巨大ひずみを必要としない加工熱処理による複相超微細粒鋼の創製

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 辻 伸泰

1. 緒言

バルク金属材料に対数相当ひずみ4~5以上の巨大ひずみ加工(severe plastic deformation: SPD) を加えると、平均結晶粒径1µm以下の超微細粒組織を得ることができる[1]。いま、相当ひず み4の巨大ひずみ加工を通常圧延で実現しようとすれば、96.9%の全圧下率が必要となる。こう した大圧下率圧延は、十分な最終厚みを持つ板材の実製造プロセスでは非常に困難である。そ こで、巨大ひずみ加工を必要とせずに超微細粒組織を得るための新しい加工熱処理プロセスが、 いくつか提案されている[1-7]。鉄鋼材料の場合には、塑性加工とマトリクスの相変態を組み合 わせることによって、超微細粒組織を得ることが可能であることが指摘されている[1,2]。その 結果、相当ひずみ1~3という、実プロセスでも実現可能な加工を用いることによって、超微 細粒鋼を製造できる可能性が高まっている。

筆者らは、炭素鋼においてフェライト+マルテンサイト二相組織を出発材として圧延・焼鈍 を施すことによって、超微細粒フェライトマトリクスに微細炭化物が分散した複相超微細粒鋼 を作製することに成功した[8,9]。本研究ではこうした知見を元に、軟質相(フェライト)と硬 質相(マルテンサイト、ベイナイト)からなる超微細粒二相鋼を、巨大ひずみ加工を必要とせ ずに作製するプロセスの確立を目的とした研究を行った。これまでの研究によって、単相超微 細粒鋼は均一延性に乏しいことが判明しているが、超微細粒組織を二相化することによって、 高い強度と十分な延性を両立できることも期待される[10]。

2. 実験方法

本研究では約 0.1%の炭素を含み Mn 量の異なる 3 種類の鋼を用いた。用いた試料の化学組成 を Table 1 に示す。本研究で用いた加工熱処理プロセスを、Fig.1 に模式的に示す。真空溶解に より作成された各鋼のインゴットに対し、仕上温度 900℃ (オーステナイト単相域) で厚さ 6mm までの熱間圧延を行った。熱延後、試料を直ちに水冷した。熱延板に対し、1000℃、90min.の オーステナイト化処理と水冷を施し、全面マルテンサイト組織を得た。次に、試料はフェライ ト+オーステナイト二相域に加熱され、室温まで水冷することによって、フェライト+マルテ ンサイト二相組織を得た。Table 2 は、熱膨張計により測定された、各鋼種の変態温度である。 熱膨張測定は、昇温・冷却速度 2 ℃ s⁻¹で行った。2Mn 鋼、3Mn 鋼、5Mn 鋼の A_{c1} 変態点はそ れぞれ、700℃、680℃、650℃であった。これらの結果より、二相域熱処理温度 T_A は、2Mn 鋼、3Mn 鋼、5Mn 鋼においてそれぞれ 770℃、740℃、715℃とした。各鋼種の二相域熱処理温 度 T_A と材料組織パラメーターを Table 3 にまとめる。二相域熱処理された試料は、厚さ 5mm まで機械研削され、圧下率 80%の冷間圧延に供された。圧延後の板厚は 1mm である。冷延板 は 600 $^\circ$ -750 $^\circ$ $^\circ$ の間の種々の温度に設定されたソルトバス中で 120 s の焼鈍を施され、室温ま で水冷された。

上記プロセスの各段階で、試料の組織観察を行った。組織観察はいずれも板の TD (transverse direction) 方向から行った。光学顕微鏡、SEM 観察用の試料は、3%ナイタールにより組織を 現出した。FE-SEM/EBSD による組織の方位マッピングも行った。EBSD 方位マッピングは、 試料の TD 面上の板厚中心位置で、六角格子上をステップサイズ 30nm~50nm で行った。オー ステナイト量を、Co-K_α線によるX線回折を用いて測定した。まず試料を板厚の 75%まで化学 研磨し、ND (normal direction) 面上で回折実験を行った。(110)α, (200)α, (211)α, (111)γ, (200)γ, (220)γ 回折ピークの積分値を用いて、オーステナイトの体積率を算出した。プロセスの各段階 の試料に対して、TD に垂直な縦断面上でビッカース硬さ試験を行った。それぞれの段階の試験 片に対して荷重 1kgf で最低 3 回の試験を繰り返した。

Table 1 Chemical compositions of the steels used (mass%).

Steel	С	Si	Mn	Р	\mathbf{S}	Al	Nb	В	Ν
2Mn	0.10	0.01	2.00	0.002	0.0013	0.035	0.022	0.0015	0.0007
3Mn	0.103	0.02	3.13	0.002	0.0018	0.036	0.021	0.0015	0.0007
5Mn	0.098	0.02	4.93	0.002	0.0023	0.031	0.019	0.0014	0.0009



Figure 1 Schematic drawing of the process for fabricating the UFG ferrite microstructure by cold-rolling and annealing of a duplex microstructure. A_{c1} and A_{c3} mean the transformation temperatures measured by dilatometer.

Table 2 Transformation temperatures of the prepared steels measured by dilatometer. The data were measured at heating and cooling rates of 2 °C s⁻¹.

Steel	Ac1	A_{c3}	A _{r1}	Ar3
2Mn	699	832	423	618
3Mn	680	803	250	418
5Mn	648	755	173	338

Table 3Fabricating conditions and microstructural parameters of the hot-rolled and
subsequently heat-treated sheets (before the cold-rolling) of the 2Mn, 3Mn and
5Mn steels.

Steel	Heat-treatment	Mean intersection length	Volume fraction of	
	temperature, T_A (°C)	of ferrite (µm)	martensite (%)	
2Mn	770	1.79	50	
3Mn	740	0.62	65	
5Mn	715	0.66	65	

3.実験結果と考察

Figure 2 に、昇温速度 2 °C s⁻¹の場合の 0.1%C 鋼の *A_{cI}、A_{c3}* 変態点を、試料の Mn 濃度に対して示す。両変態点とも、Mn 濃度の増加とともに顕著に低下し、Mn 添加鋼ではかなり低温で 二相域焼鈍が可能であることが分かる。



Figure 2 Effect of Mn content on the transformation temperatures in 0.1 mass% C-steels. The chemical compositions are summarized in Table 1.

Figure 3 は、冷間圧延前の各試料の SEM 組織である。フェライト(暗く現出された領域)と マルテンサイト(明るく現出された領域)からなる微細な二相組織が観察される。フェライト 領域の ND 方向の平均切片長さと、マルテンサイトの体積率を、Table 3 に示している。Mn 量 の増加とともに、フェライトの平均切片長さは顕著に減少する。今回の試料中のマルテンサイ トの体積率は、50%~65%の間である。

80%冷間圧延後の各試料の SEM 組織を Fig.4 に示す。フェライト方向は波打ちながら圧延方 向(rolling direction: RD)に伸長し、大きな変形とともに複雑なメタルフローが生じたことを 示している。マルテンサイトもある程度変形して、圧延方向に伸長している。フェライト+マ ルテンサイト二相組織を冷延の出発組織とした熱処理における重要な特徴は、このような軟質 相(フェライト)と硬質相(マルテンサイト)との間の顕著なひずみ分配である[8,9]。



Figure 3 SEM microstructures of the hot-rolled and subsequently heat-treated sheets as starting microstructures in (a) 2Mn steel, (b) 3Mn steel and (c) 5Mn steel. Observed from TD.



Figure 4 SEM images of the specimens cold-rolled by 80% reduction in (a) 2Mn steel, (b) 3Mn steel and (c) 5Mn steel. Starting microstructures are shown in Fig.3. Observed from TD.

2Mn 鋼冷延板の種々の温度での焼鈍後の SEM 組織を Fig.5 に示す。焼鈍温度 600℃の場合、 超微細粒フェライトとセメンタイトから成る組織が観察される。焼鈍温度の上昇とともに、粒 成長が生じている。各試料の平均フェライト粒径は後ほど示す。焼鈍温度 700℃では、フェライ トの粒界または粒界三重点上に、少量のマルテンサイトが観察される。このことは、焼鈍温度 がフェライト+オーステナイト二相域に到達したことを示している。



Figure 5 SEM images of the 2Mn steel cold-rolled by 80% reduction and annealed at (a) 600 °C, (b) 620 °C, (c) 640 °C, (d) 660 °C, (e) 680 °C, (f) 700 °C, (g) 725 °C and (g) 750 °C for 120s and water cooled to room temperature. Observed from TD.

Figure 6は、3Mn 鋼冷延板の種々の温度での焼鈍後の SEM 組織である。600℃焼鈍により、 超微細粒フェライトとセメンタイトから成る組織が得られている。2Mn 鋼の場合とは異なり、 680℃焼鈍で第二相(SEM 像において灰色に現出される領域)が現れている。これは、3Mn 鋼 では A_{c1} 変態温度が約 680℃まで低下したためである。3Mn 鋼におけるフェライト粒径は、2Mn 鋼の場合よりも微細であった。

Figure 7には、5Mn 鋼冷延板の種々の温度での焼鈍後の SEM 組織を示す。先に示した 2Mn 鋼および 3Mn 鋼と比べて、フェライト粒径はさらに微細化され、両焼鈍温度でともに 1 μ m 以 下の値を維持していた。第二相は、焼鈍温度 660℃~700℃の範囲で観察される。後に EBSD 結 果により示すとおり、660℃~700℃焼鈍材は、少量の残留オーステナイトを含んでいた。一方、 SEM 観察では、600℃~640℃の範囲の焼鈍温度では、第二相領域は認められなかった。



Figure 6 SEM images of the 3Mn steel cold-rolled by 80% reduction and annealed at (a) 600 °C, (b) 620 °C, (c) 640 °C, (d) 660 °C, (e) 680 °C (f) 700 °C, (g) 725 °C and (g) 750 °C for 120s and water cooled to room temperature. Observed from TD.



Figure 7 SEM images of the 5Mn steel cold-rolled by 80% reduction and annealed at (a) 600 °C, (b) 620 °C, (c) 640 °C, (d) 660 °C, (e) 680 °C and (f) 700 °C for 120s and water cooled to room temperature. Observed from TD.



Figure 8 Relationship between mean ferrite grain size and annealing temperature in the 2Mn, 3Mn and 5Mn steels.

Figures 5-7 の SEM 組織から分かるとおり、Mn の添加によりフェライト粒の粗大化は顕著 に抑制される。Figure 8 には、3 種類の鋼におけるフェライト粒径を、焼鈍温度に対してプロ ットしている。2Mn 鋼の場合、フェライト粒径は焼鈍温度の上昇とともに増加しており、焼鈍 温度 660℃、700℃では粒径は1 µ m 以上となっている。3Mn 鋼の場合、フェライト粒径は 2Mn 鋼よりも常に微細である。焼鈍温度が 625℃に上昇するとフェライト粒径も増加するが、660℃ 以上の焼鈍温度における粒径の増大量はわずかである。5Mn 鋼におけるフェライト粒径は、2Mn 鋼、3Mn 鋼の場合よりもかなり微細である。また、焼鈍温度が上昇しても、フェライト粒径に ほとんど変化がないところが特徴的である。

フェライト組織の粗大化の抑制要因として、2つのことが考えられる。第一の要因は、固溶 Mn である。600℃焼鈍材は、いずれも鋼種においても硬質第二相を含まないフェライト+セメ ンタイと組織であったが、Mn の添加によってフェライト粒径は顕著に微細化した。Mn 添加に より、冷間圧延前の組織が微細化されていた(Fig.3)。このことが、焼鈍時に生成するフェライ トの微細化につながった可能性がある。第二の要因は、二相域焼鈍時に生じるオーステナイト 相である。Mn 添加によって変態点が低下し、より低温でフェライト+オーステナイト二相域焼 鈍が行われる結果と成った。フェライト粒界にオーステナイト相が析出すれば、第二相による pinning によって、フェライトの粗大化は抑制される。



Figure 9 Relationship between the fraction of second phases after the annealing and annealing temperature in the 2Mn, 3Mn and 5Mn steels.

冷間圧延後焼鈍された3種の鋼における第二相の割合を、**Fig.9** に示す。ここでの「第二相」 とは、SEM 像中で明るく現出されるマルテンサイト、ベイナイト、オーステナイトを全て含ん だものである。第二相の割合は、Mn 量の増加によって顕著に増大する。また、第二相の割合は、 焼鈍温度の上昇とともに増加している。

5Mn 鋼における組織の詳細を明らかにするために、EBSD による方位・相マッピングを行っ た。Figure 10 は、600°~700°Cで焼鈍された 5Mn 鋼試験片の EBSD マッピングにより得ら れた IQ (image quality) マップである。ここで、やはり EBSD マッピングにより判別された オーステナイト相は、赤色で示されている。粒径 1 μ m 以下の等軸超微細フェライト粒が明確 に観察される。Figure 7 に示した SEM 像では判別できなかったが、600°C~640°C焼鈍材にも、 赤色のオーステナイトが存在していることが分かる。これらの焼鈍温度は、Table 3 に示した A_{c1} 変態点よりも低い温度である。しかし、 A_{c1} 変態点は連続昇温により測定されたものであり、 平衡変態点はこれらよりも低いと考えられるため、600°C保持中にオーステナイトが析出する可 能性はある。実際、低炭素 5%Mn 鋼の平衡変態点 (A_{1}) を解析した結果として、約 600°Cが報 告されている[11]。



Figure 10 Image quality (IQ) maps obtained by EBSD analysis of the 5Mn steel cold-rolled by 80% reduction and annealed at (a) 600 °C, (b) 620 °C, (c) 640 °C, (d) 660 °C, (e) 680 °C and (f) 700 °C for 120s and water cooled to room temperature. The regions colored in red are austenite. Observed from TD.

X線回折と EBSD という異なる二種類の方法により測定された、3Mn 鋼、5Mn 鋼焼鈍材中 の残留オーステナイト体積率を Table 4 にまとめる。残留オーステナイト量は、TRIP (transformation induced plasticity)を通じた鋼の機械的性質の向上を考える上で重要である。 ただし、EBSD 測定は 5Mn 鋼に対してのみ行った。この表より、最大の残留オーステナイト量 をもたらす焼鈍温度が存在することが分かる。X線回折結果によれば、3Mn 鋼では 700℃焼鈍 材が最大の残留オーステナイト量を示し、5Mn 鋼の場合には 680℃焼鈍材が最大の残留オース テナイト量を示す。EBSD 測定結果では、5Mn 鋼で最大の残留オーステナイト量を示す焼鈍温 度は 660℃であるが、EBSD マッピングによる測定領域は狭いため、いくらかの誤差を含んで いると考えられる。一方、Fig.7 に示した EBSD-IQ マップから、残留オーステナイトは多くの 場合ブロック形状を有していることが分かる。実用上用いられている多くの TRIP 鋼では、残留 オーステナイトは多くの場合ラスマルテンサイトの境界部分にフィルム状に存在する[12]。今回 の 5Mn 鋼における残留オーステナイトの形態は、これらとは異なっており、基地組織の結晶粒 超微細化に伴う特徴である可能性がある。

Steel	Annealing	Austenite fraction (X-ray)	Austenite fraction (EBSD)
	temperature (°C)	(%)	(%)
3Mn	680	4.6	_
3Mn	700	14.6	—
3Mn	725	10.9	—
5 Mn	600	7.2	4.5
5 Mn	620	10.7	4.8
5 Mn	640	15.5	14.7
5 Mn	660	21.5	20.9
5 Mn	680	26.5	14
5Mn	700	4.7	1.7

Table 4Volume fraction of retained austenite measured by X-ray diffractometry and EBSD
analysis of the steel B and C annealed at various temperatures.



Figure 11 Vickers hardness of the 2Mn, 3Mn and 4Mn steels before the cold-rolling (CR), after the CR, and after the salt-bath annealing at various temperatures.

最後に、各段階における3種の鋼のビッカース硬さを Fig.11 にまとめる。いずれの鋼の場合 も、焼鈍温度 500℃~650℃の範囲で、焼鈍温度の上昇とともに硬さは低下する。これは、圧延 材からの等軸超微細粒フェライトの生成、すなわち一種の再結晶に対応するものである。一方、 650℃以上の焼鈍温度では、試料の硬さは焼鈍温度の上昇とともに増加する。硬さが増加する臨 界の温度は、Mn 量が多いほど低い温度と成っている。すなわちこれは、焼鈍がフェライト+オ ーステナイト二相域焼鈍となり、冷却中にオーステナイトが硬質相(マルテンサイト、ベイナ イト)に相変態するためである。二相域焼鈍された 5Mn 鋼の硬さは 400 を越えており、これは、 これらの試料が 1300MPa 超の高強度を有することを示唆している。

4. まとめ

Mn 量の異なる 0.1C 鋼に対し、フェライト+マルテンサイト二相組織を出発組織とした冷間 圧延と焼鈍を行い、それに伴う組織変化を明らかにした。二相組織を出発組織とすることによ って、圧延加工中の塑性ひずみが軟質相と硬質相に分配され、焼鈍時の超微細粒組織を形成さ れやすくする。その結果、80%の通常冷間圧延後の二相域焼鈍によって、粒径1µm 以下のフ ェライト相とマルテンサイト(またはベイナイト)相を基地とし、残留オーステナイトを含む 複相超微細粒組織を、巨大ひずみ加工なしで作製することができた。5Mn 鋼において得られた 複相超微細粒組織の硬さは 400HV を越えており、残留オーステナイトを含むことからも、これ らの材料が優れた機械的性質を有することが期待され、また実際に著者らにより平行して行わ れている研究で、そのことが明らかとなりつつある。

謝辞

本研究は、興津貴隆博士との共同研究成果である。本研究の遂行に当たっては、JFE 21 世紀財団より資金援助を受けた。付記して謝意を表する。

References

- [1] N. Tsuji, T. Maki, Scripta Mater. 60 (2009) 1044.
- [2] N. Tsuji, Adv. Eng. Mater.12 (2010) 707.
- [3] R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, Y. Koizumi, Acta Mater. 50 (2002) 4177.
- [4] R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, Y. Koizumi, Y. Saito, in: Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran, T. C. Lowe (Eds.), Ultrafine Grained Materials II, TMS, Seattle, 2002, pp.399.
- [5] A. Ohmori, S. Torizuka, K. Nagai, ISIJ Int. 44 (2004) 1063.
- [6] R. Song, D. Ponge, D. Raabe, R. Kaspar, Acta Mater. 53 (2005) 845.
- [7] T. Furuhara, T. Mizoguchi, T. Maki, ISIJ Int. 45 (2005) 392.
- [8] Y. Okitsu, N. Takata, N. Tsuji, Scripta Mater. 60 (2009) 76.

- [9] Y. Okitsu, N. Takata, N. Tsuji, J. Mater. Sci. 43 (2008) 7391.
- [10] N.Tsuji, Y.Ito, Y.Saito and Y.Minamino, Scripta Mater., 47 (2002), 893.
- [11] D-W. Suh, S-J. Park, T-H. Lee, C-S. Oh, S-J. Kim, Mater. Trans. A 41 (2010) 397.
- [12] S. Zaefferer, J. Ohlert, W. Bleck , Acta Mater. 52 (2004) 2765.