

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14177

研究課題名(和文) 高窒素ベイナイトの不完全変態を利用したナノラメラ二相鋼の創製法の探索

研究課題名(英文) Research on creation method of nano-lamellar dual phase steel using incomplete transformation of high nitrogen bainite

研究代表者

古原 忠 (Tadashi, Furuvara)

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：鉄合金におけるベイナイトの不完全変態を利用したナノラメラ二相組織の創製を目的とし、浸窒処理による高窒素鋼の創製および窒化物生成の抑制によるオーステナイトの高窒素化と安定化に適した置換型合金の機能解明を行い、窒素を利用した高強度・高延性・高靱性な鉄合金の探索を行った。純鉄および1mass%のSi、Cr、MnおよびMoを添加した試料に対し浸窒処理条件の探索を行い、ガス分圧および温度を制御することで全体が均一な窒素濃度となる試料の作製に成功した。その後の恒温変態処理では、CrおよびMoを添加することにより鉄窒化物の生成が抑制され、多量のオーステナイトを残留させることが可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to create a novel nano-lamellar dual phase structure utilizing an incomplete transformation of bainite transformation in iron alloys, exploration of preparation condition of high nitrogen steels using nitriding and quenching process and the effect of alloying element on the concentration behavior of nitrogen and phase stability of each phase were investigated. In this study, pure iron and Fe-1mass%M alloys containing Si, Cr, Mn and Mo were used as starting materials. The samples with uniform nitrogen concentration were successfully obtained by controlling the partial pressure of introduced gas and treatment temperature. In the subsequent isothermal transformation treatment, formation of iron nitride was suppressed by Cr and Mo addition, and it became clear that a large amount of austenite retained.

研究分野：金属相変態論

キーワード：浸窒処理 高窒素オーステナイト 相変態 ナノラメラ二相組織 相安定性

1. 研究開始当初の背景

高炭素鋼のパーライト組織はフェライトとセメンタイトのナノラメラ構造からなり、優れた加工硬化を示すことから強冷間加工によって6 GPaもの超高強度が得られる。一方、自動車用高強度TRIP鋼板で用いられる400~500°Cでのオーステンパー処理を従来よりも低温である200°C付近で行うことでフェライト+オーステナイトナノラメラ2相組織を得ることができ、従来鋼を大きく凌駕する高強度-高延性化を実現している。これまでに窒素鋼ではフェライトを素地組織とした実用化の例は無いが、フェライトと高窒素オーステナイトの二相ラメラ組織が得られれば、窒素を利用した新たな高強度-高延性材料が生まれる可能性がある。

2. 研究の目的

ナノベイナイト鋼では、ナノラメラ2相組織を得るためにオーステンパー処理温度の低下によるベイナイト組織中のフェライト結晶の微細化と、合金元素(特にSi)転化で炭化物生成を抑制することで高炭素オーステナイトの安定化を図っているが、この原理は窒素鋼でも同様に働くことが期待される。そこで本研究では、フェライトと鋼窒素オーステナイトのナノラメラ2相組織の創製を目指し、以下の2点を明らかにすることを目的とする。

- (1) 窒化物生成傾向が異なる置換型合金元素を添加したFe-M二元合金を用いて、表面から窒素を拡散侵入させる浸室処理でオーステナイト母相の高窒素化を図る。
- (2) 高窒素オーステナイトをオーステンパー処理することによって、ベイナイト変態が完了せずに窒素が未変態オーステナイト中に濃縮して安定化する不完全変態の条件を探索する。

3. 研究の方法

供試材として純鉄、Fe-1Mn、Fe-1Cr、Fe-1Si、Fe-1Moの5種類を使用した。各試料を均質化処理し、8 mm×18 mm×0.7 mmとなるように切り出した後、湿式研磨により最終的な試料厚さを0.5 mmとした。

図1に本研究で用いた浸室処理装置の概略図を示す。初めに炉を昇温し、試料を処理前室にセットした後、炉内を真空引きし、Ar置換を行った。その後、組成を調整したガスを炉内に導入し定常状態になった後、炉内に試料を移動し浸室処理を施した。処理雰囲気はH₂/NH₃混合ガスを用い、ガス圧は大気圧、全ガス量は100 ml/min.とした。導入アンモニア分圧(P_{NH3})はそれぞれの合金について変化させることで窒素を添加した。浸室処理後、窒素濃度測定用試料は水焼入れを行い、オーステンパー処理用試料は装置下段の

冷却水浴部をソルトバスへ変更し、種々の温度および時間にて等温変態処理を行った。

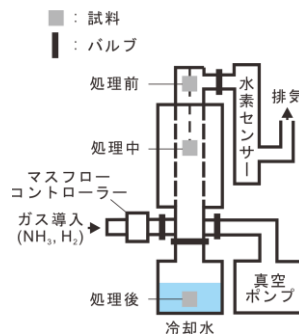


図1 浸室処理装置の概略図

得られた試料に対し、浸室処理前後の重量変化測定による試料中窒素濃度の見積もり、X線回折測定(XRD)により生成相の同定、相分率および格子定数の測定、走査型電子顕微鏡(SEM)により微細組織観察、電子線後方散乱回折測定(EBSD)により試料の方位解析を行った。

4. 研究成果

短時間で均一な窒素濃度を得るために拡散速度の速い高温で浸室処理を行うことを想定し、Thermo-Calcを用いて、1000°CにおけるFe-N-M三元系状態図の計算を行った。Cr添加材にはオーステナイト単相領域があるが、窒素濃度が約0.3mass%Nより高くなるとCrNが析出し、オーステナイト+CrNの2相となる。Si添加材についてもCr添加材と同様に、オーステナイト単相領域があるが、窒素濃度が約0.3mass%Nより高くなるとSi₃N₄が析出する。一方、MnおよびMoについては窒素量が2 mass%までオーステナイト単相域があり、さらに窒素量が増加しても合金窒化物が生成しないことがそれぞれ確認され、これらの結果から、いずれの試料においても浸室処理中に合金窒化物の析出が生じない窒素濃度として、目標窒素濃度を0.3 mass%Nとした。

図2に浸室処理温度1000°Cにおける各試料のNH₃ガス分圧と重量変化から見積られた試料中窒素量の関係図を示す。処理時間はWagnerの理論における拡散距離の式

$$L = 2\gamma\sqrt{D_N^*t}$$

およびDarkenらによる窒素の拡散係数の式

$$D_N^* = 2.0 \times 10^{-2} \exp(-28000/RT)$$

を用いて60 min.とした。

0.3 mass%Nが得られる浸室条件は各合金元素によって異なり、それぞれ純鉄ではP_{NH3} = 0.2 atm、Mo添加材ではP_{NH3} = 0.18 atm、Si添加材ではP_{NH3} = 0.14 atm、Cr添加材ではP_{NH3} = 0.10 atmでの浸室処理で0.3 mass%Nが得られることが分かった。一方、Mn添加材では1000°Cでの浸室処理ではいずれのNH₃分圧においても窒素濃度が低くなったが、浸室処理温度を低下させることで0.3 mass%Nが達成可

能であった。

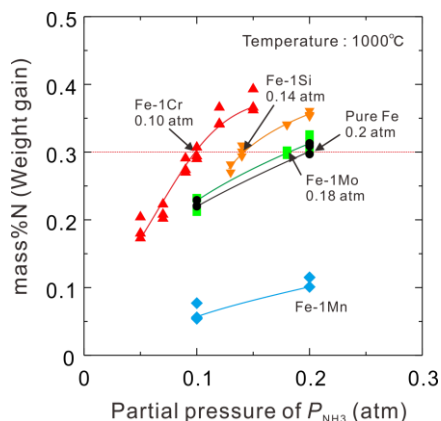


図2 浸室温度1000°C、処理時間60 min.における各合金元素のアンモニア分圧と窒素濃度の関係

図3に処理温度1000°C、処理時間 60 min、 $P_{NH_3} = 0.2 \text{ atm}$ の条件にて浸室処理後に水焼入れた試料の断面ビッカース硬さを示す。得られたビッカース硬さは試料表面から内部までほぼ均一な値となっており、試料内部まで十分に窒素が均一に拡散していることが明らかとなった。その他の試料においても同様な結果が得られ、浸室処理にて処理温度および NH_3 分圧を制御することにより、合金窒化物の析出が生じない、窒素濃度0.3mass%Nの試料を全ての合金にて作製することが可能であった。

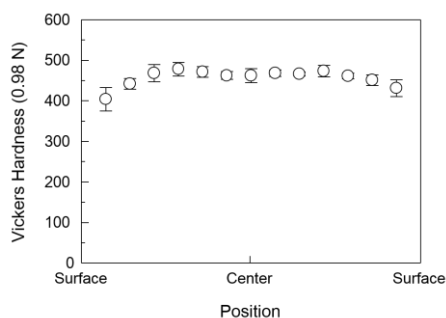


図3 浸室温度1000°C、処理時間60 min.の条件で作製した試料の断面硬さ分布

図4にFe-0.3mass%N オーステナイトを500°Cで5 sおよび3600 s保持した試料の光学顕微鏡像を示す。変態初期5sで既に50%程変態が進行しており、保持時間の増加と共に変態率は増加した。保持時間3600sにおいても粒内にMA(Martensite/Austenite constitution)が観察されており、変態は完了していないことがわかる。また、全ての時間条件で粒界からベイネティックフェライト(BF)が生成し、下部組織はラス状のBFとそのラスの間のMAまたは析出物で構成されていた。さらに全ての時間条件で、Fe-C系で見られる擬似パーライトと似たような組織が確認された。DBは粒界に沿って生成した帯状のBFに隣接して存在していることがわかる。

図5にFe-1Cr-0.3mass%N オーステナイトを500°Cで5 sおよび3600 s保持した試料の光学顕微鏡像を示す。保持時間5 sにおいて約20%変態が進行しているが、Fe-0.3Nよりも変態

速度が遅くなっていることがわかる。また、Fe-0.3mass%N同様、粒界からBFが生成し、そのBF間にはMAまたは析出物が、粒内ではMAがそれぞれ観察された。Fe-1Mo-0.3Nでは、保持時間5 sにて大部分が変態していたが、3600 sでは未変態領域が確認され、変態の停留が生じている可能性が示唆された。

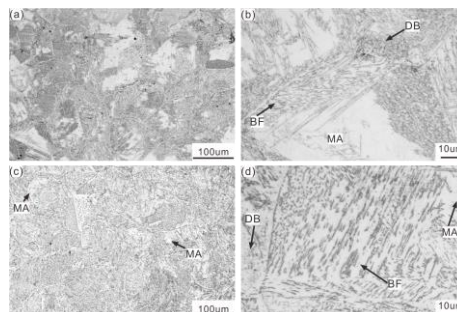


図4 500°Cにてオーステンパー処理を施したFe-0.3N オーステナイトの光学顕微鏡像 (a) 5 s 低倍率、(b) 5 s 高倍率、(c) 3600 s 低倍率、(d) 3600 s 高倍率

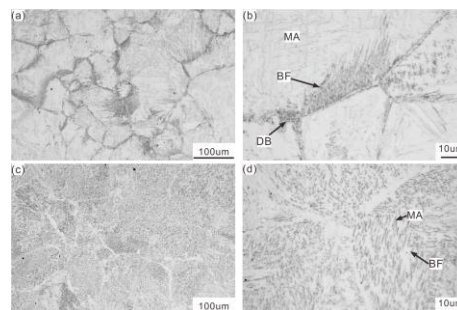


図5 500°Cにてオーステンパー処理を施したFe-1Cr-0.3Nオーステナイトの光学顕微鏡像 (a) 5 s 低倍率、(b) 5 s 高倍率、(c) 3600 s 低倍率、(d) 3600 s 高倍率

XRD測定より、Fe-0.3Nでは変態初期の5sでオーステナイトと γ' -Fe₄Nに帰属可能な回折ピークが確認され、時間が経つにつれて γ' のピーク強度が増加し、オーステナイトのピークは減少した。この結果から変態初期にはBF生成に伴い、室温で残留するのに十分な量のNが γ 中に濃化するが、保持時間が長くなるにつれて γ が α と γ' に分解したと考えられる。一方、Fe-1Cr-0.3NおよびFe-1Mo-0.3Nでは、保持時間5 sにてオーステナイトのピークが確認されたが、 γ' -Fe₄Nはいずれの保持時間においても観察されなかった。 γ のピーク強度は保持時間が経過するにつれて増加した。

これらのXRD測定結果より算出した保持時間と γ および γ' の体積率の関係を図6に示す。Fe-0.3Nでは保持時間が経過するにつれて γ の体積率は減少し600sから長時間側では γ の体積率は検出限界以下となっている。一方で γ' は10sで大きく増加してそこから単調に増加している。保持時間10 sで γ' の体積率の増加と γ の体積率の減少が対応していることから γ が分解することで γ' が生成していると考えられる。Fe-1Cr-0.3Nでは、保持時間10sで約5%の γ が残留し、60sで約12%と最大値を示した。その後保持時間の増加と共に体積率は減少し、3600sでは7%となった。

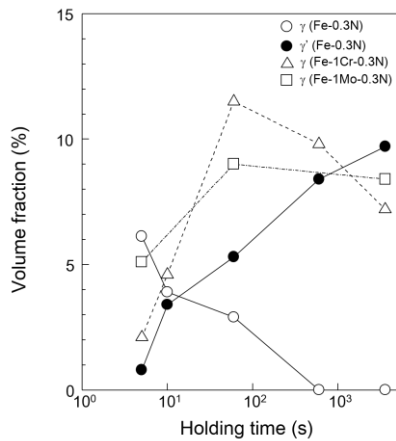


図6 500°Cにてオーステンパー処理を施した各試料中のオーステナイトおよび γ -Fe₄Nの体積率変化

以上のように、本研究において浸窒処理条件を制御することにより、全体が均一な窒素濃度となる試料の作製に成功した。また、得られた試料のオーステンパー処理から、CrおよびMoの添加により γ -Fe₄Nの生成が抑制され、オーステナイトを多量に残留させることが可能である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 6 件)

- (1) Takeshi Kaneshita, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, "Variant selection in grain boundary nucleation in Fe-2M-C alloys", *Acta Materialia*, 査読あり, 127 (2017) 368-378.
doi: 10.14016/j.actamat.2017.01.035
- (2) Tadashi Furuhashi, Tadachika Chiba, Takeshi Kaneshita, Huidong Wu and Goro Miyamoto, Crystallography and Interphase Boundary of Martensite and Bainite in Steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 査読あり, 48 (2017) 2739-2752.
Doi: 10.1007/s11661-017-4046-3
- (3) Yusaku Tomio, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, Precipitation Modeling in Nitriding in Fe-M Binary System, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 査読あり, 47A (2016) 4970-4978.
Doi:10.1007/s11661-016-3674-5
- (4) 孟凡輝, 小林修一, 宮本吾郎, 古原忠, 鉄のガス窒化における組織制御とその摺動特性, *Mechanical Surface Technology*, 査読あり, 31 (2016) 32-35.
- (5) Goro Miyamoto, Shotaro Suetsugu, Kunio Shimbo, Tadashi Furuhashi, Surface hardening and nitride precipitation in nitriding of Fe-M1-M2 ternary alloys containing Al, V and Cr, *Metallurgical and Materials*

Transactions A, 査読あり, 46 (2015) 5011-5020.

Doi: 10.1007/s11661-015-3133-8

- (6) 古原忠, 宮本吾郎, 鉄鋼の浸窒・窒化組織と特性, 熱処理, 査読あり, 55 (2015) 264-270.

[学会発表] (計 7 件)

- (1) Tadashi Furuhashi, "Important Roles of Phase Transformations on Advanced Design of Modern High Strength Steels", The 5th Conference of Combined Australian Materials Societies, 2016年12月6-8日 Melbourne
- (2) 山光一央, 佐藤充孝, 宮本吾郎, 古原忠, 窒素マルテンサイトの焼戻し挙動におよぼす添加元素の影響, 日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会 2016年9月22日 大阪
- (3) Tadashi Furuhashi, Naoya Kamikawa, Goro Miyamoto, "Strengthening of low alloy steel by nanoscale precipitation of alloy carbide/nitride", 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials, 2015年10月25-28日 Korea
- (4) Hironori Kubo, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, "Alloying Effects on Microstructure of Fe-1mass%M Binary Alloys Treated by Nitriding and Quenching Process", International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, 2015年6月28日-7月3日 Canada
- (5) Tadashi Furuhashi, Naoya Kamikawa, Goro Miyamoto, Importance of Phase Transformations in Development of Modern High Strength Steels, International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, 2015年6月28日-7月3日 Canada

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古原 忠 (Tadashi Furuvara)
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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

佐藤 充孝 (Mitsutaka Sato)
島谷 将太 (Shota Shimaya)