

連携記事

Q&Pプロセスにおける基礎原理の究明およびさらなる鋼の特性改善を目指した取り組み

Efforts Aimed at Investigating the Basic Principles of Q&P Process and Further Improving the Properties of Steels

土山聡宏

九州大学
大学院工学研究院
教授
Toshihiro Tsuchiyama

1 はじめに

Q & P (quenching and partitioning) プロセスとは、2003年にSpeerらによって発表された論文“Carbon partitioning into austenite after martensite transformation”¹⁾によって初めて提案された鋼の熱処理法である。低炭素-低合金鋼を焼入れする際に、一部の未変態オーステナイト（以後、未変態 γ ）が残る温度で焼入れを停止し、その後適切な温度で保持することで部分変態させたマルテンサイト中の固溶炭素を未変態 γ 部へ分配させて安定化し、残留オーステナイト（以後、残留 γ ）量を増大させるという考え方がQ & Pプロセスの骨子になっている（Fig.1）。通常のベイナイト変態を利用した低合金TRIP鋼とは異なり、基地がマルテンサイトとなることから、より高強度側の特性を狙うことが可能であり、自動車用の高強度薄鋼板の中でも第3世代先進高強度鋼：3rd Generation Advanced High Strength Steel (AHSS)として、中Mn鋼と並んで注目される材料となった。その後、

Speerらの研究グループをはじめ、多くの研究者らによって、原理¹⁻⁵⁾、プロセス⁵⁻¹⁰⁾、組織¹¹⁻¹⁷⁾、特性¹⁸⁻²⁴⁾、相変態モデリング²⁵⁻²⁹⁾などに関する様々な観点から調査がなされ、高強度鋼の一つのカテゴリーとして広く認知されることになった。本稿でそれら全ての研究の流れを網羅することはできないが、Q & Pプロセスにおける形成組織や特性に関する基礎となる考え方と、いくつかの最近の研究を紹介する。そして、今後の方向性について著者の考えを述べたい。

2 Q&Pプロセスの基本的な考え方

2.1 CPEとCCE

Speerら¹⁾がQ&Pプロセスを初めて紹介した際に、その原理として提案した考え方がconstrained paraequilibrium (CPE)であり、部分変態したマルテンサイトと未変態 γ 間の炭素の平衡関係を与える考え方である。分配処理 (partitioning) が行われる温度は、通常400℃以下の低温であることから、

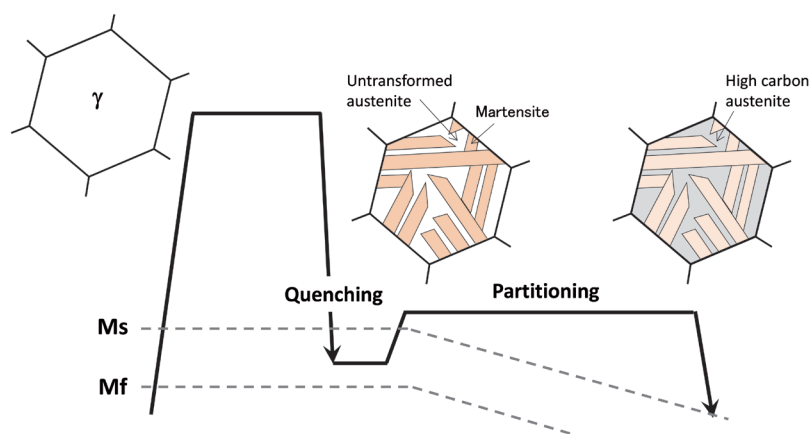


Fig.1 Schematic illustration showing Q&P process.

FeやCrの拡散が一切生じない、すなわち (I) (マルテンサイト/オーステナイト) 界面が移動を生じないことが前提となる。これがconstrainedの意味である。その上で (II) 両相間でCの活量が等しい、(III) Cの物質収支が成立する、という3つの関係を残留 γ 中の炭素量の関数として定式化し、それらを解くことで残留 γ 中の炭素濃度が与えられることになる。置換型合金元素の拡散を考えず、炭素の平衡のみを考える点がパラ平衡の考え方に類似していることから、paraequilibriumとの語を定義しようとしたのである。ところが後にHillertとÅgren^{30,31)}によって、「CPEと言う語はパラ平衡の本質を混乱させる恐れがある。constrainedを動かない異相界面と理解するのであれば、constrained carbon equilibrium (CCE) と呼ぶのがよいのではないか」との提案があり、現在ではCCEとの呼称が一般的となっている。

CCE条件下においては鋼材中のほとんど全ての炭素が未変態 γ 側へ分配すると考えて良い。したがって、焼入れを停止する温度が決まれば、未変態 γ の体積率が決まり、その炭素濃度も決まる。Ms点と炭素濃度の関係はわかっているのので、その未変態 γ が室温まで冷却されたときのマルテンサイト変態率もわかる。その考えに基づけば、Fig.2に示すように、最大の残留 γ を形成させるための最適な焼入れ停止温度を決めることが可能である。ただし、CCE条件下では未変態 γ への著しい炭素濃化が生じるため、鋼中の炭素含有量や初期マルテンサイト変態率によっては、予想される残留 γ 中の炭素濃度が数%程度の高い値にまで上昇する点には注意すべきである。

2.2 分配処理時に進行する等温変態 (ベイナイト変態)

上記のように、Q&Pプロセスでは (マルテンサイト/オーステナイト) 界面が移動を生じないことが前提となっている

が、それが生じてしまうとCCE条件がもはや成立しないという問題が生じる。実際に多くの研究例で分配処理時に界面移動が生じていることが確認されており^{11,27,28)}、今では分配処理時に、たとえそれがMs点以下の温度であっても、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が進行することは周知の事実となっている。つまり、CCE条件は成立していないと考えるのが一般的となっている。そのため、Q&Pプロセスは低合金TRIP鋼におけるオーステンパと何が違うのか？ベイナイト変態に伴う炭素のオーステナイトへの排出と同じではないか？という疑問が生じることになるが、著者ら^{32,33)}は分配処理時にほとんど等温変態を生じないマルテンサイト系ステンレス鋼 (Fe-12% Cr-0.1% C合金) を用いて、等温変態がなくても未変態 γ への炭素濃化が生じることを証明した。また、Mf点が室温以下の高炭素鋼を用いたTojiら^{2,3)}の実験結果 (後述) においても未変態 γ の分解が生じない条件下で固溶炭素の未変態 γ への濃化が生じていることが示されている。したがって、低合金鋼におけるQ&Pプロセスにおいては、CCEで説明される焼入れマルテンサイトから未変態 γ への炭素分配と等温変態に伴う未変態 γ への炭素吐き出しが同時に進行していると考えるべきであろう。

2.3 分配処理時に生じる炭化物析出とCCE θ

以上の議論により、異相界面の移動が生じない場合はCCE条件に近づくとも思われるが、それを阻害するもう一つ要因が焼入れマルテンサイト中での炭化物の析出である。分配処理に伴い焼入れマルテンサイトが焼戻され、セメンタイトなどの炭化物が析出する可能性がある。その場合、炭素の平衡関係についてはCCEで想定していたマルテンサイト/オーステナイトの二相間ではなく、炭化物も含めた三相間で考えることが必要となる。Tojiら^{2,3)}は、Fig.3に示されるように、マルテンサイト

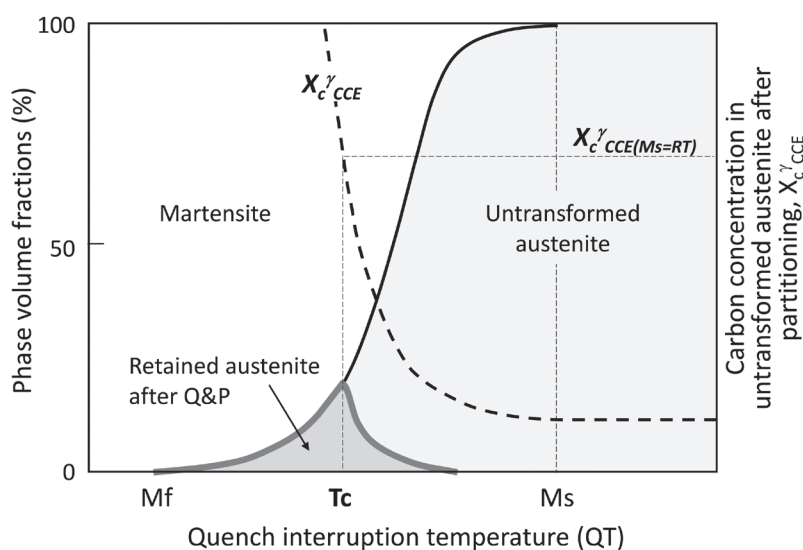


Fig.2 Changes in phase volume fraction and carbon concentration in untransformed austenite as a function of quench interruption temperature under CCE condition.

中にセメンタイト (θ) が析出している状態 (未変態 γ 中の炭素は全て固溶) を考え、CCEに以下の条件を組み込むことで3相間の炭素平衡を考慮した「CCE θ 条件」を提案した。

$$3\mu_{Fe_{CCE\theta}}^{\alpha} + \mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha} = G(Fe_3C) \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha} = \mu_{C_{CCE\theta}}^{\gamma} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\mu_{Fe_{CCE\theta}}^{\alpha}$ はCCE θ 条件下でのフェライト中Fe原子の化学ポテンシャル、 $\mu_{C_{CCE\theta}}^{\alpha}$ と $\mu_{C_{CCE\theta}}^{\gamma}$ はそれぞれフェライト中およびオーステナイト中の炭素原子の化学ポテンシャルを示している。その結果、CCE条件の場合に予想された未変態 γ への非現実的な著しい炭素濃化が生じることなく、マルテンサイト変態率にほとんど依存しない合理的な炭素濃度の計算結果が得られることが示されている。

2.4 Q&Pプロセスにより得られる鋼の機械的性質の特徴

Q & Pプロセスにより残留 γ 量を増大させた鋼では、TRIP効果が発現することにより、高い強度を有しながらも優れた延性が発現する。Fig.4⁵⁾ は、Speerらによって研究初期に報告されたデータではあるが、様々な鋼種における引張強さと伸びの関係がまとめてある。Q&Pプロセスにより製造された鋼 (以後、Q&P鋼) はオーステンパで製造される低合金TRIP鋼よりも高強度側、マルテンサイト鋼よりも高延性側に位置付けられている。さらに最近では組成や処理条件の改良がなされ、1.7 GPaの引張強さを有し、かつ10%を超える伸びを有する材料も報告されている¹⁸⁾。このようなQ&P鋼の優れた強度や加工硬化性を理解するには、TRIP効果のみならず、マルテンサイトの下部組織、転位密度、炭化物の分散状態、溶質元素

の種類と濃度に加え、残留 γ の体積率、形態と分布、安定度などの様々な組織因子の影響を理解することが重要である。

一方、引張特性以外にもQ&P鋼の優れた性質は種々報告されている。例えば、Q&P鋼の均一な組織と高い降伏比に起因する優れた穴広げ性^{21,22)} や、DP鋼に比べて小さなスプリングバックが報告^{21,22)} されている。また薄鋼板以外の分野でも、ラインパイプ用鋼においてはQ&Pプロセスを用いることでその他の熱処理に比べて幅広い強度-靱性バランスを提供できるとの報告²³⁾ や、転がり軸受における転がり疲労特性が改善されるとの報告²⁴⁾ もある。上記のいずれの特性改善においても、マルテンサイトの高い強度と残留 γ によるTRIP効果 (加工誘起マルテンサイト変態と表現すべきかもしれない) によってもたらされる特徴であると考えられ、さらなる特性向上を目指すにはQ & Pに関する継続的な研究が必要であることは言うまでもない。

3 Q&Pプロセスに関する最近の研究

3.1 ベイナイト変態を考慮したQ&Pモデリング

上記2. 2で述べたように、多くのQ&Pプロセスの場合、分配処理時にベイナイト変態が進行して相比が変化するため、CCE条件を用いて残留 γ 中の炭素濃度の予測を行うことができない。すなわちTRIP効果の挙動と直結する残留 γ の安定度の予測を行うことができない。そこで最近では、Q&P鋼における組織形成を正確に表現するため、マルテンサイトからオーステナイトへの炭素分配とベイナイト変態を組み合わせた速度論に関する研究²⁵⁻²⁹⁾ が注目されている。例えば、Nishikawaら²⁶⁾ は、Fe-0.25% Cおよび0.8% C合金について、

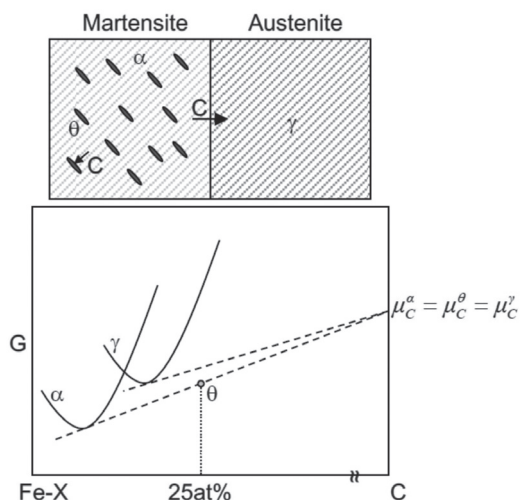


Fig.3 Schematic illustration showing the modified CCE model (CCE θ) proposed by Toji et al. α : ferrite, γ : austenite, θ : cementite, C: carbon, Fe: iron, X: substitutional elements, μ_C^{α} , μ_C^{γ} , μ_C^{θ} : carbon potential in ferrite, austenite, cementite, respectively³⁾.

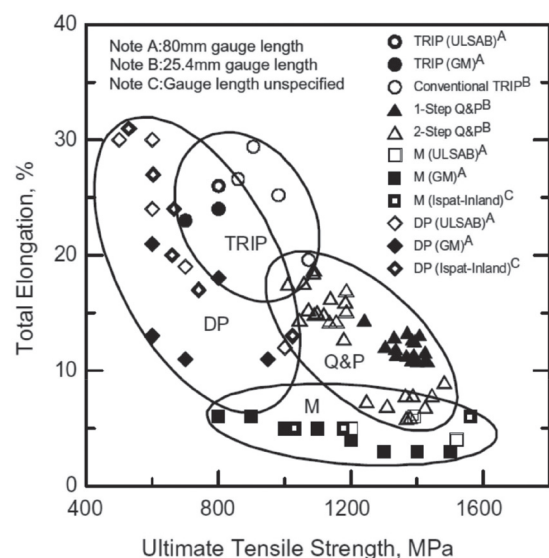


Fig.4 Total elongation vs. ultimate tensile strength for TRIP, dual-phase (DP), martensitic (M), and Q&P sheet steel products⁵⁾. With permission of Elsevier.

オーステナイト中炭素の拡散係数の濃度依存性を考慮したモデルを構築し、ベイナイト変態はマルテンサイト中の炭素濃度の低下にはほとんど影響を与えないが、オーステナイトへの炭素濃化を著しく促進させることを定量的に示している。また Dai ら²⁹⁾ は、さらにマルテンサイト中の転位に炭素がトラップされる効果、ならびにマルテンサイト中での遷移炭化物の核生成・成長の効果も考慮した分配挙動、すなわち不完全炭素分配 (incomplete carbon partitioning) について議論し、それに伴う残留 γ の安定化および変態挙動について精緻な検討を行っている。その際、合金元素の影響については、(マルテンサイト/オーステナイト) 界面での局所平衡理論 (QP-LE model)²⁷⁾ が応用されている。その結果、各種低合金鋼において報告されている Q&P に伴う複雑な組織形成挙動がうまく説明されるとしている。

3.2 先端解析手法によるナノスケール組織評価

3次元アトムプローブ (3DAP) が Q&P 鋼の組織観察に適用されるようになり、分配処理された鋼中でのナノスケールでの炭素の分配、偏析、析出挙動が明らかになってきた^{2,3,15,16)}。前章で述べた Toji らの論文^{2,3)} では、400℃で300 s 分配処理した Fe-0.59% C-2.0Si-2.9% Mn 合金における (マルテンサイト/オーステナイト) 界面近傍での炭素および Mn の原子マップが示され、分配処理時間の経過と共に生じる残留 γ への炭素の濃化挙動が定量的に示されている。また、同じく 400℃で300 s 分配処理した Fe-1.5% Cr-1.5% Mn-1.3% Si-0.2% C 合金に 3DAP が適用された Pierce の論文¹⁵⁾ では、3 at% の iso-surface によって厚さ 10 nm 程度の板状の炭素濃化領域が確認されており、その内部の炭素濃度分布は不均一で、最大炭素濃度が約 20 at% であることが示されている。また TEM 観察を併用した結果、それが η 炭化物であることを結論づけている。さらに Pierce らは、同試料に対してメスバウアー分光法 (Mössbauer effect spectroscopy) を適用し、分配処理時間の経過に伴う炭化物量 (炭化物中の鉄の総量) およびそれに対応する炭素量の変化を明らかにしている。また同研究グループの別の報告¹⁴⁾ では、やはりメスバウアー分光法により、分配処理された Fe-0.38% C-1.54% Mn-1.48% Si 合金における η 炭化物、残留 γ 、マルテンサイト基地を構成する炭素量比の時間変化が示されている。このように、3DAP、TEM、メスバウアー分光法の複合利用は、従来定性的であった Q & P プロセスに伴う鋼の組織変化をより定量的に評価できる有力な手法になり得ると期待される。

3.3 Q&P プロセスを利用した鋼のさらなる特性改善の可能性

オリジナルの Q&P プロセスに対して、プロセスの改良や対象材料の拡大などによって新しい研究分野の発展も見られ

る。例えば、Hsu⁷⁾ は Q&P の後に Tempering を加えた QPT プロセスを提案している。通常は残留 γ への炭素分配と競合する炭化物の析出は、残留 γ の安定度を低下させる避けるべき反応であると考えられるのだが、Nb などのマイクロアロイ添加により基地を析出強化させようとする考え方がある。最近、低温処理を複合させる熱処理法 (QPCT)⁸⁾ の有効性も指摘されている。一方、対象材料に Mn や Cr などの合金元素を添加することで Mf 点を室温付近まで低下させることにより焼入れ中断を不要とした手法^{9,10)} や、さらに室温への焼入れで準安定オーステナイトとなる成分に調整し、その後の加工によって加工 γ + 加工誘起マルテンサイトとしたのちに分配処理を行う Deformed and Partitioned (D&P) steel³⁴⁾ や Rolling and Partitioning (R&P) method³⁵⁾ も提案されている。Huang ら³⁴⁾ は、Fe-10% Mn-0.47% C-2% Al-0.7% V 合金に対して D&P プロセスを適用することで、高い転位密度を有するマルテンサイト基地、超微細なラメラ状オーステナイト、ナノサイズのバナジウム炭化物などの特徴を有した組織が形成され、条件によっては 2 GPa を超える降伏強度と 15% を超える伸びが得られることを報告している。その他の特殊な Q&P プロセスの適用例として、原子炉用の耐熱合金³⁶⁾ やダクタイル鋳鉄³⁷⁾ への応用研究、また Q&P 鋼を基地組織とした金属基複合材料³⁸⁾ に関する研究例なども報告されている。それ以外にも、強度-延性・韌性バランスの改善が必要とされる鋼種に対しては、今後さらに広範囲の分野へ Q&P プロセスの利用が広がっていくと予想される。

4 おわりに

本稿では Q&P プロセスに関する基礎研究および応用研究を紹介し、その鉄鋼材料への適用の高い可能性について概説した。ただし、本プロセスを工業製品に適用しようとする際、大きな問題になるのが温度制御の難しさであると思われる。とくに大型の鋼材を焼入れる際に冷却速度や冷却停止温度を正確に制御することは至難の業であろう。鋼材中での温度の不均一性も問題になるかもしれない。したがって冷却技術の開発、すなわち、沸騰伝熱現象をはじめとした熱制御科学³⁹⁾ の発展も不可欠であると考えられる。さらに、理想的な冷却ができない場合の組織予測も必要になると考えられる。Speer らのグループでは、厚板の連続冷却時の組織制御を可能にするため、冷却過程での熱処理の効果を数学的処理によって加算することで最終組織を予測する試みを行っている⁴⁰⁾。このように Q&P 鋼を実用鋼として適用していくためには、実験室的な熱処理によってより優れた特性を追求すると同時に、実ラインを意識し、総合的な視野から研究開発を進めていくことが不可欠であると思われる。

参考文献

- 1) J.Speer, D.K.Matlock, B.C.De Cooman and J.G.Schroth : *Acta Mater.*, 51 (2003), 2611.
- 2) Y.Toji, G.Miyamoto and D.Raabe : *Acta Mater.*, 86 (2015), 137.
- 3) Y.Toji, H.Matsuda, G.Miyamoto, M.Herbig, P.-Pa Choi and D.Raabe: *Proc. Int. Symp., Steel Science (ISSS 2017)*, Kyoto, (2017), 19.
- 4) A.Behera and G.B.Olson : *Scr. Mater.*, 147 (2018), 6.
- 5) J.G.Speer, D.V.Edmonds, F.C.Rizzo and D.K.Matlock : *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, 8 (2004), 219.
- 6) R.A.Stewart, J.G.Speer, B.G.Thomas, E.De Moor and A.J.Clark : *Metall. Mater. Trans. A*, 50 (2019), 4701.
- 7) T.Y.Hsu, X.J.Jin and Y.H.Rong : *J. Alloys Compd.*, 577S (2013), S568.
- 8) K.Wang, K.Gu, J.Miao, Z.Weng, J.Wang, Z.Tan and B.Bai : *Mater. Sci. Eng. A*, 743 (2019), 259.
- 9) B.C.De Cooman, S.J.Lee, S.Shin, E.J.Seo and J.G.Speer : *Metall. Mater. Trans. A*, 48 (2017), 39.
- 10) L.Yuan, D.Ponge, J.Wittig, P.Choi, J.A.Jiménez and D.Raabe : *Acta Mater.*, 60 (2012), 2790.
- 11) N.Zhong, X.Wang, Y.Rong and L.Wang : *J. Mater. Sci. Technol.*, 22 (2006), 751.
- 12) G.A.Thomas, F.Danoix, J.G.Speer, S.W.Thompson and F.Cuvilly : *ISIJ Int.*, 54 (2014), 2900.
- 13) K.S.Choi, Z.Zhu, X.Sun, E.De Moor, M.D.Taylor, J.G.Speer and D.K.Matlock : *Scr. Mater.*, 104 (2015), 79.
- 14) D.T.Pierce, D.R.Coughlin, D.L.Williamson, J.Kähkönen, A.J.Clark, K.D.Clark, J.G.Speer and E.De Moor : *Scr. Mater.*, 121 (2016), 5.
- 15) D.T.Pierce, D.R.Coughlin, K.D.Clark, E.De Moor, J.Poplawsky, D.L.Williamson, B.Mazumder, J.G.Speer, A.Hood and A.J.Clark : *Acta Mater.*, 151 (2018), 454.
- 16) Y.Toji, H.Matsuda, M.Herbig, P.-Pa Choi and D.Raabe : *Acta Mater.*, 65 (2014), 215.
- 17) T.Tsuchiyama, Y.Amano, S.Uranaka and T.Masumura : *ISIJ Int.*, 61 (2021), 537.
- 18) E.De Moor, J.G.Speer, D.K.Matlock, J.-H.Kwak and S.-B.Lee : *ISIJ Int.*, 51 (2011), 137.
- 19) X.Tan, D.Ponge, W.Lu, Y.Xu, X.Yang, X.Rao, D.Wu and D.Raabe : *Acta Mater.*, 165 (2019), 561.
- 20) J.Kähkönen, D.T.Pierce, J.G.Speer, E.De Moor, G.A.Thomas, D.Coughlin, K.Clark and A.Clark : *JOM*, 68 (2016), 210.
- 21) L.Wang and J.G.Speer : *ASM Handbook, Vol. 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, ed. by J.Dossett and G.E.Totten, ASM Int., Materials Park, OH, (2013), 317.
- 22) J.G.Speer, D.K.Matlock, L.Wang and D.V.Edmonds : *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, Amsterdam, (2014), 217.
- 23) S.C.Hong, J.C.Ahn, S.Y.Nam, S.J.Kim, H.C.Yang, J.G.Speer and D.K.Matlock : *Met. Mater. Int.*, 13 (2007), 439.
- 24) K.-H.Kim, J.-S.Lee and D.-L.Lee : *Mater. Sci. Forum*, 706-709 (2012), 2152.
- 25) M.J.Santofimia, J.G.Speer, A.J.Clark, L.Zhao and J.Sietsma : *Acta Mater.*, 57 (2009), 4548.
- 26) A.S.Nishikawa, M.J.Santofimia, J.Sietsma and H.Goldstein : *Acta Mater.*, 142 (2018), 142.
- 27) Z.Dai, R.Ding, Z.Yang, C.Zhang and H.Chen : *Acta Mater.*, 144 (2018), 666.
- 28) Y.Li, S.Chen, C.Wang, D.S.Martin and W.Xu : *Acta Mater.*, 188 (2020), 528.
- 29) Z.Dai, Z.Yang, C.Zhang and H.Chen : *Acta Mater.*, 200 (2020), 597.
- 30) M.Hillert and J.Ågren : *Scr. Mater.*, 50 (2004), 697.
- 31) M.Hillert and J.Ågren : *Scr. Mater.*, 52 (2005), 87.
- 32) T.Tsuchiyama, J.Tobata, T.Tao, N.Nakada and S.Takaki : *Mater. Sci. Eng. A*, 532 (2012), 585.
- 33) J.Tobata, K.L.Ngo-Huynh, N.Nakada, T.Tsuchiyama and S.Takaki : *ISIJ Int.*, 52 (2012), 1377.
- 34) B.B.He, B.Hu, H.W.Yen, G.J.Cheng, Z.K.Wang, H.W.Luo and M.X.Huang : *Science*, aao0177 (2017)
- 35) Y.Hosoya, Y.Matsumura, Y.Tomota, Y.Onuki and S.Harjo : *ISIJ Int.*, 60 (2020), 2097.
- 36) H.He, H.Wang, K.He, X.Liang and X.Huang : *Mater. Sci. Eng. A*, 800 (2021), 140364.
- 37) A.S.Nishikawa, G.Miyamoto, T.Furuhara and A.P.Tschipschin : *Acta Mater.*, 179 (2019), 1.
- 38) M.Radajewski, S.Decker, M.Wendler and L.Krüger : *Mater. Sci. Eng. A*, 799 (2021), 140277.
- 39) <https://www.nedo.go.jp/content/100904010.pdf>
- 40) R.A.Stewart, J.G.Speer, B.G.Thomas, E.De Moor and A.J.Clark : *Metall. Mater. Trans. A*, 50 (2019), 4701.

(2021年5月28日受付)