



中性子回折による残留オーステナイトの体積率と炭素含有量測定

陳 世昌*・友田 陽*²・塩田 佳徳*・遠峰 祐二*・神山 崇*³

Measurements of Volume Fraction and Carbon Concentration of the Retained Austenite by Neutron Diffraction

Shi-Chang CHEN, Yo TOMOTA, Yoshinori SHIOTA, Yuji TOOMINE and Takashi KAMIYAMA

Synopsis : The time-of-flight method of neutron diffraction was employed to measure the volume fraction and carbon concentration of the retained austenite in four TRIP-DP steels. The results obtained before and after tensile deformation are compared with those measured by the conventional X-ray diffraction method. It is found that the neutron diffraction method is superior to X-ray in order to evaluate the bulky average of volume fraction because the stress-induced martensitic transformation occurs easily at the surface compared with the interior of a specimen. The stress-induced transformation is influenced not only by carbon concentration but also by microstructural topology.

Key words: TRIP-DP steel; neutron diffraction; X-ray diffraction; retained austenite; volume fraction; stress-induced transformation.

1. 緒言

準安定オーステナイトにおける応力誘起マルテンサイト変態は、変態に対する拘束が弱い試料表面において内部よりも起こりやすいことが知られている。したがって、従来のX線回折法による残留オーステナイト体積率の測定結果は試料全体の巨視的平均値より低い値を示す可能性がある。このことは、すでにX線回折法と飽和磁気測定法の比較によって指摘されている^{1,2)}。飽和磁気測定法は簡便性という点でも優れているが、測定は間接的なのでオーステナイト体積率が既知の標準試料を用意して較正曲線を作成しなければならないという難点がある。鋼によっては介在物やセメントイト等の混入が測定値に影響を及ぼす懸念がある。また、変形中のその場測定への利用は困難である。一方、鉄鋼の場合に数cmオーダーの浸透深さを有する中性子回折を用いれば測定はX線回折同様に直接的であり、プロファイル解析からバルク平均値を測定できる³⁾。そこで、本研究では4種類のTRIP-DP鋼の引張変形前後の残留オーステナイト体積率と炭素含有量を中性子回折飛行時間法(Time Of Flight: TOF)により測定することを試みた。そして、測定結果をX線回折による結果と比較・検討した。

2. 実験方法

実験に用いた鋼の化学組成をTable 1に示す。20mm厚さの熱延板を制御圧延・制御冷却(TMCP)により2mmまで

圧延した。実験室的にTMCP条件を変化させ、鋼Bではミクロ組織状態の異なる3種類の試料(B1, B2, B3)を作製した。組織制御に関する詳細は別報^{4,5)}で述べたので、ここでは割愛する。

これらの試料に対して、先に中性子角度分散法による引張変形中その場回折実験で用いた平行部の長さ120mm、幅3mmの引張試験片⁴⁾を本研究でも用いた。引張変形前後(破断した試験片の均一変形部を切り出した)の試料を用意し、以下の中性子およびX線回折実験を行った。

X線回折実験はTable 2の測定条件で行った。測定では、まず試料表面を測定して、次に、表面層を0.2mm、

Table 1. Chemical compositions of steels used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S
A	0.10	1.20	1.30	0.01	<0.01
B	0.19	1.96	2.01	<0.001	<0.001

Table 2. Measuring condition for X-ray diffraction.

X-ray generator	:	3kW
Target Cr	:	$\lambda=0.228964$ nm
Accelerate voltage	:	40kV
Accelerate electric current	:	30mA
Sampling width	:	0.0100deg
Scanning speed	:	5.00 deg/min
Divergence slit	:	0.5 deg
Scattering slit	:	0.5 deg
Receiving slit	:	0.3mm

平成18年4月3日受付 平成18年6月5日受理 (Received on Apr. 3, 2006; Accepted on June 5, 2006)

* 茨城大学大学院生 (Graduate Student, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa Hitachi Ibaraki 316-8511)

* 2 茨城大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University)

* 3 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (Institute of Materials Structure, High Energy Accelerator Research Organization)

0.9mmほど電解研磨により除去後に測定を繰り返し行った。フェライト（一部マルテンサイトを含む）の(200)と(211)、オーステナイトの(200)と(220)の回折積分強度の組合せから残留オーステナイト量を算出した。また、X線回折プロファイルをガウス関数でフィッティングし残留オーステナイトの格子定数 $\alpha(\gamma)$ とフェライトの格子定数 $\alpha(\alpha)$ を求めた。

中性子回折実験には高エネルギー加速器研究機構(KEK)の高分解能粉末中性子回折装置SIRIUSを用いた。高分解測定に有利になるように後方散乱を用い、統計を上げるために背面バンクにある全検出器群によるデータを飛行時間補正(Time focusing)法により集めた。残留オーステナイトの体積率と格子定数は測定されたすべての回折ピークを対象にリートベルト解析^{6,7)}を用いて同定した。残留オーステナイト中の炭素含有量 $C(\text{mas}\%)$ は上述の方法で求めた格子定数の値を次の実験式⁴⁾に代入して推定した。

$$C(\text{mas}\%) = \{ \alpha(\gamma) - 3.572 \times \alpha(\alpha) / 2.8664 \} / 0.331 \dots\dots\dots (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1 顕微鏡組織と引張特性

測定試料の基本的データ^{4,5)}として、すでに報告したミクロ組織観察結果をFig. 1に、引張性質をTable 3に再掲する。フェライト結晶粒径は、鋼Aが9.8 μm 、鋼B1が7.5 μm 、鋼B2が7.3 μm 、鋼B3が2 μm である。鋼A、B1、B2においてはFig. 1(e)で見られるように残留オーステナイトの多くはベイナイトラスの間に層状に残留している。一方、鋼B3は塊状の残留オーステナイト粒 (Fig. 1(f)参照)を有している。Table 3に示す4種類のTRIP鋼の引張特性をみると鋼B3が特に優れた引張強度と伸びのバランスを示すことが注目される。

3.2 回折プロファイルの特徴

引張前の試料におけるX線回折結果をFig. 2に示す。フェライト、ベイナイトおよびマルテンサイトの回折ピークは互いに重なり個々の分離は困難なので、本論文では一括してフェライトとして扱うことにする。オーステナイト(111)はフェライト(110)のピークと一部重なっているため、後の残留オーステナイト体積率計算では除外した。

次に、引張前後の試料における中性子回折プロファイルをFig. 3に示す。Fig. 2は角度分散法のため横軸がブラッグ角度 2θ であるが、Fig. 3では飛行時間を格子面間隔に変換して作成している。そのため、 (hkl) 回折ピークの現れる順番が左右逆転しているが、プロファイル全体の傾向は同じである。中性子回折結果もX線回折結果も引張変形後はオーステナイトの回折強度が低くなった。

中性子回折TOF法で得られたプロファイルのリートベルト解析結果例をFig. 4に示す。(a)は引張前の試料(鋼

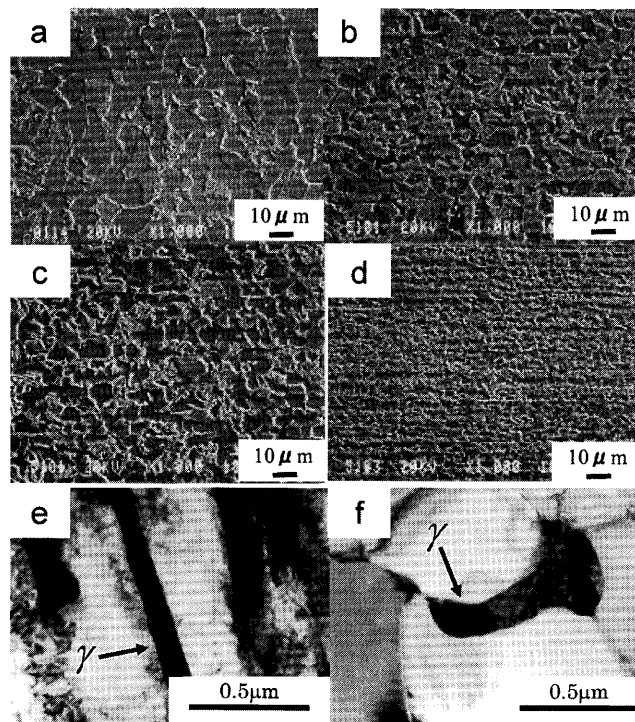


Fig. 1. Microstructures of specimens observed with SEM and TEM: (a) steel A, SEM, (b) B1, SEM, (c) B2, SEM, (d) B3, SEM, (e) B1, TEM and (f) B3, TEM.

Table 3. Tensile properties of steels used.

Steel	YS(MPa)	TS(MPa)	U-El. (%)	T-El. (%)
A	448	640	20.6	34.6
B1	477	1037	10.1	14.6
B2	480	1054	11.7	16.2
B3	643	1088	18.4	26.9

YS: 0.2% proof stress; TS: Tensile strength
U-El.; Uniform elongation; T-El.: Total elongation

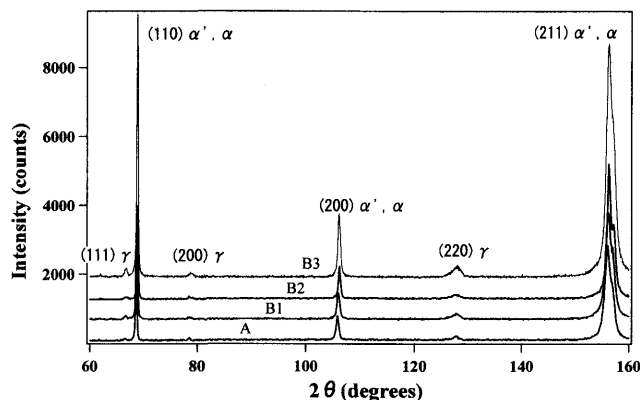


Fig. 2. X-ray diffraction profiles before tensile test.

B1) の場合である。ミクロ組織はフェライト、ベイナイト(相としてはフェライトとセメントイト)、マルテンサイトとオーステナイトから構成されるが、回折プロファイルからすべてを分離定量することは困難なので、フェライトとオーステナイトの2相状態として解析した。そのため

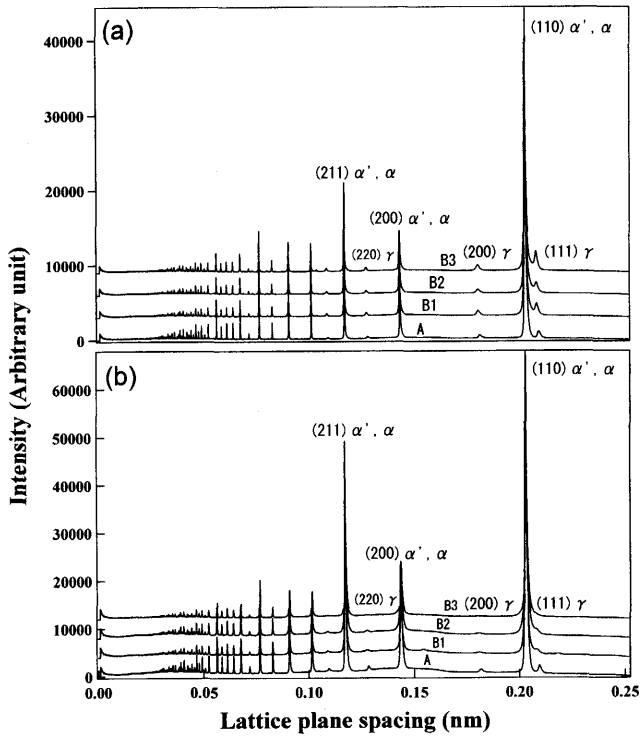


Fig. 3. Neutron diffraction profiles: (a) before tensile test and (b) after tensile test.

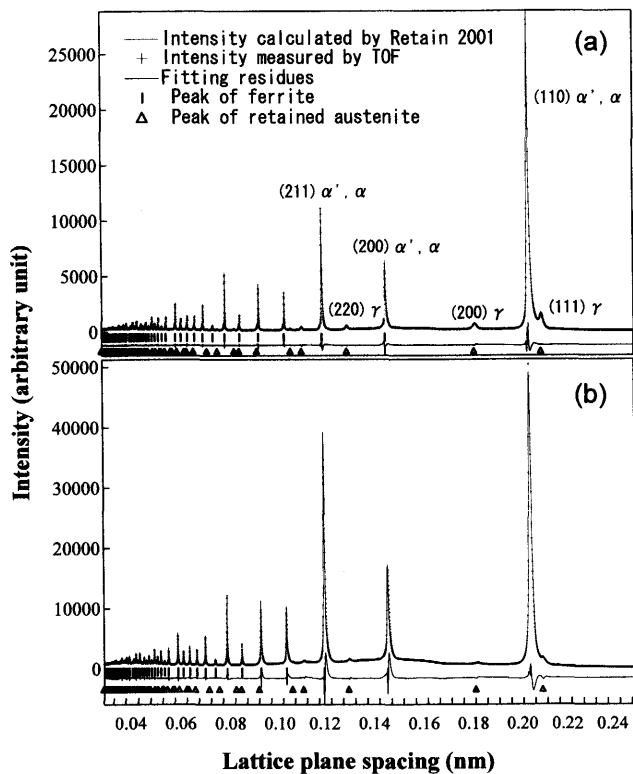


Fig. 4. Examples of Rietveld refinement for neutron TOF profiles obtained from steel B1: (a) before tensile test and (b) after tensile test.

に、残差（フィッティング曲線と実測データの差を残差と呼び回折プロファイルの下側に示してある）が少し大きめで、特に(a)よりも(b)の引張後の試料の場合に大きい。(b)

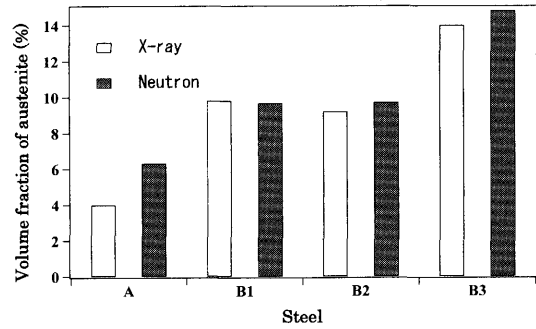


Fig. 5. Volume fraction of the retained austenite in specimens before tensile deformation measured by X-ray and neutron diffraction.

の傾向を詳しく調べると、たとえば残差曲線がフェライト(110)と(211)では左右反転した傾向を示しているのがわかる。これは、引張塑性変形に伴う各構成相間およびフェライト $[hkl]$ 結晶粒群間における不均一塑性変形に起因した第二種残留応力（それぞれ相応力および粒応力と呼ばれる）の影響と思われる。すなわち、塑性変形量はフェライト、ベイナイト、オーステナイトで異なり、さらに同じフェライトでも結晶方位によって結晶粒毎に異なる。その塑性不整合ひずみが内部応力を生み、それにとまって格子面間隔が変化しているので、軟らかい粒と硬い粒では回折ピークが弾性ひずみ分だけお互いに逆の方向に変位している。そのために、引張前の試料に比べてフィッティングが悪く残留オーステナイトの体積率および格子面間隔の同定精度が劣っていると思われる。ここでは、オーステナイトの格子定数と体積率の解析結果を用いて、得られた格子定数を(1)式に代入して炭素含有量を推定することにした。

3.3 残留オーステナイト体積率

引張前の試料における残留オーステナイト体積率のX線および中性子回折による推定結果をFig. 5に示す。4種類のTRIP-DP鋼の結果全体をみると、わずかながらX線回折による結果の方が中性子回折による結果より低いようである。

次に、引張後の試料における結果をFig. 6に示す。X線回折による電解研磨前(0.0mm)の結果は4鋼種ともに中性子回折結果より明らかに低い値である。その差は鋼種によって異なり、含有炭素量と組織形態に依存した残留オーステナイトの安定性を反映していると考えられる。X線回折による残留オーステナイト体積率が中性子回折結果より低いのは、引張変形において試料表面近傍は内部よりも応力誘起変態が起こり易いことを示していると思われる。そこで、鋼Bを用いて試料表面を0.2mmほど電解研磨で除去した後、さらに0.7mm除去（合計で0.9mm除去）した後に、繰り返しX線回折を行った。その結果もFig. 6に示した。図にみられるように研磨後の残留オーステナイト体積率はいずれの鋼でも大きくなった。鋼B2とB3では0.2mm除去により体積率が増加した後、0.9mmではほと

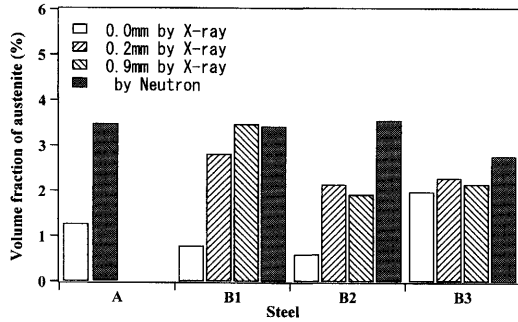


Fig. 6. Volume fraction of the retained austenite in specimens after tensile deformation measured by X-ray and neutron diffraction, in which the X-ray results obtained after polishing the surface in steel B were also presented.

んど変化せず中性子回折結果より低い値にとどまっている。前述したように引張変形を受けた試料は残留応力を有しているため、電解研磨時に応力誘起マルテンサイト変態が生じる可能性がある。このような場合はX線回折では試料の平均体積率を測定することができない。一方、鋼B1では0.9mm研磨除去すればほぼ中性子回折結果と同じ値になっており、これらの傾向は組織形態にも依存するようである。以上の結果より、試料全体の残留オーステナイトの平均体積率を測定するには中性子回折法が適していると結論される。

Fig. 5と6を比べると、鋼種によって引張変形に伴う残留オーステナイト量の変化には差がみられる。次節で考察するように、残留オーステナイトの安定度は炭素含有量のみでなくFig. 1に示した組織形態によって変化するようである^{2,4)}。

3.4 残留オーステナイト中の炭素含有量

X線および中性子回折により同定した格子定数を(1)式に代入して推定した残留オーステナイト中の炭素含有量をFig. 7と8に示す。4鋼種のいずれにおいても、X線回折の結果と中性子回折の結果はほぼ同じである。さらに、引張変形前後の値もほぼ同じである。実験前には残留オーステナイト中の炭素量は結晶粒によって異なり、炭素含有量が低く不安定な粒から変態するのではないかと予想したが、測定結果は引張負荷により変態した粒も変態しなかった粒も同程度の炭素量を含有していることを示唆している。Fig. 5と6を比べると、鋼種によって引張変形に伴う残留オーステナイト量の変化に差がみられる。先の引張変形中その場中性子回折実験⁴⁾においても、応力誘起変態の起り易さは炭素含有量よりも粒の存在形態に強く依存するようであった。すなわち、ベイナイトラス間に残留する薄板状オーステナイトはベイナイトラス内ですべりが生じると応力集中により変態し易いと予想される。

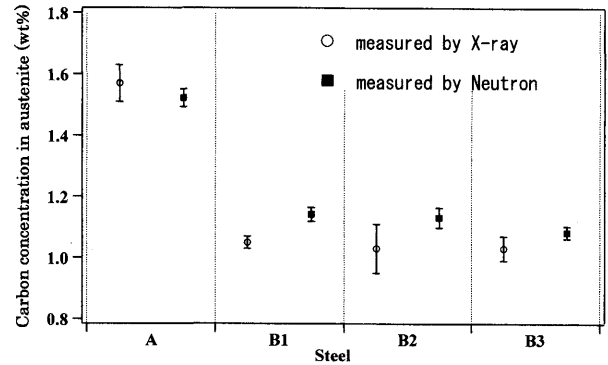


Fig. 7. Carbon concentration in the retained austenite before tensile deformation determined by neutron and X-ray diffraction.

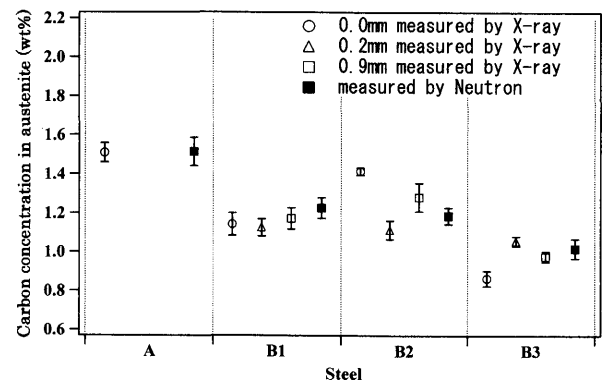


Fig. 8. Carbon concentration in the retained austenite after tensile deformation determined by neutron and X-ray diffraction.

4. 結論

TRIP-DP鋼の引張変形前後の試験片における残留オーステナイト体積率と平均炭素含有量をX線および中性子回折を用いて測定し以下の結論を得た。

- (1) 引張変形前の残留オーステナイト量はX線回折と中性子回折の測定結果がほとんど同じであった。
- (2) 引張変形後の試験片の残留オーステナイト体積率は、X線回折による結果が中性子回折による結果より小さかった。これは応力誘起マルテンサイト変態が試料内部より試料表面において起りやすいためと思われる。
- (3) 引張変形後の試験片を電解研磨してX線回折で残留オーステナイト体積率を測定すると研磨前より大きくなるが中性子回折による結果には達しない場合があった。これは変形後の残留応力により研磨中に応力誘起マルテンサイト変態が起るためと推定される。したがって、試料全体の残留オーステナイト体積率はX線回折法では測定できず中性子回折でのみ可能である。
- (4) 引張変形前後の残留オーステナイトの炭素含有量はほぼ同じであり、応力誘起マルテンサイト変態の起り易さは、本実験試料の場合は炭素含有量よりもマイクロ組織状態に大きく依存するようであった。

本実験で使用した鋼は住友金属工業（株）総合技術研究所から提供された。実験試料の作製にご支援いただいた足立吉隆氏（現在・物質材料研究機構）および脇田昌幸氏にお礼申し上げます。また、本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究A(1621012)の一環であり、関係各位に感謝する。

文 献

- 1) H.Akamizu, K.Saito, M.Ikeda, K.Makii and S.Takaki: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **52** (2002), 43.
- 2) S.Takaki: Seminar Textbook for “Heat Treatment for Utilization of Retained Austenite”, Jpn. Soc. Heat Treatment, (2005), Lecture 2.
- 3) B.S.Seong, E.J.Shin, Y.S.Han, S.H.Lee, Y.J.Kim and S.J.Kim: *Physica B*, **350** (2004), 467.
- 4) Y.Tomota, H.Tokuda, Y.Adachi, M.Wakita, N.Minakawa, A.Moriai and Y.Morii: *Acta Mater.* **52** (2004), 5737.
- 5) M.Wakita, Y.Adachi and Y.Tomota: Abstracts of Thermec-2006, (Canada; 2006), P. 356; to appear in *Mater. Sci. Forum*.
- 6) F.Isumi: *Analyses on X-ray Powder Diffraction —Rietveld Refinement—*, ed. by Japan Chemical Analysis Soc., Asakura-shoten, (2003), 97.
- 7) F.Izumi: Rietveld Refinement Method: Rietan2001: <http://homepage.mac.com/fujioizumi/>;