

# 脆性セメンタイト相の微小体積力学特性 — パーライト変形能の起源解明を目指して

研究代表者 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教 岡本範彦

## 1. 緒言

鉄鋼材料においてフェライト相とセメンタイト相のラメラ組織であるパーライトは工業的に最も重要な組織であると言える。セメンタイト相は脆性的であると考えられているが、パーライトのラメラ間隔が極めて小さくなるとセメンタイトも含めてパーライト全体が塑性変形を示すことがよく知られている。しかし、なぜ脆性的なセメンタイト相が塑性変形を示すようになるのか、その靱性化機構の詳細は不明である。セメンタイト相単相の変形能については調べられたことがほとんど無く、ましてや単結晶力学特性の実験報告は皆無である。これは、そもそもセメンタイト相が準安定相であり、粗大な単結晶を作製するのは熱力学的に不可能だからである。しかし近年、微小試料加工技術(集束イオンビーム法)やナノインデントベースの試験機器が急速に開発されてきており、これらを組み合わせた種々の微小体積試験法を駆使すれば、数十  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒(図 1a)からでも単結晶の力学特性を評価することが可能となってきている[1-7]。Si や SiC 等の脆性材料マイクロピラーは、ピラーサイズが約 1  $\mu\text{m}$  以下になると室温でも塑性変形能を示すことが知られている(脆性-延性遷移)[8]。セメンタイト相においてもこのようなサイズ効果に起因する脆性-延性遷移が生じる可能性がある。そこで、本研究では、集束イオンビーム(FIB)法を用いて、セメンタイト相多結晶材の各結晶粒(数十  $\mu\text{m}$  程度)から、数  $\mu\text{m}$  オーダーサイズの角柱状単結晶マイクロピラーを切り出し(図 1b)、荷重軸方位および試料サイズの関数として圧縮試験を行い、活動すべり系の同定および CRSS のサイズ依存性を調査し、パーライト変形能の起源を明らかにすることを目的とする。

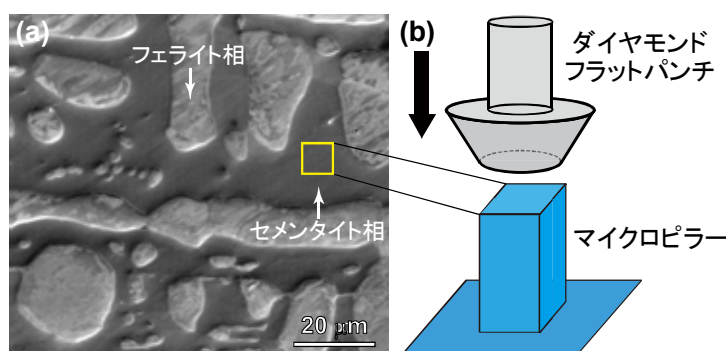


図 1 (a)アーク溶解および熱処理後の微細組織 SEM 二次電子像  
(b)マイクロピラー圧縮試験の模式図

## 2. セメントタイト相の結晶構造と予想されるすべり系

セメントタイト相は直方晶(斜方晶)系の空間群  $Pmna$  に属し、格子定数は  $a = 5.08$ ,  $b = 6.73$ ,  $c = 4.51$  Åである[9, 10]. 図2にセメントタイト相の結晶構造の投影図を示す. C原子が中心を占める  $Fe_6$  三角柱クラスター( $C@Fe_6$ )を構成単位とし、クラスターは頂点の Fe 原子を共有してお互いに結合している. 単純なパイエルス-ナバロモデルを仮定した場合[11, 12], パイエルス応力はすべり面の原子面間隔( $h$ )およびバーガースベクトルの大きさ( $b$ )に強く依存するので、表1に羅列した考えられ得るすべり系のうち、 $h/b$ の大きさの順に活動が容易であると考えられる. 例えば、(010)[001]すべりが最も容易であり、次に(010)[100]すべりが容易であると予測される.

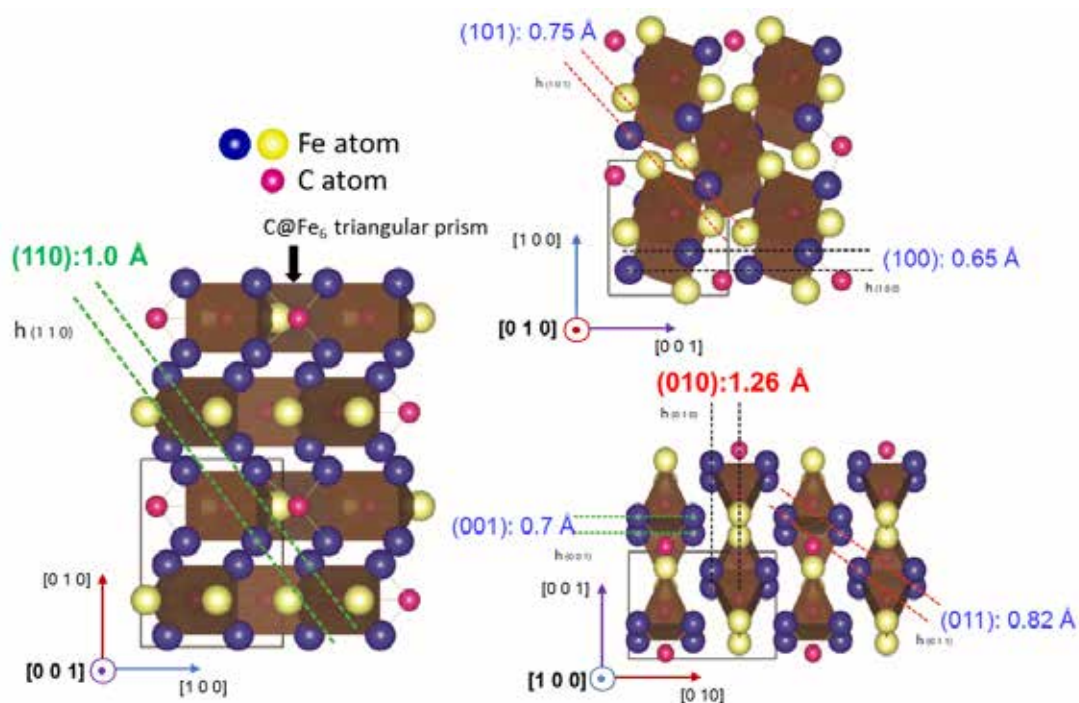


図2 セメントタイト相結晶構造の[001], [010], [100]方位投影図  
いくつかの最大原子面間隔が記されている

表 1 予測されるすべり系のすべり面最大原子面間隔( $h$ ), バーガースベクトルの大きさ( $b$ ) および  $h/b$  比.

| すべり系            | $h$ (Å) | $b$ (Å) | $h/b$ |
|-----------------|---------|---------|-------|
| (0 1 0)[0 0 1]  | 1.26    | 4.51    | 0.279 |
| (0 1 0)[1 0 0]* | 1.26    | 5.08    | 0.248 |
| (1 1 0)[0 0 1]  | 1       | 4.51    | 0.222 |
| (0 1 0)[1 0 1]  | 1.26    | 6.79    | 0.186 |
| (0 1 1)[1 0 0]  | 0.82    | 5.08    | 0.161 |
| (1 0 0)[0 0 1]  | 0.65    | 4.51    | 0.144 |
| (0 0 1)[1 0 0]  | 0.7     | 5.08    | 0.138 |
| (1 1 0)[-1 1 0] | 1       | 8.43    | 0.119 |
| (1 0 1)[0 1 0]  | 0.75    | 6.73    | 0.111 |
| (1 0 1)[-1 0 1] | 0.75    | 6.79    | 0.110 |
| (1 1 0)[-1 1 1] | 1       | 9.56    | 0.105 |
| (0 0 1)[0 1 0]  | 0.7     | 6.73    | 0.104 |
| (0 1 1)[0 1 -1] | 0.82    | 8.12    | 0.101 |
| (1 0 0)[0 1 0]  | 0.65    | 6.73    | 0.097 |
| (0 1 1)[1 -1 1] | 0.82    | 9.56    | 0.086 |
| (0 0 1)[1 1 0]* | 0.7     | 8.43    | 0.083 |
| (1 0 0)[0 1 1]  | 0.65    | 8.12    | 0.080 |
| (1 0 1)[-1 1 1] | 0.75    | 9.56    | 0.078 |

\*印は, 本研究で活動することが確認されたすべり系を示す.

### 3. 実験方法

過共析組成の純鉄と黒鉛をアーク溶解した後, ある条件の熱処理を行うと粒径数十  $\mu\text{m}$  のセメンタイト相結晶粒が得られた(図 1a). 粗大粒セメンタイト試料から Ga イオン源とする FIB 装置を用いて, 図 3 のステレオ投影図標準三角形に示される[331]および[459]方位を荷重軸方位とする単結晶マイクロピラー試験片を作製した. アスペクト比は約 1:3, 角柱状ピラーの一边の長さは約 1-5  $\mu\text{m}$  とした. ダイヤモンドフラットパンチを備えたナノインデントを用いて初期歪速度  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で室温で圧縮試験を行った(図 1b). SEM により変形前後のマイクロピラーを観察し, すべり線の 2 面解析を行いすべり系を同定した.

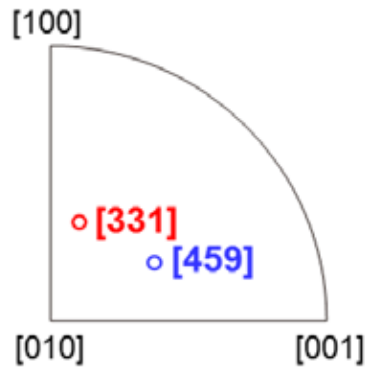


図3 単結晶マイクロピラー圧縮試験の荷重軸方位のステレオ投影図

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1. [331]方位圧縮

図4に[331]方位圧縮における種々のサイズのマイクロピラーの応力-歪曲線を示す。比較的小さいマイクロピラーでは0.5%程度のストレインバーストが見られるのに対して、サイズが大きくなるに連れて、ストレインバーストは不明瞭になる。これは、FCC金属単結晶[2, 3, 7, 13-17]やFe-Zn系金属間化合物単結晶[5]のマイクロピラー圧縮試験でも広く見られる現象である。最初にストレインバーストが現れた時点での応力もしくは0.1%耐力を降伏応力とした(図4中赤矢印)。

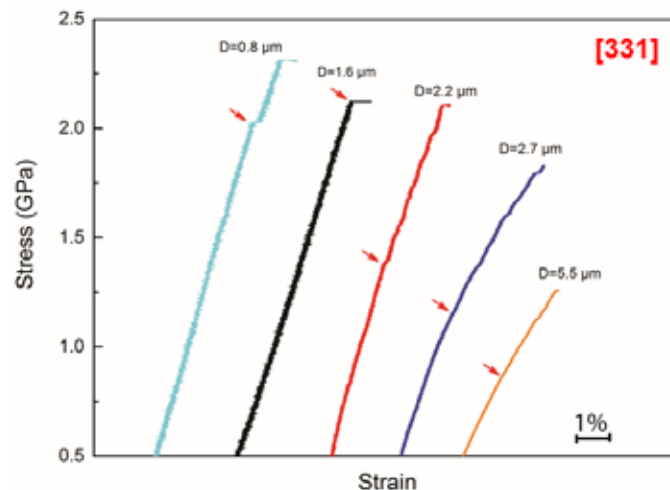


図4 [331]方位圧縮の応力-歪曲線

図5(a-c)に[331]方位マイクロピラーの圧縮後のSEM二次電子像を示す。側面(3635)では段差の大きなすべり線が明瞭に観察されるのに対して(図5b), 側面(01 $\bar{3}$ )ではすべり線は確認できるものの段差は小さい(図5a)。荷重軸方位から観察すると側面(01 $\bar{3}$ )に含ま

れる方向にのみすべりが生じていることが明確にわかる(図 5c, 黄色矢印). ステレオ解析の結果(図 5d-f), すべり面は(010)面であり, すべり方向は側面(01 $\bar{3}$ )に含まれる[100]方位であることがわかった. よって[331]方位では(010)[100]すべりが活動する. このすべり系は, 第2節で単純なパイエルス-ナバロモデルを仮定して予測されたすべり系のうち, 2番目に容易なすべり系である.

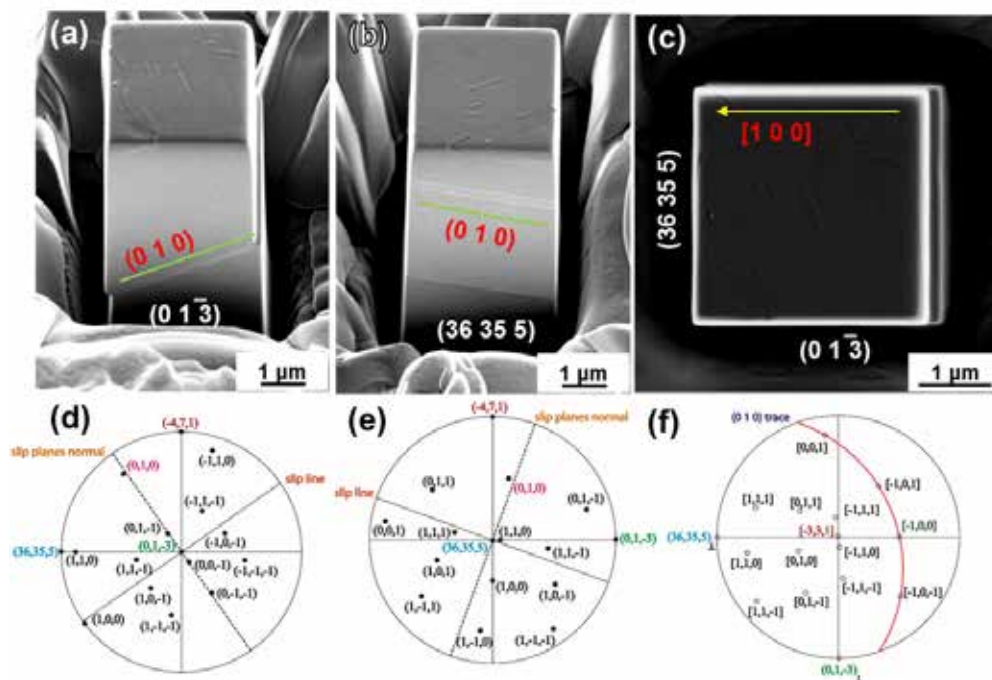


図 5 [331]方位マイクロピラーの圧縮後の(a-c) SEM 二次電子像および(d,e)側面と (f)荷重軸方位のステレオ解析図

図 4 で求めた降伏応力および[331]方位における(010)[100]すべりのシュミット因子 0.466 を用いて臨界分解剪断応力(CRSS)を計算し, マイクロピラーサイズに対してプロットしたものを図 6 に示す. マイクロピラーサイズの減少に伴い, CRSS は増加している. 多くの FCC や BCC 金属, 金属間化合物において見られる CRSS のべき乗則サイズ依存性[2, 3, 5, 6, 13-19]を仮定しべき乗曲線近似すると, べき指数(傾き: $n$ )は-0.349と求まった. この値は, BCC 金属におけるべき指数( $\sim 0.2 < n < \sim 0.5$ )[18, 19]に相当する. FCC, BCC 金属やその他化合物において, CRSS のべき乗則サイズ依存性を 20-30  $\mu\text{m}$  まで外挿した値がバルク単結晶の CRSS 値に相当することが知られている[2, 3, 5, 13, 14]. 同様の方法を用いると, (010)[100]すべりのバルク CRSS は 262-303 MPa と見積もられた.

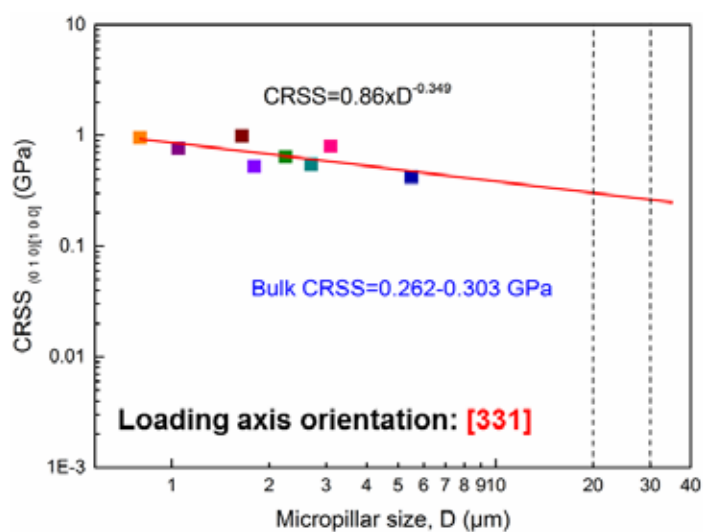


図6 [331]方位圧縮のCRSSのピラーサイズ依存性

#### 4.2. 各すべり系が活動する荷重軸方位領域

(010)[100]すべり系に加えて(001)<110>すべり系が活動することを確認した(非掲載)。(010)[100]および(001)<110>すべり系のCRSS値を用いて、それぞれのすべり系が活動する荷重軸方位領域を、図7のステレオ投影標準三角形に示す。(010)[100]すべり系については広い範囲で、実際にそれが活動することを確認しているが、(001)<110>すべり系については、例えば[101]方位近辺などでの活動を確認できていない。また、[100]、[010]および[001]方位近辺での圧縮試験を行い、他のすべり系の活動の有無を確認する必要がある。

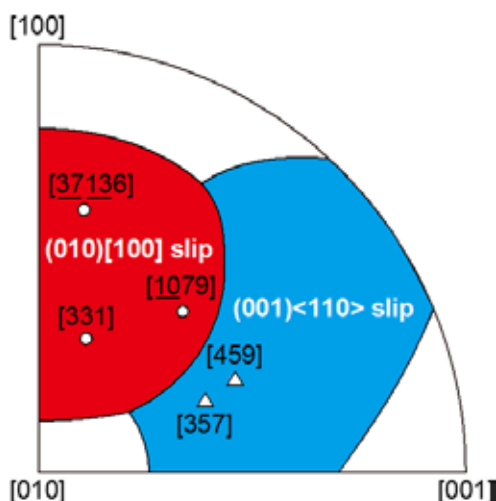


図7 (010)[100]および(001)<110>すべり系が活動する荷重軸方位のステレオ投影標準三角形

#### 5. まとめ

パーライトを構成する脆性セメンタイト相単結晶のマイクロピラー圧縮試験を行い、活

動すべり系およびその CRSS のピラーサイズ依存性を調査した。脆性的であると考えられているのにも関わらず、少なくとも(010)[100]および(001)<110>の 2 つのすべり系が室温で活動することを明らかにした。今後、他の方位についてもすべり系の活動を確認すれば、粒界での歪適合性(strain compatibility)に関する von Mises の条件[20]を満たし得るか、ひいては多結晶体において塑性変形が可能であるかを確認し、パーライト変形能について示唆を与えることができると考えている。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたって、公益財団法人 JFE 21 世紀財団より資金援助を受けた。関係者各位に謝意を表する。

## 参考文献

- [1] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix, Exploring specimen size effects in plastic deformation of Ni<sub>3</sub>(Al, Ta), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 753 (2003) 27-32.
- [2] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix, Sample dimensions influence strength and crystal plasticity, Science, 305 (2004) 986-989.
- [3] D.M. Dimiduk, M.D. Uchic, T.A. Parthasarathy, Size-affected single-slip behavior of pure nickel microcrystals, Acta Mater., 53 (2005) 4065-4077.
- [4] N.L. Okamoto, D. Kashioka, M. Inomoto, H. Inui, H. Takebayashi, S. Yamaguchi, Compression deformability of  $\Gamma$  and  $\zeta$  Fe–Zn intermetallics to mitigate detachment of brittle intermetallic coating of galvanized steels, Scripta Mater., 69 (2013) 307-310.
- [5] N.L. Okamoto, M. Inomoto, H. Adachi, H. Takebayashi, H. Inui, Micropillar compression deformation of single crystals of the intermetallic compound  $z\text{-FeZn}_{13}$ , Acta Mater., 65 (2014) 229-239.
- [6] Z.H.M.T. Chen, N.L. Okamoto, M. Demura, H. Inui, Micropillar compression deformation of single crystals of Co<sub>3</sub>(Al,W) with the L1<sub>2</sub> structure, Scripta Mater., 121 (2016) 28-31.
- [7] N.L. Okamoto, S. Fujimoto, Y. Kambara, M. Kawamura, Z.M.T. Chen, H. Matsunoshita, K. Tanaka, H. Inui, E.P. George, Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, Sci. Rep., 6 (2016) 35863.
- [8] F. Ostlund, K. Rzepiejewska-Malyska, K. Leifer, L.M. Hale, Y.Y. Tang, R. Ballarini, W.W. Gerberich, J. Michler, Brittle-to-Ductile Transition in Uniaxial Compression of Silicon Pillars at Room Temperature, Adv. Funct. Mater., 19 (2009) 2439-2444.



- [9] I.G. Wood, L. Vocadlo, K.S. Knight, D.P. Dobson, W.G. Marshall, G.D. Price, J. Brodholt, Thermal expansion and crystal structure of cementite,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction, *J. Appl. Crystallogr.*, 37 (2004) 82-90.
- [10] F.H. Herbstein, J. Smuts, Comparison of X-Ray + Neutron-Diffraction Refinements of Structure of Cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$ , *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 1331-&.
- [11] R. Peierls, The size of a dislocation, *Proc. Phys. Soc.*, 52 (1940) 34-37.
- [12] F.R.N. Nabarro, Dislocations in a Simple Cubic Lattice, *Proc. Phys. Soc.*, 59 (1947) 256-272.
- [13] J.R. Greer, J.T.M. De Hosson, Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect, *Prog. Mater. Sci.*, 56 (2011) 654-724.
- [14] M.D. Uchic, P.A. Shade, D.M. Dimiduk, Plasticity of micrometer-scale single crystals in compression, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 39 (2009) 361-386.
- [15] A.T. Jennings, M.J. Burek, J.R. Greer, Microstructure versus size: Mechanical properties of electroplated single crystalline Cu nanopillars, *Phys. Rev. Lett.*, 104 (2010) 135503.
- [16] J.R. Greer, W.C. Oliver, W.D. Nix, Size dependence of mechanical properties of gold at the micron scale in the absence of strain gradients, *Acta Mater.*, 53 (2005) 1821-1830.
- [17] D. Kiener, C. Motz, T. Schoberl, M. Jenko, G. Dehm, Determination of mechanical properties of copper at the micron scale, *Adv. Eng. Mater.*, 8 (2006) 1119-1125.
- [18] S. Brinckmann, J.Y. Kim, J.R. Greer, Fundamental differences in mechanical behavior between two types of crystals at the nanoscale, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 155502.
- [19] A.S. Schneider, D. Kaufmann, B.G. Clark, C.P. Frick, P.A. Gruber, R. Monig, O. Kraft, E. Arzt, Correlation between critical temperature and strength of small-scale bcc pillars, *Phys. Rev. Lett.*, 103 (2009) 105501.
- [20] R. von Mises, Mechanics of the ductile form changes of crystals, *Z. Angew. Math. Mech.*, 8 (1928) 161-185.