

超強靱ナノ結晶粒バルク鉄鋼材料の創製 / 低炭素鋼のナノ結晶化

大阪大学・工・知能機能創成工学専攻 博士後期課程学生 上路林太郎

1. はじめに

近年、結晶粒をナノスケールにまで微細化する研究が盛んに行われている。ナノ結晶粒材料は、粒界が物性を支配する新しい材料であり、その特性の解明は学問的にも大きな発展をもたらすと考えられる。さらに構造材料のナノ結晶化により機械的性質の大幅な向上が可能となり、超々高層ビル実現や自動車・船舶・航空機等の大幅な軽量化の実現といった社会的にも大きな影響を与えることが期待される。大型バルク材のナノ結晶化の手段は、現在のところ、相当ひずみ4以上の塑性加工を行う強ひずみ加工によるものが殆どである。強ひずみ加工プロセスとしては、例えば、繰り返し重ね接合圧延 (Accumulative Roll-Bonding : ARB)⁽¹⁾などがよく知られており、また、いずれのプロセスにおいても実際にナノ結晶化に成功している。しかし、強ひずみ加工は複雑な手順を必要とすることや、圧延荷重、押出力等の加工力が大きく、直ちに実用化することは難しいと考えられる。一方で、著者らは強ひずみ加工によることなく簡便にナノ結晶化を達成する方法を見出した^(2,3)。この方法は、鋼のマルテンサイト (以下M) 組織を加工・熱処理の出発組織として、50%程度の圧下率の冷間圧延と焼鈍を行うだけの単純なプロセスである。この新プロセス (M法) は、従来、最終組織としてしか考えられていなかったマルテンサイトを組織制御の出発組織とするという発想において極めて独創的なものである。

これまでの研究で、普通低炭素鋼 JIS-SS400 に対して、実際にマルテンサイト法を適用することにより、強度-延性バランスに優れたナノ結晶粒材料が得られることが明らかとなっている。本報告では、M法によるナノ結晶化機構を明らかにする。さらに得られたナノ結晶粒組織と機械的性質の関係について特に炭素量の影響に着目して研究した結果を報告する。

2. 実験方法

供試材として普通低炭素鋼 (JIS-SS400; 0.13wt%C-0.01%Si-0.37%Mn-0.020%P-0.0043%N) の他、炭素量の異なる二種類の炭素鋼 (0.04%C 材; 0.04wt%C-0.18%Si-0.35%Mn-0.016%P、0.20%C 材; 0.20wt%C-0.19%Si-0.35%Mn-0.016%P) を用いた。出発材のサイズは厚さ 2mm、幅 25mm、長さ 200mm の試料であった。はじめに試料をオーステナイト化熱処理した後、焼入し組織をマルテンサイトとした。オーステナイト化熱処理・焼入条件は JIS-SS400 鋼の場合、1000 30分保持後水冷、0.04C 材および 0.20C 材では、夫々、1000 x30分間保持後氷塩水冷、1200 30分間保持後氷塩水冷とした。得られた冷間圧延により圧下率 50% (相当圧下ひずみ 0.8) までひずみを与えた。得られた圧延材に対して、200 から 700 までの各種温度で 30分間焼鈍を施した。焼入材、圧延材、焼鈍材に対して顕微鏡、SEM、TEM による組織観察、および室温引張試験を行った。引張試験片は平行部幅 5mm・長さ 10mm (JIS-5 号試験片の 4 分の 1) とし、インストロン型材料試験機を用いて、クロスヘッドスピード $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ と一定 (初期ひずみ速度) として試験を行った。

3. 実験結果

3-1 M法のプロセス中の組織変化

焼入材は低炭素鋼の典型的なマルテンサイト組織であるラスマルテンサイト組織を示した。平均旧オーステナイト粒径は約 $270\mu\text{m}$ であった。ただし板の表面部近傍や旧オーステナイト粒界近傍など、一部には初析フェライトが析出していたが、ポイントカウンティング法により求めた面積率で 95% がマルテンサイト組織を示した。

図 1 は圧延材の縦断面 (TD 面) TEM 組織である。水平方向が圧延方向 (RD) に平行に、鉛直方向が板厚方向 (ND) に平行になっている。マルテンサイトを冷間圧延して得られた試料は 3 種類の特徴的な組織を示した。すなわち、(a) に示すような平均厚さ 60nm と非常に微細な圧延方向に長く伸ばした転位セル組織 (lamellar dislocation cell; LDC)、(b) に示すような複雑に曲がりくねったラメラ状の組織 (irregularly bent lamella; IBL)、および (c) に示すようなせん断帯により一部折り曲げられた構造を有するマルテンサイトラス (kinked lath; KL) 組織の三種類が観察された。これら 3 種類の組織に対応する組織は SEM 観察においても観察され、

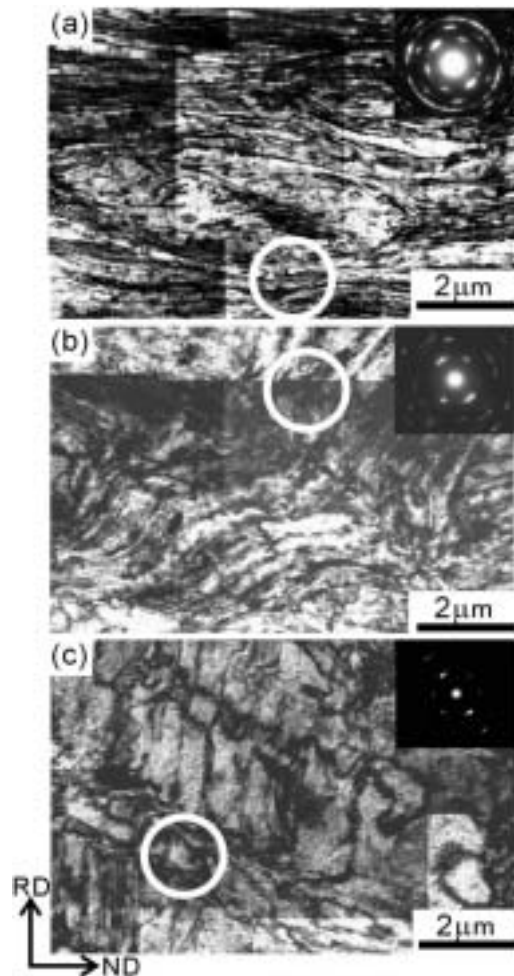


図1 50%冷間圧延された普通低炭素鋼 (JIS-SS400) マルテンサイトのTEM組織。

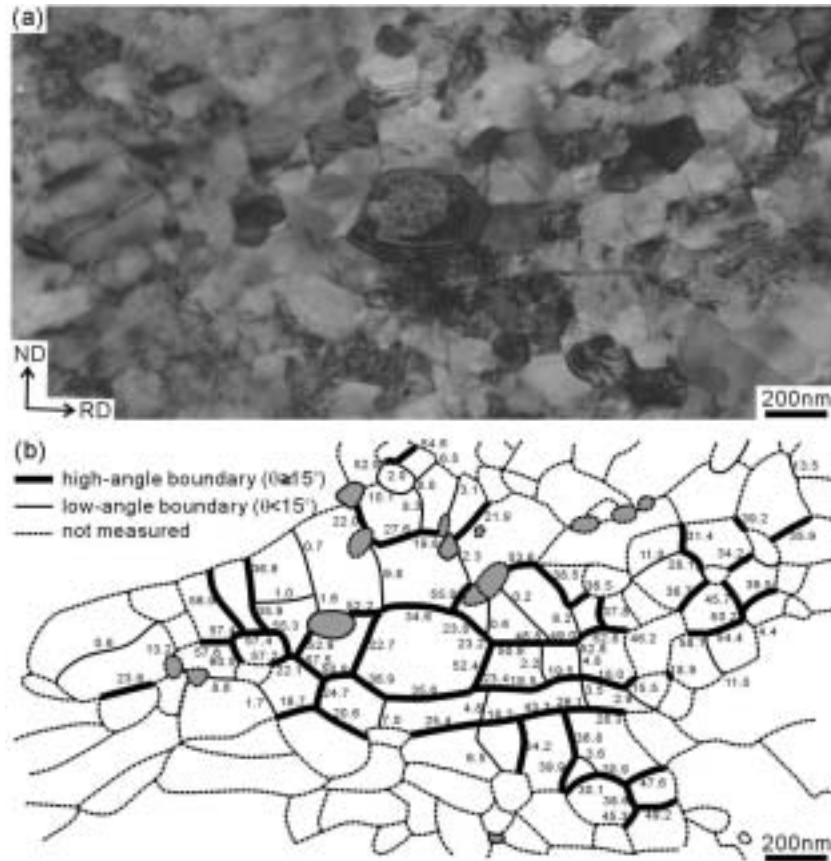


図2 50%冷間圧延の後、500℃で30分間焼鈍された普通炭素鋼(JIS-SS400)マルテンサイトのTEM組織(a)とバウンダリ方位差を示したマップ(b)。

LDC 組織、IBL 組織、および KL 組織を示した領域の割合は面積率でそれぞれ 50%、43%、7%であった。図 1 のそれぞれの中には丸で囲んだ領域から採取した制限視野回折図形も示しているが、LDC 組織と IBL 組織から採取した回折図形は大きく弧を描いており、対応する領域に大きな局所方位差が存在することを示している。一方で KL 組織ではせん断帯を有する部分以外では局所方位差の存在は確認されなかった。LDC 組織と IBL 組織を示した領域は 93%であるので、広範囲に大きな局所方位差が導入されたものと考えられる。

図 2 に 500 で 30 分間焼鈍された試料の TD 面 TEM 組織(a) および、バウンダリの担う方位差を示したマップ(b)を示す。バウンダリの担う方位差は TEM 内での Kikuchi 線解析あるいは回折スポットの解析により個々の結晶粒の方位を測定し、その方位より隣接粒間の方位差を計算した。方位差マップでは方位差 15° 以上の大角粒界は太線で、方位差 15° 未満の小角粒界は細線で書いてあり、それぞれの粒界の担う方位差の値も各バウンダリの上を書いてある。焼鈍材の組織(a)には平均粒径 170nm の等軸形状を有する等軸ナノ微細粒組織が観察された。また別の視野では一部に焼戻マルテンサイト組織も観察された。焼戻マルテンサイトを示した領域は圧延材における KL 組織に対応するものと考えられる。方位差測定の結果、図 2(b)に示すように超微細粒間の多くのバウンダリは方位差 15° 以上の大角粒界であることが明らかとなった。

図 3 に 400 (a)、500 (b)、550 (c)、600 (d)各温度 30 分間焼鈍材の TD 面 TEM 組織を示す。400 焼鈍材(a)では圧延材で観察された LDC 組織と同様の組織が観察された。500 焼鈍材(b)では図 2 に示したようにナノ結晶粒組織が観察される他、焼戻 M 組織を示すブロック形状の領域も観察された。550 焼鈍材(c)でも 500 焼鈍材と同様の複相ナノ結晶粒組織が観察されたが、

600 以上の焼鈍(d)では結晶粒は粒径数 μm にまで粗大化していた。すなわち、M 法によりナノ結晶粒組織が得られる焼鈍温度は 500 近傍の温間域であることが明らかとなった。

以上のように、マルテンサイトを出発組織とすれば圧下率 50% の冷間圧延と温間域での焼鈍だけで、強ひずみ加工を行うことなく、複相ナノ結晶粒組織が得られることが今回明らかとなった。

3-2 M 法により得られるナノ結晶粒構造材料に及ぼす炭素量の影響

前節で示したように、M 法によりナノ結晶粒、微細に分散したナノ炭化物、および焼戻 M からなる複相ナノ結晶粒鋼が得られる。ところで、よく知られているように、第二相の存在は材料の機械的性質、組織変化に大きな影響を及ぼす。例えば析出強化、結晶粒成長の抑制といった効果が期待できる。そこで炭素量を変化させると M 法により得られる複相ナノ結晶粒鋼はどのような機械的性質、組織を示すのかを以下で明らかにする。

図 4 に 0.04% C 鋼(a)と 0.20% C 鋼(b)の、50%圧延材、および 400、500、600 各温度 30 分間焼鈍材の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。また、図中には焼入材の応力-ひずみ曲線も破線で示してある。焼入材は引張強さ 830MPa (0.05% 鋼)、1.4GPa (0.05% 鋼)を示した。50%冷間圧延によりいずれの引張強さも概ね 400MPa 強度が上昇する。しかし、引張変形初期に最大応力に達した後、ただちにくびれ、均一伸びは殆ど示さない。焼鈍材は、焼鈍温度が高いほど低い強度をしめすが、いずれの鋼の場合も 500 焼鈍により延性が大きく回復している。特に 0.20% C 鋼の 500 焼鈍材は、引張強さ 1.1GPa、均一伸び 4%と優れた強度-延性バランスを示した。また、0.05% C 鋼 400 焼鈍材は 0.20% C 鋼 500 焼鈍材と同

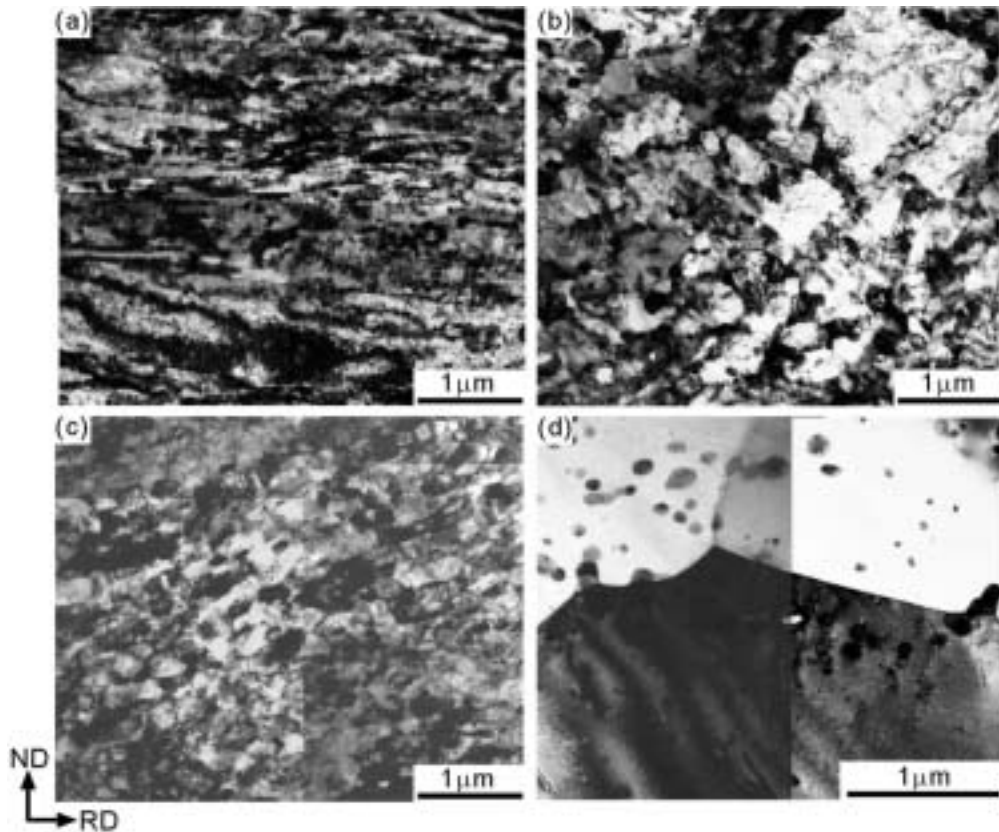


図3 50%冷間圧延の後、400℃ (a)、500℃ (b)、550℃ (c)または600℃ (d)で30分間焼鈍された普通低炭素鋼 (JIS-SS400)マルテンサイトのTD面TEM組織。

程度の強度を有するものの、均一伸びは1%未満と小さく、含有炭素量が多いほど、高強度でより大きな延性を示すことが示された。

図5に4% C鋼 (a)と20% C鋼 (b)の500℃ 30分間焼鈍材のSEM組織を示す。いずれの場合も圧延方向に沿ってバウンダリが多く観察される層状組織をしめしている。これは図2に示したように、焼鈍材は圧延方向に平行に近いバウンダリに大角粒界が多いことに対応すると思われる。バウンダリの間隔は100nmから200nmと微細である。また、矢印で示した部分などに、どちらの組織もバウンダリに沿って、炭化物が析出していることが観察される。一部の炭化物は粒内にも観察されている。炭化物の大きさは100nmと非常に微細であり、析出量は含有炭素量の多い0.20%鋼の方が多く観察された。

4. 考察

4-1 M法によるナノ結晶粒形成機構

何故、マルテンサイトを出発組織とすれば強ひずみ加工を行わずにナノ結晶粒組織が得られたのかについて考察する。M法の特徴はマルテンサイトを出発組織としている点のみであるので、超微細粒組織が得られた原因はマルテンサイトの特徴にあると考えられる。低炭素鋼のマルテンサイト組織の特徴としてブロック境界、バケット境界、旧オーステナイト粒界といった大角粒界に区切られた微細な組織を有することが上げられる。実際にSEM/EBSP測定により焼入れままのマルテンサイトは平均粒径3.2μmの等軸微細結晶粒組織と同量の角粒界を有していることが分かった。

ところで、強ひずみ加工における超微細粒形成機構に関する研

究において、初期結晶粒が塑性変形により形成された新たな粒界(deformation induced boundary; DIB)により微細に分断されることが明らかとなっている。強ひずみ加工により、DIBが大角粒界と成りえることも明らかとなっている。さらにTsujiらは超微細粒組織の形成における焼鈍の役割も明らかにしている。すなわち、加工により導入されたバウンダリは、焼鈍により回復させてはじめて転位を含まない明瞭なバウンダリが形成される。

今回の新プロセスでも冷間圧延までは、加工により導入された大角粒界の存在を示唆する大きな局所方位差が導入されていたこと、焼鈍により明瞭なバウンダリで囲まれた超微細粒組織が形成されていたことが観察され、強ひずみ加工プロセスによる組織形成過程と似ている。

初期粒の分断はせん断帯などの不均一変形組織内部においても達成されていると考えられる。Higashidaら⁽⁴⁾は、せん断帯は引張試験のつかみ部による拘束など、拘束効果がせん断帯発生の原因であることを明らかにした。JagoとHansen⁽⁵⁾は初期粒のサイズの影響を調査し、初期粒界近傍で変形帯やせん断帯などの不均一変形組織が多く観察され、これは初期粒界が拘束効果をもたらすとしており、さらに初期粒のサイズが小さくなればなるほど、不均一変形組織が多く形成されることを明らかにしている。よく知られているように低炭素鋼Mは変態時に導入されるバケットやブロックといった大角粒界により微細に分断されている。つまり、M法の出発組織であるM組織が一種の微細粒組織となっている。実際に、EBSP測定によりSS400鋼の焼入材には平均粒径3μmの等軸粒界と同等の大角粒界が存在することが確認さ

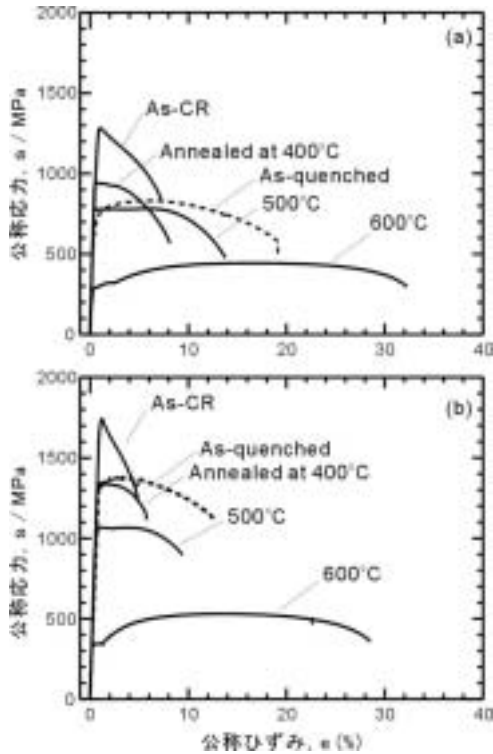


図4 M法により得られた材料の応力-ひずみ曲線。(a)0.04% C鋼, (b)0.20% C鋼

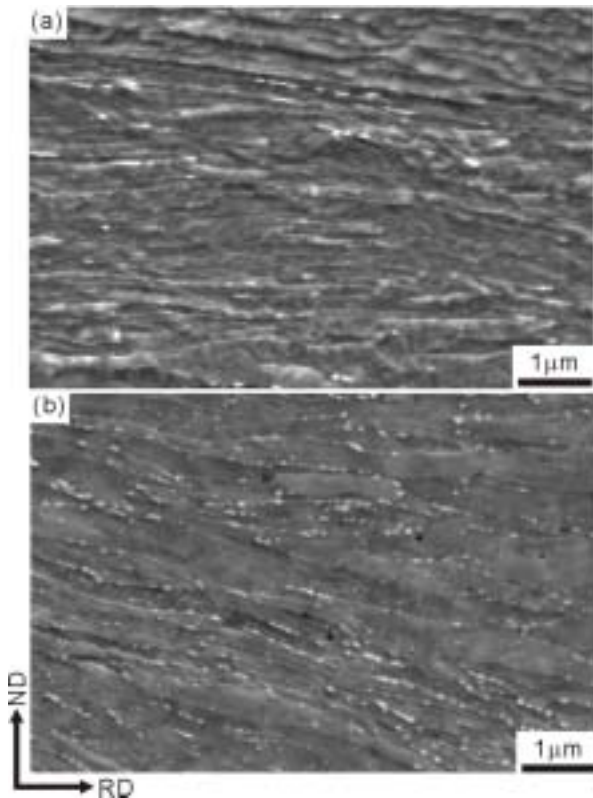


図5 50%冷間圧延後、500 で30分間焼鈍された試料のSEM組織。(a)0.04% C鋼, (b)0.20% C鋼

れた⁽³⁾。したがって、圧延前のM組織が多数の大角粒界を含むため拘束効果が非常に大きく、すなわち不均一変形が多数生じやすく、初期粒の分断が小さなひずみで達成されたものと考えられる。

4-1 M法により得られるナノ結晶粒材料の機械的性質に及ぼす炭素量の影響

3-2節ではM法により得られるナノ結晶粒材料の機械的性質と組織に及ぼす炭素量の影響を示した。炭素量が多いほど、高強度で大きな延性を示し、すなわち、強度-延性バランスに優れた材料が得られることが示唆された。均一伸びは塑性不安定条件(1)により規定される。

$$\sigma < d\sigma/d\varepsilon \quad (1)$$

すなわち、真応力(σ)が加工硬化率($d\sigma/d\varepsilon$)より減少すると、くびれが生じ、均一変形しなくなる。近年の超微細粒材の機械的性質の研究で、単相材料の場合、結晶粒を微細化しても、強度は上昇するものの、加工硬化率が増加することはないことが明らかとなっている⁽⁶⁾。M法の場合、図2より炭化物が分散していた。材料中に炭化物が分散すると、二次すべり系が多く活動するようになり、単相材と比べると、加工硬化率が上昇することが知られている⁽⁷⁾。したがって、M法により得られたナノ結晶粒材料は、高強度でも塑性不安定条件(1)を満たしにくくなったことが大きな均一伸びを示した理由の一つと考えられる。また、炭素量の増大とともに、図5に示したように、焼鈍材には炭化物が多く観察されるようになった。このことより、炭化物の増大に伴い、加工硬化率も上昇するため均一伸びが増加したのではないかと考えられる。しかし、今後、炭化物のサイズ、体積率などの測定や、ナノ結晶粒の粒径に及ぼす影響を明らかにするなど、さらに考察を行う必要があると考える。

いずれにせよ、今回の結果より、含有炭素量を増大させることにより、高強度でより均一伸びが得られることが示唆された。

5. 終わりに

M法による低炭素鋼のナノ結晶粒微細化機構と、その機械的性質に及ぼす含有炭素量の影響を明らかにした。M法による微細化機構は、強ひずみ加工による超微細粒材料の形成機構と同様、加工により新たに導入されるパウンダリ(DIB)による初期粒の分断が、主な機構と考えられるが、M法では出発組織のM組織の特徴、特に変態により導入された多数の大角粒界がDIBの発生を促進し、小さなひずみでナノ結晶化が達成されたと考えられる。また、含有炭素量を増加させることにより、さらに強度-延性バランスに優れた材料がえら得ることが示唆された。

6. 文献

- (1) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Minamino, Scripta mater., 47 (2002) 893.
- (2) N. Tsuji, R. Ueji, Y. Saito and Y. Minamino, Scripta mater., 46 (2002) 305.
- (3) R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino and Y. Koizumi, Acta Materialia, 48 (2000) 34
- (4) K. Higashida, J. Takamura and N. Narita, Mater. Sci. Engng., 81 (1986) 239.
- (5) R. A. Jago and N. Hansen, Acta mater., 34 (1986) 1711.
- (6) M. F. Ashby, Phil. Mag., 399 (1970) 21.

