

# 極低炭素マルテンサイト鋼における降伏挙動と 転位組織の変化

中島 孝一\*・藤村 佳幸\*<sup>2</sup>・松林 弘泰\*<sup>2</sup>・土山 聡宏\*・高木 節雄\*

Yielding Behavior and Change in Dislocation Substructure in an UltraLow Carbon Martensitic Steel

Koichi NAKASHIMA, Yoshitomo FUJIMURA, Hiroyasu MATSUBAYASHI, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

**Synopsis** : As-quenched martensitic steels exhibit a unique yielding behavior characterized by very low elastic limit. This phenomenon deeply relates to the behavior of mobile dislocations which have been introduced by martensitic transformation. In order to clarify the effect of mobile dislocations on the yielding behavior of martensitic steels, tensile testing, measurement of dislocation density by X-ray diffractometry and TEM observation were carried out in an ultralow carbon martensite (Fe-18%Ni alloy). And then the effect of dislocation strengthening on the yield stress was also discussed in terms of Bailey-Hirsch relationship. Elastic limit and 0.2% proof stress are very low in the as-quenched martensite, however slight pre-straining to the martensite has caused a marked increase in the both properties despite of a significant decrease in dislocation density. It is also confirmed that slight pre-straining to the martensite causes a clear microstructural change from randomly distributed dislocations to cellular tangled dislocations. These results suggest that mobile dislocations in martensite can easily disappear through the dislocation reaction and remained dislocations form cellular tangled structure in the early stage of tensile deformation. The Bailey-Hirsch plot for 0.2% proof stress indicated that the data of pre-strained martensite are just on the line extended from the data of cold-worked ferritic iron, while that of as-quenched martensite is obviously lower than the value expected from the Bailey-Hirsch relationship. This means that mobile dislocations in martensite do not contribute to dislocation strengthening but only make the yield stress lower through the generation of plastic strain.

**Key words** : ultralow carbon martensitic steel; dislocation density; dislocation distribution; elastic limit; yield stress; Bailey-Hirsch relationship.

## 1. 緒言

鉄鋼材料におけるラスマルテンサイトは、微細な内部組織や高密度の転位などの強化因子により高い引張強さを有するため、高強度材料の基地組織として広く用いられている。しかし、焼入れままのマルテンサイトは非常に低い弾性限を示すという特徴を有しており、応力負荷条件下で使用される場合、微小な塑性変形に起因した部材の変形が問題となる。焼入れままのマルテンサイトの弾性限が低い理由は、マルテンサイト変態時に導入された可動転位の存在により説明されている<sup>1,2)</sup>。マルテンサイト中の可動転位は降伏点以下の低い応力下で運動を開始し、その頻度が増大することによりマクロな塑性歪みが発生する。このことが低い弾性限の原因とされている。マルテンサイト鋼の弾性限や降伏応力を増大させるには、可動転位の挙動を把握し、その運動をうまく制御することが重要となるが、可動転位を直接観察することは困難であるため、これまでその量や分布についてはほとんど議論がなされていない。

本研究では、ラスマルテンサイトの変形時における可動転位の挙動を把握するために、焼入れままの極低炭素マルテンサイト鋼に関して、変形初期段階での転位の密度や分布の変化を調査し、応力-歪み曲線との相関を明らかにした。また、一定荷重負荷（リラクゼーション試験）や冷間圧延により転位組織を変化させた試料についても引張試験を行い、弾性限や降伏挙動に対する前加工の影響を調査した。

## 2. 実験方法

本研究では、引張変形挙動への炭素による固溶強化の影響をなくすため、供試材には、炭素含有量を極力低減した極低炭素のFe-18mass%Ni合金（以降、mass%は%と記す）を用いた。この供試材の化学組成をTable 1に示す。試料は、高周波真空溶解炉を用いて溶製し、1473Kで1.8ks保持後、種々の厚さまで熱間圧延した。これらの試料は、1173Kで1.8ks溶体化処理後水冷した。本鋼のMs点、Mf

平成18年12月18日受付 平成19年2月1日受理 (Received on Dec. 18, 2006; Accepted on Feb. 1, 2007)

\* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395)

\*<sup>2</sup> 日新製鋼(株)技術研究所ステンレス・高合金研究部 (Stainless Steel & High alloy R&D Dept. Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Corporation Ltd.)

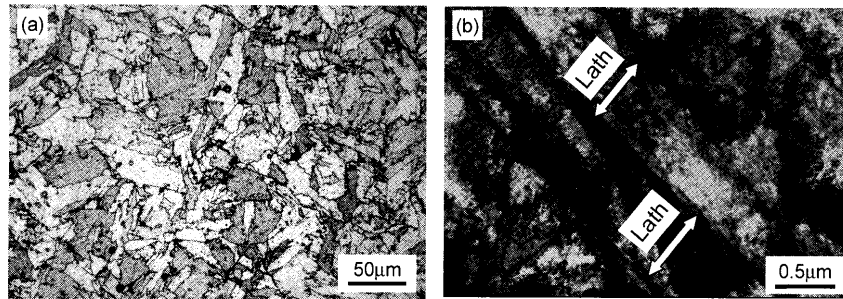


Fig. 1. Optical micrograph (a) and TEM image (b) of as-quenched 18% Ni martensitic steel.

Table 1. Chemical composition of steel used in this study (mass%).

	C	N	Si	Mn	Ni	Ti	Fe
18%Ni steel	0.002	<0.001	<0.01	<0.01	18.14	<0.01	bal.

点はそれぞれ566K, 498Kであり、室温までの冷却中にマルテンサイト変態は完了していると考えられるが、本研究では、念のために水冷後ただちに77K-1.8ksのsub-zero処理を施した。焼入れままの試料（以降、焼入れマルテンサイト）のうち一部の試料については、その転位分布を変化させることを目的として40%までの冷間圧延を施した。

引張試験は、インストロン型試験機を用いて、JIS規格に準じた条件にて実施した。試験条件は以下のとおりである。試験温度：室温，初期歪速度： $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，試験片：厚さ1mm，標点間距離50mmの板状試験片（JIS13B号試験片）。試験片の変形量は非接触型の変位計で測定し、ロードセルで求めた荷重との関係から公称応力-歪み曲線を得た。なお、すべての試料で明瞭な降伏点が現れなかったことから、降伏応力は0.2%耐力で評価した。組織観察は、光学顕微鏡（以下、光顕）および透過型電子顕微鏡（以下、TEM）を用いて行った。光顕観察は、研磨紙での湿式研磨および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 懸濁液によるパフ研磨後、25%ナイタル溶液により腐食した試料について行った。TEM観察は、バルク試料から放電加工により $\phi 3\text{mm}$ の円盤を切り出した後、10%過塩素酸-90%酢酸溶液を用いたツイングジェット研磨法により作製した薄膜試料について行った。旧オーステナイト（以下、 $\gamma$ ）粒径は、ASTM標準組織との比較法により測定して公称粒径で評価した。転位密度( $\rho$ )は、X線回折法により(1)式を用いて評価した<sup>3)</sup>。

$$\rho = (14.4 \times \varepsilon^2) / b^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $b$ は転位のパーガースペクトル(=0.25nm)， $\varepsilon$ はHallの方法<sup>4)</sup>を用いてX線回折ピークの半価幅から求めた局所歪みである。

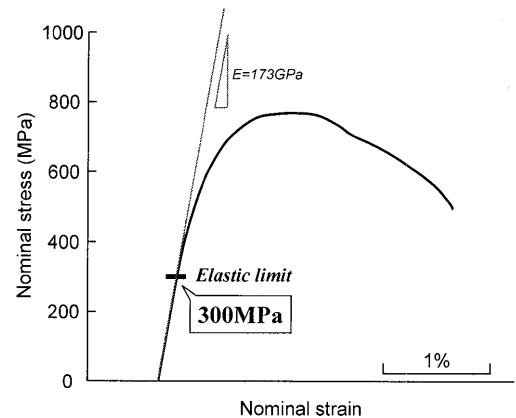


Fig. 2. Nominal stress-strain curve of as-quenched 18% Ni martensitic steel. A broken line is the stress-strain relationship expected by Young's modulus measured by quartz vibration method.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 焼入れマルテンサイトの降伏挙動とそれに伴う転位組織の変化

Fig. 1は焼入れマルテンサイトの光顕組織(a)とTEM組織(b)を示す。焼入れままの試料は、パケット、ブロック（光顕組織），ラス（TEM組織）で構成された典型的なラスマルテンサイト単一組織を呈しており、旧 $\gamma$ 粒径はおよそ70 $\mu\text{m}$ である。なお、多くのTEM観察により残留オーステナイトは全く存在しないことを確認した。Fig. 2は、この試料の公称応力-歪曲線を示す。真のヤング率<sup>†</sup>は水晶を用いた共振法で測定し、弾性限は真のヤング率に基づいた弾性変形直線から引張り変形曲線が離れる点とした。焼入れマルテンサイトは、高い引張強さを有しているにも関わらず、塑性変形が引張強さの半分以下の低い応力レベルから開始するといった特徴的な降伏挙動を示しており、塑性変形開始直後は非常に大きな流動応力の上昇を示す。同様の傾向は、本研究で使用した18%Ni鋼にかぎらず、その他のマルテンサイト鋼においても報告されており<sup>1,2,5-7)</sup>、こうした現象は、マルテンサイト変態時に導入さ

† 公称応力-歪曲線における変形初期の直線関係のずれから直接弾性限を決定する場合、そのヤング率（直線の傾き）の誤差に起因して弾性限のバラツキも大きくなってしまいます。そこで本研究では、引張試験とは別に共振法を用いてヤング率の測定を行った。両手法によるヤング率を区別するため、また共振法では高精度なヤング率の測定が可能であることから、本論文では共振法によるものを真のヤング率と表記することとする。

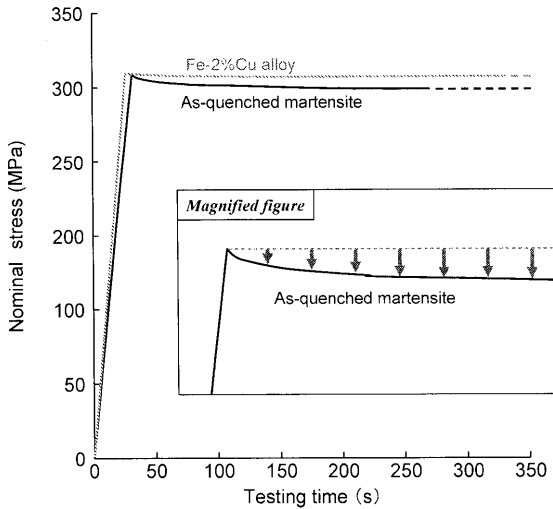


Fig. 3. Relaxation behavior of as-quenched 18% Ni martensitic steel. The case of Fe-2%Cu alloy, which exhibits clear yielding behavior, is also shown for reference.

れた可動転位の存在に起因することが指摘されている<sup>1,2)</sup>。金属中に多量の可動転位が存在すれば、それらが低い応力レベルで運動を開始し、運動した転位の数に応じた塑性歪みが発生する。その結果、引張試験では低弾性限という形で可動転位の運動が反映されることになる。可動転位の運動に起因した塑性変形挙動はリラクゼーション試験でより明確に検出できる。リラクゼーション試験は、ある材料に引張荷重を付与し、所定の応力に達したところでクロスヘッドを停止させ、その後の時間経過に伴う荷重の変化を測定する試験である。鋼中の可動転位が運動して塑性変形を生じれば、それに対応する分の応力緩和が生じて負荷荷重は低下する。Fig. 3は、焼入れマルテンサイトの試料に弾性限に相当する応力(300 MPa)を負荷してリラクゼーション試験した結果を示す。なお、比較として、本材料とほぼ同等の引張強さを有し、転位密度が低い材料 (Cuの析出強化で高強度化したFe-2%Cu合金) の結果<sup>8)</sup>も同時に示している。明瞭な降伏現象を示すFe-2%Cu合金では、クロスヘッドの停止後も荷重はほぼ一定の値を示すのに対して、焼入れマルテンサイトでは明確な荷重低下が生じていることがわかる。この結果は、焼入れマルテンサイト中に多量の可動転位が内蔵されていることを再確認するものである。Fig. 4は、300 MPa-240 sのリラクゼーション試験を行った試料について、引張試験を行った結果を示す。比較として、前掲Fig. 1の焼入れマルテンサイトの結果も同時に示している。リラクゼーション試験後に弾性限が2倍以上にまで上昇している点は注目し値する。この結果は、焼入れマルテンサイト中の可動転位が運動すると、それらが反応して消失してしまうか、あるいは互いに絡み合っ

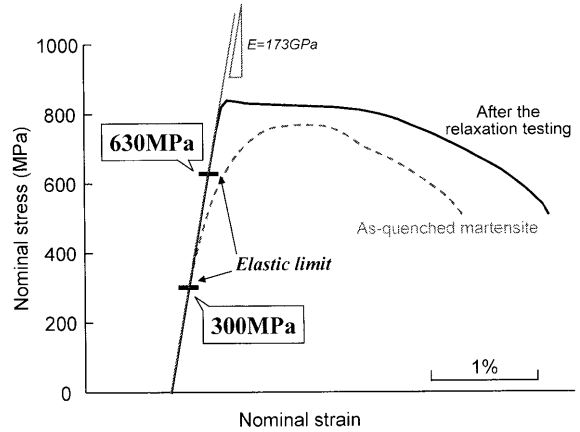


Fig. 4. Nominal stress-strain curve of 18% Ni martensitic steel that was subjected to room temperature relaxation testing at 300 MPa for 240 ks.

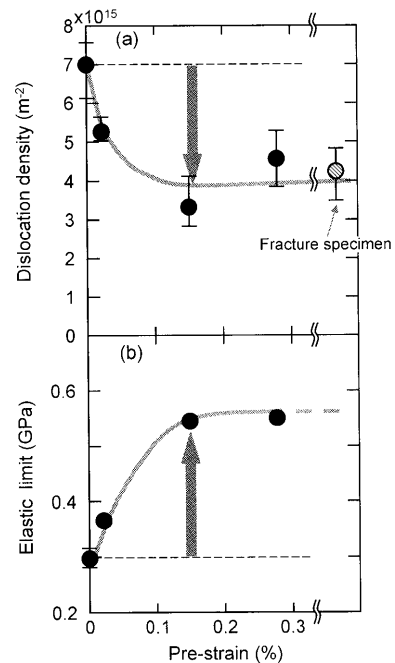


Fig. 5. Changes in dislocation density (a) and elastic limit (b) with slight deformation by tensile testing in 18% Ni martensitic steel. The pre-strain is true plastic strain.

引張試験で微量の予歪を付与したときの転位密度(a)と弾性限(b)の変化を示す。焼入れマルテンサイトの転位密度は $7 \times 10^{15} / \text{m}^2$ と大変高いが、変形の極初期から急激に低下し、0.15%の予歪を付与するとおおよそ半分の $4 \times 10^{15} / \text{m}^2$ 程度にまで減少する。その後、さらに変形を加えても転位密度はほぼ一定の値で変化しない。一方、弾性限は、転位密度の変化とは全く逆の挙動を示し、0.15%の予歪を付与することによって急激に上昇し、その後ほぼ一定の値となる。つまり、焼入れマルテンサイトでは転位密度が高いほど弾性限が高くなるという、一般的な金属材料の加工硬化現象とは全く逆の挙動を示しているわけである。マルテンサイト鋼では、全体的な転位密度は高いが可動転位も数多

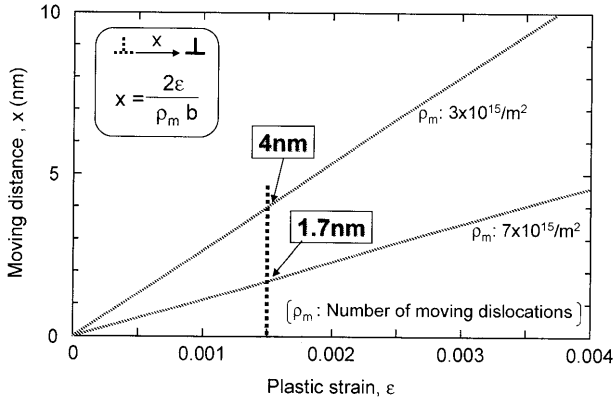


Fig. 6. Relation between moving distance of dislocations and plastic strain produced by the movement of dislocations.

く含まれており、微量の予歪によって可動転位は消失し、転位密度が低下すると同時に弾性限が上昇するといった現象が発現したものと解釈できる。なお、この結果から転位反応で消失した転位の密度は $3 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 程度と見積もられるが、ここで問題となるのは、僅か0.15%程度の塑性歪でそれほど多くの転位が反応し得るかということである。

そこで、0.15%程度の塑性歪を生ずるのに必要な転位のおおよその移動距離を見積もってみた。一般に、引張歪み( $\epsilon$ )は可動転位の密度( $\rho_m$ )とそれらが運動する平均距離( $x$ )の関数として次式のように与えられ、可動転位が運動すればそれに応じた引張歪みを生ずる。

$$\epsilon = \rho_m bx / 2 \dots\dots\dots (2)$$

焼入れマルテンサイト中に存在する可動転位の正確な密度は不明であるが、可動転位密度を $\rho_m = 7 \times 10^{15}/\text{m}^2$ あるいは $\rho_m = 3 \times 10^{15}/\text{m}^2$ として、可動転位の平均運動距離と引張歪みの関係を(2)式より算出した結果をFig. 6に示す。仮にマルテンサイト変態で導入された全ての転位( $7 \times 10^{15}/\text{m}^2$ )が可動転位として運動した場合、すべての転位が1.7nm程度動けば0.15%の塑性歪を生ずることをこの図は示している。また、消失した $3 \times 10^{15}/\text{m}^2$ の転位だけが運動したとしても、それぞれの転位が4nm程度動けば0.15%の塑性歪が生ずる。一方、均一に分散した転位の平均間隔 $\lambda$ は転位密度の関数として次式で与えられるので、 $7 \times 10^{15}/\text{m}^2$ または $3 \times 10^{15}/\text{m}^2$ の転位密度に対する分散間隔はそれぞれ21nmまたは32nmと見積もられる。

$$\lambda = (3/\rho)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

すなわち、分散間隔の1/10程度の距離を転位が移動すれば0.15%程度の塑性歪が生ずるわけであり、その際、隣接する異符号の転位と反応して可動転位が消失すると考えるのは妥当と判断される。

それでは、残された $4 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 程度の転位の分布はどのようなになっているであろうか？ 焼入れマルテンサイト

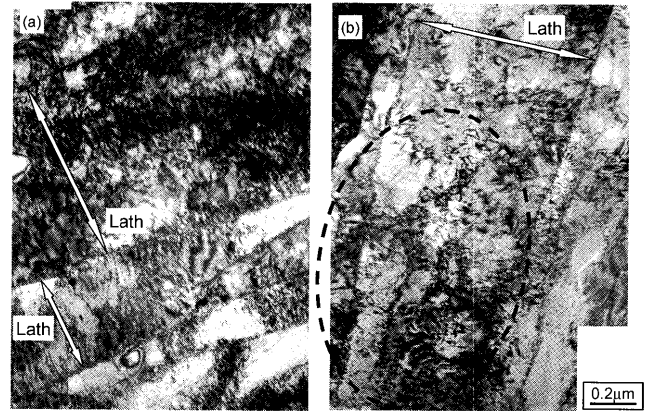


Fig. 7. TEM images of 18%Ni martensitic steel as-quenched (a) and 0.02% pre-strained (b).

(a)と0.02%の予歪を付与した試料(b)について、マルテンサイトラス内部を拡大して観察したTEM組織をFig. 7に示す。焼入れマルテンサイト(a)中には多くの転位が不規則に分布しており、局所的な転位密度の差異はそれほど顕著ではない。しかし、僅か0.02%程度の微量の予歪を付与した試料(b)では、ラス境界はそのまま保持されるものの、転位の分布は大きく変化している。すなわち、破線で示すように、ラス内の転位は互いに絡み合って微細な転位セルを形成しており、転位密度の高いセル壁に相当する領域と転位密度の低いセル内を明瞭に識別できる。0.15%まで予歪を付与した試料についても、ラス組織は依然として残存しており、(b)と同様な組織が観察された。

以上の結果から、マルテンサイト鋼の降伏挙動はその転位組織の変化と結び付けてFig. 8のように示される。焼入れマルテンサイトは可動転位を多量に内蔵しており、それらは基地中に不規則に分布している。弾性限を上回る外部応力が加わると次第に可動転位が運動を開始し、塑性歪みを生じながら応力が高まっていく(低弾性限の理由)。その間、異符号の可動転位間の反応によって転位密度は低下し、一方で残留した転位同士の絡み合いが起こってラス内で転位セル組織が形成される。焼入れマルテンサイトの0.2%耐力は、こうした転位組織の変化が進行している段階での流動応力に対応しており、転位密度のみを考慮した従来の考え方ではその降伏強度を説明できない点には留意する必要がある。

### 3.2 降伏挙動に及ぼす冷間圧延の影響、ならびにマルテンサイト鋼における転位強化機構

これまで、可動転位を多量に含む焼入れマルテンサイトの降伏挙動に焦点を合わせて議論してきたが、本節では、その降伏応力における転位強化の寄与を明確にすることを目的として、大きな加工歪みを付与したマルテンサイトの降伏挙動について調査し、Bailey-Hirschの関係について検討した。

Fig. 9(a)は、40%までの冷間圧延を施したマルテンサイ

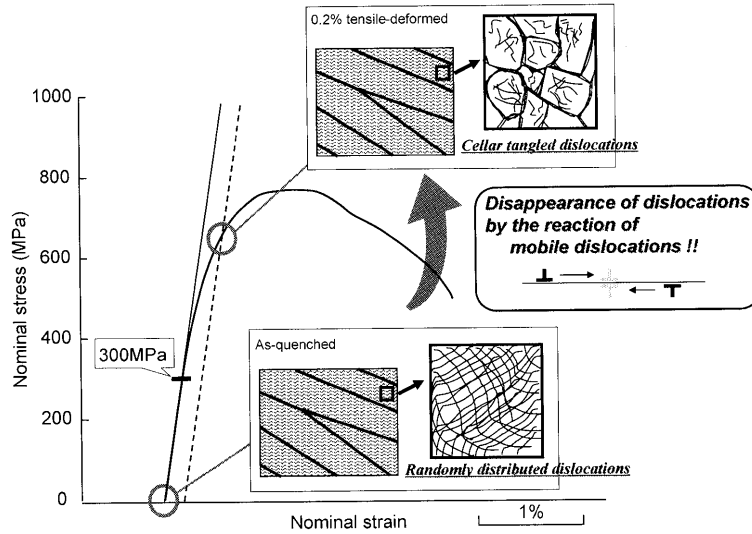


Fig. 8. Schematic illustration showing the change in dislocation substructure during tensile testing.

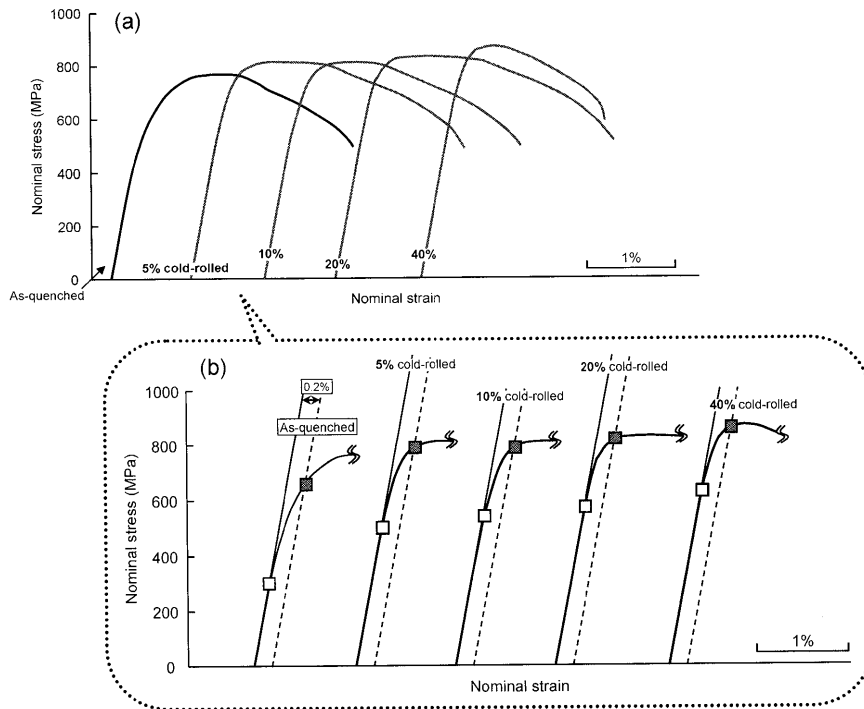


Fig. 9. Nominal stress-strain curves in 18% Ni martensitic steel cold-rolled up to 40% reduction in thickness.

ト鋼の公称応力-歪曲線の変化を示す。Fig. 9(b)は、極初期段階における引張変形曲線を拡大した図であり、弾性限と0.2%耐力をそれぞれオープンマーク(□)とソリッドマーク(■)で示している。前加工によって引張強さに大きな変化は見られないが(a)、弾性限ならびに0.2%耐力は大きく上昇する(b)。Fig.10は、転位密度(a)、弾性限、0.2%耐力(b)の変化を前加工率の関数で整理した結果を示す。前述の引張変形の結果から予想されるとおり、転位密度の低下に伴う弾性限や0.2%耐力の上昇は5%程度の前加工でほぼ終了し、それ以上前加工率を大きくしても転位密度、弾性限、0.2%耐力は大きく変化しないことがわかる。一方、Fig.11は、冷間加工を施したマルテンサイトの組織の一例

として、5%ならびに10%冷間圧延材のTEM組織を示す。5%冷間圧延材(a)では、前述のようにラス内の転位の再配列が進行しているが、依然としてラス境界は明瞭に識別できる。しかし、10%冷間圧延材(b)では、ラス境界を区別できないほどの転位組織の変化が生じており、ラス境界に変わって高密度の転位が絡み合ったセル壁(Dense dislocation wall)<sup>9)</sup>が出現する様子が伺われる。このように、前加工によってラス組織が破壊されても0.2%に大きな変化が現れないことから、ラス境界はマルテンサイトの強度を支配する組織要因から除外しても良いと思われる。つまり、高い転位密度を有する鉄の降伏応力は、あくまでも絡み合った転位の密度に依存して決定されると考えるのが妥当

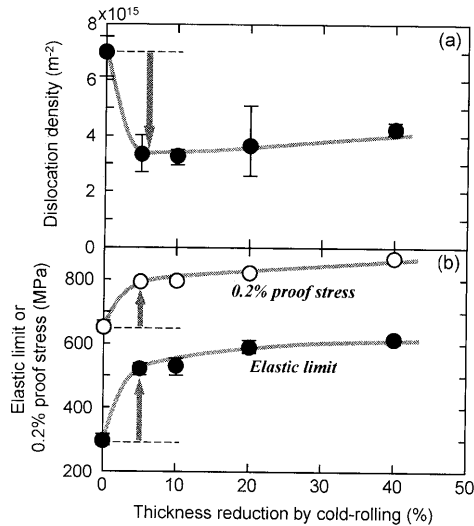


Fig. 10. Changes in dislocation density (a) and elastic limit (b) with cold rolling in 18%Ni martensitic steel.

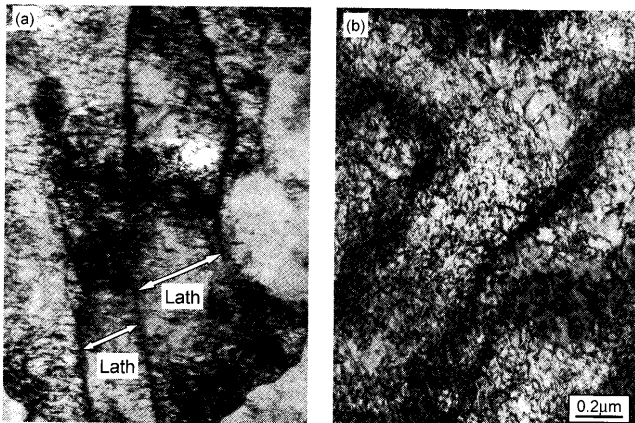


Fig. 11. TEM images of 18%Ni martensitic steel cold-rolled by 5% (a) and 10% (b).

であろう。

一般に、加工硬化した金属材料の降伏応力は、蓄積された転位の密度の1/2乗に比例するというBailey-Hirschの関係で整理できることが知られている<sup>10)</sup>。Fig.12は、種々の圧延率で冷間圧延した純鉄と18%Niマルテンサイト鋼の0.2%耐力を(転位密度)<sup>1/2</sup>の関数として示している。5%以上の冷間圧延を施したマルテンサイトのデータは、冷間圧延した純鉄のデータから外挿される直線の延長上に位置している。マルテンサイト鋼におけるNiによる固溶強化の影響は小さいことは確認されている<sup>11)</sup>ので、極低炭素の鉄については、0.2%耐力に関して次のようなBailey-Hirschの関係式が成立すると結論できる(ただし、転位密度の評価を(1)式で行うことが条件)。

$$\sigma_{0.2} [\text{GPa}] = 0.1 + 1.2 \times 10^{-8} \rho^{1/2} \dots \dots \dots (4)$$

ここで注目すべき点は、焼入れマルテンサイトの0.2%耐力が(4)式から予測される値よりも遥かに低い値となっていることである。しかし、焼入れマルテンサイトに僅かな

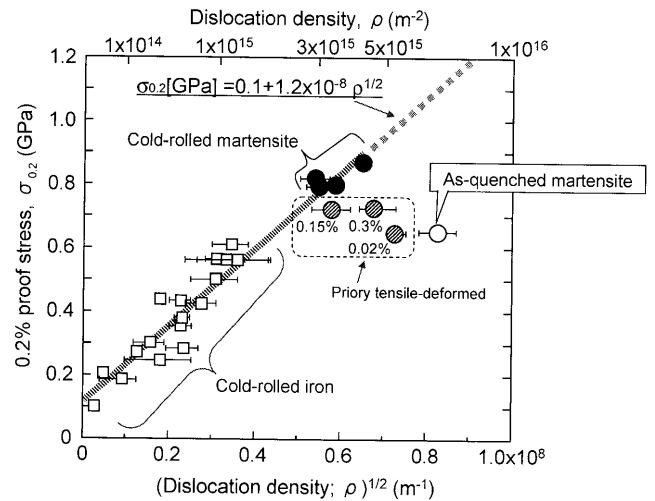


Fig. 12. Relation between 0.2% proof stress and dislocation density in cold-rolled iron and 18%Ni martensitic steel.

予歪を加えていくとデータは次第に(4)式で与えられる直線の方に移動していくことがわかる。このことは、転位密度だけでは金属の転位強化を議論できないこと、そしてBailey-Hirschの関係は少なくとも転位同士が互いに絡み合った転位セル組織を有する金属で成立することを示唆している。ちなみに、室温で鉄中に蓄積できる転位の密度は $10^{16}/\text{m}^2$ 程度<sup>12)</sup>とされており、(4)式から予想される転位強化の限界は1.3 GPa程度と見積もられる。

#### 4. 結言

焼入れままの極低炭素18%Niマルテンサイト鋼に関して、変形初期段階での転位の密度や分布の変化を調査し、可動転位の挙動を明らかにするとともに、応力-歪み曲線との相関を明らかにした。また、一定荷重負荷(リラクセーション試験)や冷間圧延により転位組織を変化させた試料について引張試験を行い、弾性限や降伏挙動に対する前加工の影響を明らかにした。得られた結果は次のとおりである。

(1) 極低炭素マルテンサイト鋼は、極端に低い弾性限と大きな流動応力の上昇で特徴づけられる特異な降伏挙動を示す。この現象は、マルテンサイト変態時に鋼中に導入される多量の可動転位が負荷応力の増大に伴って運動することに起因する。

(2) リラクセーションや引張り、冷間圧延などによって焼入れマルテンサイトに予歪を加えると、鋼中の転位密度が低下するにもかかわらず、弾性限や0.2%耐力は上昇する。これは、予歪の付与によって異符号の可動転位が互いに反応して消失し、残留した転位がセル化する現象に対応するものであり、セル化した転位間の相互作用によって材料が転位強化されたことに起因する。

(3) 高密度の転位を有する極低炭素鋼において、鋼中

## 文 献

の転位が十分にセル化した材料については、その0.2%耐力は次のBailey-Hirschの関係式で与えられる。

$$\sigma_{0.2} [\text{GPa}] = 0.1 + 1.2 \times 10^{-8} \rho^{1/2}$$

多量の可動転位を内蔵し、しかも転位のセル化が起こっていないラスマルテンサイトについては、その0.2%耐力が上記のBailey-Hirschの関係式から予想される値より遥かに低いことも確認した。

本研究を遂行するにあたり、貴重な討論・ご助言を頂いた九州大学大学院総合理工学研究院教授 中島英治博士に感謝致します。

- 1) 技術資料 金属材料の弾性係数, 日本機械学会, 東京, (2001), 27.
- 2) 高村典利: 機械設計, **48** (2004), 130.
- 3) G.K.Williams and R.E.Smallman: *Philos. Mag.*, **8** (1956), 34.
- 4) W.H.Hall: *J. Inst. Met.*, **77** (1950), 1127.
- 5) H.Muir, B.L.Averbach and M.Cohen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **47** (1955), 380.
- 6) T.Sakaki, K.Sugimoto and O.Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 2172.
- 7) K.Sugimoto, T.Sakaki, T.Fukusato and O.Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1712.
- 8) 尾上高晴, 北浦知之, 土山聡宏, 高木節雄: 第59回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (2004), 11.
- 9) S.Morito, S.Iwamoto and T.Maki: Int. Forum for the Prop. & Appl. of IF steels2003, ISIJ, Tokyo, (2003), 365.
- 10) J.E.Bailey and P.B.Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
- 11) M.J.Roberts and W.S.Owen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 687.
- 12) K.Nakashima, M.Suzuki, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *Mater. Sci. Forum*, **503-504** (2005), 627.