

炭素を含むマルテンサイト鋼における強化機構に関する研究

井戸原, 修

<https://hdl.handle.net/2324/7363763>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



炭素を含むマルテンサイト鋼における
強化機構に関する研究

井戸原 修

目次

第1章 緒論

1.1	研究の背景	1
1.2	マルテンサイト鋼の降伏強度と0.6%耐力の関係	7
1.3	金属の強化機構に関する研究	12
1.3.1	固溶強化	21
1.3.2	粒子分散強化	28
1.3.3	転位強化	34
1.3.4	結晶粒微細化強化	38
1.4	マルテンサイト鋼の転位密度解析	43
1.5	本研究の目的および論文の構成	50
第1章	参考文献	51

第2章 極低炭素マルテンサイト鋼における転位密度の評価ならびに転位強化機構

2.1	緒言	54
2.2	実験方法	55
2.3	実験結果と考察	56
2.3.1	Fe-18%Ni合金の引張変形挙動に及ぼす組織の影響	56
2.3.2	転位密度に及ぼす γ 粒径の影響	59
2.3.3	摩擦力におよぼす固溶Niの影響	63
2.3.4	ラスマルテンサイト鋼における転位強化機構	64
2.3.5	転位強化量の見積もり	65
2.4	結論	68
第2章	参考文献	69

第3章 焼入マルテンサイト鋼における真の硬さの推定ならびに自己焼戻しの定量評価

3.1	緒言	71
3.2	実験方法	72
3.3	実験結果と考察	77
3.3.1	焼戻しによる硬さの変化	77
3.3.2	ジョミニー試験による自己焼戻しの定量評価	86

3.4	結論	92
第3章	参考文献.....	93
第4章	自己焼戻しの影響を受けていない焼入マルテンサイトにおける強化機構	
4.1	緒言	94
4.2	実験方法	95
4.3	実験結果と考察.....	97
4.3.1	マルテンサイト鋼 (S45C) の硬さに及ぼす組織の影響	97
4.3.2	マルテンサイト鋼におけるせん断降伏強度.....	99
4.3.3	三次元格子モデルを適用した転位強化	102
4.3.4	加工した鉄における転位強化	104
4.3.5	炭素を含むマルテンサイトにおける強化機構.....	107
4.4	結論	112
第4章	参考文献.....	113
第5章	総括	115

謝辞

第1章 緒論

1.1 研究の背景

鉄鋼材料は資源が豊富で経済性も良く、機械構造材料として古くから使われている。チタンやアルミなどの非鉄金属材料が開発されてなお、資源の豊富さ、リサイクル性および加工性により最も汎用性の高い材料であることから、Fig. 1-1 に示すように今後も社会における重要な社会基盤材料として利用されるであろう。そのため、近年の国際社会が取り組む SDGs(持続可能な開発目標：Sustainable Development Goals)の高まりの中で、鉄鋼材料に対する高強度、高靱性、易加工性、高疲労強度などの要求はますます高まってきている。たとえば、地球温暖化問題の原因の一つである CO₂ 排出量を軽減させるため、自動車の軽量化による燃費改善や電動化が進められており、機械部品をより小型・軽量化するため、鉄鋼材料のさらなる高強度化が不可欠となっており、加えて疲労特性や靱性、耐遅れ破壊特性についても高い特性が求められている。

鉄鋼材料の特徴として、熱処理による相変態を用いてマルテンサイトやパーライト、ベイナイトなどの組織を形成することが可能であり、軟らかく加工が容易なものから非常に硬く強いものまで、要求された幅広い機械的性質を付与することができる。その中で、焼入れにより得られるマルテンサイト鋼は高強度であり、歯車やシャフト、軸受け等の高い強度が必要な用途に使用されている。しかし、マルテンサイト鋼はその材料と焼入条件によって強度や変形の傾向が大きく変化し、時には焼入時に割れを生ずるなど、思わぬ事故の原因になる場合がある。実際の製造現場における複雑形状部品や大型部品の焼入れでは、質量効果や形状による加熱・冷却の不均一が生じることで、大きな変形や引張残留応力の影響による割れが発生することがある²⁾。また、Ms 点が高い低炭素マルテンサイト鋼においては、マルテンサイト変態直後からその冷却過程で焼戻しされてしまい、焼入れ後の硬さが低下する自己焼戻しが発生するが、その影響が冷却速度により異なるため、部位によりその硬さに大きな差異が生じる³⁾などの問題が起こることがある。そのため、マルテンサイト鋼による機械部品の設計・製作においては、適切な材料の選定と適切な熱処理を行うことが品質管理を行う上で極めて重要である。

また、焼入れ処理においては、低コスト化のために短納期化や熱処理変形に対する矯正や仕上げ加工工数の削減のために熱処理変形の低減が求められている。しかし、長年にわたり最適な焼入れ条件を設定するためには、作業者の勘と経験、もしくは条件探索のための繰り返し試験に頼られてきており、多くの手間と時間やコストがかかることが問題となってきた。昨今では、熟練技術者や技能者が減少していることと合わせてますます大きな課題となっている。そのため、熱処理で生じる様々な現象をコンピュータ内で検証する熱処理シミュレーション技

術が開発され実用化されており、事前にシミュレーションを行うことで開発期間の短縮とコスト低減を実現しようとしている⁴⁾。最近では、必要な加熱冷却プロセスをより実際の部品に近い形での解析を行うことが可能となっており、材料物性データベースと組み合わせることにより相変態による材料の組織や応力および変形予測の精度も向上している。その技術をさらに向上させていくには、熱物性値、機械的性質、相変態に関する特性などのデータベースを充実させていく必要がある⁵⁾。また、実際の焼入現場においては、部材の形状や大きさにより冷却速度や材料毎の Ms 点の違いによる自己焼戻しの影響のバラツキが発生し得る。しかし、現在のところ熱処理シミュレーションにおいてそれらについては考慮されておらず、実際の部品を熱処理した時の強度や変形結果とシミュレーション結果との間に差異が生じる場合がある。それらを考慮したより高精度なシミュレーションを行うには、材料や温度履歴によってマルテンサイトの強化機構に基づく定量的な評価が必要であると考えられる。

マルテンサイト変態は、無拡散かつ原子同士が互いに連携を保ちながらせん断変形的に移動し新しい相に変化する相変態の様式であり、鉄鋼材料のマルテンサイト変態においては、炭素が低温のフェライト (bcc) 中に強制的に固溶し、加えて補足変形による高密度の転位が導入されるなどの特徴がある。それに伴う固溶強化や転位強化のため、炭素を含むマルテンサイト鋼の強度は極めて高く、その強化機構に関する研究は古くから非常に多く行われてきた⁶⁾⁻⁹⁾。しかし、未だに明確になっていない点が多く残されている。その理由としては、炭素を含むマルテンサイト鋼が Fig. 1-2 に示す複雑かつ微細な組織で構成されており、また強化機構同士が密接に関連するために各強化因子を分離して評価することが困難なためである¹⁰⁾。マルテンサイトにはラス、レンズ、バタフライ、薄い板状の4つの形態があることが知られている¹¹⁾。これらのうち、低・中炭素鋼などで生成するラスマルテンサイトは高強度材の最も重要な組織として広く用いられている。したがって、ラスマルテンサイトの性質を知ることは非常に重要であり、組織の特徴や機械的性質などについて多くの研究がなされている¹²⁾⁻¹⁴⁾。例えば、ラスマルテンサイトは、大きい順に旧オーステナイト粒、パケット、ブロック、ラスと呼ばれる階層的な組織単位からなる微細で複雑な組織形態を有しており、近年では、電子線後方散乱回折(EBSD)を利用することでその複雑な組織や相変態における結晶学的な特徴が明らかにされている¹⁵⁾。

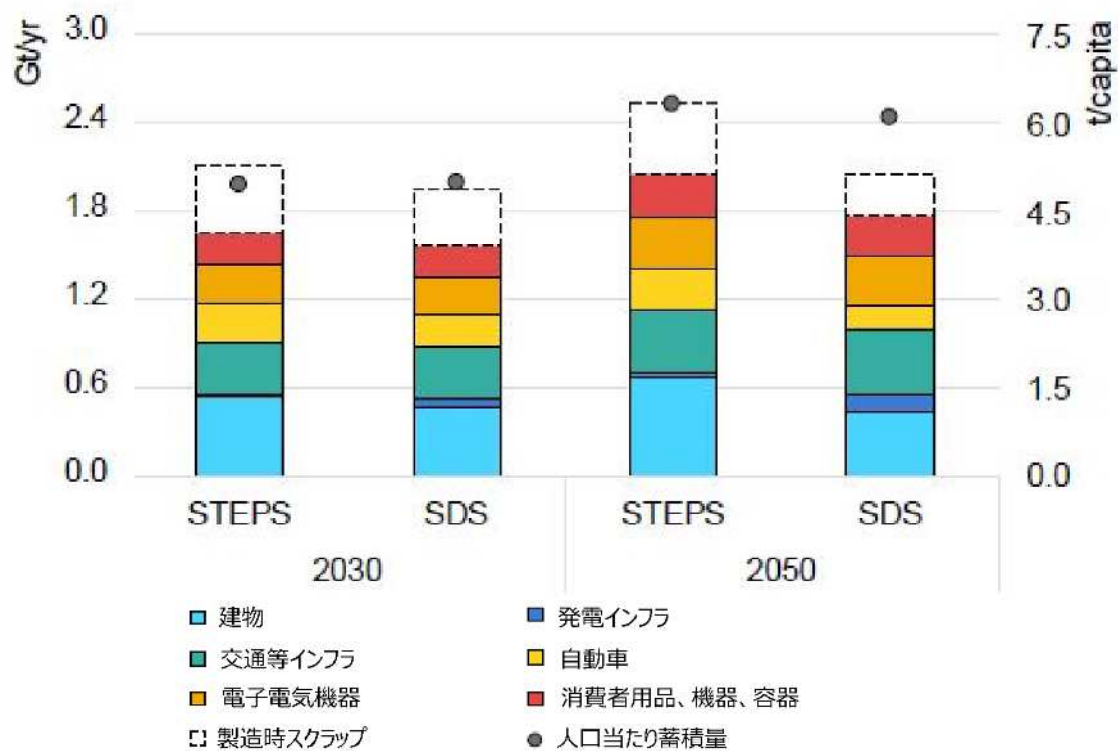
以後、本研究では断りがない限りマルテンサイトはラスマルテンサイトのことを表す。

金属材料の強化機構として、①固溶強化(Solid solution strengthening)、②粒子分散強化(Particle dispersion strengthening)、③転位強化(Dislocation strengthening)、④結晶粒微細化強化(Grain refinement strengthening)があることはよく知られており、これらの強化機構は転位の運動を阻害して降伏強度を高めるものである¹⁶⁾。炭素を含むマルテンサイトが非常に高

い強度を持つ理由は、①炭素による固溶強化、②炭化物の析出による粒子分散強化、③高密度の転位による転位強化と④微細な下部組織による結晶粒微細化強化が全て備わっていることによるとされており、これまでは、Fig. 1-3 に示した通り、それら全てを加算して降伏応力を見積もるのが一般的であった¹⁷⁾。しかし、これまでの鉄鋼材料の強化機構に関する研究では、各強化機構の寄与が独立して表れやすい低強度域での検討であり、高強度域でも加算測が成立するかについては課題が残っている¹⁶⁾。このように、焼入マルテンサイト鋼における強化機構の詳細については未だに全てが解明されているとは言い難い。その理由として、1つは炭素量が増加すると転位密度の上昇¹⁸⁾やブロックサイズの微細化等¹¹⁾が同時に生じて硬さに寄与すると言われているが、現状ではそれらの影響が正しく分離評価されていないことが挙げられる。また、炭素含有量が少なく Ms 点が高い鋼種においては、焼入時の冷却過程に自己焼戻し¹⁴⁾による硬さ低下が生じ、炭素が完全に固溶した本来の焼入マルテンサイトの硬さ（本研究では、「真の硬さ」と定義する）が分かっていないことが原因となっている。

このように焼入マルテンサイト鋼における強化機構を明らかにすることができれば、今後も求められる鉄鋼材料のさらなる高強度化の指針とすることができると考えられる。そのため本研究では、焼入マルテンサイト鋼における強化機構の影響をそれぞれ定量的に評価し、その関係性を明らかにすることを目的とした。はじめに、マルテンサイトの引張変形挙動に対する転位密度や転位の性質を含めた基地組織の影響を明らかにするために、炭素を含まなくても容易にマルテンサイト組織が得られる Fe-18%Ni 合金を用いて、転位密度や転位の性質におよぼす結晶粒径の影響を明らかにした。また、摩擦力と転位強化との関係性を明らかにし、摩擦力と転位強化の機構を定量的に評価した。次に、炭素の固溶強化量を定量的に見積もるためには、焼入マルテンサイトの真の硬さを明らかにする必要があることから、焼戻しによる硬さの変化を炭素の拡散面積で整理し、真の硬さを求める炭素量の関数を示した。合わせて、焼入マルテンサイト鋼の焼戻しの程度を示す「焼入硬化率」を提案し、炭素の拡散面積と焼入硬化率の関係式を示し、鋼種に寄らず 400°C以下の低温焼戻しによる硬さ変化の予測を可能とし、焼入時の冷却曲線と炭素量から自己焼戻しの程度の正確な評価を可能にした。そして、炭素を含む焼入マルテンサイト鋼の降伏強度と転位密度の関係から炭素を含む焼入マルテンサイト鋼の転位強化量と固溶強化量を定量的に評価し、焼入マルテンサイトの強化機構について明らかにした。

本論文において、断りがない限り化学成分に関する%は mass%を意味する。



*STEPS: Stated Policies Scenario, SDS: Sustainable Development Scenario

Fig. 1-1 Outlook for Steel Demand¹⁾.

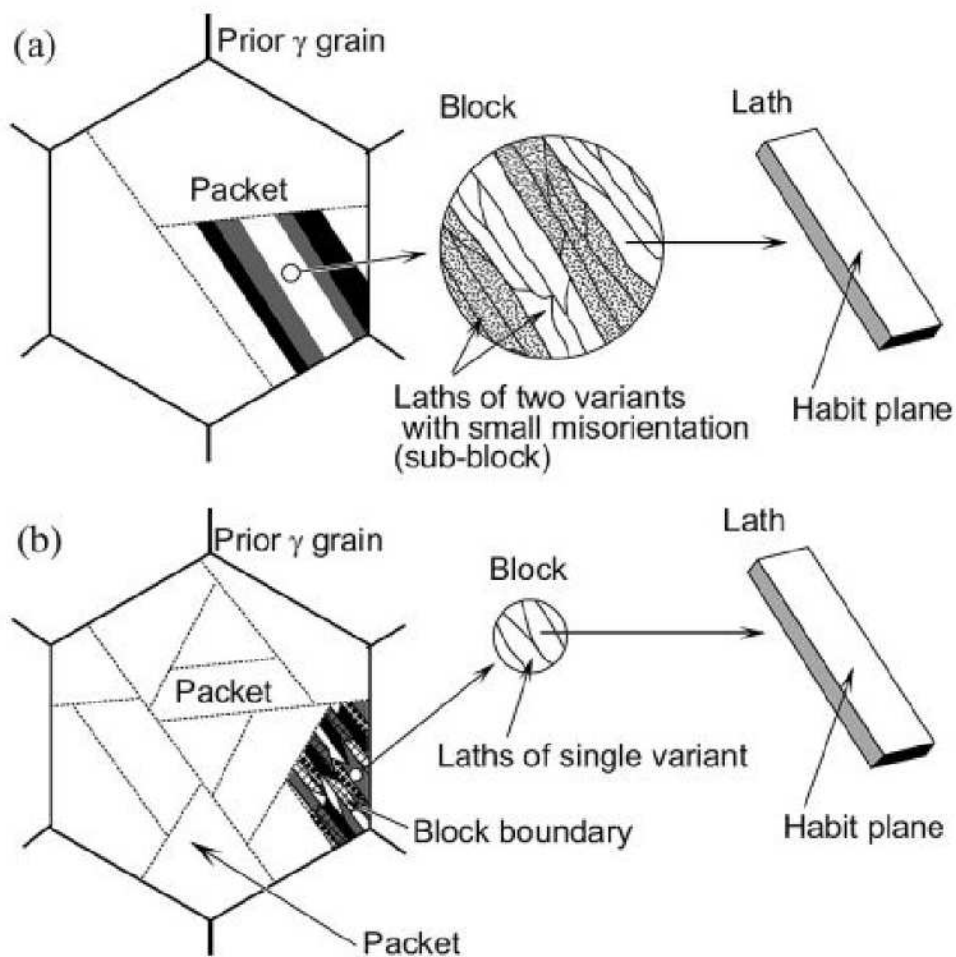


Fig. 1-2 Schematic illustrations showing lath martensite structure in (a) ultra-low and low carbon and (b) high carbon steels¹²⁾.

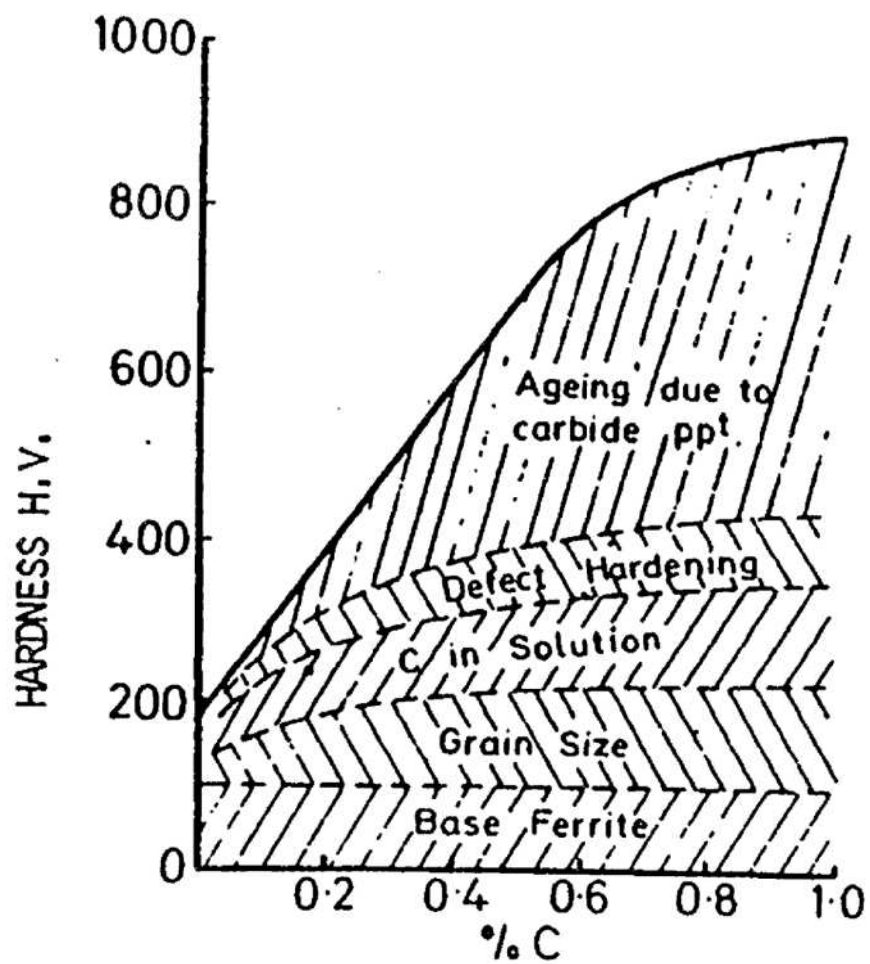


Fig. 1-3 Contribution of various strengthening mechanisms in Fe-C Martensite¹⁹⁾.

1.2 マルテンサイト鋼の降伏強度と 0.6 %耐力の関係

構造部材の強度は重要な特性であり、その強さは降伏強度、引張強度、疲労強度などが挙げられる。金属に応力を加えていくと初期段階では弾性変形が起こるが、転位が集団で動き始める臨界応力に達すると塑性変形するようになる。一般的に、機械部品などが塑性変形を起こすと使用不可能となることが多く、構造部材の設計をする場合には材料が塑性変形し始める降伏強度(σ_y)が用いられる。

降伏強度は、“材料の変形様式が弾性変形から塑性変形に移行するしきい応力”と定義できるが、組織や材料によって様々な降伏挙動を示す。Fig. 1-4 に硬質微粒子である VC 炭化物を分散したフェライト鋼(VC 鋼)の公称応力-歪線図(a)と鉄のマトリクスから侵入型固溶元素である C や N を完全に除去した IF 鋼の公称応力-歪線図(b)を示す。ここで、降伏点は弾性変形直線と降伏後の加工硬化曲線の接線との交点としている。フェライト鋼では明瞭な降伏点が現れるのに対し、IF 鋼ではラウンド型の連続降伏が起こり明瞭な降伏点が現れない。このようなラウンド型の連続降伏を示す材料の降伏強度については、一般的に 0.2 %耐力($\sigma_{0.2}$)が採用されている。Fig. 1-5 に焼入マルテンサイト鋼(Fe-18Ni-0.14C 合金)の降伏挙動を示す。焼入マルテンサイト鋼は IF 鋼に比べ、より顕著なラウンド型の連続降伏を示し、非常に低い弾性限となっている。焼入マルテンサイトは、高い引張り強さを有しているが、塑性変形は引張強さの半分以下の応力から開始する²⁰⁾。降伏点が低い理由は、マルテンサイト変態時に格子変形で生じたせん断歪を緩和するために導入された転位がほぼ飽和値に達しており、多くの可動転位が存在することで、それらが低い応力から運動して塑性ひずみが発生するためと考えられている²¹⁾。この結果から焼入マルテンサイト鋼の場合、 $\sigma_{0.2}$ は σ_y に比べ非常に小さいため、0.6 %耐力($\sigma_{0.6}$)を σ_y の代替値として使用することが妥当である。Fig. 1-6 に炭素量が 0~0.14 %の Fe-18Ni-C 合金の接線法で求めた σ_y と $\sigma_{0.6}$ の関係を示す。 σ_y と $\sigma_{0.6}$ はほぼ同じ値となっていることを確認できる。この結果は、明瞭な降伏点が現れない焼入マルテンサイトに関して、 σ_y の代替値として $\sigma_{0.6}$ が妥当なことを示している。なお、この焼入マルテンサイト鋼の特徴的な連続降伏は 290 °C-2 h 以上の焼戻しを行うことで消失し、明瞭な降伏点が現れるようになることが報告されている²²⁾。これは、焼戻しにより析出した遷移炭化物やセメンタイトが可動転位をピン止めしたためと考えられる。

ビッカース硬さ試験では、ダイヤモンド圧子を荷重 W [N]で試料に押付け、圧痕の投影面積 S [m²]を求めて、硬さ HV を W/S としている。そのため、 HV の単位は応力と同じ Pa である。押し込みひずみは平均で 10 %程度とされており、そのためビッカース硬さ(HV)と引張試験における引張強さ(σ_B)の間には良好な相関性があることが知られている。硬さ試験は、

計測が簡便なだけでなく、部材の局所的な情報が得られるという利点があり、硬さと降伏強度の関係を明らかにすれば、局所的な領域の強度を硬さから見積もることができる。井上は、0.4%の炭素を含む4種類のマルテンサイト鋼を様々な条件で焼戻し、ビッカース硬さ、降伏強度、引張強さに関する数多くのデータを取得して報告している²³⁾。ビッカース硬さ HV に対する引張強さ σ_B ならびに降伏強度 σ_y の値を Fig. 1-7 に示す。 σ_B と HV の関係については次式で表される。

$$\sigma_B = 0.32 \times HV \quad (1-1)$$

なお、両者の関係は、 $HV < 4000 \text{ MPa}$ の領域では変換表の値とよく一致することも確認しており、誤差は $\pm 6\%$ 以内である。また、 σ_y と HV の関係は次式で表される。

$$\sigma_y = 0.29 \times HV \quad (1-2)$$

誤差は $\pm 10\%$ 以内である。炭素量が多いマルテンサイト鋼では、引張試験においてマクロな降伏を起こす前に破断することも多く、上式を用いれば、そのような材料についても引張強さや降伏強度を見積もることが可能となる。

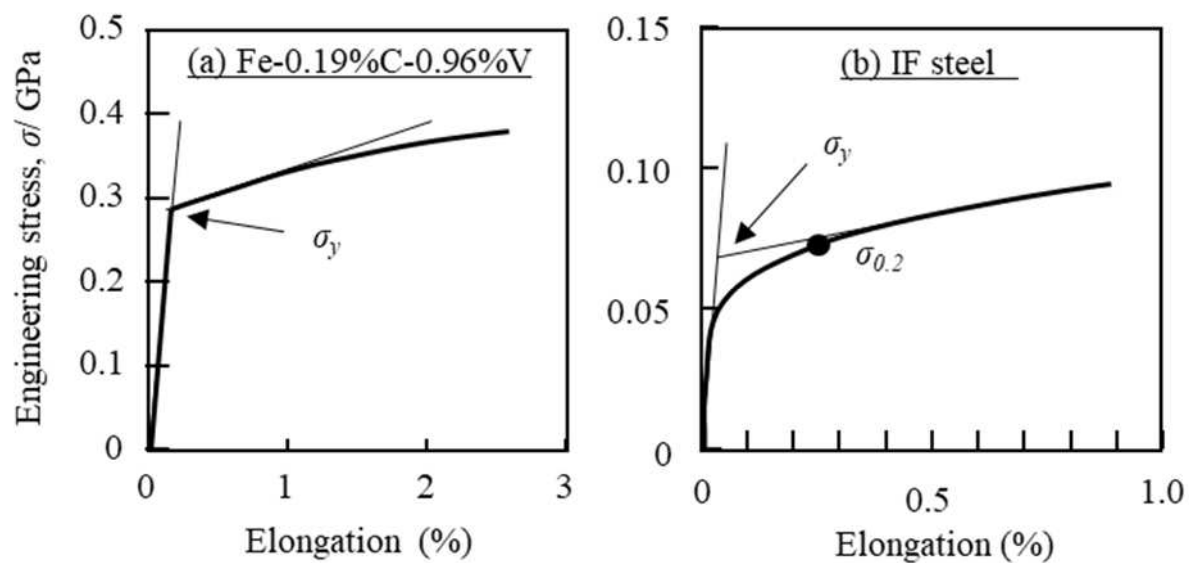


Fig. 1-4 Yielding behaviors in VC-particle dispersion steel (a) and IF steel with the ferrite grain size $20\ \mu\text{m}$ (b)²⁴.

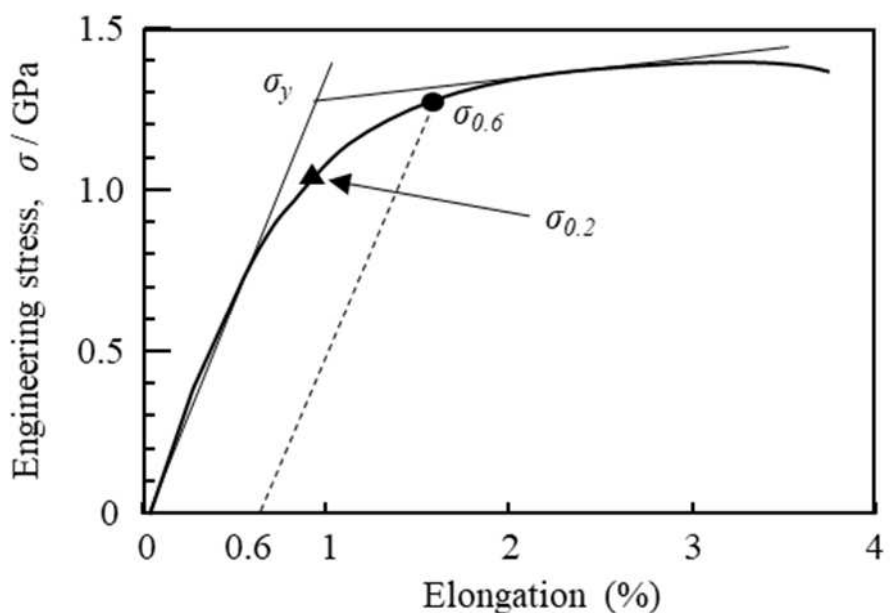


Fig. 1-5 Yielding behavior in as-quenched Fe-18Ni-0.14C alloy with martensitic structure²⁴.

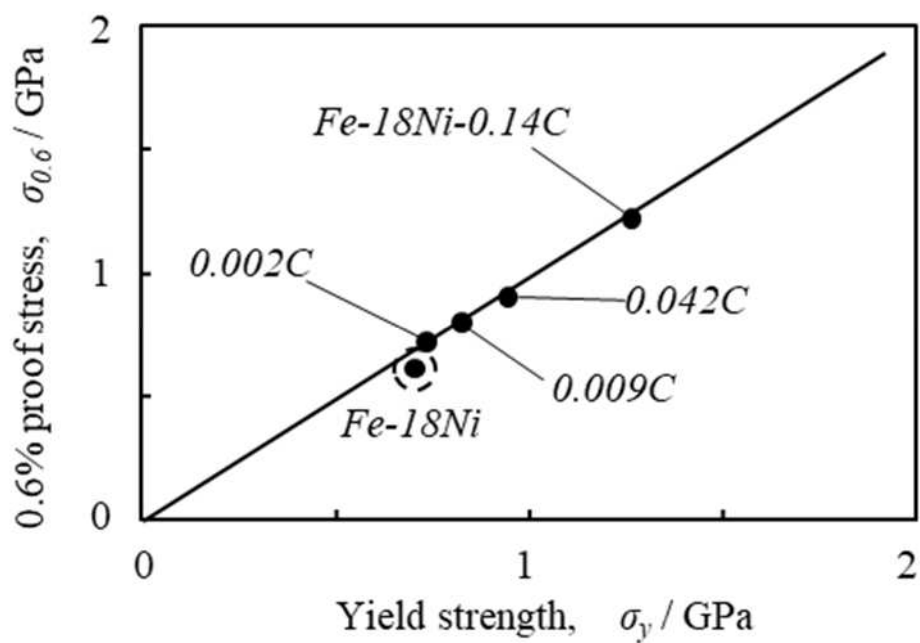


Fig. 1-6 Relation between yield strength σ_y and 0.6 % proof stress $\sigma_{0.6}$ in as-quenched Fe-18Ni-C alloys with martensitic structure²⁴).

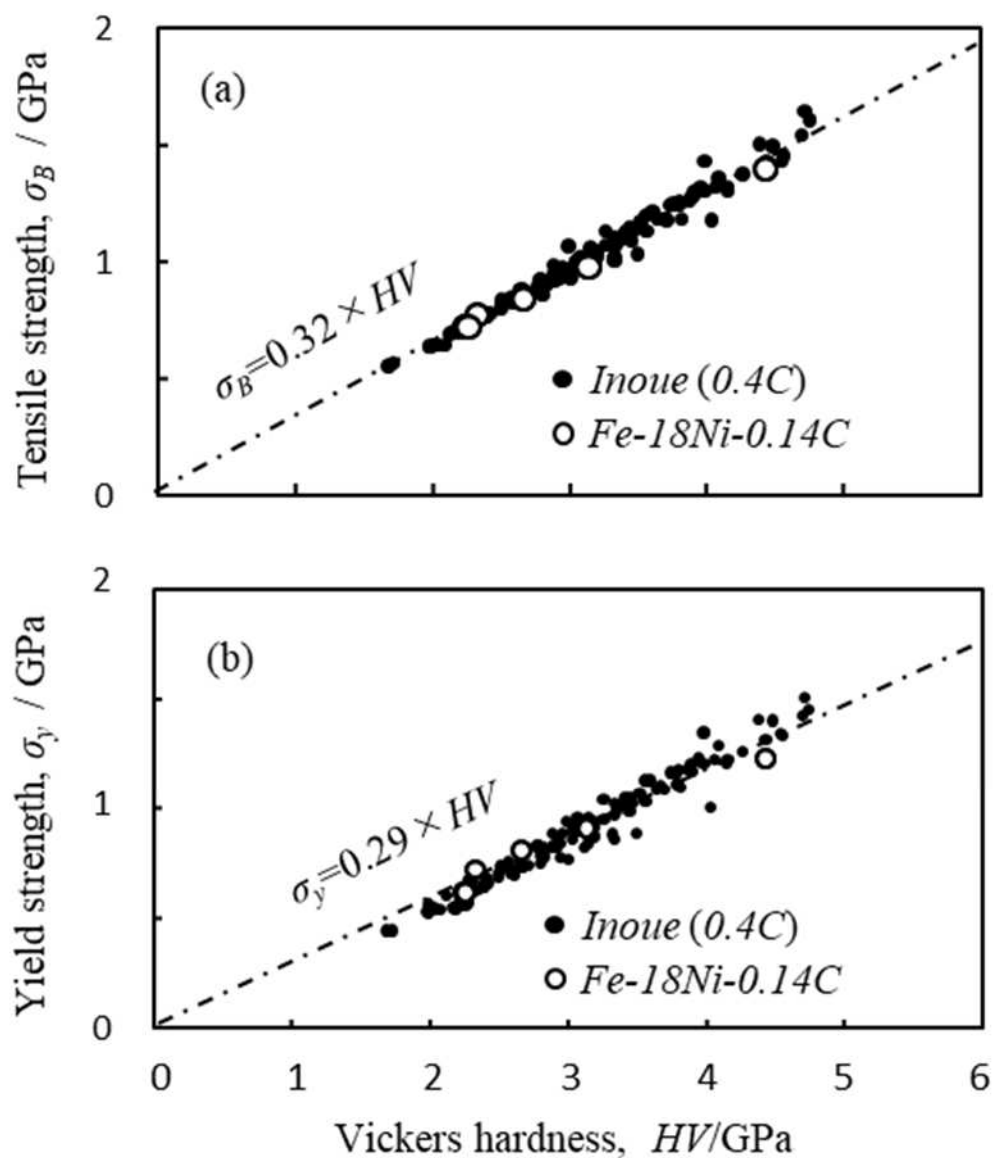


Fig. 1-7 Relation between Vickers hardness HV and tensile strength σ_B (a), yield stress σ_y (b) in martensitic steels. The data in 0.4%C steel are of tempered martensite. The values of σ_y in Fe-18Ni-0.14C alloys are as to $\sigma_{0.2}$ ²⁴.

1.3 金属の強化機構に関する研究

金属材料の塑性変形は原子が特定の結晶面上をずれることで起こる。そのずれは原子が一斉にずれるのではなく、結晶中にある転位と呼ばれる線欠陥が動くことでずれが伝搬して塑性変形が起こる。そのため、強化機構を理解するには転位の性質をよく知っておく必要がある。転位には原子のずれる方向と大きさを表す Burgers ベクトルと転位線が直角の刃状転位、Burgers ベクトルと転位線が平行ならせん転位、それらの両方の性質を持ち合わせた混合転位がある。転位の性質は転位線と Burgers ベクトルの角度で表すことができ、 0° であればらせん転位、 90° であれば刃状転位となり、その間の角度であれば混合転位となる。転位は Burgers ベクトルを含む面内でしか運動ができないため、引張応力に対してすべり面が平行又は垂直であった場合には、せん断応力はすべり面に作用しないため、そこにある転位は動くことができない。

Fig.1-8 に示すように引張応力(σ)の負荷方向に対して、すべり面の法線がなす角度 φ 、Burgers ベクトルとの角度 θ とするとすべり面上で Burgers ベクトルの方向に働くせん断応力 τ は次式で表される。

$$\tau = \sigma \cos\varphi \cos\theta \quad (1-3)$$

$\cos\varphi \cos\theta$ は Schmid 因子と呼ばれ、 $0 \sim 0.5$ の範囲で変化する。Schmid 因子が 0.5 になるときにすべり面上のすべり方向に最大せん断応力が働き、ゼロの時にはせん断応力は働かず転位は動くことができなくなる。Schmid 因子の逆数は Taylor 因子 M と言われ式(1-1)は次式に変換できる。

$$\sigma = M\tau \quad (1-4)$$

一つのすべり系に対して M 値の最小値は 2 であり、最大値は ∞ となる。

bcc 金属の(011)面を Fig.1-9 (a)に示す。一つのすべり面に対しては、Fig.1-9 (b)に示すように2つの Burgers ベクトルが存在するため、三次元空間では12個の菱形で囲まれた Fig.1-9 (c)に示す菱形十二面体で表すことができる。主すべり面におけるすべり系は12通り(=6面 \times 2方向)存在し、原子のずれる向きには正負が存在するので、Burgers ベクトルは24通り存在する。1つのすべり面に対して、平行もしくは垂直になるように引張応力を設定するとそのすべり面に対して Schmid 因子がゼロとなるが、それ以外のすべり面では Schmid 因子はゼロにならない。そのため、単結晶 bcc 鉄の引張試験では Schmid 因子がゼロにはならず Schmid 因子は 0.272 から 0.5 となり、Taylor 因子は 2 から 3.674 となる。さらに、結晶方位がランダムかつ等方的に分布した多結晶体においては、すべての結晶粒における Taylor 因子の平均値は $M=2.75$ となる²⁵⁾。

転位を動かすためには一定値以上の大きさのせん断応力(臨界せん断応力: τ_0)が必要であり、それらは温度、ひずみ速度、化学成分などによって決まる。引張応力で表すと摩擦力(σ_0)と呼ばれ、室温で引張試験を行った場合、合金元素量が5%以下の鋼の化学成分との関係は次の式で表される²⁶⁾。

$$\begin{aligned} \sigma_0 \text{ [MPa]} = & 50 + 4500(C+N) + 720Be + 155Si + 114Ti + 61Al \\ & + 60Mn + 40Mo + 42Ni + 24W + 21V + 14Co + 10Cr \end{aligned} \quad (1-6)$$

鋼の降伏強度 σ_y は、組織に依存した強化量 $\Delta\tau$ と τ_0 から次の式で表される。

$$\sigma_y = M(\tau_0 + \Delta\tau) \quad (1-6)$$

次に転位の動きと塑性ひずみについて考える。単位体積の鋼の中で動いた転位の長さを ρ_m [m^{-2}] とし、平均移動距離を L [m]、Burgers ベクトルを b [m] とすると、せん断ひずみ γ は次の式で表される。

$$\gamma = \rho_m b L \quad (1-7)$$

この式は Orowan の式と呼ばれており、マクロな塑性ひずみと転位の運動を結びつける重要な式である。引張ひずみ ε へは $\varepsilon = \gamma / M$ で変換できる。ここで、焼入マルテンサイト鋼の引張試験を考えた時、焼入マルテンサイト鋼では、ほぼ飽和に近い転位密度が導入されているため²⁷⁾、加工率が増加しても ρ_m はほぼ一定と仮定できる。炭素量が0.4%以下の焼入マルテンサイト鋼の転位密度は約 $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり¹⁹⁾、加工時に運動可能な転位の割合を15%とし、 $\rho_m = 0.015\rho$ とすると、 $L = 300 \text{ nm}$ になると伸びは約0.5%となる。ラスマルテンサイト鋼のラス幅は約300nmであり、このことから、焼入マルテンサイト鋼ではラス内の距離を転位が運動しただけで約0.5%の伸びが生じる。

転位の性質は、Burgers ベクトルと転位線がなす角度 φ で決定され、強化機構においては次式で表される転位定数 k が用いられる²⁸⁾。

$$k = 1 / \{ \cos^2\varphi + \sin^2\varphi / (1-\nu) \} \quad (1-8)$$

ν はポアソン比で、鉄の場合は0.29となるため、式(1-3)は次式で表される。

$$k = 1 / (\cos^2\varphi + \sin^2\varphi / 0.71) \quad (1-9)$$

ここで、転位の性質により φ の角度は異なることから、刃状転位($\varphi = 90^\circ$)では $k = 0.71$ 、らせん転位($\varphi = 0^\circ$)では $k = 1$ 、らせん成分が50%の混合転位($\varphi = 90^\circ$)では $k = 0.83$ となる。また、転位の性質を反映した線張力係数 β は次式で表される。

$$\beta = \{ \ln(r/r_0) / 4\pi k \} \quad (1-10)$$

r は転位の弾性応力場の半径、 r_0 は転位芯の半径であり、 r_0 は2原子程度の大きさである²⁹⁾。また、 r は転位密度によって変化し、転位の平均分散間隔に等しいと言われている²⁸⁾。

次に、転位密度が ρ [m^{-2}]であった場合、転位 1 本当たりの専有面積は $(1/\rho)$ m^2 で表される。その専有面積を直径 D の円で置き換えると次式が得られる。

$$D = (4/\pi)^{1/2}/\sqrt{\rho} \cong 1.128/\sqrt{\rho} \quad (1-11)$$

D の値は転位の分散間隔にほぼ等しいため、転位の弾性応力場の半径 r は次式で表される。

$$r \cong 1.128/\sqrt{\rho} \quad (1-12)$$

転位密度 ρ と転位定数 k から求めた β 値を Fig. 1-10 に示す。 β 値は転位密度が高くなると低下するが、刃状転位とらせん転位で β 値が大きく異なることから、転位の性質(転位定数)が重要であることがわかる。そのため、定量的な転位解析を行うためには、転位の性質や転位密度を考慮して β 値を求める必要がある。

金属の降伏強度を高めるには転位を動きにくくすればよい。マルテンサイト鋼の強化機構に関する研究はこれまでに多く行われており、主な強化因子は①炭素による固溶強化、②炭化物の析出による粒子分散強化、③高密度の転位による転位強化と④微細な下部組織による結晶粒微細化強化であることが明らかとなっている。それぞれの強化機構は転位との相互作用の仕方から大きく 2 種類に分けることができる。Fig. 1-11 に強化機構の模式図を示す。一つは Fig. 1-11(a)で示すように、運動する転位に対して障害壁で転位を堆積させる「Pile-up 強化」であり、結晶粒微細化強化がこれに該当する。もう一つは Fig. 1-11(b)で示すように、何らかの障害物が直接転位の運動を妨げる「ピン止め強化」であり、固溶強化、粒子分散強化、転位強化がこれに該当する³⁰⁾。外部から加わるせん断応力を τ 、転位を動かすために必要な温度やひずみ速度、化学組成などによって決まるせん断応力のしきい値(臨界せん断応力)を τ_0 すると、転位を動かすために作用する有効せん断応力は次式で与えられる。

$$\Delta\tau = \tau - \tau_0 \quad (1-13)$$

Pile-up 強化では、外部からせん断応力 τ を加えられると結晶粒内に存在するフランクリード源から転位が生み出される。生み出された転位は、障害物(主に結晶粒界)に堆積していくことで障害物に応力集中が発生し、障害物の限界せん断応力 τ^* に達した時に降伏が起こる。Fig. 1-11(a)より、フランクリード源から障害物までの距離 a とすると、pile-up 強化による強化量は次式で表すことができる。

$$\Delta\tau = (Gb\tau^*/2ka)^{1/2} \quad (1-14)$$

ここで、 G は材料の剛性率、 b は Burgers ベクトルを表しており、鉄の場合は室温で $G=80.6$ GPa、 $b=0.24824$ nm である。Pile-up 強化はフランクリード源からの距離 a と障害物の強さ τ^* が強化量を決定する要因となる。多結晶金属では、粒内のいたるところに転位源がある

ため、 a は結晶粒径 d の $1/2$ と考えることができる。そのため、 $a=d/2$ とすると次式が得られる。

$$\Delta\tau = (Gb\tau^*/k)^{1/2}/\sqrt{d} \quad (1-15)$$

この関係式は強度が結晶粒径の平方根に反比例する Hall-Petch の関係としてよく知られている。

ピン止め強化では、運動する転位が間隔 λ の 2 つの小さな障害物に引っかかった場合を考える。Fig. 1-11(b)より、転位に加わる力 $\Delta\tau b\lambda$ と転位の張力 $T(=2\beta Gb^2\sin\theta)$ のつり合いから、ピン止め強化による強化量は次式で表すことができる。

$$\Delta\tau = 2\beta Gb\sin\theta/\lambda \quad (1-16)$$

障害物がピン止めとして十分に作用した場合には $\theta=\pi/2$ になると転位は障害物を迂回して進むことができるが、十分でない場合にはその前にピン止めが外れるため θ は転位と障害物の相互作用の大きさを示し、ピン止め強化は障害物間の距離 λ が強化量を決定する要因となる。

このように、強化機構ごとに転位との相互作用の仕方による違いや障害物が影響を及ぼす大きさの違いがあり、マルテンサイト鋼はこれらの強化機構の組み合わせにより高い降伏強度を有している。Fig. 1-12 に降伏せん断応力を τ_y 、組織強化量を $\Delta\tau$ とした関係を示す。固溶強化は τ_0 に影響をおよぼし、残り 3 つの強化機構は組織に依存して $\Delta\tau$ に影響をおよぼす。これまでは、それら全てを単純に加算して降伏応力を見積もるのが一般的であった²⁸。しかし、前述の通り結晶粒微細化強化は強化機構が異なり、他の強化機構に対して競合関係となることから、改めて強化機構の評価方法を見直す必要がある。

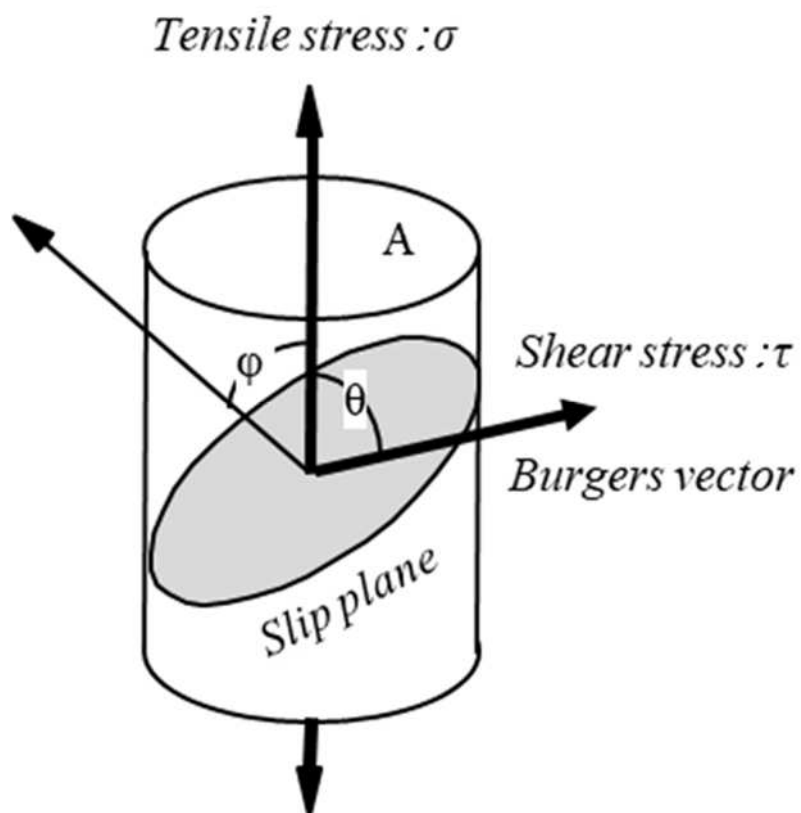


Fig. 1-8 Schematic illustration showing the relation between tensile stress σ and shear stress τ that works on a slip plane to the direction of Burgers vector²⁴⁾.

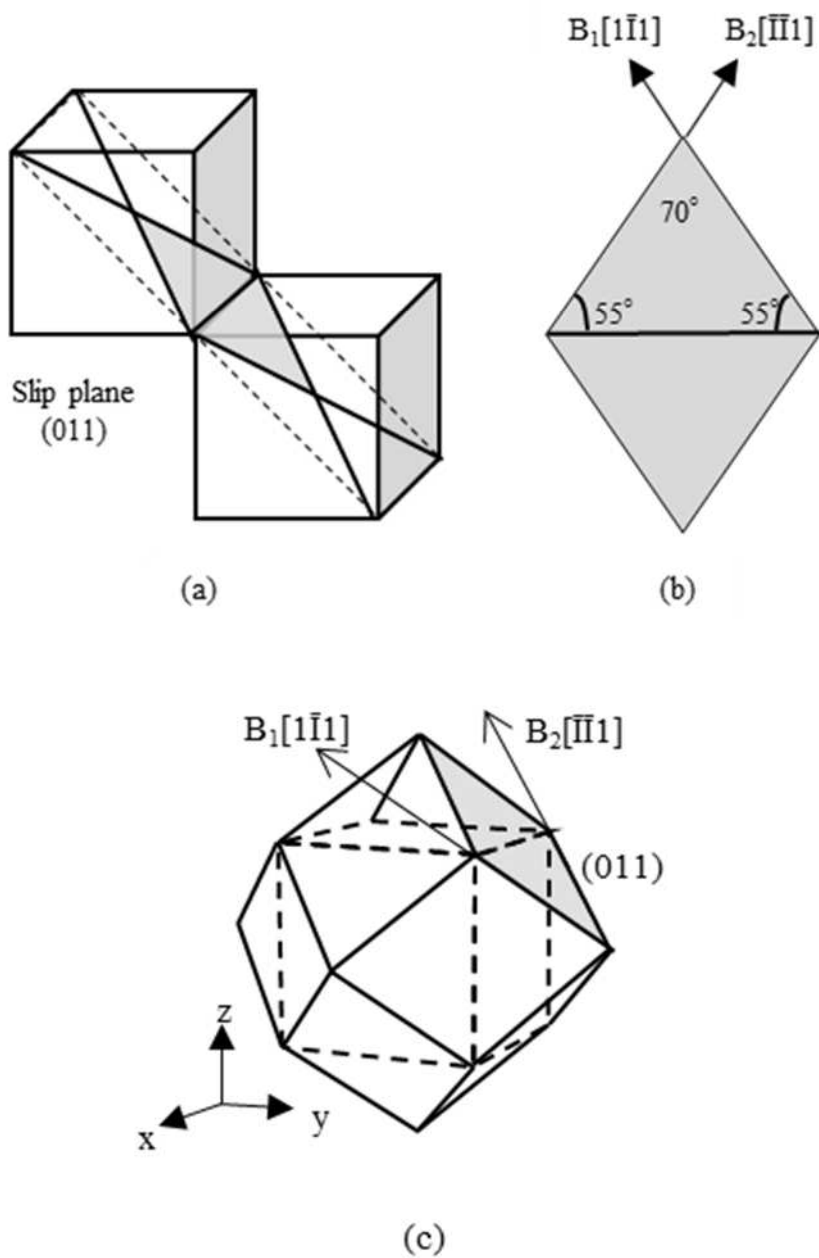


Fig. 1-9 Example of a slip plane (011) in bcc metal (a). Burgers vector B_1 and B_2 on the slip plane (b) and rhombic dodecahedron structure formed by the slip planes of $\{110\}$ (c)²⁴.

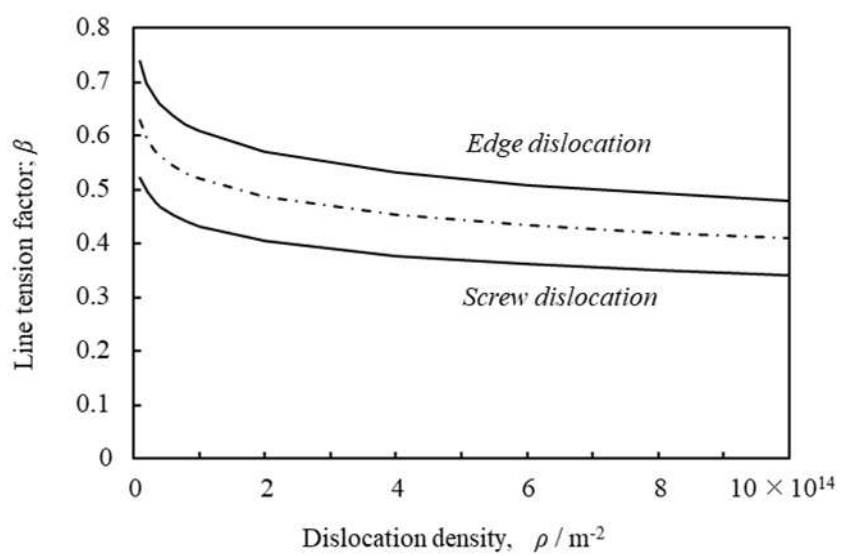
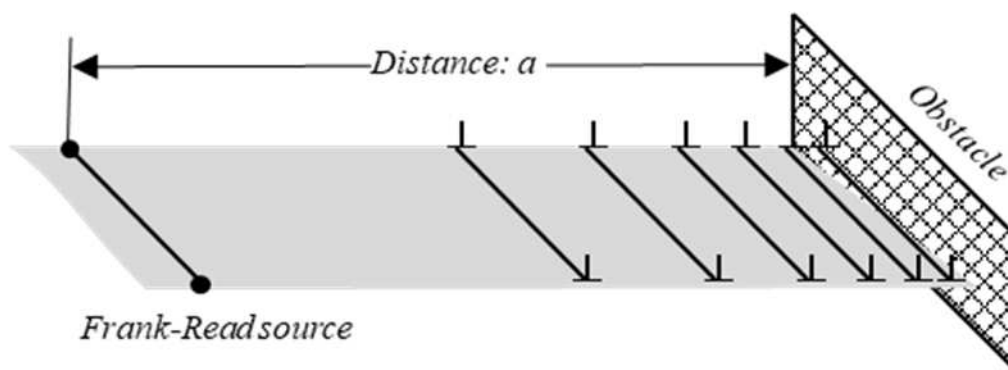


Fig. 1-10 Effect of dislocation density and the character of dislocation on the values of line tension factor³¹⁾.

(a) Dislocation pile-up strengthening



(b) Dislocation pinning strengthening

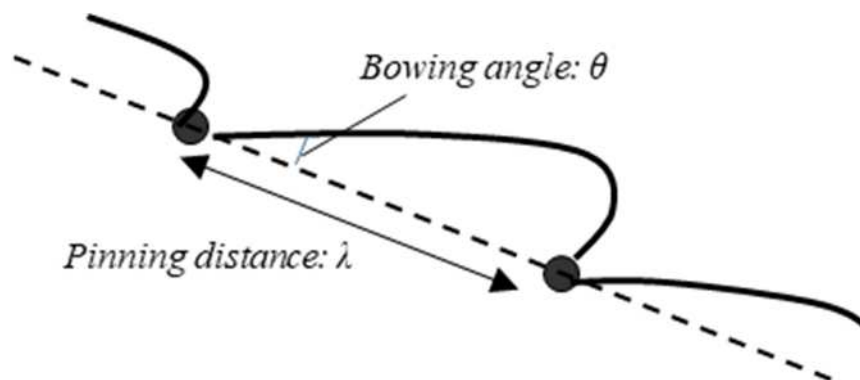


Fig. 1-11 Two kinds of strengthening principal in metals³¹⁾.

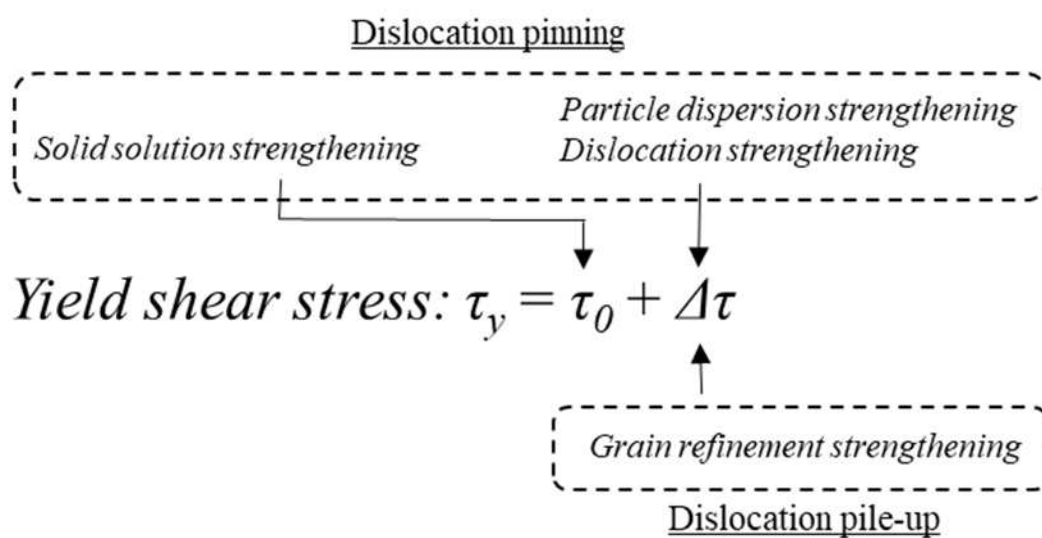


Fig. 1-12 Effect of strengthening mechanisms on the critical resolved shear stress τ_0 and the microstructure-depending strengthening $\Delta\tau^{31}$.

1.3.1 固溶強化 (solid solution strengthening)

室温での鉄の摩擦力は 50MPa 程度と低い、合金元素が固溶すると鉄と合金元素の有効原子半径の違いや電氣的性質の違いにより、合金元素によって転位がピン止めされる力が発生し、その摩擦力は大きくなる。このように合金元素の固溶により強度が増大する現象は固溶強化と呼ばれる。これまでは、転位の弾性応力場と固溶元素の格子歪による応力場との間接的な相互作用を前提とした強化機構モデル³²⁾で議論されることがあったが、最近の研究においては、転位芯と合金元素の直接的な相互作用による強化機構モデル³³⁾が妥当とされている。一例として、Fig. 1-13 に、Ni 中に侵入型で固溶した He 原子と転位の結合エネルギーの変化を示す³⁴⁾。横軸はすべり面からの距離を示しており、縦軸に結合エネルギーを示す。すべり面から 2 原子(約 0.5 nm)離れると結合エネルギーの値は元の結合エネルギーとほぼ同じになっており、転位に対する固溶元素の影響はほとんどないことが分かる。そのため、本研究では転位芯と合金元素の直接的な相互作用による強化機構モデルにて考察していく。

Fig.1-14 に bcc と fcc のすべり面である $\{110\}_{\text{bcc}}$ と $\{111\}_{\text{fcc}}$ の原子配列の一部を示す。ここで、鉄の結晶構造である bcc について考える。原子 1 個当たりの専有面積 s は図中の破線で示した菱形の部分に対応し、次の式で表すことができる。

$$s = (2\sqrt{2}/3)b^2 \quad (1-17)$$

ここで単位面積当たりの原子の数は $1/s$ 個となり、転位の運動に影響する合金元素はすべり面の上下に存在する原子のみと考えることができるため、原子の総数は 2 倍の $2/s$ 個となる。合金元素の原子割合を $x(0 \leq x \leq 1)$ とすると、合金原子の原子数は $2x/s$ 個となるため、合金元素 1 個当たりの専有面積 A は次式で表すことができる。

$$A = s/2x = (\sqrt{2}/3)b^2/x \quad (1-18)$$

合金元素の平均分散間隔を L とし、 A が直径 L の円に等しいと考えると L は、次式で表すことができる。

$$L = (4\sqrt{2}/3\pi)^{1/2}b/\sqrt{x} = 0.775b/\sqrt{x} \quad (1-19)$$

ここで、 $0.775b$ を材料定数 η とすると式(1-19)は、次式で表すことができる。

$$L = \eta/\sqrt{x} \quad (1-20)$$

η の値は材料によって異なり bcc-Fe では 0.192 nm である。

Fisher は転位と合金元素の相互作用力は大変小さいため、すべり面上の全ての合金原子に引っかかるわけではなく、Fig. 1-15 の実線で示すような状態になり、負荷応力が増加すると転位は破線で示したところまで移動し、その運動した転位が通った面積は専有面積 A と等しいと考えて固溶強化量の見積もりを行っている³⁵⁾。転位のピン止間隔を λ 、ピン止

め角を θ [rad] とすると、破線と実線で囲まれた領域の面積は $\lambda^2\theta$ と見積もることができる。よって、 $A = \lambda^2\theta$ と置くと転位のピン止め間隔 λ は次式で表すことができる。

$$\lambda = (\sqrt{2}/3)^{1/2} b / (x\theta)^{1/2} \quad (1-21)$$

ここで、合金元素によるピン止め角は非常に小さく、 $\sin\theta \cong \theta$ として、式(1-21)を式(1-16)に代入すると次式が得られる。

$$\Delta\tau = 2\beta G\theta^{3/2}\sqrt{x}/(3/\sqrt{2})^{1/2} \quad (1-22)$$

さらに、 $\theta^{3/2}\sqrt{x}$ にかかる係数は結晶構造によって決まる値なので材料定数 k^* とすると式(1-22)は、次式で表すことができる。

$$\Delta\tau = k^*\theta^{3/2}\sqrt{x} \quad (1-23)$$

実用の構造用鋼で求めた材料定数 k^* は、bcc-Fe において $G = 80.6$ GPa、 $\beta = 0.5$ とし、Taylor 因子を 2.75 とすると、式(1-23)は引張応力での強化量 $\Delta\sigma$ [MPa] について次式で表すことができる。

$$\Delta\sigma \cong 323\theta^{3/2}\sqrt{x} \quad (1-24)$$

鉄の固溶強化に関しては、これまでに多くの研究がなされている³⁶⁾。Fig.1-16 に種々の合金元素についての固溶強化量を示す。ここで、固溶強化係数 K を考えた場合、 K 値は式(1-23)の係数に等しいので K 値がわかれば合金元素によるピン止め角 θ を求めることができる。Fig. 1-16 より各合金元素によるピン止め角を求めると、最も大きな C、N においても 2.2° となり、転位と合金元素の相互作用が非常に小さいことがわかる。しかし、固溶元素によるピン止め点の間隔は狭く、多くの合金元素が作用するため、転位の臨界せん断応力(摩擦力)を高めるように作用することから、合金元素を添加することにより、摩擦力自体が変化するものと考えられる。

焼入マルテンサイト硬さには固溶炭素が影響しており、多くの研究がなされてきた。Fig. 1-17 に研究者により報告された炭素量と硬さの関係を示す。炭素や窒素などの侵入型固溶元素は他の置換型合金元素に比べ固溶強化への影響は大きくなる。Cohen ら³⁷⁾は添加した炭素量と降伏応力および硬さの関係を調査しており、硬さと降伏応力は添加した炭素量の3分の1乗に比例すると報告している。一方、Speich ら³⁸⁾は2分の1乗に比例すると報告しており、マルテンサイトにおける固溶炭素の影響の詳細は今だに明確にされていない。この原因として、マルテンサイトの場合は、焼入れにより添加炭素が八面体空隙に過飽和固溶することで固溶強化が発現するが、冷却速度によって自己焼戻しが生じ添加炭素量と固溶炭素量に差が生じてしまい、研究者によって固溶炭素の影響に差が生じたと考えられる。そのため、マルテンサイトにおける固溶強化を議論するためには、固溶炭素量を正確に評価することが必要であり、電子線マイクロアナライザー(EPMA)や3次元アトムプロー

ブ(3DAP)³⁹⁾を用いて固溶炭素量を評価することが主流となっている。しかし、これらの分析により得られた情報は試料の微小領域に限られており、硬さなどの情報を得るためにはマクロな評価方法が必要と考えられる。そのため、浦中ら⁴⁰⁾は電気抵抗測定法を用いてマルテンサイトの固溶炭素量を評価し、焼入マルテンサイトの炭素による固溶強化量と固溶炭素量の関係を示している。

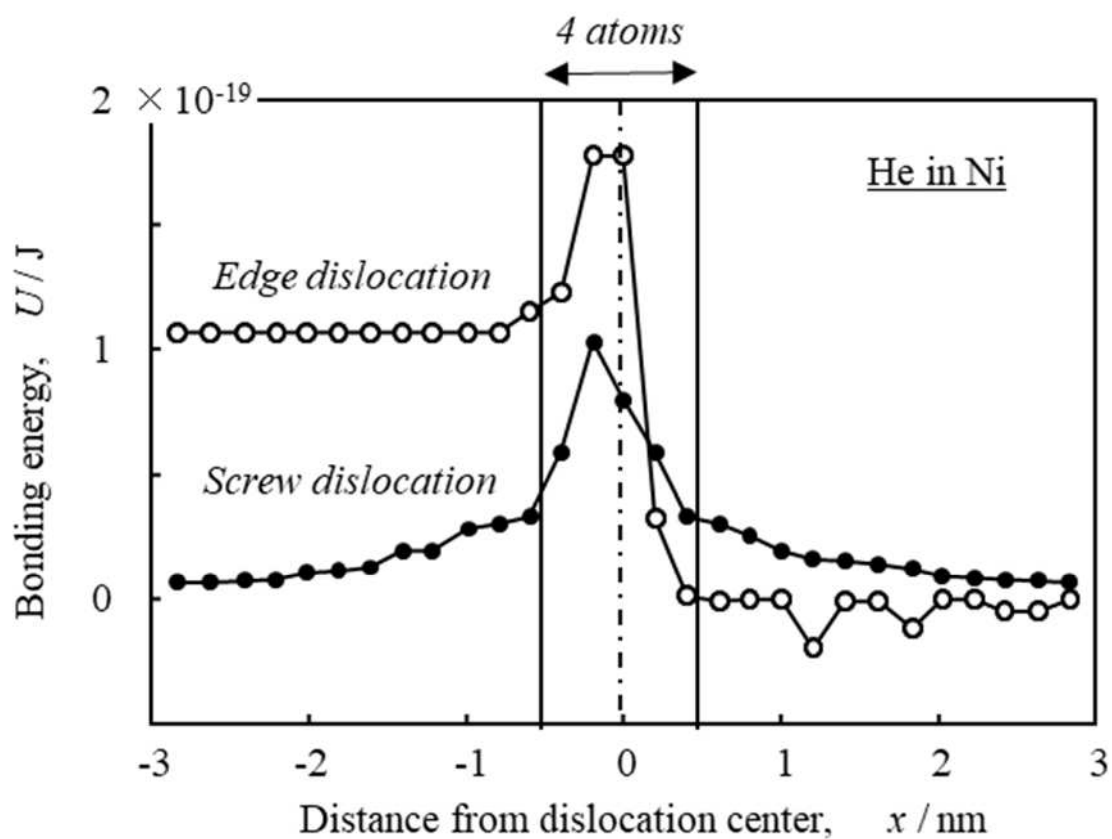


Fig. 1-13 Relation between the distance from dislocation center (slip plane) x and bonding energy between He atom and dislocation U in Ni-He alloy³⁴⁾.

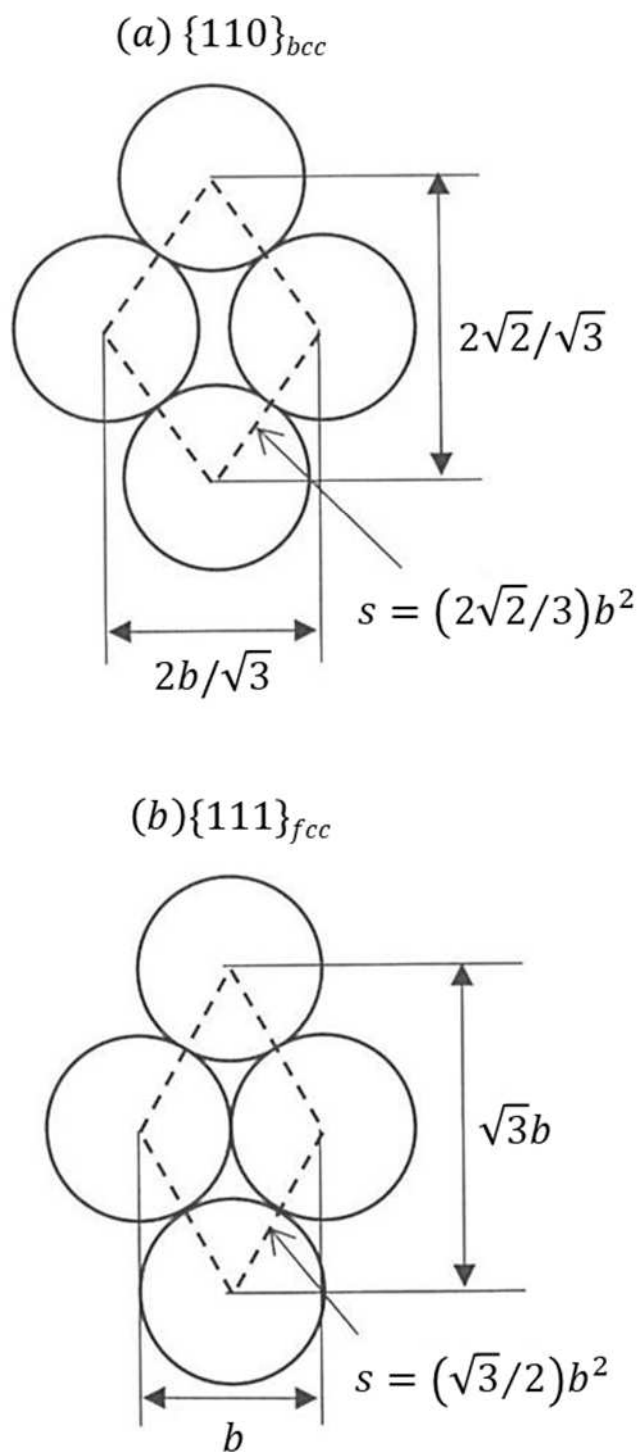


Fig. 1-14 Atomic arrangement on the slip plane in bcc structure³¹⁾.

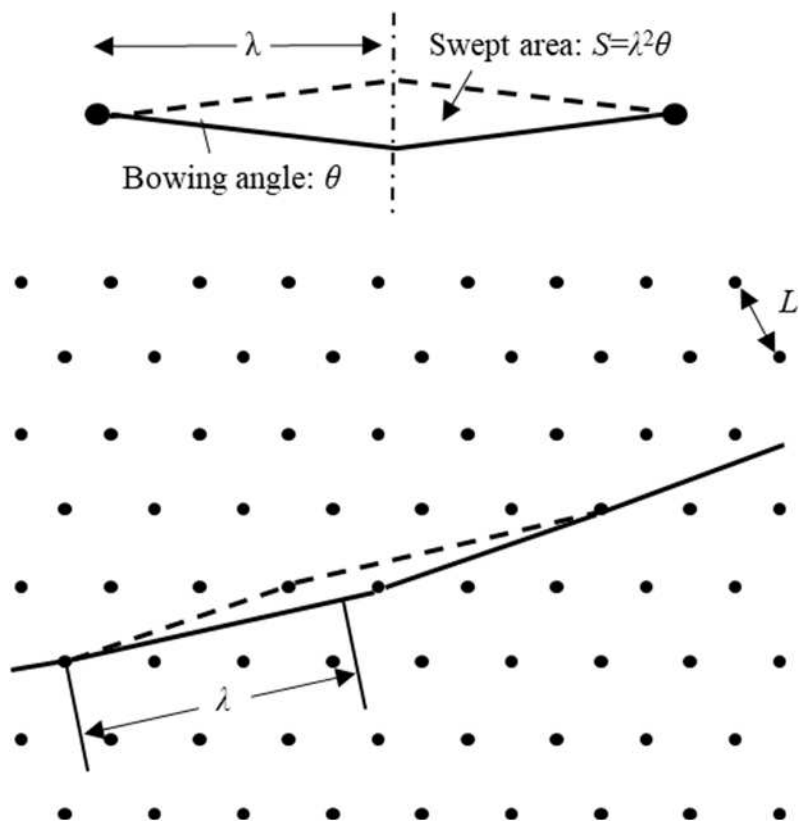


Fig. 1-15 Schematic illustration showing the interaction between dislocation and alloying element³⁵).

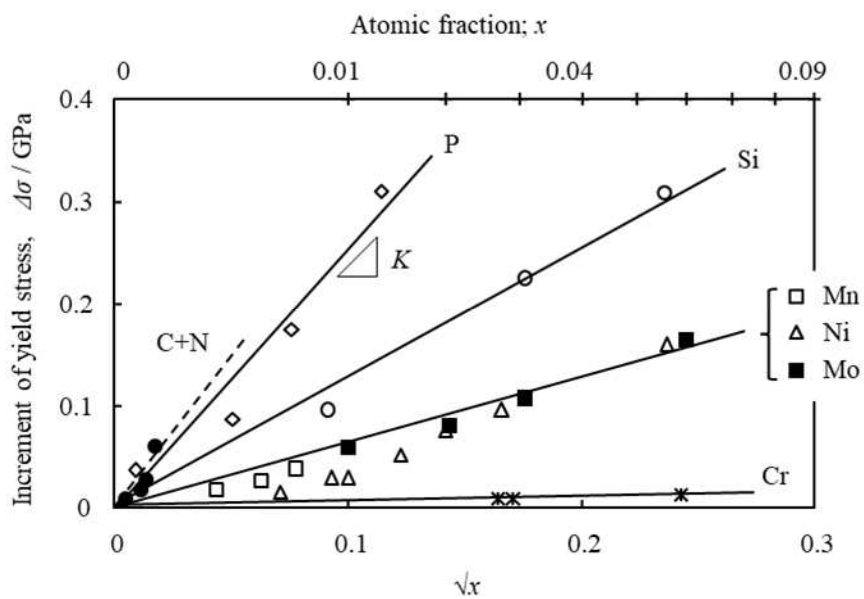


Fig. 1-16 Solid solution strengthening by alloying elements in ferritic steel³¹⁾.

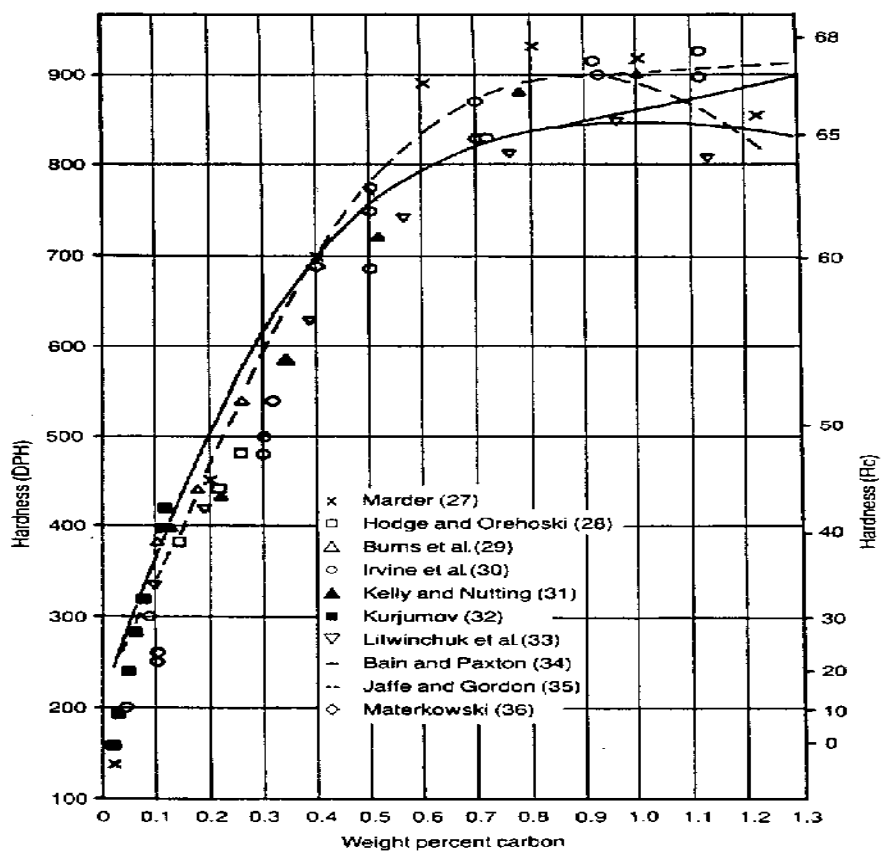


Fig. 1-17 Hardness of martensitic microstructures as a function of steel carbon content⁴¹⁾.

1.3.2 粒子分散強化 (Particle dispersion strengthening)

光学顕微鏡で観察できないような微粒子を金属材料中に分散させると強度が高くなる現象はよく知られており、これは粒子分散強化(Particle dispersion strengthening)と呼ばれている。粒子分散強化は、すべり面上に存在する第二相によって運動転位をピン止めすることによって起こる。この第二相が十分に高いせん断強度を有している場合には、転位は粒子間を張り出しながら進もうとする。このような転位の運動モデルはオロワンモデル(Orowan model)⁴²⁾と呼ばれている。一方、粒子径が小さすぎると転位によって粒子がせん断されてしまう。このように、転位が分散粒子をせん断する運動モデルをカッティングモデル(Cutting model)という。転位によりせん断できる最大粒子径は臨界粒子径と呼ばれ、分散粒子の強度によって決まる。ここでは、Orowan モデルについて詳細に説明する。ピン止め力によるせん断応力を表す式(1-16)を Taylor 因子 M として引張応力に変換するとピン止め強化は次式で表される。

$$\Delta\sigma = 2M\beta Gb \sin\theta / \lambda \quad (1-25)$$

転位密度を ρ としたとき、弾性応力場の大きさは ρ によって変化し、転位の弾性応力場の半径 r は平均転位間隔にほぼ等しいとされており²⁸⁾、次式で表される。

$$r = 2/(\pi\rho)^{1/2} \cong 1.128/\sqrt{\rho} \quad (1-26)$$

$\theta=0^\circ$ における r の値を r^* とし、すべり面上での分散粒子の平均切断直径を d^* とすると $\theta=90^\circ$ になった段階で $r=d^*$ となるので、ピン止転位が張出すにつれて r 値は r^* から d^* に連続的に変化すると考えられる。ピン止点の両側で転位が θ だけ張出したときのピン止点近傍の状態を Fig. 1-18 に示す。ピン止粒子から短い距離 y だけ離れた場所の転位間隔 x は次式で与えられる。

$$x = d^* + 2y\cos\theta \quad (1-27)$$

さらに r 値の近似式として次式を採用し、計算により臨界張出角 θ^* を決定できる。

$$r = d^* + (r^* - d^*)\cos\theta \quad (1-28)$$

ピン止めされた転位の φ の初期値を φ_0 とすると、転位が θ だけ張出した段階で転位の性質を反映した φ 値は次のように変化している。

$$\varphi = \varphi_0 - \theta \quad (1-29)$$

このことから、 θ を $0\sim 90^\circ$ の範囲で変化させることで、式(1-9)により k 値が求まり、式(1-28)により r 値が θ の関数として決定できる。得られた k 値と r 値を式(1-10)に代入すれば、張出角 θ における β 値が求められる。ここで、高木らが報告^{43),45)}している分散粒子の体積率 f 、すべり面上での粒子の平均間隔 L^* 、粒子の平均切断直径 d^* 、平均自由行程 $\lambda (=L^* - d^*)$ 、ならびに引張試験で得られた 0.2%耐力を Table 1-1 に示す。転位のピン止め間隔 λ が既知の

材料についてはその値を式(1-25)に代入し、さらに計算で求めた β 値を式(1-25)に代入することにより θ と $\Delta\sigma$ の関係を得ることが出来る。転位の性質は、転位線と Burgers ベクトルの角度 φ_0 で表すことができ、最初に、代表的な転位としてらせん転位 ($\varphi_0=0^\circ$)、刃状転位 ($\varphi_0=90^\circ$)、ならびに2種類の混合転位 ($\varphi_0=45^\circ$ と $\varphi_0=135^\circ$) の4種類について転位の張出しに伴う k 値の変化を調査した。得られた結果を Fig. 1-19 に示す。 k 値は、転位の性質に依存して、いずれも 0.71~1 の範囲内で連続的に変化する。

らせん転位あるいは刃状転位の場合は、ピン止点に対して左右の転位が同じように性質を変化させて張出すため、ピン止め点に対して左右の転位は対称性を保って運動する。しかし、混合転位の場合、ピン止点の左右で張出した転位の性質が異なってくるため、張出した転位の形状は非対称となる。例として 45° 混合転位がピン止めされた状態を Fig. 1-20 に示す。ピン止点右側の転位の φ_0 値は 45° であるが、ピン止点左側の転位の φ_0 値は 135° となるため、Fig. 1-19 で示したように k 値は全く異なった変化をする。

次に一般的な析出強化鋼である VC 鋼の 45° 混合転位がピン止めされた状態について考える。十分に焼なました鉄の転位密度は $3 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であり⁴⁵⁾、式(1-26)に代入すると $r^*=205.9 \text{ nm}$ であり、 d^* 値は Table.1-1 の VC 鋼データより 35.3 nm として、 β 値と θ 値の関係が求められる。さらに等方多結晶 bcc 金属の Taylor 因子 M は 2.75 なので、それぞれを式(1-25)に代入して計算した結果を Fig.1-21 に示す。右側の転位については、張出角が 78° になった段階で最大値 ($\Delta\sigma_{max}$) となっているが、この時点で左側の転位の張出角は 41° であり、左右の転位が非対称に張出していることが分かる。臨界張出角 θ^* の値もピン止転位の性質によって異なるものと予想される。そこで、 φ_0 値を様々に変えて θ と $\Delta\sigma$ の関係を調査し、 φ_0 値に対応する θ^* 値を求めた。その結果を Fig. 1-22 に実線で示す。 θ^* 値は φ_0 値に依存して $60\sim 80^\circ$ の範囲で変化しており、平均値としては約 70° と見積もることができる。

臨界張出角を 70° とすると、 $\sin\theta^* \cong 0.94$ 、 $\cos\theta^* \cong 1/3$ と置くことが出来るので、式(1-25)ならびに式(1-28)は次のように書き換えられる。

$$\Delta\sigma \cong 1.88M\beta Gb/\lambda \quad (1-30)$$

$$r \cong (r^* + 2d^*)/3 \quad (1-31)$$

k 値については、式(1-9)に $\varphi = \varphi_0 - 70$ を代入して次式で与えられる。

$$k = 1/\{\cos^2(\varphi_0 - 70) + \sin^2(\varphi_0 - 70)/0.71\} \quad (1-32)$$

最終的に β 値は次のように書き換えられる。

$$\beta = \ln\{(r^* + 2d^*)/6b\}/4\pi k \quad (1-33)$$

式(1-30)に関して $M=2.75$ として計算で求めた $\Delta\sigma$ の値を $1/\lambda$ との関係で整理した結果を Fig. 1-23 に示す。この結果より、計算で求めた平均値 (●) と実験値 (□) がよく一致しており、実験値 $\Delta\sigma_{ex}$ と λ の関係は次式で表される。

$$\Delta\sigma_{ex} [\text{MPa}] \cong 53/\lambda [\mu\text{m}] \quad (1-34)$$

これらにより、粒子分散強化を含めたピン止強化の議論においては、転位密度のみならず転位の性質を正確に把握しておくことが重要であることがわかる。

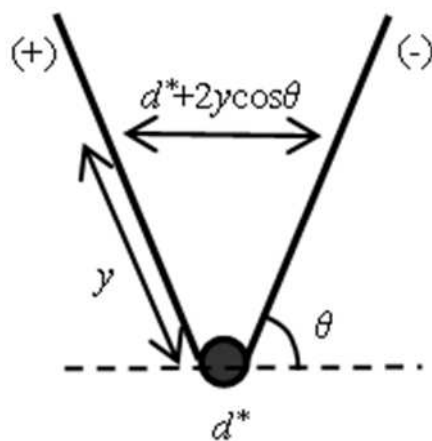


Fig. 1-18 Schematic illustration showing the distance between pinned dislocations around a particle, whose cut-off diameter on a slip plane is $d^{*29)}$

Table. 1-1 Volume fraction of particle f , mean spacing of dispersed particles L^* , mean cut-off diameter of particles d^* mean free path λ on a slip plane, 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ obtained by tensile test and the amount of particle dispersion strengthening $\Delta\sigma_{ex}(=\sigma_{0.2}-\sigma_0)^{43),45)}$

Particle	f	L^* (nm)	d^* (nm)	λ (nm)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\Delta\sigma_{ex}$ (MPa)
Fe ₃ C	0.0245	783.0	122.6	660.4	256	83
VC	0.0136	302.6	35.3	267.3	280	209
TiO ₂	0.05	188.6	42.2	146.4	467	362

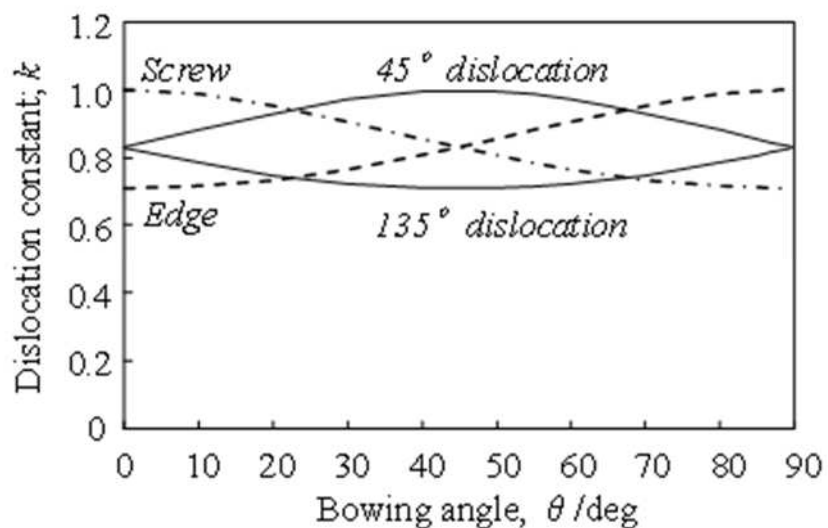


Fig. 1-19 Change of dislocation constant k as a function of bowing angle $\theta^{29)}$.

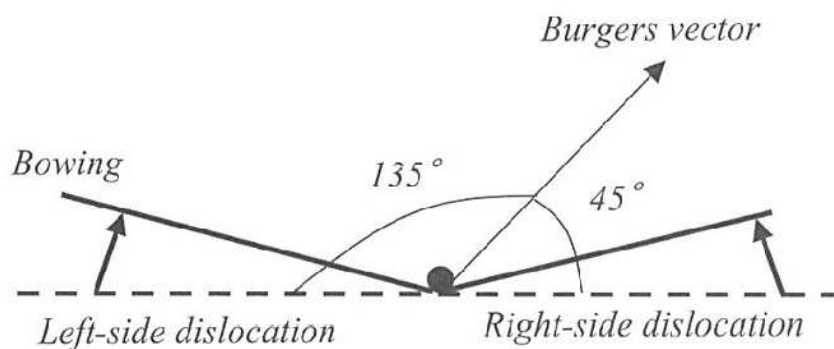


Fig. 1-20 Schematic illustration showing bowing behavior of the dislocation pinned by a particle²⁹⁾.

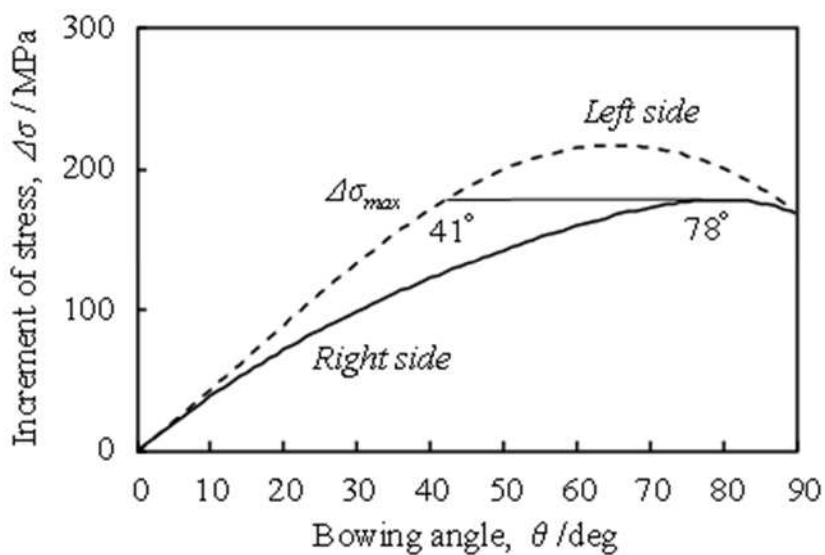


Fig. 1-21 Change of the pinning stress $\Delta\sigma$ in a pinned 45° mix dislocation as a function of bowing angle θ ²⁹⁾.

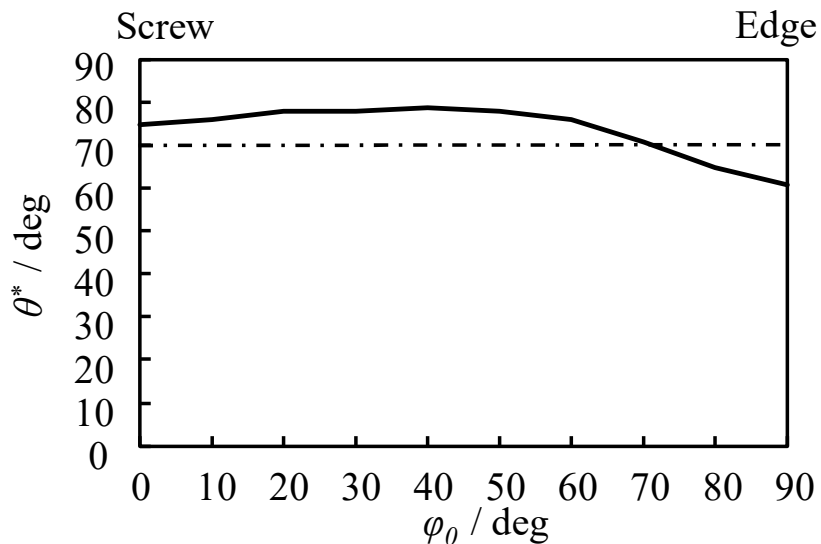


Fig. 1-22 Change of the critical bowing angle θ^* as a function of φ_0 that is the initial angle between dislocation and Burgers vector²⁹⁾.

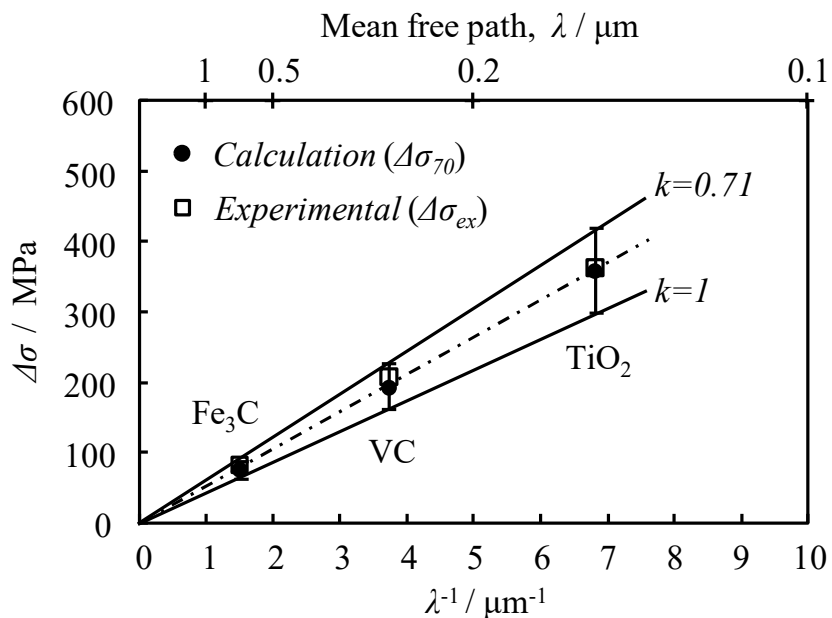


Fig. 1-23 Comparison between experimental data $\Delta \sigma_{ex}$ and the results of calculation $\Delta \sigma_{70}$ in the particle dispersion strengthening²⁹⁾.

1.3.3 転位強化 (Dislocation strengthening)

金属は加工すると強度が増していくことはよく知られているが、それは変形に伴い転位密度が増加し、その転位同士が相互作用をおよぼし合っただけでなく、転位が動き難くなるためである。このような転位間の相互作用により強度が増大する現象は転位強化と呼ばれる。

転位強化において最も重要な因子は単位体積中に含まれている転位の全長を表した転位密度 ρ [m⁻²] である。そして、変形した材料の降伏強度 σ_y は転位密度 ρ の平方根の関数として次式で表すことができる。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (1-35)$$

ここで、 σ_0 は摩擦力、 α は定数、 G は剛性率、 b は Burgers ベクトルであり、この式は Bailey-Hirsch の関係と呼ばれている⁴⁶⁾。Akama ら⁴⁷⁾は様々な研究者により報告された加工した純鉄における Bailey-Hirsch の関係を Fig. 1-24 に示すように整理しており、報告者によって異なる σ_0 を考慮し、強度の増加量 $\Delta\sigma (= \sigma_y - \sigma_0)$ で評価し、 $\Delta\sigma \cong 1.8 \times \sqrt{\rho}$ と示している。

転位強化において、どのような転位間の相互作用が働いているかについては、平行な転位同士の相互作用を重視した長範囲応力理論⁴⁸⁾と異なるすべり面上にある転位同士の相互作用を重視する林立転位理論⁴⁹⁾が考えられていたが、現在では林立転位理論が妥当であると考えられている。林立転位理論では、主すべり系の転位がすべり面に交差する転位(林立転位)によってピン止めされることによる抵抗力が変形応力であると考えられる。なお、林立転位は不動転位とは異なり、応力に対して Schmid 因子がゼロに近いすべり面上に存在する転位であり、応力の方向が変わると可動転位となる。このように、転位強化はすべり面上に存在する林立転位によって運動転位をピン止めすることによって起こるため、その強化メカニズムは粒子分散強化とほぼ同じである。粒子分散強化におけるピン止め点が平均切断直径 d^* の第二相粒子であるのに対し、転位強化は転位の交差がピン止め点になるため、 $d^* \cong 0$ と見做せば粒子分散強化で述べた式をそのまま書き換えることができる。林立転位理論では転位間隔 λ が小さいほど転位強化量が大きくなることから、 ρ と λ の関係を明らかにしておく必要がある。

フェライト鋼を加工した時の転位の分布は Fig. 1-25 に示すような、転位密度の高いセル壁とセル壁で囲まれた転位密度が低いセル内に存在する転位セル組織を形成する。セル壁内部の転位はほぼ均一に分布し、絡み合った転位は三次元格子モデルが提唱されている⁵⁰⁾。Takaki⁵¹⁾は転位密度 ρ が大きくなるにつれてセル壁の体積率 V_w も高くなり、転位密度が $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ になると $V_w=1$ となる関係を示している。一方、マルテンサイト変態時に導入される転位の分布は基地中にほぼ均一であり、加工することで転位の運動により三次元格子

を形成する。この三次元格子モデルから、セル壁内の転位密度 ρ と転位間隔 λ の関係は次式で表すことができる。

$$\lambda = \sqrt{3}/\sqrt{\rho} \cong 1.732/\sqrt{\rho} \quad (1-36)$$

Morito らは 0.18 %C マルテンサイト鋼の転位密度を約 $1.1 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ と報告しており¹⁸⁾、この値から式(1-36)によって λ 値は 52 nm と見積もられる。この値は Swarr らが報告した加工した 0.2 %C マルテンサイト鋼の転位セル大きさの平均値の約 60 nm⁵³⁾ とほぼ等しく、式(1-36)が妥当であることを示している。

このように金属の転位強化量を正確に見積もるためには、転位密度 ρ を正確に求める必要があり、その測定方法には主に TEM 等の電子顕微鏡を用いた直接観察法と X 線等の放射線を用いた回折法がある。回折法の詳細については 1.4 節で述べるが、回折法は直接観察法に比べ①比較的大きな試験片の情報取得できる、②高い ρ を測定することができる、③転位の性質を捉えることができる、といった利点があり、焼入マルテンサイト鋼の強化機構を評価する上で有効である。

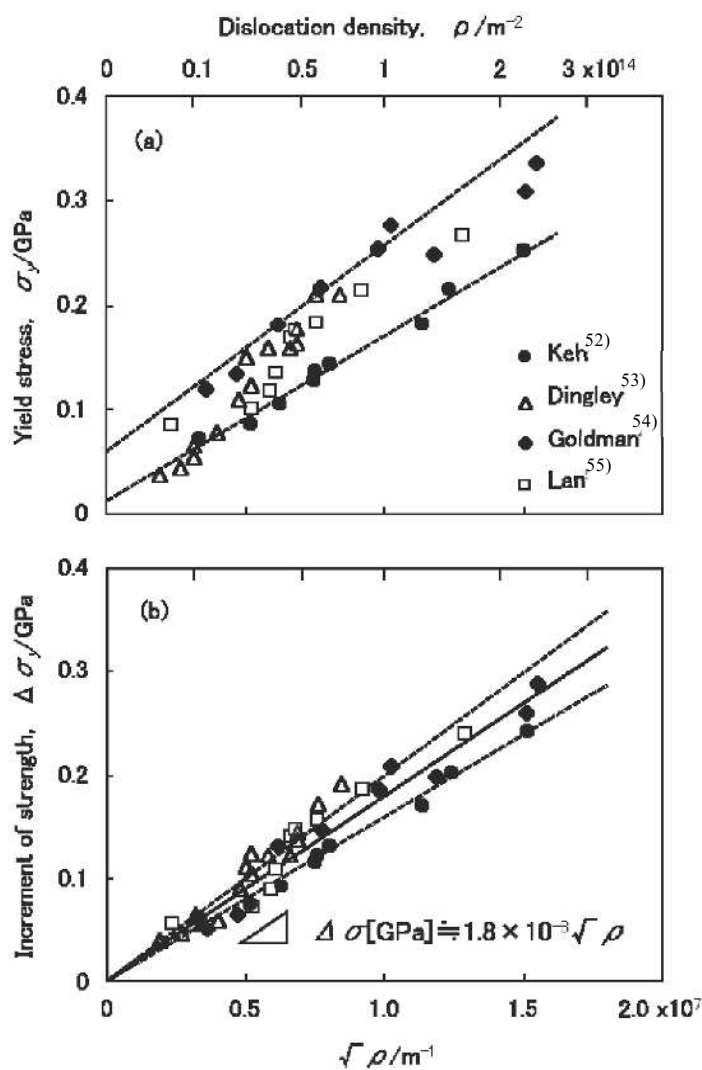


Fig. 1-24 Changes in yield stress σ_y (a) and the increase of strength $\Delta\sigma$ (b) as a function of the dislocation density ρ , which was measured via transmission electron microscopy in cold worked iron⁴⁷⁾.

57)

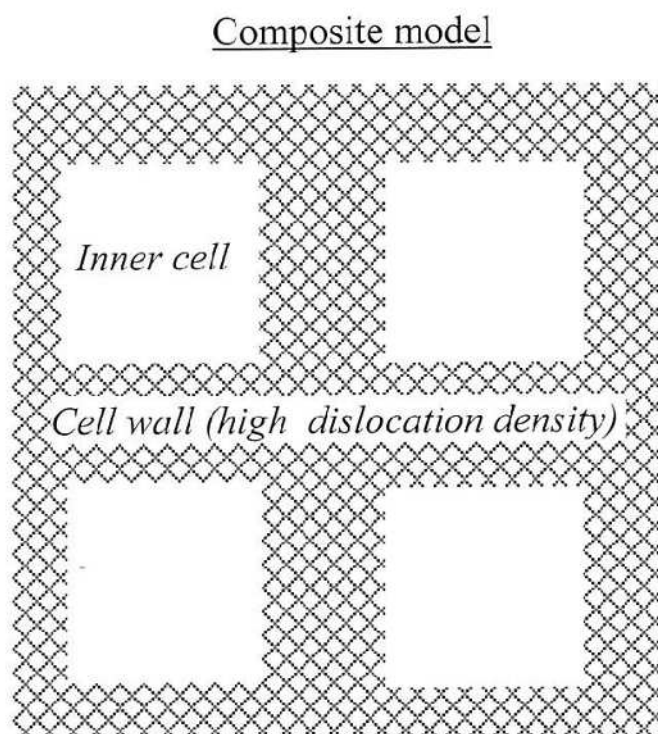


Fig. 1-25 Schematic illustration showing the microscopic dislocation cell structure. In the correspond to soft and hard phase respectively⁵¹⁾.

1.3.4 結晶粒微細化強化 (Grain refining strengthening)

多結晶金属において、強化量が結晶粒径 d の平方根の逆数に比例する Hall-Petch の関係はよく知られており、多結晶金属の降伏強度 σ_y は次式で表される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y/\sqrt{d} \quad (1-37)$$

ここで、 σ_0 は摩擦力、 k_y は Hall-Petch 係数と言われ金属の種類によって異なる値となる。Hall-Petch の関係は、次のようなモデルで説明されている。粒内で生み出された一次転位が粒界により動きを止められて粒界に堆積することで降伏応力が高められる。転位の堆積により生ずる応力集中が限界のせん断応力 τ^* を超えると、粒界から新たな転位が放出され粒界転位降伏が起こる⁵⁷⁾。このような多結晶金属の降伏を説明したモデルは Pile-up モデルと呼ばれている。固溶した炭素や窒素がほとんど存在しない IF 鋼では Hall-petch 係数は 0.13 ~ 0.17 GPa $\cdot\mu\text{m}^{1/2}$ の値^{58),59)}が報告されている。一方、工業用鋼においては炭素や窒素が固溶しており、それらが Hall-Petch 係数に影響をおよぼしている。Morrison は Fe-C 鋼を作製して、Hall-Petch 係数におよぼす炭素の影響を調べている⁶¹⁾。Fig.1-26 に結晶粒径と下降伏応力の関係を示す。この結果から、0.005 %C 以上の炭素を含むフェライト鋼においては、Hall-Petch 係数に炭素の影響はなく、Hall-Petch 係数は 0.6 GPa $\cdot\mu\text{m}^{1/2}$ である。このことは 0.005 %C 以下において炭素が Hall-Petch 係数に影響をおよぼすことを示している。Takaki らは、Hall-Petch 係数におよぼす微量炭素の影響について報告している⁶²⁾。Fig.1-27 に 0.005 %C 以下のフェライト鋼における結晶粒径と降伏応力の関係を示す。0.005 %C 以下においては炭素量が増加すると、Hall-Petch 係数が大きくなるのがわかる。

一般的に固溶強化、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化は加算できると考えられてきた⁶²⁾。しかし、Evans らは結晶粒径が異なる低炭素鋼において、同一ひずみ量であっても粒径が小さいほど転位の導入が促進され、流動応力が高くなることを報告している⁶³⁾。また、Tanaka らは加工材の転位密度におよぼす結晶粒径の影響を調査し、Fig.1-28 に示すように加工による転位の導入は結晶粒径が小さいほど促進され、降伏伸び以上の加工歪を加えた試料については、Fig.1-29 に示すように結晶粒径や加工歪の量とは無関係に降伏応力と転位密度の間に Balley-Hirsch の関係が成立することを報告している⁶⁴⁾。マルテンサイト鋼においては、マルテンサイト変態により、ほぼ飽和状態の高密度の転位が導入されており、20 %の冷間圧延では転位密度がほとんど変化しないことが報告されている⁶⁵⁾。また、詳細は後述するがマルテンサイト鋼において結晶粒径が異なる試料で硬さの差は認められなかった。これらのことから、結晶粒微細化強化と転位強化の間では単純な加算則は成立せず、むしろ両者間に競合的な関係があることが示唆される。

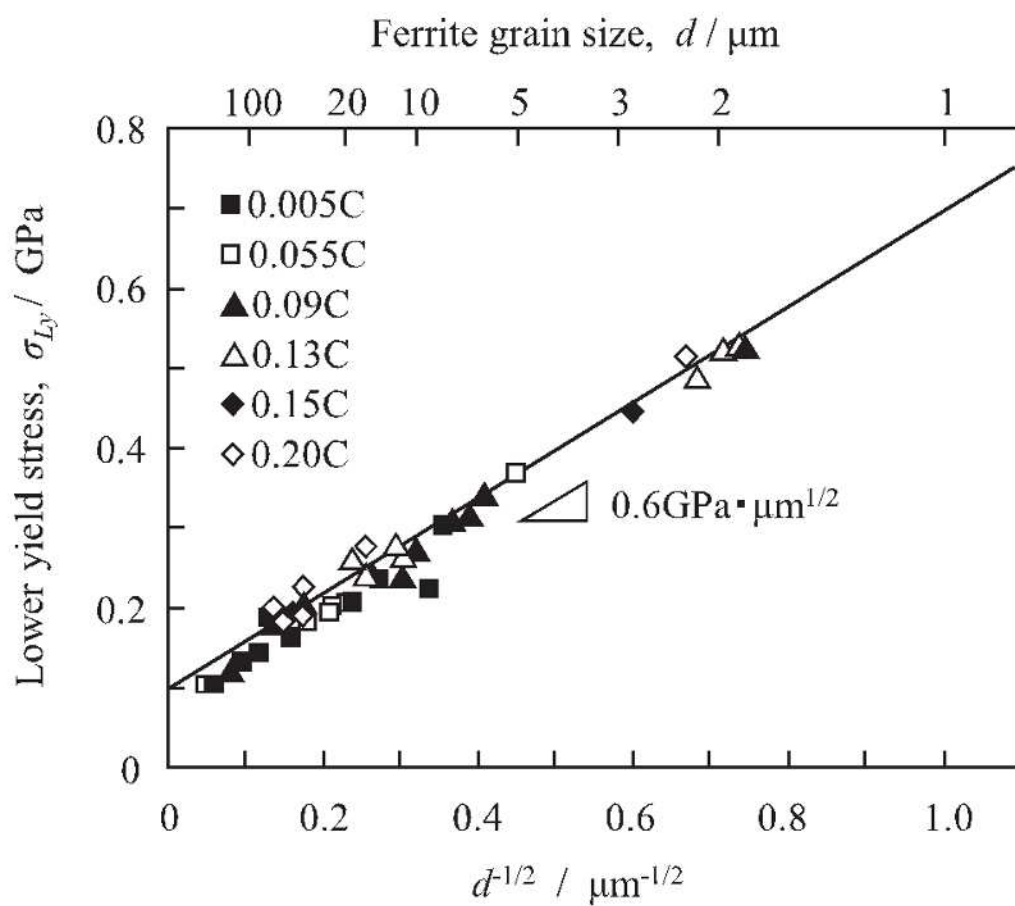


Fig. 1-26 Hall-Petch relation in low carbon ferritic steels⁶⁰⁾.

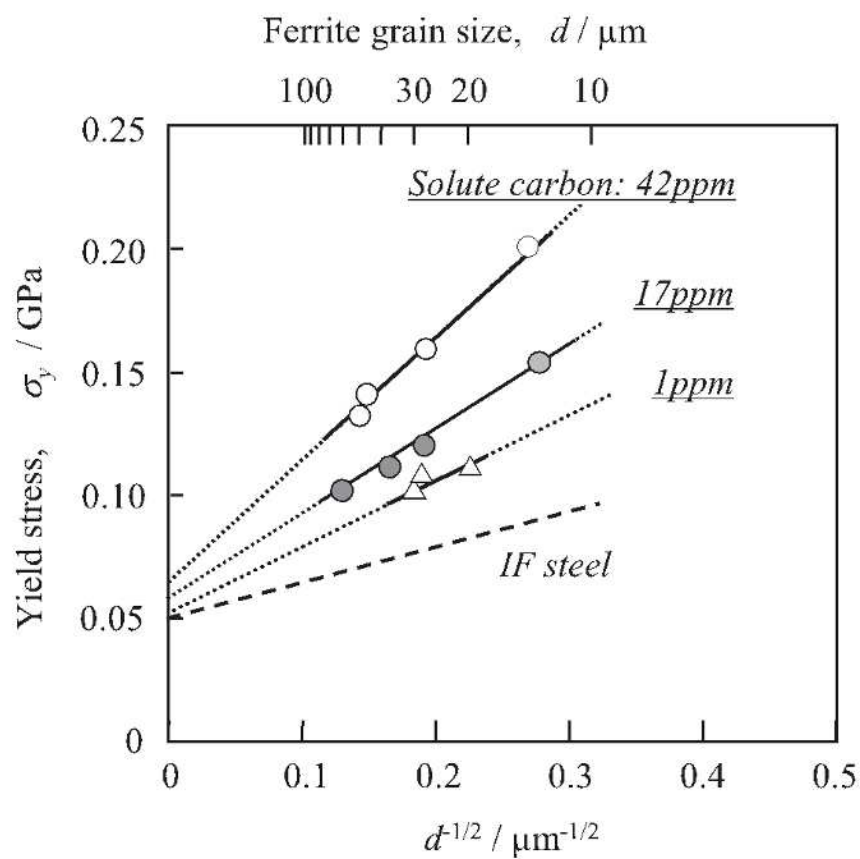


Fig. 1-27 Effect of solute carbon content on the Hall-Petch in low carbon ferritic steels⁶¹⁾.

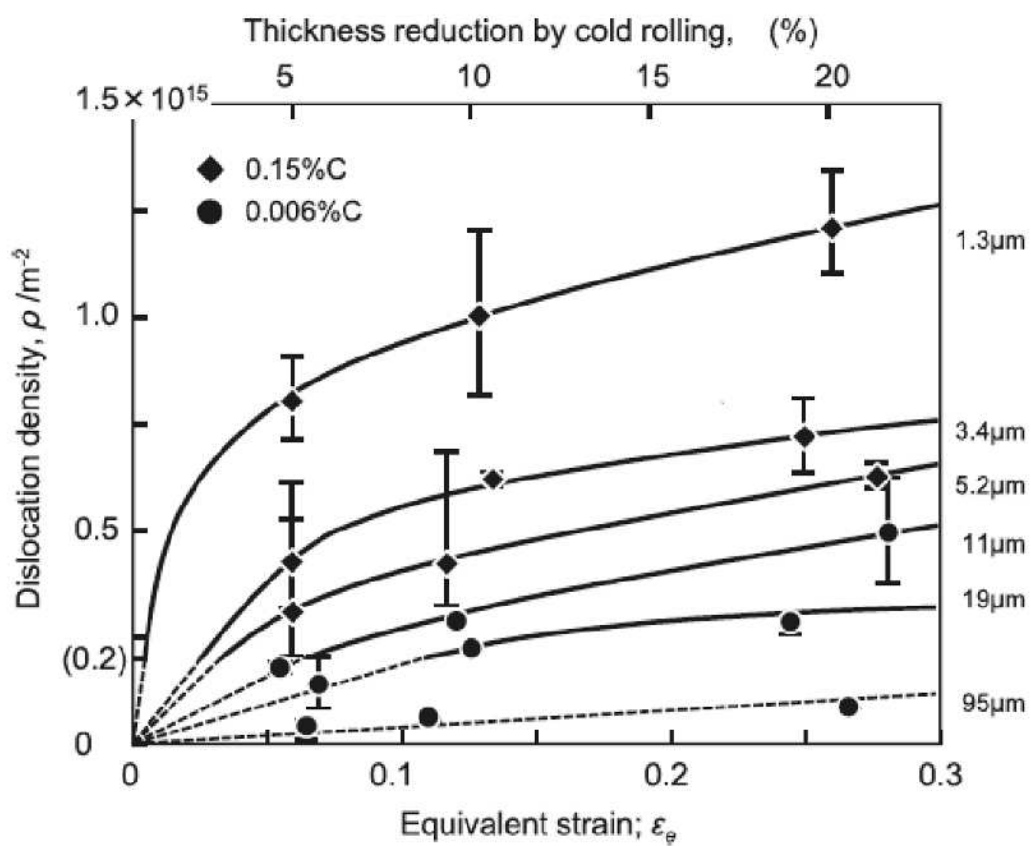


Fig. 1-28 Relation between equivalent strain and dislocation density in cold rolled specimens with various ferrite grain sizes ⁶⁴).

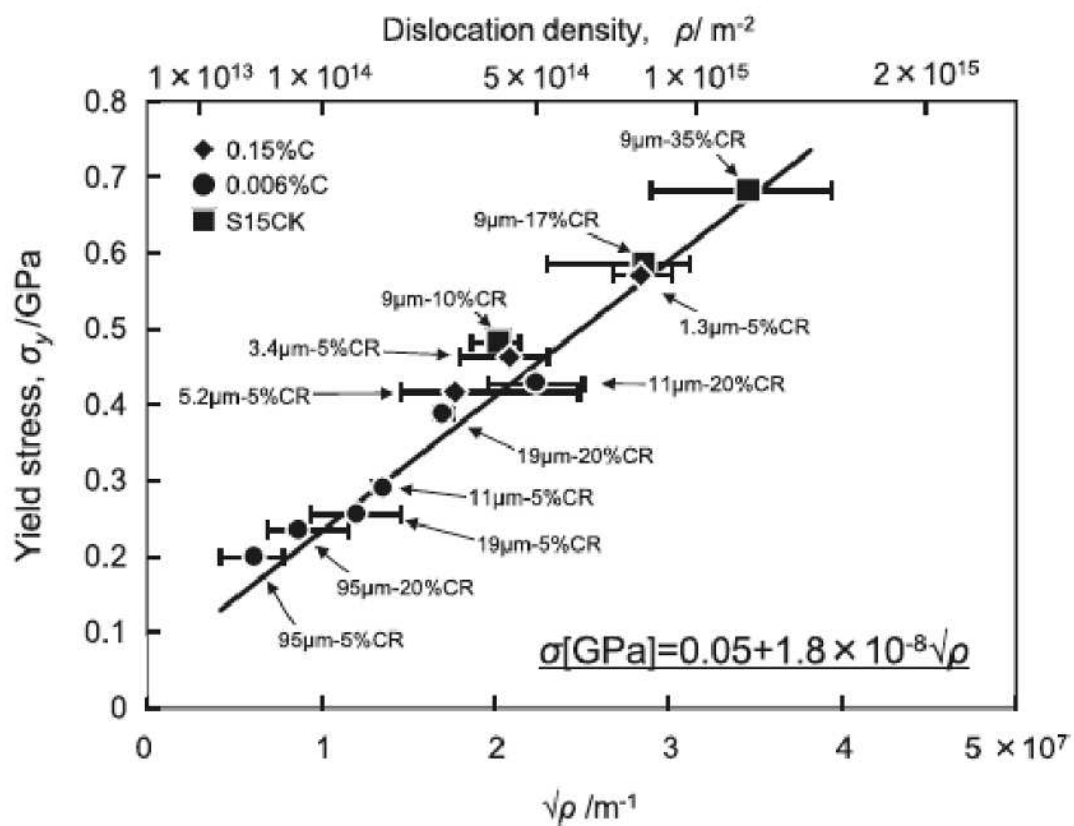


Fig. 1-29 Relation between dislocation density and yield stress in cold rolled specimens with various ferrite grain sizes ⁶⁴⁾ .

1.4 マルテンサイト鋼の転位密度解析

前述の通り金属の転位強化量を評価するためには、転位密度 ρ の定量化が必要である。金属材料中の ρ の測定において、転位密度が比較的低い場合には、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた直接観察法やエッチピット法が用いられる。しかし、マルテンサイト鋼のように高転位密度の材料では、X線等を用いた間接的に転位密度を測定する方法が用いられている。炭素を固溶したマルテンサイト鋼の転位密度の測定は非常に困難であり、例えば、Morito らは 0.38 %C マルテンサイト鋼の転位密度を透過型電子顕微鏡で測定して $1.42 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ という値¹⁸⁾を報告しているのに対して、Takebayashi らは 0.30 %C マルテンサイト鋼の転位密度を X線回折法で測定して $6.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ という値を報告している⁶⁶⁾。このように、同程度の炭素量のマルテンサイト鋼であっても、転位密度の測定法によってその値が大きく異なっている。X線回折法では、転位密度が高いほど回折ピークの半価幅が大きくなるという原理に基づいて転位密度の評価がなされるが、半価幅は転位密度だけでなく転位の性質や分布状態にも依存して変化する。そのため、近年では Ungár らが提唱した modified Williamson-Hall (mWH)法⁶⁷⁾を用いると、これらの情報を分離して転位密度を正確に評価できる。X線の波長を λ 、回折角を θ 、半価幅を β_m とすると Williamson-Hall のパラメーター K と ΔK は次式で表すことができる。

$$K = 2\sin\theta/\lambda \quad (1-38)$$

$$\Delta K = \alpha + \beta_m \cos\theta/\lambda \quad (1-39)$$

ここで、 α は結晶子に依存した値であり、結晶子とは”多結晶体中の単結晶微粒子”と定義されている⁶⁸⁾。また、結晶面 $\{hkl\}$ によって決定される方位パラメーター Γ は次式で表すことができる。

$$\Gamma = (h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2 \quad (0 \leq \Gamma \leq 1/3) \quad (1-40)$$

Γ_{hkl} は 0~1/3 の値であり、 $\{200\}$ が最小のゼロ、 $\{222\}$ は最大値の 1/3 という値となる。次にコントラストファクター C は次式で表すことができる。

$$C = C_{h00} (1 - q\Gamma) \quad (1-41)$$

C_{h00} は $\{h00\}$ 面に対応したコントラストファクター、 q は転位の性質に依存した定数である。ここで、 C_{h00} および q は転位のらせん成分 S の関数として次式で表すことができる。

$$C_{h00} = C_{h00}^E + S(C_{h00}^S - C_{h00}^E) \quad (1-42)$$

$$q = q^E + S(q^S - q^E) \quad (1-43)$$

C_{h00}^S , C_{h00}^E , q^S , q^E の値は、材料のヤング率 E ならびに剛性率 G から計算で求めることができる⁶⁹⁾。

簡略化した mWH の式は ΔK と K を用いて次式で表される⁷⁰⁾。

$$\Delta K = \alpha + \varphi K \sqrt{C} \quad (1-44)$$

ここで、パラメーター φ は転位の Burgers ベクトル b 、転位の分布状態に依存したパラメーター A とすると以下の式で表せる。

$$\varphi = (\pi/2)^{1/2} A b \rho^{1/2} \quad (1-45)$$

式(1-41)と式(1-38)より次式を得ることができる。

$$(\Delta K - \alpha)^2 / K^2 = \varphi^2 C_{h00} (1 - q\Gamma) \quad (1-46)$$

mWH 法の具体的な解析方法として、式(1-46)のパラメーター α に任意の値を代入し、式(1-46)の左辺と Γ に関して直線性が最も良くなるような α を決定する。なお、直線性の誤差は(Correl 関数)²で評価し、Fitting index R^2 と定義した。次に、最適の α 値を(1-46)式に代入して左辺と Γ の関係をプロットし、その傾きから q 値を得ることができる。得られた q 値を式(1-43)に代入して S 値を求めることができ、 S 値をを式(1-42)に代入して C_{h00} の値が求められる。また、切片値を Y_0 とすると、式(1-46)から Y_0 が $\varphi^2 C_{h00}$ に対応するので次式が成り立つ。

$$\varphi = (Y_0 / C_{h00})^{1/2} \quad (1-47)$$

すでに C_{h00} の値がわかっているので、 φ の値が求まり、式(1-45)から転位密度 ρ は次式で求めることができる。

$$\rho = 2\varphi^2 / \pi A^2 b^2 \quad (1-48)$$

炭素を固溶したマルテンサイト鋼については、結晶構造が体心立方構造 (bcc) ではなく、体心正方晶構造 (bct) を有することが知られており、Chen らは Fig.1-30 に示すように、格子定数の a 軸ならびに c 軸の炭素量依存性を詳細に調査している⁷¹⁾。彼らのデータを mass% C で整理しなおすと、次式が得られる。

$$a[nm] = 0.28664 - 0.000124 \times (\%C) \quad (1-49)$$

$$c[nm] = 0.28664 + 0.01078 \times (\%C) \quad (1-50)$$

すなわち、炭素量が多いほど格子定数は a 軸方向に短くなり、 c 軸方向に長くなる。一方、X 線回折角 θ と面間隔 d 、X 線の波長 λ の間には、次式で表される Bragg の条件が成り立つ。

$$\sin\theta = \lambda / (2d) \quad (1-51)$$

この式は、面間隔が小さな結晶面については高角度側、大きな結晶面については低角度側に回折ピークが現れることを示している。結晶構造が bct のマルテンサイト鋼の場合、結晶方位によって面間隔が異なってくるため、X 線回折に及ぼすその影響を考慮に入れなければならない。たとえば 200 反射と 002 反射を考えた場合、 a 軸方向の面間隔は小さくなり、 c 軸方向の面間隔は大きくなるため、Fig.1-31 に示すように 200 反射と 002 反射が 2 つ

に分離することになる。しかも2つの分離回折ピークの分離幅は、炭素量が多いほど広がる。ピーク分離が起こると、容易に予想できるように半価幅は広がってしまい、この影響を考慮せずにX線回折法で転位密度を見積もると、実際の転位密度より値を高く評価することになる⁷²⁾。よって、炭素を含むマルテンサイト鋼の転位解析を行う場合には、適切な焼戻処理を行う必要がある。転位の回復は430°C以上の温度で始まるので⁷³⁾、固溶炭素量が0.05%以下に低下する400°C-1hの焼戻し⁴⁰⁾であれば、転位密度を低下させずに結晶構造をbccにすることができる。ここで、SCM440鋼を焼入焼戻処理してmWH法により転位解析した結果をFig.1-32に示す。焼入時の加熱温度を900~1250°Cにすることで旧 γ 粒径を4~50 μm にしている。旧オーステナイト粒径が10 μm 以上においてS値は0.6、 ϕ 値は0.0161となった。これらの結果から転位密度 ρ は $1.68 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ が得られた。Fig.1-33にMoritoらがFe-C系のマルテンサイト鋼についてTEM法により転位密度測定を行った結果を示す¹⁸⁾。ここにmWH法で測定したSCM440の転位密度をプロットするとMoritoらが求めた値とほぼ一致しており、400°C-1hの焼戻処理を行うことでマルテンサイト鋼の転位密度をmWH法で正確に測定が可能であることがわかる。

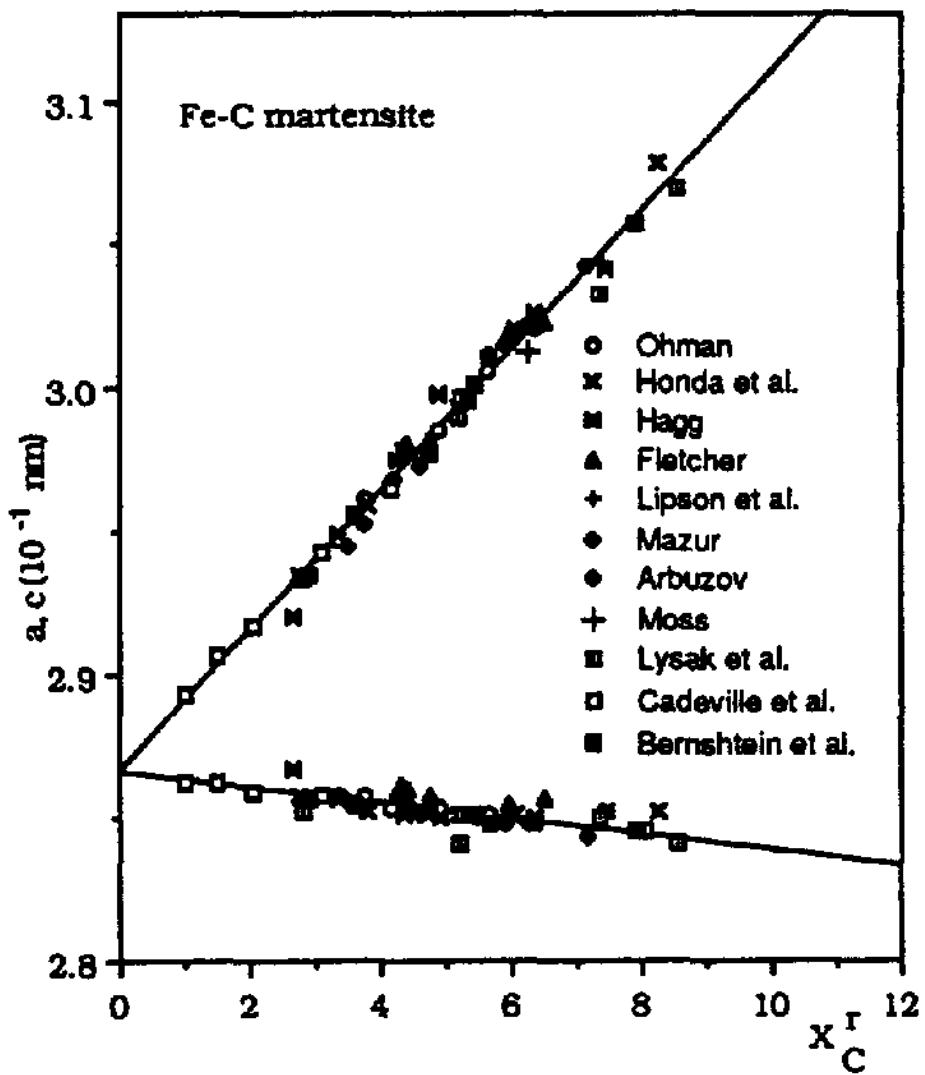


Fig. 1-30 Literature data for the lattice parameters of iron-carbon martensite as a function of carbon atoms per 100 iron atoms. The straight line is a least square fit through the data⁷¹⁾.

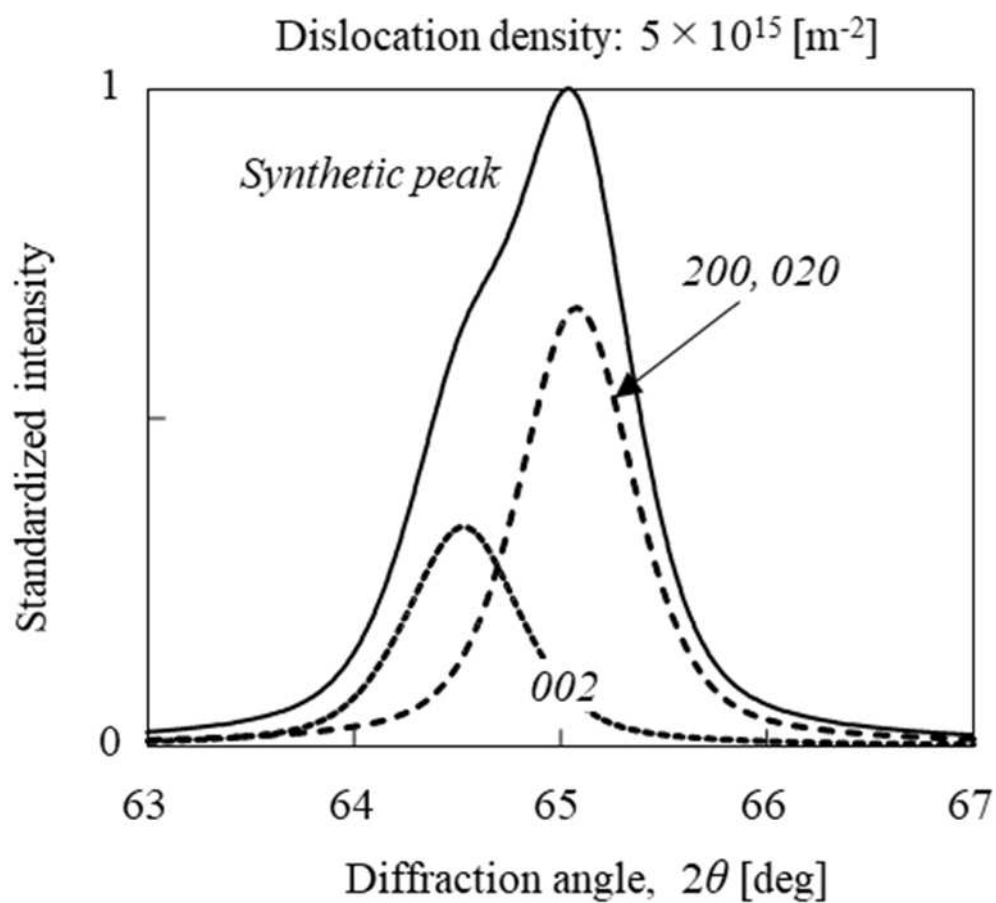


Fig. 1-31 Diffraction peaks (broken lines) corresponding to the crystal plane (200), (020) and (002)⁷⁴.

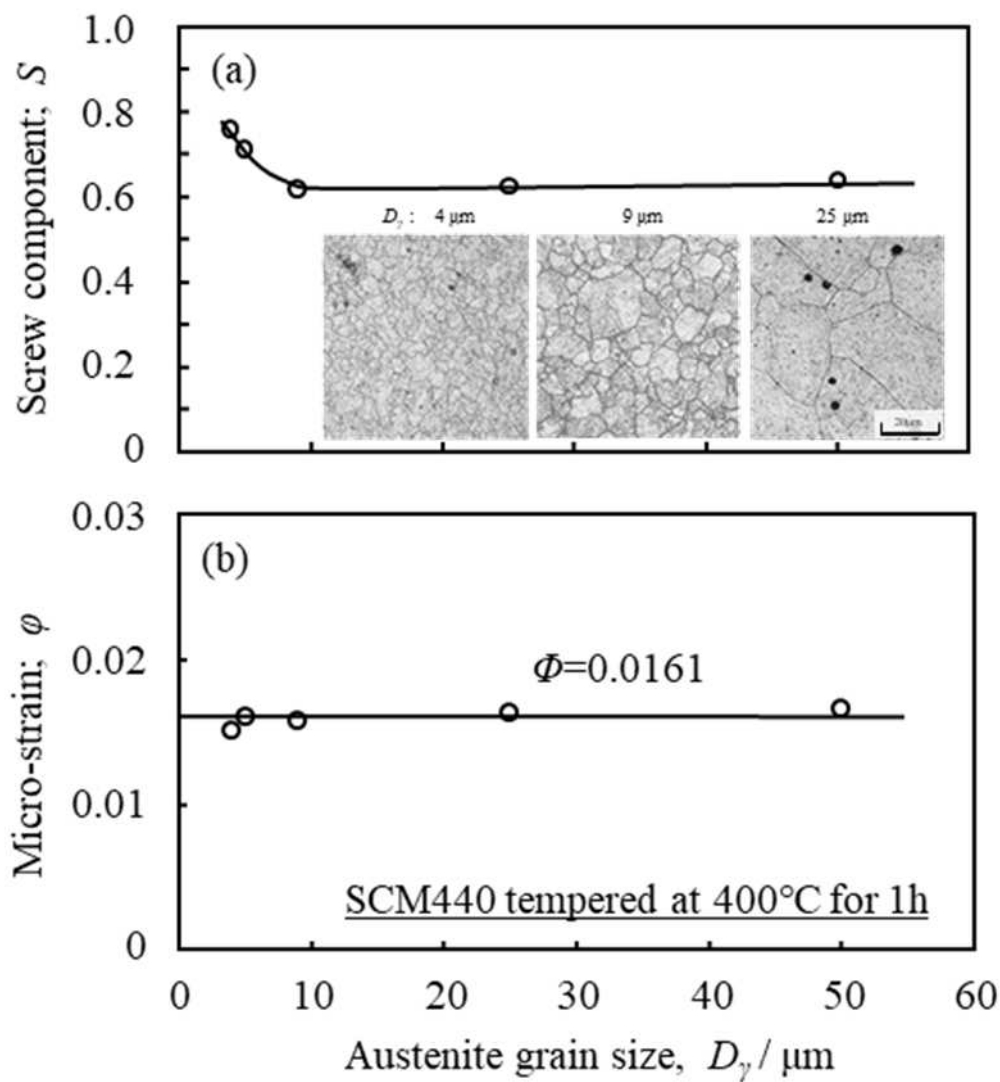


Fig. 1-32 Relation between austenite grain size D_γ and screw component S (a) and micro-strain ϕ (b) in SCM440 tempered at 400 °C for 1 h¹⁴).

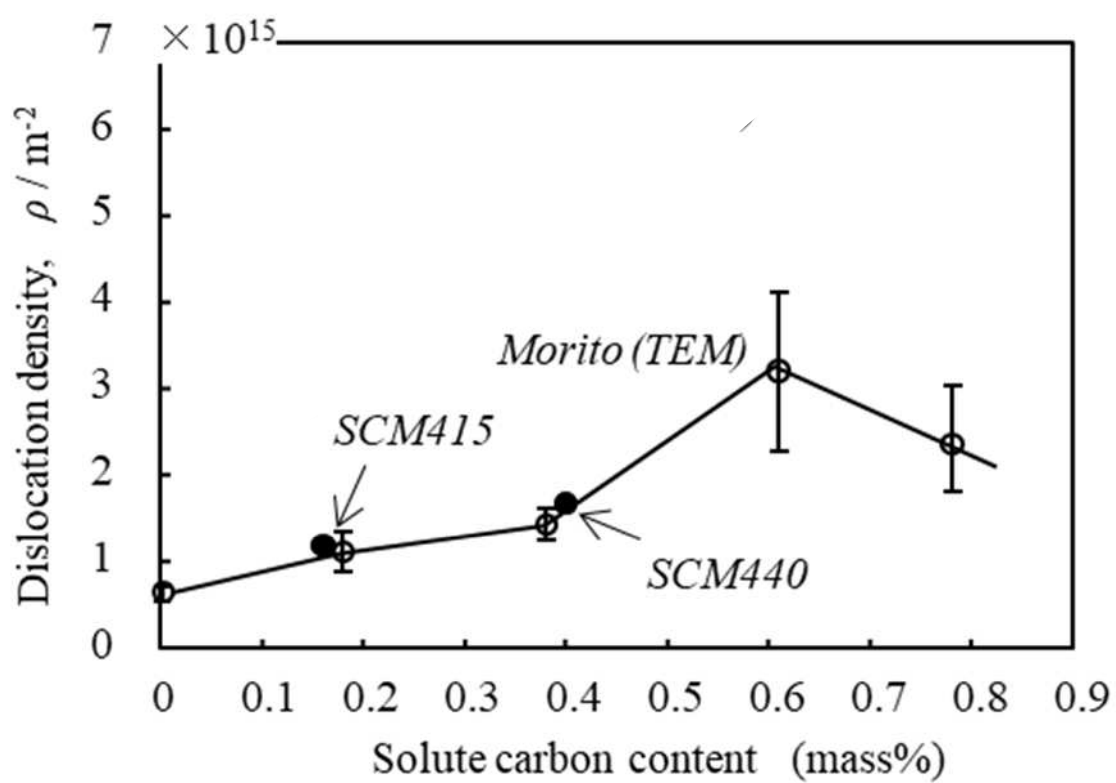


Fig. 1-33 Effect of solute carbon on the dislocation density ρ of martensitic steels. SCM415 and SCM440 were tempered at 400°C for 1h¹⁸⁾.

1.5 本研究の目的および論文の構成

本研究では、中炭素焼入マルテンサイト鋼における強化機構の影響をそれぞれ定量的に評価し、その関係性を明らかにすることを目的とした。

本論文は全5章からなり、以下のように構成されている。

第1章では、本研究の背景と金属の強化機構の理論と最近の強化機構の考え方について概説し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、ラスマルテンサイト鋼の引張変形挙動に対する転位密度や転位の性質を含めた基地組織の影響を明らかにし、摩擦力と転位強化の機構を定量的に評価する方法について検討した。

第3章では、焼戻しによる硬さの変化を炭素の拡散面積で整理し、焼入マルテンサイト鋼の自己焼戻しの影響を受けていない真の硬さを求める炭素量の関数を示し、焼入時の冷却曲線と炭素量から自己焼戻しの程度を正確に評価することを検討した。

第4章では、炭素を含む焼入マルテンサイト鋼の降伏強度と転位密度の関係から炭素を含む焼入マルテンサイト鋼の転位強化量と固溶強化量を定量的に評価し、焼入マルテンサイトの強化機構について検討した。

第5章では、各章の結果を総括した。

第1章 参考文献

- (1) 経済産業省「「トランジションファイナンス」に関する鉄鋼分野における技術ロードマップ」(2021).
- (2) 熱処理技術便覧, 日本熱処理技術協会, 東京 (2000).
- (3) 西畑敏伸, 小嶋啓達: 鉄と鋼, 96(2010), 378-385.
- (4) 奈良崎道治: 材料, 55(2006), 589-594.
- (5) 七野勇人: 材料, 55(2006), 790-795.
- (6) K. Wakasa and C. M. Wayman: Acta Metall., 29 (1981), 973-990.
- (7) T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura: Trans. ISIJ, 20 (1980), 207-214.
- (8) C. A. Apple, R. N. Caron and G. Krauss: Metall. Trans., 5 (1974), 593.
- (9) K. Wakasa and C. M. Wayman: Acta Metall., 29 (1981), 991-1011.
- (10) 大村孝仁, 津崎兼彰: 鉄と鋼, 92(2006), 295-310.
- (11) 牧正志, 田村今男: 日本金属学会会報, 13(1974), 329-339.
- (12) 森戸茂一: スマートプロセス学会誌, 2(2013), 110-118.
- (13) G. Krauss, and A. R. Marder: Metall. Trans. 2(1971), 2343-2357.
- (14) B. Hutchinson, J. Hagström, O. Karlsson, D. Linbell, M. Tornberg, F. Lindberg and M. Thuvander Acta Mater., 59(2011), 5845-5858.
- (15) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki: Acta Materialia. 51(2003), 1789-1799.
- (16) 高木節雄: まてりあ, 36(1997), 675-679.
- (17) 田村今男: 材料, 23(1974), 255-263.
- (18) S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki: ISIJ Int., 43(2003), 1475.
- (19) F. B. Pickering: Hardenability Concepts with Applications to steel, Ed. by D. V. Doane and J. S. Kirkaldy, (1978), 179.
- (20) 中島孝一, 藤村佳幸, 松林弘泰, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼 93(2007), 459-465.
- (21) D. Akama, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ Int., 56(2016), 1675-1680.
- (22) J. Shimbe, M. Kumagai, A. Tanabe and Y. Mizuno: Transactions of the JSME, 87(2021), 900.
- (23) T. Inoue: 鉄と鋼 66(1980), 1532-1541.
- (24) 高木節雄: 溶射, 61(2024), p.88-93.
- (25) G. Y. Chin and W. L. Mammel: Trans. Met. Sci. AIME, 239, 9(1967), 1400-1405.
- (26) 高木節雄: ふえらむ: 25, 5(2020), 277-283.
- (27) 増村拓朗, 高木節雄, 土山聡宏: 鉄と鋼, 106, 3(2020), 183-186.

- (28) 美浦康宏: まてりあ, 45, 5(2006), 371-379.
- (29) 高木節雄, 塚原真宏, 井戸原修, 三阪佳孝: 材料, 74(2025),35-41. (in press)
- (30) 改定6版 金属便覧, 日本金属学会, 宮城 (2000).
- (31) 高木節雄: 溶射, 61(2024), p.153-158.
- (32) R. Labusch: *phys. Status Solidi*, 41(1970), 659.
- (33) R. L. Fleischer: *Acta Met.*, 11(1963), 203.
- (34) J. Xu, C. Wang, W. Zhang, C. Ren, H. Gong and P. Huai: *Nuclear Materials and Energy*, 7, 5(2016), 12-19.
- (35) R. L. Fleisher and W. R. Hibbard, Jr.: *The relation between the structure and mechanical properties of metals*, H.M.S.O., (1963), London, 261-291.
- (36) 竹内 伸: 鉄と鋼, 55, 1(1969), 69-83.
- (37) M. Cohen: *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 224(1962), 638.
- (38) G. R. Speich and H. Warlimont: *J.Iron Steel. Inst.*, 206(1968), 385.
- (39) N. Maruyama, S. Tabata and H. Kawata: *Metall. Mater. Trans.A*, 51(2020), 1085-1097.
- (40) 浦中祥平, 平嶋一誠, 前田拓也, 増村拓朗, 土山聡宏, 川本雄三, 白幡浩幸, 植森龍治: 鉄と鋼 Vol. 109 (2023), 649-660.
- (41) G. Krauss: *Mater. Sci. Eng. A*, 273-275(1999), 40-57.
- (42) E. Orowan: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London (1948), 451.
- (43) 高木節雄 塚原真宏: 鉄と鋼, 107(2021), 687-691.
- (44) 高木節雄: ふえらむ, 25(2020), 277-283.
- (45) 富田 美穂, 米村 光治, 稲熊 徹, 坂本 広明, 潮田 浩作: 鉄と鋼, 103(2017), 149-156.
- (46) J. E. Bailey and P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, 5(1960), 485-497.
- (47) 赤間大地, 土山聡宏, 高木節雄: 材料 66(2017), 522-527.
- (48) N. F. Mott: *Philos. Mag.*, 43(1952), 1151-1178.
- (49) F. R. N. Nabarro, Z. S. Basinski and D. B. Holt: *Adv. Phys.*, 13(1964), 193-323.
- (50) J. E. Pratt: *Acta Met.*, 15(1967), 319-327.
- (51) 高木節雄: 熱処理, 64(2024), 107-116.
- (52) T. Swarr and G. Krauss: *Met. Trans. A7*(1976) 41-48.
- (53) A. S. Keh and S. Weissmann: *Interscience Publishers*, (1963) 231-300.
- (54) D. J. Dingley and D. Maclean: *Acta Metallurgica*, 15(1967), 885-901.
- (55) A. J. Goldman: *Transactions of the ASM*, 57(1964), 900-908.

- (56) Y. Lan, H.J.Klaar and W. Dahl: Metallurgical Transactions A, 23A(1992), 545-549.
- (57) T. Tsuchiyama, Y. Fujii, Y. Terazawa, K. Nakashima, T. Ando, S. Takaki: ISIJ International, 48 (2008), 861-867.
- (58) 的場理一郎, 中田伸生, 二村祐一, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 93(2007), 513-517.
- (59) W. B. Morrison and W. C. Leslie: Metall. Trans. B 4(1973), 379-381.
- (60) W. B. Morrison: Transactions of the ASM, 59(1966), 824-846.
- (61) K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ Int.48(2008), 1122-1125.
- (62) R. W.Hertzberg: Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley & Sons, New York, (1976).
- (63) J. T. Evans and R. Rawlings: Mater. Sci. Eng., 4(1969), 297.
- (64) 田中友基, 高木節雄, 土山聡宏, 植森龍治: 鉄と鋼, 104(2018), 284-291.
- (65) 赤間大地, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 103(2017), 22-27
- (66) S. Takebayashi, T. Kunieda, N. Yoshinaga, K. Ushioda and S. Ogata: ISIJ Int., 50 (2010), 875-882.
- (67) T. Ungár, and A. Borbély: Appl. Phys. Lett., 69(1996), 3173-3175.
- (68) JIS K 0131 「X線回折分析通則」
- (69) 高木節雄, 増村拓朗, 土山聡宏: 鉄と鋼, 106(2020), 867-870.
- (70) 高木節雄, 増村拓朗, Fulin Jiang, 土山聡宏: 鉄と鋼, 104(2018), 683-688.
- (71) L. Cheng, A. Böttger, T. H. De Keijser, and E. J. Mittemeijer: Scr. Metall. Mater., 24(1990), 509-514.
- (72) T. Masumura, K. Inami, K. Matsuda, T. Tsuchiyama, S. Nanba and A. Kitahara: , Acta Materialia, 234, (2022), 118052.
- (73) Y. Nakamura, T. Mikami and S. Nagakura:, Trans. Japan Inst. Met., 26(1985), 876-885.
- (74) 岩村真歩, 塚原真宏, 井戸原修, 三阪佳孝, 高木節雄: 鉄と鋼. 107(2021), 853-862.

第2章 極低炭素マルテンサイト鋼における転位密度の評価ならびに転位強化機構

2.1 緒言

炭素を含むマルテンサイト鋼では、炭素の固溶強化を利用して高い強度が得られるところに最大の特徴がある。フェライト (bcc-Fe) 中の炭素の固溶限は極めて小さいため、炭素による固溶強化を利用することは困難であるが、高温域で存在するオーステナイト (fcc 鉄; γ) は、最大で 2.1% までの炭素を固溶できる。そのため、fcc \rightarrow bcc 無拡散変態を利用すると、fcc 中に固溶していた炭素を強制的に bcc 中に固溶させることが可能で、炭素の過飽和固溶によって基地の強度 (摩擦力) を著しく高めることができる。しかも、炭素量が 0.4% 以下の鋼においては、結晶構造の変化で生じたひずみを相殺するために高密度の転位が導入されるため (補足変形)、転位強化を効果的に利用することができる。補足変形が転位の導入によってなされたマルテンサイトはラスマルテンサイトと言われている。ラスマルテンサイトでは、変態ひずみの異方性を低減するために、旧 γ 粒が、パケット、ブロック、ラスなどの下部組織によって階層的に分割されており^{1),2)}、マルテンサイト鋼の降伏応力は、炭素による固溶強化の影響を含む摩擦力、下部組織による結晶粒微細化強化、高密度の転位に起因した転位強化、焼入中の自己焼戻し^{3),4)}に起因するひずみ時効などすべてを加算して見積もるのが一般的であった⁵⁾。ただし、炭素を含むマルテンサイト鋼では、焼入時の冷却速度に依存して自己焼戻しの程度が大きく異なるため⁴⁾、焼入れた状態のマルテンサイト (焼入マルテンサイト) の強化機構は大変複雑になることが予想される。強化機構の議論において転位密度の評価は不可欠であり、X線や放射光のラインプロファイル解析を用いた多くの理論や手法が提案されている⁶⁻⁸⁾。しかし、X線回折法で転位密度を求める場合、bct 構造に起因した半価幅の広がり⁹⁾が原因で、転位密度を正確に求められないという問題もある⁹⁾。マルテンサイト鋼の基本的な性質を調査するには、炭素を含まない純鉄を用いるのが理想的であるが、現実問題として純鉄でマルテンサイト組織を得るのは極めて困難である。そのため、マルテンサイト鋼の基本的な性質を調査する場合には、炭素を添加することなく容易にマルテンサイト組織が得られる Fe-18%Ni 合金を用いることが多い¹⁰⁻¹⁵⁾。本合金の降伏応力については、Ni による固溶強化の寄与を含んだ摩擦力、下部組織による結晶粒微細化強化、転位強化の3種類が影響を及ぼすと考えられるが、これまでの報告によれば、本合金の引張変形挙動に対して基地組織の影響はほとんどないように思われる^{13),14)}。ただし従来^{13),14)}の報告では、転位密度や転位の性質を含め

て組織の影響を総合的に調査した例は見当たらない。そこで本研究では、 γ 化条件を変えて旧 γ 粒径や基地組織が異なる試料を作製して、modified Williamson-Hall(mWH)法¹⁶⁾による転位解析を行い、転位密度や転位の性質に及ぼす旧 γ 粒径の影響を調査した。さらに、転位解析の結果を用いて、転位強化の機構を定量的に評価した。

2.2 実験方法

本研究で使用した Fe-18%Ni 合金の化学成分は、17.88%Ni, 0.38%Mn, Si<0.01 %, C<0.001 %, P<0.005 %, S<0.001 %である。真空溶解ののち、凝固偏析を低減するために金型に鑄造して 20 kg の鑄塊を作製し、鑄造組織を破壊するために 1200 °Cで 12 mm まで熱間圧延して供試材とした。供試材は、1200 °Cで 5 h の均質化焼鈍を施し、表面研削により酸化被膜を除去したのち 90%の冷間圧延を施した（厚さ：約 1 mm）。この板材については、断面の元素分析を行って Ni の偏析がないことを確認している。その後、旧 γ 粒径を調整するために 750~1000 °Cの温度域で 30 min の γ 化処理を施して水冷した。なお、本合金の Ms 点は 300±10 °Cであり、 γ 化後に水冷した試料については、飽和磁化測定により残留 γ が存在しないことも確認した。引張試験は、板厚が 1 mm、平行部幅 3 mm、平行部長さ 20 mm の試験片を用いて、初期ひずみ速度が 1.7×10^{-4} /s の条件で行った。組織観察は、走査型電子顕微鏡を用いた結晶方位マップにより行った。

X 線回折には、熱処理を済ませた板材から 15×15 mm の寸法に切り出した試料を用いた。切り出した試料は、サンドペーパーを用いて圧延した表面を平坦にした後、表面研磨の影響¹⁷⁾を除去するために、厚さで 50 μ m だけ電解研磨を施した。X 線回折には、Cu-K α I（波長 $\lambda=0.15405$ nm）を用い、スキャン速度を 0.8 °/min、ダイバージェンススリットとスキャタリングスリットは 1°、レシービングスリットを 0.3mm とし、コリメータはなしとした。結晶方位分布については完全に等方的とは言えないが、{220}以外の回折ピークについては、半価幅を計測するのに十分な回折強度が得られた。装置関数補正には市販の LaB₆ を使用し、Pseudo-Voigt 関数を適用した¹⁸⁾。Fe-18%Ni 合金のヤング率ならびに剛性率については、動的振動法によりそれぞれ 173 GPa ならびに 64.0 GPa という値が得られた。これらの値から求められるポアソン比は 0.352 である。弾性スティフネスの比 c_{12}/c_{44} の値は 1.808、弾性異方性パラメーター A_i の値は 2.326 となる。Ungár らのデータ¹⁹⁾からこれらの値に対応する {h00} 面のコントラストファクター Ch_{00} を求めると、らせん転位 ($Ch_{00}S$) と刃

状転位 (C_{h00E}) のいずれも 0.290 という値が得られた。また、 $\{hkl\}$ 面のコントラストファクター C_{hkl} に関して結晶方位依存性の大きさを表す係数 q については、らせん転位 (qS) ならびに刃状転位 (qE) についてそれぞれ 2.638 ならびに 1.502 という値が得られた。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 Fe-18%Ni 合金の引張変形挙動に及ぼす組織の影響

Fig. 2-1 は、溶体化温度を 750~1000 °Cの間で変化させた試料の結晶方位マップを示す。結晶方位マップでは、同一色で示される 1つ1つのかたまりがラスの集団であるブロックであり、旧 γ 粒径が小さくなるにつれて、粒内の下部組織が微細になっていることが分かる。なお、旧 γ 粒径は飽和ピクリン酸溶液で旧 γ 粒界を優先的に腐食させ、比較法により旧 γ 粒径を計測した。 γ 化温度が 750 °C、800 °C、900 °C、1000 °Cの各試料においてそれぞれ 5 μm 、10 μm 、55 μm 、70 μm であった。以降、組織との関係を理解しやすいように、組織を代表する指標として旧 γ 粒径を採用して話を進める。Fig. 2-2 は、旧 γ 粒径が異なる試料の引張変形挙動を示している。図より明らかなように、伸びが 2%以下の降伏過程については組織の影響はほとんど見られない。伸びが 2%以上の領域では、局所的なネッキング変形が起こっている。ネッキング変形については、旧 γ 粒内の下部組織が微細なほど変形応力が高く、しかも全伸びが大きくなる傾向が見られた。つまり、基地の組織は、マルテンサイトの降伏挙動にはほとんど影響を及ぼさないが、ネッキング変形や延性破壊の挙動に対しては影響を及ぼすと考えられる。2%耐力は、厳密には引張強さに対応するが、変形量が少ないことから本研究では便宜的に 2%耐力をマクロな降伏応力として定義した。

Fig. 2-3 は、降伏挙動に及ぼす組織の影響を調査するために弾性限、0.6%耐力ならびに 2%耐力を求め、旧 γ 粒径との関係で示している。マルテンサイト変態で導入された転位は大変不安定で、負荷応力が摩擦力を越えた段階で多くの転位が動き始めると思われるので^{10,15)}、マルテンサイト鋼については弾性限を摩擦力と見做すことができる。摩擦力は、温度やひずみ速度の影響を受けて変化するが、組織の影響を受けない材料の固有値である。ただし、マルテンサイト組織を有する鋼の引張変形曲線から弾性限を正確に求めるのは困難であり、研究者によって、125 MPa¹⁴⁾、255 MPa¹⁵⁾、300 MPa¹⁰⁾といった様々な値が報告されている。本研究では、中島が報告した値¹⁰⁾とほぼ同じ弾性限が得られた。マルテンサイト鋼の場合、弾性限を超え

ると僅かな塑性ひずみを生じながら応力が増加するため、0.6%耐力についても旧 γ 粒径ならびに基地組織の影響が全くないことを再確認できる。

焼鈍したフェライト鋼については、粒内に転位源がほとんど存在しないために、粒界から転位が放出されることによってマクロな降伏が起こる（粒界転位降伏）²⁰⁾。粒界転位降伏が起こる場合には Hall-Petch の関係が成立し、降伏応力に関して粒径依存性が現れる。しかし焼鈍材に加工を施すと、粒内に転位が導入され、粒内転位の運動によって降伏が起こるようになることが分かっている（粒内転位降伏）²⁰⁾。つまり、加工を施すことによって降伏のメカニズムが変化するわけである。粒内転位降伏が起こる場合、Bailey-Hirsch の関係にしたがって、降伏応力は転位密度の平方根に比例して大きくなる²⁰⁾。また、同じ加工率であっても結晶粒径が小さいほど転位密度は高くなり、降伏応力が高くなることも分かっている²¹⁾。これまで、転位密度を評価することなく転位強化量を一定と仮定して、結晶粒径の影響で転位強化量が増大した分を結晶粒微細化強化の影響と誤認してきた経緯がある。そこで本研究では、mWH 法を採用して、転位密度に及ぼす旧 γ 粒径ならびに組織の影響を調査した。

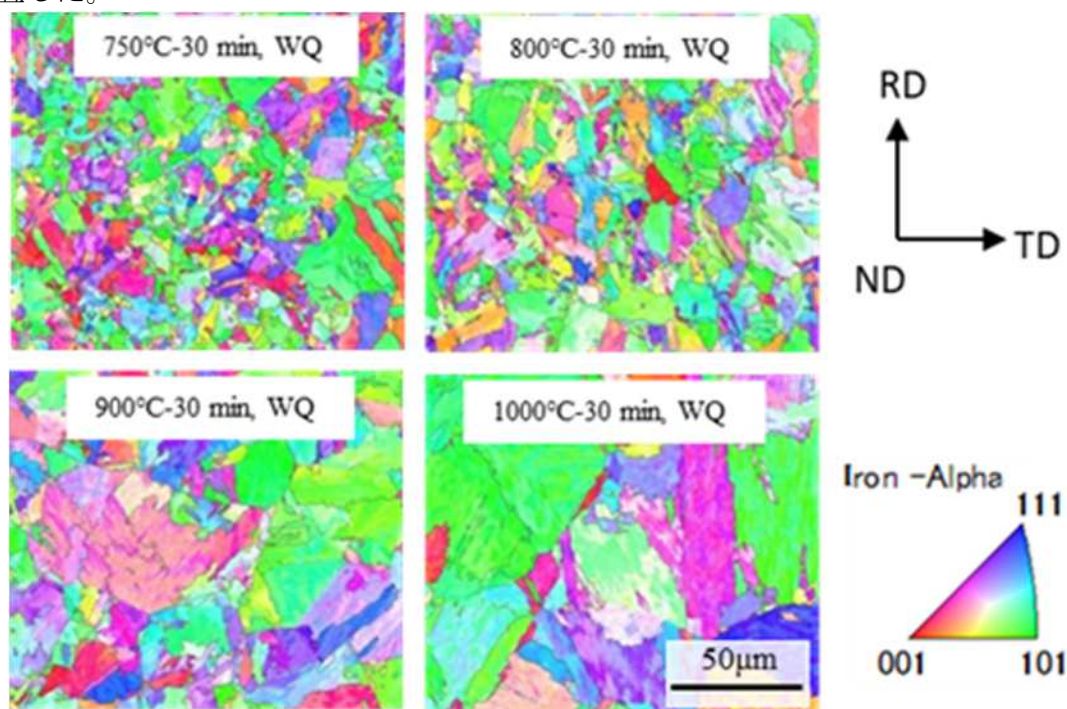


Fig. 2-1 Effect of austenitization conditions on the crystal orientation map of Fe-18%Ni alloy.

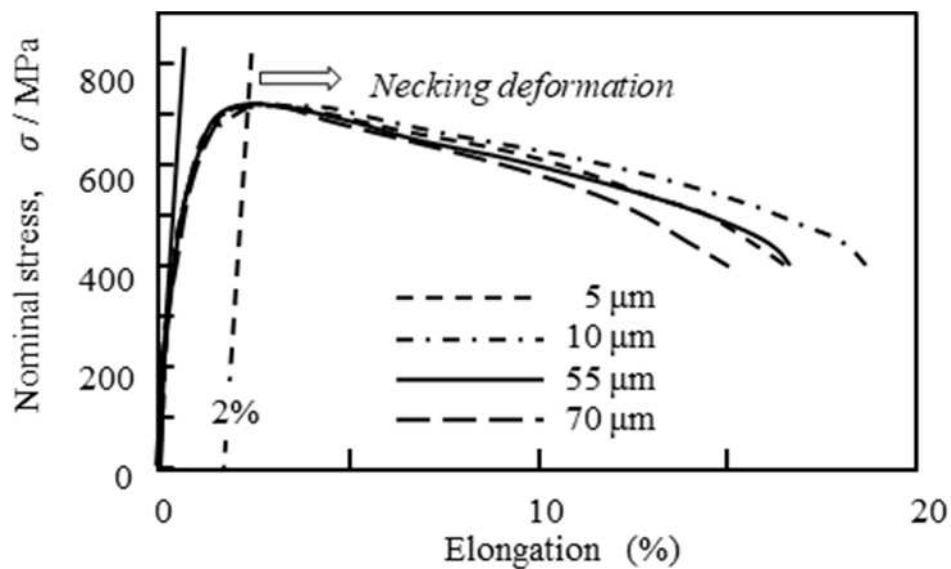


Fig. 2-2 Effect of austenite grain size on the tensile deformation behavior of Fe-18%Ni alloy.

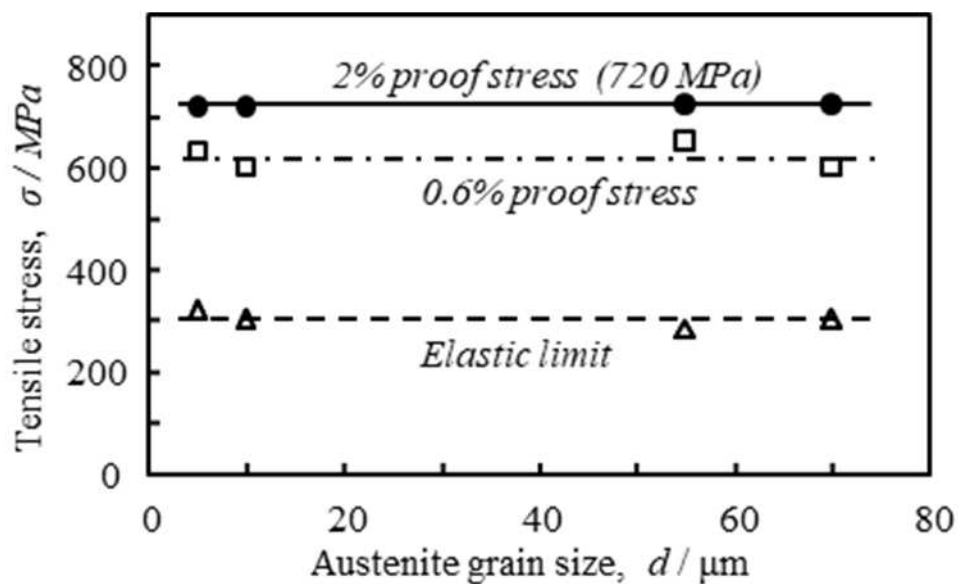


Fig. 2-3 Effect of austenite grain size d on the tensile properties of Fe-18%Ni alloy.

2.3.2 転位密度に及ぼす旧 γ 粒径の影響

本研究で使用したすべての試料については、基地の摩擦力は同じで2%耐力も720 MPaで一定値となっているので、2%耐力に関して、下部組織に起因した結晶粒微細化強化が加算的に働いているとすれば、転位強化量は、組織が微細なほど低くなっていなければならない。言い換えれば、旧 γ 粒が微細なほど転位密度は低くなっていなければならないわけである。そこで以下、各試料について mWH 法による転位解析を行って、転位密度や転位の性質に及ぼす旧 γ 粒径の影響を調査した。Table 2-1 に使用した試料について、回折角 θ_{hkl} ならびに装置関数補正後の半価幅 W_{hkl} の値を示す。mWH 法で得られた α 値と旧 γ 粒径の関係を Fig. 2-4 に示している。 α 値は、ほぼ同程度の値であり平均値として約 0.0028 nm^{-1} である。Scherrer 定数を 0.9 として本合金における結晶子サイズを求めるとおおよそ $320 \text{ nm}(=0.9/0.0028)$ と見積もられる。マルテンサイト鋼におけるラス幅は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の大きさであり²²⁾、平均値は 300 nm 程度とされている²³⁾。ラスはマルテンサイト変態の基本単位であり、その集合体がブロックである。ブロック内のラスは、基本的には同じバリエーションであるが、ラス毎に結晶方位はわずかに異なっている。結晶子については、JIS K 0131「X線回折分析通則」において”多結晶体中の単結晶微粒子”と定義されており、マルテンサイト鋼における結晶子の大きさがラスサイズに対応するという結果は妥当であろう。間接的にはあるが、この結果は、旧 γ 粒径に依存せずにラスの大きさがほぼ同じであることを示唆している。旧 γ 粒径に対してマルテンサイト変態の最小単位であるラスの大きさは十分に小さく、変態時に生成するラスの大きさに旧 γ 粒径の影響が現れにくいと考えられる。

Fig. 2-5 は、最適の α 値を代入して得られた q 値と φ 値を示す。 q 値は、試料内に存在するすべての転位の平均的な値を示しており、すべての試料でらせん転位に近い値となっている。この結果は、マルテンサイト変態後の転位のほとんどがらせん転位であることを意味している。単位長さの転位が有する弾性ひずみエネルギーについては、らせん転位に比べて刃状転位の方が約 1.4 倍大きいので、らせん転位が優先的に導入されるというのは理にかなっている。一方、転位密度と転位分布を反映した φ 値についても、すべての試料でほぼ一定の値が得られている。 φ 値の平均値は 0.01261 であり、 $A=1.26$ として転位密度を求めた結果、Fig. 2-6 に示すように旧 γ 粒径の違いによらず約 $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ という値が得られた。この結果は、すべての試料について転位強化量が同じであることを示唆している。マルテンサイト変態で

は、fcc→bcc 無拡散変態で生じた格子変形を相殺するために、自発的に転位が導入

Table 2-1 Diffraction angle $2\theta_{hkl}$ (degree) and the full width at half maximum W_{hkl} (degree) in specimens quenched from the selected austenitization temperature after holding for 30 min.

{hkl}	750°C		800°C		900°C		1000°C	
	$2\theta_{hkl}$	W_{hkl}	$2\theta_{hkl}$	W_{hkl}	$2\theta_{hkl}$	W_{hkl}	$2\theta_{hkl}$	W_{hkl}
110	44.8	0.22899	44.7	0.22073	44.8	0.21661	44.7	0.22586
200	65.1	0.54243	65.0	0.52130	65.1	0.53035	65.0	0.51082
211	82.3	0.44115	82.3	0.45325	82.3	0.43611	82.2	0.45427
220	98.9	0.59990	98.9	0.61490	98.9	0.59389	98.9	0.61595
310	116.2	1.17589	116.2	1.13506	116.3	1.12351	116.2	1.14307
222	136.9	0.90726	136.8	0.87712	136.9	0.84029	136.8	0.92843

される。

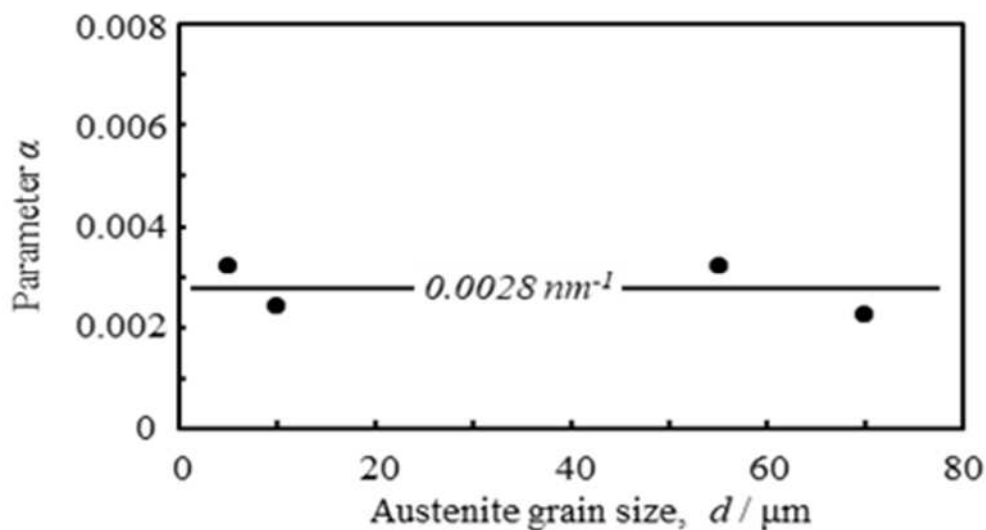


Fig. 2-4 Effect of austenite grain size d on the parameter α in Fe-18%Ni alloy.

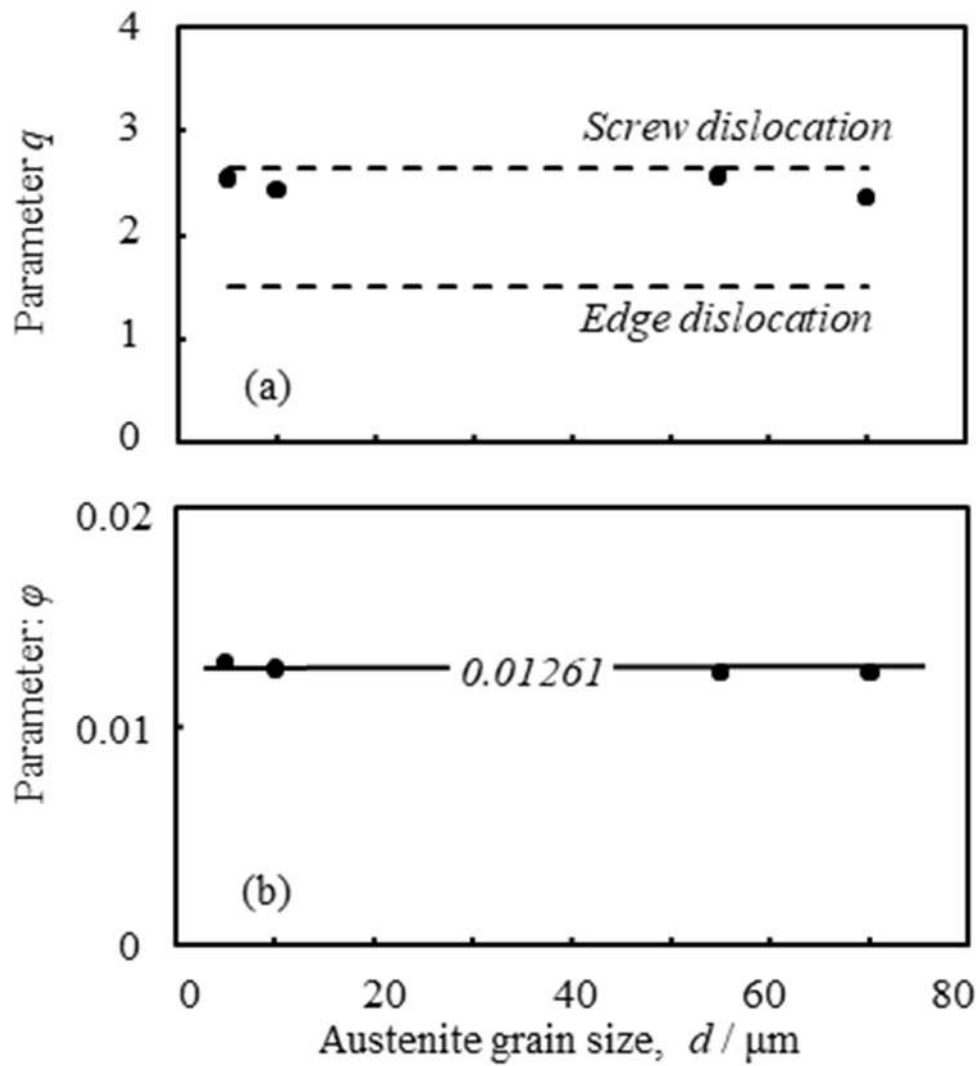


Fig. 2-5 Effect of austenite grain size d on the parameter q (a) and ϕ (b) in Fe-18%Ni alloy.

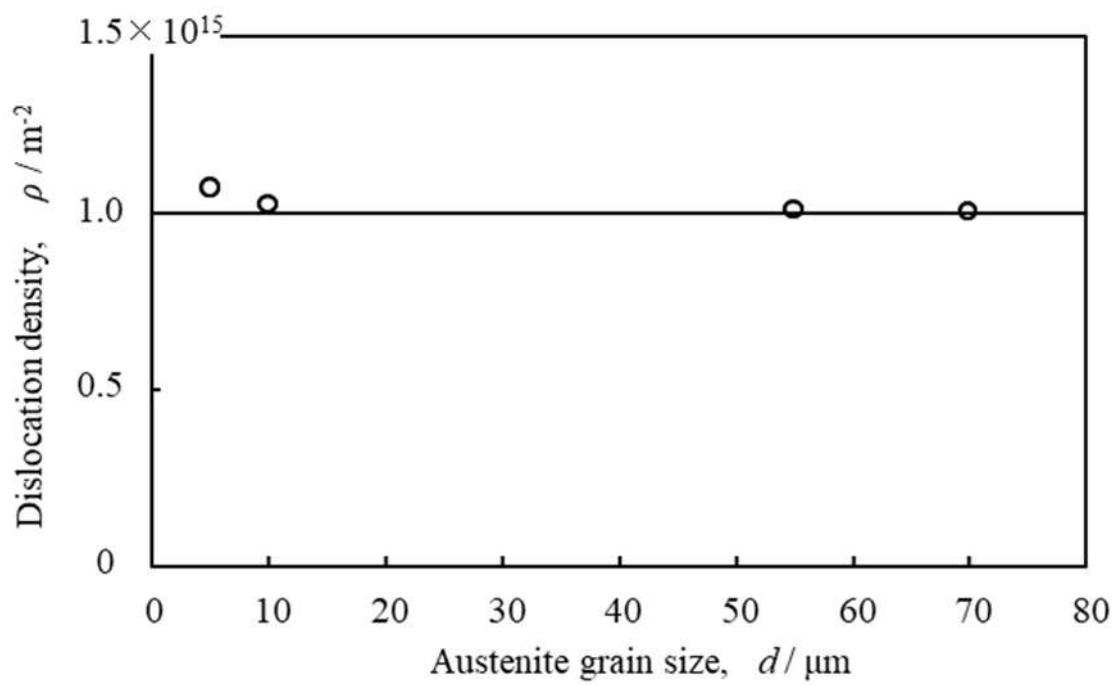


Fig. 2-6 Effect of austenite grain size d on the dislocation density ρ in Fe-18%Ni alloy.

マルテンサイト変態の最小単位はラスであり、その大きさは γ 粒径に比べて遥かに小さく、ラスが生成する際に γ 粒径の大小は影響を及ぼさないと考えられる。それに対してフェライト鋼を加工した場合、外部からせん断応力を加えて強制的に転位を導入するため、転位の運動に対してフェライト粒径が影響を及ぼす²¹⁾。すなわち、転位密度と結晶粒径の関係を議論する場合、転位の導入メカニズムをよく理解しておくことが重要である。

以上のようにすべての試料において転位強化量は同じと考えられるので、マルテンサイト鋼の降伏応力に関して、転位強化と結晶粒微細化強化が加算的に作用していると仮定すれば、降伏応力は旧 γ 粒径が小さいほど高い値になっていなければならないが、前述のように、0.6%耐力や2%耐力は旧 γ 粒径や基地組織の影響を受けずに一定値となっている。以上の結果より、炭素を含まないマルテンサイト鋼の降伏応力 σ_y については、次式で表されると結論できる。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \Delta\sigma_d \quad (2-1)$$

σ_0 はNiによる固溶強化を含んだ摩擦力、 $\Delta\sigma_d$ は転位強化量である。金属の強化機構を議論した研究では、結晶粒微細化強化と転位強化は加算的に評価されることが多かったが、両者は根本的な強化原理が異なるために、むしろ競合関係にあると考えるべきである²⁰⁾。以下、本研究で使用したFe-18%Ni合金に関して、摩擦力 σ_0 ならびに転位強化量 $\Delta\sigma_d$ を定量的に見積もることを試みた。

2.3.3 摩擦力に及ぼす固溶Niの影響

固溶強化の議論では、強化量が合金元素量の1/2乗に比例することが広く知られており(1/2乗則)、10~22%の高濃度の領域まで1/2乗則が成り立つ²⁴⁾。Niは、鋼の焼入性や変態点を調整するために使用される元素の一つであり、フェライト鋼の固溶強化についてはいくつかの報告例がある²⁵⁻²⁷⁾。なかでもSpeichは、マルテンサイト化した後、再結晶化して多結晶フェライトとして粒径を20 μm に統一し、Ni含有量だけを変化させた試料を作製し、9%までのNiを添加した合金に関して0.2%耐力とNi量の詳細に調査している²⁷⁾。焼鈍したフェライト鋼の0.2%耐力から求めたせん断応力 $\tau_{0.2}$ については、結晶粒径 d に対して次式で表されるHall-Petchの関係が成り立つ。

$$\tau_{0.2} = \tau_0 + k_y/\sqrt{d} \quad (2-2)$$

τ_0 は摩擦力、 k_y はHall-Petch係数といわれる定数である。Speichは、 k_y の値を一定と考えていたようであるが、実際には、Ni含有量が多くなると k_y 値が大きくなるた

め²⁸⁾、その影響を考慮に入れて結晶粒微細化強化量を見積もる必要がある。20 μm のフェライト粒径のフェライト鋼における Hall-Petch 係数は $210 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 程度と見積もり²⁹⁾、20 μm のフェライト粒径に対応する結晶粒微細化強化量は 47 MPa と見積もられる。よって、Fe-18%Ni 合金の摩擦力は Speich によって報告された 0.2 %耐力から求めたせん断応力から 47 MPa を引いた値であると考えられる。

2.3.4 ラスマルテンサイト鋼における転位強化機構

鉄単結晶を用いたせん断変形試験により、容易すべりが起こる方向では鉄の転位強化は起こりづらく、多重すべりが起こるような条件でせん断応力を加えた時に鉄の転位強化は起こり易いことが確認されている³⁰⁾。この結果は、短範囲での転位の絡み合いによって転位強化が起こるとする“転位のピン止強化モデル”が妥当なことを示唆している³¹⁾。マルテンサイト変態では、fcc \rightarrow bcc 格子変形で生じた変態ひずみを相殺するために、自発的にラス内部に高密度の転位が導入されるため、ラス内の転位分布は比較的均一である。Fig. 2-7 は、900 $^{\circ}\text{C}$ から焼入れた試料(a)ならびに引張試験片の平行部（塑性変形量: 2 %）から切出した試料(b)における透過電子顕微鏡像を示している。転位が密集した黒い線状の領域はラス境界に対応し、ラス境界に挟まれた領域がラス内部に対応する。焼入材(a)については、直線状の転位がラス内にランダムに分布した組織となっている。それに対して 2 %引張変形材(b)については、ラス内の転位が互いに絡み合って、直径が 20~100 nm の転位セルが形成されている。Swarr らは、焼入後に加工した 0.2 %C マルテンサイト鋼において、直径が 20

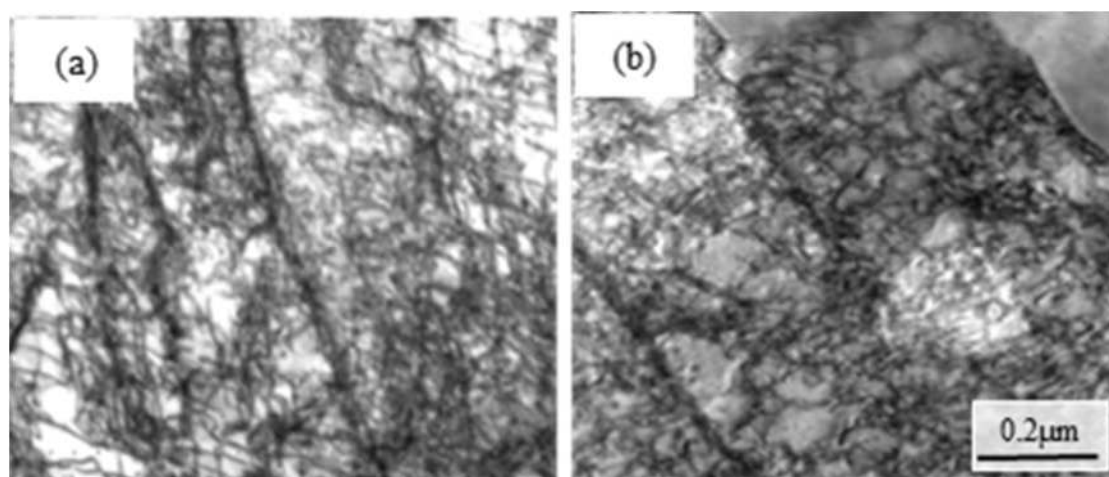


Fig. 2-7 Transmission electron microstructure of specimens as-quenched (a) and tensiled-deformed by 2% (b) in Fe-18%Ni alloy. grain size: of 20 μm .

～140 nm の転位セルがラス内に形成されていることを確認し、平均値として約 60 nm の値を報告している³²⁾。Fig. 2-7 の結果は、少なくとも 2% までの変形中に転位の再配列が起こっていることを示しており、こうした転位の再配列現象は、転位の分布を反映した M 値や A 値の急激な低下によっても確認されている^{10),11)}。なお、5% の冷間圧延を施しても、転位の性質や転位密度は全く変化していないことも分かっている^{10),11)}。

一方、加工したフェライト鋼の場合、粒内に不均一な転位セル組織が形成されるが、第一章でも述べたように、降伏応力は、転位密度が低いセル内部の強度と高転位密度のセル壁部の強度の混合則で説明できることが分かっている³³⁾。その際、転位密度が高いセル壁内の強度については、転位分布に関して三次元格子モデルを適用することにより妥当に見積もられることも分かっている³³⁾。そこで本章においても、三次元格子モデルを採用してマルテンサイト鋼における転位強化量を見積もることを試みた。三次元格子モデルでは、転位密度を ρ とすると、絡み合った転位の間隔 λ は次式で与えられる。

$$\lambda = \sqrt{3}/\sqrt{\rho} \quad (2-3)$$

Fe-18%Ni 合金の転位密度は、前述のように $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり、この値に対応する L 値は約 54.8 nm である。これに対して、Morito らは透過型電子顕微鏡による直接観察で Fe-Ni 合金の転位密度を測定しており³⁴⁾、彼らの実験結果から、Fe-18%Ni 合金の転位密度は $8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 程度の値と見積もられておりほぼ同じ結果が得られた。そのため、 λ 値については 54.8 nm と見積もることができる。そこで、 λ 値を 54.8 nm として理論的に転位強化量を見積もることを試みた。

2.3.5 転位強化量の見積もり

マルテンサイトの降伏・変形挙動については、石本らによって詳細な調査がなされており、引張方向に対して Schmid 因子が 0.5 に近いブロックが降伏・変形に関与することが分かっている³⁵⁾。また、Takaki は bcc 金属の等方的に分散させた多結晶モデルから、マルテンサイト鋼における平均 Taylor 因子は $M=2.15$ であり、マルテンサイト変態時に導入された転位（転位密度: $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ）の約 15% が引張試験時に運動する転位であることを報告している³⁶⁾。Fe-18%Ni 合金の G ならびに b は、それぞれ 64.0 GPa ならびに 0.24856 nm であり、 λ は 54.8 nm である。ピン止めにおける転位の線張力係数 β については、式(1-33)で与えられるが、転位強化の場合は平均切断直径 d^* は $d^*=0$ と考えればよいので次式で表される。

$$\beta = \ln\{r^*/6b\}/4\pi k \quad (2-5)$$

さらに r^* は前述の次式で表される。

$$r^* = (4/\pi)^{1/2}/\sqrt{\rho} \cong 1.128/\sqrt{\rho} \quad (2-6)$$

転位密度を $1.0 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ としたときの r^* 値は、35.7nm と見積もることができる。転位定数 k は、転位線と Burgers ベクトルの間の角度 θ の関数として次式で表される³⁷⁾。

$$k = 1/\{\cos 2\theta + \sin 2\theta/(1 - \nu)\} \quad (2-7)$$

Fe-18%Ni 合金については $\nu = 0.352$ である。らせん転位については $\theta = 0^\circ$ なので $k=1$ 、刃状転位については $\theta = 90^\circ$ なので $k=0.71$ となり、混合転位についてはらせん成分の値に応じて 0.71~1 の値をとる。ピン止めされた転位の性質は、式(2-7)に従って連続的に変化し、 $\theta = 0^\circ$ の時に転位はらせん転位であり、 $\theta = 90^\circ$ となった段階で転位は刃状転位になっている。すなわち、 θ が大きくなるにつれて、 k 値は 1 から 0.71 に連続的に変化し、転位の線張力は次第に大きくなるわけである。ここで、第一章で述べた通り臨界張出角を 70° とすると転位強化によるせん断応力 $\Delta\tau_d$ は次式で表される。

$$\Delta\tau_d \cong 1.88\beta Gb/\lambda \quad (2-8)$$

よって、転位密度 ρ が $1.0 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ ($L = 54.8 \text{nm}$)、転位定数 k が 0.83($\theta = 70^\circ$) の Fe-18%Ni 合金の転位強化量 $\Delta\tau_d$ は 166 MPa であると考えられる。実験により得られた Fe-18%Ni 合金の 0.6%耐力におけるせん断応力は 288 MPa であることから、その摩擦力 τ_0 は 122 MPa と推察される。Fe-18%Ni 合金のせん断応力は Fig.2-8 に示すように、摩擦力 τ_0 が約 42% で残り約 58% を転位強化量 $\Delta\tau_d$ が占めていると考えられる。Fig.2-8 に Speich らの報告²⁷⁾ から得られた摩擦力と本研究で得られた摩擦力の関係を示す。図中には k 値が 0.71~1 の範囲で変化した時の値をエラーバーで示している。本研究で得られた結果はほぼ同じ直線にプロットできることから、転位密度から求めた転位強化量が妥当であることが確認できた。ただし、 $\Delta\tau_d$ は転位の種類によって $166 \pm 28 \text{MPa}$ 程度ばらつくと考えられる。

マルテンサイト鋼における転位密度の評価については今後さらに検討する余地が残されているが、強化機構に関するアプローチも一つの手法となり得るであろう。転位密度の見積もり方によって λ 値はある程度ばらつくが、いずれにせよ λ 値は 0.1 μm 以下の値であり、ラス内の微小な領域での転位の振る舞いによって降伏応力が決定されるとすれば、降伏挙動に旧 γ 粒径や組織の影響が現れにくいと考えられる。

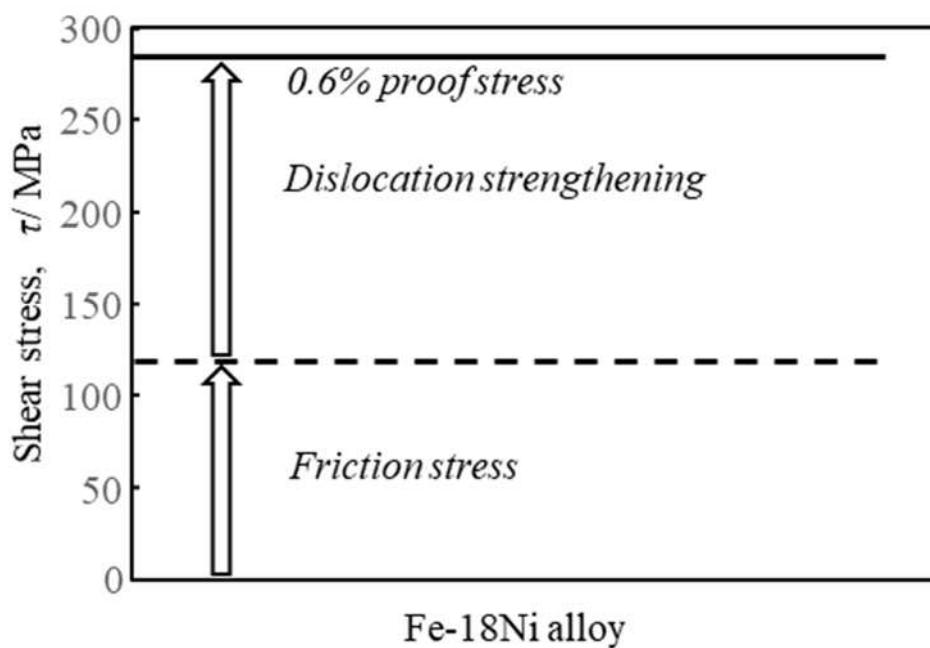


Fig. 2-8 Contribution of friction stress and dislocation strengthening in Fe-18%Ni alloy.

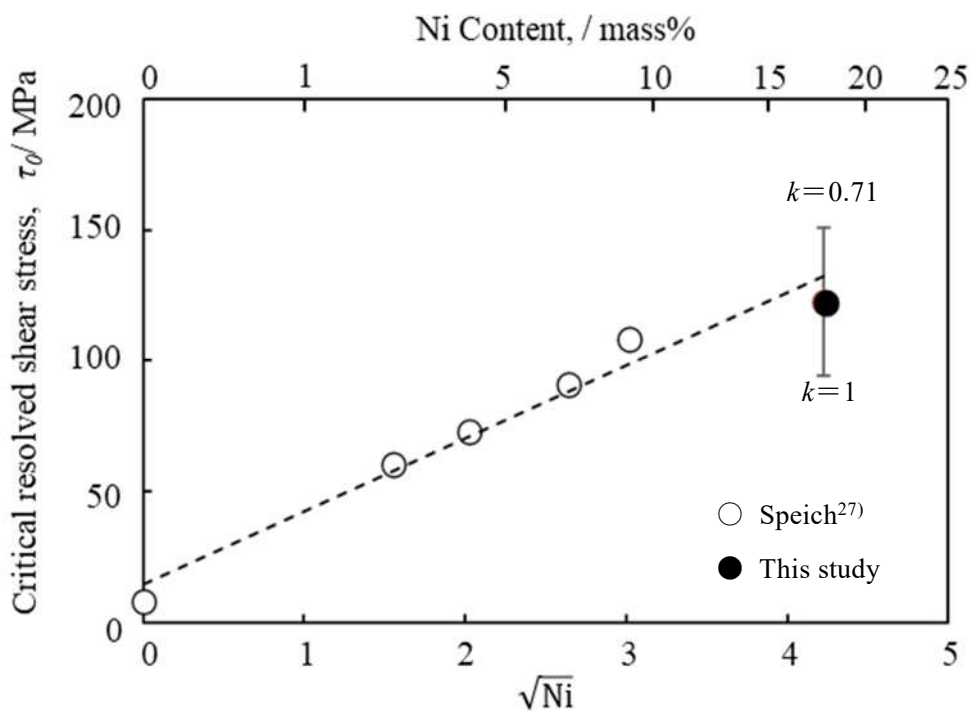


Fig. 2-8 Critical resolved shear stress by Ni content in Fe-Ni alloy.

2.4 結論

極低炭素のマルテンサイト鋼（Fe-18%Ni 合金）について、降伏・変形挙動に及ぼす旧 γ 粒径ならびに基地組織の影響を調査し、以下の結論が得られた。

- (1) 旧 γ 粒径が小さいほど基地組織は微細になるが、変形量が 2%以下の降伏過程において基地組織はほとんど影響を及ぼさない。
- (2) マルテンサイト変態で導入された転位の密度は、旧 γ 粒径や基地組織に依存せずに一定であり、 $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 程度と見積もられた。
- (3) 2%の変形が起こった段階でラス内では転位セルが形成されており、マクロな降伏は、絡み合った転位が張出して運動する際に必要なしきい応力で決まる。
- (4) マルテンサイト鋼における降伏応力は、基地の摩擦力に転位強化量を加算した値に対応する。本合金の 0.6%耐力におけるせん断応力は約 288 MPa であり、摩擦力が 122 MPa、転位強化量が 166 MPa と見積もることができた。

第2章 参考文献

- 1) 高木節雄: 熱処理, 61(2021), 61-67.
- 2) 牧正志: まてりあ, 54(2015), 626-632.
- 3) B.Hutchinson, J.Hagström, O.Karlsson, D.Lindell, M.Tornberg, F.Lindberg and M.Thuvander : Acta Materialia, 59(2011), 5845-5858.
- 4) 高木節雄, 赤間大地, 土山聡宏.: 熱処理, 56(2017), 340-344.
- 5) F.B.Pickering: Hardenability, Ed. by D.V.Doane and J.S.Kirkaldy, (1978)
- 6) 熊谷正芳, 横山亮一: 材料, 69(2020), 277-283.
- 7) 菖蒲敬久, 城鮎美, 吉田裕: 材料, 69(2020), pp.343-347.
- 8) 西田真之, 橋本匡史, 熊谷正芳: 材料, 69(2020), 421-426.
- 9) 岩村真歩, 塚原真宏, 井戸原修, 三阪佳孝, 高木節雄: 鉄と鋼, 107(2021), 853-862.
- 10) 中島孝一, 藤村佳幸, 松林弘泰, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 93(2007), 459-465.
- 11) D.Akama, T.Tsuchiyama and S.Takaki: ISIJ Inter., 56(2016), 1675-1680.
- 12) 増村拓朗, 高木節雄, 土山聡宏: 鉄と鋼, 106(2020), 183-186.
- 13) S.Takaki, K-L.Ngo-Huynh, N.Nakada and T.Tsuchiyama: ISIJ Inter., 52(2012), 710-716.
- 14) H.Kawata, Y.Honda, K.Nakano, K.Takeda and K.Hikida: ISIJ Inter., 62(2022), 1502-1511.
- 15) Y.Takenouchi, S.Wada, T.Masumura, T.Tsuchiyama, H.Okano and S.Takaki: ISIJ Inter., 62(2022), 2000-2007.
- 16) T.Ungár and A.Borbély: Applied Physics Letters, 69(1996), 3173-3175.
- 17) F.Jiang, K.Hirata, T.Masumura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: ISIJ Inter., 58(2018), 376-378.
- 18) T.H.DeKeijser, J.I.Langford, E.J.Mitte-meijer and A.B.P.Vogels: Journal of Appl. Crystallography, 15(1982), 308-314.
- 19) T.Ungár, I.Dragomir, Á.Révész and A.Borbély: Journal of Appl. Crystallography, 32(1999), 992-1002.
- 20) 高木節雄: 日本金属学会誌, 83(2019), 107-118.
- 21) Y.Tanaka, S.Takaki, T.Tsuchiyama and R.Uemori: ISIJ Inter., 58(2018), 1927-1933.
- 22) 牧正志, 田村今男: 鉄と鋼, 67(1981), 852-866.
- 23) 森戸茂一: スマートプロセス学会誌, 2(2013), 110-118.
- 24) HP: <https://kyjworld.web.fc2.com/metal.htm>

- 25) H.H.Kranzlein, M.S.Burton and G.V.Smith: Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 233(1965), 64-70.
- 26) W.P.Rees, B.E.Hopkins and H.R.Tipler: J. Iron Steel Inst., 177(1954), 93-110.
- 27) G.R.Speich and P.R.Swann: J. Iron Steel Inst., 203(1965), 480-485.
- 28) D. Akama, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and A. Hironaka: Scripta Materialia, 82(2014), 13-16.
- 29) K.Takeda, N.Nakada, T.Tsuchiyama and S.Takaki: ISIJ Inter., 48(2008), 1122-1125.
- 30) 上西朗弘, 磯貝栄志, 杉浦夏子, 池松陽一, 杉山昌章, 樋渡俊二:新日鉄技報, 392(2012), 58-64.
- 31) 丸川健三郎: 鉄と鋼, 91(2005), 445-456.
- 32) T. Swarr and G. Krauss: Metallurgical Transactions A, 7A(1976), 41-48.
- 33) S.Takaki, T.Masumura and T.Tsuchiyama: ISIJ Inter., 59(2019), 567-572.
- 34) S.Morito, J.Nishikawa and T.Maki: ISIJ Inter., 43(2003), 1475-1477.
- 35) 石元良武, 道内真人, 南部将一, 朝倉健太郎, 井上純哉, 小関敏彦: 日本金属学会誌, 73(2009), 720-727.
- 36) 高木節雄: 溶射, 62(2025), 1-7.
- 36) D. Hull and D. J. Bacon: Elastic Properties of Dislocations, Introduction to Dislocations (4th Edition) (2001), Butterworth-Heinemann, Oxford, 62-81.
- 37) 美浦 康宏: まてりあ, 45(2006), 371-379.

第3章 焼入マルテンサイト鋼における真の硬さの推定ならびに自己焼戻しの定量評価

1. 緒言

マルテンサイト鋼の昇温に伴う焼戻過程については古くから多くの研究が行われており、室温近傍で炭素原子クラスターや変調構造の形成、100~200°Cでの η 炭化物や χ 炭化物など遷移炭化物の析出が生じ、300°C以上では遷移炭化物からセメンタイト θ への遷移が起こると報告されている¹⁾⁴⁾。以上の反応については炭素原子の格子拡散律速により進行すると考えられている。400°C以上では θ のオストワルド成長が起こるようになり、合金鋼の場合は置換型合金元素の格子拡散が律速過程となる⁵⁾。ただし、工業的な焼入過程で生ずる自己焼戻しについては、400°C以上の温度で起こる θ のオストワルド成長が関与することはないので、炭素原子の格子拡散が関与した炭化物反応に的を絞って議論できる。

これまで、焼戻マルテンサイト鋼の強度を評価する指標として、次式であらわされる焼戻パラメーター P ⁶⁾が広く用いられてきた。

$$P = T (A + \log t) \quad (3-1)$$

ここで、 T は焼戻温度[K]、 t は焼戻時間[h]、 A は炭素量(%C)に依存した定数であり、次式で与えられる⁶⁾。

$$A = 21.3 - 5.8 \times (\%C) \quad (3-2)$$

ただしこのパラメーターは、あくまでも要求される強度を得るための焼戻温度と焼戻時間の互換性を示す工業的な指標に過ぎず、異なる熟活性化過程が組織変化の律速段階となる場合には同一のパラメーターで特性を整理することはできない。したがって、このパラメーターを用いて合金元素の種類や含有量が異なる鋼種について一貫して焼戻挙動を評価することはできない。こうした問題を解決するために、400°C以上の温度で焼戻した高温焼戻材について、合金元素の拡散挙動を表す新たな焼戻パラメーターが提案され、様々な鋼種に関して焼戻マルテンサイト鋼の強度を推定できることも分かっている⁷⁾。

一方、前述のように400°C以下の焼戻温度域においては、焼戻反応は炭素原子の格子拡散に律速されるので、炭素原子の拡散に基づいた焼戻パラメーターを採用すべきであろう。温度を一定とした焼戻処理については、その温度に対応した炭素の拡散係数 D と焼戻時間 t を掛け合わせた拡散面積 (Dt) で焼戻反応の程度を評価できる。しかし、連続冷却中に起こる自己焼戻しについては、冷却速度に応じて温度が連続的に変化するために積分拡散面積で焼戻反応の程度を評価する必要がある⁸⁾。マルテンサイト変態を利用した大型部材では、マルテンサイト変態後の冷却速度が遅いために、自己焼戻しの影響が表れやす

い。とくに、 M_s 点が高い低炭素マルテンサイト鋼については、水冷しても自己焼戻しを防止できない可能性があり⁸⁾、実際に、溶体化処理後に水冷した0.12% Cの低合金鋼において、マルテンサイト変態後に何らかの炭化物が析出していることも確認されている⁹⁾。自己焼戻しの程度は、鋼の M_s 点や冷却速度に依存して異なるため、連続冷却中に生成するマルテンサイトについては、部材の場所や冷却方法により自己焼戻しの程度が異なっていると考えられる。

自己焼戻しは、マルテンサイト鋼の強度に大きく影響を与え、部材の焼割れや変形とも深くかかわっているため、工業的な観点から、冷却速度に依存した自己焼戻しの影響を正確に評価することが求められている。また、シミュレーション技術が発達し、強度や変形予測の精度は向上しているが自己焼戻しの影響は考慮されておらず、より高い精度でのシミュレーションを行うためには自己焼戻しの影響を定量的に評価することが必要となる。このように、工業的に重要なマルテンサイトの自己焼戻し現象は電子顕微鏡¹⁰⁾や atom probe tomography (APT)¹¹⁾などの解析機器を用いて明らかにされているが、定量的に評価された例は見当たらない。

そこで本研究は、自己焼戻しの影響を受けていない焼入マルテンサイトの真の硬さを求めたのち、bcc-Fe中での炭素の拡散係数と保持時間を掛け合わせた拡散面積によって、マルテンサイト変態後に起こる自己焼戻しの影響を定量的に評価し、硬さ予測を可能にすることを目的とした。

2.2 実験方法

供試材には、Table 3-1 に示す炭素量0.20~0.55%の炭素鋼 (S25C, S35C, S45C, S55C) とクロムを約1~1.2%、モリブデンを約0.17%含むクロムモリブデン鋼 (SCM420, SCM435, SCM440) を用いた。クロムモリブデン鋼では成分の偏析の影響を小さくするため、1200℃で3時間の均質化処理を行った。自己焼戻しの程度は冷却速度や M_s 点によって変わる。そのため、できるだけ早い冷却速度が得られるように試験片は直径16 mm、厚さ3 mmとし、測温は鋼材表面から直径1.1 mmの穴をあけてシース熱電対を8 mm深さに固定して行った。Fig. 3-1 に試験片形状を示す。試験片はFig.3-2 に示す熱サイクルの通り890℃で0.5 hの溶体化処理を行った後、攪拌した冷塩水中にて急冷してマルテンサイト組織とした。Fig.3-3 に焼入後の組織を示す。なお、焼入まま材は焼入後に約1 h室温保持した後硬さの測定を行っており、その他の試験片は約-20℃で保管した後、工業的な低温焼戻条件である150℃から高温焼戻条件である600℃までの温度で1 h焼戻しを行った。試験片の硬さはビッカース硬さ試験 (荷重: 2.9 N) にて評価した。

Table 3-1 Chemical compositions [%], M_s temperature, M_{50} temperature and the amount of retained austenite(γ) in the steels used.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	M_s [°C]	M_{50} [°C]	γ [%]
S25C	0.271	0.198	0.472	0.016	0.015	0.129	-	0.011	0.001	410	372	0
S35C	0.363	0.185	0.746	0.017	0.017	0.106	-	0.016	0.011	338	301	0
S45C	0.450	0.210	0.720	0.017	0.012	0.180	-	0.010	0.010	282	254	0
S55C	0.520	0.160	0.730	0.015	0.014	0.140	-	0.020	0.010	262	232	2
SCM420	0.223	0.305	0.811	0.010	0.019	1.194	0.168	0.026	0.013	430	394	0
SCM435	0.370	0.168	0.739	0.013	0.020	1.139	0.171	0.018	0.014	345	310	0
SCM440	0.425	0.301	0.794	0.014	0.004	1.041	0.175	0.014	0.016	318	290	0

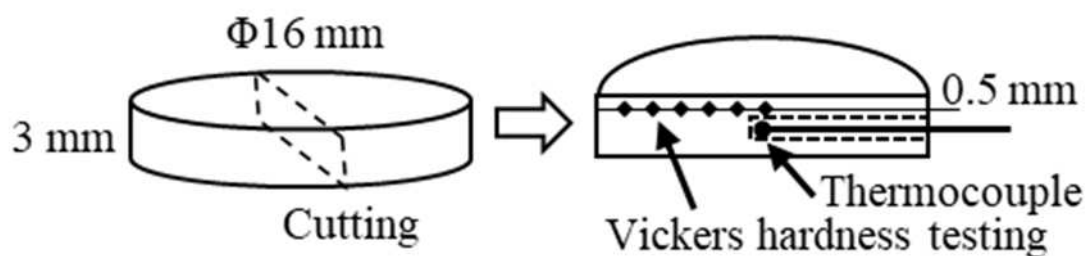


Fig. 3-1 Dimension of the specimens used for heat treatment.

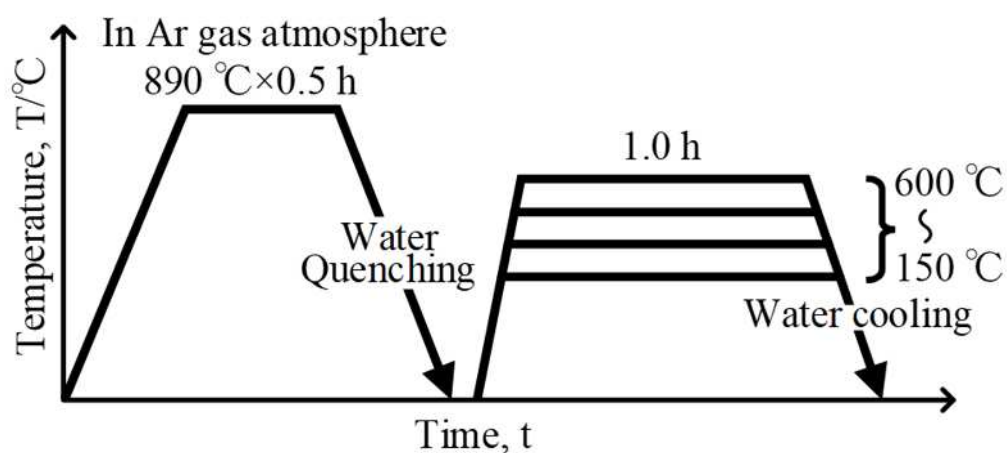


Fig. 3-2 Schematic figure of heat-treating cycle.

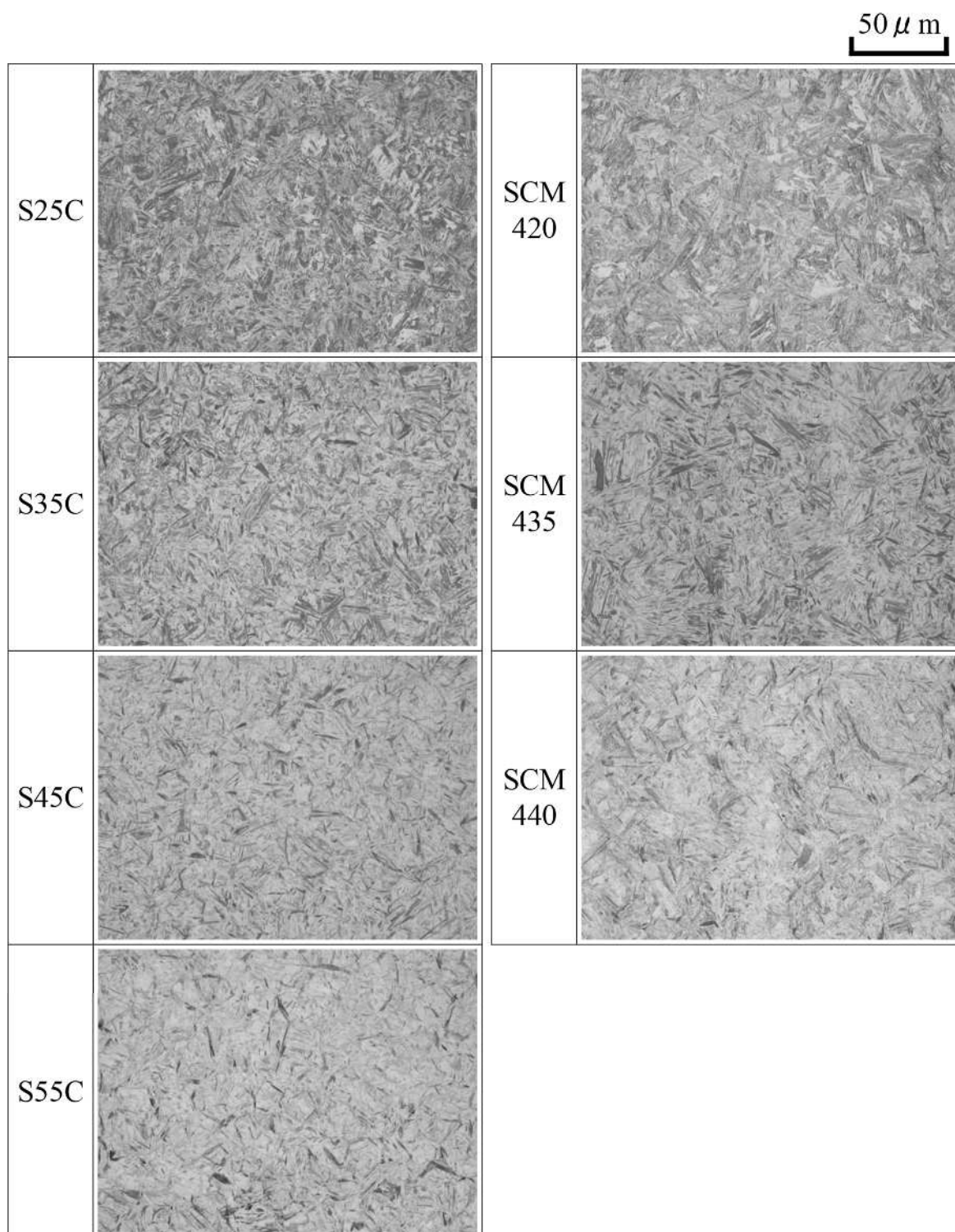


Fig. 3-3 Microstructure of as-quenched steels.

できるだけ自己焼戻しの影響を避けるために、硬さ測定は、試験片の切断面 (3×16 mm) の表面から 0.5 mm 深さの位置で行った。測定は 5 回行い、その平均値を各試験片の硬さとした。変態点は高周波誘導加熱方式の変態点測定装置を用いて測定した。Fig. 3-4 に熱膨張曲線の模式図を示す。 M_s 点と M_f 点は溶体化後の冷却時の熱収縮曲線の接線とマルテンサイト変態による膨張曲線の接線との交点の温度とした。一方でマルテンサイト鋼における M_s 点と合金成分の関係は、多くの研究がなされており次式が示されている¹²⁾。

$$M_s [^{\circ}\text{C}] = 539 - 423\text{C} - 7.5\text{Si} - 30.4\text{Mn} - 12.1\text{Cr} - 17.7\text{Ni} - 7.5\text{Mo} + 10\text{Co} \quad (3-3)$$

実験で求めた M_s 点は式(3-3)を用いた計算値とほぼ同じであることを確認した。 M_{50} 点は、溶体化後の冷却時の熱収縮曲線の接線と M_f 点以下の熱収縮曲線の接線の間接点と熱膨張曲線が重なる温度とした。

また、残留オーステナイト量は飽和磁化測定¹³⁾により定量を行い、S55C 鋼では約 2% の残留オーステナイトが認められたが、それ以外の鋼ではマルテンサイト単一組織であることが確認された。Table 1 に、使用した鋼材の M_s 点と M_{50} 点および残留オーステナイト量をまとめて示す。

ジョミニー試験片は、Fig.3-5 に示すように JIS 規格の丸棒試験片(φ25×100 mm)を用い、測温は、水冷端から所定の距離離れた複数の位置に鋼材表面から直径 1.1 mm の穴をあけて熱電対を試験片の中心に固定して行った。ジョミニー試験における加熱条件は 845 °C-0.5 h であり、JIS G 0561 の一端噴水冷却により試験を行った。硬さはビッカース硬さ試験 (荷重：2.9 N) にて評価し、ジョミニー試験片を軸方向に平行に切断したのち、その切断面(25×100 mm)の中央部長さ方向に沿って測定を行った。

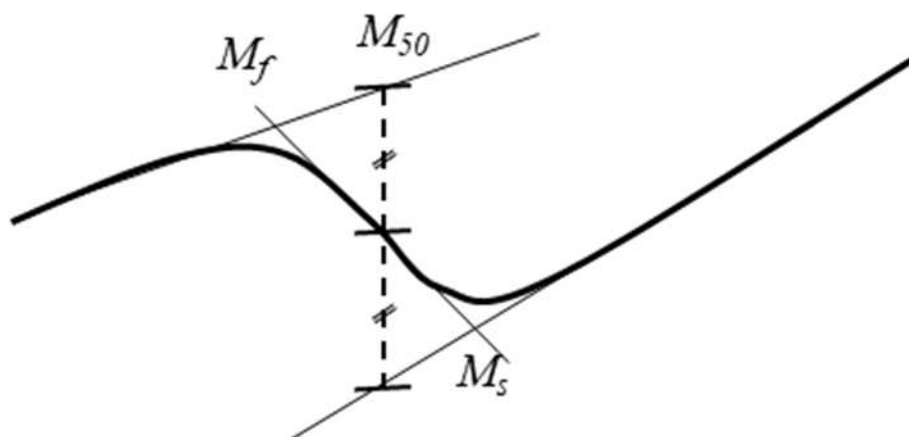


Fig. 3-4 The dilatometric method on the measurement of M_s , M_f and M_{50} .

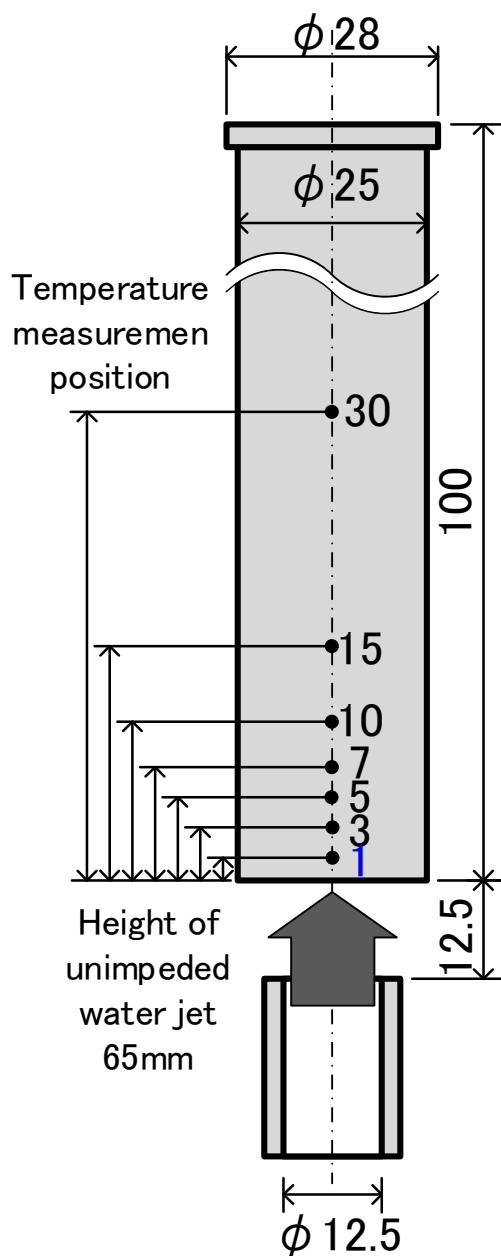


Fig. 3-5 Schematic figure of the specimens used for Jominy end-quench test.

3.実験結果と考察

3.1 焼戻しによる硬さの変化

焼入後に種々の温度で1 hの焼戻しを施した炭素鋼とクロムモリブデン鋼の硬さを焼戻温度で整理した結果を Fig. 3-6 に示す。200 °C以上の温度域では、焼戻温度の上昇に伴い、硬さが単調に低下していることがわかる。とくに顕著な軟化は350 °C以下の温度域において認められており、少なくともこの温度域での軟化には炭素の格子拡散が関与していると考えてよいだろう。注目すべき点は、 M_s 点が比較的高い低炭素鋼では、200 °C以下の焼戻温度域で硬さの低下がなく、ほぼ一定値となることである。このことは、 M_s 点が高い低炭素鋼において焼入中に自己焼戻しが起こった可能性を示唆している。

ここで、350 °C以下の温度域での焼戻しが炭素の格子拡散律速であるということを前提として、拡散面積 $S (= \sum Dt)$ でデータを整理しなおしてみた。通常、拡散係数 D は温度 T の関数として次式で表すことができる。

$$D = D_0 \exp (-Q / RT) \quad (3-4)$$

D_0 , Q , R はそれぞれ振動数項、格子拡散の活性化エネルギー、気体定数(8.3145 J/(mol·K))である。bcc-Fe 中の炭素拡散に関して、Kunitake は過去に報告された脱炭法や内部摩擦における原子の拡散の遅滞時間の測定により求められた拡散係数を整理しており¹⁴⁾、研究者によりおよそ70 kJ/mol から100 kJ/mol の違いがみられる拡散係数について、室温から800 °Cまでの温度域において最も信頼性が高いと思われる D 値を提示している。著者らは、そのデータについて式(3-4)を用いてデータフィッティングを試み、 D_0 および Q に関して最適値としてそれぞれ91 kJ/mol ならびに $5.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ という値を導出した。式(3-4)に示すように D 値は焼戻温度 T の関数として与えられ、拡散面積 S は1時間の場合 $t = 3.6 \text{ ks}$ とおくことで計算できる。Fig. 3-7 に式(3-4)の計算結果とそれぞれの試料の M_{50} 点を示す。拡散係数 D は300 °C以下においては非常に小さいが、300 °C以上の温度で急激に大きくなることから、自己焼戻しの影響は M_{50} 点が300 °C以上の鋼材において顕著になるといえる。Fig. 3-6 のデータを350 °C以下の温度域における拡散面積 S の関数として表した結果を Fig. 3-8 に示す。なお、焼入まま材については、室温ではほとんど焼戻反応は進行しないが、焼入後に硬さ測定までに室温に保持した時間が約1 hであったので、20 °C-1 hの焼戻しとして拡散面積 S を計算した。前掲 Fig. 3-7 に示したように350 °C以下での炭素の拡散係数は大変小さく、マルテンサイト変態温度が350 °C以下であれば自己焼戻しの影響はほとんどない事がわかっている⁸⁾。Table 3-1 に示した通り、S45C と S55C ならびに SCM440 の M_s 点は350 °C以下である。ただし、 M_s 点が低すぎるとオーステナイトが残留し硬さが低くなっている恐れがあることから、S45C と SCM440 の軟化曲線を両鋼種の標

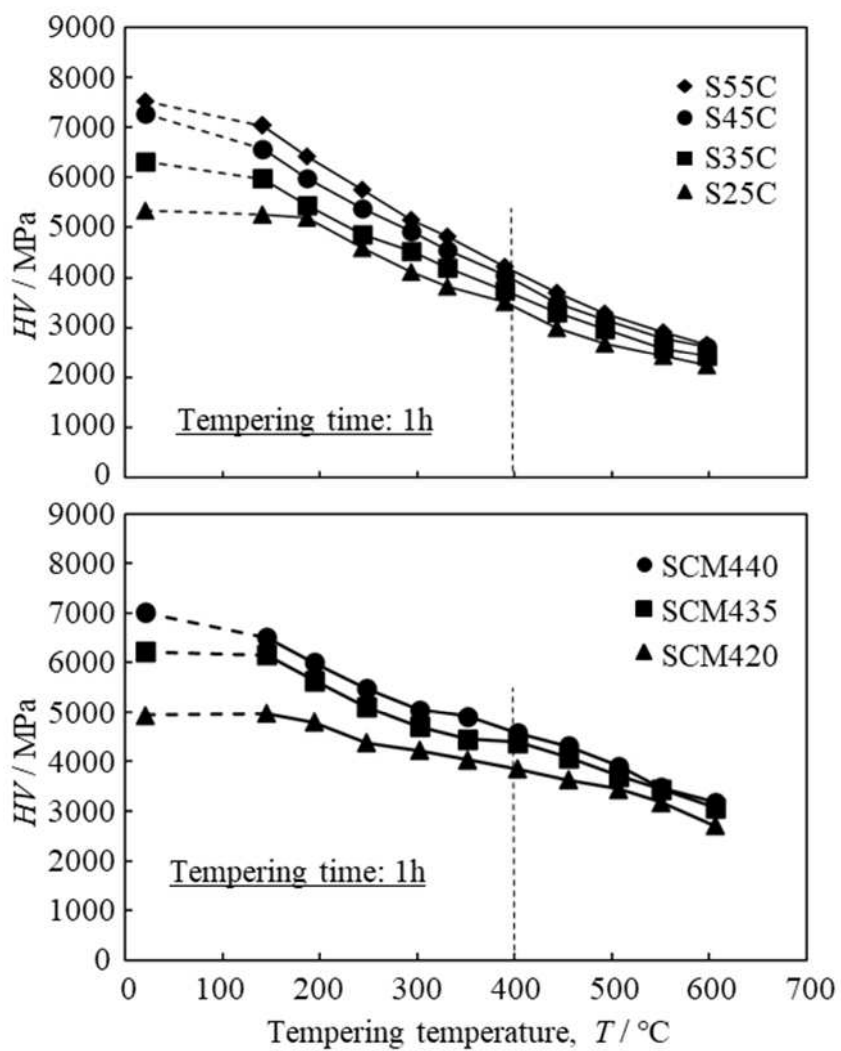


Fig. 3-6 Relations between tempering temperature T and Vickers hardness HV in specimens with 1 h tempering.

(a) carbon steels, (b) chromium-molybdenum steels

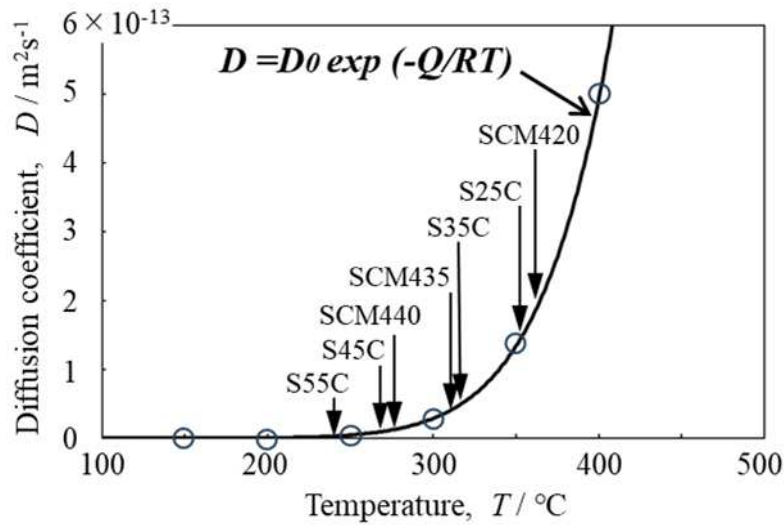


Fig. 3-7 Relations between temperature T and diffusion coefficient
 D . The M_{50} temperature of each steel is shown by the arrows.

準関数とし、両鋼の硬さをそれぞれ次式で表すこととした。

$$HV = f_{SC}(S) \quad (3-5)$$

$$HV = f_{SCM}(S) \quad (3-6)$$

次に、両鋼種の炭素量の異なる鋼の硬さについては比例係数 A を導入し、次式で表すことにした。

$$HV = A \times f_{SC}(S) \quad (3-7)$$

$$HV = A \times f_{SCM}(S) \quad (3-8)$$

そして、上式が実験データと合致するように比例係数 A を最適値に調整した。得られた適合曲線を Fig. 3-8 に線で示している。図中の白抜き記号は、適合曲線から推定される焼入材の硬さであり、自己焼戻しの影響を受けていない焼入材の”真の硬さ”に対応すると考えられる。以下、自己焼戻しの影響を受けていないマルテンサイトの硬さを真の硬さといひ、 HV^* と表すことにする。 M_s 点が高い鋼については、適合曲線から見積もられた HV^* はいずれも実験値より高くなっている。なお、図中に示した適合曲線に対応した A 値ならびに HV^* を Table 3-2 にまとめて示す。

これまで、 HV^* におよぼす固溶炭素の影響を明らかにするためには、まず、炭素を含まないマルテンサイトの硬さを知っておく必要がある。工業的に用いられるマルテンサイト鋼には少量の Mn や Cr などの合金元素が含まれているが、本稿では、炭素を含まないマルテンサイトを便宜的に”純鉄マルテンサイト”ということにする。焼入れた低炭素マルテ

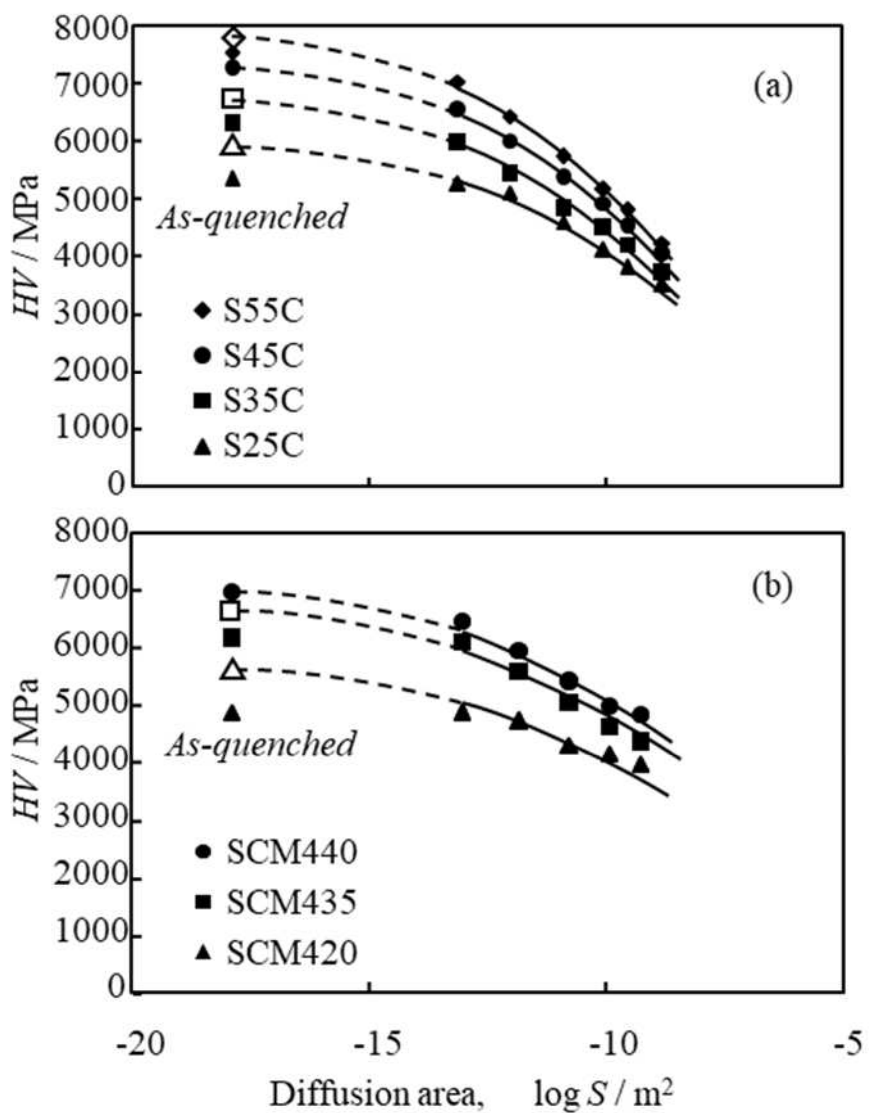


Fig. 3-8 Relations between diffusion area S and Vickers hardness HV in specimens with 1h tempering. Open marks show the estimated hardness of as-quenched martensite without the effect of auto-tempering and retained austenite.
(a) carbon steels, (b) chromium-molybdenum steels

Table 3-2 Fitting coefficients and Vickers hardness HV^* of as quenched martensite without the effect of auto-tempering and retained austenite, which were obtained from the results in Fig. 3-7.

Steel	Coefficient A	HV^* [MPa]
S55C	1.06	7720
S45C	1	7280
S35C	0.92	6700
S25C	0.84	6120
SCM440	1	7030
SCM435	0.94	6610
SCM420	0.80	5620

ンサイトの硬さについては Ueno ら¹⁵⁾ならびに Speich ら¹⁶⁾によって詳細な調査がなされており、炭素量の平方根とビッカース硬さの関係で整理しなおした結果を Fig. 3-9 に示す。両者の間には良好な直線関係が成り立ち、適合直線の外挿値から純鉄マルテンサイトの硬さは 1750 MPa-HV 程度と見積もることができる。純鉄マルテンサイトの硬さならびに HV^* を炭素量との関係で整理した結果を Fig. 3-10 に示す。その結果、すべてのデータを最適につなぐ近似曲線として次式が得られた。

$$HV^*[\text{MPa}] = 1750 + 8200\sqrt{\%C} \quad (3-9)$$

一般的に、固溶強化量は合金元素量の平方根に比例することが知られており¹⁷⁾、近年、焼入れた状態のマルテンサイト鋼の硬さについては、固溶炭素量の2分の1乗で整理することができること、そして転位強化や結晶粒微細化強化などの組織に依存した強化因子の影響が比較的小さいことが Uranaka らによって報告されており¹⁸⁾、著者らも旧 γ 粒径を 5~50 μm の範囲で変化させた SCM440 の硬さについて、旧 γ 粒径の影響がほとんどないことを確認している。ただし、マルテンサイト鋼の転位密度は、炭素量が多いほど大きくなる傾向にあり¹⁹⁾、上式は、基地の摩擦力だけでなく転位強化におよぼす影響も含めて、マルテンサイト鋼の硬さが炭素量の平方根に比例して大きくなることを示している。

このように、自己焼戻しの影響のない真のマルテンサイトの硬さを推定することが可能

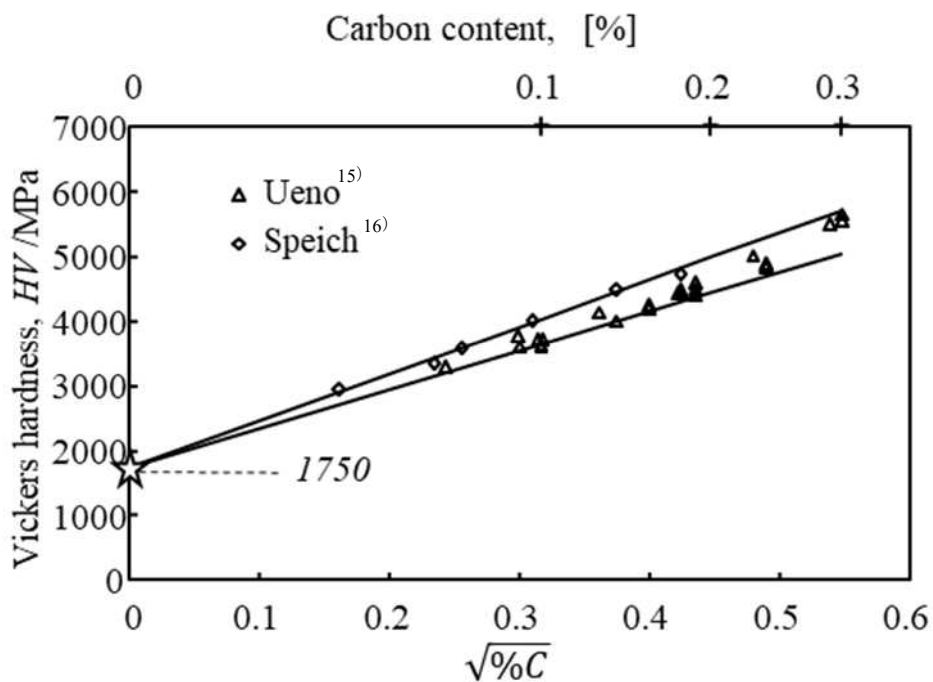


Fig. 3-9 Relations between carbon content (%C) and Vickers hardness HV in as-quenched low carbon martensitic steels.

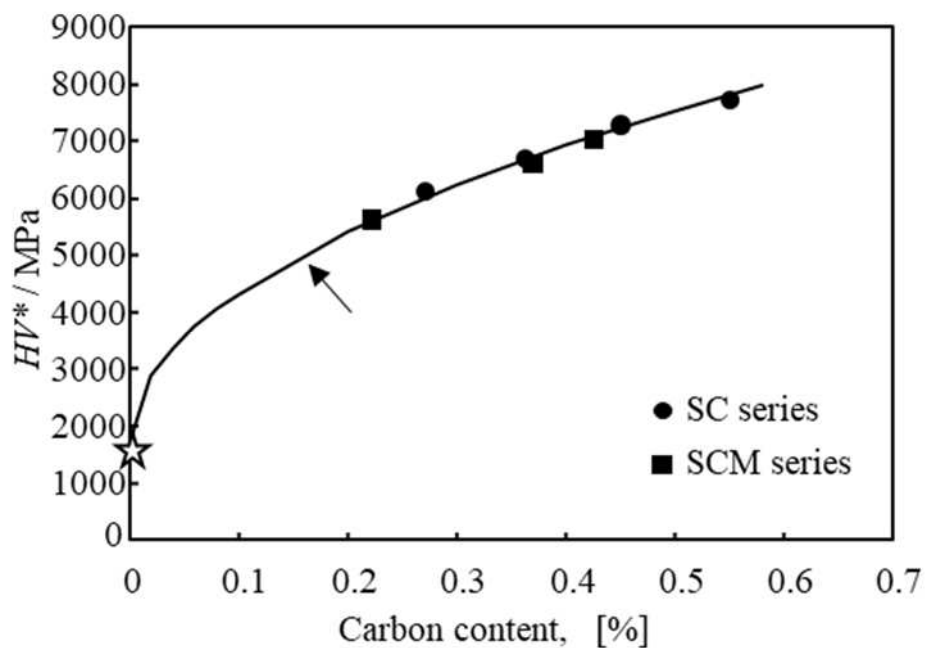


Fig. 3-10 Relations between carbon content (%C) and Vickers hardness HV^* that corresponds to the hardness of as-quenched martensite without the effect of auto-tempering and retained austenite.

となったことから、本研究では、焼戻しの影響を受けた試料の硬さ HV を HV^* で除した値を”焼入硬化率”と呼び、 H_s で表すことにした。

$$H_s = HV / HV^* \quad (3-10)$$

本研究で使用了鋼に関して、 H_s を炭素の拡散面積 S の関数として整理した結果を Fig.3-11 に示す。Fig. 3-11 (a)では炭素鋼とクロムモリブデン鋼のどちらも炭素拡散の活性化エネルギーの値を 91 kJ/mol として計算している。その結果、ほぼ同様な傾向を示すものの、鋼種によってバラつきが見られることが分かった。これは、合金元素の添加により、bcc-Fe 中の炭素拡散の活性化エネルギーが変化するためと考えられる¹⁴⁾。そこで、クロムモリブデン鋼中の炭素拡散の活性化エネルギーの値を 98 kJ/mol として計算しなおした結果を Fig. 3-11 (b)に示す。炭素鋼とクロムモリブデン鋼のどちらもほぼ同じ曲線上にプロットされており、その曲線は次式で表すことができる。

$$H_s = 1 - 0.0052\{18+(\log S)\}^2 \quad (3-11)$$

この関係式の妥当性を検証するため、Table 3-3 に示す化学成分のニッケルクロム鋼とニッケルクロムモリブデン鋼に関して報告されているデータ²⁰⁾を用いて同様に計算した結果を Fig. 3-12 に示す。ここで、炭素拡散の活性化エネルギーを、ニッケルクロム鋼については 98 kJ/mol、ニッケルクロムモリブデン鋼については 103 kJ/mol とすることで、ほぼ同じ曲線上にプロットすることができる。400 °C以下の合金元素による炭素拡散の活性化エネルギーへの影響に関する報告は見当たらないため、その値の妥当性は検証できないが、これらの値を用いることで鋼種によらず焼入硬化率を一義的に決定できる。引用したデータは溶体化後に油冷した試料に関するものだが、冷却曲線のデータがないため、冷却時の S 値を求めることはできないが、自己焼戻しの影響が顕著に表れており、 $H_s=0.8$ 相当であることから S 値は $1.59 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ と推察される。 S 値が 10^{-9} m^2 から 10^{-12} m^2 の範囲では式(3-9)で表わされる曲線上にデータが乗っている。このように、鋼種毎に炭素拡散の活性化エネルギーを求めておけば、どのような鋼種であっても焼入硬化率 H_s は式(3-11)で与えられることになる。すなわち、 S 値さえ分かれば式(3-11)により H_s が求められ、式(3-9)および式(3-10)により焼戻しされたマルテンサイトの硬さを計算により見積もることができる。

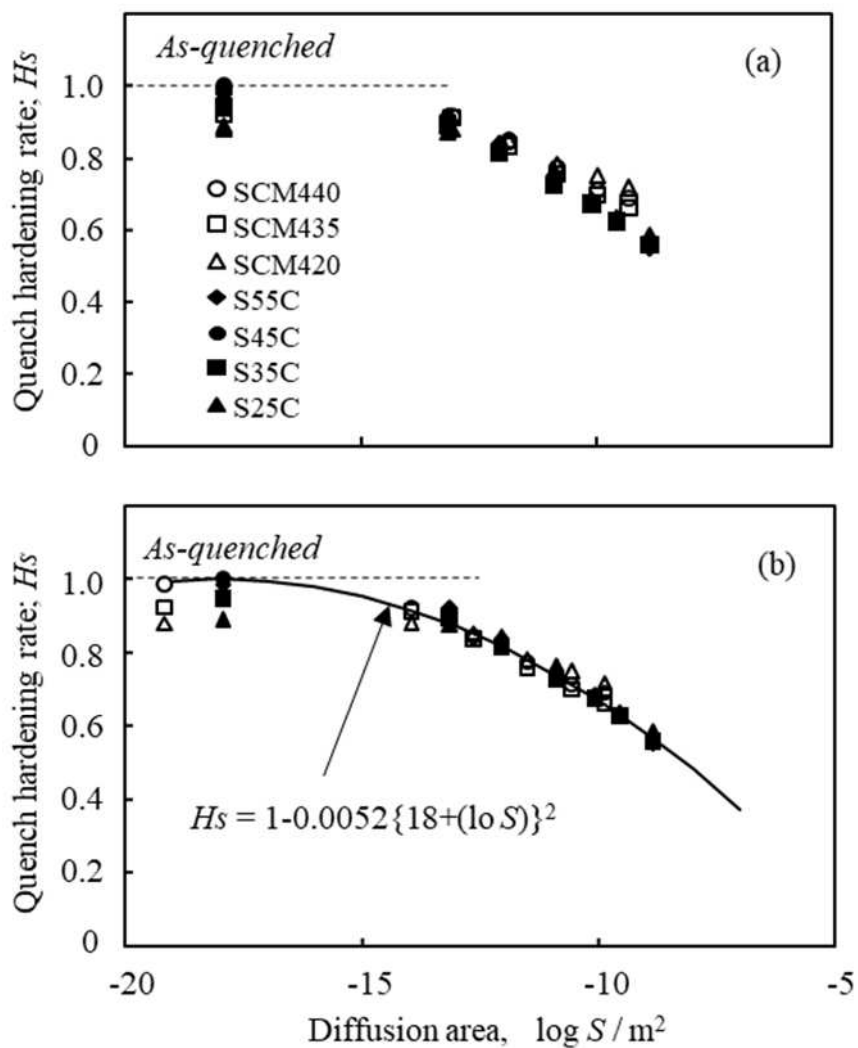


Fig. 3-11 Relations between diffusion area S and the standardized hardness H_s in specimens with 1h tempering. Activation energy of carbon diffusion is 91 kJ/mol for every steel in the figure (a) but, in the figure (b), it is 91 kJ/mol for SC series and 98 kJ/mol for SCM series.

Table 3-3 Chemical compositions of Ni-Cr steels and Ni-Cr-Mo steels used in other study²⁰.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
SNC631	0.26~	0.15~	0.35~	<0.030	<0.030	0.60~	-	2.50~
	0.35	0.35	0.65			1.00		3.00
SNC836	0.32~	0.15~	0.35~	<0.030	<0.030	0.60~	-	3.00~
	0.40	0.35	0.65			1.00		3.50
SNCM625	0.20~	0.15~	0.35~	<0.030	<0.030	1.00~	0.15~	3.00~
	0.30	0.35	0.60			1.50	0.30	3.50
SNCM431	0.27~	0.15~	0.60~	<0.030	<0.030	0.60~	0.15~	1.60~
	0.35	0.35	0.90			1.00	0.30	2.00
SNCM439	0.36~	0.15~	0.60~	<0.030	<0.030	0.60~	0.15~	1.60~
	0.43	0.35	0.90			1.00	0.30	2.00
SNCM447	0.44~	0.15~	0.60~	<0.030	<0.030	0.60~	0.15~	1.60~
	0.50	0.35	0.90			1.00	0.30	2.00

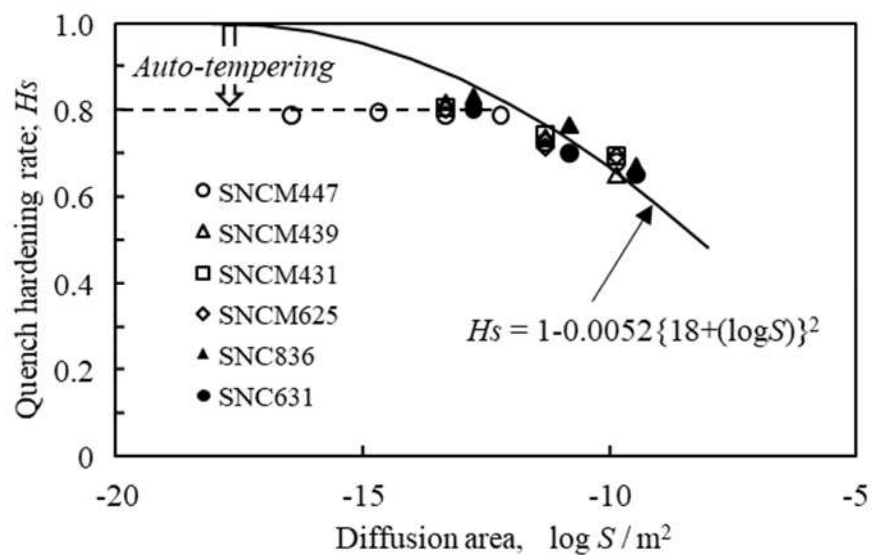


Fig. 3-12 Relations between diffusion area S and the standardized hardness H_s in specimens with 1 h tempering. Activation energy of carbon diffusion is 98 kJ/mol in the SNC series and 103 kJ/mol in the SNCM series.

3.2 ジョミニー試験による自己焼戻しの定量評価

高温域からの冷却では、時間に応じて温度が連続的に変化するため、冷却速度に応じて自己焼戻しの程度が異なる。そのため、自己焼戻しの程度は、冷却曲線に応じた炭素の積分拡散面積で評価する必要がある。焼入時の冷却曲線ならびに炭素の積分拡散面積 S の求め方を Fig. 3-13 に示す。鋼のマルテンサイト変態については、 M_s 点と M_f 点の間に大きな開きがあり、1 個の旧 γ 粒内においても M_s 点直下で生成したマルテンサイトと M_f 点直上で生成したマルテンサイトが存在する²¹⁾。つまり、自己焼戻しの程度はマルテンサイトが生成した温度によって異なるので、本研究では、自己焼戻しの程度を平均化するために、マルテンサイト変態体積率が 50 % となる M_{50} 点を便宜的な変態開始温度としてそれ以下の温度域における炭素の積分拡散面積 S を求めることにした。Fig. 3-14 に、変態曲線から求めた M_s 点と M_{50} 点の温度差を示す。炭素量が 0.3 % 以下では、温度差はおよそ 37 °C であるが、0.3 % より大きくなると温度差は小さくなる傾向にある。自己焼戻しは M_s 点が高い低炭素鋼において顕著に起こるため、本研究では、炭素量が 0.3 % 以下の炭素量の鋼のデータに着目し、式(3-3)を低温側に 37°C 移行させた式(3-12)で与えられる温度を $M_{50}(M_{50}=M_s-37)$ 点として評価を行った。

$$M_{50} (\text{°C}) = 502-423C-7.5Si-30.4Mn-12.1Cr-17.7Ni-7.5Mo+10Co \quad (3-12)$$

本研究で用いた鋼においては、実験で求めた M_{50} 点と上式で求めた値がほぼ等しいことを確認した。

自己焼戻しの影響を定量的に評価するためには、冷却速度を正確に求める必要があるが、実用部材では大きさや場所の問題から正確に求めることは困難である。しかし、ジョミニー試験であれば、水冷端からの距離に対応した冷却速度が分かっているため、場所ごとに自己焼戻しの程度を見積もることができる。Fig.3-15 にジョミニー試験片の水冷端からの距離と冷却曲線の関係を示す。当然の結果ではあるが、水冷端からの距離が長いほど冷却速度は小さくなっており、自己焼戻しの影響をより大きく受けると推察される。

Table 3-4 は、SCM440(M_{50} 点:282 °C)と SCM420(M_{50} 点:364 °C)において、Fig.3-11 に示した冷却曲線をもとにして求めた M_{50} 点から 100 °C までの炭素の積分拡散面積 S から式(3-10)、式(3-11)より求めた標準硬さ H_s および硬さ HV と、実験により得られた硬さ HV と硬さから求めた H_s の結果を示す。なお、計算で求めた水冷端の硬さは HV^* とした。水冷端からの距離が同じであれば冷却速度は同じであるが、 M_{50} 点は SCM440 より SCM420 の方が約 100 °C 高いため、SCM420 の炭素の拡散面積 S はおよそ 1 桁大きくなる。例えば、SCM420 の場合、水冷端から 1 mm での炭素の拡散面積 S は約 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ であり、これは約 200 °C × 1 h の焼戻

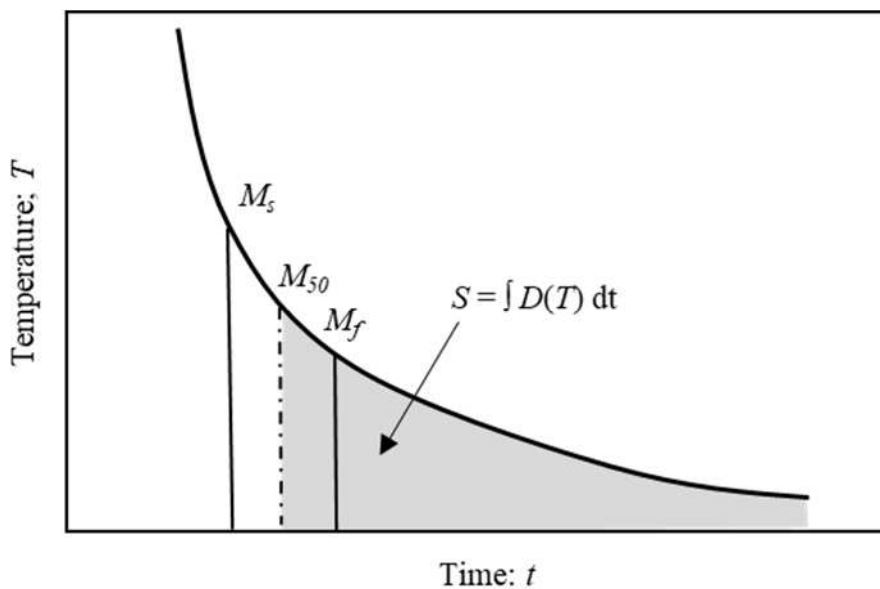


Fig. 3-13 Illustration showing the integrated diffusion area S in a continuous cooling below the M_{50} temperature.

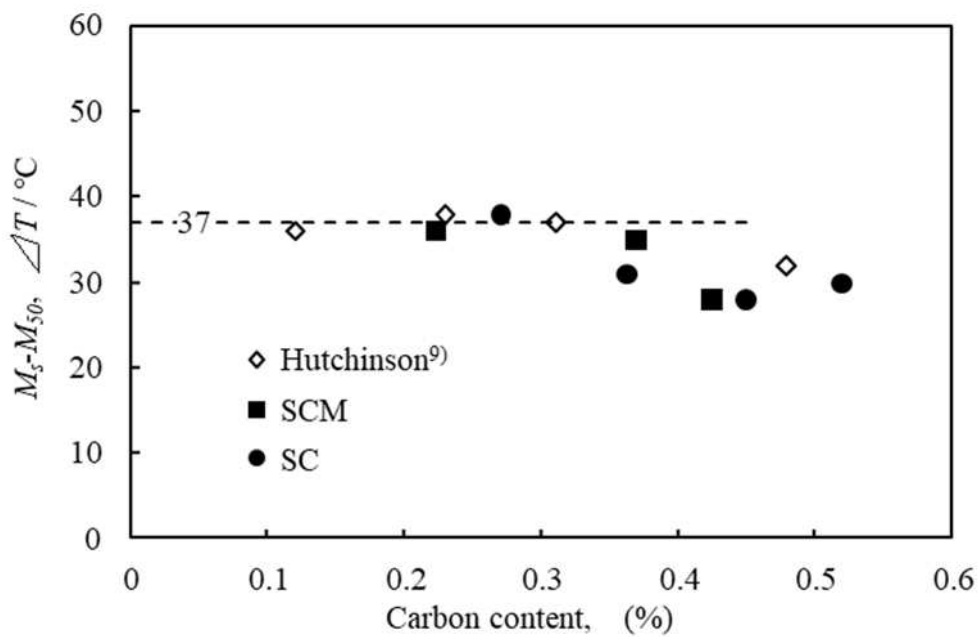


Fig. 3-14 Temperature difference between M_s and M_{50} in martensitic steels.

Table 3-4 Examples of calculation on the integrated diffusion area S at the point z from quench end in the Jominy test piece. Standardized hardness H_s and Vickers hardness were calculated from the S -value.

	z [mm]	Calculated Value				Experimental Value	
		S [m ²]	$\log S$	H_s	HV [MPa]	HV [MPa]	H_s
SCM440 (M_{50} : 282°C)	0			1	709(QHV*)	7020	0.990
	1	7.845×10^{-15}	-14.11	0.921	6540	6340	0.894
	3	2.410×10^{-14}	-13.62	0.900	6390	6230	0.879
	5	4.258×10^{-14}	-13.37	0.889	6310	6130	0.865
SCM420 (M_{50} : 364°C)	0			1	569(QHV*)	4890	0.859
	1	1.026×10^{-13}	-12.99	0.869	4900	4690	0.824
	3	2.873×10^{-13}	-12.54	0.845	4760	4440	0.780
	5	4.690×10^{-13}	-12.33	0.833	4690	4310	0.757

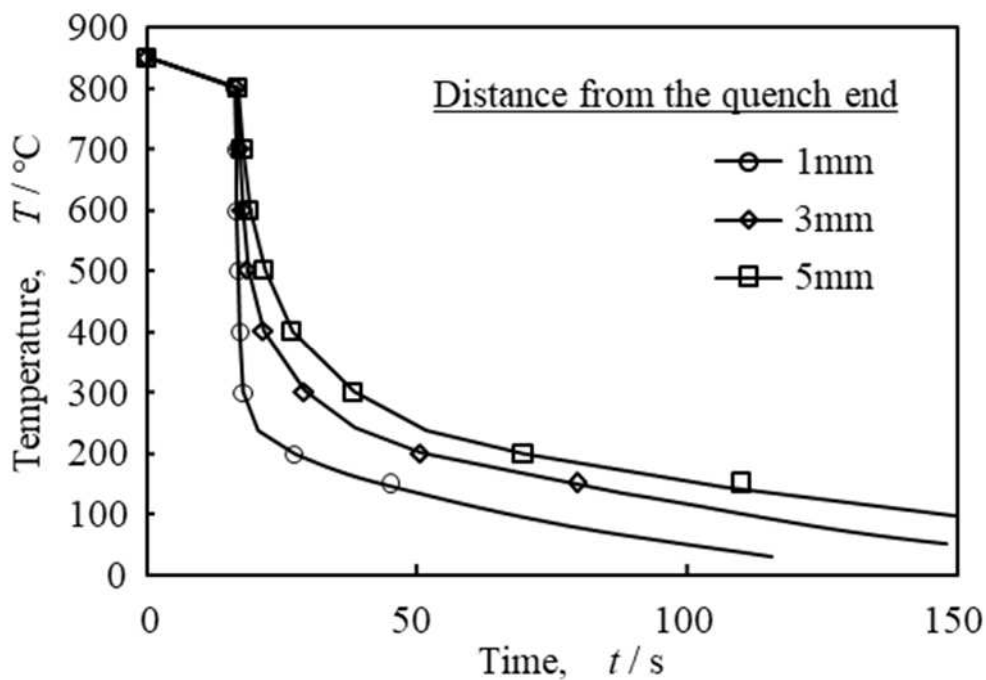


Fig. 3-15 Cooling curves in the Jominy test piece.

しを行った時の S 値に相当する。このようにして計算で求めた硬さならびに実際の計測値を Fig. 3-16 に示す。SCM440 では計算値と実験値はほぼ一致している。ここで注目すべき点は、水冷端の硬さは式(3-9)で求めた硬さに一致しており、水冷端からわずか 1 mm しか離れていない場所ですでに顕著な自己焼戻しが起きていることである。一方、SCM420 では水冷端において真の硬さ HV^* に相当する硬さは得られていない。この結果は、 M_s 点が高い鋼種については、急冷しても自己焼戻しを抑制できないことを示唆している。つまり、SCM420 の場合、薄い試験片を冷塩水中に焼入れても自己焼戻しは起こってしまうわけである。さらに、本研究で提唱した自己焼戻しの定量評価方法の妥当性を検証するため、Tsuya が報告している硬さの計測値²²⁾と示された計算値の比較を行った。ジョミニー試験においては、冷却端からの距離が同じであれば冷却曲線は一義的に決まるので、本試験と同様の計算により硬さ変化を求めた。その結果を Fig. 3-17 に示す。計算値と実験値はよく一致しており、本研究により提案した評価方法が、異なる鋼種にも適用できることを確認できた。

緒言において、広く用いられている焼戻パラメーター ; P^6 の問題点を指摘した。最後に、その問題点を再確認するために、本研究で得られた H_s の値を焼戻パラメーターで整理してみた。その結果を Fig. 3-18 に示す。Fig. 3-11(b)において S 値で整理したデータに比べ、 P 値で整理したデータはばらつきが大きいことがわかる。これは、 P 値に関して、炭素拡散におよぼす合金元素の影響を補正する因子が含まれていないことが原因と考えられる。本研究で提案した拡散面積をパラメーターとした方法では、拡散係数 D におよぼす合金元素の影響を活性化エネルギー Q で補正するため、炭素の拡散面積のみですべての鋼の焼戻軟化挙動を評価できるところに最大の特徴がある。

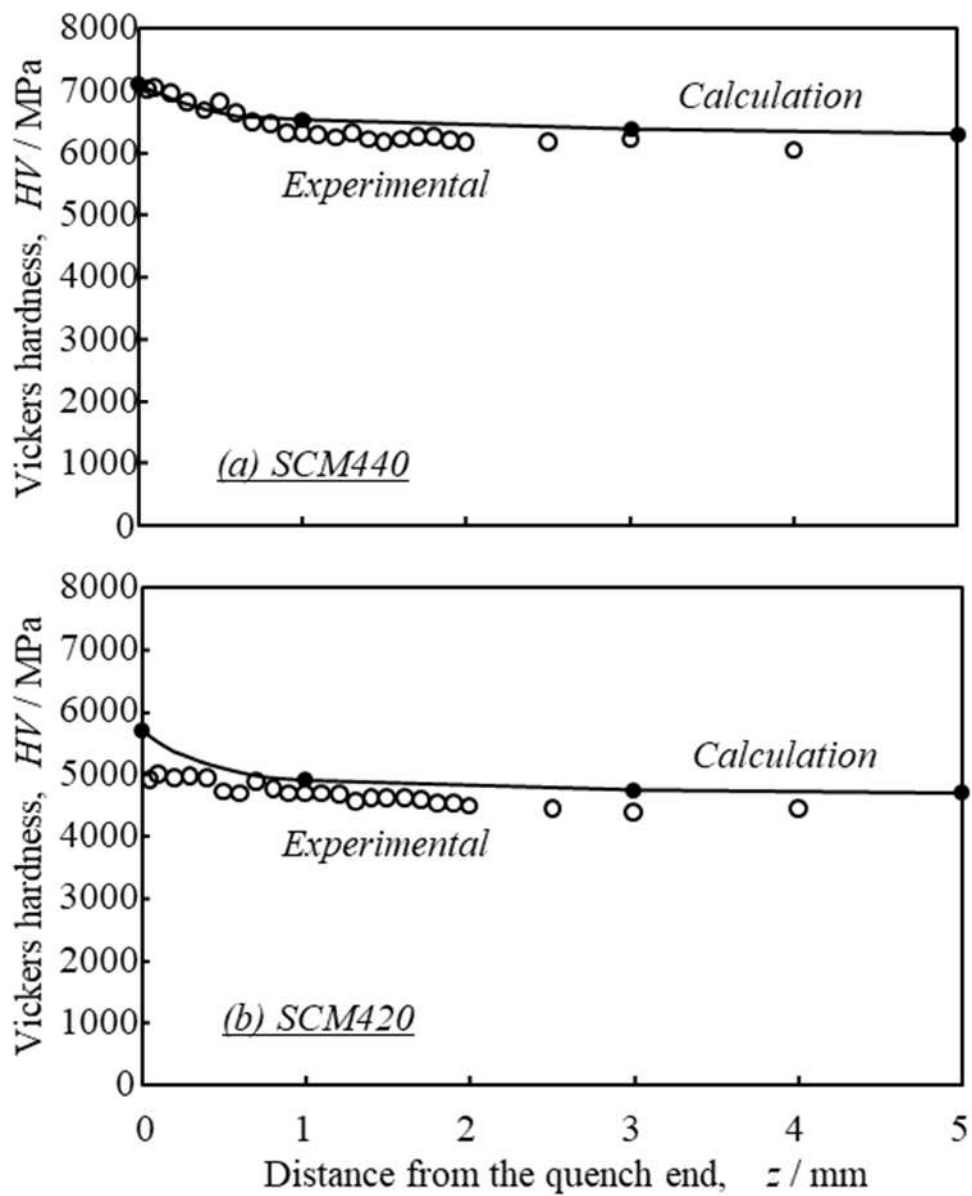


Fig. 3-16 Jominy curve in SCM440 (a) and SCM420 (b).

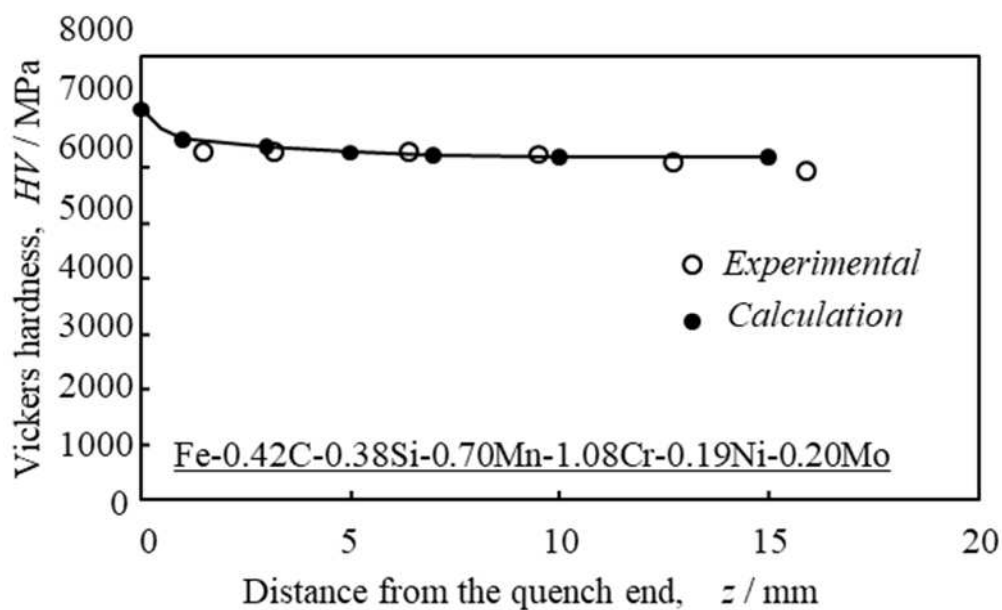


Fig. 3-17 Jominy curve in a low alloy steel with excellent hardenability.

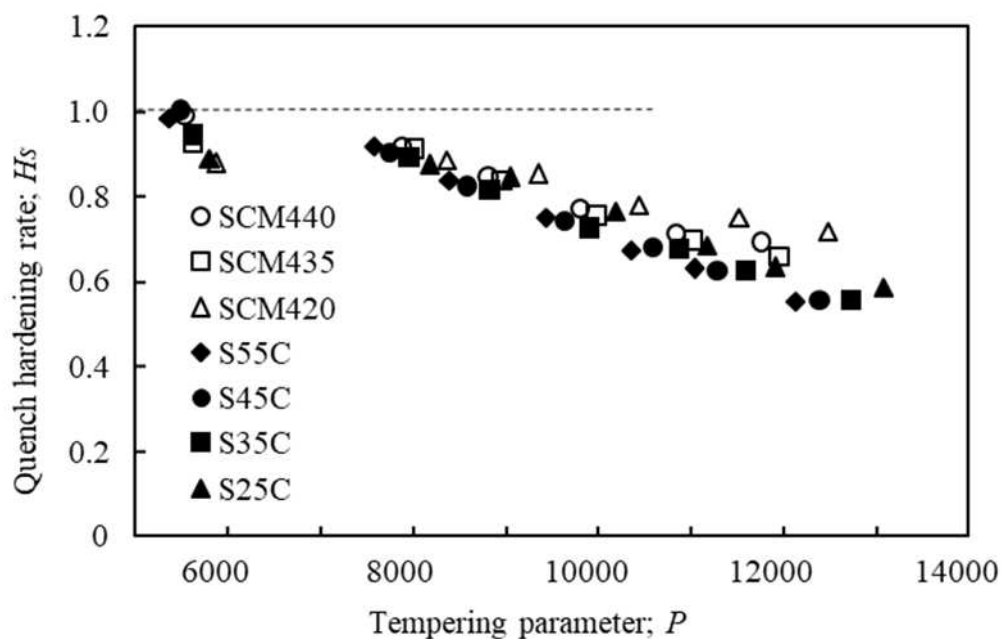


Fig. 3-18 Relation between the conventional tempering parameter P ($=T[K](A+\log t[h])$) and standardized hardness H_s .

4. 結論

- (1) 自己焼戻しの影響を受けていない焼入マルテンサイトの真の硬さ HV^* は、炭素量 %C の関数として次式で与えられる。

$$HV^* [\text{MPa}] = 1750 + 8200\sqrt{\%C}$$

- (2) 焼戻処理を施したマルテンサイト鋼の硬さ HV を HV^* で除した焼入硬化率 H_s を採用することにより、鋼の炭素量に関わらず統一的にマルテンサイト鋼の焼戻軟化挙動を評価できる。
- (3) 400 °C以下の温度域での焼戻しを対象とした場合、bcc-Fe 中での炭素の格子拡散に関する拡散係数 D と保持時間 t を掛け合わせた拡散面積 $S (=Dt)$ と H_s の間には次式が成立する。

$$H_s = 1 - 0.0052 \{18 + (\log S)\}^2$$

ただし、炭素の格子拡散に関する振動数項を $5.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ とした場合、拡散の活性化エネルギーは、普通炭素鋼で 91 kJ/mol、SCM 系の鋼で 98 kJ/mol、SNCM 系鋼で 103 kJ/mol である。焼入材については、実験で得られた H_s 値が小さいほど、焼入中に生ずる自己焼戻しの程度が大きいと判断できる。

- (4) 連続冷却では、 M_{50} 点以下における積分拡散面積 $S (= \int D(T) dt)$ を上式に代入することにより自己焼戻しの程度を正確に定量評価できる。また、ジョミニー試験で取得した実験データと上式に基づいて計算で得た硬さがよく一致することも確認した。

第3章 参考文献

- 1) G.V.Kurdjumov: J.Iron Steel Inst., **195**(1960) 26-27.
- 2) 桶谷繁雄, 人見茂, 長倉繁麿: 日本金属学会誌 **26**(1962), 494-498.
- 3) 長倉繁麿: 電子顕微鏡 **21**(1986), 113-120.
- 4) 日本金属学会編: 講座 現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料, 丸善, 東京, (1985), 38.
- 5) 寺本真也, 久保田学, 高橋淳: ばね論文集, **65**(2020), 1-5.
- 6) J.H.Hollomon and L.D.Jaffe: Trans. Metall. Soc. AIME, **162** (1945), 223.
- 7) 井上毅: 鉄と鋼, **10**(1980), 1532-1541.
- 8) 高木節雄, 赤間大地, 土山聡宏: 熱処理, **56**(2016). 340-344.
- 9) B.Hutchinson, J.Hagström, O.Karlsson, D.Linbell, M.Tornberg, F.Lindberg and M.Thuvander: Acta Mater., **59**(2011), 5845-5858.
- 10) G.R.Speich: Trans. Metall. Soc. AIME, 245(1969), 2553-2564.
- 11) N.Maruyama, S.Tabata and H.Kawata: Metall. Mater. Trans. A, **51**(2020), 1085-1097.
- 12) 村井暢宏, 津村輝隆: 鉄と鋼, **84**(1998), 446-451.
- 13) 高木節雄, 塚原真宏, 井戸原修, 三阪佳孝: 熱処理, **61**(2021). 315-321.
- 14) 邦武立郎: まてりあ, **3**(1964) 466-476.
- 15) 上野正勝, 中村勝治, 伊藤亀太郎, 峰松祐行: 鉄と鋼, **68**(1982), 155-161.
- 16) G.R.Speich and H.Warlimont: J. Iron Steel Inst., **206**(1968), 385-392.
- 17) 須藤一: 材料, **21**(1972) 159-167.
- 18) 浦中祥平, 平嶋一誠, 前田拓也, 増村拓朗, 土山聡宏, 川本雄三, 白幡浩幸, 植森龍治: 鉄と鋼, **109**(2023), 649-660.
- 19) S.Morito, J.Nishikawa, T.Maki, ISIJ Int., **43** (2003) 1475-1477.
- 20) 山陽の特殊鋼[特殊鋼規格集], 山陽特殊鋼(株)編, 山陽特殊鋼(株), 兵庫, (2019), 112.
- 21) 津崎 兼彰, 牧 正志: 日本金属学会誌, **45**(1981), 126-134.
- 22) 津谷 和男: 日本金属学会誌, **22**(1958), 472-476.

第4章 自己焼戻しの影響を受けていない焼入マルテンサイトにおける強化機構

4.1 緒言

冷却速度が小さな大型の部材やマルテンサイト変態開始温度 (Ms点) が高いマルテンサイト鋼においては、変態後の冷却中に起こる自己焼戻しの影響を無視できない。とくに、Ms点が350°C以上になる場合、急冷しても自己焼戻しの影響を回避することが困難になると考えられる¹⁾。著者らは、拡散係数 D [m^2/s]と保持時間 t [s]の積で表される拡散面積 Dt によって焼戻しの程度を定量的に評価することを試み、自己焼戻しの影響を受けていないマルテンサイト鋼の真のビッカース硬さ HV が、炭素量 $\%C$ [%]の関数として次式で表されることを示した²⁾。

$$HV [\text{MPa}] = 1750 + 8200\sqrt{\%C} \quad (4-1)$$

これまで、水冷で得られるマルテンサイトをフレッシュマルテンサイトとして強化機構に関する議論がなされてきたが、実際には、自己焼戻しによる軟化が起こっているために、焼入マルテンサイトの強化機構については改めて見直す必要がある。

また、実用のマルテンサイト鋼については、旧 γ 粒内にパケットやブロックなどの階層的な組織が形成され、さらにラス内には高密度の転位が内蔵されていることは古くから知られている³⁾。これまで、結晶粒微細化強化や転位強化、過飽和固溶炭素による固溶強化、自己焼戻しによる粒子分散強化などすべての強化機構を加算してマルテンサイト鋼における強化機構を説明するのが一般的であったが⁴⁾、第2章で示した通り、マルテンサイト組織を有するFe-18%Ni合金を用いて、旧 γ 粒径や粒内の組織の大きさが本合金の降伏挙動に影響を及ぼさないことを明らかにした⁵⁾。また、本合金の降伏強度は、基地の強度に転位強化量を加算することによって説明可能であり、転位強化量は、ラス内で絡み合った転位が張出して運動するのに必要なしきい応力に対応することも指摘した⁵⁾。Fe-18%Ni合金は、炭素を添加することなく容易にマルテンサイト組織が得られるため、炭素を含まないマルテンサイト鋼の組織や基本的な機械的性質を調査するためにしばしば用いられるが、Niによる固溶強化の影響が大きい⁶⁾ことや、純鉄に比べて剛性率が低い⁷⁾ことが課題として残されている。

本章では、炭素を含む焼入マルテンサイト鋼について、まず、X線回折法により転位密度を計測して転位強化量を見積もることを試みた。次いで、降伏強度から転位強化量を差し引くことにより臨界分解せん断応力を求め、過飽和炭素による固溶強化の影響を定量的に評価した。とくに、炭素を含まないマルテンサイトについては、三次元格子モデルに基づいた転位強化解析を行い、実験的に見積もった値と比較した。さらに、加工した鉄についても同様な転位強化解析を行い、これまでに報告されている実験結果と比較することに

より、転位強化解析手法の妥当性を検証した。なお、炭素を含まないマルテンサイトについては、これまで“純鉄マルテンサイト”と呼ばれてきたが⁸⁾、実際にはMnやSiなどの置換型元素を少量含んでいるので、本研究では“無炭素マルテンサイト”と呼称する。

4.2 実験方法

本研究では、市販のマルテンサイト鋼 (S45C) と焼入性を担保するために2%Mnを添加した6種類の炭素鋼を真空溶解法で作製した。鋼の化学成分ならびにMuraiらが提示した式⁹⁾で求めたMs点をTable 4-1に示す。インゴット(厚さ: 28 mm、1 kg) は、1200 °C-5 hの均質化焼鈍を施した後、2 mmまで熱間圧延した。その後、15×15 mmに切出した試料について、900 °C-30 minの γ 化処理を施したのち、氷塩水中に焼入れてマルテンサイト組織とした。組織は、板状試料を中央部で切断したのち樹脂に埋め込み、幅 2 mmの断面部について観察した。ビッカース硬さは、組織観察に用いたものと同じ試料について、幅2 mmの断面部の表層から0.5 mmの場所で5点測定し、その平均値で評価した。炭素を含むマルテンサイト鋼においては、結晶構造が正方晶 (bct) となっているために¹⁰⁾、X線回折の半価幅にその影響が現れる¹¹⁾。焼戻処理により炭素を炭化物として析出させれば結晶構造をbccに変化させることができるが、焼戻温度が高すぎると転位密度が低下してしまう。焼戻条件について検討した結果、400 °C-1 hの焼戻処理を施せば、炭素を含むマルテンサイト鋼の転位密度を妥当に評価できることを確認した¹²⁾。そのため、X線回折用の試料 (15×15×2 mm) については、焼入後に400 °C-1 hの焼戻処理を施したのち、片面をサンドペーパーで十分に研磨した。次いで、表面加工の影響¹³⁾を除去するために、厚さの減少量が50 μm に達するまで電解研磨した。X線回折にはCu-K α 1 (波長:0.15405 nm) を用い、スキャン速度を0.8 °/min、ダイバージェンススリットとスキヤタリングスリットは1°、レシービングスリットを0.3 mm、コリメーター無しという条件で計測を行った。結晶方位分布については完全に等方的とは言えないが、{220}以外の回折ピークについては、半価幅を計測するのに十分な回折強度が得られた。装置関数補正には市販のLaB₆を使用し、Pseudo-Voigt関数を適用した¹⁴⁾。

半価幅の値を用いた転位解析にはUngárらが提唱したmodified Williamson-Hall (mWH) 法¹⁵⁾を採用した。mWH法では、試料中の転位の平均的な性質を示すらせん成分 S ならびに転位密度の情報を含んだマイクロひずみ Φ を求めることが出来る。具体的に Φ は、転位の分布に依存したパラメーター A 、Burgers ベクトルの大きさ b 、転位密度 ρ の関数として次式で表される。

$$\Phi = (\pi/2)^{1/2} Ab\rho^{1/2} \quad (4-2)$$

逆に Φ が分かれば、次式により転位密度 ρ が求められる。

$$\rho = 2\Phi^2/\pi A^2 b^2 \quad (4-3)$$

焼入マルテンサイトの A については1.26程度の値が妥当と思われるので¹²⁾、本研究では $A=1.26$ として Φ を転位密度 ρ に変換した。 b は、室温における純鉄の原子直径（0.24824 nm）を用いた。 Φ の求め方については、第1章4節もしくは既報^{12),15)}を参照していただきたい。

Table 4-1 Chemical compositions and M_s temperature of the steels used.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	M_s [°C]
S45C	0.448	0.208	0.717	0.017	0.012	0.177	0.013	0.009	323
A	0.087	0.193	1.858	0.012	0.016	0.151	0.019	0.011	442
B	0.109	0.148	1.914	0.012	0.016	0.150	0.024	0.013	431
C	0.237	0.183	2.003	0.012	0.015	0.145	0.033	0.028	374
D	0.339	0.182	1.955	0.011	0.014	0.140	0.042	0.043	332
E	0.384	0.182	1.935	0.011	0.015	0.139	0.045	0.052	313
F	0.424	0.183	2.008	0.010	0.014	0.136	0.051	0.057	294

4.3 実験結果と考察

4.3.1 マルテンサイト鋼 (S45C) の硬さにおよぼす組織の影響

無炭素マルテンサイト鋼 (Fe-18Ni 合金) については、旧 γ 粒径や基地組織が降伏挙動に影響を及ぼさないことを確認したが⁵⁾、本合金は実験用の特殊な合金であるため、ここでは0.45%の炭素を含む市販のマルテンサイト鋼 (S45C) を用いて、焼入材の硬さに及ぼす基地組織の影響を改めて調査した。Fig. 4-1 は、 γ 粒径が異なる試料の硬さと組織の関係を示している。旧 γ 粒径が小さいほど基地の組織も微細になる傾向が見られるが、ビッカース硬さについては組織とは無関係に一定値となっている。その硬さは、式(4-1)で与えられる値にほぼ等しく、自己焼戻しの影響がほとんどないことを確認できる。なお、転位密度についてはいずれも $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 程度であった。

マルテンサイト鋼については、変態で導入された転位の密度が極めて高いため、その運動距離がわずかであっても大きな塑性ひずみが生じる可能性がある。転位の運動とマクロなせん断塑性ひずみ γ を結びつける式として、下記の Orowan の式が広く知られている¹⁶⁾。

$$\gamma = \rho_m b L \quad (4-4)$$

ρ_m は単位体積中で運動した転位の全長、 b は Burgers ベクトル、 L は転位の平均運動距離であり、 γ を Taylor 因子 M で除することによって引張塑性ひずみに変換できる。

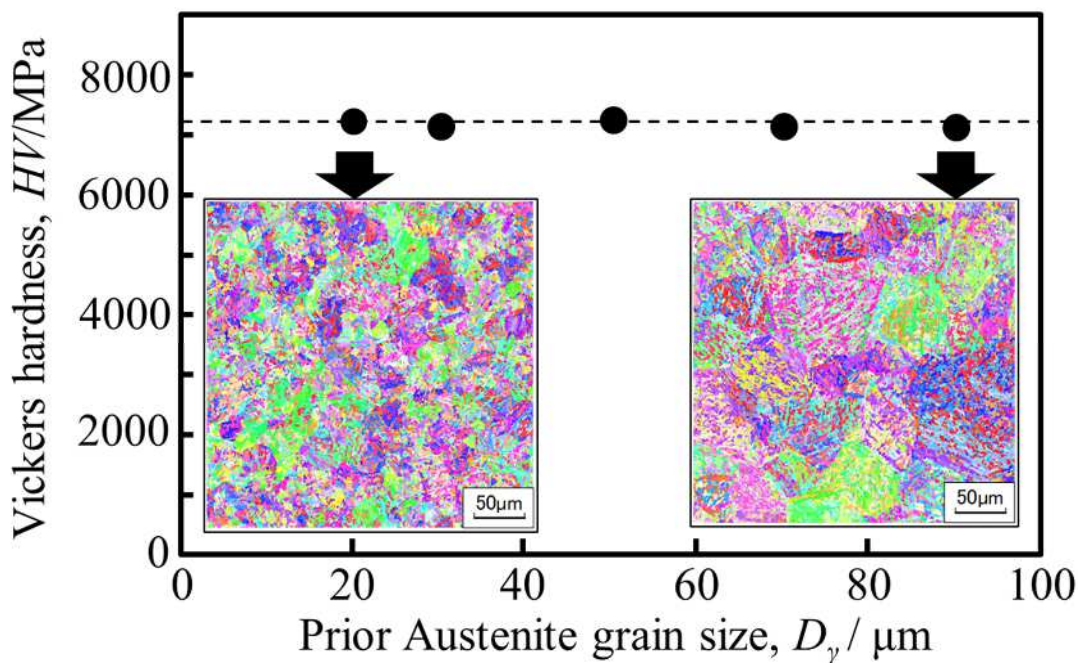


Fig. 4-1 Relationship between prior austenite grain size and Vickers hardness HV in as-quenched S45C (0.45%C).

マルテンサイト組織を有する鋼については、fcc→bcc 格子変形で生じたひずみを緩和するために自発的に転位が導入され、転位密度はほぼ飽和値に達していると考えられる¹⁷⁾。そのため、マルテンサイト鋼に外力を加えると、Schmid 因子が 0.4~0.5 の容易すべり系の転位が運動することによって降伏・変形が起こることが確認されている¹⁸⁾。そのため、マルテンサイト鋼に外力を加えた場合、すべての転位が運動できるわけではない。Takaki は等方多結晶 bcc 金属における容易すべり系の平均 Taylor 因子が $M=2.15$ であり、マルテンサイト変態時に導入された転位（転位密度: $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ）の約 15% が引張試験時に運動することを報告している¹⁹⁾。そこで、 $M=2.15$ 、 $\rho_m \doteq 0.15\rho$ として L と ε の関係を計算した結果を Fig. 4-2 に示す。ラスは薄片状の形態をしており、平均的な厚さは約 300 nm と報告されている²⁰⁾。得られた結果は、ラス内の転位の約 15% がラスの厚さ程度の距離を運動するだけで約 0.5% の塑性ひずみが生じることを示している。さらに、Gong らは走査型電子顕微鏡を用いたその場観察により、引張ひずみが 1% 以下の領域では、ラス内部での局所的な転位の運動によって塑性ひずみが生み出されていることを確認している²¹⁾。連続型の降伏を呈するマルテンサイト鋼の降伏強度は 0.6% 耐力で評価できるので²²⁾、上記の結果は、ラス内の局所的な領域における転位の運動が降伏挙動に大きな影響を及ぼしていることを示唆している。そのため、降伏強度に関して組織の影響が現れにくいと考えられる。

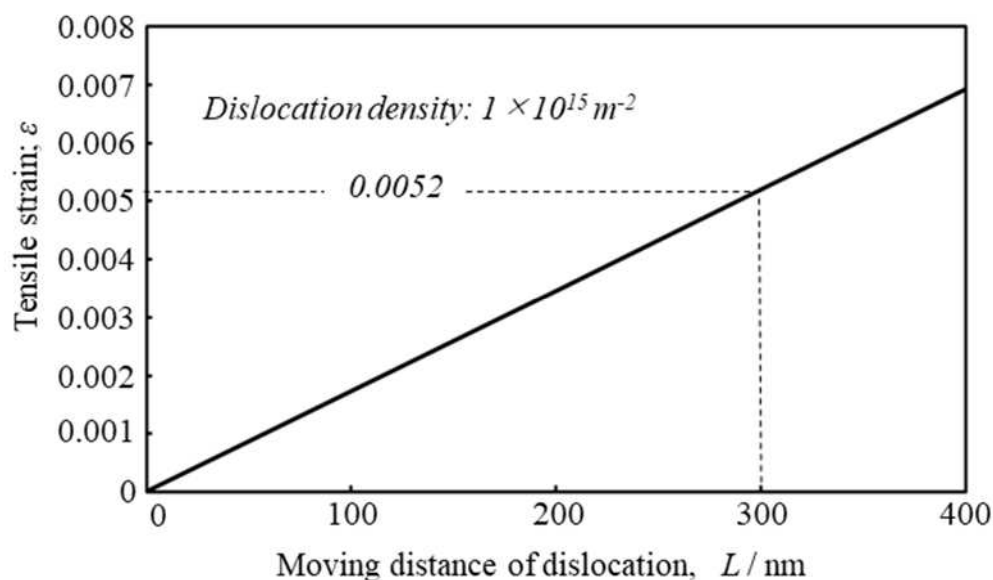


Fig. 4-2 Relation between the moving distance of dislocations L and tensile strain ε produced by the movement of dislocations under the presumption that 15% of dislocations can move.

焼鈍した鉄については、粒内に十分な量の転位が存在しないために粒界から転位を放出することによってマクロな降伏が起こり（粒界転位降伏）、降伏強度と粒径の間にはいわゆる Hall-Petch の関係が成り立つ²³⁾。しかし、加工により基地中に転位を導入すると粒内転位の運動で降伏が起こるようになり（粒内転位降伏）、降伏のメカニズムが粒界転位降伏から粒内転位降伏に変化することも分かっている²³⁾。また、同じ加工率であっても結晶粒が小さいほど転位密度が高くなるが、降伏強度については、結晶粒径の大きさとは無関係に Bailey-Hirsch の関係で整理できることも確認されている²⁴⁾。マルテンサイト鋼や加工した鉄のように粒内に多くの転位が存在する場合は、基地中の転位の局所的な運動によってマクロな降伏挙動が支配されているため、組織の影響は発現しにくいと考えられる。したがって、マルテンサイト鋼の降伏強度は、基地の強度に転位強化量を加算した値で説明できると考えられる。

4.3.2 マルテンサイト鋼におけるせん断降伏強度

焼入マルテンサイトならびに焼戻マルテンサイトについては、降伏強度 σ_y とビッカース硬さ HV の間におおよそ次式が成り立つことが分かっている²²⁾。

$$\sigma_y \cong 0.29HV \quad (4-5)$$

マルテンサイト鋼のビッカース硬さ HV については、固溶炭素量の関数として式(4-1)で表されるので、上式を用いて降伏強度 σ_y に変換すると次のようになる。

$$\sigma_y [\text{MPa}] \cong 507.5 + 2378\sqrt{\%C} \quad (4-6)$$

マルテンサイト鋼における Taylor 因子は 2.15 なので、上式をせん断降伏応力 τ_y に書き換えると次のようになる。

$$\tau_y [\text{MPa}] \cong 236 + 1106\sqrt{\%C} \quad (4-7)$$

式(4-7)で表される関係ならびにこれまでに Ueno²⁵⁾、Speich²⁶⁾、Grange²⁷⁾ および本研究で得られたデータを Fig. 4-3 に示す。実験データについては、上述の手順でビッカース硬さをせん断降伏強度に変換した。炭素量が 0.45%以上の鋼については M_s 点が 300°C以下となり自己焼戻しが起こり難いため、水焼入材の硬さは上式で見積もられる値にほぼ等しい。しかし、炭素量がそれ以下の鋼については、水焼入れしても自己焼戻しを完全には阻止できないために、試料の硬さが若干低くなっていることが分かる。式(4-7)における切片値 (236 MPa) は、無炭素マルテンサイトの降伏せん断強度に相当する。せん断応力で評価した場合、鉄中に固溶した合金元素は臨界分解せん断応力 (Critical resolved shear stress; CRSS) τ_0 に影響を及ぼし、 τ_0 は鋼の化学成分 (mass%) の関数として次式で求められる²²⁾。

$$\begin{aligned} \tau_0 [\text{MPa}] = & 18.2 + 1636(C+N) + 262Be + 56.4Si + 41.5Ti + 22.2Al \\ & + 21.8Mn + 14.5Mo + 15.3Ni + 8.7W + 7.6V + 5.1Co + 3.6Cr \end{aligned} \quad (4-8)$$

市販のマルテンサイト鋼については、添加される合金元素の上限値と下限値が規定されてお

り、合金元素の含有量によって τ_0 も変化する。Fig. 4-4 は、Mn や Si などの置換型合金元素の下限值ならびに上限値に対応して、上式によって得られる τ_0 を示している。概算値ではあるが、無炭素マルテンサイトの τ_0 は 50 ± 20 MPa と見積もられ、この値を無炭素マルテンサイトの降伏せん断強度 (236 MPa) から差し引くことにより、転位強化量は 186 ± 20 MPa と算出される。この値の妥当性について、以下、理論的な検証を行うことにする。

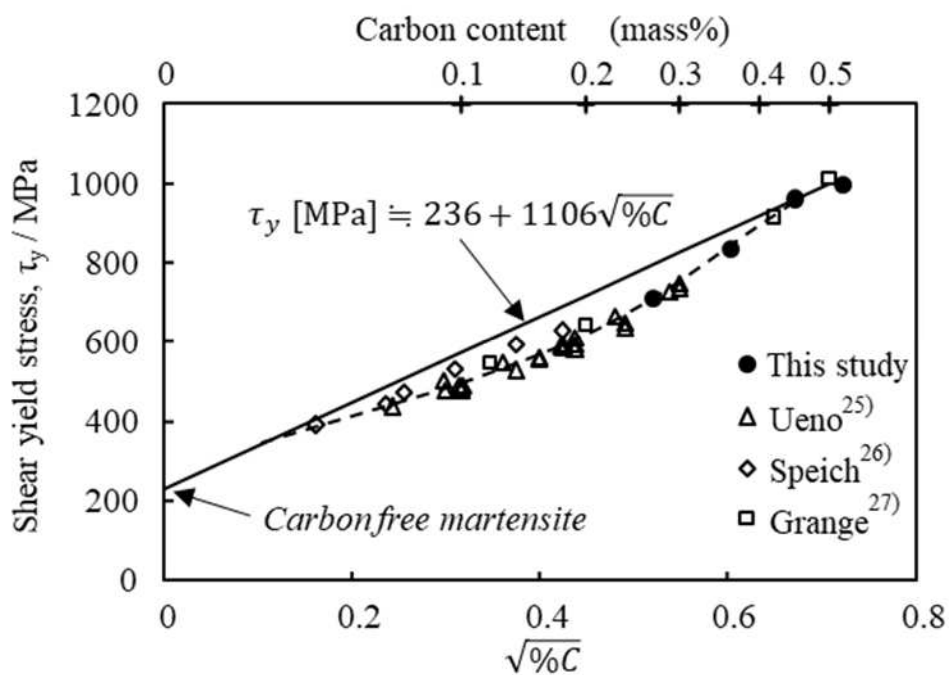


Fig. 4-3 Relation between carbon contents and shear yield stress.

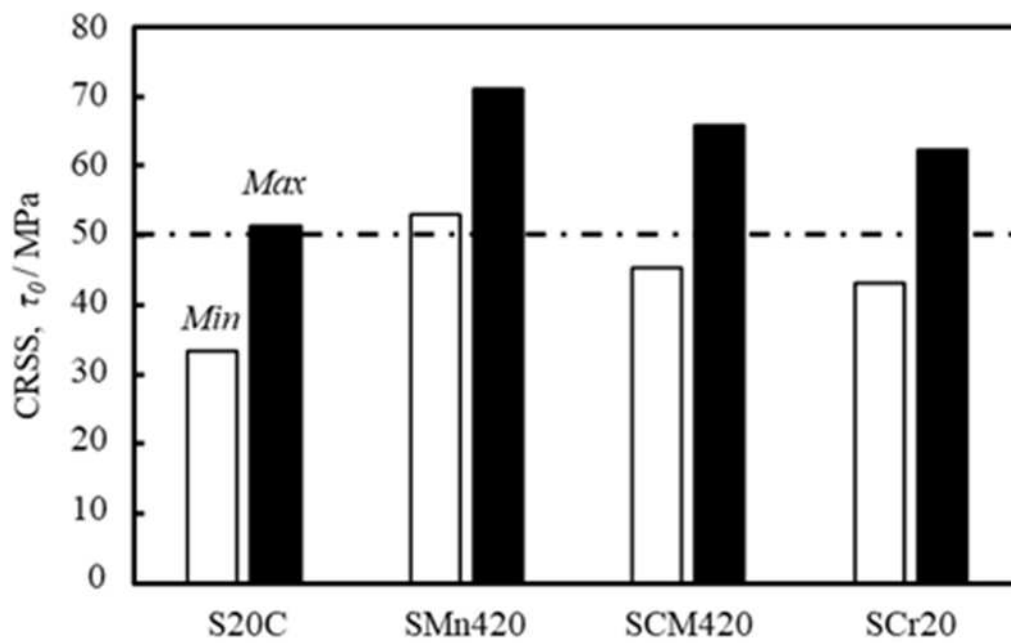


Fig. 4-4 Critical resolved shear stress (CRSS) of commercial 0.2%C martensitic steels, which were estimated from their chemical compositions.

4.3.3 三次元格子モデルを適用した転位強化

転位は、その周囲に弾性応力場を有しており、弾性応力場の半径 r^* は転位の分散間隔にほぼ等しいとされている¹¹⁾。転位密度を ρ [m^{-2}] とすると、ある切断面上で転位 1 本が占有する面積は $1/\rho$ なので、 r^* は ρ の関数として次式で与えられる。

$$r^* = (4/\pi)^{1/2} / \sqrt{\rho} \cong 1.128 / \sqrt{\rho} \quad (4-9)$$

一方、転位の性質は、転位線と Burgers ベクトル間の角度 θ で決まり、強化機構の議論で採用される転位定数 k については、 θ ならびにポアソン比 ν の関数として次式で表される¹¹⁾。

$$k = 1 / \{ \cos^2 \theta + \sin^2 \theta / (1 - \nu) \} \quad (4-10)$$

鉄については $\nu \cong 0.29$ なので²⁸⁾、上式は次のように書き換えられる。

$$k = 1 / (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta / 0.71) \quad (4-11)$$

らせん転位については $\theta = 0^\circ$ なので $k = 1$ 、刃状転位については $\theta = 90^\circ$ なので $k = 0.71$ である。混合転位の k は $0.71 \sim 1$ であり、 $\theta = 45^\circ$ の平均的な混合転位については $k = 0.83$ となる。さらに、転位の線張力係数 β は、弾性応力場の半径 r 、転位芯の半径 r_0 、転位定数 k の関数として次式で表される。転位芯の半径 r_0 については $2b$ 程度の値である²⁹⁾。

$$\beta = \ln(r/r_0) / 4\pi k \quad (4-12)$$

材料に外力が加わっていない状態では $r = r^*$ と置くことができるが、外力が加わってピン止転位が張出す場合には、Fig. 4-5 に示すように、極性が異なるピン止点両側の転位の相互作用によって転位の弾性応力場の大きさが変化する。ピン止点近傍における左右の転位間隔は $\cos \theta$ に比例するので、 r は張出角 θ の関数として次式で表すことができる³⁰⁾。

$$r = r^* \cos \theta \quad (4-13)$$

異なるすべり面上にある転位同士が交差すると、ジョグやジャンクションなどの動きづらい欠陥が形成されることがあり、これらは運動する転位に対してピン止点として作用する。マルテンサイト鋼では、fcc \rightarrow bcc 格子変形で生じたひずみを相殺するように自発的に転位が導入されるため、変態の最小組織単位であるラス内での転位分布はほぼ均一である³¹⁾。そのため、ラス内での転位の絡み合いについては、転位が格子状に絡み合った三次元格子モデル³²⁾を適用できると考えられる。三次元格子モデルにおいて、転位のピン止間隔 λ は転位密度 ρ の関数として次式で与えられる。

$$\lambda = \sqrt{3} / \sqrt{\rho} \quad (4-14)$$

外力が加わってピン止めされた転位が運動するとき、ピン止転位の張出角を θ とすると、転位を動かすために必要な有効せん断応力 $\Delta\tau$ (=外力- τ_0) は次式で表される。

$$\Delta\tau = 2\beta G b \sin \theta / \lambda \quad (4-15)$$

上式はピン止強化の式と言われ、Frank-Read 源のように、両端をピン止めされた 1 本の転

位源が運動する場合には $\theta=90^\circ$ となった段階で $\Delta\tau$ は最大値となる。しかし、ピン止め転位が同一すべり面上で運動する場合、転位の弾性応力場の半径 r が式(4-13)に従って変化するために、転位が 70° 程度張出した時点で $\Delta\tau$ が最大となることが分かっている³⁰⁾。 $\theta=70^\circ$ とすると、 $\sin\theta \cong 0.94$ 、 $\cos\theta \cong 1/3$ と置くことが出来るので、式(4-13)ならびに式(15)は次のように書き換えられる。

$$r = r^*/3 \cong 0.376/\sqrt{\rho} \quad (4-16)$$

$$\Delta\tau = 1.88\beta Gb/\lambda \quad (4-17)$$

すなわち、 ρ の値が分かっているれば β ならびに λ を計算で求め、最終的に $\Delta\tau$ が得られるわけである。

無炭素マルテンサイトの転位密度については $6.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 程度の値が報告されており³³⁾、この転位密度に対応した各パラメーターならびに $\Delta\tau$ の値をまとめて Table 4-2 に示す。 k はピン止転位が 70° 張出した時点での値に対応しており、その値が小さいほど β が大きくなるために $\Delta\tau$ の値は大きくなる。 $k=0.83$ と置いたときに平均的な値が得られ、 k に依存したバラツキを考慮すると、転位強化量として $180 \pm 30 \text{ MPa}$ という値が得られた。この値は、無炭素マルテンサイトの硬さから見積もった値 ($186 \pm 20 \text{ MPa}$) にほぼ一致しており、式(4-16)ならびに式(4-17)に基づいた転位強化量の見積もりが妥当なことを示唆している。ただし1つのデータ解析では不十分なので、以下、加工した鉄に三次元格子モデルを適用して妥当性を検証した。

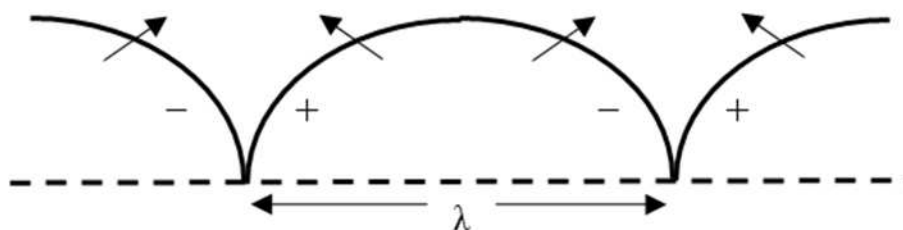


Fig. 4-5 Schematic illustration showing the bowing behavior of a pinned

Table 4-2 Dislocation pinning spacing λ , radius of dislocation stress field r , dislocation constant k , line tension factor β and dislocation strengthening $\Delta\tau$.

ρ [m^{-2}]	λ [nm]	r [nm]	k	β	$\Delta\tau$ [MPa]
6.5×10^{14}	67.9	14.7	1	0.269	149
			0.83	0.324	180
			0.71	0.379	210

4.3.4 加工した鉄における転位強化

鉄を加工した場合、転位の分布が不均一な“転位セル”と呼ばれる組織が形成される。Fig. 4-6 は、転位セル組織を模式的に示しており、転位密度の高い領域は“セル壁”と呼ばれ、転位がほとんど存在しない領域を囲むように分布している。加工率が大きくなると、転位セルの大きさが小さくなりながらセル壁の体積割合 V_w が増大し、セル壁内の転位密度 ρ_w も高くなることによって全体の平均転位密度 ρ が増大することが知られている^{34,35}。転位セル内の転位密度をゼロと仮定すると、転位密度に関して次式が成り立つ。

$$\rho = V_w \rho_w \quad (4-18)$$

加工した鉄の V_w については、 ρ の関数としておおよそ次式で表すことが出来る³⁰。

$$V_w = (\rho/10^{15})^{0.3} \quad (4-19)$$

セル壁部では転位の分布は比較的均一なので、その領域に三次元格子モデルを適用して転位強化量 $\Delta\tau_w$ を見積もった。そして、セル壁部を硬質相（強度： $\tau_0 + \Delta\tau_w$ ）、セル内を軟質相（強度： τ_0 ）と見做して強度に関する混合則を適用すると、加工した鉄の転位強化量 $\Delta\tau$ は次式で表すことができる。

$$\Delta\tau = V_w \Delta\tau_w \quad (4-20)$$

ρ に任意の値を与えると式(4-19)により V_w が得られ、 ρ と V_w の値を式(4-18)に代入して ρ_w が求められる。セル壁部の転位のピン止め間隔 λ_w については式(4-14)、転位の弾性応力場の半径 r^* については式(4-9)に ρ_w の値を代入することによって求められる。これらの値を用いて、最終的に式(4-17)によりセル壁部の転位強化量 $\Delta\tau_w$ が得られ、これを式(4-20)に代入して $\Delta\tau$ が求められる。一例として $k=1$ として計算した結果を Table 4-3 に示す。 $k=0.83$ ならびに $k=0.71$ とした場合についても同様な計算を行ったが、具体的なデータの紹介は省略する。

加工した鉄については、引張試験で得られる降伏強度を転位密度との関係で整理した論文が報告されており³⁵⁻³⁸、本研究では、等方多結晶 bcc 金属における平均 Taylor 因子 2.75³⁹ を採用して、引張降伏強度をせん断降伏強度に変換した。次いで、その値から純鉄の τ_0 (18.2 MPa) を差し引いて転位強化量 $\Delta\tau$ を求めた。得られた結果を Fig. 4-7 にまとめて示す。なお図中には、Table 4-3 に示した結果も含めて、計算で求められた $\Delta\tau$ の値も示している。計算結果と実験データはよく一致しており、加工した鉄についても三次元格子モデルに基づいた転位強化解析を適用できることが分かった。図中には無炭素マルテンサイトのデータも示しており、強加工した鉄と同程度の値となっていることが分かる。

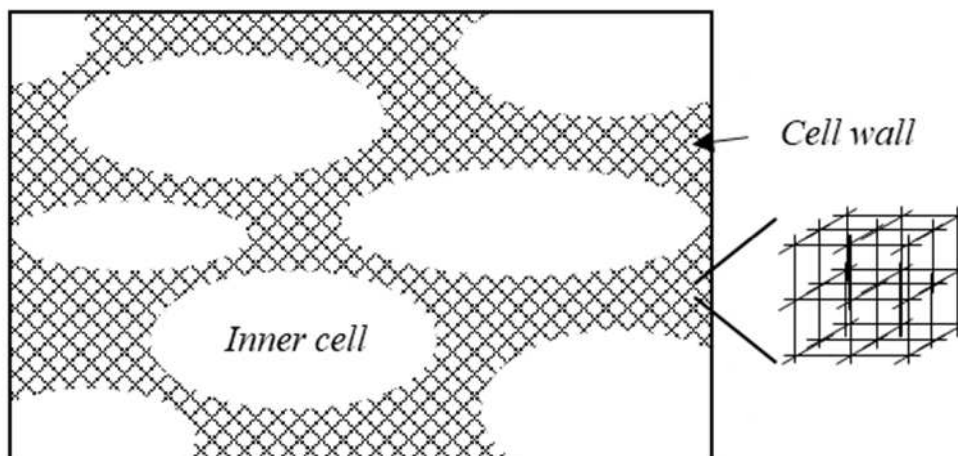


Fig. 4-6 Schematic illustration showing the dislocation cell structure formed in deformed iron.

Table 4-3 Volume fraction of cell wall V_w , dislocation density in cell wall ρ_w , radius of dislocation stress field r_w^* , pinning distance λ_w , line tension factor β_w , dislocation strengthening in cell wall $\Delta\tau_w$ and the increment of shear yield stress $\Delta\tau$ obtained from the average dislocation density ρ under the condition; dislocation constant $k=1$.

ρ [m^{-2}]	V_w	ρ_w	r_w^* [nm]	λ_w [nm]	β_w	$\Delta\tau_w$ [MPa]	$\Delta\tau$ [MPa]
3×10^{13}	0.349	8.590×10^{13}	121.7	186.9	0.350	70.4	24.6
1×10^{14}	0.501	1.995×10^{14}	79.9	122.6	0.316	97.0	48.6
5×10^{14}	0.812	6.156×10^{14}	45.5	69.8	0.271	146.2	118.8
8×10^{14}	0.935	8.554×10^{14}	38.6	59.2	0.258	164.1	153.4

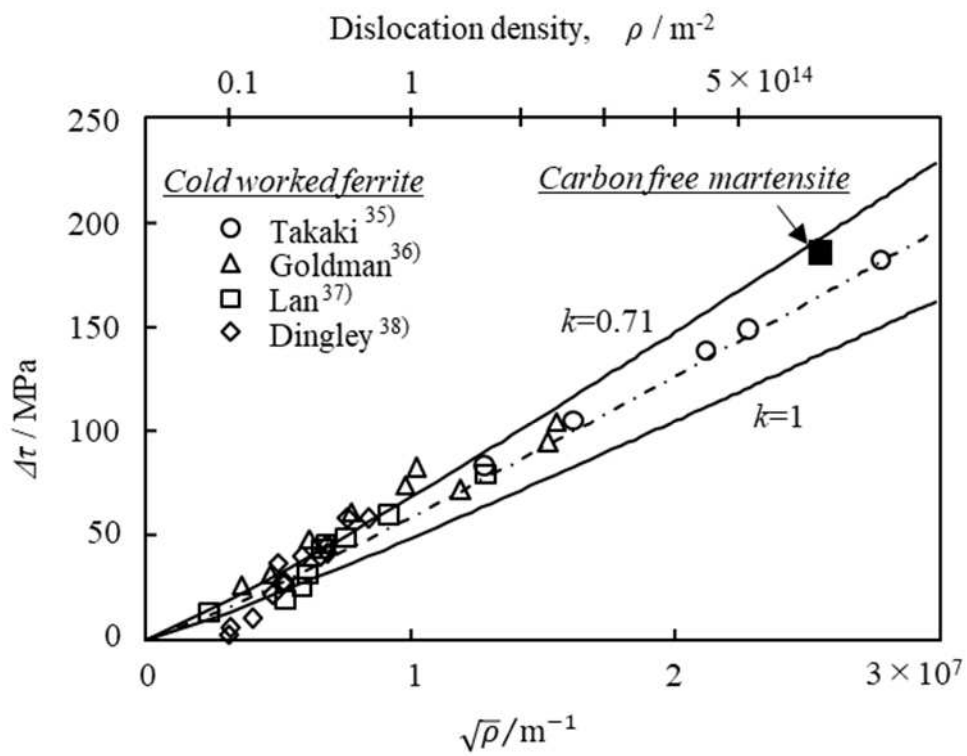


Fig. 4-7 Comparison between experimental data and the results of calculation.

4.3.5 炭素を含むマルテンサイトにおける強化機構

結晶構造を bcc にするために 400 °C-1 h の焼戻処理を施した試料に関して、mWH 法で得られた解析結果をまとめて Table 4-4 に示す。試料に含まれている転位の平均的な性質を示すらせん成分 S の値については 0.6~0.7 程度となっており、若干らせん成分の割合が多いことがわかる。転位密度と転位の分布状態を反映した Φ については、固溶炭素量が多くなるにつれて若干大きくなる傾向を示している。式(4-3)において、 $A=1.26$ と置いて Φ を転位密度 ρ に変換した結果を Fig. 4-8 に示す。なお、炭素量については、式(4-1)との相関性を議論するうえで都合が良いように $\sqrt{\%C}$ で表示している。図中には Morito らによって報告された値³⁵⁾も示しており、本実験で得られた転位密度の値と同程度であることが分かる。本研究では、転位密度 ρ に及ぼす炭素量の影響を次式で表すことにした。

$$\rho[\text{m}^{-2}] = 6.5 \times 10^{14} + 8 \times 10^{14} \sqrt{\%C} \quad (4-21)$$

転位密度が分かれば、Table 4-2 に示した方法で転位強化量 $\Delta\tau_d$ を計算で求めることができる。転位定数 k を 0.83 として計算した結果を Fig. 4-9 に示す。転位密度に対応して炭素量が多いほど $\Delta\tau_d$ の値は大きくなる傾向にあり、 $\Delta\tau_d$ は炭素量の関数として次式で表すことが出来る。

$$\Delta\tau_d[\text{MPa}] = 180 + 63\sqrt{\%C} \quad (4-22)$$

炭素を固溶した焼入マルテンサイトのせん断降伏強度 τ_y については式(4-7)で表されるので、それから $\Delta\tau_d$ を差し引くことによって臨界分解せん断応力 τ_0 が求められる。得られた結果を Fig. 4-10 に示す。 τ_0 の値については次のように表すことができる。

$$\tau_0[\text{MPa}] = 56 + 1043\sqrt{\%C} \quad (4-23)$$

炭素量が 0.1%以下の低炭素マルテンサイト鋼については降伏強度に関して転位強化が占める割合が大きい、炭素量が多い鋼については過飽和炭素による固溶強化の影響が顕著になることが分かる。

多結晶鉄の降伏応力に及ぼす固溶炭素の影響については実験結果が報告されているので⁴⁰⁾、Taylor 因子を 2.75 と仮定して濃度 (%) の平方根と降伏せん断強度との関係で整理した結果を Fig. 4-11 に示す。図中には、式(4-23)で得られる関係を実線で示している。固溶炭素の影響については、フェライト鋼およびマルテンサイト鋼において強化係数(傾き)がほぼ同じであり、この結果は、マルテンサイト鋼について得られた式(4-22)が妥当なことを示唆している。マルテンサイト鋼における切片値が高くなっているのは、前述のように鋼に含まれている Mn や Si などの置換型合金元素の影響である。参考までに、鉄の降伏せん断強度に及ぼす固溶窒素の影響⁴¹⁾も図中に示しているが、強化係数は炭素の半分程度の値である。この結果は、C と N で固溶強化能が大きく異なることを示しており、実際に、Fe-C 系と Fe-N 系の

マルテンサイト鋼で焼入材の硬さを比較すると、後者の方が20~30%程度小さな値となることも確認されている⁴²⁾。従来、鉄の固溶強化を議論する場合、式(4-8)に示したようにCとNの影響は(C+N)として扱われることが一般的であったが、CとNでは強化係数が大きく異なるため、 τ_0 の値を見積もる際にはCとNの影響を区別した次式を推奨したい。置換型合金元素の濃度は(mass%)であるが、CとNについては濃度を(mass%)^{1/2}としている。

$$\begin{aligned} \tau_0[\text{MPa}] = & 18.2 + 1043\sqrt{C} + 257\sqrt{N} + 262Be + 56.4Si + 41.5Ti + 22.2Al \\ & + 21.8Mn + 14.5Mo + 15.3Ni + 8.7W + 7.6V + 5.1Co + 3.6Cr \end{aligned} \quad (4-24)$$

Nに比べてCの固溶強化能が大きい理由については今後さらなる検討が望まれる。

このように、炭素を固溶した焼入マルテンサイトの降伏挙動における転位の動きと強化機構は Fig. 4-12 に示す通り、臨界分解せん断応力 τ_0 と転位強化量 $\Delta\tau_d$ の和で表され、定量的に評価することが可能であることが明らかになった。

Table 4-4 Parameters α , screw components S and parameters Φ , that were obtained by the modified Williamson Hall method in the steels tempered at 400 °C for 1 h.

C [mass%]	α [nm ⁻¹]	S	Φ
0.087	0.00203	0.73	0.011191
0.109	0.00142	0.59	0.012227
0.237	0.00028	0.68	0.011861
0.339	0.00091	0.69	0.012692
0.384	0.00264	0.76	0.012730
0.424	0.00056	0.62	0.013534

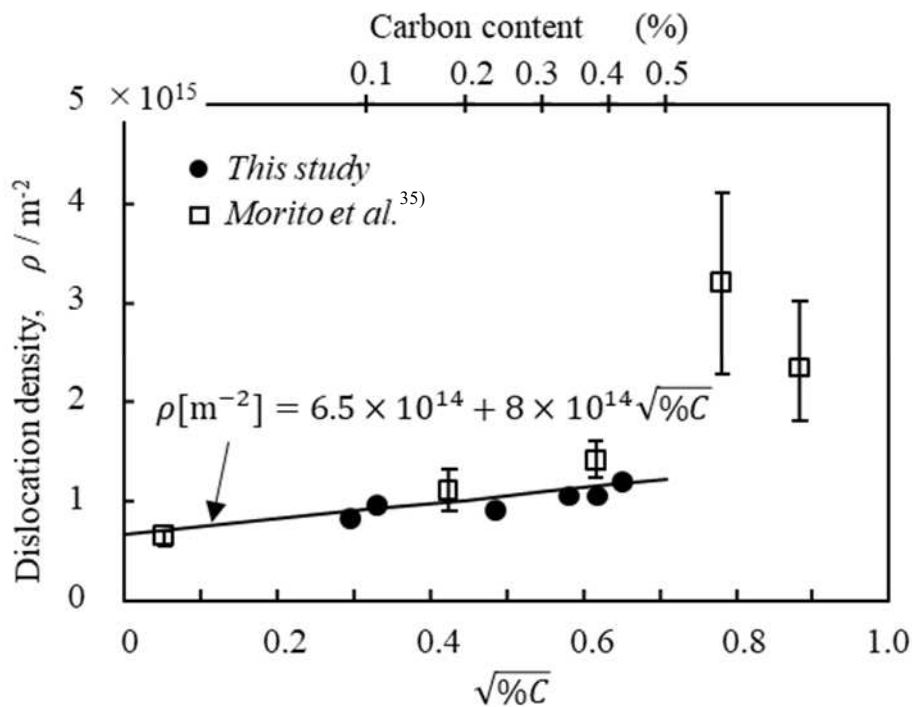


Fig. 4-8 Effect of solute carbon on dislocation density in Fe-C alloys with martensitic structure.

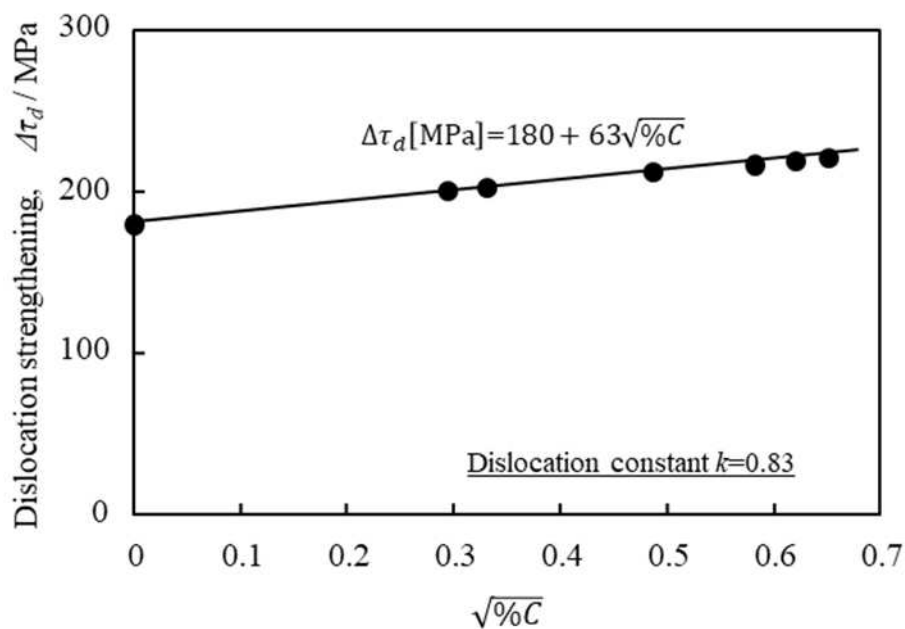


Fig. 4-9 Dislocation strengthening $\Delta\tau$ calculated from the dislocation density in martensitic steels containing carbon.

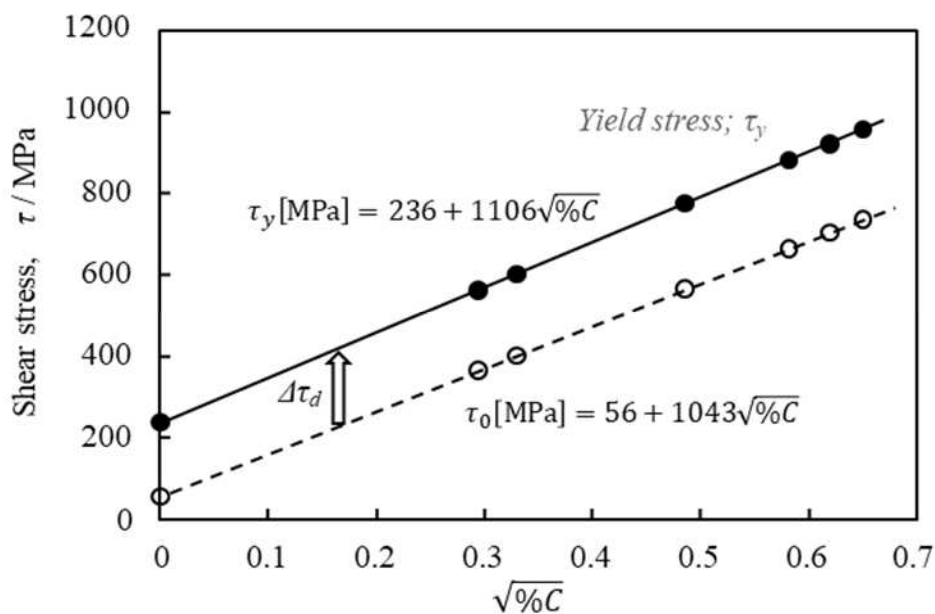


Fig. 4-10 Strengthening mechanism in martensitic steels containing carbon : The increment of strength $\Delta\tau$ is due to dislocation strengthening.

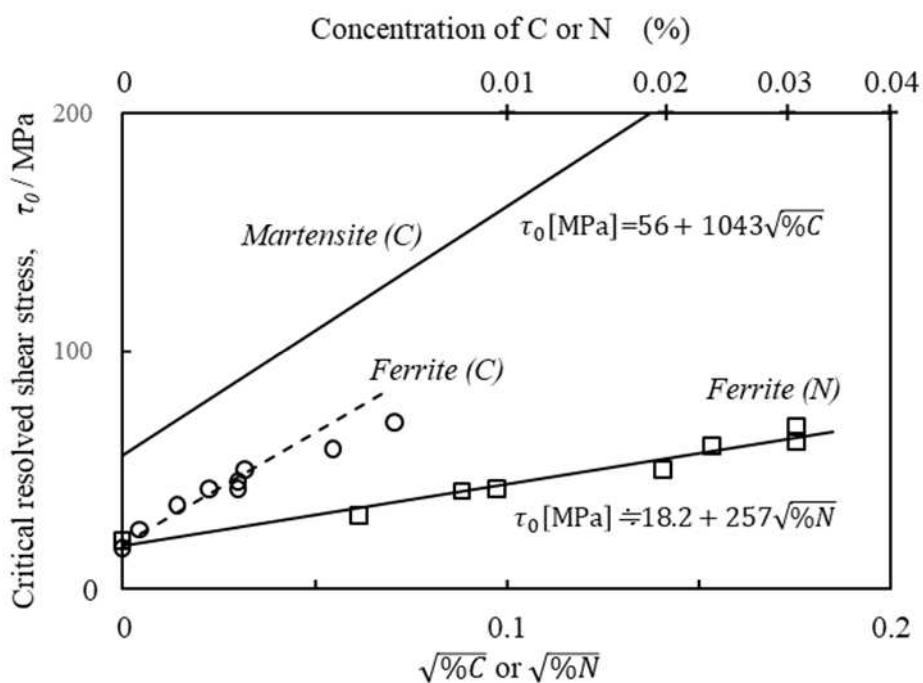


Fig. 4-11 Effect of carbon and nitrogen on the critical resolved shear stress (CRSS) τ_0 in martensite and ferrite.

Movement of the mobile dislocations.

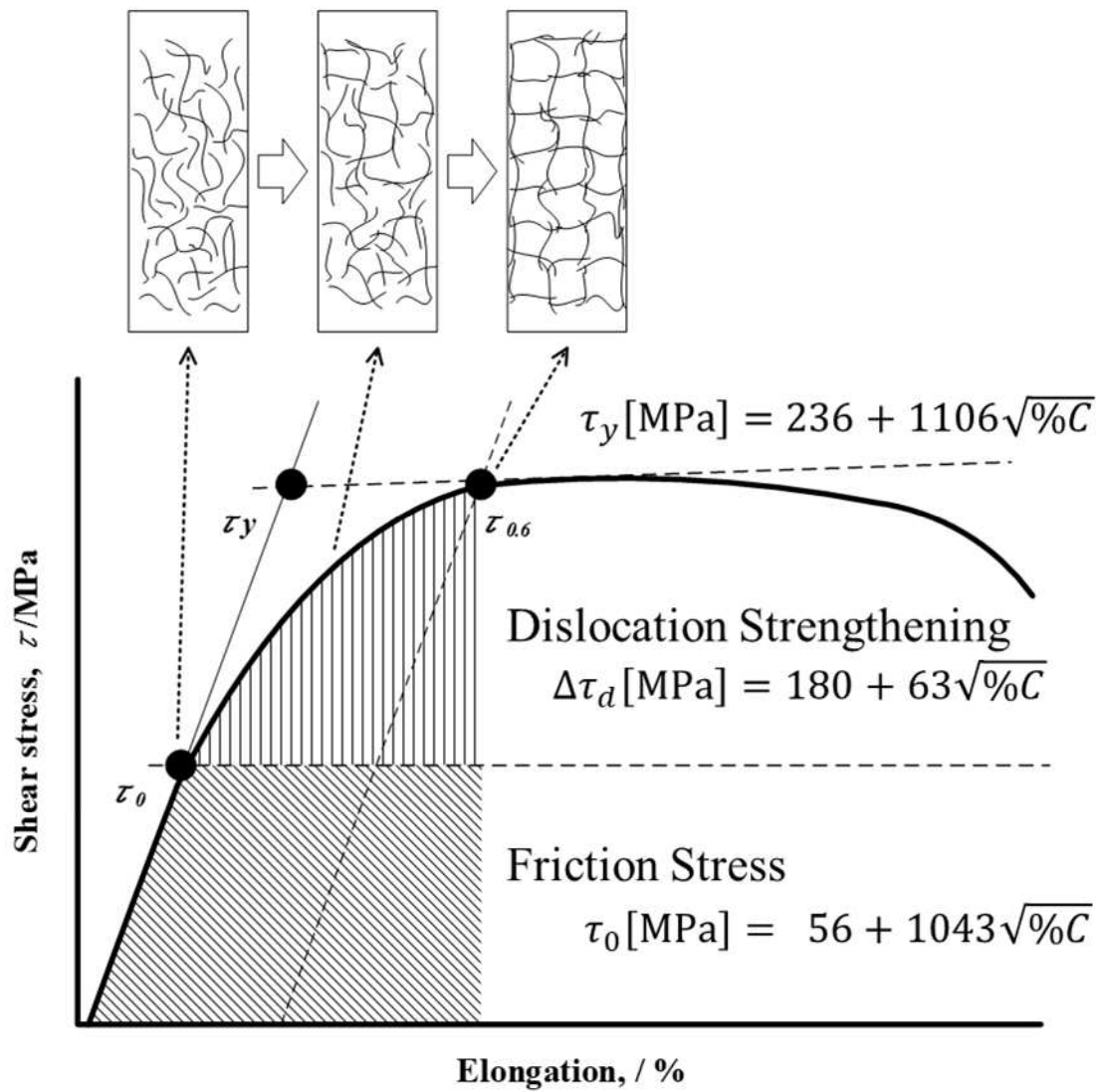


Fig. 4-12 Schematic illustration showing strengthening mechanism in yield behavior of quenched martensitic steel.

4.4 結論

自己焼戻しの影響を受けていない焼入マルテンサイト ($C < 0.5 \text{mass}\%$) の強化機構を調査し、以下の結果が得られた。

- (1) マルテンサイトの降伏せん断強度 τ_y は、炭素による固溶強化の影響を含んだ臨界分解せん断応力 τ_0 と転位強化量 $\Delta\tau$ を加算した値に相当し、固溶炭素の濃度(%C)の関数として次式で与えられる。

$$\tau_y \text{ [MPa]} = 236 + 1106\sqrt{\%C}。$$

- (2) マルテンサイトの転位密度は、炭素量が多いほどわずかに高くなる傾向にあり、せん断応力で評価した転位強化量 $\Delta\tau$ は次式で表すことができる。

$$\Delta\tau \text{ [MPa]} = 180 + 63\sqrt{\%C}。$$

- (3) τ_0 は、 τ_y から $\Delta\tau$ を差し引くことにより次式で表和することができる。

$$\tau_0 \text{ [MPa]} = 56 + 1043\sqrt{\%C}$$

強化係数(1043 MPa)は、Fe-C系のフェライト鋼で実験的に求められた値にほぼ一致することを確認した。

第4章 参考文献

- 1) 高木節雄, 赤間大地, 土山聡宏: 熱処理, 56(2017), 340-344.
- 2) 井戸原修, 日山洋平, 三阪佳孝, 高木節雄, 土山聡宏: 鉄と鋼, 110(2024), 376-384.
- 3) 牧正志: まてりあ, 54(2015), 626-632.
- 4) G.Krauss: Materials Science and Engineering, A273-275(1999), 40-57.
- 5) 井戸原修, 三阪佳孝, 高木節雄: 材料, 73(2024), 306-313
- 6) G.R.Speich and P.R.Swann: J. Iron Steel Inst., 203(1965), 480-485.
- 7) G.R.Speich, A.J.Schwoeble and W.C.Leslie: Met. Trans., 3(1972), 2031-2037.
- 8) 今井勇之進, 沢田昇龍: 日本金属学会誌, 8(1969), 820-832.
- 9) 村井暢宏, 津村輝隆: 鉄と鋼, 84(1998), 446-451.
- 10) L.Cheng, A.Böttger, Th.H.de Keijser and E.J.Mittemeijer: Scripta Metall. Mat., 24(1990), 509-514.
- 11) 岩村真歩, 塚原真宏, 井戸原修, 三阪佳孝, 高木節雄: 鉄と鋼, 107(2021), 853-862.
- 12) 高木節雄: 溶射, 61(2024), 129-135.
- 13) F.Jiang, K.Hirata, T.Masumura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: ISIJ Inter., 58(2018), 376-378.
- 14) Th.H.de Keijser, J.I.Langford, E.J.Mittemeijer and A.B.P.Vogels: J. Appl. Crystallo., 15(1982), 308-314.
- 15) T.Ungár, I.Dragomir, Á.Révész and A.Borbély, J. Appl. Crystallo., 32(1999), 992-1002.
- 16) 美浦康宏: まてりあ, 45(2006), 371-379.
- 17) D.Akama, T.Tsuchiyama and S.Takaki: ISIJ Inter., 56(2016), 1675-1680.
- 18) 石元良武, 道内真人, 南部将一, 朝倉健太郎, 井上淳哉, 小関敏彦: 日本金属学会誌, 73(2009), 720-727.
- 19) 高木節雄: 溶射, 高木節雄: 溶射, 62(2025), 1-7.
- 20) 森戸茂一: スマートプロセス学会誌, 2(2013), 110-118.
- 21) S. Gong, M. Zhang and J. Inoue: Acta Materialia, 280(2024), 120337.
- 22) 高木節雄: 溶射, 61(2024), 88-93.
- 23) 高木節雄: 日本金属学会誌, 83(2019), 107-118.
- 24) Y.Tanaka, S.Takaki, T.Tsuchiyama and R.Uemori: ISIJ Inter., 58(2018), 1927-1933.
- 25) 上野正勝, 中村勝治, 伊藤亀太郎, 峰松祐行: 鉄と鋼, 68(1982), 155-161.
- 26) G.R.Speich: Trans. Metall. Soc. AIME, 245(1969), 2553-2564
- 27) R.A.Grange, C.R.Hribal and L.F.Porter: Metall. Trans., 8A(1977), 1775-1785.
- 28) 高木節雄, 増村拓朗, 土山聡宏: 材料, 69(2020), 657-660.

- 29) 蔵元英一, 大沢一人, 堤哲男: まてりあ, 37(1998), 461-469.
- 30) 高木節雄: 熱処理, 64(2024), 107-116.
- 31) 中島孝一, 藤村佳幸, 松林弘泰, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 93(2007), 459-465.
- 32) J.E.Pratt: Acta Metallurgica., 15(1967), 319-327.
- 33) S.Morito, J.Nishikawa and T.Maki: ISIJ Inter., 43(2003), 1475-1477.
- 34) Y.Lan, H.J.Klaar and W.Dahl: Met. Trans. A, 23A(1992), 537-544.
- 35) S.Takaki, T.Masumura and T.Tsuchiyama: ISIJ Inter., 59(2019), 567-572.
- 36) A.J.Goldman: Trans. ASM, 57(1964), 900-908.
- 37) Y.Lan, H.J.Klaar and W.Dahl: Met. Trans.A, 23A(1992), 545-549.
- 38) D.J.Dingley and D.MacLean: Acta Metallurgica, 15(1967), 885-901.
- 39) G.Y.Chin and W.L.Mammel: Trans. Met. Sci. AIME, 239(1967), 1400-1405.
- 40) C.A.Wert: Trans. AIME, Journal of metals, 188(1950), 1242-1244.
- 41) 蔵元英一, 青野泰久, 北島一徳: 日本金属学会会報, 19(1980), 348-354.
- 42) 土山聡宏: 熱処理, 61(2021), 87-90.

第5章 総括

本研究は、鉄鋼材料のさらなる高強度化を目指すために、焼入マルテンサイト鋼において複雑に組み合わされている4つの強化機構の影響を、転位の運動に着目して定量的かつ正確に分離してそれぞれの強化機構の寄与を明らかにすることを目的として行ったものである。

まず、極低炭素マルテンサイト鋼を用いて、転位密度や転位の性質を含め組織の影響と転位強化機構の研究を行った。次に強化機構の影響を明らかにするためには、焼入マルテンサイトの真の強度を明らかにする必要があるため、焼入時の冷却過程で発生する自己焼戻しの影響を定量的に評価する方法についての研究を行った。さらに、焼入マルテンサイトの転位密度を正確に計測して転位強化量を見積り、固溶強化量を評価する研究を行った。

これらの研究により得られた結果は各章ごとに以下のようにまとめられる。

第1章「緒論」では、本研究の背景と目的および本研究に関連する従来の研究を概説し、本研究の特徴を記した。

第2章「極低炭素マルテンサイト鋼における転位密度の評価ならびに転位強化機構」では、炭素を含むマルテンサイト鋼は、自己焼戻しの影響や微細な内部下部組織により強化機構は大変に複雑になるため、炭素を添加することなく容易にラスマルテンサイト組織が得られる Fe-18%Ni 合金を試料として転位解析を行い、転位強化の機構を定量的に評価した。その結果、無炭素マルテンサイトにおいて旧 γ 粒径を変化させて引張試験を行い、変形量が 2 %以下の降伏過程において基地組織はほとんど影響をおよぼさないことが示された。旧 γ 粒径の異なる試料に対して mWH 法により転位解析を行った結果、マルテンサイト変態時に導入された転位のほとんどはらせん転位であり、転位密度は旧 γ 粒径によらず $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ とほぼ同じであった。この結果により、無炭素マルテンサイトにおいて転位強化量は旧 γ 粒径によらず同じであることを明らかにし、そのせん断応力 τ_y は Ni による固溶強化を含んだ摩擦力 τ_0 と転位強化量 $\Delta\tau_d$ を用いて、 $\tau_y = \tau_0 + \Delta\tau_d$ で表されることを明らかにした。また、マルテンサイト変態直後の転位分布は比較的均一なのに対し、1%塑性変形した時点ではラス内でナノ転位セルが形成されていることから、マクロな降伏は絡み合った転位が張出して運動する際に必要なしきい応力で決まると考えられる。この結果から Fe-18%Ni 合金の摩擦力 τ_0 は 122 MPa、転位強化量 $\Delta\tau_d$ は $166 \pm 28 \text{ MPa}$ と見積もることができた。

第3章「焼入マルテンサイト鋼における真の硬さの推定ならびに自己焼戻しの定量評価」では、炭素量の異なる炭素鋼とクロムモリブデン鋼を試料として焼入れを行い、焼戻しに

よる硬さの変化とその時の炭素の拡散面積から、拡散面積と焼戻硬さの関係を明らかにした。次に、 M_s 点が 350°C 以下で残留オーステナイトが存在しない S45C と SCM440 の軟化曲線を標準関数とすることで、自己焼戻しの影響を受けていない焼入材の真の硬さ HV^* を明らかにし、 HV^* と炭素量の関係は $HV^*[\text{MPa}] = 1750 + 8200\sqrt{\%C}$ で表されることを明らかにした。

さらに、焼戻しの影響を受けた試料の硬さを HV^* で除した値を焼入硬化率 H_s とすると H_s と炭素の拡散面積 S との関係は $H_s = 1 - 0.0052\{18 + (\log S)\}^2$ で表されることを明らかにした。これらの結果から、鋼種毎の活性化エネルギーを求めておくことで、焼入時の冷却曲線から M_{50} 点以下での積分拡散面積 S を求めることにより、自己焼戻しの程度を定量評価ができるようになった。

第4章「自己焼戻しの影響を受けていない焼入マルテンサイトにおける強化機構」では、市販の S45C 鋼を用いて旧 γ 粒径の異なる試料のビッカース硬さと組織の関係を調査し、基地組織の大きさによらずビッカース硬さはほぼ一定であり、転位密度についても約 $1.0 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ と一定であったことから、降伏強度に関して組織の影響は表れにくいことが考えられた。この理由として、転位の運動とマクロなせん断塑性ひずみを結びつける Orowan の式から、Taylor 因子を $M=2.15$ としマルテンサイト変態時に導入された転位（転位密度: $1.0 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ ）の約 15% が引張試験時に運動すると考えた時、ラスの平均的な厚さである 300 nm 程度の距離を転位が運動するだけで約 0.5% の塑性ひずみが生ずることから、ラス内の局所的な領域における転位の運動が降伏挙動に大きな影響をおよぼしていることを示した。このことから、Fig. 5-1 に示すように、本研究において焼入マルテンサイトの降伏強度における強化機構には結晶粒微細化強化の影響はほぼ現れず、その降伏せん断強度 τ_y は炭素による固溶強化の影響を含んだ臨界分解せん断応力 τ_0 と転位強化量 $\Delta\tau_d$ を加算した値 $\tau_y = \tau_0 + \Delta\tau_d$ に相当し、それぞれ次式で表されることを明らかにした。

$$\tau_y [\text{MPa}] = 236 + 1106\sqrt{\%C}$$

$$\tau_0 [\text{MPa}] = 56 + 1043\sqrt{\%C}$$

$$\Delta\tau_d [\text{MPa}] = 180 + 63\sqrt{\%C}$$

最後に第5章で各章の研究成果を総括した。

Movement of the mobile dislocations.

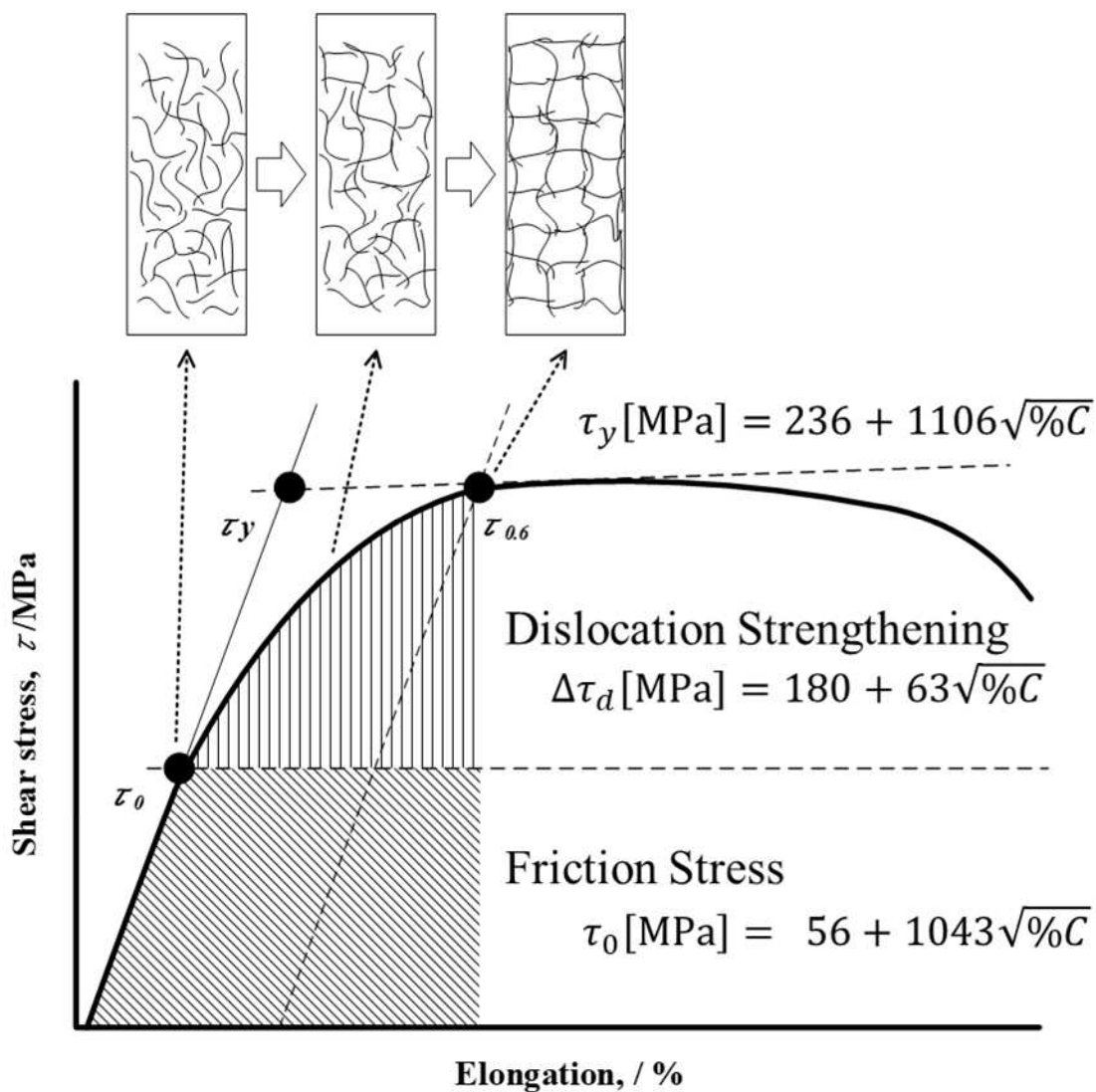


Fig. 5-1 Schematic illustration showing strengthening mechanism in yield behavior of quenched martensitic steel.

謝辞

本研究を遂行および本論文の作成にあたり、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 田中將己教授、九州大学鉄鋼リサーチセンター 重里元一教授に厚く御礼申し上げます。

そして、本研究を行う貴重な機会を与えていただき、鉄鋼材料の奥深さ、研究に挑む姿勢、意気込み、面白さをご指導いただき、研究の遂行および本論文の作成にあたっては、常に貴重かつ多大なご指導とご助言をいただきました九州大学 高木節雄名誉教授に心から感謝の意を表します。

本研究を高周波熱錬株式会社で実施するにあたり、代表取締役社長執行役員 大宮克己様、取締役専務執行役員 一色信元様、顧問 三阪佳孝博士をはじめとする関係上司の皆様より一方ならぬご支援とご鞭撻を賜りましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

また、高周波熱錬株式会社に入社してからこれまで、研究に対する姿勢や意義、社会人としての基礎をご指導いただき、常に励ましていただいた元代表取締役専務 川寄一博博士には心から感謝の意を表します。

本研究における実験やデータの整理においてサポートをしてくれた高周波熱錬株式会社研究開発本部 日山洋平様をはじめ、研究のため業務を離れることも多々あったにもかかわらずサポートをしてくれた同社研究開発本部の皆様には厚く御礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたり多方面より惜しみないご協力をいただきました研究室秘書 越智由香理様、テクニカルスタッフ小澤亜沙美様、鉄鋼リサーチセンター秘書 井芹絵美子様、材料工学部門長秘書 井上令子様ならびに土山研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究を遂行するにあたり、支え励ましてくれた妻、子供達、父と母に深く感謝いたします。