

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	冷延複合組織型高強度鋼板の高延性化のための二相域焼鈍プロセスによる組織制御
Title(English)	
著者(和文)	中垣内達也
Author(English)	Tatsuya Nakagaito
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12096号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:寺田 芳弘,尾中 晋,木村 好里,稲邑 朋也,中田 伸生
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12096号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和3年度 博士論文

冷延複合組織型高強度鋼板の高延性化のための
二相域焼鈍プロセスによる組織制御

東京工業大学 物質理工学院

材料系 材料コース

中垣内 達也

目次

第 1 章 緒論	1
1-1 高成形性高強度鋼板のニーズ	2
1-2 鋼板の高強度化手法と複合組織強化鋼板における高延性化機構	3
1-3 冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の製造方法	4
1-4 冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の高延性化の指針	5
1-5 本研究の目的と論文の構成	7
参考文献	9
第 2 章 二相域焼鈍時における溶質元素の分配と焼鈍冷却時の組織制御	16
2-1 緒言	17
2-2 実験方法	18
2-3 実験結果	19
2-3-1 二相域焼鈍時の逆変態および溶質元素の分配	19
2-3-2 二相域焼鈍後のフェライト変態	21
2-4 考察	22
2-4-1 二相域焼鈍時の逆変態および溶質元素分配の 計算シミュレーション	22
2-4-2 二相域焼鈍後のフェライトの変態モード	26
2-5 結言	28
参考文献	30
第 3 章 冷延 DP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの性状の影響	54
3-1 緒言	55

3-2	実験方法	55
3-3	実験結果	56
3-3-1	引張特性とマイクロ組織	57
3-3-2	ナノ硬度	60
3-3-3	引張変形時の組織変化	61
3-4	考察	62
3-4-1	加工硬化挙動に及ぼすフェライトの影響	62
3-4-2	ボイド生成および局部延性に及ぼすフェライトの影響	65
3-5	結言	67
	参考文献	69
第4章 冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの加工硬化の影響		90
4-1	緒言	91
4-2	実験方法	91
4-3	実験結果	93
4-3-1	引張特性とマイクロ組織	93
4-3-2	残留オーステナイトの加工誘起変態挙動	95
4-3-3	フェライトの加工硬化挙動	96
4-4	考察	97
4-4-1	延性に及ぼす残留オーステナイトの安定性の影響	97
4-4-2	フェライトの加工硬化挙動に及ぼす Si および Al の影響	99
4-5	結言	100
	参考文献	102

第 5 章 冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼす二相域焼鈍時の	
溶質元素分配の影響	118
5-1 緒言	119
5-2 実験方法	120
5-3 実験結果および考察	121
5-3-1 残留オーステナイトの生成挙動に及ぼす二相域焼鈍時の	
溶質元素分配の影響	121
5-3-2 残留オーステナイトによる延性向上効果に及ぼす二相域焼鈍時の	
溶質元素分配の影響	127
5-4 結言	128
参考文献	130
第 6 章 冷延低合金 TRIP 鋼板の残留オーステナイト形成に及ぼす	
初期オーステナイト粒径の影響	147
6-1 緒言	148
6-2 実験方法	148
6-3 実験結果	149
6-3-1 オーステンパー処理に伴う残留オーステナイトの生成挙動	150
6-3-2 初期オーステナイト粒径による残留オーステナイト	
生成挙動の変化	151
6-4 考察	152
6-4-1 ベイナイト変態速度に及ぼす初期オーステナイト粒径の影響	152
6-4-2 オーステナイトの微細化による安定化効果	154
6-5 結言	155

参考文献	156
第7章 二相域焼鈍プロセスによる組織制御を活用した 冷延複合組織型高強度鋼板の開発と製造プロセスへの応用	171
7-1 緒言	172
7-2 超急速冷却 CAL プロセスによる高延性型高強度冷延鋼板の開発	173
7-3 Si を積極活用した高延性型高強度 GA 鋼板の開発	174
7-4 高加工性高強度鋼板のシリーズ化による自動車への適用拡大	174
7-5 結言	175
参考文献	176
第8章 結論	184
謝辞	188

第 1 章

緒論

1-1 高成形性高強度鋼板のニーズ

近年、環境問題に対応する自動車の二酸化炭素（CO₂）排出規制や、乗員保護を目的とした自動車の衝突規制はより厳しくなる傾向にある。自動車の燃費規制は1970年代のオイルショック期に端を発し、日本では1979年に「エネルギーの使用合理化に関する法律」（いわゆる省エネ法）に基づいてガソリン乗用車の燃費基準が策定された。さらに、1997年に気候変動枠組み条約に関する京都議定書が採択されたことを受けて、欧州では1998年に欧州連合（EU: European Union）と欧州自動車工業会（ACEA: Association des Constructeurs Europeens d'Automobiles）の間で自動車からのCO₂排出量に関する自主規制の合意が行われた [1]。2008年にEU委員会において、2015年までに企業別の平均のCO₂排出量を130g/km以下とし、それを守れなかった企業に罰則を設ける規制導入に踏み切った。さらに、2021年には95g/kmまで規制が強化され [2]、日本および米国も今後これらの基準に追随することが見込まれることから、各自動車メーカーにおいて燃費向上によるCO₂排出量の低減が急務となっている。

一方、自動車の衝突安全について、日本において1993年に改訂された道路運送車両の保安基準により、1994年以降の新型車にフルラップ全面衝突試験が義務付けられた。その後、オフセット前面衝突試験や側面衝突試験、後面衝突試験などの新たな評価も導入された。さらに、消費者情報としてより厳しい条件での衝突性能を公表することで、法規以上の安全性能をメーカー同士で競わせることを目的に、1979年にアメリカにおいて新車アセスメントプログラム（NCAP: New Car Assessment Programme）が導入された。その後、同様な新車アセスメントプログラムが1992年にオーストラリア（ANCAP）、1995年に日本（JNCAP）、1997年に欧州（Euro NCAP）でも導入され [3]、現在では各自動車メーカーがNCAPで安全性能を競うようになっている。

上記のような環境問題への対応と衝突安全性を両立するために、自動車メーカーにおいて高強度鋼板を車体骨格に適用する動きが加速している。自動車の衝突安全性向上には、自動車の骨格部品に使用されている鋼板の板厚を厚くする、あるいは鋼板の強度を上げる必要がある。一方、鋼板の板厚を厚くすると車体重量が増加し燃費が低下することから、自動車メーカーでは使用する鋼板を高強度化しつつ薄肉化することにより、衝突安全性の向上と車体の軽量化による燃費の向上を志向している。しかし、一般に鋼板の高強度化により伸びが低下

し、プレス成形性の低下を招くことが問題となる。このような問題に対して、優れた成形性を有する高強度鋼板が自動車メーカーより求められている。

1-2 鋼板の高強度化手法と複合組織強化鋼板における高延性化機構

鋼板の高強度化には、固溶強化、粒子分散強化（析出強化）、結晶粒微細化強化（粒界強化）および変態組織強化が用いられる。引張強度が 440MPa 級までは極低炭素鋼あるいは低炭素鋼にシリコン (Si)、マンガン (Mn)、リン (P) などを添加した固溶強化により強度が得られる。それ以上の強度レベルを得るためには固溶強化のみでは不十分であり、粒子分散強化や変態組織強化を活用する必要がある。変態組織強化では Si, Mn, クロム (Cr)、モリブデン (Mo) などの添加により鋼の焼入れ性を高め、最終熱処理工程における制御冷却によりマルテンサイトやベイナイトなどの硬質相を生成させる。変態組織強化を活用した代表的な高強度鋼板として、軟質なフェライトにマルテンサイトを分散させた DP (Dual Phase) 鋼板や、残留オーステナイトを含む低合金 TRIP (Transformation Induced Plasticity) 鋼板がある。このような複合組織を有する DP 鋼板や低合金 TRIP 鋼板は、高強度で高い延性を示す。DP 鋼板ではフェライト中にマルテンサイトを微細分散させることで、変形時に高い加工硬化率を示す [4-9]。引張り変形時のネッキングの開始条件について、以下に説明する。断面積 A の試料に真応力 σ が作用したとき、局所的に変形が生じ長さ L の領域のみが $L+dL$ ($dL > 0$) に変形し、断面積が $A+dA$ ($dA < 0$) に減少したとする。一方、加工硬化によりこの領域の変形応力が $\sigma+d\sigma$ ($d\sigma > 0$) へ増加したとすると、ネッキングの開始条件は以下のようなになる。

$$(\sigma + d\sigma)(A + dA) \leq \sigma A \quad (1.1)$$

ここで、(1.1) 式を変形すると (1.2) 式が得られる。

$$A d\sigma + \sigma dA \leq 0 \quad (1.2)$$

また、体積一定条件および真ひずみの定義より (1.3) 式が得られる。

$$-dA / A = dL / L = d\epsilon \quad (1.3)$$

ここで、 L は局所的な変形領域の長さ、 ϵ は真ひずみである。(1.2) 式および (1.3) 式よりネッキングの開始条件は (1.4) 式のようになり、このような条件を塑性不安定 (Plastic Instability) 条件と称する[10,11]。

$$d\sigma / d\epsilon \leq \sigma \quad (1.4)$$

(1.4) 式の左辺は加工硬化率であり、加工硬化率の増加によりネッキングの開始が抑制され延性が向上する。このように、DP 鋼板における変形時の高い加工硬化率が高延性化に寄与する。

一方、低合金 TRIP 鋼板では、Fig. 1.1 に模式的に示すように、変形によりひずみが増加することで、室温において準安定な残留オーステナイトがマルテンサイトに変態し、変態誘起塑性 (TRIP: Transformation Induced Plasticity) 効果 [12,13] を生じる。このため、ひずみが増大しても加工硬化率の低下が抑制され、DP 鋼板よりも高い延性が得られる [14-21]。

1-3 冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の製造方法

薄鋼板の製造プロセスについて、以下に説明する。製鋼工程で所定の成分調整を行った後、250 mm 程度の厚さに铸造されたスラブをオーステナイト単相域まで加熱し、その後、熱間圧延、冷却、巻取り処理を行い熱延コイルとする。熱延鋼板は、熱延まま、あるいは熱延後に酸洗処理を行ったものが最終製品となる。冷延鋼板は、熱延鋼板を酸洗した後に所定の厚さまで冷間圧延し、連続焼鈍工程を経て最終製品となる。自動車用骨格部品には、車体軽量化の観点から、主に板厚 1-2 mm 程度の冷延鋼板が多く用いられている。冷延鋼板では、上記の連続焼鈍工程において熱履歴を制御することで、所定の特性を得るための鋼板組織が作り込まれる。

冷延 DP 鋼板と冷延低合金 TRIP 鋼板の連続焼鈍工程における組織制御およびオーステナイト中の炭素 (C) 濃度の変化について、Fig. 1.2 に模式的に示す。冷延 DP 鋼板は、フェライト / オーステナイトの二相域に加熱して保持を行った後、制御冷却によりフェライト分率を調整しつつ、パーライト変態やベイナイト

変態を避けてマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) 以下まで冷却して、フェライトとマルテンサイトの二相組織とすることで製造される。一方、低合金 TRIP 鋼板は、DP 鋼板と同様に二相域に加熱して保持を行った後、冷却してベイナイト変態域で保持するオーステンパー処理を施すことにより製造される。室温でオーステナイトを残留させるためには、連続焼鈍工程においてオーステナイトに C を濃化させ、オーステナイトの M_s 点を室温以下にすることが必要となる。二相域焼鈍時には、その温度での A_3 線に相当する濃度までオーステナイト中に C が濃化し、その後、冷却時のフェライトの生成・成長によりフェライトからオーステナイトに C が排出され、オーステナイトへの C の濃化が進む。さらにその後、オーステンパー処理によりオーステナイトの一部をベイナイトに変態させることで、ベイナイトから未変態オーステナイトに C が排出され、オーステナイト中の C 濃度がさらに増加する。通常の炭素鋼ではベイナイト変態時に炭化物が生成するが、低合金 TRIP 鋼板では Si やアルミニウム (Al) を多量に添加してベイナイト変態時の炭化物の生成を抑制することにより、未変態オーステナイトへの C の濃化が促進され [15,17,20]、室温においてオーステナイトが残留する。

1-4 冷延DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の高延性化の指針

Fig. 1.3 に、冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の強度および伸びに影響を及ぼす組織因子について整理して示す。硬質相であるマルテンサイトおよびベイナイトが主に鋼板の強度に貢献し、これらの相の体積率を必要量確保することで目標の鋼板強度が得られる。一方、母相である軟質なフェライトが複合組織鋼板の延性を担う。高強度化のためにマルテンサイトやベイナイトの体積率を増加するとフェライトの体積率が減少するため伸びが低下し、引張強度 (TS : Tensile Strength) と全伸び ($T.El$: Total Elongation) はトレードオフの関係となる。強度-伸びバランスを向上させるためには、目標の鋼板強度を確保しつつ、母相であるフェライトによる延性向上の効果を高めることが必要となる。DP 鋼板に Si を添加することにより鋼板の伸びが増加することが報告されているが [22-25]、これはフェライト中の C 濃度の低下によるフェライト自体の延性向上などで説明されている。

一方、冷延低合金 TRIP 鋼板に含まれる残留オーステナイトは、TRIP効果によ

り延性の向上に有効に働く。松村ら [15] は、0.4mass% C–1.5mass% Si–0.8mass% Mn 鋼を用いて、二相域焼鈍あるいはオーステナイト単相域焼鈍後に種々の冷却速度で 400 °C まで冷却してオーステンパー処理を施した冷延低合金 TRIP 鋼板において、鋼板の延性に及ぼす残留オーステナイトの影響を調査し、以下の結果を報告している。残留オーステナイトの増加により、延性の指標となる TS と $T.EI$ の積が増加する。さらに、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が高いほど残留オーステナイトのひずみに対する安定性が高くなり、引張変形の高ひずみ域で TRIP 効果が得られることで、残留オーステナイトによる延性向上の効果が大きくなる。その他、残留オーステナイトの安定性に及ぼす因子として、残留オーステナイトの形態、存在位置および結晶方位などが影響を及ぼすことも報告されている [26–30]。このように、冷延低合金 TRIP 鋼板の延性の向上には、安定な残留オーステナイトを増加させることが重要となる。

冷延低合金 TRIP 鋼板の残留オーステナイトの体積率や、残留オーステナイトの安定性に及ぼす製造因子の影響について、種々の研究が行われている [15,31–37]。松村ら [34] は、0.4mass% C–(1.2–2.0)mass% Si–1.2mass% Mn 鋼の冷間圧延材を用いて、二相域焼鈍後にオーステンパー処理を施した時の残留オーステナイトの生成挙動に及ぼすオーステンパー処理条件の影響について調査し、残留オーステナイト体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度は共にオーステンパー時間に対して極大を示して増減し、350–450 °C の温度範囲では温度が高いほど残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が極大を示す時間が短時間側に移行し、極大値が低下することを報告している。これは、オーステンパー処理時にベイナイトから排出された C が未変態オーステナイトに濃化する一方、過度に長時間のオーステンパー処理を行うと、オーステナイト中の C 濃度が高くなり過ぎ、オーステナイト中で炭化物の析出が生じるためと説明されている。また、二相域焼鈍およびその後の冷却時にフェライトを多く生成させることで、未変態オーステナイトへの C の濃化が促進し、残留オーステナイトの体積率が増加することも報告されている [15]。熱処理前の組織の影響についても検討されており、冷間圧延前の組織がフェライト+セメンタイト組織とフェライト+パーライト組織では、同じ焼鈍条件において後者の方が残留オーステナイトが多く生成することも報告されている [35,36]。

冷延 DP 鋼板や冷延低合金 TRIP 鋼板の製造プロセスである二相域焼鈍およ

びその後の冷却時には、逆変態によるオーステナイトの生成やオーステナイトからのフェライトの生成と合わせて、フェライトとオーステナイトへの溶質元素の分配が生じる [38–41]。Fe–C–X 系合金 (X は置換型溶質元素) の拡散変態挙動に対して、パラ平衡理論や局所平衡理論などが提唱されているが [42–46]、二相域焼鈍時の溶質元素の分配を考慮した解析はこれまでほとんど行われていない。連続焼鈍プロセスでは焼鈍炉のライン長や通板速度の制約などから、上記の相変態や溶質元素の分配は平衡状態に到達する前の非平衡での挙動となり、連続焼鈍プロセスでの組織制御が複雑なものとなっている。したがって、連続焼鈍プロセスで製造される冷延複合組織鋼板の組織や機械的特性を精密に制御するためには、二相域焼鈍やその後の冷却時の相変態や溶質元素の分配挙動を速度論的に定量把握することが重要となる。

1-5 本研究の目的と論文の構成

本研究では冷延複合組織高強度鋼板の代表として、冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板を対象に、高い延性を安定的に確保するための連続焼鈍工程における組織制御を明らかにすることを目的に検討を行った。鋼板の延性向上について、母相であるフェライトによる延性向上の効果を高めること、および低合金 TRIP 鋼板においては安定性の高い残留オーステナイトを多量に確保することを指針とした。特に、従来の検討において十分に明らかにされてこなかったフェライト / オーステナイト二相域焼鈍時の溶質元素の分配挙動を、新たに開発した高精度 FE-EPMA (Field Emission Electron Probe Micro Analyzer) 技術を活用して定量的に把握し、それが冷却時のフェライトおよび残留オーステナイトの生成や鋼の機械的特性に及ぼす影響に着目して検討を行った。本研究における各章の構成を Fig. 1.4 に示す。

第 2 章では、冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の両鋼板に共通する組織形成として、二相域焼鈍で溶質元素の分配が生じた後の冷却時のフェライトの生成を、C を含む溶質元素の分布から二次元的に可視化し、フェライト変態の局所平衡理論に基づいた解釈を示す。冷延複合組織高強度鋼板の延性に寄与する相として、第 3 章および第 4 章ではフェライト、第 5 章および第 6 章では残留オーステナイトに着目し、以下のようにそれら両相の生成挙動および機械的特性に及ぼす影響について検討を行う。第 3 章では、第 2 章での検討をもとに

二相域焼鈍時に生成する焼鈍フェライトと、その後の冷却時に生成する変態フェライトが、DP 鋼板の延性に及ぼす影響について調査する。第 4 章では、フェライトの加工硬化への影響が異なる Si および Al をそれぞれ添加した低合金 TRIP 鋼板の機械的特性を調査し、低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの加工硬化の影響について検討する。第 5 章では、第 2 章で検討した二相域焼鈍時の溶質元素の分配がオーステンパー処理時のベイナイト変態挙動に及ぼす影響について着目し、多量の残留オーステナイトを生成させて高延性を可能とする熱処理条件について検討する。第 6 章では、残留オーステナイトの生成に及ぼす二相域焼鈍時のオーステナイト粒径の影響について調査し、多量の残留オーステナイトを生成させるための粒径の効果について検討する。第 7 章では、上記の知見を工業的に応用し、商品化された高延性を有する複合組織型高強度鋼板について述べる。第 8 章では、各章で得られた結果のまとめを行う。

参考文献

- [1] N. Okubo: *Netsu Shori*, **54** (2003), 567.
- [2] 西野 浩介: 株式会社三井物産戦略研究所レポート, (2015).
https://www.mitsui.com/mgssi/ja/report/detail/1221218_10674.html
- [3] 自動車産業ポータル MARKLINES, (2017).
https://www.marklines.com/ja/report/rep1657_201712
- [4] R. G. Davies: *Metall. Trans. A*, **9** (1978), 671.
- [5] Y. Tomota and I. Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1147.
- [6] K. Kunishige, N. Nagao and M. Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1177.
- [7] Z. Jiang, Z. Guan and J. Lian: *Mater. Sci. Eng. A*, **190** (1995), 55.
- [8] D. Kondo, K. Kunishige and R. Ueji: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 457.
- [9] K. Hasegawa, Y. Toji, H. Minami, H. Ikeda, T. Morikawa and K. Higashida: *Tetsu-to-Hagané*, **98** (2012), 320.
- [10] J. R. C. Guimaraes and R. J. de Angelis: *Mater. Sci. Eng.*, **13** (1974), 109.
- [11] N. V. Bangrau and A. K. Sachdev: *Metall. Trans. A*, **13** (1982) 1899.
- [12] V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Buch: *Trans. Am. Soc. Met.*, **60** (1967), 252.
- [13] I. Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 429.
- [14] K. Shinoda and T. Yamada: *Netsu Shori*, **20** (1980), 326.
- [15] O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Trans. ISIJ*, **27** (1987), 570.
- [16] C. Chen, H. Era and M. Shimizu: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 437.
- [17] I. Sawai, S. Uchida, Y. Sakuma and O. Kono: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1990), 376.
- [18] K. Sugimoto, M. Misu, M. Kobayashi and S. Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1356.
- [19] Y. Sakuma, O. Matsumura and O. Akisue: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 1348.
- [20] Y. Sakuma, O. Matsumura and H. Takechi: *Metall. Trans. A*, **22** (1991), 489.
- [21] K. Sugimoto, N. Usui, M. Kobayashi and S. Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 570.
- [22] R. G. Davies: *Formable HSLA and Dual Phase Steels*, A. T. Davenport, Chicago, (1977), 25.
- [23] H. Shirasawa, H. Kobayashi and J. Jizaimaru: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 2208.

- [24] H. Shirasawa, Y. Tanaka, M. Miyahara and Y. Baba: *Trans. ISIJ*, **26** (1986), 310.
- [25] K. Takada, K. Kunishige and R. Ueji: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 305.
- [26] K. Sugimoto, M. Misu, M. Kobayashi and H. Shirasawa: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1356.
- [27] S. Hashimoto, T. Kashima, S. Ikeda and K. Sugimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 400.
- [28] H. Matsuda, H. Noro, Y. Nagataki and Y. Hosoya: *Mater. Sci. Forum*, 638-642 (2010), 3374.
- [29] R. Blonde, E. Jimenes-Melero, L. Zhao, J. P. Wright, E. Bruck, S. van der Zwaag and N. H. van Dijk: *Acta Mater.*, **60** (2012), 565.
- [30] G. K. Tirumalasetty, M. A. van huis, C. Kwakernaak, J. Sietsma, W. G. Sloof and H. W. Zandbergen: *Acta Mater.*, **60** (2012), 1311.
- [31] R. L. Houillier, G. Begin and A. Dube: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2645
- [32] B. P. J. Sandvik: *Metall. Trans. A*, **13** (1982), 777.
- [33] I. Sawai and S. Uchida: *Netsu Shori*, **30** (1990) 27.
- [34] O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1304.
- [35] H. C. Chen, K. Tomokiyo, H. Era and M. Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 626.
- [36] T. Kashima, T. Yuri, K. Sugimoto and S. Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 609.
- [37] H. Dannoshita, T. Ogawa, K. Maruoka and K. Ushioda: *Mater. Trans.*, **60** (2019), 165.
- [38] S. Sun and M. Pugh: *Mater. Sci. Eng. A*, **276** (2000), 167.
- [39] A. Nouri, H. Saghafian and S. Kheirandish: *J. Iron Steel Res. Int.*, **17** (2010), 44.
- [40] N. Pussegoda, W. R. Tyson, P. Wycliffe and G. R. Purdy: *Metall. Trans. A*, **15** (1984), 1499.
- [41] Y. Toji, T. Yamashita, K. Nakajima, K. Okuda, H. Matsuda, K. Hasegawa and K. Seto: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 818.
- [42] M. Hillert: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 5.
- [43] J. B. Gilmour, G. R. Purdy and J. S. Kirkaldy: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 3213.
- [44] H. I. Aaronson and H. A. Domian: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), 781.
- [45] C. Atkinson, T. Akbay and R. C. Reed: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 2013.

[46] H. Guo, G. R. Purdy, M. Enomoto and H. I. Aaronson: *Metall. Mater. Trans. A*,
37A (2006), 1721.

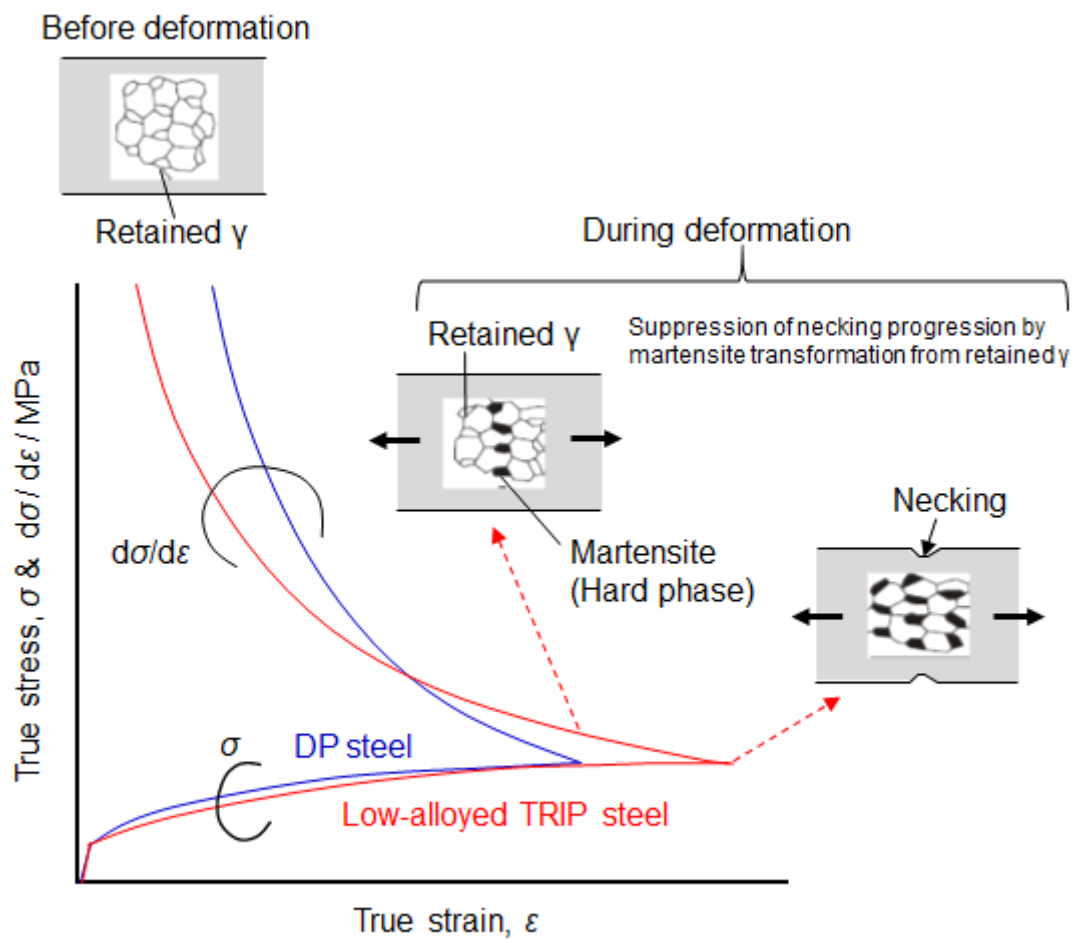


Fig. 1.1. Improvement of ductility due to TRIP effect.

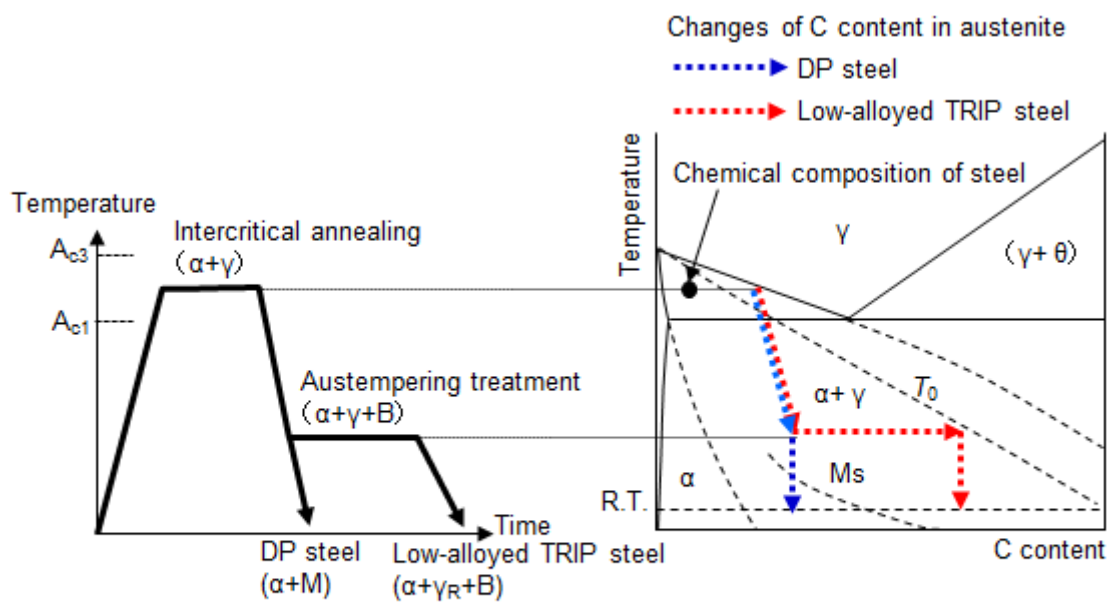
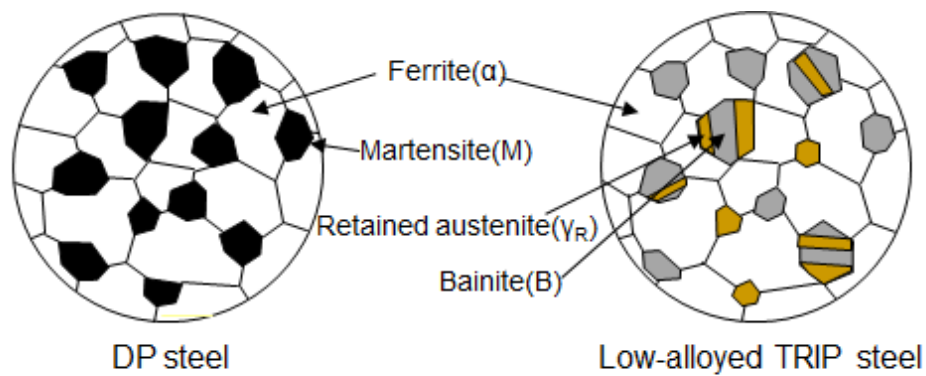


Fig. 1.2. Microstructure control of DP and low-alloyed TRIP steels in continuous annealing process.



Mechanical properties	Steels	Microstructure	Influencing factors
Strength	DP steel	Martensite	<ul style="list-style-type: none"> • Volume fraction • Grain size
	Low-alloyed TRIP steel	Bainite Retained austenite	
Elongation	DP steel	Ferrite	<ul style="list-style-type: none"> • Ductility of ferrite (Work hardening of ferrite) • Volume fraction and stability of retained austenite
	Low-alloyed TRIP steel	Ferrite Retained austenite	

Fig. 1.3. Schematic depictions of microstructure and influencing factors of microstructure on mechanical properties of DP and low-alloyed TRIP steels.

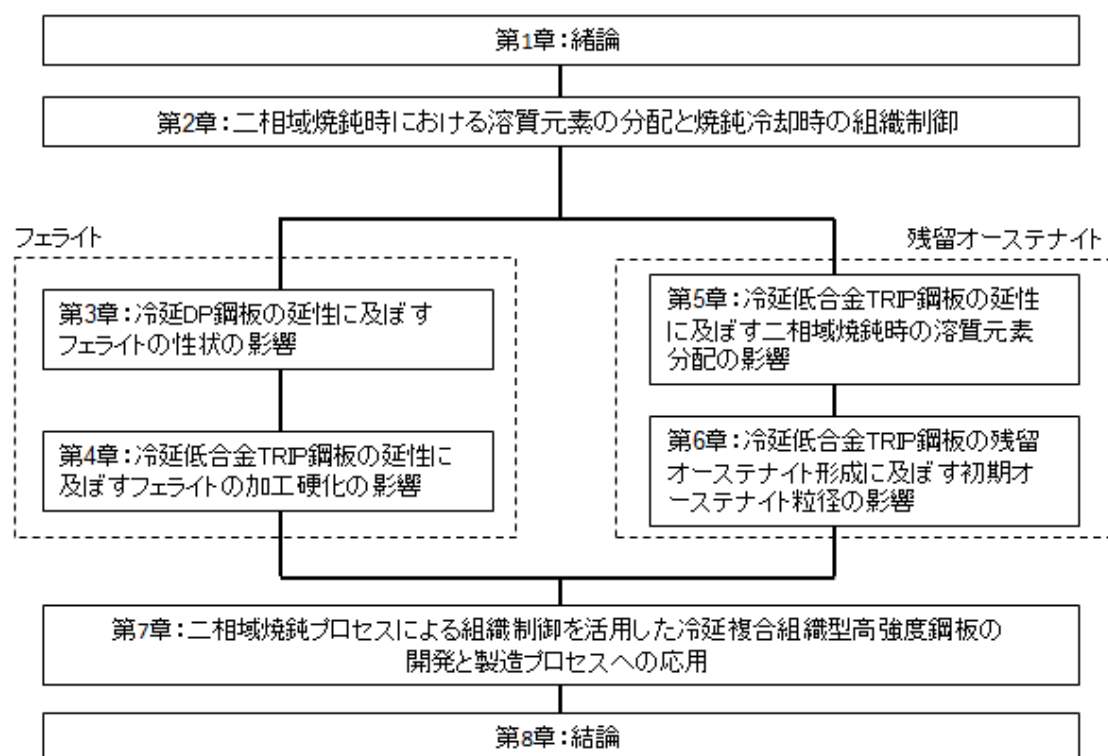


Fig. 1.4. Relationship between chapters in this study.

第 2 章

二相域焼鈍時における溶質元素の分配と 焼鈍冷却時の組織制御

2-1 緒言

冷延 DP 鋼板や冷延低合金 TRIP 鋼板などの冷延複合組織鋼板は、冷間圧延後の連続焼鈍プロセスにおいて、フェライト / オーステナイトの二相域焼鈍とその後の制御冷却により製造される。二相域焼鈍時には逆変態によるオーステナイトの生成や、フェライトとオーステナイトへの溶質元素の分配が生じるが、実際の連続焼鈍プロセスでは焼鈍炉のライン長や通板速度の制約などから、上記の現象は平衡状態に到達する前の非平衡での挙動となり、連続焼鈍プロセスでの組織制御が複雑なものとなっている。したがって、連続焼鈍プロセスで製造される冷延複合組織鋼板の組織や機械的特性を精密に制御するためには、二相域焼鈍時の逆変態や溶質元素の分配挙動を定量的に把握し、冷却時の変態に及ぼす影響を明らかにすることが重要となる。

Speich ら [1] はフェライト+パーライトを初期組織とした鋼の二相域焼鈍時のオーステナイトの生成挙動を調査し、オーステナイトの生成が以下の 3 ステップで進行することを報告している。(1) フェライトとパーライトの界面におけるオーステナイトの生成およびパーライト側へのオーステナイトの急速な成長、(2) パーライト消失後のフェライト側へのオーステナイトのさらなる成長、(3) オーステナイト中の Mn 拡散に律速したフェライトとオーステナイトへの Mn の分配および平衡状態への到達。さらに、田路ら [2] は、二相域焼鈍により Mn がオーステナイトに濃化し、オーステナイトの焼入れ性が向上することで、焼鈍後の空冷時のオーステナイトからのフェライト変態が抑制されることを報告している。上記のような挙動を定量的に把握するためには、溶質元素の分配の定量的な測定が必要となる。Fe-C-X 系合金 (Xは置換型溶質元素) の拡散変態挙動に対して、パラ平衡理論や局所平衡理論などが提唱されているが [3-7]、二相域焼鈍時の溶質元素の分配を考慮した解析はこれまで行われていない。このような溶質元素の分配を定量的に測定することを目的に、電界放出形電子銃を搭載した FE-EPMA を用いた変態挙動の解析が試みられている。その際、相変態やそれに伴う溶質元素の分配は、界面の状態などによって組織内で分布を持って生じることから、局所的な解析ではなく、広い視野での解析が必要となる。さらに元素の分配を評価する上で、Mn や Si のような置換型溶質元素だけでなく、侵入型溶質元素である C の分配も評価することが重要となるが、通常の FE-EPMA 分析では、広範囲の領域での二次元的な測定を行う際、測定時に試料表

面の分析箇所蓄積する炭化水素による汚染（カーボンコンタミネーション）の影響を受け、微量炭素の定量測定は困難であった。

本研究では、カーボンコンタミネーションの大幅な低減を可能とした新しい高精度 FE-EPMA 測定技術 [8,9] を用いて、C を含めた溶質元素分布の定量面分析を行い、二相域焼鈍およびその後の冷却時の変態挙動について調査を行った。さらに、その実験結果をもとに、二相域焼鈍時のオーステナイトの生成および冷却時のフェライト変態について、局所平衡理論に基づいた検討を行った。

2-2 実験方法

供試鋼として Table 2.1 に示す組成の鋼を用いた。なお、表中には Thermo-Calc[®] を用いてオルソ平衡で計算した A_{e1} 点および A_{e3} 点も合わせて示す。 A_{e1} 点はセメンタイトが完全に固溶する温度、すなわちフェライトおよびオーステナイトの二相領域とフェライト、オーステナイトおよびセメンタイトの三相領域の境界温度とした。供試鋼には真空溶解炉で溶製した 50kg の鋼塊を用い、粗圧延にて厚さ 27 mm のスラブとした後、加熱温度 1250 °C、仕上げ圧延温度 900 °C で熱間圧延を施し、600 °C で 1h 保持する巻取り相当の熱処理を行い、板厚 4.0 mm の熱延板を作製した。得られた熱延板の表裏面を板厚 3.2 mm まで研削した後、板厚 1.2 mm まで冷間圧延を行い、次いで塩浴炉を用いて Fig. 2.1 に示す熱処理を施した。パターン A では、焼鈍温度 (T_a) が 800 °C および 740 °C の各条件において、加熱途中の各温度 (T_q) から、または、 T_a で各時間 (t_a) 保持した後、水焼入れを行い、二相域焼鈍時の逆変態挙動および溶質元素の分配について調査を行った。一方、パターン B では、各条件での二相域焼鈍後に 10 °C/s の冷却速度で緩冷却を行い、冷却時の各温度 (T_q) から水焼入れを行うことで、冷却時のフェライト変態挙動に及ぼす二相域焼鈍時の溶質元素の分配の影響について調査を行った。

熱処理により得られた試料に対して、断面組織観察および高精度 FE-EPMA 分析を行った。断面組織観察は、板厚方向に平行な板厚断面（上下が板厚方向）を研磨して、ナイトール（1% 硝酸 + エタノール）で腐食した試料を用いて、走査電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）により行った。さらに、高精度 FE-EPMA 分析により、C、Mn および Si の分布の定量面分析を行った。まず、表面のカーボンコンタミネーションを防ぎながら C の測定を行った後、同一視

野について Mn および Si の測定を行った。C の測定において加速電圧は 7 kV、照射電流は 5 nA とし、続く Mn および Si の測定は S/N 比の観点から加速電圧を 9 kV、照射電流を 10 nA に変更して行った。C 濃度の定量化には純鉄および C 濃度が 0.089 から 0.680 mass% の鋼を標準試料として用いた。Mn および Si の濃度は ZAF 法 [10] により定量化した。カーボンコンタミネーションの抑制のため試料を 100 °C 程度に加熱して測定を行ったが [8]、測定時の C の拡散距離は高精度 FE-EPMA 分析の分解能以下であることから、加熱による C 拡散の影響については考慮せずに検討を行った。

2-3 実験結果

2-3-1 二相域焼鈍時の逆変態および溶質元素の分配

Fig. 2.2 に、供試鋼の熱延板の光学顕微鏡組織を示す。熱延板の組織はフェライトとパーライトからなり、フェライトの平均粒径は約 10 μm である。偏析やバンド状組織の形成は認められず、均一な組織となっており、熱延板での Mn や Si の顕著な偏析は生じていないと考えられる。焼鈍時のオーステナイトの生成挙動に対して、このような初期組織も影響を及ぼすことが報告されているが [11–15]、本研究では冷延鋼板の母板として一般的なフェライト + パーライト組織の熱延板を用いた。

Fig. 2.3 に、パターン A の熱処理において、焼鈍温度 $T_a=800^\circ\text{C}$ のときの加熱途中の各温度 T_q から水焼入れを行った試料、および 800°C で各時間 t_a 保持した後、水焼入れを行った試料の SEM 像を示す。Fig. 2.3(a), (b) および (c) はそれぞれ $T_q=650^\circ\text{C}$, 740°C および 780°C の SEM 像で、Fig. 2.3(d), (e) および (f) はそれぞれ $t_a=1\text{s}$, 90s および 1.8ks の SEM 像である。Fig. 2.3(a) および (b) では母相であるフェライトに球状のセメンタイトが分散した組織で、Fig. 2.3(a) ではフェライト粒は伸展した形状であるのに対して、Fig. 2.3(b) では等軸な形状となっている。等軸な形状のフェライトは再結晶フェライトであり、フェライトの再結晶は 650°C から 740°C の温度域で生じていることが分かる。Fig. 2.3(c) ではセメンタイトがほとんど消失し、再結晶フェライトの粒界に沿ってマルテンサイトが認められる。このような水焼入れ後のマルテンサイトは熱処理時のオーステナイトに相当する。本章では、水冷した試料の SEM 像で観察されたマルテ

ンサイトの体積率および分散状態を、熱処理時のオーステナイトのものと同等として検討を行った。Fig. 2.3(b) および (c) より、フェライトからオーステナイトへの逆変態は、740°C から 780°C の温度域で開始することが分かる。さらに、Fig. 2.3(d), (e) および (f) から分かるように、800°C での保持時間の増加に伴いオーステナイトの体積率が増加する。

Fig. 2.4 に、パターンA の熱処理において、焼鈍温度 $T_a=740^\circ\text{C}$ で各時間 t_a 保持した後、水焼入れを行った試料の SEM 像を示す。Fig. 2.4(a)–(f) はそれぞれ $t_a=1\text{s}$, 90s, 300s, 900s, 3.6ks および 14.4ks の SEM 像である。Fig. 2.4(a) では、再結晶フェライトと球状セメンタイトからなる組織となっている。Fig. 2.4(b) ではフェライト粒界にオーステナイトが認められ、Fig. 2.4(e) においてセメンタイトが完全に消失する。焼鈍時間の増加に伴いセメンタイトが減少し、オーステナイト体積率が増加する。

Fig. 2.5 に、焼鈍温度 $T_a=800^\circ\text{C}$ および 740°C での焼鈍時間とオーステナイト体積率との関係を示す。図中には、Thermo-Calc を用いてオルソ平衡で計算したオーステナイトの体積率も破線で示す。焼鈍温度が 800°C および 740°C のいずれの場合においても、焼鈍時間の増加に伴いオーステナイト体積率が増加した後、飽和する傾向を示し、 740°C に対して 800°C の方が到達するオーステナイト体積率が高い。計算で求めた各温度における平衡状態でのオーステナイト体積率は、 800°C で約 0.60、 740°C では約 0.35 であり、 800°C で 1.8 ks および 740°C で 14.4 ks の焼鈍を行うことで、ほぼ平衡状態に近いオーステナイト体積率となっていることが分かる。

Fig. 2.6 に、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8\text{ks}$ の条件で熱処理した後、水焼入れを行った試料について SEM 観察を行った後、同じ視野について高精度 FE-EPMA 分析を行った結果を示す。Fig. 2.6(a) は SEM 像で、Fig. 2.6(b), (c) および (d) はそれぞれ C, Mn および Si 濃度の二次元マッピングである。高精度 FE-EPMA 分析により求めた二次元マッピングの各元素の濃度 (mass%) と色の関係を、各図の右下のカラーバーにより示す。C および Mn 濃度が高い領域はオーステナイトに相当し、Si 濃度が高い領域がフェライトに相当する。これは、二相域焼鈍により、C および Mn がオーステナイトに濃化し、Si がフェライトに濃化することによる。オーステナイト中の C 濃度とフェライト中の Si 濃度の分布は小さいのに対して、オーステナイト中の Mn 濃度は結晶粒の中央付近に対して粒界付近で高く

なる傾向があり、粒内で 1.4mass% 程度の大きな分布が認められる。これは、オーステナイト中の Mn の拡散が、オーステナイト中の C およびフェライト中の Si の拡散に対して遅いことに起因すると考えられる。

Fig. 2.7 に、 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ks}$ の条件で熱処理した後、水焼入れして得られた試料について、Fig. 2.6 と同様に SEM 観察および高精度 FE-EPMA 分析を行った結果を示す。Fig. 2.6 と同様に、C および Si はそれぞれオーステナイトおよびフェライト中に均一に濃化し、オーステナイトへの Mn 濃化は不均一に生じる。オーステナイト粒内の Mn 濃度の分布は約 1.0mass% と、 $T_a=800^\circ\text{C}$ に対して小さくなる。

Fig. 2.8 に、焼鈍時間の増加に伴うオーステナイト中の各元素の平均濃度の変化を示す。各元素の分布から求めた標準偏差をエラーバーで示している。合わせて、Thermo-Calc により計算で求めたオーステナイト中の Mn および Si 濃度も破線で図中に示す。焼鈍時間の増加に伴い Mn 濃度が増加し、C および Si 濃度は減少する。Mn および Si 濃度は共に焼鈍時間の増加により平衡濃度に近づき、到達する Mn 濃度は $T_a=800^\circ\text{C}$ に対して $T_a=740^\circ\text{C}$ の方が高くなる。 $T_a=740^\circ\text{C}$ におけるフェライトとオーステナイトとの Mn の分配比は約 1.9 となり、Si よりも顕著な分配が生じる。

2-3-2 二相域焼鈍後のフェライト変態

二相域焼鈍後の緩冷却時のフェライト変態挙動に及ぼす溶質元素の分配の影響について、パターンBの熱処理条件で調査を行った。ここで、溶質元素の分配の状態を大きく変化させることを目的に、二相域焼鈍は $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ks}$ および $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ks}$ の 2 条件で行った。Table 2.2 に各条件で焼鈍したときのフェライトおよびオーステナイトの体積率、およびオーステナイト中の C、Mn および Si の平均濃度を整理して示す。

Fig. 2.9 に、 $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ks}$ 、 $T_q=800-400^\circ\text{C}$ の条件で熱処理した試料の SEM 像を示す。ここで、 $T_q=800^\circ\text{C}$ は、緩冷却を行わずに二相域焼鈍後にそのまま水焼入れを行ったものである。全ての SEM 像においてフェライトとマルテンサイトの二相組織となっており、フェライトの体積率は水焼入れ温度の低下に伴い増加する。これは、緩冷却時にオーステナイトからフェライト変態が生じていることを示している。 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ks}$ の焼鈍条件についても同様に、

$T_q=740-400^\circ\text{C}$ で熱処理を行った試料の SEM 像を Fig.2.10 に示す。Fig.2.9 と同様に全ての条件でフェライトとマルテンサイトの二相組織となっているが、水焼入れ温度による組織の変化はほとんど認められない。Fig.2.11 に各焼鈍条件における水焼入れ温度とフェライト体積率の関係を示す。 $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ks}$ の焼鈍条件において、フェライト体積率は $T_q=800^\circ\text{C}$ の 0.35 から水焼入れ温度の低下により増加し、 $T_q=400^\circ\text{C}$ で 0.67 となる。特に、 $700-600^\circ\text{C}$ の温度域において、フェライト体積率の増加が顕著に生じる。一方、 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ks}$ の焼鈍条件では、水焼入れ温度の変化に伴うフェライト体積率の変化はほとんど生じず、全ての条件で 0.67 に近い値となる。

Fig.2.12 に $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ks}$ 、 $T_q=800-400^\circ\text{C}$ の各条件で熱処理した試料の SEM 像、および C, Mn, Si の濃度の二次元マッピングを示す。 $T_q=800^\circ\text{C}$ および 700°C では、オーステナイト中の C およびフェライト中の Si は均一に分布しているのに対して、オーステナイト中の Mn は不均一な分布となっている。水焼入れ温度の低下に伴い、フェライト体積率が増加し、オーステナイト体積率は減少する。 $T_q=600^\circ\text{C}$ および 400°C において、温度の低下に伴う Mn および Si の分布の変化はほとんど認められないのに対して、C の分布が不均一となり、オーステナイト中の C 濃度が $T_q=800^\circ\text{C}$ および 700°C に対して高くなる。 $T_q=400^\circ\text{C}$ においてオーステナイト中の C 濃度は、約 0.30mass% の分布が認められる。Fig.2.12 の (c2) と (c3) および (d2) と (d3) を比べると、C 濃度の高い領域と Mn 濃度の高い領域が必ずしも一致せず、後者の方が広範囲となっていることが分かる。 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ks}$ の焼鈍条件について、同様に $T_q=740^\circ\text{C}$ と $T_q=400^\circ\text{C}$ の SEM 像および C, Mn, Si の濃度の二次元マッピングを比較したものを Fig.2.13 に示す。Fig.2.12 とは異なり、水焼入れ温度による各相の体積率および各溶質元素濃度の分布の明瞭な変化は認められない。これは、この焼鈍条件において緩冷却時のフェライト変態が抑制されていることを意味する。このような Fig.2.12 と Fig.2.13 の差異について、2-4-2 項で考察する。

2.4 考察

2-4-1 二相域焼鈍時の逆変態および溶質元素分配の計算シミュレーション

二相域焼鈍時の逆変態挙動およびフェライトとオーステナイトへの溶質元素

の分配挙動について、DICTRA[®]を用いた計算機シミュレーションを行った。DICTRAは局所平衡を前提として拡散方程式を解くソフトウェアであり、Thermo-Calcと連動して動作するため、Thermo-Calcの熱力学データを使用できる。今回の計算では、熱力学データベースはTCFE7を用い、拡散データベースはMOB2を用いた。二相域焼鈍時の近接するフェライト粒の中央位置の平均距離が約5 μm であったことから、計算に用いたセルは5 μm の矩形形状とした。

$T_a=800^\circ\text{C}$ および 740°C でのシミュレーションを行い、フェライトとオーステナイトの二相組織を初期組織として、時間経過とともにオーステナイトが左側から成長するように設定した。 $T_a=800^\circ\text{C}$ のシミュレーションでは、実験的に求めた 800°C 保持開始時のオーステナイトの平均粒径の 1/2 の値として、初期オーステナイトの厚さを 2 μm で設定した。一方、 $T_a=740^\circ\text{C}$ の実験では、 740°C 到達時にはオーステナイトが認められなかったことから、 $T_a=740^\circ\text{C}$ のシミュレーションでは、 $1\times 10^{-3}\mu\text{m}$ の非常に薄いオーステナイトを初期組織として設定した。初期の元素の分布状態について、Mn および Si 濃度はセル内で均一とし、C は $T_a=800^\circ\text{C}$ のシミュレーションのみフェライトとオーステナイトに分配した条件を設定した。

計算機シミュレーションで求めた $T_a=800^\circ\text{C}$ および 740°C における焼鈍時間とオーステナイト体積率との関係を、実験結果と比較してFig. 2.14 に示す。 $T_a=800^\circ\text{C}$ では、実験結果と計算結果とで良好な相関が認められる。一方、 $T_a=740^\circ\text{C}$ では、実験結果に対して計算結果の方がオーステナイト体積率の増加が短時間で生じている。計算で求めた各条件での C および Mn 濃度のセル内の分布を Fig. 2.15 に示す。Fig. 2.15(a) および (b) は、それぞれ $T_a=800^\circ\text{C}$ における C および Mn 濃度の分布を示し、Fig. 2.15(c) および (d) は、 $T_a=740^\circ\text{C}$ における C および Mn 濃度の分布を示す。各温度での保持により、セルの左側に設定したオーステナイトが時間とともに右側のフェライトの方に成長し、C および Mn はオーステナイトとフェライトに分配する。フェライトおよびオーステナイトの各相内において、C はほぼ均一に分布しているのに対して、Mn については各相内での濃度分布が認められる。オーステナイト粒内における Mn 濃度 (C'_{Mn}) は、オーステナイト/フェライト界面付近において相の内部よりも高い値を示す。オーステナイト内の各位置における C'_{Mn} は保持時間によって変化しないが、保持時間の増加によるオーステナイトの成長に伴い、オーステナイト/フェライト

界面の Mn 濃度 ($C^{\gamma/\alpha}_{\text{Mn}}$) は高くなる。高精度 FE-EPMA 分析での測定結果において、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8\text{ ks}$ の焼鈍条件における $C^{\gamma/\alpha}_{\text{Mn}}$ は約 2.5 mass% と高い値となっていたのに対して、オーステナイト / フェライト界面から離れた位置での C^{γ}_{Mn} は約 1.7 mass% であり、鋼の Mn 組成に近い値となっていた。このように、 $T_a=800^\circ\text{C}$ における計算結果である Fig. 2.15(a) および (b) は実験結果と良好な相関を示す。一方、 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4\text{ ks}$ の焼鈍条件での高精度 FE-EPMA 分析の測定結果では、 C^{γ}_{Mn} はオーステナイト結晶粒の中央付近においても 2.0 mass% 以上の高い値であったのに対して、Fig. 2.15(d) に示す C^{γ}_{Mn} はオーステナイト / フェライト界面から離れた位置において約 1.7 mass% となっている。このように、 $T_a=740^\circ\text{C}$ の条件においては、Mn 濃度の分布が計算結果と実験結果とで乖離した。

Sunら [15] は、二相域焼鈍において Mn はフェライトからオーステナイト / フェライト界面に拡散し、Mn リッチなリムが形成された後、最終的にオーステナイト中の Mn の拡散によりオーステナイト内の Mn 濃度が均一になることを報告している。また、Pussegodara [16] は、 695°C で Mn リッチなリムが形成された後、数時間で Mn がオーステナイト粒の中央部まで拡散することを報告している。彼らは、Mn 濃度の増加および格子欠陥の存在によりオーステナイト中の Mn の拡散係数が高くなり、上記のような短時間で Mn の均一化が生じる可能性を提示している。

Fig. 2.16 に、 $T_a=800^\circ\text{C}$ および 740°C での保持開始初期の状態を確認することを目的に、各温度で短時間保持した後、水焼入れした試料の SEM 像および各元素濃度の二次元マッピングを示す。Fig. 2.16(a) は $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1\text{ s}$, Fig. 2.16(b) は $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=1\text{ s}$, Fig. 2.16(c) は $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=900\text{ s}$ の焼鈍条件の結果である。Fig. 2.16(a) において、C はオーステナイトに濃化しているが、Mn および Si のオーステナイトとフェライトへの分配はほとんど生じていない。Fig. 2.16(b) では、オーステナイトは存在せず、組織はフェライトと球状なセメンタイトからなり、C はセメンタイトが集積している箇所が高くなっている。一方、Mn 濃度は球状のセメンタイトにおける局所的な濃化を除いてほぼ均一に分布している。Fig. 2.16(c) では、オーステナイトが生成し、C および Mn が共にオーステナイトに濃化している。これらの結果から、逆変態の初期において、 $T_a=800^\circ\text{C}$ では非分配でオーステナイトが生成するのに対して、 $T_a=740^\circ\text{C}$ ではオーステナイトが

Mn の分配を伴って生成すると言える。 $T_a=800^\circ\text{C}$ におけるオーステナイトへの Mn の濃化は、過去に多く報告 [15–19] されているように、オーステナイトの生成後の Mn の拡散により生じると考えられる。しかし、 740°C での逆変態初期のオーステナイトへの Mn 濃化は上記の考え方では説明が困難である。

Fig. 2.17 に Fe–1.5 mass% Si–C–Mn 四元系の Fe リッチ側の 740°C における等温断面図を示す。フェライト / オーステナイト二相領域は、局所平衡モデルの考え方に基づいて、不分配局所平衡 (NPLE: Negligible Partitioning Local Equilibrium) 領域と分配局所平衡 (PLE: Partitioning Local Equilibrium) 領域とに分けられる [3–7]。 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=1\text{s}$ の焼鈍条件で得られた試料について、FE-EPMA 分析で測定したフェライトの化学組成を Fig. 2.17 に白丸として示す。さらに、DICTRA の計算において、フェライトの初期状態として設定した化学組成を黒丸として合わせて示す。白丸が PLE 領域に入っていることから、フェライトからオーステナイトへの逆変態は PLE モードで Mn の分配を伴い生じることになる。Zhang ら [20] は、ラスマルテンサイトからの逆変態によるオーステナイト生成の速度論的解析および溶質元素の分配についての調査を行い、逆変態の前に Mn および Si がセメンタイトと母相のフェライトに分配することで逆変態が遅延し、オーステナイトの成長が置換型溶質元素の分配を伴って生じることを報告している。本研究においては、 $T_a=740^\circ\text{C}$ でセメンタイトが完全に溶解するのに 900 s 以上の保持時間を要し、逆変態によるオーステナイトの生成とセメンタイトの溶解が同時に生じている。そして、セメンタイトの存在によりフェライト中の C 濃度が低くなり、オーステナイトの生成が PLE モードで進行する。その結果、逆変態の初期からオーステナイトに Mn が濃化し、オーステナイト中の Mn 濃度が結晶粒の中央においても高くなる。

しかし、DICTRA の計算では、セメンタイトの溶解と逆変態によるオーステナイトの成長を同時に扱うのが困難であり、本研究において $T_a=740^\circ\text{C}$ では計算結果と実験結果で乖離が生じた。一方、 $T_a=800^\circ\text{C}$ においては、逆変態の開始前にセメンタイトの溶解が完了することから、逆変態挙動が DICTRA で計算できた。上述のように、セメンタイトの溶解が完了せずフェライト中の C 濃度が低い状態から逆変態が生じる場合、逆変態は PLE モードで進行し、オーステナイトへの Mn の濃化が逆変態の初期から生じる。

2-4-2 二相域焼鈍後のフェライト変態モード

フェライトとオーステナイトの拡散変態の変態モードは、置換型溶質元素のフェライトとオーステナイトへの分配挙動により、パラ平衡（PE: Para-Equilibrium）、PLE および NPLE に分類される。PE モードでは置換型溶質元素である Mn や Si の拡散を伴わず、C の拡散がフェライト / オーステナイト界面の移動を律速する。一方、PLE および NPLE モードでは、フェライト / オーステナイト界面における局所的な平衡を保ちながら、置換型溶質元素の拡散により界面移動が律速される。PLE モードにおいては、C と置換型溶質元素が共にフェライトとオーステナイトに分配するのに対して、NPLE モードでは置換型溶質元素濃度はフェライト / オーステナイト界面においてのみ局所的に変化し、フェライトとオーステナイトへの巨視的な分配は生じず、フェライトとオーステナイト中の置換型溶質元素濃度は一定となる。PLE モードでは拡散速度の遅い置換型溶質元素の分配に律速されフェライト変態が進行することから、PE モードや NPLE モードに対してフェライト変態が顕著に遅延する。

Fig. 2.9 および Fig. 2.12 に示した $T_a = 800^\circ\text{C}$ 、 $t_a = 1.8 \text{ ks}$ における、冷却時の各温度から水焼入れした試料のフェライトとオーステナイトの化学組成を Fig. 2.18 に示す。Fig. 2.18(a), (b), (c) および (d) はそれぞれ $T_q = 800^\circ\text{C}$, 700°C , 600°C および 400°C の結果である。ここで、横軸は C 濃度、縦軸は Mn 濃度であり、 $0.09 \mu\text{m}$ の間隔でフェライトとオーステナイトの複数の結晶粒について高精度 FE-EPMA のライン分析を行って求めた。Si はフェライト安定化元素であり、二相域焼鈍後の緩冷却時のフェライト変態を促進し、さらにセメンタイトの析出を抑制することから、低合金 TRIP 鋼における残留オーステナイトの生成に有効に働く。しかし、2-3-1 項で示したように、二相域焼鈍時の Si のフェライトとオーステナイトへの分配の割合は C や Mn に比べて小さい。したがって、ここでは C と Mn の分配の影響に着目して検討を行った。Fig. 2.18(a) に示す $T_q = 800^\circ\text{C}$ において、C および Mn 濃度は共にオーステナイトよりもフェライトの方が低い。Fig. 2.18(b) に示す $T_q = 700^\circ\text{C}$ では、Mn 濃度の高いフェライトの生成が認められ、オーステナイトについては Mn 濃度は変わらずに C 濃度が高くなっている。Mn 濃度の高いフェライトは、二相域焼鈍後の緩冷却時に生成したと考えられる。以後、二相域焼鈍時に生成するフェライトを焼鈍フェライト、緩冷却時に生成するフェライトを変態フェライトとする。 $T_q = 800^\circ\text{C}$ から $T_q = 400^\circ\text{C}$

まで低下するのに伴い、オーステナイト中の化学組成は Mn 濃度の変化はほとんど生じず、平均 C 濃度は 0.27 から 0.5 mass% に増加した。これは、緩冷却時に Mn の分配は伴わずに、C がオーステナイトに濃化していることを示す。

Fe-1.5 mass% Si-Mn-C 四元系の各温度における等温断面図に、高精度 FE-EPMA 分析で測定したオーステナイトの化学組成を合わせたものを Fig. 2.19 に示す。ここで、 $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ ks}$ の焼鈍条件の結果は黒丸、 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ ks}$ の焼鈍条件の結果は白四角で示し、Fig. 2.19(a), (b), (c) および (d) は、それぞれ $T_q=800^\circ\text{C}$ 、 740°C 、 600°C および 400°C の結果である。Fig. 2.19 において、フェライト / オーステナイト二相領域をフェライト変態の PLE と NPLE 領域とに分けている。PLE/NPLE の境界線は、Fig. 2.17 に示した逆変態のものに対して、フェライト変態では高 C 側に位置する。Fig. 2.19(a) および (b) において、FE-EPMA で測定したオーステナイトの化学組成である黒丸および白四角はいずれも PLE 領域に入っている。しかし、Fig. 2.19(c) に示す $T_q=700^\circ\text{C}$ の条件では、白四角のプロットは PLE 領域のままなのに対して、黒丸のプロットは PLE/NPLE 境界に位置するようになり、Fig. 2.19(d) に示す $T_q=600^\circ\text{C}$ の条件においてはどちらの焼鈍条件のプロットも PLE/NPLE 境界に位置するようになる。温度の低下に伴いフェライト変態の NPLE 領域は高 C 高 Mn 側に拡大し、高温域では PLE モードとなる化学組成のオーステナイトにおいて、温度の低下により NPLE モードに移行するようになる。PLE モードから NPLE モードに遷移する温度は、 $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ ks}$ の焼鈍条件では約 700°C で、 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ ks}$ の焼鈍条件では約 600°C となる。

Fig. 2.12(d1), (d2) および (d3) で示した $T_a=800^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ ks}$ 、 $T_q=400^\circ\text{C}$ の試料の SEM 像と、C および Mn 濃度の二次元マッピングを Fig. 2.20 として再度示す。Fig. 2.20(a) の SEM 像で、フェライトと判別できる領域と C 濃度が低い領域はほぼ一致しているのに対して、Mn については高 Mn 濃度のフェライトと低 Mn 濃度のフェライトが存在している。Fig. 2.20 の試料の水焼入れ温度 T_q は 400°C で、PLE/NPLE 遷移温度よりも低いことから、高 Mn 濃度のフェライトは緩冷却中に生成した変態フェライトで、低 Mn 濃度のフェライトは二相域焼鈍時に生成した焼鈍フェライトと考えられる。Fig. 2.20(a) において、変態フェライトを矢印で示しているが、それらは隣接する変態フェライトと結晶粒界を有さず 1 つの結晶粒となっているものと、変態フェライトのみで 1 つの結晶粒と

なっているものがある。前者を破線の矢印で示し、後者を実線の矢印で示している。変態フェライトは二相域焼鈍後の緩冷却時に、焼鈍フェライトからのエピタキシャル成長により生成することが報告されている [21-23]。エピタキシャル成長により生成した変態フェライトと焼鈍フェライトは同一の方位を持つ一つの結晶粒となり、その間に結晶粒界は存在しない。しかし、本研究においては、エピタキシャルフェライトだけでなく、焼鈍フェライトと結晶粒界を有する変態フェライトが認められた。Fig.2.20 より、変態フェライトはオーステナイト中で比較的 Mn 濃度が低い領域において生成する傾向となっていることが分かる。その Mn 濃度の低い領域がオーステナイトと焼鈍フェライトの界面近傍である場合、変態フェライトは焼鈍フェライトからオーステナイトの Mn 濃度の低い領域に向かうエピタキシャル成長により生成すると考えられる。一方、オーステナイト中の Mn 濃度の低い領域がオーステナイトと焼鈍フェライトの界面から離れた領域に存在する場合、変態フェライトはその領域において核生成、成長により生成すると考えられる。後者の場合、焼鈍フェライトと変態フェライトの間には結晶粒界が存在することになる。以上をまとめると、二相域焼鈍により製造される冷延複合組織高強度鋼板において、二相域焼鈍時に生成する焼鈍フェライトと、その後の冷却時に生成する変態フェライトの 2 種類のフェライトが存在する。さらに変態フェライトは、焼鈍フェライトからのエピタキシャル成長により生成するものと、オーステナイト中において核生成、成長により生成するものとに分けられる。

2-5 結言

0.17 mass% C-1.5 mass% Si-1.7 mass% Mn 鋼の二相域焼鈍時の溶質元素の分配、およびその分配が緩冷却時のフェライト変態に及ぼす影響について、高精度 FE-EMPA を用いた実験的な解析、およびそれをもとにした数値解析シミュレーションを行うことにより、以下の結論を得た。

1. 焼鈍温度が 800 °C の条件では、逆変態の初期に Mn および Si の分配を生じずにオーステナイトが急速に生成し、その後、焼鈍時間の増加に伴い分配が進行するのに対して、焼鈍温度が 740 °C の条件では、逆変態の初期から Mn および Si の分配を生じてオーステナイトが生成する。

2. 焼鈍温度が 800℃ の条件では、セメンタイトが溶解した後、オーステナイトの生成が NPLE モードで開始する。一方、焼鈍温度が 740℃ ではセメンタイトが残存しフェライト中の C 濃度が低い状態でオーステナイトの形成が開始することから逆変態が PLE モードで進行し、逆変態の初期から Mn および Si の分配が生じる。

3. 二相域焼鈍において、C および Si はそれぞれオーステナイトとフェライトに均一に濃化するのに対して、Mn はオーステナイト中で結晶粒の中央に対して粒界付近の濃度が高くなる不均一な分布をもってオーステナイトに濃化する。オーステナイト中の Mn 濃度の変化量は、800℃、1.8 ks および 740℃、14.4 ks の焼鈍条件において、それぞれ約 1.4 および 1.0 mass% となる。

4. 800℃、1.8ks の焼鈍条件では、緩冷却時に 700℃ から 600℃ の温度域でフェライト変態が進行するのに対して、740℃、14.4ks の焼鈍条件ではフェライト変態はほとんど生じない。これらは、オーステナイト中の C および Mn 濃度による NPLE と PLE の変態モードの差異で説明することができた。

5. 二相域焼鈍により製造される冷延複合組織高強度鋼板において、二相域焼鈍時に生成する焼鈍フェライトと、その後の冷却時に生成する変態フェライトの 2 種類のフェライトが存在し、焼鈍フェライトに対して変態フェライトの方が Mn 濃度が高い。さらに変態フェライトは、焼鈍フェライトからのエピタキシャル成長により生成するものと、オーステナイト中において核生成、成長により生成するものとに分けられる。

参考文献

- [1] G. R. Speich, V. A. Demarest and R. L. Miller: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981), 1419.
- [2] Y. Toji, T. Yamashita, K. Nakajima, K. Okuda, H. Matsuda, K. Hasegawa and K. Seto: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 818.
- [3] M. Hillert: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 5.
- [4] J. B. Gilmour, G. R. Purdy and J. S. Kirkaldy: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 3213.
- [5] H. I. Aaronson and H. A. Domian: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), 781.
- [6] C. Atkinson, T. Akbay and R. C. Reed: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 2013.
- [7] H. Guo, G. R. Purdy, M. Enomoto and H. I. Aaronson: *Metall. Mater. Trans. A*, **37A** (2006), 1721.
- [8] T. Yamashita, M. Enomoto, Y. Tanaka, H. Matsuda and M. Nagoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **103** (2017), 622.
- [9] T. Yamashita, Y. Tanaka, M. Nagoshi and K. Ishida: *Sci. Rep.*, **6** (2016), 29825.
<https://doi.org/10.1038/srep29825>
- [10] T. R. Sweatman and J. V. P. Long: *J. Petrology*, **10** (1969), 332.
- [11] X. L. Cai, A. J. Garratt-Reed and W. S. Owen: *Metall. Trans. A*, **16A** (1985), 543.
- [12] H. Shirasawa and J. G. Thomson: *Trans. ISIJ*, **27** (1987), 360.
- [13] L. Schemmann, S. Zaeferrer, D. Raabe, F. Friedel and D. Mattissen: *Acta Mater.*, **95** (2015), 386.
- [14] H. Dannoshita, T. Ogawa, K. Maruoka and K. Ushioda: *Mater. Trans.*, **60** (2019), 165.
- [15] S. Sun and M. Pugh: *Mater. Sci. Eng. A*, **276** (2000), 167.
- [16] N. Pussegoda, W. R. Tyson, P. Wycliffe and G. R. Purdy: *Metall. Trans.*, **15A** (1984), 1499.
- [17] P. A. Wycliffe, G. R. Purdy and J. D. Embury: *Can. Met. Quart.*, **20** (1981), 339.
- [18] J. Rudnizki, B. Bottger, U. Prahel and W. Bleck: *Metall. Mater. Trans. A*, **42A** (2011), 2516.
- [19] Z. Q. Liu, G. Miyamoto, Z. G. Yang and T. Furuhashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **44A** (2013), 4872.
- [20] X. Zhang, G. Miyamoto, T. Kaneshita, Y. Yoshida, Y. Toji and T. Furuhashi:

Acta Mater., **154** (2018), 1.

[21] G. S. Huppi, D. K. Matlock and G. Krauss: *Scr. Metall.*, **14** (1980), 1239.

[22] M. Erdogan and R. Priestner: *Mater. Sci. Technol.*, **15** (1999), 1273.

[23] M. Erdogan and R. Priestner: *Mater. Sci. Technol.*, **18** (2002), 369.

Table 2.1 Chemical composition of steel used in experiment and calculated A_{e1} and A_{e3} temperatures.

Chemical composition (mass%)						A_{e1}	A_{e3}
C	Si	Mn	P	S	Al	(°C)	(°C)
0.173	1.45	1.73	0.010	0.001	0.03	708	857

Table 2.2. Volume fractions, f_α and f_γ , of ferrite and austenite, respectively, and mean contents of solute elements in austenite under various annealing conditions.

Annealing conditions		Volume fractions		Mean contents in γ phase		
Temperature, $T_a / ^\circ\text{C}$	Time, t_a / ks	α phase, f_α	γ phase, F_γ	C /mass%	Mn /mass%	Si /mass%
800	1.8	0.33	0.67	0.27	2.1	1.3
740	14.4	0.78	0.32	0.42	2.9	1.2

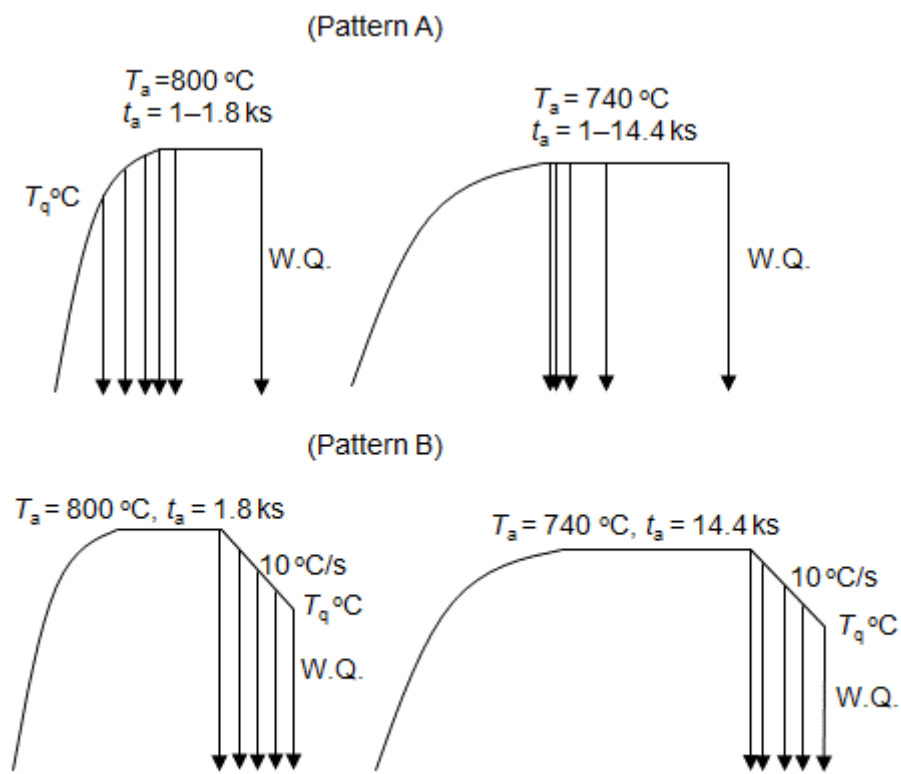


Fig. 2.1. Schematic diagram of heat treatment patterns.

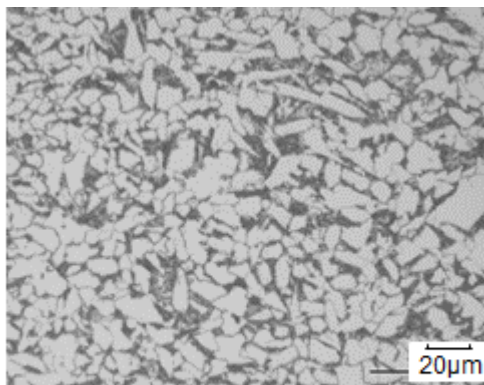


Fig. 2.2. Optical micrograph of hot-rolled sheet.

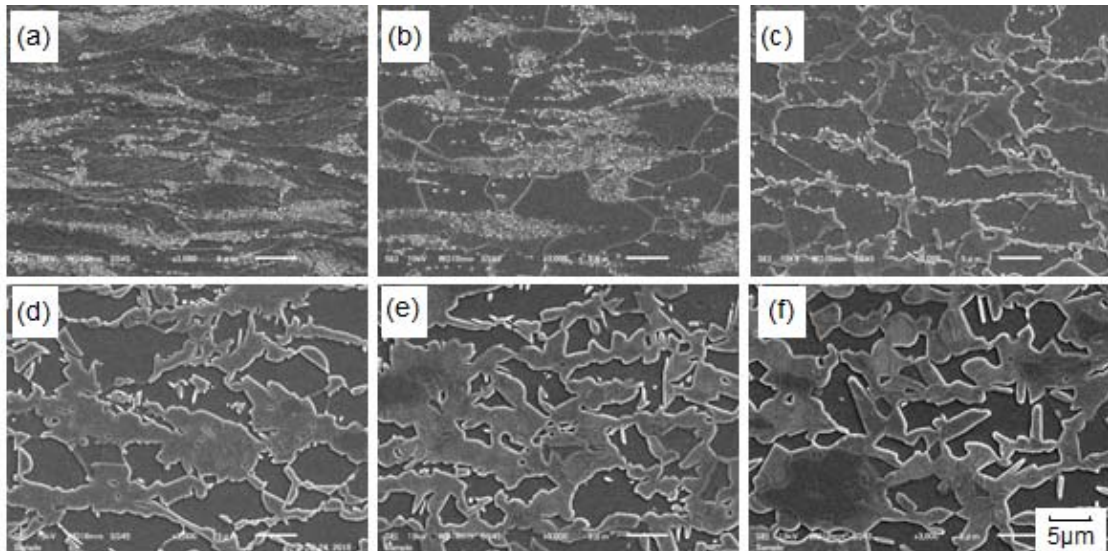


Fig. 2.3. SEM images of specimens for Pattern A at $T_a = 800$ °C with (a) $T_q = 650$ °C, (b) $T_q = 740$ °C and (c) $T_q = 780$ °C or with (d) $t_a = 1$ s, (e) $t_a = 90$ s and (f) $t_a = 1.8$ ks.

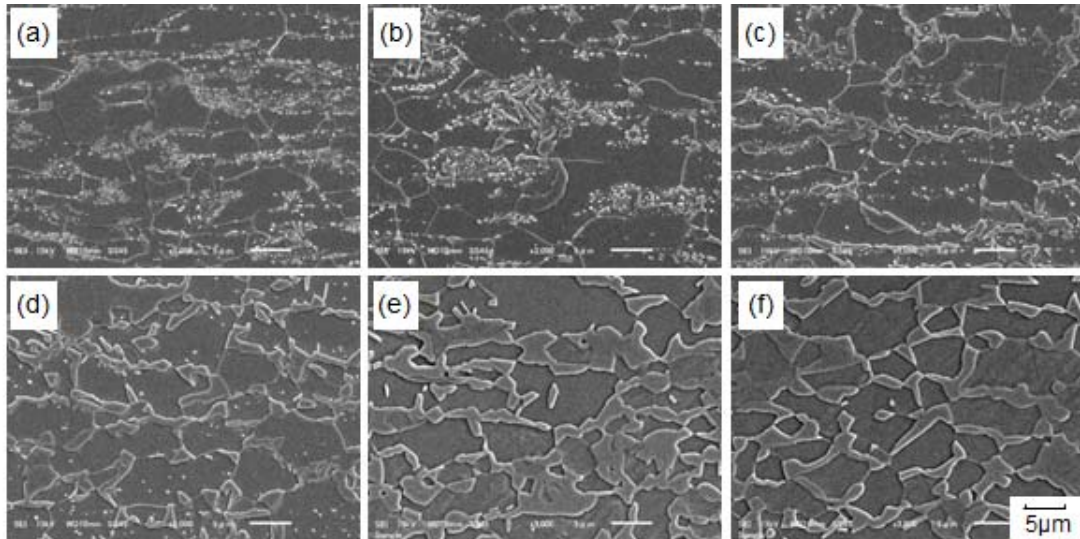


Fig. 2.4. SEM images of specimens for Pattern A at $T_a = 740^\circ\text{C}$ for (a) $t_a = 1$ s, (b) $t_a = 90$ s, (c) $t_a = 300$ s, (d) $t_a = 900$ s, (e) $t_a = 3.6$ ks and (f) $t_a = 14.4$ ks.

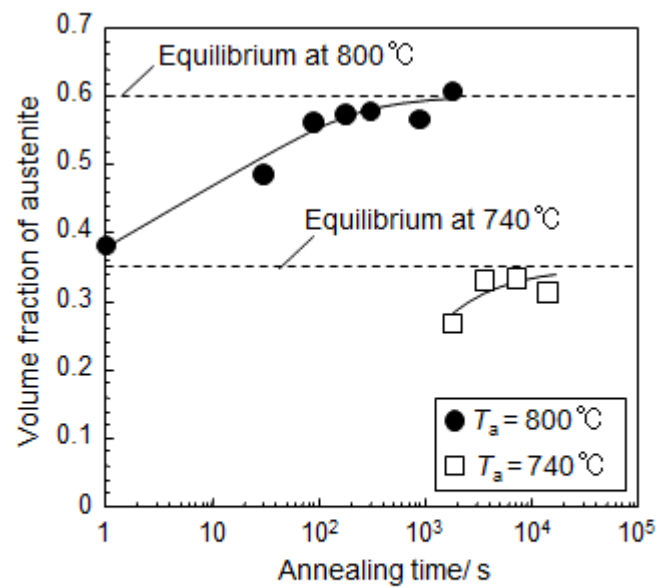


Fig. 2.5. Changes in volume fraction of austenite during intercritical annealing.

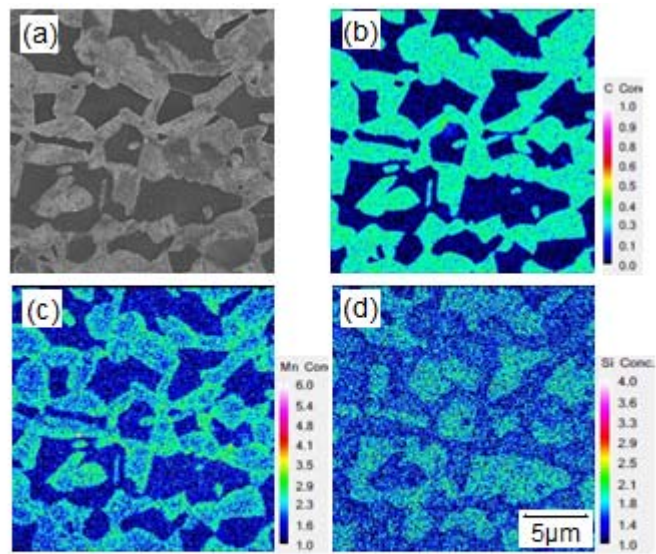


Fig. 2.6. (a) SEM image and corresponding EPMA elemental mappings of (b) C, (c) Mn and (d) Si of specimen for Pattern A with $T_2 = 800$ °C and $t_2 = 1.8$ ks.

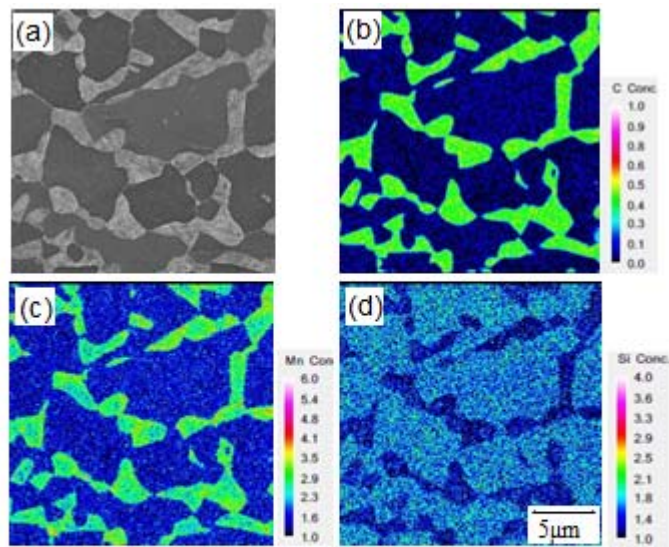


Fig. 2.7. (a) SEM image and corresponding EPMA elemental mappings of (b) C, (c) Mn and (d) Si of specimen for Pattern A with $T_2 = 740$ °C and $t_2 = 14.4$ ks.

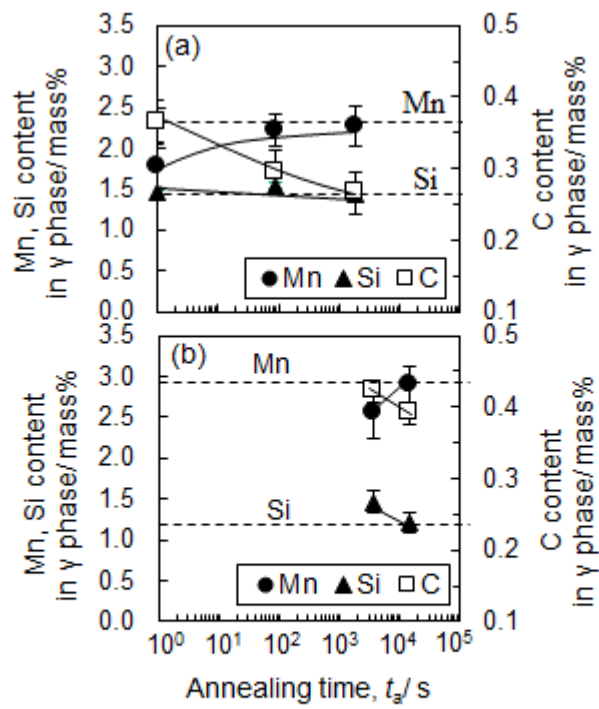


Fig. 2.8. Dependence of chemical composition for γ phase on annealing time at (a) $T_a = 800$ °C and (b) $T_a = 740$ °C.

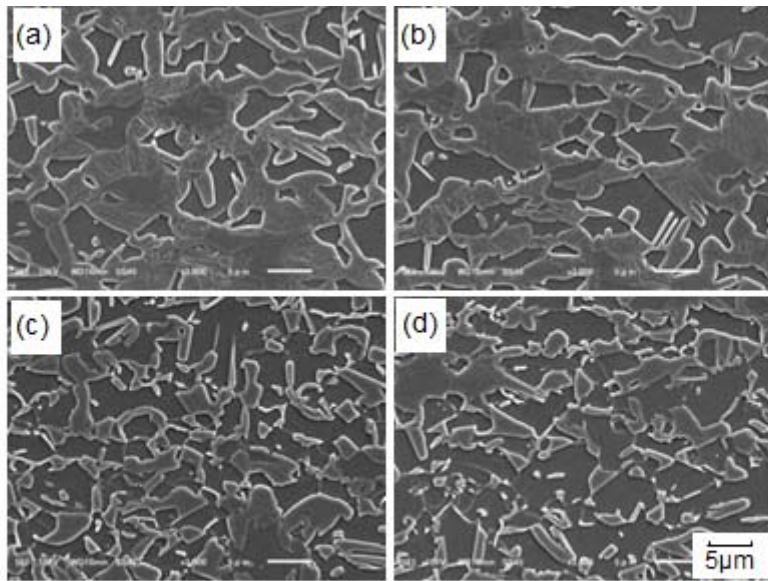


Fig. 2.9. SEM images of specimens for Pattern B with $T_a = 800^\circ\text{C}$ and $t_a = 1.8$ ks at (a) $T_q = 800^\circ\text{C}$, (b) $T_q = 700^\circ\text{C}$, (c) $T_q = 600^\circ\text{C}$ and (d) $T_q = 400^\circ\text{C}$.

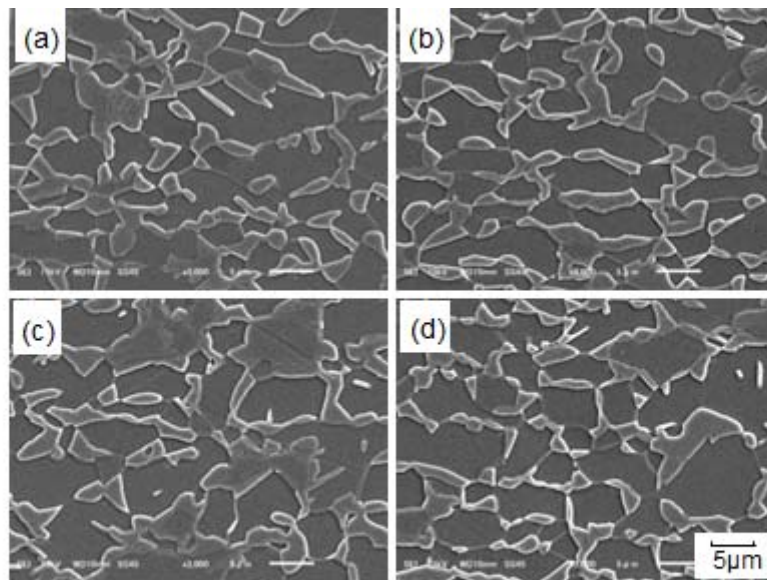


Fig. 2.10. SEM images of specimens for Pattern B with $T_a = 740^\circ\text{C}$ and $t_a = 14.4$ ks at (a) $T_q = 740^\circ\text{C}$, (b) $T_q = 700^\circ\text{C}$, (c) $T_q = 600^\circ\text{C}$ and (d) $T_q = 400^\circ\text{C}$.

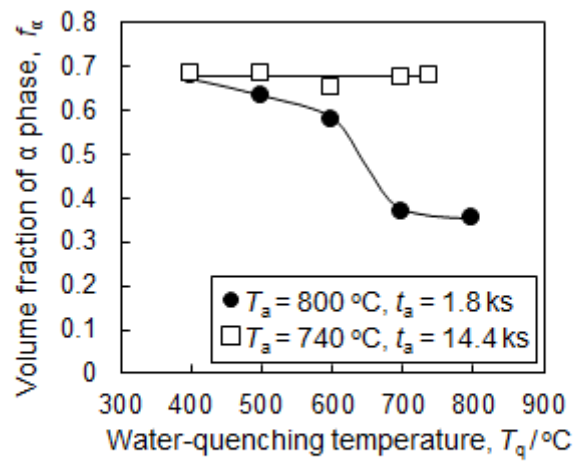


Fig. 2.11. Dependence of volume fraction f_α of α phase on quenching temperature T_q .

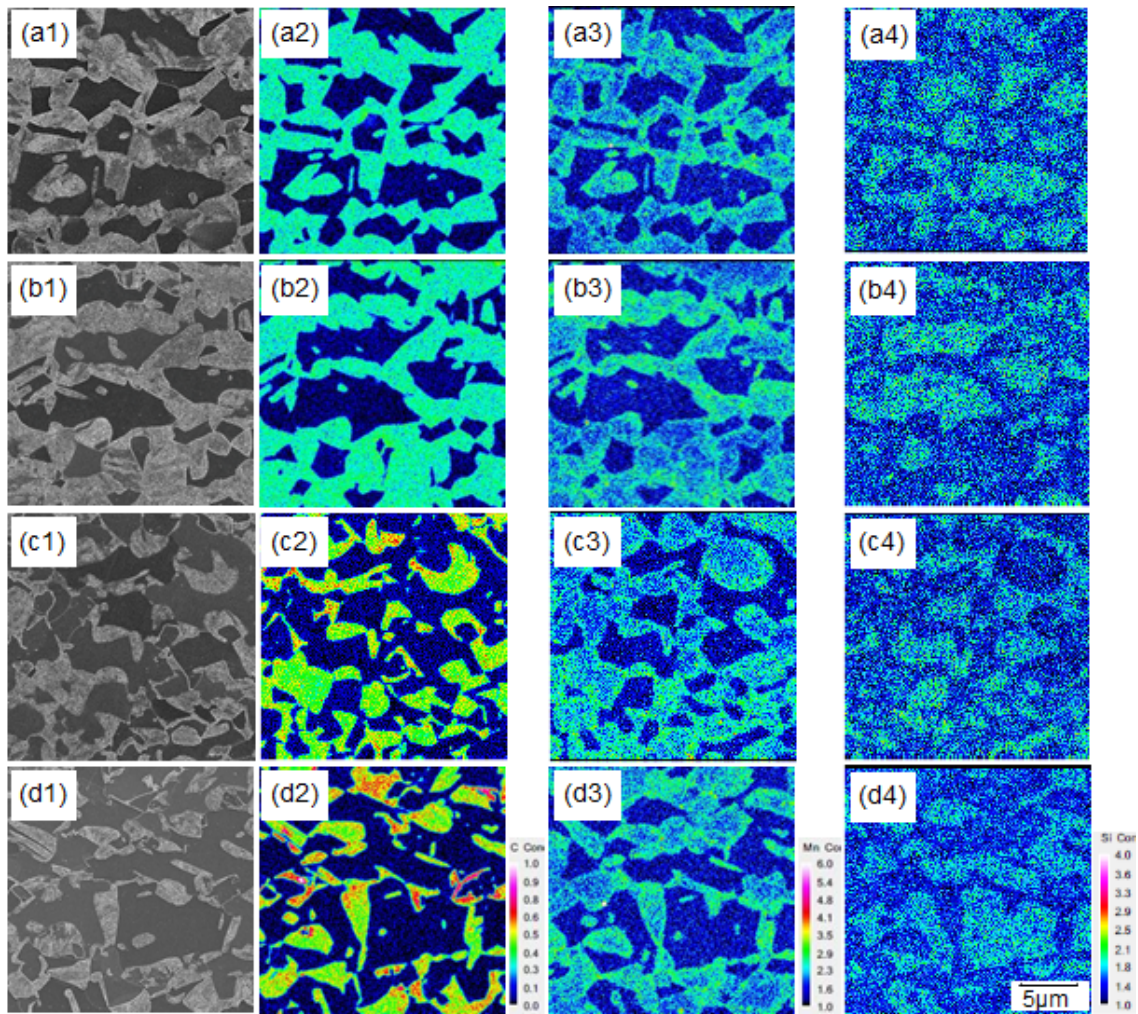


Fig. 2.12. (a1, b1, c1, d1) SEM images and (ai, bi, ci, di) elemental mappings of C, Mn and Si for $i=2, 3$ and 4, respectively, of specimens for Pattern B with $T_a = 800^\circ\text{C}$ and $t_a = 1.8\text{ks}$ at (a) $T_q = 800^\circ\text{C}$, (b) $T_q = 700^\circ\text{C}$, (c) $T_q = 600^\circ\text{C}$ and (d) $T_q = 400^\circ\text{C}$.

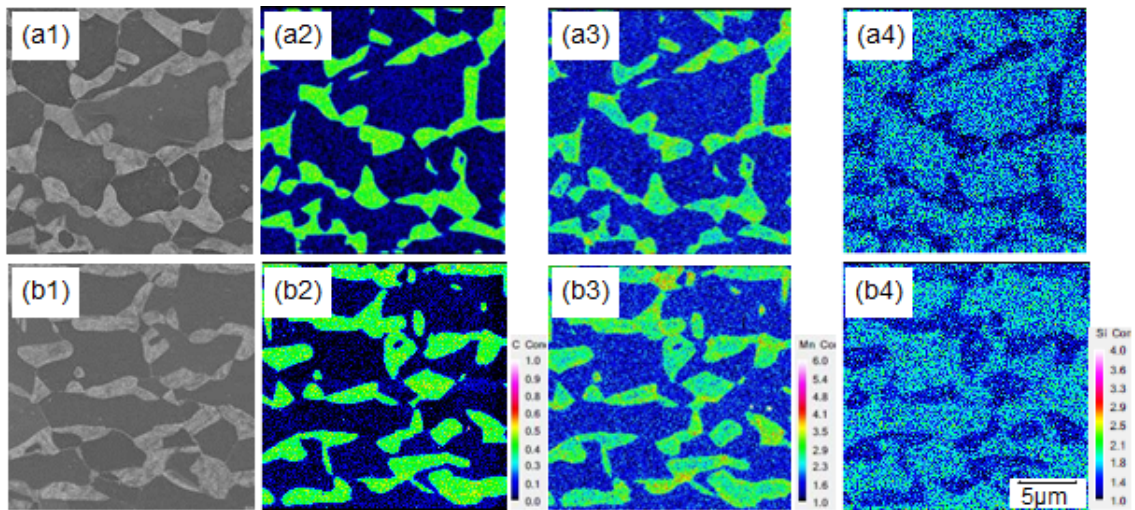


Fig. 2.13. (a1, b1) SEM images and (a_i, b_i) elemental mappings of C, Mn and Si for $i = 2, 3$ and 4, respectively, of specimens for Pattern B with $T_a = 740$ °C and $t_a = 14.4$ ks at (a) $T_q = 740$ °C and (b) $T_q = 400$ °C.

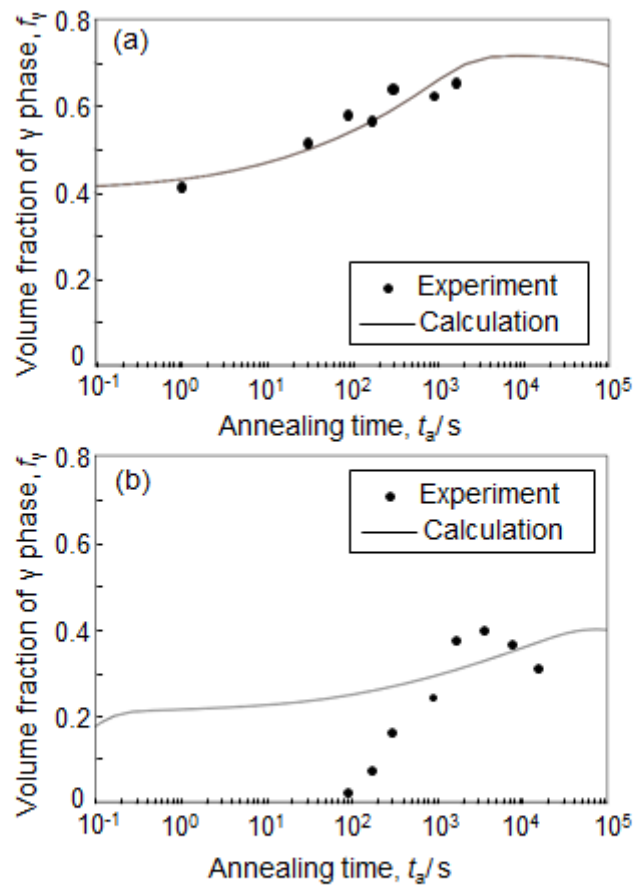


Fig. 2.14. Calculations by DICTRA[®] for dependence of volume fraction f_γ of γ phase on annealing time shown as solid curves: (a) $T_a = 800^\circ\text{C}$ and (b) $T_a = 740^\circ\text{C}$. Experimental results are indicated as solid circles.

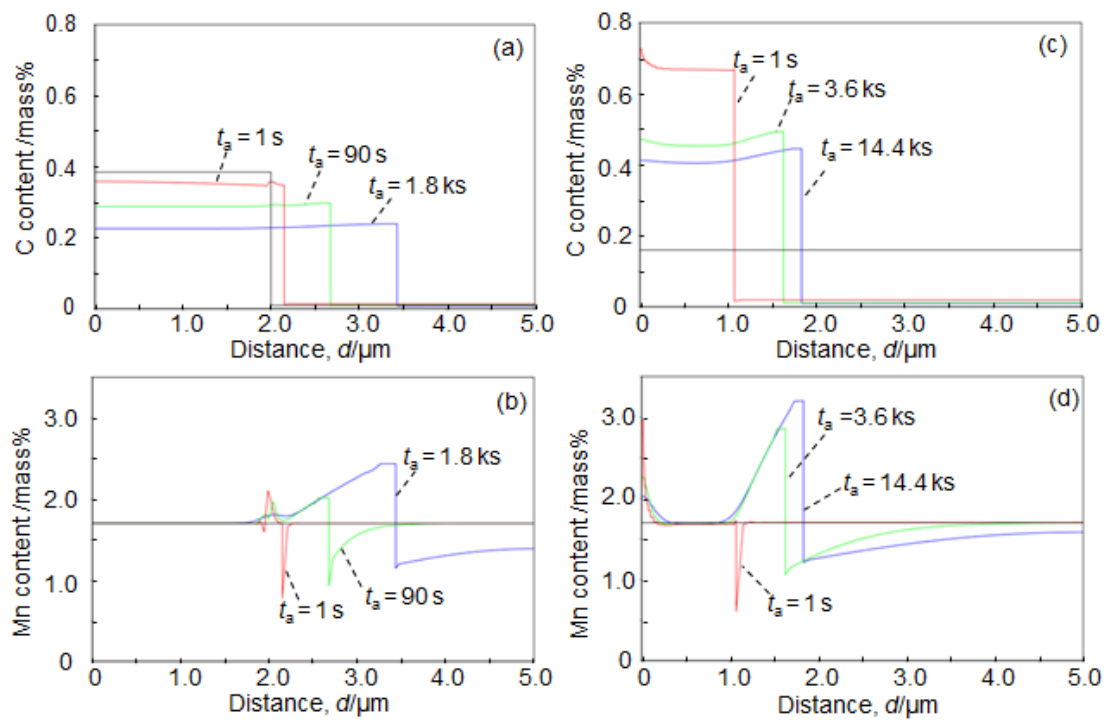


Fig. 2.15. Calculations by DICTRA[®] for profiles of C and Mn contents at various annealing times: (a) C at $T_a = 800^\circ\text{C}$, (b) Mn at $T_a = 800^\circ\text{C}$, (c) C at $T_a = 740^\circ\text{C}$ and (d) Mn at $T_a = 740^\circ\text{C}$.

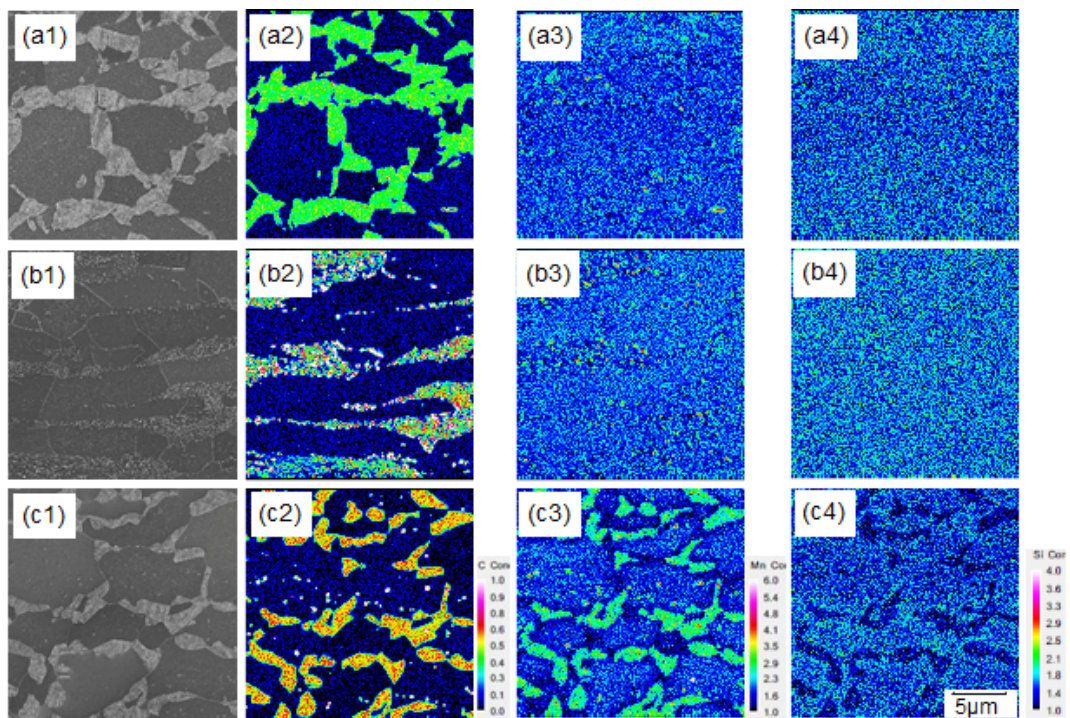


Fig. 2.16. (a1, b1, c1) SEM images and (a_i, b_i, c_i) elemental mappings of C, Mn and Si for $i = 2, 3$ and 4, respectively, of specimens with various annealing temperatures and times: (a) $T_a = 800$ °C and $t_a = 1$ s, (b) $T_q = 740$ °C and $t_a = 1$ s and (c) $T_q = 740$ °C and $t_a = 900$ s.

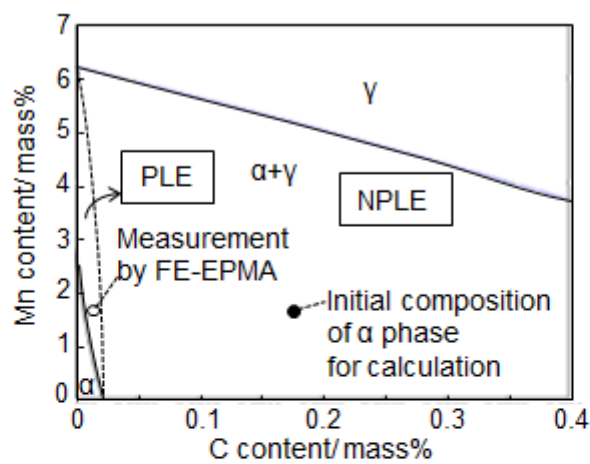


Fig. 2.17. Isothermal section at 740 °C of phase diagram in quasi-ternary Fe-1.5Si-C-Mn system. The $\alpha + \gamma$ two-phase region is divided into the PLE and NPLE regions for the reverse transformation. Chemical composition of α phase in specimen with $T_a = 740^\circ\text{C}$ and $t_a = 1\text{ s}$ measured by FE-EPMA is shown as an open circle, and initial chemical composition of α phase used for kinetic calculation in Fig. 2.15 is indicated as a solid circle.

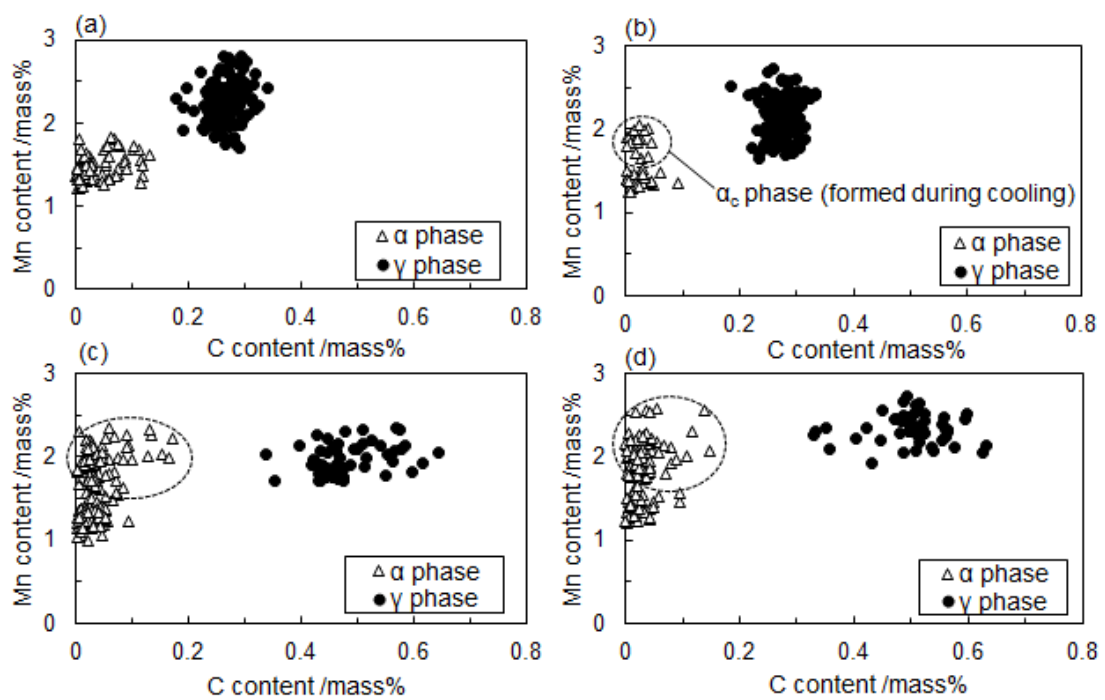


Fig. 2.18. Chemical compositions of α and γ phases for specimens in Figs. 2.9 and 2.12 are plotted as open triangles and solid circles, respectively: (a) $T_q = 800^\circ\text{C}$, (b) $T_q = 700^\circ\text{C}$, (c) $T_q = 600^\circ\text{C}$ and (d) $T_q = 400^\circ\text{C}$.

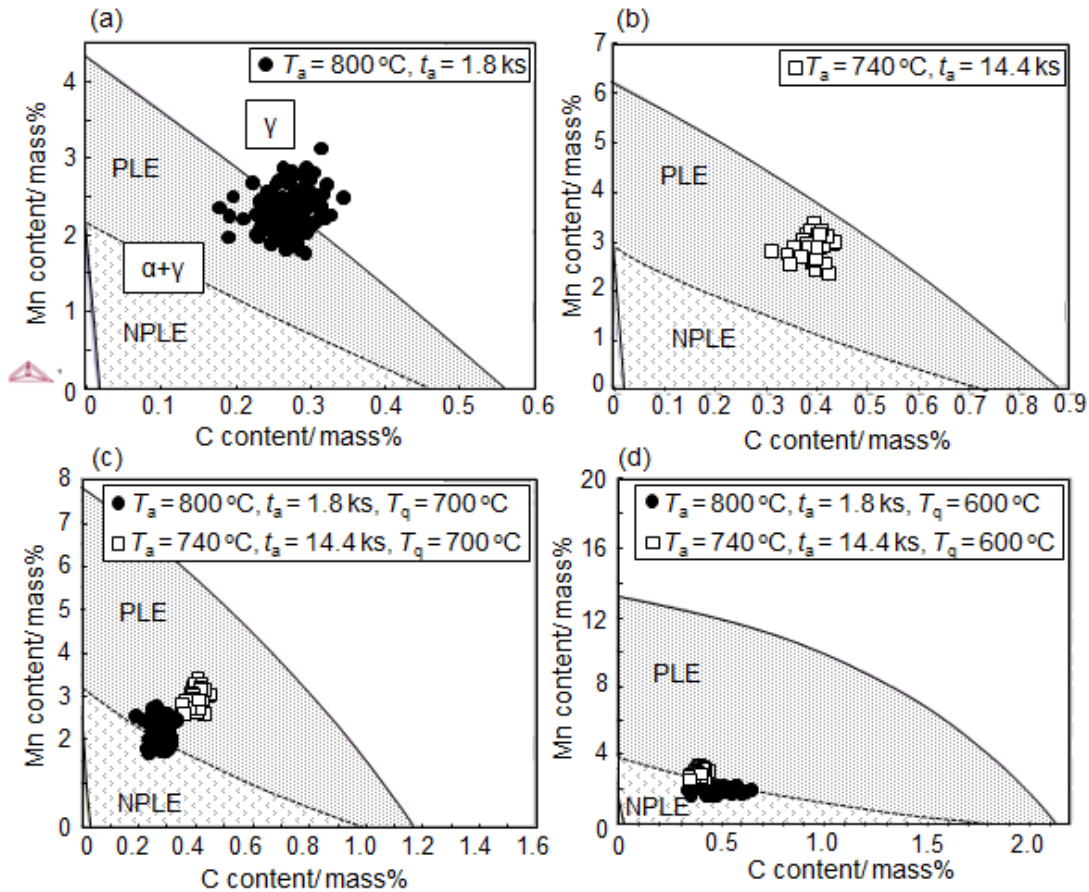


Fig. 2.19. Isothermal sections at various temperatures of phase diagram in quasi-ternary Fe-1.5Si-C-Mn system: (a) 800 °C, (b) 740 °C, (c) 700 °C and (d) 600 °C. Chemical compositions of γ phase measured by FE-EPMA for different annealing and quenching temperatures are shown as solid circles and open squares for $T_a = 800$ and 740 °C, respectively. The $\alpha + \gamma$ two-phase region is divided into the PLE and NPLE regions for the ferrite transformation.

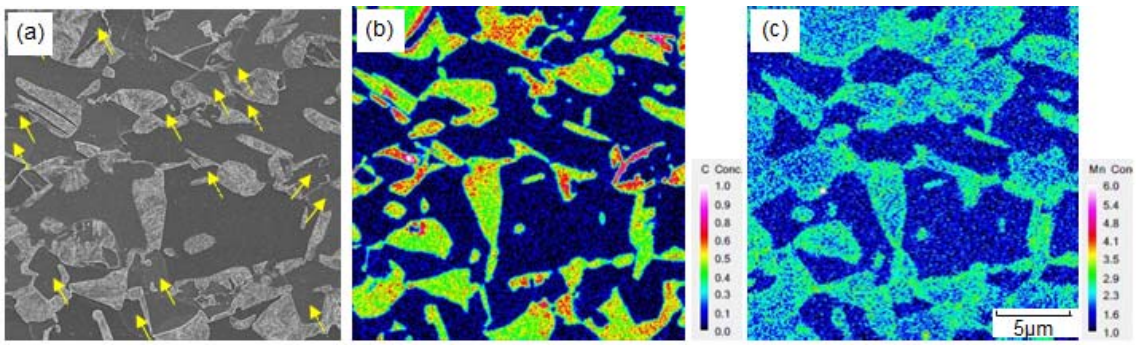


Fig. 2.20. SEM image and elemental mappings in Fig. 2.12(d1), 2.12(d2) and 2.12(d3) for $T_a = 800^\circ\text{C}$, $t_a = 1.8$ ks and $T_q = 400^\circ\text{C}$ are shown again in (a), (b) and (c), respectively. Solid and dashed arrows indicate α_c grains with and without grain boundaries, respectively, against α_a grain.

第 3 章

冷延 DP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの性状の影響

3-1 緒言

DP 鋼板や低合金 TRIP 鋼板の成形性は、フェライト、マルテンサイトおよび残留オーステナイトなどの構成相の体積率や形態の観点から、これまでに様々な報告がなされている [1-7]。これらの相の中でフェライトは軟質で延性が高く、成形性向上への寄与が大きい。冷延 DP 鋼板や冷延低合金 TRIP 鋼板に代表される冷延複合組織型高強度鋼板は、通常、冷間圧延後の連続焼鈍工程において、二相域焼鈍およびその後の制御冷却により製造される。上記の連続焼鈍工程において、二相域焼鈍時に生成する焼鈍フェライトと、冷却時にオーステナイトからの変態により生成する変態フェライトの 2 種類のフェライトが生成し、変態フェライトの生成が DP 鋼板や低合金 TRIP 鋼板の延性向上に有効であることが報告されている [8-10]。しかし、焼鈍フェライトと変態フェライトを組織的に分離することが困難なことから、そのメカニズムは明らかとなっていない。

第2章において、新たに開発された高精度 FE-EPMA 技術 [11,12] を用いることで、焼鈍フェライトと変態フェライトとを分離し、これらの分散状態を二次元的に可視化できることを述べた。本章では、0.17 mass% C-1.5 mass% Si-1.7 mass% Mn 鋼を用いて、冷延 DP 鋼板の機械的特性に及ぼす焼鈍フェライトと変態フェライトの影響について調査を行い、冷延複合組織鋼板の延性向上のためのフェライト生成の組織制御について述べる。

3-2 実験方法

供試鋼として、第 2 章で用いた鋼と同じ Table 3.1 に示す組成の鋼を用いた。なお、表中には Thermo-Calc[®] を用いてオルソ平衡で計算した A_{e1} 点および A_{e3} 点も合わせて示す。 A_{e1} 点はセメンタイトが完全に固溶する温度、すなわちフェライトおよびオーステナイトの二相領域と、フェライト、オーステナイトおよびセメンタイトの三相領域の境界温度とした。供試鋼には真空溶解炉で溶製した 50kg の鋼塊を用い、粗圧延にて厚さ 27 mm のスラブとした後、加熱温度 1250 °C、仕上げ圧延温度 900 °C で熱間圧延を施し、600 °C で 1 h 保持する巻取り相当の熱処理を行い、板厚 4.0 mm の熱延板を作製した。得られた熱延板の表裏面を板厚 3.2 mm まで研削した後、板厚 1.2 mm まで冷間圧延を行い、次いで塩浴炉を用いて Fig. 3.1 に示す熱処理を施した。焼鈍条件は、焼鈍温度 (T_a) および焼鈍時間 (t_a) について、 $T_a=800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_a=1.8\text{ ks}$ と $T_a=740\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ ks}$ の 2 水準とし、

その後、10°C/s の冷却速度で各水焼入れ開始温度 (T_q) まで緩冷却を行い、 T_q から水焼入れを行った。水焼入れ開始温度は T_a から 400°C までの範囲の種々の温度とした。

引張試験は、圧延方向を引張方向とした JIS5 号型 (標点間距離: 50 mm, 平行部幅: 25 mm) の引張試験片を用い、インストロン型の引張試験機により、室温において引張速度 10 mm/min で行った。さらに、引張変形を加えた試料について、KLC 社製 iMicro ナノインデントを用いた室温での硬さ試験も行った。板厚方向に平行な板厚断面 (上下が板厚方向) をアルミナおよびコロイダルシリカにより研磨した試料を用いて、最大荷重は 250 μ N とし、15 μ m \times 15 μ m の測定領域について 900 点測定を行った。

断面組織観察は、圧延方向に平行な板厚断面 (上下方向が板厚方向) をアルミナで仕上げ研磨を行った後、ナイトール (1% 硝酸 + エタノール) で腐食した試料を用いて、SEM により行った。SEM 像を用いた画像解析により、残留オーステナイトを除く各相の体積率を求めた。残留オーステナイトの体積率は、CoK α 線を線源とした X 線回折法により、(200) α , (211) α , (220) α , (200) γ , (220) γ , (311) γ の回折積分強度比から求めた。X 線回折には、板厚 1.0 mm まで片面研削を行った後、シュウ酸による化学研磨で研削面を 100 μ m 取り除いた試料を用いた。

高精度 FE-EPMA 技術 [11,12] により、各試料の C, Mn および Si 濃度の二次元定量面分析を行った。観察面は SEM 観察と同様に、圧延方向に平行な板厚断面 (上下方向が板厚方向) とした。C の定量面分析は、測定時に試料表面に蓄積する炭素汚れ、すなわちカーボンコンタミネーションを避けることを目的に、Mn および Si の測定に先行して行った。C の分析における加速電圧および照射電流は、それぞれ 7 kV および 5 nA とし、Mn と Si の分析では、十分な S/N 比を確保するため 9 kV および 10 nA とした。C の定量は、0.089–0.680 mass% C の Fe–C 合金標準試料を用いた検量線法により行い、Mn および Si 濃度の定量は ZAF 法 [13] により行った。また、電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron Back Scattered Diffraction) 法により、各相の結晶方位解析も行った。測定は加速電圧 20 kV、測定間隔は 50 nm とした。

3-3 実験結果

3-3-1 引張特性とマイクロ組織

第2章で述べたように $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8\text{ ks}$ と $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4\text{ ks}$ の各条件で焼鈍した後、 10°C/s の緩冷却時に水焼入れを行った際、前者の焼鈍条件では T_q の低下に伴いフェライトの体積率が増加するのに対して、後者の焼鈍条件では T_q による組織の変化はほとんど認められない。 T_q の低下に伴うフェライトの体積率の増加は変態フェライトの生成によるものであり、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8\text{ ks}$ の焼鈍条件において焼鈍フェライトの体積率は 0.33 で、 T_q が 800°C から 400°C に低下することで、変態フェライトの体積率は 0 から 0.36 に増加する。一方、 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4\text{ ks}$ の焼鈍条件においては、焼鈍フェライトの体積率は 0.68 で、変態フェライトは T_q によらずほとんど生成しない。上記の組織の変化を Fig. 3.2 に示す。このように、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8\text{ ks}$ の焼鈍条件では焼鈍フェライトと変態フェライトが混在した組織となるのに対して、 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4\text{ ks}$ の焼鈍条件では、フェライトは焼鈍フェライトのみとなる。ここで、 500°C 以下の低温領域ではベイニティックフェライトが生成していると考えられるが、その量はわずかであり、また高温で生成したフェライトとの分離が困難であることから、本研究では冷却時に生成するフェライトをベイニティックフェライトも含めて変態フェライトとして扱う。

$T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8\text{ ks}$ と $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4\text{ ks}$ の各条件で焼鈍した後、 10°C/s の緩冷却を行い、 $T_q=400^\circ\text{C}$ から水焼入れを行った試料に対して引張試験を行った。以後、前者および後者の焼鈍条件で得られた試料を、それぞれ試料A および試料B とする。試料A および試料B の公称応力 (s)、公称ひずみ (e) 線図を、Fig. 3.3 に示す。いずれも連続的な降伏を示し、降伏点は認められない。従って、ここでは 0.2% 耐力を降伏応力 (YS: Yield Strength) とする。さらに、公称応力の最大値を引張強度 (TS) とし、全伸び ($T.El$) は引張試験後の破断サンプルの標点間距離から付合せ伸びとして求めた。一方、公称応力が最大となり、ネッキングが開始するまでの公称ひずみ (e_u) から求めた伸びを均一伸び ($U.El$: Uniform Elongation) とし、ネッキング開始から破断までの伸びを下記式から求め、それを局部伸び ($L.El$: Local Elongation) とした。

$$L.El = T.El - U.El \quad (6.1)$$

ここで、試料Aにおいて $YS=460$ MPa, $TS=969$ MPa, 試料Bにおいて $YS=488$ MPa, $TS=975$ MPa であり、試料A および試料B は YS , TS がともに近い値となっている。それに対して、試料Aにおいて $T.El=21.7\%$, $U.El=13.9\%$, $L.El=7.8\%$, 試料Bにおいて $T.El=15.8\%$, $U.El=10.5\%$, $L.El=5.3\%$ であり、 $T.El$, $U.El$, $L.El$ の全てにおいて試料B よりも試料A の方が高い。Table 3.2 および Table 3.3 に、各試料の組織構成および機械的特性をまとめて示す。試料A と試料B は強度がほぼ同等で、試料A の方が伸びが高い。

焼鈍条件が $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8$ ks と $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4$ ks のそれぞれにおいて、緩冷却時の水焼入れ温度 T_q を変化させたときの、フェライト体積率と TS および $T.El$ との関係を示す。Fig.3.4 の横軸の上側はマルテンサイト体積率を示している。水焼入れ前の組織はフェライトとオーステナイトの二相組織で、水焼入れによりオーステナイトはほぼ全てマルテンサイトに変態するため、フェライトとマルテンサイトの体積率の合計はほぼ1となる。Fig.3.4(a)において、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8$ ks の焼鈍条件では、フェライト体積率 $f_\alpha=0.33, 0.35, 0.60, 0.65, 0.69$ でそれぞれ $TS=1227, 1046, 984, 969$ MPa であるのに対して、 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4$ ks の焼鈍条件では、 f_α は約 0.68 でほとんど変化せず、 TS は 1000 MPa でほぼ一定となる。 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8$ ks の焼鈍条件では、 f_α の低下に伴い TS は低下し、 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4$ ks の焼鈍条件に近い $f_\alpha=0.68$ のとき、両焼鈍条件で TS はほぼ同等となる。一方、全伸びについて、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8$ ks の焼鈍条件では、 $f_\alpha=0.33, 0.35, 0.60, 0.65, 0.69$ でそれぞれ $T.El=11, 13, 18, 20, 22\%$ となり、 f_α の増加に伴い $T.El$ が上昇する。これは、マルテンサイトの方がフェライトに対して強度が高いのに対して、逆に延性はフェライトの方が高いためである。しかし、Fig.3.4(b) に示すように、 $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4$ ks の焼鈍条件では $f_\alpha=0.68$ で $T.El$ は約 15% となり、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=1.8$ ks の焼鈍条件で f_α がほぼ同等の 0.69 における $T.El=22\%$ よりも大幅に低くなる。フェライトやマルテンサイトの結晶粒径や分散状態が、DP 鋼板の引張特性に影響を及ぼすことが報告されている [14,15]。本研究において、試料B のフェライトおよびマルテンサイトの結晶粒径が試料A に対して粗大となっているが、過去に結晶粒径の影響を調査した報告に対してその差異は小さく、機械的特性への影響も小さいと考えられる。一方、Fig.3.2 より、水焼入れ温度が 400°C の試料A と試料B で、フェライト体積率は 0.68–0.69 でほぼ同等なのに対して、変態フェライトの体積率は試

料A が 0.36 で試料B では 0 と大きく異なることが分かる。このことから、TS に対する焼鈍フェライトと変態フェライトの影響はほぼ同等だが、変態フェライトの方が焼鈍フェライトよりも T.EI の向上に有効に働く可能性が考えられる。

真応力 (σ) および新ひずみ (ϵ) は、公称応力 (s) および公称ひずみ (e) より下記式を用いて求められる [16]。

$$\epsilon = \ln(e + 1) \quad (6.2)$$

$$\sigma = s (e + 1) \quad (6.3)$$

(6.2) 式と (6.3) 式より、公称応力-公称ひずみ (s - e) 線図から真応力-真ひずみ (σ - ϵ) 線図が求められる。 σ は ϵ の関数として下記式のように表される [17]。

$$\sigma = \sigma_0 + k \epsilon^n \quad (6.4)$$

ここで、 σ_0 、 k および n は材料毎に決まる定数で、 n は加工硬化指数と呼ばれる。 σ と n は無次元であることから、 k は σ や σ_0 と同次元となる。均一変形の限界はネッキングの開始に相当し、ネッキングにより試料の局所的な変形や断面積の減少が進み破断に至る。ネッキングは下記式に示す塑性不安定の発現条件において生じる [18]。

$$d\sigma / d\epsilon \leq \sigma \quad (6.5)$$

$d\sigma / d\epsilon$ は σ - ϵ 線図の傾きとなり、一般に加工硬化率と呼ばれる。(6.4) 式の σ と ϵ の関係から加工硬化率は下記式のようになる。

$$d\sigma / d\epsilon = k n \epsilon^{n-1} \quad (6.6)$$

Fig. 3.5 に試料A および試料B における $d\sigma / d\epsilon$ の ϵ に対する変化を示す。 ϵ が 0.02 を超える範囲において加工硬化率は試料B より試料A の方が高い。試料A および試料B の σ - ϵ 線図も、Fig. 3.5 に合わせて示す。 $d\sigma / d\epsilon$ と σ が交差する ϵ

は試料A では 0.13で、試料B では 0.10 となる。 $d\sigma/d\varepsilon$ と σ が交差する点は塑性不安定の発現によるネッキングの開始を意味する。以上のことから、試料A における高い加工硬化率が均一伸びの向上に寄与すると言える。

3-3-2 ナノ硬度

熱処理を施した試料の板厚方向に平行な断面に対して、各試料 900 点のナノ硬度測定を行った。ナノ硬度測定の圧痕のサイズは、フェライトで 0.045 から $0.060 \mu\text{m}^2$ 、マルテンサイトで 0.025 から $0.040 \mu\text{m}^2$ であり、約 $5 \mu\text{m}$ のフェライトの平均粒径および約 $3\text{--}4 \mu\text{m}$ のマルテンサイトの平均粒径に対して、測定精度の点で十分小さいと言える。ナノ硬度 (H_{NI}) は 3 から 14 GPa の範囲で分布し、 H_i を下記式より計算した。

$$H_i = H_0 + i\Delta H \quad (i = 0\text{--}29) \quad (6.7)$$

ΔH は下記のように定義される。

$$\Delta H \equiv (H_{\text{max}} - H_{\text{min}}) / N \quad (6.8)$$

ここで、 $H_{\text{min}}=3$ 、 $H_{\text{max}}=14 \text{ GPa}$ で $N=30$ とした。(6.7) 式および (6.8) 式より下記式のようになる。

$$H_0 = H_{\text{min}} \quad (6.9)$$

$$H_{29} = H_{\text{max}} - \Delta H \quad (6.10)$$

さらに、各硬度の存在頻度 Q_i を下記式のように定義する。

$$Q_i \equiv M_i / M \quad (6.11)$$

ここで、 $M=900$ で M_i は $H_i \leq H_{\text{NI}} \leq H_{i+1}$ となる測定点の数である。各条件で熱処理を行った試料の Q_i の分布を Fig. 3.6 に示す。Fig. 3.6(a) は、 $T_a=800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_a=$

1.8ks の焼鈍条件における $T_q=800^\circ\text{C}$ および 400°C の結果であり, Fig. 3.6(b) は, $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=14.4\text{ks}$ の焼鈍条件における $T_q=740^\circ\text{C}$ および 400°C の結果である。Fig. 3.6(a) において, $T_q=800^\circ\text{C}$ では Q_i は $H_{\text{NI}}=5.2\text{GPa}$ および 8.5GPa でピークを示す。 $H_{\text{NI}}=5.2\text{GPa}$ および 8.5GPa のピークは, それぞれ焼鈍フェライトおよびマルテンサイトに相当する。一方, Fig. 3.6(a) の $T_q=400^\circ\text{C}$ では, Q_i のピークは $H_{\text{NI}}=4.8\text{GPa}$ の一箇所のみとなる。 $H_{\text{NI}}=8.8\text{GPa}$ のピークの消滅は, 緩冷却時のオーステナイトからの変態フェライトの生成に伴うマルテンサイトの減少とマルテンサイトの Q_i のピークの広がり起因する。マルテンサイトの Q_i のピークの広がり, 水焼入れ前のオーステナイト中の C および Mn の濃度分布の拡大によって生じると考えられる。 $T_q=400^\circ\text{C}$ におけるマルテンサイトのナノ硬度の平均値は 10.3GPa で, $T_q=800^\circ\text{C}$ よりも高い。このマルテンサイトのナノ硬度の上昇は, 緩冷却時のフェライト変態に伴う水焼入れ前のオーステナイトへの C の濃化に起因する。さらに, Fig. 3.6(a) より, 変態フェライトは焼鈍フェライトよりも若干軟質であることが分かる。Fig. 3.6(b) の $T_q=740^\circ\text{C}$ において, Q_i は $H_{\text{NI}}=5.2\text{GPa}$ および 10.7GPa でピークを示す。これらのピークはそれぞれ焼鈍フェライトおよびマルテンサイトに相当する。ただし, Fig. 3.6(a) と異なり $T_q=400^\circ\text{C}$ においても二つのピークは変わらずに残る。これは, 緩冷却時にオーステナイトからの変態フェライトの生成が生じず, マルテンサイトの体積率や C 濃度も変わらないためである。そして, $T_q=400^\circ\text{C}$ におけるマルテンサイトのナノ硬度の平均値は, Fig. 3.6(a) と Fig. 3.6(b) でほぼ同等となる。

3-3-3 引張変形時の組織変化

Fig. 3.7(a1)–(a3) に, 試料A に $e=0.04, 0.10$ および 0.22 のひずみを付与した時の SEM像 を示す。 $e=0.22$ は破断した試料の破断部近傍の組織である。また, Fig. 3.7(b1)–(b3) および Fig. 3.7(c1)–(c3) に, Fig. 3.7(a1)–(a3) と同一視野での EBSD 解析により求めた IQ (Image Quality) マッピング, および逆極点図方位 (IPF: Inverse Pole Figure) マッピングを示す。IQ 値は各測定点における菊池パターンの鮮明度を数値化したもので, 転位や結晶粒界などの格子欠陥の存在により菊池パターンが不鮮明となると, IQ 値が低下する。マルテンサイト中には多量の転位が含まれるのに対して, フェライト中の転位密度は低い。従って, Fig. 3.7(b1)–(b3) において明るいコントラストの箇所がフェライトで, 暗い箇所がマ

ルテンサイトになる。引張りひずみの増加に伴い、フェライトのIQ値は徐々に低下し、 $e=0.01$ および 0.22 では $e=0.04$ に対してフェライトのコントラストが暗くなる。また、Fig.3.7(c1)–(c3) より、引張りひずみの増加によりフェライト粒内で結晶方位の傾斜も生じることが分かる。

同様に、試料Bに $e=0.04, 0.10$ および 0.16 のひずみを付与した時のSEM像、IQマッピングおよびIPFマッピングを、Fig. 3.8(a1)–(a3), (b1)–(b3) および (c1)–(c3) に示す。ここで、 $e=0.16$ は破断した試料の破断部近傍の組織である。Fig.3.7と同様な傾向が認められるが、ひずみの増加に伴うIQマッピングやIPFマッピングの変化は、Fig.3.7に対してFig.3.8の方が小さい。

3-4 考察

3-4-1 加工硬化挙動に及ぼすフェライトの影響

(6.6) 式の両辺の対数を取ることで、下式が得られる [19–22]。

$$\log_{10}(d\sigma / d\varepsilon) = \log_{10}(k n) + (n-1) \log_{10}(\varepsilon) \quad (6.12)$$

(6.12) 式を用いて、 σ - ε カーブから $\log_{10}(d\sigma/d\varepsilon)$ は $\log_{10}(\varepsilon)$ の関数として計算される。試料A および試料Bにおける $\log_{10}(d\sigma/d\varepsilon)$ と $\log_{10}(\varepsilon)$ の関係を Fig.3.9 に示す。従来の知見 [9,21] と同様に、試料Aの曲線はステージ I–III に分けられる。ここでステージ I–III は、それぞれ $\varepsilon=0.001$ – 0.003 、 $\varepsilon=0.003$ – 0.02 、 $\varepsilon>0.02$ の範囲となる。ステージ I とステージ III では上に凸で、ステージ II では下に凸となっている。3-3-1 項で述べたように、 $\varepsilon>0.02$ の領域において加工硬化率は試料Bよりも試料Aの方が高い。これは、Fig.3.9のステージ III の領域に相当する。ステージ I においても同様に試料Aの方が加工硬化率が高いのに対して、ステージ II では加工硬化率が試料Bよりも試料Aの方が低い。Fig. 3.3 および Fig. 3.5 で示したように、ステージ III の領域において試料Aは試料Bに対して加工硬化率が高いのに対して、流動応力が若干低くなっている。その結果、試料Aは試料Bよりも均一伸びが高くなる。

Fig. 3.7 および Fig. 3.8 の EBSD 解析により求めた KAM (Kernel Average Misorientation) マッピングを Fig.3.10 に示す。ここでは、マルテンサイトの箇所

を除いたフェライトの領域のみを図示し、フェライトの平均 KAM 値を各マッピングの図中に数値として示している。KAM 値は、各測定点とその隣接する全ての測定点間の方位差の平均値として求められる [23]。Fig. 3.10 より、フェライトの平均 KAM 値はひずみの増加に伴い増加している。中田ら [24] は、EBSD 解析とデジタル画像相関 (DIC: Digital Image Correlation) 法を組み合わせた解析技術により、KAM 値は組織内のひずみ量と相関があることを明らかにしている。これらより、Fig. 3.10 は引張りの公称ひずみの増加により、フェライトのひずみ量が増加していることを示す。 $e=0.10$ の同一の公称ひずみの条件において、フェライト粒内における KAM 値の高い領域が、試料B よりも試料A の方が多い傾向を示す。Calcagnotto ら [25] は、結晶粒内の結晶方位差は GN (Geometrically Necessary) 転位の転位密度 (ρ_{gnd}) と相関があることを報告している。GN 転位とは、多結晶や複合組織の金属が塑性変形する際に、結晶粒界や異相界面近傍で変位の連続性を満たすために導入される幾何学的に必要な転位のことである。このことより、フェライト粒内の ρ_{gnd} は試料A の方が試料B よりも高いと言える。3-3-1 項で述べたように、試料A のフェライトは、焼鈍フェライトと変態フェライトから構成されているのに対して、試料B のフェライトは、焼鈍フェライトのみとなっている。このことから、 ρ_{gnd} の増加に対して、変態フェライトの生成が寄与している可能性が考えられる。そして、試料A におけるフェライト中の ρ_{gnd} の増加が、Fig. 3.9 に示したステージ III の領域における、試料A の高い加工硬化率に繋がると考えられる。

Korzekwa ら [21] は、DP 鋼板における塑性変形時の転位構造の発達の様子について、実験的な観察を行っている。彼らの実験では、Fe-0.063 mass% C-1.29 mass% Mn-0.24 mass% Si 鋼を用いて 810 °C で 600 s 焼鈍した後、60 °C/s の平均冷却速度で冷却を行った。得られた試料を用いて室温で引張試験を行い、種々の塑性ひずみにおける転位構造を、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) を用いて観察している。その結果、フェライト中の転位密度はマルテンサイト近傍において、その他の領域よりも高くなることが報告されている。このように、DP 鋼板における変形時のフェライト中の転位密度は結晶粒内の位置により変わり、不均一になっている。

試料A に、 $e=0.1$ の引張りひずみを付与した時の SEM 像と、高精度 FE-EPMA 分析より求めた C, Mn および Si 濃度の二次元マッピングを Fig. 3.11(a)-

(d) に示す。各元素の濃度 (mass%) と色の関係は、各図の右下のカラーバーにより示す。さらに、同一視野における IQ および KAM マッピングを Fig.3.11(e) および (f) に示す。ここで、SEM 観察は高精度 FE-EPMA 分析の後に同一視野について実施した。SEM 像と高精度 FE-EPMA 分析の組織がわずかに異なっているのは、高精度 FE-EPMA 分析後、表層をわずかに研磨しているためである。さらに、Fig.3.11(b)–(d) に示す高精度 FE-EPMA 分析の結果をもとに、焼鈍フェライト、変態フェライトおよびマルテンサイトの各相を分離し、その二次元マッピングを Fig.3.11(g) に示す。ここで、焼鈍フェライトと変態フェライトは以下の様に判断した。焼鈍フェライトはマルテンサイトよりも C および Mn 濃度が低く、Si 濃度は高い。これは、焼鈍フェライトが二相域焼鈍時の逆変態により生成し、溶質元素の分配が生じているためである。一方、変態フェライトはマルテンサイトよりも C 濃度が低く、Mn および Si 濃度はマルテンサイトとほぼ同等となる。これは、変態フェライトがオーステナイトから NPLe モードでの変態により生成するためである。Fig. 3.11(f) において、KAM 値が高い領域を Fig. 3.11(g) に緑で重ねて示す。これより、緑の領域は焼鈍フェライトと変態フェライトの境界付近に存在する傾向が認められる。この境界はフェライトの結晶粒界となっているものだけでなく、焼鈍フェライトと変態フェライトが共存する一つの結晶粒内における境界となっているものも多く存在する。前述のように、焼鈍フェライトに対して変態フェライトの方が Mn 濃度が高く Si 濃度が低い。Ding ら [26] は、連続した結晶格子を有する同一の結晶粒内において、急激な化学組成の変化が生じた箇所が **Chemical boundary** として相変態に対する強い障壁となることを報告している。本研究において、焼鈍フェライトと変態フェライトの境界において Mn および Si 濃度の不連続な変化が生じ、これが転位の移動の障壁となっている可能性が考えられる。境界は同一の結晶粒内にあることから結晶格子は連続しているが、置換型溶質元素の固溶状態が急激に変化することから、塑性変形時に転位の移動速度が境界において変化する。その結果、異なるすべり面の転位同士の相互作用により不動転位化が生じるなど、境界が後続の転位の移動の障害となり、境界付近において転位の堆積が生じると考えられる。Fig.3.11(g) に示したように、焼鈍フェライトと変態フェライトの境界に KAM 値が高い領域が存在するのは、上記のような要因によると考えられる。

3-4-2 ボイド生成および局部伸びに及ぼすフェライトの影響

試料A および試料B の引張試験後の破断材の SEM 像を Fig.3.12 に示す。ここで、観察位置は破断部近傍、破断部から 0.2 mm および 5 mm の 3 箇所とした。各 SEM 像においてボイドを矢印で示している。Fig. 3.12 で示す全ての位置は、破断部から連続的な板厚変化が生じている範囲で、ネッキング領域となっている。Fig.3.12(b1)–(b3) に示すように、試料B では多くのボイドが観察される。ボイドのサイズは、破断部からの距離が 0.5 mm および 5 mm に対して破断部近傍で大きくなっている。Fig.3.12(a1)–(a3) に示すように、試料A においてもボイドは観察されるが、その数は試料Bよりも少ない。Fig.3.13 に、試料A および B における破断部からの距離によるボイドの数密度の変化を示す。ボイドの数は、腐食を行っていない試料を用いた SEM の反射電子像観察により求め、その後、腐食を行った後、上記と同一視野の二次電子像観察から、ボイドの生成位置の確認を行った。ボイドの数密度は、各試料の観察視野におけるボイドの数を、観察視野の面積で除して求めた。破断部近傍におけるボイド数密度は、試料A および試料B でそれぞれ $10 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ および $11 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ である。試料A において、破断部からの距離が 0.5 mm となるとボイド数密度が $5 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ に減少し、そこから破断部からの距離が 5 mm まで増加してもボイド数密度はほとんど変わらない。一方、試料B では、破断部からの距離が 0 mm から 2 mm に増加することで、ボイド数密度は $11 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ から $14 \times 10^3 \text{ mm}^{-2}$ に増加し、破断部からの距離が 2–5 mm の範囲ではほぼ一定となる。このように、破断部からの距離が 2–5 mm の範囲におけるボイド数密度は、試料B の方が試料A よりも 3 倍近く高い。また、試料B の破断部近傍において、ボイド数密度が減少しボイドのサイズが大きくなることから、試料B の破断部近傍ではボイドの連結が生じていると考えられる。塑性変形に伴う上記のようなボイドの生成や連結により破断が生じる。試料B に対して試料A で高い局部伸びを示すのは、上記のような試料A におけるボイドの生成や連結の抑制に起因する。

Fig. 3.12 と別視野の試料A および試料B の、破断部近傍における SEM 像を Fig.3.14(a1) および (b1) に示す。ここで、ボイドの位置を矢印で示している。さらに、Fig.3.14(a1) および (b1) と同一視野において高精度 FE-EPMA 分析を実施して求めた C, Mn および Si 濃度の二次元マッピングを Fig.3.14(a2)–(a4), (b2)–(b4) に示す。さらに、Fig.3.14 の結果から求めた、焼鈍フェライト、変態フェラ

イトおよびマルテンサイトの各相とボイドの分布を Fig.3.15 に示す。これより、ボイドはフェライトとマルテンサイトとの界面において生成し、特にマルテンサイトがくぼんだ形状の箇所が生じる傾向が認められる。35 × 35 μm² の観察視野において、隣接するフェライトの種類毎にボイドの個数を整理した結果を Table3.4 に示す。ここで、α_a+α_c としているのは、Fig.3.15(a) に示す右上のボイドのように、ボイドが焼鈍フェライトと変態フェライトの両方に隣接していることを示す。これより、ほとんどのボイドは、焼鈍フェライトに隣接していることが分かる。これは、焼鈍フェライトしか存在しない試料B だけでなく、焼鈍フェライトと変態フェライトが同程度存在する試料A においても同じである。このことは、焼鈍フェライトとマルテンサイトの界面に対して、変態フェライトとマルテンサイトの方がボイドの生成が抑制されることを示唆する。

焼鈍フェライトおよび変態フェライトに隣接するマルテンサイトには、以下のような違いがある。二相域焼鈍時に焼鈍フェライトからオーステナイトへの Mn の濃化が生じ、界面付近での Mn 濃度が高くなることから、焼鈍フェライトに隣接するマルテンサイトの Mn 濃度は高くなる。一方、変態フェライトはオーステナイト中の Mn 濃度の低い箇所生成し、さらに、変態フェライトから排出された C がオーステナイト界面に濃化することから、変態フェライトに隣接するマルテンサイトの Mn 濃度は低く C 濃度が高くなる。ただし、第 2 章で述べたように、変態フェライトは NPLE モードで成長することから、フェライトとオーステナイトの界面のオーステナイト側に Mn のスパイクが形成され、高精度 FE-EPMA では検出不能なレベルの極微小領域では、焼鈍フェライトの界面よりも Mn 濃度が高くなっていると考えられる。さらに、フェライトに着目すると、二相域焼鈍時の溶質元素の分配により、焼鈍フェライトの方が変態フェライトに対して Si 濃度が高く Mn 濃度が低くなる。また、冷却時のフェライトの成長は、フェライトと K-S 関係を持たないオーステナイト側に優先的に生じ、K-S 関係を持つ界面での成長が抑制されることが報告されている [27]。このことから、焼鈍フェライトに隣接するマルテンサイトについて、マルテンサイト変態前のオーステナイトは焼鈍フェライトと K-S 関係を有していた可能性が高いと考えられる。

塑性変形によりフェライトとマルテンサイトの界面において局所的にひずみが集中し、特に、マルテンサイトのくぼみ部においてその程度が大きくなる [28]。

このようなひずみの集中が一定の臨界値に達すると、界面剥離によりボイドが成形する。マルテンサイトの硬度低下により、ボイドの生成が抑制されることが報告されているが [24,28,29]、これは上記のようなひずみの集中の抑制や、ボイドが生成する臨界ひずみが高くなることで説明されている [28]。本研究において、ボイドの生成挙動が焼鈍フェライトと変態フェライトで異なったことについても、上述した各フェライトと隣接するマルテンサイトの性状の差異が、フェライトとマルテンサイトとの界面における局所的なひずみの集中や、ボイド生成の臨界ひずみに影響を及ぼした可能性が考えられるが、詳細なメカニズムの解明については、今後さらなる検討が必要となる。

3-5 結言

Fe-0.17 mass% C-1.5 mass% Si-1.7 mass% Mn の組成を有する DP 鋼板において、二相域焼鈍時に生成する焼鈍フェライトとその後の緩冷却時に生成する変態フェライトが鋼板の機械的特性に及ぼす影響を、引張試験およびナノ硬度測定により実験的に調査した。さらに、高精度 FE-EPMA 技術を用いた鋼板の組織解析を合わせて行うことで、以下の結論を得た。

1. 800 °C, 1.8 ks の二相域焼鈍後の 10 °C/s での緩冷却時に、フェライト変態が進行する。一方、740 °C, 14.4 ks の二相域焼鈍では、オーステナイトへの Mn の濃化量が高くなることで、緩冷却時のフェライト変態はほとんど生じない。
2. 引張強度は焼鈍フェライトと変態フェライトの合計の体積率により決まるが、フェライトの体積率が一定の場合、変態フェライトの増加により均一伸びおよび局部伸びが上昇する。
3. 上記の均一伸びの上昇は、引張変形時の高ひずみ域での高い加工硬化率に起因する。このような高い加工硬化率は、焼鈍フェライトと変態フェライトの界面における Mn 濃度の不連続な変化に起因した転位の堆積により生じると考えられる。

4. フェライトとマルテンサイトの界面においてボイドが生成し、その連結により破断に至る。ボイドの生成や連結は、焼鈍フェライトとマルテンサイトとの界面に対して、変態フェライトとの界面において抑制されることから、変態フェライトの生成は局部伸びの向上に有効に働く。

参考文献

- [1] R. G. Davies: *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), 671.
- [2] Z. Jiang, Z. Guan and J. Lian: *Mater. Sci. Eng. A*, **190** (1995), 55.
- [3] M. Sarwar and R. Priestner: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996), 2091.
- [4] T. Huper, S. Endo, N. Ishikawa and K. Osawa: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 288.
- [5] Y. I. Son, Y. K. Lee, K. T. Park, C. S. Lee and D. H. Shin: *Acta Mater.*, **53** (2005), 3125.
- [6] O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 1304.
- [7] H. Matsuda, F. Kitano, T. Urabe and Y. Hosoya: *Steel Res.*, **73** (2002), 211.
- [8] G. S. Huppi, D. K. Matlock and G. Krauss: *Scr. Metall.*, **14** (1980), 1239.
- [9] M. Erdogan and R. Priestner: *Mater. Sci. Technol.*, **15** (1999), 1273.
- [10] M. Gomez, C. I. Garcia and A. J. Deardo: *ISIJ Int.*, **50** (2010), 139.
- [11] T. Yamashita, M. Enomoto, Y. Tanaka, H. Matsuda and M. Nagoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **103** (2017), 622.
- [12] T. Yamashita, Y. Tanaka, M. Nagoshi and K. Ishida: *Sci. Rep.*, **6** (2016), 29825.
<https://doi.org/10.1038/srep29825>
- [13] T. R. Sweatman and J. V. P. Long: *J. Petrology*, **10** (1969), 332.
- [14] P. H. Chang and A. G. Preban: *Acta Metall.*, **33** (1985), 897.
- [15] K. Park, M. Nishiyama, N. Nakada, T Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **604** (2014), 135.
- [16] G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, London, (1988), pp. 73.
- [17] P. Ludwik: *Elemente der Technologischen Mechanik*, Verlag von Julius Springen, Berlin, Germany, (1909), 32.
- [18] J. R. C. Guimaraes and R. J. de Angelis: *Mater. Sci. Eng.*, **13** (1974), 109.
- [19] C. H. Crussard and B. Jaoul: *Rev. Metall.*, **47** (1950), 589.
- [20] B. Jaoul: *J. Mech. Phys. Solids*, **5** (1957), 95.
- [21] D. A. Korzekwa, D. K. Matlock and G. Krauss: *Metall. Trans. A*, **15A** (1984), 1221.
- [22] V. Colla, M. D. Sanctis, A. Dimatteo, G. Lovicu, A. Solina and R. Valentini: *Metall. Mater. Trans. A*, **40A** (2009), 2557.
- [23] S. Zaeferrer, P. Romano and F. Friedel: *J. Microsc.*, **230** (2008), 499.

- [24] N. Nakada, K. Ikeda, H. Shuto, T. Yokoi, T. Tsuchiyama, S. Hata, H. Nakashima and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **102** (2016), 253.
- [25] M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir and D. Raabe: *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010), 2738.
- [26] R. Ding, Y. Yao, B. Sun, G. Liu, J. He, T. Li, X. Wan, Z. Dai, D. Ponge, D. Raabe, C. Zhang, A. Godfrey, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Z. Yang, S.V. D. Zwaag and H. Chen: *Sci. Adv.*, **6** (2020), EAAY1430.
- [27] G. Miyamoto, R. Hori, B. Poorganji and T. Furuhashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **44A** (2013), 3436.
- [28] M. Azuma, S. Goutianos, N. Hansen, G. Winther and X. Huang: *Mater. Sci. Technol.*, **28** (2012), 1092.
- [29] K. Hasegawa, K. Kawamura, T. Urabe and Y. Hosoya: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 603.

Table 3.1 Chemical composition of steel used in experiment and calculated A_{e1} and A_{e3} temperatures.

Chemical composition (mass%)						A_{e1} (°C)	A_{e3} (°C)
C	Si	Mn	P	S	Al		
0.173	1.45	1.73	0.010	0.001	0.03	708	857

Table 3.2. Volume fraction and mean grain size of each phase for Specimens A and B.

Specimen	Volume fraction				Mean grain size	
	α_s phase, f_{α_s}	α_c phase, f_{α_c}	M phase, f_M	γ_r phase, f_{γ_r}	α phase, d_α (mm)	M phase, d_M (mm)
A	0.33	0.36	0.29	0.02	4.6	3.1
B	0.68	0	0.30	0.02	5.0	4.2

Table 3.3. Tensile properties for Specimens A and B.

Specimen	YS /MPa	TS /MPa	T.EI /%	U.EI /%	L.EI /%
A	460	969	21.7	13.9	7.8
B	488	975	15.8	10.5	5.3

Table 3.4. Number of voids in area of 35 x 35 mm² observed in the M phase adjacent to various α phases.

Specimen	α_a	$\alpha_a + \alpha_c$	α_c
A	14	16	2
B	42	0	0

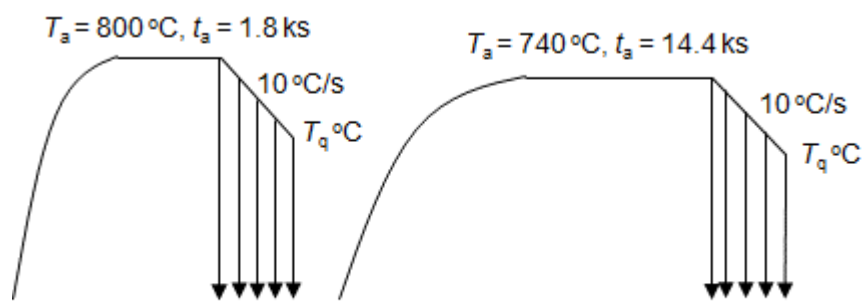


Fig. 3.1. Schematic diagram of heat treatment patterns.

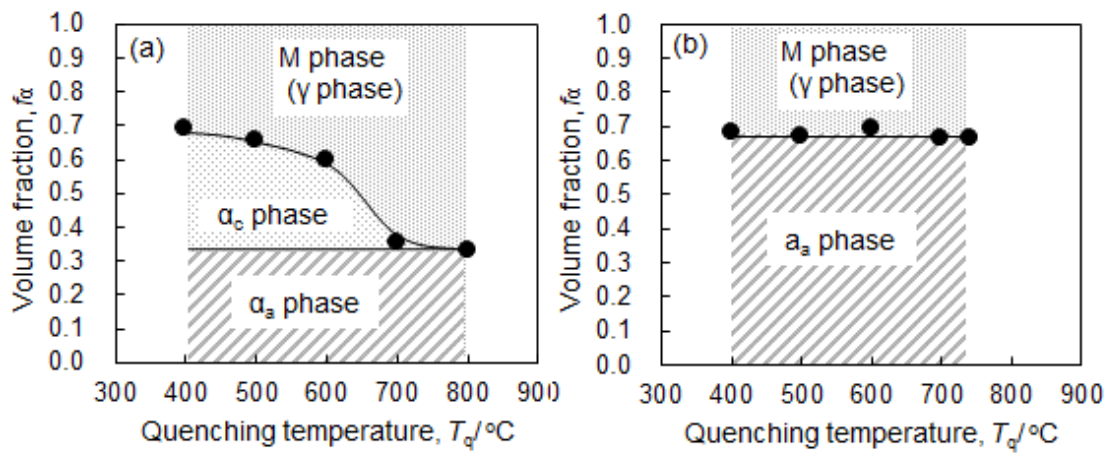


Fig. 3.2. The volume fraction f_{α} of the α phase versus the quenching temperature T_q under the intercritical annealing conditions of (a) $T_a = 800$ °C and $t_a = 1.8$ ks and (b) $T_a = 740$ °C and $t_a = 14.4$ ks. α_a and α_c phases mean intercritically annealed ferrite and transformed ferrite, respectively.

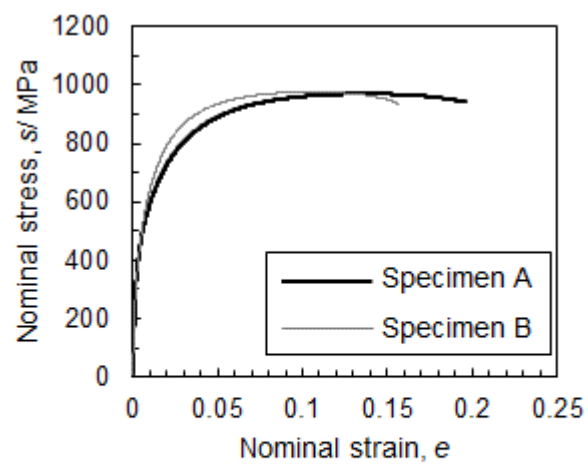


Fig. 3.3. The nominal stress s versus the nominal strain e at room temperature for Specimens A and B shown as black and gray curves, respectively.

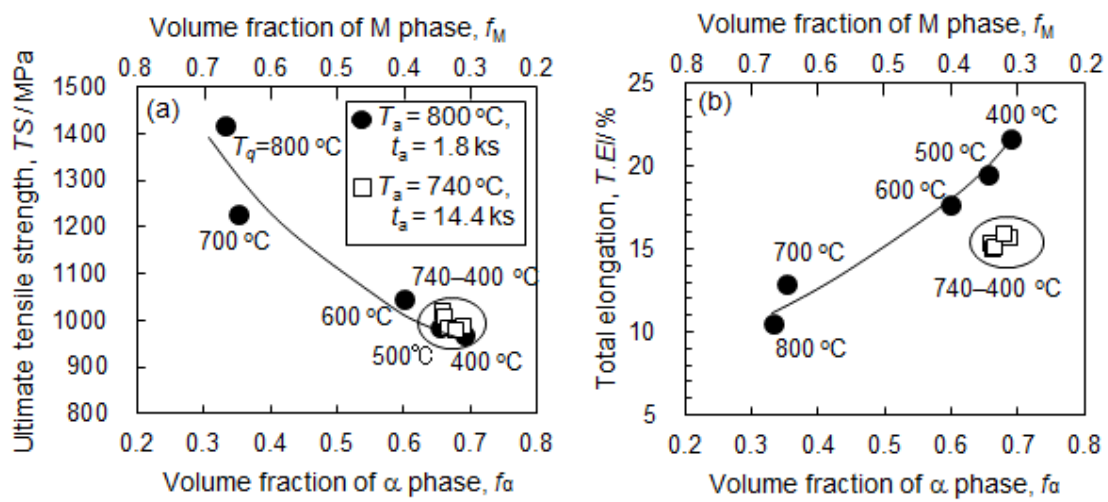


Fig. 3.4. Dependencies of tensile properties on the volume fraction f_α of the α phase: (a) ultimate tensile strength TS , and (b) total elongation $T.El$.

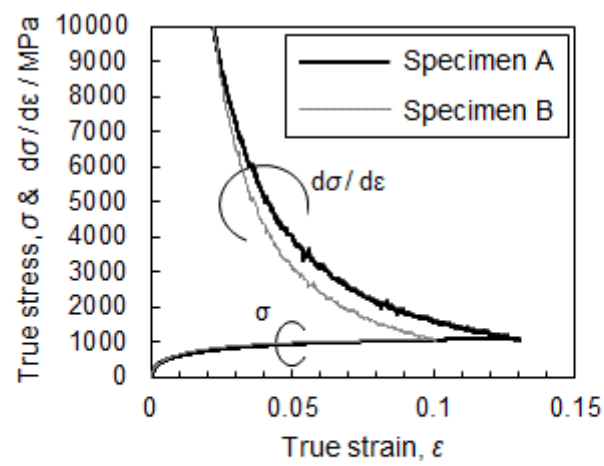


Fig. 3.5. Dependencies of σ and $d\sigma/d\epsilon$ on ϵ for Specimens A and B shown as black and gray curves, respectively.

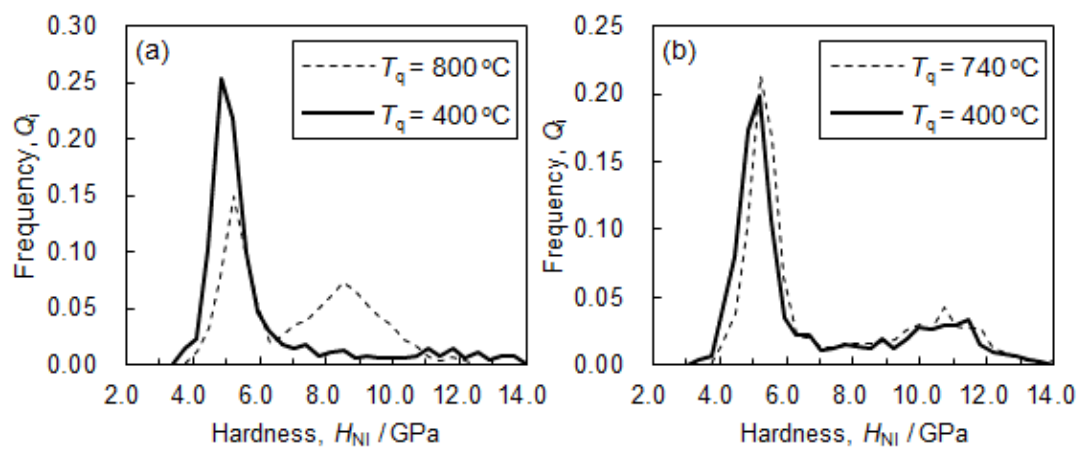


Fig. 3.6. The frequency Q_i versus the nano-indentation hardness H_{NI} for $T_q = 400^\circ\text{C}$ and $T_q = T_a$ shown as solid and dashed curves, respectively: (a) $T_a = 800^\circ\text{C}$ and $t_a = 1.8$ ks, and (b) $T_a = 740^\circ\text{C}$ and $t_a = 14.4$ ks.

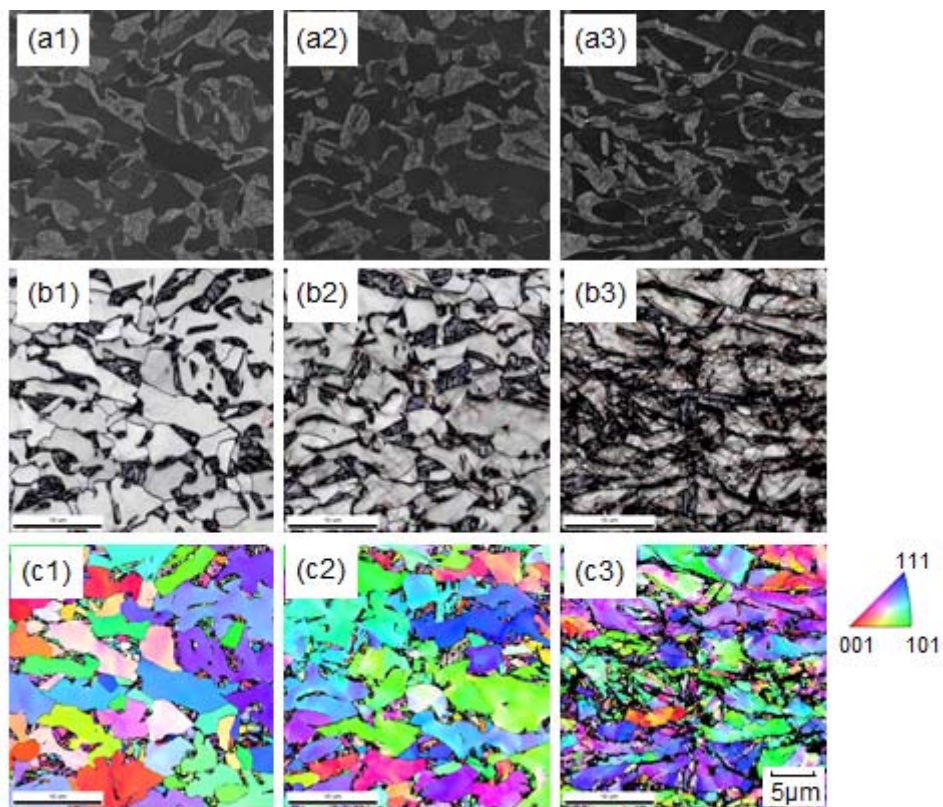


Fig. 3.7. (a i) SEM images, (b i) IQ mappings and (c i) IPF mappings for Specimen A, where $i = 1, 2$ and 3 correspond to $e = 0.04, 0.10$ and 0.22 (fractured), respectively.

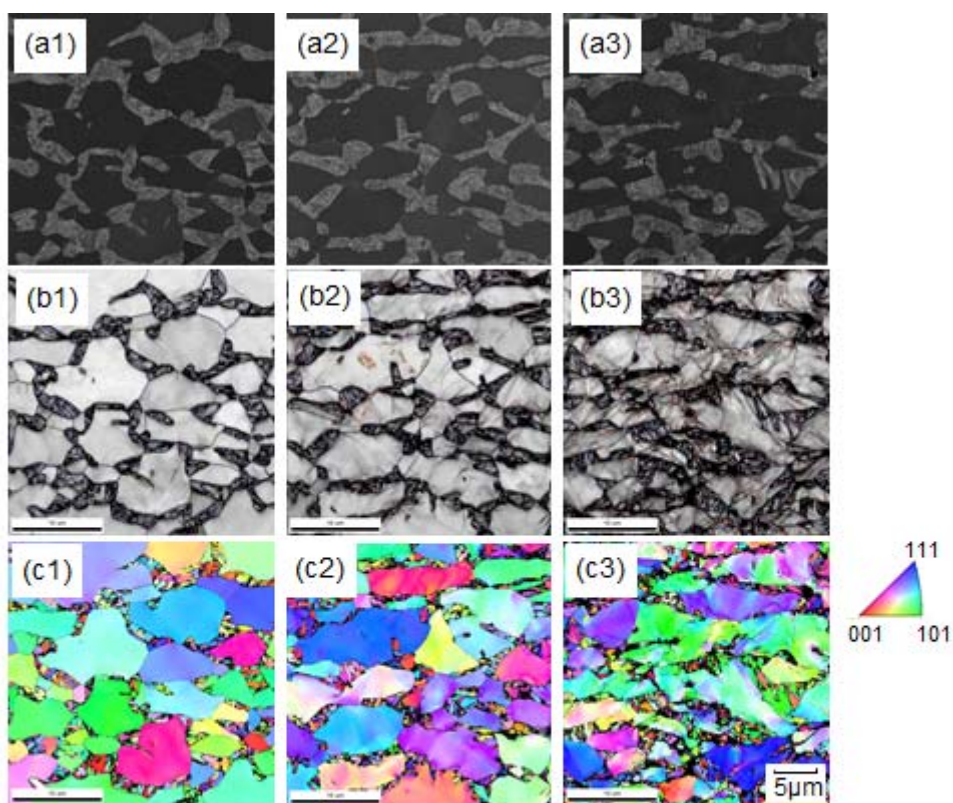


Fig. 3.8. (a i) SEM images, (b i) IQ mappings and (c i) IPF mappings for Specimen B, where $i = 1, 2$ and 3 correspond to $e = 0.04, 0.10$ and 0.16 (fractured), respectively.

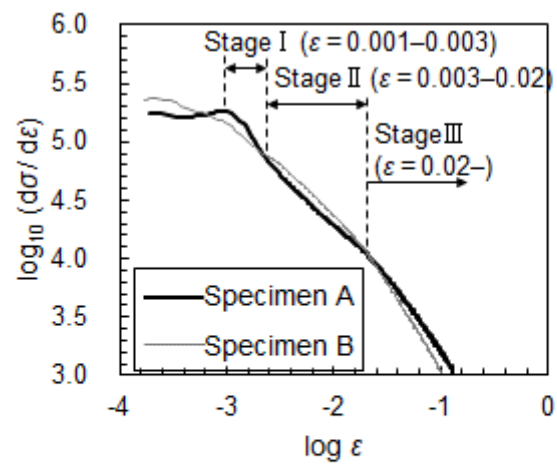


Fig. 3.9. Dependencies of $\log_{10}(d\sigma/d\varepsilon)$ on $\log_{10}(\varepsilon)$ for Specimens A and B shown as black and gray curves, respectively.

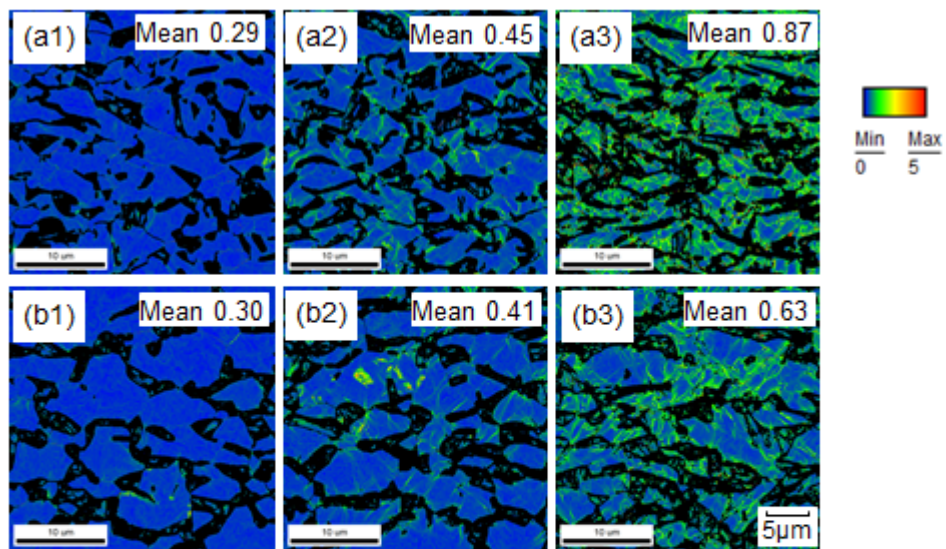


Fig. 3.10. KAM mappings and mean KAM value for (a*i*) Specimen A and (b*i*) Specimen B, where (a*i*) $i = 1, 2$ and 3 correspond to $e = 0.04, 0.10$ and 0.22 (fractured), respectively, and (b*i*) $i = 1, 2$ and 3 correspond to $e = 0.04, 0.10$ and 0.16 (fractured), respectively.

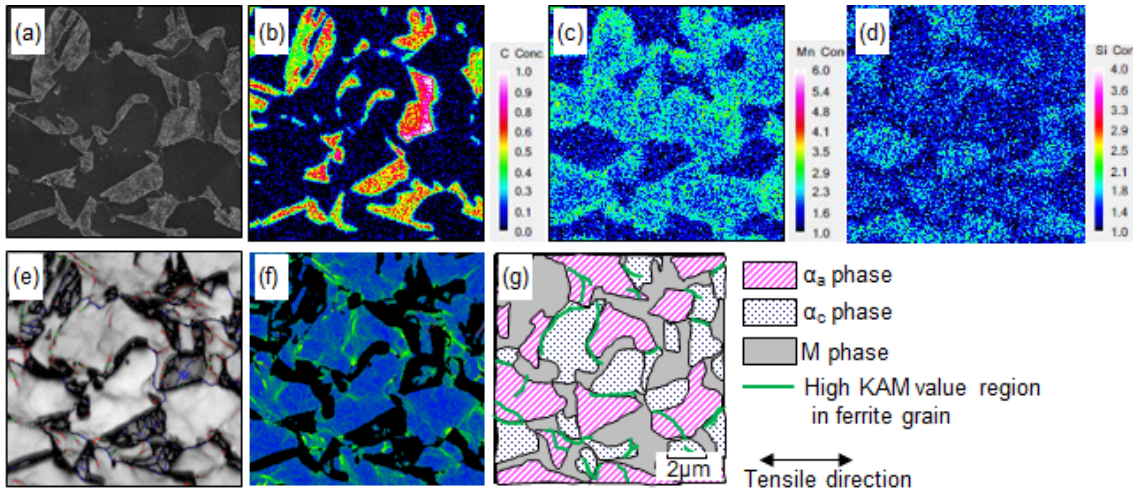


Fig. 3.11. (a) SEM image, 2D mappings of (b) C, (c) Mn and (d) Si, (e) IPF mapping and (f) KAM mapping for Specimen A with $e=0.10$. Each phase is depicted in (g).

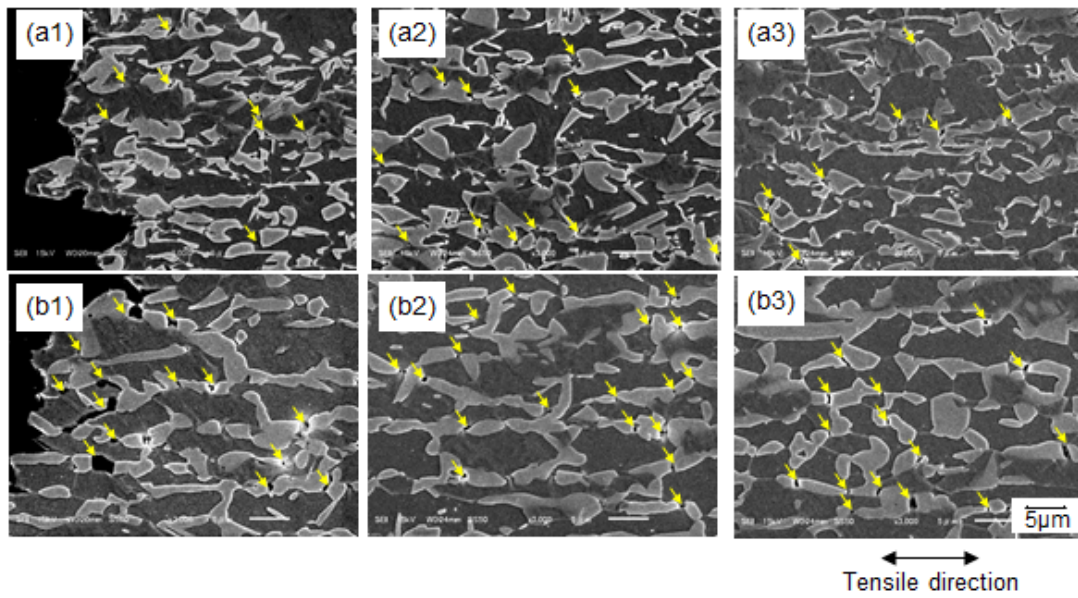


Fig. 3.12. SEM images of fractured pieces for (a) Specimen A and (b) Specimen B. Here, $i = 1, 2$ and 3 correspond to $d = 0, 0.2$ and 5 mm, respectively, where d is the distance from fractured surface of specimen.

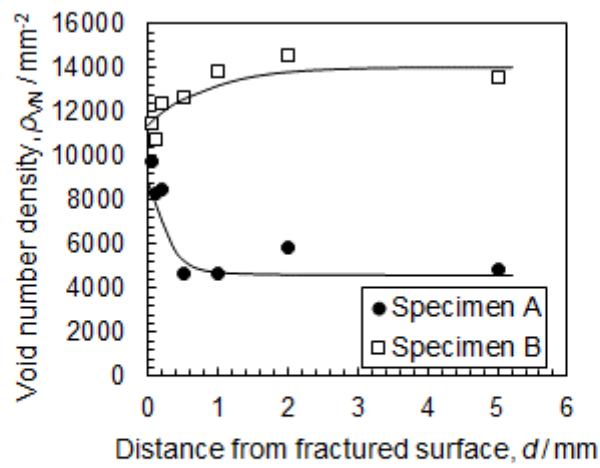


Fig. 3.13. The void number density ρ_{VN} versus the distance d from fractured surface for Specimens A and B shown as solid circles and open squares, respectively.

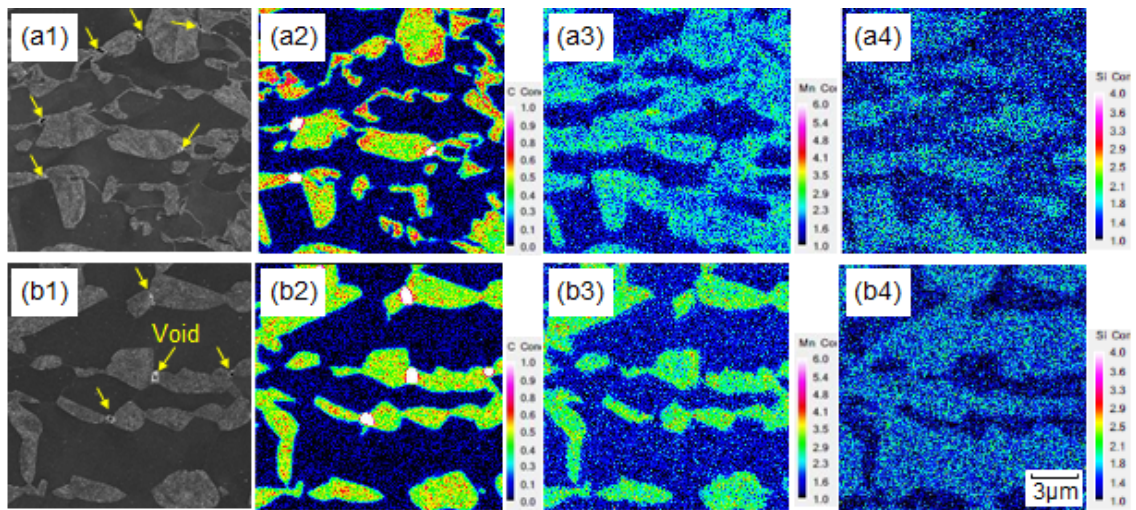


Fig. 3.14. (a1 and b1) SEM images and (a_i and b_i) 2D mappings of C, Mn and Si for $i = 2, 3,$ and $4,$ respectively: at $d=0$ mm for (a_i) Specimen A, and (b_i) Specimen B.

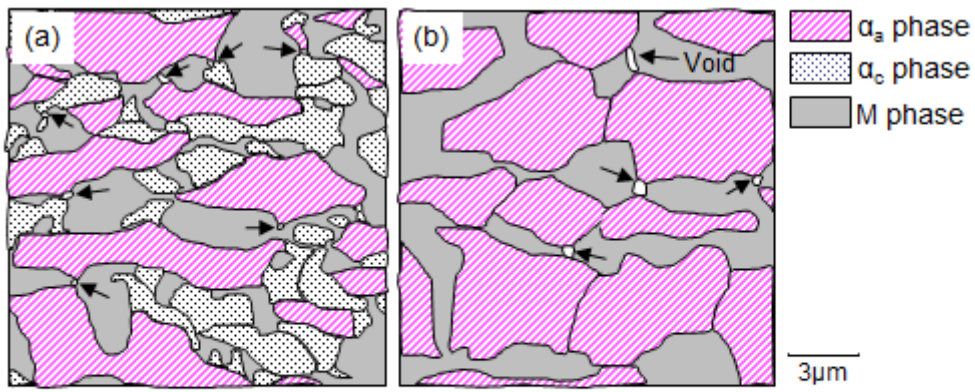


Fig. 3.15. Constituent phases in Fig. 3.14(a) and Fig. 3.14(b) are shown in (a) and (b), respectively. Voids are indicated as arrows.

第 4 章

冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼす フェライトの加工硬化の影響

4-1 緒言

冷延低合金 TRIP 鋼板の焼鈍工程において、フェライト / オーステナイト二相域またはオーステナイト単相域での焼鈍後に、ベイナイト変態域で保持するオーステンパー処理を施し、オーステナイトの一部をベイナイトに変態させて、未変態のオーステナイト中へ C を濃化させる [1-6]。通常の炭素鋼では、ベイナイトは炭化物を含む場合が多いが、低合金 TRIP 鋼板では、Si を多量に添加して炭化物の生成を抑制し [7,8]、未変態のオーステナイトへの C 濃化を有効に進めることで、室温で安定した残留オーステナイトが得られる。しかし、鋼中への Si 添加により、表面性状の劣化やめっき性の低下が生じるという問題がある。このため、Si と同様にベイナイト変態時のセメンタイト生成を抑制する効果を有し、表面性状やめっき性の低下が Si に比べて小さい Al を添加した低合金 TRIP 鋼板が検討されている [9-14]。

低合金 TRIP 鋼板における Si および Al 添加の影響に関しては、以下の 2 つの観点から研究されてきた。① Si は Al に比べてフェライトに対する固溶強化能が高く、高強度化への寄与が大きい [8-10]。② Al は Si に比べて A_3 線や T_0 線を高 C 側に大きく移行させ、フェライト変態やベイナイト変態に伴う未変態オーステナイトへの C の濃化を促進するため、オーステナイトの安定化への寄与が大きい [8,11]。特に、後者のように、残留オーステナイトの安定性に及ぼす Si および Al の影響に注目した検討が主に行われている [12,13]。

第 3 章において、DP 鋼板の延性に対して母相であるフェライトの性状が影響し、変形時の高ひずみ域におけるフェライト中の転位密度の増加量を高めることで、鋼板の加工硬化率が高まり、均一伸びが向上することを述べた。低合金 TRIP 鋼板の延性については、主に残留オーステナイトの影響に着目した検討が多く行われていて、フェライトの影響についてはほとんど検討が行われていない。そこで、本章では、フェライトの特性に及ぼす影響が大きく異なる Si および Al をそれぞれ添加した冷延低合金 TRIP 鋼板の機械的特性について調査し、低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの加工硬化の影響に注目して検討を行う。

4-2 実験方法

供試材として、Table 4.1 に示す組成の鋼を用いた。S1 鋼は 1.5 mass% Si 添加

鋼，A1 鋼および A2 鋼は共に 1.5 mass% Al 添加鋼で，A1 鋼は S1 鋼と同じ Mn 量，A2 鋼は後述するように S1 鋼と同等の強度を得るため，A1 鋼に対して Mn 量を増加した組成とした。供試鋼は真空溶解炉で溶製した 50 kg の鋼塊を用い，粗圧延にて厚さ 27 mm のスラブとした後，加熱温度 1250 °C，仕上げ圧延温度 900 °C，巻取り温度 600 °C の条件で，板厚 4.0 mm の熱延板を作製した。熱延板の組織は，いずれの鋼もフェライトとパーライトからなり，偏析やバンド状組織の形成は認められず，均一な組織となっていた。得られた熱延板の表裏面を板厚 3.2 mm まで研削した後，板厚 1.2 mm まで冷間圧延し，次いで塩浴炉を用いて Fig. 4.1 に示す熱処理を施した。熱処理として，825 °C で 180 s 焼鈍した後，10 °C/s で冷却し，475 °C で 60 s ($T_{at}=475\text{ °C}$, $t_{at}=60\text{ s}$) および 400 °C で 300 s ($T_{at}=400\text{ °C}$, $t_{at}=300\text{ s}$) の 2 水準のオーステンパー処理を行った。S1 鋼，A1 鋼および A2 鋼について，Thermo-Calc[®] を用いてオルソ平衡で計算した A_{e3} 点は，それぞれ 853 °C，908 °C および 888 °C であり，本検討における焼鈍時の組織は，フェライトとオーステナイトの二相組織となる。

得られた試料に対して，断面組織観察，引張試験，残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の測定を行った。断面組織観察は，圧延方向に平行な板厚断面（上下方向が板厚方向）をアルミナで仕上げ研磨を行った後，ナイタール（1% 硝酸+エタノール）で腐食した試料を用いて，SEM により行った。断面組織観察用の試料は，残留オーステナイトとマルテンサイトを分離して観察するために，Fig. 4.1 に示す熱処理後，さらに 200 °C で 7.2 ks の焼戻し処理を施したものをを用いた。この処理を施すことにより，残留オーステナイトは変化せず，マルテンサイトのみが焼戻され，SEM 像においてマルテンサイトが白いコントラストを有する組織として観察される [14]。引張試験は，圧延方向を引張方向とした JIS5 号型（標点間距離: 50 mm，平行部幅: 25 mm）の引張試験片を用い，引張速度 10 mm/min で行った。残留オーステナイト体積率は，CoK α 線を線源とした X 線回折法により，(200) $_{\alpha}$ ，(211) $_{\alpha}$ ，(220) $_{\alpha}$ ，(200) $_{\gamma}$ ，(220) $_{\gamma}$ ，(311) $_{\gamma}$ の回折積分強度比から求めた。X 線回折には，板厚 1.0 mm まで片面研削を行った後，シュウ酸による化学研磨で研削面を 100 μm 取り除いた試料を用いた。また，(220) $_{\gamma}$ 面の回折ピーク角度のシフト量よりオーステナイトの格子定数を求め，McDermid ら [15] が Ruhl ら [16] および Dyson ら [17] の式に基づいて提案した (4.1) 式により，残留オーステナイト中の固溶 C 濃度を計算した。

$$a = 3.572 + 0.033 \times [\text{C} \%] + 0.0012 \times [\text{Mn} \%] - 0.00157 \times [\text{Si} \%] + 0.0056 \times [\text{Al} \%] \quad (4.1)$$

ここで、 a はオーステナイトの格子定数 (Å) で、[C %], [Mn %], [Si %] および [Al %] は C, Mn, Si および Al の濃度 (mass%) である。さらに、上記鋼板に一軸引張りにて所定のひずみを付与した試料を作製し、残留オーステナイトの体積率測定、フェライトの硬度測定、フェライトの転位密度測定、透過電子顕微鏡 (TEM) によるフェライト内の転位下部組織の観察を行った。フェライトの硬度測定は、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計 (DUH-W201S) を用いて、押し込み荷重 0.5 g, 負荷時間 15 s で、フェライト結晶粒の中央部近傍を 10 粒子分測定し、その平均値を各試料のフェライトの硬度とした。硬度測定には、アルミナバフによる機械研磨後、電解研磨した試料を用いた。転位密度は、X 線回折法で求めた bcc 鉄のピークの半価幅から計算により求めた[18]。TEM 観察は、3 mmφ の円盤を打ち抜いた後、ツイングジェット研磨法により作製した薄膜試料を用い、加速電圧 250 kV で行った。

4-3 実験結果

4-3-1 引張特性とマイクロ組織

Table 4.2 に各鋼の機械的特性, Fig. 4.2 に引張強度 (TS) と均一伸び ($U.EI$) との関係を示す。いずれのオーステンパー条件においても、1.5 mass% Si 添加鋼である S1 鋼に対して、同じ Mn 量で 1.5 mass% Al 添加鋼である A1 鋼は強度が大幅に低下し、1.5 mass% Al 添加に加え Mn 量を増加した A2 鋼は S1 鋼とほぼ同等の TS となる。同じ Mn 量において、1.5 mass% Al 添加鋼よりも 1.5 mass% Si 添加鋼の方が高い TS を示すのは、従来報告されているように、Si が Al に比べて高い固溶強化能を有するためである [9,10]。また、 $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ の条件では、延性の指標となる TS と $U.EI$ の積 ($TS \times U.EI$) は S1 鋼と A1 鋼でほぼ同等となるが、A2 鋼ではこれらに対して低くなる。 $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$ の条件では、 $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ の条件に比べて全ての鋼で TS が低下し、S1 鋼と A2 鋼において $TS \times U.EI$ が上昇する。A1 鋼においては、 $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$ の条件の方が

$TS \times U.EI$ がわずかに低くなるが、その差は小さい。

Fig.4.3 に供試鋼の SEM 像を示し、Table4.3 に各相の体積率、フェライトと第二相の平均粒径および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度を示す。第二相とは母相であるフェライト以外の相のことであり、ここでは、ベイナイト、残留オーステナイトおよびマルテンサイトを合わせたものを意味する。各鋼組成について、Thermo-Calc[®] を用いて T_0 線を計算し、それから求めた 475 °C および 400 °C における T_0 線の C 濃度を Table 4.3 に合わせて示す。フェライトの体積率は、オーステンパー処理の条件によらず、S1 鋼および A1 鋼は約 0.7、A2 鋼は約 0.6 であり、フェライトおよび第二相の粒径は、S1 鋼および A1 鋼に対して A2 鋼の方が微細となっている。また、 $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=300\text{ s}$ の条件では、 $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=60\text{ s}$ の条件と比べてベイナイトの体積率が増加し、マルテンサイトと残留オーステナイトの体積率の合計量が減少する。マルテンサイトと共に、変形によりマルテンサイトに変態する残留オーステナイトも鋼の強度に寄与する。 $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=300\text{ s}$ の条件で、 $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=60\text{ s}$ の条件に比べて TS が低下するのは、上記のようなマルテンサイトと残留オーステナイトの体積率の合計量が低下するためと考えられる。残留オーステナイトの体積率は、A1 鋼の $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=300\text{ s}$ の条件において他の条件に比べて低くなるが、その他の鋼組成およびオーステンパー条件での大きな差異は認められない。残留オーステナイト中の固溶 C 濃度は A1 鋼が最も高く、次いで S1 鋼、A2 鋼の順で低下し、全ての鋼で $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=60\text{ s}$ の条件に比べて $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=300\text{ s}$ の条件の方が高くなる。このようなオーステンパー処理の低温長時間化による残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の増加は、オーステンパー処理時のベイナイト変態の促進と、 T_0 線における C 濃度の増加により起こると考えられる。S1 鋼と A2 鋼におけるオーステンパー条件の低温長時間化による $TS \times U.EI$ の増加は、このような残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の増加に起因した、残留オーステナイトの安定性の向上効果によるものと推察される。また、A1 鋼の場合、オーステンパー条件の低温長時間化により、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度は増加するものの、残留オーステナイトの体積率が減少することから、結果的にオーステンパー条件による $TS \times U.EI$ の変化が小さかったと考えられる。

Fig.4.4 に、各鋼の真ひずみ (ϵ) に対する、真応力 (σ) と加工硬化率 ($d\sigma/d\epsilon$) の変化を示す。S1 鋼と A2 鋼の $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $t_{at}=60\text{ s}$ の条件では、連続的に降伏

が生じるのに対して、その他の条件では降伏点が認められる。これは、マルテンサイトの有無による影響で、マルテンサイトが存在する前者の条件では連続降伏となり、マルテンサイトがほとんど存在しない後者の条件では、降伏点が認められるようになると考えられる。 $T_{at}=475^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ の場合、S1 鋼および A1 鋼は A2 鋼に比べて高ひずみ域での加工硬化率が高い。また、 $T_{at}=400^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$ の場合、 $T_{at}=475^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ に対していずれの鋼においても流動応力の低下とともに高ひずみ域での加工硬化率が上昇し、加工硬化率は S1 鋼が最も高く、A1 鋼と A2 鋼がほぼ同等となる。

以上をまとめると、延性の指標である $TS \times U.EI$ と高ひずみ域での加工硬化率には相関が認められ、S1 鋼および $T_{at}=400^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$ の条件において高い $TS \times U.EI$ が得られたのは、高ひずみ域での加工硬化率が高く、塑性不安定の発現によるネッキングの発生が高ひずみ域まで抑制され [19]、 $U.EI$ が増加したためと言える。

4-3-2 残留オーステナイトの加工誘起変態挙動

TRIP 鋼板における加工硬化挙動に対して、加工中における残留オーステナイトの加工誘起変態挙動が大きく影響することが知られている。そこで、引張変形時のひずみ量の増加に伴う残留オーステナイトの体積率の変化を調査した。Fig. 4.5 にその結果を示す。いずれの鋼においても、ひずみ量の増加に伴って残留オーステナイトの加工誘起変態が進み、残留オーステナイトの体積率は減少する。 $T_{at}=475^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ の条件では、S1 鋼および A2 鋼は、ひずみ量 0.1 以下の低ひずみ域で残留オーステナイトの体積率は大幅に減少しており、高ひずみ域で変態する残留オーステナイトは少ない。それに対して、A1 鋼ではひずみ量に対する残留オーステナイトの体積率の減少が緩やかで、ひずみ量が 0.15 を超える高ひずみ域で変態する残留オーステナイトが多い。このような加工誘起変態により、高ひずみ域での加工硬化率の上昇効果が大きくなる。 $T_{at}=400^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$ では、S1 鋼および A2 鋼においても低ひずみ域での残留オーステナイト体積率の減少が緩やかとなり、 475°C で 60 s の条件に比べて高ひずみ域で加工誘起変態する残留オーステナイトが増加する。このような残留オーステナイトの加工誘起変態による高ひずみ域での加工硬化率の上昇が、延性の向上に寄与する。

4-3-3 フェライトの加工硬化挙動

低合金 TRIP 鋼板の加工硬化挙動に対して、残留オーステナイトの加工誘起変態とともに、母相であるフェライトの加工硬化も影響を及ぼすことが考えられる。そこで、フェライトの加工硬化挙動を調査するため、ひずみを付与した試料のフェライトの硬度測定を行った。Fig. 4.6 に、真ひずみとフェライトの硬度の関係を示す。ひずみ量の増加に伴いフェライトの硬度は上昇する。その上昇量は、1.5 mass% Si 添加鋼である S1 鋼の方が 1.5 mass% Al 添加鋼である A1 鋼および A2 鋼よりも大きく、特に、ひずみ量が 0.1 を超える高ひずみ域においてその差が大きくなる。

次に、ひずみの付与によるフェライトの硬度上昇と転位密度の増加との関係を確認するため、Fig. 4.6 で使用した試料の転位密度測定を行った。転位密度は bcc 鉄の X 線回折ピークの半価幅から求めた。Fig. 4.7 に、ひずみ量の増加に伴う bcc 鉄の転位密度の変化を示す。全ての鋼でひずみ量の増加に伴い bcc 鉄の転位密度は増加する。ところで、X 線回折ではフェライトとマルテンサイトの分離が困難で、X 線回折から得られた bcc 鉄の転位密度は両相の影響を受けると考えられる。すなわち、ひずみ量の増加に伴う bcc 鉄の転位密度の増加は、(4.2) 式に示すように変形によりフェライトに導入される転位と併せて、残留オーステナイトからマルテンサイトに変態することにより導入される加工誘起マルテンサイト中の転位の影響を受ける。

$$\Delta\rho_{\text{bcc}} = \Delta\rho_{\alpha} + \Delta\rho_{\alpha'} \quad (4.2)$$

ここで、 $\Delta\rho_{\text{bcc}}$ は X 線回折の bcc 鉄半価幅から求めた転位密度の増加量 (m^{-2})、 $\Delta\rho_{\alpha}$ はフェライトの変形による転位密度の増加量 (m^{-2})、 $\Delta\rho_{\alpha'}$ は加工誘起マルテンサイトの生成による転位密度の増加量 (m^{-2}) である。

加工誘起マルテンサイトの生成による転位密度の増加量は、その生成量と加工誘起マルテンサイト中の転位密度から見積ることができる。加工誘起マルテンサイト中の転位密度は、オースフォームの検討 [20,21] で報告されているように、加工により変態前のオーステナイト中に導入される転位の影響を受ける可能性がある。しかし、本研究のような 0.2 程度のひずみ量ではその影響は小さいと考え、加工誘起マルテンサイト中の転位密度を、無ひずみの状態から焼入れて

生成するマルテンサイトと同様に、 $7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 程度 [22]と仮定して、加工誘起マルテンサイト変態により導入される転位密度 $\Delta\rho_{\alpha'}$ を、(4.3) 式から計算により求めた。

$$\Delta\rho_{\alpha'} = f_{\gamma \rightarrow \alpha'} \times 7 \times 10^{15} \quad (4.3)$$

ここで、 $f_{\gamma \rightarrow \alpha'}$ は加工誘起マルテンサイトの体積率である。そして、(4.2) 式および(4.3) 式より、変形により導入されるフェライトの転位密度の増加量を求め、その結果を Fig.4.8 に示す。1.5 mass% Si 添加鋼である S1 鋼は、1.5 mass% Al 添加鋼である A1 鋼および A2 鋼に比べて、ひずみ量の増加に伴うフェライトの転位密度の増加量が大きく、特に、高ひずみ域においてその差が顕著となる。このような転位密度の増加量の差異が、フェライトの硬度上昇量、すなわち加工硬化率に影響していると考えられる。

4-4 考察

4-4-1 延性に及ぼす残留オーステナイトの安定性の影響

残留オーステナイトの加工誘起マルテンサイトへの変態挙動は、これまで多くの研究がなされており、ひずみまたは応力の関数として取り扱ったモデルが種々提案されている [23–32]。Nagai ら [23] は、高 Ni 鋼のひずみ付与時における残留オーステナイトの加工誘起変態挙動に関する種々のモデル式 [24–37] を検証した結果、付与したひずみに対する残留オーステナイトの変態率が、その時点の残留オーステナイトの体積率に比例すると仮定した次式を提案している。

$$-df_{\gamma_r} / d\varepsilon = s \times f_{\gamma_r} \quad (4.4)$$

ここで、 f_{γ_r} は残留オーステナイトの体積率、 ε は真ひずみである。 s はひずみに対する残留オーステナイトの安定性に関係する定数で、 s が f_{γ_r} の関数でないとして (4.4) 式を ε で積分すると (4.5) 式が得られる。

$$\ln(f_{\gamma_r0}) - \ln(f_{\gamma_r}) = s \times \varepsilon \quad (4.5)$$

ここで、 $f_{\gamma r0}$ は初期の残留オーステナイトの体積率である。また、Matsumura ら [28] は、ひずみに対する残留オーステナイトの加工誘起変態挙動を表す式として、次式を提案している。

$$-df_{\gamma r} / d\varepsilon = k_p \times f_{\gamma r}^2 \times \varepsilon^{p-1} \quad (4.6)$$

ここで、 k_p はひずみに対する残留オーステナイトの安定性に関する定数で、 p は自触媒効果に関する指数である。本式は、Austin ら [29] により提案され、Burke [30] により定式化された Johnson-Mehl 型の時間に対する変態挙動モデルの修正式をもとに、ひずみに対する変態速度式として定式化したものである。(4.6) 式を k_p および p が $f_{\gamma r}$ の関数でないとして ε で積分すると、(4.7) 式が得られる。

$$1 / f_{\gamma r} - 1 / f_{\gamma r0} = (k_p / p) \times \varepsilon^p \quad (4.7)$$

Matsumura らは、(4.7) 式より残留オーステナイトを含み加工誘起変態を起こす種々の鋼について自触媒指数 p を求めている。そして、加工誘起変態の伝播的な自触媒作用が生じると考えられる二相ステンレス鋼および準安定オーステナイト系ステンレス鋼では p は 2-3 で、残留オーステナイト粒がマトリックス内に微細分散し、加工誘起変態の伝播が他相に妨げられ、自触媒作用が小さいと考えられる低合金 TRIP 鋼では約 1 となると報告している。

本検討における結果を (4.5) 式および (4.7) 式で近似して s および k_p を求め、その計算結果と実験結果を比較して Fig. 4.9 に示す。なお、(4.7) 式では $p=1$ と $p=2$ の各条件について計算を行った。これらより、Matsumura らの式を用いて、自触媒作用が小さい条件である $p=1$ とすることにより、本検討鋼における残留オーステナイトの加工誘起変態挙動が、鋼組成や熱処理条件によらず極めて精度良く整理できることが分かる。

実験結果を (4.7) 式で $p=1$ として近似して求めた k_p と $TS \times U.EI$ の関係を Fig. 4.10 に示す。 k_p はひずみに対する残留オーステナイトの安定性に関わる定数で、安定性が高いほど小さくなる。同じ組成の鋼では、 k_p の値が低い、すなわち残

留オーステナイトの安定性が高いほど $TS \times U.EI$ が高くなる。しかし、鋼組成が異なると $TS \times U.EI$ は k_p の値では整理できず、同じ k_p でも 1.5 mass% Si 添加鋼である S1 鋼の方が、1.5 mass% Al 添加鋼である A1 鋼および A2 鋼よりも高い $TS \times U.EI$ となる。従来の検討において、低合金 TRIP 鋼板の延性が残留オーステナイトの安定性で整理可能であるとの報告がなされているが [28,33,34]、これらはいずれも Si 添加系の TRIP 鋼板に関するもので、Si 添加系 TRIP 鋼板と Al 添加系 TRIP 鋼板の差異については言及されていない。上述したように、本研究の結果は 1.5 mass% Si 添加鋼と 1.5 mass% Al 添加鋼の延性の差異が、残留オーステナイト体積率や、残留オーステナイトの安定性のみでは整理が困難であることを意味しており、その他の因子も影響している可能性が示唆される。

4-4-2 フェライトの加工硬化挙動に及ぼす Si および Al の影響

4-3-3 項で示したように、1.5 mass% Si 添加鋼である S1 鋼は、1.5 mass% Al 添加鋼である A1 鋼および A2 鋼と比べて、高ひずみ域でのフェライトの加工硬化率が大きく、それが残留オーステナイトの体積率や安定性以外の因子として、鋼の加工硬化率の向上に寄与していると考えられる。

金属の加工硬化挙動は、ステージI-III の 3 つの領域に分けられ [35]、加工硬化が最も顕著に起こるのはステージII の領域である。従って、高ひずみ域まで高い加工硬化率を維持するには、交差すべりの開始により動的回復が生じるステージIII の領域を高ひずみ側に移行させることが重要であると考えられる。

Fig. 4.11 に、0.1 のひずみを付与した試料の、フェライト中の転位下部組織を示す。S1 鋼ではフェライト中に転位が均一に分散しているのに対して、A1 鋼および A2 鋼では転位のセル組織が形成されている。転位セル組織はバーガースベクトルの異なる転位間の反応により形成され、交差すべりによりその形成は促進される。従って、転位セル組織の形成が抑制されている S1 鋼は、A1 鋼および A2 鋼に比べて交差すべりが抑制されていると考えられる。

交差すべりの容易さは、主すべり転位の拡張の程度に依存する。すなわち積層欠陥エネルギーが低く転位が拡張すると、交差すべりのときに拡張転位の再結合を必要とし、拡張しない転位よりも高い応力が必要となる [35]。鋼中の Si はフェライトの積層欠陥エネルギーを低下させ、転位の交差すべりを抑制することが報告されている [36-38]。フェライトの積層欠陥エネルギーに及ぼす Al の

影響については不明だが、今回の結果から、Si は Al よりも交差すべりを抑制し、ステージIII の動的回復を抑制する効果が大きく、Si 添加鋼である S1 鋼ではフェライトが高ひずみ域で高い加工硬化率を示すと考えられる。

以上まとめると、本検討の結果から、低合金 TRIP 鋼板の延性に対して残留オーステナイトの TRIP 効果と併せて、フェライトの加工硬化も影響を及ぼし、フェライトの加工硬化能の向上が、低合金 TRIP 鋼板の延性向上に寄与することが強く示唆された。ただし、低合金 TRIP 鋼板の延性向上に対する Si および Al の影響は、残留オーステナイトの TRIP 効果とフェライトの加工硬化の寄与とのバランスにより変化し、鋼組成や相構成および強度レベルなどにより異なると考えられる。また、本研究では、残留オーステナイトの加工誘起変態とフェライトの加工硬化との相互の影響については明確化できていない。低合金 TRIP 鋼板の場合、加工誘起変態によるマルテンサイトの生成により、第二相は硬質化するのみでなく、体積膨張が生じる。このため、変態時にはフェライト中に多量の転位が放出されて [39]、フェライトの加工硬化をより促進すると考えられ、フェライトの加工硬化能の高い Si 添加鋼では、その効果が顕著となる可能性がある。

現在、中性子回折法などを用いて、DP 鋼板や低合金 TRIP 鋼板などの複合組織鋼における変形時の各相のひずみ分配を評価することが試みられており [40–42]、今後、このような手法を活用することにより、低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼすフェライトおよび残留オーステナイトの影響について、さらに検討が深められると考えられる。

4-5 結言

0.17 mass% C–1.5 mass% Si–1.7 mass% Mn 鋼、0.17 mass% C–1.5 mass% Al–1.7 mass% Mn 鋼および 0.17 mass% C–1.5 mass% Al–2.3 mass% Mn 鋼を用い、低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼす Si 及び Al の影響について、残留オーステナイトの安定性およびフェライトの加工硬化挙動の観点から検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

1. ひずみに対する残留オーステナイトの安定性が高いほど $TS \times U.EI$ が向上し、ひずみに対する残留オーステナイトの安定性が同等な条件では、Si 添加鋼の方が Al 添加鋼よりも高い $TS \times U.EI$ を示す。

2. 本検討鋼における残留オーステナイトの加工誘起変態挙動は、Matsumuraらの式 ($p = 1$) を用いることにより、精度良く整理可能であった。上記の式より、ひずみに対する残留オーステナイトの安定性を評価した結果、Si 添加鋼と Al 添加鋼の $TS \times U.EI$ の差異は、残留オーステナイトの体積率や安定性だけでは整理が困難であり、他の因子が影響している可能性が示唆された。

3. Si 添加鋼は Al 添加鋼よりも高ひずみ域におけるフェライトの加工硬化率が高い。これは、Si 添加によりフェライトの動的回復が抑制され、ひずみ付与によるフェライトの転位密度の増加が高ひずみ域まで続くためと考えられる。

4. Si 添加鋼の場合、残留オーステナイトの体積率や残留オーステナイトの安定性ととも、上記のような母相であるフェライトの高ひずみ域における加工硬化能の向上効果が、TRIP 鋼板の延性向上に寄与することが強く示唆された。

参考文献

- [1] R. L. Houillier, G. Begin and A. Dube: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2645.
- [2] B. P. J. Sandvik: *Metall. Trans. A*, **13** (1982), 777.
- [3] T. Minote, S. Torizuka, A. Ogawa and M. Niikura: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 918.
- [4] O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1304.
- [5] H. Matsuda, F. Kitano, T. Urabe and Y. Hosoya: *Steel Res.*, **73** (2002), 211.
- [6] W. C. Leslie: *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, New York, (1981).
- [7] K. Tuzaki, J. Inada, K. Matsumoto and T. Maki: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1855.
- [8] N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 572.
- [9] E. Girault, A. Mertens, P. Jacques, Y. Houbaert, B. Verlinden and J. V. Humbeeck: *Scr. Mater.*, **44** (2001), 885.
- [10] P. J. Jacques, E. Girault, A. Mertens, B. Verlinden, J. V. Humbeeck and F. Delannay: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1068.
- [11] M. De Meyer, D. Vanderschueren and B. C. De Cooman: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 813.
- [12] N. Kojima and N. Mizui: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1686.
- [13] S. Traint, A. Pichler, R. Tikal, P. Stiaszny and E. A. Werner: 42nd NWSP Conf. Proc., **38** (2000), 549.
- [14] E. Girault, P. Jacques, Ph. Harlet, J. Mols, J. V. Humbeeck, E. Aernoudt and F. Delannay: *Mater. Charact.*, **40** (1998) 111.
- [15] J. R. McDermid, H. S. Zurob and Y. Bian: *Metall. Trans. A*, **42A** (2011), 3627.
- [16] R. Ruhl and M. Cohen: *Trans. TMS-AIME*, **245** (1969), 241.
- [17] D. J. Dyson and B. Holmes: *J. Iron Steel Inst.*, **208** (1970) 469.
- [18] K. Nakashima, Y. Futamura, H. Hidaka, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004) 396.
- [19] M. Takahashi and S. Hiwatashi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 397.
- [20] I. Tamura, H. Yoshimura, M. Ibaraki and M. Tagaya: *J. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1963), 640.
- [21] S. Watanabe, T. Araki and H. Miyaji: *Tetsu-to-Hagané*, **15** (2002), 797.
- [22] K. Nakashima, Y. Fujimura, H. Matsubayashi, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 459.

- [23] K. Nagai, K. Shibata, T. Fujita and Y. Ujiie: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), 696.
- [24] T. Angel: *J. Iron Steel Inst.*, **177** (1954), 165.
- [25] D. C. Ludwigson and J. A. Berger: *J. Iron Steel Inst.*, **207** (1969), 63.
- [26] K. Hoshino and T. Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), S361.
- [27] W. W. Gerberich, G. Thomas, E. R. Parker and V. F. Zackay: Proc. 2nd Int'l Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Asilomar, California, (1970), 894.
- [28] O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Scr. Metall.*, **21** (1987), 1301.
- [29] J. B. Austin and R. L. Ricketts: *Trans. AIME*, **135** (1939), 396.
- [30] J. Burke: *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*, Pergamon Press, Oxford, (1965), 51.
- [31] S. Chatterjee and H. K. D. H. Ghadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **23** (2007), 1101.
- [32] M. Y. Sherif, C. G. Mateo, T. Sourmail and H. K. D. H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **20** (2004), 319.
- [33] A. Itami, M. Takahashi and K. Ushioda: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 673.
- [34] K. Sugimoto, N. Usui, M. Kobayashi and S. Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1780.
- [35] W. J. M. G. Tegart: *Elements of Mechanical Metallurgy*, Macmillan, New York, (1966).
- [36] L. Walter and E. F. Koch: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965) 1209.
- [37] S. Takeuchi: *Materia Jpn.*, **7** (1968), 14.
- [38] D. Griffiths and J. N. Riley: *Acta Metall.*, **14** (1966), 755.
- [39] F. Lani, Q. Furnemont, T. Van Rompaey, F. Delannay, P. J. Jacques and T. Pardoen: *Acta Mater.*, **55** (2007), 3695.
- [40] Y. Tomota, H. Tokuda, Y. Adachi, M. Wakita, N. Minakawa and A. Morii: *Acta Mater.*, **52** (2004), 5737.
- [41] A. Narui, S. C. Chen, Y. Tomota and T. Kamiyama: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **75** (2009), 501.
- [42] Y. Tomota: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15** (2010), 17.

Table 4.1. Chemical composition of steels used (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al
S1	0.17	1.45	1.74	0.014	0.001	0.03
A1	0.17	0.02	1.74	0.012	0.001	1.49
A2	0.17	0.02	2.34	0.013	0.001	1.43

Table 4.2. Mechanical properties of steels austempered at 475 °C for 60 s and at 400 °C for 300 s.

Steel	Austempering conditions	YS / MPa	TS / MPa	T.EI / %	U.EI / %	TS × U.EI / MPa·%
Steel S1 (1.5%Si–1.7%Mn)	475 °C–60 s	325	828	29.6	19.6	16229
	400 °C–300 s	424	766	33.8	22.9	17541
Steel A1 (1.5%Al–1.7%Mn)	475 °C–60 s	394	659	36.8	25.0	16470
	400 °C–300 s	439	610	39.9	26.9	16391
Steel A2 (1.5%Al–2.3%Mn)	475 °C–60 s	311	850	24.3	16.5	14025
	400 °C–300 s	469	758	30.5	21.6	16373

Table 4.3 Volume fractions and mean grain diameters of the phases constituting the microstructure and carbon content of retained austenite of steels austempered at 475 °C for 60 s and at 400 °C for 300 s.

Steel	Austempering conditions	f_a	f_M	f_B	f_{Yr}	d_a (μm)	d_{2nd} (μm)	C_{Yr} (mass%)	$\ast C_{Yr}^{T_0}$ (mass%)
Steel S1 (1.5% Si–1.7% Mn)	475 °C–60 s	0.69	0.11	0.07	0.13	4.5	3.1	0.90	0.80
	400 °C–300 s	0.70	0	0.18	0.12	4.4	3.1	1.02	1.03
Steel A1 (1.5% Al–1.7% Mn)	475 °C–60 s	0.72	0	0.15	0.13	4.5	3.3	0.96	0.86
	400 °C–300 s	0.74	0	0.17	0.09	4.1	3.2	1.09	1.08
Steel A2 (1.5% Al–2.3% Mn)	475 °C–60 s	0.62	0.16	0.09	0.13	2.6	2.0	0.67	0.82
	400 °C–300 s	0.63	0	0.22	0.15	3.0	2.3	0.79	1.03

f_a, f_M, f_B, f_{Yr} : Volume fraction of ferrite, martensite, bainite and retained austenite

d_a, d_{2nd} : Mean grain diameter of ferrite and second phase

C_{Yr} : Carbon content of retained austenite

$\ast C_{Yr}^{T_0}$: Carbon content on T_0 curves at 475 and 400 °C of steels used calculated using the Thermo-Calc® software

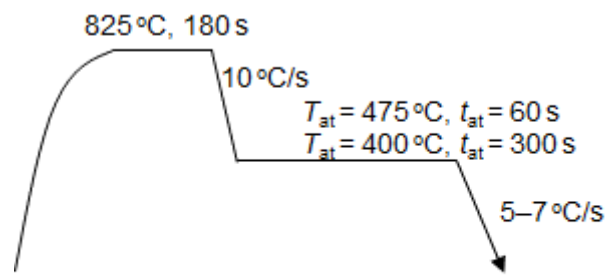


Fig. 4.1. Heat treatment diagram.

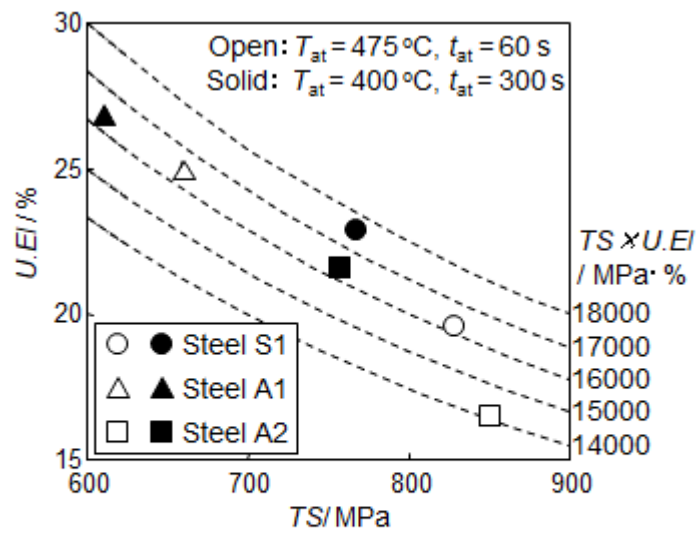


Fig. 4.2. Relationship between tensile strength and uniform elongation of steels austempered at 475 °C for 60 s and at 400 °C for 300 s.

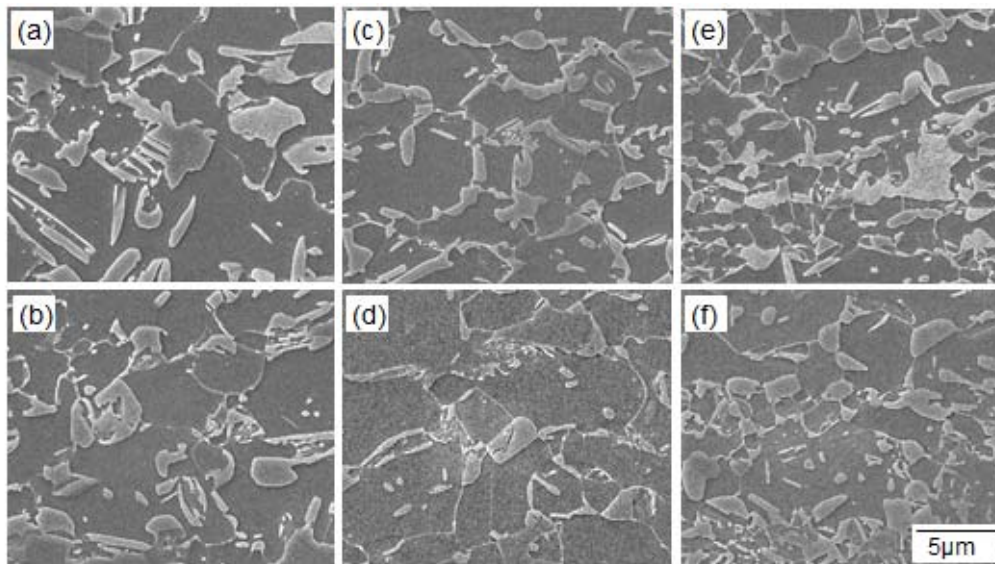


Fig. 4.3. SEM images of steels austempered at 475 °C for 60 s and at 400 °C for 300 s.

(a) (b): Steel S1 of (a) $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ and (b) $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$.

(c) (d): Steel A1 of (c) $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ and (d) $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$.

(e) (f): Steel A2 of (e) $T_{at}=475\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=60\text{ s}$ and (f) $T_{at}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{at}=300\text{ s}$.

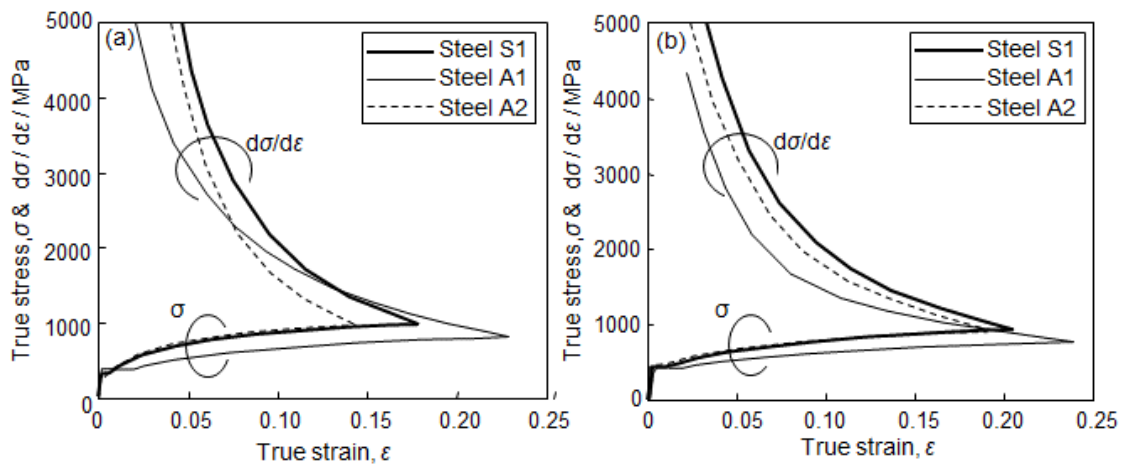


Fig. 4.4. Changes in true stress and strain hardening rate with true strain of steels austempered (a) at 475 °C for 60 s and (b) at 400 °C for 300 s.

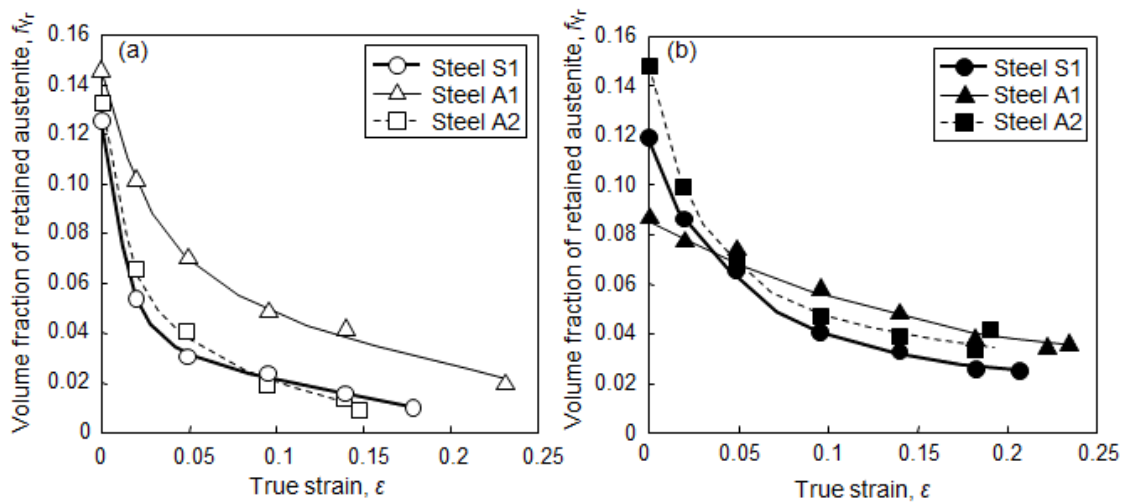


Fig. 4.5. Changes in volume fraction of retained austenite during straining of steels austempered (a) at 475 °C for 60 s and (b) at 400 °C for 300 s.

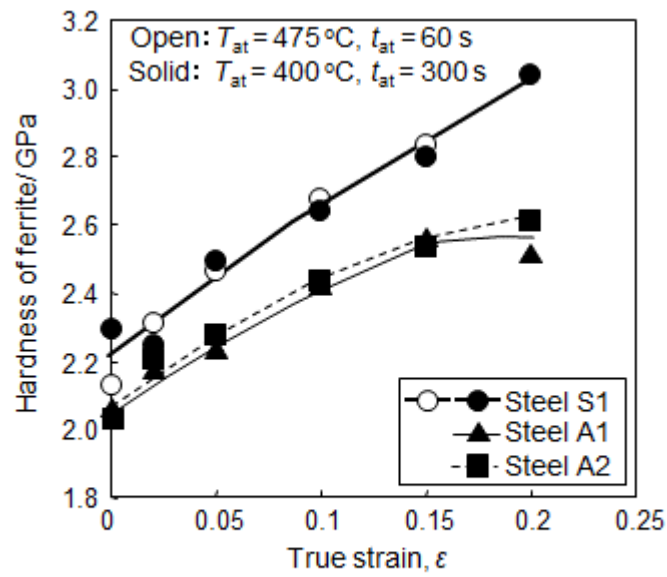


Fig. 4.6 Changes in hardness of ferrite during straining.

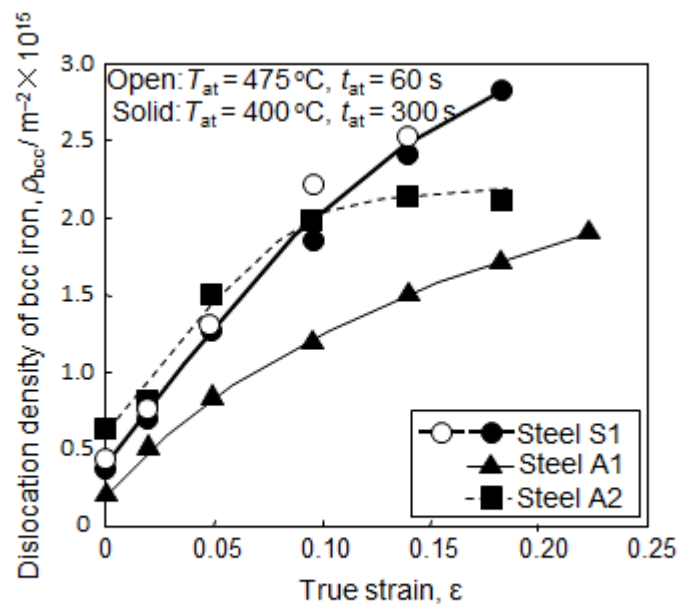


Fig. 4.7. Changes in the dislocation density of bcc iron during straining.

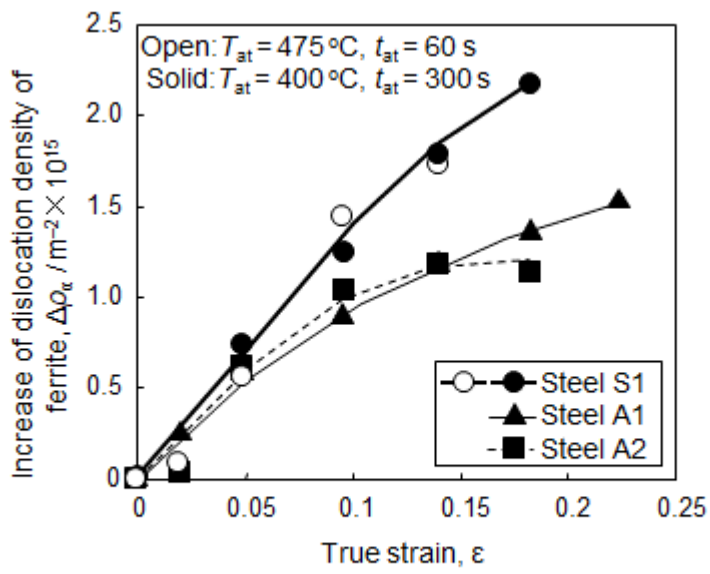


Fig. 4.8. Changes in the increase of dislocation density of ferrite by straining.

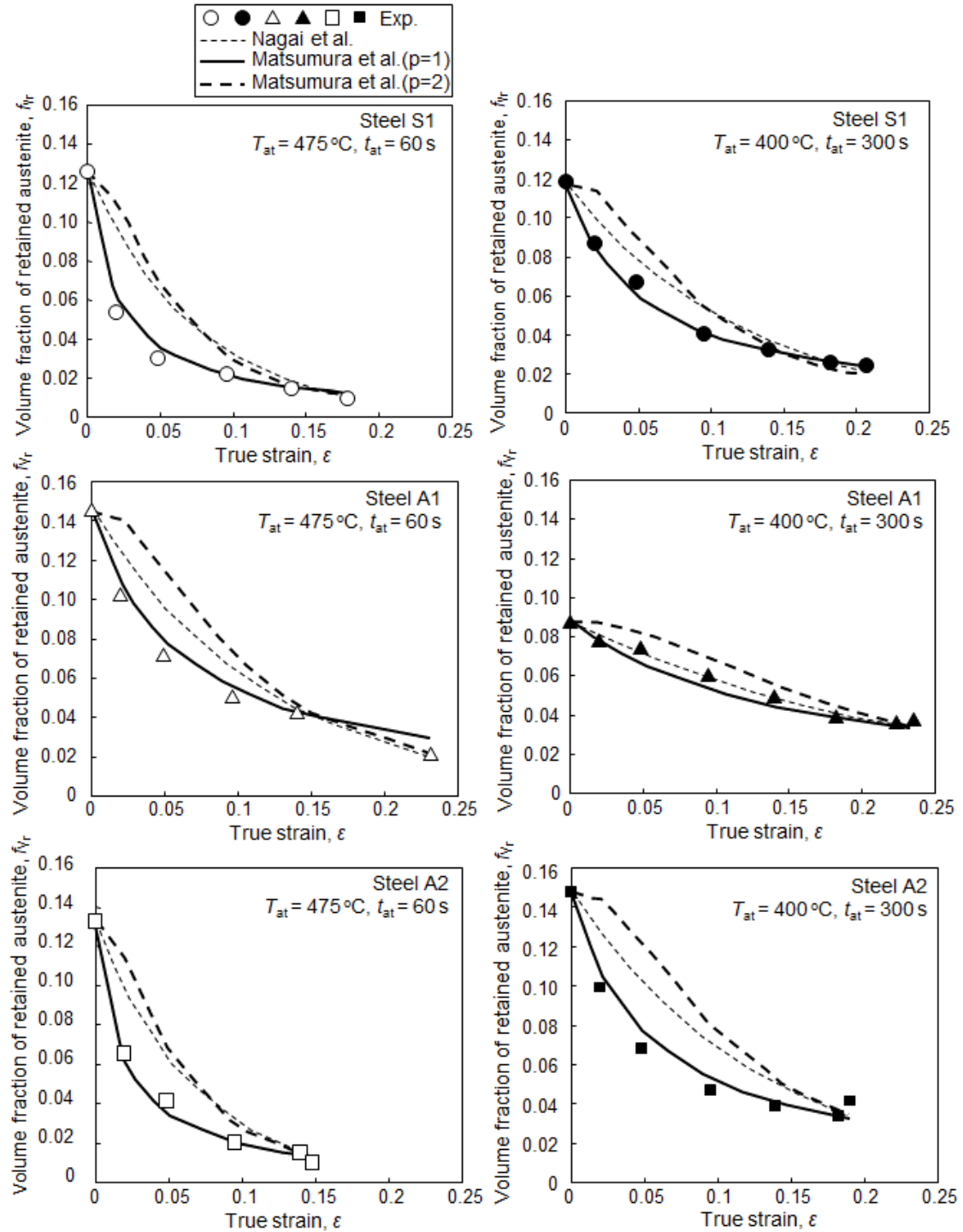


Fig. 4.9. Comparison of experimental data and calculation for the changes in volume fraction of retained austenite during straining.

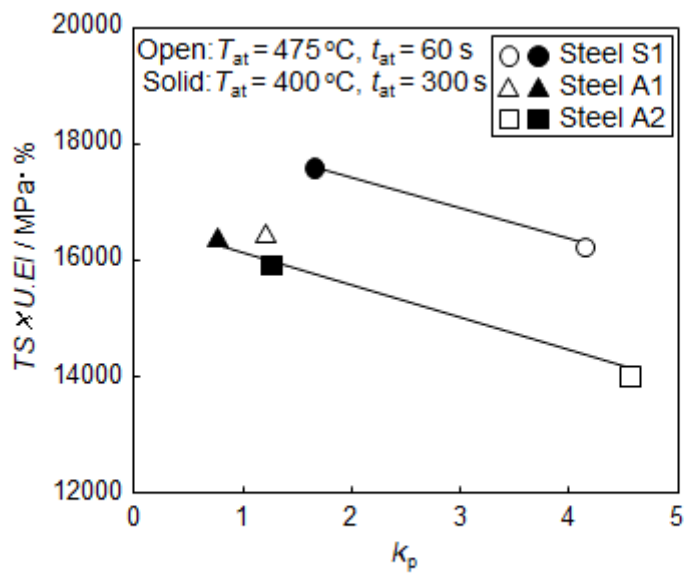


Fig. 4.10. The relationship between k_p and the product of TS and $U.EI$.

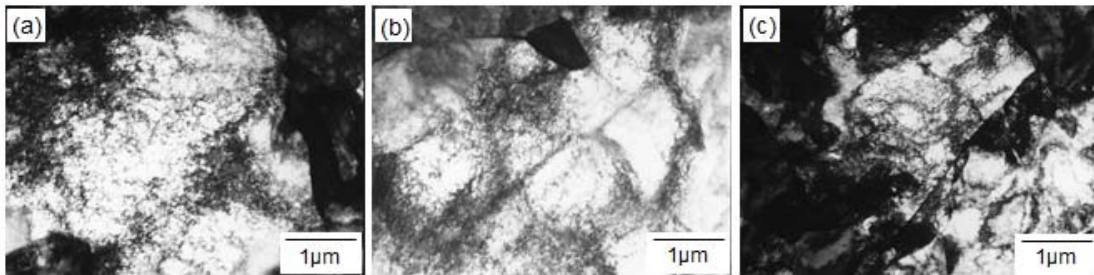


Fig. 4.11 TEM images showing dislocation structure in ferrite phase after straining ($\epsilon = 0.1$) for (a)Steel S1, (b)Steel A1 and (c)Steel A2 austempered at 400 °C for 300 s.

第 5 章

冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼす
二相域焼鈍時の溶質元素分配の影響

5-1 緒言

冷延低合金 TRIP 鋼板は、冷延後の連続焼鈍プロセスにおいてフェライト / オーステナイトの二相域に加熱保持後、ベイナイト変態域まで冷却して保持するオーステンパー処理を施すことにより製造される。常温でオーステナイトを残留させるためには、連続焼鈍プロセスにおいてオーステナイトへ C を濃化させることが重要である。まず、二相域焼鈍によりフェライトとオーステナイトの二相組織とした後、オーステンパー処理温度への冷却中のフェライトの生成・成長により、フェライトからオーステナイトへの C の濃化を進める。さらにその後、オーステンパー処理によりオーステナイトの一部をベイナイトに変態させて、ベイナイトから未変態のオーステナイトへの C の排出を進め、オーステナイト中の C 濃度を増加させる [1-6]。通常の炭素鋼ではベイナイト変態時に炭化物が生成するが、低合金 TRIP 鋼板では Si を多量に添加して、ベイナイト変態時の炭化物生成を抑制することにより [7,8]、未変態オーステナイトへの C の濃化を促進させる。

このような C の分配と残留オーステナイトの生成・安定化との関係、およびその機械的特性への影響については、種々の鋼組成、熱処理パターンにおいて検討されているが、二相域焼鈍時の Mn や Si などの置換型溶質元素の分配の影響を考慮した検討は少ない。冷延 DP 鋼板では、二相域での長時間保持により Mn がオーステナイトへ濃化し、オーステナイトの焼入れ性が向上することが報告されている [9]。一方、簗手ら [3] は、冷延低合金 TRIP 鋼板の焼鈍過程においても、二相域焼鈍時に Mn および Si の分配が生じ、特に、オーステナイトへの Mn の分配が大きく起こることを報告している。また、澤井ら [10] は、二相域焼鈍時のオーステナイトへの Mn の濃化により、最大の残留オーステナイト量が得られるオーステンパー処理時間が長時間化することを報告している。しかし、残留オーステナイトの形成に及ぼす二相域焼鈍時の Mn および Si の分配挙動の影響に関する詳細な報告はなく、その機械的特性への影響についても明らかとなっていない。

本章では、二相域焼鈍時の Mn や Si の分配が、冷延低合金 TRIP 鋼板の残留オーステナイトの形成および機械的特性に及ぼす影響を明確にすることを目的とした。まず、第 2 章で検討した二相域焼鈍時の溶質元素の分配が、オーステンパー処理時のベイナイト変態および残留オーステナイトの形成に及ぼす影響を

明確にした後、形成した組織と機械的特性との関係について検討を行った。

5-2 実験方法

供試鋼として、第2章および第3章で用いた鋼と同じ Table 5.1 に示す組成の鋼を用いた。なお、表中には、Thermo-Calc® を用いてオルソ平衡で計算した A_{e1} 点および A_{e3} 点も合わせて示している。 A_{e1} 点はセメンタイトが完全に固溶する温度、すなわち、フェライトおよびオーステナイトの二相領域と、フェライト、オーステナイトおよびセメンタイトの三相領域との境界温度とした。供試鋼は真空溶解炉で溶製した 50 kg の鋼塊を用い、粗圧延にて厚さ 27 mm のスラブとした後、加熱温度 1250°C、仕上げ圧延温度 900°C で熱間圧延を施し、600°C で 1 h 保持する巻取り相当の熱処理を行い、板厚 4.0 mm の熱延板を作製した。熱延板の組織はフェライトとパーライトからなり、偏析やバンド状組織の形成は認められず、均一な組織となっていた。得られた熱延板の表裏面を板厚 3.2 mm まで研削した後、板厚 1.2 mm まで冷間圧延を行い、次いで塩浴炉を用いて Fig. 5.1 に示す熱処理を行った。熱処理は、 $T_a=800^\circ\text{C}$ および $T_a=740^\circ\text{C}$ で所定の時間保持した後、そのまま水冷 ($T_q=T_a$)、および 400°C まで 10°C/s で冷却後に水冷 ($T_q=400^\circ\text{C}$) を行うパターン A と、800°C および 740°C で保持後、400°C まで 10°C/s で冷却後して、その温度で $t_{at}=0\text{--}3.6\text{ ks}$ の所定の時間保持した後に水冷するパターン B の 2 種類のパターンで行った。以下、800°C および 740°C での保持を焼鈍処理と称し、400°C での保持をオーステンパー処理と称す。パターン A ではオーステンパー処理開始時までの溶質元素の分配挙動を調査し、パターン B では残留オーステナイトの形成挙動、および熱処理後の機械的特性に及ぼす上記の元素分配の影響を調査した。

パターン A で得られた試料に対しては、断面組織観察および高精度 FE-EPMA 分析、パターン B で得られた試料に対しては、断面組織観察、高精度 FE-EPMA 分析、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の測定、引張試験を行った。断面組織観察は、圧延方向に平行な板厚断面（上下が板厚方向）を研磨して、ナイトール（1% 硝酸+エタノール）で腐食した試料を用いて、SEM により行った。さらに、高精度 FE-EPMA 分析により、C、Mn および Si の二次元定量面分析を行った。C の定量は、0.089–0.680 mass% C の Fe–C 合金標準試料を用いた検量線法により行い、Mn および Si の定量は ZAF 法

[11] により行った。残留オーステナイトの体積率は、CoK α 線を線源とした X 線回折法により、(200) α , (211) α , (220) α , (200) γ , (220) γ , (311) γ の回折積分強度比から求めた。X 線回折には、板厚 1.0 mm まで片面研削を行った後、シュウ酸による化学研磨で研削面を 100 μ m 取り除いた試料を用いた。また、(220) γ 面の回折ピーク角度のシフト量よりオーステナイトの格子定数を求め、McDermid ら [12] が Ruhl ら [13] および Dyson ら [14] の式に基づいて提案した (5.1) 式より、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度を計算した。

$$a = 3.572 + 0.033 \times [\text{C} \%] + 0.0012 \times [\text{Mn} \%] - 0.00157 \times [\text{Si} \%] + 0.0056 \times [\text{Al} \%] \quad (5.1)$$

ここで、 a はオーステナイトの格子定数 (\AA) で、[C %], [Mn %], [Si %] および [Al %] は C, Mn, Si および Al の濃度 (mass%) である。引張試験は、圧延方向を引張方向とした JIS5 号型 (標点間距離: 50 mm, 平行部幅: 25 mm) の引張試験片を用い、インストロン型の引張試験機により室温において引張速度 10 mm/min で行った。さらに、フォーマスター試験により、オーステンパー処理時のベイナイト変態挙動を調査した。フォーマスター試験では、パターン B で熱処理したときのオーステンパー処理時における試料の長さ変化率を測定し、その結果からベイナイト変態挙動を定量評価した。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 残留オーステナイトの生成挙動に及ぼす二相域焼鈍時の溶質元素分配の影響

Fig. 5.2 に、 $T_a=800^\circ\text{C}$, $t_a=90\text{ s}$, 1.8 ks および $T_a=740^\circ\text{C}$, $t_a=3.6\text{ ks}$, 14.4 ks の各条件で焼鈍を行った後、そのまま水冷 ($T_q=T_a$) した試料と、焼鈍後に 10°C/s で 400°C まで冷却して水冷 ($T_q=400^\circ\text{C}$) を行った試料の SEM 像を示す。この時の焼鈍条件は、焼鈍後のオーステナイト中の Mn および Si 濃度を変化させる目的で条件を選択した。すべての条件において、組織はフェライトとマルテンサイトの二相組織で、このような水焼入れ後のマルテンサイトは、熱処理時のオーステナイトに相当する。本章では、水冷した試料の SEM 像で観察されたマルテ

ンサイトの体積率および分散状態を、水冷前のオーステナイトと同等として検討を行った。Table 5.2 に、二相域焼鈍終了時(400 °C までの冷却前)および 400 °C までの冷却後(オーステンパー処理開始時)のオーステナイトの体積率を、各焼鈍条件について示す。 $T_a=800^{\circ}\text{C}$ では、二相域焼鈍終了時のオーステナイトの体積率は 0.56-0.67 であり、冷却後の体積率よりも高いことから、冷却中にオーステナイトからのフェライト変態が生じて、オーステナイトの体積率が低下することがわかる。それに対して、 $T_a=740^{\circ}\text{C}$ では、二相域焼鈍終了時のオーステナイトの体積率と冷却後の体積率の差はわずかで、冷却中のフェライト変態はほとんど生じていない。これは第 2 章で述べたように、二相域焼鈍において、C および Mn がオーステナイトに濃化し、 $T_a=740^{\circ}\text{C}$ ではその濃化量が高くなり、冷却時のフェライト変態が PLE モードで進行することで、変態が顕著に抑制されるためである。

Fig. 5.3 に、 $T_a=800^{\circ}\text{C}$, $t_a=90\text{s}, 1.8\text{ks}$, および $T_a=740^{\circ}\text{C}$, $t_a=3.6\text{ks}, 14.4\text{ks}$ の各条件で焼鈍を行った後、 10°C/s で 400°C まで冷却して、水冷を行った試料について SEM 観察を行い、さらに、同じ視野について高精度 FE-EPMA 分析による C, Mn および Si 濃度の二次元定量面分析を行った結果を示す。各元素の濃度 (mass%) と色の関係は、各図の右下のカラーバーにより示す。二相域焼鈍時に、Mn および Si はそれぞれオーステナイトおよびフェライトに濃化し、その後の冷却時には、Mn および Si の分配は生じないことから、Mn 濃度が高く Si 濃度低い領域は二相域焼鈍時のオーステナイトの存在位置に相当する。一方、C 濃度が高い領域は水冷後のマルテンサイトの存在位置、すなわち、 10°C/s で冷却して 400°C に到達した時点のオーステナイトの存在位置に相当する。これは、冷却時のフェライト変態に伴い、フェライトからオーステナイトへ C の濃化が生じるためである。Table 5.3 に、二相域焼鈍終了時および 400°C までの冷却後の、オーステナイト中の C, Mn および Si の平均濃度をまとめて示す。第 2 章で示したように、焼鈍時間の増加および焼鈍温度の低下によりオーステナイト中の Mn 濃度は増加し、逆に Si 濃度は低下する。 400°C までの冷却後、すなわち、オーステンパー処理開始時のオーステナイト中の Mn および Si の平均濃度は、二相域焼鈍終了時とほとんど変わらないが、若干 Mn 濃度が増加し Si 濃度が低減する傾向を示す。これは、冷却時のフェライト変態が、オーステナイト中の Mn 濃度が低く Si 濃度が高い領域で生じやすく、その結果、未変態のオース

テナイトの平均の Mn 濃度が増加し Si 濃度が低下するためと考えられる。

Fig.5.4 に、各条件で焼鈍した後 400 °C まで冷却し、オーステンパー処理を施したときの、オーステンパー処理時間と残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度との関係を示す。いずれの焼鈍条件においても、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度ともに、オーステンパー処理時間の増加に伴い増加する。さらに、オーステンパー処理時間が長くなると、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度ともに飽和し、一部の条件で極大を示した後、減少する。残留オーステナイトの体積率が長時間のオーステンパー処理で減少する理由として、ベイナイト変態の進行に伴うオーステンパー処理時の未変態オーステナイトの減少、および炭化物の析出によるオーステナイトの不安定化の可能性が考えられる。本研究では、残留オーステナイトの体積率の減少が生じた時点では、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度は増加していたことから、上記のうち前者の影響が大きいと考えられる。この残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の増加には、 $T_a=800\text{ }^\circ\text{C}$ に比べて $T_a=740\text{ }^\circ\text{C}$ の方が長時間のオーステンパー処理を要し、同じ焼鈍温度では、焼鈍時間が長い方が長時間のオーステンパー処理を要する。また、残留オーステナイトの体積率と残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の最大値は、 $T_a=800\text{ }^\circ\text{C}$ に比べて $T_a=740\text{ }^\circ\text{C}$ の方が低く、さらに、 $T_a=800\text{ }^\circ\text{C}$ ではそれらに及ぼす焼鈍時間の影響が小さいのに対して、 $T_a=740\text{ }^\circ\text{C}$ では焼鈍時間の長時間化により両者ともに低下する。

Fig.5.5 に、各条件で焼鈍し 400 °C で 1.8ks のオーステンパー処理を施した後、水冷して得られた試料の SEM 像を示す。 $T_a=800\text{ }^\circ\text{C}$ では、ラス状の組織であるベイナイトが多く認められるのに対して、 $T_a=740\text{ }^\circ\text{C}$ では、ベイナイトの生成量が顕著に少ない。また、いずれの焼鈍温度においても、焼鈍時間が長い方がベイナイトの生成量は少ない。

Fig. 5.6 に、フォーマスター試験により、各条件で焼鈍した後、400 °C まで 10 °C/s で冷却してオーステンパー処理を施したときの、オーステンパー処理時間に対するベイナイト体積率の変化を示す。オーステンパー処理時のベイナイト体積率の変化は、フォーマスター試験での試験片の長さ変化率がベイナイト体積率に対して線形で変化すると仮定し、オーステンパー処理時間 $t_{at}=1.8\text{ks}$ の試料の SEM 像から求めたベイナイト体積率をもとに計算した。オーステンパー

処理時間の増加に対して、ベイナイト体積率は増加した後、飽和する傾向を示す。また、焼鈍温度が低く焼鈍時間が長いほど、飽和するベイナイト体積率は低くなる。さらに、 $T_a=800^\circ\text{C}$ では、オーステンパー処理時間の増加によりベイナイト体積率が飽和した後、わずかに減少する傾向が認められる。これは、長時間のオーステンパー処理により、ベイナイト中での炭化物の析出により体積収縮が起こり、それを反映した可能性が考えられる。Fig. 5.7 に、飽和時のベイナイト体積率を 1 としてベイナイト変態率を規格化した時の、オーステンパー処理時間に対するベイナイト変態率の変化を示す。なお、 $T_a=740^\circ\text{C}$ 、 $t_a=14.4\text{ks}$ の焼鈍条件では、オーステンパー処理時間 $t_{at}=1.8\text{ks}$ においてまだ飽和には達していないが、その増加率はわずかであることから、ほぼ飽和に達していると考え、 $t_{at}=1.8\text{ks}$ でのベイナイト体積率をこの条件における飽和値とした。焼鈍条件の低温化および長時間化により、飽和するベイナイト体積率が低下するだけでなく、ベイナイト変態が遅延し、その結果、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の増加に、長時間のオーステンパー処理を要するようになる。従来、ベイナイト変態挙動に及ぼす添加元素の影響として、素材の鋼成分を変化させた検討がなされており、Si に比べて Mn の影響が大きく、Mn 濃度の増加によりベイナイト変態が遅延し、連続冷却時の B_s 点が低下することが報告されている [15]。本研究では、鋼組成の Mn 濃度は一定であるが、二相域焼鈍時の Mn の分配によりオーステナイト中の Mn 濃度が変化し、ベイナイト変態挙動に影響を及ぼしたと考えられる。Fig. 5.8 に、各焼鈍条件におけるオーステナイト中の Mn 濃度と、各オーステンパー処理時間でのベイナイト体積率との関係を示す。いずれのオーステンパー処理時間においても、オーステナイト中の Mn 濃度の増加に伴い、ベイナイト体積率は低下している。この結果から、オーステナイト中の Mn 濃度の増加によりベイナイト変態が遅延し、さらに、ベイナイト変態が停留し飽和する体積率が低下することがわかる。

ベイナイトの生成機構について、せん断的な格子変形により置換型溶質元素の拡散は伴わずに変態が進行するという考え方と、拡散距離が短くなるだけで溶質原子の拡散を伴い変態が生じるという考え方があり、未だ結論が出ていない [16-24]。全てのオーステナイトがベイナイトに変態する前に一旦変態が停止するベイナイトの変態停留についても、それぞれの考え方においてメカニズムが提唱されている。前者では、まず、無拡散的にサブユニットが生成し、続いて過

飽和に固溶した C を未変態オーステナイト中に排出するか、C が炭化物としてフェライト中に析出し、変態に伴うひずみエネルギーが緩和され、再びサブユニットの生成、C の排出・析出を繰り返すことで、ベイナイト変態が進行する。サブユニットの生成が無拡散的に生じることから、フェライトとオーステナイトの自由エネルギーが等しくなる T_0 組成よりも低い C 濃度で変態の駆動力が発生し、オーステナイトの C 濃度が T_0 組成に到達すると駆動力が消失することで、ベイナイト変態が停留する。一方、後者では、合金元素がフェライトとオーステナイトの界面に偏析して、ソリュートドラッグ効果 (SDLE: Solute Drag-Like Effect) によりフェライトの成長が著しく抑制されることで、ベイナイト変態の停留が生じると説明される。しかし、津崎ら [25] は、SDLE を示さず、さらに B_s 点が拡散変態と競合が起こらないような低温となる Fe-11 mass% Ni-0.2 mass% C 合金を用い、種々の温度で恒温変態させた時のベイナイト変態量と保持時間の関係を調べ、SDLE を起こさない合金においてもベイナイト変態の停留が起こることを示している。以下、本研究におけるベイナイト変態に及ぼす初期オーステナイト中の Mn 濃度の影響について、ベイナイトがせん断的な格子変形により生じるという考え方に基づいて考察を行う。

Fig. 5.9 に、各条件で焼鈍したときの、オーステナイト中の Mn および Si 濃度における T_0 線を、Thermo-Calc[®] を用いて計算した結果を示す。ベイナイト変態の停留が生じたときのオーステナイト中の固溶 C 濃度を、高精度 FE-EPMA で測定した値も併せて Fig. 5.9 に示す。上述のように、 T_0 線はフェライトとオーステナイトの自由エネルギーが等しくなる温度と組成を示し、ベイナイト変態が置換型溶質元素の分配を伴わないせん断的な格子変形により生じるという考え方に基づくと、 T_0 線以上の温度および C 濃度ではベイナイト変態は生じない [26,27]。低合金 TRIP 鋼板では Si を多量に含有し、ベイナイト中の炭化物の生成が抑制されるため、ベイナイト変態の進行に伴い、未変態のオーステナイトに C が濃化する。そして、その C 濃度が T_0 組成に達すると、ベイナイト変態が停留し、ベイナイト分率が飽和すると考えられる。ベイナイト変態が停留した後、さらに、長時間保持を行うことで、炭化物の析出によりオーステナイト中の C 濃度が低下し、再びベイナイト変態が進行することが報告されているが [1,28]、本研究ではそのような現象が生じる前の保持時間での検討となっている。低温長時間焼鈍により、ベイナイト変態が停留し飽和する体積率が低くなったのは、

Mn および Si の分配が進むことで、 T_0 線が低 C 側に移行し、その結果、ベイナイト変態に伴う未変態オーステナイトへの C 濃化が少ない状態で、ベイナイト変態が停留したことが要因として考えられる。

上記の考え方に対して、Fig. 5.9 では、実験的に得られたベイナイト変態停留時のオーステナイト中の固溶 C 濃度は T_0 線よりも低くなり、 $T_a=740^\circ\text{C}$ の条件において、特にその乖離が大きい。ベイナイト変態の停留が生じる条件については、厳密にはベイナイト変態の stored energy を考慮した T_0' で考える必要がある [29]。ベイナイト変態の stored energy は、変態時のオーステナイト結晶格子の剪断変形と変態による体積膨張によりベイナイトに蓄積されるエネルギーで、stored energy が大きいほど T_0' は低 C 側に移行する。Bhadeshia ら [30] により、ベイナイト変態の stored energy は 400 J/mol 程度ということが報告されている。一方、ベイナイト変態の stored energy は変態温度に依存し、温度が高くフェライトおよびオーステナイトの降伏応力が低下すると、変態により生成したベイナイトやその周りの未変態のオーステナイトに塑性変形が生じ、その結果、変態に伴いベイナイト中に導入される弾性ひずみが緩和され、stored energy が低下するという報告もある [31]。また、ベイナイト変態と同様に無拡散的に変態が生じるマルテンサイト変態に対する Ni, Cr, Mn などの元素添加の影響として、 T_0 が低下することとあわせて、オーステナイトの降伏応力が上昇し、stored energy が増加することで、 M_s 点が低下することが報告されている [32]。Table 5.4 に、各条件で二相域焼鈍を行った後、オーステンパー処理時にベイナイト変態が停留したときのオーステナイトの組成における、bcc 相と fcc 相の自由エネルギー差を Thermo-Calc[®] を用いて計算した結果を示す。ここで、オーステナイトの組成は高精度 FE-EPMA により測定した値を用いた。ここで示す bcc 相と fcc 相の自由エネルギー差がベイナイト変態の stored energy に相当し、 $T_a=800^\circ\text{C}$ の条件では 200 J/mol 以下となるのに対して、 $T_a=740^\circ\text{C}$ の条件では 400 J/mol を超える値となる。二相域焼鈍条件によってベイナイト変態の stored energy が変化する理由について、二相域焼鈍時の溶質元素の分配により、オーステナイト中の Mn 濃度が増加すると、オーステナイトおよび変態により生じたベイナイトが固溶強化されることで、ベイナイト変態の stored energy が増加することが一因として考えられる。しかし、Mn の固溶強化能は P や Si などに比べ低く、本研究における stored energy の変化について、Mn の固溶強化以外の因子について

も考慮した検討が今後必要と考えられる。

以上をまとめると次のようになる。低温長時間焼鈍により Mn および Si の分配が進むことで、オーステンパー処理時のベイナイト変態が抑制され、熱処理後に得られる残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の最大値が低下する。このようなベイナイト変態の抑制は、Mn および Si の分配により、 T_0' が低 C 側へ移行することに起因すると考えられる。

5-3-2 残留オーステナイトによる延性向上効果に及ぼす二相域焼鈍時の溶質元素分配の影響

Fig. 5.10 に、各焼鈍条件における、オーステンパー処理時間と熱処理後の引張強度 (TS) および均一伸び ($U.EL$) との関係を示す。残留オーステナイトの TRIP 効果は、主に $U.EL$ の上昇に寄与することから、ここでは $U.EL$ の変化を示している。全ての焼鈍条件において、オーステンパー処理時間の増加に伴い TS が低下し、 $U.EL$ は増加する。また、焼鈍温度が高く焼鈍時間が短いほど、 TS が低く、 $U.EL$ が高くなる。上記のようなオーステンパー処理時間の増加に伴う、 TS の低下および $U.EL$ の増加は、5-3-1 項で述べたような、ベイナイト変態の進行に伴う最終組織でのマルテンサイトの減少、および残留オーステナイトの増加により生じると考えられる。

Fig. 5.11 に、延性の指標となる TS と $U.EL$ の積 ($TS \times U.EL$) と残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度との関係を示す。 $TS \times U.EL$ は焼鈍条件に関係なく残留オーステナイトの体積率と残留オーステナイト中の固溶濃度で整理することができ、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の増加に伴い増加する。オーステナイト安定化元素である Mn の濃度が高い方が、残留オーステナイトの安定性が向上することが知られており [33]、それによる延性の向上が想定される。一方、本研究では焼鈍条件によってオーステナイト中の Mn 濃度が変化したがる、延性に対する影響はほとんど認められなかった。これは、本研究におけるオーステナイト中の Mn 濃度の変化による、オーステナイトの安定性への影響が小さかったためだと考えられる。本研究におけるオーステナイト中の Mn 濃度の変化は約 0.6% であり、残留オーステナイトの安定性を示す 1 つの指標である M_s 点で考えた場合、Steven ら [34] によって提示されている (5.2) 式より、上記 Mn 濃度の変化は

C 量として約 0.04% に相当する。

$$M_s (\text{°C}) = 561 - 474 \times [\text{C \%}] - 33 \times [\text{Mn \%}] \\ - 17 \times [\text{Ni \%}] - 17 \times [\text{Cr \%}] - 21 \times [\text{Mo \%}] \quad (5.2)$$

ここで、[C%], [Mn%], [Ni%], [Cr%] および [Mo%] は C, Mn, Ni, Cr および Mo の濃度 (mass%) である。Fig. 5.11 (b) からわかるように、上記の変化は本研究における残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の変化に比べて小さく、二相域焼鈍条件の差異による、オーステナイト中の Mn 濃度の変化が延性に及ぼす影響は小さかったと考えられる。また、第 3 章において変態フェライトの生成による DP 鋼板の延性の向上効果について述べたが、本章についてはその効果が明確には認められなかった。これは、DP 鋼板において変態フェライトを生成させることによる加工硬化率の上昇効果に対して、残留オーステナイトによる加工硬化率の上昇効果の方が大きく、より高ひずみ域でその効果が生じることから、延性に及ぼす影響として後者の方が支配的となったためと考えられる。

以上のように、二相域焼鈍時の Mn および Si の分配は、本検討鋼の延性に対して直接的に影響を及ぼすのではなく、オーステンパー処理時のベイナイト変態挙動や、残留オーステナイトの生成挙動を介して影響を及ぼすと考えられる。すなわち、二相域焼鈍時の Mn および Si の過度な分配により、オーステンパー処理時のベイナイト変態が抑制され、その結果、熱処理後の残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が減少し、延性が低下する。従って、低合金 TRIP 鋼板において、二相域焼鈍は逆変態によるオーステナイトの生成やオーステナイトへの C の濃化のために必要であるが、Mn や Si の分配が過度に生じる条件での焼鈍は延性の低下を招くため、これらを考慮した適正な条件とする必要がある。

5-4 結言

0.17 mass% C–1.5 mass% Si–1.7 mass% Mn 鋼を用いて、冷延低合金 TRIP 鋼板の二相域焼鈍時の Mn および Si の分配が、残留オーステナイトの形成および熱処理後の機械的特性に及ぼす影響について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 二相域焼鈍時の Mn および Si の分配により、オーステンパー処理に伴う残留オーステナイトの生成が遅延し、熱処理後に得られる残留オーステナイトの体積率、および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の最大値が低下する。これは、主にオーステナイト中の Mn 濃度の増加に伴うベイナイト変態の遅延、および T_0' 線の低 C 側への移行によるベイナイト変態量の減少により起こると考えられる。

2. 熱処理後の機械的特性について、延性の指標となる $TS \times UEL$ は、焼鈍条件に関係なく、残留オーステナイトの体積率と残留オーステナイト中の固溶 C 濃度で整理することができ、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の増加に伴い増加する。すなわち、二相域焼鈍時の Mn および Si の分配は、冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に対して直接的に影響を及ぼすのではなく、オーステンパー処理時のベイナイト変態挙動や、残留オーステナイトの生成挙動を介して影響を及ぼす。

3. 冷延低合金 TRIP 鋼板において、二相域焼鈍は逆変態によるオーステナイトの生成やオーステナイト中の C 濃度の増加のために必要であるが、Mn や Si の分配が過度に生じる条件での焼鈍は延性の低下を招くため、これらを考慮した適正な条件とする必要がある。

参考文献

- [1] R. L. Houillier, G. Begin and A. Dube: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2645.
- [2] B. P. J. Sandvik: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 777.
- [3] T. Minote, S. Torizuka, A. Ogawa and M. Niikura: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 918.
- [4] O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1304.
- [5] H. Matsuda, F. Kitano, T. Urabe and Y. Hosoya: *Steel Res.*, **73** (2002), 211.
- [6] K. Sugimoto, N. Usui, M. Kobayashi and S. Hashimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1480.
- [7] W. C. Leslie: *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw-Hill, New York, (1981).
- [8] K. Tuzaki, J. Inada, K. Matsumoto and T. Maki: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1855.
- [9] Y. Toji, T. Yamashita, K. Nakajima, K. Okuda, H. Matsuda, K. Hasegawa and K. Seto: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 818.
- [10] I. Sawai and S. Uchida: *Netsu Shori*, **30** (1990), 27.
- [11] T. R. Sweatman and J. V. P. Long: *J. Petrology*, **10** (1969), 332.
- [12] J. R. McDermid, H. S. Zurob and Y. Bian: *Metall. Trans. A*, **42A** (2011), 3627.
- [13] R. Ruhl and M. Cohen: *Trans. TMS-AIME*, **245** (1969), 241.
- [14] D. J. Dyson and B. Holmes: *J. Iron Steel Inst.*, **208** (1970), 469.
- [15] T. Kunitake: *Netsu Shori*, **40** (2000), 180.
- [16] R. F. Heheman, K. R. Kinsman and H. I. Aaronson: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1077.
- [17] W. T. Reynolds, Jr, H. I. Aaronson and G. Spanos: *Mater. Trans. JIM*, **32** (1991), 737.
- [18] H. K. D. H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Eng. A*, **A273–275** (1999), 58.
- [19] M. Enomoto and H. Tsubakino: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **28** (1989), 732.
- [20] Y. Ohmori: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1990), 542.
- [21] L. C. D. Fielding: *Mater. Sci. Technol.*, **29** (2013), 383.
- [22] A. M. Ravi, J. Sietsma and M. J. Santofimia: *Scr. Mater.*, **140** (2017), 82.
- [23] B. C. Muddle and J. F. Nie: *Scr. Mater.*, **47** (2002), 187.
- [24] H. D. Wu, G. Miyamoto, Z. G. Yang, C. Zhang, H. Chen and T. Furuhashi: *Acta Mater.*, **133** (2017), 1.
- [25] K. Tsuzaki and T. Maki: *Journal de Physique IV*, **5** (1995), C8-61.
- [26] H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds: *Acta Metall.*, **28** (1980), 1265.

- [27] M. Takahashi and S. Hiwatashi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 397.
- [28] B. P. J. Sandvik: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 789.
- [29] H. K. D. H. Bhadeshia: *Bainite in Steels*, The Institute of Materials, London, (1992), 117.
- [30] H. K. D. H. Bhadeshia: *Acta Metall.*, **29** (1981), 1117.
- [31] S. A. Mujahid and H. K. D. H. Bhadeshia: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1993), 967.
- [32] T. Y. Hsu: *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 23.
- [33] K. Shibata: *Netsu Shori*, **32** (1992), 2.
- [34] W. Steven and A. G. Haynes: *J. Iron Steel Inst.*, **183** (1956), 349.

Table 5.1 Chemical composition of steel used in experiment and calculated A_{e1} and A_{e3} temperatures.

Chemical composition (mass%)						A_{e1}	A_{e3}
C	Si	Mn	P	S	Al	(°C)	(°C)
0.173	1.45	1.73	0.010	0.001	0.03	708	857

Table 5.2. Changes in volume fraction of austenite by cooling of 10 °C/s between end of intercritical annealing and start of austempering.

	Intercritical annealing conditions			
	$T_a = 800\text{ °C}$		$T_a = 740\text{ °C}$	
	$t_a = 90\text{ s}$	$t_a = 1.8\text{ ks}$	$t_a = 3.6\text{ ks}$	$t_a = 14.4\text{ ks}$
End of intercritical annealing (Before cooling)	0.56	0.67	0.33	0.32
Start of austempering (After cooling)	0.31	0.31	0.29	0.32

Table 5.3. Chemical composition in austenite at the end of intercritical annealing and at the start of austempering.

	Solute elements in austenite	Intercritical annealing conditions			
		$T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 740\text{ }^\circ\text{C}$	
		$t_a = 90\text{ s}$	$t_a = 1.8\text{ ks}$	$t_a = 3.6\text{ ks}$	$t_a = 14.4\text{ ks}$
End of intercritical annealing (Before cooling)	C (mass%)	0.30	0.27	0.42	0.39
	Mn (mass%)	2.23	2.26	2.56	2.90
	Si (mass%)	1.54	1.43	1.47	1.29
Start of austempering (After cooling)	C (mass%)	0.63	0.50	0.39	0.39
	Mn (mass%)	2.29	2.34	2.62	2.93
	Si (mass%)	1.44	1.39	1.39	1.20

Table 5.4. Differences in free energy between bcc and fcc phases to the chemical composition in austenite when bainite transformation reached stasis under each intercritical annealing condition.

Intercritical annealing conditions		Chemical composition in austenite when bainite transformation reached stasis(mass%)			Differences in free energy between bcc and fcc phases (J / mol)
T_a	t_a	C	Mn	Si	
800 °C	90 s	0.86	2.29	1.44	115
800 °C	1.8 ks	0.82	2.34	1.39	162
740 °C	3.6 ks	0.39	2.62	1.39	269
740 °C	14.4 ks	0.39	2.93	1.20	430

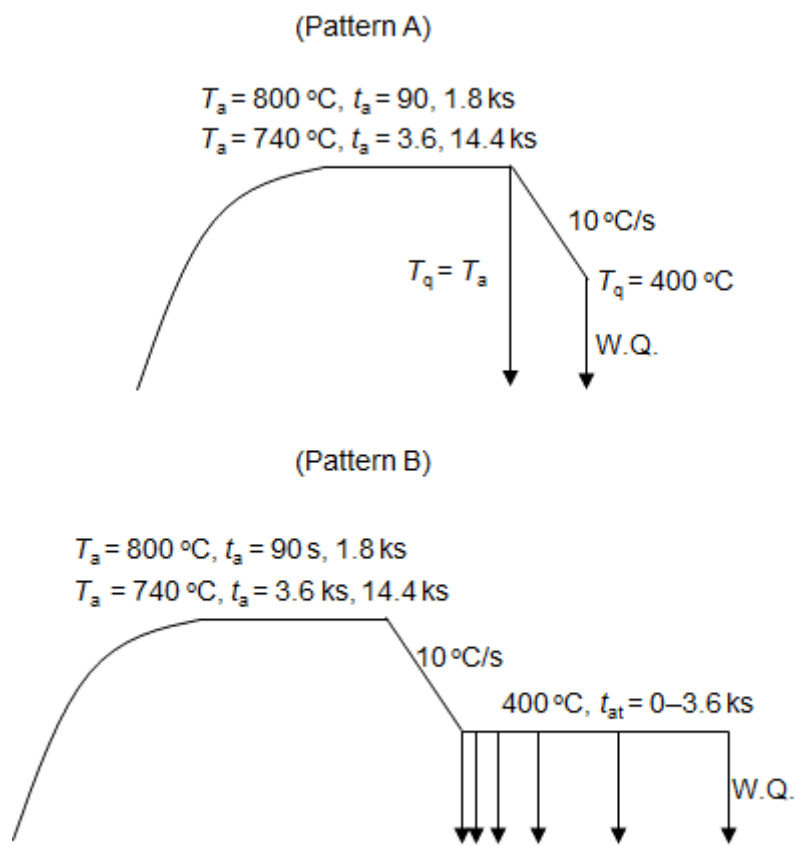


Fig. 5.1. Schematic diagram of heat treatment patterns.

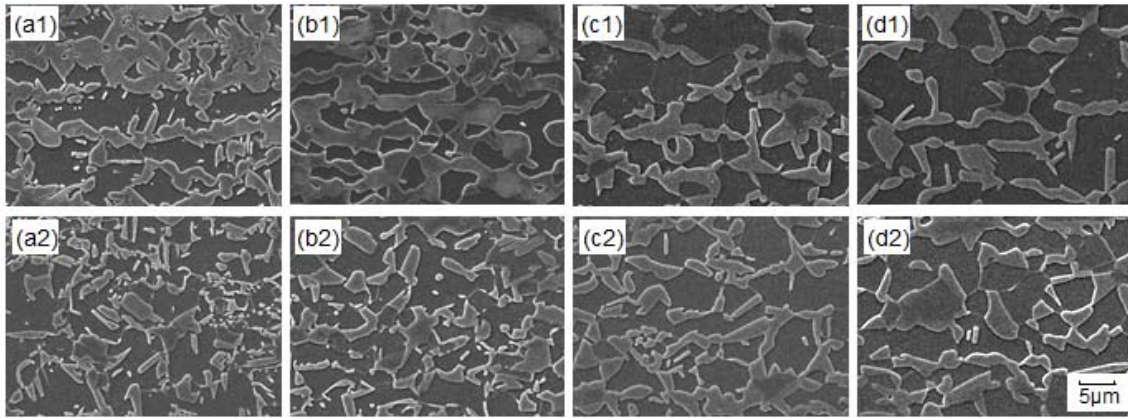


Fig. 5.2. SEM images of specimens heat-treated for Pattern A with $T_a = 800\text{ °C}$ and (a1) $t_a = 90\text{ s}$, (b1) $t_a = 1.8\text{ ks}$, and with $T_a = 740\text{ °C}$ and (c1) $t_a = 3.6\text{ ks}$, (d1) $t_a = 14.4\text{ ks}$, where $i = 1, 2$ correspond to $T_q = T_a$ and $T_q = 400\text{ °C}$.

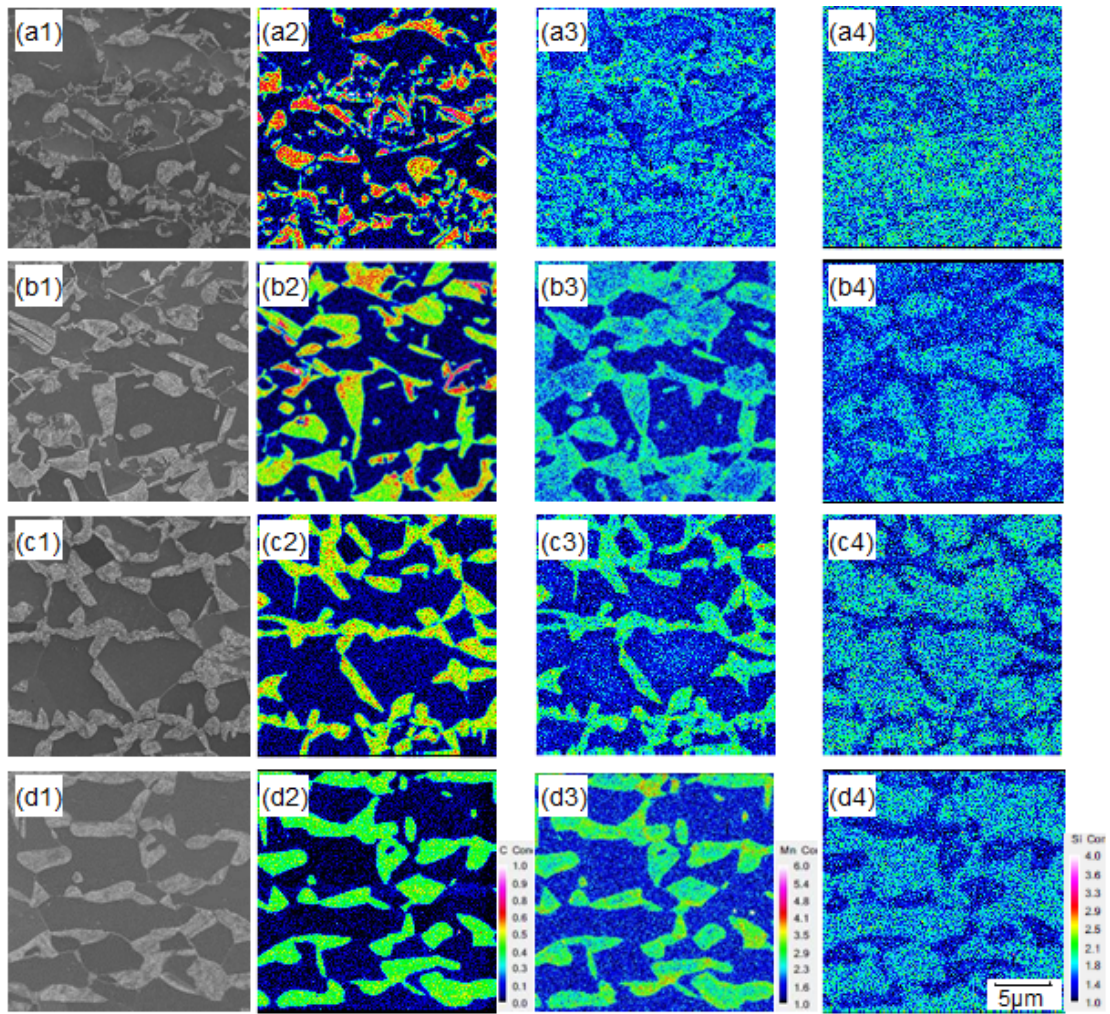


Fig. 5.3. (a1, b1, c1, d1) SEM images and (a_i, b_i, c_i, d_i) elemental mappings of C, Mn and Si for $i = 2, 3$ and 4 , respectively, of specimens for Pattern A of $T_q = 400$ °C with $T_a = 800$ °C and (a) $t_a = 90$ s, (b) $t_a = 1.8$ ks, and with $T_a = 740$ °C and (c) $t_a = 3.6$ ks, (d) $t_a = 14.4$ ks

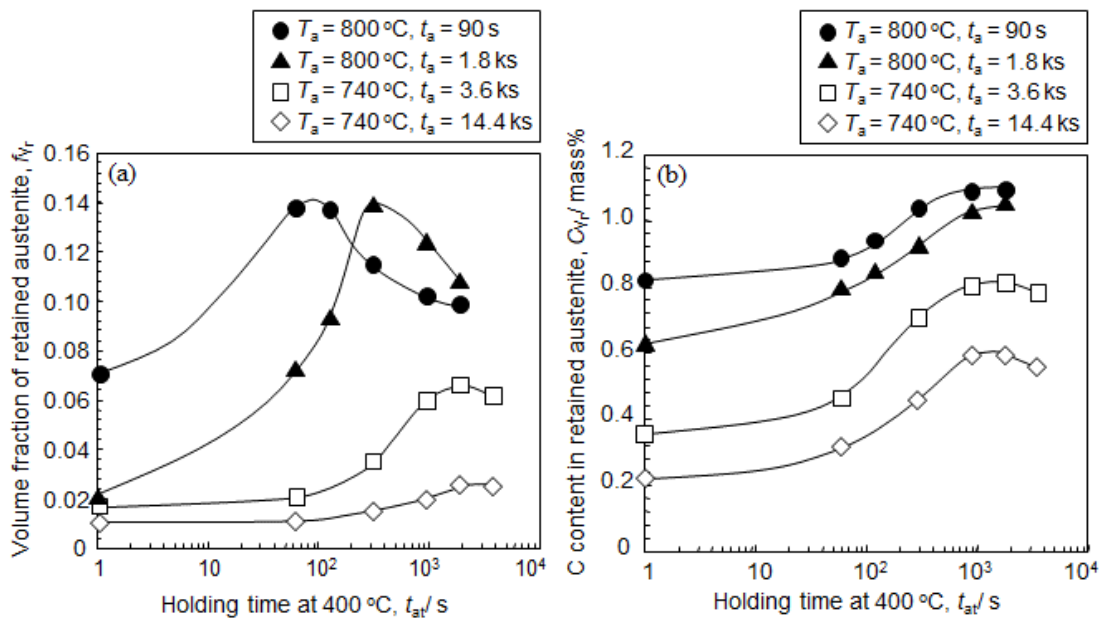


Fig. 5.4. Changes in (a) volume fraction of retained austenite and (b) C content in retained austenite by austempering at 400 °C after intercritical annealing with $T_a = 800\text{ °C}$ and $t_a = 90\text{ s}$, 1.8 ks, and $T_a = 740\text{ °C}$ and $t_a = 3.6\text{ ks}$ and 14.4 ks.

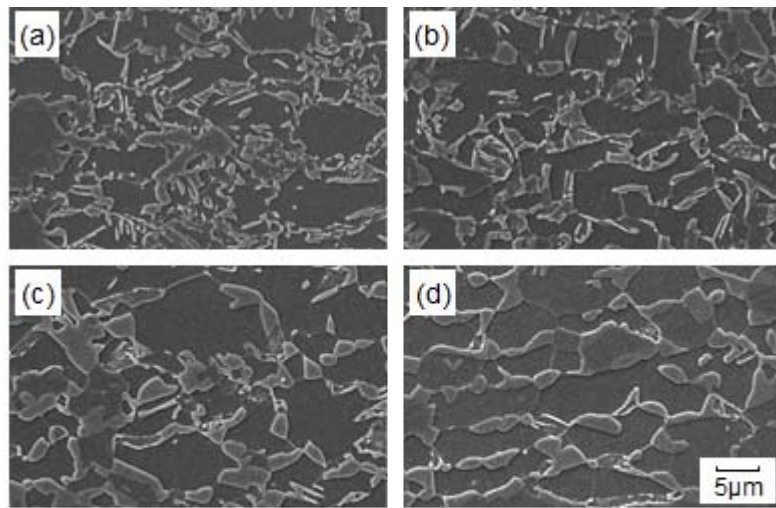


Fig. 5.5. SEM images of specimens austempered at 400 °C for 1.8 ks after intercritical annealing with $T_a = 800$ °C and (a) $t_a = 90$ s, (b) $t_a = 1.8$ ks, and $T_a = 740$ °C and (c) $t_a = 3.6$ ks, (d) $t_a = 14.4$ ks.

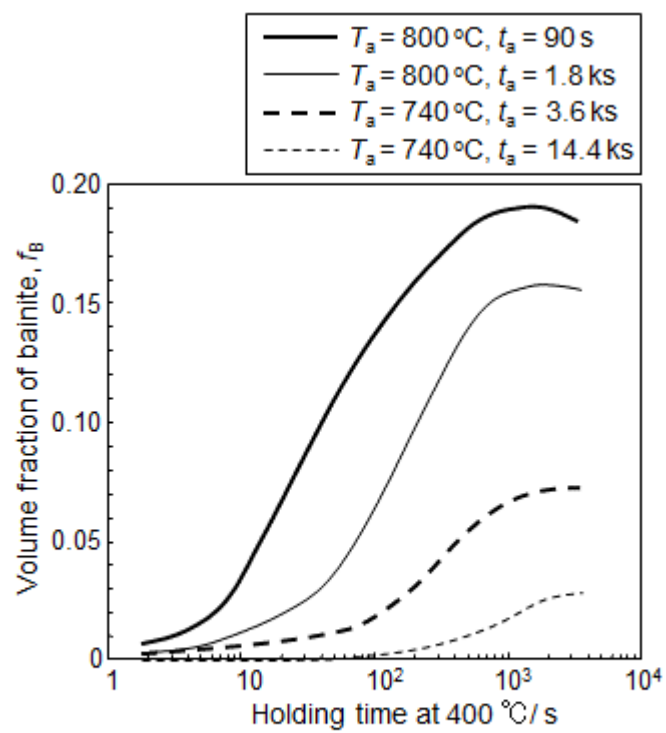


Fig. 5.6. Changes in volume fraction of bainite by austempering at 400 °C.

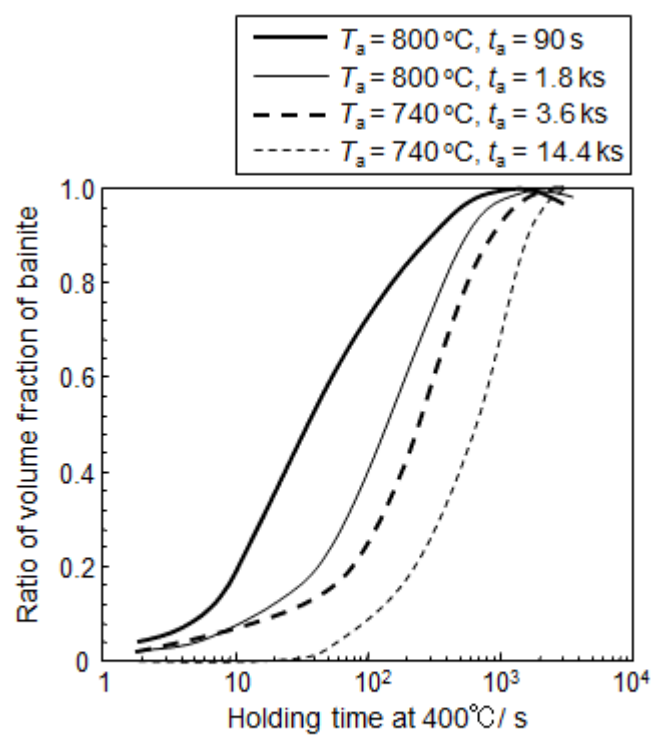


Fig. 5.7. Changes in ratio of volume fraction of bainite to maximum one by austempering at 400 °C.

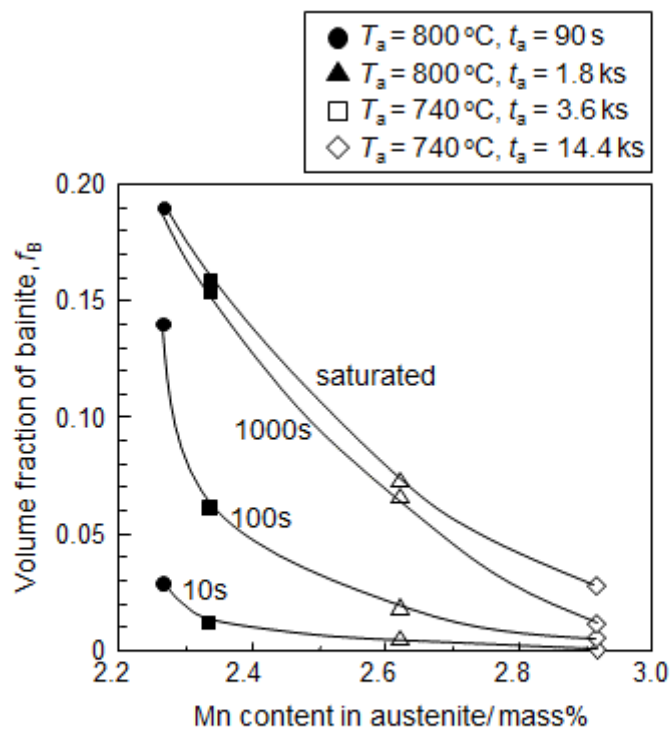


Fig. 5.8. Effect of Mn content in prior austenite on volume fraction of bainite under austempering at 400 °C.

C content in γ_r (Experimental)	T_0 curve (Calculated)	Mn and Si contents in austenite (mass%)
●	—	2.29Mn–1.44Si ($T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 90\text{ s}$)
■	—	2.34Mn–1.39Si ($T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 1.8\text{ ks}$)
△	- - -	2.62Mn–1.39Si ($T_a = 740\text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 3.6\text{ ks}$)
◇	- - - -	2.93Mn–1.20Si ($T_a = 740\text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 14.4\text{ ks}$)

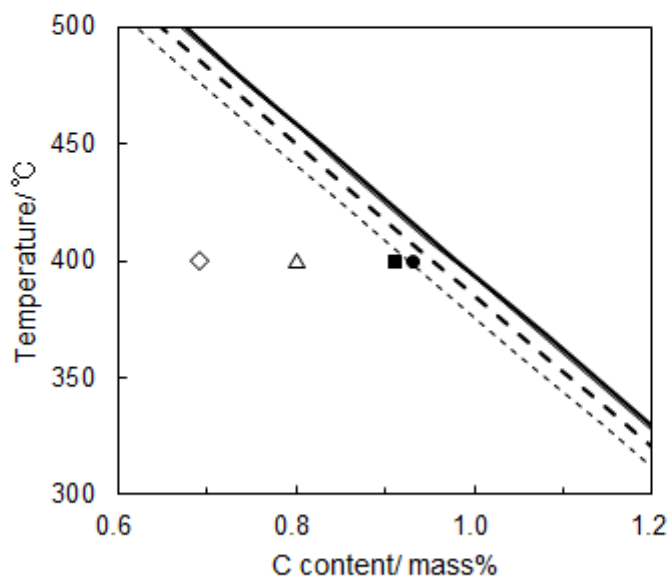


Fig. 5.9. Calculated T_0 curves by using Mn and Si contents in austenite, compared with carbon content in austenite when bainite transformation stopped during austempering.

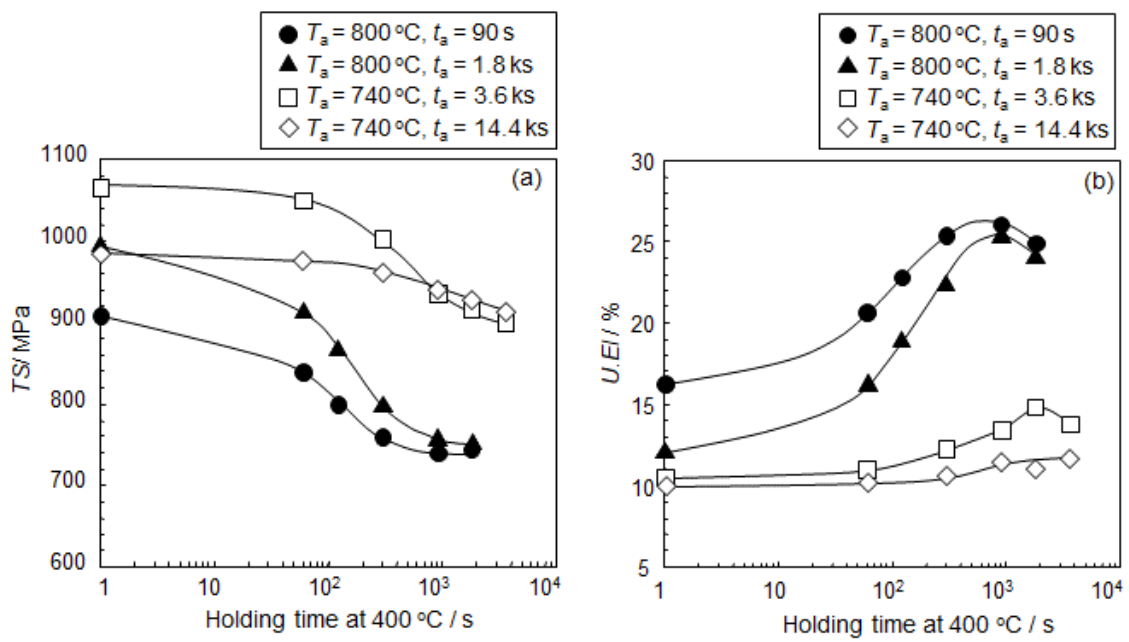


Fig. 5.10. Changes in (a) tensile strength (*TS*) and (b) uniform elongation (*U.EI*) by austempering at 400 °C after intercritical annealing with $T_a = 800\text{ °C}$ and $t_a = 90\text{ s}$, 1.8 ks, and $T_a = 740\text{ °C}$ and $t_a = 3.6\text{ ks}$, 14.4 ks.

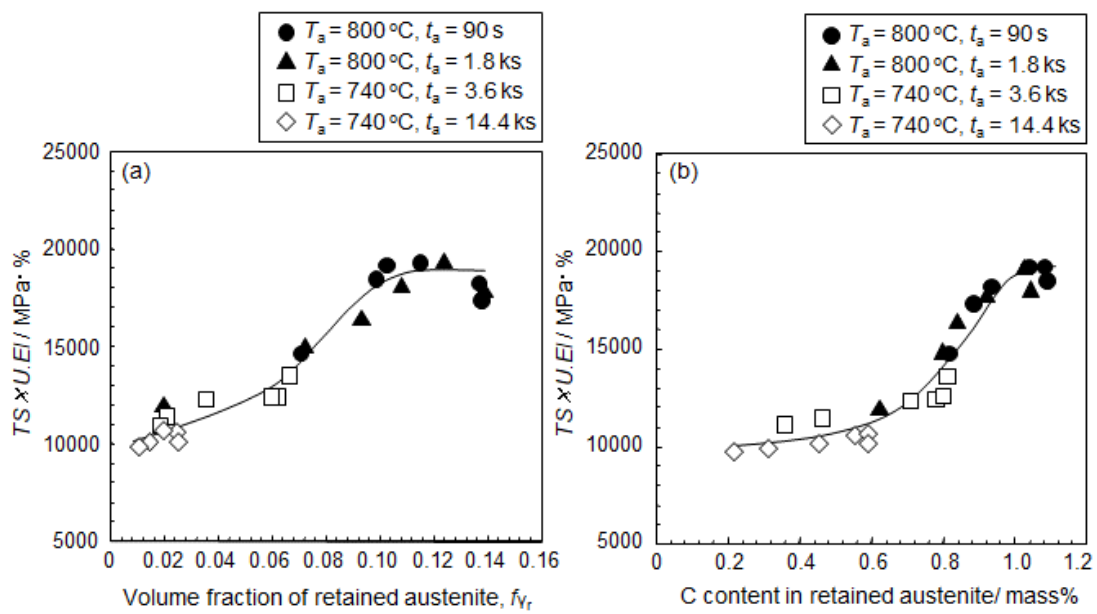


Fig. 5.11. Effect of (a) volume fraction of retained austenite and (b) C content in retained austenite on product of tensile strength (TS) and uniform elongation ($U.E.I.$) of specimen after heat treatment of Pattern B in Fig. 5.1.

第 6 章

冷延低合金 TRIP 鋼板の残留オーステナイト形成 に及ぼす初期オーステナイト粒径の影響

6-1 緒言

DP 鋼や低合金 TRIP 鋼の延性に対して、構成相の体積率に加えて、粒径や形態の影響についても種々の検討が行われている [1-10]。杉本ら [1] は、丸棒の DP 鋼において、フェライトとマルテンサイトの両相を微細化することにより、フェライト / マルテンサイト界面の剥離が抑制され、ネッキング開始付近の高ひずみ域での加工硬化率が高く維持されることで、高い均一伸びが得られることを報告している。さらに、低合金 TRIP 鋼においても、フェライト以外の第二相や残留オーステナイトを微細にすることで、ボイド生成の抑制や残留オーステナイトのひずみに対する安定性の増加により、延性が向上することが報告されている [7,8]。

一方、低合金 TRIP 鋼の延性向上に重要となる残留オーステナイトの体積率について、オーステンパー処理前の組織の微細化により、生成する残留オーステナイト体積率が増加することが報告されている [11-13]。しかし、これらの検討は、熱延鋼板を想定してオーステナイト単相域やフェライト / オーステナイト二相域で圧延や加工を行ったもので、主に微細化に伴うフェライト変態の促進による未変態オーステナイトへの C 濃化の影響で説明されている。

冷間圧延後の連続焼鈍プロセスで製造する冷延複合組織鋼板においても、鋼組成や冷間圧延前の熱延母板の組織などにより、焼鈍後の組織の粒径が変化することが報告されている [14,15]。したがって、冷延低合金 TRIP 鋼板における残留オーステナイト生成について、第 5 章で述べたオーステナイト中の溶質元素の影響だけでなく、オーステンパー処理時の結晶粒径の影響を把握することも重要となる。そこで、本章では、冷延低合金 TRIP 鋼板の残留オーステナイトの生成に及ぼす、オーステンパー処理開始時のオーステナイト粒径（初期オーステナイト粒径）の影響について検討を行う。

6-2 実験方法

供試材として Table 6.1 に示す組成の鋼を用いた。オーステンパー処理後、水冷したときの残留オーステナイトの体積率に及ぼす、オーステンパー処理温度と初期オーステナイト粒径の影響を調べるために、板厚 1.4 mm の供試材に通電加熱方式の熱処理炉で Fig. 6.1 に示す熱処理を施した。

パターン A および B では、オーステナイト単相域に加熱後、フェライト / オ

ーステナイト二相域に保持しフェライトを生成させ、その後、 $30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ の冷却速度で冷却して、各温度でオーステンパー処理を施した後、水焼入れした。ここで、初期オーステナイト粒径を変化させるために、オーステナイト単相域での保持温度を $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ の 2 水準で行った。実際の連続焼鈍プロセスでは、通常はこのような 2 段熱処理は行わないが、本研究では初期オーステナイト粒径を大きく変化させることを目的に実施した。パターン C では直接二相域に加熱することで、パターン A および B よりさらに微細な組織とした。オーステンパー処理は、保持温度 (T_{at}) を $350\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保持時間 (t_{at}) を $0\text{--}10.8\text{ ks}$ の範囲で行った。Fig. 6.2 に、各熱処理において、オーステンパー処理開始直前に水冷したときの光学顕微鏡写真を示す。このときのマルテンサイト、すなわちオーステンパー処理開始時のオーステナイトを正方形近似し、一片の長さから求めた平均初期オーステナイト粒径 ($d_{\gamma 0}$) は、パターン A で約 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、パターン B で約 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、パターン C では約 $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。すべての条件において、フェライトの体積率を約 0.8 と等しくなるように、フェライト / オーステナイト二相域での保持時間を設定した。フェライトの体積率は、走査電子顕微鏡 (SEM) 像を用いて画像解析により求めた。

得られた試料の組織観察を、光学顕微鏡と SEM を用いて行った。腐食液として、光学顕微鏡観察には 3% ナイタール (3% 硝酸+エタノール) とピクリン酸溶液 [16] (ピクリン酸 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) を用い、SEM 観察には 1% ナイタール (1% 硝酸+エタノール) を用いた。ピクリン酸溶液での腐食により、光学顕微鏡観察において、マルテンサイトおよび残留オーステナイトが白く、それ以外の相が黒またはグレーで観察され、これらの相を識別できる。

残留オーステナイトの体積率は、 $\text{MoK}\alpha$ 線を線源とした X 線回折法により、板厚 1/4 位置における $(200)_\alpha$ 、 $(211)_\alpha$ 、 $(220)_\alpha$ 、 $(200)_\gamma$ 、 $(220)_\gamma$ 、 $(311)_\gamma$ の回折積分強度比から求めた。また、 $(311)_\gamma$ 面の回折ピーク角度のシフト量よりオーステナイトの格子定数を求め、Zwellら [17] の式に基づいて残留オーステナイト中の固溶 C 濃度を計算した。このとき、Mn および Si は、フェライトおよび第二相中に均一に固溶していると仮定した。

6-3 実験結果

6-3-1 オーステンパー処理に伴う残留オーステナイトの生成挙動

ここでは、 $d_{\gamma 0}=8\ \mu\text{m}$ の一定条件において、パターン B での残留オーステナイトの生成挙動に及ぼすオーステンパー処理温度の影響を調査した。各オーステンパー処理温度における、保持時間による残留オーステナイト体積率の変化を Fig. 6.3 に示す。残留オーステナイト体積率の変化は、保持時間に対して極大を示し、極大を示す保持時間はオーステンパー処理温度が低くなるほど長時間側に移行する。 $T_{\text{at}}=350^{\circ}\text{C}$ では、本実験の保持時間の範囲内において明瞭な極大を示していないが、さらに長時間の保持を行うことにより、残留オーステナイト体積率が減少し、その変化は極大を示すと考えられる。

残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の保持時間による変化を Fig. 6.4 に示す。残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の変化も、残留オーステナイト体積率の変化と同様に、保持時間に対して極大を示し、極大を示す時間はオーステンパー処理温度が低くなるほど長時間側に移行する。また、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の極大値は、オーステンパー処理温度の低下に伴い増加する。オーステンパー処理時のオーステナイト中の固溶 C 濃度が臨界の値を超えると、炭化物の析出が起こり、固溶 C 濃度が減少することが報告されている [18,19]。本実験での長時間保持による、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の減少は、上記の報告と同様な現象により生じていると考えられる。

Fig. 6.5 に、 $T_{\text{at}}=400^{\circ}\text{C}$ で $t_{\text{at}}=0\text{--}3.6\text{ks}$ のオーステンパー処理後、水焼入れしたときの光学顕微鏡写真と第二相の SEM 像を示す。ピクリン酸溶液でエッチングした光学顕微鏡写真の白い部分がマルテンサイトまたは残留オーステナイトで、黒またはグレーの部分がフェライトまたはベイナイトである。保持時間の増加に伴い、第二相中にラス状なグレーの領域が増加しており、これは、ベイナイト変態が進行していることを示している。

Si はベイナイト中の炭化物の析出を抑制するため、ベイナイト変態の進行に伴い、未変態のオーステナイト中に C が濃化する。オーステナイト中の C 濃度の増加により、室温までの冷却時にマルテンサイトに変態するオーステナイトの割合が減少する。したがって、保持時間に対する残留オーステナイト体積率の増加は、このようなベイナイト変態の進行によるオーステナイトへの C 濃化により起こると考えられる。そこで、SEM 像を用いた画像解析により測定した、各オーステンパー処理温度における、保持時間による第二相中のベイナイト面

積率の変化を Fig. 6.6 に示す。ここで、第二相とはフェライト以外の相のことで、本研究においては、オーステンパー処理開始時のオーステナイトに相当する。 $T_{at} = 350\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、オーステンパー処理温度が高温になるほど、ベイナイト変態は促進する。

第二相の体積率が約 0.2 であるから、残留オーステナイトが第二相中に占める比率は、鋼全体に占める残留オーステナイトの比率の約 5 倍と算出できる。一例として、Fig. 6.7 に、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で保持したときの、第二相中に占めるベイナイト、残留オーステナイトおよびマルテンサイトの比率の、保持時間による変化を示す。第二相中のベイナイト以外の部分は、オーステンパー処理時にはすべてオーステナイトである。それを室温まで水冷することにより、同じオーステナイトでも C 濃度の低い不安定な部分がマルテンサイトに変態し、C 濃度が高く M_s 点 が室温以下の部分では残留オーステナイトとなる [18]。したがって、ベイナイト変態の進行に伴うオーステナイトへの C 濃化により、冷却前のオーステナイトが室温においてマルテンサイト変態せずに、残留オーステナイトとなる割合が増加し、さらに、冷却前のオーステナイトの平均 C 濃度がある値以上になると、すべて残留オーステナイトとなる。一方で、ベイナイト変態が進行すると、冷却前のオーステナイトの絶対量が減少し、その結果、長時間保持により残留オーステナイトの体積率が減少する。したがって、残留オーステナイトの体積率の変化は、保持時間に対して極大を示して増減する。このように、オーステンパー処理後、室温まで冷却したときの残留オーステナイト体積率は、ベイナイト変態の進行に伴うオーステナイトへの C の濃化と、オーステンパー処理中の未変態のオーステナイト体積率とのバランスにより決定される。

6-3-2 初期オーステナイト粒径による残留オーステナイト生成挙動の変化

ここでは、オーステンパー処理温度を一定としたときの、残留オーステナイトの生成挙動に及ぼす、初期オーステナイト粒径の影響について調べるため、 $T_{at} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるパターン A, B および C での比較を行った。オーステンパー処理開始時のオーステナイトの粒径を初期オーステナイト粒径とし、前述したように、パターン A, B および C で、それぞれ $d_{\gamma 0} = 15\text{ }\mu\text{m}$, $8\text{ }\mu\text{m}$ および $2\text{ }\mu\text{m}$ となる。各パターンにおける、保持時間によるオーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の変化を Fig. 6.8 および Fig. 6.9 に示す。初期オー

ステナイト粒径が小さいほど、残留オーステナイト体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が極大を示す保持時間が長時間側に移行する。さらに、残留オーステナイトの体積率の極大値は、初期オーステナイト粒径が小さいほど増加するが、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度の極大値は逆に減少する。また、 $d_{70}=2\mu\text{m}$ では、等温保持時間が短くても多くの残留オーステナイトが得られる。

Fig. 6.10 に、保持時間の増加に伴う第二相中のベイナイト面積率の変化を示す。初期オーステナイト粒径が小さいほど、ベイナイト変態は遅延する。本研究では、初期オーステナイト粒径を変化させるために、オーステンパー処理前の熱処理条件を変えている。その結果、置換型溶質元素である Mn や Si のフェライトとオーステナイトへの分配によるオーステナイト中の Mn や Si 濃度の差異が影響する可能性が考えられる。しかし、パターン A および B ではオーステナイト単相状態からフェライトを生成させるために、 700°C で 120–300s の保持を行っているが、このような低温短時間の保持では、上記のような溶質元素の分配はほとんど生じないと考えられる [20]。一方、パターン C では二相域である 800°C に直接加熱し保持を行っているが、第 2 章で示したように、300s 程度の短時間保持ではその影響は小さいと考えられる。

6-4 考察

6-4-1 ベイナイト変態速度に及ぼす初期オーステナイト粒径の影響

ベイナイト変態速度に及ぼす変態温度の影響については、多く報告されているが [21–23]、ベイナイト変態前のオーステナイト粒径の影響についての報告は少ない。梅本ら [24] は、初期オーステナイト粒径が小さくなるのに伴い、ベイナイト変態は促進すると報告しているが、一方で、Graham ら [25] は、逆に遅延すると報告している。Bhadeshia [26] は、ベイナイト変態の駆動力の大きさにより、ベイナイト変態速度に及ぼすベイナイト変態前のオーステナイト粒径の影響が変わる可能性を示しているが、その理由については詳しく述べられていない。そこで、以下にベイナイト変態速度に及ぼす初期オーステナイト粒径の影響について考察する。

ベイナイト変態の駆動力が小さいと、ベイナイト変態の進行はオーステナイ

ト粒界での核生成が支配的となる [27]。その結果、初期オーステナイト粒径が小さいほど、オーステナイト粒界の面積が増加し、核生成サイトが増えるので、変態が促進する。逆に、ベイナイト変態の駆動力が大きいと、核生成はオーステナイト粒界の他に、粒内においても起こるようになる [27]。その結果、初期オーステナイト粒径による核生成速度の変化は小さくなり、ベイナイト変態速度の差はベイナイトの成長速度の差となって現れる。ベイナイト変態の駆動力の大きさは、ベイナイト変態開始温度 (B_s 点) からの過冷度により決まる。邦武ら [28] は、 B_s 点 ($^{\circ}\text{C}$) を鋼の化学組成から予測する実験式を、下記のように提案している。

$$B_s = 732 - 202 \times [\text{C} \%] + 216 \times [\text{Si} \%] - 85 \times [\text{Mn} \%] \\ - 37 \times [\text{Ni} \%] - 47 \times [\text{Cr} \%] - 37 \times [\text{Mo} \%] \quad (6.1)$$

ここで、 $[\text{C}\%]$ 、 $[\text{Si}\%]$ 、 $[\text{Mn}\%]$ 、 $[\text{Ni}\%]$ 、 $[\text{Cr}\%]$ および $[\text{Mo}\%]$ は、C、Si、Mn、ニッケル (Ni)、Cr および Mo の濃度 (mass%) である。本研究におけるオーステンパー処理開始時のオーステナイト中の各元素の濃度として、置換型溶質元素である Si、Mn および Cr は鋼組成を用い、C 濃度はその時点の残留オーステナイト中の固溶 C 濃度を用いることで、上記の式から B_s 点は約 714°C と求まる。邦武らの検討の成分範囲に対して、本研究の Si 量は外挿の領域となることから、Si の影響を過大に評価している可能性があるが、本研究におけるオーステンパー処理温度は B_s 点に対して十分低く、ベイナイト変態の駆動力が高いと考えられる。以上より、本研究におけるベイナイト変態速度は、ベイナイトの成長速度が律速すると考えられる。そこで、初期オーステナイト粒径がベイナイトの成長速度に及ぼす影響について検討する。

Fig.6.11 に、初期オーステナイト粒径が異なる条件において、ベイナイト変態が進行したときの第二相の SEM 像を示す。 $d_{\gamma_0}=15\ \mu\text{m}$ では、ラス状のベイナイトが観察され、その成長方向が複数存在する。それに対して、 $d_{\gamma_0}=8\ \mu\text{m}$ では、同一の第二相粒内において成長方向が 1 方向のみとなっている。さらに、 $d_{\gamma_0}=2\ \mu\text{m}$ では、ラス状の形態のベイナイトは少なくなり、等方的なベイナイトが多くなる。

ベイナイト変態においては $[110]_{\gamma}$ が優先成長方向である [29]。初期オーステナイト粒径が大きいと、粒界や周りのフェライトからの拘束の影響が小さく、ベ

イナイトが優先成長方位に成長できるが、初期オーステナイト粒径が小さいと、これらの拘束の影響を受けやすくなり、ベイナイトの成長方位が制限されると考えられる。さらに、 $d_{\gamma 0}=2\mu\text{m}$ 程度まで小さくなると、ベイナイトはラス状に成長するより、等方的に成長してベイナイト / オーステナイトの界面エネルギーを小さくする方がトータルのエネルギーが小さくなり、ベイナイトの形態変化が生じると考えられる。以上のように、初期オーステナイトの微細化により、ベイナイトの成長に必要なエネルギーが大きくなり、ベイナイトの成長が抑制される。その結果、本研究において、初期オーステナイトの微細化によりベイナイト変態が遅延したと考えられる。

6-4-2 オーステナイトの微細化による安定化効果

オーステナイトの安定性に対して、オーステナイト中の溶質元素濃度の他に、オーステナイトの形状も影響を及ぼすことが報告されている [30-32]。したがって、初期オーステナイト粒径はベイナイト変態速度を介して影響を及ぼすだけでなく、残留オーステナイトの生成にも直接的に影響を及ぼすことが推察される。

$T_{\text{at}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で保持したときの残留オーステナイト中の固溶 C 濃度と残留オーステナイトの体積率との関係を、残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が極大を示す前の保持時間において各初期オーステナイト粒径毎に整理した結果を Fig. 6.12 に示す。残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が高いほど、残留オーステナイトの体積率は高くなる。そして、残留オーステナイト中の固溶 C 濃度が同量の場合、初期オーステナイト粒径が小さいほど残留オーステナイトの体積率は高くなる。これは、前述したオーステナイトの安定性に及ぼす形状の効果によると考えられる。

オーステナイトの安定性に及ぼす形状の効果として、マルテンサイト変態前のオーステナイト粒径が小さいほど、 M_s 点が低下することが報告されている [30-32]。西山は [30]、マルテンサイト変態は拡散を伴わない無拡散変態であるが、変態の初期にはオーステナイト粒内の積層欠陥などを核生成サイトとして変態が進行するため、オーステナイト粒径が小さいと核生成サイトが少なくなり M_s 点が低下するとしている。したがって、同じ C 濃度のオーステナイトでも、粒径が小さいほど M_s 点が低下するため、オーステンパー処理後、冷却前のオー

ステナイトが室温においてマルテンサイト変態せずに残留オーステナイトとなる割合が増加する。

このように、初期オーステナイトの微細化により、等温保持時間が短くオーステナイトへのCの濃化が少なくても、残留オーステナイトが多く得られ、さらに、ベイナイト変態が遅延することで、長時間保持によっても残留オーステナイトの減少が起きにくい。このことは、初期オーステナイトの微細化により、所望の量の残留オーステナイトを得るためのオーステンパー処理時間の適正範囲が拡大することを意味し、低合金 TRIP 鋼板の製造安定性の向上に有効となる。

6-5 結言

0.14 mass% C–1.5 mass% Si–0.99 mass% Mn–0.33 mass% Cr–0.03 mass% Al の低合金 TRIP 鋼板のベイナイト変態挙動、およびそれに伴う残留オーステナイトの生成挙動に及ぼす初期オーステナイト粒径の影響について調査し、以下のことが明らかとなった。

1. オーステンパー処理後、室温まで冷却したときの残留オーステナイトの体積率および残留オーステナイト中の固溶 C 濃度は保持時間に対して極大を示し、オーステンパー処理温度が低くなるほど極大を示す時間は長時間側に移行し、極大値が大きくなる。
2. 初期オーステナイトの微細化によりベイナイト変態が遅延する。これは、ベイナイトの成長方位が制限され、その成長速度が低下ためと考えられる。
3. 初期オーステナイトの微細化により、短時間のオーステンパー処理で得られる残留オーステナイト体積率が増加し、また、ベイナイト変態が遅延することで、長時間のオーステンパー処理による残留オーステナイト体積率の減少が抑制される。

参考文献

- [1] K. Sugimoto, T. Sakaki, T. Fukusato and O. Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 994.
- [2] P. H. Chang and A. G. Preban: *Acta Metall.*, **33** (1985), 897.
- [3] Z. Jiang, Z. Guan and J. Lian: *Mater. Sci. Eng. A*, **190** (1995), 55.
- [4] M. Erdogan and S. Tekeli: *Mater. Des.*, **23** (2002), 597.
- [5] Y. I. Son, Y. K. Lee, K. T. Park, C. S. Lee and D. H. Shin: *Acta Mater.*, **53** (2005), 3125.
- [6] K. Park, M. Nishiyama, N. Nakada, T Tsuchiyama and S. Takaki: *Mater. Sci. Eng. A*, **604** (2014), 135.
- [7] K. Sugimoto, M. Misu, M. Kobayashi and H. Shirasawa: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1356.
- [8] S. Hashimoto, T. Kashima, S. Ikeda and K. Sugimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 400.
- [9] H. Matsuda, F. Kitano, T. Urabe and Y. Hosoya: *Steel Res.*, **73** (2002), 211.
- [10] C. Hofer, F. Winkelhofer, H. Clemens and S. Primig: *Mater. Sci. Eng. A*, **664** (2016), 236.
- [11] O. Kawano, J. Wakita, K. Esaka and H. Abe: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 232.
- [12] A. Basuki and E. Aernoudt: *Acta Metall.*, **40** (1999), 1003.
- [13] S. M. K. Hosseini, A. Zarei-Hanzaki and S. Yue: *Mater. Sci. Eng. A*, **626** (2015), 229.
- [14] H. Kubota, I. Kozasu, H. Kido and T. Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 954.
- [15] H. Shirasawa and J. G. Thomson: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), 360.
- [16] F. S. LePera: *JOM*, **32(3)** (1980), 38.
- [17] R. C. Ruhl and M. Cohen: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245** (1969), 241.
- [18] R. L. Houillier, G. Begin and A. Dube: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2645.
- [19] B. P. J. Sandvik: *Metall. Trans. A*, **13A** (1982), 789.
- [20] T. Yamashita, M. Enomoto, Y. Tanaka, H. Matsuda and K. Okuda: *Tetsu-to-Hagané*, **105** (2019), 1008.
- [21] C. Zener: *Trans. AIME*, **167** (1946), 550.

- [22] T. Minote, S. Torizuka, A. Ogawa and M. Niikura: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 50.
- [23] H. K. D. H. Bhadeshia: *Bainite in Steels*, The Institute of Materials, London, (1992), 124.
- [24] M. Umemoto: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 400.
- [25] L. W. Graham and H. J. Axoron: *J. Iron Steel Inst.*, **191** (1959), 361.
- [26] H. K. D. H. Bhadeshia: *Bainite in Steels*, The Institute of Materials, London, (1992), 173.
- [27] I. Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 18.
- [28] T. Kunitake and Y. Okada: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 137.
- [29] G. V. Kurdjumov: 鉄鋼の相変態, アグネ技術センター, 東京, (1983), 231.
- [30] 西山善次: マルテンサイト変態基礎編, 丸善, 東京, (1971), 204.
- [31] G. N. Haidemenopoulos, M. Grujicic, G. B. Olson and M. Cohen:
J. Alloys Compd., **220** (1995), 142.
- [32] N. Murai and T. Tsumura: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 48.

Table 6.1 Chemical composition of steel used. (mass%)

C	Si	Mn	Cr	Al
0.14	1.50	0.99	0.33	0.03

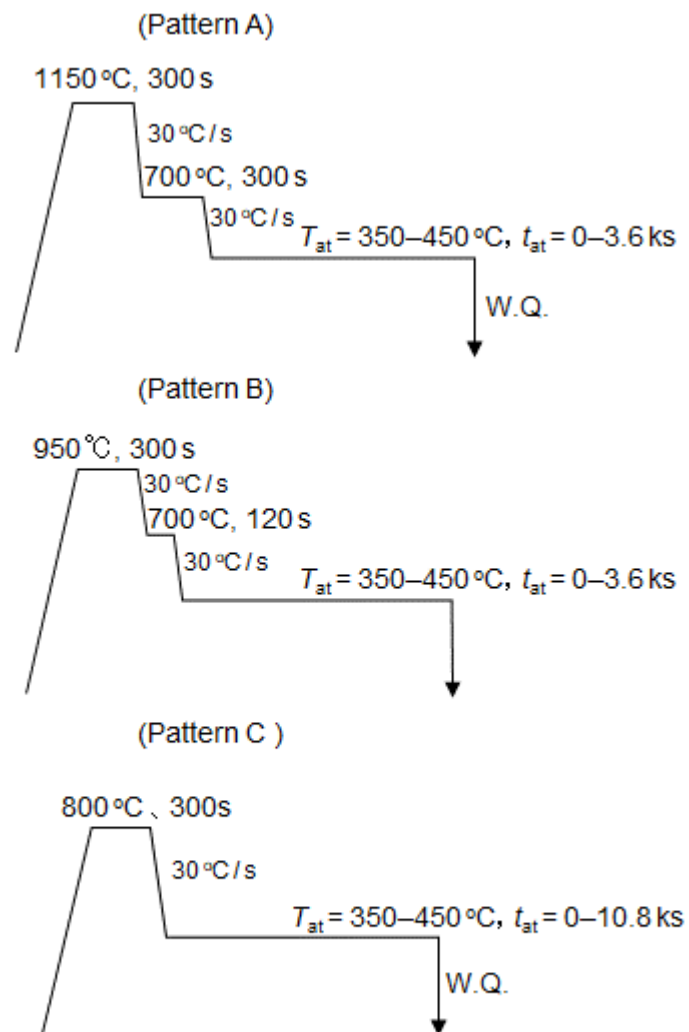


Fig. 6.1. Schematic diagram of heat treatment patterns.

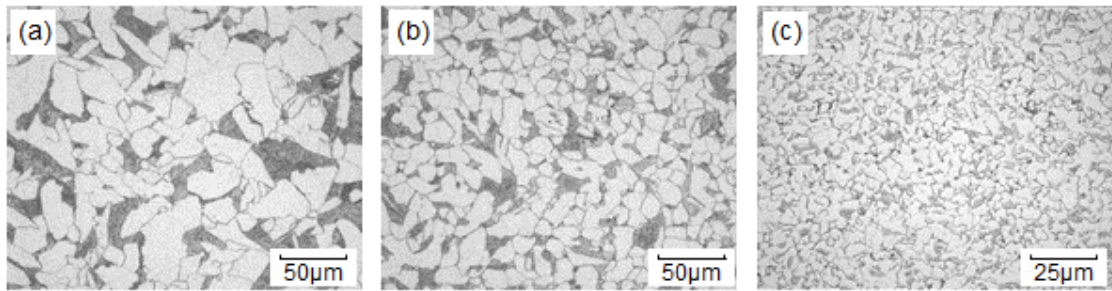


Fig. 6.2. Optical micrographs of specimens heat treated for (a) Pattern A, (b) Pattern B and (c) Pattern C with $t_{at}=0$ s.

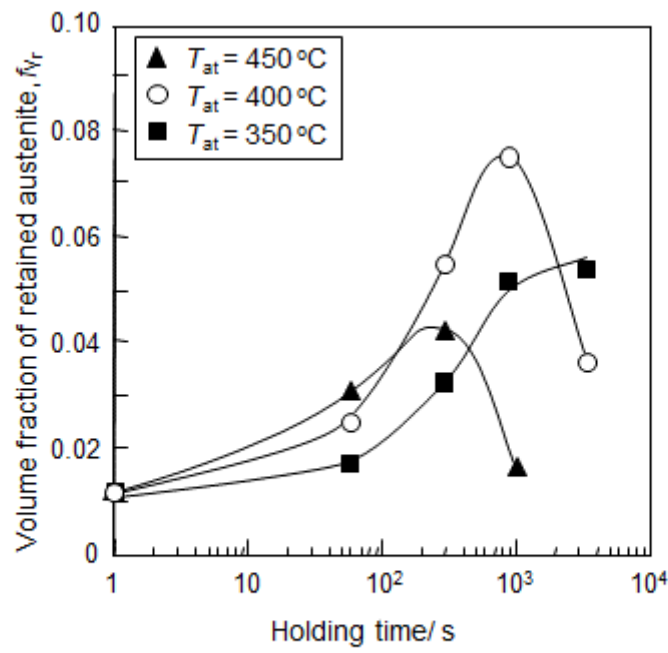


Fig. 6.3. Changes in volume fraction of retained austenite by austempering at 450, 400 and 350 °C with Pattern B ($d_{\gamma 0} = 8\ \mu\text{m}$).

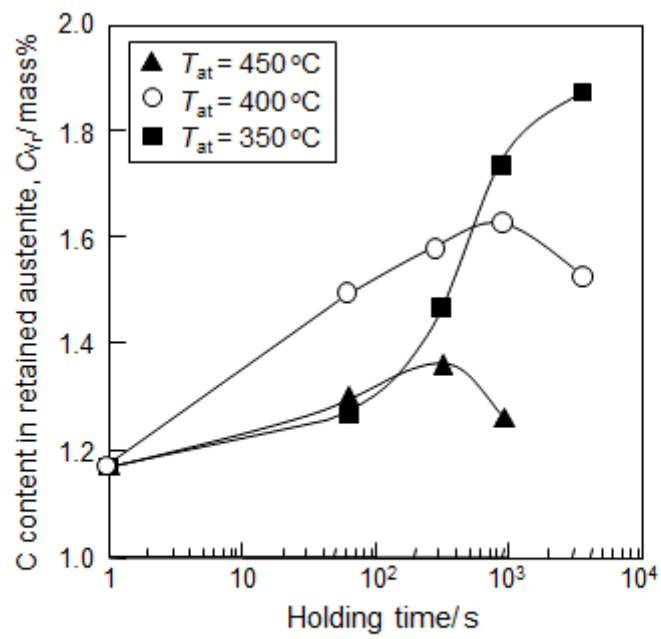


Fig. 6.4. Changes in C content in retained austenite by austempering at 450, 400 and 350 °C with Pattern B ($d_{\gamma 0} = 8\ \mu\text{m}$).

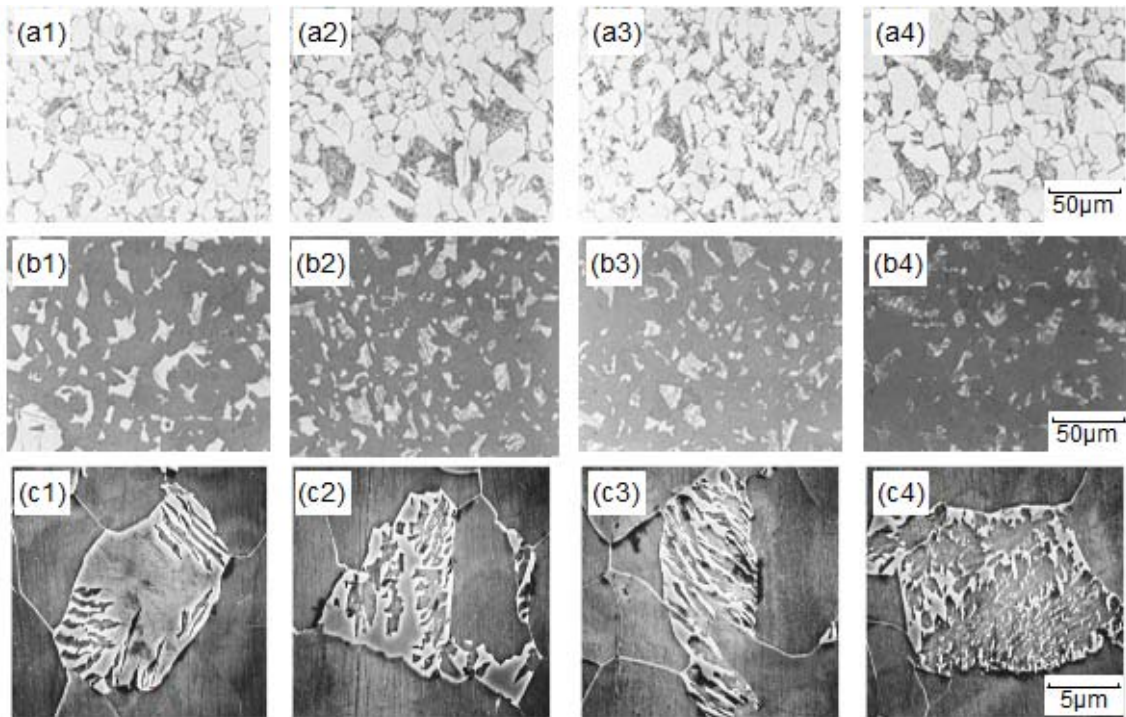


Fig. 6.5. (a1–a4, b1–b4) Optical micrographs and (c1–c4) SEM images of specimens quenched to room temperature after austempering at 400 °C for (a1, b1, c1) 60 s, (a2, b2, b3) 300 s, (a3, b3, c3) 900 s and (a4, b4, c4) 3.6 ks with Pattern B ($d_{\gamma 0} = 8 \mu\text{m}$).

a1–a4, c1–c4: Etched by nital (nitric acid+ethanol), b1–b4: Etched by picric acid+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

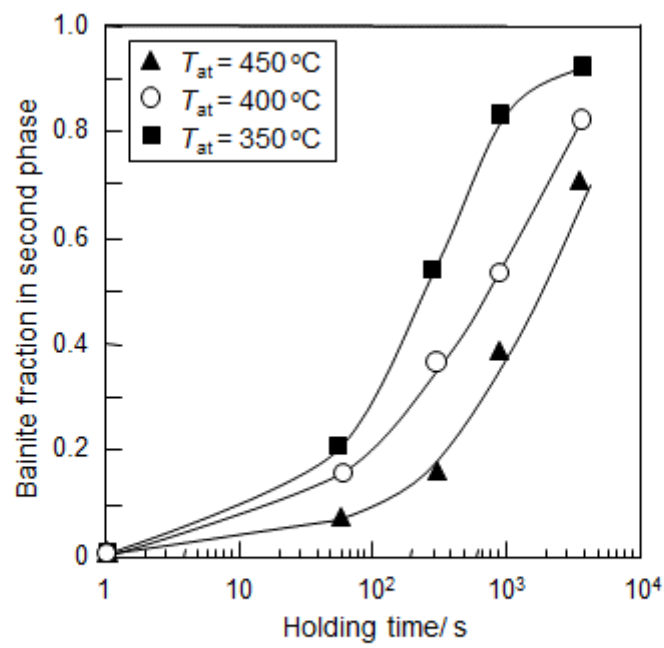


Fig. 6.6. Isothermal transformation curves of bainite by austempering at 450, 400 and 350 °C with Pattern B ($d_{\gamma_0} = 8 \mu\text{m}$).

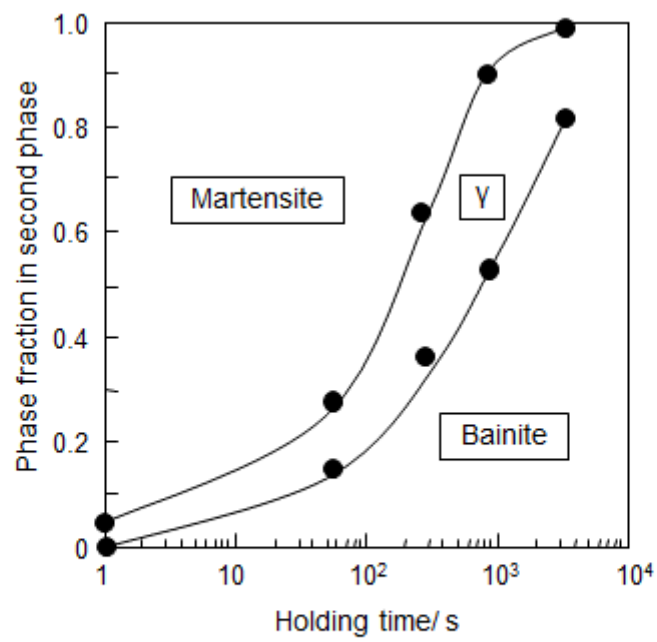


Fig. 6.7. Changes in phase fraction of bainite, retained austenite and martensite in second phase by austempering at 400°C with Pattern B ($d_{\gamma 0} = 8 \mu\text{m}$).

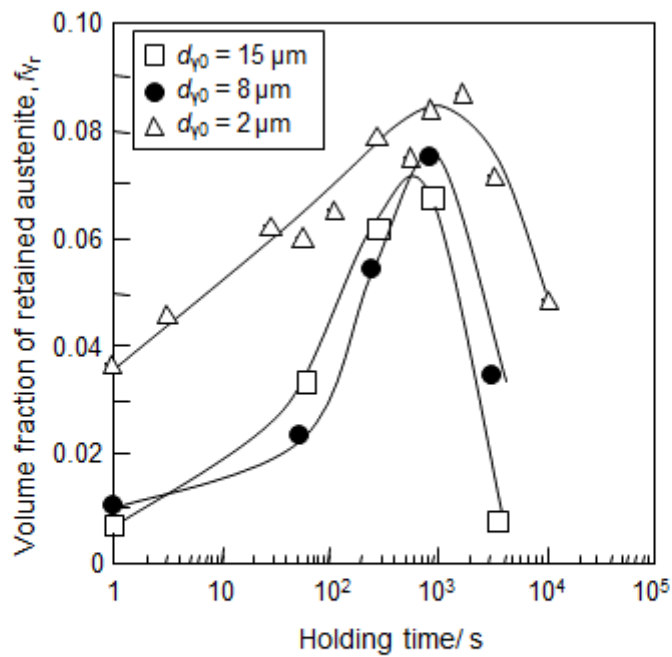


Fig. 6.8. Changes in volume fraction of retained austenite by austempering at 400 °C with initial austenite grain size of 15 μm (Pattern A), 8 μm (Pattern B), and 2 μm (Pattern C).

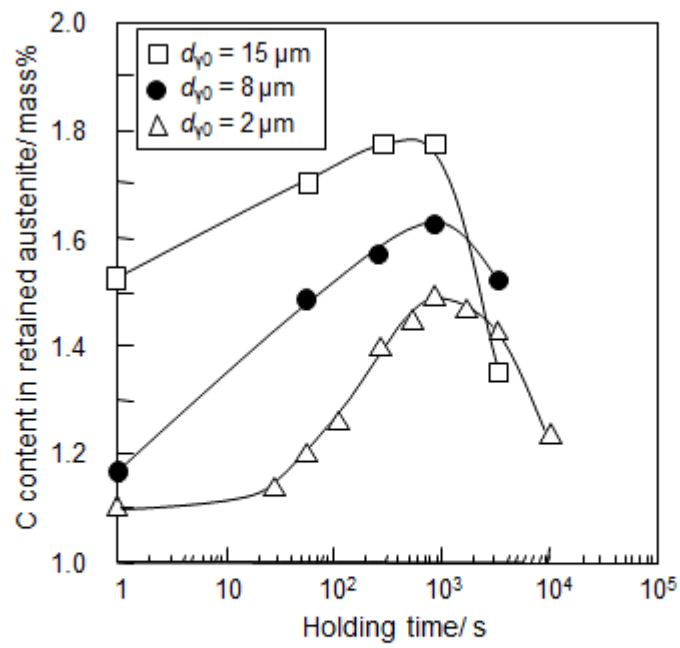


Fig. 6.9. Changes in C content in retained austenite by austempering at 400 °C with initial austenite grain size of 15 μm (Pattern A), 8 μm (Pattern B), and 2 μm (Pattern C).

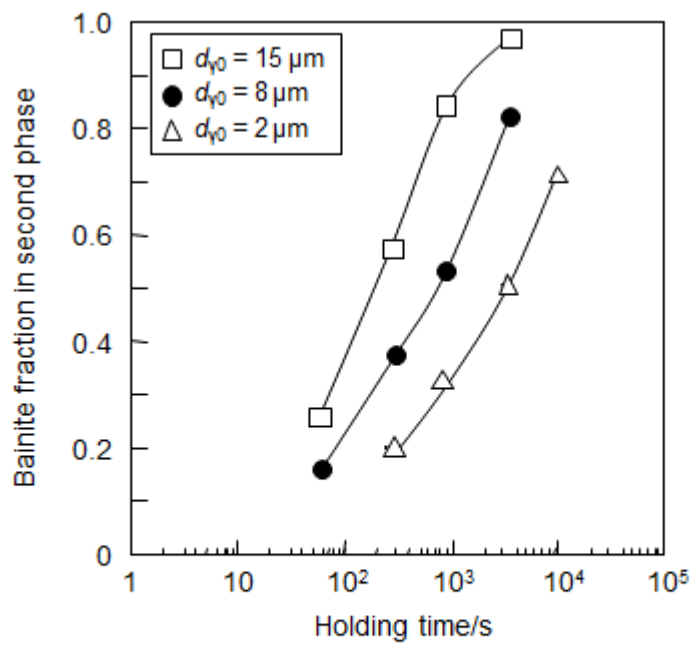


Fig. 6.10. Changes in bainite fraction in second phase by austempering at 400 °C with initial austenite grain size of 15 μm (Pattern A), 8 μm (Pattern B), and 2 μm (Pattern C).

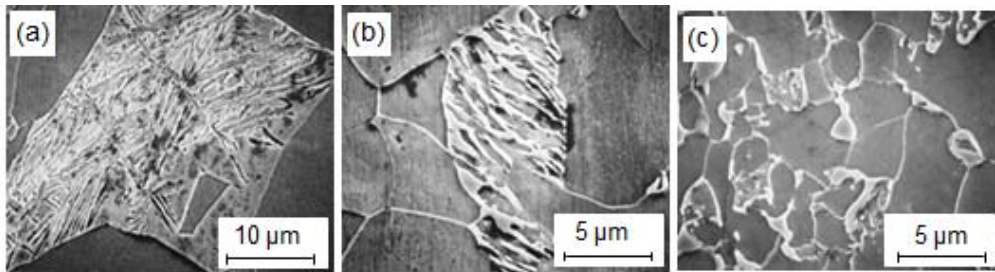


Fig. 6.11 SEM images of second phase after bainite transformation with initial austenite grain size of (a) 15 μm (Pattern A), (b) 8 μm (Pattern B) and (c) 2 μm (Pattern C).

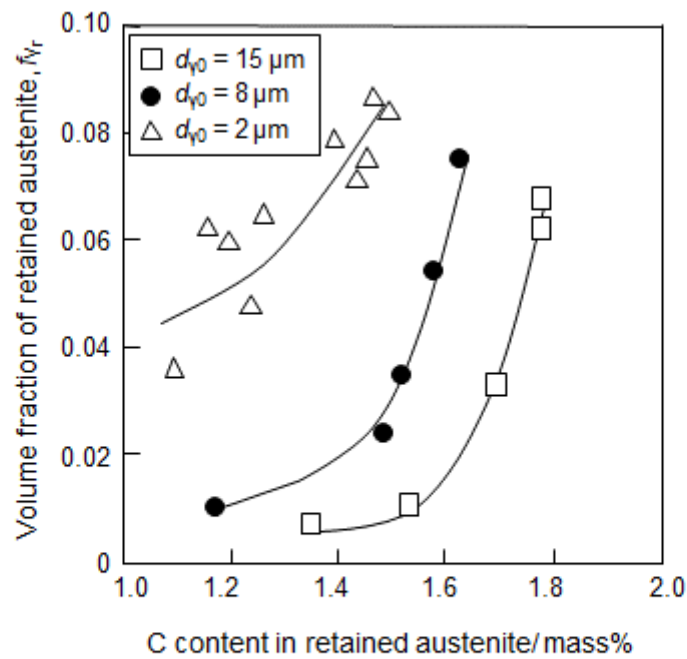


Fig. 6.12 Relationship between C content in retained austenite and volume fraction of retained austenite under austempering at 400 °C with initial austenite grain size of 15 μm (Pattern A), 8 μm (Pattern B), and 2 μm (Pattern C).

第7章

二相域焼鈍プロセスによる組織制御を活用した
冷延複合組織型高強度鋼板の開発と製造プロセスへの応用

7-1 緒言

1970年代に入り薄板高強度の開発に一大変革をもたらしたのが、1970年代中旬に世界に先駆けて日本で実用化された、連続焼鈍ライン (CAL: Continuous Annealing Line) による連続焼鈍プロセスであった。従来の箱焼鈍に対して、CALにおける急速冷却技術を駆使することで、フェライトとマルテンサイトからなる DP 鋼板の製造が可能となった。特に、日本鋼管 (株) (現JFE スチール (株)) では、水焼入れ設備を有し 1000 °C/s 以上の急速冷却が可能な CAL を実用化し [1,2], TS780–1470 MPa 級の広範囲の強度レベルを有する、変態組織強化型冷延高強度鋼板の開発に成功した [3]。

1980年代に入ると、日本の自動車メーカーの北米市場への輸出が拡大し、冬季の融雪塩散布に対する車体防錆強化の必要性より、防錆鋼板の開発が加速された。溶融亜鉛めっき鋼板、電気めっき鋼板、薄膜コーティング技術を活用した多種多様な被膜構成を有する鋼板が開発され [4], その中で、めっきの厚目付け化に有利な溶融亜鉛めっき鋼板が主流となった。さらに、プレス成形時に重要な、金型とめっき鋼板との摺動性を上げるために、溶融亜鉛めっき後に鋼帯を再加熱して、亜鉛 (Zn) 層に鋼板から Fe を拡散させ、純 Zn から Zn-Fe 合金にする合金化処理を施す合金化溶融亜鉛めっき (GA: Galvannealed) 鋼板が開発され、主に国内の自動車メーカーで使用されるようになった。GA 鋼板は連続焼鈍ライン内で溶融亜鉛めっきを施す連続溶融亜鉛めっきライン (CGL: Continuous Galvanizing Line) で製造される。Fig. 7.1 に、GA 鋼板製造の CGL プロセスの熱履歴の一例を示すが、焼鈍後の冷却工程において 450 °C 程度の温度域で溶融亜鉛めっき処理を行うことから、水焼入れなどの急速冷却が困難で、さらに、めっき合金化工程があることから、冷延ハイテンを製造する CAL プロセスに比べて、DP 鋼板や低合金 TRIP 鋼板などの変態組織強化型ハイテンの製造が困難となる。

このような中、高い強度を有する冷延および GA 鋼板の開発が進められており、その適用拡大のためには、高強度と合わせて高延性化が求められている。本研究により、冷延複合組織型鋼板の高延性化の指針として、以下のことが明らかとなった。母相であるフェライトの高ひずみ域における加工硬化率の増加が、複合組織型鋼板の延性向上に有効に働く。上記の加工硬化率の増加には、二相域焼鈍後の冷却時に生成する変態フェライトを積極的に活用すること、および鋼板

への Si 添加が有効となる。また、残留オーステナイトを活用する低合金 TRIP 鋼板では、二相域焼鈍時のオーステナイトへの過度な Mn 濃化の抑制、および初期オーステナイト粒の微細化が、多量の残留オーステナイトの確保による高延性化に有効となる。本章では、本研究により得られた、高延性化のための二相域焼鈍プロセスによる組織制御の知見を活用した、複合組織型高強度冷延および GA 鋼板の開発と、製造プロセスへの応用について述べる。

7-2 超急速冷却 CAL プロセスによる高延性型高強度冷延鋼板の開発

前述したように、JFE スチール（株）では、水焼入れによる急速冷却が可能な CAL (WQ-CAL) を有している。高強度高延性鋼板として代表的な冷延 DP 鋼板は、主にこの水焼入れによる急速冷却設備を活用して製造される。加熱・均熱帯で二相域焼鈍を行い、その後、徐冷帯で緩冷却を行った後、急冷帯で水焼入れを行う。徐冷帯において冷却速度の調整が可能なガスジェット冷却により水焼入れ開始温度を制御することで、冷延 DP 鋼板のマルテンサイト体積率の精密な制御が可能となる。さらにその後、再加熱保持により、マルテンサイトの焼戻し処理を行う。水焼入れ温度と焼戻し温度の適正化により、マルテンサイトの体積率と硬さを幅広く制御することで、種々の強度レベルの DP 鋼板が製造可能となる。さらに、徐冷帯での緩冷却において変態フェライトを生成させることで、変態フェライトの積極活用による高延性化が可能となる。このようなプロセスにより開発した鋼の一例として、高延性型 1180 MPa 級冷延 DP 鋼板の代表特性 [3] を Table 7.1 に示す。従来の 1180 MPa 級高強度冷延鋼板と比較して、大幅な $T.EI$ の向上効果が得られている。

一方、冷延低合金 TRIP 鋼板では、オーステンパー処理を施す必要があることから水焼入れプロセスの適用は困難であり、主にガスジェット冷却での製造となる。その際、冷却時のパーライト変態の抑制や、第二相分率の確保による高強度化のために、Mn などのオーステナイト安定化元素の多量添加が必要となる。第 4 章で述べたように、冷延低合金 TRIP 鋼板で多量の残留オーステナイトを得て高延性化を達成するためには、オーステナイトへの過度な合金元素の濃化を抑制し、オーステンパー処理時のベイナイト変態を促進することが重要となる。このような知見をもとに、合金成分と焼鈍条件の適正化することで、冷延低合金 TRIP 鋼板を開発し実用化につなげた。590 および 780 MPa 級冷延低合金

TRIP 鋼板の代表特性 [5] を Table 7.2 に示す。冷延 DP 鋼板に対して $T.EI$ の値で 5% 程度の大きな向上効果が得られ、冷延 DP 鋼板では成形が困難な複雑形状の自動車用部材に適用されている。

7-3 Si を積極活用した高延性型高強度 GA 鋼板の開発

GA 鋼板は、CGL プロセスにおいて、焼鈍後に溶融亜鉛めっき処理、およびめっき合金化処理を行うことで製造される。自動車の骨格部材に多く使用される板厚 1-2mm 程度の GA 鋼板は、冷間圧延後に CGL 通板を行う。前述のように、CGL プロセスでは CAL プロセスのような急速冷却が困難であり、GA 鋼板の高強度化のためには、冷延鋼板に対して Mn や Si などの合金元素の多量添加が必要になる場合が多い。

一方、Mn や Si のような合金元素の添加量が増加すると、焼鈍時に添加元素の選択酸化により、鋼板表面にそれらの元素が濃化し、表面に生成した酸化物が溶融 Zn との濡れ性を阻害する [6]。濡れ性の低下により、めっき鋼板上でピンホール状に Zn をはじいた、いわゆる「不めっき」が発生し、外観品質上の問題となる。特に、Si は上記のような外観品質の低下を起こしやすく、従来、GA 鋼板への Si の積極的な添加はほとんど行われてこなかった。

低合金 TRIP 鋼板では、オーステンパー処理時のベイナイト変態に伴う未変態オーステナイトへの C 濃化を促進するため、炭化物の析出を抑制する Si や Al の添加が必要になる。その中で、GA 鋼板においては外観品質への影響が小さい Al の添加が多く行われていた。しかし、第 4 章で述べたように、Si はフェライトの加工硬化能を向上させ、複合組織鋼の延性向上に有効に働くことから、現在では Si 添加鋼のめっき性改善のための技術開発 [7] と合わせて、Si 添加による高延性型高強度 GA 鋼板を開発し、実用化につなげた [5]。一例として、980 MPa 級高延性 GA 鋼板の代表特性を Table 7.3 に示す。従来鋼に対して $T.EI$ が 4% 程度向上し、従来鋼では成形が困難な部品への適用が可能となり、高強度鋼板の適用拡大に寄与する。

7-4 高加工性高強度鋼板のシリーズ化による自動車用部品への適用拡大

自動車用部品は、主にプレス成形により最終形状に加工される。プレス成形における成形様式は、深絞り変形、張出し変形、伸びフランジ変形、曲げ変形に大

別される [8]。深絞り成形性や張出し成形性は、均一伸びおよび r 値との相関が高い。一方、伸びフランジ成形性や曲げ成形性は局部伸びとの相関が高く、伸びフランジ成形性は穴広げ試験 [9,10] により求まる穴広げ率 (λ) で評価されることが多い。高加工性高強度鋼板の開発において、特に、 $T.EI$ と λ の向上が重要となる。

JFE スチール (株) では、さまざまな適用部品のニーズに適合するため、高加工性高強度鋼板を、JEFORMA[®] (JFE Excellent Formability) としてシリーズ化した [11]。JEFORMA[®] のコンセプトを Fig.7.2 に示す。従来の汎用鋼板よりも伸び特性に優れる高 EI 型 (Type1)、伸びと伸びフランジ性に優れる高 EI -高 λ 型 (Type2)、高 EI 型よりさらに伸び特性に優れる超高 EI 型 (Type3) の 3 タイプからなる。冷延鋼板および GA 鋼板について、それぞれ 590、780、980 および 1180 MPa 級まで統一したコンセプトでラインアップした。おもに、本研究の知見は、DP 鋼板である Type1、および低合金 TRIP 鋼板である Type3 に対して適用されている。高 EI -高 λ 型の Type2 においても、本研究の知見を適用して高 EI 化しつつ、軟質相であるフェライトと硬質相であるマルテンサイトの中間の強度を有するベイナイトや焼戻しマルテンサイトなどの中間相を積極的に導入して、高 λ 化を達成している。Table 7.4 および Table 7.5 に、高加工性高強度冷延鋼板および GA 鋼板の代表特性値を示す [11]。このように、各強度レベルにおいて成形性のバランスが異なる高加工性鋼板を品揃えすることで、各自動車部品に要求される特性に応じた鋼板を供給することが可能となり、自動車への高強度鋼板の適用拡大による自動車の軽量化および耐衝突特性の向上に大きく貢献している。

7-5 結言

本研究により得られた、高延性化のための二相域焼鈍プロセスによる組織制御に関する知見を工業的に応用し、高い延性を有する複合組織型高強度冷延および GA 鋼板が商品化された。自動車用部品のプレス成形時に、延性とあわせて重要となる伸びフランジ成形性も含めた高加工性高強度鋼板を、種々の強度レベルにおいてシリーズ化できた。

参考文献

- [1] 苗村博, 福岡嘉和, 逢坂忍, 石岡弘之: 日本鋼管技報, **73** (1977), 47.
- [2] 松藤和雄, 下村隆良, 大沢紘一, 奥村健, 木下正行, 逢坂忍: 日本鋼管技報, **84** (1980), 14.
- [3] 松岡才二, 長谷川浩平, 田中靖: JFE技報, **16** (2007), 16.
- [4] Y. Tokunaga: *Materia Jpn.*, **36** (1995), 699.
- [5] 長谷川浩平, 金子真次郎, 瀬戸一洋: JFE 技報, **30** (2012), 6.
- [6] Y. Hirose, H. Togawa and J. Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- [7] 鈴木善継, 杉本芳春, 藤田栄: JFE技報, **16** (2007), 21.
- [8] 林豊: 第40回塑性加工学講座力学コース「板材成形」テキスト, 塑性加工学会, (1985), 55.
- [9] JIS Z 2256: 2010, 金属材料の穴広げ試験方法
- [10] ISO 16630: 2009, Metallic materials–Sheet and strip–Hole expanding test.
- [11] 南秀和, 小林崇, 船川義正: JFE技報., **41** (2018), 20.

Table 7.1 Tensile properties of developed *TS* 1180 MPa grade cold rolled DP steel with high *EI* compared with conventional steel.

	YS (MPa)	<i>TS</i> (MPa)	<i>T.EI</i> (%)
High <i>EI</i> Type (Developed)	950	1210	14
Conventional	1030	1230	7

Table 7.2 Tensile properties of *TS* 590, 780 MPa grade cold rolled low alloyed TRIP steels compared with DP steels.

<i>TS</i> grade	Type	YS (MPa)	<i>TS</i> (MPa)	<i>T.EI</i> (%)
590	DP	390	640	31
	TRIP	420	610	36
780	DP	500	810	22
	TRIP	520	840	27

Table 7.3 Tensile properties of *TS* 980 MPa grade galvanized (GA) steel with high *EI* compared with conventional steel.

	YS (MPa)	<i>TS</i> (MPa)	<i>T.EI</i> (%)
High <i>EI</i> Type (Developed)	620	1010	19
Conventional	680	1020	15

Table 7.4 Mechanical properties of cold rolled ultra high strength steel sheet with excellent formability of JFE Steel.

TS grade	Type	Name	YS (MPa)	TS (MPa)	T.EI (%)	λ (%)
980	Conventional DP	JSC980Y	690	1060	14	35
	High EI (DP)	980CR-Type 1	750	1030	15	45
	High EI - high λ	980CR-Type 2	820	1020	16	60
	Super high EI (TRIP)	980CR-Type3	640	1030	23	30
1180	Conventional DP	JSC1180Y	890	1230	10	30
	High EI (DP)	1180CR-Type 1	910	1260	12	40
	High EI - high λ	1180CR-Type 2	1060	1215	15	55
	Super high EI (TRIP)	1180CR-Type 3	950	1240	16	40

Table 7.5 Mechanical properties of galvanized (GA) ultra high strength steel sheet with excellent formability of JFE Steel.

<i>TS</i> grade	Type	Name	YS (MPa)	<i>TS</i> (MPa)	<i>T.EI</i> (%)	λ (%)
980	Conventional DP	JAC980Y	630	1030	14	25
	High <i>EI</i> (DP)	980GA-Type 1	650	1020	18	30
	High <i>EI</i> - high λ	980GA-Type 2	800	1020	16	60
1180	Conventional DP	JAC1180YL	830	1230	11	20
	High <i>EI</i> (DP)	1180GA-Type 1	800	1220	13	20

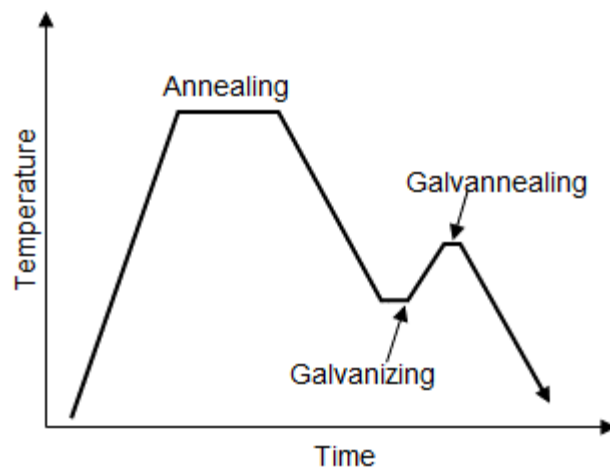


Fig. 7.1 Typical heat pattern of CGL to produce galvanized (GA) steel sheet.

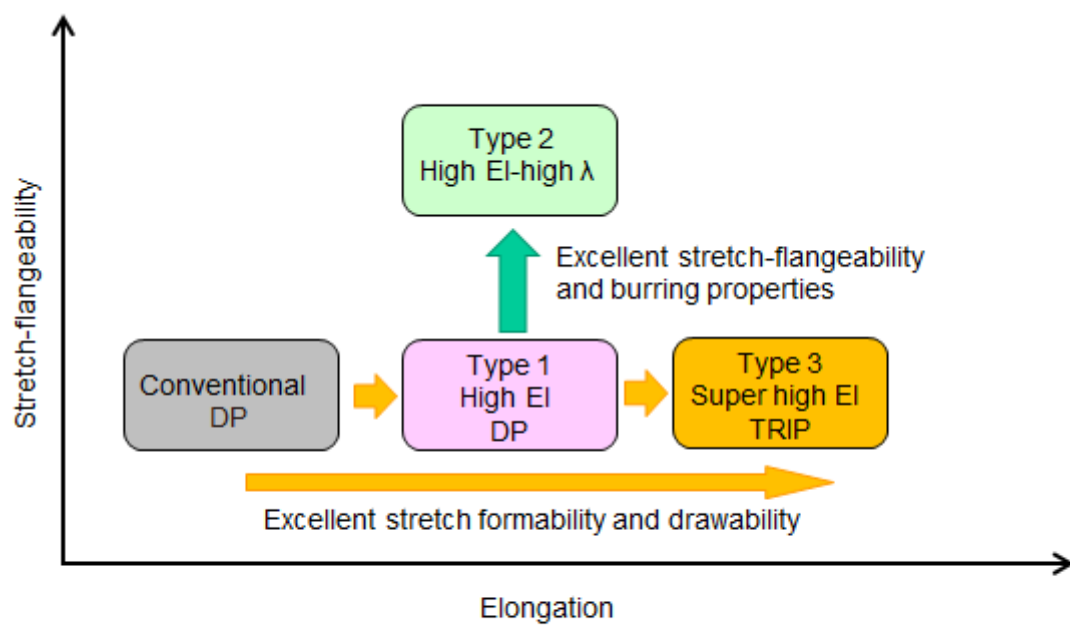


Fig. 7.2 Types and their feature of JEFORMA, high strength steel with excellent formability series.

第 8 章

結論

自動車の CO₂ 排出規制と衝突規制の強化から、車体軽量化と衝突安全性向上の両立を目的とした高強度鋼板適用のニーズが高まっている。鋼板の高強度化により伸びが低下し、プレス成形性の低下を招くことから、高強度鋼板における延性の向上が必要となる。高強度で高い延性を有する鋼板として、複合組織型鋼板である DP 鋼板および低合金 TRIP 鋼板があり、今後の高強度鋼板の適用拡大のためには、このような鋼板のさらなる高延性化を安定的に確保することが重要となる。軽量化の観点から、自動車骨格部品には、冷間圧延後の連続焼鈍により製造される板厚が 1-2mm 程度の冷延鋼板が多く用いられる。そのような冷延鋼板である冷延 DP 鋼板や冷延低合金 TRIP 鋼板は、上記の連続焼鈍工程における二相域焼鈍プロセスにより製造され、この連続焼鈍工程において作り込まれる鋼板組織が、鋼板の機械的特性に大きく影響を及ぼす。

本研究では、冷延 DP 鋼板と冷延低合金 TRIP 鋼板における、高延性化のための二相域焼鈍プロセスによる組織制御について検討を行い、得られた知見を工業的に応用した。特に、新たに開発した高精度 FE-EPMA 技術を活用することで、これまで十分に検討されてこなかったフェライト / オーステナイト二相域焼鈍時の溶質元素の分配が、その後のフェライトおよびベイナイト変態挙動に及ぼす影響に着目した検討を行い、冷延複合組織型高強度鋼板の高延性化のための組織制御の指針を得た。以下に、各章で得られた成果を総括する。

第 1 章「緒論」では、本研究で対象としている自動車用の高成形性高強度鋼板のニーズ、およびその製造工程をレビューするとともに、高強度鋼板の高延性化について従来の知見をまとめた。本研究の目的は、冷延 DP 鋼板および冷延低合金 TRIP 鋼板の高延性化のための連続焼鈍工程における組織制御を明らかにすることであり、母相であるフェライトによる延性向上の効果を高め、さらに低合金 TRIP 鋼板においては安定性の高い残留オーステナイトを多量に確保することを指針とすることを述べた。

第 2 章「二相域焼鈍時における溶質元素の分配と焼鈍冷却時の組織制御」では、新たに開発した高精度 FE-EPMA 分析技術を用いて、Fe-C-Mn-Si 鋼の二相域焼鈍時の溶質元素の分配挙動と、その分配が二相域焼鈍後の緩冷却時のフェライト変態に及ぼす影響について検討した。二相域焼鈍時に、逆変態によるオーステナイトの生成と、C、Mn および Si のフェライトとオーステナイトへの分配が生じる。C および Si はそれぞれオーステナイトとフェライトに均一に濃化

するのに対して、Mn は界面付近の濃度が高くなる不均一な分布をもってオーステナイトに濃化する。冷却時のフェライト変態において、オーステナイト中の Mn 濃度が低く、変態が NPLE モードで生じる箇所からフェライトが生成する。高精度 FE-EPMA 分析により、焼鈍時に生成する焼鈍フェライトと冷却時に生成する変態フェライトの分布を、二次元的に分布を可視化できることを見出した。さらに変態フェライトは、焼鈍フェライトからのエピタキシャル成長により生成するものと、オーステナイト中において核生成、成長により生成するものの、2 種類存在することを明らかにした。

第 3 章「冷延 DP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの性状の影響」では、焼鈍フェライトと変態フェライトが冷延 DP 鋼板の機械的特性に及ぼす影響を調査した。引張強度はフェライトの体積率により決まり焼鈍フェライトと変態フェライトの構成比率に依存しないのに対し、均一伸びおよび局部伸びは変態フェライトの増加に伴い上昇する。均一伸びの上昇は、引張変形時の高ひずみ域での加工硬化率の上昇によるネッキングの抑制に起因する。このような高い加工硬化率は、焼鈍フェライトと変態フェライトの界面における Mn 濃度の不連続な変化に起因した転位の蓄積により生じると推察された。局部伸びの上昇は、変態フェライトとマルテンサイトとの界面におけるボイドの生成および連結の抑制に起因して生じる。

第 4 章「冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの加工硬化の影響」では、フェライトの加工硬化への影響が異なる Si および Al をそれぞれ添加した、冷延低合金 TRIP 鋼板の機械的特性を調査し、低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼすフェライトの加工硬化の影響について検討した。残留オーステナイトの体積率、およびひずみに対する残留オーステナイトの安定性が等しい条件では、Si 添加鋼の方が Al 添加鋼に比べ高い延性を示す。Si 添加鋼では、フェライトの動的回復が抑制されることから、Al 添加鋼よりも高ひずみ域におけるフェライトの加工硬化率が高く、それが延性向上の要因となるものと推察された。このように、冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に対して、残留オーステナイトの体積率や安定性だけでなく、母相であるフェライトの加工硬化率も寄与することが示された。

第 5 章「冷延低合金 TRIP 鋼板の延性に及ぼす二相域焼鈍時の溶質元素分配の影響」では、冷延低合金 TRIP 鋼板における、残留オーステナイトの形成および熱処理後の鋼板の機械的特性に及ぼす二相域焼鈍時の溶質元素の分配の影響

について調査を行った。二相域焼鈍時の Mn および Si の分配により、熱処理後に得られる残留オーステナイトの体積率、およびその固溶 C 濃度の最大値が低下する。これは、 T_0 線の低 C 側への移行によるベイナイト変態量の減少により生じる。熱処理後の鋼板の延性に及ぼす残留オーステナイトの影響に対して、二相域焼鈍時のオーステナイトへの Mn 濃化による残留オーステナイト安定化の効果はほとんど認められず、延性は残留オーステナイトの体積率とその固溶 C 濃度で整理されることを示した。冷延低合金 TRIP 鋼板において、二相域焼鈍時の Mn や Si の過度な分配は、残留オーステナイトの生成を抑制し延性の低下を招くため、これらを考慮した適正な条件とする必要があることを提示した。

第 6 章「冷延低合金 TRIP 鋼板の残留オーステナイト形成に及ぼす初期オーステナイト粒径の影響」では、残留オーステナイトの生成に及ぼすオーステンパー処理開始時の初期オーステナイト粒径の影響について検討した。オーステンパー処理時のオーステナイト中の固溶 C 濃度が同等な場合、初期オーステナイト粒径が小さいほど、室温で得られる残留オーステナイトの体積率が増加する。これは、オーステナイトの形状による安定化効果で説明された。一方、初期オーステナイトの微細化により、長時間のオーステンパー処理による残留オーステナイトの体積率の減少が抑制され、これは微細化によるベイナイト変態の遅延によることが示された。以上より、初期オーステナイトの微細化は、多量の残留オーステナイトを得るための適正なオーステンパー処理時間を拡大し、製造安定性に有効となることが明らかとなった。

第 7 章「二相域焼鈍プロセスによる組織制御を活用した冷延複合組織型高強度鋼板の開発と製造プロセスへの応用」では、第 2 章から第 6 章で得られた高延性化のための二相域焼鈍プロセスによる組織制御に関する知見を工業的に応用し、商品化された高延性を有する複合組織型高強度冷延および GA 鋼板について述べた。また、それらの鋼板の自動車への適用事例についても示した。

第 8 章「結論」では、本論文の各章で得られた結果をまとめている。

自動車の CO₂ 排出規制や衝突規制は、今後ますます強まることが予想され、高成形性高強度鋼板のニーズはさらに拡大すると考えられる。本研究で得られた知見は、上記のようなニーズに応えるための今後のさらなる材料開発に対しても貢献できる。

謝辞

本研究は、著者がJFEスチール株式会社において実施した研究を、東京工業大学物質理工学院材料系材料コース博士課程後期において、東京工業大学物質理工学院材料系材料コースの梶原正憲教授および寺田芳弘准教授のご指導のもと学位論文としてまとめたものです。

本論文を執筆するにあたり、論理構成、理論的な考察に関して議論を重ねて頂き、懇切丁寧にご指導頂きました寺田芳弘准教授に心より深く感謝いたします。本論文の審査にあたり、有益なご助言ご指導を賜りました、同コースの尾中晋教授、木村好里教授、稲邑朋也教授、中田伸生准教授に厚く御礼申し上げます。

筆者に研究の機会を与えて下さった、JFEスチール株式会社スチール研究所所長 瀬戸一洋博士(専務執行役員)、同スチール研究所副所長 長滝康伸博士(常務執行役員)、船川義正博士(前薄板研究部部長)をはじめ、幹部、上司の方々に心より厚く御礼申し上げます。実験結果の解釈や考察について多くの議論をさせて頂きました同マテリアルズインテグレーション研究部 山下孝子博士、同薄板研究部 松田広志博士に深く御礼申し上げます。

最後に、著者が本論文をまとめることに理解を示し、学業と仕事の両立に対して支援してくれた妻に心から感謝いたします。