

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マルテンサイト逆変態を活用したスーパーインバー鋳鋼の力学特性向上
Title(English)	
著者(和文)	坂口直輝
Author(English)	Naoki Sakaguchi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11767号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中田 伸生,木村 好里,尾中 晋,寺田 芳弘,田原 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11767号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和 3 年度学位論文

マルテンサイト逆変態を活用した
スーパーインバー鋳鋼の力学特性向上

東京工業大学

物質理工学院 材料系

坂口 直輝

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	2
1.2 Fe-Ni 系インバーおよび Fe-Ni-Co 系スーパーインバー合金	6
1.2.1 Fe-Ni および Fe-Ni-Co 合金における低熱膨張特性	6
1.2.2 スーパーインバー鋳鋼における力学特性	7
1.3 オーステナイトへの相変態および再結晶	14
1.3.1 相変態で生じるオーステナイトメモリー	14
1.3.2 オーステナイト再結晶による結晶粒微細化	14
1.4 本論文の目的および構成	17
1.5 参考文献	18
第2章 マルテンサイト逆変態に誘起されるオーステナイト再結晶を利用した スーパーインバー鋳鋼の剛性改善	20
2.1 背景	21
2.2 実験方法	22
2.2.1 供試材	22
2.2.2 組織観察	22
2.2.3 ミクロ偏析測定	22
2.2.4 ヤング率測定	23
2.2.5 結晶方位解析	23
2.3 実験結果と考察	27
2.3.1 ミクロ偏析に起因した不均一なマルテンサイト変態	27
2.3.2 オーステナイト組織に及ぼす焼鈍温度の影響	31
2.3.3 ヤング率に及ぼす集合組織の影響	37
2.4 まとめ	42
2.5 参考文献	43

第3章	スーパーインバー鋳鋼におけるマルテンサイト逆変態に誘起された オーステナイト再結晶メカニズム	44
3.1	背景	45
3.2	実験方法	46
3.2.1	供試材および熱処理	46
3.2.2	組織観察および結晶方位測定	46
3.2.3	ビッカース硬度測定	47
3.3	実験結果と考察	51
3.3.1	マルテンサイト逆変態に誘起したオーステナイト再結晶	51
3.3.2	オーステナイト粒界におけるバルジング再結晶	55
3.3.3	再結晶に伴う焼鈍双晶の形成	60
3.4	まとめ	64
3.5	参考文献	65
第4章	マルテンサイト逆変態を活用した スーパーインバー鋳鋼の剛性と強度の同時最適化	66
4.1	背景	67
4.2	実験方法	68
4.2.1	供試材	68
4.2.2	組織観察	68
4.2.3	引張試験	69
4.2.4	ヤング率測定	69
4.2.5	熱膨張測定	69
4.3	実験結果と考察	73
4.3.1	クライオアニール処理に伴う スーパーインバー鋳鋼の組織と力学特性変化	73
4.3.2	マルテンサイト体積率に及ぼすオーステナイト組織の影響	79
4.3.3	力学特性に及ぼすダブルクライオアニール処理条件の影響	83
4.4	まとめ	88
4.5	参考文献	89

第 5 章 金属間化合物の析出を利用したスーパーインバー鋳鋼の高強度化	90
5.1 背景	91
5.2 実験方法	93
5.2.1 供試材	93
5.2.2 組織観察	93
5.2.3 ビッカース硬度測定	94
5.2.4 引張試験	94
5.2.5 ヤング率測定	94
5.2.6 熱膨張測定	94
5.2.7 熱力学平衡計算	95
5.3 実験結果と考察	98
5.3.1 スーパーインバー鋳鋼の時効処理に伴う金属間化合物	98
5.3.2 金属間化合物を有したスーパーインバー鋳鋼の マルテンサイト逆変態	108
5.3.3 金属間化合物を有したスーパーインバー鋳鋼の力学特性	112
5.4 まとめ	118
5.5 参考文献	119
第 6 章 結論	121
謝辞	126

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

インバー合金は常温域で熱膨張係数が極めて低い材料であり、**Figure 1-1** に示すように Fe-Ni, Fe-Ni-Co, Co-Fe-Cr および Pt-Fe で構成される様々な合金系が存在する [1]. そのなかで、Fe-36%Ni 合金（以下、インバー合金）および Fe-32%Ni-5%Co 合金（以下、スーパーインバー合金）は他の合金系と比較し、冶金分野で製造が比較的容易であることから広く流通しており、高い寸法精度や熱的寸法安定性が要求される産業機械分野で適用され、装置の高精度化に大きな貢献を与えている（以下、% = mass%）.

その一方で、インバー合金およびスーパーインバー合金は、塑性加工品が一般的であることから、その形状が大きな障壁となる. 例えば、インバー合金が構造体に使用されている半導体露光装置（**Figure 1-2**）[2]や液晶露光装置は高精度化および生産性のスループット向上を目的に装置自体の大型化が加速してきており、その重量を減らすため、リブ構造を多用した複雑かつ大型構造体が使用されている. そこで、近年ではニアネットシェイプの成型が可能な鋳鋼品の需要が高まってきている. しかしながら、スーパーインバー鋳鋼は凝固過程に起因した集合組織の発達が顕著となるため [3,4], 集合組織に由来した低いヤング率が、大型の構造体の適用に大きな課題となっている.

他にもインバー合金はその低熱膨張特性に着目し、CFRP (Carbon Fiber Reinforce Plastic) の成形金型への適用が注目を集めている [5, 6]. CFRP は軽量かつ高強度な材料であることから自動車や航空・宇宙分野での応用が進んでおり、様々な形状の CFRP 製品が開発されている. 炭素繊維と樹脂から構成されている CFRP の成形方法は複雑である. CFRP 成形方法には熱硬化樹脂を成形するオートクレープ法と、より高圧・高温化で熱可塑性樹脂を成形するプレス法の 2 種類が主に用いられ、ともに成形金型を使用している. 成形後の機械加工は CFRP の特性を劣化させることから、成形時において高い寸法精度を確保する必要があるが、金型と CFRP の熱膨張差が大きいとその成形精度は減少する. そのため、近年では、金型材にインバー合金が選択されてきており、さらに高い曲率度を有する複雑形状の CFRP 成形金型には鋳鋼の適用が注目されてきている. しかしながら、スーパーイ

ンバー鋳鋼は凝固から常温域までオーステナイト単相組織であるために結晶粒の粗大化を促進させ、転位の運動の障害となる結晶粒界の面積率が小さくなることで、その強度は大きく減少する。つまり、低剛性に加えて低強度であるスーパーインバー鋳鋼は、金型材のような繰り返し荷重が生じる部材への適用は大きな問題があるといえる。

そこで本論文は塑性加工を用いずに、熱処理のみでスーパーインバー鋳鋼の剛性改善ならびに高強度化を目指したものであり、それに伴う組織変化と変態機構を検討したものである。

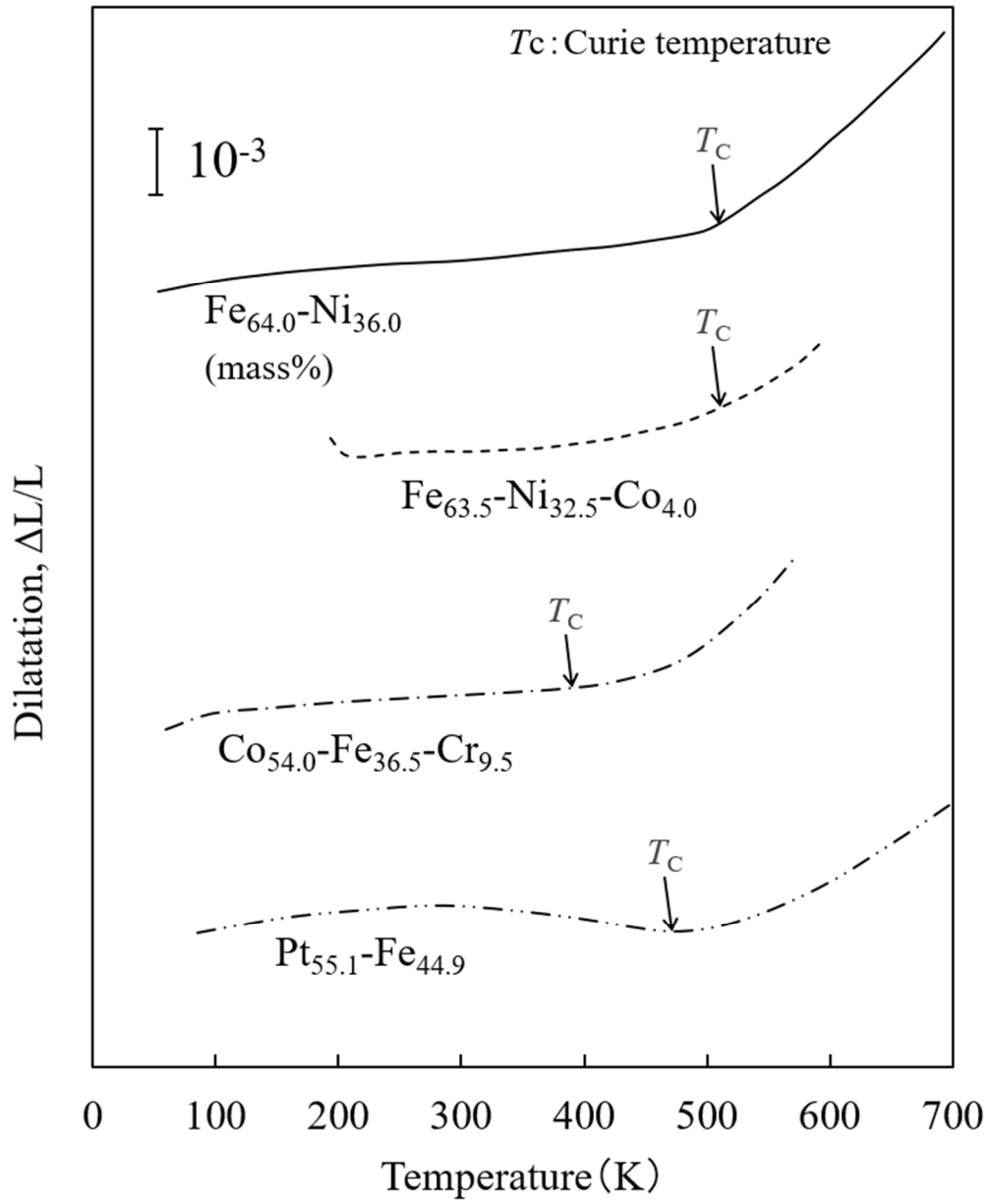


Figure 1-1. Thermal expansion curves of invar alloys of various material systems [1].

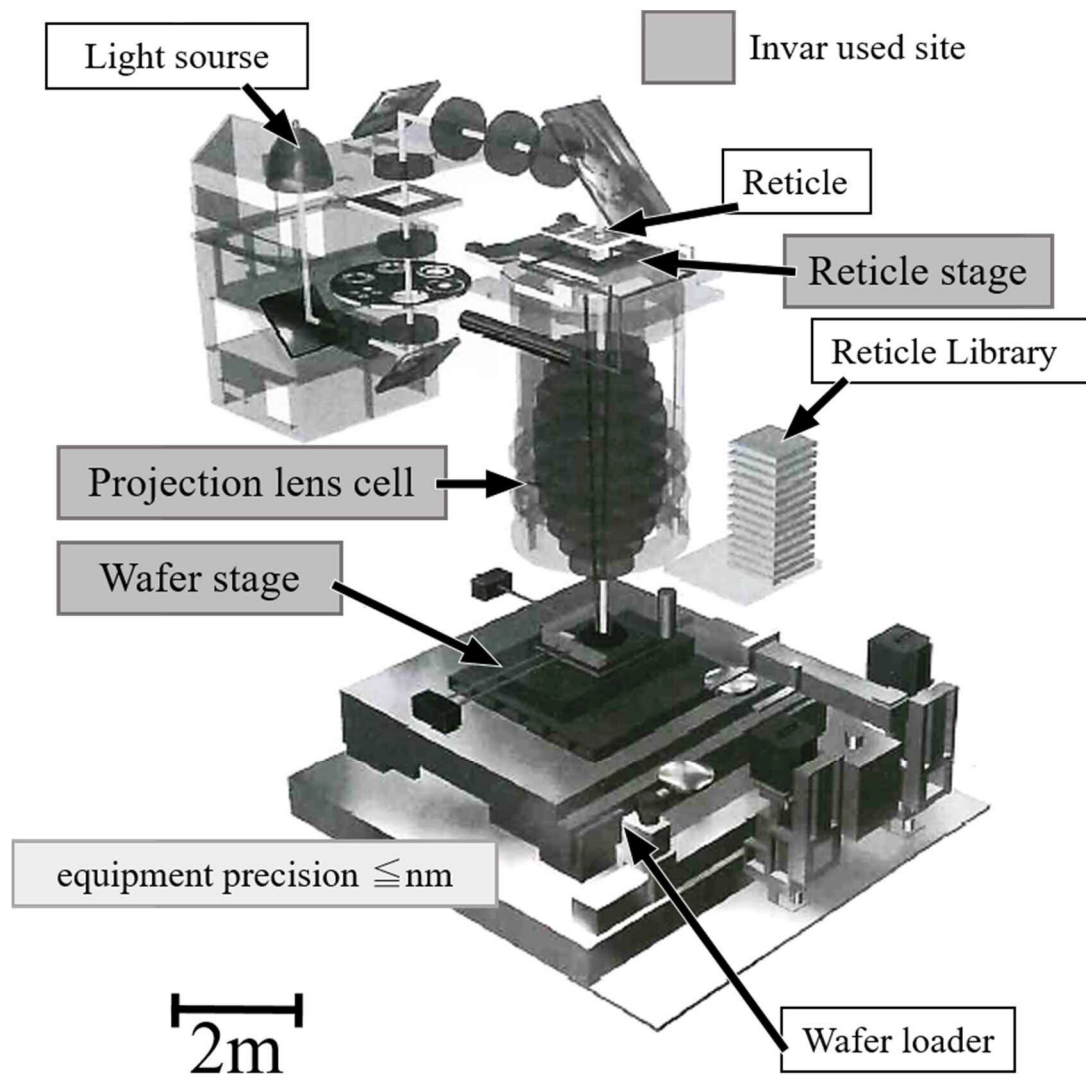


Figure 1-2. The structure of the semiconductor exposure equipment [2].

1.2 Fe-Ni 系インバーおよび Fe-Ni-Co 系スーパーインバー合金

1.2.1 Fe-Ni および Fe-Ni-Co 合金における低熱膨張特性

インバー合金は 1897 年に C. E. Guillaume によって発見され、その常温付近での熱膨張はオーステナイト鋼の約 $1/10$ 以下の $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、熱膨張が温度に対して *invariable* (不変) を語源とし、インバー合金と呼ばれるようになった [7]。さらに 1927 年に東北大学の増本 [8, 9] は、Fe-Ni 合金の磁気特性を調査し、Fe-36%Ni 付近で高い自発磁化をもつ強磁性体であることを確認し、温度上昇に伴う自発磁化の解放による収縮が、通常の格子振動による熱膨張を打ち消すことによってインバー合金の低熱膨張特性が発現すると考察している。この理論に基づきより強磁性体である Co を Ni と置き換え、その熱膨張特性を調査し、**Figure 1-3** に示したように Fe-32%Ni-5%Co の組成域において、より低い熱膨張特性 ($< 1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) を有するスーパーインバー合金が開発された。この研究以降、インバー合金の熱膨張特性と磁気特性は密接に関係していると認識され、自発磁化による体積収縮について考察され、さまざまなモデルが提唱されている [1, 10-12]。R. J. Weiss [12] は Fe-Ni オーステナイト合金における Fe 原子は反強磁性体を示す低スピン状態の γ_1 と、強磁性体を示す高スピン状態の γ_2 の 2 つ電子状態があると説明しており、その格子定数は γ_1 より γ_2 が大きいと報告している。インバー合金において基底状態である γ_2 は温度上昇によって γ_1 へ励起し、それに伴い格子定数の収縮を引き起こし、その結果、低熱膨張特性が発現すると考察されている。近年、Yokoyama ら [13] は X 線吸収微細構造分光法を用いて、インバー合金における Fe と Ni の原子間距離の温度依存性を測定した結果、インバー合金の組成において Fe 原子は温度に伴う変化が非常に小さく、さらにそれに対応する Ni も純 Ni より熱膨張が小さいことを測定している。また著者のグループ [14] では、Co-Fe-Cr 系ステンレスインバー合金で生じる負の熱膨張特性においても、電子スピン状態の影響であると報告した。Co-Fe-Cr 系ステンレスインバー合金では、 $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ へ励起にあたり、反強磁性体である Cr が励起を促進されるため、インバー合金よりも低い熱膨張特性を有すると考察した。つまり、その格子定数の大幅な減少によって、負の

熱膨張が生じると考察した。一方で志賀 [11]は強磁性体において自発磁化による体積膨張（自発体積磁ひずみ）が生じる理由として、 $3d$ 電子のバンド構造も影響すると報告している。 $3d$ 電子のバンド幅は原子間距離が大きくなると狭くなることが知られており、強磁性発生に伴う運動エネルギーの増加はバンド幅を小さく、すなわち原子間距離の増加によって軽減できることとなる。この相対的な体積膨張が自発体積磁ひずみであると述べている。

以上のようにインバー合金における熱膨張特性は他にも様々なメカニズムが報告されており、依然としてはっきりとした結論には至っていない。しかしながら、その低熱膨張特性はオーステナイト組織に由来したものであり、熱膨張に及ぼすオーステナイトの下部組織変化の影響も調査する必要がある。

1.2.2 スーパーインバー~~鋼~~における力学特性

低熱膨張特性は強磁性体材料で生じる自発磁化減少に起因した体積収縮によって発現すると考えられているが、一方で自発磁化の影響によってヤング率が低下するといわれている [15]。Figure 1-4 に示したように、山本 [16]と丹治ら [17]は Fe-Ni 合金を用いて、低熱膨張特性が最も大きい Fe-36%Ni 組成域において、ヤング率が著しく減少することを報告している。Figure 1-5 は Fe-(32~36)%Ni 合金における~~鋼~~および鍛鋼のヤング率を示す [5]。鍛鋼のヤング率は Ni の上昇とともに、単調に減少しており、山本らの結果と一致していることがわかる。一方で~~鋼~~のヤング率は鍛鋼と比較して低い値を示し、さらにバラツキが著しく大きくなっている。増本ら [3]は凝固過程において形成されるスーパーインバー~~鋼~~の柱状晶組織は $\langle 100 \rangle$ に優先的に発達すると報告している。さらにスーパーインバー合金における各結晶方位の単結晶材のヤング率を測定し、Figure 1-6 に示したように $\langle 100 \rangle$ 単結晶材が $\langle 110 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ 単結晶材と比較して極めて低いヤング率であることを明らかにしている。これらのことからスーパーインバー~~鋼~~は凝固組織に起因した低ヤング率である $\langle 100 \rangle$ 集合組織の発達によってヤング率が大きく低下すると示唆される。

Figure 1-7 は Thermo-Calc.によって計算した Fe-Ni 系の 2 元系状態図を示す. スーパーインバー合金は凝固温度からオースナイト単相領域が広いため, 凝固過程において粒成長が顕著となり, 粗大なオーステナイト組織を形成する. 一般的に, 金属材料中の粒界や転位といった格子欠陥の密度が増加すると, 塑性変形の素過程である転位の運動の障害となるため, 材料の降伏応力は上昇する. これらの現象は **Hall-Petch** の法則および **Bailey-Hirsh** の法則としてよく知られている. オーステナイト単相組織であるスーパーインバー鋳鋼の結晶粒径は, その製品サイズによって異なるが, 大型の構造体では 1 mm から 10 mm 以上になることもしばしばある. ここまで粗大なオースナイト組織において **Hall-Petch** の法則が成立することは難しいが, 当然ながらその強度は大幅に減少する.

ここまで述べたように, 低熱膨張と複雑形状を得るためのスーパーインバー鋳鋼の適用は, 力学特性を犠牲にせざるを得ないといえる. そのため, スーパーインバー鋳鋼を大型の精密構造体に適用するには, 鋳造後に熱処理による集合組織の解消ならびにオーステナイト粒微細化を行い, 力学特性を改善しなければならない.

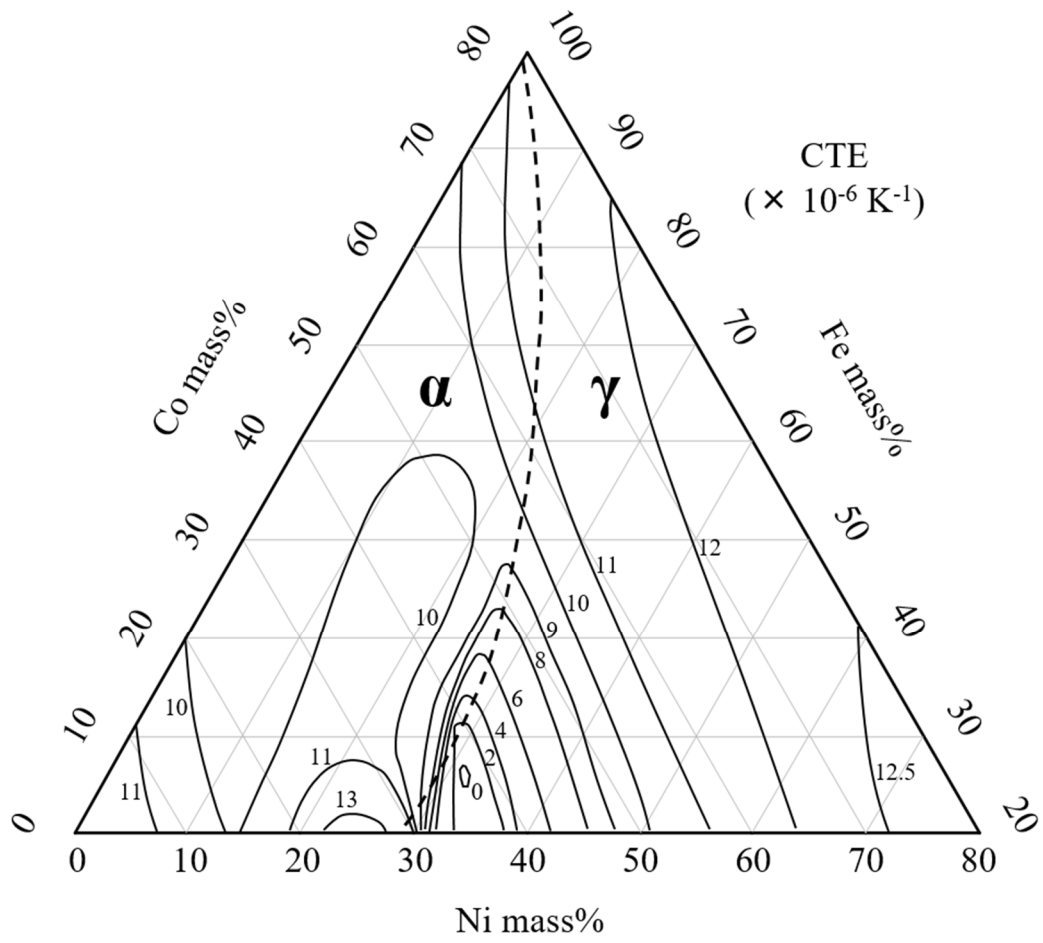


Figure 1-3. Coefficient of thermal expansion (CTE) in the ternary phase diagram of Fe-Ni-Co [9].

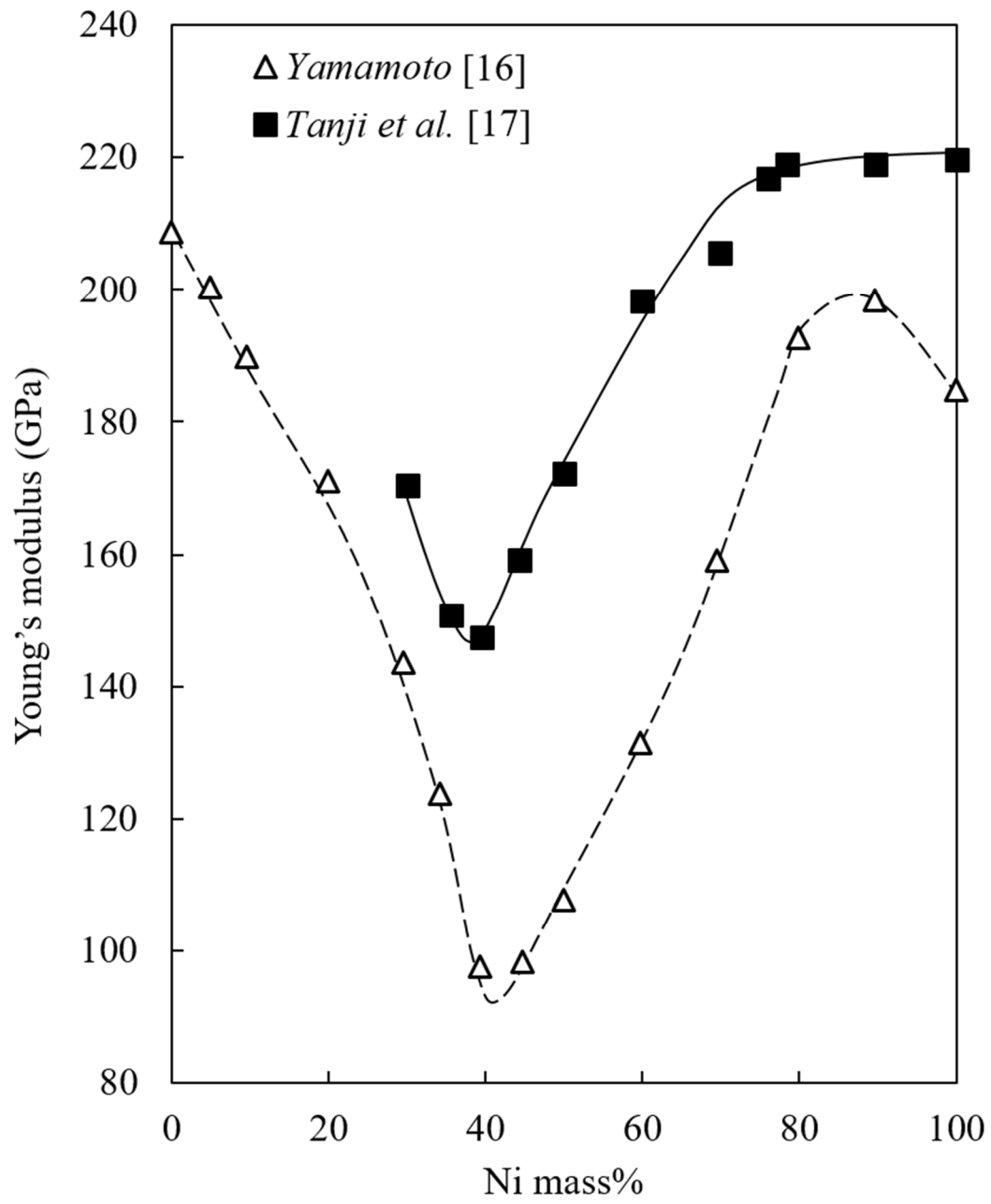


Figure 1-4. Relation between Young's modulus and composition in Fe-Ni alloys at ambient temperature [16, 17].

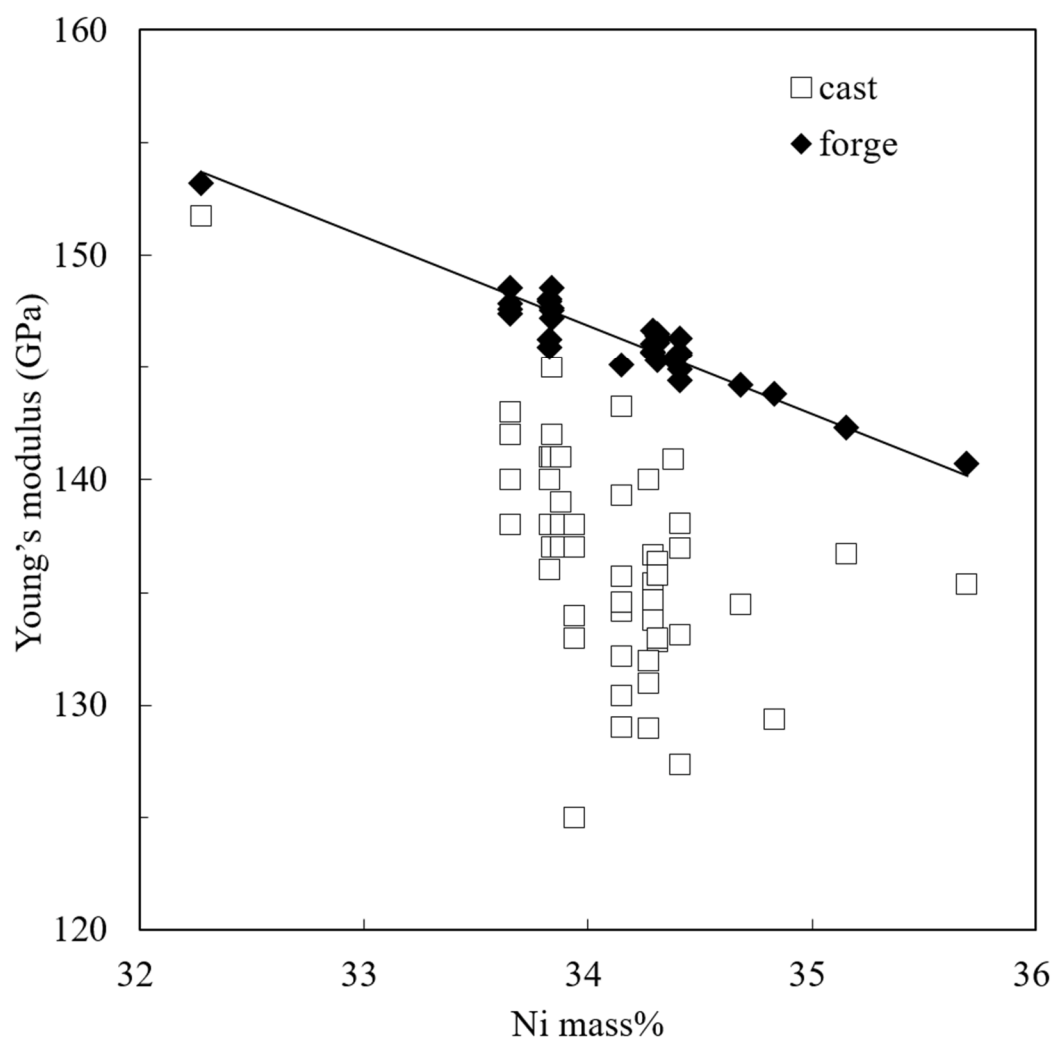


Figure 1-5. Changes in Young's modulus on the amount of Ni in cast and forged steels of Fe-Ni alloys [5].

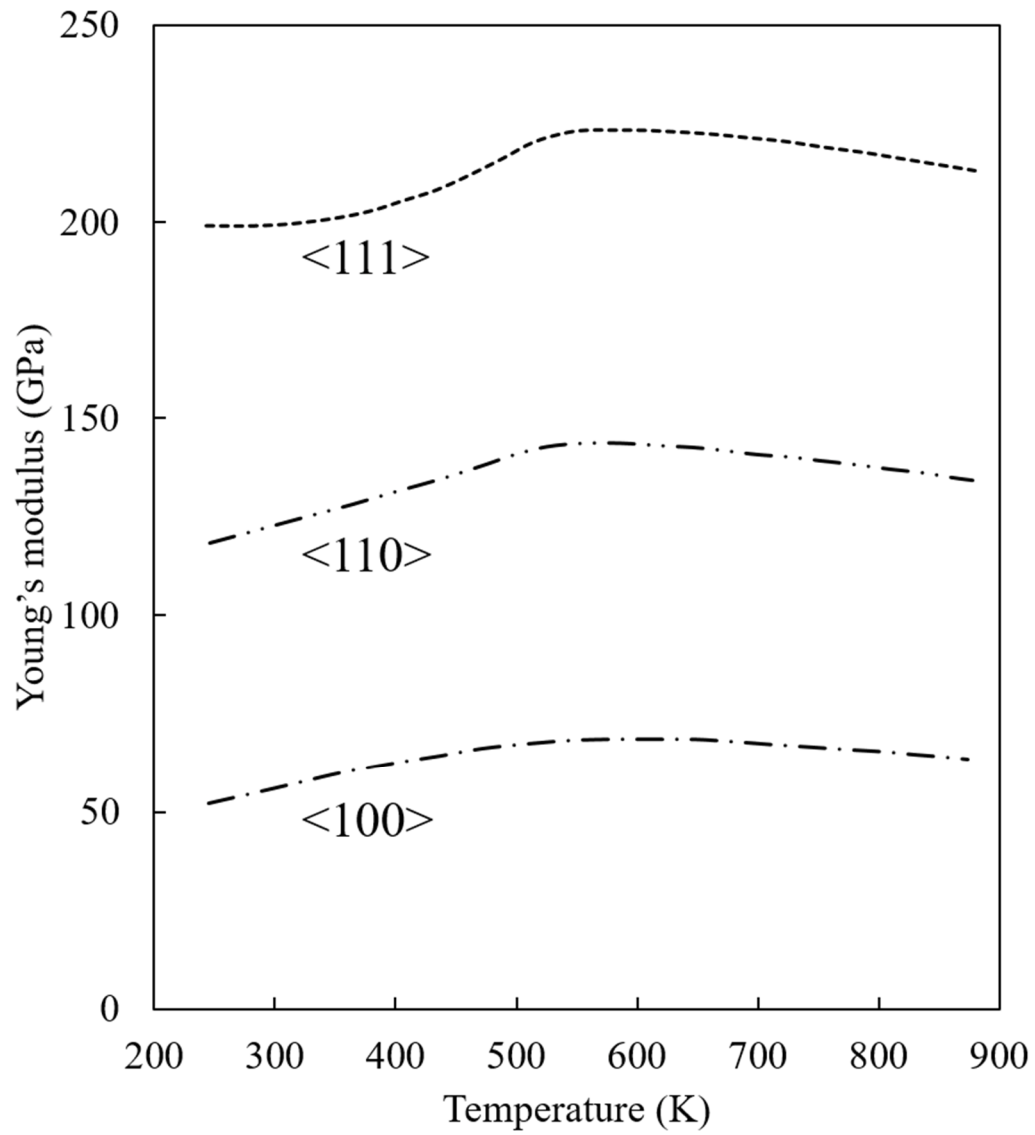


Figure 1-6. Young's modulus in three principal crystal orientation of super invar single crystal [3].

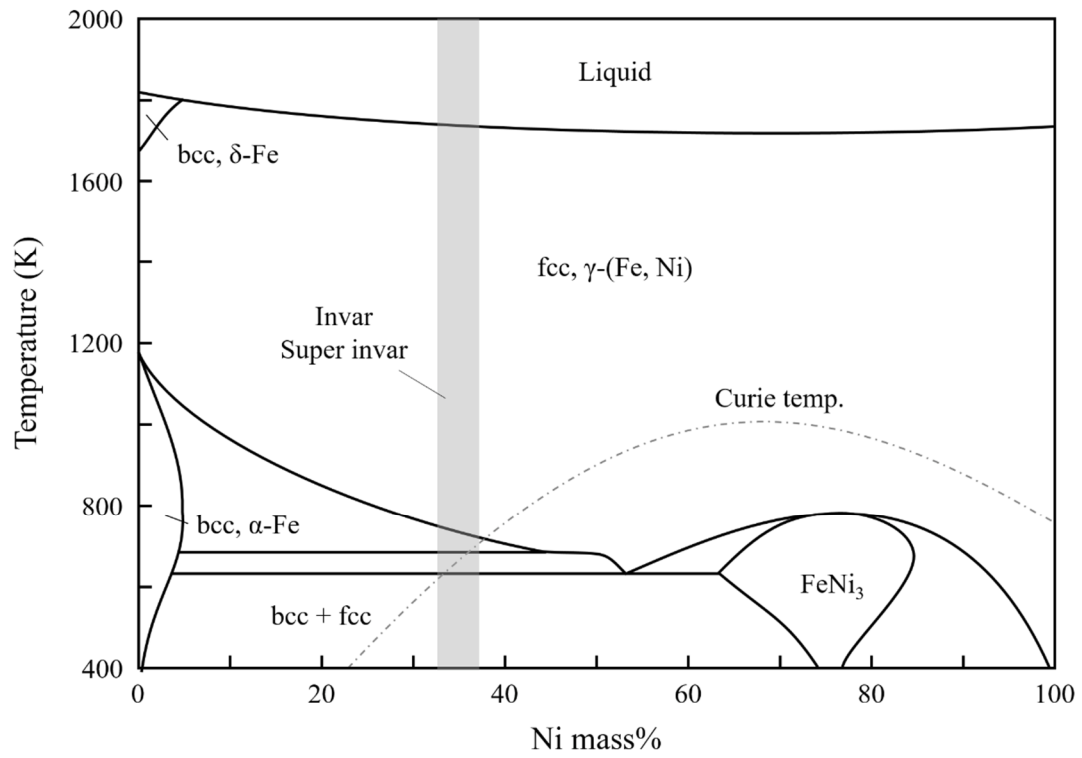


Figure 1-7. Fe-Ni binary diagram calculated by Thermo-Calc.

1.3 オーステナイトへの相変態および再結晶

1.3.1 相変態で生じるオーステナイトメモリー

集合組織を解消する冶金的手法として相変態の利用が挙げられる。ただし、スーパーインバー鑄鋼は多量の Ni を含有していることから、凝固開始時からオーステナイト単相組織を維持し、室温までの冷却では相変態しない。一方で Krauss [18] は Fe-(30.5~33.5)%Ni-0.005%C 合金において、サブゼロ処理によって面心立方構造 (face-centered cubic, fcc) のオーステナイト組織が一部マルテンサイト変態し、さらにサブゼロ処理で形成した体心立方構造 (body-centered cubic, bcc) のマルテンサイトを焼鈍処理することでオーステナイト (fcc) へ逆変態することを報告している。ただし、この合金系で生じる bcc-fcc 逆変態は無拡散かつせん断変態によって結晶構造が変化するマルテンサイト逆変態により進行し、元の結晶粒に復元する。このような fcc→bcc→fcc の一連の変態で、元のオーステナイト組織に復元する現象を“オーステナイトメモリー”という。これまでにオーステナイトメモリーのメカニズムとして、バリエント規則機構 [19, 20]や残留オーステナイト成長機構 [21, 22]が提唱されているが、Ni のような置換型元素を多量に含有した高合金鋼では、せん断逆変態機構 [23-25]によって発現すると説明されている。せん断逆変態機構は、マルテンサイト変態およびマルテンサイト逆変態がともに同じ晶癖面でせん断変態を引き起こすため、初期組織と最終組織が同一の結晶方位となるメカニズムである。

つまり、サブゼロ処理およびその後の焼鈍処理で生じる fcc-bcc マルテンサイト変態および bcc-fcc マルテンサイト逆変態を適用したとしても、スーパーインバー鑄鋼に形成された集合組織は解消できないと考えられる。

1.3.2 オーステナイト再結晶による結晶粒微細化

bcc-fcc マルテンサイト逆変態はマルエージング鋼でも発現することが知られている。牧ら [26]は 18%Ni マルエージング鋼に 1300℃の溶体化後、オーステナイト組織より水冷

することで、粗大な旧オーステナイト粒界を有したマルテンサイト組織を形成させた (fcc-bcc マルテンサイト変態)。その後、 A_s 点直上温度以上の焼鈍処理による bcc-fcc 逆変態を実施し、組織に及ぼす焼鈍温度および等温保持時間の影響を調査した (Figure 1-8)。焼鈍処理が低温もしくは短時間保持の場合、逆変態したオーステナイト組織は旧オーステナイト粒と同様に粗大な結晶粒となり、これは bcc-fcc 逆変態がマルテンサイト逆変態により可逆的に進行したためであると報告した。一方で、高温もしくは長時間保持の場合、オーステナイトが再結晶し、結晶粒が微細化したと述べている。fcc-bcc マルテンサイト変態および bcc-fcc マルテンサイト逆変態がせん断変態で生じる場合、両変態ともに母相や生成相を拘束された状態にて結晶格子が変化するため、大きな変態ひずみが生じる。これを緩和するために、すべりや双晶変形などの補足変形である格子不変変形が起きる。格子不変変形がすべりであれば転位、双晶変形であれば双晶の格子欠陥が導入される。つまり、これらの格子欠陥がオーステナイトの再結晶の駆動力となり、高い焼鈍温度または長い保持時間でオーステナイトが再結晶したと結論づけている。

このようなマルテンサイト変態およびマルテンサイト逆変態に誘起されるオーステナイト再結晶現象を利用することができれば、熱処理のみでスーパーインバー鋼の粗大な集合組織を解消できる可能性がある。

	Holding time (m: minutes, h: hours)													
Austenitizing temperature	0 m	1 m	15 m	30 m	1 h	5 h	25 h	50 h	72 h	110 h				
725 °C	$\alpha + \gamma$		Unrecrystallized γ				Recrystallized γ							
750 °C	$\alpha + \gamma$		Partially recrystallized γ											
775 °C														
800 °C	$\alpha + \gamma$		Partially recrystallized γ											
850 °C														
900 °C	$\alpha + \gamma$		Partially recrystallized γ											
950 °C														

Figure 1-8. Microstructure change of austenite as a function of annealing temperature and holding time on bcc-fcc martensitic reversion in 18% Ni maraging steel [26].

1.4 本論文の目的および構成

本論文では、凝固組織に由来した低ヤング率および低強度のスーパーインバー鋳鋼に対して、塑性加工を使用せずにマルテンサイト変態ならびにマルテンサイト逆変態とこれに誘起した再結晶を活用することで剛性改善、高強度化を検討する。オーステナイト組織に及ぼす逆変態温度の影響ならびに組織変化に伴う力学特性を調査し、最適な熱処理条件を検討する。また、結晶学的観点からその再結晶メカニズムを解明する。さらに金属間化合物を利用した高強度化について、力学特性に及ぼす組織の影響を考察する。

本論文は 6 章から構成されており、以下に各章の概要について述べる。

第 1 章は本論文の序論として背景を述べた。

第 2 章はサブゼロ処理およびその後の焼鈍処理からなる熱処理をスーパーインバー鋳鋼に適用した。マルテンサイト逆変態およびこれに誘起した再結晶に伴う組織変化を調査した。そして、これらの組織変化によるヤング率改善効果を検証した。

第 3 章は電子線後方散乱回折 (Electron backscatter diffraction, EBSD) 法によって、スーパーインバー鋳鋼におけるマルサイト逆変態に誘起した再結晶の変態機構を調査した。得られた結果から、オーステナイト再結晶のメカニズムについて、粒界移動の観点から詳細に検討した。さらに、結晶方位複雑化に影響する焼鈍双晶の形成についても検討した。

第 4 章はスーパーインバー鋳鋼の力学特性に及ぼすマルテンサイト逆変態温度の影響を調査した。とくにマルテンサイト逆変態と再結晶を組み合わせることにより、スーパーインバー鋳鋼の高剛性化および高強度化の最適な熱処理条件を検討した。

第 5 章は金属間化合物による粒子分散強化を利用した高強度化のため、スーパーインバー鋳鋼に Ti および Si を添加し、時効処理および逆変態挙動を調査した。そして力学特性に及ぼす金属間化合物の影響を検討し、金属間化合物による強化メカニズムを転位に対する粒子の抵抗力の観点から検討した。

第 6 章は各章の結果について総括を行った。

1.5 参考文献

- [1] 深道 和明：まてりあ, **36** (1997), 1064.
- [2] 高橋 一雄：国立科学博物館技術の系統化調査報告, **6** (2006), 117.
- [3] 増本 量, 菊池 紀雄, 沢谷 昭八：日本金属学会誌, **33** (1969), 1299.
- [4] N. Sakaguchi, K. Ona, R. Bao and N. Nakada: *ISIJ Int.*, **60** (2020), 2609.
- [5] 藤井 啓道, 坂口 直輝, 大野 晴康：金属, **90** (2020), 32.
- [6] C. Giolli, M. Turbil, G. Rizzi, M. Rosso and A. Scrivani: *J. Therm. Spray Technol.*, **18** (2009), 652.
- [7] C. E. Guillaume: *Compt. Rend.*, **125** (1897), 235.
- [8] H. Masumoto: *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **20** (1931), 101.
- [9] 増本 量：応用物理, **1** (1932), 227.
- [10] 近角 聰信：日本応用磁気学会誌, **4** (1980), 44.
- [11] 志賀 正幸：日本応用磁気学会誌, **4** (1980), 47.
- [12] R. J. Weiss: *Proc. Phys. Soc.*, **82** (1963), 281.
- [13] T. Yokoyama and K. Eguchi: *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011), 65901.
- [14] H. Fujii, N. Sakaguchi, K. Ona, Y. Hayano and F. Uruguchi: Proceedings Volume 11451, Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation IV (SPIE2020), 1145118.
- [15] 近角 聰信：強磁性体の物理(下), 裳華房 (1984).
- [16] 山本 美喜雄：日本金属学会誌, **6** (1942), 401.
- [17] 丹治 雍典, 白川 勇記, 森谷 博：日本金属学会誌, **34** (1970), 418.
- [18] G. Krauss, Jr: Sc. D. Thesis, Massachusetts Institue of Technology, (1961).
- [19] 渡辺 征一, 邦武 立郎：鉄と鋼, **61** (1975), 96.
- [20] N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and S. Hashizume: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1527.
- [21] S. T. Kimmins and D. J. Gooch: *Met. Sci.*, **17** (1983), 519.

- [22] T. Hara, N. Maruyama, Y. Shinohara, H. Asahi, G. Shigesato, M. Sugiyama and T. Koseki: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 1792.
- [23] 松田 昭一, 岡村 義弘 : 鉄と鋼, **60** (1974), 226.
- [24] N. Nakada, R. Fukagawa, T. Tsuchiyama, S. Takaki, D. Ponge and D. Raabe: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 1286.
- [25] N. Nakada: *Mater. Lett.*, **187** (2017), 166.
- [26] 牧 正志, 森本 啓之, 田村 今男 : 鉄と鋼, **65** (1979), 1598.

第 2 章

マルテンサイト逆変態に誘起されるオーステナイト
再結晶を利用したスーパーインバー鋳鋼の剛性改善

2.1 背景

スーパーインバー鋳鋼は熱的寸法安定性が求められる精密機械の大型構造体に広く使用されている。しかしながら、スーパーインバー合金は多量の Ni を含有しており本質的に低いヤング率を示す [1-3]。それに加えて凝固組織に由来した柱状晶組織は、低ヤング率である<100>集合組織が発達すると報告されている [4, 5]。このようなスーパーインバー鋳鋼の低いヤング率は大型構造体の適用への大きな課題である。そのため、鋳鋼を用いるには、凝固組織に起因した集合組織の解消が不可欠である。

集合組織を熱処理で解消するには、相変態または再結晶の利用が挙げられる。相変態によるオーステナイト集合組織の解消には、fcc-bcc 変態後、bcc-fcc 逆変態を用いてオーステナイト組織を復元するとともに、結晶方位の変化を図る必要がある。ただし、この一連の相変態はオーステナイトメモリーによって、元のオーステナイト組織に復元されることが報告されている [6-10]。一方で、マルエージング鋼において bcc-fcc マルテンサイト逆変態を活用した微細化が報告されている [11]。マルエージング鋼はインバー合金と同様に多量の Ni を含有したマルテンサイト鋼であり、bcc-fcc マルテンサイト逆変態を活用することで優れた強靱鋼になる。つまり、bcc-fcc マルテンサイト逆変態によって生成した高密度の転位を含有したオーステナイトを焼入れることで、オースフォームと同様の効果によって強靱なマルテンサイトを得ることができる。このような強靱化熱処理をマルエージング鋼の未再結晶溶体化処理と呼ぶ。ところが、この高密度の転位を含有した逆変態オーステナイトを高温かつ長時間保持すると、オーステナイトの再結晶が生じ、焼入れたマルテンサイトの靱性が低下するのである（再結晶溶体化処理）。このような再結晶現象を用いることができれば、スーパーインバー鋳鋼の集合組織を解消できる可能性がある。

そこで、本章では塑性加工を必要としないスーパーインバー鋳鋼の剛性率改善手法の開発を目的として、サブゼロ処理による fcc-bcc マルテンサイト変態ならびにその後の焼鈍処理による bcc-fcc マルテンサイト逆変態とこれに誘起された再結晶に伴う組織変化を調査した。そして、これらの組織変化によるヤング率の改善効果を検証した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

供試材には、精密部材等に実用されているスーパーインバー合金を用い、詳細な化学成分を **Table 2-1** に示した。試料は 30 kg 大気高周波溶解炉を用いて溶解し、1723 K まで徐冷した後、Y 型試験片の砂型に鋳込むことで作製した (**Figure 2-1**)。得られた鋼塊から ϕ 6.0 mm $\times$ 25 mm の円柱試験片を採取し、NETZSCH 製 DIL-402C 熱膨張測定機を用いて、変態点を測定した。冷却によって生じる fcc-bcc マルテンサイト変態の開始温度： M_s 点は 211 K、その後の焼鈍処理で生じる bcc-fcc マルテンサイト逆変態の開始温度： A_s 点と終了温度： A_f 点はそれぞれ 733 K と 853 K であった。Fig.2-1 に示したように、この Y 型鋼塊より $7.0 \times 16 \times 125 \text{ mm}^3$ の試験材を採取した後（鋳造まま材）、液体窒素（77 K）に浸漬し 3.6 ks 保持するサブゼロ処理を行った（サブゼロ材）。その後、 A_f 点以上である 873 K および 1103 K にて 7.2 ks 保持し水冷する焼鈍処理を行った（873 K、1103 K 焼鈍材）。以上の熱処理工程を **Figure 2-2** にまとめる。なお、サブゼロ処理およびその後の焼鈍処理から成る一連の熱処理をクライオアニール処理と呼称する。

2.2.2 組織観察

組織観察には OLYMPUS 製 DP20 光学顕微鏡（光顕）を用いた。光顕試料は Fig.2-1 に示す観察方向と直交する面を切断し、エメリー紙#80 から#1200 まで湿式研磨およびダイヤモンドバフ研磨にて観察面を鏡面に仕上げた後、マーブル液（ $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g} : 50 \text{ ml} : 50 \text{ ml}$ ）にて腐食した。また試料の平均結晶粒径は、得られた光顕組織に対して、JIS G 0551 に準じた求積法を適用することで測定した。

2.2.3 ミクロ偏析測定

凝固組織中のミクロ偏析の測定は、日本電子製 JXA-8100 電子線マイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer, EPMA）を用いた。光顕組織用と同様の試料に対して、加

速電圧 15 kV で測定間隔 2.0 μm として、長さ 2.0 mm に対して線分析を実施し、Ni および Co 濃度分析を行った。

2.2.4 ヤング率測定

ヤング率は 2 点吊り線で保持する共振法によって測定を行った。ヤング率試験片 $7.0 \times 16 \times 125 \text{ mm}^3$ に Fig.2-1 の破線矢印方向に沿った長手方向へ縦振動を発生させ、小野測器製オシロスコープにて 1 次共振周波数 λ (Hz) を測定した。得られた λ より下記の式にてヤング率 E を算出した [12]。

$$E = 0.9467 \times \left(\frac{L}{h}\right)^3 \times \left(\frac{M}{w}\right) \times \lambda^2$$

ここで L , h , w および M は試験片の長さ、厚み、幅および質量を示す。

2.2.5 結晶方位解析

集合組織は、X 線回折法 (XRD) によって評価した。供試材の中心部から $16 \times 25 \times 3.0 \text{ mm}^3$ の小片試験片を切り出し、Fig.2-1 の破線矢印と直交する面に対して、光顕試料と同様の鏡面加工後、過塩素酸－メタノール溶液により電解研磨を実施し、X 線回折の試験片とした。X 線回折装置は $\text{CoK}\alpha$ を線源とする RIGAKU 製 RINT-2500H を使用し、30 kV-100 mA の条件で 2θ を 45~130 deg. の範囲にて研磨面における集合組織解析を行い、配向指数により結晶方位性の評価とした。

Table 2-1. Chemical composition of a super invar alloy used in this study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Fe
0.008	0.12	0.27	0.004	0.003	31.98	5.70	Bal.

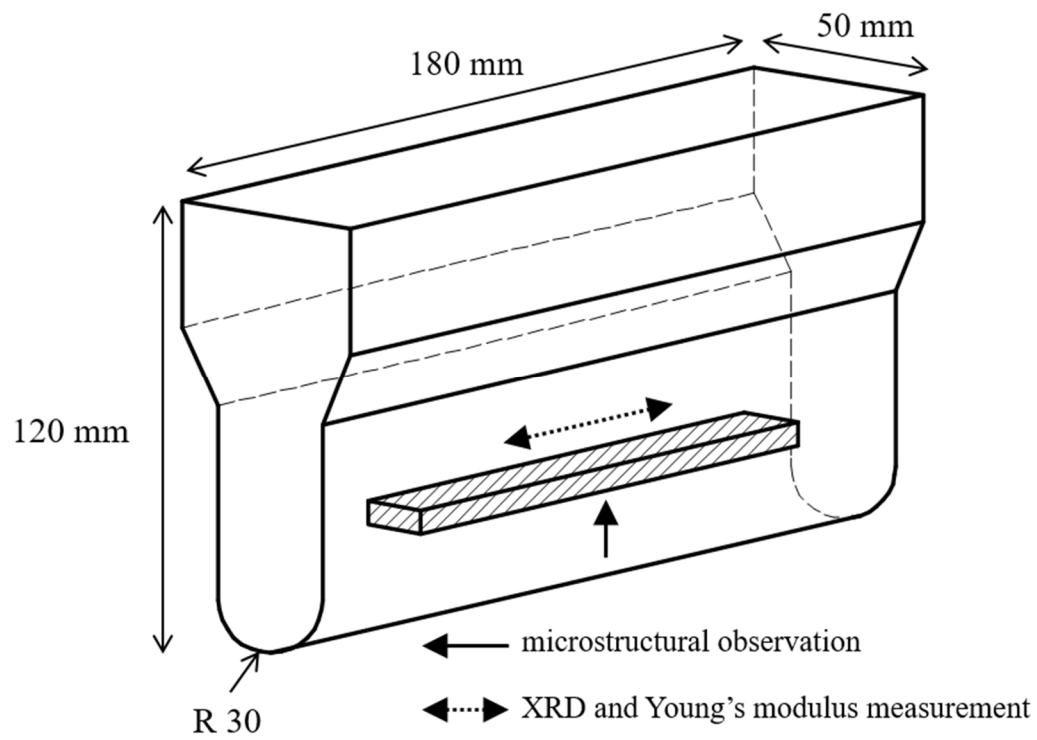


Figure 2-1. The position of plate specimen cut from a cast steel with Y-shape.

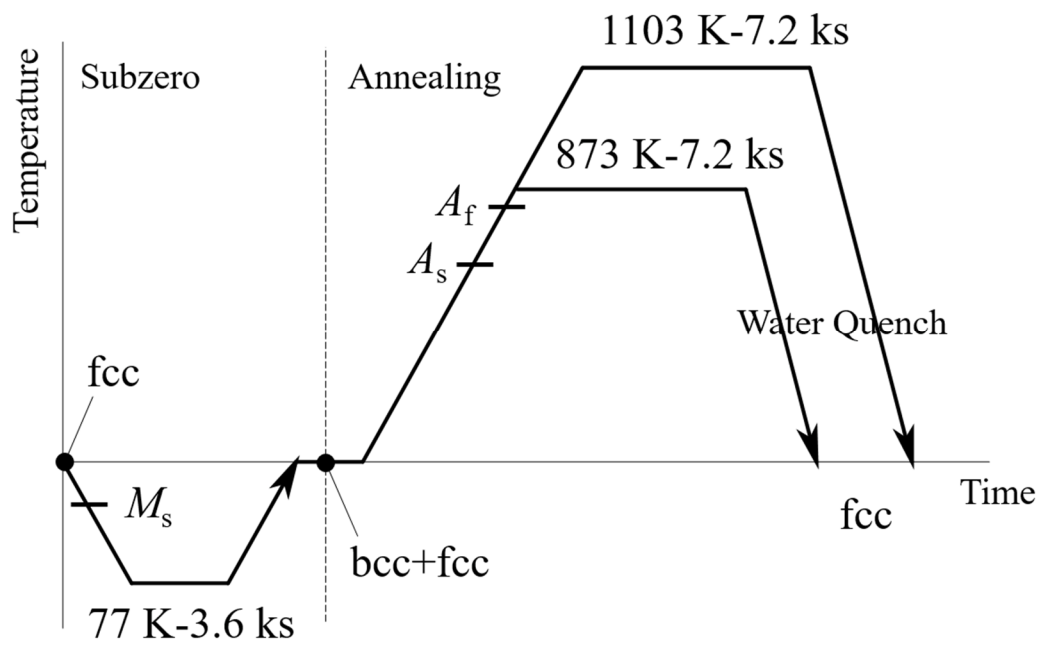


Figure 2-2. Cryo-annealing process to stimulate martensitic transformation and subsequent martensitic reversion.

2.3 実験結果と考察

2.3.1 ミクロ偏析に起因した不均一なマルテンサイト変態

Figure 2-3 は、(a) 鑄造まま材ならびに (b) サブゼロ材の光顕組織を示す。高濃度の Ni を含有した本合金では、凝固時に形成されたオーステナイト相が室温まで残存するため、鑄造まま材 (a) では、結晶粒が肉眼で確認できるほど粗大なオーステナイト柱状晶組織が形成した。一方で、サブゼロ材 (b) では、 M_s 点以下まで冷却された結果、オーステナイトの一部がマルテンサイト変態し、レンズマルテンサイト (α') と未変態オーステナイト (γ_{unt}) の混合組織を呈している。より広範囲の組織観察結果に対して画像解析を行ったところ、マルテンサイトの体積率は約 70%であったが、その分布は特徴的である。一般的にレンズマルテンサイトは、ひとつのオーステナイト粒の端から端へと粗大な一次プレートが成長した後、これらの一次プレートの間を埋めるように微細な二次プレートが発達する [13]。ところが、サブゼロ材 (b) のレンズマルテンサイトとオーステナイト粒界の対応をスケッチしたところ (Fig. 2-3(c))、オーステナイト粒とは無関係にレンズマルテンサイトが発達していることがわかる。これは、鑄造過程において発達するミクロ偏析がマルテンサイト変態に大きな影響を与えることを示唆するため、EPMA による元素分析を行った。**Figure2-4** は、より広範囲からの観察したレンズマルテンサイトと未変態オーステナイトの (a) 光顕組織と画像解析による (b) 相分布ならびに (c) Ni 濃度の線分析の結果を示す。なお、線分析 (c) の測定域は、(b) の黒矢印に一致し、未変態オーステナイトおよびレンズマルテンサイトに対応する領域を相分布 (b) と同じの色で表している。レンズマルテンサイトは孤立して生成し、その隙間を縫うように網目状の未変態オーステナイトが存在している様子が観察でき、これは凝固過程によって生じたデンドライトに起因したものであるといえる (a, b)。鋼中の固溶 Ni 濃度は、場所に依存して大きく変化し、およそ 30~34%Ni の範囲でミクロ偏析している (c)。そして、未変態オーステナイト中の Ni 濃度は高くなっており、ミクロ偏析によって濃化した Ni が局所的に M_s 点を低下させることで、オーステナイトを安定化させたと理解できる。レンズマルテンサイト／未変態

オーステナイト界面でのオーステナイトの Ni 濃度に注目すると, 32.7%Ni 以上であり, M_s 点を 77 K 以下まで低下させるには, この程度の Ni 濃化が必要であると考えられる. なお, Co のマイクロ偏析はほとんど確認されなかった.

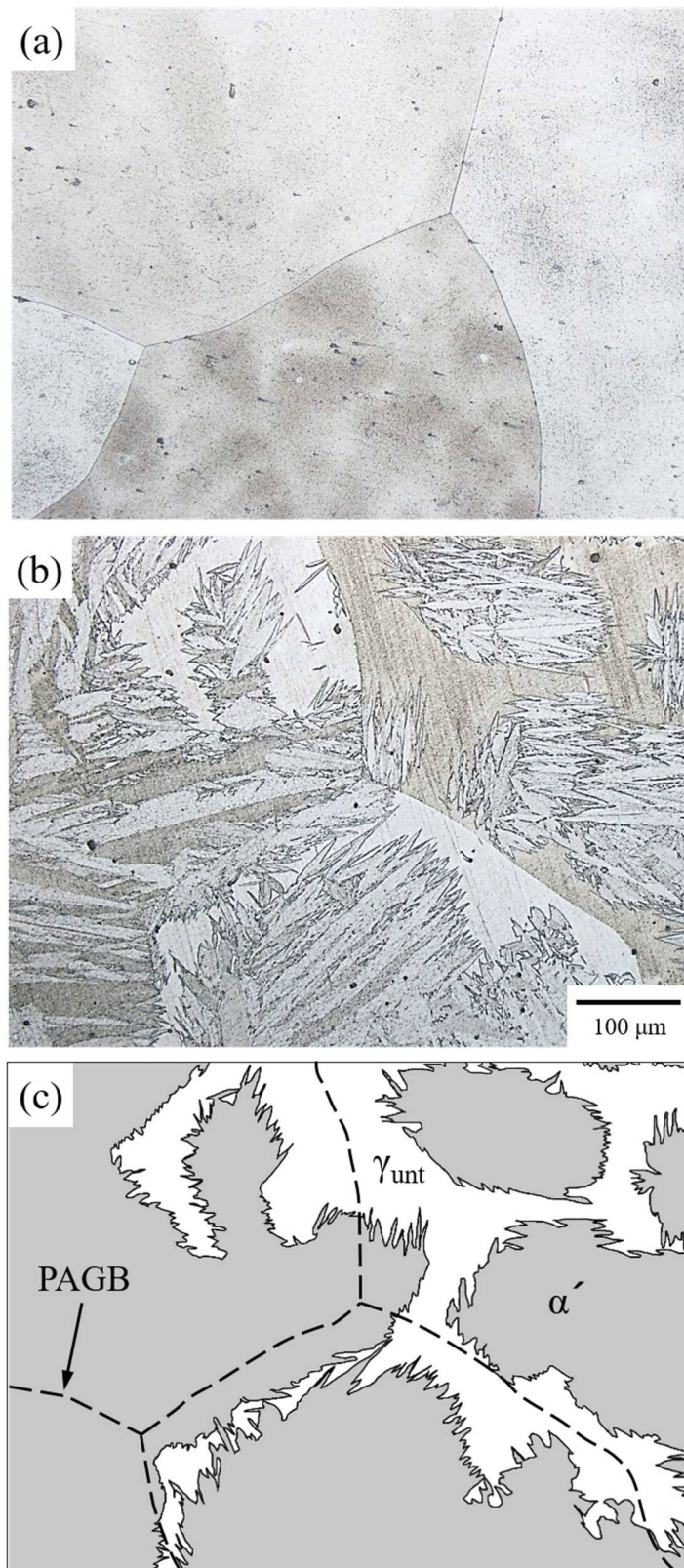


Figure 2-3. Optical microstructure of (a) as-cast and (b) subzero-treated materials. Schematic illustration (c) showing the distributions of lenticular martensite and prior austenite grain boundaries (PAGBs).

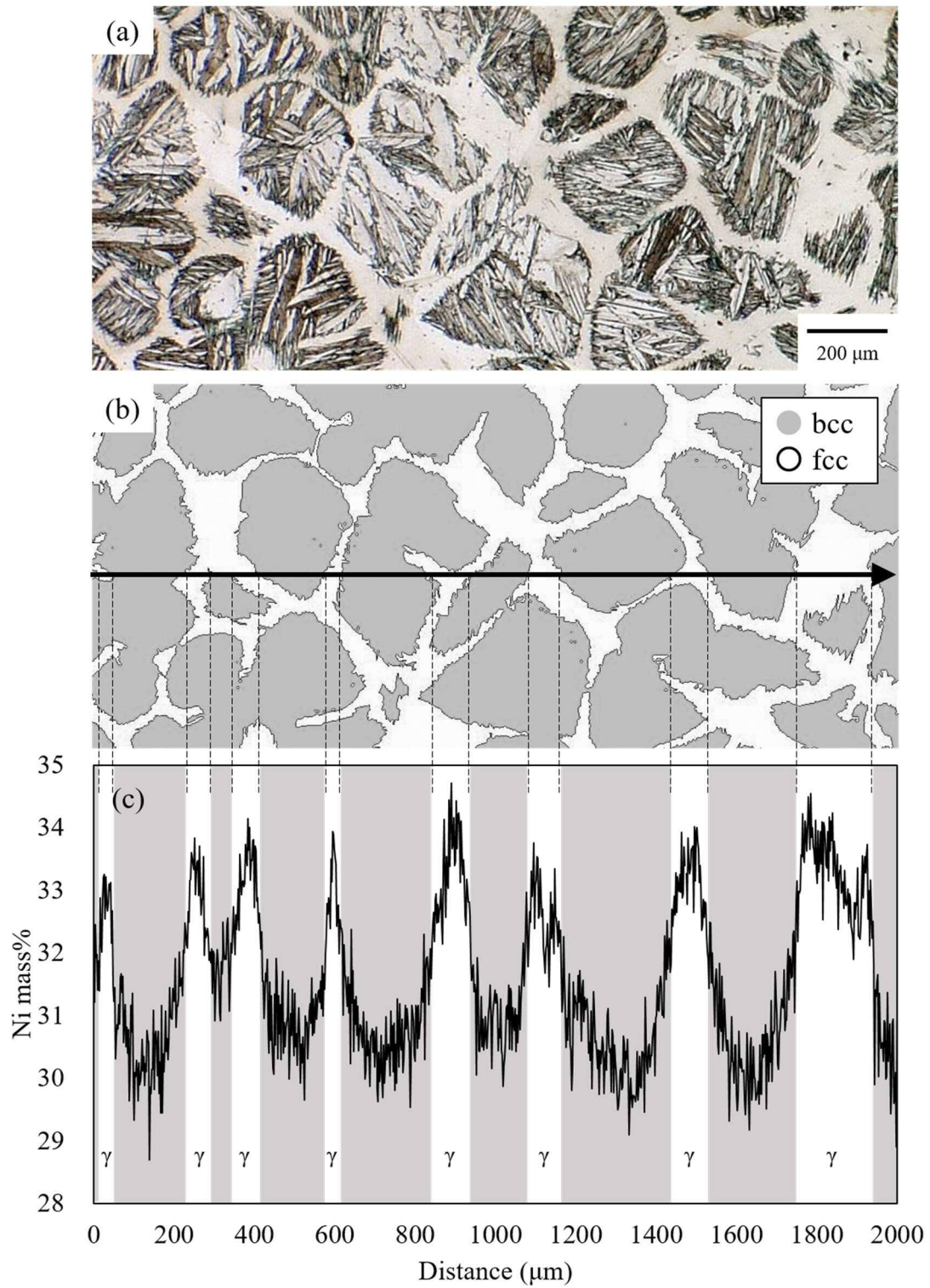


Figure 2-4. Ni concentration profile in (a) microstructure of subzero-treated material. Analyzed line (c) corresponds to the black arrow shown in (b) phase map.

2.3.2 オーステナイト組織に及ぼす焼鈍温度の影響

Figure 2-5 は、(a) 873 K および (b) 1103 K 焼鈍材の光顕組織を示す。焼鈍温度を A_f 点以上に加熱することでサブゼロ処理によって形成した全てのレンズマルテンサイトはオーステナイトに逆変態し、再びオーステナイト単相組織となる。実際、X 線回折でも、両試料ともオーステナイト単相であることが確認された。ただし、その組織は焼鈍温度によって大きく異なる。873 K 焼鈍材 (a) は、黒矢印で示したオーステナイト粒界はわずかにあり、铸造まま材 (Fig. 2-3(a)) に類似した粗大なオーステナイト組織を有していた。つまり、fcc-bcc マルテンサイト変態ならびにその後の bcc-fcc マルテンサイト逆変態によって粗大なオーステナイト柱状晶組織が復元されたことがわかる。しかしながら、その組織中には、逆変態前に存在していたレンズマルテンサイトの痕跡が観測される。Krauss [6] は Fe-(30.5~33.5)%Ni-0.005%C 合金において bcc-fcc マルテンサイト逆変態が発現した場合、マルテンサイトの痕跡 (ghost image) が形成することを報告している。そして、復元したオーステナイト組織の中で、レンズマルテンサイトの痕跡が確認される理由について、逆変態オーステナイト中には多量の転位が含有されており、この高密度の転位によって未変態オーステナイトと腐食の程度が異なることを指摘している [6, 14-16]。その一方で 1103 K 焼鈍材 (b) では、873 K 焼鈍材 (a) で確認された粗大なオーステナイト粒は観測されず、オーステナイトが微細化していること、また ghost image が完全に消失していることがわかる。つまり、マルテンサイト逆変態によって形成したオーステナイトが再結晶によって微細化することが明らかとなった。

再結晶は転位を駆動力として生じるため、本プロセスにおける再結晶は、未変態オーステナイト（低い転位密度）／逆変態オーステナイト（高い転位密度）の境界で生じると考えられる。そこで再結晶初期段階である中間温度 973 K で 7.2 ks 焼鈍処理を行った試料を観察したところ (**Figure 2-6**)、初期再結晶粒が一部で確認され、黒矢印で示した方向に成長している様子がわかる。その成長方向には ghost image が比較的多く存在しており、逆変態オーステナイトへ向けて再結晶が進行したと示唆される。

以上の結果をもとに、クライオアニール処理によるスーパーインバー鋳鋼のオーステナイト再結晶化プロセスを模式的に **Figure 2-7** にまとめる。再結晶は転位密度の差を駆動力として進行するため、低い転位密度である未変態オーステナイトと高い転位密度である逆変態オーステナイトの境界が再結晶粒の核生成サイトとなる。ミクロ偏析に起因したレンズマルテンサイトの不均一な分布は逆変態オーステナイト／未変態オーステナイト境界の数密度を増加させるため、再結晶を促進させる重要な因子となると考えられる。この再結晶のメカニズムについては3章で詳しく報告する。

オーステナイト再結晶プロセスによるマクロな組織変化の一例として、(a) 鋳造まま材および (b) 1103 K 焼鈍材における試験片全体の光顕組織を **Figure 2-8** に示す。凝固過程によって形成した粗大なオーステナイト柱状晶組織 (a) は、本再結晶プロセスによって微細かつ均一なオーステナイト組織 (b) となることが確認できる。それぞれの平均結晶粒径は、1670 μm および 101 μm であり、本プロセスは塑性変形を必要とせず、オーステナイト粒径を 1/10 以下にできる非常に有用な微細化法であると結論づけることができる。

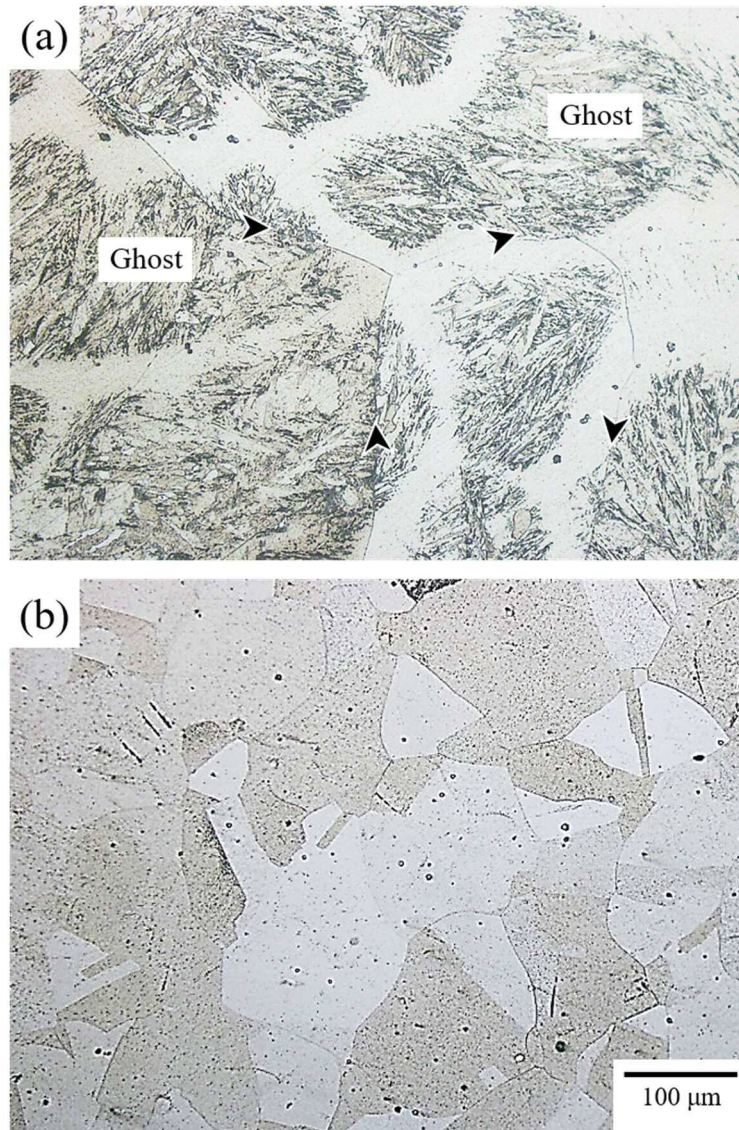


Figure 2-5. Optical images of austenitic structure in (a) 873 K and (b) 1103 K annealed materials.

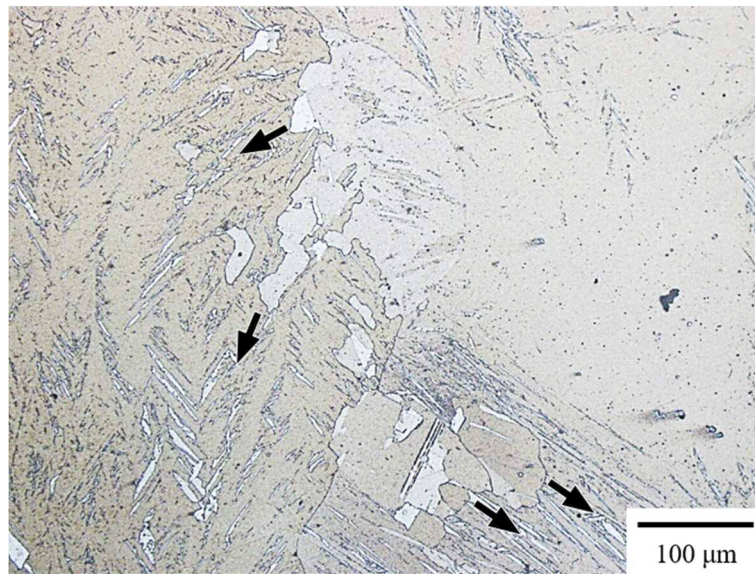


Figure 2-6. Optical microstructure of partially recrystallized austenite in 973 K annealed material.

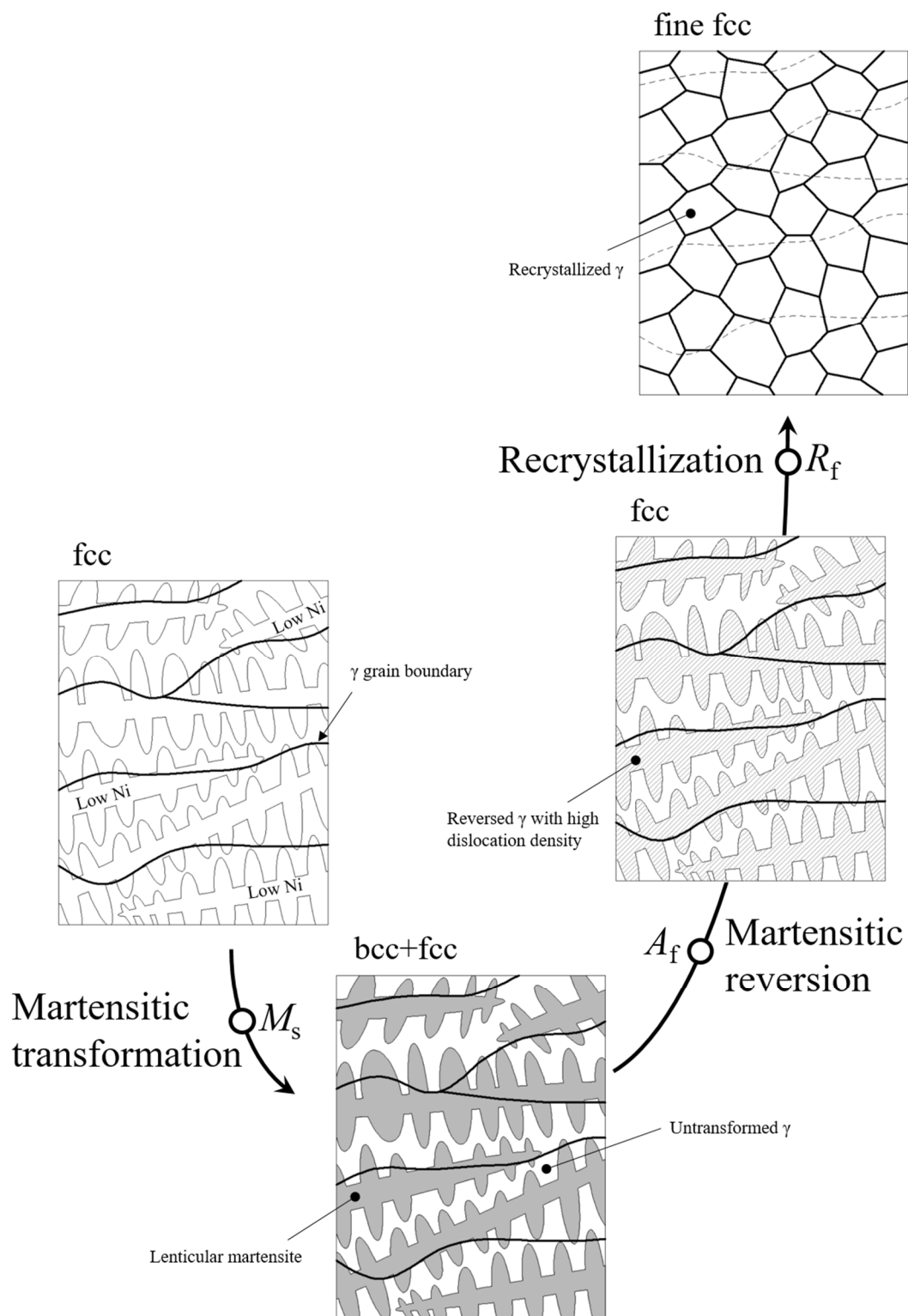


Figure 2-7. Schematic illustration showing microstructure evolution through cryo-annealing process, which is consisting of subzero treatment and subsequent annealing.



Figure 2-8. Macroscopic optical microstructure of austenite in (a) as-cast and (b) 1103 K annealed materials.

2.3.3 ヤング率に及ぼす集合組織の影響

Figure 2-9 は X 線回折で測定した (a) 鑄造まま材, (b) 1103 K 焼鈍材および (c) 鍛鋼品の X 線プロファイルおよび(200)の配向指数を示す. なお, 鍛鋼品 (c) は 1473 K にて熱間鍛造を 3 パス実施し断面減少率 94%とした後に, 1103 K で 7.2 ks 保持し水冷したものである. 粗大な柱状晶組織を有する鑄造まま材 (a) は, 顕著な(200)集合組織が確認された. ところが 1103 K 焼鈍材 (b) は, (200)以外にも(111), (220)や(311)が強く観察され, 再結晶によりオーステナイトの結晶方位が複雑化されたと理解できる. また, その結晶方位は, 塑性加工後, 静的再結晶によって形成された結晶方位 (c) に類似していることがわかる.

Figure 2-10 は, スーパーインバー鑄鋼のヤング率に及ぼすサブゼロ処理後の焼鈍温度の影響を示す. 比較のために, 鑄造まま材, 鍛鋼品のヤング率を併記した. (200)配向が強い鑄造まま材のヤング率は 118 GPa と極めて低く, A_f 点直上の逆変態オーステナイトが存在する温度域までその低いヤング率は維持されるが, 約 950 K 以上でヤング率は急激に改善する. Fig. 2-6 で示したように 973 K では再結晶の初期結晶粒が観察されており, 再結晶により結晶方位の複雑化が始まったことに対応する. その後再結晶が終了する 1103 K 以上となると 134 GPa の高いヤング率を維持する. つまり, 再結晶完了後, さらなる焼鈍温度の上昇は再結晶粒の粗大化を招くものの, 結晶方位やヤング率の変化が小さいことがわかる. 増本ら [4]は, 単結晶のスーパーインバー合金を作製し, そのヤング率の結晶方位依存性を調査した結果, $\langle 111 \rangle$ や $\langle 110 \rangle$ に比べて, $\langle 100 \rangle$ に配向した場合にヤング率が低く, 58 GPa 程度にまで減少すると報告している (Fig.2-10). つまり, 鑄造まま材にみられる, ヤング率が低い(200)集合組織が, 再結晶により解消された結果, スーパーインバー鑄鋼のヤング率が改善できることが明らかになった. 再結晶が完了した温度域でのヤング率は, 鍛鋼品に近い値となっており, 本プロセスが極めて有用なヤング率改善法であることがわかる.

Figure 2-11 は本試験片 (7 kg) の他に, 大型のスーパーインバー鑄鋼品に対するクライ

オアニール処理の有効性の評価を行い、ヤング率の結果をまとめた。鋳鋼はその大きさや形状によって凝固組織が大きく変化するため、鋳造まま材のヤング率は凝固組織に起因した大きなバラツキが生じる。一方でクライオアニール処理を適用し改善されたヤング率は形状やサイズに依存せずにはほぼ一定の値を示し、鋳造まま材と比較して最大で 40%改善されることが明らかとなった。

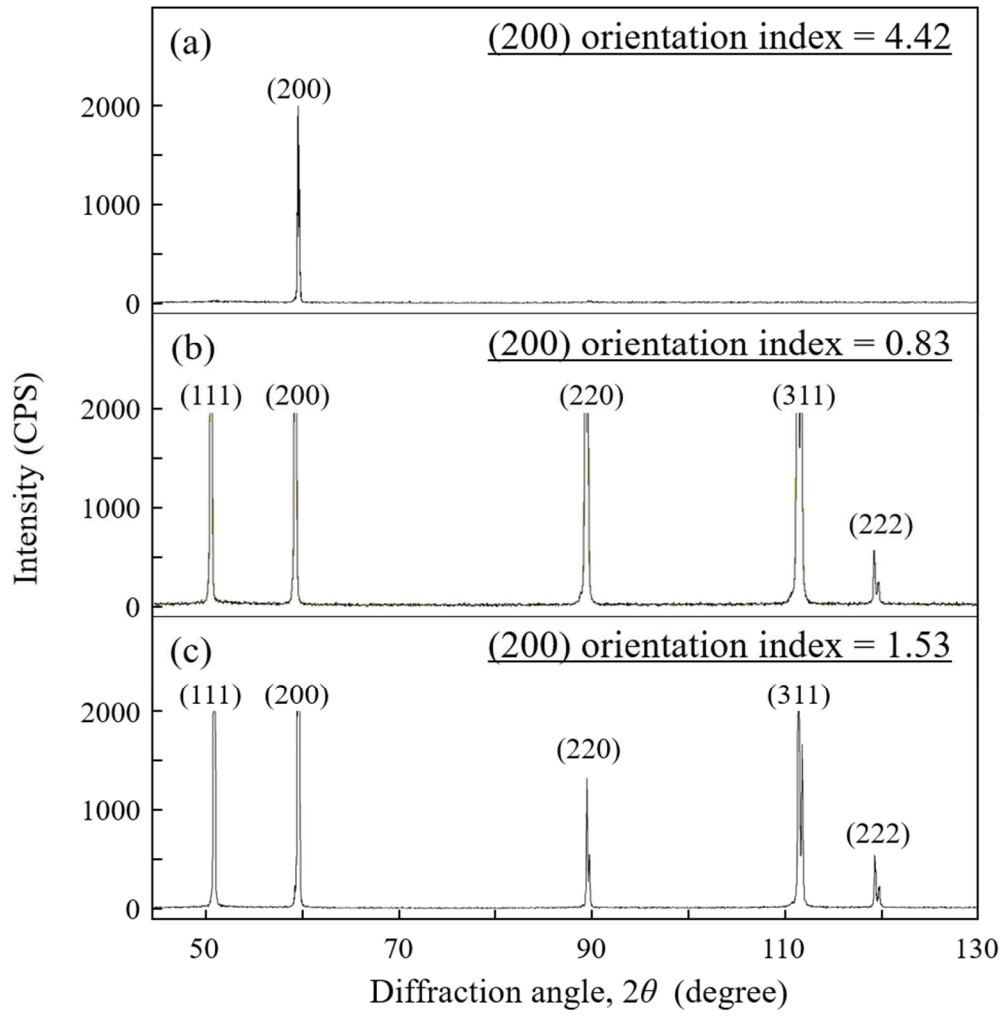


Figure 2-9. XRD profiles and orientation index by XRD analysis in (a) as-cast, (b) 1103 K annealed and (c) forged materials.

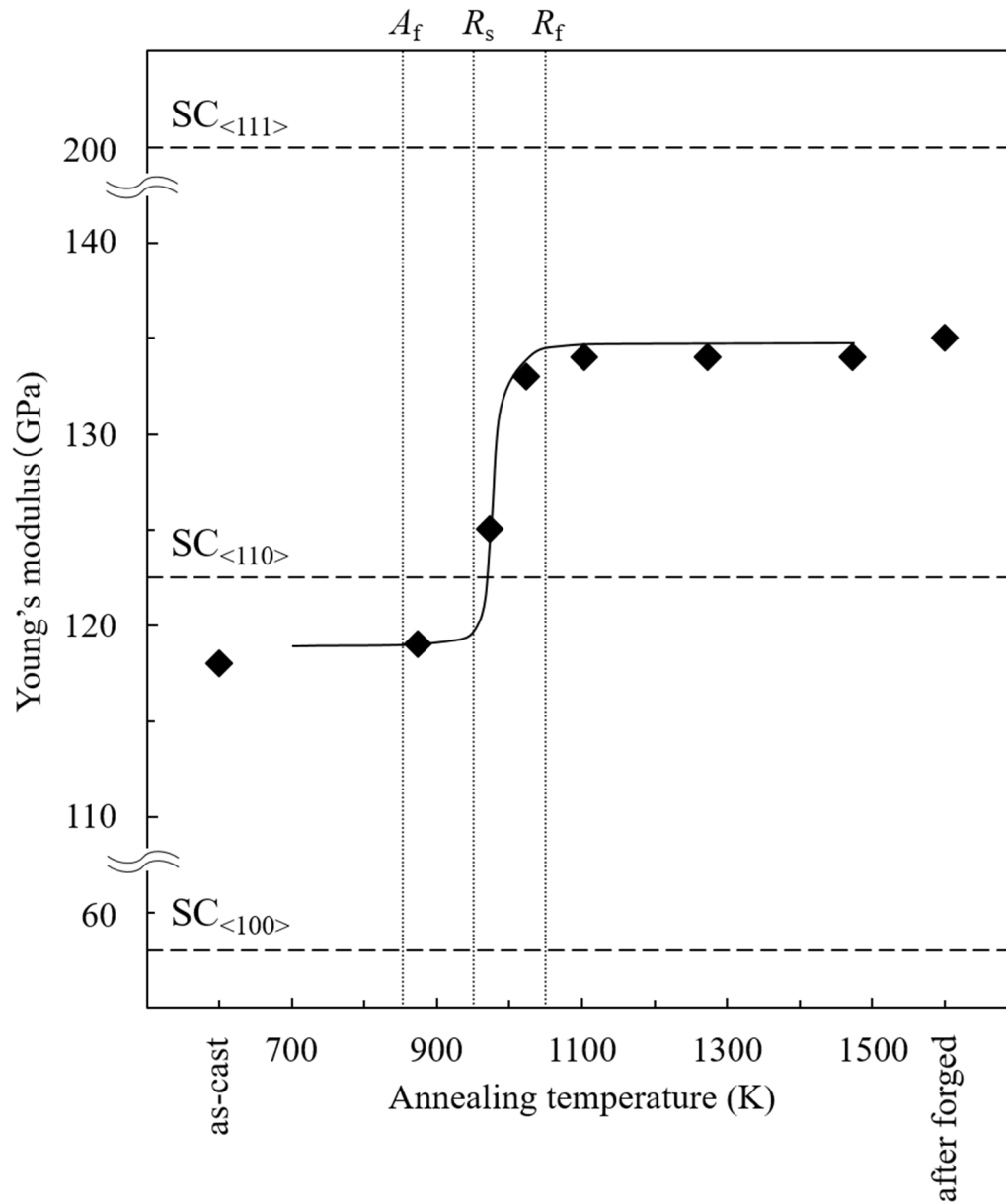


Figure 2-10. Change in Young's modulus of super invar cast steel as a function of annealing temperature after subzero treatment. In addition, Young's modulus in three principal orientation of single crystals (SC) of super invar alloy [4].

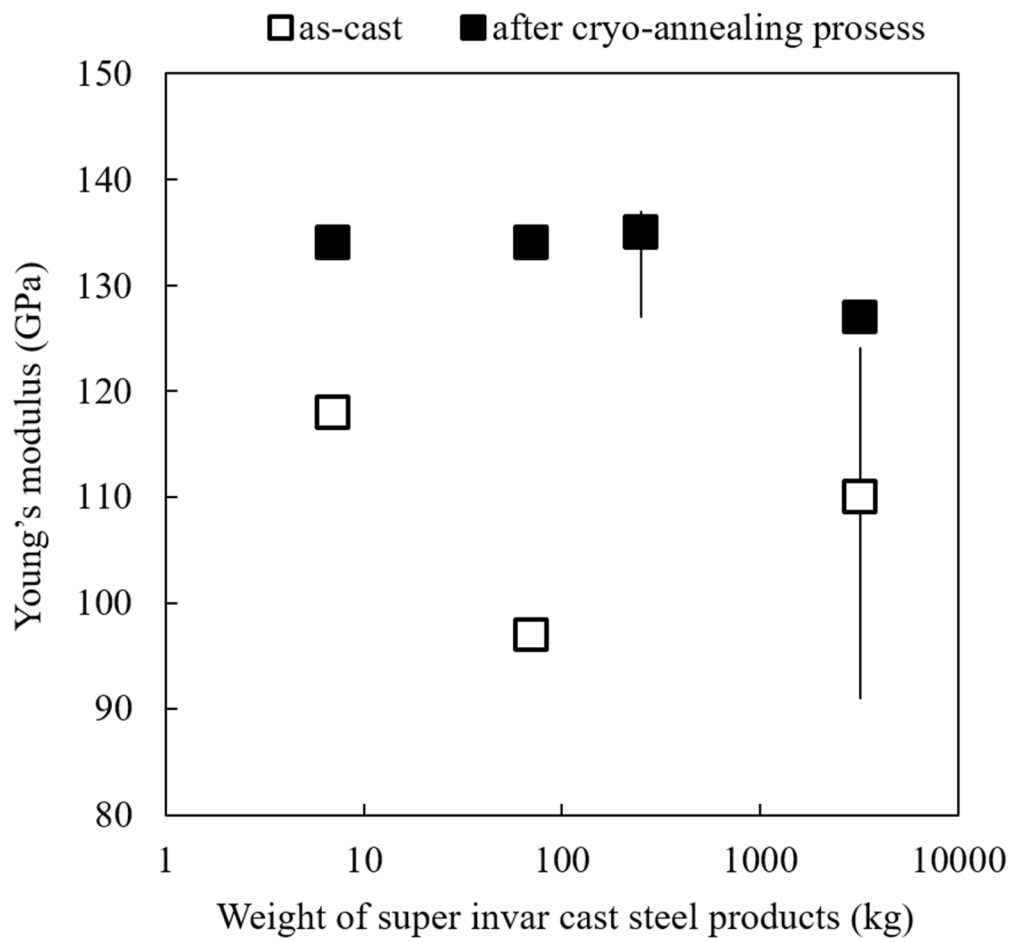


Figure 2-11. Changes in Young's modulus after cryo-annealing process in sizes of super invar cast steel products.

2.4 まとめ

スーパーインバー鋳鋼のヤング率の改善を目指して、マルテンサイト逆変態およびこれに誘起される再結晶に伴う組織変化ならびにヤング率の変化を調査し、次のような結論を得た。

(1) Ni のマイクロ偏析に起因して、鋳鋼には大きな Ni 濃度分布が存在する。そのため、サブゼロ処理で生じるレンズマルテンサイトは、オーステナイト組織とは無関係に Ni 濃度の低いデンドライト部で優先的に生成する。

(2) マルテンサイト逆変態完了温度直上で焼鈍した場合、せん断変態であるマルテンサイト逆変態によって、凝固組織と同じ粗大なオーステナイト組織が再構築され、元の結晶方位が復元される。

(3) 焼鈍温度を高くすることで、逆変態オーステナイト中の高密度の転位を駆動力としてオーステナイト再結晶が生じ、微細なオーステナイト組織となる。とくに、オーステナイト再結晶は、逆変態オーステナイト／未変態オーステナイトの界面で生じる。

(4) オーステナイト再結晶により、凝固組織に起因した(100)集合組織が解消され、結晶方位が複雑化する。これに伴い、スーパーインバー鋳鋼のヤング率は鍛鋼品と同等まで改善する。

2.5 参考文献

- [1] 近角 聰信：強磁性体の物理(下), 裳華房, (1984).
- [2] 丹治 雍典, 白川 勇記, 森谷 博：日本金属学会誌, **34** (1970), 417.
- [3] 山本 美喜雄：日本金属学会誌, **6** (1942), 401.
- [4] 増本 量, 菊池 紀雄, 沢谷 昭八：日本金属学会誌, **33** (1969), 1299.
- [5] 白川 勇記, 丹治 雍典, 森谷 博, 小倉 一郎：日本金属学会誌, **33** (1969), 1196.
- [6] G. Krauss, Jr: Sc, D. Thesis, Massachusetts Institue of Technology, (1961).
- [7] N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and S. Hashizume: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1527.
- [8] N. Nakada: *Mater. Lett.*, **187** (2017), 166.
- [9] N. Nakada, S. Kawasaki, Y. Kogakura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **690** (2017), 270.
- [10] 細見 宏次, 芦田 喜郎, 波戸 浩, 安宅 龍, 石原 和範, 中村 均：鉄と鋼, **64** (1978), 595.
- [11] 牧 正志, 森本 啓之, 田村 今男：鉄と鋼, **65** (1979), 1598.
- [12] 三谷 幸寛：IIC Review, **43** (2010), 30.
- [13] 牧 正志：まてりあ, **54** (2015), 626.
- [14] 牧 正志, 中川 忍, 田村 今男：日本金属学会誌, **44** (1980), 1164.
- [15] B. Edmonson and T. Ko: *Acta. Metall.*, **2** (1954), 235.
- [16] N. K. Nagpaul and D. R. F. West: *J. Iron Steel. Inst.*, **208** (1970), 276.

第3章

スーパーインバー鋳鋼における
マルテンサイト逆変態に誘起された
オーステナイト再結晶メカニズム

3.1 背景

クライオアニール処理を適用したスーパーインバー鋳鋼は、マルテンサイト逆変態およびこれに誘起された再結晶によって結晶粒微細化および結晶方位複雑化を促進させ、ヤング率が大きく改善された。

せん断変態であるマルテンサイト逆変態によってオーステナイトに逆変態した場合、逆変態オーステナイト中には高密度の転位が導入される [1-3]。さらに焼鈍温度の上昇は、この高密度な転位を駆動力とし、オーステナイトが再結晶する [4,5]。一般的に再結晶は再結晶粒が核生成し、それらが界面移動によって成長する現象である。2章では、低い転位密度の未変態オーステナイトと高い転位密度の逆変態オーステナイトの境界が凝固組織に起因して不均一に分布するため、再結晶粒の核生成サイトの数密度が増加すると述べた。しかしながら、再結晶粒の成長の観点から、未変態オーステナイト／逆変態オーステナイト境界は大きな方位差はなく、再結晶核にならない可能性がある。それに対して、旧オーステナイト粒界であれば、再結晶粒の優先的な核生成サイトとなるが、その数密度は凝固組織に起因した粗大な結晶粒によって極端に低くなり、再結晶後の結晶粒微細化の結果と相反している。つまり、結晶粒微細化と結晶方位複雑化を導く再結晶メカニズムは依然として明らかとなっていない。

そこで本章は、クライオアニール処理で生じるマルテンサイト逆変態に誘起されるオーステナイト再結晶のメカニズム解明のため、EBSD法を用いて、結晶学的観点からスーパーインバー鋳鋼の組織および結晶方位の変化を調査した。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材および熱処理

供試材は **Table 3-1** に示す組成のスーパーインバー合金を使用した。試料は 30kg 真空溶解炉を用いて溶解し、小型の Y 型試験片の砂型に鋳込むことで作製した (**Figure 3-1**)。得られた鋳鋼塊の中心部から放電加工によって $\phi 3.0 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の円柱試験片を採取した。採取した円柱試験片の底面に熱電対をスポット溶接し、富士電波工機製 Formaster F-2 変態点測定装置を使用し、**Figure 3-2** に示した熱処理を行った。円柱試験片は液体窒素ガスにて 93 K まで冷却し、1.8 ks 保持するサブゼロ処理を行い、続けて 10 K/s で 873 K~1173 K の種々の温度 (T_A) まで加熱し、目標温度到達後直ちに 30 K/s でガス冷却を行い焼鈍処理とした。なお、同様の条件で変態点測定を行ったところ、冷却によって生じる M_s 点は 243 K、その後の焼鈍処理で生じる A_s 点および A_f 点はそれぞれ 617 K および 670 K であった。

3.2.2 組織観察および結晶方位測定

組織観察は JEOL 製 JSM-7001F 電界放出形走査電子顕微鏡 (Field emission type scanning electron microscopy, FE-SEM) を用いた。FE-SEM により得られる EBSD 図形を TSL 製 OIM-Analysis (Orientation Imaging Microscopy-Analysis) により解析することで結晶方位を測定した。組織および結晶方位測定試料は Formaster 試験機で種々の熱処理した円柱試験片の中心部を円周方向に切断し (Fig. 3-1)、切断面をエメリー紙にて #2000 まで湿式研磨後、コロイドシリカを用いて 1.2 ks 研磨した。研磨による加工変質層を除去するために 4% HClO_4 + 19% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ + 77% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液を用いて、25 V で電解研磨を行った。EBSD 測定は加速電圧 20 kV、作動距離 15 mm で実施し、step サイズは観察倍率 250 倍、200 倍および 700 倍をそれぞれ 0.7 μm , 1.5 μm および 0.2 μm とした。測定結果は、1 章の XRD の測定方向に合わせた投影方向にした逆極点図 (Inverse Pole Figure, IPF) マップ、加えて相マップおよび結晶粒内における任意の測定点とその近接した測定点間の平均方位差を

表す Kernel Average Misorientation (KAM) マップを示した．ここで，KAM 値と転位密度には相関関係があるため，KAM 値によって転位密度を評価した．また， $\Sigma 3$ 対応粒界の焼鈍双晶境界は Barndorn 基準 [6]に従って $\langle 111 \rangle$ を回転軸， 60° の回転角(許容誤差は 8.7°)と定義した．

3.2.3 ビッカース硬度測定

硬度はマツザキ製 MMT-X マイクロビッカース硬度計を用いて，9.807 N の荷重条件で 10 点測定し，最大および最小値を除いた 8 点の平均値で評価した．

Table 3-1. Chemical composition of a super invar alloy used in this study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Fe
0.008	0.17	0.17	0.005	0.001	31.76	4.77	Bal.

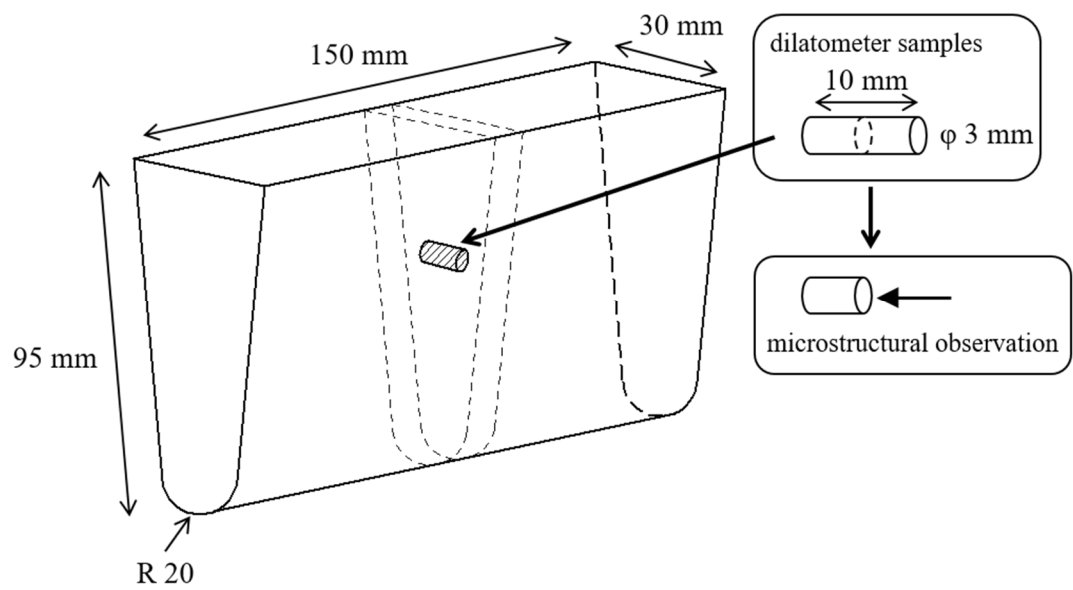


Figure 3-1. The position of cylindrical specimen cut from a cast steel with Y-shape.

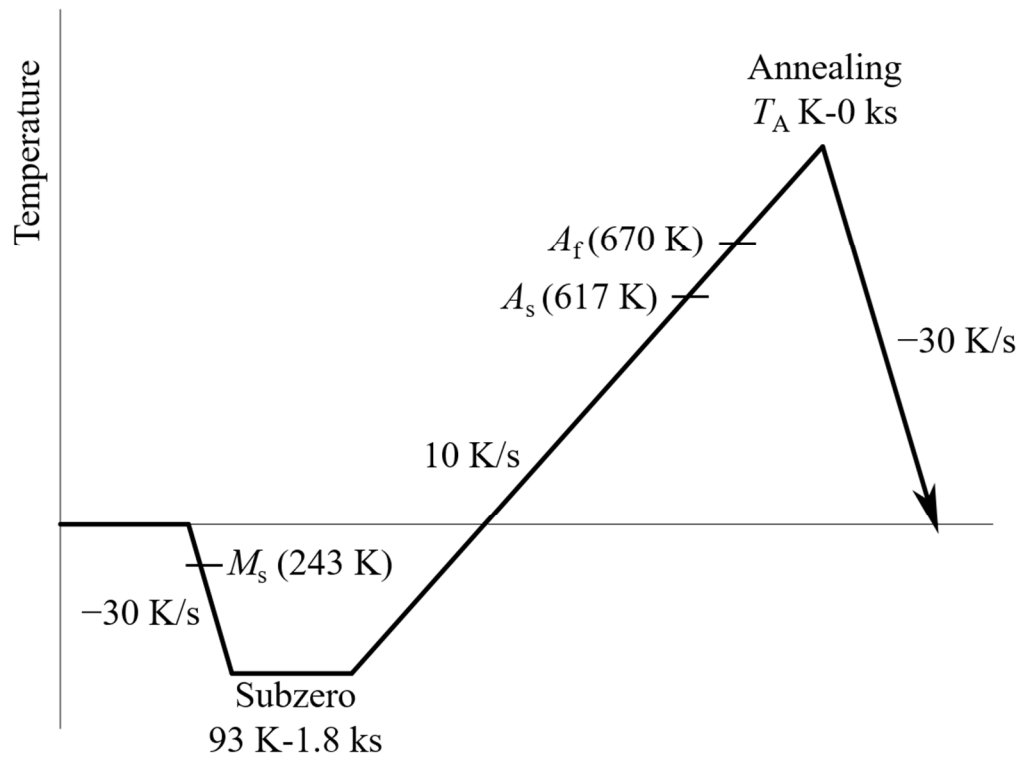


Figure 3-2. Heat treatment route to stimulate martensitic transformation and subsequent martensitic reversion in super invar cast steel.

3.3 実験結果と考察

3.3.1 マルテンサイト逆変態に誘起したオーステナイト再結晶

Figure 3-3 は (a, c) 鑄造まま材および (b, d) サブゼロ材の fcc と bcc の IPF マップおよびマルテンサイト (赤) とオーステナイト (緑) で表した相マップを示す。さらに、それぞれのビッカース硬度およびオーステナイト体積率 (V_A) も併記した。なお、 15° 以上の方位差の大角粒界および fcc / bcc 境界をそれぞれ黒線および青線で示す。鑄造まま材 (a, c) は凝固組織に起因した粗大な結晶粒を有しており、その平均粒径は $380\ \mu\text{m}$ であった。一方でサブゼロ材 (b, d) は $93\ \text{K}$ のサブゼロ処理によって一部がマルテンサイト変態し、レンズマルテンサイトと未変態オーステナイトから成る 2 相組織を呈している。レンズマルテンサイトは不均一かつ旧オーステナイト粒に依存せず分布し、その体積率は 68% であった。2 章でも述べたように、この特徴的なマルテンサイトの分布は凝固過程に起因した Ni の偏析によって、Ni 濃度の低いデンドライト部で局所的に M_s 点が上昇したためである。実際にこの試料の固溶 Ni 濃度は EPMA 分析にて 29~34% 範囲でマイクロ偏析していることを確認した。

Figure 3-4 はサブゼロ処理後、 $873\ \text{K}$ から $1173\ \text{K}$ の焼鈍処理温度による組織変化を (a-e) fcc-IPF マップおよび (f-j) KAM マップで示す。なお、両マップにおいて、 15° より高い方位差である大角粒界および $\Sigma 3$ 対応粒界を白実線および赤実線で示す。サブゼロ処理で形成したレンズマルテンサイトは、その後 A_1 点 ($670\ \text{K}$) 以上の温度の焼鈍処理によって再びオーステナイトに逆変態し、オーステナイト単相組織となる。 $873\ \text{K}$ 焼鈍材 (a) は、鑄造まま材 (Fig. 3-3 (a)) と似た粗大なオーステナイト組織を有している。ただし、その硬度は上昇している。一方で、KAM 値 (f) はオーステナイト中で二極化しており、高い KAM 値の領域はサブゼロ材におけるレンズマルテンサイトの分布と対応していることがわかる。これらの結果、レンズマルテンサイトから逆変態したオーステナイトは無拡散型のマルテンサイト変態によって逆変態したと示唆される。逆変態がせん断変態で生じた場合、逆変態したオーステナイトはオーステナイトメモリーによって旧オーステナイト

と同じ結晶方位に復元されるが、そのオーステナイト中には高密度の転位が含有する。つまり、これを考慮すると逆変態オーステナイト (γ_{rev}) と未変態オーステナイト (γ_{unt}) は同じ結晶方位であっても、KAM 値の差によって区別することが可能となる。つぎに、高い KAM 値である γ_{rev} に注目して、1023 K から 1123 K の温度範囲における fcc-IPF マップ (b-d) と KAM マップ (g-i) を比較すると、白い矢印で示すように、旧オーステナイト粒界 (白点線) の張り出しによって低い KAM 値である新しい結晶粒が形成され、波状の粒界を形成しつつ成長していることがわかる。さらに 1173 K 焼鈍材 (e,j) では、観察した全面で低い KAM 値を示し、多様な結晶方位を有した微細なオーステナイト組織が形成された。これらの組織観察の結果から、 γ_{unt} および γ_{rev} から成る粗大なオーステナイト組織は、高い温度の焼鈍処理において静的再結晶が生じると結論づけることができる。つまり、顕著な結晶粒微細化をもたらす再結晶は、マルテンサイト逆変態に誘起されると理解できる。加えて、Nakada ら [7,8]はマルテンサイト逆変態で、マルテンサイトと未変態オーステナイトとの界面において、元のオーステナイトに対して双晶関係のオーステナイト粒がわずかに核生成すると報告した。しかしながら、この研究において双晶関係をもった結晶粒はほとんど観察されなかった。このような双晶オーステナイト粒が核生成したとしても、高密度の転位のために成長することはできないと考えられる。

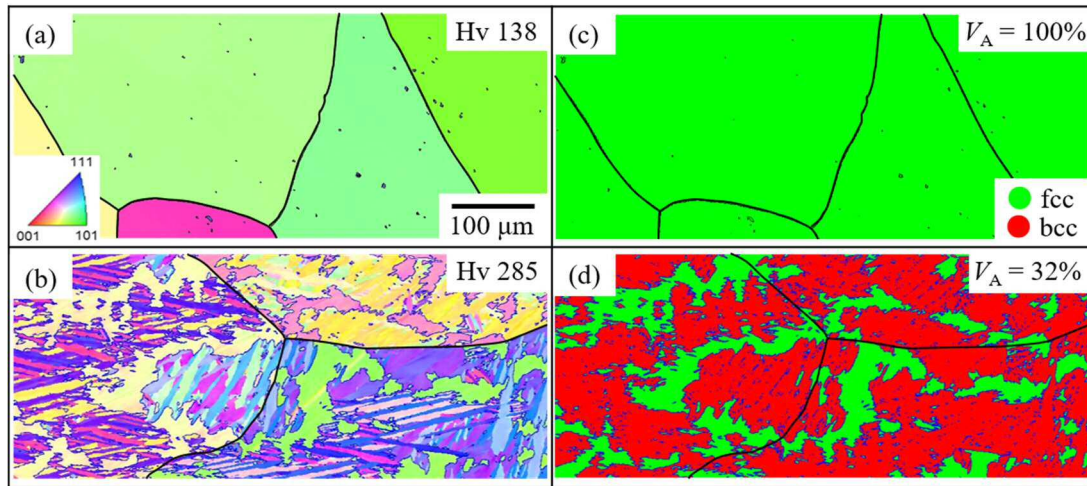


Figure 3-3. IPF and phase maps of (a, c) as-cast and (b, d) subzero-treated materials.

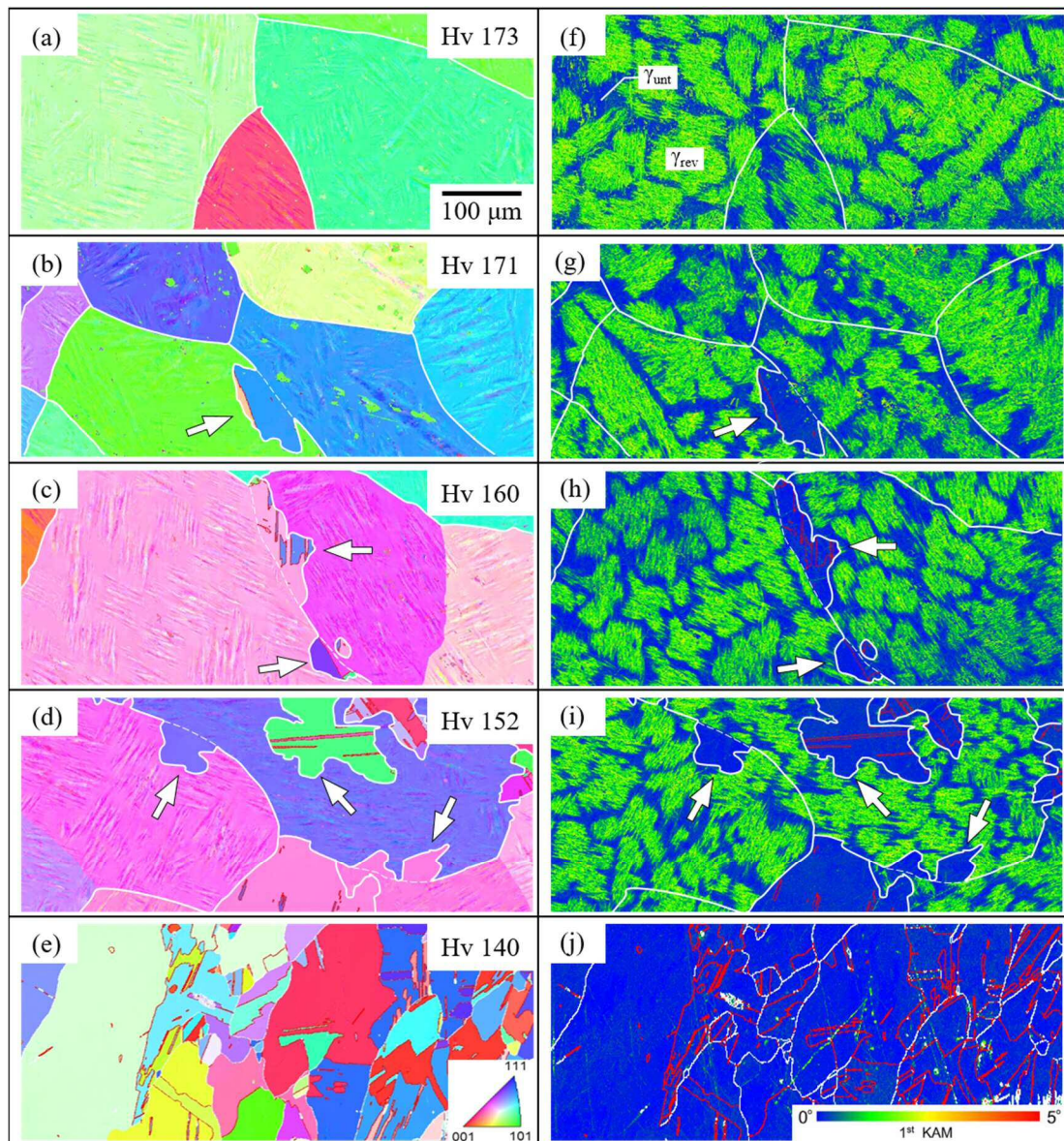


Figure 3-4. IPF and KAM maps of annealed materials. Annealing temperature is (a, f) 873 K, (b, g) 1023 K, (c, h) 1073 K, (d, i) 1123 K, and (e, j) 1173 K.

3.3.2 オーステナイト粒界におけるバルジング再結晶

スーパーインバー鋳鋼の結晶粒微細化を導くオーステナイト再結晶のメカニズムを理解するために、オーステナイト再結晶の比較的初期段階に対応する 1123 K 焼鈍材における広い観察視野での (a) fcc-IPF マップおよび (b) KAM マップを **Figure 3-5** に示す。なお、 15° 以上の方位差である大角粒界および $\Sigma 3$ 双晶境界を IPF マップでは黒および白線、KAM マップでは白および赤線でそれぞれ示す。KAM マップ (b) から、 γ_{unt} および γ_{rev} から成る複合組織は大半の領域で維持されたままであることがわかる。一方で、焼鈍双晶を有した再結晶オーステナイト (γ_{rex}) 粒は旧オーステナイト粒界から、 γ_{unt} および γ_{rev} の複合組織に向かって成長している。加えて、 γ_{rex} の結晶方位は成長の反対方向に隣接した旧オーステナイト粒から継承している。すなわち、 γ_{unt} および γ_{rev} のから成るオーステナイト組織は旧オーステナイト粒界のバルジングによって再結晶すると結論づけられる。

一般的にバルジング再結晶は転位密度の差を駆動力とし、既存の大角粒界の移動により生じる [8-11]。ここで転位密度の差を駆動力とした粒界移動について考察する。**Figure 3-6** は Fig. 3-5 中の四角形に対応する拡大図の (a) IPF マップおよび (b) KAM マップを示す。 γ_{rex} は、 γ_{unt} と γ_{rev} から成るオーステナイト組織を蚕食し、そして大きな凹凸状の成長界面を形成する。この成長界面に見られる大きな凹凸形状は再結晶オーステナイトの成長速度が局所的に不均一であることを示唆している。この局所的な成長速度の変化の原因を明らかにするため、凸部および凹部の成長界面を通過する黒矢印 A および B (Fig. 3-6) に沿った方位差プロファイルを **Figure 3-7** に示す。凹部の成長界面を横切る方位差プロファイル (B, 黒線) は、成長界面の前後で、その領域内の方位差 $\Delta\theta$ の値はともに小さい。一方で凸部の成長界面の前方の $\Delta\theta$ (A, 赤線) では、 4.80° と凹部 (0.97°) より大きい値を示す。 γ_{rev} が γ_{unt} と比較して高い転位密度であることを考慮すると、 γ_{rex} の成長は転位密度の高い、すなわち再結晶の駆動力が大きい γ_{rev} に優先的に進行し、その結果、大きい凹凸の成長界面が形成するといえる。また、Fig. 3-6 の白矢印で示すように、大きく成長した γ_{rex} の内部には孤立した結晶粒が形成される。この結晶粒は蚕食されたオーステナイトと

同じ結晶方位を有しており，成長界面の移動速度の差が γ_{unt} を残存させたと理解できる，

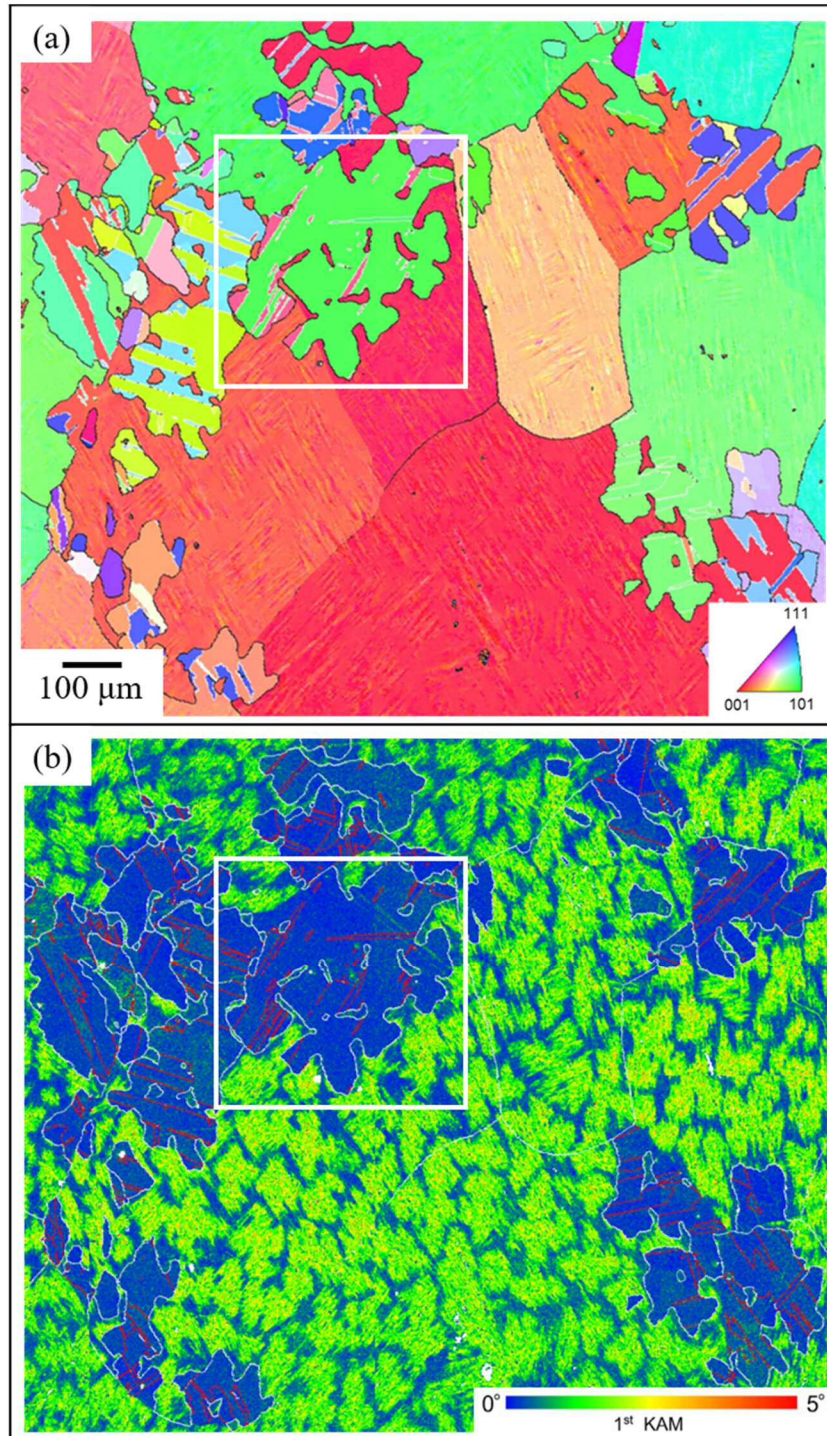


Figure 3-5. The result of wide range orientation analysis, (a) fcc-IPF map and (b) KAM map, showing the bulging recrystallization in 1123 K annealed materials.

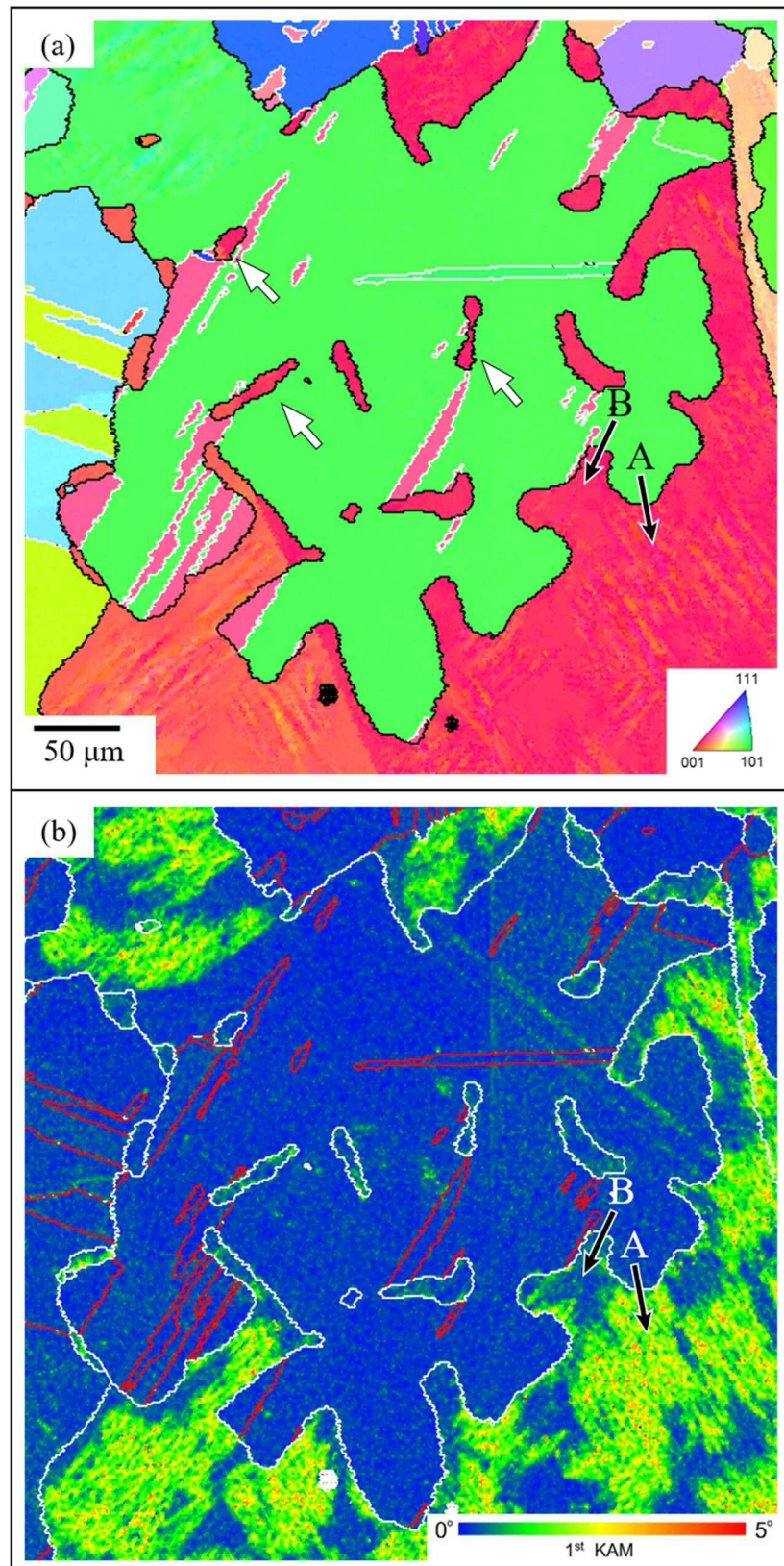


Figure 3-6. Magnified image showing the growth behavior of recrystallized austenite, which corresponds to the square surrounded by white line in Fig.3-5.

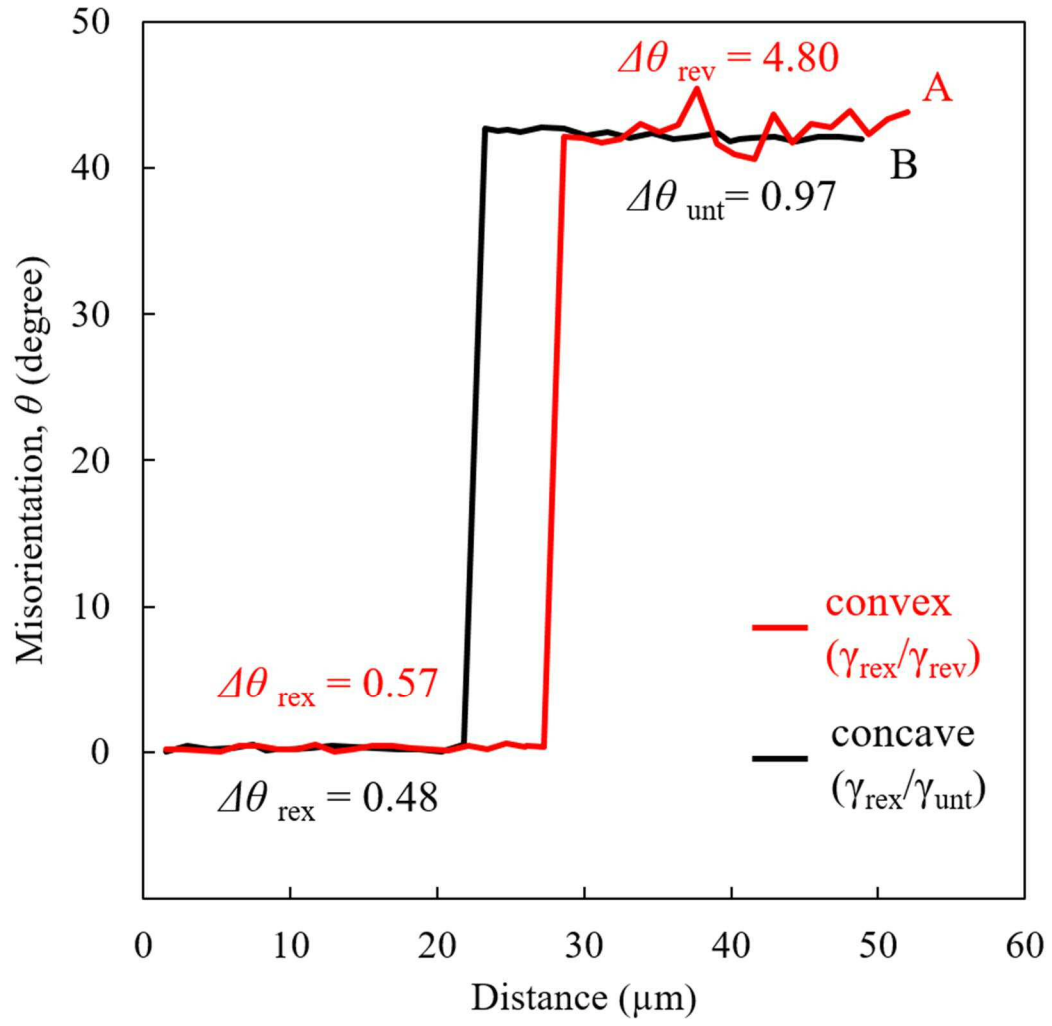


Figure 3-7. Misorientation profile along arrows A (red) and B (black) in Fig. 3-6, which correspond to convex and concave parts of the growing interface, respectively.

3.3.3 再結晶に伴う焼鈍双晶の形成

スーパーインバー鋳鋼のオーステナイト再結晶は旧オーステナイト粒界のバルジングによって進行することが明らかとなった。しかしながら、バルジングにより形成される再結晶粒は母相の結晶方位を引き継ぐため、再結晶後のオーステナイトは結晶方位の変化を導くことができない。したがって、再結晶によるオーステナイト組織の結晶方位複雑化は、他のメカニズムによって達成される必要がある。そこで Fig. 3-4, 3-5 および 3-6 における再結晶粒に注目すると、焼鈍双晶境界が高密度で存在していることがわかる。双晶密度と積層欠陥エネルギー（SFE）は相関関係があり、SFE を高くする Ni を多量に含有したオーステナイト鋼において、高密度の焼鈍双晶の存在は一般的な考えと相反している。Olson と Cohen [12] は fcc から六方最密充填構造（hcp）のギブスエネルギー変化（ $\Delta G^{\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}}$ ）から fcc の SFE を見積もるために次の式を提案した。

$$\text{SFE} = 2\rho_A(\Delta G^{\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}} + E^{\text{strain}}) + 2\sigma \quad (1)$$

ここで、 ρ_A 、 E^{strain} 、および σ は、単位面積あたりのモル数で表した(111)_{fcc} 最密面の原子密度、hcp 相形成によって生じるモル数あたりのひずみエネルギーおよび fcc/hcp 整合界面の表面エネルギーを示す。Table 3-1 の化学成分から Thermo-Calc. で計算した $\Delta G^{\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}} = 1680 \text{ J/mol}$ および $\sigma = 16 \text{ mJ/m}^2$ [13] を代入することで、本供試材のスーパーインバー合金は常温で 133 mJ/m^2 と比較的高い SFE であると見積もることができる。ここで E^{strain} は 0 J/mol と仮定した。これは、fcc から薄板状の hcp マルテンサイトへの変態初期段階では、マルテンサイト変態に伴う弾性ひずみエネルギーの増加は無視できるほど小さいためである [14]。これらの値で計算された SFE はインバー合金で報告された値 (122 mJ/m^2) [15] とほぼ一致する。つまり、高 Ni オーステナイト合金では双晶の形成は難しいといえる。実際に鋳造まま材における双晶境界はほとんど観察されなかった (Fig. 3-4 (a))。これらを考慮すると、高密度の焼鈍双晶はバルジング再結晶の特徴の一つであると示唆される。

Figure 3-8 は 1123 K 焼鈍材のバルジングした再結晶オーステナイト成長界面における (a) IPF マップおよび (b) KAM マップを示す。なお、 15° 以上の方位差である大角粒界および

Σ3 双晶境界を白および赤線でそれぞれ示す．前述したように， γ_{rex} は高い KAM 値を有する γ_{rev} に優先的に成長し，凸状の成長界面を維持している．一方で焼鈍双晶に注目すると，白矢印で示すように，凸状の成長界面で形成される傾向がある．一般的に成長界面での焼鈍双晶の核生成は **growth accident** モデル [16]によって説明できる．このモデルによれば，双晶境界の核生成は界面の移動度が速く，かつ母相に多くの格子欠陥が含まれる条件で生じる．つまり， γ_{rev} が高い転位密度であることを考慮すると，大角粒界である凸部の $\gamma_{\text{rex}} / \gamma_{\text{rev}}$ 成長界面が両者の条件を満足し，焼鈍双晶の形成を効果的に促進させたと理解できる．

Figure 3-9 はマルテンサイト逆変態に誘起されたオーステナイト再結晶による組織および結晶方位の変化を模式的にまとめる．オーステナイト再結晶は転位密度差を駆動力とし，大角粒界の移動によって生じる．すなわち，逆変態オーステナイト／未変態オーステナイト境界であることに加えて，旧オーステナイト粒界と一致する位置でバルジング再結晶が発現する．その後，再結晶粒は駆動力の大きい逆変態オーステナイト領域に向かって優先的に成長する．さらに，移動速度の大きい成長界面の凸部において，優先的に焼鈍双晶が形成する．結果として，バルジング再結晶に伴う焼鈍双晶形成がオーステナイト粒微細化と結晶方位複雑化を導くと結論づけることができる．

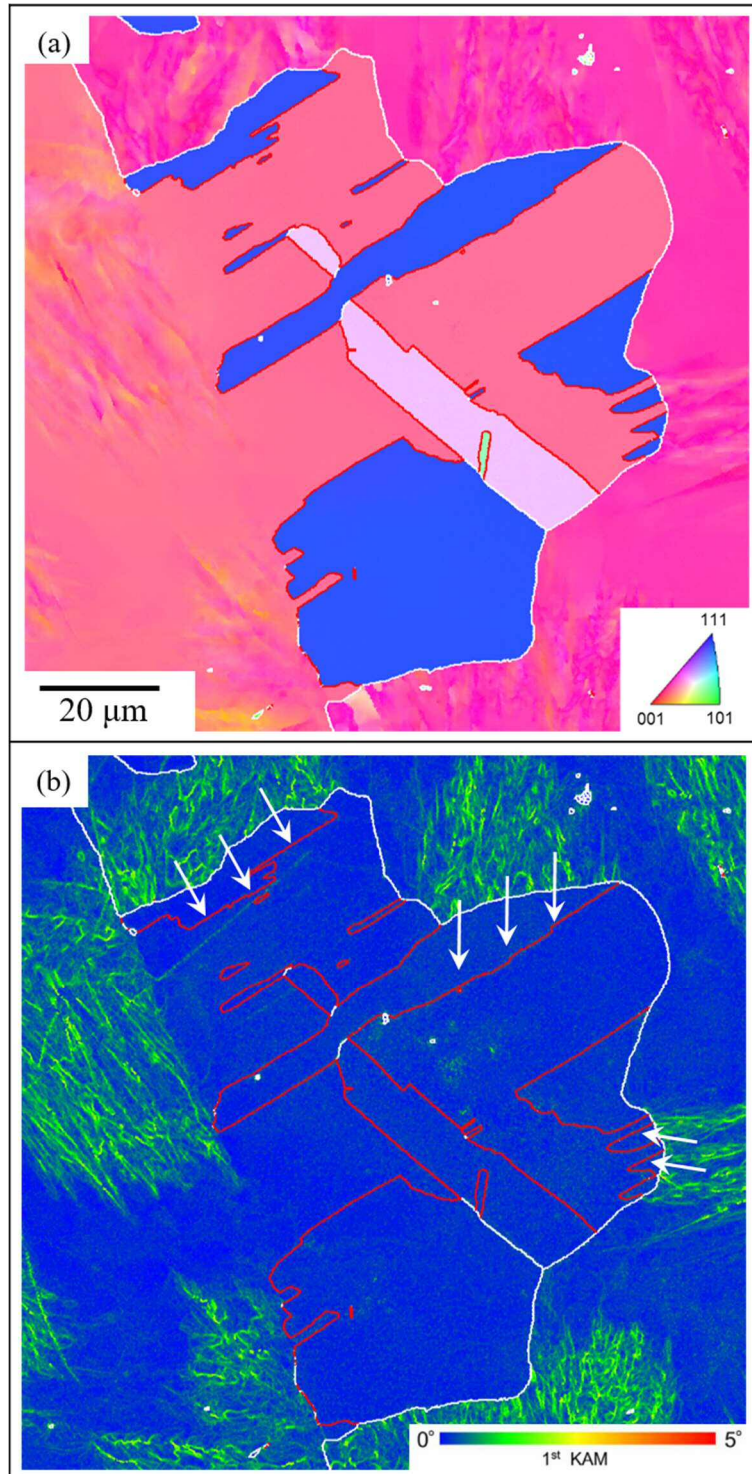


Figure 3-8. (a) IPF and (b) KAM maps showing bulging of prior austenite grain boundaries accompanied with the formation of annealing twins.

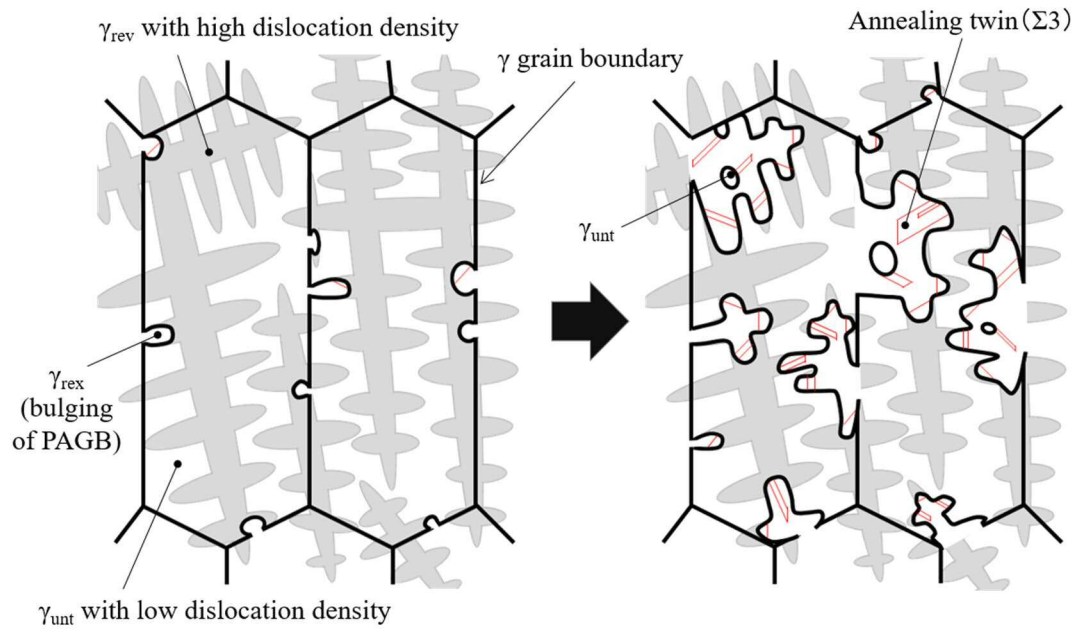


Figure 3-9. The schematic illustration of bulging recrystallization accompanied with formation of annealing twins.

3.4 まとめ

クライオアニール処理で生じるスーパーインバー鋳鋼のマルテンサイト逆変態に誘起される再結晶メカニズムを解明するため、EBSD を使用し再結晶に伴う組織変化を調査し、結晶学観点から考察し、以下の結論を得た。

(1) オーステナイト再結晶は未変態オーステナイト（低い転位密度）と逆変態オーステナイト（高い転位密度）の境界であり、さらに旧オーステナイト粒界が一致する位置で発現する。バルジング機構による粒界移動は転位密度の差を駆動力とするため、再結晶粒はオーステナイト複合組織の逆変態オーステナイト領域へ優先的に成長し、そして再結晶粒内に未変態オーステナイト粒の分離を導く。

(2) 高い積層欠陥エネルギーにもかかわらず、焼鈍双晶は高い密度で再結晶粒内に形成する。再結晶成長界面での焼鈍双晶の頻繁な核生成は逆変態オーステナイトの高密度の転位に起因している。結果として、バルジング再結晶に伴う焼鈍双晶の形成はスーパーインバー鋳鋼の結晶粒微細化および結晶方位複雑化を導くといえる。

3.5 参考文献

- [1] G. Krauss, Jr: Sc, D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, (1961).
- [2] B. Hyatt and G. Krauss: *Trans. Am. Soc. Met.*, **61** (1968), 168.
- [3] N. Nakada, S. Kawasaki, Y. Kogakura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **690** (2017), 270.
- [4] 牧 正志, 森本 啓之, 田村 今男 : 鉄と鋼, **65** (1979), 1598.
- [5] N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, D. Ponge and D. Raabe: *ISIJ Int.*, **53** (2013), 2275.
- [6] D. Brandon: *Acta Metall.*, **14** (1966), 1479.
- [7] N. Nakada: *Mater. Lett.*, **187** (2017), 166.
- [8] N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and S. Hashizume: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1527.
- [9] 田村 今男 : 日本金属学会会報, **21** (1982), 523.
- [10] 古林 英一, 中村 森彦 : 鉄と鋼, **68** (1982), 2507.
- [11] T. Tsuchiyama, Y. Miyamoto and S. Takaki: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1047.
- [12] G. B. Olsin and M. Cohen: *Metall. Trans. A.*, **7** (1976), 1897.
- [13] J. Nakano and P. J. Jacques: *Calphad.*, **34** (2010), 167.
- [14] Y. Wada, N. Nakada and S. Onaka: *Materials Trans.*, **61** (2020), 61.
- [15] R.E. Schramm and R.P. Reed: *Metall. Trans. A.*, **7** (1976), 359.
- [16] H. Gleiter: *Acta Metall.*, **17** (1969), 1421.

第4章

マルテンサイト逆変態を活用した スーパーインバー鋳鋼の剛性と強度の同時最適化

4.1 背景

スーパーインバー鋳鋼は凝固組織でみられる粗大な柱状晶組織に起因した集合組織および粗大な結晶粒によって低いヤング率と強度を示す [1]. 2 章ではスーパーインバー鋳鋼の低いヤング率を改善するために、クライオアニール処理を適用した [2]. 加えて 3 章ではマルテンサイト逆変態に誘起される再結晶がバルジング再結晶およびそれに伴う焼鈍双晶形成によって結晶粒微細化と結晶方位複雑化を達成させ、その結果として凝固組織に起因した集合組織が解消することを明らかにした. 一方で、スーパーインバー鋳鋼は CFRP の成形金型にも使用されており、金型の高寿命の観点からヤング率の改善に加えて、強度の上昇も求められている.

インバー合金の高強度化について、強ひずみ加工を用いた研究 [3,4]が報告されている. これらの研究は塑性加工によって、大きなひずみに起因した微細粒化や格子欠陥による高強度化を目的としている. しかしながら、塑性加工は大型の鋳鋼には適応することは不可能である. これに対して、クライオアニール処理は塑性加工を必要とせずにスーパーインバー合金のミクロ組織の変化をもたらすため、これに起因したオーステナイトの高強度化が期待できる. とくに、二度のマルテンサイト変態によって形成する逆変態オーステナイト中の高密度な転位は転位強化として、その一方で、顕著なオーステナイト再結晶による微細な結晶粒は結晶粒微細化強化をもたらすと考えられる.

そこで、本章では、クライオアニール処理に伴ったヤング率と強度の変化を調査し、この変化挙動と組織の関係を考察した. そして、スーパーインバー鋳鋼のヤング率と強度を同時に改善する最適な熱処理条件を検討した.

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

供試材には **Table 4-1** に示す化学組成を有するスーパーインバー合金を用いた。試料は 1000 kg 大気高周波溶解炉を用いて溶解し、**Figure 4-1** に示した $400 \times 400 \times 150 \text{ mm}^3$ の砂型に鑄込むことで鋼塊を作製した。なお、鋼塊中に引け巣などの欠陥が生じるのを防ぐため、 $\phi 240 \text{ mm} \times 240 \text{ mm}$ 押湯を鋼塊中心部に設置した (**Fig. 4-1(a)**)。得られた鋼塊より $\phi 6.0 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の円柱試験を採取し、NETZECH 製 DIL-402C 熱膨張測定機を用いて各変態点を測定したところ、 M_s 点、 A_s 点および A_f 点はそれぞれ 224 K、741 K および 860 K であった。組織観察、引張試験、ヤング率測定の実験片は鋼塊中心部の幅 25 mm の領域より採取した (**Fig. 4-1(b)**)。切り出した試験片は、液体窒素に浸漬させることにより 77 K にて 3.6 ks のサブゼロ処理を行い、その後、873 K~1473 K の種々の温度にて 7.2 ks 保持する焼鈍処理を施した後、水冷するクライオアニール処理を実施した。そして、後述するように、一部の試料に対して 2 回のクライオアニール処理を行うダブルクライオアニール処理を施した (**Figure 4-2**)。1 回目および 2 回目のクライオアニール処理における焼鈍処理温度は、それぞれ $T_1 = 873 \text{ K} \sim 1473 \text{ K}$ 、 $T_2 = 873 \text{ K} \sim 1023 \text{ K}$ とした。

4.2.2 組織観察

組織観察には OLYMPUS 製 DP20 光学顕微鏡（光顕）を用いた。光顕試料は **Fig. 4-1(a)** に示す切断面に平行な面を、エメリー紙 #80 から #1200 まで湿式研磨およびダイヤモンドバフ研磨にて観察面を鏡面に仕上げた後、マーブル液 ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g} : 50 \text{ ml} : 50 \text{ ml}$) にて腐食した。また試料の平均結晶粒径は、得られた光顕組織に対して、JIS G 0551 に準じた求積法を適用することで測定した。サブゼロ処理後のマルテンサイト体積率は画像解析によって評価した。

4.2.3 引張試験

引張試験はインストロン型万能試験機（島津製作所製 AG-X）を用いて、室温で初期ひずみ速度 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて行った．試験片の形状は Fig. 4-1(c)に示すように平行部体積 $2.0 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$ の板状試験片とし，板厚面に結晶粒が 5 個以上存在することを確認した．

4.2.4 ヤング率測定

ヤング率測定は $7.0 \times 16 \times 125 \text{ mm}^3$ の試験片を用いて小野測器製オシロスコープにて共振周波数を測定することで評価した．

4.2.5 熱膨張測定

熱膨張測定は $\phi 6.0 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の円柱試験片を用いて，NETZECH 製 DIL-402C 熱膨張測定機にて 273 K~342 K の温度範囲にて測定し，291 K~301 K の平均熱膨張係数で評価した．また， M_s 点測定は 273 K から 143 K まで冷却し，マルテンサイト変態による体積変化から測定した．

Table 4-1. Chemical composition of a super invar cast steel used in this study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Fe
0.017	0.10	0.23	0.005	0.003	31.88	5.14	Bal.

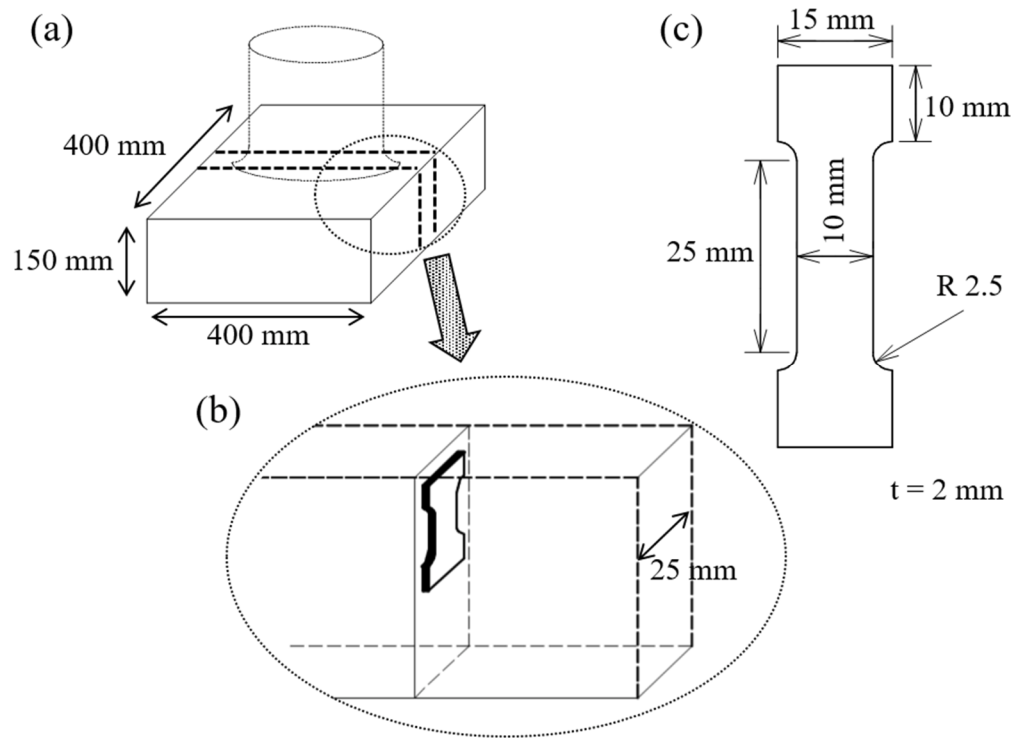


Figure 4-1. Schematic illustration showing the position and the shape of tensile test piece cut from a cast material.

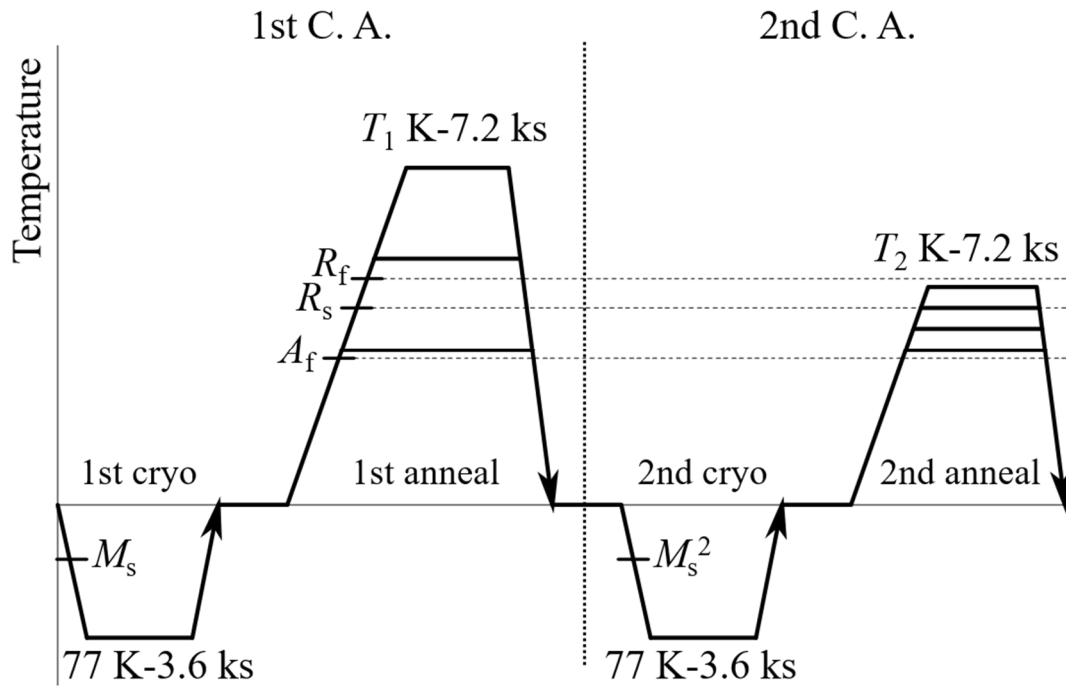


Figure 4-2. Heat treatment route of cryo-annealing process (C.A.) applied for super invar cast steel.

4.3 実験結果と考察

4.3.1 クライオアニール処理に伴うスーパーインバー鋼の組織と力学特性変化

Figure 4-3 は、(a) 铸造まま材ならびに (b) サブゼロ材、そして、サブゼロ処理後に種々の温度で焼鈍した試料の光顕組織を示す。铸造まま材 (a) は粗大な凝固組織を有し、黒矢印で示すように観察視野内の結晶粒界はわずかにしか存在しない。そして、サブゼロ材 (b) では、Ni 濃度の低いデンドライト沿って [1]、レンズマルテンサイト (α') が 87% の体積率で生成し、未変態オーステナイト (γ_{unt}) との複相組織を形成する。873 K 焼鈍材 (c) では、铸造まま材 (a) と同様の粗大なオーステナイト組織が復元し、その内部には ghost image [5-7]が確認できる。これらの組織的特徴は、非熱弾性型マルテンサイト変態およびマルテンサイト逆変態によって結晶方位の可逆変化が生じる結果、 γ_{unt} と同一結晶方位を有しつつ高密度の転位を含有した逆変態オーステナイト (γ_{rev}) が形成することを示している。すなわち、 A_f 点直上では、 γ_{rev} と γ_{unt} の複合組織で形成された粗大オーステナイト組織が形成されることがわかる。その一方で、973 K 焼鈍材 (d) では、白矢印で示すように γ_{rev} と γ_{unt} の転位密度差に起因したオーステナイト再結晶が生じることが確認された。その結果、焼鈍温度がさらに高い 1103 K 焼鈍材 (e) において、ghost image は完全に消失し、再結晶オーステナイト (γ_{rex}) 組織が試料全体で観察され、その平均粒径は 24.9 μm まで微細化する。さらに多くの焼鈍双晶が確認され、結晶方位複雑化に大きく寄与しているといえる [8]。そして、さらに焼鈍温度を 1473 K まで上昇させることで、等軸なオーステナイト組織が形成され、平均粒径は 152.9 μm まで粒成長する (f)。以上の組織観察より、本供試材におけるオーステナイトの再結晶開始温度 R_s および終了温度 R_f は、それぞれ 950 K と 1050 K 程度であることが明らかになった。以降では、873 K、1103 K、1473 K 焼鈍材を逆変態材、微細再結晶材、粗大再結晶材と呼称し、これらを中心にその諸特性を説明する。

Figure 4-4 は铸造まま材、サブゼロ材に加えて、逆変態材、微細再結晶材、粗大再結晶材の公称応力-ひずみ曲線を示す。レンズマルテンサイトを含有するサブゼロ材は、オー

ステナイト単相である他の試料と比較して、極めて高い強度と低い延性を特徴とする。一方で、オーステナイト単相組織を有する他の4試料間でも、その応力-ひずみ曲線は大きく異なる。逆変態材は500 MPaを超える非常に高い引張強度を有しており、逆変態オーステナイトの形成がオーステナイト鋼の高強度化に有効であることが理解できる。Nakadaらは、このような逆変態材の高強度化が逆変態オーステナイト中の高い転位密度に起因することを報告し、逆変態オーステナイト体積率とその組織連結性に依存して強度が上昇することを明らかにしている [9]。これに対して、微細再結晶材および粗大再結晶材は不均一塑性変形域で大きな強度低下を示しており、優れた絞りを有することが示唆される。ただし、どちらの再結晶材も、鑄造まま材に比べて十分に高い強度を示しており、再結晶による結晶粒微細化強化が有意に働くことが示唆される。

引張試験によって評価した (c) 0.2%耐力に加えて、(a) 熱膨張率と (b) ヤング率に及ぼすクライオアニール処理における焼鈍温度の影響を **Figure 4-5** にまとめる。なお、比較として、鑄造まま材とサブゼロ材のデータも併記しており、組織変化との対応を理解するため、 A_f 、 R_s および R_f 点を破線で示している。まず、熱膨張率 (a) に着目すると、bcc 相であるレンズマルテンサイトを含むサブゼロ材以外の全ての試料は $5.0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 以下の極めて低い熱膨張率を示しており、オーステナイト単相であれば、スーパーインバー合金の特徴である低熱膨張特性が維持されることがわかる。ヤング率 (b) は A_f 点直上では低いものの、 R_s から R_f 点の間で急激に改善され、1050 K 以降ではほぼ一定となった。これは、再結晶によって凝固組織に発達した<100>集合組織が、結晶方位複雑化したことに対応する [2]。このヤング率変化とは対照的に、0.2%耐力は950 K まで高い値を保った後、焼鈍温度の上昇に伴って単調に低下する。この強度低下は、再結晶によって微細粒組織が形成されるものの、その結晶粒微細化強化量は逆変態オーステナイト中の転位強化量に比べて小さいことを示しており、逆変態オーステナイトの消失ならびに再結晶オーステナイトの粒成長によって強度が連続的に低下したものと理解できる。

これらの結果から、逆変態オーステナイトを主構成組織とする高強度な逆変態材は集合

組織の継承により依然としてヤング率が低いのに対して、結晶方位の複雑化によってヤング率が改善した再結晶材では、十分な強度上昇を達成できないことが明らかとなった。すなわち、1度のクライオアニール処理ではヤング率と強度の同時改善は達成できないと結論づけられる。そこで、以降では、両特性の同時改善を目指し、2度のクライオアニール処理を実施する有効性を検証した。

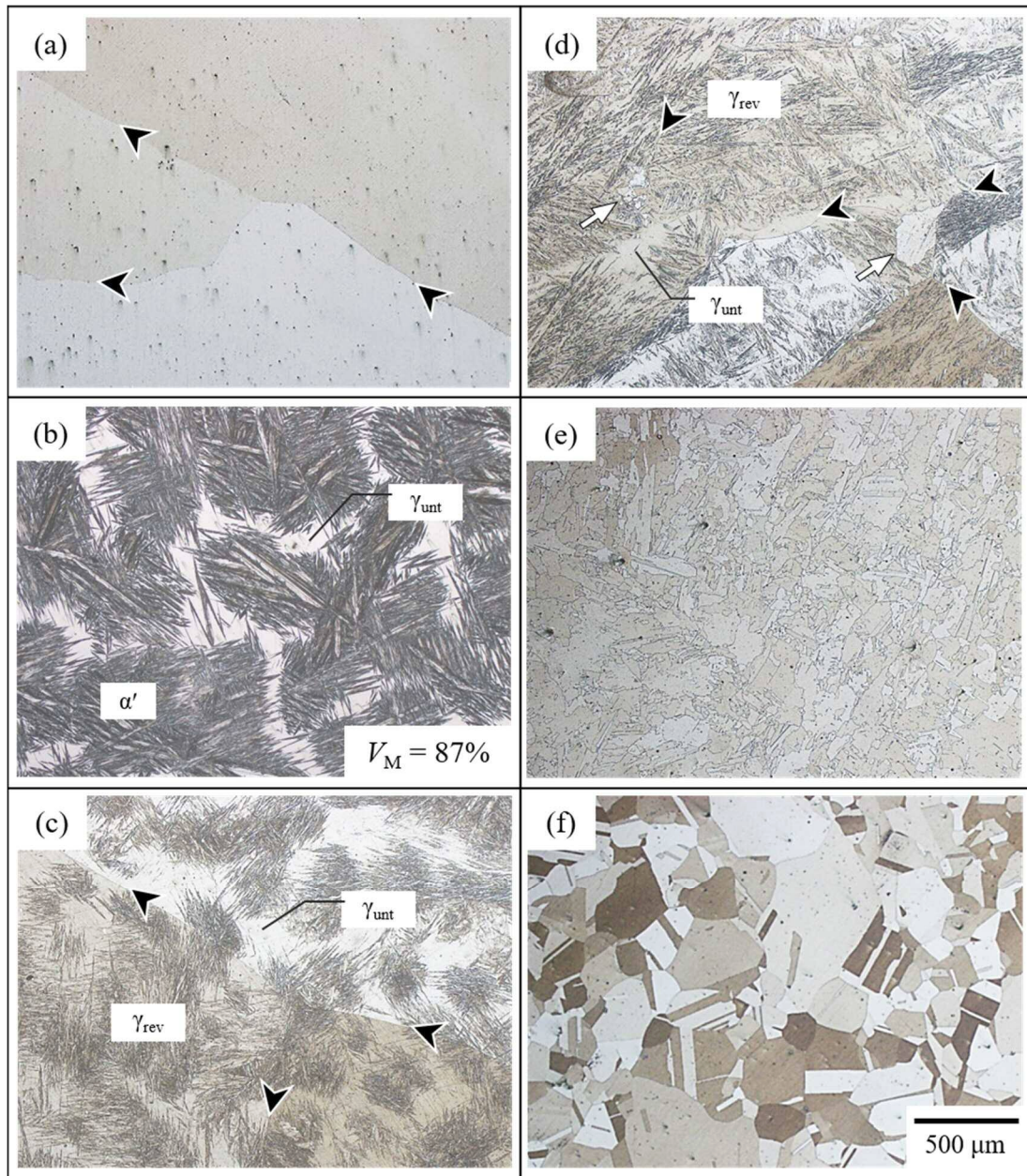


Figure 4-3. Optical micrographs showing microstructural evolution during cryo-annealing process. (a) as-cast, (b) subzero-treated and cryo-annealed materials, which were annealed at (c) 873 K, (d) 973 K, (e) 1103 K and (f) 1473 K.

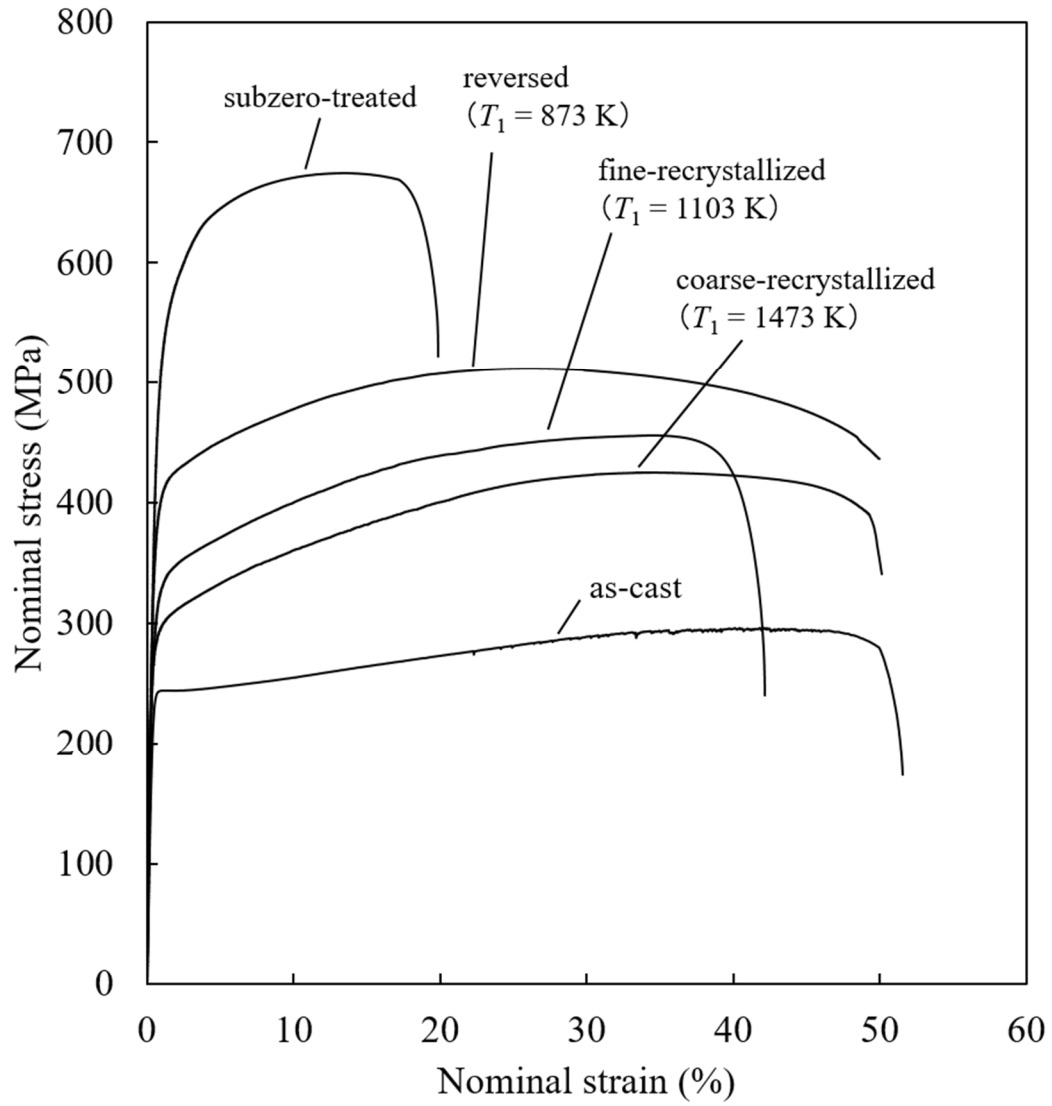


Figure 4-4. Nominal stress-strain curve of as-cast, subzero-treated and cryo-annealed materials. Cryo-annealed materials were annealed at $T_1 = 873$ K, 1103 K and 1473 K, reversed, fine-recrystallized and coarse-recrystallized materials, respectively.

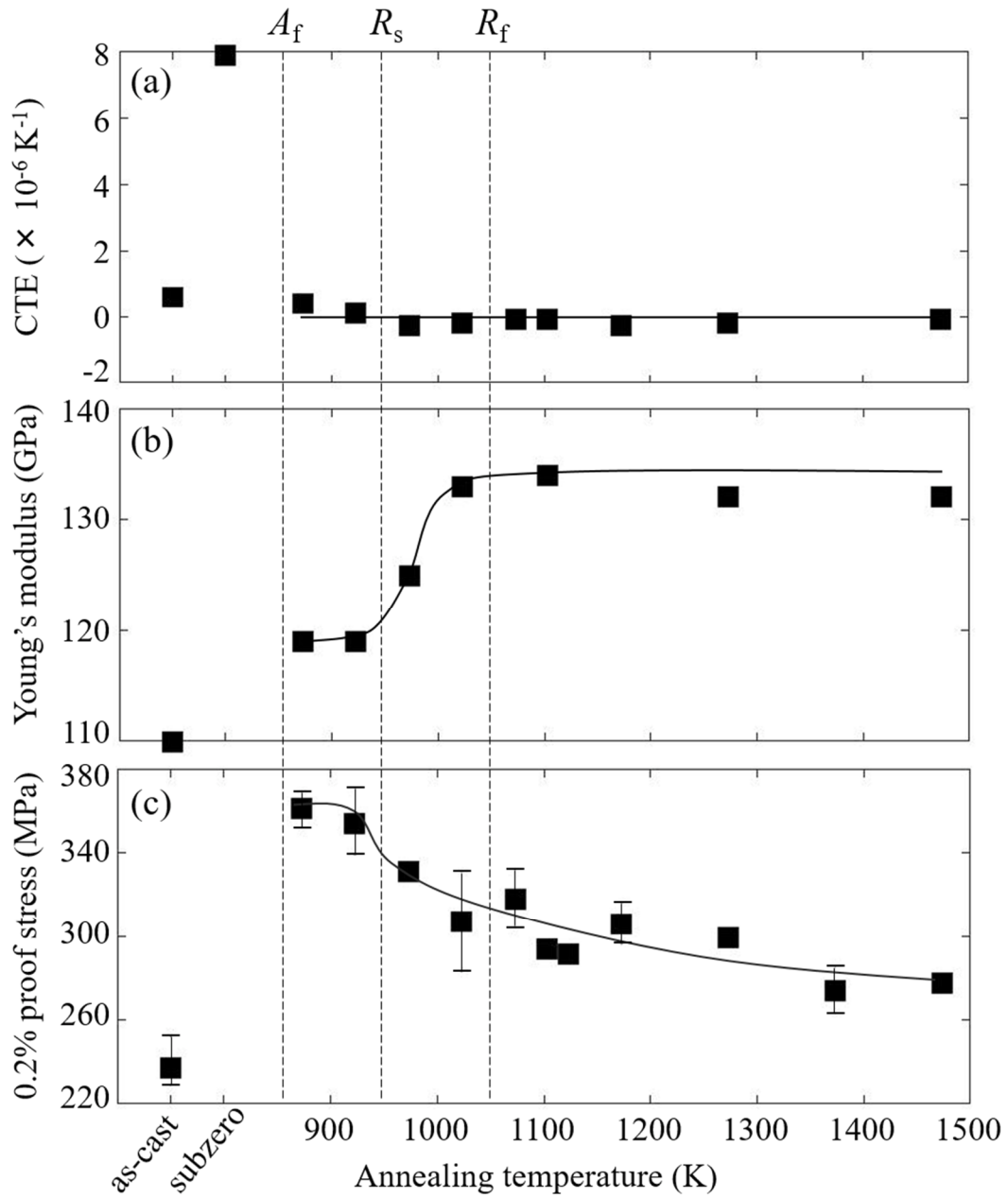


Figure 4-5. Changes in (a) coefficient of thermal expansion (CTE), (b) Young's modulus and (c) 0.2% proof stress of super invar cast steel as a function of annealing temperature of cryo-annealing process.

4.3.2 マルテンサイト体積率に及ぼすオーステナイト組織の影響

Figure 4-6 は、クライオアニール処理によってオーステナイト単相となった (a) 逆変態材 ($T_1=873\text{ K}$)、(b) 微細再結晶材 ($T_1=1103\text{ K}$) および (c) 粗大再結晶材 ($T_1=1473\text{ K}$) に対して、再度サブゼロ処理を実施した後の光顕組織を示し、これによって生成したマルテンサイトの体積率 (V_M) も同時に表示している。 V_M は広範囲での組織観察により測定しており、X 線回折による相同定の結果とほぼ一致することを確認した。 鑄造まま材をサブゼロ処理に供した場合、Ni 濃度の低いデンドライト部に沿って優先的にレンズマルテンサイトが生成し、 V_M は 87% となった (Fig. 4-3(b))。 これと同様に逆変態材をサブゼロ処理に供した場合 (a)、デンドライト部に沿って優先的にレンズマルテンサイトが再び生成するが、 V_M は 47% と小さい。 そして、逆変態材に新たに生成したマルテンサイトの周辺には 1 回目のクライオアニール処理で生じた逆変態オーステナイト (γ_{rev}) が多数観察された。 Krauss [5] ならびに今井ら [10] は Fe-(30.5~33.5)%Ni-0.005%C 合金および Fe-(27.6~30.7)%Ni 合金を用いて、マルテンサイト変態とその後のマルテンサイト逆変態を複数回行った際の変態挙動を調査した。 その結果、変態回数が増えるたびに M_s 点が連続して低下するとともに、マルテンサイト体積率が減少することを報告し、マルテンサイト逆変態によって生成したオーステナイトが高い熱安定性を有することを明らかにしている。 すなわち、逆変態材ではデンドライト部に逆変態オーステナイトが分布するため、2 度目のマルテンサイト変態が著しく抑制されたと理解できる。 その一方で、微細ならびに粗大再結晶材では、マルテンサイトがデンドライト部に優先的に分布する様子を明確に確認することができなかった (b, c)。 ただし微細再結晶材 (b) と比較して、粗大再結晶材 (c) では、生成するマルテンサイトが粗大であるとともに V_M も大きいことから、再結晶後のオーステナイト粒径が、その後のマルテンサイト変態挙動に影響を及ぼすことが示唆される。 そこで、Fig. 4-6 に示した 3 つの試料に鑄造まま材を加え、サブゼロ処理における (a) M_s 点ならびに (b) V_M をオーステナイト粒径で整理した結果を **Figure 4-7** に示す。 前述したオーステナイト安定化効果により、逆変態オーステナイトが主体となる逆変態材

は、鑄造まま材に比べて V_M のみならず M_s 点も 50 K ほど低い値を示した。その一方で、逆変態オーステナイトを含まない微細再結晶材、粗大再結晶材および鑄造まま材を比較すると、オーステナイト粒径の微細化に伴って M_s 点が連続的に低下することがわかる。Umemoto と Owen [11] は平均結晶粒径を 20~450 μm に変化させた Fe-31%Ni-0.28%C 合金を用いてオーステナイト結晶粒径と M_s 点の関係を調査している。そして、オーステナイト粒径の微細化によって M_s 点が連続的に低下し、とくに 100 μm 以下の粒径では、 M_s 点低下が顕著になることを報告している。さらに、津崎と牧 [12] は、この結晶粒微細化に起因したオーステナイトの安定化について、結晶粒界がレンズマルテンサイトの成長の障害になるためと指摘している。このことは、微細再結晶材 (Fig. 4-6(b)) では微細なレンズマルテンサイトが生成するに対して、粗大な再結晶材 (Fig. 4-6(c)) や鑄造まま材 (Fig. 4-3(b)) に生成するレンズマルテンサイト組織が粗大なことに対応すると考えられる。この M_s 点のオーステナイト粒径依存性に対応し、オーステナイト粒径の微細化に伴って V_M も減少する傾向が確認できる。しかしながら、粗大な再結晶材の V_M は鑄造まま材のそれより 10% 大きく、特異な挙動を示した。一般的にオーステナイト粒界はマルテンサイトの優先核生成サイトになると考えられている。そのため、バースト現象と呼ばれる変態初期のレンズマルテンサイト成長がオーステナイト粒界で阻害され、 M_s 点が低下しても、十分に変態が進行した段階ではオーステナイト粒径の微細化に起因した核生成密度の増大によって V_M が結果的に増加したと考えられる。

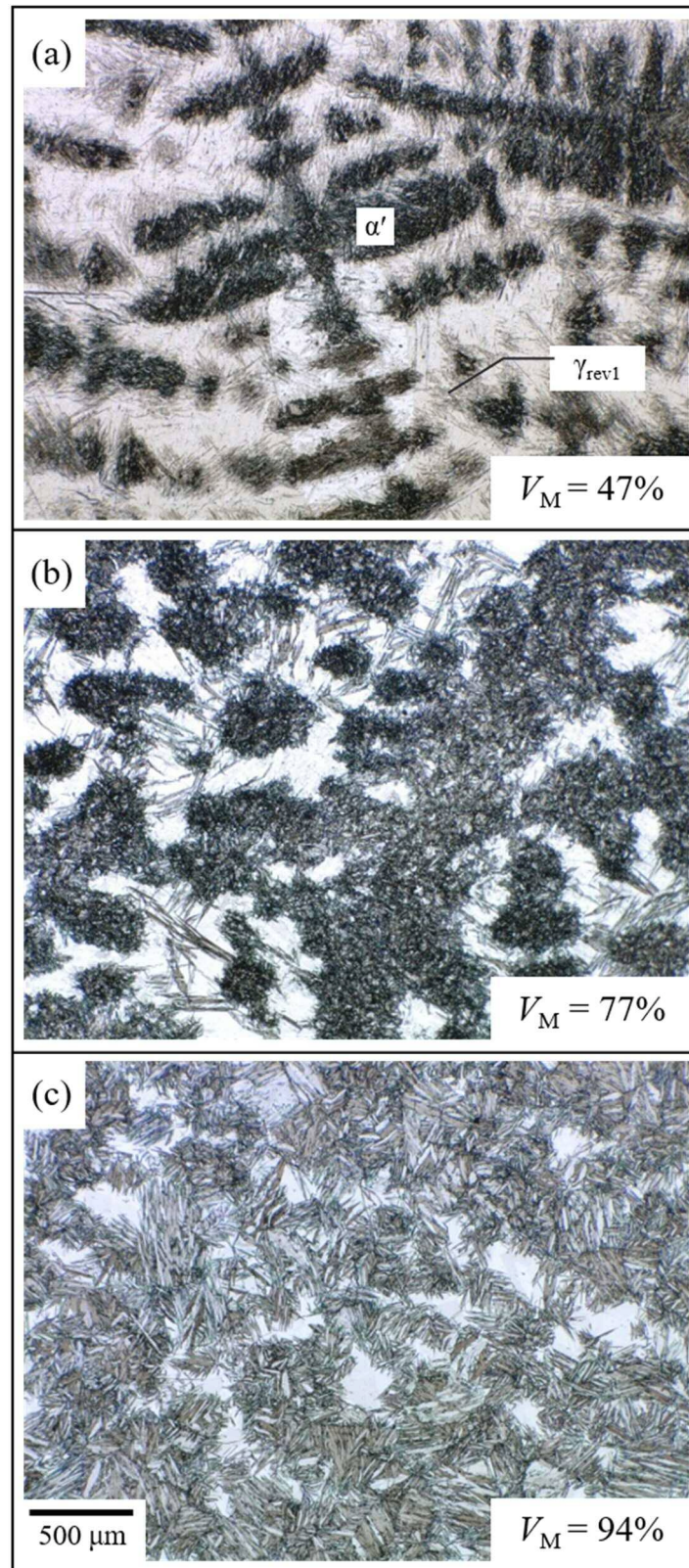


Figure 4-6. Optical microstructure of (a) reversed ($T_1 = 873$ K), (b) fine-recrystallized ($T_1 = 1103$ K) and (c) coarse-recrystallized ($T_1 = 1473$ K) materials after subzero treatment at 77 K for 3.6 ks.

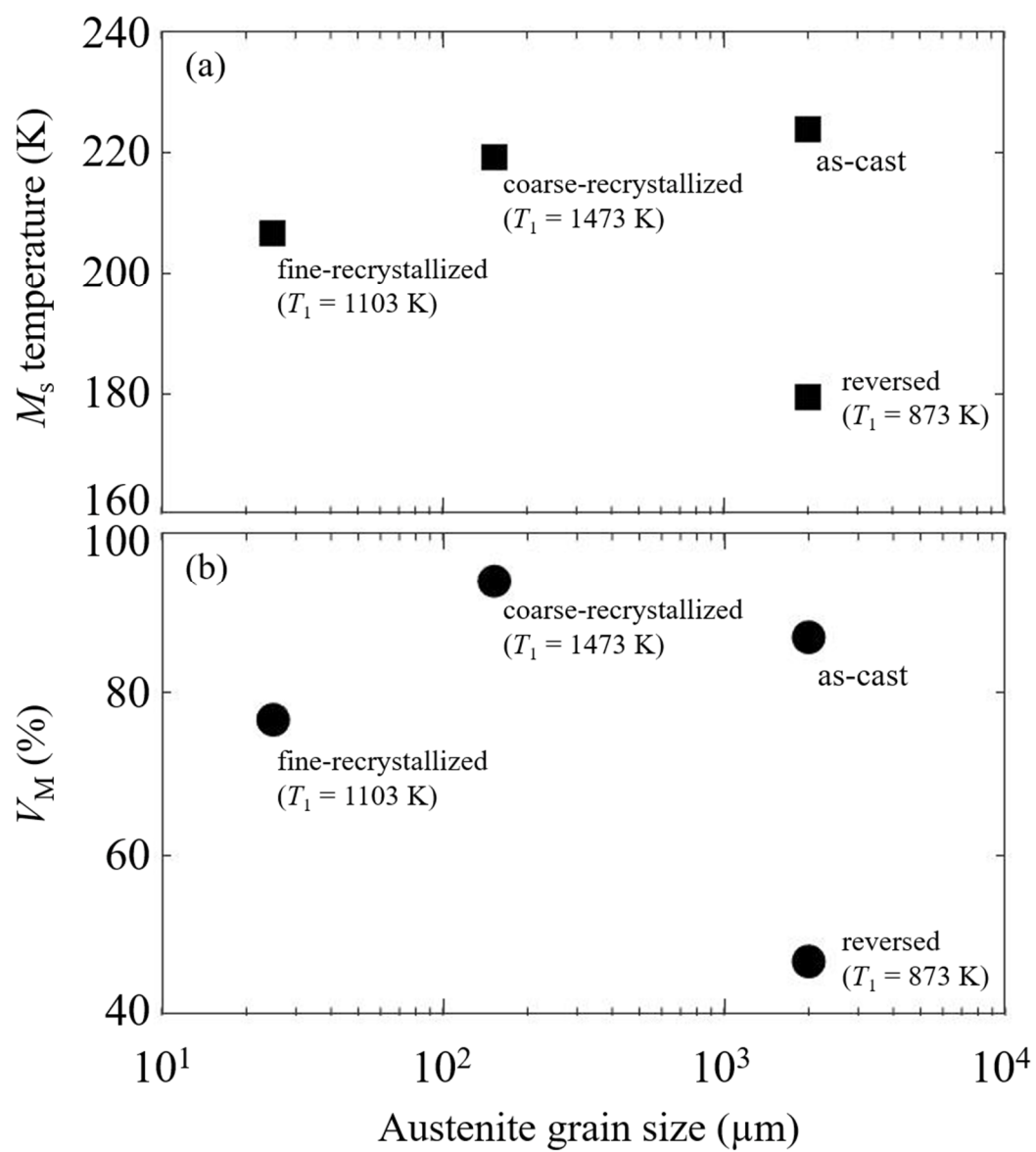


Figure 4-7. Effect of austenite grain size on (a) martensite start temperature (M_s) and (b) volume fraction of martensite (V_M).

4.3.3 力学特性に及ぼすダブルクライオアニール処理条件の影響

Figure 4-8 は逆変態材，微細再結晶材および粗大再結晶材に対して，2 度目のクライオアニール処理を適用し，オーステナイト単相とした試料の 0.2%耐力とヤング率を 1 回目ならびに 2 回目のクライオアニール処理における焼鈍温度 T_1 と T_2 で整理したものを示す．比較として鑄造まま材および微細再結晶材 ($T_1=1103\text{ K}$) のデータについて併記した．なお，ダブルクライオアニール処理後，いずれの試料も $1.0 \times 10^{-7}\text{ K}^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ と低い熱膨張率を維持していることを確認した．カラーコンターで示したヤング率は， T_2 に対して鈍感である一方， T_1 に対しては明確な温度依存性を示し， T_1 温度の上昇に伴って大きく増加した．これとは対照的に，0.2%耐力は T_2 に大きく影響を受けており， A_f 点直上である $T_2 = 873\text{ K}$ において高い値を示した．つまり，ダブルクライオアニール処理において， T_1 を高く，かつ， T_2 を A_f 点直上の低温とすることで，スーパーインバー鑄鋼の 0.2%耐力とヤング率の両特性を同時に高めることが可能であると結論づけることができる．

ダブルクライオアニール処理後の 0.2%耐力が T_2 に強く影響されることが明らかとなったが， T_2 を 873 K に固定した場合，0.2%耐力は T_1 に依存して単調に変化しないことに気付く．Nagpaul と West [13]ならびに Nakada ら [9]は，Fe-25.7%Ni-0.4%C 合金および Fe-28%Ni 合金を用いて，クライオアニール処理後の未変態オーステナイトと逆変態オーステナイトから成る複合組織オーステナイト鋼の力学特性を引張試験によって評価している．この際，サブゼロ処理温度を変化させることで逆変態オーステナイトの体積率を変化させており，いずれの報告においても，複合組織オーステナイト鋼の 0.2%耐力が逆変態オーステナイト体積率に強く支配されることを報告している．そこで，ダブルクライオアニール処理後の各試料ならびに鑄造まま材，逆変態材，微細再結晶材および粗大再結晶材における 0.2%耐力と逆変態オーステナイト体積率 $V_{\gamma_{\text{rev}}}$ の関係を **Figure 4-9** にまとめる．なお，逆変態材を $T_2 = 873\text{ K}$ のクライオアニール処理に供した試料（図中の■， $873\text{ K} + 873\text{ K}$ ）では，2 回目のクライオアニール処理で生成した逆変態オーステナイト ($\gamma_{\text{rev}2}$) とは別に，1 回目のクライオアニールで生成した $\gamma_{\text{rev}1}$ が混在することに留意しなければなら

ない (Fig. 4-6(a)). ただし, Krauss ら [5, 14]ならびに Alaci ら [15]の報告によれば, マルテンサイト変態ならびに逆変態が生じるクライオアニール処理を複数回繰り返した場合, マルテンサイト逆変態によるオーステナイトの強化は 1 回目の熱処理が顕著であり, それ以降の熱処理サイクルはあまり効果的でないことが報告されている. これは, 熱処理過程における転位の回復を無視すれば, γ_{rev1} と γ_{rev2} の強度が同程度であることを示唆している. そのため, 逆変態オーステナイト体積率 $V_{\gamma_{rev1}}$ と $V_{\gamma_{rev2}}$ の体積率を合計した値で評価した. 各試料の強度と $V_{\gamma_{rev}}$ の間には, 明瞭な線形関係を見出すことができ, ダブルクライオアニール処理後の強度は逆変態オーステナイト体積率に支配されることが明らかになった.

以上の結果より, スーパーインバー鋳鋼の剛性改善と高強度化を達成する最適熱処理プロセスを **Figure 4-10** に模式的に示す. まず 1 回目のクライオアニール処理ではマルテンサイト逆変態によって誘起されるオーステナイト再結晶を発現させることで, 結晶方位複雑化させ剛性改善を図る. ここで, 焼鈍温度を意図的に高くすることで再結晶オーステナイトは粗大化させ, その後のサブゼロ処理におけるマルテンサイト変態の促進を図ることが重要である. そして, 2 度目のクライオアニール処理にて転位強化された高強度な逆変態オーステナイトを多量に生成させる. 以上のようなダブルクライオアニール処理により, スーパーインバー鋳鋼の剛性と強度は, 鋳造まま材と比較してそれぞれ最大で 30%と 90%程度向上することが明らかとなった.

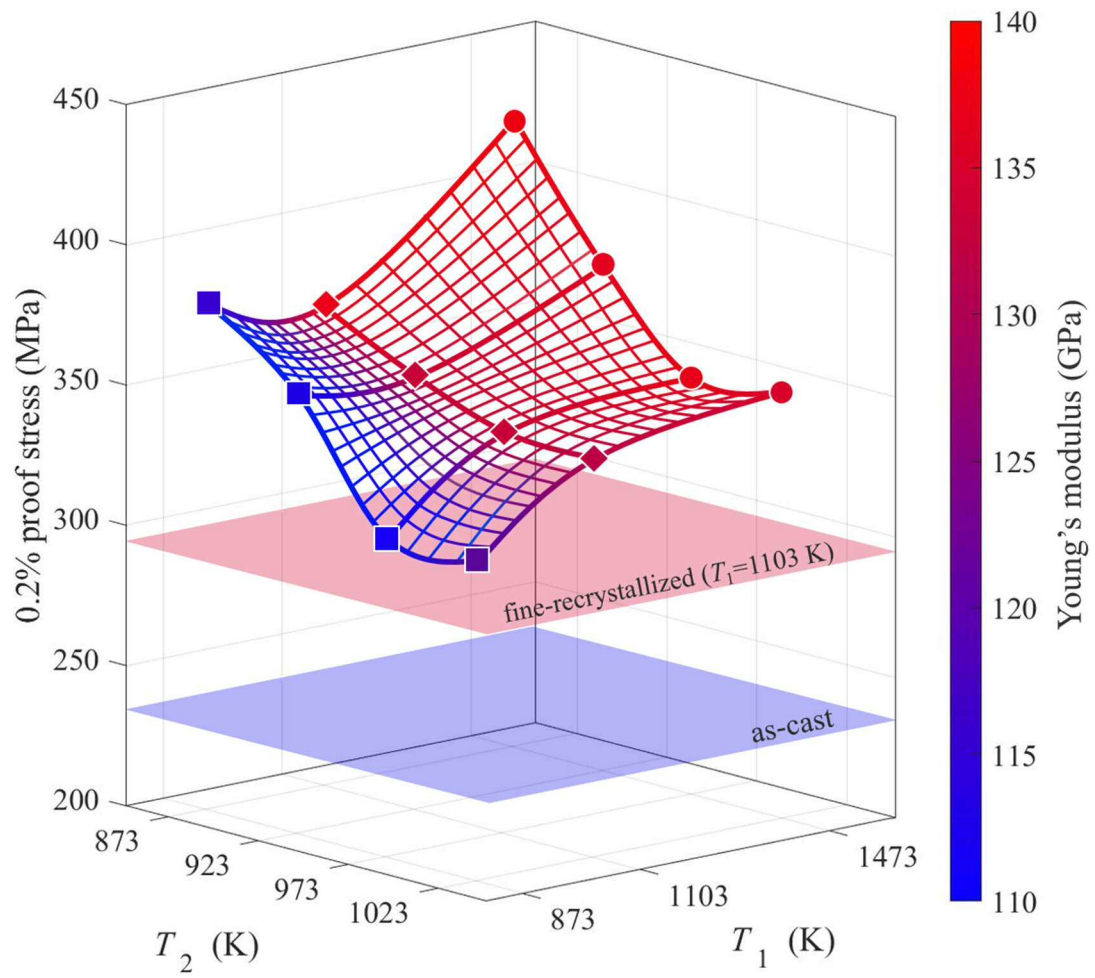


Figure 4-8. Variations of Young's modulus and 0.2% proof stress as functions of annealing temperatures, T_1 and T_2 , on double cryo-annealing process.

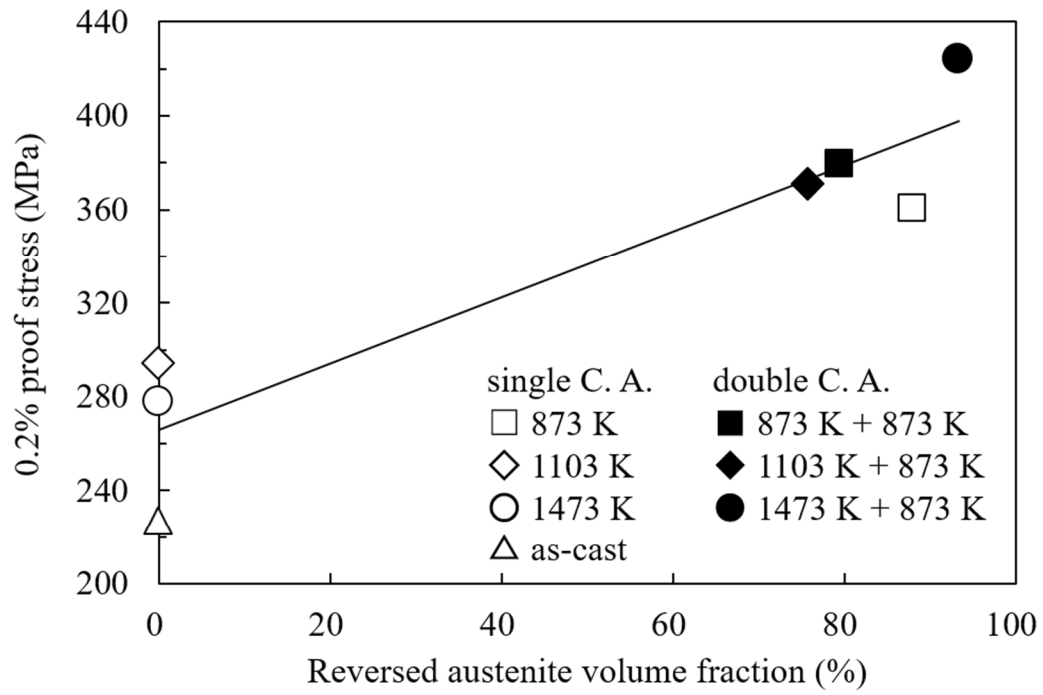


Figure 4-9. Relation between 0.2% proof stress and volume fraction of reversed austenite in super invar cast steel subjected to single and double cryo-annealing process.

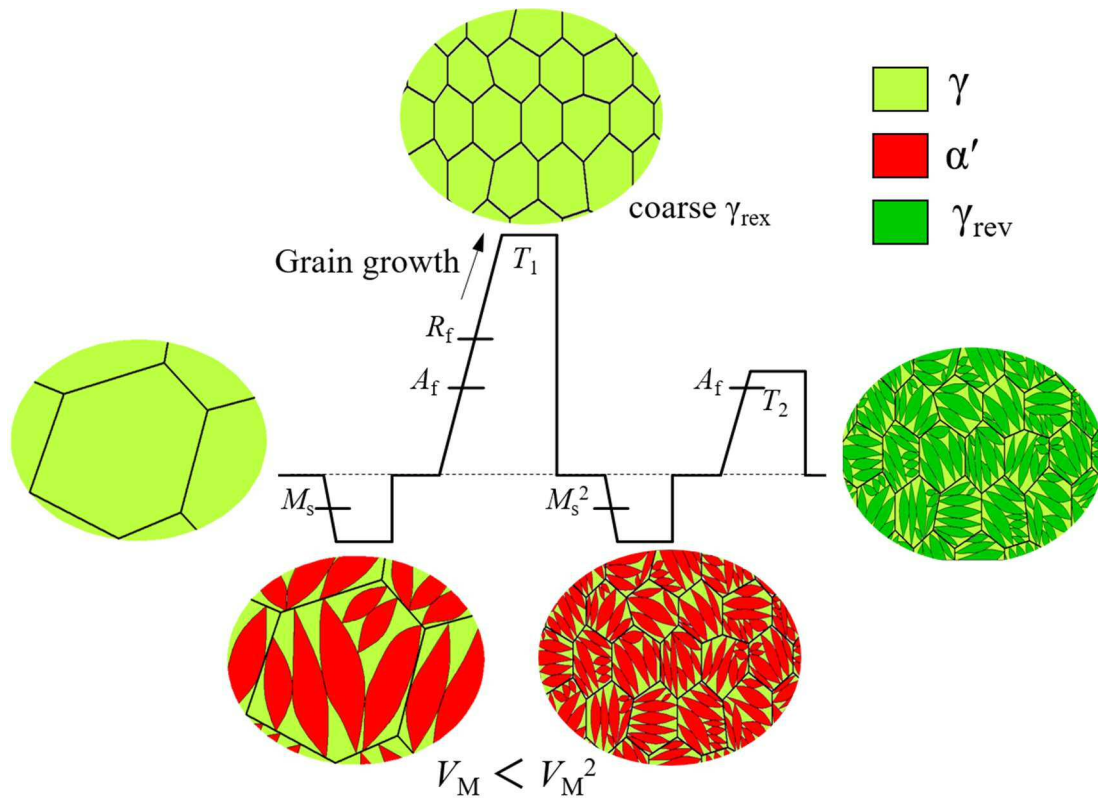


Figure 4-10. Schematic illustration explaining appropriate heat treatment condition of double cryo-annealing process for simultaneous optimization of rigidity and strength.

4.4 まとめ

スーパーインバー鋳鋼におけるヤング率と強度の同時改善を目指して、クライオアニール処理を実施し、これに伴う組織と力学特性の変化を調査し、以下の結論を得た。

(1) クライオアニール処理における焼鈍温度が A_f 点直上の低温である場合、高密度の転位を有した逆変態オーステナイトが維持されるため、強度は顕著に上昇するが、可逆的な結晶方位の変化によって集合組織が継承されるため、ヤング率は改善されない。これに対して、焼鈍温度が高くなると、逆変態オーステナイト中の転位を駆動力として、オーステナイト再結晶が生じる。その結果、結晶方位が複雑化することでヤング率は改善するが、結晶粒微細化強化による強度上昇は小さく、顕著な強度上昇は達成されない。

(2) サブゼロ処理によって生じるマルテンサイト変態開始温度はオーステナイト結晶粒径の微細化によって連続的に低下する。しかしながら、オーステナイト粒界はマルテンサイトの核生成サイトになると考えられ、結果として、オーステナイト粒径が適度に粗大な場合にマルテンサイト体積率は最大値を示す。

(3) ダブルクライオアニール処理後のヤング率は1回目の焼鈍温度に、0.2%耐力は2回目の焼鈍温度に強く依存する。そのため、ダブルクライオアニール処理において、1回目の焼鈍温度を意図的に高くすることで、オーステナイトの再結晶とその後の粒成長を促す。そして、2度目のクライオアニール処理を逆変態終了温度の直上に設定し、高強度な逆変態オーステナイトを多量に生成させることで、スーパーインバー鋳鋼の剛性と強度を同時に改善することが可能となる。

4.5 参考文献

- [1] 増本 量, 菊池 紀雄, 沢谷 昭八 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 1299.
- [2] N. Sakaguchi, K. Ona, R. Bao and N. Nakada: *ISIJ Int.*, **60** (2020), 2609.
- [3] J. Zheng, C. Li, S. He, B. Cai and Y. Song: *Mater. Sci. Eng. A*, **670** (2016), 275.
- [4] A. Vinogradov, S. Hashimoto, V. I. Kopylov: *Mater. Sci. Eng. A*, **355** (2003), 277.
- [5] G. Krauss, Jr: Sc, D. Thesis, Massachusetts Institue of Technology, (1961).
- [6] B. Hyatt and G. Krauss: *Trans. Am. Soc. Met.*, **61** (1968), 168.
- [7] 牧 正志, 中川 忍, 田村 今男 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 1164.
- [8] B. Rui, N. Sakaguchi and N. Nakada: *Materialia*, **15** (2021), 100995.
- [9] N. Nakada, S. Kawasaki, Y. Kogakura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **690** (2017), 270.
- [10] 今井 勇之進, 泉山 昌夫, 花田 修治 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 898.
- [11] M. Umemoto and W. S. Owen: *Metall. Trans.*, **5** (1974), 2041.
- [12] 津崎 兼彰, 牧 正志 : 熱処理, **32** (1992), 10.
- [13] N. K. Nagpaul and D. R. F. West: *J. Iron Steel. Inst.*, **208** (1970), 276.
- [14] G. Krauss Jr. and M. Cohen: *Trans. AIME*, **224** (1962) 1212.
- [15] A. Alaei, H. Jafarian and A. R. Eivani: *Mater. Sci. Eng. A*, **676** (2016), 342.

第 5 章

金属間化合物の析出を利用した スーパーインバー鋳鋼の高強度化

5.1 背景

4章ではスーパーインバー鋳鋼にクライオアニール処理を2回組み合わせたダブルクライオアニール処理を適用させた [1,2]. その結果, マルテンサイト逆変態による転位強化および再結晶による結晶粒微細化強化によって, ヤング率の改善と同時に引張強度を鋳鋼の約2倍に相当する 540 MPa まで高めることに成功した. ただし, 加工精度向上を目的とした超精密工作機械の可動軸や歯車等への適用を指向する場合, スーパーインバー鋳鋼には, さらに高い強度が要求される. すなわち, 結晶粒微細化強化や転位強化以外の強化機構によるスーパーインバー鋳鋼の高強度化を検討する必要がある.

インバー合金の高強度化手法として, 合金炭化物を用いた粒子分散強化が報告されている [3,4]. 拡散が生じ難いオーステナイト母相において, 析出物を促進させるためには侵入型元素である炭素を用いることが効果的である. しかしながら, 炭素はインバー合金の熱膨張特性に大きな影響を与え, 少量の添加でも熱膨張係数を大きく増加させるため, その使用は好ましくない [5].

これに対して, インバー合金と同様に多量の Ni を含有したマルエージング鋼では, マルテンサイト母相に Mo, Ti, Nb, Al, Fe および Ni など構成される金属間化合物を微細に析出させることで大きな粒子分散強化を図っている. Decker [6]らは Fe-18% Ni 合金に及ぼす Co, Mo および Ti の効果を検討し, 現在もっとも代表的なマルエージング鋼の組成を提案した. さらに Floreen [7]はこの Fe-18%Ni マルエージング鋼に及ぼす Ti, Mo および Si などの金属間化合物生成元素の添加の影響を調査し, いずれにおいても 1500 MPa 以上の引張強度まで上昇すると報告している. ここでクライオアニール処理において一時的にマルテンサイト相が形成することに注目すると, マルテンサイト相に金属間化合物を析出させた後, これを逆変態処理後も残留させることができれば, スーパーインバー合金は粒子分散強化による高強度化が期待できる.

そこで, 本研究では, 粒子分散強化を目的に金属間化合物生成元素を添加したスーパーインバー鋳鋼のサブゼロ処理後の時効処理, その後の逆変態処理に伴う組織変化ならび強

度特性を調査した。そして、金属間化合物粒子による強化メカニズムを転位に対する粒子の抵抗力の観点から検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

供試材には、Table 5-1 の化学組成を有する Ti または Si を添加したスーパーインバー鋳鋼を準備した (Ti-added および Si-added 合金)。Ti および Si の添加量は M_s 点の大幅な低下 [8] および熱膨張特性の増加 [5] を防ぐため、それぞれ 2% および 3% とした。試料は 30 kg 真空高周波溶解炉を用いて溶解し、Y 型試験片の砂型に鋳込むことで作製した。また、比較材として 4 章で準備した Ti、Si を含まない標準的なスーパーインバー鋳鋼を使用した (Base 合金)。得られた鋳鋼塊の中心部より $\phi 6.0 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の円柱試験片を採取し、NETZSCH 製 DIL-402C 熱膨張測定機を用いて M_s 点、 A_s 点および A_f 点を測定した。得られた結果およびサブゼロ処理後のマルテンサイト体積率 (V_M) を Table 5-1 にまとめた。

微細なオーステナイト組織を出発組織とするために、鋳鋼塊を焼鈍処理温度 1273 K でクライオアニール処理し、十分に再結晶させた。再結晶した鋳鋼塊より採取した $\phi 20.0 \text{ mm} \times 190 \text{ mm}$ の円柱供試材を、液体窒素に浸漬させることにより 77 K にて 3.6 ks のサブゼロ処理を行った。その後、 A_s 点以下の 723 K にて 7.2 ks 保持する時効処理を施した後、空冷した。さらに焼鈍処理は富士電子工業製高周波加熱装置にて昇温速度 15 K/s で、 A_f 点より約 20 K 高い温度まで加熱し、直ちに水冷した (Figure 5-1)。

5.2.2 組織観察

組織観察は JEOL 製 JSM-7001F FE-SEM および JEOL 製 JEM-2100PLUS 透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM) を用いた。FE-SEM 試料はエメリー紙にて #2000 まで湿式研磨およびダイヤモンド砥粒にてバフ研磨後、加工変質層を除去するために 4% $\text{HClO}_4 + 19\% \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 77\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液を用いて、30 V で電解研磨を行った。FE-SEM で得られた EBSD 図形を TSL 製 OIM-Analysis により解析することで結晶方位を測定した。EBSD 測定は加速電圧 15 kV、作動距離 15 mm で実施し、観察倍率 350 倍にて step サイズを 0.5 μm とした。測定結果は IPF マップ、相マップおよび KAM マップとして解析

した。また、同一視野で JEOL 製 JED-2300 エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) を用いて、定量化学分析を実施した。マルテンサイトおよびオーステナイト相の組成は、それぞれ任意の位置で 3 点定量分析し、その平均値で評価した。TEM 試料は厚さ 70 μm まで湿式研磨した試料から、 ϕ 3.0 mm のディスク状サンプルを切断し 10% HClO_4 + 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液を用いた電解研磨により薄片化した。TEM 観察は加速電圧 200 kV で実施し、オーステナイトおよびマルテンサイト相について明視野像および暗視野像を観察し、得られた電子線回折パターンから同定を行った。

5.2.3 ビッカース硬度測定

硬さはミットヨ製 HM-211 ビッカース硬度試験機を用いて、1.961 N の荷重条件にて 18 点測定し、最大および最小値を除いた平均値で評価した。

5.2.4 引張試験

引張試験は放電加工によって平行部体積 $1.0 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$ の板状試験片を作製し、インストロン型万能試験機（島津製作所製 AG-X）を用いて、室温で初期ひずみ速度 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。

5.2.5 ヤング率測定

ヤング率は $2.0 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$ の試験片を作製し、日本テクノプラス製 JE2-RT 弾性率測定装置を用いて、室温で共振周波数を測定することで評価した。

5.2.6 熱膨張測定

熱膨張測定は ϕ 6 mm $\times$ 25 mm の円柱試験片を作製し、NETZSCH 製 DIL-402C 熱膨張測定機にて 273 K~342 K の温度範囲にて測定し、291 K~301 K の平均熱膨張係数で評価した。

5.2.7 熱力学平衡計算

熱力学平衡計算は Thermo-Calc.を用いて, 3 元系等温断面図を計算した. なお, データベースは TTNi8 を使用した.

Table 5-1. Chemical compositions of three super invar alloys used in this study.

	Composition (mass%)							M_s	A_s	A_f	V_M
	C	Si	Mn	Ni	Co	Ti	Fe	(K)	(K)	(K)	(%)
Ti-added alloy	0.005	0.27	0.23	32.18	4.81	2.35	Bal.	215	826	953	56
Si-added alloy	0.005	3.25	0.26	32.39	4.98	—	Bal.	194	825	855	50
Base alloy	0.017	0.10	0.23	31.88	5.14	—	Bal.	224	741	860	87

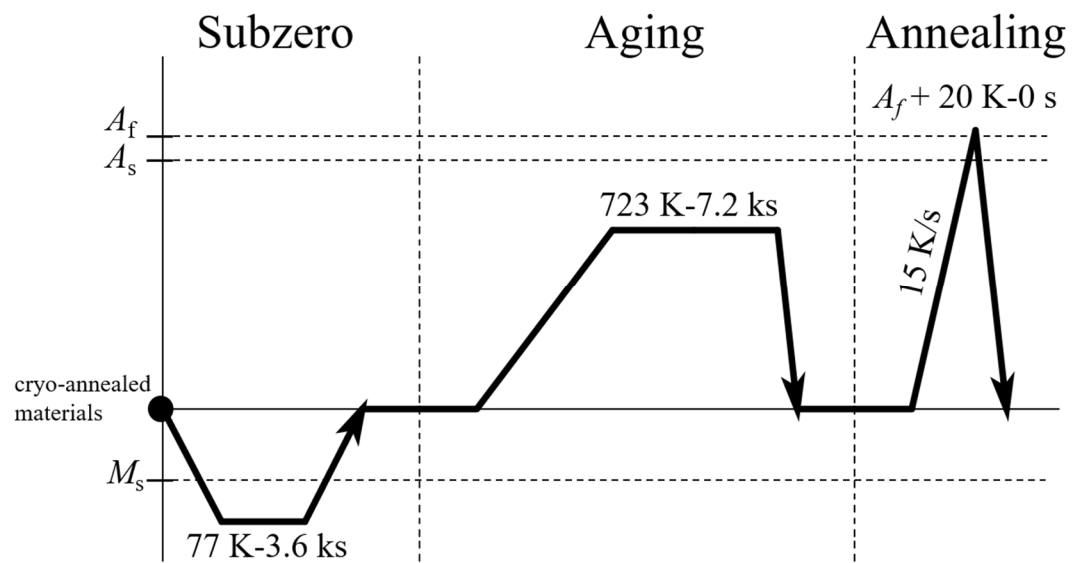


Figure 5-1. Heat treatment route applied for super invar cast steel in this study.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 スーパーインバー鋳鋼の時効処理に伴う金属間化合物

Figure 5-2 および **Figure 5-3** は 77 K でサブゼロ処理を行った Ti-added および Si-added 合金の組織をそれぞれ示す。各組織写真では、(a) SEM 像、マルテンサイト（赤）とオーステナイト（緑）の (b) 相マップおよび bcc と fcc の (c) IPF マップ、さらに (d-f) EDS による各元素の相対強度マップを示す。各供試材は、サブゼロ処理によって部分的に生成したレンズマルテンサイトと未変態オーステナイトの混合組織を呈している。EDS マップからマルテンサイト部では Ni に加えて、Ti と Si の濃度が大きく低下していた、これは、凝固過程で形成するデンドライト部において溶質元素の濃度が低下し、局所的に M_s 点が増加する結果、マルテンサイト変態が優先的に生じたことを示している。そこで、マルテンサイトと未変態オーステナイトの分配を定量的に評価するため、各相の平均組成を **Table 5-2** にまとめる。

ついで、サブゼロ処理した試料を 723 K で時効処理に供した場合の硬度変化を **Figure 5-4** に示す。いずれの鋼種においても未変態オーステナイト部 (fcc) の硬度は長時間の時効処理後も変化しない。その一方で、マルテンサイト部 (bcc) は比較的短時間の時効処理によって急激な時効硬化を示した後、その高い硬度は 80 ks 以上の時効処理後も維持された。このマルテンサイト部の時効硬化量は、Base 合金、Si-added 合金、Ti-added 合金の順で上昇しており、合金元素の添加がマルテンサイト部の時効硬化能を高めることが明らかとなった。

Figure 5-5 は、サブゼロ処理をした Ti-added および Si-added 合金に対して、723 K にて 7.2 ks の時効処理を施した未変態オーステナイト部の TEM 組織を示す。硬度の上昇が確認できなかったオーステナイト部では、転位のみがわずかに確認され、制限視野電子回折パターン (b, d) から第二相の存在は確認できなかった。これに対して、同一試料のマルテンサイト部では (**Figure 5-6**)、微細な第二相が比較的均一に析出する様子が確認された。このとき、Ti-added 合金 (b) では平均で幅 4.0 nm、長さ 17.8 nm の針状析出物、Si-added

合金 (e) では平均直径 3.9 nm の球状析出物がそれぞれ観察された。そして、制限視野電子回折パターンから、析出物は $L1_2$ 構造である Ni_3Ti と Ni_3Si の金属間化合物と同定された。そして、両金属間化合物ともに、マルテンサイト母相に対して、Nishiyama-Wasserman の方位関係 ($(011)_\alpha // (111)_{MC}$, $[001]_\alpha // [-101]_{MC}$) を満足する傾向にあった。なお、複数視野における TEM 観察の結果、Ti-added 合金では、 $D0_{24}$ 構造の Ni_3Ti の析出もわずかに確認された。これはマルエージング鋼の安定相の金属間化合物であると報告されている [9]。 $L1_2-Ni_3Ti$ に対して $D0_{24}-Ni_3Ti$ の体積比は詳細に測定していないが、TEM 観察結果から、サブゼロ処理で形成したマルテンサイト中に析出した高密度な金属間化合物が大幅な時効硬化を導くことが明らかとなった。

Figure 5-7 は Thermo-Calc.によって計算した (a, b) Fe-Ni-Ti 系および (c, d) Fe-Ni-Si 系の 723 K における Fe リッチ側の 3 元系等温断面図であり、(a, c) bcc 相または (b, d) fcc 相と $L1_2$ 構造の Ni_3Ti もしくは Ni_3Si の二相平衡状態図を計算した結果を示している。ここで、各図中の黒丸は EDS によって測定したサブゼロ処理後のマルテンサイトならびに未変態オーステナイト部の平均組成 (Table 5-2) を示している。すなわち、時効処理中にマルテンサイトと未変態オーステナイト部の間でマクロな元素分配が生じないと仮定すると、各状態図は 723 K におけるマルテンサイトならびに未変態オーステナイト部での平衡状態を示すことになる。両合金系の各状態図 (a-b, c-d) を比較すると、マルテンサイトに対する金属間化合物の固溶限は、オーステナイトに比べて小さい。これはマルテンサイト部における金属間化合物の析出駆動力が高いことを示唆している。さらに、 $L1_2-Ni_3Ti$ の固溶限は著しく小さいため、 $L1_2-Ni_3Ti$ はマルテンサイト部で $L1_2-Ni_3Si$ と比較して、より高い体積率で析出する可能性がある。一方でオーステナイトの金属間化合物の固溶限に注目すると、平均組成はオーステナイトと金属間化合物の二相領域であり、とくに Fe-Ni-Ti 系では十分な過飽和状態である。これは、金属間化合物がマルテンサイトだけではなく、オーステナイト部でも過飽和状態であることを意味しているが、マルテンサイトより固溶限が小さいため、その析出駆動力は低くなる。一般的に、bcc 相であるマルテンサイトに

比べて fcc 相であるオーステナイト中での溶質元素の拡散は非常に遅い [10]. そのため, オーステナイト部で金属間化合物の析出が確認できなかった実験結果を考慮すると, 金属間化合物の析出は駆動力と同時に母相での十分な拡散性が必要になると考えられる. さらに, マルテンサイト部には転位や双晶界面などの格子欠陥が高密度に存在するため, これらが金属間化合物の優先核生成サイトとして作用することも予想される. これらの観点から, スーパーインバー合金に金属間化合物を析出させるためには, サブゼロ処理によりマルテンサイトを生成させることが必須であるといえる. なお, 前掲 Fig. 5-4 において Ti や Si を含まない Base 合金のマルテンサイト部においても明瞭な時効硬化が確認された. これは, スーパーインバー合金に含有される Co が Ni_3Co としてわずかに析出することを示唆している. そのため, Ti-added 合金と Si-added 合金では, Ni_3Co に加えて, Ni_3Ti と Ni_3Si が重畳して析出したと考えられる.

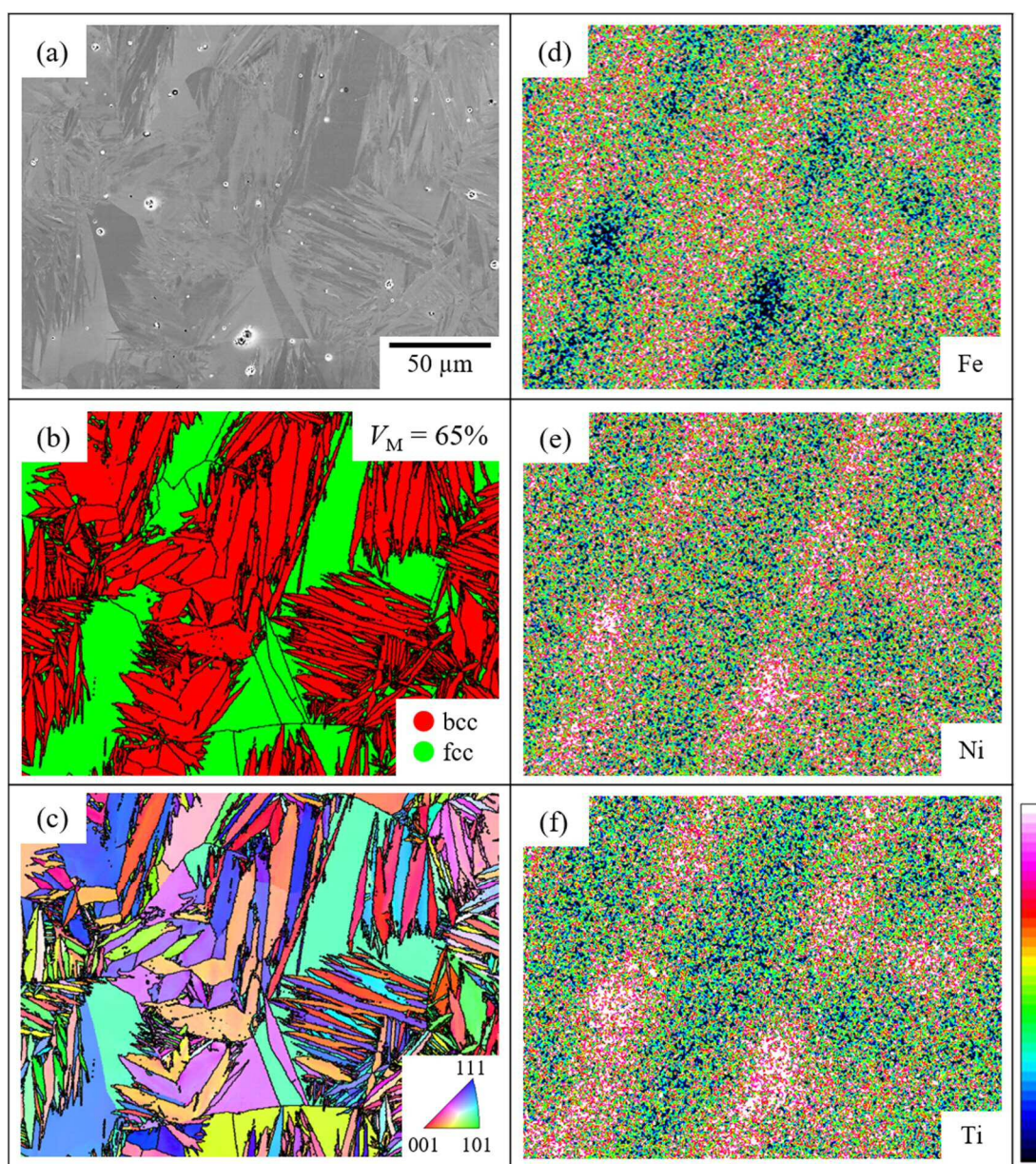


Figure 5-2. Microstructure and element distribution map of subzero-treated Ti-added alloy.

(a) SEM image, (b) phase map (c) IPF map, and EDS maps for (d) Fe, (e) Ni and (f) Ti.

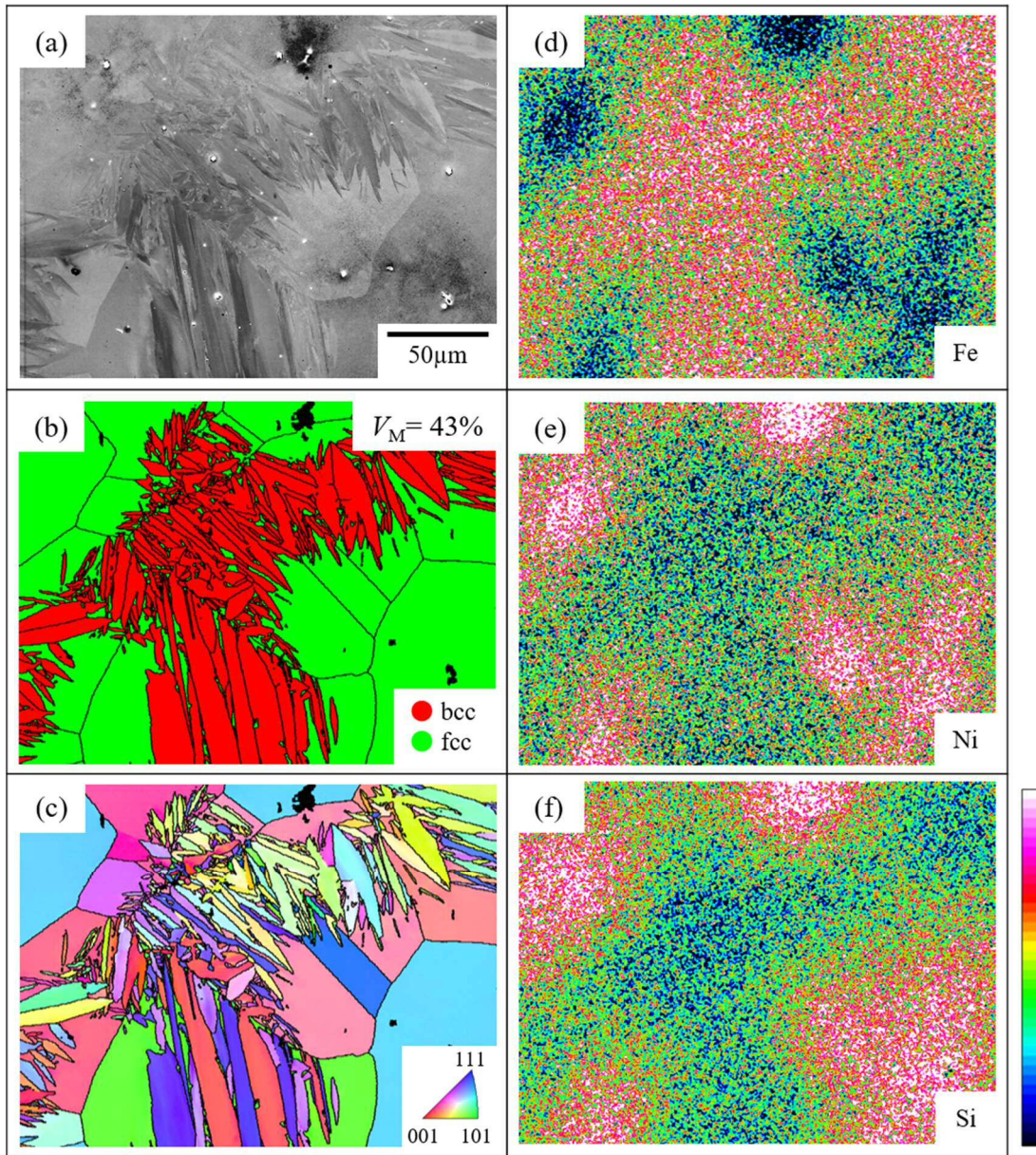


Figure 5-3. Microstructure and element distribution map of subzero-treated Si-added alloy.

(a) SEM image, (b) phase map (c) IPF map, and EDS maps for (d) Fe, (e) Ni and (f) Si.

Table 5-2. Chemical compositions of martensite (bcc) and untransformed austenite (fcc) in subzero-treated Ti- and Si-added alloys.

	phase	Ni mass%	Ti mass%	Si mass%
Ti-added alloy	fcc	33.41	2.59	—
	bcc	29.11	1.38	—
Si-added alloy	fcc	36.75	—	4.29
	bcc	28.89	—	2.28

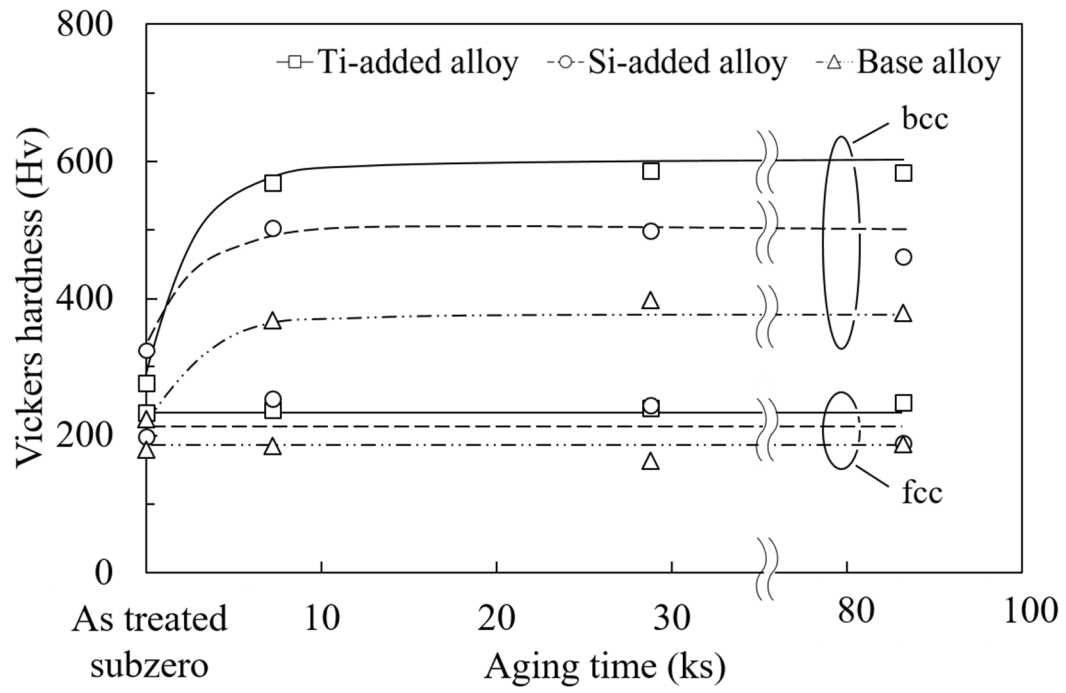


Figure 5-4. Change in hardness of subzero-treated materials as a function of aging time at 723 K.

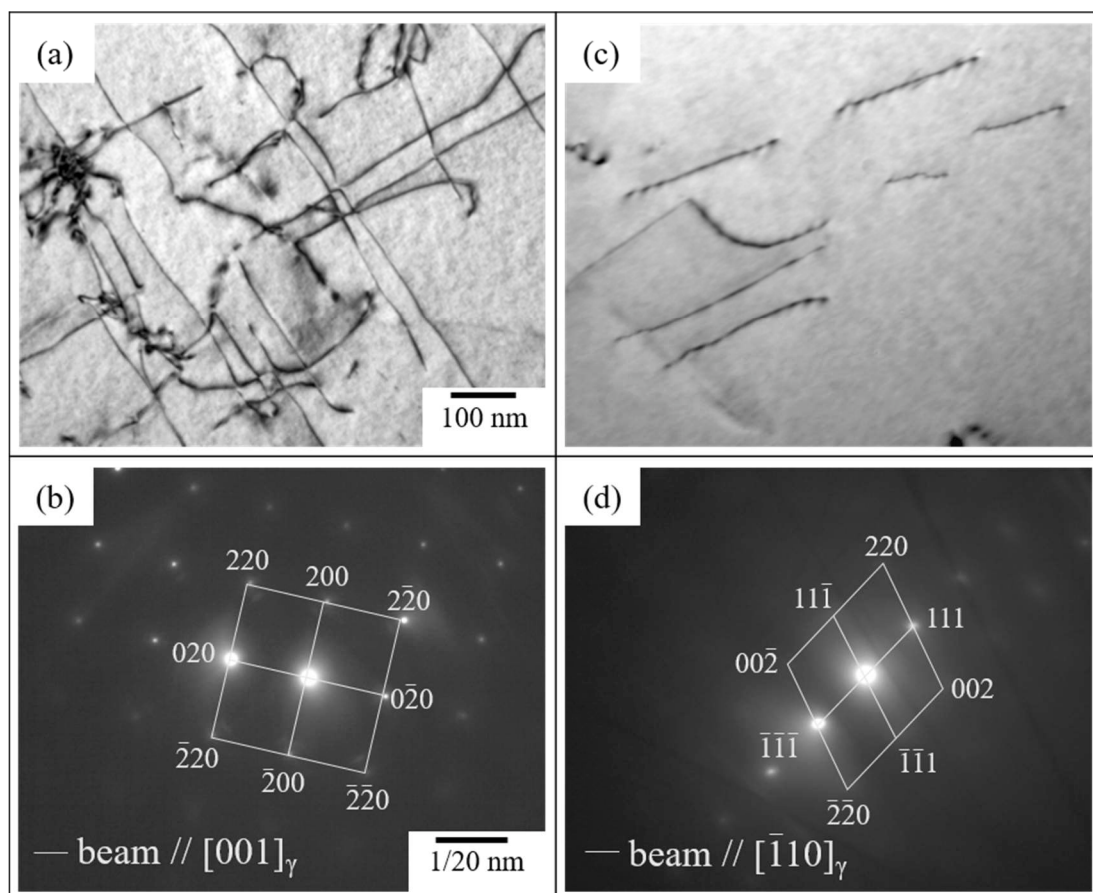


Figure 5-5. TEM images and the corresponding diffraction patterns of austenite region in (a, b) Ti- and (c, d) Si-added alloys aged at 723 K for 7.2 ks after subzero treatment.

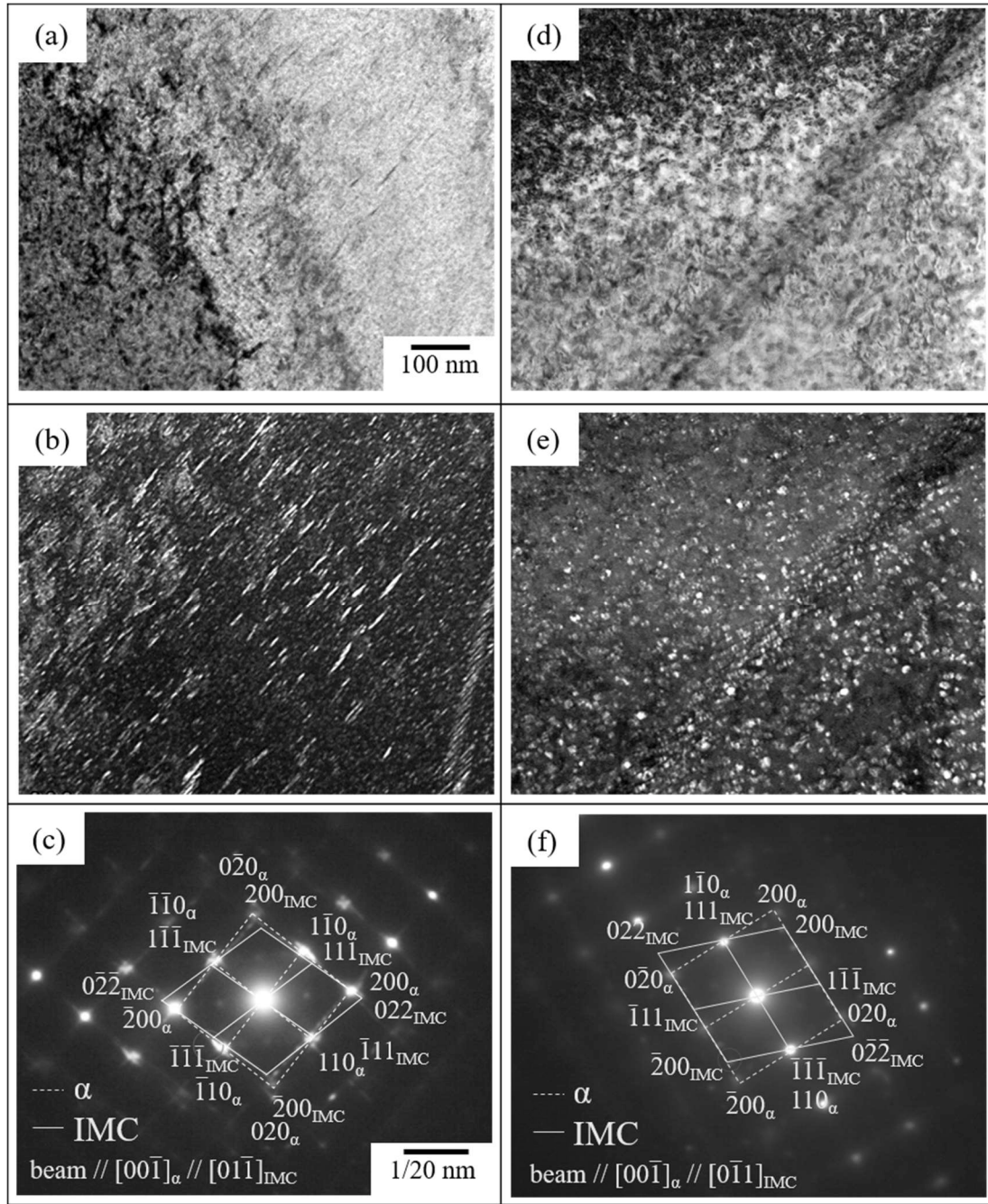


Figure 5-6. TEM images and the corresponding diffraction patterns of martensite region in (a, c) Ti- and (d, f) Si-added alloys aged at 723 K for 7.2 ks after subzero treatment.

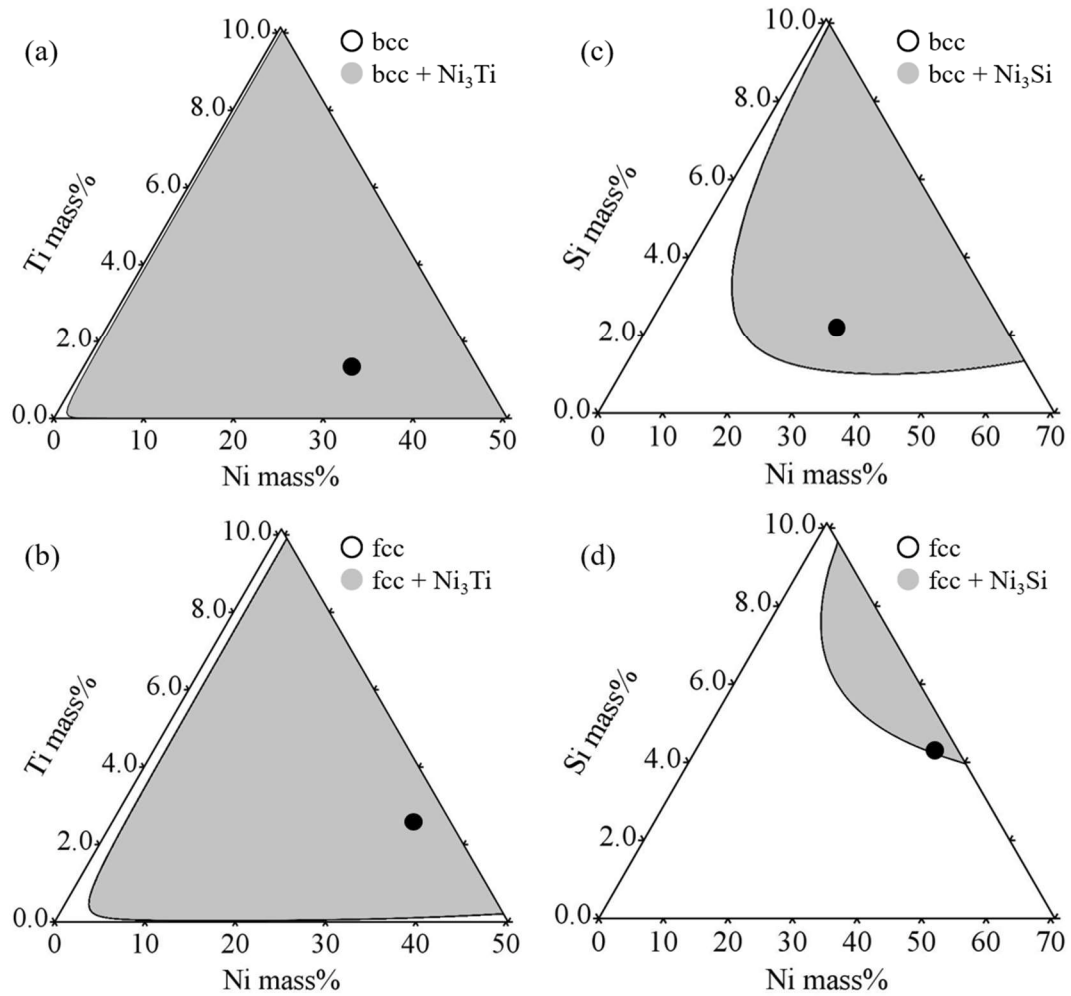


Figure 5-7. 723 K isothermal phase diagram of (a, b) Fe-Ni-Ti and (c, d) Fe-Ni-Si ternary systems.

5.3.2 金属間化合物を有したスーパーインバー鋳鋼のマルテンサイト逆変態

Figure 5-8 はサブゼロ処理に続いて 723 K で 7.2 ks の時効処理を実施した後、さらに焼鈍処理を行った (a-d) Ti-added 合金および (e-h) Si-added 合金の SEM 像、相マップ、fcc の IPF マップおよび KAM マップを示す (以降、時効逆変態材と呼称)。ここで、各図中において 15°以上の方位差を示す大角粒界は黒線で示している。なお、オーステナイト逆変態後の金属間化合物の再溶解を避けるため、Ti-added 合金と Si-added 合金の焼鈍温度はそれぞれ A_f 点よりわずかに高い 973 K と 873 K とした。SEM 像 (a, e) では、両時効逆変態材は前掲 Fig. 5-2 ならび Fig. 5-3 で確認したレンズマルテンサイトに類似した針状組織が残存する混合組織を呈している。しかしながら相マップ (b, f) は、焼鈍処理によってサブゼロ処理で生成した全てのレンズマルテンサイトが、オーステナイトへと逆変態したことを示している。さらに、この時効逆変態材の針状組織は周囲のオーステナイトと同一の方位を有する傾向にあり (c, g)、加えて、KAM 値が高いことがわかる (d, h)。これらは、ghost image [11-14]と呼ばれるマルテンサイト逆変態によって形成するオーステナイトの特徴であり、サブゼロ処理で形成したマルテンサイトがマルテンサイト変態によってオーステナイトへと逆変態したことを明示している。このようなオーステナイト逆変態挙動は Base 合金でも同様に確認されることから [1, 2]、マルテンサイト部に析出する Ni_3Ti や Ni_3Si は、逆変態挙動に大きな影響を与えないといえる。

Ti-added 合金と Si-added 合金の時効逆変態材に対して、逆変態オーステナイト (γ_{rev}) と未変態オーステナイト (γ_{unt}) を区別し、それぞれの硬度を測定した結果を **Figure 5-9** にまとめる。また、比較のため、時効処理を実施せず、サブゼロ処理後、直ちに焼鈍した試料 (逆変態材) の結果も併示した。時効処理の有無によらず γ_{unt} が一定の硬度を示す一方、 γ_{rev} の硬度は時効処理によって大幅に上昇し、とくに Ti-added 合金では 70 Hv 以上の硬化が確認された。組織観察では、時効逆変態材における金属間化合物の存在の有無は観察できていないが、この結果は、時効処理によってマルテンサイト部に存在していた金属間化合物 (Fig. 5-4 および 5-6) が、マルテンサイト逆変態後もオーステナイト中に溶解せずに

残存し，強化に寄与していることを強く示唆している．

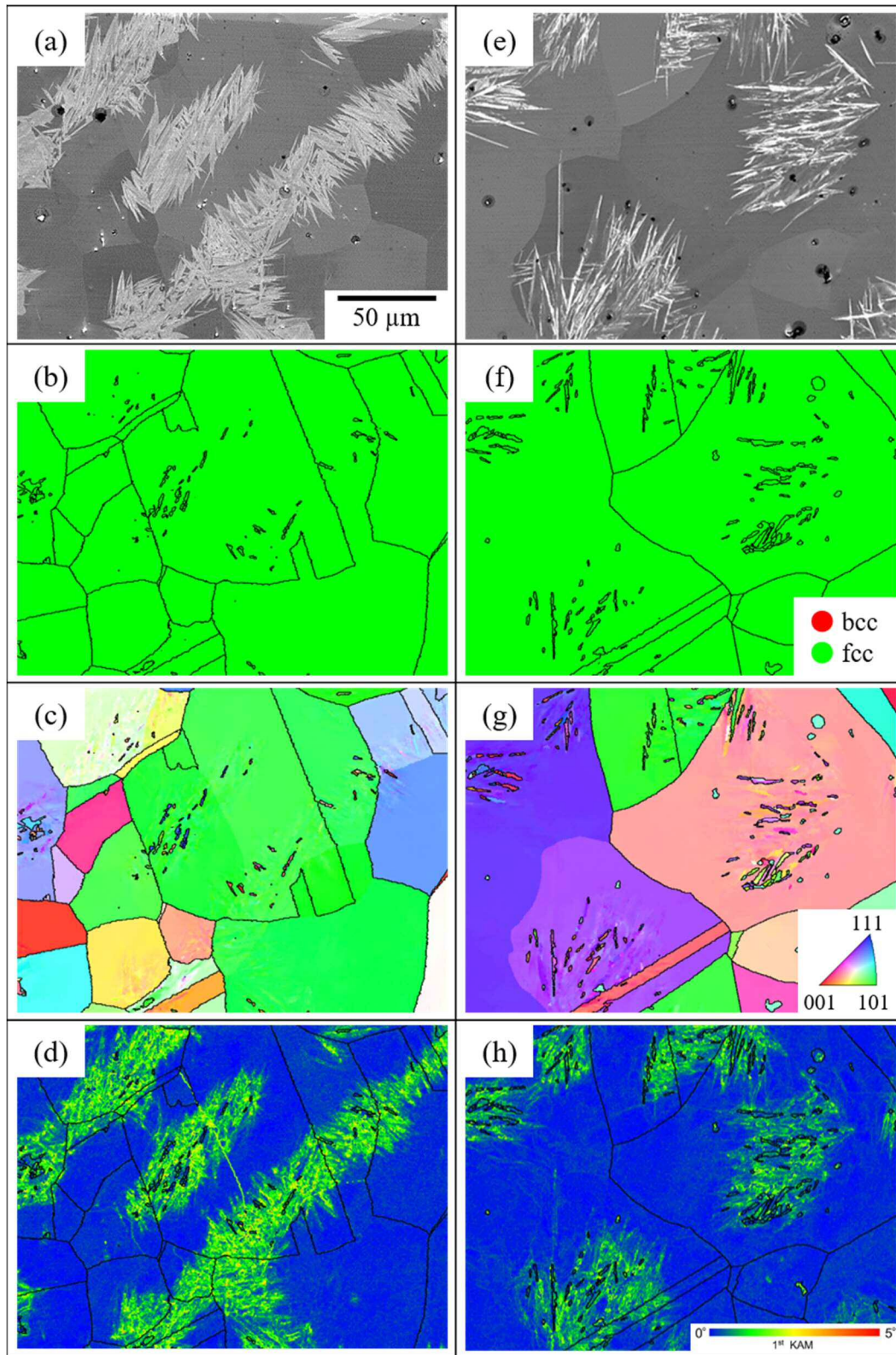


Figure 5-8. Microstructure of Ti- and Si-added alloys annealed after aging at 723 K for 7.2 ks. (a, e) SEM image, (b, f) phase map, (c, g) IPF map, and (d, h) KAM map.

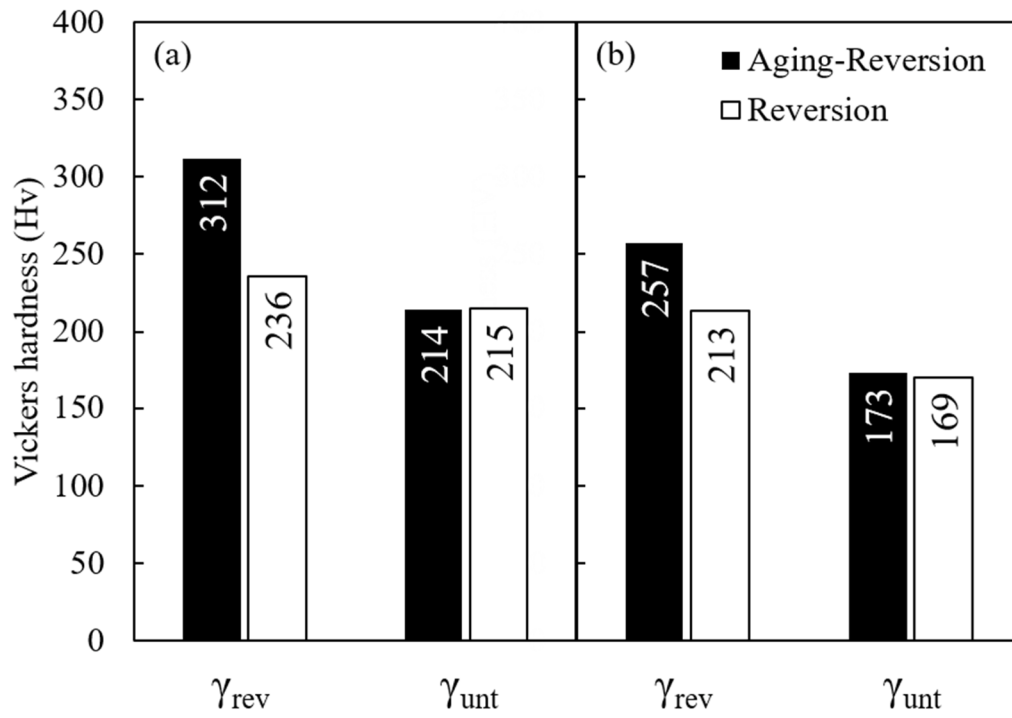


Figure 5-9. Effect of aging on hardness in reversed and untransformed austenite in (a) Ti- and (b) Si-added alloys.

5.3.3 金属間化合物を有したスーパーインバー鋳鋼の力学特性

力学特性に及ぼす時効処理の効果を明確にするために、**Figure 5-10** は Ti-added および Si-added 合金の時効逆変態材および逆変態材の公称応力-ひずみ曲線を示す。また、比較のために Base 合金の逆変態材の結果も併記する。得られた 0.2%耐力、引張強度および降伏比を **Table 5-3** にまとめる。なお、Ti-added および Si-added 合金の熱膨張率は、Base 材と比較して高い値であったが、依然として $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下の低い熱膨張特性を維持している。一方で Ti-added および Si-added 合金のヤング率は 150 GPa 以上であることを確認した。まず、3 種類の逆変態材を比較すると、いずれも 540~600 MPa の引張強度を有し、Ti ならびに Si 添加による大きな効果は確認できない。しかしながら、金属間化合物が析出した Ti-added および Si-added 合金の時効逆変態材では、引張強度が大幅に上昇し、とくに Ti-added 合金では 800 MPa を超える非常に高い引張強度を示した。ここで注目すべきことは、Ti-added ならびに Si-added 合金ともに時効処理を追加することで、降伏比が低下する。すなわちこのような高い引張強度は加工硬化性の向上に起因している。Park ら [15]は、デジタル画像相関法を用いて軟質なフェライトと硬質なマルテンサイトから成る Dual-Phase 鋼におけるミクロスケール塑性ひずみ分布の発達挙動を調査した。その結果、Dual-Phase 鋼の降伏強度が、軟質なフェライトの降伏に支配されるものの、塑性変形が進行するに従い、硬質なマルテンサイトへのひずみが増加するため、顕著な加工硬化を示すことが報告されている。ひずみ分布挙動は 2 相組織の組織連結性に影響されるが [16]、Dual-Phase 鋼中のひずみ分布の傾向に従えば、軟質な未変態オーステナイトの強度が 0.2% 耐力、硬質な逆変態オーステナイトの強度が加工硬化性ならびに引張強度に大きく影響すると考えられる。そのため、金属間化合物の析出による逆変態オーステナイトの強化を導くクライオアニール処理への時効処理の追加は、スーパーインバー鋳鋼の加工硬化率および引張強度の向上をもたらしたと理解できる。

ここで、金属間化合物による逆変態オーステナイトの強化メカニズムを考察する。微細な分散粒子が強い障害物として、すべり面における転位の運動を阻害する場合、その抵抗

力は Orowan 機構 ($\Delta\sigma_{OR}$) または Ashby-Orowan 機構 ($\Delta\sigma_{AS-OR}$) によって議論される [17-19]. それぞれは以下の式で強化量を見積もることができる [19].

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0.8M\mu b}{L} \quad (1)$$

$$\Delta\sigma_{AS-OR} = \frac{0.8M\mu b}{2\pi\sqrt{1-\nu}L} \ln\left(\frac{d}{2b}\right) \quad (2)$$

ここで, M , μ , b , ν , L , d はテイラー因子, 母相の剛性率, バーガースベクトルの長さ, ポアソン比, 粒子同士の平均間隔およびすべり面上の粒子径を示す. 多結晶 fcc 材の $M=3.06$ とし, インバー合金における $\mu=55.8$ GPa, $b=0.253$ nm および $\nu=0.29$ を用いた [20]. L と d は球状の析出物がランダムに分散したと仮定した場合, 粒子径 r および粒子の体積率 f を用いて, それぞれ以下の式で計算できる.

$$L = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{f}} - 2 \right) r \quad (3)$$

$$d = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} r \quad (4)$$

焼鈍処理過程で金属間化合物がオーステナイト母相中に再溶解しないと仮定し, Fig. 5-6 の TEM 観察より f を測定した. 加えて, 金属化合物を球状と仮定し, f と数密度から r を計算し, 式(3)ならびに式(4)に代入した. その結果, 式(1)ならびに(2)より見積もられる粒子分散強化量は, Ti-added 合金で $\Delta\sigma_{OR} = 2296$ MPa, $\Delta\sigma_{AS-OR} = 894$ MPa, Si-added 合金で $\Delta\sigma_{OR} = 1996$ MPa, $\Delta\sigma_{AS-OR} = 694$ MPa となった. 引張強度とビッカース硬度の間には, 次の経験式が報告されている [21].

$$Hv = 0.301\sigma + 5.701 \quad (5)$$

この式(5)を用いて, 上記の粒子分散強化量 $\Delta\sigma_{AS-OR}$ を硬度に換算すると, Ti-added 合金ならびに Si-added 合金では, 275 Hv, 215 Hv の硬度上昇がそれぞれ見込まれる. しかしな

がら、Fig. 5-9 に示したように金属間化合物の析出に起因した逆変態オーステナイトの硬度上昇は 44~76 Hv であり、Orowan 機構および Ashby-Orowan 機構によって見積もられる強化量より明らかに小さい。このことから、本供試材で確認された金属間化合物は転位の運動に対して弱い障害物として働き、転位によってせん断されることを暗示している。せん断の挙動が析出粒子の整合ひずみ、母相との剛性率の違いおよび粒子のせん断面の表面エネルギーを考慮せずに、粒子のせん断強度 τ^* のみに依存する場合、その最大臨界粒子径 d^* (nm) が次式で与えられることが提案されている [18]。

$$d^* = \frac{2\beta\mu b}{\tau^*} \quad (6)$$

ここで β は転位の線張力係数であり、転位密度に依存して変化することを考慮して 0.3 とした [22]。高木 [18] は粒子の硬度から τ^* を予想することが可能であり、式(5)によって換算される強度の 1/3 程度が妥当であることを提案している。高木の提案に従い、Ni₃Ti と Ni₃Si の硬度 (1070 Hv, 500 Hv) [23, 24] から見積もられる τ^* は、それぞれ 1183 MPa と 552 MPa となる。そして、これらの値を式(6)に代入すると、Ni₃Ti と Ni₃Si の d^* は、それぞれ 7.2 nm, 15.4 nm となる。実際、TEM によって観察された Ni₃Ti の幅は 4 nm, Ni₃Si の平均粒子径は 3.9 nm であり、いずれも d^* より十分に小さく、これらの析出物がオーステナイト逆変態後もほとんど溶解しなかったとしても、転位によってせん断されることが予想される。ここで、Fig. 5-4 に示した時効硬化挙動を改めて見ると、マルテンサイト部の硬度は時効初期段階で急激に増加し、その硬度は長時間の時効でさえ維持されている。つまり高い熱安定性のために金属間化合物の粗大化は難しい可能性がある。金属間化合物粒子径の変化が難しい場合、体積率の増加は分散粒子の数密度を多くし、転位の障害物を増加させるため、重要な要因となる。つまり、スーパーインバー鋳鋼の高強度化をもたらすには、高いせん断強度を有した金属間化合物およびその体積率を高くする必要がある。この観点から、せん断強度が高くかつ固溶限の小さい Ni₃Ti は Ni₃Si と比較して、高強度化に適しているといえる。また、金属間化合物の選択に加えて、逆変態オーステナイトの体

積率にも注意をはらう必要がある。Fig. 5-2, Fig. 5-3 および Fig. 5-8 に示したように、逆変態オーステナイトの体積率と分布は凝固過程における偏析挙動によって大きく影響する。そのため、スーパーインバー鋳鋼の機械的性質の最適化には、凝固偏析を考慮し、金属間化合物の析出を制御することが重要である。

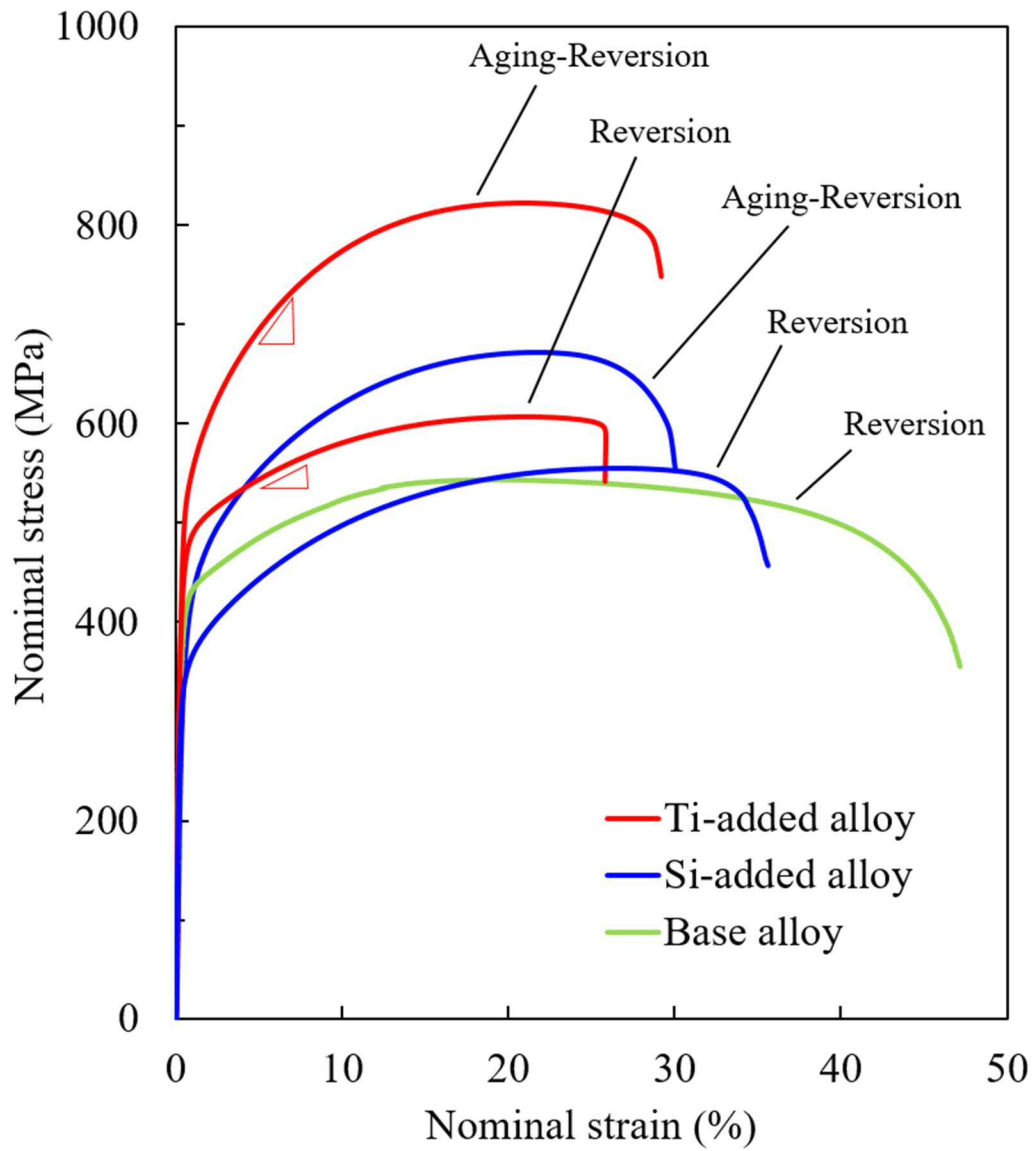


Figure 5-10. Nominal stress-strain curves of Ti- and Si-added alloys and Base alloy after cryo-annealing with and without aging at 723 K for 7.2 ks.

Table 5-3. Tensile properties of Ti- and Si-added alloys and Base alloy after cryo-annealing with and without aging at 723 K for 7.2 ks.

Material	Process	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Yield ratio
Ti-added alloy	Aging-Reversion	516	822	0.63
	Reversion	442	607	0.73
Si-added alloy	Aging-Reversion	366	671	0.55
	Reversion	332	555	0.60
Base alloy	Reversion	394	544	0.72

5.4 まとめ

金属間化合物の析出によるスーパーインバー鋳鋼の高強度化を目的に、Ti および Si 添加材に対してサブゼロ処理，時効処理およびその後の焼鈍処理を実施し，これに伴う組織変化ならびに強度特性を調査した．その結果，以下の結論を得た．

(1) サブゼロ処理で形成されるレンズマルテンサイトとオーステナイト 2 相組織を 723 K で時効した場合，マルテンサイトのみに金属間化合物 (Ni_3Ti , Ni_3Si) が微細に析出し，著しい時効硬化が発現する．これは，マルテンサイト中に含まれる高密度の格子欠陥が優先的な核生成サイトとして働くことに加えて，大きな析出の駆動力と拡散速度に起因すると考えられる．

(2) 時効したレンズマルテンサイトは，その後の焼鈍処理によって，オーステナイトへと逆変態する．このとき，レンズマルテンサイト中に分散する金属間化合物は，オーステナイト逆変態処理後も残留し，逆変態オーステナイトの強度上昇に寄与する．この逆変態オーステナイトの高強度化は，加工硬化率を向上させ，引張強度の大幅な上昇をもたらす．

(3) Orowan および Ashby-Orowan 機構によって見積もられる金属間化合物の粒子分散強化量は実験値を大きく上回る．これは，逆変態オーステナイト中の金属間化合物が転位に対して弱い障害物として作用し，さらに転位によってせん断されることを示唆している．

5.5 参考文献

- [1] N. Sakaguchi, K. Ona, R. Bao and N. Nakada: *ISIJ Int.*: **60** (2020), 2609.
- [2] N. Sakaguchi, H. Ohno and N. Nakada: *ISIJ Int.*, **62** (2022), 595.
- [3] 中間 一夫 : 博士論文, 京都大学, (2014).
- [4] H. Liu, Z. Sun, G. Wang, X. Sun, J. Li, F. Xue, H. Peng and Y. Zhang: *Mater. Sci. Eng. A*, **654** (2016), 107.
- [5] 津田 正臣 : 鉄と鋼, **80** (1994), 944.
- [6] R. F. Decker, J. T. Eash and A. J. Goldman: *Trans. Am. Soc. Met.*, **55** (1962), 59.
- [7] S. Floreen: *Trans. Am. Soc. Met.*, **57** (1964), 38.
- [8] K. Ishida and T. Nishizawa: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1974), 217.
- [9] Y-U. Heo, M Takeguchi, K. Furuya, H-C. Lee: *Acta Mater.*, **57** (2009), 1176.
- [10] 及川 洪 : 鉄と鋼, **68** (1982), 944.
- [11] G. Krauss, Jr: Sc, D. Thesis, Massachusetts Institue of Technology, (1961).
- [12] B. Hyatt and G. Krauss: *Trans. Am. Soc. Met.*, **61** (1968), 168.
- [13] 牧 正志, 中川 忍, 田村 今男 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 1164.
- [14] B. Rui, N. Sakaguchi and N. Nakada: *Materialia*, **15** (2021), 100995.
- [15] K. Park, M. Nishiyama, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **604** (2014), 135.
- [16] N. Nakada, S. Kawasaki, Y. Kogakura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **690** (2017), 270.
- [17] L. M. Brown: Strength of Metals and Alloys: Proceedings of the 5th International Conference, eds. P. Haasen, V. Gerold and G. Kostorz, Federal Republic of Germany, Aachen, (1980).
- [18] 高木 節雄 : ふえらむ, **25** (2020), 277.
- [19] N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa and T. Furuhashi: *ISIJ Int.*, **54** (2014), 212.

- [20] W. S. McCain and R. E. Mariger: Mechanical and pphysical properties of invar and invar-type alloys, Battelle Memorial Institute, Defense Metals Information Center, (1965).
- [21] 長谷川 典彦, 新井 淳一, 田中 道七 : 材料, **39** (1990), 859.
- [22] 高木 節雄, 土山 聡宏 : 鉄と鋼, **104** (2018), 117.
- [23] V. Hoppe, A. Gibas, W. Grzegorzcyk, M. Malecki and M. Hasiak: *Interdiscip. J. Eng. Sci.*, **7** (2019), 1.
- [24] 平石 信茂, 阿佐部 和孝 : 粉体および粉末冶金, **40** (1993), 943.

第 6 章

結論

本論文では、熱的寸法安定性が要求される大型の構造体や高い曲率度を有する CFRP 用成形金型へのスーパーインバー鋳鋼の適用を目的として、サブゼロ処理によるマルテンサイト変態およびその後の焼鈍処理によるマルテンサイト逆変態を利用した高剛性および高強度スーパーインバー鋳鋼の開発を行った。マルテンサイト逆変態およびこれに誘起したオーステナイト再結晶による組織変化とそれに伴う剛性および力学特性の影響を調査し、最適な熱処理方法を解明した。さらに、結晶粒微細化ならびに結晶方位複雑化を導くオーステナイト再結晶のメカニズムの解明を行った。

第 1 章では、本研究の目的とその背景について述べた。

第 2 章では、スーパーインバー鋳鋼に対して、サブゼロ処理による fcc-bcc マルテンサイト変態およびその後の焼鈍処理による bcc-fcc マルテンサイト逆変態を適用させ、その組織変化とヤング率を調査した。焼鈍処理が A_f 直上の低温の場合、fcc→bcc→fcc の一連の変態は可逆的に変化し、逆変態オーステナイトは元の粗大なオーステナイト組織へ復元した。一方で、焼鈍処理がより高温の場合、逆変態オーステナイト中の高密度の転位を駆動力とし、オーステナイトは再結晶し、微細なオーステナイト組織を形成した。この再結晶オーステナイトは結晶方位複雑化を促進させ、その結果ヤング率は鍛鋼品と同等まで改善した。加えて、さまざまな形状および寸法において同様の効果が得られることを実証し、工業的な観点からも有効であることを証明した。

第 3 章では、マルテンサイト逆変態に誘起した再結晶のメカニズムについて、電子線後方散乱回折法を用いて、その結晶学観点から調査した。クライオアニール処理で形成された未変態オーステナイト（低密度転位）と逆変態オーステナイト（高密度転位）の複合組織は、転位密度差を駆動力として大角粒界である旧オーステナイト粒界が移動するバルジング再結晶で進行した。その際、転位の不均一な分布がバルジング再結晶の成長速度に大き

な影響を与えた。ただし、再結晶オーステナイトは移動した結晶粒の結晶方位を引き継ぐため、バルジング再結晶では結晶方位複雑化を導くことはできないが、その一方でバルジング再結晶は多く焼鈍双晶の形成を促進させた。その結果、バルジング再結晶に伴う焼鈍双晶の形成がオーステナイトの微細粒化と結晶方位の複雑化を導くことが明らかとなった。

第4章では、マルテンサイト逆変態とそれに誘起した再結晶を利用し、スーパーインバー鑄鋼の剛性と強度の同時改善を検討した。1度のクライオアニール処理ではヤング率と強度の同時に改善することは達成できないため、2度のクライオアニール処理を組み合わせるダブルクライオアニール処理を適用した。その最適プロセスは、最初のクライオアニール処理でマルテンサイト逆変態に誘起したオーステナイト再結晶を発現させることで、結晶方位は複雑化し、その結果ヤング率が改善した。ここで、焼鈍温度を意図的に高くしてオーステナイト安定化効果を小さくし、その後のサブゼロ処理におけるマルテンサイト変態を促進させた。そして、2回目のクライオアニール処理では、焼鈍温度を A_f 点直上に設定し、転位強化された高強度の逆変態オーステナイトを多量に生成させた。それによって、スーパーインバー鑄鋼の剛性と強度は、鑄造まま材と比較してそれぞれ最大で 30%と 90% 程度向上することが明らかとなった。

第5章では、スーパーインバー鑄鋼に Ti および Si を添加し、粒子分散強化による高強度化を検討した。サブゼロ処理によって形成されるレンズマルテンサイトと未変態オーステナイトの2相組織を時効した場合、マルテンサイトのみに金属間化合物 (Ni_3Ti , Ni_3Si) が微細に析出し、著しい時効硬化が発現した。マルテンサイトの優先的な析出は高密度の格子欠陥が核生成サイトと働くことに加えて、大きな析出の駆動力と拡散速度に起因したと考えられる。焼鈍処理によるマルテンサイト逆変態後も、レンズマルテンサイト中に分散した金属間化合物は逆変態オーステナイトに残留した。この逆変態オーステナイト中の金

属間化合物は転位に対して弱い障害物として作用し、転位によってせん断されることによって高強度化に寄与すると示唆された。金属間化合物の析出による高強度化した逆変態オーステナイトは、複合組織を有するオーステナイト鋼の加工効果率を大きく向上させ、引張強度の大幅な上昇を導くことが明らかとなった。

以上のように、本研究では塑性加工を用いずにスーパーインバー鋳鋼における高強度化ならびに高剛性化の種々の手法を検討し、その金属組織学観点から力学特性との関係を明らかにした。**Figure 6-1** はヤング率と強度に及ぼすオーステナイト組織の影響を模式的にまとめた。これらの成果は、スーパーインバー鋳鋼におけるオーステナイト再結晶のメカニズムを学術的に解明すると同時に、熱的寸法安定性が要求される産業機械分野の新たなスーパーインバー鋳鋼の適用の可能性を広げるものであり、大きな貢献を期待する。

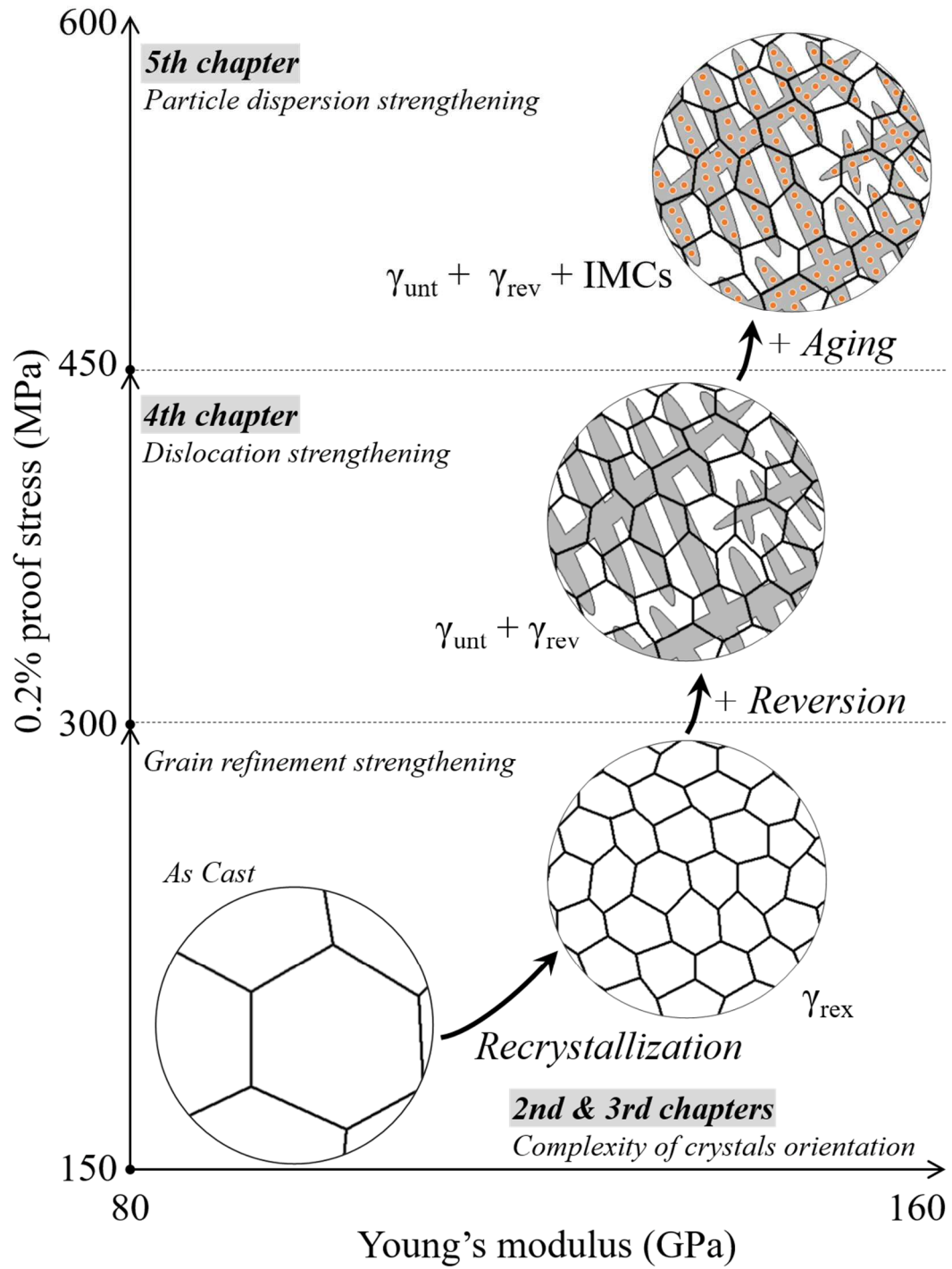


Figure 6-1. Schematic illustration of the effects of austenite microstructure on Young's modulus and strength of super invar cast steel in this study.

謝辞

本研究を進めるのに際し、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました東京工業大学准教授 中田伸生先生に感謝の意を表し、ここに心よりお礼申し上げます。また企業人と大学での研究の両立がうまく進むように、様々な観点でご配慮いただいたこと深く感謝いたします。本研究に打ち込めるような機会を与えていただき、貴重なご意見、研究者としての姿勢を学ばしていただきました。この教えをもとに、これから続く研究者の道を努力し続けていきます。

本論文の審査を快くお引き受けいただき、ご助言賜りました尾中晋教授、木村好里教授、寺田芳弘准教授、田原正樹准教授に心より感謝申し上げます。

また、普段は社会人として勤務し、大学から離れている著者に対して、快く実験作業などのサポートをしていただいた中田研究室の卒業生、在校生に深く感謝いたします。特に、包睿（現日本精工株式会社）氏には本研究の一部を共同研究させていただき、実験の補助や様々な意見交換をさせていただき、深く感謝いたします。

長く会社の研究者として送っていた中、社会人ドクターとして新しい環境を与えて頂き、著者にとって自己研鑽を積むことができる誠に貴重な経験でした。このような機会を与えていただきました新報国マテリアル株式会社 成瀬正代表取締役社長、岡田康孝工学博士、海野正英工学博士、小奈浩太郎工学博士に心より感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり、ディスカッションや実験作業の補助いただきました同社・研究開発部の藤井啓道工学博士、大野晴康氏および皆様に、深く感謝申し上げますとともに、業務上でご迷惑をおかけしたことお詫びいたします。

最後に、3年にわたる大学生活と会社業務を両立する中で、家族と過ごすことでいつも変わらぬ元気を保つことができたこと、妻とふたりの娘たちに感謝します。

2022 年 3 月

坂口 直輝

本論文に関する研究発表

博士論文に関連した査読つき学術論文

- [1] Naoki Sakaguchi, Kotaro Ona, Bao Rui and Nobuo Nakada

“Improvement of rigidity of super invar cast steel via austenite recrystallization induced by martensitic reversion”

ISIJ International, 60 (2020) 2609-2614.

坂口 直輝, 小奈 浩太郎, 包 睿, 中田 伸生

“マルテンサイト逆変態に誘起されるオーステナイト再結晶を利用したスーパーインバー鋳鋼の剛性改善”

鉄と鋼, 105 (2019) 629-635. (上記研究の和文による報告)

- [2] Naoki Sakaguchi, Haruyasu Ohno and Nobuo Nakada

“Simultaneous optimization of rigidity and strength of super invar cast steel using by martensitic reversion”

ISIJ International, 62 (2022), 595-601.

坂口 直輝, 大野 晴康, 中田 伸生

“マルテンサイト逆変態を活用したスーパーインバー鋳鋼の剛性と強度の同時最適化”

鉄と鋼, 107 (2021) 375-383. (上記研究の和文による報告)

- [3] Naoki Sakaguchi, Haruyasu Ohno and Nobuo Nakada

“Strengthening of super invar cast steel by precipitation of intermetallic compounds”

ISIJ International, 62 (2022), No.7 accepted.

参考となる査読つき学術論文

- [1] Bao Rui, Naoki Sakaguchi and Nobuo Nakada

“Mechanism of austenite recrystallization induced by martensitic reversion in super invar cast alloy”

Materialia, 15(2021), 100995.

学会発表

- [1] 坂口 直輝, 小奈 浩太郎, 包 睿, 中田 伸生
“マルテンサイト逆変態を活用したスーパーインバー鋳鋼の再結晶と剛性改善”
日本鉄鋼協会 2019 秋季講演大会 (第 178 回) 岡山 2019 年 9 月.

- [2] 坂口 直輝, 藤井 啓道, 大野 晴康, 中田 伸生
“マルテンサイト逆変態を活用したスーパーインバー鋳鋼の剛性と強度の最適化”
日本鉄鋼協会 2020 秋季講演大会 (第 180 回) オンライン 2020 年 9 月.

- [3] Naoki Sakaguchi, Bao Rui and Nobuo Nakada
“Rigidity enhancement of super invar cast steel through recrystallization induced by martensitic reversion”
THERMEC 2021, online, May, 2021.

本論文に関連した特許

- [1] 坂口 直輝, 小奈 浩太郎, 笹目 信吉
高剛性低熱膨張鋳物, 特許第 6300574 号

- [2] 坂口 直輝, 大野 晴康, 小奈 浩太郎
高剛性低熱膨張鋳物及びその製造方法, 特許第 6058045 号