凸凹した旧オーステナイト粒界を持つ 焼戻しマルテンサイト鋼の粒界炭化物組織

遊 佐 覚* 原 徹 津 崎 兼 彰

金属材料技術研究所フロンティア構造材料研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 12 (2000), pp. 1230-1238
© 2000 The Japan Institute of Metals

Grain Boundary Carbide Structure in Tempered Martensitic Steel with Serrated Prior Austenite Grain Boundaries

Satoru Yusa*, Toru Hara and Kaneaki Tsuzaki

Frontier Research Center for Structural Materials, National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

An Fe-2%Mn-0.36%C martensite with serrated prior-austenite grain boundaries was derived from work hardened austenite deformed at 1023 K. The martensite was tempered and microstructure of grain boundary carbide was observed by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, and compared with a conventional quench-tempered martensite. Coarse carbide films formed along flat prior-austenite grain boundaries in the conventional quench-tempered martensite. These carbide films disappeared, and the fine and uniform carbide structure was obtained in the tempered martensite derived from the work hardened austenite. On a serrated prior-austenite grain boundary, carbide particles had various sizes and shapes, and some parts of the boundary were free from carbide precipitation. Although carbide particles with various orientations were observed on one serrated prior-grain boundary, almost identically oriented carbide particles existed at a locally flat region of the grain boundary. These changes of carbide structure can be accounted for by the fluctuation of orientation on the serrated prior-austenite grain boundary.

(Received July 13, 2000; Accepted October 24, 2000)

Keywords: tempered martensite, prior-austenite grain boundary, carbide, precipitation, ausform, crystallographic orientation

1. 緒 言

鋼の焼戻しマルテンサイト組織は強度と延性のバランスに優れた組織であり、また炭素などの添加元素の量や熱処理条件によって強度を柔軟に制御できることから、実用材料として幅広く利用されている。しかし、高強度鋼では製造時に混入する水素や使用中に環境から侵入する水素によって遅れ破壊が発生すること、そして遅れ破壊に対する感受性は強度の上昇に伴って増大することから、焼戻しマルテンサイト鋼の使用強度には実質的な制限が生じている¹⁾。

高強度焼戻しマルテンサイト鋼における遅れ破壊の詳細な機構に関しては今だ不明な点が多いが、現象的には旧オーステナイト(γ)粒界を起点とする粒界割れによってき裂が発生することが明らかになっている¹⁻³⁾。炭素鋼の焼戻しマルテンサイト組織の観察では、しばしば Fig. 1⁴⁾に示すようなフィルム状の粒界セメンタイトが観察されることが古くから報告されている⁵⁾。そして、この粗大なフィルム状セメンタイトが旧 γ 粒界を起点とする破壊を助長することは良く知られている⁶⁾。旧 γ 粒界に形成されるセメンタイトと遅れ破壊特性の関連性については、粒界セメンタイトの形成が開始する

焼戻し温度域で遅れ破壊感受性が增大するという報告⁷⁾や、同一成分の鋼でも粒界へのフィルム状セメンタイト析出が無い下部ベイナイト組織とした場合には耐遅れ破壊特性が良好であるという報告⁸⁾もある。従って、旧 γ 粒界における粗大なフィルム状セメンタイトの形成を抑制すれば、遅れ破壊を初めとする粒界破壊に対する抵抗力が向上すると期待される。

Fig. 1 Example of SEM microstructure showing coarse film-like cementite formed at prior-austenite grain boundaries in a conventional quench and tempered steel⁴⁾. JIS SCM440 (0.4C, 0.24Si, 0.81Mn, 1.03Cr, 0.16Mo) was austenitized at 1153 K for 2.7 ks and oil-quenched, and then tempered at 723 K for 5.4 ks. Etchant: 3% picral.

* 現在：石川島播磨重工業株式会社基盤技術研究所 (Present address: Research Laboratory, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., Tokyo 135-8732)

旧 γ 粒界において粗大なフィルム状セメンタイトが形成される要因としては、粒界がセメンタイトの優先核生成サイトであることに加え、粒界面方位の影響が挙げられる。粒界に形成される析出物が隣接する母相の結晶粒の少なくとも一つと特定の結晶方位関係を持つことは、Smith ら⁹⁾を初めとする数多くの研究によって示されている。また、結晶学的な対称関係に基づく等価なバリエーションが存在するにもかかわらず、粒界析出物のバリエーションは粒界面方位によって制限されることが報告されている¹⁰⁻¹³⁾。そのため、平坦な粒界面上では単一バリエーションの析出物が析出する傾向にあり、一部の粒界では成長と合体によって析出物の形態が結晶粒界に沿ったフィルム状となる場合がある¹²⁾。さらに、粒界析出物の核生成速度も粒界面によって大きく異なることが報告されている¹⁴⁾。すなわち、核生成速度の大きな一部の粒界では、セメンタイトの優先核生成とバリエーションの制限のために粗大なフィルム状セメンタイトが形成されると考えることができる。

このように特定の粒界面方位が粗大なフィルム状セメンタイトの形成の要因であるとすれば、粒界面方位の制御によって粒界セメンタイトを微細化できるはずである。例えば、旧 γ 粒界が平坦ではなく微細な凸凹形状であれば、一つの連続した粒界であっても場所場所で核生成速度と選択されるバリエーションが異なり、同一バリエーションのセメンタイトが連結したフィルム状セメンタイトの形成は抑制されて、焼戻しマルテンサイトの炭化物組織は全体的に均一微細化すると期待できる。しかし、旧 γ 粒界に凸凹を導入して粒界炭化物の微細化をはかるといふ試みはこれまで報告されていない。

γ 粒界に凸凹を導入するには高温での塑性変形が有効である。動的再結晶が起こるような変形条件では、変形に伴って先ず粒界の凸凹化が起こり、引き続いて微細再結晶粒が粒界に沿って生成することが知られている¹⁵⁻¹⁷⁾。この粒界の凸凹化はひずみ誘起粒界移動¹⁸⁾によって起こると考えられていたが、最近では粒界すべりが重要な役割をはたしているというモデルも提案されている¹⁹⁾。この高温変形による粒界の凸凹化は、動的再結晶が起こるよりも高 Z 変形条件(低温・高ひずみ速度条件)の動的回復組織中でも観察されることが報告されている^{20,21)}。このように γ 状態で適切な変形を与えて粒界に凸凹を導入した後に焼入れれば、マルテンサイト変態後も母相の粒界形状は保存されるため、凸凹した旧 γ 粒界を持つマルテンサイト組織を得ることができる。

本研究では、粒界の幾何学的形状の制御による粒界セメンタイトの微細化効果について明らかにすることを目的として、炭素鋼を用いて加工熱処理によって凸凹した旧 γ 粒界を持つマルテンサイト組織を造り込み、その焼戻しを行って粒界セメンタイトの組織について詳細な観察を行った。

2. 実験方法

供試材には、組成を単純にして現象の把握を容易にするために、焼入れ性を確保するための Mn のみを合金元素として添加した Fe-2%Mn-0.36%C 合金を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。試料作製として、先ず真空溶解によ

って作製した鋳塊を 1373 K-3.6 ks に加熱保持した後に熱間圧延により厚さ 12 mm の板とした。この熱延板を 1273 K に再加熱して 1.2 ks 保持し炉冷する焼ならし処理を施した後、20 mm×20 mm×8.5 mm の寸法の試料を切り出して実験に用いた。Thermo-calc により求めた供試材の A_{e3} 点と A_{e1} 点はそれぞれ 1030 K と 973 K であった。また連続冷却変態試験における M_s 点は 583 K で、冷却速度 10 K/s 以上では完全なマルテンサイト組織となることを確認した。

加工熱処理は、加工熱処理シミュレータ (Gleeble2000) を用いてアンビル圧縮加工によって実施した。Fig. 2 に示すように、試料をまずアルゴン雰囲気中で通電加熱によって 1373 K まで加熱し、そこで 60 s 保持することによって γ 化を行った。この時点の γ の結晶粒径は約 100 μm となった。その後、アンビルへの熱伝導によって 10 K/s で 1123~973 K の所定の加工温度 (T_d) まで冷却し、その温度で試料内温度の均一化のため 5 s 保持した後に、公称ひずみ速度 10 s⁻¹ で 1 バス圧下率 50% の圧縮加工を施し、直後に水を吹き付けて室温まで急速に冷却した。ここで設定したひずみ速度 10 s⁻¹ は厚板圧延のひずみ速度 (1~10 s⁻¹) に相当する値である。Fig. 2(b) に示すような圧縮加工では、試験片内部は均一に変形せず、ひずみは試験片の中心部で大きくなる。このため以下の組織観察は試験片中心部を対象としたが、同一材料のねじを埋め込んだ試験片で同様の圧縮試験を行ってひずみ分布を求めたところ、50% 圧下時の中心部の圧下率は 88% であった。

加工温度を 973 K から 1223 K まで変化させて加工した試料の冷却後の組織観察結果を Fig. 3 に示す。キャプションに示している硬さ (荷重 9.8 N) は冷却後の試料中心部の硬さ

Table 1 Chemical composition of the sample (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Total Al	Total N	O	Fe
0.361	0.012	2.02	0.0004	0.0009	0.032	0.0026	0.0003	Bal.

Fig. 2 Schematic of (a) thermomechanical processing and (b) specimen preparation.

Fig. 3 Light micrographs showing the structure of the as-quenched samples after deformation at (a) $T_d=1123$ K ($Hv=682$), (b) $T_d=1073$ K ($Hv=684$), (c) $T_d=1023$ K ($Hv=697$), and (d) $T_d=973$ K ($Hv=704$). Martensite formed from partially recrystallized austenite is recognized in (a) and (b), while elongated structure along the RD direction is seen in (c) and (d).

である。1073 K 以上の温度域での加工では、一部に再結晶によって形成された等軸な γ 粒からマルテンサイト変態した部分が見られるのに対して、加工温度が 1023 K と 973 K の場合には、圧縮加工によって RD 方向に伸長した変形組織が明瞭に観察される。しかし 973 K 加工の場合、ここには示さないが、高倍率の観察で旧 γ 粒界に微細なフェライト粒が形成されていることが判明した。本研究では、凸凹した粒界を持つ未再結晶 γ から生成したマルテンサイトを焼戻し、その粒界セメンタイト組織を観察することを目的としている。Fig. 3 より再結晶 γ 粒とフェライト粒の生成がともに起こらない条件は、加工温度が 1023 K 前後であることが明らかになった。そこで、以後の実験では加工温度 1023 K の試料を用いた。

焼戻し処理は、Fig. 2(b) に示すように試験片の加工部中心から放電加工によって長さ 10 mm、直径 3 mm の試料を切出し、高周波誘導加熱によって行った。加熱は真空中で所定の焼戻し温度まで 200 K/s で昇温し、そこで 15 s 保持した後に He ガスを吹き付けて直ちに室温付近まで冷却した。焼戻し温度は 723 K および 923 K の 2 水準とした。

焼戻し処理後の試料は Fig. 2(b) に示す RD-ND 面で切断し、微小硬さ試験および走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) による観察に供した。微小硬さ試験では負荷荷重を 9.8 N とし、7 点測定して最小値と最大値を除いた測定値の平均を求めた。SEM 観察では試料の断面を湿式研磨した後に、3% ピクリン酸-エチルアルコール溶液で組織のマトリックスを腐食させ、セメンタイトの析出状況の概観を JEOL JSM-5400 で観察した。TEM 観察は 5% 過塩素酸-酢酸電解液による電解研磨で薄膜試料を作製し、JEOL JEM-2000FX II を用いて実施した。なお比較のために、 γ

域での加工を除いて同じ熱履歴を与えた試料も作製し、同様の測定および観察を行った。以下、それぞれを加工材および無加工材と呼ぶ。

3. 実験結果

Table 2 に焼戻し前および焼戻し後の試料の微小硬さを示す。焼戻し前の硬さは加工材で $Hv697$ 、無加工材で $Hv651$ であり、加工硬化 γ からの焼入れによって硬さが 7% ほど上昇している。723 K 焼戻しでは $Hv450$ 前後、923 K 焼戻しでは $Hv300$ 前後の値となっているが、どちらの焼戻し条件でも加工材のほうが若干高い硬度を維持している。

Fig. 4 は旧 γ 粒界の形状を示す低倍率の TEM 組織である。無加工材の旧 γ 粒界は平坦であるが、加工材では粒界が凸凹しているのがわかる。凸凹の周期は 1 μm 程度と微細である。

Fig. 5 に SEM による各試料のセメンタイト析出状態の観察結果を示す。723 K で焼戻した無加工材では、試料中のほとんどの旧 γ 粒界においてセメンタイトの優先的析出が認められたが、特に一部の粒界には Fig. 5(a) に示すような極めて粗大なフィルム状のセメンタイトが観察された。また旧 γ 粒の内部でも、粒界ほど顕著ではないがブロックやラスの境界と思われる部分に細長くセメンタイトが析出しているのが見てとれる。923 K 焼戻し無加工材では、フィルム状セメンタイトが観察される頻度は低く、Fig. 5(b) に示すように粒内も含めてセメンタイトは全体的に球状化する傾向が見られる。

一方、加工材の粒界セメンタイトを見ると、723 K 焼戻しの場合においてもセメンタイトは連続しておらず (Fig.

5(c)), 観察した範囲ではフィルム状セメンタイトの存在は認められなかった. また, 粒内においても, ラスやブロック境界に沿った細長いセメンタイトは認められず, 無加工材と比べてセメンタイトは均一微細に分布している. 923 K 焼戻しでは (Fig. 5(d)), 無加工材の場合と同様に, セメンタイトの球状化が進行している.

以上のように, 無加工材では比較的低温の焼戻しによって旧 γ 粒界上に粗大なフィルム状セメンタイトが形成され, 高温焼戻しによってフィルム状セメンタイトの分断・球状化が起こるが, 加工材の場合, 低温焼戻しにおいてもフィルム状セメンタイトは形成されない. これより, 1023 K 加工硬化 γ からの焼入れ処理によって, 焼戻し後の粒界セメンタイトは微細化され, また粒界上での析出密度が減少し, 特に低温の 723 K 焼戻しにおいて無加工材よりも均一な焼戻し炭化物組織が得られることがわかる.

Fig. 6 に無加工材の旧 γ 粒界部分の TEM 組織を示す. SEM 観察では, 723 K 焼戻しの場合, フィルム状の粒界セメンタイトが頻繁に観察された (Fig. 5(a)). しかし, TEM 観察では, 一つのセメンタイトが長く伸びたフィルム状セメンタイトは認められず, Fig. 6(a) に示すように, 長径が 50 nm 程度の粒状のセメンタイトが連結した組織が頻度高く観察された. このことから SEM 観察で認められたフィルム状

Fig. 4 TEM micrographs showing the shape of prior-austenite grain boundaries for (a) the non-deformed γ sample and (b) the deformed γ sample. A serrated grain boundary is recognized in the deformed γ sample.

Table 2 Hardness of the as-quenched and tempered samples.

	AS-quenched	Tempered at 723 K	Tempered at 923 K
Deformed γ	697	448	321
Non-deformed γ	651	441	297

Fig. 5 SEM micrographs showing the grain boundary cementite structure in (a), (b) the non-deformed γ sample and (c), (d) the deformed γ sample. The samples were tempered at (a), (c) 723 K and at (b), (d) 923 K. Coarse film-like cementite is observed in the non-deformed γ sample tempered at 723 K (a), but it disappears in the deformed γ sample (c).

セメンタイトの多くも、実際には微細なセメンタイト粒子によって構成されていると推察できる。一方、923 K 焼戻しでは、前述したように SEM によるフィルム状セメンタイトの観察頻度は低かったが、1~2 μm 長さに連結したセメンタイトは頻繁に観察された。Fig. 6(b)は、そのようなセメン

タイトが連結した領域の組織である。高温での焼戻しのためにセメンタイト粒子が 100 nm 以上に粗大化している。

Fig. 7 に加工材の旧 γ 粒界部分の TEM 組織を示す。Fig. 5 の SEM 観察でも示したが、加工材ではフィルム状セメンタイトが認められず、セメンタイトが析出していない粒界部

Fig. 6 TEM micrographs showing the grain boundary cementite of the non-deformed γ samples. (a) tempered at 723 K and (b) tempered at 923 K. The cementite is not in the shape of a film but is actually in the form of globular particles.

Fig. 7 TEM micrographs showing the grain boundary cementite of the deformed γ samples. (a) tempered at 723 K and (b) tempered at 923 K. Various size and shape of cementite form at a serrated grain boundary. Some parts of the boundary are free from cementite.

Fig. 8 Example of crystallographic analysis for cementite formed at a serrated grain boundary in the deformed γ sample. Each diffraction pattern corresponds to the cementite particles and the ferrite matrices of the same symbols in the bright field images. Cementite particles with the same crystallographic variant tend to form at a locally flat boundary.

分が頻度高く存在するのが特徴であった。Fig. 7は、このようなセメンタイトが析出していない粒界部分を含む高倍率写真である。セメンタイト粒子に注目すると、無加工材の場合と異なり、一つの粒界上であってもセメンタイトの大きさや形状が一様ではないことが注目される。例えば Fig. 7(a)では、多くのセメンタイトは寸法が 50 nm 以下と微細であるが、中には矢印で示すように 100 nm 程度の球状のものも存在する。

粒界セメンタイトの結晶方位解析の一例を Fig. 8 に示す。試料はセメンタイト粒子が大きく成長した 923 K 焼戻しを行った加工材である。明視野像は、凸凹のある旧 γ 粒界の一部分を示している。図中の旧 γ 粒界は全体的に凸にわん曲しているが、局所的に見れば平坦に近い部分も存在することがわかる。図中に示した電子線回折パターン a1, a2 および b1, b2 は平坦な粒界領域 a および b に析出しているセメンタイトから、M1, M2 は粒界の両側の bcc マトリクスから得たものである。セメンタイト粒子が小さいために精密な解析を行えるだけの明瞭なパターンが得られていないが、Fig. 8 に示す電子線回折パターンから以下のことが言える。局所的に平坦な粒界領域 a に隣接して析出したセメンタイト粒子 a1 と a2 のパターンは似ていることから、両者の結晶方位は非常に近いことがわかる。一方、若干離れた位置で別の平坦な粒界部分 b に析出した b1 と b2 の回折パターンも互いに似ているが、a1 (a2) と b1 (b2) を比較した場合にはパターンの差異が大きく、結晶方位にもかなりの差があることが推測される。この結果は、焼戻しマルテンサイトの粒界セメンタイトの場合も粒界面方位によって特定の結晶方位の析出粒子が優先的に生成することを示している。

4. 考 察

4.1 粒界形状の制御による粒界セメンタイトの微細化

本研究では、恒温変態線図のノーズ温度 (800 K 程度) よりも高い温度 1023 K で試料に圧縮加工を施し、加工硬化 γ 状態から焼入れてマルテンサイトを得た。この処理は、改良オースフォーム (modified ausforming) 処理と呼ばれる範疇にある。オースフォーム処理が恒温変態線図のノーズ温度以下の bay 領域でなされるのに対して、改良オースフォームの加工温度は高い。改良オースフォーム処理は、Bocks と Justusson²²⁾ が板ばね鋼に適用したのが初めてであり、疲労強度を向上させると報告した。オースフォーム処理を施すためには、bay 領域での加工を可能にするために多くの合金元素の添加を必要とする。これに対し、改良オースフォーム処理は同じ加工硬化 γ 状態からの焼入れ処理であるが、加工温度が高いために必要となる合金元素量が少ないという利点がある。大森らは、改良オースフォーム処理を施した高強度鋼の疲労特性と炭化物組織に関する一連の研究²³⁻³²⁾ を行っており、炭化物組織についてはラス境界に析出する炭化物が改良オースフォーム処理によって微細化すると報告している²⁵⁻³⁰⁾。しかし、本研究で着目した旧 γ 粒界上に析出する粒界セメンタイトについては詳細な報告がない。

旧 γ 粒界に粗大なフィルム状セメンタイトが存在すれば、

応力付加時に粒界近傍での塑性変形拘束が大きくなり応力集中が発生する。この応力集中は遅れ破壊に対して旧 γ 粒界が最弱部となる要因の一つである。従って、高強度鋼の破壊抵抗を向上させるためには、均一微細な炭化物組織を得ることによって、破壊に対して最弱部となる部分を減らすことが必要である。本研究では、加工硬化 γ からの焼入れによって旧 γ 粒界に微細な凸凹を導入すれば、粗大なフィルム状セメンタイトの生成が抑制され粒界セメンタイトが分断・微細化できることを示した。緒言でも若干触れたが、粒界セメンタイト微細化に対する粒界形状制御の機能について、得られた実験結果と Fig. 9 の模式図を用いて検討する。

Fig. 9(a) は通常の焼入れ焼戻しを行った場合の粒界セメンタイトの析出状態の模式図である。平坦な旧 γ 粒界を持つ無加工材の場合、フィルム状のセメンタイトが頻繁に観察されたが、セメンタイトの厚さや連結の程度は粒界毎に異なるのが一般的であった。実際、Fig. 1 に示した SEM 組織においても、左方へ伸びる粒界ではセメンタイトが連結していない。Fig. 5(a) に示した極めて粗大なフィルム状セメンタイトは、試料中の限られた粒界部分にのみ観察された。これは粒界毎に単位面積当たりの核生成速度が異なるためである。このような粒界析出物の核生成速度の粒界による違いは非鉄合金の研究で良く知られている¹³⁾。ところで、マルテンサイトの場合、一つの旧 γ 粒は、種々の結晶方位の異なるブロックに分割されている³³⁻³⁵⁾。つまり、一つの平坦な旧 γ 粒界であっても、場所によって粒界の結晶面方位が異なる。従って、核生成速度が大きい結晶面方位で構成される特定の粒界部分において、セメンタイトが特に優先的に生成すると考えるべきである。Fig. 9(a) の模式図では、粒界部分 C の核生成速度が他の粒界部分よりも大きいことを示している。さらに、結晶面方位によって粒界析出物のバリエーションが規制されるために、核生成速度の大きい粒界部分 C では、同じ結晶方位を持つセメンタイトの成長・合体によって粗大なフィルム状セメンタイトが形成されることが考えられる。

Fig. 9 Schematic drawings of the grain boundary cementite at (a) flat grain boundaries and (b) serrated grain boundaries. The nucleation rate of cementite at the boundary part C in (a) and D in (b) is the largest among the boundary parts shown in the schematic drawings, respectively.

次に、旧 γ 粒界に凸凹が存在する場合について考える (Fig. 9(b)). この場合、一つの粒界上でも粒界面方位は $1\ \mu\text{m}$ 程度の単位で部分毎に異なるために、それぞれの場所で優先的に生成するバリエーションが異なる。これは Fig. 8 に示したとおりである。さらに、粒界面方位の違いのために、核生成速度も異なるはずである。Fig. 7 の TEM 観察で見られたような、粒界上のセメンタイトの寸法や分布のばらつきは、このように一つの粒界上での局所的なセメンタイトの核生成速度の変化を示していると考えられる。Fig. 9(b) では、粒界部分 D の核生成速度が最も大きいことを模式的に示している。焼戻し処理において、Fig. 9(b) の凸凹した旧 γ 粒界では、まず粒界部分 D で優先的にセメンタイト生成が起こる。粒界部分 D に比べて核生成速度の小さい粒界部分 C と E では、D のセメンタイト生成による炭素枯渇でさらに核生成が遅れる。このためセメンタイトの存在しない粒界部分が形成される。すなわち、フィルム状セメンタイトが生成するような特定の粒界部分は粗大な優先核生成サイトとみなせることから、そこに微細な凸凹を導入することによって、優先核生成サイトを微細化しているわけである。

以上のような優先核生成サイトの微細化、つまり粒界面フェレットの微細化は、 γ 粒径の微細化によっても達成されるはずである。しかし、結晶粒径 $1\ \mu\text{m}$ 程度の γ 組織を得ることは困難である。本研究の結果は、加工硬化 γ からの焼入れによって、容易に粒界面の実質的な微細化が可能であることを示すものとして重要と考える。

4.2 粒界炭化物の微細化に必要な加工条件

前述のように、旧 γ 粒界に析出する炭化物が微細化した主な要因は、旧 γ 粒界の微細な凸凹化であり、これは γ 域での塑性変形によってもたらされたものである。 γ 域加工において制御すべきパラメータとしては、加工温度、加工速度 (ひずみ速度)、加工量があるが、粒界炭化物微細化に必要な粒界凸凹化が起こる加工条件を把握することは重要である。

緒言で述べたように、動的再結晶条件および動的回復条件で変形された場合に起こる粒界の凸凹化はひずみ誘起粒界移動¹⁸⁾や粒界すべり¹⁹⁾などに起因すると考えられているが、これらの現象には原子の拡散が必要である。従って、粒界の凸凹化は、原子の拡散が十分に起こる高温・低ひずみ速度の変形条件 (低 Z 条件) において発現すると考えられる。古林と中村は Fe-33%Ni オーステナイト合金を用いて、粒界の凸凹化におよぼす変形温度の影響を観察している³⁶⁾。そして、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ 程度の場合、1073 K では粒界の凸凹化が起こるが 523 K のような低温変形では凸凹化が観察されないと報告している。さらに、この結果から、粒界凸凹化は粒界付近の不均一変形よりも、むしろ粒界反応や粒界移動の一種であると推論している。但し、彼らは 1073 K から 523 K の間の温度範囲での実験を行っておらず、粒界凸凹化が起こる下限の変形温度は不明である。本研究においても、変形温度が 973 K 以下では焼入れ後の試料において粒界フェライトが生成していたために粒界形状が観察できず、 γ 粒界が凸凹化する限界の変形条件 (Z 条件) は今後の課

題である。

次に加工量について考える。動的回復が起こる変形条件では、一定量の変形後に定常応力状態を示す。そして、この定常応力状態では、ひずみによらずに転位密度やセルサイズなどの微視組織は変化しないことが知られている³⁷⁾。従って、本研究で用いた変形条件 ($T_d = 1023\ \text{K}$, $\dot{\epsilon} = 10\ \text{s}^{-1}$) においても、定常応力状態に達するひずみを与えれば旧 γ 粒界が凸凹化して粒界炭化物が微細化すると期待できる。ここでは γ 粒界に凸凹を導入して粒界炭化物を微細化するために必要な加工量について検討する。

直径 8 mm 高さ 12 mm の円柱状試験片を用い、圧縮試験機 (Thermecmaster-Z) によって得た真応力-真ひずみ曲線を Fig. 10 に示す。ひずみ速度は $10\ \text{s}^{-1}$ であり、変形温度は 973 K, 1023 K, 1073 K である。いずれの変形温度でも、応力はひずみ 0.3 (圧下率 26%) 程度でピーク値を示し、その後若干低下して定常応力状態となっている。ピーク後の応力の低下量は低温ほど大きい。ひずみ速度 $1\ \text{s}^{-1}$ 以上の変形では加工発熱が無視できず、変形温度が低いほど発熱量が大きいたことが知られている。試料に溶接した熱電対から求めたひずみ 0.8 における温度上昇は、変形温度 973 K で 19 K, 1023 K で 16 K, 1073 K で 13 K であった。従って、Fig. 10 に示したピーク後の応力低下は加工発熱によるものと考えられる。

Fig. 11 に、アンビル圧縮試験において変形温度 1023 K ひずみ速度 $10\ \text{s}^{-1}$ に固定し、圧下率を変化させた試料の焼戻し後の SEM 組織を示す。ここで圧下率は試料中心の真の値を示す。圧下率 13% の場合、旧 γ 粒界の多くは平坦で Fig. 11(a) に示す粗大なフィルム状セメンタイトが観察された。ピーク応力状態を超える程度の圧下率 27% の圧縮を施した場合、殆どの旧 γ 粒界は凸凹となっていた。しかし、Fig. 11(b) の矢印で示すように、一部には平坦な粒界部分が認められ、そこにはフィルム状セメンタイトの生成が観察された。さらに、圧下率が増加した 51% 加工および 84% 加工の場合では、旧 γ 粒界は凸凹状となって粗大なフィルム状セ

Fig. 10 True stress-true strain curves of high temperature deformation at a strain rate of $10\ \text{s}^{-1}$. The steady state condition is achieved at larger strain than 0.3. Slight decrease in stress after showing the peak stress is caused by the heat generation by high strain rate deformation.

Fig. 11 SEM micrographs showing the grain boundary cementite of the deformed γ sample with various amount of deformation at 1023 K and 10 s^{-1} . (a) 13% in reduction, (b) 27%, (c) 51%, and (d) 84%. Serrated grain boundaries are introduced and grain boundary cementite becomes fine when the reduction at 1023 K is larger than 30%, where the steady state stress is accomplished.

メンタイトは観察されなかった(Figs. 11(c), (d)). Fig. 10と Fig. 11の結果は, γ 粒界に凸凹を導入するためには, 定常応力状態に達する程度の変形を施せばよいことを示しており, 本研究で示した粒界セメンタイトの微細化手法を実際の材料製造プロセスに適用する場合に重要である。

5. 結 言

Fe-2%Mn-0.36%C合金を用いて, 加工熱処理によって凸凹した旧 γ 粒界を持つマルテンサイト組織を造り込み, その焼戻しを行って粒界セメンタイト組織を観察し, 粒界の幾何学的形状の制御による粒界セメンタイトの微細化効果について検討した. 得られた結論は以下の通りである。

(1) 変形温度 1023 K ひずみ速度 10 s^{-1} で50%圧縮加工を施した後に焼入れたマルテンサイト組織(加工材)の旧 γ 粒界には周期 $1 \mu\text{m}$ 程度の微細な凸凹が導入される。

(2) 塑性加工を施さない無加工材では, 平坦な旧 γ 粒界上に粗大なフィルム状セメンタイトが生成する. 一方, 凸凹した旧 γ 粒界を持つ加工材では, フィルム状セメンタイトが形成されず, 粒界セメンタイトが微細化する。

(3) 加工材の凸凹した旧 γ 粒界上に析出したセメンタイトは, 寸法や形状のばらつきが大きく, 同じ粒界上でも異なる結晶方位を持つものが生成する。

(4) 凸凹した粒界においても, 局所的に平坦な粒界部分ではほぼ同じ結晶方位のセメンタイトが生成する傾向があり, 焼戻しマルテンサイトの粒界セメンタイトにおいても粒界面方位に依存した優先析出方位が存在する。

(5) 加工材で観察された粒界セメンタイトの微細化と結晶方位の変化は, 粒界の凸凹化による粒界面方位の変動に起因する。

(6) 粒界セメンタイトの微細化に必要な粒界凸凹を得るに

は, 動的回復条件の定常応力状態に達するひずみを与えればよい。

本研究を遂行するにあたり, 有益なご助言をいただきました金属材料技術研究所の高橋稔彦博士に謝意を表します。

文 献

- 1) 松山晋作: 遅れ破壊, 日刊工業新聞社, 東京, (1989), 25-44.
- 2) J. P. Hirth: Metall. Trans. A, **11A**(1980), 861-890.
- 3) F. Terasaki and N. Takano: Materia Japan, **33**(1994), 922-931.
- 4) S. Yusa, T. Hara and K. Tsuzaki: Submitted to Scr. Mater., (2000).
- 5) B. S. Lement, B. L. Averbach and M. Cohen: Trans. ASM, **47**(1955), 291-320.
- 6) G. Krauss, C. J. McMahon Jr., in: G. B. Olson and W. S. Owen (Eds.): *Martensite*, ASM International, New York, (1992), pp. 295-321.
- 7) F. Nakasato and F. Terasaki: Tetsu-to-Hagane, **61**(1975), 841-855.
- 8) F. Nakasato and F. Terasaki: Tetsu-to-Hagane, **61**(1975), 856-868.
- 9) C. S. Smith: Trans. ASM, **45**(1953), 533-575.
- 10) J. K. Lee and H. I. Aaronson: Acta Metall., **23**(1975), 799-808.
- 11) J. K. Lee and H. I. Aaronson: Acta Metall., **23**(1975), 809-819.
- 12) K. Ameyama, T. Maki and I. Tamura: J. Japan Inst. Metals, **50**(1986), 602-610.
- 13) T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe and T. Maki: Metall. Mater. Trans. A, **27A**(1996), 1635-1646.
- 14) C. P. Luo and G. C. Weatherly: Acta Metall., **37**(1989), 791-801.
- 15) T. Maki and I. Tamura: Tetsu-to-Hagane, **70**(1984), 2073-2080.
- 16) T. Sakai and J. J. Jonas: Acta Metall., **32**(1984), 189-209.
- 17) G. Gottstein and U. F. Kocks: Acta Metall., **31**(1984), 175-188.
- 18) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon, Oxford, (1995), pp. 207-211.
- 19) H. Miura, H. Aoyama and T. Sakai: J. Japan. Inst. Metals, **58**(1994), 267-275.
- 20) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon, Oxford, (1995), pp. 363-369.

- 21) N. Tsuji, Y. Saito, T. Kiyosada and T. Fukuda: *Proc. 3rd Intl. Conf. on Recrystallization and Related Topics (ReX'96)*, Montrey, CA, (1996), pp. 461-468.
- 22) R. A. Bock and W. M. Justusson: *Met. Prog.*, **94**(1968), 107-112.
- 23) M. Omori: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **20**(1971), 1024-1030.
- 24) M. Omori and K. Kuroki: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **20**(1971), 1101-1106.
- 25) M. Omori, K. Tanabe and K. Kuroki: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **21**(1972), 665-670.
- 26) M. Omori, K. Tanabe and K. Kuroki: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **22**(1973), 353-358.
- 27) M. Omori and K. Kawamata: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **25**(1976), 157-164.
- 28) M. Omori and K. Kawamata: *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, **25**(1976), 165-171.
- 29) M. Ohmori, S. Yokokawa and A. Yamazaki: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **46**(1980), 1166-1172.
- 30) M. Ohmori: *Trans. Jpn. Soc. for Spring Research*, **31**(1986), 39-46.
- 31) M. Ohmori, C. Tanaka, T. Saitoh and D. Tanaka: *J. Jpn. Soc. for Heat Treatment*, **30**(1990), 99-103.
- 32) N. Itoh and M. Ohmori: *J. Jpn. Soc. for Heat Treatment*, **32**(1992), 334-339.
- 33) A. R. Marder and G. Krauss: *Trans. ASM*, **60**(1967), 651-660.
- 34) J. M. Marder and A. R. Marder: *Trans. ASM*, **62**(1969), 1-10.
- 35) T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura: *Trans. ISIJ*, **20**(1980), 207-214.
- 36) E. Furubayashi and M. Nakamura: *Tetsu-to-Hagane*, **68**(1982), 2507-2513.
- 37) C. M. Sellars: *Proc. 7th Int. Riso Symposium*, Riso, Denmark, (1986), 167-187.