

令和元年6月7日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17581

研究課題名(和文)合金元素が窒素オーステナイトのフェライト変態へ及ぼす影響の包括的解明

研究課題名(英文)Effect of alloying element on the ferrite transformation in nitrogen austenite

研究代表者

佐藤 充孝 (Sato, Mitsutaka)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10547706

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、純鉄およびMn, Mo, Crを添加させた合金において、浸窒処理により窒素を添加した窒素オーステナイトを得た後、 γ + α' 二相域において変態させ、 α' の形態、母相との結晶方位関係、 α' / γ 界面における元素分配挙動を調査した。変態駆動力の変化に伴い、旧オーステナイト粒界からフィルム状のAFおよび針状のWFの異なる二種類の形態が生成した。AFは隣接する母相の内、一方とK-S関係に近い方位を持ち、K-S関係を持たない側に成長した。WFは母相とK-S関係を有していた。Mn, Moを添加すると α' の変態速度が遅れ、Cr添加によりCrNの相界面析出を伴いながら変態が進行することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、Fe-N合金におけるフェライト変態はこれまでに報告されている炭素鋼における変態挙動と良く似た挙動を示し、炭素鋼での知見を基にFe-N系合金における変態挙動を理解することが可能であることが明らかとなった。一方で、窒化物形成能の高い元素であるCrを添加した試料では、CrNの相界面析出が生じることが明らかとなった。炭素鋼では相界面析出によりフェライトを強化した複相鋼板は高強度-高延性材料として現在幅広く利用されている鋼種であり、本研究の結果は窒素を利用した窒化物析出による新しい高強度鋼の開発へとつながる。

研究成果の概要(英文)：In this research, ferrite transformation behavior of Fe-N alloy and the effect of alloying element were investigated using pure iron and 1 mass% of Mn, Mo and Cr added alloy. The nitrogen austenite was obtained by nitriding method, and then, the nitrided samples were isothermally treated in the γ + α' two-phase region for several period of time. The two types of morphology of AF and WF were obtained with changes in the driving force of ferrite transformation. The AF was nucleated from the prior austenite grain boundaries, and the AF has K-S OR with one side of the adjacent prior austenite grains and grew into the grains having non K-S OR. On the other hand, the WF had the K-S OR with the prior austenite grain. Transformation was retarded by the addition of Mn and Mo. In the Cr added alloy, the ferrite transformation progressed with the interface precipitation of CrN.

研究分野：相変態

キーワード：フェライト変態 窒素鋼 相界面析出 エネルギー散逸

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒素は炭素と同様に侵入型元素として鋼中に固溶し、フェライトやオーステナイトに対する固溶限や共析組成および共析温度(A_1 点)に違いがみられるものの、共析反応型であること、格子定数への影響、固溶強化能、拡散速度などにおいて類似した傾向を示す。しかしながら、窒素はガス元素であることから鋼中に高濃度に固溶させることが難しく、濃度制御等の様々なプロセス上の問題点があるなど、これまで合金元素として有効利用しようとする試みはあまりなされてこなかった。そのため炭素鋼と比較して窒素鋼に関する研究報告例は少なく、高窒素ステンレス鋼に関する研究を除けば、析出強化により表面硬化を図る窒素処理に関するものがほとんどである。以上のように従来鋼における窒素利用の研究報告例は限られていたが、近年の省資源・元素戦略の観点から、鉄鋼材料に炭素のみならず窒素などの侵入型元素を積極的に利用していくとする動向が見られるようになった。

このような背景の下、鉄鋼材料のマルテンサイト変態、逆変態、ベイナイト変態に及ぼす侵入型元素および置換型元素の影響を調査することを目的として、申請者らは浸窒処理を用いて Fe-1M-0.3N (mass%) (M: Si, Cr, Mo, Mn) 合金を創製し、窒素マルテンサイトの焼戻し挙動とそれに及ぼす合金元素の影響を系統的に調査してきた。その結果として、Fe-N 系では Fe-C 系との比較で、焼入れ時のマルテンサイトの硬さは低いものの、高温での焼戻しでは硬さの減少率が小さく、また、Fe-1Cr 合金では、300 以上の焼戻し温度域では Cr のクラスターおよび CrN の析出により 2 次硬化を引き起こし、硬度が上昇することなどを報告してきた。さらに、窒素マルテンサイトの 2 相域焼鈍および窒素オーステナイトの共析温度以下での等温変態挙動に及ぼす合金元素添加の影響についても系統的に実験を展開している。これに加え、窒素鋼のフェライト変態挙動および合金元素添加の影響が明らかとなれば、Fe-N 系合金における種々の相変態挙動、Fe-C 系合金との差異に関する包括的な理解が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、低合金鋼のフェライト変態に及ぼす窒素および合金元素添加の影響および合金窒化物の析出挙動に関して、変態温度および変態時間の変化に伴う材料の硬さ、微細組織、相分率、析出物の同定について系統的に調査することにより、フェライト変態に及ぼす侵入型原子および置換型原子 (Si, V, Ti, Cr, Mn, Mo など) の影響を明らかにするとともに、窒化物の相界面析出を利用した窒素を用いた新しい高強度低合金鋼の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、純鉄および種々の置換型合金元素をそれぞれ 1mass% 添加した合金を使用した。初めに、供試材中の添加元素の偏析を解消するために、各合金の均質化処理を行った。また、各試料のオーステナイト粒径が 80 ~ 100 μm となるように均質化後の試料に冷間圧延を施した。上記の手順で用意した試料に対し、浸窒処理を行うことで試料中に 0.3mass% 窒素を固溶させた。H₂/NH₃ 混合ガスを用い、大気圧にてガス流量を 100 ml/min と固定し、合金ごとに NH₃ ガス分圧を変化させた。処理温度は 1000 とし、処理時間は試料内部まで窒素が十分拡散可能な 60 min とした。Fig.1 のように浸窒炉の試料出口にソルトバスを設置し、浸窒処理を行った試料をソルトバスに直接落とし、600 ~ 750 °C で 5 ~ 3600 s までの種々の時間等温保持した後、氷塩水中に焼き入れた。

得られた試料に対し、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡による組織観察、X線回折法による生成相の同定および体積率測定、ポイントカウンティングによる体積率測定、後方電子散乱による結晶方位測定、3次元アトムプローブおよび電子線プローブマイクロアナライザによる組成分析にてそれぞれ評価を行った。

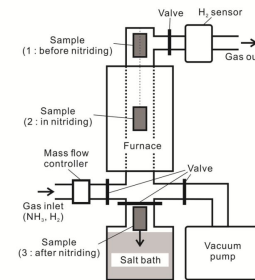


Fig. 1 Schematics of nitriding apparatus.

4. 研究成果

Fig. 2 に Fe-0.3N (mass%)合金 (以下 0.3N 材)を 750 °C で種々の時間等温保持したときの OM 像を示す。保持時間 5 s の時点で旧 γ 粒界にフィルム状のアロトリオモルフフェライト(AF)が生成している。保持時間 60 s の時点で変態が急激に進行しており、旧 γ 粒界は粗大な AF に覆われている。これは、同じ結晶方位を持つ α 粒が合体したものと考えられる。また、一部の AF から粒内に向かって針状の α が成長している。これは二次のウィドマンステッテンフェライト(WF)である。保持時間が長くなりさらに変態が進むと AF および WF はともに成長するが、3.6 ks においてはほとんどが塊状の α であった。750 °C 等温保持材では AF の生成が主であり、以上の結果から AF の成長によって変態が進行していると考えられる。

Fig. 3 に 0.3N 材を 600 °C で種々の時間等温保持したときの SEM 像を示す。650 °C 等温保持材と同様に、旧 γ 粒界に沿って AF および WF が生成しており、隣接した WF の間には MA が存在してい

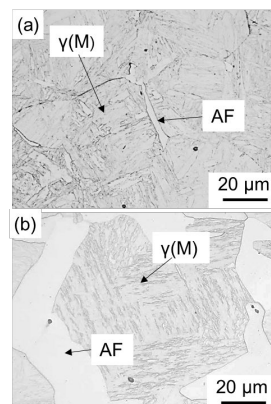


Fig. 2 OM images of Fe-0.3N alloy. (a) 750 °C 5 s, (b) 750 °C 3600 s.

る。5 s 保持の時点で試料が全体的に WF で覆われており、WF の厚さは 650 °C 等温保持材と比較すると狭くなっている α 粒径は変態温度が低くなるほど小さくなっており、これは A_{e3} 点からの過冷度が大きくなるほど核生成の駆動力は大きくなり、その結果 α 核生成の際の臨界核の大きさが小さくなるためである。長時間保持していくと WF の厚さはあまり変化が見られず、成長が進んでいないように見えるが、AF は厚みを増していき、別の AF と合体していく様子が観察される。600 °C では 650 °C 等温保持材と同様に WF の成長によって変態が進行していると考えられ、また 3.6 ks 保持においても WF 間に鉄窒化物などは観察されなかった。Mo および Mn 添加材においても微細組織の変化に大きな差は無く、過冷度の小さい高温保持では AF が支配的であり、過冷度の増加に伴い生成するフェライトの形態は WF が支配的となった。750 °C 等温保持で生成した AF は接する 2 つの γ 粒の内、一方の粒とは K-S 関係からのずれ角が 5° 以内であり K-S 関係に近い方位を持ち、もう片方の粒とは 10° 程度と K-S 関係から大きくずれている。また、生成した AF は K-S 界面を持たない γ 粒側に成長しているのがわかる。これより、AF は K-S 関係を持たない界面側に成長する傾向にあり、そのため AF 成長方向の AF/ γ 界面の整合性は低いことがわかる。600 °C 等温保持材で支配的であった WF は、母相との K-S 関係からずれ角が 5° 以下と母相と K-S 関係を有し、WF/ γ 界面の整合性は高いことがわかる。また、WF は接する γ 粒の内、成長方向と逆側の γ 粒とも K-S 関係をもつことが多い。このような AF および WF と母相との結晶方位関係はその他の温度においても同様であった。

Fig. 4 に 0.3N 材の 750 ~ 600 °C 等温保持における α 体積率の変化を示す。変態初期の α 体積率は変態温度の低下に伴って増加しており、AF の生成の割合が多い 750 °C および 700 °C 等温保持材では 10 s から 60 s にかけての体積率が急激に増加しているが、WF の生成が支配的であった 650 °C および 600 °C 等温保持材では、10 s においてすでに見かけ上の変態が完了しており、その後の体積率の増加は緩やかになっている。これは、温度の低下によって核生成頻度が増加したためと考えられる。

Fig. 5 に 750 °C 保持における 1Mn 材および 1Mo 材の α 体積率の時間変化を示す。また、比較のために 0.3N 材の α 体積率の時間変化も示す。図中の破線は、0.3N 材ではオルソ平衡条件、1Mn 材および 1Mo 材ではパラ平衡条件における α および γ の組成から、この原理より予想される平衡 α 体積率である。また、点線は 1Mn 材および 1Mo 材における NPLE/PLE の遷移組成から予想される体積率である。0.3N 材では 10 s から 60 s にかけて α 体積率は急激に増加しており、3.6 ks 保持では平衡 α 体積率に達しているが、1Mo 材では 60 s 保持でも約 8% 程しか変態が進行しておらず、3.6 ks 保持においても平衡 α 体積率に達していない。また、変態初期を比べると 1Mo 材の方が 0.3 材よりも変態が遅延されているが、これは Mo を添加することによって核生成が抑制されているためと考えられる。さらに、1Mn 材では 1Mo 材よりも変態が遅延されており、600 s においても α 体積率はわずか 2% 程である。その後、 α 変態では NPLE/PLE の遷移組成を越えていた。750 °C では、0.3N 材の変態速度が最も速く、次いで 1Mo 材、1Mn 材の順番であった。

Fig. 6 に 1Cr 材を 750 °C で種々の時間等温保持したときの OM 像および SEM 像を示す。保持時間 5 s ではほぼ全面がマルテンサイトであり、OM でも SEM でも α は確認できなかった。保持時間 60 s の OM 像では白い組織で示されるマルテンサイトの他に黒い組織が存在している。この黒い組織の割合は保持時間 3.6 ks の試料ではさらに多くなっていった。次に、保持時間 60 s および 3.6ks の試料の SEM 像を観察するとマルテンサイトの他に白い点列状、または、縞状のような析出物が観察された。一般に炭素鋼では Ti, Nb, V, Cr, Mo などの強炭化物形成元素を添加すると γ から α 変態時に γ/α 界面上にて合金炭化物が周期的に生成され、相界面析出が起こる。よって、 α 変態中に相界面析出が起こり合金窒化物である CrN が点列状に析出したと考えられる。

以上の結果から、本研究では、純鉄および鉄に Mn, Mo, Cr をそれぞれ 1mass% 添加させた 4 種類の合金において、浸窒処理によって窒素を添加した窒素オーステナイトを得た後、 $\alpha + \gamma$

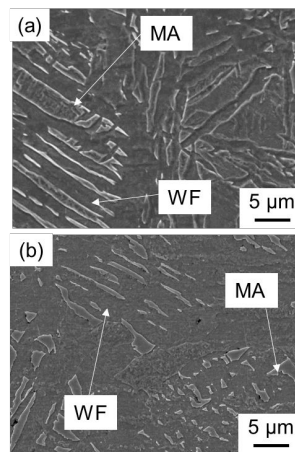


Fig. 3 SEM images of Fe-0.3N alloy. (a) 600 °C, 5 s, (b) 600 °C, 3600 s..

AF 成長方向の AF/ γ 界面の整合性は低いことがわかる。600 °C 等温保持材で支配的であった WF は、母相との K-S 関係からずれ角が 5° 以下と母相と K-S 関係を有し、WF/ γ 界面の整合性は高いことがわかる。また、WF は接する γ 粒の内、成長方向と逆側の γ 粒とも K-S 関係をもつことが多い。このような AF および WF と母相との結晶方位関係はその他の温度においても同様であった。

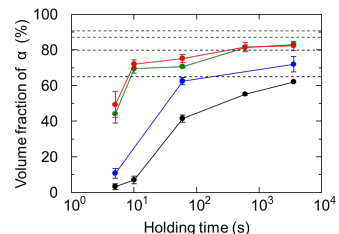


Fig. 4 Transformation kinetics curves of Fe-0.3N at different temperature.

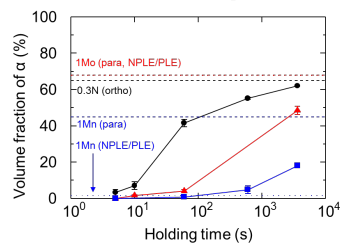


Fig. 5 Transformation kinetics curves of samples at 750 °C.

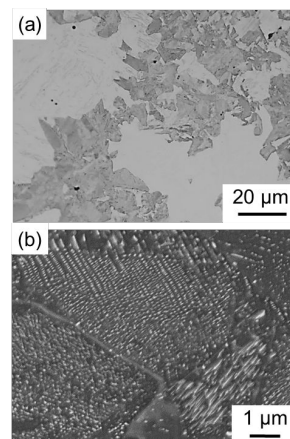


Fig. 6 OM and SEM images of Fe-1Cr-0.3N alloy isothermally treated at 750 °C for 10 min..

二相域においてフェライトさせた。この時のフェライトの形態，母相とフェライトとの結晶方位関係， α/γ 界面における元素分配挙動を調査し，以下の知見が得られた

1. $\alpha + \gamma$ 二相域にて等温保持を行うことで旧オーステナイト粒界からフィルム状の AF が，AF から二次的に針状の WF の異なる二種類の形態のフェライトが生成した。AF は隣接する母相の内，一方と K-S 関係に近い方位を持ち，もう一方とは K-S 関係を持たずに生成する傾向にあり，K-S 関係を持たない側に成長した。一方，WF は母相と K-S 関係を有しており，母相との整合性が良い。
2. 母相との整合性が高い WF は母相との整合性の低い AF よりもエネルギー散逸が顕著に大きかった。AF のエネルギー散逸の要因は界面摩擦によるものであると考えられる。一方，WF のエネルギー散逸の要因は界面摩擦の他に変態に伴うひずみエネルギーが考えられる。
3. Mn, Mo を添加するとフェライトの変態速度が遅れ，初期の変態速度は α/γ の安定性による変態駆動力の違いと Mo の粒界偏析による核生成の抑制によって説明できる。
4. Cr を添加することにより，等温変態により生成したフェライト中に微細な CrN が点列状に析出している様子が観察され，Cr 材では相界面析出を伴いながらフェライト変態が進行することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Mitsutaka Sato, Sou Matsumoto, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, "Microstructure of reverted austenite in Fe-0.3N martensite", Scripta Mater. 156 85-89 (2018) 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

佐藤充孝、村田貴優、宮本吾郎、古原 忠，"Fe-0.3N および Fe-0.3N-1X (X : Cr, Mo, Mn) オーステナイトからのフェライト生成挙動"，日本鉄鋼協会 第 177 回春季講演大会，2019。
菊地一茂、佐藤充孝、宮本吾郎、古原 忠，"高窒素オーステナイトを含む複相鋼の引張特性"，日本鉄鋼協会 第 177 回春季講演大会，2019。

Mitsutaka Sato, Sou Matsumoto, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi, "Effect of alloying element on the microstructure during reverse transformation of Fe-0.3N martensite", The 6th conference of the Combined Australian Materials Sciences, 2018。

村田貴優、佐藤充孝、宮本吾郎、古原 忠，"窒素オーステナイトのフェライト変態挙動"，日本鉄鋼協会 第 176 回秋季講演大会，2018。

島谷将太、佐藤充孝、宮本吾郎、古原忠，"Fe-1M-0.3mass%N (M : Si, Cr, Mo) のベイナイト変態挙動"，日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会，2018。

〔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：
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：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：古原 忠

ローマ字氏名：Tadashi Furuhara

研究協力者氏名：宮本 吾郎

ローマ字氏名：Goro Miyamoto

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。