き裂先端周囲の応力や塑性変形によって、 α' マルテンサイトへ歪み誘起変態したためと考えられる。Fig. 6-15 は比較のため、Fig. 6-14 と同様に取得した Q-IA 材の試験片断面の SEM 像、結晶方位マップおよび phase マップである。破断面の極近傍 (Fig. 6-15(e)) では破断面から離れた領域に比べ、 ϵ マルテンサイトと残留オーステナイトの量が減少する傾向にはあるが、いずれの視野においても多くの ϵ マルテンサイトが残存していることがわかる。Fig. 6-16 に Q-IA 材 (a) と RQ-IA 材 (b) の (ϵ マルテンサイト+残留オーステナイト) の残留割合を EBSD 解析の結果から求め、破断面からの距離で整理した結果をそれぞれ示す。ここで (ϵ マルテンサイト+残留オーステナイト) の残留割合は、各測定領域の (ϵ マルテンサイト+残留オーステナイト) の面積割合を Fig. 6-8(d) と Fig. 6-13(d) から測定された衝撃試験前の (ϵ マルテンサイト+残留オーステナイト) の面積割合で除した値である。Q-IA 材、RQ-IA 材ともに、破断面から離れるにつれて (ϵ マルテンサイト+残留オーステナイト) の残留割合が増大し、おおよそ 1 の値で一定となっている。ただし、一定となるまでの距離は大きく異なる。Q-IA 材では破断面近傍で急激に残留率が上昇し、約 0.35 mm で一定になっているのに対し、RQ-IA 材では約 4 mm まで連続的に残留率が上昇している。この結果は、RQ-IA 材では Q-IA 材に比べて広い範囲で主き裂先端周囲の応力や塑性変形が ϵ マルテンサイトと残留オーステナイトの α' マルテンサイトへの変態を誘起したことを示唆している。主破面で延性破壊が生じていた RQ-IA 材では、粒界破壊を生じていた Q-IA 材に比べてき裂先端の塑性域がより大きいと考えられ、さらにサブクラックの形成により平面応力状態が支

配的となることでき裂先端の塑性域の拡大^(14, 15)が起こっていたと推察される。RQ-IA 材の 77 K での衝撃吸収エネルギーには、各相のすべり変形に要するエネルギー、 ϵ マルテンサイトと残留オーステナイトが α' マルテンサイト変態を生じるために要するエネルギー⁽¹⁶⁾、発熱に消費されたエネルギー、新生面による表面エネルギーなどが含まれる。これらを全て定量化することは困難であるが、衝撃吸収エネルギーに及ぼす歪み誘起変態の重要性はしばしば報告されている。例えば、Zou らは Fe-5%Mn-0.01%C 合金に対し異なる熱処理を施すことで残留オーステナイトの安定度が異なる 2 つの試料を作製し、残留オーステナイトの TRIP 効果がき裂の発生および進展に及ぼす影響を調査した。その結果、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態量が比較的多い試料では、もう一方に比べてき裂の発生および進展に必要なエネルギーが高くなっていることを確認した⁽²⁾。このエネルギーの増大は TRIP 効果によるき裂先端部の応力集中の緩和によるものであり、これが衝撃吸収値の向上をもたらすと説明している。 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態について、Tomota らは 16-20%の Mn が添加された高 Mn 鋼において、引張変形中に $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が生じることで局所的な応力の緩和に起因した加工硬化率の低下が起こることを報告している⁽¹⁰⁾。ひずみ誘起変態そのものによるエネルギー吸収に加え、き裂の周囲での応力緩和も本実験の靱性向上に寄与したものと推察される。

本実験では本材料での 77 K での衝撃吸収値の向上には、二相域焼鈍のみならずセパレーション破壊の発現が鍵になることが示された。セパレーション破壊は本材料特有の破壊形態であり、それを誘発させるような組織制御が本材料の低温靱性の改善において重要であるといえる。

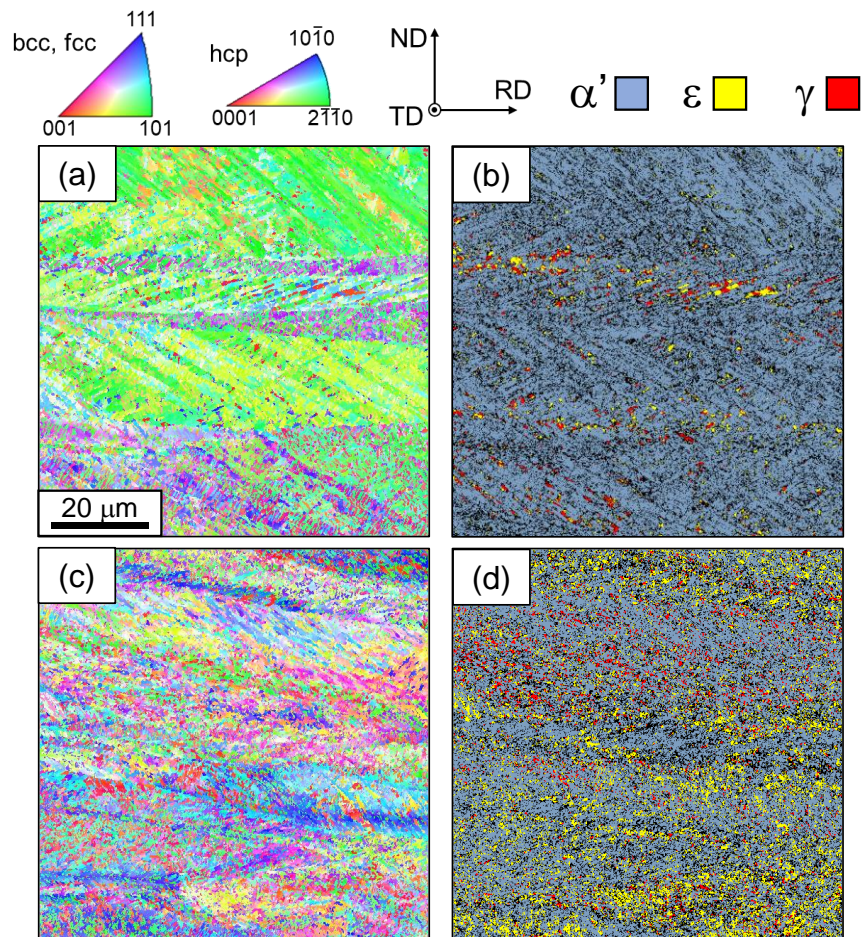


Fig. 6-13 Microstructures of (a)(b) RQ and (c)(d) RQ-IA after cooling at 77K
 ((a)(c) crystallographic orientation map and (b)(d) phase map).

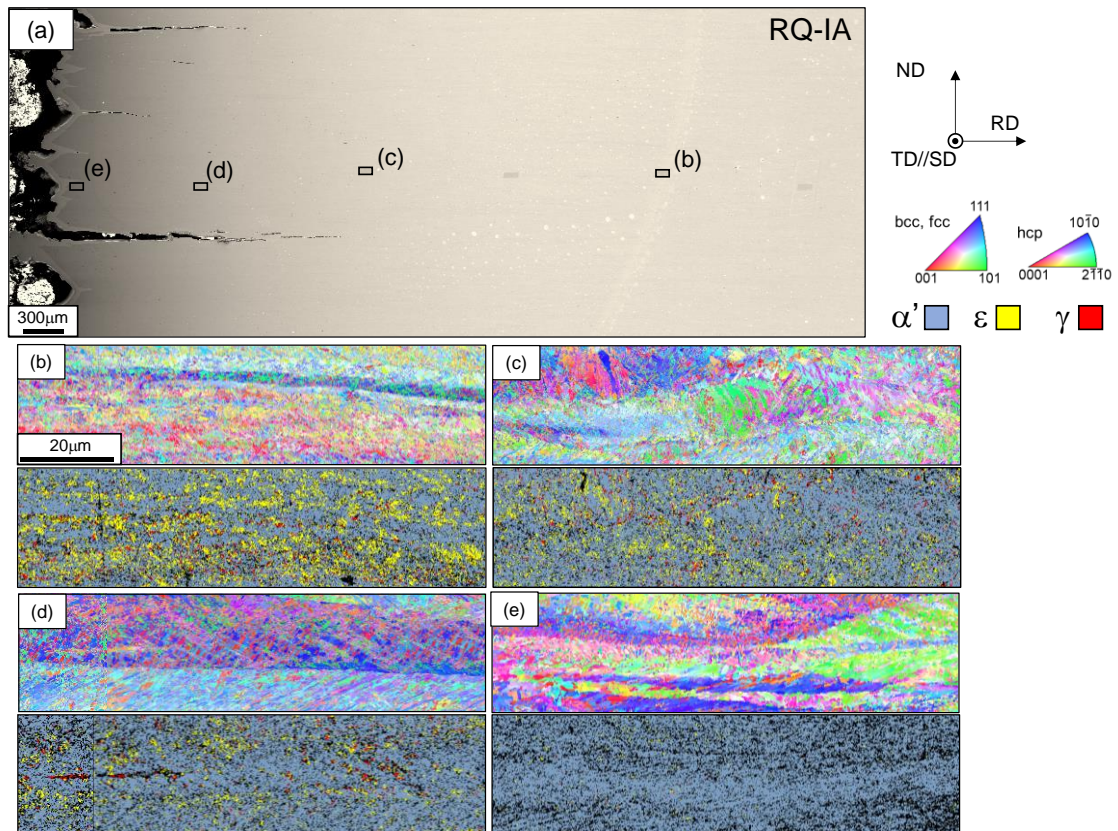


Fig. 6-14 Distribution of each phase in RQ-IA Charpy impact tested at 77 K ((a) the SEM image of the cross section, (b)-(e) the crystal orientation maps and the phase maps of back-framed area in (a)).

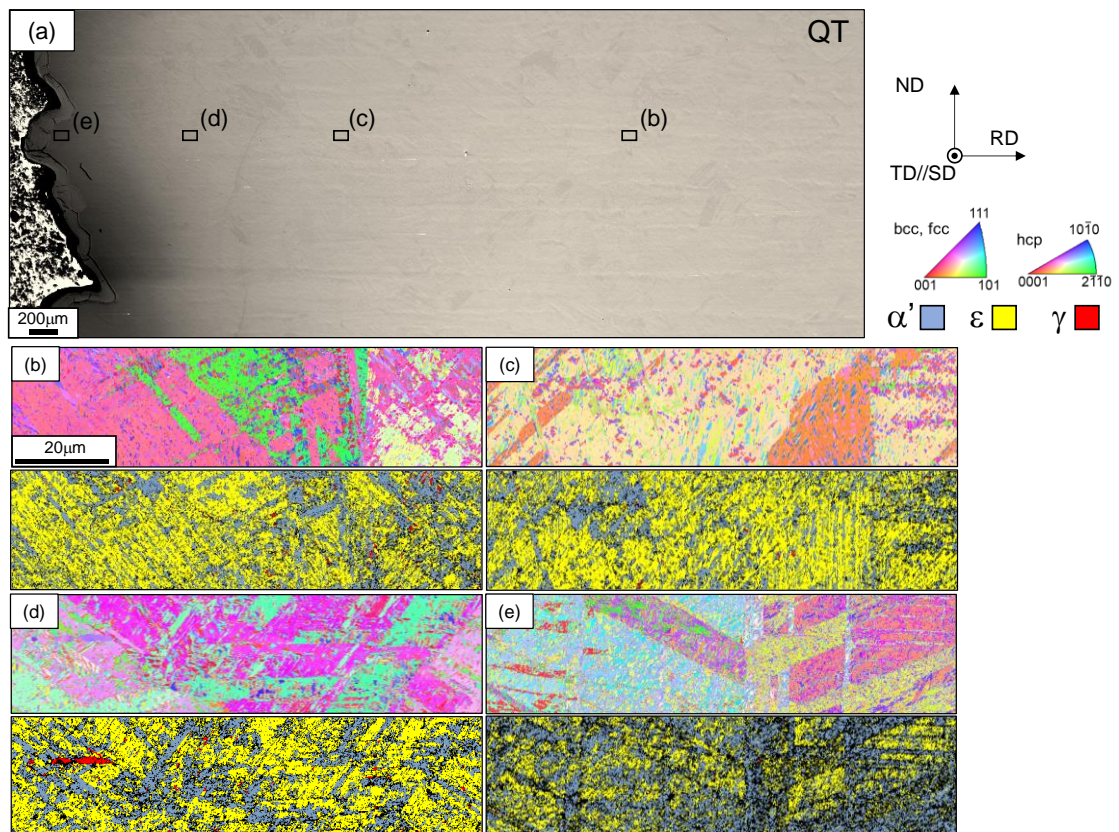


Fig. 6-15 Distribution of each phase in Q-IA Charpy impact tested at 77 K ((a) the SEM image of the cross section, (b)-(e) the crystal orientation maps and the phase maps of bracketed area in (a)).

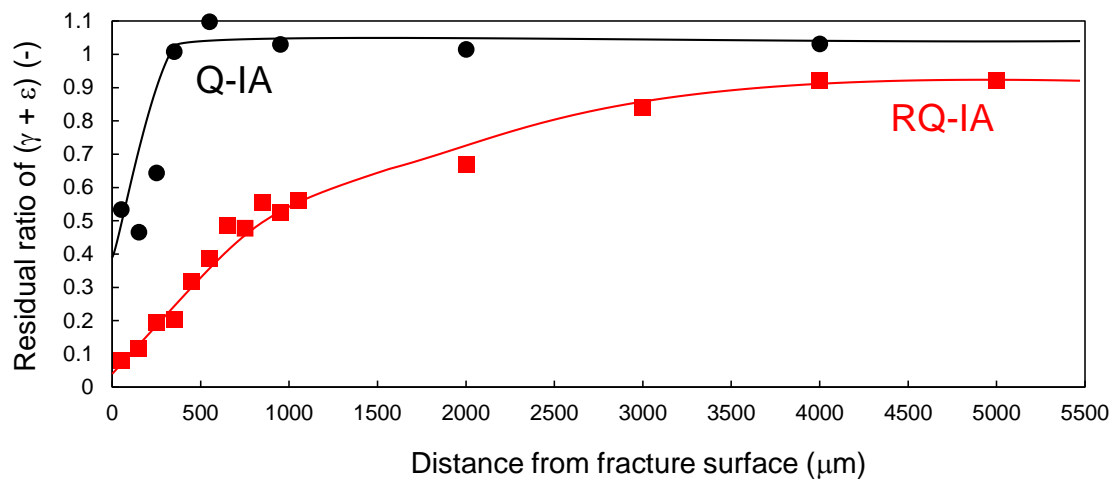


Fig. 6-16 Relationships between residual ratio of $(\gamma + \epsilon)$ and distance from fracture surface of Q-IA and RQ-IA.

6.4 結言

Fe-10mass%Mn-0.1mass%C 合金の組織と靱性に及ぼす熱間圧延と二相域焼鈍の影響を以下にまとめる。

- (1) 等軸の旧オーステナイト粒形態を示す AsQ 材と熱間圧延により旧オーステナイト粒を伸長させた RQ 材に対し 873 K での二相域焼鈍を行った結果、ともに旧オーステナイトの形態は変化せず、硬さの減少および残留オーステナイトの増大が確認された。残留オーステナイトの増大には、残留オーステナイトへの C と Mn の濃化や焼入れ前の熱間圧延で導入された転位によるオーステナイトの安定化が寄与したものと考えられる。
- (2) AsQ 材と AsQ 材に対し二相域焼鈍を行った試料(Q-IA 材)では、ともに 373 K において延性破壊を示し、77 K においては旧オーステナイト粒を破面単位とする粒界破壊を示した。二相域焼鈍による衝撃吸収値の増大は、延性破壊を示す場合 (試験温度 > 273 K)にのみ認められ、粒界破壊の場合にはほとんど確認されなかった。二相域焼鈍による母相の軟化や Q-IA 材に多量に存在する ϵ マルテンサイトや残留オーステナイトは延性破壊の場合にのみ衝撃吸収値の増大に有効に働き、粒界破壊が生じる場合にはその影響はほとんど表れないことが示された。
- (3) RQ 材と RQ 材に対し二相域焼鈍を行った試料(RQ-IA 材)では、373 K においては AsQ 材や Q-IA 材と同様に延性破壊を示した。その一方で、77 K においては両試料ともに延性破壊を伴うセパレーション破壊の発現が認められた。さらに、いずれの試験温度でも、二相域焼鈍による衝撃吸収値の増大が確認された。セパレーション破壊が生じる場合の二相域焼鈍による衝撃吸収値の増大は、き裂先端周囲の塑性域による ϵ マルテンサイトや残留 γ の α' マルテンサイトへの歪み誘起変態によるものであると考えられる。特に RQ-IA 材では延性破壊が生じており、さらにサブクラックの形成が塑性域を拡大させているため、この効果を増幅したものと考えられる。

第6章 参考文献

- (1) S. B. Zhou, F. Hu, W. Zhou, L. Cheng, C.Y. Hu, K. M. Wu, *J. Mater. Res. Technol.*, 14 (2021), 1021.
- (2) Y. Zou, Y. B. Xu, Z.P. Hu, X.L. Gu, F. Peng, X. D. Tan, S. Q. Chen, D.T. Han, R.D.K. Misra, G.D. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, 675 (2016), 153.
- (3) H. Luo, J. Shi, C. Wang, W. Cao, X. Sun, H. Dong, *Acta Mater.* 59 (2011), 4002.
- (4) M. Kuzumina, D. Ponge, D. Raabe, *Acta Mater.* 86 (2015), 182.
- (5) M. Murakami, K. Shibata, T. Fujita, *Low Temperature Toughness of 6%Mn Steels*, *Tetsu-to-Hagané*, 98 (1986), 69.
- (6) L. Liu, Z. -G. Yang, C. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 5775 (2013), 5654.
- (7) K. Kaneko, T. Maeda, Y. Kawahara, K. Ichino, T. Masumura, T. Tsuchiyama, H. Shirahata, R. Uemori, *Scr. Mater.*, 193 (2021), 112.
- (8) S. Matsuda, Y. Okamura: *Trans. ISIJ.* 14 (1974), 363.
- (9) K. Sugimoto, H. Tanino, J. Kobayashi, *steel research int.* 86 (2015), 1151.
- (10) Y. Tomota, M. Strum, J. W. Morris, Jr., *Microstructural Dependence of Fe-High Mn Tensile Behavior*, *Met. Trans. A*, 17A(1986), 537.
- (11) A. P. Gulyaev, T. F. Volynova, I. Y. Georgieva, *Met. Sci. Heat Treat.*, 20 (1978), 179.
- (12) S. Yano, H. Sakurai, H. Mimura, N. Wakita, T. Ozawa, K. Aoki, *Effect of Heat Treatment in the Ferrite-Austenite Region on Notch Toughness of 6% Nickel Steel*, *Tetsu-to-Hagané*, 59 (1973), 62.
- (13) T. Inoue, F. Yin, Y. Kimura, K. Tsuzaki, S. Ochiai, *Metall. Mater. Trans. A*, 41 (2010), 341.
- (14) L. Liu, Q. Yu, Z. Wang, J. Ell, M. X. Huang, R. Ritchie, *Science*, 368(2020), 1347-1352,
- (15) D. W. Kum, T. Oyama, J. Wadsworth, O. D. Sherby, *J. Mech. Phys.*, 31 (1983), 173.
- (16) J. R. Pater, M. Cohen, *Acta Met.*, 1(1953), 531.

第7章 総括

本論文では、脆弱な旧オーステナイト粒界を有する Fe-10%Mn-0.1%C 合金の低温靱性を向上させることを目的として、本合金における相変態挙動や再結晶挙動を解明し、それらを用いて旧オーステナイト粒のサイズや形態の制御を行った。さらに、これらの要素が靱性に及ぼす影響について検討した。本研究で得られた結果を以下に総括する。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、その場中性子回折を用いて、 α' マルテンサイト、 ϵ マルテンサイト、残留オーステナイトで構成される複相マルテンサイト組織を有する Fe-10%Mn-0.1%C 合金の 10 K/s での昇温過程における逆変態挙動を調査した。まず 535~712 K の温度域で ϵ マルテンサイトからのオーステナイトへの逆変態が生じ、続いて 842~950 K にて α' マルテンサイトからのオーステナイトへの逆変態が生じた。前者は鉄や Mn の拡散がほとんど起こらない低温 (< 823 K) での変態であり、さらに生成相への高密度の転位の導入が認められたことや変態温度の昇温速度依存性が見られなかったことなどからせん断型の逆変態によって進行したことが明らかとなった。一方、後者は生成相への転位の導入が認められなかったことから拡散型の逆変態であることが明らかとなった。また、逆変態終了直後のオーステナイト組織はオーステナイトメモリーが働いて形成された粗大なオーステナイト粒と母相との結晶方位関係を有していない微細なオーステナイト粒で構成されていることが明らかになった。

第3章では、均質化処理を施した Fe-10%Mn-0.1%C 合金に対し、オーステナイト化処理と焼入れを繰り返すサイクル熱処理を行うことで旧オーステナイト粒を微細化させ、本合金での旧オーステナイト粒径と靱性の関係を調査した。サイクル熱処理の回数の増加に応じて旧オーステナイト粒が微細化され、これは第2章で示された昇温中に形成される母相との結晶方位関係を有していない微細なオーステナイト粒の形成が複数回繰り返されることによってもたらされることが明らかとなった。ところが、サイクル熱処理による靱性の改善は全く見られず、本合金では旧オーステナイト粒の微細化は靱性改善に有効ではないことが示された。

第4章では、主に Fe-10%Mn-0.1%C 合金のオーステナイト再結晶挙動を調査した。第3章で旧オーステナイト粒の微細化が靱性改善に有効ではないことが示された。そこで、未再結晶域圧延によって形成される伸長組織を用いた靱性改善に着手するために、再結晶が短時間でほとんど進行しない温度・加工率条件を明確化することを目的として、2段階圧縮試験により本合金での種々の条件での再結晶曲線を作成した。その結果、再結晶の進行速度は温度に大きく依存し、1073 K を下回る温度での圧延であれば、再結晶が大きく進行せず伸長組織が得られることが示された。また、加工率の増大によっても再結晶速度が上昇することが示されたが、その影響は温度に比べて小さいことが明らかとなった。さらに、Mn 添加量がオーステナイト再結晶挙動に及ぼす影響を調査

した結果、従来 Mn の微量添加鋼においてのみ報告されていた固溶 Mn のソリュートドラッグによる再結晶遅延効果が中 Mn 鋼における Mn 添加量の範囲においても発現していることが示された。

第 5 章では、第 4 章で示された条件をもとに再結晶域圧延と未再結晶域圧延を組み合わせた 2 段階の熱間圧延により旧オーステナイト粒を伸長させ、旧オーステナイト粒の形態が本合金の靱性に及ぼす影響について調査した。77 K においてへき開破壊が生じる Fe-5%Mn-0.1%C 合金を比較材として用いて実験を行った。Fe-5%Mn-0.1%C 合金では旧オーステナイト粒の伸長による顕著な破壊形態の変化は生じず、無圧延材で部分的に発生する粒界破壊の抑制が認められた。これにより、低温靱性はほとんど変化しなかったものの、DBTT はわずかに低温側へと移行した。一方、Fe-10%Mn-0.1%C 合金では旧オーステナイト粒が伸長したことで、77 K において旧オーステナイト粒界へき裂が分岐し、セパレーション破壊が発現した。また、衝撃方向に垂直な面には延性破面が認められ、この破面変化に伴い 77 K での靱性が向上した。この靱性の向上はき裂の分岐に伴う三軸応力の緩和や $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態によって形成された微細な旧オーステナイト粒内組織が寄与していると考えた。

第 6 章では、第 5 章で靱性の向上が認められた伸長した旧オーステナイト粒を有する Fe-10%Mn-0.1%C 合金に対し二相域焼鈍を実施し、組織と靱性の変化を調査した。未再結晶域圧延を施した試料と施していない試料に対し二相域焼鈍を行った結果、両試料ともに二相域焼鈍によって硬さの低下と残留オーステナイトの増大が生じた。未再結晶域圧延を施していない試料では、試験温度の低下により延性破壊から粒界破壊へと遷移し、二相域焼鈍は延性破壊が生じる場合のみ靱性の向上をもたらし、粒界破壊が生じる場合には靱性にほとんど影響を及ぼさなかった。未再結晶域圧延を施した試料では、破壊形態が延性破壊から延性破壊を伴うセパレーション破壊へと遷移し、すべての温度域において二相域焼鈍による靱性の向上が示された。77 K でのシャルピー試験片の破断面付近での相分布を調査した結果、未再結晶域圧延を施した試料ではもう一方の試料に比べ広範囲で残留オーステナイトや ϵ マルテンサイトが消失していることが確認された。これにより、セパレーション破壊が生じる場合の 77 K における衝撃吸収値の上昇は、延性き裂の進展やサブクラックの形成により拡大した塑性域によって、二相域焼鈍により増大した残留オーステナイトや ϵ マルテンサイトの歪み誘起変態が促進されたことに起因することが示唆された。

最後に、第 7 章で各章の研究成果を総括した。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導、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 土山聡宏教授、増村拓朗准教授、九州大学鉄鋼リサーチセンター 植森龍治教授に、心から感謝の意を表します。

また、本論文の審査過程におきまして、数々のご助言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 田中将己教授に厚く御礼申し上げます。

研究の遂行に関しまして数多くのご助言とご激励を賜りました、日本製鉄株式会社 白幡浩幸氏、川本雄三氏、前田拓也鉄鋼リサーチセンター客員助教、高梨美咲鉄鋼リサーチセンター特任助教に、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、荒木理氏(現:プロテリアル株式会社)、田中将太郎氏(現:日鉄ステンレス株式会社)、片山悟氏(現:山陽特殊製鋼株式会社)、兵頭克敏氏(現:日本製鉄株式会社)、周裕雄氏(現:日本精工株式会社)、東京大学 浦中祥平助教、奥畑翔平氏に、深く感謝いたします。また、ともに実験を行い、数多くの有益なデータを提供してくれた修士2年 石原一樹氏に、心より感謝いたします。

本研究では供試材の提供に際し、日本製鉄株式会社のご協力を賜っており、心より謝意を表します。また、本研究における中性子回折で多大なるご尽力を頂きました茨城大学 佐藤成男教授、東京電機大学 小貫祐介准教授に厚く御礼申し上げます。

奨学生としてご推薦・ご採用いただき、経済的支援を頂きました、高木節雄九州大学名誉教授、高周波熱錬株式会社 人財本部 杉本健氏をはじめ関係者の皆様、フェロシップ生として採用していただき、研究費の支給、経済的ご支援をしていただきました九州大学先導的人材育成フェロシップ事業マテリアル分野の関係者の皆様に、深謝申し上げます。

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研究室秘書 越智由香理氏、鉄鋼リサーチセンター秘書 井芹絵美子氏、テクニカルスタッフ 小澤亜沙美氏、材料工学部門長秘書 井上令子氏、日鉄ステンレス株式会社 岡義洋氏、ならびに土山研究室の諸先輩方、同輩、後輩諸君、9年間の大学生活を支えてくれた両親、弟、親類の皆様および宮本理司氏に、深く御礼申し上げます。