

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360333

研究課題名（和文） 準安定ナノオーステナイト鋼からのマルテンサイト変態

研究課題名（英文） Martensitic Transformation from Nanostructured Metastable Austenitic Steels

研究代表者

辻 伸泰 (TSUJI NOBUHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30263213

研究成果の概要（和文）：巨大ひずみ加工法の一つである ARB (accumulative roll bonding) 法により作製された超微細粒準安定オーステナイトからのマルテンサイト変態挙動を研究した。超微細粒オーステナイトから相変態したマルテンサイトは、特徴的な形態と集合組織を有していた。マルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$  点) は 1 サイクルの ARB により上昇した。一方、2 サイクル以降 ARB による加工度を増すとともに  $M_s$  点は低下したが、これは母相オーステナイトの強化によるものと考えられた。

研究成果の概要（英文）：Martensitic transformation from ultrafine grained (UFG) austenite fabricated by accumulative roll bonding (ARB) process in a metastable austenitic alloy was studied. The martensite transformed from the UFG austenite showed characteristic morphology and texture. The martensite transformation starting ( $M_s$ ) temperature increased after 1 cycle ARB, which was related to increasing amount of nucleation sites, such as low angle boundaries, introduced during early stage of ARB process. In contrast, by increasing the ARB cycles,  $M_s$  temperature decreased. The decrease in the  $M_s$  temperature could be correlated to strengthening of austenite by grain refinement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：金属材料学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：巨大ひずみ加工、超微細粒、準安定オーステナイト、マルテンサイト変態、結晶方位関係、強度、延性、組織

## 1. 研究開始当初の背景 (Background)

我々が用いているほとんど全ての金属材料は、多数の結晶粒よりなる多結晶体である。多結晶体の結晶粒径を微細にすれば、強度や靱性などの特性が向上することが知られており、今や少なくとも実験室レベルでは、結晶粒径数百 nm の超微細粒材や、粒径数十 nm のナノ結晶材を得ることは、珍しくなくなっている。

研究代表者は、1998 年に独自の強ひずみ加工プロセスである ARB (accumulative roll bonding) 法を開発し、ARB プロセスを用いて種々の超微細粒金属・合金を作製して、超微細粒材料に関する基礎研究を世界の第一線で続けて来た。また一方、SEM/EBSP 法を用いることにより、鋼のマルテンサイト組織 (レンズマルテンサイト、ラスマルテンサイト) を結晶学的に解析する手法を確立した。本研究では、これらの成果を基に、超微細粒・ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態挙動という、極めて興味深いはまだ手つかずの研究課題に取り組んだ。以下には、英文論文として発表した本課題の主要な成果を示す。

## 2. 研究の目的

マルテンサイト変態は、原子の拡散に寄らない無核産変態である。マルテンサイト変態は、鋼の強化に代表されるように、実用的にも重要である。鉄鋼材料の場合、従来の粗大粒径オーステナイトからのマルテンサイト変態に関しては、組織形態や結晶方位関係などの観点から数多くの研究がなされてきた。近年、繰り返し重ね接合圧延 (accumulative roll bonding: ARB)、ECAP (equal channel angular pressing)、HPT (high pressure torsion) や粉末のメカニカルミリングといったプロセスを用いた巨大ひずみ加工法により、超微細粒・ナノ結晶金属が作製できるようになり、世界的に活発な研究が行われている。しかしながら、バルク体超微細粒材料からのマルテンサイト変態に関する研究は全くなされていない。

本研究の目的は、超微細粒オーステナイトからのマルテンサイト変態挙動を明らかにし、従来の粗大粒オーステナイトからのマルテンサイト変態挙動との違いを明確にすることである。

## 3. 研究の方法

本研究では、Fe-24wt%Ni-0.3wt%C 合金を用いて実験を行った。用いた板材の化学組成を Table 1 に示す。出発材は、平均粒径  $35\mu\text{m}$  の等軸再結晶組織を有していた。まず出発材は、超微細粒組織を得るために、ARB 法による巨大ひずみ加工に供された。

Table 1 使用した合金の化学組成 (wt.%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	O	N	Fe
0.29	0.01	0.07	<0.005	<0.0005	24.09	0.0008	0.0006	Bal.

ARB は、巨大ひずみ加工プロセスの一種である。ARB プロセスの原理図を Fig.1 に示す。ARB プロセスにおいては、50% 圧延された板材を長手方向に二等分し、脱脂やワイヤブラッシングなどの表面処理を施した後、重ねて圧延前の寸法とし、再度圧延する。ここでの圧延は、接合を兼ねた接合圧延 (roll bonding) である。この手順を繰り返すことにより、ARB プロセスによってきわめて大きな塑性ひずみを材料に与えることができる。

今回用いた Fe-24Ni-0.3C 材の場合、ARB 中の加工誘起マルテンサイト変態を避けるため、積層された板はオーステナイト逆変態完了温度以上の温度である 873K において 600s 保持し、完全にオーステナイト組織としたのち、接合圧延を行った。ARB プロセスを 6 サイクル繰り返し、相当ひずみ 4.8 の巨大ひずみ加工を行った。圧延 (接合圧延) には、ロール直径 310mm の二段圧延機を用いた。

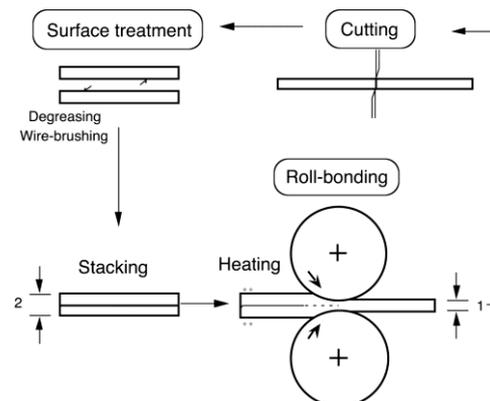


Fig.1 ARB プロセスの原理を示す模式図

種々のサイクルの ARB プロセスを施された試料に対し、液体窒素温度 (77K) に冷却するサブゼロ処理を行い、熱誘起マルテンサイト変態を生じさせた。熱分析 (DSC) により、冷却時のマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$  点) を測定した。ARB 材およびそのサブゼロ処理材の組織を、FE-SEM (Phillips XL30S-FEG) 中での EBSD (electron backscatter diffraction) 法により観察した。全ての組織観察は、板の TD (transverse direction) 方向から行った。

## 4. 研究成果

出発材、1 サイクル ARB 材、6 サイクル ARB 材のオーステナイト組織を Fig.2 に示す。示した組織は、FE-SEM/EBSD 法により得られたバウンダリーマップであり、オーステナ

イト相とマルテンサイト相をそれぞれ異なる色で描いている。出発材は100%オーステナイト組織であり、平均粒径 $35\mu\text{m}$ の等軸組織が観察される (Fig.2(a))。Figure 2(b)に示すように、1サイクル ARB 材 (50%圧延  $\alpha$  ない) は、圧延方向に伸長したオーステナイト粒からなる、典型的な加工組織を示す。ARB サイクル数を6サイクルまで増加させることにより、材料組織は圧延方向に伸長したラメラ状超微細粒組織に変化する (Fig.2(c))。ラメラ状超微細粒の平均幅さは $200\text{-}300\text{nm}$ である。過去の研究により、ARB プロセス中には Grain Subdivision と呼ばれる過程が生じ、初期結晶粒が超微細粒組織へと分断されていく。分断された結晶を隔てるバウンダリーの方位差は、ひずみの増加とともに増大し、巨大ひずみ加工の後には、大部分のバウンダリーは大きな方位差を有する大角粒界となる。Figure 2 に示した超微細粒組織は、ARB により形成される典型的な伸長超微細粒組織である。また今回の場合、ARB プロセス中にマルテンサイトなど他の相への相変態は生じず。ARB 材は全て100%オーステナイト組織であった。

出発材、1サイクル ARB 材、6サイクル ARB 材のサブゼロ処理後の EBSD 方位マップを Fig.3 に示す。出発材から生じたマルテンサイトは、レンズマルテンサイトと呼ばれる携帯を有している (Fig.3(a))。1サイクル ARB 材から生じたマルテンサイトの形態に、大きな変化はない (Fig.3(b))。ひずみを増していき、相当ひずみ4.8 (6サイクル ARB) まで加工したオーステナイトから生じたマルテンサイトは、複雑な形態を示し、また個々のマルテンサイト晶のサイズは著しく微細化している (Fig.3(c))。6サイクル ARB 材から生じたマルテンサイトの方位マップを、出発材から生じたマルテンサイトのそれと比べると、超微細粒オーステナイト (6サイクル ARB 材) から生じたマルテンサイトが同じような系統の色を示しており、強い集合組織を有していることが分かる。一方、粗大粒オーステナイト (出発材) から生じたマルテンサイトは、ほぼランダムな方位を有している。超微細粒オーステナイトから生じたマルテンサイトのこうした結晶学的特徴は、6サイクル ARB されたオーステナイトが書く集合組織を有することに加え、個々のオーステナイト粒からマルテンサイトが生じるときに、バリエーション選択が生じていることに寄るものと考えられる。また、超微細粒オーステナイトから生じたマルテンサイト晶のサイズは、粗大粒から生じたマルテンサイトに比べ、非常に均一である。これは、6サイクル ARB 材のオーステナイトが粒厚さ $200\text{-}300\text{nm}$ の均一な伸長超微細粒組織を有し、無拡散変態により生じるマルテンサイト

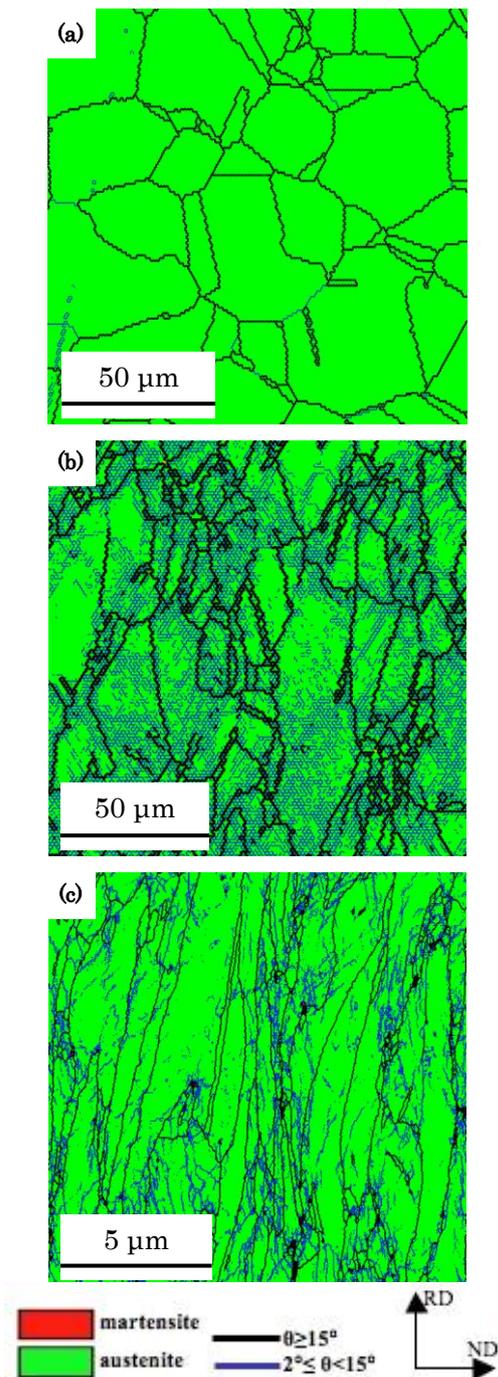


Fig. 2 (a)出発材、(b)1サイクル ARB 材、(c)6サイクル ARB 材の、EBSD 測定により得られたバウンダリー・相マップ。

は、母相オーステナイトの粒界を越えて成長できないためである。

EBSD による組織解析の結果、出発材、1サイクル ARB 材、6サイクル ARB 材から生じたマルテンサイトの大部分は、方位差 $15^\circ$ 以上の大角粒界により囲まれていた。しかし一方、6サイクル ARB 材から生じたマルテンサイトは、個々の結晶内に数多くの小角粒界も有していた。

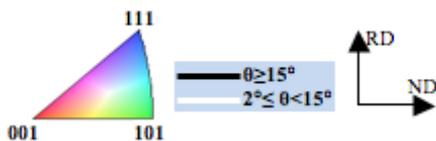
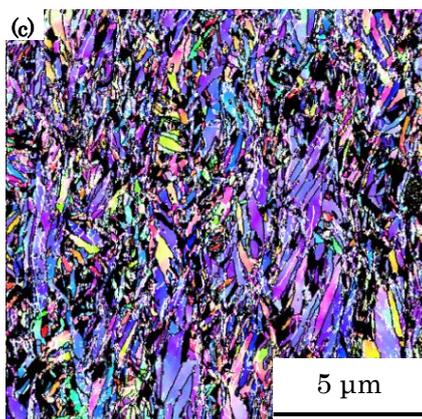
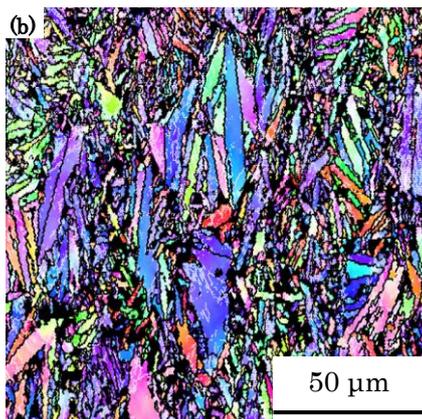
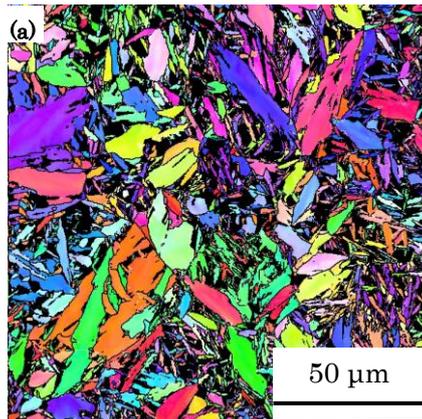


Fig. 3 (a)出発材、(b) 1 サイクル ARB 材、(c) 6 サイクル ARB 材をそれぞれサブゼロ処理して得られるマルテンサイトの EBSD 方位カラーマップ。

Fig.4(a)には、ARB サイクル数の増加に伴う Ms 点の変化を示す。Ms 点は 1 サイクル ARB により上昇し、その後、サイクル数の増加とともに低下していく。過去に種々の粒径オーステナイトの Ms 点を調べた研究によれば、Ms 点は粒径の現象とともに単調に低下

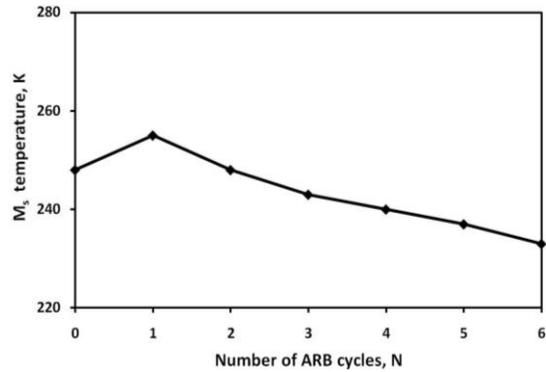


Fig. 4 ARB サイクル数の増加に伴うマルテンサイト変態点 (Ms 点) の変化。

するとされており、今回の結果はこれとやや異なっている。これは、今回の超微細粒材は巨大ひずみ加工により作製されたものであり、粒内に多くの転位や転位組織を有するなど、加工組織の特徴も併せ持っていることが原因だと考えられる。

以上のように、ARB プロセスにより Fe-Ni-C 合金のオーステナイト組織を平均粒径 200-300nm まで超微細化することに成功し、得られた超微細粒オーステナイトからのマルテンサイト変態挙動を初めて明らかにした。得られた成果は、世界で初めて、超微細粒オーステナイトのマルテンサイト変態挙動を系統的に明らかにしたものであり、金属材料のマルテンサイト変態に関する貴重な基礎的知見であるとともに、今後、高強度ナノ組織鋼の材料設計を考える場合にも重要な成果である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

① “Martensitic Transformation from Ultrafine Grained Austenite Fabricated by ARB in Fe-24Ni-0.3C”  
H.R.Jafarian, E.Borhani, A.Shibata, D.Terada and N.Tsuji  
Mater. Sci. Forum, 667-669 (2011), pp.361-366.

② “Martensite/Austenite Interfaces in Ultrafine Grained Fe-Ni-C Alloys”  
H.R.Jafarian, E.Borhani, A.Shibata, D.Terada and N.Tsuji  
J. Mater. Sci., 46 (2011), pp.4216-4220.

- ③ “New Routes for Fabricating Ultrafine Grained Microstructures in Bulky Steels without Very High Strains”  
N.Tsuji  
Adv. Eng. Mater., Vol.12, Iss.8 (2010), pp.701-707.
- ④ “FE-SEM/EBSP法による鋼のマルテンサイトの結晶学的解析”  
北原弘基、辻 伸泰  
熱処理、Vol.50, No.3 (2010), pp.186-193.
- ⑤ “Processing of Nanostructured Metals and Alloys via Plastic Deformation”  
Yuntian Zhu, Ruslan Z. Valiev, Terrence G. Langdon, Nobuhiro Tsuji, and Ke Lu  
MRS Bulletin Vol.35 (2010), No.12, pp.977-981.
- ⑥ “Enhanced Structural Refinement by Combining Phase Transformation and Plastic Deformation in Steels”  
N.Tsuji and T.Maki  
Scripta Mater., Vol.60, Iss.12 (2009), pp.1044-1049.
- ⑦ “金属の繰返し重ね接合圧延 (ARB) プロセスに伴う超微細粒組織の形成”  
辻 伸泰  
塑性と加工、Vol.50, No.578 (2009), pp.177-180.
- ⑧ “超微細結晶粒金属材料に関する研究”  
辻 伸泰  
水曜会誌、第24巻、第2号、(2009), pp.206-212
- ⑨ “Managing Both Strength and Ductility in Ultrafine Grained Steels”  
N.Tsuji, N.Kamikawa, R.Ueji, N.Takata, H.Koyama and D.Terada  
ISIJ International, Vol.48, No.8 (2008), pp.1114-1121.
- ⑩ “金属材料の超強加工に伴う超微細粒組織の形成”  
辻 伸泰：  
鉄と鋼、Vol.94, No.12 (2008), pp.582-589.
- [学会発表] (計 20 件)
- ① Martensitic Transformation from Ultrafine Grained Austenite Fabricated by ARB in Fe-24Ni-0.3C  
H.R.Jafarian, E.Borhani, A.Shibata, D.Terada and N.Tsuji  
NanoSPD5  
南京理工大、2011.3.22
- ② バルクナノメタル：常識を覆す構造用金属材料  
辻 伸泰 (招待講演)  
京都産学公連携フォーラム 2010  
京都工業会館、2010.11.12
- ③ Ways to Manage Both Strength and Ductility in Nanostructured Steels  
N.Tsuji (招待講演)  
Int. Conf. on Advanced Steels 2010 (ICAS 2010)  
Guilin, China, 2010.11.9
- ④ Transformation Texture in Ultrafine Grained Metastable Austenitic Steel  
Hamidreza Jafarian, Ehsan Borhani, 柴田暁伸、寺田大将、辻 伸泰  
日本金属学会秋季講演大会 S2「変位型相変態の先端材料科学」  
北海道大学、2010.9.15
- ⑤ 常識を覆す新しい社会基盤材料としてのバルクナノメタルの可能性  
辻 伸泰  
日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部材料開発研究会 平成22年度第1回研究会「社会基盤材料の新展開」  
クリエイション・コア東大阪、2010.9.10
- ⑥ Role of Grain Boundaries in Mechanical Properties of Bulk Nanostructured Metals  
N.Tsuji (招待講演)  
iib2010  
鳥羽、2010.6.30
- ⑦ Martensite/Austenite Interfaces in Ultrafine Grained Fe-Ni-C Alloy  
H.R.Jafarian, E.Borhani, Y.Miyajima, A.Shibata, D.Terada and N.Tsuji  
iib2010  
鳥羽、2010.6.30
- ⑧ バルクナノメタルの特異な力学特性と組織  
辻 伸泰 (招待講演)  
日本金属学会・鉄鋼協会中四国支部  
岡山理科大学、2010.6.18
- ⑨ 構造用金属材料における加工の重要性和組織・特性制御の可能性  
辻 伸泰  
日本学術振興会第176委員会 第15回研究会  
東京理科大 森戸記念館、2010.3.9
- ⑩ Fe-Ni合金バルクナノメタルからのマルテンサイト変態  
辻 伸泰、北原弘基  
「バルクナノメタル」研究会  
京都大学、2010.1.5
- ⑪ ナノ組織制御された構造用金属材料の新たな可能性  
辻 伸泰  
金属学会東海支部  
豊橋サイエンスコア、2009.11.13
- ⑫ Martensitic Transformation from ARB Processed and Annealed Metastable Austenite  
Hamidreza Jafarian, Ehsan Borhani, Daisuke Terada, Yoji Miyajima and Nobuhiro Tsuji

- 日本金属学会秋季講演大会  
京都大学、2009.9.15
- ⑬ 超微細粒鋼における高強度と高延性の両立の可能性  
辻 伸泰  
日本鉄鋼協会秋季講演大会  
京都大学、2009.9.15
- ⑭ 超微細粒組織を有する多結晶金属材料の力学特性  
辻 伸泰  
日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部 第243回材料科学談話会  
九州大学総合理工学研究院、2009.4.17
- ⑮ 超強加工により作製されたナノ組織バルク金属材料の力学特性  
辻 伸泰  
日本鉄鋼協会「超強加工の材料科学」研究会最終シンポジウム  
東工大・大岡山キャンパス、2009.3.28
- ⑯ Unique Microstructures and Mechanical Properties of Nanostructured Metals Fabricated by Severe Plastic Deformation  
N.Tsuji (招待講演)  
2<sup>nd</sup> German-Japanese Symposium on Nanostructures; 2<sup>nd</sup> Int. Symp. on Nanostructures (OZ-09)  
Ritsumeikan University, 2009.3.3
- ⑰ Reason of limited tensile elongation and ways to manage both high strength and large ductility in nanostructured metals fabricated by giant straining processes  
Nobuhiro Tsuji (基調講演)  
Int. Symp. On Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM 2008)  
Nishijin Plaza, Kyushu University, Fukuoka, Japan, 2008.11.21
- ⑱ Martensitic Transformation from Ultrafine Grained Metastable Austenite  
Nobuhiro Tsuji, Taro Maekawa, Daisuke Terada and Hiromoto Kitahara  
Int. Conf. on Advanced Structural and Functional Materials Design  
ホテル阪急エキスポパーク、大阪、2008.11.11
- ⑲ Microstructure Control of Ultrafine Grained Steels to Manage Both Strength and Ductility  
Nobuhiro Tsuji, Rintaro Ueji, Naoki Takata, Daisuke Terada  
IFHTSE  
神戸、2008.10.27
- ⑳ Unique Microstructures and Mechanical Properties of Nanostructured Metals Fabricated by Severe Plastic Deformation  
N.Tsuji (招待講演)  
ICAMP-5 (The 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Advanced Materials and Processing)

Harbin, China, 2008.9.4

〔図書〕(計2件)

- ① “Nanostructured Metals and Alloys: Processing, microstructure, mechanical properties and applications”  
Edited by Sung H.Whang  
Woodhead Publishing Ltd.,  
Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi (2011), total 840 pages.  
ISBN 1 84569 670 0  
Chapter 2 Bulk Nanostructured Metals and Alloys Produced by Accumulative Roll-Bonding  
Nobuhiro Tsuji
- ② "Bulk Nanostructured Materials", Edited by Michael J.Zehtbauer, Yuntian T.Zhu, Wiley-VCH, Weinheim (2009) total 710 pages.  
Part Three Processing  
Fabrication of Bulk Nanostructured Materials by Accumulative Roll Bonding (ARB)  
N.Tsuji, pp.235-253.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

辻 伸泰 (TSUJI NOBUHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30263213

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし