

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2020

課題番号：16H04538

研究課題名（和文）固溶体のゆらぎを利用した鉄鋼材料の均一微細組織形成法

研究課題名（英文）Microstructure refinement of steels using fluctuation in solid solution

研究代表者

小林 千悟（KOBAYASHI, SENGO）

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・教授

研究者番号：10304651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：鉄鋼材料を高強度化し、しかも壊れにくくするためには、材料内部の組織（原子の並び方や原子の種類が異なる領域が顕微鏡によって模様のように見えるものを指す）を微細にする必要がある。組織を微細にする手法として本研究では、熱処理によって材料中に、元の原子の並びとは異なる原子の並びが形成する析出現象が生じる手前で形成される固溶体中の「構造・組成ゆらぎ」を利用して、組織を微細化する新手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄鋼材料などの金属材料を高強度化するために、固溶体中に析出物を生成させる方法が知られているが、その析出物が生成する手前の析出前駆段階において固溶体中でどのような現象が生じているかは不明な点が多い。本研究によってその析出前駆段階で組成や構造のゆらぎが発生していることが明らかとなった。また、その組成・構造ゆらぎを活用することで金属材料の組織微細化に成功し、金属材料の強度を向上させる新たな手法を開発した。材料の高強度化は製品の軽量化に直接寄与するため、本研究成果は、例えば輸送機器の燃費向上などに貢献する研究成果といえる。

研究成果の概要（英文）：Metallic materials, such as steels, with high strength and toughness possess fine microstructure. The microstructure is a pattern observed in metallic materials by microscopes. A new method was developed in the present study, which produces fine microstructure by using structural and compositional fluctuations prior to precipitation.

研究分野：金属材料学

キーワード：鉄鋼材料 ゆらぎ 微細組織 相変態 チタン合金 固溶体

## 1. 研究開始当初の背景

高強度・高靱性な鉄鋼材料を作る方法は、国内外を問わず多くの研究者によって検討され、均一微細組織をいかに鉄鋼材料中に作りこむかが重要と認識されている。微細組織を作る方法としては、(i) 転位や小角粒界などの格子欠陥や介在物などを不均一核生成サイトとして利用し、ベイナイトを微細に生成させる方法、(ii) 高強度な「マルテンサイトを焼戻して靱性を付与する調質処理法などが知られている。(i)の方法において、介在物をベイナイト変態の核生成サイトとした場合、介在物が割れの起点となって靱性に悪影響を及ぼすケースが多い。また、格子欠陥を利用した方法においても、組織をより微細化するために導入する格子欠陥量を増加させると、それが割れの起点となり得る。転位の場合には、導入転位量を増加させると、しばしば網目状に絡まりあってしまい組織中に均一微細分散しなくなるなどの問題もある。つまり、格子欠陥や介在物を利用したベイナイト組織の微細化処理法には限界がある。また、(ii)の方法では、均一微細なマルテンサイト組織を生成させることが要であるが、材料の組成によってはマルテンサイト組織を均一微細に生成させることが困難な場合もある。

申請者のグループは、上記(i)の方法に関連する研究を行い、ベイナイト組織微細化に対する MnS や Ti 酸化物などの介在物の効果ならびに小角粒界などの格子欠陥の影響について検討し、その有用性や限界点を明らかにしてきた(例えば、K. Nakai, S. Kobayashi et al., ISIJ International, 51 (2011) pp. 274 - 279)。また、上記(ii)については、マルテンサイトの焼入れ性や焼戻しに対するボロン添加効果に関する研究を行い、過剰ボロン添加はマルテンサイト生成を阻害することや焼戻し中の析出物を微細化することなどを報告したが(例えば、S. Kobayashi et al., ISIJ International Supplement, (2002), pp.S72-S76)、マルテンサイト組織微細化については改善の余地があることも明確となった。ところで、申請者らは、「ゆらぎ」を利用した新しい組織制御法で Ti 合金の組織微細化に挑戦してきた(H24-26 科研費 基盤 C (一般): 研究代表者 小林千悟)。その結果、析出が生じる手前の状態である析出前駆段階に Ti 合金を保持することにより、保持後の氷塩水中焼入れ時の「マルテンサイト変態量を制御できることを見出した。Ti-5at%Mo 合金を 変態が生じるような温度(600 )で 相が析出しないうごく短時間(10 s)保持(ゆらぎ生成処理)後に氷塩水へ焼入れると「マルテンサイト相の生成量が多く、粒内まで均一微細に生成することを明らかにした。このような現象は、Ti-10V-2Fe-3Al (wt%)合金などの実用 Ti 合金においても同様に生じることを申請者らは明らかにしており、このような現象は一般的に生じる現象であるといえる。

析出が生じる以前の析出前駆段階において、合金の固溶体中には動的変化である「構造・組成ゆらぎの生成・発達」が生じていると考えられ、ある相変態が生じようとする際に起きる構造・組成ゆらぎが、別の相変態に影響を及ぼすことがあるといえる。このような現象は、Ti 合金以外の鉄鋼材料の中にも見出されると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、析出前駆段階における固溶体中の構造・組成ゆらぎを利用して、鉄鋼材料中のベイナイト組織ならびにマルテンサイト組織の微細化を試みる。そして、透過型電子顕微鏡観察、電気抵抗測定等を駆使して構造・組成ゆらぎを評価し、相変態への構造・組成ゆらぎの影響を明らかにすることを目的とした。また、チタン合金の相変態に及ぼす固溶体化処理の影響を明らかにすることも、固溶体中の構造・組成ゆらぎの相変態への影響を解明する一環として取り組んだ。

## 3. 研究の方法

### (1)マルテンサイト組織微細化に及ぼすゆらぎ生成処理の影響

析出前駆段階の固溶体中に生成した構造・組成ゆらぎが、マルテンサイト変態組織形成に如何なる影響を与えるかを以下の方法で調査した。0.1C-1.5Mn-3Cr 鋼を  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  に加工後、次の3種類の[熱処理 a, b, c]を施した。[熱処理 a]流動アルゴン雰囲気中にて 1000 ,600s で溶体化処理後、氷塩水中に急冷もしくは溶体化処理後、直ちに 550 ~ 725 の合金浴中に 10 ~ 14400s 等温保持した後、氷塩水中に急冷した。[熱処理 b]流動アルゴン雰囲気中にて 1400 で 600s 溶体化処理後、氷塩水中に急冷もしくは直ちに 550 ~ 725 の合金浴中に 10 ~ 14400s 等温保持した後、氷塩水中に急冷した。[熱処理 c] 流動アルゴン雰囲気中にて 1400 ,600s 溶体化処理後、直ちに 1000 ,600s で等温保持し、その直後に氷塩水中に急冷もしくは 550 ~ 600 の合金浴中に 10 ~ 14400s 等温保持した後、氷塩水中に急冷した。

生成した内部組織を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で解析するとともに、電気抵抗測定により固溶体中のゆらぎ形成に伴う構造変化を追跡した。

### (2)ベイナイト組織形成に及ぼすゆらぎ生成処理の影響

析出前駆段階の固溶体中に生成した構造・組成ゆらぎが、ベイナイト変態組織に如何なる影響を与えるかを以下の方法で調査した。0.1C-1.5Mn-3Cr 鋼を  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  に加工後、次の2種類の[熱処理 d もしくは e]を施した。[熱処理 d]流動アルゴンガス雰囲気中で、1000 ,600 s の溶

体化処理を施し、直ちに 500 の金属浴中にて 0~14400s の種々の時間等温保持を施した後、氷塩水中へ焼き入れた。[熱処理 e]1000 ,600s の溶体化処理後、直ちに 600 の金属浴中で 100s 等温保持を施し、さらに 500 の金属浴中で 0~14400s の種々の時間等温保持を施した後、氷塩水中に焼き入れた。

#### 4. 研究成果

##### (1) マルテンサイト組織微細化に及ぼすゆらぎ生成処理の影響

図1は、0.1C-1.5Mn-3Cr 鋼を[熱処理 a]もしくは[熱処理 b]にて熱処理した試料を光学顕微鏡により観察し、母相から相が析出開始する時間を温度に対してプロットした等温変態曲線図(TTT 図)である。本合金は 700 に析出開始のノーズを持つような鋼であり、[熱処理 a]の方が[熱処理 b]よりも早期に相が生成することが分かる。これは、[熱処理 b]の方が高温で 化処理するため、相の粒径が大きく、相の優先核生成サイトである粒界が試料中に少ないためといえる。

図2に、[熱処理 b]の2段目の保持温度を 650 として、種々の時間等温保持を施し、急冷して得られた試料のピッカース硬度測定結果を示す。図1に示した TTT 線図とこの結果を対応させると、相析出前駆段階にて等温保持を施し急冷すると、生成するマルテンサイトの硬度が上昇することが明らかとなった。また、相析出直前で焼入れた時に、最高硬度を示した。そして、相析出開始以降も保持して焼入れると、再び溶体化処理のみを施した際の硬度に近づくように硬度上昇は少なくなり、その後、2度目の硬度上昇が確認された。この2度目の硬度上昇は、相析出に伴う相から相への炭素の掃き出しによって、未変態相中の炭素濃度が増加し、焼入れた際にその から生成する 'マルテンサイトが固溶強化されたためといえる。図2のデータを取得した試料におけるマルテンサイト組織を構成するラスの幅を評価したところ、100s 時効付近において最もラス幅が小さくなっており、組織の微細化が確認された。以上の結果をまとめると、相を相が析出する前の析出前駆段階にて保持することにより、その後の急冷時に生じるマルテンサイト組織が微細化し硬度が上昇することが明らかとなった。このような現象は、他の鉄鋼材料である 0.09C-1.8Mn-0.28Si-0.35Mo 鋼においても認められ、一般性のある現象といえる。

また、ゆらぎに及ぼす、相析出前駆段階における相等温保持中の空孔量と相粒径の影響として、以下の3点が明らかとなった。(i)空孔量が多いほど、マルテンサイトの最大硬度増加量が大きくなる。(ii)空孔量が多いほど、相析出前の硬度の立ち上がり開始時間が短くなる。(iii)相粒径が小さいほど、マルテンサイトの硬度が最大値となる時間が短くなる。

空孔量が多いほど、原子拡散が促進され、ゆらぎの生成も促進されるため、マルテンサイトの核起点を多く与えることができる。また、粒径が小さいほど相の析出に伴うC掃き出しに伴うゆらぎの抑制効果が粒全体に及ぶのが早くなり、マルテンサイト硬度が最大値となる時間が短くなるといえる。つまり、空孔量ならびに相粒径の2つのパラメータでゆらぎの挙動を制御できることが示された。

##### (2) ベイナイト組織形成に及ぼすゆらぎ生成処理の影響

[熱処理 d] (ゆらぎ生成処理なし) と [熱処理 e] (ゆらぎ生成処理あり) により、0.1C-1.5Mn-3Cr 鋼中にベイナイト組織がマルテンサイト組織とともに形成された。各試料の硬度の分布を評価したところ、ベイナイト組織が形成されている個所は、マルテンサイト組織が形成されているところよりも軟らかく硬度分布に広がり確認された。硬度の分布図のピーク位置をピーク位置硬度と呼ぶと、固溶体中にゆらぎを形成させる[熱処理 e]の方が、[熱処理 d]の場合と比較して、ピーク位置硬度が早期に低硬度側へ移行することが分かった。このことは固溶体中にゆらぎを形成させることにより、ベイナイト変態が促進されたことを示しており、固溶体中のゆらぎは、マルテンサイト変態だけではなくベイナイト変態に対しても促進効果があるといえる。

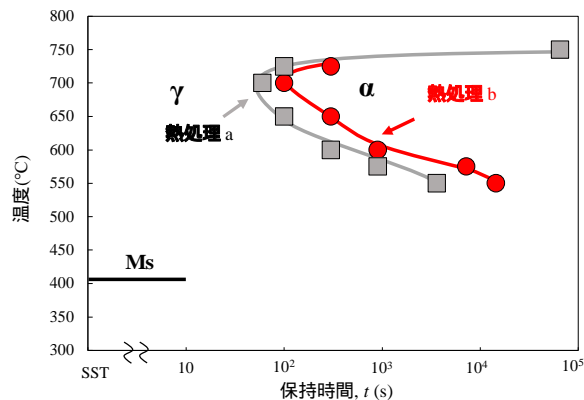


図1 0.1C-1.5Mn-3Cr 鋼の等温変態曲線図(TTT 図)  
熱処理 a: 1000 °C, 600 s → X °C, t s → IBQ  
熱処理 b: 1400 °C, 600 s → X °C, t s → IBQ

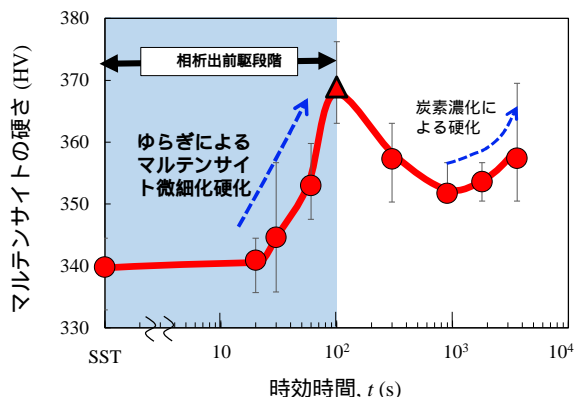


図2 オーステナイト処理後にフェライト生成温度で種々の時間保持し、ゆらぎを生成させた後、焼入れた際のマルテンサイトの硬度

(3) チタン合金の相変態に及ぼす固溶体中のゆらぎ生成効果

鉄鋼材料の場合と同様に、チタン合金における相変態についても、固溶体中のゆらぎは大きな影響を及ぼし、相中に相が析出開始する前駆段階における固溶体中のゆらぎ形成は、を焼入れた際に生じる 変態を促進することを明らかにした。この理由は、 変態と 変態には結晶学的に類似した原子変位が内在しており、固溶体中に 変態を生じさせようとする格子の不安定化(フォノンのソフトモード)が生じることが、 変態を生じさせる際の核を形成するためといえる。つまり、この場合のゆらぎは、組成ゆらぎというよりも構造ゆらぎが形成されているものと推測する。

(4) 固溶体中に形成されるゆらぎの評価

固溶体中のゆらぎ生成と電気抵抗率変化の相関について調査を行った。その結果、析出が生じる手前の析出前駆段階において、電気抵抗率の上昇が認められた。電気抵抗率を増加させる要因としては、結晶格子の乱れが考えられ、結晶構造が変化する際に結晶格子の乱れ(ゆらぎ)が大きくなっていることが示唆された。また、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた固溶体中のゆらぎ生成の直接観察を試みた。試料をTEM内で加熱しながら観察を行う in-situ TEM 実験を行った。まず最初に in-situ TEM において重要な TEM 内加熱時の試料温度精密測定について検討した。融点が既知の純金属5種類を用い、試料温度上昇に伴う融解現象を TEM 観察から直接捉える方法と、融解に伴う潜熱生成を温度変化曲線から捉える方法を併用し、文献値と実験値の相関を線形近似曲線で表して、in-situ TEM 加熱実験中の試料温度評価法を確立した。その後、試料内の各温度で加熱して、固溶体中のゆらぎ生成を捉える実験を試みたが、試料組成ならびに加熱条件の調整が十分ではなかったため、制限視野回折法による結晶構造評価や格子定数評価では、ゆらぎの存在を明確にとらえるには至らなかった。研究期間終了後も、引き続き試料組成と加熱条件を種々変化させて実験し、高分解能像法(格子像)と収束電子線回折法も活用して、引き続きゆらぎの直接観察を試みる。さらに、固溶体のゆらぎ生成を間接的に評価する方法として、熱処理の最後の冷却中に生じるナノスケールの炭化物生成状態に着目する手法も検討しており、研究期間終了後も直接・間接的に固溶体のゆらぎの評価を行っていく。

以上の研究成果は、鉄鋼材料やチタン合金のみならず種々の金属材料の組織微細化・相変態制御に活用でき、固溶体中のゆらぎ現象を利用した高強度な金属材料開発に繋がるといえる。さらに、本研究で示した溶体中のゆらぎ現象を利用した微細組織制御の考え方は、セラミックスや高分子材料にも適用することができ、広く材料全般に応用できる研究成果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kobayashi, Sengo	4. 巻 9
2. 論文標題 Microstructure refinement of steels using fluctuation in solid solution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 9-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21820/23987073.2018.9.9	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Sengo Kobayashi
2. 発表標題 Use of interstitial elements in the control of phase transformation in Ti alloys
3. 学会等名 Thermec2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 舞衣, 村上太悟, 小林千悟, 岡野 聡
2. 発表標題 Ti-15Nb合金溶体化処理材の組織形成に及ぼす酸素添加効果
3. 学会等名 軽金属学会 中国四国支部講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 千悟, 村上 太悟, 小林 舞衣, 岡野 聡
2. 発表標題 Ti-Nb-0合金の急冷時の組織形成 に及ぼす溶体化条件の影響
3. 学会等名 日本金属学会 秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林千悟, 村上太悟, 小林舞衣, 岡野 聡
2. 発表標題 Ti-Nb-O合金の焼入れ組織形成に及ぼす溶体化処理の影響
3. 学会等名 日本金属学会 春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林千悟, 川野颯太, 岡野 聡
2. 発表標題 チタン合金中の非等温・等温 相形成に及ぼす酸素添加効果
3. 学会等名 日本金属学会 秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sengo Kobayashi, Sota Kawano, Satoshi Okano
2. 発表標題 Effects of oxygen addition on the phase transformation of beta phase during cooling in Ti-Nb alloys
3. 学会等名 The 14th World Conference on Titanium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田大翔, 小林千悟, 岡野聡
2. 発表標題 低炭素鋼のベイナイト生成に及ぼすゆらぎ生成熟処理の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 春季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田大翔、小林千悟、岡野聡
2. 発表標題 0.1C-1.5Mn-3Cr 鋼のマルテンサイト・ベイナイト変態に及ぼすゆらぎ生成熱処理の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 春季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sengo Kobayashi, Shogo Saeki, Satoshi Okano
2. 発表標題 Effect of oxygen addition on phase decomposition in Ti-Mo alloy
3. 学会等名 Thermec 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奈良井誠大、小林千悟、岡野聡
2. 発表標題 鉄鋼材料中のマルテンサイト形成に及ぼす析出前駆段階熱処理の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 中国四国支部講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯田大翔、小林千悟、岡野聡
2. 発表標題 低炭素鋼のマルテンサイト生成に及ぼす 相中に形成されるゆらぎの影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 中国四国支部講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川野颯太、小林千悟、岡野 聡
2. 発表標題 Ti-Nb-O合金のマルテンサイト変態に及ぼす溶体化処理温度の影響
3. 学会等名 日本金属学会 秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡邊優太、小林千悟
2. 発表標題 Ti-7Mo合金の 相析出前駆段階における固溶体中でのゆらぎ現象
3. 学会等名 軽金属学会 中国四国支部講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Sengo Kobayashi, Yuta Watanabe
2. 発表標題 Effect of isothermal holding in the incubation period of precipitation on martensitic transformation
3. 学会等名 Frontiers in Materials Processing Applications, Research and Technology (FIMPART '17) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡邊優太、小林千悟
2. 発表標題 低炭素鋼マルテンサイト形成に及ぼす 相析出前駆段階熱処理の影響
3. 学会等名 日本金属学会 第160回春期講演大会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 渡邊優太、小林千悟、岡野 聡
2. 発表標題 Ti-Mo合金の微細組織生成に及ぼす固溶体中の構造変化
3. 学会等名 日本金属学会 第159回秋期講演大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小林千悟、渡邊優太、阪本辰顕
2. 発表標題 Ti-7Mo合金の焼き入れ 生成に及ぼす熱処理の影響
3. 学会等名 第56回 日本金属学会 中国四国支部講演大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 渡邊優太、小林千悟、阪本辰顕
2. 発表標題 Ti合金の 相析出前駆段階における固溶体中の構造変化
3. 学会等名 第8回 軽金属学会 中国四国支部 講演大会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	平岡 耕一  (HIRAOKA KOICHI)  (00199043)	愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授   (16301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	上田 正人  (UEDA MASATO)  (40362660)	関西大学・化学生命工学部・教授    (34416)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関