

残留オーステナイト型複合組織鋼の 相変態と成分分配挙動

藁手 徹*・鳥塚 史郎*・小川 厚*・新倉 正和*

Phase Transformation and Compositional Partitioning in TRIP Steel

Toru MINOTE, Shiro TORIZUKA, Atsushi OGAWA and Masakazu NIHKURA

Synopsis : Transformation behavior and compositional partitioning in TRIP (Transformation induced plasticity) steel was investigated by means of microstructural observation and computer modelling. Orthoequilibrium partitioning of alloying elements of Si and Mn was attained even in short intercritical annealing time. A model based on transformation mechanism controlled by C diffusion well described the volume fractional change of ferrite and pearlite during the cooling to austempering temperature. Slower cooling rate significantly increased C concentration to around 0.5% in untransformed γ and caused pearlite transformation. Bainite volume fraction obtained by austempering increased with austempering temperature. Analysis by computer modelling revealed that transformation kinetics above 350°C followed the model based on diffusion mechanism, while it agreed better with the model based on shear mechanism below 350°C.

Key words : high strength low alloy steel ; phase transformation ; γ/α partitioning ; TRIP ; CALPHAD.

1. 緒言

自動車の軽量化を目的として、残留オーステナイト(γ)の変態誘起塑性を利用した高延性高強度複合組織鋼が開発されている。これまでに残留 γ 量と形態におよぼす化学成分・熱処理条件の影響、残留 γ 量・形態と延性向上効果の関係について、詳細な研究がなされている¹⁾。しかしながら、 γ の残留、および延性向上に寄与するもうひとつの因子である複合組織形成については、連続焼鈍過程での相変態制御の観点から重要と思われるが、これまで余り検討されていない。

近年、鉄鋼での相変態メカニズムの解明が進むに伴って、相変態をモデル化し計算によって予測しようとする研究が行われるようになってきている。コンピュータ技術の急速な発展、および計算合金状態図CALPHADの研究の進歩が、このような研究動向の背景にある。こうしたコンピュータを用いた数学的解析手法は、従来の組織観察を中心とした実験手法と組み合わせることにより、相変態の研究分野における有力な研究手段になると考えられる。

本研究では、残留 γ 型複合組織鋼の連続焼鈍における1) 二相($\alpha + \gamma$)域保持による成分分配、2) その後の冷却過程およびオーステンパ処理におけるフェライト(α)変態とベイナイト(B)変態、3) それらを通じた未変態部分への成分濃縮について、組織観察を中心とした実験により把握すると

もに、提案されている相変態メカニズムに基づいたモデル化の可能性を検討した。

2. 実験方法

Table 1 に示す供試材を用い、熱間圧延と冷間圧延により、鋼Aについては板厚0.7mm、鋼Bについては板厚3.5mmの鋼板を得た。二相域加熱は、750°Cから850°Cにおいて5minとし、800°Cでは最大16hまでの保持の影響を調べた。オーステンパ温度までの冷却速度は、3°C/sから30°C/sまで変化させた。オーステンパ処理は300°Cから500°Cにおいて6sから2hまでの範囲で行った。鋼Aは、ソルトバスで上記の熱処理を施し熱処理の各段階から中途焼入れを行って組織観察により、鋼Bはフォーマスタ用サンプルを採取して上記熱処理における熱膨張測定により、各々、相変態のkineticsを調査した。

残留 γ 量と残留 γ 中の炭素濃度(C濃度)は、X線回折によって測定した。複合組織における各相への元素分配について

Table 1. Chemical compositions of the investigated steels (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N
steel A	0.19	1.45	1.51	0.013	0.001	0.032	0.0057
steel B	0.21	1.53	1.54	0.017	0.001	0.047	0.0035

は、電界放出型の高分解能透過型電子顕微鏡によるナノプローブ分析によって分析した。

3. 相変態と成分分配の数学モデル

3・1 (α+γ)域加熱による二相分離

(α+γ)域加熱による二相分離状態については、Fe-C-Si-Mn系平衡状態図を計算することによって求めた。C, Si, Mnの全合金元素が完全に分配するオルソ平衡の場合と、Cのみが分配するパラ平衡の場合の両方について計算した。状態図は、Fe-Si-Mn系とC-空孔系からなる副格子モデルを用いて、Thermo-Calcにより求めた。

3・2 オーステンパ温度への冷却過程の相変態

二相域加熱温度からオーステンパ温度への冷却過程では、1)二相域加熱時から存在するαの成長、2)新たに核生成するαの成長、3)パーライト(P)変態、が起こりうる。これらの相変態挙動について、梅本らの研究²⁾を参考に、以下のようなモデルを考えた。冷却速度cで温度T₁からT₂まで連続冷却したとき、単位体積中のαの拡張体積V_fは

$$V_f = 12\pi \left[I_{\alpha 0} \left\{ R_0^3 + \int_{T_1}^{T_2} G_{\alpha} dT/c \right\}^{3/2} + \left\{ \int_{T_1}^{T_2} I_{\alpha}(\tau) \left(\int_{T_1}^{\tau} G_{\alpha} dT/c \right) d\tau \right\}^{3/2} \right] \dots (1)$$

で与えられる。第一項は上記1)、第二項は2)に対応する。I_α(τ)は核生成速度でα変態の駆動力ΔG_vを用いて求めることができる。R₀はα粒の初期半径、G_αはα/γ界面における局所平衡C濃度などによって決まるパラボリック・レート定数である。V_fを用いると、αの体積率は次式で計算できる。

$$X_f = 1 - \exp(1 - V_f) \dots (2)$$

α体積率の増加は、未変態γ中Cの濃縮を招き、P変態を引き起こすが、P変態の開始点および成長については、ZenerやHillertらの提案したモデル³⁾⁴⁾を利用した。変態界面におけるC濃度およびΔG_vはThermo-Calcによって計算し、未変態γ中のC濃度C_γは、Cの初期濃度C₀とα中のC濃度C_α、およびX_fを用いて次式により求めた。

$$C_{\gamma} = \frac{C_0 - X_f C_{\alpha}}{1 - X_f} \dots (3)$$

モデル式中に含まれるパラメータk_f, k_{a1}, k_{a2}, k_pは実験値をよく再現するように最小二乗法にて決定した。結果をTable

2に示す。

3・3 オーステンパ処理過程のB変態

B変態の機構については、無拡散的に変態が進行すると考えるモデルと、拡散距離が短くなるだけで基本的には拡散変態とするモデルが提案されている。本研究では両方の立場のモデルを用いた解析を行い、実験結果との比較を行った。ZenerとHillertの拡散変態モデルは、B変態の進行がベイナイトラス先端からのCの拡散によって律速されるとするモデルである⁵⁾。ラス先端が曲率半径ρを持つとき、α/γ界面におけるγ中のC濃度C_{γ^α}は界面エネルギーを考慮すると、平衡状態図のA₃線から与えられるC濃度C_{γ^α0}よりも低くなる。ρとC_{γ^α0}を成長速度G_Bが最大になるように決めると、G_Bは次式により求めることができる。

$$G_B = \frac{1}{2\rho} \frac{C_{\gamma\alpha}^0 - C_{\gamma}}{C_{\gamma} - C_{\alpha}} D(C_{\gamma}) \dots (4)$$

ベイナイト変態率X_Bは、(5)式によって与えられる。

$$dX_B/dt = k_B G_B (1 - X) \dots (5)$$

パラメータk_Bとして、末広らが0.1~0.2%C-1.0%Mn鋼について求めた値(k_B=1.278x10⁻²exp[3431.5/T])を用いた⁶⁾。

一方、無拡散型のB変態については、Bhadeshiaらが、ある一定の体積を持つサブユニットが次々と核生成することによって進行するモデルを提案している⁷⁾⁸⁾。サブユニットの核生成速度I_Bは、活性化エネルギーが変態駆動力ΔG_mの一次式になると仮定すると次式で与えられる。

$$I_B = k_{B1} \exp \left[-\frac{K_{B2}}{RT} \left(1 - \frac{\Delta G_m}{r} \right) \right] \dots (6)$$

駆動力ΔG_mは、未変態γ中にCが濃縮するためにB変態の進行とともに低下する。時間dtに生成するBの体積率は、サブユニットの体積をuとして次式で表される。

$$\theta d\xi = (1 - \xi) I_B u dt \dots (7)$$

自己触媒作用を考慮して式(6)と(7)を解くことにより、B変態の進行は

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{u k_{B1}}{\theta} (1 - \xi) (1 + \beta \theta \xi) \exp \left[-\frac{K_{B2}}{RT} \left(1 + \frac{\Delta G_m^0}{r} \right) \Gamma \xi \right] \Gamma$$

$$\Gamma = \frac{K_{B2} (\Delta G_m^0 - G_N)}{r RT} \dots (8)$$

で記述される。θはB変態が終了したときのB体積率、ξはθで無次元化したB体積率、ΔG_m⁰はB変態開始時点における駆動力、G_NはB変態が起こるのに最低限必要な駆動力である⁸⁾。本研究では、核生成の駆動力はThermo-Calcによって求めた。θとして実験値を、パラメータuk_{B1}, k_{B2}, r, βとしてBhadeshiaらの求めた値を用いた。(uk_{B1}=2.6x10⁻⁹/D_γ[1/m³s], k_{B2}=1.925[J/mol], r=2540[J/mol], β=4.756)⁷⁾。

Table 2. Parameters used for computational analysis for α and P transformation.

Growth of α G _α =k _f √[(C _γ α-C _γ) ² D(C _γ)]/(C _γ -C _α)(C _γ α-C _γ)	k _f =0.23
Nucleation of α I _α (τ)=k _{a1} D(C _γ)T ^{-1/2} exp(-k _{a2} /RTΔG _v)	k _{a1} =6.3×10 ²⁷ k _{a2} =4.2×10 ⁸ (J ³ /mol ³)
Growth of P dX _p /dT=k _p ΔTD(C _γ)(C _γ α-C _γ θ)(1-X)	k _p =8.0×10 ⁶ (1/m)

$D\gamma$ は旧 γ 粒径である。未変態 γ 中の平均C濃度 C_γ は、(3)式において X_f を α とBの体積率の和とした式から計算した。

4. 実験結果および計算結果

4.1 ($\alpha + \gamma$)域加熱による二相分離

二相域熱処理により α と γ の二相混合組織が得られるが、Fig. 1に組織観察により求めた α 相の体積率の熱処理温度依存性を示す。 α 相は温度とともに減少し、850°Cでは γ 単相になる。Fig. 2に、合金元素各相における分配挙動をナノプローブ分析により把握した結果を示す。Siは α 相に、Mnは γ 相に濃縮するが、800°Cにおける α/γ 相分配比は、5 minから16hまでの保持時間によってほとんど変化しない。Fig. 2にはThermo-Calcによるオルソ平衡の計算結果を実線で示しているが、実験結果と良く一致している。Fig. 2の結果は、5 min程度の短時間熱処理によってもオルソ平衡が達成されていることを示している。Cの γ 相への濃縮はナノプローブ分析によっても通常困難であるが、Thermo-Calcを用いた平衡計算により予測することができる。800°Cにおいては0.29%と推定され、平均組成の約1.5倍に濃縮していることがわかる。

4.2 オーステンパ温度への冷却過程の相変態

Fig. 3に、二相域熱処理後3, 10, 30°C/sで冷却し、400°Cで急冷して得られるマイクロ組織を示す。いずれの冷却速度においても、 α 相体積率の増加が認められ、3°C/sではP相の生成が観察される。Fig. 4に、冷却過程において生成する α とPの体積率変化を定量的に示す。ここでは、組織観察による測定結果と、Table 2のパラメータを用いて計算した結果

を比較して示す。両者の間にはおおむね良い一致が認められる。

冷却中に成長する α から排斥されたCは、未変態 γ 中に濃

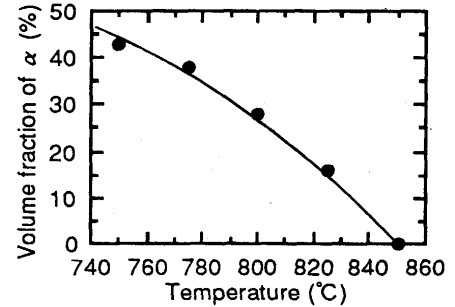


Fig. 1. Volume fraction of α during intercritical annealing.

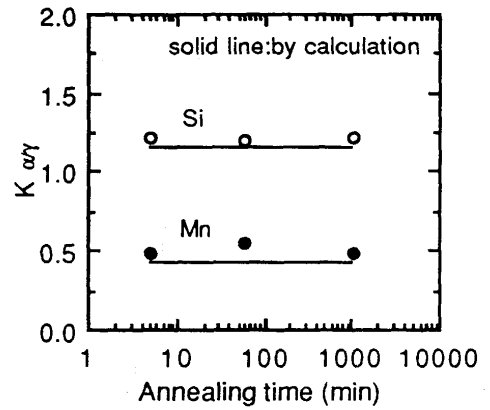


Fig. 2. Effect of annealing time at 800°C on partition coefficients $K_{\alpha/\gamma}$ for Si and Mn.

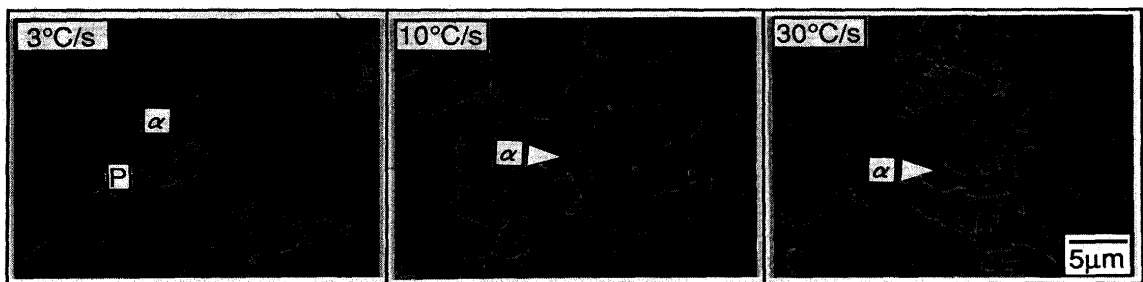


Fig. 3. Microstructure in as-cooled condition from 825°C to 400°C.

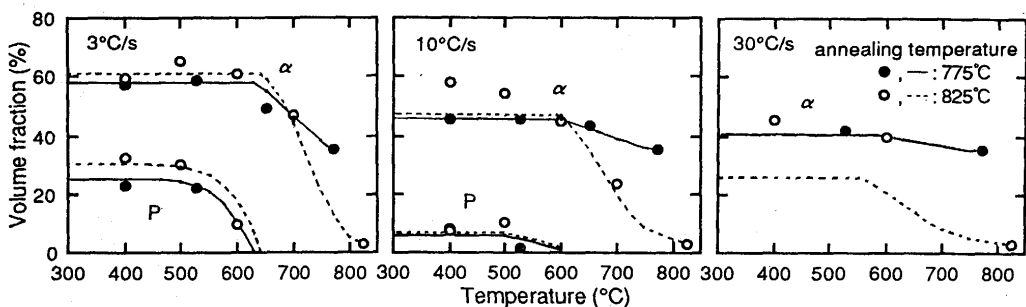


Fig. 4. Volume fractional change of α and P on cooling to 400°C. Solid lines show calculated data.

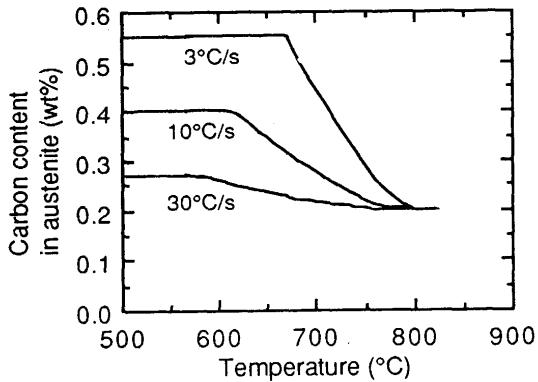


Fig. 5. Evaluation of carbon enrichment in untransformed γ during cooling from 825°C.

縮する。Fig. 5 に冷却過程における C_γ 変化を、式(3)によって求めた結果を示す。 C の濃縮はオーステナイト温度に冷却されるまでに0.3%から0.5%に達する。特に低冷却速度側で顕著であり、冷却速度が3°C/sでは0.5%以上になり、P変態の原因になっていると考えられる。

4・3 オーステナイト処理過程のB変態

Fig. 6 (a)にオーステナイト処理後のマイクロ組織を走査電子顕微鏡で観察した例を示す。マイクロ組織はオーステナイト処理以前に既に生成している α の他に、図中矢印で示すように、比較的腐食模様の少ない島状の領域Iと、腐食模様の多い領域IIによって構成される。領域Iは、オーステナイト時間とともに全組織にしめる割合が増加することが観察された。Fig. 6 (b)(c)に、薄膜による透過電子顕微鏡観察結果を示すが、領域Iでは0.5 μ m程度のラス幅を持つ転位密度の低いBと、 α とBに囲まれた部分やBのラス間に残留 γ が観察され、領域IIにおいては0.2 μ m程度の幅を持つ転位密度の高いマルテンサイト(M)が観察される。このようなことから、領域Iがオーステナイト処理時に変態生成したBとその近傍で残留した未変態 γ の集合体であり、領域IIは未変態 γ がオーステナイト処理後の冷却過程でMに変態した部分と考えられる。Fig. 7に、組織観察に基づく各構成相体積率のオーステナイト処理時間による変化を示す。ここでは、領域Iに含まれる残留 γ をX線測定により求めた結果も同時に示す。オーステナイト

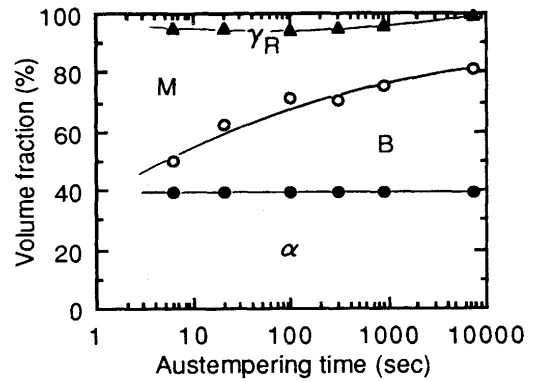


Fig. 7. Volume fractional change of α , B, M and γ_R during austempering.

ンパ処理に伴って、B変態が進行するとともに残留 γ 量も増加するが、残留 γ 量は100s経過後は逆に減少する。

Fig. 8に、B変態進行のオーステナイト処理温度による変化を示す。図中には、組織観察および熱膨張測定から求めたB体積率変化についてプロットで示すとともに、3・3項で説明したシミュレーション計算の結果についても、実線と点線で示した。熱膨張測定に基づく結果および計算結果では最終到達B体積率を、組織観察から求めた2hにおける飽和値に合わせた。組織観察によれば、最終到達B体積率はオーステナイト温度の上昇とともに増大する。組織観察および熱膨張測定による結果は、オーステナイト温度によらずおおむね一致している。一方計算結果は、前提とするモデルにより異なった挙動を示し、拡散変態モデルではオーステナイト温度の上昇とともに加速されるが、シア変態モデルでは逆に減速する。その結果、350°Cにおいて両者はほぼ一致したkineticsを示すが、低温側では後者がより短時間側にシフトし、高温側では前者がより短時間側にシフトする。実験結果は、低温側ではシア変態モデルに、また高温側では拡散変態モデルにおおむね一致し、350°Cにおいては両者はほぼ一致した。

拡散変態モデルとシア変態モデルの両方の場合について、未変態 γ への C 濃縮を計算することができる。400°Cで2のオーステナイト処理の場合0.8%程度になり、実験結果1.25

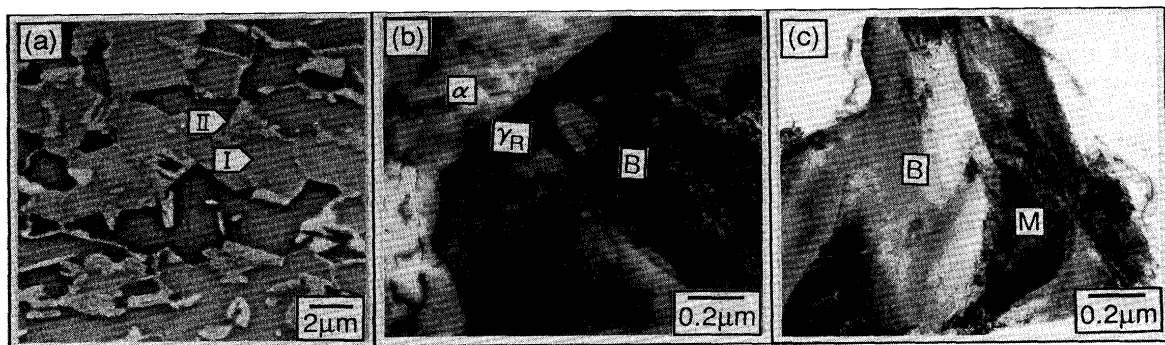


Fig. 6. Microstructure in austempered condition. (a)optical, (b) (c)TEM micrograph.

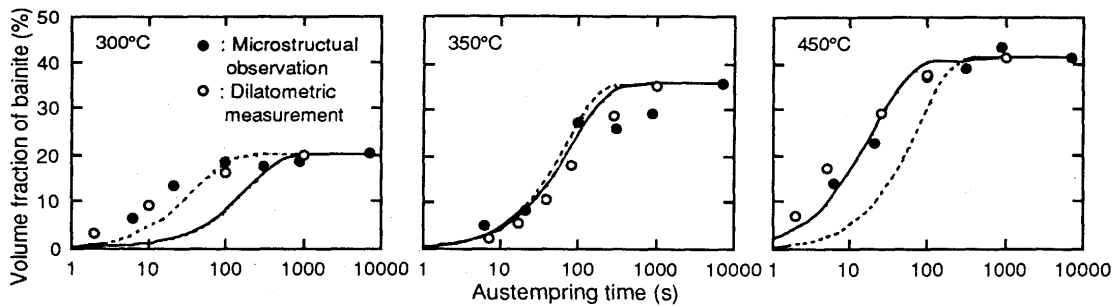


Fig. 8. Volume fractional change of B during austempering. Calculated values are given by lines (solid line : diffusion mechanism, dotted line: shear mechanism).

%より低い。この差異については5・3項で考察する。

5. 考察

5・1 ($\alpha + \gamma$)域におけるSiとMnの分配

Fig. 2 に示したように ($\alpha + \gamma$) 二相域熱処理では、5 min 程度の短時間においてもオルソ平衡に達していることが明らかになった。 γ 相での拡散速度を用いて計算される800°CでのSi, Mnの拡散距離約0.7 μm は平均粒径2.5 μm に比べかなり小さく、単純な拡散によってオルソ平衡を説明することはできない。然るに連続焼鈍の素材である冷間圧延材は、熱間圧延後コイルリングされ変態過程で徐冷されるために、既に合金元素の分配が生じている可能性がある。薄膜透過電子顕微鏡によるナノプローブ分析によると、冷間圧延まま材は α とPの二相組織からなっているが、Si, Mnは両相において分配しており、その分配比はFig. 2の結果に近いことが明らかになった。冷間圧延材の α とP部分を中心として二相域加熱材の α と γ が形成されるために、短時間の二相域加熱によってもオルソ平衡が達成されるものと考えられる。

5・2 冷却過程における α 変態モード

オーステンパ温度への冷却過程における α 変態は、 γ 相のCの拡散が律速する拡散変態モデルによってシミュレートできることを示した。Fe-C二元系の α 変態はCの拡散によってのみ律速されるが、三元系以上の合金系では置換型合金元素の影響を考慮する必要がある。Hillertらの局所平衡理論では、拡散速度の遅い置換型元素の拡散が律速機構となるPartitioning-Local Equilibrium(P-LE)モードと、置換型元素は α/γ 界面にスパイクをつくるだけでほとんど分配せず、Cの拡散が律速する

Negligible Partitioning-Local Equilibrium(NP-LE)モードが提案されている⁹⁾。NP-LEモードは置換型元素が α/γ 界面でのみ局所的に分配、平衡する点でパラ平衡と区別される。Fig. 9に、本研究においてオーステンパ温度への冷却過程で700°Cより急冷し、 α/γ 界面近傍の合金元素分布についてナノプローブ分析した結果を示す。ここでSiが α 相側にスパイクを持つことを除けば、SiもMnも両相間で分配を示していない。本研究のナノプローブ分析の分解能以下のMn

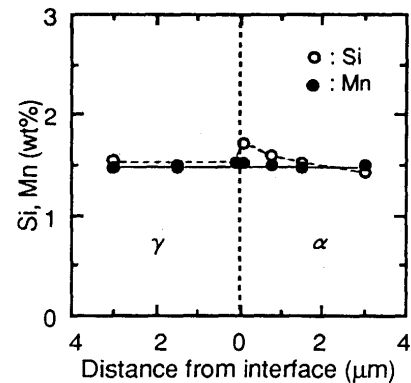


Fig. 9. Concentration profiles of Si and Mn across α/γ interface during transformation.

スパイクが存在するかどうかは不明である。このようなことから、供試材の α 変態はCの拡散によって律速されるNP-LEまたはパラ平衡モードで進み、3・2項で仮定した前提は妥当と考えられる。

5・3 B変態のメカニズム

B変態については、母相との方位関係、表面起伏、kineticsを支配する活性化エネルギー、レッジの存在などの特徴をもとに、拡散変態説とシア変態説が提案され、熱心な議論が展開されてきた。本研究の結果は、350°C以上では拡散変態モデルが、また350°C以下では、シア変態モデルが実験結果と良く一致した。Fig.10に、B変態の開始(5%)と完

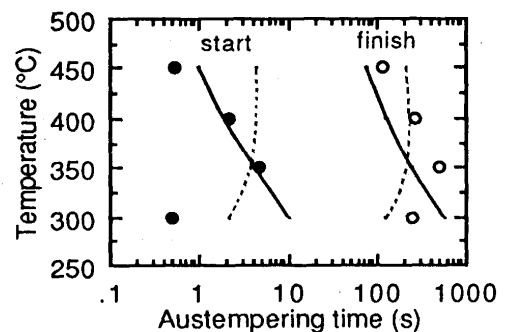


Fig. 10. Austempering temperature dependence of B transformation start and finish time (solid line : diffusion mechanism, dotted line : shear mechanism, ●, ○ : measurement).

了(95%)に要したオーステンパ時間をオーステンパ温度に対して示す。変態は350°Cで最も遅れ、それより高温側でも低温側でも早まる傾向を示す。このようなことから、本供試材の場合300°Cから450°Cの範囲で二つのメカニズムが働きうるが、各温度においてはどちらか早く作動するメカニズムに支配されていると考えられる。

B変態に伴う未変態 γ へのC濃縮の計算結果は、前提としたモデルによらず、残留 γ のC量のX線測定結果よりかなり低かった。これは、Fig. 6のMや残留 γ の観察例に示されるように、B変態に伴う未変態部の残存には多様性がありC濃縮にも分布があるため、オーステンパ後の冷却によってC濃縮の高い部分だけが残留したものと考えられる。

6. 結論

残留 γ 型複合組織鋼の相変態挙動を実験と数式モデルによって解析した結果、以下の事実が明らかになった。

(1) α/γ 二相域加熱において、合金元素Si, Mnは5 min程度の短時間でもオルソ平衡に相当する分配を示す。

(2) オーステンパ温度への冷却中の α およびP変態は、Cの拡散で律速されるとしたモデルによって、精度良く予測することができる。

(3) オーステンパ温度への冷却過程で未変態 γ 中のC濃度は0.3%から0.5%に濃縮し、10°C/s以下の冷却速度ではP変態が起こる。

(4) B変態の最終到達体積率は、オーステンパ温度の上昇とともに増加する。変態のkineticsは、高温側では拡散変態モデルに、低温側ではシアー変態モデルに従う傾向がある。このことから、B変態は高温では拡散が、低温ではシアーが支配的な因子であると考えられる。

文 献

- 1) 津崎兼彰, 牧 正志: 熱処理, **32** (1992), p.70
- 2) 梅本 実: 第131・132回西山記念講座, (1989), p.97
- 3) C.Zener: Trans. AIME, **167** (1946), p.550
- 4) M.Hillert: Jernkontorets Ann., **141** (1957), p.757
- 5) L.Kaufman, S.V.Radcliffe and M.Cohen: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. by V.F.Zackey and H.I.Aaronson, (1962), p.313 [Interscience Publishers, New York]
- 6) 末広正芳, 瀬沼武秀, 矢田 浩, 松村義一, 有吉敏彦: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1026
- 7) G.I.Rees and H.K.D.H.Bhadeshia: Mater. Sci. Technol., **8** (1992), p.985
- 8) H.K.D.H.Bhadeshia: Bainite in steel, (1992), p.124 [The Institute of Materials]
- 9) 樽井敏三, 榎本正人: 鉄と鋼, **74** (1988), p.591