

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(α)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(γ)を α 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、 α 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 α 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⁽⁷⁾。鉄(Fe)基の2元系状態図によれば⁽⁸⁾、MnとSiはそれぞれ、 γ と α を安定にする元素であることがわかる。また、Fe-C-X 3元系合金の実験的検討と解析的検討によれば、Mnは α の成長速度を低下させ、Siはその速度を増加させることが明らかにされている⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。さらに、MnとSiの両元素を含む4元系合金と5元系合金における α の成長速度も解析されている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。このような多元系合金における α の成長は γ 粒内におけるCの拡散律速、あるいは、Mnなどの置換型合金元素の拡散律速に従うと考えられる。前者の成長挙動はNo-partition Local Equilibrium (NPLE)モード、後者の成長挙動はPartition Local Equilibrium (PLE)モードと呼ばれる。両モードはPLE/NPLE境界で遷移し、その境界は熱力学計算より求められる⁽¹⁶⁾⁻⁽²⁰⁾。

Fe-C-MnとFe-C-Ni 3元系合金の等温保持実験によれば、 α 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 α と γ におけるC濃度分布の測定によれば、 α 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 α 変態開始温度はその合金におけるPLE/

NPLE境界にはほぼ一致する⁽²³⁾。これらの研究によれば、高強度鋼板の α 変態を制御するためには、 α 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 α 変態挙動を調査し、熱力学計算によって、 α 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。 α と γ 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 α/γ 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 α と γ の間で等しくなる。 α と γ における成分原子*i*の化学ポテンシャルをそれぞれ、 μ_i^α と μ_i^γ すれば、以下(1a)と(1b)、(1c)が成立する。

$$\mu_{Fe}^\alpha = \mu_{Fe}^\gamma \quad (1a)$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma \quad (1b)$$

$$\mu_{Mn}^\alpha = \mu_{Mn}^\gamma \quad (1c)$$

図の破線はPLE/NPLE境界線を表わす。 α と γ 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	C	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.

* 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]

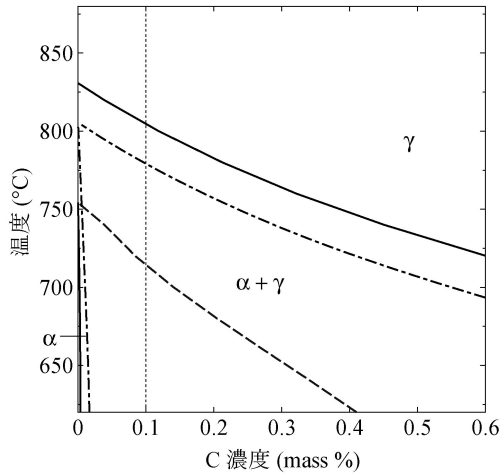


図1 Fe-C-2 mass% Mn 合金の縦断面図.

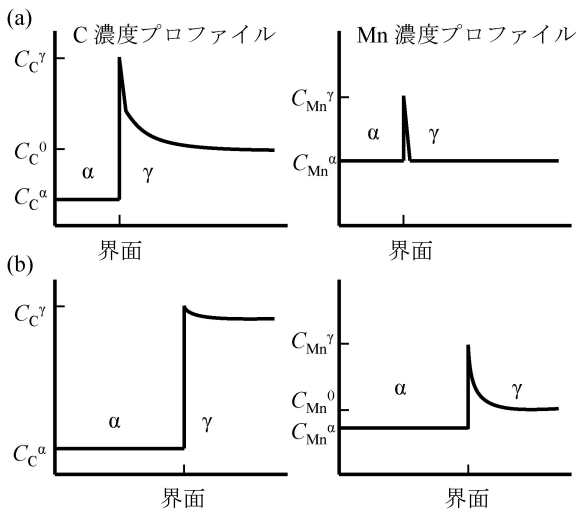


図2 NPLEモードとPLEモードにおけるCとMn濃度プロファイル；(a)NPLEモード，(b)PLEモード。

(1c)が成立する場合、オルソ平衡の2相域における α 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、 α 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。 α 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、 α の成長はCの拡散律速に従う。一方、 α 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、 α 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 α/γ 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 α と γ 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

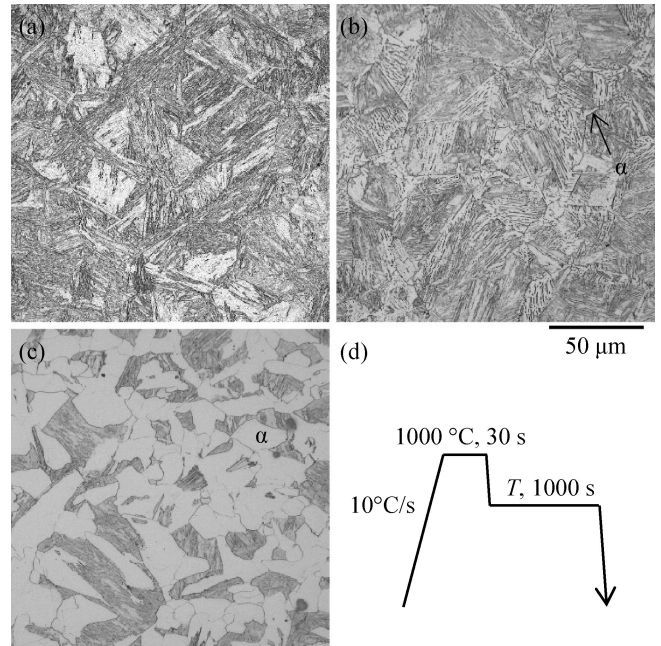


図3 種々の条件で冷却した2Mn合金の断面組織；(a)水冷，(b)720°Cの等温保持，(c)640°Cの等温保持，(d)等温保持の条件。

両相間で等しくなるように、 α と γ 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 v とすれば、以下(2a)と(2b)が成立する⁽¹⁷⁾⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾。

$$(1-v)\mu_{Fe}^{\alpha} + v\mu_{Mn}^{\alpha} = (1-v)\mu_{Fe}^{\gamma} + v\mu_{Mn}^{\gamma} \quad (2a)$$

$$\mu_{\alpha}^c = \mu_{\gamma}^c \quad (2b)$$

1000°Cで30s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°C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°Cと640°C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°C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°Cの等温保持中においても、 α が生成することがわかる。 α の体積率は68 vol%であった。このように、 T が720°C以下になると、 α 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-Mn3元系合金における従来の報告と一致する⁽²¹⁾。

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30s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、 α は冷却中に生成することがわかる。しかし、図

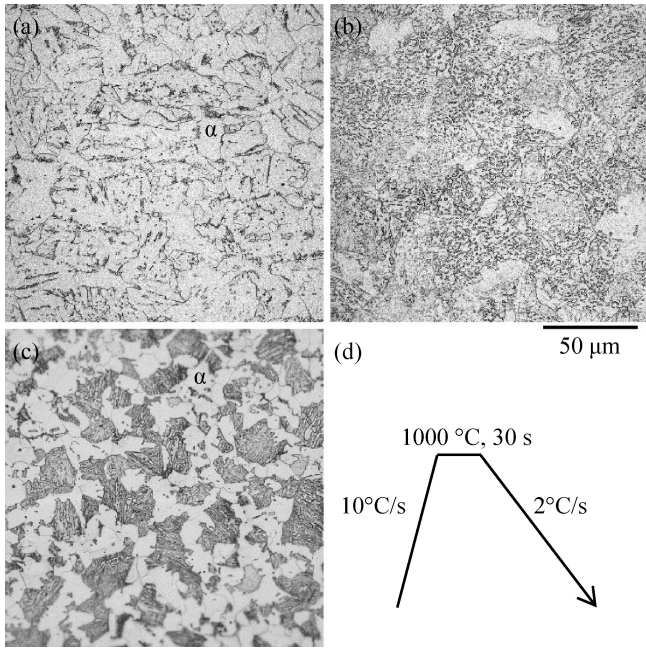


図4 2°C/sで冷却した供試材の断面組織；(a)2Mn合金，(b)3Mn合金，(c)3Mn-3Si合金，(d)連続冷却の条件.

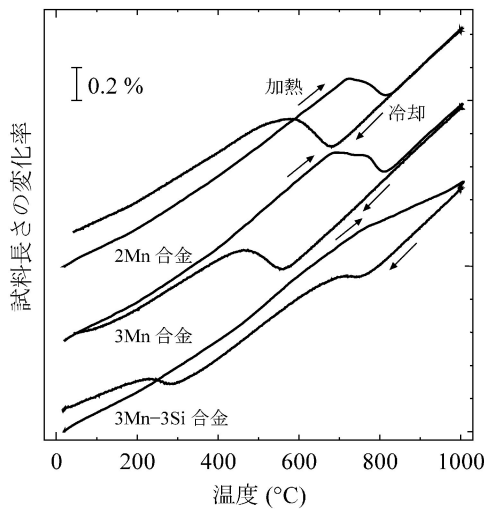


図5 供試材の熱膨張曲線.

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， α 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， α は旧 γ 粒界より生成し，その α 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 γ 変態，冷却中の α とベイナイト，マルテンサイト変態に起因する．1000°Cの30s保持によって，いずれの合金も γ 単相になり， α ，あるいは，ベイナイト，あるいは，マルテンサイトが冷却中に生成

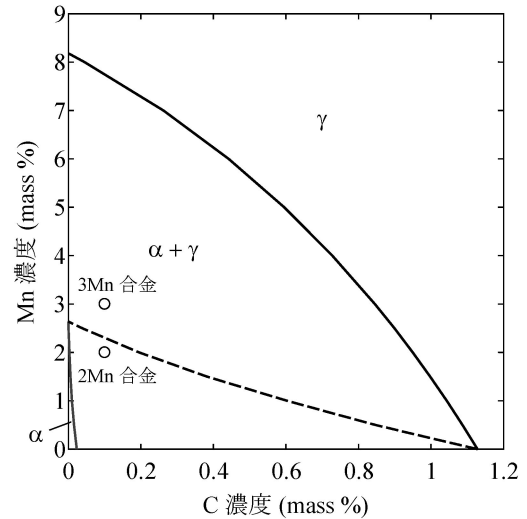


図6 Fe-C-Mn合金における680°Cの等温断面図.

した．2Mn合金と3Mn-3Si合金を冷却した場合， α 変態はそれぞれ，690°Cと750°Cから開始した．一方，3Mn合金を冷却した場合， α 変態は生じず，ベイナイト変態が590°Cから開始した．このように，MnとSiは α 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 α 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°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 α/γ 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°Cにおいては，2Mn合金は既に α 変態しており，3Mn合金は γ 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°C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°C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 α の成長は γ 粒内におけるCの拡散律速であり，3Mn合金における α 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°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 α/γ 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

