

低温焼戻しされた炭素鋼マルテンサイトにおける固溶炭素の挙動に関する研究

浦中, 祥平

<https://hdl.handle.net/2324/6787556>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



低温焼戻しされた炭素鋼マルテンサイトにおける
固溶炭素の挙動に関する研究

浦中 祥平

第1章 緒論	・・・1~18
1.1	研究の背景
1.2	マルテンサイト鋼の低温焼戻しに関する従来の研究
1.2.1	炭化物反応
1.2.2	残留オーステナイト
1.2.3	機械的性質
1.3	マルテンサイト鋼の機械的性質に及ぼす添加炭素の影響
1.4	マルテンサイト鋼中の固溶炭素量評価に関する従来の研究
1.4.1	電界放出型電子線マイクロアナライザー
1.4.2	3次元アトムプローブ
1.4.3	電気抵抗測定
1.5	本研究の目的および論文の構成
第1章	参考文献
第2章 電気抵抗測定法によるマルテンサイト鋼中の固溶炭素量評価	・・・19~44
2.1	緒言
2.2	実験方法
2.2.1	供試材作製および熱処理
2.2.2	各種試験
2.3	実験結果および考察
2.3.1	焼入マルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす添加炭素の影響
2.3.2	焼入マルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす諸因子の影響
2.3.3	マルテンサイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響
2.3.4	残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響
2.4	結言
第2章	参考文献
第3章 マルテンサイト鋼の硬さに及ぼす固溶炭素の影響	・・・45~77
3.1	緒言
3.2	実験方法
3.2.1	供試材作製および熱処理
3.2.2	各種試験
3.3	実験結果および考察
3.3.1	焼入材の硬さおよび組織
3.3.2	焼戻しに伴う硬さおよび組織の変化

3.3.3	マルテンサイト鋼の硬さに及ぼす各強化因子の影響	
3.3.4	マルテンサイト鋼における硬さと固溶炭素量の関係	
3.4	結言	
第3章	参考文献	

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす 残留オーステナイトの影響

・・・78~104

4.1	緒言	
4.2	実験方法	
4.2.1	供試材作製および熱処理	
4.2.2	各種試験	
4.3	実験結果および考察	
4.3.1	焼入材の硬さおよび組織	
4.3.2	焼戻しに伴う硬さおよび組織の変化	
4.3.3	焼戻しに伴う残留オーステナイトへの炭素の分配	
4.4	結言	
第4章	参考文献	

第5章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う機械的性質の変化

・・・105~136

5.1	緒言	
5.2	実験方法	
5.2.1	供試材作製および熱処理	
5.2.2	各種試験	
5.3	実験結果および考察	
5.3.1	焼入材および焼戻材の組織	
5.3.2	焼戻しに伴う硬さおよび組織の変化	
5.3.3	焼戻しに伴う強度・延性および靱性の変化に及ぼす固溶炭素の影響	
5.4	結言	
第5章	参考文献	

第6章 総括

・・・137~138

謝辞

第1章 緒論

1.1 研究の背景

炭素鋼マルテンサイトの焼入材は高強度である一方で延性・靱性に乏しいため、目的に応じた種々の温度で焼戻しを施すことで延性・靱性を向上させている。その中でも一般的に473 K以下で施される低温焼戻しは、強度の低下を抑えつつ延性・靱性を向上させることができるため、高強度・耐摩耗性が必要とされるシャフトや工具等の機械構造用鋼に古くから適用されてきた⁽¹⁾熱処理である。

低温焼戻しにおいては回復に伴う転位密度の低下や粒界移動を伴う粒成長・再結晶が生じない⁽²⁾ため、焼戻後においても焼入時に生成した多量の転位や微細な下部組織を維持している。このことから、低温焼戻しされたマルテンサイトの機械的性質に及ぼす組織的な因子の評価は困難を極める。マルテンサイト鋼の機械的性質には炭素量が大きく影響する⁽²⁻⁴⁾ことが知られているが、過去の研究において固溶炭素量を評価しつつ機械的性質を議論した例はほとんどない。この一つの要因として、マルテンサイト鋼における炭素は、八面体空隙に過飽和に固溶した炭素以外にも、転位や粒界に偏析した炭素や炭化物として析出した炭素等、様々な状態で存在しており、それらを区別することが困難であることが挙げられる。よって、低温焼戻しマルテンサイト鋼における機械的性質の調査においては、固溶炭素量の定量評価が鍵を握っていると言える。

マルテンサイト鋼中の固溶炭素量の定量評価手法として、近年では電界放出型電子線マイクロアナライザー(FE-EPMA)^(5,6)や3次元アトムプローブ(3DAP)^(7,8)を用いた解析手法が主流となってきた。しかし、これらの手法では炭素の固溶・偏析・析出等の存在状態を区別することが容易ではないことに加え、3DAPは試料サイズが数百 nm と小さく、FE-EPMAでは試料の表面情報しか取得できないという短所が存在する。マルテンサイト鋼は非常に不均一な組織を有している⁽⁹⁾ことが知られており、硬さなどのマクロな機械的性質には試料の平均固溶炭素量が大きく影響すると考えられることから、マクロな機械的性質の調査においてはこれらの手法が必ずしも適切であるとは限らない。試料の平均情報を得る手法として、古くから電気抵抗測定が利用されてきた。Meyzaud and Parniere⁽¹⁰⁾はフェライト鋼(%C < 0.03%)において固溶炭素量と比抵抗の関係を定式化しており、Speich⁽³⁾はこの関係式をマルテンサイト鋼に適用することで焼戻しに伴う固溶炭素量の変化を見積もっている。しかし、マルテンサイト鋼はフェライト鋼とは異なり多くの格子欠陥を含有していることに加えて、炭素を過飽和に固溶していることから、フェライト鋼(%C < 0.03%)で定式化された固溶炭素量と比抵抗の関係式をマルテンサイト鋼に適用できるかどうかは不明である。

さらに近年では、一般的な低炭素鋼においてもマルテンサイトラス界面にフィルム状の残留オーステナイトが存在する^(11,12)ことが知られるようになった。低温焼戻温度では一般的に残留オーステナイトの分解は生じない^(13,14)ため、残留オーステナイトが存在する場合にはマルテンサイト・残留オーステナイト間での炭素分配が生じる可能性がある。この場合、焼

戻しに伴う炭化物析出やマルテンサイト中の固溶炭素量の変化に影響を及ぼすと考えられるが、低温焼戻しにおける残留オーステナイトの影響を調査した例はほとんどない。

したがって本研究では、はじめにマルテンサイト中の固溶炭素定量評価手法を開発し、これを適用することでマルテンサイト鋼の硬さに及ぼす固溶炭素量の影響について明らかにした。さらに、残留オーステナイトが低温焼戻しにおける固溶炭素挙動に及ぼす影響についても調査を行い、最終的に、低温焼戻しされたマルテンサイト鋼の延性・靱性に及ぼす固溶炭素量の影響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。

1.2 マルテンサイト鋼の低温焼戻しに関する従来の研究

一般的な焼入普通炭素鋼の焼戻過程を Fig. 1-1^(2,13,14)に示す。約 173 K 程度からマルテンサイト中では固溶炭素の移動が認められ、173~363 K 間では炭素原子のクラスターが形成されることが報告されている。373~473 K 間ではマルテンサイト中に準安定炭化物が析出することが報告されており、この温度域は焼戻第一段階と呼ばれる。残留オーステナイトが存在する場合、約 553 K 程度で残留オーステナイトがフェライトとセメンタイトに分解することが知られており、この温度域は焼戻第二段階と呼ばれる。573 K 以上では準安定炭化物から安定炭化物であるセメンタイトへの遷移が生じることが知られており、この温度域は焼戻第三段階と呼ばれる。673 K 以下の焼戻しでは回復に伴う転位密度低下はほとんど生じず、転位密度は焼入時と同様 $10^{15}/\text{m}^2$ 以上と非常に高い状態にある。本節では、低温焼戻しにおいて本研究でとくに重要となる、準安定炭化物析出およびセメンタイトへの遷移に関する炭化物反応、残留オーステナイトへの炭素分配および残留オーステナイトの分解、機械的性質の変化について従来報告されている内容をまとめた。

1.2.1 炭化物反応

473 K 以下における焼戻第一段階では、安定炭化物であるセメンタイトの析出に先立って準安定炭化物が析出することが報告されている。Nagakura ら⁽¹⁵⁾は焼戻温度が 373 K を超えると、斜方晶の Fe_2C 炭化物(η 炭化物: P_{nm} , $a = 0.468 \text{ nm}$, $b = 0.432 \text{ nm}$, $c = 0.283 \text{ nm}$)が析出することを報告している。また、 η 炭化物は径 5 nm 程度であり、マルテンサイト母相の[001]および<100>方向に 100~200 nm の長さにとり数珠状に析出するとしている。一方 Lu ら⁽¹⁶⁾は、Fe-15%Ni-1%C 合金を用いてマルテンサイト鋼の室温時効について調査しており、300 K で 3 年間(約 95000 ks)の室温時効によりマルテンサイト中に η 炭化物が $[001]_{\alpha'} // [001]_{\eta}$ 、 $(110)_{\alpha'} // (020)_{\eta}$ の結晶方位関係を有して析出することを報告している。このように、373 K 以下の低温でも固溶炭素の拡散が生じるだけの時間保持をすることで η 炭化物析出が進行すると考えられる。

573 K 以上の焼戻第三段階では、準安定炭化物から斜方晶のセメンタイト(Fe_3C , θ 炭化物: P_{bm} , $a = 0.45248 \text{ nm}$, $b = 0.50896 \text{ nm}$, $c = 0.67443 \text{ nm}$)への遷移が生じることが報告されている。Nagakura ら⁽¹⁷⁾は 473~673 K における焼戻しにおいて、まず初めに焼戻第一段階で析出した η 炭化物を核にして、 θ 炭化物、 Fe_5C_2 炭化物(χ 炭化物: 単斜晶, $C_{2/c}$, $a = 1.1562 \text{ nm}$, $b = 0.4573 \text{ nm}$, $c = 0.5060 \text{ nm}$, $\beta = 97.74^\circ$)、高次炭化物 $\theta_n\text{-Fe}_{2n+1}\text{C}_n$ の複合炭化物(θ' 炭化物)が棒状に析出し、523 K 程度まで η 炭化物と θ' 炭化物が共存するとしている。さらに 523 K 以上では η 炭化物は消失して θ' 炭化物の成長に寄与し、553 K 以上では θ' 炭化物表面のセメンタイトが成長することで、最終的に棒状のセメンタイトが形成されることを明らかにしている。

これらの準安定炭化物は非常に微細にマルテンサイト母相に分散して析出するため、大きな析出強化を生じさせる可能性があるが、この際の析出強化量について定量的に評価した例はほとんどない。

1.2.2 残留オーステナイト

焼戻第二段階の温度域においては残留オーステナイトが分解することが知られている。Matsuda⁽¹⁸⁾は 1.1%C 鋼の 453 K での焼戻しに伴う残留オーステナイト量の変化を X 線回折により調査しており、Fig. 1-2 に示すように焼戻しに伴って残留オーステナイトが分解する挙動を明らかにした。このように、503 K 以下の温度であっても長時間の焼戻しによって残留オーステナイトは分解しうるといえる。

残留オーステナイトが分解しない低温での焼戻しにおいては、マルテンサイト中から残留オーステナイトへの炭素分配が生じる。Gouné ら⁽¹⁹⁾は Fe-25%Ni-0.4%C 合金の 348 K 焼戻しに伴う炭素分配を調査しており、Fig. 1-3 に示すように 3.6 ks 間の焼戻しによって、マルテンサイト中の炭素が残留オーステナイト中へ分配される様子を明らかにした。Gouné らは残留オーステナイト中の固溶炭素量変化については調査しているものの、焼戻しにおけるマルテンサイト中の固溶炭素挙動や機械的性質には言及していない。焼戻中に残留オーステナイトへの炭素分配が生じれば、マルテンサイト中の炭化物の析出量等にも影響し、焼戻しに伴う硬さや靱性の変化等にも影響を及ぼすと考えられるが、残留オーステナイトへの炭素分配が生じる際のマルテンサイト母相における固溶炭素挙動や機械的性質の変化について調査した例はほとんどない。

1.2.3 機械的性質

低温焼戻しに伴う機械的性質の変化について多くの報告例⁽²⁻⁴⁾がある。Fig. 1-4⁽⁴⁾に、0.2%C 鋼の焼戻しに伴う各種機械的性質の変化をまとめた。硬さや引張強さは焼戻温度の上昇に伴って緩やかに低下していることが分かる。これは、焼戻しに伴うマルテンサイト中の過飽和固溶炭素量の減少に対応していると考えられる。また、低温焼戻しにより弾性限が著しく上昇していることが分かる。これは、焼戻しに伴って炭素が転位へ偏析したことで、可動転位密度が低下したことに起因すると推察される。Fig. 1-5⁽⁴⁾に、添加炭素量を変化させたマルテンサイト鋼の焼戻しに伴う硬さ(a)および衝撃吸収値(b)の変化を示す。473 K 以上の温度での焼戻しでは硬さは単調に軟化していることが分かる。また、473 K 焼戻材に着目すると、焼入材と比較して衝撃吸収値が上昇していることが分かり、低温焼戻しによる靱性向上が確認できる。一方で、473 K 以上の温度では急激に衝撃吸収値が低下していることが分かる。この 473~673 K での脆化は低温焼戻脆化と呼ばれる。低温焼戻脆化の要因としては、炭化物遷移⁽²⁰⁾や残留オーステナイトの分解⁽²¹⁾等、様々な影響が指摘されている。

焼戻材では基本的に焼入材と比較して軟化するが、373 K での焼戻しでは特異的な硬化を示すことも報告されている。Speich⁽²⁾は 0.18%C 鋼を 373 K で焼戻すと、Fig. 1-6 に示すように短時間側で硬化を示すことを報告した。Speich はこの硬化について、炭素の転位偏析に起因すると説明している。しかし、転位偏析と同時に 1.2.1 項で述べた通り微細な準安定炭化物も析出していると考えられるので、析出強化についても考慮すべきであるが、373 K での特異的な硬化について炭化物の析出強化に基づいて考察した例はほとんどない。

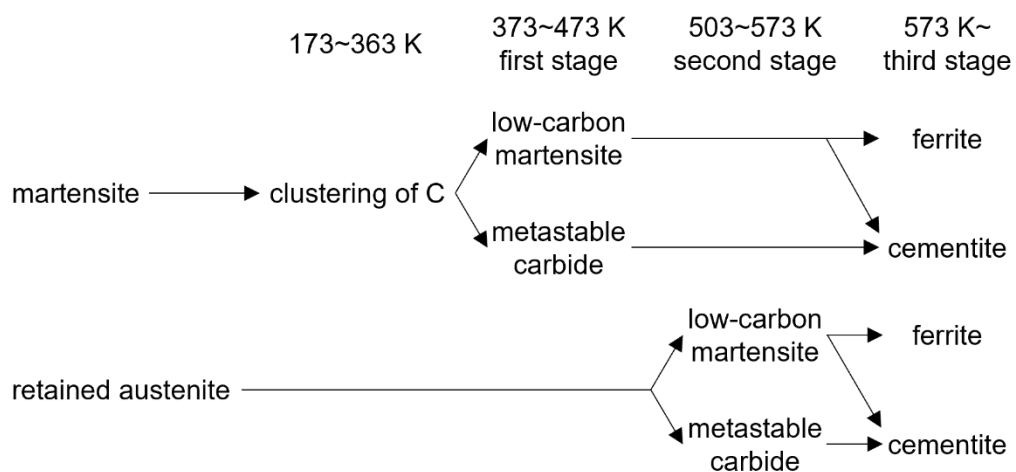


Fig. 1-1. Process of tempering of ordinary carbon steel^(2,13,14).

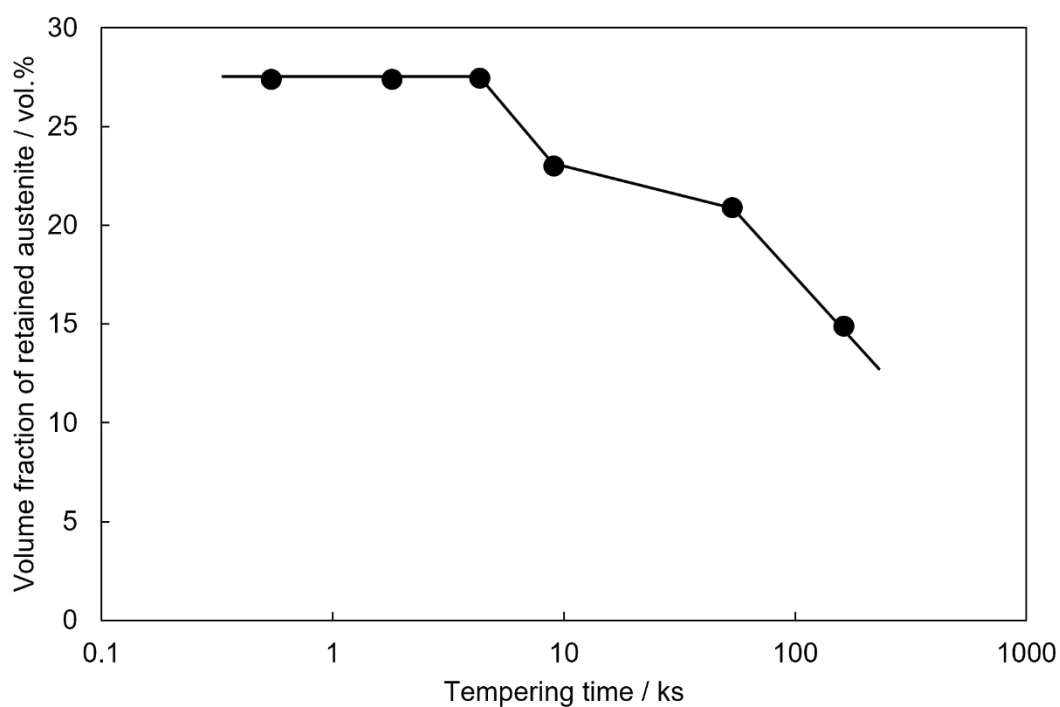


Fig. 1-2. Variation of volume fraction of retained austenite in 1.1C steel with tempering at 453 K⁽¹⁸⁾.

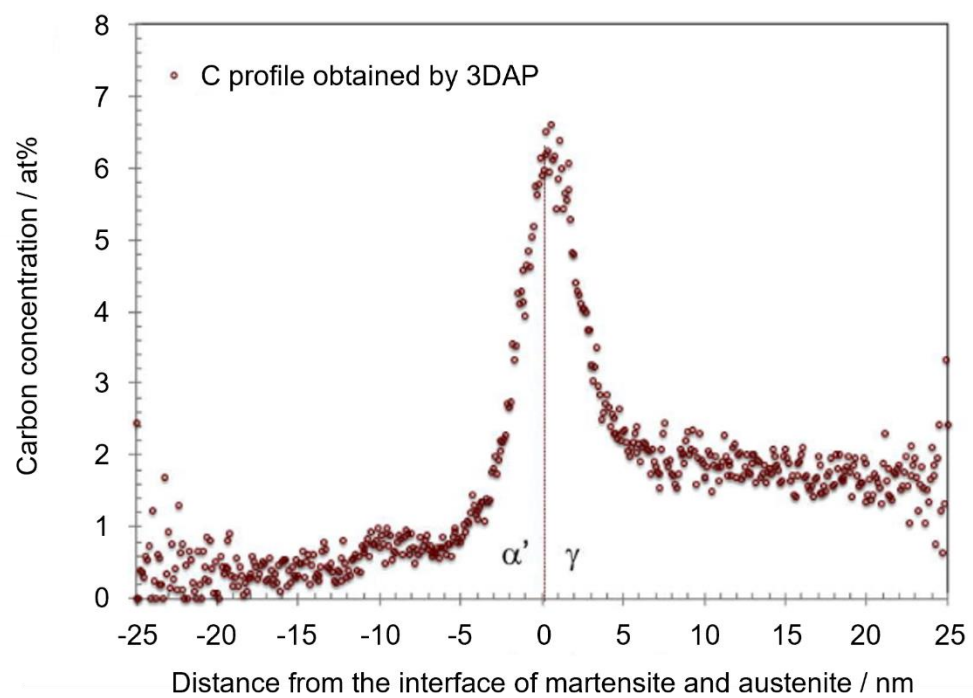


Fig. 1-3. Concentration profile of carbon obtained perpendicular to martensite / austenite interface obtained by 3DAP after 3.6 ks at 348 K in Fe-25%Ni-0.4%C alloy⁽¹⁹⁾.

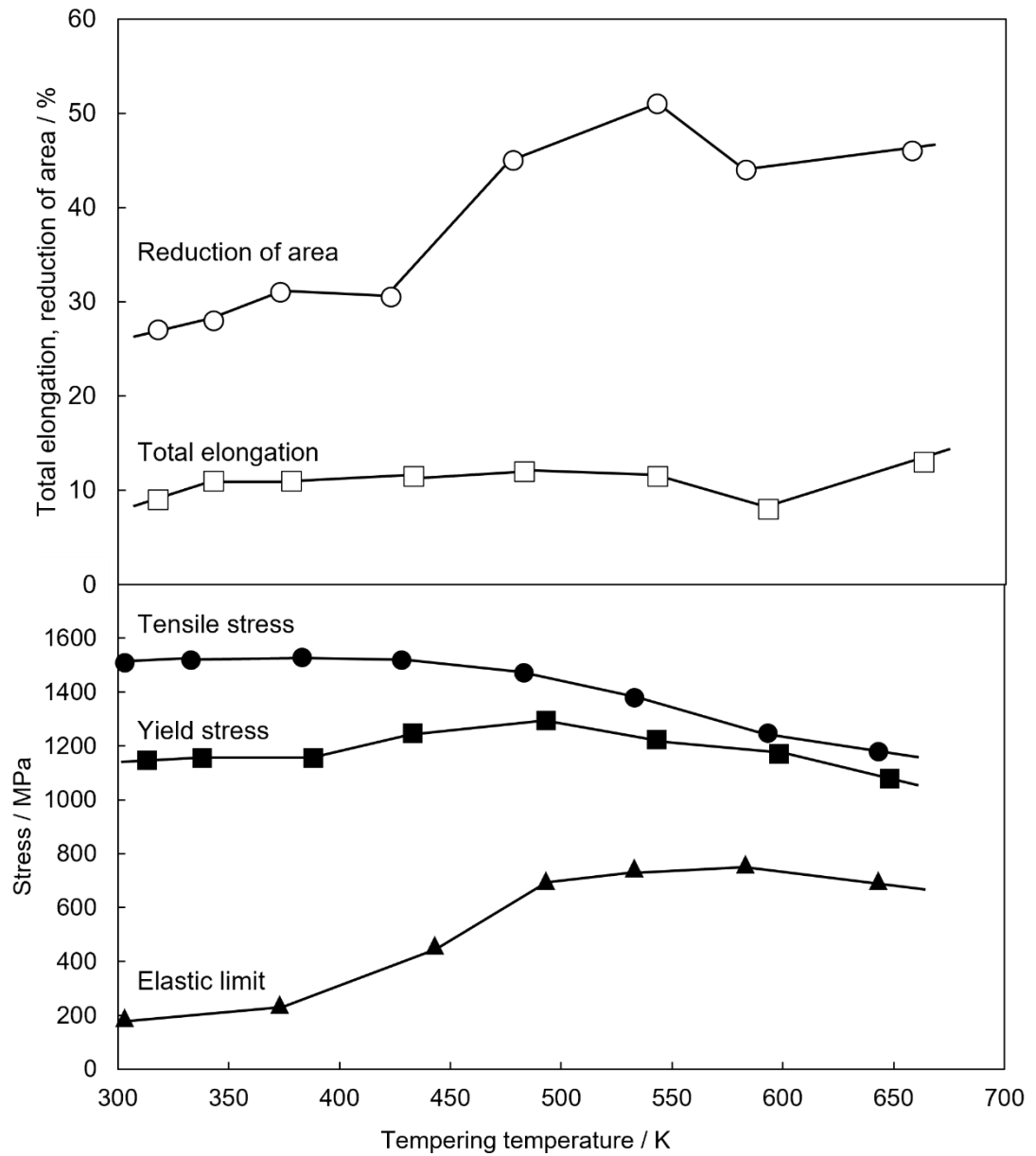


Fig. 1-4. Change in mechanical properties during tempering of 0.2%C steel⁽⁴⁾.

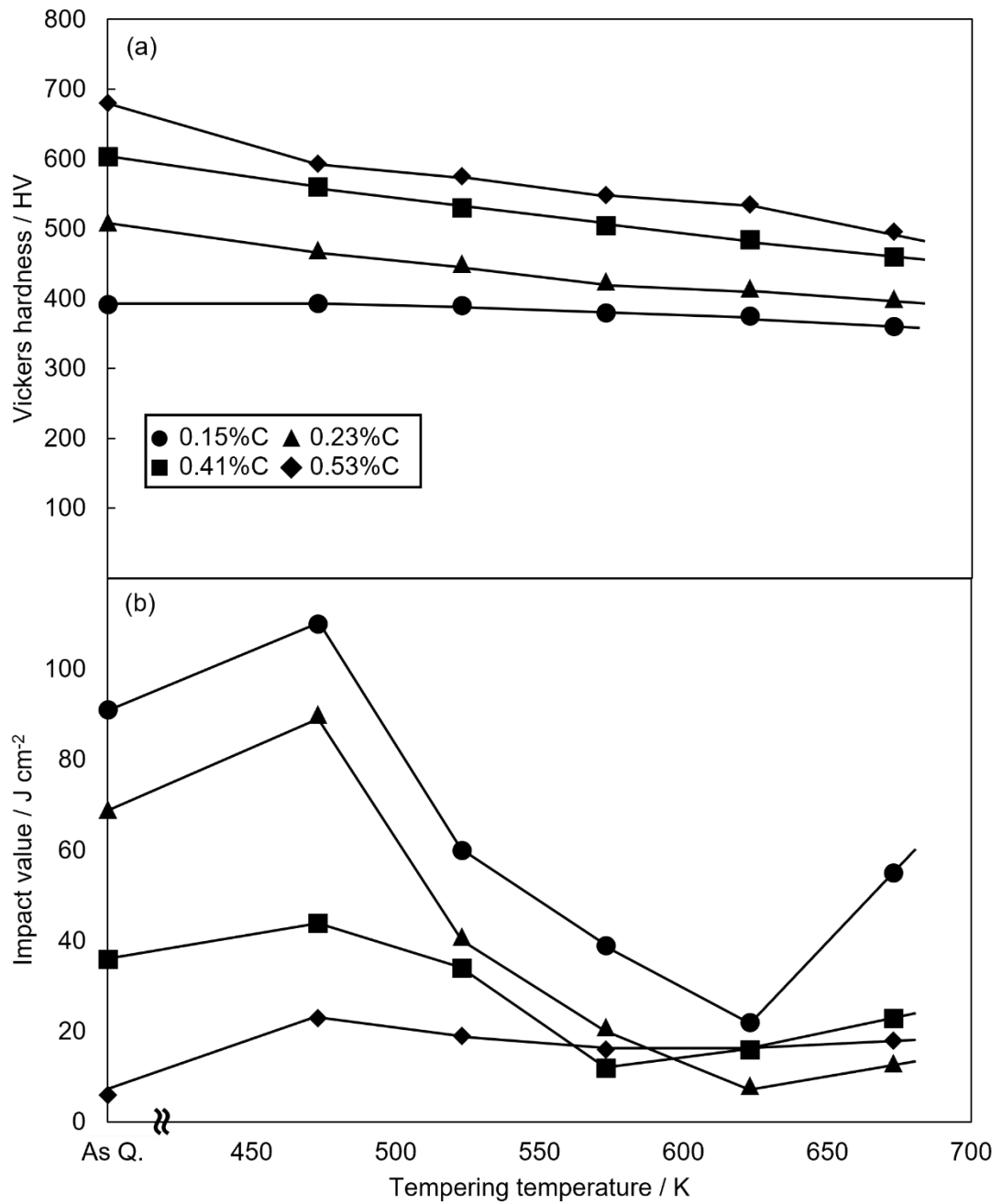


Fig. 1-5. Hardness (a) and impact value (b) of C steels tempered for 7.2 ks⁽⁴⁾.

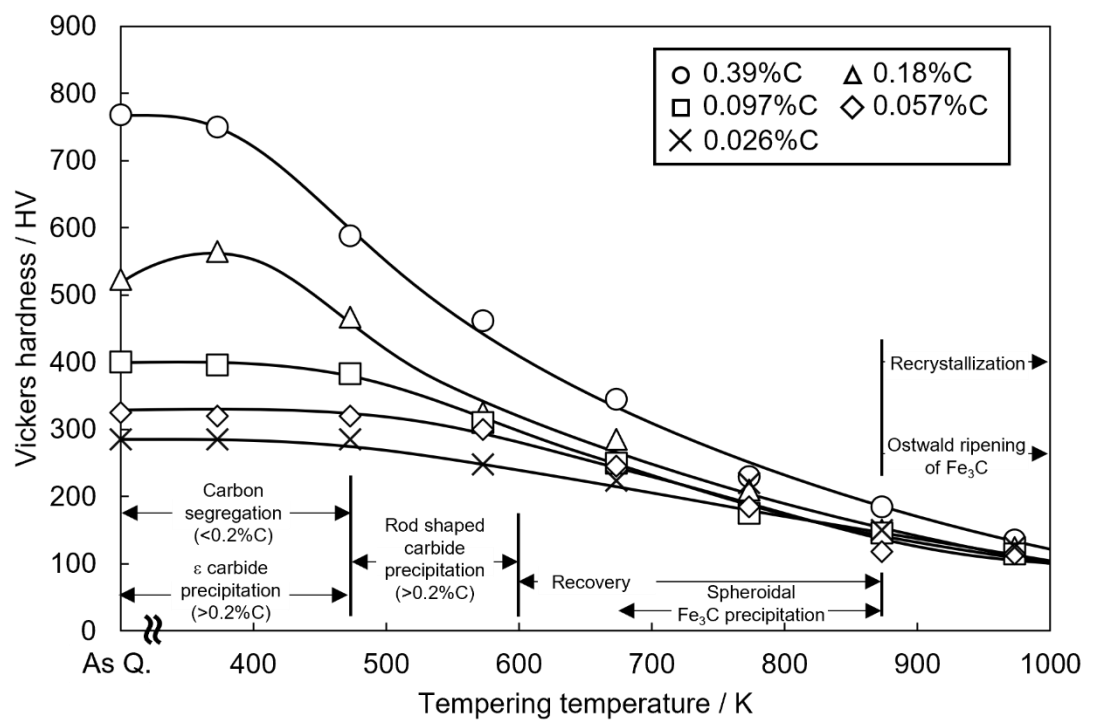


Fig. 1-6. Hardness of C steels tempered for 3.6 ks⁽²⁾.

1.3 マルテンサイト鋼の機械的性質に及ぼす添加炭素の影響

マルテンサイトの機械的性質には添加炭素量が大きく影響を及ぼす。例えば、靱性は Fig. 1-5(b)に示すように添加炭素量の増加に伴って低下するが、これは添加炭素量の増加に伴ってマルテンサイト母相が硬化したことに起因すると考えられる。

マルテンサイトの硬さに及ぼす添加炭素量の影響についても多くの研究者によって調査されてきた。Fig. 1-7 に過去に報告された添加炭素量と硬さの関係⁽²²⁾をまとめた。添加炭素量の増加に伴って硬さは上昇することが分かる。Speich ら⁽²³⁾は添加炭素量と硬さおよび降伏応力の関係を調査しており、Fig. 1-8 に示すように硬さおよび降伏応力は添加炭素量の2分の1乗に比例して上昇することを報告している。同様に、Owen ら⁽²⁴⁾や Kelly ら⁽²⁵⁾も炭素鋼マルテンサイトの降伏強度が C_{total} の2分の1乗に比例すると報告している。一方で、Cohen ら⁽²⁶⁾は3分の1乗則、Leslie ら⁽²⁷⁾は1乗則を提案している。本来マルテンサイトの強度には八面体空隙に過飽和に固溶した炭素が影響を及ぼすと考えられるが、合金系や冷却速度が異なると自己焼戻しの程度に差が生じ、同じ添加炭素量でも焼入材の固溶炭素量は変化してしまうため、研究者によって炭素量依存性に差が生じたと考えられる。以上のことから、マルテンサイト鋼の機械的性質を議論する上では、正確に固溶炭素量を評価することが重要となる。

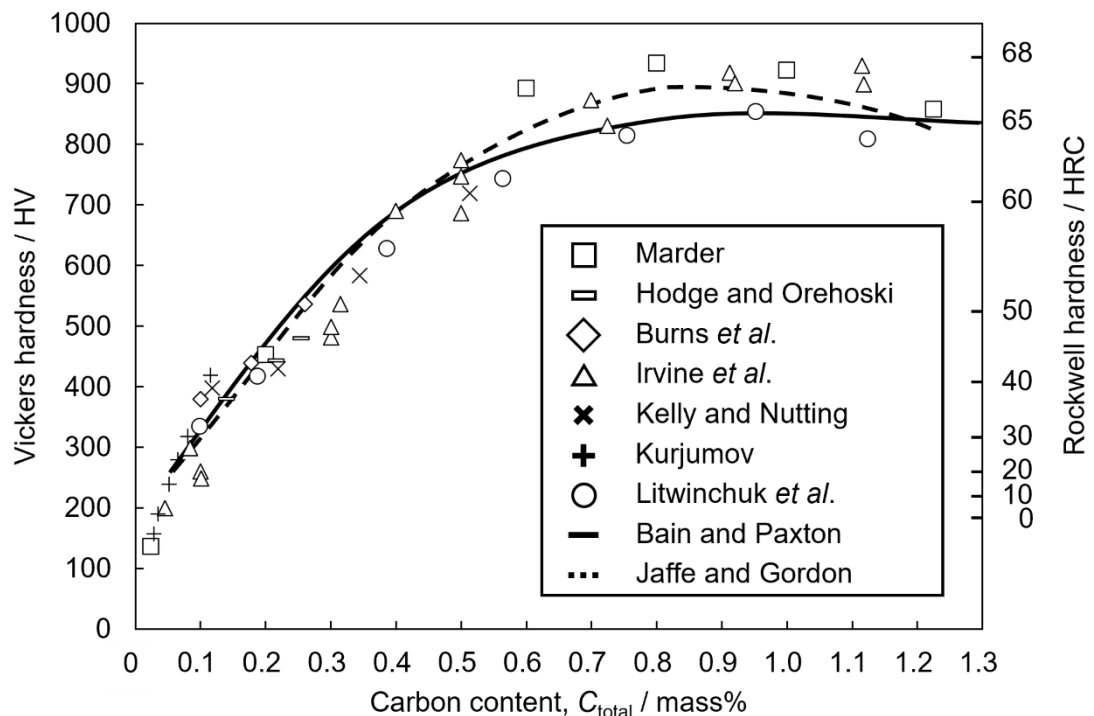


Fig. 1-7. Relationship between hardness and carbon content in as-quenched martensitic carbon steels⁽²²⁾.

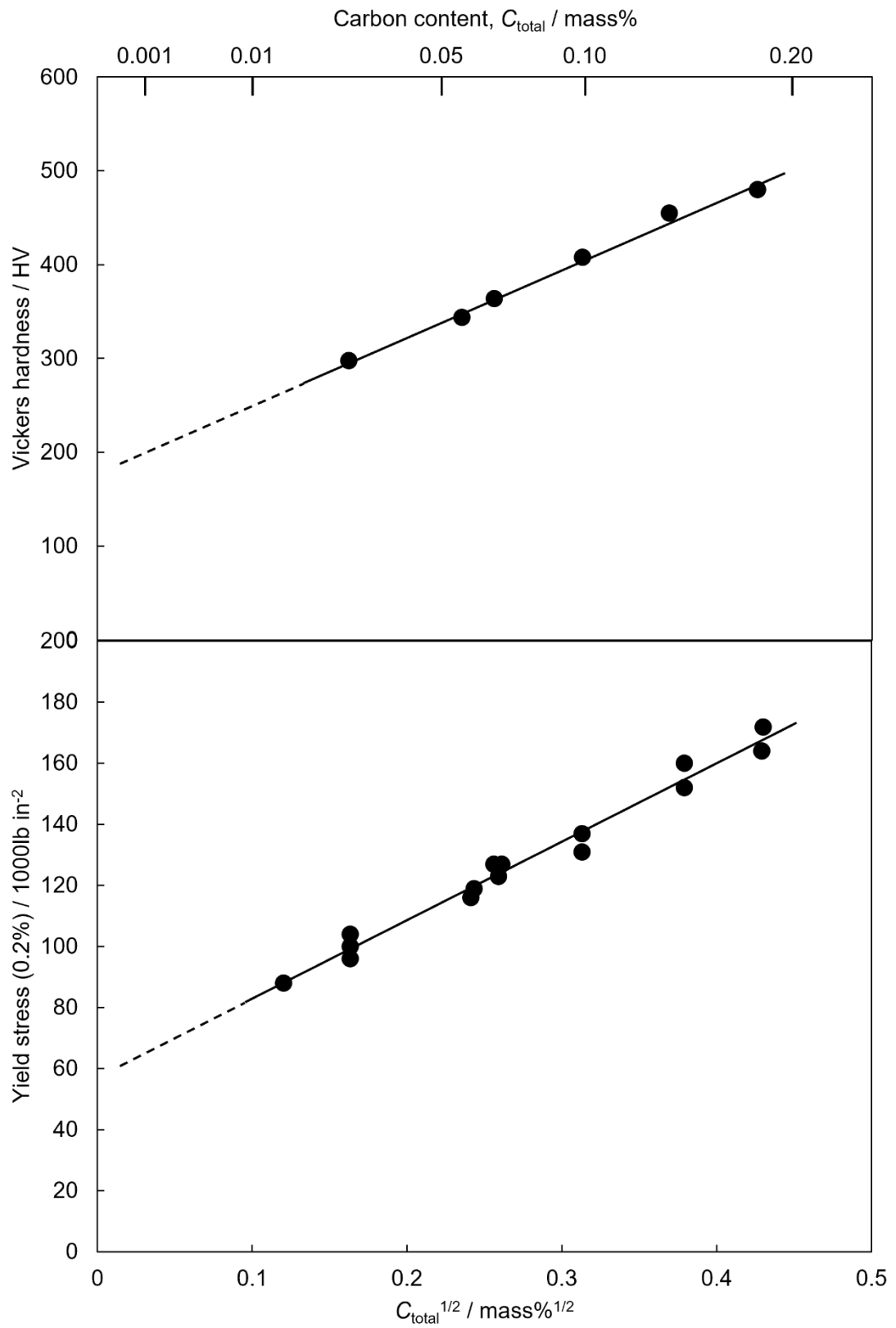


Fig. 1-8. Vickers hardness and yield stress of martensitic C steels as a function of $C_{\text{total}}^{1/2}$ (23).

1.4 マルテンサイト鋼中の固溶炭素量評価に関する従来の研究

前節では、マルテンサイト鋼において添加炭素量が靱性や強度等の機械的性質に大きく影響することを説明した。しかし、マルテンサイト鋼における炭素の存在状態として、八面体空隙に固溶した炭素以外にも、転位や粒界等の格子欠陥に偏析した炭素や炭化物として析出した炭素が考えられ、機械的性質に最も影響すると考えられる固溶炭素量を定量評価するのは容易ではない。本節では、従来のマルテンサイト鋼の固溶炭素量定量評価手法についてその特徴と問題点についてまとめた。

1.4.1 電界放出型電子線マイクロアナライザー

マルテンサイト鋼中の炭素量定量評価手法として、電界放出型電子線マイクロアナライザー(FE-EPMA)が用いられている。FE-EPMA 装置の模式図⁽⁵⁾を Fig. 1-9 に示す。電子線を試料表面に照射し、発生する特性 X 線を検出することで、試料を構成している元素と量を測定することができる。近年では、測定中における試料表面の分析箇所へ蓄積する炭化水素の汚染(カーボンコンタミネーション)を大幅に低減させる技術が開発されており、0.01%の精度で炭素量を評価することが可能になっている。Toji ら⁽⁶⁾は Q&P 鋼の炭素プロファイルを FE-EPMA を用いて解析し、Fig. 1-10 に示すようにマルテンサイトおよび残留オーステナイト中の固溶炭素の不均一性について議論している。このように、マルテンサイト鋼においても FE-EPMA を用いた炭素量解析が有効な場合もあるが、固溶状態と偏析・析出状態を区別できないことに加え、試料の表面情報しか取得できないという短所がある。

1.4.2.3 次元アトムプローブ

近年、3次元アトムプローブ(3DAP)を用いたマルテンサイト中の固溶炭素量評価が主流になりつつある。3DAP 装置の模式図⁽²⁸⁾を Fig. 1-11 に示す。針状試料に高電圧をかけることで、試料先端で電界蒸発したイオンが2次元検出器に到達し、原子配列が特定される。さらに、検出器に到達するまでの飛行時間からイオンの種類も同定することができ、検出された順番にデータを再構築することで3次元の原子分布が得ることができる。試料の元素情報を原子レベルで解析することができるため、転位や粒界への偏析や前掲 Fig. 1-3 に示したような炭素分配の調査において力を発揮する。Maruyama ら^(7,8)は、焼入炭素鋼の固溶炭素量について3DAPを用いて調査し、焼入材の正方晶性について議論している。また、3DAPの長所として、ある等濃度面(C_{th})を定めてクラスター解析⁽⁷⁾を行うことで、偏析炭素を除外して固溶炭素量を評価できる点が挙げられる。Fig. 1-11 に等濃度面を変化させた場合の炭素偏析解析例を示す。マルテンサイト鋼における固溶炭素量の定量評価においては、適切なクラスター解析が必要といえる。一方で、3DAPは試料サイズが数百 nm と微小であるため、試料の平均情報が得られているとは限らない点に注意が必要である。

1.4.3 電気抵抗測定

電気抵抗測定法は、試料のマクロな平均情報を敏感に取得することができるため、フェライト鋼やアルミニウム合金などの析出強化型合金においては古くから使用されてきた。また、同一試料を用いることで、焼戻しに伴う固溶炭素量の変化を連続的に解析できることも電気抵抗測定法の強みである。Meyzaud and Parniere⁽¹⁰⁾はフェライト鋼(%C<0.03%)において固溶炭素量(C_{sol})と比抵抗($\Delta\rho$)の関係を以下のように定式化した。

$$\Delta\rho [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.3 \times C_{sol} [\text{mass}\%] \quad (1-1)$$

この式を利用することで、Speich⁽³⁾はマルテンサイト鋼の固溶炭素量を見積もっている。しかし、マルテンサイト鋼はフェライト鋼とは異なり多量の格子欠陥を含んでいることに加え、炭素が過飽和に固溶していることから、式(1-1)をマルテンサイト鋼にも適用できるかどうかは不明である。マルテンサイトにおける固溶炭素量と比抵抗の関係を調査するためには、固溶炭素以外の格子欠陥や第二相の影響を分離評価する必要があるが、マルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響についてこれらを考慮して調査された例はほとんどない。

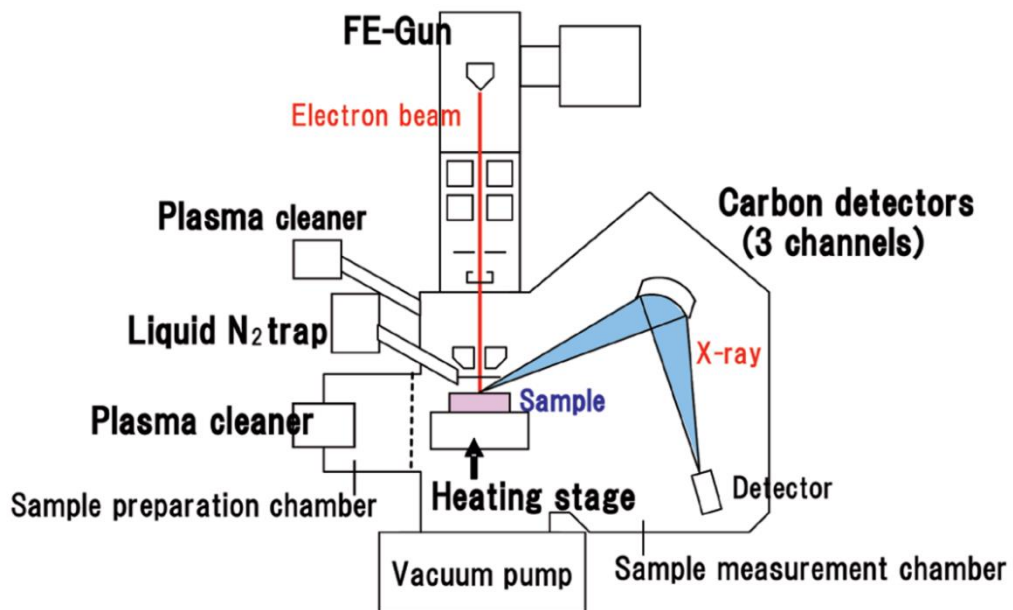


Fig. 1-9. Schematic diagram of instrument of FE-EPMA for carbon mapping in steels⁽⁵⁾.

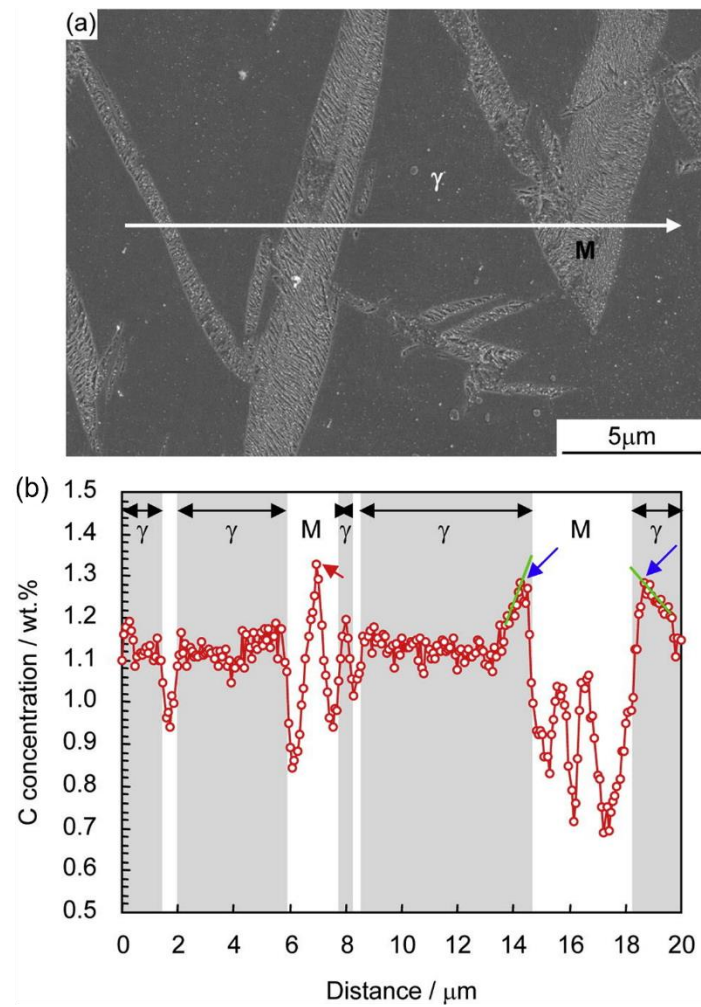


Fig. 1-10. SEM microstructures of 1.1%C steel A quenched to 290 K followed by partitioning at 673 K for 300 s(a) and carbon concentration profiles along the white arrows in (a) obtained by FE-EPMA(b)⁽⁶⁾.

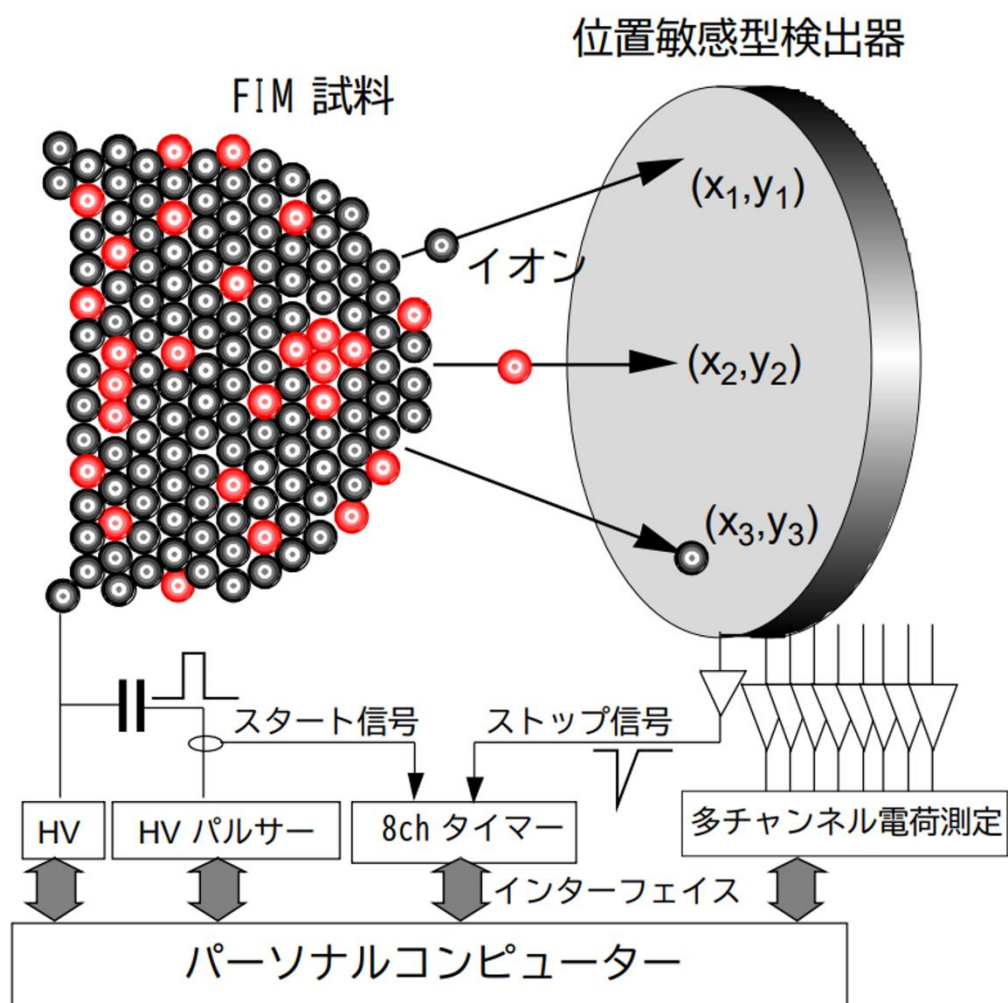


Fig. 1-11. Schematic diagram of instrument of 3DAP⁽²⁸⁾.

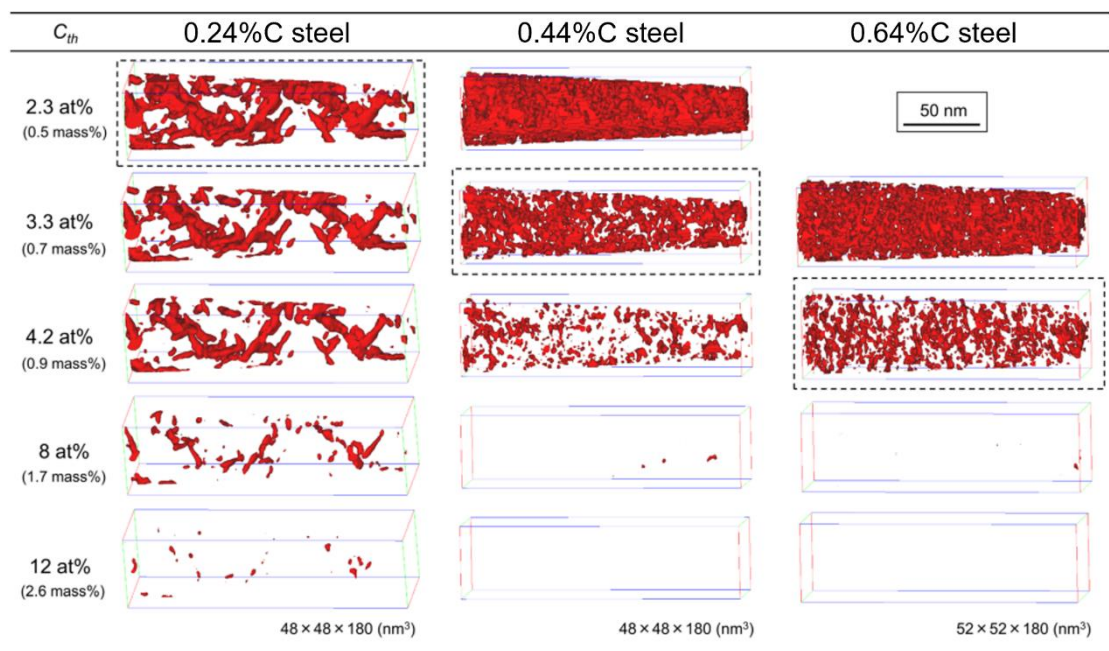


Fig. 1-12. Carbon aggregation interfaces defined by isoconcentration surfaces of 2.3, 3.3, 4.2, 8, and 12 at% for 0.24%C, 0.44%C, 0.64%C steels respectively⁽⁷⁾.

1.5 本研究の目的および論文の構成

本研究では、固溶炭素量を定量的に評価することで、低温焼戻マルテンサイト鋼における機械的性質の変化や、残留オーステナイトが低温焼戻しにおけるマルテンサイト中の固溶炭素の挙動に及ぼす影響について検討した。

本論文は以下の内容によって6章から構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景を述べた。

第2章では、炭素鋼マルテンサイトおよび残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響について明らかにし、低温焼戻したマルテンサイト中の固溶炭素定量評価手法を確立した。

第3章では、炭素鋼マルテンサイトの焼入材および焼戻材の固溶炭素量および硬さを調査することで、マルテンサイト鋼の硬さに及ぼす固溶炭素の影響を明らかにした。

第4章では、残留オーステナイトを含有する炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う固溶炭素量の変化を調査し、残留オーステナイトが低温焼戻しにおける組織および硬さに及ぼす影響について明らかにした。

第5章では、はじめに低温焼戻しに伴う固溶炭素量および硬さの変化について調査を行った。その後、低温焼戻しに伴う延性・靱性の変化について調査を行い、低温焼戻しされた炭素鋼マルテンサイトの延性・靱性に及ぼす固溶炭素の影響について明らかにした。

第6章では、各章での結果を総括した。

第1章 参考文献

- (1) K. Tsurumi: *Contents of the Journal of JSTP*, **4** (2021), 84.
- (2) G.R. Speich and W.C. Leslie: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1043.
- (3) G.R. Speich: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 2553.
- (4) 須藤一, 門間改三, 浅田千秋: 鉄鋼Ⅱ(新制金属講座新版材料編), 日本金属学会, 宮城 (1965).
- (5) T. Yamashita, M. Enomoto, Y. Tanaka, H. Matsuda and M. Nagoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **103** (2017), 622 (in Japanese).
- (6) Y. Toji, G. Miyamoto and D. Raabe: *Acta Mater.*, **86** (2015) 137.
- (7) N. Maruyama, S. Tabata and H. Kawata: *Metall. Mater. Trans. A*, **51** (2020), 1085.
- (8) N. Maruyama, S. Tabata: *Metall. Mater. Trans. A*, **52** (2021), 2576.
- (9) Y. Toji, H. Matsuda, M. Herbig, P. Choi and D. Raabe: *Acta Mater.*, **65** (2014), 215.
- (10) Y. Meyzaud and P. Parniere: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **71** (1974), 415 (in French).
- (11) S. Morito, K. Oh-ishi, K. Hono and T. Ohba: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 1200.
- (12) S. Morito, T. Ohba, A.K. Das, T. Hayashi and M. Yoshida: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 2226.
- (13) 鉄鋼材料 (講座・現代の金属学 材料編 4), 日本金属学会, 宮城 (2012).
- (14) 牧正志: 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老確圃, 東京 (2017).
- (15) Y. Hirotsu and S. Nagakura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974), 129.
- (16) W. Lu, M. Herbig, C.H. Liebscher, L. Morsdorf, R.K.W. Marceau, G. Dehm and D. Raabe: *Acta Mater.*, **158** (2018), 297.
- (17) S. Nagakura, T. Suzuki and M. Kusunoki: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **22** (1981), 699.
- (18) A. Matsuda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **8** (1972), 787.
- (19) M. Gouné, F. Danoix, S. Allain and O. Bouaziz: *Scr. Mater.*, **68** (2013), 1004.
- (20) M. A. Grossman: *Trans. AIME*, **167** (1946), 39.
- (21) R.M. Horn and R.O. Ritchie: *Metall. Trans.*, **9A** (1978), 1039.
- (22) G. Krauss: *Mater. Sci. Eng. A*, **273-275**(1999), 40.
- (23) G.R. Speich and H. Warlimont: *J. Iron Steel Inst.*, **206** (1968), 385.
- (24) M.J. Roberts and W.S. Owen: *ISI Spec. Rep.*, **93** (1965), 53.
- (25) J. Chilton, P. M. Kelly: *Acta Met.*, **16** (1968), 637.
- (26) M. Cohen: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224** (1962), 638.
- (27) W.C. Leslie and R.J. Sober: *Trans. ASM*, **60** (1967), 459.
- (28) K. Hono: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4**(1999), 474.

第2章 電気抵抗測定法によるマルテンサイト鋼中の固溶炭素量評価

2.1 緒言

マルテンサイト鋼は非常に不均一な組織を有しているため、硬さなどのマクロな機械的性質の調査においては平均的な固溶炭素量の定量評価が鍵を握っている。マルテンサイト鋼における固溶炭素量の定量評価手法としては、第1章でも述べた通り3次元アトムプローブ(3DAP)解析⁽¹⁻³⁾やField Emission-Electron Probe Micro Analysis(FE-EPMA)^(4,5)を用いた解析が主流ではあるが、これらの手法では試料のごく微小領域や表面での情報しか取得することができないため、マルテンサイト中の平均固溶炭素量を測定する手法としては必ずしも適切ではない。

一方で、電気抵抗測定法はバルク試料の平均組成情報を得ることができるため、古くから析出強化型合金鋼やアルミニウム合金の解析において利用されてきた。しかし、マルテンサイトの比抵抗には固溶元素だけでなく、格子欠陥や第二相など多くの因子に影響を受けると考えられる。したがって、固溶炭素量と比抵抗の関係を正確に定式化するには、炭素以外の因子の定量評価を同時に行い、それを評価に含めることが必要であろう。また、近年では高強度・高延性鋼の開発において残留オーステナイトを積極的に使用する傾向にある⁽⁶⁾。このような多量の残留オーステナイトを含有するマルテンサイトの比抵抗を正確に調査するにあたっては、残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響を明らかにする必要がある。

本章では、0~0.6%の炭素を添加した鋼を用い、炭素鋼マルテンサイトにおける固溶炭素が比抵抗に及ぼす影響について調査した。さらに、0~0.9%の炭素と10%のニッケルを添加することで残留オーステナイト量と残留オーステナイト中の固溶炭素量を変化させた鋼を用い、残留オーステナイトにおける固溶炭素が比抵抗に及ぼす影響についても調査することで、残留オーステナイトを含むマルテンサイトにおける比抵抗について検討を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材作製および熱処理

本研究では炭素量の異なる鋼材として Fe-2%Mn-0.5%Si-(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)%C 合金 (以下、*m*C 鋼: *m* = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6) (日本製鉄株式会社より提供) を準備した。Table 2-1 に供試材の詳細な化学組成およびマルテンサイト変態開始温度(M_s)の計算値を示す。 M_s の計算には下記の式⁽⁷⁾を用いた。

$$M_s [K] = 772 - 308 \times \%C - 32.4 \times \%Mn - 16.2 \times \%Ni - 10.8 \times \%Si \quad (2-1)$$

真空溶解で溶製した 150 kg インゴットを 1523 K で 7.2 ks 再加熱した後、1173 K 以上の温度で板厚 15 mm まで熱間圧延を施し、空冷した。その熱延板から切り出した $5 \times 5 \times 60 \text{ mm}^3$ の試料に対し、1373 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理を施した後に水冷し、さらに液体窒素中(77 K)で 0.6 ks のサブゼロ処理を行った(焼入材)。その後、一部試料ではオイルバスを用いて 373 K および 523 K での焼戻処理を行った。また、比抵抗に及ぼす合金元素の影響を除去するための参照材として、炭素を含まない Fe-2%Mn-0.5%Si 合金(0C 鋼)を用意し、973 K で 1.8 ks の熱処理後、空冷することでフェライト単相組織とした。

比抵抗に及ぼす残留オーステナイトの影響および残留オーステナイトにおける固溶炭素と比抵抗の関係を調査するために、Ni によりオーステナイト安定度を高め、サブゼロ処理後でもオーステナイトが残留するように合金設計した Fe-2%Mn-0.5%Si-10%Ni-(0, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9)%C 合金(以下、*n*C-10Ni 鋼: *n* = 0, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9)を用いた。Table 2-2 に供試材の詳細な化学組成、熱膨張試験により求めた M_s および後述する SEM-EBSD 解析により求めた焼入材の大角粒界密度(N_{HAGB})を示す。ここで、添加炭素量が 0.45%以上の試料については M_s が 373 K 以下と低く、焼入時の自己焼戻しはほとんど生じていないと考えられるので、本研究では固溶炭素量は添加炭素量と等しいと仮定する。本試料については、1373 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理を施した後に水冷し、さらに液体窒素中(77 K)で 0.6 ks のサブゼロ処理することでマルテンサイトと残留オーステナイトの二相組織とした。0.3C-10Ni 鋼については、その後種々の圧延率で冷間圧延を行い、残留オーステナイトを加工誘起マルテンサイト変態させることで、残留オーステナイト量が異なる試料を作製した(CR 材)。なお、焼入後の試料については室温時効による影響を低減するため、実験を行わない時間は 258 K で保存した。

2.2.2 各種試験

(a) 熱膨張試験

熱膨張試験機(アドバンス理工株式会社製、トランスマスターII)を用いて(0, 0.3, 0.45)C-10Ni 鋼における相変態挙動について調査を行った。試験片にはワイヤー放電加工機により $\phi 3 \times 10 \text{ mm}$ に切り出した丸棒を使用し、 N_2 ガス雰囲気中にて測定を行った。熱履歴のプログラムは、最初に加熱速度 10 K/s で 1373 K まで昇温しその温度で 1.8 ks 保持後、冷却速度 100 K/s で直ちに冷却するように設定し、接線法を用いて M_s を決定した。

M_s が室温以下である(0.6, 0.75, 0.9)C-10Ni 鋼については、室温以下の熱膨張挙動を計測できる熱膨張試験機(島津製作所製、TMA-60L)を用いて測定を行った。試験片には、1373 K で 1.8 ks のオーステナイト処理後、水冷することでオーステナイト単相組織を得た試料から、ワイヤー放電加工機により $\phi 10 \times 10$ mm に切り出した丸棒を使用した。冷却速度 0.15 K/s での冷却に伴う熱膨張曲線を得た後に、接線法を用いて M_s を決定した。

(b) 組織解析

光学顕微鏡および電界放出型走査電子顕微鏡(SEM)(Carl Zeiss Microscopy GmbH 製、Sigma 500、加速電圧: 20 kV)による電子線後方散乱回折(Electron Backscatter diffraction: EBSD)法により組織観察を行った。残留オーステナイト量は、Cu 管球を用いた X 線回折法および試料の飽和磁化量から求めた。直流型磁束計法⁽⁸⁾により 550 kA/m 磁場中での試料の飽和磁化量 (I_s)を実測し、次式に代入することで残留オーステナイト体積率(f_γ)を求めた。

$$f_\gamma = 1 - f_{\alpha'} = 1 - I_s / I_s^* \quad (2-2)$$

ここで、 $f_{\alpha'}$ はマルテンサイト体積率、 I_s^* は試料が 100%マルテンサイトの場合の飽和磁化量である。試料形状は $4 \times 4 \times 30$ mm³の角柱とした。

(c) 電気抵抗測定

試料中心部から $1 \times 1 \times 50$ mm³の試料を切り出し、四端子法⁽⁹⁾を用いて電気抵抗測定を行った。その際、試料を液体窒素中(77 K)に 0.06 ks 保持してから電流の向きを変え 2 回測定し、その平均値を比抵抗の測定値とした。ここで、比抵抗においてはマティーンセンの法則($\rho = \rho_L + \rho_i$)が成立することが知られている。 ρ_L は格子振動に由来する項で温度依存性を有するが、 ρ_i は不純物等に由来する項で温度依存性はないため、液体窒素中で測定することにより ρ_L の影響を極力除外した。

(d) 3次元アトムプローブ解析

一部の試料については組織中の炭素原子の分布を評価するため、3次元アトムプローブ解析(3DAP)(CAMECA LEAP 4000 XHR: レーザーパルス周波数 250 Hz, パルスエネルギー 30 pJ, 試料温度 50 K, ベース電圧 2~6 kV)を実施した。解析には熱処理した各試料から切り出した $0.5 \times 0.5 \times 15$ mm³の角柱試料を用意し、そこから二段階の電解研磨(酢酸 75%-過塩素酸 25%: AC 約 8 V およびブタノール 98%-過塩素酸 2%: DC 5~10 kV)により針状試料を作製した。検出された全炭素量からクラスター解析⁽¹⁰⁾により偏析または析出していると判定された炭素量を差し引き、その値を固溶炭素量とした。なお、クラスター解析では、溶質原子のランダム分布からの乖離を求めるために、同一クラスター内にあると判定するための最大距離 $d_{\max}$ と、クラスターと認識する溶質原子の最小個数 $N_{\min}$ の 2 つのパラメータを定義する必要がある。今回の解析では、3DAP 測定を行った試料(0.3C 鋼)中の炭素原子がランダムに分布したと仮定した際に、クラスターがないと判定される限界値として、 $d_{\max} = 0.8$ nm、 $N_{\min} = 15$ atoms の値を採用した。

Table 2-1. Chemical compositions (mass%) and M_s temperatures of carbon steels used in this study.

	C	Si	Mn	P	S	Fe	M_s [K] ⁽⁷⁾
0C	0.005	0.51	2.03	<0.001	0.0011	bal.	-
0.1C	0.10	0.50	1.99	<0.002	0.0009	bal.	671
0.2C	0.20	0.50	1.98	<0.002	0.0010	bal.	641
0.3C	0.31	0.50	1.98	<0.002	0.0010	bal.	610
0.4C	0.39	0.48	2.00	<0.002	0.0008	bal.	582
0.5C	0.49	0.48	2.00	<0.002	0.0009	bal.	551
0.6C	0.62	0.51	1.97	<0.002	0.0011	bal.	512

Table 2-2. Chemical compositions (mass%), M_s temperatures, and high-angle grain boundary densities (N_{HAGB}) of C-10Ni steels used in this study.

	C	Si	Mn	Ni	P	S	Fe	M_s [K]	N_{HAGB} [10 ⁶ m ⁻¹]
0C -10Ni	0.001	0.51	2.13	10.00	<0.002	0.0011	bal.	636	0.11
0.3C -10Ni	0.26	0.52	2.02	9.99	<0.002	0.0009	bal.	459	3.42
0.45C -10Ni	0.44	0.48	2.09	9.95	<0.002	0.0010	bal.	335	4.27
0.6C -10Ni	0.60	0.47	2.14	10.42	<0.002	0.0010	bal.	309	3.23
0.75C -10Ni	0.73	0.48	2.11	10.00	<0.002	0.0010	bal.	261	2.55
0.9C -10Ni	0.88	0.47	2.18	10.33	<0.002	0.0010	bal.	193	1.90

2.3 実験結果および考察

2.3.1 焼入マルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす添加炭素の影響

Fig. 2-1 に 0C 鋼(a), (e)および焼入材の 0.1C 鋼(b), (f)、0.3C 鋼(c), (g)、0.6C 鋼(d), (h)の光学顕微鏡観察写真と SEM-EBSD により得られた結晶方位マップを示す。0C 鋼は平均結晶粒径が数十 μm 程度のフェライト組織であるのに対し、炭素鋼ではいずれの組織もラスマルテンサイト組織を呈しており、炭素量の増加に伴いブロックが微細化する傾向が確認された。これらの各試料に電気抵抗測定を実施し、フェライト組織を有する 0C 鋼(図中白丸)および焼入れマルテンサイト(図中黒丸)の比抵抗(ρ)を添加炭素量(C_{total})で整理した結果を Fig. 2-2 に示す。 C_{total} の増加に伴って ρ が上昇していることが分かる。ただし、マルテンサイト鋼の比抵抗は、純鉄の比抵抗に(i)固溶合金元素(Mn, Si, C 等)、(ii)格子欠陥(粒界、転位等)、(iii)第二相(残留オーステナイト等)の影響が加算された値になっていると考えられるため、固溶炭素量の影響のみを抽出するには、これらの諸因子の影響をそれぞれ定量評価しておく必要がある。なお、図中には Speich⁽¹¹⁾が報告した実験結果(図中黒四角)も併示しているが、比抵抗が全体的に 0.18 $\text{m}\Omega\text{mm}$ 程度低い値となっている。これは、Speich の実験では純粋な Fe-C 二元合金が用いられていたため、2%の Mn と 0.5%の Si を含む本供試材よりも比抵抗が低い値になったと考えられる。実際、両者の差分は後述する比抵抗に及ぼす Mn と Si の影響により、定量的にも妥当であることが確認できる。一方、炭素量に対する比抵抗の増加傾向は、本実験結果と Speich の結果が良く一致しており、組成の違いによる自己焼戻しの程度の差異は小さかったことがうかがえる。

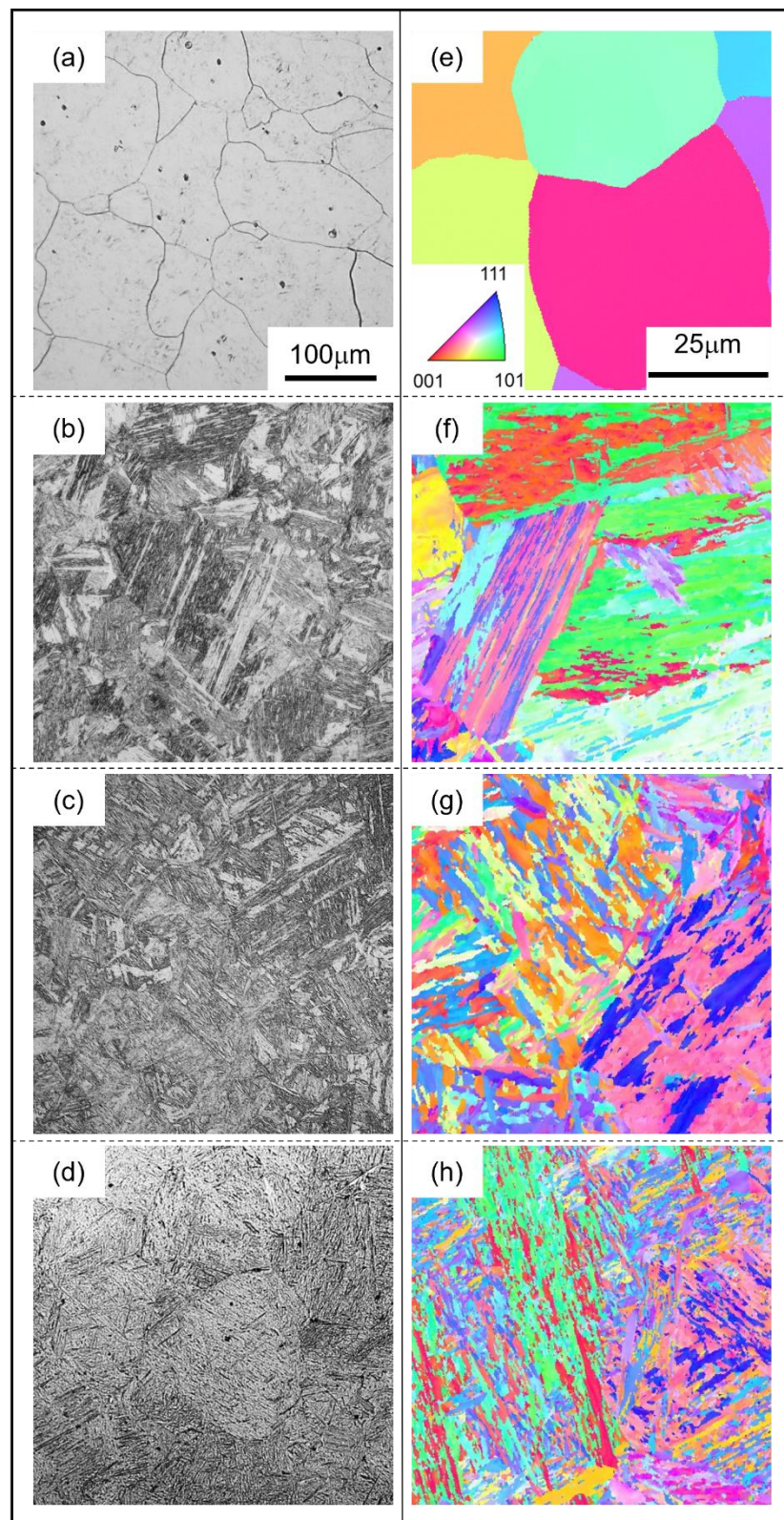


Fig. 2-1. Optical micrographs (a)-(d) and crystallographic orientation maps (e)-(h) of air-cooled 0 C steel (a) and (e), as-quenched 0.1 C (b) and (f), 0.3 C (c) and (g), and 0.6 C (d) and (h) steels.

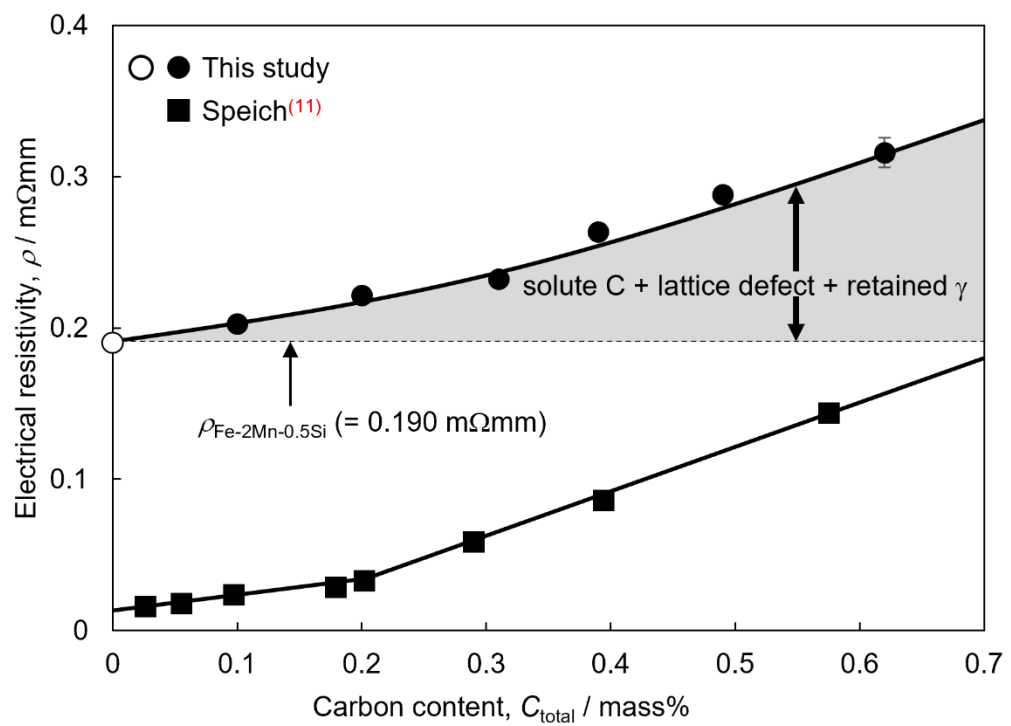


Fig. 2-2. Change in electrical resistivity as a function of carbon content in as-quenched martensite.

2.3.2 焼入マルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす諸因子の影響

(a) 置換型元素(Mn, Si)の影響

フェライト組織とした Fe-2Mn-0.5Si 合金(0C 鋼)の比抵抗($\rho_{\text{Fe-2Mn-0.5Si}}$)を実測すると 0.190 mΩmm であった。すなわち、Fig. 2-2 のグレーで示した領域(測定値のプロットと $\rho_{\text{Fe-2Mn-0.5Si}}$ の値を示す横線の差分)が固溶炭素、格子欠陥、残留オーステナイトの影響分となる。置換型元素の影響は大きいため、その影響を正確に見積もることが重要となる。より厳密な固溶炭素量の推定を行うためには、母合金の比抵抗を実際に測定することが望ましいが、それが難しい場合には Joubouji⁽¹²⁾が報告した、フェライト鋼の比抵抗に及ぼす置換型元素の影響を示す以下の式を用いることができる。

$$\Delta\rho_{\text{Mn}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = (0.0504 \pm 0.0008) \times \%Mn \quad (2-3)$$

$$\Delta\rho_{\text{Si}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = (0.133 \pm 0.003) \times \%Si \quad (2-4)$$

上式は純鉄に各種合金元素を添加したときの比抵抗の上昇量を示している。式(2-3), (2-4)を用いて純鉄に 2%の Mn と 0.5%の Si を添加した際の比抵抗上昇量を計算すると、それぞれ 0.1008 mΩmm, 0.0665 mΩmm と見積もられる。純鉄の比抵抗は 0.00704 mΩmm であるため、それに Mn と Si の影響を単純に加算すると比抵抗は 0.174 mΩmm となり、フェライト組織の Fe-2Mn-0.5Si 合金における実測値である 0.190 mΩmm と近い値が得られた。

(b) 転位および大角粒界の影響

Asano ら⁽¹³⁾はフェライト中の転位密度と比抵抗の関係を調査しており、転位密度を $N_{\text{dis}} [\text{m}^{-2}]$ とすると比抵抗変化 $\Delta\rho_{\text{dis}}$ は次式で与えられることを報告している。

$$\Delta\rho_{\text{dis}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 1.7 \times 10^{-18} \times N_{\text{dis}} [\text{m}^{-2}] \quad (2-5)$$

焼入マルテンサイトの転位密度とその炭素量依存性は Morito ら⁽¹⁴⁾により報告されており、添加炭素量の増加に伴い転位密度は上昇することが知られている。Morito らが報告した N_{dis} と、式(2-5)から計算した比抵抗変化 $\Delta\rho_{\text{dis}}$ を Table 2-3(b)にまとめている。0.1C 鋼とくらべて 0.6C 鋼の N_{dis} および $\Delta\rho_{\text{dis}}$ は 3.6 倍大きく、炭素量依存性が現れていることが分かるが、 $\Delta\rho_{\text{dis}}$ の値はいずれの試料でも 10^{-3} mΩmm オーダーであり、転位の影響は全体の 1~2%程度と非常に小さい。

Karolik and Luhvich⁽¹⁵⁾はフェライト中の大角粒界密度 $N_{\text{HAGB}} [\text{m}^2 / \text{m}^3 = \text{m}^{-1}]$ と比抵抗変化 $\Delta\rho_{\text{HAGB}}$ の関係式を下記のように提唱している。

$$\Delta\rho_{\text{HAGB}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 1.58 \times 10^{-9} \times N_{\text{HAGB}} [\text{m}^{-1}] \quad (2-6)$$

本研究では、マルテンサイト鋼中の N_{HAGB} を EBSD 測定により求めた。Fig. 2-3 に 0.1C 鋼(a)、0.3C 鋼(b)、0.6C 鋼(c)の大角粒界(> 15°)マップを示す。各マップ中の総大角粒界長さを測定領域の面積で除した値を L とすると、 N_{HAGB} は $(4 / \pi) \times L$ で算出できる⁽¹⁶⁾。その結果、0.1C 鋼、0.3C 鋼、0.6C 鋼における計算結果は、それぞれ $1.34 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, $1.73 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, $3.14 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ となり、0.1C 鋼と 0.6C 鋼を比較すると 2.4 倍の差があった。その他の鋼種でも同様の解析を行った結果および、式(2-6)により計算した $\Delta\rho_{\text{HAGB}}$ を Table 2-3(c)にまとめている。

大角粒界の影響は転位の影響とほぼ同等であり、いずれの試料でも比抵抗の測定値の1~2%程度に過ぎない。

Table 2-3(d)に示した転位および大角粒界による比抵抗上昇量 $\Delta\rho_{\text{dis}} + \Delta\rho_{\text{HAGB}}$ (図中、四角)と添加炭素量の関係を Fig. 2-4 に示す。なお、黒丸は比抵抗の測定値 ρ から置換型元素の影響 $\rho_{\text{Fe-2Mn-0.5Si}} (= 0.190 \text{ m}\Omega\text{mm})$ を引いた値をプロットしている。両者のプロットの近似曲線を 0%C まで外挿した値がほぼ一致していることから、仮に 0C マルテンサイト鋼を作製できたとすると、その比抵抗値は純鉄のそれに置換型元素、転位、大角粒界の影響を加算した値で説明できると言える。すなわち、マルテンサイト鋼における比抵抗値の炭素濃度依存性に及ぼす空孔や小角粒界といったその他の格子欠陥の影響は無視できるほど小さいと考えられる。以上の結果より、Fig. 2-4 中のグレーの領域が固溶炭素および残留オーステナイトの影響となる。

(c) 残留オーステナイトの影響

Fig. 2-5 は 0.4C, 0.5C, 0.6C 鋼の焼入材における X 線回折ピークを示す。0.4C 鋼には BCC 由来のピークしか確認できていないことから、それ以下の炭素量では残留オーステナイトはほとんど生成しておらず、比抵抗への影響も小さいと考えられる。0.5C、0.6C 鋼では明瞭なマルテンサイトの 110 ピーク(45°付近)の右側に小さな残留オーステナイトの 200 ピーク(51°付近)が現れており、それぞれ 1vol.%, 3vol.%の残留オーステナイトが生成しているという計算結果が得られた。この残留オーステナイトが比抵抗に及ぼす影響を検討するために、以下の実験を行った。

より多くの残留オーステナイトを生成させるために、Ni を 10%添加して M_s を低下させた 0.3C-10Ni 鋼を用意した。この試料の焼入材は約 6.4vol.%の残留オーステナイトを含んでいる。焼入材に種々の圧延率で冷間加工を施し、残留オーステナイトの一部を加工誘起マルテンサイトに変態させることで、残留オーステナイト体積率の異なる冷間圧延材(CR 材)を作製した。5%, 10%, 20%CR 材での残留オーステナイト体積率はそれぞれ約 3.3vol.%, 1.8vol.%, 0vol.%となり、これら試料を用いて残留オーステナイトが比抵抗に及ぼす影響を定式化した。0.3C-10Ni 鋼の焼入材および 5%, 10%, 20%CR 材の残留オーステナイト量と比抵抗の関係を Fig. 2-6 に示す。Akama ら⁽¹⁷⁾はマルテンサイトを冷間圧延しても転位密度がほとんど変わらないことを報告していることから、Fig. 2-6 には残留オーステナイトの影響のみが反映されていると考えてよい。残留オーステナイト量(f_T)の低下に伴い比抵抗は上昇しており、その変化量($\Delta\rho_T$)を表す式を Fig. 2-6 から下記の通り導出した。

$$\Delta\rho_T [\text{m}\Omega\text{mm}] = -0.75 \times f_T \quad (2-7)$$

ただし、準安定オーステナイト鋼(例えば Fe-29%Ni-0.26%C 合金⁽¹⁸⁾、Fe-28%Ni-0.28%C 合金⁽¹⁹⁾)を用いた過去の研究においては、マルテンサイト変態が生じてオーステナイト量が減少すると比抵抗が低下するという報告がある。本研究とはオーステナイトの組成や体積率、サイズ、分散状態、連結性などが全く異なるので単純な比較はできないが、場合によっては式(2-7)が適用できないケースも存在することに注意が必要である。

0.5C, 0.6C 鋼中の残留オーステナイト量はそれぞれ 1vol.%, 3vol.%であったので、式(2-7)を適用すると、比抵抗に及ぼす影響はそれぞれ-0.0075, -0.0225 m Ω mm と算出された。これらは決して無視できない大きさであることから、固溶炭素の影響のみを抽出するには全比抵抗 ρ からこれらの値を差し引く必要が生じる。

Table 2-3. Effects of substitutional elements (2%Mn-0.5%Si), dislocation density, N_{dis} , and high-angle grain boundary (HAGB) density, N_{HAGB} , on electrical resistivity.

	(a)	(b)		
	$\rho_{\text{Fe-2Mn-0.5Si}}$ [mΩmm]	N_{dis} [m ⁻²] ⁽¹⁴⁾	$\Delta\rho_{\text{dis}}$ [mΩmm]	$\Delta\rho_{\text{dis}}/\rho$
0.1C	0.190	0.90×10^{15}	0.00153	0.8%
0.2C		1.11×10^{15}	0.00189	0.9%
0.3C		1.30×10^{15}	0.00221	1.0%
0.4C		1.42×10^{15}	0.00241	0.9%
0.5C		2.00×10^{15}	0.00340	1.2%
0.6C		3.21×10^{15}	0.00546	1.7%

	(c)			(d)
	N_{HAGB} [m ⁻¹]	$\Delta\rho_{\text{HAGB}}$ [mΩmm]	$\Delta\rho_{\text{HAGB}}/\rho$	$\Delta\rho_{\text{dis}} + \Delta\rho_{\text{HAGB}}$ [mΩmm]
0.1C	1.34×10^6	0.00211	1.0%	0.00364
0.2C	1.16×10^6	0.00183	0.8%	0.00372
0.3C	1.73×10^6	0.00274	1.2%	0.00495
0.4C	2.14×10^6	0.00338	1.3%	0.00579
0.5C	2.89×10^6	0.00457	1.6%	0.00797
0.6C	3.14×10^6	0.00497	1.6%	0.0104

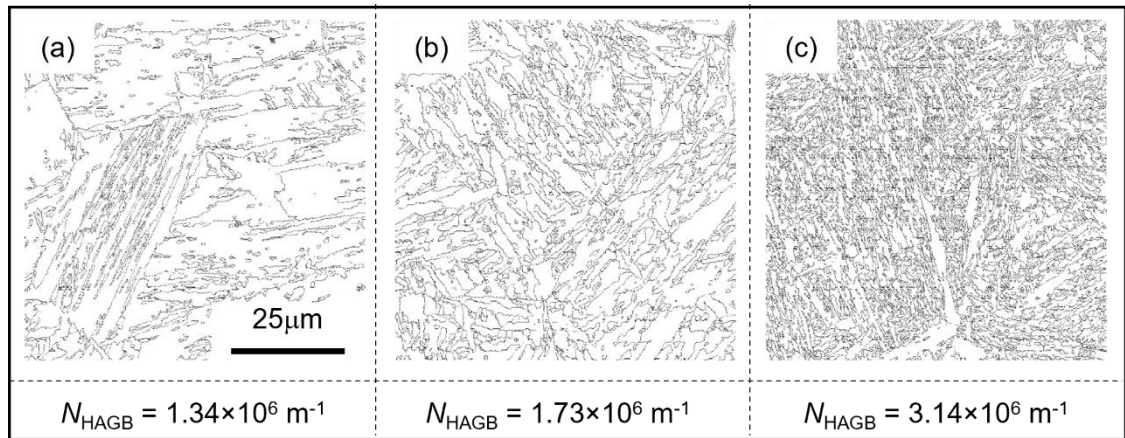


Fig. 2-3. High-angle ($> 15^\circ$) grain boundary maps for 0.1C (a), 0.3C (b) and 0.6C (c) steels.

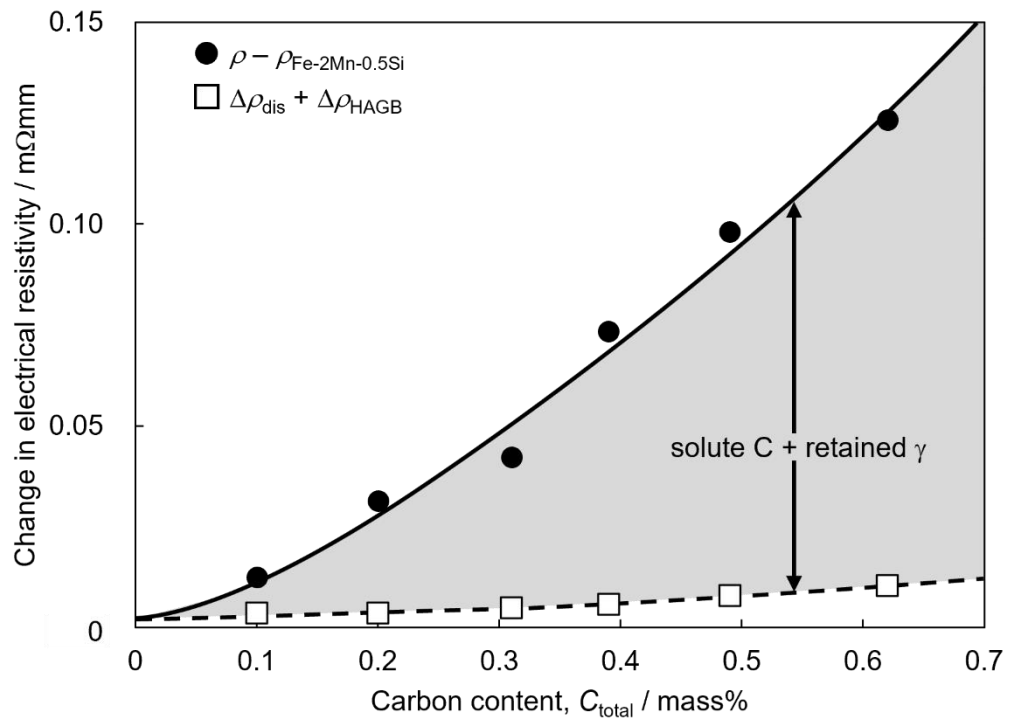


Fig. 2-4. Effect of lattice defects ($\Delta\rho_{dis} + \Delta\rho_{HAGB}$) on electrical resistivity in as-quenched martensites.

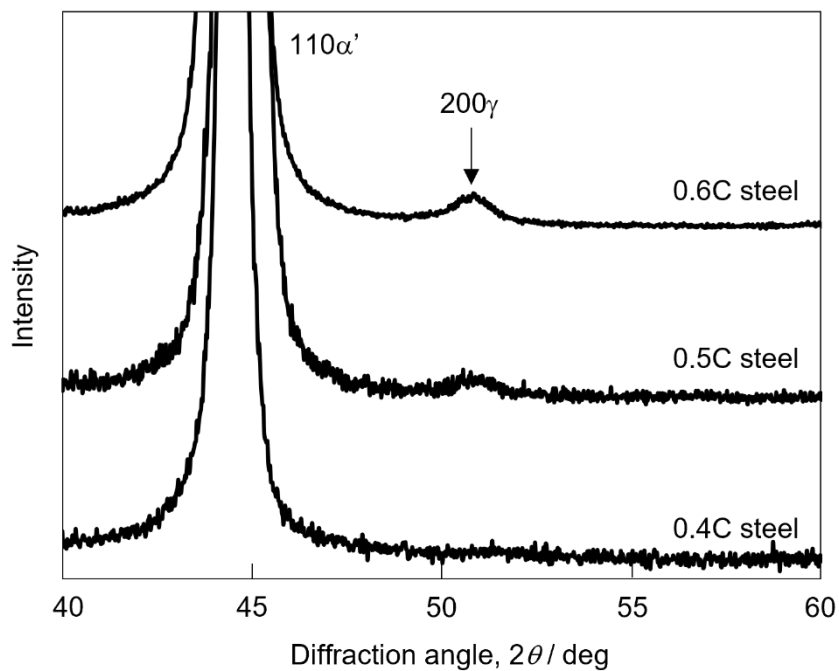


Fig. 2-5. X-ray line profiles of 0.4 C, 0.5 C and 0.6 C steels.

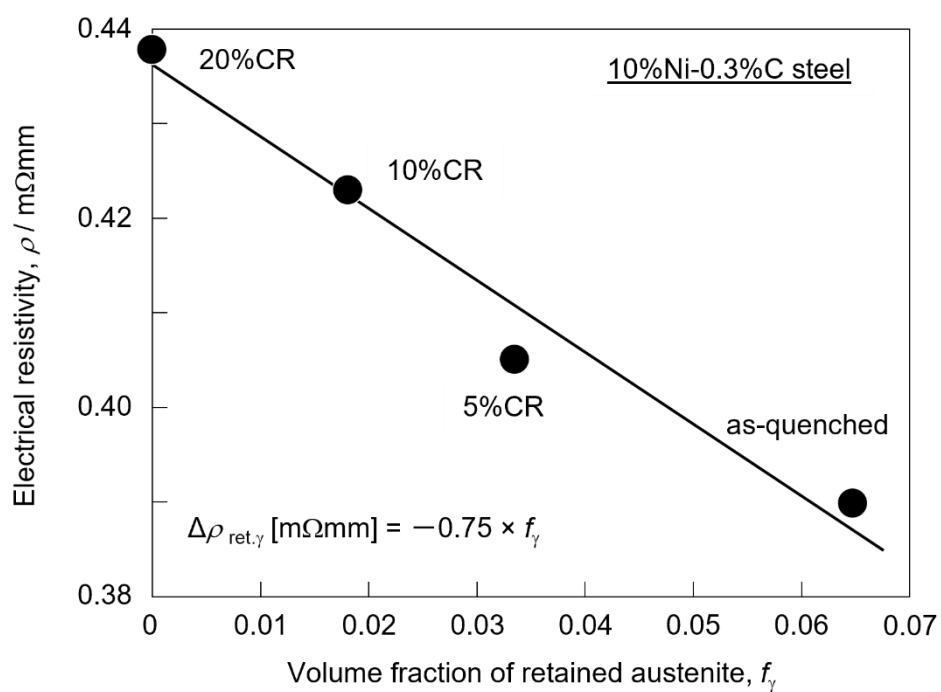


Fig. 2-6. Change in electrical resistivity as a function of volume fraction of retained austenite in 0.3C-10Ni steel.

2.3.3 マルテンサイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響

以上の実験結果によって明らかとなったマルテンサイトの比抵抗の内訳を整理すると、マルテンサイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}}$ は次式のように表現される。

$$\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}} = \rho - (\rho_{\text{Fe}} + \Delta\rho_{\text{sub}}) - (\Delta\rho_{\text{dis}} + \Delta\rho_{\text{HAGB}}) - \Delta\rho_{\gamma} \quad (2-8)$$

ここで、 ρ_{Fe} は純鉄の比抵抗、 $\Delta\rho_{\text{sub}}$ は置換型元素による比抵抗変化である。なお、転位や粒界に偏析した炭素は、八面体空隙に固溶した炭素に比べ、結晶格子を歪ませて電子を散乱させる効果が十分小さく、比抵抗に及ぼす影響も小さいと考えられる。したがって、 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}}$ は主にランダムに分布した固溶炭素に起因した変化量であるとして解析を進める。各鋼種における $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}}$ の計算結果を **Table 2-4(a)**に示す。ここで、 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}}$ からマルテンサイトの固溶炭素量を見積もるには、マルテンサイト中における実際の固溶炭素量を実験的に測定し、 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}}$ と関係づける必要がある。そこで、3DAP により固溶炭素量測定を実測した結果を **Fig. 2-7**に示す。ここでは、0.3C 鋼の焼入材における全 C 原子マップ(a)、ならびにクラスター解析により C がランダム分布ではなく、密集していると判定された領域の C 原子マップ(b)を示す。全 C 原子を質量分率に換算すると 0.30%という値が得られ、バルク材の化学分析結果とほぼ同等の値が得られることが確認された。クラスターと判定された領域の C 原子は転位や粒界に偏析した C 原子であると考えられ、その濃度を計算すると 0.17%となった。すなわち、全 C 原子量 0.30%から偏析 C 量 0.17%を差し引いた 0.13%が 0.3C 鋼の焼入材における固溶炭素量である(**Table 2-4(b)**)。一方、Maruyama ら⁽¹⁾は過去の研究において、幅広い炭素濃度領域で 3DAP を用いた焼入材の固溶炭素量の解析を行っている。そこで使用された試料の組成および冷却速度は本研究で用いた試料と大差がないため、焼入材の固溶炭素量も同程度であるとみなして各鋼種の固溶炭素量を整理した結果を **Table 2-4(c)**に示す。

Fig. 2-8には 3DAP により解析した固溶炭素量(C_{sol})(**Table 2-4(b), (c)**)と、式(2-8)より求めた固溶炭素による比抵抗変化量 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}}$ (**Table 2-4(a)**)の関係を示す。両者には良好な直線関係が成立しており、それを定式化すると以下ようになる。

$$\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\text{a'}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.25 \times C_{\text{sol}} [\text{mass}\%] \quad (2-9)$$

一方、1.4.3 項でも述べたように、Meyzaud and Parniere⁽²⁰⁾がフェライト鋼([%C]<0.03%)において求めた固溶炭素量と比抵抗の関係における係数は 0.30 mΩmm / mass%である。これを高炭素領域に外挿すると、式(2-9)と比較した場合 0.1 mΩmm あたり固溶炭素量を約 0.07mass%過小評価することになり、正確にマルテンサイト中の固溶炭素量を評価できるとは言えない。やはり高濃度に炭素を固溶するマルテンサイトに対しては、Meyzaud らの式を外挿して用いるべきではないと思われる。以上の結果から、マルテンサイト中の固溶炭素量(C_{sol})は以下の式で与えられ、その計算結果および添加炭素量(C_{total})に対する固溶炭素割合 $C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$ を **Table 2-4(d)**に示す。

$$C_{\text{sol}} [\text{mass}\%] = \{\rho - (\rho_{\text{Fe}} + \Delta\rho_{\text{sub}}) - (\Delta\rho_{\text{dis}} + \Delta\rho_{\text{HAGB}}) - \Delta\rho_{\gamma}\} [\text{m}\Omega\text{mm}] / 0.25 \quad (2-10)$$

なお、各項 $\Delta\rho_{\text{sub}}$ 、 $\Delta\rho_{\text{dis}}$ 、 $\Delta\rho_{\text{HAGB}}$ 、 $\Delta\rho_{\gamma}$ については、それぞれ既述の式(2-3)、(2-4)、(2-5)、(2-6)、(2-7)で与えられる。 C_{total} の増加による M_s 低下に伴い自己焼戻しが抑制されることで、固溶炭素割合 $C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$ が増加していることが分かる。低炭素鋼では約半分の炭素が固溶し

ているのに対し、 M_s が約 500 K の 0.6C 鋼は 9 割の炭素が固溶したままである。Takaki ら⁽²¹⁾ はマルテンサイト中の炭素拡散挙動と温度の関係をもとに、 M_s が 573 K 以下になると自己焼戻しが極端に抑制されることを予想しており、本研究の結果と一致している。また、Fig. 2-8 において、ほとんど炭素の偏析が生じていない 0.6C 鋼のプロットと原点を結ぶ直線上に全てのプロットが乗っているということは、 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{a'}$ は C_{sol} のみに影響を受けており、前述の通り、偏析炭素の $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{a'}$ への寄与は小さいということが確認できる。

マルテンサイト鋼を構造用材料として用いる場合、靱性の改善のために焼入後の焼戻しが必須となる。823 K 以上の高温焼戻しにおいては、添加された炭素のほとんど全てが炭化物として析出し、固溶炭素量は非常に低い値となる。一方、高強度が必要な部材に 473 K 以下で施される低温焼戻しの場合、炭化物の析出が抑えられるため、多くの固溶炭素が残存した状態になると考えられる。いずれにしても焼戻材の機械的性質を理解するためには、マルテンサイト基地中に残存する固溶炭素量を定量的に把握することが重要である。本研究で対象としている低温焼戻しにおいては、比抵抗変化のほとんどが固溶炭素量の低下に対応しているため、焼戻しに伴う比抵抗変化を測定することで、正確な固溶炭素量変化を式(2-9)から見積もることが可能となる。わずかに転位密度や粒界密度の低下が起こっていたとしても、式(2-5), (2-6)よりその影響は固溶炭素の影響に比べて極めて小さいため、無視できると考えて良い。Fig. 2-9 に 373 K および 523 K で焼戻した 0.3C 鋼の比抵抗変化および式(2-9)より算出した固溶炭素量変化を示す。また、373 K-3 ks, 523 K-1.8ks の条件で焼戻した試料の固溶炭素量を 3DAP で実測した値も同時に示している。電気抵抗測定の利点の一つとして、焼戻処理と電気抵抗測定を同一試験片で繰り返し行うことが容易であることが挙げられる。本実験結果においても、焼戻しにより比抵抗および固溶炭素量が連続的に減少していく様子が捉えられている。固溶炭素量の減少量に注目すると、523 K 焼戻しの場合には、373 K 焼戻しに比べて固溶炭素の減少が著しく大きく、炭化物の析出が急速に生じていることが分かる。また、373 K での低温焼戻しにおいて固溶炭素量変化の測定精度に着目すると、0.01%オーダーという微小な減少量をデータがばらつくことなく測定できている。一方、3DAP の結果では、373 K 焼戻材の結果は電気抵抗測定で得られた値とほぼ一致するものの、523 K 焼戻材では固溶炭素減少量の平均値が電気抵抗測定で得られた値と比較して小さく、3DAP では試料サイズが小さいがゆえに測定場所による誤差が大きいことがうかがえる。このことから、低温焼戻しに伴う平均固溶炭素量変化を連続的に調査する手法として、電気抵抗測定は極めて有効であるといえる。

Table 2-4. Effects of solute carbon on electrical resistivity, $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'}$, and solute carbon concentration, C_{sol} , estimated by 3DAP and electrical resistivity in each specimen. $C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$ represents ratio of solute carbon concentration to total carbon.

	(a)	(b)	(c)		(d)	
	$\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'}$ [mΩmm]	3DAP / this study	3DAP / Maruyama <i>et al.</i> ⁽¹⁾		Electrical resistivity	
		C_{sol} [mass%]	$C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$	C_{sol} [mass%]	C_{sol} [mass%]	$C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$
0.1C	0.009	-	50%	0.05	0.04	36%
0.2C	0.028	-	55%	0.11	0.11	56%
0.3C	0.037	0.13	65%	0.20	0.15	48%
0.4C	0.068	-	70%	0.27	0.27	69%
0.5C	0.098	-	80%	0.39	0.39	80%
0.6C	0.138	-	90%	0.56	0.55	89%

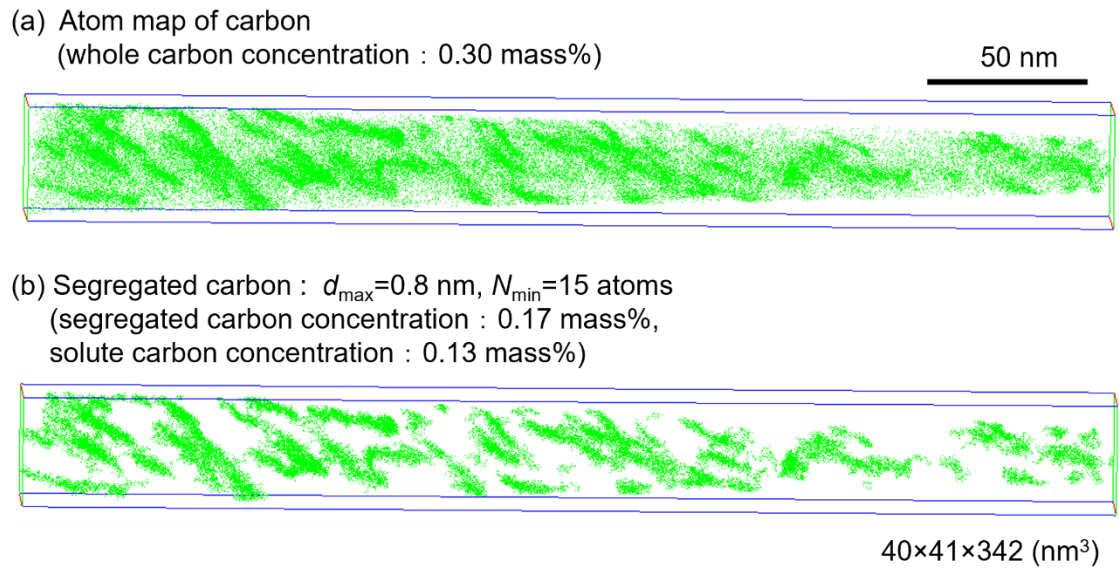


Fig. 2-7. Atom maps of whole carbon (a) and segregated carbon (b) analyzed by 3DAP in as-quenched 0.3C steel.

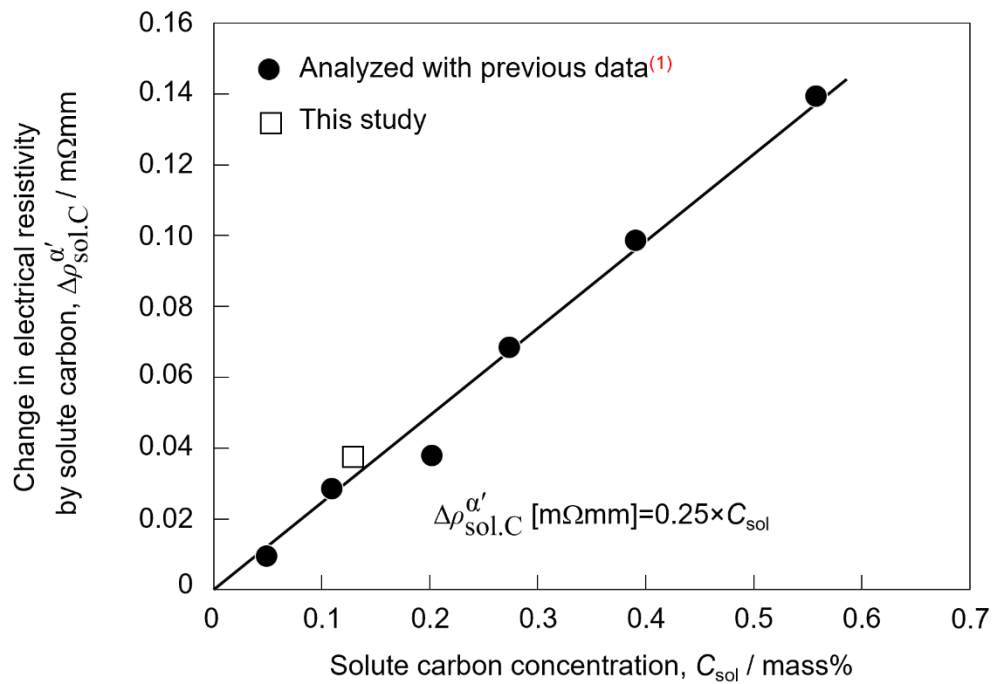


Fig. 2-8. Relationship between change in electrical resistivity by solute carbon and solute carbon concentration in as-quenched martensite of C steels.

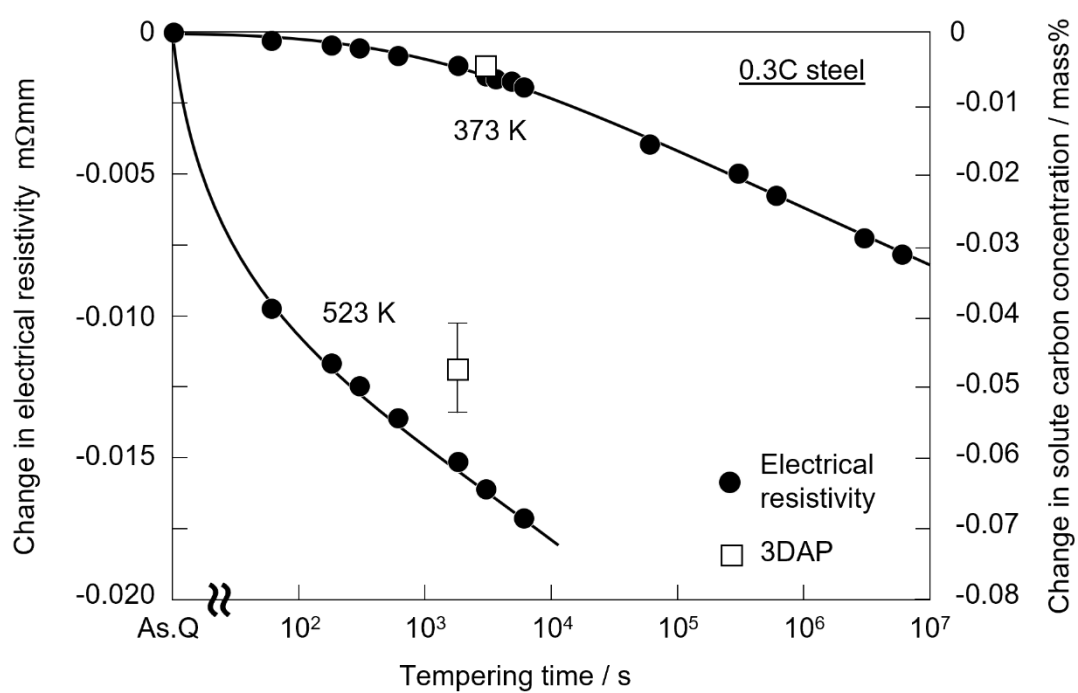


Fig. 2-9. Changes in electrical resistivity and solute carbon concentration as a function of tempering times at 373 K and 523 K in 0.3 C steel.

2.3.4 残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響

前節までで、マルテンサイト単一組織の固溶炭素量と比抵抗の関係(式(2-9))が明らかとなり、焼戻しに伴う固溶炭素量変化を連続的に測定することが可能となった。一方で、残留オーステナイトを含む炭素鋼マルテンサイトの焼戻しでは、マルテンサイト・オーステナイト間での炭素分配が生じると考えられるため、このようなマルテンサイト鋼の正確な固溶炭素量を調査する場合には、焼戻しに伴う残留オーステナイトの比抵抗変化を考量する必要があるといえる。そこで、添加炭素量と残留オーステナイト量を変化させた $n\text{C-10Ni}$ 鋼($n=0, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9$)を用いて、残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響の定量評価を試みた。

Fig. 2-10 に焼入材の 0C-10Ni 鋼 (a), (e)、 0.45C-10Ni 鋼 (b), (f)、 0.6C-10Ni 鋼 (c), (g)、 0.9C-10Ni 鋼 (d), (h)の光学顕微鏡組織と SEM-EBSD により得られた phase map を示す。phase map では赤色で Fe-BCC 相、緑色で Fe-FCC 相を表している。添加炭素量の増加に伴ってマルテンサイト組織が微細化しており、添加炭素量が 0.6% 以上ではマルテンサイトの形態がラスからレンズへ変化していることが分かる。また、添加炭素量の増加に伴って M_s が低下したことで残留オーステナイト量の増加が確認できる。ここで、 0C-10Ni 鋼は BCC 単相であることを XRD により確認している。さらに、 0C-10Ni 鋼では焼入過程におけるフェライト析出は生じていないことを熱膨張試験により確認している。以上のことから、 0C-10Ni 鋼はマルテンサイト単一組織を有していると言える。**Fig. 2-11** に各試料の残留オーステナイト体積率を式(2-2)を用いて求めた結果を示す。ここで、式(2-2)における I_s^* は 0C-10Ni 鋼の値を使用した。添加炭素量の増加に伴い残留オーステナイト量は増加し、 0.9C-10Ni 鋼では約 $53\text{vol.}\%$ と測定された。

ここで、転位密度と大角粒界密度が比抵抗に及ぼす影響を式(2-5)、(2-6)を用いて評価した。Morito ら⁽¹⁴⁾は TEM 観察により炭素鋼マルテンサイトの転位密度を測定しており、添加炭素量が 0.61% のときに最大値($3.21 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)をとり、それ以上ではマルテンサイトの形態がラスからレンズに変化することで転位密度が減少することを報告している。さらに、 0C-10Ni 鋼と組成が近い 0C-11Ni 鋼焼入材の転位密度を $0.38 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と報告している。そこで、本研究においても Morito らが報告している転位密度と同程度の差($(3.21 - 0.38) \times 10^{15} \text{ m}^{-2} = 2.83 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)が添加炭素量の違いにより生じていると仮定すると、この転位密度の差に起因した比抵抗の差は式(2-5)を用いて約 $0.0048 \text{ m}\Omega\text{mm}$ と算出されるが、これは(2-9)式で表される固溶炭素が比抵抗に及ぼす影響と比較すると無視できるほど小さいことが分かる。次に、大角粒界密度の影響について式(2-6)を用いて見積もった。**Table 2-2** に示す通り 0.6C-10Ni 鋼では 0C-10Ni 鋼よりも大角粒界密度が 40 倍高いが、この差に起因した比抵抗差はたかだか $0.0066 \text{ m}\Omega\text{mm}$ と算出され、大角粒界密度の影響についても無視できるほど小さいことが明らかとなった。以上の結果から、本研究では試料間の転位密度差および大角粒界密度差に起因した比抵抗への影響は無いものとして議論を進める。

Fig. 2-12(a)に白丸で各試料の実測比抵抗(ρ_{total})を示している。また、マルテンサイト単一組織の場合に式(2-9)より予想される比抵抗($\rho_{\alpha'}$)を破線で図中に示している。 ρ_{total} は固溶炭素

量の増加に伴って初めは $\rho_{\alpha'}$ に沿って上昇するが、高炭素側では傾きが次第に緩やかになることが分かる。これは、マルテンサイト母相と比較してオーステナイト相の比抵抗が低いことを示唆していると言える。

残留オーステナイト中の比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響を定量評価するためには、実測比抵抗(ρ_{total})をマルテンサイトの比抵抗($\rho_{\alpha'}$)の寄与と残留オーステナイトの比抵抗(ρ_{γ})の寄与とに分離する必要がある。複相組織の比抵抗を各相の比抵抗に分離する方法として、比抵抗の複相モデルが提案されている。本研究では、典型的な4種類の複相モデルを実測比抵抗に適用し、各モデルの妥当性について検討した。

Fig. 2-13 に本研究で用いた4種類の複相モデルの模式図を示す。最も単純な複相モデルとして、電流方向に対して2組織が垂直に積層した直列モデル(**Fig. 2-13(a)**)と平行に積層した並列モデル(**Fig. 2-13(b)**)がある⁽²²⁾。これらの場合、比抵抗(ρ_{total})は各相の比抵抗($\rho_{\alpha'}, \rho_{\gamma}$)および体積率($f_{\alpha'}, f_{\gamma}$)を用いて以下のように表される。

$$\text{直列モデル: } \rho_{\text{total}} = \rho_{\alpha'} f_{\alpha'} + \rho_{\gamma} f_{\gamma} \quad (2-11)$$

$$\text{並列モデル: } \rho_{\text{total}} = \rho_{\alpha'} \rho_{\gamma} / (\rho_{\alpha'} f_{\gamma} + \rho_{\gamma} f_{\alpha'}) \quad (2-12)$$

直列モデルおよび並列モデルは、それぞれ ρ_{total} の最大値および最小値を与える。マルテンサイト鋼の組織はこれらのモデルで想定される組織よりも複雑であるので、実際の ρ_{total} はこの最大値および最小値の間の値をとると考えられる。そこで、相の分散状態を考慮した2種類の中間的な複相モデルの適用を試みた。第二相(残留オーステナイト)の量が少なく、母相(マルテンサイト)で囲まれる状況(**Fig. 2-13(c)**)では、 ρ_{total} は以下の Reynolds モデル⁽²³⁾で与えられる。

$$\text{Reynolds モデル: } \rho_{\text{total}} = \frac{\rho_{\alpha'}(\rho_{\alpha'} + 2\rho_{\gamma})}{(1 + 3f_{\gamma})\rho_{\alpha'} + (2 - 3f_{\gamma})\rho_{\gamma}} \quad (2-13)$$

一方で、両相の体積率が同程度であり、分散状態が同様である状況(**Fig. 2-13(d)**)では、 ρ_{total} は以下の Landauer モデル⁽²⁴⁾で与えられる。

$$\text{Landauer モデル: } \rho_{\text{total}} = \frac{4}{(3f_{\alpha'} - 1) / \rho_{\alpha'} + (3f_{\gamma} - 1) / \rho_{\gamma} + \sqrt{A}} \quad (2-14)$$

$$(A = (\frac{3f_{\alpha'} - 1}{\rho_{\alpha'}} + \frac{3f_{\gamma} - 1}{\rho_{\gamma}})^2 + \frac{8}{\rho_{\alpha'} \rho_{\gamma}})$$

式(2-11)-(2-14)で算出された各試料の ρ_{γ} を **Fig. 2-12(b)** に示した。なお、参考として ρ_{total} を灰色の線で併せて示している。ここで、図中のエラーバーは Landauer モデルを用いて算出している。全モデルにおいて ρ_{γ} は ρ_{total} よりも小さく、固溶炭素量の増加に伴い上昇することが分かった。

Reynolds モデルと Landauer モデルの2種類の間モデルで算出された ρ_{γ} は平行モデルの値に近いことが分かる。**Fig. 2-10** に示した通り、添加炭素量が多い試料では残留オーステナイト量が多く、2相の分散状態としては Landauer モデルが適していると考えられる。そこで、Landauer モデルの結果を用いて、残留オーステナイトにおける固溶炭素量(C_{sol})と比抵抗(ρ_{γ})の関係を最小二乗法により以下のように定式化した。

$$\rho_{\gamma} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.28 \times C_{\text{sol}} [\text{mass}\%] + 0.20 \quad (2-15)$$

式(2-15)で表される直線を Fig. 2-12(b)中に黒の実線で示した。ここで、残留オーステナイトの比抵抗は炭素以外の合金組成によって大きく影響を受けると考えられるが、固溶炭素依存性は変化しないと仮定すると、残留オーステナイトの固溶炭素による比抵抗変化量($\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\gamma}$)は以下の式で表される。

$$\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\gamma} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.28 \times C_{\text{sol}} [\text{mass}\%] \quad (2-16)$$

このように、残留オーステナイトの比抵抗は固溶炭素量の増加に対して $0.28 \text{ m}\Omega\text{mm} / \text{mass}\%$ の傾きで直線的に増加することが明らかになったので、低温焼戻しのように残留オーステナイト中の固溶炭素濃度が変化する状況でも、式(2-9), (2-16)および二相の分散状態に適した複相モデル(式(2-11)-(2-14))を適用することでマルテンサイト中の固溶炭素量変化を予測することが可能になった。

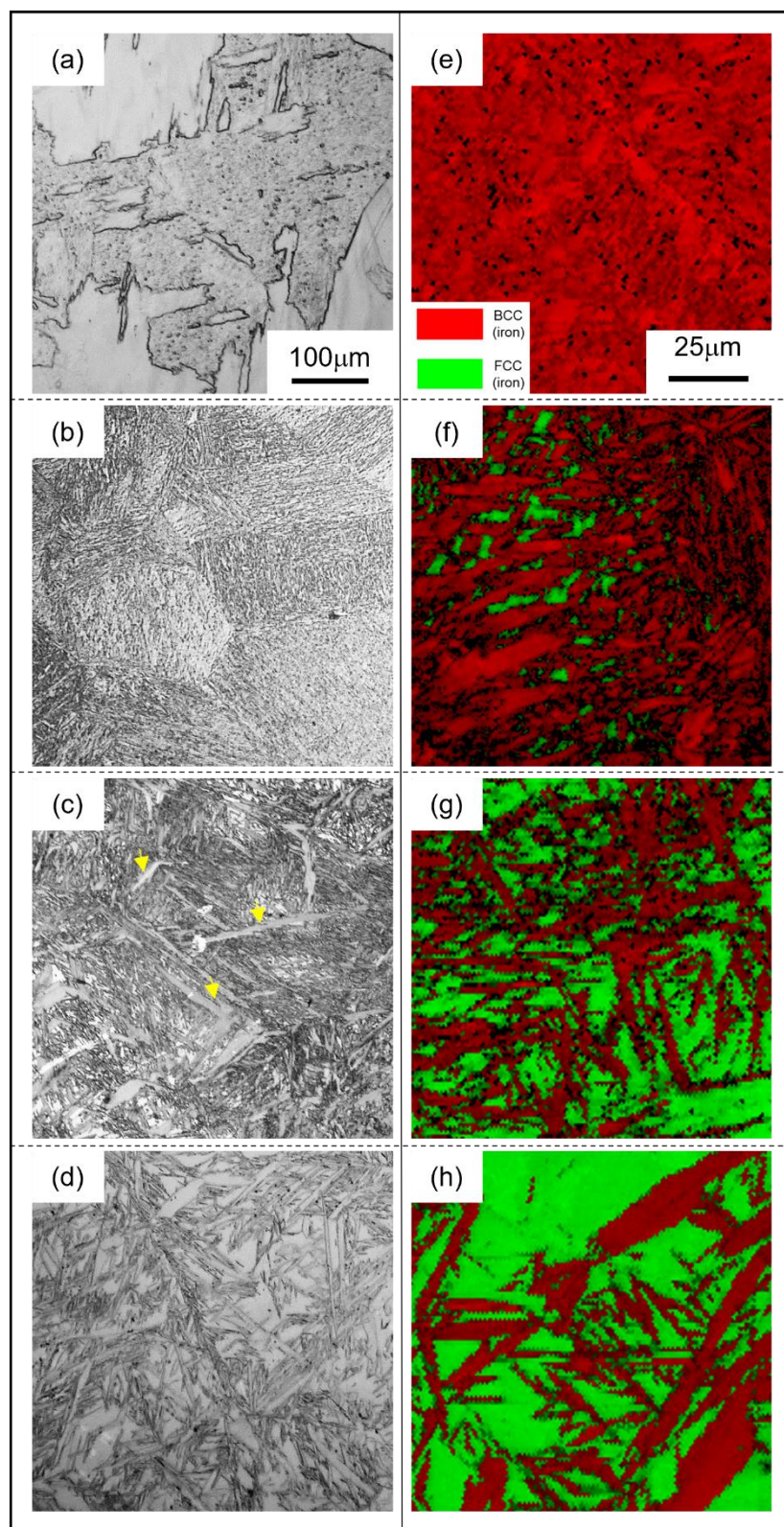


Fig. 2-10. Optical micrographs (a)-(d) and phase maps (e)-(h) of as-quenched 0C-10Ni (a), (e), 0.45C-10Ni (b), (f), 0.6C-10Ni (c), (g), and 0.9C-10Ni (d), (h) steels. In the optical micrograph of 0.6C steel (c), lenticular martensites are shown with yellow arrows. In the phase maps, red region shows bcc and green region shows fcc of iron.

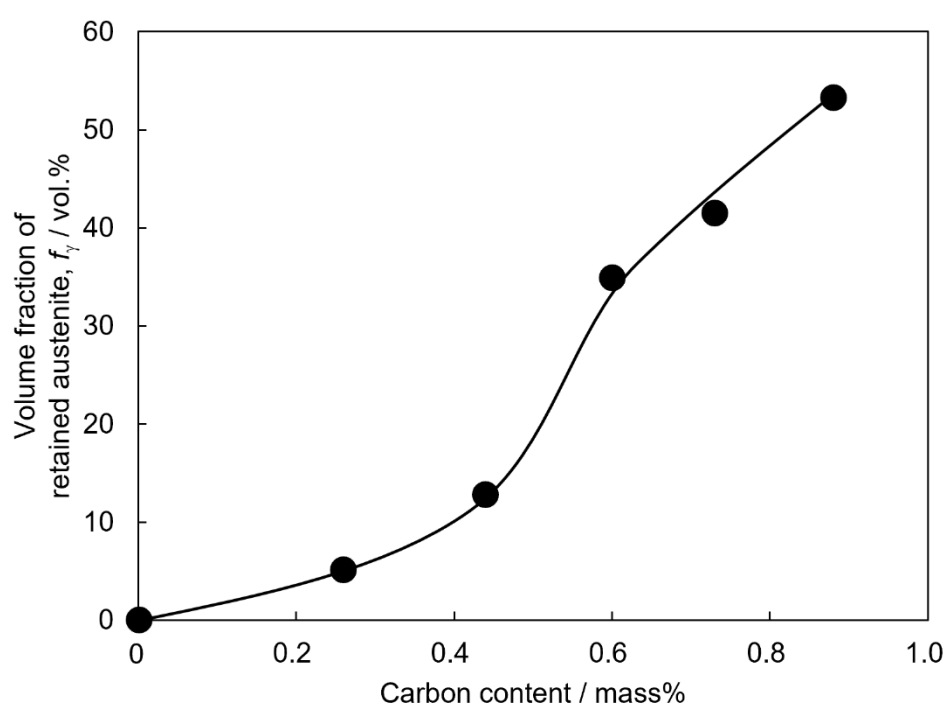


Fig. 2-11. Change in volume fraction of retained austenite as a function of carbon content in as-quenched specimens of C-10Ni steels.

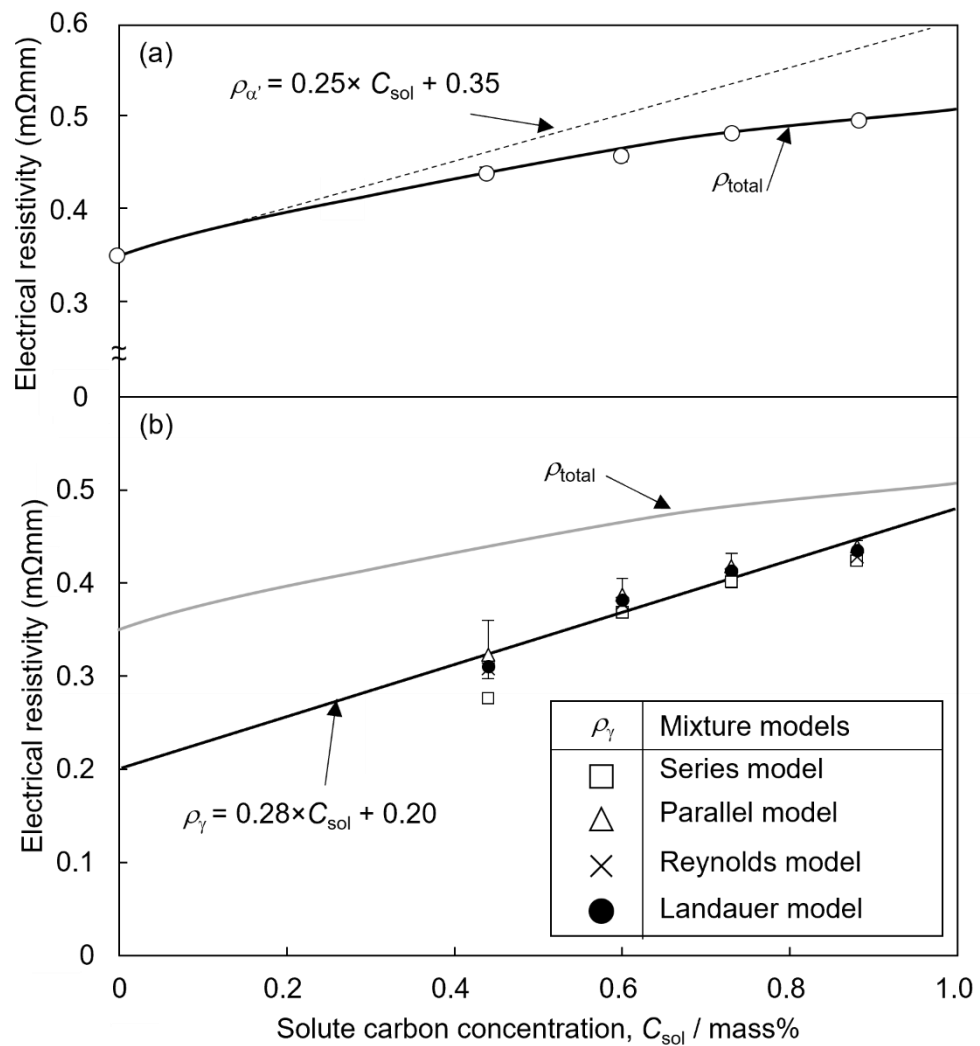


Fig. 2-12. (a) Change in electrical resistivity of bulk (ρ_{total}) and calculated electrical resistivity of martensite ($\rho_{\alpha'}$) as a function of amount of solute carbon in as-quenched specimens of C-10Ni steels. (b) Change in electrical resistivity of retained austenite (ρ_{γ}) calculated by four-types of multi-phase models, as a function of amount of solute carbon in as-quenched specimens of C-10Ni steels.

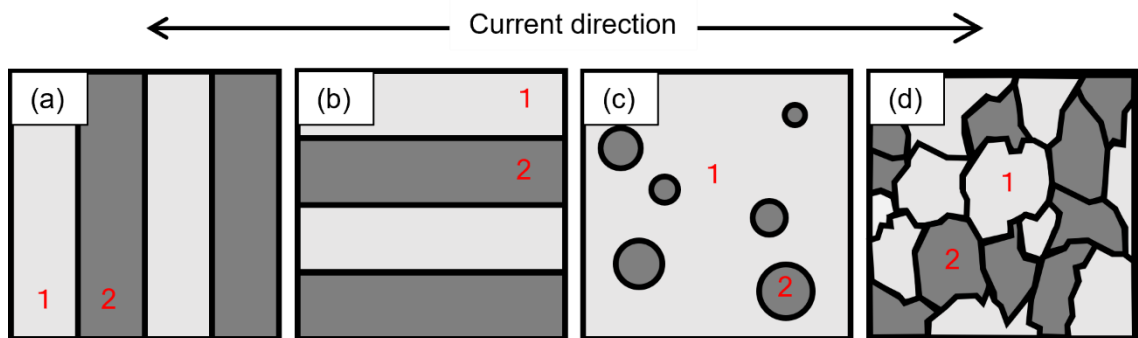


Fig. 2-13. Mixture models of two phases. (a) series model, (b) parallel model, (c) Reynolds model, and (d) Landauer model.

2.4 結言

固溶炭素量および残留オーステナイト量を変化させた炭素鋼マルテンサイトを用いて、比抵抗に影響を及ぼす各因子を分離評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 炭素鋼マルテンサイトの比抵抗 ρ は、純鉄の比抵抗 ρ_{Fe} に各影響因子(置換型元素 $\Delta\rho_{\text{sub}}$ 、転位 $\Delta\rho_{\text{dis}}$ 、大角粒界 $\Delta\rho_{\text{HAGB}}$ 、残留オーステナイト $\Delta\rho_{\gamma}$ 、固溶炭素 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'}$) の影響を加算することで以下のように計算できる。

$$\rho = \rho_{\text{Fe}} + \Delta\rho_{\text{sub}} + (\Delta\rho_{\text{dis}} + \Delta\rho_{\text{HAGB}}) + \Delta\rho_{\text{ret.}\gamma} + \Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'}$$

ここで、 $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'}$ 以外の各因子の影響は以下の式でそれぞれ計算できる。

$$\Delta\rho_{\text{sub}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = (\Delta\rho_{\text{Mn}} + \Delta\rho_{\text{Si}}) = (0.0504 \pm 0.0008) \times \%Mn + (0.133 \pm 0.003) \times \%Si$$

$$\Delta\rho_{\text{dis}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 1.7 \times 10^{-18} \times N_{\text{dis}} [\text{m}^{-2}]$$

$$\Delta\rho_{\text{HAGB}} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 1.58 \times 10^{-9} \times N_{\text{HAGB}} [\text{m}^{-1}]$$

$$\Delta\rho_{\gamma} [\text{m}\Omega\text{mm}] = -0.75 \times f_{\gamma}$$

- (2) $\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'}$ と3DAPの測定結果を関連づけた結果、以下の関係式が得られた。

$$\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\alpha'} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.25 \times C_{\text{sol}} [\text{mass}\%]$$

したがって、マルテンサイトの固溶炭素量は次式によって評価が可能である。

$$C_{\text{sol}} [\text{mass}\%] = \{\rho - (\rho_{\text{Fe}} + \Delta\rho_{\text{sub}}) - (\Delta\rho_{\text{dis}} + \Delta\rho_{\text{HAGB}}) - \Delta\rho_{\gamma}\} [\text{m}\Omega\text{mm}] / 0.25$$

- (3) 焼入れしたマルテンサイト中の固溶炭素量割合 $C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$ は、鋼の添加炭素量が低下して M_s が上昇するほど自己焼戻しによって減少する傾向となる。例えば0.3C鋼の場合、焼入マルテンサイトであっても0.17%の炭素が既に転位や粒界に偏析・析出しており、八面体空隙に固溶した固溶炭素は0.13%程度であることが判明した。

- (4) 残留オーステナイトにおける固溶炭素量が比抵抗に及ぼす影響($\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\gamma}$)を比抵抗の複相モデルを用いて調査した結果、以下の関係式が得られた。

$$\Delta\rho_{\text{sol.C}}^{\gamma} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.28 \times C_{\text{sol}} [\text{mass}\%]$$

- (5) 以上の電気抵抗測定による固溶炭素量測定法を低温焼戻しマルテンサイトに適用すると、焼戻しに伴う固溶炭素量変化の挙動を、連続的に高い精度で捉えることが可能である。

第2章 参考文献

- (1) N. Maruyama, S. Tabata and H. Kawata: *Metall. Mater. Trans. A*, **51** (2020), 1085.
- (2) Y. Toji, H. Matsuda, M. Herbig, P. Choi and D. Raabe: *Acta Mater.*, **65** (2014), 215.
- (3) H. Sawada, N. Maruyama, S. Tabata and K. Kawakami: *ISIJ Int.*, **59** (2019), 1128.
- (4) T. Yamashita, Y. Tanaka, M. Nagoshi and K. Ishida: *Scientific Reports*, **6** (2016), 1.
- (5) Y. Toji, G. Miyamoto and D. Raabe: *Acta Mater.*, **86** (2015) 137.
- (6) T. Tsuchiyama: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **125** (2022), 20 (in Japanese).
- (7) P. Payson: *Trans. A. S. M.*, **33** (1944), 261.
- (8) S. Takaki, Y. Tokunaga and K. Tomimura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), S539 (in Japanese).
- (9) K. Osamura and F. Nakamura: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **33** (1983), 55 (in Japanese).
- (10) D. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfing, B.P. Geiser and T.F. Kelly: *Local Electrode Atom Probe Tomography*, Springer, Berlin, (2013), 180.
- (11) G.R. Speich: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 2553.
- (12) K. Joubouji: *J. Inst. Nucl. Safety Syst.*, **18**(2011), 228.
- (13) M. Asano, T. Masumura, T. Tsuchiyama, S. Takaki, J. Takahashi and K. Ushioda: *Scr. Mater.*, **140** (2017), 18.
- (14) S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1475.
- (15) A.S. Karolik and A.A. Luhvich: *J. Phys. Condens. Matter.*, **6** (1994), 873.
- (16) T. Sakuma and T. Nishizawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **10** (1971), 279 (in Japanese).
- (17) D. Akama, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **56** (2016), 1675.
- (18) T. Maki, S. Shimooka, S. Fujiwara and I. Tamura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** (1974), 366 (in Japanese).
- (19) A. Takimoto, R. Nishihara and S. Shoda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 313 (in Japanese).
- (20) Y. Meyzaud and P. Parniere: *Mem. Sci. Rev. Met.*, **71** (1974), 415 (in French).
- (21) S. Takaki, D. Akama and T. Tsuchiyama: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **56** (2016), 340 (in Japanese).
- (22) P.L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*, Cambridge Univ. press (1987).
- (23) J.A. Reynolds, J.M. Hough, *Proc. Phys. Soc.*, **70** (1957), 769.
- (24) R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 779.

第3章 マルテンサイト鋼の硬さに及ぼす固溶炭素の影響

3.1 緒言

第1章で述べた通り、炭素鋼における焼入マルテンサイトの硬さは添加炭素量の増加に伴い上昇することが古くから知られている。しかし、炭素は複数の強化因子に関与し、それらが分離評価されていないことから、炭素鋼マルテンサイトの強化機構はいまだに明らかになったとは言えない。実際に炭素添加による転位密度の上昇^(1,2)やブロックサイズの微細化⁽³⁾などの現象が報告されていることから、過飽和固溶した炭素による固溶強化に加えて、炭素濃度の増大に伴い転位強化や結晶粒微細化強化が増大している可能性も考えられる。

一方で、焼戻後のマルテンサイトについては、過飽和固溶炭素の減少^(4,5)、クラスターや準安定炭化物の生成^(6,7)、残留オーステナイトの分解⁽⁸⁾、炭化物の遷移とオストワルド成長^(9,10)、回復に伴う転位密度の低下⁽¹¹⁾やサブグレイン化⁽¹²⁾といった様々な現象が生じることから、これらの強度への影響を分離して焼戻マルテンサイトの強化機構を定量評価することはさらに困難となり、未だ十分な議論がなされていないのが現状である。ただし、回復の影響が小さく、マルテンサイトの形態がほとんど変化しない⁽¹³⁾673 K 以下の低・中温度域での焼戻しに限定すれば、焼戻しに伴う硬さ変化は固溶炭素量の低下や Fe-C 系炭化物の核生成と成長といった炭素の挙動のみに強く影響されと考えられる。このように炭素の固溶と析出によって支配される低・中温度域での焼戻マルテンサイト鋼の硬さと強化機構の調査においては、正確な固溶炭素量の評価が鍵を握っているといえる。

第2章で確立した電気抵抗測定法を用いることで、試料のマクロな平均情報として固溶炭素量を正確に測定することが可能となった。硬さのような機械的性質の評価には、むしろこのようなマクロな平均情報のほうが良い対応を示すと考えられる。さらに、電気抵抗測定法の特徴として、同一の試料を用いて焼戻しに伴う固溶炭素量の変化を連続的に追跡することが可能な点も挙げられる。

本章では、添加炭素量が 0.3~0.6mass% の炭素鋼ラスマルテンサイトについて、回復に伴う転位密度低下がほとんど生じない 673 K 以下での焼戻しの場合に限定し、等温での焼戻しに伴う硬さおよび固溶炭素量の変化を連続的に測定した。さらに焼戻しに伴う組織変化について SEM や TEM を用いて調査することで、焼戻しに伴う炭素鋼ラスマルテンサイトの硬さ変化のメカニズムについて考察し、固溶炭素量が焼戻マルテンサイトの硬さに及ぼす重要な役割を明確化した。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材作製および熱処理

本研究では炭素量の異なる鋼材として Fe-2%Mn-0.5%Si-(0.3, 0.4, 0.5, 0.6)%C 合金(以下、 x C 鋼: $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$)(日本製鉄株式会社より提供)を準備した。Table 3-1 に供試材の詳細な化学組成およびマルテンサイト変態開始温度(M_s)の計算値を示す。 M_s の計算には式(2-1)を利用した。15 mm × 15 mm × 60 mm³ の鋼材に対して、まず 1373 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理を施した後に水冷し、さらに液体窒素を用いて 77 K で 0.6 ks のサブゼロ処理を行った(焼入材)。その後、373, 473 K についてはシリコンオイルバス、573, 673 K についてはソルトバスを用いて焼戻処理を施した(焼戻材)。なお、実験に供しない時間は室温時効を抑制するために 258 K で保管した。

3.2.2 各種試験

(a) 組織解析

電界放出型走査電子顕微鏡(SEM)(Carl Zeiss Microscopy GmbH 製、Sigma 500、加速電圧: 20 kV)による電子線後方散乱回折(Electron Backscatter diffraction: EBSD)法により組織観察を行った。組織観察の試料については、表面をエメリー研磨紙による湿式研磨後、ツイングジェット法による酢酸過塩素酸(酢酸:過塩素酸 = 9:1)での電解研磨(25 V-30 mA-120 s)を施すことで作製した。

SEM(加速電圧: 10 kV)およびインコラム型エネルギーフィルターを搭載した透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子社製、JEM-3200FSK、加速電圧: 300 kV)を用いて析出炭化物の観察を行った。SEM 観察に用いた試料については、表面を湿式研磨した後にダイヤモンドスラリーによるバフ研磨を施し、さらにコロイダルシリカを用いて 1.2 ks の腐食研磨を行った。TEM 観察に用いた試料については、まず 10 × 10 × 15 mm³ の試料に対して、ワイヤー放電加工により試料中心部から 3φ × 15 mm の領域を切り出し、次いで 3φ × 1 mm に切断した。その後、厚さが約 80 μm になるまで両面を湿式研磨、ダイヤモンドスラリーによるバフ研磨仕上げを行った。さらに、ツイングジェット法による酢酸過塩素酸(酢酸:過塩素酸 = 9:1)での電解研磨(15 V-20 mA-180 s)を施すことで薄膜化した。

残留オーステナイトの有無については、Cu 管球を搭載した X 線回折装置(Malvern Panalytical 製、Aeris、管電圧: 40 kV、管電流: 15 mA)を用いて X 線回折法により確認した。X 線回折の試料については、10 × 10 × 1 mm³ の試料に対して表面を湿式研磨した後に、研磨による加工層の影響を考慮して、リン酸クロム酸(H₃PO₄:CrO₃ = 2:1)を用いることで 50 μm 以上⁽¹⁴⁾の電解研磨を施して作製した。

(b) 転位密度解析

試料の転位密度(N_{dis})を modified Williamson-Hall/Warren-Averbach 法(mWH/WA 法)^(15,16)により算出した。X 線回折装置およびの試料作製方法は、上述の残留オーステナイトの有無の調

査と同様である。ここで、炭素鋼マルテンサイトの焼入材の X 線回折法での転位密度解析においては、焼入材の高い正方晶性によるピークの広がり起因して、 N_{dis} を過大評価してしまうことが報告されている^{(2),(11)}。Masumura ら⁽¹¹⁾は 0.55%炭素鋼を用いて、焼戻パラメータ($TP = T \times (\log t + 20)$, T : 焼戻温度(K), t : 焼戻時間(hr)⁽¹⁷⁾)が 12000~13000 程度の焼戻材では回復に伴う N_{dis} の低下は生じず、尚且つマルテンサイトの正方晶性の影響を無視できることから焼入材の真の N_{dis} を算出できることを報告している。そこで、本研究における焼入材の転位密度の算出には、573 K-600 ks 焼戻材($TP = 12700$)を利用した。

(c) ビッカース硬さ試験

ビッカース硬さ試験機(AKASI 社、AVK-A Hardness Tester、荷重: 98 N、負荷時間: 10 s)を用いて試料の硬さの測定を行った。測定は一つの試料について中心部に 12 点行い、そのうち最大値・最小値を除いた 10 点から平均値を算出した。ここで、ビッカース硬さ(H_v)と引張強さ(σ)は経験的に比例関係にあることが知られている^(18,19)ため、次式を用いて硬さに及ぼす各強化因子を算出した。

$$H_v [\text{HV}] \simeq 300 \times \sigma [\text{GPa}] \quad (3-1)$$

(d) 電気抵抗測定

第2章と同様の手法で試料の比抵抗を測定し、マルテンサイト中の固溶炭素量を式(2-3)-(2-10)から算出した。

Table 3-1. Chemical compositions (mass%) and M_s temperatures used in this study.

	C	Si	Mn	P	S	Fe	M_s
0.3C	0.30	0.50	1.97	<0.002	0.0010	bal.	610
0.4C	0.39	0.48	2.00	<0.002	0.0008	bal.	582
0.5C	0.49	0.48	2.00	<0.002	0.0009	bal.	551
0.6C	0.62	0.51	1.97	<0.002	0.0011	bal.	512

3.3 実験結果および考察

3.3.1 焼入材の硬さおよび組織

Fig. 3-1にSEM-EBSDにより得られた0.3C(a)、0.4C(b)、0.5C(c)、0.6C(d)鋼の焼入材の結晶方位マップを示す。いずれの試料も典型的なラスマルテンサイト組織であることが確認できるが、添加炭素量(C_{total})の増加に伴いブロックが微細化しており、平均ブロック幅は0.3C鋼: 1.23 μm 、0.4C鋼: 1.05 μm 、0.5C鋼: 0.90 μm 、0.6C鋼: 0.74 μm と測定された。**Fig. 3-2**に過去に報告された C_{total} と硬さの関係⁽²⁰⁾に対して本研究で得られた硬さをプロット(図中黒丸)した結果を示す。 C_{total} の増加に伴って硬さが上昇し、いずれの試料も過去の報告と同程度の値が得られたが、研究者によって100 HV程度の誤差が生じていることが分かる。これには、添加炭素以外の合金組成および熱処理条件の差に起因した組織の違いや冷却速度による自己焼戻しの程度の違いが影響していると考えられる。なお、添加炭素量が約0.8mass%を超えると軟化に転じることが分かるが、これは添加炭素量の上昇に伴うマルテンサイト変態終了温度(M_f)の低下により軟質相である残留オーステナイト量が増加するためであると考えられる。そこで、X線回折法により焼入材の残留オーステナイトの有無を確認した。**Fig. 3-3**に各炭素鋼の焼入材のX線ラインプロファイルを示す。 C_{total} の増加に伴い残留オーステナイトのピーク強度が上昇していることが分かり、残留オーステナイト量はそれぞれ0.3C、0.4C鋼では1vol.%未満であるのに対し、0.5C鋼: 1vol.%、0.6C鋼: 3vol.%と算出された。

Fig. 3-4に実測比抵抗(ρ)(a)、固溶炭素量(C_{sol})(b)、添加炭素量(C_{total})に対する固溶炭素量の割合($X_{sol} = C_{sol} / C_{total}$)(c)を C_{total} で整理した結果を示す。ここで固溶炭素量については、試料の実測比抵抗から式(2-3)-(2-10)を用いることで算出した。 C_{sol} は C_{total} の増加に伴って増加するが、 X_{sol} に着目すると0.6C鋼において約87%、0.3C鋼では約44%にすぎず、炭素が焼入時に既に偏析・析出していることがうかがえる。つまり、添加炭素量が少なく M_s が高い試料では冷却時に自己焼戻しが顕著に発生していることが分かる。

C_{total} の増加に伴い、ラスマルテンサイト中の転位密度(N_{dis})は上昇することが知られている^(2,3)。**Fig. 3-5**にmWH/WA法を用いて評価した各炭素鋼の焼入材の N_{dis} (黒丸)を過去の報告値^(2,11)と併せて示す。 C_{total} の増加に伴って N_{dis} は上昇したが、0.3C鋼と0.6C鋼との差は $0.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と小さい。Takakiら⁽²⁾は、 C_{total} が0.14 mass%以上のラスマルテンサイトにおいて、 N_{dis} はほぼ一定値になると述べており、今回の結果と一致する。

析出炭化物の状況を明らかにするために、TEMによる組織観察を行った。**Fig. 3-6**に0.3C鋼焼入材の明視野像(a)、同視野で取得した制限視野電子線回折図形(b)、キーダイアグラム(c)および**Fig. 3-6(b)**で灰色で囲んだスポットにおける暗視野像(d)を示す。ここで、**Fig. 3-6(b)**における環状の回折パターンは、TEM試料作製中に生成したマグネタイト(Fe_3O_4)に起因している。**Fig. 3-6(d)**に示す通り、マルテンサイト母相中に大きさ数 nm の粒子の存在が確認できる。**Fig. 3-6(b)**における回折斑点の解析を行った結果、準安定炭化物である η 炭化物(Fe_2C : 斜方晶)がマルテンサイト母相と $(011)_{\alpha'} // (020)_{\eta}$ の結晶方位関係を有して析出していることが分かった。Lu ら⁽⁷⁾は Fe-15mass%Ni-1mass%C 合金の室温時効材においてマルテン

サイト母相と η 炭化物の結晶方位関係を調査し、母相の[111]入射方位において結晶方位関係 $(011)_{\alpha'} // (020)_{\eta}$ が成立すると報告しており、今回得られた結果と一致する。

マルテンサイトは自己焼戻しの程度が異なるブロックが混在していることから非常に不均一な組織を有していることが知られているが、TEM の観察領域はごく微小領域であるため、 M_s - M_f 間においてどの温度で変態したマルテンサイトを観察しているかにより、測定した炭化物析出量が大きく変化しうる。そこで、複数試料・複数視野を用いて約 50 回の観察を行うことで、平均析出炭化物量の定量評価を試みた。Fig. 3-7 に白の丸で、0.3C 鋼焼入材の TEM で得られた平均炭化物体積率(f_v)について、観察回数とその観察回数での平均値で整理した結果を示す。観察回数が少ないうちは平均値の変化が大きいが、約 30 回以上の観察で平均値が収束する傾向が見られ、0.3C 鋼焼入材における f_v は約 3×10^{-3} と算出された。

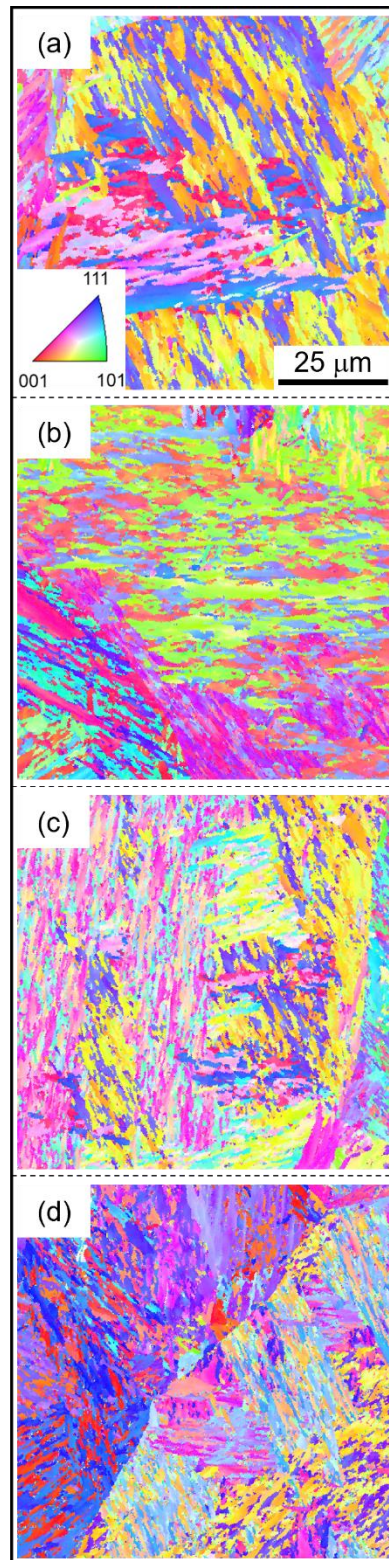


Fig. 3-1. Crystallographic orientation maps of as-quenched 0.3C(a), 0.4C(b), 0.5C(c), and 0.6C(d) steels.

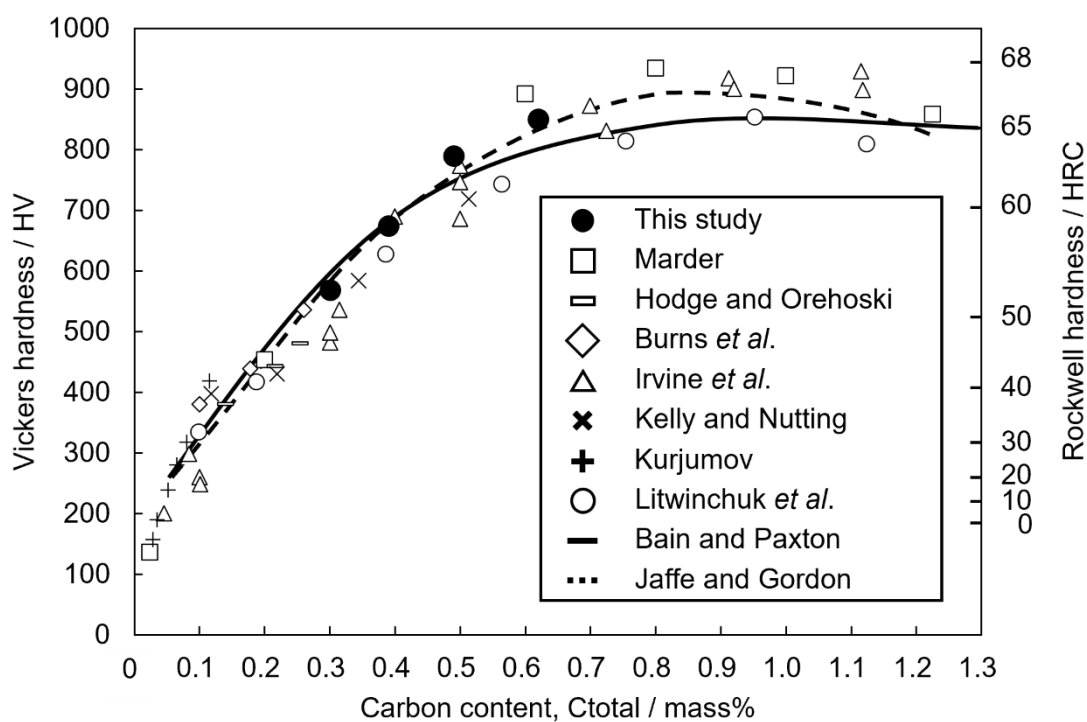


Fig. 3-2. Relationship between hardness and carbon content in as-quenched martensitic carbon steels⁽²⁰⁾.

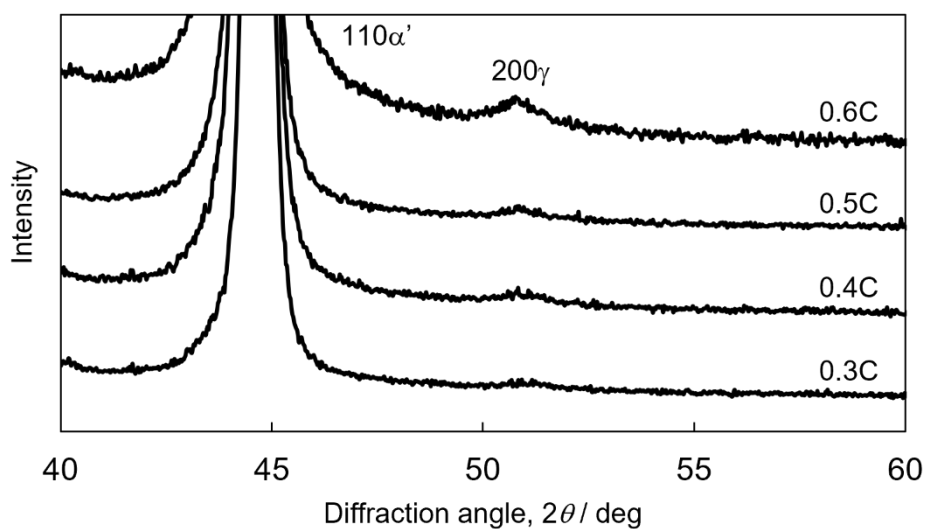


Fig. 3-3. X-ray line profiles of as-quenched specimens.

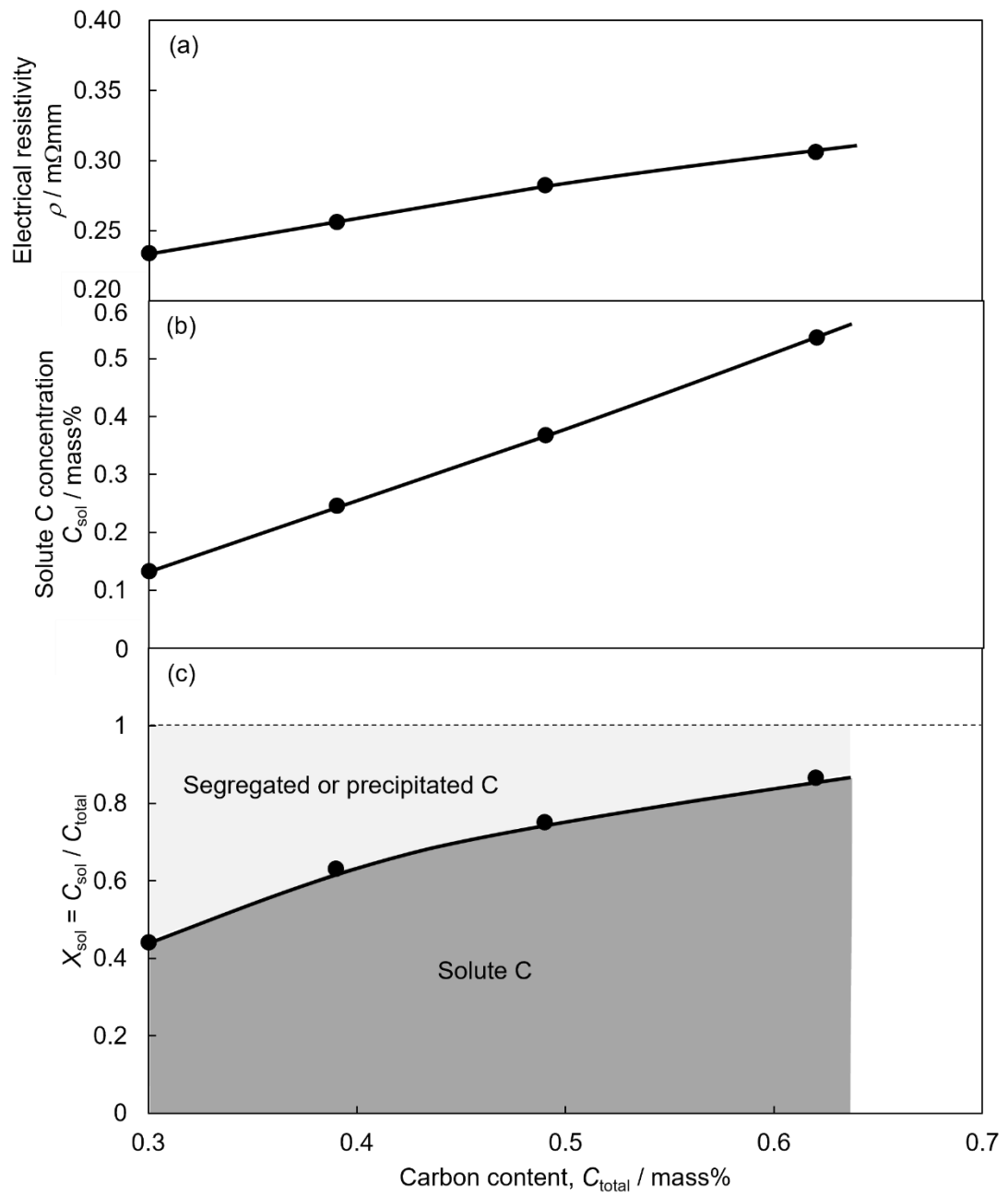


Fig. 3-4. Electrical resistivity(a), solute carbon concentration(b), and ratio of carbon concentration to carbon content(c) in as-quenched carbon steels.

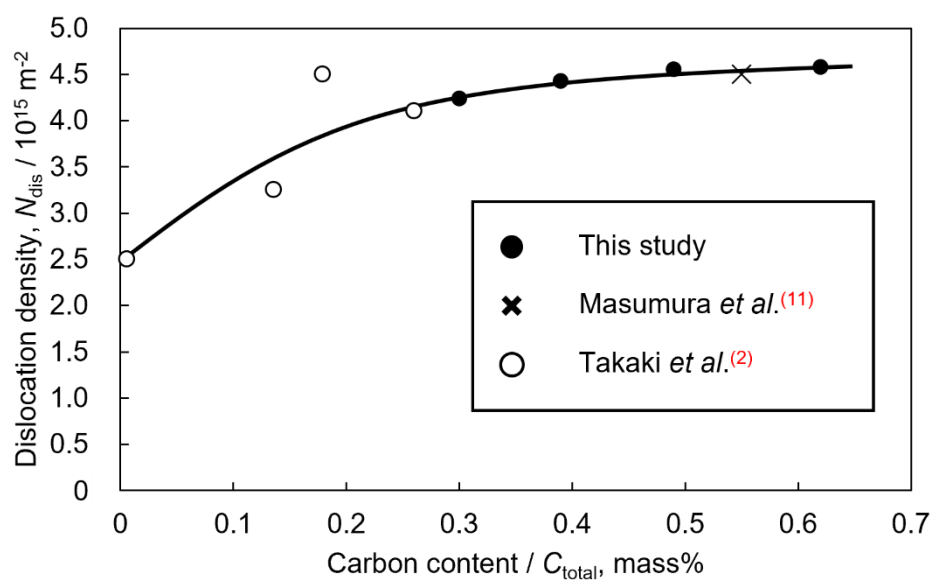


Fig. 3-5. Relationship between dislocation density and carbon content in as-quenched carbon steels.

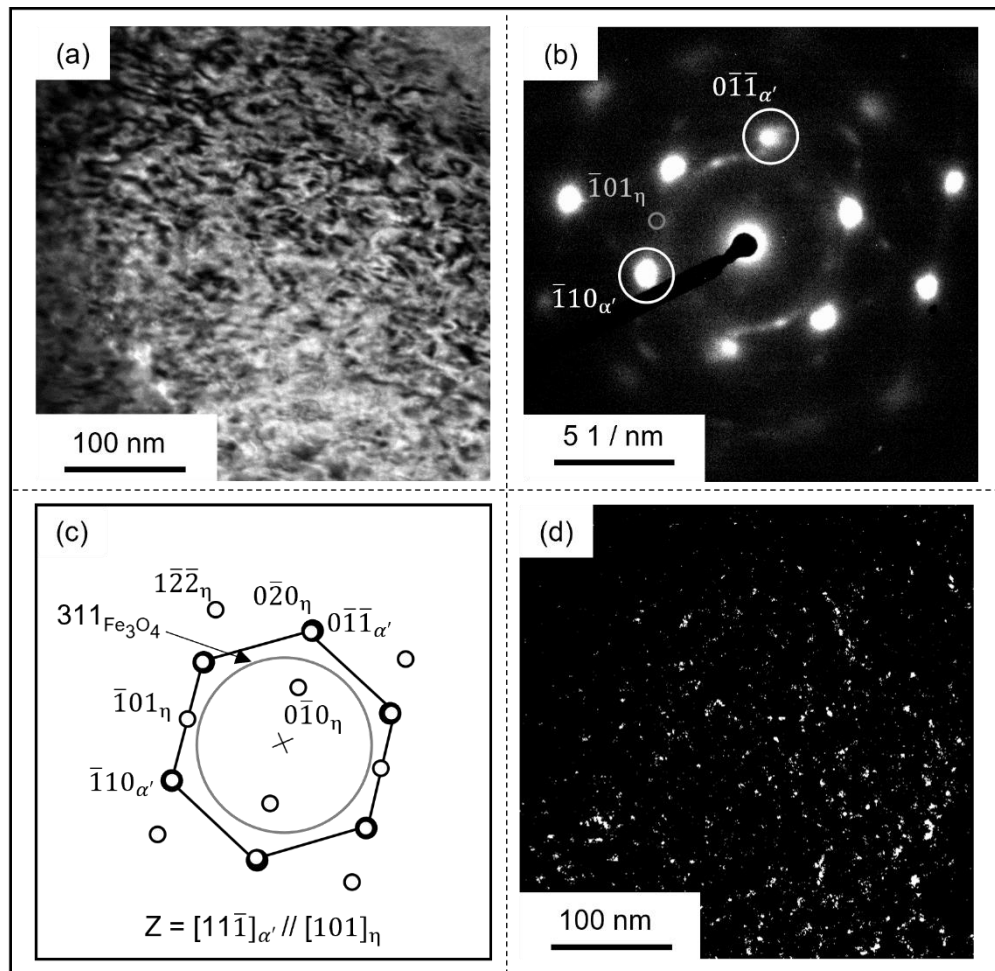


Fig. 3-6. TEM bright-field image of as-quenched 0.3C steel(a), selected area electron diffraction pattern(b), key diagram(c), and TEM dark-field image of the same region of Fig. 3-6(a) taken with diffraction vector, $Z = 101_{\eta}$ (d).

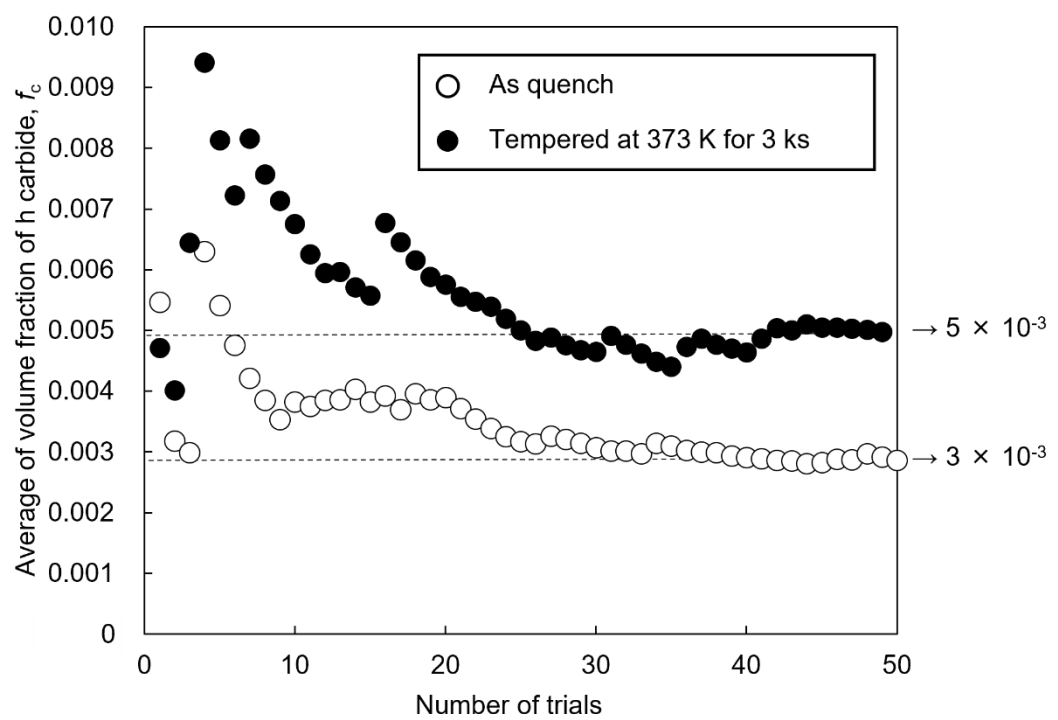


Fig. 3-7. Average volume fraction of η carbide calculated from TEM in as-quenched and 373 K-3 ks tempered 0.3C steels as a function of number of trials.

3.3.2 焼戻しに伴う硬さおよび組織の変化

Fig. 3-8にSEM-EBSDにより得られた0.3C(a), 0.4C(b), 0.5C(c), 0.6C(d)鋼の673 K-600 ks焼戻材の結晶方位マップを示す。本研究における最高温度かつ最長の焼戻条件である673 K-600 ks焼戻材でも焼入材(**Fig. 3-1**)と比較して組織に大きな変化はなく、粒界移動を伴う再結晶や粒成長は生じていないことが確認できる。**Fig. 3-9**に0.6C鋼の焼入材および473 K-600 ks、573 K-0.6 ks、673 K-0.06 ks焼戻材のX線ラインプロファイルを示す。焼入材では確認できる残留オーステナイトのピークが焼戻材では消失しており、473 Kでは600 ks以上、573 Kでは0.6 ks以上、673 Kでは0.06 ks以上の焼戻材ではほぼすべての残留オーステナイトが分解していることが明らかになった。なお、0.5C鋼においても0.6C鋼と同様の焼戻条件で残留オーステナイトの分解が確認された。

Fig. 3-10に各試料の373 K(a), 473 K(b), 573 K(c), 673 K (d)での焼戻しに伴うビッカース硬さ変化を示す。373 K焼戻しではいずれの試料においても短時間側で硬化を示し、ピークを迎えた後に軟化した。473 K以上では、いずれの試料においても焼戻しに伴い単調に軟化した。**Fig. 3-11**に焼戻しに伴う硬さ変化について焼戻パラメータ(*TP*)で整理した結果を示す。いずれの試料においても $TP = 7400$ 程度でピーク硬さが得られており、その後単調に軟化している。ここで、 $TP \geq 13000$ の条件では軟化速度が上昇していることが分かる。 $TP \geq 13000$ の条件では転位密度が低下することが明らかになっている⁽¹¹⁾ため、この軟化速度の上昇は回復による転位密度の減少に起因すると推察される。

Speichら⁽²¹⁾は0.18 %炭素鋼の373 K焼戻しにおいて、本研究における373 K焼戻材と同様の硬化挙動を報告しており、これは固溶炭素が転位へ偏析したためであると説明している。一方で、近年ではTEM観察によりフェライト鋼の低温時効においては、炭素クラスターや微細な準安定炭化物の析出に起因する時効硬化が報告されている⁽²²⁾。本実験における焼戻マルテンサイトの硬化についても固溶炭素の偏析や析出の影響が考えられるが、0.4C~0.6C鋼と比較して初期偏析量が大きいはずである0.3C鋼でも同様の硬化挙動が見られることから、373 K焼戻しに伴う硬化は転位への炭素偏析よりもむしろ炭素クラスターや微細な準安定炭化物の析出による析出強化の影響が大きいと推察される。そこで、373 K焼戻しに伴う準安定炭化物の析出量の変化についてTEMを用いて調査した。前掲の**Fig. 3-7**に黒丸でピーク硬さを示した0.3C鋼の373 K-3 ks焼戻材の炭化物量をTEMを用いて測定した結果を示している。焼入材では約 3×10^{-3} であった体積率が373 K-3 ks焼戻材では約 5×10^{-3} と約1.7倍に増加していた。また、0.6C鋼の373 K焼戻しに伴う η 炭化物の数密度の変化についてTEMを用いて調査した結果、3 ks焼戻材で $1.4 \times 10^5 \mu\text{m}^{-2}$ 、600 ks焼戻材では $2.2 \times 10^5 \mu\text{m}^{-2}$ と約1.5倍に増加していることが分かった。以上の結果から373 Kでの焼戻しでは炭化物がオストワルド成長せず新たに核生成する過程であり、この微細炭化物による析出強化により373 K焼戻しの短時間側では硬化が発現したと考えられる。**Fig. 3-12**に0.3C鋼の373 K(a), 473 K(b), 573 K(c), 673 K(d)での600 ks焼戻材のSEM二次電子像を示す。473 K以上の焼戻材では373 K焼戻材では見られない棒状または球状の粗大な炭化物が確認できる。この析出炭化物については、セメントタイト(Fe_3C)であることをX線回折により確認している。

Fig. 3-13 に、373 K(a), 473 K(b), 573 K(c), 673 K(d)での焼戻しに伴う固溶炭素量(C_{sol})の変化を示す。なお、0.5C, 0.6C 鋼焼戻材で残留オーステナイトが分解している試料については、その影響を式(2-7)を用いて補正した。いずれの試料においても焼戻しに伴い C_{sol} は単調に減少し、焼戻温度の上昇に伴って減少量は増加した。**Fig. 3-14** に、焼戻しに伴う C_{sol} (a)および添加炭素量に対する C_{sol} の割合(X_{sol})(b)の変化を TP で整理した結果を示す。0.3C, 0.4C 鋼においては、 TP の増加に伴い C_{sol} および X_{sol} が緩やかに減少しているが、0.5C, 0.6C 鋼では残留オーステナイトが存在する焼戻条件($TP < 11000$)における C_{sol} および X_{sol} の減少速度が大きいことがうかがえる。これについては、第4章で詳しく述べるが、残留オーステナイトへの炭素分配がマルテンサイト中の固溶炭素量の低下を促進させている可能性が考えられる。残留オーステナイトが存在しない試料においては、 C_{sol} および X_{sol} はいずれも同程度の減少速度で緩やかに減少した。

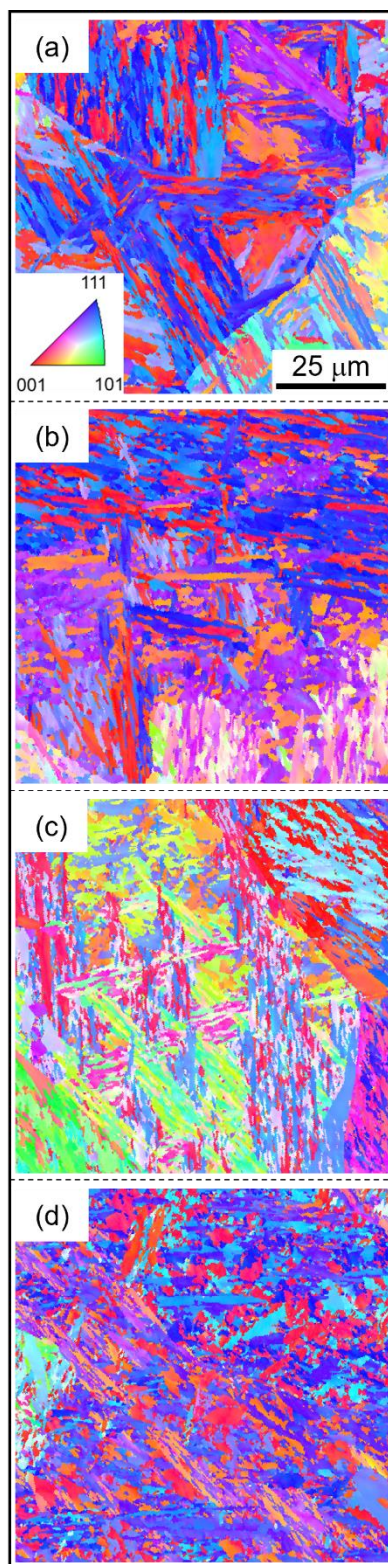


Fig. 3-8. Crystallographic orientation maps of 0.3C(a), 0.4C(b), 0.5C(c), and 0.6C(d) steels tempered at 673 K for 600 ks.

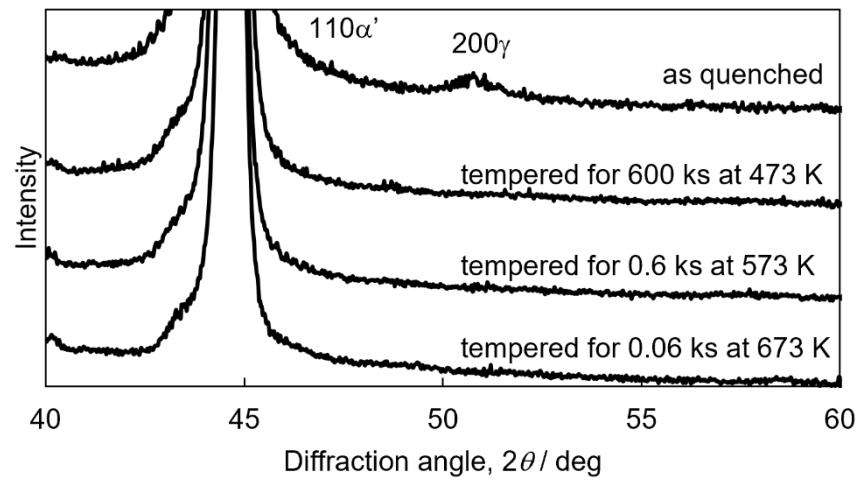


Fig. 3-9. X-ray line profiles of 0.6C steel.

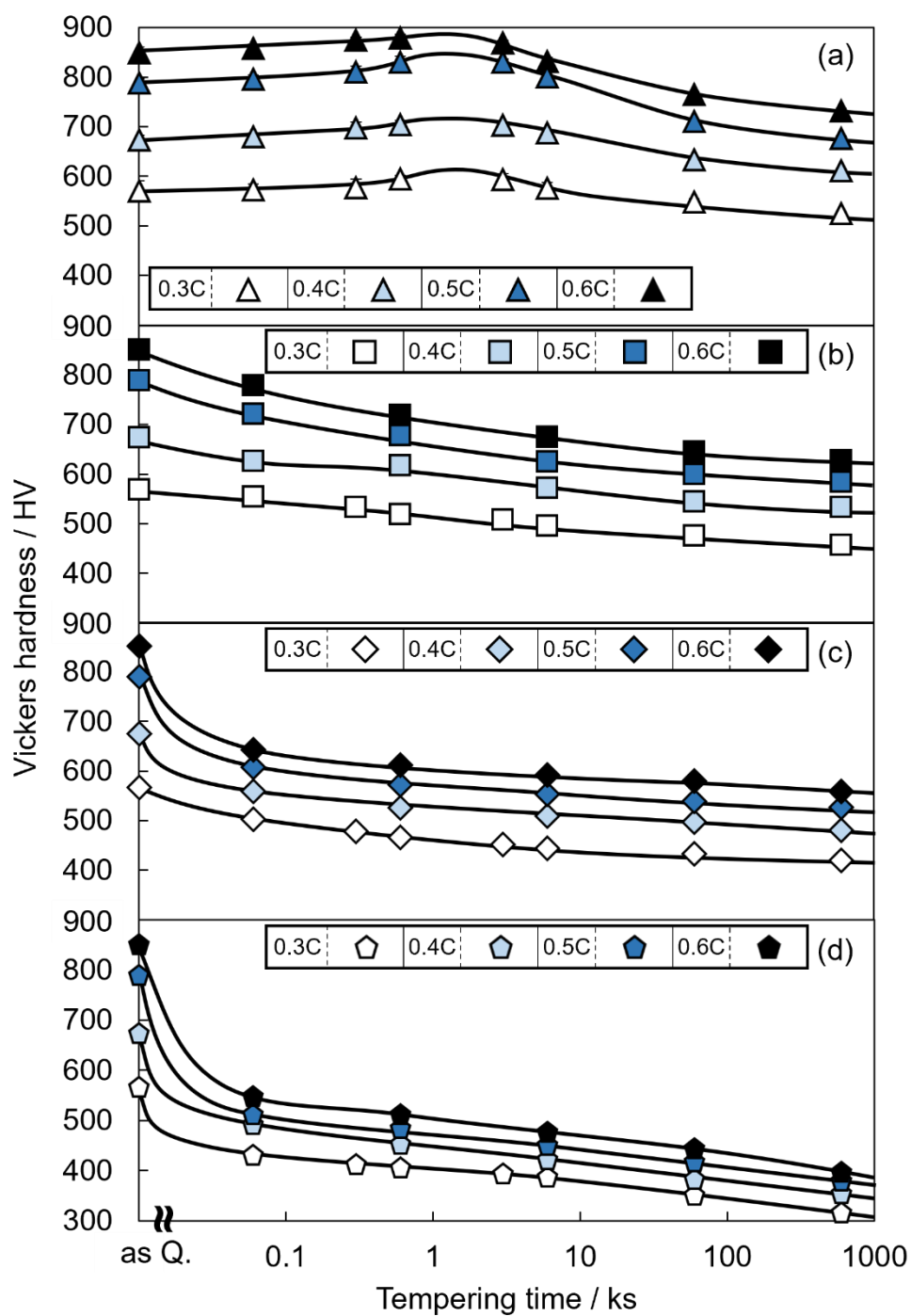


Fig. 3-10. Variation of Vickers hardness during tempering at 373 K(a), 473 K(b), 573 K(c), and 673 K(d).

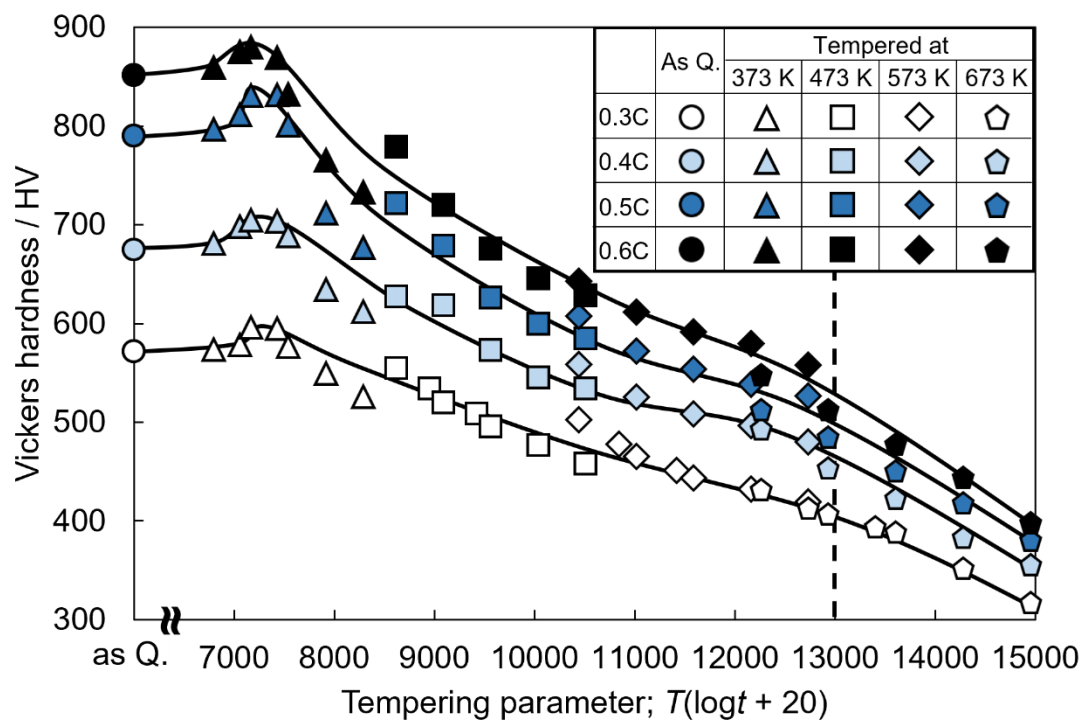


Fig. 3-11. Relationship between Vickers hardness and tempering parameter.

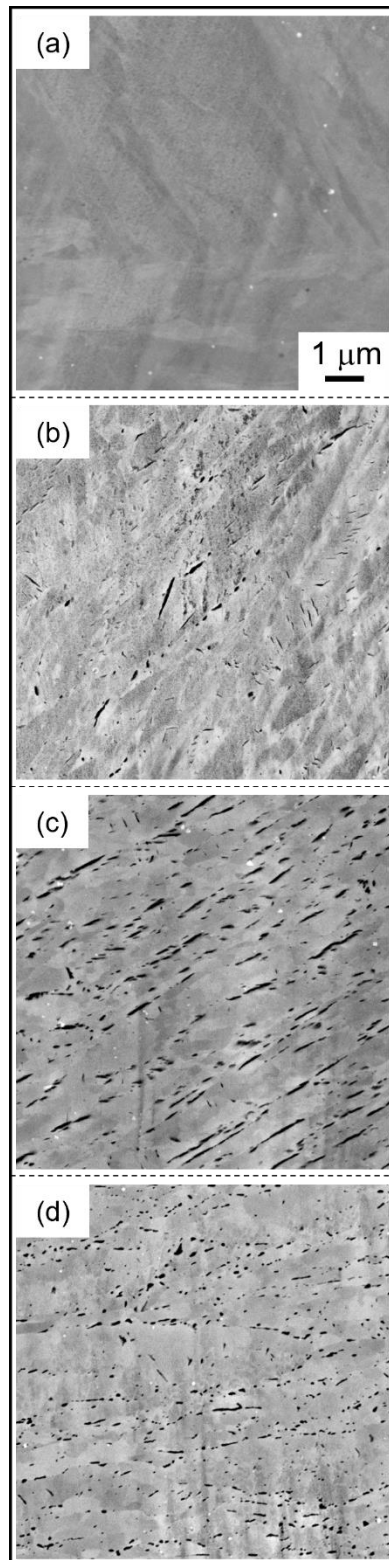


Fig. 3-12. SEM images of the 0.3C steels tempered at 373 K(a), 473 K(b), 573 K(c), and 673 K(d) for 600 ks.

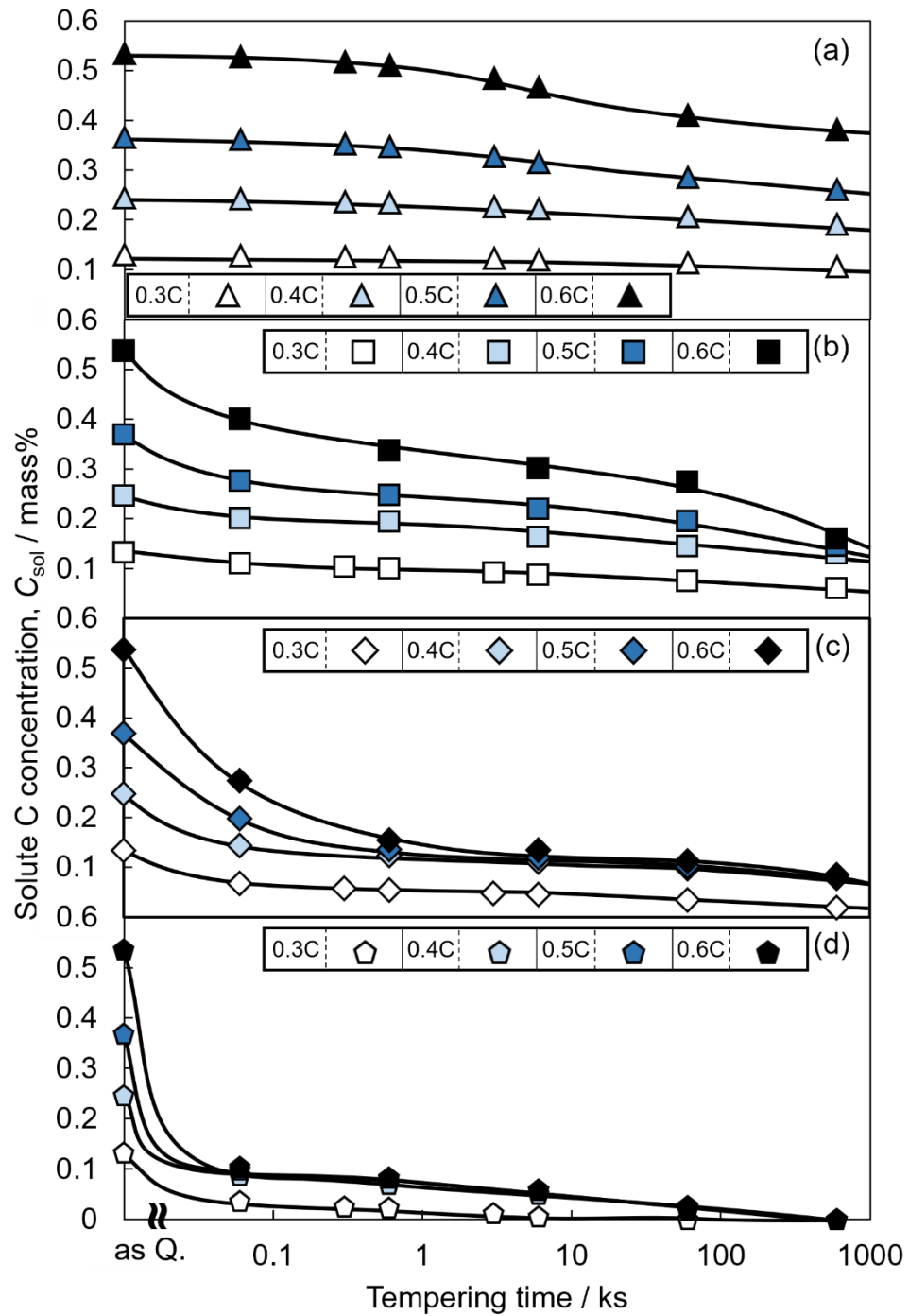


Fig. 3-13. Variation of solute carbon concentration during tempering at 373 K(a), 473 K(b), 573 K(c), and 673 K(d).

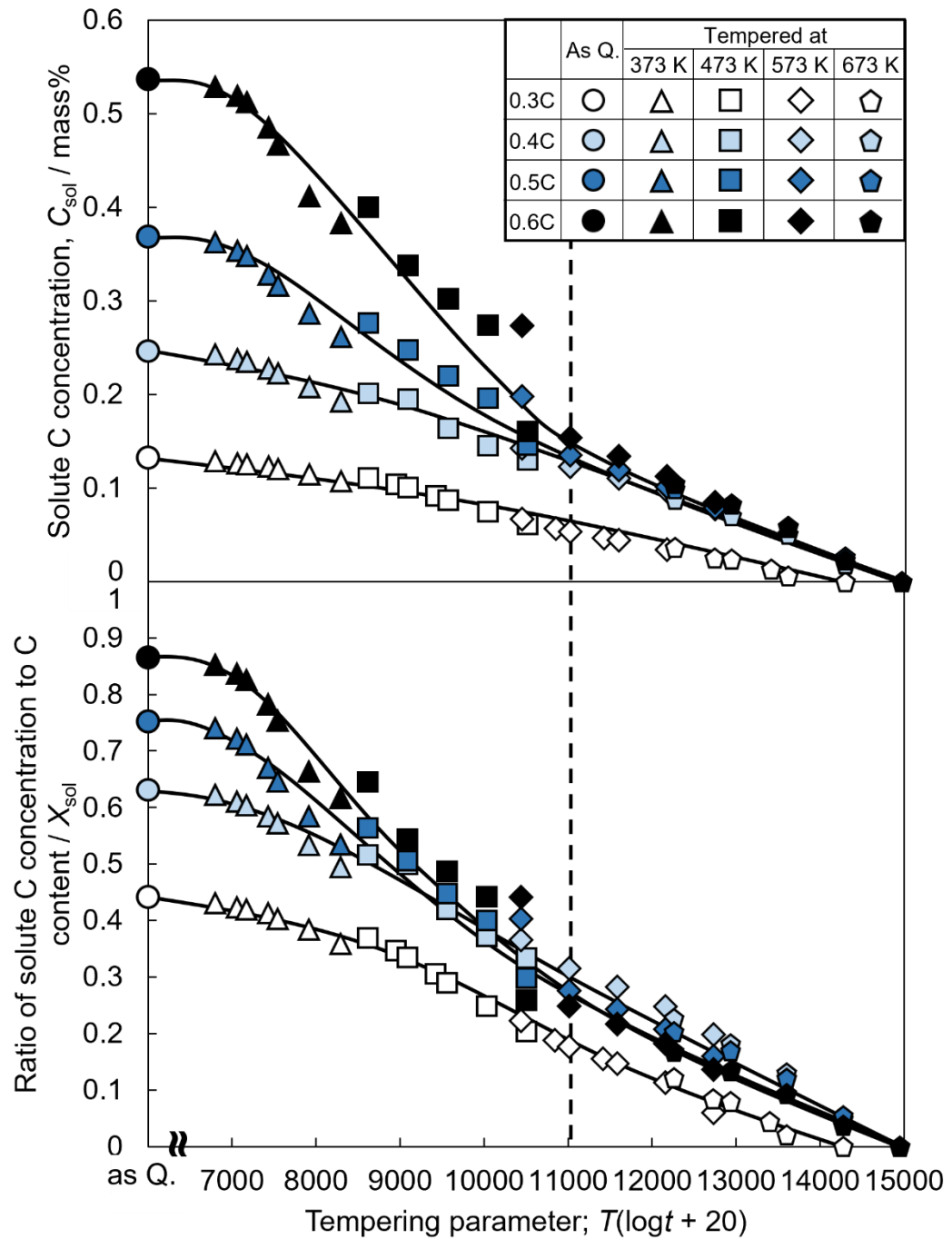


Fig. 3-14. Variation of solute carbon concentration(a) and ratio of solute carbon concentration to carbon content(b) as a function of tempering parameter.

3.3.3 マルテンサイト鋼の硬さに及ぼす各強化因子の影響

Table 3-2に前節までに得られた情報として、各炭素鋼の焼入材および焼戻材(673 K-0.6 ks)におけるビッカース硬さ、比抵抗、転位密度(N_{dis})、大角粒界密度(N_{HAGB})、ブロック幅(d_b)、残留オーステナイト体積率(f_γ)、固溶炭素量(C_{sol})および添加炭素量に対する C_{sol} の割合(X_{sol})についてまとめた。

転位強化量($\Delta\sigma_{\text{dis}}$)は N_{dis} の平方根に比例するという、いわゆるBailey-Hirschの関係が知られており、Takakiら⁽²³⁾は加工フェライトの $\Delta\sigma_{\text{dis}}$ と N_{dis} の間に以下の関係式が成立することを報告している。

$$\Delta\sigma_{\text{dis}} [\text{GPa}] = 1.8 \times 10^{-8} \sqrt{N_{\text{dis}}} [\text{m}^{-1}] \quad (3-2)$$

この関係式がマルテンサイトにも適用できると仮定し、焼入材の転位硬化量を見積もると、0.6C鋼では0.3C鋼よりも14 HV大きいと算出された。

結晶粒微細化強化量は結晶粒径の2分の1乗に反比例するという、いわゆるHall-Petchの関係が知られており、Moritoら⁽²⁴⁾はマルテンサイトの強度にはブロックサイズが影響し、0.2%C-2%Mn鋼のブロック微細化に伴う強化量($\Delta\sigma_{\text{GB}}$)と d_b には以下の関係式が成立することを報告している。

$$\Delta\sigma_{\text{GB}} [\text{GPa}] = 0.72 \times 10^{-3} \times \frac{1}{\sqrt{2d_b}} [\text{m}^{-1/2}] \quad (3-3)$$

これが C_{sol} に依存せず、本研究で用いた試料にも適用できると仮定し、焼入材のブロック微細化硬化量を見積もると、焼入材においては0.6C鋼のほうが0.3C鋼よりも40 HV大きいと算出された。

Cohen⁽²⁵⁾はFe-Ni-C合金を用いて、オーステナイト鋼の硬さ(HV_γ)と C_{sol} の関係を調査しており、報告されているグラフから以下の関係式が読み取れる。

$$HV_\gamma [\text{HV}] = 51 \times C_{\text{sol}} [\text{mass\%}] + 109 \quad (3-4)$$

そこで、式(3-4)を用いて0.5C, 0.6C鋼の HV_γ を見積もるとそれぞれ134 HV, 141 HVである。ここで、平均ビッカース硬さ(HV_{total})がマルテンサイトの硬さ(HV_α')と残留オーステナイトの硬さ(HV_γ)および残留オーステナイト体積率(f_γ)を用いて以下の関係式で表されると仮定する。

$$HV_{\text{total}} = HV_\alpha' \times (1 - f_\gamma) + HV_\gamma \times f_\gamma \quad (3-5)$$

式(3-5)を用いると、残留オーステナイトによる軟化量は0.5C, 0.6C鋼でそれぞれ7 HV, 22 HVと見積もられた。

析出強化メカニズムには析出物のオロワン機構⁽²⁶⁾およびcutting機構⁽²⁷⁾が知られている。一般的に、析出物が微細な場合にはcutting機構に支配されていると考えられており、セメントタイト粒子においては粒子径約30 nm⁽²⁶⁾を境に強化機構がcutting機構からオロワン機構に遷移するとされている。本研究の焼入材および373 K焼戻材の析出炭化物のサイズは数nm程度と非常に小さいため、析出強化機構は炭化物のcutting機構に支配されていると考えられる。cutting機構における析出強化量($\Delta\sigma_{\text{cutting}}$)は以下の関係式⁽²⁸⁾で表される。

$$\Delta\sigma_{\text{cutting}} = M \frac{b_c}{b} \frac{\tau_c}{\sqrt{\frac{1}{\epsilon} - 1}} \quad (3-6)$$

ここで、 M は鉄のテイラー因子、 b は鉄のバーガースベクトル、 b_c は炭化物のバーガースベクトル、 τ_c は炭化物のせん断強度、 f_c は炭化物体積率である。鉄と炭化物のバーガースベクトルはほぼ等しく、さらに η 炭化物のせん断強度をセメンタイトの値(1.45 GPa)と等しいと仮定すると、式(3-6)は以下のように変形できる⁽²⁸⁾。

$$\Delta\sigma_{\text{cutting}} \doteq \frac{4}{\sqrt{\frac{1}{f_c}}-1} \quad (3-7)$$

式(3-7)を用いて焼入材の η 炭化物による析出硬化量を見積もると、0.3C鋼の方が0.6C鋼よりも41 HV大きいことが分かった。一方で、473 K以上の焼戻材では炭化物の粗大化が進行しており、炭化物の析出強化メカニズムがcutting機構からオロワン機構に変化していると推測できる。ここで、オロワン機構による強化量($\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$)は以下のOrowanの式で表されることが知られている⁽²⁶⁾。

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{2Gb}{(3.741 \times f_c^{-1/3}) \times d_c} \quad (3-8)$$

ここで、 G は鉄の剛性率、 d_c は炭化物粒子の直径である。式(3-8)を用いて析出硬化量を見積もると、0.3C鋼の焼入材の方が0.6C鋼の673 K-0.6 ks 焼戻材よりも52 HV大きいことが分かった。Fig. 3-15に0.3C鋼における焼戻しに伴う析出強化量の変化について、 TP で整理した結果を示す。ここで、Fig. 3-15の縦軸は0.3C鋼焼入材の析出硬化量($\Delta HV_{\text{pre}}^{\text{as-q}}$)からの変化量($\Delta HV_{\text{pre}} - \Delta HV_{\text{pre}}^{\text{as-q}}$)を示している。析出硬化量の算出においては、焼入材および373 K焼戻材については式(3-7)、473 K以上の焼戻材については式(3-8)を使用した。373 K-3 ks 焼戻材の析出硬化量は焼入材の析出硬化量よりも22 HV高い。また、473 K以上の焼戻材では炭化物の粗大化に伴い析出強化量は大きく低下しており、10500 < TP < 15000の焼戻条件では析出硬化量の変化が15 HV程度と小さいことが分かる。

Table 3-2. Summary of as-quenched and tempered specimens.

Steels	Heat treatment	Vickers hardness (HV)	Electrical resistivity ($\text{m}\Omega\text{mm}$)	Dislocation density ($/\text{m}^2$)	High-angle grain boundary density ($/\text{m}$)
0.3C	as quenched	569	0.234	4.24×10^{15}	1.73×10^6
	tempered at 673 for 0.6 ks	407	0.207		1.96×10^6
0.4C	as quenched	675	0.264	4.43×10^{15}	2.14×10^6
	tempered at 673 for 0.6 ks	453	0.209		2.26×10^6
0.5C	as quenched	790	0.289	4.55×10^{15}	2.89×10^6
	tempered at 673 for 0.6 ks	485	0.225		2.68×10^6
0.6C	as quenched	851	0.318	4.58×10^{15}	3.14×10^6
	tempered at 673 for 0.6 ks	512	0.236		2.79×10^6

Steels	Heat treatment	Block width (μm)	Volume fraction of retained γ	Solute C concentration (mass%)	X_{sol}
0.3C	as quenched	1.23	-	0.13	0.44
	tempered at 673 for 0.6 ks	1.27		0.04	0.08
0.4C	as quenched	1.05	-	0.25	0.63
	tempered at 673 for 0.6 ks	1.02		0.09	0.18
0.5C	as quenched	0.90	0.01	0.37	0.75
	tempered at 673 for 0.6 ks	0.84	-	0.10	0.17
0.6C	as quenched	0.74	0.03	0.54	0.87
	tempered at 673 for 0.6 ks	0.71	-	0.10	0.14

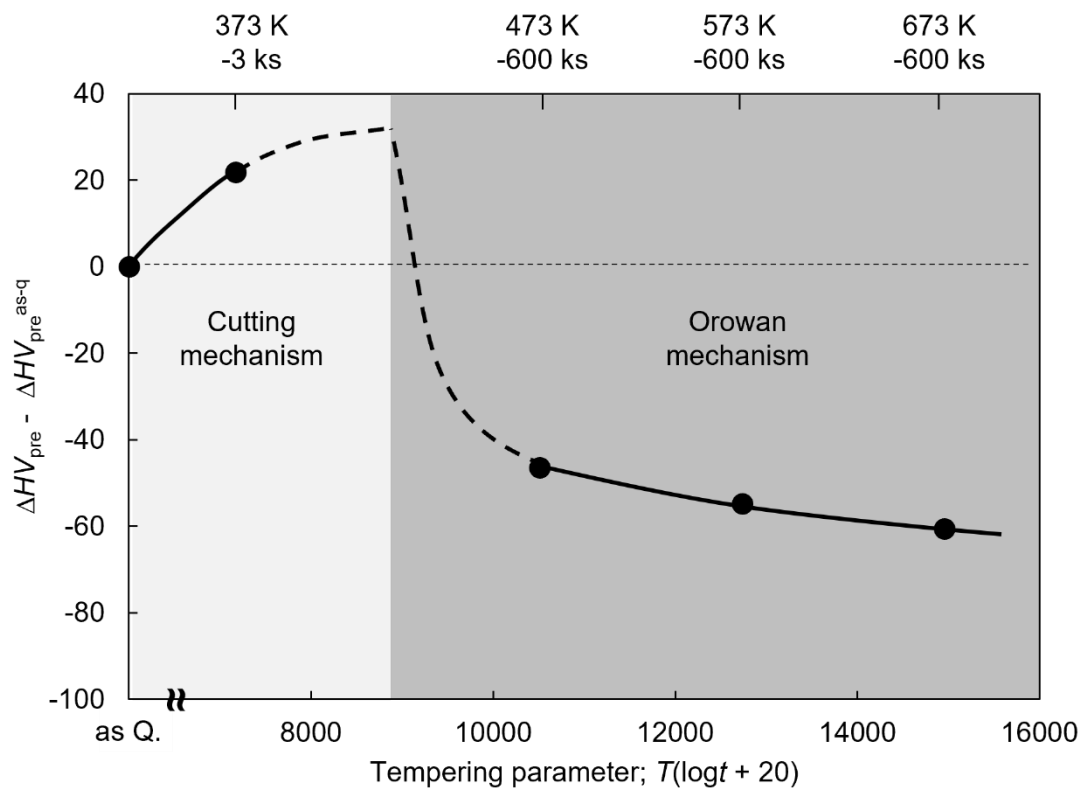


Fig. 3-15. Relationship between TP and calculated precipitation hardening due to carbides in 0.3C steel.

3.3.4 マルテンサイト鋼における硬さと固溶炭素量の関係

以上の結果を踏まえて焼入材および焼戻材(673 K-0.6 ks)における各強化量をTable 3-3にまとめた。ここで、転位強化、結晶粒微細化強化、残留オーステナイトの影響、および析出強化による各硬化因子は、0.3C鋼の焼入材における値からの変化量で表している。これらの硬化量のデータを用いて、固溶炭素による硬化量の抽出を試みた。ここで、固溶強化による硬化量が、測定した硬さ変化(ΔHV)から他の硬化因子を差し引くことで計算できると仮定すると、固溶炭素量(C_{sol})と固溶炭素による固溶硬化量の関係はFig. 3-16で表される。ここで、Fig. 3-16における縦軸は0.3C鋼焼入材における固溶硬化量からの変化量($\Delta HV_{sol.C} - \Delta HV_{sol.C}^{as-q}$)を表す。固溶強化による硬化は他の強化機構に比べて非常に大きく、 ΔHV は $\Delta HV_{sol.C}$ に強く依存することが明らかとなった。

マルテンサイト鋼における C_{sol} と $\Delta HV_{sol.C}$ の関係の定式化を、次式を用いて試みた。

$$\Delta HV_{sol.C} = A \times C_{sol}^m \quad (3-9)$$

ここで、 A , m は定数である。Speichら⁽²⁹⁾は C_{total} を0.026%~0.18%で変化させた炭素鋼を用いて焼入マルテンサイトの炭素量と硬さの関係を調査しており、降伏強度および硬さが C_{total} の2分の1乗に比例することを報告している。同様に、Owenら⁽³⁰⁾やKellyら⁽³¹⁾も炭素鋼マルテンサイトの降伏強度が C_{total} の2分の1乗に比例すると報告している。一方で、炭素鋼マルテンサイトの強度における C_{total} の依存性については他にも多くの報告例がある。例えばCohenら⁽²⁵⁾は炭素量の3分の1乗に、Leslieら⁽³²⁾は炭素量の1乗に比例すると報告している。そこで、指数 m の値を1, 2/3, 1/2, 1/3として最小二乗法により定式化した曲線をFig. 3-16中に示した。 $m = 1$ および $m = 1/3$ の場合には低炭素および高炭素領域で実験値からの乖離が比較的大きく、 $m = 1/2$ または $2/3$ の場合に実験値と非常に近い結果が得られていることが分かる。フィッティングにおける決定係数(R^2)はそれぞれ、 $m = 1$: $R^2 = 0.9730$, $m = 2/3$: $R^2 = 0.9871$, $m = 1/2$: $R^2 = 0.9822$, $m = 1/3$: $R^2 = 0.9662$ であり、 $m = 1$, $1/3$ の場合と比較して $m = 2/3$, $1/2$ の場合には誤差が小さいことが分かる。Friedel⁽³³⁾やFleischer⁽³⁴⁾は固溶強化量が溶質原子量の2分の1乗に比例するモデルを、Labusch⁽³⁵⁾は固溶強化量が溶質原子量の3分の2乗に比例するモデルを考案しており、今回の結果はこれらに近い結果が得られていると考ええると妥当である。そこで、 $m = 2/3$ および $1/2$ の場合について C_{sol} と $\Delta HV_{sol.C}$ の関係を以下のように定式化した。

$$\Delta HV_{sol.C} = 773 \times C_{sol}^{2/3} \quad (3-10)$$

or

$$\Delta HV_{sol.C} = 780 \times C_{sol}^{1/2} \quad (3-11)$$

Fig. 3-17 に、本研究で使用した各鋼種の焼入材および焼戻材のビッカース硬さと固溶炭素量の関係をまとめた結果を示す。式(3-10), (3-11)で表される $\Delta HV_{sol.C}$ の曲線を図中に併せて示している。初期炭素量や焼戻条件の違いにより、同程度の C_{sol} でも200 HV程度の差が生じているものの、全体的に固溶炭素量の増加に伴い、一定の幅を持ったバンドに沿って硬さが上昇していることがうかがえる。この差は、析出硬化量、転位硬化量、残留オーステナイ

トによる軟化量の違いに起因すると考えられ、本研究においてこれらの影響が大きい試料としては以下の3種類が挙げられる。

(i)析出炭化物が微細であるがゆえに ΔHV_{pre} が大きいと考えられる焼入材、373 K 焼戻材および 600 ks 未満の 473 K 焼戻材。

(ii)回復に伴う転位密度減少により ΔHV_{dis} が低下している $TP \geq 13000$ での焼戻材。

(iii)残留オーステナイトの存在により軟化している一部の 0.5C 鋼および 0.6C 鋼。

上記(i)~(iii)のデータを除いた場合、焼戻しに伴う硬さ変化はほぼ C_{sol} の変化にのみ影響を受けるはずである。この条件に該当する試料は、0.3C 鋼および 0.4C 鋼では 473 K-600 ks 焼戻材、573 K-(0.06, 0.6, 6, 60, 600) ks 焼戻材、673 K-(0.06, 0.6) ks 焼戻材、0.5C 鋼および 0.6C 鋼では 473 K-600 ks 焼戻材、573 K-(0.6, 6, 60, 600) ks 焼戻材、673 K-(0.06, 0.6) ks 焼戻材であり、これらの焼戻材を以後「標準焼戻材」と呼称する。Fig. 3-18 に、標準焼戻材の硬さと C_{sol} の関係をまとめた結果を示す。式(3-10), (3-11)で表される $\Delta HV_{sol,C}$ の曲線を Fig. 3-18 中に併せて示しているが、いずれも実測値のプロットと良い関係性が得られていることが分かる。Fig. 3-17 における 約 200 HV の硬さの違いは、転位硬化量、結晶粒微細化硬化量、析出硬化量、残留オーステナイトによる軟化量等の差によるものと考えられるが、ラスマルテンサイト炭素鋼において過飽和固溶炭素による硬化は、これら他の要因による影響と比較して著しく大きいことが分かる。したがって、電気抵抗率測定などで平均的な C_{sol} を知ることは、炭素鋼ラスマルテンサイトの硬さを理解する上で非常に重要であることが示された。

Table 3-3. Summary of measured hardness and calculated hardness of as-quenched and tempered specimens.

Steels	Heat treatment	Vickers hardness (HV)	ΔHV (HV)	$\Delta HV_{\text{dis}} - \Delta HV_{\text{dis}}^{\text{as-q}}$ (HV)
0.3C	as quenched	569	-	-
	tempered at 673 for 0.6 ks	407	-162	-
0.4C	as quenched	675	106	8
	tempered at 673 for 0.6 ks	453	-116	
0.5C	as quenched	790	221	13
	tempered at 673 for 0.6 ks	485	-84	
0.6C	as quenched	851	282	14
	tempered at 673 for 0.6 ks	512	-57	

Steels	Heat treatment	$\Delta HV_{\text{GB}} - \Delta HV_{\text{GB}}^{\text{as-q}}$ (HV)	$\Delta HV_{\gamma} - \Delta HV_{\gamma}^{\text{as-q}}$ (HV)	$\Delta HV_{\text{pre}} - \Delta HV_{\text{pre}}^{\text{as-q}}$ (HV)
0.3C	as quenched	-	-	-
	tempered at 673 for 0.6 ks	-	-	-42
0.4C	as quenched	11	-	-16
	tempered at 673 for 0.6 ks	16	-	-42
0.5C	as quenched	23	-7	-32
	tempered at 673 for 0.6 ks	31	-	-44
0.6C	as quenched	40	-22	-41
	tempered at 673 for 0.6 ks	46	-	-52

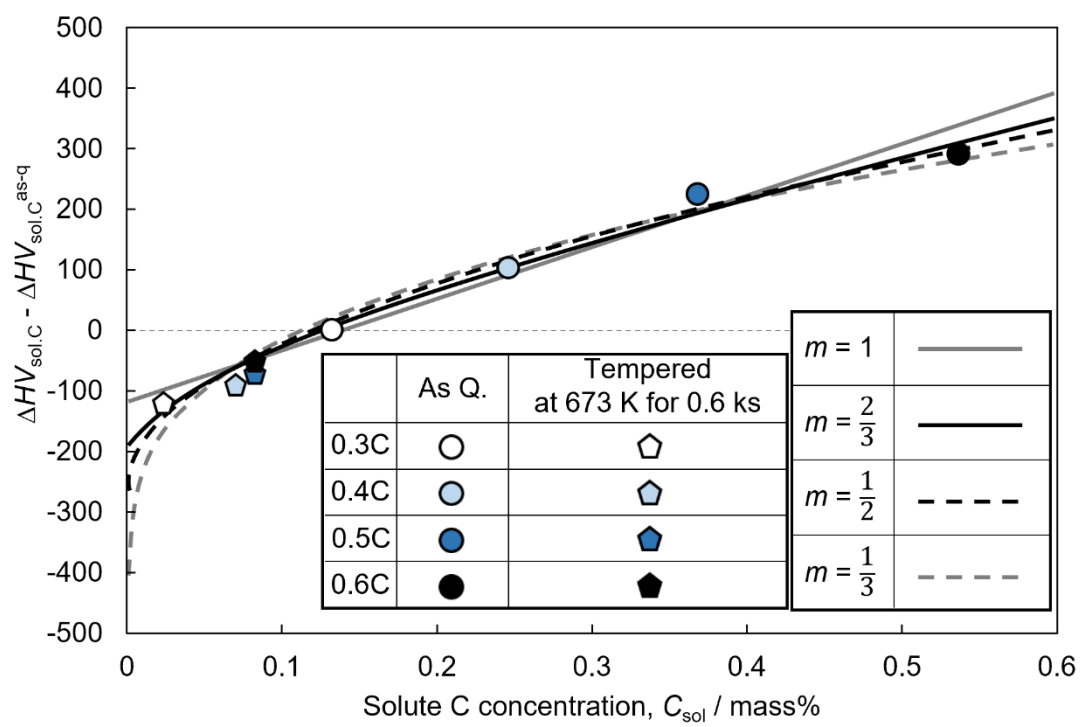


Fig. 3-16. Change in the solid solution hardening due to carbon in as-quenched and tempered specimens based on the assumption of additional strengthening rule.

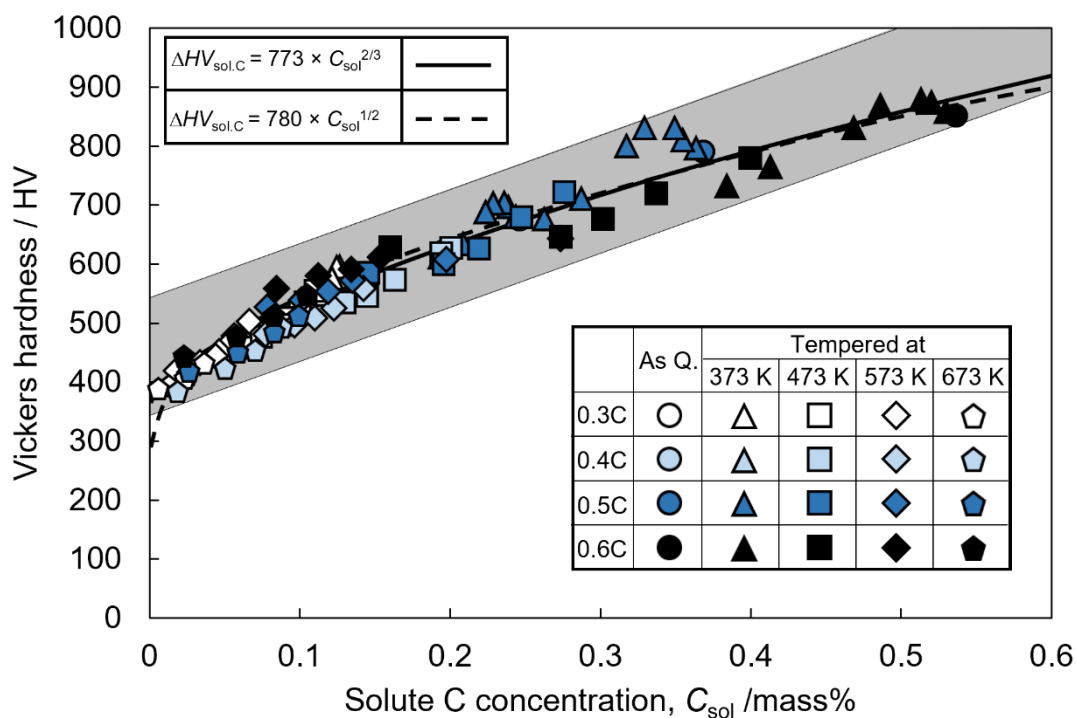


Fig. 3-17. Relationship between solute carbon concentration and Vickers hardness

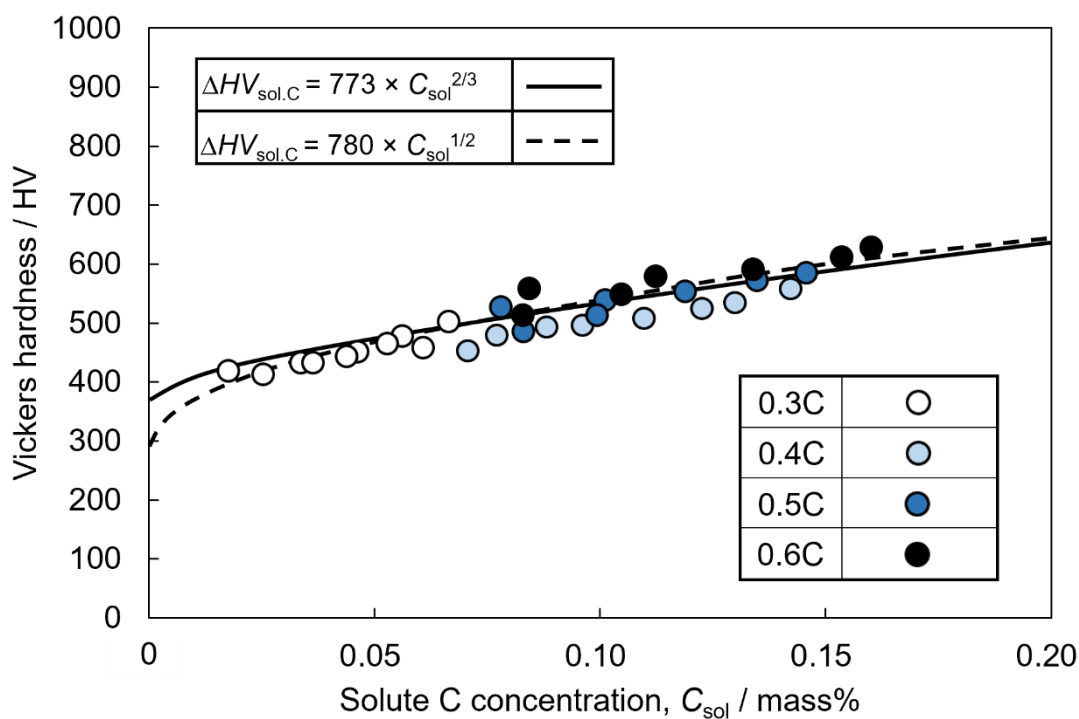


Fig. 3-18. Relationship between solute carbon concentration and Vickers hardness of the standard specimens.

3.4 結言

添加炭素量を変化させた炭素鋼の焼入材および焼戻材における平均固溶炭素量を電気抵抗測定により定量評価し、マルテンサイト鋼における硬さに及ぼす固溶炭素の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 添加炭素量が減少するに伴って自己焼戻しによる炭化物析出量が増加することで、焼入材における添加炭素量に対する固溶炭素量の割合は低下する。 M_s が比較的高い 0.3C 鋼の焼入材では、約 44%の炭素しか固溶していない。
- (2) 転位強化、結晶粒微細化強化、析出強化、残留オーステナイトによる軟化といった他の硬化因子を差し引くことで、焼入材および焼戻材の炭素による固溶硬化量($\Delta HV_{\text{sol.C}}$)を見積もり、固溶炭素量(C_{sol})との関係式を以下の通り定式化した。

$$\Delta HV_{\text{sol.C}} = 773 \times C_{\text{sol}}^{2/3}$$

or

$$\Delta HV_{\text{sol.C}} = 780 \times C_{\text{sol}}^{1/2}$$

- (3) 回復による転位密度の低下がほとんど生じない 673 K 以下での焼戻しにおいては、硬さ変化が添加炭素量にかかわらずほぼ C_{sol} によって説明でき、他の硬化因子の影響は比較的小さい。

第3章 参考文献

- (1) S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1475.
- (2) M. Iwamura, M. Tsukahara, O. Idohara, Y. Misaka and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **107** (2021), 853. (in Japanese).
- (3) S. Morito: *J. Smart Process.*, **2** (2013), 110 (in Japanese).
- (4) N. Maruyama and S. Tabata: *Metall. Mater. Trans. A*, **52** (2021), 2576.
- (5) T. Masumura, T. Taniguchi, S. Uranaka, I. Hirashima, T. Tsuchiyama, N. Maruyama, H. Shirahata and R. Uemori: *ISIJ Int.*, **61** (2021), 1708.
- (6) A.M. Sherman, G.T. Eldis and M. Cohen: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), 995.
- (7) W. Lu, M. Herbig, C.H. Liebscher, L. Morsdorf, R.K.W. Marceau, G. Dehm and D. Raabe: *Acta Mater.*, **158** (2018), 297.
- (8) T. Waterschoot, K. Verbeken and B.C. De Cooman: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 138.
- (9) S. Nagakura: *KENBIKYO*, **21** (1986), 113 (in Japanese).
- (10) R.N. Caron and G. Krauss: *Metall. Mater. Trans.*, **3** (1972), 2381.
- (11) T. Masumura, K. Inami, K. Matsuda, T. Tsuchiyama, S. Nanba and A. Kitahara: *Acta Mater.*, **234** (2022), 118052.
- (12) S. Takaki, S. Iizuka, K. Tomimura and Y. Tokunaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990), 1329 (in Japanese).
- (13) T. Ohmura, T. Hara and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **49** (2003), 1157.
- (14) F. Jiang, K. Hirata, T. Masumura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **58** (2018), 376.
- (15) T. Ungár and A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 3173.
- (16) T. Ungár, S. Ott, P.G. Sanders, A. Borbély and J.R. Weertman: *Acta Mater.*, **46** (1998) 3693.
- (17) J.H. Holloman and L.D. Jaffe: *Trans. AIME*, **162** (1945), 223.
- (18) M.F. Ashby and D.R.H. Jones: *Engineering Materials*, Oxford, Pergamon, (1980).
- (19) P. Zhang, S.X. Li and Z.F. Zhang: *Mater. Sci. Eng. A*, **529** (2011), 62.
- (20) G. Krauss: *Mater. Sci. Eng. A*, **273-275** (1999), 40.
- (21) G.R. Speich and W.C. Leslie: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1043.
- (22) Y. Kawahara, T. Maeda, K. Kinoshita, J. Takahashi, H. Sawada, R. Teranishi and K. Kaneko: *Mater. Charact.*, **183** (2022), 111579.
- (23) S. Takaki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **83** (2019) 107 (in Japanese).
- (24) S. Morito, H. Yoshida, T. Maki and X. Huang: *Mater. Sci. Eng. A*, **438-440**(2006), 237.
- (25) M. Cohen: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **224** (1962), 638.
- (26) S. Takaki: *The Advance of Strengthening Technology in Steel Products*, ISIJ, Tokyo, (1992), 1.
- (27) H. Gleiter and E. Hornbogen: *Mater. Sci. Eng.*, **2** (1967/68), 285.
- (28) S. Takaki: *Textbook of Specialized Course of Strengthening Mechanism*, ISIJ, Tokyo, (2018), 1.
- (29) G.R. Speich and H. Warlimont: *J. Iron Steel. Inst.*, **206** (1968), 385.

- (30)M.J. Roberts and W.S. Owen: *ISI Spec. Rep.*, **93** (1965), 53.
- (31)J. Chilton, P. M. Kelly: *Acta Met.*, **16** (1968), 637.
- (32)W.C. Leslie and R.J. Sober: *Trans. ASM.*, **60** (1967), 459.
- (33)J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press, New York, (1968).
- (34)R.L. Fleischer: *Acta. Met.*, **11** (1963), 203.
- (35)R. Labusch: *Phys. Stat. Sol.*, **41** (1970), 659.

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす 残留オーステナイトの影響

4.1 緒言

一般的な低・中炭素鋼においてもマルテンサイトラス間に幅数 nm 程度のフィルム状の残留オーステナイトが存在することが近年報告されている^(1,2)。このような残留オーステナイトが焼戻時に存在すると、炭化物の析出に加え、マルテンサイトからオーステナイトへの炭素分配が生じる⁽³⁾と考えられるため、焼戻しにおける固溶炭素の挙動は複雑化することになる。焼戻しによって残留オーステナイトへの炭素分配が生じると、その安定度が変化するだけでなく、マルテンサイト基地中の固溶炭素濃度や炭化物の析出量にも変化が生じると考えられるため、マルテンサイト鋼の機械的性質制御の観点から、焼戻時の残留オーステナイトへの炭素分配挙動を理解することは極めて重要である。しかし、炭素の固溶限が大きいオーステナイトの存在を考慮に入れたマルテンサイト組織の低温焼戻挙動について議論された例はほとんどない。

マルテンサイト鋼の焼戻しにおける残留オーステナイトの影響を調査するにおいては、焼戻しに伴うマルテンサイト中の固溶炭素量変化を正確に追跡する必要があるが、第2章において残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響を明らかにし、複相モデル⁽⁴⁻⁶⁾を適用することで、マルテンサイト・残留オーステナイト二相鋼におけるマルテンサイト中の固溶炭素量の正確な評価が可能になった。

本章では、炭素鋼に Ni を添加することで意図的に多量の残留オーステナイトを導入したマルテンサイト鋼を作製した。電気抵抗測定や 3 次元アトムプローブ(3DAP)による固溶炭素量の定量評価および電子顕微鏡・中性子回折等の様々な組織解析手法を複合的に利用することで、炭素鋼の低温焼戻しにおける炭素の分配・析出挙動およびそれに伴う硬さ変化における残留オーステナイトの影響について調査を行い、低温焼戻しにおいて残留オーステナイトが硬さ変化におよぼす重要な影響について明らかにした。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材作製および熱処理

本研究では、炭素鋼として Fe-2%Mn-0.5%Si-0.3%C 合金(0.3C 鋼)を、また残留オーステナイトを得るために 0.3C 鋼に Ni を 10%添加した Fe-2%Mn-0.5%Si-0.3%C-10%Ni 合金(0.3C-10Ni 鋼)(いずれも日本製鉄株式会社より提供)を用いた。Table 4-1 に供試材の詳細な化学組成と熱膨張試験により得られたマルテンサイト変態開始温度(M_s)を示す。15 × 15 × 60 mm³の鋼材に対して、まず 1373 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理を施した後に水冷し、さらに液体窒素を用いて 77 K で 0.6 ks のサブゼロ処理を行った(焼入材)。0.3C-10Ni 鋼については、残留オーステナイト量を調整する目的で最大 20%の冷間圧延を施した(CR 材)。その後、シリコンオイルバスを用いて 373 K で焼戻処理を施した(焼戻材)。なお、実験に供しない時間は室温時効を抑制するために 258 K で保管した。

4.2.2 各種試験

(a) 熱膨張試験

熱膨張試験機(アドバンス理工株式会社製、トランスマスターII)を用いて相変態挙動について調査を行った。試験片にはワイヤー放電加工機により $\phi 3 \times 10$ mm に切り出した丸棒を使用し、N₂ ガス雰囲気中にて測定を行った。熱履歴のプログラムは、最初に加熱速度 10 K/s で 1373 K まで昇温しその温度で 1.8 ks 保持後、冷却速度 100 K/s で直ちに冷却するように設定し、接線法を用いて M_s を決定した。

(b) 組織解析

電界放出型走査電子顕微鏡(SEM)(Carl Zeiss Microscopy GmbH製、Sigma 500、加速電圧: 20 kV)による電子線後方散乱回折(Electron Backscatter diffraction: EBSD)法により組織観察を行った。SEM-EBSD観察の試料については、表面をエメリー研磨紙による湿式研磨後、ツインジェット法による酢酸過塩素酸(酢酸:過塩素酸 = 9:1)での電解研磨(25 V-30 mA-120 s)を施すことで作製した。また、インコラム型エネルギーフィルターを搭載した透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子社製、JEM-3200FSK、加速電圧: 300 kV)を用いて残留オーステナイトおよび析出炭化物の観察を行った。TEM観察に用いた試料は、まず10 × 10 × 15 mm³の試料に対して、ワイヤー放電加工により試料中心部から3 ϕ × 15 mmの領域を切り出し、次いで3 ϕ × 1 mmに切断した。その後、厚さが約80 μ mになるまで両面を湿式研磨、ダイヤモンドスラリーによるバフ研磨仕上げを行った。さらに、ツインジェット法による酢酸過塩素酸(酢酸:過塩素酸 = 9:1)での電解研磨(15 V-20 mA-180 s)を施すことで薄膜化した。残留オーステナイトの有無については、Cu管球を搭載したX線回折装置(Malvern Panalytical製、Aeris、管電圧: 40 kV、管電流: 15 mA)を用いてX線回折法(XRD)により確認した。XRDの試料については、10 × 10 × 1 mm³の試料に対して表面を湿式研磨した後に、研磨による加工層の影響を考慮して、リン酸クロム酸(H₃PO₄:CrO₃ = 2:1)を用いることで50 μ m以上⁽⁷⁾の電解研磨を施して作製した。

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす 残留オーステナイトの影響

残留オーステナイト量は、第2章で述べた直流型磁束計法により式(2-2)を用いて算出した。

(c) 電気抵抗測定

第2章と同様の手法で試料の比抵抗を測定し、マルテンサイト中の固溶炭素量を式(2-3)-(2-10)から算出した。また、残留オーステナイトを含む試料については、その影響を式(2-13), (2-15)を用いて補正した。

(d) 3次元アトムプローブ解析

一部の試料については組織中の炭素原子の分布を評価するため、3次元アトムプローブ解析(3DAP)(CAMECA LEAP 4000 XHR: レーザーパルス周波数 250 Hz, パルスエネルギー 30 pJ, 試料温度 50 K, ベース電圧 2~6 kV)を実施した。解析には熱処理した各試料から切り出した $0.5 \times 0.5 \times 15 \text{ mm}^3$ の角柱試料を用意し、そこから二段階の電解研磨(酢酸 75%-過塩素酸 25%: AC 約 8 V およびブタノール 98%-過塩素酸 2%: DC 5~10 kV)により針状試料を作製した。検出された全炭素量からクラスター解析⁽⁸⁾により偏析または析出していると判定された炭素量($\geq 5\text{at}\%$)を差し引き、その値を固溶炭素量とした。

(e) ビッカース硬さ試験

第3章と同様の手法で試料のビッカース硬さを測定した。また、残留オーステナイトを含む試料については、その影響を式(3-4), (3-5)を用いて補正した。

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす
残留オーステナイトの影響

Table 4-1. Chemical compositions (mass%) and M_s temperatures used in this study.

	C	Si	Mn	Ni	P	S	Fe	M_s [K]
0.3C	0.30	0.50	1.97	<0.003	<0.002	0.0010	bal.	653
0.3C-10Ni	0.30	0.49	2.03	10.00	<0.002	0.0009	bal.	488

4.3 実験結果および考察

4.3.1 焼入材の硬さおよび組織

Fig. 4-1にSEM-EBSDにより得られた0.3C鋼(a), (d)、0.3C-10Ni鋼の焼入材(b), (e)および0.3C-10Ni鋼の20%CR材(c), (f)の結晶方位マップおよびphaseマップを示す。phaseマップでは、赤色でBCC鉄、緑色でFCC鉄を表している。いずれの試料においてもラスマルテンサイト組織が得られており、0.3C-10Ni鋼では0.3C鋼と比較してブロックが微細化し、平均ブロック幅はそれぞれ0.3C鋼で1.23 μm 、0.3C-10Ni鋼で0.91 μm と測定された。0.3C鋼の焼入材ではマルテンサイト単一組織が得られているのに対し、0.3C-10Ni鋼の焼入材ではブロック境界に塊状の残留オーステナイトの存在が確認できる(黄色矢印)。Fig. 4-2に0.3C-10Ni鋼の焼入材の明視野像(a)、同視野で取得した制限視野電子線回折図形(b)、キーダイアグラム(c)およびFig. 4-2(b)で灰色で囲んだスポットにおける暗視野像(d)を示す。Fig. 4-2(d)より、マルテンサイトラス間にフィルム状の残留オーステナイトの存在が確認できる。マルテンサイト母相と残留オーステナイト複数の視野を用いて平均の残留オーステナイト幅を算出すると約50 nmであった。これらの残留オーステナイトは、式(4-1)に示すKurdjumov-Sacksの結晶方位関係⁽⁹⁾を周囲のマルテンサイトと満たしていることを確認している。

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha'}, <011>_{\gamma} // <111>_{\alpha'} \quad (4-1)$$

一方で、Fig. 4-1(f)に示す0.3C-10Ni鋼の20%CR材ではほとんどの残留オーステナイトが消失している。Fig. 4-3に0.3C-10Ni鋼の焼入材および20%CR材のX線ラインプロファイルを示す。焼入材では残留オーステナイトに由来する明瞭な回折ピークが確認できるが、20%CR材ではピークが確認できず、ほぼ完全に残留オーステナイトが消滅している事が分かる。よって本研究では0.3C-10Ni鋼の20%CR材はマルテンサイト単一組織であると仮定し、式(2-2)における I_s^* を0.3C-10Ni鋼の20%CR材の飽和磁化量とすることで、0.3C-10Ni鋼における冷間圧延に伴う残留オーステナイト量の変化を飽和磁化測定により算出した結果をFig. 4-4に示す。冷間圧延率の増加に伴い残留オーステナイト量が単調に減少している事が分かり、焼入材における残留オーステナイト量は約6vol.%と算出された。

ここで、焼入材でも冷却過程で自己焼戻しが生じると、炭素が均一に分布しているとは限らない。0.3C鋼では M_s が653 Kであり、 M_s 付近で変態したマルテンサイト中では炭素が十分に拡散することができる⁽¹⁰⁾。実際に、Masumuraら⁽¹¹⁾は0.3C鋼焼入材の炭素分布を3DAPにより調査しており、焼入時の自己焼戻しにより焼入材では添加炭素量の約半分が既に偏析・析出していることを報告している。そこで、0.3C-10Ni鋼についても M_s は488 Kと比較的低温ではあるものの、自己焼戻しの有無について明らかにするために3DAPを用いた焼入材の炭素分布の調査を行った。Fig. 4-5に、EBSDにより得られた3DAP試料のImage Quality(IQ)マップ(a)、Invers Pole Figure(IPF)マップ(b)、phaseマップ(c)およびFig. 4-5(c)で黒い四角で囲んだマルテンサイト・残留オーステナイト界面を含む部分の炭素原子マップ(d)、さらにFig. 4-5(d)で黒い四角で囲んだ部分において灰色の矢印方向に解析した固溶炭素プロファイル(e)を示す。マルテンサイト・残留オーステナイト界面に6at%を超える炭素濃化が生じており、

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす 残留オーステナイトの影響

残留オーステナイト周辺のマルテンサイトの固溶炭素量が添加炭素量と比較して半分以下の濃度にまで減少していることが分かる。また、Fig. 4-5(d)で黒の矢印で示した部分のように、炭化物と推測される大きさ数nm程度の炭素濃化領域が確認された。クラスター解析により0.3C-10Ni鋼焼入材のマルテンサイトにおける固溶炭素量を見積もると、視野によって誤差は大きいものの $0.13 \pm 0.05 \text{ mass\%}$ と算出され、鋼中の炭素原子の40~70%が焼入時に既にマルテンサイト格子中から析出または分配により離脱していることが明らかとなった。

Fig. 4-5(d)で示した通り、0.3C-10Ni鋼の焼入材でもマルテンサイト中に炭化物が析出していると考えられるので、析出炭化物の状況を明らかにするために、TEMによる組織観察を行った。Fig. 4-6に0.3C-10Ni鋼焼入材の明視野像(a)、同視野で取得した制限視野電子線回折図形(b)、キーダイアグラム(c)およびFig. 4-6(b)で灰色で囲んだスポットにおける暗視野像(d)を示す。Fig. 4-6(d)に示す通り、マルテンサイト母相中に大きさ数nmの粒子の存在が確認できる。Fig. 4-6(b)における回折斑点の解析を行った結果、準安定炭化物である η 炭化物(Fe_2C : 斜方晶)がマルテンサイト母相と $(011)_{\alpha'} // (020)_{\eta}$ の結晶方位関係を有して析出していることが分かった。これは第3章で述べた0.3C鋼焼入材における結果と一致する。そこで、第3章と同様に複数試料・複数視野を用いて約50回の観察を行うことで、平均析出炭化物量の定量評価を試みた。Fig. 4-7に白の丸で0.3C鋼焼入材、白の四角で0.3C-10Ni鋼焼入材のTEMで得られた平均炭化物体積率(f_v)について、観察回数とその試行回数での平均値で整理した結果を示す。 f_v は、0.3C鋼焼入材で 3×10^{-3} 、0.3C-10Ni鋼焼入材で 1×10^{-3} と算出され、0.3C-10Ni鋼では0.3C鋼と比較して3分の1程度しか析出していないことが明らかとなった。以上のことから、0.3C-10Ni鋼焼入材では低い M_s に起因して自己焼戻しが抑制され、炭化物の析出量が0.3C鋼と比較して低減した可能性に加えて、Fig. 4-5(e)に示した残留オーステナイトへの炭素分配によりマルテンサイト中の固溶炭素量が低下した可能性も考えられる。

焼入材の固溶炭素量(C_{sol})を電気抵抗測定法で見積もると、0.3C鋼で0.13mass%、0.3C-10Ni鋼で0.15mass%であり、添加炭素量(C_{total})に対する固溶炭素量の割合($X_{\text{sol}} = C_{\text{sol}} / C_{\text{total}}$)は、0.3C鋼で0.44、0.3C-10Ni鋼で0.50であった。自己焼戻しに伴う固溶炭素の減少が0.3C-10Ni鋼では0.3C鋼と比較して抑制されていることが分かる。また、焼入材のビッカース硬さについては0.3C鋼で569 HV、0.3C-10Ni鋼で607 HVであり、残留オーステナイトの影響を式(3-4)、(3-5)を用いて補正すると、0.3C-10Ni鋼焼入材におけるマルテンサイトの硬さは631 HVと見積もられ、0.3C鋼焼入材の硬さよりも約60 HV高い値が得られた。Table 4-2に各焼入材の大角粒界密度、ブロック幅、転位密度、炭化物体積率、残留オーステナイト体積率、比抵抗、固溶炭素量、 X_{sol} 、平均ビッカース硬さおよびマルテンサイト硬さ($HV_{\alpha'}$)をまとめた。

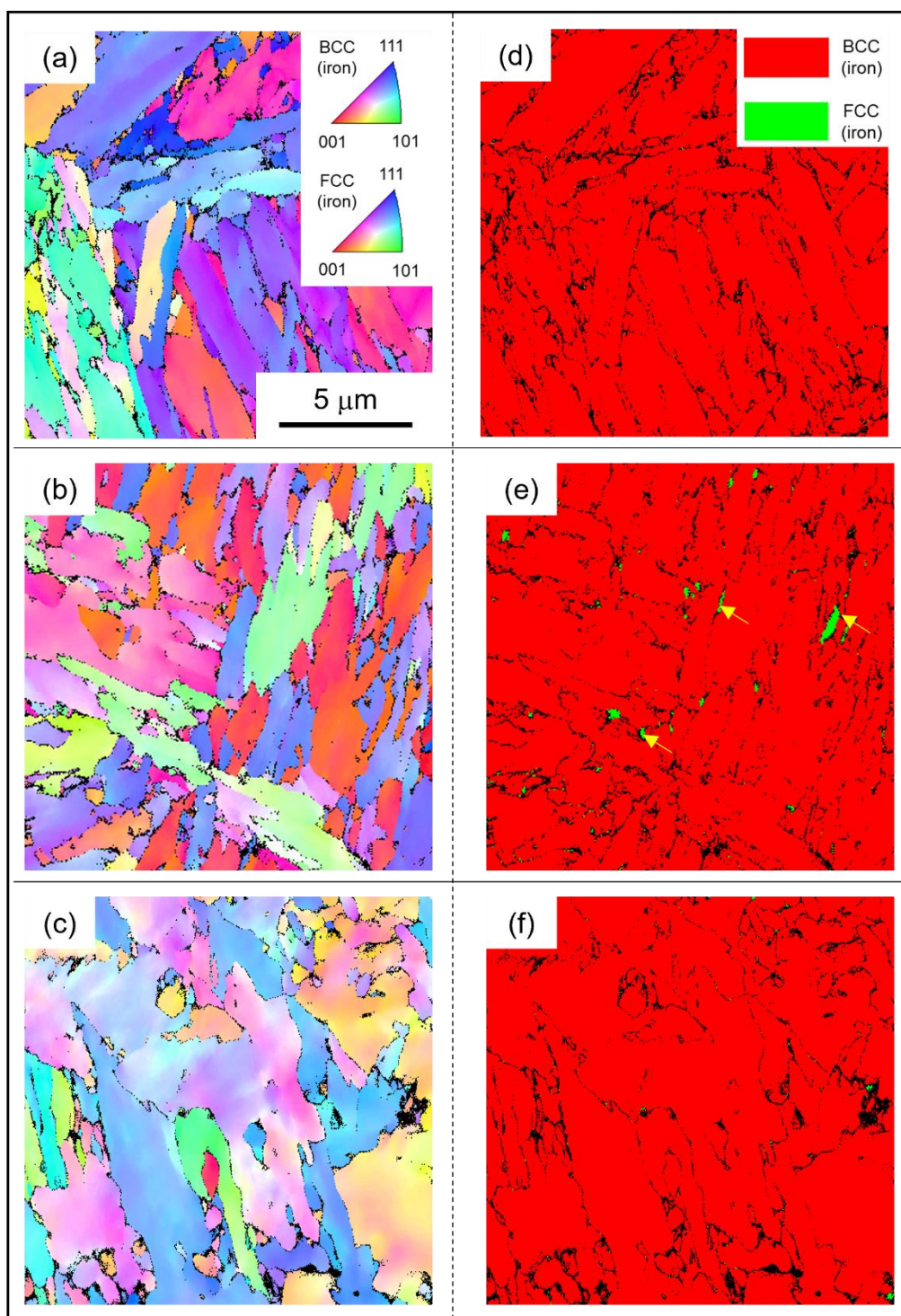


Fig. 4-1. Crystallographic orientation maps of as-quenched 0.3C(a), 0.3C-10Ni(b) steels, and 20%CR 0.3C-10Ni steel(c) steels, and phase maps of as-quenched 0.3C(d), 0.3C-10Ni(e) steels, and 20%CR 0.3C-10Ni steel(f) steels.
In the phase maps, red region shows BCC and green region shows FCC of iron.
In the phase map of as-quenched 0.3C-10Ni steel(e), retained austenites are shown by yellow arrows.

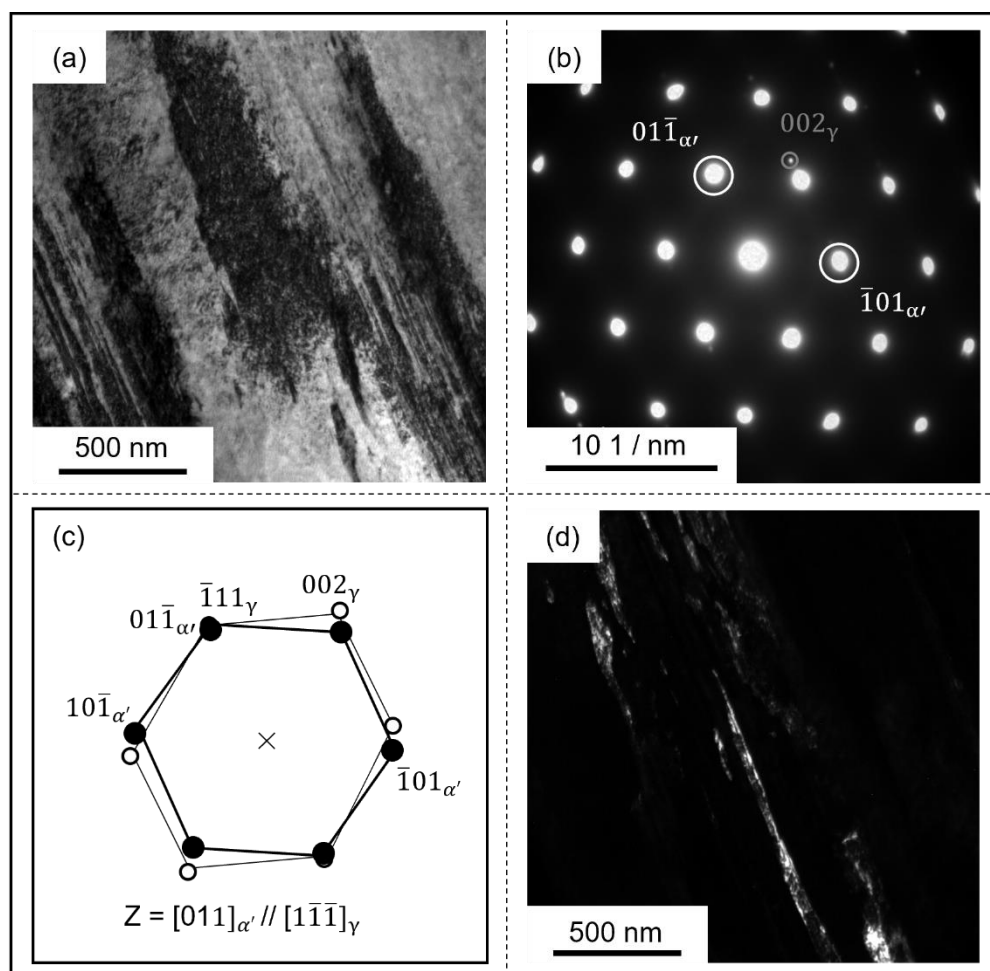


Fig. 4-2. TEM bright-field image of as-quenched 0.3C-10Ni steel(a), selected area electron diffraction pattern(b), key diagram(c), and TEM dark-field image of the same region of Fig. 4-2(a) taken with diffraction vector, $Z = 1\bar{1}\bar{1}_\gamma$ (d).

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす
残留オーステナイトの影響

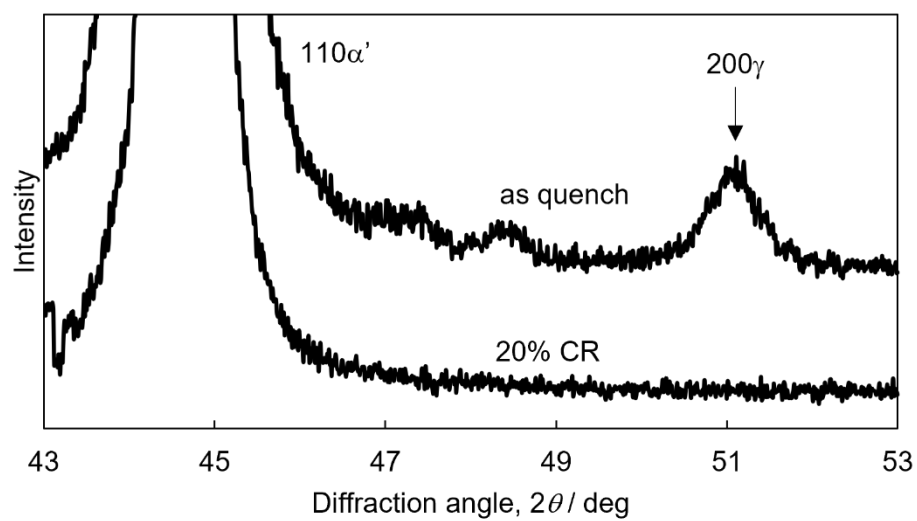


Fig. 4-3. X-ray line profiles of as-quenched 0.3C-10Ni steel and 20%CR 0.3C-10Ni steel.

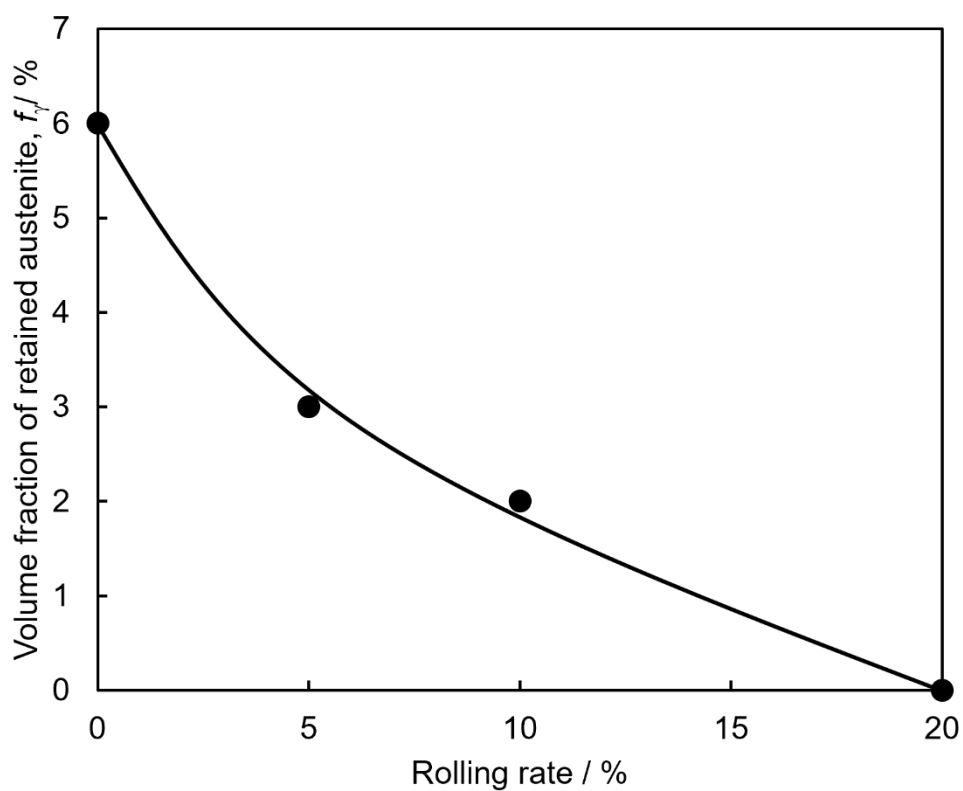


Fig. 4-4. Change in volume fraction of retained austenite as a function of rolling rate in 0.3C-10Ni steel.

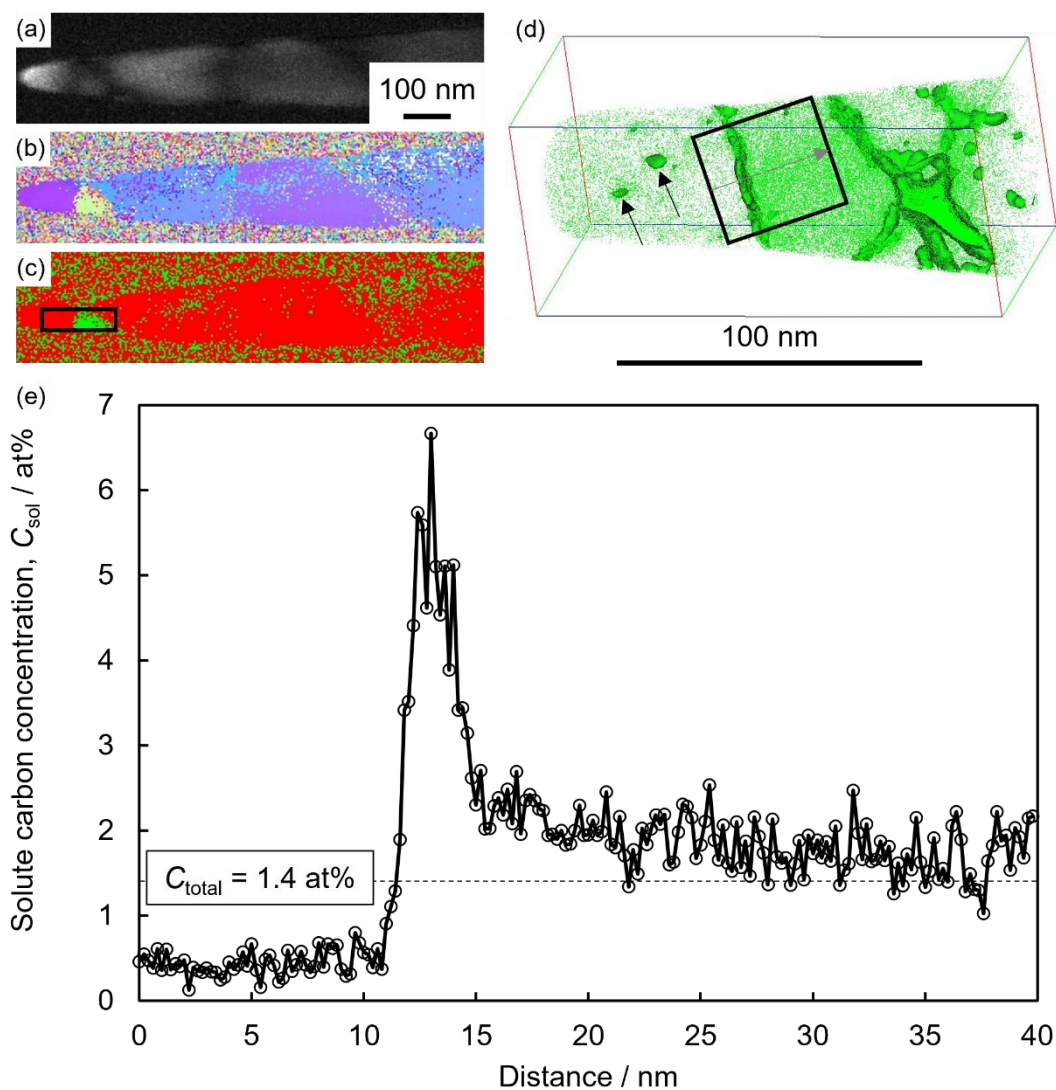


Fig. 4-5. IQ map(a), IPF map (b), phase map(c), carbon atom map at the same region shown by black square in the phase map(d), and solute carbon concentration profile analyzed along gray arrow at the same region shown by black square belong to gray arrow in the carbon atom map (e) of 3DAP specimen of as-quenched 0.3C-10Ni steel.

In the phase map, red region shows BCC and green region shows FCC of iron.

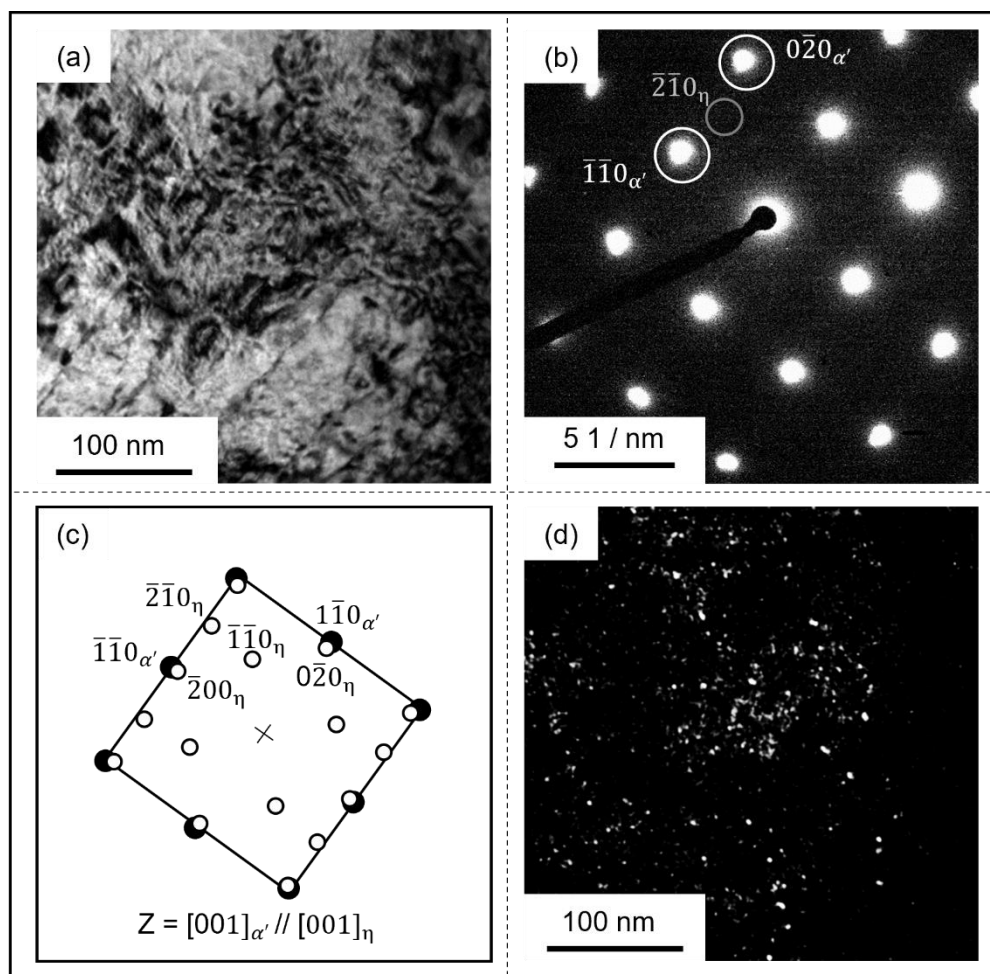


Fig. 4-6. TEM bright-field image of as-quenched 0.3C-10Ni steel(a), selected area electron diffraction pattern(b), key diagram(c), and TEM dark-field image of the same region of Fig. 4-5(a) taken with diffraction vector, $Z = 001_{\eta}$ (d).

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす
残留オーステナイトの影響

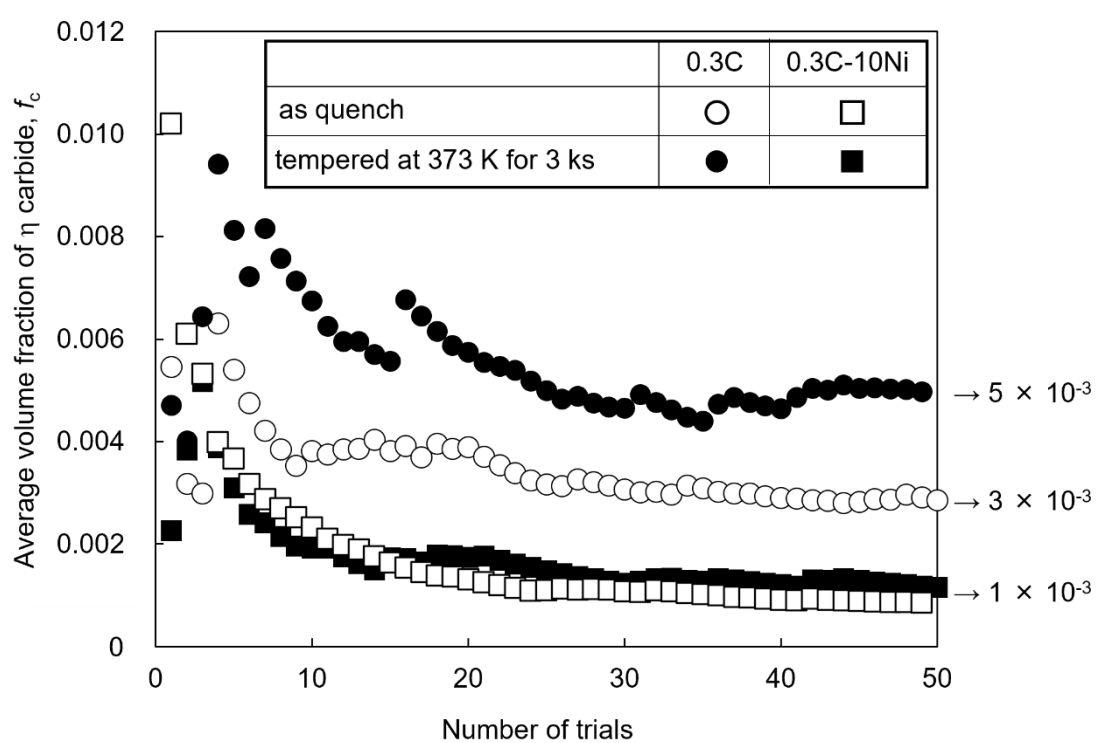


Fig. 4-7. Average volume fraction of η carbide calculated from TEM as a function of number of trials.

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす
残留オーステナイトの影響

Table 4-2. Summary of as-quenched 0.3C and 0.3C-10Ni steels.

	High-angle grain boundary density (/ m)	Block width (μm)	Dislocation density (/ m^2)	Volume fraction of η carbide.	Volume fraction of retained γ
0.3C	1.73×10^6	1.23	4.24×10^{15}	3×10^{-3}	-
0.3C-10Ni	3.94×10^6	0.91	4.45×10^{15}	1×10^{-3}	0.06

	Electrical resistivity ($\text{m}\Omega\text{mm}$)	Solute C concentration (mass%)	X_{sol}	Vickers hardness (HV)	$HV_{\alpha'}$ (HV)
0.3C	0.234	0.13	0.44	569	569
0.3C-10Ni	0.404	0.15	0.50	607	631

4.3.2 焼戻しに伴う硬さおよび組織の変化

Fig. 4-8に373 K焼戻しに伴う比抵抗変化を示す。373 Kでの焼戻しでは置換型元素の拡散や回復に伴う転位密度の変化および粒界移動はほとんど生じない⁽¹²⁾ことから、本研究における焼戻しに伴う比抵抗変化は主にマルテンサイト中の固溶炭素の減少に起因していると言える。なお、本研究における焼戻条件では残留オーステナイト量は変化しないことを飽和磁化測定により確認している。残留オーステナイトが存在しない0.3C鋼および0.3C-10Ni鋼の20%CR材の比抵抗変化はほぼ同様に緩やかに単調減少している。それに対して、残留オーステナイトが存在する0.3C-10Ni鋼の無加工材では焼戻しに伴い前者と比べてより急激に比抵抗が減少している事が分かり、マルテンサイト中の固溶炭素減少速度が大きいことがうかがえる。

Fig. 4-9に各試料の373 K焼戻材の硬さの測定値(a)および焼入材からの硬さ変化(b)を焼戻時間で整理した結果を示す。残留オーステナイトが存在しない0.3C鋼および0.3C-10Ni鋼の20%CR材では同様に焼戻短時間側で硬化し、その後軟化に転じている。第3章で述べた通り、0.3C鋼における373 Kでの焼戻しに伴う硬化は微細な準安定炭化物の析出に起因しており、0.3C-10Ni鋼の20%CR材でも同様に準安定炭化物の析出により硬化したと考えられる。それに対して、残留オーステナイトが存在する0.3C-10Ni鋼の無加工材では単調に大きく軟化している事が分かる。

そこで0.3C-10Ni鋼では硬化が生じず、単調な軟化を示す原因を調査するために、TEMを用いて焼戻しに伴う炭化物析出について調査した。前掲の**Fig. 4-7**に黒の丸で0.3C鋼3 ks焼戻材、黒の四角で0.3C-10Ni鋼3 ks焼戻材の平均炭化物体積率についてTEMを用いて測定した結果を示す。0.3C鋼では3 ksの焼戻しにより析出炭化物量が約1.7倍に増加しており、これが硬化に寄与したと考えられるが、0.3C-10Ni鋼では焼入材と焼戻材で炭化物量がほとんど変化しておらず、焼戻しによって析出硬化を生じるに至らなかったと考えられる。しかしながら、0.3C-10Ni鋼では0.3C鋼と比較して焼戻しに伴い比抵抗、すなわち固溶炭素量がより大きく減少していることは事実であるから、0.3C-10Ni鋼では残留オーステナイトへの炭素分配の進行による固溶炭素量の減少が顕著であり、それによって軟化が加速したと考えるのが妥当である。

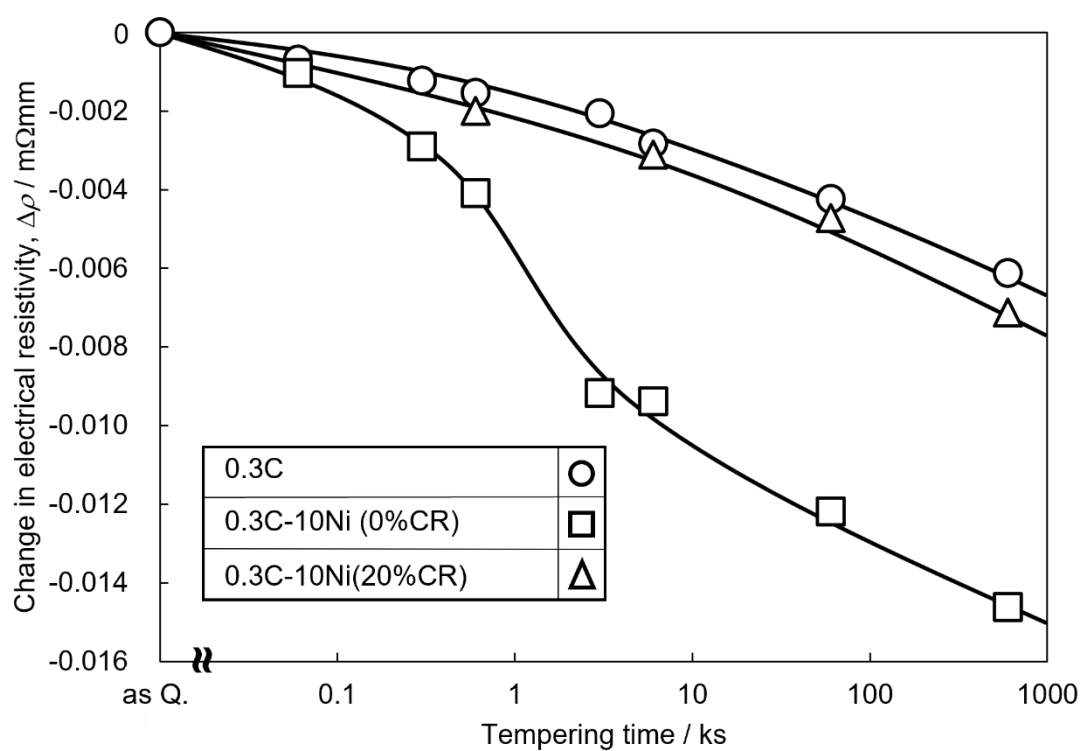


Fig. 4-8. Variation of electrical resistivity as a function of tempering time.

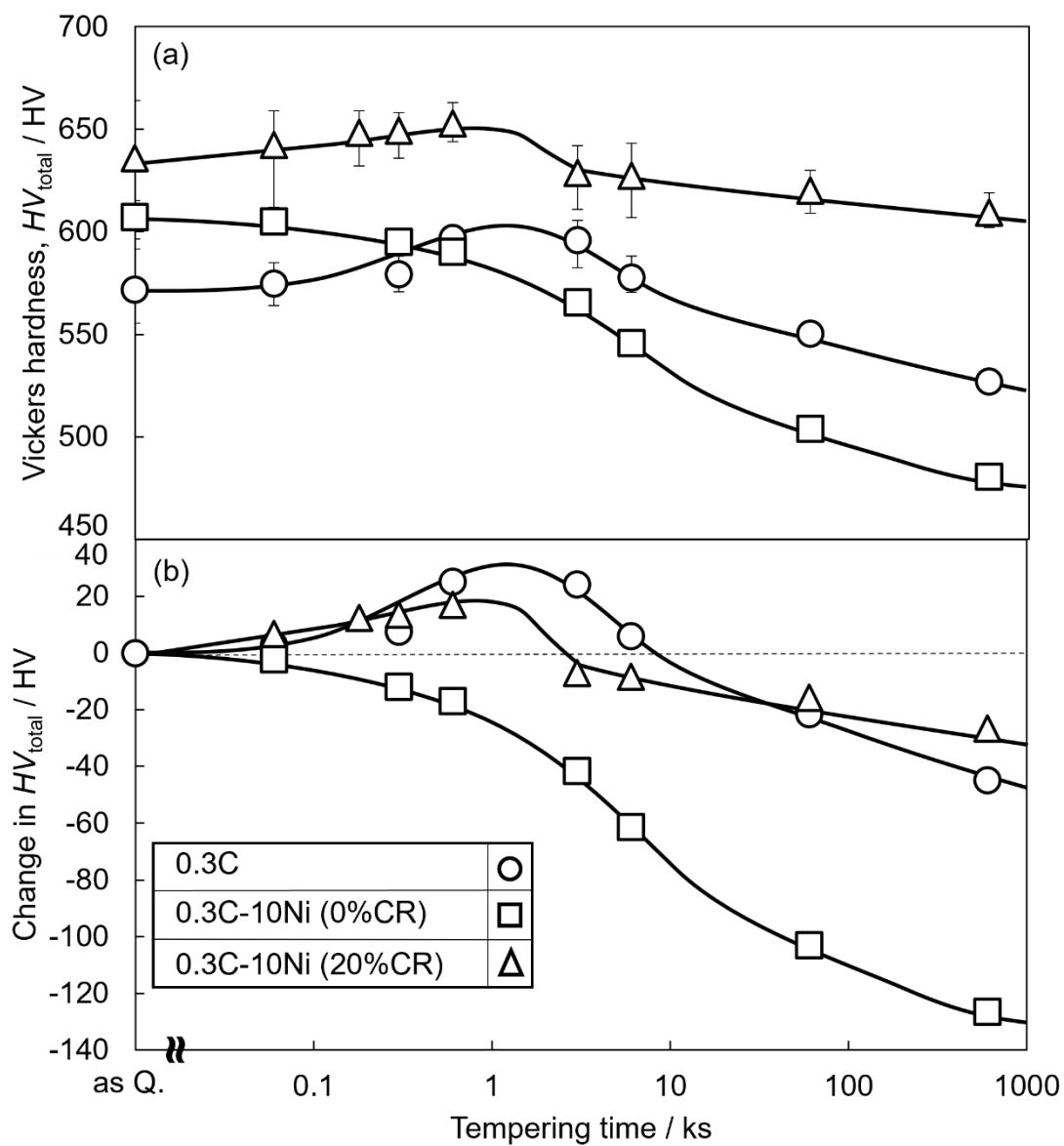


Fig. 4-9. (a)Vickers hardness(HV_{total}) and (b)change in HV_{total} as a function of tempering times.

4.3.3 焼戻しに伴う残留オーステナイトへの炭素の分配

焼戻しに伴う残留オーステナイト中の固溶炭素変化量を調査する目的で、中性子回折により0.3C-10Ni鋼の焼入材および600 ks焼戻材におけるマルテンサイトおよび残留オーステナイトの面間隔を測定した結果をFig. 4-10に示す。Fig. 4-10(a)に示すように、焼戻しに伴いマルテンサイトの200ピークにおいてc軸に由来すると考えられる高面間隔側の裾野の強度が低下しており、マルテンサイト中の固溶炭素量が減少したことで正方晶性が低下したことがうかがえる。一方でFig. 4-10(b)に示すように、焼戻前後のオーステナイトのピークは一致しており、焼戻しに伴う面間隔の変化は見られなかった。焼戻しに伴い残留オーステナイトへの炭素分配が生じているにもかかわらず、焼戻前後でピークに変化が生じていないことから、固溶炭素がオーステナイトの内部にまで均一に拡散できていない可能性が疑われる。

そこで、焼戻後の残留オーステナイト中の炭素分布を3DAPにより調査した。Fig. 4-11に、EBSDにより得られた3DAP試料のIQマップ(a)、IPFマップ(b)、Phaseマップ(c)およびFig. 4-11(c)で黒い四角で囲んだ部分の炭素原子マップ(d)、さらにFig. 4-11(d)で黒い四角で囲んだ部分において灰色の矢印方向に解析した固溶炭素プロファイル(e)を示す。焼入材と同様、マルテンサイト・残留オーステナイト界面に幅数 nm程度の炭素濃化領域が生じていることが分かるが、残留オーステナイト中心部分の固溶炭素量は添加炭素量から変化しておらず、焼戻後においても中心まで炭素が拡散できていないことが明らかとなった。

そこで、拡散方程式を用いて焼戻材の残留オーステナイト中の濃度プロファイルの予測を試みた。Fig. 4-12(a)に示すようなマルテンサイトおよび残留オーステナイトが交互に並んだモデルを考える。残留オーステナイトの幅は上述のTEM観察で得られた平均値である50 nmとした。さらに、373 Kの焼戻しにおいては、マルテンサイト・オーステナイト間で界面平衡が成立していると仮定する。炭素分配の計算には、Speerら⁽¹³⁾が提唱しているConstrained-Carbon-Equilibrium(CCE)モデルが用いられる場合が多い。CCEモデルにおける平衡状態は、

- (1) Feおよび置換型原子の拡散は全く起きず、マルテンサイト・オーステナイト界面が移動しない
- (2) 炭素の拡散は自由に起きる
- (3) 炭化物の析出が完全に抑制される

という3つの条件が成り立つ場合における、系の自由エネルギーの最小化状態を表している。しかし、本研究においては上述したように準安定炭化物である η 炭化物の析出が起こるため、平衡状態の計算にはTojiら⁽¹⁴⁾が提唱している、CCEモデルを基に炭化物の析出も考慮したConstrained-Carbon-Equilibrium accompanied by cementite(θ) precipitation(CCE θ)モデルを適用した。CCE θ モデルとは、マルテンサイト・オーステナイト・セメンタイト三相の化学ポテンシャルが等しい熱力学的条件を考慮した平衡モデルであり、セメンタイトがマルテンサイト中に析出し、尚且つマルテンサイト・オーステナイト界面の移動が無く、炭素原子の移動

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす 残留オーステナイトの影響

のみが生じることが仮定されている。CCE θ モデルでは、以下の熱力学的条件式(4-2), (4-3)を解くことで平衡時のオーステナイト中の炭素濃度を求めることができる。

$$3\mu_{Fe_{CCE\theta}}^{\alpha'} + \mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha'} = G(Fe_3C) \quad (4-2)$$

$$\mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha'} = \mu_{C_{CCE\theta}}^{\gamma} \quad (4-3)$$

ここで、 $\mu_{Fe_{CCE\theta}}^{\alpha'}$ はマルテンサイト中の鉄の化学ポテンシャル、 $\mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha'}$ 、 $\mu_{C_{CCE\theta}}^{\gamma}$ はそれぞれマルテンサイトおよびオーステナイト中の炭素の化学ポテンシャル、 $G(Fe_3C)$ はセメンタイトの自由エネルギーである。本研究ではセメンタイトでなく Fe_2C が析出しているため、式(4-2)の代わりに以下の式を適用する必要がある。

$$2\mu_{Fe_{CCE\theta}}^{\alpha'} + \mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha'} = G(Fe_2C) \quad (4-4)$$

ここで、 $G(Fe_2C)$ は Fe_2C の自由エネルギーである。式(4-3), (4-4)を用いて373 Kにおける平衡炭素濃度(C^*)を見積もると、1.6mass%(7.2at%)と算出された。

そこで、界面濃度を7.2at%と固定し、Fickの第二法則から導かれる以下の式を適用することで残留オーステナイト中における濃度分布($C(x, t)$)の算出を試みた。

$$C(x, t) [\text{at}\%] = C^* - (C^* - C_{\text{total}}) \times \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-5)$$

x [m]はマルテンサイト・オーステナイト界面からの距離、 t [s]は焼戻時間、 D はオーステナイト中における373 Kでの炭素の拡散係数($D = 3.68 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽¹⁵⁾)である。ここで、式(4-5)は初期($t = 0$)の炭素量が C_{total} に等しい状態を仮定していることに注意が必要である。Fig. 4-5(e)に示すように、0.3C-10Ni鋼の焼入材では既に炭素分配が生じており、マルテンサイト・残留オーステナイト界面近傍に5 nm程度の炭素濃化領域が存在する。そこで、焼入時に既にある時間の焼戻しが施されていると仮定して、焼入材の炭素濃度プロファイルを考える。式(4-5)において $t = 600 \text{ ks}$ を代入した場合の炭素濃度プロファイルを図4-12(b)に破線で示している。この場合の炭素濃化幅は約5 nmであり、Fig. 4-5(e)における炭素濃化幅とほぼ一致することから、本研究ではこの炭素濃度プロファイルを0.3C-10Ni鋼焼入材の炭素濃度プロファイルとみなす。よって、式(4-5)における $t = 600 \text{ ks}$ の状態を初期炭素プロファイルと仮定すると、0.3C-10Ni鋼の373 K焼戻しに伴う炭素濃度プロファイルは次式から予測できる。

$$C(x, t) [\text{at}\%] = C^* - (C^* - C_{\text{total}}) \times \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D(t+6 \times 10^5)}}\right) \quad (4-6)$$

式(4-6)から予測される373 K-600 ks焼戻後のオーステナイト中の炭素濃度プロファイルをFig. 4-12(b)中に黒の実線で示す。373 K-600 ks焼戻しでは残留オーステナイトにおける炭素の拡散が不十分であるために炭素が幅約10 nmの範囲に偏在しており、これは3DAPの結果(Fig. 4-11(e))と一致する。このように、残留オーステナイト中に分配した炭素が残留オーステナイト中心部まで拡散できず、マルテンサイト・オーステナイト界面に偏在していることから、中性子回折ではオーステナイトのピークに大きな変化が見られなかったと考えられる。

Fig. 4-13に、焼戻しに伴うマルテンサイト中の固溶炭素量の変化を電気抵抗測定法により見積もった結果を示す。残留オーステナイトが存在する0.3C-10Ni鋼では、0.3C鋼と比較して焼戻しに伴うマルテンサイト中の固溶炭素減少が著しく、焼入材では0.3C鋼のものを上回

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす 残留オーステナイトの影響

っていた固溶炭素量が、600 K焼戻後では下回っていることが分かる。**Fig. 4-14**に、焼戻しに伴う焼戻材のマルテンサイトの硬さ(HV_{α})を式(3-4), (3-5)で見積もった結果を示す。残留オーステナイトが存在する0.3C-10Ni鋼においては、0.3C鋼と比較して著しい軟化が生じていることが分かる。

Fig. 4-15に、第3章で示した Fe-2Mn-0.5Si-(C_{sol})C 合金マルテンサイトの標準焼戻材の硬さと固溶炭素量の関係の図(**Fig. 3-18**)に対して、本研究で得られた 0.3C 鋼および 0.3C-10Ni 鋼の硬さと固溶炭素量の関係をプロットした結果を示す。両鋼ともに、マルテンサイトにおける固溶炭素による固溶強化量を表す式(3-10), (3-11)の曲線に沿って軟化していることが分かり、373 K 焼戻しに伴う軟化は主に固溶炭素の減少による固溶強化量の低下に起因していることがうかがえる。0.3C-10Ni 鋼においては、焼戻しに伴って残留オーステナイト中への炭素分配が生じることにより、著しくマルテンサイト中の固溶炭素が減少することで、軟化速度が上昇していると考えられる。このように、残留オーステナイトが存在する場合、過飽和固溶炭素を含むマルテンサイトを焼戻すと、残留オーステナイトが炭素の吸収サイトとして働くことで軟化を加速させることが明らかとなった。一般的な炭素鋼でも炭素濃度が高い鋼においては残留オーステナイトが存在し、それが軟化速度に大きく影響するため、残留オーステナイトの量は低温焼戻しに伴う組織や機械的性質の変化において非常に重要な要素であると言えよう。

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす
残留オーステナイトの影響

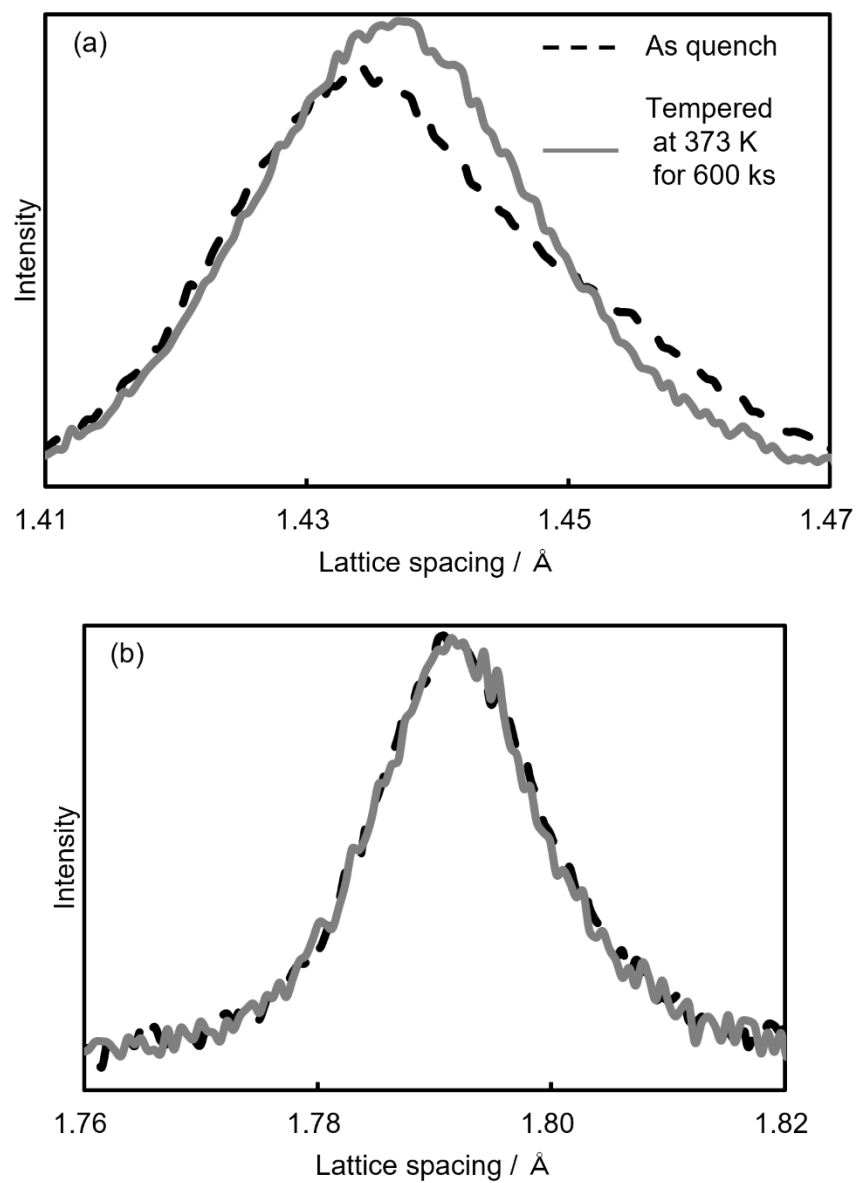


Fig. 4-10. Neutron diffraction line profiles of (a)200_α and (b)200_γ in 0.3C-10Ni steel.

第4章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす
残留オーステナイトの影響

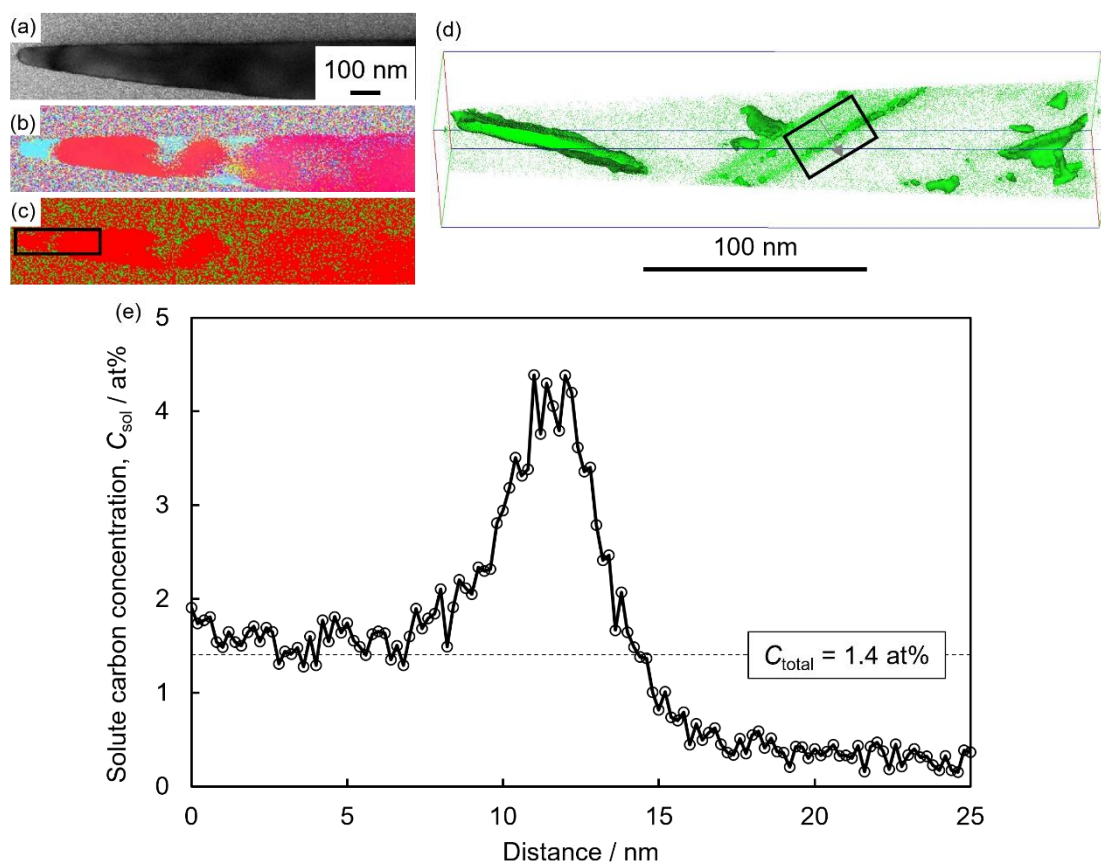


Fig. 4-11. IQ map(a), IPF map(b), phase map(c), carbon atom map at the same region shown by black square in the phase map(d), and solute carbon concentration profile analyzed along gray arrow at the same region at the same region shown by black square in the carbon atom map(e) of 3DAP specimen of 0.3C-10Ni steel tempered at 373 K for 600 ks. In the phase map, red region shows bcc and green region shows fcc of iron.

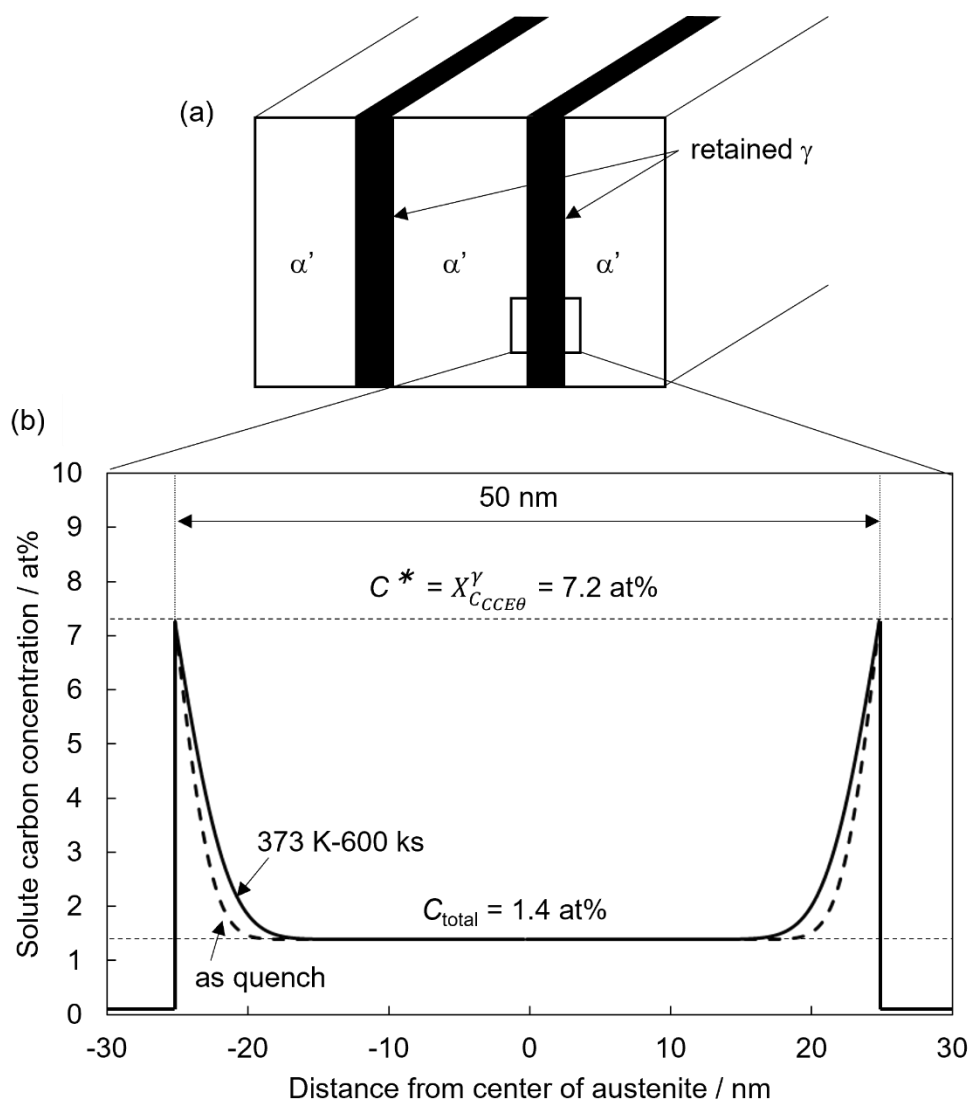


Fig. 4-12. (a) Schematic drawing of 0.3C-10Ni steel and (b) solute carbon concentration profiles in a film-like austenite in as-quenched and tempered 0.3C10Ni steel estimated by Fick's second law.

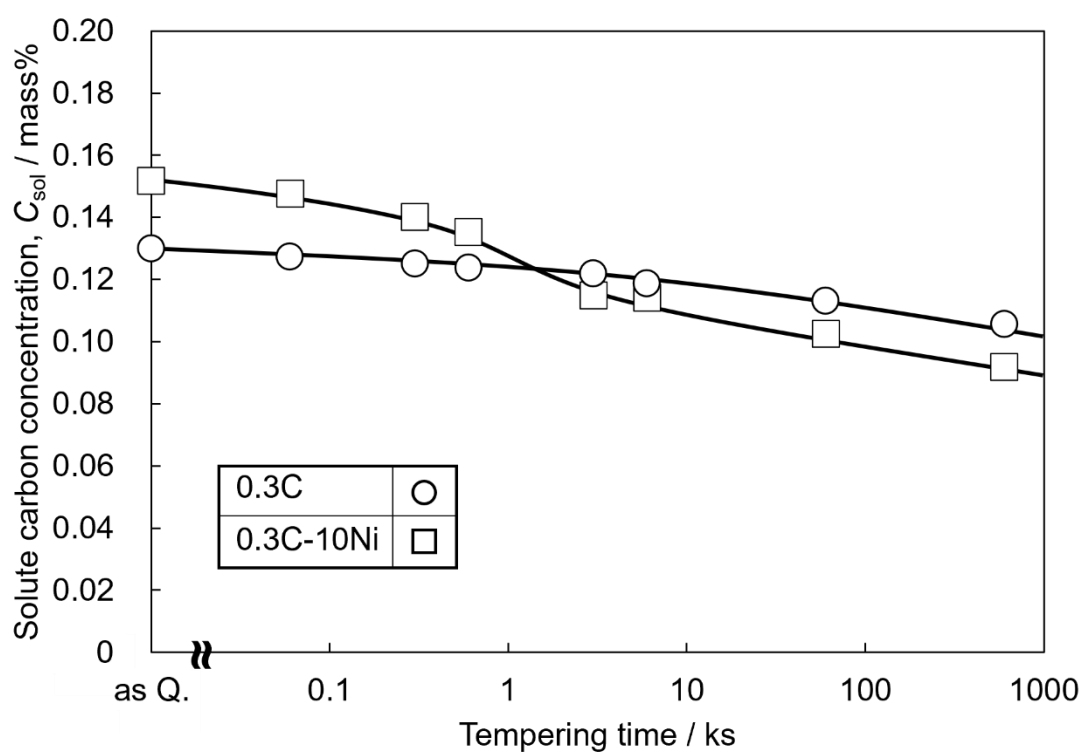


Fig. 4-13. Variation of solute carbon concentration in martensite as a function of tempering time.

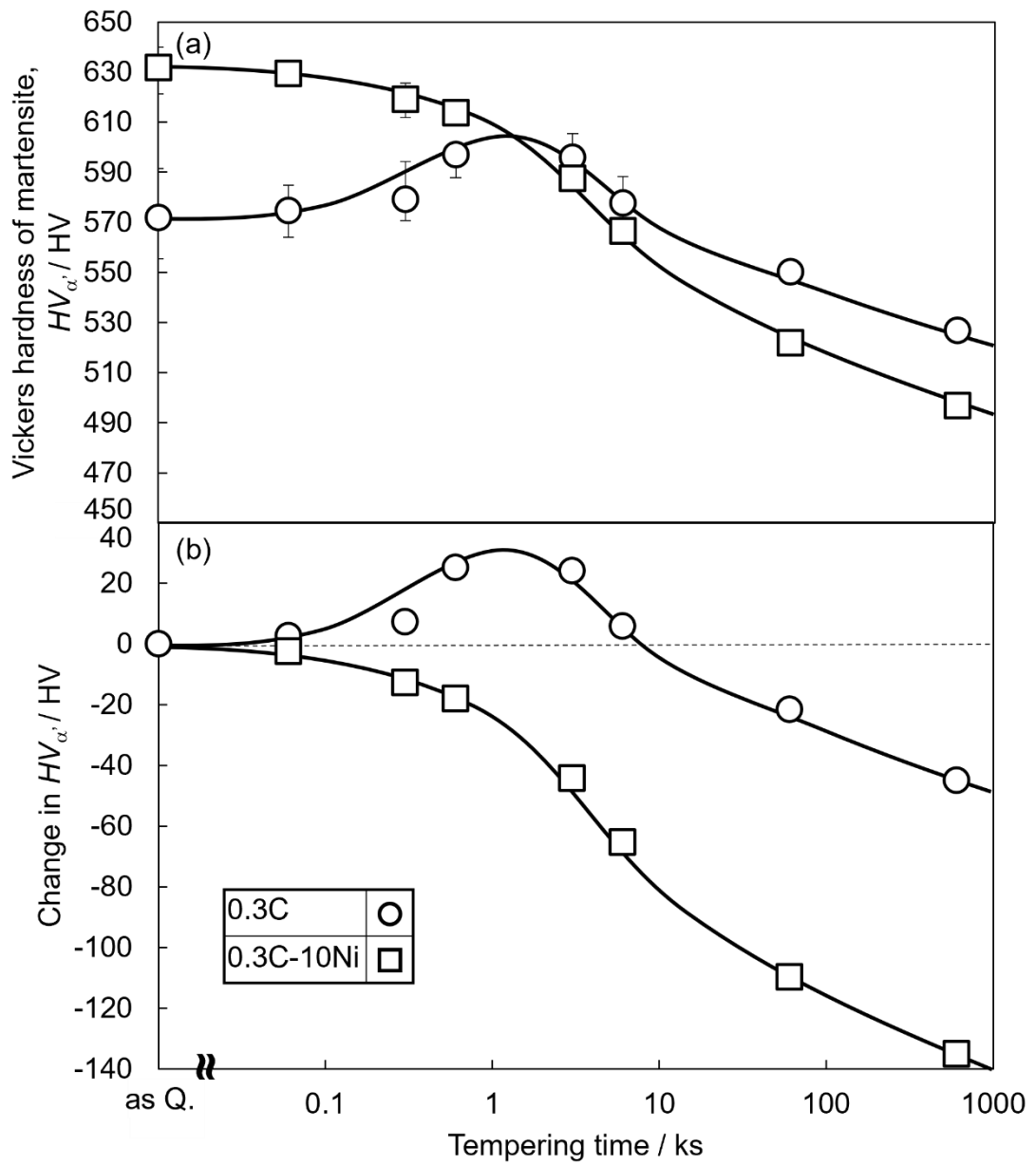


Fig. 4-14. (a) Vickers hardness of martensite (HV_{α}) and (b) change in HV_{α} as a function of tempering times.

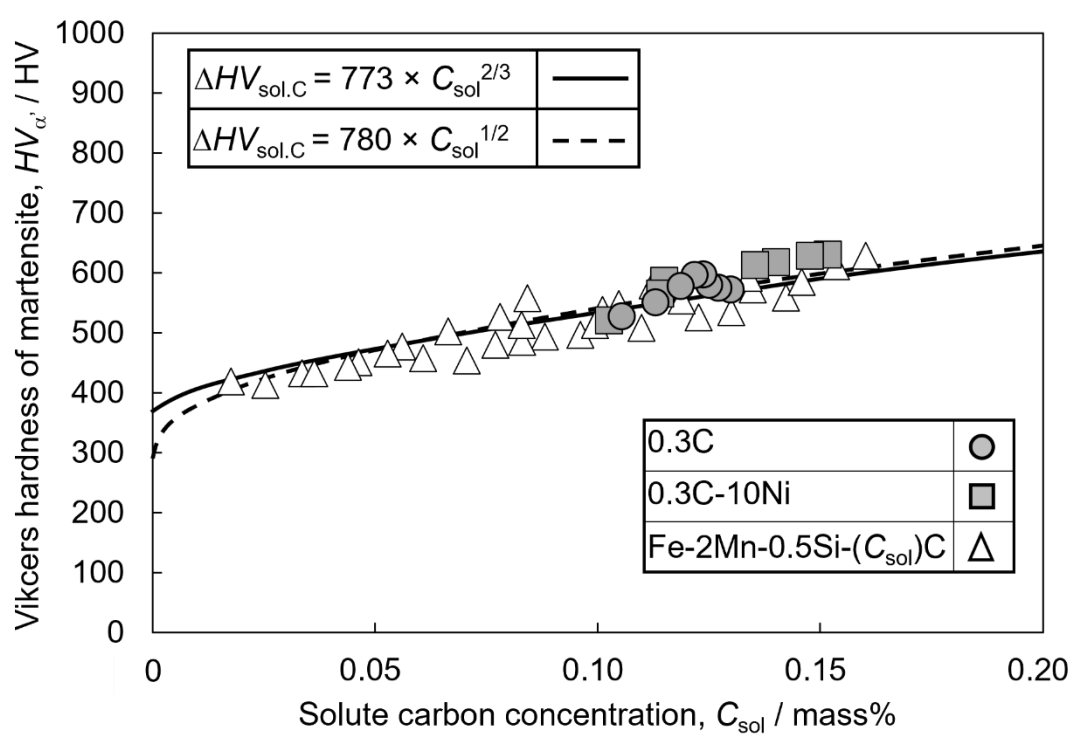


Fig. 4-15 Relationship between solute carbon concentration and Vickers hardness of martensite.

4.4 結言

残留オーステナイトを含む炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さ変化を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) 残留オーステナイトを含む炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しでは、残留オーステナイトへの炭素分配が進行することで、マルテンサイト母相中の固溶炭素減少速度が大きい。一方で、残留オーステナイトを含まない炭素鋼マルテンサイトと比較して、低温焼戻しに伴う準安定炭化物析出は抑制される。
- (2) 残留オーステナイトを含む炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しでは、残留オーステナイトを含まない炭素鋼マルテンサイト鋼と比較して軟化速度が大きい。これは、マルテンサイト母相中の固溶炭素減少速度の上昇および炭化物析出量の低下に起因する。
- (3) 残留オーステナイトを含む炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しでは、残留オーステナイト中に分配した炭素がマルテンサイト・オーステナイト界面に偏在している。
- (4) 残留オーステナイトは低温焼戻しにおけるマルテンサイト母相における固溶炭素挙動に大きく影響するため、残留オーステナイトは低温焼戻しに伴う組織や機械的性質の変化において重要な要素である。

第4章 参考文献

- (1) S. Morito, K. Oh-ishi, K. Hono and T. Ohba: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 1200.
- (2) S. Morito, T. Ohba, A.K. Das, T. Hayashi and M. Yoshida: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 2226.
- (3) M. Gouné, F. Danoix, S. Allain and O. Bouaziz: *Scr. Mater.*, **68** (2013), 1004.
- (4) P.L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*, Cambridge Univ. press, Cambridge, (1987).
- (5) J.A. Reynolds, J.M. Hough, *Proc. Phys. Soc.*, **70** (1957), 769.
- (6) R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 779.
- (7) F. Jiang, K. Hirata, T. Masumura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **58** (2018), 376.
- (8) N. Maruyama, S. Tabata and H. Kawata: *Metall. Mater. Trans. A*, **51A** (2020), 1085.
- (9) H. Kinoshita, H. Takahashi, D. Gustiono, N. Sakaguchi, T. Shibayama and S. Watanabe: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72** (2008), 631.
- (10) S. Takaki, D. Akama and T. Tsuchiyama: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **56** (2016), 340 (in Japanese).
- (11) T. Masumura, T. Taniguchi, S. Uranaka, I. Hirashima, T. Tsuchiyama, N. Maruyama, H. Shirahata and R. Uemori: *ISIJ Int.*, **61** (2021), 1708.
- (12) G.R. Speich and W.C. Leslie: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1043.
- (13) J. Speer, D.K. Matlock, B.C. De Cooman and J. G. Schroth: *Acta Mater.*, **51** (2003) 2611.
- (14) Y. Toji, G. Miyamoto and D. Raabe: *Acta Mater.*, **86** (2015) 137.
- (15) P. Thibaux, A. Métenier and C. Xhoffer, *Metall. Mater. Trans. A*, **38** (2007), 1169.

第5章 炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う機械的性質の変化

5.1 緒言

第1章で述べた通り、マルテンサイト鋼の低温焼戻しに伴う機械的性質の変化については古くから多くの調査⁽¹⁻³⁾がなされてきた。一方で、マルテンサイト鋼の機械的性質は炭素量に大きく影響を受けることが知られているものの、焼戻しに伴う固溶炭素量を正確に評価しつつ、機械的性質の変化を議論した例はほとんど無い。

また、添加炭素量が多い炭素鋼では多量の残留オーステナイトを含有するマルテンサイト鋼を焼戻すことになるが、第4章を通して、373 K 焼戻しにおいては残留オーステナイトがマルテンサイト中の固溶炭素挙動に大きな影響を及ぼすことを明らかにしたものの、より高温での焼戻しにおける残留オーステナイトの影響は不明である。

本章では、炭素鋼マルテンサイトの 373~673 K における低温焼戻しに伴う機械的性質の変化について、電気抵抗測定法による固溶炭素定量評価結果と結びつけることで、マルテンサイト鋼の機械的性質と固溶炭素量の関係を明確化した。また、残留オーステナイトが存在する場合の低温焼戻しにおける固溶炭素の挙動および機械的性質の変化についても調査を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材作製および熱処理

本研究では、炭素鋼として Fe-2%Mn-0.5%Si-0.3%C 合金(0.3C 鋼)を、また残留オーステナイトを得るために 0.3C 鋼に Ni を 10%添加した Fe-2%Mn-0.5%Si-0.3%C-10%Ni 合金(0.3C-10Ni 鋼)(いずれも日本製鉄株式会社より提供)を用いた。また、参照材として Fe-2%Mn-0.5%Si-10%Ni 合金(0C-10Ni 鋼)を使用した。供試材の詳細な化学組成と熱膨張試験により得られたマルテンサイト変態開始温度(M_s)は 0.3C 鋼および 0.3C-10Ni 鋼については Table 4-1 に、0C-10Ni 鋼については Table 2-2 に示したものと同一である。15 × 15 × 60 mm³ の鋼材に対して、まず 1373 K で 1.8 ks のオーステナイト化処理を施した後に水冷し、さらに液体窒素を用いて 77 K で 0.6 ks のサブゼロ処理を行った(焼入材)。その後、373, 473 K についてはシリコンオイルバス、573, 673 K についてはソルトバスを用いて焼戻処理を施した(焼戻材)。なお、実験に供しない時間は室温時効を抑制するために 258 K で保管した。

5.2.2 各種試験

(a) 組織解析

電界放出型走査電子顕微鏡(SEM)(Carl Zeiss Microscopy GmbH 製、Sigma 500、加速電圧: 20 kV)による電子線後方散乱回折(Electron Backscatter diffraction: EBSD)法により組織観察を行った。組織観察の試料については、表面をエメリー研磨紙による湿式研磨後、ツイングジェット法による酢酸過塩素酸(酢酸 : 過塩素酸 = 9 : 1)での電解研磨(25 V-30 mA-120 s)を施すことで作製した。また、SEM(加速電圧: 10 kV)を用いて析出炭化物の観察を行った。SEM 観察に用いた試料については、表面を湿式研磨した後にダイヤモンドスラリーによるバフ研磨を施し、さらにコロイダルシリカを用いて 1.2 ks の腐食研磨を行った。

残留オーステナイトの有無については、Cu 管球を搭載した X 線回折装置(Malvern Panalytical 製、Aeris、管電圧: 40 kV、管電流: 15 mA)を用いて X 線回折法により確認した。X 線回折の試料については、10 × 10 × 1 mm³ の試料に対して表面を湿式研磨した後に、研磨による加工層の影響を考慮して、リン酸クロム酸(H₃PO₄: CrO₃ = 2 : 1)を用いることで 50 μm 以上⁽⁴⁾の電解研磨を施して作製した。

残留オーステナイト量は、第 2 章で述べた直流型磁束計法により式(2-2)を用いて算出した。

(b) 転位密度解析

試料の転位密度(N_{dis})を第 3 章と同様の手法で測定した。

(c) ビッカース硬さ試験

ビッカース硬さ試験機(AKASI 社、AVK-A Hardness Tester、荷重: 98 N、負荷時間: 10 s)を用いて試料の硬さの測定を行った。測定は一つの試料について中心部に 12 点行い、そのうち最大値・最小値を除いた 10 点から平均値を算出した。

(d) 電気抵抗測定

第2章と同様の手法で試料の比抵抗を測定し、マルテンサイト中の固溶炭素量を式(2-3)-(2-10)から算出した。また、残留オーステナイトを含む試料については、その影響を式(2-13)、(2-15)を用いて補正した。

(e) 引張試験

Fig. 5-1 に本研究で用いた引張試験片形状を示す。ワイヤー放電加工機により試料を試験片形状に加工し、表面をエメリー研磨紙で湿式研磨後、試験に供した。室温においてインストロン型試験機(島津製作所製、AG-9100 kNX)を用いて、クロスヘッドスピード 0.05 mm / s(ひずみ速度: 8.4×10^{-4} / s)の条件で引張試験を実施した。

(e) シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験には、衝撃試験機シャルピー式堅型(東京衡機株式会社製)を用いた。試験片には、供試材を $15 \times 15 \times 60 \text{ mm}^2$ の形状に切り出した後、種々の熱処理を施した試料を、**Fig. 5-2** に示すような JIS Z2242 号シャルピー試験片($10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^2$)の形状に加工した試料を用いた。なお、加工の段階で脱炭層は除去されている。また、試験機のハンマーの質量 P (25.442 kg)、ハンマーの回転軸中心から重心までの距離 R (0.6558 m)、重力加速度 g (9.8 m/s^2)、ハンマーの振り上げ角 α (142.6°)及び破断後の振り上がり角度 β を用いて、破断に要したエネルギー E は以下の式で与えられる。

$$E [\text{J}] = PRg(\cos\beta - \cos\alpha) \quad (5-1)$$

本研究では、JIS 規格に伴い、 E を初期断面積(0.8 cm^2)で除した値をシャルピー衝撃値(J/cm^2)として評価した。

また、破面写真から脆性破面の面積(S_b)を算出し、以下の式を用いて延性破面率(X_d)を算出した。

$$X_d = 1 - S_b / S_{\text{total}} \quad (5-2)$$

ここで、 S_{total} はシャルピー破面の全面積である。また、SEM(加速電圧 5 kV)を用いて破面観察を行った。

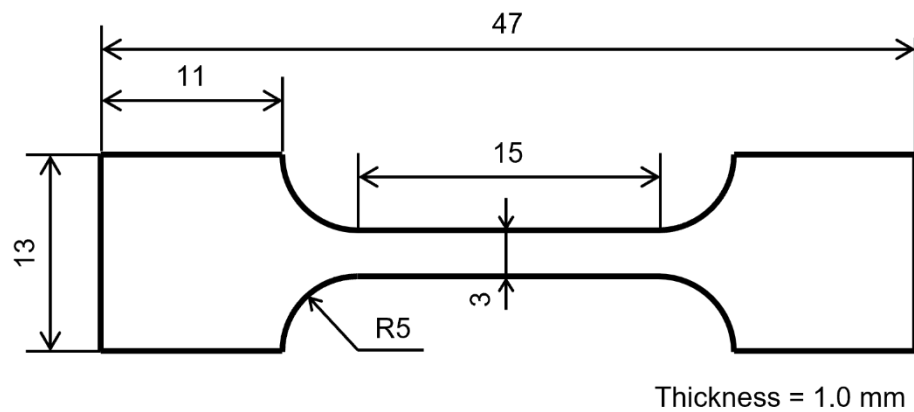


Fig. 5-1. Schematic drawing of the tensile test piece.

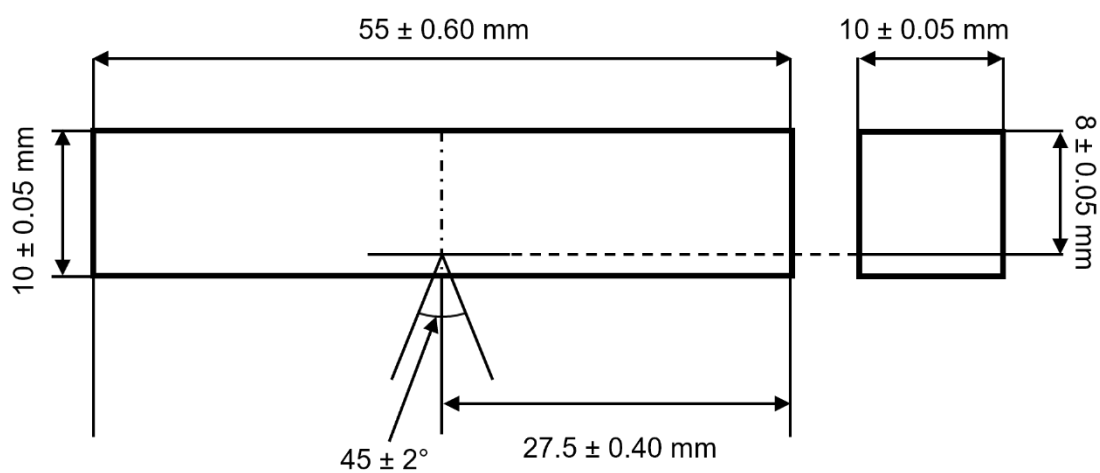


Fig. 5-2. Schematic drawing of the specimen for Charpy impact test.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 焼入材および焼戻材の組織

Fig. 5-3に0.3C鋼と0.3C-10Ni鋼の焼入材および各温度での600 ks焼戻材の光学顕微鏡写真を示す。両鋼種において、焼入材および全ての焼戻材で典型的なラスマルテンサイト組織が確認され、焼戻しに伴い腐食の程度に変化は生じたが、マルテンサイト組織の形態変化は光学顕微鏡では確認されなかった。より詳細に組織を観察するためにSEM-EBSD観察を行った。**Fig. 5-4, 5-5**に0.3C鋼および0.3C-10Ni鋼の焼入材、ならびに各温度における600 ks焼戻材のIPFマップおよびphaseマップにIQマップを重ねた画像を示す。phaseマップでは、赤色でBCC鉄、緑色でFCC鉄を表している。両鋼種において、本実験における最高温度かつ最長の焼戻条件である673 K-600 ks焼戻材でもブロック組織に変化は確認されなかった。**Fig. 5-6**に**Fig. 5-4, 5**より算出した焼入材および各焼戻材の大角粒界密度(N_{HAGB})を示す。両鋼種において焼入材・焼戻材の N_{HAGB} は約 $2.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$ であり、焼戻しに伴う大角粒界の移動や再結晶は生じていないことが分かる。一方で、0.3C-10Ni鋼の焼入材・焼戻材ではブロック境界に0.3C鋼では見られない1 μm 以下の塊状残留オーステナイトが確認された。ここで、残留オーステナイトが焼戻温度の上昇に伴い増加しているように見えるが、これは焼入材および低温での焼戻材では炭素分配が不十分であるために残留オーステナイトの安定度が低く、試料作製時および組織観察時に試料表面に存在する残留オーステナイトがマルテンサイトに変態してしまっているためであると考えられる。

Fig. 5-7に0.3C-10Ni鋼の焼入材および焼戻材について直流型磁束計法で測定した残留オーステナイト量を示す。焼入時に約6%の残留オーステナイトが存在しているが、その量は焼戻しに伴いほとんど変化しておらず、残留オーステナイトの分解は生じていないと考えられる。**Fig. 5-8**に0.3C-10Ni鋼の焼入材および673 K-600 ks焼戻材のX線ラインプロファイルを示す。焼入材・焼戻材ともに残留オーステナイトのピークが確認された。ここで、一般的な炭素鋼における残留オーステナイトは、約573 K以上でマルテンサイトやベイナイトおよび炭化物に分解することが知られている⁽⁵⁾が、本実験で用いている0.3C-10Ni鋼中の残留オーステナイトは、

- (a)オーステナイト安定化元素であるNiが10%添加されている。
- (b)サブゼロ処理により不安定な残留オーステナイトは既にマルテンサイトに変態している。
- (c)焼戻中の炭素分配により安定化が進行している。

等の理由により573 K以上の焼戻しでも分解しなかったと考えられる。以上のことから、今後は本研究において焼戻しに伴う残留オーステナイトの分解は生じていないものとして議論する。

SEMを用いて焼戻しに伴う炭化物の析出状態の変化を観察した。**Fig. 5-9**に0.3C鋼と0.3C-10Ni鋼の焼入材および各温度における600 ks焼戻材のSEM二次電子像を示す。両鋼ともに焼入材と373 K焼戻材ではSEMの倍率で観察可能な炭化物は確認されなかったが、473 K, 573 K, 673 K焼戻材ではブロック境界に棒状または球状の炭化物が観察された。**Fig. 5-8**において

セメンタイト(θ)のピークが確認されていることから、観察された炭化物はセメンタイトであると考えられる。573 K焼戻材では、473 K焼戻材と比較して棒状炭化物のサイズは粗大化し、析出量は増加していた。さらに673 K焼戻材では、573 K焼戻材で見られた棒状炭化物が分断されて球状化していた。Fig. 5-10に、Fig. 5-9のSEM画像より算出した各温度における600 ks焼戻材の炭化物面積率を示す。いずれの焼戻材においても0.3C-10Ni鋼の方が0.3C鋼と比較して析出炭化物量が少ないが、特に473 K, 573 K焼戻材ではその差が顕著である。第4章で述べた通り、0.3C-10Ni鋼では373 K焼戻しに伴う炭化物析出量が0.3C鋼と比較して抑制されることが分かっており、0.3C-10Ni鋼では焼戻しに伴う残留オーステナイトへの炭素分配によりマルテンサイト中の固溶炭素量が低下した結果、析出炭化物量が減少したと考えられる。

焼戻しに伴う組織変化には、炭化物析出のほかに回復に伴う転位密度(N_{dis})の変化が考えられる。焼戻パラメータ($TP = T(\log t + 20)$; T : 温度 (K)、 t : 時間(hr))が約13000以上では転位の回復が生じることが明らかになっており⁽⁶⁾、本研究の673 K焼戻材は約1 ks以上の焼戻しでは TP が13000以上となるために、1 ks以上の焼戻しでは転位の回復が生じている可能性がある。そこで、673 K焼戻しに伴う N_{dis} の変化をmWH/WA法を用いて調査した。Fig. 5-11に両鋼種の673 K焼戻しに伴う N_{dis} の変化を示す。焼入材の N_{dis} は両鋼種ともに約 $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であるが、焼戻しに伴い N_{dis} は減少し、600 ks焼戻材では約 $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ まで低下していることが明らかとなった。

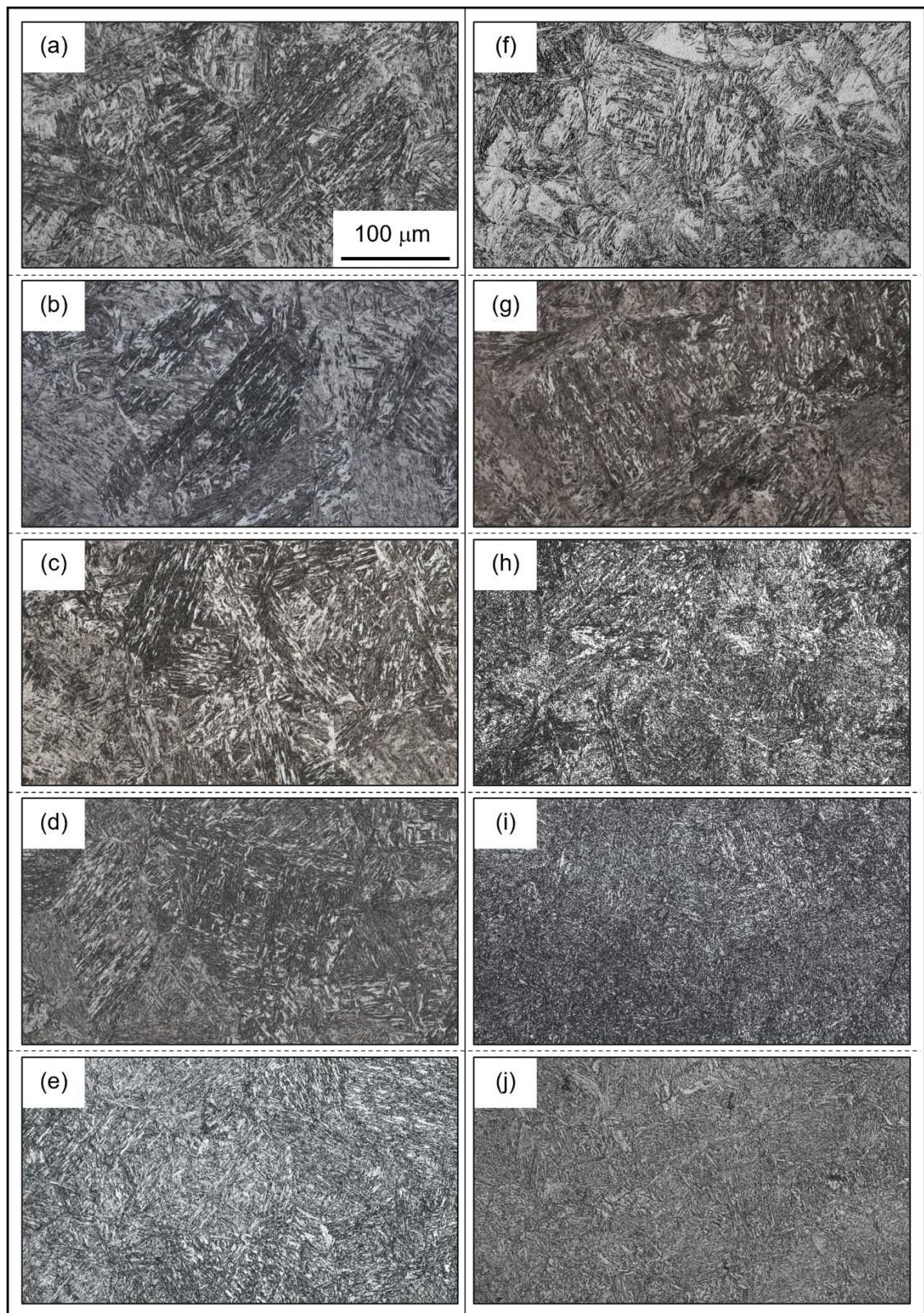


Fig. 5-3. Optical micrographs of 0.3C steels(a)-(e) and 0.3C-10Ni steels(f)-(j).
As-quenched specimens(a),(f) and tempered specimens at 373 K(b),(g),
473K(c),(h), 573 K(d),(i) and 673 K(e),(f) for 600 ks.

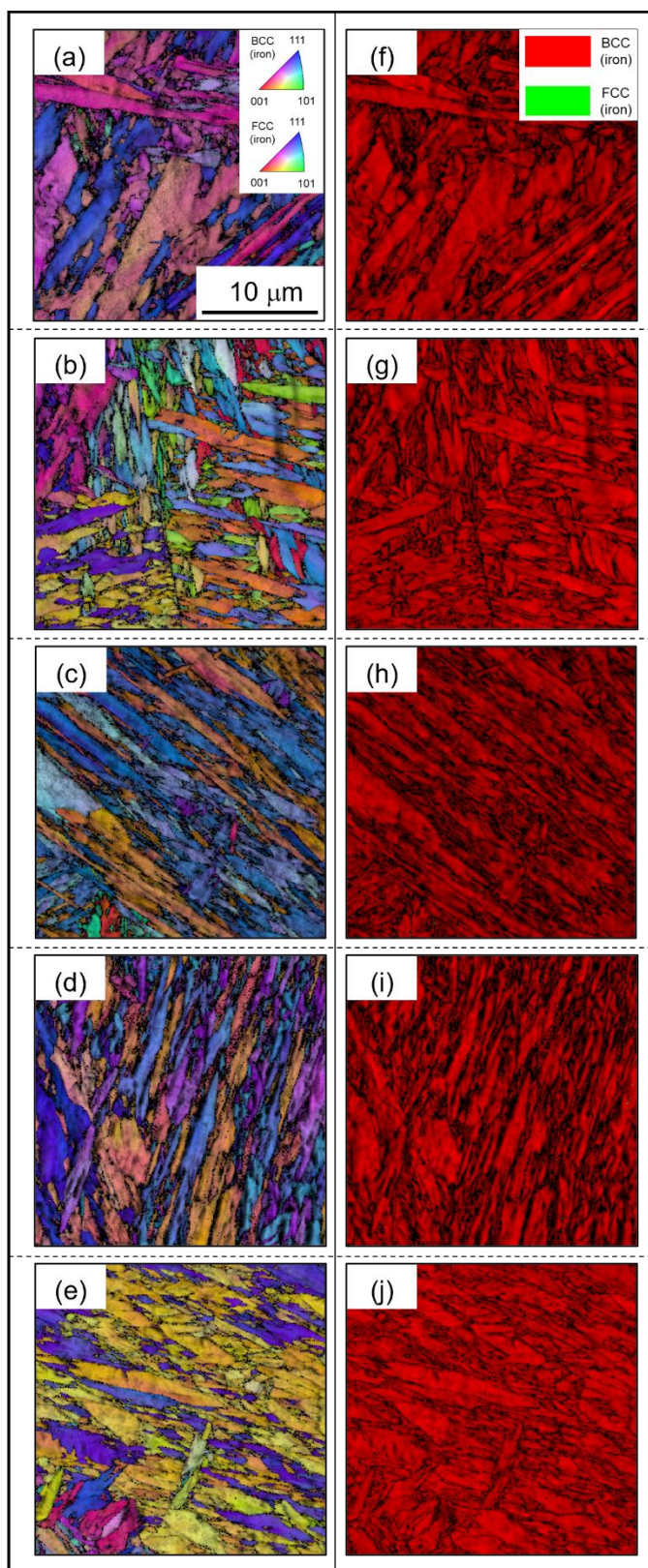


Fig. 5-4. Crystallographic orientation maps with overlapping IQ maps of as-quenched specimen(a) and tempered specimens for 600 ks at 373 K(b), 473 K(c), 573 K(d), and 673 K(e), and phase maps with overlapping IQ maps of as-quenched specimen(f) and tempered specimens for 600 ks at 373 K(g), 473 K(h), 573 K(i), and 673 K(j) of 0.3C steels. In the phase maps, red region shows BCC and green region shows FCC of iron.

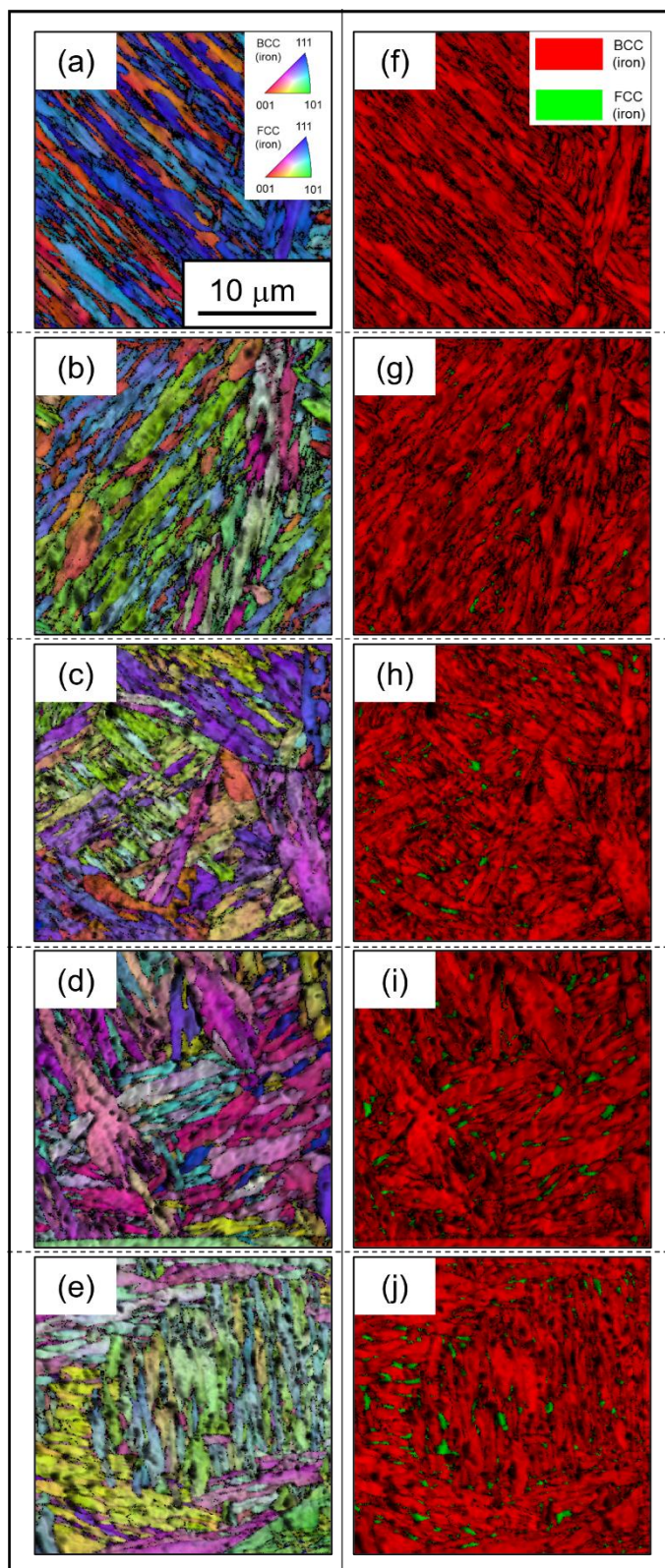


Fig. 5-5. Crystallographic orientation maps with overlapping IQ maps of as-quenched specimen(a) and tempered specimens for 600 ks at 373 K(b), 473 K(c), 573 K(d), and 673 K(e), and phase maps with overlapping IQ maps of as-quenched specimen(f) and tempered specimens for 600 ks at 373 K(g), 473 K(h), 573 K(i), and 673 K(j) of 0.3C-10Ni steels. In the phase maps, red region shows BCC and green region shows FCC of iron.

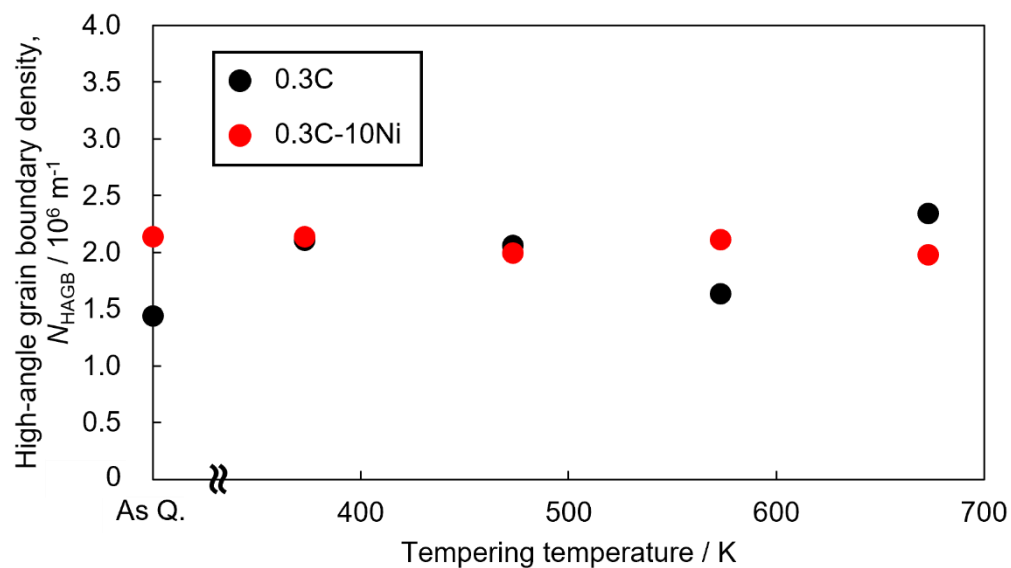


Fig. 5-6. High-angle grain boundary density as a function of tempering temperature of specimens tempered for 600 ks.

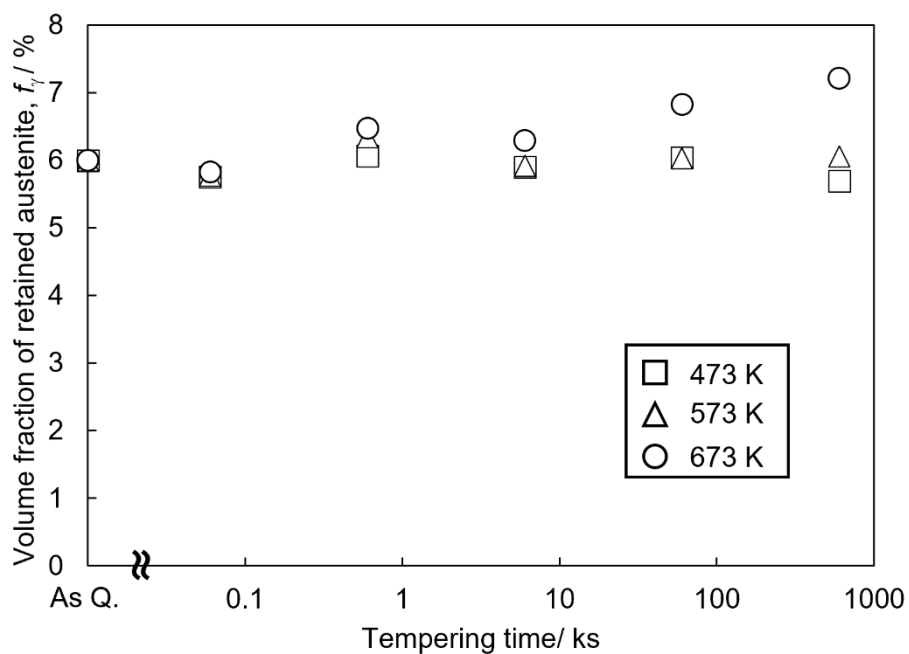


Fig. 5-7. Volume fraction of retained austenite as a function of tempering time of 0.3C-10Ni steels tempered at 473 K, 573 K, and 673 K

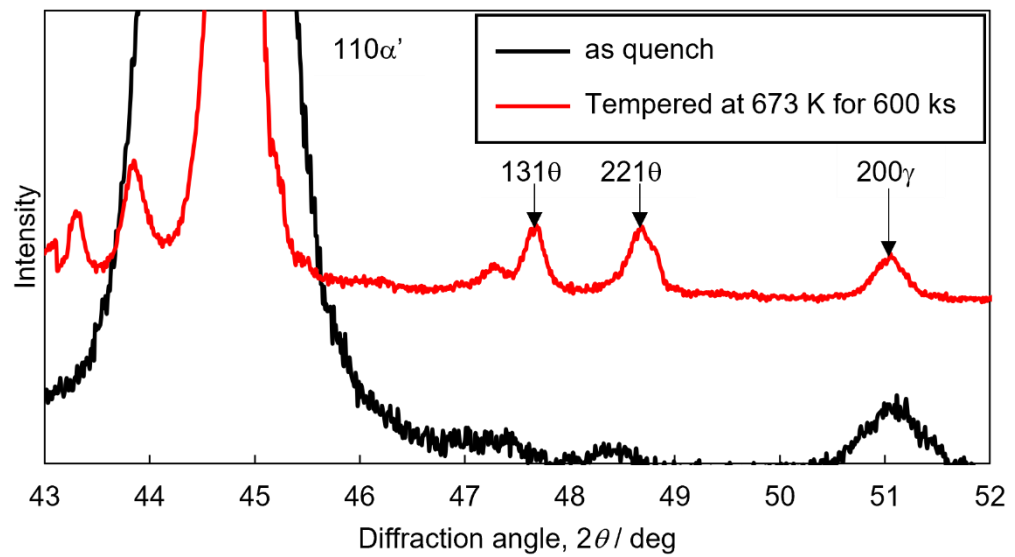


Fig. 5-8. X-ray line profiles of 0.3C-10Ni steels.

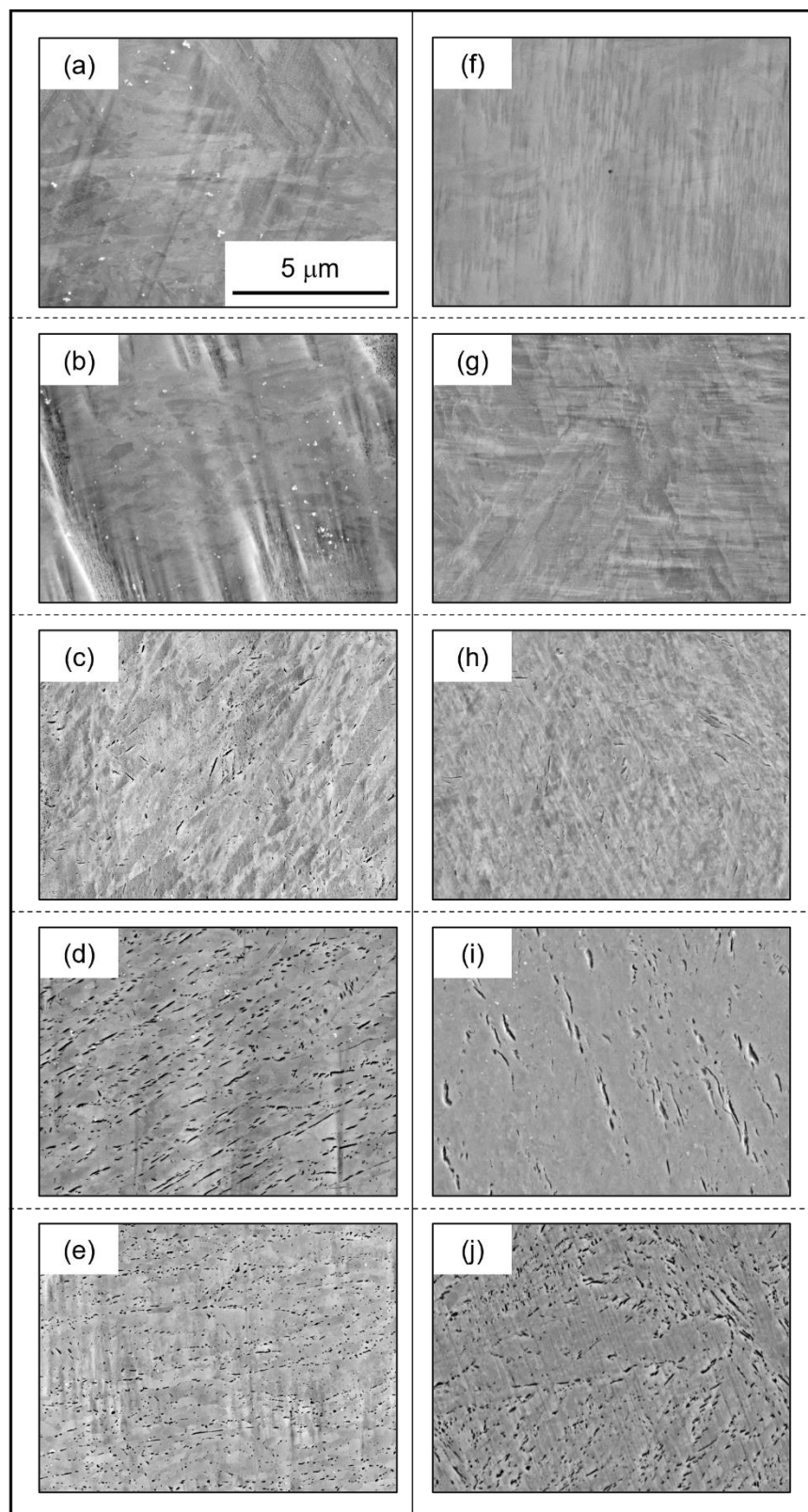


Fig. 5-9. SEM images of as-quenched specimen(a) and tempered specimens for 600 ks at 373 K(b), 473 K(c), 573 K(d), and 673 K(e) of 0.3C steels, and as-quenched specimen(f) and tempered specimens for 600 ks at 373 K(g), 473 K(h), 573 K(i), and 673 K(j) of 0.3C-10Ni steels.

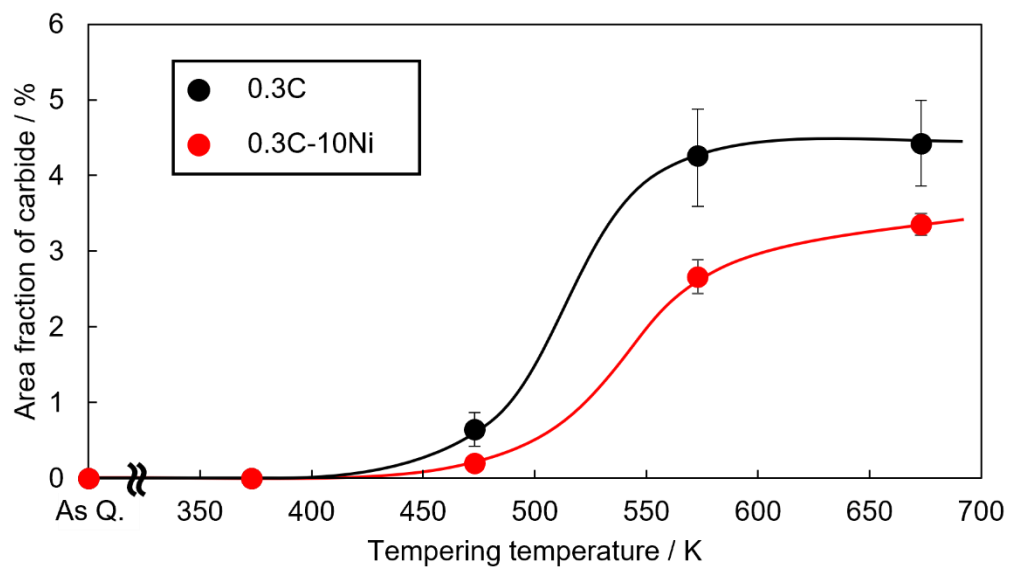


Fig. 5-10. Area fractions of carbides in tempered specimens for 600 ks as a function of tempering temperature.

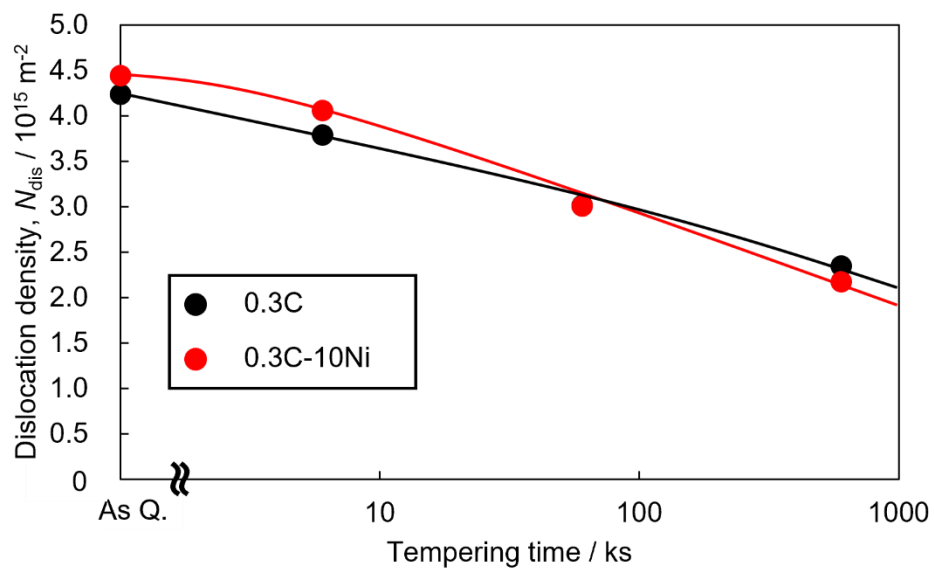


Fig. 5-11. Change in dislocation density during tempering at 673 K.

5.3.2 焼戻しに伴う硬さおよび組織の変化

Fig. 5-12 に 0.3C 鋼の焼戻しに伴うビッカース硬さの変化を示す。373 K 焼戻材では、3 ks 付近で一度硬さが上昇した後に軟化している。これは第3章で述べた通り、微細準安定炭化物(η 炭化物)の析出強化に起因すると考えられる。一方、473 K, 573 K, 673 K 焼戻しでは硬化せず単調に軟化しており、焼戻温度の上昇に伴って軟化量は増加した。673 K における焼戻しでは 3 ks 以上で軟化が加速しているが、これは転位密度の低下による転位強化量の減少に起因すると考えられる。**Fig. 5-13** に 0.3C-10Ni 鋼の焼戻しに伴うビッカース硬さの変化を示す。373 K, 473 K, 573 K 焼戻しでは単調に軟化し、その軟化量は焼戻温度の上昇に伴い増加した。これらの焼戻温度では 0.3C 鋼と比較していずれも軟化速度が大きい、これは焼戻中にマルテンサイト中の固溶炭素が残留オーステナイトに吸収されることで固溶炭素量が低下し、固溶強化の低下が促進されたことに起因すると考えられる。ここで、673 K 焼戻材では短時間で大きく軟化したのちに、特異的な硬化が見られた。**Fig. 5-14** に 0C-10Ni 鋼の 573 K および 673 K における焼戻しに伴うビッカース硬さ変化を示す。両焼戻温度で硬化していることが分かるが、とくに 673 K での焼戻しでは硬化が顕著であり、600 ks 焼戻材では焼入材と比較して約 180 HV 硬化していた。Maeda ら⁽⁷⁾は 0C-10Ni 鋼を 673 K で焼戻すと、 $L1_0$ 構造の微細な NiMn が析出することを報告しており、0.3C-10Ni 鋼でも 673 K 焼戻しにおいて同様に微細な NiMn が析出したことで硬化したと考えるのが妥当である。

Fig. 5-15(a) に 0.3C 鋼の焼戻しに伴う比抵抗変化を示す。焼戻しに伴い比抵抗が低下しており、焼戻温度の上昇に伴い低下量は増加した。ここで、673 K 焼戻しの長時間側において比抵抗の低下速度が上昇していることが分かる。転位密度の低下に伴う比抵抗低下量を式(2-5)から見積もとると 0.003 m Ω mm 程度であり、この大きな比抵抗低下を説明できない。Babu ら⁽⁸⁾は焼戻しに伴うセメンタイトへの Mn 分配について調査しており、焼戻パラメータ(TP)が約 13000 では見られない Mn 分配が、約 14000 では顕著に確認されることを報告している。よって、本研究でも 673 K 焼戻しにおいては 60 ks 以上($TP \geq 14300$)ではセメンタイトへの Mn 分配が生じていると考えられ、これによりマルテンサイト中の Mn 量が減少したことで比抵抗の低下速度が上昇したと考えられる。式(2-3)-(2-10)を用いて焼戻しに伴う固溶炭素量の変化を見積もった結果を **Fig. 5-16** に示す。ここで、673 K における 60 ks 以上での焼戻しでは固溶炭素量が 0 を下回っているが、これは上述のセメンタイトへの Mn 分配の影響による固溶炭素減少量の過大評価に起因していると考えられる。373 K 焼戻しでは 600 ks の焼戻しで約 0.025mass%しか固溶炭素量が減少しておらず、組成炭素量の3割以上の炭素が固溶状態であるのに対し、673 K 焼戻材では 6 ks 焼戻しによりほぼ全ての固溶炭素が析出していることが分かる。

Fig. 5-15(b) に 0.3C-10Ni 鋼の焼戻しに伴う比抵抗変化を示す。0.3C 鋼と比較して比抵抗の低下速度が大きいことが分かる。ここで、573 K および 673 K 焼戻しの長時間側では比抵抗の低下速度が加速し、とくに 673 K ではその加速が顕著であることが分かる。**Fig. 5-17** に 0C-10Ni 鋼の焼戻しに伴う比抵抗変化を示す。373 K 焼戻しでは比抵抗の変化は確認されないが、473 K 以上の焼戻しでは比抵抗の低下が生じており、とくに 673 K 焼戻しでは著しく比抵抗が低下した。これは上述の NiMn 析出によりマルテンサイト中の Ni および Mn の量が低下したことに起因すると考えられる。このことから、0.3C-10Ni 鋼においても、573 K および 673 K での焼戻しでは NiMn が析出し

たことで顕著な比抵抗低下が生じたと考えられる。式(2-3)-(2-10)および式(2-13), (2-15)を用いて焼戻しに伴うマルテンサイト中の固溶炭素量の変化を見積もった結果を Fig. 5-18 に示す。ここで、573 K における 0.6 ks 以上での焼戻しおよび 673 K での焼戻しでは固溶炭素量が 0 を下回っているが、これは上述のセメンタイトへの Mn 分配および NiMn 析出物の影響による固溶炭素減少量の過大評価に起因していると考えられる。0.3C 鋼では 673 K で 6 ks 以上の焼戻しをしないと炭素がほぼすべて析出しないにもかかわらず、0.3C-10Ni 鋼では 473 K-600 ks または 573 K-0.3 ks の低温・短時間の焼戻しでマルテンサイト中のほぼ全ての固溶炭素が枯渇している。673 K 焼戻しでは NiMn 析出の影響で正確に固溶炭素量が評価できていないが、573 K 焼戻しにおいて 0.3 ks でマルテンサイト中の固溶炭素が枯渇していることから、673 K 焼戻しではこれよりも速く固溶炭素量が枯渇していると考えるのが妥当である。このように 0.3C-10Ni 鋼において 0.3C 鋼と比較して焼戻しにおける固溶炭素減少速度が大きいのは、第 4 章で述べた通り残留オーステナイトへの炭素分配により、マルテンサイト中の固溶炭素量減少速度が加速されたことに起因すると考えられる。

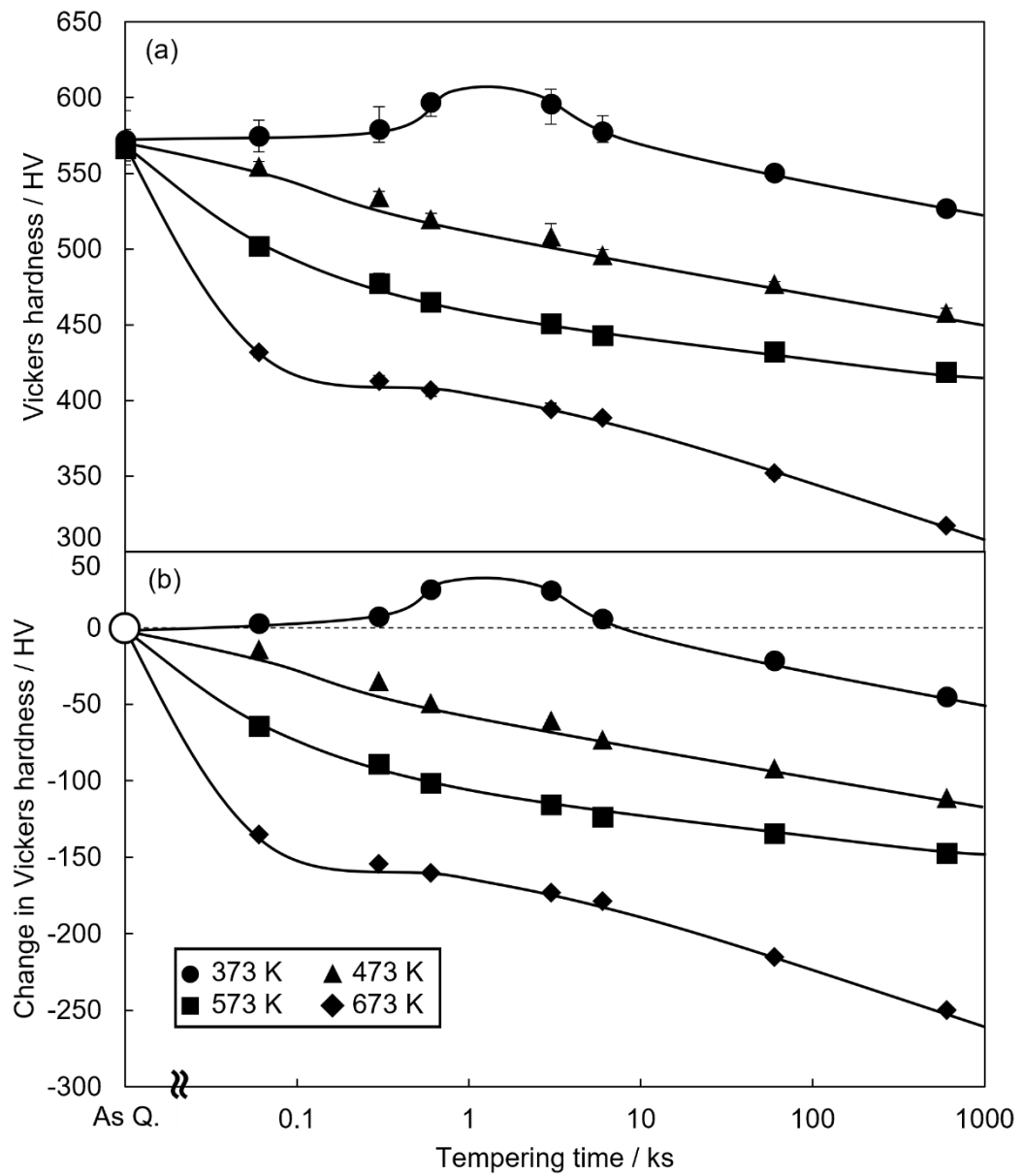


Fig. 5-12. Vickers hardness(a) and change in Vickers hardness of 0.3C steel as a function of tempering time.

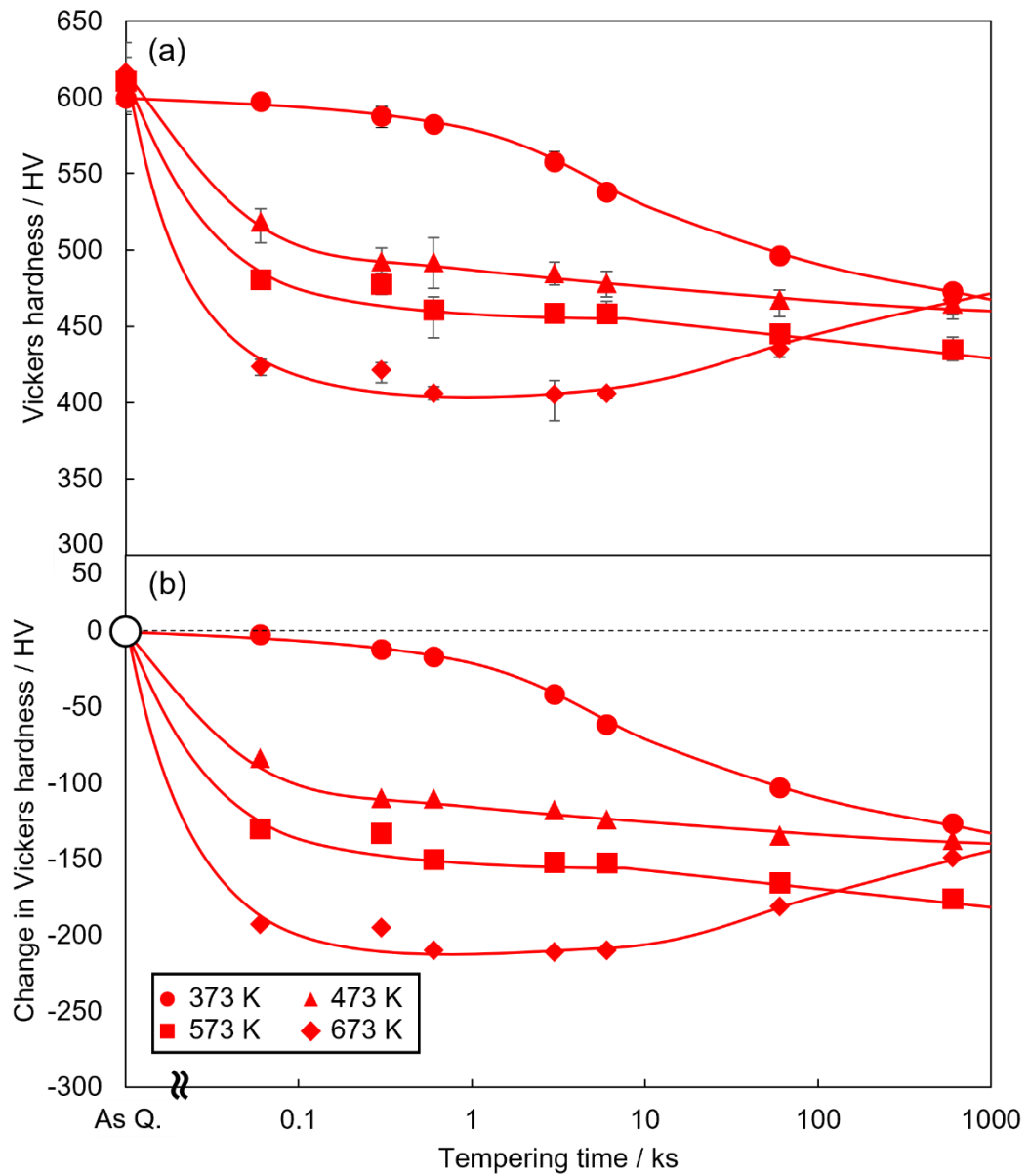


Fig. 5-13. Vickers hardness(a) and change in Vickers hardness of 0.3C-10Ni steel as a function of tempering time.

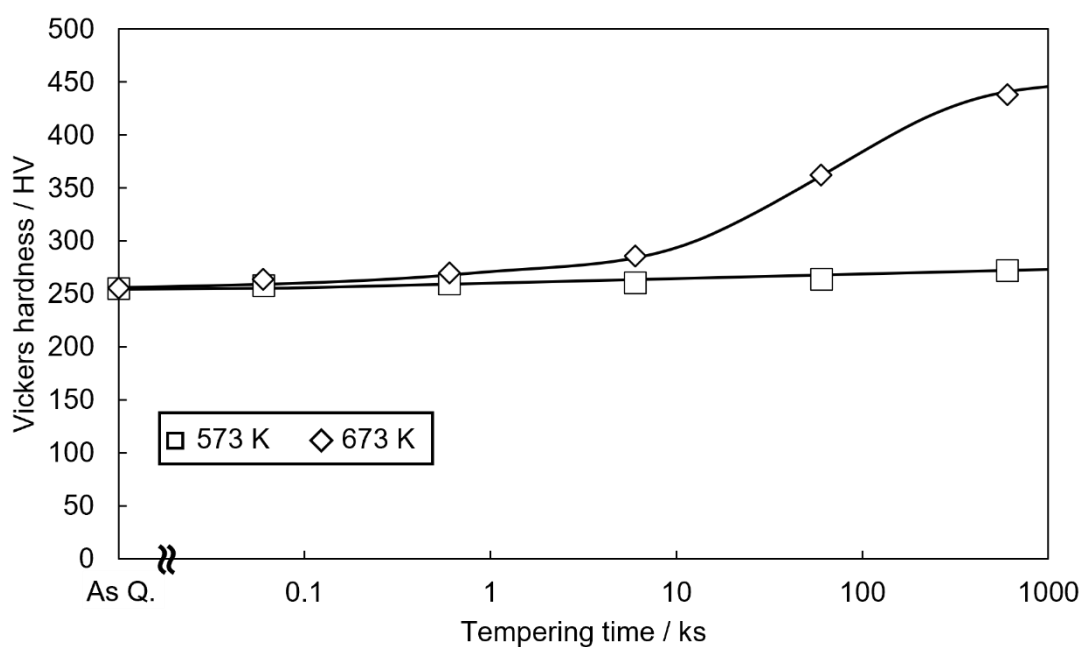


Fig. 5-14. Vickers hardness of 0C-10Ni steel as a function of tempering time.

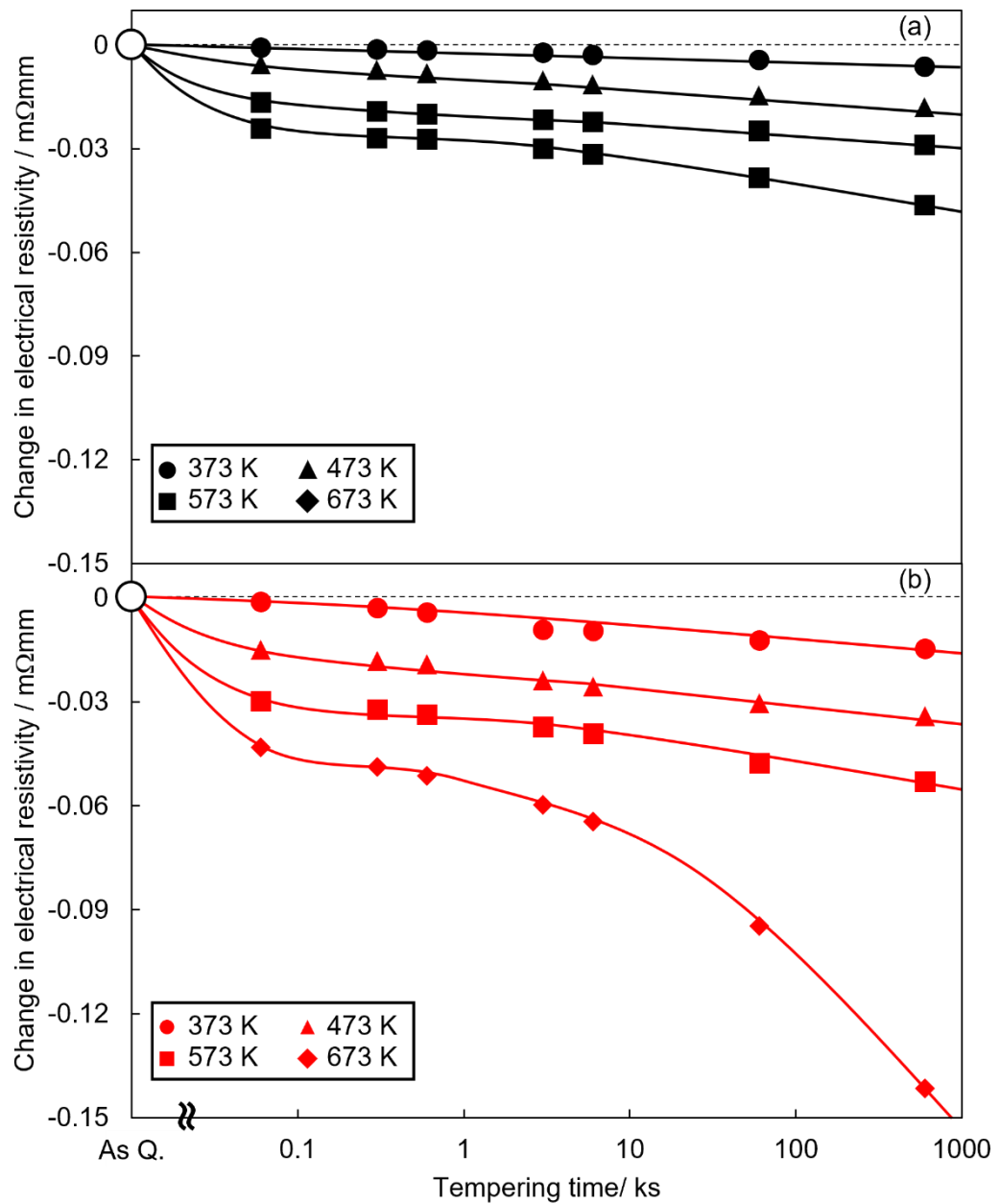


Fig. 5-15. Change in electrical resistivity during tempering in 0.3C steel(a) and 0.3C-10Ni steel(b).

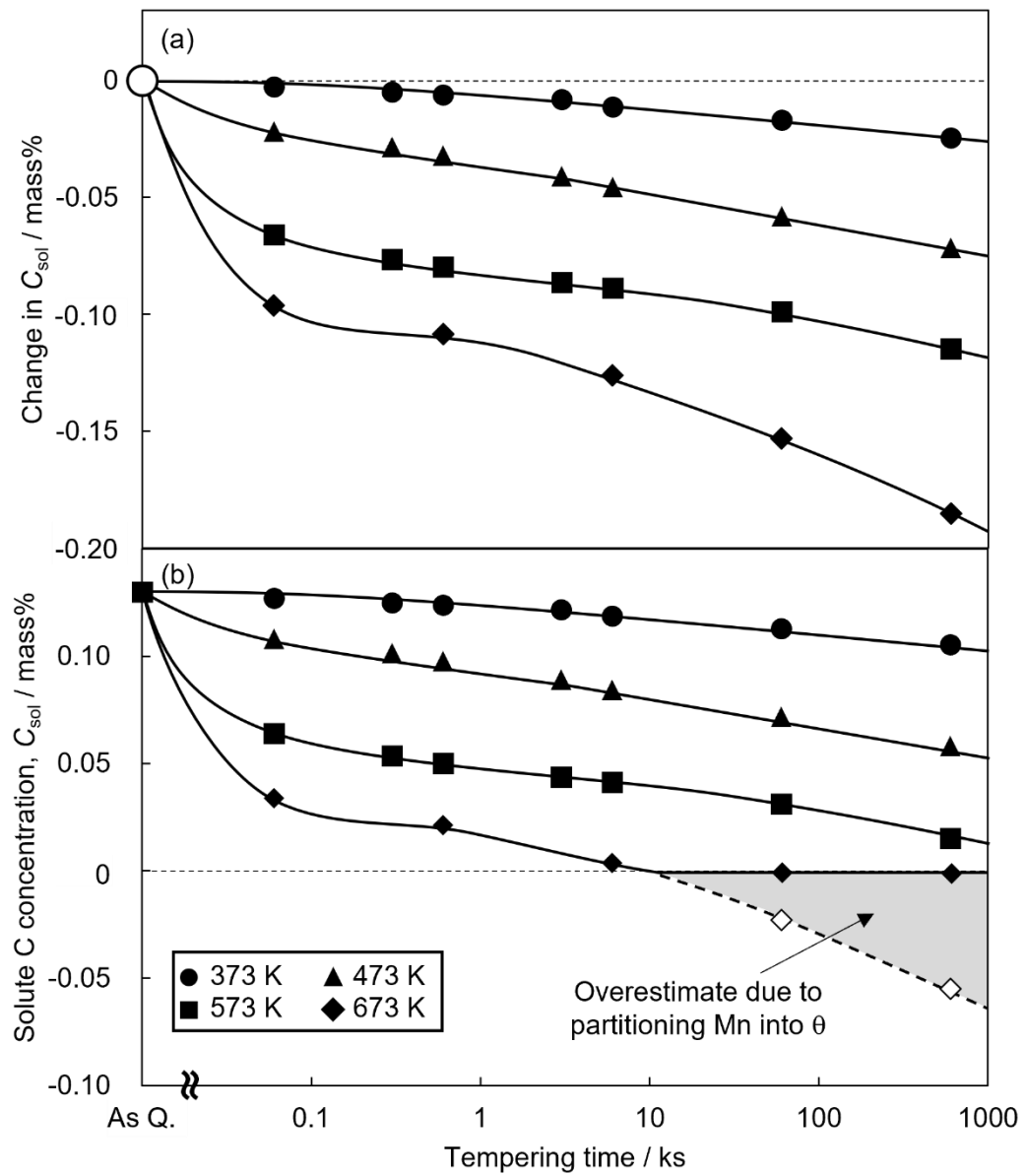


Fig. 5-16. Change in solute carbon concentration(a) and solute carbon concentration of 0.3C steel as a function of tempering time.

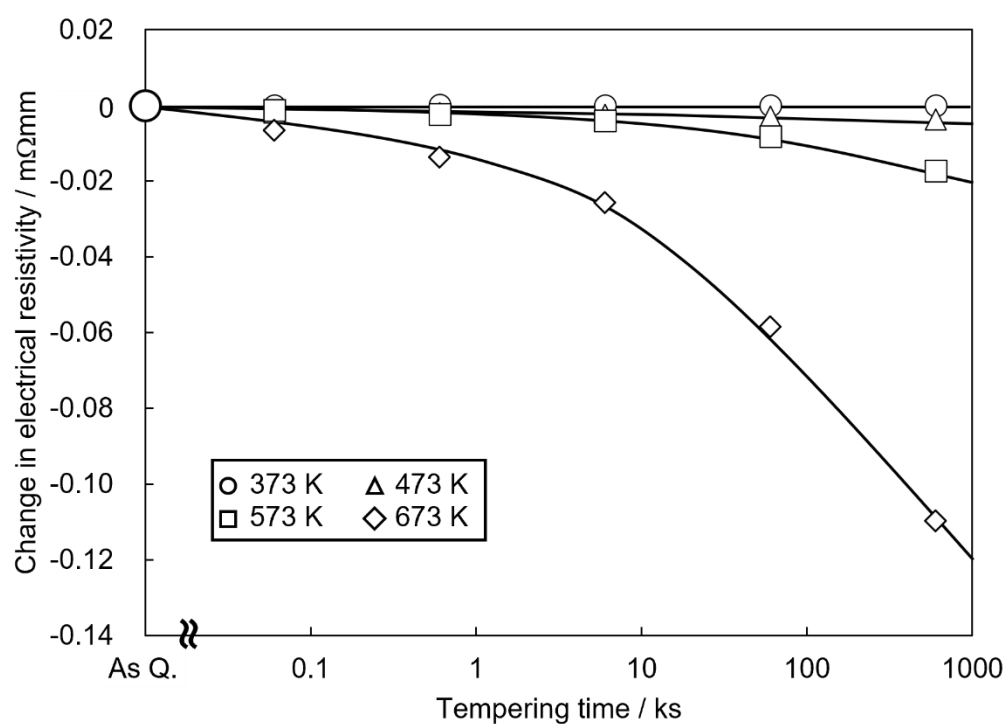


Fig. 5-17. Change in electrical resistivity of 0C-10Ni steel as a function of tempering time.

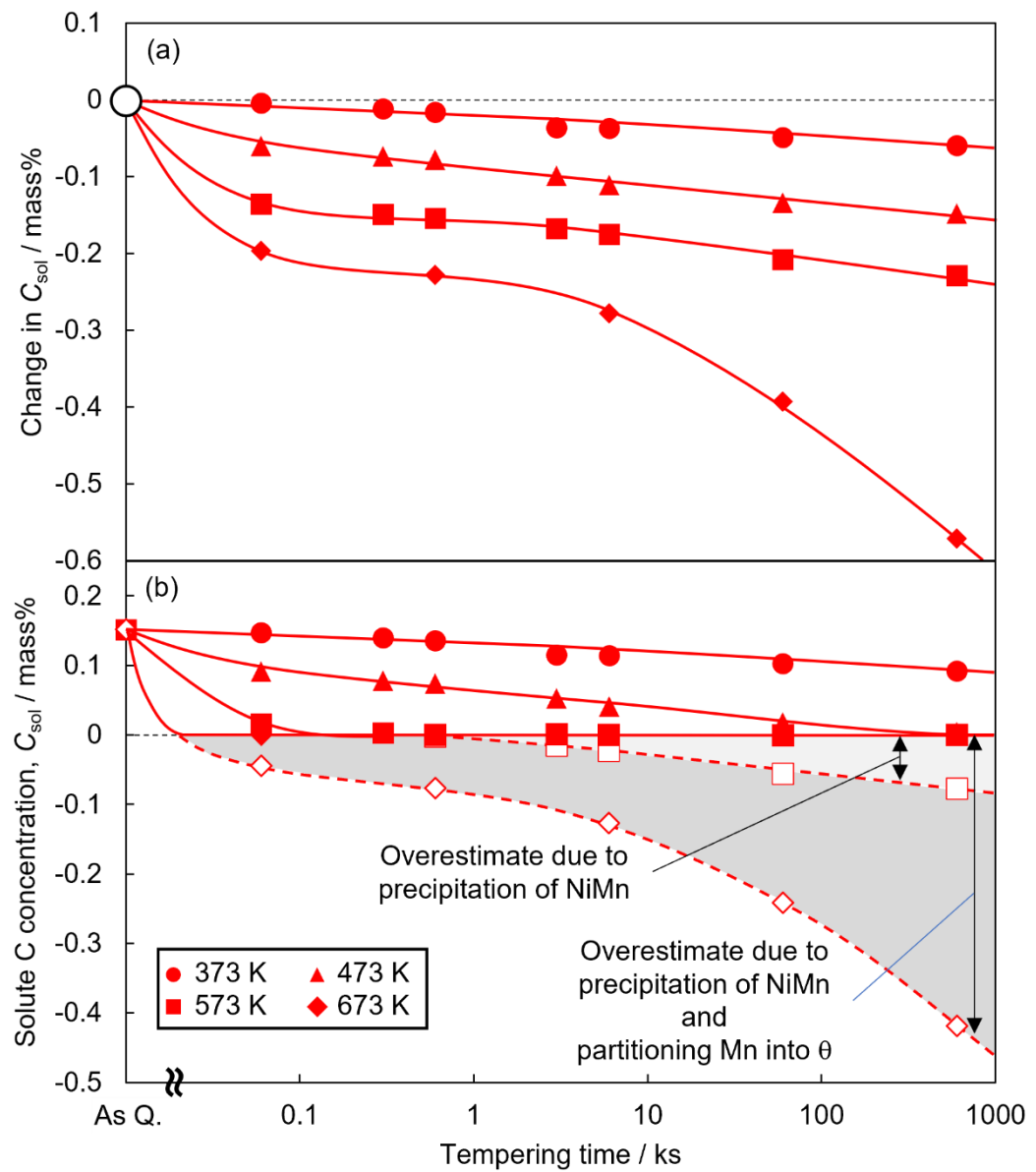


Fig. 5-18. Change in solute carbon concentration(a) and solute carbon concentration of 0.3C-10Ni steel as a function of tempering time.

5.3.3 焼戻しに伴う強度・延性および靱性の変化に及ぼす固溶炭素の影響

Fig. 5-19に引張試験により得られた焼入材および373 K焼戻材の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。両鋼において、焼入材ではほとんど伸びを示すことなく降伏直後に破断しているが、焼戻しを施すと伸びが上昇していることが分かる。0.3C鋼では3 ksの焼戻材で約7%、600 ksの焼戻材で約12%まで全伸びが増大した。一方で、0.3C-10Ni鋼では0.3C鋼と比較して焼戻しに伴う伸びの上昇が著しく、600 ksの焼戻材では引張強度はやや低下して約1.4 GPaとなるが、全伸びは約20%まで増大した。焼戻しによる伸びの改善の主要因としてマルテンサイト母相の固溶炭素量の減少に伴う強度の低下が挙げられるが、0.3C-10Ni鋼では前述の通り0.3C鋼と比較して焼戻しに伴う固溶炭素量の減少速度が大きく、それにより軟化が促進されたことで伸びが著しく上昇したと考えられる。

0.3C鋼および0.3C-10Ni鋼の焼入材・焼戻材のシャルピー衝撃試験結果を**Fig. 5-20, 21**に示す。また、**Fig. 5-22**に両鋼種の焼戻しに伴う延性-脆性遷移温度(Ductile-Brittle Transition Temperature: DBTT)の変化についてまとめた。焼入材では両鋼において炭素鋼マルテンサイトに一般的に見られるなだらかな延性-脆性遷移⁽⁹⁾が確認され、DBTTは0.3C鋼で約280 K、0.3C-10Ni鋼で約250 Kであった。0.3C鋼の結果に着目すると、373 K-600 ks焼戻材ではDBTTが焼入材と比較して約30 K低下し、若干の靱性向上が確認された。しかし、473 K-6 ks焼戻材では373 K-600 ks焼戻材と比較してDBTTが上昇し、473 K, 573 K-600 ks焼戻材では焼入材と比較してもDBTTが上昇しており、いわゆる低温焼戻脆化^(9,10)が確認された。なお、673 K-600 ks焼戻材ではDBTTの低下および上部棚エネルギーの上昇が確認された。一方、0.3C-10Ni鋼に着目すると、373 K-600 ks焼戻材および473 K-6 ks焼戻材ではDBTTが約140 K低下し、0.3C鋼と比較して著しく靱性が向上した。473 K, 573 K-600 ks焼戻材では0.3C鋼と同様にDBTTは上昇したが、0.3C鋼での上昇量と比較すると脆化が抑制されていることが分かる。また、673 K-6 ks焼戻材では上部棚エネルギーは上昇しているもののDBTTは上昇し、673 K-600 ks焼戻材では上部棚エネルギーも低下しており、著しく脆化した。

焼戻しに伴うDBTT変化のメカニズムを明らかにするためにシャルピー衝撃試験片の破面解析を行った。77 K試験材の破面のSEM観察を行った結果を**Fig. 5-23, 24**に示す。0.3C鋼の焼入材および373 K焼戻材ではほぼ全面で擬へき開破壊が生じていた。しかし、473 K以上の焼戻しでは擬へき開破壊に加えて粒界破壊が確認され、焼戻温度の上昇に伴い粒界破面の割合は増加した。一方、0.3C-10Ni鋼では焼入材では全面で擬へき開破面が得られていたのに対し、373 K, 473 K焼戻材では擬へき開破面に加えて非常に小さいディンプルが確認でき、一部で延性破壊が生じていることが分かる。一方、573 K, 673 K焼戻材では77 Kにおいて全面で粒界破面が確認され、衝撃値は約2 J/cm²と低値である。各試験片の延性破面率(X_d)を算出した結果を**Fig. 5-25, 26**に示す。各試料の X_d の変化は**Fig. 5-20, 21**で示したシャルピー衝撃値の変化の傾向と一致しており、破壊形態の遷移と良く対応している。なお、0.3C-10Ni鋼の673 K-600 ks焼戻材では473 K試験材でも脆性破面率が80%以上を占めており、延性破壊がほとんど生じていないためにシャルピー衝撃値は約15 J/cm²と低値を示したと考えられる。

低温焼戻脆化の原因について諸説ある^(11,12)ものの、原因の一つとして棒状セメンタイトの粒界析出が挙げられる⁽¹³⁾。本研究でも、前掲Fig. 5-9に示すように473 K以上での焼戻材ではブロック境界に棒状セメンタイトの析出が確認されるが、パケット境界や旧オーステナイト粒界にも同様に棒状セメンタイトが析出していると推測され、これが低温焼戻脆化を引き起こしていると考えられる。0.3C鋼では、473 K焼戻材で見られた棒状セメンタイトが573 K焼戻材で増加・粗大化したことで粒界破壊応力が著しく低下し、DBTTの上昇を引き起こしたと考えられる。673 K焼戻材では靱性が改善したが、その要因として母相の軟化による降伏応力の低下と棒状セメンタイトの分断・球状化による脆性破壊応力の上昇が考えられる。一方で0.3C-10Ni鋼では、棒状セメンタイトが析出していない373 K焼戻材では、残留オーステナイトへの炭素分配によりマルテンサイトが著しく軟化したことで大きく靱性が改善したと考えられる。また、473 Kおよび573 K焼戻材では棒状セメンタイトの析出により脆化するが、0.3C鋼と比べて軟化量が大きいことに加え、前掲のFig. 5-10に示すようにセメンタイトの析出量が少ないことから脆化が抑制されたと考えるのが妥当である。673 K焼戻材での脆化については、上述のNiMnの析出による母相の硬化が関連していると考えられる。また、Maedaら⁽⁷⁾は0C-10Ni鋼の673 K-600 ks焼戻材の破面を観察し、粗大な Ni_3Si が粒界に析出していることを報告しており、本研究における0.3C-10Ni鋼の673 K-600 ks焼戻材でも同様に Ni_3Si の粒界析出が生じている可能性がある。これらの金属間化合物の析出が母相の降伏応力の上昇および粒界破壊応力の低下を引き起こしたことで、著しい脆化を引き起こしたと考えられる。このように、粗大な粒界炭化物等の析出が生じない373 Kでの低温焼戻しおよび473 Kでの短時間低温焼戻しでは、固溶炭素量の低下による母相の軟化が靱性に大きな影響を与え、残留オーステナイトが存在する場合には、焼戻しに伴う残留オーステナイトへの炭素分配によりマルテンサイト母相の軟化が促進されるため、靱性を著しく向上させることが明らかとなった。

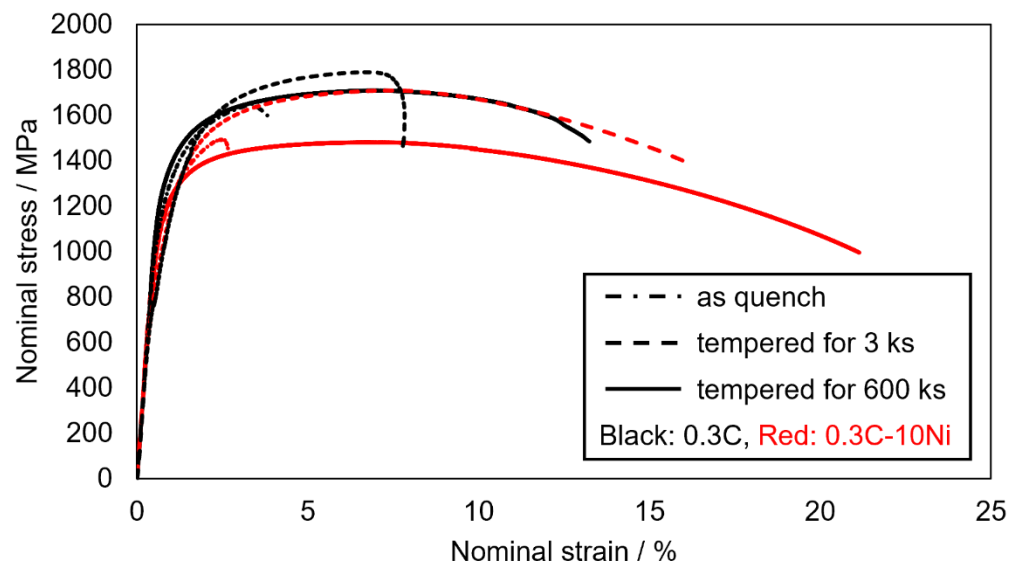


Fig. 5-19. Nominal stress-nominal strain curves of as-quench specimens and specimens tempered at 373 K.

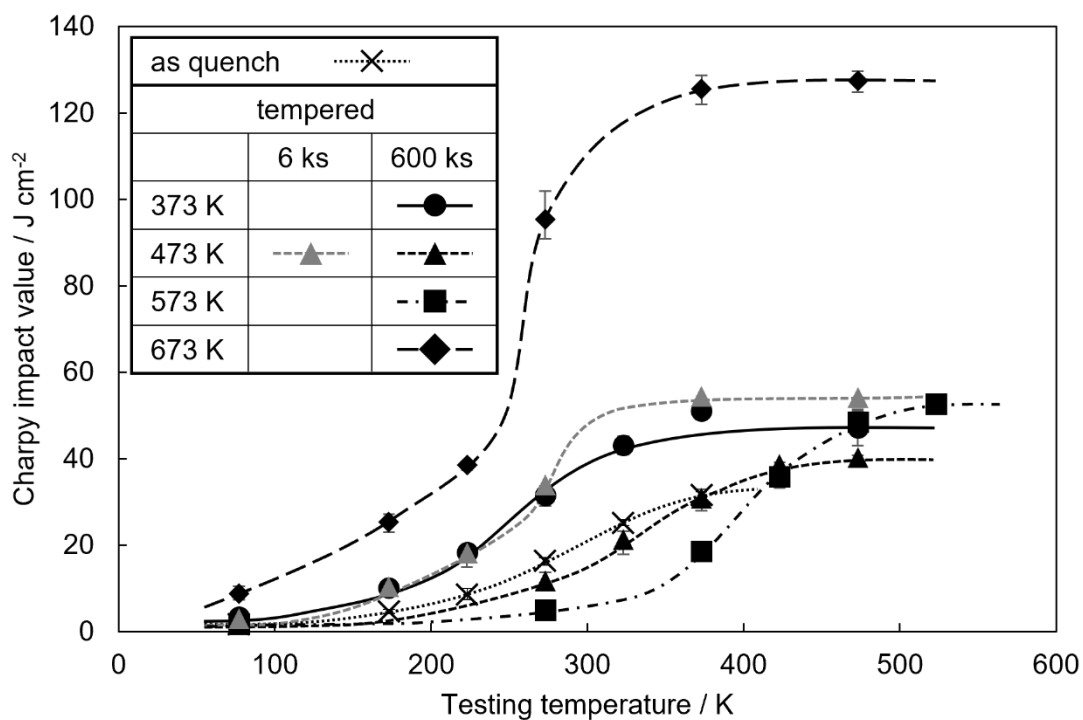


Fig. 5-20. Charpy impact values of 0.3C steel as a function of testing time.

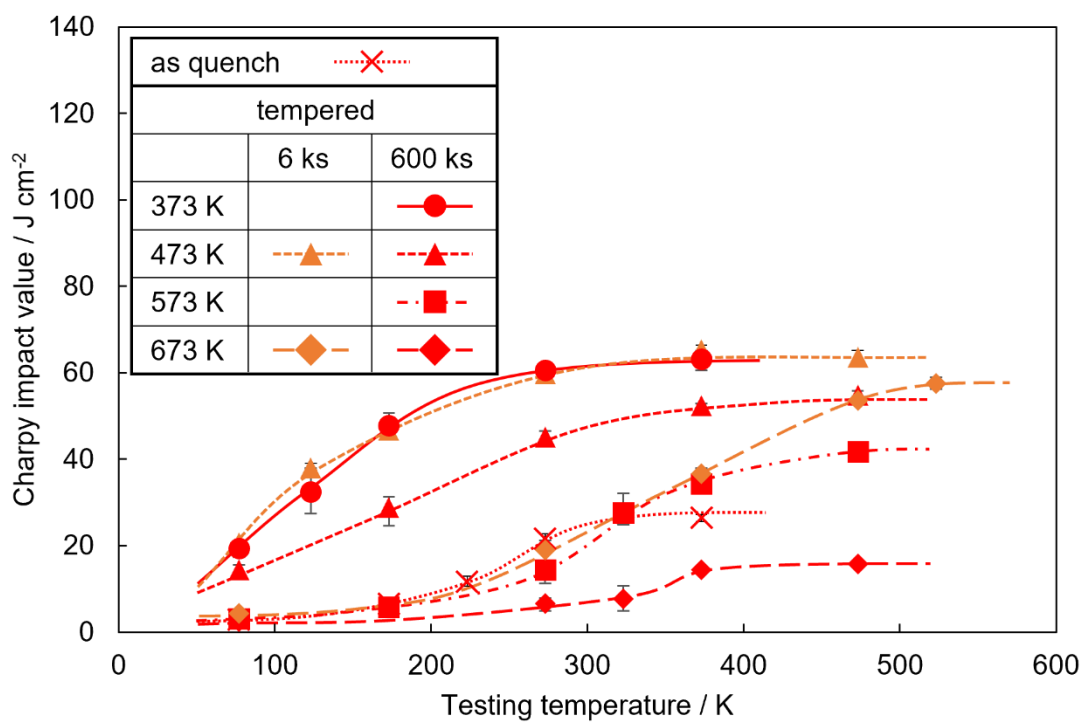


Fig. 5-21. Charpy impact values of 0.3C-10Ni steel as a function of testing time.

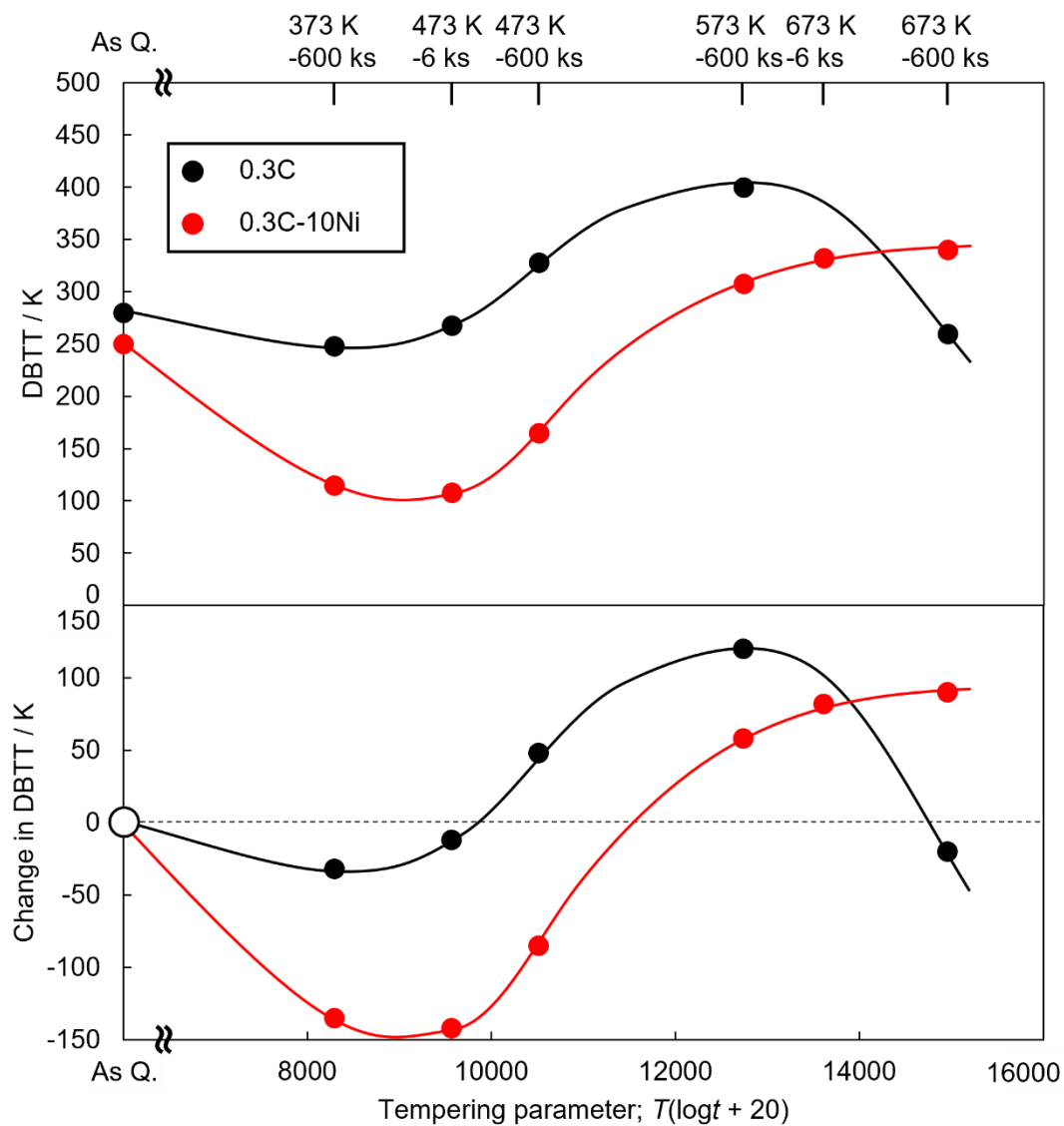


Fig. 5-22. DBTT and change in DBTT of 0.3C and 0.3C-10Ni steels as a function of tempering parameter.

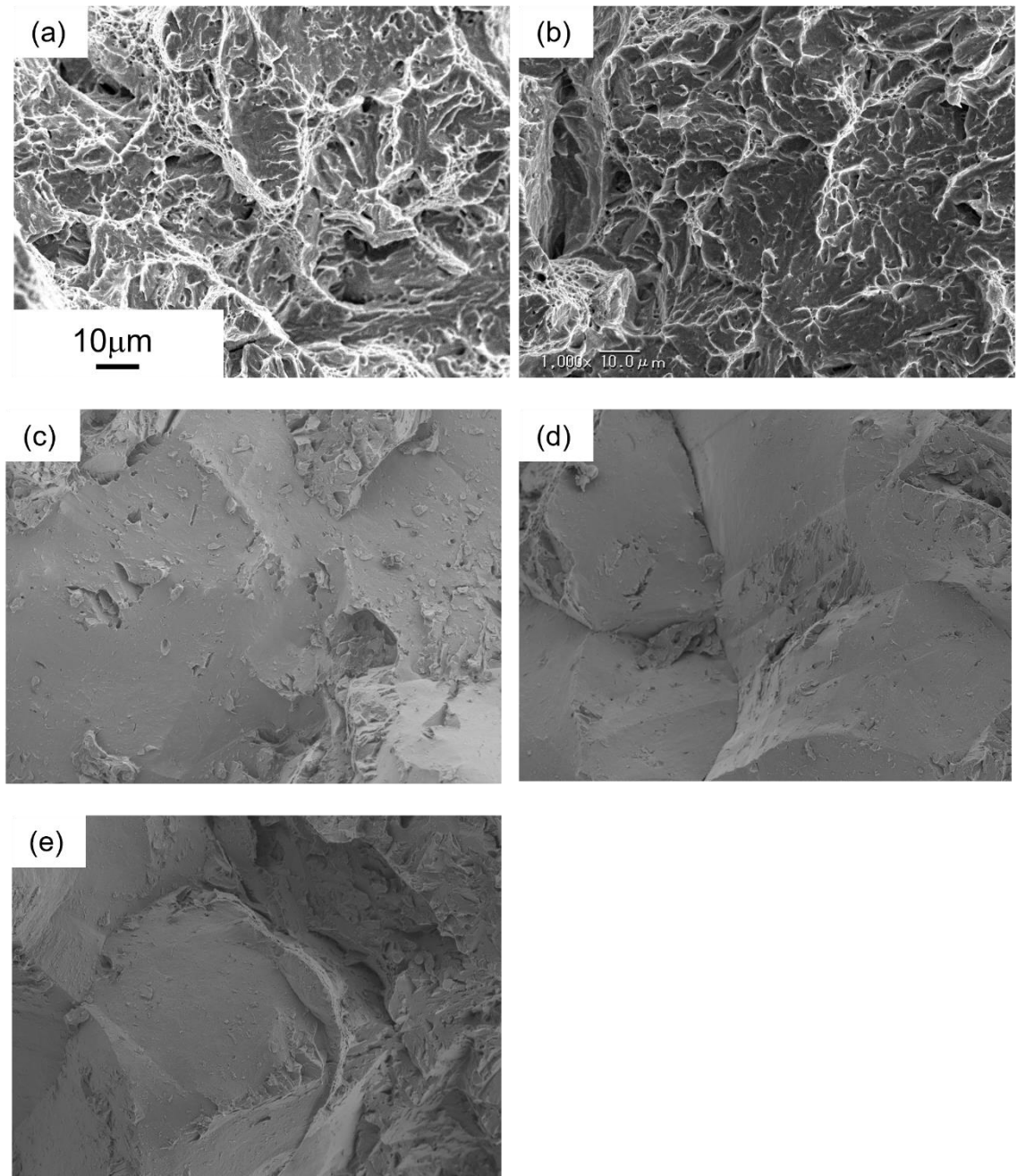


Fig. 5-23. SEM images of fracture surfaces of as-quenched 0.3C steel(a) and specimens tempered for 600 ks at 373 K(b), 473 K(c), 573 K(d) and 673 K(e) impact-tested at 77 K.

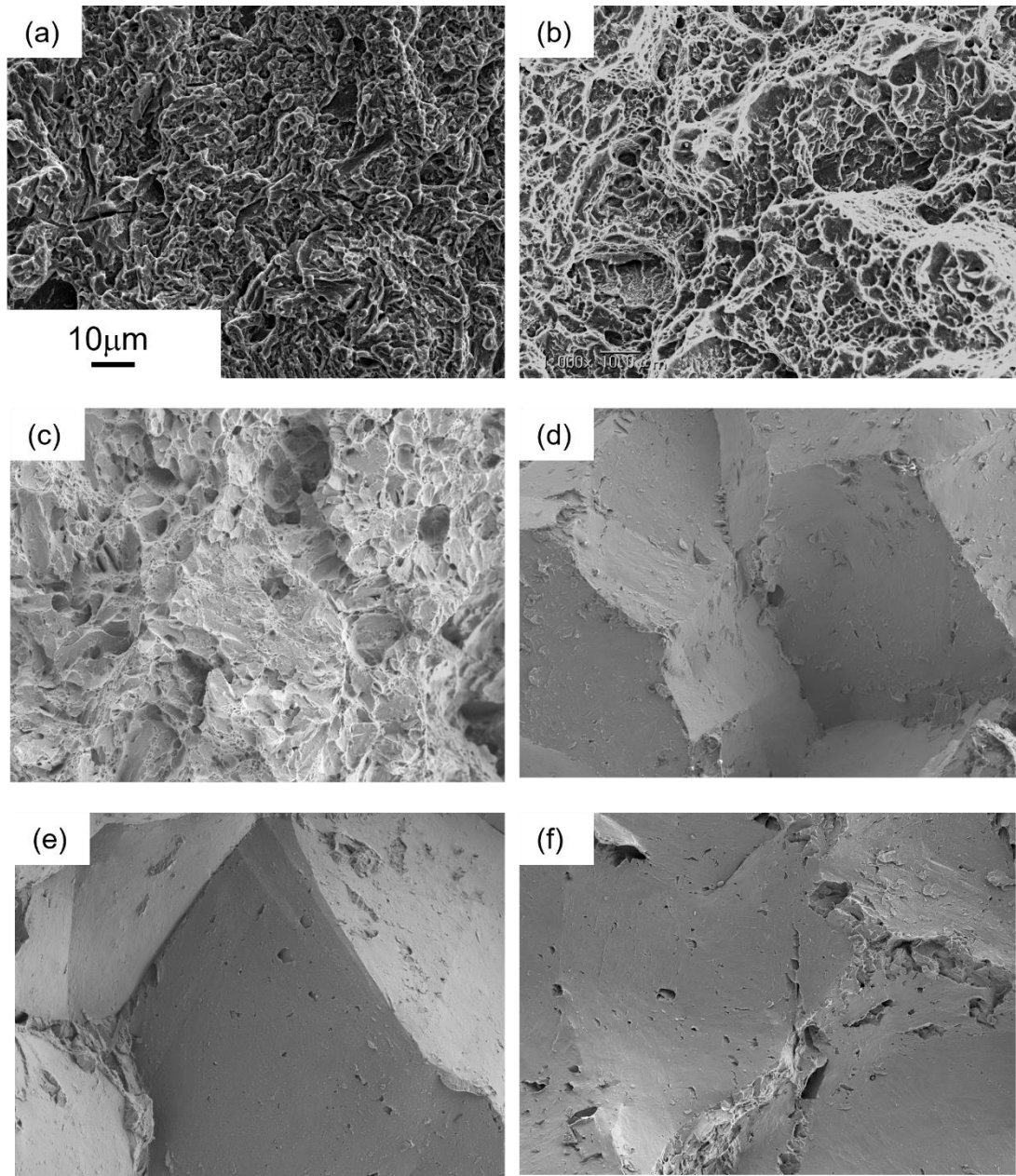


Fig. 5-24. SEM images of fracture surfaces of as-quenched 0.3C-10Ni steel(a), specimens tempered for 600 ks at 373 K(b), 473 K(c), 573 K(d) and 673 K(e) and specimens tempered for 6 ks at 673 K(f), impact-tested at 77 K.

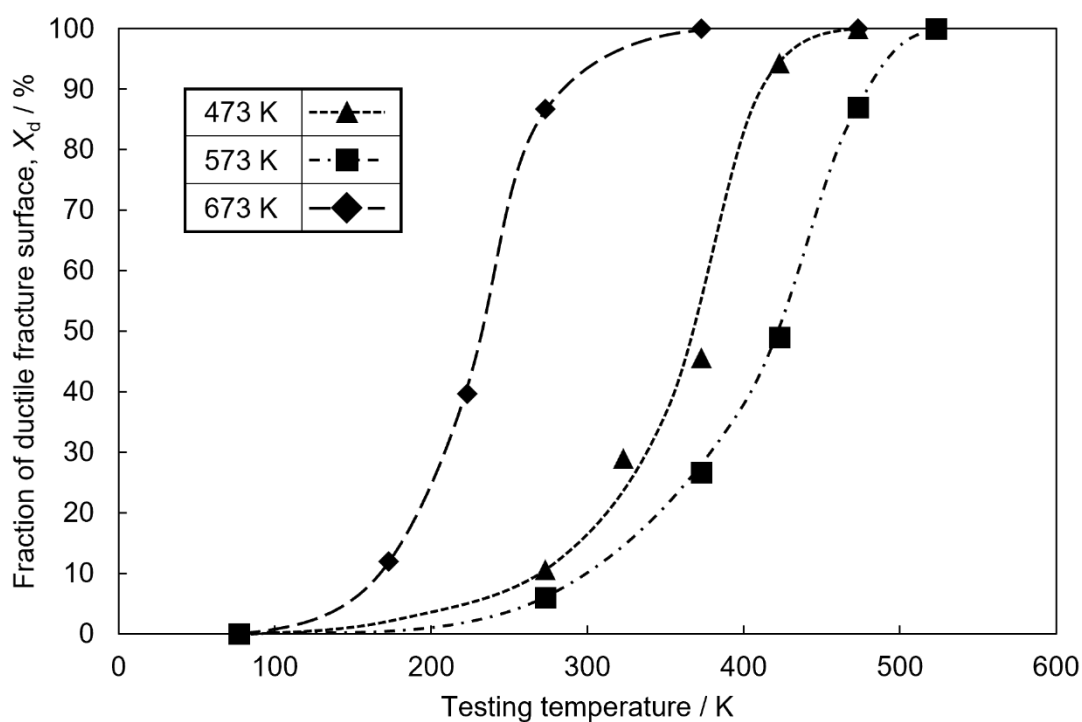


Fig. 5-25. Fraction of ductile fracture surface of 0.3C steels tempered for 600 ks as a function of testing temperature.

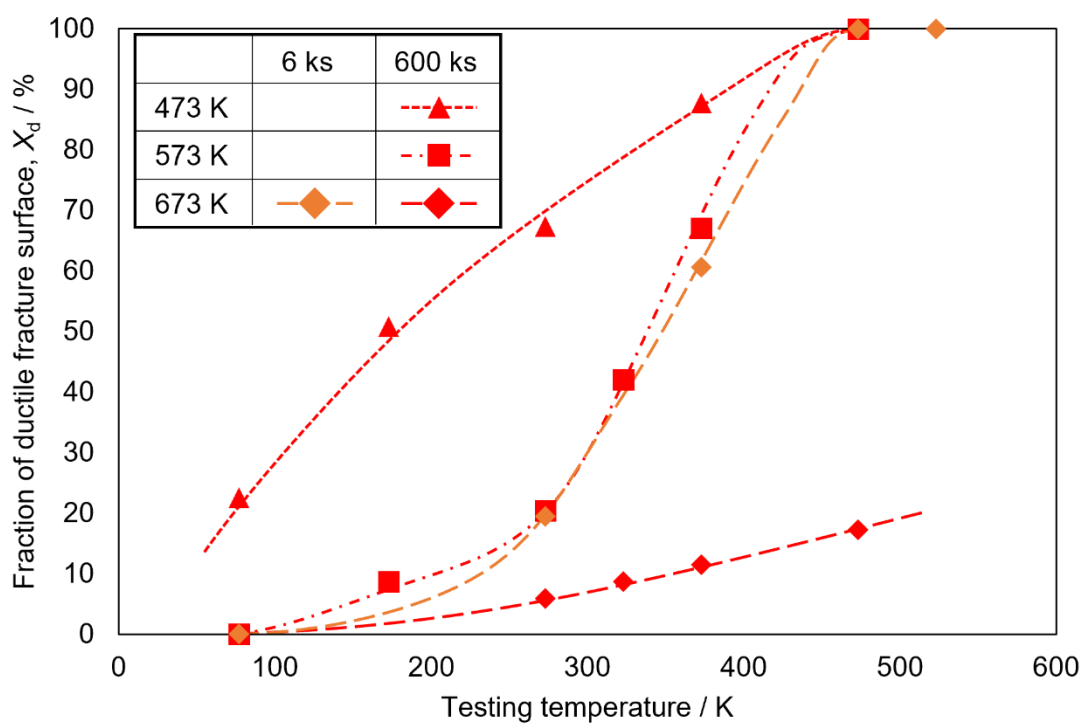


Fig. 5-26. Fraction of ductile fracture surface of tempered 0.3C-10Ni steels as a function of testing temperature.

5.4 結言

炭素鋼の焼入材および焼戻材における平均固溶炭素量を電気抵抗測定により定量評価し、マルテンサイト鋼における機械的性質に及ぼす固溶炭素の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 残留オーステナイトが存在する場合には、373 K~673 Kでの焼戻しにおいて残留オーステナイトがマルテンサイト中の固溶炭素の吸収サイトとして作用することで、焼戻しに伴うマルテンサイト中の固溶炭素量の減少速度を加速させ、著しい軟化を引き起こす。
- (2) 残留オーステナイトが存在する場合には、焼戻しに伴う炭化物析出量を低減させる。
- (3) 473 K・573 Kでの焼戻しでは、旧オーステナイト粒界に棒状の粗大なセメンタイトが析出することで粒界破壊応力が低下し、低温焼戻脆化が発現する。
- (4) 脆化相の粒界析出が生じない低温での焼戻しにおける延性・靱性には、焼戻しに伴うマルテンサイト母相の軟化量が深く関係しており、軟化量が増加するほど延性・靱性は向上する。

第5章 参考文献

- (1) G.R. Speich and W.C. Leslie: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1043.
- (2) G.R. Speich: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 2553.
- (3) 須藤一, 門間改三, 浅田千秋: 鉄鋼Ⅱ (新制金属講座新版材料編), 日本金属学会, 宮城 (1965).
- (4) F. Jiang, K. Hirata, T. Masumura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **58** (2018), 376.
- (5) D.P. Antia, S.G. Fletcher and M. Cohen: *Trans. ASM*, **32** (1944), 290.
- (6) T. Masumura, K. Inami, K. Matsuda, T. Tsuchiyama, S. Nanba and A. Kitahara: *Acta Mater.*, **234** (2022), 118052.
- (7) T. Maeda, T. Masumura, T. Tsuchiyama, R. Uemori, F. Ishida, S. Uranaka, Y. Kawamoto and H. Shirahata: *CAMP-ISIJ*, **35** (2022), 158.
- (8) S.S. Babu, K. Hono, and T. Sakurai: *Metall. Mater. Trans. A*, **25** (1994), 499.
- (9) M. Tanaka, H. Yasui and K. Higashida: *Tetsu-to-Hagané*, **102** (2016), 340 (in Japanese).
- (10) 牧正志: 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老確圃, 東京, (2017).
- (11) M.A. Grossman: *Trans. AIME*, **167** (1946), 39.
- (12) R.M. Horn and R.O. Ritchie: *Metall. Trans.*, **9A** (1978), 1039.
- (13) T. Ochi, H. Kanisawa, H. Sato and T. Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 659.

第6章 総括

本論文では、炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しにおける固溶炭素の挙動に関する基礎研究として、固溶炭素量を定量的に評価することで、マルテンサイト鋼の低温焼戻しに伴う固溶炭素の挙動に及ぼす残留オーステナイトの影響や、焼戻マルテンサイトの固溶炭素量と機械的性質の関係について検討した。本研究で得られた成果を以下に総括する。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、添加炭素量を 0~0.6%まで変化させた Fe-2%Mn-0.5%Si-C 合金を用いて、マルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響について調査した。添加炭素量の増加に伴ってマルテンサイト鋼の比抵抗は上昇するが、この比抵抗の上昇には固溶炭素以外にも転位、大角粒界、残留オーステナイト等が影響するため、添加炭素量の変化による固溶炭素以外の影響を分離評価して実測値から差し引くことで、固溶炭素量(C_{sol})がマルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす影響($\Delta\rho_{sol.C}^{\alpha'}$)を次のように定式化した。

$$\Delta\rho_{sol.C}^{\alpha'} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.25 \times C_{sol} [\text{mass}\%]$$

固溶炭素がマルテンサイト鋼の比抵抗に及ぼす影響は、転位や大角粒界等の格子欠陥の影響と比較して著しく大きい。また、添加炭素量を 0~0.9%まで変化させた Fe-2%Mn-0.5%Si-10%Ni-C 合金を用いて、残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響についても調査した。比抵抗の複相モデルを適用することで、実測比抵抗から残留オーステナイトの比抵抗を分離評価し、固溶炭素量(C_{sol})が残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす影響($\Delta\rho_{sol.C}^{\gamma}$)を次のように定式化した。

$$\Delta\rho_{sol.C}^{\gamma} [\text{m}\Omega\text{mm}] = 0.28 \times C_{sol} [\text{mass}\%]$$

これら、マルテンサイトおよび残留オーステナイトの比抵抗に及ぼす固溶炭素の影響の式を利用することで、低温焼戻しに伴う固溶炭素量変化の挙動を、連続的に高い精度で捉えることが可能になった。

第3章では、添加炭素量を 0.3~0.6%まで変化させた Fe-2%Mn-0.5%Si-C 合金を用いて、第2章で定式化したマルテンサイト中の固溶炭素量と比抵抗の関係式を適用することで、マルテンサイト鋼における固溶炭素が硬さに及ぼす影響について調査した。添加炭素量が減少するに伴って自己焼戻しによる炭化物析出量が増加することで、焼入材における添加炭素量に対する固溶炭素量の割合は低下することが明らかとなった。転位強化、結晶粒微細化強化、析出強化、残留オーステナイトによる軟化といった他の硬化因子を差し引くことで、焼入材および焼戻材の炭素による固溶強化量($\Delta HV_{sol.C}$)を見積もり、固溶炭素量(C_{sol})との関係を以下の通り定式化した。

$$\Delta HV_{\text{sol.C}} = 773 \times C_{\text{sol}}^{2/3}$$

or

$$\Delta HV_{\text{sol.C}} = 780 \times C_{\text{sol}}^{1/2}$$

回復による転位密度の低下がほとんど生じない 673 K 以下での焼戻しにおいては、硬さ変化が添加炭素量にかかわらずほぼ固溶炭素量によって説明でき、他の硬化因子の影響は比較的小さいことが明らかとなった。

第4章では、Fe-2%Mn-0.5%Si-0.3%C 合金および Fe-2%Mn-0.5%Si-10%Ni-0.3%C 合金を用いて、炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う組織および硬さの変化に及ぼす残留オーステナイトの影響について調査した。残留オーステナイトは低温焼戻しにおけるマルテンサイト中の準安定炭化物析出を抑制することが明らかとなった。また、残留オーステナイトはマルテンサイト中の固溶炭素量の有効な吸収サイトとして作用することで、低温焼戻しに伴う固溶炭素量の減少速度を加速させ、軟化を促進させることが明らかとなった。一方で、低温焼戻しにおいては、残留オーステナイト中の炭素の拡散速度が遅いため、残留オーステナイト中に分配した炭素は、マルテンサイト・オーステナイト界面に偏在していることを明らかにした。

第5章では、第4章で使用した二合金を用いて、炭素鋼マルテンサイトの低温焼戻しに伴う機械的性質の変化を調査した。473 K 以上での焼戻しでは棒状セメンタイトの析出に起因した低温焼戻脆化が発現するが、残留オーステナイトが存在する場合には焼戻しに伴うセメンタイト析出量が減少することで、脆化が抑制された。また、セメンタイトが析出しない 373 K での焼戻しでは、固溶炭素量の低下に伴う強度の低下が延性・靱性に大きく影響し、残留オーステナイトの存在によって焼戻しに伴う固溶炭素量の減少速度が大きい場合には、焼戻しを施すことで優れた延性・靱性が得られることが明らかとなった。

最後に、第6章で各章の研究成果を総括した。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学研究院材料工学部門 土山聡宏教授、増村拓朗准教授、九州大学鉄鋼リサーチセンター 植森龍治教授に、心から感謝の意を表します。

また、本論文の審査過程におきまして、数々のご助言とご指導を賜りました、九州大学大学院工学研究院材料工学部門 田中將己教授に厚く御礼申し上げます。

研究の遂行に関しまして数多くのご助言とご激励を賜りました、高周波熱錬株式会社 高木節雄九州大学名誉教授、大阪大学 丸山直紀特任教授、日本製鉄株式会社 藤岡政昭氏、白幡浩幸氏、吉村仁秀氏、川本雄三氏、前田拓也鉄鋼リサーチセンター客員助教、高梨美咲鉄鋼リサーチセンター特任助教に、深く感謝いたします。

これまでの研究過程において数々のご指導を賜りました、山口大学 Macadre Arnaud Paul Alain 准教授、荒木理氏(現:日立金属株式会社)、谷口大河氏(現:日本製鉄株式会社)、片山悟氏(現:山陽特殊製鋼株式会社)、兵頭克敏氏(現:日本製鉄株式会社)に、深く感謝いたします。また、共に実験を行い、数多くの有益なデータを提供してくれた平嶋一誠氏(現:山陽特殊製鋼株式会社)、西村考弘氏(現:株式会社トライアルカンパニー)、石田風楽氏(現:日産自動車株式会社)に、心より感謝いたします。

本研究では供試材の提供に際し、日本製鉄株式会社のご協力を賜っており、心より謝意を表します。また、本研究における3次元アトムプローブ解析で多大なるご尽力をいただきました日本製鉄株式会社 小林由起子氏、CCE0 モデルについてご教示いただきました JFE スチール株式会社 田路勇樹氏、東北大学 宮本吾郎准教授、TEM 観察に際しまして施設・装置を利用させて頂き、また科学的・技術的ご支援を賜りました九州大学超顕微解析研究センターの皆様、インターンシップにてご助言とご激励をいただきました日立金属株式会社 片岡公太氏、高木康介氏をはじめ工具鋼グループの皆様、に、厚く御礼申し上げます。

奨学生としてご推薦・ご採用いただき、経済的ご支援をいただきました、九州大学大学院工学研究院材料工学部門 中島邦彦教授、金子賢治教授、公益財団法人 ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会 福岡支部担当 長野充吉氏をはじめ関係者の皆様、日新製鋼株式会社(現:日本製鉄株式会社、日鉄ステンレス株式会社)の関係者の皆様、日立金属株式会社 大隈幹之氏をはじめ人材開発グループの皆様、未来創造コース生として採用していただき、研究費の支給、経済的ご支援をしていただきました九州大学 次世代研究者挑戦的研究プログラムの関係者の皆様に、深謝申し上げます。

最後に、本論文の作成、研究室生活において多方面より惜しみなくご協力いただきました研究室秘書 越智由香理氏、鉄鋼リサーチセンター秘書 井芹絵美子氏、テクニカルスタッフ 小澤亜沙美氏、田中友基氏(現:宮原研究室)、材料工学部門長秘書 井上令子氏、日新製鋼株式会社 平田健太郎氏(現:日本製鉄株式会社)、岡義洋氏(現:日鉄ステンレス株式会社)、ならびに土山研究室の諸先輩方、同輩、後輩諸君、9年間の大学生活を通して絶えず温かい応援をくれた両親、妹および親類の皆様に、深く御礼申し上げます。