α -Mn鋼のHPT加工による圧力誘起相変態挙動

佐藤 秀之¹⁾・戸高 義一^{2)*}・栃木 敦博³⁾・上路 林太郎⁴⁾・梅本 実²⁾

Pressure-induced Phase Transformation Behavior in α -Mn Steels by High-pressure Torsion Straining

Hideyuki SATO, Yoshikazu TODAKA, Nobuhiro TOCHIGI, Rintaro UEJI and Minoru UMEMOTO

Synopsis : The influences of strain and compressive stress on the α to ϵ phase transformation behavior in α -Mn steels were investigated by means of high-pressure torsion (HPT). In addition, the influence of Mn addition, *i.e.* 10, 12, 15 mass%Mn, which increases the stability of ϵ phase relative to α phase on it was also investigated.

The stabilization of ϵ phase in the 12 and 15 mass%Mn steels at ambient condition occurred *via* the application of HPT-straining in the ϵ phase state, but no ϵ phase was observed in the 10 mass%Mn steel. The fraction of ϵ phase increased with the strain and/or the compressive stress in the HPT-straining. This dependence on them was emphasized by the addition of Mn. In the HPT-processed specimens, the Burgers orientation relationship was observed between α and ϵ phases. This shows that the α phase transformed completely into the ϵ phase by the compressive stress in the HPT-straining and then the ϵ phase reverse-transformed partially into the α phase after unloading the compressive stress.

Key words : pressure-induced phase transformation; α -Mn steel; ϵ phase; high-pressure torsion (HPT); microstructure; neutron diffraction.

1. 緒言

形状不変巨大ひずみ加工 (Severe Plastic Deformation : SPD)¹⁾ は、加工の前後で試料形状の変化がほとんどないため、巨大な塑性ひずみ (高密度格子欠陥) を付与することが可能である。塑性ひずみで生じる結晶粒微細化による強化は、転位強化、析出強化などの強化方法と比べて強度増加量が多いことから、また、合金元素や複雑な熱処理を必要としないといった利点から、注目されている。SPDの中でも、高圧下ねじり (High-Pressure Torsion : HPT) 加工^{2,3)} は、高圧下で巨大ひずみ加工できる特徴を有し、擬静水圧による拘束下での加工であることから金属間化合物や金属ガラスなどの難塑性加工材でも大きな塑性ひずみを付与できる。

純Feなどの一部の金属は、ある圧力以上で高圧相に圧力誘起相変態することが知られている。純Feでは、常温において13GPa以上の圧力で α 相 (bcc) から ϵ 相 (hcp) に相変態するが、圧力を除荷すると α 相に逆変態する⁴⁾。しかし、圧力誘起相変態するMn鋼^{5,6)}や第IV族元素の純Ti^{7,8)}、純Zr⁹⁾を、HPT加工により高圧相状態でせん断変形することで、常温・常圧下でも高圧相が長期間残留することが報告されている。しかしながら、純Feでは、高圧相に相変態する圧力以上でHPT加工した場合であっても高圧相の残留

は確認できていない。Sanoら^{10,11)}は、フェムト秒レーザーを純Feに照射することで、 ϵ 相を常温・常圧下で残留させることに成功しているが、照射部に微細な ϵ 相が存在する程度であり、バルク材として ϵ 相を残留させた報告は見当たらない。

本研究では、純FeにMnを添加し、 α 相と ϵ 相の自由エネルギー差を小さくして、 α 相から ϵ 相への圧力誘起相変態する圧力を低下させた α -Mn鋼について、常温・常圧下での ϵ 相残留に及ぼすひずみ量・圧力依存性の調査を、HPT加工により行なった。

2. 実験方法

供試材として、電解Feと電解Mnを高周波溶解し、Fe-10, 12, 15mass%Mn鋼 (10, 12, 15Mn鋼) を溶製した。大気中で1200℃、0.5h保持した試料を熱延して厚さ2mm弱の薄板状に成形した。その後、真空中 (5×10^{-3} Pa) で1000℃、1hの均質化熱処理を行なった。これらの α -Mn鋼板から、直径5, 10, 11mm、厚さ 0.85 ± 0.01 mmのHPT加工用の円板試料を作製した。均質化熱処理による脱Mn層の形成が考えられるが、熱処理後の厚さ2mm弱の薄板を0.85mm厚のHPT加工用試料に表面を研磨したことで、脱

平成24年3月30日受付 平成24年5月17日受理 (Received on Mar. 30, 2012; Accepted on May 17, 2012)

1) 豊橋技術科学大学工学研究科大学院生 (現: 新日本製鐵 (株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibiyaoka Tempaku-cho Toyohashi Aichi 441-8580, now Nippon Steel Corporation)

2) 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology)

3) 豊橋技術科学大学工学研究科大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology)

4) 香川大学 (Kagawa University)

* Corresponding author : E-mail : todaka@me.tut.ac.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.541>

Mn層は除去できたと考えられる。

HPT加工では、深さ0.25mmの円板状の窪みを設けた治具により、作製した円板試料を上下から圧縮（圧縮応力 P : 2.5, 5, 20GPa）し、下治具を回転させてねじり加工した（回転速度 ω : 0.2rpm）。HPT加工により円板試料に導入されるひずみ量の評価方法として、Henckyひずみを採用した^{12,13}。Henckyひずみによる相当ひずみ $\bar{h}_{eq}$ は、式 (1)、式 (2) で表わされる。

$$\gamma = \frac{2\pi \cdot r \cdot N}{t} \quad (1)$$

$$\bar{h}_{eq} = \frac{1}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{4 + \gamma^2}}{2} \right) \quad (2)$$

ここで、 γ : せん断ひずみ量、 r : 円板試料の中心から半径方向への距離、 N : 回転回数、 t : HPT加工後の試料厚さ (0.6mm) である。

HPT加工による相の変化は、X線回折 (Rigaku ULTIMA IV, Cu-K α) および中性子回折 (日本原子力研究開発機構 JRR-3 RESA2, 入射スリット幅 : 3mm) により調査した。X線回折は円板試料の板面 (HPT加工の回転軸に垂直な面) 全体に対して行なったことから、測定したHPT加工材のひずみ量を次式で与えられる平均相当ひずみ量 $\bar{h}_{eq}$ として表わす。

$$\bar{h}_{eq} = \frac{\int h_{eq} dr d\theta}{A} \quad (3)$$

ここで、 θ : 回転角度、 A : 試料円板面の面積である。また、中性子回折は、試料厚さが5mm以上になるようにHPT加工材を重ね、HPT加工のせん断方向に対して回折面が平行な半径 (Radial) 方向と垂直な周 (Hoop) 方向から、試料内部について行なった。回折領域はRadial方向とHoop方向とで同じ位置 ($r=2\text{mm}$) とした。組織観察・解析は、FE-SEM (JEOL JSM-6300F) / EBSD (Oxford INCA crystal, HKL CHANNEL5 software) にて、円板試料の板面に対して行なった。ここで、各相の格子定数は、 α 相¹⁴ : $a=b=c=2.8664\text{\AA}$ 、 ϵ 相¹⁵ : $a=b=2.53\text{\AA}$ 、 $c=4.079\text{\AA}$ を用いた。X線・中性子回折および組織観察・解析は、機械研磨による加工変質層を除去するため、10vol% HClO_4 -90vol% CH_3COOH 溶液を用いた電解研磨後の試料について行なった。力学特性の評価として、ビッカース硬さ試験 (Shimadzu HMV-IADW, 負荷加重4.9N, 負荷時間10s, 3点平均) を行なった。

3. 結果および考察

3・1 相変態に及ぼすひずみ量および圧縮応力の影響

Fig.1 (a) に、均質化熱処理ままの10, 12, 15Mn鋼 (無加

工材) のX線回折結果を示す。10, 12Mn鋼は α 相単相であったのに対して、15Mn鋼は α 相に加えて僅かに ϵ 相が認められた。これらの試料に対して高圧相 (ϵ 相) 状態でHPT加工 ($\bar{h}_{eq}=5.3$, $P=20\text{GPa}$) を行なった。HPT加工材のX線回折結果をFig.1 (b) に示す。10Mn鋼ではHPT加工後も α 相単相であったが、12, 15Mn鋼は無加工材 (Fig.1 (a)) と比較して ϵ 相のピーク強度が増加した。

ひずみ量による相の変化を調査するために、種々のひずみ量でHPT加工 ($P=5\text{GPa}$) した15Mn鋼のX線回折結果をFig.2に示す。圧縮まま材 ($N=0$) であっても無加工材と比較して ϵ 相のピーク強度が増加し、また、HPT加工材ではひずみ量の増加に伴って ϵ 相のピーク強度がさらに増加した。次に、相の変化に及ぼす圧縮応力の影響を調査した。Fig.3に、種々の圧縮応力でHPT加工 ($\bar{h}_{eq}=5.3$) した15Mn鋼のX線回折結果を示す。圧縮応力の増加に伴って ϵ 相のピーク強度は増加した。

Fig. 1. XRD patterns in the 10, 12, 15Mn steels (a) non-deformed and (b) HPT-processed for the average equivalent strain, $\bar{h}_{eq}$, of 5.3 at the compressive stress, P , of 20 GPa.

Fig. 2. XRD patterns in the 15Mn steel HPT-processed for the different amount of average equivalent strain, $\bar{h}_{eq}$, at the compressive stress, P , of 5 GPa.

X線回折は試料表面層のみの情報であるため、中性子の高い透過性を利用して、試料内部の相変化を中性子回折にて調査した。HPT加工後の15Mn鋼における中性子回折結果をFig.4, Fig.5に示す。図中の点線は、無加工材における回折ピークの位置を示す。ひずみ量 (Fig.4) および圧縮応力 (Fig.5) の何れを増加した場合であっても、 $\{211\}_\alpha$ 回折ピーク強度の減少が認められた。一方で、 $\{10\bar{1}3\}_\epsilon$ 回折ピーク強度は大きく変化しなかった。これは、HPT加工により格子欠陥が導入されたことで結晶子サイズが小さくなり、半価幅の増加とピーク強度の減少が生じたため、 ϵ 相の増加に伴うピーク強度の増加が認められなかったためであると考えられる。また、Radial, Hoopの両方向からの回折結果に大きな違いが認められなかった。このことから、本条

件でのHPT加工による結晶配向の程度は小さいと考えられる。

Fig.1-Fig.5のX線・中性子回折結果において、無加工材と比較して圧縮まま材、HPT加工材では、 ϵ 相の回折ピークの位置に変化は認められないが、 α 相のピーク位置は低角側にシフトしたことが分かる。X線回折においては3つの回折ピーク ($\{110\}_\alpha$, $\{200\}_\alpha$, $\{211\}_\alpha$) について調査したが、何れのピークも低角側に位置することが確認された。このような α 相における結晶格子の等方的な膨張の理由は、現在のところ不明である。

Fig.6に、 $\{211\}_\alpha$, $\{10\bar{1}3\}_\epsilon$ のX線回折ピークの面積から求めた、15Mn鋼の ϵ/α 相割合の変化とひずみ量および圧縮応力との関係を示す。 ϵ/α 相割合はひずみ量の増加に

Fig. 3. XRD patterns in the 15Mn steel HPT-processed for the average equivalent strain, $\bar{h}_{eq}$, of 5.3 at the various compressive stress, P .

Fig. 4. Neutron diffraction patterns in the 15Mn steel HPT-processed for the different amount of equivalent strain, h_{eq} , at the compressive stress, P , of 2.5 GPa. These patterns were measured from two different directions: (a) radial and (b) hoop directions. Dashed lines show the peak positions ($\{211\}_\alpha$, $\{10\bar{1}3\}_\epsilon$) in the non-deformed 15Mn steel.

Fig. 5. Neutron diffraction patterns in the 15Mn steel HPT-processed for the equivalent strain, h_{eq} , of 1.3 at the various compressive stress, P . These patterns were measured from two different directions: (a) radial and (b) hoop directions. Dashed lines show the peak positions ($\{211\}_\alpha$, $\{10\bar{1}3\}_\epsilon$) in the non-deformed 15Mn steel.

Fig. 6. Area ratios of the X-ray diffraction peaks ($\{10\bar{1}3\}_\epsilon / \{211\}_\alpha$) in the 15Mn steel after HPT-straining.

伴って増加し、その程度は圧縮応力が大きいほど顕著になる傾向が認められた。また、12, 15Mn鋼におけるHPT加工 ($P=20\text{GPa}$) によるビッカース硬さの変化をFig.7に示す。均質化熱処理ままの12, 15Mn鋼 (無加工材) の硬さは、それぞれHV2.4, 2.5GPaであった。HPT加工後では、ひずみ量の増加に伴って硬さは増加し、 $h_{eq}=5.6$ で、12Mn鋼ではHV4.4GPaに、15Mn鋼ではHV4.9GPaに達した。このひずみ量の増加に伴う硬さの増加は、 ϵ 相の増加と結晶粒微細化によって生じたと考えられる。また、12, 15Mn鋼の硬さの差は、Mn量の違いによる固溶強化量の違いと、12Mn鋼に比べて15Mn鋼における ϵ 相の割合が大きいことに起因すると考えられる。これらのことから、 α 相と ϵ 相の自由エ

Fig. 7. Vickers hardnesses in the 12, 15Mn steels HPT-processed for the different amount of equivalent strain, h_{eq} , at the compressive stress, P , of 20 GPa.

ネルギー差を小さくする (Mn添加量を増加させる) ことで、 ϵ 相の残留に及ぼすひずみ量および圧縮応力の影響を顕在化できることが分かる。また、 ϵ 相残留のためのひずみ量依存性・圧力依存性を考慮した合金設計を行なうことで、 ϵ 相を用いた材質制御の可能性が示唆される。

3・2 組織の変化に及ぼすひずみ量および圧縮応力の影響

Fig.8に、均質化熱処理ままの10, 12, 15Mn鋼 (無加工材) の結晶方位像を示す。10Mn鋼は、数十 μm 程度の伸長組織であり、結晶粒内 (15° 以上の高角粒界で囲まれた領域) には多数の小角粒界が観察された (Fig.8 (a))。12Mn鋼は、数 μm 程度の伸長組織であるが、10Mn鋼とは異なり、結晶粒内に小角粒界は多くない (Fig.8 (b))。15Mn鋼の α 相は、10, 12Mn鋼に比べて直線的な高角粒界をもつ伸長組織であった (Fig.8 (c))。また、 ϵ 相は、hcp構造の代表的なすべり面である $\{0001\}_\epsilon$ が、円板試料の板面に配向していることが分かった (Fig.8 (d))。

Fig.9に、HPT加工 ($h_{eq}=2.0$, $P=5\text{GPa}$) した10, 12, 15Mn鋼の結晶方位像を示す。10Mn鋼は、400nm程度の等軸粒組織 (α 相単相) となった (Fig.9 (a))。一方、12, 15Mn鋼の α 相は伸長組織であった (Fig.9 (b), (d))。15Mn鋼の無加工材では ϵ 相の $\{0001\}_\epsilon$ が試料円板面に配向していたが、12, 15Mn鋼のHPT加工材における ϵ 相では結晶方位回転したことが分かる (Fig.9 (c), (e))。15Mn鋼に比べて12Mn鋼では、残留した ϵ 相は微細粒であった (Fig.9 (c), (e))。この組織の違いは、母相 (α 相) の組織形態 (Fig.8 (b), (c)) に起因していると考えられる。

組織の変化に及ぼす圧縮応力の影響を調査するため、 ϵ 相の残留が認められた12, 15Mn鋼に対して、さらに高圧縮応力下でHPT加工 ($h_{eq}=2.0$, $P=20\text{GPa}$) を行なった。それらの結晶方位像をFig.10に示す。Fig.9 (b) - (e) の組織

Fig. 8. EBSD orientation maps in the non-deformed Mn steels. (a) 10Mn (α phase), (b) 12Mn (α phase), (c) 15Mn (α phase) and (d) 15Mn (ϵ phase) steels.

と比較すると、同じひずみ量 ($h_{eq}=2.0$) のHPT加工を行なったにもかかわらず、より結晶粒の微細化が認められ、また、 α 相、 ϵ 相の両相ともより等軸粒に近い組織であった。これらの組織変化は、圧縮応力の増加による格子欠陥の易動度の低下と応力集中部の増加に起因すると考えられる。これらにより伸長組織が分断され、結晶粒の微細化と等軸粒化が生じたと考えられる。

15Mn鋼における圧縮まま材 ($P=5\text{GPa}$) とHPT加工材 ($h_{eq}=1.6$, $P=5\text{GPa}$) の結晶方位像をFig.11に示す。図中の実線は、 α 相と ϵ 相の間にBurgersの関係 ($\{110\}_{\alpha} // \{0001\}_{\epsilon}$, $[111]_{\alpha} // [11\bar{2}0]_{\epsilon}$)¹⁶⁾ が成立する相境界を示す。

圧縮まま材では、伸長した α 相と三角形状の ϵ 相が観察された。Luら¹⁷⁾ は、 α 相と ϵ 相の体積の違いから生じる弾性ひずみを低減するように3つの双晶が三角形に形成することを報告しており、それに対応する組織が観察されたものと考えられる。圧縮まま材 (Fig.11 (a), (b)), HPT加工材 (Fig.11 (c), (d)) とともに、 α 相と ϵ 相の間にBurgersの関係が成立していた。また、Fig.11の結晶方位像に対応する正極点図をFig.12に示す。 ϵ 相の方位分散の程度は圧縮まま材 (Fig.12 (b)) に比べてHPT加工材 (Fig.12 (d)) で大きく、HPT加工により大きな不均一ひずみが導入されていることが分かる。圧縮まま材 (Fig.12 (a), (b)), HPT加工

Fig. 9. EBSD orientation maps in the Mn steels HPT-processed for the equivalent strain, h_{eq} , of 2.0 at the compressive stress, P , of 5 GPa. (a) 10Mn (α phase), (b) 12Mn (α phase), (c) 12Mn (ϵ phase), (d) 15Mn (α phase) and (e) 15Mn (ϵ phase) steels.

Fig. 10. EBSD orientation maps in the Mn steels HPT-processed for the equivalent strain, h_{eq} , of 2.0 at the compressive stress, P , of 20 GPa. (a) 12Mn (α phase), (b) 12Mn (ϵ phase), (c) 15Mn (α phase) and (d) 15Mn (ϵ phase) steels.

Fig. 11. EBSD orientation maps in the 15Mn steel. (a) α phase and (b) ϵ phase in the as-compressed specimen at the compressive stress, P , of 5 GPa. (c) α phase and (d) ϵ phase in the HPT-processed specimen for the equivalent strain, h_{eq} , of 1.6 at the compressive stress, P , of 5 GPa. Solid line shows the boundary of Burgers orientation relationship ($\{110\}_{\alpha} // \{0001\}_{\epsilon}$, $[111]_{\alpha} // [11\bar{2}0]_{\epsilon}$).

Fig. 12. Pole figures in the 15Mn steel, taken from the EBSD orientation maps in Fig.11. (a) α phase and (b) ϵ phase in the as-compressed specimen at the compressive stress, P , of 5 GPa. (c) α phase and (d) ϵ phase in the HPT-processed specimen for the equivalent strain, h_{eq} , of 1.6 at the compressive stress, P , of 5 GPa.

材 (Fig.12 (c), (d)) のそれぞれにおいて、 α 相と ϵ 相の両相の最密面が平行であり、Burgersの関係が成立していることが正極点図からも確認された。HPT加工中に α 相と ϵ 相の両相が共存する場合、塑性変形に伴う結晶方位回転が生じることで、Burgersの関係が崩れることが考えられる。しかしながら、HPT加工後においてもBurgersの関係が成立したことから、 α 相はHPT加工の圧縮応力負荷により全て ϵ 相に圧力誘起相変態し、HPT加工終了に伴う圧縮応力の除荷により部分的に ϵ 相から α 相へ逆変態したことが分かった。

4. まとめ

本研究では、10, 12, 15Mn鋼にHPT加工を行ない、常温・常圧下における ϵ 相残留に及ぼすひずみ量・圧力依存性を調査した。得られた結果を以下に示す。

(1) 12, 15Mn鋼において、 ϵ 相状態でHPT加工することで、常温・常圧下でも ϵ 相の残留が認められた。しかし、10Mn鋼においては、 ϵ 相状態でのHPT加工後であっても α 相単相であった。

(2) ϵ 相残留の程度は、HPT加工におけるひずみ量 h_{eq} の

増加に伴って増加し、その程度は圧縮応力 P が大きいほど、また、 α 相と ϵ 相の自由エネルギー差が小さい(Mn添加量が多い)ほど、顕著になった。

(3) HPT加工後においても、 α 相と ϵ 相の間でBurgersの関係が成立した。このことから、 α 相はHPT加工の圧縮応力負荷により全て ϵ 相に圧力誘起相変態し、圧縮応力除荷に伴って部分的に ϵ 相から α 相へ逆変態することが分かった。

中性子回折実験は、日本原子力研究開発機構 施設供用制度にて行ない、実験を遂行するにあたって日本原子力研究開発機構 鈴木裕士博士からご助言・ご協力を頂いた。また、研究の一部は、日本鉄鋼協会「鉄鋼研究振興助成(第18回)および石原・浅田研究助成」、および、文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)「バルクナノメタル〜常識を覆す新しい構造材料の科学」(領域番号2201)の援助を受けて実施した。これらに対して、ここに謝意を表す。

文 献

- 1) R.Z.Valiev, Y.Estrin, Z.Horita, T.G.Langdon, M.J.Zehetbauer and Y.T.Zhu: *JOM*, **58**(2006), 33.
- 2) P.W.Bridgman: *Studies in Large Plastic Flow and Fracture*, McGraw Hill, New York, (1952).
- 3) R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev and I.V.Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.*, **45**(2000), 103.
- 4) P.G.Johnson, B.A.Stein and R.S.Davies: *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 557.
- 5) V.Varyukhin, Y.Beygeizimer and B.Efros: *Mater. Sci. Forum*, **584-586**(2008), 102.
- 6) B.Efros, V.Pilyugin, A.Patselov, S.Gladkovskii, N.Efros, L.Loladze and V.Varyukhin: *Mater. Sci. Eng. A*, **503**(2009), 114.
- 7) A.R.Kilmametov, A.V.Khrystoforov, G.Wilde and R.Z.Valiev: *Z. Kristallogr. Suppl.*, **26**(2007), 339.
- 8) Y.Todaka, J.Sasaki, T.Moto and M.Umemoto: *Scr. Mater.*, **59**(2008), 615.
- 9) M.T.Perez-Prado, A.A.Gimazov, O.A.Ruano, M.E.Kassner and A.P.Zhilyaev: *Scr. Mater.*, **58**(2008), 219.
- 10) T.Sano, H.Mori, E.Ohmura and I.Miyamoto: *Appl. Phys. Lett.*, **83**(2003), 3498.
- 11) T.Sano, H.Mori, E.Ohmura and I.Miyamoto: *J. Plasma Fusion Res.*, **80**(2004), 482.
- 12) S.Onaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **74**(2010), 165.
- 13) S.Onaka: *Philos. Mag. Lett.*, **90**(2010), 633.
- 14) Powder Diffraction File (PDF) #006-0696, International Center for Diffraction Data (ICDD).
- 15) Powder Diffraction File (PDF) #071-8285, International Center for Diffraction Data (ICDD).
- 16) W.G.Burgers: *Physica*, (1934), 561.
- 17) F.Lu, P.Yang, L.Meng, F.Cui and H.Ding: *J. Mater. Sci. Technol.*, **27**(2011), 257.