

超高強度ベイナイト鋼

Ultra-High-Strength Bainitic Steels

髙橋 学 ^{九州大学} 大学院総合理工学研究院 Manabu Takahashi 教授

し緒言

輸送機器や建設分野等を含め我々の生活の中で広く利用 されている鉄鋼材料の魅力は、なんといってもその強度であ ろう。近年高強度化の進展著しい自動車分野を見てみると、 1GPaを超える強度の鋼材を適用した例も報告されている¹⁾。 このような高強度鋼材適用の大きなモーティベーションは自 動車の衝突安全性の向上と燃費向上のための自動車車体軽量 化と言う一般的に相反する要求への対応である。他の構造用 実用材料に比べて高比重である鋼材を適用しつつ車体の軽量 化を図るためには、最適な部品断面、形状や結合部の最適設 計や工夫が必要である。高強度化による鋼板薄手化の為には 部品の剛性や衝突時のエネルギー吸収能確保のために、一層 の形状最適化を要求すると同時に、成形性の劣化を補う成形 加工技術の開発も必要となってくる²⁾。自動車部品の形状自 由度を増すために、自動車用高強度鋼板では鋼板のプレス成 形性向上が大きな期待と考えられる場合が多い。高強度鋼板 では深絞り成形性を支配すると言われる塑性異方性 (r値)の 向上が困難であることから、一般的には延性の向上こそがプ レス成形性向上につながると説明される。実際に高強度鋼板 を自動車部品に適用する際には、プレス成形性以外にも溶接 性や耐食性、耐久性、高速変形特性等、様々な要求特性を満 足しなければならないが、プレス成形性においても、延性以 外に伸びフランジ成形性や曲げ性等も重要となり、強度一延 性バランスのみでは自動車用鋼板の評価はできないことにも 注意すべきであろう²⁾。また、延性(ここでは塑性変形能の意 味) はプレス加工時だけではなく、衝突時のエネルギー吸収 能にも直結することから、衝突安全用部品に適用される鋼板 に要求される重要な特性でもある。衝突時の塑性変形能の支 配因子については今後一層の研究が必要だと考えるが、プレ ス成型後にも塑性変形能が残存していることは衝突時のエネ ルギー吸収に対しても重要であると考えられる。

鋼材には4つの強化機構があり、適切な元素添加と加工熱 処理技術を駆使して高強度化が検討されてきた³⁾。ミクロ組 織では、最も強度の高いマルテンサイトの有効利用や冷間加 工による高強度化が可能なパーライト組織等が集中的に研究 されてきた中で、高強度化と共にセメンタイト等の炭化物析 出量が増大して靭性や延性を劣化させるベイナイト組織は主 に1GPa以下の中程度の強度レベルの鋼材への適用が多かっ た様である。本解説では、ベイナイト変態の特徴を最大限に 利用することによって極めて高い強度と良好な延・脆性を有 する鋼材、"nanocrystalline bainite"鋼について概説したい。

(2) ベイナイト変態

ベイナイト組織を制御して高強度でかつ延・靭性に優 れた鋼材とするためには、まずベイナイト変態の特徴を理 解することが重要である。ベイナイト変態は、その変態機 構や分類について多くの提案、議論がなされてきたが、本 解説ではBhadeshia ら⁴⁾の議論をベースに、本題である nanocrystalline bainiteの特徴を理解する。Bhadeshiaら^{4,5)} の報告のように、ベイナイト変態の本質はベイニティック フェライトの生成であり、鉄炭化物(鉄炭化物には色々な原 子比が存在するが、単純化の為に以降はセメンタイトと称す る)の生成はあくまでも2次的な反応と考えられる。従って、 ベイナイト変態の機構そのものにはセメンタイト生成の有無 は無関係である。ベイナイト変態は無拡散のせん断型変態⁶⁾ であり、無拡散で生成したベイニティックフェライト中の過 飽和炭素はフェライト生成後に周囲の未変態オーステナイト に拡散する。未変態オーステナイト中の炭素濃度がAcm以上 になり、セメンタイト生成に十分な時間がある場合には、未 変態オーステナイトからセメンタイトが析出し、未変態オー

ステナイト中の炭素濃度を低下させる。ベイニティックフェ ライト生成速度はオーステナイト中の炭素濃度に依存するこ とから、この場合にはベイナイト変態挙動がオーステナイト 中でのセメンタイト析出に影響を受けることになる。これは あくまでも2次反応としてのセメンタイト析出の影響を受け るだけで、ベイナイト変態の機構そのものが変化するもので はない。低温側ではベイニティックフェライトからオーステ ナイトへの炭素拡散が炭素過飽和フェライト中でのセメンタ イト析出と競合し、固溶炭素がすべて周囲のオーステナイト へ拡散する前にベイニティックフェライト中にセメンタイト として析出する場合がある⁷⁰。これを古典的には下部ベイナ イト、フェライト粒内に鉄炭化物析出が無い場合を上部ベイ ナイトと呼ぶ。

ベイニティックフェライトの生成とセメンタイトの生成を 時間的に完全に分離することができれば、ベイナイト変態挙 動にセメンタイト析出の影響はなくなる。このためにはセメ ンタイト析出を大きく遅らせる必要があり、添加元素として Si⁸⁾やAl⁹⁾, Cu¹⁰⁾, P¹¹⁾などの効果が報告されている。特にSi は古くからセメンタイト析出を遅らせる添加元素として知ら れており、セメンタイト中にほとんどSiの固溶限が無いこと がその理由であると理解されている。その機構としては、セ メンタイトの成長速度がSiの拡散に律速されて非常に遅く なるか、もしくはSiが長距離拡散できない状態(パラ平衡) でのセメンタイト析出の駆動力が著しく低下することに起因 している。このように、セメンタイト析出を大きく遅滞させ た場合、ベイナイト変態は未変態オーステナイト中の炭素濃 度がT₀線(同一成分のオーステナイトとフェライトが同一の 自由エネルギーを持つ点の集合体) もしくは、ベイナイト変 態に伴う変態ひずみエネルギーを考慮したT₀'線に達した時 点で停止する⁴⁾。鋼の化学成分と反応温度が決まれば、この ベイナイトの不完全変態によって、炭素をほとんど固溶して いないベイニティックフェライトの最大生成可能量が決ま る。T。線は状態図のA。変態温度同様炭素濃度に対して負の 傾きを持っているために、同一成分のベイニティックフェラ イト生成量は低温程多い。また、Ta線が高炭素側にシフトす れば、この生成量を増加させることができるが、AlおよびCo 以外の元素は全て逆にT₀線を低炭素側に移動させる。Fig.1 にはT₀'線 (変態に伴うひずみエネルギーとして400J/mol を採用し、www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/map/mapmain. htmlに公開されているプログラムを用いて計算した) に 及ぼす主な添加元素の影響を示した。添加元素としては Mn,Ni,Co,Alを選択し、各々1mass%添加した際のT₀'線を比 較している。Niの効果はMnに比べると小さく、CoやAl添 加でT₀'線が高炭素側にシフトしていることがわかる。

Nanocrystalline bainiteの特徴の一つは細粒化である。ベ

イナイトを構成する最小単位である subunit はラス状や板状 を呈し、ラスマルテンサイトの組織単位と同じようにその サイズは駆動力およびオーステナイトの強度の影響を受け る。駆動力が大きいほど、即ち、同一成分であれば低温で生 成するほど、また、その時のオーステナイトが高強度である ほど、ベイナイトの subunit サイズ (ラス幅) は小さくなる。 一般的なベイナイトでは近接するベイナイト subunit が同じ バリアントで生成する場合が多く、その境界が転位運動の障 害にならないことから、せっかく subunit を細粒化しても、 直接的には強度上昇に貢献しない。これはラスマルテンサイ トにおけるラスでも知られている現象であり、後述のように nanocrystalline bainite 鋼で初めて subunit が強化機構に寄与 する組織単位としての地位を獲得したと言える。

ベイナイト変態の速度論はBhadeshia¹²⁾ やAzumaら¹³⁾ に よって議論されている。ベイナイト変態はせん断型の変態で あり、その組織単位である subunitの成長速度は非常に速い。 従って、To温度からの過冷度による駆動力の大きさに従っ て、核生成を繰返すことで変態が進行する。T₀曲線と炭素濃 度の関係から明確なように、ベイナイト変態の速度、即ち核 生成頻度はオーステナイト中の炭素濃度の影響を最も強く受 ける。TTT (等温変態)線図にはベイナイト変態に対応するC 曲線と高温での拡散変態 (フェライト変態やパーライト変態) に対応するC曲線が存在するが、低合金鋼の多くの場合には、 これら2つのC曲線が重なり合って一つのC曲線の様に観察 される。しかしながら鋼の化学成分によっては2つのC曲線 が完全に分離し、その間にbayと呼ばれる領域が現れる。2つ のC曲線が分離されている場合、ベイナイト変態に対応する C曲線はベイナイト変態開始温度B。もしくはウィッドマン シュテッテンフェライトの生成開始温度に対応する平坦な変 態開始温度 (flat top) を持つことが知られている¹²⁾。M_s点以



Fig.1 Effect of alloy additions on calculated To' curves with 400J/ mol strain energy associated with the transformation.

25

下の等温保持でもベイナイト変態の進行は確認されている が、この際には先に生成したマルテンサイトがベイナイト変 態の核生成サイトを増加させることによって、ベイナイト変 態が加速される。この現象はswing backと呼ばれている¹⁴⁾。

超高強度ベイナイト鋼の提案

生成温度を低下させることによって、その他のミクロ組織 同様、ベイナイト鋼も強度が上昇する¹⁵⁾。しかしながらセメ ンタイト析出によって靭性が劣化することから、必ずしも有 効な手段だとは認識されていなかった。IrvineとPickering が示すように16)、変態温度を低下させることでミクロ組織を 上部ベイナイトから下部ベイナイトに変化させると、靭性が 大きく改善することが知られている。しかしながら、強度が 1GPaを超える下部ベイナイト組織は依然として延性・脆性 遷移温度が室温以上であり、良好な靭性とは言い難い。これ は下部ベイナイトにおいても組織中に、破壊の起点になり得 る鉄炭化物が存在することによる劣化と共に、破壊の単位で ある有効結晶粒径が非常に微細なベイナイトのsubunitサイ ズよりもずっと大きいことに起因すると考えられる。この様 な課題を解決する一つの方法としてセメンタイトを生成しな い成分設計が提案された。Bhadeshia と Edmonds^{17,18)} は約 2mass%のSiを添加することでセメンタイト析出を大きく遅 らせ、結果としてフェライト (ベイニティックフェライト) とマルテンサイトおよび残留オーステナイトの複合組織を作 製し、強度と靭性のバランスに優れた鋼材の可能性を提案し た。ベイナイト変態で生成したsubunitはfilm状のオーステ ナイトによって分離されているために最小組織単位としての 特徴を示すことが確認された。この時、靭性向上が期待通り でなかったが、それはベイナイト変態量が十分に確保できな かったために残った塊状で比較的不安定なオーステナイト粒 と、冷却中に不安定オーステナイトから生成したマルテンサ イトに起因すると考察している¹⁸⁾。

このような塊状のオーステナイトを残留させないために はベイナイト変態量を増加させることが最も有効であると して、Caballeroら^{19,20)}は本報の主題である nanocrystalline bainiteの基本となる成分設計、製造原理を提案した。基本的 なアイデアはベイナイト subunit の微細化と同時に変態量を 最大化することであり、このための適した成分設計と変態温 度の選択を行うことである。ベイナイト変態量はT₀もしく はT₀'で決定されるため、ベイナイト変態温度を低下させて 変態量を増加させると同時にBhadeshia と Edmonds^{17,18)}が 用いた鋼成分をベースにその最適化も検討している。ベイ ナイト変態温度としては鋼のM_s点以上が選択されることか ら、M_s点を十分に低下させることも重要な成分設計の要素

である。鋼中炭素は最終的にベイナイトの subunit を分離す るfilm状残留オーステナイトを安定化する為に重要な元素 であるが、一方ではオーステナイト中の炭素濃度を高くす ることでベイナイト変態量を限定してしまう元素でもある。 従って、鋼の焼入れ性なども考慮しながら0.3mass%程度が 選択されている。セメンタイト析出を遅らす元素として添加 されるSiは靭性劣化を考慮して1.5mass%に制限された。最 終的な強度や反応速度を決める元素である MnはNiやCrに 比べてTo曲線を低温側にシフトさせる効果が大きいことか ら、3.0mass%から2.0mass%へと添加量を低下させた。ま た、2.0mass% Mnを3.5mass% Niで置き換えることによっ てTo温度をさらに高温側にシフトさせた。このようにしてTo conceptを用いたミクロ組織設計によって最大強度が1.7GPa 程度でmaraging鋼にも匹敵する優れた靭性を持った超高強 度ベイナイト鋼を報告している。この提案では、特にベイナ イト変態量を拡大(62%もしくは81%)したNi添加鋼で非 常に良好な強度―靭性バランスを示すと同時に、1.7GPaで 14%の全伸びと言う高延性の特徴も示した。この基本思想を 元に、炭素量を増加させてベイナイト変態温度を低温化する ことで、50nm程度のsubunitサイズを有する超高強度ベイナ イト鋼 (nanocrystalline bainite鋼) を作成し、圧縮試験では あるが、2.4GPの最大強度で10%以上の延性を示すことを確 認した²¹⁾。しかしながら、せん断型の変態と繰り返し核生成 による変態の進行をベースとしたベイナイト変態モデル¹²⁾ でも予測されるように、T。conceptから予測されるベイナイ ト変態量を確保するためには非常に長い熱処理(等温保持) が必要となる。例えば上記2GPを超す超高強度ベイナイト鋼 を得るためには190℃で約2週間の熱処理が必要であった²¹⁾。 この極端に長い熱処理時間が大量生産には適さないことか ら、この後反応を加速するための研究も続けられている。

4 超高強度ベイナイト鋼の特徴

4.1 セメンタイトフリーベイナイト鋼

Nanocrystalline bainiteは基本的にはセメンタイトフ リーベイナイトである。ナノ結晶はWhang (2011)の定義 に従うと、少なくとも最小ミクロ組織単位の一辺の長さが 100nm以下であるとされているので、これに従うとすると nanocrystalline bainite鋼は、subunitの幅が100nm以下の セメンタイトフリーベイナイト鋼であると言える。ベイナイ ト変態の様なせん断型の変態では、十分に大きな駆動力と適 切な母相(オーステナイト)の強度があれば、特別な加工や 熱処理を採用することなしにこの条件を満足するミクロ組 織を得ることが出来る。この結果、得られた鋼材の最大強度 は2GPaを超えることも可能となる。機械的特性や変形挙動 がsubunitサイズ100nmを境にして大きく変化すると結論 付けているわけではないが、後述の様に変形挙動そのものが nanocrystalline bainiteと、より組織単位の大きなセメンタ イトフリーベイナイトとで異なると考えられる事ことから、 ある範疇のセメンタイトフリーベイナイトを nanocrystalline bainiteと呼ぶことには合理性があると言える。このベイナイ ト組織を持つ鋼に対して "Super bainite"²²⁾と総称される場 合もある様だが、用語"Super bainite"は2011年にTata Steel によって特許化された際の鋼の名称として用いられたもの のようである²³⁾。この表現はBhadeshia²²⁾によって、"Super bainite : an unfortunate term coined in industry"と評価され ている。

破壊やボイド生成の起点となるセメンタイトを含まないべ イナイト鋼としてのセメンタイトフリーベイナイト鋼は良好 な機械的性質を示すことが認められたが、その強度は一般的 にはベイナイトのsubunitサイズに依存するとは考えられて いなかった。IrvineとPickering¹⁶⁾によって示されているよ うに、ベイナイト鋼も低温で生成するほど高強度となるが、 これは主に生成したベイニティックフェライトに欠陥が多量 に導入されることによる硬度の上昇に対応していると理解さ れる。セメンタイト析出が抑制された場合、同一成分のオー ステナイトから生成するベイナイトのsubunitサイズは生成 温度に依存し、セメンタイトが生成しない条件下では生成温 度と共に連続的に減少する。この様にして得られたセメンタ イトフリーベイナイトには、ベイナイト subunit間に残留す るfilm状のオーステナイト以外に、ベイナイトシーフ間など に取り残された塊状の残留オーステナイトが認められるのが 一般的であり、場合によっては冷却中に不安定オーステナイ トから生成したマルテンサイトが混入する場合もある。この 様な塊状のオーステナイトやマルテンサイトは延・脆性を 劣化させるため、BhadeshiaとEdmonds⁴⁾は、ベイナイトの subunit間に存在するfilm状残留オーステナイトと塊状残留 オーステナイトの比が0.9以上の場合に良好な靭性が得られ るとしている。この値が全てのセメンタイトフリーベイナイ トに対して成立するわけではないと思われるが、一つの目安 と考えてよいであろう。この様な塊状の残留オーステナイト を減少させるためにも、ベイナイトの生成量そのものを増加 させることが非常に重要となる。

比較的低強度(例えば1.5GPa以下の強度)のセメンタイ トフリーベイナイト鋼についての研究も多く報告されてい て、例えばR. Le Houillierら²⁴⁾はFe-0.63C-0.89Mn-0.026Si-0.15Ni-0.31Cr-0.02Mo(mass%)鋼を1000℃でオーステナイ ト化後、400℃で10分から100分程度の等温保持することで マルテンサイトやセメンタイトを含まないベイニティック フェライトと残留オーステナイトの混合組織が得られること

を報告している。論文中に示されているミクロ組織写真から も明らかなように、残留オーステナイトとしては塊状のもの とベイナイトsubunit間のfilm状のものとが認められる。こ の様な比較的低強度のセメンタイトフリーベイナイトと残留 オーステナイトの混合組織は低合金TRIP型複合組織鋼の研 究・開発の中でも取り扱われ、例えばSugimotoら²⁵⁾によっ て機械特性についても報告されている。Ms以上の温度でベ イナイトを生成させたベイニティックフェライトを主組織 とした低合金TRIP型複合組織鋼のミクロ組織にはベイナイ トsubunit間のfilm状残留オーステナイトと同時に冷却中に 生成したと考えられる塊状のマルテンサイトも確認されて いる。この様なセメンタイトフリーベイナイト鋼の加工硬化 は、フェライトと硬質第二相間の塑性ひずみ分配に起因する 内部応力と残留オーステナイトの加工誘起変態に依存すると 考察している²⁵⁻²⁷⁾。Bressanelli と Moskowitz²⁸⁾ が考察してい るように、残留オーステナイトを含む鋼が高延性である為に は、比較的大きなひずみ領域での加工誘起マルテンサイト変 態によってネッキングが抑制されることが重要である。この 概念がTRIP型複合組織鋼の開発、改良につながり、広い強 度レベルの高延性鋼板が自動車部品に適用されている²⁹⁾。

4.2 超高強度ベイナイト鋼

超高強度ベイナイト鋼がCaballeroら¹⁹²¹⁾によって提案 されて以降、ナノ結晶の特徴を持つ nanocrystalline bainite を中心にセメンタイトフリーベイナイトに関する研究が数 多くみられる。nanocrystalline bainiteの研究に関しては 最近提案者の一人であるCaballeroら³⁰⁾によって詳細なレ ビューが報告されているので参照して頂きたい。超高強度 ベイナイト鋼として提案された成分系及びnanocrystalline bainiteの研究対象となっている鋼の代表的な化学成分例を Table1^{20,21,31)}に示した。この表で最初の3鋼種はCaballero ら²⁰⁾によって超高強度ベイナイト鋼として提案された成分 系であり、残りの成分系はCaballeroら³²⁾によって第一世代 のnanocrystalline bainiteと称されていて、十分な量のベイ ニティックフェライトを得るためには長時間の熱処理が必 要とされる成分系である。これらの超高強度ベイナイト鋼は Fig.2に示した様な強度と延性の関係を示す^{20,21,31)}。図中には Takahashi²⁹⁾が用いている代表的な自動車用高強度鋼板の強 度と延性の関係の概念図も同時に示した。図からも明らかな ように、これらのベイナイト鋼は従来の自動車用高強度鋼板 と比較して高強度であるにも関わらず、大きな延性を示して いることが分かる。

これらnanocrystalline bainite鋼の変形挙動はGarcia-Mateoら³¹⁾によって議論されている。変形挙動の特徴の一つ は応力–ひずみ曲線の形状である。残念ながら2GPaを超え

| No | С | Si | Mn | Cr | Mo | others | Reference |
|----|------|------|--------|------|------|-----------------|-----------|
| 1 | 0.32 | 1.45 | 1.97 | 1.26 | 0.26 | V/0.10 | 20 |
| 2 | 0.31 | 1.51 | < 0.01 | 1.44 | 0.25 | Ni/3.52,V/0.1 | 20 |
| 3 | 0.30 | 1.51 | < 0.01 | 1.42 | 0.25 | Ni/3.53,V<0.005 | 20 |
| 4 | 0.79 | 1.59 | 1.94 | 1.33 | 0.30 | V/0.11 | 21 |
| 5 | 0.83 | 1.57 | 1.98 | 1.02 | 0.24 | Co/1.54 | 31 |
| 6 | 0.78 | 1.49 | 1.95 | 0.97 | 0.24 | Co/1.6, AI/0.99 | 31 |

Table 1 Alloy chemistries of the first proposed novel high strength bainitic steels and the 1st generation nanocrystalline bainitic steels (mass%).



Fig.2 Relations between tensile strength and total elongation of the first proposed novel high strength and the 1st generation nanocrystalline bainitic steels. Illustrative relations of high strength steel sheets for autobody structures²⁹⁾ are also shown.

る強度のnanocrystalline bainite鋼の応力-ひずみ曲線の報 告例は少ないがnanocrystalline bainiteの特徴を持つサンプ ルの応力-ひずみ曲線は全て連続降伏挙動を示す^{31,33-35)}。ベ イナイト subunit 中には平衡条件から予想される濃度よりも かなり高い炭素の固溶が確認されており、転位等の欠陥へ 偏析しているが³⁶⁾が、可動転位も十分な量存在すると予想 されることと同時に、転位の移動障壁(固溶原子、各種界面、 film状オーステナイト等)が不均一に分布して、低応力で転 位が動き得る領域 (柔らかい領域) が存在することもこの連 続降伏の原因であろうと考察している³¹⁾。また、比較的不安 定な残留オーステナイトの弾性変形中の応力誘起変態の影 響^{31,37,38)} やオーステナイトそのものの変形挙動の影響³⁷⁾ も 考えられる。この特徴は焼入れままマルテンサイトの応力-ひずみ曲線の特徴と非常に類似しており、マルテンサイトで はAllain 5³⁹⁾ により、Continuum Composite Approach によ るモデル化も行われている。また、提示された応力--ひずみ 曲線^{31,33-35)} からもわかるように、サンプルに局部くびれが発 生する前に破断に至る例も見受けられる。この様な現象は高 強度のマルテンサイト鋼や高Mn鋼でも観察される現象で あり、小山ら⁴⁰は高Mn鋼におけるSi添加の効果として早 期破断や局部延性の低下を考察している。Nanocrystalline bainite鋼に見られる早期破断の出現理由については今後の 研究に期待したい。

Nanocrystalline bainite鋼の強度の源泉は鉄そのものの強度 と添加元素による固溶強化に加えて、微細なベイナイト subunit による粒界強化、変態時の補足変形によって導入された高密度 の転位による強化、更にAPT (Atom Probe Tomography) で も確認されている subunit 中の固溶炭素による固溶強化、更に は残留オーステナイトの加工誘起変態によって生成するマル テンサイト等によると考えることが出来る。ベイナイト subunit 中の炭素は転位等の欠陥に偏析していることから³⁶⁾、炭素原 子による固溶強化を考慮するよりはむしろ、変形中の転位の移 動度に影響を及ぼしていると考えることが出来る³¹⁾。 ベイナイ ト subunitの粒界強化による強度上昇はΔσ_{GB} (MPa) =115/ \bar{L} と表される。ここで \bar{L} はsubunitの平均linear interceptで、 subunitの平均厚さ $t(\mu m)$ を用いて $\overline{L} \cong 2t$ と表すことが出 来る⁴¹⁾。同様に転位密度の効果は転位密度ρ(m⁻²)に対し て $\Delta \sigma_{disl}$ (*MPa*) = 7.34×10⁻⁶ $\sqrt{\rho}$ と与えられる⁴¹⁾。これらの 式と観測された subunit 厚み及び転位密度を用いて、Garcia-Mateo ら³¹⁾ は2種類のnanocrystalline bainite 鋼の強度に及 ぼすベイナイトsubunitサイズとsubunit中の転位密度の効 果を算定している。当然のことながらベイナイト変態温度 を低下するほどベイナイト subunit サイズの効果が大きくな b, Fe-0.8C-1.59Si-2.01Mn-0.24Mo-1.0Cr-1.51Co (mass%) 鋼では200℃のベイナイト変態温度の場合、上記2つの効果 の合計は2.2GPa程度になり、この中でsubunitサイズの効果 が1.6GPa以上で、強度上昇の大半を担うことになる³¹⁾。ここ で注意すべきは、nanocrystalline bainiteの応力--ひずみ曲 線が、焼入れままマルテンサイトと同様に、比較的小さな弾 性減と低ひずみ領域からの大きな加工硬化挙動である。上記 Garcia-Mateoら³¹⁾の解析によるベイナイト subunitの細粒 化効果と転位強化の和であるおおよそ2.2GPaの強度は観察

された1.4GPa程度のyield strength"YS"よりも大きく、お およそ最大強度(実際には破断強度と呼ぶべきで、最大強度 には達していない)に匹敵している。同じ鋼のベイナイト変 態温度を変化させた例やAlloy 2では細粒化効果と転位強化 の和は報告されている"YS"に比べて小さくなっているもの の³¹⁾、"YS"の評価が0.2%耐力である場合には、この応力が 加工硬化を含んだ応力であることにも注意が必要である。

一方、非常に高い延性の発現機構については、未だ十分な 理解が得られていないようである³⁰⁾。当初は残留オーステ ナイトの効果、即ちTRIP効果をその主因と考えていたよう であるが^{31,32,38,42,43)}、必ずしも明確な説明が出来ないことが 明らかになってきた³²⁾。比較的低強度のセメンタイトフリー ベイナイト鋼では、加工による残留オーステナイトのマル テンサイト変態が局所くびれを抑制することで大きな延性 (均一伸び)を示す²⁵⁾。これに対して、Babuら⁴⁴⁾は、Fe-0.8C-1.5Si-2Mn-1Cr-0.2Mo-1.5Co-1.5Al (mass %) (Table 1 @ alloy No.6) を900℃でオーステナイト化した後、200℃と300℃で ベイナイト変態処理を行い、同じ量の残留オーステナイト (35%)を含む2つのnanocrystalline bainite鋼(ベイナイト subunit サイズは45~50nm) を作成し、neutron diffraction によって変形中の残留オーステナイトの変態挙動を追跡し た。200℃及び300℃熱処理材の残留オーステナイト中炭素濃 度はそれぞれ0.67、1.33 mass%であり、引張試験によって得 られる均一伸びはそれぞれ2%と10%であった⁴⁴⁾。観察結果 から、200℃熱処理材では変形の初期に急速に残留オーステ ナイト量が低下するのに対し、300℃熱処理材では10%の変 形まで残留オーステナイト量の減少は認められなかった44)。 このことから、nanocrystalline bainiteの延性が残留オース テナイトの加工誘起マルテンサイト変態に依存しないことが 示された。200℃熱処理材ではベイナイト subunitの強度が高 いことによって、残留オーステナイトが低ひずみ領域から大 きく変形しているが、ベイナイト subunitの強度が低い300℃ 熱処理材ではベイナイトsubunitも残留オーステナイトもひ ずみに対してなだらかな加工硬化挙動を示した44)。これらの 結果から、延性に乏しい200℃熱処理材は変形の初期から変 形がオーステナイトに集中し、その結果オーステナイトの応 力誘起マルテンサイト変態が促進して早期の破断に至ったと 考察した⁴⁴⁾。ベイナイト subunit も残留オーステナイトも共 に変形している300℃熱処理材は大きな延性を示したことか ら、これら2相の強度の調整が高延性化には重要であると考 えられる³⁰⁾。高延性を示す nanocrystalline bainite 鋼では、ベ イナイトsubunitと残留オーステナイトがひずみ、応力を分 担することで複合組織効果によって高延性が得られると理 解される³⁰⁾。これらの結果から、セメンタイトフリーベイナ イトは低強度側では残留オーステナイトのTRIP効果によっ て、また、高強度側ではベイナイトsubunitと残留オーステ ナイトの複合組織効果によって高延性を示すと言える。この 2つの延性向上機構の境界は明らかではないが、ベイナイト subunitの強度及び加工硬化挙動、残留オーステナイトの安 定性、強度及び加工硬化挙動等が重要な役割を担っているも のと考えられる。今後詳細な検討に期待したい。

4.3 第2世代のnanocrystalline bainite 鋼

Nanocrystalline bainiteは非常に高い強度と良好な機械特 性(延性、靭性、耐摩耗特性等)を示すが、低温でのベイナイ ト変態を用いるために、熱処理に長い時間が必要とされる 事が最大の難点である。これに対して、低温でのベイナイト 変態を促進する試みがなされている。ベイナイト変態を促 進する要素としては、変態前の旧オーステナイト粒の細粒 化⁴⁵⁾、ベイナイト変態前のマルテンサイト生成^{46,47)}、オース フォーミング⁴⁸⁾、等があげられる。また、オーステナイト中 の添加元素と共に、炭素濃度がベイナイト変態速度に大き く影響するために、炭素濃度の低下(約0.13% C⁴⁹⁾,約0.2及 び $0.3 \% C^{50}$, 0.34 % C^{34} , 0.32~0.56 % C^{51} , 0.6 % C^{32} 等) やT₀曲線を高炭素側にシフトするための合金添加元素の調 整⁵²⁾ なども提案されている。 ベイナイト subunitを nano サイ ズ (100nm以下) にするためには、十分低温でのベイナイト 変態を利用する必要があるため、成分設計は単純ではない。 0.13% Cまで低炭素化した例49 では、高合金化して高強度 オーステナイトからのベイナイト変態を利用できるようした が、実際にはベイナイト変態開始温度B。とM。の温度差が著 しく小さくなると同時に、生成したベイナイトsubunitが合 体成長することで十分な強度が達成できていない。Longら は0.34% Cを選択し³⁴⁾、ベイナイト変態温度を315℃もしく は320℃でのベイナイト変態後さらに低温の275~290℃にス テップ状冷却することで平均的なベイナイト subunit サイズ の細粒化を検討したが、100nmとすることには成功していな い。Solimanら⁵¹⁾は炭素量を0.32%、0.42%及び0.56%と変 化させて、極力低温でのベイナイト変態温度を選択すること で、少なくとも0.42% C以上では100nm以下のベイナイト subunitサイズを達成している。Caballeroら³²⁾の0.6%Cで の結果も含め、現時点では0.4%C以上程度の炭素量で合金 元素添加によってMs点を低下させ、200℃~300℃程度の温 度域でベイナイト変態させることでnanocrystalline bainite 鋼を得ることが出来るようである。この時の熱処理時間(ベ イナイト変態を完了させて十分な量のベイニティックフェラ イトを得るための時間)は、290℃で5時間程度、250℃で10 時間程度必要^{32,51)}だと考えられる。工業化を促進するために は一層の短時間化のアイデアが必要であろう。なお、オース フォーミングは短時間化の一つの方法ではあるが、冷間圧延 工程を通らないことから薄手化が困難であり、現在比較的薄 手の鋼板が適用されている自動車車体の骨格部材や補強材へ の適用には適していない。また、より厚手の材料として一般 的に熱延鋼板が適用されている足回り部品にこの様な超高強 度鋼板が適用される可能性は現時点ではそれほど高くないよ うに思われる。歯車や機械構造用鋼材等での適用展開が期待 される。

低炭素化も含めた第二世代のnanocrystalline bainite鋼の 機械的性質をまとめたものがFig.3である。図には比較のた めにFig.2に示したnanocrystalline bainite鋼の強度一延性 バランスも示した。 強度と延性両方のデータが開示されて いる場合のみ表示している。上述のように、0.6% C鋼はべ イナイトsubunitサイズが十分に小さくなっているために、 0.8~1.0% Cのnanocrystalline bainite 鋼の機械的性質と同 等の特性を示すことがわかる。0.3% Cおよび0.2% Cの集団 はnanocrystalline bainite鋼に比べて強度—延性バランスが 若干低い様にも見えるが、従来の高強度鋼板よりも強度が 高く、かつ良好な延性を示すことが分かる。これら各鋼材の 延性支配因子が、オーステナイトの加工誘起変態起因である か、Caballeroらが指摘している複合組織効果であるかは不 明であり、どのようなミクロ組織的条件がその臨界を決めて いるのかは今後の研究に期待したい。また、Fig.2、Fig.3どち らのプロットも、局部くびれを示していない早期破断の結果 も含めていることに注意して頂きたい。

5 低温変態ベイナイトと 組織形成機構

Nanocrystalline bainiteは非常に高い強度と延・靭性に 優れた機械特性を示すが、低温での変態ゆえに必要な熱処 理時間が長いという欠点があった。しかしながら、反応速 度が遅い上に、低温での反応で原子の拡散が抑制されてい ることが、変態によるミクロ組織形成機構の研究には好都 合だとも言える。ベイナイト変態は無拡散変態であり、未 変態オーステナイト中の炭素濃度がTaもしくは変態時に導 入されるひずみエネルギーを考慮したT₀'に到達した時点 で変態が完了する4。しかしながら、高温でのベイナイト変 態ではベイナイトsubunitから周囲のオーステナイトへの 炭素の拡散が非常に速いために、ベイナイトsubunitが炭 素濃化状態で生成したことを直接的に観察することは困難 だった。Nanocrystalline bainiteはこのベイナイト変態のメ カニズム研究に利用され、To conceptが成立しているだけ ではなく、ベイナイトsubunitが平衡状態で予想されるより はるかに高い炭素を固溶していることが実験的に確認され た^{32,36,44,50,53-58)}。ベイナイト subunit 中の炭素濃度は変態温度



Fig.3 Relations between tensile strength and total elongation of the 2nd generation nanocrystalline and low carbon cementite free bainitic steels together with the 1st generation nanocrystalline bainitic steels.

の低下と共に上昇し、200℃付近では最大で1.0at.%以上の固 溶炭素が認められている⁵⁵⁾。フェライト中のこの固溶炭素量 は、当然のことながら平衡炭素量に比べてはるかに高く、ベ イナイトsubunitが炭素過飽和で生成していることの直接的 な証拠と言える。Subunit内には炭素濃度が高い領域(クラ スター) とそれ以外の部分が存在し、クラスターの部分以外 でも0.2at.%程度の高い炭素濃度を示した³⁰⁾。高炭素マルテ ンサイトで良く知られている tetragonalityの観察結果も報告 されており^{58,59)}、Jangら⁶⁰⁾は、bct格子構造を持つことによっ て、フェライト中の炭素固溶量が増加することを理論的に予 測している。ベイナイト変態はせん断変態であり、補足変形 (Lattice Invariant Shear) によってベイナイト subunit 自身に 多くの転位が導入されることと同時に、この補足変形によっ て未変態オーステナイトに特殊な双晶が導入されることも確 認された⁶¹⁾。この様に、無拡散・せん断型変態と言うベイナ イト変態機構を利用した超高強度鋼材の設計によって生まれ た nanocrystalline bainite は結果としてベイナイトの変態機 構を明確にするためにも大きな役割を果たした。

Nanocrystalline bainiteの機械的性質はベイナイト subunit サイズとベイナイト変態量に大きく依存している。ベイナ イト変態量は T_0 conceptによって決定され⁴、 subunit サ イズは変態の駆動力と変態時の母相オーステナイトの強 度に依存する。Nanocrystalline bainiteを得るためには比 較的多量の置換型元素添加が必須となり、その結果、多 くの nanocrystalline bainite 用鋼材のベイナイト変態温度 域 (200℃近傍から300℃超の温度範囲) でのオーステナイ ト強度はそれほど大きな差を生じていない。Fig.1の計算 で用いたプログラムを用いて計算したベイナイト変態温



Fig.4 Effects of the driving force for the diffusionless transformation on the lath width of bainite subunit. The solid line is a least square fitting to the data from reference 45.

度における変態の駆動力 (変態に伴う自由エネルギー変 化)と得られたベイナイト subunit サイズの関係^{31,45,51)}を求 め、Fig.4に示した。ここで、図中の実線はCaballeroら45)が 報告している nanocrystalline bainiteの lath幅に対して最 小二乗法でフィッティングしたものである。別の成分系の nanocrystalline bainite³¹⁾ もほぼ同じ曲線上にあることが わかる。これらの結果から、100nm以下のnanocrystalline bainiteを得るためには少なくとも-2000J/mol程度以上 の変態の駆動力が必要だと言える。一方、低炭素(0.32~ 0.56mass % C) によるセメンタイトフリーベイナイト鋼 で測定されたlath幅は、同じ変態駆動力でも高炭素(0.8~ 1.0mass% C程度)のベイナイト subunitの lath 幅と比べる と粗大になっている。ベイナイト変態温度におけるオーステ ナイトの強度をSinghら⁶²⁾の方法で計算し、Fig.4と同様に Caballeroら⁴⁵⁾が報告している nanocrystalline bainiteの lath 幅を変態の駆動力とオーステナイト強度の多項式として回帰 し、得られた結果を用いて、Garcia-Mateoら³¹⁾および低炭素 鋼を用いた Soliman ら⁵¹⁾の lath 幅を予測すると、Fig.5に示す ように、いずれの場合も1対1の直線状にあり、低炭素鋼での ベイナイトsubunitのlath幅は、オーステナイト強度が低下 することによって粗大化していることがわかる。Singhらの 方法で計算したオーステナイトの強度は、Caballeroら⁴⁵⁾が 報告している nanocrystalline bainiteの場合で220~300MPa 程度であり、Solimanら⁵¹⁾が報告している低炭素鋼では120 ~200MPa程度であった。



Fig.5 Comparison between observed and calculated lath width of nano crystalline and low carbon cementite free bainite. The relation was first obtained as a polynomial regression of the lath width using the driving forces for the transformation and the yield strength of austenite for the data from reference 45. Then the coefficients were used to calculate the lath width for the data from references 31 and 51 to compare with the observed values.

Nanocrystalline bainiteは強度と延・靭性を兼ね備えた 非常に魅力的な材料である。比較的長時間の熱処理の必要 性や、中炭素以上の炭素濃度が必要なことから、現時点で は製造性や溶接性に難点が考えられるものの、今後の各種 利用技術の進展やnanocrystalline bainite鋼の製造工程最適 化等がこれらの障害を取り除いてくれることを期待する。 Nanocrystalline bainite鋼は鉄鋼材料が決して熟成しきっ た材料ではないことを具体的に示してくれた材料であるが、 1970年代に現れたDual Phase鋼や1980年代から1990年代 に注目を集めた低合金TRIP型複合組織鋼も、その実用化に は比較的長い年月を要ししており、nanocrystalline bainite 鋼も今後実用化のための様々な要求特性を満足するような 改善が進むことに期待したい。広い実用性で認知されてきた パーライトとマルテンサイトに挟まれた「中間的な変態生成 物」であるベイナイトは今まさに時代をリードする鉄鋼材料 の代表的なミクロ組織として注目を集めている。今後、ナノ サイズのミクロ組織因子とマクロな変形挙動の関係が明確に なり、nanocrystalline bainiteを含むセメンタイトフリーベ イナイト鋼が実用材料としての地位を確固たるものにするこ とを期待したい。

参考文献

1) K.Ishiuchi, T.Kondou, E.Fukuhara, G.Iwasaki, S.Hashimoto, K.Yoshida, N.Yamaguchi and N.Yoshikawa : Proceedings of JSAE Meeting, (2013), 20135420.

- 2) 高橋学:ふぇらむ, 24 (2019), 795.
- 3)高橋学:鉄と鋼, 100 (2014), 82.
- 4) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds : Acta Metall., 28 (1980), 1256.
- 5) H.K.D.H.Bhadeshia : Acta Metall., 29 (1981), 1117.
- 6) J.M.Oblak and R.F.Hehemann : Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum, Ann Arbor, (1979), 15.
- 7) M.Takahashi and H.K.D.H.Bhadeshia : Mater. Sci. Technol., 6 (1990), 592.
- 8) J.Deliry : Nouveau carbure de fer. Transformation bainitique dans les aciers au carbone silicium. Memoriws et Etudes Sciennifiques de la Revue de Metallurgie, 62 (1965), 527.
- 9)津﨑兼彰,牧正志,大橋誠: CAMP-ISIJ, 4 (1991), 798.
- 友清憲治,陳煌湶,恵良秀則,清水峯男:鉄と鋼,73 (1987), S1262.
- H.C.Chen, H.Era and M.Shimizu : Metall. Trans. A, 20 (1989), 437.
- 12) H. K. D. H. Bhadeshia : Met. Sci., 16 (1982), 159.
- M.Azuma, N.Fujita, M.Takahashi, D.Quidort and T.Iung : ISIJ Int., 45 (2005), 221.
- S. V. Radcliffe and E. C. Rollason : J. Iron Steel Inst., 191 (1959), 56.
- 15) F.B.Pickering : Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum, Ann Arbor, (1967), 109.
- K.J.Irvine and F.B.Pickering : J. Iron Steel Inst., 201 (1963), 518.
- 17) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds : Met. Sci., 17 (1983), 411.
- 18) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds : Met. Sci., 17 (1983), 420.
- 19) F.G. Caballero, H.K.D.H.Bhadeshia, K.J.A.Mawella, D.G.Jones and P.Brown : Mater. Sci. Technol., 17 (2001), 512.
- 20) F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G.Jones and P.Brown : Mater. Sci. Technol., 17 (2001), 517.
- 21) F.G.Caballero, H.K.D.H.Bhadeshia, K.J.A.Mawella, D.G.Jones and P.Brown : Mater. Sci. Technol., 18 (2002), 279.
- 22) H.K.D.H.Bhadeshia : Millennium Steel 2004, ed. by D.J.Price, (2004), 25.

- 23) https://www.cam.ac.uk/research/impact/super-bainite
- 24) R.Le Houillier, G.Bégin and A.Dube : Metall. Trans., 2 (1971), 2645.
- K. Sugimoto, T. Iida, J. Sakaguchi and T. Kashima : ISIJ Int., 40 (2000), 902.
- 26) K.Sugimoto, M.Kobayashi, S.Yasuki and S.Hashimoto : Mater. Trans., JIM, 36 (1995), 632.
- 27) K.Sugimoto, M.Kobayashi and S.Yasuki : Metall. Trans. A, 28 (1997), 2637.
- 28) J.P.Bressanelli and A.Moskowitz : ASM Trans. Quart, 59 (1966), 223.
- 29) M.Takahashi : Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys 1st Edition, 3. New and Improved Steels, 5. TRIP Steel, ed. by F.G. Caballero, Elsevier, (2021), 1.
- 30) F.G. Caballero and C.Garcia-Mateo : Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys 1st Edition, 3. New and Improved Steels, 6. Super-Bainite, ed. by F.G. Caballero, Elsevier, (2021), 1.
- C. Garcia-Mateo and F. G. Caballero: ISIJ Int., 45 (2005), 1736.
- 32) F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo and M. K. Miller : JOM, 66 (2014), 747.
- 33) K. Hase, C. Garcia-Mateo and H. K. D. H. Bhadeshia : Mater. Sci. Eng. A, 438-440 (2006), 145.
- 34) X.Y.Long, J.Kang, B.Lv and F.C.Zhang : Mater. Des., 64 (2014), 237.
- 35) A. Kumar and A. Singh : Procedia Structural Integrity, 13 (2018), 548.
- 36) F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu and C. Garcia-Mateo : Acta Mater., 55 (2007), 381.
- 37) M.A.Zaccone and G.Krauss : Metall. Trans. A, 20 (1989), 189.
- 38) H.K.D.H.Bhadeshia : Mater. Sci. Eng. A, 481-482
 (2008), 36.
- 39) S.Allain, O.Bouaziz and M.Takahashi i ISIJ Int., 52 (2012), 717.
- 40)小山元道,澤口孝宏,津崎兼彰:日本金属学会誌,79(2015),657.
- 41) R.W.K.Honeycombe and H.K.D.H.Bhadeshia : Steels, Microstructure and Properties, Edward Arnold, London, (1995), 311.
- 42) S.Khare, K.Lee and H.K.D.H.Bhadeshia : Metall. Mater. Trans. A, 41 (2010), 922.
- 43) H.K.D.H.Bhadeshia : Proc. R. Soc. A, 466 (2010), 3.
- 44) S.S.Babu, S.Vogel, C.Garcia-Mateo, B.Clausen,

L.Morales-Rivas and F.G.Caballero : Scr. Mater., 69 (2013), 777.

- 45) C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero and H.K.D.H. Bhadeshia: ISIJ Int., 43 (2003), 1821.
- 46) H.Kawata, K.Hayashi and M.Takahashi : Proc. of the 1st International Symposium on Steel Science, ISIJ, Kyoto, (2007), 127.
- 47) W. Gong, Y. Tomota, S. Harjo, Y. H. Su and K. Aizawa : Acta Mater., 85 (2015), 243.
- 48) W.Gong, Y.Tomota, Y.Adachi, A.M.Paradowska, J.F.Kelleher and S.Y.Zhang : Acta Mater., 61 (2013), 4142.
- 49) H.-S.Yang and H.K.D.H.Bhadeshia : Mater. Sci. Technol., 24 (2008), 335.
- 50) F.G.Caballero, M.J.Santofomia, C.Garcia-Mateo, J.Chao and C.Garcia de Andrés: Mater. Des., 30 (2009), 2077.
- 51) M.Soliman and H.Palkowski : Proc. Eng., 81 (2014), 1306.
- 52) F.G.Caballero and H.K.D.H.Bhadeshia : Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004), 251.
- 53) C.Garcia-Mateo, M.Peet, F.G.Caballero and H.K.D.H.Bhadeshia : Mater. Sci. Technol., 20 (2004),

814.

- 54) F.G. Caballero, M.K. Miller, A.J. Clarke and C. Garcia-Mateo : Acta Mater., 63 (2010), 442.
- 55) F.G. Caballero, H.-W.Yen, M.K. Miller, J.-R.Yang, J. Cornide and C. Garcia-Mateo : Acta Mater., 59 (2011), 6117.
- 56) F.G.Caballero, M.K.Miller, C.Garcia-Mateo and A.J.Clarke : J. Alloys Compounds, 577S (2013), S626.
- 57) F.G.Caballero, M.K.Miller and C.Garcia-Mateo : Mater. Chem. Phys., 146 (2014), 50.
- 58) C. Garcia-Mateo, J. A. Jimenez, H.-W. Yen, M. K. Miller, L. Morales-Rivas, M. Kuntz, S. P. Ringer, J.-R. Yang and F.G. Caballero : Acta Mater., 91 (2015), 162.
- 59) C.N.Hulme-Smith, I.Lonardelli, A.C.Dippel and H.K.D.H.Bhadeshia : Scr. Mater., 69 (2013), 409.
- 60) J.H.Jang, H.K.D.H.Bhadeshia and D.-W.Suh : Scr. Mater., 68 (2013), 195.
- 61) H.K.D.H.Bhadeshia and D.V.Edmonds : Metall. Trans. A, 10 (1979), 895.
- 62) S. B. Singh and H. K. D. H. Bhadeshia Mater. Sci. Eng. A, 245 (1998), 72.

(2021年5月19日受付)

33