

低合金 TRIP 鋼の二相域温度による ミクロ組織形成依存性の中性子回折観察

河原幸汰^a, 梅村和希^a, 平野孝史^a, 小貫祐介^{b,c},
星川晃範^b, 富田俊郎^b, 佐藤成男^{a*}

Neutron Diffraction Observation of the Dependence of Microstructure Evolution on Intercritical Temperatures for Low-Alloyed TRIP Steels

Kota KAWAHARA^a, Kazuki UMEMURA^a, Takashi HIRANO^a, Yusuke ONUKI^{b,c},
Akinori HOSHIKAWA^b, Toshiro TOMIDA^b and Shigeo SATO^{a*}

^a Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^b Frontier Research Center for Advanced Atomic Sciences, Ibaraki University
162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

^c Faculty of Engineering, Tokyo Denki University
5 Senjuasahi, Adachi, Tokyo 120-8551, Japan

(Received 10 January 2023, Revised 30 January 2023, Accepted 30 January 2023)

Time-of-Flight (TOF) neutron diffraction measurements were carried out to observe the microstructure evolution during the bainitic transformation of the low-alloy TRIP (TRansformation Induced Plasticity) steels. Carbon is enriched in the austenite phase through the intercritical region where the austenite and ferrite phases coexist. To investigate the effect of intercritical temperatures on microstructure evolution during bainitic transformation, the changes in phase fractions of austenite and ferrite phases and carbon concentration in the austenite phase during bainitic transformation were investigated. Two conditions were used for the intercritical temperatures: 973 K and 1053 K. The shape changes of the 111 reflection of the austenite phase identified a low-carbon austenite phase and a high-carbon austenite phase during the bainitic transformation. The final attained phase fraction of the high-carbon austenite phase was found to be higher at 973 K than at 1053 K. Primary ferrite was formed in the intercritical regions, and the lower the intercritical temperature, the higher the amount of primary ferrite formed. Correspondingly, the carbon concentration of the austenite phase in the duplex region increased. As a result, the austenite phase was stabilized, which may have increased the fraction of the high-carbon austenite phase during bainitic transformation. We also developed an analytical scheme to determine the phase fraction from the diffraction intensity ratio of the strongest reflections of

a 茨城大学大学院理工学研究科 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒 316-8511 *連絡著者: shigeo.sato.ar@vc.ibaraki.ac.jp

b 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 茨城県那珂郡東海村大字白方 162-1 〒 319-1106

c 東京電機大学工学部 東京都足立区千住旭町 5 〒 120-8551

the austenite and ferrite phases, respectively. As a result, the phase fraction can be traced with a time step of one-fifth of the conventional time step, which makes it possible to trace phase transformation that occurs in tens of seconds at high temperatures.

[Key words] Neutron diffraction, Rietveld-texture analysis, Bainite transformation, Texture, Transformation-induced-plasticity steel

低合金 TRIP (TRansformation Induced Plasticity) 鋼のベイナイト変態中の組織形成過程の観察のため、TOF (Time-of-Flight) 型中性子回折測定を行った。ベイナイト変態前にオーステナイト、フェライト相の二相域温度を経由すると、フェライト相には炭素がほとんど固溶できないためオーステナイト相へ炭素濃化するため、ベイナイト変態前にオーステナイト相に炭素濃化できる。そこで本研究では、Rietveld-texture 解析によりベイナイト変態中のオーステナイト、フェライト相の相分率を解析し、二相域温度によるベイナイト変態中のマイクロ組織形成に及ぼす影響を調査した。それに加え、時間分解能向上のための解析スキーム検討を行った。二相域温度は 973 K と 1053 K とした。オーステナイト -111 反射の経時変化の解析から、ベイナイト変態域では低炭素オーステナイト相と高炭素オーステナイト相が存在することが確認された。二相域温度が低いほど、高炭素オーステナイト相の最終的な到達相分率は高くなることが確認された。また、オーステナイト相、フェライト相それぞれの最強反射の回折強度比をもとに相分率を解析するスキームを考案した。その結果、従来の 1/5 の時間ステップにて相分率を追跡することにより、高温における数十秒単位で生じる相変態現象の追跡が可能となった。

[キーワード] 中性子回折, Rietveld-texture 解析, ベイナイト変態, 集合組織, 変態誘起塑性鋼

1. はじめに

低炭素社会構築の背景のもと、自動車の軽量化による CO₂ 排出削減が要求されている。車体の軽量化と同時に衝突安全性の向上が必要となり、高強度・高延性鋼板の開発が進められている。強度、延性はマイクロ組織に依存するため、熱処理プロセスによるマイクロ組織制御が行われる。特に、TRIP (TRansformation Induced Plasticity) 鋼¹⁾は、強度と延性を兼ね備えた鉄鋼材料である。TRIP 鋼はフェライト相(体心立方構造: α 相)中に準安定な残留オーステナイト相(面心立方構造: γ 相)を有し、変形の際にオーステナイト相がマルテンサイト変態を起こす。この相変態が結晶塑性による延性を生じさせ、同時に硬質のマルテンサイト相が強度を向上させる²⁾。残留オーステナイト相はオーステ

ナイト域の高温に昇温後、673 K 程度の中温まで急冷し、その温度にて保持することで形成される³⁾。この中温域では主にフェライト相からなるベイナイトに変態するが、フェライト相に固溶できる炭素濃度は低いため、オーステナイト相に炭素が拡散する。オーステナイト相の炭素濃度が高くなることにより、室温でもオーステナイト相が残留する。ベイナイト変態中の準安定オーステナイト相の形成を制御するには、その形成過程の理解が必須である。このため、相分率・炭素濃度変化のその場観察が求められる。

中性子は金属材料への透過性が高いため、熱処理中に生じる表面酸化の影響を無視した回折測定を可能とする。加えて、TOF (Time-of-Flight) 型中性子回折は検出器や試料の角度走査の必要がないため、動的現象の追跡に適してい

る⁴⁾。J-PARC MLF の BL20 (iMATERIA) では、多数の検出器が試料を囲むように立体的に配置されている。試料に対し様々な方位に検出器があるため、試料や検出器の走査なしに集合組織測定が可能であり、さらに集合組織を考慮した Rietveld 解析 (Rietveld-texture 解析) による相分率解析が可能である^{5,6)}。これらの基盤技術をもとに、高温下における準安定オーステナイト相形成過程を連続的に観察できる。

本研究では中性子回折測定によりベイナイト変態中のオーステナイト相の相分率・炭素濃度変化を直接観察する。特に、ベイナイト変態前の高温域において、フェライト相とオーステナイト相の二相が共存する温度域 (二相域) を経由させ、その後ベイナイト変態温度域に急冷する熱処理⁷⁾を実施する。フェライト相にはほとんど炭素が固溶しないため、二相域ではフェライト相からオーステナイト相に炭素が拡散する。したがって、二相域保持を行うことで、ベイナイト変態前にオーステナイト相の炭素を濃化することができる。そこで、二相域保持温度による準安定オーステナイト形成過程への作用を明らかにすることを目的とする。また、Rietveld-texture 解析では低次から高次までの反射を必要とするため、積算時間を長くする必要があり。一方、ベイナイト変態速度に対し、適切な時間分解能が得られないことがある。そこで、時間分解能を向上するための解析スキームを検討する。

2. 実験・解析

試料には 0.15C-1.48Si-1.52Mn 鋼 (mass%) を用いた。熱間鍛造材後に、厚さ 6 mm に熱間圧延、徐冷し、厚さ 2 mm に冷間圧延を行った。板材は放電加工機により Fig.1 の形状に切り出

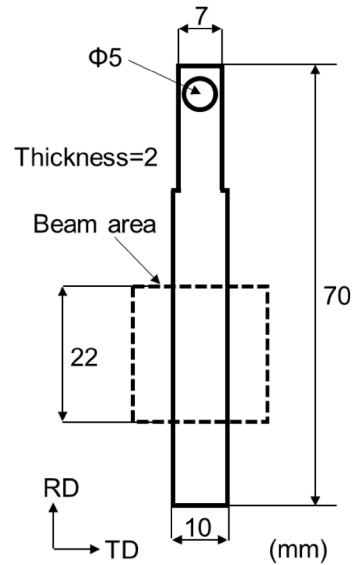


Fig.1 Sample shape for neutron diffraction. Size and position of the neutron beam is indicated by the dashed line.

し、中性子回折測定試料とした。

中性子回折測定は BL20 (iMATERIA) にて実施した。iMATERIA に急速加熱冷却試験装置を設置し、その場中性子回折測定を行った。Fig.2 (a) に急速加熱冷却試験機を含めた測定環境のレイアウトを示す。入射中性子のビームサイズは 22 mm×22 mm とし、板材試料の圧延面法線方向に中性子を入射した。iMATERIA では Back Scatter (BS), Special Environment (SE), Low Angle (LA) バンクの検出器バンクを配置しており、それぞれのバンクを分割することで Fig.2 (b) に示す 132 の極点方位で中性子回折パターンを同時に観測できる⁸⁾。その場中性子回折測定における熱処理条件を Fig.3 に示す。昇温速度は 10 K/s とした。また、降温では急冷が必要となるため、液体窒素により冷却した He ガスを吹き付けることにより 20 K/s 以上の降温速度とした。試料を 1273 K のオーステナイト相域まで加熱後に、二相域に保持した。二

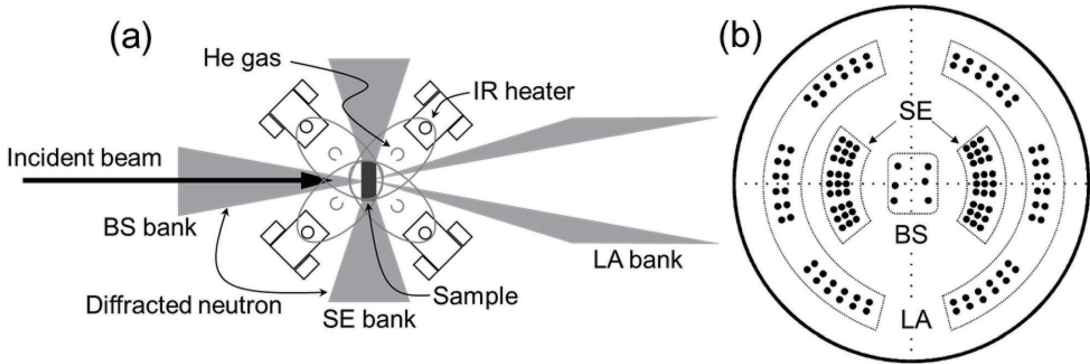


Fig.2 (a) Schematic diagram of the heating and cooling system in iMATERIA. (b) The distribution of scattering vectors corresponding to the 132 observation points in pole figure.

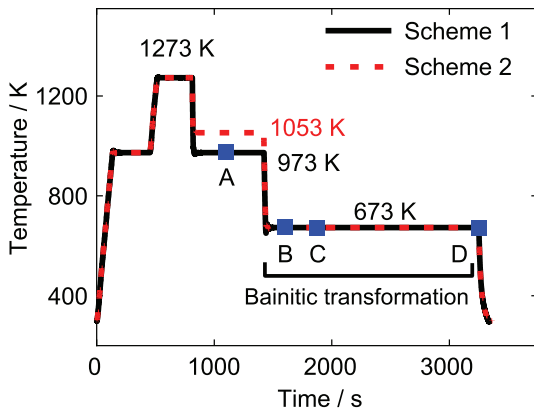


Fig.3 Annealing conditions used in this study. The intercritical temperatures are 973 K (Scheme 1) and 1053 K (Scheme 2). Points A, B, C, and D represent the observation points for the peak analysis of Fig.5.

相域温度は 973 K, 1053 K の 2 種類の条件 (それぞれ Scheme 1, Scheme 2) にて中性子回折測定を実施した。二相域にて 600 s 等温保持した後、673 K で 1800 s 等温保持した。二相域温度によるベイナイト変態中のマイクロ組織形成に及ぼす影響を調査する。

相分率は Rietveld-texture 解析により求めた。Rietveld-texture 解析では、多数の観察方位で得られた回折パターンそれぞれに対し Rietveld 解

析を行うが、各観察方位の回折強度をもとに結晶方位関数 (Orientation Distribution Function : ODF) 解析もあわせて行うことで、集合組織の影響を補正した相分率が解析される。Rietveld-texture 解析には MAUD プログラム⁹⁾を用いた。ODF の計算法として、結晶方位分布関数を不連続関数として扱う E-WIMV 法¹⁰⁾を利用した。

オーステナイトの炭素濃度は、Lee らの式¹¹⁾から算出した。

$$a_A = (0.35279 + 7.83 \times 10^{-4} X_C + 1.144 \times 10^{-4} X_{Mn}) \times [1 + (23.875 - 0.5 X_C - 0.1784 X_{Mn}) \times 10^{-6} (T - 298)] \quad (1)$$

ここで、 a_A はオーステナイトの格子定数 [nm]、 X_C は炭素濃度 [at%]、 X_{Mn} はマンガン濃度 [at%]、 T は温度 [K] である。オーステナイト相の格子定数は 111 反射のピーク位置から算出した。なお、オーステナイト相の 111 反射は BS バンクの積算強度として求めている。

Electron Back Scatter Diffraction : EBSD 測定はショットキー型走査型電子顕微鏡 (SU5000, 日立ハイテク製) と、それに搭載した結晶方位解析装置 (DVCS, TSL 製) を用いた。圧延板試料

の Transverse Direction : TD 断面を観察面とした。断面は 20 nm のコロイダルシリカによる研磨後、酢酸 -10% 過塩素酸にて電解研磨を施し、EBSD 観察試料とした。EBSD 測定結果の解析には OIM Analysis ソフトウェア (EDAX TSL 製) を用い、オーステナイト、フェライト各相の分布を求めた。

3. 結果と考察

3.1 熱処理後のマイクロ組織に対する EBSD 観察

Scheme 1, 2 の熱処理後に形成されたマイクロ組織について、EBSD 測定により観察した。フェライト相と残留オーステナイト相の相分布を Fig.4 に示す。フェライト相 (α 相) として、二相域で形成された粗大なポリゴナル形状の初析フェライト (primary ferrite) と、673 K のベイナイト変態中に形成された微細なラス形状のベイニティックフェライト (bainitic ferrite) が確認された。加えて、残留オーステナイト相 (γ 相) がベイニティックフェライトに囲まれて形成された。粗大なフェライトは初析フェライトであるが、初析フェライトの面積は Scheme 2 より Scheme 1 のほうが大きい。つまり、初析フェラ

イト形成量は Scheme 2 よりも Scheme 1 のほうが大きい。また、図中の赤で着色した残留オーステナイト相の面積もまた Scheme 2 より Scheme 1 のほうが大きく、残留オーステナイト相の形成量は Scheme 1 のほうが大きい。

二相域における初析フェライト形成量が増加すると、フェライト相からオーステナイト相に排出される炭素量が増加する。二相域におけるオーステナイト相の炭素濃度が増加すると、それに応じベイナイト変態中に形成される準安定オーステナイト相の安定性が向上すると考えられる。したがって、初析フェライト析出の増量に応じ、Scheme 1 の残留オーステナイトがより多量に確認されたと考えられる。

3.2 ベイナイト変態中の高炭素オーステナイト相形成と炭素濃度変化

673 K のベイナイト変態域では二相域に形成されたオーステナイト相がベイナイトに分解する。この分解に伴いオーステナイト相へ炭素が拡散する。二相域からベイナイト変態域におけるオーステナイトへの炭素濃化を確認するため、Fig.3 の Scheme 1 : A, B, C, D の観察時間におけるオーステナイト相の 111 反射の時間変化を観察した結果を Fig.5 に示す。A における回折ピークはほぼ対称形状であるが、B, C は非対称形状となる。111 反射の非対称形状は炭素濃度の異なるオーステナイト相形成を示唆する。非対称形状の 111 反射は 2 つのピークにてフィッティング可能であり、炭素濃度分布が連続的ではなく、2 つの炭素濃度に別れることが明らかとなった。炭素濃度の低いオーステナイト相を γ_{LC} (LC : Low Carbon) 相、炭素濃度の高いオーステナイト相を γ_{HC} (HC : High Carbon) 相と称する。

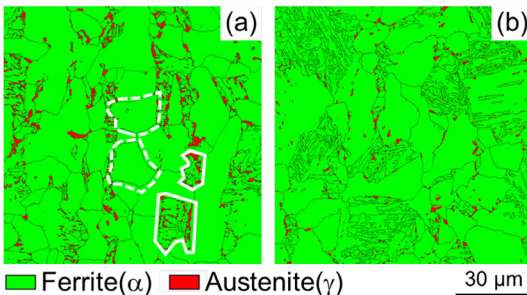


Fig.4 Phase maps after the annealing treatments of the intercritical temperatures of (a) 973 K (Scheme 1) and (b) 1053 K (Scheme 2). The region surrounded by the solid and dotted lines denote the bainitic and primary ferrite, respectively.

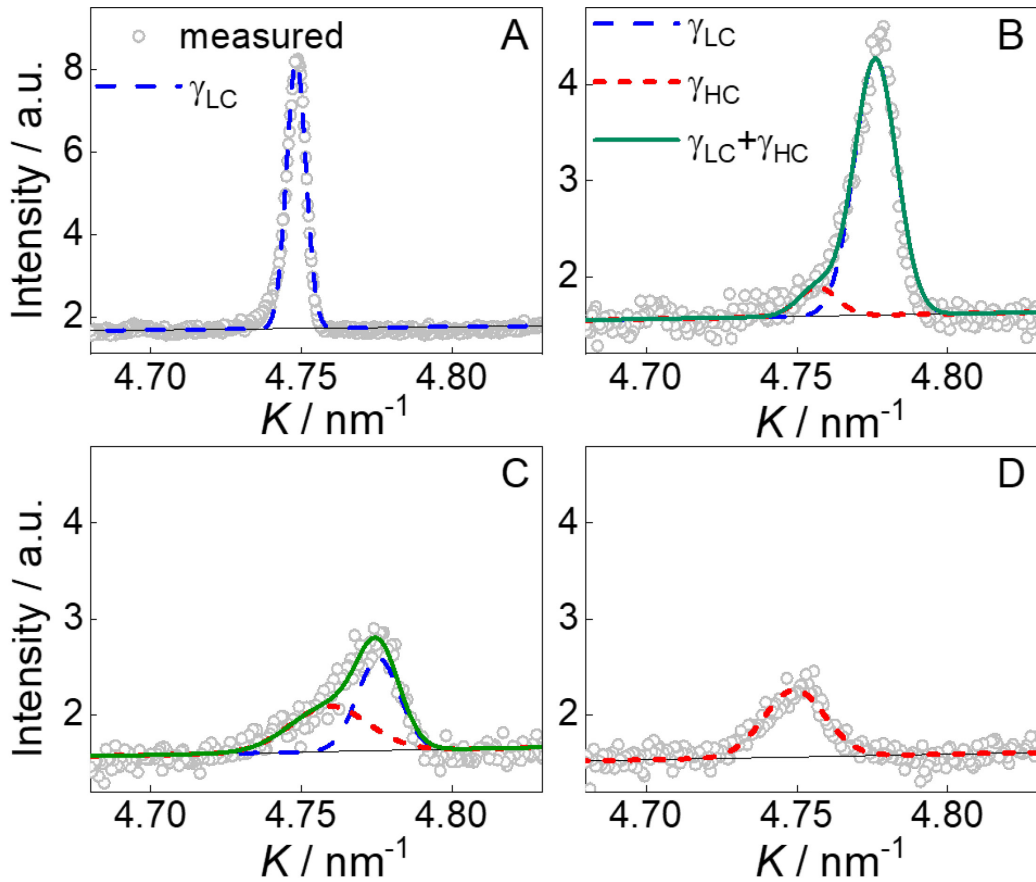


Fig.5 Gaussian peak fitting for the γ -111 reflections at A: 973 K, and at 673 K with holding times of B: 50 s, C: 250 s, and D: 1750 s.

Fig.5において、 γ_{LC} 相、 γ_{HC} 相それぞれのピークに着目すると、 γ_{LC} 相のピーク成分は時間経過に伴い消失し、 γ_{HC} 相のピーク成分が支配的となる。また、 γ_{HC} 相の炭素濃度は時間とともに増加する。 γ_{LC} 相は炭素濃度が低いため安定性が低く、フェライト相へ変態する。フェライト変態に伴い炭素が γ_{HC} 相へ拡散し、炭素濃化が進行したと考えられる。この γ_{HC} 相への炭素濃化により安定性の高い γ_{HC} 相が形成されると考えられる。

673 K域における相分率をRietveld-texture解析、炭素濃度を(1)式から求めた結果をFig.6

に示す。673 Kに到達した時間を0 sとしている。Scheme 1, 2のいずれにおいても、時間経過に伴い γ_{LC} 相の相分率は低下した。一方、 γ_{HC} 相の相分率はベイナイト変態初期に形成され、それが維持されることが確認された。また、 γ_{HC} 相の炭素濃度は γ_{LC} 相の相分率低下とともに増加した。 γ_{LC} 相がフェライト相に変態する際に、フェライト相に固溶できない炭素が γ_{HC} 相に拡散したことが明らかとなった。

二相域温度によるベイナイト変態中の組織形成への影響を探るため、Fig.6におけるScheme 1とScheme 2の相分率、炭素濃度を比較する。

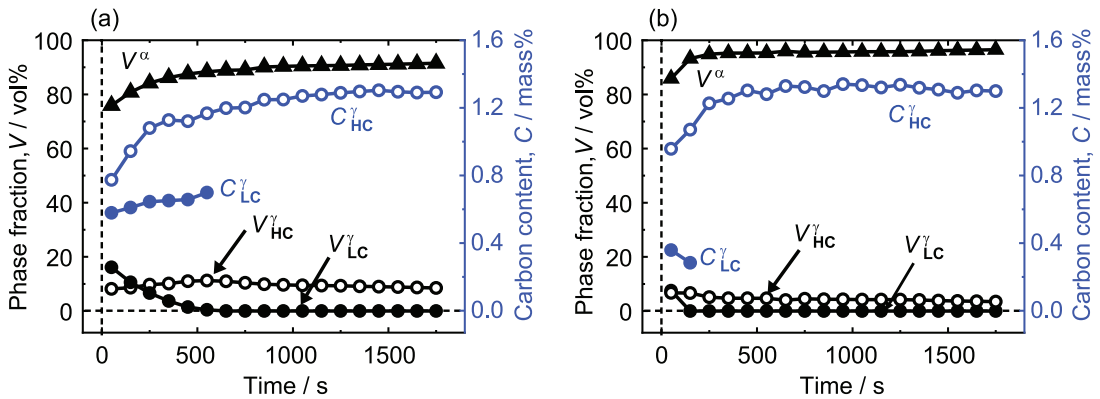


Fig.6 Changes in phase fraction of ferrite, γ_{LC} and γ_{HC} phases and carbon content in austenite at 673 K of (a) Scheme 1, (b) Scheme 2.

γ_{HC} 相の相分率は Scheme 2 より Scheme 1 の方が高い。また、Scheme 1 の γ_{LC} 相の分解は Scheme 2 のそれに比べ緩やかに進行した。Fig.4にて観察した残留オーステナイトは γ_{HC} 相であり、二相域温度による γ_{HC} 相の相分率の関係は Fig.4 の残留オーステナイトの相分率の傾向と一致する。Rietveld-texture 解析から求められた Scheme 1, 2 の二相域のオーステナイト相分率はそれぞれ 34, 70 vol% である。ベイナイト変態前のオーステナイト相分率に応じ、Scheme 1 の γ_{HC} 相の相分率が Scheme 2 のそれより高くなったと考えられる。また、二相域のオーステナイト相の炭素濃度を (1) 式から求めると、Scheme 1, 2 それぞれ 0.5, 0.3 mass% となる。Scheme 1 においては、二相域のオーステナイト相の炭素濃度がより高いため、 γ_{LC} 相の安定性が上昇する。その結果、 γ_{LC} 相の分解は緩やかに進行したと考えられる。なお、 γ_{HC} 相の炭素濃度は二相域温度によらず同等である。 γ_{HC} 相の炭素濃度は二相域温度に依存せず、ベイナイト変態温度に依存することが明らかとなった。

3.3 最強反射を用いたシングルピーク解析による相分率解析の高時間分解能化

Fig.6 の Scheme 2 の相分率変化は初期の 2 点で終了しており、十分な時間分解能で観察されたとは言いがたい。より細かい時間分割にて解析する必要があるが、Rietveld-texture 解析による相分率解析では、次の 2 つの問題により時間分解能を向上できない。1 つに、検出器バンクを複数に分割したデータをもとに解析するため、分割数に応じて積算強度が低下することである。例えば BS バンクは 6 個の検出部に分割されるため、積算強度は 1/6 に低下してしまう。もう 1 つに、低強度の高次回折を解析に利用する必要がある点である。以上の問題から、Rietveld-texture 解析の時間分解能は 100 s 程度が限度であった。

一方、オーステナイト相とフェライト相の回折強度比と相分率の関係を定義できれば、最強反射、つまり、 γ -111 反射と α -110 反射のみから相分率を求めることができる。本実験では二相域とベイナイト変態域 (673 K) の集合組織はほぼ変化しないことが確認されており、二相域の集合組織とベイナイト変態域のそれが同一と

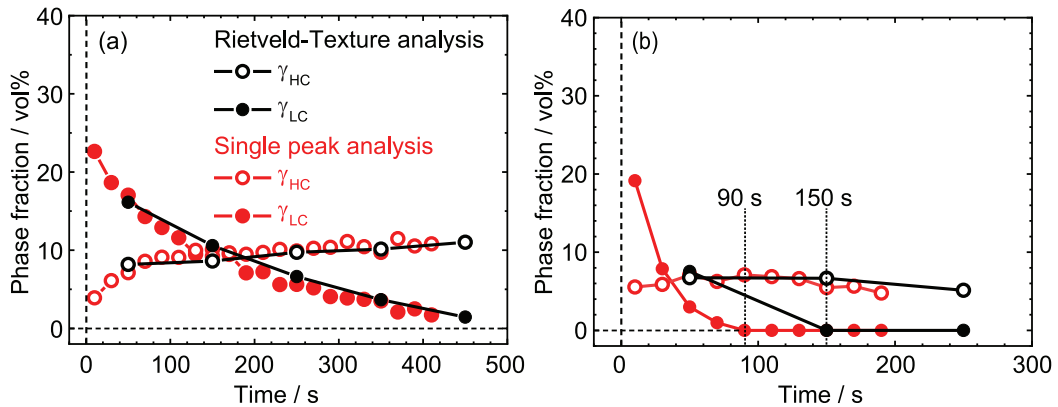


Fig.7 Changes in phase fraction of γ_{LC} and γ_{HC} phases obtained by the single peak analysis of (a) Scheme 1 and (b) Scheme 2.

仮定できる。オーステナイト相とフェライト相の回折強度比と相分率との関係は補正項 x を与え、次式で示される。

$$\frac{I_{Fcc}}{I_{Bcc}} x = \frac{P_{Fcc}}{1 - P_{Fcc}} \quad (2)$$

I_{Fcc} と I_{Bcc} はそれぞれオーステナイト相の 111 反射、フェライト相の 110 反射の積分強度である。また、 P_{Fcc} はオーステナイト相の相分率である。補正項 x は二相域の P_{Fcc} を Rietveld-texture 解析から算出し、その際の I_{Fcc} と I_{Bcc} の関係から算出できる。ベイナイト変態域の任意の時間にて I_{Fcc} と I_{Bcc} を求めれば、その時間のオーステナイト相分率が求められる。最強反射のみを利用し、集合組織による回折強度の影響を加味した相分率解析法をシングルピーク解析と以下呼称する。

ベイナイト変態初期の相分率変化をシングルピーク解析により算出した結果を Fig.7 に示す。Scheme 1, 2 のいずれもベイナイト変態初期に主な相変態が起こるが、100 s ステップの Rietveld-texture 解析では Scheme 1 が 6 点、Scheme 2 が 2 点で相変態が終了する。一方、シングルピーク

ク解析では 20 s ステップにて相分率変化を追跡し、特に Scheme 2 の相分率変化を連続的に捉えることが可能となった。Scheme 2 において、Rietveld-texture 解析の最初のプロットである 50 s において、 γ_{LC} 相の相分率は 7.5 vol% である。一方、同時間におけるシングルピーク解析の解析では 3.0 vol% とより低い値まで低下していることが明らかになった。また、Scheme 2 の相変態終了時間に着目すると、Rietveld-texture 解析では 150 s であるが、シングルピーク解析では 90 s と求められ、相変態現象をより正確に求めることが可能となった。

以上の実験結果は J-PARC 出力：150 kW 時に得られたが、現在、最大出力：1 MW に向け出力が上昇している。出力に比例し中性子ビーム強度は上昇するため、さらなる時間分解能の向上が期待される。

4. 結論

低合金 TRIP 鋼のベイナイト変態によるマイクロ組織制御に関し、ベイナイト変態前のオーステナイト・フェライト二相域温度の影響を調査

するため、その場中性子回折測定を実施した。また、ベイナイト変態中の中性子回折による観察に対し、時間分解能向上のための解析スキームを検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 低合金 TRIP 鋼のベイナイト変態中において、低炭素オーステナイト (γ_{LC}) 相は変態により消滅するとともに高炭素オーステナイト (γ_{HC}) 相が形成される。 γ_{LC} 相から γ_{HC} 相に炭素が拡散するため、 γ_{HC} 相の炭素濃度は増加し、 γ_{HC} 相が安定化する。
- (2) 二相域温度が低いほど、673 K のベイナイト変態域における γ_{HC} 相の相分率は高くなる。二相域温度が低いほど、初析フェライトの析出量は大きくなるため、オーステナイト相の炭素量も大きくなる。それに応じベイナイト変態前においてもオーステナイト相の安定性が向上し、ベイナイト変態域の γ_{HC} 相形成に差を生じさせたと考えられる。また、 γ_{HC} 相の炭素濃度は二相域温度によらず同等であり、二相域温度には依存せず、ベイナイト変態温度に依存することが明らかとなった。
- (3) Rietveld-texture 解析では 100 s 程度の時間分解能が限度であった。時間分解能向上のため、集合組織の影響を補正し、かつ、オーステナイト相とフェライト相の最強反射のみを用い

たシングルピーク解析を行った。その結果、シングルピーク解析では 20 s ステップにて相分率変化が可能となり、相分率変化を連続的に捉えることが可能となった。

参考文献

- 1) 田村今男：鉄と鋼，**56**, 429-445 (1970).
- 2) 牧 正志：Sanyo Technical Report, **2**, 2-8 (1995).
- 3) 牧 正志：鋳物，**65**, 420-425 (1993).
- 4) Y. Onuki, T. Hirano, A. Hoshikawa, S. Sato, T. Tomida: *Metall. and Mat. Transs A*, **50**, 4977-4986 (2019).
- 5) Y. Onuki, A. Hoshikawa, S. Sato, P. Xu, T. Ishigaki, Y. Saito, H. Todoroki, M. Hayashi: *J. Appl. Cryst.*, **49**, 1579-1584 (2016).
- 6) Y. Onuki, A. Hoshikawa, S. Sato, S. Nishino, T. Ishigaki, T. Tomida: *J. Mater. Sci.*, **52**, 11643-11658 (2017).
- 7) O. Matsumura, Y. Sakuma and H. Takechi: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27**, 570-579 (1987).
- 8) 佐藤成男, 小貫祐介, 星川晃範, 中川真惟子, 山中謙太, 富田俊郎：金属，**87**, 965-972 (2017).
- 9) H. Wenk, L. Lutterotti, S. C. Vogel: *Powder Diffr.*, **25**, 283-296 (2010).
- 10) L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote: *Thin Solid Films*, **450**, 34-41 (2004).
- 11) S.-J. Lee, S. Lee, B.C. De Cooman: *Scr. Mater.*, **64**, 649-652 (2011).