



特集記事・11

構造用金属材料の新たな挑戦
ヘテロ構造制御に基づく新指導原理構築

10000GPa%J 高強度・高延性・高靱性鋼を実現 できる5%Mn組成を利用した超微細ヘテロ変態組織

Ultra Fine Heterogeneous Microstructure Obtained by 5% Mn Steel Which Makes It Possible to Achieve 10000GPa%J in The Product of Strength-Ductility-Toughness Balance

物質・材料研究機構
材料創製・加工ステーション長

鳥塚史郎
Shiro Torizuka

物質・材料研究機構
材料信頼性評価ユニット

花村年裕
Toshihiro Hanamura

1 緒言

強度、延性、靱性の全ての特性が高位でバランスした鋼板の実現は容易ではない¹⁻⁴⁾。それは、これらの特性が相反関係にあるからである。代表例として、一般にバナナカーブと称される各種鋼板の引張強さ (TS) と伸び (TE) の関係を見ると、TSの上昇とともにTEが低下する (Fig.1)。従来、実用鋼のTS×TE値は20000MPa%程度が限界とされており、TS×TE値で30000MPa%を超える鋼板の開発は永年の目標値であった⁵⁾。強度・延性バランスの優れた鋼板としては、大きな加工硬化能が特長であるフェライトマトリックスにマルテンサイトを分散させたDP (Dual phase) 鋼板、さらに残留オーステナイトを含有させたTRIP (Transformation

Induced Plasticity) 鋼板、高Mn鋼特有の双晶型マルテンサイト変態を利用したTWIP (Twinning Induced Plasticity) 鋼板⁶⁾や、優れた靱性や局部延性が特長である超微細粒鋼板⁷⁻¹⁰⁾や析出強化型鋼板¹¹⁾などに関する研究開発が精力的に行われている⁵⁾。最近では、低温オーステンパー¹⁴⁾やQuench and Partitioning¹⁵⁾によって、強度・延性バランスを更に向上させる試みも報告されている。

材料特性の相反関係を打破できれば、革新的構造材料の実現につながる。そのヒントを与えてくれたのが、古川¹⁶⁾、武智⁵⁾らによる0.1C-2%Si-5%Mn系フェライト+残留オーステナイト鋼である。著者らは、この低炭素・5%Mn組成の鋼を発展させ、超微細粒化技術を駆使したヘテロ組織制御によって、上記の相反関係にある力学的性質の限界を打破することを目指とした¹⁷⁻¹⁹⁾。

低炭素・5%Mn組成をベースとしたヘテロ組織のひとつはマルテンサイト組織であり、マルテンサイト相を超微細化することによって、TS:1400MPa級で高延性と高靱性を両立させた鋼板の実現、もうひとつはフェライト+オーステナイト二相組織であり、母相と分散相の微細化によってTS:1200MPa級で大きな一様伸びと局部伸びを併せ持ち、さらに高いUpper Shelf Energy (USE) を有することで、TS×TE×USE値が10000GPa%Jを超える鋼板の実現である¹⁷⁻¹⁹⁾。

2 優れた力学的性質を有する 空冷マルテンサイト

2.1 Mn添加の意義

焼入ままのマルテンサイトは硬くて脆いため、焼戻し処理が行われる。もし、焼入ままでも十分な靱性を有するマルテンサイト相を得ることができれば、焼戻し処理は不要となる。さらに、マルテンサイト組織を空冷でつくり込むことが

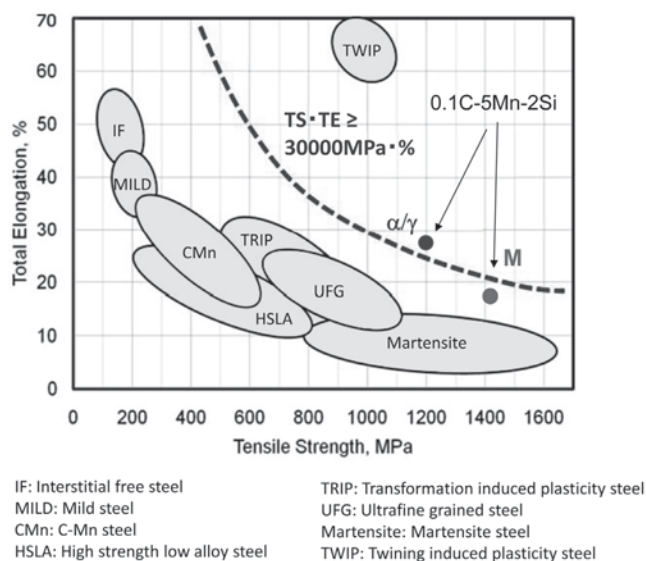


Fig.1 Relationship between total elongation and tensile strength of the material used in this study and those of other structural steels⁵⁾.

できれば、冷却条件によらず安定したマルテンサイト組織を得ることができるため、組織の変動が少なく残留応力も小さいなどのメリットが期待できる。しかし、空冷でマルテンサイトを得るためには、焼入性を向上させるためにCr、Mo、Cu、Niなどの添加が必須であった。低炭素鋼にMnのみ添加した成分系で、空冷によってマルテンサイト相が得られ、十分な強度・延性・靱性が実現できれば、元素戦略の観点からも有意義である。

2.2 Mn添加量と変態点、組織の関係

炭素量を0.1mass%と固定し、Mn添加量を0、1.5、3.0、4.0、5.0、6.0mass%と変化させ、CCT曲線、TTT曲線を実験的に取得した。Fig.2に連続冷却時の変態温度(γ の分解開始温度)とMn濃度の関係を示す。1.5%Mnでは、ポリゴナルフェライトの生成が認められた。3.0%Mnでは、変態開始点が著しく低下し、フェライトは生成せず、ベイナイトとマルテンサイトが生成するようになった。さらに、5.0%Mnでは、冷却速度によらずマルテンサイトのみが生成するようになった。したがって、空冷でマルテンサイトが得られるMn添加量は5%以上であることがわかった²⁰⁾。

2.3 変態前オーステナイト組織と変態後のマルテンサイト組織の関係把握

一般に、オーステナイト粒径が小さくなると、焼入性が低下し、マルテンサイト単相組織が得られなくなる。そのため、 γ 粒径の変化によってマルテンサイトの構造が大きく変化することが予想されるが、そのメカニズムは必ずしも明らかではない。Fig.3に示すように、マルテンサイトは、一つの γ 粒の中に、最大4つのパケット、パケット内部は最大6つのブロックからなり、これらは24通りのバリエーションに属する

ことが知られている。オーステナイト粒径が小さくなって5 μ m程度になると、オーステナイト粒内には、複数のパケットが存在せず、ブロックがいくつか存在するようになる。さらに、粒径が1 μ mくらいになると、単一のバリエーションからなるブロックのみが生成する可能性がある²¹⁾。

0.1C-5Mnの組成では、オーステナイトは極めて安定なため、変態前オーステナイト組織が微細になってもフェライトが生成せず、変態後のマルテンサイト組織との関係把握が可能である。そこで、再加熱温度の調整により200～20 μ mまでの範囲で粒径を変えたオーステナイト組織を作り、さらに後述する加工シミュレータを用いて1 μ mまで γ 粒を微細化した鋼を用いて、微細化された γ 粒から変態したマルテンサイト組織(パケット、ラス、ブロック)と旧 γ 粒との方位関係をEBSD (Electron Backscatter Diffraction) で解析する。

Fig.4に示すように、大きさが10倍異なるオーステナイト粒から得られる変態組織の粒界像は、著しく異なる。20 μ mの微細オーステナイト粒から変態したマルテンサイトは微細なブロックとなり、200 μ mの粗大オーステナイト粒から生成した組織は粗大なブロックとなる。両者を引張試験したところ、微細組織の方がTS、TE、絞りの何れの特性も優れた値となった。組織の微細化が局部延性の向上に寄与することで²²⁾、焼戻しを行っていないフレッシュマルテンサイトでも17%の伸びを有し、TS $\times$ TE値で24000MPa%が得られた(Fig.1)。一方、ほぼ同じ強度を有する0.25C炭素鋼組成のAs-Quenchマルテンサイト組織では、延性は期待できず、微細粒マルテンサイトのような高い強度・延性・靱性バランスは得られていない(Fig.5)。

シャルピー衝撃試験による延性・脆性遷移カーブを比較した結果をFig.6に示す。図から明らかなように、従来のマルテンサイト鋼は衝撃吸収エネルギーは非常に低く、USEでも

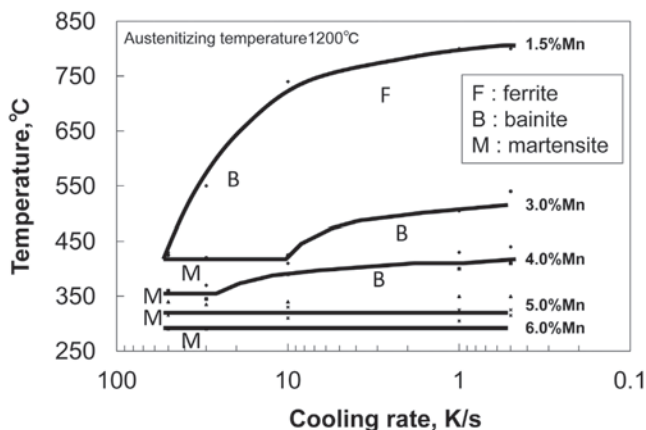


Fig.2 Effect of Mn content on the transformation start temperature²⁰⁾.

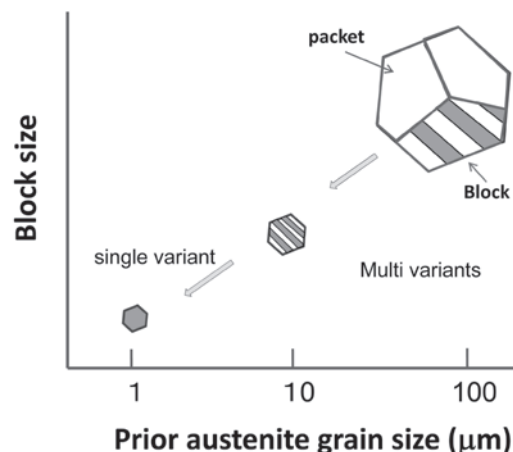


Fig.3 Schematic drawing on the relationship between the martensite block size and the austenite grain size.

20Jレベルであるのに対し、0.1C-5Mn鋼では、フレッシュマルテンサイトであるにもかかわらず150JレベルのUSEを有している。つまり、0.1C-5Mn鋼は高強度を維持しつつ、高い衝撃吸収エネルギー特性を示している。Fig.5に示した応力-ひずみ曲線ともよく一致しており、焼入ままでも十分な靱性を有している。

2.4 超微細等軸マルテンサイト組織

Mn添加の主な狙いは、オーステナイトを安定化させることである。その結果、過冷オーステナイトの加工（オースフォーミング）が可能となる。Fig.7に示す加工シミュレーターを用いた実験では、600℃で強加工されたオーステナイトは、1μm程度の微細組織になるため、超微細オーステナイトから変態生成するマルテンサイトも、極めて微細になることが期待できる。マルテンサイト組織のヘテロ構造を粗大

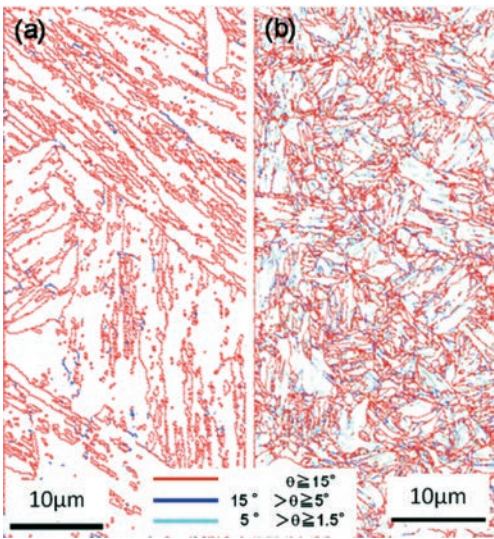


Fig.4 Martensite structure transformed from (a) 200μm coarse austenite and (b) 20μm fine austenite.

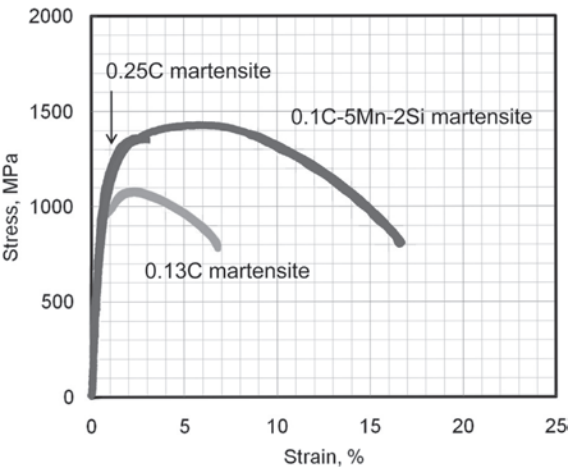


Fig.5 Stress-strain curves of three low carbon steels composed of fresh martensite structure.

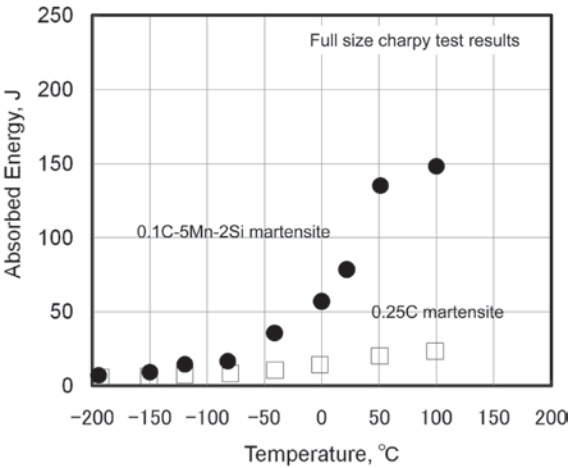


Fig.6 Comparison of Charpy transition curve between two kinds of martensite steels : 0.1C-5Mn steel and 0.25C steel.

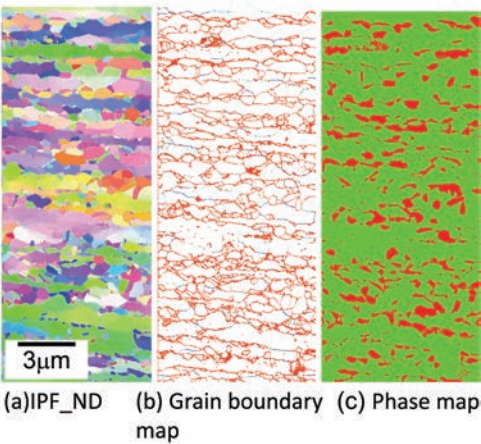
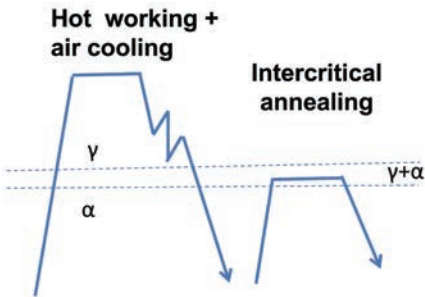


Fig.8 EBSD IPF map, grain boundary map and phase map of ultrafine ferrite and austenite structure obtained by annealing at intercritical temperature in 0.1C-5Mn-2Si steel. (Green : ferrite, Red : austenite)¹⁹⁾.

～微細～超微細と著しく変化させて力学的性質との関係を把握することで、高YSの支配因子、加工硬化能の変化、局部延性支配因子、高靱性をもたらす機構などを明らかにする²³⁾。

3 超微細フェライト+超微細オーステナイト2相組織の生成とその力学的特性解明

Mnはオーステナイトを安定化するため、残留オーステナイトの生成にも有効である。残留オーステナイトは、TRIP現象をもたらし、強度・延性バランスをさらに高める。上述の空冷マルテンサイトを、 A_1 変態点直上の2相温度域(675℃)で焼鈍した際に得られた組織をFig.8に示す。EBSD-IPF mapおよびGrain boundary mapから、極めて微細な組織が得られ、Phase map(緑: フェライト、赤: オーステナイト)からは、超微細な残留オーステナイトが体積率で20%以上存在していることが明らかになった。冷間圧延+ γ/α 域焼鈍+オーステンパーのプロセスで製造されるTRIP鋼では、このような超微細複相組織は得られていない。この組織の引張特性と空冷マルテンサイト組織の引張特性と比較した結果をFig.9に示す¹⁹⁾。空冷マルテンサイトに比較して強度は低下するものの、TRIP現象による加工硬化能の飛躍的向上により、Fig.1に示したように1200MPaレベルの高強度を維持したまま25%以上のTEが得られ、そのTS×TE値は32000MPa%に達する。

更に、シャルピー衝撃特性では250JのUSEが得られている。一般に、フェライト+マルテンサイトのような2相組織鋼のUSEは低いため、これは注目すべき結果であり、TS×

TE×USE値で見ると8000GPa%Jを得ている。10000GPa%Jも達成できると考えている。

4 破断までの真応力-真ひずみ曲線取得による組織との関係解析

強度・延性バランスの極限に挑む上で、均一伸びと局部伸びの本質を真応力-真ひずみ曲線を基に理解することが重要である。単軸引張試験では、最高荷重点以降で局所くびれが生じるために、真応力-真ひずみ曲線は、最高荷重点までが限界であった。著者らは、200万画素CCDカメラを用いて、平滑丸棒引張試験片の平行部の変形挙動を、広い範囲で連続的かつ高精度にin-situ測定することによって、くびれ発生以降の真応力-真ひずみ曲線を求める方法を開発した²⁴⁾。

Fig.10にCCDカメラと画像解析装置を用いた平滑丸棒引張試験装置の概念図を示す。CCDカメラによって試験片形状変化を、試験平行部の観測点約50点の長さを0.2s間隔で計測し、同時にロードセルで荷重Pを計測する。これらのデータから、時々刻々変化する最小断面半径a、曲率半径Rを連続的に算出した。これらの計測データから、式(1)の平均応力 σ_{av} と式(2)の真ひずみ ϵ の関係を決定し、局所くびれ発生以降はBridgmanの式(3)を用いて真応力 σ を算出し、真応力-真ひずみ曲線を求めた。

$$\sigma_{av} = \frac{P}{\pi a^2} \quad \text{..... (1)}$$

$$\epsilon = 2 \cdot \ln \frac{a_0}{a} \quad \text{..... (2)}$$

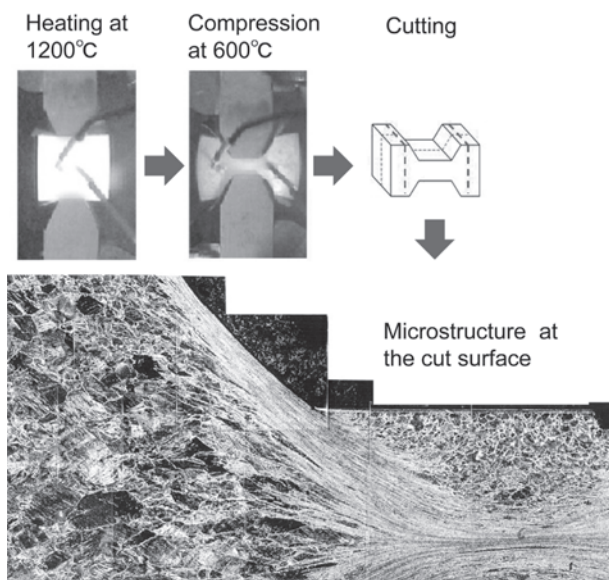


Fig.7 Thermo-mechanical treatment simulator and microstructure⁸⁾.

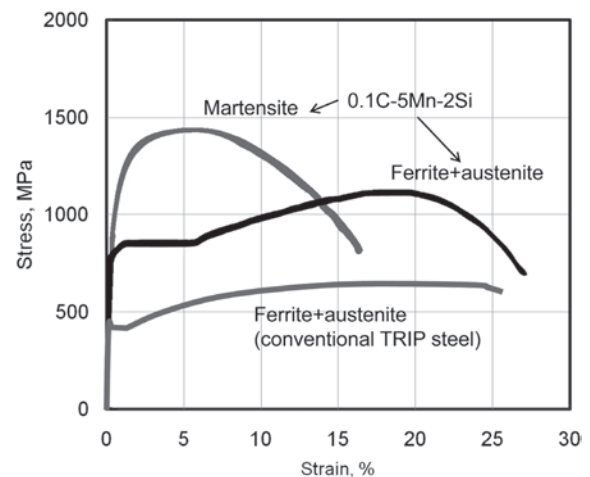


Fig.9 Comparison of stress-strain curves among Martensite (0.1C-5Mn-2Si), Ferrite + Austenite (0.1C-5Mn-2Si) and Conventional TRIP steel¹⁹⁾.

$$\sigma = \frac{\sigma_{av}}{\left(1 + \frac{2R}{a}\right) \ln\left(1 + \frac{a}{2R}\right)} \quad (3)$$

この時、 a_0 は初期断面半径を表す。供試材には引張特性の全く異なるSS400鋼と0.1C-2Si-5Mn鋼を使用した。SS400鋼はフェライト+パーライト組織であり、0.1C-2Si-5Mn鋼はマルテンサイト組織である。試験片は平行部直径3.5mmのJIS14A号規格を用いた。

本方法により、一様変形、くびれ発生、破断に至る試験片形状変化を連続的、かつ、正確に直接計測することができた。その結果、くびれ発生開始点やくびれの形状変化など高精度データが得られ、破断までの真ひずみの変化をとらえることが可能になった。くびれ付近の半径データをもとに、曲率半径Rが算出でき、荷重データと合わせ、Fig.11に示す平均応力-真ひずみ曲線、真応力-真ひずみ曲線を得ることができ

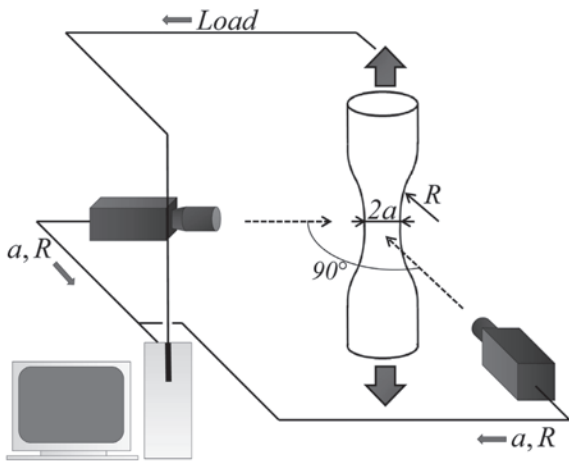


Fig.10 Schematic drawing of the image analysis tensile test system²³⁾.

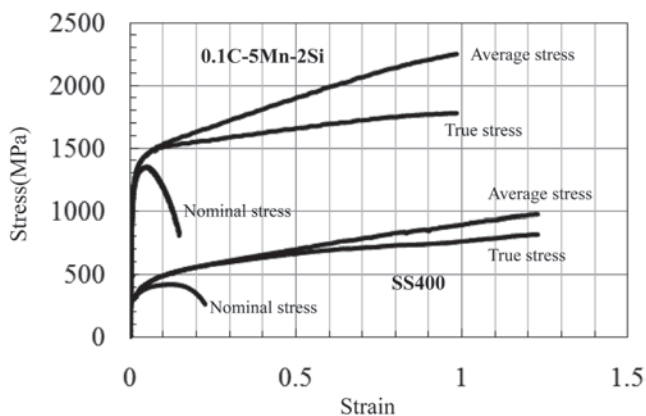


Fig.11 Comparison of true stress-true strain curves, average stress-true strain curves and nominal stress-nominal strain curves obtained by the image analysis tensile test system²³⁾.

た。従来の真応力-真ひずみ曲線の限界がほぼ最大荷重点であったのに対し、この方法を用いることによって、真ひずみが1.0を超える範囲まで真応力-真ひずみ曲線を取得することができた。SS400鋼、0.1C-2Si-5Mn鋼ともにくびれ開始後も破断まで加工硬化を続けることがわかる。平均応力はくびれ開始以降も直線的に増加しているのに対し、真応力は増加するものの、増加率が小さいことがわかる。破断までの真応力-真ひずみ曲線取得によって、くびれ発生以降の加工硬化挙動、破断ひずみ、破断応力など、公称応力-公称ひずみ曲線では得られない材料の本質的性質を得ることができた。このことは、画像計測引張試験法によって得られる知見が材料の塑性変形の終末現象、すなわち破断に至る実用的に重要な幾つかの指標に有用な情報を与えるものと考えられる²⁾。この方法は、0.1C-5.0Mn鋼の持つ強度・延性・靱性バランスの本質を理解する上で有効であると考えている。

5 今後の課題と展開

著者らは、Fig.12に示すように破壊応力を有効結晶粒径の関数で表すことで、各種の鋼組織の脆性破壊応力を表面エネルギーと関連付けて解釈している²⁵⁾。図中の原点から引いた直線の傾きが破壊の表面エネルギーに比例しており、傾きが急であるほど破壊の表面エネルギーが高いことを表している。F/P (フェライト/パーライト)、Q (マルテンサイト)、QT (テンパー処理したマルテンサイト)、UGF/C (超微細フェライト/セメンタイト) における比較から、マルテンサイト組織が非常に高い破壊応力を有する可能性を示している。一般にマルテンサイト組織は、高い強度を有するものの靱性が低い。破壊応力と流動応力の交点である延性脆性遷移

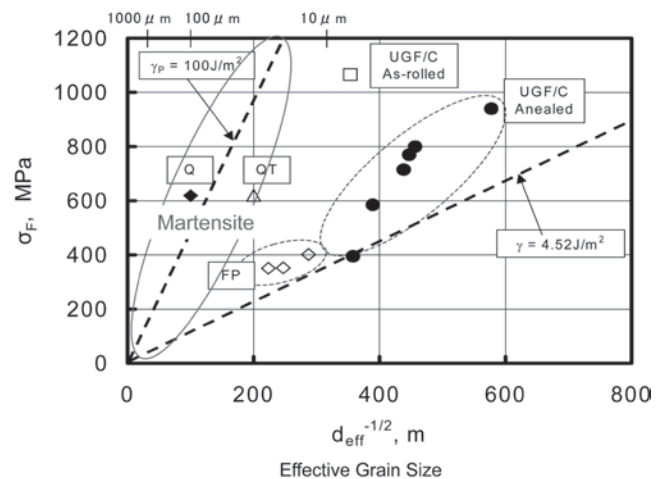


Fig.12 Change in the fracture stress as a function of effective grain size compared among the martensitic steel, the ultra-fine grained steel and the ferrite/pearlite steel²⁴⁾.

温度 (DBTT) は、破壊応力を上昇させると低温にシフトするため、Fig.12からは、有効結晶粒径を小さくして破壊応力を上げることができれば、マルテンサイト組織の潜在的な優れた特性を引き出すことが期待できる。また、有効結晶粒径はパケット粒径であると言われているが、マルテンサイト組織が微細になったときに、どのような組織単位が有効結晶粒径になるのかという点も興味深い。今後、力学的性質発現機構について、組織の定量化と破壊の観点から検討を行ってゆく。

一方、フェライト+オーステナイト組織では25%以上の大きな伸びを示す。なぜ、従来の組織より微細かつ、十分な延性を発揮できるだけのオーステナイト相が生成され、従来の特性をはるかに凌駕する特性が得られるのかというメカニズムは不明である。この点を解明していくことも革新的構造材料創製の指導原理を導くものと考ええる。5%Mn鋼は、オーステナイト域から空冷することでマルテンサイト変態が起こり、二相域低温焼鈍を行えば、オーステンパーを行うことなく残留オーステナイトを得ることができる。高強度な組織を得るためのプロセスとして、シンプルでかつプロセスウィンドウも広いため、工業的応用の観点からも検討を行ってゆく予定である。

6 まとめ

0.1%C-5%Mn組成のマルテンサイトおよびフェライト+オーステナイト組織の二つの超微細ヘテロ組織は、高強度・高延性・高靱性であり、 $TS \times TE > 30000 \text{MPa\%}$ 以上で、さらに、 $TS \times TE \times USE > 10000 \text{GPa\%J}$ という高バランス特性を実現できる可能性を有する。本研究では、組織と力学的性質発現機構の関係について解析を行い、革新的構造材料実現の指導原理を構築してゆく。

参考文献

- 1) K.Ushioda and M.Takahashi : Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 11 (2006) , 15.
- 2) High Strength Steel Sheet for Automobiles–Material Development and Formation Technique, Special Issue: J. Jpn. Soc. Technol. Plast., 46 (2005) , 534.
- 3) K.Ushioda : Scand. J. Metall., 28 (2000) , 33.
- 4) K.Sugimoto, B.Yu, Y.Mukai and S.Ikeda : ISIJ Int., 45 (2005) , 1194.
- 5) H.Takechi : JOM, December (2008) , 22.
- 6) G.Frommeyer, U.Bruce and P.Neumann : ISIJ Int., 43 (2003) , 438.
- 7) A.Ohmori, S.Torizuka and K.Nagai : Tetsu-to-Hagané, 89 (2003) , 781.
- 8) S.Torizuka : Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 10 (2005) , 188.
- 9) T.Hanamura, M.Zhao, Y.Fuxing, H.Qui and K.Nagai : Tetsu-to-Hagané, 95 (2009) , 71.
- 10) Y.Kimura, T.Inoue, F.Yin, O.Sitdikov and K.Tsuzaki : Scr. Mater., 57 (2007) , 465.
- 11) Y.Funakawa and K.Seto : Tetsu-to-Hagané, 93 (2007) , 49.
- 12) N.Kojima : J. JSTP, 46, 534 (2005-7) , 51.
- 13) Y.Hirose : Proc. Symposium on Automotive Materials, ISIJ, Tokyo, (2006) , 31.
- 14) F.G.Caballero, H.K.D.H.Bhadeshia, K.J.A.Mawella, D.G.Jones and P.Brown : Material Science and technology, 17 (2001) 9, 512.
- 15) E.Moor, J.Speer, D.Matrock, J.Kwak and S.Lee : ISIJ Int., 51 (2011) , 137.
- 16) T.Furukawa and O.Matsumura : NetsuShori, 37 (1997) , 4, 204.
- 17) T.Hanamura, S.Torizuka, A.Sunahara, M.Imagumbai and H.Takechi : CAMP ISIJ, 23 (2010) , 1257.
- 18) T.Hanamura, S.Torizuka, A.Sunahara, M.Imagumbai and H.Takechi : ICAS 2010 Proceedings, Guilin City, Guangxi, China, (2010)
- 19) T.Hanamura, S.Torizuka, A.Sunahara, M.Imagunbai and H.Takechi : ISIJ Int., 51 (2011) , 685-687.
- 20) S.Tamura, T.Hanamura, S.Torizuka and K.Noda : 第162回日本鉄鋼協会春季講演大会 学生ポスターセッション アブストラクト集, PS-52.
- 21) S.Takaki, K.Fukunaga, J.Syarif and T.Tsuchiyama : Materials transaction, 45 (2004) , 2245-2251.
- 22) T.Hanamura, S.Torizuka, S.Tamura, A.Sunahara and H.Takechi : CAMP-ISIJ, 25 (2012) , 438.
- 23) S.Tamura, T.Hanamura, S.Torizuka and K.Noda : 第163回日本鉄鋼協会春季講演大会 学生ポスターセッション アブストラクト集, PS-40.
- 24) N.Murayama, S.Torizuka, T.Hanamura and M.Imagunbai : Tetsu-to-Hagané, 98 (2012) , 415-424.
- 25) T.Hanamura, Y.Fuxing and K.Nagai : ISIJ Int., 44 (2004) , 610.

(2012年9月4日受付)