



入門講座

平衡状態図の活用 - 9

鉄鋼材料の相変態挙動解析への計算状態図活用

Application of Calculated Phase Diagrams for Analysis of Phase Transformation Behavior in Steels

山下孝子

JFEスチール (株) スチール研究所
主任研究員

Takako Yamashita

1 はじめに

自動車部材に用いられている高張力鋼板 (ハイテン) には、DP (Dual Phase) 鋼板に代表されるような強度を担うマルテンサイトやベイナイトなどの硬質相をフェライト相の中に分散して高延性化を図った鋼板と、TRIP鋼板と呼ばれる残留オーステナイト相による加工誘起変態を利用した伸びの向上を活用した鋼板が活用されている¹³⁾。特にTRIP鋼板では、マルテンサイトやベイナイトおよび残留オーステナイトを複合化して特性向上を図ることが行われており⁴⁶⁾、二相域焼鈍により γ 相への元素濃化を図る、あるいはマルテンサイトを焼き戻すなどの熱処理を実施して、伸びと強度の相反する特性を向上させている。

ハイテン材の二相域焼鈍時の組織形成の基礎理論となる相変態は、一般的に鉄鋼材料の組成がFe-C-X (Xは置換型合金元素 $X = X_1, X_2, \dots$) で炭素と合金元素Xの拡散速度が大きく異なることから、局所平衡あるいはパラ平衡で相変態が進行するケースが多い。これらの相変態理論の詳細については、本入門講座の榎本の解説を参照されたい¹¹⁾。ここで鉄鋼製造において重要なポイントは、実用的な冷延ハイテン材など多くの製造プロセスでは二相域焼鈍の保持時間が短いため、相変態時に合金元素よりも炭素が優先的に移動するということである。

これに対して、これまで二相域における炭素や合金元素分配挙動の解析には、電界放出型 (Field Emission: 以下FEと略す) 電子銃を搭載したFE-EPMAを用いて焼鈍の変態挙動の解析が試みられている^{12,13)}。しかしながら、通常のFE-EPMA分析では、測定中における試料表面の分析箇所に着積する炭化水素の汚染 (カーボンコンタミネーション: コンタミと称す) の影響により、鋼の組織に対応した微小領域の微量炭素の定量はライン分析に限られており、特に2次

元のマッピング測定は不可能である。そこで、著者らはコンタミを大幅に低減させる特殊仕様を組み込んだ、独自のFE-EPMA: Cアナライザーを開発した¹⁴⁾。

この入門講座では、鉄鋼材料の拡散律速変態 ($\gamma \rightarrow \alpha$ 変態あるいは $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態) に話題を絞り、相変態理論を議論するときに必要な T_0 組成やPLE (Partition Local Equilibrium) とNPLE (Non Partition Local Equilibrium) およびPE (Para Equilibrium) 境界のThermo-Calcを用いた計算方法と、Cアナライザーによって初めて分析可能となった α / γ 界面の炭素量との比較例を紹介する。また、DP鋼の二相域焼鈍中の元素分配の測定例と拡散律速型変態解析ソフトDICTRAとの比較についても紹介する。

2 Cアナライザーによる微小領域の炭素分析¹⁴⁾

Cアナライザーのコンタミ抑制技術を簡単に説明する。本装置におけるコンタミ低減・抑制技術は、

- 1) 試料周辺に浮遊するヒドロカーボンの除去
…試料室および試料準備室へのプラズマクリーナー装着、液体窒素トラップ装備
- 2) 測定中における試料へのヒドロカーボン蓄積抑制
…試料温度を100°Cに保持できるFE-EPMA用加熱ステージ使用
- 3) 高感度化による測定時間の大幅削減
…炭素用分光結晶を3台併用し信号を加算するの3点である。

まず、従来から用いられている試料直上の液体窒素冷却トラップ設置はコンタミ削減に必須である。加えて、プラズマクリーナーについては、プラズマによるEPMAの検出器へのダメージを避けるために検出器前に保護板を新たに設置する

ことよって、FE-EPMAでは初めて測定室へプラズマ照射装置を装着した。しかしながら、液体窒素トラップやプラズマ照射だけでは測定中の電子線照射時間増加とともにプラズマ照射の効果がなくなりコンタミが蓄積することが明らかになったので、2点目の技術として、EPMAでは初となる加熱ステージを作製した。

さらに、測定感度を向上させることで測定時間を短縮するために、炭素用の分光結晶 (LDE6H) を通常1台のところを3台搭載した。これにより炭素のX線強度は加算されて3倍になる。

以上の検討により、C=0.001から0.68mass%の範囲でいずれも0.003mass%以下の定量精度を達成している。

3 局所平衡における界面の炭素濃度計算と実験との比較

3.1 T₀組成計算方法

鉄鋼材料の相変態を議論するうえで必要な情報のThermo-Calcの計算方法として、まず、鉄鋼材料の特にマルテンサイト変態やマッシュ変態を議論するうえで重要であるT₀組成の計算方法に触れる。T₀組成はα/γの場合、FCC相とBCC相の自由エネルギーの値が一致する点であり、Thermo-Calcでは計算条件にGM (FCC) = GM (BCC) と設定してステップ (1つの変数) で計算することで求める。厳密には各元素のReference stateを設定して、GMR (FCC) = GMR (BCC) が成り立つ点を求める。

T₀組成の計算は最近のバージョンではコマンドとして整備されており、計算手順は以下のとおりである。

平衡計算を実施するPOLY-3モジュールにて、

POLY-3 : advanced-options t-zero

Name of first phase : fcc

Name of second phase : bcc

と設定し、炭素など組成を変化させたステップ計算を実行すれば温度が自動的に計算される。具体的には、炭素を変化させる方法の場合、上記コマンド入力のと、

POLY-3 : set-axis-variable 1 w (c) 0 1e-2,,

POLY-3 : save filename y

POLY-3 : step t-z fcc bcc

と入力して計算を実行する。これで炭素量を変化させ、GMR (FCC) = GMR (BCC) を満足する温度を計算させることになる。計算終了後、postモジュールへ移行し、

POST : set-diagram-axis x w (c)

POST : set-diagram-axis y t-c

POST : plot

で表示される。

3.2 NPLE/PLEおよびPE境界計算方法

次にNPLE/PLEおよびPE境界の計算方法について説明する。図1にFe-C-Mn-Si 4元状態図の局所平衡とパラ平衡下のフェライトの成長の界面共役線を示す。

まず、PE境界について説明する。パラ平衡は置換型元素の拡散が全く起こらないと想定したときの状態で、

$$\bar{G}_c^\alpha = \bar{G}_c^\gamma \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$x_i^\alpha / x_{Fe}^\alpha = x_i^\gamma / x_{Fe}^\gamma = c_i^\alpha / c_{Fe}^\alpha \quad (i = 2 \cdot \cdot n) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$x_{Fe}^\gamma (\bar{G}_{Fe}^\gamma - \bar{G}_{Fe}^\alpha) + \sum_{i=2}^n x_i^\gamma (\bar{G}_i^\gamma - \bar{G}_i^\alpha) = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

を満足する図1b) の点d,eで、相界面においてCの化学ポテンシャルが等しく、置換型元素についてはα相とγ相のFeに対するモル分率が等しい状態として定義される。ここで、Gは部分モルギブスエネルギー、cは母相の組成である。

式 (1) から式 (3) をThermo-Calcで解くには、POPファイルという条件ファイルを作成してPARROTモジュールで

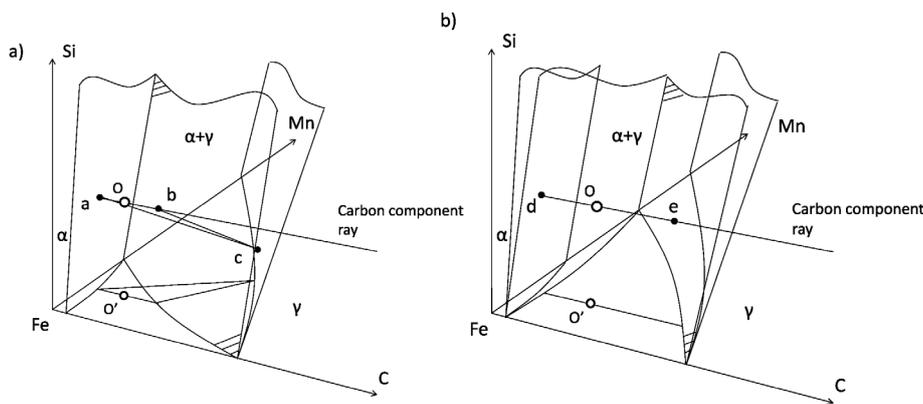


図1 Fe-C-Si-Mn 4元系 (初期組成O) のa相成長時のa) 局所平衡 (a,c) とb) パラ平衡 (d,e) の共役線。O' はFe-C-Mn3元系の初期組成

解かなければならないが、最近のThermo-Calcでは T_0 と同じくコマンドが準備されており、縦断面のPE境界を求める場合は、以下の手順で簡単に計算することができる。

```
POLY-3 : advanced-options para
      Name of first phase : fcc
      Name of second phase : bcc
      Fast diffusion component : /C/ : c
      Fast diffusion component : /NONE/ :
```

```
POLY-3 : set-axis-variable 1 t 800 1200 20
```

```
POLY-3 : step para
```

と入力して計算を実行する。計算終了後、postモジュールへ移行し、

```
POST : set-diagram-axis x w (*, c)
POST : set-diagram-axis y t-c
POST : plot
```

で表示する。具体的には、温度を変化させながら式(1)~(3)を満足する α 、 γ 相のC量を求めて、それらをプロットしてPE境界を表示している。

次に、NPLE/PLE境界の計算方法について述べる。

NPLE/PLE境界の求め方は、図1a)のバルク組成Oを通る炭素のcomponent ray(4面体状態図の炭素の頂点からで、Fe, Mn およびSiの組成比が一定となる直線)が、 $\alpha / (\alpha + \gamma)$ 相境界と交わる点をaとし、aを一端とする平衡共役線その他端をそれぞれc、dとする。図1a)でcを通る炭素の等活量線は、3元系と異なり等活量面となるが、その面と炭素のcomponent rayが交わる点bがこの合金の当該温度におけるNPLE/PLE境界である。4元系ではNPLE/PLE境界も全体としては曲面であるが、図中斜線を施した面に相当する。

Thermo-CalcによるNPLE/PLE境界の計算はコマンドは準備されておらず、以下の手順で順次計算して各点を求めていく。ここではFe-C-Mn-0.5mass% Siの計算方法を示す。相はFCC, BCCをゲットしてPOLY-3モジュールに移行する。

```
POLY-3 : enter-symbol variables acc = ac (c) ;
      Cの活量をaccという変数で定義する
POLY-3 : set-condition t = 873 p = 1e5 b = 1 w (si) = 0.005
POLY-3 : set-condition w (bcc,mn) = 0.001
      計算するMnの質量分率を入力
POLY-3 : change-status fcc = fix 0
      FCC相が出現することを指示
POLY-3 : list-condition
POLY-3 : compute-equilibrium
POLY-3 : list-equilibrium, , ,
POLY-3 : evaluate acc
```

計算されたac(c) : 炭素の活量をaccという変

数に保存

```
POLY-3 : set-condition ac (c) = acc
```

上記で保存した値を計算条件に設定

```
POLY-3 : set-condition w (bcc,mn) = none w (fcc,mn)
      = 0.001
```

上記で固定したBCC相のMn質量分率を削除し代わりにFCC相のモル分率を同じ値にする

```
POLY-3 : change-status fcc = enter 0 fcc = fix を解除
```

```
POLY-3 : change-status bcc = dormant BCC相が出現しないように指示これで、等活量線とMn一定の交点bを求めることになる
```

```
POLY-3 : compute-equilibrium
```

```
POLY-3 : list-equilibrium
```

で計算結果を表示し交点の炭素量を読み取る。

計算が終了したら、W(bcc,mn)の値を変えて繰り返し計算を実行する。

この方法で求めたFe-C-Mn-0.5mass% Siの等温断面図上のNPLE/PLE境界を図2に示す。

3.3 DP鋼 α/γ 界面の炭素分析例¹⁵⁾

γ 域で溶体化後に二相域に冷却して保持したDP鋼板の分析例を紹介する。

用いた供試材は実験室で真空溶解した後熱延、冷延したFe-0.15C-2.0Si-1.5Mn (mass%) またはFe-0.15C-2.0Si-2.0Mn (mass%) の合金で、熱処理条件を図3に示す。950°Cで γ 単相にした後、二相域の750°Cまたは800°Cで15~1800s保持後水冷した試料のL断面を鏡面研磨し、CアナライザーにてC, Si, Mnの定量マッピング分析を実施した。

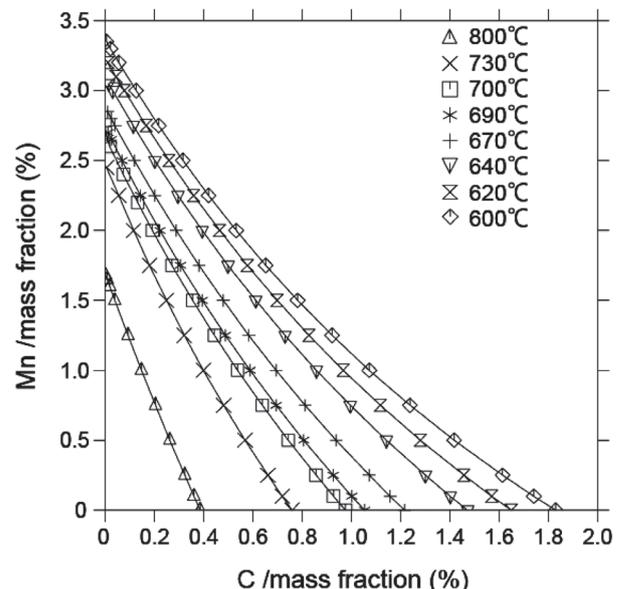


図2 Fe-C-Mn-0.5 (mass%) Si 4元系のNPLE/PLE変態温度マップ

Cアナライザー測定は、まずCの測定を実施し、加速電圧7 kV、照射電流 5×10^{-8} Aで行い、ビーム径は最小(Focused)とした。さらに、詳細は別報に委ねるがコンタミの蓄積しにくい測定条件¹⁶⁾で、Cの定量ライン分析または定量マッピング分析を実施した。今回用いた測定条件におけるCアナライザーのC分析の空間分解能は100nm以下であり、Cの定量方法は、Fe-C合金標準試料を用いた検量線法を用いた。次いで、同一視野のSi,Mnの測定を行った。Si,MnはK線を分析するためとS/N比の観点から加速電圧9kV、照射電流 1×10^{-7} Aに変更して測定した。

さらにCアナライザー測定箇所と同視野の組織観察を行うために、Cアナライザー測定後の試料を軽く研磨してからナイタール(3%)でエッチングし、FE-SEM(Carl Zeiss製Supra55VP)で観察した。観察には、組織の微細構造まで観察するために、加速電圧1kVでin-lens(物質強調)像を用いた。定量マッピング分析結果の1例を図4に示す。

次に α/γ 界面の炭素濃度を、Cアナライザーによる各試料のC定量マッピングデータを用いて、同時に測定された同一試料の複数界面の炭素濃度を読み取ることによって、それぞれの試料の相変態初期における炭素分配挙動が、局所平衡が支配的なのかパラ平衡が支配的なのかを考察した。相変態がNPLEで進行しているかPEで進行しているかはマトリクス

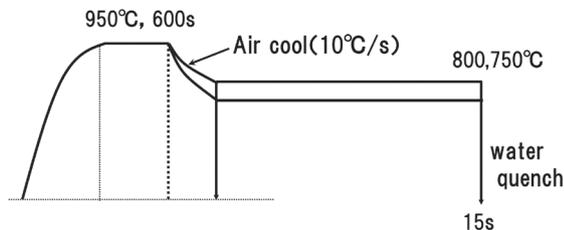


図3 溶体化した γ からの二相域における α 変態の熱処理条件

濃度の差はわずかなため、界面のピークの炭素濃度で判断するのがよいと考えられる。しかも、界面のC濃度は理論上結晶粒径によらないため、どの界面を計測してもよいので、Cアナライザーの空間分解能では多少荒いが、測定点数を増やすことで界面に濃化する炭素濃度の評価を試みた。そこで、各合金の750°C、15s保持後の試料、および2% Mn合金の800°C、15s保持後の試料を5視野以上定量マッピング測定を実施し、 α 相が生成している5~7か所の界面の切断面よりラインデータを読み取った。これら30か所以上のC濃度プロフィールより、界面におけるピークC濃度と、バルク(マトリクス)のC濃度を求めた。

図5に前述の方法でThermo-Calcを用いて計算した各合金のパラ平衡による α/γ 相境界および T_0 組成、NPLE/PLE遷移組成を併せて示す。これをみると、a)の1.5mass% Mn合金では800°C、750°Cともに15sという短時間焼鈍で、界面の一部はPEモードによる γ 相中のC濃度に達している。それに対して、b)の2.0mass% Mn合金では同じ15s保持後で

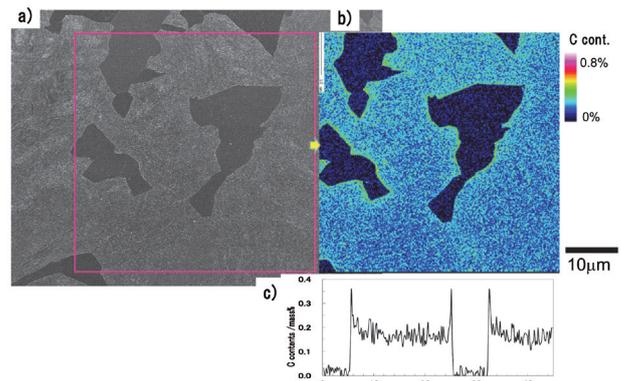


図4 750°C、15s保持したFe-0.15C-2.0Si-1.5Mn (mass%)合金のa) SEM像(加速電圧=1kV)、b) Cアナライザー炭素定量マッピングおよびc) 定量ライン分析結果

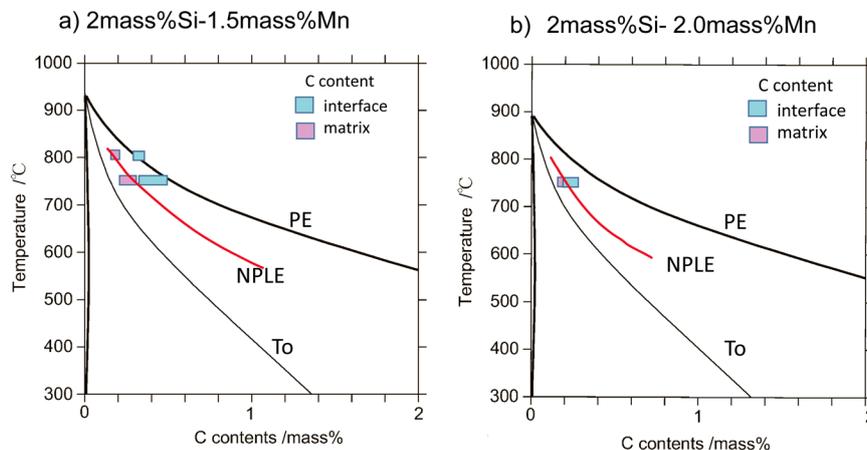


図5 Cアナライザーで測定した α/γ 界面の炭素濃度とThermo-Calcにより求めたNPLE/PLE境界、PE境界および T_0 組成の比較

NPLE濃度近傍である。

以上より、1.5mass% Mn合金では750°Cおよび800°Cの $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態において15sの変態初期ではPEモードで変態が進行するが、保持時間とともにNPLEモードに移行し、1800s保持するとNPLEモードで変態が進行するようになる。さらに、2.0mass% Mn合金では、750°C、15sからNPLEモードで変態が進行していることが明らかになった。鋼の相変態で初析フェライトの成長でNPLEモードよりも前の段階に存在すると考えられているPEモードでの成長が成分原子の濃度分析により確認された例は初めてであり、このような炭素分配挙動の詳細解析が今回開発したCアナライザーによる高精度のC分析により可能になった。

これらの事実は実機プロセスの二相域焼鈍工程においては重要であり、通常均熱時間が120s程度の短時間のCAL工程における焼鈍では、Mn添加量のわずかな違いにより $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態速度が変化してしまうことを意味する。変態速度はプロセス条件を決定する上で重要なポイントとなるため、Mn量の影響を把握しておくことが大事である。

4 CアナライザーによるDP鋼の炭素定量マッピング測定例

用いた試料は、Fe-0.125C-1.4Si-2.0Mn (mass%) 4元系のモデル鋼¹⁶⁾で、二相域である800°Cの二相域焼鈍時の保持時間による γ 相率および γ 相中のMn濃度の変化を図6に示す。図にはThermo-Calcにより求めた平衡の相分率および γ 相中Mn濃度を示すが、 γ 相率の方が速く平衡状態に達し、Mnの分配が遅れて平衡状態に達していることがわかる¹⁷⁾。

そこで、組織形成過程の元素分配を評価するために γ 相率はほぼ平衡分率に達しているものの γ 相(マルテンサイト相)へのMnの分配が平衡組成には達していない800°C、100s保

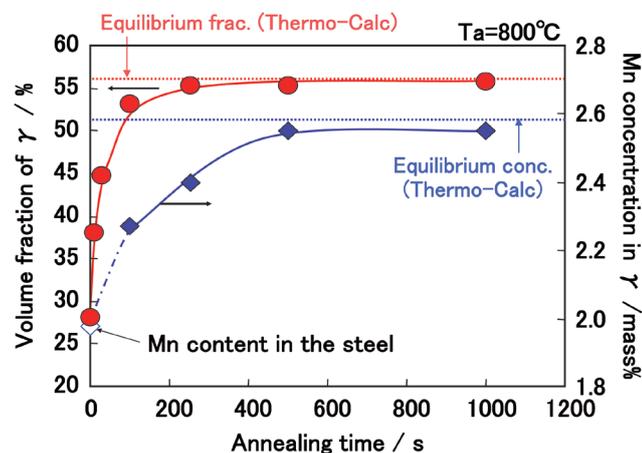


図6 800°C保持時間による γ 相率と γ 中Mn濃度の時間変化

持した試料(試料A)と、 γ 相率・Mn量ともに平衡組成に達している800°C、1000s保持したもの(試料B)の2鋼種を、Cアナライザーで測定した。

試料A, Bを用いてCアナライザーでSi, MnおよびCのマッピング測定および定量ライン分析を行った。図7, 8に、Cアナライザーによる8000倍のマッピング測定結果を示す。図には、Cアナライザー測定と同位置を低加速FE-SEMで観察した組織とマッピング位置の中央のC, Si, Mnライン分析結果も合わせて示す。

両図を比較すると、Cは800°C、100sにおいて既に分配しており、 α/γ 相ともほぼ均一に分布している。 α/γ 相境界はC分布と一致していることがわかる。それに対して、Si, Mnは100sではSi, Mnともに分布が不明瞭で、特に α 相中心部分のMn濃度が高く、100sよりも1000sの方が分配が進行していることが明瞭に観察されている。

これらの試料の定量ライン分析とDICTRA計算結果の比較を図9に示す。高倍で測定したCアナライザーの定量ライ

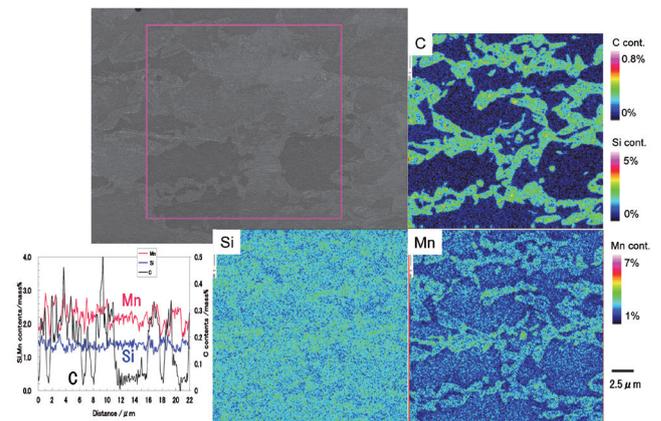


図7 800°C、100s保持した試料のCアナライザーによるC, Si, Mn定量マッピング測定結果

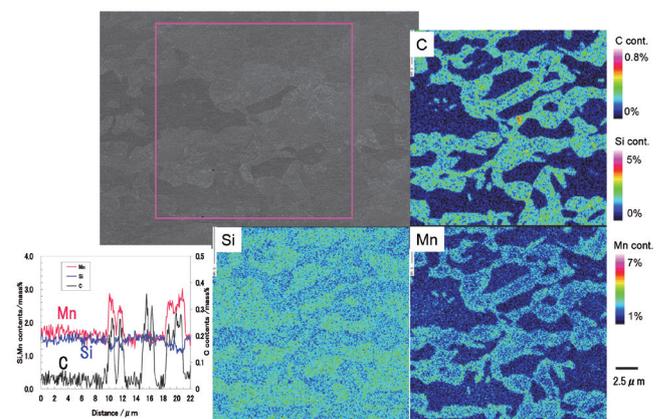


図8 800°C、1000s保持した試料のCアナライザーによるC, Si, Mn定量マッピング測定結果

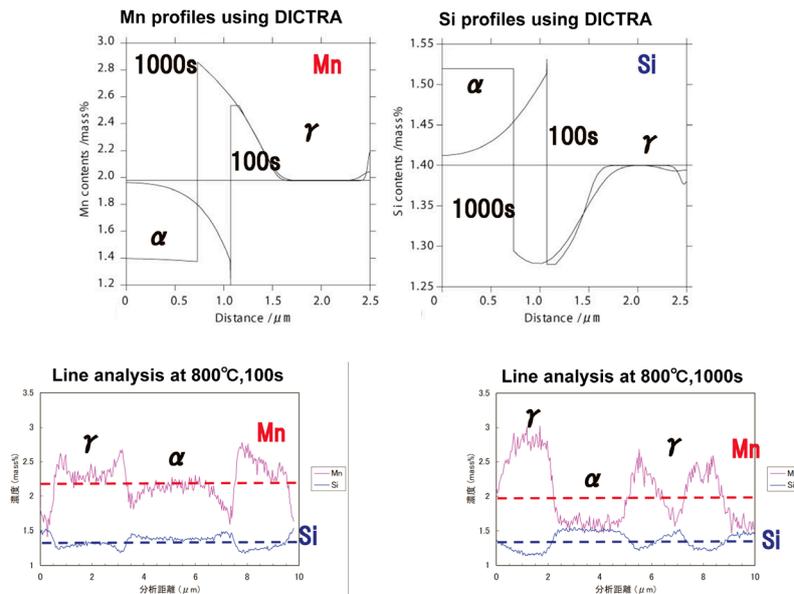


図9 800°Cで100s, 1000s保持した試料のSi,Mn定量ライン分析結果とDICTRAとの比較

ン分析結果も合わせて示すが、Si,Mnの元素分布はよく一致している。

5 おわりに

FE-EPMA測定時のコンタミを抑制することで0.01%以下の測定精度で微小領域の炭素分析を可能にしたCアナライザーを開発し、二相域焼鈍時の相変態初期における炭素分配挙動を可視化した。それに伴い、相変態挙動解析で活用するNPLE/PLEやPE境界、 T_0 組成のThermo-Calcの計算方法を紹介し、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の界面のC分析値との比較や $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態のC,Si,Mn分配挙動のDICTRAとの比較について述べた。

二相域焼鈍を活用する鋼板開発において、炭素の分配挙動を知ることは重要であるが、今後は複雑なケースも含めて、理論と実験との比較を行っていきたいと考えている。

参考文献

- 1) W.Cao, J.Shi, C.Wang, L.Xu, M.Wang and H.Dong : Proc. Int. conf. on Advanced Steels 2010, ICAS20109, China Metallurgical Industry Press, Beijing, (2010), 196.
- 2) K.Sugimoto : Mater. Sci. Technol., 25 (2009), 1108.
- 3) B.C.De Cooman and J.G.Speer : Steel Res. Int., 77 (2006), 634.
- 4) A.Z.Hanzaki, P.D.Hodgson and S.Yue : ISIJ Int., 35 (1995), 79.
- 5) J.Kobayashi, S.Song and K.Sugimoto : ISIJ Int., 52 (2012), 1124.
- 6) J.Kobayashi, D.V.Pharm and K.Sugimoto : Steel Res.

- Int., Special Edition : Metal Forming 2012, (2012), 883.
- 7) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds : Metall.Trans. A, 10 (1979), 895.
- 8) H.K.D.H.Bhadeshia : Proc. R. Soc. A, 466 (2019), 3.
- 9) F.G.Caballero, M.J.Santofimia, C.García-Mateo, J.Chao and C.García de Andrés : Material & Design, 30 (2009), 2077.
- 10) J.G.Speer, E.De Moor, K.O.Findley, D.K.Matlock, B.C.De Cooman and D.V.Edmones : Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011), 3591.
- 11) 榎本正人 : ふえらむ, 24 (2019) 4, 204.
- 12) Z.-Q.Liu, G.Miyamoto, Z.-G.Yang and T.Furuhara : Acta Mater., 61 (2013), 3120.
- 13) P.T.Pinard, A.Schweddt, A.Ramazani, U.Prahl and S.Richter : Microsc. Microanal., 19 (2013), 996.
- 14) T.Yamashita, Y.Tanaka, M.Nagoshi and K.Ishida : Sci. Rep., 6 (2016), Article No. 29825, DOI : 10.1038/srep29825.
- 15) 山下孝子, 榎本正人, 田中裕二, 松田広志, 名越正泰 : 鉄と鋼, 103 (2017), 622.
- 16) Y.Tanaka, T.Yamashita and M.Nagoshi : Microscopy, 66 (2017), 68, DOI : 10.1093/jmicro/dfw102.
- 17) Y.Toji, T.Yamashita, K.Nakajima, K.Okuda, H.Matsuda, K.Hasegawa and K.Seto : ISIJ Int., 51 (2011), 818.

(2018年12月25日受付)