



Title	特殊鋼の機械特性と析出物制御に関する研究
Author(s)	寺本, 真也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13996号
Issue Date	2020-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13996
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78342
Type	doctoral thesis
File Information	Shinya_Teramoto.pdf



令和元年度博士論文

特殊鋼の機械特性と析出物制御
に関する研究

Study on Mechanical Properties and
Precipitation Control of Special Steels

量子ビーム材料工学 A 研究室

寺本 真也

北海道大学 大学院 工学院

量子理工学専攻

目 次

第1章 序論

1.1	本研究の背景	1
1.2	マルテンサイトの焼戻し過程での組織変化と機械特性	6
1.3	粒子分散強化（析出強化）による高強度化	8
1.4	析出物の解析技術	11
1.5	本研究の目的と構成	13
	第1章の参考文献	15

第2章 小角散乱法による Fe 炭化物とオーステナイトの解析可否事前検討

2.1	緒言	21
2.2	小角散乱法による Fe 炭化物とオーステナイトの散乱長コントラスト	23
2.3	結言	27
	第2章の参考文献	28

第3章 高 Si 含有中炭素マルテンサイト鋼の機械特性に及ぼす Fe 炭化物の影響

3.1	緒言	29
3.2	実験方法	31
3.2.1	供試材	31
3.2.2	組織観察および Fe 炭化物の同定	31
3.2.3	引張試験	34
3.2.4	Fe 炭化物，残留オーステナイトの定量評価	34
3.3	実験結果	36
3.3.1	組織観察および Fe 炭化物の同定	36
3.3.2	機械特性	41
3.3.3	Fe 炭化物の定量評価	45
3.4	考察	49

3.4.1	Fe 炭化物量の評価	49
3.4.2	降伏強度低下メカニズム	53
3.5	結言	56
第3章の参考文献		58

第4章 焼戻しマルテンサイト鋼の疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響

4.1	緒言	59
4.2	実験方法	61
4.2.1	供試材	61
4.2.2	組織観察および V 炭化物の定量評価	61
4.2.3	引張試験および疲労試験	65
4.2.4	引張圧縮変形による繰返し応力-ひずみ曲線の測定	68
4.3	実験結果	71
4.3.1	組織観察および V 炭化物の定量評価	71
4.3.2	機械特性	74
4.4	考察	80
4.4.1	V 炭化物量の評価	80
4.4.2	繰返し硬化・軟化特性	84
4.4.3	過時効における疲労限度低下抑制メカニズム	89
4.5	結言	91
第4章の参考文献		93

第5章 フェライト・パーライト鋼の疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響

5.1	緒言	95
5.2	実験方法	97
5.2.1	供試材	97
5.2.2	硬さ試験および組織観察	97
5.2.3	引張試験および疲労試験	100

5.3	実験結果および考察	103
5.3.1	硬さ変化および組織観察	103
5.3.2	機械特性	103
5.4	結言	113
第5章の参考文献		114
第6章 中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し後の硬さに及ぼす Si, Cr, Mo の影響		
6.1	緒言	117
6.2	実験方法	119
6.2.1	供試鋼と熱処理条件	119
6.2.2	硬さ測定	119
6.2.3	水素トラップ量の測定	119
6.2.4	透過型電子顕微鏡による析出物観察	121
6.2.5	3次元アトムプローブによる析出物観察	121
6.3	実験結果および考察	122
6.3.1	焼戻し後の硬さに及ぼす合金元素の影響	122
6.3.2	水素トラップ量の測定	122
6.3.3	析出物の観察	127
6.4	結言	133
第6章の参考文献		134
第7章 総括		
7.1	本研究で得られた結論	135
7.2	本研究の総括	138
謝辞		139

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

特殊鋼棒鋼・線材は主に JIS 規格鋼の機械構造用鋼（炭素鋼，合金鋼），ばね鋼，軸受鋼，快削鋼等があり，自動車の基本性能を担うエンジン部品，動力伝達部品，足回り部品といった重要保安部品に使用される。代表的な自動車機械部品の製造工程例を Fig. 1.1 に示す。これら部品の多くは，棒鋼・線材を熱間鍛造または冷間鍛造（加工）のいずれかで部品形状に成形され，熱処理（焼入れ焼戻し，空冷および制御冷却等）により焼戻しマルテンサイトやフェライト・パーライト，ベイナイト組織とし，最終的な必要特性が付与される。

2015 年 COP21 の「パリ協定」で世界の平均気温上昇を 2℃未満に抑える目標が合意されて以降，自動車業界では自動車の燃費向上と二酸化炭素排出量低減への対応が強く求められており，パワートレインの電動化，電動車（HV（Hybrid Vehicle），PHV（Plug-in Hybrid Vehicle），EV（Electric Vehicle），FCV（Fuel Cell Vehicle））へのシフトが強まっている。例えば，国際エネルギー機関（IEA：International Energy Agency）の予測では，地球温暖化を 2℃未満に抑えるには新車販売の電動車率を 2030 年に約 50%，2040 年に約 80%が必要とする報告例もある¹⁾。一方で，パワートレインの電動化はモーターやバッテリー等の重量物が増加し燃費向上の足かせとなっており，自動車機械部品の高強度化，小型・軽量化を実現しうる材料の開発がより一層望まれている。

特殊鋼棒鋼・線材から造られる自動車機械部品の高強度化とは，降伏強度または疲労強度の向上である。降伏とは多量の転位が運動して巨視的な塑性変形が生じることであり，降伏強度は転位の集団的運動を阻止するた

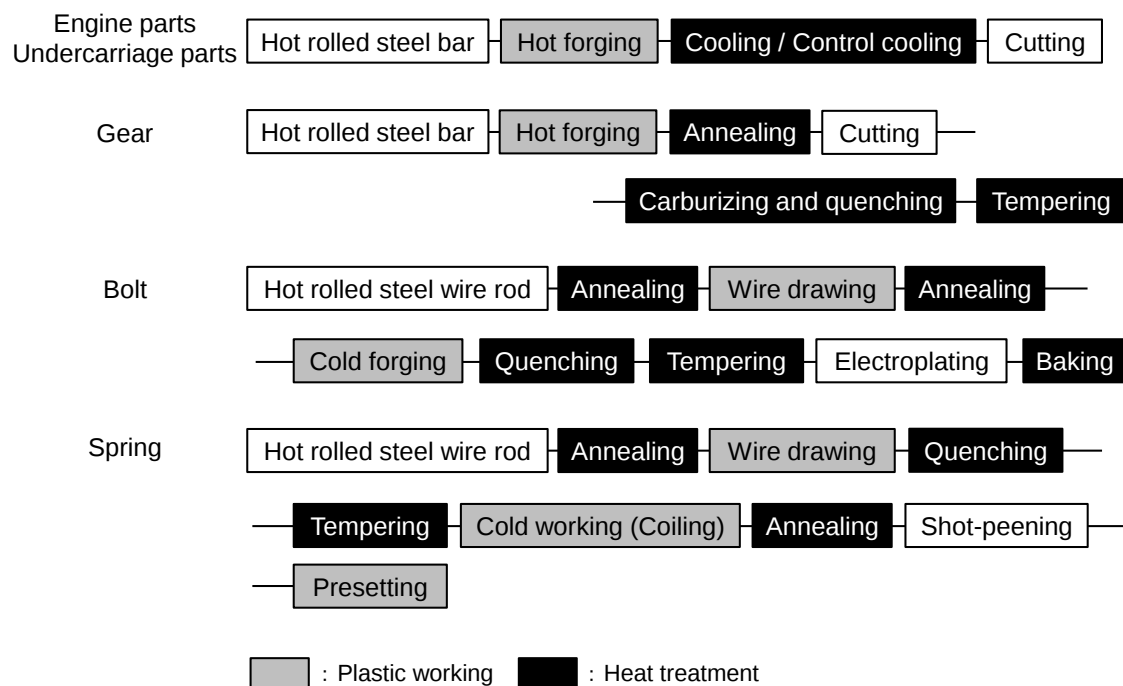


Fig. 1.1. Typical manufacturing processes of automotive machinery parts.

めに必要な臨界応力である。疲労とは繰返し変形による転位の運動の蓄積で微視き裂が発生し、き裂先端での局所的な塑性変形の繰返しによりき裂が伝播し破断する現象であり、疲労強度は運動転位の蓄積で生じる微視き裂の発生および伝播を阻止するために必要な臨界応力である。降伏強度も疲労強度も、その強度を上げるためには転位の運動を阻止して動きにくくすればよく、例えば、障害物で転位の運動をピン止めする方法（ピン止め強化）と障害物で転位の運動を遮蔽し転位を堆積させる方法（Pile-up 強化）がある²⁾。

ピン止め強化には、障害物（例えば、溶質原子、転位および第 2 相粒子）の違いによって固溶強化、転位強化、粒子分散強化（析出強化）がある。固溶強化の機構として諸説³⁻⁸⁾あるが、主な機構は溶質原子の固溶により格子がひずみ、これにより形成される応力場と転位周辺の応力場の相互作用力によって転位の運動がピン止めされる。溶質原子の固溶量には制限があるが、固溶強化による強化量（臨界せん断応力）は溶質原子濃度の $1/2$ 乗に比例する⁹⁾。転位強化の機構は、転位周辺の応力場同士による相互作用力によって転位の運動が妨害される。転位強化による強化量は転位密度の $1/2$ 乗に比例し¹⁰⁾、これは Bailey-Hirsch の関係¹¹⁾としてよく知られている。粒子分散強化は転位と第 2 相粒子との相互作用によって転位の運動が妨げられる。粒子分散強化による強化量は粒子分散量（第 2 相粒子の体積率）の $1/2$ 乗に比例する¹²⁾。一方、粒子の大きさに対する強化量の依存性は転位が粒子を通過する方法によって大きく異なる。粒子の大きさが非常に小さい場合、粒子は転位の移動に対して弱い障害物として働き、転位の通過により切断される（粒子切断機構；Fig. 1.2 (a)）。この場合、転位の運動に対する抵抗は粒子自体の切断や粒子周りの応力場の切断に対する抵抗であるため、粒子の大きさが大きいほど強化量が大きくなり、粒子の大きさ（半径）の $1/2$ 乗に比例する¹²⁾。さらに粒子の大きさが大きくなると、粒子は転位の運動に対して強い障害物として働き、転位は粒子を切断できなくなる。転位は粒子間を張り出し、張り出した部分において転位成

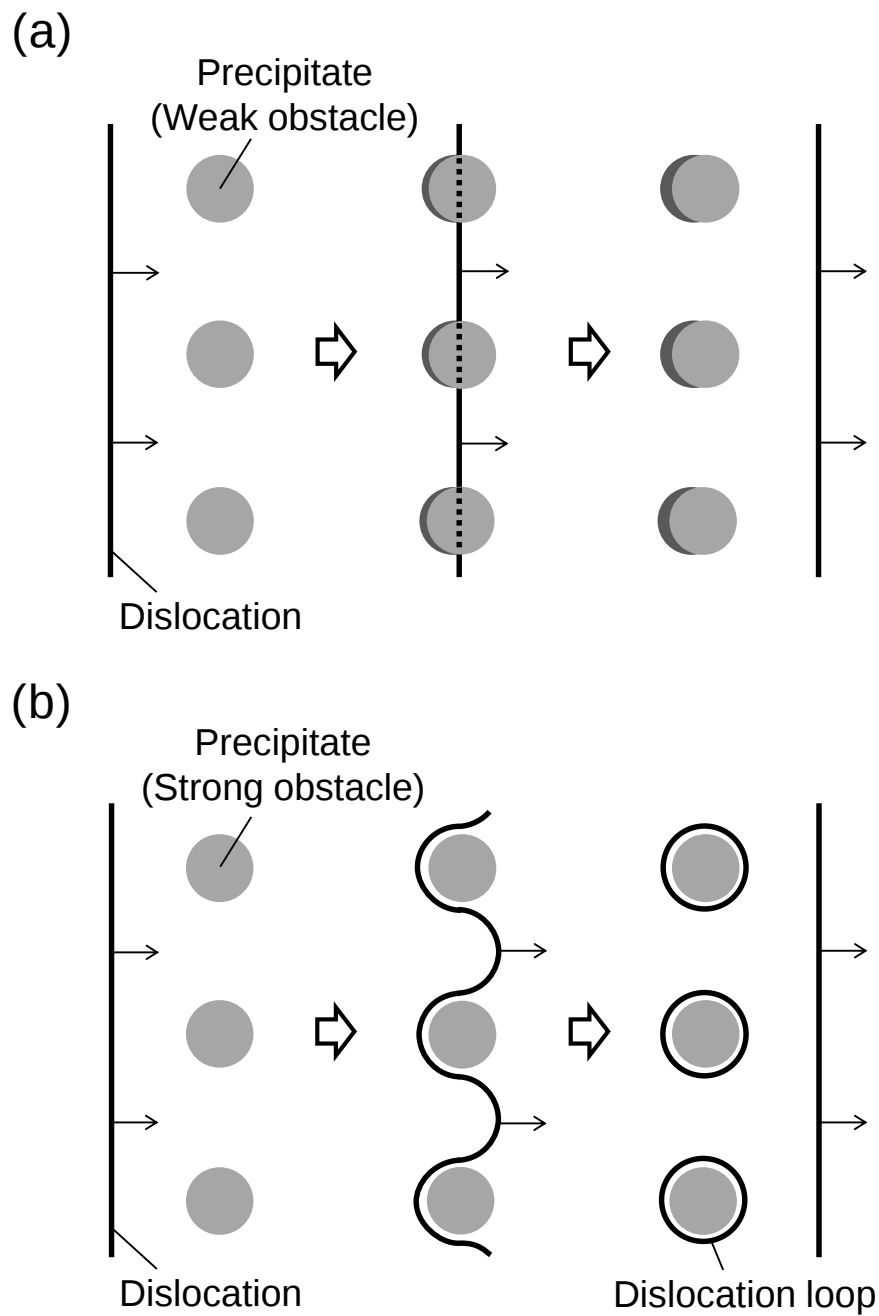


Fig. 1.2. Schematic diagram of precipitation strengthening mechanism, (a) particle cutting mechanism, (b) Orowan mechanism.

分の正負による合体消滅が起こることで、粒子周りに転位ループを残して通過する（バイパス機構または Orowan 機構；Fig. 1.2 (b)）。この場合、強化量は粒子間距離あるいは粒子の大きさ（半径）に反比例する¹³⁾。

Pile-up 強化には、結晶粒微細化強化がある。結晶粒微細化強化の機構は、結晶粒界で止められた転位が堆積することで転位の運動を妨げられる。堆積した転位は結晶粒界を越えて移動できない。堆積した転位による応力集中によって隣接した結晶粒内の転位源に作用し、転位の運動が誘起される¹⁴⁾。この応力集中の大きさは結晶粒が大きいほど大きくなり、材料の降伏強度は結晶粒径の $1/2$ 乗に反比例する¹⁵⁻¹⁷⁾。これは Hall-Petch の関係¹⁸⁾としてよく知られている。

自動車機械部品の高強度化は、上述した 4 つの強化機構を利用して実現してきた。例えば、クランクシャフトとピストンをつなぐコネクティングコンロッド（コンロッド）¹⁹⁾では粒子分散強化を利用し、浸炭焼入れ処理した歯車²⁰⁾やシャフトでは固溶強化と粒子分散強化を利用し、タイヤの補強材であるスチールコード²¹⁾は転位強化、結晶粒微細化強化と粒子分散強化を利用し、吸排気弁の開閉を行う弁ばねでは固溶強化、転位強化、結晶粒微細化強化と粒子分散強化を利用してきた。しかしながら、転位強化および結晶粒微細化強化の強化能力を最大限に利用するには、結晶粒径で $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細粒、転位密度で $5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 以上の超高密度転位組織を造り込む必要があり²²⁾、工業的製造工程の中で造り込むのは困難である。4 つの強化機構の中で、容易に大きな強化量を得る手段は粒子分散強化（析出強化）である。

本研究では、特にマルテンサイトの焼戻しで析出した Fe および合金炭化物の形態変化が機械特性に及ぼす影響について明らかにし、機械構造用鋼をはじめとする特殊鋼における炭化物の組織制御に関する新たな知見を得ることを目指したものである。

1.2 マルテンサイトの焼戻し過程での組織変化と機械特性

原子の拡散を伴わずに固相－固相間で結晶構造が変化する変態のことをマルテンサイト変態といい、この変態で生成した組織をマルテンサイトという。Fe-C 合金では、C を最大 2.11% (1421 K) 固溶する高温相のオーステナイトから C をほとんど固溶しない低温相のフェライトへマルテンサイト変態すると、オーステナイトに固溶していた C がそのまま強制的に固溶したフェライト（過飽和固溶体）となる。これが Fe-C 合金のマルテンサイトである。このマルテンサイトを共析変態温度（ A_1 線: 1000 K）以下で加熱（焼戻し）すると Fe 炭化物が析出する。

炭素鋼の場合、マルテンサイトの焼戻し中の組織変化は温度の上昇とともに 3 つの段階に分類できることが知られている^{23,24)}。第 1 段階（343 K～423 K）では六方晶の ϵ 炭化物 (Fe_xC)²⁵⁾ または斜方晶の η 炭化物 (Fe_2C)²⁶⁾ が析出し、第 2 段階（503 K～573 K）では残留オーステナイト (γ) が分解し、第 3 段階（523 K～633 K）では ϵ 炭化物や η 炭化物が斜方晶のセメントイト (θ - Fe_3C)²⁷⁾ へと遷移する。 ϵ 炭化物は六方晶の配列をした Fe 原子の間の八面体位置に C 原子が侵入型に配置した結晶構造を持ち、その組成には幅があり Fe_xC ($2 \leq x \leq 3$)^{25,28-37)} で表される。今井らは、焼戻しの第 3 段階で θ の生成前に単斜晶の χ 炭化物 (Fe_5C_2) が生成することを報告している^{38,39)}。Kenneford らは、焼戻しの第 1 段階と第 3 段階が起こる温度に対する合金元素添加の影響を調査し、ほとんどの合金元素を添加しても各段階いずれもほとんど変化せず、唯一、Si を添加すると ϵ 炭化物が安定化し第 3 段階 ($\epsilon \rightarrow \theta$ 遷移) が高温側へ移行することを報告している⁴⁰⁾。Si による $\epsilon \rightarrow \theta$ 遷移の遅延について諸説ある。例えば θ 生成とともに θ 中に固溶しにくい Si が吐き出され、 θ 周囲の母相に濃化した Si が C の活量を増加させ、 θ に流入する C 拡散の駆動力が減少することが提唱されている⁴¹⁾。また炭化物生成元素である V, Mo, Nb 等が添加された合金鋼のマルテンサイトでは、第 1 段階から第 3 段階のさらに高温焼戻しにおいてセ

メンタイトから合金炭化物 (VC, Mo₂C, NbC 等) へと遷移する第 4 段階 (823 K~873 K) がある。

焼戻し過程での組織変化に伴い、マルテンサイトの機械特性が変化する。概括的に言えば焼戻し温度が高くなるほど硬さや強度は低下し、延性や靱性は増加する。焼戻し温度に対する機械特性の変化を詳細に確認すると、延性や靱性は炭素量にかかわらず約 523 K~673 K の焼戻しにおいて顕著な低下（低温焼戻し脆性）が現れる。この原因としては、残留オーステナイトの分解（焼戻しの第 2 段階）や Fe 炭化物の遷移（焼戻しの第 3 段階）と関係していると考えられている⁴²⁻⁴⁵⁾。

以上のように、マルテンサイトの焼戻し過程における組織変化や機械特性の変化に関する研究は多く報告されているが、いずれも定性的な理解にとどまっている。焼戻しマルテンサイトの機械特性に及ぼす析出物の影響について系統的に明らかにするためには、焼戻し過程での析出物形態変化を高精度な定量評価を行う必要がある。

1.3 粒子分散強化（析出強化）による高強度化

Fig. 1.2 に示すように、粒子分散強化の機構には粒子切断機構と Orowan 機構があり、粒子の体積率が一定の場合、粒子切断機構から Orowan 機構へ遷移する臨界粒子径において粒子分散強化量（臨界せん断応力）が最大となる⁴⁶⁾。転位の通過により粒子がせん断される最大径（臨界粒子径）は粒子（析出物）の種類によって異なり、そのサイズは粒子（析出物）の硬さから見積られている⁴⁷⁾。例えば、 Fe_3C の臨界粒子径は 18 nm、 TiC の臨界粒子径は 6 nm、 VC の臨界粒子径は 7 nm、 NbC の臨界粒子径は 9 nm、 Mo_2C の臨界粒子径は 12 nm で、鉄鋼材料でよく用いられる炭化物はいずれも数 nm～数十 nm と小さい。紙川ら⁴⁸⁾は、フェライト中に TiC を相界面析出した鋼材を変形させ、透過型電子顕微鏡を用いて TiC 粒子と転位の様子を観察している。直径 5 nm 程度の TiC 粒子に転位が引っ掛かり、粒子間に張り出している様子や直径 15 nm 程度の TiC 粒子に明瞭な転位ループの形成が観察されており、Orowan 機構による粒子分散強化が働いていることがわかる。近年、このような nm オーダーの合金炭化物による析出強化量を計算する場合、析出粒子間に大きく張り出した異符号の転位間の相互作用を考慮した Ashby-Orowan の式（(1.1)式）^{49,50)}を用いた研究が多く、この式から求めた計算値は実験値と良い一致を示すことが報告されている^{48,51-53)}。

$$\sigma = \frac{0.8MGb}{2\pi L\sqrt{1-\nu}} \cdot \ln\left(\frac{x}{2b}\right) \quad (1.1)$$

ここで、 M は Taylor 因子、 G はフェライトの剛性率、 b はバーガースベクトル、 L は平均粒子間距離、 ν はポアソン比、 x はすべり面上の平均粒子直径である。したがって、降伏強度は鋼中の炭化物の大きさや分散状態を定量化することによって精度良く見積もることができる。

一般に疲労強度は引張強度や硬さと相関があり，経験式（(1.2)式，(1.3)式）を基に引張強度や硬さから疲労強度（疲労限度）を見積もることができる^{54,55)}。

$$\sigma_w \text{ (MPa)} \cong 0.5 \sigma_{UTS} \text{ (MPa)} \quad (1.2)$$

$$\sigma_w \text{ (MPa)} \cong 1.6 H_V \pm 0.1 H_V \text{ (kgf/mm}^2\text{)} \quad (1.3)$$

ここで， σ_w は疲労限度， σ_{UTS} は引張強度， H_V はビッカース硬さである。また一次近似解として疲労限度の向上には引張強度や硬さの向上が有効である。しかしながら，引張強度や硬さの過剰な向上は，例えば，切削や冷間加工を施す自動車機械部品にとって被削性や加工性の低下^{56,57)}となり，部品製造コストの大幅な増加につながる。このような課題を解決する手段の一つとして，引張強度に対して疲労限度を高めること，つまり耐久比（＝疲労限度／引張強度）の向上が有効である。疲労限度，耐久比は組織や強化機構によって変化することが知られている。同じ引張強度で比較した場合，フェライト・パーライト組織より焼戻しマルテンサイト組織の方が疲労限度は高く，また疲労限度や耐久比の向上に固溶強化，析出強化は有効であるが，転位強化は効果がないとされている^{58,59)}。また降伏強度^{48,60)}と同様に，疲労限度，耐久比も析出物の形態変化や分散状態によって変化することが報告されている。例えば，Yokoi⁶¹⁾らは疲労特性に及ぼすフェライト組織中の Cu の存在状態の影響を調査し，固溶もしくはクラスター状態の Cu は疲労限度，耐久比を向上させるが，微細な Cu 析出物は疲労限度の増加に比べて引張強度をより顕著に増加するため耐久比は Cu の固溶状態と比べて顕著に低下する。これは，繰返し変形の初期で微細な Cu 析出物が転位にせん断され再固溶し，繰返し軟化が生じたためと考察している。Murakami⁶²⁾らはフェライト中に Ti 炭化物を析出したフェライト・マルテンサイト組織を用いて疲労限度を支配する因子を調査し，Ti 炭化物の直径が約 7 nm で疲労限度が最大となり，7 nm 以上では疲労限度

と粒子間距離には相関関係があることを示している。疲労強度もまた降伏強度と同様に析出物形態の変化が大きな影響を与える。析出物制御による高疲労強度化を実現するためには、nm オーダーの微細析出物を定量評価する必要があるとともに、疲労特性に及ぼす微細析出物の影響について系統的に明らかにする必要がある。

1.4 析出物の解析技術

機械特性（降伏強度，疲労強度）と析出物の関係を理解するには，析出物の種類，形態や分散状態を把握し，析出物の大きさ，体積率，粒子間距離等のパラメータを定量的に評価する必要がある。

析出物の解析技術として最も広く使われている手法は電子顕微鏡法である。電子顕微鏡法は，一般的に透過型電子顕微鏡（Transmission electron microscopy: TEM）を用いて nm オーダーの微細析出物の形態や分散状態を直接観察できるとともに，電子線回折により微細析出物の結晶構造を特定できる。さらに電子線を照射した際に発生する蛍光 X 線のエネルギーを解析するエネルギー分散型 X 線分光法（Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS）と併用することにより，析出物の元素分析を可能とする。一方で，析出初期に生じる非平衡相やクラスター等を TEM で直接観察することは難しい。最近では析出初期過程の解析技術として，鋼中の元素の存在位置を格子間隔レベルの空間分解能を有する質量分析法であるアトムプローブトモグラフィー（Atom probe tomography: APT）が使用されている⁶³⁻⁶⁵。

TEM で観察した像や APT で得た元素マップから微細析出物の定量評価をすることも可能であるが，その結果は局所的な情報から得たものであり，例えば，析出物の体積分率や数密度を過大または過小評価することが考えられ，統計精度に課題あり。微細析出物の形態や分散状態を広範囲な領域でかつ平均的な情報を定量評価する手法として，小角散乱法が有効である。小角散乱法は X 線または中性子を試料に照射し，透過した X 線や中性子の周辺，つまり散乱角 2θ が $3\sim 5^\circ$ 以下の領域を測定し，nm オーダー以上のサイズ領域にある第 2 相粒子やボイドの大きさや量を解析する手法である。X 線小角散乱の場合，評価領域は X 線が透過した領域（例えば，ビーム径 1 mm×試料厚さ 50 μm 程度）であり，評価体積は TEM と比較すると 100 万倍程度と大きく，析出物の平均サイズや総量の評価における統計精度が高い。

小角散乱法は古くは 1938 年の Guinier⁶⁶⁾らによる GP ゾーンの発見やアルミ合金を中心とした析出現象や相分離等の研究に用いられてきた。最近では鉄鋼材料においても鋼中のセメンタイトや合金炭化物 (NbC, TiC, VC) 等の第 2 相粒子の分散状態を把握する目的で小角散乱法の適用が広がっている⁶⁷⁻⁷³⁾。

小角散乱は原子の数密度に X 線または中性子の散乱長を乗じた散乱長密度について母相と第 2 相粒子との差を観察する。X 線または中性子小角散乱法で第 2 相粒子を検出できるか否かは、母相と第 2 相粒子の散乱長密度差がある程度大きいことが必要である。言い換えれば、散乱長密度差がある程度大きければ、析出初期に生じるクラスター等の前駆体の形成も観測できる^{69,74)}。この散乱長密度差は X 線と中性子によって異なる。電子と散乱する X 線では電子の個数である原子番号に散乱長が比例するのに対して、原子核と散乱する中性子では原子番号に比例せず、散乱長は核構造によって決定する。このため、X 線小角散乱法 (Small-angle X-ray scattering: SAXS) と中性子小角散乱法 (Small-angle neutron scattering: SANS) を適宜利用することによって、観察可能な第 2 相粒子の種類が拡張できる。また X 線と中性子の散乱長の違いを利用することによって、第 2 相粒子の化学組成の情報を得ることができる^{69,75)}。

上述したように、小角散乱法は既存の析出物解析技術 (TEM, APT) と比較して大領域の評価を定量的に行える点で有効であり、既存の解析技術と組み合わせることで、より高精度な析出物解析が実現できる。

1.5 本研究の目的と構成

本研究では、小角散乱法による定量解析を新たに加えることで高精度の析出物情報を取得し、析出物と機械特性との定量的な関係を明らかにすることによって、機械構造用鋼をはじめとする特殊鋼における析出物制御に関する新たな指針を得ることを目的とした。

本研究論文は以下の内容で7章から構成されている。

第1章では、まず特殊鋼棒線・線材から造られる自動車機械部品の現況と鋼材に求められる特性について述べた。次にマルテンサイトの焼戻し過程での組織変化と機械特性、析出強化による降伏強度と疲労強度の向上、析出物の解析技術に関するこれまでの知見と課題について整理し、最後に本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、マルテンサイトの焼戻し過程で生成するFe炭化物(ϵ -Fe_xC, θ -Fe₃C等)、残留オーステナイトがX線または中性子小角散乱法で解析可能か、これら第2相粒子と母相の散乱長密度の差から事前検討した。

第3章では、多量のSiを含有した中炭素鋼を用いて、Fe炭化物の遷移過程（焼戻しの第3段階）の降伏強度に及ぼすFe炭化物の影響について系統的に検討した。またFe炭化物の形態、分散状態を把握するためにX線小角散乱法、透過型電子顕微鏡、X線回折を併用した。

第4章では、焼戻しによりV炭化物の形態、分散状態を変化させた焼戻しマルテンサイト組織を作製し、疲労特性に及ぼすV炭化物の影響について系統的に検討した。またV炭化物の形態、分散状態を把握するためにX線小角散乱法、透過型電子顕微鏡を併用した。

第 5 章では、フェライト・パーライト組織中に V 炭化物を析出し、第 4 章に引き続いて疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響について検討した。また V 炭化物の形態、分散状態を把握するために透過型電子顕微鏡を用いた。

第 6 章では、中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し硬さに及ぼす Si, Cr, Mo の影響について検討した。またセメンタイトの形態、分散状態と Mo 炭化物の析出有無を確認する目的で、透過型電子顕微鏡、アトムプローブトモグラフィーを併用した。

第 7 章では、結論として本研究で得られた知見を総括し、今後の自動車機械部品の軽量化／高強度化へとつながる材料組織制御指針について述べた。

第 1 章の参考文献

- 1) Energy Technology Perspectives 2012, International Energy Agency, (2012), 443.
- 2) S. Takaki: NMS-ISIJ 198, (2009), 75.
- 3) B. A. Bilby: *Proc. Phys. Soc.*, **A63**(1950), 191.
- 4) A. W. Cochardt, G. Schoek and H. Wiedersich: *Acta Metall.*, **3**(1955), 533.
- 5) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **9**(1961), 996.
- 6) R. L. Fleischer: *Acta Metall.*, **11**(1963), 203.
- 7) P. A. Flinn: *Acta Metall.*, **6**(1958), 631.
- 8) A. H. Cottrell, S. C. Hunter and F. R. N. Nabarro: *Philos. Mag.*, **44**(1953), 1064.
- 9) 加藤雅治：入門転位論，裳華房(1998), 146.
- 10) Y. Tanaka, S. Takaki, T. Tsuchiyama and R. Uemori: *ISIJ Int.* **58**(2018) 1927.
- 11) J. E. Bailey and P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, **5**(1960), 485.
- 12) V. Gerold and H. Haberkorn: *Phys. Stat. Sol.*, **16**(1966), 675.
- 13) E. Orowan: Dislocation in Metals, ed. by M. Cohen, AIME, New York, (1954), 69.
- 14) T. Tsuchiyama, Y. Fujii, Y. Terazawa, K. Nakashima, T. Ando and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 861.
- 15) W. B. Morrison: *Trans. Am. Soc. Met.*, **59**(1966), 824.
- 16) N. Hansen: *Metall. Trans. A*, **16A**(1985), 2167.
- 17) M. Etou, S. Fukushima, T. Sasaki, Y. Haraguchi, K. Miyata, M. Wakita, T. Tomida, N. Imai, M. Yoshida and Y. Okada: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1142.
- 18) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174**(1953), 25.
- 19) T. Hasegawa and N. Sano: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **47**(2007), 343.
- 20) M. Horimoto, K. Miyanishi, S. Todo, A. Shiga and H. Imataka: *Nippon Steel*

- Tech. Rep.*, **122**(2019), 99.
- 21) T. Tarui: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **11**(2006), 791.
 - 22) T. Maki: Fundamentals and applications of precipitation in steels, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (2001), 1.
 - 23) D. P. Antia, S. G. Fletcher and M. Cohen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **32**(1944), 290.
 - 24) B. S. Lement, B. L. Averbach and M. Cohen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **46**(1954), 851.
 - 25) K. H. Jack: *J. Iron Steel Inst.*, **169**(1951), 26.
 - 26) Y. Hirotsu and S. Nagakura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15**(1974), 129.
 - 27) D. Meinhardt and O. Krisement: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33**(1962), 493.
 - 28) L. J. E. Hofer, E. M. Cohn and W. C. Peebles: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(1949), 189.
 - 29) V. G. Periaikov and M. V. Belous: *Phys. Met. and Metallog.*, **4**(1957), 83.
 - 30) L. I. Lysak and Y. M. Polishchuk: *Phys. Met. and Metallog.*, **26**(1968), 42.
 - 31) Ph. Dünner and S. Müller: *Acta Metall.*, **13**(1965), 25.
 - 32) M. V. Belorus and V. T. Cherepin: *Phys. Met. and Metallog.*, **10**(1960), 119.
 - 33) B. S. Lement: *Trans. ASM*, **45**(1953), 597.
 - 34) C. S. Roberts, B. L. Averbach and M. Cohen: *Trans. ASM*, **45**(1953), 576.
 - 35) M. Mentser: *Trans. ASM*, **51**(1959), 517.
 - 36) S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(1959), 186.
 - 37) K. F. Hale and D. McLean: *J. Iron Steel Inst.*, **201**(1963), 337.
 - 38) Y. Imai, T. Ogura and A. Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13**(1973), 183.
 - 39) Y. Imai, T. Ogura and A. Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15**(1975), 79.
 - 40) A. S. Kenneford and T. Williams: *J. Iron Steel. Inst.*, **185**(1957), 467.
 - 41) W. S. Owen, *Trans. ASM*, **46**(1954), 812.
 - 42) C. J. Altstetter and M. Cohen and B. L. Averbach: *Trans. Am. Soc. Met.*, **55**(1962), 287.

- 43) R. M. Horn and R. O. Ritchie: *Metall. Trans. A*, **9A**(1978), 1039.
- 44) W. Lee and T. Su: *J. Mat. Proc. Technol.*, **87**(1999), 198.
- 45) T. Suzuki, S. Teramoto and Y. Neishi: *Transactions of JSSE*, **64**(2019), 1.
- 46) 松浦圭助：講座・現代の金属学 材料編第 3 巻 材料強度の原子論，日本金属学会，(1985), 136.
- 47) S. Takaki: Fundamentals and applications of precipitation in steels, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (2001), 69.
- 48) N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa and T. Furuhashi: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 212.
- 49) M. F. Ashby: Physics of Strength and Plasticity, ed. A. S. Argon, MIT Press, Massachusetts, (1969), 113.
- 50) T. Gradman: The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, Maney Publishing, London, (2002), 47.
- 51) T. Murakami, E. Kakiuchi, H. Hatano, T. Arikawa, H. Kakimoto and T. Choda: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **61**(2011), 79.
- 52) Y. Daitoh, S. Torizuka and T. Hanamura: *Tetsu-to-Hagané*, **97**(2011), 24.
- 53) G. Miyamoto, R. Hori, B. Poorganji and T. Furuhashi: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1733.
- 54) S. Nishijima: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **29**(1980), 24.
- 55) M. F. Garwood, H. H. Zurburg and M. A. Erickson: Correlation of Laboratory Tests and Service Performance, Interpretation of Tests and Correlation with Service, ASM, Philadelphia, (1951), 1.
- 56) H. Takeyama, T. Yoshikawa and K. Takada: *J. Japan Soc. Prec. Eng.*, **41**(1975), 392.
- 57) Y. Neishi, S. Watanabe, Y. Haruhata, T. Kuboki and K. Kuroda: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **43**(2002), 140.
- 58) T. Abe, T. Sampei, H. Osuzu and I. Kozasu: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 1459.

- 59) M. Kurita, M. Tamamoto, K. Toyama, S. Nomura and K. Kunishige: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 481.
- 60) N. Kamikawa, K. Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki and T. Furuhashi: *Acta Mater.*, **83**(2015), 383.
- 61) T. Yokoi, M. Takahashi: *J. Mater. Sci.*, **36**(2001) 5757.
- 62) T. Murakami, M. Kinefuchi, M. Nomura and Y. Mukai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72**(2008), 832.
- 63) Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami: *Acta Mater.*, **176**(2019), 145.
- 64) K. Ushioda, K. Takata, J. Takahashi, K. Kinoshita and H. Sawada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **83**(2019), 353.
- 65) S. Teramoto, M. Kubota and J. Takahashi: *Transactions of JSSE*, **65**(2020), in press.
- 66) A. Guinier: *Nature*, **142**(1938), 569.
- 67) M. Ohnuma, J. Suzuki, F. Wei and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **58**(2008), 142.
- 68) H. Yasuhara, K. Sato, Y. Toji, M. Ohnuma, J. Suzuki and Y. Tomota: *Tetsu-to-Hagane*, **96**(2010), 545.
- 69) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa A. Kitahara and J. Suzuki: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1852.
- 70) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato and T. Shiraga: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 457.
- 71) J. Jung, M. Jung, S. Lee, E. Shin, H. Shin and Y. Lee: *J. Alloys Compd.*, **553**(2013), 299.
- 72) Y. Su, S. Morooka, M. Ohnuma, J. Suzuki and Y. Tomota: *Metall. Mater. Trans. A*, **46**(2015), 1731.
- 73) C. Ioannidou, Z. Arechabaleta, A. Rijkenberg, R. M. Dalgliesh, W. A. A. Van and S. E. Offerman: *Mater. sci. forum.*, **941**(2019), 236.
- 74) M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y.

Tomota: *Scr. Mater.*, **59**(2008), 313.

- 75) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Kim, M. Inoue and H. Kitazawa: *Acta Mater.*, **57**(2009), 5571.

第 2 章 小角散乱法による Fe 炭化物と オーステナイトの解析可否事前検討

2.1 緒言

小角散乱法は散乱角 2θ が $3\sim 5^\circ$ 以下の領域を測定し, nm オーダー以上のサイズ領域にある第 2 相粒子やボイドのサイズや量を解析する手法である。この手法は古くは 1938 年の Guinier¹⁾らによる GP ゾーンの発見やアルミ合金を中心とした析出現象や相分離等の研究に用いられてきた。最近では鉄鋼材料においても鋼中のセメンタイトや合金炭化物 (NbC, TiC, VC) 等の第 2 相粒子の分散状態を把握する目的で小角散乱法の適用が広がっている²⁻⁸⁾。

小角散乱は原子の数密度に X 線または中性子の散乱長を乗じた散乱長密度について母相と第 2 相粒子との差を観察する。X 線または中性子小角散乱法で第 2 相粒子を検出できるか否かは, 母相と第 2 相粒子の散乱長密度差がある程度大きいことが必要である。言い換えれば, 散乱長密度差がある程度大きければ, 析出初期に生じるクラスター等の前駆体の形成も観測できる^{4,9)}。この散乱長密度差は X 線と中性子によって異なる。電子と散乱する X 線では電子の個数である原子番号に散乱長が比例するのに対して, 原子核と散乱する中性子では原子番号に比例せず, 散乱長は核構造によって決定する。このため, X 線小角散乱法 (Small-angle X-ray scattering: SAXS) と中性子小角散乱法 (Small-angle neutron scattering: SANS) を適宜利用することによって, 観察可能な第 2 相粒子の種類が拡張できる。また X 線と中性子の散乱長の違いを利用することによって, 第 2 相粒子の化学組成の情報を得ることができる^{4,10)}。

上述したように, 小角散乱法で鋼中に nm オーダーで析出した合金炭化

物を解析した研究は多く報告されているが、マルテンサイトの焼戻し過程で生成する Fe 炭化物 (ϵ -Fe_xC, θ -Fe₃C 等) や残留オーステナイト (γ) を小角散乱法で解析した研究はほとんどない。そこで本章では、第 3 章で対象とする Fe 炭化物 (ϵ -Fe_xC, χ -Fe₅C₂, θ -Fe₃C), 残留 γ と母相の散乱長密度差 (散乱長コントラスト) を算出し、これら第 2 相粒子が小角散乱法で解析可能か事前に検討することを目的とする。

2.2 小角散乱法による Fe 炭化物とオーステナイトの 散乱長コントラスト

X 線または中性子小角散乱法（SAXS または SANS）で得られる散乱プロファイルを絶対強度化することで、鋼中の第 2 相粒子のサイズや量を定量化することができる。また第 2 相粒子が SAXS または SANS で検出できるか否かは、以下の(2.1)式中の母相と第 2 相粒子の散乱長密度の差（散乱長コントラスト） $\Delta\rho^2$ から事前に検討できる。実験経験から小角散乱法で検出できる散乱長コントラスト $\Delta\rho^2$ のしきい値は X 線および中性子ともに $1\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ 以上である。

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty N(r)V^2(r)f(r)F^2(q,r) dr \quad (2.1)$$

ここで $I(q)$ は散乱強度、 $N(r)$ は半径 r の第 2 相粒子の数密度、 $V(r)$ は第 2 相粒子の体積、 $f(r)$ は第 2 相粒子のサイズ分布関数、 $F(q,r)$ は第 2 相粒子の形状因子である。なお、散乱長密度 ρ は以下の(2.2)式で定義される。

$$\rho = d_N \sum_{\text{element}} b_{\text{element}} c_{\text{element}} \quad (2.2)$$

ここで d_N は原子密度、 b は散乱長（散乱波の振幅）、 c は原子分率（各元素の濃度）である。

X 線における母相と第 2 相粒子 (Fe 炭化物 $\varepsilon^{11}, \chi^{12}, \theta^{13}$, オーステナイト γ^{14})の散乱長密度 ρ_X と各第 2 相粒子の散乱長コントラスト $\Delta\rho_X^2$ を Table 2.1 に示す。 $\Delta\rho_X^2$ の値が大きいほど微量でも検出可能である。 $\Delta\rho_X^2 > 1\times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$ の ε 炭化物は微量でも検出可能であるのに対して、 $\Delta\rho_X^2 < 1\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ の θ 炭化物、 γ は検出不可能である。 χ 炭化物の検出には ε 炭化物の検出下限の 10 倍程度の数密度が必要となる。

次に中性子における母相と第 2 相粒子の散乱長密度 ρ_N と各第 2 相粒子

Table 2.1. Difference in scattering length density between matrix and carbides, retained austenite for X-ray.

Phase	Scattering length density, ρ_X $\times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$\Delta\rho_X$ $= \rho_{X \text{ matrix}} - \rho_{X \text{ carbide or } \gamma}$ $\times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$\Delta\rho_X^2$ $\times 10^{22} \text{ (cm}^{-4}\text{)}$
matrix	6.215	—	—
$\varepsilon\text{-Fe}_x\text{C}$	5.624	0.591	0.349
$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	6.041	0.174	0.030
$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	6.141	0.074	0.005
$\gamma\text{-Fe}$	6.309	−0.094	0.009

の散乱長コントラスト $\Delta\rho_N^2$ を Table 2.2 に示す。 $\Delta\rho_N^2 > 1\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ の χ および θ 炭化物は検出可能であるのに対して、 $\Delta\rho_X^2 < 1\times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ の ε 炭化物、 γ は検出不可能である。

以上の検討から、SAXS では ε , χ 炭化物が、SANS では χ , θ 炭化物が検出できることが示唆される。また ε 炭化物は SAXS のみ検出されることから SAXS/SANS の併用による ε 炭化物 (Fe_xC) の組成決定は困難であることが考えられる。

Table 2.2. Difference in scattering length density between matrix and carbides, retained austenite for neutron.

Phase	Scattering length density, ρ_N $\times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$\Delta\rho_N$ $= \rho_{N \text{ matrix}} - \rho_{N \text{ carbide or } \gamma}$ $\times 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$\Delta\rho_N^2$ $\times 10^{22} \text{ (cm}^{-4}\text{)}$
matrix	0.787	—	—
$\varepsilon\text{-Fe}_x\text{C}$	0.855	−0.068	0.005
$\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$	0.914	−0.127	0.016
$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	0.907	−0.120	0.014
$\gamma\text{-Fe}$	0.836	−0.049	0.002

2.3 結言

本章では，マルテンサイトの焼戻し過程で生成する種々の Fe 炭化物 (ϵ , χ , θ)，残留 γ を X 線または中性子小角散乱法 (SAXS, SANS) で観測できるか事前検討するため，母相とこれら第 2 相粒子との散乱長コントラストを算出し，以下の結論を得た。

- (1) ϵ 炭化物は SAXS で， χ 炭化物は SAXS, SANS で， θ 炭化物は SANS で観測の可能性あり。一方，残留 γ は SAXS, SANS いずれも観測困難。
- (2) SAXS/SANS の併用による ϵ 炭化物 (Fe_xC) の組成決定は困難の可能性あり

第 2 章の参考文献

- 1) A. Guinier: *Nature*, **142**(1938), 569.
- 2) M. Ohnuma, J. Suzuki, F. Wei and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **58**(2008), 142.
- 3) H. Yasuhara, K. Sato, Y. Toji, M. Ohnuma, J. Suzuki and Y. Tomota: *Tetsu-to-Hagané*, **96**(2010), 545.
- 4) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa A. Kitahara and J. Suzuki: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1852.
- 5) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato and T. Shiraga: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 457.
- 6) J. Jung, M. Jung, S. Lee, E. Shin, H. Shin and Y. Lee: *J. Alloys Compd.*, **553**(2013), 299.
- 7) Y. Su, S. Morooka, M. Ohnuma, J. Suzuki and Y. Tomota: *Metall. Mater. Trans. A*, **46**(2015), 1731.
- 8) C. Ioannidou, Z. Arechabaleta, A. Rijkenberg, R. M. Dalgliesh, W. A. A. Van and S. E. Offerman: *Mater. sci. forum.*, **941**(2019), 236.
- 9) M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota: *Scr. Mater.*, **59**(2008), 313.
- 10) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Kim, M. Inoue and H. Kitazawa: *Acta Mater.*, **57**(2009), 5571.
- 11) M. Dirand and L. Afqir: *Acta Metall.*, **31**(1983), 1089.
- 12) K. H. Jack and S. Wild: *Nature*, **212**(1966), 248.
- 13) D. Meinhardt and O. Krisement: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33**(1962), 493.
- 14) L. Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer: *Scr. Metall. Mater.*, **24**(1990), 509.

第 3 章 高 Si 含有中炭素マルテンサイト鋼の 機械特性に及ぼす Fe 炭化物の影響

3.1 緒言

中炭素鋼は機械構造部品の材料として広く使用されている。その中でも自動車用ばねやボルト等の高い強度が必要な部品は焼入れを施すことによってマルテンサイト組織とする。その後、必要な機械特性を得るために焼戻しを施す。

炭素鋼の場合、マルテンサイトの焼戻し中の組織変化は温度の上昇とともに 3 つの段階に分類できることが知られている^{1,2)}。第 1 段階では六方晶の ϵ 炭化物 (Fe_xC)³⁾ または斜方晶の η 炭化物 (Fe_2C)⁴⁾ が析出し、第 2 段階では残留オーステナイト (γ) が分解し、第 3 段階では ϵ 炭化物や η 炭化物が斜方晶のセメンタイト ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$)⁵⁾ へと遷移する。今井らは、焼戻しの第 3 段階で θ の生成前に単斜晶の χ 炭化物 (Fe_5C_2) が生成することを報告している^{6,7)}。Kenneford らは、焼戻しの第 1 段階と第 3 段階が起こる温度に対する合金元素添加の影響を調査し、ほとんどの合金元素を添加しても各段階いずれもほとんど変化せず、唯一、Si を添加すると ϵ 炭化物が安定化し第 3 段階 ($\epsilon \rightarrow \theta$ 遷移) が高温側へ移行することを報告している⁸⁾。

焼戻し過程での組織変化に伴い、マルテンサイトの機械特性が変化する。概括的に言えば焼戻し温度が高くなるほど硬さや強度は低下し、延性や靱性は増加する。焼戻し温度に対する機械特性の変化を詳細に確認すると、延性や靱性は炭素量にかかわらず約 523 K~673 K の焼戻しにおいて顕著な低下（低温焼戻し脆性）が現れる。この原因としては、残留オーステナイトの分解（焼戻しの第 2 段階）や Fe 炭化物の遷移（焼戻しの第 3 段階）

と関係していると考えられている⁹⁻¹¹⁾。

以上のように、マルテンサイトの焼戻し過程における組織変化や機械特性の変化に関する研究は多く報告されている。しかし、**Fe** 炭化物の遷移過程（焼戻しの第 3 段階）における炭化物の形態変化が降伏強度に及ぼす影響について系統的に研究された例はほとんどない。本章では、多量の **Si** を添加した中炭素鋼を用いて、焼戻しにより種々の **Fe** 炭化物 (ϵ , θ 等) を分散させた焼戻しマルテンサイト組織を作製し、**Fe** 炭化物がマルテンサイトの機械特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

供試鋼の化学成分を Table 3.1 に示す。本供試鋼は ϵ 炭化物を安定化させるために Si の含有量を 2 mass% に増量した中炭素鋼を用いた。真空溶解で溶製した 150 kg の鋼塊を 1523 K 以上に加熱した後、熱間鍛伸により直径 30 mm の丸棒に成形した。次に丸棒を 1198 K に加熱し、3.6 ks 保持する条件で焼準を行った後、外周切削によって直径 13 mm、長さ 110 mm の円柱状試験片に加工した。これら円柱状試験片を焼入れ焼戻しするため 1173 K に加熱し 0.9 ks 保持した後、333 K の油に焼入れし 573 K ~ 823 K の温度で 1.8 ks 保持し焼戻しを行った。これら熱処理により、いずれの供試材も Fig. 3.1 に示すように焼戻しマルテンサイト組織が得られた。

3.2.2 組織観察および Fe 炭化物の同定

焼戻し温度に対する組織変化を調べるために、電界放出型走査型電子顕微鏡 (Field emission scanning electron microscopy: FE-SEM) と電界放出型透過型電子顕微鏡 (Field emission transmission electron microscopy: FE-TEM) で組織観察を行った。SEM 観察では JEOL 製 JSM-6500F を用いて加速電圧 15 kV で、TEM 観察では JEOL 製 JEM-2100F を用いて加速電圧 200 kV で行った。いずれも観察面は円柱状試験片の長手方向に垂直な断面となるように試料を切り出した。その後、SEM 観察試料は機械研磨で鏡面に仕上げた後、電解エッチングを行い作製した。TEM 観察試料はエメリー紙で厚さ 60 μm まで研磨した後、打抜きパンチを用いて直径 3 mm の試料を打ち抜き、ツイングジェット電解研磨によって薄膜試料を作製した。電解研磨は Struers 社製 TenuPol-5 を用いて電解研磨液を 5 % 過塩素酸-氷酢酸溶液とし、70 V - 0.1 A の条件で行った。Fe 炭化物の同定は FE-TEM によるナノビーム回折図形 (Nano -beam diffraction: NBD) の解析および X 線回

Table 3.1. Chemical composition of steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	N
0.55	1.98	1.60	0.008	0.002	0.71	0.0054

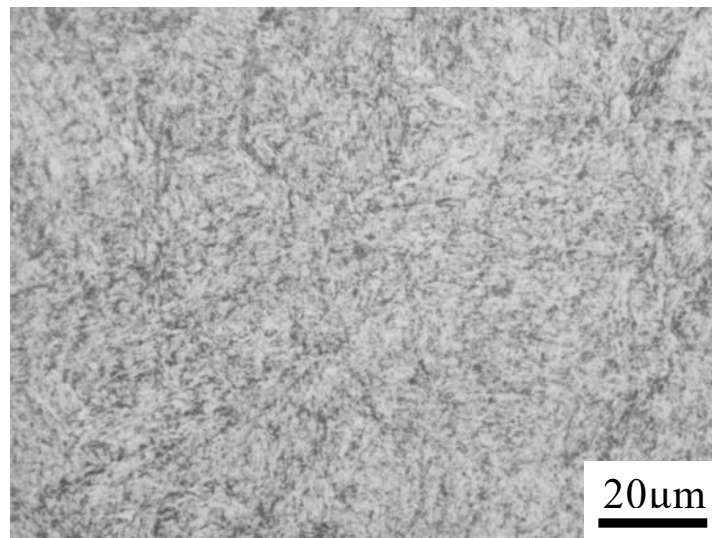


Fig. 3.1. Optical micrograph of martensite tempered at 523 K.

折法 (X-ray diffraction: XRD) で行った。XRD 測定は Rigaku 製 RINT-2500 の Mo-K α 線 (波長 0.07093 nm) 仕様を使用し、試料を透過配置で行った。測定角度間隔 0.04 degree, 1 点あたりの測定時間 1.15 ks の条件で鋼中 Fe 炭化物の XRD プロファイルを測定した。試料は機械研磨により 100 μ m 以下の薄膜を作製した。

3.2.3 引張試験

焼入れ焼戻しした試験片の中心部から平行部直径 6 mm の 14A 号引張試験片 (JIS Z 2241) を作製した。引張試験片の形状を Fig. 3.2 に示す。引張試験は島津製作所製 250 kN オートグラフ (精密万能試験機) を使用し、クロスヘッド変位速度 5 mm/min. の一定条件で行った。ひずみはゲージ長 30 mm のひずみゲージを用いて測定した。

3.2.4 Fe 炭化物, 残留オーステナイトの定量評価

Fe 炭化物の定量評価は X 線小角散乱法 (Small angle X-ray scattering: SAXS) で行った。SAXS 測定は Rigaku 製 NANO-Viewer の Mo-K α 線 (波長 0.07093 nm) 仕様を使用した。測定した散乱ベクトル q の範囲は $0.1 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$ である。但し, q は散乱ベクトルのスカラー量である。ここで散乱ベクトル q は X 線の散乱角と X 線波長で決まる値であり, $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ (2θ : 散乱角, λ : X 線波長) で表せる。試料は機械研磨により 100 μ m 以下の薄膜を作製した。残留オーステナイト量の測定は X 線回折法 (X-ray diffraction: XRD) で行った。XRD 測定は Rigaku 製 SmartLab の Cu-K α 線 (波長 0.15406 nm) 仕様を使用した。測定面は円柱状試験片の長手方向に垂直な断面となるように試料を切り出し、機械研磨と化学研磨で作製した。

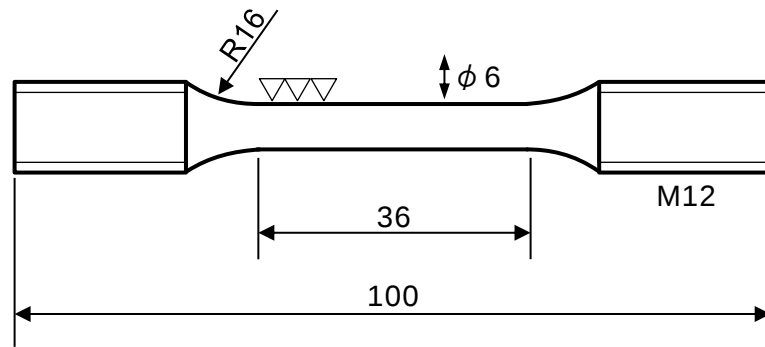


Fig. 3.2. Tensile test specimen.

3.3. 実験結果

3.3.1 組織観察および Fe 炭化物の同定

各焼戻し温度での Fe 炭化物の分散状態の調査および Fe 炭化物の同定を行った。

Fig. 3.3 に焼戻し温度に対する組織変化の SEM 像を示す。648 K と 673 K の焼戻しでは、長さ 0.2 μm 程度の板状炭化物が析出している。それに対して、698 K と 723 K の焼戻しでは、板状炭化物が消失し、微細な粒状炭化物が観察されるが析出量は少ない。748 K 以上の焼戻しでは、焼戻し温度の上昇とともに粒状炭化物が粗大化し、析出量は増加している。また残留オーステナイトは 723 K 以下の焼戻しで存在し、残留オーステナイトの量は 723 K の焼戻しで減少している。

Fig. 3.4 に 673 K と 698 K の焼戻しにより生成した炭化物の TEM 像を示す。ナノビーム回折図形 (NBD) の解析により、673 K と 698 K の焼戻しではいずれも Fe 炭化物 ϵ が析出している。Fig. 3.5 に 723 K と 798 K の焼戻しにより生成した炭化物の TEM 像を示す。NBD の解析により、723 K の焼戻しでは Fe 炭化物 χ が析出しており、798 K の焼戻しでは Fe 炭化物 θ が析出している。 χ 炭化物が ϵ 炭化物から θ 炭化物への相変化の途中に出現するか否か議論する余地があるが、焼戻しにより生成した炭化物の一部で Jack らが報告している χ 炭化物の結晶構造¹²⁾とよい一致を示すため本論文では χ 炭化物と θ 炭化物を区別する。

Fig. 3.6 に XRD による回折プロファイルを示す。NBD による Fe 炭化物の同定とよい一致を示す。また ϵ 炭化物の回折ピークが焼戻し温度の上昇とともに低角側へシフトしており、 ϵ 炭化物の格子定数が変化していることがわかる。

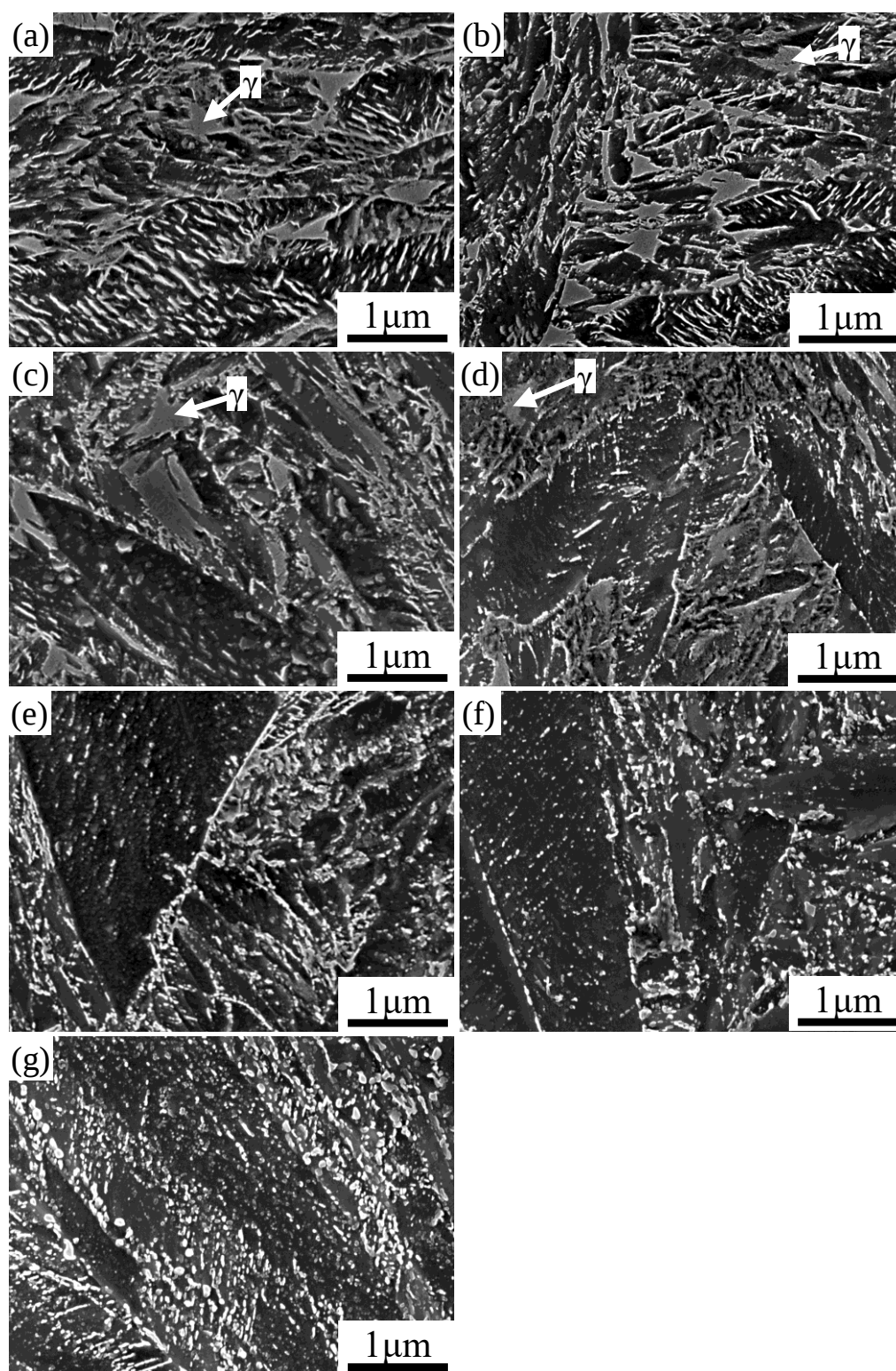


Fig. 3.3. SEM images of carbides in martensite tempered for various periods, (a) 648 K, (b) 673 K, (c) 698 K, (d) 723 K, (e) 748 K, (f) 773 K and (g) 798 K.

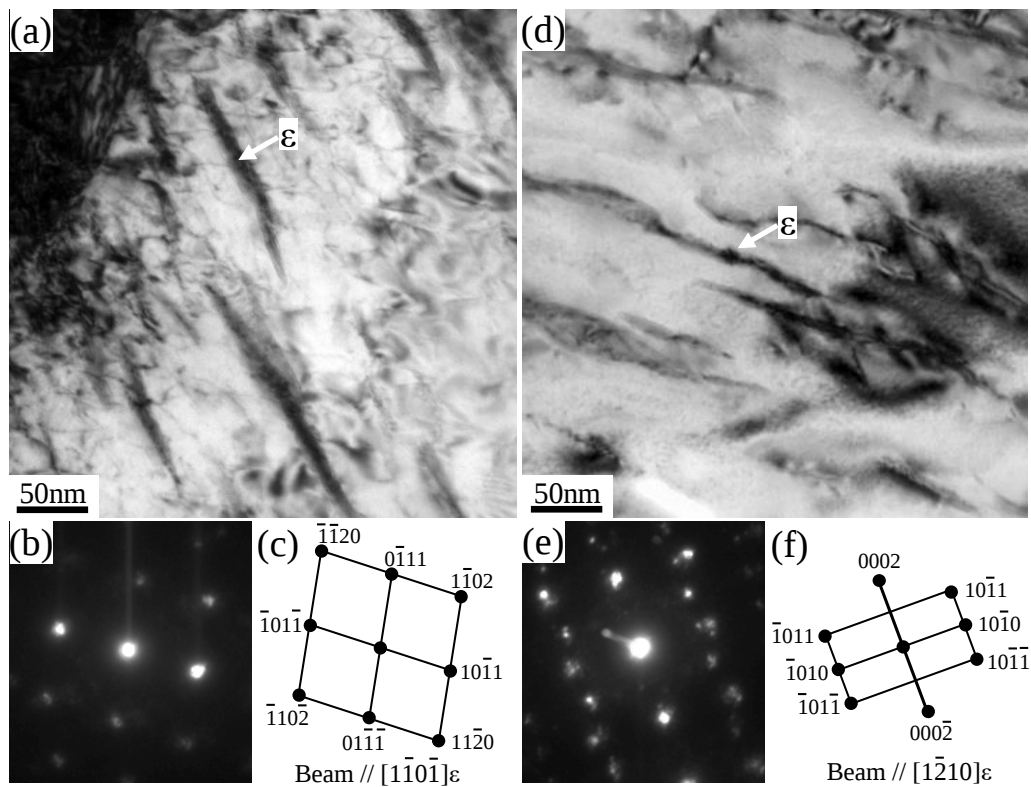


Fig. 3.4. TEM images of carbides in martensite tempered for various periods, (a) 673 K, (b) NBD taken from (a), (c) key diagram corresponding to (b), (d) 698 K, (e) NBD taken from (d), (f) key diagram corresponding to (e).

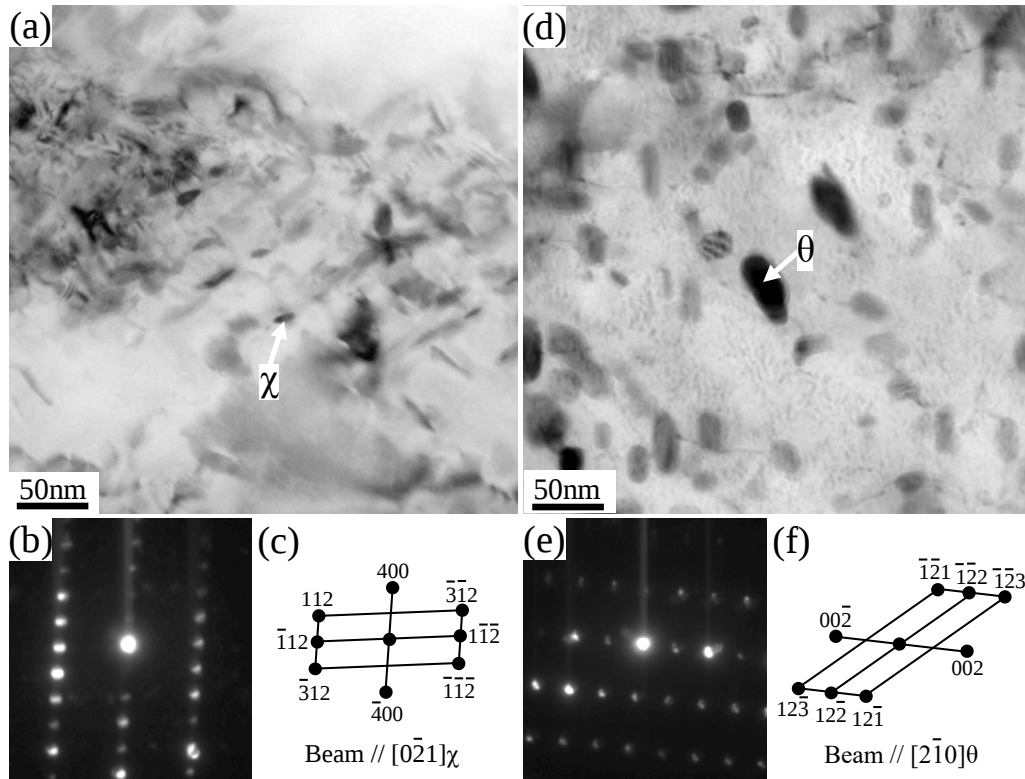


Fig. 3.5. TEM images of carbides in martensite tempered for various periods, (a) 723 K, (b) NBD taken from (a), (c) key diagram corresponding to (b), (d) 798 K, (e) NBD taken from (d), (f) key diagram corresponding to (e).

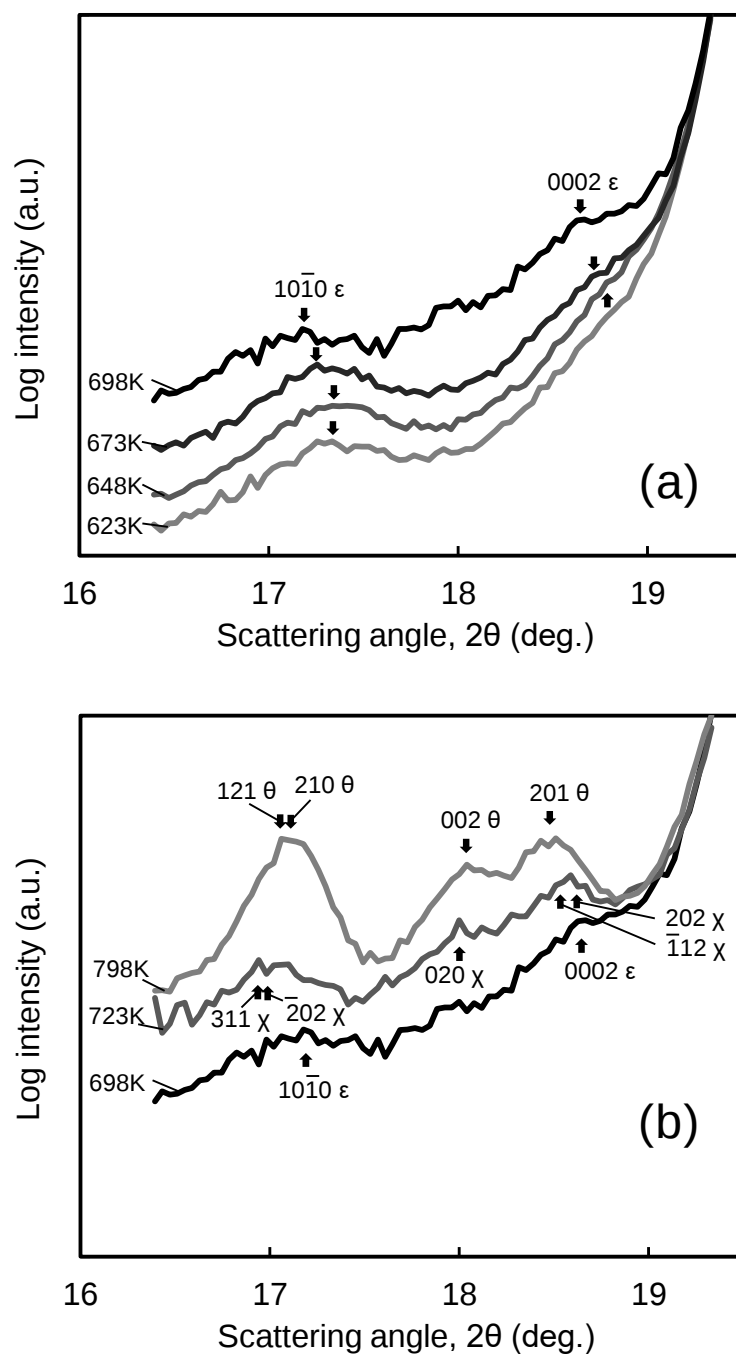


Fig. 3.6. XRD profiles of the high silicon-alloyed medium-carbon steel with different tempering temperatures , (a) 623 K to 698 K, (b) 698 K to 798 K.

以上の結果から、焼戻し温度に対する Fe 炭化物の遷移と残留オーステナイト量の変化を Table 3.2 に示す。種々の Fe 炭化物(ϵ , θ 等)を分散させた焼戻しマルテンサイト組織を有する供試材を準備できた。

3.3.2 機械特性

種々の Fe 炭化物を分散させた焼戻しマルテンサイト組織に対して、室温引張試験を行った。これら供試材の公称応力-公称ひずみ曲線を Fig. 3.7 に示す。673 K 以下および 773 K 以上の焼戻し材は、一般的な焼戻しマルテンサイトの応力-ひずみ曲線と同様に引張強度に対して高い応力で降伏した後、緩やかに加工硬化し、加工硬化率は比較的小さく、降伏比の大きな材料であることがわかる。これに対して、698 K と 723 K の焼戻し材は、引張強度に対して低い応力で降伏した後、加工硬化率が大きく、降伏比の小さい材料であることがわかる。焼戻し温度に対する引張強度 (σ_{UTS})、0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$) および降伏比 ($\sigma_{0.2}/\sigma_{UTS}$) の変化を Fig. 3.8 に示す。引張強度は焼戻し温度の上昇に伴って連続的に低下する。一方で、0.2%耐力は焼戻し温度の上昇に伴って上昇または低下が小さい領域 (573 K ~ 673 K, 723 K ~ 773 K 焼戻し) と顕著に低下する領域 (673 K ~ 723 K 焼戻し) がある。降伏比で整理すると、焼戻し温度の上昇とともに降伏比は上昇し、698 K の焼戻しで顕著に低下し、再び 748 K 以上の焼戻しで降伏比は上昇する。これら機械特性の大きな変化は Fe 炭化物の遷移における組織変化 (Fig. 3.3-3.5, Table 3.2) と対応しているように見える。特筆すべき点として、0.2%耐力が顕著に低下する温度域 (673 K ~ 723 K) では、焼戻しで生成した Fe 炭化物の形態が板状から微細な粒状へと大きく変化し、Fe 炭化物の析出量が顕著に減少しているように見える (Fig. 3.3 (b)-(d))。要するに、マルテンサイトブロック内の Fe 炭化物が転位と相互作用し転位の運動を阻害すると考えると、0.2%耐力 (降伏強度) の顕著な低下は Fe

Table 3.2. Transition of carbides and amount of retained austenite in the tempering of high silicon-alloyed medium-carbon steel.

Tempering temperature (K)	648	673	698	723	748	773	798
Carbide phase	ε	ε	ε	χ	χ/θ	χ/θ	θ
Retained austenite (vol.%)	9	8	8	4	—	—	—

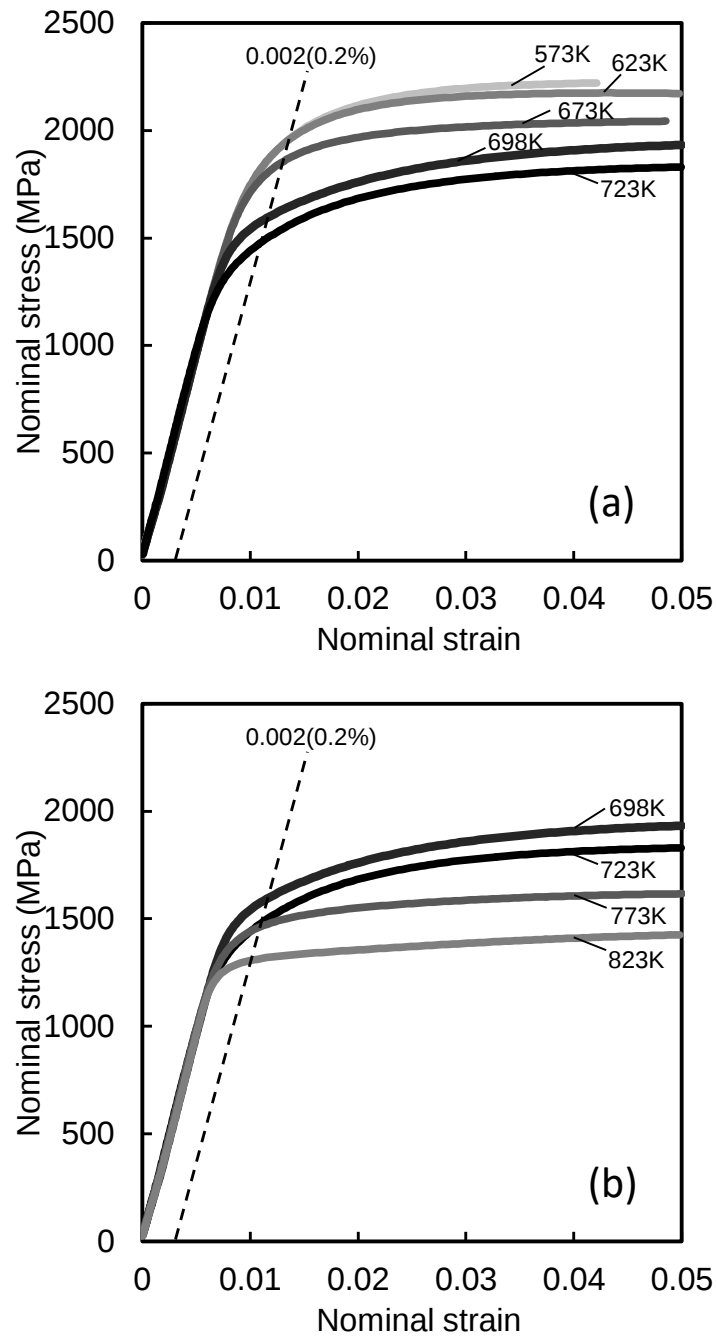


Fig. 3.7. Nominal stress-strain curves of martensite tempered for different temperature periods, (a) 573 K to 723 K, (b) 698 K to 823 K.

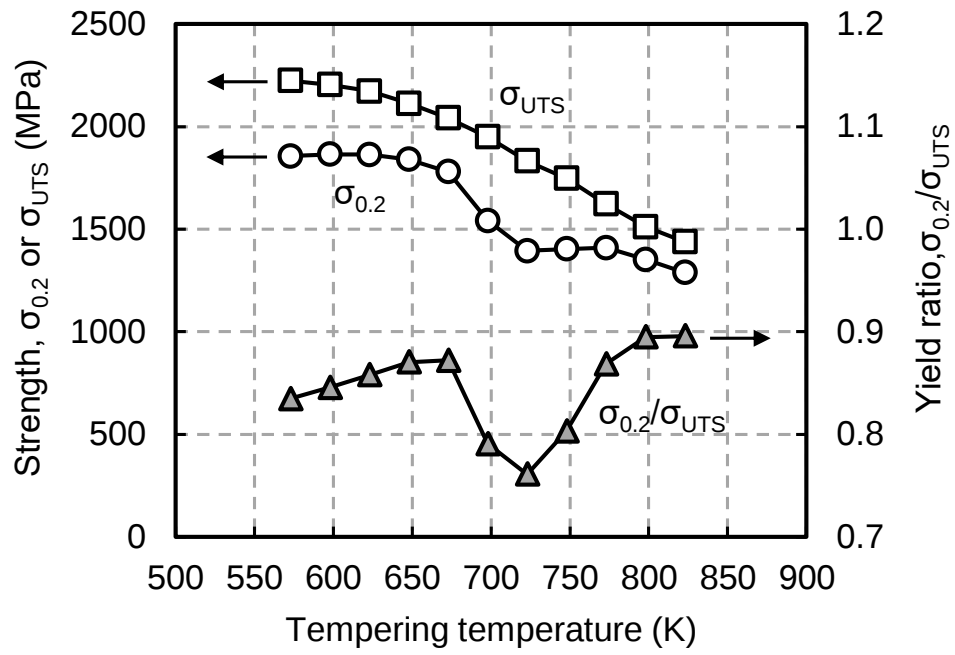


Fig. 3.8. Strength and yield ratio of martensite tempered for different temperature periods.

炭化物の遷移における Fe 炭化物のサイズと量の減少が起因していると考えられる。

3.3.3 Fe 炭化物の定量評価

降伏強度の顕著な低下をもたらす因子として考えられる Fe 炭化物のサイズと量の変化を SAXS で調査した。

SAXS による測定結果の前に、SAXS で求められる散乱プロファイルについて説明する。Fig. 3.9 に小角散乱法による散乱プロファイルの模式図を示す。横軸に散乱ベクトル、縦軸に散乱強度で示される散乱プロファイルには、上に凸な散乱がない曲線（点線：曲線①）と上に凸な散乱がある曲線（実線：曲線②）の特徴的な 2 つの曲線がある。前者はより大きな組織により生じる q^{-4} の依存性を示すバックグラウンドと q に依存しないバックグラウンドの複合したものとなっている¹³⁾。後者はこのバックグラウンドに第 2 相粒子による散乱が加わったもので、曲線①と②の差分が第 2 相粒子の散乱である。第 2 相粒子の散乱プロファイルは(3.1)式で表され、散乱強度の大小は第 2 相粒子の数密度 N と母相と第 2 相粒子の散乱長密度差 $\Delta\rho$ の 2 乗の積に依存する。

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty N(r)V^2(r)f(r)F^2(q,r) dr \quad (3.1)$$

ここで $I(q)$ は散乱強度、 $\Delta\rho^2$ は母相と第 2 相粒子の散乱長密度の差（散乱長コントラスト）、 $N(r)$ は半径 r の第 2 相粒子の数密度、 $V(r)$ は第 2 相粒子の体積、 $f(r)$ は第 2 相粒子のサイズ分布関数、 $F(q,r)$ は第 2 相粒子の形状因子である。

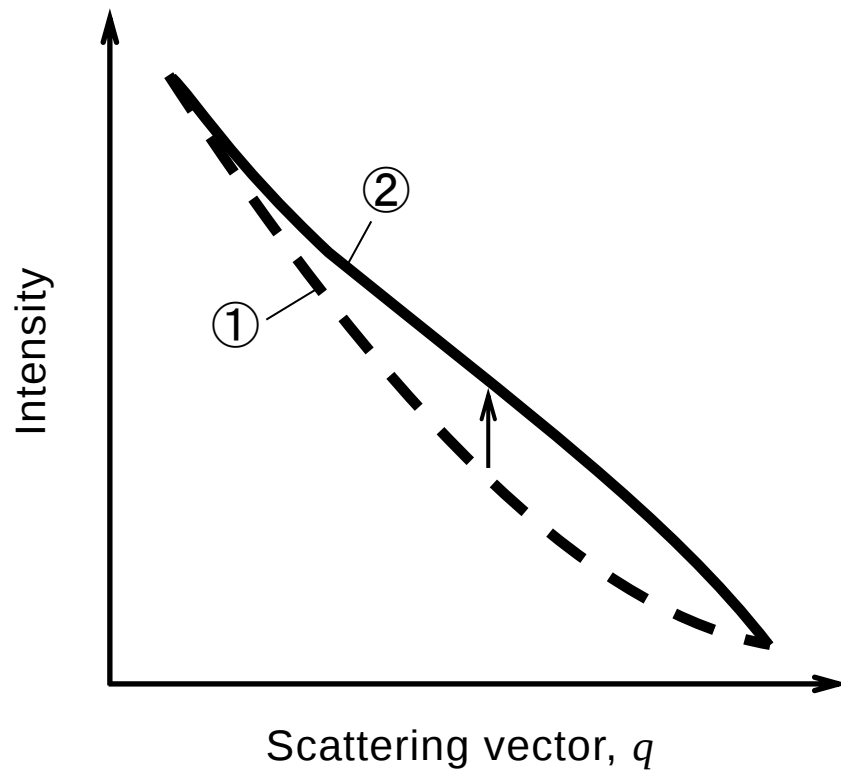


Fig. 3.9. Schematic diagram of the scattering profile for SAXS.

Fig. 3.10 に種々の温度で焼戻しした試料の SAXS による散乱プロファイルを示す。823 K の焼戻し材では散乱コントラストが小さく SAXS では検出不可能な θ が析出しているため、ナノサイズの第 2 相粒子に対応する測定領域 ($0.1 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$) には上に凸な散乱は観察されない。その一方、 ε または χ 炭化物が析出している 573 K~723 K の焼戻し材では 823 K の焼戻し材と比較してナノサイズの粒子に対応する上に凸な散乱が明瞭に観察される。また 698 K 以上の焼戻し材では焼戻し温度の上昇とともに散乱強度が顕著に小さくなっており、炭化物の析出状態が大きく変化していることが推測できる。

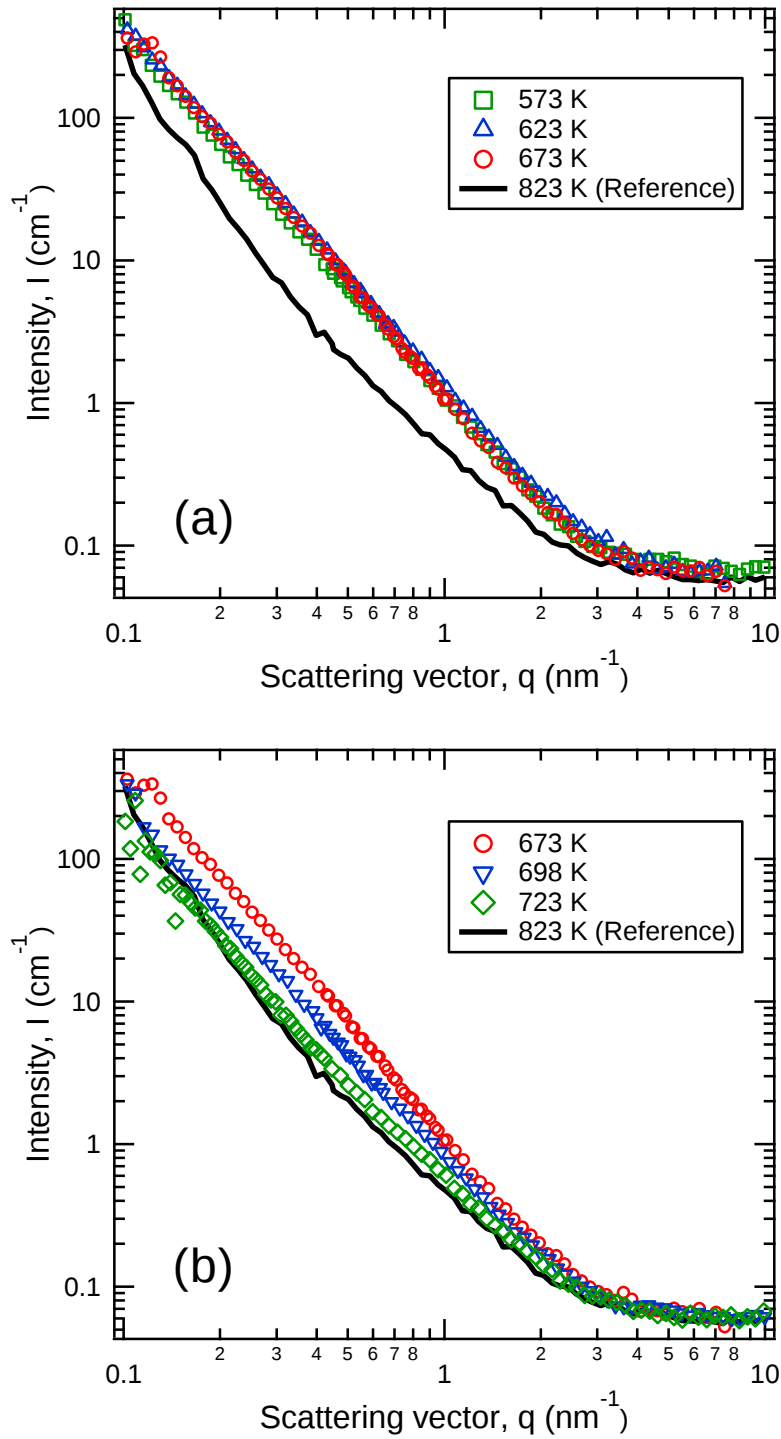


Fig. 3.10. SAXS profiles of the high silicon-alloyed medium-carbon steel with different tempering temperatures, (a) 573 K to 673 K, (b) 673 K to 723 K. SAXS profile of the sample tempered at 823 K is shown as a reference for other.

3.4. 考察

3.4.1 Fe 炭化物量の評価

Fig. 3.10 の散乱プロファイルから ϵ または χ 炭化物の定量化を試みた。バックグラウンドのリファレンスとなる 823 K の焼戻し材の散乱プロファイルを種々の温度で焼戻しした試料の散乱プロファイルから差し引くことで炭化物からの散乱のみを抽出した。その結果を Fig. 3.11 に示す。抽出した散乱プロファイルを、上述した(3.1)式でフィッティングすることで炭化物のサイズ分布曲線を導出した。フィッティングにおいて、第 2 相粒子は ϵ 炭化物とし、炭化物の形状は円盤状または球状とし、サイズ分布関数は対数正規分布と仮定した。このサイズ分布曲線を積分し体積分率を算出した結果を Fig. 3.12 に示す。Fig. 3.12 の横軸は炭化物サイズを球直径に換算した値とした。723 K の焼戻し材の散乱プロファイルを χ 炭化物による散乱と仮定してフィッティングした場合、炭化物の体積分率は約 30 % となる。一方、 ϵ 炭化物と仮定した場合、炭化物の体積分率は約 3 % となる (Fig. 3.12 (b))。例えば、添加した炭素がすべてセメンタイト (θ) になった場合、 θ の体積分率 f_θ は $f_\theta(\%) = 15.3 \times [\text{mass}\% \text{C}]^{1.4}$ で表されるので、供試材 (0.55 mass%) で θ の体積分率は 8 % 程度になる。したがって、723 K の焼戻し材の散乱プロファイルは ϵ 炭化物による散乱であると考えた。723 K で焼戻しして生成した炭化物は χ 炭化物の他に、TEM による組織観察や XRD で検出できないオーダーで ϵ 炭化物が存在していることが示唆された。各温度で焼戻しして生成した ϵ 炭化物の平均球換算直径を Fig. 3.13 に示す。673 K 以下の焼戻しでは、焼戻し温度の上昇に伴って ϵ 炭化物のサイズが大きくなる。一方、698 K 以上の焼戻しでは、焼戻し温度の上昇に伴って ϵ 炭化物のサイズ、体積分率が顕著に減少する (Fig. 3.11 (b))。これら結果は、SEM や TEM による組織観察結果とよく一致している。

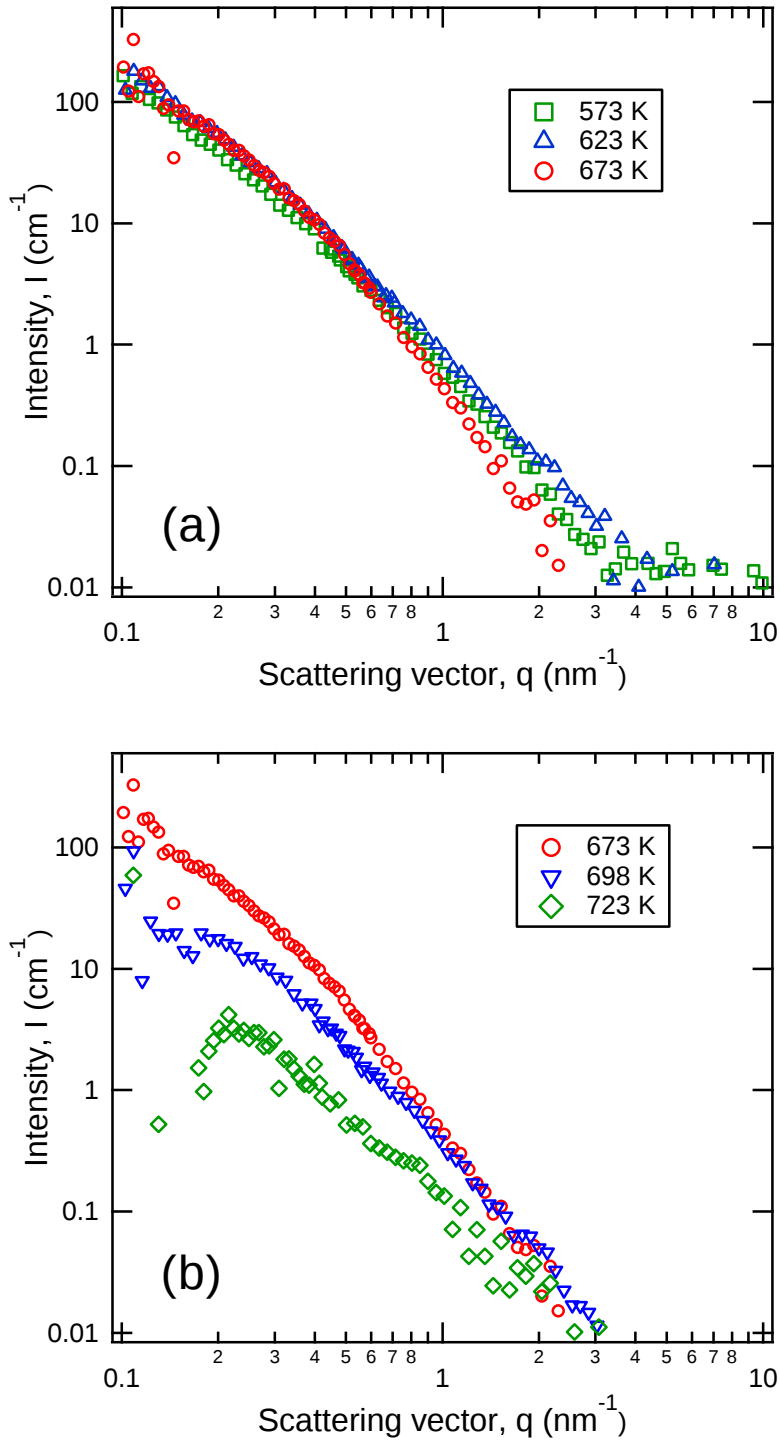


Fig. 3.11. SAXS profiles of the high silicon-alloyed medium-carbon steel with different tempering temperatures, (a) 573 K to 673 K, (b) 673 K to 723 K, subtracted by the profile of the sample tempered at 823 K.

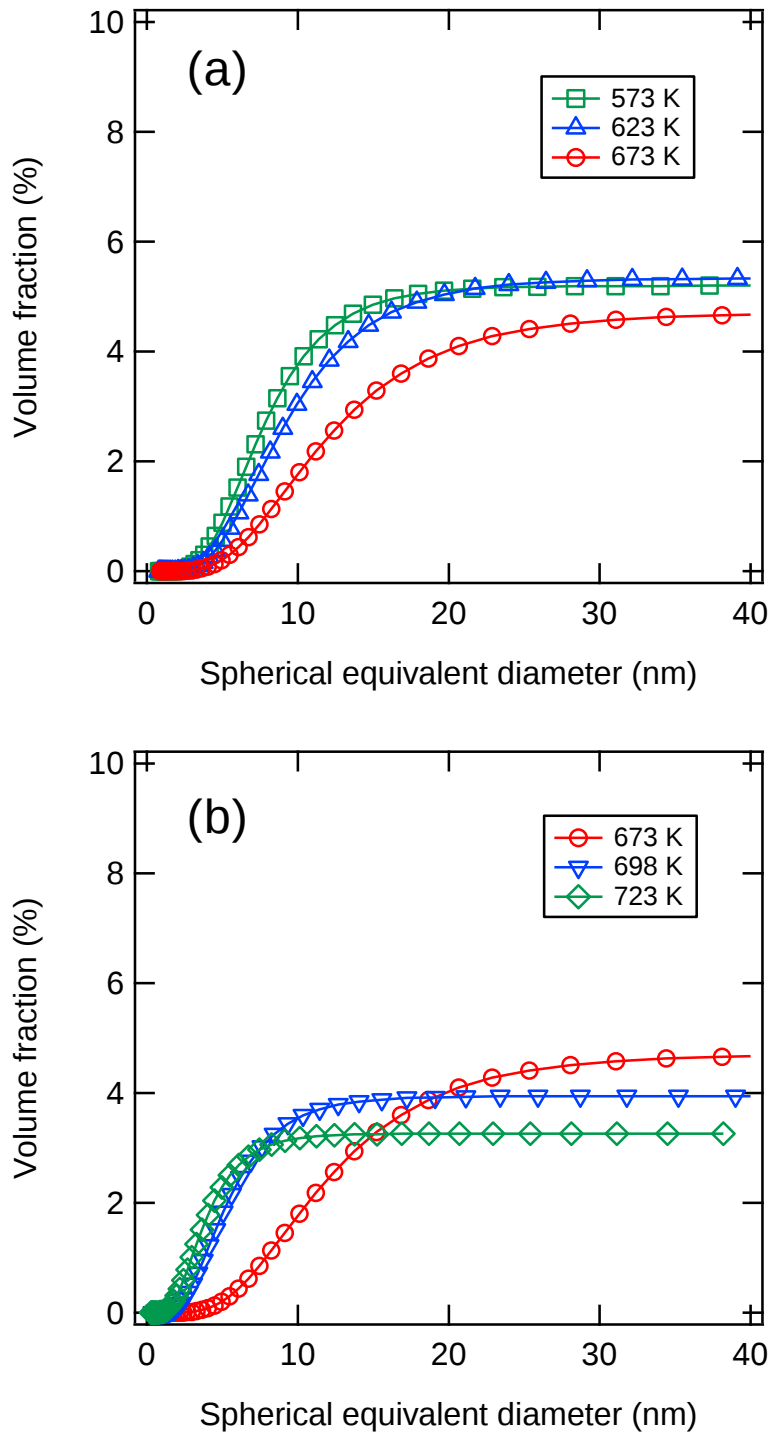


Fig. 3.12. Relationship between sphere equivalent diameter and volume fraction of the high silicon-alloyed medium-carbon steel with different tempering temperatures, (a) 573 K to 673 K, (b) 673 K to 723 K.

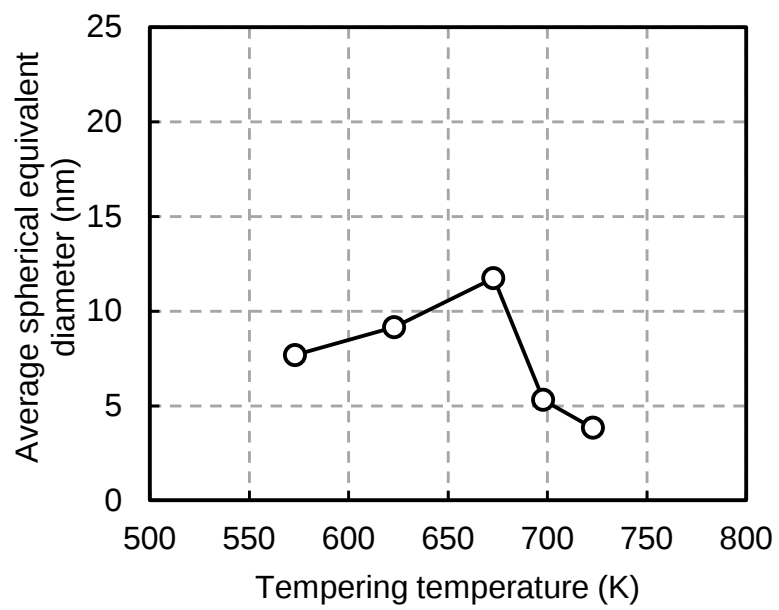


Fig. 3.13. Change in the average spherical equivalent diameter of ϵ carbides tempered for different temperature periods.

3.4.2 降伏強度低下メカニズム

以上の結果から，降伏強度が顕著に低下した焼戻し温度域（673 K～723 K）における Fe 炭化物の析出形態と転位の易動度の関係を示した模式図を Fig. 3.14 に示す。マルテンサイトブロック内に多量析出した板状の ϵ 炭化物は転位と相互作用し転位の運動を阻害しており，高い降伏強度となる。焼戻し温度が上昇すると， ϵ 炭化物が不安定となり一部溶解することで炭化物量が減少する。さらに焼戻し温度が上昇すると， ϵ 炭化物はさらに溶解し χ 炭化物が析出するが，炭化物の析出量はさらに減少する。これら Fe 炭化物の遷移過程における析出量の減少によって，転位の易動度が上昇し，降伏強度が低下したと考えられる。Fig. 3.3 の SEM 像から Fe 炭化物の析出サイトに着目すると，焼戻し温度の上昇に伴ってラス境界での析出物量が増加しており，降伏強度が低下した原因の一つとしてラス中の炭化物の減少もあると考えられる。またこの析出量の大きな変化は降伏後の変形における転位の増殖と回復に影響を及ぼし，転位の増殖と回復のバランスが変化したことによって，加工硬化率もまた大きく変化したと考えられる。 ϵ 炭化物が溶解することで炭化物の析出量は減少するが，析出量減少分の炭素はどのような状態であるのか考える必要がある。そこで ϵ 炭化物が溶解する過程で炭素の移動先について考察する。

炭素の移動先としてマトリクス中の再固溶や残留オーステナイト， ϵ 炭化物中の濃化が考えられ，後者の可能性を検証した。Fig. 3.6 (a)の XRD による ϵ 炭化物の回折ピーク変化を見ると，焼戻し温度の上昇とともに ϵ 炭化物の回折ピークが低角側へシフトしている。これは ϵ 炭化物中の炭素量が増加し格子定数が増加していると考えられる。これまで報告されている ϵ 炭化物 Fe_xC ($2 \leq x \leq 3$)^{3,15-19)}の組成の幅が広いことから， ϵ 溶解中の炭素濃化は妥当だと考えられる。

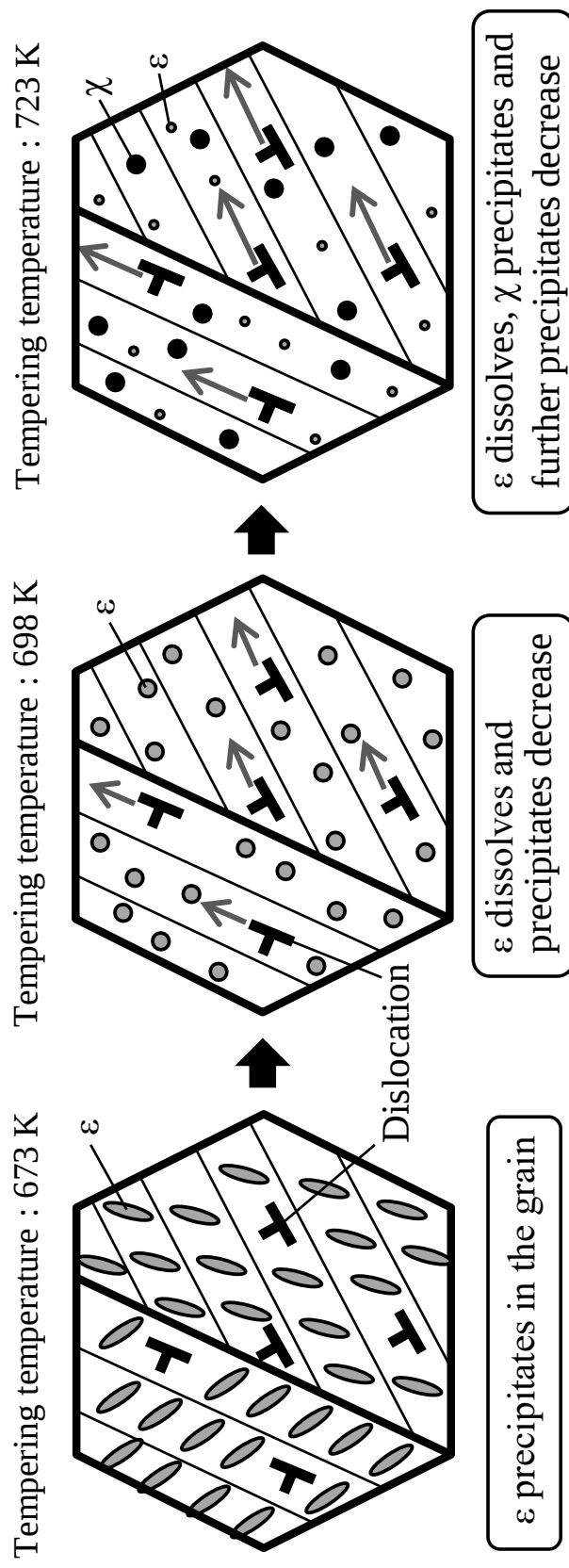


Fig. 3.14. Schematic diagram showing between carbide morphology and dislocation mobility in the transition process from ϵ to χ .

これら現象は Fe 炭化物の遷移過程での析出量の変化が起因していることから、本章の対象である高 Si 含有中炭素鋼に限ったことではなく Si を含有していない中炭素鋼や C 含有量の異なる炭素鋼でも起こりうると推察される。

3.5. 結言

本章では、焼戻しにより種々の Fe 炭化物 (ϵ , θ 等) を分散させた焼戻しマルテンサイト組織を有する高 Si 含有中炭素鋼を作製し、組織と機械特性の関係を調査した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 焼戻しの温度によって、低温 (698 K 以下の焼戻し) で ϵ 炭化物が析出し、中間温度域 (723 K ~ 773 K 焼戻し) では χ 炭化物が析出し、高温 (748 K 以上の焼戻し) では θ 炭化物が析出した焼戻しマルテンサイト組織が形成されていた。
- (2) 本章で得られた焼戻しマルテンサイト組織では、引張強度は焼戻し温度の上昇に伴って連続的に低下するのに対して、降伏強度 (0.2% 耐力) は顕著に低下する低降伏比の領域 (673 K ~ 723 K 焼戻し) があることを新たに見出した。
- (3) 673 K 以下の焼戻しではマルテンサイトブロック内に板状の ϵ 炭化物が多量に析出していた。698 K の焼戻しでは粒状の ϵ 炭化物が析出し、SAXS を新たに用いることでこの炭化物のサイズ、体積分率ともに 673 K 以下の低温焼戻し材と比べて顕著に減少していることを定量的に捉えられた。723 K の焼戻しでは χ 炭化物が析出している他に SAXS を適用することで ϵ 炭化物が析出していることが明らかとなった。この ϵ 炭化物のサイズ、体積分率ともに 698 K の焼戻し材と比べてさらに減少していた。
- (4) 以上の実験結果から、以下のモデルを考察した。マルテンサイトブロック内に多量析出した板状の ϵ 炭化物は転位と相互作用し転位の運動を阻害しており、高い降伏強度となる。焼戻し温度が上昇すると、 ϵ 炭化物が不安定となり一部溶解することで炭化物量が減少する。さらに焼戻し温度が上昇すると、 ϵ 炭化物はさらに溶解し χ 炭化物が析出するが、炭化物の析出量はさらに減少する。これら Fe

炭化物の遷移過程における析出量の減少によって、転位の易動度が上昇し、降伏強度が低下する。

第 3 章の参考文献

- 1) D. P. Antia, S. G. Fletcher and M. Cohen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **32**(1944), 290.
- 2) B. S. Lement, B. L. Averbach and M. Cohen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **46**(1954), 851.
- 3) K. H. Jack: *J. Iron Steel Inst.*, **169**(1951), 26.
- 4) Y. Hirotsu and S. Nagakura: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15**(1974), 129.
- 5) D. Meinhardt and O. Krisement: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **33**(1962), 493.
- 6) Y. Imai, T. Ogura and A. Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13**(1973), 183.
- 7) Y. Imai, T. Ogura and A. Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15**(1975), 79.
- 8) A. S. Kenneford and T. Williams: *J. Iron Steel. Inst.*, **185**(1957), 467.
- 9) C. J. Altstetter and M. Cohen and B. L. Averbach: *Trans. Am. Soc. Met.*, **55**(1962), 287.
- 10) R. M. Horn and R. O. Ritchie: *Metall. Trans. A*, **9A**(1978), 1039.
- 11) W. Lee and T. Su: *J. Mat. Proc. Technol.*, **87**(1999), 198.
- 12) K. H. Jack and S. Wild: *Nature*, **212**(1966), 248.
- 13) W. Woo, M. Ohnuma and X-L. Wang: Neutron Scattering - Applications in Biology, Chemistry, and Materials Science, Chap.12, ed. by F. Fernandez-Alonso and D. L. Price, Academic Press, New York, (2017), 719.
- 14) 牧正志: 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老鶴圃, (2015), 6.
- 15) L. J. E. Hofer, E. M. Cohn and W. C. Peebles: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(1949), 189.
- 16) Ph. Dünner and S. Müller: *Acta Metall.*, **13**(1965), 25.
- 17) B. S. Lement: *Trans. Am. Soc. Met.*, **45**(1953), 597.
- 18) S. Nagakura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(1959), 186.
- 19) K. F. Hale and D. McLean: *J. Iron Steel Inst.*, **201**(1963), 337.

第 4 章 焼戻しマルテンサイト鋼の 疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響

4.1 緒言

地球環境の保全のため自動車の燃費向上と二酸化炭素の排出量低減への対応が強く求められており、パワートレインの電動化や電動車（HV（Hybrid Vehicle）、EV（Electric Vehicle））へのシフトが強まっている。一方、パワートレインの電動化はモーターやバッテリー等の重量物が増加し燃費向上の足かせとなっており、自動車機械部品の小型・軽量化のため部品の高強度化が求められている。特殊鋼棒鋼・線材から造られる自動車機械部品の高強度化は主に疲労強度の向上である。一般に疲労強度は引張強度や硬さと相関があり¹⁾、一次近似解として疲労強度の向上には引張強度や硬さの向上が有効である。しかしながら、引張強度や硬さの過剰な向上は、例えば、切削や冷間加工を施す自動車機械部品にとって被削性や加工性の低下^{2,3)}となり、部品製造コストの大幅な増加につながる。このような課題を解決する手段の一つとして、引張強度に対して疲労強度を高めること、つまり耐久比（＝疲労強度／引張強度）の向上が有効である。疲労強度、耐久比は組織や強化機構によって変化することが知られている。同じ引張強度で比較した場合、フェライト・パーライト組織より焼戻しマルテンサイト組織の方が疲労強度は高く、また疲労強度や耐久比の向上に固溶強化、析出強化は有効であるが、転位強化は効果がないとされている^{4,5)}。また降伏強度^{6,7)}同様に、疲労強度、耐久比も析出物の形態変化や分散状態によって変化することが報告されている。例えば、Yokoi⁸⁾らは疲労特性に及ぼすフェライト組織中の Cu の存在状態の影響を調査し、固溶もしくはクラスター状態の Cu は疲労強度、耐久比を向上させるが、微細な Cu

析出物は疲労強度の増加に比べて引張強度をより顕著に増加するため耐久比は Cu の固溶状態と比べて顕著に低下する。これは、繰返し変形の初期で微細な Cu 析出物が転位にせん断され再固溶し、繰返し軟化が生じたためと考察している。Murakami⁹⁾らはフェライト中に Ti 炭化物を析出したフェライト・マルテンサイト組織を用いて疲労強度を支配する因子を調査し、Ti 炭化物の直径が約 7 nm で疲労強度が最大となり、7 nm 以上では疲労強度と粒子間距離には相関関係があることを示している。しかしながら、析出強化に有効な nm オーダーの微細炭化物の形態変化や分散状態が疲労特性に及ぼす影響について系統的に研究した例はほとんどない。

そこで本章では、焼入れ焼戻しで析出するセメンタイトの量を極力少なくし、V 炭化物が主たる析出物となる成分系を用いて、焼戻しにより V 炭化物の分散状態を変化させた焼戻しマルテンサイト組織を作製し、V 炭化物が疲労特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

供試鋼の化学成分を Table 4.1 に示す。本供試鋼は 0.1 mass%C-2.0 mass%Mn をベースに V を含有した低炭素鋼を用いた。焼入れ後、高温焼戻しで析出するセメンタイトの量を極力少なくして、V 炭化物が主たる析出物となるようにする目的で、V の含有量は、C の含有量に対して V 炭化物の化学量論組成となる 0.6 mass%とした。また焼入れ直前のオーステナイト粒粗大化を抑制するために Ti を 0.02 mass%含有した。真空溶解で溶製した 150 kg の鋼塊を 1523 K 以上に加熱した後、熱間鍛伸により直径 25 mm の丸棒に成形した。次に丸棒を 1173 K に加熱し、3.6 ks 保持する条件で焼準を行った後、外周切削によって直径 15 mm、長さ 115 mm の円柱状試験片に加工した。これら円柱状試験片を焼入れ焼戻しするため 1323 K に加熱し 3.6 ks 保持した後、4%食塩氷水に焼入れ処理し 573 K~948 K の温度で 3.6 ks 保持し焼戻し処理を行った。これら熱処理により、いずれの供試材も Fig. 4.1 に示すように焼戻しマルテンサイト組織が得られた。ここで、ミクロ組織は 2%ナイトール溶液で腐食することによって光学顕微鏡で観察した。Fig. 4.2 に焼戻し処理後のビッカース硬さを示す。硬さ試験はフューチュアテック製 FV-100e を使用し、試験力 98.07 N、試験力の保持時間 10 s の条件で行った。供試鋼において、V 炭化物の析出による 2 次硬化は 773 K 以上の焼戻しで発現することから、773 K~918 K で焼戻した試験片を機械試験に供した。

4.2.2 組織観察および V 炭化物の定量評価

焼戻し温度に対する V 炭化物の形態変化と分布状態を調べるために、電界放出型透過型電子顕微鏡 (Field emission transmission electron microscopy: FE-TEM) で組織観察を行った。TEM 観察は JEOL 製 JEM-2100F を用いて

Table 4.1. Chemical composition of steel (mass%).

C	Mn	P	S	V	Ti	N
0.10	2.02	0.005	0.001	0.61	0.02	0.0031

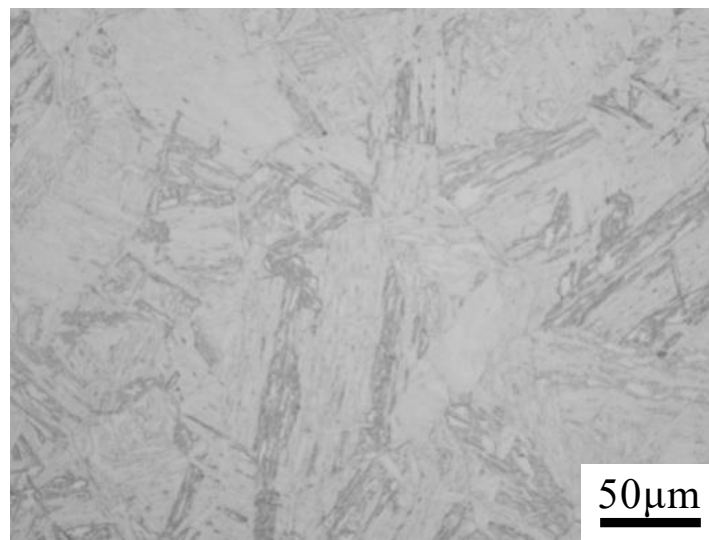


Fig. 4.1. Optical micrograph of martensite tempered at 873 K.

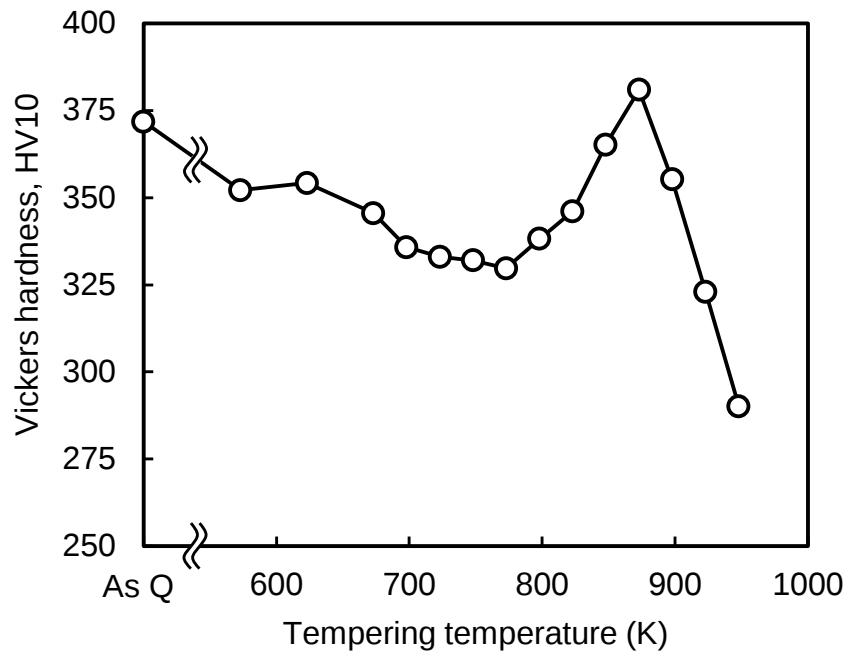


Fig. 4.2. Vickers hardness of martensite tempered for different temperature periods.

加速電圧 200 kV で行った。観察面は円柱状試験片の長手方向に垂直な断面となるように試料を切り出した。その後、観察試料はエメリー紙で厚さ 60 μm まで研磨した後、打抜きパンチを用いて直径 3 mm の試料を打ち抜き、ツイングジェット電解研磨によって薄膜試料を作製した。電解研磨は Struers 社製 TenuPol-5 を用いて電解研磨液を 5 % 過塩素酸-氷酢酸溶液とし、70 V - 0.1 A の条件で行った。析出物の同定は FE-TEM によるナノビーム回折図形 (Nano-beam diffraction: NBD) の解析で行った。

V 炭化物の定量評価は X 線小角散乱法 (Small angle X-ray scattering: SAXS) で行った。SAXS で得られる散乱プロファイルを絶対強度化することで、鋼中の第 2 相粒子のサイズや量を定量化することができる。SAXS 測定は Rigaku 製 NANO-Viewer の Mo-K α 線 (波長 0.07093 nm) 仕様を使用した。測定した散乱ベクトル q の範囲は $0.1 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$ である。但し、 q は散乱ベクトルのスカラー量である。ここで散乱ベクトル q は X 線の散乱角と X 線波長で決まる値であり、 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ (2θ : 散乱角, λ : X 線波長) で表せる。試料は機械研磨により 100 μm 以下の薄膜を作製した。

4.2.3 引張試験および疲労試験

焼入れ焼戻しした試験片の中心部から平行部直径 8 mm の 14A 号引張試験片 (JIS Z 2241) と平行部直径 6 mm の回転曲げ疲労試験片を作製した。引張試験片と回転曲げ疲労試験片の形状を Fig. 4.3, Fig. 4.4 に示す。引張試験は島津製作所製 250 kN オートグラフ (精密万能試験機) を使用し、クロスヘッド変位速度 10 mm/min. の一定条件で行った。ひずみは島津製作所製差動トランス式伸び計を用いて測定した。疲労試験は島津製作所製小野式回転曲げ疲労試験機を使用し、応力比 -1 の完全両振り、回転数 3600 rpm (周波数 60 Hz) の条件で行った。本章における疲労試験では、繰返し数 1.0×10^7 回で破断しなかった応力振幅の最大値を疲労強度 (疲労限度) とした。

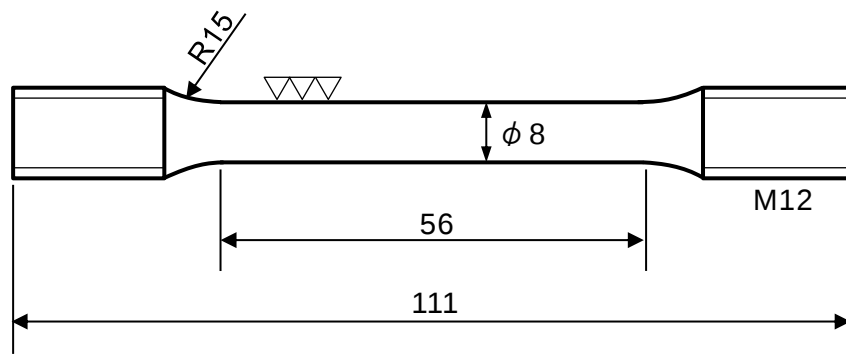


Fig. 4.3. Tensile test specimen.

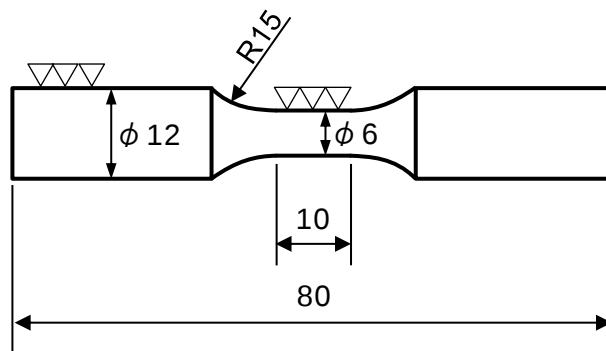


Fig. 4.4. Rotary bending fatigue test specimen.

4.2.4 引張圧縮変形による繰返し応力－ひずみ曲線の測定

繰返し変形（引張圧縮変形）を受けた材料は、応力振幅やひずみ振幅が変動した後、それぞれ飽和値に達し定常ヒステリシスループを形成する^{10,11)}。異なるひずみ振幅の定常ヒステリシスループの先端を結んだ曲線は、飽和後の応力振幅とひずみ振幅の関係を示すものであり、これを繰返し応力－ひずみ曲線と呼ばれる¹²⁾。引張圧縮変形で求めた繰返し応力－ひずみ曲線と単純引張変形で求めた引張応力－ひずみ曲線を比較することによって、繰返し荷重下で硬化するか軟化するか確認できることが知られている¹³⁾。繰返し硬化・軟化特性を調べるために、繰返し応力－ひずみ曲線を測定した。本実験では、島津製作所製 EHF-ED10/TQ-40L（油圧サーボ式強度試験機）による引張圧縮試験を用いた多段振幅漸増法（multiple step test）¹²⁾を採用した。多段振幅漸増法のひずみ制御プログラムを Fig. 4.5 に示す。ひずみ振幅 $\Delta\varepsilon$ を 0.001 から 0.020 まで各ひずみ振幅で 100 サイクル試験し、0.001 ピッチで増加させ、応力比－1 の完全両振り、試験速度 0.001/sec. の一定条件で行った。ひずみの計測および制御に DYNASTRAIN を用いた。焼入れ焼戻しした試験片の中心部から平行部 6 mm の引張圧縮試験片を作製した。引張圧縮試験片の形状を Fig. 4.6 に示す。

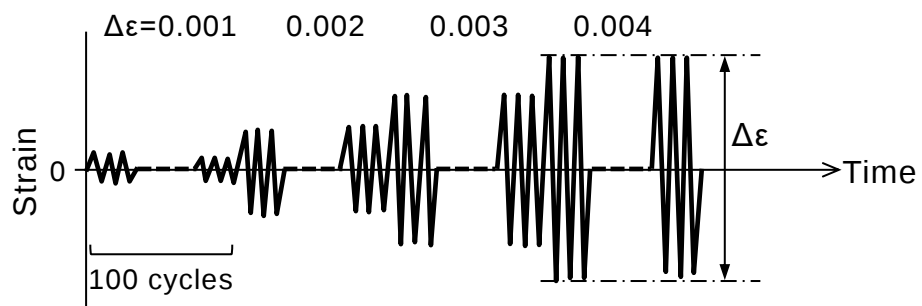


Fig. 4.5. Multiple step test program for obtaining an approximate cyclic stress-strain curve.

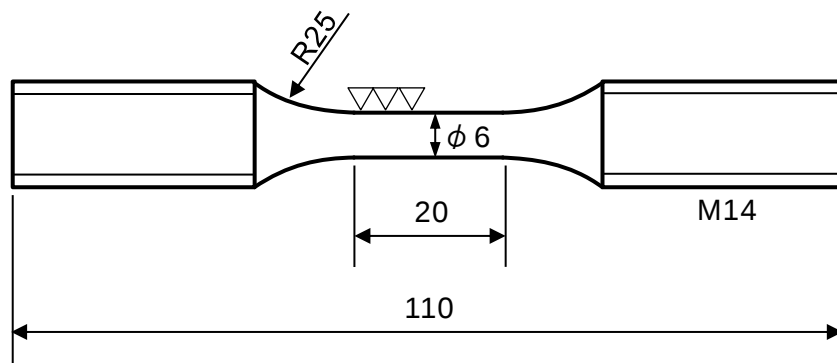


Fig. 4.6. Tension compression test specimen.

4.3 実験結果

4.3.1 組織観察および V 炭化物の定量評価

各焼戻し温度での V 炭化物の分散状態を調査した。

Fig. 4.7 に 823 K, 873 K と 918 K の焼戻しにより生成した nm サイズの微細析出物の TEM 像を示す。いずれの焼戻し温度においても、母相 (α -Fe) の {100} 面に沿った板状析出物が観察され、ナノビーム回折図形 (NBD) の解析により、いずれも立方晶の V 炭化物¹⁴⁾である。一方、823 K より低温の焼戻しでは V 炭化物は観察されていない。823 K と 873 K の焼戻しでは、焼戻し温度の上昇により V 炭化物の析出量は顕著に増加し、その大きさは 5 nm 程度から 10 nm 程度に大きくなっている。一方、873 K と 918 K の焼戻しでは、焼戻し温度の上昇により V 炭化物は 10nm 程度から 20nm 程度へ顕著に粗大化し、炭化物の間隔は広がっている。

SAXS による測定結果の前に、SAXS で求められる散乱プロファイルについて説明する。Fig. 4.8 に小角散乱法による散乱プロファイルの模式図を示す。横軸に散乱ベクトル、縦軸に散乱強度で示される散乱プロファイルには、上に凸な散乱がない曲線（点線：曲線①）と上に凸な散乱がある曲線（実線：曲線②）の特徴的な 2 つの曲線がある。前者はより大きな組織により生じる q^{-4} の依存性を示すバックグラウンドと q に依存しないバックグラウンドの複合したものとなっている¹⁵⁾。後者はこのバックグラウンドに第 2 相粒子による散乱が加わったもので、曲線①と②の差分が第 2 相粒子の散乱である。第 2 相粒子の散乱プロファイルは(4.1)式で表され、散乱強度の大小は第 2 相粒子の数密度 N と母相と第 2 相粒子の散乱長密度差 $\Delta\rho$ の 2 乗の積に依存する。

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty N(r)V^2(r)f(r)F^2(q,r) dr \quad (4.1)$$

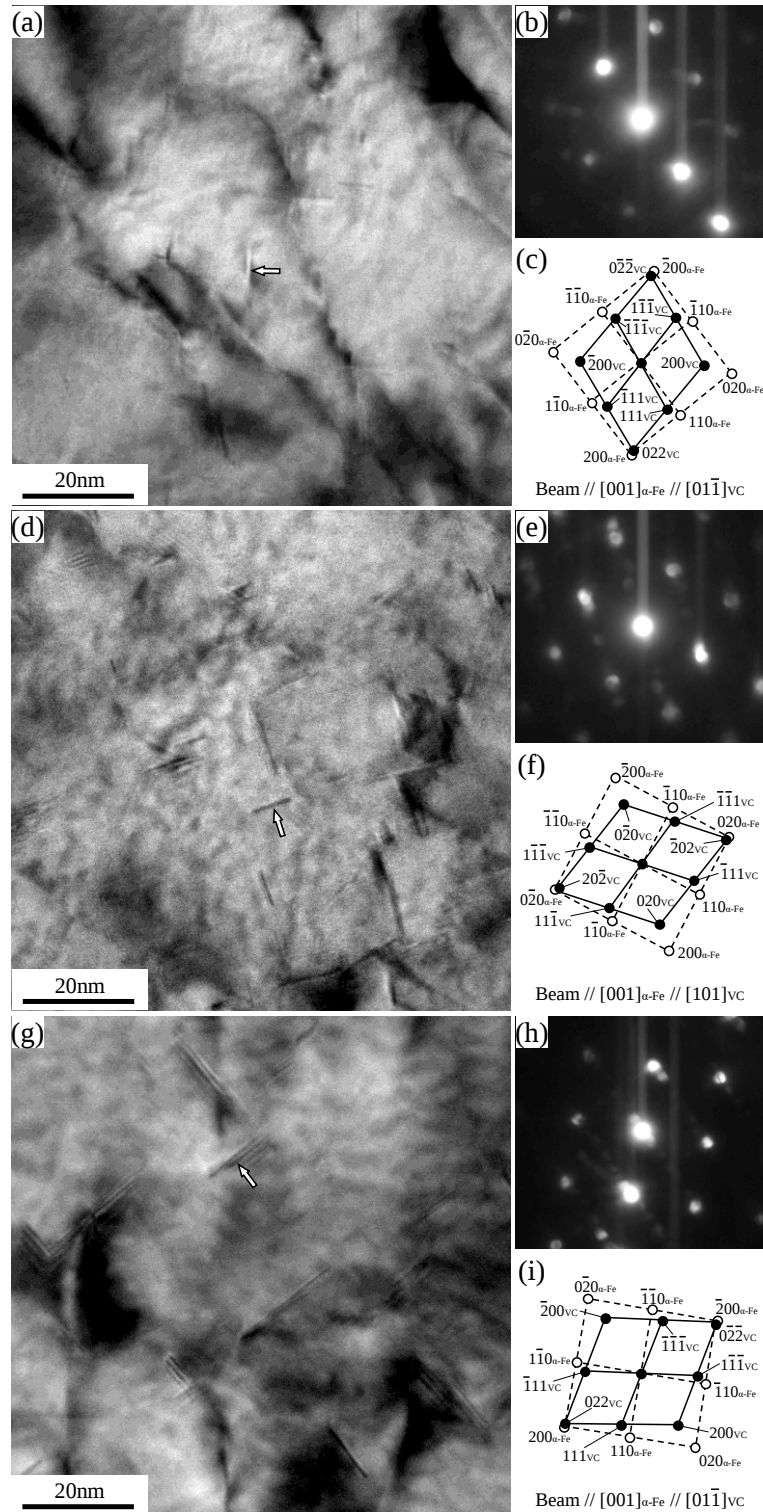


Fig. 4.7. TEM images of carbides in martensite tempered for various periods, (a) 823 K, (b) NBD taken from (a), (c) key diagram corresponding to (b), (d) 873 K, (e) NBD taken from (d), (f) key diagram corresponding to (e), (g) 918 K, (h) NBD taken from (g), (i) key diagram corresponding to (h).

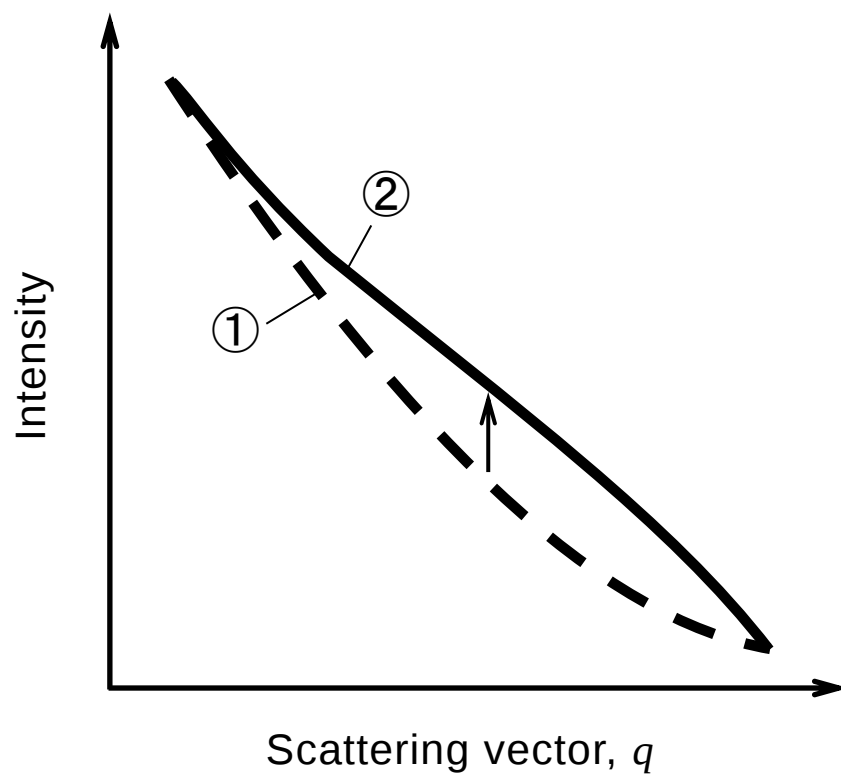


Fig. 4.8. Schematic diagram of the scattering profile for SAXS.

ここで $I(q)$ は散乱強度, $\Delta\rho^2$ は母相と第 2 相粒子の散乱長密度の差 (散乱長コントラスト), $N(r)$ は半径 r の第 2 相粒子の数密度, $V(r)$ は第 2 相粒子の体積, $f(r)$ は第 2 相粒子のサイズ分布関数, $F(q,r)$ は第 2 相粒子の形状因子である。

Fig. 4.9 に種々の温度で焼戻しした試料の SAXS による散乱プロファイルを示す。焼入れまま材では散乱コントラストが小さく, nm サイズの第 2 相粒子に対応する測定領域 ($0.1 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$) には上に凸な散乱は観察されない。その一方, V 炭化物が析出している 823 K~918 K の焼戻し材では焼入れまま材と比較して nm サイズの粒子に対応する上に凸な散乱が明瞭に観察される。散乱プロファイルの形状が焼戻し温度によって大きく変化していることから, V 炭化物の分散状態が大きく変化していることが推測できる。823 K から 873 K の焼戻しでは, 焼戻し温度の上昇とともに散乱強度が上昇していることから, V 炭化物の析出量が顕著に増加していることがわかる。一方, 873 K から 918 K の焼戻しでは, low- q 域で散乱強度が上昇し, high- q 域で散乱強度が減少していることから, V 炭化物が顕著に粗大化していることがわかる。

4.3.2 機械特性

V 炭化物の分散状態が異なる焼戻しマルテンサイト組織に対して, 引張試験および疲労試験を行った。Fig. 4.10 に引張試験で得られた公称応力-公称ひずみ (S-S) 曲線, Fig. 4.11 に応力振幅-破断までの繰返し数 (S-N) 曲線を示す。また焼戻し温度に対する引張強度 (σ_{UTS}), 0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$), 疲労限度 (σ_w) および耐久比 ($\sigma_w/\sigma_{\text{UTS}}$) の変化を Fig. 4.12 に示す。

V 炭化物が析出し, その析出量が増加する 773 K~873 K の焼戻しでは, 焼戻し温度の上昇とともにいずれの強度 (引張強度, 0.2%耐力, 疲労限度) も大きく上昇する。一方, V 炭化物が顕著に粗大化する 873 K~918 K の焼戻しでは, 焼戻し温度の上昇とともに引張強度, 0.2%耐力は著しく低下す

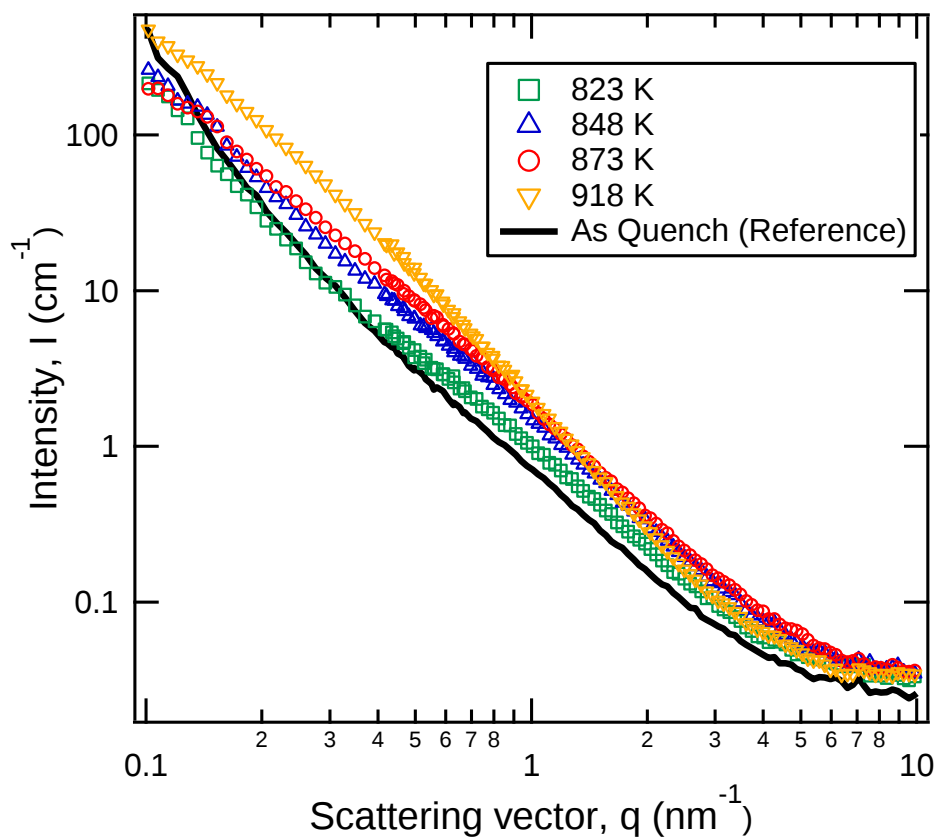


Fig. 4.9. SAXS profiles of the vanadium-added martensitic steel with different tempering temperatures, 823 K to 918 K. SAXS profile of the as quench sample is shown as a reference for other.

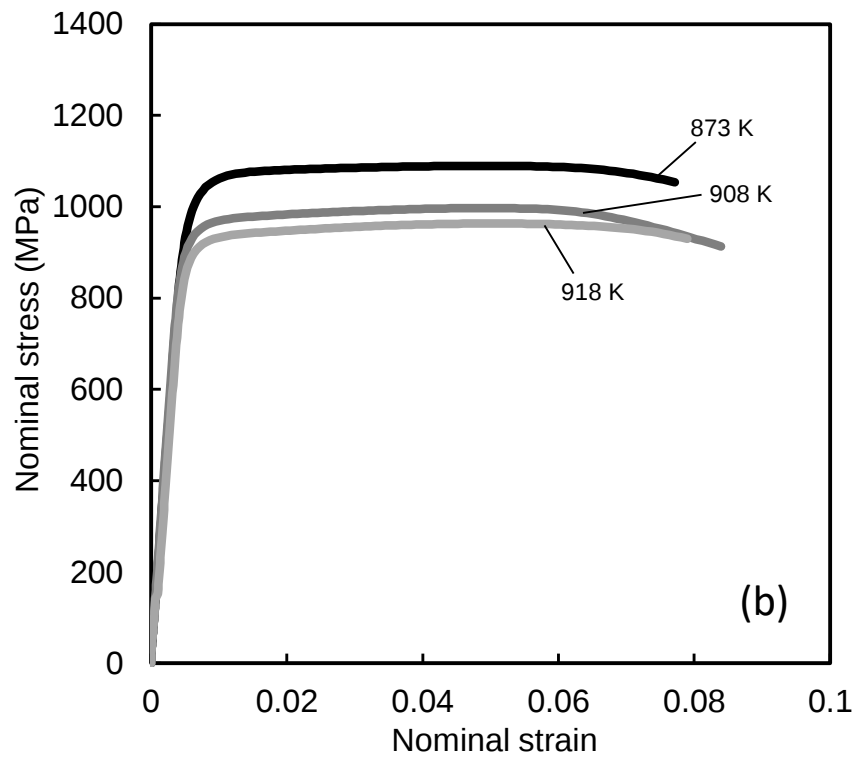
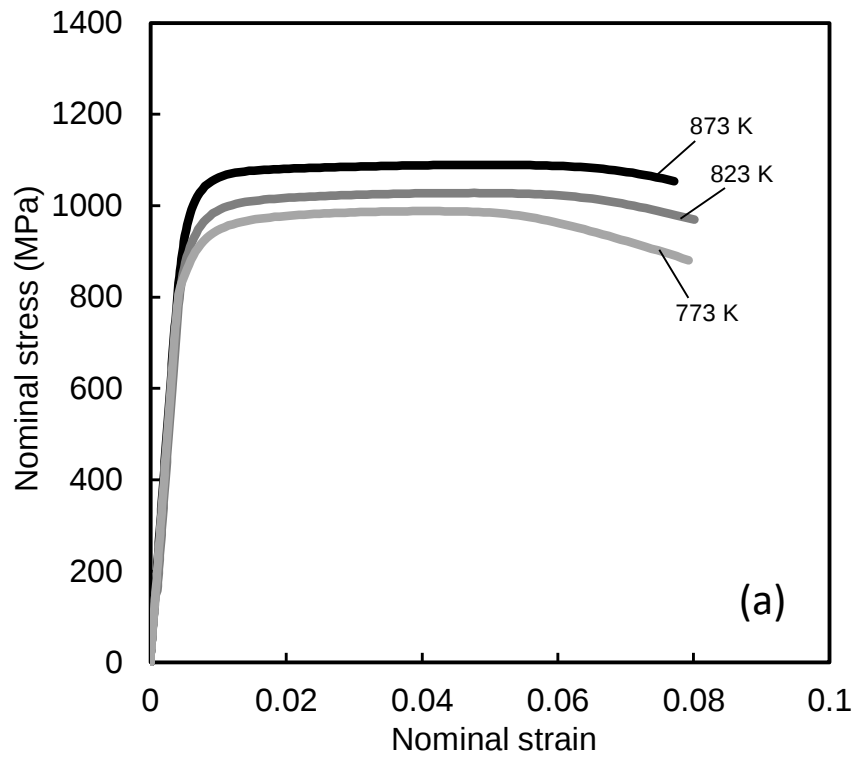


Fig. 4.10. Nominal stress-strain curves of martensite tempered for different temperature periods, (a) 773 K to 873 K, (b) 873 K to 918 K.

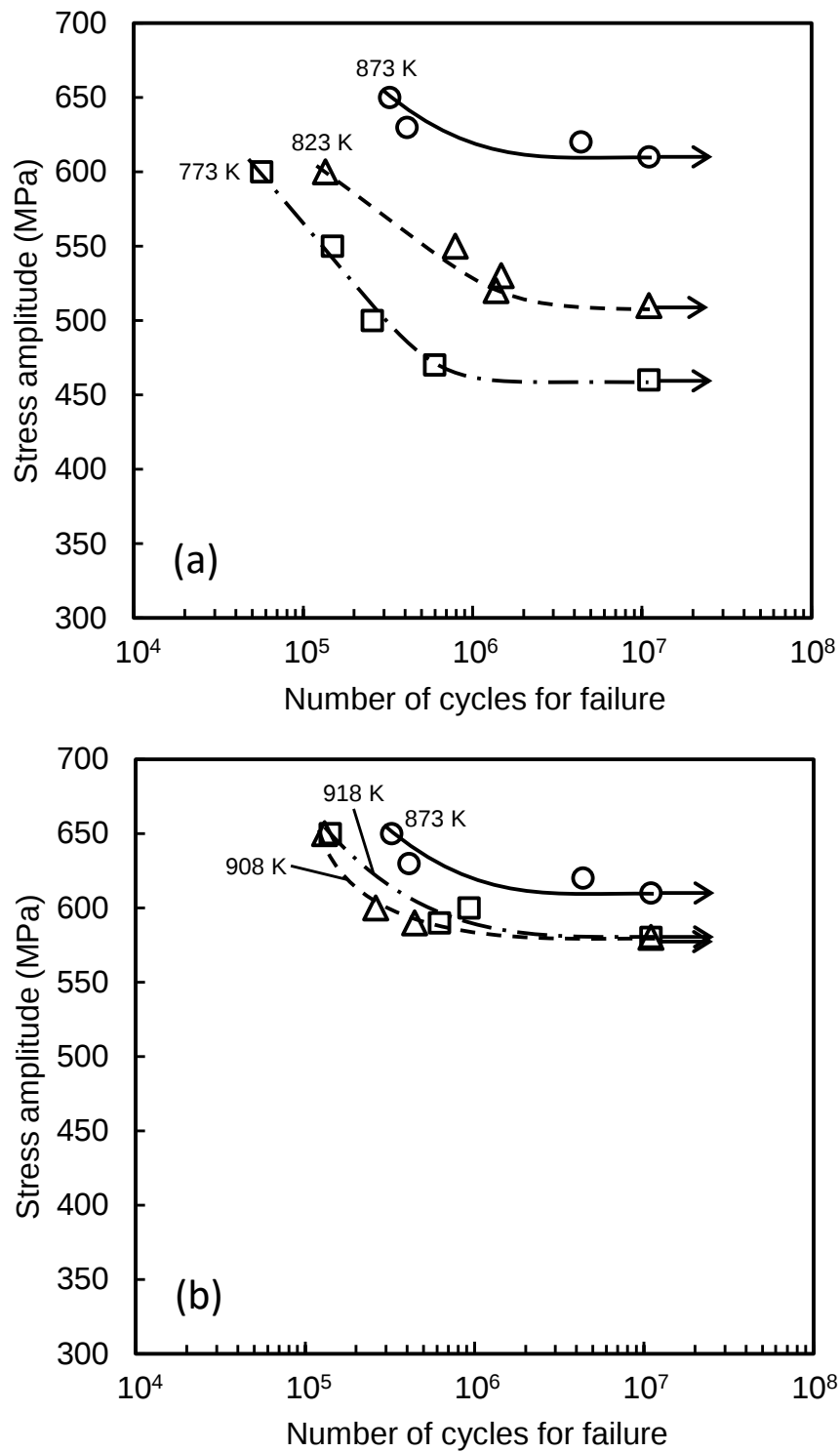


Fig. 4.11. Stress-number of cycle curves of martensite tempered for different temperature periods, (a) 773 K to 873 K, (b) 873 K to 918 K.

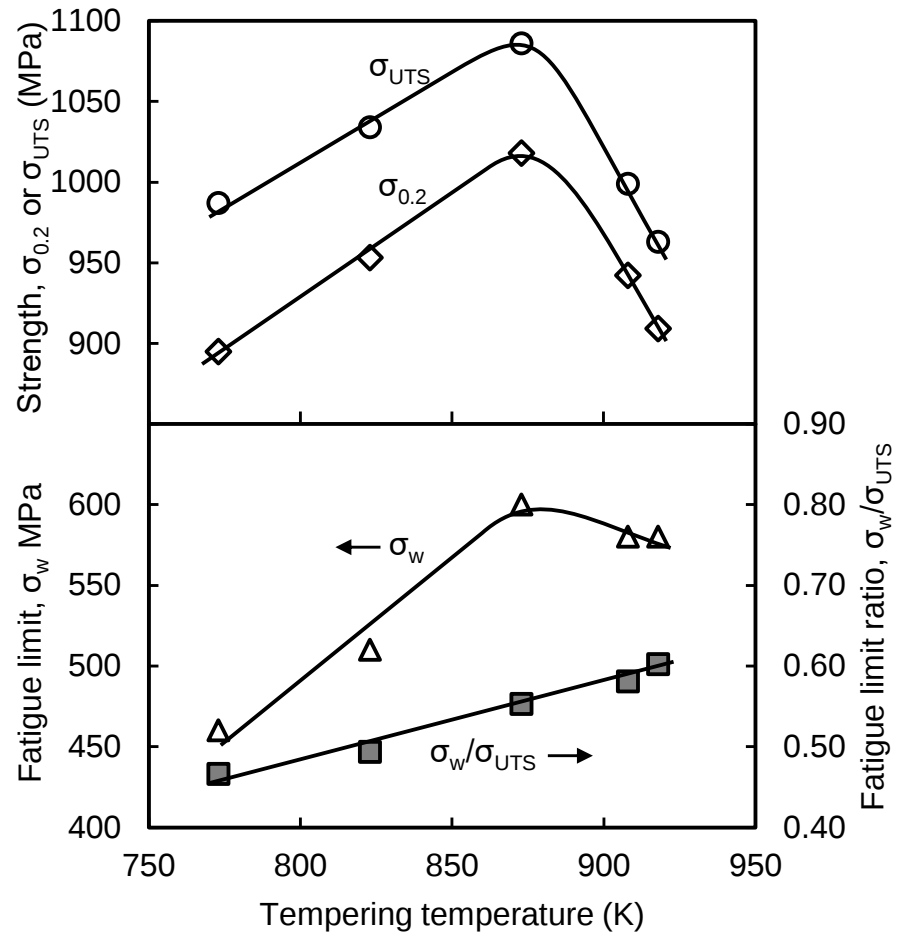


Fig. 4.12. Change in the tensile strength, 0.2% proof stress, fatigue limit and fatigue limit ratio of martensite tempered for different temperature periods.

るのに対して、疲労限度の低下量は小さく、高い疲労限度を維持している。疲労限度と引張強度の比である耐久比で整理すると、焼戻し温度の上昇とともに耐久比は上昇し、引張強度や硬さのピークより過時効の方が耐久比は高いことがわかる。

4.4 考察

4.4.1 V 炭化物量の評価

Fig. 4.9 の散乱プロファイルから V 炭化物の定量化を試みた。バックグラウンドのリファレンスとなる焼入れまま材の散乱プロファイルを種々の温度で焼戻しした試料の散乱プロファイルから差し引くことで炭化物からの散乱のみを抽出した。その結果を Fig. 4.13 に示す。抽出した散乱プロファイルを上述した(4.1)式でフィッティングすることで炭化物のサイズ分布、数密度および体積分率を導出した。フィッティングにおいて、第 2 相粒子は V 炭化物とし、炭化物の形状は 823 K~873 K の焼戻しで円盤状、918 K の焼戻しで円盤状から厚みを持った回転楕円体とし、サイズ分布関数は対数正規分布と仮定した。Fig. 4.14 に V 炭化物のサイズ分布、Fig. 4.15 に V 炭化物のサイズ、数密度および体積分率を示す。Fig. 4.14 の横軸は円盤の直径または回転楕円体の長径とする。

強度ピークである 873 K の焼戻しまで、焼戻し温度の上昇とともに V 炭化物の円盤直径は大きくなりながら、その体積分率は 0.7 vol.%まで顕著に増加する。したがって、773 K~873 K の焼戻しにおける強度（0.2%耐力，引張強度，疲労限度）の上昇は，この V 炭化物による析出量の顕著な増加が起因していると推察する。0.7 vol.%の体積分率は Thermo-Calc による熱力学平衡計算と一致することから，強度ピークである 873 K の焼戻しで V 炭化物の体積分率はほぼ飽和していると考えられる。

一方，918 K の焼戻しでは，体積分率は 0.7 vol.%とほぼ変わらないのに対して，V 炭化物の回転楕円体短径，長径ともに顕著に大きくなり，数密度が減少していることから，粒子間距離が広がっていると考えられる。したがって，873 K~918 K の焼戻しにおける強度（0.2%耐力，引張強度）の低下は，この V 炭化物の粗大化に伴う粒子間距離の増大が起因していると推察する。908 K，918 K の焼戻し（過時効）における疲労限度の低下抑

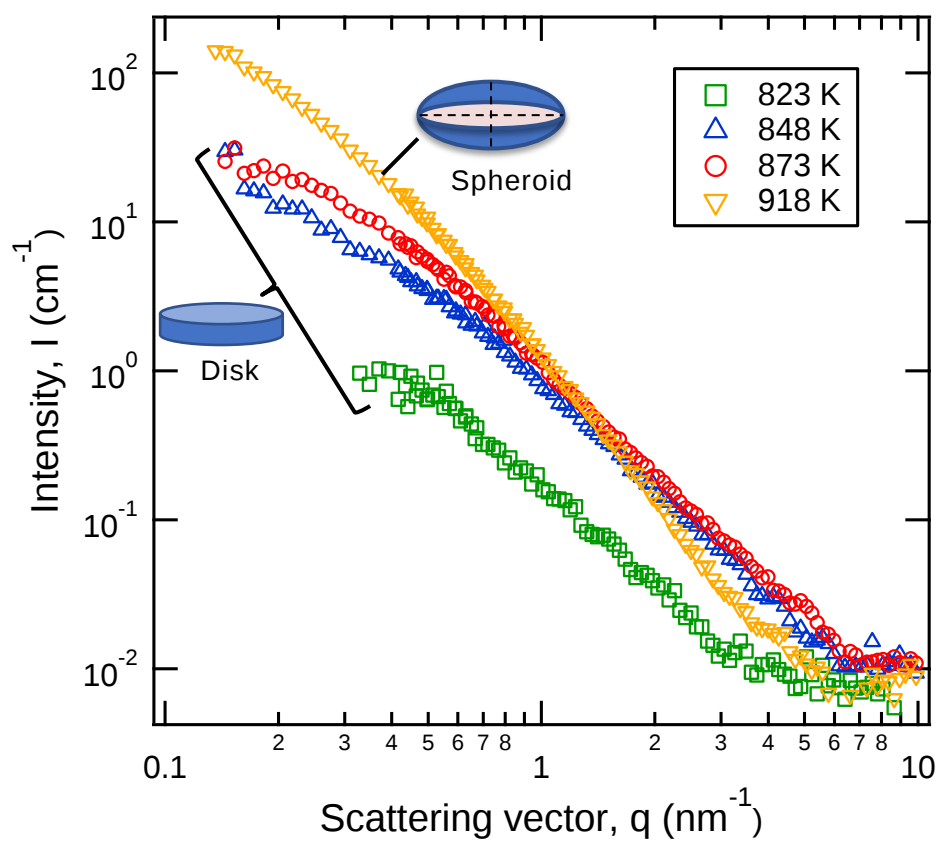


Fig. 4.13. SAXS profiles of the vanadium-added martensitic steel with different tempering temperatures, 823 K to 918 K, subtracted by the profile of the as quench sample.

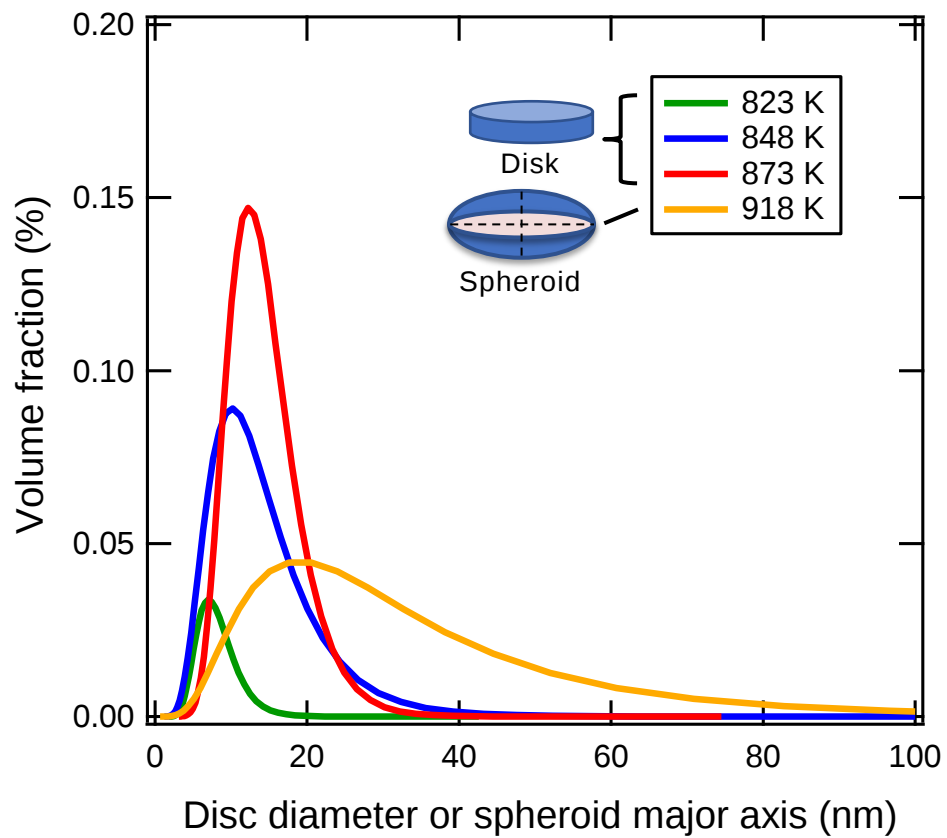


Fig. 4.14. Size distribution of vanadium carbide with different tempering temperatures, 823 K to 918 K.

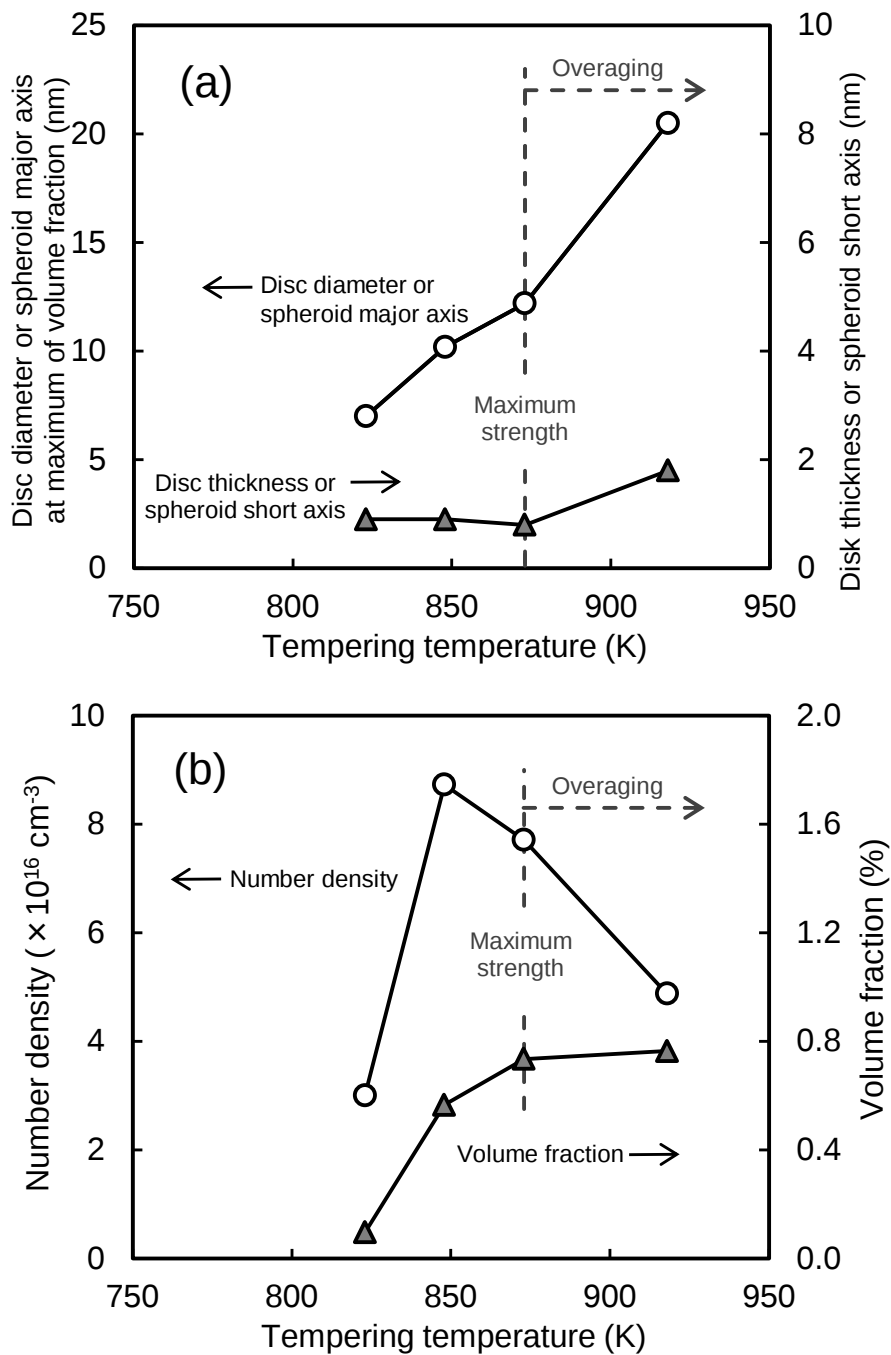


Fig. 4.15. Change in the dispersion state of vanadium carbides tempered for different temperature periods, (a) disc diameter or spheroid major axis at maximum of volume fraction and disc thickness or spheroid short axis and (b) number density and volume fraction.

制については次項以降にて考察する。

4.4.2 繰返し硬化・軟化特性

本章では、疲労限度の差異について議論するために繰返し変形（引張圧縮変形）と単純引張変形の各応力－ひずみ曲線から求めた弾性限を比較し、繰返し硬化・軟化特性を調査した。疲労限度は繰返し変形で発生した微小き裂がそれ以上大きく進展しない応力振幅値であり、微小き裂が進展するか停留するかはき裂先端の局所的な降伏の大きさに依存すると考え、本研究では弾性限に着目した。繰返し変形による弾性限が単純引張変形による弾性限より高い場合、繰返し荷重下で硬化した（繰返し硬化）と考え、それぞれの弾性限の差を繰返し硬化量とした。一方、繰返し変形による弾性限が単純引張変形による弾性限より低い場合、繰返し荷重下で軟化した（繰返し軟化）と考えた。弾性限は、応力－ひずみ曲線における弾性変形域の直線からずれた位置での応力値とした。Fig. 4.16 に繰返し変形による多段振幅漸増法から得られた各ひずみ振幅の定常ヒステリシスループと繰返し応力－ひずみ曲線、Fig. 4.17 に繰返しまたは単純引張変形の応力－ひずみ曲線から求めた弾性限を示す。また焼戻し温度に対する繰返し変形と単純引張変形の各弾性限および繰返し軟化量の変化を Fig. 4.18 に示す。

いずれの供試材も、単純引張変形の弾性限より繰返し変形の弾性限が低く、繰返し軟化が生じている。それぞれの弾性限の差を繰返し軟化量とすると、焼戻し温度の上昇とともにその軟化量は小さくなる。過時効（908 K, 918 K の焼戻し）では、焼戻し温度が高温になるにつれて単純引張変形の弾性限は顕著に低下しているのに対して、繰返し変形の弾性限は焼戻し温度によらずほとんど低下しない。この焼戻し温度に対する繰返し変形による弾性限の変化は疲労限度の変化と似ている。Fig. 4.19 に繰返し変形による弾性限と疲労限度の関係を示す。繰返し変形による弾性限と疲労限度は正の相関関係にあることがわかる。以上の結果から、過時効で疲労限度が

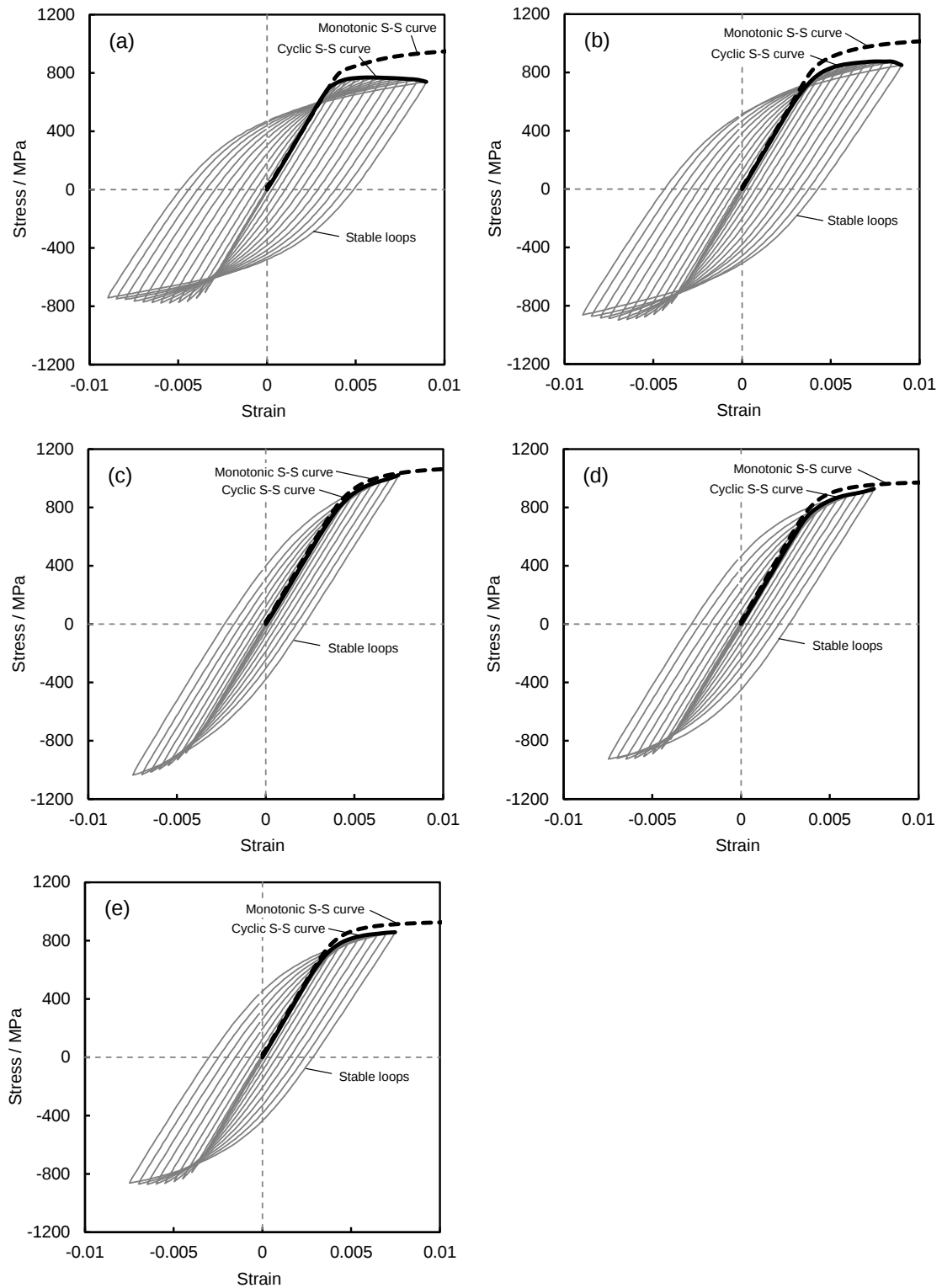


Fig. 4.16. Cyclic stress-strain curves derived from a stable hysteresis loop of each strain in cyclic deformation of martensite tempered for different temperature periods, (a) 773 K, (b) 823 K, (c) 873 K, (d) 908 K and (e) 918 K.

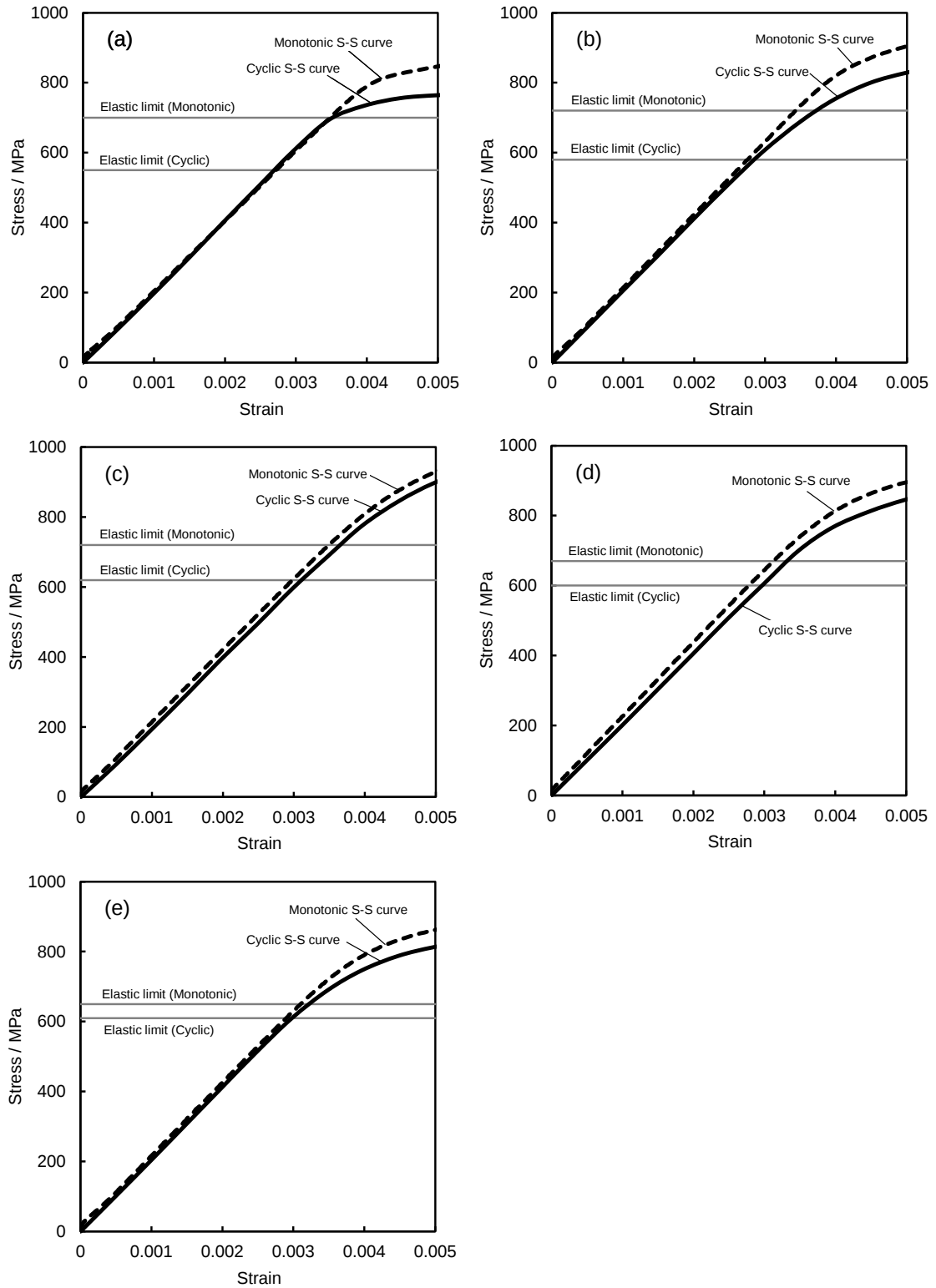


Fig. 4.17. Elastic limit derived from monotonic and cyclic stress-strain curves of martensite tempered for different temperature periods, (a) 773 K, (b) 823 K, (c) 873 K, (d) 908 K and (e) 918 K.

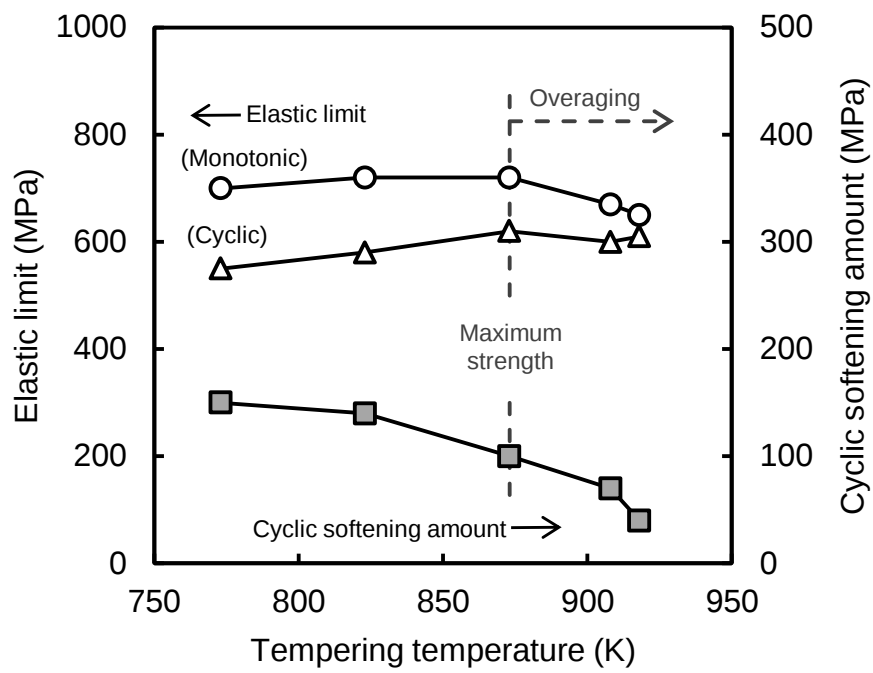


Fig. 4.18. Change in the elastic limits of monotonic and cyclic deformation and cyclic softening amount tempered for different temperature periods.

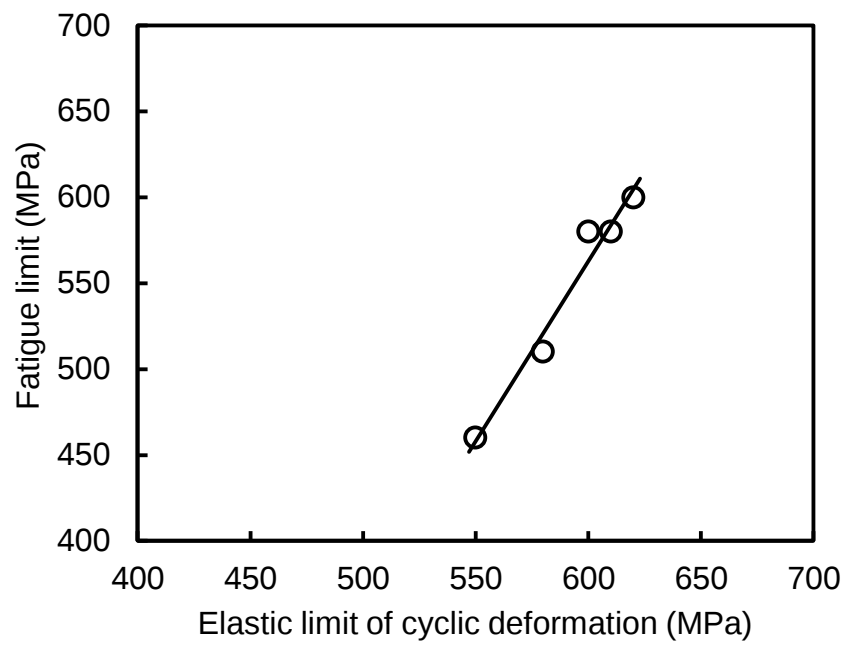


Fig. 4.19. Relationship between elastic limit of cyclic deformation and fatigue limit.

維持されるのは、繰返し変形による弾性限が高く維持され、繰返し軟化量が小さいことが起因していると考えられる。

4.4.3 過時効における疲労限度低下抑制メカニズム

次に過時効における焼戻し温度に対する降伏強度、疲労限度の変化について考察する。降伏とは多量の転位が運動して巨視的な塑性変形が生じることであり、析出強化した材料の場合、析出物と転位との相互作用によって転位の運動が妨げられる。Fig. 4.20 に析出強化機構の模式図を示す。転位が運動するには、転位が析出物を切断して通過するか（粒子切断機構；Fig. 4.20 (a)）¹⁶⁾、転位が析出物間を張り出し、張り出した部分において転位成分の正負による合体消滅が起こることで粒子周りに転位ループを残して通過するか（バイパス機構または Orowan 機構；Fig. 4.20 (b)）¹⁷⁾である。転位の通過により析出物がせん断される最大径（臨界粒子径）は析出物の硬さから見積られ、V 炭化物の臨界粒子径は 7nm と小さい¹⁸⁾。したがって、V 炭化物が析出した供試材の多くは、Orowan 機構によって転位が析出物間を運動したと考えられる。

過時効において焼戻し温度が高温になるにつれて降伏強度が低下したのは、V 炭化物の粗大化とともに粒子間距離が広がり、転位が析出物間を張り出し、転位ループを形成するのに必要な力が低下したからである。一方、疲労試験での応力振幅はいずれも降伏強度より低く、転位が析出物間を大きく張り出す前に転位のすべり方向やすべり面が変わるため、過時効により V 炭化物の粒子間距離が広がったとしても転位の運動は十分妨げられ、疲労限度は大きく低下することなく維持されたと推測される。

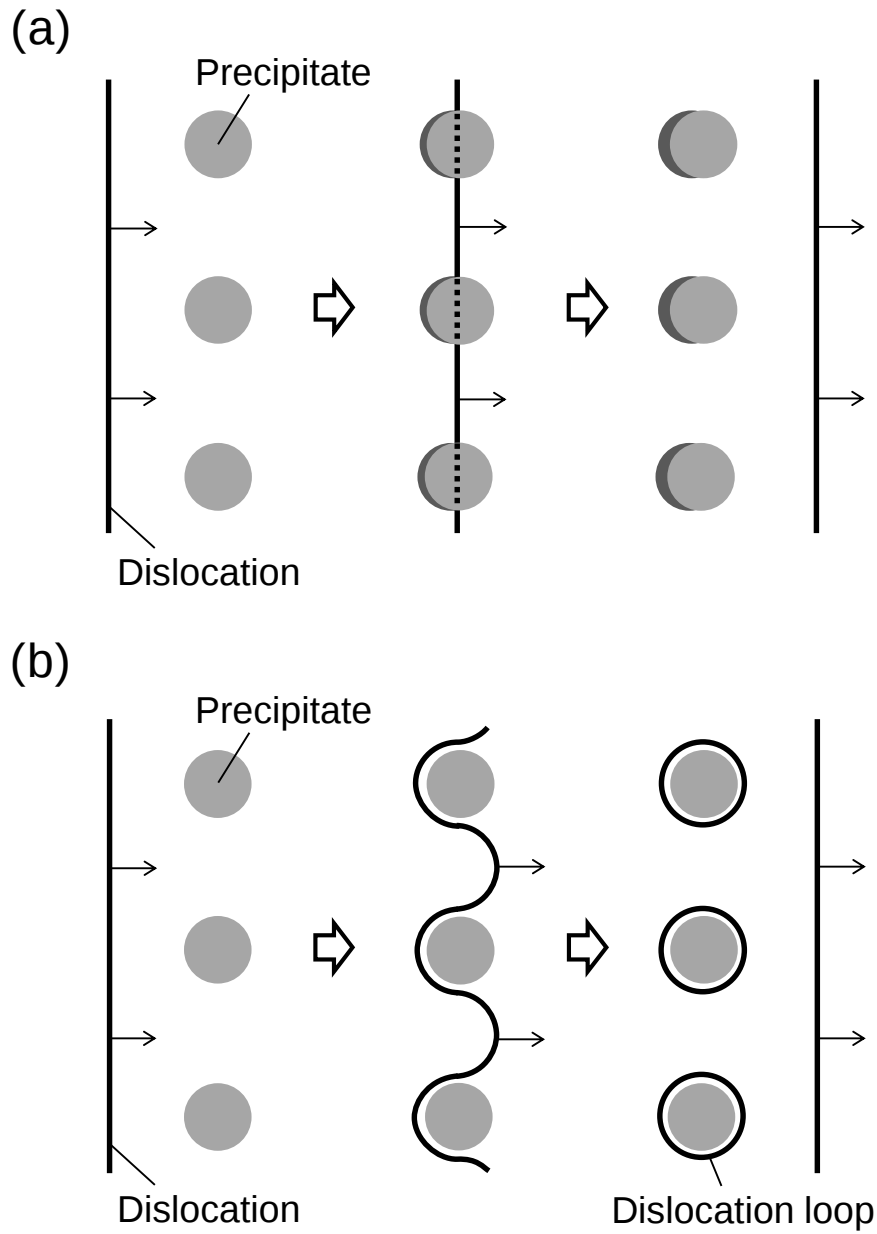


Fig. 4.20. Schematic diagram of precipitation strengthening mechanism, (a) particle cutting mechanism, (b) Orowan mechanism.

4.5 結言

本章では、焼戻しにより V 炭化物の分散状態を変化させた焼戻しマルテンサイト組織を作製し、組織と疲労特性の関係を調査した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 本供試鋼において、V 炭化物は焼戻し温度が 773 K 超で析出した。SAXS による定量評価を行うことで、773 K～873 K の焼戻し温度範囲では、焼戻し温度が上昇するにつれて V 炭化物の円盤直径は大きくなりながら、その数密度、体積分率は顕著に増加することを明らかにした。また焼戻し温度が 873 K からさらに 918 K へ上昇した場合、V 炭化物の体積分率はほぼ変わらないのに対して、数密度は減少し、形状は円盤状から厚みのある回転楕円体へ変化し顕著に粗大化することを見出した。
- (2) V 炭化物が析出し、その析出量が増大する 773 K～873 K の焼戻し温度範囲では、焼戻し温度が上昇するにつれて引張強度、降伏強度（0.2%耐力）、疲労限度いずれも大きく上昇した。一方、V 炭化物が顕著に粗大化する 873 K～918 K の焼戻し温度範囲では、焼戻し温度が上昇するにつれて引張強度、降伏強度は著しく低下するが、疲労限度はほとんど低下せず、高い強度を維持することを新たに見出した。したがって、疲労限度と引張強度の比である耐久比は、引張強度や硬さのピークより過時効の方が高いことが明らかとなった。
- (3) 繰返し変形と単純引張変形による各弾性限を比較し、繰返し硬化・軟化特性を調査した結果、焼戻し温度によらず繰返し軟化を示し、繰返し軟化量は引張強度や硬さのピークより過時効の方が小さいことが明らかとなった。また過時効での繰返し変形による弾性限は疲労限度同様、焼戻し温度によらずほとんど低下せず、繰返し変形

による弾性限と疲労限度は正の相関関係を示すことを見出した。

第 4 章の参考文献

- 1) S. Nishijima: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **29**(1980), 24.
- 2) H. Takeyama, T. Yoshikawa and K. Takada: *J. Japan Soc. Prec. Eng.*, **41**(1975), 392.
- 3) Y. Neishi, S. Watanabe, Y. Haruhata, T. Kuboki and K. Kuroda: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **43**(2002), 140.
- 4) T. Abe, T. Sampei, H. Osuzu and I. Kozasu: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 1459.
- 5) M. Kurita, M. Tamamoto, K. Toyama, S. Nomura and K. Kunishige: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 481.
- 6) N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa and T. Furuha: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 212.
- 7) N. Kamikawa, K.Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki and T. Furuha: *Acta Mater.*, **83**(2015), 383.
- 8) T. Yokoi, M. Takahashi: *J. Mater. Sci.*, **36**(2001) 5757.
- 9) T. Murakami, M. Kinefuchi, M. Nomura and Y. Mukai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72**(2008), 832.
- 10) L. Bairstow: *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **210**(1910), 35.
- 11) D. S. Dugdale: *J. Mech. Phys. Solids*, **7**(1959), 135.
- 12) R. W. Landgraf, J. Morrow and T. Endo: *J. Materials*, **4**(1969), 176.
- 13) M. Klesnil and P. Lukás: *Fatigue of Metallic Materials*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1980), 18.
- 14) P. Rogl, S. K. Naik and E. Rudy: *Monatsh. Chem.*, **108**(1977), 1213.
- 15) W. Woo, M. Ohnuma and X-L. Wang: *Neutron Scattering - Applications in Biology, Chemistry, and Materials Science*, Chap.12, ed. by F. Fernandez-Alonso and D. L. Price, Academic Press, New York, (2017), 719.
- 16) V. Gerold and H. Haberkorn: *Phys. Stat. Sol.*, **16**(1966), 675.

- 17) E. Orowan: Dislocation in Metals, ed. by M. Cohen, AIME, New York, (1954), 69.
- 18) S. Takaki: Fundamentals and applications of precipitation in steels, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (2001), 69.

第 5 章 フェライト・パーライト鋼の 疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響

5.1 緒言

特殊鋼棒線・線材から造られる自動車機械部品の多くは、機械構造用炭素鋼や合金鋼を焼入れ焼戻しし、焼戻しマルテンサイト組織に調整したものが使用されている。一方で、自動車機械部品の製造コスト低減が切望されており、熱処理工程である焼入れ焼戻しを省略しても所定の強度等の特性を確保できる鋼材（非調質鋼¹⁻⁶⁾）の適用が拡大しており、例えば、クランクシャフトとピストンをつなぐコネクティングロッド（コンロッド）が代表的な部品である。コンロッドは自動車の燃費向上のため高強度化ニーズの高い部品の一つであり、V や Ti 等を含有した中炭素鋼を熱間鍛造により所定の形状に成形加工した後、空冷することで組織をフェライト・パーライトに調整して製造される。コンロッドの高強度化手段はフェライト・パーライト組織中に析出した nm オーダーの合金炭化物による析出強化である^{7,8)}。V, Ti, Nb 等の合金炭化物がフェライト・パーライト組織中に析出する場合、オーステナイトからフェライトへの変態時に移動するオーステナイト／フェライト界面上に繰り返し炭化物が析出する（相界面析出）ことが知られている⁹⁻¹³⁾。相界面析出は周期的な点列状に炭化物が析出しており、均一かつ微細な合金炭化物の析出組織が得られるのが特徴である。これまでに相界面析出した鋼材の力学特性に関する研究は多く報告されている¹⁴⁻¹⁷⁾が、疲労特性に及ぼす影響について系統的な研究はほとんどない。

第 4 章では、焼戻しマルテンサイト組織中に析出した V 炭化物の析出量や分散状態を変化させ、V 炭化物と疲労特性の関係を調査した結果、焼戻

し温度の上昇に伴い引張強度や降伏強度が顕著に低下する過時効での疲労限度は、ほとんど低下せず高い強度を維持し、疲労限度と引張強度の比である耐久比が最も高いことを明らかにした。過時効で疲労限度が低下せず高い耐久比となる現象は、焼戻しマルテンサイト組織に限ったことではなく、フェライト・パーライトやベイナイト組織においても起こりうると考えられる。

そこで本章では、Vを含有した中炭素鋼を用いて、熱処理によりV炭化物の分散状態を変化させたフェライト・パーライト組織を作製し、V炭化物が疲労特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

供試鋼の化学成分を Table 5.1 に示す。本供試鋼は 0.35 mass%C-0.15 mass%Si-0.76 mass%Mn-0.15 mass%Cr をベースに V を含有した中炭素鋼を用いた。またオーステナイト化加熱後、冷却で析出する V 窒化物を生成することなく、より微細な V 炭化物がセメンタイトを除いて主たる析出物となるようにする目的と冷却直前のオーステナイト粒粗大化を抑制する目的で、窒化物を生成しやすい Ti を 0.02 mass% 含有した。真空溶解で溶製した 150 kg の鋼塊を 1523 K 以上に加熱した後、熱間鍛伸により直径 35 mm の丸棒に成形した。次に丸棒を 1173 K に加熱し、3.6 ks 保持する条件で焼準を行った後、外周切削によって直径 25 mm、長さ 125 mm の円柱状試験片に加工した。これら円柱状試験片を 1473 K に加熱し 1.8 ks 保持した後、空冷した。熱処理後のミクロ組織は、いずれの供試材も Fig. 5.1 に示すようにパーライトを主体とするフェライト・パーライト組織が得られた。ここで、ミクロ組織は 2% ナイタル溶液で腐食することによって光学顕微鏡で観察した。次に、1473 K 加熱後、冷却で析出した V 炭化物の分散状態を変化させるために、873 K~923 K の温度で 1.8 ks 保持後に空冷する再加熱処理を行った。

5.2.2 硬さ試験および組織観察

再加熱処理後の硬さおよび組織変化を調べるために、ビッカース硬度計で硬さ試験を、電界放出型走査型電子顕微鏡 (Field emission scanning electron microscopy: FE-SEM) と電界放出型透過型電子顕微鏡 (Field emission transmission electron microscopy: FE-TEM) で組織観察を行った。硬さ試験はフューチュアテック製 FV-100e を使用し、試験力 98.07 N、試験力の保持時間 10 s の条件で行った。SEM 観察では JEOL 製 JSM-6500F

Table 5.1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V	N
V added	0.35	0.16	0.76	0.015	0.001	0.15	0.02	0.31	0.0026
V less	0.35	0.15	0.76	0.014	0.001	0.15	0.02	—	0.0029

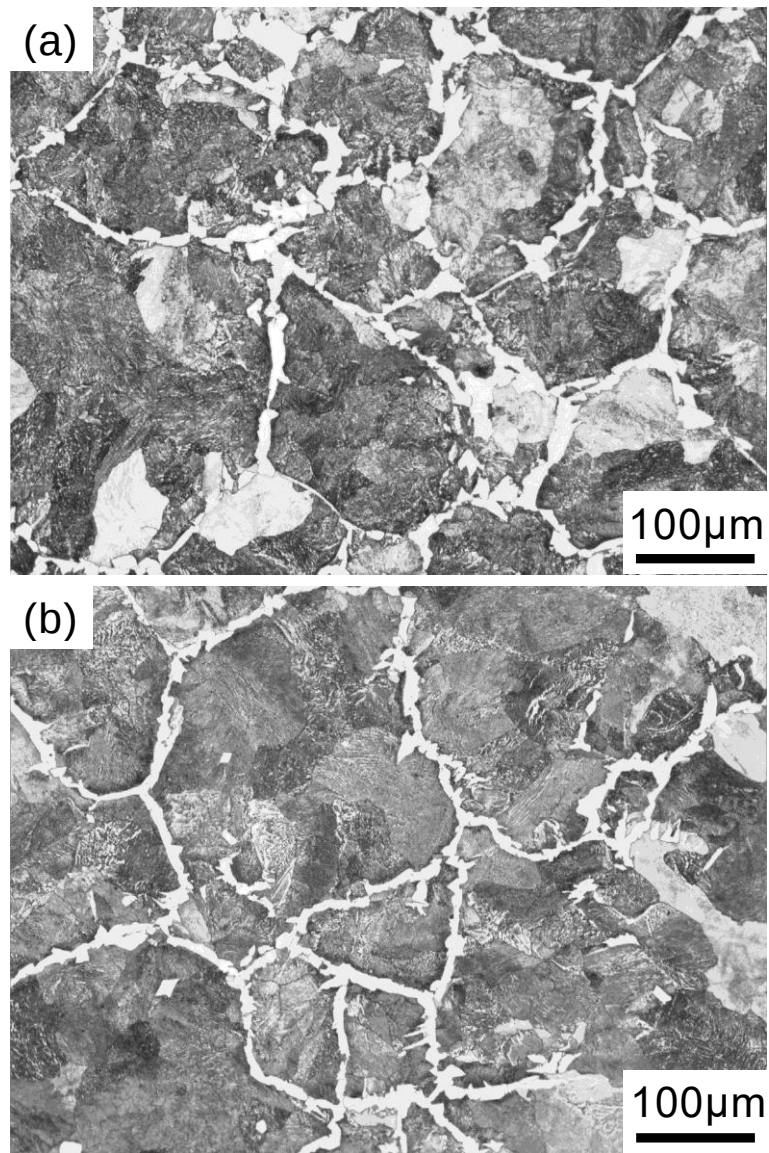


Fig. 5.1. Optical micrographs of the specimens air-cooled after heating to 1473 K (a) for the V added steel, (b) for the V less steel.

を用いて加速電圧 15 kV で、TEM 観察では日立製作所製 HF-2000 を用いて加速電圧 200 kV で行った。いずれも観察面は円柱状試験片の長手方向に垂直な断面となるように試料を切り出した。その後、SEM 観察試料は機械研磨で鏡面に仕上げた後、2%ナイトール溶液で腐食を行い作製した。TEM 観察試料はエメリー紙で厚さ 60 μm まで研磨した後、打抜きパンチを用いて直径 3 mm の試料を打ち抜き、ツイングジェット電解研磨によって薄膜試料を作製した。電解研磨は Struers 社製 TenuPol-5 を用いて電解研磨液を 5 %過塩素酸-氷酢酸溶液とし、70 V - 0.1 A の条件で行った。析出物の同定は FE-TEM によるマイクロビーム回折図形 (Micro-beam diffraction: MBD) の解析で行った。

5.2.3 引張試験および疲労試験

熱処理した試験片の中心部から平行部直径 8 mm の 14A 号引張試験片 (JIS Z 2241) と平行部直径 6 mm の回転曲げ疲労試験片を作製した。引張試験片と回転曲げ疲労試験片の形状を Fig. 5.2, Fig. 5.3 に示す。引張試験は島津製作所製 250 kN オートグラフ (精密万能試験機) を使用し、クロスヘッド変位速度 10 mm/min. の一定条件で行った。ひずみは島津製作所製差動トランス式伸び計を用いて測定した。疲労試験は島津製作所製小野式回転曲げ疲労試験機を使用し、応力比 -1 の完全両振り、回転数 3600 rpm (周波数 60 Hz) の条件で行った。本章における疲労試験では、繰返し数 1.0×10^7 回で破断しなかった応力振幅の最大値を疲労強度 (疲労限度) とした。

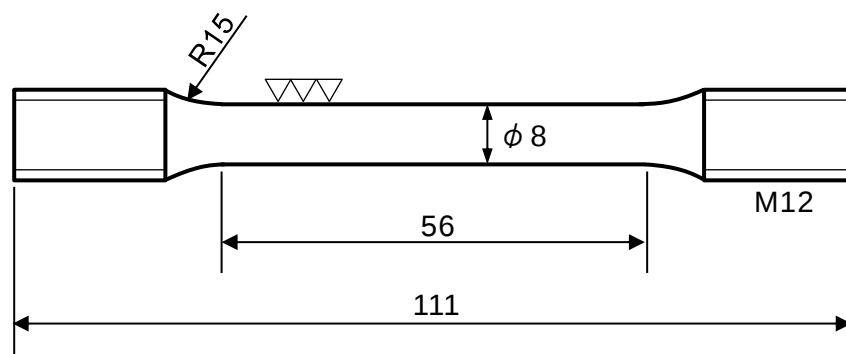


Fig. 5.2. Tensile test specimen.

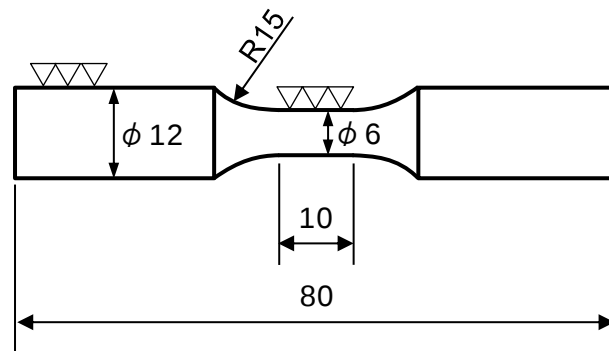


Fig. 5.3. Rotary bending fatigue test specimen.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 硬さ変化および組織観察

Fig. 5.4 に再加熱処理後のビッカース硬さを示す。V 添加材では，再加熱温度が 873 K 以下の場合，再加熱温度に対して硬さは変化しないが，再加熱温度 898 K 以上では，再加熱温度の上昇とともに硬さは低下する。一方，V 無添加材では，再加熱温度 873 K または 923 K で熱処理しても硬さは変化しない。

Fig. 5.5 に V 添加材における再加熱処理後のパーライト中のラメラセメンタイトの SEM 像を示す。硬さが変化した 873 K～923 K の再加熱処理において，ラメラセメンタイトの形状は崩れることなく保たれていることがわかる。

以上の結果から，高温熱処理（873 K, 923 K）した V 添加材では，パーライト中のラメラセメンタイトの形状を変化させることなく，硬さが低下したことから，フェライト・パーライト組織中に析出した V 炭化物のみ粗大化したと考えられ，V 炭化物の分散状態が異なる供試材を準備できたと判断した。

5.3.2 機械特性

V 炭化物の分散状態が異なるフェライト・パーライト組織に対して，引張試験および疲労試験を行った。Fig. 5.6 に引張試験で得られた公称応力－公称ひずみ (S-S) 曲線，Fig. 5.7 に応力振幅－破断までの繰返し数 (S-N) 曲線を示す。また再加熱温度に対する引張強度 (σ_{UTS})，0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$)，疲労限度 (σ_w) および耐久比 (σ_w/σ_{UTS}) の変化を Fig. 5.8, Fig. 5.9 に示す。

V 無添加材では，Fig. 5.9 に示すように，873 K または 923 K で再加熱処理してもいずれの強度（引張強度，0.2%耐力，疲労限度），耐久比ともにほとんど変化しない。一方，V 添加材では，Fig. 5.8 に示すように再加熱

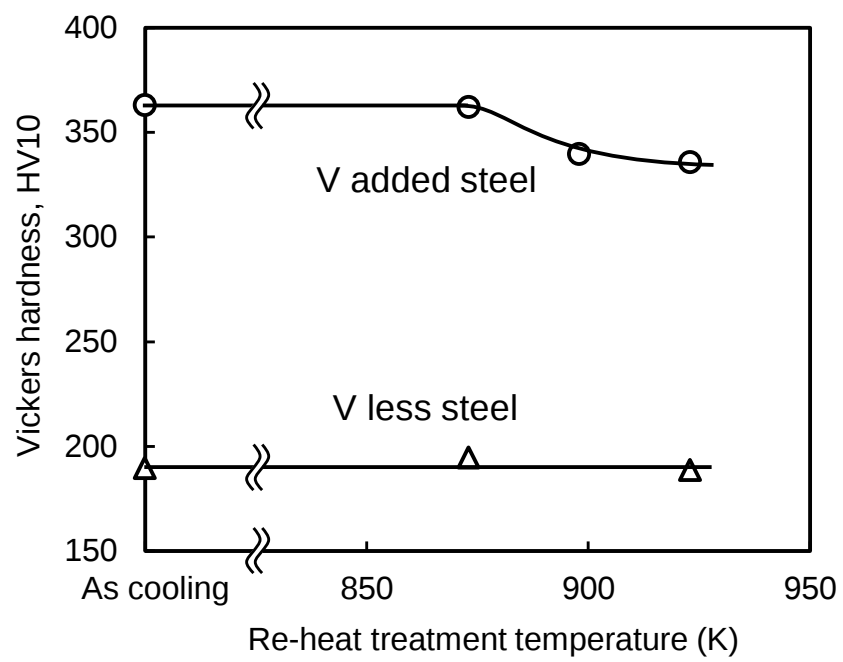


Fig. 5.4. Vickers hardness of ferrite-pearlite re-heat treated for different temperature periods.

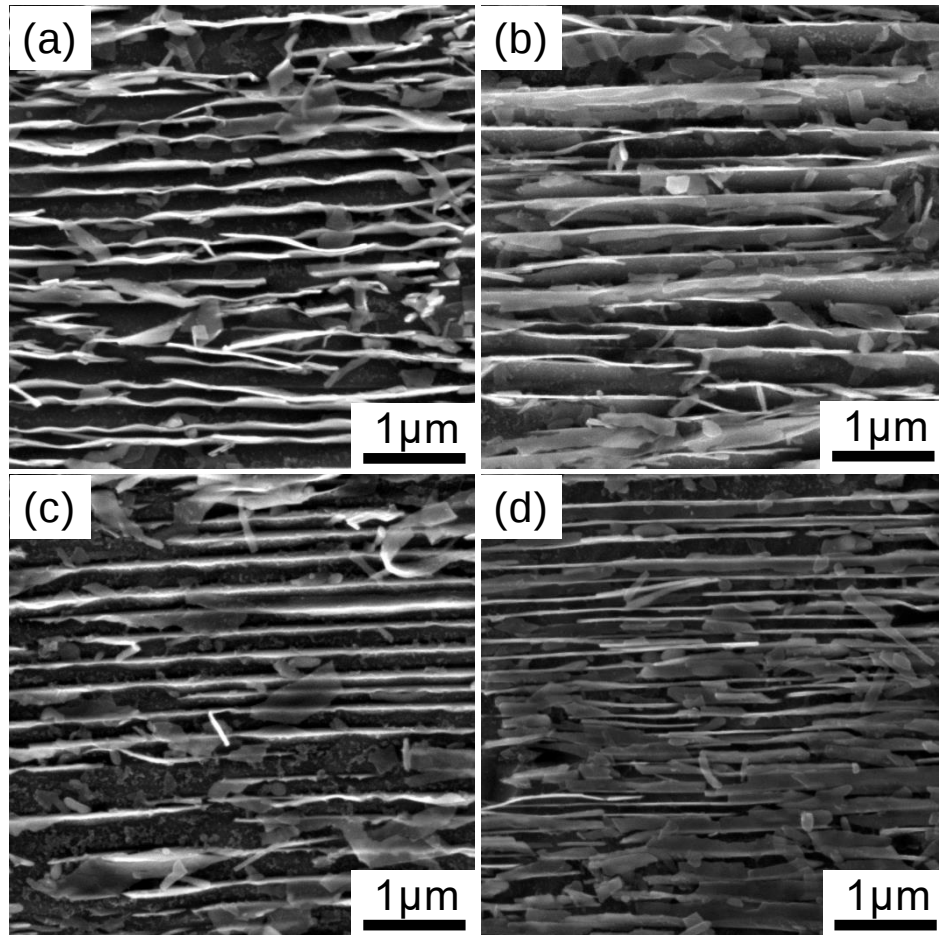


Fig. 5.5. SEM images of the cementite in pearlite for the V added steel re-heat treated for different temperature periods, (a) as cooling, (b) 873 K, (c) 898 K and (d) 923 K.

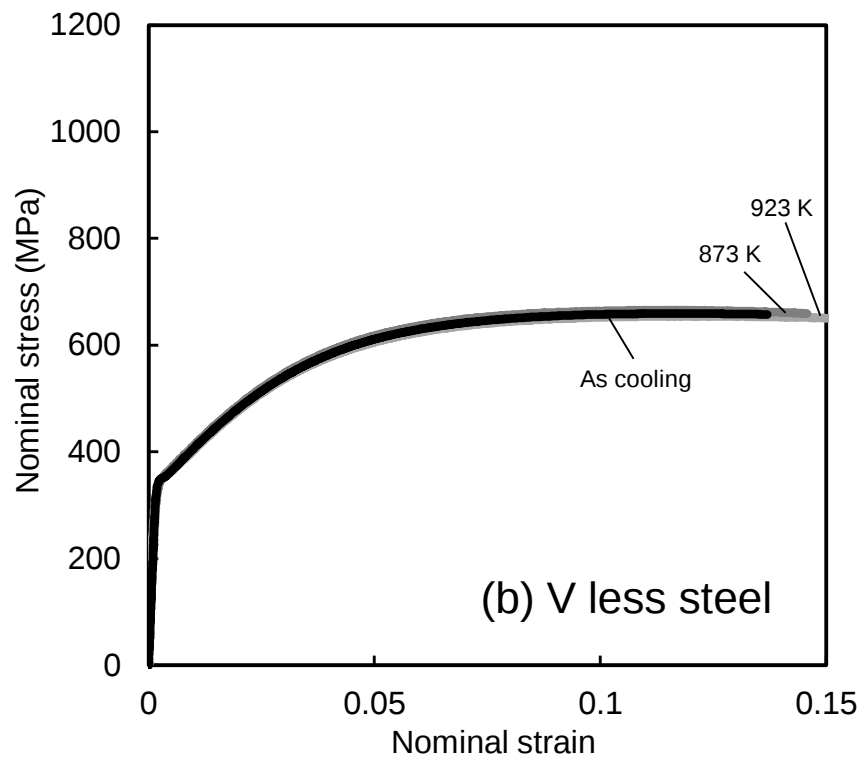
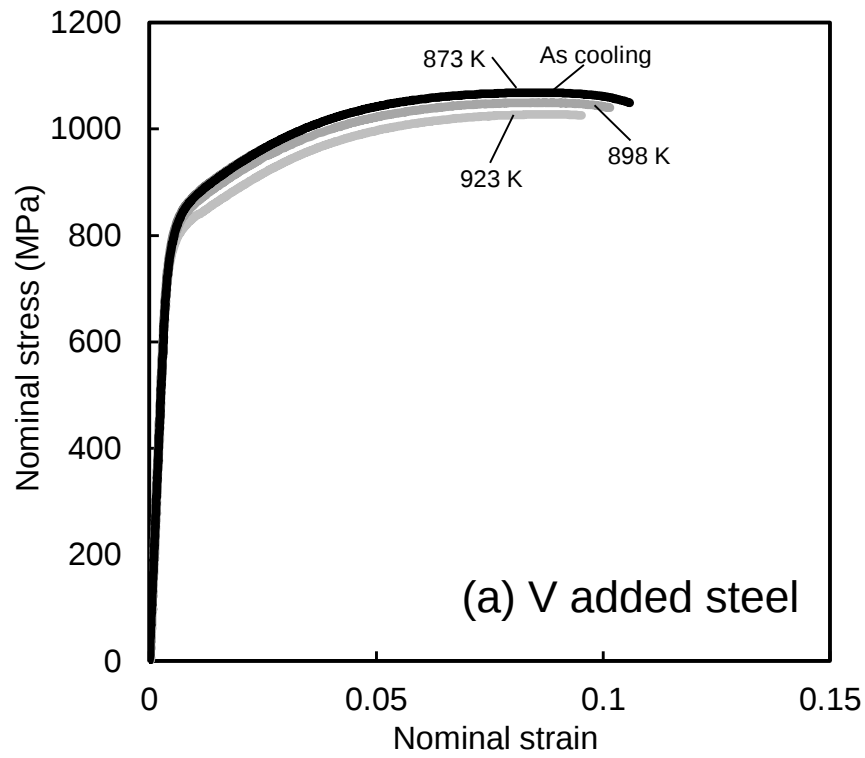


Fig. 5.6. Nominal stress-strain curves of ferrite-pearlite re-heat treated for different temperature periods (a) for the V added steel, (b) for the V less steel.

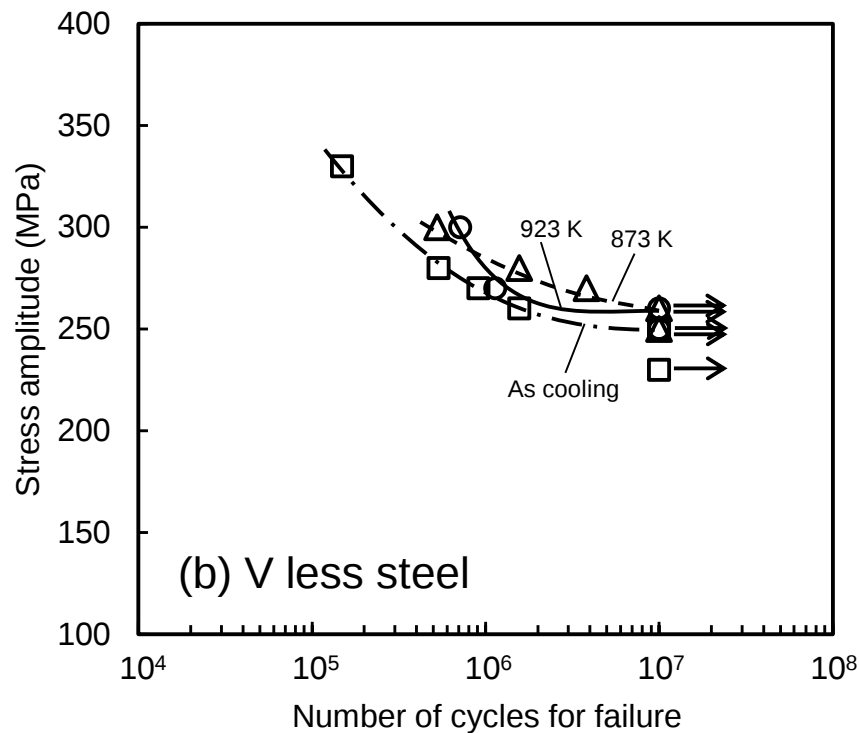
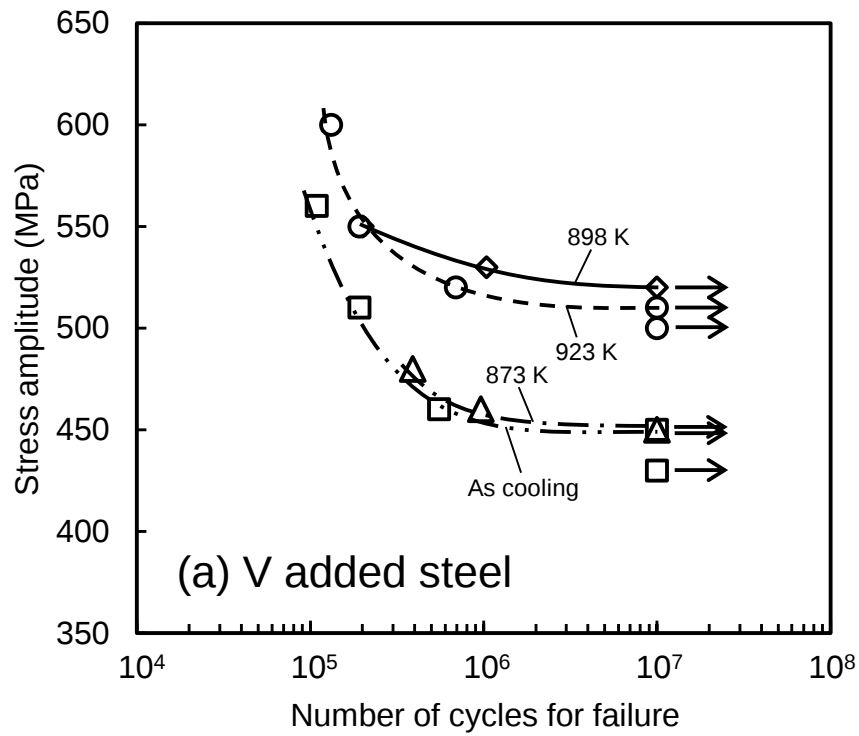


Fig. 5.7. Stress-number of cycle curves of ferrite-pearlite re-heat treated for different temperature periods (a) for the V added steel, (b) for the V less steel.

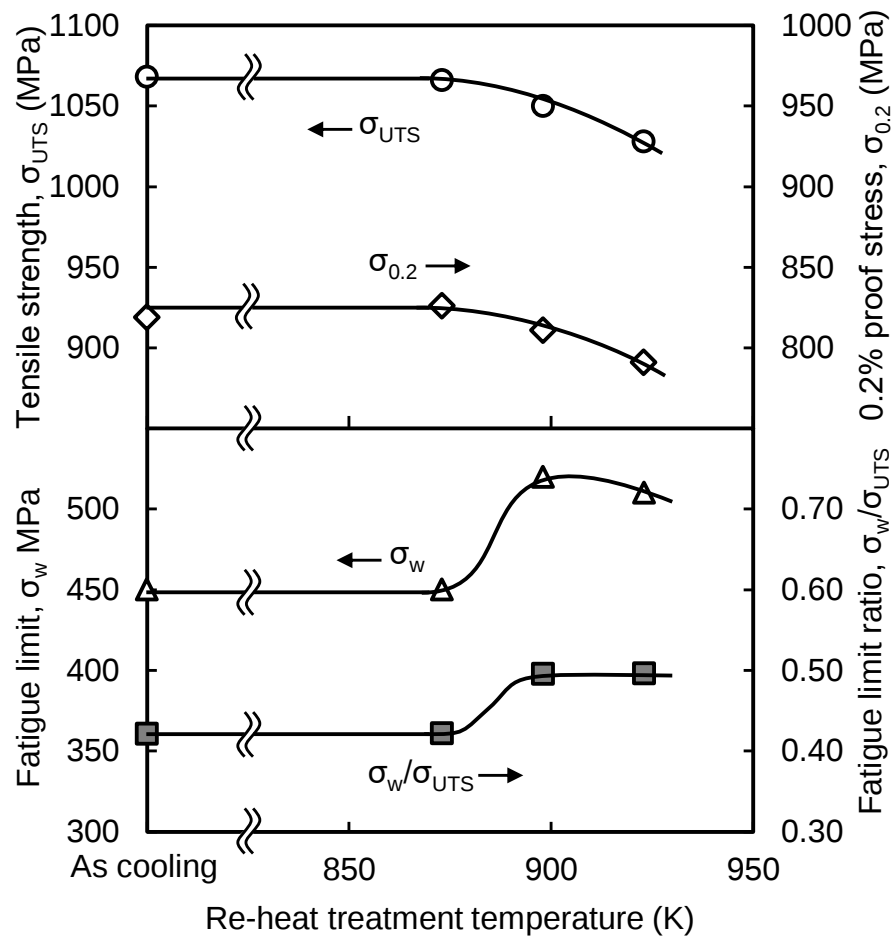


Fig. 5.8. Change in the tensile strength, 0.2% proof stress, fatigue limit and fatigue limit ratio of ferrite-pearlite for the V added steel re-heat treated for different temperature periods.

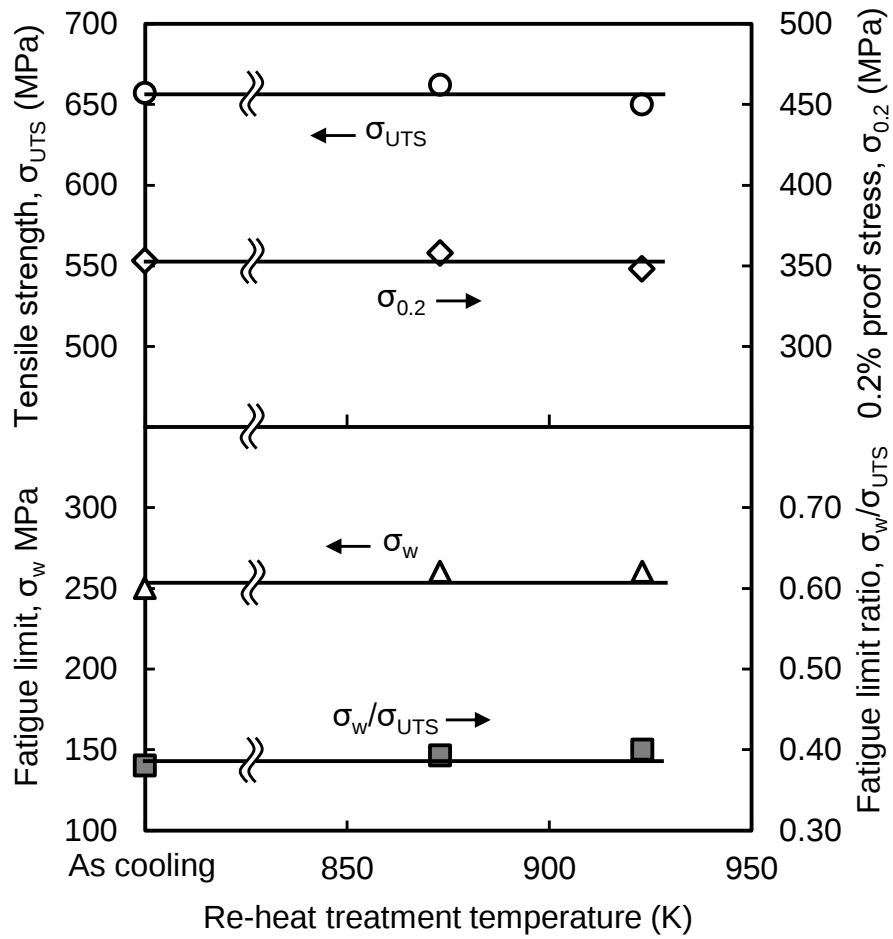


Fig. 5.9. Change in the tensile strength, 0.2% proof stress, fatigue limit and fatigue limit ratio of ferrite-pearlite for the V less steel re-heat treated for different temperature periods.

温度が 898 K 以上において、いずれの強度（引張強度，0.2%耐力，疲労限度），耐久比ともに大きく変化する。具体的には，引張強度，0.2%耐力は再加熱温度の上昇とともに低下するのに対して，疲労限度，耐久比は再加熱温度 898 K 以上で大きく上昇する。引張強度や硬さが低下する過時効（再加熱温度後 898 K，923 K）で耐久比が高くなることは，第 4 章の焼戻しマルテンサイト組織と同じであるが，疲労限度が顕著に高くなる点は異なる現象である。

Fig. 5.10 に再加熱処理前の加熱空冷で生成した nm サイズの微細析出物と再加熱温度 923K で熱処理した後の微細析出物の TEM 像を比較して示す。いずれも母相（ α -Fe）の{100}面に沿った板状析出物が観察され，マイクロビーム回折図形の解析から立方晶の V 炭化物¹⁸⁾である。加熱空冷（As cooling）材では，V 炭化物の周辺に存在するひずみ場に起因してできたと考えられるコントラストの影響で正確な大きさはわからないが 3 nm 程度の微細な V 炭化物が多量に析出している。一方，923 K で再加熱処理すると V 炭化物は 8 nm 程度まで粗大化し，粒子間距離が広がっている。

高木ら¹⁹⁾によると，転位の通過により析出物がせん断される最大径（臨界粒子径）は析出物の硬さから見積られ，V 炭化物の臨界粒子径は 7 nm である。Fig. 5.11 に析出強化機構の模式図を示す。転位が運動する場合，加熱空冷（As cooling）材は転位が析出物を切断して通過する粒子切断機構（Fig. 5.11 (a)）であるのに対して，923K の再加熱処理材は転位が析出物間を大きく張り出し，粒子周りに転位ループを残して通過する Orowan 機構（Fig. 5.11 (b)）であり，2 つの供試材の強化機構は異なることが考えられる。過時効（898 K，923 K で再加熱処理）と比較して加熱放冷（As cooling）材，873 K 再加熱処理材の疲労限度が低いのは，粒子切断機構によって転位が析出物を切断して通過し，繰返し変形の初期において析出強化能が大きく低下した^{20,21)}からと推察される。

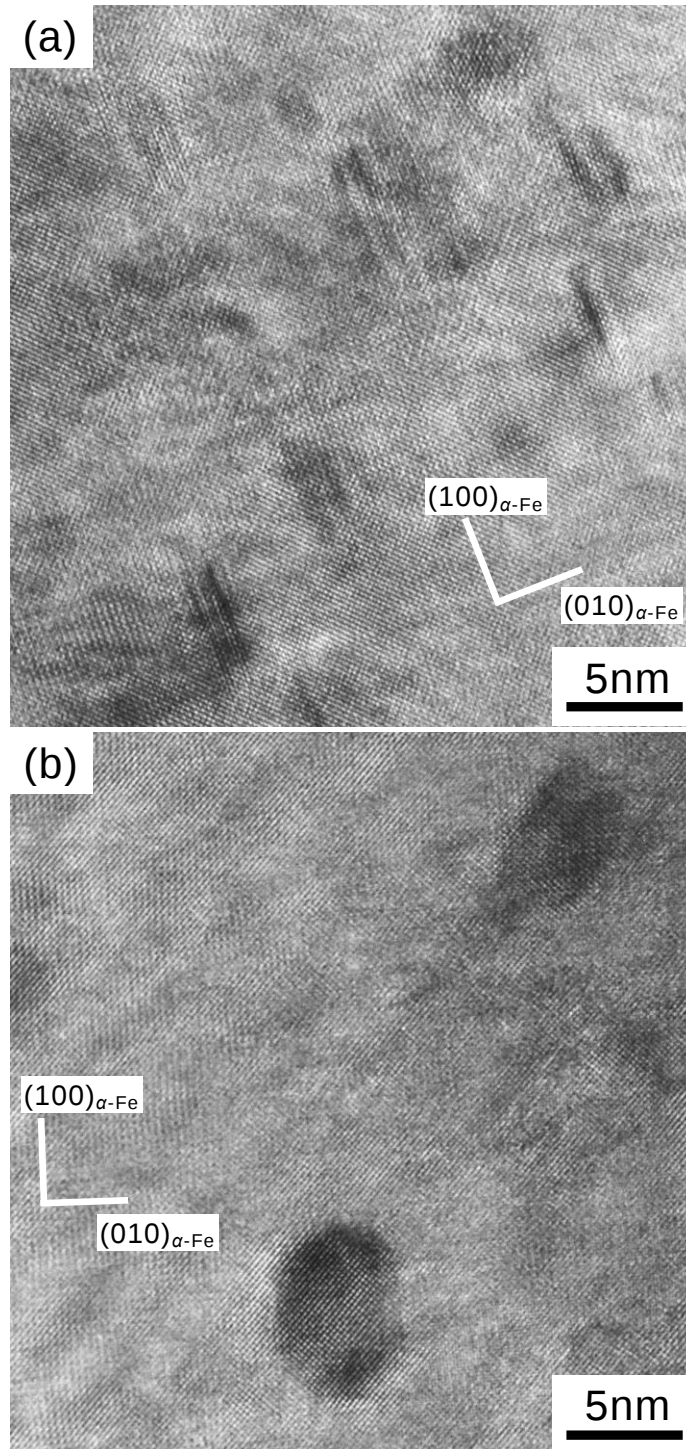


Fig. 5.10. TEM images of the V carbides in ferrite-pearlite for the V added steel, (a) as cooling, (b) re-heat treated at 923 K.

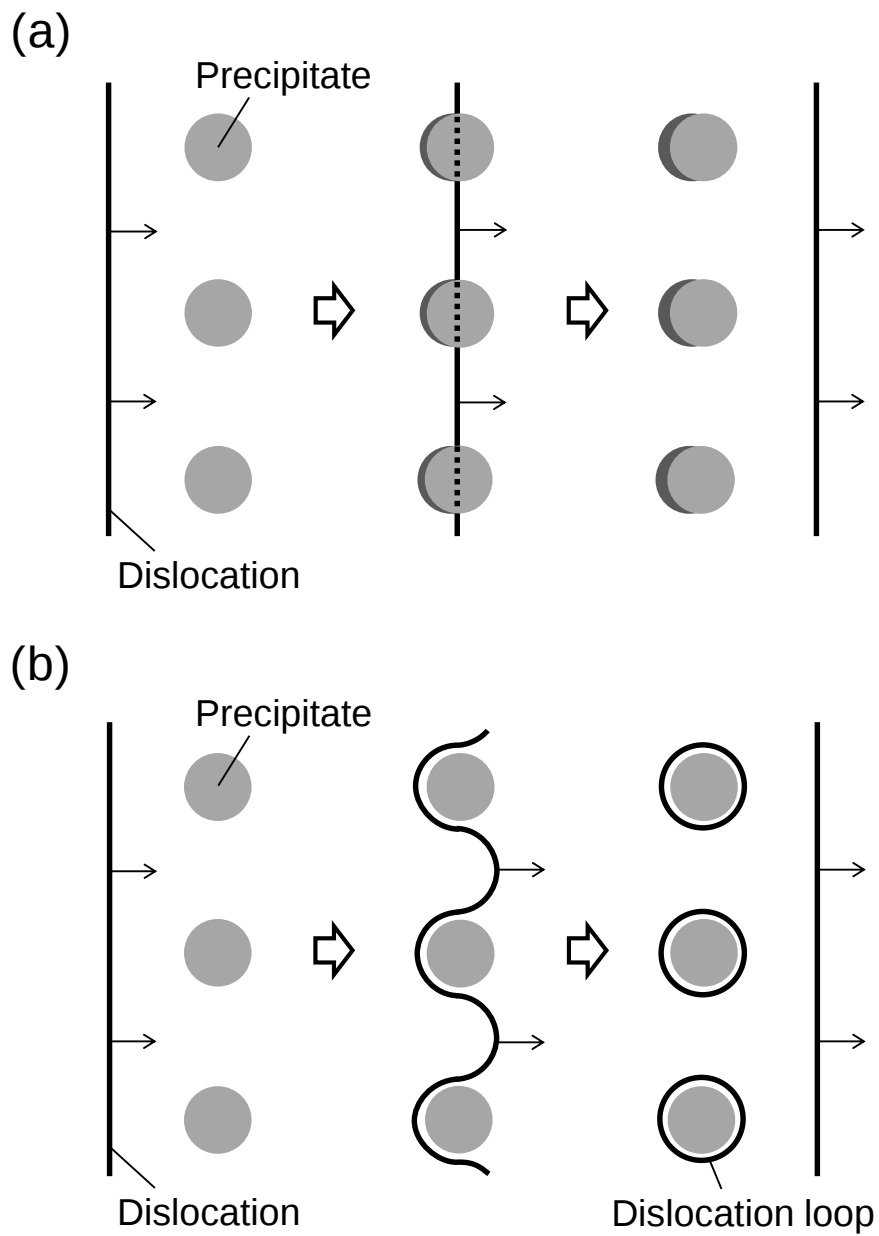


Fig. 5.11. Schematic diagram of precipitation strengthening mechanism, (a) particle cutting mechanism, (b) Orowan mechanism.

5.4 結言

本章では、加熱空冷で析出した V 炭化物を再度熱処理することにより V 炭化物の分散状態を変化させたフェライト・パーライト組織を作製し、組織と疲労特性の関係を調査した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) V 添加材は、1473 K に加熱し空冷することによってフェライト・パーライト組織中に 3 nm 程度の微細 V 炭化物を多量に析出した。その後、898 K～923 K の熱処理を施すことによってパーライト中のラメラセメンタイトの形状を変化させることなく V 炭化物の大きさと分散状態を変化させた供試材を準備することができた。
- (2) V 添加材において引張強度や硬さが低下する過時効（加熱空冷後、898 K、923 K で熱処理）では、疲労限度は顕著に高くなり、疲労限度と引張強度の比である耐久比は大幅に向上することを明らかにした。

第 5 章の参考文献

- 1) T. Ochi, T. Takahashi and H. Takada: *Iron Steelmaker*, **16**(1989), 21.
- 2) F. Ishikawa, T. Takahashi and T. Ochi: *Metall. Mater. Trans.A*, **25**(1994), 929.
- 3) H. Takada, T. Ochi, F. Ishikawa, S. Yasuda and C. Maeda: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **32**(1993), 429.
- 4) Y. Koyasu, H. Takada, T. Takahashi, H. Takeda, N. Ishii: *Seitetsu Kenkyu*, **337**(1990), 41.
- 5) Y. Koyasu, H. Kanisawa, T. Ochi, M. Yanase, H. Takada, K. Naito and F. Ishikawa: *Shinnittetsu giho*, **343**(1992), 30.
- 6) H. Takada and Y. Koyasu: *Shinnittetsu giho*, **354**(1994), 6.
- 7) N. Sano and T. Hasegawa, Z. Iida and K. Takada: *Materia Jpn.*, **46**(2007), 28.
- 8) T. Hasegawa and N. Sano: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **47**(2007), 343.
- 9) R. W. K. Honeycombe: *Met. Sci.* **14**(1980) 201.
- 10) W. B. Morrison: *J. ISI*, **201**(1963), 317.
- 11) A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe: *Proc. Roy. Soc. Lond A*, **322**(1971), 191.
- 12) D. V. Edmonds: *Metall. Trans.*, **4**(1973), 2527.
- 13) S. Freeman and R. W. K. Honeycombe: *Met. Sci.*, **11**(1977), 59.
- 14) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 1945.
- 15) H. W. Yen, P. Y. Chen, C. Y. Huang and J. R. Yang: *Acta Mater*, **59**(2011), 6264.
- 16) Y. Daitoh, S. Torizuka and T. Hanamura: *Tetsu-to-Hagané*, **97**(2011), 480.
- 17) N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa and T. Furuhashi: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 212.
- 18) P. Rogl, S. K. Naik and E. Rudy: *Monatsh. Chem.*, **108**(1977), 1213.
- 19) S. Takaki: Fundamentals and applications of precipitation in steels, The Iron

and Steel Institute of Japan, Tokyo, (2001), 69.

20) T. Yokoi, M. Takahashi: *J. Mater. Sci.*, **36**(2001) 5757.

21) T. Murakami, M. Kinefuchi, M. Nomura and Y. Mukai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **72**(2008), 832.

第 6 章 中炭素マルテンサイト鋼の 焼戻し後の硬さに及ぼす Si, Cr, Mo の影響

6.1 緒言

弁ばねの高応力設計による軽量化は慣性質量を低減し、荷重を低減させる。荷重の低減はカム駆動の摩擦損失を減少させ、結果的には燃費向上へ寄与することができる¹⁾。弁ばねは内燃機関の吸排気弁を開閉するばねであり、1 分間に数千回の繰返し荷重を受けるため耐疲労特性が求められる。弁ばねの疲労強度を向上するためには、鋼材の疲労強度を向上することが重要である。一般に鋼材の疲労強度を向上するには、鋼材の強度を向上することが有効である²⁾。高強度弁ばねでは更なる疲労強度向上のために窒化处理 (673 K-773 K) し表面を硬化させる。その一方で、内部は窒化处理による長時間の焼戻し処理により強度が低下する。窒化ばねでは、この焼戻し軟化を抑制するために、Si-Cr オイルテンパー線 (SAE9254) をベースに C, Si, Cr の増量や V, Mo を添加した鋼材が使用されてきた³⁻⁵⁾。

マルテンサイトの焼戻し軟化抵抗に及ぼす合金元素の影響については、古くから多くの研究がある⁶⁻⁸⁾。例えば、Si は焼戻し温度 673 K 以下で大きな焼戻し軟化抵抗を示す。これは Si 添加により Fe 炭化物の遷移 ($\epsilon \rightarrow \theta$) が遅延するからと考えられている。Cr は焼戻し温度 673 K~773 K で大きな焼戻し軟化抵抗を示す。これは Fe 炭化物 θ 中に Cr が濃化し粗大化を抑制するからである。V や Mo は焼戻し温度 823 K~973 K で大きな焼戻し軟化抵抗を示す。これは合金炭化物 (VC , Mo_2C) が析出するからである。また Si, Cr, Mo を同時に添加することで複合効果があり、低温及び高温焼戻しにおいて大きな焼戻し軟化抵抗を有することが報告されている⁹⁾。上述したように、窒化处理する高強度弁ばねに用いられる鋼材には

多量の Si, Cr に加えて Mo を添加する。しかしながら、これら複合添加の向上効果とそのメカニズムは必ずしも明らかになっていない。

本章では、これら複合添加による焼戻し軟化抵抗の向上効果を検証することを目的として、中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し後の硬さに及ぼす Si, Cr, Mo の添加の影響を調査した。

6.2 実験方法

6.2.1 供試鋼と熱処理条件

供試鋼の化学成分を Table 6.1 に示す。0.6 mass%C -1 mass%Mn 鋼を基本組成として、Si を 2 mass%, Cr を 1 mass%, Mo を 0.5 mass% 単独添加した鋼と Si, Cr, Mo を複合添加した鋼を準備した。これらの鋼は 10 kg の真空溶解で溶製した。この鋼塊を 1523 K 以上に加熱した後、直径 30 mm まで熱間で鍛伸した。この棒鋼から直径 6 mm、高さ 30 mm の円柱を切り出して試験片を作製した。これら試験片を 1223 K、1.8 ks で加熱後油冷し、マルテンサイト組織を得た。その後 473 K~923 K の温度（50 K 間隔）で 7.2 ks の焼戻し処理を行い水冷した。

6.2.2 硬さ測定

ビッカース硬度計を用いて、焼入れ又は焼戻し後の硬さを試験力 98.07 N で測定した。

6.2.3 水素トラップ量の測定

最近の研究¹⁰⁻¹²⁾では、鋼材中に析出した V, Mo, Ti 等の微細な合金炭化物は環境から水素をトラップさせる効果があり、この水素トラップ量は合金炭化物による析出強化量と良い相関関係があることが報告されている。そこで、焼戻し処理したサンプルの水素トラップ量を測定することにより鋼中の炭化物の析出挙動を推定した。試験片は熱間鍛伸した棒鋼から直径 7 mm、高さ 100 mm の円柱を切り出して作製した。これら試験片を 1223 K、1.8 ks 加熱した後、油焼入れした。その後 473 K~923 K の温度で 7.2 ks の焼戻し処理を行い水冷した。水素チャージは 3 g/l NH₄SCN を添加した 3 % NaCl 水溶液中で 0.2 mA/cm² の電流密度で 42 h の陰極チャージを

Table 6.1. Chemical composition of steels (mass%).

No.	Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N
1	Base	0.60	<0.01	1.00	0.001	0.003	<0.01	<0.01	0.0041
2	Si	0.61	1.97	1.01	0.002	0.002	<0.01	<0.01	0.0031
3	Cr	0.60	<0.01	1.02	0.002	0.002	1.00	<0.01	0.0037
4	Mo	0.59	<0.01	0.99	0.001	0.004	<0.01	0.51	0.0041
5	SiCr	0.60	1.97	1.00	0.002	0.002	1.00	<0.01	0.0035
6	SiMo	0.60	2.00	0.99	0.002	0.004	<0.01	0.51	0.0042
7	CrMo	0.60	<0.01	1.00	0.002	0.004	1.01	0.51	0.0042
8	SiCrMo	0.60	1.98	1.00	0.002	0.002	1.01	0.50	0.0034

行った。その後、室温で 96 h 放置してから、ガスクロマトグラフを用いて、昇温速度が 100 K/h の条件で水素量を測定した。本章では鋼中に水素チャージして室温で 96 h 放置後、鋼中に残った水素量を「水素トラップ量」として定義した。

6.2.4 透過電子顕微鏡による析出物観察

焼戻し処理した試料から FIB（集束イオンビーム ; FB2100, Hitachi）を用いて透過電子顕微鏡（TEM）観察用試験片を作製した。その後、FIB によるダメージ層を除去するために低エネルギーイオンミリング装置（GentleMill HI, Hitachi）で観察面を研磨した。TEM 観察には JEOL 社製 JEM-2100F を用い、加速電圧 200 kV にて観察及び分析を行った。炭化物の同定は制限視野電子回折図形の解析により行った。

6.2.5 3次元アトムプローブによる析出物観察

3次元アトムプローブ（3DAP）観察用の針試料は電解研磨法によって作製した。3DAP 測定には、遅延ライン型位置検出器を搭載したエネルギー保障型 3DAP 装置（Oxford Nano Science）が用いられた。測定温度は 60 K-80 K、測定電圧は 10 kV-15 kV、パルス比は 20 %とした。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 焼戻し後の硬さに及ぼす合金元素の影響

Fig. 6.1 (a), (b)に中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し後の硬さの変化を示す。焼戻し軟化抵抗を定量的に示すパラメータとして合金元素添加材とBase材の硬度差 ΔHV を用いて、焼戻し軟化抵抗に及ぼす合金元素の作用を比較した。Fig. 6.1 (c), (d)に各試料の ΔHV （焼戻し軟化抵抗量）の焼戻し温度に対する変化を示す。過去の知見同様に、Siは673 K以下の低温焼戻しで、Crは723 K以上の高温焼戻しで軟化を顕著に抑制する。また773 K-823 KにMo添加による焼戻し軟化抵抗量の極大が認められる。これら3元素の複合添加は全ての焼戻し温度で最も大きな軟化抵抗となり、特に723 K-873 Kで焼戻し軟化抵抗量の極大となり、ばねの窒化处理温度（673 K-773 K）と重なる。これは窒化处理による焼戻し軟化を抑制するのに、Si, Cr, Moの複合添加材が有効であることがわかる。

6.3.2 水素トラップ量の測定

水素放出曲線は昇温途中で鋼材から放出された水素量を測定したものであり、水素が放出された温度域から水素を捕捉（トラップ）していた主たるサイト（例えば、格子欠陥、粒界や微細析出物）が推測でき、放出水素量（水素トラップ量）からトラップサイト量の大小が比較できる。Fig. 6.2にSiCr材とSiCrMo材の水素トラップ量の焼戻し温度依存性を示す。SiCr材は673 Kで、SiCrMo材は673 Kと773 Kで水素トラップ量のピークが認められる。焼戻し温度の上昇とともに水素トラップ量が増減する特異な現象は、焼戻しによる炭化物の析出、粗大化に対応することが知られており¹⁰⁻¹²⁾、Fig. 6.2の水素トラップ量のピークは微細炭化物による水素トラップが起因していることが考えられる。Fig. 6.3とFig. 6.4にこれら水素トラップ量のピーク前後の水素放出曲線を示す。いずれも焼戻し温度の

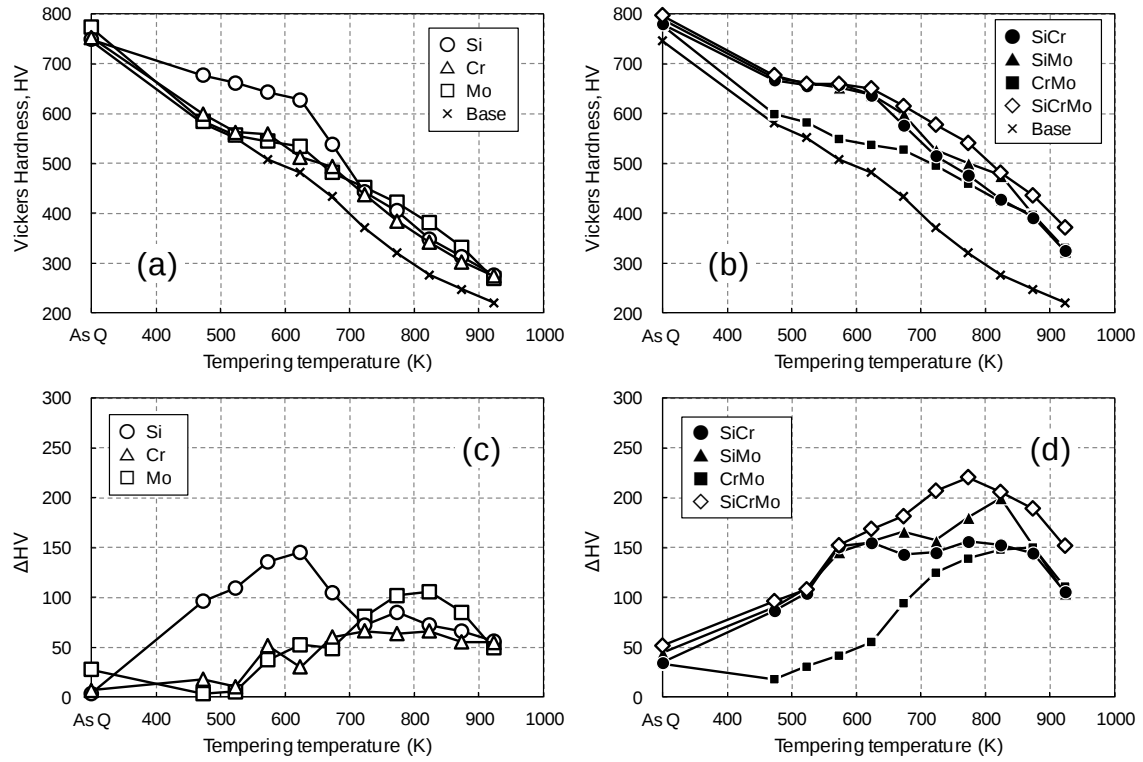


Fig. 6.1. Effect of alloying elements on the hardness change of martensite tempered for 7.2 ks: (a) effect of each alloy element; (b) combined effect of alloying elements; (c) (d) resistance to softening by the addition of alloying elements tempering for 7.2 ks at each temperature; $\Delta HV = HV - HV_{Base}$.

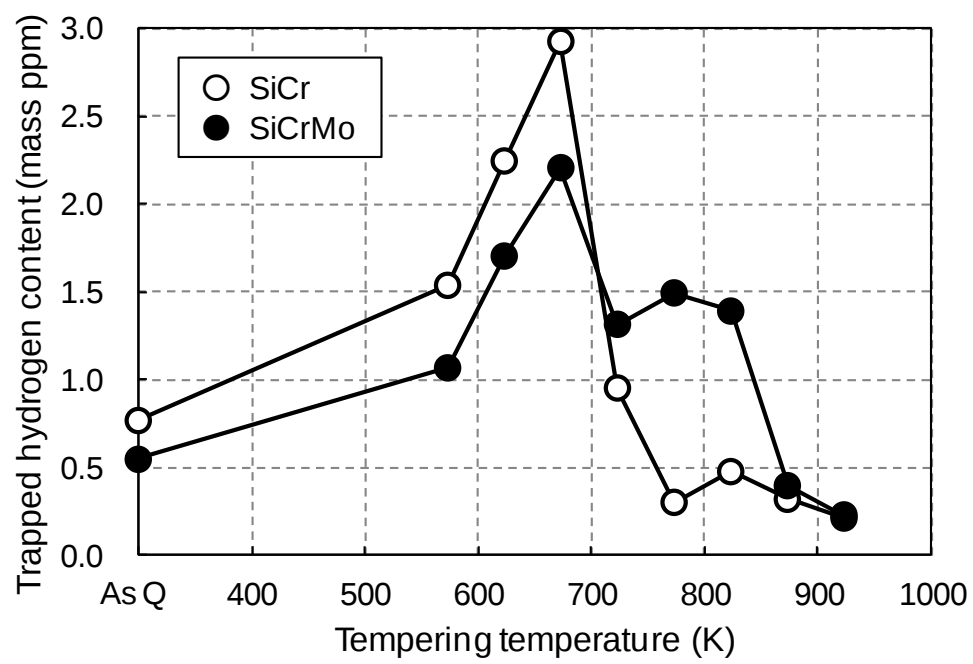


Fig. 6.2. Effect of alloying elements on trapped hydrogen content.

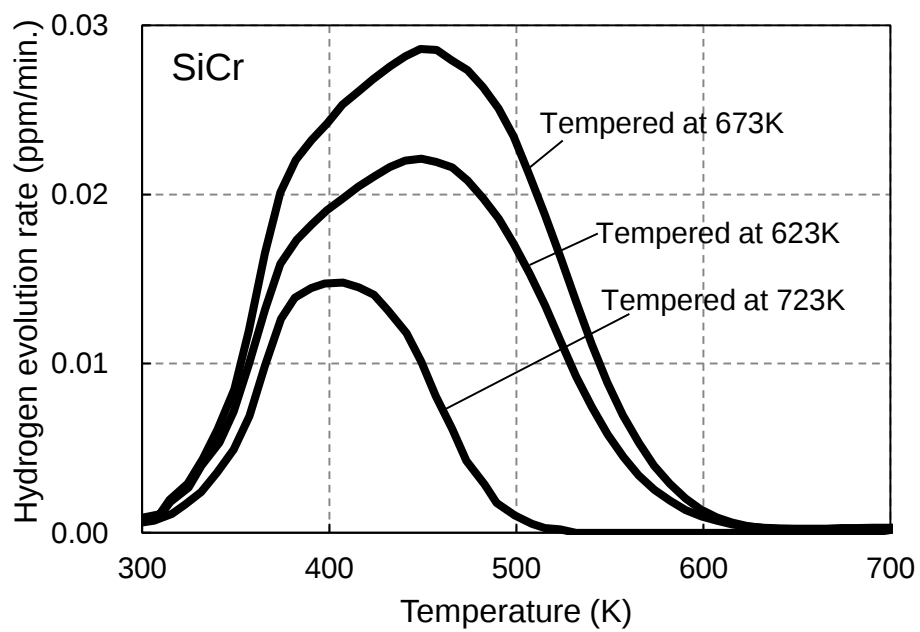


Fig. 6.3. Hydrogen evolution curves of the specimens tempered at 673 K, 623 K, and 723 K for the SiCr steel. The heating rate was 100 K/h.

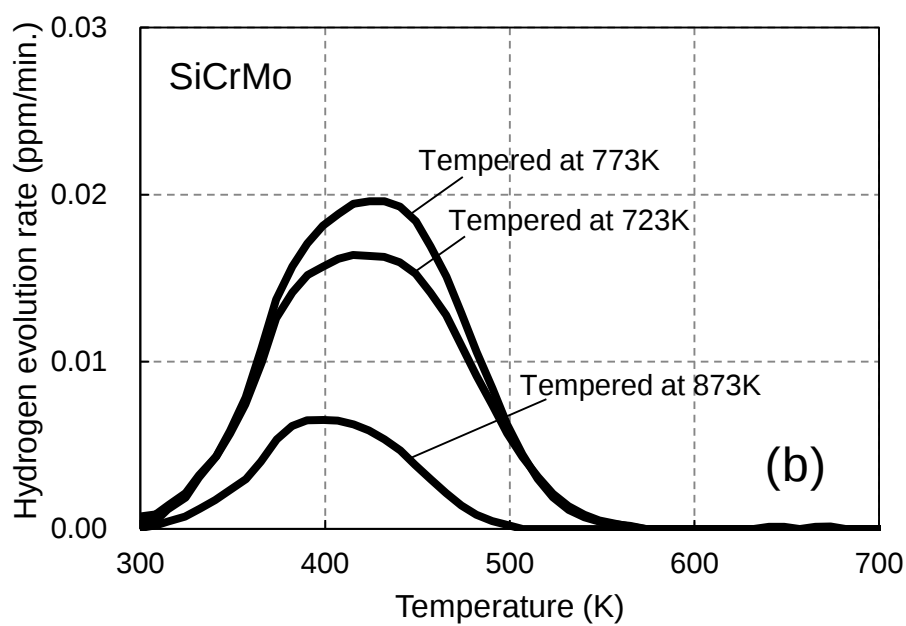
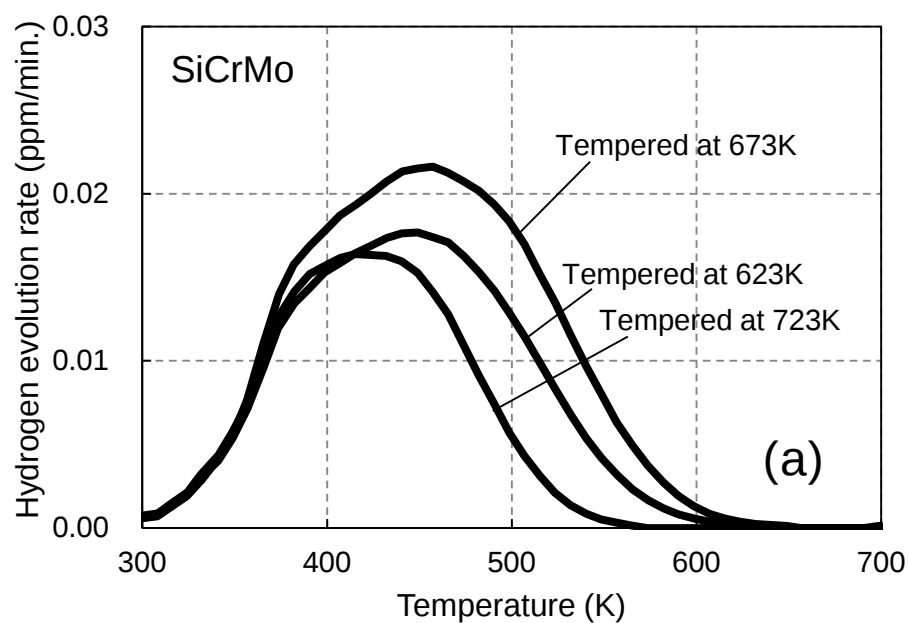


Fig. 6.4. Hydrogen evolution curves of the specimens tempered (a) at 673 K, 623 K, and 723 K, (b) at 773 K, 723 K, and 873 K for the SiCrMo steel. The heating rate was 100 K/h.

上昇とともに水素トラップ量が増える場合 (例えば, Fig. 6.3 における SiCr の 623 K 焼戻し材と 673 K 焼戻し材), 水素放出ピーク温度は変化しないのに対して, 焼戻し温度の上昇とともに水素トラップ量が減る場合 (例えば, Fig. 6.3 における SiCr の 673 K 焼戻し材と 723 K 焼戻し材), 水素放出ピーク温度が低温側へシフトしている。前者の水素放出ピーク温度は 425 K~450 K, 後者の水素放出ピーク温度は 400 K 前後であり, 過去の文献¹⁰⁻¹³⁾から前者の主たる水素トラップサイトは微細炭化物で, 後者は転位等の格子欠陥と推察される。Fig. 6.2 における 673 K の水素トラップ量のピークはいずれの鋼種でも認められることから, Fe 炭化物 ϵ に起因してトラップした水素であると考えられる。一方, Fig. 6.2 における 773 K の水素トラップ量のピークは SiCrMo 材のみで認められることから, Mo 炭化物あるいは Mn を含む Mo 複炭化物に起因してトラップした水素であると考えられる。したがって, 水素トラップ量の挙動から SiCrMo の 673 K 焼戻し材では Fe 炭化物 ϵ が析出し, 773 K 焼戻し材では Mo 炭化物あるいは Mn を含む Mo 複炭化物と Fe 炭化物 θ が析出していると推定した。

6.3.3 析出物の観察

TEM または 3DAP を用いて, 鋼中の析出物を観察した。Fig. 6.5 に SiCr の 673 K 焼戻し材, Fig. 6.6 に SiCrMo の 623 K 焼戻し材の TEM 組織を示す。電子線回折図形の解析により, いずれも Fe 炭化物 ϵ が析出していることがわかる。観察された Fe 炭化物 ϵ はフェライトに対して, Jack が報告した方位関係¹⁴⁾に近い方位関係を有している。

Fig. 6.7 に SiCr の 773 K 焼戻し材, Fig. 6.8 に SiCrMo の 773 K 焼戻し材の 3DAP による元素マップを示す。SiCr 材では 15 nm 超の球状セメンタイトが析出している。一方, SiCrMo 材では 5 nm-20 nm の不定形状のセメンタイトが高密度に分散している。またセメンタイトの析出位置から離れた領域に, 100 原子~1000 原子の C, Cr, Mo 及び Mn 原子から構成された

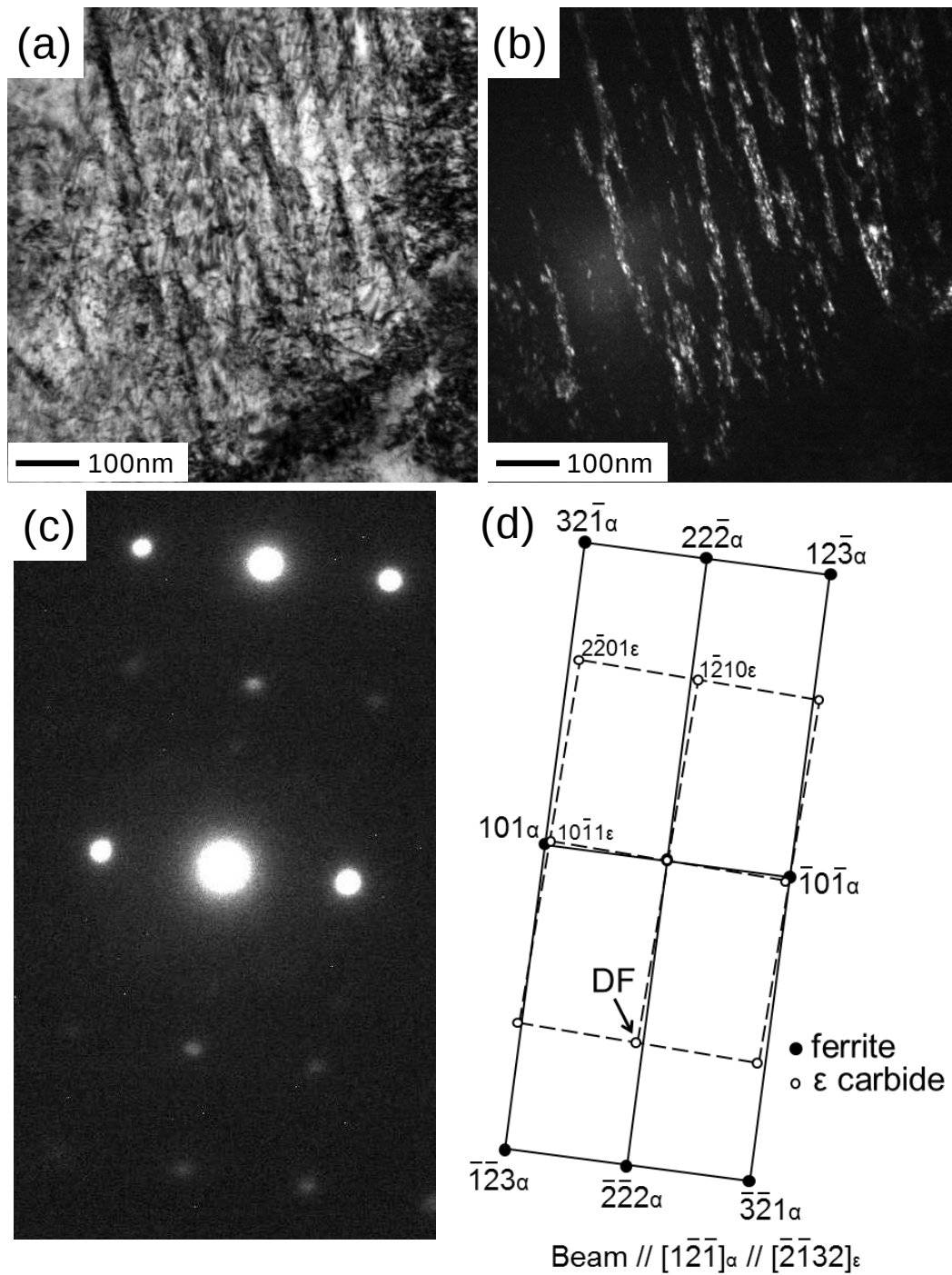


Fig. 6.5. TEM images of carbides in the SiCr martensitic steel tempered at 673 K for 7.2 ks, (a) bright field image, (b) dark field image, (c) selected area diffraction pattern taken from (a), (d) corresponding key diagram to (c).

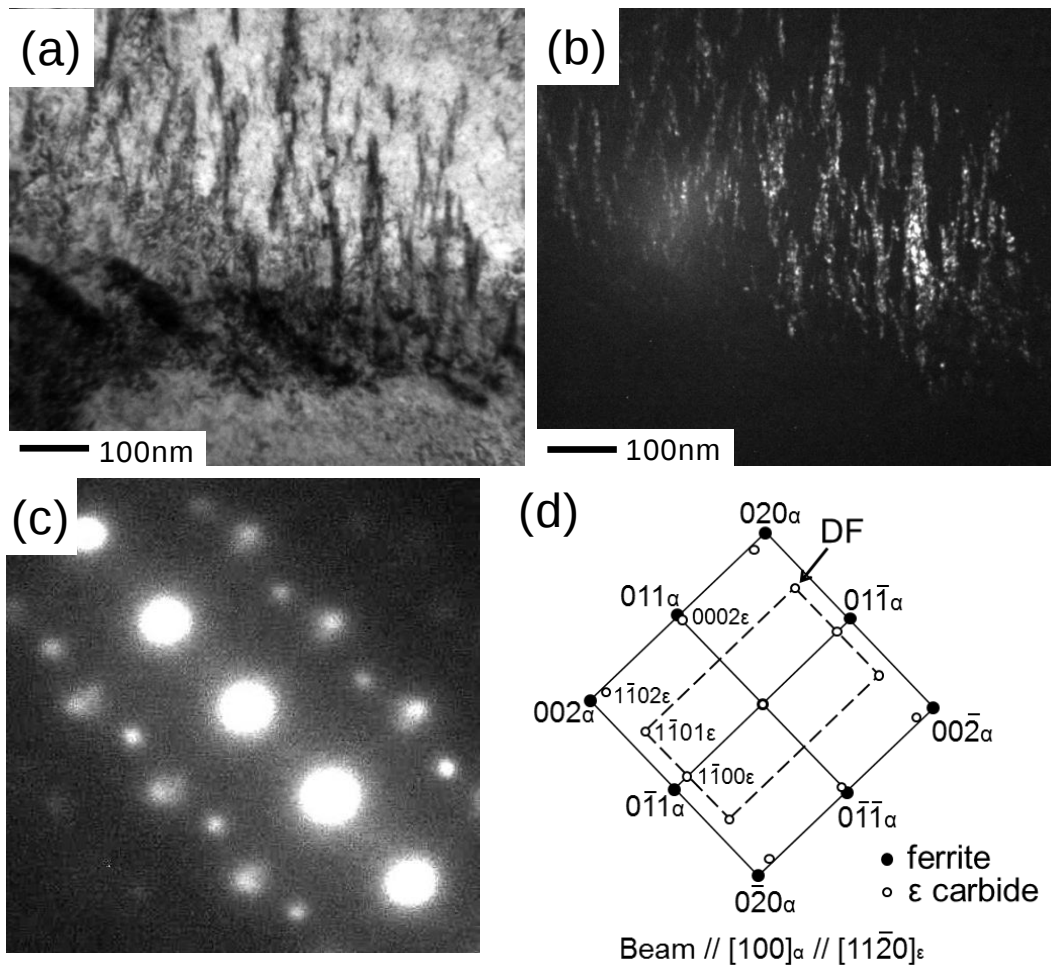


Fig. 6.6. TEM images of carbides in the SiCrMo martensitic steel tempered at 623 K for 7.2 ks, (a) bright field image, (b) dark field image, (c) selected area diffraction pattern taken from (a), (d) corresponding key diagram to (c).

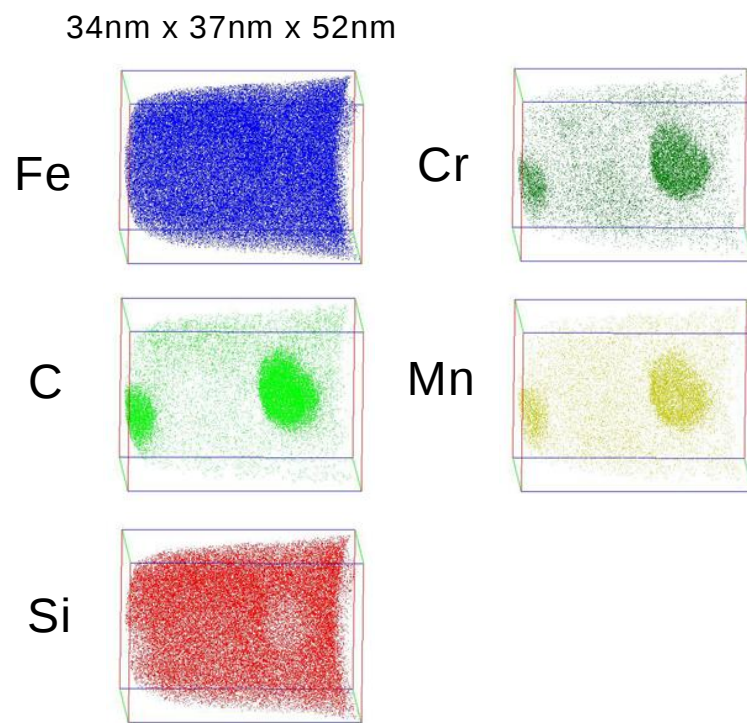


Fig. 6.7. 3D elemental maps of the SiCr steel tempered at 773 K for 7.2 ks. The box size is 34 nm x 37 nm x 52 nm.

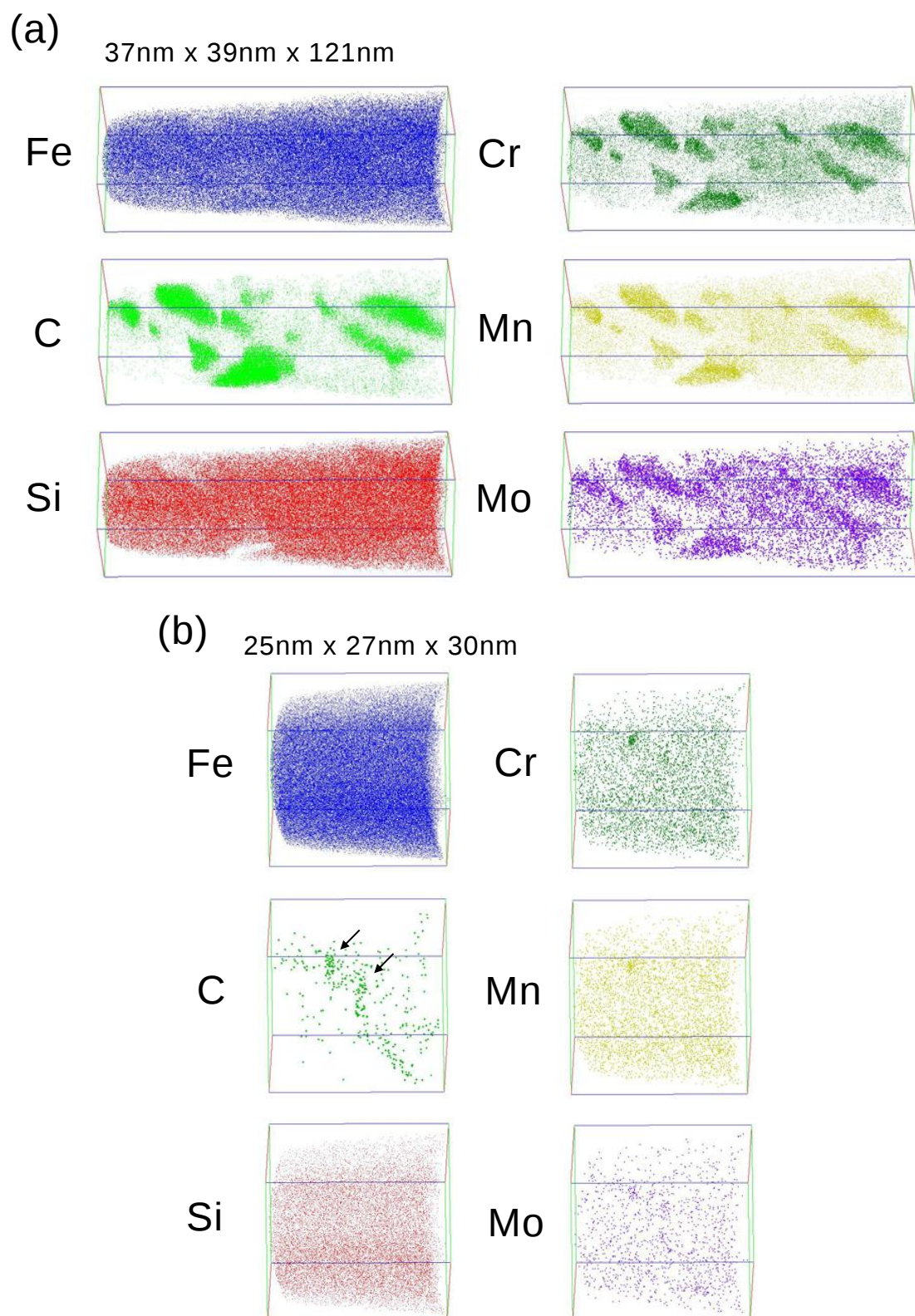


Fig. 6.8. 3D elemental maps of (a) the area where cementite is precipitated and (b) the area where cementite is not precipitated in the SiCrMo steel tempered at 773 K for 7.2 ks.

(Cr,Mo,Mn)₂C のクラスタ又は析出物が観察される。ここで、本データをもってクラスタか析出物か判断できないため、クラスタ又は析出物と記載する。通常合金炭化物が析出する焼戻し温度は 823 K-873 K であるのに対して、このクラスタ又は析出物はそれよりも低温で形成することがわかる。以上の結果から、SiCrMo 材の 773 K における大きな焼戻し軟化抵抗は、微細なセメンタイトと (Cr,Mo,Mn)₂C のクラスタ又は析出物に由来すると考えられる。

6.4 結言

本章では Si, Cr, Mo の単独ならびに複合添加した中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し後の硬さ, 焼戻し軟化抵抗について検討し, 以下の結論を得た。

- (1) Si, Cr, Mo の複合添加鋼は, ばねの窒化处理温度である 673 K-773 K で焼戻し軟化抵抗量が極大となる. これは窒化处理による焼戻し軟化を抑制するのに, Si, Cr, Mo の複合添加が有効であることを見出した。
- (2) Si, Cr, Mo の複合添加鋼の 773 K における大きな焼戻し軟化抵抗は, 微細分散したセメンタイトと通常合金炭化物が析出する温度 (823 K-873 K) より低温で生成した $(\text{Cr,Mo,Mn})_2\text{C}$ のクラスタ又は析出物に由来することを明らかにした。

第 6 章の参考文献

- 1) K. Teratoko: *The Special Steel*, **62**(2013), 28.
- 2) Y. Murakami, K. Takahashi, M. Takada and T. Toriyama: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **64**(1998), 271.
- 3) S. Yasuda, O. Nakano, Y. Isawa, S. Kondo, M. Onoda, H. Yarita, Y. Koyasu and S. Uchida: *Transactions of JSSE*, **42**(1997), 1.
- 4) N. Yoshihara, T. Kuroda, H. Satoh and N. Ibaraki: *Transactions of JSSE*, **45**(2000), 15.
- 5) Research Committee on Height Reduction of Compressive Coil Spring: *Transactions of JSSE*, **59**(2014), 47.
- 6) E. C. Bain and H. W. Paxton: *Alloying elements in steel* second edition, American Society for Metals, (1961), 182.
- 7) R. A. Grange, C. R. Hribal and L. F. Porter: *Metall. Trans. A*, **8**(1977), 1775.
- 8) T. Furuhashi and T. Maki: *CAMP-ISIJ*, **14**(2001), 1114.
- 9) Y. Kimura, T. Hara and K. Tsuzaki: *CAMP-ISIJ*, **14**(2001), 1307.
- 10) T. Tsuchida, T. Hara and K. Tsuzaki: *Tetsu-to-Hagane*, **88**(2002), 771.
- 11) F. G. Wei, T. Hara, T. Tsuchida and K. Tsuzaki: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 539.
- 12) M. Kosaka, S. Yoshida and T. Tarui: *CAMP-ISIJ*, **17**(2004), 1371.
- 13) M. Enomoto, D. Hirakami and T. Tarui, *Metall. and Mater. Trans. A*, **43**(2012), 572.
- 14) K. H. Jack: *J. Iron Steel. Inst.*, **169**(1951), 26.

第 7 章 総括

7.1 本研究で得られた結論

特殊鋼棒鋼・線材から造られる自動車機械部品の高強度化のための析出物制御指針を提示することを目的とし、透過型電子顕微鏡（TEM）法等の既存の評価法と比較して大体積の評価を定量的に行える X 線小角散乱（SAXS）法を新たに加えることで高精度の析出物情報を取得し、機械特性（降伏強度、疲労強度等）と析出物制御に関する研究を行った。各章で得られた結論を以下に示す。

第 1 章では、まず自動車機械部品の高強度化と高強度化の手法として析出物制御の重要性について述べた。次にマルテンサイトの焼戻し過程での析出物の変化と機械特性、析出強化による降伏強度と疲労強度の向上、析出物の解析技術に関する従来知見と課題について整理した。加えて課題整理を踏まえて、検討すべき研究課題が機械特性と析出物の関係の明確化と新たな知見を基づく自動車機械部品の高強度化指針の提示であることを示した。

第 2 章では、X 線または中性子小角散乱（SAXS または SANS）法を用いて鋼中の析出物を定量評価するため、SAXS, SANS 法による各種 Fe 炭化物（ ϵ -Fe_xC, χ -Fe₅C₂, θ -Fe₃C）、残留オーステナイト（ γ ）の検出可否を母相と第 2 相粒子の散乱長密度の差から検討した。 ϵ 炭化物は SAXS で、 χ 炭化物は SAXS, SANS で、 θ 炭化物は SANS で観測でき、一方、残留 γ は SAXS, SANS いずれも観測困難の可能性を示した。

第3章では、多量の Si を含有した中炭素鋼を用いて、Fe 炭化物の遷移過程（焼戻しの第3段階）における降伏強度に及ぼす Fe 炭化物の影響について検討した。その結果、Fe 炭化物の遷移過程で焼戻し温度の上昇とともに降伏強度が顕著に低下する低降伏比の温度域があることを見出した。透過型電子顕微鏡（TEM）法による析出物の直接観察と X 線小角散乱（SAXS）法による高精度な析出物の定量評価を行うことで、この降伏強度の低下はマルテンサイトブロック内に多量析出した ϵ 炭化物の溶解に起因していることを実証した。

第4章では、焼戻しにより V 炭化物の形態、分散状態を変化させた焼戻しマルテンサイト組織を作製し、疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響について系統的に検討した。V 炭化物が顕著に粗大化する過時効において、降伏強度が著しく低下するのに対して、疲労強度はほとんど低下せず、高い強度を維持することを明らかにし、疲労限度と引張強度の比である耐久比は引張強度や硬さのピークより過時効の方が高いことを見出した。また繰返し変形と単純引張変形による各弾性限を比較し、繰返し硬化・軟化特性を調査した結果、繰返し軟化量は引張強度や硬さのピークより過時効の方が小さいことを明らかにし、過時効での繰返し変形による弾性限は疲労限度同様、焼戻し温度によらずほとんど低下せず、繰返し変形による弾性限と疲労限度は正の相関関係があることを見出した。さらに X 線小角散乱（SAXS）法と透過型電子顕微鏡（TEM）法を用いて V 炭化物のサイズや量の変化を詳細に把握することによって、過時効で疲労限度が維持される機構について新たなモデルを提案した。

第5章では、フェライト・パーライト組織中に V 炭化物を析出し、第4章に引き続いて疲労特性に及ぼす V 炭化物の影響について検討した。加熱放冷で析出した V 炭化物が再加熱（898 K 以上）で粗大化し、降伏強度や引張強度が低下する過時効では、疲労強度、耐久比が大きく上昇すること

を明らかにした。

第 6 章では，中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し硬さに及ぼす Si, Cr, Mo の影響について検討した。その結果，Si, Cr, Mo の複合添加鋼はばねの窒化処理温度である 673 K～773 K で焼戻し硬さが高く，焼戻し温度 773 K で焼戻し軟化抵抗量が極大となることを明らかにした。透過型電子顕微鏡とアトムプローブトモグラフィーを併用することにより，焼戻し温度 773 K における大きな焼戻し軟化抵抗は微細分散したセメンタイトと通常合金炭化物が析出する温度（823 K～873 K）より低温で生成した (Cr, Mo, Mn)₂C のクラスタ又は析出物に起因することを示した。

7.2 本研究の総括

本研究では，従来の析出物解析技術（透過型電子顕微鏡，アトムプローブトモグラフィー等）に，鉄鋼材料で積極的に利用されてこなかった X 線小角散乱法による定量解析を新たに加えることにより，特殊鋼の機械特性と析出物制御に関して新知見を見出し，自動車機械部品の軽量化／高強度化へとつながる新たな 2 つの材料組織制御指針を得られた。

1 つは，焼戻しの第 3 段階である Fe 炭化物の遷移過程において降伏強度が引張強度に対して低くなる低降伏比の領域があることを明らかにし，この特性を利用することにより冷間加工を施す自動車機械部品（ばね，ボルト等）にとって高強度化の阻害因子である加工性の向上が可能となり，高強度化と良加工性の両立が実現できる。

もう 1 つは，析出物を微細分散するよりも粗大化し粒子間距離を拡大した方が疲労強度は引張強度に対して高くなる、つまり高耐久比であることを明らかにし，この特性を利用することにより切削加工を施す自動車機械部品（コンロッド等）にとって高強度化の阻害因子である被削性を低下させることなく疲労強度の向上が可能となり，高強度化と良被削性の両立が実現できる。

これら得られた知見，材料組織制御指針を活用して高強度自動車用部品の開発を推進していく。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、指導教官として懇切丁寧なご指導とご教示をいただきました北海道大学大学院工学研究院教授 大沼正人博士に心より御礼申し上げます。また本論文の作成にあたり、審査担当者として有益なご助言をいただきました北海道大学大学院工学研究院教授 加美山隆博士，同 教授 柴山環樹博士，同 教授 中村孝博士に深く感謝申し上げます。

本研究の多くは日本製鉄株式会社において行われたものであり、本研究の遂行に際して深いご理解とご支援を賜りました日本製鉄株式会社常務執行役員室蘭製鉄所長 米澤公敏博士，同 執行役員鉄鋼研究所長 藤田展弘博士に厚く御礼申し上げます。

本研究の機会と多大なる便宜を与えていただき、また研究いろはについてご指導とご鞭撻を賜りました日本製鉄株式会社室蘭技術研究部長 根石豊博士，同 室蘭技術研究部前部長 吉田卓博士，同 鉄鋼研究所棒線研究部元部長 越智達朗博士，同 君津技術研究部上席主幹研究員 久保田学博士，同 解析科学研究部長 山崎真吾博士，日鉄テクノロジー株式会社室蘭事業所長 橋村雅之博士，日鉄総研株式会社東日本知的財産推進部主幹 高田啓督博士，日本製鉄株式会社室蘭技術研究部主幹研究員 江頭誠博士，同 室蘭技術研究部主幹研究員 志賀聡博士に深く感謝申し上げます。

また懇切丁寧な研究ご指導をいただきました京都大学名誉教授 牧正志博士，日本製鉄株式会社元顧問 潮田浩作博士，同 顧問 加藤雅治博士，同 顧問 山本三幸博士，同 顧問 高橋学博士，東北大学金属材料研究所准教授 宮本吾郎博士に拝謝いたします。

本研究の共同研究者として有益なご議論とご協力をいただきました北海道大学大学院工学研究院（現：ビー・ユー・ジーDMG 森精機株式会社）井村政仁氏，同（現：東海旅客鉄道株式会社）増田優起氏，同（現：JFE スチール株式会社）石田倫教博士，日本製鉄株式会社八幡技術研究部主幹研究員 鈴木崇久博士（第2章，第3章），同 先端技術研究所上席主幹研究員 高橋淳博士（第6章）に心より感謝いたします。

さらに、本研究の基となる実験データの採取にあたり多大なるご支援をいただきました日鉄テクノロジー株式会社室蘭事業所試験部研究試験課 吉田邦彦課長をはじめ

研究試験課の皆様、そして、透過型電子顕微鏡による析出物の観察および解析について多大なるサポートをいただきました日鉄テクノロジー株式会社富津事業所解析ソリューション部 小田英治博士，同 室蘭事業所試験部研究試験課 木原重行氏に深く感謝いたします。

最後に，傍で支えてくれた妻と娘，温かく応援してくれた両親と親戚に心より感謝申し上げます。