

加熱中その場放射光 X 線回折による焼もどし組織の定量解析 Quantitative Analysis of Tempering Microstructure via *In-situ* Synchrotron X-ray Diffraction during Heating

諸岡 聡^{a, d}, 川田 裕之^b, 大場 洋次郎^c, 佐藤 眞直^d,
Satoshi Morooka^a, Hiroyuki Kawata^b, Yojiro Oba^c, Masugu Sato^d,

^a(国)日本原子力研究開発機構, ^b(株)新日鐵住金, ^c京都大学原子炉実験所,
^d(公財)高輝度光科学研究センター,
^aJAEA, ^bNippon Steel & Sumitomo Metal, ^cKUR, ^dJASRI

Q&P(Quench and Partitioning)プロセスは、鉄鋼材料を高い衝撃吸収性を維持したまま高強度化するための有効的なマイクロ組織制御法の一つである。本研究は、Q&P プロセスで重要となる炭素分配挙動を任意の時間軸で観測し、炭素拡散挙動を定量化することを目的とする。本実験は産業利用 I ビームライン BL19B2 を使用して、加熱中その場放射光 X 線回折測定を実施した。加熱による任意時間の回折線に対して、格子面間隔・積分強度の情報を評価することで、マイクロ組織の変化の乏しい温度域での炭素分配挙動を把握することに成功した。

キーワード： その場 X 線回折、マルテンサイト、焼もどし

背景と研究目的：

近年、自動車の衝突安全性向上や環境負荷軽減のための燃費向上の観点から、軽くて強い鋼の製造が急務である。高い衝撃吸収性を維持したまま、高強度化するためには、強度と延性のトレードオフの関係を打破する必要がある。これまで、鋼の代表的なマイクロ組織の軟質なフェライトと硬質なマルテンサイト(α')を組み合わせた DP(Dual Phase)鋼や高速衝撃を与えた際、オーステナイト(γ)から α' へ加工誘起変態し、衝撃吸収性を高める TRIP(Transformation Induced Plasticity)鋼などが注目されてきた。しかしながら、どちらの鋼種も強度-延性バランスの観点から見ると一長一短であり、両立しているとは言い難い。そこで、近年注目を集めている鋼が Q&P(Quench and Partitioning)プロセスにより作製された強度を最大限に生かすことのできる α' と延性を維持する能力の高い γ で組み合わせられた鋼である[1]。Q&P プロセスとは、高温領域である γ 単相領域へ加熱後、 α' 変態の開始温度(M_s)と終了温度(M_f)との間に焼入れし、さらに、623-673 K の温度で焼もどすことで、 α' から未変態 γ への炭素拡散を促進させた α' - γ 型複合組織鋼を作製するための組織制御プロセスである。この焼もどし過程においては、学術的な解釈に相反するような α' から未変態 γ への炭素拡散に伴う未変態 γ の相分率の増加(α'/γ 界面の移動)が報告されている[2-3]。通常、 α' の焼もどし過程は、温度上昇とともに3段階からなる。343-423 K 間である第1段階では、 α' から $Fe_{24}C(\epsilon$ 炭化物)が析出するため、母相は低炭素濃度 α' になり、試料全体は収縮に転じる。続いて、503-573 K 間である第2段階では、未変態 γ が存在する場合、低炭素濃度 α' と ϵ 炭化物に分解するため、試料全体は膨張に転じる。続いて、523-633 K 間である第3段階では、 ϵ 炭化物が母相に固溶し、消滅するとともに、新しい $Fe_3C(\theta$ 炭化物)が析出する。したがって、 α' 中の炭素濃度はさらに低下し、極低炭素濃度 α' になり、試料全体は収縮に転じると学術的に解釈されている[4]。ところが、上述のように未変態 γ は分解せず、むしろ増加する方向に進行する。これは α' の拡散型逆変態と捉えることができるが推測の域を出ない。したがって、この現象を解明することは高効率な組織制御や計算シミュレーションの高度化につながるため、非常に重要な検証であり、産業基盤技術の発展に大きく貢献できる。本研究は、加熱中その場放射光 X 線回折により、Q&P プロセスで重要となる炭素分配挙動を任意の時間軸で観測し、炭素拡散挙動を定量化することを目的とする。

実験：

供試材は Si 添加量を制御した 4 鋼種の薄鋼板である。化学組成は 0.2C-(0.0, 0.5, 1.0, 2.0)Si-19Ni-

bal.Fe(mass%)であり、それぞれ 0.0Si 鋼, 0.5Si 鋼, 1.0Si 鋼, 2.0Si 鋼と称する。供試材の加工・熱処理履歴は、真空溶解で 20 kg のインゴットを作製した後、1273 K で熱間粗圧延、1223 K で熱間仕上げ圧延を施し、空冷した。測定試料は、供試材の Ni 偏析などを除去し、マイクロ組織を均一化する目的で、1573 K で 57.6 ks 間の焼鈍後、水焼入れした α' と未変態 γ の混粒組織である。

放射光 X 線回折は、産業利用 I ビームライン BL19B2 で実施した。入射 X 線は、連続 X 線をモノクロメーターで単色化(18 KeV \approx 0.07 nm)し、上流の開口スリットによってビーム形状を整形した。カメラ長はおよそ 550 mm で、ビームサイズは 0.5 \times 8.0 mm とした。光学系は、HUBER 多軸回折計の 2 θ アームに一次元半導体検出器 MYTHEN 6 基を搭載し、試料ステージ中央には、AntonPaar 社製 4 軸ゴニオメーター用ドーム型加熱ステージ(DHS1100)を設置した。測定試料は、切削及び機械研磨し、板厚 2.5 mm に調整した。

加熱中その場放射光 X 線回折は、Ar 雰囲気下で焼もどし昇温速度 1 K/s として、573 K-9.0 ks 保持(0.5Si 鋼、1.0Si 鋼)、573 K-21.6 ks 保持(0.0Si 鋼、2.0Si 鋼)及び 673 K-5.4 ks 保持(0.0Si 鋼、2.0Si 鋼)の 3 条件で焼もどしを模擬した。それぞれ条件 1、条件 2、条件 3 と称する。データ収集は、昇温時は 0.01 ks 毎に計測し、573 K 保持時は 0.3 ks 毎、673 K 保持時は 0.06 ks 毎に計測した。

結果および考察：

図 1 は、0.0Si 鋼の条件 3 における焼もどし前後の回折強度と格子面間隔の関係を示す。赤プロット(下段)は焼もどし前、青プロット(上段)は 673 K-5.4 ks 保持後の回折線である。青枠(縦枠)は 6 連装の一次元半導体検出器の隙間に対応しており、回折線の情報が欠落している。本光学系では、 α' は(110)、(200)、(211)、(220)の 4 つの回折線、未変態 γ は(111)、(200)、(220)、(311)、(222)の 5 つの回折線が検出される。なお、本試料の炭素量は 0.2 mass% C であることから、 α' の結晶構造は体心立方格子を呈する。焼もどし前後を比較すると、回折強度の増減が見られるものの結晶構造の大きな変化は生じていない。また、学術的な解釈から考えると、673 K の焼もどしに伴い、 θ 炭化物の析出が生じるはずであるが、回折線の情報として現れていないことから、粒子サイズが nm サイズであり、体積率が検出限界以下であると示唆される。

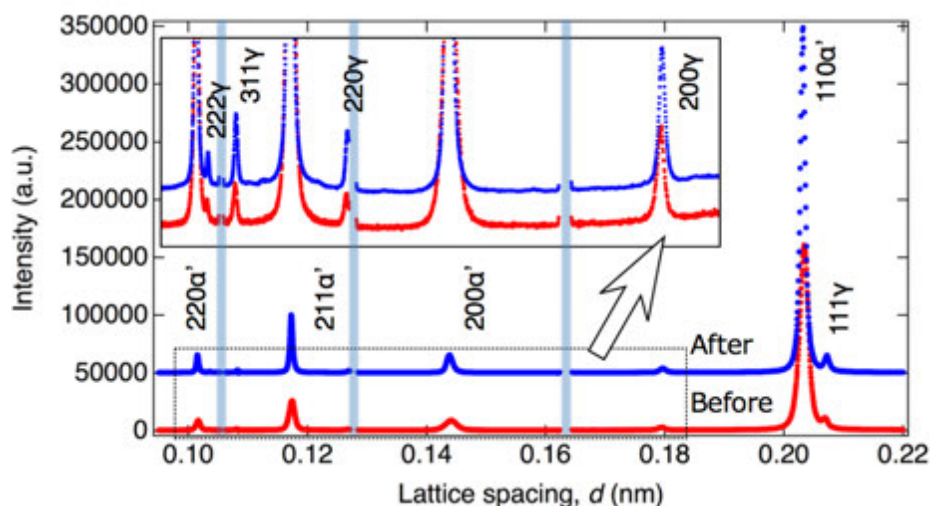


図 1. 0.0Si 鋼における焼もどし前後の回折強度と格子面間隔の関係

次に、加熱中その場放射光 X 線回折の結果を示すが、温度上昇の結果に伴う熱振動が回折線に及ぼす影響を考慮する必要がある。一般的には、1)熱膨張による格子面間隔の変化、2)回折線の強度減少、3)温度散漫散乱によるバックグラウンドの強度増加が知られている[5]。したがって、昇温時における回折線の積分強度や半価幅の変化を正確に評価するためには、理論補正[5]が必要であることから、格子面間隔の変化のみ詳細に比較する。図 2 は 0.0Si 鋼と 2.0Si 鋼の条件 3 の昇温時の相対格子面間隔(d (焼もどし中の格子面間隔)/ d_0 (焼もどし前の格子面間隔))と温度、時間の関係を示す。回折線の動きを試料の体積平均の情報として扱うためには、リートベルド解析のように複数の回折線を 1 つの回折線とみなして取り扱う方法、もしくは、多重度因子を考慮して、 α' の

代表回折線を(211)、未変態 γ の代表回折線を(311)として取り扱う方法があり、本研究は後者を選択する。両鋼種の各相ともに 1 K/s の温度上昇に伴い、直線的に増加している。この領域を Stage I とする。523 K 近傍で、 α' の傾きは鈍化する一方で、未変態 γ の傾きは著しく増加する。この領域を Stage II とする。その後、600 K 近傍で両相ともに傾きは、一定値もしくはやや減少する。この領域を Stage III とする。以下にそれぞれの領域ごとに上述した学術的な解釈と合わせて考察する。

Stage I における直線的な傾きは、温度上昇による熱膨張を反映しており、鋼の化学成分の違いによらず、結晶構造に由来した線膨張係数に従い、線形性が担保される。体心立方格子(bcc)および面心立方格子(fcc)を有する鋼における既知の線膨張係数は、それぞれおよそ $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、およそ $16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。実験で得られた各相の線膨張係数は、0.0Si 鋼の α' で $6.23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、未変態 γ で $16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、2.0Si 鋼の α' で $6.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、未変態 γ で $17.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。これは、 α' が bcc、未変態 γ が fcc であることを踏まえると、線膨張係数の相違は妥当であり、文献値と概ね等しい。

Stage II における各相の傾きの変化は、本試料の特異な現象である可能性がある。すなわち、各相の傾きである線膨張係数は、結晶構造で保管されていると考えれば、相変態や規則-不規則変態などの結晶構造の大きな変化がない限り、傾きの大きな変化は生じないと考えられる。つまり、本結果は熱膨張以外のマイクロ組織の変化を反映していることになる。 α' の傾きは Stage I より鈍化したことから、格子面間隔が狭まる方向に進行したことになる。これは、 α' の格子面間隔に存在する炭素が α' から吐き出されたことに対応する。一方で、未変態 γ の傾きは Stage II より激化したことから、格子面間隔が広がる方向に進行したことになる。これは、未変態 γ の格子面間隔へ炭素が供給されたことに対応する。したがって、0.0Si 鋼におけるマイクロ組織の変化は、 α' から ϵ 炭化物もしくは θ 炭化物の析出および未変態 γ への炭素供給が生じ、極低炭素濃度 α' へ変化していると予測できる。一方、2.0Si 鋼では、Si 添加による θ 炭化物の析出抑制効果を踏まえると、 α' から未変態 γ への炭素供給のみが生じていると示唆される。その結果、0.0Si 鋼の未変態 γ の傾きが 2.0Si 鋼の傾きより小さいことが解釈できる。したがって、この温度域では、準安定な未変態 γ は炭化物と低炭素濃度 α' に分解する方向に進行するはずであるが、 α' からの炭素供給により安定化し、分解が阻害されている可能性があり、学術的な解釈とは大きく異なる。

Stage III における各相の傾きの変化は、両鋼の各相ともに鈍化していることから、収縮に転じていることが分かる。つまり、両相ともに格子面間隔が狭まる方向に進行していることを意味している。これは、 α' は θ 炭化物の析出により極低炭素濃度 α' へ変化し、収縮へ転じていると解釈できる。一方、未変態 γ も同様な傾きの変化が見られることから、 α'/γ 界面への θ 炭化物の析出によるものか、もしくは、 α'/γ 界面の移動による未変態 γ の体積率の増加による影響か定かでない。

図 3 は 0.0Si 鋼と 2.0Si 鋼の条件 3 の保持時の(a)相対格子面間隔と時間の関係と(b)相対未変態 γ 体積率(V_{γ} (加熱中の未変態 γ 体積率)/ $V_{\gamma, T=673 \text{ K}, t=0}$ (673K に到達した際の未変態 γ 体積率))と時間の関係を示す。ここで、未変態 γ 体積率の評価は、回折線の積分強度で決定することから、加熱による温度因子やマイクロ組織の復旧の影響を大きく受けることが予測できる。そのため、673K に到達した際の回折線を基準とすることで、温度因子・復旧の影響を低減させて評価している。したがって、体積率の絶対値は過小評価することになるが、相対値による増減量に関しては正確に評価できていると考えている。図 3 (a)を見ると、図 2 の Stage III の挙動に非常に類似しており、化学組成の差に限らず、焼もどしの時間経過に伴い、両相ともに収縮に転じている。つまり、この挙動

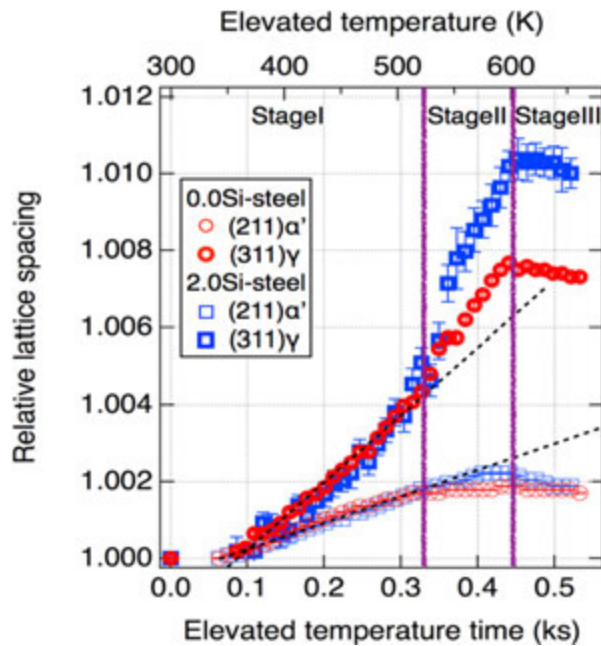


図 2. 0.0Si 鋼と 2.0Si 鋼における焼もどし昇温中の相対格子面間隔の変化

は図2の StageIIIの 600 K 近傍から生じている挙動の延長であると捉えられる。したがって、Stage IIIと同様に、 α' は θ 炭化物の析出により極低炭素濃度 α' へ変化し、収縮へ転じていると解釈できる。一方、未変態 γ も同様な傾きの変化が見られることから、 α'/γ 界面への θ 炭化物の析出によるものか、もしくは、 α'/γ 界面の移動による未変態 γ の体積率の増加による影響か定かでない。図3(b)を見ると、焼もどしの時間経過に伴い、0.0Si 鋼と 2.0Si 鋼ともに増加していることがわかり、5.4ks 間、焼もどし後にはそれぞれ 1.6 倍、2.0 倍の未変態 γ 体積率となる。未変態 γ 体積率の増加量と増加挙動は、それぞれ Si 添加量と初期未変態 γ 体積率のバランスに依存すると考えており、Si 添加により炭化物の析出が抑制されることによる α' から未変態 γ への炭素供給が促進されたこと、ならびに初期体積率の大小により、未変態 γ の拡大(成長)がともにバランスすることで、0.0Si 鋼よりも 2.0Si 鋼の方が未変態 γ 体積率の増加量が大きく、直線的に増加したと考えられる。つまり、炭素供給を駆動力として、 α'/γ 界面を移動させていると示唆される。しかしながら、図3(a)から未変態 γ も α'/γ 界面へ θ 炭化物の析出による炭素の吐き出しが懸念されることから、熱エネルギーを駆動力として、準安定な γ 界面が炭素を豊富に蓄えた α' 界面へ侵食しているとも推察できる。

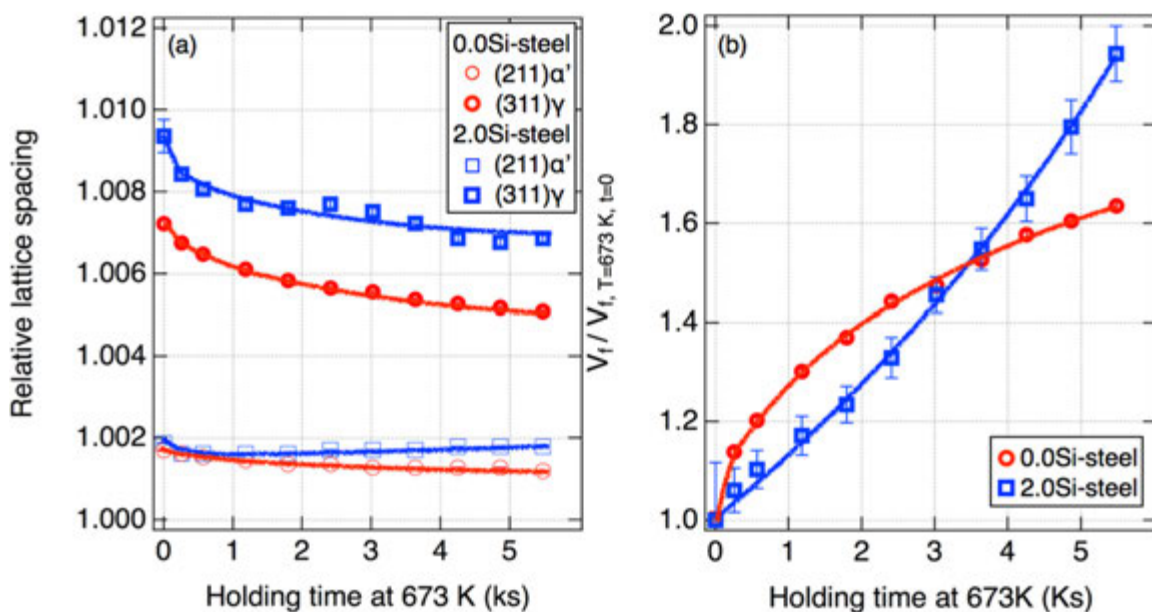


図3. 0.0Si 鋼と 2.0Si 鋼における焼もどし保持中の
(a)相対格子面間隔と(b)相対未変態 γ 体積率の変化

今後の課題：

本研究で懸念されることは、回折線に及ぼす温度因子や復旧の影響などを考慮していない点にあり、モデル合金を作製し、同様な条件で測定することで、打破できると考えている。また、放射光 X 線回折は、表面近傍のマイクロ組織変化を限定的に捉えている可能性があるため、試料の体積平均の情報を反映しているか不明である。今後、中性子線による測定も併用することで、本実験の妥当性を確認するとともに、マイクロ組織観察も加えて考察する必要がある。

参考文献：

- [1] 高橋 学、鉄と鋼、**100**, 82 (2014).
- [2] L.Yuan et al., *Acta Mater.*, **60**, 2790 (2012).
- [3] M. Goune et al., *Scripta Mater.*, **68**, 1004 (2013).
- [4] 牧正志、“鉄鋼の組織制御-その原理と方法-”, 内田老鶴圃、(2015), 93.
- [5] 松村源太郎、“X 線回折要論”, アグネス承風社、(1999), 123.