相界面析出現象と最近の実用鉄鋼材料への応用

船 川 義 正

JFE スチール株式会社スチール研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 10 (2017), pp. 447-457
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials
Overview

Interface Precipitation and Application to Practical Steels

Yoshimasa Funakawa

Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, Chiba 260-0835

The interface-precipitation has been observed as row carbide arrange since 1960's. Whereas the interface-precipitated carbides in steels were NbC, TiC, VC and Cr_{23}C_6 in the early stage, composite TiC containing Mo and W has been also become to observe recently. Several kinds of the mechanism of the interface-precipitation have been suggested and ledge mechanism and bowing mechanism which combined interface barging and carbide precipitation are widely accepted since the mechanisms successfully explained a large amount of the experimental results. Fine interface-precipitates in low carbon steel realize high strength steel sheets, plates, bars and rods which are non-quenched and tempered. Especially, in sheet products, in which fine carbides can be easily generated, ferritic steel of 1180 MPa in tensile strength is successfully obtained by dispersing fine carbides with the diameter of several nano-meters. [doi:10.2320/jinstmet.J2016047]

(Received June 8, 2017; Accepted July 10, 2017; Published September 25, 2017)

Keywords: row precipitates, intersheet spacing, interface precipitation, high strength steel, low carbon steel, microalloyed steel

1. は じ め に

相界面析出は、オーステナイトからフェライトへの変態時に移動しているオーステナイト／フェライト界面に直線または曲線状の点列、もしくは繊維状に炭化物が析出する現象である¹⁾。炭化物形成元素を添加した鋼中では、変態温度、オーステナイト中の炭化物溶解量、Mn や Cr や Ni 等の添加による析出タイミングの変化により点列状炭化物の列間隔は変化する²⁾。この相界面析出は、1963年の Morrison³⁾による Nb 添加鋼のフェライト中での列状の NbC 観察を皮切りに VC, TiC, (Ti, V)C など相次いで報告された。Morrison は、オーステナイト－フェライト界面上への析出とは考えず、オーステナイト－フェライト変態でフェライト中に発生した転位上への析出の可能性に言及している。その後、Davenport ら⁴⁾がフェライト中の列状 VC は γ - α 界面上への析出であるとし、Interface Precipitation と名付けて以降、相界面上への析出として広く知られるようになった。Fig. 1 に相界面析出物の報告の年表を示しておく。

Davenport らは、フェライト変態途中での水焼入れで Fig. 2 に示すようなマルテンサイト－フェライト界面に並行な炭化物列を確認した。これより、オーステナイト－フェライト界面上に析出した炭化物が界面の前進でフェライト中に残され、再びオーステナイト－フェライト界面上に炭化物が析出するという過程を繰り返すことで炭化物の列が生じると報告している。これに対し、Campbell ら⁵⁾が1974年にオーステナイト－フェライト界面の移動速度の違い0.2% C-12% Cr 鋼

を変態途中で焼入れし、変態界面のスーパーレッジのテラスに向かってフェライト中に列状の Cr_{23}C_6 が析出している写真の撮影に成功した。これによりオーステナイト－フェライト界面のスーパーレッジのテラス上に炭化物が析出するモデルが脚光を浴びることになる。続いて各種の炭化物で列状炭化物が一般に観察されるようになり、メカニズムも多数報告されるようになった。さらに炭化物に限らず Cu でも相界面析出⁶⁾が認められ、相界面析出は一般的に起こりえる析出形態と考えられるようになった。現在では相変態する金属で広く認められ、高性能化を担う組織形成への応用が期待される現象となっている^{7,8)}。

1980年代末フェライト－パーライト組織中のフェライトを相界面析出した炭化物で強化した厚鋼板が開発された⁹⁾。1990年代には、フェライト－パーライト組織中のフェライトを TiC で強化した 590 MPa 級熱延鋼板¹⁰⁾が開発された。そして、相界面析出で析出強化したフェライトとマルテンサイトで構成された伸びフランジ加工性に優れた 780 MPa 級 Dual-Phase 鋼が開発、実用化された¹¹⁾。このように、1995年までに実用化されたフェライトを TiC で強化した DP 鋼およびフェライト－ベイナイト鋼では、フェライト中の大きさ約 10 nm の TiC は、フェライトとマルテンサイトもしくはベイナイトとの強度差を縮めて伸びフランジ加工性を向上させるために用いられており¹²⁾、相界面析出を積極的に高強度化に利用するものではなかった。

そして、相界面析出炭化物で高強度化する鋼として、フェライト単一組織のマトリックス中に大きさ約 3 nm の炭化物を分散させることで伸びフランジ加工性を極限まで追求した

Fig. 1 Chronology of interface-precipitation observation.

Fig. 2 Transmission electron micrograph showing martensite-ferrite interface and row precipitates in 0.04 mass% C-1.5 mass% Mn-0.2 mass% Ti steel quenched after hot-rolling.

薄鋼板が開発され¹³⁾、引張強さで 780 MPa 級を超える高強度化の手段として相界面析出が広く工業利用されるようになった。本オーバービューでは鋼組成の単位は断りが無い限り mass% を用いている。

2. 相界面析出現象

2.1 相界面析出

前章で示したように相界面析出は鋼中への炭化物析出に限った現象では無いが、本オーバービューでは事例の多い鋼中炭化物析出を例に解説する。相界面析出物は Fig. 3 のよう

Fig. 3 Transmission electron micrograph showing interface-precipitated (Ti, Mo) C in low carbon steel.

な特徴的な形態で観察されることが多い。実際には炭化物が平面上に分散した炭化物シートとなっており、炭化物シート面に平行な方向からの視野では列状に観察される。炭化物列間隔はこの炭化物シートの間隔である。Fig. 3 は低炭素鋼に Ti と Mo を添加して (Ti, Mo)C を相界面析出させた例である。この列状の析出は、鉄鋼材料の組織の中でも目を惹く現象である。

2.2 相界面析出物

相界面析出する鋼中炭化物は実用上重要な炭化物が多い。Table 1 に相界面析出が報告されている化合物を示す。単一の炭化物としては NbC、TiC、VC、Mo₂C、Fe₃C がある。Nb は TMCP (Thermomechanical Control Process：制御圧延、制御

Table 1 List of phases observed in interface precipitation.

	Precipitate	Morphology	Chemical composition	Thermal history	Reference
Simple carbide	NbC	Row	0.15C-1.11Mn-0.02Nb	Air-cool after rolling	3
	VC	Row	0.2C-2V	Isothermal transformed at 600°C or 800°C in salt-bath	14
	TiC	Row	0.1C-0.5Ti	Isothermal transformed from 600°C to 850°C in salt-bath	15
	Mo ₂ C	Fibber	0.2C-4Mo	Isothermal transformed at 600°C or 800°C in salt-bath	14
	Cr ₂₃ C ₆	Fibber / Carbide	0.2C-12Cr	Holding at 750°C or 650°C after rolling	5
	Fe ₃ C	Row	Fe-0.12C-3.28Ni	Isothermal transformed at 550°C	16
Complex carbide	(Ti, Mo)C	Row	0.04C-1.5Mn-0.2Ti-0.2Mo	Isothermal transformed from 600°C to 700°C after rolling	13
	(Ti, Nb)C	Row	0.04C-1.3Mn-0.2Ti-0.15Nb	Isothermal transformed from 600°C to 700°C after rolling	17
	(Ti, V)C	Row	0.08C-0.13Ti-0.18V	Isothermal transformed at 725°C	18
	(Ti, Mo, V)C	Row	0.18C-1.34Mn-Ti, Mo, V	Isothermal transformed at 600°C	19
	(Ti, Mo, W)C, (Ti, W)C	Row	0.05C-1.5Mn-0.09Ti-0.2Mo+W	Isothermal transformed at 600°C	20
	(Nb, V)C	Row	0.2C-0.31Si-1Mn-0.15V-0.043Nb	Continuously cooled from 910°C after rolling	9
Metal	Cu	Row	Fe-2Cu	Isothermal transformed at 720°C	6
Other material	AgCd-AlBe, Mg, Sc, Y	Row	AgCd-AlBe, Mg, Sc, Y	Isothermal transformed at 800°C	7
	AgCdMg	Row	Ag-9at% Cd-1at% Mg	Isothermal transformed at 800°C	8
	Fe ₂ Hf	Row	Fe-9Cr-12Hf	Isothermal transformed at 700°C	21

冷却)鋼で最も重要な元素で使用頻度も多いため、NbCの相界面析出が他に先駆けていち早く観察されたと思われる。続くV添加鋼、Ti添加鋼での発見はNb添加鋼での発見から推測できるためNbCでの相界面析出の報告後直ちに発見されても不思議はない。ステンレス鋼では界面移動が遅く炭化物も粗大化しやすいことからCr₂₃C₆の相界面析出は観察が容易であった。そして2000年代に入り鋼中C量が0.1%以下である低炭素鋼で複合炭化物の相界面析出が多数報告されるようになるとともに、高強度化を目指す薄鋼板で工業的応用が盛んに行われるようになった。

炭化物形成能の強いNb, Ti, V, Crを含有する鋼では列状形態が多数報告されているが、マイクロアロイングでは炭化物を比較的形成しにくいMoの様な元素では、ファイバー状の炭化物も観察されやすい。

2.3 列間隔

いずれの報告においても、等温変態での列間隔は変態温度が低温ほど狭くなる。現在までに報告されている列間隔を変態温度で整理した結果をFig. 4に示す。異なる研究機関での実験結果をまとめたが、炭化物形成元素の種類によらず炭素含有量ごとに同等の列間隔を示しており、炭素含有量の増加で列間隔は狭小化する。600°C程度の低温で変態した場合、炭素含有量や炭化物形成元素によらず列間隔はほぼ一定となる。オーステナイト→フェライト界面移動速度が速い程スーパーレージの高さが低くなるため²⁵⁾、オーステナイト→フェライト界面での炭素分配による界面移動速度で列間隔が決まると考えられる。一方で、炭化物形成には炭化物形成元素の拡散も不可欠であり炭化物形成元素の振る舞いに未解明な点がある。なお、オーステナイト→フェライト界面での高速拡散を考慮すれば定性的な説明は可能だが、炭化物形成に見合う量

Fig. 4 Carbide intersheet spacing of isothermally transformed low carbon steels.

Fig. 5 Carbide intersheet spacing in continuously cooled low carbon steels²⁷⁾.

Table 2 List of carbide intercheet spacing and carbide size in continuously cooled low carbon steels.

No.	Chemical composition[mass%]							Thermal history	Cooling rate [°C/min]	Deformation	Carbide size [nm]	Spacing range [nm]	Spacing [nm]	Reference
	C	Si	Mn	Nb	V	Al	N							
1	0.015	0.15	0.5	0.026				Normalized at 1250°C, Solution treated at 700°C→Brine quenched→Aged at 20°C for 100 h	96	Rolled			25	31
2	0.17	0.04	0.95	0.02		0.005	0.004	Normalized at 870°C for 0.5 h→Quenched	117	Hot rolled : finished at 895~905°C			120	32
3	0.17	0.04	0.95	0.04		0.005	0.004	Normalized at 870°C for 0.5 h→Quenched	117	Hot rolled : finished at 895~905°C	< 50	40-100	50	32
4	0.15	0.16	1.11	0.02			0.005	Normalized at 900°C for 1 h→Air cooled	96	Hot rolled : 1200°C→800-900°C, 6 passes			100	3
5	0.2	0.1	0.2	0.04		0.006	0.001	1200°C×0.5 h→Cooled continuously from 1200°C to 500°C	200	Rolled			80	29
6	0.2	0.02	0.01		0.2		0.0016	1200°C×2 h→Cooled continuously from 1200°C to room temp.→tempered at 700°C for 1 h	40	Cold rolled	10~20		120	30
7	0.2	0.02	0.01		0.2		0.0016	1200°C×2 h→Cooled continuously from 1200°C to room temp.	20	Cold rolled	< 50		80	30
8	0.2	0.02	0.01		0.2		0.0016	1200°C×2 h→Cooled continuously from 1200°C to room temp.	40	Cold rolled	10~20	120-240	170	30
9	0.02	0.1	0.5	0.1		0.004	0.001	1260°C×0.5 h→Air cooled	67	Hot rolled : 1260°C→900°C, then air cooled from 900°C to room temp.		80-150	90	26
10	0.02	0.1	0.5	0.1		0.004	0.001	1260°C×0.5 h→Furnace cooled	10	Hot rolled : 1260°C→900°C, then air cooled from 900°C to room temp.	5~15	100-275	170	26
11	0.02	0.1	0.5	0.1		0.004	0.001	1260°C×0.5 h→Furnace cooled	5	Hot rolled : 1260°C→900°C, then air cooled from 900°C to room temp.	10~25	150-800	270	26
12	0.02	0.1	0.5	0.1		0.004	0.001	1260°C×0.5 h→Furnace cooled	2	Hot rolled : 1260°C→900°C, then air cooled from 900°C to room temp.	20~50	250-3750	450	26
13	0.02	0.1	0.5	0.1		0.004	0.001	1260°C×0.5 h→Air cooled	67	Hot rolled : 1260°C→900°C, then air cooled from 900°C to room temp.		40-100	80	26

の拡散が可能かは未解明である。列間隔はメカニズムごとにその支配因子が異なるが、いずれにおいても定量的に列間隔を精度良く予言できる様になるにはモデルのさらなる深化が必要である。

一方、連続冷却時の列間隔については Gray らの論文²⁶⁾にまとめられている。Fig. 5 に冷却速度と列間隔との関係を示す。冷却速度の増大で列間隔は狭くなるが、列間隔には大きな分散も認められる。これは過冷却による変態温度の低温化や実際の局所的な変態開始温度(観察位置の問題)の影響を受けていると考えられる。原論文から読み取った値を Table 2 に示しておく。

2.4 炭化物径

Fig. 6 に等温変態温度とTiC およびNbC 径との関係³³⁾を示す。変態温度の低温化で炭化物は急速に微細化し、650°C 以下ではほぼ一定となる。大きさは円相当径で 3 nm 程度と報告されているものもあるが、実際は炭化物とマトリックスとの整合性に異方性が存在するため、高さが低い直方体であると考えられる。Fig. 7 に微細析出した炭化物の格子像を示す。板状の炭化物を真横から観察しているため細長く観察されている。マトリックスと炭化物長辺との界面は整合性が良く Backer-Nutting の方位関係³⁴⁾を有している。なお、連続冷却

Fig. 6 Carbide diameter of isothermally transformed microalloyed low carbon steels.

で得られた炭化物の大きさも Table 2 に示しておいた。

3. 相界面析出メカニズム

現在までに提案されてきた代表的なメカニズムを Table 3 にまとめる。

3.1 Gray モデル(初期モデル)

Fig. 8²⁶⁾に示す直線状のオーステナイト-フェライト界面の前進で炭化物形成元素が掃き集められて濃化し、界面拡散で界面上に炭化物が形成する。これを繰り返してオーステナイト-フェライト界面に平行に炭化物の列が形成してゆくモデルを Gray らは提案した。一方、Davenport らは C の濃化がオーステナイト-フェライト界面の移動の律速になるとした。Fig. 9⁴⁾に模式図を示す。界面が移動すると炭素がオーステナイト-フェライト界面のオーステナイト側に濃化する。この炭素の濃化により界面移動は停止する。濃化した炭素が炭化物形成で消費されると界面は駆動力を得て再び前進し、前進に伴い再び炭素が界面上に濃化する。この繰り返しにより列状の炭化物が形成される。近年、この古典レッジモデルに析出を組み合わせて、列状析出形態を表現するモデルが報告されている³⁹⁾。このモデルでは、ピン止めしている炭化物間のオーステナイト-フェライト界面の一部がレッジをつくりな

がら前進し、隣接するスーパーレッジどうしが合体してピン止めが外れることで界面全体が炭化物を列状に残して前進する。

変態途中で焼入れしたときに Fig. 2 に示すようなフェライトとマルテンサイトとの界面に炭化物列が平行になる現象をこのメカニズムは説明できるが、次の Ledge メカニズムの方がより多くの現象を説明できることから現在ではあまり扱われていない。

3.2 Ledge メカニズム

Fig. 10³⁵⁾に Ledge メカニズムの模式図を示す。変態中のオーステナイト-フェライト界面は平面であり、整合界面であるテラス上に炭化物が析出する。炭化物列間隔はオーステナイト-フェライト界面のスーパーレッジの高さに等しい。Ledge メカニズムで直線状の炭化物列は説明できることと、変態途中の鋼を焼き入れることでオーステナイト-フェライ

Fig. 7 Transmission electron micrograph showing lattice image of (Ti, Mo)C in low carbon ferritic steel.

Fig. 8 Gray model explaining interface precipitation²⁶⁾.

Table 3 List of interface precipitation models.

Model	Mechanism	Steel (mass%)	Reference
Gray Model	Carbides form at austenite-ferrite interface after the interface stops by carbon concentration in the interface. Carbide row is parallel to the interface.	0.022C-0.12Si-0.52Mn-0.020P-0.020S-0.008Al-0.001N-0.10Nb	26
Ledge Mechanism	Carbides are generated on the ledge of the ferrite-austenite interface. Direction of the interface movement are parallel to the carbide rows which is straight.	0.26C-1.86V など 0.2C-12Cr	4 5
Bowing Mechanism & Quasi-ledge Mechanism	Randomly dispersed carbides are generated at the high energy interface in bowing mechanism. Carbides pin the interface which is bulging. Quasi-ledge mechanism is the hybrid of ledge and bowing mechanism, which can describe curve carbide rows.	0.2C-10Cr	35
Eutectoid Decomposition Model	The mechanism likes pearlite transformation. Fiber carbide grows to the parallel direction of terrace on ledge.	0.11C-1.95Mo	36
Solute-Drag Nucleation Model	The mechanism can explain fiber shaped carbide. The long axis of carbide fiber is vertical to the interface. In the case of row precipitation, row is parallel to the austenite-ferrite interface.	V-bearing steel	37
Solute Depletion Model	Carbides nucleate on austenite-ferrite interface and grow in ferrite in slowly cooled steel. The direction of carbide row is parallel to the interface.	V-bearing steel	38

Fig. 9 Movement of austenite-ferrite interface controlled by carbon concentration after Davenport⁴⁾; C_γ ; Equilibrium carbon concentration in γ , C_α ; Equilibrium carbon concentration in α , $C_\gamma^{\alpha-\alpha}$; Carbon concentration on γ side interface when interface stops, $C_\gamma^{\gamma-\text{precipitate}}$; Equilibrium carbon concentration on γ -carbide interface.

Fig. 10 Schematic illustration of ledge mechanism³⁵⁾.

ト界面を凍結した Cr 添加鋼において Cr_{23}C_6 が Fig. 10 のように観察された⁵⁾ことから本メカニズムは広く支持されている。なお、炭化物とマトリックスとは Baker-Nutting の関係³⁴⁾を有している。

3.3 Bowing メカニズムおよび Quasi-ledge メカニズム

Fig. 11 に Bowing メカニズム⁴⁰⁾の模式図を示す。直線状のオーステナイト-フェライト界面上に析出した炭化物により界面が局部的にピン止めされた状態から炭化物間の界面が進行方向前面に張り出し、界面に沿った炭化物形成元素の拡散で炭化物が張り出した界面上に析出して成長する。炭化物成長でピン止めが外れ、炭化物を列状に残して界面が前進するメカニズムである。このメカニズムではランダムに炭化物が分散する。

Ledge メカニズムのテラス部で Bowing メカニズムで炭化物の形成と界面の前進が生じるとするのが Quasi-ledge メカニズムである。Quasi-ledge メカニズムで、しばしば観察される湾曲した炭化物列を説明することができる。Fig. 12 に Quasi-Ledge メカニズムの模式図³⁵⁾を示す。炭化物シート内の炭化物分布はランダムであることと、炭化物シートが一定間隔で並ぶことを説明できる。Quasi-Ledge メカニズムでは、オーステナイト-フェライト界面は非整合であり NbC, TiC, VC などの NaCl 型の炭化物はオーステナイトと Cube-Cube の関係を有しているとされる。Ledge と Quasi-Ledge の生じる条件の差異は明らかではないが、オーステナイト-フェライト界面の移動速度が遅い整合界面で Ledge メカニズムを示

Fig. 12 Schematic illustration of quasi-ledge mechanism³⁵⁾.

Fig. 11 Schematic illustration of bowing mechanism.

す写真が撮影されている一方で Quasi-Ledge メカニズムを直接示す写真が撮影されていないことを考えると、界面移動速度が速いほど Quasi-Ledge が生じやすいのではないかとと思われる。

近年では、Bowling メカニズムに局所平衡の考え方を組み込んで列状の炭化物の並びを説明するモデルが報告されている⁴¹⁾。このモデルでは、炭化物でピン止めされた析出物間の

オーステナイト-フェライト界面が炭化物列間隔の高さのレッジを形成し、このレッジが炭化物列と平行な方向に拡大することで新たなオーステナイト-フェライト界面および炭化物が形成される。また、このモデルに偏析とソリュートドラッグを組み込み、炭化物形成元素のスーパーレッジ部での移動を考慮したモデルも報告されている⁴²⁾。

3.4 共析メカニズム

Fig. 13 に共析メカニズムの模式図³⁶⁾を示す。パーライトと同様に炭化物成長方向とフェライトの成長方向が同一方向に向いており、フェライトアリオロモロフの段差部分に炭化物が析出し、この析出物によりテラスが分断されるためフェライトのテラス部分はテラスに垂直な方向に成長するモデルである。ファイバー状の炭化物形成も扱っているが、初期モデルに近い。Fig. 13 でフェライト-炭化物界面とオーステナイト-炭化物界面のなす角 θ_1 とオーステナイト-フェライト界面とオーステナイト-炭化物界面のなす角 θ_2 が一致すると棒状に析出、 θ_1 より θ_2 が小さいと点列状の炭化物を形成すると考える。

3.5 Solute-drag nucleation モデル

オーステナイト-フェライト界面上に炭化物形成元素と炭素が濃化し界面の移動が停止する。これらの結合で界面に炭化物が形成すると Solute drag 効果が無くなり界面の移動度が上昇して界面が前進する。界面の移動により再び炭化物形成元素と炭素が界面に濃化して Solute drag 効果で界面が停止する。これを繰り返すことで一定距離に列状の炭化物が形成するのが Solute drag nucleation モデルである。Fig. 14 に模式図³⁷⁾を示す。

近年、Solute drag でオーステナイト-フェライト界面移動速度を規定したモデルも提案されており、フェライト核生成点からの距離で炭化物の列間隔が減少することを説明した⁴³⁾。

3.6 Solute-depletion モデル

Fig. 15²⁶⁾に模式図を示す。界面に炭化物が析出して界面が前進するのは Solute-drag nucleation モデルと同じであるが、

Fig. 13 Schematic illustration of eutectoid mechanism³⁶⁾.

Fig. 14 Schematic illustration of solute-drag nucleation model³⁷⁾.

Interphase Precipitation(solute-depletion model)

Fiber Precipitation

Fig. 15 Schematic illustration of solute-depletion model³⁸⁾.

炭化物周囲の炭化物形成元素は炭化物析出で消費されてしまうので界面はこの炭化物形成元素の枯渇範囲まで前進する。この場合、炭化物が点では無く界面に垂直に伸びることで針状の炭化物析出が並んで生じる。

以上のように実験結果を説明するためのモデルが数多く提案されているが、現在これらすべてを統一して説明できるモデルは無い。また、逆に炭素量や温度により相界面析出機構は異なり複数の機構が同時に生じる可能性もある。

4. 最近での工業的応用例

4.1 相界面析出を利用した自動車用高加工性高強度熱延鋼板

(a) フェライト-パーライト鋼

相界面析出炭化物を用いた高強度化を指向したものではないが、フェライト-パーライト組織では得られない 590 MPa 級の引張強さを得るために TiC をフェライト中に析出させた析出強化薄鋼板が開発された。0.06% C-0.25% Si-0.5% Mn の組成の鋼に 0.2% Ti を添加し強度が最大となる様に巻取温度を制御した鋼である。自動車の足回り部品やホイール向けに実用化されていた⁴⁴⁾。

これに対し、一般用途向けに相界面析出を利用した薄鋼板が 1990 年代に開発、実用化された。熱間圧延後巻取りまでの冷却過程で TiC が析出するため、鋼のオーステナイト-フェライト変態点を変化させることができる Mn の添加で強度と延性が変化することに着想したものである。Fig. 16 に示すように 0.07% C-0.1% Ti に強度ごとに TS×EL を最大とする Mn 量を添加する鋼が実用化された¹⁰⁾。この鋼はフェライト-パーライト組織のフェライトが TiC で析出強化されている。TiC は相界面析出に特徴的な列状を呈しており、引張強さ 590 MPa 級の薄鋼板中で TiC の大きさは約 10 nm であった。

(b) フェライト-マルテンサイト組織

1995 年には自動車サスペンション部品の高強度化を背景に、延性の優れたフェライト-マルテンサイト鋼のフェライトを相界面析出 TiC で高強度化する鋼が実用化された。0.08% C-1.5% Si-1.8% Mn-0.1% Ti の組成を有する薄鋼板である⁴⁵⁾。

Fig. 16 Change in balance of tensile strength and elongation by amount of Ti and Mn¹⁰⁾. Fig. 17 Hole expanding ratio of DP steel strengthened by interface-precipitation⁴⁵⁾.

これは、疲労強度を向上させるとともにフェライトとマルテンサイトの硬さの差異を原因とする伸びフランジ割れを軽減することを目的としたものであり、フェライト中には大きさ 5~10 nm 程度の TiC が析出している。伸びフランジ加工性を Fig. 17⁴⁵⁾ に示しておく。

また、2008 年には 0.08% C-1.5% Si-1.8% Mn-0.09% Ti の組成を有する鋼を熱間圧延後 953 K まで水冷し、その後 5~10 秒間放冷して相界面析出した TiC を含むフェライトを形成させ、残りをマルテンサイト化する鋼が開発された。フェライト中の TiC の大きさを制御することで疲労強度を向上させている⁴⁶⁾。

(c) フェライト単一組織鋼

マルテンサイトを含まないフェライト単一組織を、超微細炭化物を相界面析出で分散させることで高強度化した伸びフランジ加工性の優れた高強度薄鋼板が開発された⁴⁷⁾。伸びフランジ加工性は組織の均一化による局部伸びの増加で向上することが指摘されていたが、780 MPa 級までの高強度を実現するだけの微細炭化物を得ることは不可能であった。そこで、

Fig. 19 Hole expanding ratio of ferritic steel¹³⁾. Fig. 18 Transmission electron micrograph and energy dispersion X-ray spectra of (Ti, Mo)C in ferritic low carbon steel¹³⁾. Fig. 20 Change in hardness of ferritic steels precipitation-strengthened by fine carbides of TiC and (Ti, Mo)C¹⁷⁾.

単一の炭化物形成元素から発想を転換して、炭化物形成元素の複合添加で炭化物の超微細化に成功し、フェライト単一組織で780 MPa 級もの高強度が実現された。具体的には、Mo を添加して (Ti, Mo)C を析出させることで微細化に成功している。Fig. 18¹³⁾ に炭化物の透過電子顕微鏡写真を示す。この鋼の伸びフランジ加工性は複合組織鋼と比べて高く、組織が延性に富んだフェライトのため引張試験での伸びも高い。この状況を Fig. 19¹³⁾ に示す。さらに、表面性状を劣化させる Si を添加しないため疲労強度も向上する⁴⁷⁾。また、Fig. 20 に示すように (Ti, Mo)C は析出温度以上に保持されても粗大化しにくいいため安定した析出強化量を得ることも可能である¹⁷⁾。相界面析出では炭化物生成サイトであるオーステナイト-フェライト界面が鋼全体を移動するため、過飽和固溶体からの核生成と成長よりも均一な大きさの炭化物を鋼全体に分散させることができる。これらの原理を応用することで、さらなる高強度化、すなわち 980 MPa 級や 1180 MPa 級への高強

度化も可能である。単一の炭化物では熱間圧延での加熱温度に上限があり、これによる炭化物溶解量の限界があるが、複合炭化物を用いた場合にはこの溶解量の限界を引き上げること容易であった⁴⁸⁾。

4.2 V 添加高炭素鋼

V 添加高炭素鋼を用いた非調質機械構造用部品の開発は1970年代から始まった⁴⁹⁾。当初、非調質鋼には靱性の課題があったが、1980年代には VC および (Nb, V)C を用いたフェライト-パーライト組織を有する非調質厚鋼板も開発されている⁹⁾。最近では、自動車用 JIS 規格の機械構造用鋼 S45C に炭化物形成元素 V を 0.3~0.5% 添加した鋼片の加熱温度を部位で変えて熱間鍛造することで、部品形状に合わせて強度の異なる部分を作り込んだ自動車の駆動系部品コンロッド用鋼材の開発が行われた^{50,51)}。この部品は、従来の焼入れ焼戻しによる高強度化ではなく、フェライト-パーライト組織のフェライトに微細な VC を相界面析出で分散させて高強度化するものである。強度の必要な部分は熱間鍛造時に高温加熱して VC を溶解し、熱間鍛造後に等温保持して降伏点で 1000 MPa を超える高強度を実現する一方で、被削性の必要な部分では低温加熱に抑えて素材中の粗大な VC の溶解を抑止して降伏点を 900 MPa 以下に抑えている。さらには、これに Cu を添加して Cu での析出強化を併用する開発も行われた⁵²⁾。

Fig. 21 Change in hardness with carbide volume fraction.

なお、個々の炭化物の等温析出や形状については大森による解説があることからこちらを参照されたい⁵³⁾。

5. 今後の課題

非調質鋼の高強度化には析出強化が有力な強化方法である。鋼に多量の炭化物を溶解させるには限界があるが、析出物が転位に切断されない限りは微細化による数密度を上げることさらに高強度化が可能である。今後はさらなる微細化による高強度化が課題となってゆくであろう。たとえばFig. 21には炭化物溶解量をTiやNbよりも多量とするためにVを添加した鋼を用い、相界面析出で得られるフェライトの硬さを炭化物の体積分率で整理した。炭化物体積分率を増加させることでまだまだ高強度を得る可能性があることが示唆される。これが実現できればさらに進んだ高強度鋼の開発が可能となる。最近では、実現された微細炭化物による析出強化鋼の加工硬化挙動も詳細に解析され始めている^{55,56)}。これは、加工硬化に新たな理論や現象をもたらすものと期待される。さらには、鋼に限らず金属材料で相界面析出を用いた機能材料が開発されることも期待できる。金属はその中に他の金属を溶かし込んで熱処理で微細に分散し、自身で複合材料を形成できることに大きな魅力がある。相界面析出を用いた多種多様な新しい金属材料が今後も引き続き開発されることは大いに期待できる。

文 献

- 1) R. W. K. Honeycombe: Met. Sci. **14**(1980) 201-214.
- 2) R. W. K. Honeycombe: Metall. Trans. A **7**(1976) 915-936.
- 3) W. B. Morrison: J. ISI **201**(1963) 317-325.
- 4) A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe: Proc. Roy. Soc. Lond. A **322**(1971) 191-205.
- 5) K. Campbell and R. W. K. Honeycombe: Met. Sci. **8**(1974) 197-203.
- 6) R. A. Ricks, P. R. Howell and R. W. K. Honeycombe: Metall. Trans. A **10A**(1979) 1049-1058.
- 7) Y. S. Shen, E. J. Zdanuk and R. H. Krock: Metall. Trans. **2**(1971) 2839-2844.
- 8) V. A. Van Rooijen, E. W. Van Royen, J. Vrijen and S. Radelaar: Acta Metall. **23**(1975) 987-995.
- 9) S. W. Thomson and G. Krauss: Metall. Trans. **20A**(1989) 2279-2288.
- 10) T. Nakahara, Y. Funakawa and T. Inazumi: Proc. of Thermomechanical Processing of Steels **1**(2000) 39-48.
- 11) M. Morita, N. Kurosawa, T. Kato, N. Aoyagi and T. Sakagami: CAMP-ISIJ **6**(1993) 1694.
- 12) K. Kunishige: Materia Japan **35**(1996) 32-40.
- 13) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, Y. Yamamoto and E. Maeda: ISIJ Int. **44**(2004) 1945-1951.
- 14) F. G. Berry, A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe: Proc. of an International Symposium, Vol. 33, (IMM, 1968) pp. 288-292.
- 15) S. Freeman: *The Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steels*, (ISI, London, 1971) pp. 152-156.
- 16) G. Spanos: Metall. Trans. A **23A**(1992) 171-181.
- 17) Y. Funakawa and K. Seto: Tetsu-to-Hagané **93**(2007) 49-56.
- 18) G. L. Dunlop and R. W. K. Honeycombe: Met. Sci. **8**(1978) 367-371.
- 19) T. Ariga, T-Yokota, K. Seto and C. Maeda: CAMP-ISIJ **20**(2007)

- 1213.
- 20) M. Suwa, K. Sato, Y. Funakawa, T. Shinmiya and S. Mitao: CAMP-ISIJ **18**(2005) 1524.
- 21) S. Kobayashi, K. Kimura and K. Tsuzaki: Intermetallics **46**(2014) 80-84.
- 22) R. Lagneborg and S. Zajac: Metall. Mater. Trans. A **32A**(2001) 39-50.
- 23) A. D. Batte and R. W. K. Honeycombe: J. ISI **211**(1973) 284-289.
- 24) T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe: Met. Sci. **18**(1984) 449-454.
- 25) C. Atkinson and P. Wilmott: Metall. Trans. A **22A**(1991) 1219-1224.
- 26) J. M. Gray and R. B. G. Yeo: Trans ASM **61**(1968) 255-269.
- 27) F. B. Pickering and T. Gladman: ISI special report **81**(1963) 10-20.
- 28) W. C. Leslie: Proc of The Strengthening of Carbon Steel by Small Addition of Columbium, (1963), pp. 333-346.
- 29) J. M. Gray, D. Webster and J. H. Woodhead: J. ISI **203**(1963) 812-818.
- 30) M. Tanino: J. Japan Inst. Met. Mater. **29**(1965) 734-741.
- 31) F. B. Pickering and T. Gladman: Iron Steel Inst. special report **81**(1963) 10-20.
- 32) W. C. Leslie: Proc of N. P. L Symposium No. 15, The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals, (HMSO, London, 1963).
- 33) Y. Funakawa: Mater. Sci. Forum **706-709**(2012) 2096-2100.
- 34) R. G. Baker and J. Nutting: J. Iron Steel Inst. **192**(1959) 257-268.
- 35) R. A. Rick and P. R. Howell: Acta Metall. **31**(1983) 853-861.
- 36) T. Obara, G. J. Shiflet and H. I. Aaronson: Metall. Trans. A **14A**(1983) 1159-1167.
- 37) V. D. Edmonds: J. ISI **210**(1972) 363-365.
- 38) W. Roberts, A. Sandberg and T. Siwecki: Proc. of Vanitiec Seminar on Vanadium Steels, (1980) D1-D12.
- 39) M. Chen, M. Goune, M. Militzer, Y. Brechet and J. Yang: Metall. Trans. A **45A**(2014) 5351-5361.
- 40) R. A. Rick and P. R. Howell: Met. Sci. **16**(1982) 317-321.
- 41) R. Lagneborg and S. Zajac: Metall. Trans. A **32A**(2001) 39-50.
- 42) R. Okamoto and J. Argren: Acta Mater. **58**(2010) 4791-4803.
- 43) T. Murakami, H. Hatano, G. Miyamoto and T. Furuha: ISIJ Int. **52**(2012) 616-625.
- 44) K. Kunishige, S. Sugisawa, K. Kikuchi, Y. Toyota and Y. Masui: Sumitomo Metal Technical Reports **31**(1979) 290-300.
- 45) M. Morita, T. Shimizu, O. Furukimi, N. Aoyagi and T. Kato: Materia Japan **37**(1998) 512-514.
- 46) T. Murakami, M. Kinefuchi, M. Nomura and Y. Mukai: J. Japan Inst. Met. Mater. **72**(2008) 832-838.
- 47) K. Seto, Y. Funakawa and S. Kaneko: JFE Tech. Rep. **16**(2007) 28-33.
- 48) Y. Funakawa, T. Fujita and K. Yamada: JFE Tech. Rep. **30**(2012) 1-5.
- 49) I. Nomura: Materia Japan **34**(1995) 705-709.
- 50) T. Murakami, E. Kakiuchi, H. Hatano, T. Arikawa, H. Kakimoto and T. Choda: Kobe Steel Engineering Reports **61**(2011) 79-83.
- 51) M. Honda: The Special Steel **62**(2013) 99-11.
- 52) Y. Murase, N. Iwasa, Y. Takemoto and T. Senuma: Tetsu-to-Hagané **99**(2013) 669-675.
- 53) Y. Ohmori: J. Japan Inst. Met. Mater. **15**(1976) 93-100.
- 54) N. Kamikawa, G. Miyamoto, Y. Abe, Y. Funakawa and T. Furuha: ISIJ Int. **54**(2014) 212-221.
- 55) N. Kosaka and Y. Funakawa: ISIJ Int. **56**(2016) 311-318.
- 56) N. Kamikawa, Y. Abe, G. Miyamoto, Y. Funakawa and T. Furuha: ISIJ Int. **54**(2014) 212-221.