## 熱力学計算による構造材料の設計と展開

ミー特集

# 高強度鋼板におけるフェライト変態の 制御と熱力学計算

林 宏太郎\* 齋 藤 真 衣\*

#### 1. はじめに

高強度鋼板は様々な自動車用部品に使用されている $^{(1)}$ . 高強度鋼板の延性を向上させるために,その合金はフェライト $(\alpha)$ とマルテンサイトからなる複合組織,あるいは,オーステナイト(y)を $\alpha$ とベイナイトに分散させた組織に制御される $^{(2)(3)}$ . 前者は DP (Dual – Phase) 鋼板,後者は TRIP (Transformation–induced plasticity) 鋼板と呼ばれる.さらに,その伸びフランジ性を向上させるために, $\alpha$ の体積率と結晶粒径,硬さが調整される $^{(4)-(6)}$ . このように,高強度鋼板における $\alpha$ 変態の制御は重要な技術といえる.

高強度鋼板においては、炭素 (C)だけでなく、マンガン (Mn)やシリコン(Si)などの材料を強化する元素が添加される(T). 鉄(Fe)基の2元系状態図によれば(T)8, (Fe)基の(T)2元系状態図によれば(T)8, (T)8 を安定にする元素であることがわかる。また、(T)8 をつかした。 なの実験的検討と解析的検討によれば、(T)89 が明らかにされている(T)89 では、(T)89 では、(T)89

Fe-C-Mn と Fe-C-Ni 3 元系合金の等温保持実験によれば、 $\alpha$ 生成の上限温度は PLE/NPLE 境界の近傍である $^{(21)}$ . Fe-0.05 mass% C-2.0 mass% Mn 合金と Fe-0.14 mass% C-2.0 mass% Mn 合金の $\alpha$ と $\gamma$ における C 濃度分布の測定によれば、 $\alpha$ の成長が停留する状態は NPLE モードから PLE モードの遷移過程より説明される $^{(22)}$ . さらに、連続冷却中における種々合金の $\alpha$ 変態開始温度はその合金における PLE/

NPLE 境界にほぼ一致する(23). これらの研究によれば、高強度鋼板の $\alpha$ 変態を制御するためには、 $\alpha$ の成長モードを解析し、添加元素の濃度と熱処理の冷却条件を決定するアプローチが有効であると考えられる.

本稿では、高強度鋼板のモデルとなる3種類の合金に関する $\alpha$ 変態挙動を調査し、熱力学計算によって、 $\alpha$ の生成に及ぼすMn およびSiの影響を解析した結果を紹介する.

#### 2. フェライト変態の制御と熱力学計算

供試材の化学組成を**表1**に示す.以下,各化学組成の合金をそれぞれ2Mn合金と3Mn合金,3Si-3Mn合金と呼ぶ.

Fe-C-2 mass % Mn 合金の縦断面図を図 1 に示す. Thermo-calc 2016a を熱力学計算に使用した。 $\alpha$  と $\gamma$  の熱力 学データベースは TCFE8 である $^{(24)}$ . 図の縦軸と横軸はそれぞれ,温度とC 濃度を示す。実線はオルソ平衡における $\alpha/\gamma$  相境界線を表わし,両線の間が $(\alpha+\gamma)$ の2 相域である。オルソ平衡においては,溶質C と Mn は拡散し,溶媒 Fe,さらに,C と Mn の化学ポテンシャルが $\alpha$  と $\gamma$  の間で等しくなる。 $\alpha$  と $\gamma$  における成分原子i の化学ポテンシャルをそれぞれ, $\mu_i^\alpha$  と $\mu_i^\beta$  すれば,以下(1a) と(1b),(1c) が成立する。

$$\mu_{\rm Fe}^{\alpha} = \mu_{\rm Fe}^{\gamma} \tag{1a}$$

$$\mu_{\rm C}^{\alpha} = \mu_{\rm C}^{\gamma} \tag{1b}$$

$$\mu_{\mathrm{Mn}}^{\alpha} = \mu_{\mathrm{Mn}}^{\gamma} \tag{1c}$$

図の破線は PLE/NPLE 境界線を表わす.  $\alpha$  と $\gamma$  の界面において,局所平衡が達成される,すなわち,(1a)と(1b),

表1 供試材の化学組成(mass%).

供試材	С	Si	Mn	Fe
2Mn 合金	0.10	0.01	2.0	Bal.
3Mn 合金	0.10	0.01	3.0	Bal.
3Mn-3Si 合金	0.10	3.0	3.0	Bal.

<sup>\*</sup> 新日鐵住金株式会社技術開発本部 鉄鋼研究所材料ソリューション研究部;1)主幹研究員(〒293-8511 富津市新富20-1)
Control of Ferrite Transformation in High Strength Steel Based on Thermodynamic Calculation; Koutarou Hayashi and Mai Saito
(Integrated Steel-Solution Research Lab., Steel Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Futtsu)

Keywords: *CALPHAD, HSS*(high strength steel), ferrite transformation, equilibrium state 2018年5月7日受理[doi:10.2320/materia.57.431]

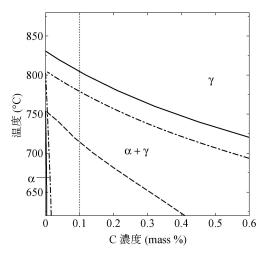


図1 Fe-C-2 mass% Mn 合金の縦断面図.

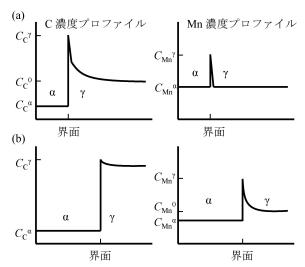


図2 NPLE モードと PLE モードにおける C と Mn 濃度プロファイル; (a) NPLE モード, (b) PLE モード.

(1c)が成立する場合,オルソ平衡の2相域における $\alpha$ の成長挙動はPLE/NPLE境界線の上下で異なる。合金の温度がPLE/NPLE境界線より高い場合, $\alpha$ の成長挙動はPLEモードである。一方,合金の温度がそれより低い場合,その成長挙動はNPLEモードである。

NPLE モードと PLE モードにおける C と Mn 濃度プロファイルを図 2 に模式的に示す。 $\alpha$  の成長が NPLE モードである場合,図 2(a) に示すように,Mn の拡散幅は非常に狭い。したがって, $\alpha$  の成長は C の拡散律速に従う。一方, $\alpha$  の成長が PLE モードである場合,図 2(b) に示すように,C の濃度勾配は小さい。したがって, $\alpha$  の成長は Mn の拡散律速に従う(16)-(20).

図1の一点鎖線はパラ平衡における  $\alpha/\gamma$  相境界線を表わす. パラ平衡においては、Fe と Mn が固定され、C のみが拡散することによって、C の化学ポテンシャルが  $\alpha$  と  $\gamma$  間で等しくなる. さらに、Fe-Mn 固溶体の化学ポテンシャルが

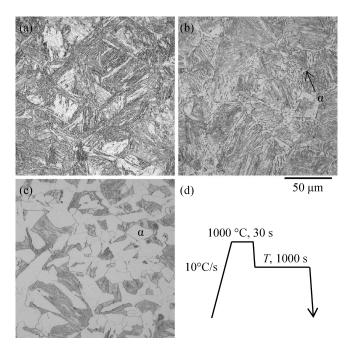


図3 種々の条件で冷却した 2Mn 合金の断面組織; (a) 水冷, (b)720℃の等温保持, (c)640℃の等温保持, (d)等温保持の条件.

両相間で等しくなるように、 $\alpha$  と  $\gamma$  の C 濃度が決定される. Fe のモル分率を Mn のモル分率で除した値を  $\nu$  とすれば、以下(2a) と(2b)が成立する $^{(17)(25)-(27)}$ .

$$(1 - \nu)\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} + \nu\mu_{\text{Mn}}^{\alpha} = (1 - \nu)\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} + \nu\mu_{\text{Mn}}^{\gamma}$$
 (2a)  
$$\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma}$$
 (2b)

1000℃で 30 s 保持し,種々の条件で冷却した 2Mn 合金の 断面組織を図3に示す. 図3(a)は1000℃保持後に水冷した 試料の組織である. 組織はマルテンサイト単相であり, αは 生成しなかった. 図 3(b) と図 3(c) の等温保持温度 T はそれ ぞれ,720℃と640℃である.図3(d)に示すように,等温保 持する試料は1000°Cで30s保持された後、Tまで50°C/s で 冷却され、その温度で1000s保持された。図3(b)によれば、 720℃の等温保持中においては、αは旧γ粒界より生成する ことがわかる. なお, α以外の組織は等温保持後の冷却中に 生成したベイナイトとマルテンサイトであった. αの体積率 は 1.3 vol%であった. 図 3(c)によれば, 640℃の等温保持 中においても、 $\alpha$ が生成することがわかる。 $\alpha$ の体積率は 68 vol%であった. このように、Tが720℃以下になると、 $\alpha$ は 生成することがわかる. このような αの生成挙動を状態図 計算から考察する. 図1の点線は2Mn合金のC濃度を表わ す. 2Mn 合金における αの生成上限温度は PLE/NPLE 境 界の直上であり、この結果は Fe-C-Mn 3 元系合金における 従来の報告と一致する<sup>(21)</sup>.

2°C/s で冷却した 2Mn 合金と 3Mn 合金, 3Mn-3Si 合金 の断面組織をそれぞれ, 図 4(a) と(b), (c)に示す. 図 4(d) に示すように, 試料は1000°Cで 30 s 保持された後, 室温まで 2°C/s で連続冷却された. 図 4(a)によれば, 2Mn 合金においては,  $\alpha$  は冷却中に生成することがわかる. しかし, 図

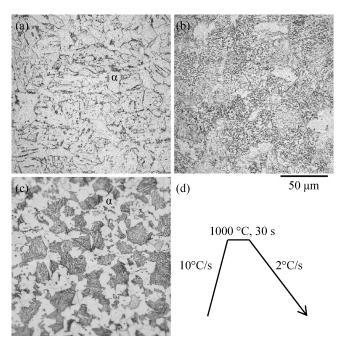


図4 2℃/s で冷却した供試材の断面組織; (a)2Mn 合金, (b)3Mn 合金, (c)3Mn-3Si 合金, (d)連続冷却の条件.

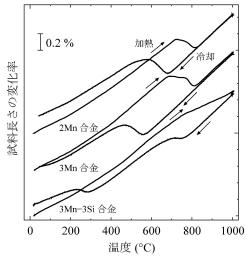


図5 供試材の熱膨張曲線.

4(b)に示すように、3Mn 合金においては、組織はベイナイトを母相とし、 $\alpha$ は生成しなかった。また、図 4(c)に示すように、3Mn-3Si 合金においては、 $\alpha$ は旧  $\gamma$  粒界より生成し、その  $\alpha$  は網目状に分布した。

2Mn 合金と 3Mn 合金, 3Mn-3Si 合金の熱膨張曲線を図 5 に示す.熱膨張を測定した温度条件は図 4(d) と同じである.図の縦軸と横軸はそれぞれ,試料長さの変化率と温度を示す.熱膨張曲線の屈曲は加熱中の  $\gamma$  変態,冷却中の  $\alpha$  とベイナイト,マルテンサイト変態に起因する.1000  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

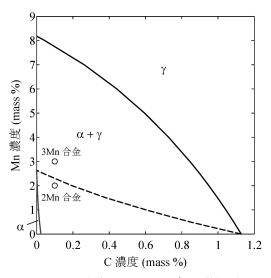


図 6 Fe-C-Mn 合金における 680°C の等温断面図.

した. 2Mn 合金と 3Mn-3Si 合金を冷却した場合, $\alpha$ 変態はそれぞれ,690  $\mathbb{C}$  と750  $\mathbb{C}$  から開始した.一方,3Mn 合金を冷却した場合, $\alpha$ 変態は生じず,ベイナイト変態が590  $\mathbb{C}$  から開始した.このように,Mn と Si は  $\alpha$  生成の制御に有効な元素であることがわかる.

Fe-0.1 mass% C 合金の  $\alpha$  生成に及ぼす Mn と Si の影響を熱力学計算で解析する。Fe-C-Mn 合金における $680^\circ$ C の等温断面図を図 6 に示す。図の縦軸と横軸はそれぞれ,Mn 濃度と C 濃度を示す。実線はオルソ平衡における  $\alpha/\gamma$  相境界線を表わし,両線の間が  $(\alpha+\gamma)$  の 2 相域である。破線はPLE/NPLE 境界線を表わす。

冷却中の温度が680℃においては、2Mn 合金は既に α変態 しており、3Mn 合金は $\gamma$ 単相のままである. しかし、図 6 によれば、2Mn 合金と3Mn 合金はオルソ平衡の2相域に位 置することがわかる. また, Thermo-calc 2016a を用いて, α変態の駆動力を平行接線則から算出した(28). 熱力学デー タベースが TCFE 8 の場合, 680℃における 2Mn と 3Mn 合 金の駆動力はそれぞれ、360 J/mol と300 J/mol である. 650℃における 3Mn 合金の駆動力は 440 J/mol である. こ のように、駆動力の点から、αの生成を説明することはでき ない. ところで、PLE/NPLE 境界線は 2Mn 合金と 3Mn 合 金の間に位置する. 局所平衡が成立する場合, 2Mn 合金に おける $\alpha$ の成長は $\gamma$ 粒内におけるCの拡散律速であり、 3Mn 合金における  $\alpha$  の成長は Mn の拡散律速である. した がって、連続冷却中においては、合金が、αの成長が Cの拡 散律速に従う温度になると, α は生成するようになると考え られる. また、合金の Mn 濃度が増加するに伴い、PLE/ NPLE 境界線の C 濃度は減少するので、Mn は α の生成を 抑制するといえる.

Fe-C-Si-3 mass% Mn 合金における $680^{\circ}$ Cの等温断面図を図 7 に示す。図の縦軸と横軸はそれぞれ、Si 濃度とC 濃度を示す。実線はオルソ平衡における  $\alpha/\gamma$  相境界線を表わし、両線の間が $(\alpha+\gamma)$ の 2 相域である。破線は PLE/NPLE

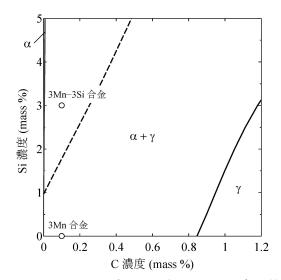


図 7 Fe-C-Si-3 mass% Mn 合金における680℃の等温 断面図.

境界線を表わす。合金の Si 濃度が増加するに伴い,PLE/NPLE 境界線の C 濃度は増加するので,Si は Mn と逆の傾向を示す。したがって,Si は  $\alpha$ 生成を促進するといえ,この熱力学計算は実験結果を説明できる。

#### 3. お わ り に

本稿で紹介した Fe-C-Mn 3 元系合金と Fe-C-Si-Mn 4 元系合金の熱力学計算によれば、Mn は  $\alpha$  の生成を抑制し、Si は  $\alpha$  の生成を促進することが定量的に理解された.したがって、Mn と Si は高強度鋼板の重要な元素であるといえる.このように、高強度鋼板の  $\alpha$  変態を制御するためには、 $\alpha$  の成長モードを熱力学計算で解析するアプローチは有効であった.また、連続冷却中においては、合金が、 $\alpha$  の成長が C の拡散律速に従う温度になると、 $\alpha$  は生成することも明らかになった.熱力学計算は合金の平衡状態だけでなく、非平衡状態を解析できる.ただし、非平衡状態のミクロ組織を高精度に予測するためには、速度論的な解析も必要である $^{(29)(30)}$ .

### 文 献

- (1) 高橋 学,吉永直樹:ハイテンハンドブック,自動車用材料 共同調査研究会編纂,日本鉄鋼協会,自動車技術会,(2008), 18-28.
- (2) 高橋 学:鉄と鋼, 100(2014), 82-93.
- (3) 高橋 学,末廣正芳,越智達郎,宮崎康信:新日鉄技報,**391** (2011),27-36.
- (4)高橋 学,河野 治,林田輝樹,岡本 力,谷口裕一:新日 鉄技報,378(2003),7-11.

- (5) 長谷川浩平,金子真次郎,瀬戸一洋: JFE 技報,30(2012),6-12.
- (6) 二村裕一,三浦正明,経澤道高:神戸製鋼技報,**61**(2011), 41-44.
- (7) 潮田浩作,吉村仁秀,海藤宏志,木村 謙:鉄と鋼,**100** (2014),2-13.
- (8) Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, edited by H. Okamoto, ASM International, (1993), 203–381.
- (9) H. I. Aaronson and H. A. Domian: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 781–796.
- (10) M. Enomoto: Trans. ISIJ, 28 (1988), 826-835.
- (11) M. Enomoto: Metall. Mater. Trans. A, 37 (2006), 1703-1710.
- (12) H.-D. Wu, G. Miyamoto, Z.-G. Ynag, C. Zhang, H. Chen and T. Furuhara: Acta Mater., 149 (2018), 68-77.
- (13) T. Tanaka, H. I. Aaronson and M. Enomoto: Metall. Mater. Trans. A, 26 (1995), 561–580.
- $(14)\;$  R. Wei, K. Kanno and M. Enomoto: Metall. Mater. Trans. A,  ${\bf 42}(2011),\,2189{-}2198.$
- (15) G. H. Zhang, R. Wei, M. Enomoto and D. W. Suh: Metall. Mater. Trans. A, 43(2012), 833–842.
- (16) M. Hillert: Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis second edition, Cambridge University Press, (2008), 311–319.
- (17) 榎本正人: 金属の相変態, 内田老鶴圃, (1999), 129-148.
- (18) D. E. Coates: Metall, Trans., 3(1972), 1203–1212.
- (19) D. E. Coates: Metall, Trans., 4(1973), 1077-1086.
- (20) M. Goune, F. Danoix, J. Ågren, Y. Brechet, C. R. Hutchinson, M. Militzer, G. Purdy, S. van der Zwaag and H. Zurob: Mater. Sci. Eng. R, 92 (2015), 1–38.
- (21) K. Oi, C. Lux and G. R. Purdy: Acta Mater., 48 (2000), 2147–2155.
- (22) Z.-Q. Liu, G. Miyamoto, Z.-G. Yang and T. Furuhara: Acta Mater., 61 (2013), 3120–3129.
- (23) C. Zhang, Z. Yang, M. Enomoto, H. Chen, Z. Yang and C. Zhang: ISIJ Int., **56** (2016), 678–684.
- (24) TCFE8-TCS Steels/Fe-Alloys Database, version 8.0, Thermo-Calc Software, (2016).
- (25) A. Hultgren: Trans. ASM, 39 (1947), 915-1005.
- (26) J. B. Gilmour, G. R. Purdy and J. S. Kirkaldy: Metall. Trans., 3 (1972), 1455–1464.
- (27) 榎本正人:まてりあ,54(2015),12-17.
- (28) T. Nisizawa: ISIJ Int., 40(2000), 1269-1274.
- (29) H. S. Zurob, C. R. Hutchinson, Y. Brechet, H. Seyedrezai and G. R. Purdy: Acta Mater., 57 (2009), 2781–2792.
- (30) H. Chen and S. van der Zwaag: Acta Mater., 72(2014), 1-12.

#### **\*★★** 林 宏太郎

2001年 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了

住友金属工業㈱主任研究員,新日鐵住金㈱主幹研究員

2014年4月- 現職

専門分野:鉄鋼材料の相変態

◎鉄鋼材料の組織制御研究に従事.







林 宏太郎

齋藤真衣

434 ミニ特集