

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360316

研究課題名(和文)「制御加熱」による鉄鋼の相変態ダイナミクスの制御

研究課題名(英文) Dynamics of phase transformations in steel obtained by controlled heating

研究代表者

古原 忠 (Furuhara, Tadashi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50221560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円、(間接経費) 3,960,000円

研究成果の概要(和文)：加熱制御した鉄鋼の逆変態挙動を、(1)初期組織の影響、(2)元素の非平衡分配、(3)結晶学的拘束の観点で検討した。Fe-高Ni合金では初期組織の粒界が逆変態後も保存されるオーステナイトメモリー効果を伴うせん断型逆変態が起こること、逆変態時にオーステナイト中に高密度の転位が導入された後オーステナイトが再結晶することが明らかとなった。Fe-C-Mn合金のマルテンサイトを初期組織とした場合、逆変態オーステナイトは針状と塊状という2種類の形態をとり、両者は結晶学的にも異なること、塊状オーステナイト中の炭素濃化は著しく高い非平衡値に達した後Mnの分配を伴い平衡状態に近づくことなどが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, microstructure change during reversion of steels was examined focusing on (1) effects of initial structure, (2) non-equilibrium partitioning of alloying elements, and (3) crystallographic constraints during reversion. Main results obtained are as follows. In Fe-high Ni alloys, displacive transformation occurs during reversion with austenite memory. However, a high dislocation density in reversely transformed austenite induces recrystallization which results in disappearance of the memory effect during further holding. In Fe-Mn-C alloys, reversely transformed austenite exhibits two kinds of distinctive morphologies, granular and acicular. Those morphologies are different in crystallographic character with respect to martensite matrix. Also, it was revealed that the granular austenite is formed in non-equilibrium in the beginning and reaches to the equilibrium in the later stage of reversion.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・組織制御工学

キーワード：逆変態 結晶学 相平衡 核生成・成長 マルテンサイト 拡散変態

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼では、高温で安定なオーステナイトからの冷却で、拡散変態やマルテンサイト変態による組織形成が起こる。高靱性・高延性のキーはフェライト組織としての結晶粒径微細化である。実際には、オーステナイトの制御圧延時の再結晶による約 10 μm 程度までのオーステナイト粒微細化とさらなる加工による転位の導入後、大きな速度で冷却する制御冷却を行う。これにより過冷度を大きくして、変態相の核生成速度の増加で相変態組織の微細化を図り、粒径 5 μm を切るフェライト組織を得ている。最近の国家 PJ では制御圧延の極限（低温大歪み加工）の追求により粒径 1 μm 以下の超微細粒組織が得られ、実用化への研究も行われているが、ほとんどがフェライトを対象としている。これに対して、研究代表者は、逆変態でオーステナイト粒を超微細化後制御冷却した時の各種相変態挙動を研究し、オーステナイト粒微細化による変態組織の微細化効果は粒径が小さくなるほど減少するが、母相の微細粒化の単純応用に限界が存在することを明らかにしている。

この限界を打ち破るには、逆変態プロセスにおける新概念「制御加熱」を導入することが必要である。加熱速度が増大すると逆変態開始温度が上昇し、核生成速度と成長速度ともに大きくなることから、制御加熱では、核生成速度の増大と成長抑制の両方で微細化を目指すことが重要である。加熱制御としては、急速加熱によるオーステナイト粒微細化の試みは以前よりあるが、強靱化を追求するものがほとんどで、逆変態のより高度な制御に注目した研究は見あたらない。

2. 研究の目的

本研究では、この限界を打ち破るため、逆変態プロセスにおける新概念「制御加熱」を導入する。図 1 の上図では、制御冷却時の冷却速度の増大で拡散律速変態の開始温度（白丸）が低くなり、核生成速度の増大で組織が微細化になる。一方、下図の制御加熱では、加熱速度が増大すると逆変態開始温度が上昇し、核生成速度と成長速度ともに大きくなる。すなわち、制御加熱では、核生成速度の増大と成長抑制の両方で微細化を目指すことが重要である。本研究では、逆変態時の加熱速度制御により、前組織のフェライト+セメンタイト（鉄炭化物： $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ）における炭素（C）と置換型元素（M）の非平衡分配を利用して逆変態速度を高度制御し、オーステナイト組織さらには正変態組織の微細化原理を追求する。急速加熱によるオーステナイト粒微細化の試みは以前よりあるが、強靱化を追求するものがほとんどで、本提案のように逆変態の高度制御に注目した研究は見あたらない。

研究期間内には、種々の加熱速度での逆変態に関して、主に以下の 3 点を明らかにする。

- 初期組織が逆変態におよぼす影響
- 逆変態オーステナイトとフェライト、セメンタイト間の元素分配
- オーステナイト核生成の結晶学的拘束

3. 研究の方法

(1) Fe-Ni 2 元合金の逆変態挙動の解明

拡散の早い炭素を含まず逆変態挙動の調査し易い Fe-(11, 18, 23)mass%Ni 合金を用いた。これらの合金の均一化材を 1200 $^{\circ}\text{C}$ に再加熱オーステナイト化して焼入れした。これらの試料を高周波加熱熱膨張測定装置により、加熱速度 0.5~20K/s で加熱し、逆変態開始・終了温度(A_s , A_f)を測定した。また集光加熱による小型加熱ステージを備えたレーザー顕微鏡で表面起伏を観察し、オーステナイト逆変態およびその後の正変態組織を調査した。また、処理前後のマルテンサイト組織の結晶学的な特徴を調べるため EBSD 測定も行った。

前加工が逆変態組織に及ぼす影響を解明するため、せん断型逆変態の生じる Fe-18 および Fe-23 mass%Ni 合金のオーステナイト化後焼入れ材に 50%冷間圧延を施し、逆変態組織を光顕、SEM/EBSD を用いて調査した。

(2) Fe-Mn-C 合金における逆変態 kinetics および結晶学の解明

逆変態に及ぼす Mn および炭素濃度の影響を明らかにするため、Fe-2Mn-0.05C, Fe-2Mn-0.3C, Fe-0.35C 合金(mass%)を用いた。これらの合金を 1473K~1323K に加熱後焼入れて全面ラスマルテンサイト組織を得た。その後、 $\alpha+\gamma$ 二相域である 1048K~998K で種々の時間焼鈍を施し、再度焼入れた。逆変態オーステナイト体積率を光顕および SEM 写真のポイントカウンティング法により求めた。逆変態オーステナイトの結晶学および元素分配挙動は EBSD, FE-EPMA により測定した。

4. 研究成果

(1) Fe-Ni 2 元合金の逆変態挙動の解明

用いた合金でも溶体化後水冷することでラスマルテンサイト組織が形成される。X 線回折ピークでは bcc のみが見られ、オーステナイトはほとんど残留しないことが確認された。

Fig. 1 に各合金を種々の速度で加熱した時の逆変態開始温度(A_s)と終了温度(A_f)を示す。Fe-11Ni 合金では、 A_s は加熱速度が増加してもほとんど変化しないが、 A_f は加熱速度の増加と共に大きく上昇することが分かる。一方、Fe-18Ni および Fe-23Ni では、 A_s , A_f とも高加熱速度ほど高温にずれる傾向は見られるものの、その変化は小さい。下の図は、Fe-Ni 2 元状態図上に 20K/s での A_s , A_f をプロットし

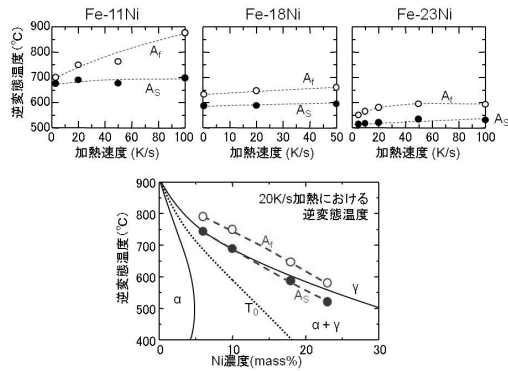


Fig. 1 逆変態開始温度(A_s)、終了温度(A_f)の加熱速度及び Ni 濃度依存性.

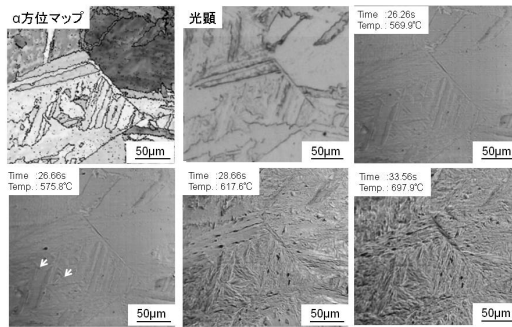


Fig. 2 Fe-23Ni 合金の加熱中の逆変態 γ の生成挙動のその場観察結果

たものである。これを見ると、 A_s 、 A_f 共にいずれの合金でも T_0 温度よりも高温であることから、Ni 分配を伴わないマッシュ変態あるいはマルテンサイト変態として逆変態が起こりうる温度域であることが分かる。

オーステナイト逆変態中の組織変化を詳細に調査するため、レーザー顕微鏡と小型加熱ステージを組み合わせて、逆変態挙動の調査を行った。Fig.2 は Fe-23Ni 合金溶体化材の α 方位マップ、および加熱中のレーザー顕微鏡像の変化を表している。熱処理条件として室温から 700°C まで 20K/s で加熱し、その後、180s 保持した後、 5K/s で室温まで冷却している。初期組織の α 方位マップおよび対応視野の光顕写真を見ると、ブロック組織が発達したラスマルテンサイト組織を呈していることが分かる。加熱していくと白矢印で示すように、まずブロック間の境界で小さなオーステナイトが核生成し、極短時間の間に試料全体が表面起伏で覆われて、逆変態が進行する。

逆変態時の表面起伏の生成は置換型原子が連動して動くせん断型の逆変態が起こっていることを示唆するが、その後の冷却中に起こるマルテンサイト変態では初期組織に存在している旧 γ 粒界の形状が保存されオーステナイトメモリー現象の発現していること、マル

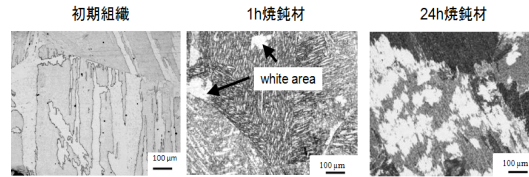


Fig. 3 Fe-18Ni 合金の 2 相域焼鈍中の組織変化 (光学顕微鏡写真, 600°C 保持)

テンサイト組織自身は微細化しておりマルテンサイト組織はメモリーされることが分かった。また、逆変態により生成したオーステナイト粒の内部にはせん断型逆変態によってオーステナイト中に導入された転位に起因する局所的な方位差が存在し、オースフォームと同様の作用でマルテンサイト組織を微細化することも明らかとなった。

このようなオーステナイト中に導入された高密度転位は、逆変態完了後の保持でオーステナイトの再結晶を誘起する。逆変態終了後すぐ焼き入れた試料では、マルテンサイト組織が初期組織と比べて微細であるのに対して、保持するとこの微細なマルテンサイト組織の一部がより粗大な組織へと置き換わり、長時間の保持により試料全体が粗大マルテンサイト組織となる。

Fig. 3 は Fe-18Ni 合金を 2 相域の 600°C で焼鈍した時の組織変化をまとめた光学顕微鏡写真である。 600°C で 1h 保持すると、初期組織と比べ黒く腐食されるようになり、初期マルテンサイト組織のラス境界に沿って針状に逆変態オーステナイトが生成する。更に、光顕組織に見られるように腐食されずに白いコントラストで見られる塊状オーステナイト粒が生成するようになる。長時間保持すると、針状オーステナイトの厚みが増すとともに、白いコントラストで見られる領域が増加する。

一方、二相域焼鈍の場合には、ラス境界に沿って針状のオーステナイトが析出して成長していくが、保持時間が長くなるにつれて、オーステナイト単相の領域が増加するという特異な現象が観察された。これは、針状 γ と初期マルテンサイト間の界面エネルギーの減少を駆動力とした一種の粗大化現象と考えられるが、詳細は不明である。

変態前加工と逆変態処理を組み合わせた組織微細化法の可能性を探るために、処理前にマルテンサイトに 50% の冷間圧延を施して、逆変態組織を調べた結果、変態前加工を施すことで、逆変態処理後のマルテンサイト組織は更に微細化した。以上より、逆変態および変態前加工が組織微細化に有効であることが示された。

(3) Fe-Mn-C 合金における逆変態 kinetics および結晶学の解明

Fig. 4 に 998K で種々の時間焼鈍した Fe-2Mn-0.3C 合金の組織変化を示す。顕微鏡写真中で白く見える領域が逆変態により生じたオーステナイトであり、グレーに腐食される領域が焼き戻しマルテンサイトである。主として旧オーステナイト粒界から塊状の逆変態オーステナイトが核生成し、保持時間が長くなるにつれ他の領域からも核生成し、その体積率が增加する。このような塊状オーステナイト (γ_{globular}) に加えて、SEM 写真に示すようにラス境界に沿って核生成・成長する針状オーステナイト (γ_{acicular}) も生成する。短時間保持材の SEM 写真に示すように、初め塊状オーステナイトが生じた後に、その間に針状オーステナイトが生成する。Fig. 5 は組織観察より求めた塊状、針状オーステナイトの体積率変化である。短時間の保持で急激にオーステナイト量は増加し、完全平衡(ortho)および準安定状態(PE, NP/PLE)モデルにより熱力学的に予想されるオーステナイト体積率の最大値を超える。これは、Mn の分配を伴わずにオーステナイトが生成するためであると考えられている。長時間保持では、塊状オーステナイト率が増加する一方で、針状オーステナイト割合が減少しており、針状オーステナイトを蚕食しながら塊状オーステナイトが成長することが分かる。同様の現象が Fe-Ni マルテンサイト合金の逆変態時にも確認され、合金組成や炭素の有無によらない組織変化であることが示唆される。

逆変態オーステナイト組織に及ぼす炭素量及び焼鈍温度の影響を検討した結果。高い焼鈍温度では逆変態の駆動力が大きくなるともに拡散も速くなるため、Fe-2Mn-0.3C 合金では、同一保持時間でも高温ほどオーステナイト量が増加していた。一方形態別に見ると、高温焼鈍ほど針状オーステナイトの割合が低下した。同様の温度依存性は Fe-2Mn-0.05C 合金においても見られる。また、同一温度では炭素量が低下するほど針状オーステナイトの割合が増加することが分かった。

オーステナイト形態の違いが見られる理由について調べるために、その結晶学的特徴を調べた。Fig. 6 に塊状/針状オーステナイトの SEM 写真、対応するフェライト方位マップを示す。 $\Delta\theta$ マップは、各点において α/γ 間の方位関係が K-S 関係から何度ずれているかをフェライト方位マップの解析により算出したものである。 $\Delta\theta$ マップを見ると、針状オーステナイトが生成している領域は、周囲の焼き戻しマルテンサイトと区別がつかず、 $\Delta\theta$ の値が低いことからマルテンサイト母相に対して K-S 関係に近い方位関係を持って生成していることが分かる。一方、塊状オーステナイト

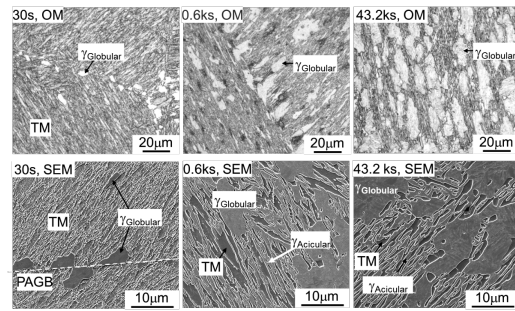


Fig. 4 Fe-2Mn-0.3C 合金の 998K 焼鈍に伴う組織変化

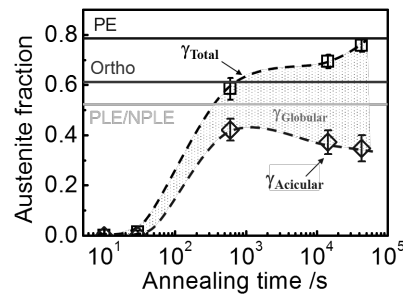


Fig. 5 Fe-2Mn-0.3C 合金の 998K 焼鈍に伴う逆変態 γ 割合の変化

領域の $\Delta\theta$ は大きく、マルテンサイト母相/塊状オーステナイト間には整合な方位関係が存在しない。従って、整合性の良い界面を持つ針状オーステナイトは特定方向に成長しやすく、整合性の悪い界面に囲まれた塊状オーステナイトは比較的等方的に成長する結果、形態の違いが現れたものと考えられる。これは、マルテンサイトラス境界に核生成する場合には K-S 関係を持ち、セメントイト/マルテンサイト界面での核生成では整合な方位関係を持たなくなるためと推察している。Fe-Ni 合金の観察結果に基づくと、針状オーステナイトは互いに同じ方位を持つため、多くの針状オ

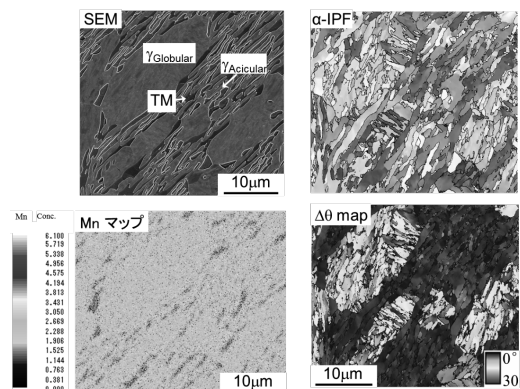


Fig. 6 998K で 12h 焼鈍した Fe-2Mn-0.3C 合金の逆変態 γ の結晶学および Mn 分配。

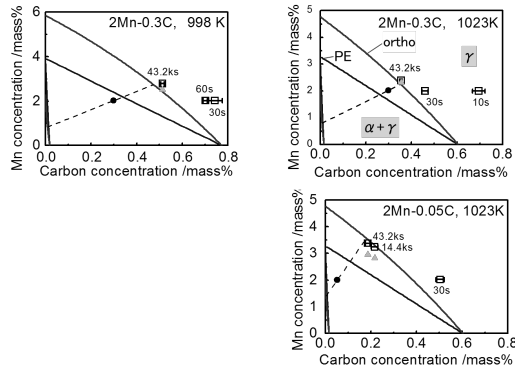


Fig. 7 焼鈍に伴う γ 中への炭素および Mn 濃化.

ーステナイトが生成しても最終的に得られるオーステナイト粒はメモリー効果により粗大になってしまう。一方、塊状オーステナイトは特定の結晶方位関係を持たないことからメモリー効果が発現せず、微細化には有効と考えられる。

Fig. 6 左下に示す Mn マップは、同一視野での Mn 分布を FE-EPMA により測定したものである。これを見ると、焼き戻しマルテンサイト部で Mn が欠乏し、塊状オーステナイトの端部で Mn が濃化している様子が分かる。逆変態時の元素分布をより詳細に調べるために、種々の時間焼鈍した試料において、炭素と Mn の分布を調べた。Fig. 7 は、用いた合金について塊状オーステナイト/マルテンサイト母相界面における Mn, C 濃度を Fe-Mn-C 系の等温断面状態図上にプロットしたものである。短時間焼鈍材ではオーステナイトは Mn の分配を伴わず生成し、その炭素濃度は $\gamma / (\alpha + \gamma)$ 相境界濃度よりも高い。一方、長時間保持によりオーステナイト組成は平衡状態のものに近づく。短時間焼鈍でオーステナイト中に炭素が過剰に濃化する理由としては、(1) 焼鈍温度においてマルテンサイトの焼き戻しにより析出したセメンタイトがオーステナイトに取り込まれたことによるオーステナイト中炭素の過剰評価、(2) Mn のソリュートドラッグによる界面移動に伴うエネルギーの損失、(3) α / γ の固有界面易動度が小さいことによるエネルギー損失に起因すると考えられる。この中で (1) については 3DAP 測定を実施し、セメンタイトの影響を除いたオーステナイト中の正味の固溶炭素量が平衡値以上であることを確認している。ただし、Mn を含まない Fe-0.35C 合金においても、やはり過剰炭素がオーステナイト中に濃化することが確認されたため、オーステナイト逆変態においては、界面の固有易動度の影響が無視できないことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Zhenqing Liu, Goro Miyamoto, Zhigang Yang, Tadashi Furuha: “Volume fractions of proeutectoid ferrite/pearlite and their dependence on prior austenite grain size in hypoeutectoid Fe-Mn-C alloys”, Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, Vol. 44A, No. 12, pp. 5456-5467. (DOI: 10.1007/s11661-013-1885-6)
2. H. Shirazi, G. Miyamoto, S. Hossein Nedjad, H. Ghasemi-Nanasa, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuha: “Microstructural evaluation of austenite reversion during intercritical annealing of Fe-Ni-Mn martensitic steel”, Journal of Alloys and Compounds, Volume 577, Supplement 1, 2013, pp. S572-S577. (DOI:10.1016/j.jallcom.2012.02.015).
3. Zhenqing Liu, Goro Miyamoto, Zhi-Gang Yang, and Tadashi Furuha: “Excess carbon enrichment in austenite during intercritical annealing”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 44A, No. 11, 2013, pp. 4872-4875. (DOI: 10.1007/s11661-013-1973-7)
4. Z.-Q. Liu, G. Miyamoto, Z.-G. Yang, T. Furuha: “Direct measurement of carbon enrichment during austenite to ferrite transformation in hypoeutectoid Fe-2Mn-C alloys”, Acta Materialia, 2013, Vol. 61, No. 8, pp. 3120-3129. (DOI: 10.1016/j.actamat.2013.02.003)
5. Zhao-Dong Li, Goro Miyamoto, Zhi-Gang Yang and Tadashi Furuha: “Kinetics of Reverse Transformation from Pearlite to Austenite in an Fe-0.6 Mass pct C Alloy and the Effects of Alloying Elements”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 42, No. 6, 2011, pp. 1586-1596. (DOI: 10.1007/s11661-010-0560-4).

[学会発表] (計 6 件)

1. 宮本吾郎: 「二相域焼鈍における γ 逆変態に伴う炭素濃化」, 日本鉄鋼協会 第167回春季講演大会 (東京), 2014年3月22日、口頭発表。
2. 宮本吾郎、古原忠: 「高炭素鋼の逆変態に及ぼす添加元素の影響」, 日本鉄鋼協会 第165回春季講演大会 (東京), 2013年3月29日、口頭発表。
3. Zhenqing Liu, Goro Miyamoto, Tadashi Furuha: “Reverse transformation of austenite from martensite in Fe-Mn-C alloys during intercritical annealing”, 日本鉄鋼協会 第165回春季講演大会 (東京),

- 2013年3月27日、口頭発表.
4. Zhenqing Liu, Goro Miyamoto, Tadashi Furuvara: “Carbon enrichment during ferrite transformation in Fe-2Mn-C alloy”, 日本鉄鋼協会 第165回春季講演大会 (東京), 2013年3月27日、口頭発表.
 5. H. Shirazi, G. Miyamoto, S. Hossein Nedjad, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuvara, “Microstructure Change during Austenite Reversion in Fe-23Ni Alloy”, International Union of Materials Research Society – International Conference in Asia – 2012, 韓国, 2012年8月27日、口頭発表.
 6. H. Shirazi, G. Miyamoto, S. Hossein Nedjad, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuvara: “Microstructural evaluation of austenite reversion during intercritical annealing of Fe-Ni-Mn martensitic steel”, International Conference on Martensitic Transformations, 吹田, 2011年9月7日、ポスター発表.

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

古原 忠 (FURUHARA, TADASHI)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：50221560

(2)研究分担者

宮本 吾郎 (MIYAMOTO, GORO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：60451621

紙川 尚也 (KAMIKAWA, NAOYA)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：30530894