



特集記事・3

鉄鋼材料を活かすナノ組織制御技術

逆変態によるオーステナイト粒の生成、超微細化

Formation of Austenite Grain by Reversion and its Ultra Grain Refinement

高木節雄
Setsuo Takaki

九州大学 大学院工学研究院
材料工学部門 教授

1 はじめに

結晶粒微細化は、延性や靱性、耐食性などの他の特性に顕著な害を及ぼすことなく材料強化が可能なることから、工業的に最も重要な強化手段の一つであるが、オーステナイト(γ)系鋼種については、熱延焼鈍後の固相変態がないために、細粒化を図る手段としては再結晶を利用する以外に方法がない。しかしながら、SUS304の場合、再結晶温度が1200～1300Kと高いことや導入される歪に限界があるなどの理由から、再結晶法による細粒化は数十 μm 程度が限界であり¹⁾、これ以上の細粒化を実現するには、再結晶以外の何らかの工夫が必要である。

一方、SUS304のような準安定 γ 鋼については、冷間加工によって γ の一部がマルテンサイト(α')に変態する、いわゆる加工誘起変態が起こることが知られている。 α' の生成は顕著な強度上昇をもたらすことから、 γ 系ステンレス鋼の強化に積極的に利用されている²⁾が、一方では生成した α' が900K付近の低い温度域で γ に逆変態して顕著な軟化を引き起こすことも問題視されてきた³⁾。ところが、ここで注目すべきことは、 α' の逆変態で生成した γ の結晶粒が極めて小さいことであり、著者らはこの点に着目して、加工誘起 α' の逆変態を積極的に利用して粒径が1 μm 以下の超微細粒 γ

鋼を創製する研究を行ってきた⁴⁻¹⁹⁾。本稿では、著者らの研究成果を中心に、加工誘起 α' の逆変態を利用した γ 粒の超微細化について要点を紹介する。

2 超微細粒オーステナイト組織を得るための加工熱処理と合金設計

Fig.1に、加工誘起 α' の逆変態を利用して超微細 γ 粒単一組織を得るためのプロセスを示す。最終的に均一な超微細 γ 粒組織を得るためには、工業的に可能な90%程度の冷間圧延ですべての γ が α' に変態する必要がある(条件(1))。次いで得られた α' を γ に逆変態させるわけであるが、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態がマルテンサイト的に無拡散で起こってしまったのでは超微細 γ 粒組織は得られないので¹⁵⁾、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態はあくまでも拡散型の機構で起こる必要がある(条件(2))。また、逆変態が完了する温度が高いと γ 粒の成長が起こりやすく、超微細 γ 粒組織は得られないので、拡散型で起こる逆変態の温度もできるだけ低く制御する必要がある(条件(3))。逆変態のための保持時間も γ 粒の成長を抑制するためにできるだけ短くすることが望まれる。最後に、逆変態処理温度から空冷するわけであるが、 γ の安定度が低すぎると冷却中に γ が α' に変態するので、逆変態 γ のMs点が室温以下になるよう

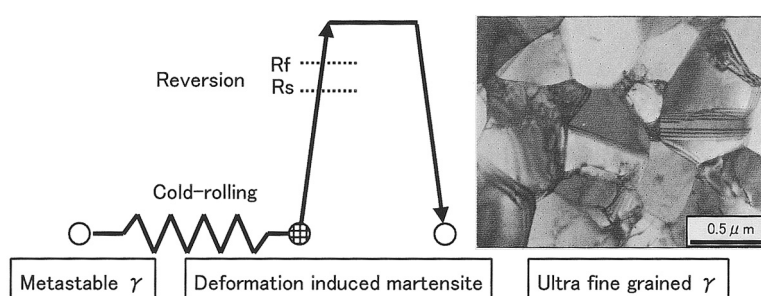


Fig.1 Process for ultra grain refinement of metastable austenitic steel

に合金設計する必要がある(条件(4))。これらの条件をすべて満足した場合には、図中に示すような超微細 γ 粒組織が得られる。

Fig.2は、冷間加工に対する安定度が異なる2種類のFe-Cr-Ni合金について、加工誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態挙動を示している。 γ の安定度が高いFe-14%Cr-12%Ni合金の場合、圧延率が90%を超えても未変態の γ が残留しているのに対して、Fe-16%Cr-10%Ni合金の場合には50%の冷間圧延で $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態がほぼ完了していることがわかる。研究を始めた当初は、90%の冷延で加工誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が完了すれば超微細 γ 粒組織が得られると安易に考えていたが、研究を進める過程で、生成した α' をさらに冷間加工してラスマルテンサイト組織を壊さなければ等軸の超微細 γ 粒組織が得られないことが判明した^{17,19)}。つまり、ラスマルテンサイト組織が保持された状態で逆変態させると、逆変態 γ はラス境界で核生成し、結果的にラスマルテンサイトに酷似したラス状 γ 粒組織が形成されてしまう^{17,19)}。したがって、Fe-16%Cr-10%Ni合金のように、50%以上の加工過程で α' に変形を加えることが重要な意味を持つ。次いでFig.3は、Cr含有量が異なるFe-Cr-10%Ni合金について、90%冷延材の逆変態挙動を示している。15%Crおよび16%Cr鋼の場合、873K付近で一気に $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が進行し、900Kまでには逆変態が完了している。このような低温域ではFe、Cr、Niなどの元素の拡散はそれほど容易ではないが、超微細 γ 粒が形成される場合には α' / γ 界面の移動距離が大変短いので、900K付近の低い温度域でも短時間で逆変態が完了する。ここで注意すべき点は、17%Cr鋼では逆変態完了温度が高温側に移行していることである。これは、Cr量が多いほど(bcc+fcc)二相安定領域が拡大するため、高温域では

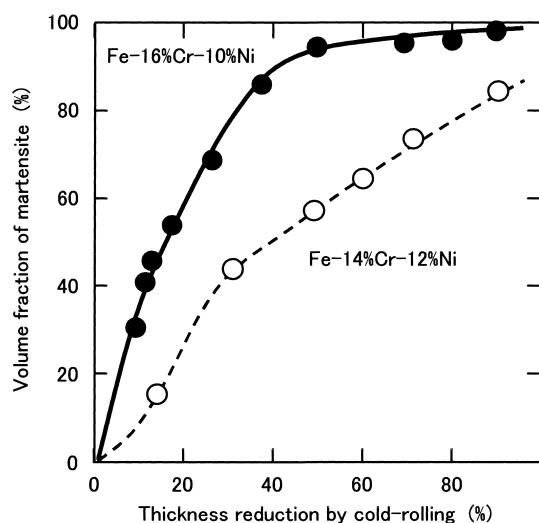


Fig.2 Deformation induced martensitic transformation in metastable austenitic steels

bcc/fcc相間でCr、Niの分配が起こってbcc相が安定化することを示唆している。したがって、SUS304のようにCr量の多い鋼種で γ 単相の組織を得ようとすれば逆変態温度を上げざるを得ないので、ある程度の γ 粒の粗大化は避けがたい。一方Fig.4は、Ni含有量が異なるFe-16%Cr-Ni合金について、同様に90%冷延材の逆変態挙動を示している。8%および9%Ni鋼では、図中に矢印で示すように、900K以上の温度で逆変態処理を施した場合に α' の量が増大していることが特徴的である。これは、逆変態で生成した γ が冷却中に再び α' に変態したためで、本質的に γ の安定度が不足していることを物語っている。

以上のような実験を多数の鋼種について行い、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の γ 単相組織が得られる成分域を示したのがFig.5である。加工誘起 α' の逆変態で超微細粒の γ 組織を得るに

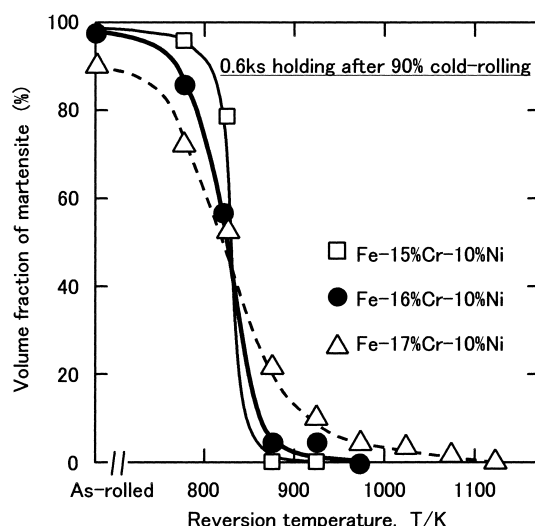


Fig.3 Reversion behavior of martensite formed by deformation induced transformation

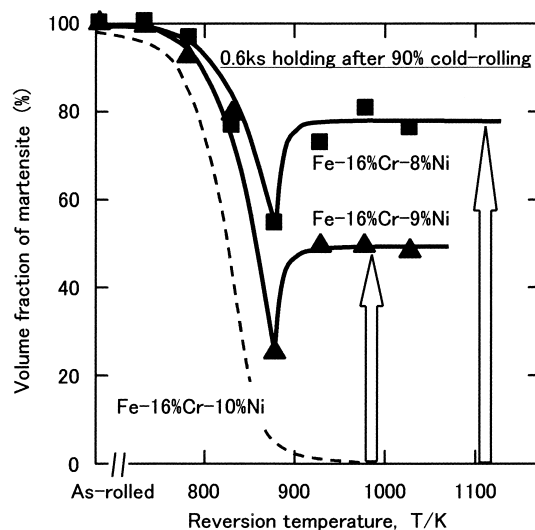


Fig.4 Athermal martensitic transformation of reversed austenite

は上述のように様々な制約があるため、鋼の成分は、境界線の(1)～(4)で囲まれた極めて狭い領域に限られる。最も厳しい条件は、加工誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が起こりやすく(境界線(1))、なおかつ熱的な $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に対しては安定でなければならない(境界線(4))というところにあり、こうした困難な条件を可能にしたのは、 γ 粒の微細化によって熱的な $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が抑制されるという“空間拘束”効果²¹⁾が発現したためである。例えば、Fe-16%Cr-10%Ni合金のMs点は335K付近にあるが、 γ 粒径を $0.5\mu\text{m}$ にまで微細化するとMs点は室温以下に低下する。 γ 粒超微細化の効果をNi当量²⁰⁾に換算すると約1%程度に相当する⁴⁾。 γ 粒の超微細化によって $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が抑制されるのは、 γ 粒が $1\mu\text{m}$ 以下になると粒内で形成される α' の変態バリエーションの数が1種類に制限され、変態歪を互いに緩和するメカニズムが働かなくなるためと考えられる²¹⁾。

3 結晶粒超微細化の機構

Fig.6は、Fe-16%Cr-10%Ni合金について、fccとbcc相間の化学的自由エネルギー差を温度の関数⁶⁾として示したもので、両相の自由エネルギーが等しくなるTo点は736K、そしてMs点は335K付近にある。 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態に必要な駆動力はFe-C合金では1250J/mol程度と見積もられており²²⁾、Fe-Cr-Ni合金についても同程度の値と考えてよいようである。一方、To温度は、Fe、Cr、Niなどの元素の拡散が困難な低い温度であり、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が進行する873Kに達するまでには約400J/molという大きな駆動力が得られる。室温で強加工した鉄に蓄積される歪エネルギーは、転位密度を $10^{15}/\text{m}^2$ と仮定した場合せいぜい30J/molであり、逆変態の駆動力が如何に大きいか分かる。要するに、加工誘起 α' の逆変態で超微細な γ 粒組織が得られるの

は、1) 逆変態の駆動力が大きいために γ の核生成頻度が大変高い、2) 元素の拡散が困難な低い温度域で γ を生成させることによって粒成長を顕著に抑制できるという2つの要素を最大限に利用しているためである。

以上、熱力学的な観点から超微細な γ 粒組織が得られる理由を述べてきたが、次に、超微細 γ 粒組織の形成機構とその特徴について紹介する。Fig.7は、著者らが挑戦した中で最も微細な γ 粒が得られた試料のTEM組織を示す。ここで用いた合金の特徴は、 α' を加熱する過程で $M_2(\text{C},\text{N})$ が析出するように設計されているところにある。すなわち、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態後も $M_2(\text{C},\text{N})$ 析出物を非平衡に残存させ、そのピン止め効果で γ 粒の成長を抑制しようと試みたわけである。この試みはうまく成功し、写真(a)に示すように $M_2(\text{C},\text{N})$ 析出物が残存した超微細 γ 粒組織を得ることができた。明視野像から求めたこの試料の平均結晶粒は約 $0.2\mu\text{m}$ であったが、組織を拡大して観察すると、写真(b)に円で囲ったようにほぼ同じ結晶方位を持った γ 粒が隣接している箇所が多く観察された。このように同じ結晶方位の γ 粒が形成されるのは、 γ の核生成頻度があまりにも高すぎて同じバリエーションの γ 粒が近接して核生成することに起因している。核生成した γ 粒同士が離れている間は α'/γ 界面は歴とした大角粒界であるが、 γ 粒同士が接すると同時に粒界は消失してしまう。実際には、それぞれの γ 粒の結晶方位が完全に同じということはないので、2つの γ 粒間には小角粒界(亜粒界)が残存することになる。つまり、いくら細かな γ 粒が核生成しても、同じ種類の γ が隣接して核生成すれば逆変態が完了した段階で一気に粗大な γ 粒になってしまうわけで、こうした粒成長挙動は従来の粒成長理論では説明できない。超微細粒組織の形成に関しては、粒成長の議論より核生成過程でのバリエーション選択がより重要な課題となる点には留意すべきである。

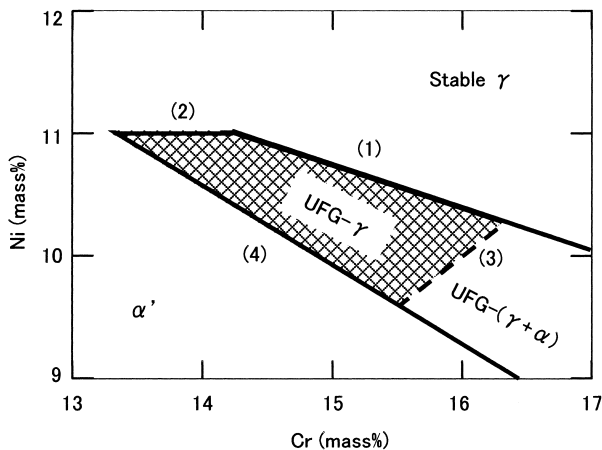


Fig.5 Chemical composition region where ultra fine grained austenitic single phase can be obtained through the reversion of deformation induced martensite

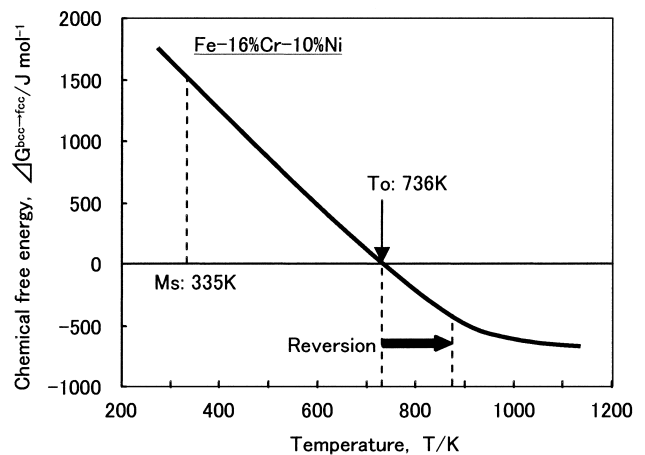


Fig.6 Chemical free energy change in Fe-16%Cr-10%Ni alloy as a function of temperature

4 超微細粒準安定 γ 鋼の機械的性質

Fig.8は、逆変態温度を変えて γ 粒径を制御したFe-12.4% Cr-9.3%Ni-2%Mo-0.1% (C+N) 合金の引張り変形挙動を示している。 γ 粒径が $0.2\mu\text{m}$ の試料では未固溶の析出物が残存しているため γ の安定度が幾分低下している可能性があるが、他の試料については残存析出物がないことを確認している。 γ 粒径が $1.3\mu\text{m}$ 以上の試料では、降伏直後から均一変形を起こし、TRIP効果によって大きな均一伸びが得られている。一方、 γ 粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の試料については、上降伏点現象を示したのち降伏点伸びを示し、その後均一変形に移行するという軟鋼の変形に類似した挙動を示している¹²⁾。純鉄では、粒径をサブミクロン域にまで微細化すると降伏直後からくびれ変形を起こしてそのまま破断してしまうが²³⁾、本鋼では加工誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態によって大きな加工硬化が得られるため、降伏直後のくびれ変形は一端停止する。炭素や窒素の含有量の多い γ 鋼では、加工誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に際してさらに大きな加工硬化を期待できるので、最適の合金設

計を行えば強度/延性バランスのさらなる改善が期待される。Fig.9は、二種類の γ 鋼について得られた粒径と0.2%耐力の関係^{7, 24, 25)}をまとめて示している。 γ 鋼のHall-Petch係数(傾き)については固溶窒素濃度が高いほど大きくなり、1%程度の窒素を固溶させると、 $900\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 程度になることが知られている²⁶⁾。図の2鋼種でHall-Petch係数に差があるのは固溶炭素や窒素の量が異なるためであるが、いずれにせよ $0.5\mu\text{m}$ の粒径まで良好なHall-Petch則が成立していることがわかる。ちなみに工業用純鉄や軟鋼のHall-Petch係数は $(600\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2})^{23, 27)}$ である。 $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒径の試料については亜粒界も含めて粒径を評価した結果を示しているが、0.2%耐力の粒径依存性は見られない。しかし、亜粒界を無視して大角粒界だけで粒径を評価すると、いずれも γ 粒径は $0.5\mu\text{m}$ 程度の値となり、データは外挿線にくる。このことは、転位を遮蔽する効果に関して小角粒界の寄与が小さい²⁸⁾ことを裏付けており、Hall-Petch則や靱性を議論する場合には、真の粒径としては大角粒界で囲まれた領域の大きさを評価せねばならないことを示唆している。

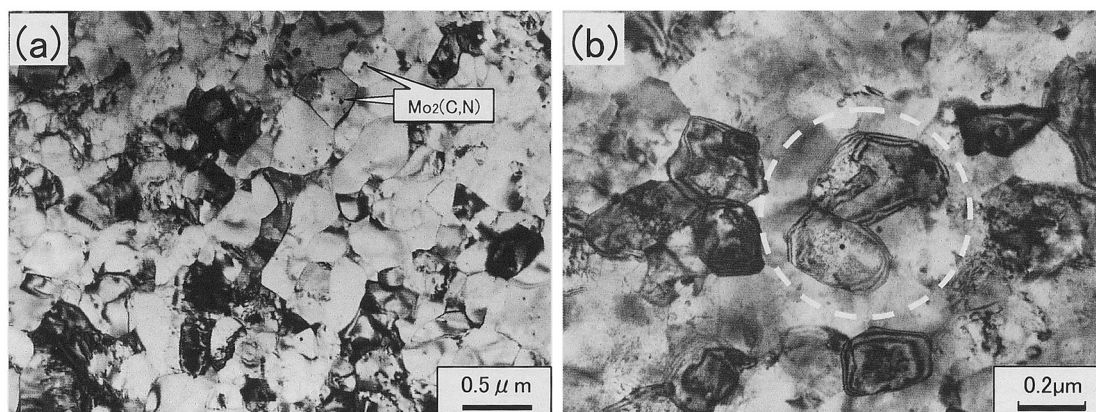


Fig.7 Ultra fine grained austenite formed by the reversion of deformation induced martensite. (Fe-12.4% Cr-9.3% Ni-2% Mo-0.1% (C+N) alloy held at 973K for 180s after 80% cold-rolling.)

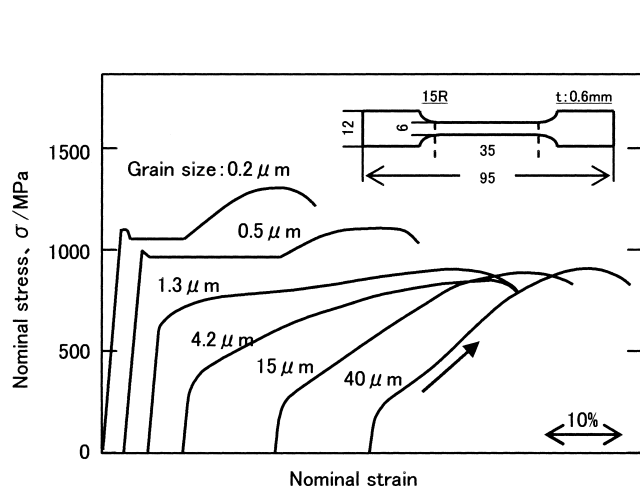


Fig.8 Stress-strain curves of metastable austenitic Fe-12.4% Cr-9.3% Ni-2% Mo-0.1% (C+N) alloy with various grain size

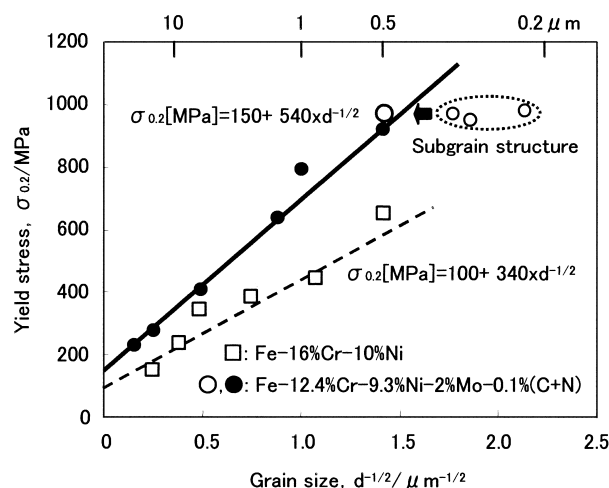


Fig.9 Hall-Petch relation in austenitic steels

5 おわりに

加工誘起 α' の逆変態を利用した γ 粒の超微細化は現象としては大変興味深いものがあるが、実用的には工業的に規格化されている SUS304 などの鋼種にそのプロセスが利用されねば意味がない。その際問題となるのは、SUS304 鋼の γ の安定度が若干高いことと逆変態完了温度が高いことの2点である。実用面でどの程度の組織の均一性が要求されるかは不明であるが、未変態 γ や未逆変態 α' の存在が容認されるような用途であれば、SUS304 でも超微細粒組織が得られる。プロセスが複雑になればなるほど高度な知識と繊細な制御技術が必要となるが、超微細 γ 粒鋼の創製・実用化に関連して、本稿が少しでも貢献できれば幸甚である。

参考文献

- 1) ステンレス鋼便覧, 長谷川正義監修, (1976), 85.
- 2) 例えば, 星野和夫: 鉄と鋼, 63 (1997), 659.
- 3) T.H. Coleman and D.R.F. West: Met. Technol., 3 (1976), 49.
- 4) 高木節雄, 谷本征司, 富村宏紀, 徳永洋一: 鉄と鋼, 74 (1988) 6, 1052.
- 5) 高木節雄, 谷本征司, 富村宏紀, 徳永洋一: 鉄と鋼, 74 (1988) 6, 1058.
- 6) 富村宏紀, 高木節雄, 徳永洋一: 鉄と鋼, 74 (1988) 8, 1649.
- 7) 富村宏紀, 高木節雄, 徳永洋一: 熱処理, 28 (1988) 5, 274.
- 8) 富村宏紀, 奥学, 高木節雄, 徳永洋一: 鉄と鋼, 75 (1989) 7, 1186.
- 9) 奥学, 富村宏紀, 高木節雄, 徳永洋一: 熱処理, 29 (1989) 4, 198.
- 10) 富村宏紀, 高木節雄, 徳永洋一: 鉄と鋼, 76 (1990) 10, 1728.
- 11) S. Takaki, S. Iizuka, K. Tomimura and Y. Tokunaga: Materials Transactions, JIM, 32 (1991) 3, 207.
- 12) 富村宏紀, 永守浩樹, 高木節雄, 徳永洋一: 日本金属学会誌, 55 (1991) 4, 376.
- 13) S. Takaki, K. Tomimura and Y. Tokunaga: Proceeding of International Conference, STAINLESS STEEL '91, ISIJ, Chiba, (1991), 517.
- 14) K. Tomimura, S. Takaki, S. Tanimoto and Y. Tokunaga: ISIJ Int., 31 (1991) 7, 721.
- 15) 富村宏紀, 川内祐治, 高木節雄, 徳永洋一: 鉄と鋼, 77 (1991) 9, 1519.
- 16) K. Tomimura, S. Takaki and Y. Tokunaga: ISIJ Int., 31 (1991) 12, 1431.
- 17) 富村宏紀, 上田精心, 高木節雄, 徳永洋一: 鉄と鋼, 78 (1992) 1, 141.
- 18) S. Takaki and Y. Tokunaga: Proceedings of Innovation Stainless Steel, AIM, Florence, 2 (1993), 327.
- 19) S. Takaki, K. Tomimura and S. Ueda: ISIJ Int., 34 (1994) 6, 522.
- 20) 平山俊成, 小切間雅彦: 日本金属学会誌, 34 (1970), 507.
- 21) S. Takaki, K. Fukunaga, J. Syarif and T. Tsuchiyama: Solid $\rightarrow$ Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005, ed. by J.M. Howe et al. TMS, 2 (2005), 259.
- 22) R.W.K. Honeycombe: Steels, Edward Arnold, (1981) 90.
- 23) Y. Kimura and S. Takaki: Proc. of 1998 PM World Congress, Nanocrystalline Materials, (1998), 573.
- 24) S. Takaki and Y. Tokunaga: Proc. of Innovation Stainless Steel, Florence, Italy, 2 (1993), 327.
- 25) Y. Kimura and S. Takaki: Metals Trans., JIM, 36 (1995), 289.
- 26) T. Tsuchiyama, H. Uchida, K. Kataoka and S. Takaki: ISIJ Int., 42 (2002) 12, 1438.
- 27) 高木節雄: 西山記念講座「21世紀を拓く高性能厚板」, 日本鉄鋼協会, (2007), 1.
- 28) L. Å. Norström: Met. Sci., 10 (1976), 429.

(2007年8月27日)