

鋼／化合物ヘテロ界面制御による超微細組織を有する新規鉄鋼材料の創成

研究代表者 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 南部将一
研究共同者 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 李昶準, 小関敏彦

1. 緒言

鉄鋼材料の高強度化と高靱性化を両立する手段の一つとして組織の微細化が非常に有効である。これまで TMCP や ARB などの加工熱処理によって組織の微細化が達成されてきたが、一方でこれら微細化された組織は溶接熱影響部 (HAZ) に代表されるように熱によってその微細組織は崩れ、組織は粗大化し特性劣化を引き起こす。この問題を解決する手法として、鋼中に酸化物などの介在物を多量に分散させ、微細かつランダムな結晶方位を持つ粒内フェライト (IGF) を生成させる手法が挙げられる。IGF の生成機構に影響を与える因子についてはこれまでに多く検討されており [1,2], 鋼の bcc と介在物の間の格子整合性 [3] や熱収縮に伴うひずみ, Mn 欠乏層 [4,5] などが IGF 生成を促進する機構として提案されているが、未だ十分に解明されていない。

これに対し研究代表者らは近年、同じ B1 構造を持ちほぼ同一の格子定数を有する MgO, TiO, TiN からの IGF 生成について詳細に検討し、これら化合物からポリゴナルフェライトが生成する場合、IGF 生成能に違いがあることを示した。またこの場合、よく知られている Baker-Nutting (B-N) 関係以外の低指数面同士の組合せを有する界面からも多くの IGF が生成していることを示した [6]。これは鋼と化合物の界面の格子整合性だけでなく、化学的影響の違いに起因していると考えられる。一方で、より低温域においては針状のアシキュラー α がせん断型変態によって生成するため、旧オーステナイト (γ) との間に Kurdjumov-Sachs (K-S) 関係を満たすことが知られている [7]。そのため α / 化合物間には特定の結晶方位関係は持たず、化合物の化学的な寄与が有効であるという報告があるが [8,9], 未だに化合物との関係がアシキュラー α に及ぼす影響についての統一的な見解は無い。

そこで本研究では化合物単結晶を鋼中に埋め込み、鋼／化合物のモデル界面を作製し、その化合物から生成する IGF について結晶学的な検討を行った。特に α / 化合物, α / γ 間の結晶方位関係について EBSD による解析、またその場観察による生成・成長挙動の検討を行った。さらにモデル界面を用いた IGF 生成挙動の検討に基づき、化合物を鋼中に意図的に大量分散させ、その化合物からの IGF を利用した超微細組織を有する新規鉄鋼材料の作製を試みた。

2. 実験方法

低炭素鋼 (Fe-0.20C-0.25Si-1.4Mn, in mass%) を用意し、直径 8mm、高さ 6mm の円柱状サンプルを切り出した。化合物として B1 型化合物である TiN, TiO の単結晶を用い、これら化合物を円柱状サンプルによって挟み込み、加工熱処理することによって

化合物が鋼中に埋め込まれた試料を作製した (Fig.1). ここでの加工熱処理条件はまず 1050℃または 1100℃まで昇温した後に約 50%圧下を加えることで鋼と化合物を密着させ、その後冷却した. 化合物からのフェライト生成について検討するために、これら試料を 1050℃で 15000s または 1100℃で 3600s 保持後、500～650℃において等温保持する熱処理を施した.

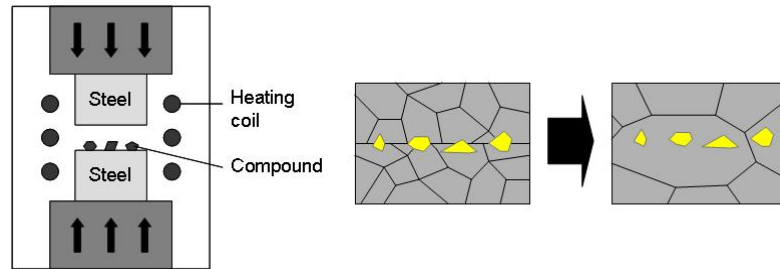


Fig. 1 Schematic image of sample preparation.

化合物を大量分散させた試料は粉末冶金法を用いて作製した. 鋼の組成が Fe-0.3C-1.4Mn (in mass%)となるように粉末を用意し、これに化合物単結晶として B1 型化合物の TiN およびアシキュラーフェライトが生成すると報告されている TiO₂を加えた. 化合物のサイズは 20～50μm, 体積分率は 1vol%とした. これら粉末をボールミリングにより化合物を均一に分散させた後、圧粉ダイスで成形し、1000℃で 1200s 保持することで焼結させた. この試料に対して熱間加工シミュレータを用いて 1400℃まで加熱後、約 50%圧下することで鋼と化合物の密着を図った. さらに 120s 保持した後、冷却速度 5℃/s でガス冷却の熱処理を施した.

熱処理を施した試料に対して中央部を切断し、断面を鏡面研磨した後、2%ナイトール液でエッチングし、光学顕微鏡により組織観察した. また SEM/EBSD により結晶方位解析を行った. さらに IGF 生成のその場観察は高速度カメラを用いて行った. その場観察における装置の概要を Fig. 2 に示す. ここでは鋼/化合物界面を表面に含む試料を切り出し、鏡面研磨した面を観察面とした. この試料を Ar-3%H₂ ガス雰囲気中で 1400℃まで昇温し、30s 保持した後、冷却速度 5℃/s でガス冷却し、変態の様子を直接観察し、結晶方位解析結果と比較した.

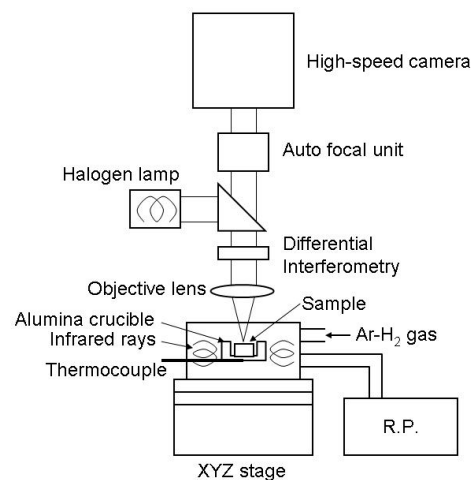


Fig. 2 Apparatus for in-situ observation.

3. 結果および考察

3.1 IGF 生成における α / 化合物間の結晶方位関係

まず鋼／化合物単結晶 (TiN, TiO) のモデル界面を用いて, IGF 生成挙動におよぼす化合物の影響について検討した. 600℃および 650℃で等温保持した場合では, TiN, TiO とともにポリゴナル α が生成した (Fig. 3). 化合物から生成したと考えられる α に対して結晶方位を調べ, α / 化合物間の結晶方位関係について検討した. その結果を Fig. 4 に示す. ここでは B-N 関係およびその他の低指数面方位関係となった割合 (許容方位差 15°) を示している. 図から分かるように 650℃においては B-N 関係を持つポリゴナル α が多く生成したが, 600℃では B-N 関係以外の方位関係を持つポリゴナル α の生成割合が大きくなること示された. TiN と TiO から生成したポリゴナル α について比較した結果, B-N 関係などの特定の方位関係からのずれの大きさに違いが見られた. 代表的な結果として, 600℃において生成したポリゴナル α の B-N 関係からの方位のずれについて比較したものを Fig. 5 に示す. TiN から生成した B-N 関係を持つポリゴナル α では, B-N 関係からの方位差が 5° 以内の α が 70%以上であるが, TiO から生成した B-N 関係を持つポリゴナル α では, B-N 関係からの方位差が 5° 以上の α の割合が 70%以上と大きいことがわかる. これは TiN の場合では α との格子整合性の影響が大きく, 結晶方位関係の方位差のずれが小さくなるように IGF が生成するが, TiO の場合では α との格子整合性よりも化学的な影響が大きく, 多少の方位差を許容して IGF が生成していると考えられる.

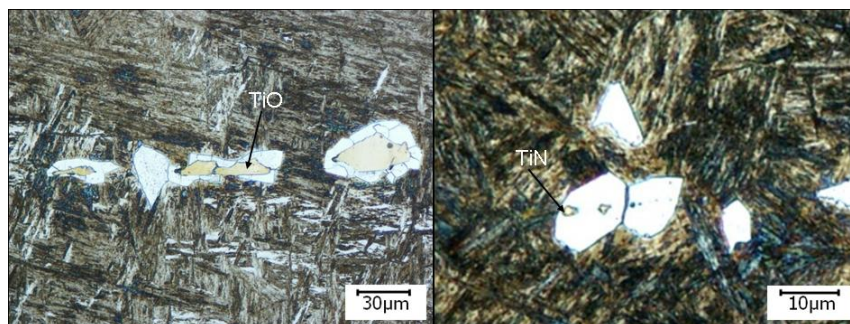


Fig. 3 Optical micrographs around B1 compounds (TiO and TiN) (isothermal holding temperature 650°C).

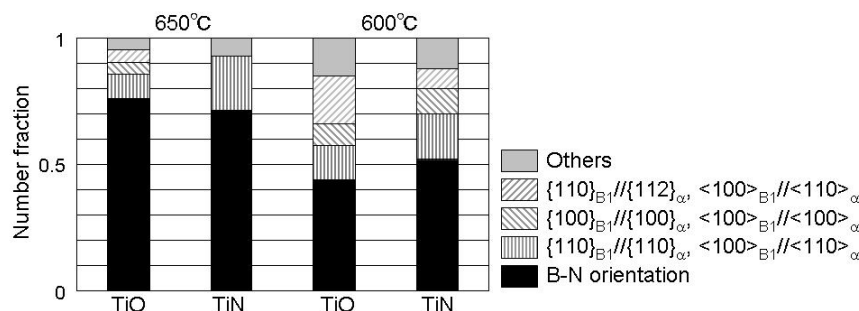


Fig.4 Number fraction of ferrites having some low-index orientation relationship with B1 compounds.

さらに低温の 575°C で等温保持したところ、TiN、TiO ともにアシキュラー α の生成が確認された。まず TiO から生成したアシキュラー α について結晶方位解析を行った結果、母相 γ との間には K-S 関係を持つことが示されたが、 α /TiO 間には特定の方位関係は見られなかった。次に、TiN から生成したアシキュラー α の結晶方位解析を行った。その結果を

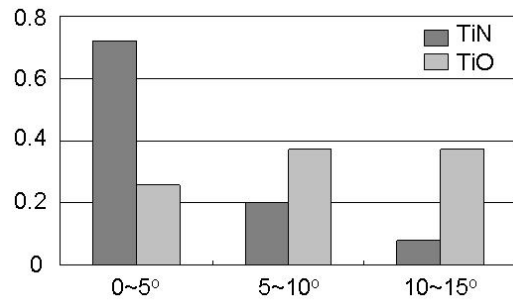


Fig. 5 Misorientation from the exact B-N orientation relationship at 600°C.

Fig. 6 に示す。ここでは、結晶方位マップおよび極点図は TiN の(001)面が紙面に対して平行になるように回転しており、極点図において赤丸で囲った箇所が B-N 関係を持つ結晶方位である。結晶方位マップから、TiN から生成したアシキュラー α (図中 AF) は成長方向に沿って結晶方位が少し変化していることがわかる。この結晶方位の変化について、結晶方位マップ中の矢印に沿って調べた結果、段階的に約 10° 変化し、最終的には一定方向に達していた。さらにこのアシキュラー α の結晶方位変化を(001) α 極点図にプロットした結果、TiN から生成した α は、生成初期である TiN との界面においては格子整合性のよい B-N 関係を満たしているが(極点図中青色のプロット)、成長するに従い、図中の矢印で示すように、 α /TiN 間の B-N 関係から α / γ 間の K-S 関係に結晶方位関係が変化していることが示された。この結果は高温で生成したポリゴナル α の結果ともよく対応しており、TiN は TiO よりも IGF 生成に対する結晶方位依存性が強く、 α 生成時は α /化合物間において特定の方位関係を満たす必要があり、その後成長過程では K-S 関係を満たすことによってアシキュラー状の形態になると考えられる。一方で TiO から生成するアシキュラー α は α /化合物間の結晶方位依存性が低いいため、 α /化合物間における特定の結晶方位関係は満たすことなく IGF の生成核として機能していると考えられる。

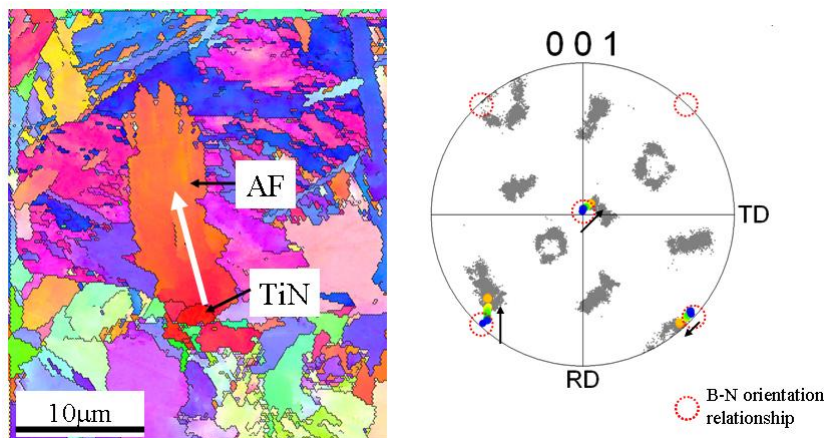


Fig. 6 EBSD crystal-orientation map and pole figure for TiN embedded sample.

3.2 IGF 生成挙動のその場観察

TiN から生成する IGF に対してその生成挙動をより詳細に検討するため、その変態挙動を高速度カメラによってその場観察した。その場観察によって得られた連続写真を Fig. 7 に示す。1400℃から冷却開始後、700℃付近において TiN から IGF が生成し始める様子が観察された。温度が低下するにつれてこの TiN からは IGF がアシキュラー状に成長していく様子も観察できた。その場観察を終えた試料に対して、表層を組織が残るように研磨し、光学顕微鏡によって観察した TiN 周辺の組織を観察した結果を Fig. 7f に示す。TiN は旧 γ 粒界から離れて存在しており、TiN 周辺で観察できる α は TiN から生じた IGF であると確認できた。またその場観察では判断しづらいが、TiN の周辺にはポリゴナル α が生成し、そのポリゴナル α からアシキュラー α が 2 次的に生成・成長していると考えられる組織が得られた。この TiN および IGF に対して結晶方位解析を行った結果を Fig. 8 に示す。ここでも TiN の(001)面が紙面と平行かつ[100]//RD, [010]//TD となるように結晶回転させてある。また EBSD 解析から想定される旧 γ 粒の結晶方位を基に計算した K-S 関係および B-N 関係をプロットした極点図も併せて載せている。図からわかるように、TiN から生成した IGF は B-N 関係を満たしており、その場観察で観察できたアシキュラー α は先に生成したポリゴナル α の B-N 関係に近い K-S 関係を満たしている。このように TiN から生成した IGF は生成時には B-N 関係を満たすが、成長とともに結晶方位回転し、K-S 関係を満たす結晶方位関係になった後にアシキュラー状に成長していく様子がその場観察においても確認できた。

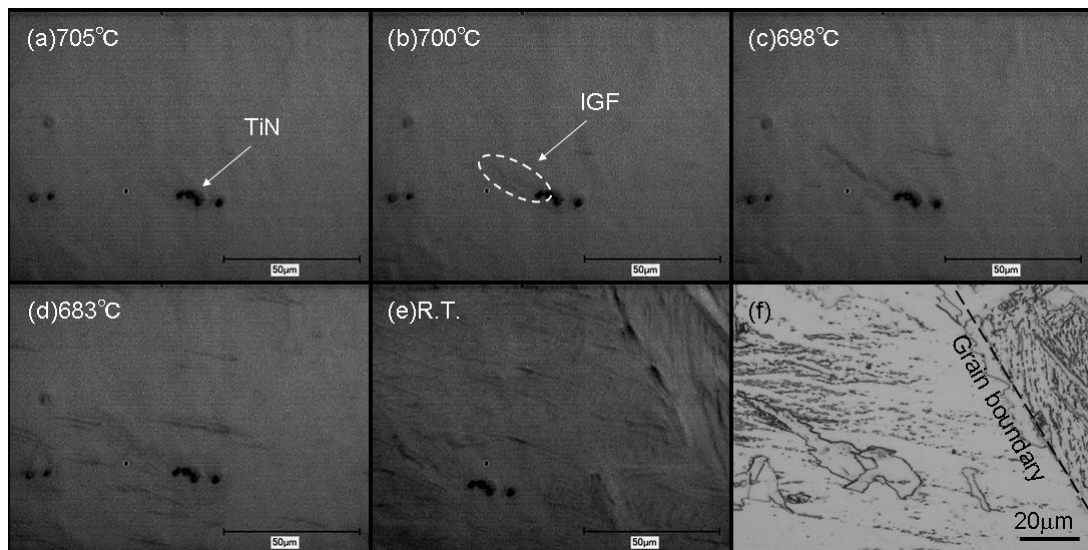


Fig. 7 Snap shots at (a) 705°C, (b) 700°C, (c) 698°C, (d) 683°C and (e) room temperature, and (f) optical micrograph for TiN embedded sample.

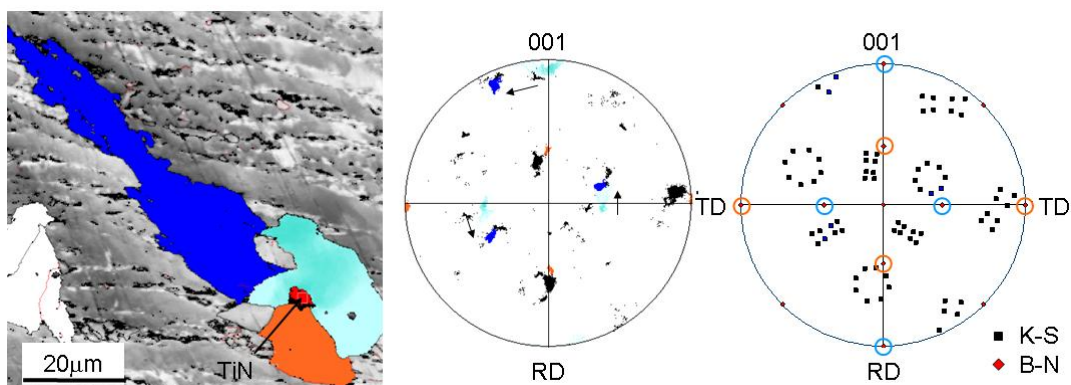


Fig. 8 EBSD crystal-orientation map, obtained and calculated pole figures for the in-situ observation sample.

3.3 粉末冶金法による超微細組織を有する鋼の作製

TiN および TiO_2 を分散させた試料および化合物分散なしの試料の組織観察した結果を Fig. 9 に示す. 化合物分散なしの試料では多少の粒界 α が生成しているがほぼベイナイト主体の組織であり, その粒径は非常に粗大である. 一方で化合物を分散させた試料は非常に微細な組織を有していることがわかる. TiN を分散させた試料においてこの熱処理条件下では主にポリゴナル α が, TiO_2 を分散させた試料ではアシキュラー α がほぼ全域に渡って生成していた. TiN および TiO_2 が分散した試料に対して結晶方位解析を行い α の方位について調べた結果, Fig. 9 に示すように TiN 分散の場合, ランダムな結晶方位を示すが, TiO_2 分散の場合では K-S 関係を満たすことが分かった. TiN から生成したポリゴナル α と TiN の結晶方位関係を調べた結果, ほぼ B-N 関係を満たしていることが分かった. このようにして得られた組織について, その組織サイズを調べた. ここでは靱性への影響を考慮し, 化合物なしの場合ではそのパッケージサイズとし, TiN および TiO_2 分散鋼では IGF の平均粒径 (円相当) を算出した. その結果, 化合物なしの場合では約 $50\mu\text{m}$ であるのに対して, TiN を分散させた場合の平均粒径は $2.6\mu\text{m}$, TiO_2 を分散させた場合では $2.8\mu\text{m}$ であった. 以上のように化合物を大量に分散させ, IGF 生成を積極的に利用することで, 1400°C から -5°C/s の連続冷却という熱処理条件においても非常に微細な組織を有する鋼を作製することが可能であることを示した.

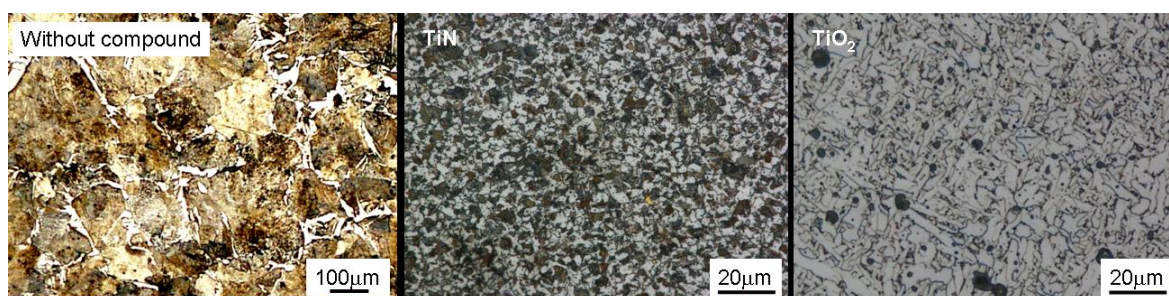


Fig. 9 Optical micrographs for steels without compounds, with TiN and with TiO_2 .

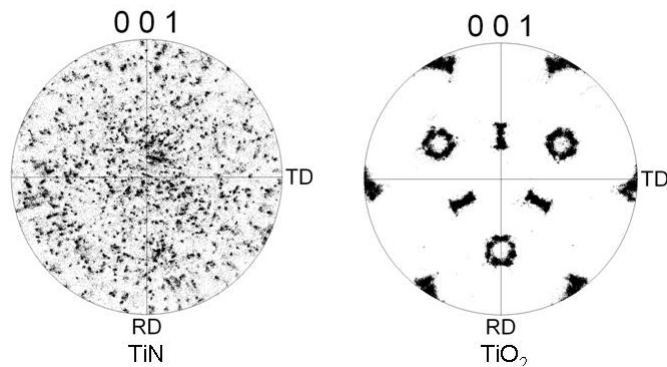


Fig. 10 Pole figures for samples including TiN and TiO₂ particles

4. 結言

- (1) α / 化合物のモデル界面を用いて, IGF 生成挙動に対する TiN と TiO の違いを調べた結果, TiN は TiO に比べ, α / 化合物間の結晶方位依存性が強いことが分かった.
- (2) TiN の周辺で生成するアシキュラー α は先に生じたポリゴナル α から 2 次的に生成していることがその場観察によって示唆された.
- (3) 化合物を 1vol%分散させることで 1400°Cからの連続冷却という熱処理条件にも関わらず, 非常に微細な組織を有する鋼を作製することができた.

謝辞

本研究は(公財)JFE21 世紀財団の 2011 年度技術研究助成により行ったものである.
ここで感謝の意を表する.

参考文献

- [1] T. Koseki and G. Thewlis: Mater. Sci. Technol., 21 (2005) 867.
- [2] S. Zhang, N. Hattori, M. Enomoto and T. Tarui: ISIJ Int., 36 (1996) 1301.
- [3] A.R.Mills, G.Thewlis and J.A.Whiteman: Mater. Sci. Technol., 3 (1987) 1051.
- [4] G.Shigesato, M.Sugiyama, S.Aihara and R.Uemori: Tetsu-to-Hagane, 87 (2001) 93.
- [5] J.H. Shim, Y. J.Oh, J.Y.Suh, Y.W.Cho, J.D.Shim, J.S.Byun and D.N.Lee: Acta Mater. 49 (2001) 2115.
- [6] K. Kasai, C.J. Lee, S. Nambu, J. Inoue and T. Koseki: Tetsu-to-Hagane, 96 (2010) 1270.
- [7] J.R. Yang and H.K.D.H. Bhadeshia: Mater. Sci. Technol., 5 (1989) 93.
- [8] J.M. Gregg, H.K.D.H. Bhadeshia: Acta. Metall. Mater., 42 (1994) 3321.
- [9] H.K.D.H. Bhadeshia, Bainite in Steels 2nd Edition, (2001) 237.