

博 士 論 文

溶接構造用炭素鋼の機械的特性に及ぼす
炭素の存在状態の影響に関する研究

金沢大学大学院 自然科学研究科
機械科学 専攻
次世代鉄鋼総合科学 講座

学 籍 番 号 2124032008

氏 名 吉村 信幸

主任指導教員名 潮田 浩作

目 次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 溶接構造用炭素鋼の用途と要求特性	1
1.1.2 溶接構造用炭素鋼の製造技術	4
1.2 溶接構造用炭素鋼の機械的特性に及ぼす炭素の存在状態の影響に関する現状の理解と課題	9
1.2.1 溶接構造用炭素鋼の機械的特性に及ぼすマイクロ組織の影響	9
1.2.2 溶接構造用炭素鋼に形成されるマイクロ組織と炭素の存在状態	13
1.2.3 溶接構造用炭素鋼のさらなる高強度化に向けた組織制御に関する従来知見と課題ー炭素の存在状態の影響	24
1.3 本研究の目的と構成	42
第1章の参考文献	44
第2章 上部ベイナイト組織鋼の脆性き裂発生挙動に及ぼすマイクロ組織の影響	46
2.1 緒言	46
2.2 実験方法	47
2.3 実験結果	52
2.3.1 ミクロ組織観察結果	52
2.3.2 機械的特性評価結果およびシャルピー脆性破面の破面単位測定結果	61
2.3.3 焼戻しベイナイト組織鋼（A2 鋼）の脆性き裂発生挙動調査	65
2.4 考察	70
2.4.1 強度、有効結晶粒径による靱性の整理	70
2.4.2 脆化組織と脆性き裂発生メカニズム	73

2.5 結言	75
第2章の参考文献	76
第3章 フェライト組織鋼の靱性に及ぼすCの存在状態と固溶Nの影響	78
3.1 緒言	78
3.2 実験方法	80
3.3 実験結果	84
3.3.1 ミクロ組織観察	84
3.3.2 引張試験結果	89
3.3.3 シャルピー試験結果	91
3.4 考察	94
3.4.1 鋼の靱性に及ぼす粒界セメンタイトの影響	94
3.4.2 鋼の靱性に及ぼす粒内セメンタイトの影響	101
3.4.3 鋼の靱性に及ぼす固溶C, Nの影響	106
3.5 結言	112
第3章の参考文献	113
第4章 フェライト組織鋼の延性に及ぼすCの存在状態の影響	115
4.1 緒言	115
4.2 実験方法	116
4.3 実験結果	120
4.3.1 ミクロ組織とCの存在状態	120
4.3.2 引張特性	122
4.3.3 ボイド形成とくびれ発生挙動	126
4.3.4 引張試験途中止めサンプルのX線ラインプロファイル解析	129

4.4	考察	133
4.4.1	強度に及ぼすCの存在状態の影響と転位挙動について	133
4.4.2	鋼の延性に及ぼすCの存在状態の影響	140
4.4.2.1	均一伸び	140
4.4.2.2	局部伸び	141
4.5	結言	143
第4章の参考文献		144
第5章	フェライト組織鋼の疲労特性に及ぼすCの存在状態の影響	146
5.1	緒言	146
5.2	実験方法	148
5.3	実験結果	155
5.3.1	疲労試験前のCの存在状態	155
5.3.2	疲労特性	157
5.3.3	疲労試験破面	159
5.3.4	疲労試験中の転位下部組織形成に及ぼすCの存在状態の影響	163
5.3.5	転位密度、転位配列および転位成分に及ぼすCの存在状態の影響	167
5.4	考察	169
5.4.1	転位下部組織に及ぼすCの存在状態の影響	169
5.4.2	疲労寿命に及ぼすCの存在状態の影響	173
5.5	結言	174
第5章の参考文献		175
第6章	総括	177
6.1	本研究で得られた結論	177

6.2 本研究の総括 180

謝辞 182

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 溶接構造用炭素鋼の用途と要求特性

溶接構造用炭素鋼とは、船舶や建築物、橋梁、ラインパイプ、タンク、海洋構造物等の溶接構造に適用される構造用鉄鋼材料である。鉄鋼製品の分類では主に厚鋼板（厚板）と称され、鋼片を加熱後、熱間圧延により延伸加工し、目標の板厚に調整された鋼板である。厚板製品の平均板厚は12～25 mmであるが、適用分野や目的の構造物によって必要板厚やサイズは大きく変化する。例えば、コンテナ船(Fig. 1-1a)や高層ビル(Fig.1-1b)、水深の深い海域の海洋構造物(Fig.1-1c)に適用される鋼板は、巨大な構造物を支持するために厚手の鋼板が求められ、板厚70～200 mm超まで求められる場合がある。ラインパイプ(Fig.1-1d)用鋼板は、内外圧に耐えうる板厚として12～30 mmの比較的薄手材が多く適用されるが、一方では鋼板長さは長く12000 mm程度とすることで溶接間隔が長くなり現地施工効率が向上する。

上述のいずれの分野、用途においても、構造物の破壊は多くの人命・資産・環境の喪失に直結することになり、その信頼性を担う構造用厚鋼板の機械的特性には極めて慎重な検討が求められる。厚鋼板に第一に求められる機械的特性は、構造物を支持するための強度である。金属材料の強度には、降伏強さ（ YS ）と引張強度（ TS ）があり、いずれも構造物の信頼性を確保するうえで重要である。降伏強さは、鋼材が塑性変形を伴わずに構造物の荷重を支えるために求められる特性であり、構造設計上極めて重要な特性である。引張強度は、曲げやプレスによる加工を必要とする構造物にとって重要であるだけでなく、万一構造物の一部が変形、破損しても、その破壊を小規模に留めるために求められる特性である。厚鋼板の降伏強さは、普通鋼では350 N/mm²級であるが、降伏強さが高いほど少ない鋼材量で多くの重量を支えられるため、構造物の大型化や軽量化を図る場合には400～700 N/mm²級の厚鋼板が求められる場合がある。建産機に用いられる耐摩耗鋼などでは、1000 N/mm²以上の極めて高い引張強度が求められる。

強度の次に厚鋼板に求められる第二の特性は靱性である。厚鋼板は塑性拘束が強いため、寒冷地などの使用環境や、他の機械的特性とのバランスによっては、脆性破壊が生じる可能性がある。また、構造物の多くは、溶接により組み立てられることから、溶接熱影響部（Heat affected zone : HAZ）において圧延で作り込まれたマイクロ組織が消失し、脆化することもよく知られている。万が一、構造物の一部で脆性破壊が生じると、構造物全体がその機能を一瞬で失い、甚大な被害をもたらす可能性があることから、靱性は極めて重要な特性である。求められる靱性レベルは用途や使用環境によって異なり、氷海域での運用が想定される船や海洋構造物では約-40~-60℃、国内で建造する建築物や橋梁では約0℃における靱性が評価される。また、厚鋼板には板厚効果があるため、設計板厚が増加するほど小型試験の評価温度が実際の使用温度以下に厳格化する規格もある。

強度、靱性に次ぐ高機能厚鋼板に求められる特性は分野、用途によって様々であるが、疲労特性、延性、アレスト性、耐腐食性、高温クリープ特性、高温引張特性等などの機能が目的に応じて付与される。疲労特性は、溶接継手を含む構造物が繰り返し荷重を受ける場合に、構造物が十分な信頼性を発揮するために重要な特性である。これは疲労破壊が溶接部における切欠きなどの応力集中部で生じ易く、溶接欠陥や割れなどの初期き裂寸法が小さいことはもちろん、長期間の運用によって生じる疲労き裂の成長も想定しなければならないためである。構造物の疲労特性向上には、厚鋼板そのもののき裂進展速度を制御する以外にも、溶接継手部の応力集中部や残留応力を除去する工法や、変動応力を低下させる設計も併せて適用される。き裂進展速度の遅い厚鋼板や継手施工技術を適用することで、溶接後の残留応力除去プロセスの緩和や、設計板厚の低下が可能となり、構造物の製造コスト低減や工期短縮、大型化に貢献できる。また、近年の高機能厚鋼板の開発において要求レベルが高まりつつある特性が延性である。厚鋼板は基本的には塑性変形を受けない構造物として適用される場合が多いため、延性が厳格に管理される分野は限定的であった。しかし、例えば寒冷地に埋設されたパイプラインで永久凍土の融解によりひずみが生じる場合や、石油を運搬するタンカー船で座礁や船同士の衝突が想定される場合などにおいては、延性を付与することで構造物の破壊による環境への被害を抑えることが可能となる。



Fig. 1-1 Application of carbon steel for welded structure: a) container ship; b) structural building; c) offshore structure; d) pipeline. ¹⁾

1.1.2 溶接構造用炭素鋼の製造技術

溶接構造用炭素鋼の要求特性を満足させるには、鋼材の化学組成の設計と、実際の製造工程である製鋼、熱間圧延、制御冷却、熱処理といった一貫製造でのプロセス条件を最適化することが必要である。本項ではこれらの概要について述べる。

まず、化学組成の設計においては、目標とする強度、靱性などの特性を得るために必要となる各元素の添加量を調整する。一般的に合金量が増加すると、焼入れ性の増加、元素の固溶量および析出物の分率の増加を通じて、鋼材の強度が向上する。一方で、過度な合金添加は製造コストを増大させるだけでなく、鋼材の靱性や延性などを阻害することもあり、要求特性を得るために適正な範囲に設定する必要がある。各元素の効果は様々であり、例えばCは鋼の焼入れ性を変化させるとともに、固溶や炭化物などの存在状態を変化させることによって鋼材の強度レベルを様々に作り分けることができる。さらに、要求強度を確保するために変態強化や析出強化に寄与するMn, Ni, Cu, Cr, Mo, V, Bなどの元素や、母材及びHAZの靱性を確保するためにNb, Ti等の元素を添加する。溶鋼に不純物として含まれるS, P, O, Hは鋼の靱性を低下させる元素であるため、要求特性に対して無害となるレベルまで除去する必要がある。

製造工程では、上述の合金設計に基づき、まず製鋼工程において不純物元素の除去や種々の合金添加の添加を行うとともに、溶鋼を凝固させ鋼片（スラブ）とする過程で生じる中心偏析やポロシティといった欠陥を制御する。熱間圧延工程では、スラブを1000～1250 °Cに加熱し、圧延により所定の鋼板サイズまで延伸加工を施す。普通鋼の圧延では単純にサイズ調整のみであるが、近年は高張力鋼の製造において金属組織をより自在に制御するために、加工熱処理（Thermo-Mechanical Control Process : TMCP）が普及してきた(Fig.1-2)。TMCPの目的は、まず制御圧延によりオーステナイト（ γ ）組織中にフェライト（ α ）変態の核生成サイトを導入し、その後の制御冷却により狙いの強度、粒径のマイクロ組織を形成することである(Fig.1-3)。TMCPを施すことで、少ない合金量で高い強度を得ること、結晶粒を微細化し優れた靱性を得ることが可能となる(Fig.1-4)。TMCPの適用は、通常の圧延プロセスよりも合金量を減らせるため、溶接性およびHAZ靱性の向上やコストダウンに寄与する。圧延後の鋼材には、要求特性に応じてさらに熱処理を施すことがある。例えば、製品のTSが600～800 N/mm²の鋼材においては、制御冷却

後の鋼板に A_{c1} 変態点以下の焼戻し熱処理を施すことで、炭化物の適度な成長や転位の回復を促し、母材強度と靱性を要求特性の範囲内に調整する場合がある。製品のTSが800 N/mm²以上の鋼材の場合は、TMCPよりも強度靱性バランスに優れる細粒なベイナイト、マルテンサイト組織を得るために、 A_{c3} 変態点以上に加熱した後水冷し、その後上記と同様に A_{c1} 変態点以下で焼戻し処理を付与することがある。これらの熱処理は、省略できれば製造工程の短縮により、鋼材のコストダウンにつながるため、オンラインで熱処理が可能なTMCPへの代替が進められている。

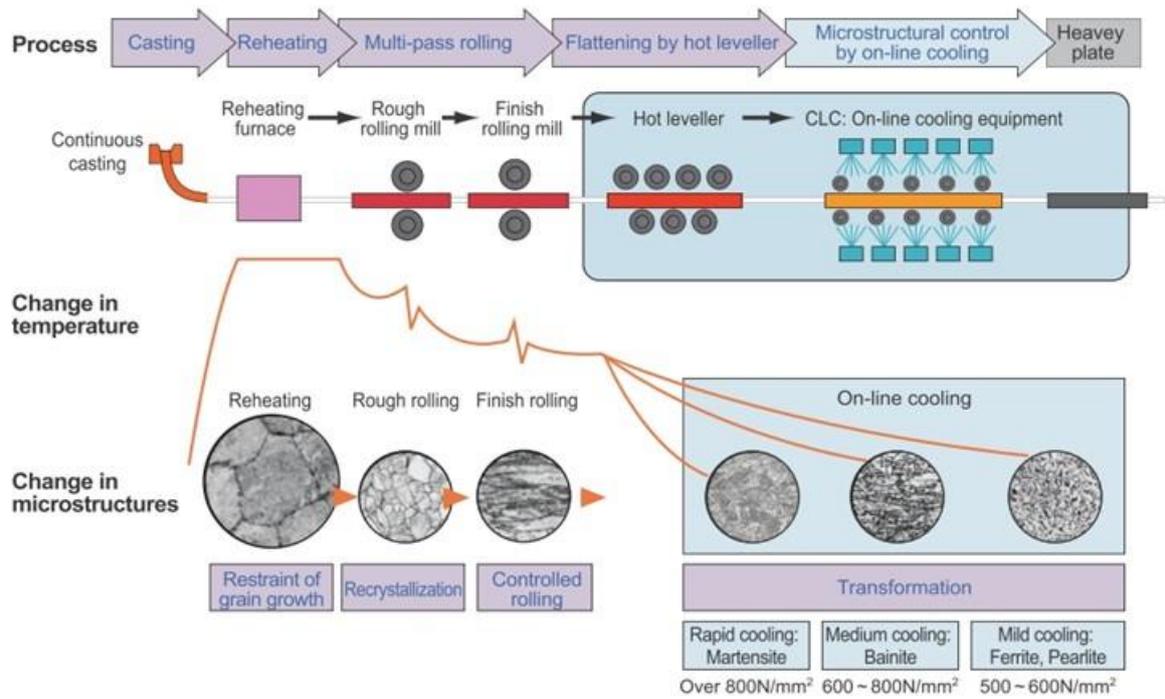


Fig.1-2 Schematic illustration showing TMCP process and microstructural changes during TMCP process. ¹⁾

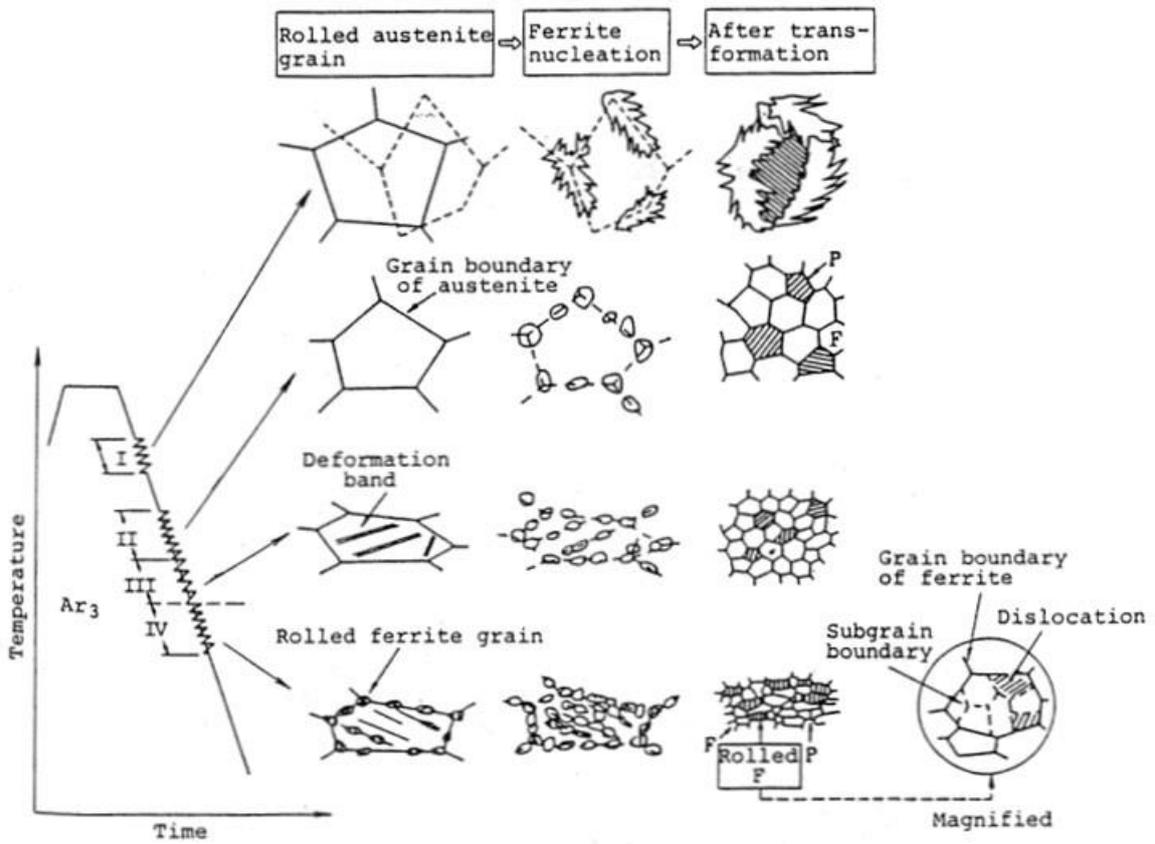


Fig.1-3 Schematic illustration of $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in TMCP process. ^{2, 3)}

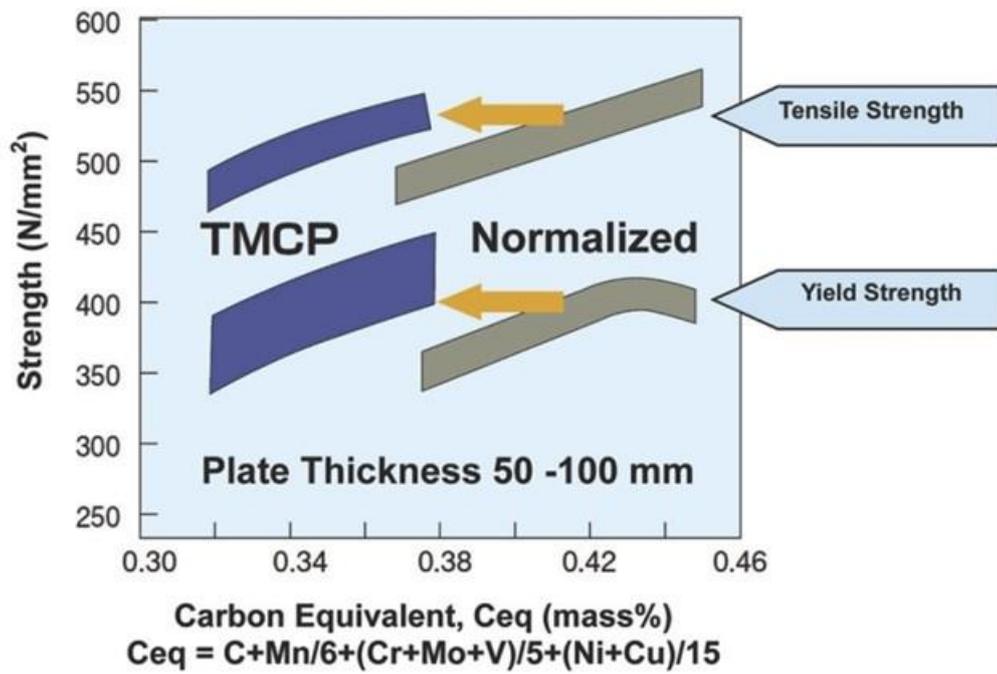


Fig.1-4 Comparison of carbon equivalent of steel plates manufactured by between TMCP and normalizing processes. ¹⁾

1.2 溶接構造用炭素鋼の機械的特性に及ぼす炭素の存在状態の影響に関する現状の理解と課題

1.2.1 溶接構造用炭素鋼の機械的特性に及ぼすマイクロ組織の影響

一般的に炭素鋼の機械的特性は、マイクロ組織の違いによって大きく変化することがよく知られている。鋼材に第一に求められる強度は、固溶強化、析出強化、転位強化、粒界強化といった強化機構に分類され、マイクロ組織中においてこれらの強化機構が複合的に作用し、引張特性が発現する。その他の機械的特性は、強度が支配因子の一つとなり、さらにマイクロ組織因子の効果が重畳する場合が多い。例えば靱性は、基本的には強度と相反する特性であり、これに加えて結晶粒径や脆化組織（硬質組織、介在物）などのマイクロ組織因子の効果が複合する。靱性と同様に、延性も強度とトレードオフの関係にあるが、ボイド発生やその連結に関わる硬質組織および析出物や介在物なども重要な支配因子となる。疲労特性は、基本的には強度が高いほど疲労限が高くなるが、溶接部などでは止端部形状や残留応力に加えマイクロ組織や硬質第二相の影響によって劣化しやすいことが知られている。

溶接構造用炭素鋼で得られる代表的な組織は、フェライト、パーライト、上部ベイナイト、下部ベイナイト、マルテンサイトである。600 N/mm²級以下の鋼材は、フェライトや上部ベイナイトを主体組織とする(Fig.1-5a, b, c)。フェライト組織や上部ベイナイト組織中のベイニティックフェライトは、Cを固溶せず、転位密度も低いフェライト相を主体とするため、靱性や延性に富んだ組織ではあるが鋼材の強度を高めることは困難である。しかし、フェライト相から排出されたCは局所的にC濃化領域を形成し、炭化物が多量に含まれるパーライト組織やマルテンサイト組織、未変態 γ が共存し、これらの組織により高強度化が可能である。一方で、C濃化領域のサイズや硬度によっては、脆化組織やボイドの発生源として作用し、靱性や延性の低下を招く場合がある。特に、比較的粗大でかつ硬質なマルテンサイト-オーステナイト混成物 (Martensite austenite constituent : MA) は、著しく靱性を低下させることが知られている。引張強度 800 N/mm²以上の厚鋼板では、変態直後に固溶Cや変態転位を多く含む下部ベイナイトやマルテンサイト組織が強度を確保する上で極めて重要なマイクロ組織でとなる(Fig.1-5d)。マルテンサイ

トは微細なラス、ブロック、パケットから構成される複雑な階層組織(Fig.1-6)からなり、有効結晶粒径が微細であるため、強度靱性バランスに基本的に優れたマイクロ組織として有用である。しかし、焼入れままでは強度が過剰で低温靱性の確保が困難であるため、一般的には焼戻し処理を施し、強度を調整することで、優れた靱性を両立させることが可能となる。これらのマイクロ組織形成過程とCの存在状態については、次項にて詳述する。

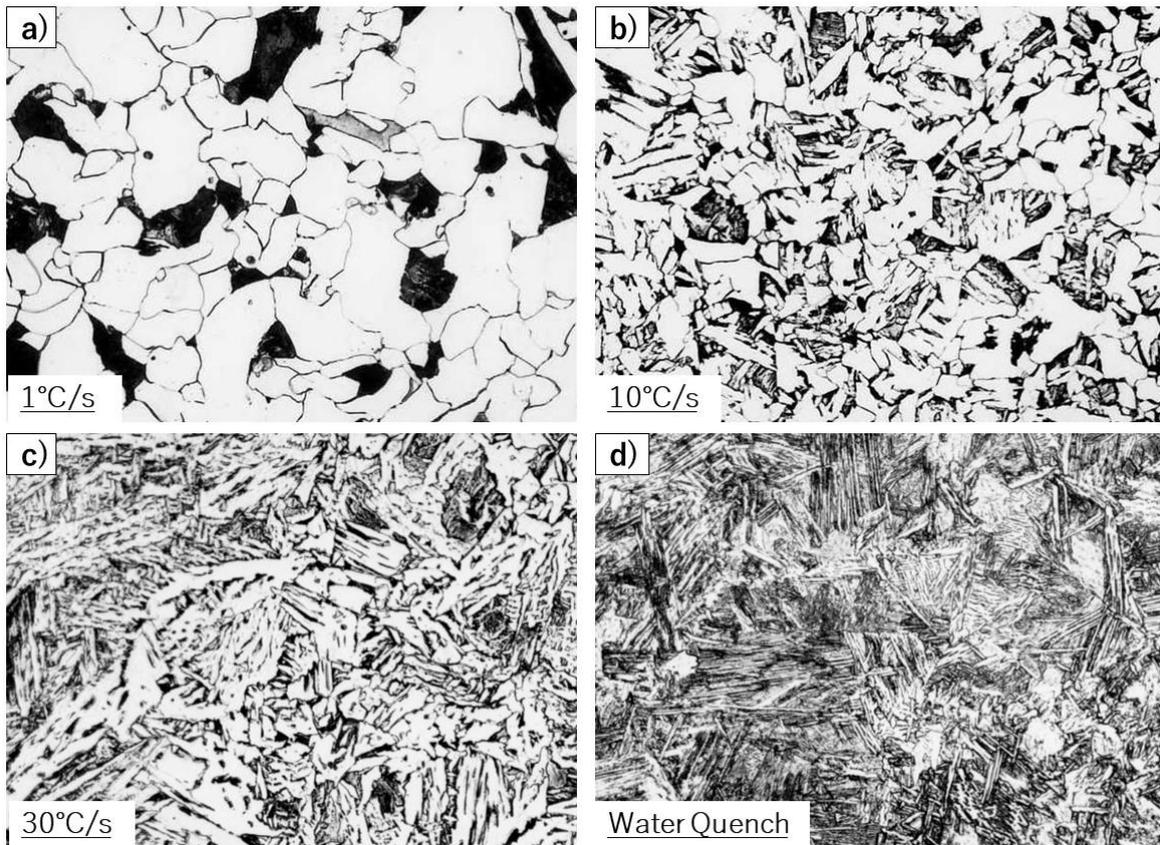


Fig.1-5 Microstructural change of 0.12% C steel with cooling rate control. a) ferrite and pearlite, b) ferrite and upper bainite, c) upper bainite and d) martensite.

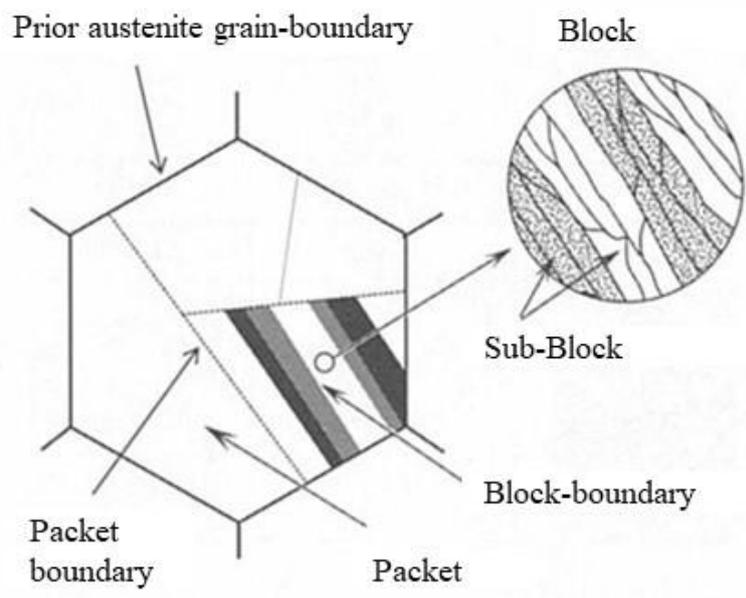


Fig.1-6 Hierarchical structure of low carbon lath martensite. ⁴⁾

1.2.2 溶接構造用炭素鋼に形成されるマイクロ組織と炭素の存在状態

溶接構造用炭素鋼は優れた靱性および溶接性が求められるため、一般的にC添加量は0.20%以下の範囲で制御される。普通鋼から引張強度 600 N/mm²級までの鋼材では、マイクロ組織はフェライト主体組織である。TMCP鋼におけるマイクロ組織形成過程は、まず圧延後の制御冷却中において、オーステナイト粒界や変形帯などの核生成サイトからフェライトが形成する(Fig1-7)。その後フェライトが成長するとともに、フェライト中に固溶できなくなったCは周囲のオーステナイトに排出され、その領域でのC濃度が増加する(Fig1-8)。フェライト変態が進むとC濃化オーステナイト域が局在化するとともに、そのC濃度は平均濃度の数倍から十数倍まで増加する。C濃化したオーステナイトは変態開始温度が低下するため、制御冷却の末期あるいはその後の空冷中に変態が生じ、その組成や冷却速度によってパーライト組織やマルテンサイト-オーステナイト混成物 (MA) (Fig.1-9)、あるいは上部ベイナイト組織となる。これらの組織はフェライト相と比較して硬質であるため、高強度化に寄与する一方、脆性破壊を助長する可能性もある。Cの存在状態は硬質組織によって異なり、パーライト組織の場合は、Cはセメンタイト (Fe₃C) として存在し、セメンタイト相とフェライト相の細かい層状組織を成す。MAの場合は、残留γもしくはマルテンサイト中にCが固溶するが、熱履歴や合金組成によってはそれが微細な炭化物に分解することもある。上部ベイナイト組織の場合、まず約2 μm幅のベイニティックフェライトのラス間にC濃化領域を形成し、その領域でセメンタイト、もしくはMAの形成が生じる。上述のようにフェライト主体組織と上部ベイナイト組織のいずれにおいてもMAは形成するが、組織形態に応じてMAの形態も異なり、ラス状や塊状のMAとなる(Fig.1-10)。引張強度800 N/mm²以上の特殊鋼において、焼入れ焼戻しを受けた鋼材の母材マイクロ組織中では、フェライト組織の生成は限定的であり、主として焼戻し下部ベイナイト組織と焼戻しマルテンサイト組織の混合組織を呈する。これらの組織はいずれも微細なラス状組織であり、Cを固溶状態や炭化物として結晶粒内に比較的均一に内包するため、顕著なC濃化領域が生じない、ほぼ均一な組織を示す。マルテンサイト組織の場合、変態直後にはCは結晶格子間に強制固溶されるが、その多くは制御冷却後に生じる復熱の間やその後の焼戻し熱処理の間に、微細な炭化物を形成する(Fig.1-11)。下部ベイナイト組織の場合は、主に粒内に特定の結晶方位関係を有するサブミクロン以下の

微細な炭化物を多数形成する(Fig.1-12)。

溶接熱影響部のHAZでは、溶接方式や入熱量、板厚、溶接パス数によって熱履歴が異なるため、それらに応じてマイクロ組織は大きく変化する。溶接方式は、多くの分野で広く適用されている方法として、ガス溶接、ガスシールドアーク溶接、被覆アーク溶接、などがあり、これらは比較的小型の設備で施工が可能で、屋外や現地溶接にも適用される。一方、これらの溶接方式は比較的入熱量が低く、厚手材ではパス数が増加するため、溶接施工の生産性においては不利である(Fig.1-13a)。そのため厚手の溶接構造物では、比較的入熱量の大きいサブマージアーク溶接やエレクトロガスアーク溶接、エレクトロスラグ溶接、電子ビーム溶接、レーザ溶接などが適用される場合がある。例えば建築の四面BOX柱に適用されるエレクトロスラグ溶接は約80 mm以上の板を1パスで施工することも可能である(Fig.1-13b)。いずれの溶接方式でもHAZの溶融線近傍では、融点直下まで加熱された後に冷却を受ける温度履歴となる(Fig.1-14)が、入熱量が大きい場合には、高温域の滞在時間およびその後の冷却時間が長くなる。例えば、上述のガスシールドアーク溶接とエレクトロスラグ溶接とを代表的な温度履歴を用いて比較すると、前者は急速加熱により融点直下に到達直後に冷却が開始し、800°Cから500°Cまでの冷却速度が約20 °C/sであるのに対し、後者は1400°Cから融点直下に少なくとも10秒以上滞在した後、800°Cから500°Cまでの冷却速度が約0.5 °C/sである。したがって、高温域の滞在時間が長い大入熱溶接では、加熱オーステナイト粒が著しく粗大化し、粒径が最大1 mm以上まで成長することもある。また、その後の冷却速度によっては粗大なフェライトサイドプレート組織や上部ベイナイト組織が形成され、低温靱性に不利な組織となる。溶接が多パスの場合は、熱影響を受けたHAZ組織が再度加熱されるが、2回目以降の加熱ピーク温度は溶接部からの距離に応じて異なるため、溶融線に沿って多様な組織が形成する(Fig.1-15)。加熱ピーク温度が A_{c3} 以上の温度域の場合には、逆変態でオーステナイト単相化し加熱ピーク温度に応じて粗大化あるいは微細化したオーステナイト粒から再変態した組織となる (Fig.1-15のCGHAZ, FGHAZ)。加熱ピーク温度が A_{c3} 以下 A_{c1} 以上の温度域では局所的に逆変態オーステナイトが生成し、そこにCが濃化することで硬質なMAや疑似パーライトの形成が助長される (Fig.1-15のIRCG)。加熱ピーク温度が A_{c1} 以下では、温度と時間に応じて焼戻し熱処理と同様の組織変化が生じ、炭化物の形成やMAの分解などが生じる (Fig.1-15のSRCG)。

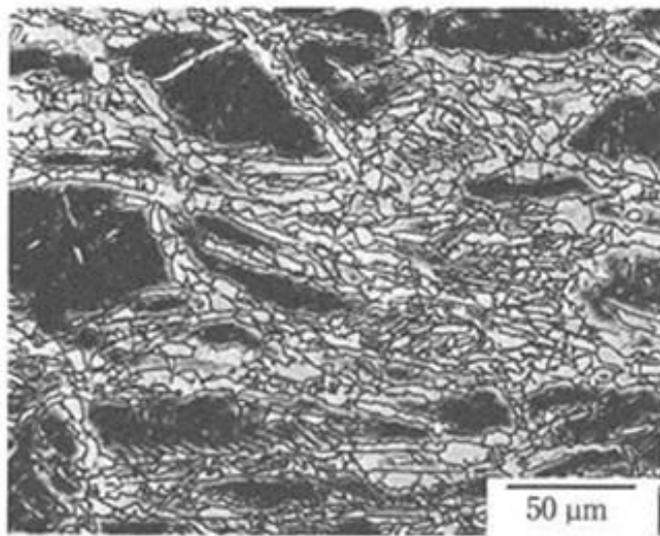


Fig.1-7 Pro-eutectoid ferrite formed at austenite grain boundaries and deformation bands of deformed austenite. ⁴⁾

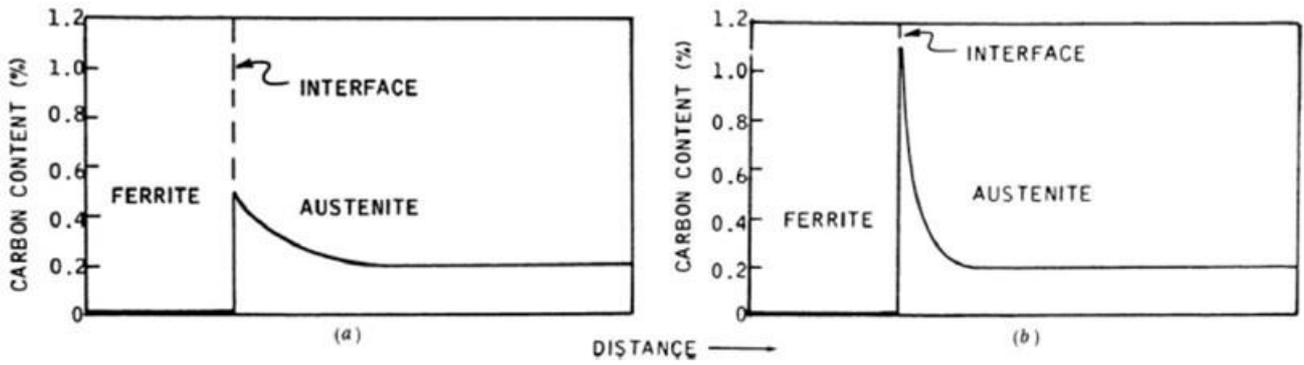


Fig.1-8 Schematic diagram showing the enrichment of C in ferrite / austenite interface : a) slow cooling; b) quenching. ⁵⁾

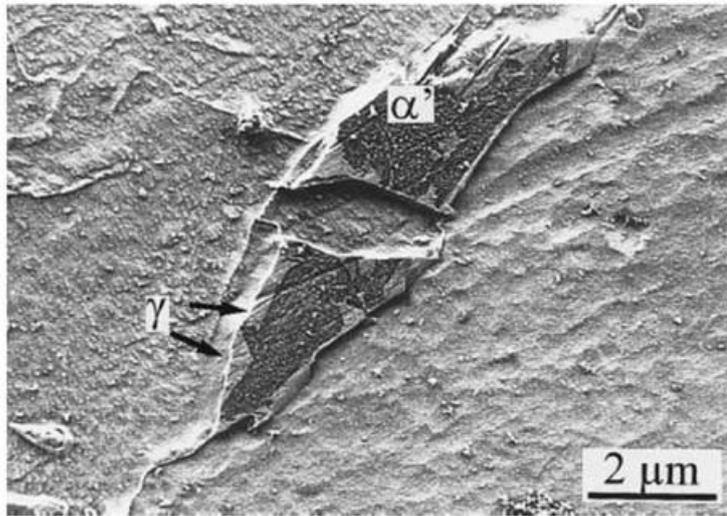


Fig.1-9 Secondary electron image showing MA. ⁶⁾

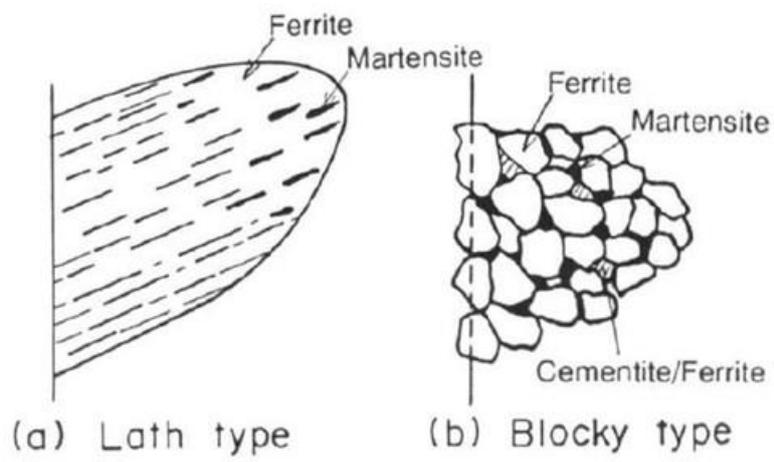


Fig.1-10 Difference in MA morphology according to microstructure. 7)

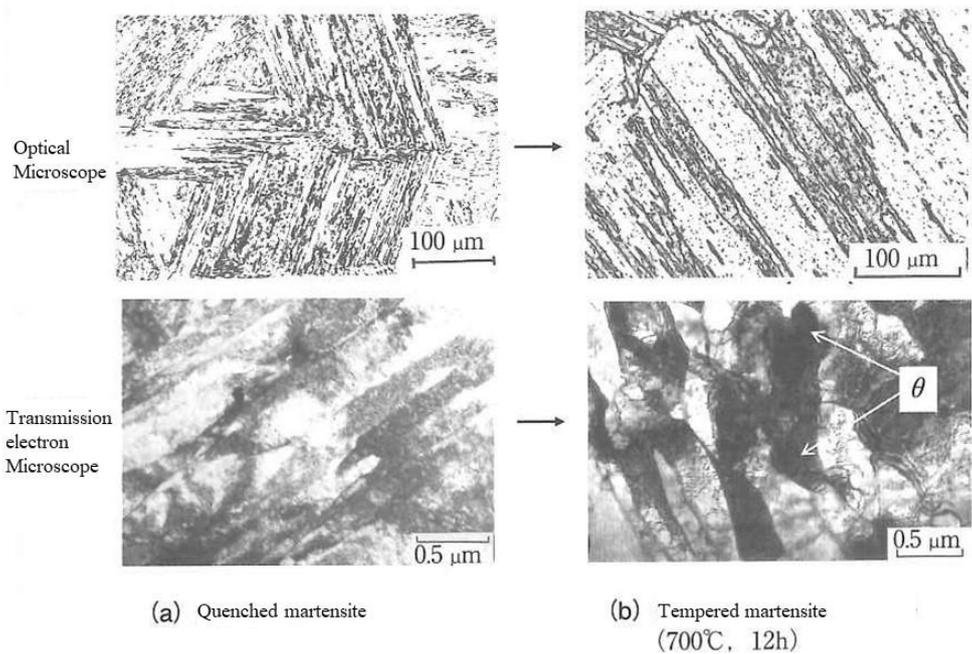


Fig.1-11 Microstructures by optical microscopy and TEM in 0.2mass%C steel: a) as quenched martensite; b) tempered martensite (700°C, 12h). ⁴⁾

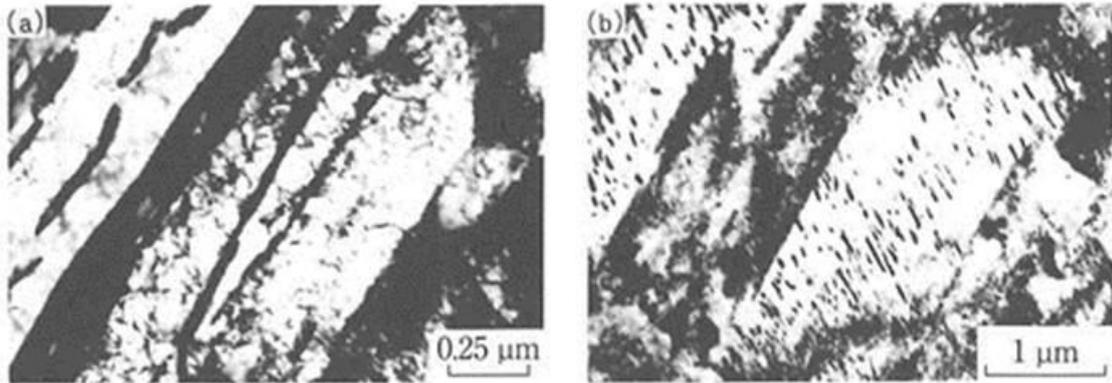


Fig.1-12 Bainite observed with TEM: a) upper bainite (transformed at 450°C);
b) lower bainite (transformed at 300°C). ⁴⁾

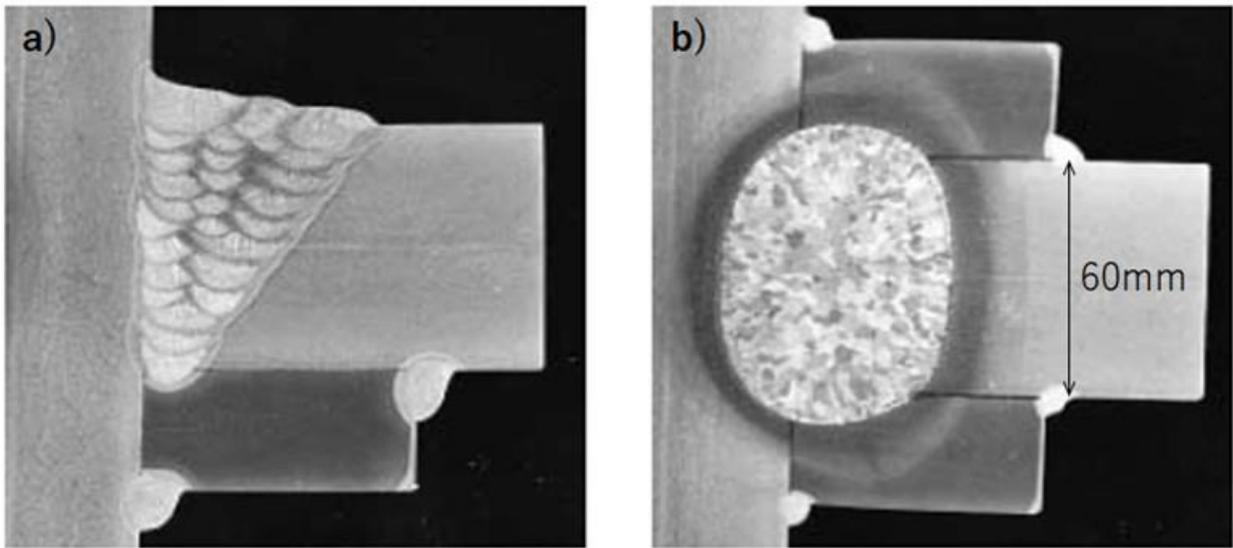


Fig.1-13 Cross-sectional photograph of welded joint: a) submerged arc welding; b) electro-slag welding. ¹⁾

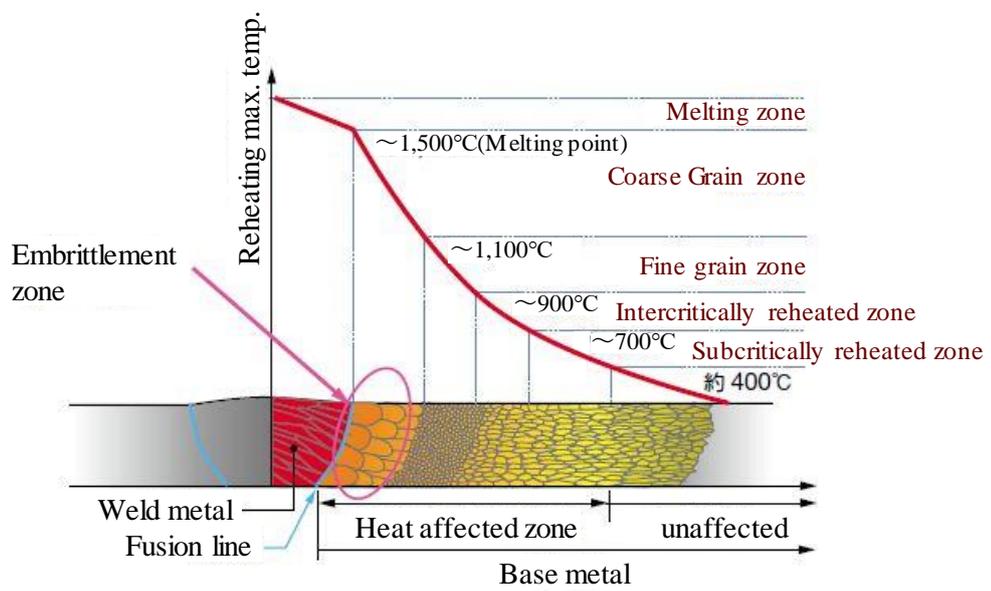


Fig.1-14 Schematic illustration showing changes in microstructure with distance from weld center. ¹⁾

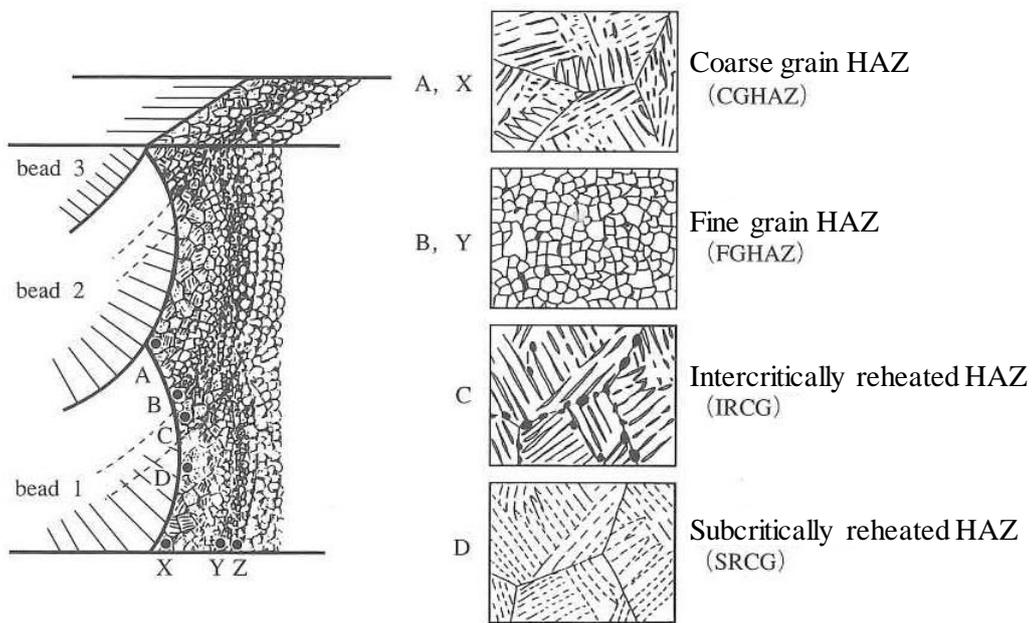


Fig.1-15 Microstructure in multi-pass gas-arc welded joint. ^{8, 9)}

1.2.3 溶接構造用炭素鋼のさらなる高強度化に向けた組織制御に関する従来

知見と課題 ー炭素の存在状態の影響

溶接構造用炭素鋼の強度と靱性を高いレベルで両立することが鋼材開発における第一の課題であり、さらに加えてその他の特性を満足させる必要がある。第一の課題に対し、前述の通り、下部ベイナイトとマルテンサイトの混合組織が強度と靱性のバランスにおいて有利であることなどが研究成果として挙げられ^{10, 11)} (Fig.1-16)、一部の超高張力鋼の母材設計にはこれらの組織を有する鋼が用いられてきた。しかし、母材だけでなく溶接熱影響部においても低温変態組織を安定して得ることは難しく、組織が上部ベイナイトにシフトした場合に靱性劣化を招く課題がある。したがって、現在の高張力鋼においても変態組織としてはフェライト組織を主体とするものがいまだに多く、ベイナイト、マルテンサイトといった低温変態組織を高度に活用できているとは言い難い。しかし、鋼材のさらなる高強度化に向けた開発では、ベイナイトやマルテンサイト組織の重要度がより増していくと予想され、その設計指針の構築が課題である。

鋼の強度靱性バランスの向上を図る上で、まず脆性破壊メカニズムの理解が必要である。ベイナイトやマルテンサイト組織鋼の脆性破壊メカニズムについては、従来から数多くの研究がある。例えば、ほぼ結晶方位の同じベイニティックフェライトやマルテンサイトラスの集団で構成される有効結晶粒径により靱性が整理できること¹⁰⁾ (Fig.1-17)、マトリックスよりも硬質なMAや炭化物などが靱性を劣化させること^{11, 12)}が判明している (Fig.1-18, 1-19)。これらのベイナイトやマルテンサイト組織鋼の靱性メカニズムは、基本的にはフェライト/セメントライト鋼の靱性メカニズムの知見^{13, 14)}と定性的に一致するもの (Fig.1-20)であり、またその延長線上のものであると考える。一方で、ベイナイトやマルテンサイト組織固有の複雑なマイクロ組織因子が靱性に及ぼす影響に関しては、必ずしも明らかとなっていない。すなわち、ベイニティックフェライトのラス内およびラス界面上に形成する比較的微細な炭化物の形態やサイズ、マトリックス中に残存する固溶C、変態時に導入される転位や階層組織（ブロック、パケット）などの組織因子が靱性に及ぼす影響については解明の余地がある。靱性に及ぼすこれら因子の影響を一つ一つ解明するには、次の述べるようにベイナイトやマルテンサイト組織鋼を対象にすると困難になる可

能性がある。なぜなら、ベイナイトやマルテンサイト組織では内在する複雑さ（階層組織や転位密度）に起因した要因も加わり、固溶Cやセメンタイトの影響について単純な比較ができないからである。従来も、ベイナイトやマルテンサイト組織より比較的単純なフェライト組織鋼を使用して、韌性に及ぼすCの存在状態の影響を抽出した検討がなされている。例えば、粒界に存在する粗大セメンタイトに生じるき裂が脆性破壊の起点となること¹⁴⁾ (Fig.1-21)、そのセメンタイト厚みが増加するほど韌性が低下すること¹³⁾ (Fig.1-20)、固溶Cは一定濃度までは粒界破壊の抑制効果があるがそれ以上は韌性を劣化させること¹⁵⁾ (Fig.1-22)が、知られている。しかしながら、韌性に及ぼす粒内セメンタイトの影響に関しては必ずしも明らかにされていない。また、一定量のCが、粒界や粒内にセメンタイトとして析出した状態、あるいは固溶した状態において、韌性に及ぼす影響を体系的に比較評価された知見はない。

鋼の延性に及ぼすCの存在状態に関する研究については、まず固溶Cの存在は、室温での引張変形中においても動的ひずみ時効（Dynamic strain aging : DSA）が生じ、加工硬化を増大させ相対的に均一伸びが向上するが、一方では局部伸びが低下すること¹⁶⁾が報告されている(Fig.1-23, 1-24)。さらに、Cが微細な粒内セメンタイトとして析出した場合、粒界セメンタイトが析出した場合と比較し降伏強さが増加し、均一伸びが低下する¹⁷⁾ (Fig.1-25)。一方、粗大な粒界セメンタイトは、1 μm 未満の微細な粒内セメンタイトを有する鋼と比較し、セメンタイト周囲でのボイドが早期に生成および合体することで、局部伸びが低下することが報告されている¹⁸⁾ (Fig.1-26)。小山ら¹⁹⁾は、走査型電子顕微鏡（SEM）のその場観察により、単純引張および繰り返し荷重試験中におけるボイド形成に対するセメンタイトの形態の影響を調査した。その結果、粒界セメンタイト試験片では粒界セメンタイトのクラックおよび界面でのボイド形成を確認し、さらに粒内セメンタイトの試験片でも粒内すべりの局在化に起因すると考えられる粒界クラックの生成を確認した (Fig.1-27)。

鋼の疲労に関する研究では、固溶Cの存在下において、DSAにより高転位密度の転位下部組織および固執すべり帯(persistent slip bands : PSBs)が形成すること^{20, 21)} (Fig.1-28)、き裂先端でのひずみ時効硬化に起因したき裂伝播の抑制により疲労寿命が延長すること²⁰⁻²⁵⁾が報告されている(Fig.1-29)。また、微細な粒内炭化物が存在する場合は、セメンタイトによるき裂の停留効果やクロススリップの促進によって、疲労寿命が延長することが報告されている²⁶⁾ (Fig.1-30)。一方、粗大なセメンタイトの場合は、セメンタ

イトによってき裂が停留するが、セメントイトとマトリックス間の界面で疲労き裂が進展することが報告されている²⁶⁾(Fig.1-30)。なお疲労試験においては、特にCを過飽和に含む試験片の場合、試験中にCが析出することがあるため結果の解釈が難しい側面がある。上述のように、延性および疲労については、Cと転位との相互作用やクラック・ボイド形成に及ぼすCの影響の観点から、個々のCの存在状態の影響については定性的には概ね把握されているように思われる。しかし、Cの存在状態を系統的に変化させた試料を用いて、各特性に及ぼすCの存在状態の影響を体系的に調査し、機構について総合的に解明する余地はあるように考える。

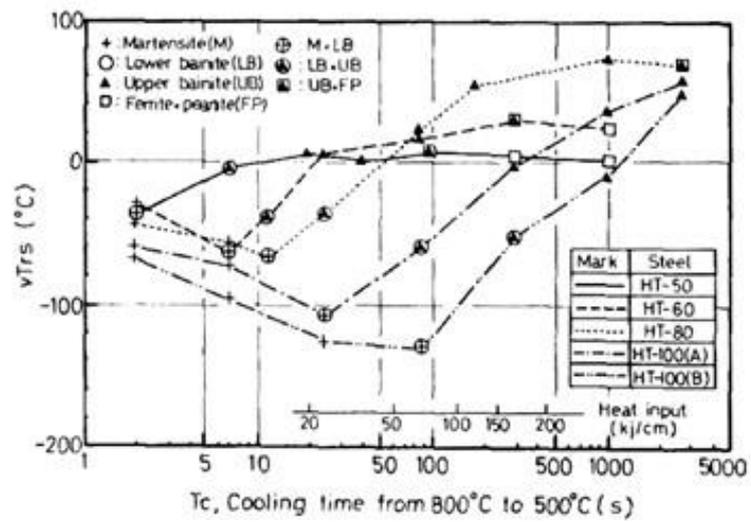


Fig.1-16 Variation of notch toughness and microstructure with cooling time in simulated HAZ. ¹¹⁾

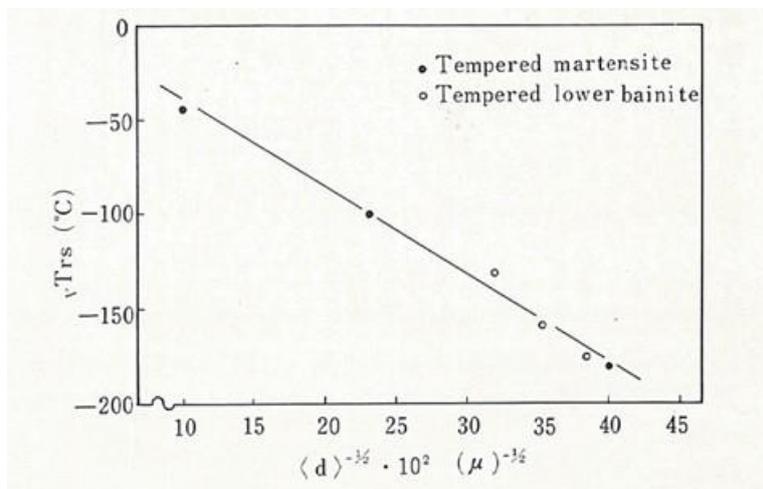


Fig.1-17 Influence of mean effective ferrite grain size $\langle d \rangle$ on the impact-transition temperature $vTrs$ in low C steel . Low C steel (Fe-0.12%C-0.2%Si-0.5%Mn-0.4Mo-2.4Ni-1.0Cr) having tempered martensite and tempered lower bainite structures were used.¹⁰⁾

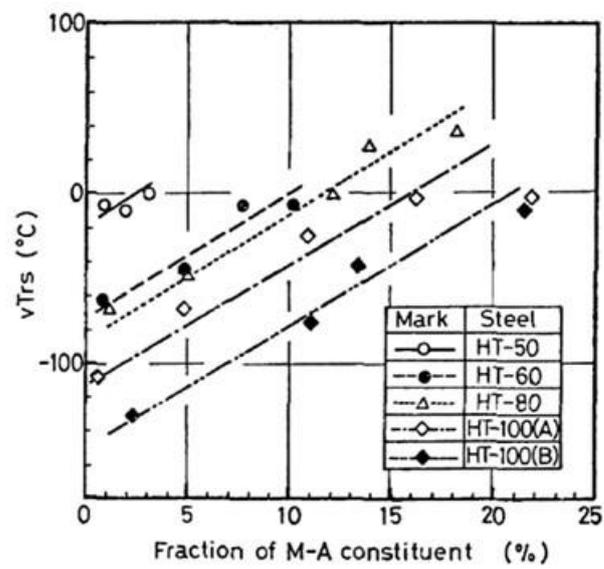


Fig.1-18 Calibrated influence of the fraction of martensite-austenite constituent on simulated HAZ toughness. ¹¹⁾

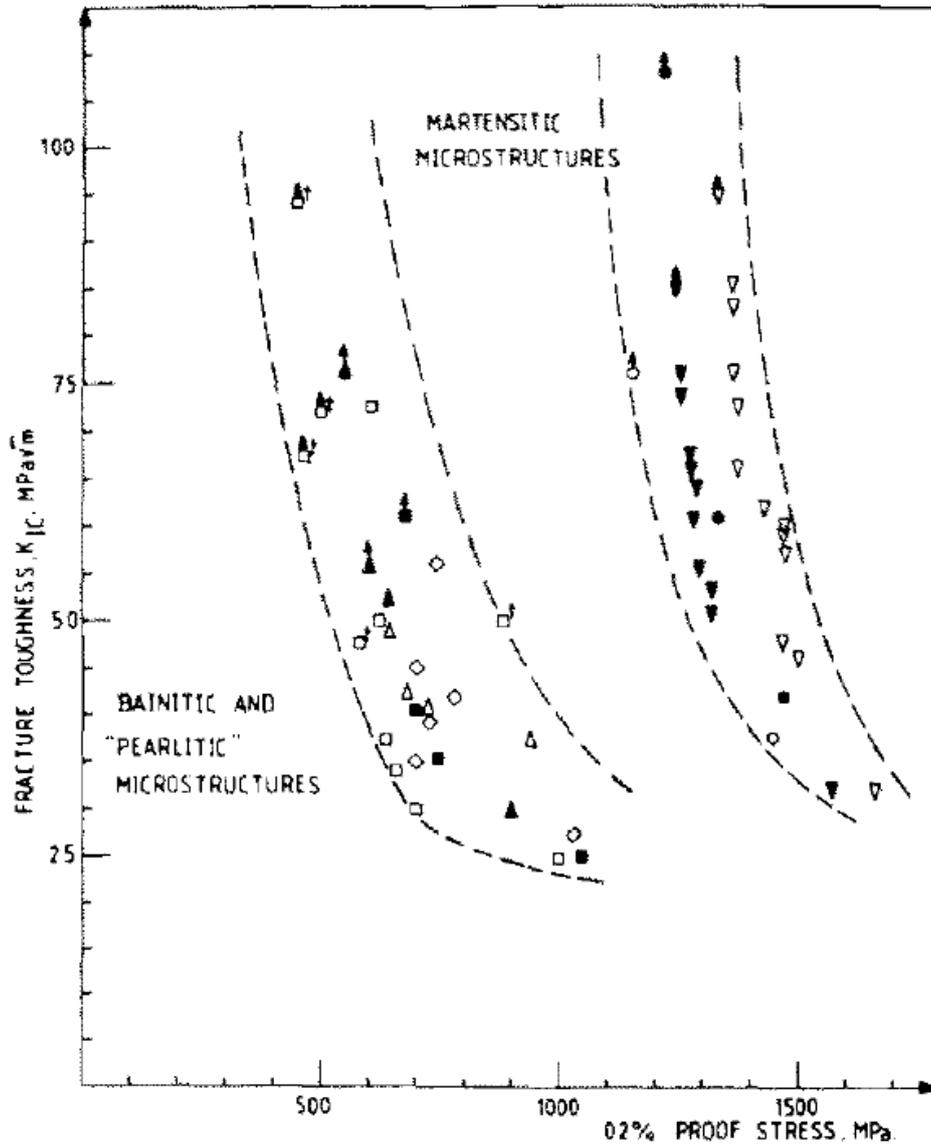


Fig.1-19 K_{Ic} values of bainitic, pearlitic and martensitic steel (Fe-0.25C-0.2Si-1.5Mn-0.6Ni-0.53Mo-0.06Cr) plotted against 0.2% proof stresses.¹²⁾ The bainitic steel and the pearlitic steel contain coarse cementite, and the martensitic steel having finer cementite.

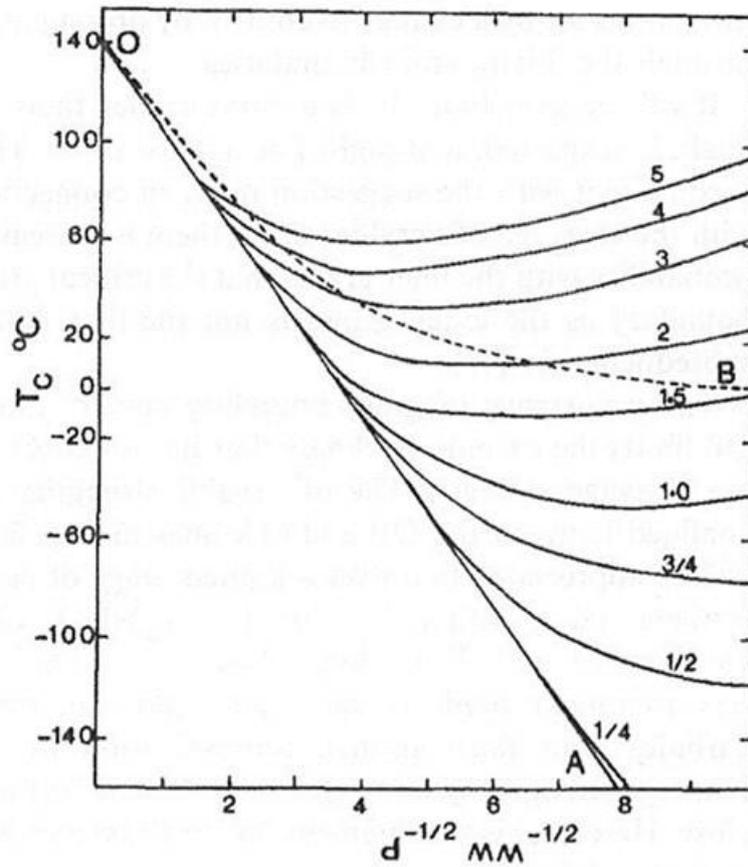
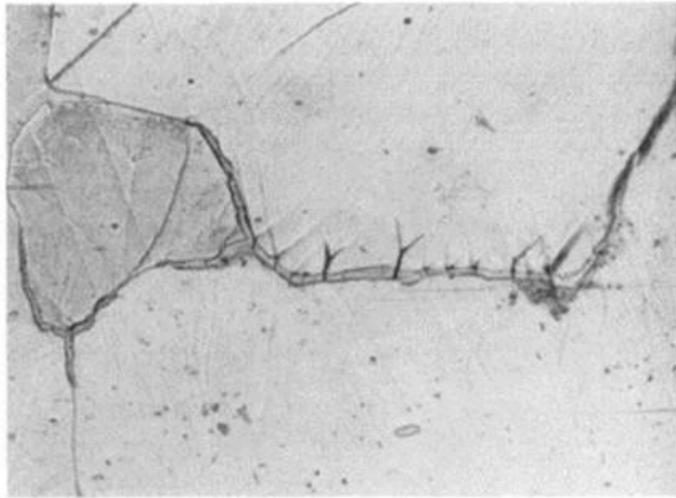


Fig.1-20 The calculated impact transition temperatures (T_c) for various carbide thickness (μm) and grain sizes (d) in ferrite steel ($\text{Fe-0.04C-0.46Mn-0.11Si}$) containing intergranular cementite. Numbers indicate the thickness of cementite (μm). OA is a line without the effect of intergranular cementite. OB is calculated from the value of cleavage strength when a crack propagates from a ferrite grain to the other grain.¹³⁾



(a)

Fig.1-21 Example showing cleavage microcracks originating at grain boundary cracked cementite in fractured specimen having ferrite and cementite. ¹⁴⁾

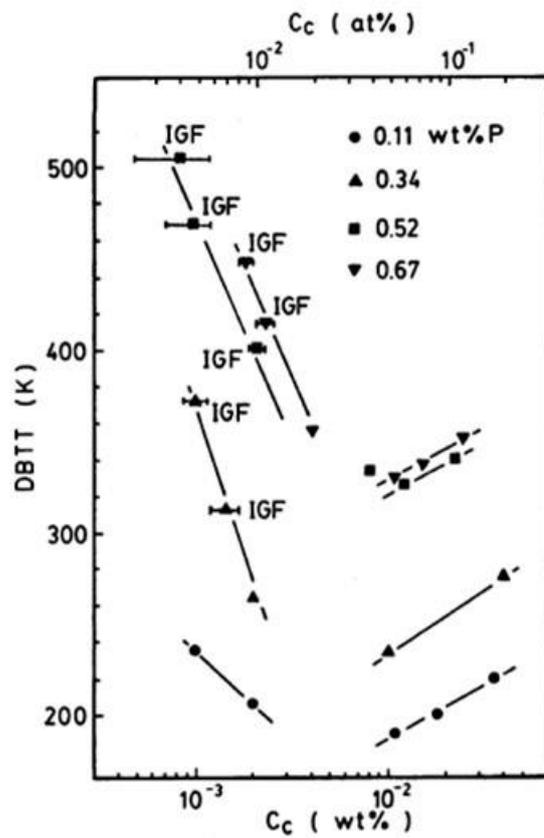


Fig.1-22 Effect of carbon content on the ductile-brittle transition temperature (DBTT) of Fe-P-C alloys. IGF means the specimen with the intergranular fracture. ¹⁵⁾

1C-Q: 0.011C-Fe water-quenched from 700 °C.
 DC-Q: <0.002C-Fe water-quenched from 700 °C.

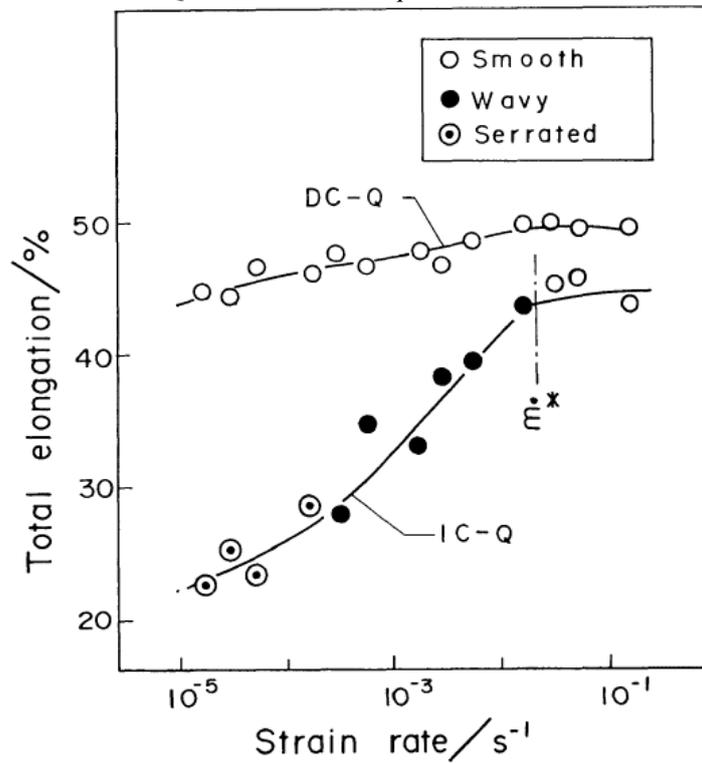


Fig.1-23 Change in total elongation and shape of load-displacement curve with strain rate in tensile test at 296K. Total elongation for specimen 1C-Q decreases with decreasing strain rate in the range lower than critical strain rate $\dot{\epsilon}^*$.¹⁶⁾

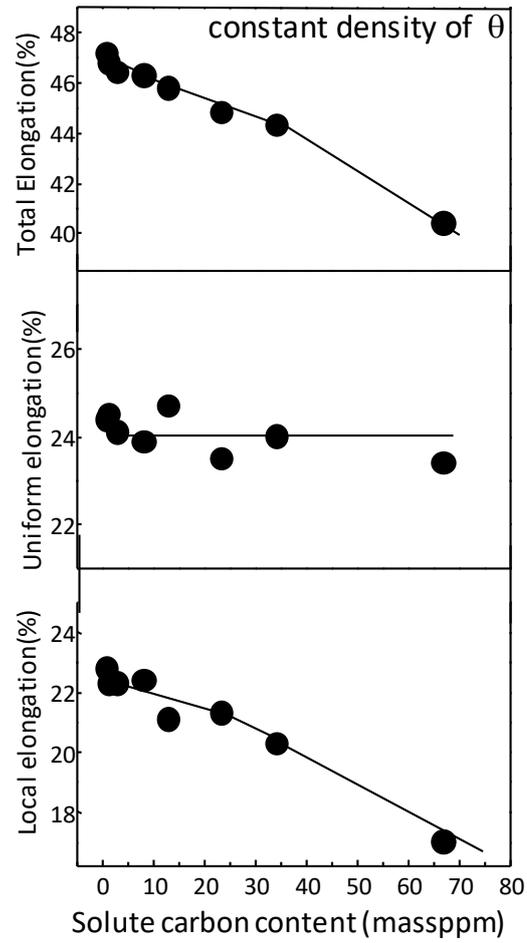


Fig.1-24 Influence of solute carbon on total, uniform and local elongations in Fe-0.022mass%C. ¹⁷⁾

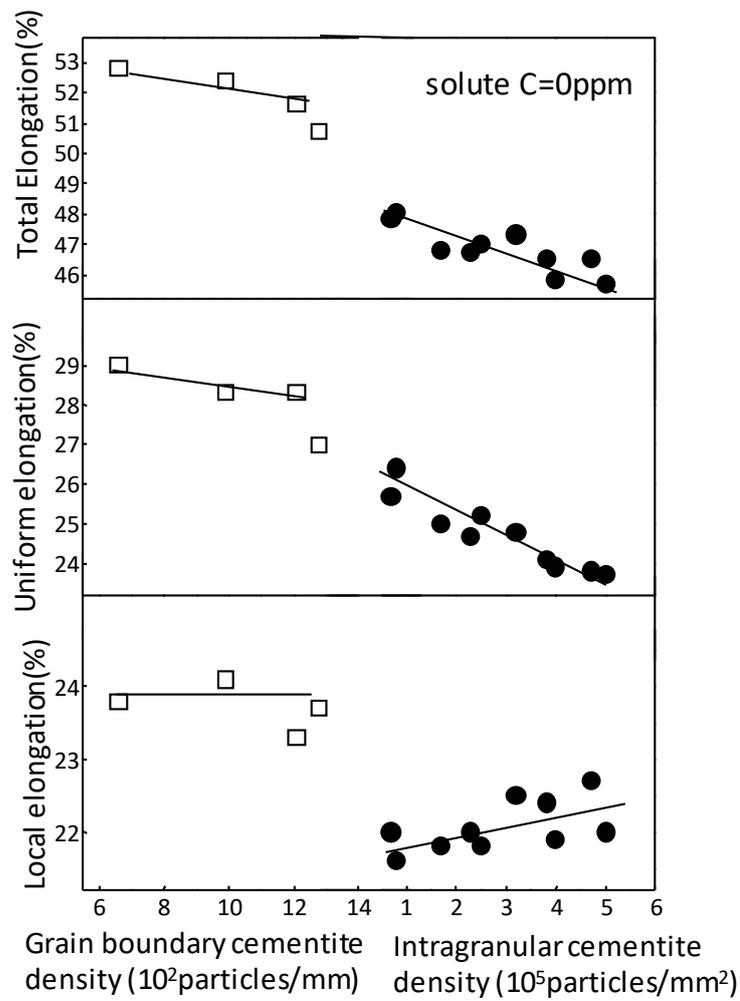
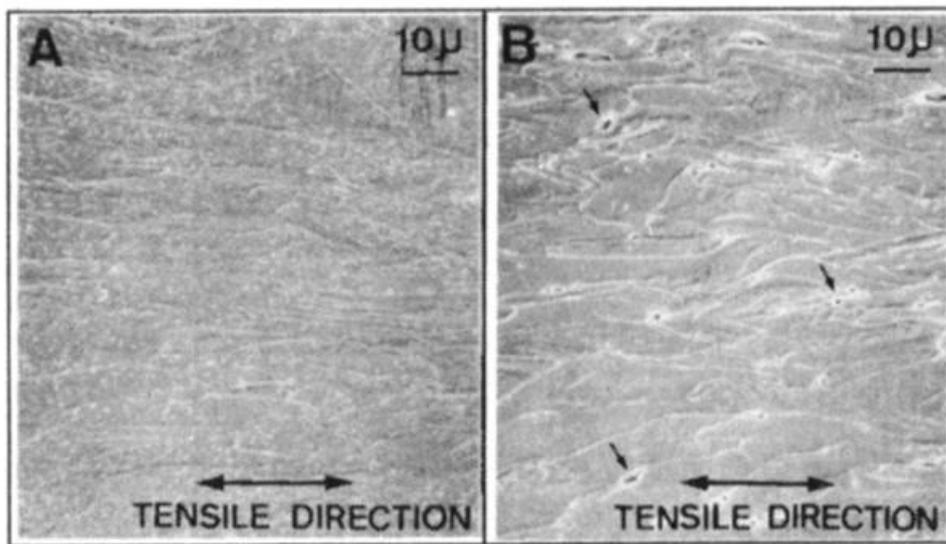


Fig.1-25 Influence of both grain boundary and intragranular cementite densities on total, uniform and local elongations in Fe-0.022mass%C. ¹⁷⁾



A : Containing fine carbides inferrite matrix
B : Containing filmy carbides at grain boundary

Fig.1-26 Scanning electron micrographs showing the microstructural changes in the vicinity of fractured portion with the difference in precipitating site of carbides. ¹⁸⁾

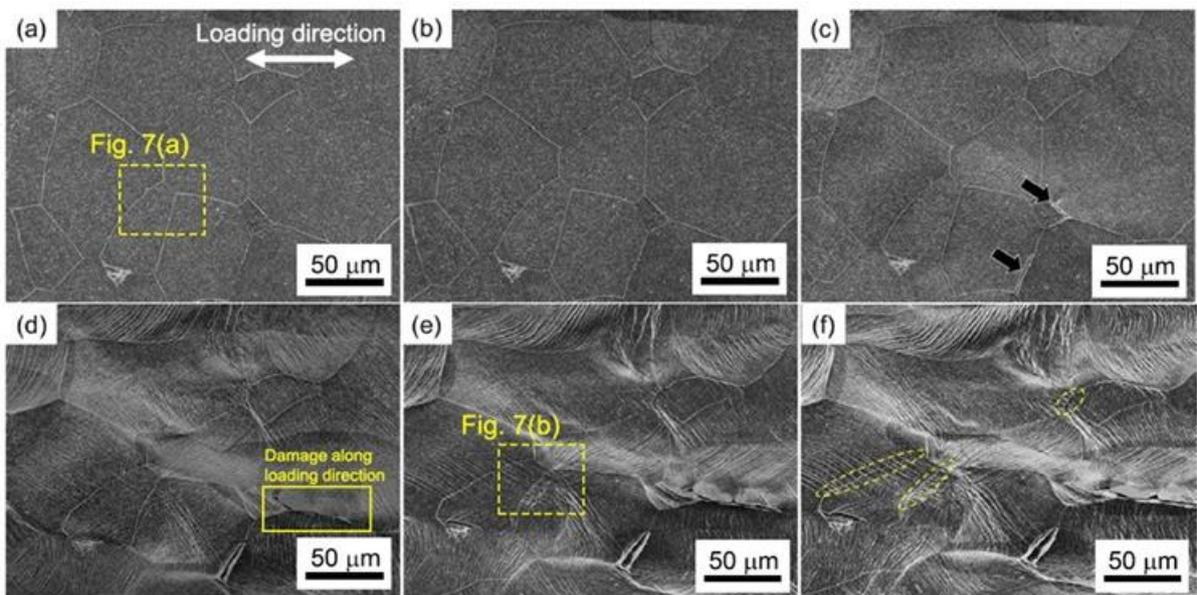


Fig.1-27 In-situ SEM observation results for the steel having transgranular cementite under monotonic tension: a) non-deformed condition; b) just after yielding; c) at 3% strain; d) at 10% strain; e) at 12% strain; f) at 14% strain. ¹⁹⁾

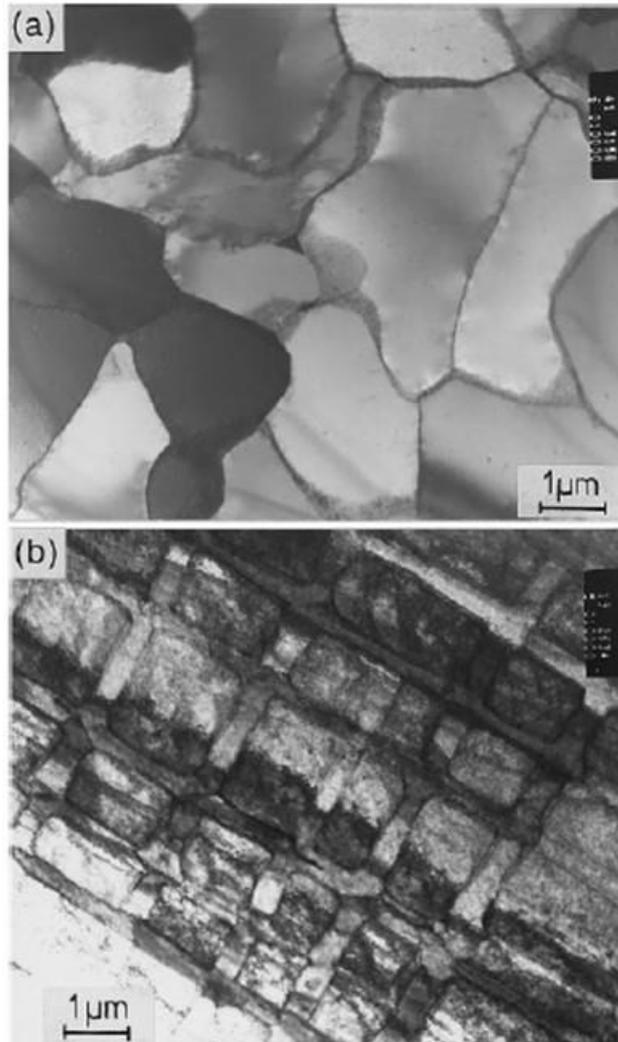


Fig.1-28 Microstructure of α -iron deformed cyclically at 343 K, $\Delta\varepsilon_{pl} = 2 \times 10^{-3}$: a) cell structure in decarburized α -iron, 1 mass ppm C, $N_f = 7 \times 10^4$; b) PSBs in carburized α -iron, 74 mass ppm C, $N_f = 8.3 \times 10^4$.²⁰⁾

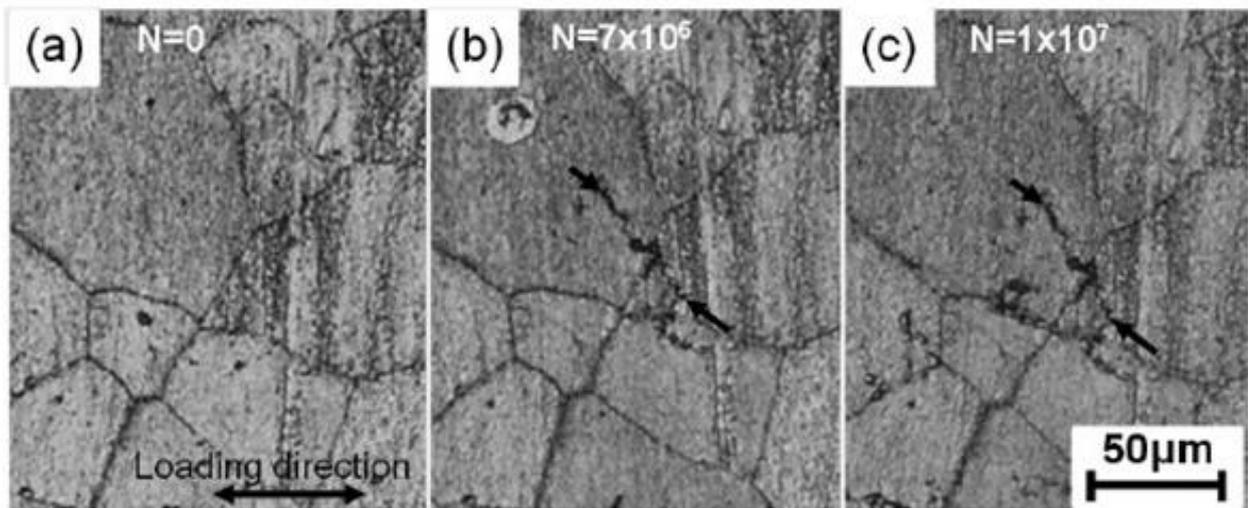


Fig.1-29 Replica images showing non-propagation fatigue crack at the fatigue limit (210 MPa) in 170 mass ppm solute C steel: a 0 cycle; b 7×10^6 cycles; c 1×10^7 cycles. ²²⁾

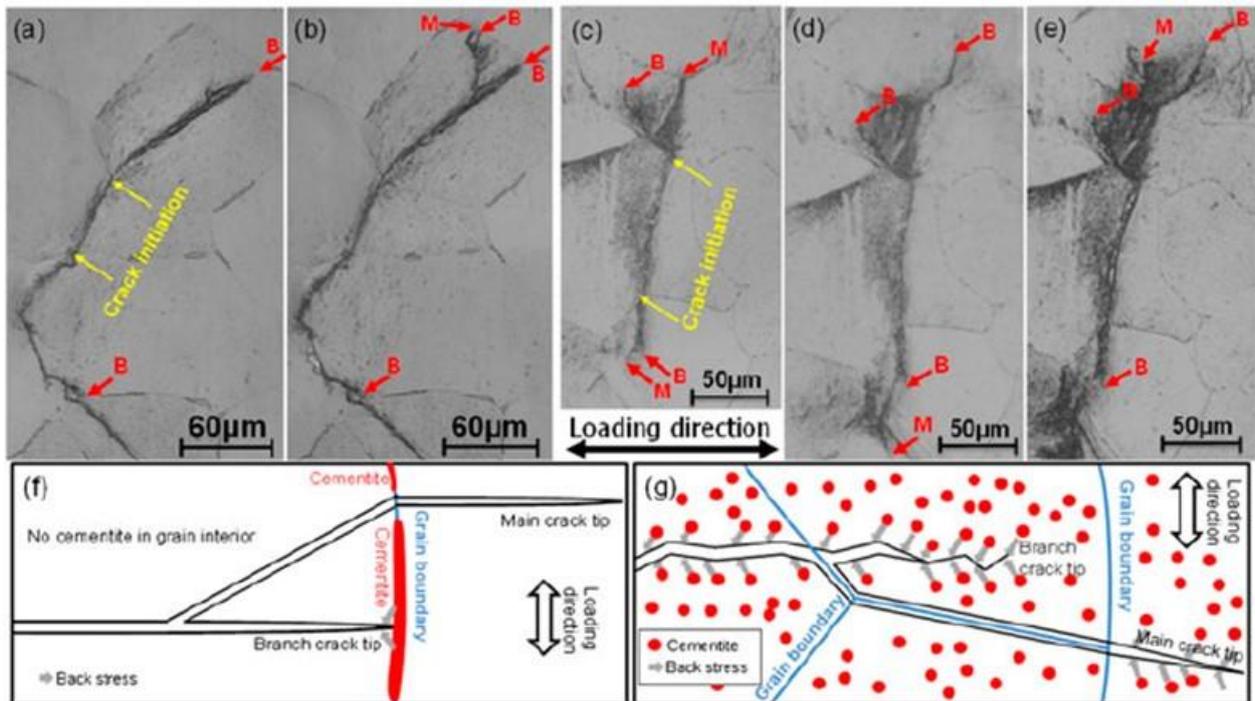


Fig.1-30 Replica images of the intergranular cementite steel and transgranular cementite steel of Fe-0.017mass%C. The replica images show that the crack propagation stops and branches at a vicinity of grain boundaries at a) 1.8×10^5 and b) 2.1×10^5 cycles in the intergranular cementite steel. On the other hand, crack propagation interception in the grain interior is shown by the replica images of the transgranular cementite steel taken at c) 1.8×10^5 , d) 2.1×10^5 , and e) 2.4×10^5 cycles. The yellow and red arrows indicate the crack initiation sites and the fatigue crack tips, respectively. B and M indicate branch and main cracks. Schematics for the crack propagation and interception mechanisms associated with cementite in the f) intergranular cementite steel and g) transgranular cementite steel. ²⁶⁾

1.3 本研究の目的と構成

溶接構造用炭素鋼の機械的特性とマイクロ組織との関係、およびマイクロ組織形成挙動について、特にCの存在状態の影響に焦点を当てて述べた。しかしながら、溶接構造物は高効率化や省コスト化の観点から、年々その大型化や軽量化が進行しており、構造材料の高強度化が一層高いレベルで求められる傾向にある。さらに、構造物の信頼性の観点から、各種破壊や変形に対する優れた安全性が鋼材に求められることは言うまでもない。さらなる高強度化や軽量化のニーズへ対応するためには、ベイナイトやマルテンサイト組織を含む、より広範で高度な金属組織の制御と活用が必要である。そのためには、これらの組織について機械的特性が発現する機構と、その制御指針をより深く理解することが求められる。

本研究は以上の背景を踏まえ、高機能厚鋼板のマイクロ組織制御指針を得ることを最終的な目的として行ったものである。最初のステップとして、ベイナイト、マルテンサイト組織を有する高強度鋼の強度と靱性、脆性破壊挙動を調査することとした。また、次のステップとして高強度鋼の組織制御で極めて重要な役割を持つC、特にその存在状態に着目し、最も基本となるフェライト組織鋼の靱性に及ぼすCの存在状態（固溶C、粒内および粒界セメンタイト）の影響について基礎的に検討を行うとともに、同サンプルを用いて延性および疲労特性についても検証を試みた。

本研究における各章の概要について以下に示す。

第1章では、まず本研究の対象とする溶接構造用炭素鋼の概要、用途、製造プロセスについて述べた。さらに、要求される機械的特性に対して、現状のマイクロ組織制御を解説するとともに、マイクロ組織中のCの役割、特にその存在状態の影響について述べた。また、各機械的特性に及ぼすCの存在状態の影響に関する従来知見をまとめ、課題を整理した。

第2章では、靱性確保が難しい上部ベイナイト組織鋼に着目し、靱性に及ぼすマイクロ組織因子の影響と脆化組織の解明を試みた。

第3章では、Cの存在状態および固溶N量を変化させたフェライト組織鋼サンプルを使用して、靱性に及ぼす固溶C、固溶N、粒内析出微細セメンタイト、粒界析出粗大セメンタイトの影響について調査した。

第4章では、上述のCの存在状態を変化させたフェライト組織鋼を用いて、延性および転位下部組織形成に及ぼすCの存在状態の影響を評価した。

第5章では、上述のCの存在状態を変化させたフェライト組織鋼を用いて、疲労特性、特にき裂進展前後の転位下部組織の形成に及ぼすCの存在状態の影響を調査した。

第6章では、総括として本研究で得られた知見をまとめ、今後の展開について述べた。

第1章の参考文献

- 1) 新日本製鐵(株): 鉄の薄板厚板がわかる本, 日本実業出版社, (2009)
- 2) 吉江淳彦: 博士論文 (九州大学) , (1994).
- 3) 森山康: 新しい製造法による鋼材(TMCP鋼)の溶接構造物への適用に関するシンポジウムテキスト, 日本造船学会, (1983), 1.
- 4) 牧正志: 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, 内田老鶴圃, (2015)
- 5) V. Biss, R. L. Cryderman: *Metallurgical Transactions*, 2(1971), 2267-2276.
- 6) A. Lambert, L. Drilllet, A. F. Gourgues, T. Sturel, A. Pineau: *Science and Technology of Welding and Joining*, 5(2000), 168-173.
- 7) 鈴木 秀一, 別所 清, 豊田 政男, 南 二三吉: 溶接学会論文集, 13(1995), 293-301.
- 8) 土師利昭: 製鉄研究, 326 (1987), 36-44.
- 9) 百合岡信孝, 大北茂: 鉄鋼材料の溶接, 産報出版(1998)
- 10) S. Matsuda, T. Inoue, H. Mimura and Y. Okamura: Proc. Toward Improved Ductility and Toughness, Climax Molybdenum Co., Kyoto, (1971), 47-66.
- 11) Y. Kasamatsu, S. Takashima and T. Hosoya: *Tetsu-to-Hagané*, 65(1979), 1222-1231.
- 12) P. Bowen, S.G. Druce and J.F. Knott: *Acta Metall.*, 34(1986), 1121-1131.
- 13) N.J. Petch: *Acta Metall.*, 34(1986), 1387-1393.
- 14) C.J. McMahon Jr. and M. Cohen: *Acta Metall.*, 13(1965), 591-603.
- 15) S. Suzuki, M. Obata, K. Abiko and H. Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, 70(1984), 2262-2268. (in Japanese)
- 16) M. Abe, Y. Kokabu, N. Arai, S. Hayami: *J. Jpn. Inst. Met.*, 45 (1981) 942-947.
- 17) S. Takebayashi, T. Katayama, K. Ushioda, Y.R. Abe, M. Usuda: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.* 51 (2010) 690-694.
- 18) Y. Hosoya, H. Kobayashi, T. Shimomura, K. Matsudo, K. Kurihara: Conf. Proc. Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R.Pradhan, The Metall. Soc. AIME (1984) 61-77.
- 19) M. Koyama, Y. Yu, J-X Zhou, N. Yoshimura, E. Sakurada, K. Ushioda, H. Noguchi: *Mater. Sci. Eng A667*

(2016) 358-367.

20) C. Sommer, H. Mughrabi, D. Lochner: *Acta mater.* 46(1998) 1527-1536.

21) C. Sommer, H. Mughrabi, D. Lochner: *Acta mater.* 46(1998) 1537-1546.

22) D.V. Wilson, B. Minz: *Acta Metall.* 20(1972) 985-995.

23) E. Kerscher, K-H Lang, O. Voehringer, D. Loehe: *Int. J. Fatigue* 30(2008) 1838-1842.

24) A. Ferro, G. Montalenti: *Philos. Mag.* 8 (1963) 105-119.

25) M. Koyama, Z-J Xi, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi: *ISIJ Int.* 55(2015) 2463-2468.

26) Z-J Xi, M. Koyama, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi: *Philos. Mag. Letter*, 95(2015)384-391.

第2章 上部ベイナイト組織鋼の脆性き裂発生挙動に及ぼすマイクロ組織の影響

2.1 緒言

第1章で述べたように、ベイナイトおよびマルテンサイト組織鋼の靱性に影響を及ぼす主な組織因子としては、鋼材の強度に加えて、有効結晶粒径、ベイニティックフェライトラス間の MA (Martensite-Austenite Constituent) やセメンタイトを包含する疑似パーライト等の脆化組織であることが従来から知られている。これらは定性的にはフェライト/セメンタイト組織鋼における脆性破壊メカニズムと一致する。しかしながら、ベイナイトおよびマルテンサイト鋼はその組織が複雑なため、有効結晶粒径の定量化や最脆化組織の定義が確立されておらず、その評価方法は研究者毎に見解が異なる場合がある。本研究は、実用鋼の熱処理や溶接熱影響部で形成し易く、また他の組織と比較し相対的に靱性が劣位となる上部ベイナイト組織について、靱性に及ぼす有効結晶粒径や脆化相の影響を把握し、さらに MA がある程度無害化された焼戻し上部ベイナイト組織鋼の脆性破壊発生メカニズムを明らかにすることを目的とするものである。本報では、恒温熱処理により均一な上部ベイナイト組織を有する鋼を基本とし、その結晶粒径や焼戻し条件を変化させた鋼材を準備した。これらの供試材に対し、組織キャラクターゼーションを行うとともに、脆性破壊試験及び脆性破壊起点に関する観察と考察を行った。

2.2 実験方法

供試鋼の6鋼種は、Table 2-1 に示す同一の化学成分を有する。これらは、真空溶解で100 kg インゴットを作製し、鍛造および圧延により15 mm 厚とした。その後、ミクロ偏析のない均一な組織を得るために、均質化熱処理を施した。均質化熱処理条件を検討するため、まず1300°C, 3 hour (10.8 ks) の熱処理を実施し、組織中の元素分布をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を用いた波長分散型X線分析 (WDS : Wavelength dispersive X-ray Spectrometry) で測定した (Fig. 2-1)。この結果から、1300°C, 3 hour (10.8ks) の熱処理条件でMnの濃化バンドが概ね消失することを確認したため、均質化熱条件はより長時間である1300°C, 4 hour (14.4ks) とした。

均質化熱処理後、狙いとするミクロ組織を得るため、Table 2-2 および Fig. 2-2 に示す種々の熱処理を行った。これらの熱処理により、焼戻しマルテンサイト組織 (A1)、焼戻し上部ベイナイト組織 (A2)、上部ベイナイト組織 (A3) を有する鋼を作製した。さらに焼戻し上部ベイナイト鋼 (A2) の比較として、焼戻し温度を高温化した鋼 (A4) や有効結晶粒径を変化させた鋼 (A5, A6) も作製した。

ミクロ組織観察では、まずナイトール腐食およびレペラ腐食リサンプルの光学顕微鏡観察を実施した。レペラ腐食組織で観察されたMAの解析は、倍率500倍のレペラ腐食写真の4視野を用いて、その画像処理解析によりMAの円相当径や体積率等を抽出した。SEM (Scanning Electron Microscope) 観察には、SPEED (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution) 法²⁾で腐食したサンプルを用い、JEOL社製電解放出型SEMを用いた。また、SEM-EBSD (Scanning Electron Microscope-Electron Back Scattering Diffraction Patterns) 解析は、TSL製の装置を用いて、加速電圧25 kV、ステップ間隔0.1 μmで実施した。ナノインデンテーション法による微小領域の硬度測定は、Hysitron社製の装置を用いて、押し込み荷重約2000 μNで行った。

引張試験は、JIS Z3111 A2号引張試験片相当のサンプルを載荷方向がC方向になるように採取し、試験に供した。シャルピー試験には、JIS Z2242に基づくVノッチ試験片を長手方向がC方向 (圧延および板厚方向と垂直な方向) になるように採取したサンプルを用いた。これらの板厚方向の採取位置は、均質化熱処理プロセスによる表層近傍の脱炭の影響を考慮し1/2t部とした。A2鋼についてはシャルピー破面の破壊発起点調査を行い、特定した起点の断面にWDSおよびSEM-EBSDを実施した。この時、観察面にはコロイダルシリカによる鏡面研磨を施した。WDSには、JEOL製JXA-8500F電解放出型EPMAを用いて、加速電圧15 kV、ステップ間隔0.2 μmで実施した。また、SEM-EBSD解析は先述の解析と同じ条件で実施した。

Table 2-1 Chemical compositions of steels (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Al	B	N	O
0.20	0.40	2.02	<0.002	0.0010	1.52	0.028	0.0010	0.0011	<0.001

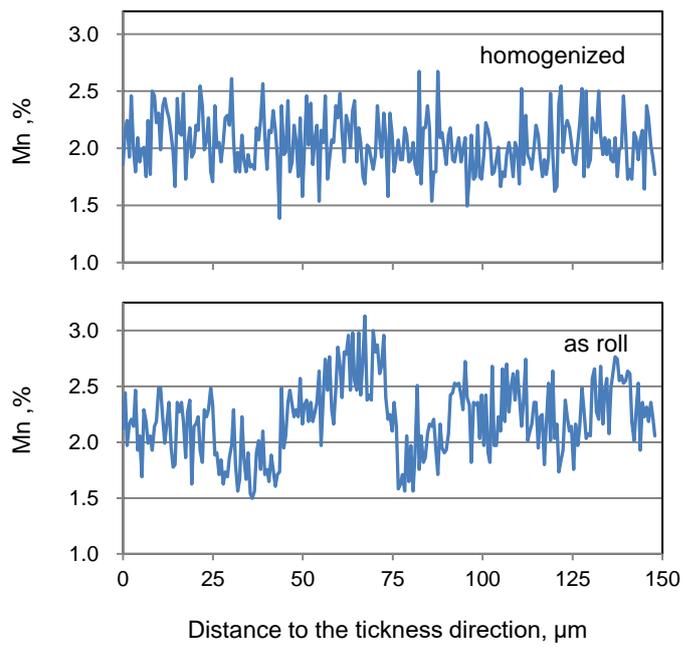


Fig. 2-1 EPMA line analysis results of Mn obtained from a rolled plate and a homogenized plate (1300°C,3h).

Table 2-2 Heat treatment conditions and corresponding microstructures of tested steels.

Mark	Heat treatments				Microstructure
	Homogenize	Austenitize	Quench	Temper	
A1	1300°C, 14.4ks	1050±5°C, 3.6ks	Water	500°C±5°C, 3.6ks→A.C.	Tempered martensite
A2		1050±5°C, 3.6ks	Salt bath (500°C, 1.8ks) →A.C.		—
A3				650°C±5°C, 3.6ks→A.C.	
A4					500°C±5°C, 3.6ks→A.C.
A5				1150±5°C, 3.6ks	
A6		950±5°C, 3.6ks		Tempered bainite (fine grain γ)	

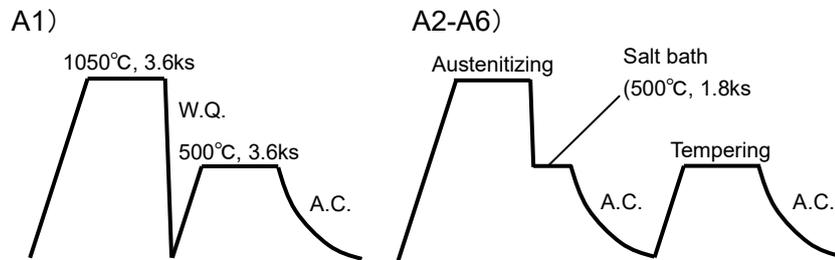


Fig. 2-2 Heat treatments of each steel after the homogenized treatment.

2.3 実験結果

2.3.1 ミクロ組織観察結果

供試鋼の 1/2 t 部の光学顕微鏡および SEM 観察結果を Fig. 2-3 に示す。A1 鋼は組織中に微細な炭化物を有する焼戻しマルテンサイト組織であり、その他の A2~A6 鋼は、A1 鋼に比べ粗大な MA や炭化物を有する上部ベイナイト組織である。

まずは恒温熱処理ままの上部ベイナイト組織を有する A3 鋼の組織について述べる。A3 鋼の組織は、幅 2~6 μm のベイニティックフェライト (以降 α) とそのラス間に存在する MA が主体の組織であり、一部フェライト+セメンタイト (以降 $\alpha+\theta$) 組織の形成が認められる (Fig. 2-3)。 α 中には炭化物の生成が認められず、主にラス間に MA や $\alpha+\theta$ 組織が確認されたことから、A3 鋼は上部ベイナイト組織と判定した³⁾。この組織のレペラ腐食組織写真を適切に二値化処理することで MA 量を抽出し、画像解析により数値化した結果を Table 2-3 に示す。A3 鋼中には約 23%の分率で MA が分散し、そのサイズは円相当径の上位 10 個の平均で 16.2 μm である。

この A3 鋼の組織を SEM 観察により詳細に解析した。Fig. 2-4 の A3 鋼の SEM 像中において、細長いラス状の暗いコントラストの領域 (図中 a) と、白く明るいコントラストの領域 (図中 b)、それらの中間の灰色コントラストの領域 (図中 c, d) が確認できる。まず、SEM 像で暗いコントラストの領域は、同視野の EBSD 解析結果 (Fig.2-5) と比較すると、領域内の結晶方位がほぼ揃っており、かつ Image Quality (IQ : EBSD 解析領域の結晶格子の完璧さを示す値で、転位などの欠陥が少ないほど 1 に近づき、欠陥が多く含まれるほど 0 に近づく) の値も比較的高い。これらの特徴は、拡散変態により形成したフェライトで認められる特徴と一致しており、この領域は α と推測できる。つぎに、SEM 像で明るいコントラストの領域は、領域内部に微細な炭化物が確認できることから $\alpha+\theta$ 組織と判定した。この領域の EBSD 解析では、 α と同様に、結晶方位が概ね揃っており、かつ IQ 値も比較的高い。これらの解析結果は、この領域が十分に拡散を伴い形成したことを意味しており、フェライトおよびセメンタイトの変態機構から理解できるものである。最後に灰色のコントラストの領域は、同視野の EBSD 解析結果において、領域内に複数の結晶方位が混在し、また IQ 値も低いことが確認された。つまり、この領域においては、変態時に複数の結晶方位が形成し、結晶内部に多くの格子欠陥 (転位) が導入されたことを意味して

いる。したがって、この領域はマルテンサイト主体の MA であると考えられる。なお、これらの領域について EBSD 解析により bcc (α) 相か fcc (γ) 相かを判定した結果、ほとんどは bcc (α) 相として判定されるが、一部の領域では fcc (γ) 相が検出された (図中 d)。

つぎに、各組織の硬さを比較するため、Fig.2-4 の領域中の丸印のポイントに対して、ナノインデントーによる測定を実施した。結果を Table 2-4 に硬さ測定値を Hn として示す。また、Fig. 2-6 には組織分類毎に整理した結果を示す。これらの測定結果より、MA の硬さの値は α の値よりも、平均で 2~3 倍高い値を示すことを確認した。また同時に、MA の硬さ測定値にはバラつきがあり、 α と同程度の値からその 3 倍以上もの値まで存在する。このバラつきの原因については、MA 中の C 量の違いによるもの、測定点内部に他の組織 (α 等) が存在することによるもの、MA 中に含まれる軟質な γ 相の存在およびその加工誘起変態生成物⁴⁾によるものが考えられるが、個々についての詳細な解析は実施していない。MA 組織の硬さについては、小溝ら⁵⁾は溶接継手で Hv650~700、岡田ら⁶⁾は溶接熱サイクル試験材で Hv700~1000 の値を得ており、いずれも母相 Hv200~230 に対し 3~4 倍の値を示すことが報告されている。一方で今回の結果では、MA の硬さ測定値は母相の概ね 2~3 倍の値であり、従来知見とは定性的には一致するが若干の差がある。これには、熱処理条件 (連続冷却と等温保持) や測定方法の違いが関与している可能性があるが、その原因は定かではない。なお、 α と $\alpha+\theta$ 組織の硬さの値には明瞭な差は見受けられなかった。

上部ベイナイト鋼に焼戻しを施した A2, A4, A5, A6 鋼のマイクロ組織について述べる。A2 鋼は A3 鋼に 500°C の焼戻し熱処理を付加しただけのものであり、両者を比較することにより焼戻しによる組織変化を抽出することが可能である。A2 鋼では、そのベイナイトラス間に微細なセメンタイトを有する領域が存在する (Fig.2-3 の A2 鋼 SEM 像中の矢印)。レペラ腐食組織で観察された MA の分率は 0.008% であり、A3 鋼の組織中に面積分率で約 23% 存在した MA は、その殆どが焼戻しによりフェライトとセメンタイトに分解したと推測できる (Table 2-3)。A4 鋼は焼戻し温度を 650°C と高めに設定したものである。その組織は光学顕微鏡観察では A2 鋼のものと同様であるが、SEM でセメンタイトを観察すると、A2 鋼のものより粗大かつ球状であることを確認した (Fig.2-3)。なお、A4 鋼中の MA 分率の値が A2 鋼より高いのは、650°C の焼戻しにより、わずかに γ 化が生じた可能性が考えられる。オーステナイト化温度を変化させた A5 鋼、A6 鋼のマイクロ組織は、 γ 粒径が異なる以外は A2 鋼と同様である。A5 鋼と A6 鋼の γ 粒径は、それぞれ A2 鋼のおよそ 1.6, 0.3 倍の値を示した (Table 2-3)。なお、オース

テナイト化温度が同一の A1～A4 鋼については同程度の γ 粒径であった。

Table 2-3 Measured microstructural factors (γ grain size and MA) in steels used.

Mark	γ grain size, μm	MA (sphere-equivalent diameter > $1\mu\text{m}$)							
		Number of MA	MA area fraction, %	MA area, μm^2		MA sphere-equivalent Diameter, μm		Aspect ratio	
				Average	Average of the top 10	Average	Average of the top 10	Average	Average of the top 10
A1	142	0	0	-	-	-	-	-	-
A2	172	10	0.008	1.30	1.30	1.26	1.26	2.76	2.76
A3	158	3839	22.6	9.82	214	2.77	16.2	3.25	2.50
A4	163	182	0.16	1.80	4.79	1.31	2.44	4.64	4.65
A5	267	7	0.006	1.50	1.50	1.33	1.33	3.14	3.14
A6	47	3	0.003	1.25	2.07	1.24	1.24	1.51	1.51

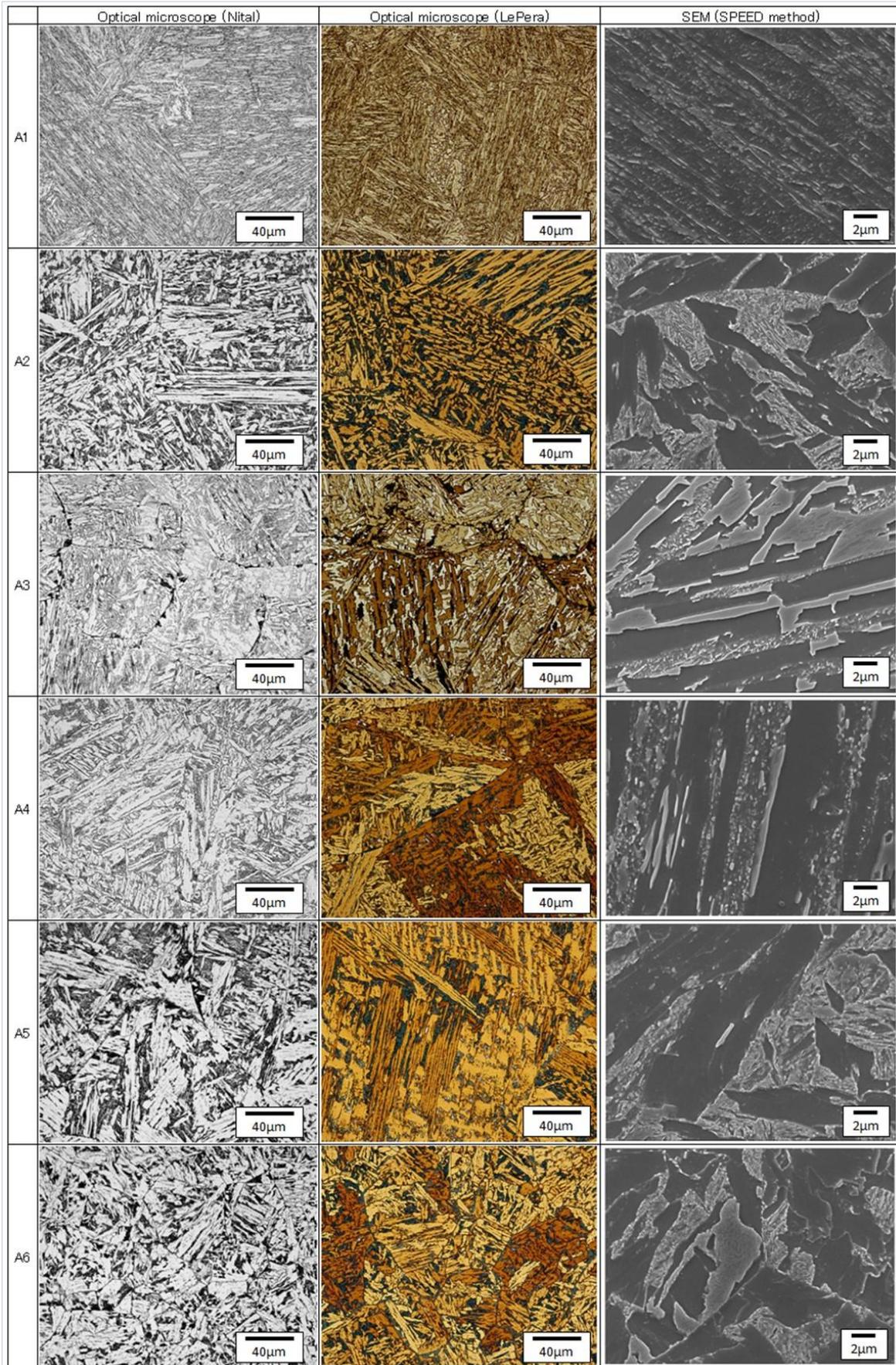


Fig. 2-3 Microstructure of A1-A6 steels.

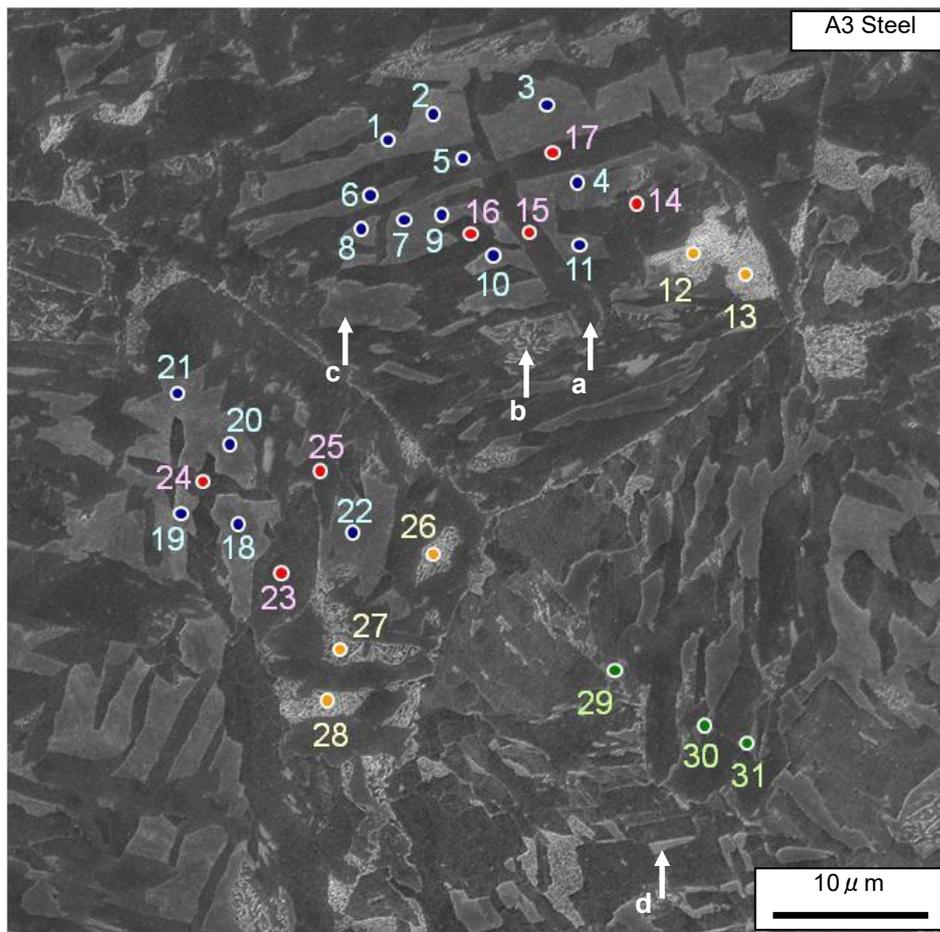


Fig. 2-4 SEM image showing detailed microstructure in A3 steel.

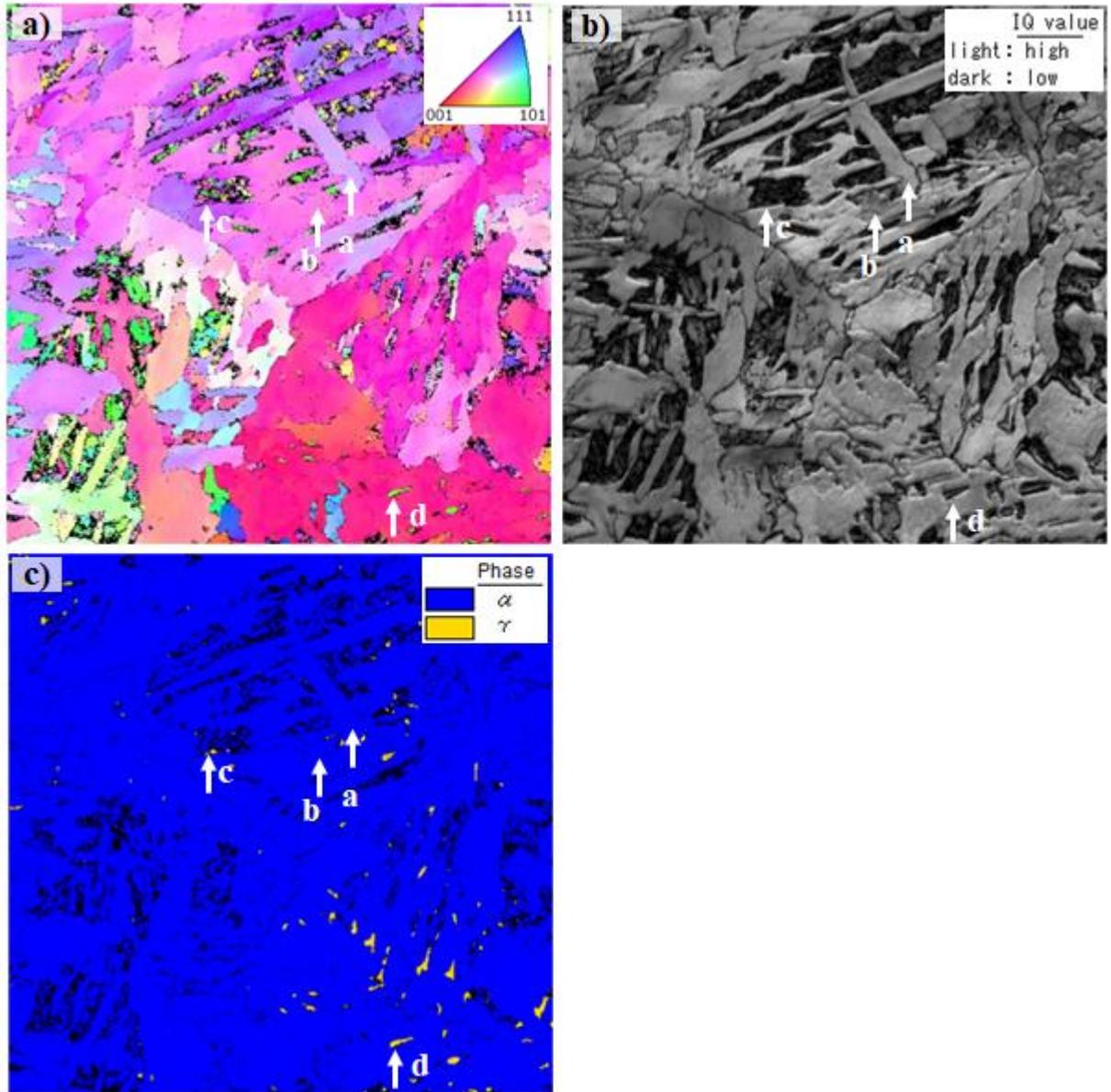


Fig. 2-5 (a Inverse Pole Figure map observed from ND (Normal Direction), (b IQ map and (c Phase map in A3 steel microstructure in the same area of Fig. 2-4. (Confidential Index value >0.1)

Table 2-4 Hardness of A3 steel at the points corresponding to Figure 2-2.

Point	Microstructure	hc, nm	Hn, Gpa	Point	Microstructure	hc, nm	Hn, Gpa
1	MA	62.5	7.60	17	α	112.8	3.30
2	MA	62.5	7.60	18	MA	60.4	7.94
3	MA	62.4	7.61	19	MA	65.2	7.18
4	MA	58.8	8.24	20	MA	60.2	7.98
5	MA	77.1	5.72	21	MA	60.6	7.91
6	MA	110.3	3.41	22	MA	68.8	6.69
7	MA	54.3	9.12	23	α	123.1	2.89
8	MA	59.1	8.18	24	α	114.5	3.23
9	MA	57.1	8.55	25	α	119.6	3.02
10	MA	52.2	9.59	26	$\alpha+\theta$	120.6	2.98
11	MA	57.7	8.43	27	$\alpha+\theta$	115.5	3.18
12	$\alpha+\theta$	109.3	3.46	28	$\alpha+\theta$	112.3	3.32
13	$\alpha+\theta$	118.5	3.06	29	γ	117.3	3.11
14	α	107.7	3.54	30	γ	116.8	3.13
15	α	116.4	3.15	31	γ	47.1	10.9
16	α	123.8	2.86				

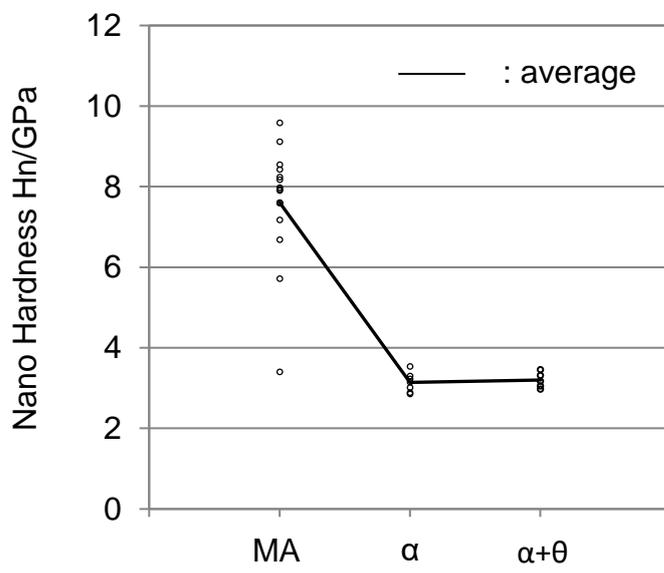


Fig. 2-6 Hardness of each microstructural component in A3 steel.

2.3.2 機械的特性評価結果およびシャルピー脆性破面の破面単位測定結果

供試鋼の引張試験結果を Table 2-5 に示す。まず、引張り試験の結果については、焼戻しマルテンサイト鋼である A1 鋼が降伏応力 (Yield Stress : 以降 YS)、引張応力 (Tensile Stress : 以降 TS) とともに比較的高い値を示し、 YS 約 750 MPa、 TS 約 850 MPa である。 γ 化加熱温度のみ異なりその後の熱処理条件は同一である A2 鋼、A5 鋼、A6 鋼については YS が 520~550 MPa、 TS が 690~720 MPa でほぼ同等である。650°Cで焼戻しを施した A4 鋼の YS 、 TS は他の鋼種よりも低く YS 約 450 MPa、 TS 約 600 MPa である。焼戻し無しの A3 鋼は、 YS は A2 鋼、A5 鋼、A6 鋼と同等であるが、加工硬化量が他の鋼種よりも大きく、 TS は約 900 MPa である。

シャルピー試験結果の結果を Table 2-5 および Fig. 2-7 に示す。延性-脆性遷移温度 (以降 $vTrs$) は、焼戻しマルテンサイトの A1 鋼と 650°Cで焼戻した上部ベイナイト組織を有する A4 鋼が最も低い値であり -23°Cである。500°Cでの焼戻し上部ベイナイト組織を有する A2 鋼、A5 鋼、A6 鋼の $vTrs$ の値はそれぞれ 3°C、30°C、9°Cであり、 γ 粒の粗大な A5 鋼が A2 鋼に比べ高い値を、 γ 粒の微細な A6 鋼は A2 鋼とほぼ同等の値を示した。そして、焼戻し無しの A3 鋼は $vTrs$ が 107°Cと全鋼種の中で最も高い値を示した。つぎに、これらの鋼種の有効結晶粒径を調査するため、破面単位の測定を実施した。破面単位の測定方法はいくつか考えられるが、Petch モデル^{7,8)}と同様の脆性き裂発生挙動を念頭に置き、破壊起点に隣接する粗大な結晶粒に対応するものを測定することとした。具体的には、破面観察で特定した脆性破壊起点に隣接する破面単位のうち、最も粗大なものの円相当径を代表値とした。各鋼種 2 温度の試験条件からそれぞれ 2 サンプル測定した結果を Fig. 2-8 に示す。個値にバラつきはあるが、平均値は A2、A3 鋼は約 100 μm 、A4、A5 鋼は約 130 μm 、A6 鋼は平均 68 μm であった。なお、A1 鋼は粒界破壊が生じたため、へき開破壊としての脆性破壊起点特定および破面単位測定が実施できなかった。A1 鋼で粒界破壊が生じたのは、実用の構造用鋼と比較し γ 粒径が大きく炭素量も多いため、焼戻し時に旧 γ 粒界へ優先析出した炭化物を起点にき裂が発生し、粒内の {100} 面を伝播することなく旧 γ 粒界上をき裂が伝播した結果と考えられる。

Table 2-5 Measured mechanical properties of A1-A6 steels.

Mark	microstructure	Tensile test (JIS A2)					Charpy test (JIS 4)	
		YS, MPa	TS, MPa	EL, %	RA, %	YR, %	vTrs, °C	vE0, J
A1	Tempered martensite	748	858	22.9	68.0	87.2	-23	114
A2	Tempered bainite(Base)	543	717	16.7	36.0	75.7	3	91
A3	Bainite	514	904	17.1	28.0	56.9	107	7
A4	Tempered bainite (spheroidal carbide)	444	617	29.2	69.8	72.0	-23	208
A5	Tempered bainite (coarse grain γ)	526	694	23.3	57.9	75.8	30	61
A6	Tempered bainite (fine grain γ)	525	693	27.1	66.1	75.8	9	112

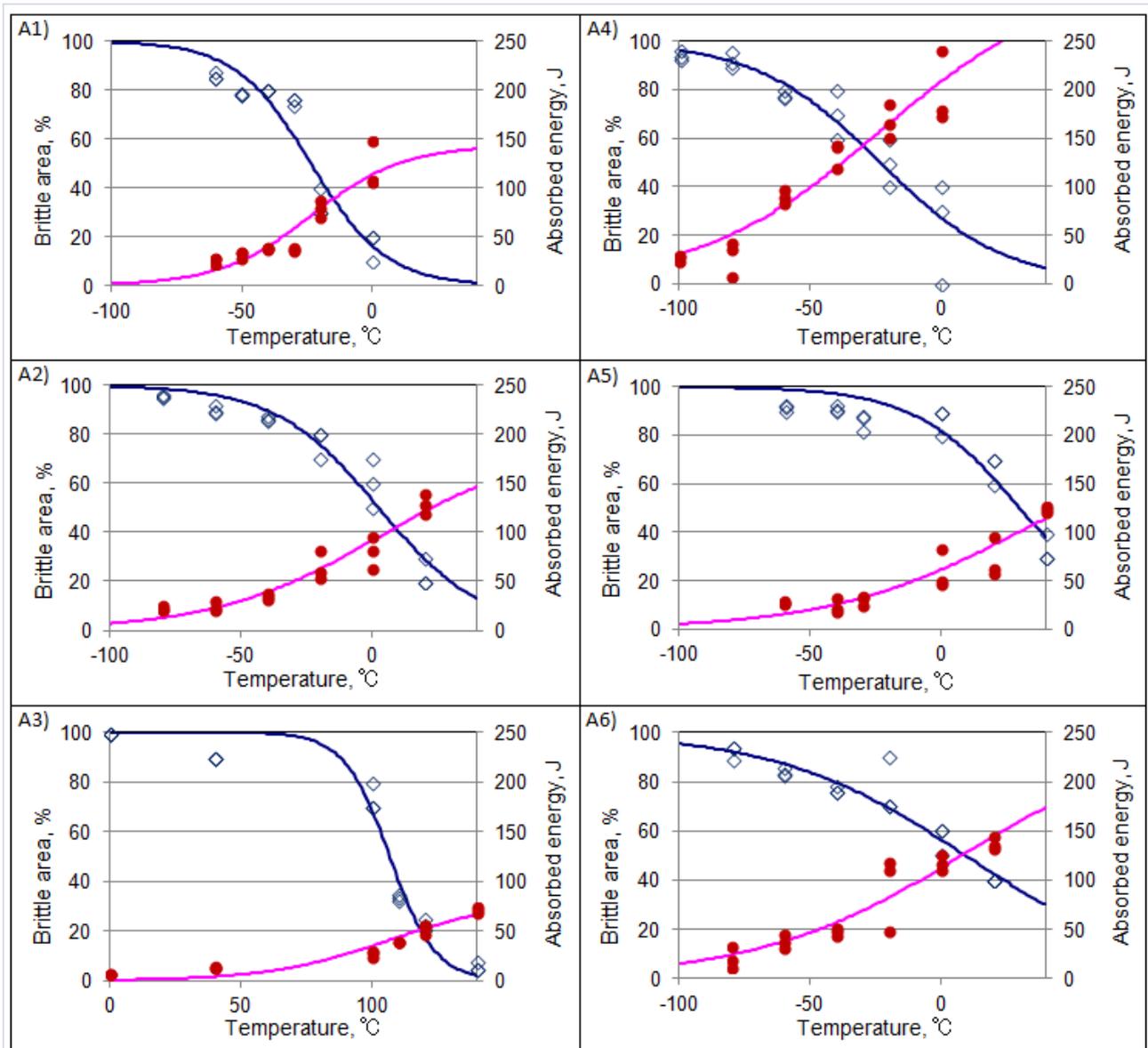


Fig. 2-7 Results of Charpy tests. ●: absorbed energy, ◊: brittle fracture fraction

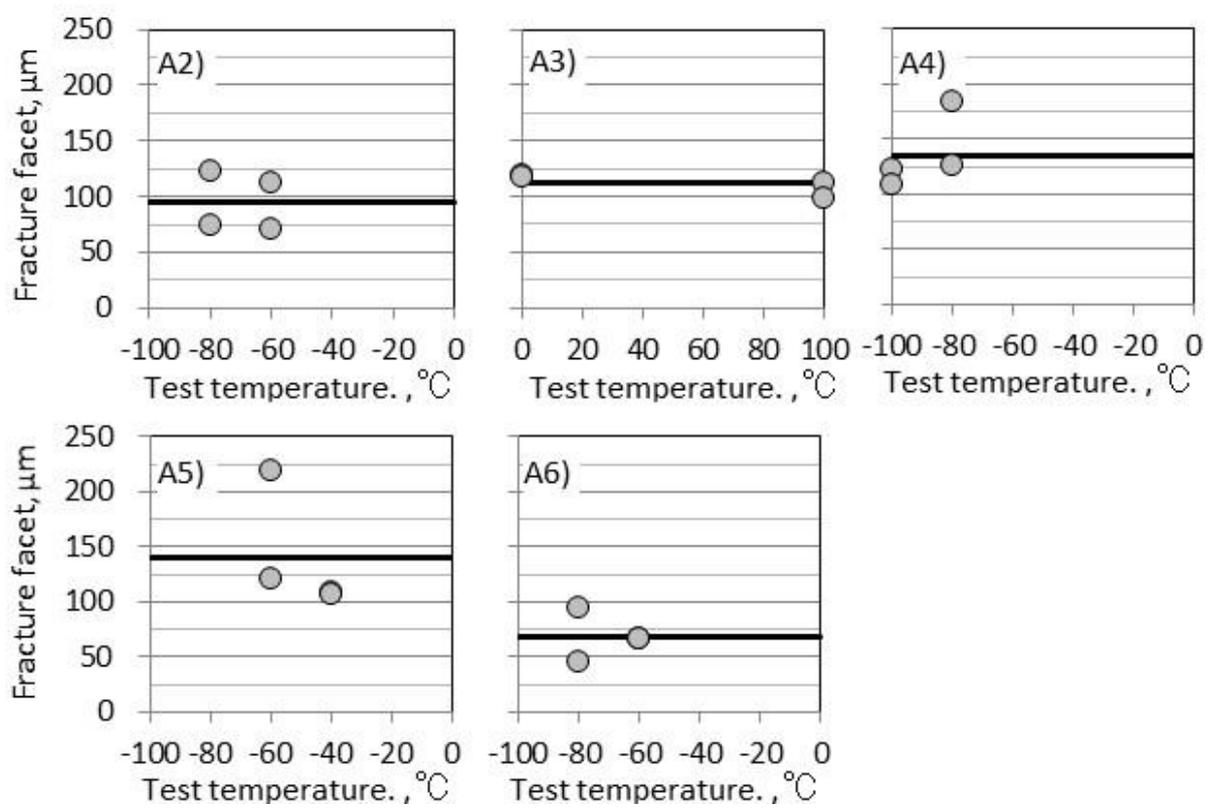


Fig. 2-8 Fracture facets of Charpy specimens of steels used.

2.3.3 焼戻しベイナイト組織鋼（A2 鋼）の脆性き裂発生挙動調査

焼戻し上部ベイナイト組織を有する A2, A4, A5, A6 鋼のうち、中心的な熱処理条件である A2 鋼を取り上げ、破壊発生起点の調査を実施した。シャルピー試験破断サンプルの外観と、その破面観察および断面解析方法を Fig. 2-9 に模式的に示す。破面観察で特定した脆性き裂発生起点は、Fig. 2-10(a)中の太線の矢印で示した長さ約 6 μm 、幅約 2 μm の領域である。その領域のコントラストは、周囲とほぼ同一であり、粗大な介在物や炭化物の存在は確認できない (Fig.2-10(b))。この脆性き裂発生起点のき裂発生メカニズムについて調査するため、起点断面の解析により脆化組織を特定することとした。解析面は Fig.2-10(a)中の 5000 倍写真の点線部である。断面研磨後の起点位置の SEM 像 (45°傾斜) を Fig.2-10(c)に示す。ここで、断面研磨前後の位置の対応を細線の矢印で示した。この起点断面に対して WDS および SEM-EBSD を実施した結果を Fig. 2-11 に示す (観察方向は Fig. 2-9 参照)。まず、Fig. 2-11(a)の WDS による C 濃度マップを見ると、左側の起点直下に炭素が濃化した 10×8 μm 程度の塊状の領域が存在する。この領域の C 量を周囲と比較するため、いくつかの代表的な領域について平均 C 濃度を算出した結果を Table 2-6 に示す。先述の起点直下領域(Fig.2-11 中の領域 d)の平均 C 濃度は 0.29%であり、全体平均 (0.2%) よりも約 1.5 倍高い値である。しかしながら、例えば領域 e の 0.56%のように、C 濃度が領域 d よりも高い値に達している領域も散見された。なお、破面表面でも非常に高い C 値が検出されているが、これは表面起伏に起因する異常値と考えられる。つぎに、同視野の SEM-EBSD を実施した。上述の起点直下の C 濃化部に着目すると、単一の結晶方位ではなく複数の結晶方位が混在する構造であり、先述のマイクロ組織解析の際に A3 鋼で観察された MA と同様である。これらの結果から、この起点直下の領域には焼戻しを受けた MA が存在すると推測できる。また、結晶方位解析で K-S 関係から推測される旧 γ 結晶方位⁹⁾を調査したところ、両破面が異なる方位を有することが判明した (Fig.2-11(c)(d))。これらの結果から、このサンプルの破壊起点は、旧 γ 粒界に隣接する焼戻しされた MA であると結論づけられる。

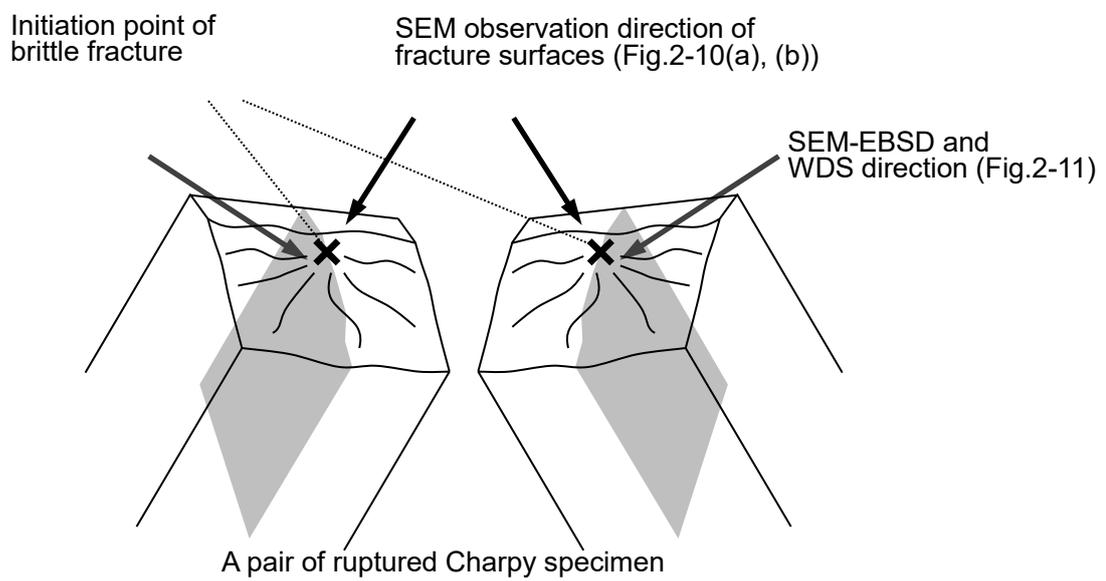


Fig. 2-9 Observed direction of A2 steel Charpy specimen.

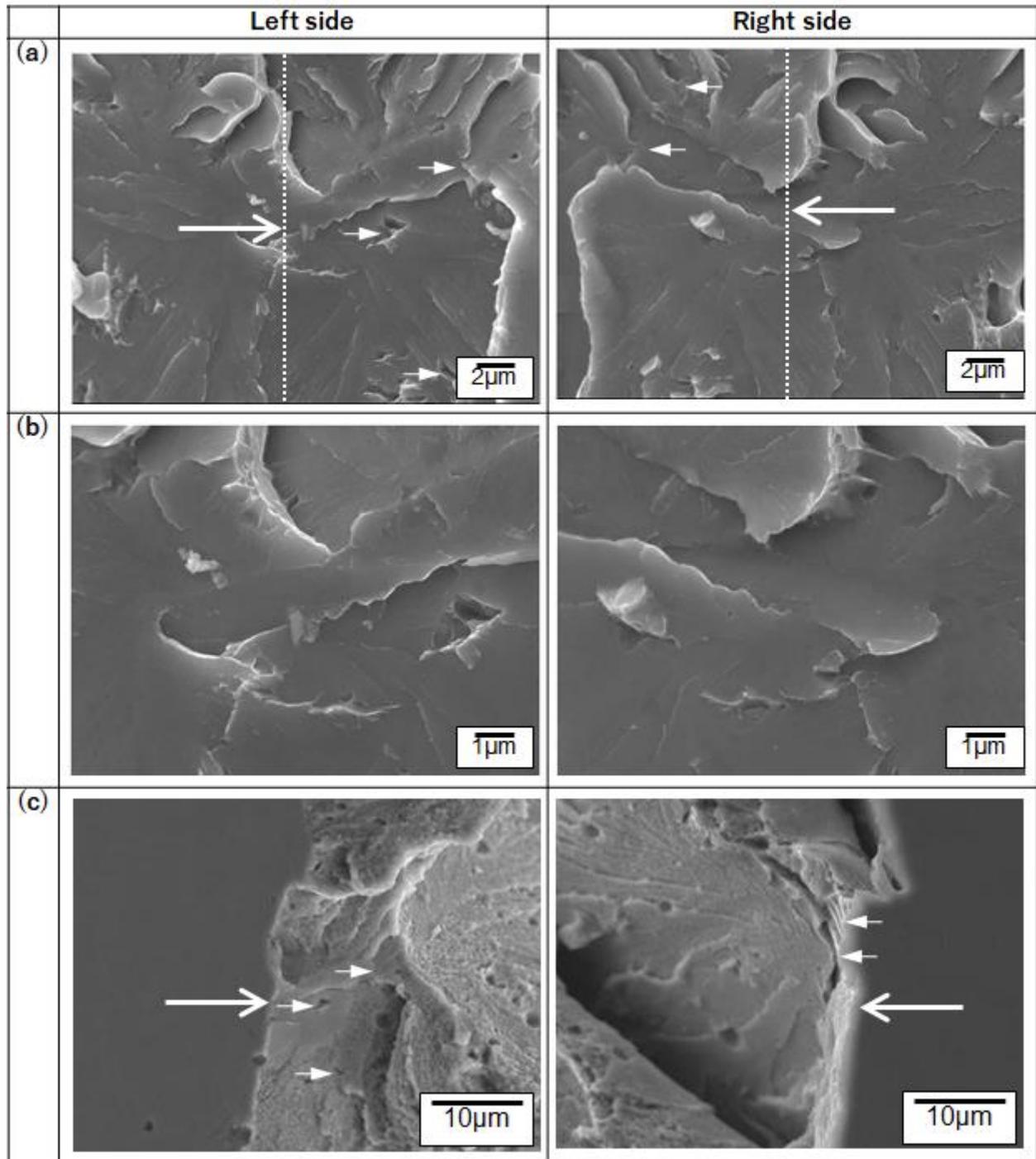


Fig. 2-10 (a, (b SEM images showing brittle fracture initiation point of a pair of fracture surface of A2 steel Charpy specimen tested at -60°C (absorbed energy 21J) and (c SEM images of same area tilted 45° after cross section polishing at the dotted-line position in (a).

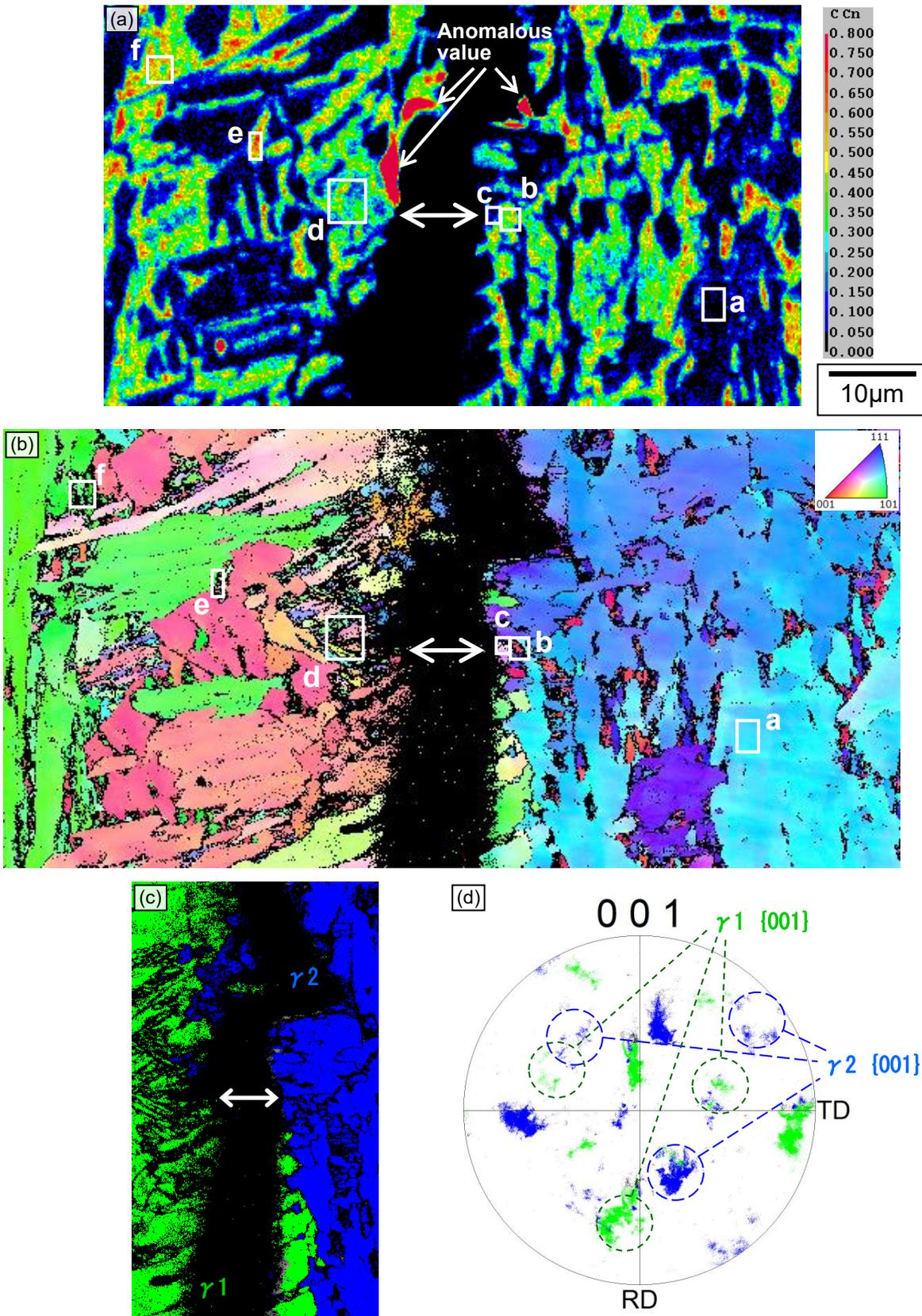


Fig. 2-11 (a) C concentration map analyzed by WDS, (b) Inverse Pole Figure map observed from ND (Normal Direction), (c), (d) color map and pole figure showing prior austenite {001} assumed by K-S relation of cross section surface at the brittle fracture initiation point shown in Fig.2-10.

Table 2-6 C concentration in each area of Figure 2-11.

area	Area average C concentration, mass%
a	0.02
b	0.39
c	0.09
d	0.29
e	0.56
f	0.46

2.4 考察

2.4.1 強度、有効結晶粒径による靱性の整理

鋼の靱性は、強度、有効結晶粒径、脆化組織で整理できることが広く支持を得ている。まず、各鋼種の強度-靱性バランスについて考察するため、靱性の代表値としてシャルピー試験で得られた $vTrs$ を採り、強度は降伏応力を代表値としてその両者の相関関係を整理した (Fig. 2-12)。強度靱性バランスの分布は、その焼入れ焼戻し条件毎に概ね分類することができる。すなわち、焼戻しマルテンサイト鋼である A1 鋼が最も優れた強度靱性バランスであり、続いて焼戻し上部ベイナイト組織を有する A2, A4, A5, A6 鋼が良好であり、焼戻しを施していない上部ベイナイト組織の A3 鋼は最も劣位である。なお、焼戻し上部ベイナイト鋼の中で比較すると、500°C焼戻しの A2 鋼と 650°C焼戻しの A4 鋼は、等価な強度-靱性バランスの線上 (図中の破線に平行な関係) に位置している可能性がある。

つぎに、有効結晶粒径の観点から、 $vTrs$ を破面単位で整理した結果を Fig. 2-13 に示す。なお、破面単位には Fig. 2-8 で示す値を用いており、平均値を黒丸印で、範囲をエラーバーで示した。ここでも、上部ベイナイト鋼の A3 鋼、500°C焼戻し上部ベイナイト鋼の A2, A5, A6 鋼、650°C焼戻し上部ベイナイト鋼の A4 鋼といった焼入れ焼戻し条件毎に、結果の分布を概ね分類できる。なお、オーステナイト化温度のみが異なる A2, A5, A6 の間では、靱性と破面単位の相関があるようにも見受けられる (図中の破線に平行な関係)。しかし、破面単位の測定バラつきが大きいことと、A2 鋼と A6 鋼の靱性が同等であることから、必ずしも明言はできない。より正確に破面単位の評価を行うには、起点に隣接する粗大な破面単位の粒径を、2 次元ではなく、3 次的に評価することが望ましいと考えられる。

強度と有効結晶粒径で供試鋼の靱性の整理を試みたが、いずれの整理においてもこれらの因子だけでは説明ができず、靱性は焼入れ焼戻し条件によって大きく左右されることが判明した。

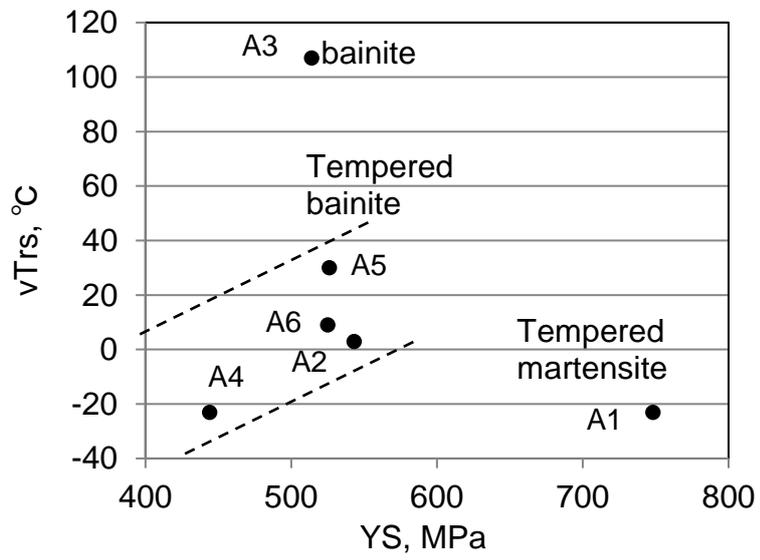


Fig. 2-12 Effect of yield stress on the impact transition temperature $vTrs$.

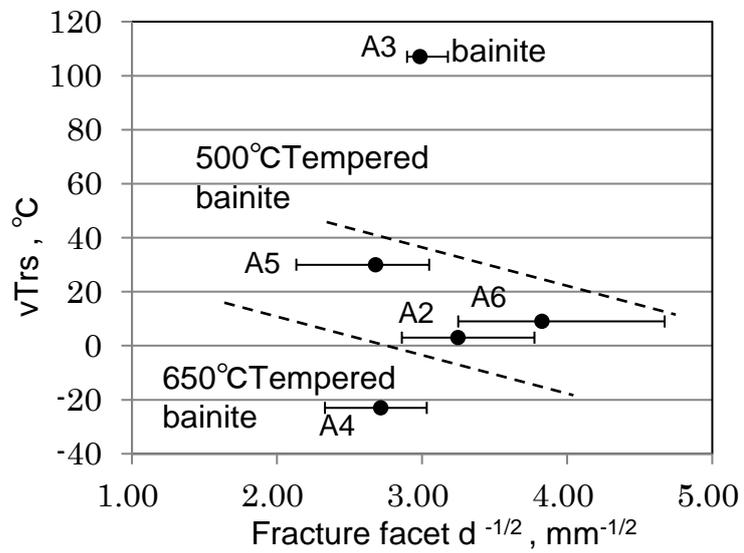


Fig. 2-13 Dependence of impact transition temperature $vTrs$ on average value of fracture facet.

2.4.2 脆化組織と脆性き裂発生メカニズム

ベイナイト、マルテンサイト組織の脆性き裂発生挙動も、フェライト+セメンタイト組織鋼と同様のメカニズムで考えられることが報告されており、靱性は有効結晶粒径と MA のような脆化組織によって整理できる可能性がある¹⁰⁻²⁰。有効結晶粒径は、破面単位で整理した結果の通りであるので、ここでは省略する。本研究の供試鋼における脆化組織は、焼戻しマルテンサイト組織鋼 (A1)、上部ベイナイト組織鋼 (A3)、焼戻し上部ベイナイト組織鋼 (A2) について、以下のように推測した。

まず、焼戻しマルテンサイト組織鋼 (A1) では、組織中にセメンタイトが均一に微細分散しており、き裂発生起点となるような粗大なミクロンサイズのセメンタイトや脆化組織はほぼ見受けられなかった。このことが高強度かつ高靱性で最も優れた特性を示した原因の一つと考えられる。ただし、破面の形態は粒界破壊を含んでいたことから、脆性破壊は粒界破壊を伴っていたことが推測され、上記のへき開破壊のメカニズムとは異なる可能性がある。

つぎに、ミクロンサイズの MA を多量に有する上部ベイナイト組織鋼 (A3) では、焼戻しを受けた鋼種と比較して靱性が著しく劣位であることを確認した。MA の存在により靱性が大きく劣化することは、過去に多数報告¹¹⁻²⁰されている通りである。これは、母相に比べ硬質で脆い MA の近傍で局所的な応力集中が生じ、初期き裂が形成し易いためと予想される。実際、MA の硬さは母相よりも 2~3 倍高い値であることを確認しており、この推測を裏付ける一つの根拠と言える (Fig.2-6)。ただし、MA と言っても多様なサイズ、形状、硬さのものがあり、どのような MA が靱性を劣化させるかは、さらに調査が必要である。

焼戻し上部ベイナイト組織を有する鋼 (A2) では、靱性に対して明らかに有害な MA が分解されるため、その脆化組織は上部ベイナイト組織ほど単純ではない。これを詳細に調べるため、き裂発生起点の断面観察を行ったところ、起点直下には焼戻しされた MA が観察された。この結果から、焼戻しによりオーステナイトは分解されもはや存在しない場合においても、元々 MA であった領域が脆化組織となる可能性があることが判明した。この領域では炭化物が集中して存在するため、母相と比較すると、依然として初期き裂の発生起点となり易いと推測できる。また同時に、この破壊発生起点は旧 γ 粒界に隣接することが確認された。このような大傾角粒界近傍での破壊発生は、従来報告されているフェライトおよびベイナイト鋼の破壊現象^{7,8,10,20-25})に則したも

のである。しかし、上部ベイナイト組織中には、旧 γ 粒界以外にもブロック境界等の高角粒界も存在しており、これらも同様に破壊発生点となると考えられる。これら旧 γ 粒界とブロック境界の違いとしては、粒界性格や形状の多様性や合金元素の粒界偏析が挙げられる。仮に主な破壊発生位置が旧 γ 粒界であるとすれば、今回のように明らかなへき開破壊においても、これらの要因が無視できない可能性がある。この点については、今後さらに多様な鋼種の破壊現象を調査し、見極めていく必要がある。

2.5 結言

上部ベイナイト組織鋼の脆性破壊発生メカニズム解明を目的に、同一の組成の鋼材に対し、焼戻し上部ベイナイト、上部ベイナイト、焼戻しマルテンサイトを含む6種の狙いの組織形成を目的に熱処理を付与し、それらの機械的特性評価と組織解析を行った。その結果、以下の結論を得た。

- ・ 供試鋼の強度と靱性のバランスは、焼入れ焼戻し条件によって大きく左右され、焼戻しマルテンサイト鋼、焼戻し上部ベイナイト鋼、上部ベイナイト鋼の順に良好であった。その差異は、き裂発生起点近傍の粗大破面単位だけでは整理できず、破壊発生起点となり得る脆化組織が最も支配的である可能性がある。
- ・ 組織中のMAが分解した焼戻し上部ベイナイト鋼のき裂発生メカニズムについて、き裂発生起点の詳細な解析を通じて検証した。き裂発生起点断面のEPMAおよびEBSD解析の結果、起点直下には旧 γ 粒界に隣接する焼戻しを受けたMAが存在することを確認した。このことから、焼戻し上部ベイナイト鋼においても、フェライト/セメンタイト鋼と同様に、特定の有効結晶粒界近傍のセメンタイトを内包する組織が、初期き裂発生起点として働き、マクロな破壊につながる可能性がある。

2.6 参考文献

- 1) F.S.LePera : *Metallography*, 12 (1979), 263.
- 2) F. Kurosawa, I. Taguchi, R. Matsumoto : *J. Jpn. Inst. Met.*, 43 (1979), 1068.
- 3) R. F. Hehemann : "The bainite transformation" in Phase Transformations, ASM, Metals Park, Ohio (1970), 397.
- 4) M. Mizoguchi, H. Shirahata, Y. Hasegawa, Y. Tanaka : *CAMP-ISIJ*, 21 (2008), 505.
- 5) Y. Komizo, Y. Fukada : *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, 6 (1988), 41.
- 6) H. Okada, K. Ikeuchi, F. Matsuda, H. Ivan, Z. Li : *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, 12 (1994), 236.
- 7) N. J. Petch : *Philos. Mag.*, 3 (1958), 1089.
- 8) N. J. Petch : *Acta Metall.*, 34 (1986), 1387.
- 9) G. Miyamoto, T. Kaneshita, T. Chiba, T. Furuwara : *J. Jpn. Inst. Met.*, 79 (2015), 339.
- 10) S. Matsuda, T. Inoue, H. Mimura, Y. Okamura : Proc. of Toward Improved Ductility and Toughness, Climax Molybdenum Co., Kyoto (1971), 47.
- 11) Y. Kasamatsu, S. Takashima, T. Hosoya : *Tetsu-to-Hagané*, 65 (1979), 1222.
- 12) E. F. Nippes, W. F. Savage, R. J. Allio : *Weld. J.* (1957), 531-s.
- 13) A. P. Coldren, R. L. Cryderman, M. Semchyshe : Proc. of Steel-Strengthening Mechanism, Climax Molybdenum Co., Zurich (1969), 17.
- 14) H. Mimura, M. Iino, H. Haga, N. Nomura, Kazuo Aoki, Koichi Aoki : *Trans. of J. W. S.* (1970), April, 28.
- 15) 土師利昭 : 大阪府立大学工学部博士論文「低合金高張力鋼の溶接部靱性向上に関する研究」(1988)
- 16) F. Kawabata, K. Amano, N. Itakura, F. Minami, H. Jing, M. Toyoda : *Journal of the Society of Naval Architects of Japan* (1993), 349.
- 17) S. Suzuki, K. Bessyo, M. Toyoda, F. Minami : *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, 13 (1995), 293.
- 18) M. Nakanishi, Y. Komizo, Y. Fukada : *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, 4 (1986), 447.
- 19) P. Bowen, S.G. Druce, J.F. Knott : *Acta Metall.*, 34 (1986), 1121.
- 20) A. H. Cottrell : *Trans. AIME*, 212 (1958), 192.

- 21) C. J. McMahon Jr, M. Cohen : *Acta Metall.* , 13 (1965), 591.
- 22) E. Smith : *Physical Basis of Yield and Fracture*, Inst. of Physics and Physical Society, Oxford (1966), 36.
- 23) E. A. Almond, D. H. Timbres, J. D. Embury : *Proc. of the Second International Conference on Fracture*, Chapman & Hall, London, (1969), 253.
- 24) F.B. Pickering : *Proc. of Toward Improved Ductility and Toughness*, Climax Molybdenum Co., Kyoto (1971), 9.
- 25) K. Shibamura, S. Aihara, S. Ohtsuka : *Tetsu-to-Hagané*, 99 (2013), 582.

第3章 フェライト組織鋼の靱性に及ぼすCの存在状態と固溶Nの影響

3.1 緒言

第1章で述べたように、ベイナイトやマルテンサイト組織固有の複雑なマイクロ組織因子が靱性に及ぼす影響に関しては、必ずしも明らかとなっていない。すなわち、ベイニティックフェライトのラス内およびラス界面上に形成する比較的微細な炭化物の形態やサイズ、マトリックス中に残存する固溶C、変態時に導入される転位や階層組織(ラス、ブロック、パケット)などの組織因子が靱性に及ぼす影響については解明の余地がある。靱性に及ぼすこれら因子の影響を一つ一つ解明するには、ベイナイトやマルテンサイト組織鋼を対象にすると困難になることが懸念される。なぜなら、ベイナイトやマルテンサイト組織では内在する複雑さ(階層組織や転位密度)に起因した要因が加わり、固溶Cやセメンタイトの影響について単純な比較ができないからである。そこで、ベイナイトやマルテンサイト組織より比較的単純なフェライト組織鋼を用いることで、靱性に及ぼすCの存在状態の影響を抽出することが可能となる。また、フェライト単相鋼におけるこのような知見は、転位密度の高い複雑な階層組織から成るベイナイトやマルテンサイト鋼においても有用であると考えられる。

フェライト組織鋼の靱性に及ぼすCの影響については、例えば粒界の粗大セメンタイトに生じるき裂が脆性破壊の起点となること¹⁾、そのセメンタイト厚みが増加するほど靱性が低下すること^{2,3)}、固溶Cは一定濃度までは粒界破壊の抑制効果があるがそれ以上は靱性を劣化させること^{4,5)}が、知られている。しかしながら、靱性に及ぼす粒内セメンタイトの影響に関しては必ずしも明らかではない。また、一定量のCを有する試料においてCが、粒界や粒内にセメンタイトとして析出した状態、あるいは固溶した状態において、靱性に及ぼす影響を比較評価された例は少ない。本研究では、Cの存在状態を粒界粗大セメンタイトと粒内微細セメンタイト、固溶Cに変化させ、これらが靱性に及ぼす影響を評価し、靱性を支配するメカニズムの解明を試みる。これに加え、実質的に固溶C量がゼロのIF(interstitial free)鋼や固溶C量が極めて低い(ELC: extremely low carbon)鋼も使い、靱性に及ぼすC濃度依存性を検討した。さらに、Cと同様に侵入型固溶元素であるNの靱性への影響も重要であり、比較評価することでそ

れぞれの特徴や効果の大きさを明確化できると考えられる。固溶 N 量の増加は、靱性を低下させることが報告^{6,9)}されており、固溶 C 量を増加させた場合と定性的に一致する。しかし、転位易動度の低下は固溶 C よりも固溶 N の方が大きい¹⁰⁾、固溶 N が粒界脆化を助長する⁶⁾といった報告もあり、これらの特徴により靱性低下量には差異が生じると考えられる。本研究では、フェライト組織鋼の靱性に及ぼす固溶 C と固溶 N の効果についても比較し、これらの影響を明らかにすることとした。

3.2 実験方法

供試鋼の組成を Table 3-1 に示す。これらの鋼は、真空溶解にて電解鉄を溶融し、種々の合金を添加したのちに厚み 90~130 mm の 50 kg 鋳片とした。C 量は一定で、C の存在状態を変化させることを目的とした LC 鋼では、0.017% (mass%を%と略記) の C を添加し、Al 以外の元素は添加していない。IF 鋼と ELC 鋼はいずれも C を約 20ppm (massppm を ppm と略記) 含み、IF 鋼はさらに固溶 C を TiC として固定するため Ti を添加した。LN 鋼は N のみを約 110ppm 添加し、その他の元素は添加していない。

真空溶解したインゴットの圧延および熱処理条件を Table 3-2 に示す。試料を 1050~1150°Cの種々の温度で 1 h 加熱後、900°C以上のオーステナイト域で 15 mm まで熱間圧延した後、常温まで空冷した。この圧延・冷却工程により等軸フェライト組織が得られるが、結晶粒径は組成や加熱・圧延条件によって差異が生じる。LC 鋼の熱延鋼板は、幅 120 mm×長さ 200 mm に切断し、フェライト域内での種々の熱処理により C の存在状態を固溶、粒内微細セメンタイト、粒界粗大セメンタイトと変化させた。LCS1 鋼は含有する C 約 170 ppm を全て固溶させ、LCS2 鋼は 600°Cの C 固溶限である約 80 ppm を固溶させることを目的に作製した。Table 3-2 に示すように、これらの鋼板は 700°C, 3600 s 加熱の後、氷塩水焼入れにより C を過飽和に固溶させ、常温での時効を避けるために、試料の切断や研削以外は試料を-20°Cの冷凍庫に保管した。LCS2 鋼はその後に、先ず 350°Cで粒内セメンタイトを析出させる処理を行った後に 600°Cに再加熱しセメンタイトの再固溶を図った。LCM 鋼は、粒内に微細なセメンタイトを析出させるため、700°Cから氷塩水焼入れした後に、225°C, 3600 s の再加熱時効処理をした。LCB 鋼は、粒界に粗大なセメンタイトを析出させるため、700°Cで C を固溶させた後の空冷途中で 420°Cの炉に 300 s 保持し、そのまま炉内で室温まで冷却した。なお、LCM 鋼と LCB 鋼は、固溶 C 量をほぼゼロとするために、上述の熱処理後に 200°C, 24 h の熱処理を加えた。IF 鋼は、約 20 ppm 含有する C を TiC として固定するために、700°C, 3600 s の熱処理を施した後に空冷した。ELC 鋼は、約 20 ppm 含有する C を固溶のまま残存させるために熱延後は空冷した。LN 鋼は、LCS1 鋼と同様に、700°C, 3600 s での固溶熱処理を施した後に、氷塩水焼入れを行い、保管時には冷凍庫を用いた。これらの鋼板の光学顕微鏡組織観察用試料として、圧延方向に平行な断面を観察面とする全厚試料を切り出し、湿式研磨後にナイタールと

ピクリン酸の混合液で腐食した。マイクロ組織や破面の SEM (scanning electron microscope) 観察は、JEOL 製 JSM-6500F 電解放出型 SEM を用いた。SEM でのマイクロ組織観察には、セメントイトを明確に現出するために湿式研磨後に SPEED (selective potentiostatic etching by electrolytic dissolution) 法¹¹⁾で腐食したサンプルを供した。破面断面やサブクラック部の結晶方位解析は、観察面を電解研磨かコロイダルシリカ研磨を施した試料に、TSL 製の SEM-EBSD (scanning electron microscope-electron back scattering diffraction patterns) 装置を用いて、ステップ間隔 0.05~0.2 μm で解析した。また、TEM (transmission electron microscopy) 観察試料の作製には、日立製の SEM-FIB (scanning electron microscope-focused ion beam) を用いて加工し、日本電子製の電解放出型透過電子顕微鏡により観察を行った。

LCS1, LCS2, LCM, LCB, LN 鋼の引張試験は、切削加工による加熱を極力抑えるために板状引張試験とした。具体的には、鋼板をわずかに表面研削したのち、載荷方向を C 方向 (圧延および板厚方向と垂直な方向) とし、12 mm (圧延方向) × 14 mm (板厚方向) × 25 mm (幅方向) の角棒状の並行部を有する試験片を作製し、GL24 mm の伸び計を付けて実施した。IF, ELC 鋼は JIS Z3111 A2 号引張試験片相当のサンプルを載荷方向が C 方向になるように採取し、試験に供した。シャルピー試験には、JIS Z2242 に基づく V ノッチ試験片を長手方向が C 方向となるように採取したサンプルを用いた。

Table 3-1. Chemical composition of used steel (mass%, *: massppm).

Comp.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	Al	N*	O*
LC	0.0170	<0.003	<0.003	<0.002	<0.0003	<0.003	<0.002	0.052	9	15
IF	0.0019	0.009	<0.003	<0.002	<0.0003	<0.003	0.029	0.028	8	15
ELC	0.0017	<0.003	<0.003	<0.002	<0.0003	<0.003	<0.002	0.030	5	14
LN	0.0011	<0.003	<0.003	<0.002	<0.0003	<0.003	<0.002	<0.002	113	28

Table 3-2. Heat treatments for changing states of C and N (I.B.W.Q.: iced brine water quenching; W.Q.: water quenching; A.C.: air cooling).

Steel No.	Comp.	Remarks	Rolling		Heat treatment		
			Reheating temp.	Finishing temp.	①	②	③
LCS1	LC	170ppm solute C	1050°C	~900°C	700°C,3600s →I.B.W.Q.※		
LCS2		80ppm solute C (+ intragranular cementite)			700°C,3600s →I.B.W.Q.※	350°C,1200s →A.C.	600°C,180s →I.B.W.Q.※
LCM		Intragranular cementite			700°C,3600s →I.B.W.Q.※	225°C,3600s →A.C.	200°C,24h →A.C.
LCB		Intergranular cementite			700°C,3600s→420°C,300s→F.C.		200°C,24h →A.C.
IF	IF	Interstitial free	1100°C	910°C	700°C,3600s →A.C.		
ELC	ELC	Extremely low carbon	1150°C	936°C			
LN	LN	Solute N	1050°C	865°C	700°C,3600s →I.B.W.Q.※		

※The ice brine water quenched specimen was maintained at -20°C in a refrigerator to prevent carbon aging at room temperature

3.3 実験結果

3.3.1 ミクロ組織観察

供試材のナイタール腐食組織を Fig. 3-1 に示す。いずれの鋼種も等軸なフェライト組織であり、パーライトなどの組織は現出されないことを確認した。フェライト粒径は組成と圧延条件毎に異なり、LCS1、LCM、LCB 鋼はいずれも粒径約 80 μm であるが、これらと比較し、IF 鋼は微細で、ELC 鋼および LN 鋼は粗大な傾向が認められる。切断法により粒径測定を行った結果、LCS1 鋼は 84 μm 、IF 鋼は 58 μm 、ELC 鋼は 147 μm 、LN 鋼は 175 μm である。

つぎに、LCS1 鋼、LCS2 鋼、LCM 鋼、LCB 鋼のセメンタイトの析出状態を把握するため、SPEED エッチング後に SEM 二次電子像 (secondary electron image) 観察を行った。Fig. 3-2a, b に示すように、LCS1 鋼中には、セメンタイトと思われる白いコントラスト像は明確には見られず C はほとんど固溶状態にあると推測される。しかし、粒界に小さな点列状のコントラスト像が見られる箇所もあり、冷却中にごく一部の C が粒界に拡散しセメンタイトが析出した可能性はある。LCS2 鋼 (Fig. 3-2c, d) は、600°Cでの再固溶熱処理前に 350°C時効で析出させた微細なセメンタイトが粒内および粒界に残存している。粒内セメンタイト析出を狙った LCM 鋼 (Fig. 3-2e, f) では、粒内に棒状セメンタイトが析出し、棒状セメンタイトの厚さは最大で約 0.1 μm 、長さは 0.3~0.6 μm 、分布間隔は 0.5~1 μm である。また、粒界にも点列状にセメンタイトの析出が確認される。なお、粒界付近では PFZ (precipitation free zone) の存在も認められる。粒界セメンタイト析出を狙った LCB 鋼 (Fig. 3-2g, h) 鋼では、粒界に沿って粗大なセメンタイトが析出し、粒内ではセメンタイトはほとんど確認されない。

粒界セメンタイトが確認された LCM、LCB 鋼に対して、粒界セメンタイトのサイズ比較を行った結果を Fig. 3-3 に示す。なお、測定方法は、へき開破壊へのセメンタイトの影響に関する Petch モデル¹²⁾を想定し、セメンタイト厚み (短径) を測定することとした。具体的には、SEM で長径 1 μm 以上のセメンタイトを任意の倍率で 30 個以上撮影し、それらの長手方向の中央近傍にて短径を測定した。このとき局所的に厚くなっている部分は避け、概ねセメンタイトの平均厚みとなるように測定位置を決定し

た。粒内でのセメンタイト析出を狙った LCM 鋼の粒界セメンタイト厚みは最大約 0.1 μm 、粒界セメンタイト析出を狙った LCB 鋼は最大約 0.8 μm である。測定値の上位 30%で平均値を算出し比較すると、LCM 鋼と LCB 鋼はそれぞれ 0.063 μm 、0.70 μm である。

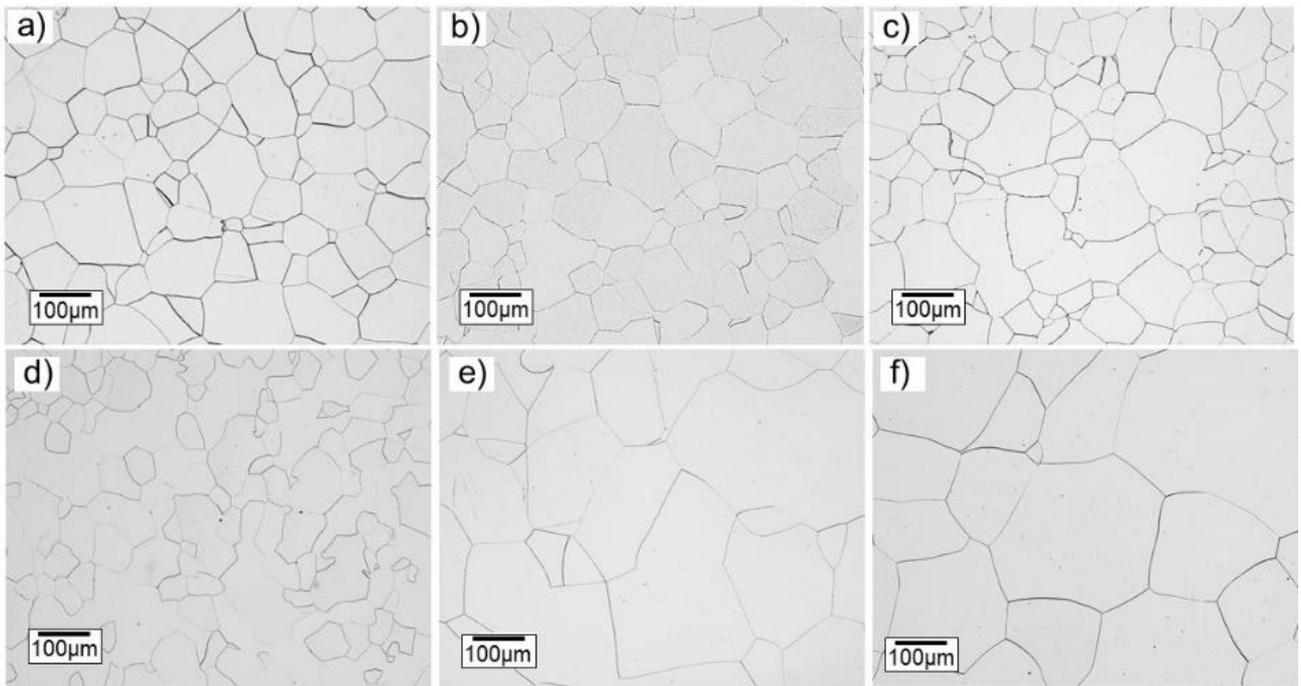


Fig. 3-1. Optical micrographs showing microstructure of specimens at 1/4 thickness: a) LCS1 steel; b) LCM steel; c) LCB steel; d) IF steel; e) ELC steel; f) LN steel.

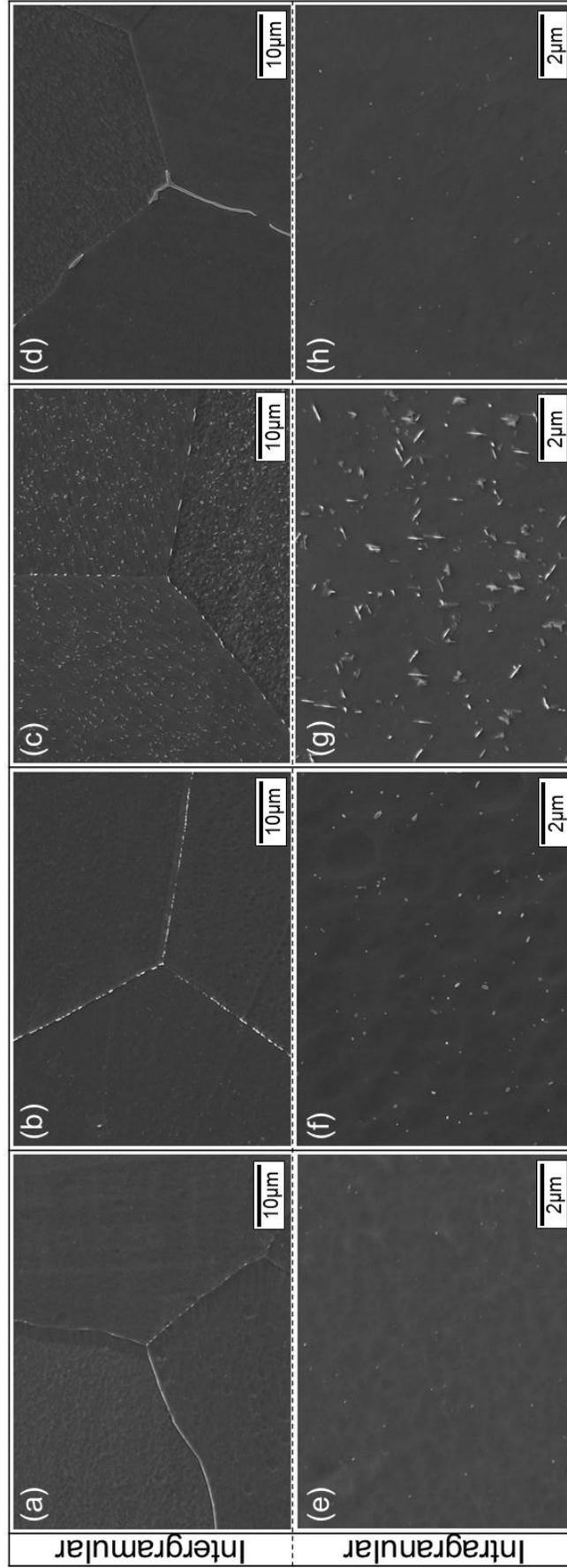


Fig. 3-2. SEM micrographs showing states of C: a), e) LCS1 steel; b), f) LCS2 steel; c), g) LCM steel; d), h) LCB steel.

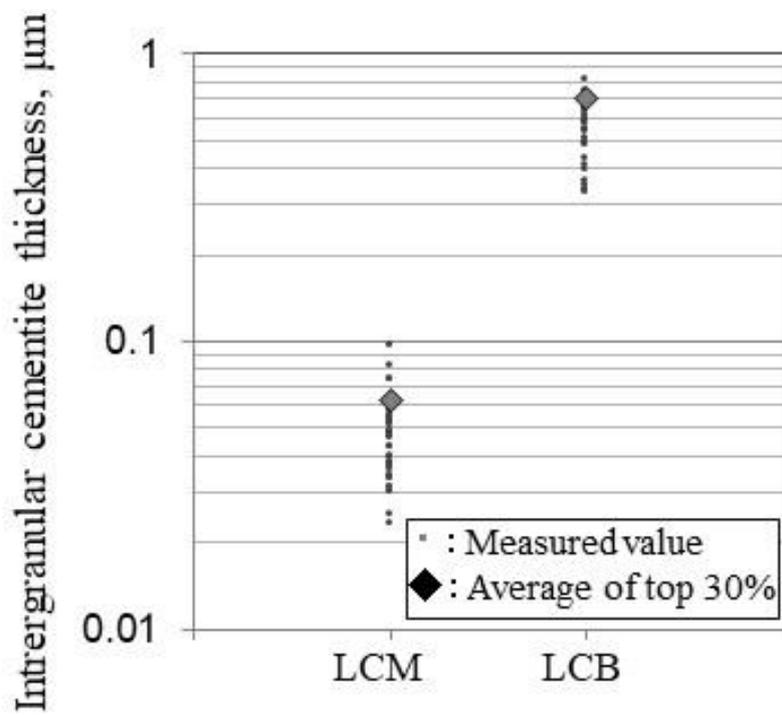


Fig. 3-3. Intergranular cementite thickness in LCM and LCB steel.

3.3.2 引張試験結果

供試材の引張試験で得られた降伏前後の応力ひずみ曲線と、上降伏応力 (以降 $U\text{-YS}$)、下降伏点応力 (以降 $L\text{-YS}$)、0.2%耐力、引張強度 (以降 TS) をそれぞれ Fig. 3-4a, b に示す。Fig. 3-4a に示すように、LCS1 鋼、LCS2 鋼、LCM 鋼、LCB 鋼はいずれのサンプルも降伏点降下が認められたが、C を固溶させた LCS1 鋼、LCS2 鋼では、 $U\text{-YS}$ と $L\text{-YS}$ の値が近く、降伏伸びも小さい。 $L\text{-YS}$ を比較すると、LCS1 鋼が最も高く、その後 LCM 鋼、LCS2 鋼、LCB 鋼の順に高い。一方、Fig. 3-4b に示すように TS は高い方から LCS1 鋼、LCS2 鋼、LCM 鋼、LCB 鋼の順である。IF 鋼と ELC 鋼は、いずれもほぼ連続降伏であり (ELC 鋼は若干不連続)、塑性ひずみが生じる応力は 100~125 MPa と低い。これらの鋼種の TS は、IF 鋼が約 242 MPa、ELC 鋼が 250 MPa であり、マトリックスがほぼ純鉄である LCB 鋼と同等の値である。LN 鋼は降伏点降下が認められ、 $L\text{-YS}$ は約 150 MPa、 TS は約 300 MPa であり、いずれも LCS2 鋼と同程度である。

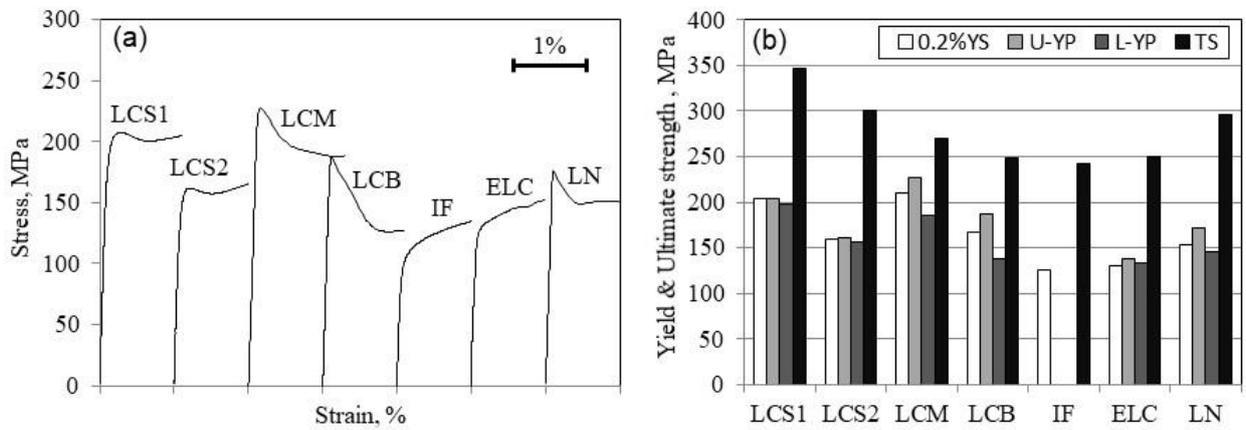


Fig. 3-4. Tensile test results of used steel: a) nominal stress–strain curves in range of 0 to 1% strain; b) upper and lower yield strength (U-YS and L-YS, respectively), 0.2%YS (0.2%proof stress), and ultimate tensile strength (TS).

3.3.3 シャルピー試験結果

供試鋼のシャルピー試験結果を Fig. 3-5 に、各試験温度の吸収エネルギー平均値から算出した 100 J 遷移温度 (以降 T_{100J}) を Fig. 3-6 に示す。なお、Fig. 3-5 中の折れ線は各試験温度での平均吸収エネルギー値を示しており、 T_{100J} はこれらの折れ線をもとに算出した。Fig. 3-5 に示すように、LCB 鋼以外の鋼種では、高温側では吸収エネルギーが約 300 J の延性破壊が生じ、遷移温度域以下では急激に吸収エネルギーが低下する傾向がある。各試験温度の平均値から算出した T_{100J} で靱性を比較すると、LCM 鋼が最も良好で、その後 ELC 鋼、LCS2 鋼、LCS1 鋼、LN 鋼、IF 鋼、LCB 鋼の順となる。なかでも LCB 鋼は T_{100J} が 70°C 以上であり、靱性が著しく劣位である。

上記の T_{100J} は結晶粒径の差異も含むので、C や N の存在状態のみの比較となっていない。結晶粒径の影響を補正するために、下記 Pickering の経験式¹²⁾における $d^{-1/2}$ の係数を用いて、実験値を 84 μm に粒径補正した値も併せて Fig. 3-6 に示す。

$$vTrs[^\circ\text{C}] = -19 + 44 (\%Si) + 700 (\%Nf)^{1/2} + 2.2 (\%Pearlite) - 11.5d^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、%Nf : 固溶 N 量、%Pearlite : パーライト分率、 d : フェライト (α) 粒径[mm]、である。比較的結晶粒径の大きい ELC 鋼と LN 鋼の T_{100J} を粒径補正すると、それぞれ LCM 鋼、LCS1 鋼と同程度となった。

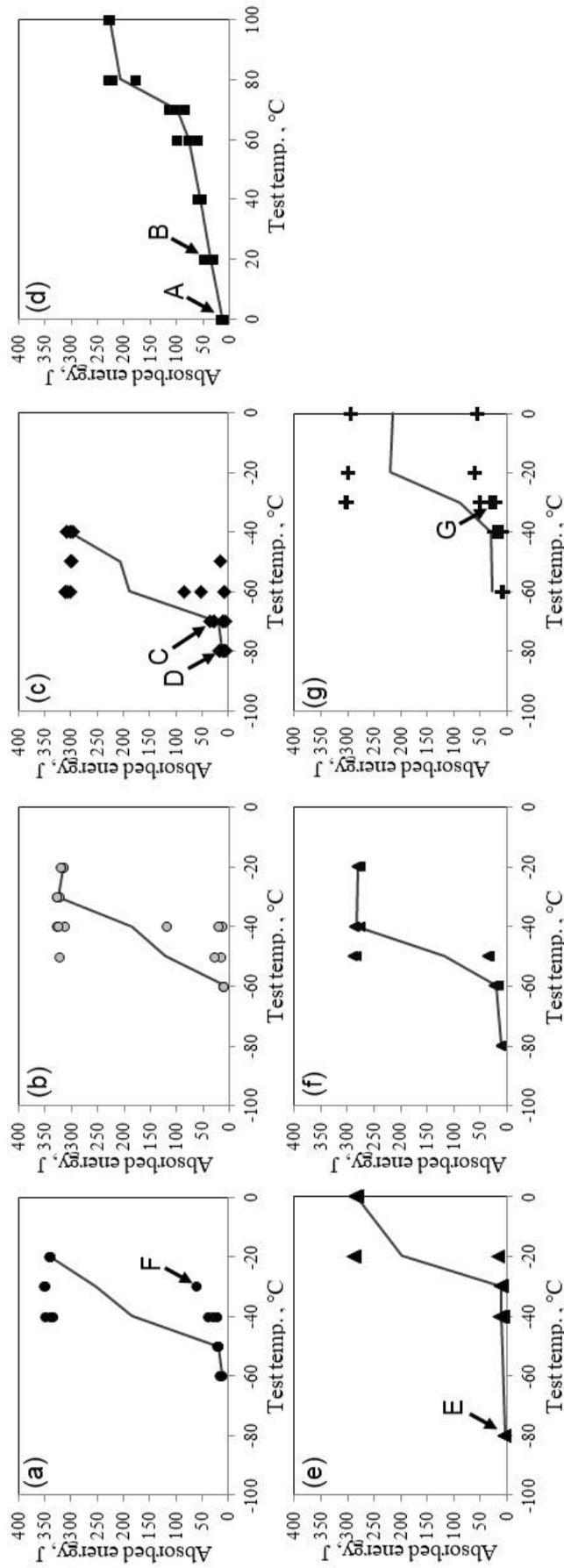


Fig. 3-5. Change in absorbed energy values obtained by Charpy tests on used steel with test temperatures: a) LCS1 steel;

b) LCS2 steel; c) LCM steel; d) LCB steel; e) IF steel; f) ELC steel; g) LN steel.

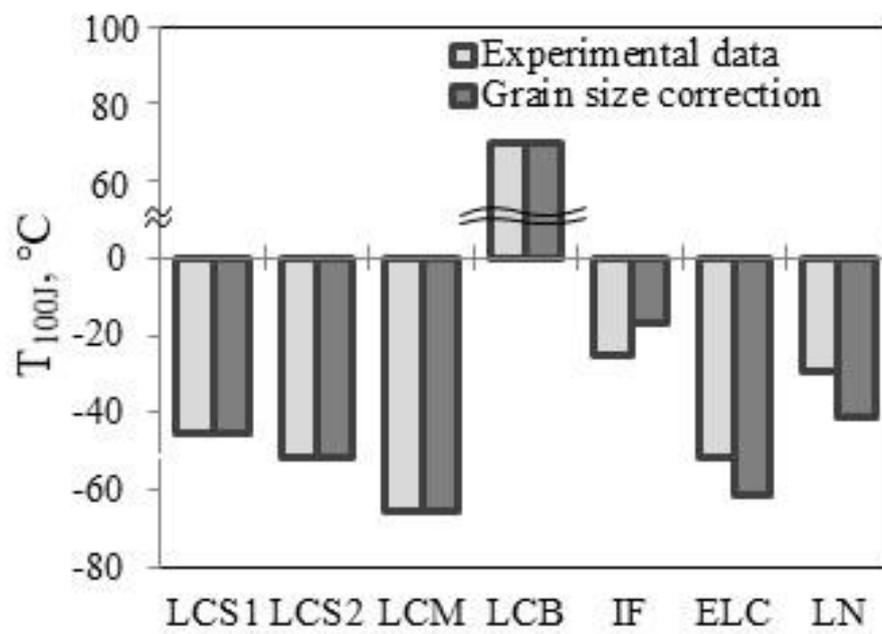


Fig. 3-6. T_{100J} value before and after grain size correction.

3.4 考察

3.4.1 鋼の靱性に及ぼす粒界セメンタイトの影響

粒界に粗大なセメンタイトが存在する LCB 鋼で、靱性が著しく低下した原因を調査するために Fig. 3-5d 矢印 A に示す試験片 (吸収エネルギー13 J) の破面 SEM 観察を実施した。起点と推定される部分とその周辺の破面を Fig. 3-7a に、Fig. 3-7a の破面単位とリバーパターンをトレースし、それらの観察結果から各破面単位の破壊順序を推定した図を Fig. 3-7b に、Fig. 3-7a の起点部およびその周辺のリバーパターンを拡大した写真を Fig. 3-7c と Fig. 3-7d に示す。Fig. 3-7e, f は、Fig. 3-7c の起点部近傍をさらに拡大し EDS 分析した結果である。なお、Fig. 3-7a 中で、ND (normal direction) は板面法線方向、RD (rolling Direction) は圧延長手方向、TD (transverse direction) は圧延幅方向を示す。Fig. 3-7a~c の観察結果より、脆性破壊起点は Fig. 3-7c 観察視野中央の破面単位境界辺りに存在すると推測できる (図の矢印方向に破壊が伝播)。さらに詳細にリバーパターンを追跡すると、破面単位境界の近傍で左側から右側にき裂が伝播した形跡がある (Fig. 3-7d) ことから、破壊起点は Fig. 3-7e の A 点と推測できる。き裂発生原因を確認するため、起点近傍の EDS (energy dispersive spectroscopy) 解析を実施した。起点部 (Fig. 3-7f 中の A 点) と起点近傍のマトリックス部 (Fig. 3-7f 中の B 点) で C 濃度を比較すると、起点側はマトリックスよりも明らかに C が高いことが判明した。この C 濃化部は厚さ約 0.5 μm であり、LCB 鋼の粒界セメンタイト厚み (Fig. 3-3) と概ね一致する。起点部とマトリックス部の EDS 分析結果を、Fe と C で簡易定量すると、起点部が 41.5at%C、マトリックス部が 10.7at%C であり、起点部の組成は厳密にはセメンタイト組成 (25at%C) より C 濃度が高い。また、本試料では C は冷却中に結晶粒界セメンタイトとして析出するため原理的にはマトリックスには C は存在しないと考えられるため、上記結果は C のコンタミネーションが生じていることを示唆する。通常のコンタミネーションに加え、破面においては凹凸に起因したさらなるコンタミネーションが生じることを考慮すると、起点部の C 組成はセメンタイトの組成に近い可能性はあるが、この値からセメンタイトと判定することはできない。しかしながら、粒界セメンタイトが脆性破壊起点となること¹⁻³⁾は広く知られており、総合的に C 濃化部は粒界セメンタイト

トと予想される。なお、Fig. 3-7f では、粒界セメンタイト以外でも C 濃度が若干高い部分が存在するが、表面起伏が大きい部分での異常値と考える。脆性き裂発生機構を実験的に明らかにするため、シャルピー破面近傍のサブクラックの観察を試みた。試験温度 20°C、吸収エネルギー 31.2 J のサンプル (Fig. 3-5d 矢印 B) に対して、破壊起点近傍の断面を SPEED 法¹¹⁾で腐食した試料の SEM 観察結果を Fig. 3-8a, b に示す。観察面は、脆性破面の起点位置からノッチ側へ約 400 μm の断面である。Fig. 3-8b は試料を 45° 傾け、破面と切断面の双方を撮影した写真である。この断面で観察される複数の粒界セメンタイトで、サブクラックが生じていることを確認した。代表的なサブクラックとその周辺組織の二次電子像および EBSD-IPF (inverse pole figure) map を Fig. 3-8b~d に示す。サブクラックは、粒界セメンタイトを横切る方向に、数 μm 間隔で複数観察された (Fig. 3-8d)。この部分の EBSD 解析結果として、Phase map を Fig. 3-8e に、KAM (Kernel Average Misorientation) map を Fig. 3-8f に示す。Fig. 3-8e の Phase map では、EBSD による結晶構造解析から $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ と判定された領域をそれぞれ赤とグレーで示しており、黒い部分は結晶構造の信頼性が低い部分である。粒界セメンタイトにおいては複数のサブクラックが発生していることがこの図からも確認できる。同視野における Fig. 3-8f の KAM map では、粒界セメンタイトの周辺 1 μm 程度の範囲で結晶方位回転が生じた領域が存在することが確認され、サブクラックの発生前後に生じた塑性変形である可能性がある。

上記結晶方位差の原因について調査するために、Fig. 3-8d に示す部分から FIB 加工により TEM 薄膜試料を採取し、転位の観察を試みた。粒界を挟んで右側の結晶粒を電子線入射方向 $\alpha\text{Fe}[111]$ とした条件と、左側の結晶粒を電子線入射方向 $\alpha\text{Fe}[111]$ とした条件での BF-STEM (bright field – scanning transmission electron microscopy) 像をそれぞれ Fig. 3-9a, b に示す。なお、Fig. 3-9a 中の AR' 点, CR' 点, BR' 点, Fig. 3-9b 中の AL' 点, CL' 点, BL' 点は、マトリックスの結晶方位を比較した点である。観察視野内の粒界において、上側 (表面側) と下側 (内部側) において 2 つのセメンタイトが観察された。なお、上側のセメンタイトの周辺には、FIB 加工時に試料の一部が欠落したと思われる、白いコントラストとして観察される穴が確認された。また、上下のいずれのセメンタイトも、その左右の結晶粒において、セメンタイト周辺に転位が存在していることを確認した。特に、下側のセメンタイト周辺において転位の存在は明瞭であり、部分的にサブグレインの形成も確認できる。このセメンタイトは、視野左側の結晶

粒 α -Fe[311]と θ -Fe₃C[100]が概ね平行であり、Pitsch¹³⁾によって報告されたパーライト中のフェライト/セメンタイト間で確認される方位関係を有するが、界面の整合性については解析を行っておらず不明である。ただし、一般的に析出物のサイズが大きくなると整合性は失われることから、非整合であると推測される。このような非整合界面にも転位が堆積することが予想され、例えば Ohmura ら¹⁴⁾は、Fe-0.4C 焼戻しマルテンサイト鋼のブロック境界上に存在するフィルム状セメンタイトが転位運動の障害となると報告しており、同様の現象が生じている可能性がある。一方、セメンタイトの存在しない粒界近傍(上下のセメンタイトの間)においては転位密度が低下しており、転位が粒界に sink した可能性がある。上下のセメンタイトおよびセメンタイトの存在しない粒界周辺での転位の存在による結晶方位回転を比較するため、Fig. 3-9a 中の AR 点、BR 点、CR 点、Fig. 3-9b 中の AL 点、BL 点、CL 点において、0.3~1.0 μ m 粒内側の測定点からの結晶方位差を調査した。その結果、粒界セメンタイト周辺では 1.7~5.1°の結晶方位差が生じるが、セメンタイトのない粒界ではほとんど結晶方位差が生じないことが判明した (Table 3-3)。また、上下のセメンタイトで比較すると上側のセメンタイトの結晶方位差が大きく、左右の結晶粒で比較すると左側の結晶方位差が大きい傾向が認められた。上側のセメンタイト近傍で、結晶方位差が大きいにも関わらず、BF-STEM 像では転位組織が不明瞭である原因は、FIB 加工時に部分的に試料が薄くなり転位が観察できなかった可能性が考えられる。以上の結果から、粒界セメンタイトの近傍において、結晶方位差が認められること、その領域では転位の堆積やサブグレインの形成することが確認された。これらの結果は、粒界セメンタイト近傍で転位がパイプアップし、応力集中が生じるとする従来知見^{1-3,15-18)}を支持することを示唆する。また、上下のセメンタイトを高倍で観察した結果 (Fig. 3-9c, d)、いずれのセメンタイトにも面欠陥 (白矢印部) が複数存在すること、面欠陥がほぼ θ -Fe₃C (010) と平行であることを確認した (ここで、 θ -Fe₃C 格子定数は a=5.092、b=6.745、c=4.528)。セメンタイトで結晶方位解析を数か所行った結果、上下のセメンタイトは各々ほぼ一定の結晶方位を有しており単結晶とみなせることから、これらの面欠陥はセメンタイト粒内の欠陥であると推測される。これらの面欠陥が衝撃力によって生じた欠陥か、セメンタイトの成長に伴う小角の亜粒界かは定かではないが、セメンタイトのサブクラックが主に θ -Fe₃C (010) で生じるという柴沼ら¹⁹⁾の報告と一致する結果である。

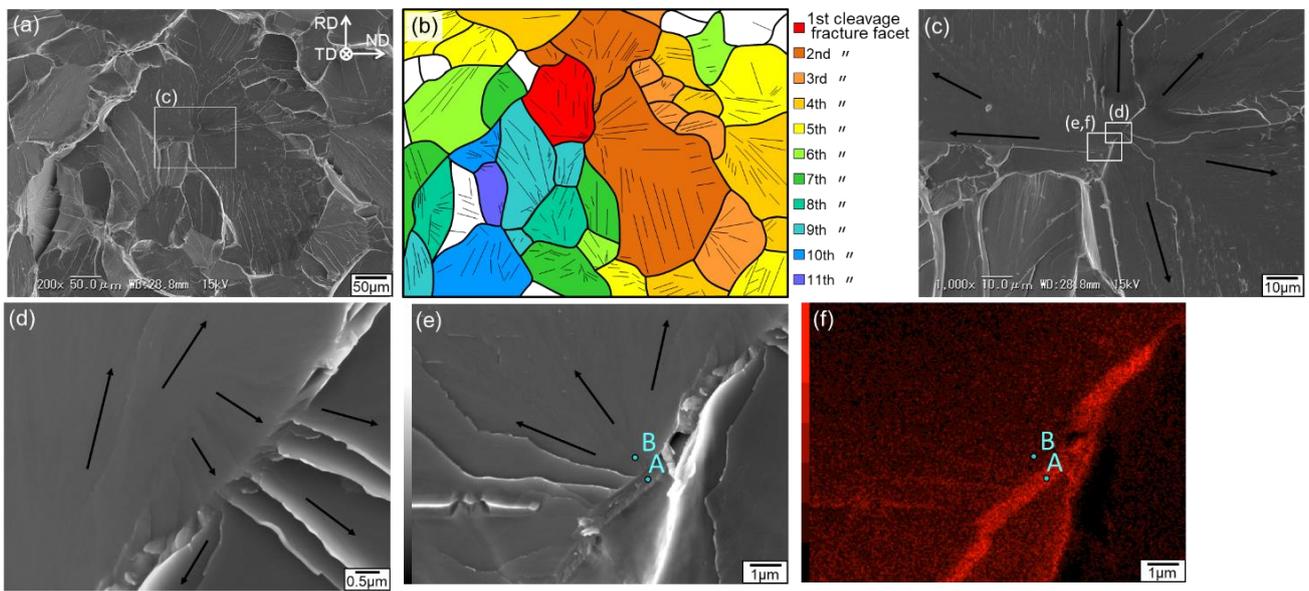


Fig. 3-7. SEM micrographs and results of EDS analysis of fracture surface in LCB steel focusing on fracture initiation points: a), c), d) SEIs showing fracture river pattern; b) brittle fracture propagation route map; e) EDS analysis SEI map; f) EDS analysis C concentration map.

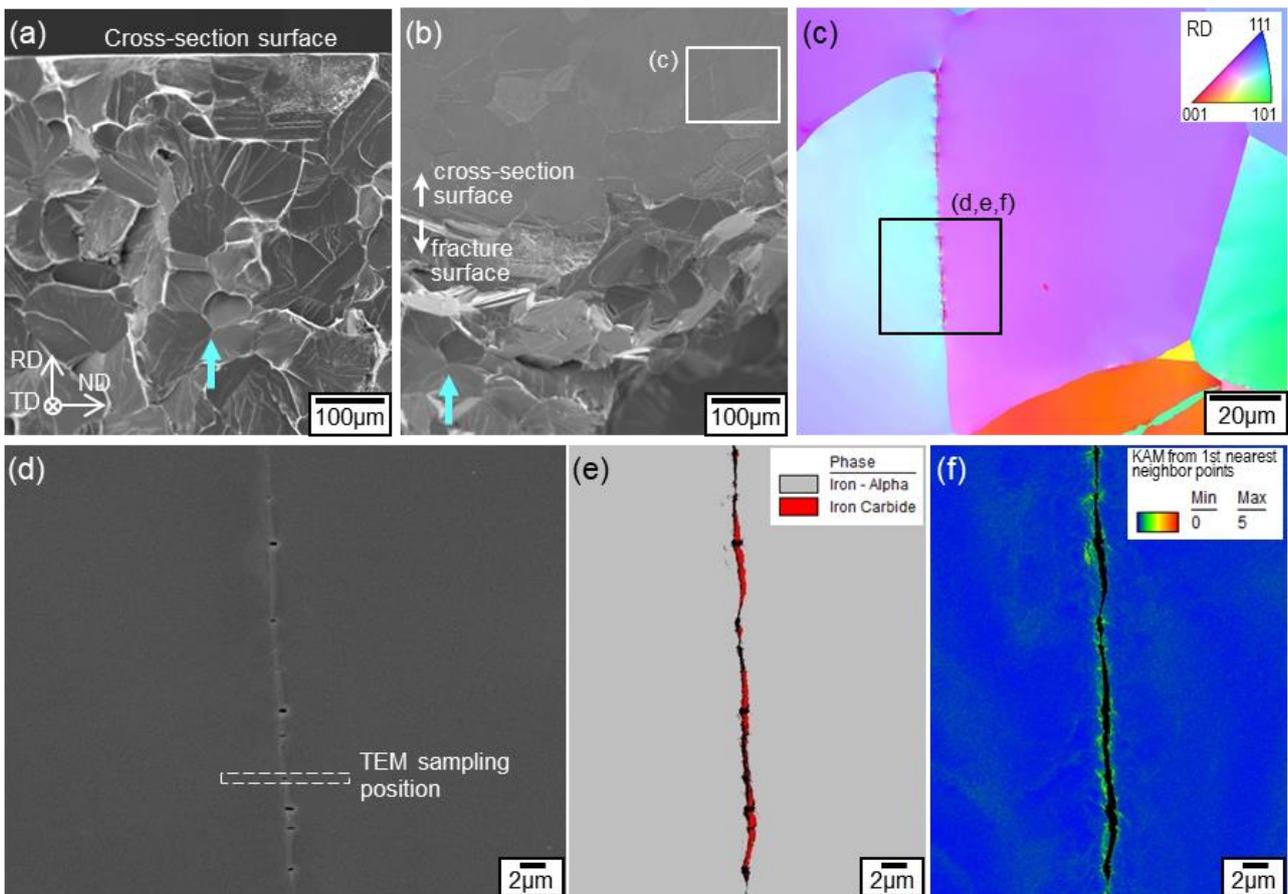


Fig. 3-8. SEM micrographs and results of EBSD analysis of fractured specimen in LCB steel: a) SEI showing fracture initiation point; b) SEI showing sub-crack in cross-sectioned specimen; c) EBSD IPF-map around sub-crack area of c) in b); d) SEI showing sub-crack in c); e), f) EBSD phase-map and KAM-map of d).

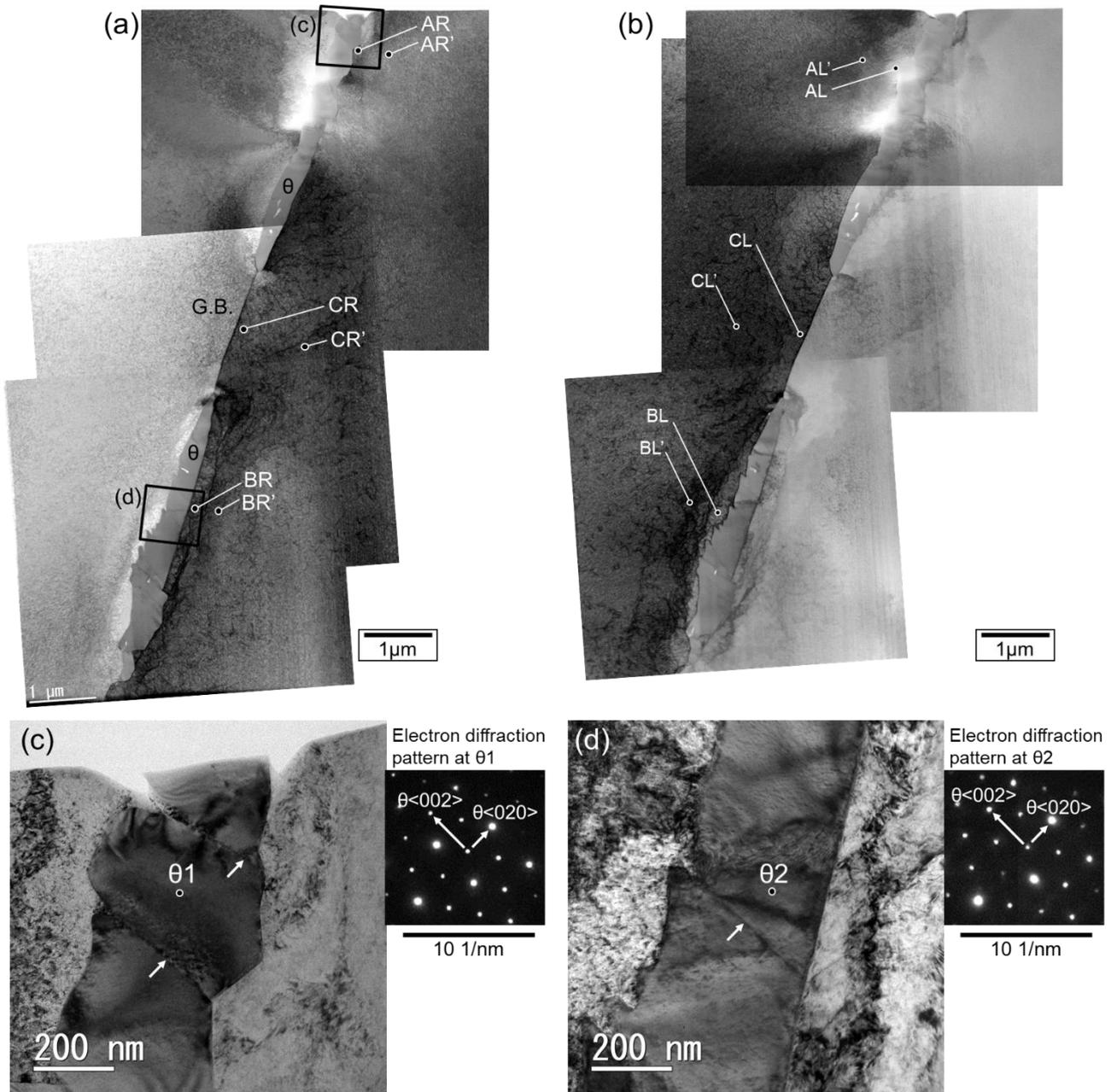


Fig. 3-9. TEM micrographs showing dislocation substructure around cracked cementite as indicated in Fig. 3-8d: a) dislocation substructure at right side of cementite (electron beam// α <111>); b) dislocation substructure at left side of cementite (electron beam// α <111>); c) defects of cementite at top side in a) (electron beam// θ <100>); d) defects of cementite at bottom side in a) (electron beam// θ <100>).

Table 3-3. Misorientation angles at various positions in TEM micrographs shown in Fig. 3-9a) and b).

Measurement position	AR-AR'	AL-AL'	BR-BR'	BL-BL'	CR-CR'	CL-CL'
Tilt angle difference	4.6°	5.1°	1.7°	2.1°	<0.5°	<0.5°

3.4.2 鋼の靱性に及ぼす粒内セメントタイトの影響

供試鋼のうち最も靱性が良好であった LCM 鋼の脆性き裂発生メカニズムを調査するために、破面起点の SEM 観察を実施した。試験温度 -70°C で吸収エネルギー 34 J の試験片破面 (Fig. 3-5c 矢印 C) について、破壊起点位置を追跡した結果を Fig. 3-10a, b に示す。破壊起点は、Fig. 3-10a 視野中央の多数のデンプルが観察される幅約 $15\ \mu\text{m}$ 、長さ約 $60\ \mu\text{m}$ の領域であると推測した。この延性破面領域の破壊機構について調査するため、断面研磨および観察を試みた。観察面の位置は、Fig. 3-10b に破線で示すように、延性破面領域を横断する断面とした。また、対面側の破面についても極力同じ位置になるように断面出しと研磨を実施した。Fig. 3-10c, d は断面研磨した試料を 45° 傾け、破面と観察面の双方を撮影した写真である。Fig. 3-10c, d の観察面について、それぞれ EBSD 観察を行い、得られた EBSD-IPF map を Fig. 3-10e に示す。延性変形領域に沿うように、マトリックスと異なる結晶方位を示す線状の欠陥が観察された (Fig. 3-10e 矢印部)。Fig. 3-10e 中 B 部の結晶方位は、Fig. 3-10e 中 A 部の結晶方位に対して、 (112) を対称面とする鏡面関係であることを確認した。すなわち、A 部の結晶と B 部の結晶は、Fig. 3-10f に示す (112) 面を共有しており、この面に対して両者は鏡面関係にある。この結果から、延性破面領域に沿った面欠陥は、マトリックス (112) に平行な変形双晶と考えられる。また、延性破面領域はフェライト粒界と交差するように観察されており、この試料の延性破面領域の形成には変形双晶にくわえて、粒界が関与している可能性もある。

上記の結果から、変形双晶が粒界と交差した部分で延性的な破壊が先に生じ、その後マクロな脆性破壊が生じたことが示唆される。しかしながら、マクロなへき開破壊が先行し、その後に延性破面領域や双晶が形成した可能性もある。上述の破壊メカニズムを確認するため、シャルピー破断材のサブクラック観察を試みた (Fig. 3-11)。観察した試験片は、試験温度 -80°C 、吸収エネルギー 18 J (Fig. 3-5c 矢印 D) のものであり、脆性破面の起点位置 (Fig. 3-11a 矢印部) からノッチ側に約 $200\ \mu\text{m}$ の断面を観察した。この断面において確認されたサブクラックの観察例を Fig. 3-11b に示す。サブクラックの内部には、デンプルを多数含む延性破面領域とリバーパターンが観察される平滑なへき開破面領域が同時に確認できる (Fig. 3-11b)。へき開破面のリバーパターンは、延性破面領域の端部から放射状に広がっているこ

とから、延性破面領域の形成が先行し、その端部からへき開破壊が生じたと推測される。ここで観察された延性破面領域の形成メカニズムを調査するため、周辺の EBSD 解析を実施した。Fig. 3-11c に示すように、サブクラックの発生部は、変形双晶が交差する部分と一致する。また、延性破面領域は、Fig. 3-11d に示す双晶 B の界面に沿って形成した可能性がある。これら 2 つの双晶面解析を行った結果、Fig. 3-11e, f に示すように、交線<120>型の双晶交差であることが判明した。変形双晶による脆性破壊メカニズムには、2 つの双晶が<011>型の交差で衝突した場合の応力集中からクラックが発生するという説²⁰、²³、双晶が粒界等の障害物に衝突した場合にクラックが発生するという説^{22, 24}、双晶自体の破壊が先に生じてへき開が発生するという説^{20, 25, 26}などがある。Fig. 3-11c に示すサブクラック部の双晶交差は<011>型ではないが、変形双晶同士が衝突した部分で応力集中が生じ、局所的に延性破面が形成した可能性がある。一方で、Fig. 3-10e の起点断面 EBSD は、変形双晶がフェライト粒界に衝突した部分で、局所的に延性破面が形成したと推測される。また、今回観察した範囲内では認められてないが、<011>型の双晶交差により破壊が発生した試験片の存在する可能性も否定はできない。さらに、変形双晶に着目して、Fig. 3-11b の観察面をより広範囲に観察した結果、変形双晶はマトリックス中に高頻度で発生していることを確認した。観察された変形双晶で Fig. 3-11b に示すような延性破面やへき開破面を伴うものは少ないが、マトリックス/双晶界面に細かいジグザグ状の空隙を有するものは数多く認められた。このように双晶/マトリックス界面にジグザグ状の空隙が生じることは Hahn ら²⁶や Hull ら²⁰に報告されており、このような空隙を起点にディンプルが形成し、延性破面が局所的に形成される可能性も考えられる。

以上の知見をもとに本鋼における脆性破壊の発生メカニズムは以下のように推察した。まず、衝撃力が加わった際に転位による塑性変形に加えて変形双晶が多数生じる。つづいて、変形双晶/マトリックス界面に生じた空隙あるいは変形双晶と障害物(粒界や別の変形双晶)が衝突した応力集中部において、延性破面が局所的に生じる。その後、延性破面領域の端部に応力集中が生じ、そこからへき開クラックが発生し、マクロな脆性破壊に至る。また、この脆性破壊プロセスにおいては、LCM 鋼の組織に含まれる多数の微細セメンタイトの関与は確認できなかった。さらに、LCM 鋼の靱性はセメンタイトをほとんど含まない LCS1 鋼や ELC 鋼よりも優れることから、粒内微細セメンタイトは直接脆性破壊の

発生起点となりにくいだけでなく、転位易動度の低下などによって靱性を劣化させる可能性も低いと考えられる。なお、LCM 鋼には粒界にもセメンタイトが存在するが、厚さが約 $0.1 \mu\text{m}$ と小さく、また長さも短いため、LCB 鋼のような転位のパイルアップやセメンタイトのき裂発生、マトリクスへの破壊伝播が生じにくかったと予想される。LCB 鋼で認められたようなセメンタイトを起点とする脆性破壊について、セメンタイト寸法と析出場所 (粒内あるいは粒界) の効果を分けて評価するには、さらに実験的な検証を行う必要がある。

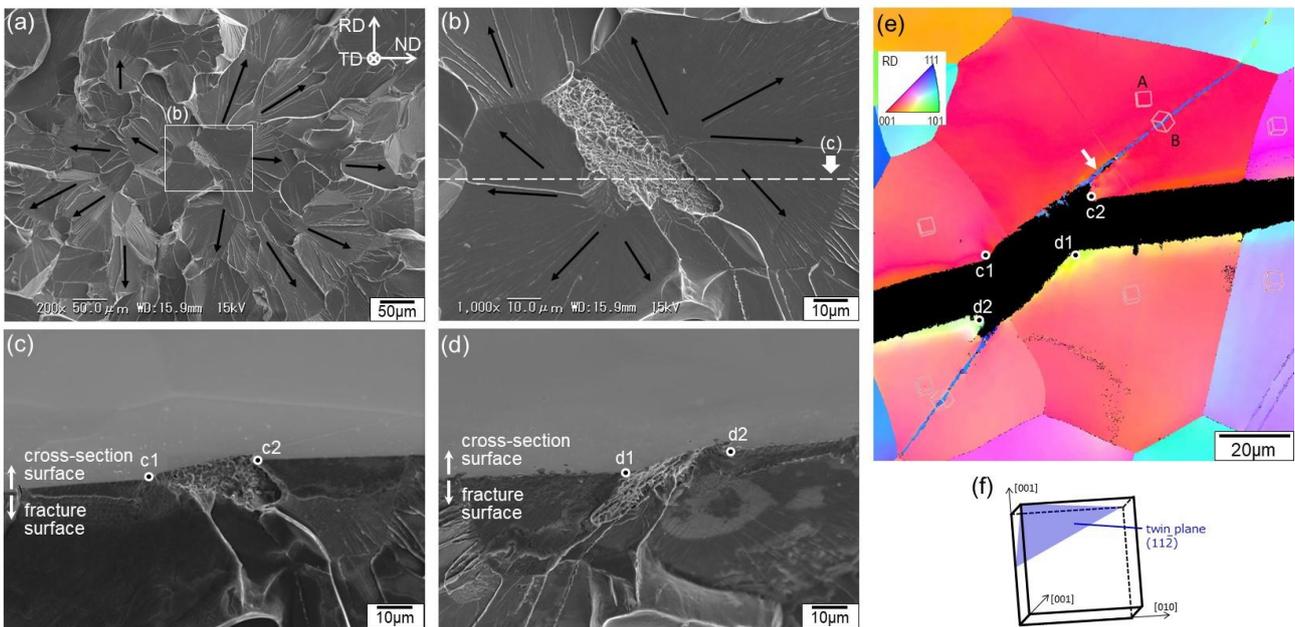


Fig. 3-10. SEM micrographs and results of EBSD analysis in fractured specimen of LCM steel: a) SEI showing fracture surface around crack initiation point; b) magnified micrograph of a); c), d) set of SEIs of separated fractured specimen showing polished cross-section for EBSD analysis; e) EBSD IPF-map in cross-section of crack initiation point; f) schematic diagram showing crystallographic twin plane.

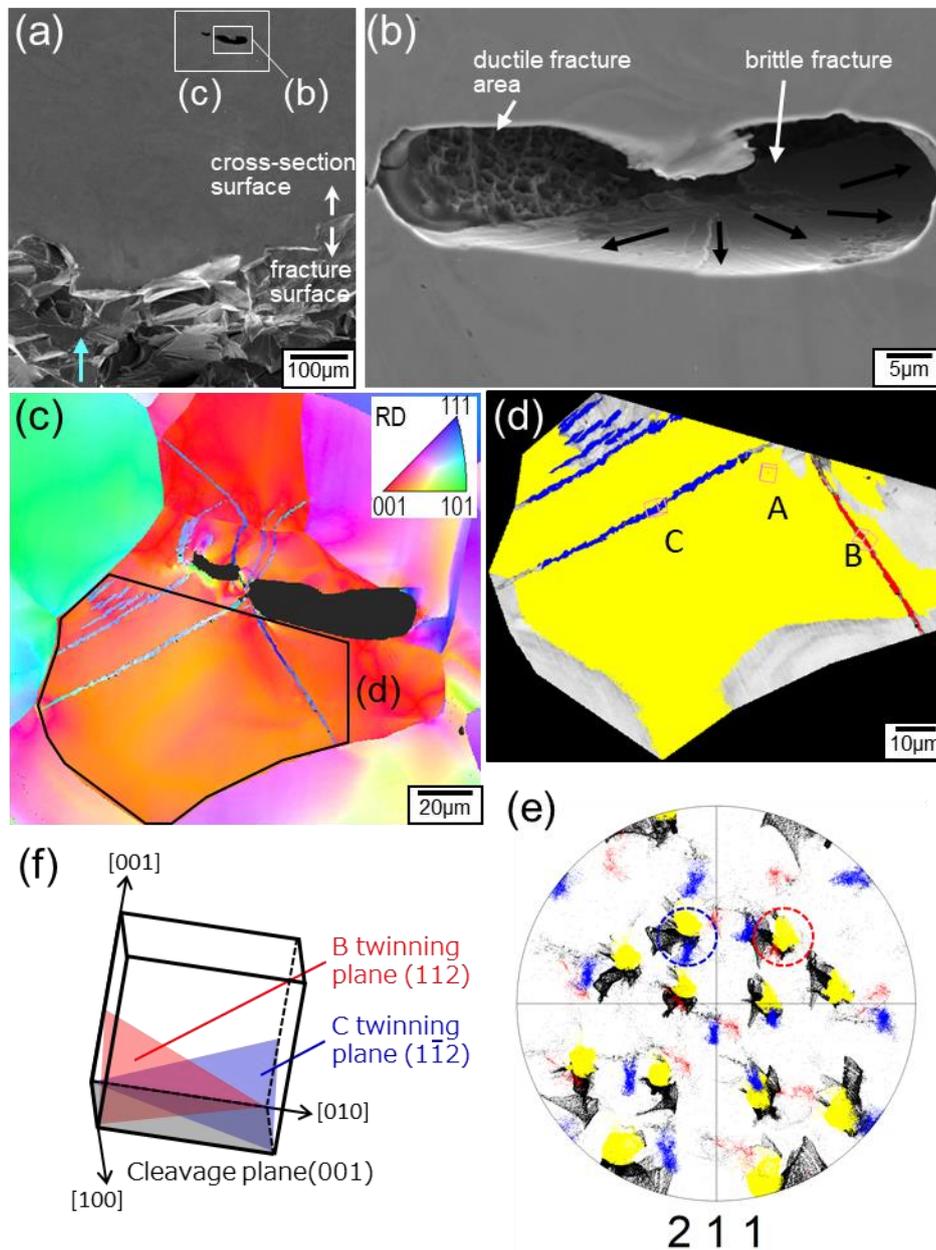


Fig. 3-11. SEM micrographs and results of EBSD analysis cross-section of fractured specimen in LCM steel: a) SEI showing sub-crack nearby fracture surface; b) magnified SEI micrograph in a); c) EBSD-IPF map of area c) in a); d) orientations of matrix and deformation twins in area d) in c); e) $\{211\}$ PF of matrix and two types of twins in d); f) schematic diagram showing crystallographic twin planes in d).

3.4.3 鋼の靱性に及ぼす固溶 C, N の影響

種々の組成の鋼を用いて C と N が固溶状態になるように熱処理条件を制御して作製した固溶 C 量および固溶 N 量の異なる供試鋼を用いて靱性を評価した。Fig. 3-6 に示した粒径補正した T_{100J} を、供試鋼毎の推定固溶 C 量 (IF 鋼: 0ppm, ELC 鋼: 17ppm, LCS1 鋼: 170ppm, LCS2 鋼: 80ppm) および推定 N 量 (ELC 鋼: 5ppm、LN 鋼: 113ppm) で整理した結果を Fig. 3-12 に示す。なお、 T_{100J} の粒径補正と同様に、YS (下降伏点 or 0.2%耐力) を下記 Pickering の式¹²⁾を用いて粒径補正した値も Fig. 3-12 中に併せて示す。

$$YS[\text{MPa}] = [3.5 + 2.1 (\% \text{Mn}) + 5.4 (\% \text{Si}) + 23 (\% \text{Nf})^{1/2} + 1.13d^{1/2}] \times 1.57 \times 9.81 \quad (2)$$

ここで、%Mn : Mn 量、%Si : Si 量、%Nf : 固溶 N 量、 d : フェライト (α) 粒径[mm]である。まず、固溶 C 量が 0ppm の IF 鋼では靱性が著しく劣位であり、固溶 C 濃度が微量の約 20ppm と比べて T_{100J} が約 50°C 低下する。この原因を調査するために IF 鋼の -80°C 破断材の破面観察を行った結果、Fig. 3-13 に示すように粒界破壊が主体であることが確認された。これは、IF 鋼には粒界偏析 C が存在しないために粒界破壊が生じやすくなったためと考えられる。微量の固溶 C が存在すると粒界破壊が抑制され、粒界破壊からへき開破壊に遷移することは鈴木ら⁴⁾や木村ら⁵⁾の研究でも報告されている。これは粒界の凝集エネルギーが偏析 C の存在により増加するためと考えられる²⁷⁾。一方で、固溶量が 20ppm から 170ppm まで増加すると遷移温度の緩やかな上昇、すなわち靱性の低下を確認した。この間の破壊形態を調査するために、LCS1 鋼の破面観察 (Fig. 3-5 矢印 F、試験温度 -30°C、吸収エネルギー 60 J) を実施した。その結果、リバーパターンから推測される起点領域には、延性破面領域が存在すること (Fig. 3-14a, b)、延性破面領域の断面には変形双晶が存在すること (Fig. 3-14c~f) を確認した。また、固溶 C 量が約 20ppm の ELC 鋼でも、同様の破面を確認しており、固溶 C 量が 20ppm から 170ppm までの範囲においては、変形双晶起因の粒内破壊が主因であると考えられる。この範囲における固溶 C 量の増加に伴う靱性低下は、Fig. 3-12 に示す降伏応力の増加に起因している可能性がある。すなわち、固溶 C が転位易動度を低下させることで、転位による塑性変形の代わりに変形双晶が生じ易くなり、上述の変形双晶に起因する脆性破壊プロセスが生じたと考えられる。このことをさらに詳細に確認するには、変形双

晶の発生頻度に及ぼす固溶 C の影響について別途検証が必要である。

鋼の靱性に及ぼす固溶 N の影響については、本研究においても従来知見⁶⁻⁹⁾と同様に、固溶 N によって靱性劣化する傾向を確認した (Fig. 3-12b)。固溶 C と固溶 N の靱性劣化を比較すると、固溶量当たりの遷移温度増加量は固溶 N の方が固溶 C よりも大きい傾向である。一方で、固溶量当たりの降伏応力増加量は、固溶 C の方が固溶 N よりも大きい傾向を示した。Fig. 3-12b の実験点数が 2 点のみであり、より確度の高い検証が必要ではあるが、この結果に基づくと転位易動度の低下量は固溶 N よりも固溶 C の方が大きいと言える。なお、C と転位の相互作用が N よりも強いことは、Lüthi らの第一原理計算の結果²⁸⁾と一致する結果である。仮に低温域でも同様の傾向を示すとすると、固溶 N の靱性劣化は転位易動度では説明できない。LN 鋼の靱性劣化原因を調査するために破面観察を試みた。その結果を Fig. 3-15 に示す。全体的にはへき開破壊であるが、Fig. 3-15a の黒破線で囲んだ領域では、リバーパターンのない破面が確認され、破面上で局所的に粒界破壊が生じた可能性がある。リバーパターンの追跡調査により、へき開破壊の起点は Fig. 3-15d に示す延性破面領域と考えられ、基本的には LCM 鋼や LCS1 鋼と同様に、双晶変形が主因の破壊メカニズムと推測される。しかしながら、延性破面領域の近傍 (Fig. 3-15b ○印) でも粒界破壊が生じていることから、延性破面領域の形成と粒界破壊がほぼ同時に生じることでき裂が急速に拡大し、マクロなき裂伝播が助長された可能性がある。すなわち、固溶 N を含む鋼種では、延性破面領域の形成直後に粒界脆化が生じた結果、固溶 C 鋼よりも靱性が劣化しやすくなった可能性がある。木村ら⁹⁾の報告によると、純鉄の粒界破壊において、固溶 N は固溶 C のように粒界結合力を増加させる効果がほとんどないことが推論されている。靱性に及ぼす固溶 C と固溶 N の影響についてさらに詳細を解明するには、転位易動度や変形双晶の発生頻度に及ぼすこれら固溶元素の影響を定量的に調査することが課題である。

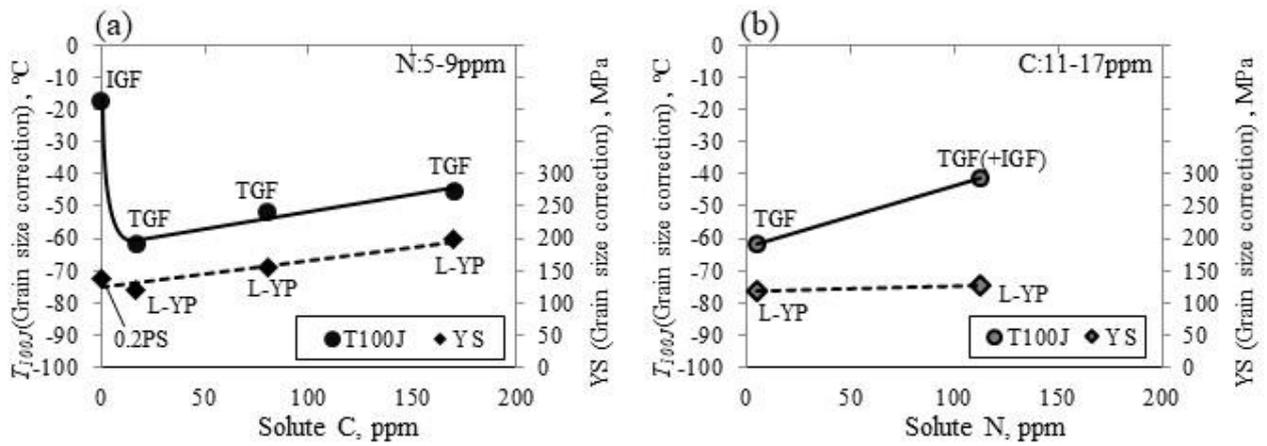


Fig. 3-12. Influences of amounts of solute C and solute N on yield stress and T100J (L-YP: lower yield point, 0.2PS: 0.2% proof stress; IGF: inter-granular fracture; TGF: trans-granular fracture): a) solute C; b) solute N.

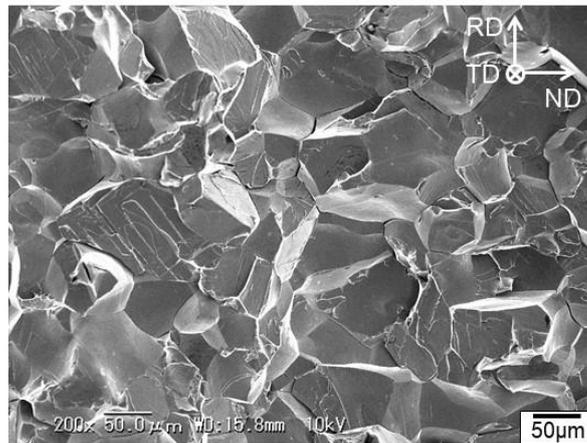


Fig. 3-13. SEI micrograph showing intergranular fracture surface of IF steel sample fractured at -80°C .

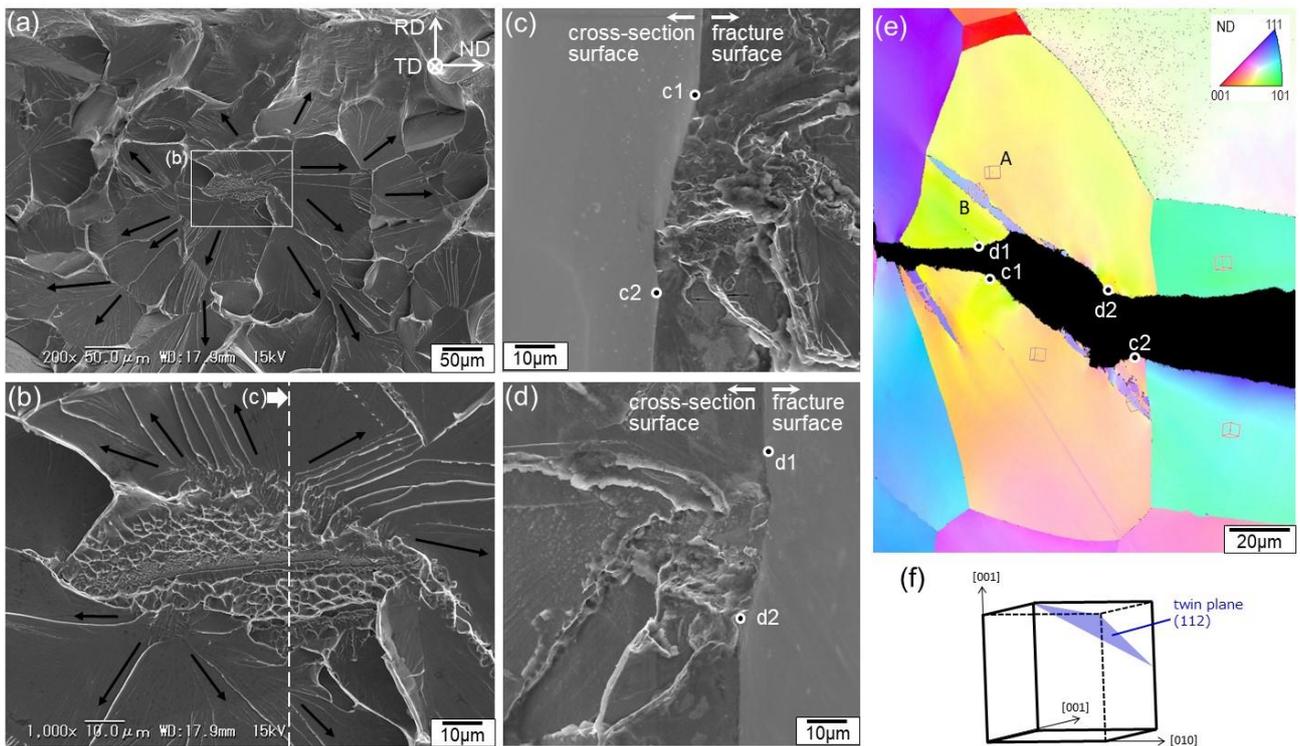


Fig. 3-14. SEM micrographs and results of EBSD analysis in fractured specimen of LCS1 steel: a) SEI showing fracture surface around crack initiation point; b) magnified micrograph of b) in a); c) set of SEIs of separated fractured specimen showing cross-section along white line in b) for EBSD analysis; e) EBSD-IPF-map nearby crack initiation point; f) schematic diagram showing crystallographic twin plane.

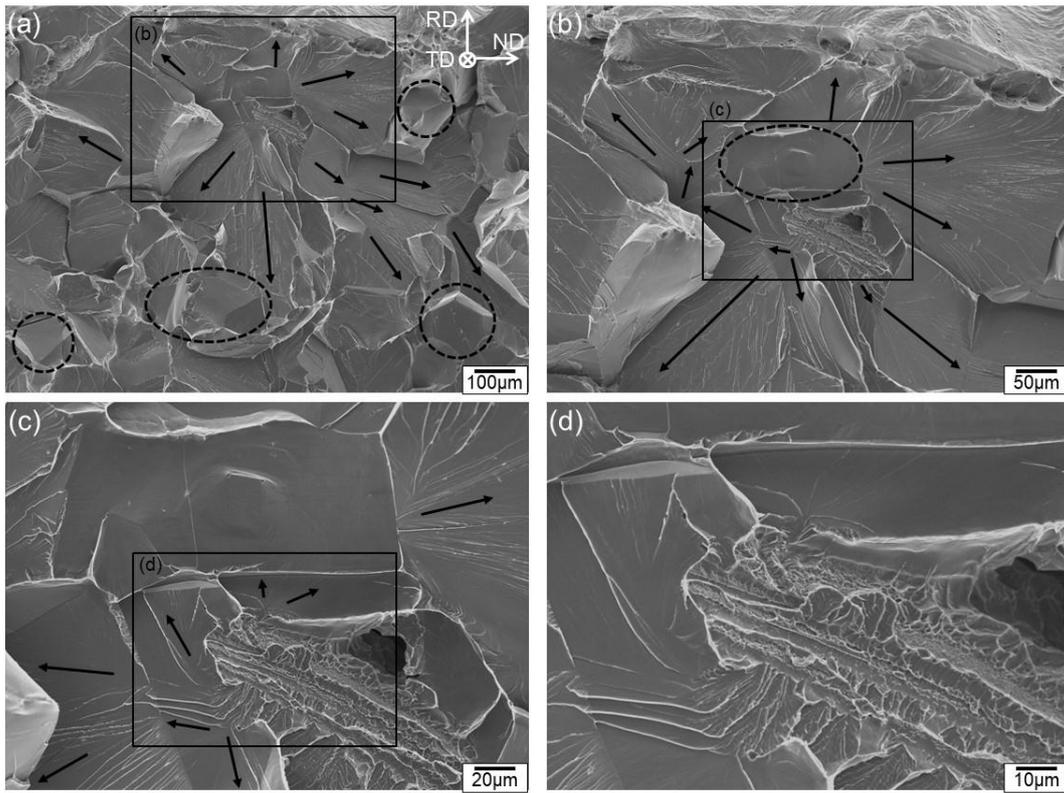


Fig. 3-15. SEM micrographs showing fracture surface and fracture initiation points of LN steel: a) SEI showing both fracture river pattern and grain-boundary fracture; b) magnified micrograph of b) in a); c) brittle fracture initiation point accompanied by ductile sheared area; d) magnified micrograph of d) in c).

3.5 結言

鋼の靱性に及ぼす C および N の量と存在状態の影響について、基礎的な研究を行った。C と N をそれぞれ最大で約 170, 110ppm 含み粒径 58-175 μm のフェライト組織鋼を用いて、評価を行った。得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) C が幅 1 μm 程度の粗大セメンタイトとして粒界に存在する場合には、同量の C が固溶している場合や粒内で厚さ約 0.1 μm の微細セメンタイトとして存在する場合に比べて、靱性が著しく劣化する。靱性劣化の原因を調査するため破面観察を行った結果、へき開破壊の起点は粒界セメンタイトであることを確認した。さらに、サブクラック周辺の観察を行った結果、サブクラックが生じた粒界セメンタイト近傍のマトリックスは、セメンタイトのない粒界近傍に比べて転位が多く存在し、明らかに結晶方位回転が生じていることを確認した。これらは、従来報告のあるパイルアップモデルを実験的に裏付けるものと考えられる。
- (2) C が長さ約 0.2 μm の粒内セメンタイト (および幅約 0.1 μm の粒界セメンタイト) として存在する場合には、C が固溶や粗大な粒界セメンタイトとして存在する場合と比較して、最も靱性が優位である。粒内セメンタイト鋼のへき開破壊起点は、変形双晶に起因する延性破面領域であり、微細な粒内セメンタイトや粒界セメンタイトは脆性破壊の起点になりにくいと考えられる。
- (3) 微量の固溶 C の存在は粒界破壊を抑制するが、それ以上の固溶 C は、C が粒内セメンタイトを形成する場合よりも靱性をやや劣化させる。これは固溶 C の存在により転位易動度が低下し双晶の発生が助長された結果、変形双晶起因のへき開破壊が生じやすくなった可能性を示唆する。ただし、固溶 C による靱性低下は、固溶 N のものよりも小さい傾向がある。これは固溶 C を含む鋼の粒界凝集エネルギーが、固溶 N を含む鋼のものよりも大きいことが一因と考えられる。

3.6 参考文献

- 1) C.J. McMahon Jr. and M. Cohen: *Acta Metall.*, 13(1965), 591.
- 2) E. Smith: Proc. Physical Basis of Yield and Fracture, Institute of Physics and Physical Society, Oxford, (1966), 36.
- 3) N.J. Petch: *Acta Metall.*, 34(1986), 1387.
- 4) S. Suzuki, M. Obata, K. Abiko and H. Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, 70(1984), 2262. (in Japanese)
- 5) H. Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, 79(1993), N754. (in Japanese)
- 6) B.E. Hopkins, M. Sc., H.R. Tipler and B. Met.: *J. Iron Steel Inst.*, 177(1954), 110
- 7) J. Tanaka and T. Kitada: Preprint of the National Meeting of JWS, 23(1978), 96. (in Japanese)
- 8) Y. Imai: *Tetsu-to-Hagané*, 51(1965), 2336. (in Japanese)
- 9) B. Mintz: *J. Iron Steel Inst.*, 211(1973), 433
- 10) I. Codd and N.J. Petch: *Philos. Mag.*, 5(1960), 30
- 11) F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, 43(1979), 1068.
- 12) F.B. Pickering: Proc. Toward Improved Ductility and Toughness, Climax Molybdenum Co., Kyoto, (1971), 9.
- 13) W. Pitsch: *Acta Metall.*, 10 (1962), 79.
- 14) T. Ohmura, T. Hara and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, 49(2003), 1157
- 15) P. Bowen, S.G. Druce and J.F. Knott: *Acta Metall.*, 34(1986), 1121.
- 16) N.J. Petch: *Progress in Metal Physics*, 5(1954), 1.
- 17) A.H. Cottrell: *Trans. AIME*, 212(1958), 192.
- 18) N.J. Petch: *Philos. Mag.*, 3(1958), 1089.
- 19) K. Shibanuma, S. Aihara and S. Ohtsuka: *Tetsu-to-Hagané*, 99(2013), 582. (in Japanese)
- 20) D. Hull: *Acta Metall.*, 8(1960), 11.
- 21) R. Honda: *J. Phys. Soc. Japan*, 16(1961), 1309.
- 22) T. Sakaki and T. Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, 59(1973), 955. (in Japanese)
- 23) N. Narita, K. Higashida and H. Kita: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 36(1987), 854.

- 24) A. Gilbert, G.T. Hahn, C.N. Reid and B.A. Wilcox: *Acta Metall.*, 12(1964), 754.
- 25) J.M. Berry: *Trans. ASM*, 51(1959), 556.
- 26) G.T. Hahn, B.L. Averbach, W.S. Owen and M. Cohen: Proc. Int. Conf. on fracture in Swampscott, M.I.T. and John Wiley and Sons, (1959), 91.
- 27) M. Yamaguchi: *Materia Jpn.*, 54(2015), 110. (in Japanese)
- 28) B. Lüthi, L. Ventelon, D. Rodney and F. Willaime: *Comp. Mater. Sci.*, 148(2018), 21.

第4章 フェライト組織鋼の延性に及ぼすCの存在状態の影響

4.1 緒言

第1章で述べたように、高張力鋼の機械的性質には、鋼中Cの制御が極めて重要である。しかし、高張力鋼のマイクロ組織は一般的に非常に複雑でありC量とともに変化するため、Cの影響のみを抽出して調査することは困難である。したがって、本研究では、マイクロ組織が単純なフェライト単相鋼を用いて、結晶粒径、転位密度などのマイクロ組織を一定に保ち、Cの状態のみを変化させた試料を用いて研究を実施した。

鋼中の固溶Cの存在は、室温での引張変形中に動的ひずみ時効(DSA)を発生することと、局部伸びを低下させることが報告されている^{1,4)}。Cが微細な粒内セメンタイトとして析出すると、粒界セメンタイト鋼と比べて、降伏強度が増加し、均一伸びが低下する^{2,3)}。一方、粗大な粒界セメンタイトは、1 μm未満の微細な粒内セメンタイトを有する鋼と比較して、セメンタイト周囲でボイド形成が容易かつ迅速に生じ、それらの合体により、局部伸びが低下することが報告されている^{2,3)}。

小山ら⁵⁾は、走査型電子顕微鏡(SEM)のその場観察を実施し、単純引張および繰り返し荷重試験中のクラック形成とそれに及ぼすセメンタイト形態の影響を調査した。単純引張試験の場合、粒界セメンタイトが存在するとクラックの発生やボイドの形成が確認されたが、粒内セメンタイトを含む試験片においても、粒内ですべりが局在化することにより粒界亀裂が観察された⁵⁾。このような鋼の延性に及ぼすCの存在状態の影響に関するメカニズムは、固溶状態のCの影響も含めた体系的な研究によって、さらに解明できる余地がある。したがって、本研究は、低炭素鋼であるFe-0.017mass%C(以下、%)のフェライト単相鋼を用いてCの存在状態を変化させることで、延性に及ぼすCの影響に関するメカニズムをさらに詳細に解明することを目的とした。本研究では、引張試験の応力-ひずみ曲線と引張破断試験片のボイド形成の解析を行った。さらに、引張変形に伴う転位密度や転位下部組織の変化を評価するために、X線ラインプロファイル解析と透過型電子顕微鏡(TEM)観察を実施した。

4.2 実験方法

本章で使用する鋼種の化学組成を Table 1 に示す。真空溶解にて、0.05%Al を添加したインゴットを溶製し、AlN をピンング粒子として活用することにより結晶粒径を制御した。1050°Cで1 h 加熱したインゴットを、 γ (オーステナイト) 域で厚さ 13 mm 厚まで熱間圧延し、室温まで空冷した。フェライト組織鋼の平均粒径は約 50 μm であった。幅 120 mm、長さ 200 mm、厚さ 13 mm の圧延鋼板を切り出し、これに Fig. 4-1a, b, c に示す熱処理を施した。これらの熱処理は、700°Cで1 h の熱処理により、一旦 C を全量固溶させた後、C の存在状態を変化させるものである。Fig.4-1a は、C を固溶状態に保つために、700°Cから氷塩水にて急冷する熱処理である。700°Cから急冷された S1 鋼と、600°Cから急冷された S2 鋼は、S1 鋼の方がより多くの固溶 C 量を含むと予想される。なお、急冷後の S1 鋼は、C の拡散を防ぐために、切断や研削などの加工工程の時間を除いて -20°C未満の冷凍庫に保持した。微細粒内セメンタイトとして C を析出させ、固溶 C を極力低減させるための熱処理を Fig. 4-1b に示す。700°Cから氷塩水にて急冷した試料を 450°Cで時効した M1 鋼、225°Cで時効した M2 鋼はいずれも粒内に微細なセメンタイトを含むが、比較的低温で時効させた M2 鋼の方がより微細な粒内セメンタイトが高密度に析出すると考えられる。なお、固溶 C 量を極力少なくするために、上記のように時効処理した試料は、その後 200°Cで 24 h の追加の時効処理を施した。粗大な粒界セメンタイトを析出させ、固溶 C 量を極力低減させるための熱処理を Fig. 4-1c に示す。700°Cで 1 h 保持後空冷し 600°C に達した時点で同温度で 10 min 保定後 600°C から炉冷した B1 鋼は、420°Cから炉冷した B2 鋼よりも粗大な粒界セメンタイトが析出すると推測される。

引張試験片は、平行部寸法 25 mm (長さ) \times 14 mm (幅) \times 12 mm (厚さ) のサイズを有し圧延方向に採取し、ひずみ測定はゲージ長さ 24 mm としてひずみ計を用いて行った。公称ひずみ速度は $6.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。破断した試験片のくびれ挙動とボイド形成を調査するため、破断した試験片の幅方向中央で板厚方向に平行な断面を現出し、研磨した試験片表面の観察を行った。

引張変形に伴う転位密度の変化に加えて転位の配列状態や性格割合 (刃状成分とらせん成分) の変化を評価するため、Ungár ら⁹⁾により考案された X 線ラインプロファイルの解析を行った。

Yonemura ら⁷⁾は、この X 線ラインプロファイル解析手法を適用し、Ni-20%Cr 合金の冷間圧延後の転位密度と転位下部組織を評価しており、陽電子消滅実験や TEM を用いた解析も併用して、本手法の妥当性を評価している。本研究では、引張変形時の転位挙動に及ぼす C の状態の影響を調べるために、X 線ラインプロファイル解析と TEM 観察による評価を行った。X 線回折測定は、リガク製 ULTIMA-III を使用し、汎用的な焦点光学系で Cu 波長(40kV, 40mA)を用いて測定した。回折角 140°までに観測される面指数 {110}、{200}、{211}、{220}、{310}、および {222} の 6 つの回折プロファイルは、*pseudo-Voigt* 関数によるフィッティングで $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線のピーク分離を行った。さらに、観測される回折強度は、装置と真のプロファイルに起因する関数の畳み込み (Convolution) であり、真のプロファイル関数を得るため、結晶性が良く粒径が細かく均一な LaB_6 (NIST SRM 660b) を用いて補正した。弾性異方性に基づいた *modified-Williamson-Hall* 法と *modified-Warren-Averbach* 法を併用した X 線ラインプロファイル解析 (X-ray Line Profile Analysis : XLPA) 法^{6,7)}を用いて、転位密度、転位のひずみ場の大きさ、そして刃状/らせん転位の成分比の定量的な評価を実施した。一方、引張変形時の転位下部組織の発達について直接観察するため、引張試験の途中止めサンプルから採取した薄膜の TEM 観察を行った。TEM 観察においては、引張ひずみ量 5%の試料を作製し、転位のバーガースベクトルを $g \cdot b=0$ の条件に基づいて判定し、観察される 1 本 1 本の転位の性格を TEM により調査した。ここで、 g は回折ベクトルであり、 b はバーガースベクトルである。

Table 4-1 Chemical compositions of the steel used (mass%).

*: massppm

C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	Al	B*	N*	O*
0.017	<0.003	<0.003	<0.002	<0.0003	<0.003	<0.002	0.052	<3	9	15

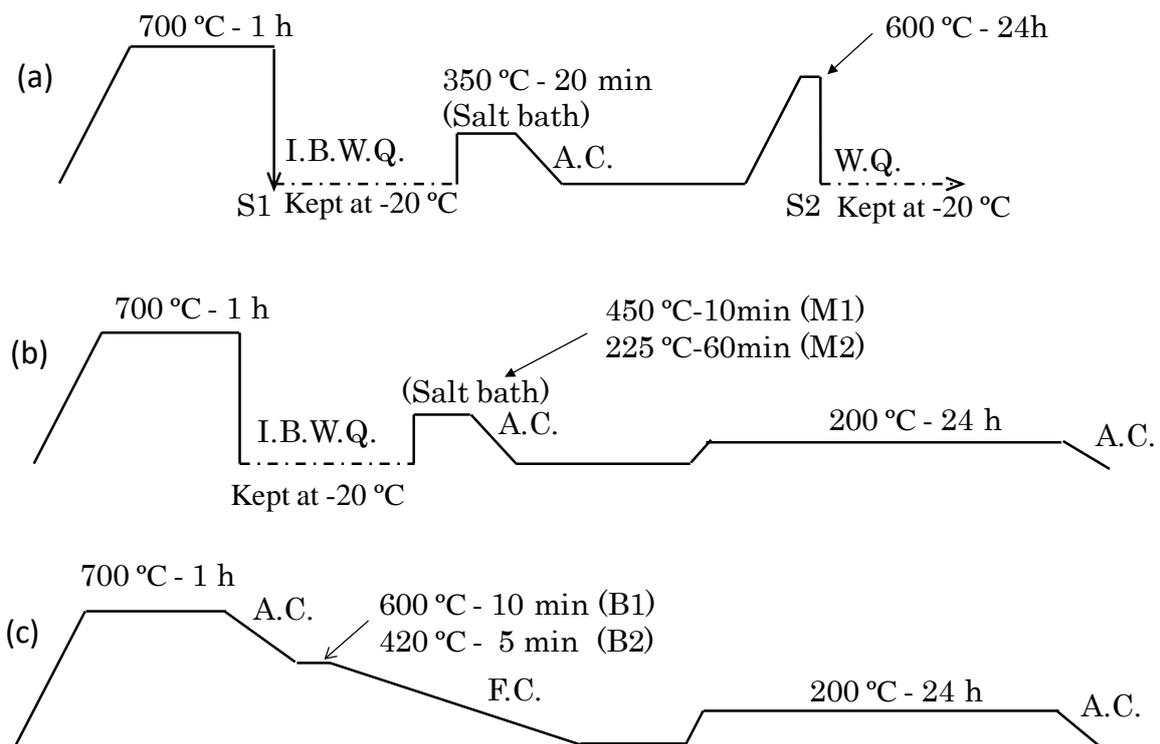


Fig. 4-1 Heat treatments to change the states of carbon: a) Solute carbon (S1, S2); b) transgranular cementite (M1, M2); c) intergranular cementite (B1, B2). I.B.W.Q.: iced-brine-water quenching, W.Q.: water quenching, A.C.: air cooling

4.3 実験結果

4.3.1 ミクロ組織と C の存在状態

供試鋼のミクロ組織を Fig. 4-2 に示す。セメンタイトを現出させるために、電解腐食 (SPEED) 法⁸⁾によってエッチングされた試験片を SEM 観察試料とした。700 °Cで急冷した S1 鋼は、セメンタイトを示す白いコントラストが認められず、C が固溶状態で存在することを示唆する。ただし、粒界にはわずかに点状の白いコントラストが観察され、一部の粒界には微細セメンタイトが存在する可能性がある (Fig. 4-2a)。これは、13 mm 厚の鋼板の焼入れ中に C が粒界に拡散し、その結果、一部の粒界で C が偏析、あるいはセメンタイトが析出したものと推測される。700°Cから急冷した S1 鋼の固溶 C 量は 170mass ppm (以降 ppm) と予想されるが、600°Cから急冷した S2 鋼の固溶 C 量は Fe-C 状態図から約 80ppm で、残りは微細な粒内セメンタイトであると考えられる。また、700°Cから急冷した鋼板を 450°Cで時効した M1 鋼は、粒界近傍の析出物のない領域 (PFZ; Precipitation Free Zone) を除いて、平均サイズ 0.6 μm および平均間隔 1.5 μm の微細な粒内セメンタイトが組織全面に観察された (Fig. 4-2b)。225°Cで時効した M2 鋼は、M1 鋼と比較して、より微細な粒内セメンタイトが高密度に分散することを確認した。700°Cから空冷し、600°Cから炉冷した B1 鋼は、厚さ約 1.5 μm 、長さ 10 μm の粗大な粒界セメンタイトの存在が確認された。

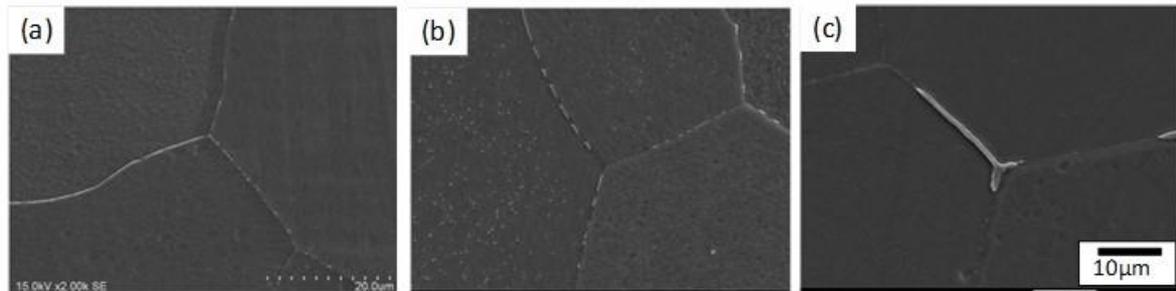


Fig. 4-2 SEM micrographs showing the states of carbon: a) Solute carbon (S1 in Fig. 4-1); b) transgranular cementite (M1 in Fig. 4-1); c) intergranular cementite (B1 in Fig. 4-1)

4.3.2 引張特性

公称応力-公称ひずみ曲線に及ぼす C の存在状態の影響を Fig. 4-3 に示す。また、引張特性値に及ぼす C の存在状態の影響を Fig. 4-4 および 4-5 に示す。強度に及ぼす影響が小さいと予想される粒界セメンタイト析出鋼 (B1 鋼および B2 鋼) は、純鉄の引張特性に近いと想定されるため、これらの材料の強度を基準に評価する²⁾。なお、粒界セメンタイトの析出サイズは B2 鋼の方が若干小さいが、B1 鋼と比較して応力-ひずみ曲線にはほとんど差は認められなかった。これは、粒界粗大セメンタイトが強度にほとんど影響しないことを支持する。セメンタイトを結晶粒内に微細に析出させた M1 鋼、M2 鋼は、B1 鋼と比較し降伏強さが上昇する。また、降伏強さの増加量はセメンタイトが微細かつ高密度に析出した M2 鋼の方が若干大きい。また、Fig. 4-5 から明らかのように、粒内セメンタイト鋼は粒界セメンタイト鋼と比較して一様伸びが低下する。しかし、全伸びは増加しており、これは粒内に微細にセメンタイトを析出させた場合には局部伸びが向上することを示唆する。また、M1 鋼と M2 鋼の比較から、粒内セメンタイトが微細なほど一様伸びが低下し、局部伸びはほとんど変化しないため、一様伸びの変化に応じて全伸びが低下することがわかる。固溶 C が多量に存在する場合は、C が析出状態の場合と降伏挙動が異なる。すなわち、粒界セメンタイト鋼あるいは粒内セメンタイト鋼は明確な上降伏点を示したのに対し、水冷し固溶 C を多量に含む S1 鋼、S2 鋼は連続降伏を示す傾向がある。また、S1 鋼と S2 鋼の 0.2 %耐力は粒内にセメンタイトが微細に析出した材料と概ね同等である。しかし、固溶 C を多量に含む材料は著しく加工硬化し、加工硬化量は固溶 C 量の増加とともに大きくなることが認められる。その結果、引張強度も固溶 C 量の増加とともに高い値を示す傾向にある。固溶 C を多量に含む鋼の一様伸びは、粒内セメンタイト鋼よりも優れているが、粒界セメンタイトを含む試験片ほど大きくはない (Fig. 4-5)。一方で、固溶 C を多量に含む鋼の全伸びは著しく低く、これは固溶 C が局部延性を大幅に低下させることを意味する。

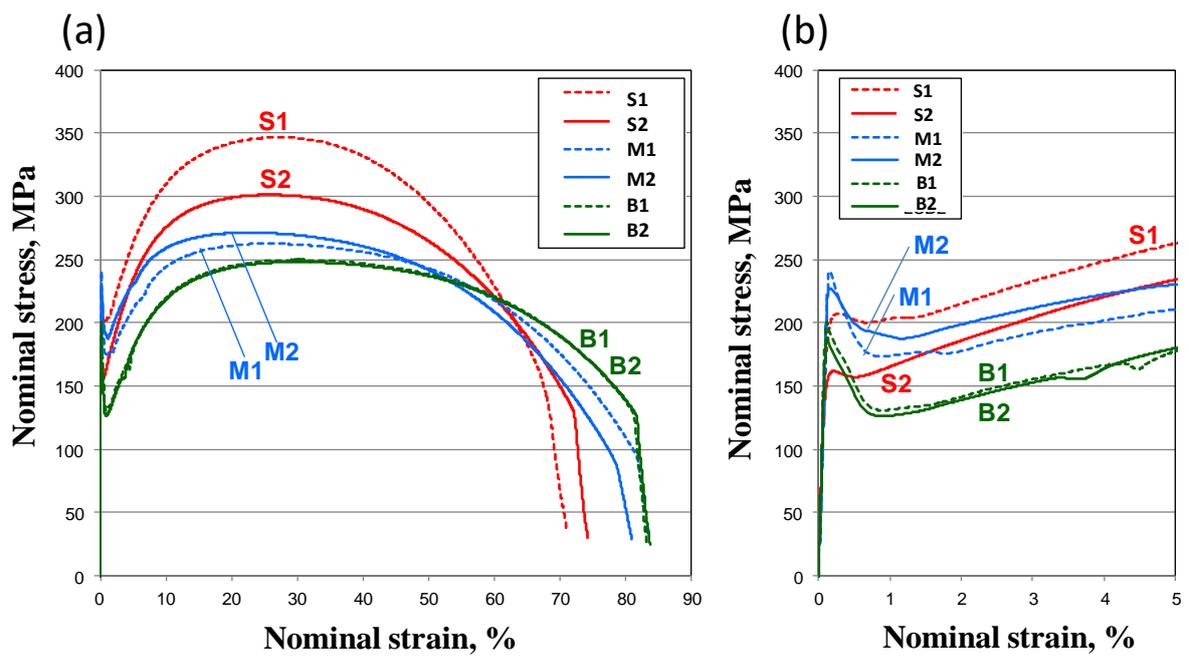


Fig. 4-3 Nominal stress–strain curves of specimens with the different states of carbon: a) Whole stress–strain curves; b) enlarged curves near the yield point

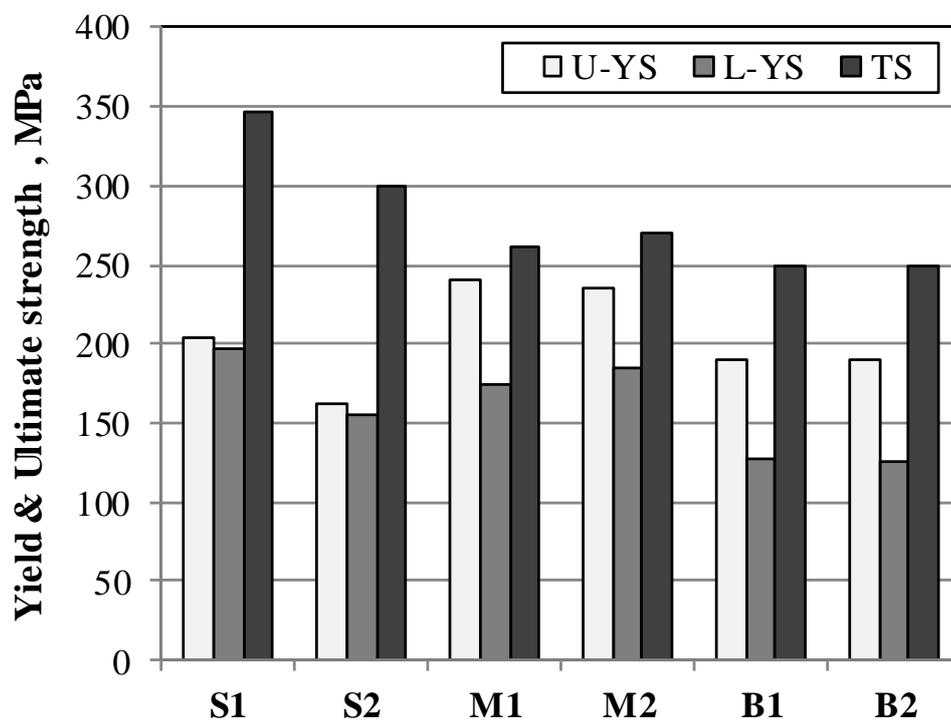


Fig. 4-4 Influence of the states of carbon on the upper and lower yield strength (*U-YS* and *L-YS*, respectively) and the ultimate tensile strength (*TS*). S1, S2, M1, M2, B1, and B2 stand for the states of carbon shown in Fig. 4-1.

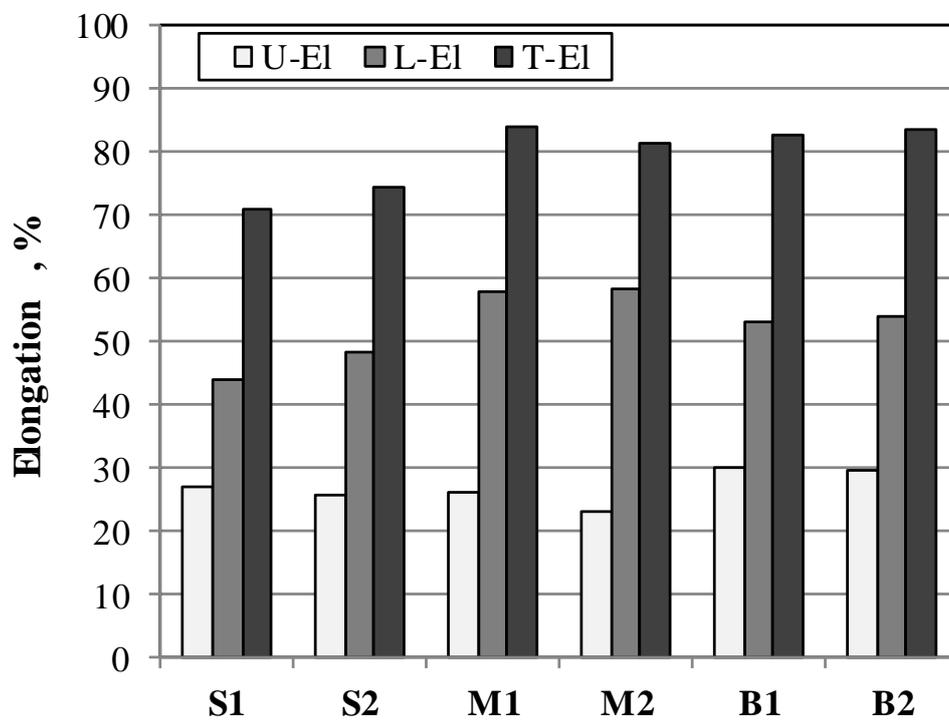


Fig. 4-5 Influence of the states of carbon on uniform elongation (*U-EI*), post-uniform elongation (*L-EI*) and total elongation (*T-EI*). S1, S2, M1, M2, B1, and B2 stand for the states of carbon shown in Fig.4-1.

4.3.3 ボイド形成とくびれ発生挙動

上述の局部延性挙動を理解するため、引張破断した材料の破断部近傍において、マクロな形状変化とボイド形成を調査した。破断部近傍の低倍の光学顕微鏡写真を Fig.4-6 に示す。粗大な粒界セメンタイトを含む B2 鋼は比較的小さい絞りで破断に至る (Fig. 4-6c)。一方、結晶粒内に微細なセメンタイトを含む M2 鋼は大きな絞りを示した (Fig. 4-6b)。固溶 C を多量に含む S1 鋼の絞りは、これらの中間の値である (Fig. 4-6a)。粗大粒界セメンタイトを有する B1 鋼では、試験片断面においてボイドが多数形成していることが認められ、ひずみ量の増加と共にボイドの数およびサイズが増し、破断部近傍ではこれらが成長・合体することで多くの凹凸を持った破面を呈する。一方、微細なセメンタイトを密に含む M2 鋼では、ボイドの発生・成長・合体が遅れ、破断までに大きな絞りを示すとともに、破面も小さな凹凸状を呈する。固溶 C を多量に含む S1 鋼では、ボイドが形成するひずみ量は M2 鋼よりは小さく、B1 鋼よりは大きいと判定できる。S1 鋼においては、ボイドの数は少ないが一つ一つのサイズが大きい特徴があり、破断面では大きな凹凸を呈する特徴がある。そこで、板厚の減少量が同一の 25%での引張ひずみ (Fig.4-6 の破線の位置) におけるボイドの面積率を、C の存在状態が異なる各鋼種について評価した。ボイドの面積率が最も大きい鋼種は粒界セメンタイト鋼であり ($f_{\text{void}} = 2.3\%$)、最小 ($f_{\text{void}} < 0.01\%$) は粒内微細セメンタイト鋼である (Fig. 4-6)。また、Fig. 4-7 は、破断面近くの巨視的な形状変化を示しており、粒内セメンタイト鋼の絞りが最も大きく、粒界セメンタイトを含む試験片の絞りが最も小さいことがあきらかである。この傾向は、Fig. 4-6 に示した絞りの結果と一致する。

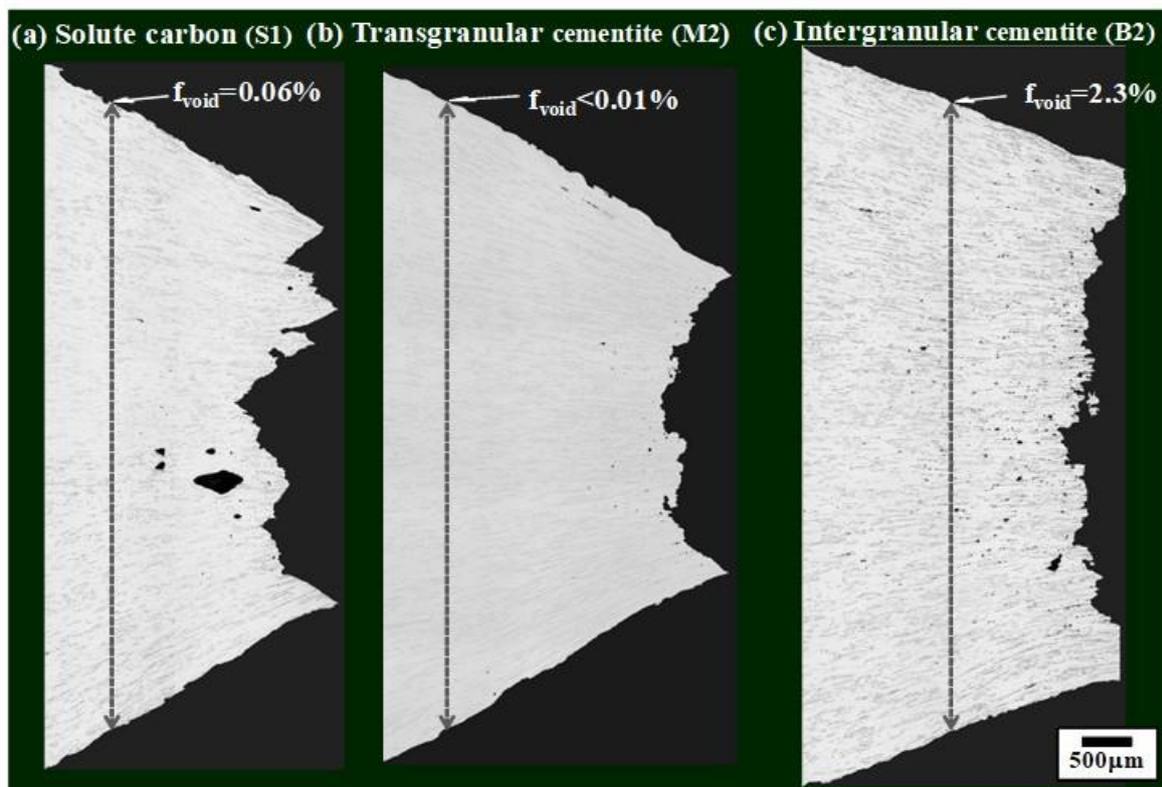


Fig. 4-6 Optical micrographs showing the difference in necking and void formation behaviors with the states of carbon in ductile fractured specimens. The fraction of void (f_{void}) is shown where the amount of thickness strain is 25%, irrespective of specimen.

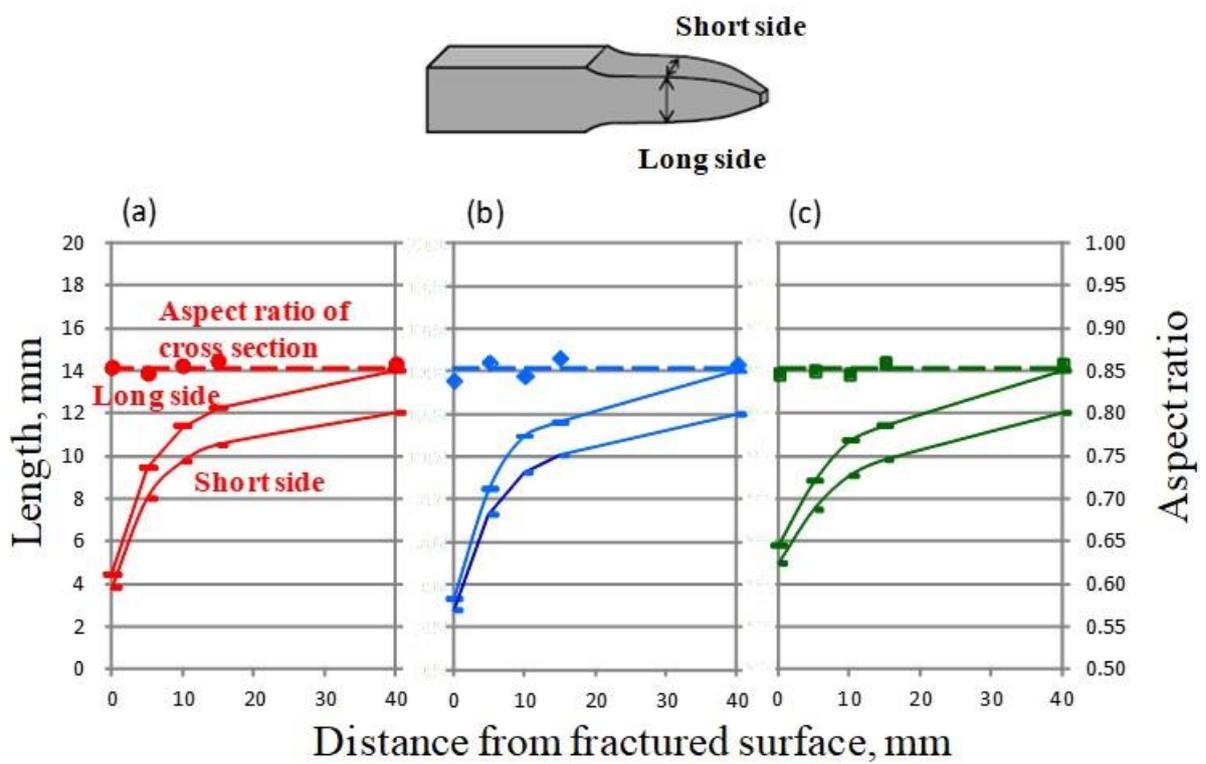


Fig. 4-7 Influence of the states of carbon on the macroscopic changes in the shape of ductile fractured specimen: a) Solute carbon (S1); b) transgranular cementite (M2); c) intergranular cementite (B2)

4.3.4 引張試験途中止めサンプルの X 線ラインプロファイル解析

供試鋼のひずみ増加に伴う転位密度や転位下部組織の変化を、X 線ラインプロファイル解析により評価した。その結果を、Fig.4-8, 4-9 に示す。Fig. 4-8a, b はそれぞれ転位密度 (ρ) と転位配列を示すパラメーター (A) の変化を示し、Fig. 4-9a, b はらせん転位と刃状転位の相対比を表すパラメーター (q) とそれぞれの転位の密度変化を示す。ここで、 A 値が小さいほど転位下部組織中の転位の再配列が進んでいることを意味し、 q 値が大きいほどらせん転位の割合が高いことを意味し、 q が 2.65 の時にはらせん転位に、また q が 1.37 の時には刃状転位になっていることになる。さらに、引張ひずみが 20%の時の解析結果の値を Table 4-2 にまとめて示す。いずれの鋼種も、ひずみ増加とともに転位密度が増加し、その増加は特に固溶 C を含む S1 鋼で顕著である (Fig. 4-8a)。この傾向は、Fig. 4-3 に示す S1 鋼の応力-ひずみ曲線で顕著な加工硬化が認められた結果と一致する。転位の配列状態を表すパラメータ A (Fig. 4-8 b) は、ひずみの増加とともに増加し、転位がランダムな配列へと変化する傾向を示す。ただし、固溶 C を含む S1 鋼は、他の鋼種に比べて A 値が大きい傾向があり、転位の配列が最もランダムであることを示唆する。逆に、粒界セメントイトを含む B2 鋼は、 A 値が小さく、転位の再配列が進んだセル状の転位下部組織を形成すると予想できる。転位成分に関連するパラメータ q は、いずれの鋼種もひずみの増加とともに減少する傾向にある (Fig. 4-9 a)。すなわち、C の存在状態によらず、刃状転位の割合が引張ひずみの増加とともに増加しており、bcc 金属ではらせん転位の移動が困難なためらせん転位が変形を律速するという従来知見による予想とは異なる。しかし、Fig. 4-9b に示すように、変形の初期段階では鋼種に関わらずらせん転位密度は刃状転位密度より数倍高く、その後刃状成分の増加が著しい。また、20%の引張ひずみでの転位成分毎の転位密度を調べると、Table 4-2 に示すように、固溶 C を含む S1 鋼で刃状転位密度が最も高い値を示すことが認められる。すなわち、固溶 C を含む S1 鋼では、刃状転位密度が引張ひずみとともに大きく増加し、一方でらせん転位密度は 5%ひずみで最大に達し、さらにひずみを加えると再び減少する挙動を示した。この挙動については、4.4 で考察する。

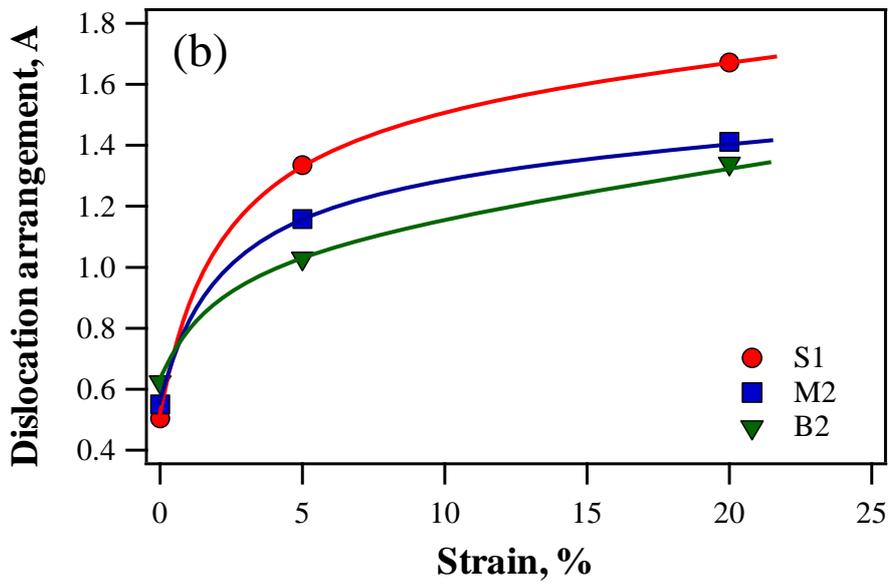
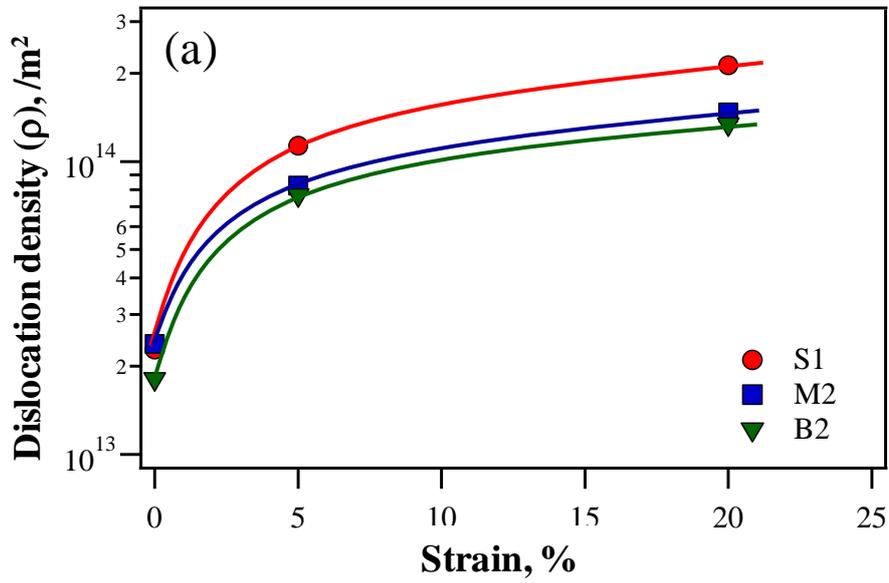


Fig. 4-8 Changes in a) the dislocation density (ρ) and b) dislocation arrangement parameter (A) with tensile strain in the specimen with the different states of carbon.

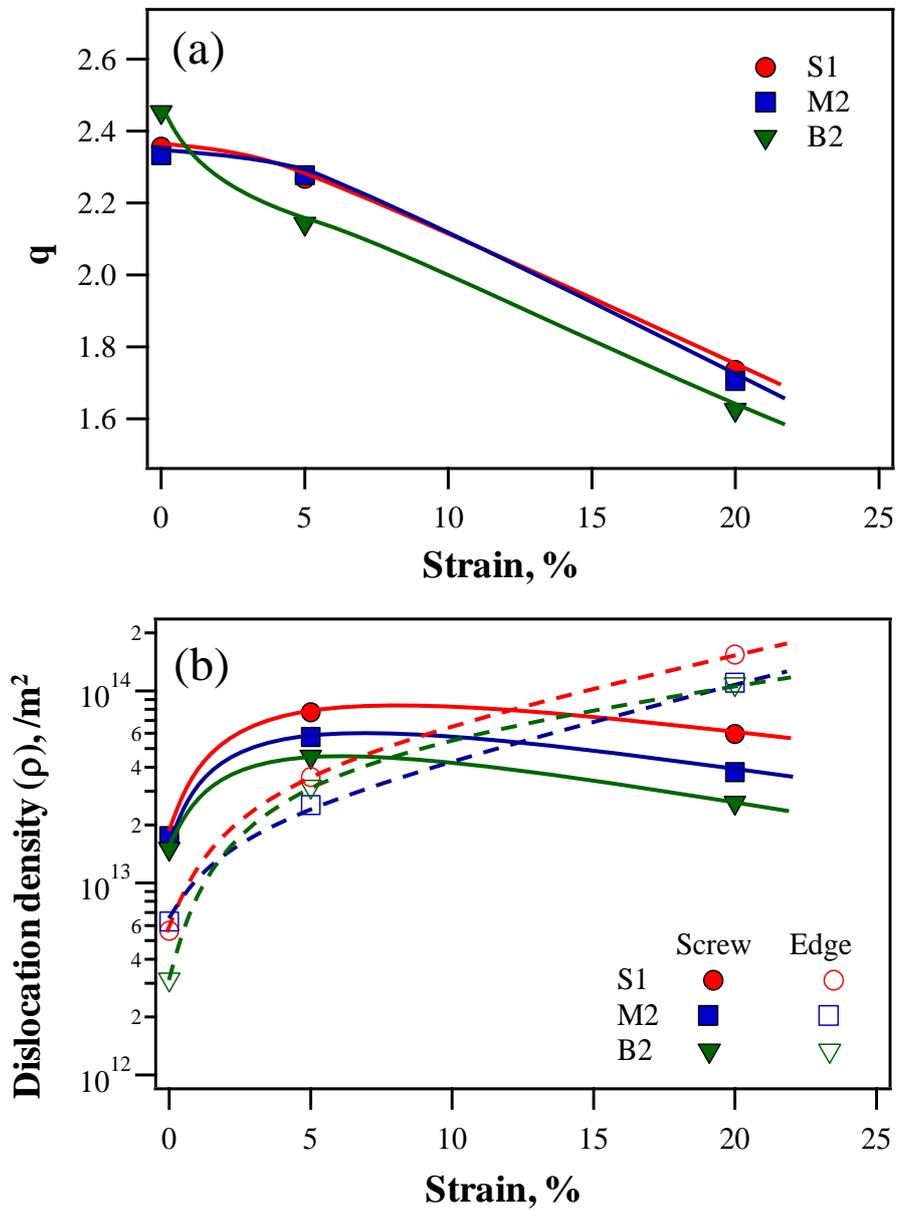


Fig. 4-9 Changes in a) the dislocation character parameter (q) and b) screw/edge dislocation density with tensile strain in the specimen with the different states of carbon.

Table 4-2 Dislocation density (ρ), dislocation arrangement parameter (A), dislocation character parameter (q), fraction of screw dislocation (FOS) and dislocation densities with edge (ρ_{edge}) and screw (ρ_{screw}) components as a function of the states of carbon after 20% tensile strain.

	ρ	A	q	FOS, %	ρ_{edge}	ρ_{screw}
Solute carbon (S1)	2.13×10^{14}	1.67	1.74	27.9	1.53×10^{14}	5.94×10^{13}
Transgranular θ (M2)	1.47×10^{14}	1.41	1.71	25.6	1.09×10^{14}	3.76×10^{13}
intergranular θ (B2)	1.34×10^{14}	1.34	1.62	19.4	1.08×10^{14}	2.60×10^{13}

θ :cementite, FOS: fraction of screw dislocation

4.4 考察

4.4.1 強度に及ぼす C の存在状態の影響と転位挙動について

フェライト単相鋼における降伏強さは、本研究において結晶粒径は一定であるので、固溶 C による固溶強化とセメンタイトによる析出強化が支配因子となる。一方、粒界強化は C の粒界偏析の度合いによって変化することが予想されるが⁹⁾、いずれの鋼種も C の粒界偏析が存在すると考えられるため、C の存在状態による差はないと仮定する。本研究の粒内微細セメンタイトサイズと間隔はそれぞれ 0.5 μm と 1 μm 程度であるため、析出強化は Orowan 機構によると考えられる。Orowan 機構による析出強化代 $\Delta\sigma$ は、 $\Delta\sigma = 2Gb/\lambda$ と表され、セメンタイトの間隔 1 μm を λ に代入すると $\Delta\sigma$ は約 40 MPa となる。ここで、G は剛性率 (80 GPa)、b はバーガースベクトル (0.248 nm) である。粒界に析出した粗大なセメンタイトは強度には寄与しないと考えられ、微細粒内セメンタイトによる降伏応力の強化量約 40 MPa は、Fig. 4-4 の粒内セメンタイトを含む M2 鋼と粒界セメンタイトを含む B2 鋼の降伏応力の差と概ね一致する。すなわち、粒内微細セメンタイトによる降伏応力の増加は Orowan 機構で概ね説明可能と言える。さらに、固溶 C による固溶強化の実験データ²⁾から、固溶 C 量を 170ppm 含む S1 鋼と 80ppm 含む S2 鋼の降伏強度の差 50 MPa も定量的に説明ができる。

降伏後の加工硬化代は、Bailey-Hirsh の式 $\Delta\sigma = \alpha Gb(\rho)^{1/2}$ で評価できる。ここで、 ρ は転位密度、 α は 0.5 程度の定数である。Fig. 4-8a に示すように、固溶 C は転位密度を著しく上昇させる結果、加工硬化が大きくなると予想される。Fig. 4-8a の S1 鋼と B2 鋼の 20% 引張変形後の転位密度の差を用いて、Bailey-Hirsh の式に基づいて流動応力の増加量を見積もると、加工硬化量で約 30 MPa の差をもたらすことが予測される。実際の加工硬化量の差は約 25 MPa であり、Bailey-Hirsh の式による予測値は概ねこれと一致する。

常温での通常のひずみ速度 ($< 10^{-2} \text{s}^{-1}$) での変形においても固溶 C に起因する動的ひずみ時効が生じる可能性がある¹⁾と阿部らは報告した。すなわち、動的ひずみ時効条件下では、運動する転位とほぼ同じ速度で拡散する C が、転位と動的に相互作用を持ち、大きな加工硬化を示す。通常の

変形速度では、常温においては転位の移動速度の方が速い。しかし、転位の移動速度は、セルを形成し始めると場所により大きくことなり、大きな分布を持つと考えられる。したがって、常温においても、固溶 C は加工硬化を著しく上昇させると考えられる。また、加工硬化量は固溶 C 量の増加に伴い大きくなるため、S2 鋼の加工硬化より S1 鋼の方が大きくなったと考えられる。X 線ラインプロファイル解析により、固溶 C の多い S1 鋼は、ひずみの増加に伴い転位密度が顕著に増加することも判明しており、上記の考えが支持される (Fig. 4-8a)。このとき、転位成分の変化 (q) に対しては C の存在状態の影響はなかったが、 A 値はひずみ量とともに増加するが、固溶 C の多い S1 鋼で最も増加することを確認した。すなわち、C の存在状態に依らずひずみ量の増加とともに転位は不規則な配列を取ろうとするが、その傾向は固溶 C が大きい S1 鋼で顕著である。対照的に、粒界に粗大なセメンタイトが存在する B2 鋼ではその傾向が小さく再配列が生じ易くなることが示唆される。おそらく、固溶 C によって動的ひずみ時効が生じる場合にはセルの発達が抑制される。一方、粒界セメンタイト鋼では実質的に粒内は純鉄であるため安定なセル組織が発達したためと推察される。また、粒内セメンタイトは転位の移動の障害になるので、変形初期においては転位密度の増加に寄与する。さらに、このような粒内セメンタイトは転位配列にも影響を与えることが予想され、Fig. 4-8 に示した粒内セメンタイト (M2 鋼) のパラメータ A は、固溶 C (S1 鋼) と粒界セメンタイト (B2 鋼) の中間になったと推察される。

転位成分のパラメータ q は、C の状態に関係なく、引張ひずみの増加とともに減少する。これはすなわち、ひずみの増加に伴い刃状転位密度が、らせん転位密度よりも大きく増加することを示す。特に固溶 C を含む S1 鋼は、刃状転位の密度が、らせん転位密度よりも支配的である傾向を示した (Table 4-2)。

上記の X 線回折による転位密度や転位配列の評価結果を、実際に引張変形した材料の TEM による転位組織の観察結果 (Fig. 4-10) と比較検討した。すなわち、C が固溶状態にある場合 (Fig. 4-10a, b) は、その他の場合と比較して、転位密度が最も高く、また転位は比較的均一に分布し転位のパターン化が遅れていることが確認できる。この点は、既に述べた X 線回折の解析結果と一致する。また、C が粒内セメンタイトとして存在する場合には、ひずみ量が低い場合にはセメンタイトは転位の移動の障害となり、それに基づき転位セルが形成される (Fig. 4-10c, d)。また、C が

粒界セメンタイトとして存在する場合には粒内は実質的に純鉄となり、この場合には、きわめて明瞭な転位セルが発達しセル内の転位密度は低い (Fig. 10c, d)。このような転位下部組織の変化は、転位成分の影響を受けて形成された結果と考えられる。すなわち、ひずみ量の増加と共に易動度の低いらせん成分が大きく影響することが考えられる。本研究では、固溶 C を多量に含む鋼の場合には、交差すべりが困難となるため交差すべりできない刃状成分が、一方純鉄の場合には交差すべりが可能ならせん成分が多くなると予想した。しかし、X 線回折によるラインプロファイル解析では、鋼種に依らずひずみ量の増加に伴い刃状成分が増加し、らせん成分は 5% で最大になり減少した。また、Table 3 に示したように、20% ひずみ量では固溶 C を多量に含む鋼において最も刃状転位密度は高いが、らせん転位の割合も最も高い。仮説からの乖離の原因については、今後の課題である。

最高荷重は、粗大な粒界セメンタイト鋼が最も低く、続いて粒内セメンタイト鋼であり、固溶 C 鋼では最も高くなる。これは、ボイド形成機能と関係すると思われる。すなわち、粗大粒界セメンタイト鋼では、セメンタイトとマトリックスの界面に大きなひずみが蓄積したり、界面が剥離したりする。その結果、早期にボイドが形成するため、最高荷重が低下すると思われる。微細粒内セメンタイト鋼ではひずみの集中が低下しボイド形成が遅れるため、最高荷重が高くなる。一方、固溶 C 鋼は、加工硬化が高く、硬質第二相が存在しないため、局所的な応力集中が生じにくく、最高荷重が高くなったものと予想した。

転位下部組織の形成挙動に及ぼす C の存在状態の影響について、上述の X 線ラインプロファイル解析結果を検証するため、ひずみが 5% および 20% の試験片に対して、TEM による転位の直接観察を実施した。固溶 C を含む S1 鋼は、比較的転位密度が高く、また均一な転位分布を示し (Fig. 4-10 a, b)、X 線ラインプロファイル分析の結果と定性的に一致することを確認した。さらに、S1 鋼中の転位のバーガスベクトルを調査したところ、5% の引張ひずみ後に比較的多くの刃状転位の存在を確認した (Fig. 4-11)。一方、Fig. 4-10 c, d に示したように、粒内セメンタイトが転位運動の障害物として作用し、転位セル構造の形成挙動が粒内セメンタイトの影響を受けることが示唆される。また、粒界セメンタイトを含む B2 鋼の粒内は実質純鉄であり、この場合には明瞭なセル構造が発達し、セル内の転位密度は大きく低下する (Fig. 4-10e, f)。さらに、B2 鋼の転位のバ

ーガスベクトルを調査した結果、5%ひずみ後において比較的多くのらせん転位が確認され、刃状転位はほとんど確認できなかった (Fig. 4-12)。これらの結果は、X線ラインプロファイル解析の転位成分割合の結果と一致するものである。

転位下部組織の形成は、転位成分によっても変化すると考えられる。例えば、Caillard¹⁰⁾らは、Cによる純鉄の硬化と軟化についてその場 TEM 観察を実施した結果、27°C以上でのC添加による硬化は刃状転位が律速するが、低温でのCによる軟化はらせん転位が支配的であると報告した。すなわち、高温になると、刃状転位はらせん転位よりも動きにくくなり、らせん/刃状転位の易動度が27°Cを境に反転する。さらに、Sekidoら¹¹⁾は室温でのナノインデンテーション試験によって、刃状転位に及ぼすCの影響がらせん転位のものよりも大きいことを報告しており、刃状成分の転位易動度が低下すると考えられる。したがって、固溶Cは、変形中の刃状転位密度の増加および転位セル構造形成の遅延をもたらすと推測される。一方、粒界セメンタイトを含む鋼、すなわち純鉄では、らせん転位の交差すべりが容易に生じ、セル構造の形成が促進されると考えられる。

一般に、らせん転位は刃状転位に比べて移動度が低いため、変形やその後のひずみ増加において支配的であると考えられている。しかし、X線ラインプロファイル分析はこの理解とは異なり、加工硬化に伴い刃状成分が急激に増加する傾向を示した。このメカニズムを解明するには、さらに詳細な調査が必要と考えられる。

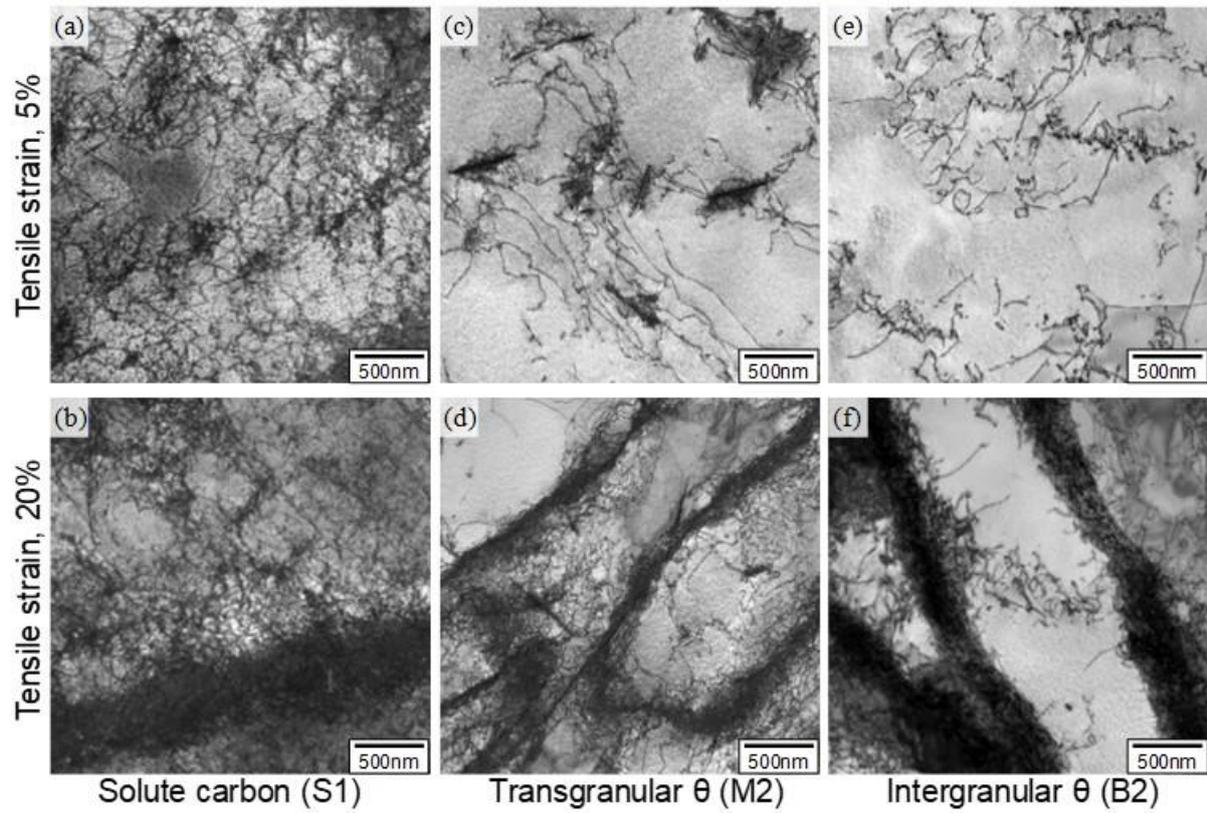


Fig. 4-10 TEM micrographs showing the changes in the dislocation substructure with the states of carbon and tensile strain: a), b) Solute carbon (S1); c), d) transgranular cementite (M2); e), f) intergranular cementite (B2). θ : cementite. Electron beam // $\langle 111 \rangle$

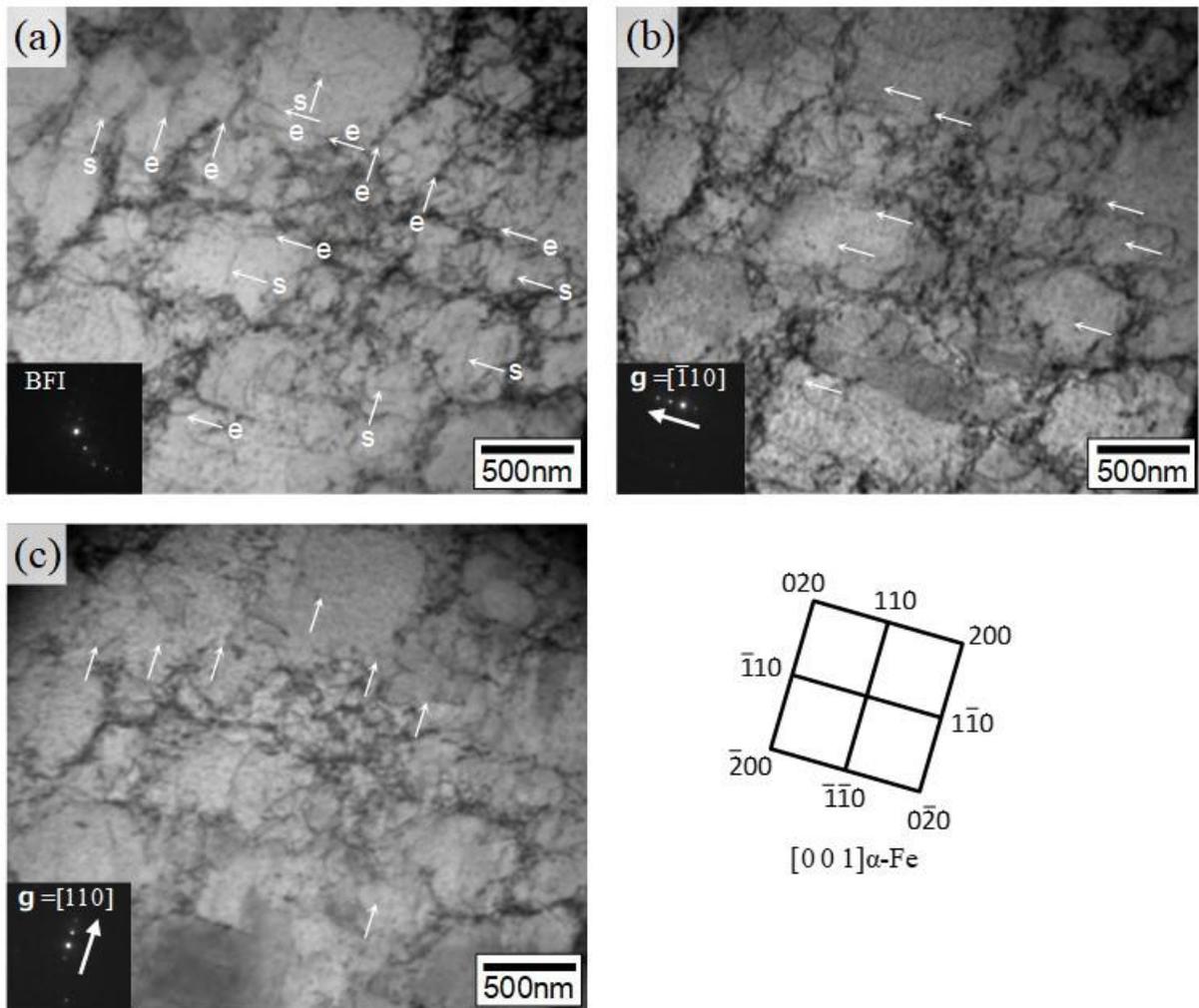


Fig. 4-11 TEM micrographs showing the character of dislocations in the specimen with solute carbon (S1) after 5% tensile strain. s: Screw dislocation, e: edge dislocation: a) Bright field image; b) image using $g = [\bar{1}10]$; c) image using $g = [110]$

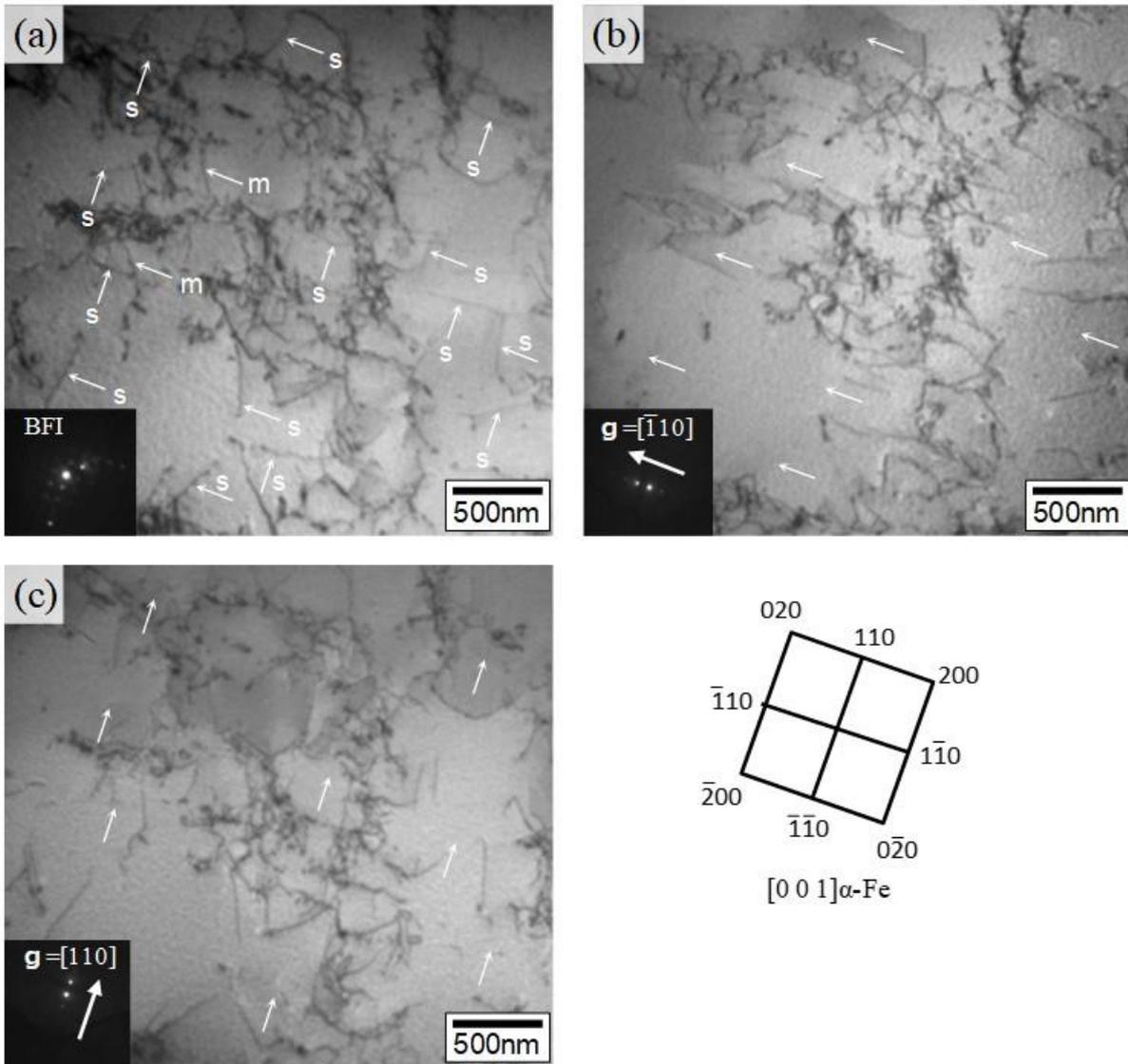


Fig. 4-12 TEM micrographs showing the character of dislocations in the specimen with intergranular cementite (B2) after 5% tensile strain. s: Screw dislocation, e: edge dislocation, m: mixed dislocation: a) Bright field image; b) image using $g = [\bar{1}10]$; c) image using $g = [110]$

4.4.2 鋼の延性に及ぼすCの存在状態の影響

4.4.2.1 均一伸び

粗大な粒界セメンタイトを含み実質的に粒内が純鉄であるB1鋼とB2鋼は、優れた均一伸びを示す。これに対し、粒内セメンタイトを有するM1鋼とM2鋼の均一伸びは低位である。粗大粒界セメンタイト材では降伏強さが低く、その後の加工硬化が大きいため均一伸びに優れると考える。一方、粒内セメンタイト材では、降伏強さが高いため塑性変形初期には若干の加工硬化の上昇に微細セメンタイトは寄与するが、その後の加工硬化には寄与できず、一様伸びが低位であると考えられる。一方、固溶Cを含むS1鋼とS2鋼は、変形中の動的ひずみ時効が加工硬化率を高めるため、高強度化とともに良好な均一伸びを維持すると考えられる¹⁾。

4.4.2.2 局部伸び

粗大粒界セメンタイトを含む鋼種の局部伸びは著しく低位であるが、セメンタイトが粒内に微細に分散させることで局部伸びは大きく向上する。硬いセメンタイトのサイズと分布に着目して、鋼材の延性破壊、すなわちボイドの発生と成長の観点から考察する。粗大セメンタイトが $2\ \mu\text{m}$ を超える鋼種では、セメンタイトとフェライトの界面にひずみ集中が発生することが予想される⁵⁾。さらに、変形中に脆いセメンタイト内にき裂が生じ、ボイドが形成されることも考えられる。さらに変形が加わると、セメンタイトと母相の間で剥離が生じ、ボイドの成長と合体が助長される。一方で、セメンタイトが細かく (サイズが $0.5\ \mu\text{m}$)、密に分布した (間隔が $1.0\ \mu\text{m}$) 試料では、良好な局部伸びを示す。これは、微細なセメンタイトの場合には母相との界面に蓄積されるひずみが小さいために、ボイド形成を遅らせた可能性がある。一方では、微細セメンタイトの間隔が小さいと、ボイドの合体が容易になると予想されるが、微細セメンタイトの近くで形成されたボイドは、数は多いがサイズが小さいため、成長・合体が困難となったものと推測される。一方、固溶 C を多く含む鋼種は、著しく局部伸びが低下する。これは、変形中の動的ひずみ時効と密接に関連すると推測される¹⁾。ひずみに対する応力の変化は、式 (1)¹²⁾で表され、動的ひずみ時効が発生すると、右辺の 2 番目の項が負となり、くびれ部の塑性不安定性が増す。

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial\dot{\varepsilon}} \frac{\partial\dot{\varepsilon}}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial\varepsilon} \quad (1)$$

ここで、 T は温度、 M はテイラー因子である。引張変形中に特定の場所でくびれが発生すると、くびれ部でのひずみ速度は増加する。その結果、転位の移動速度が増すため動的ひずみ時効条件から外れ、局所的にくびれ部の応力は低下し、くびれが加速する。これは、くびれ部のひずみ速度依存性が負であるためであり、式(1)の第 2 項が負となり、くびれ部にひずみが集中しやすくなることを意味する。固溶 C を含む鋼種においては、硬い第 2 相が存在しないにもかかわらず、最大荷重の直後にマクロな延性破壊が生じ易いのは、Fig. 4-6a に示すように、くびれを開始した局

所領域において粗大な一次ボイドが容易に成長し合体するためと考えられる。すなわち、Fig. 4-6aの粗大な一次ボイドは、動的ひずみ時効によるひずみの局在化に起因する塑性不安定性によるものと考えられる。

4.5 結言

鋼の延性に及ぼすCの存在状態 (固溶C、粒内セメンタイト、粒界セメンタイト) の影響を、Fe-0.017%C合金を用いて体系的に調査した。引張変形に伴う転位密度、転位下部組織、および転位成分の変化は、X線ラインプロファイル解析とTEM観察により評価した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 固溶Cを多量に含む材料では、加工硬化が顕著に生じ強度と一様伸びのバランスに優れるが、局部伸びは著しく低下する。これらは、室温で発生する動的ひずみ時効によってもたらされると考えられる。すなわち、動的ひずみ時効は転位密度を増加させるが、塑性不安定性を加速する。
- (2) 鋼の強度に及ぼす粗大粒界セメンタイトの影響は小さく、また局部伸びを大きく低下させる。一方、粒内セメンタイトは降伏強度を増加させ、均一伸びを減少させるが、局部伸びは向上する。
- (3) 硬質第 2 相であるセメンタイトは延性破壊挙動に大きな影響を及ぼす。ボイドの形成及び合体の観点では、約 1 μm 未満の微細粒内セメンタイトは無害であるが、2 μm を超える粗大セメンタイトは非常に有害と考えられる。
- (4) 引張ひずみ量の増加に伴う転位密度の増加、すなわち加工硬化は、固溶 C を含む鋼種で顕著であり、これは動的ひずみ時効により刃状転位の易動度が低下することに起因すると考えられる。固溶 C は、転位セル構造の形成を遅らせる傾向があり、粒内がほぼ純鉄の粒界セメンタイトを含む鋼種とは対照的な転位下部組織を発達させる。

4.6 参考文献

- 1) M.Abe, Y.Kokabu, N.Arai, S.Hayami, Ductility deterioration due to non-uniform deformation in Fe-C alloys, *J. Jpn. Inst. Met.* 45 (1981) 942-947.
- 2) S.Takebayashi, T.Katayama, K.Ushioda, Y.R.Abe, M.Usuda, Effects of carbon in solid solution and cementite density on ductility of low-carbon Al-killed steel sheet, *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.* 51 (2010) 690-694.
- 3) Y.Hosoya, H.Kobayashi, T.Shimomura, K.Matsudo, K.Kurihara, Effect of morphological change of fine carbide precipitates on the ductility of continuously annealed mild steel sheets, Conf. Proc. Technology of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R.Pradhan, The Metall. Soc. AIME (1984) 61-77.
- 4) D.V.Wilson, Exploitation of strain-ageing in continuously annealed steels, *Scand. J. Metall.* 13 (1984) 359-370.
- 5) M.Koyama, Y.Yu, J-X Zhou, N.Yoshimura, E.Sakurada, K.Ushioda and H.Noguchi, Elucidation of the effects of cementite morphology on damage formation during monotonic and cyclic tension in binary low carbon steels using in situ characterization, *Mater. Sci. Eng. A* 667 (2016) 358-367.
- 6) T.Ungár, I.Dragomir, A.Revesz and A.Borbely, The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 992-1002.
- 7) M.Yonemura and K.Inoue: Dislocation substructure in the cold-rolled Ni-20mass pct Cr alloy analyzed by X-ray diffraction, positron annihilation lifetime, and transmission electron microscopy, *Metall. Mater. Trans. A* 47A (2016) 6384-6394.
- 8) F.Kurosawa, I.Taguchi, R.Matsumoto, Observation of precipitates and metallographic grain orientation in steel by non-aqueous electrolyte-potentiostatic etching method, *J. Jpn. Inst. Met.* 43 (1979) 1068-1076.
- 9) K.Takeda, N.Nakata, T.Tsuchiyama and S.Takaki, Effect of interstitial elements on Hall-Petch coefficient of ferritic iron, *ISIJ Int.* 48(2008) 1122-1125.
- 10) D.Caillard, An in-situ study of hardening and softening of iron by carbon interstitials, *Acta Mater.*

59(2011) 4974-4989.

11) K.Sekido, T.Ohmura, L.Zhang, T.Hara and K.Tsuzaki, The effect of interstitial carbon on the initiation of plastic deformation of steels, *Mater. Sci. Eng. A* 530(2011) 396-401.

12) W.A. Backofen, Deformation processing, Addison-Wesley, (1972) 201.

第5章 フェライト組織鋼の疲労特性に及ぼすCの存在状態の影響

5.1 緒言

フェライト組織を有する鋼の機械的性質に及ぼす炭素(C)の存在状態、すなわち固溶C、粒内セメンタイト、および粒界セメンタイトの影響に関して、第二章では破壊靱性¹⁾、第三章では延性²⁾について調査を行った。本章では、鋼の疲労特性に及ぼすCの存在状態の影響に焦点を当て、転位挙動と転位下部組織の観点から検討を行う。

第一章で述べたように、鋼の疲労特性に及ぼすCの存在状態についてはこれまでも様々な報告がある。たとえば、WilsonとMinz³⁾は、0.045 mass%C(以下、%と表記)および0.2 %Cでの検討により、固溶Cの増加に伴い引張強度と疲労強度が向上することを示した。また、Kerscherら⁴⁾は、低炭素鋼の疲労試験中に、動的ひずみ時効が生じることで疲労限が向上することを報告した。これは、動的ひずみ時効により不動転位が形成し、安定した高密度の転位下部組織が形成するためと推測された。Sommerら^{5,6)}は、フェライト鋼の繰り返し変形と疲労挙動および転位下部組織の発達に及ぼすC量の影響を調査し、特に動的ひずみ時効が生じる温度範囲において転位壁およびラビリンス構造の形成が確認されたと報告した⁵⁾。さらに、Sommerらは、浸炭した鋼種では脱炭した鋼種と比較して、室温で粒内き裂の発生が生じ易いが、き裂伝播速度は大きく低下することを確認した⁶⁾。なお、浸炭試験片の高温での粒内き裂発生は、固執すべり帯に起因するものが支配的であったと報告している。

小山ら^{7,9)}は、本研究と同じ供試鋼を使用して、疲労き裂伝播挙動に対するCの存在状態の影響を調査した。その結果、き裂先端での塑性ひずみ領域は、固溶Cによる動的ひずみ時効によって硬化し、き裂伝播が抑制されることで、疲労寿命が延長することを確認した^{7,8)}。一方で、1 μm未満のサイズの粒内微細セメンタイトもき裂伝播抵抗となり、疲労寿命を延長させることを確認した⁹⁾。FerroとMontalenti¹⁰⁾は、少量のCを含む鋼の疲労特性を調査し、焼きなまし処理した鋼種のSNカーブは疲労限の屈曲が明瞭に表れるのに対し、焼入れあるいはひずみ時効した鋼種では滑らかな曲線を示すことを確認した。しかしながら、転位下部組織の観察は行われず、このメカニズムは必ずしも明らかではない。

RovenとNes¹¹⁾は、0.09%Cを含むフェライトパーライト組織鋼の疲労特性と転位下部組織の発達につ

いて調査した。その結果、ベイン構造、ラビリンス構造、セル組織、固執すべり帯をもたらすラダー構造などの特徴的な転位下部組織を確認した。試験片表面に発生するき裂は、ひずみ制御疲労試験で繰り返し応力がプラトーになったときに生じる固執すべり帯によりもたらされることを確認した。堀部ら¹²⁾は、0.13～0.41% C の鋼に熱処理を施し、さまざまなマイクロ組織を有する鋼種の疲労特性を調査した。炭化物が細かく分散した鋼種の高サイクル疲労試験においては、塑性ひずみ振幅の増加が確認され、転位の交差すべり頻度が増加したためと推論された。また、粗大炭化物とマトリックスとの界面で疲労き裂が発生することが確認された。

本研究は、低炭素フェライト組織鋼を用いて応力振幅制御下での疲労特性に及ぼす C の存在状態（固溶 C、微細粒内セメンタイト、粗大粒界セメンタイト）の影響を解明することを目的とした。転位下部組織形成に及ぼす C の存在状態の影響を調査するため、疲労限近傍の中断材で透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。さらに、Ungár ら¹³⁾の考案した X 線ラインプロファイル解析によって転位密度、転位配列、らせん転位と刃状転位成分の割合についても評価した。また、疲労き裂表面直下の転位下部組織を TEM 観察し、き裂先端付近の塑性域における転位下部組織の変化について考察を加えた。

5.2 実験方法

供試鋼の化学組成を Table 5-1 に示す。0.05%Al を添加し、N を AlN として析出させることで、AlN 粒子のピン止め効果によるマイクロ組織の微細化と安定化を図った。真空溶解したインゴットを 1050°C で 60 min 再加熱した後、オーステナイト域で 125 mm から 13 mm まで熱間圧延を行い、空冷した。熱延後に形成したフェライト主体組織の平均粒径は約 50 μm である。圧延材は、長さ 200 mm、幅 120 mm に切断し、C の存在状態を変化させる熱処理を施した。約 170 mass ppm の C を固溶状態にするための熱処理 (Fig. 5-1a) では、700°C で 1h の焼きなましを行い、続いて氷塩水で急冷した。なお、急冷後の試験片は、切断や研磨などの加工時間を除いて、常に冷蔵庫で -20°C 以下に保持し、C の析出を抑えた。固溶 C を極力低減させたくうえで、非常に微細な粒内セメンタイトを析出させる熱処理を Fig. 5-1b に、粗大な粒界セメンタイト析出させる熱処理を Fig. 5-1c に示す。これらの供試鋼の圧延方向の試験片の引張特性を Table 2 に示す²⁾。固溶 C 鋼と粒内セメンタイト鋼の降伏強さはほぼ同一であり、粒界セメンタイト試験片の降伏強さよりも高い値を示した。しかし、固溶 C 鋼では加工硬化が顕著に生じ、最も高い引張強度を示した²⁾。

疲労特性を評価するための試験片形状を Fig. 5-2 に示す。丸棒試験片は、平行部寸法 $\phi 5\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ (長さ) で採取した。引張-圧縮疲労試験 (応力比 $R = -1$) においては、正弦波応力振幅を加え実施した。周波数は 10~20 Hz として、サイクル数が 5×10^6 を超えた場合に疲労限と判定した。

破面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。また、疲労サイクル数が 5×10^6 を超えた疲労限近傍の試験片について、加速電圧 200 kV の TEM を用いて転位下部組織を観察した。TEM 観察に供した試験片の採取方法を Fig. 5-3a に模式的に示す。また、X 線回折 (XRD) に供したサンプルは Fig. 5-3b に示したように作製し、X 線ラインプロファイル解析によって転位密度、転位配列、および転位成分の割合を評価した¹⁾。X 線回折 (XRD) にはリガク製 Ultima-III を使用し、汎用的な焦点光学系で Cu 波長 (40 kV, 40 mA) を用いて測定した。回折角 140° までに観測される面指数 $\{110\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{310\}$ 、および $\{222\}$ の 6 つの回折プロファイルは、pseudo-Voigt 関数によるフィッティングで $K\alpha 1$ 線と $K\alpha 2$ 線のピーク分離を行った。観測される回折強度は、装置と真のプロファイルに起因する関数の畳み込み (Convolution) であり、真のプロファイル

関数を得るため、結晶性が良く粒径が細かく均一な LaB6 (NIST SRM 660b) を用いて補正した。本研究では、弾性異方性を考慮した modified-Williamson-Hall 法と modified-Warren-Averbach 法を併用する X 線ラインプロファイル解析 (X-ray Line Profile Analysis : XLPA) 法^{13, 14)}を用いて、転位密度、転位のひずみ場の大きさ、そして刃状/らせん転位の成分比の定量的な評価を実施した。この評価方法は、従来研究¹⁴⁾において Ni-20%Cr 合金の冷間圧延中の転位下部組織の発達を評価した方法と同様であり、実験で得られた X 線ラインプロファイルを厳密に解析する手法である。

Table 5-1 Chemical composition of steel used (mass%) *: mass ppm.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	Al	B*	N*	O*
0.017	<0.003	<0.003	<0.002	<0.0003	<0.003	<0.002	0.052	<3	9	15

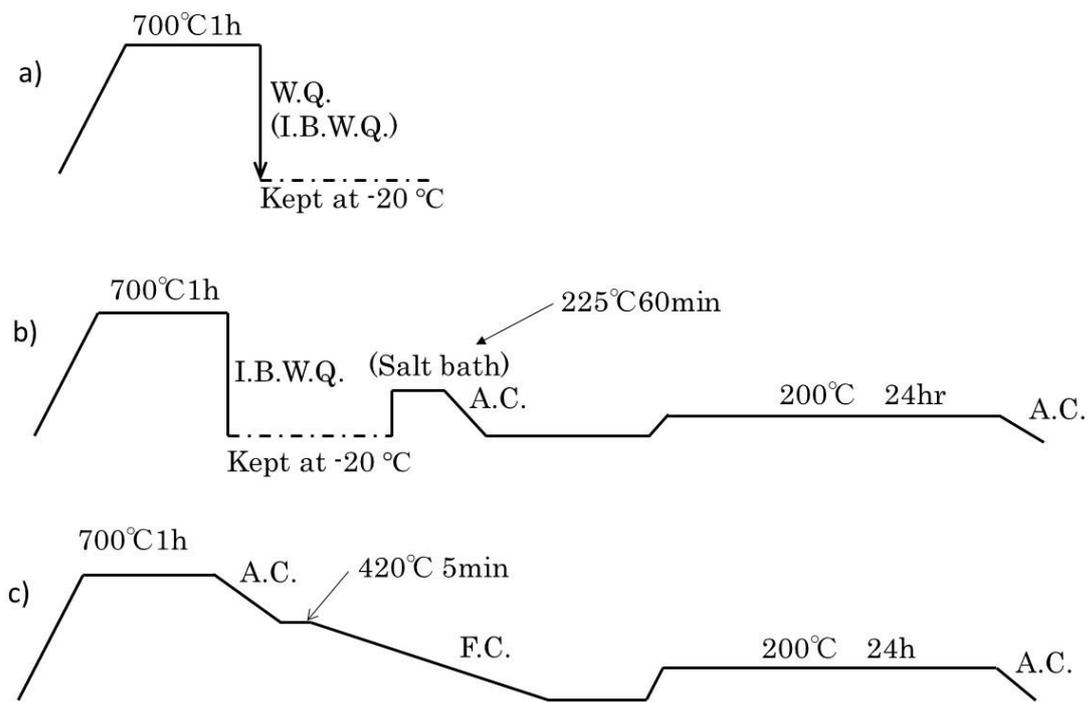


Fig. 5-1 Heat treatments to change the states of carbon: a) Solute carbon; b) transgranular cementite; c) intergranular cementite; I.B.W.Q.: iced-brine-water quenching, A.C.: air cooling.

Table 5-2 Tensile properties of specimens with different states of carbon.

State of carbon	<i>UYS</i> (MPa)	<i>LYS</i> (MPa)	<i>TS</i> (MPa)	<i>T-El</i> (%)	<i>U-El</i> (%)	<i>L-El</i> (%)
Solute C	205	197	347	71	27	44
Transgranular cementite	227	185	269	81	23	58
Intergranular cementite	187	125	248	84	30	54

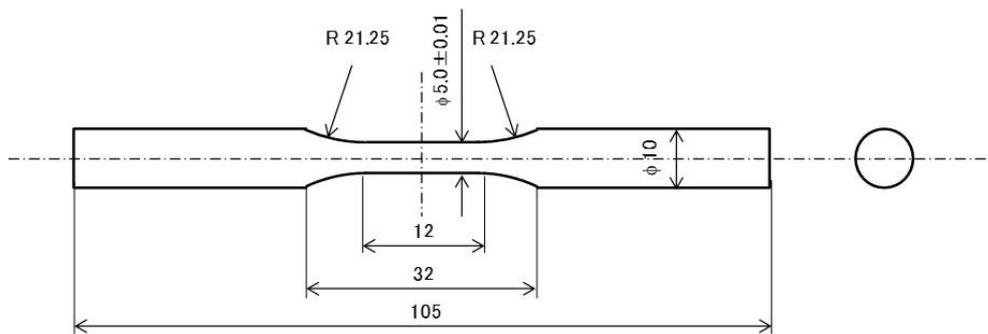


Fig. 5-2 Shape of round bar specimen for the fatigue test.

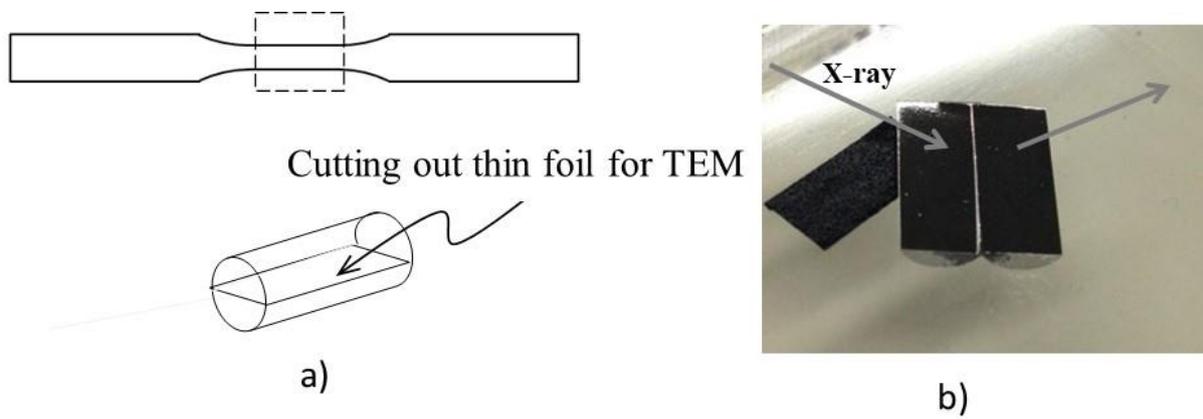


Fig. 5-3 a) Thin foil specimen for TEM and b) specimen for X-ray diffraction after the fatigue test.

5.3 実験結果

5.3.1 疲労試験前の C の存在状態

供試鋼のマイクロ組織を Fig. 5-4 に示す。マイクロサンプルの観察面は、セメンタイトを現出させるために電解腐食¹⁵⁾を施し、その後 SEM 観察を行った。700°Cから急冷した固溶 C 鋼は、セメンタイトを示す白いコントラストの析出物がほとんど観察されなかった (Fig. 5-4a)。しかし、粒界には極めて微細な点状のコントラストが観察され、粒界の一部では微細なセメンタイトが析出した可能性がある (Fig. 5-4a)。この点状のコントラストは、13 mm 厚の鋼板の急冷中に、 α 粒界へ固溶 C が拡散することで、C の粒界偏析やセメンタイトの粒界析出が生じたことを示唆する。しかしながら、セメンタイトとして析出した C の量は限定的であり、添加した約 170 mass ppm C はほぼ固溶状態であると予想される。

急冷した後、225°Cに再加熱した粒内セメンタイト鋼のマイクロ組織では、平均サイズ 0.5 μm 、平均間隔 1 μm の微細なセメンタイトが粒内に確認された (Fig. 5-4b)。なお、この粒内セメンタイト鋼においては、粒界に沿って析出物のない領域 (PFZ) の存在と点列状の微細粒界セメンタイトも確認された。700°Cから 420°Cまで空冷した後、炉冷した粒界セメンタイト鋼では、粒界に厚さ約 1.2 μm 、長さ約 10 μm の粗大なセメンタイトが観察された (Fig. 5-4c)。この粒界セメンタイト鋼の粒内は、純鉄に極めて近い状態であると考えられる。

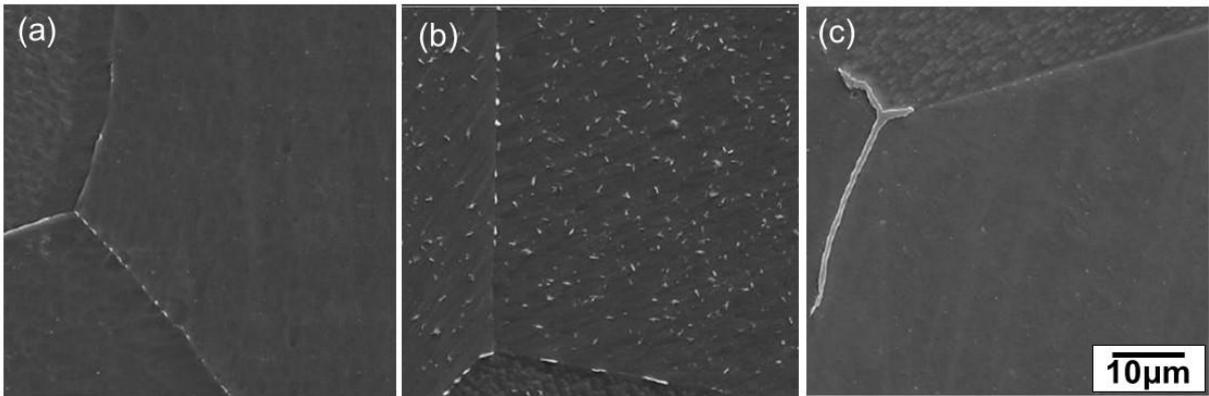


Fig. 5-4 SEM micrographs illustrating the state of carbon in specimens for the fatigue test: a) Solute carbon; b) transgranular cementite; c) intergranular cementite

5.3.2 疲労特性

供試鋼の疲労試験で得られた S-N 曲線を Fig. 5-5 に示す。固溶 C 鋼が最も疲労限が高く、優れた疲労特性を示す。続いて、粒内セメンタイト鋼および粒界セメンタイト鋼の順に高い疲労限を示した。引張強度と 5×10^6 サイクルの疲労強度の比である疲労限度比は、固溶 C 鋼が 0.65 と最も高く、粒内セメンタイト鋼は 0.62、粒界セメンタイト鋼は 0.49 であった。

※ Fatigue limit

Solute C	$225.0/346.8 \doteq 0.65$
Transgranular cementite	$167.5/268.8 \doteq 0.62$
Intergranular cementite	$122.5/248.2 \doteq 0.49$

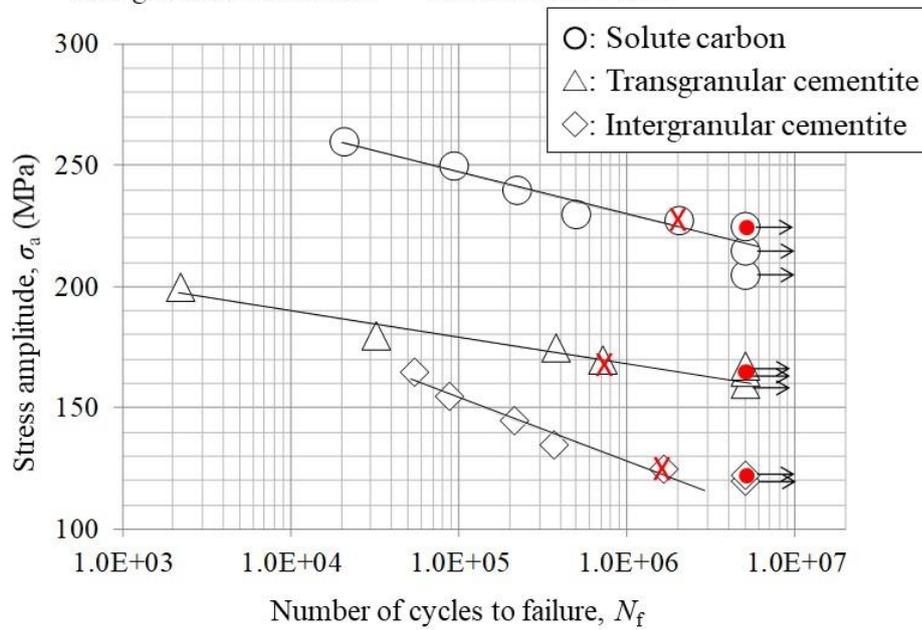


Fig. 5-5 Influence of the state of carbon on S-N curves.

Red cross: specimen for fracture surface analysis using SEM

Red circle: specimen for TEM observation and X-ray analysis

5.3.3 疲労試験破面

固溶 C 鋼、粒内セメンタイト鋼、粒界セメンタイト鋼の疲労試験片のうち、Fig. 5-5 の S-N 曲線上に赤い×印で示した破断材について、破面観察を行った結果を Fig. 5-6, 5-7, 5-8 にそれぞれ示す。いずれの鋼種も、低倍率の SEM 写真の矢印で示すように、疲労き裂は試験片表面 (図の上部) から始まり、下部方向に伝播した (Fig. 5-6, 5-7 および 5-8)。各破面の中央部分を高倍率で観察した SEM 写真を Fig. 5-6b, Fig. 5-7b, Fig. 5-8b にそれぞれ示す。いずれの鋼種においても、破面上にストライエーションが観察された。なかでも、粒内セメンタイト鋼は最も明瞭に、1~2 μm の一定間隔のストライエーションが観察された (Fig. 5-7b)。粒内セメンタイト鋼とは対照的に、固溶 C 鋼は、不明瞭かつ不規則なストライエーションが観察され、かつ全体的に凹凸の多い破面を示した (Fig. 5-6b)。粒界セメンタイト鋼では、比較的コントラストの不明瞭な浅いストライエーションが認められ、さらに破面上に約 5 μm のき裂が複数観察された (Fig. 5-8b)。

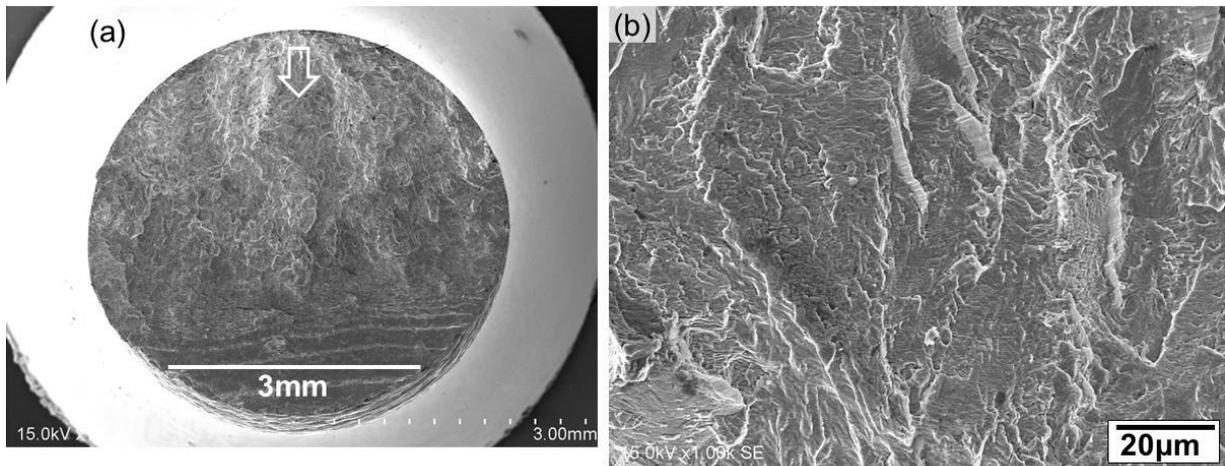


Fig. 5-6 SEM micrographs illustrating the fracture surface of the specimen with carbon in solid solution:
a) low magnification; b) high magnification in the central area of the fracture surface. Arrow shows the initiation of crack and direction of its propagation. $\sigma_a=227.5$ MPa, $N_f=2,019,564$

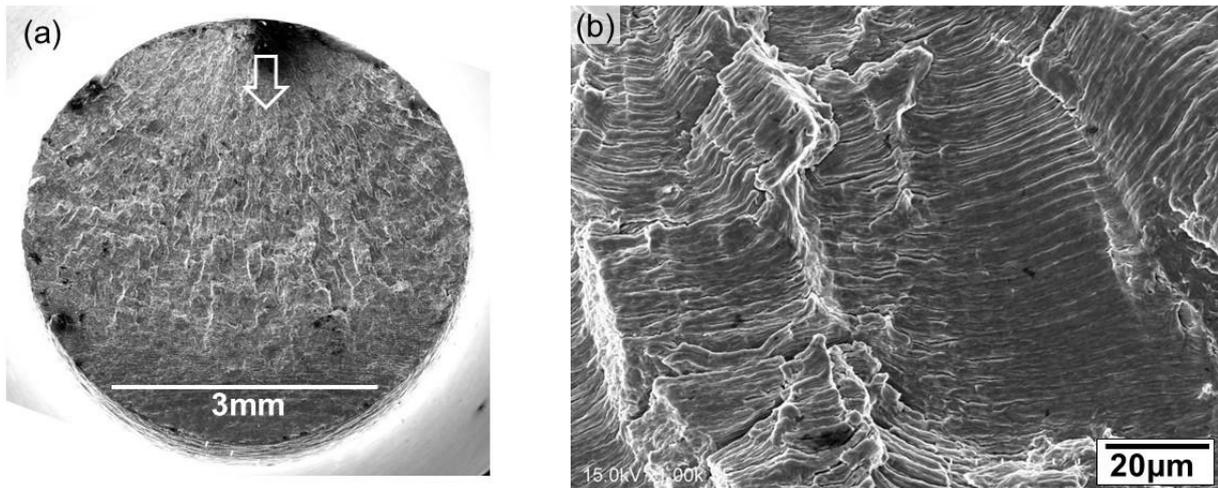


Fig. 5-7 SEM micrographs illustrating the fracture surface of the specimen with transgranular cementite: a) low magnification; b) high magnification in the central area of the fracture surface. Arrow shows the initiation of crack and direction of its propagation. $\sigma_a = 170$ MPa and $N_f = 710,706$

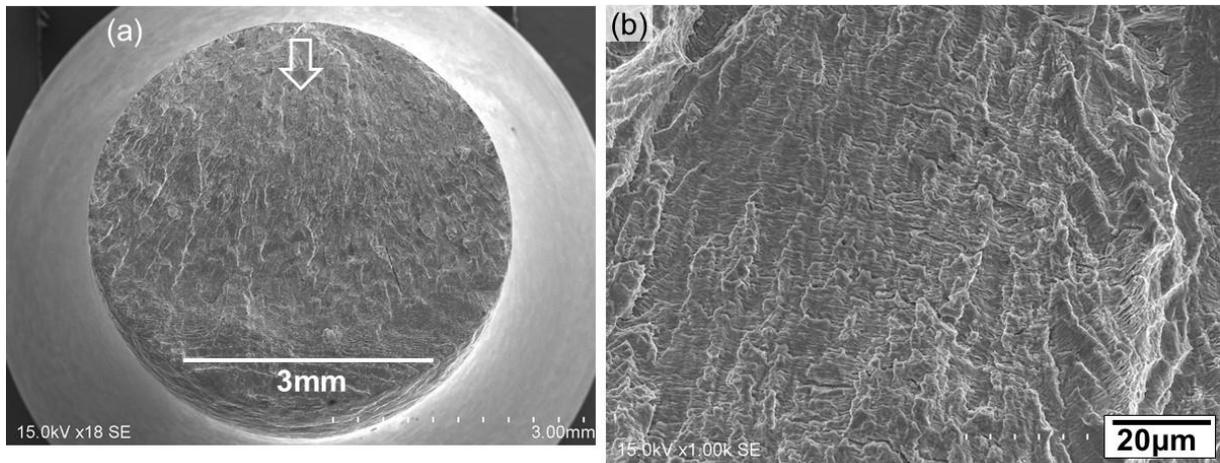


Fig. 5-8 SEM micrographs illustrating the fracture surface of the specimen with intergranular cementite:
a) low magnification; b) high magnification in the central area of the fracture surface. Arrow shows the initiation of crack and direction of its propagation. $\sigma_a = 125 \text{ MPa}$, $N_f = 1,636,589$

5.3.4 疲労試験中の転位下部組織形成に及ぼす C の存在状態の影響

Fig. 5-5 の赤い丸プロット (●) で示した疲労限近傍の試験片について、転位下部組織の TEM 観察を実施した。固溶 C 鋼の試験片観察結果においては、Fig. 5-9 に示すように、転位の束からなるベイン構造が確認された。ただし、粒界近傍においてはベイン構造が認めらず、この領域では急冷中に C が粒界に拡散し、局所的に固溶 C 量が低減したためと予想される。粒内セメンタイト鋼では、微細セメンタイトの周囲に転位が絡んだ状態が観察され (Fig. 5-10)、粒内が純鉄に近い粒界セメンタイト鋼では明瞭な転位セル構造を形成した (Fig. 5-11)。

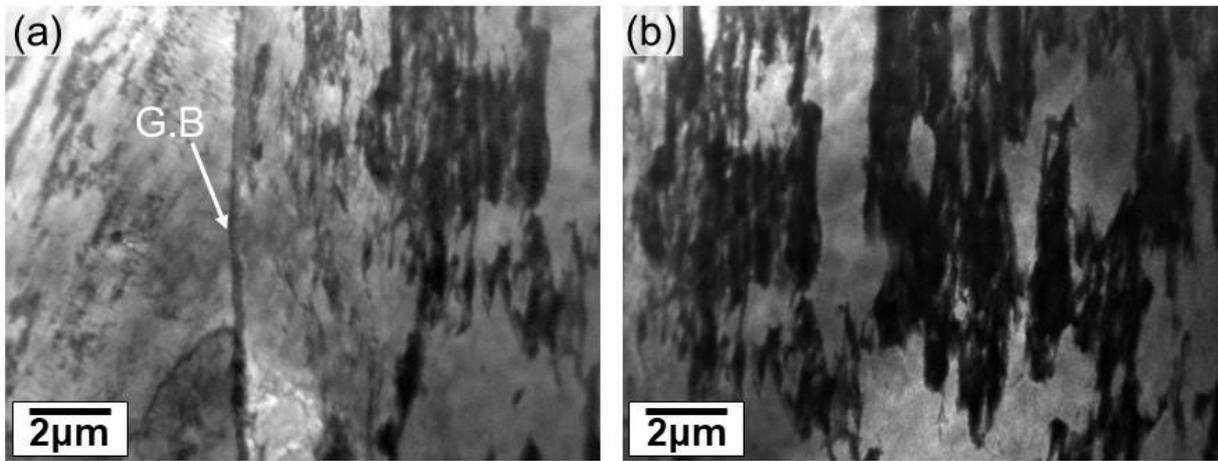


Fig. 5-9 TEM images illustrating dislocation structure of solute carbon specimen after fatigue test: a) Region near grain boundary; b) region within grain. G.B.: initial grain boundary.
 $\sigma_a = 225 \text{ MPa}$ and $N_f > 5,000,000$

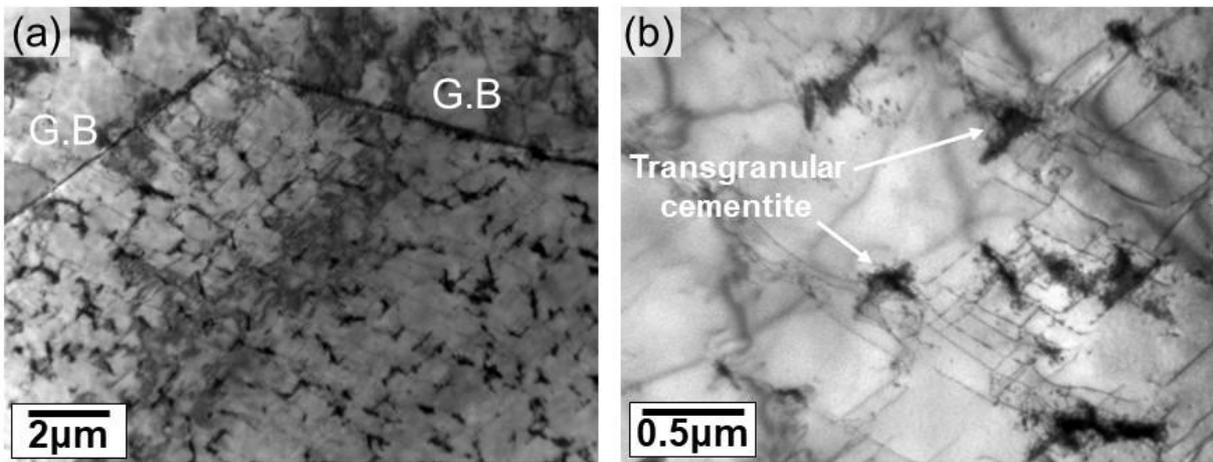


Fig. 5-10 TEM images illustrating dislocation structure of transgranular cementite specimen after fatigue test: a) Region near grain boundary; b) region within grain (magnified). G.B: initial grain boundary. $\sigma_a = 165$ MPa and $N_f > 5,000,000$

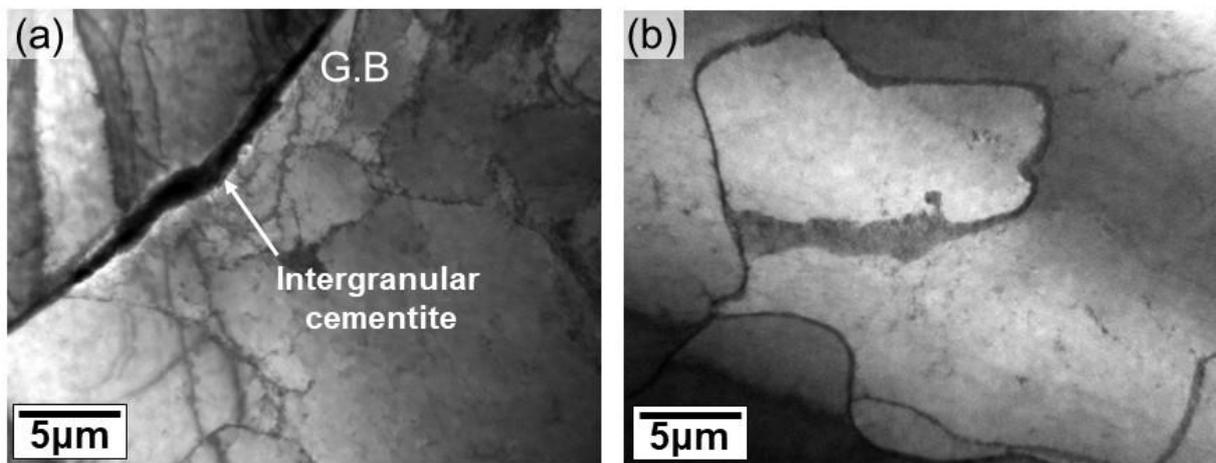


Fig. 5-11 TEM images illustrating dislocation substructure of intergranular cementite specimen after fatigue test: a) Region near grain boundary; b) region within grain. G.B: initial grain boundary. $\sigma_a = 122.5$ MPa and $N_f > 5,000,000$

5.3.5 転位密度、転位配列および転位成分に及ぼす C の存在状態の影響

転位密度と転位配列、転位成分に及ぼす C の存在状態の影響について調査するため、TEM 観察を行った試験片 (Fig. 5-5 の赤い丸で示した試験片) と同一のサンプルを、X 線回折に供し X 線ラインプロファイル解析を行った。得られた結果を Table 5-3 にまとめて示す。ここで、 q は刃状転位とらせん転位の割合を示し (値が大きいほどらせん転位の割合が多く、2.65 の時にはらせん転位、また 1.37 の時にはすべて刃状転位)、 M は転位の再配列の程度を表す (値が大きいほど、転位の配列はランダムである)。固溶 C 鋼の転位密度は最も高く、粒界セメンタイト試験片の約 2 倍である。これは、固溶 C 鋼の疲労限での応力振幅が、降伏強さに対して比較的高いことに起因し、固溶 C が繰返し中の転位密度の増加を促進する可能性があるためと予想される。また、この固溶 C 鋼は、刃状転位の割合が約 50% に達するという特徴を示した。これに対して、粒内がほぼ純鉄で比較的転位密度の低い粒界セメンタイト鋼では、セル構造が発達したがそれを構成する転位の約 90% はらせん転位であることが判明した。また、 M 値についてはセル構造が発達した粒界セメンタイト鋼が最小であった。一方、粒内セメンタイト鋼では粒内セメンタイトが転位の障害となり、転位密度と q 値は他の 2 つの鋼種の間を示した。

Table 5-3 Summary of dislocations in specimens with different states of carbon after 5×10^6 cyclic loadings obtained using X-ray line profile analysis.

	Solute C	Transgranular cementite	Intergranular cementite
Lattice constant (nm)	0.2867	0.2866	0.2867
q	1.94	2.35	2.52
Ratio of screw dislocation (%)	44	75	88
Dislocation density ($/m^2$)	7.02×10^{13}	5.48×10^{13}	2.95×10^{13}
M value	0.99	0.99	0.89
Remarks	/ High dislocation density / Mainly edge dislocation	/ Medium dislocation density / Mixture of screw and edge dislocations	/ Low dislocation density / Mainly screw dislocation

q : Parameter denoting the fraction of screw dislocations to edge dislocations (the larger it is, the greater is the fraction of screw dislocations)

M : Parameter showing the degree of dislocation rearrangement (the larger it is, the more random is the arrangement of dislocations)

5.4 考察

5.4.1 転位下部組織に及ぼす C の存在状態の影響

マトリックスが実質的に純鉄である粒界セメンタイト鋼は、転位下部組織がセル構造を示した。さらに、転位成分は約 90% がらせん転位であり、らせん転位の交差すべりが生じセル構造の形成につながったことが示唆される。

粒界セメンタイト鋼とは対照的に、固溶 C 鋼の転位下部組織はベイン構造を示した。Wilson³⁾ は、固溶 C が存在する鋼で同様の構造が形成されることを報告しており、観察された“転位の束”のことを“多くの小さな転位ループからなる転位の雲”と説明した。しかしながら、その形成メカニズムについては明らかにされなかった。

本研究では、X線ラインプロファイル解析で明らかにされたように、固溶 C が存在すると交差すべりが抑制され、刃状転位の束が形成されると考えられる。これらの刃状転位から構成される転位構造が、ベイン構造であると推察される。このような固溶 C の効果は、Fe-Si 合金の繰返し変形後において、Si の添加によりらせん転位の交差すべりが抑制され、転位構造がセル構造からベイン構造に変化する現象と同様と思われる¹⁶⁾。

一方、粒内セメンタイト鋼は、微細セメンタイトが転位の障害となり、繰返し応力下において転位が絡みつく様子が観察された。この観察結果は、急冷後 225°C で時効した後に形成する微細セメンタイト（粒子サイズ約 0.5 μm）が存在する試料で確認されたものである。一方、Wilson^ら[2] の検討においては、急冷後 60°C で時効された鋼種の場合、非常に微細な炭化物（約 20 nm）が転位によってせん断されることが報告されている。本研究の粒内セメンタイト鋼では、セメンタイトのサイズは約 0.5 μm であり、セメンタイトが転位運動の強力な障害物として作用し、転位がセメンタイトに絡んだ状態が観察されたと考えられる。

さらに、破面直下の転位下部組織を調査し、疲労き裂先端の塑性域における転位構造の変化を観察した。Fig. 5-12, 5-13 に示すようにき裂直下の転位下部組織は、平均的な他の領域の転位組織と比較して微細である傾向を示した。粒界セメンタイト鋼のセル構造の平均サイズは、定常部で

約 5 μm に対し、き裂直下では約 1 μm まで微細化した (Fig. 5-11, 5-13)。固溶 C 鋼のベイン構造における転位ループの束の平均間隔は約 1 μm であるが、破面直下のサブグレインサイズは約 0.5 μm とわずかに微細化である (Fig. 5-9, 5-12)。転位の束の間隔やサブグレインのサイズは、局所応力の大きさに反比例し、局所応力が高いほど微細化すると考えられている¹⁷⁾。粒界セメンタイト鋼中の転位セル構造が、き裂直下において微細化したのは、き裂先端での局所応力が増加したためと推定される。一方、固溶 C 鋼のき裂表面直下の転位下部組織 (Fig. 12b, c) で認められた等軸のサブグレインは、また奥側の領域の延伸した転位下部組織 (Fig. 12d) よりも粗大である。き裂先端に近く塑性ひずみを受けた領域では、転位が C によるピン止めから解放され、ベイン構造からセル構造へ遷移すると同時に、再配列が進行しやすくサブグレインが粗大化したと推察される。Ferro と Montalenti¹⁰⁾は、侵入型元素による転位の固着は不安定であり、疲労試験中に徐々に外れることを示した。これに加えて、前述のようにき裂直下では局所応力の増加が生じるため、局所的にひずみ振幅が増加し、固溶 C による転位の固着がより外れやすくなり、転位の再配列が促進される可能性が考えられる。これらの仮説の検証は、今後の課題である。

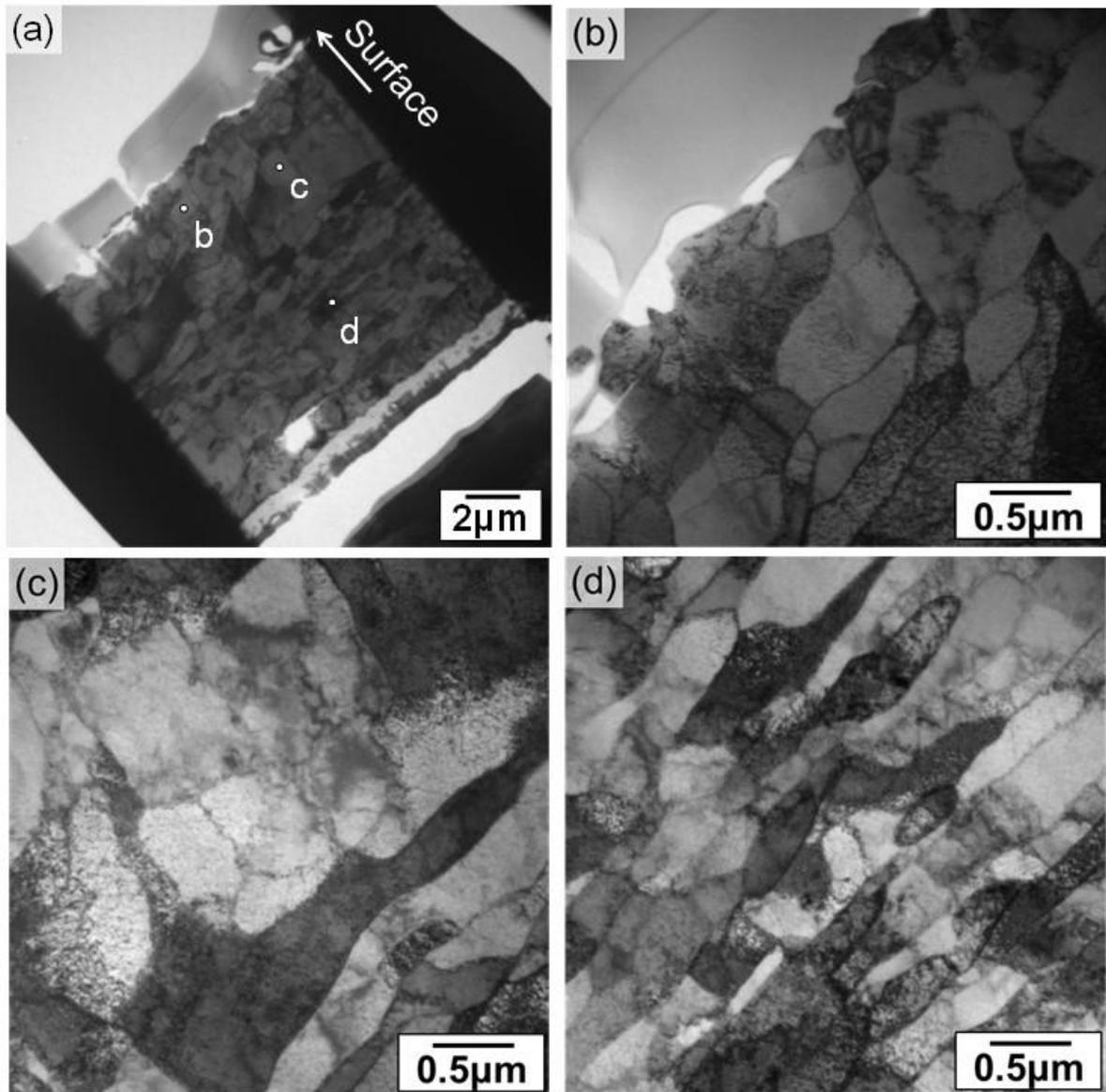


Fig. 5-12 TEM micrographs illustrating the dislocation structure immediately beneath the fracture surface in the specimen with solute carbon: a) low magnification; b)–d) enlarged micrographs corresponding to the position denoted in a). $\sigma_a = 227.5$ MPa, $N_f = 2,019,564$

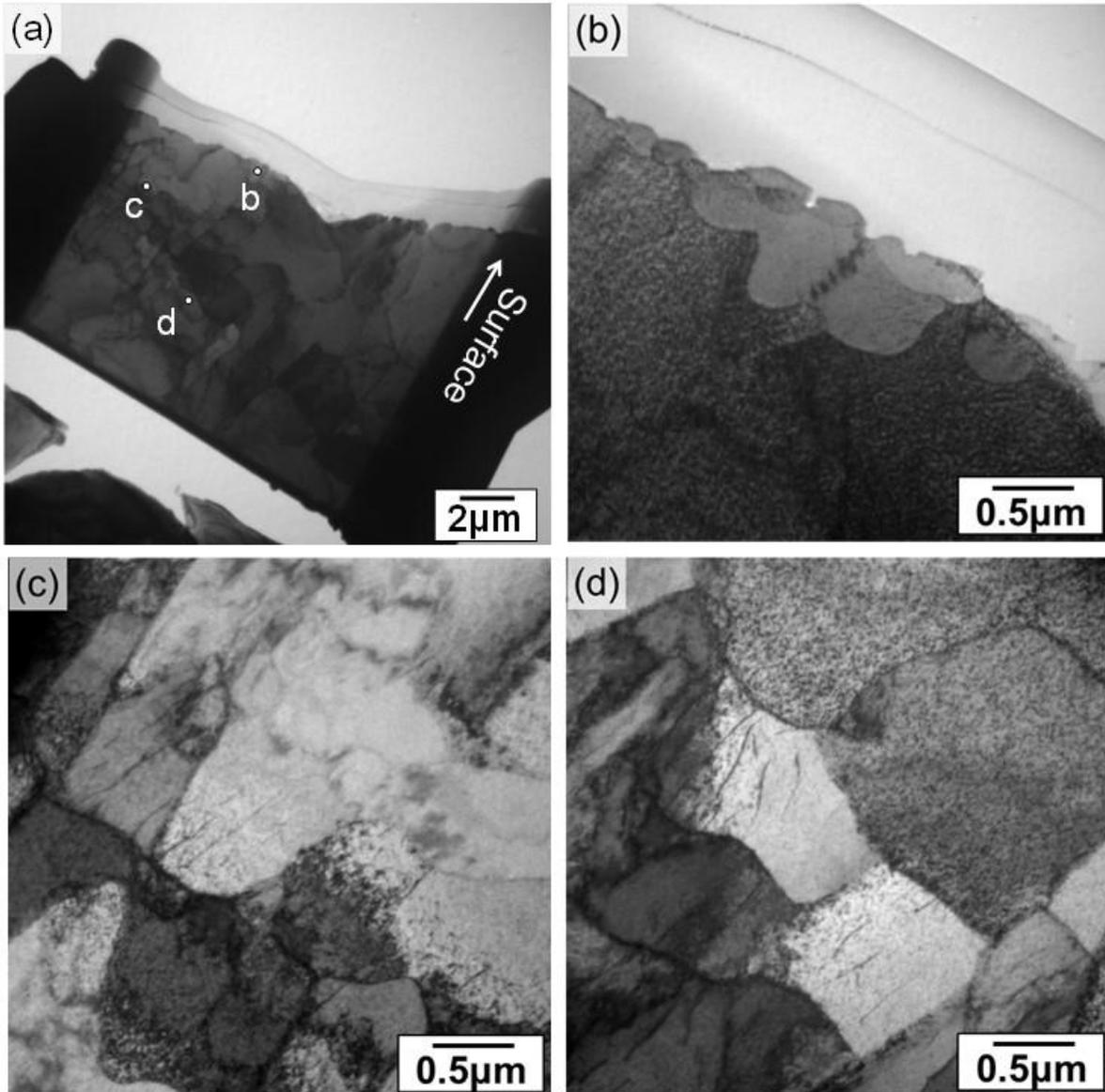


Fig. 5-13 TEM micrographs illustrating the dislocation structure immediately beneath the fracture surface in the specimen with intergranular cementite: a) low magnification; b)–d) enlarged micrographs corresponding to the position denoted in a). $\sigma_a = 125$ MPa, $N_f = 1,636,589$

5.4.2 疲労寿命に及ぼすCの存在状態の影響

き裂の発生および成長の観点から、疲労寿命とCの存在状態について考察する。疲労試験中に形成した転位下部組織は、その後のき裂伝播挙動に深く関わる。例えば、固溶C鋼で発達したベイン構造は、粒内での著しい硬化と比較的均一なひずみの分散によって、き裂発生の抑制に寄与すると推測される¹⁶⁾。同様に、粒内セメンタイト鋼では、粒内セメンタイトが転位運動の障害となり硬化が生じ、疲労き裂発生を遅延させることが期待される。

疲労き裂の伝播挙動は、本研究と同じ供試鋼を用いて詳細に調査された^{7-9,18)}。固溶C鋼は結晶粒内のき裂伝播速度を部分的に大きく低下させるが^{4,7,8)}、粒界き裂は比較的伝播しやすいことが確認された^{7,8)}。き裂先端の塑性域におけるひずみ時効硬化が、粒内でのき裂伝播を抑制すると考えられる^{4,7,8)}。過去の研究³⁻⁶⁾においても、固溶Cはひずみ時効硬化によって疲労特性を改善する可能性があることが報告されている。すなわち、本研究と同じ試料を用いたさらに詳細な体系的な評価により、き裂の発生と伝播の観点からき裂先端での固溶Cのひずみ時効硬化による疲労特性が改善するメカニズムをLiらは明らかにした⁸⁾。本研究においては、固溶C鋼の破面には明瞭なストライエーションはなく、代わりに大きな凹凸が見られた。この特徴的な破面は、固溶Cに誘発されるひずみ時効硬化により、疲労き裂伝播が抑制されるためと考えられる。さらに、粒界および粒内のセメンタイトは部分的にき裂の伝播を停止させ、き裂を迂回させることで伝播を遅滞させる可能性がある⁹⁾。しかし、粒内セメンタイト鋼 (Fig. 5-7) と粒界セメンタイト鋼 (Fig. 5-8) の破面で観察された明確なストライエーションは、粒内でのき裂伝播が比較的容易であったことを示唆するものである。さらに、粒界セメンタイト鋼では長さ約5 μm ものき裂が破面上に観察され、疲労試験中にマトリックスと粒界セメンタイトの界面で剥離が生じた可能性がある¹⁸⁾。

5.5 結言

Fe-0.017%Cフェライト組織鋼の疲労特性に及ぼすCの存在状態(固溶C、粒内微細セメンタイト、粒界粗大セメンタイト)の影響を調査した。また、繰返し応力下の転位下部組織の発達と弾性異方性を考慮した転位成分ごとの転位密度の変化や転位配列の変化を評価するために、TEM観察とX線ラインプロファイル解析を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 固溶C鋼で疲労限度比(疲労強度/引張強度)が最も高く、つづいて粒内セメンタイト鋼、粒界セメンタイト鋼の順に高い。

(2) 疲労限近くの転位下部組織は、固溶C鋼においては顕著なベイン転位構造を示した。一方、粒内セメンタイト鋼では粒内セメンタイトに転位がタングルした転位構造を、また粒界セメンタイト鋼の粒内では明瞭なセル構造の形成が確認された。

(3) X線ラインプロファイル解析により、固溶C鋼のベイン構造は刃状転位の束で構成されていたのに対し、粒界セメンタイト鋼のセル構造は主にらせん転位で構成されることが明らかとなった。

(4) 固溶C鋼の疲労破面は大きな凹凸を示し、明確なストライエーションは見られなかった。一方、粒内および粒界セメンタイト鋼は明確なストライエーションを示した。これらの様子は、き裂の発生・伝播と関係し、特に固溶C鋼では疲労き裂先端でのひずみ時効硬化により、き裂の伝播が抑制されると推察した。粒界セメンタイト鋼で確認された破面上のき裂は、粒界セメンタイトと母相で剥離が生じた可能性を示唆する。

5.6 参考文献

- 1) N.Yoshimura, K.Ushioda, H.Shirahata, M.Hoshino, G.Shigesato, M.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, 108 (2021)掲載予定. (in Japanese)
- 2) N.Yoshimura, K.Ushioda, M.Yonemura, M.Koyama, M.Tanaka, H.Noguchi, Effect of the state of carbon on ductility in Fe-0.017mass%C ferritic steel, *Mater. Sci. Eng. A* 701 (2017) 120-128.
- 3) D.V.Wilson, B.Minz, Effect of microstructural instability on the fatigue behaviour of quenched and quench-aged steels, *Acta Metall.* 20(1972) 985-995.
- 4) E.Kerscher, K-H Lang, O.Voehringer, D.Loehe, Increasing the fatigue limit of a bearing steel by dynamic strain ageing, *Int. J. Fatigue* 30(2008) 1838-1842.
- 5) C.Sommer, H.Mughrabi, D.Lochner, Influence of temperature and carbon content on the cyclic deformation and fatigue behavior of α -iron. Part I: Cyclic deformation and stress behavior, *Acta mater.*, 46(1998) 1527-1536.
- 6) C.Sommer, H.Mughrabi, D.Lochner, Influence of temperature and carbon content on the cyclic deformation and fatigue behavior of α -iron. Part II: Crack initiation and fatigue life, *Acta mater.*, 46(1998) 1537-1546.
- 7) M.Koyama, Z-J Xi, Y.Yoshida, N.Yoshimura, K.Ushioda, H.Noguchi, Intergranular fatigue crack initiation and its associated small fatigue crack propagation in water-quenched Fe-C fully ferritic steel, *ISIJ Int.*, 55(2015) 2463-2468.
- 8) B.Li, M.Koyama, E.Sakurada, N.Yoshimura, K.Ushioda, H.Noguchi, Underlining interstitial carbon concentration dependence of transgranular fatigue crack resistance in Fe-C ferritic steels: The kinetic effect viewpoint, *Int. J. Fatigue*, 98(2017) 101-110.
- 9) Z-J Xi, M.Koyama, Y.Yoshida, N.Yoshimura, K.Ushioda, H.Noguchi, Effects of cementite morphology on short-fatigue-crack propagation in binary Fe-C steel, *Philos. Mag. Letter*, (2015), DOI: 10.1080/09500839.2015.1076174.

- 10) A. Ferro, G. Montalenti, Fatigue of pure iron and of iron containing a small quantity of carbon after strain ageing, *Philos. Mag.*, 8 (1963) 105-119.
- 11) H.J.Roven, E.Nes, Cyclic deformation of ferritic steel -I. stress-strain response and structure evolution, *Acta metall. mater.*, 39(1991) 1719-1733.
- 12) S.Horibe, R.Sagawa, T.Fujita, T.Araki, Fatigue properties of carbon steels (containing 0.13-0.41%C) with various heat treated structure, *Tetsu-to- Hagané*, 64(1978) 268-277.
- 13) T. Ungár, I.Dragomir, A.Revesz and A.Borbely, The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 992-1002.
- 14) M.Yonemura and K.Inoue: Dislocation substructure in the cold-rolled Ni-20mass pct Cr alloy analyzed by X-ray diffraction, positron annihilation lifetime, and transmission electron microscopy, *Metall. Mater. Trans.*, A 47A (2016) 6384-6394.
- 15) F.Kurosawa, I.Taguchi, R.Matsumoto, Observation of precipitates and metallographic grain orientation in steel by non-aqueous electrolyte-potentiostatic etching method, *J. Jpn. Inst. Met.*, 43 (1979) 1068-1076.
- 16) K.Ushioda, S.Goto, Y.Komatsu, A.Hoshino, S.Tekebayashi, Evolution of dislocation structure and fatigue crack behavior in Fe-Si alloys during cyclic bending test, *ISIJ Int.*, 49 (2009) 312-321.
- 17) C.Laird, P.Charsley, H.Mughrabi, Low energy dislocation structures produced by cyclic deformation, *Mater. Sci. Eng.*, 81(1986) 433-450.
- 18) M.Koyama, Y.Yu, J-X Zhou, N.Yoshimura, E.Sakurada, K.Ushioda, H.Noguchi, Elucidation of the effects of cementite morphology on damage formation during monotonic and cyclic tension in binary low carbon steels using in situ characterization, *Mater. Sci. Eng A*, 667 (2016) 358-367.

第6章 総括

6.1 本研究で得られた結論

溶接構造物の大型化や軽量化ニーズに対応するため、溶接構造用炭素鋼ではベイナイトやマルテンサイト組織などの高強度組織をより高度に制御することが求められる。そのためには、高強度鋼における複雑な組織因子と機械的特性との関連をより深く理解する必要がある。これに加えて、単純なフェライト単相鋼を用いて、Cの存在状態を固溶あるいは異なる形態をもつ析出物に制御した基礎的な研究は、組織制御に関する基本指針を得る上できわめて重要であると考えられる。そこで本研究においては、まず、ベイナイト、マルテンサイト組織を有する高強度鋼の強度と靱性、脆性破壊挙動を調査し、C濃化した硬質組織の状態、粒径、強度レベルによる靱性変化について評価を行った。つぎに、高強度鋼の組織制御で極めて重要となるCの存在状態に着目し、0.017%Cを含むフェライト組織鋼をモデルに、低温靱性、引張特性（強度と延性）、疲労特性に及ぼすCの存在状態（固溶C、粒内および粒界セメンタイト）の影響について基礎的な研究を行った。各章で得られた結論を以下に示す。

第1章では、まず本研究で対象とする溶接構造用炭素鋼の概要、用途、製造プロセスについて述べた。さらに、要求される機械的特性に対して、現状のマイクロ組織制御を解説するとともに、マイクロ組織中のCの役割、特にその存在状態の影響について述べた。また、各機械的特性に及ぼすCの存在状態の影響に関する従来知見をまとめ、課題を整理した。

第2章では、靱性確保が難しい上部ベイナイト組織鋼に着目し、靱性に及ぼすマイクロ組織因子の影響と脆化組織の解明を試みた。その結果、従来の知見通りMAを多量に含む上部ベイナイト組織鋼は極めて靱性が悪いことを確認した。さらに、MAを分解し靱性が回復した焼戻し上部ベイナイト組織においても、焼戻しでフェライトとセメンタイトに分解した元々MAの領域が、旧 γ 粒界近傍で脆性破壊の起点となることを明らかとした。

第3章では、Cの存在状態および固溶N量を変化させたフェライト組織鋼サンプルを使用して、靱性に及ぼす固溶C、固溶N、粒内析出微細セメンタイト、粒界析出粗大セメンタイトの影響について系統的に

調査した。その結果、粒界粗大セメンタイトが著しい靱性劣化を招き、その破壊起点は転位がパイラアップした粒界粗大セメンタイトのクラックであることを実験的に解明した。また、粒内微細セメンタイトの場合は、Cが固溶や粒界析出した場合よりも靱性が良好であることを確認した。さらに、脆性破壊は変形双晶に起因することを解明した結果から、粒内の微細なセメンタイト自身が起点となり脆化することはないと考える。なお、この変形双晶に起因する脆性破壊は、よく知られている<011>型の双晶交差に限らず、<120>型の交差や粒界と双晶の交差部でも生じる可能性が示唆された。固溶Cを最大170 mass ppm含む鋼種においても変形双晶が起因で脆性破壊が生じることを明らかとした。しかし、固溶Cを含む場合の靱性は、粒内析出セメンタイトの場合よりも劣位であり、固溶Cによって転位運動が制限されるために変形双晶の発生が助長された可能性がある。固溶Nと固溶Cを比較すると、固溶Nは粒界破壊を助長するため、粒界破壊を抑制する固溶Cよりも靱性が劣位となることも解明した。

第4章では、上述のCの存在状態を変化させたフェライト組織鋼を用いて、延性および転位下部組織形成に及ぼすCの存在状態の影響を評価した。その結果、固溶Cを多量に含む場合には、常温での引張試験中に動的ひずみ時効に起因する著しい加工硬化が生じ比較的良好な強度と一様伸びのバランスを示すが、一方では局部伸びの顕著な低下が生じた。また、粒界セメンタイトは鋼材強度をあまり変化させないが、粗大セメンタイトによるボイド形成及び成長と合体が助長されることで局部伸びを低下させることを明らかとした。粒内セメンタイトは、降伏強さの増加と均一伸びの低下を招くが、一方ではボイドの形成および合体にはほぼ無害であり良好な局部伸びを示すことを確認した。著しい加工硬化を示す固溶C鋼では、刃状転位の易動度の低下により転位セルの形成が遅滞し、転位密度の高い下部組織が発達すると推察した。

第5章では、上述のようにCの存在状態を変化させたフェライト組織鋼を用いて、疲労特性、特にき裂進展前後の転位下部組織の形成に及ぼすCの存在状態の影響を調査した。その結果、Cを固溶状態とした場合に疲労限度比（疲労強度/引張強度）が最も高く、つづいて粒内セメンタイト、粒界セメンタイトの順に高い値を示した。固溶Cの効果は、クラック先端部における疲労試験中のひずみ時効による硬化であると推察した。疲労限近くの転位下部組織は、固溶C鋼では顕著なベイン構造を、粒内セメンタイト鋼ではセメンタイトに転位がタングルした転位構造を、粒界セメンタイト鋼では明瞭なセル構造を示し

た。また、固溶C鋼のベイン構造は主に刃状転位の束からなり、粒界セメンタイト鋼のセル構造は主にらせん転位からなることを確認した。

6.2 本研究の総括

溶接構造用炭素鋼のさらなる高強度化に向け、本研究はベイナイトやマルテンサイト組織をより高度に活用するための組織制御指針を構築するために、一環して取り組んできた。高強度鋼の組織制御因子の中でも、特にCの存在状態を抽出したモデル実験を通じて、低温靱性、延性、疲労特性への影響を評価し、メカニズムを考察した。その結果として、低温靱性、延性、疲労特性に及ぼすCの存在状態の影響について、系統的な理解が進み、高強度組織の制御と活用に向けた基盤となる知見が得られた。具体的には、以下の述べるような基本指針を獲得した。まず溶接構造用炭素鋼で最も重要な低温靱性の観点では、旧 γ 粒界や α 粒界近傍の粗大な硬質組織やセメンタイトは著しく靱性を劣化させるため、最も回避しなければならない。すなわち、低温靱性を確保するためには、Cは粒内微細セメンタイトとして分散させることが最も望ましいが、室温での加工硬化が顕著に生じる固溶Cでも比較的良好な靱性が得られる可能性がある。さらに、延性の観点では、優れた均一伸びが要求される場合には固溶Cが、局部伸びを含めた優れた全伸びが求められる場合には粒内析出セメンタイトの微細分散が有効である。疲労特性の観点では、Cを固溶状態とすることで疲労き裂発生および伝播を大きく遅滞させる効果が期待され、粒内微細セメンタイトの分散によっても一定の改善効果が得られる可能性がある。

実際のベイナイトやマルテンサイト鋼における組織では、第2章で示したように、Cの存在状態はさらに多様である。すなわち、上部ベイナイト組織のラス間や旧 γ 粒界近傍には硬質なMAが存在する。また、焼戻しマルテンサイト組織の粒内には、きわめて微細かつ高密度な粒内セメンタイトや粒界セメンタイトが存在する。今回の検討では、固溶C量や粒内および粒界のセメンタイトの存在による機械的特性の変化が定性的に明らかとなった。しかし、さらに一層実用的な組織制御指針とするためには定量的に固溶C量やセメンタイトのサイズ、個数密度、形態、存在場所を幅広く変化させた検証も有効であると考えられる。また、今回得られた知見を機械的特性のシミュレーションモデルの構築に役立てることにより、定量的な材料設計に資することが期待される。同時に、このようなアプローチは、メカニズムの理解をさらに深めることにも有益であると期待される。さらに、Cの存在状態による影響を把握したうえで、高強度鋼の組織と機械的特性との関係をより深く評価することで、ラス界面のような小傾角粒

界やマルテンサイト変態転位などの他の組織因子の影響についても理解が進むと期待する。今後、これらの残された研究課題に取り組んでいくことで、溶接構造用炭素鋼のさらなる高強度化に向けた組織制御指針の構築に貢献する所存である。

謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるに当たり、研究の着想から調査、論文執筆まで多くのご支援とご指導を賜りました、指導教官である潮田浩作教授に心から感謝しております。はじめの試料作成から学位論文作成まで約10年近くになると思いますが、いつもご丁寧に辛抱強くご指導を賜りました。会社での研究開発に携わりながらも、基盤研究の奥深さ、面白さを沢山経験できたことは、私自身の大きな糧となっております。また、博士後期課程進学以前から現在にわたり本研究の遂行および投稿論文作成において、九州大学田中将己教授、東京大学川畑友弥教授、東北大学小山元道准教授に多大なご指導とご助言を賜りました。感謝申し上げます。本研究を実行するにあたり、多くのご支援とご指導を頂き、見守って下さいました日本製鉄株式会社、重里元一高靱性鋼材研究部長、同部星野学メタラジー研究室長、同部白幡浩幸高機能化研究室長には深く感謝しております。本論文作成に当たり、三木理教授、石川和宏教授、下川智嗣教授、渡邊千尋教授、宮嶋陽司准教授には多くの貴重な助言を賜りました。感謝申し上げます。

本研究のX線解析に関して多くのご支援とご協力を頂きました日本製鉄株式会社、解析科学研究部米村光治研究第一課長に深く感謝しております。疲労試験に関してご支援およびご協力を頂きました日鉄テクノロジー株式会社、構造力学Sol部吉田裕一様に深く感謝しております。サンプルの溶製、圧延、熱処理、機械加工、機械試験、TEM観察などの各工程で本研究のために調査にご協力いただいた関連企業の皆様、特に日鉄テクノロジーの皆様、石川金属工業の皆様には心から感謝しております。

所属する日本製鉄株式会社、東日本技術研究部の皆様には、業務と学業を両立するうえで多くのご支援をいただきました。お礼申し上げます。

会社の業務と論文作成などが重なり、非常に多忙な時期もありましたが、妻と息子には、生活面、精神面で大きな支えとなって頂きました。こうして論文を形にできたのは、お二人の日々のサポートがあってこそであり、心から感謝しております。また、学位取得を応援頂き、遠くから見守って下さった両親にも深く感謝いたします。

ありがとうございました。