ラス構造を持たない超微細マルテンサイト組織の創製と水素脆性挙動解析

兵庫県立大学大学院 鳥塚 史郎

# 1. 緒言

衝突安全性を確保しながら車両の軽量化を可能にする材料として,強度と延性に優れた 高張力鋼が有望視されている.しかしながら,Fig.1 に示す高張力鋼には強度が高くなる と延性が低下するというトレードオフの関係を持ち,高強度と高延性を同時に得ることが 困難である.



Fig.1 Relationship between tensile strength and elongation from conventional steels to third generation advanced high strength steels<sup>1)</sup>

近年,候補材料としての低 C-高マンガ ン鋼の TWIP 鋼や C-中マンガン鋼 TRIP 鋼が注目されてきた.われわれは,Fig.2 に示すように,0.1C-2.0Si -5.0Mn-鋼に 得られるマルテンサイト組織が強度と 延性に優れると報告してきた.花村らは マルテンサイトの構造と力学的性質に ついて,旧オーステナイト粒径(30~ 250µm)の観点から調べ,旧オーステナ イト粒径の微細化にともなって変態後 のマルテンサイトにおける大角粒界密 度が増加することを報告している<sup>2-5)</sup>.ま た,前田らは,Mn 含有量の増加にとも ない引張試験時の転位密度が増加し,強



Fig.2 Comparison of stress-strain curves among martensite steel, ferrite + austenite steel in 0.1%C-2%Si-5%Mn and conventional TRIP steel<sup>2)</sup>

度と延性が同時に向上すると報告している 6,7).

しかし,旧オーステナイト粒径が 30 µm 以下に減少することによるマルテンサイトの 構造と力学的性質の変化とそのメカニズムは正確に理解されていない.

マルテンサイトは一般にパケット,ブロック,ラスからなる構造を有する.通常,さま ざまな方位を持ついくつかのパケットと多数のブロックが,一つのオーステナイト (y) 粒 を構成する.ただし,旧オーステナイト粒が微細になると,シングルパケットおよびマル チブロック構造のマルテンサイトが形成される.オーステナイト粒径をさらに微細化する と,シングルブロック (シングルバリアント)マルテンサイトが得られる可能性がある<sup>1,3)</sup>. 一般に,再加熱温度を下げることにより,オーステナイト粒径を微細化できるが,オース テナイト微細化は焼入性の低下をもたらし,マルテンサイト単相が得られにくくなる.二 相 (DP) 組織鋼における微細マルテンサイト組織については,いくつかの研究が報告され ているが,低C鋼の単相マルテンサイト組織に関する研究は少ない.

低 C 鋼に Mn を添加すると鋼の焼入性が向上し, 微細なオーステナイト粒からでもマル テンサイト単相組織の生成が可能となる. そこで本研究では, Fe-0.1%C-2%Si-5%Mn 組 成の超微細フェライト+セメンタイト組織を初期組織として, さまざまな g 域温度に再加 熱し, 冷却して得られるマルテンサイト組織とその力学的性質を調査した. 特に, 本研究 の目的は, 微細旧オーステナイト粒を生成し, そこから, 微細シングルバリアントマルテ ンサイトを生成し, その力学的特性を調査することである<sup>8)</sup>. さらに, シングルバリアン トマルテンサイトがラス構造を持つかも調べた.

#### 2. 実験

### 2.1 サンプル準備

0.1%C・2%Si・5 mass%Mn 鋼を用いた. 真空溶解によって 20kg のインゴッドを作製し, 1200℃で熱間鍛造し 38mm×38mm の角棒にした. この角棒材に対し, 550℃で溝ロール 圧延 (温間多パス溝ロール圧延)を行い, 断面が 14mm×14mm になるまで圧延を行った. 圧延 3 パスごとに 550℃に再加熱を行い,等温圧延となるようにした. その結果, セメン タイト (θ) 中に Mn が濃縮したセメンタイト (Mn リッチ θ) と超微細 α からなる組織を 得た. この圧延材に対し, 750℃, 800℃, 900℃, 1200℃で 3.6ks 保持しオーステナイト 化した後,水冷を行い, マルテンサイト組織を得た.

### 2.2 引張試験

引張試験は、インストロン試験機を用いて、直径 3.5mm、平行部長 24.5mm の丸棒引 張試験片を用いて行った. クロスヘッド速度は 0.5 mm/min (ひずみ速度 4.93 × 10<sup>-4</sup> /s) とした. 伸びはゲージ長さ 17.0 mm の伸び計を使用して測定した.

# 2.3 電子後方散乱回折(EBSD)による組織観察

電子後方散乱回折 (EBSD) 測定を行ない, 組織およびバリアントを調べた. 角棒の TD 面を観察面とした. この測定では, 切断された棒の表面を #2000 を使用して機械研磨し, その後電解研磨を行い, 表層を 100µm 以上除去した. 電解研磨は, 電解液として過塩素酸: エタノール=1:9を用い, 電圧 20V で行った. EBSD 測定に関しては, 加速電圧は 15 kV, ステップサイズは観察倍率に応じて, 10000 倍では 50nm, 3000 倍では 0.2mm, 1000 倍では 0.8mm, 300 倍では 1.3mm とした.

# 3. 結果および考察

# 3.1 微細組織

再加熱温度 700-1200℃で熱処理したサンプルの EBSD-IPF マップを Fig.3 に示す.



Fig.3 EBSD-IPF maps of the microstructure representative of reheating treatments at 700℃, 750℃, 800℃, 900℃ and 1200℃<sup>8)</sup>

1200℃では、パケットとブロックからなる典型的なマルテンサイト構造を持っていた. ブロックの形態は板状である.再加熱温度が 900℃、800℃と低下するにしたがって、マル テンサイトは微細になってゆくが、構造はパケット・ブロック構造であった.再加熱温度 700℃ および 750℃ では、組織はきわめて微細であった. Fig.4 に高倍率で観察した EBSD-IPF マップを示す.再加熱温度 800℃ではブロックの形状が板状から等軸に徐々に 変化していたことがわかる.再加熱温度 750℃では構造は微細な等軸粒組織(等軸ブロッ ク)となった. 微細なフェライト粒組織とよく似た組織であった.



Fig. 4 EBSD-IPF maps and phase maps of microstructures obtained by reheating treatment at 700°C, 750°C, 800°C, 900°C and 1200°C<sup>8)</sup>

Fig.4 に EBSD-phase マップも示す.フェライト相とオーステナイト相を,それぞれ,赤色と緑色で示す.再加熱温度 750℃以上では,残留オーステナイトは微量であった.しかし,再加熱温度 700℃では多くの残留オーステナイトが存在していた.これは 700℃が2 相域温度のためである.残留オーステナイト量は 10%程度である.

再加熱温度 750℃以上では、2%程度の残留オーステナイトを含むが、ビッカース硬さ HV>400 であった. HV>400 はマルテンサイトの硬さと言ってよく、等軸形状か否かに 関係なく、再加熱温度 750℃で得られた等軸組織はマルテンサイトと言える. 一方、再加 熱温度 700℃は HV290 であり、この点からもフェライト+オーステナイト組織の特徴を 表している.

マルテンサイトのバリアント解析によって旧オーステナイト粒径を推定した. Fig.5(a) に再加熱温度 1200℃の組織の EBSD-IPF マップを示す. ★記号で示されたブロックを参 照ブロック (V1) とする. 丸で囲まれた領域のすべての他のブロックに対してバリアント 分析を行い, K-S の関係があるかないかを調べた. Fig.6(a)に Fig.5(a)の結晶粒の正極点図 を示す. ブロック★は極点図の中心に来るようにし, 記号•は他のブロックの極点である. 小さい記号•は, ブロック★と K-S の関係を持つ場合の極点である. この場合, それぞれの 位置にある記号•で表されるブロックがすべて•と重なっていることがわかる. これは, Fig.5(a)で, 記号★で表される参照ブロックと囲まれた領域内の他のすべての周囲ブロック が K-S 関係にあることを示している. さらに, 丸で囲まれた領域内のすべてのブロック が同じ旧オーステナイト粒子に属していることを示している.



Fig.5 EBSD-IPF maps of the microstructure representative of reheating treatments at (a) 1200°C and (b) 750°C (Circle represents the analyzed area by EBSD, The block marked with the symbol ★ was analyzed for the Variant analysis (Variant 1 (V1)))<sup>8</sup>



Fig.6 (001) pole figure showing the crystallographic orientation relationship among ★ block (V1) and several blocks in the circled area of Fig.5 ((a) and (b) correspond to Fig.5 (a) and (b), respectively) <sup>8)</sup>

再加熱温度 750℃のサンプルに対してもバリアント解析を行った. 記号★で表される参 照ブロックと, 丸で囲まれた領域内の他のブロックを示す EBSD-IPF マップを Fig.5(b) に示す. この領域は, 形状が等軸のマルテンサイトで構成されている. この領域の正極点 図を Fig.6(b)に示す. この場合, 黒色の記号●と赤色の記号●は一致しないことが分かる. これは, 記号★で表される参照ブロックと丸で囲まれた領域内の他のすべての隣接ブロッ クが K-S 関係に従っていないことを示している. さらに, これらのブロックは異なる旧 オーステナイト粒から変態したと考えられる. その変態は一つのオーステナイト粒から一 つのマルテンサイトブロックが生成するシングルバリアント変態であることを示している. 続いて、再加熱温度 800℃と 900℃のサンプルに対してもバリアント解析を実施した. その結果、平均旧オーステナイト粒径は、再加熱温度 1200 ℃ で 150 µm、再加熱温度 900 ℃、800 ℃、750 ℃ でそれぞれ、平均粒径は約 26 µm、7.4 µm、および 1.8 µm であることがわかった. これはさらに再加熱温度の低下にともない旧オーステナイト粒径は微細化することを示している.

ブロックサイズと旧オーステナイト粒径の変化を Fig.7 に示す. 旧オーステナイト粒径 が約150 µm の旧オーステナイト粒からは,複数のパケットとパケット内に複数のブロッ クを含むマルテンサイトが生成する. 旧オーステナイト粒径が約26 µm に減少すると,



Fig.7 Change in martensite structures from multi packets and multi blocks structure to single variant structure with decrease in prior austenite grain size<sup>8)</sup>

パケット/ブロック構造 (マルチパケット + マルチブロック) であるが, マルテンサイト の大きさは減少する. 旧オーステナイト粒径が約7µm まで減少すると, マルテンサイト はその中にいくつかのブロックを含むもののシングルパケット構造となる. 旧オーステナ イト粒径が2µmの場合, マルテンサイト組織は, 1 つの旧オーステナイト粒から1 つのブ ロックが生成するシングルブロック・シングルバリアント構造となった. また, 等軸粒組 織となった.

シングルバリアントマルテンサイトがラス構造を持つか持たないかに関しては現在調査 中である.

### 3.2 力学的性質

Fig.8 に各再加熱熱処理温度で得られたマルテンサイト組織の公称応力・ひずみ曲線を示 す. 熱処理温度が 750℃ (旧オーステナイト粒径 1.8µm), 800℃ (旧オーステナイト粒径 7.4µm), 900℃ (旧オーステナイト粒径 26µm), 1200℃ (旧オーステナイト粒径 150µm) は, いずれもフレッシュマルテンサイト特有のラウンドカーブ型の応力・ひずみ曲線であっ た. 旧オーステナイト粒径 150µm のときの引張強さ TS=1350MPa, 一様伸び UEL= 6%, 全伸び TEL=13%で, 強度・延性バランスは TS×TEL=17550MPa%であった. 旧 オーステナイト粒径が 1.8µm のとき, TS=1500MPa, UEL=8 %, TEL=14 % で, 強 度延性バランスは TS×TEL=21000MPa%となり, 強度・延性ともに向上した. すなわち,



Fig.8 Nominal stress -nominal strain curves of 0.1%C-2.0%Si-5.0%Mn steels with reheat from 700-1200°C<sup>8)</sup>

旧オーステナイト粒径が微細化するにつれて引張強さ・一様伸び・全伸びが向上した.したがって,再加熱温度を下げるほど,強度・延性が上昇したわけである.再加熱温度 700℃のときは,組織がフェライト+オーステナイトで,加工硬化型の応力-ひずみ曲線であった.パケット・ブロック構造の微細化,さらに,等軸微細シングルバリアントマルテンサイトと変化するにしたがって,加工硬化率が上昇するため,マルテンサイト組織がパケット・ブロック構造から等軸微細構造への変化は,強度と延性の向上をもたらした.

### 4. 水素脆性研究への展開

緒形は,水素脆性の簡便評価方法として,試験片内高圧水素試験法を開発した<sup>9</sup>. 平行 部の直径 6mm,内径 1mm の中空構造で(wall 部面積:穴部面積=38:1),そこに高圧水 素を充填し,引張試験を行う方法である.われわれはその方法をさらに改良し,Fig.9 に示 すように,0.3mm 薄肉中空薄肉高圧水素低温引張試験法を開発した.薄肉のため(wall 部 面積:穴部面積=5:1)水素が全面に侵入・拡散できることが期待される.その結果,より 水素脆性に敏感な試験法となる可能性がある.小型のため,冷却・加熱も容易である.薄 肉のため放射光も貫通する.水素は少量ですみ安全である.また,小型のため薄板からの 試験片採取が可能である.



Fig.9 0.3mm thin wall hollow high pressure hydrogen low temperature tensile test method

素材を, Fig.9 に示す中空引張試験片に機械加工した. その内管に 10MPa の水素を封入 し, ひずみ速度 10<sup>-5</sup>/s, -196, -100, -50, 25, 100℃で引張試験を行う. また, その破面を SEM により観察することによって,水素脆性を評価する. 今後,この試験法を利用して,上記 のマルテンサイト組織の水素脆性を調査してゆく.

5. まとめ

オーステナイト粒径を微細化することにより,超微細等軸シングルバリアントマルテン サイトの生成ができた. 今後は,この組織の TEM レベルの観察を行い,ラス構造の有無 を確認する. また,超微細等軸シングルバリアントマルテンサイトが水素脆性に強いかを 明らかにしてゆく.

## 謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」 2021 年度技術研究助成の支援を受けて実施されたものです. ここに厚く御礼申し上げます.

## 参考文献

- 1) K. Ushioda and M. Takahashi, "Current Progress in Advanced High-strength Steels for Structural Parts of Automobiles", Ferrum, 11(2006): 779-783.
- 2) S. Torizuka and T. Hanamura, "Ultra Fine Heterogeneous Microstructure Obtained

by 5% Mn Steel Which Makes It Possible to Achieve 10000GPa%J in The Product of Strength-Ductility-Toughness Balance", *Ferrum*, 17(2012), 38-43.

- T. Hanamura, S. Torizuka, A. Sunahara, M. Imagumbai and H. Takechi, "Excellent Total Mechanical-Properties-Balance of 5% Mn, 30000 MPa% Steel", *ISIJ Int.*, 51(2011), 685-687.
- 4) T. Hanamura, S. Torizuka, S. Tamura, S. Enokida and H. Takechi, "Effect of Austenite Grain Size on Transformation Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of 0.1C–5Mn Martensitic Steel", *ISIJ Int.*, 53(2013), 2218-2225.
- T. Hanamura and S. Torizuka, "Effect of Carbon Content on the Mechanical Properties in 0.1C-5Mn Martensitic Steel", *Proc. Transformations in Inorganic Materials (PTM2015)*, (2015): 1043-1048.
- 6) H. Maeda, S. Torizuka and H. Adachi, "Analysis on the mechanism of strength ductility enhancement by the addition of 5% Mn 0.1%C-2.0%Si-Mn in fresh martensite steel with synchrotron radiation", J. Soc. Automotive Engineers Japan, 49 (2018): 856-861.
- T. Adachi A. Ito, H. Adachi I and S. Torizuka, Effect of Prior Stru: cture to Intercritical Annealing on Rapid Formation of Ultrafine Ferrite + Austenite Structure and Mechanical Properties in 0.1%C-2%Si-5%Mn Steels, *ISIJ Int.*, 60(2020) 764-773.
- 8) Shiro Torizuka, Ryusuke Oya, Kartik Prasad and Atsushi Ito : "Formation of Ultrafine Single-Variant Martensite from Prior Ferrite + Cementite Microstructure and Its Mechanical Properties", Materials Performance and Characterization, DOI: 10.1520/MPC20200187
- 9) 緒形俊夫:日本金属学会誌,72 (2008), 125-131.