

局所力学特性評価によるマルテンサイト鋼の 強化機構解析の新展開

大村 孝仁*・津崎 兼彰*

A New Approach for Interpretation of Strengthening Mechanism of Martensitic Steel through
Characterization of Local Deformation Behavior

Takahito OHMURA and Kaneaki TSUZAKI

Synopsis : Mechanical characterization in a sub-micron scale by nanoindentation technique is applied to Fe-C base martensitic steels to discuss the strengthening mechanisms. Matrix strengths of block structures were probed to reveal a dependence on a carbon content, tempering temperature and metallurgical process. A grain boundary effect was also evaluated to consider the strengthening factors on the macroscopic strength. It has been found that the grain boundary effect is significantly large on the strength of the Fe-C based martensite due to a fine effective grain of block structure. A locking parameter in the Hall-Petch relation is reduced at tempering temperature above 450°C leading to a “hump” on the temper-softening curve because film-like carbides on grain boundaries are disappeared above 450°C. A microstructure in a conventional quench-tempered process includes high-density carbides on a grain boundary corresponding to a higher locking parameter than that of an ausform-tempered martensite. The lower locking parameter in the ausform-tempered martensite reduces an stress concentration at an interface between the carbide and ferrite phase, which contribute to the improved delayed fracture property of the ausform-tempered martensite.

Key words: nanoindentation; hardness; Fe-C based martensite; as-quenched; quench-tempered; strengthening factors; Hall-Petch relation; locking parameter; matrix strength; grain boundary effect.

1. はじめに

炭素鋼マルテンサイトは、高温から焼入れるだけの比較的簡単な熱処理のみで非常に高い強度を発現する不思議な材料である。優れた高強度構造部材として広い範囲に使用されている一方で、“なぜ高い強度を発現するのか”という疑問は、多くの優れた研究成果を積み重ねた今もなお残されたままである。解決が難しい理由の一つは、マルテンサイト鋼が微細で複雑な組織で構成されており、強化機構がそれらと密接に関連するために実験的に各強化因子を分離して評価することが困難なためである。例えば、強化因子の一つである結晶粒微細化強化を見積もるには、結晶粒径を実測することが不可欠であるが、ラスマルテンサイトの形態である旧 γ 粒、パケット、ブロック、ラスと呼ばれる階層的な組織単位において¹⁻⁴⁾、“結晶粒”と見なせる組織は明確ではない。大角境界を粒界と仮定して、ブロック組織を結晶粒単位と見なす場合、そのサイズは1 μ m程度であり従来の組織観察法では正確な粒径測定は難しい。さらに、結晶粒微細化強化は一般的にホール・ペッチプロットによって評価されるが、これには結晶粒径を実験的に変化させることが必要である。しかし、目的の組織単位のブロックサイズを自在に変えることは容易ではなく、さらに、

結晶粒径以外の因子が一定であるとする保証はない。これに対して著者らは、ナノインデンテーション法と呼ばれる技術を用いて、従来とは全く異なる手法でこの課題に取り組んでいる。ナノインデンテーション法は、ナノスケールの局所力学特性を直接的に測定する手法であり、これによって強化因子をスケールで分離して評価しようという試みである。本稿では、これまでの著者らの研究内容を紹介し、従来知見との整合性を検討しながら、マルテンサイト鋼の強化機構について考察する。

2. ナノインデンテーション法の概要

最初に、ナノインデンテーション法について簡単に概要を述べる。ナノインデンテーション (Nanoindentation) 法は、押込荷重を μ Nのオーダーで制御し、これに応じて圧子が試料へ侵入する深さをnmの分解能で測定する方法で、サブミクロン領域の機械的性質を直接的に評価できる材料試験法の一つである。従来の硬さ試験法では、圧痕の大きさを光学顕微鏡で観察して測定するが、光学顕微鏡では1 μ m以下の圧痕の大きさを精度良く測定できない。このため、ナノインデンテーション法では、nm程度の測定分解能を持つ垂直変位計を用いて圧子が試料へ侵入する深さ

(押し込み深さ)を測定し、圧子の幾何学的形状から圧痕の面積を求めると一般的なものである。この測定原理のもう一つの利点は、負荷開始から除荷終了までの全過程にわたって荷重と変位の関係が得られることである。従来の硬さ試験では、1回の試験で得られる情報は最大荷重に対応した除荷後の圧痕の大きさに限定されるが、ナノインデンテーションの原理では押し込み荷重に対応する押し込み深さを連続的に測定し、荷重 (P)–変位 (h) 曲線として記録することによって、試験中の材料の変形挙動を逐次知ることができる。特に除荷曲線は、主に試料の弾性的な挙動を反映しており、ここから弾性定数 (ヤング率) の算出も可能である。これまでに性能の高い市販装置がいくつも発表されており、原子間力顕微鏡 (AFM) などのイメージング機能を併せ持つ装置が最近の主流である。これにより、AFM の分解能と同程度の極めて高い精度で測定対象の位置決めを行うことや、除荷後の圧痕観察によって測定位置の確認や変形挙動の検討を行なうことができる。この技術の詳細については、著者の解説⁵⁻⁹⁾を参照願いたい。

3. 強化機構に関する従来の知見と残された課題

マルテンサイト鋼の組織・形態、強化機構に関する研究は、1960, 70年代に精力的に行なわれた。主な強化因子と考えられるのは、(1) 固溶強化、(2) 析出・分散強化、(3) 転位間相互作用強化、(4) 結晶粒微細化強化である^{10,11)}。これらの強化因子は、加算的にマクロ強度に対して寄与していると理解できるが、その加算則については検討が必要であろう。これら4つの強化機構が作用するスケールは、炭素の固溶強化が最も小さく、後述するように結晶粒径を数 μm とすると結晶粒微細化強化が最も大きい。析出・分散強化と転位間相互作用はこれらの中間的なスケールであると見なせる。スケールの異なる因子は線形加算則に従い、同等スケールの因子は非線形的に加算されると考える^{12,13)}と、析出・分散強化と転位間相互作用強化の加算以外は線形加算則に従うと考えてよいであろう。また、析出・分散強化については、本章で考察する対象が主に as-quench 材であるので、ここでは定量的な検討には含めないことにする。したがって、強化因子の加算は、(1) 固溶強化+(3) 転位間相互作用強化+(4) 結晶粒微細化強化の線形加算則を基本として考えることにする。過去の文献¹⁰⁾においてもこれらの強化因子は線形加算則を基に述べられており、その点でも考え方は整合する。以下に従来の知見を簡単にまとめ、後に本研究の結果と比較検討する。

3.1 炭素による固溶強化および再配列による強化

Fig. 1は、Fe-C 2元系マルテンサイト鋼におけるピッカース硬さと炭素量の関係である¹⁴⁾。侵入型元素の炭素を含むマルテンサイト鋼は高い強度を示し、その強度は図に

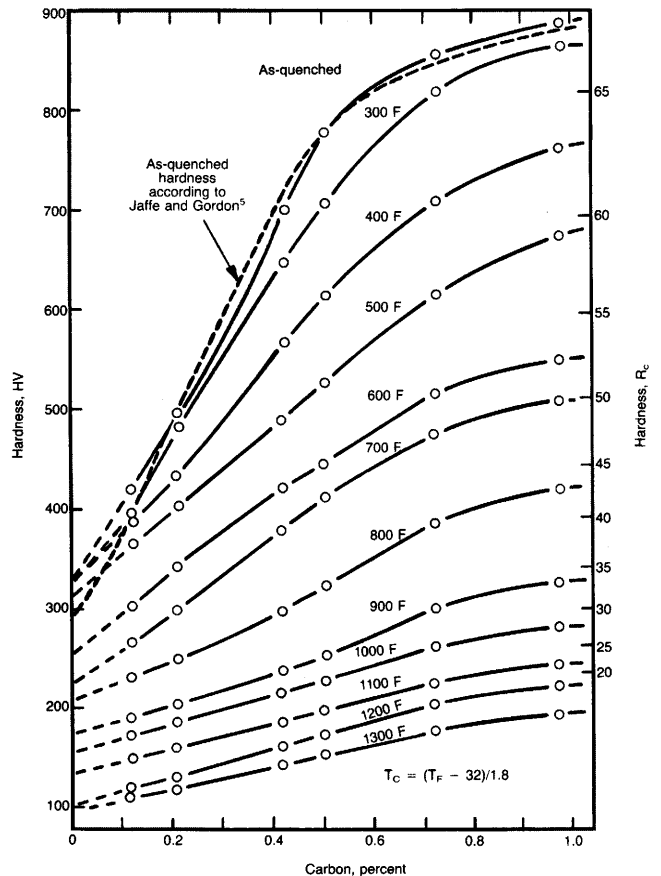


Fig. 1. Vickers hardness as a function of carbon content of Fe-C martensite tempered at various temperatures.¹⁴⁾

示すように炭素量に大きく依存する。また、置換型に固溶するNiを含む場合は炭素鋼ほど高い強度を示さない¹⁵⁾ことから、炭素による固溶強化や再配列後の析出強化が強度に大きく寄与していると理解されている。種々の強化因子から固溶強化分を分離して見積もることが試みられているが、実験的には容易ではない。その理由は、焼入れ冷却中に炭素の再配列が起こりやすく、特に低炭素鋼ではMs点が高いためにこれが顕著であることや、室温時効も無視できない点である。これらの問題を克服するために、Niを添加してMs点を低下させ、なおかつ低温で強度試験を行なうなどの研究が行なわれている¹⁶⁾。これらの結果をまとめて示された炭素量 c (wt%) と0.2%耐力の上昇分 $\Delta\sigma_{0.2}$ (0.2%) の関係は、以下のように示されている¹⁷⁾。

$$\Delta\sigma_{0.2} = 1.4 \cdot (\text{wt}\%c)^{1/2} \text{ GPa} \dots\dots\dots (1)$$

一方、オート・テンパーが起こる通常の冷却条件でのFe-C二元系の場合は、次式で表わされる^{17,18)}。

$$\Delta\sigma_{0.2} = 1.8 \cdot (\text{wt}\%c)^{1/2} \text{ GPa} \dots\dots\dots (2)$$

この条件では、転位やラス境界などに炭素が偏析することが指摘されており、0.2 wt% C以下の炭素量では炭素量の90%程度が偏析しているとされる¹⁹⁾。強化分の計

算例として、(2)式の炭素量に0.2wt%を代入すると、 $\Delta\sigma_s \sim 800$ MPaと見積もられる。Fig. 1において、as-quench材の曲線を炭素量0%まで外挿したときのピッカース硬さは約 $300H_v$ であり、0.2wt%Cとの強度差 ΔH_v は約200である。一方、 $\Delta\sigma \sim 3H_v$ とする経験式²⁰⁾を用いて、 $\Delta\sigma_s \sim 800$ MPaから ΔH_v を見積もると、約270となる。約 $70H_v$ 程度の開きがあるが、これは、(2)式が0.2%耐力を用いているのに対し、 H_v は約8%ひずみの流動応力に対応するとされる²⁰⁾ことによる食違いと考えられる。いずれにせよ0.2wt%Cにおいては、おおよそ $250H_v$ 程度の強化分と考えて良いが、炭素量が変化すると転位密度や組織サイズも変化することが知られており、この強化分には炭素の効果以外の因子が含まれていることに注意すべきである。焼戻し処理を行なった場合は、 100°C 程度の比較的低温でも析出もしくはその前駆段階が現れることが示されている¹⁹⁾。マトリクスに過飽和に固溶されていた炭素は固溶限以下の濃度まで低下するので、焼戻し後における硬さの炭素量依存性は、炭化物による析出強化が支配因子の一つであると考えられる。しかし、焼戻し材の場合も転位や結晶粒径の因子が含まれることや、炭化物の形態によっても強化の機構が変化すると推測され、定量的な見積りは容易ではない。

3.2 転位間相互作用

Fe-Cマルテンサイト鋼の転位密度は、 $10^{10} \sim 10^{11}/\text{cm}^2$ 程度と報告されており^{21,22)}、強加工によって導入される転位密度とほぼ同等で非常に高い。また、この転位密度は、炭素量が増えると増加する傾向にあることが知られている。転位間相互作用による流動応力の上昇 $\Delta\sigma_d$ は、Bailey-Hirschの式²³⁾として知られる以下の関係から見積もることができる。

$$\Delta\sigma_d = \alpha\mu b\sqrt{\rho} \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 α は0.3程度の定数、 μ は剛性率、 b はバーガスベクトルの大きさ、 ρ は転位密度である。また、炭素量と転位密度の関係について、文献²²⁾より筆者が求めた関係式は0.6wt%以下の範囲で以下となる。

$$\rho = 0.6 \times 10^{11} + 3.0 \times 10^{11} \cdot (\text{wt}\%c) \text{ cm}^{-2} \dots\dots\dots(4)$$

(3)式において $\mu=85$ GPa、 $b=0.25$ nmとし、炭素量0および0.2wt%の場合の ρ を(4)式より求めて(3)式に代入すると、 $\Delta\sigma_d$ はそれぞれ約155、220MPaである。 $\Delta\sigma \sim 3H_v$ の経験式よりそれぞれ $50H_v$ と $70H_v$ に換算されるので、前節で見積もられた0.2wt%Cに対応する強度上昇分 $250H_v$ の約10%が転位間相互作用による寄与と考えられる。

3.3 結晶粒微細化強化

結晶粒微細化強化を見積もるためには、当然のことながら結晶粒径の定量化が必要である。しかし、前述のようにマルテンサイト鋼の組織形態は複雑であり、結晶粒径

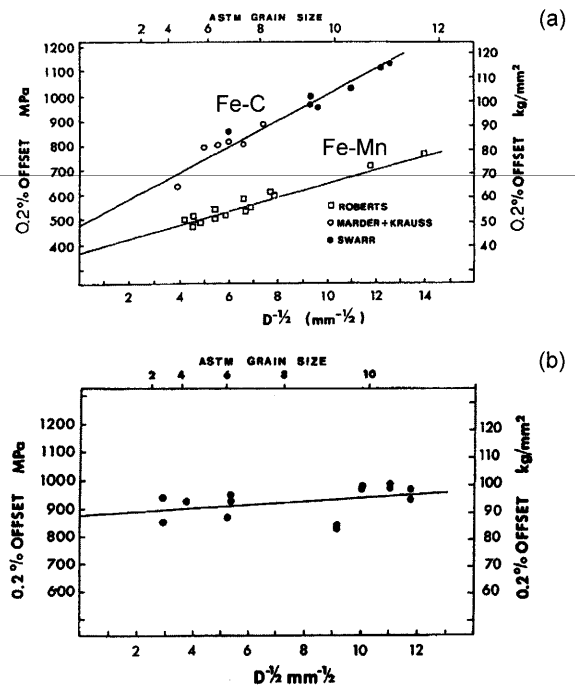


Fig. 2. Example of Hall-Petch plot for martensitic steels.²⁴⁾ (a) Fe-C and Fe-Mn as-quenched martensite. (b) Fe-C tempered martensite.

の定義が明確でないことが最大の問題である。SwarrとKrauss²⁴⁾は、 γ 化処理条件を変えることによって旧 γ 粒径もしくはパッケージサイズを変化させ、これを粒径と見なしてホール・ペッチの関係を考察している。Fig. 2(a)はこの一例で、Fe-0.2wt%CおよびFe-Mnマルテンサイトの焼入れまま材について示されたものである。0.2%耐力とパッケージサイズは良い直線関係にあることが示されている。Fe-0.2CとFe-Mnのプロットを比較すると、Fe-Cのホール・ペッチ係数 k 値がより大きい。この理由については、炭素が粒界に偏析しているためと説明されている。炭素の影響がないFe-Mn鋼の条件で微細化強化分を見積もると、 k 値は $25 \text{ MPa}/\text{mm}^{-1/2}$ と読みとれるので、パッケージサイズを $10 \mu\text{m}$ とすると強度上昇分は約250MPaと算出される。これをピッカース硬さに換算すると、約 $80H_v$ となる。しかし、彼らは同時にいくつかの疑問も示している。Fig. 2(a)は、0.2%耐力を縦軸に取った場合であるが、 k 値はひずみレベルが上昇すると低下すると指摘している。また、Fig. 2(b)は、同じFe-0.2wt%Cを 400°C で焼戻した材料のホール・ペッチプロットである。 k 値は焼入れまま材に比べて顕著に低下している。これらの挙動は、結晶粒微細化強化の評価において、さらに多くの検討が必要であることを示している。

3.4 強化機構における疑問点と新たなアプローチ法

上で述べた3つの強化因子とFig. 1のマクロ強度の関係について、炭素量0wt%と0.2wt%のケースで整理してみる。純鉄単結晶のピッカース硬さは $100H_v$ 程度である。炭素0%材では、これに3.2で考察した転位間相互作用分

50 H_v が加算される。さらに、3・3で見積もった結晶粒微細化強化分 80 H_v が加わると、合計 230 H_v となる。Fig. 1において炭素量 0 wt% に外挿される硬さの値は 300 H_v 程度と見積もれるので、70 H_v 程度の開きがある。また、0.2 wt% の場合は、実測値が約 500 H_v に対して、ベースの 100 H_v に転位間相互作用分 70 H_v と炭素が寄与しない結晶粒微細化強化分の 80 H_v が加わると 250 H_v となり、残りの 250 H_v が炭素の固溶強化分および炭素が寄与する結晶粒微細化強化の上乗せ分と考えられる。このうち、結晶粒微細化強化の変化分については、Fig. 2(a)の Fe-C の k 値が Fe-Mn の約 2 倍であるので、この上乗せ分を 80 H_v とする。残りは 170 H_v となり、これをすべて固溶強化分と考えたいところであるが、少々議論の余地があると著者らは考える。残念ながら、フェライト相の炭素の固溶限が極めて低いために、マルテンサイト以外の純粋な bcc フェライト相についての炭素量と強度に関する実験結果は、微量の炭素量範囲に限定され、ここで目的とする炭素量における強度の定量評価は難しい。しかし、シミュレーションを含めたいくつかの知見を基に、以下に検討を試みる。まず、限定的ではあるが室温における固溶炭素量と降伏応力の関係についての実験結果を検討する。Fig. 3 は Fe-C および Fe-N 2 元系合金における炭素または窒素量と降伏応力の上昇値の関係を示している²⁵⁾。Fe-C において、炭素量 500 at ppm までの強度上昇は約 55 MPa 程度と読みとれる。しかし、この関係がこれ以上の炭素量まで維持されるとは限らない。これについては、炭素と同じ侵入型元素である窒素に関して Fig. 3 に併せて示したデータ²⁶⁾を参考にすると、1000 at ppm 以上の濃度範囲では窒素量に対する強度上昇の傾きが顕著に低下している。高濃度側で強度上昇率が低下する傾向は、種々の合金系の実験結果で示されており、強度が合金濃度の 1/2 乗や 2/3 乗に比例するとされている^{27,28)}。これと同じ傾向が炭素についても現れると仮定して曲線の延長線を予測すると、0.2 wt% において 170 H_v に相当する 500 MPa の強度上昇が現れるとは少々考えにくい。次に、シミュレーションの結果について検討する。シミュレーションについては、Localized interaction model や diffuse interaction model を用いた検討が行なわれている²⁹⁾。前者は炭素原子位置を正方配列に固定して考えるモデルで、熱活性化の過程が考慮されていない。これに対して後者は、拡散可能な炭素原子をランダムに分布させ、応力の温度依存性も考慮している。後者のモデルが、より実験値に近い値を与えると考えられているが、それでもモデル計算によって求められた強度はいずれも実験値よりかなり低い値であり、炭素量と固溶強化の関係の説明しきれていない。最後に、オーステナイト相の固溶強化能に関する実験結果³⁰⁾を参考にしてみる。Cr-Ni オーステナイト系ステンレス鋼における炭素の固溶強化能は、0.2 wt% 当たりの引張強さで約 110 MPa であり、これを硬さに換算すると 35 H_v 程度にすぎない。170 H_v が

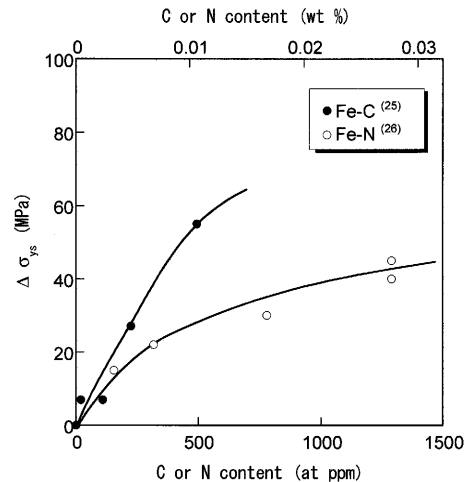


Fig. 3. Increase in yield stress of Fe-C and Fe-N steels plotted as a function of carbon or nitrogen content.

bcc フェライトの固溶強化分に相当するためには、fcc 相の実に 5 倍の強化能を必要とすることになる。以上で考察した 0 および 0.2 wt% のいずれの炭素量の場合も、実測値よりも各強化因子から積み上げた値が小さく算出されており、いずれかの強化因子が過小評価されている可能性がある。

最も検討すべき因子の一つは、結晶粒微細化強化分と筆者らは考える。その理由は、以下の通りである。Fig. 2 は、結晶粒サイズとしてパケットサイズを採用しているが、その根拠は明確ではない。70 年代当時の実験技術では、光学顕微鏡で測定できる旧 γ 粒やパケットのサイズを粒径とするのが限界であったという事情がある。しかし、大角境界を「粒界」と仮定するならば、粒径としてブロックサイズを採用することを検討すべきである。実際に、Fe-Ni 系でブロックサイズを粒径にとってホール・ペッチの関係が成立することが示されている³¹⁾。しかし、Fe-C 系ではブロックサイズが 1 μm 程度なので、従来手法の光学顕微鏡では粒径を正確に測定することが難しいことや、実験的にブロックサイズを広範囲に変化させることができない³²⁾などの制約がある。仮に、Fig. 2 の Fe-Mn 材の k 値を用い、ブロックサイズを粒径として 0 wt% のケースを考察すると、微細化強化分は 1 μm で 250 H_v 、3 μm の場合は 150 H_v と見積もることができる。3・3 節の記述で用いたパケットサイズ 10 μm に比べて、ブロックサイズ 3 μm の方が実測値に近い値を与える。0.2 wt% 材の場合についても、粒径を 3 μm とすると微細化強化分は約 300 H_v となり、実測値との食違いが説明できそうである。その場合、いずれの炭素量においても、結晶粒微細化強化の寄与はマクロ強度全体の半分程度ということになる。しかし、この見積りには注意すべき点もある。最も議論の余地があるのは、ホール・ペッチ係数 k の値である。前述のように、 k 値はひずみレベルとともに低下すると報告されている。Fig. 2 は 0.2% 耐力のプロットであるのに対し、硬さは一般的に 8% ひずみ

における流動応力に対応する²⁰⁾ので、 H_v に換算する場合には過大評価している可能性がある。また、Fig. 2の k 値はあくまでもパッケージサイズを粒径とした場合の値であり、ブロックサイズを粒径とした場合と同じ値である保証はない。

従来の研究手法では、実験技術の限界からこれ以上の知見を得ることは難しいであろう。70年代以降、この分野の研究に大きな進展が見られない理由はそこにある。これに対して筆者らは、新しい技術を用いてこれまでとは異なるアプローチを試みている。以下にその詳細について述べる。

各強化機構に関する理解を、次式で表わされるホール・ペッチタイプのモデルを仮定してもう一度整理してみる。

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{1/2} \dots \dots \dots (5)$$

一般的には、 σ_f : 流動応力、 σ_0 : 材料定数、 k : ホール・ペッチ係数、 d : 結晶粒径と説明されるが、 σ_0 、 k については物理的な意味を確認しておきたい。 σ_0 は、 $d=\infty$ の時の流動応力であり、換言すれば、粒界とは無関係の変形抵抗である。また、 k は粒径が変化した際の強度変化率に影響するパラメータで、一つの粒界を変形が伝播する際の抵抗と理解できる。これらを仮定した上で、前述の強化機構がそれぞれどの項に対応するのかを確認する。炭素の固溶強化は、格子ひずみによる抵抗であり、明らかに σ_0 に寄与する。再配列後の析出・分散強化は、粒内析出物は σ_0 に寄与し、粒界に析出した場合は k に関係するであろう。転位間相互作用は、Bailey-Hirschの関係で考える限り粒内での変形挙動を考慮しており、これも σ_0 に対応する。結晶粒微細化強化は当然 d 項に対応するが、前述のようにどの組織単位をこの d に取るかが問題である。以上のように整理すると、右辺第一項の粒内の強化因子 σ_0 と第二項の粒界に寄与する因子 $kd^{1/2}$ の二つに大きく分けることができる。これまでの強化機構に関する理解では、前述のように、炭素の寄与が大きいと考えられている。炭素が直接的に寄与する強化因子は、主に粒内の強化すなわち σ_0 に対応する。したがって、 σ_0 を $kd^{1/2}$ 項から分離して評価することができれば、炭素の寄与をより詳細に見積もることができる。それと同時に、結晶粒微細化強化（粒界強化）に対応する $kd^{1/2}$ 項の寄与も評価することができる。従来のマクロスケールの材料試験法では、二つの項の寄与を同時に測定する条件にならざるを得ない。例えば粒径 d のみを変化させたとしても、その条件で σ_0 が一定であるとする根拠はなく、厳密にはこれらを分離して評価していることには

ならない。これに対して、二つの項を測定領域のスケールで分離しようとするのが著者らの視点である。具体的な組織サイズとしてブロックを結晶粒と見なすと、その大きさは $1\mu\text{m}$ 程度である。この結晶粒の粒内強度すなわち σ_0 を測定するには、サブミクロンオーダーの極めて微小な領域が測定対象となる。この測定を可能にするのが、ナノインデンテーション法である。この手法によって、大角粒界の寄与しないブロック粒内のみの変形抵抗を抽出して測定することができ、粒内の変形抵抗のみに寄与する因子を独立的に評価することが可能である。また、マクロ強度（従来のピッカース硬さ試験など）を測定して比較することにより、粒界の寄与も分離して評価することができる。これらの考え方に基づき、Fe-Cマルテンサイト鋼の強化機構に関して行った結果について以下に述べる。

4. 局所力学特性評価とFe-Cマルテンサイト鋼の強化機構解析

4.1 Fe-C 2元系マルテンサイト鋼

4.1.1 実験方法

供試材は、Fe-C二元系合金を用いた。試料の化学組成をTable 1に示す。1323K、15分間の γ 化処理後、氷食塩水中に冷却し、一部の試料に焼戻し処理を行なった。焼戻し温度は、373、473、573K（以上、オイルバス）、623、648、673、698、723、773、823、873、923K（以上、アルゴンガス雰囲気中）で、90分間処理後、水冷した。ナノインデンテーション用の試料は、表面を機械研磨した後に電解研磨を施した。参照試料として、BCC単結晶(V, Fe, Mo, W)およびIF鋼（平均粒径 $30\mu\text{m}$ ）を用いた。インデンテーション装置はHysitron社製Triboindenterを使用し、圧子形状は対稜角 115° のBerkovichタイプである。圧子先端形状の補正や、硬さ・弾性定数の算出は、Oliver and Pharrの方法³³⁾に従って行なった。その他の実験方法の詳細については、文献³⁴⁻³⁷⁾を参照願いたい。

Fig. 4は、ナノインデンテーションによって試料表面に形成された圧痕を示す原子間力顕微鏡(AFM)像である。図中には、2種類の最大荷重(1mN, 0.5mN)に対応する圧痕が三角形のコントラストとして明瞭に示されている。また、ブロックと考えられる細長い組織も同時に観察されており、そのサイズは図中の矢印で示されるように幅が約 $1\mu\text{m}$ である。両者の大きさを比較すると、圧痕のサイズはブロック幅より小さいので、ここで測定されているのは粒界が関与しないブロックマトリクスの変形抵抗であるこ

Table 1. Chemical composition of the Fe-C binary martensitic steel (mass%).

element	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	V	Ni	Cu	Sn
mass %	x	<0.01	<0.01	<0.002	<0.002	<0.003	<0.006	<0.002	<0.002	<0.01	<0.001	<0.001
	x : 0.11, 0.22, 0.41, 0.62, and 0.81					N : <30 ppm			O : <40 ppm			

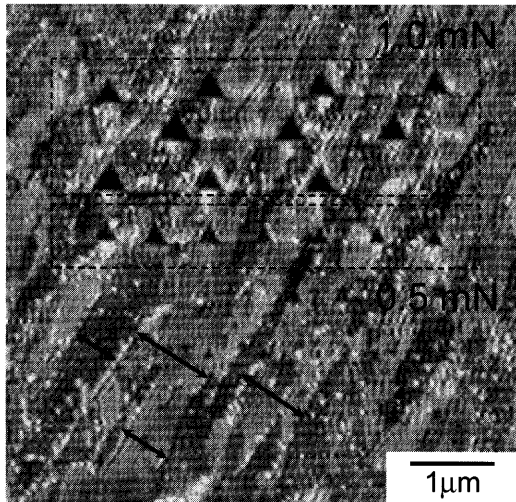


Fig. 4. Atomic force microscope image showing indent marks on a specimen surface. The sample is Fe-C tempered martensite.

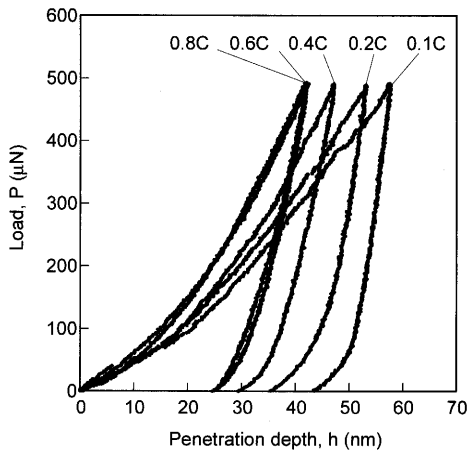


Fig. 5. Typical load-penetration depth curves for the Fe-C as-quenched martensite with various carbon contents.³⁴⁾

とが確認できる。表面からは確認できない粒界が塑性域に含まれるケースも考えられるが、その場合でも関与する粒界は少数であり、塑性域全体の変形抵抗にはほとんど寄与しないと考えられる³⁶⁾。このことは、押込深さを20~100nmの範囲で変化させて粒界が寄与する確率を大きく変えても硬さが一定である³⁵⁾ことから確認できる。以下に、as-quench材およびquench-tempered材の結果について示す。

4・1・2 as-quenched材

Fig. 5は、種々の炭素量のFe-Cマルテンサイトについてナノインデンテーション測定で得られた荷重-押込深さ曲線の例である。最大荷重0.5mNの同一条件で比較すると、炭素量が多いほど押込深さが浅くなる傾向にある。これは、炭素量が増加すると変形抵抗が大きくなることを示している。Fig. 6は、荷重-押込深さ曲線から算出されるナノ硬さ H_n と複合ヤング率 E_r を炭素量に対してプロットしたものである。 E_r は、試料と圧子のヤング率 E 、ポアソン比 ν

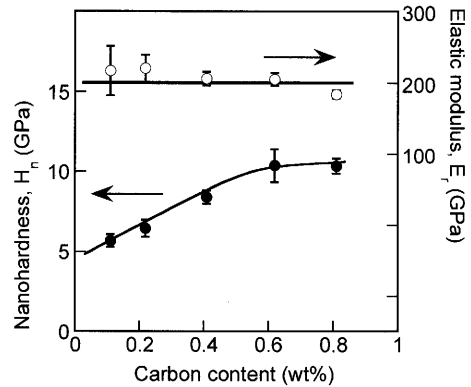


Fig. 6. Nanohardness H_n and elastic modulus E_r plotted as a function of carbon content.³⁴⁾

で構成される量で、ヘルツの接触理論³⁸⁾によると以下のよう記述される。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、右辺の各パラメータの添え字の s, i は、それぞれ試料と圧子に対応する。図に示されているように、 E_r は炭素量に依らずほぼ一定であるのに対し、 H_n は炭素量の増加とともに上昇する傾向が見られる。ここで検出されている挙動は、ブロック内部の変形抵抗に対応するので、硬さに反映されている主な強化因子は、炭素による固溶強化と転位間相互作用強化と考えられる。上述のように、転位密度は炭素量が増えると増加する傾向にあるので、炭素量の増加に伴ってこれら二つの強化因子がより強く働くものと考えられる。残念ながら二つの強化因子を分離評価することは難しいが、明らかなことは、Fig. 6の結果は100nm程度の領域に対応するマトリックスの強度が炭素量の増加とともに上昇することを示している点である。これは、Fig. 1に示したマクロスケールのビッカース硬さと同じ傾向であり、この点では従来の理解と整合する結果と言える。

次に、ナノ硬さとマクロ硬さを比較することにより、結晶粒微細化強化の寄与について考察する。Fig. 7は、Fe-Cマルテンサイトのナノ硬さ H_n をビッカース硬さ H_v に対してプロットしたものである。参照試料として、種々のbcc金属単結晶(試料表面はすべて{001}面)とIF鋼の結果もプロットしている。マルテンサイト鋼について考察するための準備として、参照試料であるbcc単結晶のプロットについて先ず検討を行う。図のように、硬さの異なる4種類のbcc単結晶の H_n は、 H_v とほぼ直線関係にある。ただし、 H_n と H_v はともに圧入変形時の平均面圧に相当するにもかかわらず、絶対値が異なることに注意が必要である。この原因については不明であるが、ナノインデンテーションとビッカース試験では圧子の幾何学的形状が異なることや、いわゆる硬さの寸法依存性などが関係していると推測され

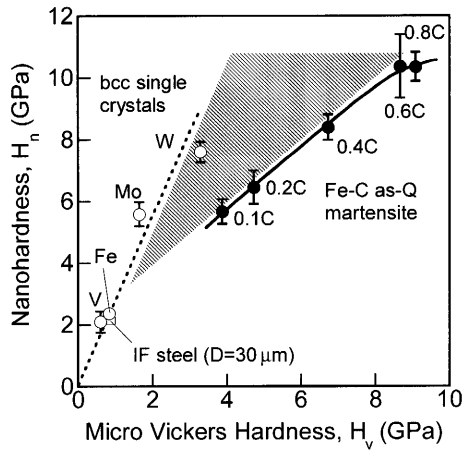


Fig. 7. Relationship between nanohardness H_n and micro-Vickers hardness H_v for bcc single crystals, an interstitial-free steel and Fe-C as-quenched martensite.

る。 H_n と H_v との定量的な関係には検討の余地があるものの、bcc単結晶のプロットにおいて両者が比例関係にあることから、少なくとも H_n は H_v を支配する変形抵抗と同じ因子・機構を反映すると判断して差し支えないであろう。なぜなら、単結晶は粒界や第二相を含まない均一な組織であり、スケールに依らず強化因子が同じであると考えられるからである。なお、単結晶の方位依存性を確認するために、タンゲステンについてのみ $\{001\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 面の測定を行なったが、これら三方位の硬さの差はすべてデータのバラツキの範囲内であり、異方性は確認できなかった。これらのbcc単結晶に関する基礎知見をもとに、Fe-Cマルテンサイトの結果について以下に述べる。Fe-Cマルテンサイトのデータは、図に示すようにbcc単結晶とは明らかに重ならない。同程度の H_n に対応する H_v をbcc単結晶とFe-Cマルテンサイトで比較すると、例えば炭素量0.2wt%に対応する $H_n \sim 6.5$ GPaレベルの場合、マルテンサイトは $H_v \sim 5$ GPaであるのに対してbcc単結晶は $H_v \sim 2.5$ GPaであり、二倍近い差となっている。マルテンサイトのマクロ強度に対してマトリクスの強化因子が寄与する割合は、bcc単結晶の程度と推測できる。すなわち、約50%はマトリクスの寄与であり、残りの50%はナノインデンテーションの測定領域よりも大きなスケールの強化因子である粒界の寄与と考えられる。粒界の寄与は、Fig. 7に示されるマルテンサイトのプロット（実線）とbcc単結晶のプロット（破線）の横軸上の差（ハッチング部分）と考えられ、その値は炭素量が増えると大きくなる傾向にある。Fig. 8は、マトリクスと粒界の寄与率を表わすパラメータとして H_n と H_v の比を導入し、これを炭素量に対してプロットしたものである。(5)式の σ_f と σ_o をそれぞれ H_v 、 H_n に置き換えると、縦軸の H_n/H_v は次式のように表わされる³⁴⁾。

$$\frac{H_n}{H_v} = 1 - \frac{k'd^{-1/2}}{H_v} \dots\dots\dots (7)$$

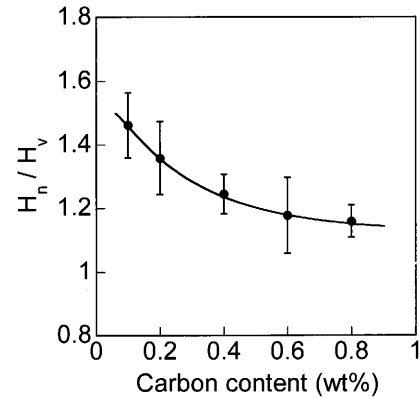


Fig. 8. Carbon content dependence in the ratio H_n/H_v for the Fe-C as-quenched martensite.³⁶⁾

H_n/H_v は、マトリクス強度がマクロ強度に寄与する割合に相当し、比の値が高いほど右辺第二項に相当する結晶粒微細化強化の寄与が相対的に小さいことを表わしている。Fig. 8に示すように、 H_n/H_v の値は炭素量の増加にともなって明らかに低下している。すなわち、結晶粒微細化による強化分は、炭素量が増えると大きくなることを意味している。 $kd^{-1/2}$ 項における、粒径 d の変化を検討するため、各炭素量の焼入れまま材のEBSDによる結晶方位測定を行なった。その結果をFig. 9に示す。図中には方位差 10° 以上の境界を実線で表示している。マルテンサイト変態のK-S関係において、24通りのバリエーションで最も方位差が小さいのは 10.5° のブロック境界であるので³⁹⁾、 10° を境界値とすることによりFig. 9はブロック、パケット、旧 γ 粒界をすべて含んだ粒界を示している。複雑な組織のために、特に(a) 0.1C材と(b) 0.2C材では定量的な粒径測定は難しいが、結晶粒サイズは炭素量が増えると微細化する傾向にあることが少なくとも定性的には確認でき、これは過去の文献^{4,39)}とも一致する。これにより、炭素量の増加にともなう $kd^{-1/2}$ 項の上昇は、結晶粒の微細化が一因であると言える。さらに、炭素量増加にともなう k パラメータの変化も考慮すべきである。前述のように、オートテンパーによる炭素の粒界偏析が k 値に影響することが指摘されている²⁴⁾。焼戻しによって炭化物が析出して偏析が解消されると k 値が低下することから、炭素量が多いほど粒界の変形抵抗は大きいと推測され、 k 値の上昇も $kd^{-1/2}$ 項の上昇に寄与しているものと考えられる。いずれの場合も、炭素量が増加すると結晶粒微細化による強化が大きくなる機構であり、Fig. 1に示される強度の炭素量依存性に寄与する因子であると推定できる。残念ながら、ブロック境界を粒界とした場合の k 値を求めることが容易でないために厳密な定量評価にまでは至らないが、従来の微細化強化に関する見積りが過小評価であることを示唆する重要な知見である。

4.1.3 quench-tempered材

Fig.10は、Fe-0.4wt%Cマルテンサイトを種々の温度で焼戻した材料に対して、ナノインデンテーションで得られた

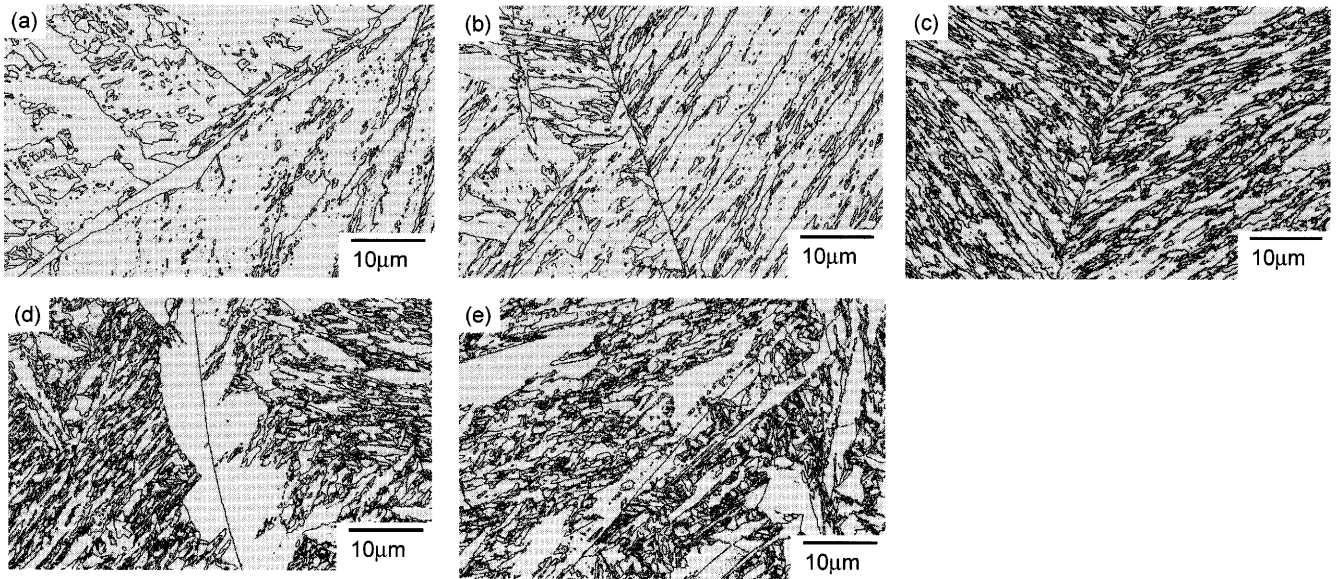


Fig. 9. Grain distribution maps of the Fe-C as-quenched martensite with various carbon contents.³⁶⁾ (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6 and (e) 0.8 wt% C.

荷重-変位曲線である。図中に示した各曲線に対応する数値は焼戻し温度であり、ナノインデントレーション測定はすべて室温で行なった。最高荷重 $500 \mu\text{N}$ の同一条件で比較すると、焼戻し温度が高くなると押し込み深さが増す、すなわち軟化する挙動が確認できる。Fig. 5と同様、押し込み深さは 80 nm 以下であり、これに対応する塑性域はブロックマトリクス内と判断できる。したがって、焼戻し軟化の挙動は結晶粒内の炭素の再配列や転位組織の回復などによるものと考えられる。また、Fig.10(b)の曲線上には、矢印で示されるような pop-in と呼ばれる不連続変形挙動が観察される。測定装置は荷重制御方式でコントロールされているため、この挙動は急激な変形抵抗の低下による劇的な押し込み深さの増加として現れている。この現象は他の材料でもしばしば観察され、その発現機構の一つは圧子直下における転位の生成と考えられている⁴⁰⁻⁴⁶⁾。著者らの研究で得られたIF鋼の結果においても、pop-inが発生する際の圧子直下の最大せん断応力が剛性率の1/10程度であることが示されており⁴⁷⁾、無欠陥の領域から転位が発生する挙動に関係していると考えられる。Fig.10の場合、pop-inは焼戻し温度 550°C 以下では観察されないことから、高温の焼戻し条件で転位組織の回復が進行して転位密度が低下し、転位および転位源が存在しない領域が拡大して、pop-in 挙動が頻繁に起こるようになったと考えられる。Fig.11は、Fig. 7に示した H_n と H_v の関係にFe-0.4C焼戻し材の結果を重ねたものである。 300°C 以下の比較的低温の焼戻し温度では、焼入れまま材と同様に bcc 単結晶のプロットとは重ならない。 450°C 以上の焼戻し温度では、bcc 単結晶のプロットに接近するようになり、焼戻し温度の上昇とともに徐々にFe単結晶のプロットに近づいていく。これらの挙動は、焼戻し温度が高くなると結晶粒成長などによ

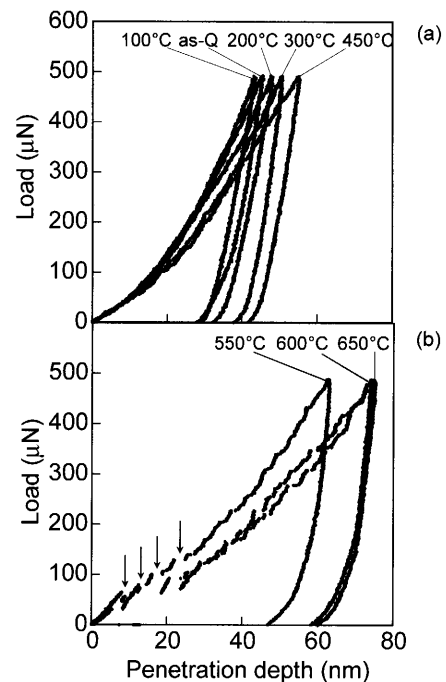


Fig. 10. Typical load-penetration depth curves for the Fe-0.4wt% C quench-tempered martensite.³⁵⁾ The temperature indicated on each curve in the figure is tempering temperature.

て微細化強化の寄与が低下することによってと推測される。Fig.12は、各炭素量のFe-Cマルテンサイトにおける H_n を焼戻し温度に対してプロットしたものである。マトリクスの強度に対応する H_n は、焼戻し温度の上昇とともに単調に低下する典型的な焼戻し軟化挙動を示すことがわかる。また、炭素量が多いほど強度が高く、強度の差は焼戻し温度が高くなるほど小さくなり、 500°C 以上の高温域では優位な差は認められなくなる。これは、高温域ほど炭素の再

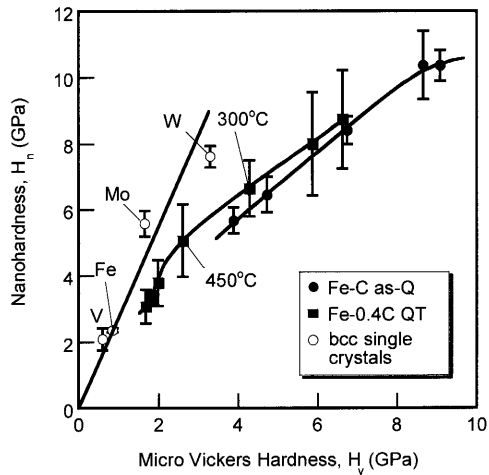


Fig. 11. Relationship between nano-hardness H_n and micro-Vickers hardness H_v for Fe-0.4 wt% C quench-tempered martensite added on the Fig. 7.

配列（炭化物の析出など）やマルテンサイト変態時に導入された転位の回復が顕著になり、固溶強化や転位強化などの炭素量に依存するマトリクスの強化因子が低下するためと考えられる。400°C付近に示す縦の破線は、ある特徴的な温度を示しているが、これについては次の図で説明する。同様のプロットを H_v に対して行なったものが、Fig.13である。従来から知られるマクロ強度の焼戻し軟化曲線であり、軟化の傾向はFig.12と同様であるが、異なる点の一つ存在する。それは、すべての炭素量の軟化曲線において、400°C付近に“コブ”が見受けられることである。図中には、文献⁴⁸⁾から抜粋したFe-0.7Cマルテンサイト鋼データを重ねてあり、“コブ”の傾向は良く一致している。また、Fig.14は、0.39 wt%以下の炭素量における硬さと焼戻し温度の関係を示している¹⁹⁾。この文献中には“コブ”に関する言及はなく、Fig.14に示された各炭素量の軟化曲線は単

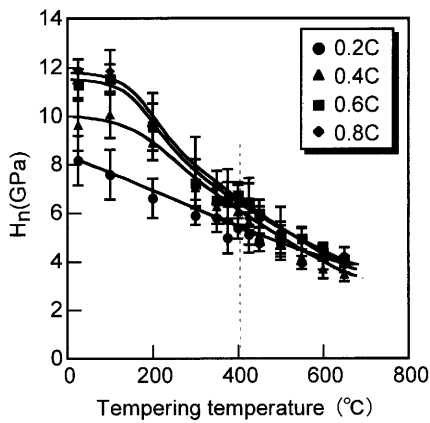


Fig. 12. Tempering temperature dependence of the nano-hardness H_n for the Fe-C martensite.³⁷⁾

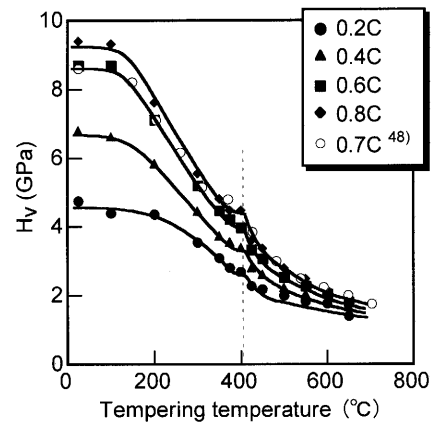


Fig. 13. Tempering temperature dependence of the micro-Vickers hardness H_v for the Fe-C martensite.³⁷⁾

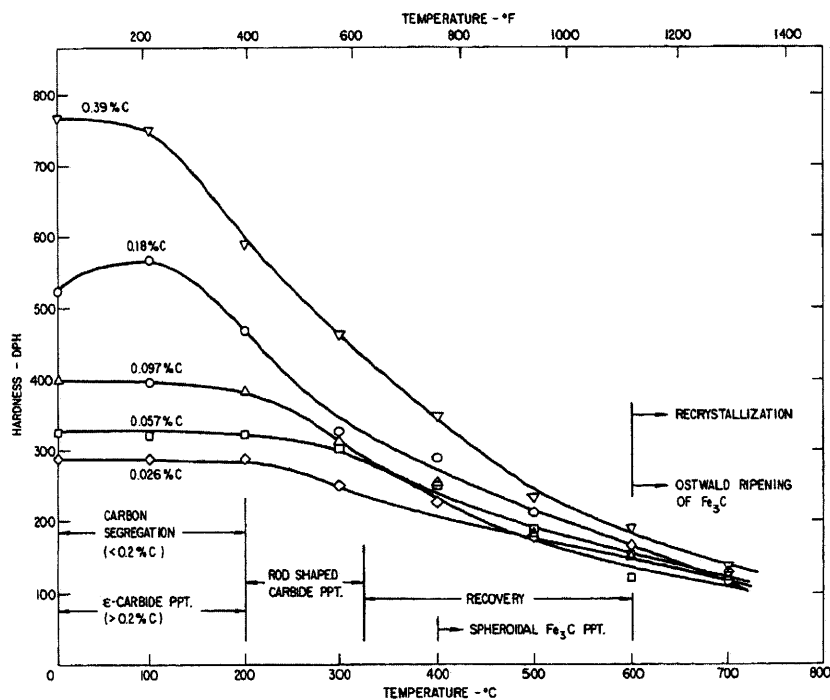


Fig. 14. A conventional plot of hardness versus tempering temperature for Fe-C martensite.¹⁹⁾

調に描かれている。しかし、400°C付近で軟化の傾向が変化しているようにも見える。Figs. 12, 13では、特に炭素量が少ない材料ではこの傾向がはっきりしない。そこで、Fig. 8で用いたパラメータ H_n/H_v を焼戻し温度に対してプロットしたのがFig.15である。すべての炭素量において、400°C付近で顕著な比の上昇が確認できる。前述のように、 H_n/H_v が上昇することは、相対的に結晶粒微細化強化の寄与が低下していることを意味する。すなわち、(5)式の $kd^{-1/2}$ が低下していることに相当し、これは粒径 $d^{-1/2}$ もしくは k 値の低下に起因する。これを考察するため、Fe-0.4wt%C焼戻しマルテンサイトに対して組織観察を行なった結果について次に述べる。まず、粒径 d の変化について検討する。Fig.16は、Fig. 9と同様のEBSD解析に

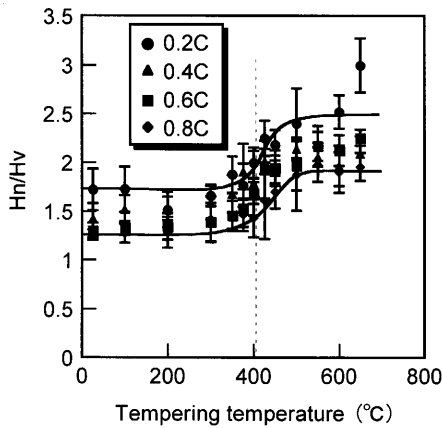


Fig. 15. H_n/H_v plotted as a function of tempering temperature for the Fe-C martensite.³⁷⁾

よって得られる粒径分布を示す図である。ここでも、10°以上の方位差を持つ境界を実線で表示している。(a) as-quenchから(c) 450°Cの焼戻し温度まで、粒径にほとんど変化がないことがわかる。したがって、 $d^{-1/2}$ 項は400°C付近でも変化しないと判断できる。次に、 k 値について検討する。Fig.17は、透過型電子顕微鏡(TEM)でFig.16と同一材料の (a) 300°C焼戻し材と (b) 450°C焼戻し材を観察したものである。これらのTEM写真には、明確な組織の違いが観察される。(a) の300°C焼戻し材では、図中に矢印で示されるように、ブロック境界と考えられる部分にフィルム状に析出したセメントイトが多く観察される。一方、それよりも高温の (b) 450°C焼戻し材では、大部分のセメントイトは直径100 nm程度の球状に形態が変化しており(矢印)、300°C焼戻し材で粒界上に存在していたフィルム状のセメントイトは消滅している。このセメントイト相は、鉄の母相に比べてはるかに硬いので、フィルム状のセメントイトが粒界の変形抵抗として寄与していると推測できる。ホール・ペッチの関係を解釈した転位堆積モデル^{49,50)}を用いて考察すると、転位が粒界に止められて堆積した場合、先頭の転位を応力集中の起点として隣接する結晶粒内の転位源に働くせん断応力 τ は、以下の式で記述される⁵¹⁾。

$$\tau = \alpha \tau_s \left(\frac{L}{r} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 α は定数、 τ_s はすべり面上に働く分解せん断応力、 L は堆積する転位の先頭から後方の転位源までの距離(堆積転位の数はこの L に比例する)、 r は先頭の転位から隣接

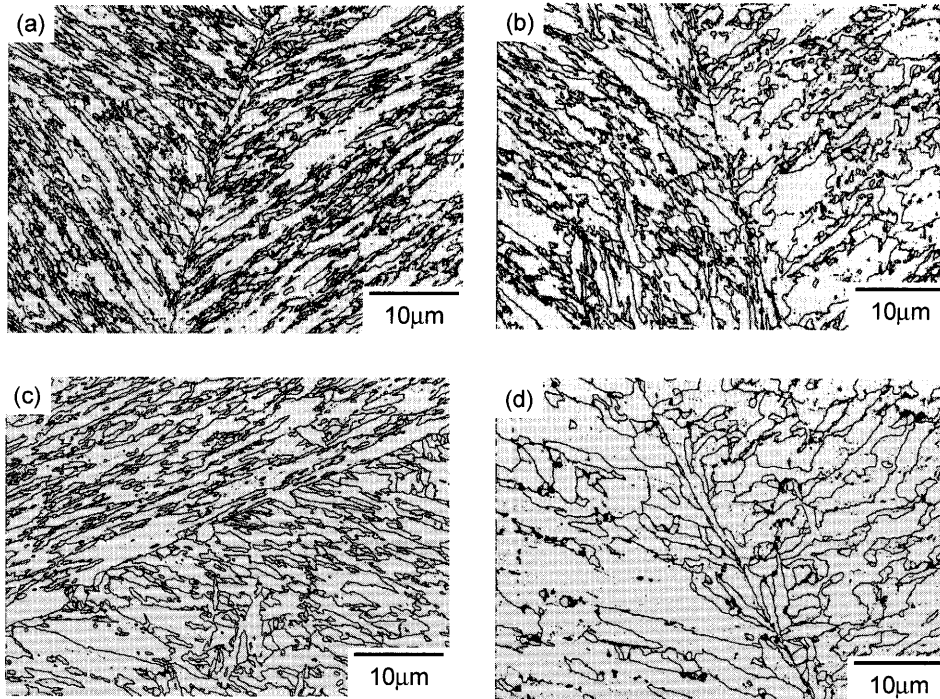


Fig. 16. Grain distribution maps of the Fe-C quench-tempered martensite tempered at various temperatures.³⁶⁾ (a) As-quenched, (b) 300 °C, (c) 450 °C and (d) 550 °C tempered.

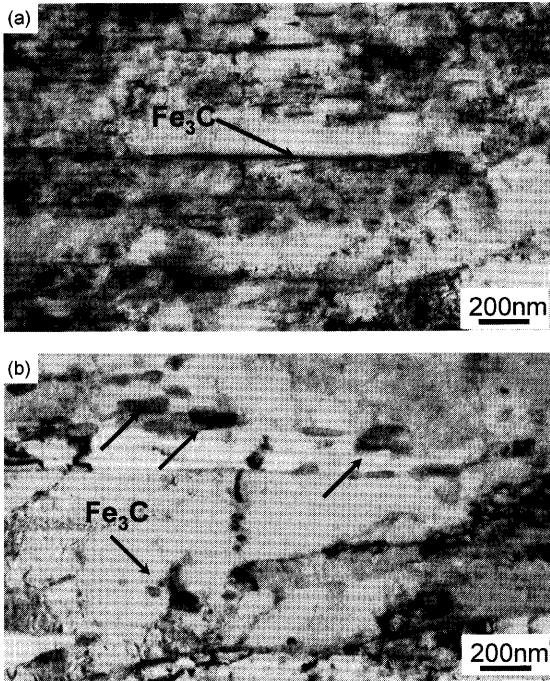


Fig. 17. Bright-field TEM micrographs of the Fe-0.4wt%C quench-tempered martensite tempered at (a) 300°C and (b) 450°C.

$$\tau = \alpha \tau_s \left\{ (L - t) / (r + t) \right\}^{1/2}$$

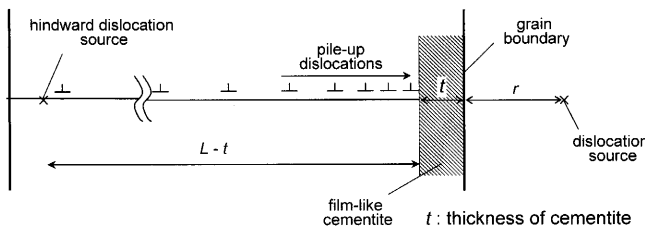


Fig. 18. Schematic drawing of the pile-up model of dislocation at a grain boundary with film-like carbide.

粒の転位源までの距離である。Fig.18に模式的に示すように、厚さ t のフィルム状のセメンタイトが粒界に存在する場合、 t に等しい距離だけ L は短縮され、逆に r は伸長されることになる。これら L と r の距離変化は、いずれも τ を低下させる方向に働くため、隣接粒の転位源を活性化させるためにはより大きな τ_s が必要となる。すなわち、結晶粒間の変形伝播に対する抵抗が見かけ上大きくなったことに相当する。以上より、(5)式の k 値は、焼戻し温度が300°Cから450°Cに上昇すると顕著に低下するものと考えられる。したがって、Fig.15に示した400°C付近における粒界強化の低下は、主に粒界上のフィルム状セメンタイトの消滅によるものであろう。この炭化物形態の変化が高温域のマクロ強度の焼戻し軟化を加速させ、結果としてFig.13の軟化曲線上に“コブ”が現れるものと考えられる。フィルム状炭化物が生成しない焼き入れまま材や低温焼戻しの条件でも k 値が高いのは、従来から指摘されている粒界への炭素の偏析や微細な炭化物の析出が原因と考えられ

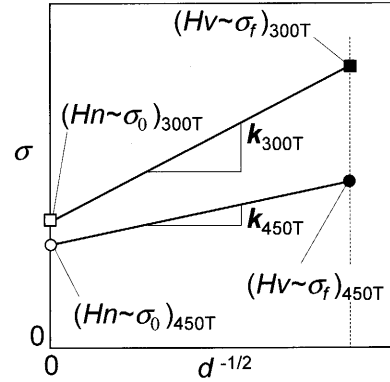


Fig. 19. Schematic representation of a semiquantitative Hall-Petch plot for the Fe-C quench-tempered martensite.

る。この結果は、焼戻しによって k 値が低下することを示したFig.2とも整合する結果である。

一方、硬さの値が流動応力に対応する(換算できる)と仮定すると、上述の結果は通常のホール・ペッチプロットからも検討が可能である。Fig.19は、300°C焼戻し材と450°C焼戻し材の H_n および H_v の測定結果を用いて半定量的に作図したホール・ペッチプロットである。前述のように、 H_n は粒界の寄与がない粒内の強度なので、粒径無限大のときの流動応力、すなわち y 切片の σ_0 に対応する。Fig.12より、450°C焼戻し材の H_n は、300°C焼戻し材の80%程度であり、この関係を満たすように y 軸上に2点をプロットする(白丸と白四角)。次に、Fig.11より、300°C焼戻し材の H_v は、bcc単結晶の直線関係において同一 H_n のbcc単結晶の H_v の2倍程度大きい。単結晶の σ は、マトリクス強度のみで支配される場合の強度に対応するので、これを σ_0 と見なすことができる。これより、 y 軸上の300°Cの H_n (白四角)の2倍程度の値を H_v として、適当な横軸上にプロットする(黒四角)。最後に、Fig.13より450°C焼戻し材の H_v は300°C焼戻し材の60%程度の値であり、且つFig.16の組織観察より450°C焼戻し材の粒径は300°C焼戻し材と同じであるので、これを満たすようにプロットする(黒丸)。以上の見積りによってFig.19のプロットを作図し、両焼戻し材の傾きすなわち k 値を算出すると、450°C焼戻し材の k 値は300°C焼戻し材の値の半分以下と算出された。 k 値が焼戻しによって50%以上も低下することは、実験的にもFig.2に示されている。これをFig.18のモデルを用いて考察すると、転位の堆積距離 L よりも次の転位源までの距離 r の方が圧倒的に小さいので、セメンタイトの厚さ t の影響は r に対してより顕著である。(8)式より、同一の τ_s の条件下では r の3倍程度の厚さ t のセメンタイトが存在したときに、 τ は2倍となる。Fig.17のTEM像より、フィルム状セメンタイトの厚さは数10nm程度と見積もられる。一方、転位源は粒界に極めて近い位置もしくは粒界そのものと考えられる⁴⁷⁾ので、3倍程度の差は起こ

りうるであろう。したがって、 k 値2倍程度の変化は組織的にも十分に説明しうる挙動である。以上に述べたように、焼戻し軟化の機構において、従来から理解されていた転位組織の回復、炭素の再配列、粒径の粗大化などの因子に加えて、ホール・ペッチ係数 k 値の変化が顕著であることが示された。 k 値の変化は粒界強化の変化そのものであり、焼戻し材においても結晶粒微細化が重要な強化因子であることを意味している。

4.2 低合金鋼

実用部材として使用されるマルテンサイト鋼は、韌性を付与する目的で焼戻し処理が施される場合が多い。韌性値は、おおよそ焼戻し温度が高いほど上昇するが、逆に強度は高温ほど低下してしまうトレード・オフの関係にある。これを克服するプロセスの一つとして開発されたのが、オースフォーミング^{52,53)}である。オースフォーミングは、過冷オーステナイト状態で加工を施し、加工硬化オーステナイト状態から焼入れすることによって、韌性を低下させずに高強度を達成する非常に優れた加工熱処理方法の一つである。主な強化因子とされる機構は、(1)マルテンサイト組織の微細化、(2)オーステナイト中の加工組織のマルテンサイトへの受けつぎ、(3)マルテンサイト中の転位密度上昇と炭化物によるピンニング、などと理解されている。一方、韌性の向上に関しては、マルテンサイト組織の微細化や炭化物の微粒均一分散などの抽象的な説があるだけで、理解が乏しいのが現状である。本節では、ナノインデンテーション技術の実用材料への応用例として、低合金鋼の改良オースフォーム材における組織と強度・破壊特性との関係について考察する。

韌性を支配する因子の一つとして、ここでは粒界に着目して検討したい。粒界は、き裂の発生・伝播経路になりやすい最も脆弱な組織の一つであるので、その特性は材料のマクロな破壊特性に大きく影響する。き裂発生を助長する条件は、粒界における応力集中である可能性が高いので、粒界に析出したセメントタイトと母地のフェライトとの界面は、この条件を最も満足しやすいサイトと考えられる。すなわち、セメントタイトの形態が一つのキーである。前節では、粒界に高密度に析出したセメントタイトは変形伝播の大きな抵抗となり、それは k 値に置き換えて評価できることを述べた。同時にこの状態は、堆積転位の数を増大させて応力集中を上昇させる条件でもある。したがって、一般的に k 値が高い材料は破壊抵抗が低いという仮説が成り立つであろう。これを検討した例として、SCM440鋼の結果を以下に示す。高強度部材として使用されるSCM440鋼は、静的強度の向上に加えて遅れ破壊や疲労などの破壊特性に

高い性能が要求される。特に遅れ破壊は、引張強さ1000 MPa以上の強度レベルで発生頻度が増す傾向にあり⁵⁴⁾、高強度化の大きな阻害因子となっている。遅れ破壊に関する材料開発や評価法、発現機構などに関して種々報告されているが⁵⁵⁻⁵⁷⁾、ここでは優れた遅れ破壊特性を発現する改良オースフォーム材^{58,59)}について、強化機構の解析を通して遅れ破壊特性と組織の関係を k 値に着目して検討する。

4.2.1 実験方法

供試材は、0.4C-Cr-Mo鋼(SCM440)を用いた。試料の化学組成をTable 2に示す。Fig.20に模式的に示す2種類の加工熱処理を施して試料を作製した。(a)のオースフォーム・焼戻しプロセス(AF)では、直径7.75mmの丸棒試料を1050°Cで1.2ksの γ 化処理後、790~820°Cで面積比50%の溝ロール圧延を加え、水冷した。その後、高周波加熱によって540°C、10sの焼戻し処理を行なった。(b)の通常焼入れ・焼戻しプロセス(QT)では、880°C、0.9ksの γ 化処理後に油冷し、ソルトバス炉で400°C、1.8ksの焼戻し処理を行なった。プロセスの詳細は文献⁶⁰⁾を参照願いたい。AF材とQT材の引張強さは、それぞれ1579、1586 MPa、またビッカース硬さは470、462であり、強度レベルは同程度である。試料表面の仕上げとナノインデンテーション測定の場合は、4.1節で述べたFe-C材と同様である。組織観察は、SEM-EBSDおよびインデンテーション装置に併設の走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)を用いた。その他の詳細については文献⁶¹⁾を参照願いたい。

4.2.2 組織観察

Fig. 21は、(a) AF材および(b) QT材表面のSEM像である。

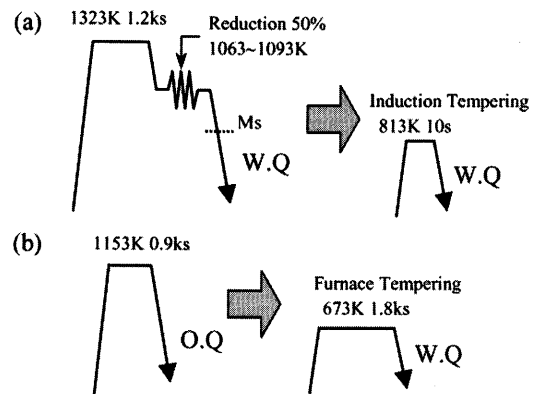


Fig. 20. Schematic of the thermomechanical process of (a) AF and (b) QT samples.⁶¹⁾

Table 2. Chemical composition of the low alloy Fe-C martensitic steel (mass%).

element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Ti	O	N
mass %	0.40	0.25	0.79	0.016	0.017	1.12	0.17	0.020	0.002	0.0008	0.0037

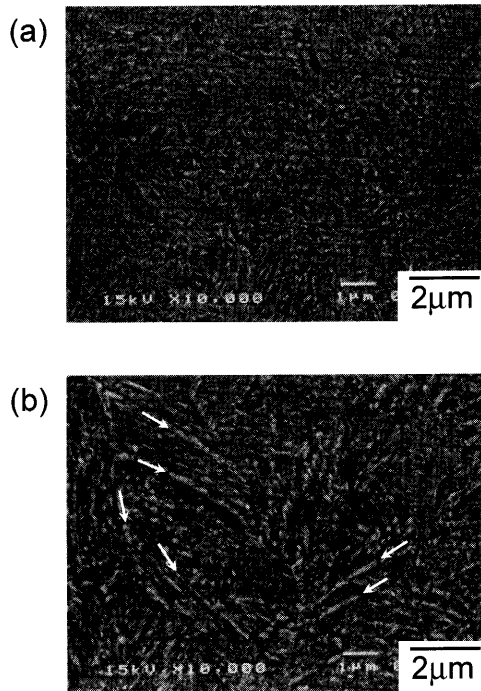


Fig. 21. SEM micrographs showing carbide structures of (a) AF and (b) QT samples.⁶¹⁾

(a) AF材では、セメンタイトの形態が微細で均一に分散しているのに対し、(b) QT材では部分的に細長くつながった形態（矢印）が観察される。これは、炭化物が粒界上に優先的に析出したフィルム状セメンタイトである。フィルム状セメンタイトは、ブロック境界、パケット境界、旧 γ 粒界などの大角粒界に析出すると考えられるので、これらの粒界の変形抵抗はAF材とQT材では異なる予想される。Fig.22は、ナノインデンテーション測定後の両材料表面のSPM像である。炭化物の形態はFig.21で示したSEM像と同様の特徴を示している。また、図中には三角形の圧痕も観察され、その大きさは数100 nm程度である。Fig.23はEBSD解析によって得られた粒径分布を示す図である。Fig. 8, 15と同様に方位差角の境界値を 10° として示している。境界線に囲まれた面積から等軸に換算して得られた平均粒径は、AF材で約 $1.76 \mu\text{m}$ 、QT材では $3.93 \mu\text{m}$ と求められた。したがって、圧痕の大きさはブロックサイズよりも十分小さいと判断でき、ナノインデンテーションで検出される変形抵抗は、ブロックマトリクスの強度である。その主な強化因子は、転位間相互作用や微細な炭化物による析出・分散強化と考えられる。

4.2.3 マトリクスの変形抵抗とマクロ強度因子

Fig.24は、ナノインデンテーションによって得られたAF材とQT材の荷重-変位曲線の例である。両材料の曲線はほぼ重なっている。100カ所以上の測定点における H_n の平均値は、AF材で 8.47 ± 1.76 、QT材で 7.98 ± 1.95 と求められ、結晶粒内は同程度の変形抵抗であることがわかった。AF材の炭化物組織が細かく観察されるので、析出・分散強化の因子が強く働いていると推測されるが、焼戻し温度

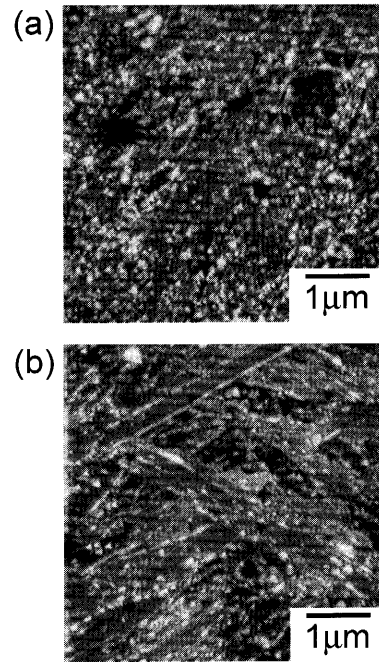


Fig. 22. SPM images representing indent marks on the specimen surface after indentation of (a) AF and (b) QT samples.⁶¹⁾

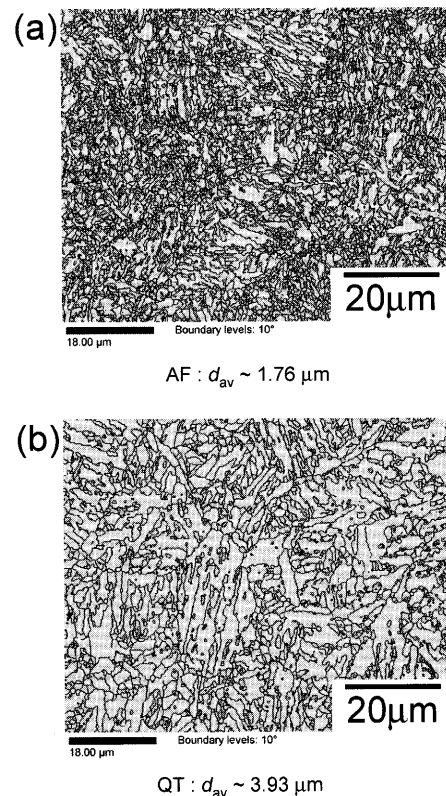


Fig. 23. Grain distribution maps of (a) AF and (b) QT samples obtained by EBSD analysis.⁶¹⁾

がQT材よりも高いため転位組織の回復がより促進されているので、それらの因子の寄与が相殺されてQT材とほぼ同程度の硬さになっているものと考えられる。これに加えて、ピッカース硬さの値と粒径を用いて半定量的にホー

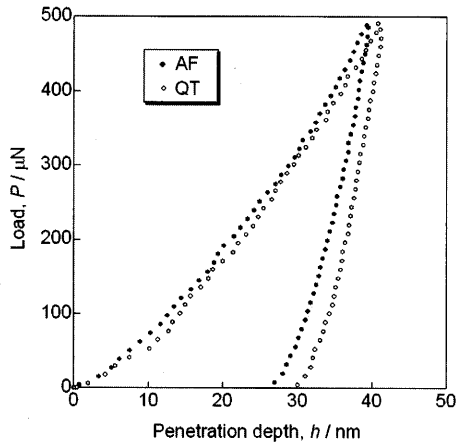


Fig. 24. Typical load-penetration depth curves of AF and QT samples.⁶¹⁾

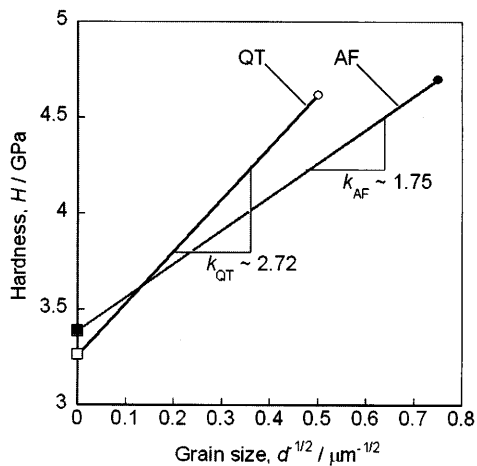


Fig. 25. Semiquantitative Hall-Petch plot of AF and QT samples.⁶¹⁾

ル・ペッチプロットを作成したのがFig.25である。Fig. 7におけるbcc単結晶のデータより、500 μN 荷重の条件では $H_n \sim 2.5 H_v$ と換算できると仮定して H_n を σ_0 と見なしてy軸上にプロットし、それぞれの粒径の値に対応させて H_v をプロットした。それら2点をAF材とQT材ごとに結び、 k 値がそれぞれ1.75, 2.72 $\text{GPa}/\mu\text{m}^{-1/2}$ と算出された。QT材でより k 値が大きいのは、AF材に比べて粒界上のフィルム状セメンタイトが多いためと考えられる。両材料の強化機構を整理すると、(5)式右辺第一項の σ_0 に対応する結晶粒内の強度はほとんど同じで、第二項のうちAF材は $d^{-1/2}$ 項の寄与が大きく、それに対してQT材は k 値が大きい。マクロ強度が同レベルであるので、結果として両材料の $kd^{-1/2}$ 項はほぼ同じと考えられる。

両材料の k 値の違いは、遅れ破壊特性に影響を与えるものと推測される。セメンタイト相は、フェライト相に比べてはるかに硬いので、フィルム状セメンタイトは転位のすべり運動に対して大きな抵抗を持つであろう。フェライト粒内を移動してきた転位は粒界のセメンタイトで止められ、堆積転位の先頭には大きな応力集中が発生するものと

考えられる。また、マトリクスの変形抵抗はAF材とQT材でほとんど差はないので、応力集中の大きいQT材でより大きなひずみが発生することも予想される。したがって、QT材はき裂発生・伝播に関して応力、ひずみともにより厳しい条件にあると考えられる。また、材料内の応力場は水素集積を促進するので、大きな応力集中が発生するQT材の条件では集積する水素も多くなると推測される。以上より、AF材の k 値はQT材よりも低いので、応力集中やひずみ集中が低減され、これが優れた遅れ破壊特性の一因であると考えられる。

5. まとめ

Fe-Cマルテンサイト鋼について、ナノインデンテーション法を応用した局所力学特性評価による強化機構解析について述べた。ブロックサイズよりも小さな領域を測定することにより、マトリクスの強度と粒界強化の寄与を分離して評価できることを示した。以下に、本稿で述べたマルテンサイトの強化機構に関する要点を箇条書きで示す。

(1) 炭素量の異なるFe-Cマルテンサイト鋼の焼入れまま材において、ブロックマトリクスの変形抵抗は、炭素量が増えると高くなる傾向を示す。これは、Fe-Cマルテンサイトのマトリクス強度と炭素量の関係を直接的に示した最初の例であり、固溶炭素が強化因子の一つとする従来の理解を支持する結果である。

(2) bcc金属単結晶を参照試料として、マトリクス強度のナノ硬さ H_n とマクロ強度のビッカース硬さ H_v を比較した結果、マルテンサイトのマクロ強度に占める粒界の寄与は約50%程度と見積もられた。これは、結晶粒微細化強化に関する従来の理解が過小評価であることを意味するものである。過小評価の理由の一つとして、バケットサイズや旧 γ 粒径を結晶粒径として用いていたことが挙げられ、より小さな組織単位であるブロックが有効結晶粒である可能性が示唆された。

(3) マクロ強度に対するマトリクスの寄与率を H_n/H_v をパラメータとして炭素量に対してプロットすると、炭素量の増加にともなってマトリクスの寄与率は低下する傾向にある。換言すると、結晶粒微細化強化の寄与率が炭素量に伴って上昇することを意味する。これは、炭素量が増加すると、結晶粒径(ブロックサイズ)が減少することと粒界に偏析する炭素量が増大することが理由である。この結果は、マクロ強度の炭素量依存性において、 $kd^{-1/2}$ 項の変化が大きな因子の一つであることを示している。この知見が得られた背景には、従来は不可能であったブロックサイズの測定がEBSD解析などによって可能になった点が大きく貢献している。

(4) 焼戻し材において、ブロックマトリクスの硬さは、焼戻し温度の上昇とともに低下する傾向を示す。これは、

焼戻しマルテンサイトのマトリクス強度と焼戻し温度の関係を直接的に示した最初の例であり、従来の焼戻し軟化の理解に整合するものである。

(5) 焼入れまま材と同様に、マクロ強度に占める粒界の寄与割合を評価した結果、焼戻し温度450°C以下では、焼き入れまま材と同様の挙動を示すが、それよりも高い焼戻し温度ではbcc単結晶の挙動に近づく。また、 H_n/H_0 を焼戻し温度に対してプロットすると、400°C付近で顕著な上昇傾向が見られる。これらは、高温焼戻しの条件では結晶粒微細化強化の寄与が低下することを示している。

(6) 400°C以上の焼戻し温度で結晶粒微細化強化の寄与が低下する理由は、低温焼戻し条件では存在する粒界上のフィルム状炭化物が400°C以上で消滅して球状化し、粒界における変形伝播抵抗が低下するためと考えられる。これは、焼戻し温度が上昇すると k 値が低下する挙動と理解できる。

(7) マクロ強度の焼戻し軟化曲線上には、400°C付近に“コブ”が存在する。“コブ”が現れる理由は、400°C付近における粒界炭化物の形態の変化が、高温域における焼戻し軟化を加速するためと考えられる。すなわち、“コブ”は軟化機構の遷移に対応するものである。

(8) 0.4C-Cr-Mo鋼において、マクロ強度を同レベルに調整した通常焼入れ焼戻し(QT)材と改良オースフォーム(AF)材を比較した結果、マトリクス強度はほぼ同じであり、平均粒径がAFで小さいことがわかった。これらのデータから半定量ホール・ペッチプロットを作成した結果、QT材はより大きな k 値を持つことがわかった。

(9) QT材で k 値が大きい理由は、粒界上に存在するフィルム状炭化物の影響であると考えられる。粒界の炭化物は、応力集中やひずみ集中をもたらすので、き裂の発生や伝播を引き起こす因子となる。AF材がQT材と比較して優れた遅れ破壊特性を持つことは、AF材の粒界炭化物密度が低いことが一因と考えられる。

マルテンサイト鋼の研究は、20年以上前に一定の理解が定着しており、それ以上の進展はないのではと考える向きもあったであろう。しかし、最先端技術であるナノインデンテーション法を応用することによって、従来とは全く異なる手法・アプローチが可能となり、さらに理解が深まる可能性が出てきた。それと同時に、マルテンサイト鋼という材料が、やはり奥の深い材料であるということも再認識させられた。例えば、主要な強化因子と考えられている炭素の固溶強化については、実験事実として示されているのは、「炭素量に対する強度の変化」であって、その強度変化がすべて固溶強化と判断するのは適切でないことを本稿で述べた。この因子だけを厳密に抽出して定量的に示した実験結果は未だに存在しない。マルテンサイト鋼には、まだまだ未解明の部分が多く残されており、それは同時に実用部材における特性向上の余地が残されていることを意

味すると考えたい。この新しい解析手法が、マルテンサイト鋼の基礎知識の蓄積のみならず、材料開発に大きく貢献できる技術に発展することを願う。

文 献

- 1) A.R.Marder and G.Krauss: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 651.
- 2) J.M.Marder and A.R.Marder: *Trans. Am. Soc. Met.*, **62** (1969), 1.
- 3) A.R.Marder and G.Krauss: *Trans. Am. Soc. Met.*, **62** (1969), 957.
- 4) T.Maki, K.Tsuzaki and I.Tamura: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 207.
- 5) T.Ohmura and A.Shimamoto: *J. JSNDI*, **47** (1998), 364.
- 6) T.Ohmura: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **51** (2000), 255.
- 7) T.Ohmura: *Netsu Shori (J. Jpn Soc. Heat. Treat.)*, **42** (2002), 416.
- 8) T.Ohmura: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 18.
- 9) T.Ohmura: *J. JSEM*, **5** (2005), 7.
- 10) F.B.Pickering: *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, ed. by D.V.Daone and J.S.Kirkaldy, AIME, (1978), 179.
- 11) W.C.Leslie and R.J.Sorber: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 459.
- 12) 加藤雅治: 入門転位論, 裳華房, 東京, (1999), 150.
- 13) 加藤雅治, 熊井真次, 尾中 晋: 材料強度学, 朝倉書店, 東京, (1999), 69.
- 14) R.A.Granger, C.R.Hribal and L.F.Porter: *Metall. Trans. A*, **8A** (1977), 1775.
- 15) M.J.Roberts and W.S.Owen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 687.
- 16) P.G.Winchell and M.Cohen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **55** (1962), 347.
- 17) G.Krauss: *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, ed. by D.V.Daone and J.S.Kirkaldy, AIME, (1978), 229.
- 18) G.R.Speich and H.Warlimont: *J. Iron Steel Inst.*, **206** (1968), 385.
- 19) G.R.Speich: *Trans. AIME*, **245** (1969), 2553.
- 20) D.Taber: *The Hardness of Metals*, Oxford University Press, Oxford, (1951), 104.
- 21) M.Kehoe and P.M.Kelley: *Scr. Metall.*, **4** (1970), 473.
- 22) T.Furuhara, S.Morito and T.Maki: *J. Phys. IV France*, **112** (2003), 255.
- 23) J.E.Bailey and P.B.Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
- 24) T.Swarr and G.Krauss: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 41.
- 25) 木村 宏: 材料強度の考え方, アグネ, 東京, (1998), 345.
- 26) K.Kitajima, Y.Aono, H.Abe and E.Kuramoto: *Strength of Metals and Alloys*, ed. by P.Haasen, V.Gerold and G.Kostorz, Pergamon Press, (1979), 965.
- 27) K.Marukawa *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 445.
- 28) 丸川健三郎: 21世紀の格子欠陥研究に残された課題, 西谷滋人, 青木正人, 武藤俊介共編, 吉岡書店, 京都, (2003), 55.
- 29) W.S.Owen: *Martensite*, ed. by G.B.Olson and W.S.Owen, AMS, (1992), 277.
- 30) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **199** (1961), 153.
- 31) W.S.Owen: Proc. 2nd Int. Conf. Strength of Metals and Alloys III, Asilomar, CA, (1970), 795.
- 32) T.Maki, K.Tsuzaki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 515.
- 33) W.C.Oliver and G.M.Pharr: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 1564.
- 34) T.Ohmura, S.Matsuoka and K.Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **45** (2001), 889.
- 35) T.Ohmura, K.Tsuzaki and S.Matsuoka: *Philos. Mag.*, **82** (2002), 1903.
- 36) T.Ohmura, T.Hara and K.Tsuzaki: *J. Mater. Res.*, **18** (2003), 1465.
- 37) T.Ohmura, T.Hara and K.Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **49** (2003), 1157.
- 38) K.L.Johnson: *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1985), 84.
- 39) S.Morito, H.Tanaka, R.Konishi, T.Furuhara and T.Maki: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1789.
- 40) W.W.Gerberich, J.C.Nelson, E.T.Lilleodden, P.Anderson and T.Wyrobek: *Acta Mater.*, **44** (1996), 3585.
- 41) S.G.Corcoran, R.J.Colton, E.T.Lilleodden and W.W.Gerberich: *Phys. Rev. B*, **55** (1997), 57.
- 42) D.F.Bahr, D.K.Kramer and W.W.Gerberich: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3605.
- 43) W.W.Gerberich, D.K.Kramer, N.I.Tymiak, A.A.Volinsky, D.F.Bahr and M.D.Kriese: *Acta Mater.*, **47** (1999), 4115.

- 44) S.Suresh, T.G.Nieh and B.W.Choi: *Scr. Mater.*, **41** (1999), 951.
- 45) A.Gouldstone, H.J.Koh, K.Y.Zeng, A.E.Giannakopoulos and S.Suresh: *Acta Mater.*, **48** (2000), 2277.
- 46) A.Gouldstone, K.J.Van Vliet and S.Suresh: *Nature (London)*, **411** (2001), 656.
- 47) T.Ohmura, F.Yin and K.Tsuzaki: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 2026.
- 48) G.Krauss: *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, ASM International, (1989), 218.
- 49) E.O.Hall: *Proc. R. Soc. B.*, **B64** (1951), 747.
- 50) N.J.Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1951), 25.
- 51) J.D.Eshelby, F.C.Frank and F.R.N.Nabarro: *Philos. Mag.*, **42** (1951), 351.
- 52) V.F.Zackay and W.M.Justusson: *Iron Steel Inst. Spec. Rep.*, **76** (1962), 14.
- 53) 田村今男：鉄鋼材料強度学，日刊工業新聞社，東京，(1969)，181.
- 54) 松山晋作：遅れ破壊，日刊工業新聞社，東京，(1989)，67.
- 55) S.Takagi, T.Inoue, T.Hara, M.Hayakawa, K.Tsuzaki and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 689.
- 56) S.Takagi, T.Inoue, K.Tsuzaki and F.Minami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 1073.
- 57) M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 766.
- 58) 樽井敏三，山崎真吾，館山道明，高橋稔彦，野口幸雄： *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1291.
- 59) 遊佐 寛，津崎兼彰，高橋稔彦： *CAMP-ISIJ*, **11** (1997), 567.
- 60) S.Terasaki, S.Sakashita, S.Takagi, Y.Kimura and K.Tsuzaki: Workshop on New Generation Steel, The Chinese Society for Metals, Beijing, China, (2001), 238.
- 61) J.Li, T.Ohmura and K.Tsuzaki: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 1301.